【55】

氏　名（本　籍）	山口博隆（千葉県）
学位の種類	工学博士
学位記番号	博甲第544号
学位授与年月日	昭和63年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
審査研究科	工学研究科
学位論文題目	酸化物結晶の相転移
主　査	筑波大学教授　理学博士　作道恒太郎
副　査	筑波大学教授　理学博士　鈴木哲郎
副　査	筑波大学教授　工学博士　大塚和弘
副　査	筑波大学教授　理学博士　植　寛素

論文の要旨

本論文は，種々の構造相転移を起こす酸化物結晶のうち，主として六方晶 $BaTiO_3$ 及び $SrTiO_3$ についての研究をまとめたものである。$BaTiO_3$ では，有名なペロブスカイト型強誘電相のほかに高温安定相の六方晶相（hexagonal）の存在が知られており，最近この h－$BaTiO_3$ で220k付近に構造相転移があり，70k付近に強誘電的相転移があることが発見された。本研究では，ラマン散乱，ハイパー・ラマン散乱，弾性測定，誘電測定など様々な実験手段を使ってこの二つの相転移現象を調べ，その性質を解明することに成功した。また $SrTiO_3$ ではラマン散乱により局所的強誘電性領域の存在を調べた。

第1章は序論であり，ソフト・フォノンによる構造相転移の一般論やペロブスカイト型酸化物の従来の研究について述べてある。

第Ⅱ章は六方晶チタン酸バリウム（h－$BaTiO_3$）の研究を述べたものであり，本論文の主体をなすものである。そのうちで，第1節は h－$BaTiO_3$ の概説であって，この結晶の結晶構造，従来北大の沢口悦郎教授グループによる研究の結果，及び本研究で用いられた種々の研究手段について紹介してある。第2節において，その実験と結果を6つの小節に分けて記述してある。まず，h－$BaTiO_3$ 単結晶の育成を赤外線集中加熱炉による帯域溶融法により行う方法を確立した。次に，ラマン散乱観測を行い Ta≈220k の低温側で Ta 相転移に関係するソフト・フォノン・モードによる散乱線を見いだし，その温度変化を詳しく調べた。因子群解析やラマン・テンソルの偏向選択則により，ソフト・フォノンは原形相での $k=0$ に E_{2u} モードあるいは $K\neq 0$ のモードであることが

判った。フォノン周波数は（Ta－T）$^{\beta}$，$\beta=1/3$の臨界指数をT/Ta＝1～0.5の温度範囲で示すことがわかった。ハイパー・ラマン散乱実験により，ソフト・モードがK＝0のE_{2u}であることを確認し，T＞Taでフォノン周波数が（T－Ta）$^{1/2}$に従って温度変化すること，またハイパー・レーリー線が（Ta－T）に比例した強度変化で低温相で発生することを認めた。E_{2u}モードはサイレント・モードであり、これの凍結によりTa以下で圧電性が発生することになった。これは構造相転移の中でも新しいタイプを見いだしたことになった。

Tc＝70K付近の相転移についても新しい解釈が可能となった。従来強誘電的相転移と考えられていたが，複合振動子法による弾性測定によると，Tc付近でキューリ・ワイス的発散が観測された。また，一軸性圧力を印加して誘電測定を行って，誘電率のピークが圧力とともに消失する事も認めた。これらの実験結果は，Tc相転移がペロブスカイト型$BaTiO_3$にみられるような変位型強誘電性のものではなく，圧電相のなかで弾性定数（この場合はC_{66}）の減少による“直接型”強弾性相転移であると合理的に解釈されることが判った。

第3節では，以上の実験結果を熱力学現象論の立場から議論を展開している。その結果，原形相D_{6h}の対称を持つ自由エネルギーから出発して，Ta相転移では，E_{2u}モードを秩序変数として，中間相は斜方晶系222となることや，一軸性圧力によるTaの圧力依存性，Tc相転移の現象論などを論じた。

第Ⅲ章は量子常誘電性$SrTiO_3$におけるラマン散乱実験に関するものである。微量の不純物により局所的に強誘電領域が低温領域で発生し，それによるラマン散乱スペクトルが見いだされ，このスペクトルには半導体化試料では消失する。スペクトルのプロフィル・フィッテングや温度変化により、微小強誘電的クラスターの形状などを考察した。

審　査　の　要　旨

本研究は，従来その性質が不明確であった六方晶チタン酸バリウム（h－$BaTiO_3$）について，適切な観測方法を駆使して二つの相転移の全貌をほぼ完全に明らかにしたものである。すなわち，まず赤外線集中加熱炉により，室温では準安定相のh－$BaTiO_3$単結晶育成の方法を確立し，ラマン散乱，ハイパー・ラマン散乱によりTa＝220K相転移にかかわるソフト・フォノン・モードの挙動を相転移上下の温度領域での観測に成功した。これにより，この相転移がゾーン中心のサイレント・モードE_{2u}の凍結により引き起こされたこと，中間相は圧電性であるべきことなどを確定した。さらに，弾性測定，圧力印加誘電特性，誘電分散実験などにより，Tc≈70K相転移の本質は，以前に想定されていたような強誘電性のものでなく，誘電・歪みの双一次結合による見かけの強誘電性すなわち強弾性的相転移であるという予想外の結論に到達した。この様にして得られた知見は，h－$BaTiO_3$がペロブスカイト型$BaTiO_3$と全く異なる相転移現象を示すこと，およびサイレント・モードの凍結による構造相転移のタイプの発見など固体物理の立場からも興味ある成果であると評

価できる。本研究の遂行には様々な実験手法を動員することが必要となったが，その運用をよく行い，また新しい実験結果に統一的な解釈を与えることに成功した点も評価されるべきである。

よって，著者は工学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。