

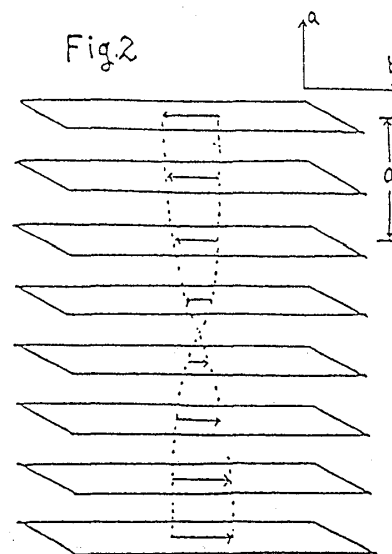
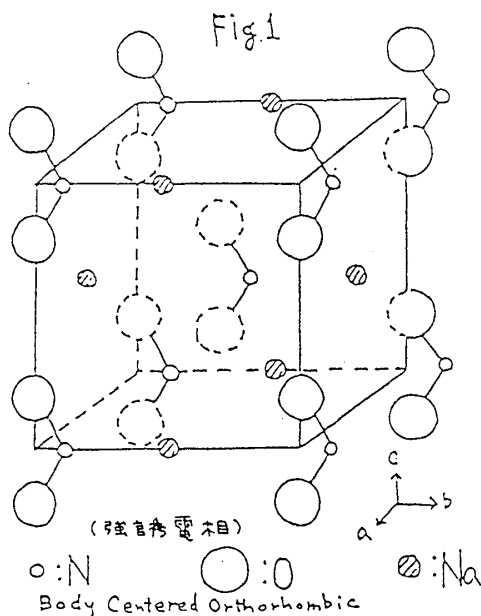
15. NaNO_2 の不整合相近傍の誘電率 — NO_3^- イオンの影響—

山 本 浩 史

NaNO_2 は、order-disorder 型の強誘電体である。低温側からみていくと、 T_c 約 163.5°C で強誘電相から不整合相へ 1 次相転移し、 T_c の約 1°C 上の T_N で常誘電相へ 2 次相転移する。また、分極軸は、結晶軸の b 軸に平行であり、自発分極の発生は、 NO_2 基 (Fig. 1) の $+b$, $-b$ 方向への整列、不整列に起因する。不整合相では、結晶軸の a 軸に垂直な面の dipole moment の算術平均が、 a 軸方向に格子定数の $9.9 \sim 8.2$ 倍 (温度に依存する) の周期で sinusoidal に変化している。(Fig. 2)

ところで、 NaNO_2 の不整合相の温度幅に注目すると、約 1°C であり、他の物質 (Rb_2ZnCl_4 , K_2SeO_4 等) のそれに比べ非常に狭い。また、 $\text{RbH}_3(\text{SeO}_3)_2$ の homogeneous quality の結晶では、それ以前に報告されていた不整合相は存在しないという報告 (Gotō and Sawaguchi, 1980) がある。これらより、 NaNO_2 の不整合相は、不純物の影響で存在していることも考えられる。 NaNO_2 の不純物については、単結晶中の不純物 NO_3^- イオンが、 NO_2^- イオンの振動状態や電子状態に影響を与えていること、また、 NaNO_2 の reagent grade の starting material が約 0.23 mole % の不純物 NO_3^- イオンを含んでいることが報告されている^{1,2}

以上のことから、 NaNO_2 単結晶中の不純物 NO_3^- イオンは、相転移温度 T_N , T_c や不整合相

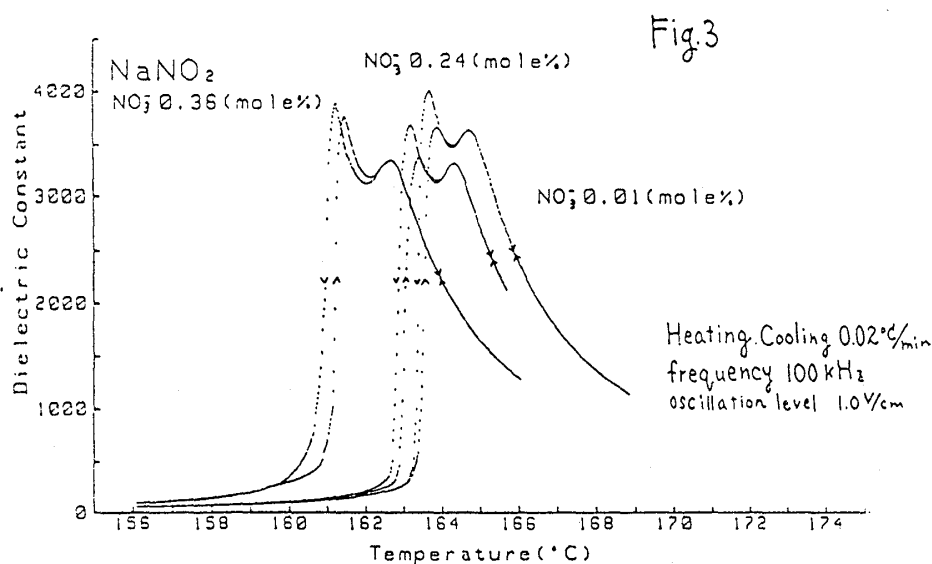


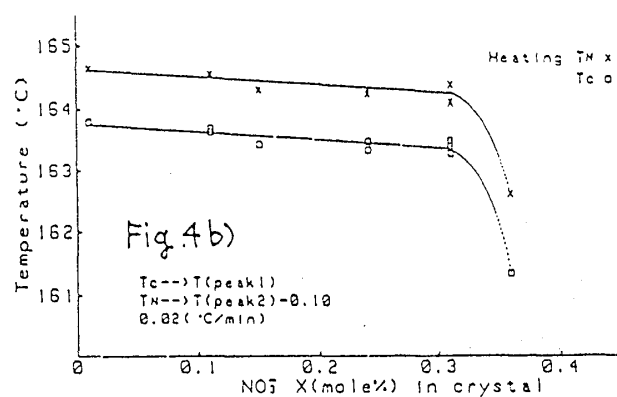
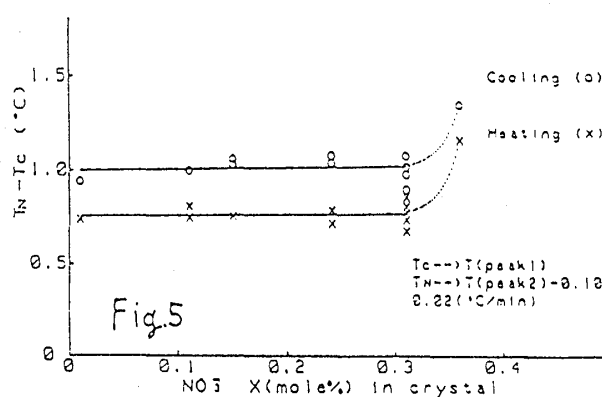
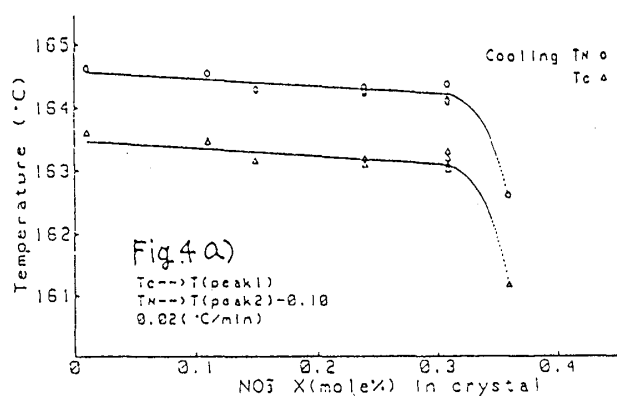
の温度領域にどのような影響を与えるのか、また、pureな単結晶では、不整合相は存在するのかということに興味をもたれる。これらを調べる為、我々は、 NaNO_2 の不整合相近傍の誘電率の温度依存性を単結晶中の NO_3^- イオンの濃度の異なる試料を用いて測定した。

測定は、一定速度で温度を変化させ、試料の温度と電気容量を測定した。今回の測定では、試料の温度の均一性及び試料の取扱いに特に注意した。試料の温度を均一にする為、電極(下)部分は銅製とし、その体積は試料より大きくし、さらに、銅製の円筒で、試料部分を囲んだ。試料は、プラスチック結晶であることを考え、注意して取扱ったが、予備実験で、 NO_3^- イオンの濃度の低い試料の T_c 付近の data に試料依存性がみられた。そこで、それらは、polish時に入った strain が原因と考え、annealingの効果を調べ、以後それに基づいて annealingを行なった。

測定結果は、相転移温度 T_N , T_c と NO_3^- イオンの濃度の関係 (Fig. 4 a) b)) 及び $T_N - T_c$ と NO_3^- イオンの濃度の関係 (Fig. 5) にまとめた。これらより次のことが解る。1) NO_3^- イオンの濃度の増加とともに、 T_N , T_c が低温側へ shift する傾向がみられる。2) 高度に purify された 0.01 mole % の試料でも $T_N - T_c$ は零でない。3) NO_3^- イオンの濃度の増加とともに、 $T_N - T_c$ が増加する傾向がみられる。また Fig. 3 より、4) NO_3^- イオンの濃度の増加とともに T_c での熱履歴が増大する傾向がみられる。

1) は、不純物の増加に伴ない NO_2 基の数が減少し、相互作用の和が減少した為、 T_N , T_c が低温側へ shift したと考えられる。2) は、 NaNO_2 の不整合相出現の原因が不純物 NO_3^- イオンでなかったことを意味する。3), 4) は、 $(\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{ZnCl}_4$ において同じ傾向がみられている。3) は、不純物によって、乱れた状態が助長され、不整合相の自由エネルギーが低





下し, T_c が低温側へ shift した為であり, 4) は, discommensuration (DC) が不純物によって pin 止めされ, 温度変化に伴う DC の変化が妨げられた為であると考えられる。

References

1. H. Yamanaka, M. Yangyo, Y. Hishikawa and R. Kato: J. Phys. Soc. Jpn. **51** (1982) 1892.
2. T. Kobayashi and R. Kato: J. Phys. Soc. Jpn. **53** (1984) 2157.

○弘前大学理学研究科物理学専攻

1. スプレー法による SnO_2 透明導伝薄膜の作成とその評価

柏崎 渉