

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	TGS系強誘電体における臨界現象の研究
Title(English)	
著者(和文)	江間健司
Author(English)	KENJI EMA
出典(和文)	学位:理学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第1325号, 授与年月日:1983年3月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Science, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第1325号, Conferred date:1983/3/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

TGS系強誘電体における

臨界現象の研究

江間 健司

目次

第1章	序論	1
§1.1	強誘電的相転移における臨界現象	1
§1.2	TGS系強誘電体に関する従来の研究	4
§1.3	本研究の研究内容	9
第2章	熱容量の測定	11
§2.1	測定原理	11
§2.2	単結晶の育成	17
§2.3	測定方法	19
§2.4	測定結果およびその試料の質との関係についての吟味	23
第3章	熱膨張の測定	38
§3.1	測定原理および測定方法	38
§3.2	測定結果	43
第4章	弾性コンプライアンスの測定	52
§4.1	測定原理	52
§4.2	測定方法	55
§4.3	測定結果	60
第5章	電束密度一定のもとでの熱容量, 弾性コンプライアンスの測定	68
§5.1	測定に必要な条件とその吟味	68
§5.2	熱容量の測定	74
§5.3	弾性コンプライアンスの測定	78

第6章 データの解析と議論 85

§6.1 一般化された Pippard の関係式による測定データの吟味 85

§6.2 ゆらぎを考慮した理論による解析 93

6.2.1 理論 94

6.2.2 解析 106

§6.3 議論 121

A. 実験方法および結果についての考察 121

B. TGS系強誘電体での臨界現象と asymptotic region 124

C. 三物質における異常の振幅の比較 125

D. ゆらぎによる転移点のずれについて 126

E. 単位格子当りの双極子数 N についての考察 127

第7章 要約 129

謝辞 133

参考文献 134

Blank table with 4 rows and 10 columns.

第1章 序論

§1. 1. 強誘電的相転移における臨界現象

相転移に伴ういろいろな物理量の臨界的挙動について測定し、それを理論的に説明することは興味深い課題のひとつである。その際用いられる理論のなかで最も簡単なのは平均場近似を用いた理論である。しかし実際の測定結果と比較すると、強磁性相転移をはじめとする多くの場合、転移点の近くでは平均場近似が成り立たなくなることが知られている。これに対し強誘電的相転移の場合はその研究の比較的初期においては、転移点のごく近傍まで平均場近似がよく成立すると思われていた。¹⁾ 図1-1は強誘電体硫酸グリシン(TGSと略す)の逆誘電率^{2,3)}と、強磁性体である鉄の逆帯磁率⁴⁾の温度依存性を比較したものである。鉄では $t \equiv T/T_c - 1 < 5 \times 10^{-2}$ で平均場近似で得られる Curie-Weiss 則が成り立たなくなるのに対し、TGSではこの図で見る限り Curie-Weiss 則がよく成り立っている。

このような特徴的差異が生ずるのは次のような原因によると考えられている。強磁性体などで平均場近似が成り立たなくなるのは転移点近傍でゆらぎの影響が増大し、無視できなくなるためである。ところがTGSなどの一軸性強誘電体^{*}においては長距離的の双極子相互作用によ、てゆらぎが抑えられ、その影響は著しく小さくなる。この場合、ゆらぎの影響は平均場近似に対する対数的補正という比較的弱い形でのみ現れることが Levanyuk⁵⁾ によって初めて示された。その後 Larkin と Khmel'nitskii⁶⁾ は Parquet 近似を用いてさらに精度のよい計算を行った。それによると熱容量の異常部分 ΔC 、逆帯電率 χ 、自発分極 P_s は次のような形をしている。

$$\Delta C = \frac{1}{3} \Delta C_{MFA} \left[\left(1 + 3\epsilon \ln \frac{t_0}{t}\right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (T > T_c), \quad (1-1a)$$

$$\Delta C = \frac{1}{3} \Delta C_{MFA} \left[4 \left(1 + 3\epsilon \ln \frac{t_0}{-2t}\right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (T < T_c), \quad (1-1b)$$

* 本研究では強誘電体のなかでももっぱら一軸性強誘電体を取り扱う。そのため、「一軸性」という言葉を以下しばしば省略することがある。

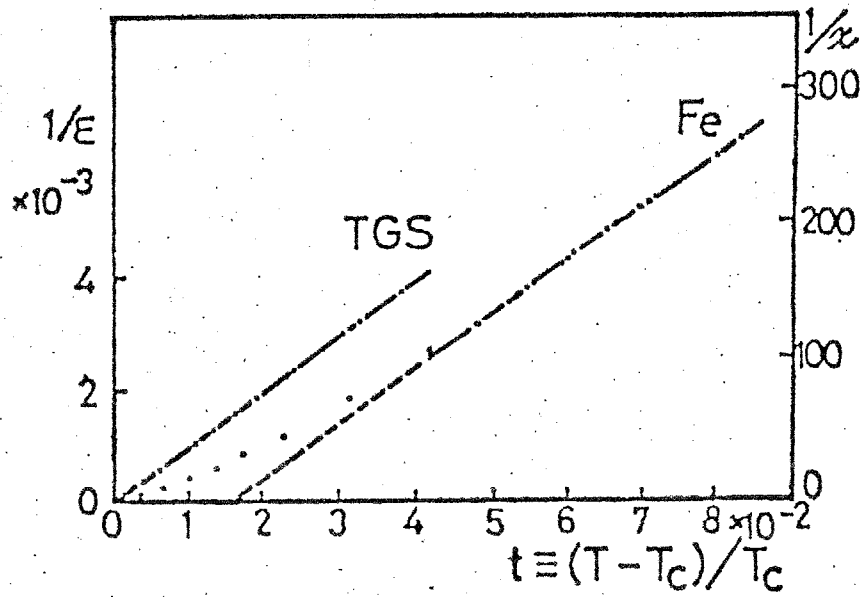


図1-1 TGSの逆誘電率^{2,3)}と鉄の逆帯磁率⁴⁾の温度依存。(中村と三井¹⁾による。)

$$\chi = \chi_{MFA} (1 + 3\epsilon \ln \frac{t_0}{t})^{-\frac{1}{3}} \quad (T > T_c), \quad (1-2a)$$

$$\chi = \chi_{MFA} (1 + 3\epsilon \ln \frac{t_0}{-2t})^{-\frac{1}{3}} \quad (T < T_c), \quad (1-2b)$$

$$P_S = P_{S, MFA} (1 + 3\epsilon \ln \frac{t_0}{-2t})^{-\frac{1}{3}} \quad (T < T_c). \quad (1-3)$$

ここで $\Delta_{CMFA} = (\alpha')^2 T_c / 2\beta$ は平均場近似における T_c でのとびであり、
 $\chi_{MFA} = \alpha'(T - T_c)$ ($T > T_c$)、 $-2\alpha'(T - T_c)$ ($T < T_c$) および $P_{S, MFA} = \sqrt{-\alpha'(T - T_c) / \beta}$ はそれぞれ平均場近似における逆帯電率、自発分極である。
 ただし α' 、 β は Landau 型自由エネルギー $F = \frac{1}{2} \alpha'(T - T_c) P^2 + \frac{B}{4} P^4$ における係数であり、 ϵ および t_0 はゆらぎによる補正の振幅および温度範囲を示すパラメータである。とくに ϵ は、

$$\epsilon = \frac{3\beta k_B T_c}{32 (\pi\delta)^{3/2}} \quad (1-4)$$

で与えられる。ただし δ はゆらぎが生じた場合の自由エネルギー増加を表す係数である*。 (1-1) ~ (1-3) 式のように補正は単純な対数の形ではなく、 T_c に十分近づくとはほぼ $(\ln |t|)^{1/3}$ という形になる。 Aharony⁷⁾ はくり込み群による計算から同様な結論に達した。

このように強誘電的相転移においては大まかに言えば平均場近似がよく成り立つ一方、弱いながらもそれからの外れが理論的に予測されるという興味深い特徴がある。平均場近似からの対数的外れが実際に検出されるかどうかは、測定精度の向上にも伴い、活発に議論されてきた。本研究で取り扱った TGS 系強誘電体はこのような観点から最も多くの研究が行われてきた物質である。次節においてはこの物質についての今までの研究を簡単にふり返ってみることにする。

* 詳しくは §6.2 参照。

§1.2. TGS系強誘電体に関する従来の研究

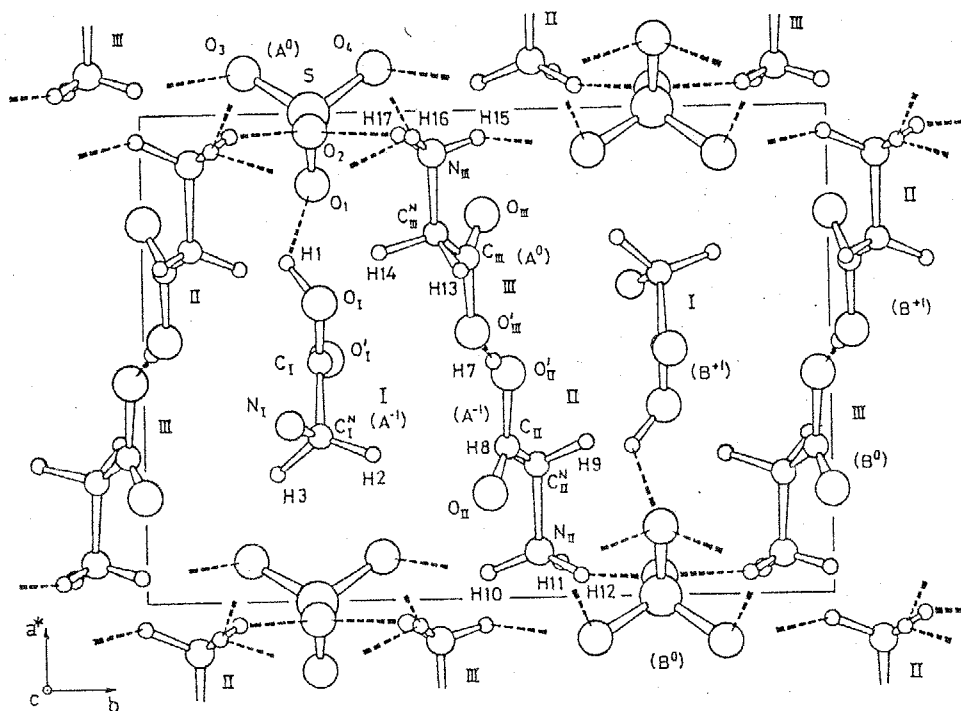
TGS (硫酸グリシノ— $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) の強誘電性は Matthias ら⁸⁾ によつて発見された。この物質はキュリー温度 $T_c \cong 49^\circ\text{C}$ において二次の相転移を行う。⁹⁾ 結晶は単斜晶系に属し、 T_c 以上の常誘電相で $P2_1/m$, T_c 以下の強誘電相で $P2_1$ の対称性をもつ。^{10, 11)} 自発分極は c 方向にのみ生ずる一軸性強誘電体である。

Hoshino ら¹²⁾ は室温において水素以外の各原子位置を決定し、TGS が整列不整列型に属することを提案した。また Shibuya と Mitsui¹³⁾ は X 線臨界散乱の測定を行つてこのことを確かめた。この後、変位型を主張する報告も見られたが、^{14, 15)} 最近 Itoh と Mitsui¹⁶⁾ は X 線構造解析の結果から、整列不整列型が正しいと結論した。誘電分散の測定結果¹⁷⁾ やキュリー定数、転移エントロピーの値などから見ても TGS が整列不整列型に属すると考えてよさそうである。図 1-2 は Itoh と Mitsui¹⁶⁾ が決定した TGS の 19°C における結晶構造の c 面投影である。彼らによれば強誘電性はグリシノ I の配向によつて起こる。なお、この図は負極性の分極に対応している。

TGSe ($(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_4$) および TGFB ($(\text{NH}_2\text{C}(\text{H}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{BeF}_4$) は TGS と同形の強誘電体であり、ここではこれらと TGS を合せて TGS 系強誘電体と呼ぶ。三物質についての代表的特性を表 1-1 に示した。TGFB, TGSe は常圧においては TGS と同様二次の相転移を行う。TGSe はやや特異であり、その常圧における転移は二次と一次の境界転移、つまり三重臨界点での転移に極めて近いと予想されている。実際、TGSe における相転移は静水圧印加^{26, 27)} あるいは重水素置換^{26, 28)} によつて容易に一次転移となる。また最近 Yamashita ら¹⁹⁾ は 40.6°C , 5kbar 付近に三重臨界点が存在することを報告している。TGFB については 94°C , 11.5 kbar 付近に三重臨界点が存在するという報告がある。²⁹⁾

さて、TGS 系強誘電体は二次転移を行う典型的な一軸性強誘電体であるために、その臨界現象については多くの研究がなされてきた。その結果、

K. ITOH AND T. MITSUI



Crystal structure of TGS at 19°C viewed along the c -axis. Dashed lines show the hydrogen bonds, of which those terminated at half way indicate that the mate of the bond exists in the upper or lower cells. The symbols A^0 , B^0 , A^{-1} and B^{+1} stand for the atoms whose coordinates are (x, y, z) , $(1-x, y+1/2, 1-z)$, $(x, y, z-1)$ and $(1-x, y+1/2, 2-z)$, respectively, where x, y, z are the coordinates given in Table V. This structure presumably corresponds to the negative polarity.

図 1-2 TGS の 19°C における結晶構造の c 面投影。
(Itoh と Mitsui¹⁶⁾ による。)

表1-1 TGS系強誘電体の主な特性

項目 \ 物質名		TGS	TGSe	TGFB
転移点	T_c / K^*	322.1	295.6	346.0
キュリ-定数	C / K	3150 ¹⁸⁾	4000 ¹⁹⁾	3650 ²⁰⁾
0°Cでの 自発分極	$P_s / \mu C \cdot cm^{-2}$	3.3 ²¹⁾	3.0 ²²⁾	3.8 ²³⁾ #
室温での 格子定数	$a / \text{Å}$	9.42 ¹⁶⁾	9.50 ²⁴⁾ †	9.38 ²⁵⁾
	$b / \text{Å}$	12.64	12.83	12.62
	$c / \text{Å}$	5.74	5.86	5.69
	β	110°22'	110°34'	110°17'

* 本研究で決定した値

10°Cにおける値

† 24°C (>T_c)における値

前節でも述べたようにまず初期の測定においてはこのTGS系強誘電体の相転移では平均場近似がかたまりよく成り立つと思われる結果が得られた。¹⁾

研究が進むにつれて平均場近似からのわずかな外れを報告した例も見られるようになった。Grindlay³⁰⁾はStrukov³¹⁾が行ったTGSの熱容量*の測定結果をもとに T_c 付近で熱容量が対数的温度依存を示すことを報告した。この後、熱容量^{20,32,33)}、熱膨張係数^{18,34-40)}、弾性率^{41,42)}、超音波吸収⁴²⁻⁴⁴⁾、誘電率^{18,38,39)}、自発分極²¹⁾などにおいて平均場近似からの外れが報告されている。その一例としてDeguchi¹⁸⁾によつて測定されたTGSの各軸方向の熱膨張 $\Delta l/l_0$ および熱膨張係数 β_2 の温度依存を図1-3に示す。 β_2 の高温側を外れ出した正常部分 β_2^0 に対し、 T_c の直上数Kの範囲で外れが見られることがわかる。このように平均場近似からの外れの大きさは極めてわずかであることを注意しておきたい。

さて、多くの研究者により報告されたこれらの異常はいずれも温度(あるいは電場)にはほぼ対数的に依存しており理論計算⁵⁻⁷⁾の予測と一致しているが、**異常の振幅や温度範囲には定量的差異が見られる。たとえば対数異常の見られる温度範囲はTGSについて限ってみても最小0.1K以下^{32,42)}から広いものでは数K以上^{18,21,38-41)}に至っている。それでも比較的新しい報告^{18,21,38-41)}についてみれば温度範囲が大きめという点で一致してきており、また対数異常の存在を主張する報告が大勢を占めるようになっている。しかしごく最近になつてStrukovら⁴⁶⁻⁴⁸⁾は、注意深く育成したTGS単結晶について測定すれば対数異常は存在しなくなるという報告をしている。結局のところ、TGS系強誘電体における臨界現象については、とくに定量的な点においてなお不確定な面があり、さらに検討を要するという状況にある。

* 従来、単位量当たりの熱容量のことを特に比熱と呼ぶのが我々の習慣であったが本論文ではIUPACの推奨に従い、いずれも熱容量と呼ぶことにする。

** 超音波吸収の異常は文献42~44では $\Delta\alpha \sim t^{-1}$ で整理されているがNattermann⁴⁵⁾はこれらの結果が $\Delta\alpha \sim (\ln t)^{1/2}$ の形にも整理できることを示した。

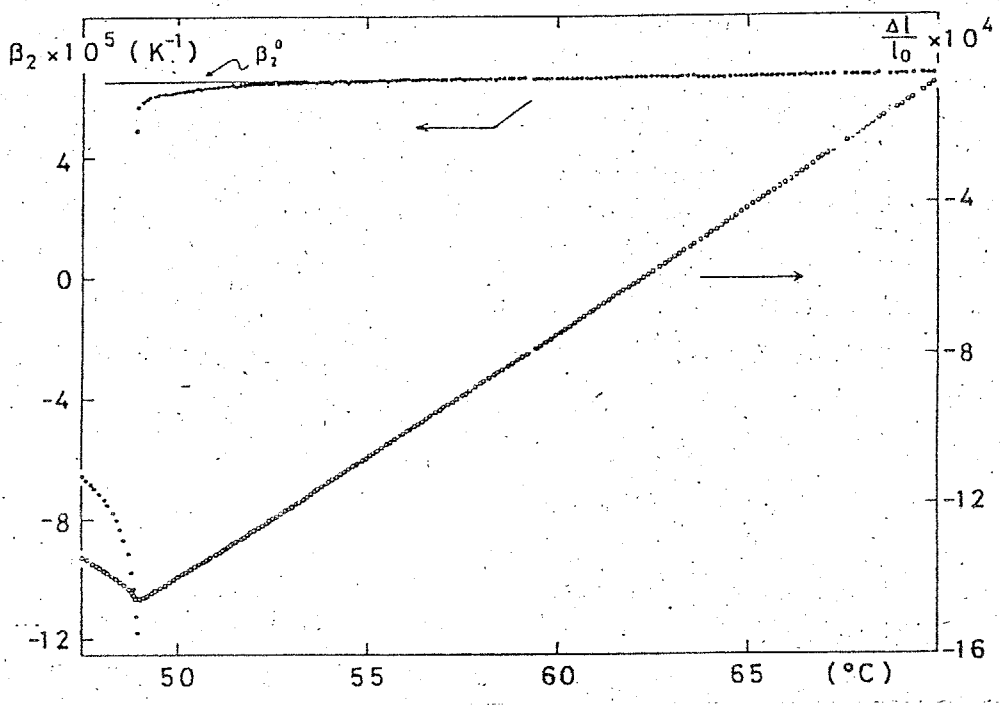


図1-3 TGSのc軸方向の熱膨張 $\Delta l/l_0$ および熱膨張係数 β_2 の温度依存性。図中の直線は $9\text{K} \leq T - T_c \leq 21\text{K}$ の範囲での測定値から決定した正常部分 β_2^0 を示す。(Deguchi¹⁸⁾による。)

§1.3. 本研究の研究内容

TGS系強誘電体においては特徴的な臨界的性質が予想される一方、従来の測定は定量的に見て必ずしも十分でないことを前節までに述べた。本研究の目的は、これらの物質について高い精度の測定を行い、臨界的挙動について定量的な議論を行うことである。測定手段としては熱容量、熱膨張係数、弾性コンプライアンスを対象とした。本研究では特に二つの点に注意した。第一に、平均場近似からの外れは存在するとしても極めて小さいと予想されるので、微少な異常を高感度で検出できるような方法を用いて測定を行なった。具体的にはそれぞれACカロリメトリ法、静電容量法、そして複合振動子法を用いた。各方法の詳細については各章で述べる。また、臨界異常が微少であることと関連し、試料のわずかな不完全性、測定条件の不備等が重大な影響を及ぼす恐れがある。そこで注意点の第二として、結晶の育成条件、試料の処理条件、その他の測定条件をできるだけ多様に変え、結果に影響が現れるかどうかについて吟味した。このようにして得られた測定結果については第2章~第4章でそれぞれ述べる。

本研究の特色のひとつとして、電束密度一定のもとでの測定をも行った点が挙げられる。普通特に断わらない限り、測定は電場一定条件のもとで行われる。しかしその場合、 T_c 以下では長距離秩序により説明されるいわゆる平均場的異常^{*}が存在し、ゆらぎによる臨界的異常はそれにマスクされてしまうので検出が難しい。一方、分極一定あるいは電束密度一定の条件のもとでは長距離秩序すなわち分極の成長が抑えられるからそれに伴う異常は現れず、ゆらぎの効果のみを取り出すことができるかと期待される。このような事情から我々は電束密度一定のもとでの熱容量および弾性コンプライアンスの測定を行った。この結果については第5章で述べる。

以上の測定結果をもとに第6章では定量的な解析、議論を試みた。まず§6.1では一般化されたPippardの関係を用い、各物理量についての測定結果の間に矛盾がないことを確認した。続いて§6.2では、ゆらぎを考慮

* 平均場近似の範囲で説明できる異常であるからこのように呼ぶことにする。

した理論を用いて測定結果を解析した。 §6.3では全般的議論を行った。

なお、本研究の内容の一部はすでに以下の論文にまとめられている。

i) K.Ema, K.Hamano, K.Kurihara and I.Hatta: A.C. Calorimetric Investigations of Specific Heat Anomaly in Ferroelectric TGSe; J. Phys. Soc. Jpn. 43 (1977) 1954.

ii) K.Ema and K.Hamano: Measurement of Specific Heat at Constant Electric Flux Density C^D of Ferroelectrics by AC Method; Ferroelectrics 20 (1978) 193.

iii) K.Ema, K.Hamano and Y.Ikeda: Critical Region in the Specific Heat of Ferroelectric TGS; J. Phys. Soc. Jpn. 46 (1979) 345.

iv) K.Ema, M.Katayama, Y.Ikeda and K.Hamano: Logarithmic Anomaly in the Thermal Expansion Coefficients of Ferroelectric TGS; J. Phys. Soc. Jpn. 46 (1979) 347.

v) K.Ema, Y.Ikeda, M.Katayama and K.Hamano: Experimental Study of Critical Phenomena in TGS-Group Ferroelectrics; J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1980) Suppl.B, 181.

vi) K.Ema: Critical Behavior in the Heat Capacity of Ferroelectric TGS, TGSe, and TGFB; J. Phys. Soc. Jpn. 52 (1983) No.8. に掲載予定。

第2章 熱容量の測定

§2.1. 測定原理

本研究ではACカロリメーター（交流熱量計）を用いて熱容量の測定を行った。ACカロリメーターは従来よく用いられてきた断熱型の熱量計に比べて歴史も新しくまだあまり普及していない。また、ACカロリメーターの中でも方式が何種がある。ここでは本研究で用いた方式を例にとり測定の実理について説明しておく。簡単のためにあまり厳密でない計算にとどめるので詳しくは文献49～52等を参照されたい。

測定原理図を図2-1に示す。⁵⁰⁾ 熱源としてはハロゲンランプの光を用いている。この光をチョッパーにより断続して角周波数 ω で交流的に平板状の試料を加熱する。この結果試料の温度は交流的に振動する。この振幅を T_{AC} とする。試料は熱浴と適当な気体（通常はヘリウム）を用いて熱交換できるようにしており、その熱抵抗を R とする。試料の熱容量を C とすれば、この系の電氣的等価回路は図2-2のようになる。⁵⁰⁾ ここで i_0 はチョップされたハロゲンランプの光による交流的熱流に対応する。明らかに T_{AC} はコンデンサ C の端子電圧 V に相当している。この時、

$$V = i_0 \left(\frac{1}{R} + j\omega C \right)^{-1} \quad (2-1)$$

であるので、特に

$$\omega C R \gg 1 \quad (2-2)$$

が成り立てば(2-1)式は近似的に

$$V \cong i_0 / j\omega C \quad (2-3)$$

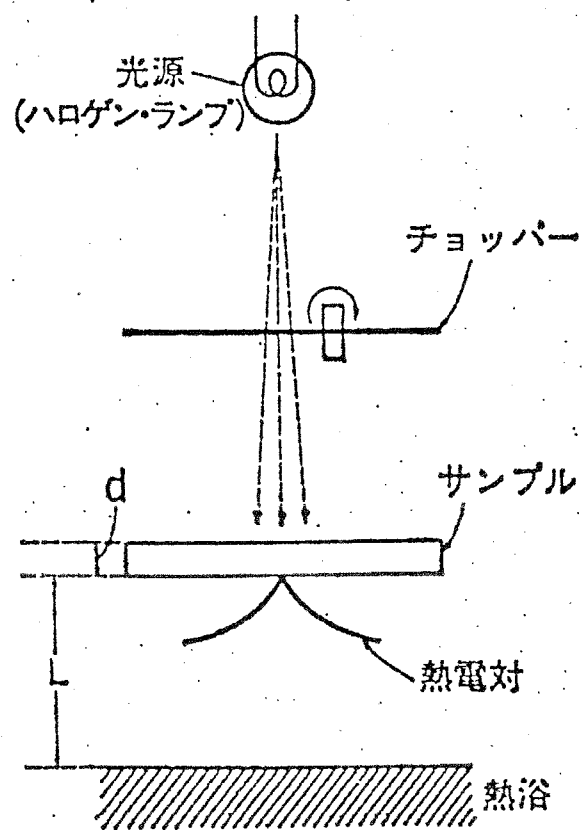


図2-1 AC法の測定原理図。(Salamon⁵⁰⁾による。)

$$i = i_0 \cos \omega t$$

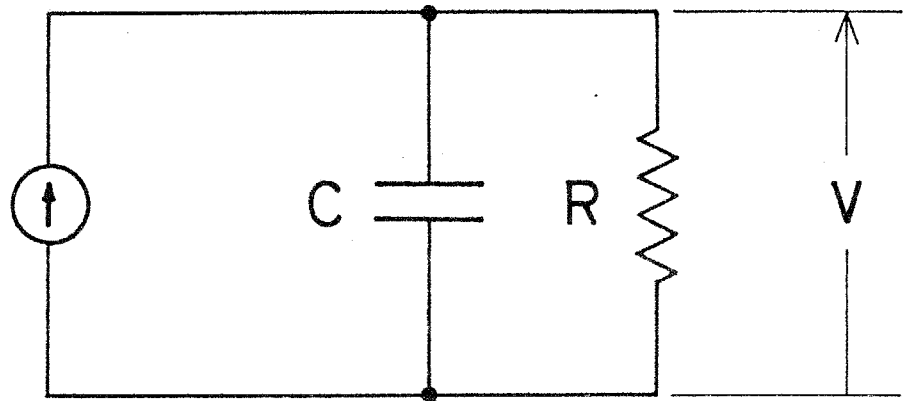


図 2-2 AC 法の電気等価回路。

となり、それに対応する関係から

$$T_{Ac} \propto 1/C, \quad (2-4)$$

すなわち試料温度の振動振幅は熱容量に反比例する、という結果が得られる。

さて条件(2-2)は、試料から熱浴へ熱が伝わる場合の熱的緩和時間 $\tau_e = CR$ が $1/\omega$ より十分長いことを意味しており、測定に使用可能な ω の下限を与える。この条件は熱交換ガスの気圧や試料と熱浴の距離 l を適当に選ぶことにより容易に満足できる。

もう一つの重要な条件として試料の厚さ d に関するものがある。試料の内部における温度は系の対称性から上下方向の一次元のみを考えた拡散方程式

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (2-5)$$

で与えられる。ここで T は温度、 t は時間、 z は上下方向の座標、そして D は試料の熱拡散率である。この式により記述される熱波の波数は

$$k = \sqrt{\omega/D} \quad (2-6)$$

であるので、この波が試料の厚さ分だけ進行するうちに減衰しないためには、言い換えれば、試料内の温度が一様であるためには、

$$kd = d\sqrt{\omega/D} \ll 1 \quad (2-7)$$

が必要となる。^{*} これは条件(2-2)とは逆に ω の上限を与えている。

本装置では $\omega \cong 20 \text{ sec}^{-1}$ であり、通常の絶縁体の場合 $d \leq 0.1 \text{ mm}$

^{*}より厳密な計算によれば、 $d\sqrt{\omega/D} \ll 90^{1/4}$ であればよい。⁵²⁾

であればこの条件は満足される。

これ以外に必要な条件として、試料と測温体および発熱体^{*}との熱的接触が十分良いことが挙げられる。これらはいずれも ω の上限を決定する。

一般に、以上述べてきたいろいろな要因が T_{AC} に及ぼす影響は近似的に、

$$T_{AC} = \frac{Q}{\omega C} \left(1 + \omega^2 \tau_i^2 + \frac{1}{\omega^2 \tau_e^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2-8)$$

の形にまとめることができる。ただし Q は試料に加えた熱流(の振幅)である。すでに述べたように $\tau_e = CR$ である。また τ_i は試料内の温度が一樣になる際の緩和時間、試料と測温体および試料と発熱体の熱接触の緩和時間をすべて含んでいる。(2-8)式で $\omega^2 \tau_i^2 \ll 1$, $\omega^2 \tau_e^2 \gg 1$ であれば熱容量の測定条件が満たされ、この時 T_{AC} は試料の熱容量に反比例する。実際にこの条件が成り立っていることを確認するためには、例えば ω を変えて T_{AC} を測定し、 $T_{AC} \propto 1/\omega$ となるかどうかを調べればよい。

最後にACカロリメーターの長所、短所についてまとめておく。

① 高精度が得られる。

ロックインアンプを用いて T_{AC} を与える熱電対の熱起電力を増幅すれば、相対精度にして0.1%程度が容易に得られる。

② 良い試料が得られやすい。

$2 \times 2 \times 0.1 \text{ mm}^3$ 程度という小さい試料を用いるため、結晶育成が容易であり良質な試料が得られやすい。

③ 連続測定である。

熱容量を温度などの外的変数の連続的な関数として測定できる。特に冷却しながらの測定は断熱法では容易ではないが本方法ではたやすい。

④ 熱容量の絶対値が正確でない。

試料が小さいため、測温用の熱電対線やそれを試料に接着する時に用い

* ここで述べている方式では熱を光の形で与えている。光は試料表面で吸収されるようになっており、その部分が発熱体であると考えられる。

る接着剤など試料以外の部分のもつ熱容量が試料自身の熱容量に比べて無視できない。また試料に加えた熱流を正確に知ることはむずかしい。これらの理由のため、熱容量の絶対値を正確に知ることは容易ではない。

§2.2. 単結晶の育成

まず本研究で用いた単結晶の育成法について述べる。

TGS, TGSe の合成はどちらも全く同様に行われる。以下の薬品を原料として用いた。

薬品名	製造会社	種別	含量	純度
グリシン	和光純薬	試薬特級	約99.7%	約99.9%*
硫酸	和光純薬	S.S.G.	97%	—
セレン酸	三津和化学薬品	—	98%	—

TGS の場合, グリシンと硫酸とを 3:1 のモル比で蒸留水中で反応させる。

TGSe についてはグリシンとセレン酸とを同様に反応させる。いずれも反応は約40℃で行った。

TGFB の場合は原料として次の薬品を用いた。

薬品名	製造会社	種別	含量	純度
グリシン	和光純薬	試薬特級	約99.7%	約99.9%*
フッ化水素酸	和光純薬	試薬特級	46%	—
フッ化ベリリウム	espi**	—	—	99.3%

以下, TGFB 100g を合成する場合について述べる。まずフッ化ベリリウム 15.15g (含量 15.04g) をポリエチレン製フラスコ中で蒸留水 81ml に加え, マグネットスターラによりかくはんする。完全に溶けた後, フッ化水素酸 23.74ml (= 27.87g, 含量 12.82g) を加えてかくはんを続ける。次に, グリシン 72.36g (含量 72.14g) を加え, 完全に溶けるまでかくはんを続ける。以上の反応は約40℃で行った。

各物質を合成するのに用いた原料は純度が十分でないと思われるので,

* 水分は不純物と考えない場合の推定値。

** Electro Space Products Industry (USA).

上記の反応の後、再結晶により精製を行った。まず各物質の飽和水溶液を作り、溶媒を蒸発させるかあるいは温度降下により、溶質の1/2ないし2/3を再結晶させ、残液を取り去る。これを1~3回繰り返す。この後、空気中のチリのような不溶性の不純物を除去するため、孔径0.2 μm のマイクロフィルター*を用いろ過を行い、続いて測定に用いるのに十分な大きさの単結晶を育成する。一部のTGSについては70~55°Cの温度範囲で徐冷法により行った。それ以外については蒸発法により約35°Cで結晶育成を行った。このようにして1~5 cm 径程度の大きさの単結晶が得られた。

* Sartorius - Membranfilter - GmbH.

§2.3. 測定方法

TGS, TGSe, TGF Bの単結晶からへき開とぬれ糸による切断により $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ 程度の板を切り出す。これを #1000~1500 の研磨紙により研磨し、最後に #4000 のアルミナ粉末をエタノールでといた物を用いてガラス板の上で研磨を行う。このようにして $2 \times 2 \times 0.1 \text{ mm}^3$ 程度の試料を得る。続いて両底面と側面に金を真空蒸着する。これは試料を電場ゼロの条件におくためである。蒸着後真空中に一晩放置し、その後 120°C (TGF Bでは 100°C) で5時間熱処理を行う。

試料温度の測定にはアルメル-クロメル熱電対を用いる。これは直径 $25 \mu\text{m}$ のアルメル線とクロメル線をX字状に交差させ交点を熔接したもので2対の熱電対として用いることができる。この交点の部分に試料を接着する。接着剤としてはGE7031ワニス^{*}を希釈したもの、あるいは真空グリース^{*}のいずれかを用いる。GE7031を用いた場合、約 60°C で熱硬化反応のためと思われる熱異常が現れ測定に影響するので使用できない。 100°C 以上であらかじめキュア (cure)^{**}すればこの影響は十分無視できる程度まで小さくなるが、その場合ワニス^{*}が硬化し試料が機械的にクランプされる恐れがある。真空グリースではこのような問題はないが、約 -60°C 以下で凝固に伴う熱異常を示すのでここでは使用できない。本測定では主として真空グリースを用いた。試料の上面にはアクアダッグ (aquadag) と呼ばれる炭素のコロイド状微粒子を、エタノール・トルエン 1:1 容液でとかして塗った。 §2.1 で述べたようにここではハロゲンランプの光を熱源として用いているが、アクアダッグを塗ることにより光の吸収率はほぼ 1 と見なせることになる。⁵³⁾

図2-3にACカロリメーターの構造を示す。ハロゲンランプ⁺からの光はチョッパー⁺⁺をへてガラス窓からステンレス製の試料容器内へ入る。試料は銅製の熱浴の中の空洞に収められている。通常、試料容器内は熱交換用のヘリウムガス ($0.2 \sim 1$ 気圧) で満たされている。温度制御はヒーター

* Dow Corning 製 High Vacuum Griese

** 熱硬化性樹脂を熱処理して硬化反応を起こさせること。

+ ウシオ電機 JC12V-50W型

++ 日本サーボ SM8P10型モータに同社製ギアヘッドをつけて使用。羽根は自作。なお回転数を安定化するため自作の水晶制御交流電源を用いている。

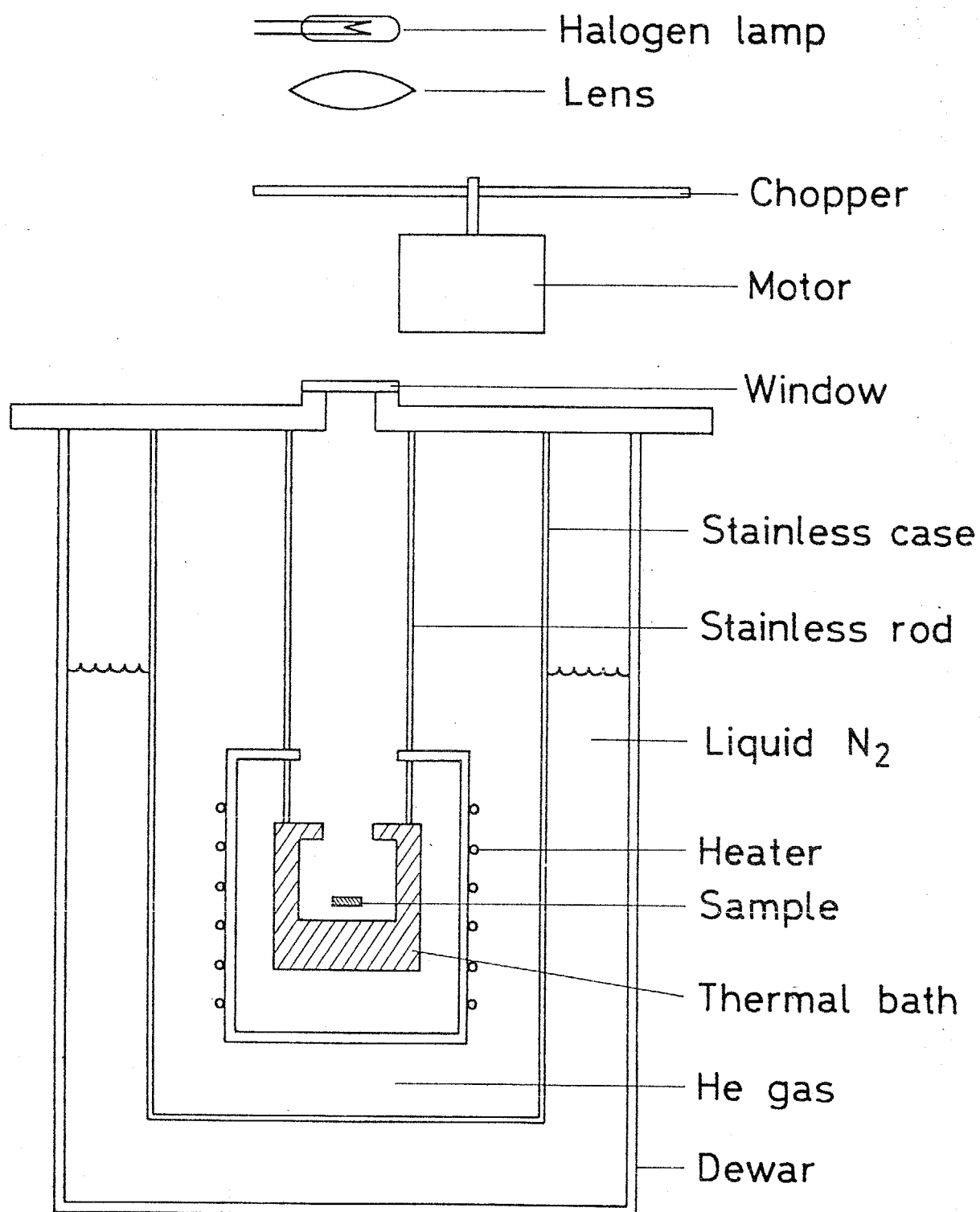


図 2-3 AC 法熱量計の構造模式図

に加える電圧を調整することにより行う。室温以下の測定では容器全体をフ
ワーキンに浸し、液体窒素を用いて冷却する。本装置では約 -180°C ~
 $+250^{\circ}\text{C}$ の温度範囲での測定が可能である。

図2-4は試料付近の拡大図である。試料は熱電対線のみによつて支
持され、熱浴の一部である基台の上方2~3 mm の位置に水平に固定されてい
る。熱電対線の各端は基台に設けられたターミナルへ接続されており、した
が、て基台と試料の温度差 ΔT が熱電対によつて測定される。基台は部厚い
銅製でその中の温度分布は無視してよい。^{*} さて ΔT は、ハロゲンランプによ
る交流的加熱のため生ずる交流成分 T_{AC} と、直流成分 T_{DC} とに分解できる。
すでに述べたようにX字状の熱電対線は2対の熱電対として用いることができ
るので、これらにより T_{AC} と T_{DC} とを独立に測定する。 T_{AC} は試料の
熱容量に逆比例している。本装置ではロックインアンプ^{**} を用いて T_{AC}
を測定する。基台の温度を T_B とすれば、試料の温度は $T_B + T_{DC}$ で与え
られる。 T_B は白金抵抗体により測定する。通常の測定条件では T_{DC} は
0.5 K 以内、 T_{AC} は 0.02 K rms 程度である。

最後に誤差について述べておく。まず熱容量の精度は T_{AC} をロック
インアンプで増幅する際のSN比、ハロゲンランプの明るさ及びチョッパの回
転周波数の安定性により決定され、0.1% 程度である。一方熱容量の絶対
値についての誤差、すなわち確度については、§2.1で述べたように本方法
ではあまり期待できない。このため次節で示す熱容量の測定結果は任意尺度
を用いて示してある。温度の測定確度は T_B の測定確度によつてほぼ決定さ
れ、本装置では約 0.1 K である。また温度の測定精度は、 T_B 、 T_{DC} そ
れ自体の測定精度から来るものは約 4 mK である。しかしながら、温度分解
能としては本方法の場合試料温度が T_{AC} の振幅で振動しているため、これが
限界となる。すなわち、 $0.02\text{ K rms} \cong 0.05\text{ K p-p}$ が本装置における
温度分解能である。

* このことはハロゲンランプの光を当てない時の T_{DC} を測定することにより見積る
ことができる。毎分十分の数 K 以内という通常用いる温度変化速度のもとでは
この T_{DC} の値はせいぜい百分の数 K 以内である。

** PAR社製 124L型に同社製トランスフォーマー 190型 (1:100) をつけて使用。

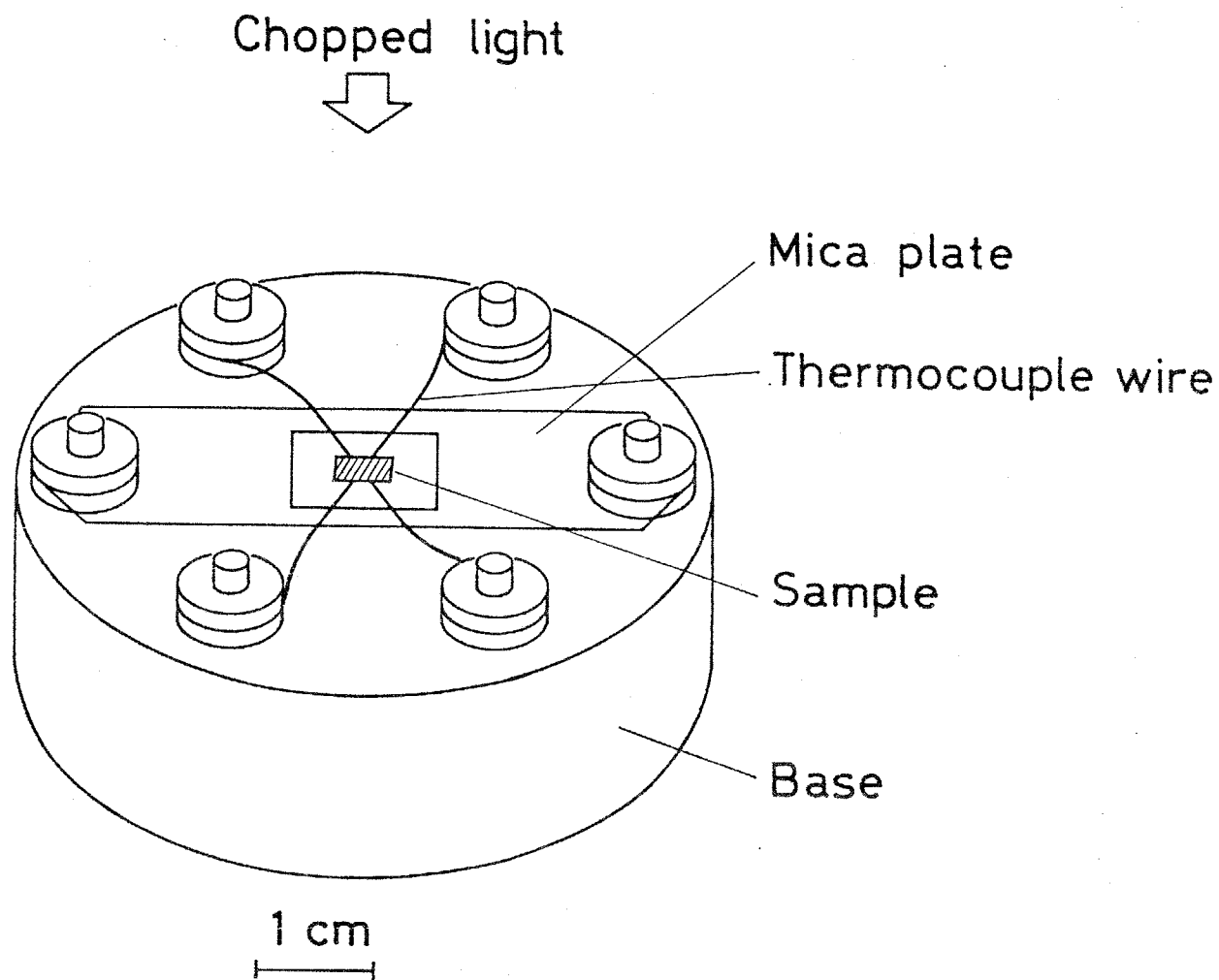


図 2-4 AC法熱量計の試料付近のようす。

試料の下側の面には直径 $25\mu\text{m}$ のアルメル-クロメル熱電対線が接着されており、試料はこの熱電対線のみにより支えられる。熱電対線は図のように中央に四角い穴をあけたマイカ板に接着剤で固定される。このようにして試料は基台の上方 $2\sim 3\text{mm}$ の位置に水平に固定される。熱電対線の端は基台に設けられた銅製のターミナルに接される。このターミナルは基台と熱的には接がれており、電気的には絶縁されている。

§2.4. 測定結果およびその試料の質との関係についての吟味

図2-5~7にそれぞれTGS, TGSe, TGFbの熱容量の温度依存性について得た測定結果を示す。ここに示した結果はいずれも冷却時のものである。図からわかるように三物質いずれにおいても顕著な入形の異常が見られる。Tc以下における異常は50K以上にわたる広い温度範囲で見られる。またTc付近でのピークの鋭さはTGS, TGFb, TGSeの順に増大する。とくにTGSeにおいては発散的と言、てよいほど顕著な異常熱容量が見られるが、これは序章でも触れたようにTGSeの常圧における転移が三重臨界点に極めて近いということが現れているものと考えられる。実際、三重臨界点においては平均場近似の範囲ですでに、熱容量がTc以下で $\alpha = 1/2$ の臨界指数で発散することが示される。

さて、Tc以上においてもわずかながら熱容量の異常が見られるが、少くとも図2-5~7のスケールではわかりにくい。また、従来の他の研究者による測定結果や理論的予測によればTc以上での異常熱容量は対数的という弱い温度変化をする。このような場合は異常部分を見積る際の正常部分のとり方のわずかな違いが大きく影響するから、正常部分の決定は慎重に行う必要がある。本研究ではTc以上の40~70K以上を含む広い温度範囲にわたって測定を行い、正確に正常部分が決められるようにした。T-Tc \geq 20Kの部分に直線をフィットして得た正常部分を図中に破線で示す。この正常部分によると、Tcより十分低温側では異常部分はなめらかにゼロに近づくように見え、一応自然である。またTcより十分高温での測定値のグラフがかなり直線的であることと、さらに以下で行う議論は $|T-Tc| < 10 \sim 20K$ という、図2-5~7から見ればTc付近の比較的狭い範囲内であることなどから、ここで用いた正常部分の決め方は無理のないものであると思われる*。

図2-8~10はこのようにして決定した異常熱容量 ΔC_p^E をTc以上について片対数プロットしたものである。なおTcは、熱容量の測定に用いる試料について前もって各方向の誘電率を100kHzで測定し決定した。

* これに関しては§6.2.2で再び触れることにする。

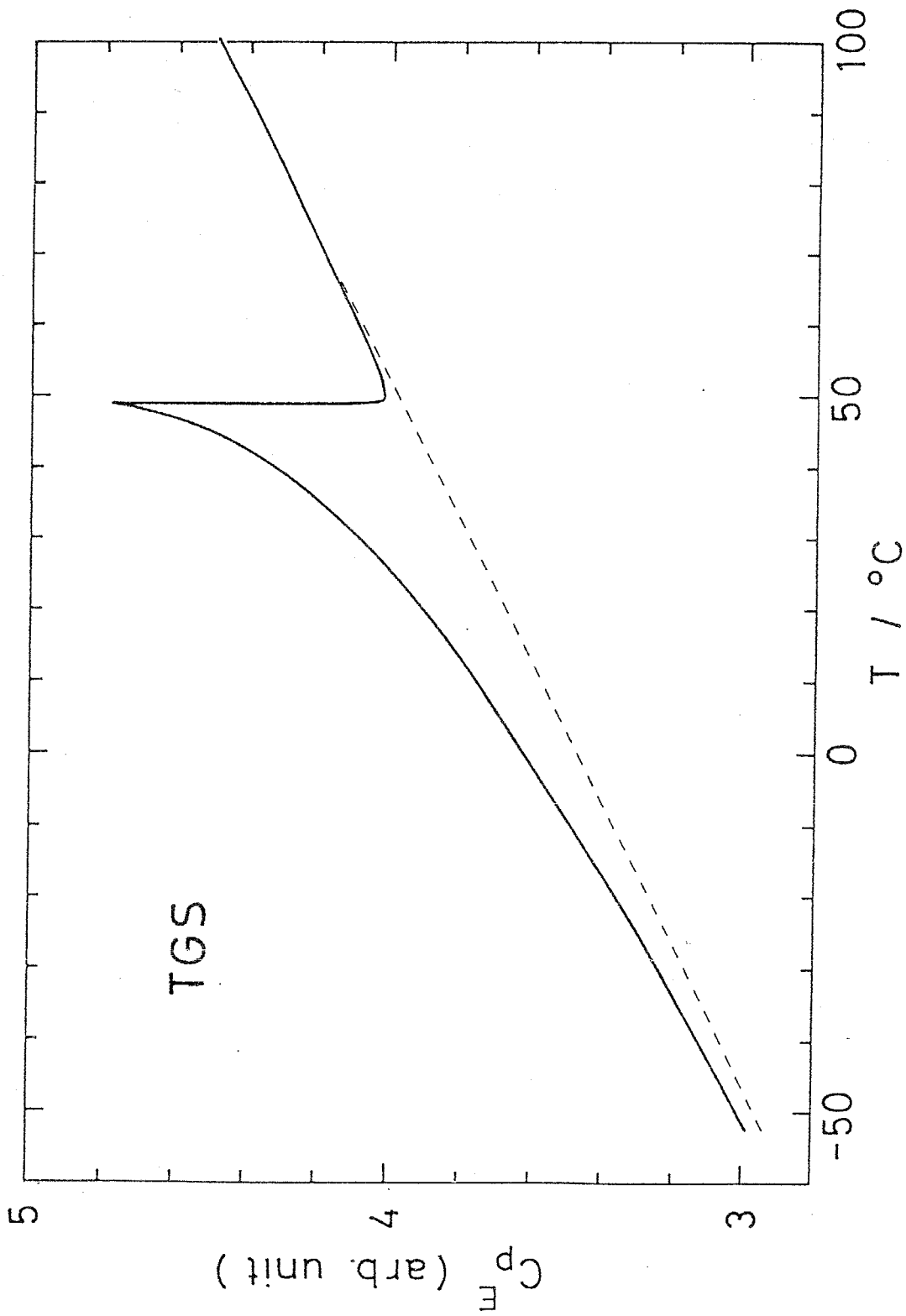


図2-5 TGSの熱容量の温度依存。破線は正常部分を示す。

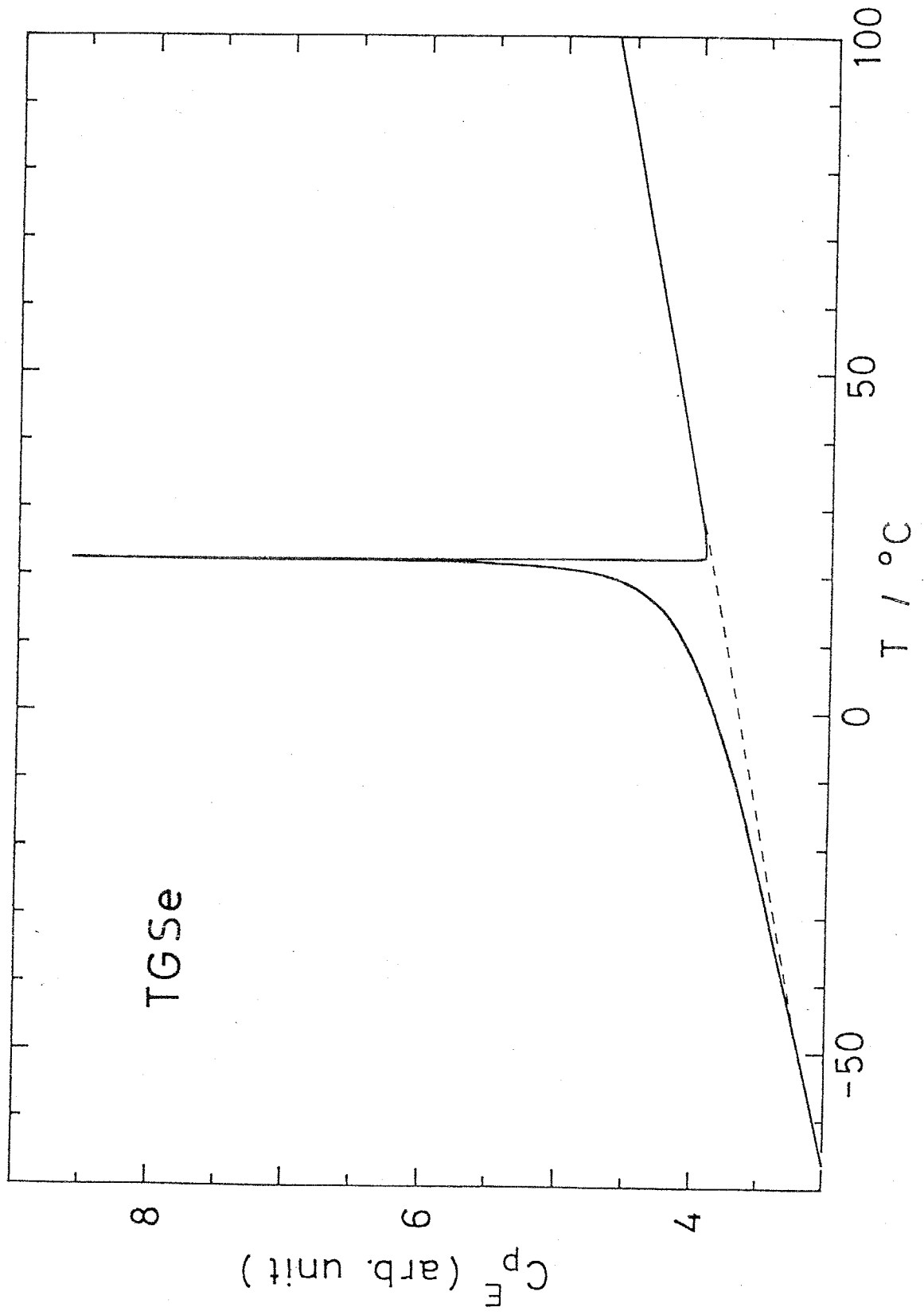


図2-6 TGSeの熱容量の温度依存。破線は正常部分を示す。

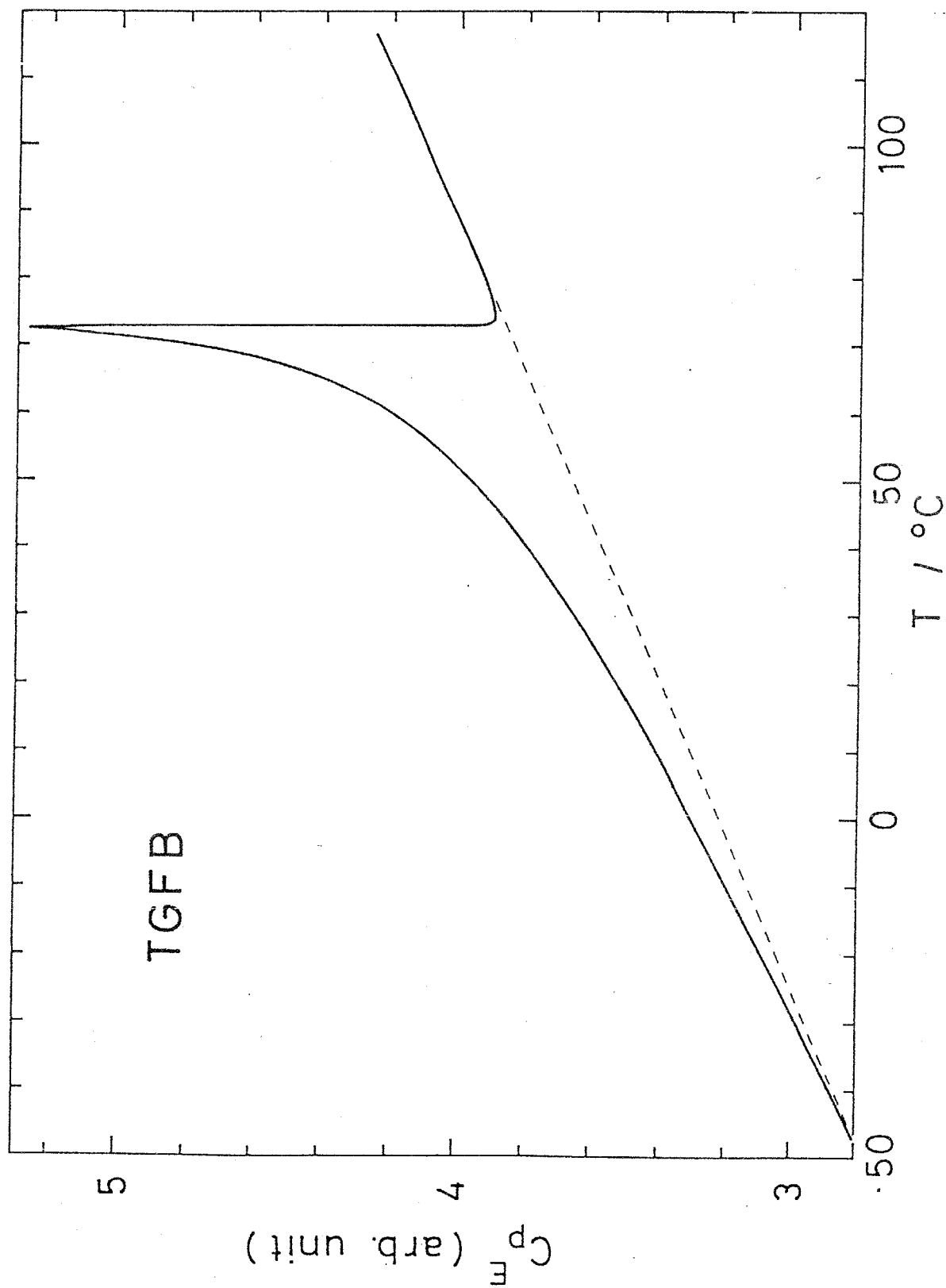


図2-7 TGFBの熱容量の温度依存。破線は正常部分を示す。

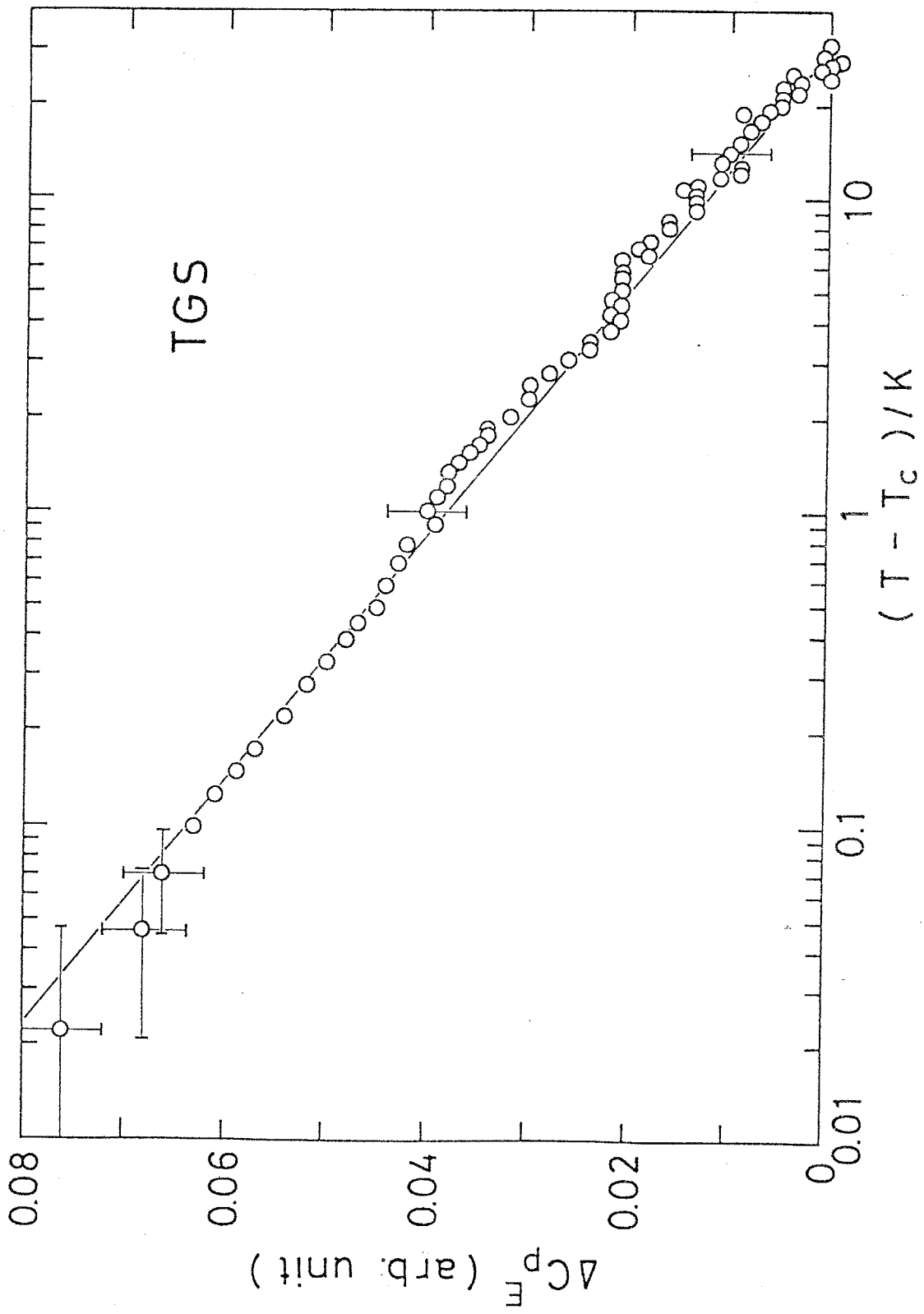


図2-8 TGSの異常熱容量 ΔC_p^E の T_c 以上における片対数プロット

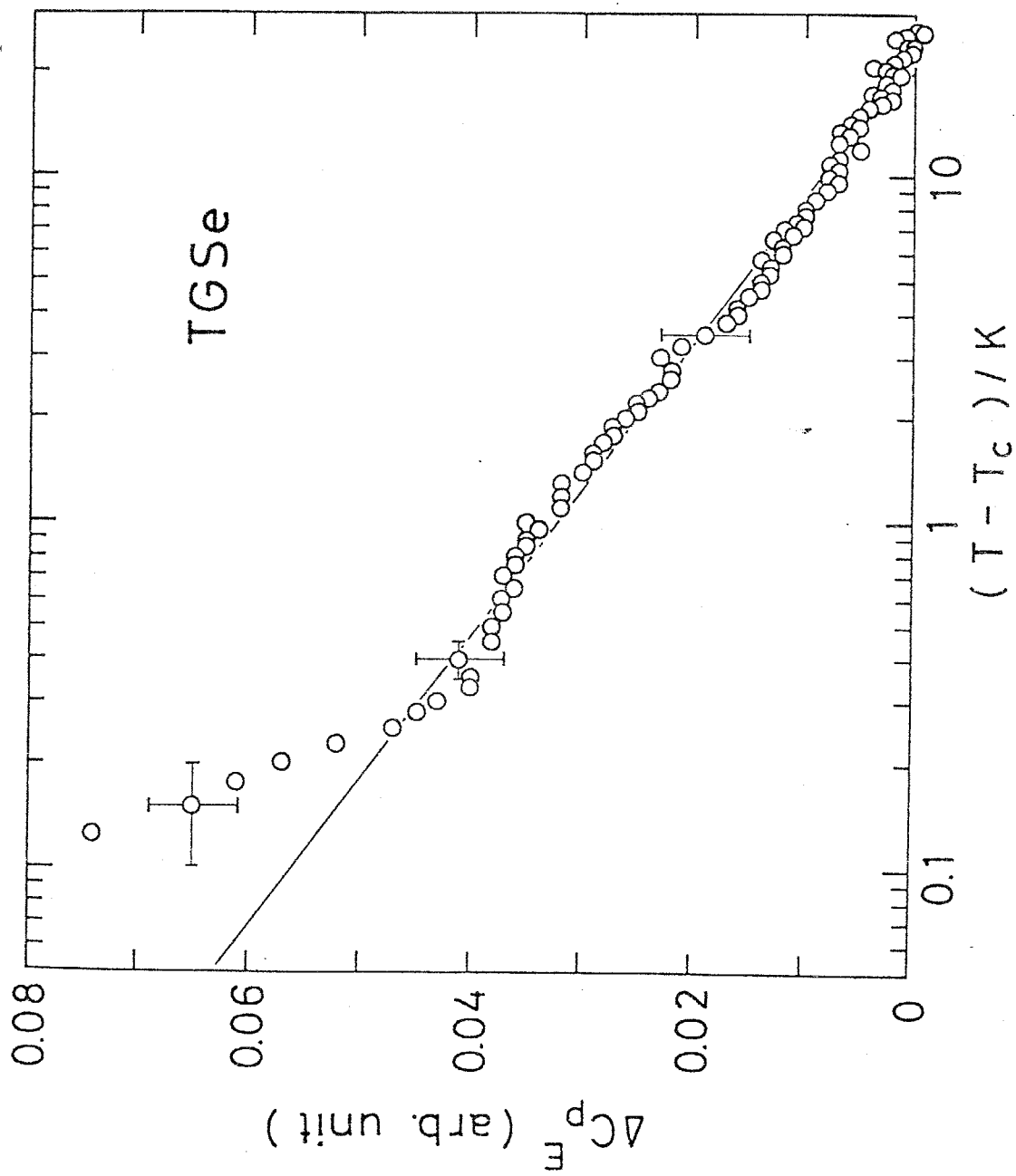


図2-9 TGSeの異常熱容量 ΔC_p^E の T_c 以上における片対数プロット

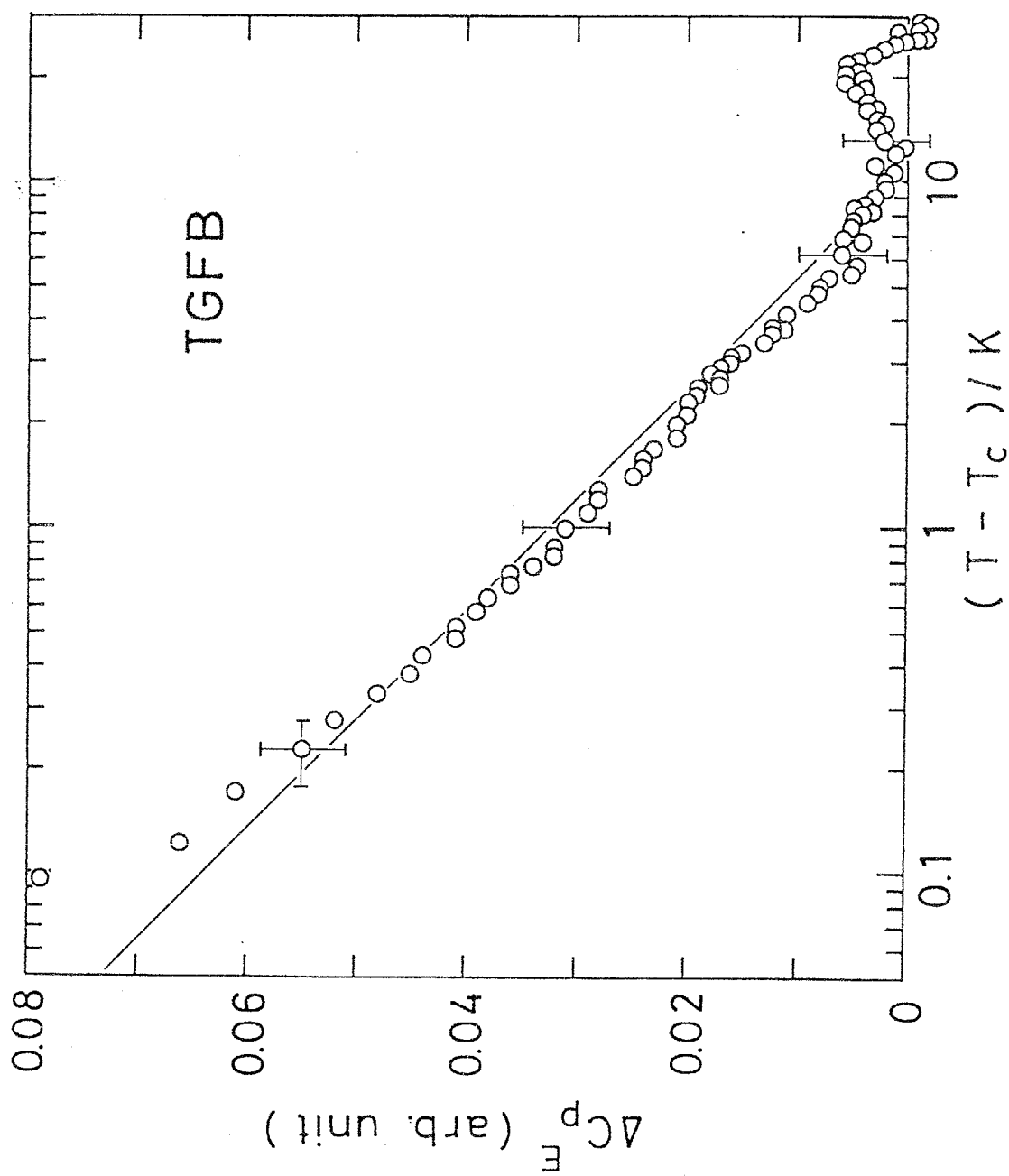


図2-10 TGFBの異常熱容量 ΔC_p^E の T_c 以上における片対数プロット

図2-8~10を見るといずれの場合も $T-T_c$ にして2~3桁にわたって直線関係が見られ、異常熱容量が対数的に温度依存していることがわかる。^{*} この結果はゆらぎを考慮した理論による予測と一致しており、異常熱容量が臨界的ゆらぎにより生じていることが期待される。しかし一方、これらの異常は極めて小さいので、試料の不完全性などにより生じている可能性もある。そこで我々は次の点について吟味を行った。

(試料の厚さとの関係)

まず、熱容量の測定値が試料の厚さを変えた場合どのように変化するかを調べた。このことは次の二点から重要である。① ACカロリメーターにおいては厚さが0.1mm程度のかなり薄い試料を用いているので、試料の表面の性質によりわずかな異常が現れる可能性がある。その場合、試料を薄くするほど表面層が占める割合が増し、従って異常が大きくなるはずである。② §2.1でも述べたように、測定された熱容量には熱電対線、接着剤などの熱容量も含まれている。これらの付加熱容量が占める割合は、試料が薄いほど大きい。従って試料の厚さに対する依存性から付加部分の大きさを見積ることができる。

図2-11は、 T_c 以下の異常熱容量の厚さ依存を知るために、TGSの T_c での熱容量のとびの大きさ δC_p を T_c 直上での C_p の値で割った量、すなわち $(\delta C_p / C_p)$ を試料の厚さ d の逆数に対してプロットしたものである。このグラフを厚さ無限大の位置に外そうすれば試料以外の熱容量が無視できる場合の値が求められる。図には Taraskin⁵⁴⁾ および Strukov⁴⁸⁾ が断熱型熱量計を用いて測定した $\delta C_p / C_p$ を示してあるが、我々の測定値から外そうした値とはほぼ一致している。この結果から、厚さ $100\mu\text{m}$ の試料の場合、観測される熱容量の内約15%が試料以外の付加物によるものと見積ることができる。

T_c 以上での異常量は小さく、正常部分のとり方による誤差が比較的大

* 異常熱容量の温度依存が対数的であるということは、他にも、指数法則 $(A/\alpha) \cdot (T/T_c - 1)^{-\alpha}$ の形でデータを整理すると指数 α として0に近い値が得られることによっても確かめられた。たとえばTGSで $T - T_c \leq 5\text{K}$ のデータを用いた場合、 $-0.10 \leq \alpha \leq +0.05$ で良いフィットが得られ、 $\alpha = -0.03$ で平均残差が最小となった。

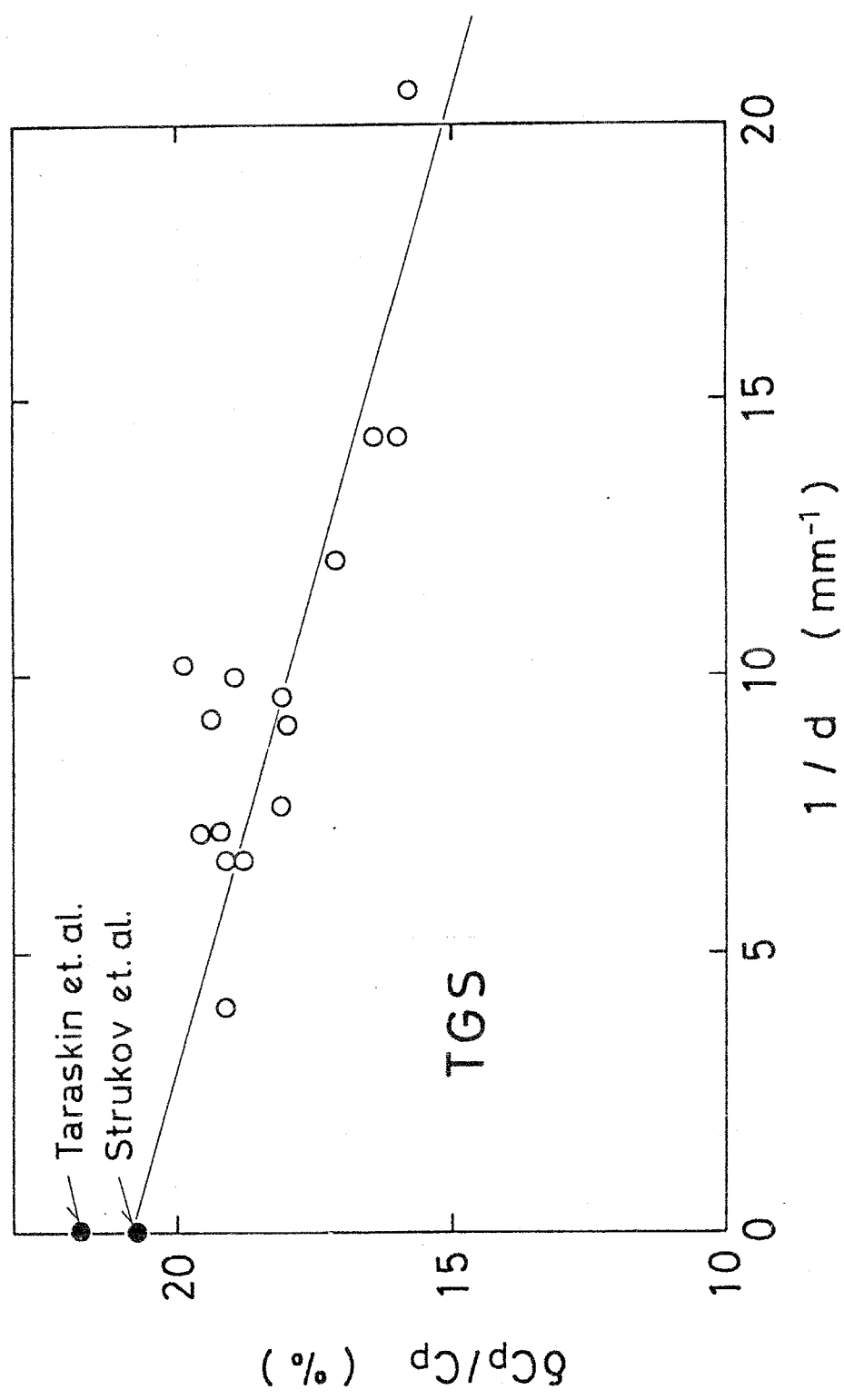


図2-11 TGSのTcにおける熱容量のとりとびdelta CpをTc通上でのCpの値で割った量delta Cp/Cpと試料の厚さdの関係。白丸が測定点。また黒丸はTaraskinら⁵⁴⁾およびStrukovら⁴⁸⁾が断熱法を用いて得た値。

さい。異常量の目安として図2-8~10のような片対数プロットの傾きをとることにする。これは普通、対数異常の『振幅』と呼ばれる量である。これを厚さの逆数に対してプロットすると図2-12のようになる。もしも T_c 以上での異常が表面層によるものならばこのグラフは原点を通る直線になるはずであるが、このように誤差程度の変動が見られるにすぎない。従って T_c 以上での異常は試料の表面の性質によるものでないと考えられる。

(試料の不完全性について)

試料内の不純物、格子欠陥、内部応力、内部電場などの試料の不完全性により転移にぼけ (smearing) が生じ、 T_c 以下の異常が T_c 以上に尾を引く可能性がある。我々は試料の質を向上させるため次のような処理を行って異常のようすについて調べた。

- ① 試料内の応力、内部電場などを除去するため、 120°C で5時間程度保温した後、徐冷を行ういわゆるアニール処理を行う。
- ② 化学的不純物を除くため、単結晶育成に先立ち1~3回再結晶を行う。
- ③ 結晶中に空気中のチリのような不純物が入るのを防ぐため、単結晶育成に先立ちマイクロフィルターによる濾過を行う。
- ④ T_c 以下の温度で単結晶を育成すると分域構造に起因する不均質が試料内に生ずる恐れがあるので T_c 以上で育成を行う。これは TGS および TGSe についてのみ行った。

もしも T_c 以上における異常熱容量が試料の不完全性によるものであれば、異常の大きさは試料の質によって変化すると考えられる。しかし、①~④の処理を行ったものと、少くともその一部を行わなかったものについて T_c 以上における対数異常を比較すると、振幅や、異常の見られる温度範囲には、差が見られなかった。従って対数異常は試料の不完全性によるものではないと考えられる。これに対し、 T_c のごく近傍 (たとえば図2-9においては $T - T_c \leq 0.3\text{K}$ の範囲) では、対数的温度依存からの外れが見られることが

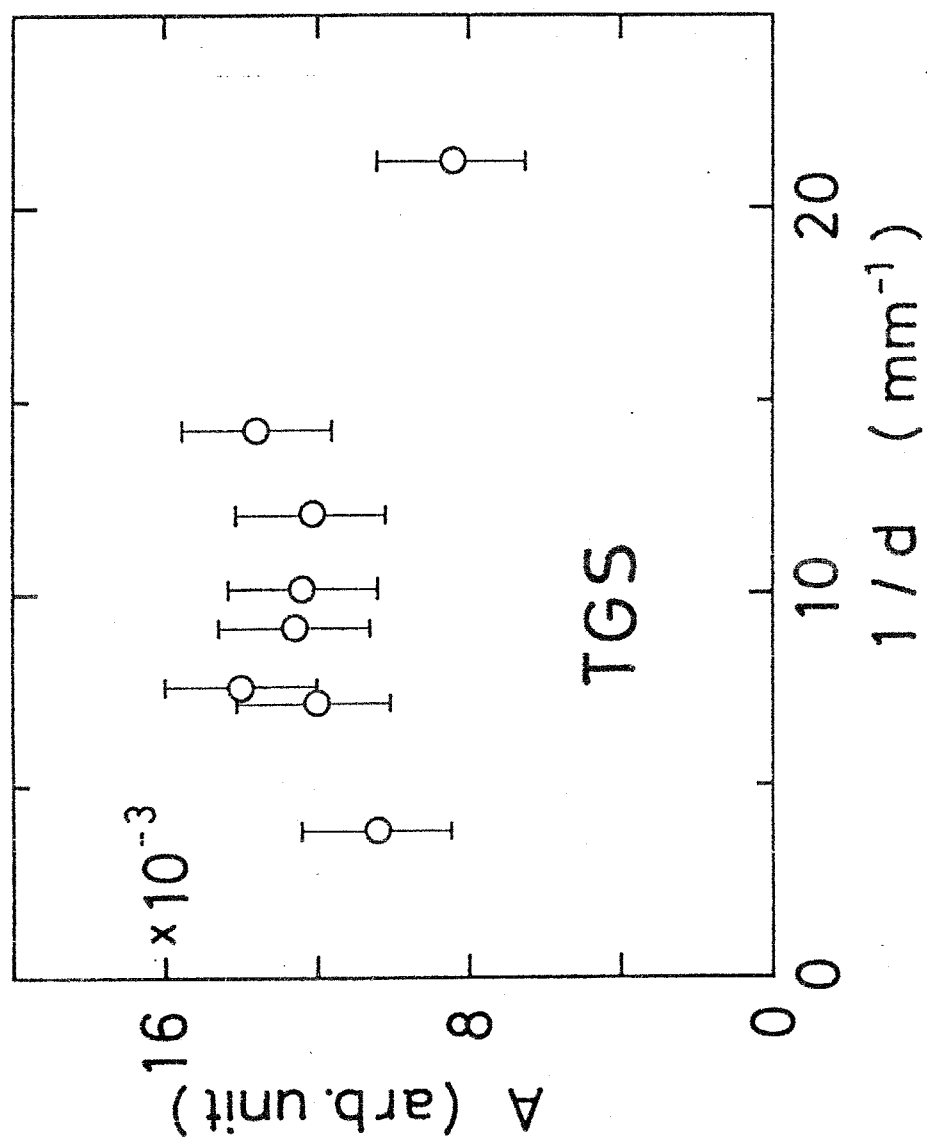


図 2-12 TGS の T_c 以上における熱容量の共振線の振幅 A と試料の厚さ d の関係。

あるが、この外れの程度は試料により異なることが見い出された。従ってこの対数的温度依存からの外れは試料の不完全性によるものであると予想される。

以上のことをさらに吟味するため我々は試料に γ 線を照射し、人工的に格子欠陥を作った場合についても調べた。^{*} 照射には Co^{60} を線源として用い、 $0.66 MR/hr$ の照射速度で行った。以下に示す結果は室温で照射を行ったものであるが、 T_c 以上で行った場合も同じ結果が得られた。図2-13にTGSの T_c 以上における異常熱容量と照射量との関係を示す。照射によって T_c は $2.3 K/MR$ の割合で下がるが、各照射量における T_c を用いて得られる $T-T_c$ をプロットしてある。対数的温度依存をする部分は照射によって変化しないが、 T_c 直上における対数的温度依存からの外れは照射量が増し、従って格子欠陥の密度が増すにつれて増大している。

以上の結果から考えて、 T_c 以上で観測された対数異常は試料本来の性質によるものであり、従って、臨界的ゆらぎにより生じているものであると考えられる。

表2-1は今回得られたTGS, TGSe, TGF Bにおける T_c 以上での対数異常と、TGSについての他の研究者によって報告された同様な異常^{**}についてまとめたものである。それぞれ $A, \Delta T_0$ は対数異常の振幅、温度範囲を表わし、異常熱容量はこれらを用いて

$$\Delta C = -A \ln \frac{T-T_c}{\Delta T_0} \quad (2-9)$$

の形に書くことができる。すでに述べたように我々のACカロリメーターでは今のところ熱容量の絶対値を正確に知ることができないので、他の研究者の報告した値^{48,55,20}と比較し、我々の測定値には10~20%の付加熱容量が含まれることを考慮して絶対値を決定した。それによれば図2-5~10におけるたて軸の1任意単位はTGS, TGSe, TGF Bについてそれぞれ0.64, 0.68, 0.77 J/cm³·Kに相当すると推定される。ただしこの見積りに含

^{*} γ 線照射は東京工業大学理学部応用物理学科 Co^{60} 照射室で行われた。

^{**} $\Delta C \sim (1 + 3\epsilon \ln t_0/t)^{1/3} - 1$ の形に整理したものもあるが、その場合 $\epsilon \ll 1$ として展開し、 $\Delta C \sim \epsilon \ln t_0/t$ として比較した。

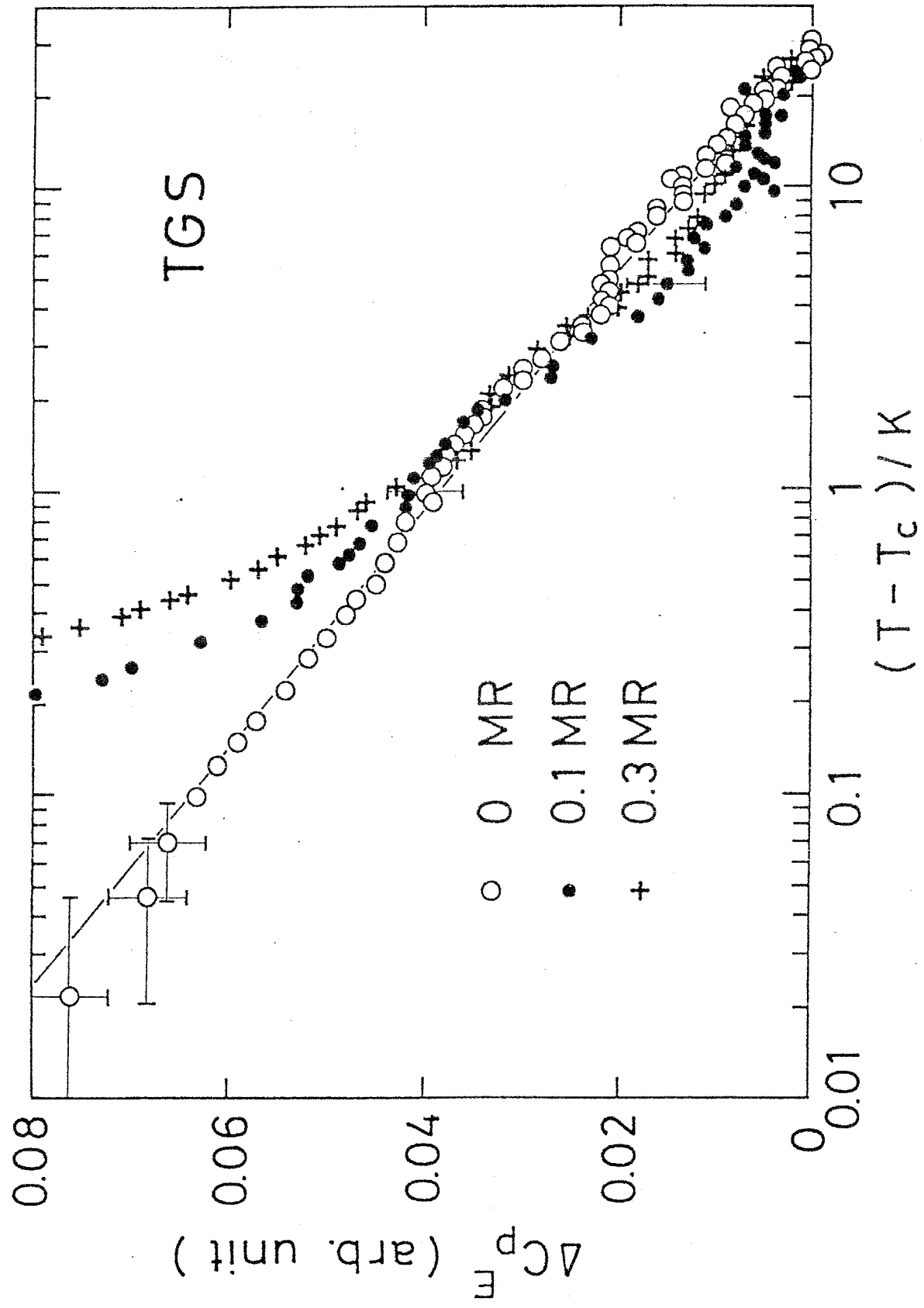


図2-13 TGSの T_c 以上における異常熱容量 ΔC_p^E に及ぼす γ 線照射の影響

表2-1

TGS系強誘電体の熱容量における T_C 以上の
対数異常の振幅 A および 温度範囲 ΔT_0

物質	測定者	$A/\text{erg}\cdot\text{cm}^{-3}\text{K}^{-1}$	$\Delta T_0/\text{K}$
TGS	Grindlay ³⁰⁾	1.97×10^6	1.2
"	Taraskin et.al. ³²⁾	1.34×10^6	0.06
"	Tobón and Gordon ³³⁾	10.3×10^4	3.3
"	present work	7.5×10^4	30
TGSe	present work	6.8×10^4	24
TGFB	present work	10.2×10^4	11

まれる誤差は、従って A の値についての誤差も、約 20% であると予想される。

TGS について我々の結果と他の研究者による報告を比較してみると、振幅 A の値は Grindlay³⁰⁾、Taraskin³²⁾ によるものが他に比べて 1 桁以上大きい。Strukov⁴⁶⁻⁴⁸⁾ によれば、これらは結晶の不完全性により生じた異常を観測していたためである。Tobón と Gordon³³⁾ による振幅は我々の値に近いが温度範囲 ΔT_0 は数分の 1 しかない。この理由は明らかではないが一つの可能な原因として正常部分のとり方が考えられる。すでに述べたように今の場合異常が小さく温度依存も弱いので正常部分のとり方が少し違っただけでも結果に（とりわけ ΔT_0 に対しては顕著に*）大きく影響する。我々は 100°C 付近まで測定を行なったが Tobón と Gordon は 80°C まで行った。測定精度についても我々の方がやや良いようである。

ここで得られた結果の定量的解析、議論は第 6 章で行うことにする。

*これに関しては §3.2 も参照のこと。またこの理由を簡単に言うなら、正常部分のとり方の誤差——たとえば測定温度範囲が十分広くないためによる——はたいていの場合 $\Delta C_p - \ln T$ の片対数プロットを上下方向に平行移動する形で影響するからである。

第3章 熱膨張の測定

§3.1. 測定原理および測定方法

本研究では静電容量法を用いて熱膨張を測定した。この方法では試料の熱膨張を静電容量の変化に変換して測定する。本研究で使用した静電容量型熱膨張計の試料付近の構造を図3-1に示した。 P_1 , P_2 および R はそれぞれ熔融石英でできた円板, リングである。試料 S は P_2 の上に置かれている。この際, はねや接着剤は用いず試料の自重のみによって固定されているので不要な応力が試料に加わる恐れがない。 P_1 の下側の面には電極 E_1 およびガードリング G が, 試料の上側の面には電極 E_2 が金蒸着によりつけられている。ガードリングを用いるのは, 以下で述べる平行板コンデンサの式に電極の縁の効果や試料の電極と平行な方向についての熱膨張の影響が入らないようにするために, これにより計算が簡単になる。

電極 E_1 , E_2 の間隔 d , 試料の厚さ l , およびリング R の厚さ h の間には次の関係が成り立つ。

$$l = h - d, \quad (3-1)$$

ただし蒸着膜の厚さは $1 \mu\text{m}$ 以下で十分小さいから無視した。電極 E_1, E_2 の形成する平行板コンデンサの静電容量は,

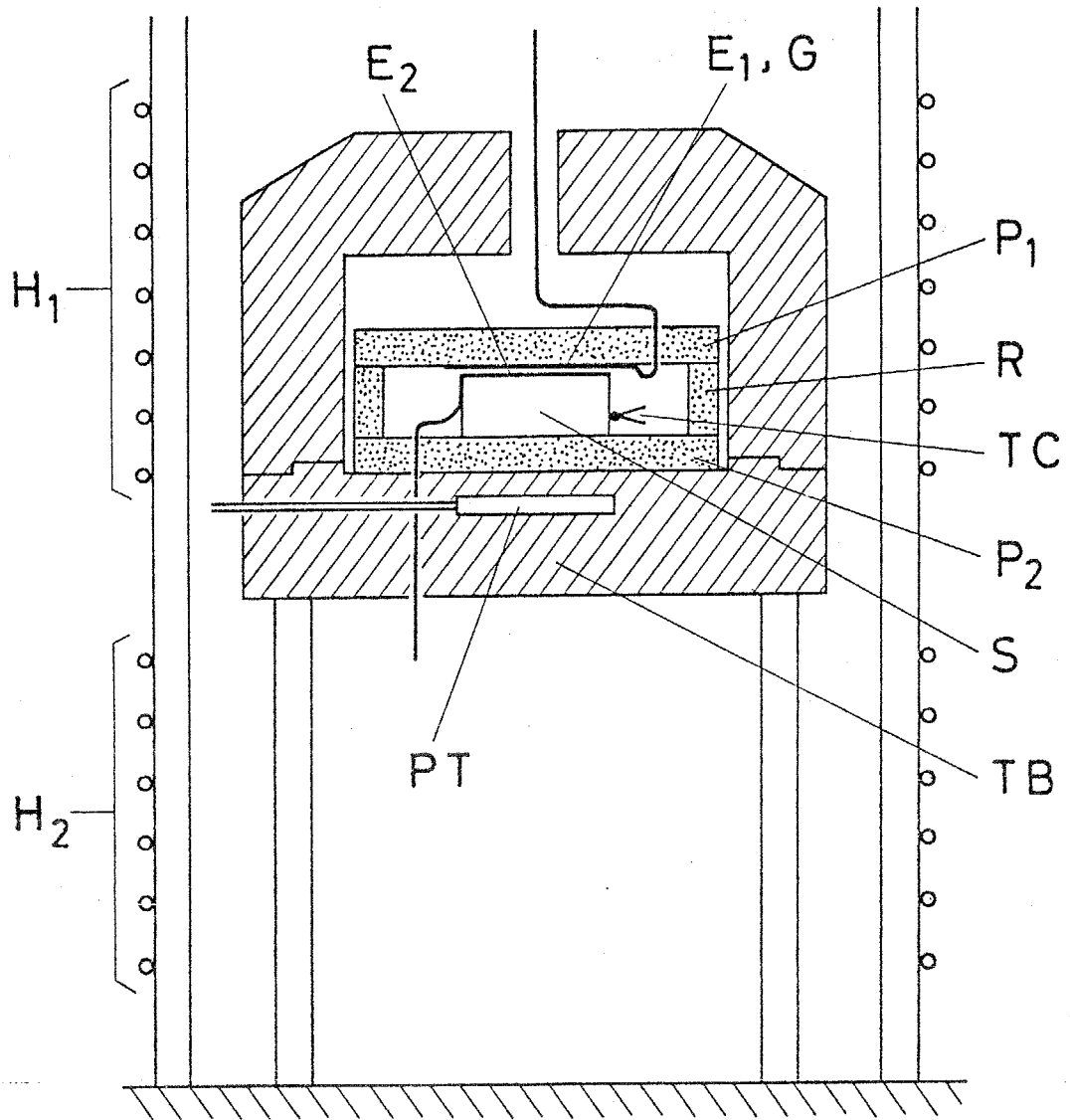
$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (3-2)$$

で与えられる。ただし ϵ_0 は真空の誘電率,* A は電極面積** である。

A および l は熔融石英の熱膨張に従って変化することに注意すれば, (3-1) 式と (3-2) 式から,

* 試料ホルダー中にはヘリウムガスを満たすが, その比誘電率は十分 1 に近い。例として 1 気圧 20°C では 1.0000650 (理科年表による) である。

** E_1 のまわりにガードリング G がつけられているのでこの電極面積とは電極 E_1 の面積ということになる。



四 3-1 熱膨張測定装置の試料付近のようす。

S: 試料; P₁, P₂: 熔融石英円板; R: 熔融石英リング; E₁, E₂: 電極; G: ガードリング; TC: 熱電対; PT: 白金抵抗; TB: 基台(銅製); H₁, H₂: ヒーター。

$$l = h_0 [1 + \beta_g (T - T_0)] - \frac{\epsilon_0 A_0}{c} [1 + 2\beta_g (T - T_0)]$$

(3-3)

を得る。ここで h_0 , A_0 は基準温度 T_0 における h , A の値であり、また $\beta_g (\cong 5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1.56})$ は熔融石英の熱膨張係数である。^{*} 実際には $2\epsilon_0 A_0 / c \approx 2d \ll h$ であるので、

$$l \cong h_0 [1 + \beta_g (T - T_0)] - \frac{\epsilon_0 A_0}{c} \quad (3-4)$$

としてよい。(3-4)式を用いれば、 c を測定して l を知ることができる。

次に試料の作製について述べる。測定に用いる試料は柱状の形をしており、両底面は熱膨張を測定しようとする方向に垂直にならなければならない。§2.2. で述べた方法で育成した TGS, TGSe の単結晶からへき開とぬれ糸による切断とにより断面 $12 \times 12 \text{ mm}^2$ 、厚さ 8 mm 程度のこのような柱状試料を切り出す。両底面は a^* (a^* 軸は bc 面に垂直にとる)、 b 、あるいは c 軸に垂直になるようにしてある。研磨に先立ちまず $100 \sim 120^\circ \text{C}$ で6時間程度アニールを行う。続いて治具を用いて両底面を約 5.9 mm の厚さまで、平行度 $\pm 3 \sim 4 \mu\text{m}$ 以内で研磨する。平行度が悪いと(3-2)式の平行板コンデンサの式に誤差が生ずるため、この程度の平行度が必要である。研磨の方法は、まず荒研磨が必要な場合は水を浸した汙紙の上で行い、以後は下にガラス板を敷いた研磨紙を用いて #1500 まで研磨を行う。

続いて、試料の一つの底面と、側面のうち両側の b 面に金電極を真空蒸着する。底面の電極は熱膨張測定用で、図3-1の E_2 に相当する。また b 面の電極は試料を電場ゼロの条件に保つためのものである。 b 面の電極は短絡する必要があるが、底面の電極とは接続してもしなくてもよい。^{**}

^{*} 熱膨張係数を表わす記号としては α を用いるのが普通のようにあるが、ここでは熱容量の臨界指数 α との混同をさけるため、 β で熱膨張係数を表わす。
^{**} 実際には b 軸試料では接続し、 a^* および c 軸試料では接続せずに測定を行った。

試料は蒸着後1晩真空中に放置し、その後もう一度120~130°Cで6時間アニールを行う。この後、熱膨張測定用電極に直径80 μm の銀線をリード線として銀ペーストを用いて取付ける。さらに直径25 μm の素線を用いたアルメル-クロメル熱電対を裏面でない方の側面に希釈したGE7031ワニスで接着する。

静電容量の測定は研究の前半、すなわちTGSについての測定の大部分では安藤TR1B型交流ブリッジとロックインアンプPAR124を用いて行い、精度 $\Delta C \cong 10^4$ pFを得た。また後半、すなわちTGSの測定の一部とTGSeについての測定ではGR1620型容量測定装置を用い、 $\Delta C \cong 10^5$ pFを得た。本装置での代表的条件として $A \cong 0.5$ cm²、 $d \cong 60$ μm を用い、熱膨張の測定精度はそれぞれ $\Delta l \cong 10^{-7}$ cm、 10^{-8} cmとなる。

熱膨張係数 β は、相隣る二つの測定温度での熱膨張の測定値 $\Delta l(T_1)$ / l_0 および $\Delta l(T_2)$ / l_0 から、

$$\beta \left(\frac{T_1 + T_2}{2} \right) = \frac{1}{T_2 - T_1} \left[\frac{\Delta l(T_2)}{l_0} - \frac{\Delta l(T_1)}{l_0} \right] \quad (3-5)$$

として求めた。従って β の精度は $|T_2 - T_1|$ の大きさと精度、 $\Delta l/l_0$ の精度により異なるが、代表的条件のもとでは $\Delta\beta \cong 1 \sim 5 \times 10^{-7}$ K⁻¹である。

TGS, TGSeの試料について測定する前に、銅の標準試料を用いて測定を行い、熱膨張計の校正を行った。この結果、TGS等について測定された熱膨張係数の絶対値は、誤差2~3%以内で信頼できるものと予想される。

試料の温度の測定は次のように行う。図3-1に示すように試料は銅でできた部厚い容器中に収められている。この容器の基台の部分TBの温度 T_B を、基台中の試料のすぐ下の部分に埋込まれた白金抵抗体PTにより測定する。さらに基台と試料の温度差 ΔT を、試料側面に接着したアルメル-クロメル熱電対により測定する。この熱電対線は基台に設けた銅製ターミナル

に接されており、示差熱電対となっている。また、熱電対線は直径 $25\mu\text{m}$ という細いもので接着には GE7031 接着剤をうすめて使用しているから、熱電対線に浴びての熱伝導による誤差が小さく試料に応力が加わる恐れも少ない。試料の温度は $T_B + \Delta T$ で与えられる。

測定に際しては温度を階段状に時間変化させ、各温度で試料が熱平衡に達した後、測定を行う。温度制御は PT で検出した温度を微積分機能を持つ帰還増幅器により増幅し、ヒータ H_1, H_2 に流す電流を制御することにより行う。温度の安定度は通常 0.2mK 以内である。温度分布については ΔT がよい目安になると考えられる。実際、試料付近にいくつかの熱電対を置いて調べたところ試料内の温度分布は ΔT と同程度以下であることが確かめられた。そこで測定においては ΔT がなるべく 0 に近づくように H_1, H_2 に流す電流の比を調整した。ほとんどの場合 ΔT は 0.02K 以内である。なお、温度分布を小さくするため試料、銅製容器、ヒータ等を収めたステンレス容器内は 0.1 気圧程度のヘリウムガスを満たしてある。本装置での温度の測定精度は $0.2 \sim 0.5\text{mK}$ 、また確度は 0.1K 程度である。

§3.2 測定結果

TGSの熱膨張の測定は約 35°C から 100°C までの温度範囲で行った。図3-2にTGSの α^* , ϵ , c 軸方向の熱膨張係数 β_1 , β_2 , β_3 の測定結果を示す。ただしこれは T_c 付近について示したもので 70°C 以上の部分は省いてある。測定はすべて冷却方向で行った。転移に伴う異常は熱容量の場合とよく似た入形をしており、その大きさは β_1 , β_2 , β_3 の順に増大する。

転移に伴う異常部分を求めるために熱容量の場合と同様、 $T-T_c \geq 20\text{K}$ の部分に直線を fit して正常部分とする。これらを図中に実線で示す。

図3-3は T_c 以上 100°C までの範囲について縦軸を拡大して示したものであるが、熱容量の場合と同じく T_c の上約 10K の範囲で異常が見られる。

この異常部分を片対数プロットすると図3-4のようになり、対数的温度依存をすることがわかる。

Schürmann⁵⁾,³⁴⁾ Imai,³⁶⁾ および Deguchi¹⁸⁾ はいずれもTGSの β_2 について対数異常を報告している。それらの振幅、温度範囲を今回の ϵ 軸についての結果と比較したものが表3-1である。異常部分は(2-9)式と同様な形で与えられる。Schürmannらのものは振幅がとびぬけて大きく、温度範囲が極めて狭いことから、熱容量におけるTaraskin³²⁾, Grindlay³⁰⁾の場合と同様(§2.4参照)、試料の不完全性によって生じている可能性が大きい。我々の得た振幅はDeguchiによる値とよく一致しており、Imaiによるものにも近いが温度範囲はいずれとも異なる。この原因は熱容量の場合と同じく、正常部分のとり方によると考えることができる。Deguchiは、 $9\text{K} \leq T-T_c \leq 21\text{K}$ の部分に直線を fit して正常部分とした。我々は $T-T_c \geq 20\text{K}$ の部分を用いたが、仮に我々のデータを用いて $9\text{K} \leq T-T_c \leq 21\text{K}$ の部分から正常部分を求めてみると、 $A^{\beta} = 1.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $\Delta T_0^{\beta} = 9\text{K}$ となり、Deguchiの結果に近くなる。

TGSeについては T_c 直下から約 100°C までの温度範囲で測定を行

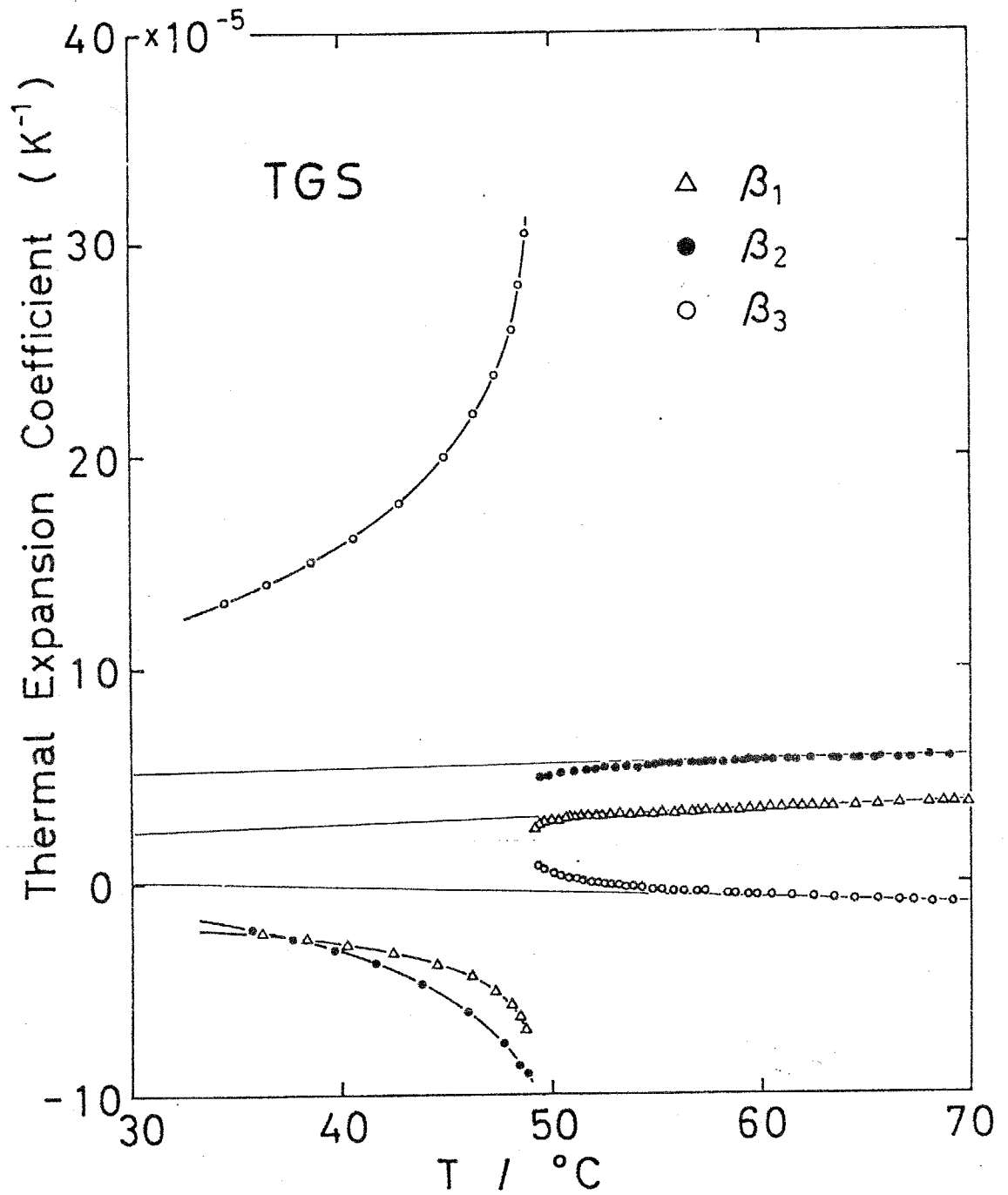


図3-2 TGSの熱膨張係数 β_1 , β_2 および β_3 の温度依存。T_c付近を示す。図中の直線は正常部分を示す。

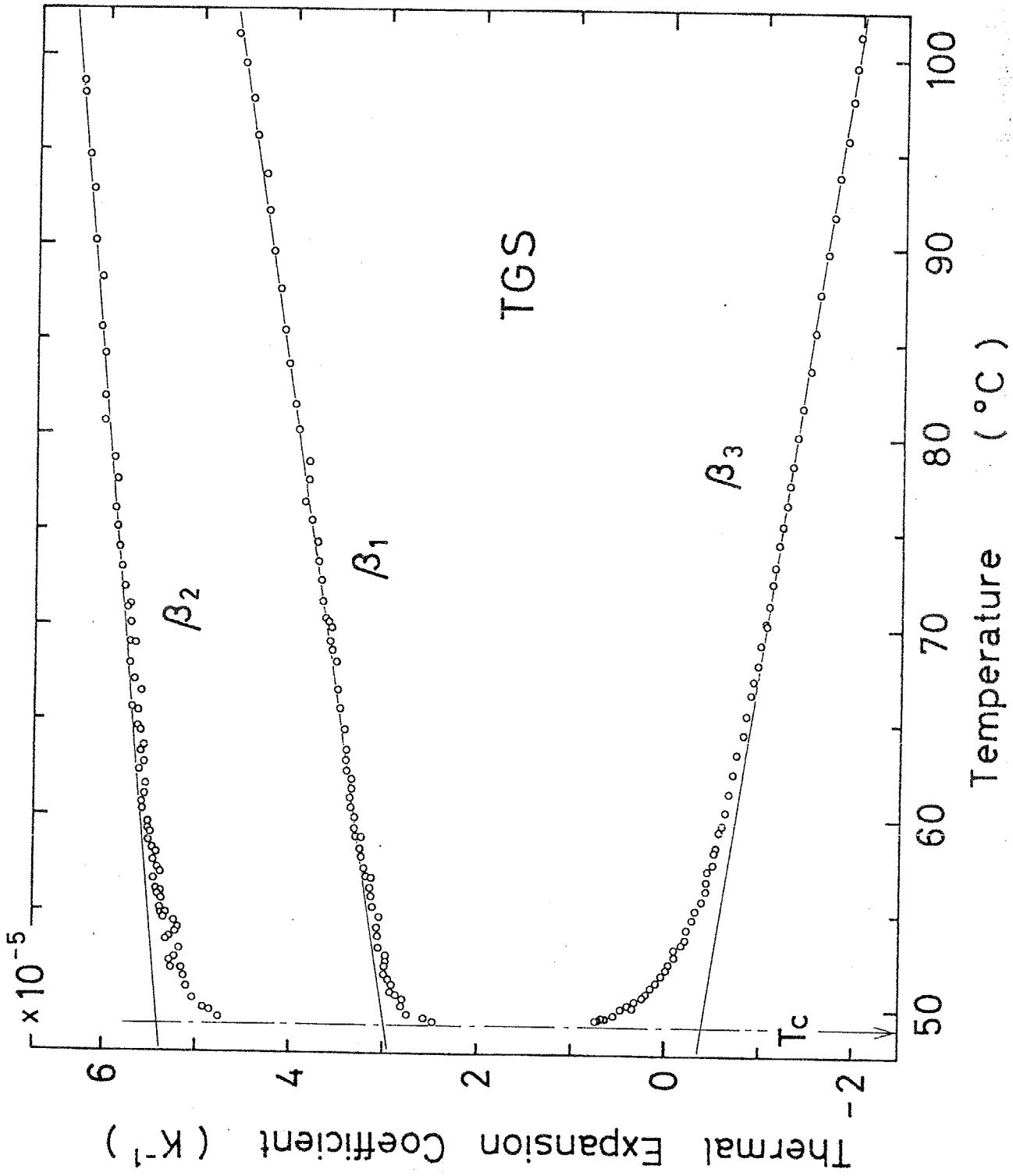


図3-3 TGSの熱膨張係数 $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ の温度依存。T_c以上の部分。図中の直線は正常部分を示す。

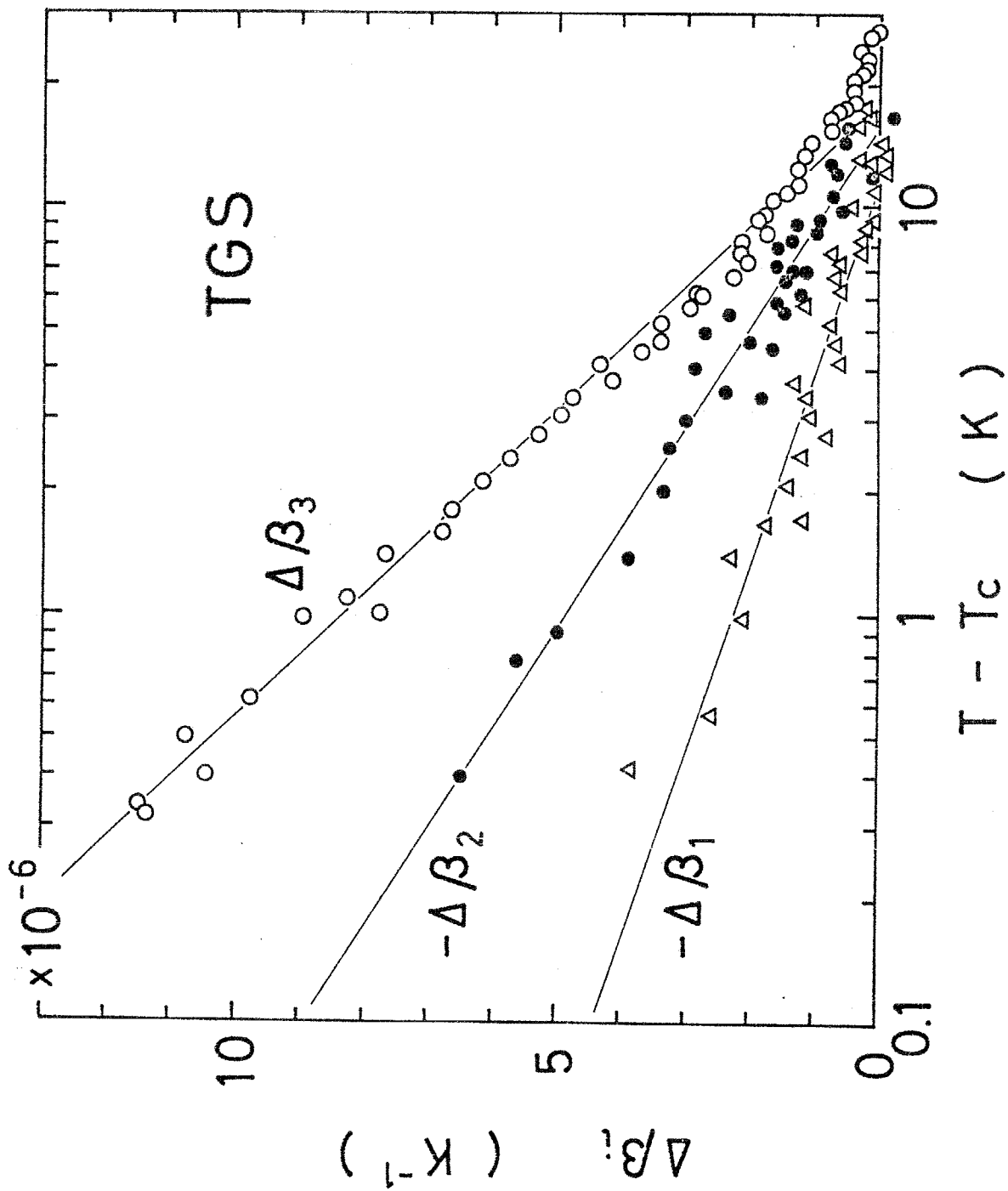


図3-4 TGSの熱膨張係数の異常部分 $\Delta\beta_i$ の T_c 以上における片対数プロット。 $\Delta\beta_1$, $\Delta\beta_2$ については符号に注意。

表3-1

TGSの熱膨張係数に見られる T_c 以上の
対数異常の振幅 A^β および 温度範囲 ΔT_o^β

方向	測定者		A^β / K^{-1}	$\Delta T_o^\beta / K$
b	Schürmann et.al. ³⁴⁾		-20×10^{-6}	0.2
	Imai ³⁶⁾ *	*1	-1.7×10^{-6}	2.0
		*2	-4.7×10^{-6}	0.8
	Deguchi ¹⁸⁾		-1.9×10^{-6}	5.5
	present work		-1.8×10^{-6}	16
a*	present work		-0.9×10^{-6}	12
c	present work		2.0×10^{-6}	18

* Imaiによる値で *1は文献中の片対数プロットから読みといたもの。また *2は原著者が Larkin-Khmelnitskii の理論式を用いたデータ解析の結果得たもの。

った。図3-5, 6に熱膨張係数の測定結果を示す。また, 図3-7は, TGSの場合と同様にして決定した異常部分の片対数プロットであるが, やはり T_c の上 $10 \sim 20K$ の範囲で対数的温度依存をしていることがわかる。TGSの β_2 について Deguchiら^{39,40)} は同様な対数異常を報告している。表3-2に示したように, 我々の得た β_2 についての振幅, 温度範囲とおおよそ一致している。

一般化された Pippard の関係式を用いれば熱容量, 熱膨張係数, 弾性コンプライアンスに見られる臨界異常の相互の関係について吟味することができる。これについては §6.1 で述べる。

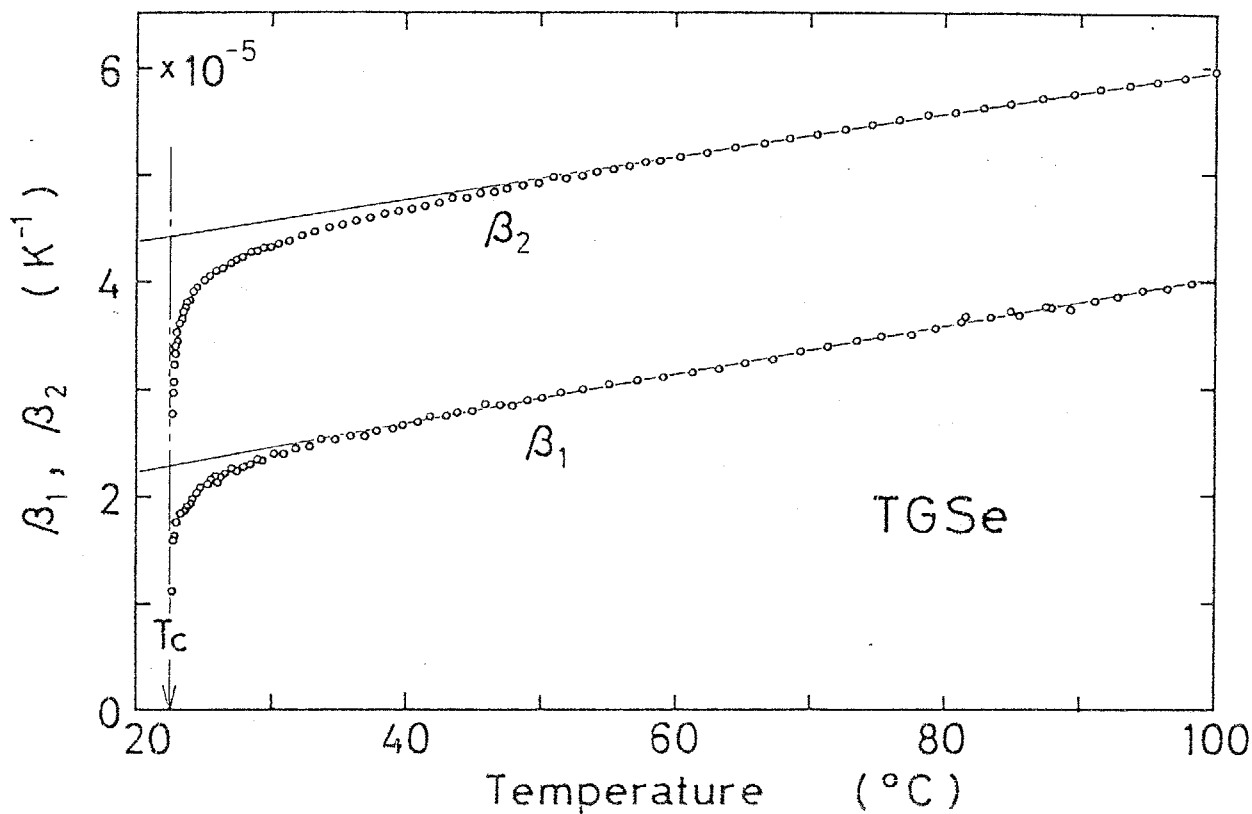


図3-5 TGSeの熱膨張係数 β_1, β_2 の温度依存。
実線は正常部分を示す。

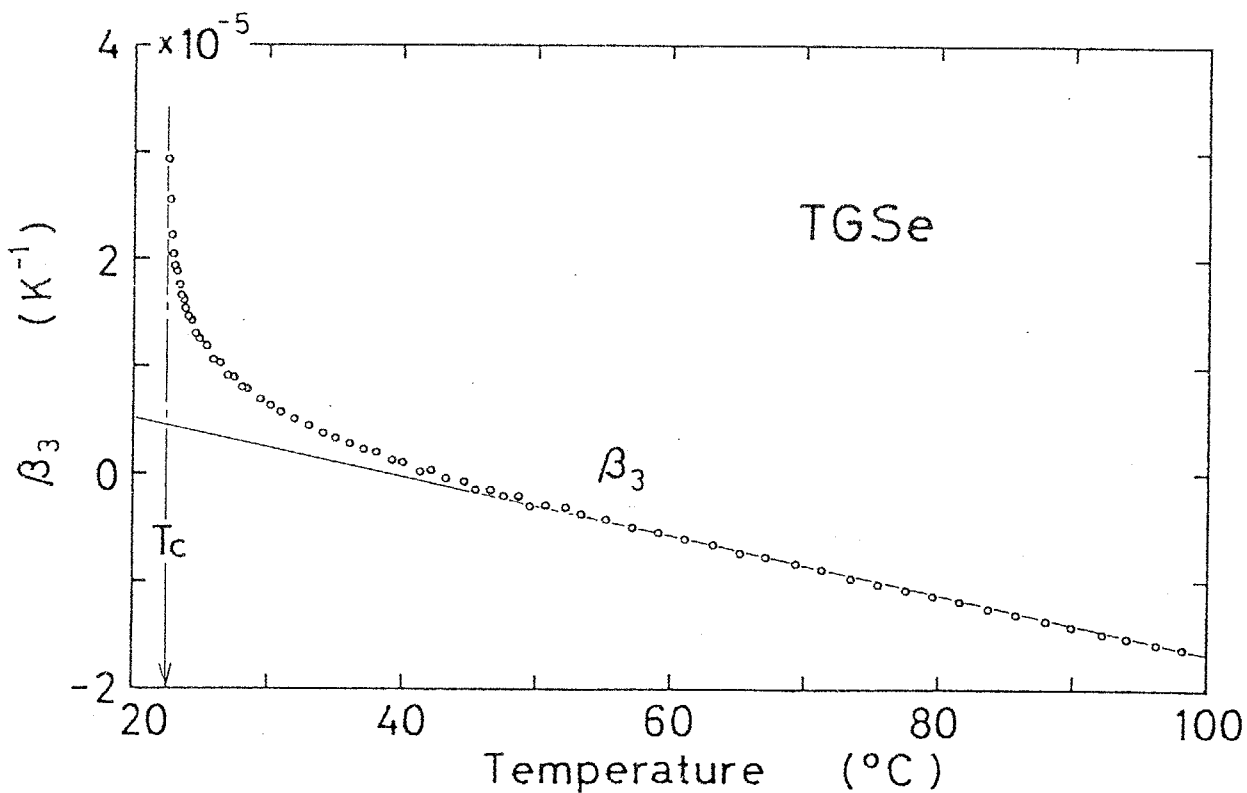


図3-6 TGSeの熱膨張係数 β_3 の温度依存。
実線は正常部分を示す。

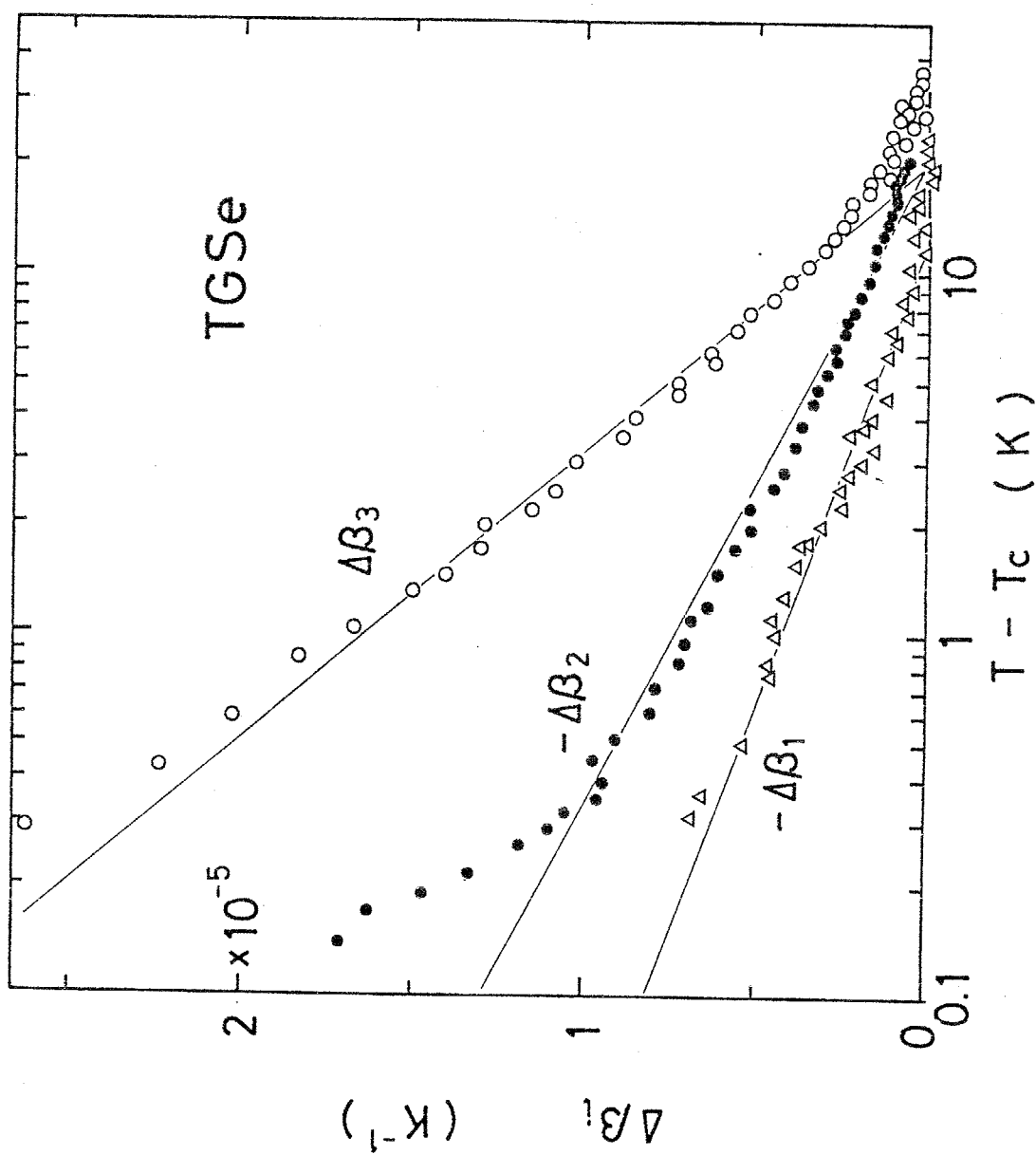


図3-7 TGSeの熱膨張係数の異常部分 $\Delta\beta_i$ の T_c 以上における片対数プロット。 $\Delta\beta_1$, $\Delta\beta_2$ については符号に注意。

表3-2 TGSeの熱膨張係数に見られる T_c 以上の
対数異常の振幅 A^β および温度範囲 ΔT_0^β

方向	測定者	A^β/K^{-1}	$\Delta T_0^\beta/K$
b	Deguchi et.al. ^{39,40)}	-2.0×10^{-6}	8
	present work	-2.5×10^{-6}	20
a*	present work	-1.7×10^{-6}	12
c	present work	5.4×10^{-6}	20

第4章 弾性コンプライアンスの測定

§4.1. 測定原理

本研究では複合振動子法によつて弾性コンプライアンス定数の測定を行った。ここで測定の原理について簡単にふれておく。試料が圧電性をもつ場合には図4-1(a)のように圧電共振法により弾性コンプライアンスを求めることができる。しかしTGS系強誘電体の場合、常誘電相では圧電性がないのでこの方法は用いられない。このような場合、水晶のような圧電性結晶による振動子と試料とを図4-1(b)のように接合した複合振動子を用いることによつて試料の弾性コンプライアンスを知ることができる。⁵⁷⁾

複合振動子全体としての共振周波数を f_0 、水晶振動子および試料の共振周波数を f_g 、 f_s とすれば、水晶振動子および試料の質量を m_g 、 m_s として、

$$m_s f_s \tan \frac{\pi f_0}{f_s} + m_g f_g \tan \frac{\pi f_0}{f_g} = 0 \quad (4-1)$$

が成り立つ。 f_g 、 m_g 、 m_s をあらかじめ測定しておけば f_0 を測定することにより f_s が求まる。試料の弾性コンプライアンスは

$$S = \frac{1}{4 \rho l^2 f_s^2} \quad (4-2)$$

によつて与えられる。ただし l 、 ρ は試料の長さおよび密度である。

この方法で注意すべき点は第一に水晶と試料の接合である。まず接合面は十分平らで断面がほぼ等しいことが必要である。また接着が不完全だと共振が鈍くなり測定精度が悪くなる。一方接着が完全でしかも試料と水晶の熱膨張係数が異ると温度を変えた際試料に応力が加わり、場合によつては試料が破損する恐れすらある。従つて接着剤としては試料の性質と測定温度範囲

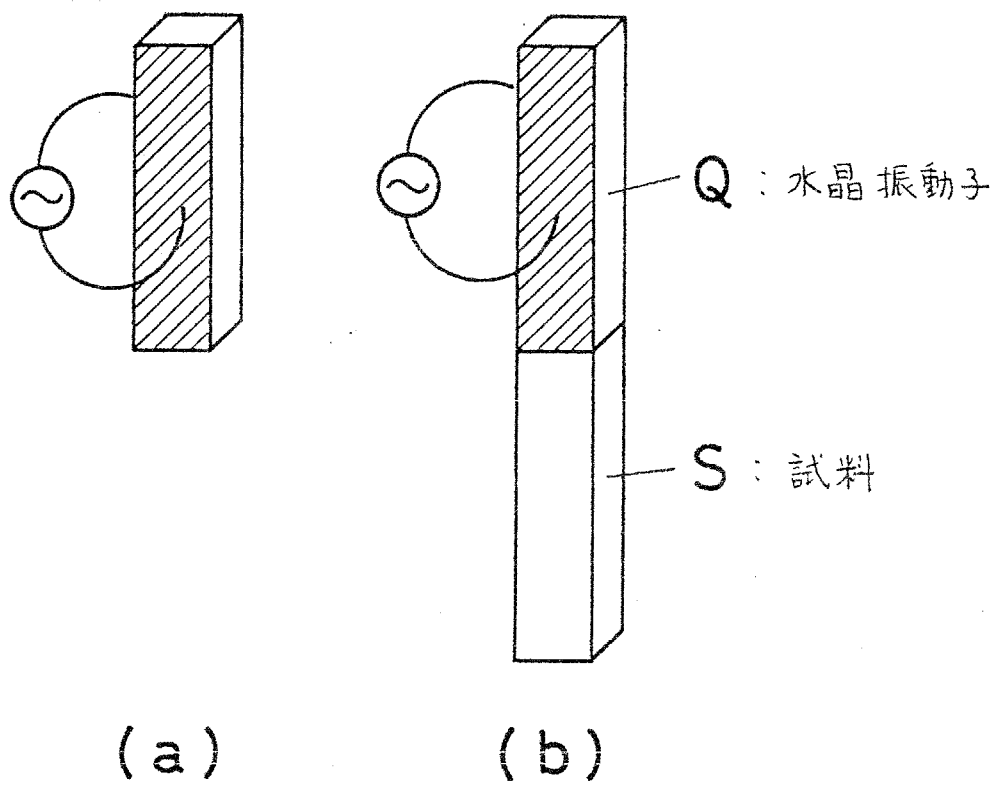


図4-1 弾性コンプライアンスの測定法。

(a) 圧電共振法。

(b) 複合振動子法。

を考えた上で適切なものを選ぶ必要がある。また、水晶と試料の共振周波数 f_s , f_s はなるべく近いのが望ましい。

§4.2. 測定方法

TGS, TGiSe の単結晶からへき開とぬれ糸による切断により a^* , b , c 軸方向に長い棒状試料を切り出す。各面を #1000 ~ 1500 の研磨紙により仕上げ, 表 4-1 に示した寸法をもつ直方体とする。この後 120°C で 6 時間熱処理を行う。続いて試料と水晶振動子の端面どうしを速乾性接着剤* を用いて接合する。この水晶振動子は前節で述べたように試料と同じ断面をもち, 試料とほぼ同じ共振周波数 (95 kHz 程度) をもっている。 a^* , c 棒については b 面に銀ペースト電極をつけ短絡する。これらの試料はそれぞれ S_{11}^E , S_{33}^E の測定に用いる。 b 棒の場合は b 面に電極をつけ短絡しても, T_c 以下では圧電効果により試料内に電荷が発生するので電場一定とはならない。今回の測定では各試料ともポーリングを行っていないので試料は多領域状態にあると考えられるが, この場合 b 棒についても S_{22}^E が測定されると考えてよい。水晶振動子には銀ペースト電極およびリード線 (直径 $80\ \mu\text{m}$ の銀線を使用) をつける。このリード線は水晶振動子の中央, 従って変位の振動の腹 (歪の振動の節) に近い所に取り付けられるので, 振動子の自由な振動を妨げる恐れがない。このようにして作製した複合振動子の概観を図 4-2 に示す。

図 4-3 は測定装置の模式図である。複合振動子は部厚いアルミニウム製容器の中に収められている。この容器は断熱用のテフロンリング T_2 , T_3 によつて $B_1 \sim B_3$ の三つの部分に分けられ, それぞれにヒーター $H_1 \sim H_3$ が巻かれている。このような構造にしたのは試料付近の温度分布制御を容易にするためである。温度分布は銅-コンスタンタン熱電対 C_1 と C_3 により検出し, ヒーター $H_1 \sim H_3$ に流す電流を調整して制御する。これにより C_1 と C_3 の温度差は約 $0.1\ \text{K}$ 以内にできた。銅-コンスタンタン熱電対 C_2 は試料温度の測定に用いる。また C_2 で検出した温度は同時に微積分型温度コントローラへ入力し試料温度の制御に用いる。温度制御の安定性は $0.01\ \text{K}$ 以内であった。熱電対は約 $0.1\ \text{K}$ の確度で IPTS 68 に対して

* セメダイン株式会社製 「Hi-Super」

表4-1

弾性コンプライアンス測定に用いた TGS, TGSe
の試料の寸法

(単位: mm)

物質	成分	a*方向	b方向	c方向
TGS	s_{11}	19.40	2.15	4.00
	s_{22}	2.15	17.25	4.00
	s_{33}	4.00	2.15	15.25
TGSe	s_{11}	19.40	1.40	4.00
	s_{22}	4.00	16.30	4.00
	s_{33}	4.00	2.15	12.85

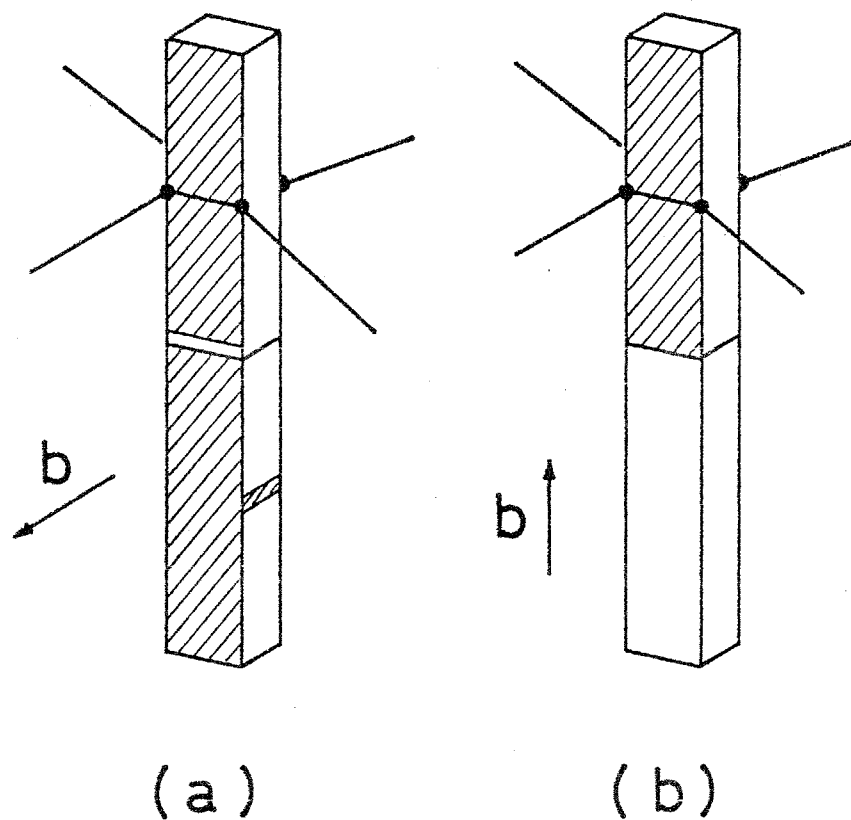


図4-2 複合振動子法による試料の外観。

斜線の部分は銀ペースト電極を示す。

(a) S_{11} および S_{33} 測定用。

(b) S_{22} 測定用。

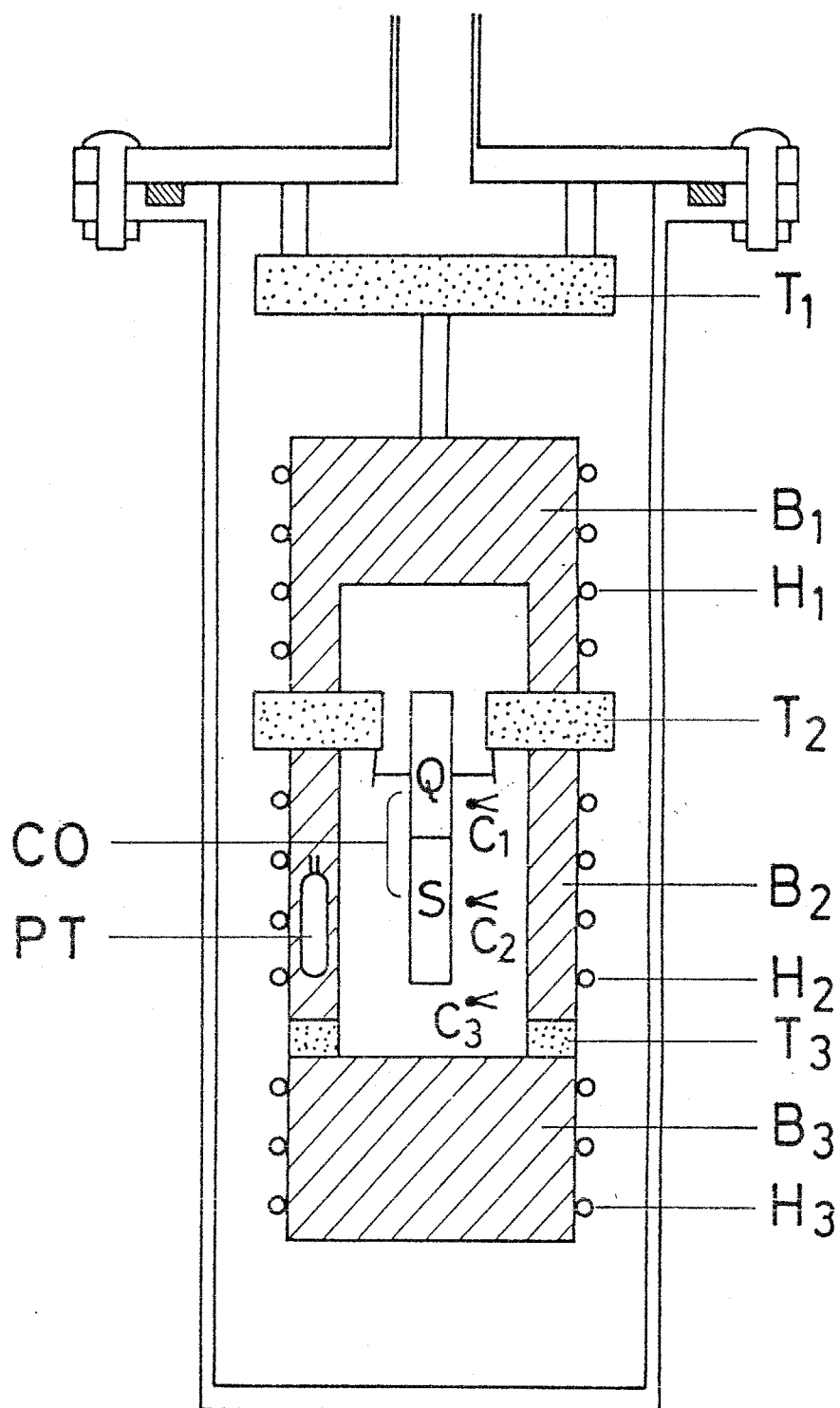


図4-3 弾性コップライアンス測定用試料容器。

$B_1 \sim B_3$: アルミ製容器, $C_1 \sim C_3$: 熱電対,
 $H_1 \sim H_3$: ヒーター, $T_1 \sim T_3$: テフロン円板,
 PT: 白金抵抗体, CO: 複合振動子 (Q:
 水晶振動子, S: 試料)。

校正されている。しかし試料付近の温度分布、冷接点の温度変動などのため、試料温度の測定精度は $0.2 \sim 0.3 \text{ K}$ であると推定される。一方、温度の測定精度は 0.01 K 程度である。

複合振動子の共振周波数 f_0 は共振反共振法⁵⁷⁾ により測定した。その f_0 から (4-1) 式および (4-2) 式を用いて弾性コンプライアンスが計算できる。測定精度は f_0 の精度により定まり、 $\Delta S/S \approx 10^{-5}$ である。精度については多くの要因がある。中でも大きい影響を与えると予想されるのは試料の長さ l であり、 l を測定する際の誤差に加えて、試料の太さが有限であることによる誤差も考える必要がある。実際、§5.3 で述べるように同一試料で厚さのみ変えた場合の測定では最大約 1% の系統的誤差が生じた。他の要因も考え合せると弾性コンプライアンスの測定精度は数% 程度と考えられる。

(4-2) 式を用いる場合、 l および ρ は試料の熱膨張により変化する。この影響は一般に小さいけれども精密な議論を行いたい場合には補正が必要となる。ここでは第3章で得られた熱膨張の測定結果を用いて補正を行った。しかし TG Se の T_c 以下については熱膨張の測定が十分でないため補正は行っていない。

複合振動子法で測定されるのは断熱コンプライアンス S_{ij}^S である。後の議論のためには等温コンプライアンス S_{ij}^T の方が便利であるので、

$$S_{ij}^T = S_{ij}^S + \frac{T \beta_i \beta_j}{C_p} \quad (4-3)$$

なる熱力学的関係式を用いて S_{ij}^S から S_{ij}^T への変換を行った。ただし熱容量 C_p 、熱膨張係数 β_i としては前章までに得た結果を用いた。TG Se の T_c 以下については上と同じ理由で、この変換は行っていない。

§4.3. 測定結果

TGSの弾性コンプライアンス S_{11}^E , S_{22}^E , S_{33}^E の測定結果を図4-4に示す。測定はいずれも加熱時のものである。転移に伴う異常のようすは熱容量, 熱膨張係数の場合とよく似ている。図4-5は T_c 以上について拡大したものである。熱容量や熱膨張係数の場合と異なり, 十分高温でもグラフは直線とならず, ゆるやかな曲りを示している。このため正常部分として温度の一次式を用いるのは不適當である。ここでは一応, 温度の二次式の形を仮定して $T > 80^\circ\text{C}$ の部分から決定した正常部分を用いることにする。ただし S_{11} についてはこの温度範囲を用いると T_c 付近で異常部分が負になるなどの不自然な結果になったので, $70 < T < 100^\circ\text{C}$ の範囲を用いた。これは S_{11} において異常が最も小さいことと関係していると思われる。これらの正常部分を図4-5において実線で示す。二次式という形が広い温度範囲で妥当とは思われないが, 今は T_c 付近の比較的狭い温度範囲について考えているので実際にはさしつかえないと思われる。

さて, 図4-5を見ると $S_{11} \sim S_{33}$ のいずれにおいても T_c の上約 10K の範囲で異常が見られる。その大きさは熱容量や熱膨張係数の場合と同様, T_c 以下での異常に比べてはるかに小さい。図4-6はこの異常部分を片対数プロットしたものである。なおこの場合, 温度分布や冷接点の安定性などを考慮すると T_c の決定精度は 0.1K 程度と推定される。図を見ると各軸共ほぼ直線関係が見られ, 熱容量, 熱膨張係数の場合と同じく異常が対数的温度依存を示している。しかもその温度範囲は $T - T_c < 10 \sim 20\text{K}$ であり, これも熱容量等と一致している。

図4-7, 8は TGS_{Se} についての S_{11}^E , S_{22}^E , S_{33}^E の測定結果を示す。測定はいずれも加熱時のものである。 T_c 以下については熱膨張の補正, 等温定数への変換は行っていないが, 異常量に比べればこれらの補正量は小さい。さて, TGSの場合に比べて T_c 付近でのピークは鋭く, この傾向は熱容量, 熱膨張係数の場合と一致している。TGSの場合と同じ理由に

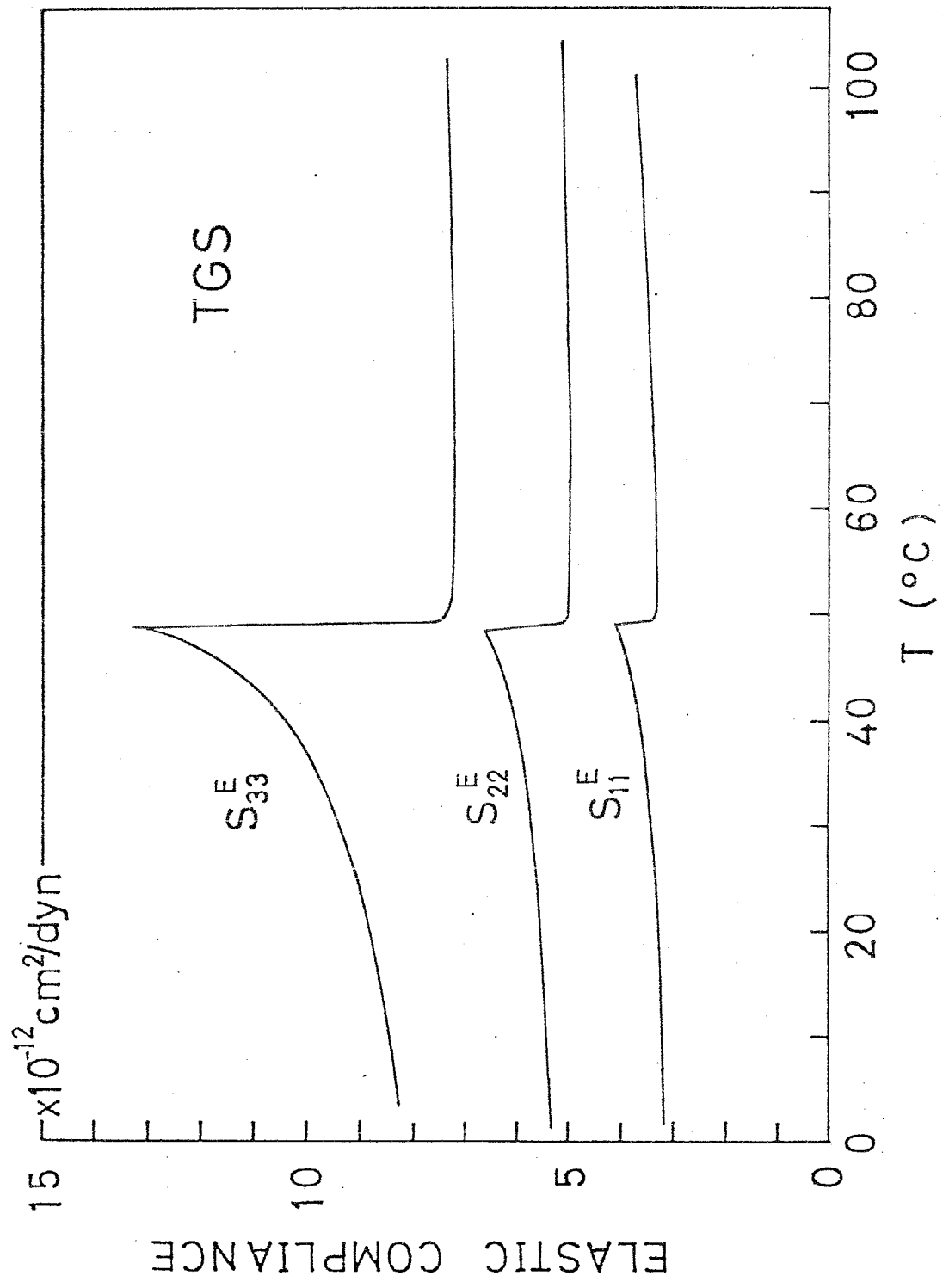


図4-4 TGSの弾性コンプライアンス S_{11}^E , S_{22}^E , S_{33}^E の温度依存。

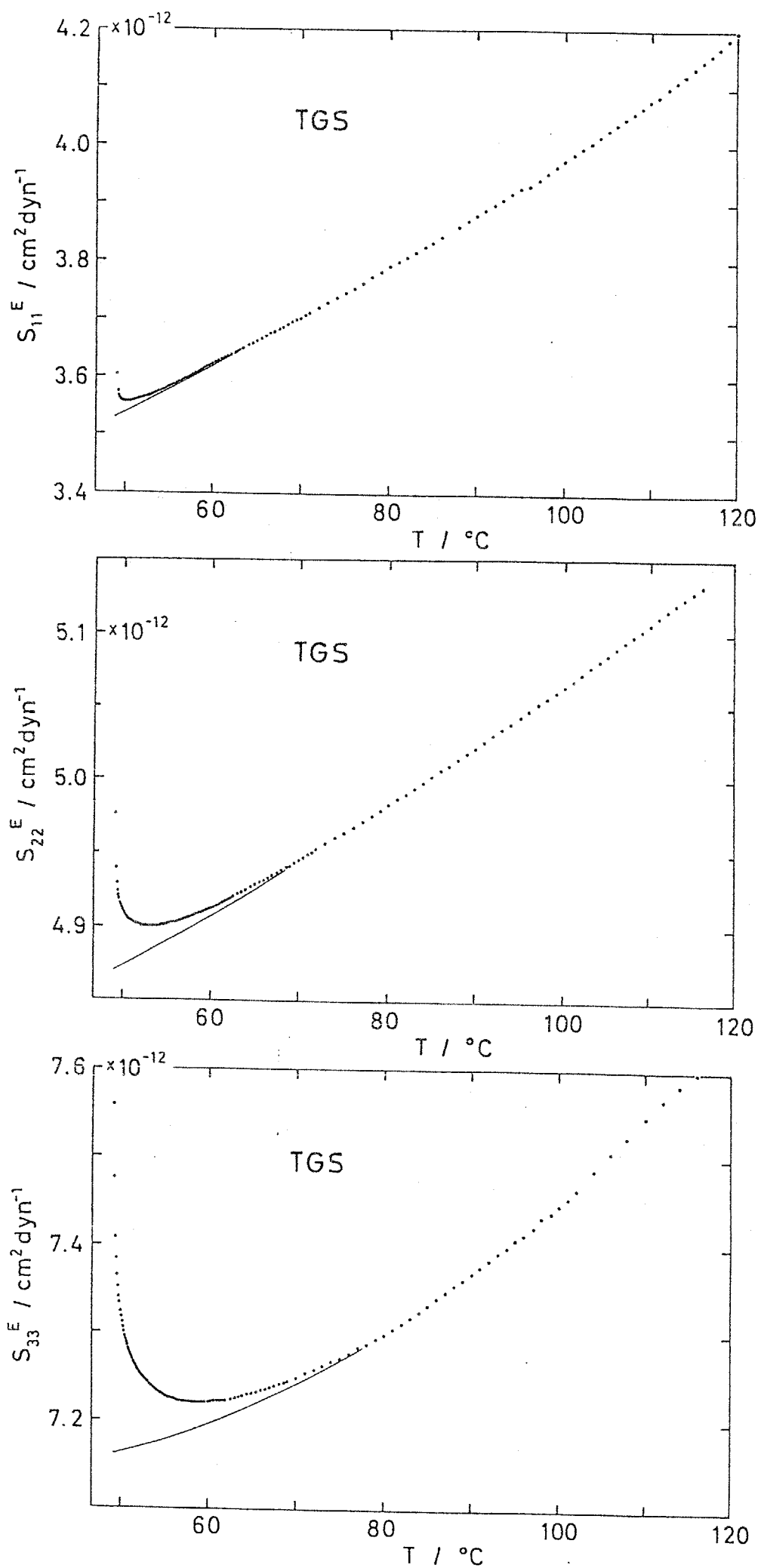


図4-5 TGSの弾性コップライアンス S_{11}^E , S_{22}^E , S_{33}^E の

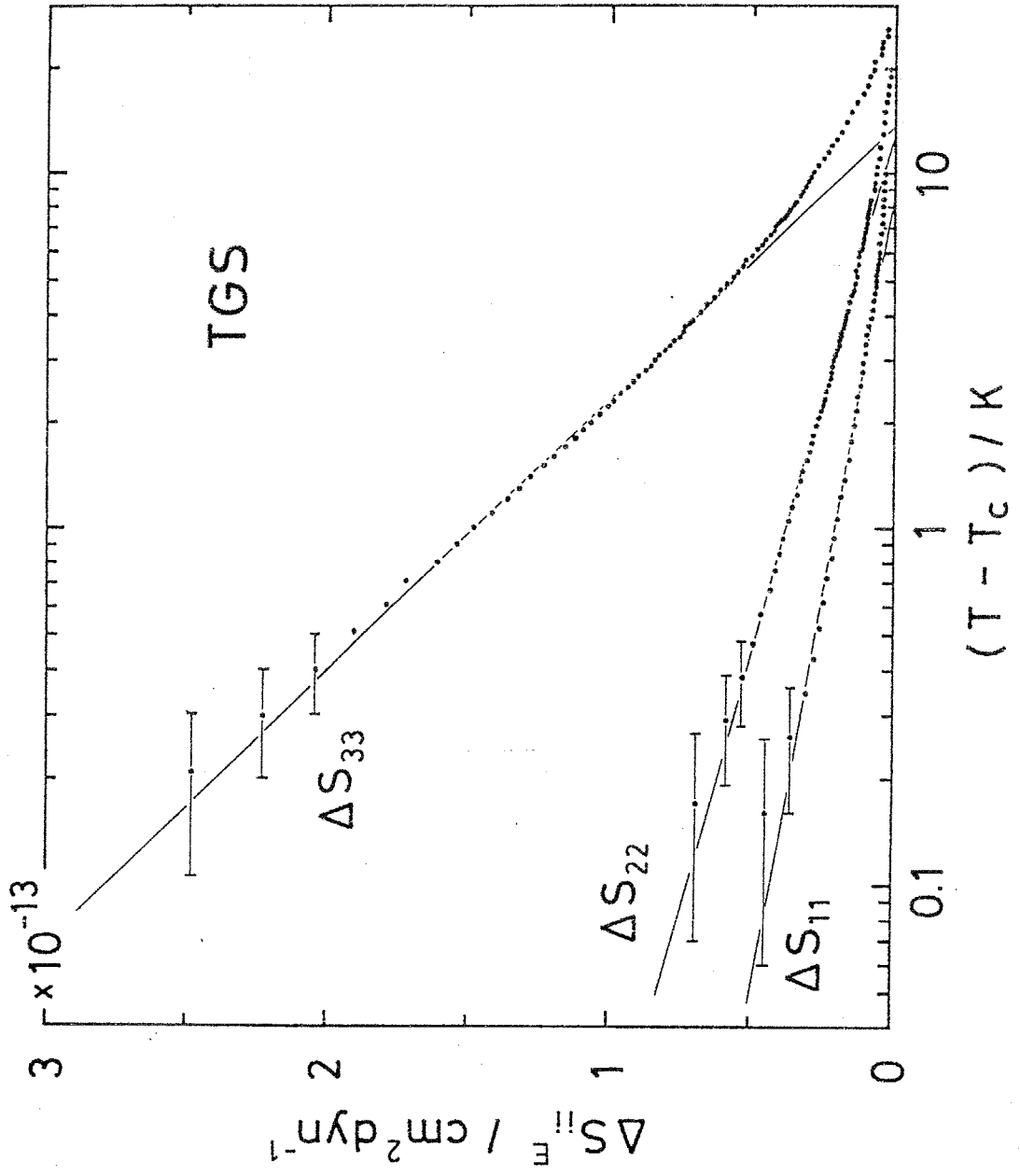


図4-6 TGSの弾性コップライアンスの異常部分 ΔS の T_c 以上における片対数プロット。

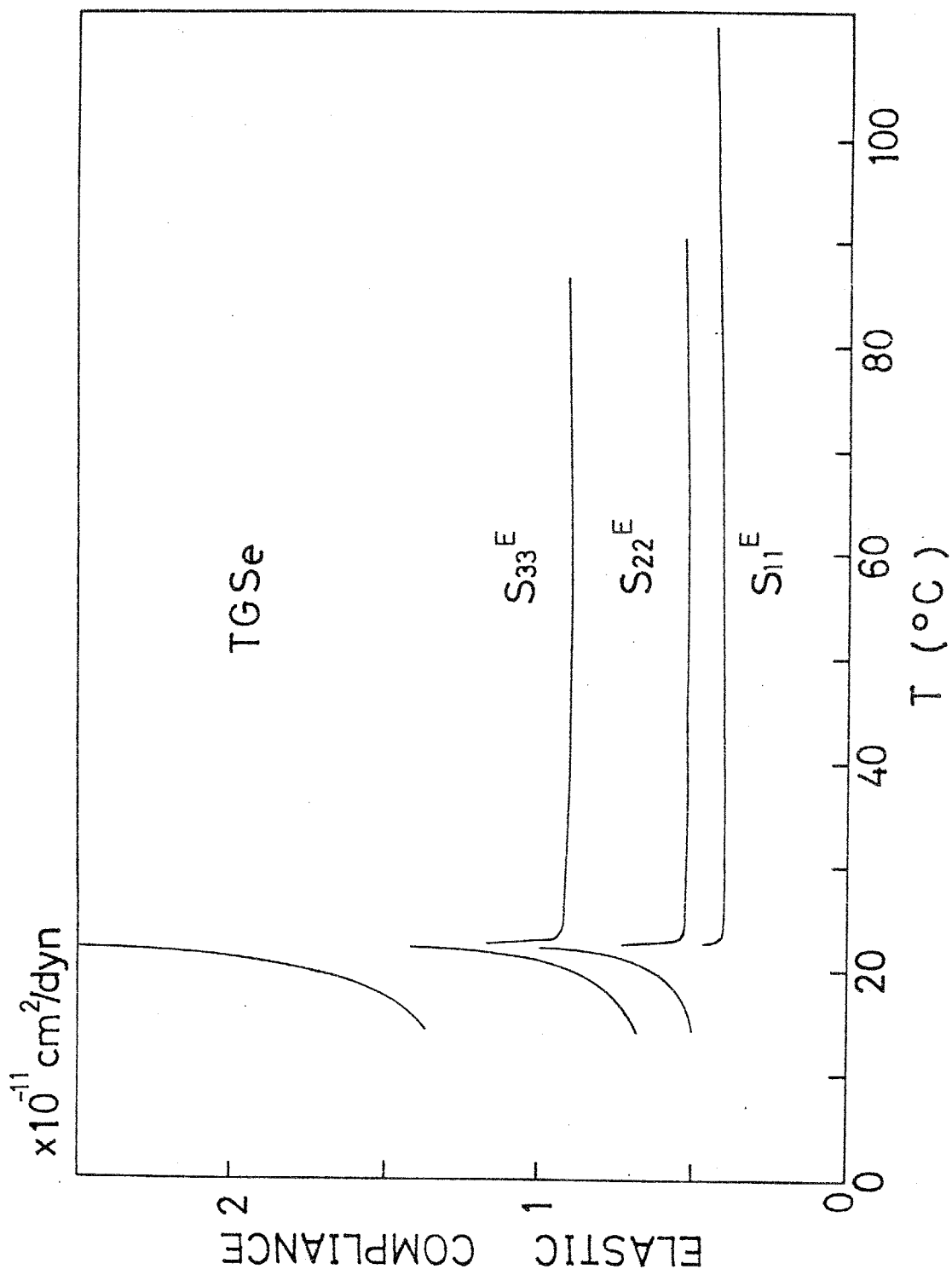


図4-7 TGSeの弾性コンプライアンス S_{11}^E , S_{22}^E , S_{33}^E の温度依存

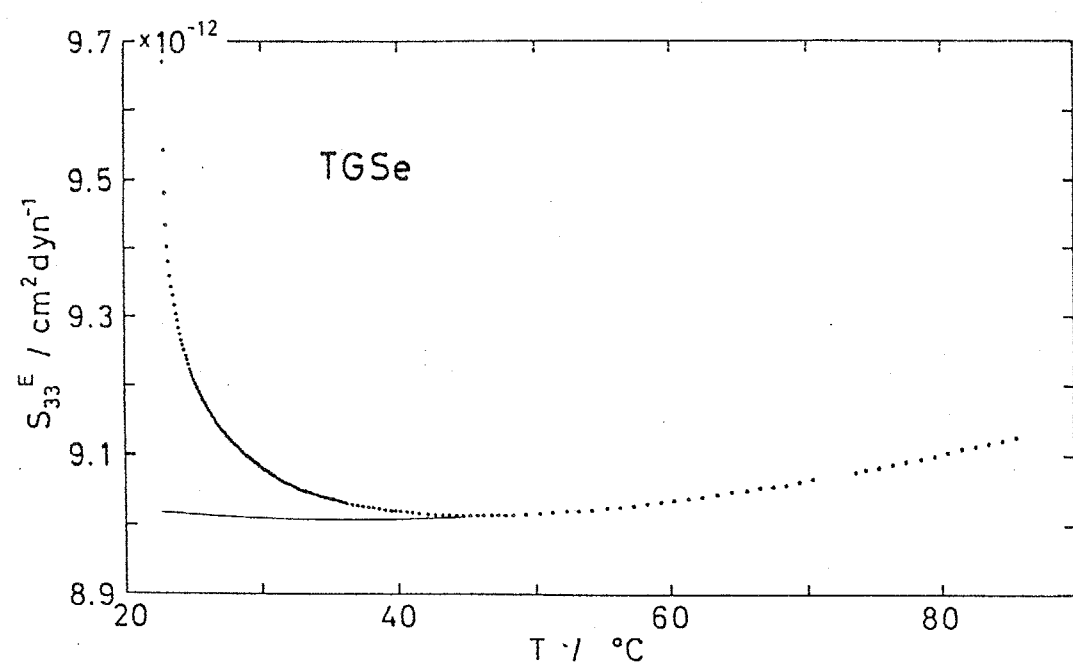
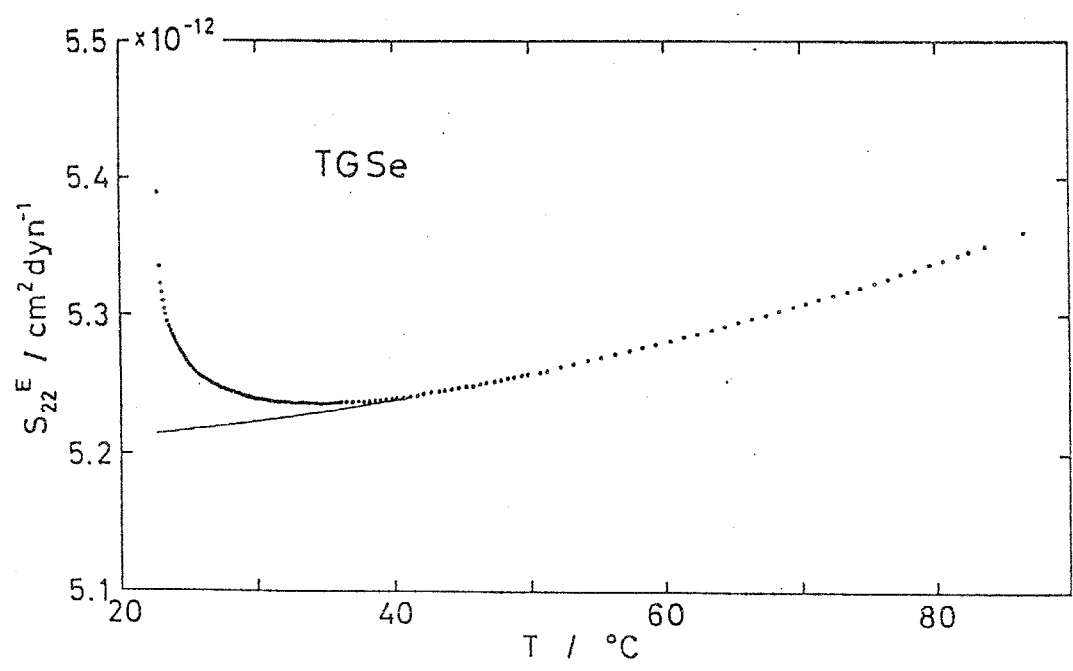
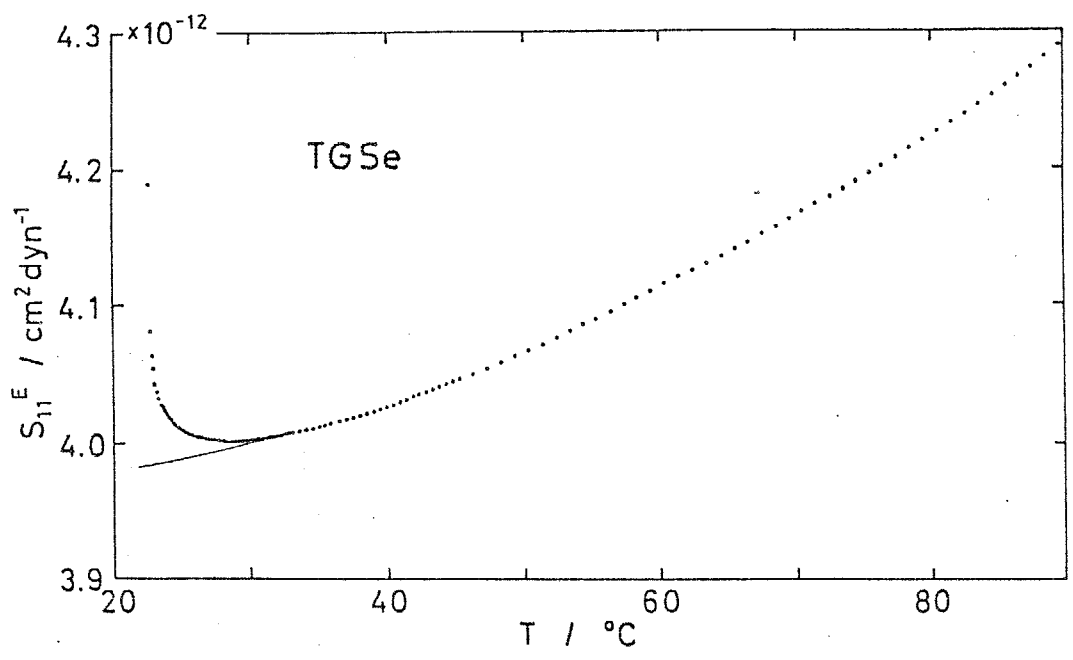


図4-8 TGSeの弾性コンプライアンス S_{11}^E , S_{22}^E , S_{33}^E の温度依存。 T_c 以上の拡大図。実線は正常部分を示す。

より、正常部分としては温度の二次式を用い、 $T > 50^\circ\text{C}$ のデータから決定した。これを図4-8中に実線で示す。

図4-9は T_c 以上における異常部分を片対数プロットしたものである。今までの場合と同様、 $T - T_c < 10 \sim 20\text{K}$ の範囲ではほぼ対数的に温度依存することがわかる。しかしながら今度の場合、わずかではあるがグラフが全体として下に凸にそ、ているようにも見える。これは発散が対数発散よりも強く、従って正の臨界指数をもつことを示唆している。実際、最も異常量が大きく計算が容易な S_{33} について臨界指数を求めてみると $0.3 \sim 0.5$ という値が得られた。この事は、熱容量、熱膨張係数、および弾性コンプライアンスが同じ臨界指数をもつという一般化された Pippard の関係 (§ 6, 1 参照) と矛盾するように思われる。 TGS_e の場合、常圧に比較的近い所に三重臨界点が存在するという事が知られているが、^{19, 26-28)} このために通常の臨界挙動から三重臨界的挙動へのクロスオーバー (crossover) が起きているとすると Pippard の関係は成立しなくなる可能性があると考えられる。しかしながら T_c 以上での異常量が今の場合極めて小さく、従って臨界指数が精度よく決定できないことを考慮し、ここではとくに議論を行わないことにする。

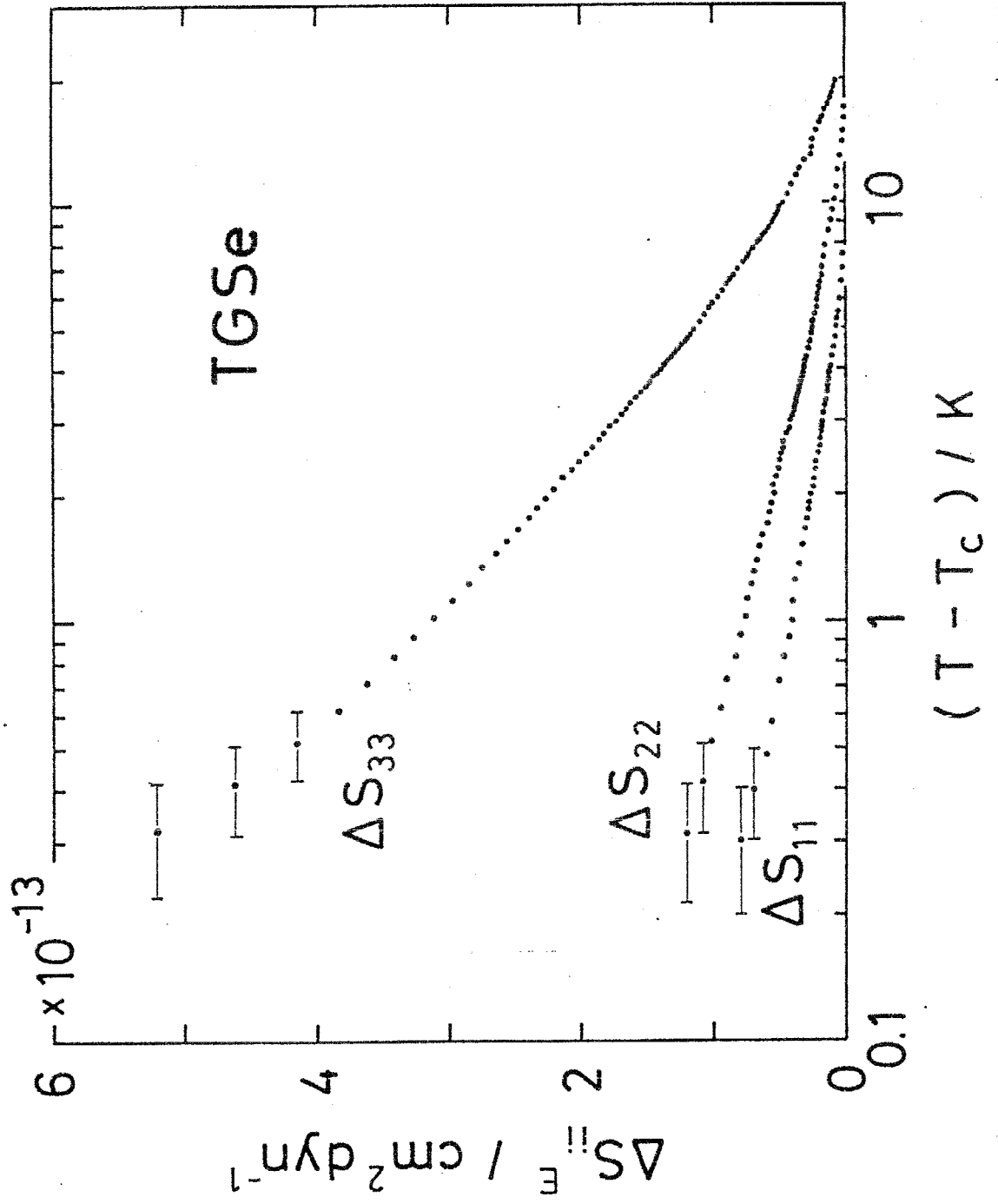


図4-9 TGSeの弾性コンプライアンスの異常部分 ΔS の T_c 以上における片対数プロット。

第5章 電束密度一定のもとでの熱容量, 弾性コンプライアンス の測定

5.1. 測定に必要な条件とその吟味

強誘電性を示す物質の, 強誘電軸に垂直方向の平板状試料を考える。

試料は単分極状態にあるものとする。また試料に電極はつけられていない。さて, この試料が同じ条件のもとに十分長い間保たれていたとすれば, 試料表面上の全電荷, すなわち分極電荷と真電荷の和はゼロである。それは分極電荷をちょうど打消すだけの真電荷が試料の絶縁抵抗を通して流れこむからであり, この結果試料内は電場ゼロの条件とな, ている(図5-1(a))。

この状態からたとえば温度を変えるなどして分極を変化させると, その直後においては真電荷が新たに流れこむひまがないので, 分極の変化に相当するだけの分極電荷が表面に現われ, 試料内に電場が生じる。この電場は分極の変化分とは逆向きである。これを反電場と呼ぶことにする(図5-1(b))。ここで図(a)と図(b)とでは表面の真電荷は変化していないので, 試料内の電束密度が等しいことがわかる。ただし, 試料の厚さ(具体的には強誘電軸方向の寸法)は十分薄いことが必要である。そうでないと試料の端で電気力線が外へはみ出し, 完全に電束密度一定とはならない。

この状態で時間が経過すると分極電荷を打消すだけの真電荷が徐々に流れこみ, やがて試料は再び電場ゼロの状態となる(図(c))。ここで図(b)から図(c)へ移り変わる速さは, 試料の絶縁抵抗を R , 静電容量を C として $\tau = RC$ で定まる緩和時間により特徴づけられる。 τ よりも十分短い時間内に測定を行えば電束密度一定条件となり, τ より十分長い時間の後に測定を行えば電場一定の条件となる。もしも試料の表面に電極をつけて短絡すれば(図(d)), つねに電場一定の条件となるが, これが前章までに述べた測定における条件である。電極がついた状態でもそれが開放されていれは電束密度一定となる。^{*} ただしリード線がついていてその持つ浮遊容量が C

* ただし78ページの脚注参照。

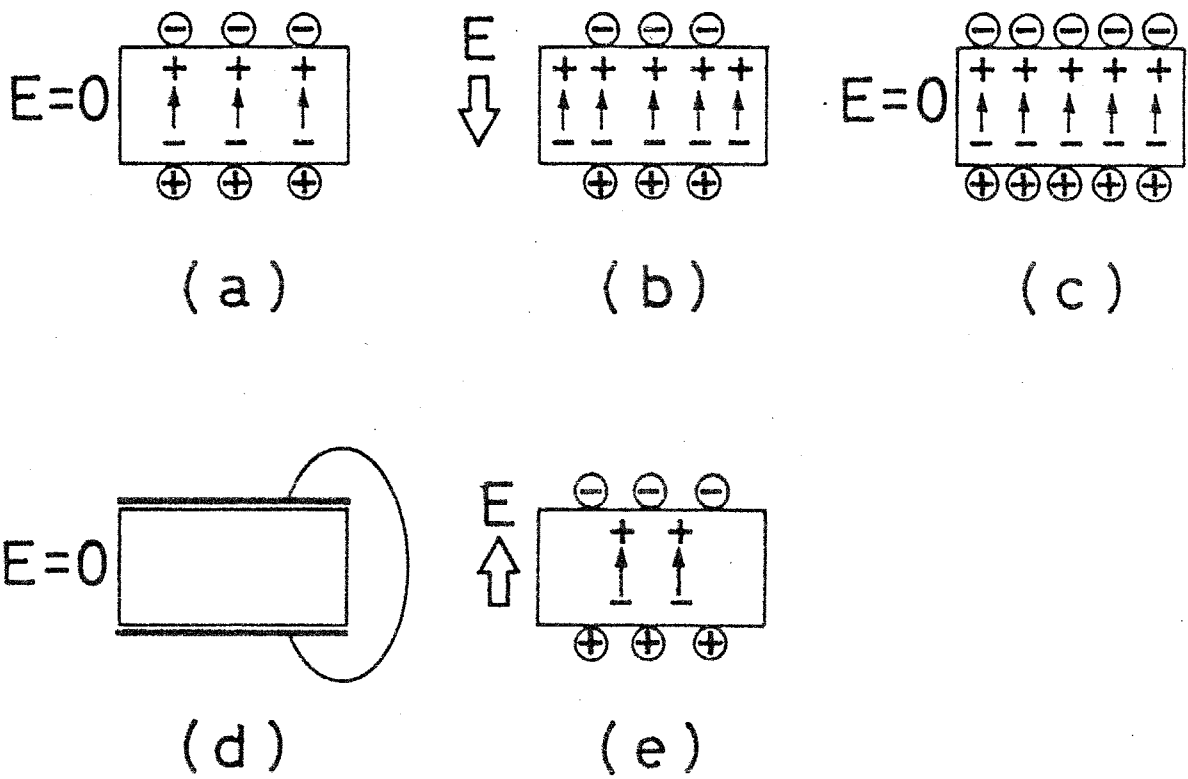


図5-1 電束密度一定条件の測定原理。

に比べて無視できない場合、浮遊容量を充電するために試料からリード線に真電荷が移動するので電束密度一定ではなくなる。

また、試料が多分域状態にあると、各分域での反電場が互いに打消す形になり、電場一定条件にほぼ等しくなる。従って電束密度一定条件を得るためには試料は単分域でなければならない。これに関して次の事に注意する必要がある。通常の強誘電体では温度が上昇すると分極は減少する。もしもある温度におかれていた単分域試料(図(a))の温度を低下させると分極は増加し、これによる反電場が分極と逆向きに生ずるので、試料は多分域状態となりやすい(図(b))。これと逆に温度を上昇させた場合は反電場は分極と同じ向きに生ずるから試料は単分域に保たれる(図(c))。従って測定は冷却でなく加熱方向で行うのがよい。

以上のことをまとめてみると電束密度一定となる条件として次のようなものが挙げられる。

- ① 試料は強誘電軸方向に対して十分薄いこと。
- ② 試料の絶縁抵抗が十分大きいこと。具体的には、試料の絶縁抵抗を R 、静電容量を C 、測定の周波数を f とすれば、 $2\pi fRC \gg 1$ であること。
- ③ 試料にリード線がつけられている場合、その浮遊容量 C_s は試料の静電容量 C より十分小さいこと。すなわち $C \gg C_s$ であること。
- ④ 試料は単分域であってバックスイッチングが起きないこと。すなわち印加電場をゼロにしても多分域状態にもどらないこと。
- ⑤ 測定は加熱方向で行うこと。

続いて、TGSについてこれらの条件が実現できるかどうかを吟味しておくことにする。

①については、まず熱容量の場合は試料が $2 \times 2 \times 0.1 \text{ mm}^3$ 程度の ϵ 板であり問題ない。弾性コンプライアンスでは試料は十分薄くないので

後に述べるような補正を行った。

②の絶縁抵抗については、試料自体の抵抗、試料表面の抵抗、接着剤の抵抗、雰囲気抵抗を考慮する必要がある。まず試料自体の抵抗について考えれば、TGSの各方向の抵抗率は T_c 付近で $5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であるが*、弾性コンプライアンス測定用試料について計算するとその抵抗は約 $2 \times 10^{12} \Omega$ となる。この試料について水晶振動子を接合し、水晶振動子に電極をつけた状態で真空中で抵抗を測定したところ、 $5 \times 10^{11} \Omega$ であった。従って試料自体の抵抗のみ考えてもほぼ十分で、他の絶縁抵抗はそれと同程度以上である。実際の測定では雰囲気としてヘリウムガスを用いるがその抵抗率も無視できるほど大きい。コンプライアンス測定では $f \approx 100 \text{ kHz}$ であり、これと、上の R の実測値とを用いると誘電率が仮に1であれば、 $2\pi fRC \approx 8 \times 10^4$ となり、条件は十分である。熱容量測定用試料においては抵抗の実測値が約 $2 \times 10^{12} \Omega$ であった。 $f = 3.3 \text{ Hz}$ を代入すると、たとえば誘電率が10の時、 $2\pi fRC \approx 4 \times 10^2$ となる。従ってこの場合も条件②は満足される。

③については、測定中はリード線をつけないことにしたので問題ない。

④について調べるため、TGSのD-E履歴曲線の測定を行って分極反転について調べた。測定は弾性コンプライアンス測定用の試料をそのまま用いて行、た。両方の各面に金蒸着による電極をつけ、この間に加える直流電圧を階段状に時間変化させながら、1周期約2時間かけて行、た。分極電荷の検出は試料に直列に接続した $5 \mu\text{F}$ のスチロールコンデンサの端子電圧をエレクトロメータ**で測定することにより行、た。 T_c の約1.8 K下で行、た結果を図5-2に示す。電場をゼロにただけでは分極反転は起こらず、分極とは逆向きに 50 V/cm 程度の電場を加えて初めて反転が起こり始める。また 1 kV/cm 程度で飽和に達する。次に試料に十分な電場を加えて単分域とした後、電場をゼロにして放置しバックスイッチングの有無を調べた。 $T_c - T > 2.2 \text{ K}$ では24時間後でもバックスイッチングは認め

* Gurevich⁵⁸⁾による電気伝導度の値を用いて概算した。

** タケダ理研製 TR84M

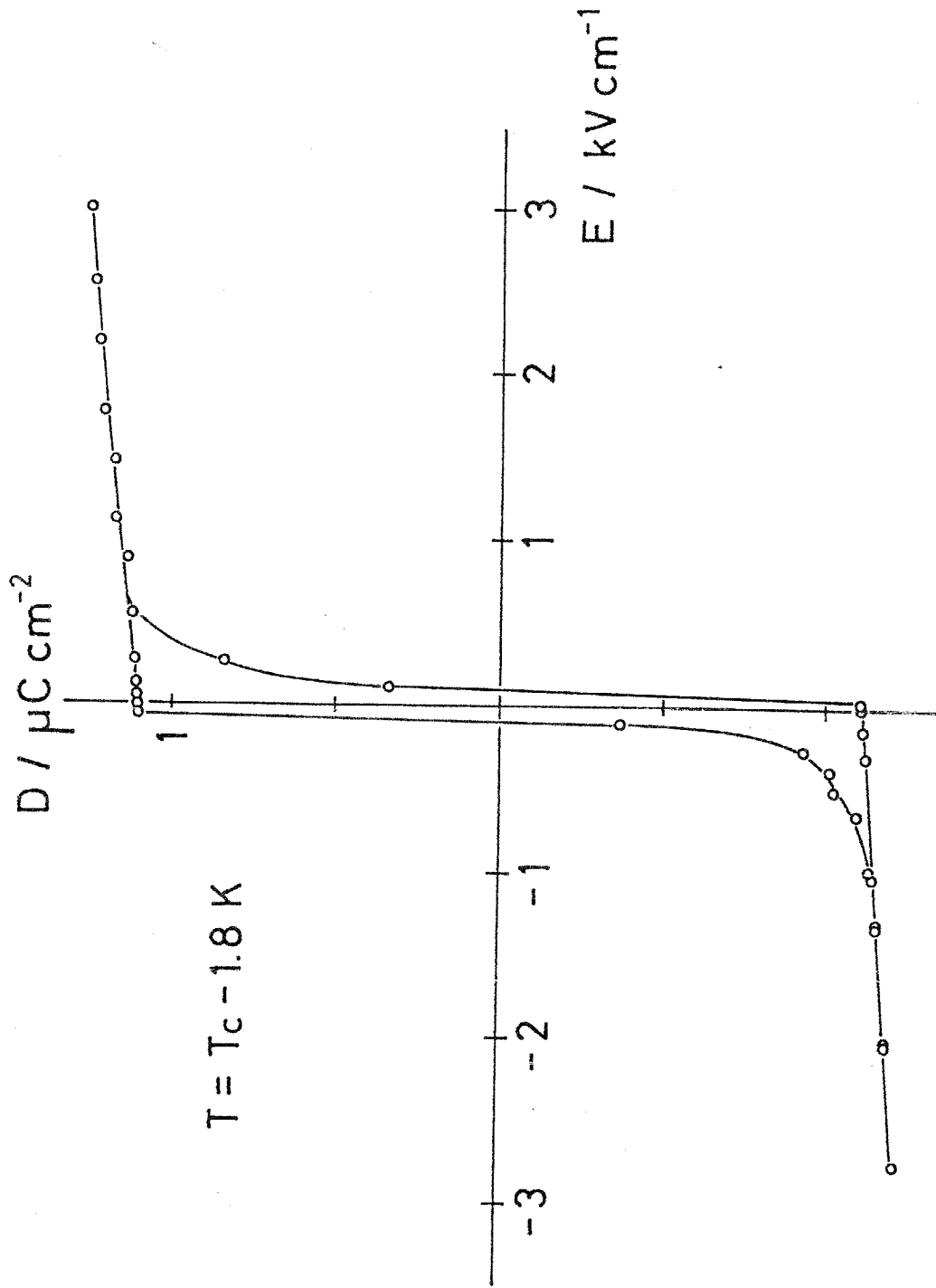


図5-2 TGSのD-E履歴曲線。

られない。 $T_c - T = 0.26 K$ では電場をゼロとした直後の数十分は安定であるが、数時間後に自発分極の数%程度のバックスイッチングが認められた。以上のことから条件④は実用上十分満足されると考えられる。

⑤については測定をすべて加熱方向で行ったので満足される。また、試料を単分域化してから測定に入るまでの間に温度が降下しないように注意を払った。

§5.2 熱容量の測定

測定方法は第2章で述べたものと同様で、試料のみがやや異なる。電場一定の場合と同じく両面に金を蒸着するが、短絡は行わない。試料の下側の面にはX字状のアルメル-クロメル熱電対線を接着する。これに加えて、上側の面にアルメルまたはクロメルの熱電対素線を1本のみ接着する。これらの接着にはGE7031をトルエン・エタノール1:1混合液で希釈したものでアクアグックをといたものを用いる。これは金電極と熱電対線との電気的接触を十分に保つためである。

測定に先立ち、室温で約1kV/cmの直流電場を数秒間印加してポーリングを行う。この後、上側の面につけられたリード線を試料から1~2mmだけを残して切り取る。これはリード線のもつ浮遊容量を十分小さくするためである。続いて加熱方向で測定を行う。

図5-3, 4はそれぞれTGS, TGSeについての電束密度一定のもとでの熱容量 c^D の測定結果である。同一試料について測定した電場一定のもとでの熱容量 c^E も合せて示した。いずれの場合も c^D は転移に際して異常を示さず、 c^E の T_c 以上の部分を外そうして得られる正常部分とよく一致している。この結果はラングウ=デボンジャー型の現象論の予測するところと一致する。

さて、前章までの結果で見られた熱容量、熱膨張係数、弾性コンプライアンスにおけるゆらぎによる臨界異常が、電束密度一定条件のもとでも見られるかどうかについて議論するには次のことに注意しなくてはならない。ここで示した c^D の測定は0.5K/min程度の加熱速度のもとで行われたが、この場合、温度変化により試料表面に現れる焦電荷が散逸する前に温度が上昇していくため、試料に大きな電場が加わると予測される。従って図5-3, 4の c^D は電場によつてゆらぎが抑えられた場合を示していると考えられる。ゆらぎの影響について知るためには各温度で電場をまずゼロとし、そこにおける c^D を測定する必要がある。今回我々は、測定に用いる試料が熱容量に比べ

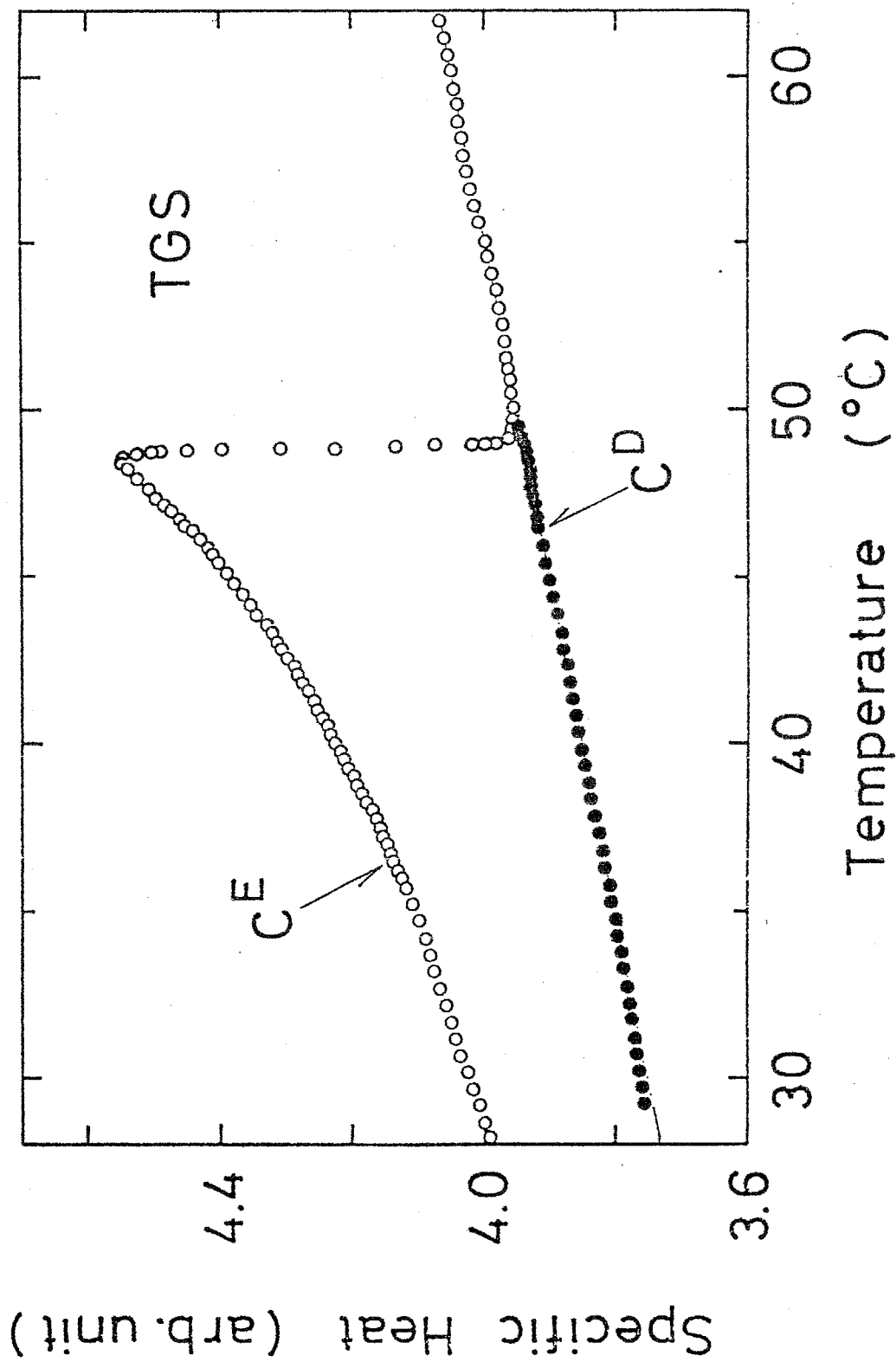


図5-3 TGSの c^E および c^D の温度依存。直線は c^E の高温側を外挿して得た正常部分を示す。

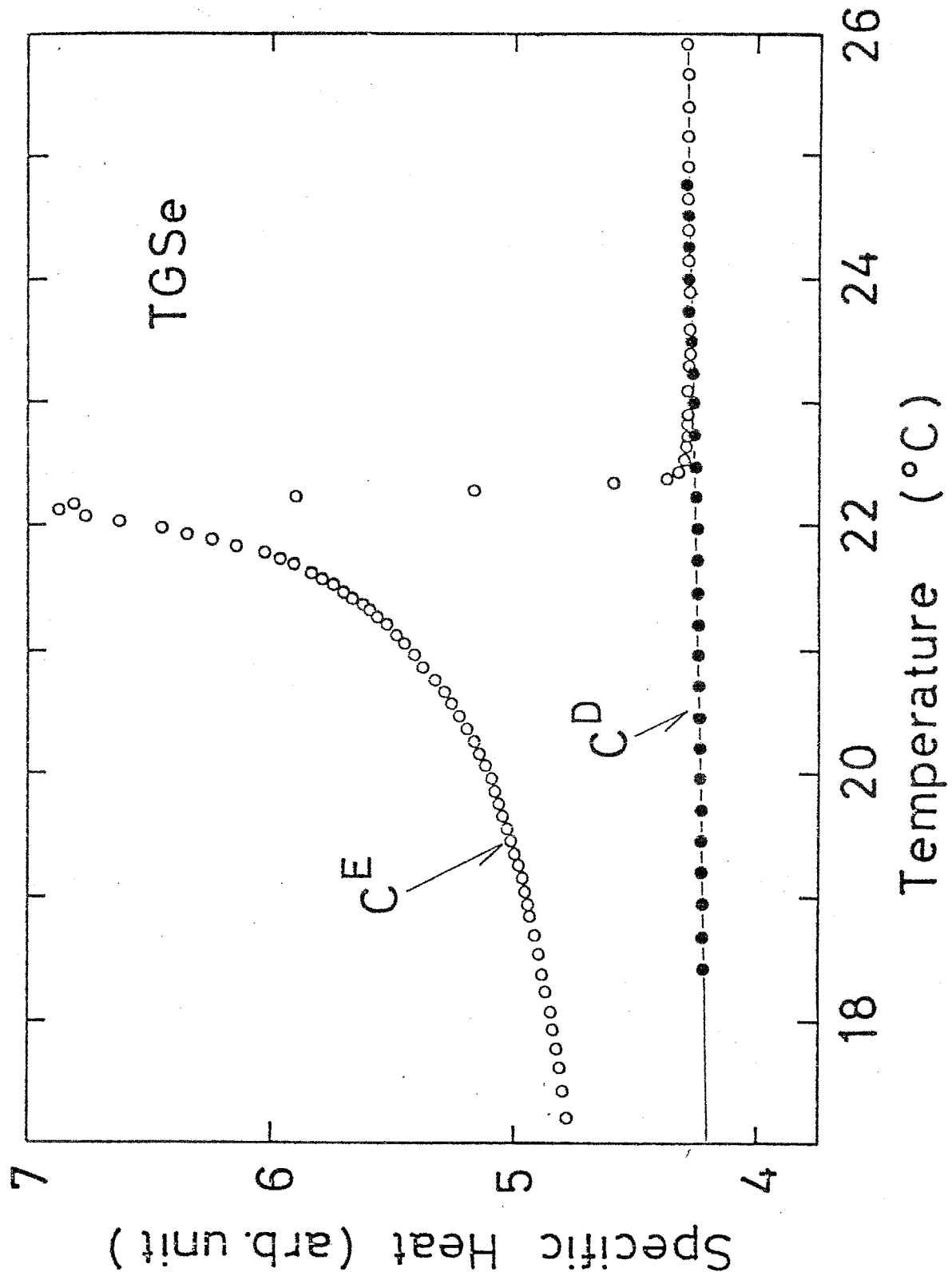


図5-4 TGSeの c^E および c^D の温度依存。直線は c^E の高温側を外かくして得た正常部分を示す。

て大きく、測定条件の制御がより容易であると期待される弾性コンプライアンスについて測定を行うことにした。その結果について次節で述べることにする。

§5.3 弾性コンプライアンスの測定

すでに示したように $S_{11} \sim S_{33}$ の内で顕異に伴う異常は S_{33} で最も大きいので、ここでは S_{33}^D の測定を TGS について行った。

測定方法は第4章で述べたものと大体同じである。まず試料を所定の寸法に整形し、水晶振動子との接着を行う。次に試料の各面に銀ペースト電極をつけ、試料を約 60°C まで加熱した後、最大 2 kV/cm の電場を加えながら徐冷することによりポーリングを行う。この後、電極をカミソリではがし取る*。手で直接触れると試料温度が上昇し、その後再び室温にもどる際に多分減化する恐れがあるので、この作業はゴム手袋をはめて行った。続いて加熱方向で測定を行う。

温度は階段状に時間変化させる。各温度で温度が一定になった後も共振周波数が徐々に時間変化するのが観測されたが、これは試料表面に現れた焦電荷が絶縁抵抗を通じて流れこむ電荷により徐々に打消されて電場がゼロに近づいていくためと考えられる。十分に長い時間の後には試料内の電場はゼロとなり、共振周波数は変化しなくなる。この間の所要時間は室温では数分程度であったが、 T_c 直下では1時間ないし数時間にまで増大するのが見られた。これは T_c に近づくにつれて誘電率が大きくなることから考えて理解できる。また T_c 以上では試料温度が一定になるとほぼ同時に共振周波数もほぼ一定となった。これは、 T_c 以上では焦電性が失われるためと考えられる。一方電場ゼロのまま長時間放置してもバックスイッチングが起こらないことはすでに確かめた通りである。以上のことから考えて各温度で十分長時間放置して共振周波数が一定になったら測定を行えば、電場ゼロにおいての S_{33}^D が測定できると期待される。

このようにして測定された S_{33}^D を図5-5に示す。図には同一試料について各面に金蒸着電極をつけポーリングの後短絡して測定した S_{33}^E の測定結果も示してある。 S_{33}^D はほとんど異常を示さず、熱容量において得られた結果と一致している。しかし、 S_{33}^E の高温側を外そうして得た正常

* 電極をつけたままではこの場合 D-定とはならない。 S_{33} のような横効果の場合、圧電振動に伴う分極電荷が各面上に現れるが、それが場所によって異なるため、電極をつけてそれらを短絡してはならない。

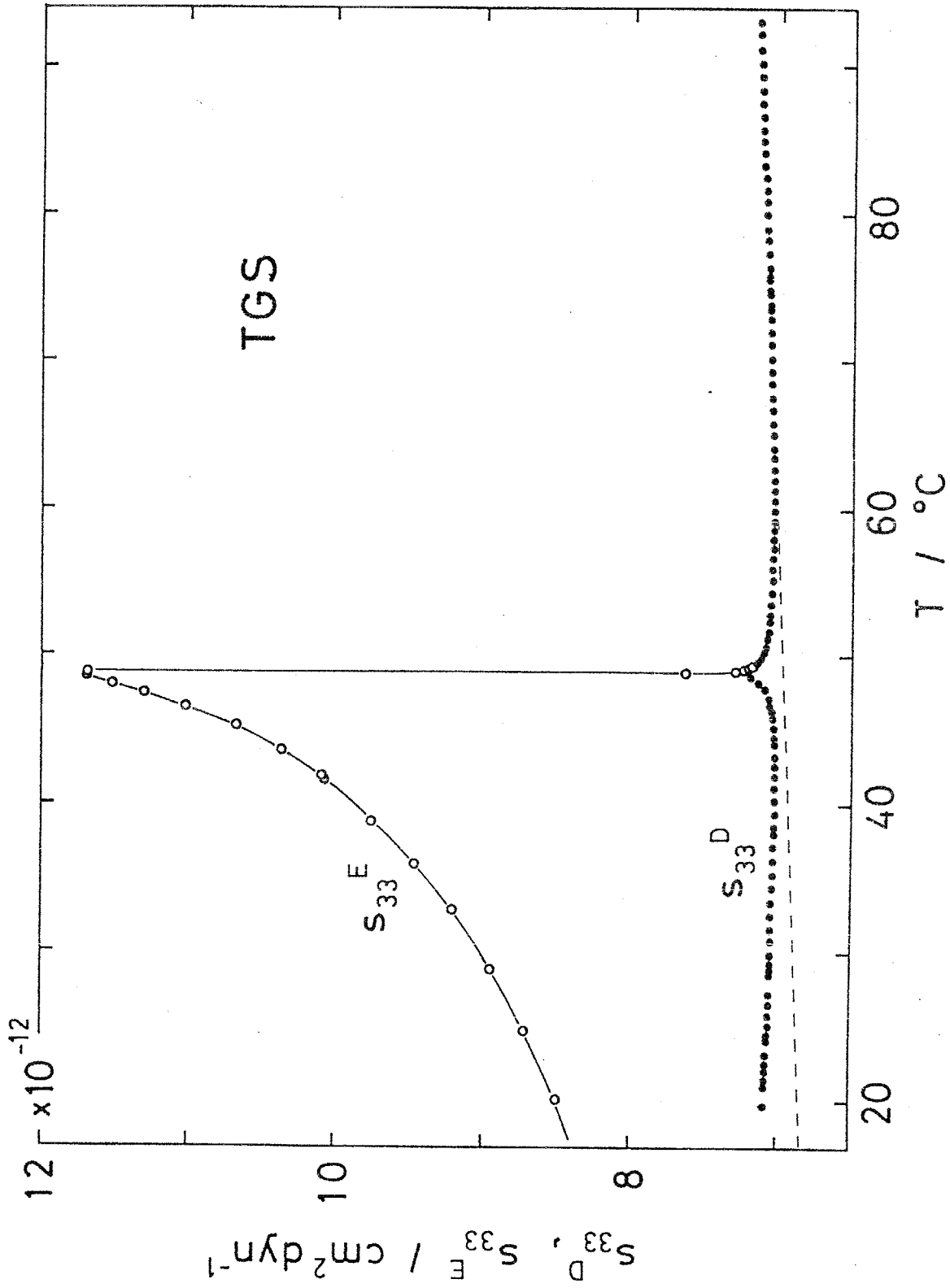
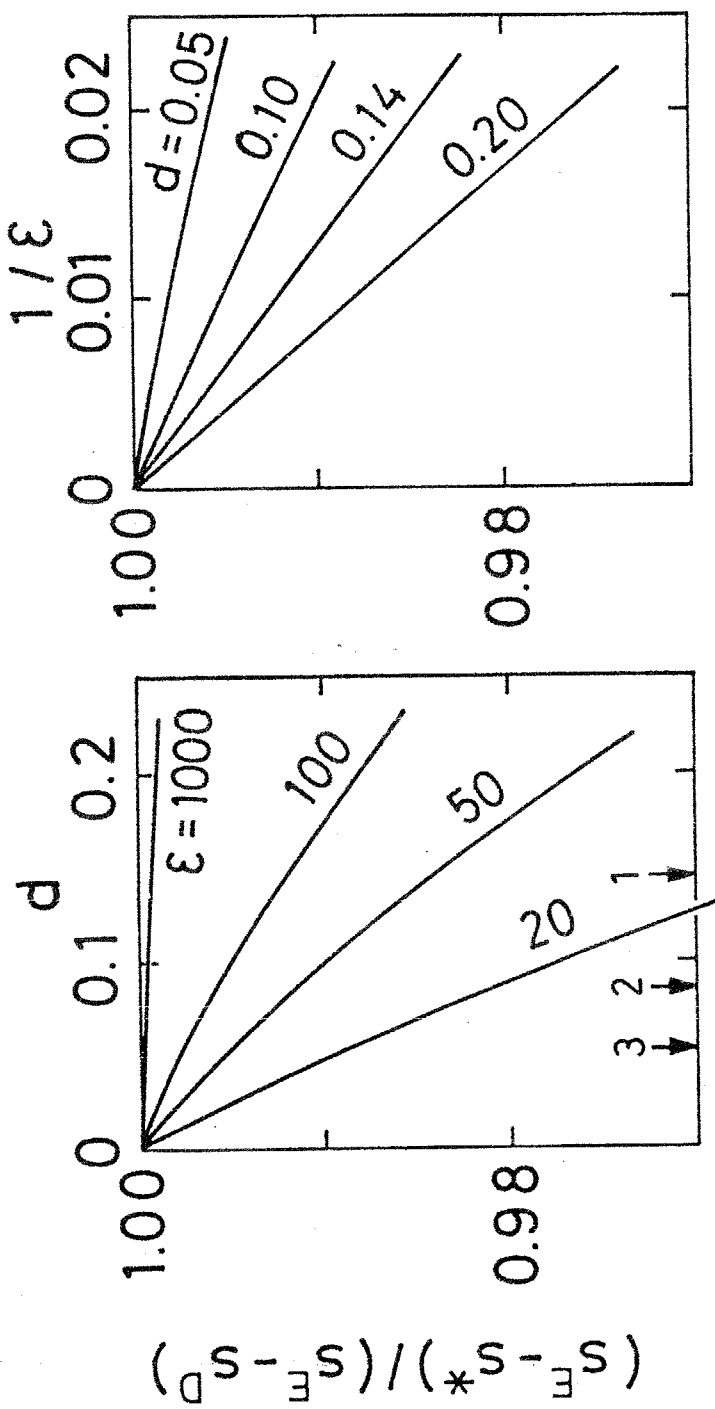


図5-5 TGSの S_{33}^D および S_{33}^E の温度依存。破線は高温側を外かくして得た正常部分を示す。

部分(破線)と比較すると、 T_c 付近および低温側でわずかに持ち上がりが見られる。この原因としては試料の臨界的性質以外にも次のようなものが考えられ、吟味が必要である。

第一に、試料の厚さが有限であるため生ずる D - 一定条件からの外れが挙げられる。§5.1で触れたように、強誘電軸方向に対する試料の厚さが十分薄くないと、試料の端の部分で電気力線が外へはみ出すことによる影響が無視できず、正確な D - 一定条件とならない。簡単なモデル計算によれば⁵⁹⁾、実測される S^D を S^* と書けば、 $(S^E - S^*) / (S^E - S^D)$ の 1 からのずれは、厚さがそれ以外の方向の寸法に比べて比較的小さい時、厚さにはほぼ比例する(図5-6(a))。また、同じ厚さのもとでは試料の誘電率の逆数にはほぼ比例する(図5-6(b))。そこで我々は試料の厚さを変えて測定を行ない、それらを厚さゼロに外そうして S^D を求めることにした。測定は同一試料を用い、研磨を行ないながら3種類の厚さについて測定をくり返した。それぞれにおける試料の寸法は、 c 、 a^* 方向は $15.3 \times 4.0 \text{ mm}^2$ で等しく、 b 方向は① 2.2 mm, ② 1.3 mm, ③ 0.8 mm である。これらは図(a)で矢印で示した位置に相当する。厚さの異なる試料についての測定値の間にはわずかに系統的ずれが見られた。ここでは T_c 以上で測定点が合うように定数倍して補正したが、補正量は1%以内であり、試料の長さや、試料および水晶の質量の測定誤差から考えて不自然ではない。

測定結果を図5-7に示した。図5-5に比べ縦軸をかなり拡大してある。 T_c 以下では厚い試料ほど S^* が大きくなり、定性的には図5-6などから期待される傾向と一致している。これらの測定点を結ぶなめらかな曲線を実線のように描き、各温度での S^* の厚さ依存を調べる。図5-8にその例を示す。厚さについては測定点がわずか3点であるので任意性は残るが、厚さに対してほぼ直線関係が見られ、先ほどの予測(図5-6(a))と一致している。そこで厚さゼロに向けて実線のように直線で外そうし、真の S^D を決定した。各温度でこのような操作を行って得られた S^D の温度依存を、図



(a) (b)

図5-6 見かけの S^D , すなわち S^* と, 真の S^D の差異。縦軸には $(S^E - S^*) / (S^E - S^D)$ を目盛り, 横軸は図(a)では試料の厚さ d (試料の長さで規格化したもの), 図(b)では試料の誘電率 ϵ の逆数を目盛りである。また図(a)で矢印で示した1~3の位置はそれぞれ試料の厚さが2.2, 1.3, 0.8mmの場合に対応する。

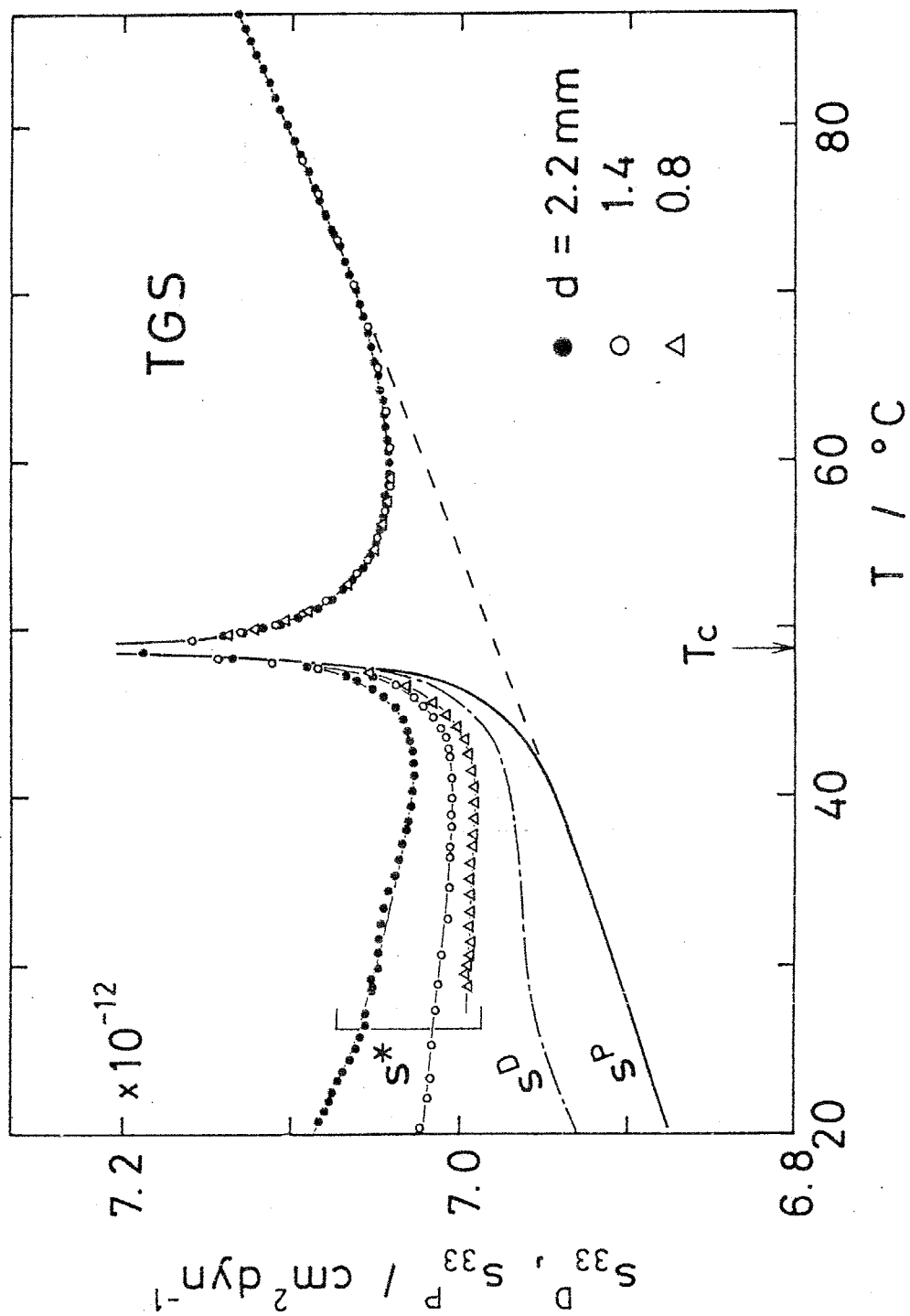


図5-7 TGSの S_{33}^* およびそれから計算した S_{33}^D , S_{33}^P の温度依存。
 破線は正常部分を示す。

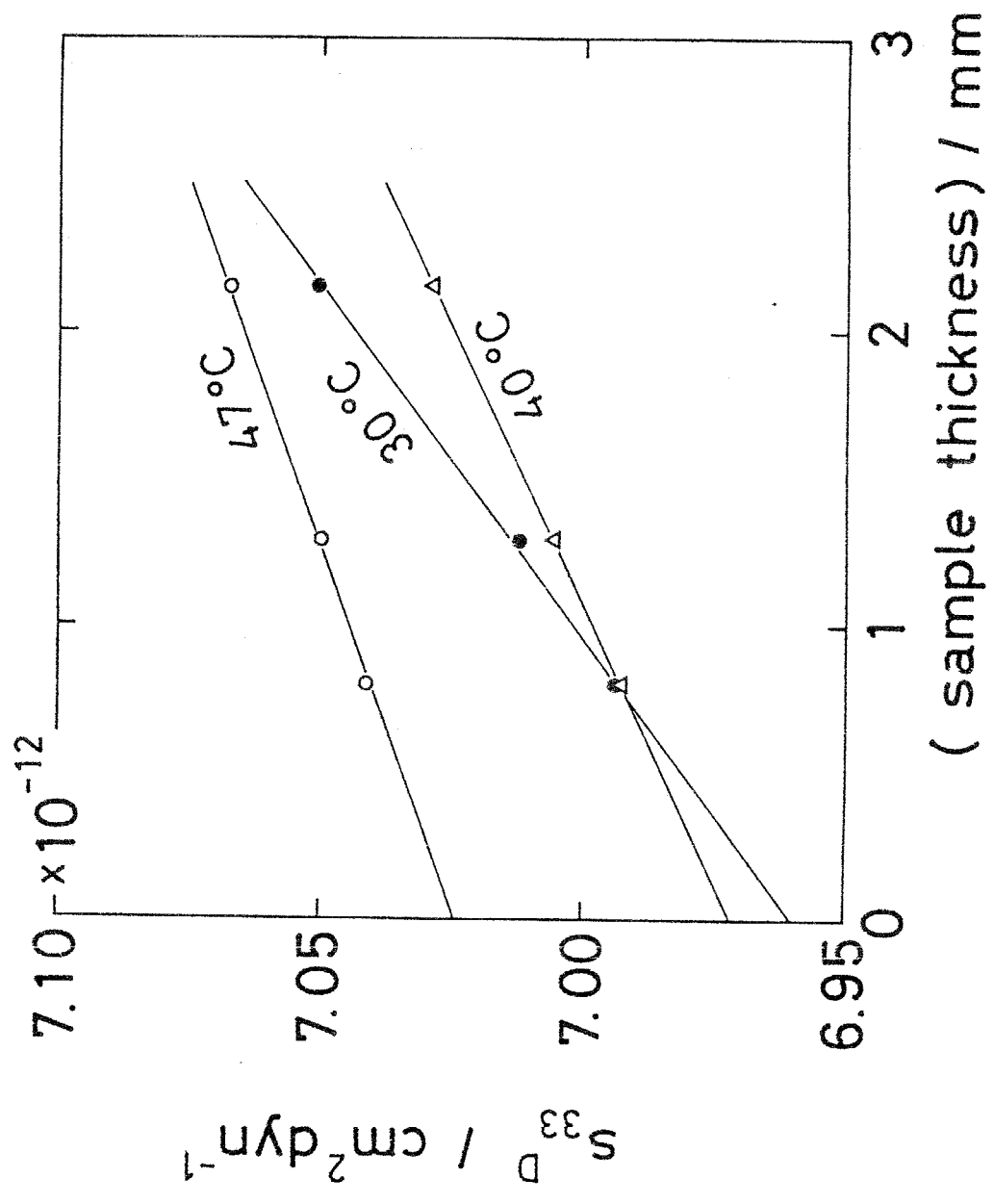


図5-8 見かけの S_{33}^D , すなわち S_{33}^* と試料の厚さの関係。

5-7中の一点鎖線で示してある。

次に分極一定のもとでの弾性コンプライアンス S^P と、 S^D との差について考える。熱力学的関係式

$$S^D - S^P = \frac{1}{\epsilon} (S^E - S^P), \quad (5-1)$$

(ϵ は誘電率) から明らかなように、一般に S^D は S^E の $1/\epsilon$ 倍程度の異常を示す。今、 S^D と S^E はすでに知っているのだから ϵ を求めれば S^P を計算できる。同一試料について誘電率 ϵ を 20 kHz で測定し、 S^P を計算した。結果を図 5-7 の太い実線で示してある。なお当然のことながら、 T_c 以上では $S^E = S^D = S^P$ である。

さて、 S^P のグラフを見ると次のような点に気づく。まず T_c より十分低温側では S^E の正常部分にはほぼ一致する。^{*} また T_c 付近では異常が見られるが、 T_c の上側だけでなく T_c の下側にも見られる。 T_c の上下で異常の大きさは同程度で、温度範囲は T_c 以下の方がほぼ半分になっている。これらの特徴は分極のゆらぎを考慮した計算結果と一致していると思われる。やや詳しい議論を §6.2 で行う。

* ここでは正常部分は簡単のため直線としてとっている。第4章では2次式を用いたが直線からの外れは小さく、しかも S_{33} では異常量が大きいので、大まかな議論にはさしつかえない。

第6章 データの解析と議論

§6.1. 一般化された Pippard の関係式による測定データの吟味

すでに述べたように, TGS, TGSe, TGF B の熱容量, 熱膨張係数, 弾性コンプライアンスはいずれも入形異常を示している。これらの測定値の信頼性を調べる目的で, ここでは Pippard の式として知られる熱力学的関係式を用いて測定された物理量相互の関係を検討する。この節では, 熱容量, 熱膨張係数, 弾性コンプライアンスがすべて測定されている TGS, TGSe について検討を行う。

○ T_c 以下における異常について

まず, 異常量が大きく議論が容易と思われる T_c 以下の部分について調べる。ただし TGSe では T_c 以下での測定が十分でないので省略し, TGS についてのみ調べる。

一般化された Pippard の関係⁶⁰⁻⁶³⁾によれば, 熱容量 C_p , 熱膨張係数 β_i , 等温弾性コンプライアンス s_{ij} は次のような式により互いに結びつけられる。⁶³⁾

$$\beta_i = \gamma_i \frac{C_p}{T} + \beta_i^t, \quad (6-1)$$

$$s_{ij} = \gamma_j \beta_i + s_{ij}^t. \quad (6-2)$$

ただし β_i^t, s_{ij}^t はゆるやかに温度依存する量ではほぼ定数と考えてよく, また γ_i は転移点 T_c の応力 X_i の依存性を表わす。すなわち,

$$\gamma_i = - \left(\frac{\partial T_c}{\partial X_i} \right)_{X_k \neq i} \quad (6-3)$$

である。従って(6-1)式, (6-2)式は, C_p/T , β_i , S_{ij} の異常部分がすべて比例関係にあることを示している。これらの関係式は一般に入転移点の近傍で, 転移点の上下を問わず成り立つと考えられる。

図6-1は前章までにそれぞれ決定した正常部分を用いて求めたTGSにおける異常量を示したものである。 $T_c - T = 3\text{ K}$ において1になるようにそれぞれの異常量を規格化してある。このようにかなり広い温度範囲ですべて同一の曲線が得られ, Pippardの関係がよく成り立っていることがわかる。この比例関係の係数を用いれば(6-1), (6-2)式から T_c の応力依存性 γ_i を求めることができる。 C_p/T , β_i , S_{ii} のうちどれか2つが知れば γ_i が決定でき, その仕方には3通りある。これらを別々に表6-1に示した。Stankowskaら⁽⁶⁴⁾およびImai⁽⁶⁵⁾による γ_i の実測値も合せて示してあるが, ここでPippardの関係を用いて得た値との一致はかなり良い。

○ T_c 以上における并発的異常に関して。

続いて T_c 以上で観測された并発的異常について検討する。一般化されたPippardの関係式(6-1), (6-2)式は T_c 以上についても成り立つ。すでに述べたようにこの関係式によれば, 熱容量, 熱膨張係数, 弾性コンプライアンスに見られる異常は互いに比例関係にあり, 従って同じ形の温度依存性を示し, 同じ温度範囲に存在するはずである。まずTGSについて見ると, 第2章~第4章で示したようにそれらはすべてほぼ并発的溫度依存性を示し, $T - T_c \leq 10 \sim 20\text{ K}$ という同じ温度範囲で見られるので, 予測と一致していることがわかる。^{*}さらに, (6-1), (6-2)式を用いれば各異常の振幅の比から T_c の応力依存性 γ_i が計算できる。

今, 熱容量 C_p , 熱膨張係数 β_i , 弾性コンプライアンス S_{ii} における臨界異常 ΔC_p , $\Delta \beta_i$, ΔS_{ii} が次の形に書けるとする。

* 厳密には熱容量 C_p ではなく C_p/T について比較すべきであるが, T_c 付近10 K程度の範囲のみ問題とするなら $T = T_c = \text{一定}$ として実際上はさしつかえない。

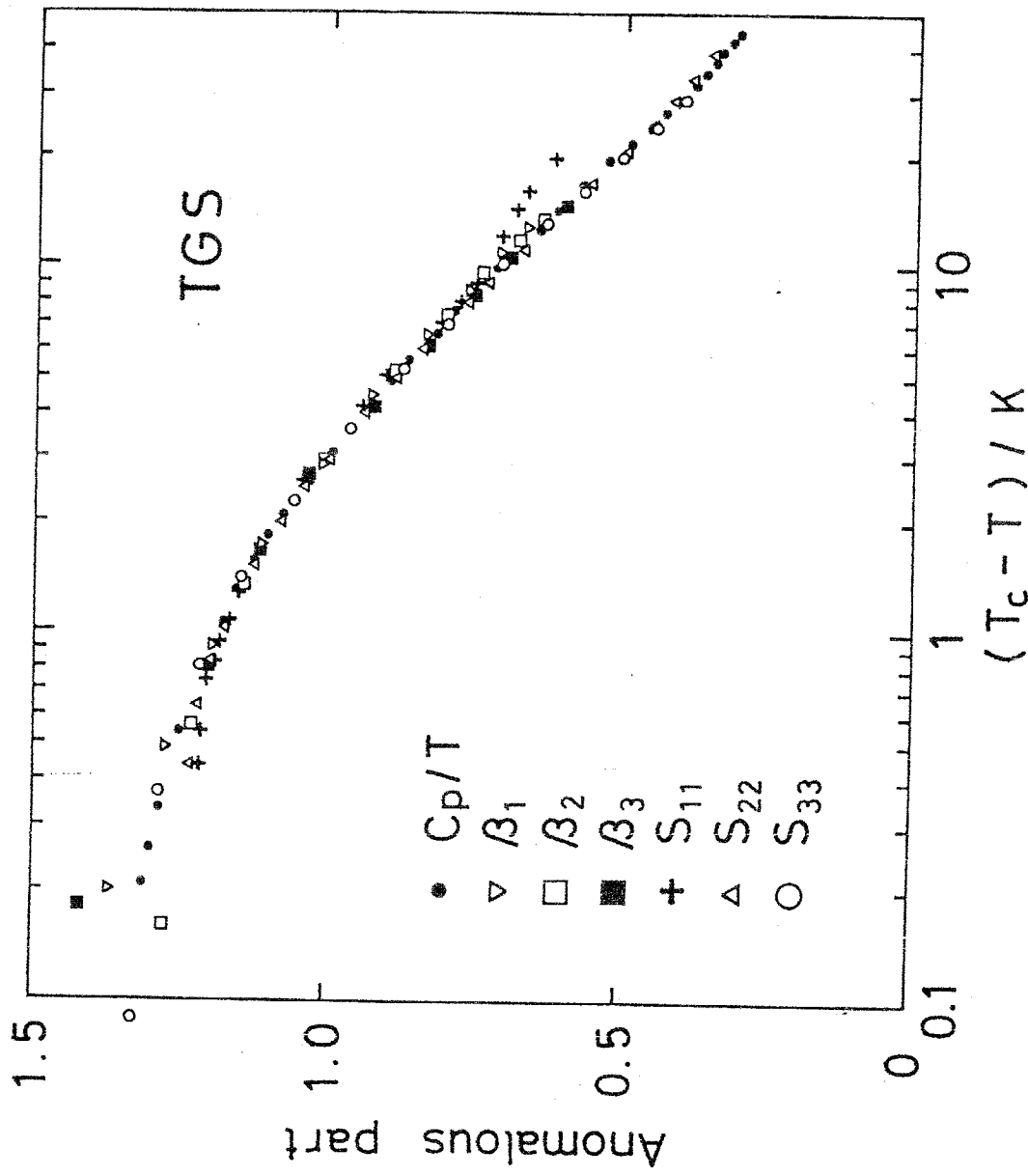


図6-1 TGSの T_c 以下における熱容量, 熱膨張係数, 弾性コンプライアンスの異常部分の比較。それぞれの異常部分は $T = T_c - 3K$ において 1 に なるように規格してある。

表6-1 TGS の T_c 以下の測定結果を用いて
決定した γ_i ($\equiv -\partial T_c / \partial X_i$) の値。

(単位 mK/bar)

	γ_1	γ_2	γ_3
$C_p - \beta_i$	-5.9	-9.1	17.6
$\beta_i - s_{ii}$	-6.1	-10.8	20.3
$C_p - s_{ii}$	-6.0	-9.9	18.9
Imai ⁶⁵⁾	-6.7	-9.1	19.0
Stankowska et.al. ⁶⁴⁾	-6.7	-9.3	19.0

$$\Delta C_p = A^c \ln(T - T_c) + B^c, \quad (6-4)$$

$$\Delta \beta_i = A^{\beta_i} \ln(T - T_c) + B^{\beta_i}, \quad (6-5)$$

$$\Delta S_{i,i} = A^{S_i} \ln(T - T_c) + B^{S_i}. \quad (6-6)$$

この時、(6-1)、(6-2)式を用いれば、

$$\gamma_i \equiv - \left(\frac{\partial T_c}{\partial X_i} \right)_{X_{j \neq i}} = \frac{T_c A^{\beta_i}}{A^c} = \frac{A^{S_i}}{A^{\beta_i}} = \pm \sqrt{\frac{T_c A^{S_i}}{A^c}}$$

(6-7)

となる。ただし最後の等式において符号は A^{S_i} 、 A^c のみからでは定まらない。 T_c 以下と同じく、 A^c 、 A^{β_i} 、 A^{S_i} から 3 通りの方法で γ_i を求めることができる。この結果を表 6-2 に示した。 T_c 以下の場合と同様、 γ_i の実測値とはほぼ一致していることがわかる。

TGSe の場合、§4.3 で述べたように特にコンプライアンスについては対数的とはやや異なる温度依存性が見られる。しかしその外れの程度は小さいので、一応対数的であるとして TGS と同様の計算を行った。表 6-3 はこの結果を示したものであるが、Stankowska ら⁽⁶⁴⁾ の得た γ_i の実測値におよそ一致している。

以上のように TGS、TGSe における対数異常について一般化された Pippard の関係がよく成り立つことが見い出された。この事は熱容量、熱膨張係数、弾性コンプライアンスの測定が互いに矛盾していないことを示す。

しかし対数異常の原因について結論はできない。たとえば格子欠陥による異常も一般化された Pippard の関係を満たす。^{48, 66)} 次節においては実測された

表6-2 TGSの T_c 以上の測定結果を用いて
決定した γ_i ($\equiv -\partial T_c / \partial X_i$)の値。

(単位 mK/bar)

	γ_1	γ_2	γ_3
$C_p - \beta_i$	-4.1	-7.7	12.4
$\beta_i - s_{ii}$	-9.3	-8.4	20.0
$C_p - s_{ii}$	-6.2	-8.0	15.7
Imai ⁶⁵⁾	-6.7	-9.1	19.0
Stankowska et.al. ⁶⁴⁾	-6.7	-9.3	19.0

表6-3 TGSeの T_c 以上の測定結果を用いて
決定した γ_i ($\equiv \partial T_c / \partial X_i$)の値。

(単位 mK/bar)

	γ_1	γ_2	γ_3
$C_p - \beta_i$	-7.4	-10.7	23.8
$\beta_i - s_{ii}$	-12.8	-13.2	23.8
$C_p - s_{ii}$	-9.7	-11.9	23.8
Stankowska et.al. ⁶⁴⁾	-16.6	-9.4	30.0

対数異常がゆらぎを考慮した理論計算によ、て説明できるかどうかについて調べる。

Blank lined writing area for notes.

§6.2. ゆらぎを考慮した理論による解析

すでに述べたように TGS, TGSe, TGFb のいずれにおいても T_c 以上で対数的温度変化をする異常が見い出された。一方 T_c 以下において見られる異常は T_c 以上に比べてはるかに小さい。 T_c 以上での異常はすでに述べたように臨界的ゆらぎによるものと考えられるが、 T_c 以下のものは少くともその大部分が平均場近似の範囲内で説明できると予想され、ゆらぎによる影響は、その平均場近似的振舞への小さな補正として現れると考えられる。本節ではゆらぎを考慮した理論によつてこれらの T_c 上下の異常を統一的に説明することを試みる。

一軸性強誘電体ではゆらぎの影響が対数的補正項の形で現れることは Levanyuk⁵⁾によつて初めて示された。その後、より詳しい計算が Larkin と Khmel'nitskii (以下 LK と略す)⁶⁾をはじめとする何人かの研究者によつて行われた。その結果得られたいくつかの物理量の温度依存は §1.1 で (1-1) ~ (1-3) 式として示した。たとえば $T > T_c$ における異常熱容量 ΔC は、

$$\Delta C = \frac{1}{3} \Delta C_{MFA} \left[(1 + 3\beta \ln \frac{t_0}{t})^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (6-8)$$

で与えられる。ただし ΔC_{MFA} は平均場近似における T_c での熱容量のとびであり、 β , t_0 は定数、 t ($\equiv T/T_c - 1$) は換算温度である。 T_c に十分近く $3\beta \ln(t_0/t) \gg 1$ とすれば (6-8) 式はおよそ $(\ln t)^{1/3}$ という形になる。このような領域は asymptotic region と呼ばれる。逆に、 T_c から比較的離れ、ゆらぎの影響がそれほど小さくなく、 $3\beta \ln(t_0/t) \ll 1$ であれば $\Delta C \cong (\Delta C_{MFA}/3) \beta \ln(t_0/t)$ という単純な対数の形になるが、これは Levanyuk が第一近似の範囲内で求めた結果と一致する。 TGS系強誘電体では、すでに示した本研究での測定結果やあるいは他の研究者による報告^{18, 21, 33, 38-41)}によれば、単純な対数的補正が観測されているにすぎない。*

* (6-8) 式あるいは (1-1) ~ (1-3) 式のような単純な対数的依存ではない形で ΔC を解析した例もあるが実際のところ対数的依存からの外れは小さい。

すなわち測定された温度範囲内では asymptotic region に達してゐないことがわかる。後でまた触れるがこのことは TGS 系強誘電体では定数 β が極めて小さいことを意味している。このような場合には上に述べたように δk による計算結果は Levanyuk による単純な計算結果と一致してしまう。そこでここでは δk のような詳しい計算ではなく、Levanyuk^{5,67)} が用いたような方法、つまり Landau - Devonshire の現象論（以下 Landau 理論と呼ぶ）を修正、拡張してゆらぎの効果を第一近似の範囲内で考慮する方法をとることにする。

6. 2. 1. 理論

二次の相転移についての Landau 理論によれば TGS のような一軸性強誘電体における自由エネルギーは温度 T と分極 P の関数として

$$F(T, P) = F_0(T) + \frac{\alpha'}{2}(T - T_c)P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 \quad (6-9)$$

の形にかけられる。ここで $F_0(T)$ は相転移とは無関係ないわゆる正常部分を表す項であり、以下では省略する。さて Landau 理論では秩序変数（ここでは分極）のゆらぎを無視しているため T_c 付近では実験結果をよく説明できないことが知られている。

Levanyuk^{5,67)} は一様な分極 P_0 に加え、 T_c 近傍で重要となる分極の比較的長波長のゆらぎ成分 P_k を考慮することにより Landau 理論の拡張を行った。それによると、ゆらぎが生じた場合の自由エネルギー密度は一軸性強誘電体の場合には (6-9) 式に対応して

$$\begin{aligned} \tilde{F}(T, P_0, \dots, P_k, \dots) = & \frac{1}{2} \sum_k \left[\alpha'(T - T_c) + \delta k^2 + 4\pi \frac{k_z^2}{k^2} \right] P_k P_{-k} \\ & + \frac{\beta}{4} \sum_{k, k', k''} P_k P_{k'} P_{k''} P_{-k-k'-k''} \quad (6-10) \end{aligned}$$

の形になる。⁵⁾ ただし δ は定数である。実際の自由エネルギーは (6-10) 式をあらゆるゆらぎの仕方について統計平均して得られる。 T_c 以上の異常熱容量は

$$\Delta C \approx \frac{k_B T^2 (\alpha')^2}{8\sqrt{2} \pi^2 \delta^{3/2}} |\ln(T - T_c)| \quad (6-11)$$

となり、熱容量の対数異常が導かれる。

さてこの理論を TGS 系強誘電体に適用する場合、次のような問題点がある。 Levanyuk が出発点に用いた自由エネルギー (6-9) 式は分極についてべき展開し、4次の項までを残した形である。しかし、TGS 系の物質に限らず一般に強誘電体においては双極子系と格子歪の結合すなわち電歪結合が比較的大きいため、 P^4 の係数はかなり小さくなることが多く、*従って P^6 以上の項が無視できなくなる。しかもこの傾向は T_c から低温側に離れた所で顕著になるが今の場合ゆらぎの効果は対数的という弱い温度依存であるためゆらぎの効果の有無について調べるには比較的広い温度範囲について解析を行う必要がある。

このような事情から我々は (6-9) 式の代わりに次のような整列不整列型のイジング双極子系に対する自由エネルギーから出発する。各々が双極子能率 μ をもつ双極子が単位体積中に N 個含まれているような系を考える。双極子は $+z$ あるいは $-z$ 方向のみを向くことができるものとする。TGS 系の物質では z 軸は c 方向にとる。このようなモデルは TGS 系強誘電体の相転移を記述するためのものとして妥当であると考えられ、実際 TGS の T_c 以下の異常熱容量はこのモデルによりかなり良く説明できる。⁷⁰⁾ さてこの系の自由エネルギーは平均場近似のもとでは次のように書ける。

* 以下に示す (6-13) 式からわかるように電歪結合は β を小さくする向きに働く。とくに三重臨界点 TCP においては $\beta = 0$ となるが、序章で述べたように TGS での相転移は TCP 1 にかなり近いし、 NaNO_2 ⁶⁸⁾ SbSI ⁶⁹⁾ など多くの強誘電体で相転移が比較的 TCP 1 に近いことが知られている。

$$F_{MFA}(T, \eta, \alpha_{ij}) = Nk_B \left[T \left(\frac{1+\eta}{2} \ln \frac{1+\eta}{2} + \frac{1-\eta}{2} \ln \frac{1-\eta}{2} \right) - \frac{T_0^0}{2} \eta^2 \right] \\ + \frac{1}{2} \sum_{i,j,l,m=1}^3 C_{ijlm} \alpha_{ij} \alpha_{lm} - \eta^2 \sum_{i,j=1}^3 f_{ij} \alpha_{ij}, \quad (6-12)$$

ただし η は秩序変数で、分極 P との間に $\eta = P/N\mu$ なる関係がある。
 α_{ij} は歪み、そして C_{ijlm} および f_{ij} はそれぞれ弾性スティフネス定数、電歪定数の正常部分である。以下では C_{ijlm} , f_{ij} の温度変化は無視する。
 T_0^0 は平均場近似での転移点、つまりもしもゆらぎがないとすればそこで転移が起こるであろう温度である。

通常の測定は応力ゼロのもとで行われる。この条件を用いて上式から α_{ij} を消去すると、

$$F_{MFA}(T, \eta) = Nk_B \left[T \left(\frac{1+\eta}{2} \ln \frac{1+\eta}{2} + \frac{1-\eta}{2} \ln \frac{1-\eta}{2} \right) - \frac{T_0^0}{2} \eta^2 - \frac{\Delta' \cdot T_0^0}{4} \eta^4 \right] \quad (6-13)$$

を得る。弾性的な自由度を考慮したことによる影響は正の無次元パラメータ $\Delta' \equiv (2/T_0^0) \cdot \sum f_{ij} f_{lm} C_{ijlm}^{-1}$ を通じてのみ入り、これは η^4 の係数を減らす向きに働く。

ゆらぎの影響を考慮するために、系の自由エネルギー密度は次のように書かれると仮定する。^{*}

$$f(\mathbf{r}) = F_{MFA}(\eta(\mathbf{r})) + \frac{N^2 \mu^2}{2} \delta (\nabla \eta(\mathbf{r}))^2 - \frac{1}{2} E_{pol.}(\mathbf{r}) \cdot P(\mathbf{r}). \quad (6-14)$$

この式の第一項は η が位置 \mathbf{r} の関数 $\eta(\mathbf{r})$ に換っている点を除けば (6-

* 自由エネルギー密度 f は温度と場所の関数 $f(T, \mathbf{r})$ であるが簡単のため $f(\mathbf{r})$ と書いた。以後同様な省略をしばしば行う。

13)式と同じものである。第二項以下はゆらぎによる自由エネルギーの増加を表している。第三項は双極子系に特有ないわゆる反分極効果を記述する項で、今の場合、分極 $P(\mathbf{r})$ と、inhomogeneous なゆらぎにより作られた巨視的な電場 $E_{pol.}(\mathbf{r})$ との相互作用で表わされる。

通常よく行われるように $\eta(\mathbf{r})$ をフーリエ展開し、

$$\eta(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \eta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (6-15)$$

の形に書くことにする。ゆらぎが生じている場合の系全体の自由エネルギー \tilde{F} は $f(\mathbf{r})$ を系全体にわたって空間積分して得られ、それは $\{\eta_{\mathbf{k}}\} = \{\eta_0, \eta_{k_1}, \dots\}$ の関数として、

$$\tilde{F}(\eta_0, \eta_{k_1}, \eta_{k_2}, \dots) = \int f(\mathbf{r}) d\mathbf{v} \quad (6-16)$$

のように書かれる。この積分を行うためにまず $F_{MFA}(\eta(\mathbf{r}))$ を $\eta(\mathbf{r})$ のべきで展開し、続いて(6-15)式を用いる。空間積分のさいに $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, $k \neq 0$ のような振動項を含むものは落ちる。結局 n 次の項のなかでは $\eta_{k_1} \eta_{k_2} \dots \eta_{k_n}$, $\sum k_i = 0$ の形をしたものだけが残る。まず $n=2$, つまり2次の項について見ると、 $\sum \eta_{\mathbf{k}} \eta_{-\mathbf{k}}$ の形になる。後の計算の都合上、 $k=0$ の成分と $k \neq 0$ の成分とに分けて、

$$\eta_0^2 + \sum' \eta_{\mathbf{k}} \eta_{-\mathbf{k}}$$

の形に書いておくことにする。ただし \sum' は $k \neq 0$ について和をとることを示す。4次の項について同様に書けば、

$$\eta_0^4 + 6\eta_0^2 \sum' \eta_{\mathbf{k}} \eta_{-\mathbf{k}} + \sum' \eta_{\mathbf{k}_1} \eta_{\mathbf{k}_2} \eta_{\mathbf{k}_3} \eta_{\mathbf{k}_4}$$

となる。ただし $k_1 \sim k_4 \neq 0$ である。最後の項についてはいわゆるデ
 カップリング近似をして、 $6 \sum' \eta_{k_2} \eta_{-k_2} \sum' \eta_{k_2} \eta_{-k_2}$ におき代えることにす
 る。6次以上の項については上のような形に整理した時の最初の二項だけを
 とり、

$$\eta_0^n + n C_2 \eta_0^{n-2} \sum' \eta_{k_2} \eta_{-k_2}$$

だけを残すことにする。以上のような近似は、強誘電的相転移の場合ゆらぎ
 の影響は小さく実際上(実験で観測可能な範囲では)すべての温度領域におい
 て $\sum' \langle \eta_{k_2} \eta_{-k_2} \rangle \ll 1$ (ただし $\langle \rangle$ は統計平均を示す)と考えてよいこ
 と、さらに、ゆらぎの影響が比較的顕著になる T_c 近傍では $\eta_0^2 \ll 1$ である
 ことなどから考えて妥当であると思われる。

さて、(6-14)式の最後の項、すなわち反分極の項について少し考え
 ておく。(6-16)式の積分を行うとこの項は

$$\sum_{i,j} \sum_{k_2} 2\pi \frac{k_i k_j}{k^2} P_i(k_2) P_j(-k_2)$$

という形になる。⁷¹⁾ ただし P_i, k_i はそれぞれ P, k の i 方向成分で
 ある。このように分極 P のすべての方向が関係しており、従って、横方向
 成分も考えに入れる必要がある。TGSのような一軸性強誘電体では横方向
 の分極率は強誘電軸方向に比べてはるかに小さいが、それでもなお反分極効果
 は横方向の分極により著しく影響される。文献72, 73にも見られるように、
 横方向の分極成分を適当な方法で消去すれば上に示した反分極項は、

$$\sum_{k_2} \frac{2\pi N^2 \mu^2}{\epsilon_0} \frac{k_z^2}{k^2} \eta_{k_2} \eta_{-k_2}$$

となる。ただし ϵ_0 は横方向誘電率である。

以上のことから, (6-16)式は次のように書ける。

$$\tilde{F} = F_{\text{MFA}}(\eta_0) + \tilde{F}_{\text{fluc.}}(\eta_0, \eta_{k_1}, \eta_{k_2}, \dots). \quad (6-17)$$

ただし第一項は(6-13)式で η の代わりに η_0 とおいたものである。第二項は次のように与えられる。

$$\tilde{F}_{\text{fluc.}} = \frac{1}{2} \sum' \left\{ N k_B \tilde{\chi} + N^2 \mu^2 \left(8k^2 + \frac{4\pi}{\epsilon_0} \frac{kz^2}{k^2} \right) \right\} \eta_{k_2} \eta_{-k_2}, \quad (6-18)$$

ただし

$$\tilde{\chi} = \frac{T}{1-\eta_0^2} - Tc^0(1+3\Delta'\eta_0^2) + (T-3\Delta'\cdot Tc^0)g, \quad (6-19)$$

$$g = \sum' \langle \eta_{k_2} \eta_{-k_2} \rangle \quad (6-20)$$

である。(6-19)式の最後の項においては $\sum' \eta_{k_2} \eta_{-k_2}$ という項が入るべきところを(6-20)式で定義されるような熱平均 g なる量で置き換えた。⁷⁴⁾

この g の値は次の関係式から self consistent に決定する。

$$\langle \eta_{k_2} \eta_{-k_2} \rangle = \frac{\int \exp\left(-\frac{\tilde{F}}{k_B T}\right) \eta_{k_2} \eta_{-k_2} d\eta_{k_2} d\eta_{-k_2}}{\int \exp\left(-\frac{\tilde{F}}{k_B T}\right) d\eta_{k_2} d\eta_{-k_2}}. \quad (6-21)$$

以下の計算で何度か出てくる k についての和は, 次のように積分の形にして行う。

$$\sum_{k_2} \longrightarrow \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int d^3k,$$

ただし積分は

$$\delta k^2 + \frac{4\pi}{\epsilon_0} \frac{k^2}{k^2} \leq \delta k_m^2 \quad (6-22)$$

なる領域で行う。ここで k_m はカットオフ波数である。この積分は4次元の超球内での積分に置き換えて行うとずっと簡単になる。^{6,75)}

さて、(6-17), (6-18) 式を (6-21) 式に代入して結局、

$$g = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \delta}{4\pi}} \frac{k_B T}{16\pi \delta^2 N^3 \mu^4} \left(\lambda - \tilde{\alpha} \ln \frac{\tilde{\alpha} + \lambda}{\tilde{\alpha}} \right) \quad (6-23)$$

を得る。ただし

$$\lambda = \frac{\delta k_m^2 N \mu^2}{k_B} \quad (6-24)$$

である。

波数に依存する逆帯電率 χ_{1k} は

$$\chi_{1k} = \frac{k_B T}{\langle P_{1k} P_{-1k} \rangle} = \frac{k_B T}{N^2 \mu^2 \langle \eta_{1k} \eta_{-1k} \rangle}$$

で与えられる。(6-17), (6-18), (6-21) 式を用い、さらに $k \rightarrow 0$ の極限をとれば、空間的に一様な電場についての逆帯電率 χ_0 は、

$$\chi_0 = \frac{k_B}{N \mu^2} \tilde{\alpha}$$

であることがわかる。ただし $\tilde{\alpha}$ は (6-19) 式で与えられる。さて χ_0 は転移点 T_c でゼロになるはずだから、(6-19), (6-23) 式から、

$$T_c - T_c^0 + \epsilon \lambda = 0 \quad (6-25)$$

を得る。ただし,

$$\epsilon = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \delta}{4\pi}} \cdot \frac{(1-3\Delta) k_B^2 T_c^2}{16\pi \delta^2 N^3 \mu^4}, \quad (6-26)$$

$$\Delta = \frac{\Delta' \cdot T_c^0}{T_c} \quad (6-27)$$

である。 T_c^0 はゆらぎのない時の転移点であったので、ゆらぎの効果で転移点が $-\epsilon \lambda$ だけずれたということがわかる。なおここで現れたパラメータ ϵ は、§1.1の(1-4)式で与えられるLK理論でのパラメータ ϵ と同じ量である。すなわち(6-13)式を η について展開した時の η^4 の係数の $(N\mu)^{-4}$ 倍を ($\eta = P/N\mu$ に注意) $\beta/4$ とおいて、さらに(LKの計算では横方向分極の影響は無視しているので) $\epsilon_0 = 1$ とおけば(6-26)式は(1-4)式に一致する。

さて、空間的に一様な秩序変数 η_0 の関数としての自由エネルギーは

$$F(\eta_0) = -k_B T \ln \int \exp\left(-\frac{\tilde{F}}{k_B T}\right) \prod_{lk} d\eta_{lk} \quad (6-28)$$

で与えられる。ただし積分は lk のなる η_{lk} について行う。(6-17)式から,

$$F(\eta_0) = F_{MFA}(\eta_0) + F_{fluc.}(\eta_0) \quad (6-29)$$

と書けることがわかる。ただし

$$\bar{F}_{\text{fluc.}}(\eta_0) = -k_B T \ln \int \exp\left(-\frac{\tilde{F}_{\text{fluc.}}}{k_B T}\right) \Pi' d\eta_{ik} \quad (6-30)$$

である。(6-18)式を用いて,

$$\bar{F}_{\text{fluc.}}(\eta_0) = \frac{Nk_B T}{4T_c^2(1-3\Delta)} \left[\lambda^2 \ln \frac{\tilde{\alpha} + \lambda}{2\pi T/N} - \frac{\lambda^2}{2} + \tilde{\alpha} \lambda - \tilde{\alpha}^2 \ln \frac{\tilde{\alpha} + \lambda}{\tilde{\alpha}} \right]$$

(6-31)

を得る。

状態方程式は $F(\eta_0)$ を $P(=N\mu\eta_0)$ について微分して外電場 E に等しいとおける得られる。(6-13), (6-19), (6-23), (6-29), (6-31)式を用いればよいが, その際に(6-19)式において最後の項は $\tilde{\alpha}$ に対する小さな補正であり, しかも $\tilde{\alpha}$ は自由エネルギーへの小さな補正項(6-31)式に含まれるだけだから, ゆらぎの効果を一近似的にとり入れるという今の近似では(6-19)式の最後の項の温度変化を無視し, T_c での値 e_1 でおきかえることにする。結局,

$$e \equiv \frac{\mu E}{k_B} = \frac{T}{2} \ln \frac{1+\eta_0}{1-\eta_0} - T_c^0 \eta_0 - \Delta' \cdot T_c^0 \eta_0^3 + e_1 \eta_0 \left(\lambda - \tilde{\alpha} \ln \frac{\tilde{\alpha} + \lambda}{\tilde{\alpha}} \right)$$

(6-32)

を得る。ただし e は換算された電場であり, また,

$$e_1 = \frac{eT}{T_c^2(1-3\Delta)} \left\{ \frac{T}{(1-\eta_0^2)^2} - 3\Delta' \cdot T_c^0 \right\} \quad (6-33)$$

である。パラメータ e_1 は状態方程式に対する補正項の振幅を表す量で, 温度 T および秩序変数 η_0 に依存する。しかし今は T_c 付近の比較的狭い温

度範囲を考えているのでここでは $|T/T_c - 1| \ll 1$, $\eta_0^2 \ll 1$ と見てよく、(6-32)式を導く際に用いたのと同じような考え方から、 $T = T_c$, $\eta_0 = 0$ の ϵ_1 の値でおきかえることにする。実はその値は ϵ ((6-26)式) に等しい。すると(6-25), (6-27)式を用いて(6-32)式は

$$e = \frac{T}{2} \ln \frac{1+\eta_0}{1-\eta_0} - T_c \eta_0 - \Delta \cdot T_c \eta_0^3 - \eta_0 \tilde{\epsilon} \ln \frac{\tilde{\epsilon} + \lambda}{\tilde{\epsilon}} \quad (6-34)$$

という形に書きかえることができる。

(6-34)式の最後の項がないとすると、これは転移点を T_c (T_c^0 ではないことに注意)とした時の、平均場近似での状態方程式 $e = e_{MFA}(\eta_0)$ に等しくなっている。一方、(6-19)式においてすでに述べたように最後の項を $\epsilon \lambda$ とおけば、これは $\tilde{\epsilon} \cong \partial e_{MFA} / \partial \eta_0$ となっていることに気づく。従って(6-34)式は

$$\begin{aligned} e &\cong e_{MFA}(\eta_0) - \frac{\partial e_{MFA}}{\partial \eta_0} \cdot \eta_0 \epsilon \ln \frac{\tilde{\epsilon} + \lambda}{\tilde{\epsilon}} \\ &\cong e_{MFA}(\eta_0 - \eta_0 \epsilon \ln \frac{\tilde{\epsilon} + \lambda}{\tilde{\epsilon}}) \end{aligned} \quad (6-35)$$

と変形できる。このことから(6-32)式あるいは(6-34)式の解は、

$$\begin{aligned} \eta_0 &\cong \eta_{MFA} \cdot \left(1 - \epsilon \ln \frac{\tilde{\epsilon} + \lambda}{\tilde{\epsilon}}\right)^{-1} \\ &\cong \eta_{MFA} \cdot \left(1 + \epsilon \ln \frac{\tilde{\epsilon} + \lambda}{\tilde{\epsilon}}\right) \end{aligned} \quad (6-36)$$

として求めればよいことがわかる。ここで η_{MFA} は $e = e_{MFA}(\eta_0)$ の解、すなわち(6-34)式で最後の項がないとした時の解である。以上の計

算で、補正項は小さく $e \ln \frac{\tilde{x}+\lambda}{\tilde{x}} \ll 1$ であることを用いた。

最後に熱容量について計算する。電場一定のもとでの熱容量 c^E を、正常部分 c_0 と異常部分 Δc^E の和として $c^E = c_0 + \Delta c^E$ と書くことにする。同様に分極一定のもとでの熱容量について $c^P = c_0 + \Delta c^P$ と書く。

すると、

$$\Delta c^E = \Delta c^P + (c^E - c^P) \quad (6-37)$$

が今必要としている電場一定のもとでの熱容量の異常部分を表わす式になる。

我々がここで用いた自由エネルギーでは正常部分が元々省いてあることに注意すれば、

$$\Delta c^P = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 F_{\text{ind.}}}{\partial T^2} \right)_{\eta_0} \quad (6-38)$$

を得る。一方、熱力学関係式を用いれば

$$c^E - c^P = T \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_T^{-1} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E^2 = N k_B T \left(\frac{\partial \eta_0}{\partial e} \right)_T^{-1} \left(\frac{\partial \eta_0}{\partial T} \right)_e^2 \quad (6-39)$$

であることを示すことができる。

(6-31), (6-36) ~ (6-39) 式を用いれば、電場ゼロにおける異常熱容量として

$$\Delta c^E = \frac{N k_B e}{2(1-3\Delta)} \left(\ln \frac{\tilde{x}+\lambda}{\tilde{x}} - \frac{\lambda}{\tilde{x}+\lambda} \right) \quad (T > T_c), \quad (6-40a)$$

$$\Delta c^E = \Delta c_{\text{MFA}} \cdot \left[1 + e \left(\ln \frac{\tilde{x}+\lambda}{\tilde{x}} - \frac{\lambda}{\tilde{x}+\lambda} \right) \right]$$

$$+ \frac{N k_B e}{2(1-3\Delta)} \left(\ln \frac{\tilde{x}+\lambda}{\tilde{x}} - \frac{\lambda}{\tilde{x}+\lambda} \right) \quad (T < T_c) \quad (6-40b)$$

を得る。ただし、

$$\Delta C_{MFA} = \frac{Nk_B \left(\frac{T_c}{T}\right)^2 \eta_s^2 (1 + \Delta \eta_s^2)^2}{\frac{1}{1 - \eta_s^2} - \frac{T_c}{T} (1 + 3\Delta \eta_s^2)} \quad (6-41)$$

は平均場近似での異常熱容量であり、 η_s は電場がゼロの時の η_{MFA} である。また式中の $\tilde{\alpha}$ としては今の精度では平均場近似での値を用いられる。ただしいすれも転移点としては T_c^0 でなく T_c を用いる必要がある。なお、ゆらぎの補正を第一近似でのみヒリ入るという現在の目的のために、すでに何度か用いた近似——たとえば $|\pi/T_c - 1| \ll 1$ など——を必要に応じて用い補正項の形を単純化してある。

$T > T_c$ で電場ゼロの時、(6-19, 23, 25~27) 式を用い、さらに(6-32) 式を導くさいに述べたようにして(6-19) 式の最後の項を $e^{\tilde{\alpha}}$ でおきかえれば、 $\tilde{\alpha} = T - T_c$ となる。したがって、まず T_c に近く、 $T - T_c \ll \lambda$ であれば(6-40a) 式は

$$\Delta C^E \cong \frac{Nk_B e}{2(1-3\Delta)} \ln \frac{\lambda/e}{T - T_c} \quad (6-42)$$

と書け、単純な対数の形となつて Levanyuk⁵⁾ の結果と一致する。

一方、 T_c から離れ、 $T - T_c \gg \lambda$ となる場合には

$$\Delta C^E \cong \frac{Nk_B e}{4(1-3\Delta)} \cdot \frac{\lambda^2}{(T - T_c)^2} \quad (6-43)$$

となつて異常熱容量は $(T - T_c)^{-2}$ に比例する。この温度依存は高温展開における(ゼロでない)最低次の項から生ずるものと一致する。

上に示した二つの領域の境界は $T - T_c \cong \lambda$ で与えられる。これは相関距離(正しくは後に述べる横方向相関距離 ξ) の逆数が、(6-22) 式で

現れたカットオフ波数 k_m に等しくなる条件に相当している。我々の計算では $k \leq k_m$ のゆらぎのみを考慮しており、 $k > k_m$ のゆらぎは起きていないか、あるいは起きていても相転移には影響しないという立場をとっている。 T_c から十分離れた所では $k \leq k_m$ の範囲で考える限りすべてのゆらぎが同程度に起きている。この状態では (6-42) 式が成り立つ。この場合 ΔC^E は $(T - T_c)^2$ に比例するので T_c から離れると急激に減少し、しかも元々 $T - T_c \rightarrow \infty$ という T_c から離れた領域なのでゆらぎの影響は小さい。 T_c に近づくときやがて長波長のゆらぎが特に強く起きるようになり、系に特有な臨界的異常が増大するようになる。これが (6-43) 式が成り立つ領域に相当する。

測定結果へのフィッティングに移る前に少し注意しておく。ここで得られた ΔC^E の式を見ると、 $\Delta C^E = N k_B \cdot f(T, T_c, \Delta, \epsilon, \lambda)$ の形になっていることがわかる。特に、 μ は ΔC^E の式には現れていない。従って熱容量のデータを解析する限りにおいては μ の値を知る必要はない。また N の値には ΔC^E は $N k_B$ なるスケール・ファクターを通してのみ依存する。 ΔC^E の相対的溫度変化は N とは無関係である。このために、我々の用いたACカロリメトリ-法では熱容量の絶対値が正確に求まらないという欠点があったがそれはパラメータ N を決定するさいにのみ影響し、 Δ , ϵ , λ を決定するさいには影響しなくなる。

6.2.2. 解析

まず熱容量の測定結果を解析する際に決定すべきパラメータとしては、 N , T_c , Δ , ϵ , λ の5つがある。この中で T_c は第2章で述べたように誘電率の測定から実験的に決定されているのでその値を用いる。単位体積当たりの双極子数 N は現在のところ確定的な値が知られていないので、ここでは adjustable なパラメータとして測定結果に合うように決める。従って N , Δ , ϵ , λ の4つが adjustable なパラメータである。

図6-2~4にそれぞれTGS, TGSe, TGF Bの異常熱容量についてのフィットの結果を示す。用いたパラメータの値は表6-4に示した。図において白丸は異常熱容量の実測値を, 実線は計算値を示すが, 両者の一致は良い。図6-2(a)において破線はゆらぎがないと仮定した場合の計算値, つまり N, T_c^0, Δ は同じ値を用いて σ をゼロとした場合の値を示す。ゆらぎの影響でこの例では約2.8Kだけ転移点が下がり, それに伴って対数異常が生じるようすがわかる。

ここでフィットの結果と関連し, 熱容量の正常部分のとり方について少し注意しておくことにする。§2.4で述べたように我々は $T-T_c \geq 20K$ の部分のデータに温度の一次式をフィットして正常部分とした。これは $T-T_c \geq 20K$ では異常熱容量 ΔC_p^E がゼロになることを仮定したことになる。これに対し, 例えば図6-2(b)で実線で示した理論値は $T-T_c \geq 20K$ でも有限の正の値をとっているから, これはそこで $\Delta C_p^E \approx 0$ であるという今の仮定と矛盾することになり, 正常部分のとり方が適当でなかったように見えるかも知れない。しかしながら, まず $T-T_c \geq 20K$ で ΔC_p^E の理論値が有限であると言ってもその大きさは測定誤差と同程度でしかなく, しかも正常部分のとり方を多少変えてもパラメータの値にはほとんど影響しないことが次のようにして確かめられる。

図6-5(a)は, 先に正常部分を決めておいてそれに対する異常部分に理論曲線をフィットするのではなく, フィットの際に同時に正常部分を決めた場合, すなわち,

$$C_p(\text{理論値}) = \Delta C_p(\text{理論値}) + a_1 \cdot T(^{\circ}\text{C}) + a_2$$

が最も良く熱容量の実測値にフィットするように係数 a_1, a_2 を決めた場合の結果である。ただし右辺の第一項は(6-40 a, b)式で与えられる異常熱容量の理論値であり, 第二項以下は正常部分である。図6-5(b)は図6

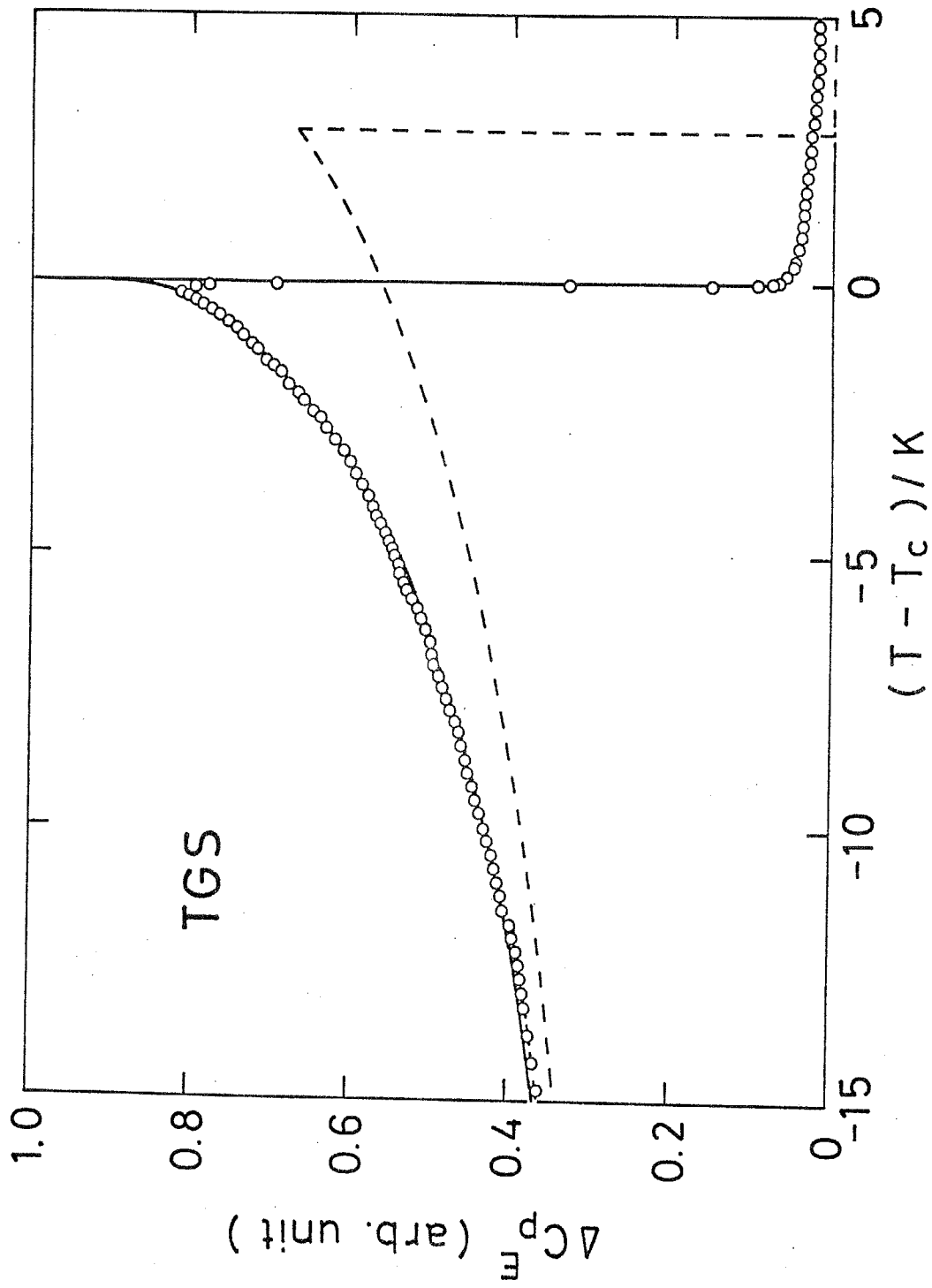


図6-2 (a) TGSの異常熱容量 ΔC_p^E の実測値(白丸)と計算値(実線)。破線はゆらぎがないと仮定した時の計算値。

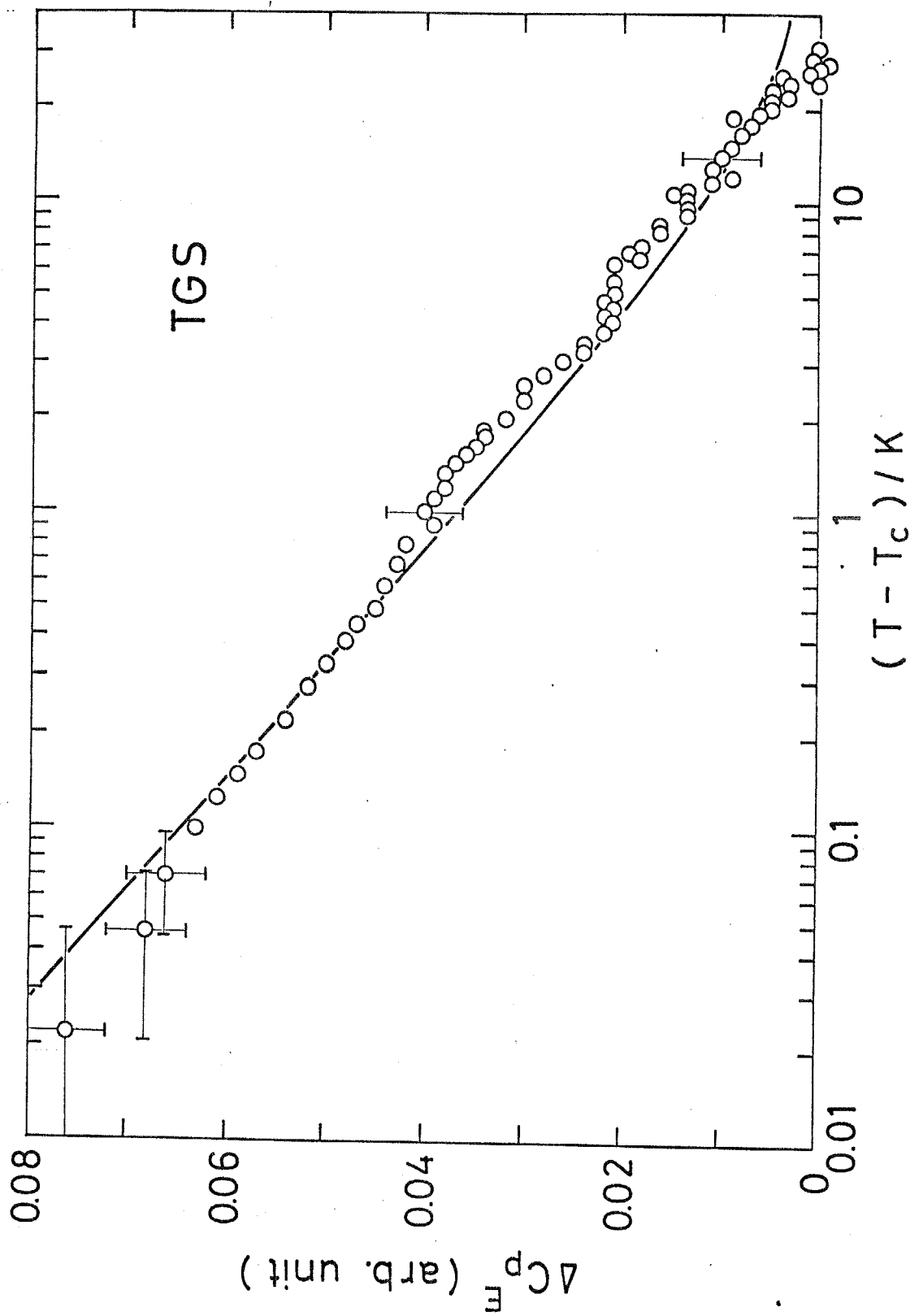


図6-2 (c) TGSの異常熱容量 ΔC_p^E の T_c 以上の片対数プロット。
白丸が実験値, 実線が計算値を示す。

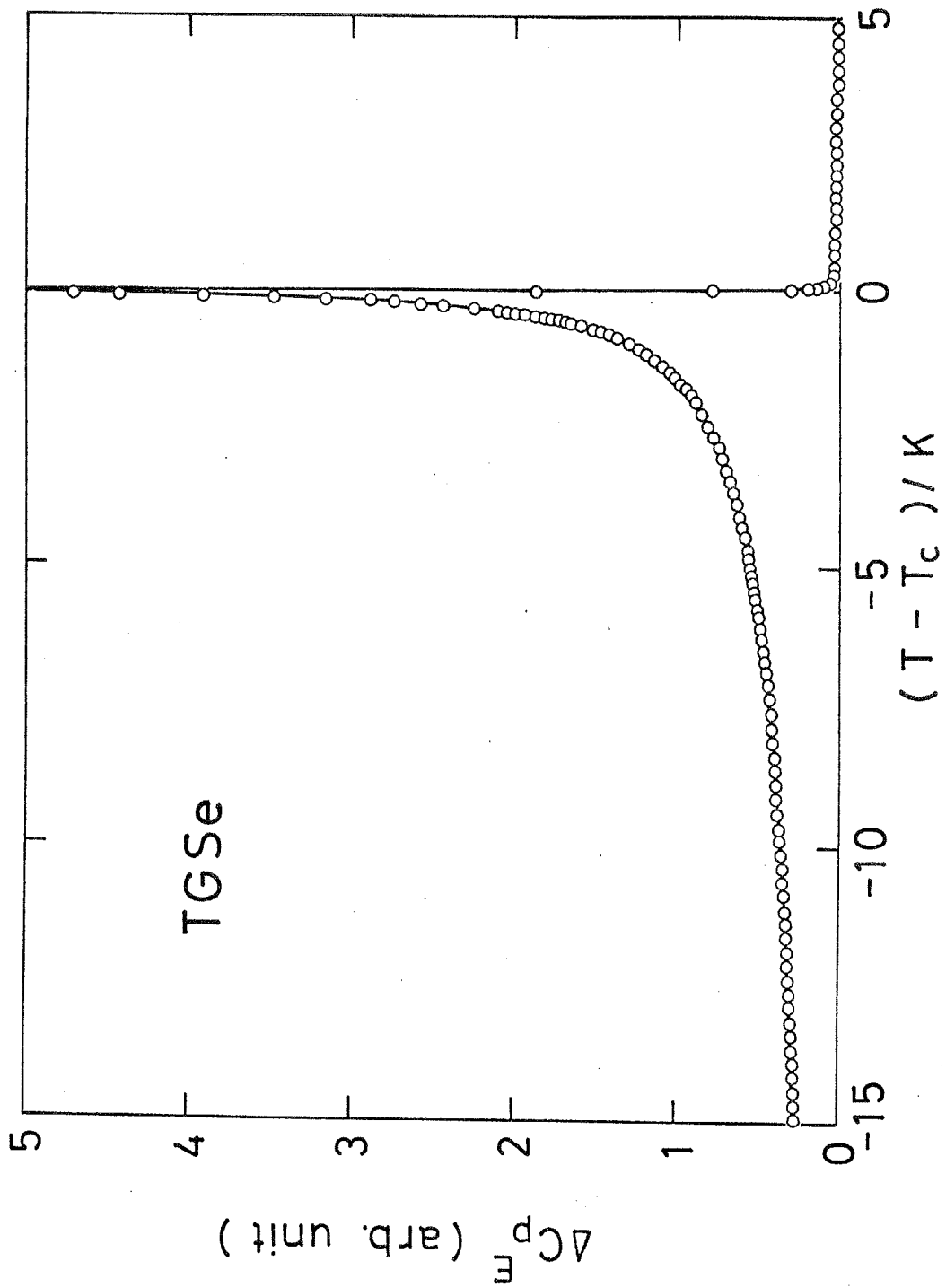


図6-3(a) TGSeの異常熱容量 ΔC_p^E の実測値(白丸)と計算値(実線)

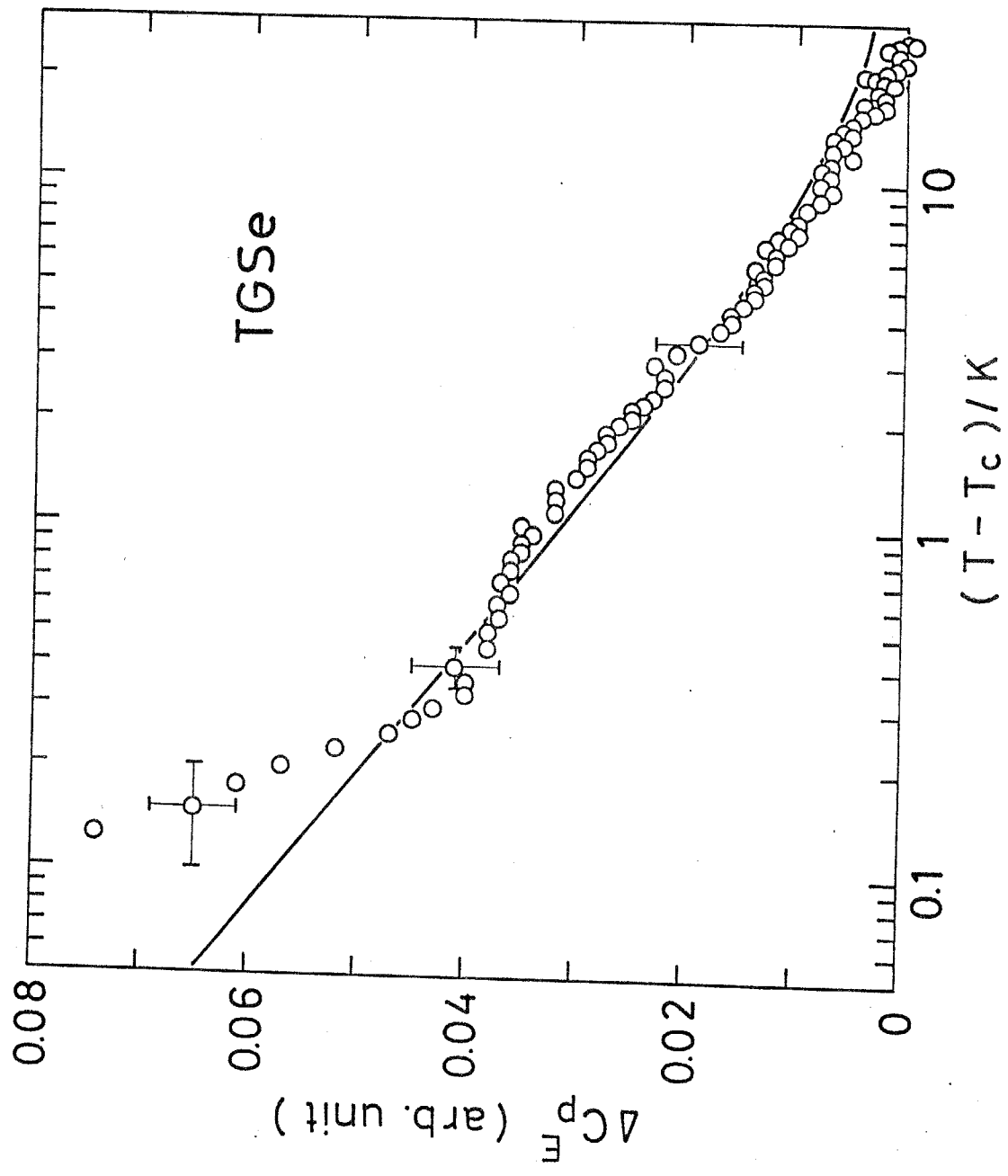


図 6-3 (e) TGSe の異常熱容量 ΔC_p^E の T_c 以上の片対数プロット。
白丸が実測値, 実線が計算値を示す。

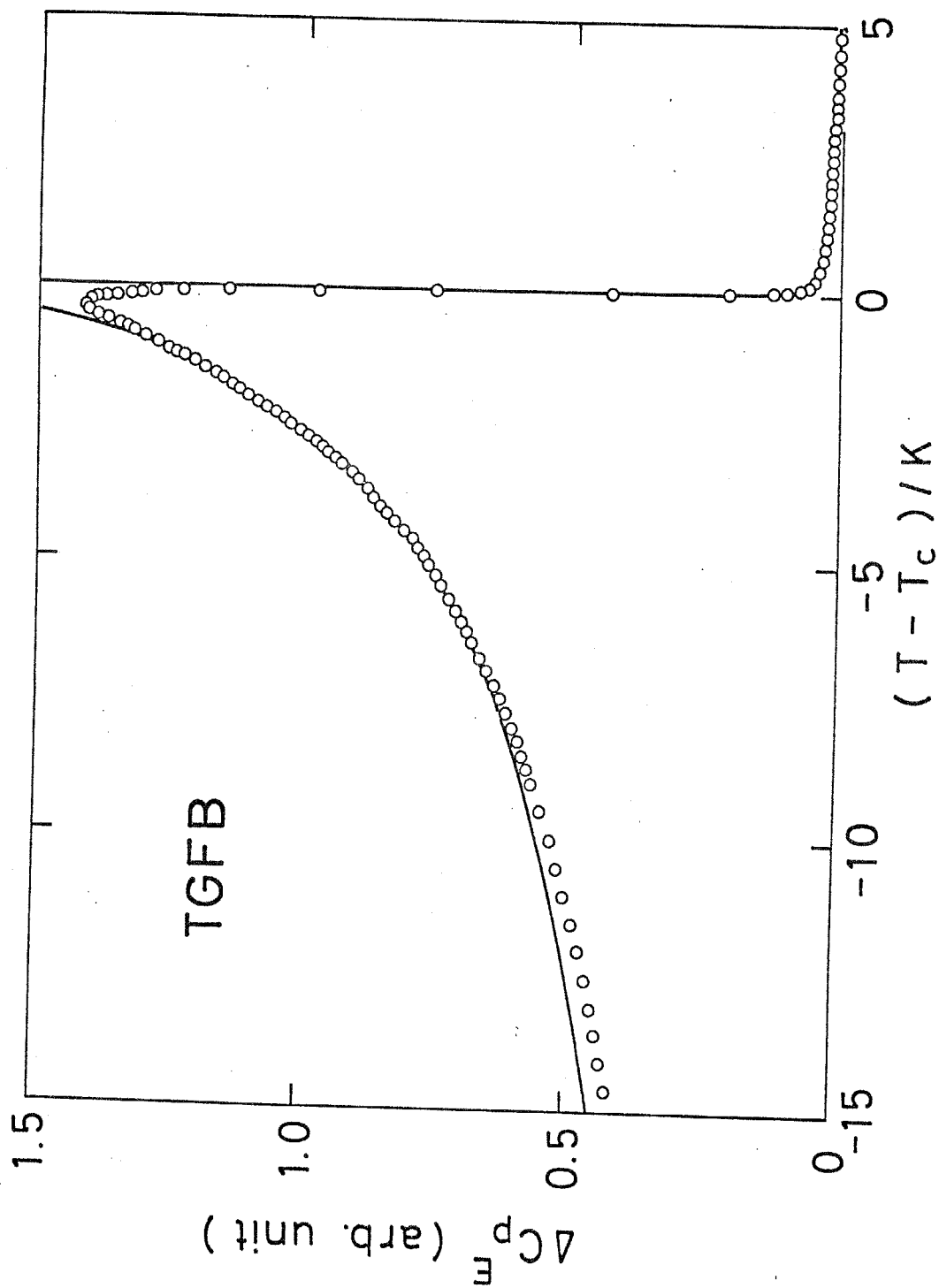


図6-4(a) TGFBの異常熱容量 ΔC_p^E の実測値(白丸)と計算値(実線)。

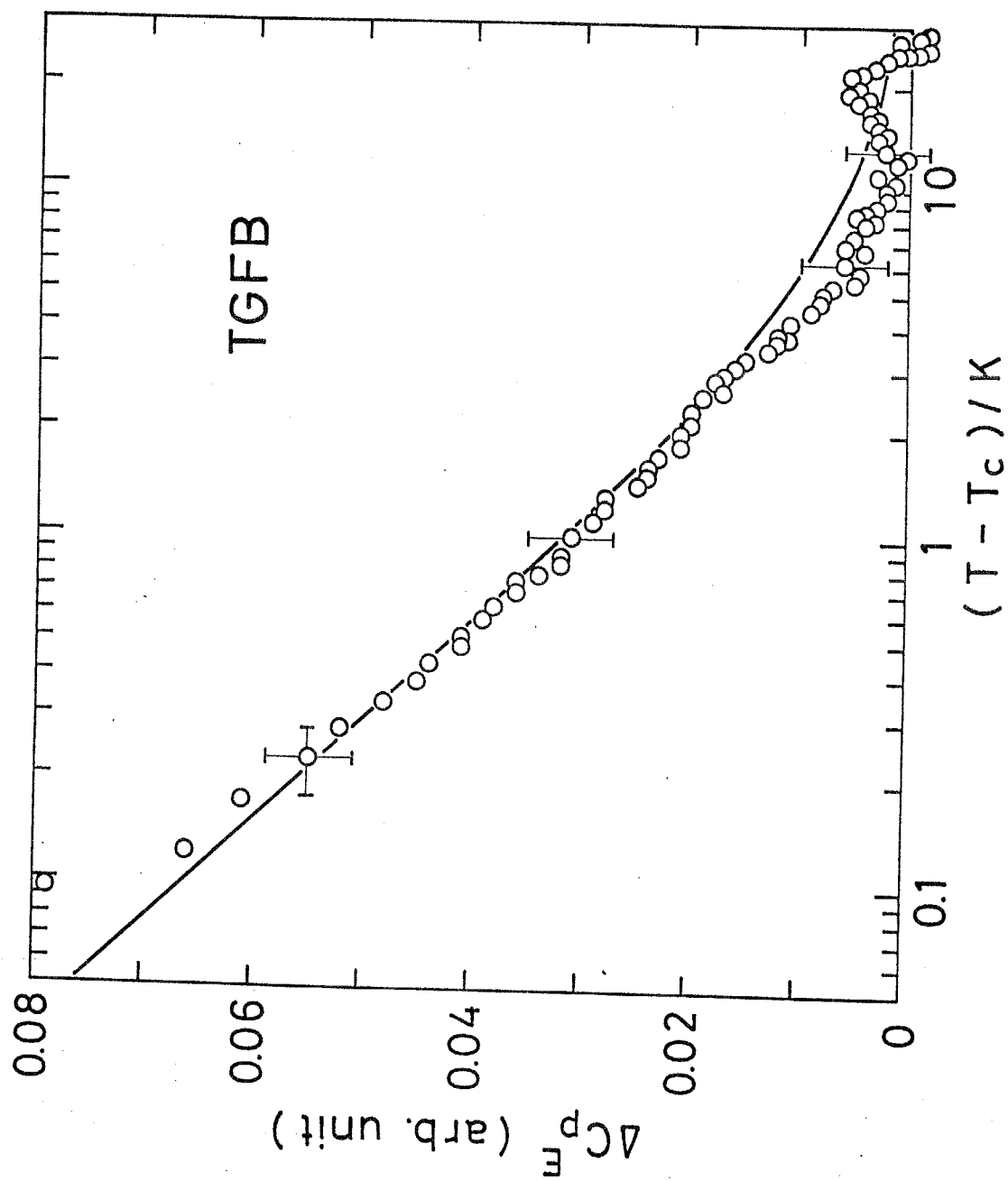


図6-4 (a) TGFBの異常熱容量 ΔC_p^E の T_c 以上における
片対数プロット。白丸が実測値、実線が計算値を示す。

表6-4 異常熱容量のデータ解析で用いた
パラメータの値。

	TGS	TGSe	TGFB
T_c / K	322.1 ₄	295.6 ₃	345.9 ₅
Δ	0.22 ₀	0.33 ₀	0.28 ₀
b	0.05 ₆	0.001 ₈	0.02 ₉
λ / K	50	40	18
N / unit cell	2.3	2.1	3.2

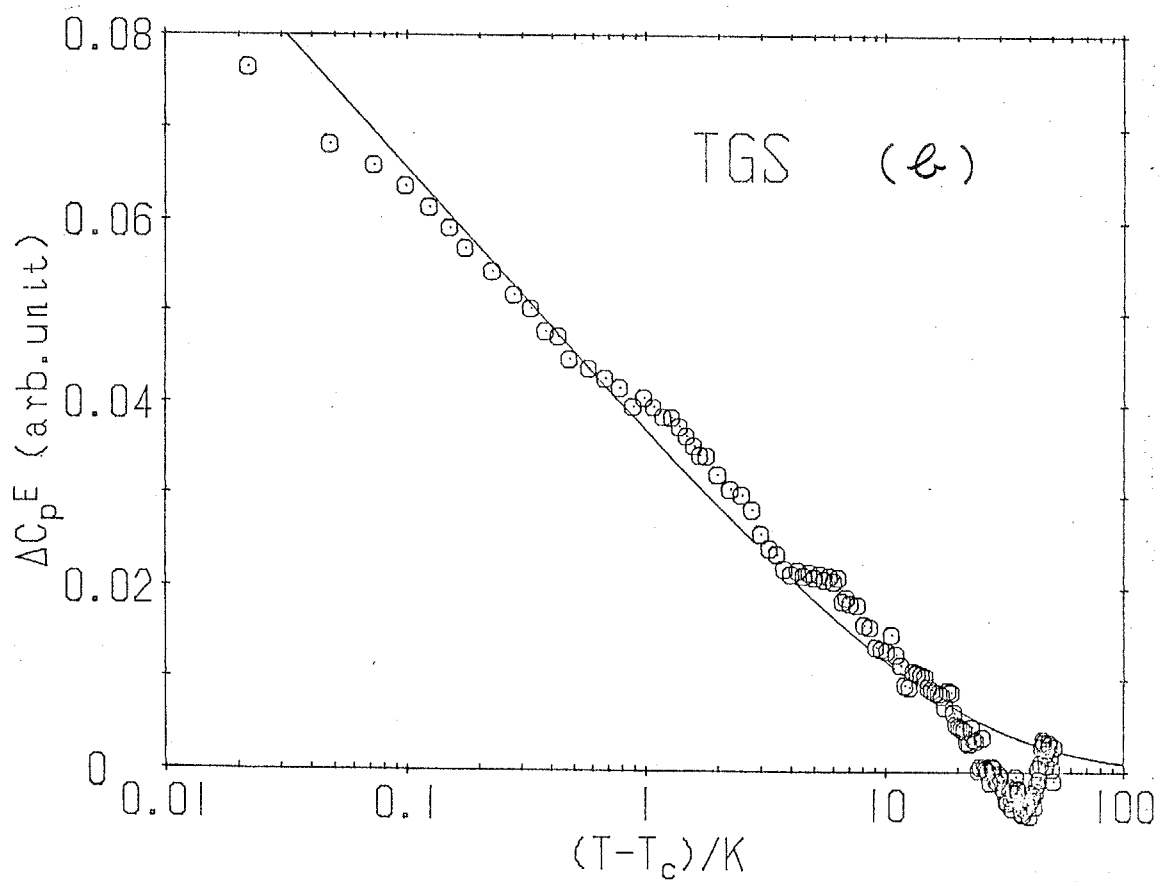
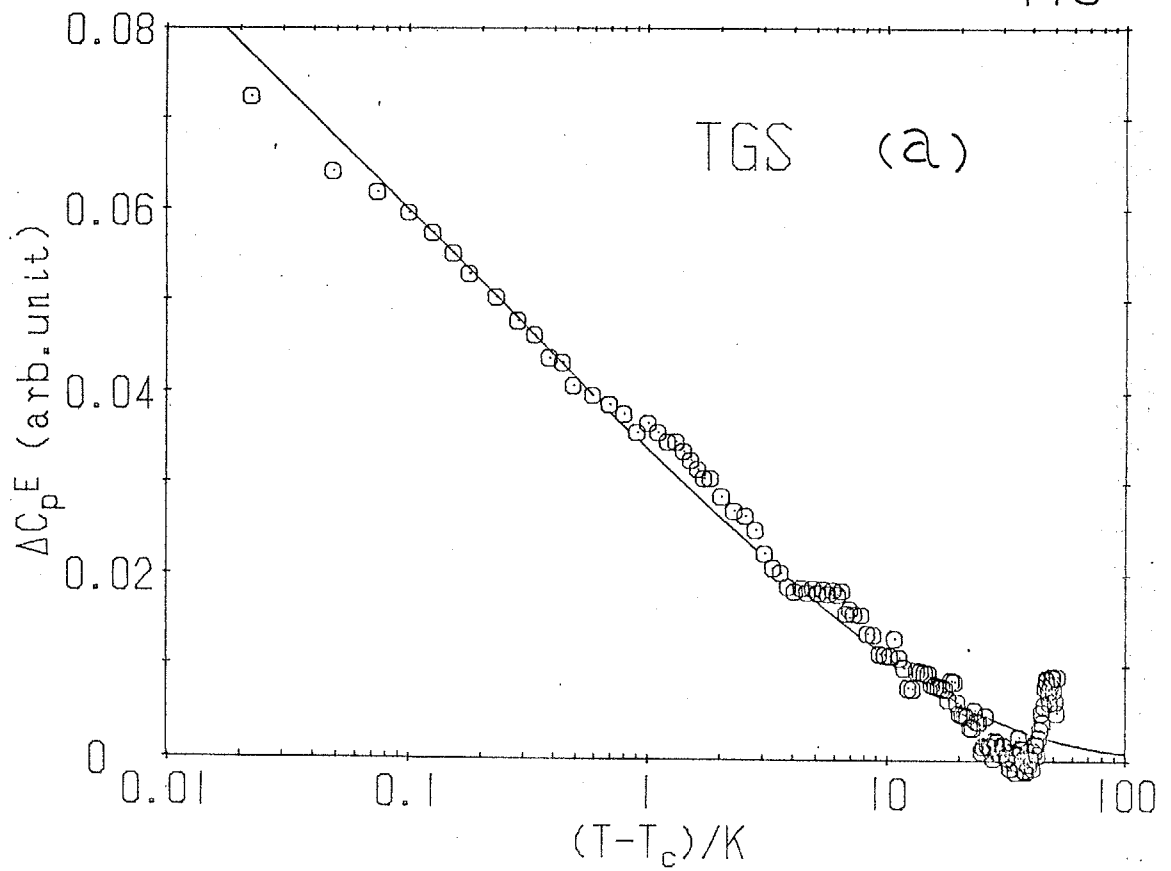


図6-5 TGSの T_c 以上における異常熱容量の実測値(○印)と計算値(実線)。(a)と(b)では正常部分のとり方が異なる(本文参照)。

-2 (a)と同じもので先に正常部分を決めた場合であるが、全体としてのフットの値はほとんど差がない。しかも、パラメータの値もほぼ同じであった。たとえばゆうぎの効果についての情報を与えるパラメータ ϵ は図 (a) の場合で 0.051, 図 (b) で 0.056 である。このようなことから考えて、先に正常部分を決めた今の方法でも、実際上はさしつかえないことがわかる。

続いて、得られたパラメータの値について吟味してみよう。表 6-4 で N の値は見やすくするために単位格子当りの個数で示してある。熱容量の絶対値についての誤差のため N の値は 20% 程度の誤差を含むけれども、単位格子当りの独立な双極子の数は 2~3 個とみてよさそうである。

(6-14) 式中に現れたパラメータ δ は、(6-26) 式を用いると

$$\delta = \left[\frac{2\epsilon N C^2}{\sqrt{\pi\epsilon_0} T_c^2 (1-3\Delta)} \right]^{-\frac{2}{3}} \quad (6-44)$$

として求めることができる。ただし $C = 4\pi N \mu^2 / k_B$ は平均場近似における Curie 定数である。まず TGS について δ の値を求めてみる。すでに決定されたパラメータ T_c , N , Δ , ϵ の他に C および ϵ_0 の値が必要である。 ϵ_0 としては Hoshino⁹⁾ による値 $\epsilon_0 \cong 10$ を用いる。 C としては Deguchi¹⁸⁾ による報告中の Fig. 4 から読み取った値 $C \cong 3150$ K を用いる。この結果、 $\delta \cong 8.6 \text{ \AA}^2$ を得る。この値は Nattermann⁴⁵⁾ が Ehses と Müser が行なった誘電測定⁷⁶⁾ および他の研究者によるその解析^{77, 78)} をもとに LK 理論の計算式による fit の結果得た $\delta = 15.5 \text{ \AA}^2$ という値、および Imai²¹⁾ が自発分極の測定結果を LK 理論を用いて解析して得た値 $\delta = 11 \text{ \AA}^2$ とほぼ一致している。

次に零温度相関距離を計算する。TGS 系の物質のような一軸性強誘

電体では双極子相互作用の異方性のため、強誘電軸方向とそれに垂直な方向とで相関距離は異なり、それぞれ

$$\xi_{\parallel} = \xi_{\parallel 0} t^{-1}, \quad \xi = \xi_0 t^{-1/2} \quad (6-45)$$

のように書ける*。ここで $\xi_{\parallel 0}$, ξ_0 はそれぞれ縦方向、横方向零温度相関距離と呼ばれる量であり、また $t = T/T_c - 1$ である。今考えている系では $\xi_{\parallel 0}$, ξ_0 は、

$$\xi_0 = \sqrt{\frac{8C}{4\pi T_c}}, \quad \xi_{\parallel 0} = \sqrt{\frac{4\pi\delta}{\epsilon_0} \cdot \frac{C}{4\pi T_c}} \quad (6-46)$$

と与えられる。⁴⁵⁾ TGSの場合、上で得られた値を用いて $\xi_0 = 2.6 \text{ \AA}$, $\xi_{\parallel 0} = 2.6 \text{ \AA}$ を得る。これらの値は Nattermann⁴⁵⁾ が上に示した δ の値を用いて得た $\xi_0 = 3.7 \text{ \AA}$, $\xi_{\parallel 0} = 3.9 \text{ \AA}$ に近いが、FujiiとYamada⁷⁹⁾ がX線散乱の実験から決定した a 方向についての値 $\xi_0 = 5.4 \text{ \AA}$ に比べるとやや小さいようでもある。

(6-24)式で定義されたパラメータ λ は対数異常の現れる温度範囲を特徴づける量である。実際、(2-9)式のように対数異常を整理したとすれば $\lambda = e \Delta T_0$ (e は自然対数の底) であることは(6-42)式などから明らかである。 λ および δ , C の値を用いれば(6-22)式で現れたカットオフ波数 k_m を求めることができる。

表6-5は以上のようにして求めた δ , ξ_0 , $\xi_{\parallel 0}$, k_m の値をTGS, TGS_e, TGF_B の場合についてまとめたものである。計算の際に用いた C および ϵ_0 の値も示してある。

熱膨張係数、弾性コンプライアンスについても熱容量と同様な解析を行うことができる。これらの量の異常部分は一般化されたPippardの関係により単純な比例関係にあるから(6-40)式の定数倍という形を用いて解析すれ

* もっと厳密に言えば ξ_{\parallel} , ξ にも対数補正が入る。しかし今のように補正が小さいうちは零温度相関距離のおよその値を調べるというここでの目的には補正は無視してよい。なお asymptotic region では補正は無視できず、(6-45)式のかわりに $\xi_{\parallel} = \xi_{\parallel 0} t^{-1} |\ln t|^{1/3}$, $\xi = \xi_0 t^{-1/2} |\ln t|^{1/6}$ を用いるのがよい。

表6-5 異常熱容量のデータ解析により決定した
 パラメータの値を用いて計算した δ , ξ_0 , $\xi_{//0}$, k_m
 の値。計算の際使用した C , ε_0 の値も合せて
 示した。

	TGS	TGSe	TGFB
$\delta / \text{\AA}^2$	8.6	5.6	5.9
$\xi_0 / \text{\AA}$	2.6	2.5	2.2
$\xi_{//0} / \text{\AA}$	2.6	2.9	2.3
$k_m / \text{\AA}^{-1}$	0.15	0.15	0.10
C / K	3150 ¹⁸⁾	4000 ¹⁹⁾	3650 ²⁰⁾
ε_0	10 ⁹⁾	10 [*]	10 [*]

* TGSe, TGFB の ε_0 については報告例がないので
 TGSにおける値と同じであると仮定した。

ばよい。一方、実際に測定値の間にそのような比例関係が見られることはすでに(6.1)で確かめられた。従って、熱容量の測定結果が今示したように我々の用いた理論式でよくフィットできたことから、熱膨張係数および弾性コンプライアンスについても同様によいフィットが——しかも熱容量と同じパラメータを用いて——得られることが明らかである。ここではその結果を示すことは省略し、分極一定のもとでのコンプライアンスについてのみに触れておくことにする。

分極一定のもとでの弾性コンプライアンス S^P の異常部分 ΔS^P は分極一定のもとでの熱容量の異常部分 ΔC^P に比例する。 ΔC^P は(6-38)式で与えられるがそれは T_c 以上では(6-40a)式に、 T_c 以下では(6-40b)式の第二項に等しい。 TGS の熱容量の測定値から決定されたパラメータの値を用いると ΔC^P の温度変化は図6-6のようになる。定数倍のちがいを除けばこれは ΔS^P の温度変化である。 S_{33}^P の温度変化の実測値は図5-7に示されているが、コンプライアンスの正常部分が直線ではないこと、また S^P の決定の際の誤差を考えると、図6-6に示された計算値は実測値を大体よく説明していると思われる。

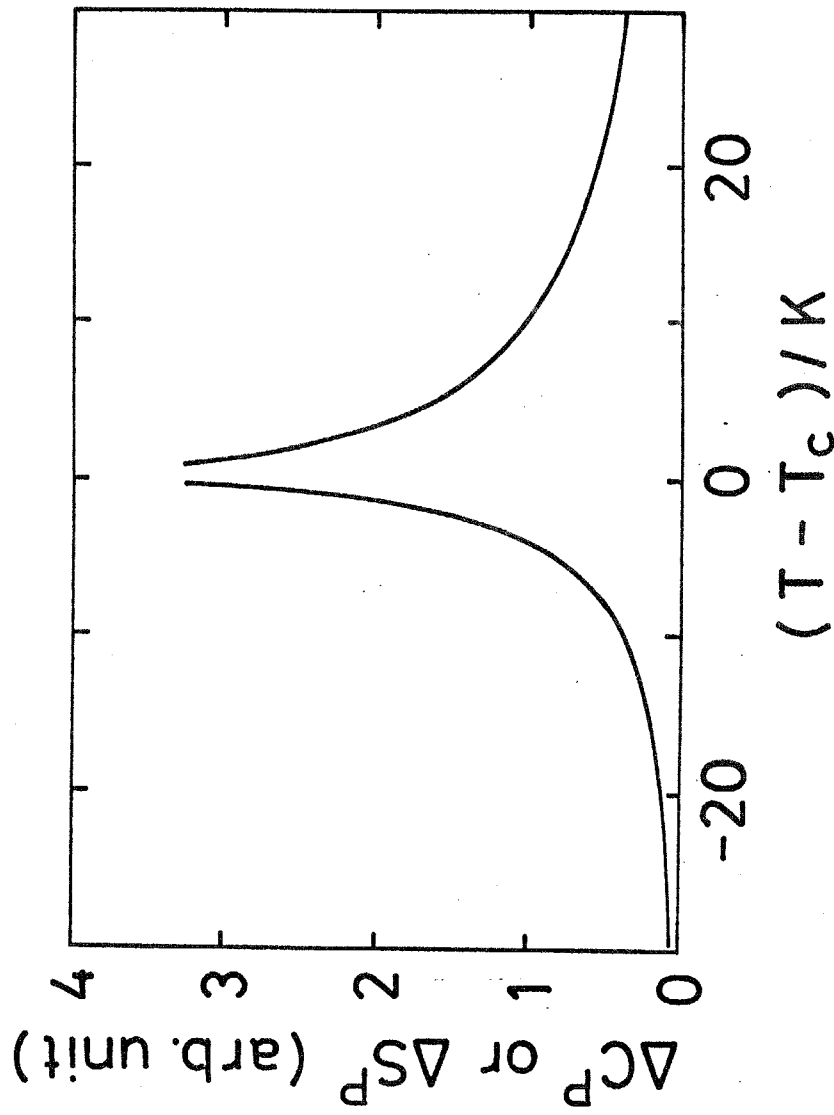


図6-6 ゆらぎを考慮した理論による ΔC^P , ΔS^P の温度依存の
 ようす。ただしパラメタ-の値としては TGS の熱容量 ΔC^E のデ-タ
 を解析して得た値 (表6-4) を用いた。縦軸は全くの任意目盛
 である。

§6.3. 議論

A. 実験方法および結果についての考察

第2章～第4章で述べたように、TGS, TGSe, TGFbのいずれにおいても熱容量, 熱膨張係数, 弾性コンプライアンスに T_c の高温側 10～20 K にわたる範囲で対数的温度依存をする異常が観測された。各物理量における異常量の相互の間に一般化された Pippard の関係が成り立つことから、これらの異常は少くとも同一の、試料本来のもつ何らかの性質に起因していることがわかる。この起源を明らかにするため、§2.4で述べたように試料の質が測定結果にどのような影響を及ぼすかについて詳しく吟味した。試料の厚さ, 熱処理や再結晶の有無, T_c より高温で単結晶を育成するか T_c 以下で行うかの違い, さらに γ 線照射により人工的に試料中に格子欠陥を生じさせた場合, これらのいずれも対数異常そのものには変化を及ぼさず, 常に一定振幅の対数異常が観測された。このことから考えて, ここで観測された対数異常は試料の不完全性によるのではなく, 臨界的ゆらぎにより生じていると考えられる。

さて, 従来 TGS 系の物質について対数異常を報告している例は少くないが, それら相互の間には対数異常の見られる温度範囲や異常の振幅などに定量的差異が見られることは序章でも述べた。このような従来の報告と比較した場合, 今回観測された対数異常は温度範囲がかなり広いという特徴がある。対数異常という比較的溫度依存の弱い異常で, しかも今の場合異常量がごくわずかであるから, 異常部分を見積るさいの正常部分のとり方が少し異, ただけでも結果に大きく, とくに温度範囲において顕著に, 影響すると考えられる。正常部分を正確に決定するためにはできるだけ広い温度範囲にわたって, しかも精度の良い測定を行う必要がある。本研究では T_c の上少くとも 40 K を含む広い温度範囲で測定を行った。また測定精度についても従来 TGS 系の物質について行われた測定の中では最高の程度に属するものである。とくに

今回ACカロリメータを用いて得た熱容量の測定精度の1%は従来の報告での精度より2~3倍以上良い。図6-7は今回の結果も含め、これまでに報告された対数異常の温度範囲 ΔT_0 の値について主なものをまとめて示したものである。 ΔT_0 が約1K以下のものと、数K以上の大きく二つに分けて考えられる。まず1K以下のものは Strukovら⁴⁶⁻⁴⁸⁾が報告したように格子欠陥などの試料の不完全性によるものである可能性が強い。これに対し、数K以上のものはいずれも最近になって比較的高精度で行われた測定によるものである。中でも Deguchi^{18, 39, 40)}による値 $\Delta T_0 = 5.5$ K (TGS), 8 K (TGSe) は熱膨張の測定としては最高の精度で入念に行われたもので、測定温度範囲もTGSでは T_c の上約20 K, TGSeでは40 Kと、我々の測定に比べれば狭いにしてもかなり広い範囲で行われた結果得られたものでありかなり信頼できると期待されるが、我々の得た ΔT_0 はこれよりやや大きい。

第5章では電束密度一定のもとでの熱容量 c^D , 弾性コンプライアンス s^D の測定について述べた。電束密度一定のもとでの測定は従来わずかの報告例があるのみで、⁸⁰⁻⁸²⁾ とりわけ本研究のように臨界現象の議論に用いた例は見られない。今回得た結果によると、まず c^D は転移に伴い全く異常を示さず、電場一定のもとでの熱容量 c^E の高温側を外そうして得た正常部分に一致している。この結果は Landau 理論の予測するところと一致し、ゆらぎの効果が現れていないように見えるが、§5.2でも述べたようにこの c^D の測定では電場をゼロにする考慮が払われていないため、ゆらぎは電場によって抑えられているものと考えて理解できる。事実、電場がゼロになるように十分注意して測定された s^D においては T_c 付近の高温側だけでなく低温側でも臨界異常が観測された。通常 T_c より低温側では長距離秩序の発生によるいわゆる平均場的異常が存在し、しかもそれはゆらぎによる臨界異常に比べてはるかに大きいので臨界異常を直接検出するのは容易ではない。これに対し電束密度一定あるいは分極一定のもとでは臨界異常のみを取り出すことができ、極

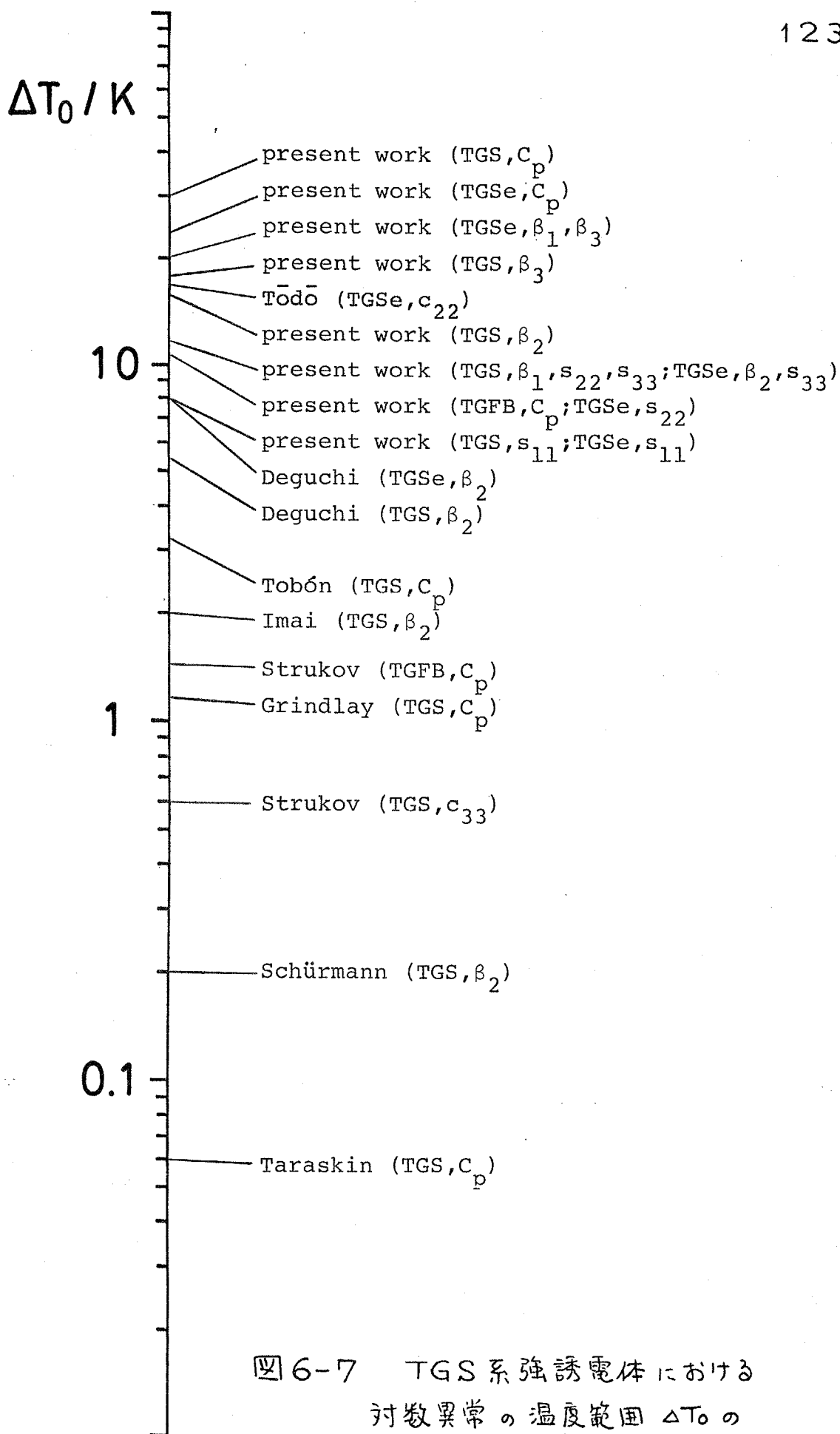


図6-7 TGS系強誘電体における
 対称異常の温度範囲 ΔT_0 の
 いろいろな研究者による報告値

めて有用である。この点から考えて、 c^D について今後さらに測定を行い、電場ゼロにおける c^D を求めることができれば有益な結果が得られると期待される。ただし熱容量測定用の試料は $2 \times 2 \times 0.1 \text{ mm}^3$ 程度というごく小さなものであるから、電場に関する測定条件を確実に制御するのは比較的困難であると予想される。

B. TGS系強誘電体での臨界現象と asymptotic region

§6.2の初めの部分で、 T_c に十分に近くゆらぎの影響が支配的となるような領域すなわち asymptotic region においては、補正項は単純な対数の形ではなく $(\ln t)^{1/3}$ という分数べきの形になることを述べた。しかし、TGS系強誘電体において特徴的なこととして、このような asymptotic region は実験的に到達可能な限りにおいては見い出されない。これは補正の強さを示すパラメータ ϵ が TGS系強誘電体においては非常に小さいことと関係している。大まかに言って asymptotic region は $\epsilon \ln |t_0/t| \geq 1$ の時に実現される。TGS系の物質ではすでに示したように $\epsilon \leq 0.06$ であったので、上の条件は $|T - T_c| \leq 4 \times 10^{-7} \text{ K}$ ということになり、asymptotic region は実際では到達し得ない極めて狭い温度範囲に限られてしまうことがわかる。このような状況は双極子結合したイジング磁性体である LiTbF_4 におけるのと対比的である。⁸³⁻⁸⁵⁾ Ahlers 等⁸³⁾ はこの物質について熱容量の測定を行ない、補正項の分数べきの指数は 0.336 ± 0.024 であると決定した。この値は理論値 $1/3$ とよく一致している。彼らの決定したパラメータ ϵ の値は $0.2 \leq \epsilon \leq 0.8$ となっており、TGSなどと比べ、数倍ないし1桁以上大きい。TGS系の物質で ϵ が小さいことの原因のひとつとして電歪結合が考えられる。強誘電体では分極の発生には必ず何らかの原子の有限の変位を伴うので、磁性体などに比べて双極子系(磁性体ではスピン系)と格子歪みとの結合、すなわち電歪結合(磁性体では磁歪結合)が強いと予想される。§6.2で現れた電歪結合の程度を示すパラメー

Δ は結合が十分弱い時 $\Delta \cong 0$ であり, 結合が強くなるにつれて増大する。 $\Delta < 1/3$ であれば転移は二次であるが $\Delta = 1/3$ で三重臨界点 TCP に達し, $\Delta > 1/3$ では転移は一次となる。表 6-4 からわかる通り TGS 系の物質では Δ は明らかに有限の大きさを持ち, むしろ TCP での値 $1/3$ に近い。(6-26) 式から $\lambda \propto 1 - 3\Delta$ であるのでこのような場合には λ が非常に小さくなることがわかる。

C. 三物質における異常の振幅の比較

§2. 4 で示した表 2-1 を見ると, 熱容量の臨界振幅 A が三物質ではほぼ同じ値になっていることに気づく。 T_c 以下での異常は図 2-5~7 を見てもわかるように互いにかなり異なり, たとえば TGS e における T_c でのピークの高さは TGS の約 5 倍もあることから考えると, このような A の値の一致は注目に値する。まず T_c 以下の異常の大きさが異なる点についてはパラメータ Δ の値の差異から説明できる。もしも $\Delta = 1/3$ であれば, 平均場近似の範囲でも熱容量は $T \rightarrow T_c - 0$ で発散しピークの高さは無限大となる。ちなみに平均場近似での T_c での熱容量のとりは $\delta C = \frac{3}{2} N k_B / (1 - 3\Delta)$ となる。表 6-4 から Δ の値は TGS, TGF B, TGS e の順に増大し $1/3$ に近づく。従って T_c 以下の異常がこの順に大きくなることが理解できる。とくに TGS e では Δ の値は TCP での値 $1/3$ に極めて近い。TGS e における相転移は常圧では二次であるが, 静水圧印加^{26,27)} あるいは重水素置換^{26,28)} により, 容易に一次転移となることから, 常圧ですでに TCP にかなり近いことが予想されており, また最近 Yamashita ら¹⁹⁾ は 40.6°C 5 kbar 付近に TCP が存在すると報告した。今回の結果はこれらの事実と一致するものであると言える。

さて T_c 以上での異常の振幅が一致することについては次のようにして説明することができる。熱容量の異常部分および相関距離のそれぞれの振幅 A , ξ_0 , $\xi_{1/0}$ の間には一般的な関係が成り立つ。これは two-scale-

factor universal relationとして知られている関係式である。⁸⁶⁻⁸⁸⁾ 今
考えている系では

$$A \xi_0^2 \xi_{10} / k_B = \text{系の詳細によらない定数}^* \quad (6-47)$$

のようになる。我々がここで用いた理論もやはりこの関係式を満たしている
ことは、(6-40a), (6-44), (6-46)式を用いれば容易に確かめら
れる。さて, TGS, TGSe, TGFbは結晶構造が同じでしかも格子定
数も大体等しい(差は1~3%程度)から, それらの ξ_0 , ξ_{10} もほぼ等し
いと予想できる。すると(6-47)式から, それらの A の値もほぼ等しく
なることが導かれる。

D. ゆらぎによる転移点のずれについて

一般にゆらぎが生じることによつて高温相(無秩序相)が安定化され,
転移点はゆらぎの影響により下げられる。我々が§6.2で行った計算によ
れば, このゆらぎによる転移点のずれは(6-25)式から $-\epsilon \lambda$ であると計算
される。(6-24)式および(6-26)式からわかるように(少くとも Δ
 $< 1/3$ ならば) $\epsilon \lambda > 0$ であるので, 確かにこれは転移点がゆらぎにより
下がることを示している。さて, 熱容量の測定データを解析して得た ϵ ,
 λ の値を用いるとTGSの場合転移点のずれは $\Delta T_c \approx 2.8 \text{ K}$ という値を
得る。このずれは残念ながら熱容量(あるいは熱膨張係数や弾性コンプライ
アンス)のデータだけからでは確認することができない。もしも感受率のデ
ータがあれば, ΔT_c は T_c より十分高温における Curie-Weiss 温度と実際
の転移点との差として求めることができる。Deguchi⁽⁸⁾によるTGSの誘電
率の測定結果を用いてこのようにして ΔT_c を求めると $\Delta T_c \approx 0.8 \text{ K}$ となり
大きさの程度としては上の理論値と一致する。ただし Deguchi の測定は T_c
の上約 20K の温度範囲で行われており, 我々の測定によれば対数異常は T_c

* 系の詳細とは今の場合で具体的に言えば双極子の数やそれぞれのもつ双極
子能率, 結晶構造, 電歪結合の大きさなどである。これに対し系の次元や, 秩序
変数の次元(すなわちイジング系であるかハイゼンベルグ系であるか, など), 相互作用
が短距離的か長距離的か, などはこの式に影響する。

の上 10~20 K にわたって観測されることから考えると彼の測定範囲は十分とは言えない。もしもさらに広い温度範囲で誘電率の測定を行えば ΔT_c として 0.8 K よりも大きな値が得られると期待され、従って我々の得た理論値 2.8 K に多少近づくものと予想される。

さて $\Delta T_c \approx 2.8 \text{ K}$ という値は T_c で規格化すれば $\Delta T_c / T_c \approx 9 \times 10^{-3}$ となり、かなり小さい量であることがわかる。双極子結合イジング磁性体 LiTbF_4 についても類似の方法により、中性子散乱によって求めた感受率のデータから ΔT_c が求められている。⁸⁹⁾ それによれば $\Delta T_c / T_c \approx 0.30$ であり TGS に比べてはるかに大きい。この差異の主な原因としては、本節の B 項で述べたパラメータ α の値の差異が考えられる。

E. 単位格子当りの双極子数 N についての考察

§6.2 におけるデータの理論的解析の結果、表 6-4 に示すように、単位格子当りの独立な双極子の数 N として (やや誤差は大きいにしても)、2~3 個という値を得た。TGS 系の物質では単位格子中に化学分子式 2 単位分が含まれているので、この N の値は単位分子当り 1 双極子を示していると思われる。TGS 系物質、なかでも TGS についてはすでにいくつかの構造解析例があるにもかかわらず、^{12, 16, 90)} どの双極子のどのような動きが相転移に関与しているのかは必ずしも明らかではなく、そのため 6.2.2 節の初めにも述べたように N の値として何をを用いるべきか決定的な根拠は得られていない。この理由の一つとして、分子式が複雑で単位格子中に多くの原子、原子団が含まれ、しかもそれらが互いに関係し合っていることが挙げられる。

そのような中で現在のところ最も有力と思われるのは Itoh & Mitsui¹⁶⁾ による解析である。TGS の単位分子中には 3 つのグリシンが含まれておりこれらをグリシン I~グリシン III と呼ぶことにすると (図 1-2 参照)、彼らによれば相転移はグリシン I の配向によって引き起こされる。またグリシン II およびグリシン III は相転移にはほとんど影響しないと考えられる。^{*} この考

* グリシン II, III の役割については多少異なる結果も報告されている (たとえば文献 90) が、自発分極のもととなるのがグリシン I である点は最近の報告がすべて一致しているようである。

えによれば双極子は単位分子1個となり、我々の得た結果と一致する。

双極子の数は転移エントロピーからも見積ることができる。整列不整列型の場合転移エントロピーは双極子の数に比例し、 $N=2$ の場合 $\Delta S \cong 1.38 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$ となる。我々の熱容量の測定データから転移エントロピーを求めることもできるが、残念ながら絶対値はあまり正確でない。その代わり精度は我々のものより劣るが絶対値については信頼でき、しかも測定温度範囲が比較的広い Strukov⁴⁸⁾ のデータについて文献中のグラフから転移エントロピーを求めると約 $1.14 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$ となる。これは上で $N=2$ として得た理論値とよく一致する。

いずれにしても、以上のような推論を確かめるためにはさらに精密な構造解析が必要とされよう。 NaNO_2 などのように極めて単純明解な構造の場合を別とすれば、誘電体においては原子や原子団の変位が本質的である事情もあって、このような議論は容易でないといえることができる。

第7章 要約

第1章では本研究を行うに至るまでの背景と、本研究の目的について述べた。TGSなどの一軸性強誘電体では長距離的な双極子相互作用によって分極のゆらぎが抑えられるために、ゆらぎの影響は小さくなり平均場近似が比較的よく成り立つ。理論計算によればゆらぎの影響は平均場近似に対する対数的補正という形で現れる。TGS系強誘電体すなわちTGS, TGSe, およびTGFBについての従来の測定によれば、このような対数補正項は検出されてはいるが温度範囲や大きさなどにおいて報告ごとに差異があり、さらに検討を要する。本研究の目的はTGS系強誘電体について高精度の測定を行い、臨界的挙動について定量的吟味を行うことにある。

第2章では熱容量の測定について述べた。ACカロリメータを用いて測定を行った。この方法は極めて薄い平板状試料をハロゲンランプの光によって交流的に加熱し、それに対する試料の温度振動から熱容量を知るというもので、0.1%程度の高精度が得られるので本研究のように相転移に伴う微小な異常を検出するのに最適である。TGS, TGSe, TGFBについて測定を行った結果、いずれの場合も T_c の上 10~20 K にわたる範囲で対数的温度依存をする異常熱容量が観測された。異常の大きさは T_c の 1 K 上で全熱容量の 1% 程度しかなく、測定精度に比べれば十分大きいにしても、試料の不完全性などにより生じている可能性も一応考えられる。そこで試料の質が測定結果にどのような影響を及ぼすかについて調べた。その結果、試料の厚さ、熱処理の有無、単結晶育成に先立ち再結晶を行うか否か、単結晶育成を T_c 以上の温度で行うかあるいは T_c 以下で行うか、というような差異は今回観測された対数異常には影響しないことが明らかとなった。さらに試料に γ 線照射を行って試料中に人工的に格子欠陥を作った場合にも、 $1T-T_c$ 以下 1 K の範囲で格子欠陥による異常が現れることを除けば対数異常には変化がなかった。以上の結果から、ここで観測された対数異常は臨界的ゆらぎ

に起因するものであると考えられる。

第3章では熱膨張係数の測定について述べた。試料の熱膨張を平行板コンデンサの静電容量の変化として検出する容量型熱膨張計を用い、熱膨張係数の測定精度として $1 \sim 5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ を得た。TGS, TGSe について測定を行った結果、いずれの場合も T_c の上 $10 \sim 20 \text{ K}$ にわたる範囲で対数異常が観測された。

第4章では弾性コンプライアンスの測定について述べた。複合振動子法を用い、相対精度 10^{-5} を得た。TGS, TGSe について測定を行った結果、いずれの場合も T_c の上 $10 \sim 20 \text{ K}$ にわたる範囲で対数異常が観測された。ただし TGSe においては異常の温度依存はわずかながら対数発散より強く、従って正の臨界指数をもつようにも思われるが、いずれにしてもほぼ対数的である。

第5章では電束密度一定のもとでの熱容量 c^D および弾性コンプライアンス s^D の測定について述べた。第2~4章で述べた測定や、そして従来報告されたほとんどの測定は電場一定のものである。電場一定の場合、 T_c 以下では長距離秩序の発生に伴い、平均場近似で説明できる異常が現れるが、今の場合それはゆらぎの影響で生じる臨界異常に比べてはるかに大きい。このため T_c 以下で臨界異常を直接検出することは難しい。しかし電束密度一定のもとでは長距離秩序の成長が抑えられ、臨界異常のみを取り出すことができると予想される。TGS, TGSe について行った c^D の測定の結果、 c^D は転移にさいして全く異常を示さず、 c^E の高温側を外そうして求めた正常部分に一致した。しかしこの測定においては電場をゼロにする注意を行っていないので、ゆらぎは電場により抑えられて臨界異常は現れていないと考えられる。電場がゼロになるように十分注意して行った TGS の s_{33}^D の測定の結果、 s_{33}^D が T_c 付近の、しかも T_c の両側で異常を示すことが見いだされた。 T_c 以上では $s_{33}^D = s_{33}^E$ だから異常が現れるのは第4章で述べた s_{33}^E の測定から明らかであるが、 T_c 以下での異常は、 s_{33}^E においては平均場的異

常にマスクされ確認できなかつた臨界異常を検出したものである。

第6章では第2~5章で得た測定データの解析および議論を行った。

まず、熱容量、熱膨張係数、弾性コンプライアンスがすべて測定されているTGS, TGSeについて、各物理量における異常の間に一般化されたPippardの関係式が成り立つことを見い出された。この事実は各測定の間には矛盾がないことを示しており、これらの異常が共通の原因、すなわち臨界的ゆらぎにより生じているという推論を強化するものである。

続いてゆらぎを考慮した理論計算により測定データを広い温度範囲にわたったり、特に T_c の上下で統一的に説明することを試みた。計算の大きな手順はLevanyuk⁵⁾がLandau理論を拡張して行った理論計算と同様である。

ただしTGS系強誘電体の相転移を記述するのに適当と考えられる整列不整列型イジング⁶⁾双極子系についてのモデルを出発点に用いた。計算結果を用いて測定データを解析したところ、 T_c の上下の広い温度範囲で測定データがよく説明されることがわかった。解析のさい決定されたパラメータの値を用いて計算した零温度相関距離は $\xi_0 \cong 2.6 \text{ \AA}$, $\xi_{||0} \cong 2.6 \text{ \AA}$ であった。

ただし双極子相互作用の異方性のため強誘電軸方向での相関距離 $\xi_{||}$ と、それに垂直方向での ξ_{\perp} とは異なる温度依存をし、それぞれ $\xi_{||} = \xi_{||0} t^{-1}$,

$\xi_{\perp} = \xi_0 t^{-1/2}$ ($t = T/T_c - 1$)と書ける。我々の得た $\xi_0, \xi_{||0}$ の値は

Nattermann⁴⁵⁾がEhserとMüser⁷⁶⁾の誘電測定の日データを解析して得た値に

近いが、FujiとYamada⁷⁹⁾がX線散乱の測定により決定した $\xi_0 = 5.4 \text{ \AA}$

に比べるとやや小さいようでもある。この他にもいくつかの量を計算できるが、結論としてパラメータの値はいずれも妥当なものであると考えられる。

§6.3では本研究で得た結果に対する全般的議論を行った。まず測定データの信頼性に関し、測定したすべての物理量においてそれぞれ T_c の上10~20Kにわたる温度範囲で対数異常が見られること、それらの間に一般化されたPippardの関係が成り立つこと、また試料の質によつて対数異常が影響されないことなどから、対数異常が試料に本質的な臨界ゆらぎによるもので

あると推論できることを論じた。従来の結果と比較して本研究の結果は特に対数異常の現れる温度範囲が $10 \sim 20 \text{ K}$ とかなり広いという特徴がある。これは、 T_c の上 40 K 以上の広い温度範囲で高精度の測定を行って得た結果である。

さて本研究での結果を含め TGS 系強誘電体についての測定結果においては asymptotic critical region が観測されず、単純な対数型の異常が観測されるのみであるという特徴があるが、これは対数補正の強度を表わすパラメータ η が $\eta \leq 0.06$ と極めて小さいからであり、さらに η が小さい理由はこれらの物質で電歪結合が強いということにより説明できる。次に熱容量における T_c 以上での臨界振幅が三物質ではほぼ等しいという注目すべき結果が two-scale-factor universal relation によって理解できることを指摘した。また、ゆらぎによる転移点の降下が本研究で解析に用いた理論によると TGS の場合で約 2.8 K と計算された。これは Deguchi¹⁸⁾ による誘電率の測定結果を用いた推定値とおよそ一致する。さらに解析の結果得られた単位格子当りの双極子数が $2 \sim 3$ 個であることについて、最近の測定報告との比較検討を行った。

謝 辞

論文を終えるに当り、本研究中に御世話にな。た方々に感謝の言葉を申し上げたいと思います。浜野勝美教授には、研究中つねに指導、助言をいただき、また議論をしていただきました。弘津俊輔助教授にもしばしば助言をいただき、議論をしていただきました。永田一清教授には適切な御批判をいただき、議論をしていただきました。名古屋大学工学部八田一郎助教授にはACカロリメトリー法に関し御指導いただきました。東京大学物性研究所生嶋明教授および生嶋研究室の皆様には、本研究の前半においてACカロリメータ装置を使用させていただき、また装置の使用に当りさまざまな面で御世話になりました。東京工業大学応用物理学科コバルト60照射室弓削田レイ技官には γ 線照射をしていただきました。A. V. Shubnikov Crystallography Institute, Academy of the Sciences of the USSR の A. P. Levanyuk 博士にはデータ解析に用いる理論計算に関し貴重な御意見をいただきました。池田義人氏、片山真理子嬢には単結晶育成、熱膨張および弾性コンプライアンスの測定において協力していただきました。さらに東京工業大学名誉教授である明星大学沢田正三教授、そして(旧)沢田・浜野・弘津研究室の皆様にもさまざまな形で御世話になりました。以上の方々に對し、この場を借りて心から御礼申し上げます。なお、本研究の一部は、文部省科学研究費奨励研究Aによる援助のもとに行われたことを申し添えます。

参考文献

- 1) これに関する解説として 三井利夫, 中村英二: 日本物理学会誌 24 (1969) 369; 中村英二, 三井利夫: 日本物理学会誌 28 (1973) 277; T.Mitsui, E.Nakamura and M.Tokunaga: Ferroelectrics 5 (1973) 185. などがある。
- 2) J.A.Gonzalo: Phys. Rev. 144 (1966) 662.
- 3) S.Triebwasser: IBM J. Res. Developm. 2 (1958) 212.
- 4) H.H.Potter: Proc. Roy. Soc. A 146 (1934) 362.
- 5) A.P.Levanyuk: Bull. Acad. Sci. USSR Phys. Ser. 29 (1965) 885.
- 6) A.I.Larkin and D.E.Khmel'nitskii: Sov. Phys. -JETP 29 (1969) 1123.
- 7) A.Aharony: Phys. Rev. B 8 (1973) 3363.
- 8) B.T.Matthias, C.E.Miller and J.P.Remeika: Phys. Rev. 104 (1956) 849.
- 9) S.Hoshino, T.Mitsui, F.Jona and R.Pepinsky: Phys. Rev. 107 (1957) 1255.
- 10) E.A.Wood and A.N.Holden: Acta Cryst. 10 (1957) 145.
- 11) R.Pepinsky, Y.Okaya and F.Jona: Bull. Am. Phys. Soc. Ser. II 2 (1957) 220.
- 12) S.Hoshino, Y.Okaya and R.Pepinsky: Phys. Rev. 115 (1959) 323.
- 13) I.Shibuya and T.Mitsui: J. Phys. Soc. Jpn. 16 (1961) 479.
- 14) J.L.Bjorkstam: Phys. Rev. 153 (1967) 599.
- 15) J.Stepišnik and J.Slak: J. chem. Phys. 62 (1975) 34.
- 16) K.Itoh and T.Mitsui: Ferroelectrics 5 (1973) 235.
- 17) G.Luther and H.E.Müser: Z. Naturforsch. 24a (1969) 389; G.Luther: Phys. Stat. Sol. (a) 20 (1973) 227.

- 18) K.Deguchi: J. Phys. Soc. Jpn. 47 (1979) 153.
- 19) H.Yamashita, Y.Takeuchi and I.Tatsuzaki: J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1980) 1874.
- 20) B.A.Strukov, S.A.Taraskin and V.A.Koptsik: Sov. Phys. -JE TP 24 (1967) 692.
- 21) K.Imai: J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1980) 2263.
- 22) Z.Malek, J.Strajblova, J.Novotny and V.Marecek: Czech. J. Phys. B18 (1968) 1224. (cited in Landolt-Börnstein)
- 23) H.H.Wieder and C.R.Parkerson: J. Phys. Chem. Solids 27 (1966) 247.
- 24) M.Yamada: Master Thesis, Hokkaido University (1979) (cited in Landolt-Börnstein)
- 25) F.Warkusz and K.Lukaszewicz: Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci.,Chim. 21 (1973) 271. (cited in Landolt-Börnstein)
- 26) L.A.Shuvalov, A.I.Baranov, A.M.Shirokov and V.P.Konstantinova: Ferroelectrics 14 (1976) 699.
- 27) K.Gesi and K.Ozawa: J. Phys. Soc. Jpn. 40 (1976) 599.
- 28) K.Gesi: J. Phys. Soc. Jpn. 41 (1976) 565.
- 29) V.A.Chernenko and I.N.Polandov: Sov. Phys. -Solid State 21 (1979) 1059.
- 30) J.Grindlay: Phys. Lett. 18 (1965) 239.
- 31) B.A.Strukov: Sov. Phys. -Solid State 6 (1965) 2278.
- 32) S.A.Taraskin, B.A.Strukov and V.A.Meleshina: Sov. Phys. -Solid State 12 (1970) 1089.
- 33) R.Tobón and J.E.Gordon: Ferroelectrics 17 (1977) 409.
- 34) H.K.Shürmann, S.Gillespie, J.D.Gunton and T.Mihalisin: Phys. Lett. 45A (1973) 417.
- 35) S.Gillespie, H.K.Schürmann, J.D.Gunton and T.Mihalisin: Solid State Comm. 15 (1974) 1753.

- 36) K.Imai: J. Phys. Soc. Jpn. 43 (1977) 1320.
- 37) K.H.Ehse, H.Meister and C.Zeyen: Ferroelectrics 20 (1978) 287.
- 38) K.Deguchi, E.Nakamura and S.Kohno: J. Phys. Soc. Jpn. 45 (1978) 1435.
- 39) 中村英二, 出口潔: 日本物理学会誌 34 (1979) 959.
- 40) K.Deguchi, T.Sumii and E.Nakamura: Phys. Lett. 80A (1980) 403.
- 41) I.Tōdō: J. Phys. Soc. Jpn. 39 (1975) 1538.
- 42) B.A.Strukov, S.K.Kkhanna and K.A.Minaeva: Sov. Phys. -Solid State 18 (1976) 1934.
- 43) K.A.Minaeva and A.P.Levanyuk: Bull. Acad. Sci. USSR Phys. Ser. 29 (1965) 978.
- 44) K.A.Minaeva, A.P.Levanyuk, B.A.Strukov and V.A.Koptsik: Sov. Phys. -Solid State 9 (1967) 950.
- 45) T.Nattermann: Phys. Stat. Sol. (b) 85 (1978) 291.
- 46) B.A.Strukov and E.D.Yakushkin: JETP Lett. 28 (1978) 14.
- 47) B.A.Strukov, A.S.Sigov, V.A.Fedorikhin and S.A.Taraskin: JETP Lett. 31 (1980) 169.
- 48) B.A.Strukov, S.A.Taraskin, V.A.Fedorikhin and K.A.Minaeva: J. Phys. Soc. Jpn. 49 Suppl.B. (1980) 7.
- 49) 八田一郎, 生嶋明: 固体物理 5 (1970) 471.
- 50) M.B.Salamon: 日本物理学会誌 27 (1972) 584.
- 51) I.Hatta and A.Ikushima: J. Phys. Chem. Solids 34 (1973) 57.
- 52) I.Hatta and A.Ikushima: Jap. J. app. Phys. 20 (1981) 1995.
- 53) B.P.Kozyrev and O.E.Vershinin: Optics Spectrosc. 6 (1959) 345.
- 54) S.A.Taraskin, B.A.Strukov, V.A.Fedorikhin, N.V.Belugina and V.A.Meleshina: Sov. Phys. -Solid State 19 (1977) 1721.

- 55) B.A.Strukov, S.A.Taraskin and V.M.Varikash: Sov. Phys. -Solid State 10 (1968) 1445.
- 56) 『ガラス工学ハンドブック』(森谷太郎ら編集, 朝倉書店) p646.
- 57) たとえば『物理測定技術』(飯田修一ら編集, 朝倉書店) 第4巻, 『電氣的測定』第5章“圧電性”。
- 58) V.M.Gurevich: Thesis of Candidate of Phys. -Math. Sciences, Moskva (1962). (cited in Landolt-Börnstein)
- 59) 浜野勝美, 江間健司, 池田義人: 日本物理学会 1978 年秋の分科会。
- 60) A.B.Pippard: Phil. Mag. 1 (1956) 473.
- 61) M.J.Buckingham and W.M.Fairbank: Prog. low Temp. Phys. 3 (1961) 80.
- 62) C.W.Garland: J. chem. Phys. 41 (1964) 1005.
- 63) V.Janovec: J. chem. Phys. 45 (1966) 1874.
- 64) J.Stankowska, I.Polovinko and J.Stankowski: Ferroelectrics 21 (1978) 529.
- 65) K.Imai: J. Phys. Soc. Jpn. 36 (1974) 1069.
- 66) B.A.Strukov, T.P.Spiridonov, K.A.Minaeva, V.A.Fedorikhin and A.V.Davtyan: Sov. Phys. -Cryst. 27 (1982) 190.
- 67) A.P.Levanyuk: Sov. Phys. -Solid State 5 (1964) 1294.
- 68) K.Gesi: J. Phys. Soc. Jpn. 20 (1965) 1764.
- 69) S.Stokka and K.Fossheim: Phys. Rev. B 24 (1981) 2807.
- 70) K.Ema, K.Hamano, K.Kurihara and I.Hatta: J. Phys. Soc. Jpn. 43 (1977) 1954.
- 71) M.A.Krivoglaz: Sov. Phys. -Solid State 5 (1964) 2526.
- 72) S.Ya.Geguzina and M.A.Krivoglaz: Sov. Phys. -Solid State 9 (1968) 2441.
- 73) A.P.Levanyuk, K.A.Minaeva and B.A.Strukov: Sov. Phys. -Solid State 10 (1969) 1919.
- 74) Y.Kuramoto: Prog. theor. Phys. 39 (1968) 578.

- 75) M.Tokunaga and T.Mitsui: Ferroelectrics 11 (1976) 451.
- 76) K.H.Ehse and H.E.Müser: Ferroelectrics 12 (1976) 247.
- 77) K.Binder, G.Meissner and H.Mais: Phys. Rev. B 13 (1976) 4890.
- 78) D.Stauffer: Ferroelectrics 18 (1978) 199.
- 79) Y.Fujii and Y.Yamada: J. Phys. Soc. Jpn. 30 (1971) 1676.
- 80) T.Ikeda, Y.Tanaka and H.Toyoda: Jap. J. app. Phys. 1 (1962) 13.
- 81) S.A.Taraskin: Sov. Phys. -Solid State 12 (1970) 1443.
- 82) Y.Luspin and G.Hauret: Ferroelectrics 15 (1977) 43.
- 83) G.Ahlers, A.Kornblit and H.J.Guggenheim: Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 1227.
- 84) J.A.Griffin, J.D.Litster and A.Linz: Phys. Rev. Lett. 38 (1977) 251.
- 85) P.Beauvillain, C.Chappert and I.Laursen: J. Phys. C 13 (1980) 1481.
- 86) D.Stauffer, M.Ferer and M.Wortis: Phys. Rev. Lett. 29 (1972) 345.
- 87) A.Aharony and B.I.Halperin: Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1308.
- 88) G.B.Kasting, K.J.Lushington and C.W.Garland: Phys. Rev. B 22 (1980) 321.
- 89) J.Als.Nielsen, L.M.Holmes and H.J.Guggenheim: Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 610.
- 90) M.I.Kay and R.Kleinberg: Ferroelectrics 5 (1973) 45.