

学位論文の要旨

C₅NH₆(BF₄)_{1-x}(PF₆)_x 結晶におけるダイポールガラス状態の発見と
その熱および誘電的特性化

(Discovery of Dipolar-glassy State in C₅NH₆(BF₄)_{1-x}(PF₆)_x Crystals
and Its Thermal and Dielectric Characterization)

氏名 野本 雅樹 印

強誘電体 RbH₂PO₄ (RDP) と反強誘電体 NH₄H₂PO₄ (ADP) により形成される RADP 固溶体においては、低温域で誘電率が著しく低下し、この状態はダイポールガラスと呼ばれている。ダイポールガラスは、相反する誘電相互作用が拮抗して発現する状態として興味を集め、広く研究が行われてきた。しかし、ダイポールガラス状態が‘熱力学的平衡状態にある相’であるのか‘非平衡凍結状態’であるのか、その解釈は混乱した状態にある。PyHBF₄ (Py = C₅NH₅) は低温秩序相で強誘電性を示し、室温常誘電相で同じ $R\bar{3}m$ の結晶対称性を持ち低温秩序相でも強誘電性を示さない PyHPF₆ と固溶体を形成した場合には、これら化合物の相転移温度が RDP、ADP と比べて 70 K 以上高いことから、RADP 系よりも高温でダイポールガラス状態が発現するものと期待される。そこで本研究では、ダイポールガラスについてより詳細な知見を得るために、PyH(BF₄)_{1-x}(PF₆)_x 系の固溶体形成の可能性を調査した。そして、生成した固溶体においてダイポールガラス状態を見出すとともに、精密熱測定、交流誘電率測定により、ダイポールガラス状態の熱および誘電的特性化を試みた。さらに RADP 固溶体系についても、ダイポールガラス状態について再検討を行った。

(1) PyH(BF₄)_{1-x}(PF₆)_x 固溶体の形成とダイポールガラス状態の発現

PyHBF₄ と PyHPF₆ との混合溶液から結晶を析出させ、試料を調製した。組成は IR スペクトルの BF₄⁻ および PF₆⁻ に特徴的な吸収の面積強度比により決定した。試料の交流誘電率 ϵ' は試料組成 x にもなって連続的な変化を示し、PyH(BF₄)_{1-x}(PF₆)_x が全組成領域で固溶体を形成することが明らかとなった。さらに、中間組成領域の試料においては相転移が消失し、RADP 固溶体で観測される誘電異常と良く対応した ϵ' の温度および周波数依存性が観測された。これより、本固溶体系においては、液体窒素温度領域においてダイポールガラス状態が発現することが明らかとなった。

(2) PyH(BF₄)_{1-x}(PF₆)_x 固溶体におけるダイポールガラス状態の熱および誘電的特性化

PyH(BF₄)_{1-x}(PF₆)_x 固溶体試料 ($x = 0.18, 0.51, 0.89$) において、精密熱測定によりエンタルピー緩和を伴うガラス転移の観測に成功した。エンタルピー緩和の温度依存性より、ガラ

ス転移温度は $x = 0.18, 0.51, 0.89$ 試料それぞれについて $69 \pm 4, 75 \pm 6, 52 \pm 2$ K と決定された。このガラス転移温度は、試料の誘電緩和の温度および周波数依存性から、Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) 式により緩和時間が 10^3 s となる温度として見積もられたガラス転移温度とよく一致した。この結果は、熱的に観測されたガラス転移が、熱活性化過程に支配されたダイポールの再配向運動の、温度の低下にともなう緩和時間の増大による凍結に基づくことを示しており、 $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体におけるダイポールガラス状態は、その本質が熱力学的非平衡状態であることが明らかとなった。

(3) RADP 固溶体におけるダイポールガラス状態の再検討

$\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ 固溶体において得られた結果を踏まえ、ダイポールガラスの典型物質である RADP 固溶体に対して、ダイポールガラス状態の再検討を行った。その結果、1 Hz 以下の低周波数領域における交流誘電率測定によって、120 K 付近から低温域にかけて新たな誘電異常を見出し、その強度の組成依存性から、この誘電異常が RDP の強誘電-常誘電相転移に起源をもつことを明らかにした。誘電異常の発現温度域は、ダイポールガラスが相である根拠とされている複屈折や X 線散漫散乱における異常の発現温度域とよく一致しており、これらの異常も RDP の強誘電-常誘電相転移に基づく可能性が高い。

RADP 固溶体において 30 K 以下の低温域で観測される誘電緩和は、しばしば複屈折や X 線散漫散乱における異常と起源を一にするものとして解釈され、ダイポールガラス相の存在を支持する現象とされてきた。しかし本結果から、この誘電緩和は複屈折や X 線散漫散乱における異常とは独立した現象と考えられ、RADP 固溶体におけるダイポールガラス状態も、低温でダイポールの再配向運動が凍結した熱力学的非平衡状態と理解される。

これまで、ダイポールガラス状態を説明するために、様々な理論が展開されてきた。しかし、それら理論の多くは、ダイポールガラス転移を相転移として捉え、ダイポールガラス状態を熱力学的平衡状態にある安定な相とする考えに基づいている。本研究の結果は、ダイポールガラス転移が熱活性化過程に支配されたダイポールの再配向運動のガラス凍結現象であることを示しており、それら理論に対する再検討の必要性を示すものでもある。

学 位 論 文 の 要 旨

$C_5NH_6(BF_4)_{1-x}(PF_6)_x$ 結晶におけるダイポールガラス状態の発見と
その熱および誘電的特性化
(Discovery of Dipolar-glassy State in $C_5NH_6(BF_4)_{1-x}(PF_6)_x$ Crystals
and Its Thermal and Dielectric Characterization)

氏 名 野本 雅樹 印

A dipolar-glassy state, which was proposed initially by Courtens in the solid-solution system of $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ (RADP), has attracted considerable attention as the phenomenon produced by the frustration effect between the ferroelectricity of RbH_2PO_4 (RDP) and the antiferroelectricity of $NH_4H_2PO_4$ (ADP), and many efforts have been performed to understand the phenomena of the dipolar glass and the dipolar-glass transition. However, the recognition of the dipolar-glassy state seems to be rather confusing. In some cases, the dipolar-glassy state is considered to be produced as a thermodynamically equilibrium state through some cooperative phenomenon such as phase transition concerning dipolar orientations. While in some cases, the dipolar-glassy state is recognized as a non-equilibrium frozen-in state of the configuration of dipoles due to slowing down of their reorientational motion at low temperatures.

So far, the studies of dipolar glasses have been rather restricted to the RADP system. To obtain more general and conclusive information about dipolar glasses, it is valuable to find a new solid-solution system forming the dipolar-glassy state. Pyridinium tetrafluoroborate ($C_5NH_6BF_4$; PyHBF₄) has been reported to show a ferroelectric-to-paraelectric phase transition at a higher temperature than RDP, and Pyridinium hexafluorophosphate (PyHPF₆), which has the same crystal structure belonging to the space group of $R\bar{3}m$ at room temperature as PyHBF₄, shows antiferroelectric property in the low-temperature ordered phase. Since these two compounds have the same crystalline structure at room temperature and are composed of the common cation of PyH⁺ and anions of BF₄⁻ and PF₆⁻ with nearly the same ionic sizes, there is a high possibility of their forming solid solutions, and the dipolar-glass transition in PyH(BF₄)_{1-x}(PF₆)_x solid-solution system is expected to occur at a higher temperature than in the case of RADP system, which allows precise investigations by dielectrometry and calorimetry for the characterization of dipolar glasses. Therefore, I examined the possibility of the formation of solid solutions in the PyHBF₄-PyHPF₆ mixed system, and performed dielectric measurements and adiabatic calorimetry for the obtained PyH(BF₄)_{1-x}(PF₆)_x solid solutions.

(1) Formation of $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ solid solutions and appearance of dipolar-glassy state

The ferroelectric crystal of PyHBF_4 and the antiferroelectric crystal of PyHPF_6 were found to form solid solutions in the whole composition range. The solid solutions $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ exhibited dielectric properties which were strikingly similar to those observed in the typical dipolar-glass system of RADP, and the dipolar-glassy state was concluded to be realized at low temperatures in this newly found solid-solution system in the intermediate composition range owing to the frustration effect of ferroelectricity and antiferroelectricity.

(2) Thermal and dielectric characterization of dipolar-glassy state in $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ solid solutions

In order to clarify the dipolar-glassy state thermodynamically, I applied the adiabatic calorimetry to the solid-solution system of $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$. In the calorimetry, $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ solid solutions with the compositions $x = 0.18, 0.51,$ and 0.89 exhibited the glass transitions. In each sample, the relaxation time τ estimated from the calorimetry, i.e., $\tau = 10^3$ s at the glass transition temperature T_g , was well reproduced by the temperature dependence of the dielectric relaxation times in the solid solutions obtained by the dielectimetry, and the calorimetrically observed glass transition was confirmed to be a dipolar-glass transition.

This is the first case of the calorimetric observation of the dipolar-glass transition. The fact that the transition showed the same thermal property as an ordinary glass transition characterizes the transition as the freezing-in phenomenon of the thermally activated reorientational process of the electric dipoles. Thus the dipolar-glassy state was concluded to be a thermodynamically non-equilibrium frozen-in state.

(3) Re-examination of the typical dipolar-glass system of RADP by calorimetry and dielectimetry

The results for the dipolar-glassy state in $\text{PyH}(\text{BF}_4)_{1-x}(\text{PF}_6)_x$ solid-solution system revealed that the dipolar-glassy state is, in essence, a non-equilibrium state where the rearrangement of the electric dipoles is frozen in due to the slowdown of the thermally activated reorientational motion of the dipoles caused by the lowering of temperatures. Thus, I re-examined the typical dipolar-glass system of RADP by the adiabatic calorimetry and the dielectimetry. The dielectric measurements at frequencies lower than 1 Hz revealed that the dielectric anomaly from around 120 K to lower temperatures is based on the paraelectric-to-ferroelectric phase transition. The dielectric relaxation phenomena observed below ~ 30 K was then clarified to have a different origin from the anomaly, and the dipolar-glassy state was concluded to be the thermally non-equilibrium frozen-in state also in the RADP solid-solution system.