

学 位 論 文 題 名

Microwave dielectric study on phase transition
of Rochelle salt ammonium Rochelle salt mixed crystal(マイクロ波誘電測定によるロッシェル塩
アンモニウムロッシェル塩混晶の相転移の研究)

学位論文内容の要旨

ロッシェル塩(RS)は2つの転移点を持ち、その間で強誘電相をとる。RSとアンモニウムロッシェル塩(ARS)の混晶系($RS_{1-X}-ARS_X$)は、そのARS濃度Xとともに、相転移の様子を次々に変える。2つの転移点は、Xの増加と共に互いに近づき、 $X=0.025$ でそれらは一致し、強誘電相は消える。 $0.18 \leq X \leq 0.9$ の混晶(group III)は、一つの転移点を持ち、低温相は強誘電相になる。

RSでは、相転移に伴う原子変移は非常に小さく、そのため自発分極を担う双極子は同定されていない。マイクロ波領域でデバイ型の誘電緩和が観測され、それが臨界緩和を示すことから、相転移の型は秩序無秩序型(O.D.型)と考えられてきた。しかし、転移エントロピーが小さい、低温相でソフトモードが観測されるなど、変位型の特徴も持つ。このように、RSの相転移の機構は、相転移に関する性質が複雑なために、まだ明らかではない。

RSのこのような複雑な振る舞いをより理解するため、RS-ARSの誘電分散と比熱の測定がなされた。誘電分散は、デバイ型の緩和を示したが、熱測定から得た転移エントロピーは、Xと共に小さくなりRSの値に近づいていくような振る舞いを示した。転移エントロピーの減少は、Rodes-Wohlfarth比の増加を表していることが示された。この比は、変位型の強誘電体ではO.D.型の1よりも大きな値をとる。

誘電分散の測定は、その分散に関わる双極子のダイナミクスを知ることができ、相転移のミクロな機構を知る上で有効な手段である。これまでに、この混晶系の誘電分散の測定は、RSとgroup IIIの混晶について行われている。しかし、group IIIの混晶については、双極子のダイナミクスを知る程精度良い測定がなされたとはいえない。そこで、本研究では、この混晶系の、相転移のミクロな機構のXに対する変化を調べるため、RSを含む $0 \leq X \leq 0.9$ の結晶について、マイクロ波の周波数領域での精度よい誘電測定を行い、双極子のダイナミクスの、Xに対する変化を詳細に調べた。

マイクロ波誘電測定

測定は、周波数領域 100MHz~10GHz、温度範囲は 110K~310K で行った。100MHz 以下の周波数での誘電測定は容量法によって行われる。しかし 100MHz 以上での誘電測定では、容量法を用いることは出来ないため、本研究では同軸線を用いたトランスミッションライン法によって反射係数を測定した。1GHz を超える周波数領域での測定では、波長がサンプルと同程度の長さになるため、実際のサンプルセクションのそのモデルからのわずかなずれ、同軸ケーブルの形状の変化などによって容易に波形が変化する。この点が高周波領域での誘電測定の精度の低下を生じさせる。特に、サンプルの電極が内部導体と外部導体に完全に接触していることが重要である。よって、予備実験を行い、適正なサンプルセクションの形状とサンプルのサイズ、サンプルのセッティング法、温度特性と周波数特性の良い同軸ケーブルを決定したのち、測定を行った。

サンプルは、RS、RS-ARS の $X=0.009, 0.02, 0.05, 0.12, 0.14, 0.24, 0.26, 0.28, 0.30, 0.40, 0.47, 0.58, 0.76$ の単結晶を用いた。それぞれの結晶は、水溶液より冷却法によって育成した。この混晶系は、潮解性と風解性があるため、測定の直前まで母液または密封容器に保存し、測定時に整形を行った後、速やかに測定を行った。サンプルは直径約 1mm、高さ約 0.5mm の円柱状に整形し、両平面に銀ペーストを塗り電極とした。サンプルセクションは 3.5mm の同軸コネクタを組み合わせて製作した。サンプルはその中心導体にのせ反対側の平面を外部導体に接触させた。

測定結果と考察

測定したすべての結晶について、誘電緩和が観測された。緩和は Debye 関数と Cole-Cole 関数によってフィッティングし、緩和時間 τ と緩和強度 $\Delta \epsilon$ 、緩和時間の分布の広がりを表すパラメータ β を求めた。 τ は、平均場近似を行うと、 $\Delta \epsilon$ と、双極子間の相互作用がない時の緩和時間 τ_0 との積で表される。この関係から、 τ_0 を得た。O.D.型の強誘電体では、各双極子は、2つの配向方向の間のポテンシャル障壁 ΔU を超えて、確率的な運動を行っており、 τ_0 の値は ΔU に関係している。アレニウスプロットの傾きより、 ΔU を求めた。 $0 \leq X \leq 0.9$ の結晶で、 X に対して ΔU の連続的な変化がみられた。 X の大きい領域では、 ΔU は典型的な O.D.型の強誘電体の値になっている。しかし、group III の X の小さい領域では、 τ_0 の温度依存性は小さく、 ΔU は典型的な O.D.型の強誘電体の値よりも小さい。 ΔU が X とともに減少するという結果は、相転移の機構が、O.D.型から変位型へ変化していることを示している。

相転移しない $0.025 < X < 0.18$ の混晶についても ΔU を求めることが出来た。 $0 \leq X < 0.18$ の結晶では、 τ_0 の値はほとんど温度依存せず、 ΔU の値は熱エネルギーに比べて小さい。これらの結果より、RS の相転移の機構は O.D.型よりも変位型に近いものと考えられる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 徳 永 正 晴

副 査 教 授 和 田 宏

副 査 教 授 八 木 駿 郎

副 査 講 師 野 寄 龍 介

学 位 論 文 題 名

Microwave dielectric study on phase transition of Rochelle salt ammonium Rochelle salt mixed crystal

(マイクロ波誘電測定によるロッシェル塩
アンモニウムロッシェル塩混晶の相転移の研究)

ロッシェル塩 (RS) は最初に発見された強誘電体であり、低温相として常誘電相を持つ特殊性もあって、その相転移機構の研究が多くの研究者の関心を惹いてきた。この物質の K を NH₄ で置き換えたアンモニウムロッシェル塩 (ARS) との混晶を作ると、後者の濃度 x により 4 つの異なる型の温度変化を示す。強誘電体の相転移機構には、結晶格子振動の不安定化による変位型と、永久双極子の 2 つの向き間の秩序化で生じる秩序無秩序 (OD) 型の 2 つがある。RS 塩を含めたこの系の実験結果は誘電分散からは OD 型、転移エントロピーからは変位型という相反する結論を示していた。

この混晶系の相転移の動的機構の x 依存性を調べるため申請者は、14 個の x の異なる結晶を作成し、温度 110K から 310K にわたって複素誘電率の温度変化を測定した。同軸線を用いたトランスミッションライン法を用いたことにより、100MHz から 10GHz の振動数領域で、高精度で複素誘電率の振動数依存性を得た。この振動数依存性を Cole-Cole 関数でフィッティングして、誘電緩和強度と緩和時間の温度依存性を求めた。この 2 つの物理量から 1 個の双極子の緩和時間 τ_0 の温度変化が得られる。OD 型とした場合 τ_0 の温度依存性は双極子の 2 つの向きの間の障壁 ΔU を与える。 x の大きい領域では OD 型の定義に対応して $\Delta U/kT \gg 1$ の関係を保ちながら ΔU は減少する。これに反して、 x の小さい領域では τ_0 の温度変化は小さく、1 個の双極子の運動に関するポテンシャルは単極小である変位型に近づいたと理解され、しかも τ_0 の大きさは x の関数として連続的に変化することも明らかにした。この結果は、RS を含む x が 0 近くの濃度領域での双極子の運動は x による定性的な変化が無いことを意味し、RS の相転移機構のモデルの作成の議論に大きな手がかりを与えた。

本論文は、重要な強誘電体である RS と RS-ARS 混晶において、この分野では初めて 1 個の双極子の緩和時間の濃度依存性を実験的に得た。この結果は、(1) RS の相転移のモデルを作る際の双極子の運動に関する基本的な立場を確立した、(2) 混晶において、 x の変化により相転移機構が OD 型から変位型に連続的に変化する例を動的でミクロな立場から示した。

この結果は、RS の相転移機構の議論への実験的基盤を与えただけでなく、強誘電体の相転移機構の統一理論の研究に関する重要な実験的寄与をした。よって審査員一同は、著者が北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。