

Title	Pressure Effect on Ferroelectrics : Perovskite-Type KNbO ₃ , and Hydrogen-Bonded KH ₂ P ₂ O ₄ and KD ₂ P ₂ O ₄
Author(s)	小林, 有紀
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44513
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	小 林 有 紀
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 17290 号
学位授与年月日	平成 14 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	Pressure Effect on Ferroelectrics : Perovskite-Type KNbO_3 , and Hydrogen-Bonded KH_2PO_4 and KD_2PO_4 (強誘電体の圧力効果: ペロブスカイト型 KNbO_3 および水素結合型 KH_2PO_4 と KD_2PO_4)
論文審査委員	(主査) 教授 遠藤 将一 (副査) 教授 那須 三郎 教授 菅 滋正 教授 松尾 隆祐

論 文 内 容 の 要 旨

ペロブスカイト型強誘電体 KNbO_3 および水素結合型強誘電体 KH_2PO_4 (略称 KDP) と KD_2PO_4 (DKDP) の圧力効果を誘電測定と X 線回折実験によって調べた。それまでの誘電測定の多くは 1 GPa (約 1 万気圧)、高々 3 GPa 程度に限られていたが、多面体アンビルを用いて 10 GPa 以上 (温度は 4.2 K~430 K) での測定を可能にした。なお、X 線回折は 300~870 K で最高 80 GPa である。

常圧で KNbO_3 は、温度の上昇とともに菱面体晶から斜方晶を経て正方晶へ、さらに立方晶へ転移する。立方晶は常誘電的であるが、それ以外の相はいずれも強誘電性を示す。常誘電相への転移温度の圧力依存についてはわずか 0.28 GPa までの誘電測定の結果があるのみである。室温での斜方晶-正方晶、正方晶-立方晶の 2 つの高圧相転移圧については、最近、ラマン散乱や X 線回折、XAFS などいろいろな方法を用いた多くの研究者によって報告されているが結論は得られていない。そこで、強誘電体に最も密接に関連した物理量である誘電率を測定することにより、それぞれの転移圧が 8.5 GPa と 11 GPa であることを決定した。さらに、室温での X 線回折実験により、40 GPa を超す高圧下で新しい高圧相の存在を見出した。構造解析の結果この相は歪んだペロブスカイト構造である GdFeO_3 型 (空間群 $Pnma$) であることを明らかにした。

一方、KDP は常温常圧では正方晶で、123 K の強誘電相転移温度 T_c をもつ。水素を重水素 D で置換した DKDP では T_c が 229 K に上昇するという大きな同位体元素効果で有名である。また、KDP については T_c が圧力によって減少し、1.7 GPa で 0 K になることを Samara が誘電測定によって報告しているが、発生圧力値の限界のために DKDP については確認するに至っていない。今回、さらに高い圧力まで誘電測定を行い、DKDP では T_c が 6.1 GPa で 0 K になることを見出した。これは KDP の圧力の 3 倍以上という極めて大きな同位体元素効果であり、半世紀を越えてなお議論の続く水素結合型結晶の強誘電相転移機構の解明に重要な貢献をなすであろうと思われる。

また、KDP については Rapoport が 4 GPa、720 K までの範囲で示差熱分析を行い、高圧相の存在を提案している。今回、高温高圧下の X 線回折実験でこの高圧相の存在を確認し、さらに新しい高圧相を 2 つ発見した。それぞれの高圧相について晶系を決定し、 P - T 相図を作成した。DKDP についても KDP と同様の高圧相が存在することは確認したが、転移圧力については大きな違いなく、このような構造相転移では同位体元素効果は見られなかった。また、減圧過程のみに現れる相の存在も明らかにした。さらなる高圧では、KDP は非晶質化することも見出した。

論文審査の結果の要旨

強誘電性は結晶構造に極めて敏感であり、大きな圧力効果が期待されてきた。それにもかかわらず、これまでの研究のほとんどは1~2 GPaに留まっていた。小林は10 GPaを越える誘電測定を可能にし、80 GPaに至るX線回折技術と組み合わせて、ペロブスカイト型結晶の KNbO_3 と水素結合型結晶の KH_2PO_4 (KDP)、およびそのHを重水素Dで置換した KD_2PO_4 (DKDP)の3つの強誘電体について未踏の領域で圧力効果を調べた。

KNbO_3 については、常温で斜方晶→正方晶転移が8.5 GPaで、正方晶→立方晶(常誘電相)転移が11 GPaで起こることを誘電測定から明らかにして、それまでのX線回折、ラマン分光、XAFS等による互いに矛盾する6つの報告に結論を与えた。さらなる加圧によって、40 GPa以上では新しい高压相へ転移することを見出し、その結晶構造が歪んだペロブスカイト型の GdFeO_3 と同じ空間群 $Pnma$ をもつことを決定した。

一方、DKDPの強誘電相転移温度 T_c (229 K)はKDPの123 Kの倍近いという、大きな同位体元素効果で有名である。これらの T_c はともに加圧により減少し、KDPでは約1.7 GPaで消失することが以前からわかっていたが、DKDPについては圧力不足のために消滅は観測されていなかった。今回、開発した誘電測定技術を駆使して初めて、6 GPaでのDKDPの T_c の消失を確認した。この3.5倍もの巨大な同位体元素効果は、半世紀を越えてなお議論の続くこの型の結晶の強誘電性相転移機構に対して極めて価値ある情報を提供したことになる。さらに、KDPとDKDPの両者について超高压域でのX線回折により、それぞれ複数の新しい高压相を発見し、結晶系を決定して体積の圧力変化を求めている。特に、KDPについては、高温での実験による圧力-温度相図の決定とともに、強誘電体では初めてと思われる圧力誘起非晶質状態の実現に成功している。

以上のように、これまで限られた圧力でしか行われてこなかった強誘電体の研究を広い圧力、温度範囲で展開して、新しい重要な結果を得ている。これらは今後の強誘電体の基礎的理解と応用に大きく貢献すると思われる。よって、学位(工学)論文として価値あるものと認める。