

Title	反強誘電体・強誘電体の相転移に及ぼす圧力効果に関する研究
Author(s)	安田, 直彦
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/970">https://hdl.handle.net/11094/970</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名・(本籍)	安 田 直 彦
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 5 0 4 8 号
学位授与の日付	昭 和 55 年 7 月 30 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	反強誘電体・強誘電体の相転移に及ぼす圧力効果に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 犬石 嘉雄
	(副査) 教授 西村正太郎 教授 木下 仁志 教授 山中千代衛
	教授 藤井 克彦 教授 鈴木 胖 教授 横山 昌弘
	教授 中井 貞雄 教授 三石 明善

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、反強誘電体・強誘電体の相転移に及ぼす圧力効果に関する研究成果をまとめたものである。以下各章ごとに順を追って内容の梗概を述べている。

#### 第 1 章 緒 論

本章では物性研究に於ける外部変数としての圧力の重要性を述べ、強誘電体（特に反強誘電体）の相転移に及ぼす圧力効果に関する研究の意義・目的を明らかにし、この分野の従来の研究成果を総括し、各章における主題の意義を述べている。

#### 第 2 章 静水圧力下における反強誘電性の現象論的解析

従来報告されていなかった静水圧力下の反強誘電性に関する現象論的解析を行ない、その解析結果を反強誘電体の実験結果に適用し、その妥当性を確かめている。

#### 第 3 章 蟻酸銅四水和物の誘電的性質に及ぼす静水圧力及び一軸性応力効果

本章では水素結合を含む反強誘電体蟻酸銅四水和物を取り上げ、静水圧力及び一軸性応力下での相転移に伴う誘電的性質の変化を実験的に明らかにしている。即ち常誘電相において、誘電率は圧力に関するキュリー・ワイス式に従い、また誘電緩和時間  $\tau$  は転移圧力  $P_c$  に近づくにつれて  $\tau^{-1} \propto (P - P_c)$  の関係に従って著しく増大する Critical slowingdown 現象を示すこと等を見出し、これらの結果に基づいて電歪定数等の種々の誘電定数を評価し、その相転移機構を明らかにしている。

#### 第 4 章 硝酸ルビジウムの相転移に及ぼす静水圧力効果

本章では硝酸ルビジウム ( $RbNO_3$ ) を取り上げ、その立方晶系  $\leftrightarrow$  菱面体晶系相転移に及ぼす圧力効果を誘電測定法により実験的に明らかにしている。誘電率及び誘電的導電率の圧力及び温度依存性が第

2章の反強誘電的現象論及び結晶構造に関係づけて、説明できる事を明らかにしている。

#### 第5章 二水素磷酸カリ系水素結合反強誘電体の相転移に及ぼす静水圧力効果

KDP型水素結合を含む反強誘電体二水素磷酸タリウム( $\text{TiH}_2\text{PO}_4$ )及びスケアリック酸( $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ )を取り上げ、それらの相転移に及ぼす圧力効果を誘電測定法により実験的に明らかにし、またそれらの相転移機構を検討している。即ち転移温度以下で重水置換した $\text{TiD}_2\text{PO}_4$ において分極の二重履歴曲線を観測し反強誘電性を確認した。従来、反強誘電体については多くの場合反強誘電的転移温度 $T_n$ の圧力依存性の符号は正( $dT_n/dp > 0$ )であり( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ のみ $dT_n/dp < 0$ )、 $dT_n/dp$ の符号から相転移機構を分類することには疑問が持たれて来たが、上記の物質等について $dT_n/dp < 0$ を確認し、KDP型水素結合強誘電体の相転移機構が反強誘電体の場合にも適用できる事を明らかにした。水素結合上の陽子の2極小ポテンシャル谷間の距離の圧力依存性を評価すると共に、 $\text{TiH}_2\text{PO}_4$ では常圧での相転移がキュリー臨界点に近い事を明らかにしている。

#### 第6章 静水圧力下における強誘電性の現象論的解析

工学的応用の際、重要となる誘電損失に関する現象論的解析は従来行なわれていなかったが、ここではこれをも含め強誘電性の現象論的解析を試み、従来の実験結果に適用しその妥当性を確かめている。

#### 第7章 二水素磷酸カリ系水素結合強誘電体の相転移に及ぼす静水圧力効果

KDP型水素結合を含む強誘電体二水素磷酸セシウム( $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ )、磷酸水素鉛( $\text{PbHPO}_4$ )及びヒ酸水素鉛( $\text{PbHAsO}_4$ )を取り上げ、それらの相転移に及ぼす圧力効果を誘電測定法により実験的に明らかにし、それらの相転移機構を検討している。即ち、 $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ において圧力誘起反強誘電性を見出し、それがb軸に沿う鎖状水素結合の秩序化によって特徴づけられる一次元性に起因していることを明らかにしている。重水置換した $\text{CsD}_2\text{PO}_4$ についても同様の結果を得ている。更に反強誘電相での分極反転特性からこれらの物質が有益な電気材料となる可能性を指適している。又、 $\text{PbHPO}_4$ 及び $\text{PbHAsO}_4$ の相転移機構はKDP型のそれと同様である事を明らかにしている。

第8章では静水圧性を保ちながら、到達圧力も高める目的からLiquid-Solid Hybrid方式による超高静水圧力下の誘電測定法を開発した結果を述べている。又、本論文を総括して第9章にまとめている。

### 論文の審査結果の要旨

強誘電体、反強誘電体はその高誘電率や非直線性を利用して広く電子工業用材料として用いられているが最近ではオプトエレクトロニクス素子材料としても注目されている。しかしその基礎物性については尚未解決の問題が多く残されている。

本論文はこのような状況の下に強誘電体及び反強誘電体の電気物性を究明するため新しく開発した超高静水圧試験機を用いて種々の型の強・反強誘電体単結晶について誘電率、相転移温度、自発分極、

二重履歴曲線等に対する圧力の影響を実験的に求めその結果に Devonshire—Kittel 流の現象論的理論の立場から考察を加えたものである。本論文では多くの重要な新知見を得ているが、たとえば

( i ) KDP 型強誘電体二水素磷酸セシウム( $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ )及びその重水素化物( $\text{CsD}_2\text{PO}_4$ )単結晶に比較的低い圧力を加えると強誘電体→反強誘電体転移が起ること、さらに反強誘電相で低い電場の印加で強誘電相へ転移することをはじめて見出した。これが b 軸に沿った鎖状水素結合よりなる結晶構造の特性によることを推論し、現象論的理論から検討を加えている。さらに、上述の電界誘起転移の閾電界値が低いことからスイッチ素子としての応用の可能性を提案している。

( ii ) KDP 型の二重水素磷酸タリウム( $\text{TlD}_2\text{PO}_4$ )が反強誘電体であること、その反強誘電→常誘電相転移の温度  $T_n$  の圧力  $P$  依存性が負( $dT_n/dp < 0$ )であることを見出し、従来いわれて来た反強誘電体では  $dT_n/dp > 0$  であるという説は一般性のないことを明らかにしてこれに考察を加えている。

( iii ) 硝酸ルビジウム( $\text{RbNO}_3$ )の立方晶—菱面体晶転移 ( III—II ) が一次の常誘電→反強誘電転移であることを誘電測定からはじめて確認し、その転移境界を求めている。

以上数例を示したように、本論文は強誘電体、反強誘電体の電気物性とその応用の面で多くの重要な新知見を含み、電気材料工学上寄与する所が大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。