

氏名・(本籍)	つね 恒	かわ 川	しん 信				
学位の種類	理	学	博	士			
学位記番号	理	第	6	3	3	号	
学位授与年月日	昭和55年2月27日						
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当						
最終学歴	昭和41年3月 名古屋大学理学部卒業						
学位論文題目	Mechanical Twins and Ferroelasticity of Synthetic Fergusonites (合成フェルグソン石の機械的雙晶と強弾性)						
論文審査委員	(主査)						
	教	授	砂	川	一	郎	
		教	授	苮	木	浅	彦
		教	授	植	田	良	夫
		教	授	青	木	謙	一
		教	授	武	居	文	彦

論 文 目 次

Abstract

Acknowledgements

§ 1 Introduction

1.1 Background and the purpose of this study

1.2 Previous studies on fergusonites

1.2.1 Crystal structure and phase transition

1.2.2 Single crystal growth

1.2.3 Physical properties

1.3 Framework of this thesis

§ 2 Growth and properties of LnNbO_4 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$) Crystals

2.1 Growth of LaNbO_4 and NdNbO_4 single crystals

2.1.1 Experimental

2.1.2 Results and discussions

- 2.2 Summary
- § 3 Phase Transition and the Structure of LnNbO_4 ($\text{Ln}=\text{La, Nd}$) Crystals
 - 3.1 Phase transition of LnNbO_4 ($\text{Ln}=\text{La, Nd}$) crystals
 - 3.2 High temperature phase (T phase) of LaNbO_4 crystals
 - 3.3 Low temperature phase (M phase) of LnNbO_4 ($\text{Ln}=\text{La, Nd}$) crystals
 - 3.4 Summary
- § 4 Atomic Structure of Twins in LnNbO_4 ($\text{Ln}=\text{La, Nd}$) Crystals
 - 4.1 Twin law of LaNbO_4 and NdNbO_4 crystals
 - 4.2 Atomic motions in the twinning of LaNbO_4 and NdNbO_4 crystals
 - 4.3 Summary
- § 5 Stress-strain Hysteresis Loops of Ferroelastic LnNbO_4 ($\text{Ln}=\text{La, Nd}$) Crystals
 - 5.1 Experimental and results of the stress strain hysteresis loops of NdNbO_4 and LaNbO_4 crystals
 - 5.1.1 The stress strain hysteresis loops of NdNbO_4 crystals
 - (1) Temperature dependence
 - (2) Relaxation effect
 - (3) Strain rate dependence
 - 5.1.2 The stress-strain hysteresis loops of LaNbO_4 crystals
 - (1) Temperature dependence
 - (2) Relaxation effect
 - (3) Strain rate dependence
 - 5.2 Analyses of the stress-strain hysteresis loops of NdNbO_4 and LaNbO_4 crystals
 - 5.2.1 Analyses of the stress-strain hysteresis loops of NdNbO_4 crystals
 - (1) Temperature dependence
 - (2) Relaxation effect
 - (3) Strain rate dependence
 - 5.2.2 Analyses of the stress-strain hysteresis loops of LaNbO_4 crystals
 - (1) Temperature dependence
 - (2) Relaxation effect
 - (3) Strain rate dependence

5.3	Summary
§ 6	Electron Microscopic Observations of Twinned LaNbO_4 Crystals
6.1	Temperature dependence of W' walls in LaNbO_4 crystals
6.2	Microstructure of W' walls in LaNbO_4 crystals
6.3	Summary
§ 7	Conclusions
Appendix I Ferroic Crystals	
I - 1	Definition of a ferroic crystal
I - 2	Classification of ferroic crystals
Appendix II Twinned Crystals	
II - 1	Definition of a twin
II - 2	Classification of twins
(1)	Growth twins
(2)	Thermal and transition twins
(3)	Mechanical twins
II - 3	Mechanical twinning
II - 3 - 1	Expressions of mechanical twins
II - 3 - 2	Expressions of ferroelastic twins
II - 3 - 3	Atom movements in mechanical twinning
II - 4	Atomic structure of twin boundaries
(1)	$\alpha - \text{ZnS}$
(2)	$\alpha - \text{U}$
References	

論文内容要旨

双晶は成因的に (i)成長双晶 (ii)転移双晶 (iii)機械的双晶と3大別される。鉱物の場合、造岩鉱物の受けた熱的及び機械的応力の歴史を知る上で転移双晶や機械的双晶の研究が重要であるにもかかわらず、成長双晶以外の双晶に関する研究は比較的少なかった。最近相津によりフェロ結晶の理論が出され、転移点以下で双晶を生じそれが機械的応力によって動かさう場合これを強弾性といい、そのような性質を示す結晶は既知の強磁性体や強誘電体と同様に強弾性体と呼ばれることになった。本研究は、そのような強弾性が期待できるフェルグソン石の結晶学的側面とそれらの双晶が示す機械的特性に焦点を合わせて、機械的双晶について新しい知見を得ることを目的としたものである。

本論文は全部で7章および2つの補遺よりなり、フェロ結晶や双晶に関する基本的事項は補遺として収めた。第1章ではまず双晶一般についての知見と機械的双晶との関係について述べ、次いでフェルグソン石の強弾性研究の位置づけをした。さらに天然のフェルグソン石の諸性質と産状及び合成フェルグソン石に対するこれまでの研究結果をまとめ、良質の結晶の得られないことがフェルグソン石研究の隘路となっていることを明らかにした。第2章には、これまでの炎融法やフラックス法にかわって高周波加熱炉を用いたチョクラルスキー法を採用することにより、比較的容易に大型(直径10~20mm、長さ50~120mm)の LaNbO_4 及び NdNbO_4 の単結晶が得られることを示した。色、比重、格子定数及び元素分析などから、得られた結晶がこれまでにない良質なものであることを確認した。なお NdNbO_4 結晶の引上げ時における外形制御が LaNbO_4 結晶の場合に較べてむずかしい事実を、近赤外領域における吸収帯の有無に基づいて説明した。

第3章から第6章までが本論文の核心部分である。

まず第3章でチョクラルスキー法によって得られた2種の合成フェルグソン石を使った相転移と結晶構造の研究結果をまとめた。すなわち、 LaNbO_4 と NdNbO_4 結晶はそれぞれ500℃と725℃において可逆的な2次の相転移をすること、又この時双晶の発生消滅も可逆であることを光学顕微鏡観察から明らかにした。X線プリセクション写真から、高温相は正方晶のシェーライト型構造で空間群 $I4_1/a$ であり、低温相は単斜晶の歪んだシェーライト型構造で空間群 $I2/c$ (= $I2/a$)であることを確定した。又X線精密構造解析により低温相の室温における原子パラメータ、原子間距離、原子間結合角を決定した。以上の結果から、合成フェルグソン石が $4/mF2/m$ 種の純粋・完全強弾性体に属することが明らかになった。次いで第4章で合成フェルグソン石中の双晶について結晶学的な解析結果をまとめた。すなわち、合成フェルグソン石の双晶はX線プリセクション写真から図1に模式的に示すような双晶関係をもっていることがわかった。これらの双晶の特徴は接合面(双晶境界)が非整約指数をもつことと、重ね合わせの操作が剪断の

面に垂直な b 軸のまわりの 90° に近い回転しかないことである。このような重ね合わせの操作は機械的雙晶操作として全く新しいものである。あらたに第 3 種の雙晶と命名した。室温における接合面指数及び b 軸のまわりの重ね合わせの回転角度はそれぞれ LaNbO_4 で $(5.10\ 0\ 2)$ と 95.85° , NdNbO_4 で $(5.92\ 0\ 2)$ と 96.08° である。

合成フェルグソン石の雙晶が形成される前後の原子位置を解析することにより、すべての構成原子が剪断変位だけでは移動できずシャッフルと呼ばれる調整運動を必要とすることが明らかになった (図 2 と 3)。又これらの雙晶境界は通常の強弾性体で期待される振舞 —— ある大きさの外力によって動かされたコヒーレントな雙晶境界は逆向きの同じ大きさの外力を加えなければ元に戻らない —— とは異なり、除荷するだけで元に戻る特異な性質を示すためインストロン型の試験機に圧縮型の治具を装着して応力-歪み履歴曲線を詳しく調べた。実験結果と解析の詳細な内容を第 5 章にまとめた。 NdNbO_4 の応力-歪み曲線に見られるコヒーレントな雙晶境界前進開始時と後退終了時の応力差 ΔX の温度変化と歪み速度に対する変化及び前進開始時の応力に見られる時間変化 (緩和効果) のいずれをもよく説明できる関係式として次式を得た。

$$\left. \begin{aligned} \Delta X &= \Delta X^\circ \{ 1 - \exp(-Kt) \} \\ K &= K^\circ \exp(-E^\circ/kT) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

LaNbO_4 で同様の関係式を得るためには、一度圧縮試験をして除荷してから十分な時間間隔 (約 1 時間) を置いて次の圧縮試験をしなければならなかった。この理由についてはまだ十分な説明ができないままである。いずれにしても (1) 式が成立するということは、外力による雙晶境界の移動に伴い剪断変位だけでは移れない構成原子の調整運動であるシャッフルに際して E° で表わされる活性化エネルギーを必要とする相関のない熱活性化過程が存在することを意味する。 E° の値は NdNbO_4 で 0.68 ± 0.04 eV, LaNbO_4 で 0.51 ± 0.03 eV であった。又解析から得られた諸定数を使って応力負荷により動いた境界が除荷しても戻らなくなるために保持すべき時間を色々な温度で計算したが (図 4), この結果は実測とよく一致した。

第 6 章では非整約なミラー指数を持つ接合面の構造についての研究結果をまとめた。まず LaNbO_4 の雙晶の接合面が Sapriel が理論的に示した W' 壁であるかどうかを検討した。Sapriel は 94 種の完全強弾性体の雙晶形成に際して取りうる歪みのない接合面を予測しているがその結果 1) 結晶の示す自発歪みの値とは無関係な一定の整約なミラー指数を持つ場合と、2) 自発歪みの値によって決まるため温度依存を示しうる非整約なミラー指数を持つ場合があることがわかっている。前者を W 壁、後者を W' 壁と呼ぶ。図 5 に示すように自発歪みの値を理論式に代入して得られた接合面指数の温度変化 (実線) と電子線回折像から直接得られた結果とは良く一致し、合成フェルグソン石の雙晶境界は Sapriel の言う W' 壁であることが証明された。次に非整約なミラー指数を持つ合成フェルグソン石の雙晶境界の構造を高分解能電子顕微鏡による格子像法によって調べた。その結果、壁の厚さは 14 \AA 以下で、ステップ構造を持つとしても 3 \AA 以上の

高さのステップは含み得ないことが推論された。

第7章は全体の結論を述べた部分で、合成フェルグソン石について新しく得られた知見をまとめたものである。最も重要な結論は 1) 合成フェルグソン石はすべて $4/m\bar{F}2/m$ 種の純粹・完全強弾性体に属すること、2) 低温相に出現する双晶が今までにない機械的雙晶（剪断の面に垂直な軸のまわりの 180° 以外の回転によってのみ重ね合わされる新種の雙晶）であること、3) それらの雙晶形成に際して相関のない熱活性化過程を必要とするために応力負荷により動かされたコヒーレントな雙晶境界が除荷すると逆戻りするというイオン結晶では初めての現象を示すことが明らかにされたことの3点である。

なお補遺としてフェロ結晶及び雙晶についての現在の知識をまとめた。

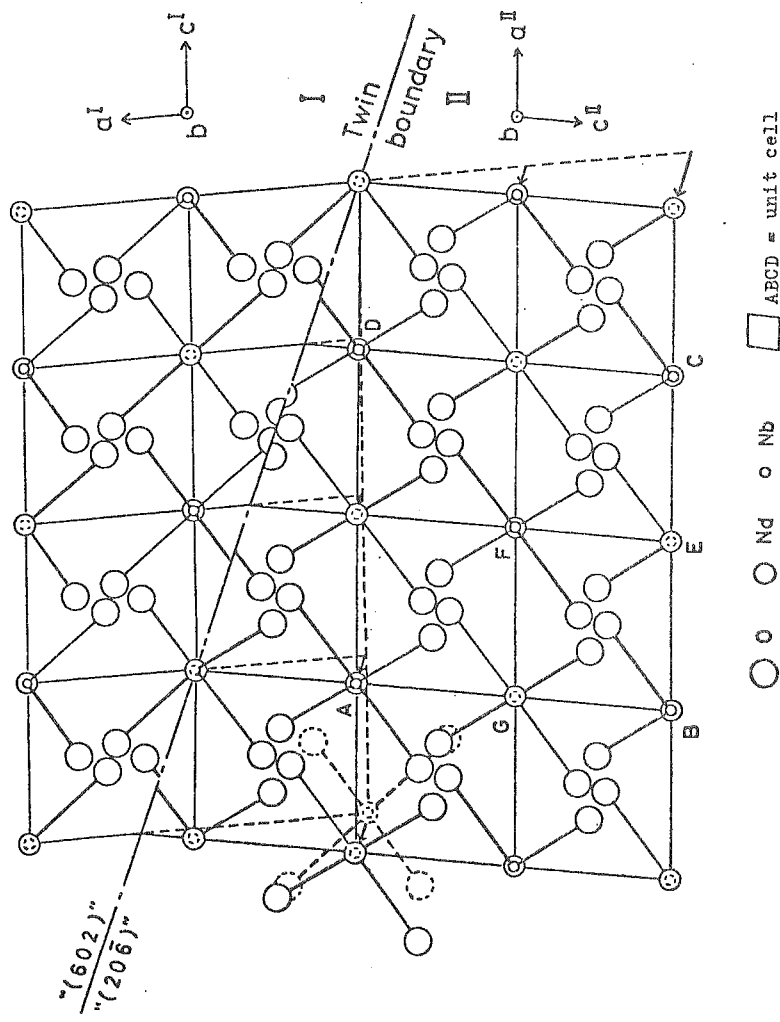


図1. NdNbO₄の双晶構造の模式図((010) 面投影)。変形前の領域Iの格子を点線で、剪断変位を矢印で示す。“()”は近似的な指数であることを示す。

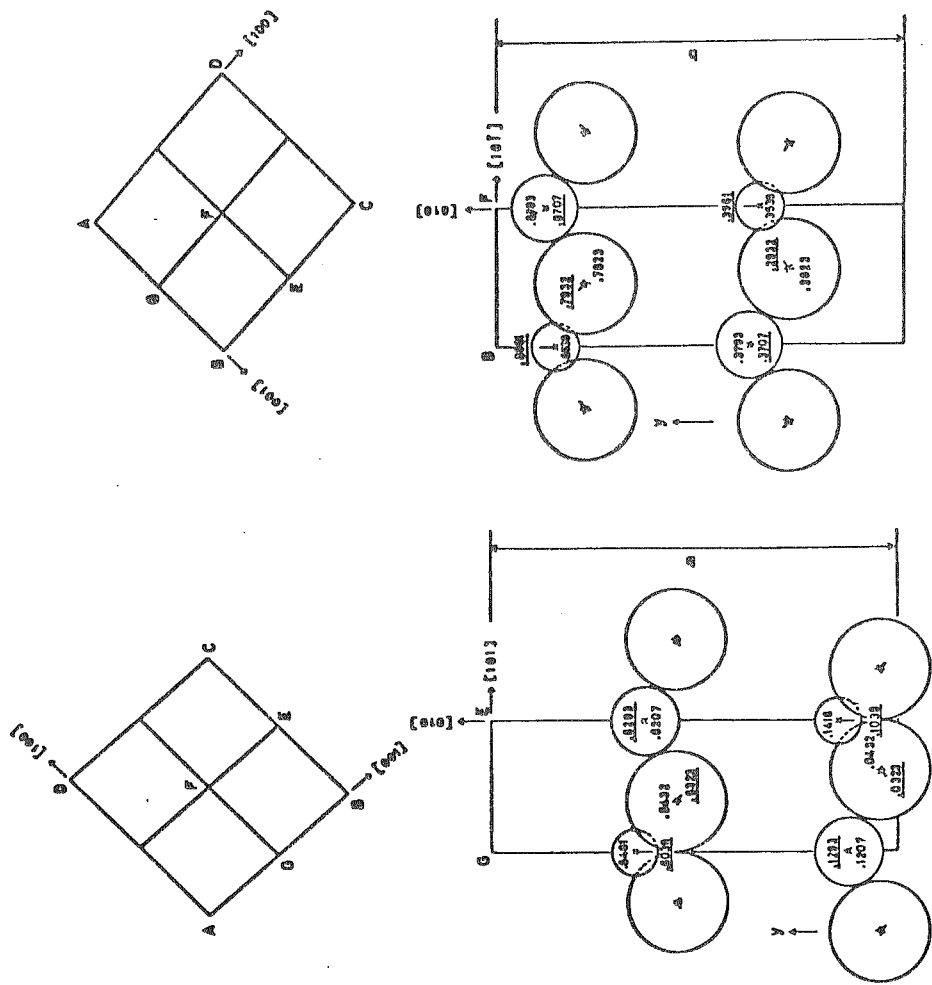


図2. 双晶境界移動に伴うNdNbO₄中原子のシヤッフル(↑印)。(a)(10)T)上及びそれを極めて近い原子のシヤッフル。(b)(101)上及びそれに極めて近い原子のシヤッフル。一番大きい円が酸素原子, 二番目に大きい円がネオジム原子, 一番小さい円がニオブ原子を表わす。下線が施された数値と施されない数値とはそれぞれ剪断変位後とシヤッフル終了後のy座標値(b = 11.291 Å)である。A B C D E F Gの記号付けは図1に対応する。

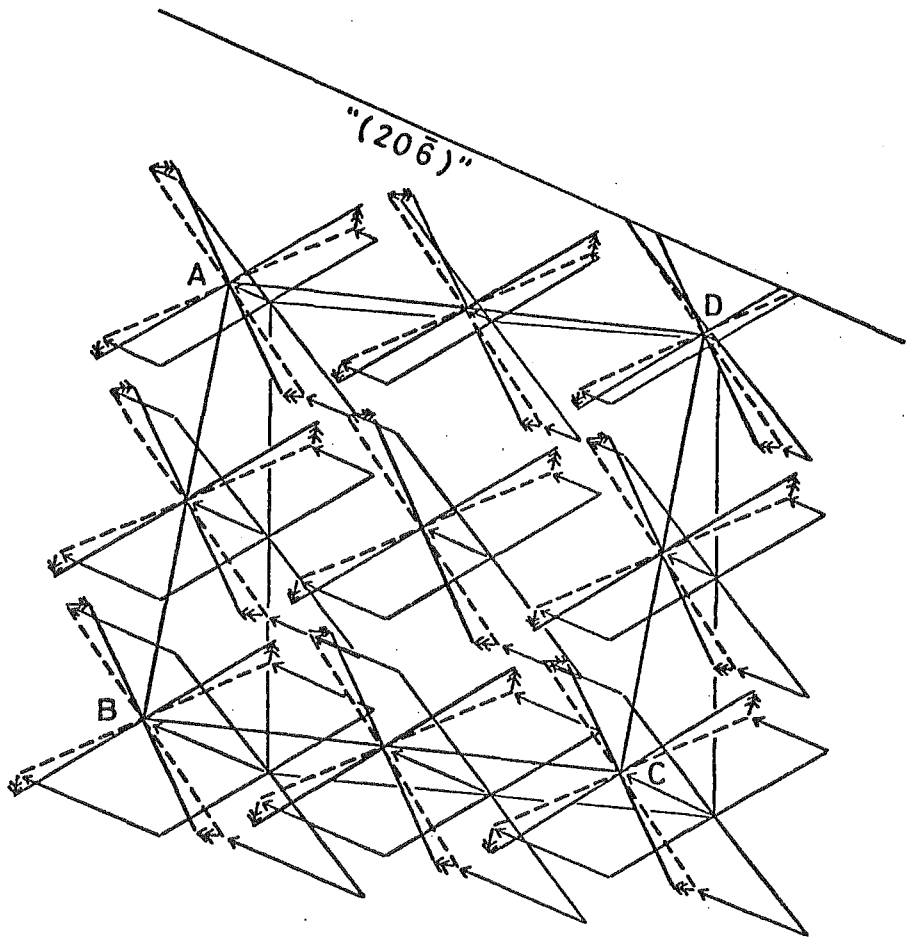


図3. 双晶境界移動に伴うNdNbO₄中の酸素原子の剪断の面(010)に沿う回転様シャッフル(↑印)。矢印↑は剪断変位を表わす。A B C Dの記号付けは図1に対応する。

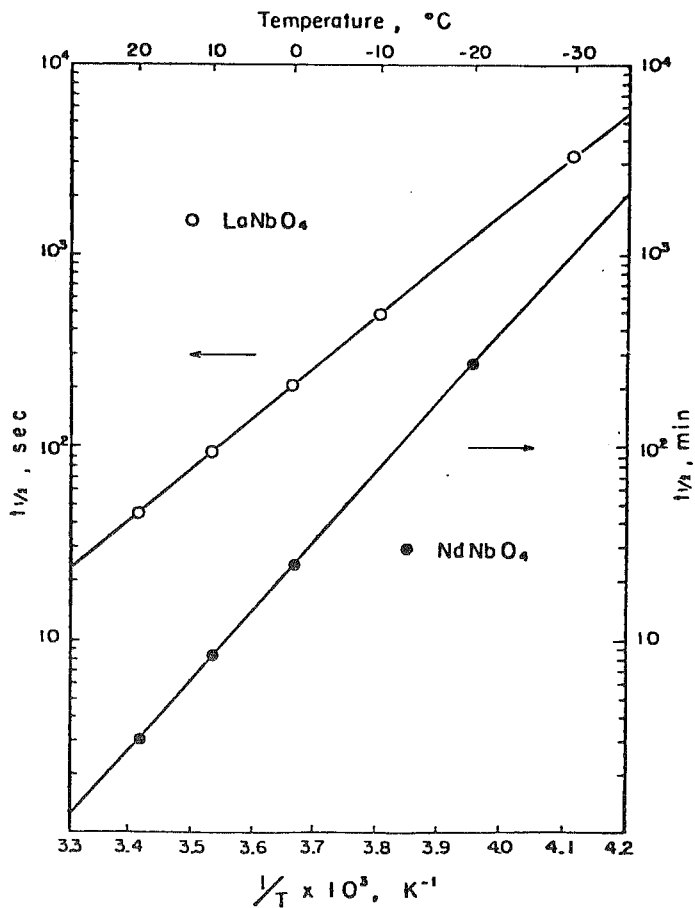


図4. 双晶境界をある位置まで動かし除荷しても逆移動しなくするためにそのまま応力を保持しなければならない時間 $t_{1/2}$ 対 $1/T$ の関係。

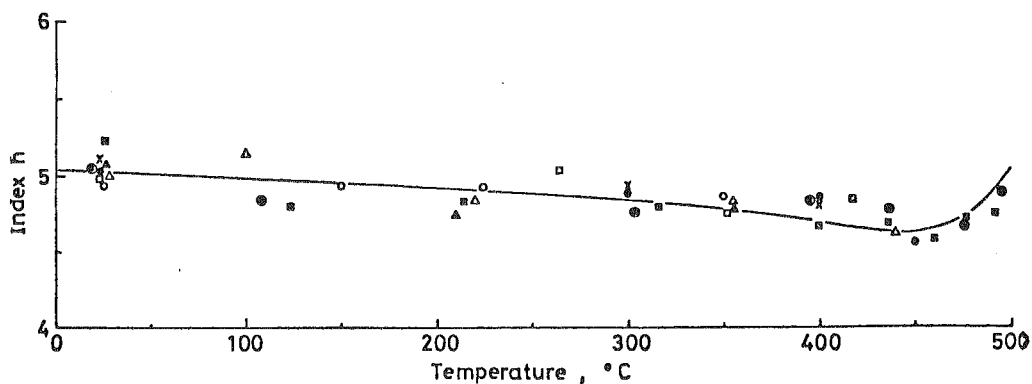


図5. LaNbO_4 の8つの試料から得られた接合面指数 (h_{02}) の温度変化。曲線は理論式から計算されたものである。

論文審査の結果の要旨

双晶は成因的に (i)成長双晶、(ii)転移双晶、(iii)機械的双晶にわけられるが、鉱物学分野では従来、(i)はよく研究されていたが、(ii)、(iii)については、その重要性にもかかわらず、十分な研究がなかった。一方、相津のフェロ結晶理論により、強磁性体、強誘電体とともに、強弾性体が存在することが示され、これは(ii)、(iii)の双晶と密接な関係があることが云われていた。フェルグソン石は、強弾性が期待できる結晶でありながら、天然結晶は不純かつメタミクト状態のものが多く、また人工的には大形結晶の育成が困難であったため、その双晶、および強弾性的挙動について十分な研究が今までなかった。

恒川はこの点に着目して、まず、高周波加熱炉を用いたチョクラルスキー法によって、径10～20 mm、長さ50～120 mmの LaNbO_4 、 NdNbO_4 の大形単結晶の育成に成功した。ついで、これら2種の合成フェルグソン石について、相転移および常温・高温での結晶構造を解析し、それぞれ500℃と725℃で可逆的な2次相転移を示すこと、この際の大形結晶の発生消滅も可逆的であることを明らかにし、また、高温相は正方晶系シェーライト型構造で空間群 $I/4_1/a$ 、低温相は単斜晶系、空間群 $I2/c$ であることを明らかにした。またX線精密構造解析も行い、原子パラメーター等を決定した。この結果から、合成フェルグソン石が $4/mF2/m$ の純粋完全強弾性体であることが明らかになった。ついで、合成フェルグソン石中の双晶の結晶学的関係を検討し、ここでみられる双晶関係は、従来の機械的双晶では、まったく知られていないタイプであることを示し、第3種の双晶と命名した。接合面指数は非整約であり、回転角度が90°でない点特殊である。また、これらの双晶境界は、従来まったく知られていなかったゴム弾性的挙動を示すことが明らかになった。そこで、応力-歪み履歴曲線をしらべた。その解析から、コヒーレントな双晶境界前進開始時と後退終了時の応力差 ΔX の温度変化と歪み速度に対する変化および前進開始時にみられる時間変化のすべてをよく説明する関係式がえられた。この式の成立は、双晶境界の移動に伴う構成原子のシャッフルに、 E^* で表わされる活性化エネルギーを必要とする、相関のない熱活性化過程が存在することを示唆しており、その見積りも行われた。また、応力負荷で動いた境界が除荷により戻らなくなるための保持時間と温度の関係についての計算値と実測値はよい一致を示した。

ついで、非整約な指数をもつ接合面を電子線回折、および格子像法によってしらべた。この接合面がSaprielの W' 壁に相当すること、理論の予測とよく一致した接合面の指数の温度変化がみられること、および、壁の厚さは 14 \AA 以下でステップ構造をもつとしても 3 \AA 以下であることが明らかになった。

以上、恒川のえた合成フェルグソン石の強弾性特性とくに、特異な双晶の示す挙動についての研究結果は、機械的双晶並びに転移双晶について、従来知られていなかった新しい知見を加えた

ものであり、審査員一同は、恒川信が独立して研究を行うに十分な能力をもつと判断し、恒川信提出の論文を合格と判定した。