【214】

氏　名(本　籍)	藤村　亨(富山県)
学位の種類	博　士(工　学)
学位記番号	博乙第 1,073 号
学位授与年月日	平成 7 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
審査研究科	工学研究科
学位論文題目	原子配列のわずかな変位を伴う相転移に対する圧力効果の X 線回折学的研究
主　査	筑波大学教授　理学博士　大嶋建一
副　査	筑波大学教授　工学博士　若槻雅男
副　査	筑波大学教授　理学博士　浅野　肇
副　査	筑波大学教授　理学博士　植　寛素
副　査	高エネルギー物理学研究所教授　理学博士　下村　理

論文の要旨

自然界には原子配列のわずかな変位を伴う相転移がある。例えば分子性結晶における分子配向型相転移である。この相転移は，分子性結晶内の分子基の向きがそろっている低温相から，ある温度以上で向きが不規則相に移る規則—不規則型のものと，分子基の向きがそろっている低温相から，ある温度以上で向きが変位する変位型のものである。合金においては，単純な結晶構造から温度変化によりわずかな原子の入れ替わりと変位により特有の結晶構造に転移するものがある。さらに金属酸化物の中には結晶中に多量の空格子点が含まれているものがあり，高温では空格子点が不規則に配列しているが，低温では規則的に配列するという転移を示すものがある。これらの相転移は，結晶の枠組みが大きく変化しない相転移である。

これらの相転移は，異なる相の間の自由エネルギーの微妙なバランスに支配されていると考えられる。したがって温度ではなく圧力という外部変数によっても敏感に影響を受けることが予想される。そこで圧縮という手法が相転移の物理を解明する上で有効な手段になると考え，できるだけ精度の高い実験を行い，議論を明確なものとするために，原子配列のわずかな変位を伴う相転移を示す物質の中から，とくに圧力効果の期待できるものを選び出した。それは，分子配向型相転移の内の規則—不規則型相転移を示す $NaNO_3$，単純な結晶構造から特有の結晶構造に転移する AgZn，空格子点の規則—不規則型相転移を示す TiO の 3 種の物質である。

本研究では，高圧装置と放射光あるいは実験室 X 線を用いた X 線回折法により，これら 3 種の物

質の圧力効果を明らかにすることを目的とした。以下に得られた結果について述べる。

（Ⅰ）$NaNO_3$

加圧により$NaNO_3$はNO_3基が回転し，さらにNa原子とN原子がz軸方向に変位する変位型相転移を示す。NO_3基が回転するのはz軸方向の圧縮が大きいため，隣接するNO_3基のO原子同士の近づきすぎるのを避けるためと考えられる。また，この相転移により空間群は$R\bar{3}c$から$R3c$になり，強誘電体に変化する。

（Ⅱ）AgZn

加圧によりAgZnは，AgZn特有の六方晶構造であるζ相からCsCl型構造のβ'相に約1％の不連続な体積減少を伴う1次の相転移を示す。この相転移はイオン殻間の斥力エネルギーおよび，フェルミ面の形状の圧力変化に伴う電子の運動エネルギーの減少により引き起こされるものと考えられる。また，AgZnは高圧領域において，CuZn（常圧下）でみられるCsCl型構造の規則―不規則型相転移を示す。

（Ⅲ）TiO

NaCl型TiOは，高圧下で空格子点の規則化はしない。これは，規則化により体積の増加が生じるため，規則相の生成が抑制されるためと考えられる。また，NaCl型TiO_x（x＝0.82,1.04）では，NaCl型構造と六方晶構造のδ－Ti_3O_2，NaCl型$TiO_{1.25}$ではNaCl型構造とコランダム型Ti_2O_3の2相混合状態となる分解型相転移を示す。これはTi原子あるいはO原子の存在確率の高い部分において，それぞれの低圧下で存在する相に部分的に変化するためと考えられる。また，NaCl型TiO_x（x＝0.82,1.04）で，NaCl型構造の格子定数が高温高圧実験前の値に比べて大きくなっており，空格子点濃度が減少している。

以上の結果から，本研究により，原子配列のわずかな変位を伴う相転移を示す物質に対する圧力効果として，$NaNO_3$では変位型相転移により強誘電体に変化すること，AgZnではζ相からβ'相への1次相転移をし，さらに高圧領域ではCsCl型構造の規則―不規則型相転移を示すこと，TiOでは分解型相転移を示すことが明かとなった。

審　査　の　要　旨

著者は原子配列のわずかな変位を伴う相転移に対する圧力効果を調べるため，$NaNO_3$，AgZnおよびTiOの試料作成，X線回折実験法に工夫をこらし実験研究を行った。その結果，$NaNO_3$では変位型相転移により強誘電体に変化すること，AgZnではζ相からβ'相への一次相転移をし，TiOでは分解型の相転移を示すことを明かにした。このことは，これらの物質の物性の理解と理論的考察に多いに役立つものと思われる。

よって，著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。