

学 位 論 文 題 名

Study of $\alpha - \beta$ Phase Transition in K_2ZnBr_4

(K_2ZnBr_4 における $\alpha - \beta$ 相転移の研究)

学位論文内容の要旨

相転移は自然界における普遍的現象の一つである。その相転移現象は一般に二つのグループに分類することができる。一方は相転移点をはさむ両相において group-subgroup の関係に従う相転移であり、他方はそのような関係に従わない相転移である。前者のグループは全ての 2 次相転移と一部の 1 次相転移からなり、相転移点において、ある相の平衡位置から他の相の平衡位置へ小さな原子変位を伴い相転移することが特徴である。特に変位型 2 次相転移では無限小の原子変位により相転移する。これらの相転移現象はここ数十年の間にランダウ理論の適用により実験、理論の立場から多くの成果があげられてきた。一方、後者のグループは "reconstructive phase transition"（再構成型相転移）と呼ばれる 1 次相転移からなり、大きな原子変位を伴って相転移し、相転移点近傍における準安定相、安定相の共存が特徴である。その大きな原子変位に伴う不連続性からこの種の相転移現象の研究は困難であり再構成型相転移に関する研究報告、また相転移がまさに進行している準安定相、安定相境界に注目した相転移の機構に関する研究報告例はほとんど無いのが現状である。これは大きな原子変位による強い不連続性から再構成型相転移をはさむ両相において、その相の間に明確な物理的関係が無いことから、再構成型相転移に物理的興味が向けられなかった為である。しかしその両相は再構成型相転移の前後で、それぞれ結晶構造を形成するという強い束縛条件下にあることから再構成型相転移をはさむ二つの相の間には何らかの物理的関係が存在することが期待される。

そこで本研究では再構成型相転移をはさむ両相においてどのような物理的関係が存在するかを実験の立場から探索することを目的とした。実験手段として微視的立場から

X線回折実験を、そしてその結果を確認するためにブリルアン散乱実験を行った。その結果、再構成型相転移をはさむ両相に興味ある物理的関係と、さらに準安定相と安定相の境界における原子レベルでの相転移機構等の新しい知見を得たことを報告する。試料には A_2BX_4 型強誘電体 K_2ZnBr_4 結晶を選び、 K_2ZnBr_4 の再構成型相転移である α - β 相転移に注目した。ここで K_2ZnBr_4 は二つの相転移系列を持つことで知られ、一方は低温で安定な α 系列であり他方は高温で安定な β 系列である。 K_2ZnBr_4 結晶は室温において Sr_2GeS_4 型構造の α 相(α 系列)にあり、この試料を加熱すると約460Kにおいて β - K_2SO_4 型構造を持つ β 相へ α - β 相転移をする。

まずX線回折実験により α 相と α - β 相転移を経た β 相との間の結晶軸の関係を得た。この得られた軸関係は A_2BX_4 型強誘電体に見られる相転移の機構として一般的に考えられてきた "プロトタイプとしてhexagonal (空間群P63/mmc)を考えるモデル" ではこの α - β 相転移を説明することができないことを明らかにした。さらにこの軸関係を説明するために新しい試みとして α - β 相転移の相転移機構において α 相から β 相へ相転移する際に仮想的中間状態(virtual intermediate states, VIS)として体心立方構造(bcc)、と六方最密構造(hcp)を経るモデル (VISモデル) を微視的立場から提案した。このVISモデルは α 相とVIS、 β 相とVISの間にそれぞれgroup-subgroupの関係を適用し、またVISであるbcc、hcpの間にはBurgers (1934) のモデルを適用することにより、この再構成型相転移である α - β 相転移を連続的に取り扱うことを可能にした初めてのモデルである。

ブリルアン散乱実験からはブリルアンスペクトルを α 相、 β 相の両相において温度の関数として得た。最も興味ある結果は縦波音響モード (LAモード) の温度依存性において α 相では良い再現性を示すことにに対し β 相では実験の度に異なる温度依存性を示した。さらに実験回数を増やすことにより、その β 相におけるLAモードは10タイプの温度依存性を示すことを明らかにした。このLAモードに対するVISモデルに従ったモデル計算の結果は、実験により得られた β 相、転移点近傍でLAモードの振動数シフト値が異なる10個の値を示すという特徴に、一致することを見出した。

さらにX線回折実験、ブリルアン散乱実験の両結果を総合的に考察することにより α - β 相転移を説明できる最も簡単なモデルとして少なくとも二つのVISを考えなければならないこと、またその二つのVISの空間群はそれぞれIm3mとP63/mmcであること

を結論した。そして再構成型相転移の相転移点近傍における準安定相と安定相の境界での相転移機構としてVISモデルの立場から、「両相は物理的関係を持たない不連続的なつながりではなく、VISによる連続的な相転移機構を持つ。」と考える新しい再構成型相転移機構の見解を得た。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 八 木 駿 郎
副 査 教 授 徳 永 正 晴
副 査 教 授 塩 崎 洋 一
副 査 助 教 授 辻 見 裕 史

学 位 論 文 題 名

Study of $\alpha - \beta$ Phase Transition in K_2ZnBr_4

(K_2ZnBr_4 における $\alpha - \beta$ 相転移の研究)

相転移現象は自然界において普遍的に存在する現象であり、その転移機構には平衡状態の安定な物質には現れない動的な原子集団の状態変化が現れるので新しい物性を研究する格好の舞台である。相転移現象は一般に1次相転移と2次相転移に分類されるが、後者の研究は相転移において熱力学的諸量が連続的に変化するために自由エネルギーの熱力学的変数による展開が可能であり、したがって現在までに現象論的理論を基盤として数多くの研究が蓄積されている。その成果は分子場近似から臨界現象の研究等にいたる物性物理学上の大きな研究分野に発展している。これに对照的に1次相転移は自然界において例えば氷が溶けて水となる場合のように普遍的現象でありながら、その転移機構の研究は相転移に際して物理量が不連続的に変化するため解析的な取り扱いが困難であり、後者の2次転移の研究に比べて大きく立ち後れている。

本学位論文は固体における1次相転移をとりあげ、その相転移機構に関する原子レベルの相転移モデルを提唱し、かつそれを実験で確認することでモデルとして確立し、1次相転移の研究に大きな進展と指針を与えた点で意義があり高い評価を与えられた。申請者は2つの異なる相転移系列を持ちその系列間で1次相転移をする K_2ZnBr_4 結晶を試料とし、X線回折による構造解析とブリルアン散乱による音響型フォノンの伝播の観測を行った。X線の結果からは、相転移に伴う結晶軸が α 相と β 相の間で大きく角度を変え、かつ相転移に伴い原子変位も大きなものであることが明らかになった。さらに詳細な構造解析実験を繰り返すことにより β 相における結晶軸の実現する

方位は2次相転移の場合と根本的に異なり、転移の度ごとに異なる幾つかの方位に分布するという画期的な結論に至った。申請者はこの特異な相転移の様相に従来の研究手法では解明が困難な1次相転移の本質が潜んでいることを洞察し、その相転移機構を仮想的中間状態モデル (Virtual Intermediate State model, VIS model) を導入することで結晶軸方位の分布に生じた規則性を矛盾無く説明することに成功した。

さらに提案したモデルの妥当性を確認するために、as-grown の K_2ZnBr_4 単結晶試料を多数用意し、 α 相の軸方位を実験系に対して一定に保った上で β 相への転移を多数回観測する方法を考案した。このとき多数回の相転移を観測することで得られる結晶軸方位の分布を、ブリルアン散乱で縦波音響型フォノンをプローブとして観測した。 $\alpha - \beta$ 相転移における縦波音響型格子振動のスペクトルは相転移の度ごとに β 相の結晶軸方位が規則的分布をするので、弾性テンソルの異方性がブリルアン散乱スペクトルの振動数シフトに反映し、したがって振動数シフトの分布から結晶軸方位の分布を検出できる。ブリルアン散乱の実験結果から $\alpha - \beta$ 相転移における転移機構は VIS モデルに従うことが明らかにされた。

本研究により α 相から β 相への1次相転移に際して、単斜構造をとる α 相から体心立方構造と六方最密構造を逐次仮想的中間相として経て β 相に転移するという、不連続性の顕著な1次相転移に連続的な相転移を生じる機構が存在することが結論された。これは1次相転移の研究を初めて原子レベルでその機構を明らかにすることに成功した例であり、仮想的中間層を考慮することにより現在まで解明の糸口が与えられていなかった1次相転移機構の解明が可能であることを示した点で今後の1次相転移現象一般の研究に大きな進展をもたらすものである。

以上のような研究成果は物性物理学における相転移の研究に重要な貢献するものであり、審査員一同は学位申請者が理学博士の学位を受けるに十分な資格があるものと認めた。