

令和 2年 6月29日

## 学位論文の審査要旨

学位論文申請者氏名：野本 雅樹

論文題目：C<sub>5</sub>NH<sub>6</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>x</sub> 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<sub>5</sub>NH<sub>6</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>x</sub> Crystals and Its Thermal and Dielectric Characterization)

### 論文の概要及び判定理由

ダイポールガラスは、強誘電体 RbH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (RDP)と反強誘電体 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (ADP)が形成する RADP 固溶体系においてその存在が報告され、広く研究されてきた。しかしその詳細は未解明のままであり、ダイポールガラス状態が‘熱力学的平衡状態にある一つの相’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。本学位論文では、低温秩序相で強誘電性を示す PyHBF<sub>4</sub> (Py = C<sub>5</sub>NH<sub>5</sub>)と常誘電相で PyHBF<sub>4</sub>と同じの結晶対称性を持ち低温で反強誘電性を示す PyHPF<sub>6</sub>に着目し、PyH(BF<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>x</sub>系が全組成領域で固溶体を形成すること、また、PyH(BF<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>x</sub>固溶体では低温域でダイポールガラス状態が発現することを見出した。さらに、精密熱測定によって、PyH(BF<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>x</sub>固溶体におけるダイポールガラス状態への転移をガラス転移として観測することに成功し、ダイポールガラス状態が、熱活性化過程に支配されたダイポールモーメントの再配向運動が温度の低下にともなう緩和時間の増大によって事実上凍結したガラス凍結状態であり、その本質が熱力学的非平衡状態であることを明らかにしている。RADP 固溶体系についても精密熱測定および交流誘電率測定による再検討を進め、そのダイポールガラス状態も非平衡ガラス凍結状態である可能性を指摘している。

以上、本論文は、ダイポールガラス状態に対する熱および誘電的特性化により、その本質が熱力学的非平衡状態であることを実験的に明らかにしたものであり、博士（理工学）の学位に値するものと判定した。

審査年月日 令和 2年 6月29日

### 審査委員

主査	群馬大学学術研究院	教授	山延 健	印
副査	群馬大学学術研究院	教授	白石 壮志	印
副査	群馬大学学術研究院	教授	住吉 吉英	印
副査	群馬大学学術研究院	教授	浅川 直紀	印
副査	群馬大学学術研究院	教授	花屋 実	印

## 関連論文

1 著者名 Masaki Nomoto, Minoru Hanaya

論文題目 Observation of dipolar-glass transition by adiabatic calorimetry in  $C_5NH_6(BF_4)_{1-x}(PF_6)_x$  solid-solution system ( $C_5NH_6(BF_4)_{1-x}(PF_6)_x$  固溶体系における断熱測定によるダイポールガラス転移の観測)

雑誌名 Thermochimica Acta 第 683 巻 178441 (6 頁) 2020 年 1 月

2 著者名 Minoru Hanaya, Masaki Nomoto, Toshiaki Miura, Masaharu Oguni

論文題目 Discovery of dipolar-glassy state in a newly found solid-solution system of  $C_5NH_6(BF_4)_{1-x}(PF_6)_x$  (新規固溶体系  $C_5NH_6(BF_4)_{1-x}(PF_6)_x$  におけるダイポールガラス状態の発見)

雑誌名 Solid State Communications 第 115 巻 第 2 号 57 頁～62 頁 2000 年 6 月