Bussei Kenkyu

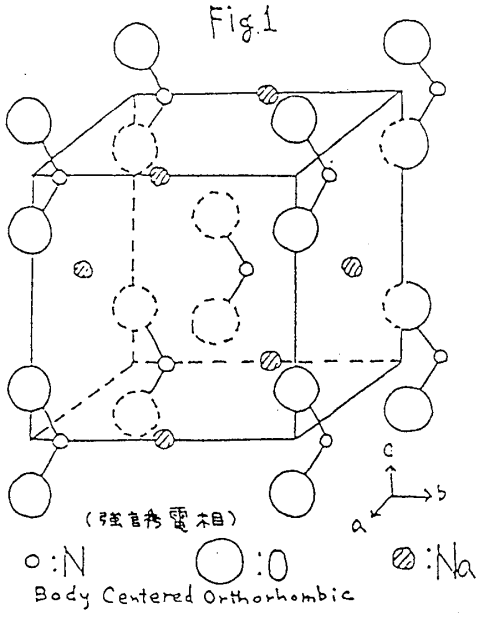
15. $NaNO_2$ の不整合相近傍の誘電率 －NO_3^- イオンの影響－

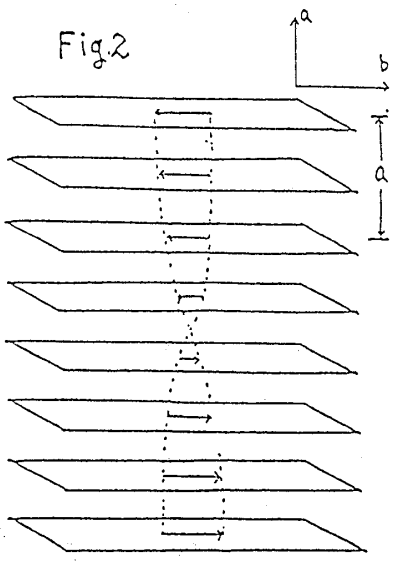
山 本 浩 史

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

ところで，$NaNO_2$ の不整合相の温度幅に注目すると，約 1℃であり，他の物質 (Rb_2ZnCl_4, K_2SeO_4 等) のそれに比べ非常に狭い。また，$RbH_3(SeO_3)_2$ の homogeneous quality の結晶では，それ以前に報告されていた不整合相は存在しないという報告 (Gotō and Sawaguchi, 1980) がある。これらより，$NaNO_2$ の不整合相は，不純物の影響で存在していることも考えられる。$NaNO_2$ の不純物については，単結晶中の不純物 NO_3^- イオンが，NO_2^- イオンの振動状態や電子状態に影響を与えていること，また，$NaNO_2$ の reagent grade の starting material が約 0.23 mole％の不純物 NO_3^- イオンを含んでいることが報告されている[1,2]。

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





NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

北海道大学大学院理学研究科

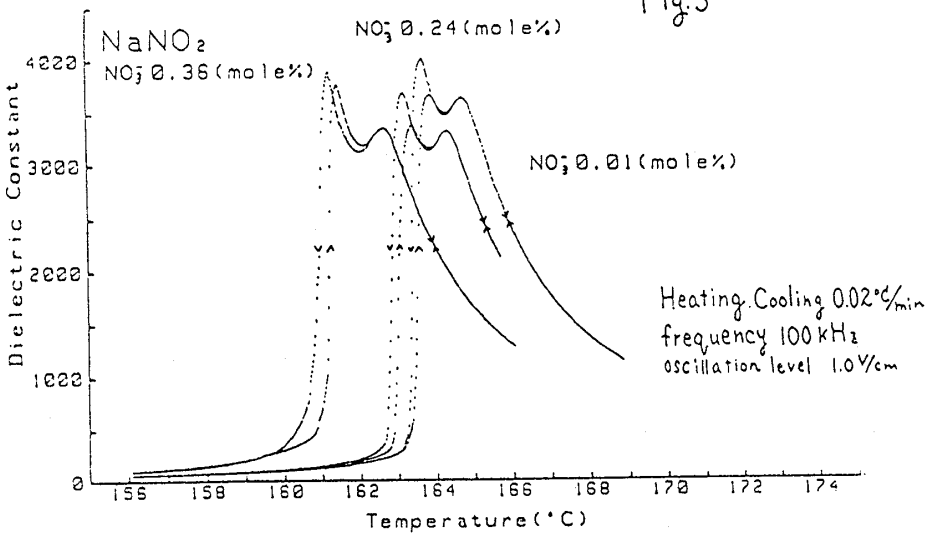
の温度領域にどのような影響を与えるのか，また，pureな単結晶では，不整合相は存在するのかということに興味がもたれる。これらを調べる為，我々は，$NaNO_2$ の不整合相近傍の誘電率の温度依存性を単結晶中の NO_3^- イオンの濃度の異なる試料を用いて測定した。

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

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

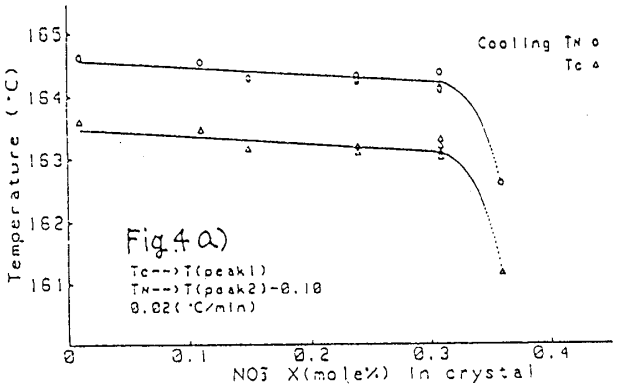
1) は，不純物の増加に伴ない NO_2 基の数が減少し，相互作用の和が減少した為，T_N, T_c が低温側へ shift したと考えられる。2) は，$NaNO_2$ の不整合相出現の原因が不純物 NO_3^- イオンでなかったことを意味する。3)，4) は，$(Rb_{1-x}K_x)_2ZnCl_4$ において同じ傾向がみられている。3) は，不純物によって，乱れた状態が助長され，不整合相の自由エネルギーが低

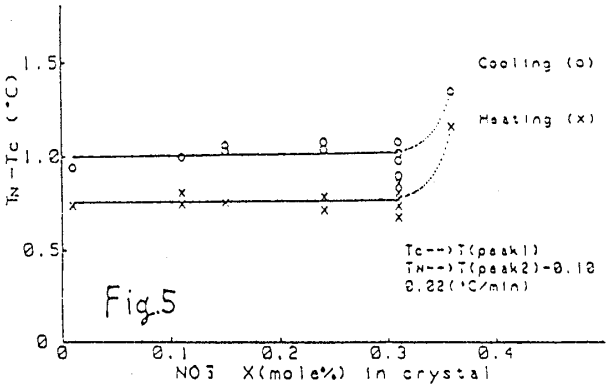
Fig.3

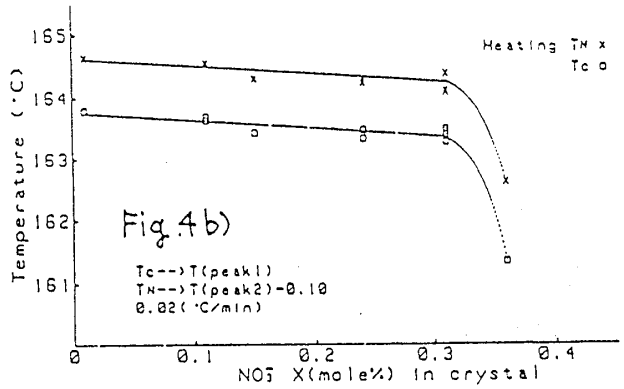


NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu







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

References

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

○弘前大学理学研究科物理学専攻

1. スプレー法による SnO_2 透明導伝薄膜の作成とその評価　　柏崎　渉

NII-Electronic Library Service