

ロッシエル塩結晶における Piezoline の成因

酒 見 次 郎*

Jiro SAKAMI

A Cause of Piezoelectric Lines in Rochelle Salt Crystals

1. まえがき

核四極共鳴吸収測定^{1),2)}の過程において、偽吸収線として発見された正体不明の Piezoline³⁾は、水晶の単結晶にみられる系列をなす鋭い Piezoline の性質の研究から、不完全さを持った結晶の小領域に作られる弾性振動に共鳴して生ずるものであることが暗示された。

筆者は、ロッシエル塩の単結晶について、等間隔に並んだ Piezoline の、共鳴点附近における共鳴領域の測定と共鳴周波数の解析とから、この共鳴線は、結晶の局所的な厚みすべり振動によるものであることを明らかにし^{4),5)}、更にこのことから、弾性定数 c_{66} の温度に対する変化曲線の勾配が二つのキュリー点において、不連続に変化することを見出した⁶⁾。しかし、この共鳴線がどのような結晶の不完全さに基づくものであるのか、またこの局所的な厚みすべり振動がどのような機構によって励振されるものであるのかについては、まだ明らかではなかった。

今回は、これらの点を明らかにするために、共鳴点の性質および共鳴点附近の特徴等を調べ、その結果を基に、振動の姿態とこの共鳴線の成因を考察した。

2. 実験方法および結果

この実験に使用した試料や測定装置は、⁵⁾ 前回のものと

同様であった。

2.1 探針によって、共鳴点の分布とそれらの点における共鳴周波数を測定した。

板状結晶法によって作った試料は、そのままでは共鳴点を見出せないことが多いが、アルミナの粉末に少量の水を加えて表面を研磨すると、大抵の試料に共鳴点が図1のような組をなして、1箇所か2箇所位現われるようになることが分かった。

b板では、図のように三つの共鳴点が c 軸方向に並び、両端の共鳴点の間隔は約 2~3mm で、この2点での共鳴周波数は等しく、またこの2点は僅かに異なる二つの共鳴周波数を有し、いまこれらの周波数を f_1, f_2 とすれば、中央の共鳴点の共鳴周波数 f_0 との間には、 $f_1 = f_0 + 4f, f_2 = f_0 - 4f$ の関係のあることが分かった。 $4f$ の値は、 $f = 8\text{MHz}$ に対して 0.015MHz 位であった。c板では、三つの共鳴点が b 軸方向に並び、a板では、図のように、中央の共鳴点から b, c 軸方向にそれぞれ等距離に二つずつ共鳴点が並んで、5個の共鳴点で一つの組を作っている。共鳴点間の間隔や、 $4f$ の値にいくらかの違いはあるが、略 b板の場合と同様であった。これらの共鳴点の組が面上に現われる場所については、幾何学的な規則性はない。

2.2 共鳴点に小さくマジックインクで印をつけておき、反対側の面を水で湿らせた濾紙の上で擦ることによ

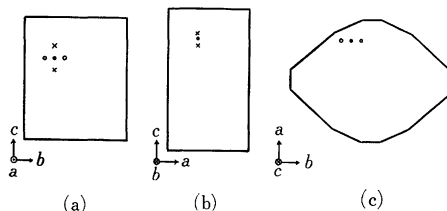


図1 結晶板上の共鳴点の分布。(a) a板, (b) b板, (c) c板。同じ印の点では、同一の周波数に共鳴する。

* 島根大学教育学部物理学研究室

って厚さを薄くしていき、共鳴点の位置の変化を調べた。

厚さを薄くしていくことによって、共鳴点の位置の変化は認められなかったが、共鳴の強度は表面の状態によって著しく変り、また表面を擦り取っていく間に共鳴点が消えたり、別の場所に新たに現われたりした。一つの共鳴点を消失させるために擦り取らねばならない厚さは、共鳴点によって異なるが、約 $10\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 程度であった。

2.3 anneal することによる共鳴の変化を調べた。

試料を $45^\circ\sim 50^\circ\text{C}$ に 1 週間保った後徐冷したが、 a 板、 b 板、 c 板の何れについても、共鳴点の位置、共鳴周波数ともに変化は認められなかった。

2.4 共鳴点附近の etch pits を偏光顕微鏡によって観察した。

(010), (001) 面は、etching によって、独特な四角錐状の pits を生ずるが、共鳴点附近には、しばしば図 2 の (a) にみられるような屋根型の pit が現われ、これは etching を続けることによって (b) のように底の平らな pit に変り、更に続けると (c) のように広がって終に消えてしまった。また共鳴点の回りには、(d) のように pits の鎖状につながったのが観られることもあった。一般に、共鳴点の回りには多くの pits が観られるが、共鳴点のところには pits は殆んど

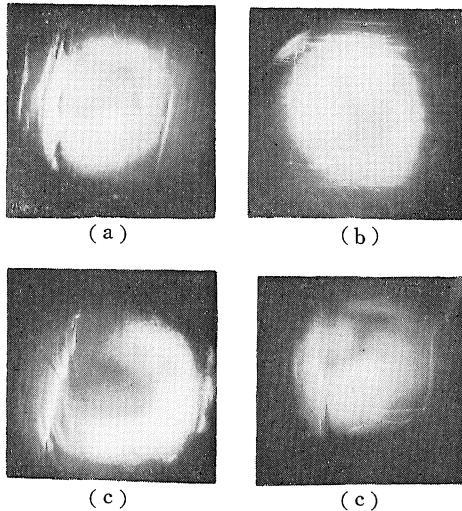


図 2 b 板における共鳴点附近の顕微鏡写真。(a) 屋根型の pits が、左に一つ、右に三つ観られる。右の三つの pits は、 c 軸方向に並んでいる。(b) etching によって、左の pit は底が平らになり、右の三つの pits は消失した。(c) 更に etch することによって、左の pit は底が広がり、etching を続けると pit は消失した。(d) 共鳴点の回りには、pits が鎖状につながって観られることがある。真中の共鳴点のところには、pits はない。

観られなかった。

3. 考 察

(1) 前回の研究から、 Piezotrans は、結晶の小領域に起された厚みすべり振動との共鳴によるものであることが明らかになった⁴⁾が、その周波数 f は、 $f = \frac{1}{2}(p/d)$ (c_{ij}/ρ)^{1/2} によって与えられ、弾性定数 c_{ij} 、密度 ρ は温度が変らなければ一定であるから、 f は試料の厚さ d だけによって定まる。2.1 によれば、 b 板においては、図 3 で示す中央の共鳴点 O における共鳴周波数 f_0 と、両側の共鳴点 C, C' における共鳴周波数 f との間には、 $\pm 4f$ の違いがあるが、同一の点 $C (C')$ で $f_0 \pm 4f$ の異なる二つの周波数をもっているから、この違いを厚さの違いによると考えることはできない。

いま、近似的に $C'OC$ を含んでその方向に長い四角柱を考えると、その屈曲振動の共鳴周波数は、 $f_0 = (\pi a / 8\sqrt{12} l^3) (c_{22}/\rho)^{1/2} (2p+1)^2$ で与えられ、 $p=1, p=2$ に対しては、それぞれ図のような屈曲振動を行なう。ただし、 l は長さ、 a は幅、 p は高調波の次数である。

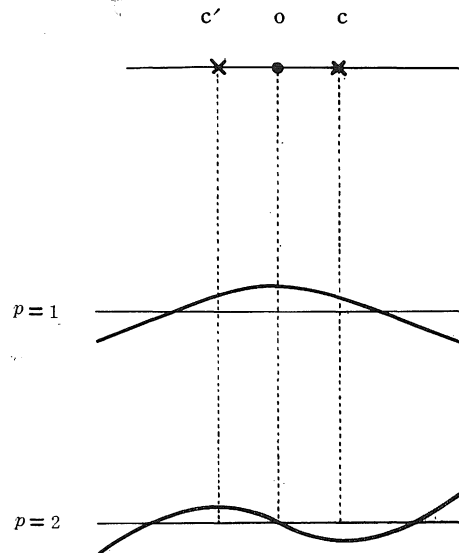


図 3 b 板の共鳴点附近の表面に生じていると考えられる屈曲振動。 O の共鳴周波数を f_0 とすれば、 C, C' の共鳴周波数は共に $f_0 \pm 4f$ である。基本振動 ($p=1$) に対しては O が強く励振され、2 次の高調波 ($p=2$) では C, C' が強く励振される。

この式の l に、 CC' が約 3mm であることから 9mm を、 $c_{22} = 4.73 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ 、 $\rho = 1.775$ 、 $a = 0.2\text{mm}$ を代入して、 p の値が 2 と 1 のときの f_0 の値の差 $4f_0$ を求めると、略 0.015MHz を得る。この屈曲振動によって、周波数 f_0 の厚みすべり振動が振幅変調されていると仮定すれば、その変調波の周波数 f は、 $f =$

$f_0 \pm 4f_0$ となり 2.1 の結果を説明できる。上述の共鳴点附近を詳しく観察すると、C, C' の外側に極めて微弱ではあるが O と同じ周波数で共鳴している点の存在を確認することができるが、このことは上の仮定を支持していると思われる。

(2) ロッシェル塩の etch pits は転位に対応している⁸⁾。2.4 で述べた底の平らな pit は、“す”に対応していると思われる。また、ロッシェル塩結晶内には多くの“すだれ”と呼ばれる直径 1~2 μm 、長さが μm から mm 程度の細くて短かい條が存在する。このように結晶の大部分は欠陥をもった不完全なものであるが、2.4 によって共鳴点のところに pit が観られないことは、共鳴点の附近は他の部分に比べて結晶がより完全に近いことを示していると思われる。また 2.2 によって、この完全に近い小領域は、約 10 μm ~1mm の厚さの層をなしていると考えられる。即ち、面積が約 4mm \times 4mm 位で、厚さが上記の程度の比較的完全な小領域が結晶の中に存在し、その小領域が結晶の表面に出ると、この部分がよく励振されるものと思われる。

エネルギーとじこめ (energy trap) の理論によれば、板状共振子の表面の一部分をメッキすると、その重量のためにその部分の厚みすべり振動の共鳴周波数 f_0 が他の部分の共鳴周波数 f_0' より下がり、このため、そのメッキされた部分に与えられた厚みすべり振動のエネルギーは、外部に逃げずにその部分にとじこめられる⁹⁾。即ち、結晶の一部に固有共鳴周波数が他の部分より小さい領域があると、その部分に局所的な厚みすべり振動が生ずるのである。

結晶の厚みすべり振動の共鳴周波数 f は、 $f = \frac{1}{2}(p/d)(c_{ij}/\rho)^{\frac{1}{2}}$ で表わされるが、 f が小さくなるためには、弾性定数 c_{ij} が小さくなるか、密度 ρ が大きくなるかであればよい。 c_{ij} は物理定数であり変化しないと思われるが、 ρ は結晶の中に“す”や“すだれ”などがあれば相当に小さくなると考えられる。いま、結晶の表面近くに比較的結晶の完全な小領域があるとすれば、その部分の ρ は当然他の部分より大となり、従って、その部分の共鳴周波数 f_0 は、他の部分の共鳴周波数 f_0' より小となる。

もし、この小領域を f_0 で励振すれば、表面の一部分をメッキした板状共振子の場合と同様に、その振動エネルギーはとじこめられて、局所的な厚みすべり振動が生ずるにちがいない。

(3) 転位は、十分 anneal することによって取り除くことができる筈である。2.3 の結果によれば、anneal することによって、共鳴点も、共鳴周波数も何ら変化を受けていない。このことから、Piezoline の成因に転位は関係ないものと思われる。ロッシェル塩では、

結晶の成長条件が最良であるときにも、“すだれ”は沢山現われるものである。従って完全な単結晶を作るとは極めて困難であるが、結晶成長の過程において、偶然比較的完全な小領域が生ずることは可能であろう。

4. 結 論

ロッシェル塩の結晶は、多くの転位、“すだれ”、“す”等の欠陥を含み、大部分は不完全なものであるが、偶々結晶成長の過程で完全に近い小領域が作られているとすると、その領域は他の部分よりも密度が大であるために共鳴周波数が小となり、その周波数で励振すると、振動エネルギーはその小領域にとじこめられて、局所的な厚みすべり振動を起すことになる。等間隔に並んだ鋭い Piezoline は、この局所的な厚みすべり振動に共鳴して生ずるものと考えられる。そして、この厚みすべり振動は、表面近くにできている屈曲振動によって振幅変調され、数個の共鳴点が組をなしてそれぞれ僅かに異なる振動数に共鳴するものと考えられる。

5. あとがき

共鳴点の附近が、他の部分より比較的完全な結晶であろうということは、etch pits の観察によって略明らかなであるが、更にこのことを X 線トポグラフによって明確にしたい。また、表面波による振幅変調についても、より詳しい定量的な検討を進めていくつもりである。

この研究を御指導頂いた東京教育大学の小島昌治教授ならびにこの研究に貴重な御助言を頂いた東京大学物性研究所の中村輝太郎教授に深く感謝の意を表わす次第である。

参 考 文 献

- 1) R. Livingston : Ann. New York Acad. Sci. **55**, 800, 1952
- 2) S. Kojima, K. Tsukada, S. Ogawa and A. Shimauchi : Phy. Rev. **92**, 1571, 1953
- 3) S. Kojima, K. Tsukada, S. Ogawa. A. Shimauchi and N. Matsumiya : J. Phys. Soc. Japan **10**, 265, 1955
- 4) J. Sakami : J. Phys. Soc. Japan **35**, 1460, 1973
- 5) 酒見次郎 : 島根大学教育学部紀要 (自然科学編) **7**, 1, 1973
- 6) J. Sakami : Physics Letters **50A**, 109, 1974
- 7) 高木昇 : 電気通信学会雑誌 **25**, 347, 1941
- 8) T. Nakamura and K. Ohi : J. Phys. Soc. Japan **16**, 209, 1961
- 9) 尾上守夫・十文字弘道 : 電気通信学会雑誌 **48**, 70, 1965