

W03の誘電率とD-Eヒステリシスループ

著者	古川 一男, 広瀬 敏和
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要. 数学・物理学・化学
巻	21
ページ	65-68
別言語のタイトル	Dielectric Constant and D-E Hysteresis Loop of W03
URL	http://hdl.handle.net/10232/00007023

WO₃の誘電率とD-Eヒステリシスループ

古川一男*・広瀬敏和**

(1988年9月10日受理)

Dielectric Constant and D-E Hysteresis Loop of WO₃

Kazuo FURUKAWA and Toshikazu HIROSE

Abstract

The time dependence of the dielectric constant of WO₃ at 0°C in the phase VI is reported. It follows as $\Delta\epsilon = \exp(-t/\tau)$, where $\Delta\epsilon$ is a deviation from ϵ at $t = \infty$. This type of relaxation is quite similar to that of Rb₂ZnCl₄ in the incommensurate phase.

Secondly the D-E hysteresis loop is observed in the ferroelectric phase VII. Its shape is distorted and unstable. There exists a threshold electric field where the large polarization develops suddenly. Its threshold value grows larger as the temperature is lowered. These facts may be explained by the intertwinement of micro domains not by the incommensurate wave.

1. 序 論

WO₃は変位型の逐次構造相転移をする擬似ペロブスカイト型の結晶であり、高温側から I ~ VIIの7つの相¹⁾が知られている。これらのうち最低温側のVII相が強誘電相で、V相は反強誘電相であるといわれている。そしてこれらに狭まれたVI相については未だ不明なことが多い。それでV, VI, VII相を含む77~320°Kの温度範囲で誘電率測定とD-Eヒステリシスループの観測を行った。この結晶は電気的にはVとVI相の間で金属-半導体転移²⁾をする為、電気抵抗が小さく、かつ急激に変化するので誘電測定は一般に困難である。更に困ったことには、誘電率の再現性が悪く、また熱サイクルを何回も繰り返すと、結晶が小さく砕けてしまう。再現性の悪さは、クラックがはいることにも困るが、特にVI相を中心に異常な温度履歴と、長時間変化に困ることが明らかになった³⁾。今回はこの誘電率の時間依存性と特異なD-Eヒステリシスループについて報告する。

* 鹿児島大学理学部物理学教室 Department of physics, Faculty of Science, Kagoshima University, Kagoshima, 890 Japan

** 鹿児島大学教養部物理学教室 Department of physics, College of Liberal Arts, Kagoshima University, Kagoshima, 890 Japan.

2. 結晶作製及び実験法

結晶は粉末の WO_3 を白金のるつぼに入れ、約 1370°C でブリッジマン法にて作製した。良質の単結晶は得難く、酸素欠陥が多くなると本来緑色のものが黒色化する。出来るだけ緑色のものを選んで測定したが、欠陥の定量的評価は行わなかった。試料はC軸方向に厚さ 1mm 面積 $3\times 3\text{mm}^2$ 程度に切り出して、その両面に 5mm^2 程度の銀ペーストを塗り電極とし、プリント基板に固定した。これをガラスの保護管に入れて、 LN_2 用のクライオスタットに入れた。誘電率測定法はref.3.に記述の通りであるが、位相検波と積分器にはNF回路設計ブロックのロックインアンプLI-574を用いた。D-Eヒステリシスループ観測は通常Sawyer-Tower法⁴⁾で行った。試料の誘電率は異常に大きく、抵抗値も低いので、参照コンデンサーは出来るだけ大きく、位相にも注意しなければならないが、とりあえず $1\mu\text{F}$ 程度のもので、また位相補償も省略した。

3. 誘電率

誘電率の異常な振舞については既に報告³⁾の通りであるが、この文献中、図3の点Dについて更に増大することが解ったので図1に示す。冷却時 0°C に固定した場合長時間依存性を持つ $\epsilon(t)$ のC→Dの過程は整理すると図2に示される様に $\Delta\epsilon \propto \exp(-\sqrt{t/\tau})$, $\tau=6.5\text{hour}$ に従う。ここで $\Delta\epsilon = \epsilon_D - \epsilon(t)$, ϵ_D は $t=\infty$ の漸近値である。 0°C 以外では、実験的に温度の長時間安定性に問題があったので、 0°C の場合のみを示したが、一般に温度が高くなる程 τ は小さくなった。これらの結果は Rb_2ZnCl_4 の場合⁴⁾とよく類似しており、VI相に不整合相の存在を示唆する根拠の一つになったものである。

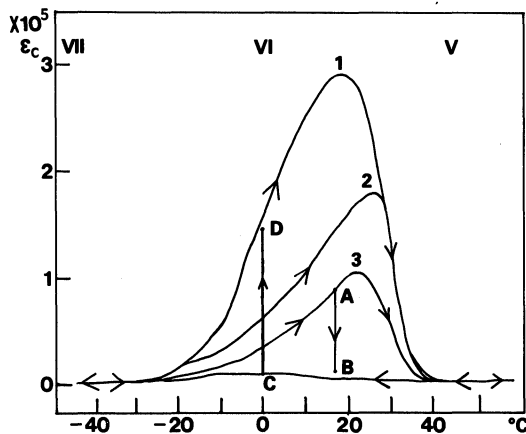


図1. 誘電率の温度変化。

1, 2, 3は温度サイクルの順番を示す。

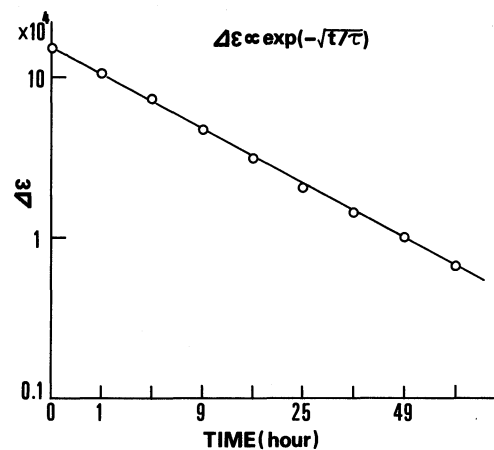


図2. 図1中、過程C→Dの時間変化。

4. D-Eヒステリシスループ

試料のインピーダンスが低いとSawyer-Tower法による観測可能条件が怪しくなるので、電気抵抗が大きくなる低温 -100°C の場合の代表的なヒステリシスループを図3に示す。強誘電相である筈なのに、典型的な形状に比べて変形し、常に変動し、不安定である。小さい電界で

は、分極即ち縦軸の値は小さいが、急激に縦軸が増大する電界の閾値 E_t が存在する。図3は、ちょうど増大する様子を露出1秒間にて撮影したものである。今のところ飽和しているかどうかも確認していないし、分極値の定量には問題も残されているので、より信頼のおける印加電界の方に注目したい。図4は印加電界と縦軸の最大値をプロットしたものであるが、電界の増加と減少の過程では履歴もみられる。この電界の閾値 E_t の温度依存性を電界増加の場合について図5に示す。 E_t は低温になる程大きくなっている。Le Bihanの報告⁶⁾では詳細なこと迄は解らないが、確かに彼らの写真と同様な形が観測される事もあった。しかし飽和したループとは考えられなかった。

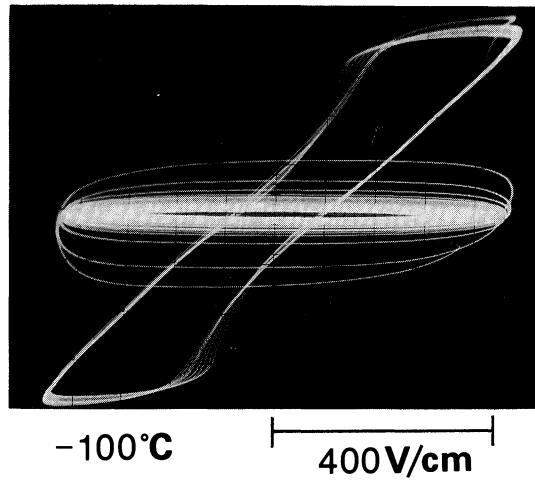


図3. -100°Cでの代表的D-Eヒステリシスループ。閾値電界 E_t の近傍で露出1秒間。

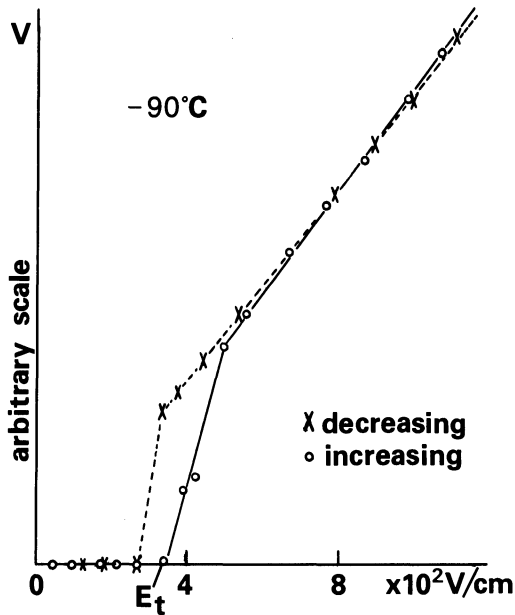


図4. 印加電界とD-Eヒステリシスループの縦軸の電圧の最大値との関係。 E_t は電界増加時の閾値を示す。

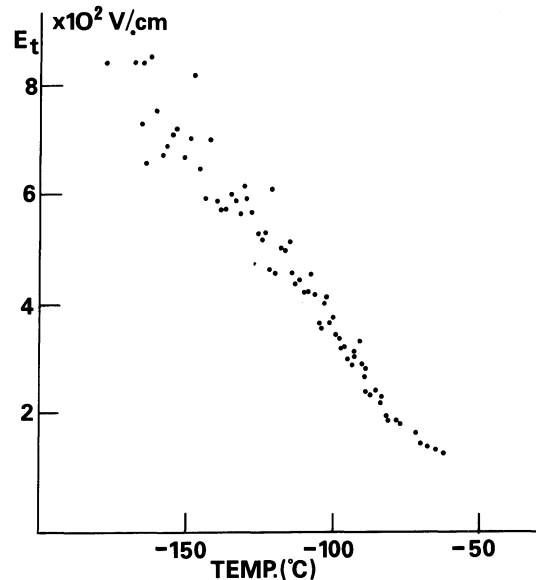


図5. 閾値電界 E_t の温度依存性。

5. 議 論

この結晶は再現性に問題があり、実験のたびに悩まされるが、それでもいくつかの特徴は明らかになった。まず、V-VI相の転移点を中心に誘電率が極めて大きく、VI相では異常な長時間緩和がある。その時間依存性は Rb_2ZnCl_4 の不整合相の様子によく似ている。これらをもってVI相に不整合相の可能性が指摘されているが、調べてみると、完全にではないけれども、いくつかの否定的なデータが見られる。まず、X線回析の実験⁷⁾では未だ不整合相を示す衛星反射は見つかっていない。また Cr^{3+} のESR⁸⁾のデータでも不整合相を示す特徴的な吸収波型は観測されていない。不整合相でないとすれば、異常な誘電率や、不安定で特異なD-Eヒステリシスループは、微小なドメイン配向の絡み合いに起因するのではないかと考えられる。更に良質の結晶を準備し、単結晶の方向依存性と併に、誘電率もD-Eヒステリシスループも信頼性を上げて調べてみる必要がある。

6. 謝 辞

実験に協力して頂いた、今堀勝晶、松木勝行、下川清裕、山田博幸、芦浦智士、山崎秀彦、坂田義隆、葉山雅洋の諸氏に感謝します。

References

- [1] K. Gesi and S. Nomura : *Ferro- and Antiferroelectric Substances* (Landolt-Börnstein New Series), ed. K.-H. Hellwege (Springer, Berlin, 1969) Vol. 3, p. 88.
- [2] T. Hirose : *J. Phys. Soc. Jpn.* **49** (1980) 562.
- [3] K. Furukawa and T. Hirose : *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** (1986) 4137.
- [4] C. B. Sowyler and C. H. Tower : *Phys. Rev.* **35** (1930) 269.
- [5] H. Mashiyama and H. Kasatani : *Proc. 6th Int. Meeting Ferroelectricity, Kobe, 1985*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24** (1985) Suppl. 24-2, p. 802.
- [6] R. Le Bihan and Ch. Vacherand : *Proc. 2nd Int. Meeting Ferroelectricity, Kyoto, 1969*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **28** (1970) Suppl. p. 159.
- [7] H. Sakashita and H. Terauchi : private communication.
- [8] T. Hirose : *Sci. Rep. Kagoshima Univ.* **30** (1981) 47.