

硝酸希土類化合物結晶に於ける非線形非平衡的な現象

室蘭工業大学応用物性学科 川島利器

はじめに

近年、希土類元素等の重金属の分離抽出技術の発展よりそれらの元素材料の入手が容易に成るに伴い、希土類化合物の物性は、物質科学の応用分野において重要な役割を演じている。又基礎分野においても、高温超伝導現象を示す希土類酸化物又強誘電性と強弾性性を合せ持つモリブデン酸希土類化合物はじめ種々の特異な物質現象が衆目を集めている。希土類元素を含む物質には従来にない特異な物性現象の存在する可能性がある。これまで、著者とその研究協力者は、硝酸化合物に関して、その陽イオンの元素を系統的に変え、結晶育成を行ない、光学的電氣的な計測により、物質環境の系統的な変化に伴う、その物性の系統的な変化と個別的な物性を合せて研究してきた(1,2)。現在も尚未知な現象が存在する可能性がある希土類物質群に関して、これまでの研究の発展として硝酸希土類化合物の物性の検討を行なってきた。これらの結晶育成を試み、誘電率の温度依存性の測定により、誘電体結晶における構造相転移に類似した現象を観測している。しかし、予想されていた事ではあるが、これらの相転移現象は従来の誘電体に於ける構造相転移とは著しく異なる性質を有し、非線形性又非平衡的な性質を有する。現時点にて、硝酸希土類化合物結晶群の内、実験結果が整理されている硝酸サマリウム結晶の電氣的な性質に関して以下に述べる。

研究の手法

硝酸希土類化合物結晶の対称性は、三斜晶系、空間群 $P1\bar{1}$ であり、対称性の低い結晶に属し、結晶の格子定数は互に類似する(3)。結晶成長は硝酸希土類化合物の飽和水溶液から種結晶を投入し、 30°C 程度の温度にて1ヵ月程の日数を要して行なう。育成された結晶の外形は図1に示す。

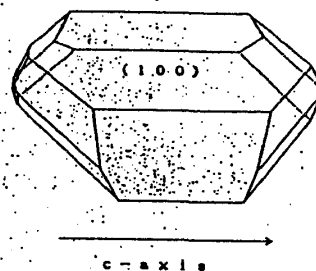
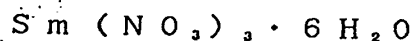


図1

結晶の誘電率はACインピダンス法を用い、実験データの収集はパソコンにより自動的に行ない、データ処理解析には種々のApplication softwareを用いる(4)。

実験結果

硝酸サマリウム結晶のc-axis方向の誘電率の温度依存性を周波数1KHzにて温度領域30°Cから-60°Cにわたり測定を行なった。その結果の中で、1つの代表的な例として、誘電率の実部 ϵ' と虚数部 ϵ'' をそれぞれ、図2、3に与える(4)。この測定における、温度変化の速さは1.5~3°C/hourであり、1回の計測期間は3~4日である。これらの結果から判ることは、誘電率の振舞いが異なる3つの領域が存在し、測定の温度変化の方向によって異なる変化(hysteresis)を示す点である。又誘電率の実部 ϵ' 及び虚数部 ϵ'' の温度依存性が著しい類似を示す点も留意すべきこととである。この結果の再現性と試料依存性を調べると、従来知られている誘電体の相転移と異なる性質を有する。相I、IIIに於ける誘電率の温度依存性には計測可能な範囲での再現性があるが、相IIの領域には著しい不安定性が見られた。図4は、各試料での測定回数N及び温度Tをそれぞれ、2次元平面として、誘電率の実部 ϵ' を3次元方向として整理した結果である。測定に要する日数は2ヵ月程度である。

実験解析

図4に示した結果に関して簡単な統計処理を行なった。これらの結果を特徴づける点は、昇温及び降温過程における誘電率の最大値 ϵ' 及び ϵ'' とその際の温度Tである。この中で、誘電率の実部 ϵ' の最大値につ

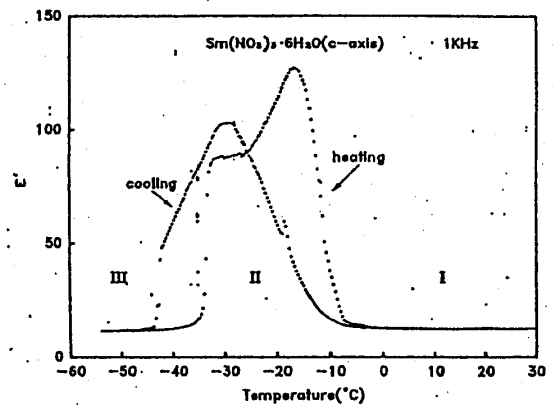


図2

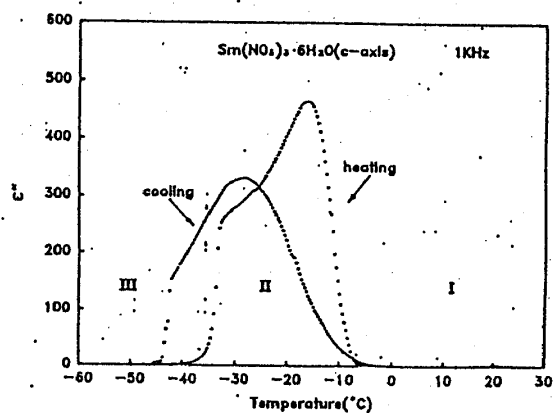


図3

ε' VS. TEMP AT SEVERAL RUNS FOR ALL SAMPLES OF Sm(NO3)6·6H2O (C-AXIS)

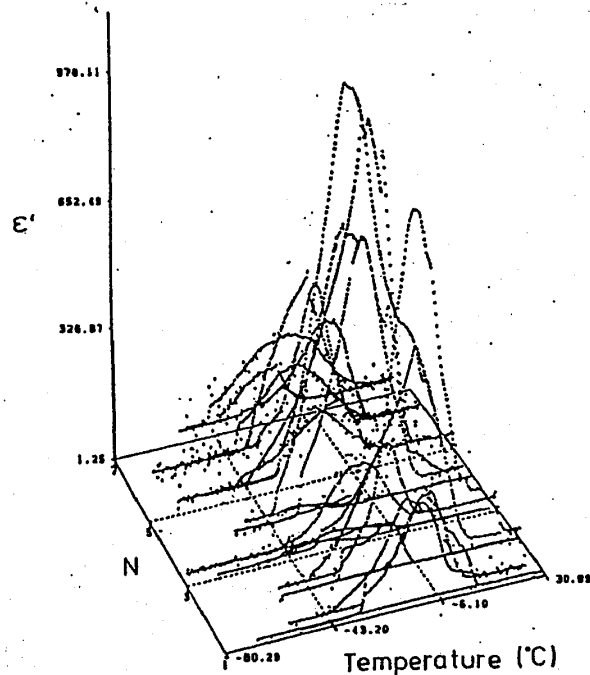


図4

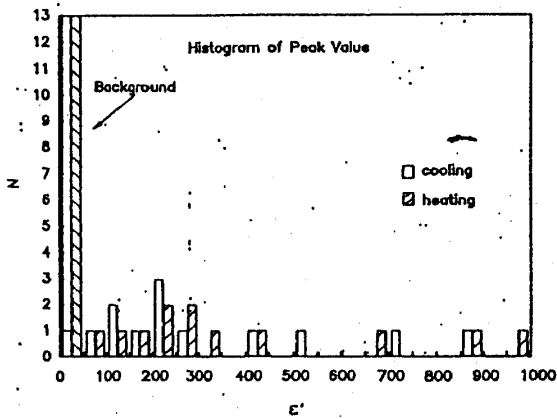


図5

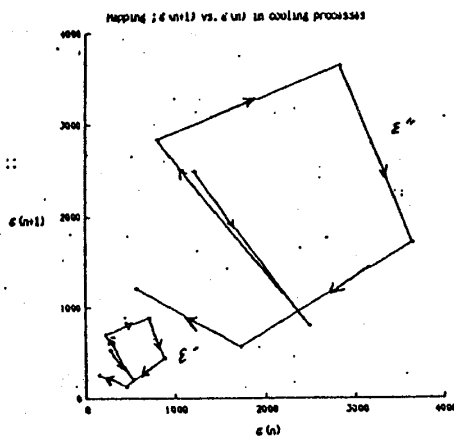


図6

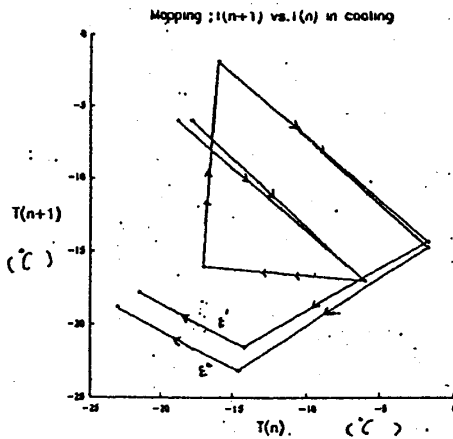


図8

いて、histogramを求めた。図5には、誘電率の値の50毎の頻度を求め、図示してある。相I, IIでの誘電率の値についての頻度分布も示した。図5より、昇温及び降温過程ともに、相I, IIIでの誘電率の値は再現の良いもの或は安定した電氣的な応答を示すが、相IIが本質的な不安定性を示す様に考えらる。相Iでの観測された不安定性の構造を調べるために、誘電率の温度依存性の各測定データ系列を特徴づける量として

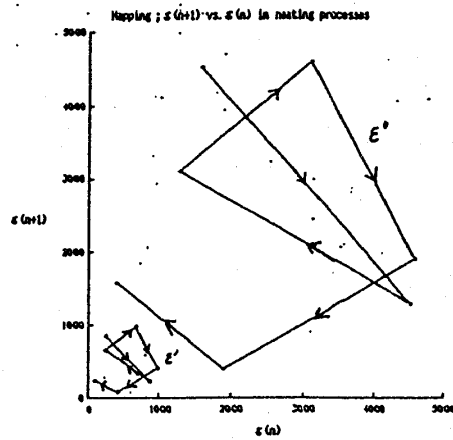


図7

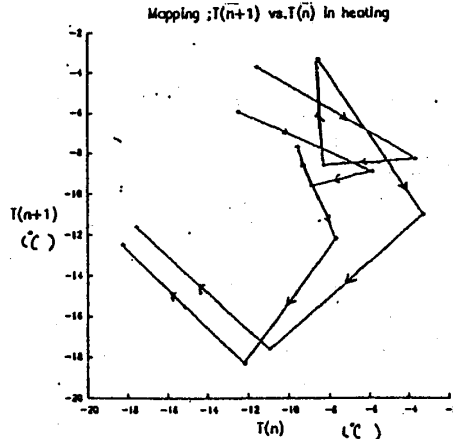


図9

誘電率の実部 ϵ' 及び虚数部 ϵ'' の温度変化における最大値とその際の温度を考え、これらの量に対して、1次元mappingの処理を試みた。1つの試料に関して測定結果に対して、その誘電率の最大値のデータについての1次元mappingを求めた。図6には、降温過程でのmappingの結果である。誘電率の実部 ϵ' 及び虚数部 ϵ'' について、そ

れぞれ、完全に散逸した結果ではなく、渦の一部を形成している。誘電率の実部 ϵ' 及び虚数部 ϵ'' に関するmappingの結果は互に相似した形状を示す。又渦の回転の方向も同じものである。

この傾向は他の2個の試料での測定結果からの解析よりも見出された。図7には、昇温過程での結果である。図8及び9には昇温及び降温過程での誘電率の最大値を示す温度 T についてのmappingを与えたものである。それぞれ、誘電率の場合と類似する傾向が見られた。

議論

図6, 7, 8, 9から得られた結果は、硝酸希土類（サマリウム）化合物結晶において観測された相IIが従来知られている誘電性結晶に於ける各種の結晶の対称性を持つ相とは異なる誘電的な特質を示す。即ち、この相の誘電率の温度変化によって与えられる電氣的な性質に、ある種の本質的な不安定性が存在し、結晶状態でもあるにも関わらず、far from equilibrium的な状態が実現している様に考えられる。図6-9までの1次元mappingによって与えられている様に、誘電率の温度変化を示すデータ系列を特徴づける各点間に相関が存在する。この事は、結晶に内在する、ある種の非線形性が、結晶が経てきた歴史（時間的な変化）が記憶されている事を意味する。ここで留意されるべきことは、各結晶に於ける誘電率の温度依存性の各測定際には、結晶の崩壊を避けうる限り温度を上げ融点に近づく事によってannealingを試みている点である。結果としては、測定の際、前の測定の効果を除く事を試みることになっているはずであるが、実験結果にはこのannealing効果は見られず、記憶効果が消去されてない。この研究によって見出された記憶効果は、従来知られているスピングラスにおけるその効果とは別途のものである可能性がある。また、図2, 3に与えた誘電率の実部 ϵ' 及び虚数部 ϵ'' の温度変化の形状が類似している。従来の線形領域のKramers & Kronigの関係によって結ばれている従来の誘電体の誘電率の実部 ϵ' 及び虚数部 ϵ'' の温度変化と比較すると、図2, 3において見られる結果は特異ものである。図6, 7に与えられている様に、誘電率の実部 ϵ' 及び虚数部 ϵ'' の温度変化を特徴づける量に関するmappingの形状が相似である点とも関係して、誘電率の周波数分散の測定とその結果とKramers & Kronigの関係とのを検討する必要がある事と考えられる。

今後の問題、

この研究に関して、今後検討すべき事は次の様な点に有ると考える。

- 1, 本研究に観測された非線形現象が非線形力学における手法にてどの様に分類され、どの様な非線形方程式によって記述され得るのか？
- 2, 観測されて非線形性を与える記憶効果が硝酸希土類化合物結晶の微視的な構造においてどの様に形成されているのか？
- 3, この非線形非平衡的な現象の詳細な知見を得る為にはその計測手段及び物質条件の設定を含めて如何なる手法が有用か？

研究会報告

謝辞

本研究に対して貴重な議論をしていただき、この研究会に発表の機会を与えて戴いた日本大学原子力研究所島田一平先生に心より感謝致します。この実験解析結果に理解をお示し戴き、議論していただいた早稲田大学相沢洋二先生に感謝致します。飛び入りにての発表を快く御承認戴き又有益な議論をしていただいた、研究会世話人、京都大学基研池田研介先生に謝の意を表したいと思います。

参考文献

- 1) R. Kawashima, K. Katsuki and K. Suzuki: Phys. Stat. Sol. (b) 129 (1985) 697.
- 2) R. Kawashima and K. Hirai to be published in Philo. Mag.
- 3) K. A. Gshneider Jr. and L. Eyring, ed., Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol. 8 p302-334 (North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1986).
- 4) R. Kawashima and Y. Matsuda, Phys. Stat. Solidi (a) 108 (1988) K73.