

# セレン酸カリウムのインコメンシュレート・ コメンシュレート相転移に及ぼす電場の効果

福 井 稔

## §1 はじめに

結晶では、物質を構成している原子が、その物質固有の配置をして、単位格子を形作り、その単位格子が三次元的にならんで、周期的な構造を作っている。インコメンシュレート相 (Incommensurate phase) は、原子の位置が、各格子でそれぞれ少しづつずれて違ってしまい、格子の周期性が破ぶれた状態を指す。この構造は、元の周期的結晶構造が、格子の周期 (又はその有理数倍) と異なった周期で変調された構造と見なすこともできる。結晶学の基本ともいえる結晶の周期性が無くなったような構造が存在することが、1977年にセレン酸カリウム ( $K_2SeO_4$ ) で見つかかり、その後の研究の発端となった<sup>1)</sup>。その後、インコメンシュレート構造を持つ物質は、そんなに少くないわけではなく、誘電体結晶の逐次相転移の過程における一つの相として存在することが多いことがわかった。

$K_2SeO_4$  の相転移は、1969年に、電子スピン共鳴吸収と誘電率測定によって、それぞれ、129.5K ( $T_1$ ) と 93K ( $T_c$ ) で起こることが発見された<sup>2,3)</sup>。93K 以下の温度では  $K_2SeO_4$  は強誘電相になる。現在では、さらに 745K と 56K にも転移点があることが解かっている<sup>4,5)</sup>。温度  $T_c = 93K \sim T_1 = 129.5K$  の間では、波数ベクトル  $q = (1 - \delta)a^*/3$  ( $a^*$  は [100] 方向の逆格子ベクトル) によって変調を受けたインコメンシュレート相 (IC相と略す) となっている。IC相の構造解析はX線回折、中性子回折法によって行なわれ、ソフトモードの観測、誘電分散の測定による相転移のダイナミックスの研究もなされている<sup>6)</sup>。磁気共鳴法(電子スピン共鳴: ESR, 核磁気共鳴: NMR, 核四重極共鳴: NQR) による測定も多く、IC相の確認に非常に有力な測定法であることが認められている。特にIC相とコメンシュレート相(C相)間の相転移の際に起る、ディスコメンシュレーションが直接的に観測されて<sup>7)</sup>、このIC-C相転移が、混沌(カオス)状態を経て、C相へ転移するという議論がされている<sup>8)</sup>。

この論文では、ディスコメンシュレーション(DC)の構造を調べ、IC-C相転移を研究するために、 $K_2SeO_4$  結晶に静電場を加えて、DCの構造変化の電子スピン共鳴(ESR)、誘電率による測定結果を述べる。その結果は

- (1)  $K_2SeO_4$  の IC-C 相転移に及ぼす電場の効果は、 $T_c$  近傍において顕著である。
- (2)  $T_c$  に近い IC 相内では、電場は IC 相内における C 相構造的な領域の発生を促進させる。しか

- し、I C 変調波の振幅には影響を及ぼさない。
- (3) 電場は転移点  $T_c$  を上昇させる。
  - (4) 電場をステップ的に加えた後のDC構造の変化は、短い時定数の可逆的变化の成分と長い時定数を持つ非可逆的变化の成分からなっている。
  - (5) 誘電損失  $\epsilon''$  の最高値を与える温度は、測定に使う交流電場の周波数が高くなるにつれて、高温へずれる。
  - (6) この温度のずれを、温度依存性をもった活性化ポテンシャルを取り入れた誘電緩和形モデルを使って説明した。

### §2 $K_2SeO_4 : VO^{2+}$ の ESR

セレン酸カリウム ( $K_2SeO_4$ ) は表 I に示すように、4つの相転移点をもつ。 $T_0 = 745K$ 以上の高温相では、単位格子に2分子を含んでいる六方晶系 (hexagonal) で、 $P6_3/mmc (D_{6h}^3)$  に属する。 $T_1 \sim T_0$  間の温度では、単位格子に4分子を含んでいて、斜方晶系 (Orthorhombic) で、 $Pnam (D_{2h}^{10})$  に属する。この相をN相と略す。 $T_c \sim T_1$  間では、Incommensurate 相 (I C相) で、波数ベクトル  $q = (1 - \delta)a^*/3$  ( $\delta$ は、温度変化し、 $T_1$  近くで、 $\delta \sim 0.07$ ,  $T_c$  近くで、 $\delta \sim 0.02$ ) で変調されている。 $T_c \sim T_c'$  間では、単位格子に12分子含んでいる斜方晶系で、 $Pna2_1 (C_{2v}^3)$  に属しており、a軸方向の格子定数は、N相の3倍の超格子となった Commensurate 相 (C相) となっている。 $T_c'$  以下の低温相は、単斜晶系 (monoclinic) に属し、 $P2_1 (C_2^1)$  である。しかしこの相はまだあまり研究されていない。 $T_c$  以下の二つの相では、c軸方向に自発分極を持つ強誘電体である。

表 I  $K_2SeO_4$  の相転移

転移温度	$T_c' = 56$	$T_c = 93$	$T_1 = 129.5$	$T_0 = 745K$	
	C 相	IC 相	N 相		
空間群	$P2_1 (C_2^1)$	$Pna2_1 (C_{2v}^3)$	$Pnam (D_{2h}^{10})$	$P6_3/mmc (D_{6h}^3)$	
結晶系	monoclinic	orthorhombic	incommensurate	orthorhombic	hexagonal
格子定数		$a' \approx 3a$ $b' \approx b$ $c' \approx c$	$a' \approx 3(1 + \delta)a$ $b' \approx b$ $c' \approx c$	$a \approx c_H$ $b \approx \sqrt{3} a_H$ $c \approx a_H$	$c_H$ $a_H$
	Ferroelectric	Ferroelectric	Paraelectric	Paraelectric	Paraelectric

$K_2SeO_4$  に少量の  $VOSO_4 \cdot H_2O$  を混ぜた単結晶を作り、ESR測定を行なった。 $VO^{2+}$  イオンは、 $K^+$  イオンに置き換わっていると思われる。 $VO^{2+}$  イオンの電子スピンは、 $S = 1/2$  で、 $^{51}V$  核と超微細相互作用をして、多数の吸収線を与える。ESRスペクトルは、Xバンド (9.16 GHz) で、温度を下げる方向で変化させ測定を行なった。N相で、1本の吸収線は、温度を下げて、 $T_1$  を越えてI C相に入ると、しだいに幅広くなり始め、ついに両端に強い吸収強度を持つ吸収スペクトルになり、さらに  $T_c$  を過ぎ、C相に入ると、三本の吸収線に分かれる。図1にスペ

クトルの温度変化を示す。N相からC相への相転移に関して、 $P_{nam} \rightarrow P_{na2_1}$ の対称性の変化の際の反転対称性の消失と単位格子の三倍増を考慮し、さらに強誘電的分域（ドメイン）構造は、対称性から区別して観測できないことも考えに入れると、N相で一本の吸収線は、C相では六本の吸収線に分離するはずである。しかしこの測定では、六本の吸収線が全部分離して観測できず、重なって三本の吸収線になって見える。図1で、 $T_c$ より少し高い温度でも、スペクトルの中央に弱い吸収線が観測できる。これは  $T_c$ より高温のIC相で、結晶中にC相的構造の領域が成長しつつあることを示している。これが、ディスコメンシュレーションの直接的な証拠である。このESRスペクトルは、位相ソリトン・モデルによって解析された<sup>7)</sup>。その結果ソリトン濃度は、IC相で、 $T_c$ へ向かって1.0から零へ連続的に減少する。但し  $T_c$ を過ぎても、ソリトンは残って濃度は0.3である<sup>7)</sup>。

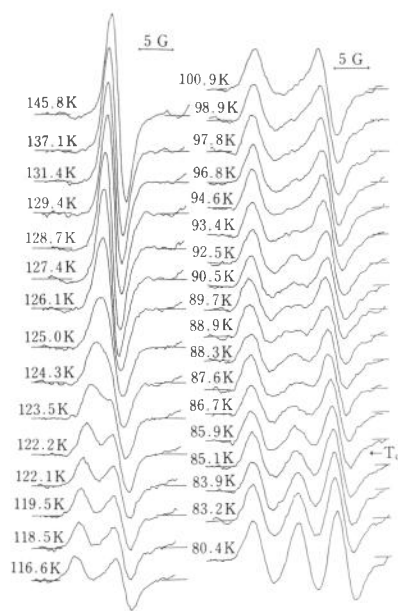


図1  $K_2SeO_4 : VO^{2+}$ のESRの温度変化

### §3 ESRにおよぼす静電場効果

$VO^{2+}$  イオンを含んだ  $K_2SeO_4$  単結晶は、 $VOSO_4 \cdot H_2O$  を1 mole%含んだ水溶液から蒸発法で作った。測定に使った試料は、アニールを行なわなかった。電極を付けた試料を、ESRの空洞共振器の中に入れ、c軸（フェロ軸）方向に静電場を加わえて、ESRスペクトルを測定した。IC-C相転移温度  $T_c$  は、cooling run（温度を下げる方向）で測ると  $T_c = 85.1K$  で、 $VO^{2+}$  を含まない  $K_2SeO_4$  の  $T_c$  より、約8 K低い。 $T_c$ の降下は  $VOSO_4 \cdot H_2O$  の混入によると考えられ

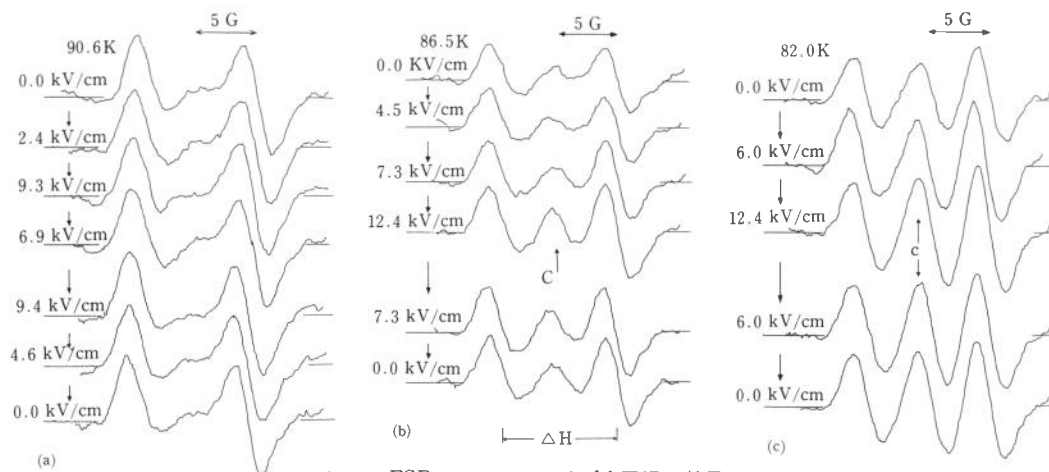


図2 ESRスペクトルに及ぼす電場の効果

る。 $T_c$ は、1kHzの誘電率を同時に測り、そのピーク温度から決定した。電場効果の測定は、90.6K(I C相), 86.5K(I C相), 82.0K(C相)で、電場を最高14kV/cmまで加わえて行なった。図2に、各温度で、電場を変えたESRスペクトルを示す。90.6K( $T_c + 5.5K$ )では、電場を加わえても、スペクトルには変化は見られなかった。86.5K( $T_c + 1.4K$ )と82.0K( $T_c - 3.1K$ )では、電場はスペクトルの中央部にある吸収線の強度を増加させる。図2(b)の12.4kV/cmの場合に中央に矢印で示した吸収線の強度の増加は明らかである。表IIに、中央の吸収線の高さを右側の吸収線の高さとして、相対比で表わした。この表から、電場を加わえた後に再び零にもどしても、強度はもとにもどらないことも明らかである。この傾向は、 $T_c$ に近いほど顕著である。測定したすべての温度で、電場によって、外側の二つの吸収ピーク間の間隔(図2(b)における $\Delta H$ )には変化が見られなかった。この間隔は、I C相の変調波の振幅の大きさを表わす。結論として、電場の効果は、 $T_c$ 近傍でC相の空間的領域を増加させ、ディスコメンシュレーションを結晶から締め出し、ソリトン濃度を減少させる。しかし、I C変調波の振幅は変化させないことである。

表II

電場(KV/cm)	0.0	6.0	7.3	12.4	7.3	6.0	0.0
Ratio at 86.5K	0.35		0.36	0.46	0.44		0.39
Ratio at 82.0K	0.71	0.76		0.86		0.88	0.87

#### §4 マイクロ波誘電損失

ESRのマイクロ波の検波電流は、 $K_2SeO_4$ 結晶の温度を変えるにつれて変化し、 $T_c$ 近傍で極大を示した。強誘電相転移における誘電率の増大ともなって、誘電損失(複素誘電率の複素部 $\epsilon''$ )の増大が検波電流を変えられると思われる。このマイクロ波の検波電流と同時に、低周波誘電率 $\epsilon'(1kHz)$ の測定も同時に行なった。誘電率のピークは、相転移点 $T_c$ を与える。図3に検波電流と試料の誘電率 $\epsilon'(1kHz)$ の温度変化を示す。測定はcooling runで行なった。Xバンド(9.16GHz)のマイクロ波の検波電流のピークは、誘電率のピーク( $T_c$ )より、1.6Kだけ高温へずれている。このピークのずれは、heating runでも観測される。同様な測定を、Kバンド(24.6GHz)で行なった。図3に示したように、検波電流のピークは、さらに3.1K高温へずれた。この結果から、誘電損失のピークは、測定する交流電場の周波数の増加に従って、 $T_c$ から高温側へずれることがわかった。誘電損失のピークのシフトは、規則・不規則型相転移をする強誘電体では、しばしば見うけられるものである<sup>9)</sup>。このことから、 $K_2SeO_4$ のIC-C相転移における分極のゆるぎの動的過程は、緩和型であると推測できる。この議論は、後の§5で行なう。

ESRの検波電流は、試料に静電場を加わえても変化する。検波電流は、誘電体の誘電損失に比例するので、静電場の引加は、誘電損失を変化させることを意味する。静電場を加えたままで、誘電損失の温度変化を測定すると、図3と同じように、 $T_c$ 付近でピークを示す。ただし、ピーク

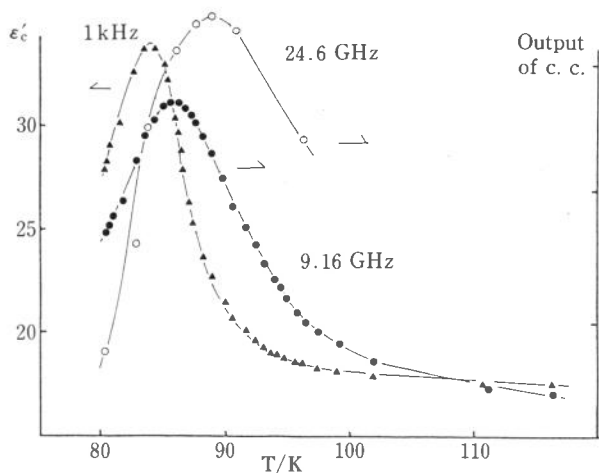


図3 マイクロ波検波電流と誘電率の温度変化

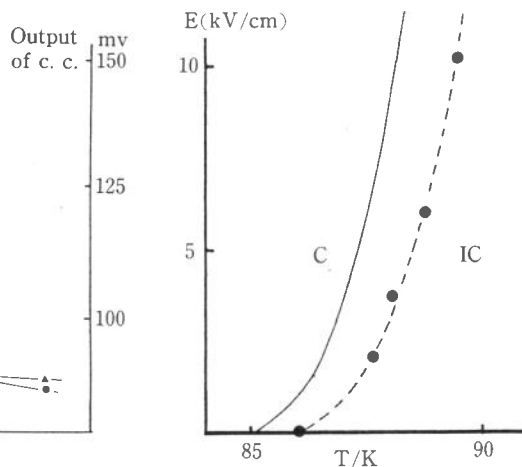


図4  $T_c$  の電場依存性

の温度  $T_p$  は、静電場によって高温へシフトする。静電場  $E$  と  $T_p$  の関係を図4に示す。この図は、静電場を加えると、相転移点  $T_c$  が高温側へずれることを推測させる。図4の上の実線は、参考までに Aiki ら<sup>10)</sup>による不純物の入っていない試料の  $E-T_c$  相図を、 $E=0$  で  $T_c$  を一致させて、書き入れたものである。

マイクロ波の検波電流は、電場のON、OFFの後、時間的に変化する。この検波電流の変化を記録計で記録した。 $T_c$  付近の温度における電流の時間変化を図5に示す。このとき加えた一定電場は、 $6.2\text{kV/cm}$  である。電場のON、OFF後の電流の減少と回復の大きさは、両方共  $T_c$  温度で最大である。今一度電場を切った後、再び同じ電場を加えようと、減少する電流のうち、急激に変化する成分だけがあらわれる。この成分の大きさは、電流の速い回復成分の大きさとほとんど同じである。この事実から、電場を加えた後の電流の減少は、二つの成分からなっている

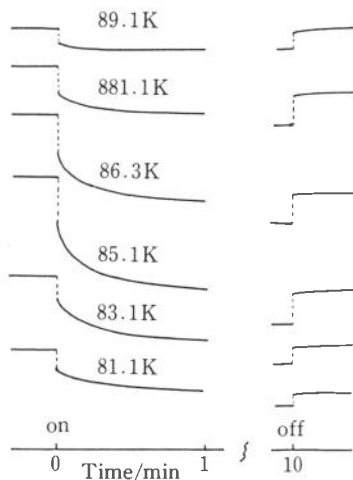


図5 静電場を引加後と切った後のマイクロ波検波電流の変化

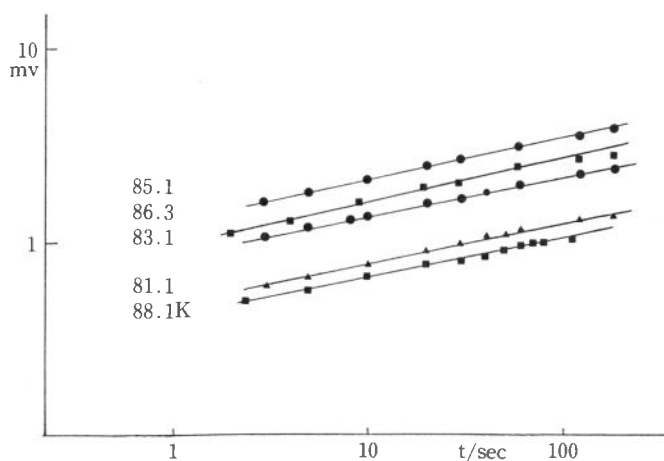


図6 非可逆電流変化成分  $\Delta I$  の時間依存性

ことがわかった。一つは速く変化し、可逆的な成分であり、もう一つの成分は、長い時定数を持ち、非可逆的に変化する成分である。長い時定数成分は、電場を加わえた後、3分以内では、電流変化成分を $\Delta I$ 、時間を $t$ とあらわすと、

$$\Delta I \propto t^n$$

とかける。 $n$ の値は、88.1K から81.1Kの間では、ほとんど一定で、

$$n = 0.21 \pm 0.01$$

である。 $\Delta I$ と $t$ の関係を図6に示す。一方温度を $T_c$ 以下から上昇させながら測定する(heating run)ときには、 $T_c$ 付近のどの温度でも、電流変化は、速い変化の成分のみ観測される。

以上の結果から、静電場を加えたと相転移において、誘電損失 $\epsilon''$ が減少することが明らかになり、電場の引加直後の $\epsilon''$ の変化の遅い成分は、I C相内にある非平衡なドメイン(分域)が平衡状態のC相へ移るということに関係していると思われる。この遅い変化は、結晶中に存在する不純物の近傍で起こっていると考えられる。

### §5 誘電損失の周波数依存性

前章で述べたように、誘電損失のピークを示す温度は測定する交流電場の周波数に依存して、高温へずれる。このようなピークのシフトは、規則・不規則型相転移の場合に見うけられる。以下には、 $K_2SeO_4$ の $T_c$ 近傍における分極のゆらぎの動的過程は緩和型であると見なし、誘電損失のピーク温度の周波数依存性を議論する。

デバイの緩和型の誘電率は

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (1)$$

と書ける。 $\epsilon_\infty$ 及び $\epsilon_s$ はそれぞれ高周波極限及び低周波極限の誘電率である。

緩和時間 $\tau$ は、

$$\tau = \tau_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \quad (2)$$

$\tau_0$ は、強誘電的雙極子の素過程に対応する緩和時間(特性緩和時間)である。

$\epsilon_s - \epsilon_\infty$ は、キュリー・ワイスの式にしたがうとして、

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{C_0}{|T - T_c|} \quad (3)$$

$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ として、これらの式から、 $\epsilon'$ 、 $\epsilon''$ を求めると、

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{C_0(T - T_c)}{(T - T_c)^2 + \omega^2 \tau_0^2 C_0^2} \quad (4)$$

$$\epsilon'' = \frac{C_0^2 \omega \tau_0}{(T - T_c)^2 + \omega^2 \tau_0^2 C_0^2} \quad (5)$$

誘電損失に対応する $\epsilon''$ は、 $C_0$ 、 $\omega$ 、 $\tau_0$ が温度に依存しないとすると、 $T = T_c$ でピークを示し、周波数 $\omega$ に依存しない。このためピークの周波数依存性を与えるためには、 $\tau_0$ に温度依存性

がなければならない。ピークの温度は、 $d\varepsilon''/dT = 0$  から求められる。

$$\tau_o' (T_{\max} - T_c)^2 - \omega^2 \tau_o' \tau_o^2 C_o^2 - 2 \tau_o (T_{\max} - T_c) = 0 \quad (6)$$

ここで  $\tau_o' = d\tau_o / dT$  である。

$$T_{\max} - T_c = \sqrt{\left(\frac{\tau_o}{\tau_o'}\right)^2 + C_o^2 \omega^2 \tau_o^2} - \frac{\tau_o}{\tau_o'} \quad (7)$$

$$\sim \frac{1}{2} C_o^2 \tau_o |\tau_o'| \omega^2 \quad 1 \gg \omega^2 C_o^2 \tau_o'^2 \quad (7a)$$

$$\sim C_o \tau_o \omega \quad 1 \ll \omega^2 C_o^2 \tau_o'^2 \quad (7b)$$

実験から  $\frac{T_{\max}^K - T_c}{T_{\max}^X - T_c} = 2.9$  (8)

$$\omega^K / \omega^X = 2.7 \quad (9)$$

であるので、ピークのずれは、近似的に周波数に比例する ( $(T_{\max} - T_c) \propto \omega$ ) ことを示している。これは、(6)式の第3項が他の項より小さいことを示し、式(7b)の場合になる。式(8)、式(9)のスーパーSCRIPT (上つき)、サブSCRIPT (下つき)のK, Xは、Kバンド、Xバンドのマイクロ波周波数を示す。

さて、式(6)から、次の二式がでる。

$$(\Delta T^X)^2 - 2(\tau_o/\tau_o')_X \Delta T^X = \omega_X^2 (\tau_o)_X^2 C_o^2 \quad (10)$$

$$(\Delta T^K)^2 - 2(\tau_o/\tau_o')_K \Delta T^K = \omega_K^2 (\tau_o)_K^2 C_o^2 \quad (11)$$

ここで  $\Delta T = T_{\max} - T_c$  である。規則・不規則型相転移の場合、特性緩和時間  $\tau_o$  に対してよく知られたアイリングの絶対反応速度論の考えを使って、

$$\tau_o = A \frac{h}{k_B T} \exp(V/k_B T) = \tau_A \exp(V/k_B T) \quad (12)$$

と表わす。ここで、 $V$ は二つの平衡位置間のポテンシャル障壁の高さを表わし、 $h$ 、 $k_B$ はそれぞれプランク定数、ボルツマン定数であり、 $T$ は絶対温度である。 $V$ は温度に依存しないと仮定すると、

$$\tau_o / \tau_o' = -k_B T^2 / V \quad (13)$$

$\tau_o$ 、 $\tau_o'$ は周波数依存性はないとし、 $T_c$ 近傍では  $\tau_o/\tau_o' = -k_B T_c^2/V$

実験値

$$\Delta T^X = 1.6\text{K} \pm 0.2\text{K} \quad , \quad \Delta T^K = 4.9\text{K} \pm 0.9\text{K}$$

$$\omega_X = 2\pi \times 9.16 \times 10^9 \text{ Hz} \quad \omega_K = 2\pi \times 24.6 \times 10^9 \text{ Hz}$$

を式(10)、(11)に代入して計算すると、

$$V = 350 k_B T_c \quad (14)$$

が得られる。この $V$ の値は、通常考えられている値に比べて大きすぎ、通常の測定値、 $\tau_A \sim 10^{-13}$  sec、 $\tau_o \sim 10^{-12}$  secと全く、かけはなれている。このことは、このC-IC相転移が、通常の規則・不規則型相転移とは異なっていることを示す。

この矛盾を解決するためには、 $T_c$  より上の温度で、 $\tau_0$  がもっと急激に変化することを考えに入れなければならない。これは、活性化ポテンシャル  $V$  自身も温度に依存すると考えることになる。このようなポテンシャルは、Ribeiro ら<sup>11)</sup>の提案した局所的擬似凍結模型 (local pseudo-freeze-out model)の中に考えられている。彼らは、このモデルで  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  型結晶で、 $T_c$  よりずっと高温であられる低温相の構造を示す ESR スペクトルの解析を行なった。このとき、有効活性化ポテンシャル  $V_{eff}$  は、

$$V_{eff} = A - B \sqrt{T - T_c} \quad (15)$$

と表わした。

$T - T_c \ll T_c$  とし、 $A$  は  $B$  と同じオーダーの大きさであるとして、このポテンシャルを使うと、 $B$  の大きさが概算できる。

$$B \sqrt{T - T_c} = 0.4 k_B T_c \quad (16)$$

この値は、通常強誘電体で  $\tau_0 \sim 10^{-12}$  sec であることと矛盾しない。

このように、local pseudo-freeze-out model は、この実験結果を定性的に説明するには適しているようだ。その場合、 $\text{K}_2\text{SeO}_4$  では、結晶中にある不純物が周りの IC 相領域の格子と相互作用して、 $T_c$  より高温でも、その不純物のまわりに、C 相領域を安定化することを示している。 $\tau_0$  が温度依存性を持つことは、式(2), (3)より  $1/\tau \propto (T - T_c)$  なる関係が成り立たないことを示すが、Horioka ら<sup>12)</sup>の誘電分散の測定で、 $T_c$  の極近傍では  $1/\tau$  と  $(T - T_c)$  の関係が直線から少しずれているのが観測されている。この事実も、この現在のモデルが  $T_c$  近傍では有効である証拠であると思われる。

以上  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  の IC-I 相転移における ESR 及び誘電損失におよぼす静電場の効果の測定結果を述べた。今後は電場の下における DC 構造やその運動についてのより詳しい議論や定量的解析が必要である。この研究は、日本電気株式会社の大窪宏明氏と金沢工業大学の阿部隆治教授との共同で行なった。

## References

- 1) M. Iizumi, J. D. Axe, G. Shirane and K. Shimaoka : Phys. Rev. B15 (1977) 5392
- 2) K. Aiki, K. Hukuda and O. Matumura : J. Phys. Soc. Jpn. 26 (1969) 1064
- 3) K. Aiki and K. Hukuda : J. Phys. Soc. Jpn. 26 (1969) 1066
- 4) G. Gattow : Acta Cryst. 15 (1982) 419
- 5) A. L. Echarri, M. J. Tello and P. Gill : Solid State Commun. 36 (1980) 1021
- 6) 誘電体結晶の不整合相転移 : 物理学論文選集222 日本物理学会
- 7) M. Fukui and R. Abe : J. Phys. Soc. Jpn. 51 (1982) 3942
- 8) R. Blinc, P. Prelovšek, A. Levstik, and C. Filipič : Phys. Rev. B29 (1984) 1508
- 9) For example, Y. Makita and I. Seo : J. Chem. Phys. 51 (1969) 3058 ; M. Horioka, R. Abe and T. Naka : J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1980) 599



福井 稔：セレン酸カリウムのインコメンシュレート・コメンシュレート相転移に及ぼす電場の効果

- 10) K. Aiki, K. Hukuda, H. Koga and T. Kobayashi : J. Phys. Soc. Jpn. 28 (1970) 389
- 11) G. M. Ribeiro, L. V. Gonzaga, A. S. Chaves, R. Gazzinelli, R. Blinc, P. Cevc, P. Prelovšek and N. I. Silkin : Phys. Rev. B25 (1982) 311
- 12) M. Horioka : Doctor thesis P. 128 (in Japanese)