



Title	R ₂ SnX ₆ (R=K ⁺ , NH ₄ ⁺ ; X=Cl ⁻ , Br ⁻) における構造相転移の超音波測定による研究
Author(s)	祢宜田, 啓史
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32722
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	祢 宜 田 啓 史
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 5 0 1 8 号
学位授与の日付	昭和 55 年 6 月 23 日
学位授与の要件	理学研究科 無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学 位 論 文 題 目	R_2SnX_6 ($R = K^+, NH_4^+$; $X = Cl^-, Br^-$)における構造相転移の 超音波測定による研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 千 原 秀 昭 (副査) 教 授 加 藤 俊 二 教 授 菅 宏 助教授 中 村 亘 男

論 文 内 容 の 要 旨

本研究で取り上げた R_2SnX_6 塩には他の R_2MX_6 塩と同様に、 MX_6^{2-} の rotary mode の soft 化を伴うと考えられる構造相転移がある事が知られている。音波はこれら異常を起こす soft mode と相互作用をするので、音波の速度及び減衰の測定により、相転移の機構を論じる有力な情報を得る事ができる。本研究では、表題の物質の相転移の機構を明らかにする目的で、相転移点 (K_2SnCl_6 : $T_{c1} = 262K$, $T_{c2} = 255K$, K_2SnBr_6 : $T_{c1} = 400K$, $T_{c2} = 375K$, $(NH_4)_2SnBr_6$: $T_{c1} = 157K$, $145K$) 及び相転移ではないかと考えられる $(NH_4)_2SnCl_6$ の $200K$ 付近の興味ある温度領域を含んで、音速及び音波の減衰の温度変化の測定を行い、その結果を soft mode と acoustic mode の相互作用を考え議論を行った。

音速の測定は、パルスエコー重量法による装置を自作し、 $21MHz$ で行った。試料の切り出し、研磨、試料の温度制御には、特別の工夫を凝らした。この装置で、約 $1/10^5$ の相対精度で、微小な音速の変化を測定でき、相転移付近での critical な音速変化を測定するのに適している事が明らかとなった。

各 R_2SnX_6 塩の高温相における各方向の縦波及び横波の音速から、高温相 (cubic) での弾性定数を求めた。その結果、 K_2SnCl_6 と K_2SnBr_6 では $(C_{11} - C_{12})/2$ が $T \rightarrow T_{c1}$ で異常を起こす事が明らかとなった。この異常は Brillouin zone boundary X 点での rotary mode X_4^+ と elastic strain との coupling で説明でき、これらの塩では、高温相で rotary mode X_4^+ が soft 化し、中間相では SnX_6^{2-} が antiferro 的に回転変位を起こすと結論した。他方 $(NH_4)_2SnBr_6$ では $(C_{11} - C_{12})/2$ に加え C_{44} も異常を起こす事が明らかとなった。この異常は Brillouin zone center での rotary mode Γ_{15}^+ の soft 化で説明でき、この $(NH_4)_2SnBr_6$ では高温相で rotary mode Γ_{15}^+ が soft 化し、中間相では $SnBr_6^{2-}$ が ferro 的に回転変位を起こすと結論した。 $(NH_4)_2SnCl_6$ では、 $200K$ あたりの温度領域で、音速の異常は観測されず、

この物質は, acoustic modeが関係する様な相転移は起こさないと結論した。 K_2SnCl_6 , K_2SnBr_6 , $(NH_4)_2SnBr_6$ で観測された弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ の異常部分の温度変化を求めた結果, 対数型 $\ln(T-T_c)$ の異常を示す事が明らかとなり, rotary modeの二次元的相関により引き起こされるのではないかという事を提案した。

音波物性の測定他に, K_2SnBr_6 , $(NH_4)_2SnBr_6$ の低波数領域での Raman 散乱の温度変化の実験を行った。その結果 $T < T_c$ で rotary mode に帰属でき得る soft mode が観測され, 弾性定数の異常の議論を裏付ける事が出来た。

論文の審査結果の要旨

祢宜田君の研究は現在結晶相転移研究の主要中心課題の一つであるソフトモードによる構造相転移の機構に関するものである。すなわち SnX_6 アニオンの回転的振動の基準モード (光学分枝) が逆格子空間のどの点でソフトになるかをこのモードと音響分枝モードとのカップリングを通して超音波の音速に現われる効果から決定しようとした。21MHzの超音波の横波・縦波の音速を [100] [111] 方向について最高温相において測定し, それより弾性定数 C_{11} , C_{12} , C_{44} を求め, これを等軸結晶の基準モードに対応する体積弾性率 C_0 , せん断定数 C_e , ずり弾性率 C_t に変換し, これらのうち C_e はすべての物質において転移点近傍で急激な減少を示した。 C_t は $(NH_4)_2SnBr_6$ において急激減少を示した。回転モードと音響モードのカップリングの可能な組合せに関する群論的考察と, X線回折 (中間相) の実験との総合的吟味により, K_2SnCl_6 では帯境界である X 点においてソフトモードが発生し, K_2SnBr_6 でも同様であるが, $(NH_4)_2SnBr_6$ では帯中心であるガンマ点においてソフト化が発生することを推論した。

また $(NH_4)_2SnBr_6$ については最低温相におけるラマン散乱の研究からも二つの回転モードの温度上昇方向におけるソフト化を見出し, 上記の結果を裏づけた。

以上述べたように本論文は精密な音速測定から構造相転移の起り方について任意性のない結論を導くことができたもので, この分野の研究の進歩に意義のある寄与をしたもので理学博士の学位論文として十分な価値があるものと認める。