

学 位 論 文 題 名

Study of Phase Transition in Rochelle Salt-Ammonium
Rochell Salt Mixed Crystal System
by AC Calorimetric Method

(AC 比熱測定によるロッシエル塩
-アンモニウムロッシエル塩混晶系の相転移の研究)

学位論文内容の要旨

ロッシエル塩 ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、以下RSと略す) は最初に発見された強誘電体である。また非常に特異な相転移をする物質として知られている。すなわち、255Kと297Kに転移点があり、温度の低下とともに常誘電相から強誘電相へ、そして再び常誘電相へと転移する。一方、RSの K^+ を NH_4^+ に置き換えることができ、その物質をアンモニウムロッシエル塩 ($\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、ARS) という。ARSは109Kでのみ相転移し、低温相で自発分極を持つ。しかし相転移のパラメータは分極ではない。このためARSはimproperな強誘電体と呼ばれる。RSの相転移は2次転移だが、ARSは1次転移である。さらにARSの分極は**b**軸方向に現われ、RSの**a**軸方向に対して90° 変化する。このように K^+ と NH_4^+ を置換しただけで、相転移の様子は非常に異なってしまう。これは非常に興味深い変化に思われる。

RSとARSはあらゆる割合で混晶 ($\text{NaK}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{RS}_{1-x}\text{-ARS}_x$) を作ることができる。混晶系は**x**について4つの領域に分類できる (領域 I: $0 \leq x \leq 0.025$ 、領域 II: $0.025 \leq x \leq 0.18$ 、領域 III: $0.18 \leq x \leq 0.9$ 、領域 IV: $0.9 \leq x \leq 1$)。領域 I ではRSと同じく常誘電相-強誘電相-常誘電相と転移する。領域 II に入ると相転移が起こらなくなる。領域 III では再び強誘電性相転移が起きる。しかし、転移点は1つだけである。領域 IV の混晶はARSと同じくimproperな強誘電体である。このように相転移の性質は**x**によって変化する。RSとARSで相転移の性質が大きく異なる原因を理解するためには、混晶を詳しく調べるのが重要だと考えられる。本研究では中間にあって最も広い**x**の範囲を占める領域 III に焦点を当て、相転移の**x**依存性を調べることにした。

Horiokaらは領域 III 全体に渡りマイクロ波領域で複素誘電率を測定した結果、デバイ型の緩和を示し臨界緩和が観測されたと報告した。このことから、彼らによると領域 III の相転移は秩序無秩序型と考えられている。しかしながら、RSでも同様な測定結果が報告されている一方で、サブミリ波領域の複素誘

電率の測定から変位型相転移の特徴であるソフトモードが観測されたという報告もある。このように誘電測定だけでは相転移のタイプは明白ではない。

相転移の研究には比熱もまた基本的で重要な量である。しかし、RS-ARS混晶系ではRS以外の比熱測定の報告はほとんどない。RSの比熱異常はどちらの転移でも非常に小さい。一方、我々が以前測定したARSの比熱は転移点で非常に大きく鋭いピークを示した。この違いは両者の相転移の違いを反映していると思われる。したがって比熱異常の x 依存性を調べることは相転移の変化を知ることに関与し期待できる。また一般に、比熱異常から計算される転移エントロピーは相転移のメカニズムについて重要な情報を含んでいる。本研究の目的は、RS-ARS混晶系の x による相転移の変化を知るため、領域 III の比熱を測定し、転移エントロピーの x 依存性を数値的に求めることである。

比熱は高精度測定が可能なAC法で測定した。AC法は比熱の絶対値が直接得られないという短所があるが、2種類の標準試料を用いて絶対値を正確に測定した。RSについて求めた絶対値は文献値と10%の範囲内で一致した。比熱測定の結果、領域 III 全体に渡り転移点で非常に小さな異常が見つかった。異常は x が増加するにつれ次第に大きくなった。

測定された比熱はフィッティングによってバックグラウンドを慎重に求め、異常部分を正確に求めた。比熱には臨界的振舞の発散が見られなかった。また誘電率はCurie-Weiss則に従うという報告もあるので、異常は平均場近似内で記述できると考えられる。さらに、領域 III の結晶は一軸性強誘電体でかつ圧電性を持つので平均場近似は厳密に成り立つと期待できるが、異常はピークの高温側でいくらかすそを引いていた。しかし、その温度幅はサンプルに依存していたので、すそは物質固有の現象ではなくサンプルに依存した原因で生じたと考えられる。混晶ということを考慮すると、サンプル内部で濃度が均一ではなく、そのため転移点が分布したことが原因と考えられる。よって比熱異常は、Landau理論を適用し、さらに転移点にガウス分布を取り入れて表した。フィッティングの結果、測定結果に対して非常に良いフィットが得られた。

比熱は x が増加するにつれて転移点付近が鋭くなる傾向が見られた。Landau型自由エネルギーは異常を正しく記述するため分極の6次まで展開する必要がある。この自由エネルギーを用いた解析から、領域 III で x が増加するにつれて転移点が三重臨界点に向かうような傾向が示された。そして、異常が鋭くなることはこの傾向によって説明できた。また解析から、転移点における比熱のとりが x とともに連続的に増加することがわかった。

このように比熱異常の x 依存性が明らかになった。次に、正確に求めた比熱異常から転移エントロピーを計算し、その x 依存性を明らかにした。転移エントロピーは x とともに連続的に増加し、 x が約0.88のときは x が約0.30のときに比べておよそ10倍も大きくなることがわかった。また、 $x \sim 0.30$ のときは秩序無秩序型相転移に対して期待される転移エントロピーの値 $R \ln 2$ の約8%しかないが、 $x \sim 0.88$ では約55%まで達することがわかった。ここで、変位型相転移の場合は一般に転移エントロピーはほぼゼロと期待される。このことから、領域 III

では x が増加するにつれて相転移のタイプが変位型から秩序無秩序型に向かって変化していく傾向があることが明らかになった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 塩 崎 洋 一

副 査 教 授 和 田 宏

副 査 教 授 徳 永 正 晴

副 査 教 授 八 木 駿 郎

学 位 論 文 題 名

Study of Phase Transition in Rochelle Salt-Ammonium Rochell Salt Mixed Crystal System by AC Calorimetric Method

(AC 比熱測定によるロッシエル塩

-アンモニウムロッシエル塩混晶系の相転移の研究)

ロッシエル塩 (RS) は強誘電体として最初に発見された物質である。室温で結晶構造が同型のアンモニウムロッシエル塩 (ARS) はその電気的な性質がまったく異なるが両物質で作られるロッシエル塩-アンモニウムロッシエル塩混晶系は全領域で存在し複雑な相図を示すことが知られている。

本論文ではこの混晶系のなかで一番広い領域を占めるプロパー強誘電体の領域 III ($RS_{1-x}ARS_x$, $0.18 \leq x \leq 0.90$) に注目し強誘電的相転移に伴う異常比熱を組成濃度 x の関数として精密に測定した。強誘電的相転移に伴う異常比熱はロッシエル塩では大変値が小さいことがよく知られている。この混晶でも同じように小さな値でありこれを精度良く測定し、しかも混晶組成濃度の関数として与えることができたことは大変意義の有ることである。さらにその結果から相転移機構について定性的な議論を与え、複雑な展開を見せるこの混晶系の理解に役立つ知見を与えるとともに、謎の多いロッシエル塩の相転移機構の解明に大きく寄与するものとなった。実験遂行にあっては、微弱な異常比熱をいかに精度良く測定するか、その吟味をしながら困難を克服できたこと、また得られた測定値から相転移に伴う異常比熱を抽出するためのデータ解析も評価できるものである。

よって著者は、北海道大学博士 (理学) の学位を授与される資格あるものと認める。