

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | Neutron Scattering Study on Soft Phonon Modes in CsPbCl <sub>3</sub>              |
| Author(s)    | 藤井, 保彦  |
| Citation     | 大阪大学, 1973, 博士論文  |
| Version Type | VoR   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/1256">https://hdl.handle.net/11094/1256</a> |
| rights       |   |
| Note         |   |

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

[29]

|         |  |        |         |         |
|---------|--|--------|---------|---------|
| 氏名・(本籍) | ふじ<br>藤                                    | い<br>井 | やす<br>保 | ひこ<br>彦 |
| 学位の種類   | 理  | 学      | 博       | 士       |
| 学位記番号   | 第  | 2922   | 号       |         |
| 学位授与の日付 | 昭和48年9月20日                                 |        |         |         |
| 学位授与の要件 | 学位規則第5条第2項該当                               |        |         |         |
| 学位論文題目  | 中性子散乱によるCsPbCl <sub>3</sub> のソフトフォノンモードの研究 |        |         |         |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教授                                 | 山田 安定  |         |         |
|         | (副査)<br>教授                                 | 國富 信彦  | 教授      | 金森順次郎   |
|         | 教授   | 大塚 穎三  | 教授      | 三井 利夫   |

論文内容の要旨

ペロブスカイト型化合物の一つであるCsPbCl<sub>3</sub>の連続的相転移の転移機構を調べるため、中性子散乱の実験を行なった。CsPbCl<sub>3</sub>は、47°C、42°C、37°Cにおいて相転移を行なうが、これら3つの転移はいずれも、PbCl<sub>6</sub>の作る八面体の結晶主軸のまわりの回転振動のフォノンモードの凍結によって引き起こされることが、明らかにされた。すなわち、(1)47°Cの転移は、cubic格子の[110]方向のzone boundaryモードM<sub>3</sub>の凍結によって引き起こされる。この場合、PbCl<sub>6</sub>八面体の回転軸は[001]である。

(2)42°Cの転移は[111]方向のzone boundaryモードR<sub>25</sub>から派生したtetragonal格子での2重縮退のモードZ<sub>5</sub><sup>+</sup>、Z<sub>3</sub><sup>+</sup>のうちの1つによって引き起こされる。PbCl<sub>6</sub>八面体の回転軸を[100]にとって、Z<sub>5</sub><sup>+</sup>を凍結するモードとする。

(3)37°Cの転移は、残り1つのモードZ<sub>3</sub><sup>+</sup>の凍結によって引き起こされる。

(4)M<sub>3</sub>、R<sub>25</sub>のモードは、両方とも80°Cではまだ強くoverdampしている。

これらの凍結するモードから推定される各相での空間群は次の通りである。

相Ⅱ (42°C < T < 47°C) tetragonal D<sub>4h</sub><sup>5</sup> - P4/mbm

相Ⅲ (37°C < T < 42°C) orthorhombic D<sub>2h</sub><sup>7</sup> - Cmcm

相Ⅳ (T < 37°C) monoclinic C<sub>2h</sub><sup>2</sup> - P2/m

これらの空間群によって、<sup>35</sup>ClのNQRの観測結果をよく説明することができる。

M<sub>3</sub>やR<sub>25</sub>のzone boundaryフォノンの凍結による連続相転移を説明するため、現象論的取扱いを行なった。その結果、PbCl<sub>6</sub>八面体の回転角について6次まで展開した自由エネルギーの展開係数の適当な選び方によって、観測されたCsPbCl<sub>3</sub>の連続転移の様子が、定性的に説明できる。

## 論文の審査結果の要旨

固体中で原子の微小変位を生ずる相転移に関してこのような相転移を生ずる機構が固体中の格子振動の不安定性と関係があることが近年分ってきている。特にペロブスカイト型に属する結晶では本来の構造が簡単な単純立方相であるにも拘らず非常に多様なこの種の相転移を示すことが知られており強誘電性などともからんで固体相転移機構の研究上、一つの重要なポイントとなっている。

藤井君の研究はこの点に関するもので、ペロブスカイト構造をもつ3塩化セシウム鉛につき、この物質に狭い温度範囲で次々と3回ひきつゞき生起する相転移があることに着目し、この複雑な相転移を、ペロブスカイト格子の一般的特徴と関連させつゝ、格子力学的立場から統一的に解明することを目的として、中性子非弾性散乱の実験的研究を行ったものである。この結果、この物質の相転移が(i)ペロブスカイト格子の特徴としてある特定の2つの振動モードが殆んど同時に不安定となること(ii)そのうちの1つが3重縮退モードであること、に原因することが確められた。又この結果は直ちに他のペロブスカイト型結晶に拡張が可能な一般的結論であることが示された。

以上のように、藤井君の本研究は、固体相転移と格子の不安定性に関する従来の研究に一つの統一的理解をもたらしたものであり、理学博士の学位論文として充分価値のあるものとみとめる。