

氏名・(本籍)	よし 吉	はら 原	あきら 章
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	理博第	508	号
学位授与年月日	昭和52年	3月25日	
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当		
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)物理学専攻		
学位論文題目	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> の相転移の研究		
論文審査委員	(主査) 教授 神吉 寛一		
	教授 都築 俊夫 助教授 藤村 忠雄		

## 論 文 目 次

- 第1章 緒 論
- 第2章 誘電性相転移
- 第3章 結晶育成
- 第4章 誘電測定
- 第5章 弾性測定
- 第6章 解 釈
- 第7章 結 語

謝 辞

Appendix A, B, C

# 論 文 内 容 要 旨

## 第 1 章 緒 論

硫酸アンモニウムは斜方晶系 $D_{2h}$  に属し、 $K_2SO_4$ 型の結晶構造を持っている。この物質が $-49.5^\circ\text{C}$ で1次の強誘電相転移を起こすことがMatthias, Remeika によって証明された。(1956) しかし、転移点近傍での物性異常は、 $BaTiO_3$ , RS, KDP等の強誘電体と全く異っており、現在では間接型強誘電体として分類されている。Hoshino ら(1957)は、この物質の自発分極が全く温度変化を持たないという結果を得ていた。しかし、Unruh(1970)は自発分極が、フェリ磁性体の自発磁化とよく似た温度変化を示すことを見出した。その後、Unruhの結果を支持する自発分極の測定結果が幾人もの研究者により報告された。

自発分極のこの特異な温度変化から、この相転移は従来から考えられてきたような間接型強誘電相転移ではなく、フェリ誘電相転移又は間接型フェリ誘電相転移であると考えられる。しかし、この物質の低温相がフェリ相であるという実験的証明がなされた訳ではなく、間接型相転移の機構も未だ解明されていない。

本研究は、誘電測定とBrillouin散乱を実験手段として、電氣的・音響的側面からこの相転移を調べ、硫酸アンモニウムの相転移機構と低温相の性格を解明することを試みたものである。なお、転移点で結晶にクラックが生ずるため低温相での弾性測定が困難であり、現在迄低温相での音速の詳細な温度変化は測られていない。

## 第 2 章 誘電性相転移

誘電体の相転移は大きく分けて2つの型に分類できる。即ち、Landauの2次相転移理論で自発分極をorder parameterとして採用できる物質群(直接型強誘電体)と別のorder parameter  $\eta$ を導入し、 $\eta \cdot P$ ,  $\eta^2 \cdot P$ 等の結合により自発分極が誘起されるとして良く解釈される物質群(間接型強誘電体)が存在する。

## 第 3 章 単結晶育成

この結晶は通常飽和水溶液から徐冷法により育成される。しかし、水に対する溶解度が高いため、結晶育成開始時の母液の飽和度の設定が困難で透明な単結晶を得ることが難しい。光散乱実験のためには、極めて良質の結晶が要求される。単結晶育成時の母液の飽和度を自動的に適正値にする工夫を行った結果、 $15 \times 10 \times 70 \text{ mm}^3$ の良質の単結晶が得られた。

## 第 4 章 誘電測定

この物質の誘電率の温度変化は多くの研究者によって報告されている。しかし、転移点近傍で

の精密な測定や低温相に注目した実験は行われていない。この研究では、GR-1615A型ブリッジを用いて $10^{-4}$  %の相対分解能で誘電率 $\epsilon$ の精密測定を行い以下の結果を得た。温度分解能は $1 \mu\text{V}$  ( $\sim 1/30^\circ\text{C}$ )である。

- (1)  $\epsilon_0$  に  $T_c$  以下で弱い誘電異常が存在することが見出された。
- (2)  $\epsilon_{11} \cdot \epsilon_{33}$  でも同様の弱い異常が観測されたが、これは誘電的な異常と考えるより、むしろ格子歪みに起因する二次的な効果と考えられる。
- (3) 室温から転移点直上迄、 $\epsilon_0$  は Curie-Weiss 則によく従っている。

以上の実験結果は、低温相を単一の強誘電相とは考え難いことを示す。むしろ、低温相に弱い誘電異常が存在することは、誘起フェリ構造が存在すると考えるべきである。

## 第5章 弾性測定

転移点で自発格子歪みのために結晶中にクラックが生ずるから、通常の超音波パルス法を用いることができない。本実験では、微分型 Brillouin 散乱法を用いた。この方法によって、従来から測定困難と言われていた低温相での音速を初めて測定することができた。

実験は6つの弾性波 ( $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6$ ) について行われた。実験結果の再現性は良い。この弾性測定の結果から次のことが判った。

- (1)  $(\Delta\nu)_{33}$  の測定結果から、 $T_c - 8^\circ\text{C}$  付近に弱い弾性異常が見出された。この異常は誘電測定に於ける異常と対応する。この結果から、 $T_c$  から  $T_c - 8^\circ\text{C}$  の温度範囲には中間相が存在していると考えられるが、比熱・X線・複屈折の測定からは  $T_c - 8^\circ\text{C}$  付近に何ら異常は見出されていない。 $T_c - 8^\circ\text{C}$  の弾性異常そして誘電異常は相転移に伴うものではなく、むしろ order parameter の diffuse な出現に伴う異常と考えるべきである。いずれにしても、低温相は強誘電相とは考えられない。
- (2)  $(\Delta\nu)_{33}$  から求まる弾性定数は、電気的な条件を考慮すると  $C_{33}^D$  となる。誘起圧電定数  $a_{33}$  が存在するため、 $C_{33}^D$  には反電場効果が期待できる。  
しかし、 $C_{33}^D$  には顕著な反電場効果が見出されない。 $C_{44}^D, C_{55}^D$  では誘起分極による反電場が  $T_c$  直下での  $C_{44}^B, C_{55}^B$  の大きな弾性異常を抑えている。反電場が order parameter の揺ぎを抑えていないことは、order parameter の電気的性格が弱く、この相転移が間接型であることを示している。このことは、室温相の誘電率の Curie 定数が小さいにも拘らず、elastic softening が強いことから推定できる。
- (3)  $(\Delta\nu)_{33}$  は転移点直下で  $\lambda$  型の音速異常 ( $\Delta V/V (R \cdot T) \sim 70\%$ ) を示す。どの mode についても転移点直下で急激な音速低下が認められた。

硫酸アンモニウムは転移点直下で結晶が極めて柔らかくなっており、原子団変位を起こし易いことが推定される。従って、この相転移は soft mode によって誘起された構造相転移と考

えられる。

- (4) 10 MHz の縦波超音波の音速と Brillouin 散乱から得られた音速の間に顕著な分散は観測されなかった。
- (5) 横波の音速は低温相が高温相より速くなっている。電歪相互作用よりも変形相互作用の方が、横波と order parameter の相互作用では重要であることを示す結果である。

## 第 6 章 解 釈

誘電測定・弾性測定の結果を解釈するために Sawada らの soft mode model を拡張して、フェリ相転移を扱えるようにした。そのために次の形の自由エネルギーを考える。

$$F = \frac{1}{2} \sum_{i \neq 1}^3 a_i \eta_i^2 + \frac{1}{4} \sum_{i \neq 1}^3 b_i \eta_i^4 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} c_{ij} \eta_i^2 \eta_j^2 + \frac{1}{6} d_3 \eta_3^6 + e_{32} \eta_3^3 \eta_2 + f_{32} \eta_3^4 \eta_2^2 + f_{23} \eta_3^2 \eta_2^4, \quad ,$$

ただし、

$$a_3 = \frac{4\pi}{C_0} (T - T_0), \quad b_3 < 0, \quad e_{32} < 0, \quad f_{32} < 0.$$

その他の係数は総て正とする。

また、自発分極は次式で与えられる。

$$P_S = \alpha \eta_{3S} - \beta \eta_{2S}.$$

この自由エネルギーと自発分極の式を用いると誘電測定、弾性測定の結果とフェリ電相の出現及び間接型相転移機構を統一的に説明できた。その物理的内容は次の通りである。

weak polar soft mode  $\eta_3$  が  $-4.9.5^\circ\text{C}$  で凍結されて、強誘電相へ相転移する。しかし、モード間相互作用により  $T_F \cong T_C - 8^\circ\text{C}$  付近で  $\eta_{2S}$  が誘起され、フェリ電相へ移行する。実際は、 $\eta_{3S}$  の出現によって  $\eta_2$  には内部誘起電場  $-e_{32} \eta_{3S}^3 / \beta$  がかかるため、 $T_F \cong T_C - 8^\circ\text{C}$  という擬似 2 次相転移温度は実在しなくなる。しかし、感受率  $\chi_{23}$  には  $T_F$  の影響が残るため  $T \cong T_F$  に極大を持つ。反電場は内部場  $-e_{32} \eta_{3S}^3 / \beta$  を打消す方向に作用するため、 $\chi_{23}$  の  $T \cong T_F$  での極大は大きく成長する。この  $\chi_{23}$  の極大が誘電異常・弾性異常の起因と理解できる。

## 第 7 章 結 語

## 論文審査の結果の要旨

本論文は硫酸アンモニウムの誘電相転移の性質を明らかにするために、高相対精度の誘電測定および、微分型 Brillouin 散乱実験装置による GHz 領域の超音波測定を行ったものである。

硫酸アンモニウムは、 $T_C = -49.5^\circ\text{C}$  に相転移をもつ強誘電体であることが Matthias らによって報告された。はじめ、その自発分極は温度に依存しないと考えられていたが、最近の Unruh の実験結によると自発分極は温度の低下と共に減少し遂に負になっている。これは強誘電体ではなく、フェリ誘電体であることを示唆している。本論文はこの点を明らかにするのが目的である。

まず、誘電、弾性測定に使用できる十分な大きさの、硫酸アンモニウム単結晶を比較的確実に作成する方法を開発して、この単結晶をえている。

次に、この物質の誘電率を測定した結果、 $T_C = -49.5^\circ\text{C}$  より約  $8^\circ\text{C}$  低温側に  $c$ -軸方向の誘電率に小さい異常が存在することがわかった。この異常は今迄の研究者が見落していたもので、今回の測定では、stray capacity を極力小さくし、 $10^{-4}\%$  の相対精度の測定装置を用いたため、はじめて測定できたものである。

硫酸アンモニウムは相転移点で歪による結晶の破壊のため、これまで、低温相の MHz 領域の超音波測定は殆んど行われていなかった。本実験では、微分型の Brillouin 散乱実験装置を開発し、硫酸アンモニウムの各結晶軸方向の、常温相、低温相とも、GHz 領域で縦波、横波超音波測定が行われた。Brillouin 散乱は試料の極く小部分で測定が可能なこと、微分型を使って、Rayleigh 散乱との分離をよくしたこと、温度降下を極めて徐々に行ったことが、この測定を可能にした理由である。なお、常温から  $T_C$  温度まで、 $10\text{ MHz}$  で音速を測定し、GHz 領域まで音速に分散はないことを確かめている。これらの超音波測定により、弾性定数  $C_{ij}$  ( $i, j = 1, 2, \dots, 6$ ) について次のことがわかった。

- (1)  $C_{33}^D$  に、 $T_C - 8^\circ\text{C}$  附近に、誘電異常に対応する弾性異常が見出された。
- (2)  $C_{33}^D$  の  $T_C$  以下の相での大きい弾性異常に対して、反電場が抑制作用を及ぼしていない。これは硫酸アンモニウムの相転移が間接型であることを示す。
- (3) 全ての弾性定数は  $T_C$  点で急激な低下を示し、原子団変位が生じ易い状態になっていることが判った。このことから soft mode による構造相転移であると考えられる。
- (4)  $C_{44}$ ,  $C_{65}$  は低温相の方が高温相より大きくなる。

最後に、名大 group が硫酸アンモニウムの強誘電性を説明するため提案した weak polar soft mode model を ferri 相転移に拡張して、 $T_C - 8^\circ\text{C}$  の誘電、弾性異常を始め、この実験でえた硫酸アンモニウムの弾性、誘電性質を定性的に説明することに成功している。

以上の研究結果から、硫酸アンモニウムの誘電相転移に関し、極めて重要な興味ある実験結果と理論的提案を行っており、この分野の研究に貢献するところ大なるものと判断される。よって吉原章提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。