

硝酸希土類化合物結晶における非線形非平衡的な現象 (I I)

室蘭工業大学応用物性学科

川島利器

1. はじめに,

昨年の本研究会にて, 硝酸希土類化合物結晶において, 結晶のAC Impedanceの温度変化の観測により, 特異な不安定現象が存在する事を報告した。これらの結晶群について, 引き続き実験結果の解析と実験計測を行い, 新しい結果を得た。今回報告する事は, 昨年の硝酸サマリウム結晶における異なる結晶軸方位での実験解析の結果と, 硝酸ガドリニウム結晶にて観測し得られた結果である。

2. 研究手法

実験条件及び解析方法を含めた研究の手法は, 昨年報告したものとほぼ同じである。実験に用いる硝酸希土類結晶は, 30°C 前後の温度領域にて, 1カ月程度の時間を掛けて, その飽和溶液から育成される。これらの結晶の外形はほぼ, 同形である。硝酸サマリウム結晶は黄色で, 硝酸ガドリニウム結晶は無色透明である。実験には, 従来のLock in Amp.の他, HPのLCR(HP4284)を用いて, 結晶のAC Impedanceのspectrum(周波数特性)の温度変化の測定をパソコンにより自動計測を行なった。また, データ解析処理には, パソコンの表計算及びグラフィックのソフトウェアを用い, 又北大の計算機センターのSASによって3次元作図処理を行った。

3. 結果及び議論

3.1. 硝酸サマリウム結晶に関して,

図1は, 硝酸サマリウム結晶の(100)面に垂直な方向の1KHzでのAC Impedanceの温度変化を自動計測装置によって, ほぼ2ヵ月に渡り, 計測回数11回の測定を継続して得た結果を誘電率によって表現したものである。昨年報告したc-axis方向での測定結果と類似したものである。結晶の方位に関係無く, 3つの特徴的な温度領域I, II, IIIが在り, 約 $0^{\circ}\text{C} \sim -40^{\circ}\text{C}$ の領域(II)にて, 電気的な応答の不安定な領域があり, それ以外の高温領域(I)また低温領域(III)に安定な領域がある。

図2は, 特異な電気的性質を示す温度領域IIに於ける誘電率のpeak値とnormalな温度領域IとIIIでの誘電率のnormal値に於ける度数分布を示したものである。温度領域IとIII

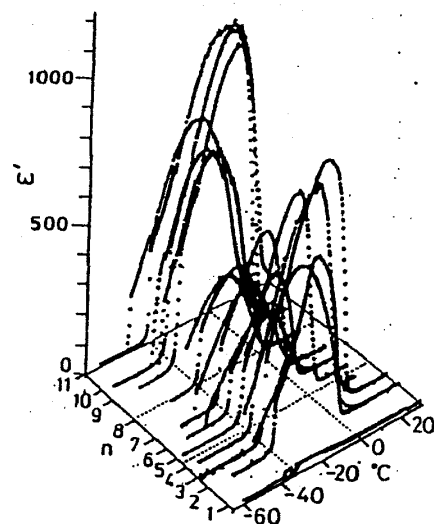


図1

での誘電率のnormal値が試料の種類及び測定回数に依存しない事が判り、一方、温度領域IIでは電氣的性質が不安定性を示す事が判る。先にも与えたように、1回の実験は、室温から -55.0°C の低温領域まで温度を下げて又上昇させる過程であり、これを誘電率と温度平面上での、いわば、非周期的な現象の1つの周期であると考え。この非周期運動を特徴づける量として、領域IIの誘電率がpeak値を示す点

($\epsilon' \text{ Max}$ 或いは $\epsilon'' \text{ Max}$, $T \text{ Max}$) を選択した。この場合には、cooling及びheatingにてそのpeak値が異なる故、2つの選択の余地がある。これらの量を、測定の順序に $\epsilon' \text{ Max}(1)$, $\epsilon' \text{ Max}(2)$, $\epsilon' \text{ Max}(3)$, ... として、1次元mappingを作成する。c-axis方向の結果と同じ様に、誘電率 ϵ' Maxについて、1次元mappingの整理を行なった。図3においては、多少歪みはあるが、cyclicな運動が見られる。これらの事は、領域IIでの誘電的な振る舞いが完全にrandomな性質のものであれば、このmappingにおいても、明瞭な関係が見られないはずである。これらの現象は、各測定間に、ある種の非線形性に基づく記憶効果に対応する相関が存在する事を示唆している。

この(100)面に垂直な方向でのAC Impedanceに関して、 $500 \rightarrow 100\text{KHz}$ 迄の低周波数領域での周波数特性を調べた。低周波数領域での特性を見る為に、複素伝導率平面でのCole-Cole Plotsにより、実験結果を整理した。図4は降温過程のものであり、領域Iの温度での周波数特性は、この円弧の部分であり、温度効果とともに、円弧が σ' の大きな値への移動があり、円弧に歪が見られる。低温の領域IIIの温度では、その周波数特性は再び、円弧の形状を示す。図5は、昇温過程のもので結果である。領域IIIでは、円弧を成し、温度上昇に

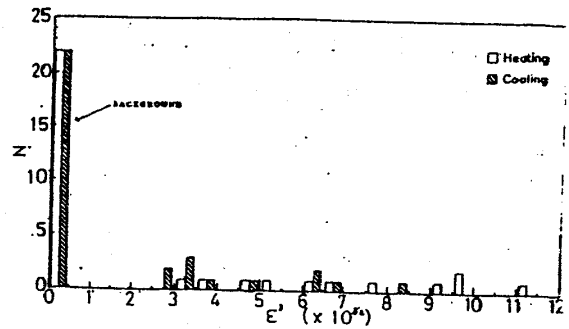


図 2

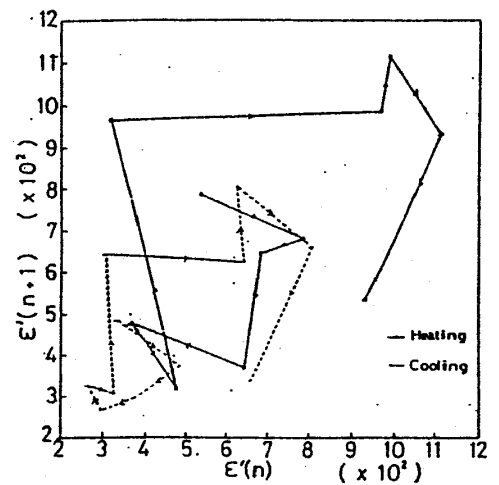


図 3

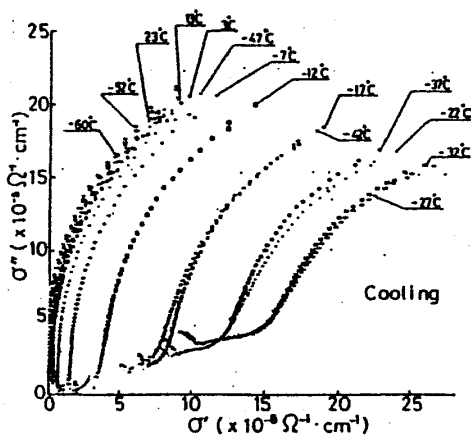


図 4

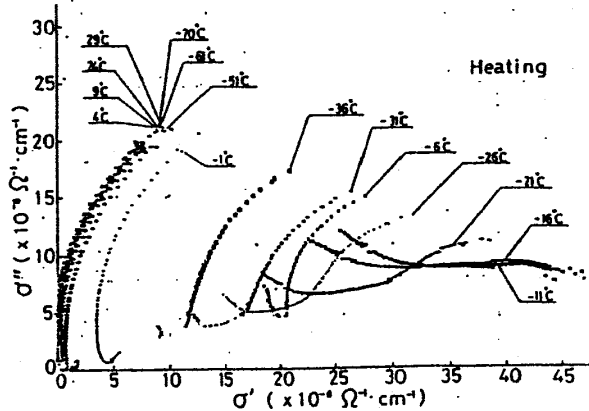


図 5

ともない、円弧は右側に移動する。領域IIでは、円弧自体が壊れる。しかし、温度上昇すると、領域Iでは、円

弧を成す。以上のように、領域IIにおいては、Cole-Cole Plotの円弧が崩れる。Debye型の緩和機構の崩れを観測した事となる。II領域での、Kramer-Kronig関係が崩れている事を示唆するのではないかとと思われる。良く知られているように、Kramer-Kronig関係は、因果律と線形応答の2つの要請に基づく、これらの結果は、その内、線形応答の関係が崩れている可能性を示唆するように思える。以上ことから、領域IIは、結晶状態にも関わらず、結晶内に形成された、非線形性が強い非平衡状態であると考えられる。硝酸サマリウムにおいて、観測された特異な電気的性質は、平衡相(温度領域, I, III)と非平衡相(温度領域II)との間の相転移の存在を示唆するものと考えられる。

3.2, 硝酸ガドリニウム結晶に関して,

硝酸ガドリニウム結晶におけるAC Impedanceのspectraの温度依存性についての経時変化の測定について、現在得ている事を報告する。実験は、HPのLCRメーターを用いて行った。図6は、4つのGd-nitrate結晶について、c-axis方向の1KHzでの測定結果から、AC伝導率の実部 σ' の温度依存性とその経時変化、試料依存性を示したものである。Sm-nitrateと同じ

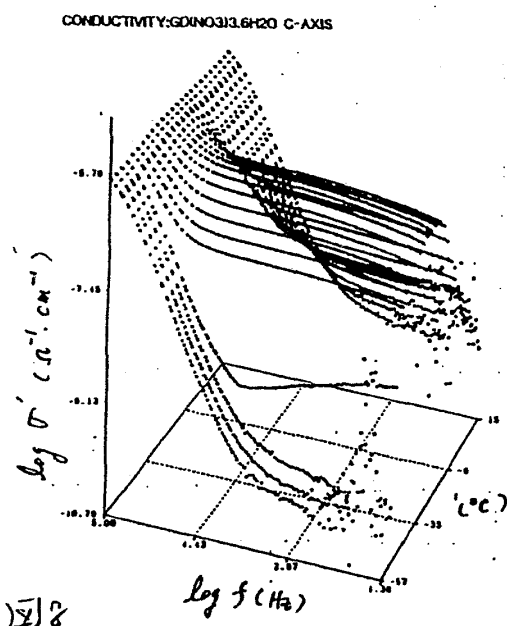


図8

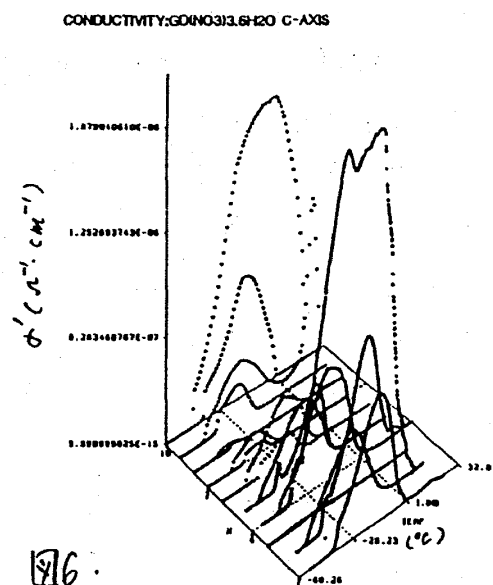


図6

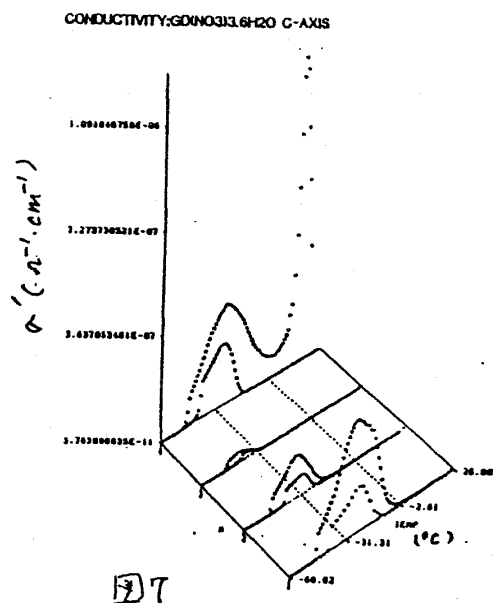


図7

く、不安定な領域と安定な領域が見られる。1つの試料($S=0.591\text{cm}^2$, $d=0.061\text{cm}$)に関して、継続的な計測を行い、得た結果が図7である。図7より、計測を継続すると、順次、異常を示す温度領域が小さくなる事が判る。4回目の測定では、試料を50 °C程度の温度にて、Annealingを行った結果として、領域IIでの電気的異常が再度大きくなった。又、これらの一連の実験において、各温度にて、AC Impadenceの20Hzから1MHzまでの周波数特性(spectrum)を計測している。図8は、初めの計測過程($N=1$)での降温過程での、各

温度での、 $\log \sigma'$ と $\log f$ を SAS によって描いた結果である。 σ' が周波数 ω の $S(T)$ のべき乗と比例関係が存在する事が判る。べき値 $S(T)$ は、不安定領域 (II) では、 $0 < S(T) < 1$ であり、アモルファス半導体の低周波数領域での AC 伝導率の周波数特性と類似する。一方、安定な領域 (I, III) では、 S の値はほぼ 2 近く、Debye 型の緩和の場合に類似する。Sm-nitrate の場合と同じように、Cole-Cole Plot を AC 伝導率の周波数特性の結果が図 9 である。図 9 に示されるように、安定な領域では、1 つの円弧が観測され、一方、不安定領域では、円弧の裾に、別の円弧が見られる。温度の変化と共に、円弧が変化していく状況が判ります。この事は、大きな円弧とは別なゆっくりとして緩和機構が、この領域に発達している事を示唆している。以上、硝酸ガドリニウム結晶において、不安定領域が消滅していく過程を観測し、その領域にて、アモルファス状態にて知られているのと同様な、AC 伝導率の周波数特性を観測した。

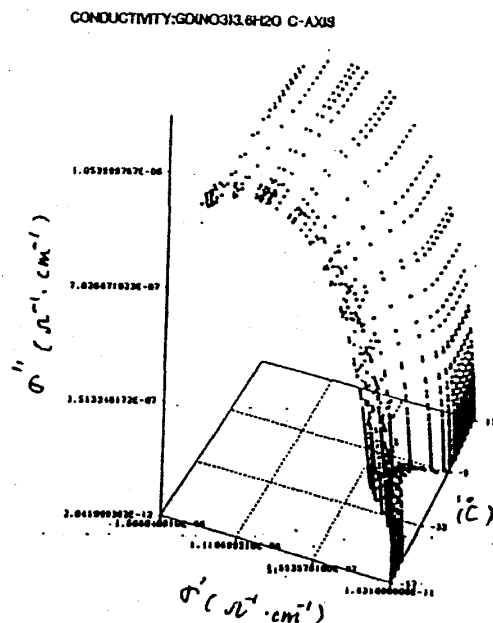


図 9

4. まとめ

硝酸希土類化合物結晶において、AC Impedance の温度依存性及び周波数依存性の経時変化の観測から、得られた結果は、結晶状態にも関わらず、平衡相と非平衡相との相転移に類似した現象が生じていることを示唆している。また、その非平衡相では、非線形性が強く、アモルファス状態に似た構造が実現しているものと考えられる。今後、この物質群の実験を継続し、また、この現象の本質に的確な観測手法の検討を引き続き行い、非線形又非平衡現象の解明と検討を行う。

5. 謝辞

本講演の発表と貴重な示唆を得る機会を与えて頂き、京大基研池田研介先生はじめ研究会世話人の方々に感謝致します。