OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOME FERROELECTRICS
Author(s)	Higashigaki, Yoshiyuki
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/31590
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【14】

氏名・(本籍)	東垣良之 (ひがし がき よし ゆき)
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 3865 号
学位授与の日付	昭和52年3月25日
学位授与の要件	理学研究科 無機及び物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**数種の強誘電体の熱力学的性質**
論文審査委員	(主査) 教授 千原 秀昭 (副査) 教授 桐山 良一 教授 池田 重良 助教授 菅 宏

論文内容の要旨

序　NH_4HSO_4は2つのキュリー温度をもちその温度の間で強誘電的であり，$RbHSO_4$および$(NH_4)_2SO_4$は1つのキュリー温度をもち，その温度より低温側で強誘電的である。NH_4HSO_4の熱容量はPepinskyらとStrukovらによって測定されているが，いずれも限られた温度領域であり，しかも両者の間には熱容量の値および熱容量曲線に関しては大きな不一致がある。Pepinskyらは$RbHSO_4$の転移に伴う熱異常を見い出していない。$(NH_4)_2SO_4$の強誘電的転移に関してHoshinoらは2つの接近した熱異常を，他方Shomateは1つの熱異常を報告している。それで純度の高い試料(NH_4HSO_4, ND_4DSO_4 $RbHSO_4$, $RbDSO_4$, $(ND_4)_2SO_4$)を合成し，3～305Kにわたる精密熱容量を測定し巨視的立場でSO_4を含むこの種の強誘電体の相転移現象を調べた。

実験　NH_4HSO_4(ND_4DSO_4)の合成には$(NH_4)_2SO_4$-H_2SO_4-H_2Oの3成分系の相図を，$RbHSO_4$($RbDSO_4$)の合成にはK_2SO_4-H_2SO_4-H_2Oの3成分系の相図をそれぞれ参照した。結晶表面に付着しているH_2O(D_2O)とH_2SO_4(D_2SO_4)は，CaH_2で充分乾燥したエーテルを用いて除去した。試料の純度は元素分析と高感度DTAによって異常のないことを確かめた。$(ND_4)_2SO_4$の合成には$(NH_4)_2SO_4$を重水中で再結晶を繰り返した。重水素化物の重水素化率は母液から真空蒸留した水の高分解能NMR積分強度から見積った。

熱容量測定には寒剤として液体ヘリウムのみを用いて，極低温から液体窒素強制排気温度まで測定可能な断熱型クライオスタットを製作し，白金温度計（1968年国際実用温度目盛準拠）とゲルマニウム温度計（1958年蒸気圧温度目盛・気体温度目盛準拠）を較正して使用した。

結果　5種の粉末結晶の赤外線吸収スペクトル・ラマン散乱スペクトルからNH_4^+, ND_4^+, SO_4^-の分子

内基本振動および回転的振動の帰属を行なった。

測定された熱容量から熱力学的諸関数を導き，熱容量の解析は正常な部分と異常な部分に分けて行なった。NH_4HSO_4(ND_4DSO_4)のNH_4^+(ND_4^+)をRb^+に置き換えた$RbHSO_4$($RbDSO_4$)にはNH_4HSO_4(ND_4DSO_4)の低温側（Ⅱ－Ⅲ）転移に相当する熱異常は極低温までみられなかったが，高温側（Ⅰ－Ⅱ）転移に相当する熱異常は観測できた。このことからNH_4HSO_4(ND_4DSO_4)の低温側の1次転移にはNH_4^+(ND_4^+)の運動状態の変化が，高温側の2次または高次の転移にはSO_4^{--}の緩慢な運動状態の変化が関連していると思われる。このことはNH_4HSO_4と$RbHSO_4$の正常な熱的挙動を比較することからも支持できる。

Ⅰ－Ⅱ転移　NelmesはNH_4HSO_4の結晶構造解析からSO_4^{--}の配向に関して，規則－不規則モデルを提出している。しかしNH_4HSO_4(ND_4DSO_4)およびこれと同形な$RbHSO_4$($RbDSO_4$)の実測された転移エントロピーはNH_4^+の間接的な寄与を示唆し，このモデルは支持できなかった。この転移に伴う熱異常の大部分は，協力性のないDefect生成過程で説明でき，NH_4Br(ND_4Br)の場合のような明確な臨界指数をもっていないことが分かった。

$(ND_4)_2SO_4$の熱異常はShomateの$(NH_4)_2SO_4$のそれと同様な挙動を示し，転移エントロピー$\triangle S_{tr}$は2つのNH_4^+と1つのSO_4^{--}の再配向的規則－不規則モデルで大部分説明できる。

Ⅱ－Ⅲ転移　NH_4HSO_4とND_4DSO_4の$\triangle S_{tr}$の値および$\triangle S_{tr}$に重水素化効果があることから，NH_4^+の再配向的規則－不規則モデルは否定できた。

Crystal	Transition	T_{tr} / K	$\triangle H_{tr}$ / J mol^{-1}	$\triangle S_{tr}$ / J K^{-1} mol^{-1}
NH_4HSO_4	Ⅰ－Ⅱ	269.9	357±55	1.56±0.23
	Ⅱ－Ⅲ	159.2	1202±10	7.96±0.05
ND_4DSO_4	Ⅰ－Ⅱ	261.7	424	1.85
	Ⅱ－Ⅲ	163.9	1470	9.04
$RbHSO_4$	Ⅰ－Ⅱ	263.8	204±29	0.81±0.12
$RbDSO_4$	Ⅰ－Ⅱ	249.8	203±29	0.87±0.13
$(ND_4)_2SO_4$	Ⅰ－Ⅱ	223.9	4270	20.35

($\frac{1}{2}R \ln 2 = 2.88$ J K^{-1}mol^{-1})

論文の審査結果の要旨

本学位論文はいわゆる中間型強誘電体に属する五つの結晶NH_4HSO_4, ND_4DSO_4, $RbHSO_4$, $RbDSO_4$ $(ND_4)_2SO_4$の熱容量を3Kより300Kの領域において精密に測定し，従来の不純，不正確なNH_4HSO_4に関する報告を修正するとともに，NH_4HSO_4, ND_4DSO_4における1次および高次相転移，Rb塩における高次転移，硫酸アンモニウムにおけるすそをひいた1次転移についてくわしい熱力学的データを得，これらの結晶における分子の運動を詳細に解析した。

以上の解析と結晶構造の検討から，これらのうち硫酸アンモニウムは規則—不規則型の相転移として理解できるが，他の4つの結晶では規則—規則転移であり，その転移エントロピーは配置数だけできまるものでないことが明かにされた。高温側の高次転移ではその大部分が協同性のない高エネルギー欠陥の生成によって説明された。

以上の成果から本論文は理学博士の学位論文として十分価値あると認める。