

## 酸化タングステンの強電性の研究

## I. Curie 點の存在

澤田 正三・安藤林次郎

## Study on the Ferroelectricity of Tungsten Oxide.

## I. Existence of the Curie Point.

By Shozo Sawada and Rinjiro Ando

**ABSTRACT** : The domain structure of single crystals of tungsten oxide and the influence of electric field on it were investigated using a polarized-light microscope from room temperature up to 900°C. It was found that the domain patterns vanish at about 710°C, above which temperature the birefringence is no more discernible, and that a electric field has a remarkable effect on the domain structure just below this temperature. The thermal expansion and the specific heat of this substance were measured, though indirectly, using ceramic samples and an anomaly was observed distinctly in each case near 710°C. Furthermore, the area of hysteresis loop decreases gradually with increasing temperature and finally the hysteresis loop becomes linear near 700°C.

These results seem to lead us to a conclusion that tungsten oxide has a spontaneous polarization, perhaps in the direction of b-axis, vanishing at about 710°C.

(1951年1月23日受理)

## 1. 緒言

酸化タングステンが強誘電體である可能性があることが長澤<sup>(1)</sup>によつて指摘されて以來日本の數箇の研究室<sup>(2), (3), (4), (5), (6)</sup>に於てその性質が詳細に調べられた。一方これとは獨立に Matthias<sup>(7)</sup>によつてもこの物質の強電性の可能性が報告された。現在迄に得られた結果の要旨は次の通りである。すなわち酸化タングステンは結晶構造が擬斜方晶系で、チタン酸バリウムに類似し、チタン酸バリウムに於て Ba イオンを缺いたものと考えることが出来、單結晶を偏光顯微鏡で觀測した様子も、極めてチタン酸バリウムに類似し、その分域構造は外部歪力によつて敏感に變化し、誘電率は室温に於て數千から一萬數千の程度であり、かつその値は偏倚電壓によつて變化し、又電壓と分極との間に履歴曲線が觀測出来る。以上の諸點は酸化タングステンがチタン酸バリウムと同型の強誘電體であることを支持するものであるが、一方分域構造が 550°C 附近迄溫度を上げてても全く變化せず、結晶構造も 500°C 迄の觀測では何等著しい變化はなく、又 200°C 迄の觀測では比熱及び熱膨脹にも何等異常が認められないことは、この物質の強電性を疑わしくするも

のである。誘電率には 40°C 附近に一つのピークが觀測されるが、この溫度に於て他の諸量の異常は未だ確認されたものはなく、この溫度が強電性に直接結びついた變態點であるかどうかは未だ大いに疑わしい。

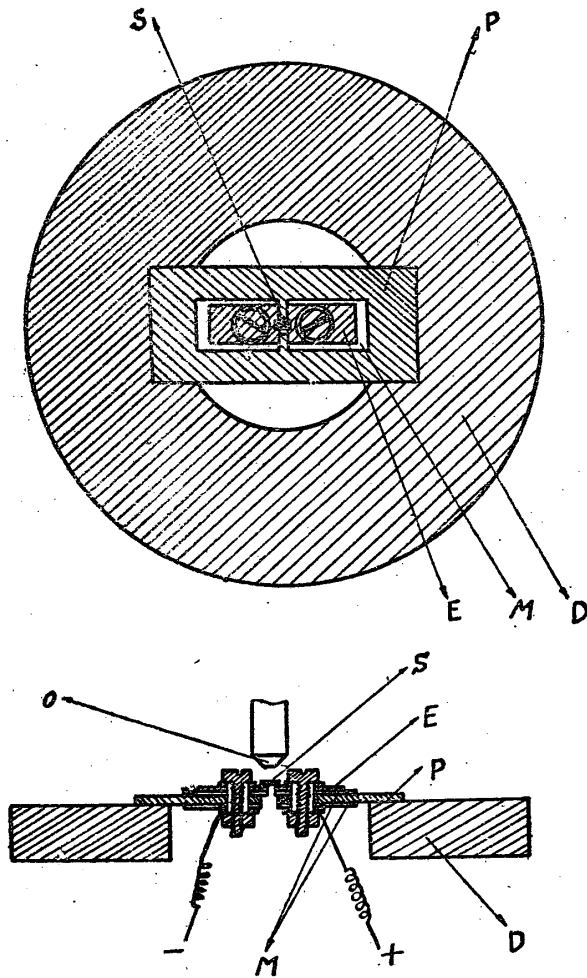
このような譯で酸化タングステンは強誘電體である可能性を大いに持ちながら Curie 點が見出されないために結論を下して兼ねて今日に至つて居る。一方ひるがえつて考えれば、これ迄の研究で不充分であつた點はより高温に於ける吟味である。酸化タングステンは常温に於て磁器でも數千  $\Omega \cdot \text{cm}$ 、單結晶に至つては 10  $\Omega \cdot \text{cm}$  程度の比抵抗しか持たないため、高温に於ける誘電的測定は極めて困難であり、又分域構造を明瞭に觀測出来る結晶は極めて小さいために高温に於て電場の影響を調べたりするには、かなりの技術を要する。しかし若し酸化タングステンの三つの格子常數  $a, b, c$  が互に相異なることが自發分極を持つために起つて居るものとすれば、此等が互に等しくなる溫度は今迄調べられたよりも、一層高温にあることが豫想され、實際吾々は最近この方向に沿つて研究を進め、自發分極が消失する溫度は約 710°C であることを見出した。以下に吾々の行つた定性的測定について簡単に報告する。

2. 分域構造に対する温度の影響

倍率 110 倍の偏光顕微鏡の對物鏡の下に内徑 1.3 mm, 高さ 10 mm のニクロム線電氣爐を垂直に置き, 爐内の中央に固定された透明石英圓板の上に結晶をおいて, 各温度に於て分域構造を觀測した. 熱電對は爐の下部より挿入して, 石英圓板の下面に接着させた.\* 結晶は面積 0.01 mm<sup>2</sup>, 厚さ 0.01 mm 程度のものを使用した. 温度を上昇させるとき 500 °C 附近より視野全體の色調は次第に赤つぽくなるけれども分域構造は, 依然室温に於けると全然變化がないが, 約 710 °C に於て殆ど突然にこれが消滅して結晶全體が暗黒となり, これ以上の温度に於ては複屈折は認められない. 温度を降下させる時約 685 °C に於てやはり殆ど突然に分域構造が出現し, 室温迄冷却させると大體に於てはじめの状態に歸る.

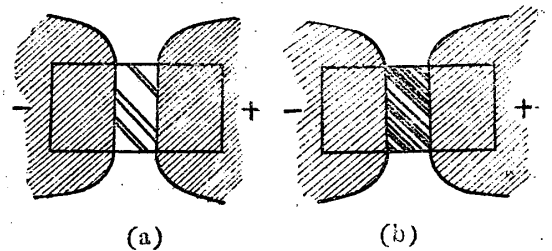
3. 分域構造に対する電場の影響

酸化タングステンの單結晶は室温に於て 10<sup>-1</sup> Ω<sup>-1</sup>.



第1圖 分域構造に対する電場の影響を觀測する装置

cm<sup>-1</sup> 程度の電氣傳導を持ち, このことは誘電的測定を困難にするが, 吾々は逆にこれを利用して結晶に直流電流を流すことによつて温度を上げることと電場を加えることとの兩方の効果を同時に持たせた. 第1圖に装置の概要を示す. O は顯微鏡の對物鏡, D は顯微鏡の試料臺圓板, P は眞鍮矩形板, E はニッケルメッキ銅製電極, M は雲母絶緣板, S は試料結晶である. S としては第2圖(a)に示したような長邊 0.4 mm, 短邊 0.2 mm, 厚さ 0.02 mm の矩形狀で數本の 45° 帯を持つ結晶を取り, これを電極 E 間に橋渡して銀石鹼液で固定した後, P 全體を電熱器の上で加熱して電極の接續を完全にした. このとき結晶上に於ける電極間隔は 0.1 mm であり, 電氣抵抗は約 2.5 kΩ である. これに 20 kΩ の可變抵抗を直列につないで 100V 電池の兩極間に挿入し, 偏光顯微鏡で觀測しながら可變抵抗の値を減じて行くとき, 結晶の温度は Joule 熱によつて上昇するが, 約 550° 附近より



第2圖 分域構造の電場による變化

新しい 45° 帯が出現しはじめ, 更に温度が上昇すると共にその數は増して第2圖(b)の如くなり, 次いで結晶は突然に暗黒となる. 次に可變抵抗の値を増して行くと, この逆の過程をたどるが, 室温に達しても 45° 帯の半分位は消滅しないで残る. この操作を繰返すときには結晶全體はこまかい 45° 帯でおおわれてしもう.

X 線解析の結果によれば板狀結晶では c 軸が板面に直角で b 軸が板の邊に直角又は平行であるから, 酸化タングステンは 710 °C 以下の温度に於て b 軸方向に自發分極を持ち, このため a と b とは異なるが, 710 °C 以上に於ては常電性となり a と b とは等しくなり従つて複屈折はなくなると考え, かつチタン酸バリウムなどと同様に抗電力が温度の上昇と共に減少することを考慮すれば, 前節及び本節の實驗結果を矛盾なく説明することが出来る. すなわち可變抵抗の値

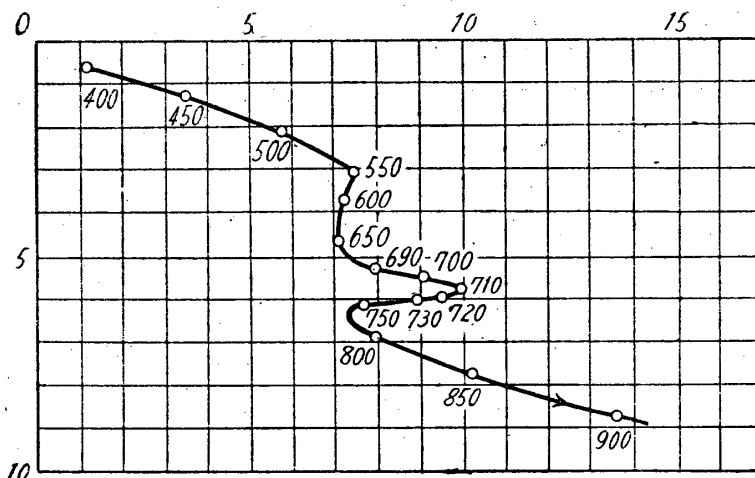
\* この爐によつては, 對物鏡を冷却しないでも 1000 °C 迄の觀測が可能である.

の減少と共に試料の温度は昇り、従つて抗電力が減少するが、試料に加わる電圧がその温度に相當する抗電力より大きくなるような温度附近から新しい 45° 帯が現われはじめるものと考えられる。結晶構造より考えて自發分極が a 軸方向に成分を持つことは先づないと考えられるが、c 軸方向に成分を持つ可能性はある。面内に c 軸がある板状結晶が得られないためこの検証は今の所不可能であるが、c 軸方向に自發分極が實現することはかなりの歪のエネルギーを伴うように思われ、又三つの軸角のうち  $\beta$  だけが 90° と異なること

は自發分極が b 軸方向に存在することを暗示するようにも思われる。

4. 熱膨脹及び比熱の異常

酸化タングステンの長さ 3 cm, 断面積 0.2 cm<sup>2</sup> の棒状磁器試料と同寸法のチタン酸バリウム磁器試料との熱膨脹を回轉プリズム式の示差熱膨脹計で比較した結果の加熱の場合を第 3 圖に示す。圖に於て下方への移動は兩試料の平均の熱膨脹を、左から右への移動は BaTiO<sub>3</sub> の熱膨脹と WO<sub>3</sub> の熱膨脹との差を示す。附

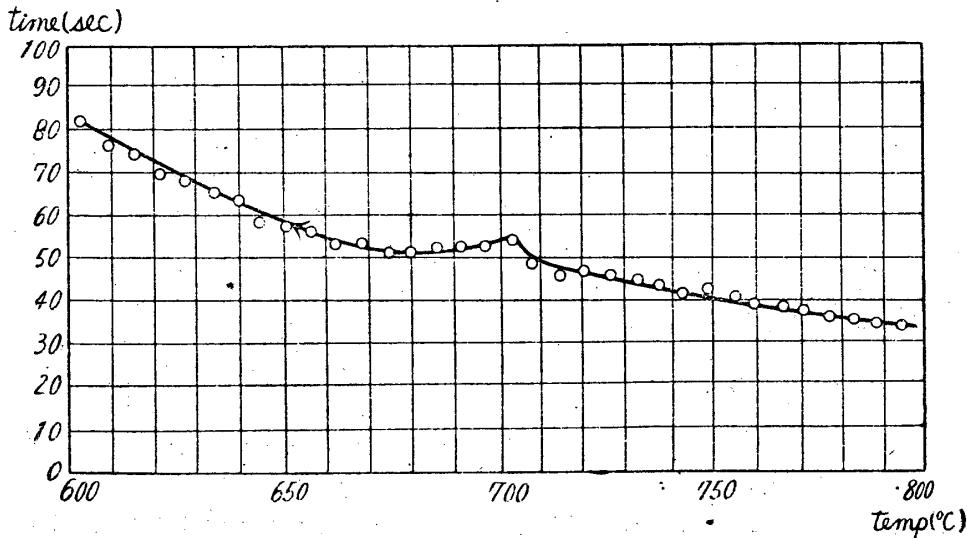


第 3 圖 酸化タングステンの異常熱膨脹

記した数字はその位置に相當する温度であり、縦軸、横軸共に任意尺度である。圖によつて WO<sub>3</sub> が 710°C 附近に於て收縮することが分る。冷却の場合にも同型の曲線が得られるが、異常點は 25°C ばかり低く出る。

對の高溫接點を裸のままその中央に保持して冷却曲線を取ると第 4 圖のような曲線が得られる。縦軸は 0.25 mV (5.8°C に相當) だけ冷えるに要する時間である。これより 700°C 附近に潜熱又は  $\lambda$  型異常比熱が存在することが分る。

次に約 40 g の粉末試料を磁製るつぼに入れ、熱電



第 4 圖 酸化タングステンの冷却曲線の異常

## 5. 履歴曲線

前述のように酸化タングステンは、常温に於てすでに相當の導電性を持つため、700°C附近に於ける誘電的測定は極めて困難であつて、誘電率の異常はかなりの努力にも拘らず、未だ確認することが出来ない。Sawyer-Towerの方法による履歴曲線の観測も絶対的には困難であるが、試料に直列の空気蓄電器に適當な抵抗を並列につなぐことによつて、試料の導電損失を打消せば、高温迄履歴曲線を観測することが出来る。\* 常温に於ては飽和の部分は殆ど現れないが、温度の上昇に伴う抗電力の減少のため高温に於ては却つて典型的に近い曲線が見られ、その幅は温度の上昇と共に次第に減少し、約710°Cに於て履歴曲線は殆ど完全に直線となる。冷却の際にはこれより30°C程低い温度で履歴曲線が面積を持ち始める。

## 6. 結 語

以上の諸事實により酸化タングステンは、チタン酸

バリウムと同型の強誘電體であつて、その自發分極が消失する温度は約710°Cであると結論してもおそらくは誤りでないと思われる。定量的な測定は只今實施中であつて、近く發表の豫定である。

終りに本研究に熱心に協力されつつある藤井信一君に感謝する。

## 文 献

- 1) 長澤成之：電氣化學, 16 (1948), 13, 57; 17 (1949), 174.
- 2) 岡田, 平川, 入江：物性論研究, No. 15 (1949), 49.
- 3) 平川金四郎：同 上, No. 26 (1950), 42.
- 4) 上田, 市川, 小林：同 上, No. 29 (1950), 75.
- 5) 長澤, 福井：同 上, No. 31 (1950), 90.
- 6) 安藤, 澤田：理工研報告, 4 (1950), 223.
- 7) B. T. Matthias: Phys. Rev., 76 (1949), 430.

較正の際の追補：誘電率がやはり700°C附近で異常を呈することが定性的ながらその後の實驗により確認された。

## デソキシペントース核酸のナトリウム塩と クルペイン硫酸塩からヌクレオクルペイン の沈澱を得る條件について

鈴木 學 之

On the Formation of the Precipitate of Nucleoclupein from Sodium Desoxy-pentosenucleate and Clupein Sulphate.

By Kenshi Suzuki

**ABSTRACT** : The solutions of sodium desoxypentosenucleate and clupein sulphate in 2M NaCl were mixed in various proportions, and each mixture was added with water to reduce the concentration of NaCl to 0.14 M.

It was found from these experiments that only when the weight ratio of clupein to nucleate was above 0.7, the long fibrous strands was formed, which had the same appearance and the same contents of both clupein and nucleate as natural nucleoclupein isolated from herring's sperm. When the ratio was between 0.3 to 0.7, amorphous precipitate was formed, whose composition was different from the natural nucleoclupein. And the lower the ratio of clupein to nucleate in the mixture, the lower the content of clupein in the precipitate formed and the smaller the amount of precipitate. There appeared on precipitate when the ratio was below 0.3.

\* 酸化タングステン磁器はかなり多孔質であるから、電極の取付けには工夫を要するが、一度800°C附近に迄熱して電極が多少ゆるんだ試料は、丁度空気蓄電器を直列につないだことに相當して高温に於ける履歴曲線を観測するには却つて好都合である。