

DB

1209

1996

46

Rb₂ZnBr₄の構造相転移とソフトフォノン

1996年 7月

重松 宏武

寄	贈
重松	平成
宏武	年
氏	月
	日

98000099

目次

第一章 序論

- 1. はじめに 1
- 2. Rb_2ZnBr_4 における従来の研究 1
- 3. 本研究の目的及び概要 3

第二章 実験手段及び実験条件

- 1. 中性子回折実験
 - 1-1. 日本原子力研究所の研究用原子炉 6
 - 1-2. 低温相転移(112, 76K)に関する測定条件 7
 - 1-3. N-INC相転移(346K)に関する測定条件 8
- 2. 放射光回折実験 8
- 3. X線回折実験 9
- 4. 結晶の育成 9

第三章 実験結果

- 1. 低温相転移(112, 76K)について
 - 1-1. 中性子非弾性散乱実験 19
 - 1-2. 中性子弾性散乱実験 20
 - 1-3. 放射光回折実験 26
 - 1-4. X線回折実験 26
- 2. N-INC相転移(346K)について
 - 2-1. 臨界散乱 32
 - 2-2. 位相モード、振幅モード 32
 - 2-3. 二重縮退モード 32

第四章 考察

- 1. 低温相転移(112, 76K)について
 - 1-1. 低温相転移とソフトモード 38
 - 1-2. 低温相(IV相, V相)の構造について 38
- 2. N-INC相転移(346K)について 43

第五章 総括 45

- 参考文献 47
- 謝辞 50

付録	A. 位相モード、振幅モード	52
	B. ブリルアンゾーン	55
	C. III, IV, V相の消滅則	56
	D. III相($P2_1cn$)の構造について	57
	E. IV相の構造について $P11b$	59
	F. 群論によるIV相の構造(Dvorakらによる)	62
	G. IV相の構造について 8つの対称操作からなる構造	65
	H. V相の構造について $C1c1$	68
	I. III, IV, V相の構造因子について	71

第一章 序論

1. はじめに

本研究は実験手段として主に日本原子力研究所の研究用原子炉JRR-3Mの冷中性子線を用いた。原子炉における冷中性子装置の最初のもは英国HAWELL研究所のBEPO炉に1957年に設置されたものであり¹⁾、その後ヨーロッパの研究用原子炉を中心に種々の特徴を持った原子炉が開発され、利用されてきた。遅れること30年、1986年に京大原子炉(KUR)にて小規模ながら日本でも冷中性子装置が設置されが強度が弱く、非弾性散乱には不向きであった。そして1990年日本原子力研究所の研究用原子炉JRR-3の改造計画と同時に冷中性子装置が設置され現在に至っている。本研究は主に2meV以下のモードを議論しており、分解能の考慮が重要な中性子非弾性散乱には冷中性子装置が不可欠であった。世界的に高水準な研究炉を利用し、研究できたことに感謝しつつ、本文に入らせて頂く。

2. Rb_2ZnBr_4 における従来の研究

Rb_2ZnBr_4 が属する硫安系強誘電体は $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型構造(orthorhombic, 空間群 $Pm\bar{c}n$)をもつ結晶の総称であり、誘電体の中で極めて重要な地位を占める物質群である。この物質群が注目を浴びた理由として3つ挙げられる²⁾。第一の理由はこの結晶のprototypeが従来考えられていた $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型構造ではなく、もっと対称性の高いhexagonal構造(空間群 $P6_3/mmc$)であることが見い出されたことである^{3,4)}。つまり、従来研究されていた BaTiO_3 を始めとするperovskite構造をとる物質とは異なったタイプの相転移が期待されたからである。第二としては硫安系結晶から新しい強誘電体が続々と発見されたという点であり、第三としては多くの物質において $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型構造より低温側で不整合(incommensurate, INC)相が存在するという点が挙げられる。この Rb_2ZnBr_4 は1977年Sawadaら^{5,6)}によって187K以下において Rb_2ZnCl_4 同様に a 軸方向に強誘電性を示すことが報告され、現在なお多くの研究者たちにより研究されている物質である。現時点で表わされる相図及び物性を本研究によって明らかになったことも含めて^{7,8,9)}Table 1.に示し、回折、誘電率、フォノン、構造及びその他のsectionに分けて報告されている研究結果を要約する¹⁰⁾。Table 1.で示した消滅則はそれぞれの相のcellに表記したindexで表わしている。

a). 回折

高対称相であるI相は $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型構造($Pm\bar{c}n$)をとり、中性子弾性散乱実験¹¹⁻¹⁴⁾により高温での常誘電相(I相)から $(hkl \pm (1/3-\delta))$: $\delta \approx 0.04$ で特徴付けられる常誘電不整合相(II相)へ転移し、転移点直上において臨界散漫散乱が観測されたことが報告されている(以下、高対称-不整合相転移を慣習に従いN-INC相転移と表記する)。多くの物質における不整合相は q が温度によって温度変化を示し、その温度範囲も狭いが、この Rb_2ZnBr_4 は不整合内 $q \approx 5/17$ -

という値で温度変化がほとんどなく159Kという幅広い温度領域で不整合相が存在するのも特徴である。X線回折実験^{15,16)}により T_3 以下において($h/2 k/2 l/3$)、 T_4 以下において($hk0$): $h+k=\text{odd}$ を特徴付ける反射が観測されている。超格子反射の存在からcellはI相: $a_0 \times b_0 \times c_0$ 、III相: $a_0 \times b_0 \times 3c_0$ 、IV相及びV相は $2a_0 \times 2b_0 \times 3c_0$ となる。ここで a_0 、 b_0 、 c_0 はI相のunit cell vectorを表わす。

b). 誘電率

山口ら^{17,18)}は T_p 、 T_c 、 T_3 、 T_4 、56K及び10K付近に誘電率異常を観測をし、III相以下 a 軸方向のferroelectric、IV相 b 軸方向のantiferroelectric、V相 c 軸方向のferroelectricであることを報告した。さらにKleefら¹⁹⁾は T_3 、 T_4 の異常に温度履歴が観測されず、ともにソフトモードが寄与していることを示唆した。Sawada²⁰⁾は T_c 以下においてtriple hysteresis loopを観測し、 T_c 以下において強誘電性を示すと言われていたのは実際フェリ誘電性であると報告した。さらに誘電率及びDTAの結果、 T_1 においては温度履歴が観測されず、 T_c においては観測され、前者を二次、後者を一次と結論付けた²¹⁾。

c). フォノン

N-INC相転移に寄与すべき二重縮退モードはoverdampでソフト化は観測されず¹³⁾ order-disorder typeの相転移と考えられていた。しかし、ラマン散乱より低温において Rb_2ZnCl_4 同様²²⁻²⁵⁾ N-INC相転移以下において全対称モードである A_1 モード((a,a) , (b,b) , (c,c))と位相モードである B_2 モード(a,c)が観測された²⁶⁾。さらに T_3 以下ではソフト化する $b(c,c)a$ モードが観測され²⁷⁻³⁰⁾ 高温側ではモードが観測されなかったことより、 T_3 以下はunitcellがdoubleではないかという報告がなされた。さらにこのdoubleは⁸¹ Br NQRによる実験によっても示唆された^{31,32)}。

d). 構造

I, II, III相は他の多くの硫安系強誘電体同様、高温側から $Pm\bar{c}n$, INC, $P2_1cn$ 構造をとる。 T_3 に相当する転移点は Rb_2ZnCl_4 、 K_2ZnCl_4 等でその存在が報告されているが、この転移点以下には1つの相しか存在せず、 T_3 以下2つの相が存在する物質は Rb_2ZnBr_4 と Rb_2CoBr_4 しか報告がない^{18,33)}。1つしか相が存在しない物質においては最低温相の構造は $C1c1$ ³⁴⁾とされているが、 Rb_2ZnBr_4 においてははっきりしていない。予想としてIV相は $P2_1cn$ ^{15,35)}、INC^{7,31)}、 $C1c1$ ¹⁶⁾、 $P112_1$ 、V相は $P1c1$ ¹⁵⁾、 $P2cm$ ¹⁵⁾、 $C1c1$ ⁹⁾、 $P1$ ¹⁶⁾とされている。またDvorak³⁶⁾らによって群論からIV相における可能な空間群は $P11b$ 、 $C1c1$ 及び $P1$ と報告されている。

e). その他

静水圧をかけた実験³⁷⁾により140Kから210Kの変調構造の変化が報告されている。結果はANNNIモデルによって示されたdevils' staircaseを支持するものであった³²⁾。

3. 本研究の目的及び概要

本研究においては上記の Rb_2ZnBr_4 について大きく分けて2つの視点から構造と相転移について中性子回折、放射光回折並びにX線回折を用いて実験を行なった。

a). 低温相転移とソフトモードについて

2節で述べたように Rb_2ZnBr_4 は多くの研究者によって研究されている。しかしながら T_3 以下の構造及び T_3 , T_4 の相転移のメカニズムは今だ不明確である。これらのことを中性子回折、放射光回折並びにX線回折実験により明らかにすることを目的とした。

T_3 以下においてラマンによりモードは観測されているがこの手段が測定可能なのは Γ 点のみで高温側および分散関係は測定不可能である。さらにこれらのモードは低いことが予想され高エネルギー分解能を持つ冷中性子装置が必要である。構造という点では低温にあるIV, V相は変化が小さく回折による違いはまだはっきりしていない。以上の事を明瞭にするためには冷中性子源を用いた高エネルギー分解能回折装置、高強度及び高分解能の放射光回折計が必要であり、これらの装置を用いて実験を行なった。

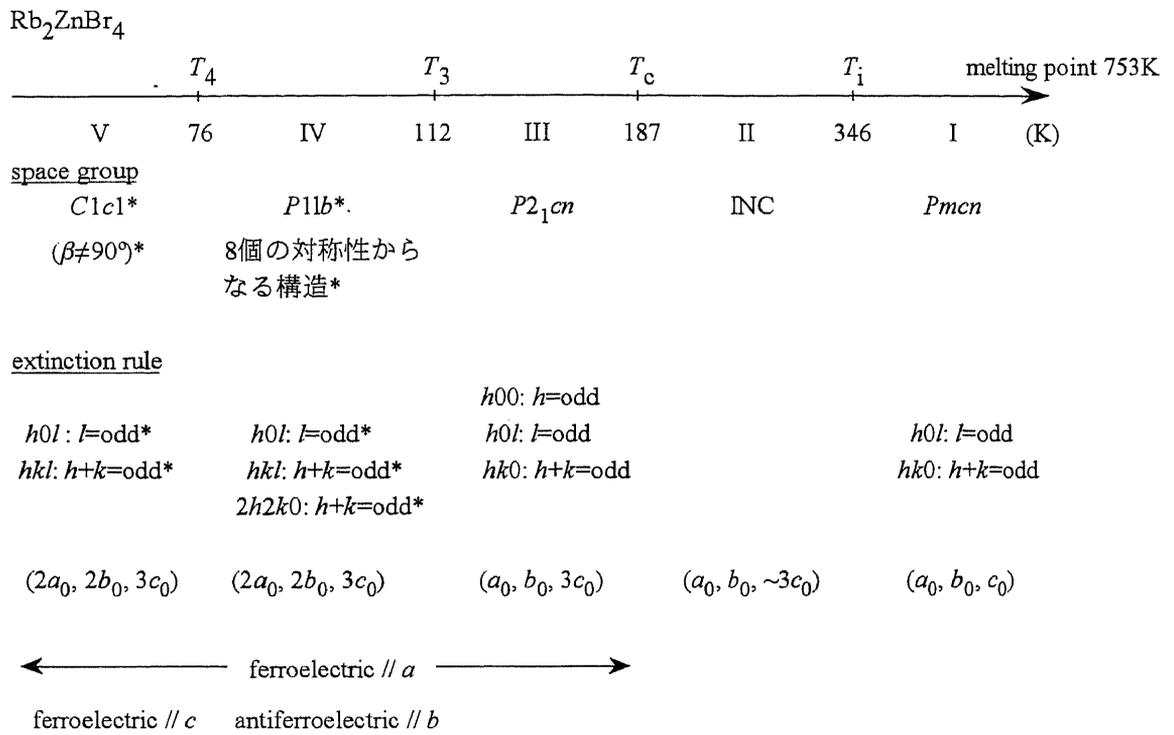
b). 位相モードと振幅モードについて

1977年の K_2SeO_4 におけるN-INC転移の発見を契機に誘電体の不整合相の研究は飛躍的に進んだ。その後今日まで、misfit parameterのピン止め、高次整合相、discommensuration (DC)構造、DCの生成・消滅のkinetics、格子振動モード等の研究が進んでいる³⁸⁾。 K_2SeO_4 のN-INC相転移はdisplacive typeで高温側からソフト化したフォノンが低温側で位相モードと振幅モードに分かれ、不整合相では位相モードはGoldstone modeとなる³⁹⁻⁴¹⁾。 Rb_2ZnBr_4 も同様な不整合相が存在するが、他の硫酸系強誘電体同様⁴²⁻⁴⁶⁾、臨界散乱とDebye型の誘電分散を示す事よりN-INC相転移はorder-disorder typeと信じられており、ソフトモードの寄与は無いと考えられていた(参考までにdisplacive typeと言われている K_2SeO_4 もDebye型の誘電分散を示す⁴²⁾)。しかし、ラマン散乱によって低温においてこれらのモードが測定されている²⁸⁾。高温側においてはoverdampし、ソフト化するモードは観測されていない。ラマン散乱は Γ 点のみしかできないため、高温側のモードは観測不可能である。また理論的には分散関係において不整合相では Γ 点より 3δ ずれたところにgapをもったモードが存在するが、中性子回折により実際観測された例はない^{10,32,47,48)}。そこで、中性子非弾性散乱を用いて Rb_2ZnBr_4 はorder-disorder typeといわれているがフォノンの寄与があるのかどうか、実際観測されるなら分散を測定し不整合相においてgapを持ったモードが観測されるかどうか、不整合相において位相モードは本当に値を持たないのか？という目的で実験をおこなった。なお付録Aに位相モードと振幅モードの説明を記す。

議論しているモードは主に2meV以下でありこれらを観測できる中性子回折装置が1990年に日本原子力研究所にでき、ようやく、日本でも測定できるようになった。本研究はこの装置の有効性を十分に活かした実験と言える。

なお、報告された56Kの異常は本研究(回折)、比熱等^{49,50)}において全く変化が観測されなかった事、この異常の原因はsurface pinning, impurity pinning, 結晶内部の水, ferroelectric domainの変化により生じたものと予想される事より、相転移点とは見なさず議論はしない^{15,16)}。さらに10Kの異常は用いた冷却装置の冷却可能温度範囲を満たさない(つまり10Kまで下がらない)ことより議論の対象外とする。

本論文は第二章において各回折実験に関する手段、実験条件並びに実験に用いた結晶の育成について述べる。第三章では「低温相転移について」と「N-INC相転移について」という2つsubsectionに分け、それぞれのテーマに関する結果を個別に示す。第四章では考察として低温相転移とソフトモード、低温相(IV相、V相)の構造、位相モード・振幅モード並びに二重縮退モードについて詳細に述べる。第五章は総括として本研究内容のまとめを記す。



* our results

Table 1. Rb_2ZnBr_4 の相図

第二章 実験手段及び実験条件

1. 中性子回折実験

中性子回折実験は茨城県東海村にある日本原子力研究所の研究用原子炉（改造3号炉 JRR-3M）に設置されている中性子散乱実験設備を用いた(Fig. 2.1)⁵¹⁾。guide hallに設置されている高エネルギー分解能三軸型中性子分光器(ビームポートC1-1, 通称HER High Energy-Resolution Triple-Axis Spectrometer, Fig. 2.2)及びreactor hallに設置されている汎用三軸型中性子分光器（ビームポート4G, 通称TAS Triple-Axis Spectrometer, Fig. 2.3)を使用した。これらはともに三軸型分光器であるが入射される中性子が4Gにおいては熱中性子であり、C1-1は冷中性子であるためにそれぞれ測定条件が異なる。これらの装置を目的に合わせて使い分けて行なった。

1-1. 日本原子力研究所の研究用原子炉

改造3号炉JRR-3Mは平成2年3月に高性能汎用研究炉として臨界に達し、最大熱出力20MWで利用運転されている¹⁾。炉型式は低濃縮ウラン軽水減速冷却プール型を採用し、²³⁵Uを濃縮した濃縮ウランを燃料としている。原子炉内で発生した熱中性子は原子炉炉室内(reactor hall)の実験装置へは実験孔(beam hole)により導かれる。このJRR-3Mの特徴として液体水素等の低温減速体を備えており、Niを蒸着したガラスからなる中性子導管により中性子を光のように全反射させながら損失少なく実験利用棟(guide hall)に導き冷中性子を用いた実験が行われている。

a). 中性子三軸回折計

中性子三軸回折計の原理図をFig.2.4に示す。reactorから放出された中性子は1st collimatorを通りPG(0 0 2)のmonochromatorによって単色化され、さらに2nd collimatorを通過し、サンプルに当たる。Braggの法則により反射された中性子は3rd collimatorを通過したのちPG(0 0 2)のanalyzerによって反射され、4th collimatorを経て³Heのカウンターによって計測される。C1-1も4Gも同一原理であるが、C1-1には2nd collimatorは存在しない。 $\lambda/2$ の影響をさけるためのfilterをC1-1においてはmonochromatorとsample tableの間にBeを、4Gにおいては1stと2nd collimatorの間にPGのfilterを使用している。これらfilterを用いることにより $\lambda/2$ による反射強度を使わない場合と比べて1000分の1以下に下げることができ、低いモードを測定する時には非常に有効である。しかし、 $\lambda/2$ による反射強度と同様に元々の λ からの反射も7割ぐらゐに強度が下がるため実験目的に応じて使用するものである。

b). 高エネルギー分解能三軸型中性子分光器(C1-1)

本装置はC1-1冷中性子導管の第一ビーム孔に設置された三軸型中性子分光器であり、冷中性子導管から得られる長波長ビームを用いて、非弾性散乱を高いエネルギー分解能で効率良く測定をする装置である。性能としてエネルギー分解能0.2-0.06meV、energy transfer 0.1-3.8meVである。

c). 汎用三軸型中性子分光器(4G)

本装置は改造3号炉実験孔4Gに設置された汎用の非偏極三軸型中性子分光器である。標準的な回転シールドタイプの空気浮上型分光器でmonochromatorも焦点可変収光型を使用。入射中性子は80meV-5meV、波長で言うと $6.21\text{\AA}^{-1}\sim 1.55\text{\AA}^{-1}$ が測定可能であり主に熱中性子領域での実験目的のために使用する装置である。

d). 実験条件

C1-1においては2meV以下の低エネルギーのモードを測定するため入射 $k_f=1.55\text{\AA}^{-1}$ とし、低いモードを測定するため $\lambda/2$ の影響を除くべくBe filterを用いた。この装置は3rd 及び4th collimatorしか使用していないが、incoherent scatteringの半値幅は0.21meVと非常に良い。4Gにおいては6meV以下のエネルギーを測定するために入射 $k_f=2.57\text{\AA}^{-1}$ とし、 $\lambda/2$ の影響をさけるためにPG filterを用いた。測定法は全てconstant Q scanによって行い、長時間測定をすべき非弾性散乱に関しては150秒scanを繰り返し行ない、その和を結果とした。用いた実験条件をTable 2.1に示す。低温実験ではCTI冷凍機を使用、高温実験では北海道大学の武貞正樹さん製作の簡易電気炉を使用した(Fig. 2.5)。サンプルはアルミニウム製のサンプルホルダーの中にHe gasと共に密封した。サンプルホルダーの密封面には低温実験ではインジウム、高温実験には鉛を用いた。通常インジウム線が使用されていたが、融点429.6Kで高温実験には不向きである。そこで柔らかく、融点がある程度高く、手に入りやすいものとして鉛線を採用した。鉛自体、融点は600.5Kとそれほど高いとは言えないが本研究においては十分な温度である。電気炉はアルミニウムできており、この融点は933.4Kと高いが、温度が高くなると酸化あるいは酸化被膜を生じるために炉内を真空引きにし、炉上に伝わる熱を冷却するためにファンを設置して実験を行った。温度コントロールは千葉大学理学部の野田教授によって開発されたTEMCON-IV systemによって温度精度 $\pm 0.1\text{K}$ で行われた。

得られてデータは分解能関数を考慮に入れたLorentzian distributionを用いてfitting及び解析を行なった。なおブリルアンゾーンと測定領域との関係を付録Bに示す。

1-2. 低温相転移(112,76K)に関する測定条件

非弾性散乱実験はC1-1を使用し、サンプルをc軸を立て、 a^*b^* 面内において測定を行った。Table 2.2に散乱図を示す。ここで黒丸はIII相において存在するBragg反射を表わし、白

丸はIV相に相転移することにより出現するsuperlattice反射を表わしている。acoustic modeに関しては(2.5 2.5 0)、optical modeに関しては(0.5 4.5 0)反射に関して行った⁵²⁻⁵⁴⁾。経験的にBragg点近傍においてはacoustic modeが、消滅則により存在しない反射近傍においてはoptical modeが観測されやすいことよりこれ等の点を採用した。ちなみに(2.5 2.5 0)及び(0.5 4.5 0)はIV相以下において強いsuperlattice反射となる。本文中では断りがない限りopen-open -80'-80'というcollimationという条件を用いたものとする。

弾性散乱実験は低温相での弱い反射の測定及び広い q 空間での多くの反射の測定を行なうために波長 λ が短く強度の強い4Gにて実験を行なった。

1-3. N-INC相転移(346K)に関する測定条件

サンプルは b 軸を立てて、 a^*c^* 面内において測定を行った。Table 2.3に散乱図を示す。ここで黒丸はI相において存在するBragg反射を表わし、白丸はII相に相転移することにより出現するsuperlattice反射を表わしている。本来II相はINC相だが図面上、整合相の位置1/3に表わしている。分解能関数と分散関係に対するfocus, defocusの関係より、測定範囲は室温以下において(2 0 0)-(2 0 1/3), (2 0 2/3)-(2 0 1), (2 0 4/3)-(2 0 5/3)の3つの範囲を測定し、室温以上においては(2 0 0)-(2 0 2)及び(4 0 0)-(4 0 2)の範囲を測定した⁵²⁻⁵⁴⁾。室温以下の測定にはC1-1、室温以上の測定には4Gを使用した。4Gではエネルギーの高いモードを観測する目的のため入射エネルギーの高い、つまり波長 λ をC1-1の場合と比べ短いものを使用したため強度は強いが分解能が落ちている。これはcollimationによって改善されるが今回は強度を優先し、分解能は1meV前後となる条件を取った。

2. 放射光回折実験

IV相とV相の変化は小さく比熱、自発分極における変化は報告されているが、回折実験による変化はまだはっきりしていない。X線回折における実験では強度が足りず、はっきり変化が観測されなかった。そこで、茨城県つくば市にある高エネルギー物理学研究所のシンクロトロン放射光実験施設(Photon Factory, PF)の六軸回折装置BL-4C(Huber 5020.4)を用いてIV相とV相に違いを発見そしてその違いを測定するために実験を行なった(Fig. 2.6)。この装置のメリットはシンクロトロン放射光を使用しており強度が従来のX線源と比べて2~3桁強度が強く平衡性が良いという点につきる。さらにmonochromatorとしてdouble Si(1 1 1)を用いており、 $\lambda/2$ や $\lambda/3$ の影響をほぼ考えなくて良いことである。用いた波長は試料の透過能と放射光のスペクトル及び測定したい指数領域を考慮し1Å、入射ビームは2nd monochromatorをbentすることによりfocusを施し、サンプル位置で1mm×1mmのビームサイズとなるようslitを調節した。サンプルは a , b , c 軸をおよそ1mm×2mm×3mmに整形したものをを用いた。測定方法としては、サンプルの1軸を立て、残りの面内を振動させることにより反射の変化をIP(imaging plate)⁵⁵⁾を用いて観測することとし、変化が観測された

ならその変化量を測定する事とした。今回用いたIPは輝尽蛍光体(BaF(Br, I): Eu²⁺)の微結晶を高密度充填塗布した柔軟なフィルムで5桁以上のダイナミックレンジを持つ。放射光を用いた場合、回折波の強度は4~5桁にまたがる事が多く、これらを1枚のIP上に記憶でき、読み取り装置によってデジタル管理ができる点より、従来のX線フィルムに取って変わるX線検出器として現在良く使われているものである。今回は小さいと思われるIV相とV相の変化を観測するためにこの広いダイナミックレンジを持つIPを利用した。

3. X線回折実験

一章で述べた様にIV及びV相はそれぞれ晶系orthorhombic, monoclinicと言われているがはっきりしていない。そのためX線回折系を用いて低温相の角度 α , β , γ の測定を筑波大学物理工学系大嶋研究室にて行なった。X線発生装置は回転対陰極型の理学電気RU-300 (最高出力60kV, 300mA)を使用した。回折系はHuber社のoff center型四軸回折装置(422+511.1)を用いた(Fig. 2.7)。Moをターゲットとして用い、高分解能を得るためにGe(1 1 1) monochromatorにより単色化したMo-K α_1 (0.70926Å)を入射X線源として使用した。Mo-K α_2 はGe monochromatorから110mm離れたところにおいた0.2mm×0.2mmのdivergent slitによってcutし、さらにbackgroundを下げるために180mmの位置に同様なdivergent slitを置いた。低温装置としてAir Products社製のDisplexを用い、室温から20Kまでの測定を行った。温度制御は原研での実験同様 TEMCON-IV systemにより ± 0.1 Kの誤差の範囲でコントロールした。測定方法としては a , b , c 軸をそれぞれ1, 2, 3mmにcutした単結晶を用い、1軸を立て残りの面内の反射を ω -scanで測定することにより角度を求めた。なおFig. 2.7は今回用いたslit系による入射settingではなくcollimatorを用いた入射settingを表わした写真である。

4. 結晶の育成

結晶は添川理化学株式会社製の99%RbBrと99.9%のZnBr₂からなる水溶液を308Kの水溶液蒸発法により結晶を育成した。本来Rb₂ZnBr₄は化学量論比で言うとRbBrとZnBr₂を2:1-であるがRbBrは水に対して発熱反応であり、一方ZnBr₂は吸熱反応のため、結晶化しにくいであろうZnBr₂の成分を増やし1:1で仕込んだ。経験則ではあるが、過去に著者が育成させた硫安系強誘電体Rb₂ZnBr₄, Rb₂ZnCl₄, (NH₄)₂ZnBr₄及び(NH₄)₂ZnCl₄に限っては化学量論比の2:1より1:1の方が良質で大きい単結晶が得られている^{56,57}(前2つの結晶は化学量論比の2:1でもA₂BX₄タイプの単結晶が出来るが、後2つの結晶は化学量論比では真の単結晶は出来ない)。放射光回折実験及びX線回折実験においては大きな結晶は必要ないが、中性子回折実験では強度は体積の大きさに比例するため大きな結晶が必要である。中性子回折実験用としてはおよそ3カ月を要し13cm³と6.9cm³を始め、多くの大きな結晶を作ることができた。得られた結晶は無色透明で b 軸垂直なへき開を持ち、弱い潮解性を示した。Fig. 2.8に13cm³の方の結晶の概要図を示す。結晶面としては主に(0 \pm 1 0), (\pm 1 \pm 1 0), (0 \pm 1 \pm 1)か

らなっており、 c 軸から見ると pseudo-hexagonal を満たしている ($b \cong \sqrt{3}a$)。 6.9cm^3 の方は結晶面は同一であるが c 軸に長い六角柱 (擬円柱) の形をしている。また、この物質は c 軸を主軸として 3 つの domain からなる 60° twin が存在する可能性があるが、それぞれ c 軸垂直となる結晶の角を切り出し、偏光顕微鏡及び X 線回折を用い、単結晶であることは確認した。最近、 K_2ZnCl_4 の結晶水による相転移の影響が議論されており⁵⁸⁾、この影響を防ぐ目的で実験を行なう前に 393K で 10 時間アニールを施した。 13cm^3 のサンプルは a^*c^* 面内の測定、 6.9cm^3 のサンプルは a^*b^* 面内の測定に使用した。なお、中性子弾性散乱実験用には一辺 5mm の立方体に整形したものを使用した。

装置名	C1-1	4G
入射	1.55\AA^{-1}	2.57\AA^{-1}
collimation	open-open-80'-80' open-open-40'-40'	40'-40'-40'-40' 20'-20'-20'-20'
用いたfilter	Be	PG
Bragg反射のFWHM	0.42°, 0.35° 0.33°	0.41° 0.18°
incoherentのFWHM	0.18meV 0.06meV	0.96meV 0.31meV
測定面	非弾性 a^*b^* 面	非弾性 b^*c^* 面 弾性 a^*b^* 面
用いたサンプル	非弾性 13cm^3	非弾性 6.9cm^3 弾性 0.125cm^3

Table 2.1 中性子回折計の実験条件

Bragg反射及びincoherentのFWHMの上段、下段の値はそれぞれcollimationの条件下での値を表わす。

JRR-3M FLOOR LAYOUT

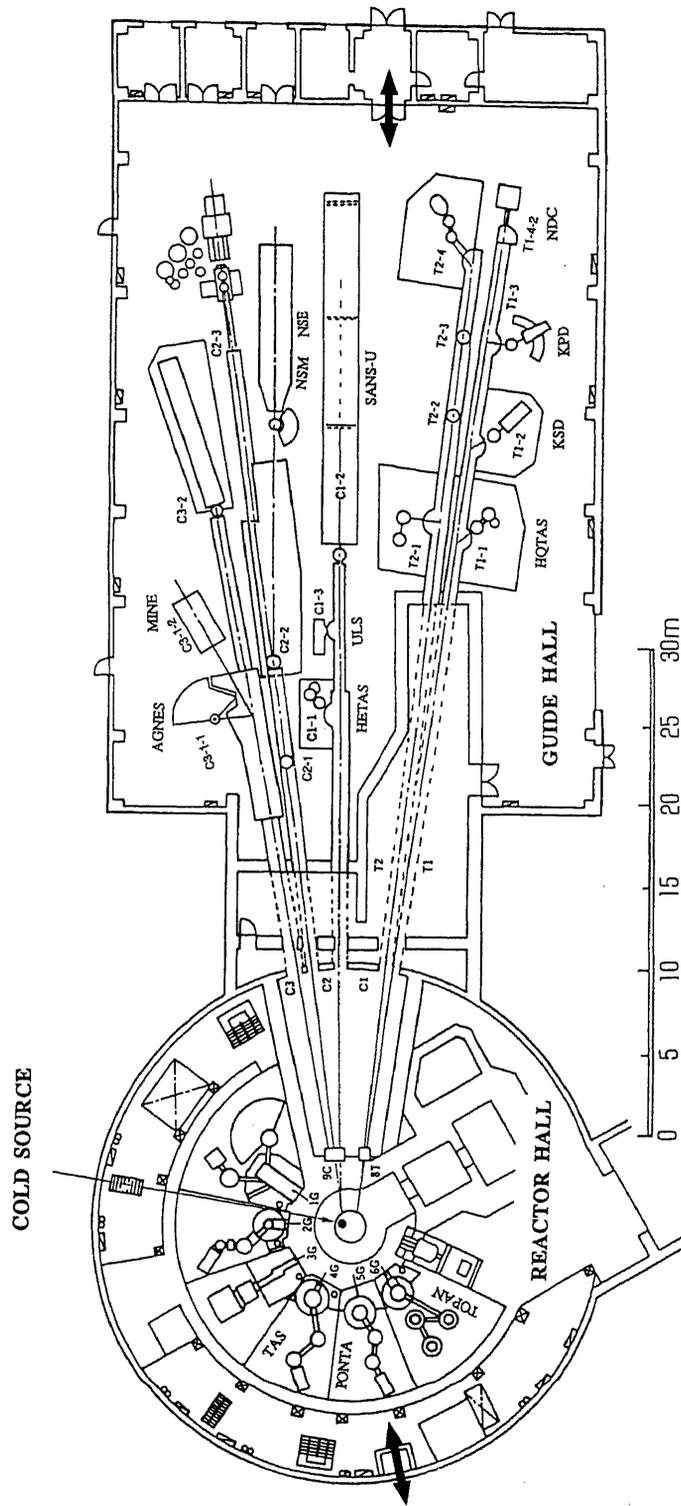


Fig. 2.1 日本原子力研究所研究用原子炉JRR-3Mの平面図

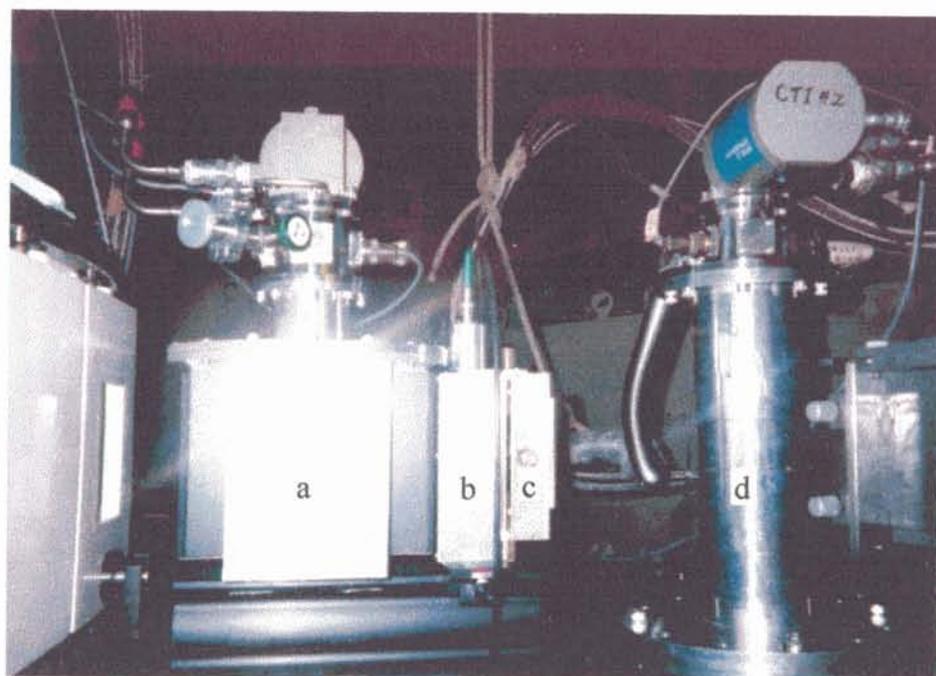
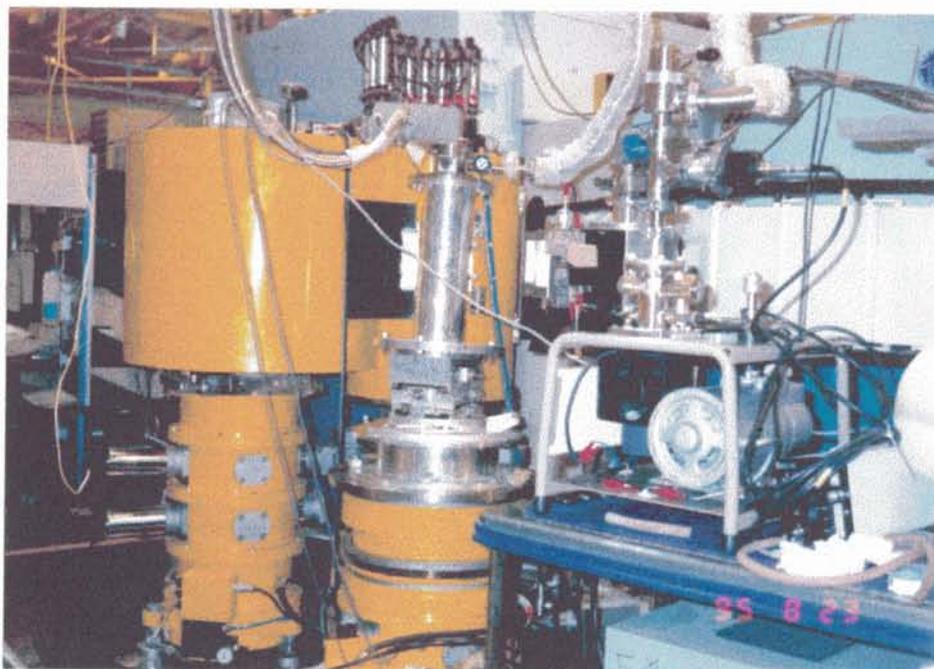


Fig. 2.2 高エネルギー分解能三軸型中性子分光器(C1-1)
下図は左からBe filter(a), monitor(b), 手動slit(c), CTI冷凍機(d)



Fig. 2.3 汎用三軸型中性子分光器(4G)
(上図は側面から、下図は上方からの写真)

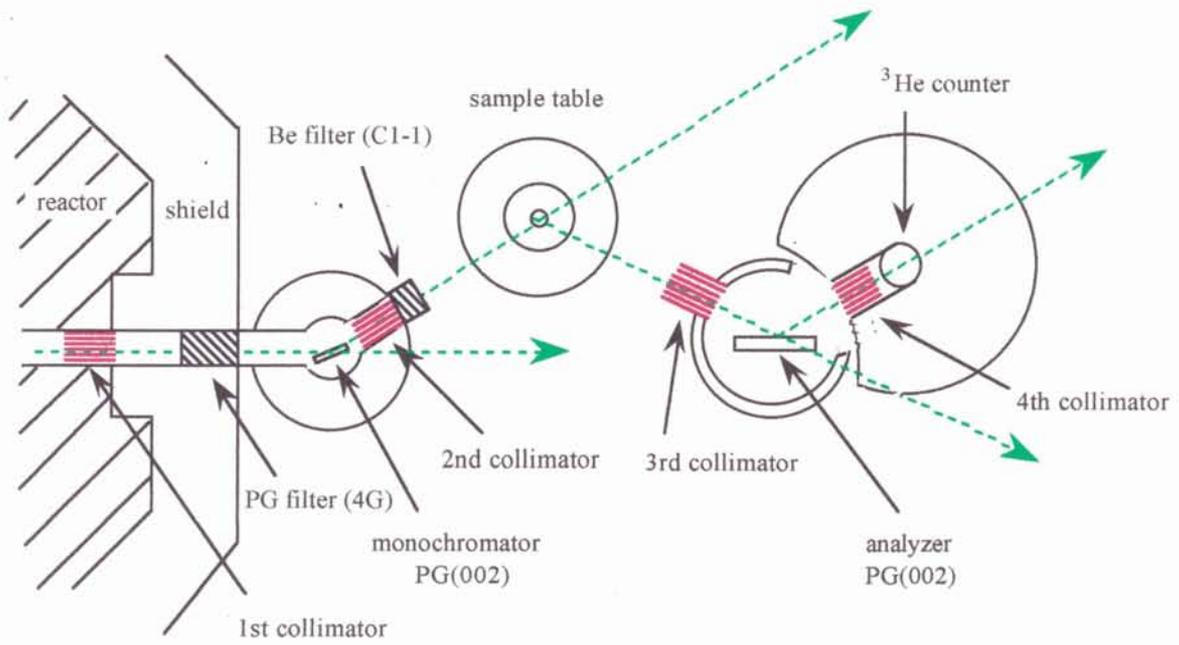


Fig. 2.4 中性子三軸回折計の原理



Fig. 2.5 簡易電気炉(武貞正樹氏作製)

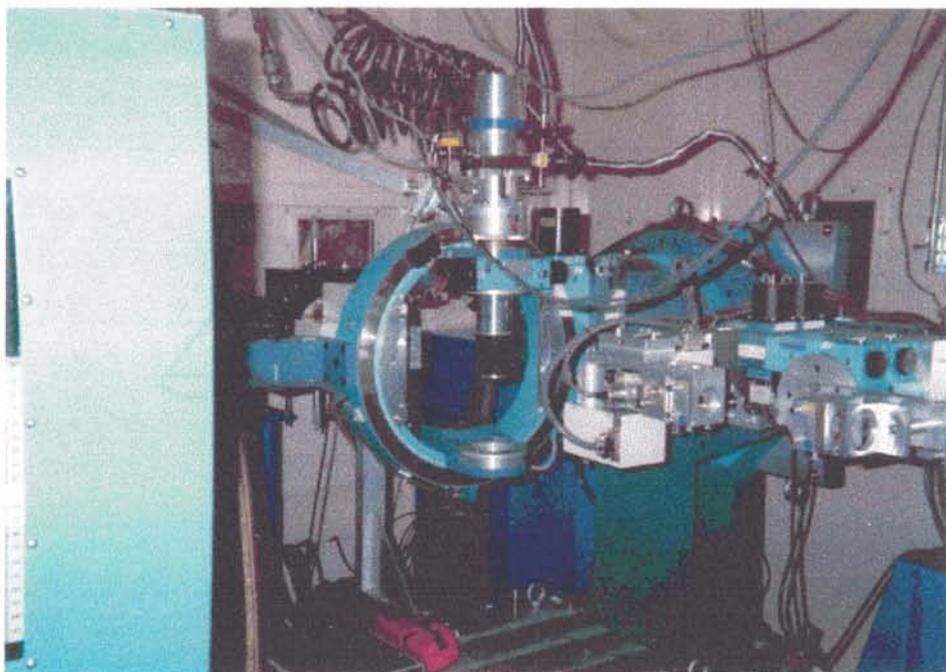


Fig. 2.6 高エネルギー物理学研究所シンクロトン放射光施設
六軸回折装置BL-4C



Fig. 2.7 筑波大学物理工学系大嶋研究室
Huber四軸回折装置

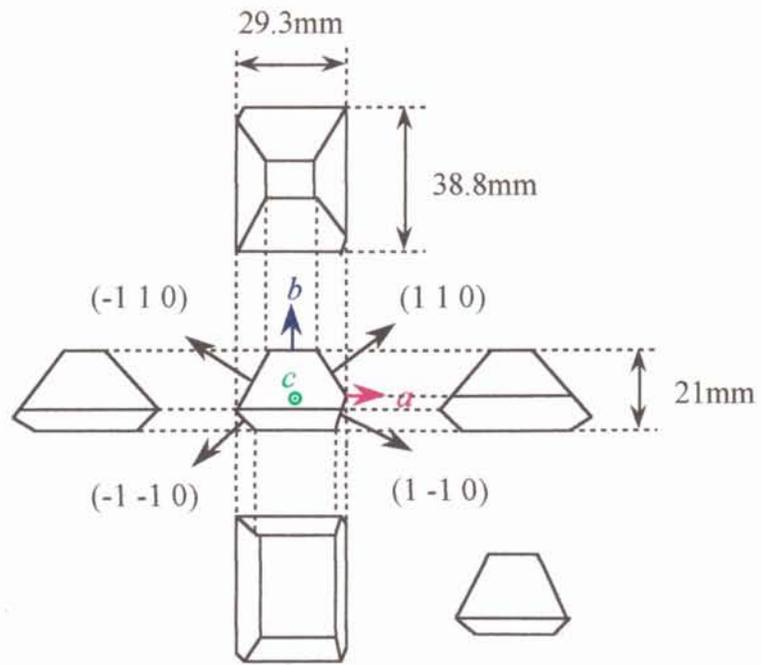


Fig. 2.8 中性子回折実験用サンプル

第三章 実験結果

1. 低温相転移(112, 76K)について

1-1. 中性子非弾性散乱実験

Fig. 3.1及び3.2に130Kにおける($\xi \xi 0$)方向の分散関係及びconstant Q scanの測定結果を示す。Fig. 3.1において $\xi=0\sim 0.5$ は($2+\xi 2-\xi 0$)の測定結果、 $\xi=0.5\sim 1$ は($1-\xi 4+\xi 0$)の測定結果を示す。以下前者の測定範囲をacoustic area、後者の測定範囲をoptical areaと呼ぶ。optical areaにおいてモードは2つ観測され、このうち一方はS点付近で、もう一方は Γ 点($\xi=1$)において強度maxとなることよりこれらのモードはanticrossingしていることがわかる。以下前者をLow-1 mode、後者をHigh-1 modeと呼ぶ。 T_4 より高い温度範囲で2つのモードが観測されたがこのうち低いモードLow-1 modeの温度変化をFig. 3.3に示す。これよりLow-1 modeは T_3 に向け、ソフト化することが明瞭にわかる。実線は面間力を考慮した関数

$$\begin{aligned} (\text{Energy})^2 &= \sum_n F_n (1 - \cos(n\pi\xi)) \\ &: n = 1 \sim 6 \end{aligned} \quad (1)$$

にてfittingしたものである^{59,60})。ここで F_n は $nb/4$ 離れた面間に働く実効的な力の定数であり、最小二乗法により得られた値をFig. 3.4に示す。もう一方のHigh-1 modeの温度変化をFig. 3.5に示す。これはS点ではLow-1 modeとの分離が難しく、fitting処理をせずに変化がはっきり見えた(0.35 4.65 0): $\xi=0.65$ での結果である。下から n 番目のデータは $n \times 100$ counts分だけ y 軸に関する原点を移動している。ここで矢印がHigh-1 modeを表わし、Low-1 mode同様に $T_3=112\text{K}$ に向けてsoft化しているが凍結することなく、 T_3 以下で若干のhard化を示す事よりこのモードは T_3 及び T_4 における相転移には寄与しないモードであることがはっきりした。

T_3 以下の結果をFig. 3.6(a), (b) に示す。 T_3 以下においてはこのS点は Γ 点となる。このようにsharp&broadなピークで表わされる2つモードが観測された。以下これら2つのモードで高いエネルギーを持った方をHigh-2 mode、低いエネルギーのモードをLow-2 modeと呼ぶことにする。このS点においてHigh-2 modeは非常に弱くbroadだが、 $\xi=0.55$: (0.45 4.55 0)を見ればわかるように離れるに従って強く観測された。このLow-2 modeは T_4 以下において明瞭に観測されたものであり、これが必ずしも T_3 の相転移に寄与しているとは言い切れない。 T_4 においてsoft modeを示唆した研究者¹⁹⁾もいた。そこでcollimationの条件をopen-40'-40'にしてIV相において測定を行った。その結果をFig. 3.6(c)に示す。明らかにIV相においてもLow-2 modeは存在し、 T_4 でのフォノンの寄与 (Low-2 modeの凍結) は観測されなかった。Fig. 3.7に観測された4つのモードのS点における温度変化を示す。このうちLow-1, High-2, Low-2 modesはそれぞれ関数

$$Energy = A(T - T_3)^{1/2} : \quad (2)$$

$$Energy = A(T_3 - T)^{1/2} : \quad (3)$$

$$Energy = A(T_3 - T)^B : \quad (4)$$

によってfittingしたものであり、 T_3 は定数として与え、 A の値はLow-1, High-2, Low-2 modes においてはそれぞれ0.099, 0.181, 0.015いう値を、 B は0.84という値を得た。Low-2 mode に関しては(3)式を用いた場合あまり良い一致が得られなかった。

Fig.3.8に50Kの分散関係を示す。Low-2とHigh-2 modeの他に高いモードが観測されたがこれは温度が下がり弱くなったHigh-1 modeと思われる。 $\xi=0.5$ のS点及び $\xi=1$ の Γ 点から新たにTAが観測されている。S点はIV相以下から Γ 点と等価となりTAが観測されるようになった。一方 $\xi=1$ の Γ 点はV相から出現する反射(第三章1-3節 参照)である(0 5 0)反射に対応するためにV相においてTAが観測された。そこでこの(0 5 0)反射付近でモードの変化を探したがそれらしき変化は観測されなかった。

1-2. 中性子弾性散乱実験

Fig. 3.9に a^*b^* 面内のBragg反射及びIV相から出現するsuperlattice反射の回折強度の平方根の比 $F(1)/(F(1)+F(2))$, $F(2)/(F(1)+F(2))$ の温度変化を示す。 $F(1)$, $F(2)$ はそれぞれ、

$$F(\pm h \pm k 0) = \sqrt{I(\pm h \pm k 0)} \quad (5)$$

$$F(1) = \frac{(F(h k 0) + F(-h - k 0))}{2}, \quad F(2) = \frac{(F(h - k 0) + F(-h k 0))}{2} \quad (6)$$

と定義し、ここで $I(\pm h \pm k 0)$ は面内の反射 $(h k 0)$, $(h - k 0)$, $(-h k 0)$, $(-h - k 0)$; $h, k > 0$ の積分強度を表わす。積分強度は構造因子の二乗に比例することより(5)式を仮定したが、実際は吸収補正、消衰補正等が必要である。ここでは象限は異なるがIII相において等価である $(\pm h \pm k 0)$ 反射に限ること、用いたサンプルが小さい立方体より、補正項としての係数は同一と見なし一切の補正は行なわなかった。よって $(\pm h \pm k 0)$ 反射に限った強さの議論をし、他の指数の反射との対比は行なわないこととする。なお、(6)式を用いた理由は第四章1-2-3節で説明をする。

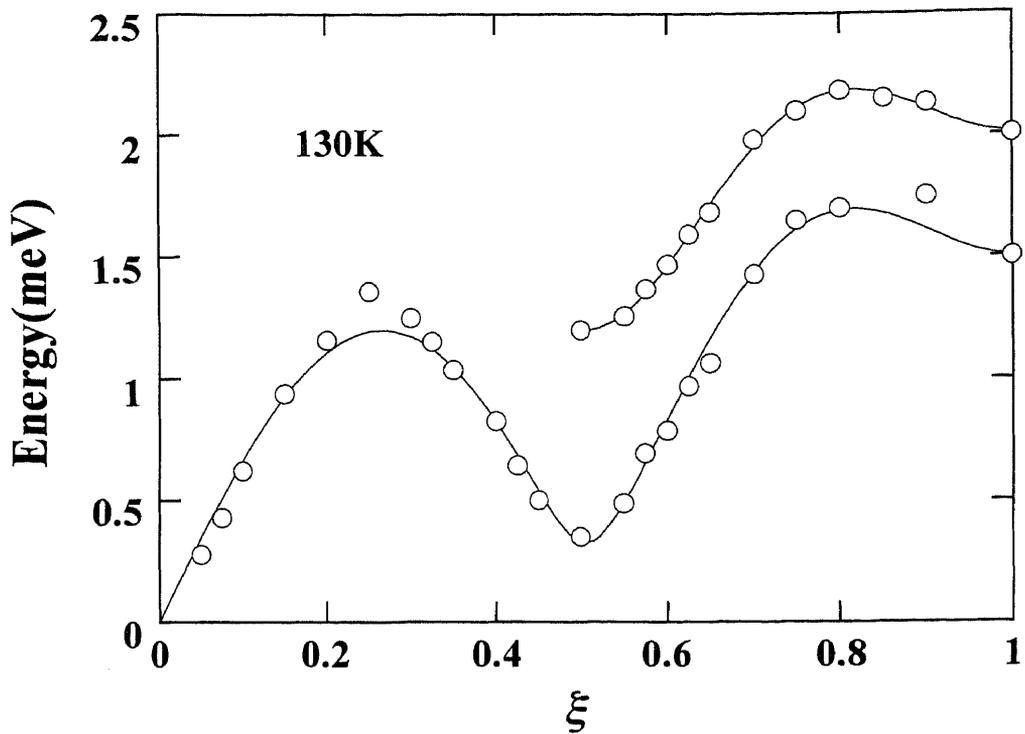


Fig. 3.1 $(\xi \xi 0)$ 方向の130Kの分散関係:
 acoustic area $(2+\xi^2-\xi^2)$: $\xi < 0.5$, optical area $(1-\xi^4+\xi^2)$: $\xi \geq 0.5$

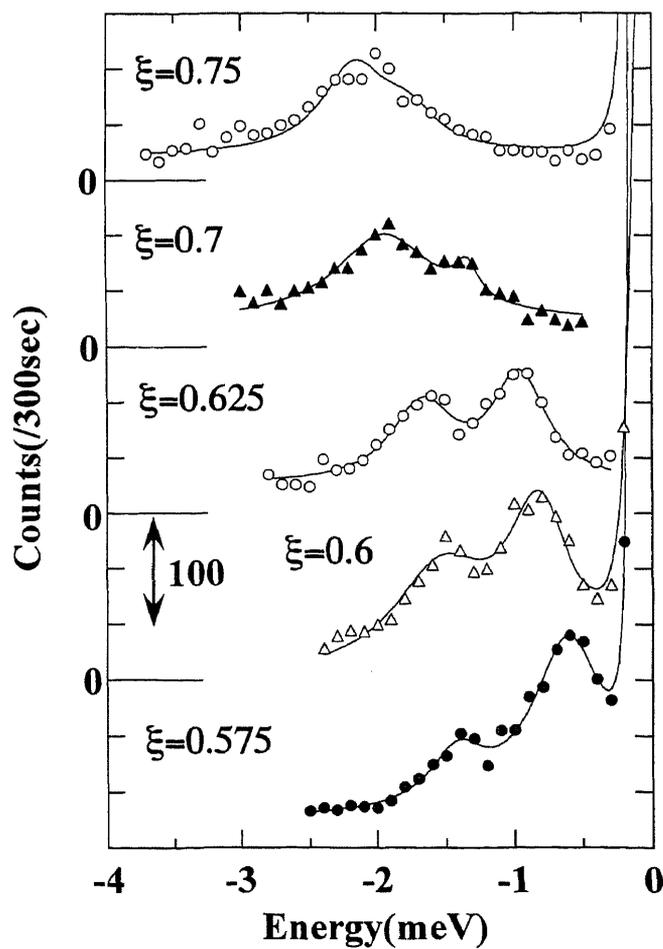


Fig. 3.2 optical areaにおけるconstant Q scan

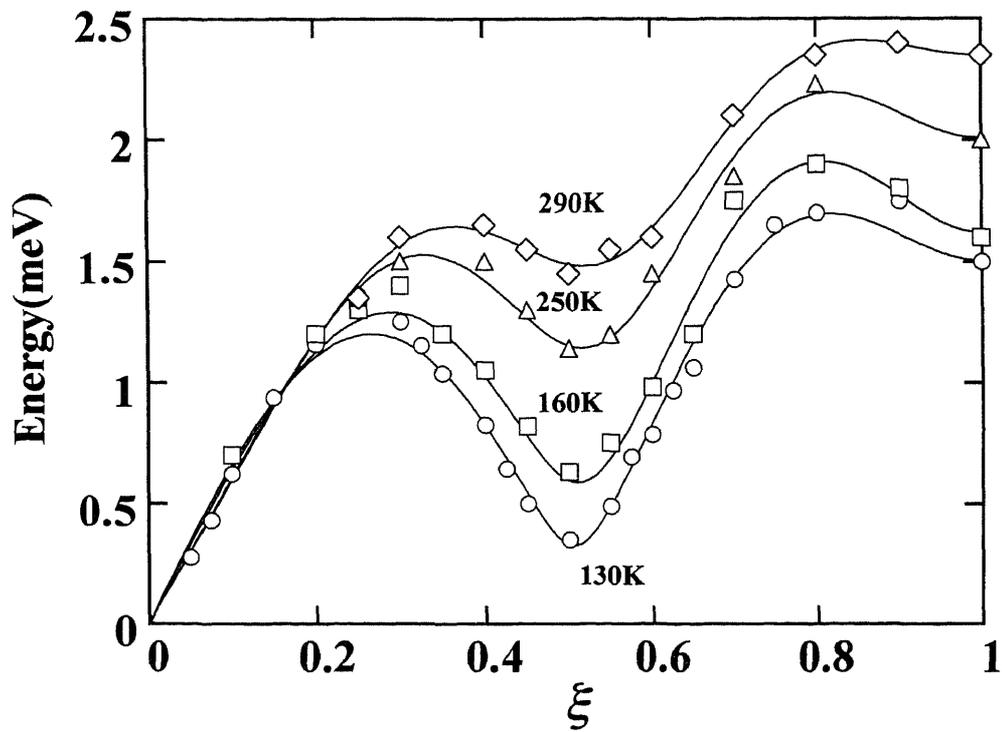


Fig. 3.3 ($\xi \xi 0$)方向のLow-1 modeに関する T_3 以上における分散関係

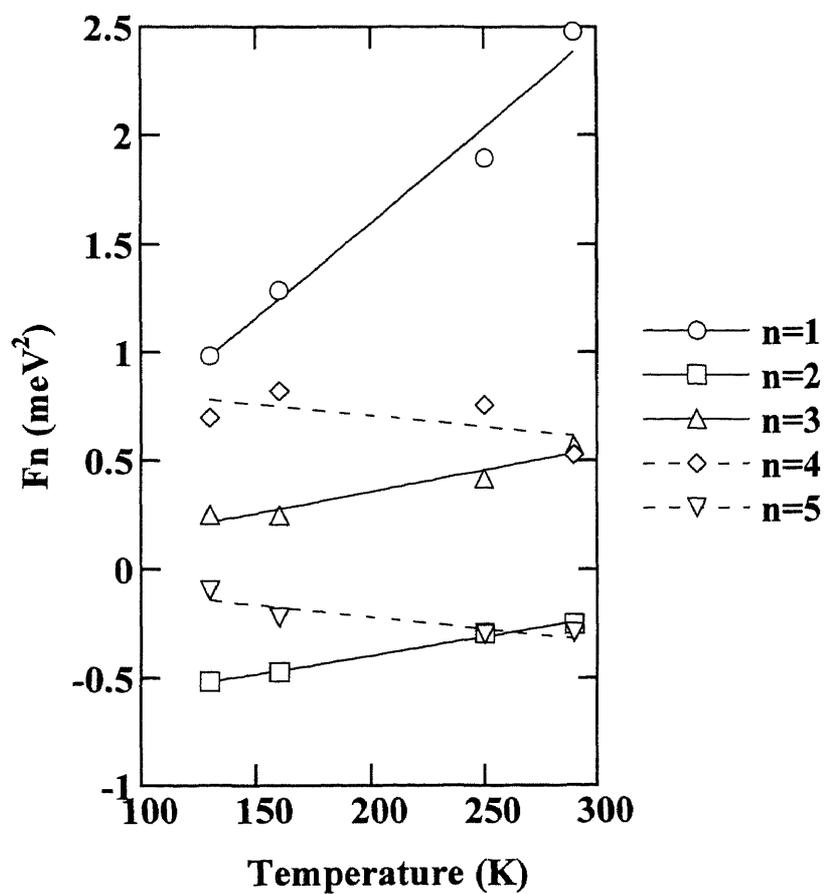


Fig. 3.4 first-fifth neighbor interlayer force constants の温度変化

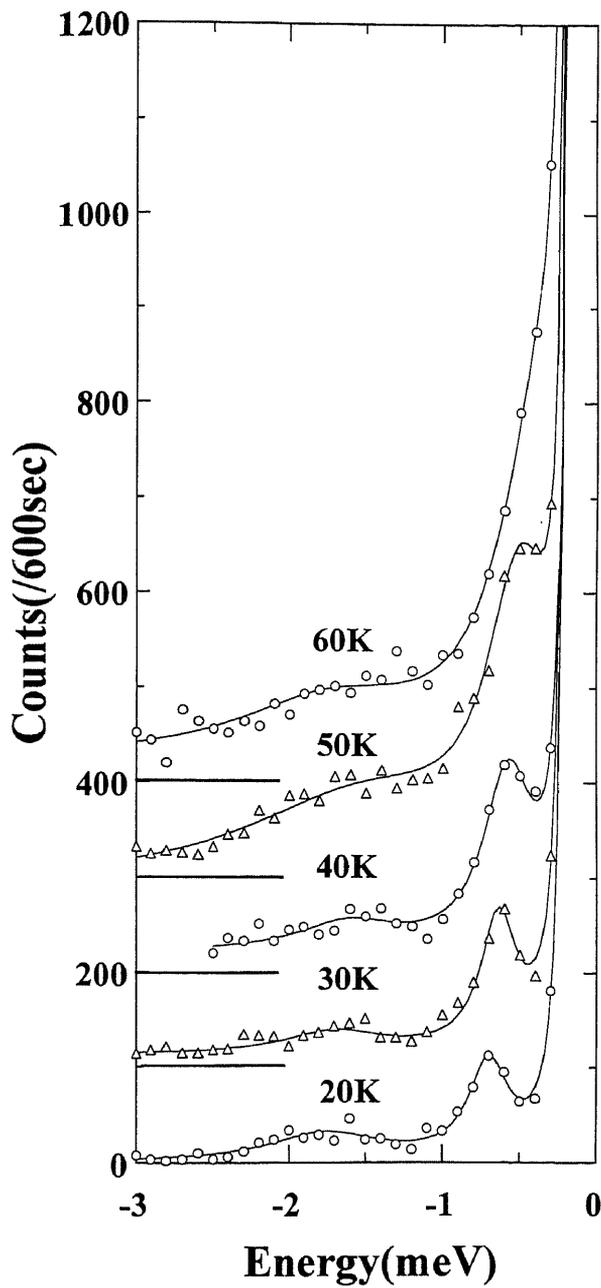


Fig. 3.6(a) (0.5 4.5 0)のV相での constant Q scan

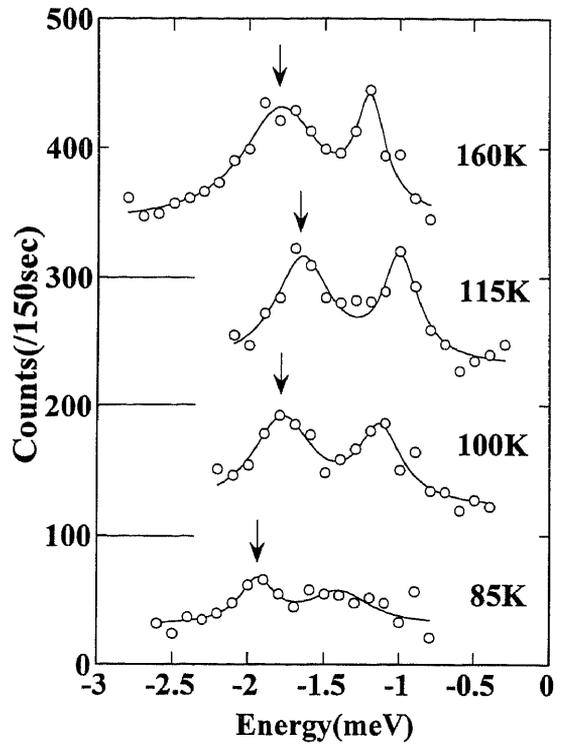


Fig. 3.5 (0.35 4.65 0)における High-1 modeの温度変化

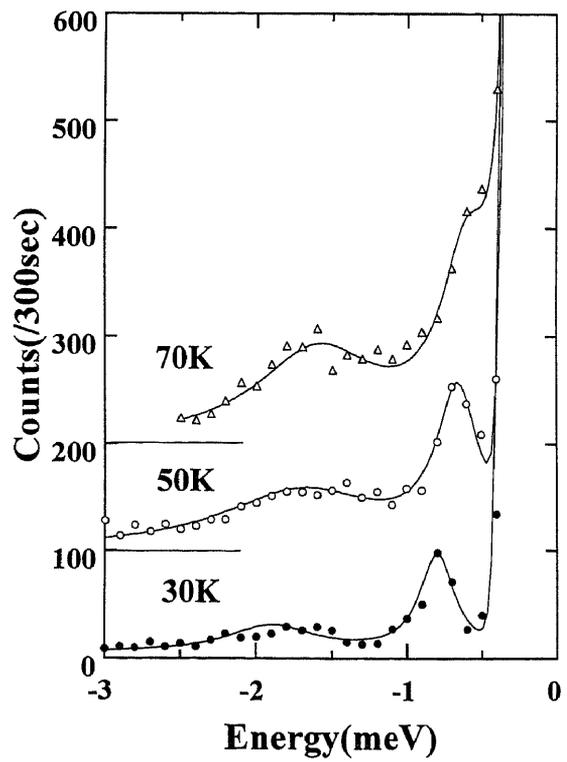


Fig. 3.6(b) (0.45 4.55 0)のV相での constant Q scan

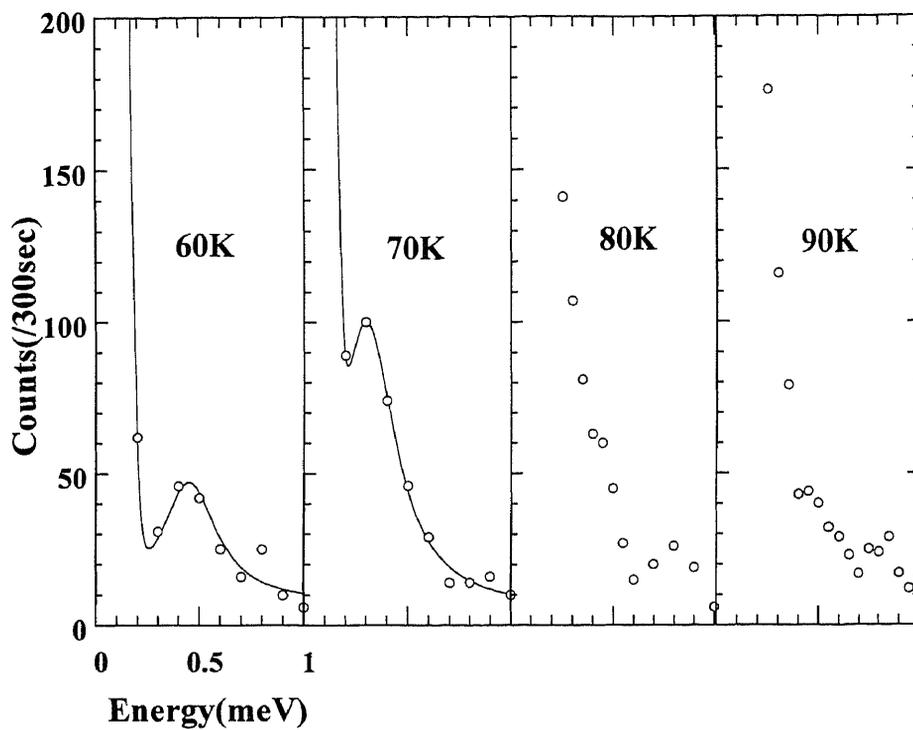


Fig. 3.6(c) collimation open-open-40'-40' 条件下における
(0.5 4.5 0) での constant Q scan

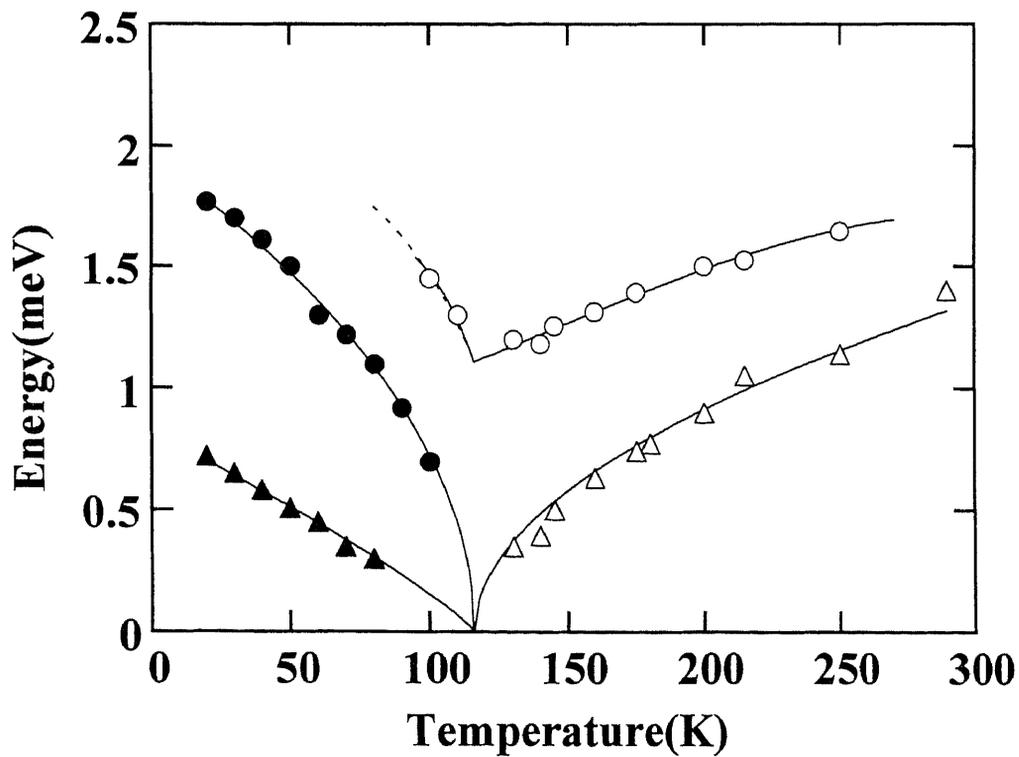


Fig. 3.7 S点での4つのモードの温度変化

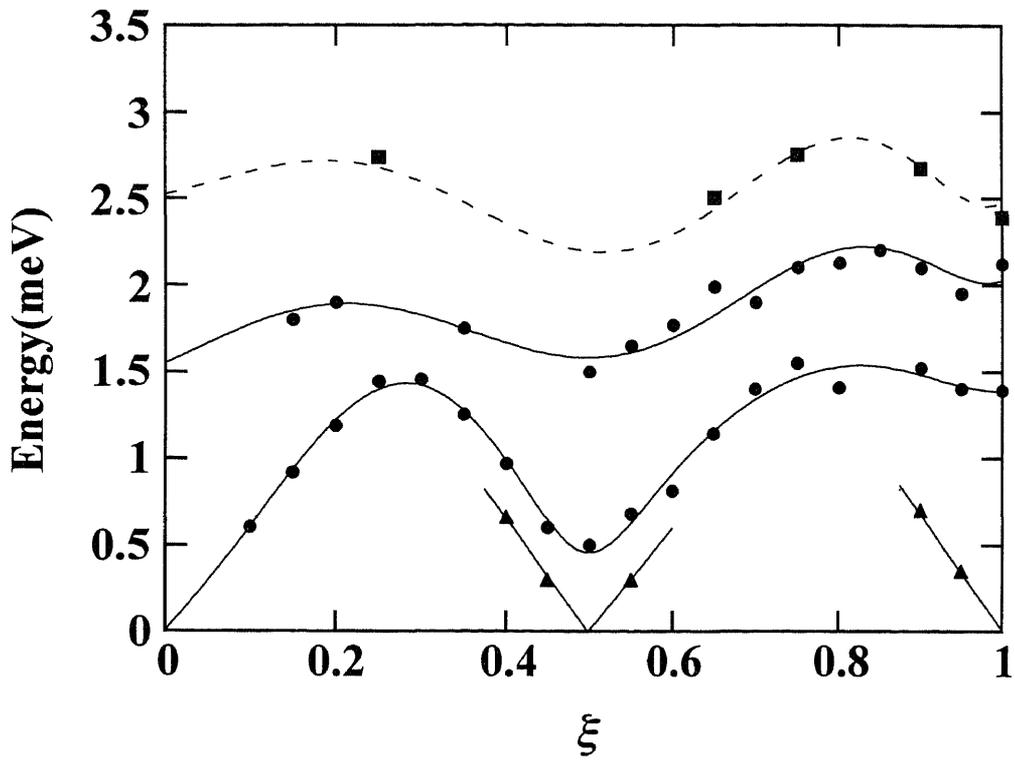


Fig. 3.8 ($\xi\xi 0$)方向の50Kの分散関係

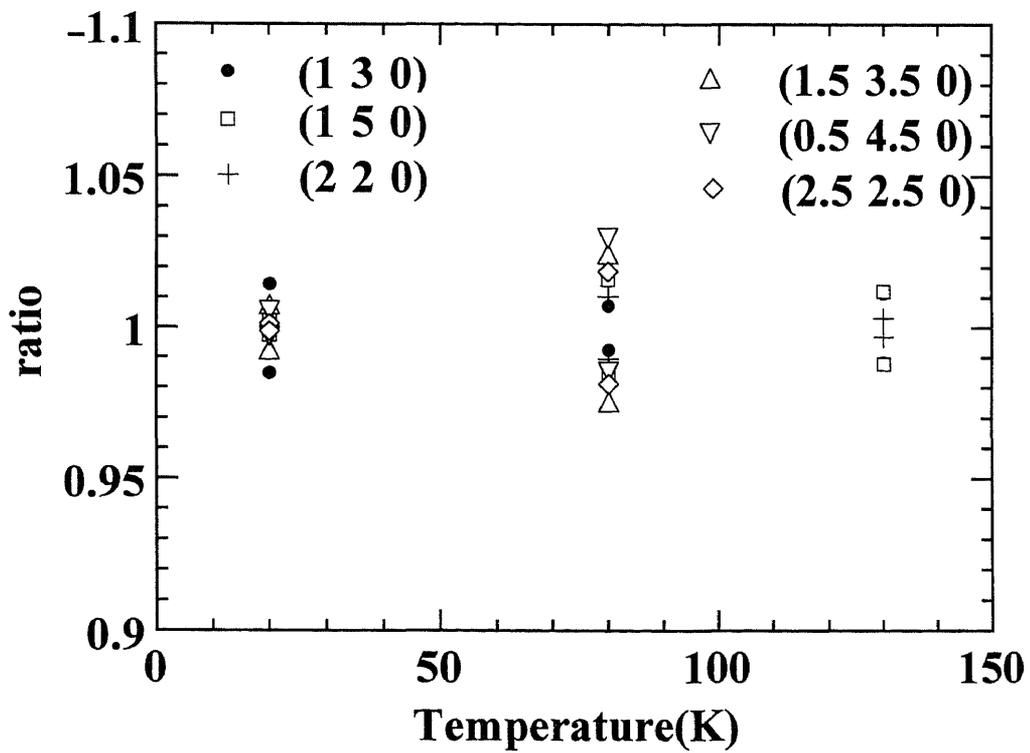


Fig. 3.9 各反射強度の比の温度変化
(本文参照)

1-3. 放射光回折実験

IV相とV相の振動写真の相違は c 軸を立てた $a*b$ 面内、詳しくは(4 4 0)反射を中心に ω を $\pm 5^\circ$ 振動させたときに観測された。IP写真の結果をFig. 3.10(a), (b), (c)に、反射の指数についての説明図をFig. 3.10(d)にそれぞれ示す。ここで横軸は $a*b$ 方向を、縦軸は c 方向を表わす。所々、原点を中心とした薄い円弧のlineが見えるがこれはサンプルホルダーとして用いた銅のpowder patternと予想される。指数は低角側から(2 2 l), (5/2 5/2 l), (3 2 l), (3 3 l), (7/2 5/2 l), (3 4 l), (7/2 7/2 l), (7/2 9/2 l), (4 4 l), (4 5 l), (9/2 9/2 l), (4 6 l), (9/2 11/2 l), (5 5 l), (9/2 13/2 l), (5 6 l), (9/2 15/2 l), (5 7 l), (11/2 13/2 l), (5 8 l), (11/2 15/2 l), (5 9 l), (11/2 17/2 l), (6 8 l), (5 10 l), (11/2 19/2 l)となる(Fig.3.10(d)の矢印に対応。ここで青の矢印はIII相でのBragg反射、赤の矢印はIV相以下で存在する超格子反射のlineを指す)。 ω の振動範囲を限定したため(2 2 l), (5/2 5/2 l), (3 4 l), (7/2 9/2 l), (4 6 l), (9/2 15/2 l), (5 9 l), (5 10 l)は $|l|$ が大きい反射のみ、(3 2 l), (7/2 5/2 l), (11/2 13/2 l), (6 8 l)は $|l|$ が小さい反射のみ観測される。IV相(90K: Fig. 3.10(b))はIII相(115K: Fig. 3.10(a))と比べると a 軸、 b 軸ともに2倍になることより超格子反射が出現し、その様子がIPにもはっきり現われている。最低温V相(60K: Fig. 3.10(c))においてはIV相と比べて超格子を示す反射は観測されていないが、 $l=0$ の($h k 0$)面内において新しい反射が観測された。これは($h k 0$): $h+k=\text{odd}$ (cellは $a_0 \times b_0 \times 3c_0$)に相当する反射であり、III相の $P2_1cn$ 構造の n -glideによってIV相より高温において消滅していたものである(Fig. 3.10(d)の緑の丸印内の反射に対応)。以上よりIV相とV相の変化は観測された。この新しく観測されたIV相から出現する反射の積分強度の温度変化をFig. 3.11に示す。ここで実線は

$$I = A(T_4 - T)^{2\beta} \quad (7)$$

でfittingしたものであり、ここで I , A は積分強度及びproportional coefficientを差す。 T_4 と β の値はheating時75.84(8), 0.283(3)、cooling時75.95(13), 0.281(4)という値を得た。つまり実験誤差の範囲内で温度履歴は観測されなかった。この温度履歴がないことは誘電率測定においても報告されている^{18,19)}(ただし、自発分極は T_4 でとびが生じている)。III-IV相転移で観測されたdiffuseはIV-V相転移において観測されなかった。さらにIV相がINC相ではないかという報告があったがそれを支持する反射も全く観測されなかった(参考までに K_2ZnCl_4 において Rb_2ZnBr_4 のIV相に相当するINC相の存在が議論されている^{58,61-65)})。

1-4. X線回折実験

Fig.3.12(a)に b 軸を立てた場合の(400)反射の温度変化を示す。データは20Kから120Kで、10K間隔のものをplotした(110Kを除く)。この反射はIII相及びIV相ではピークに変化は見られなかったが、V相ではピークが2つに割れ、温度が下がるにしたがって連続的に広がっていった。他の条件においては反射の強度及び半値幅の変化は観測されなかった。この結

果は monochromator として Si を用いた場合、放射光を用いた場合も同様な結果が得られた。回折の分解能の範囲内では、IV相はIII相と同様 orthorhombic であり、V相のみ monoclinic ($\beta \neq 90^\circ$) ということになる。なお中性子回折では分解能が悪いが、ピークの半値幅の増加として観測されている⁹⁾。Fig. 3.12(b)に β の割れの温度変化を示す。20 Kで β は 90.055° となる。このピークの割れはIV相においてのみ存在する反射同様、連続的、かつ温度履歴は観測されなかった。

最後に、IV相及びV相から出現する反射の温度変化の一例をFig. 3.13に記す。ここで(a), (c), (d)は著者の行なった実験結果、(b)はKasanoら¹⁶⁾によって報告された結果を示す。(c), (d)に関しては同一サンプルでの結果である。著者が中性子、放射光並びにX線回折実験により測定した多くのサンプルは(a)や(b)のように、 T_4 で多少のキックがある温度変化をするものであった。しかしながら、例外的にこのキックが大きいもの、逆にほとんどないものがあった(Fig. 3.13(c), (d))。このような反射の強度変化の違いがIV, V相の構造と強く関係していると予想され、この点は次章で議論する。

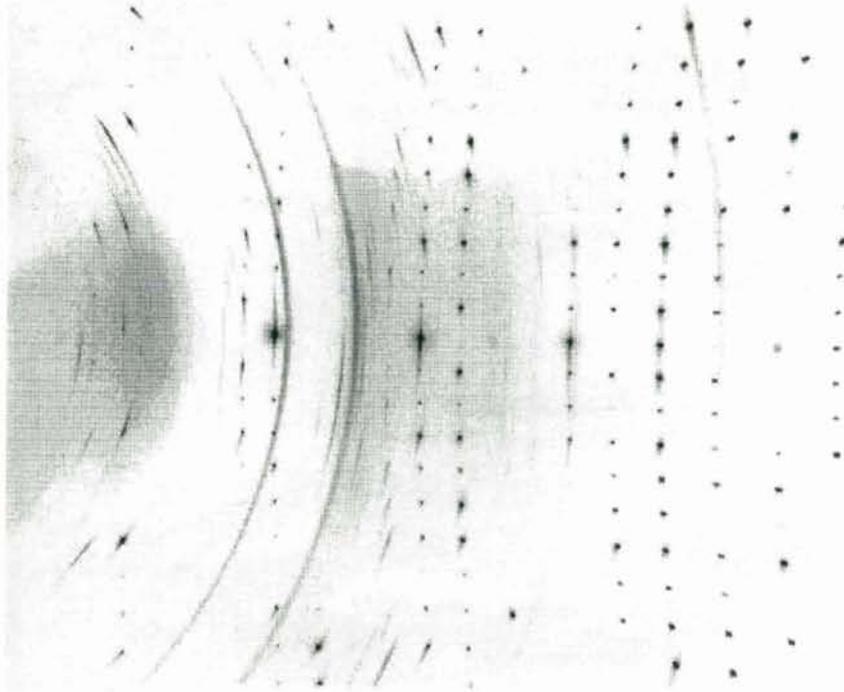


Fig. 3.10(a) 振動写真IP(115K)

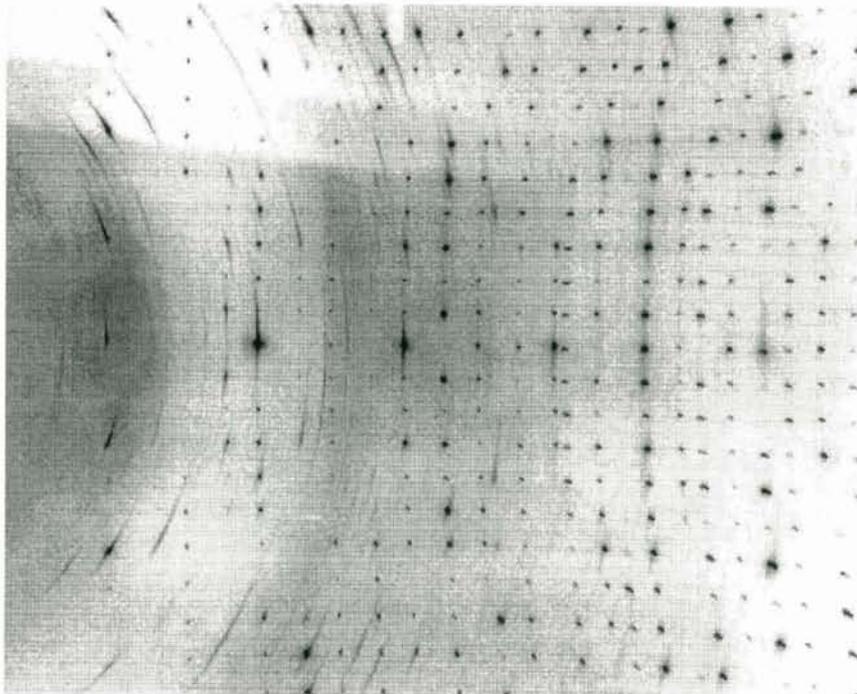


Fig. 3.10(b) 振動写真IP(90K)

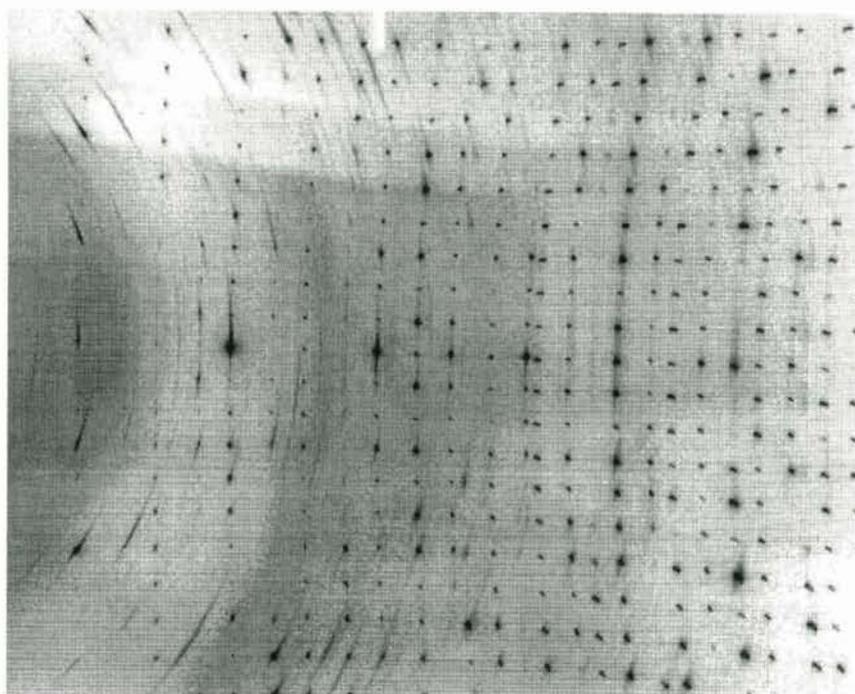


Fig. 3.10(c) 振動写真IP(60K)

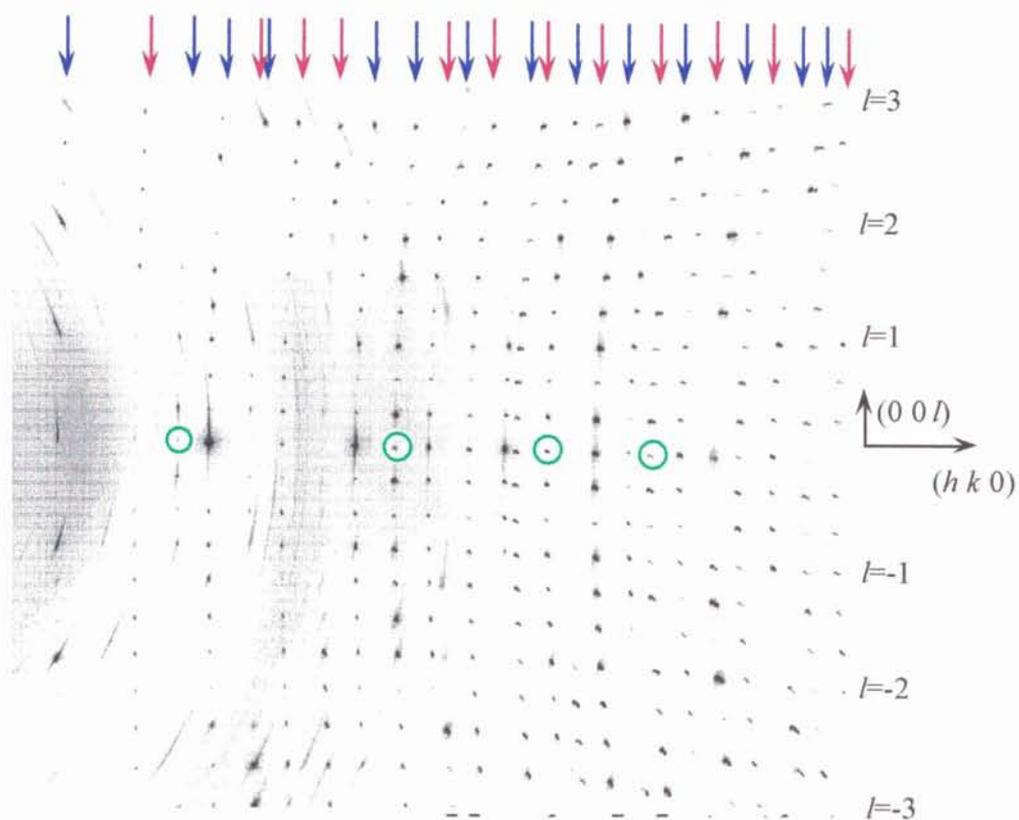


Fig. 3.10(d) 振動写真IPの指数付け

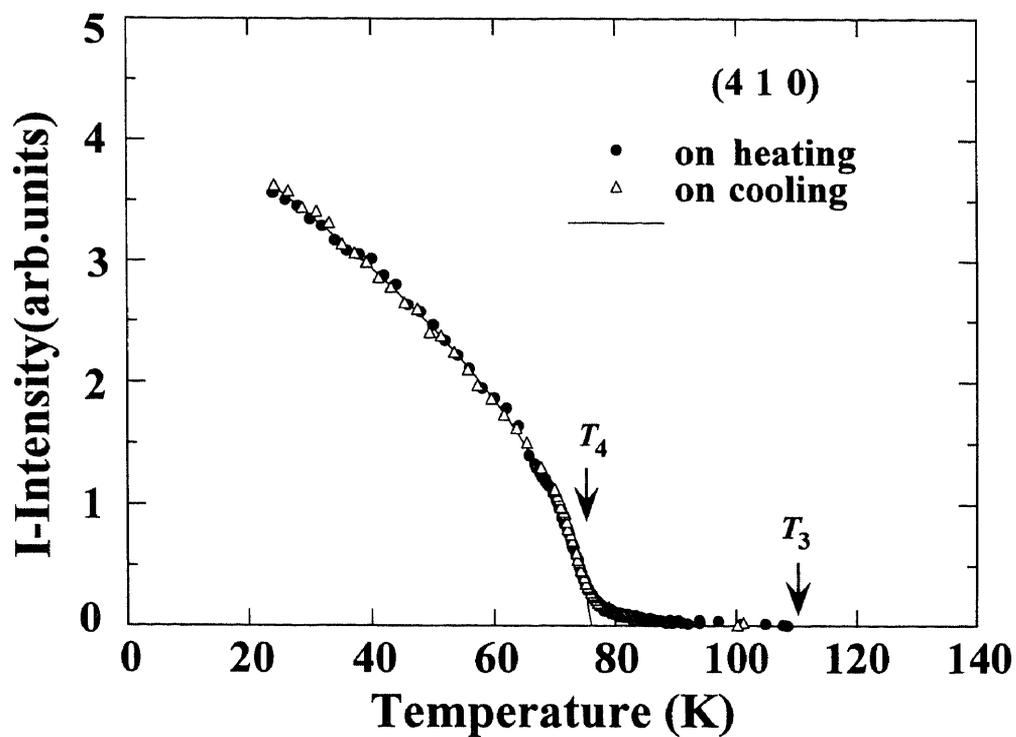


Fig. 3.11 (4 1 0) 反射の積分強度の温度変化

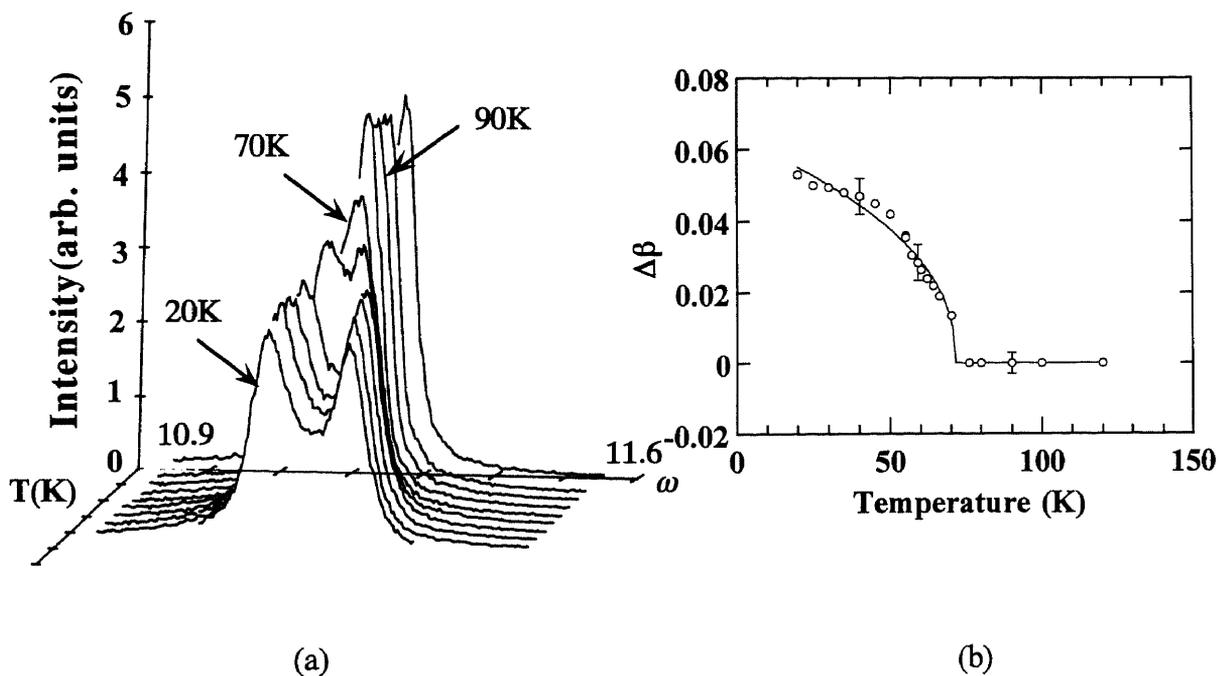


Fig. 3.12(a), (b) (4 0 0) 反射の ω scan 及び $\Delta\beta$ の温度変化

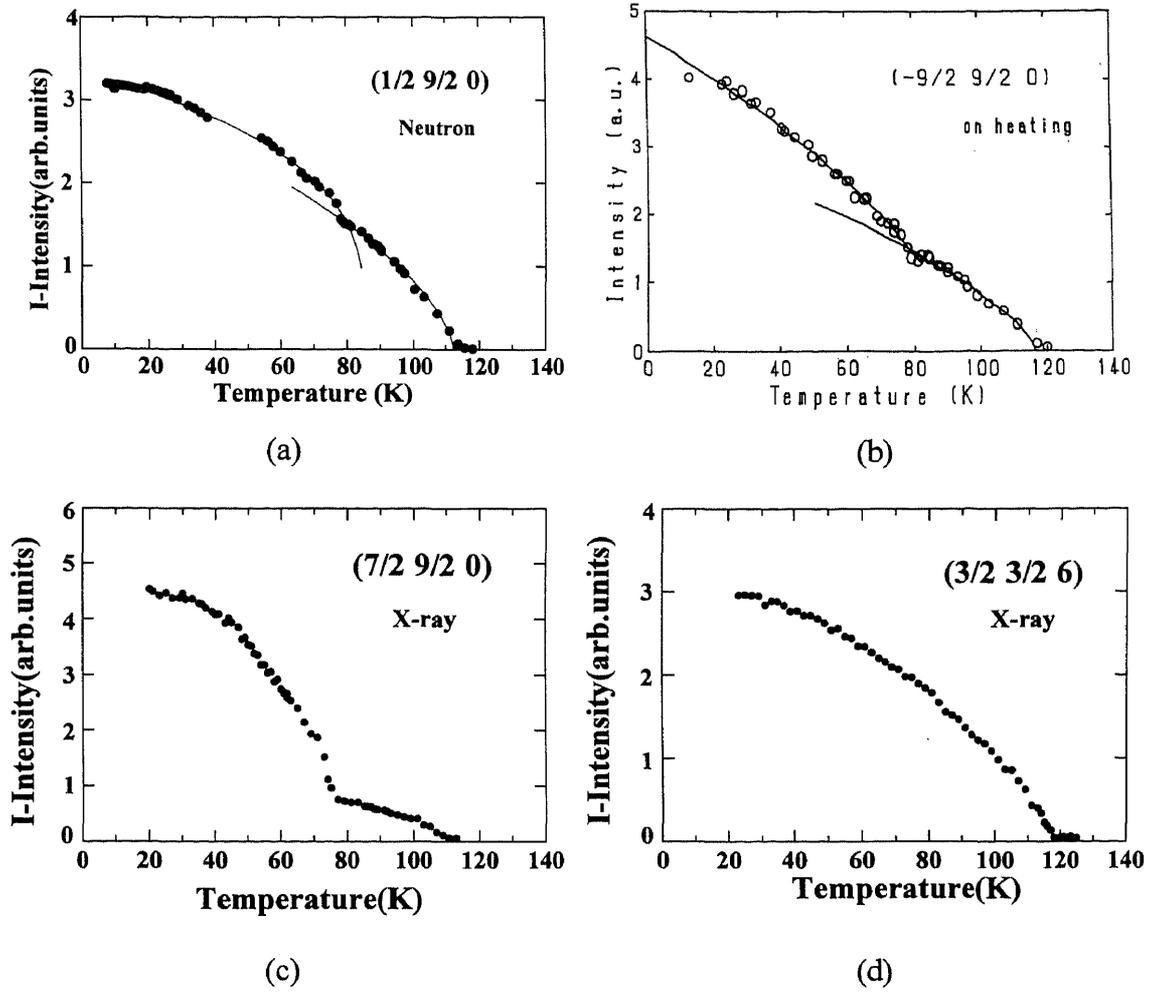


Fig. 3.13 T_3 以下で存在する超格子反射の積分強度の温度変化
(b)は文献16)からの抜粋

2. N-INC相転移(346K)について

2-1. 臨界散乱

Fig. 3.14 にII相以下において出現する反射($20 \approx 22/17$)の l -scanによって得られた積分強度と半値幅の温度変化の結果を示す。Fig. 3.15 に($20\ 1.255$)及び($20\ 1.26$)の強度の温度変化を示す。転移点 T_i 近傍において幅の広く弱いdiffuseが観測された。これらと同様の現象はII相から出現するsatellite反射の k -scan方向においても観測された。

2-2. 位相モード、振幅モード

Fig. 3.16 に($20l$): $l=4/3$ (III相以下)のenergy-scanの結果を示す。2つの実線はincoherentをfittingしたものでbackgroundに相当するものと、位相モード、振幅モードを表わしている。分解能は悪いが明らかに2つモードが存在している事がわかる。この温度変化をFig. 3.17 に示す。ここでエラーバーを付けていないのはFranke²⁸⁾らによって得られたラマンのデータであり、良い一致を示した。不整合相における位相モードの振る舞い(理論的には有限の値をもたなくゼロだが、不純物等の影響により実測的には値を持つ可能性がある)は議論できるだけのデータを得ることはできなかった。さらに振幅モードもbackgroundが非常に高くピークとして判断できるだけの精度のものは得られなかった。Fig.3.18に70Kにおける分散関係を、Fig. 3.19に($20\ 1.6$)の $E=0$ のincoherent回りの半値幅の温度変化を示す。

2-3. 二重縮退モード

室温以上における実験は全て4Gを用いて行なった。Fig. 3.20と3.21に($40l$)でのconstant Q scanの結果及び($40l$)のdispersion: 293, 370, 400Kの結果をそれぞれ示す。Fig. 3.21において実線及び波線はII相において存在する反射からのTAを延長してのものである。 $l=1.3$ 付近ではfocusingの影響によりピークがbroadにしか測定できず、エラーが大きい。より分解能を上げるか、時間をためなければ変化があるとは断定できない。Fig. 3.22及び3.23にII相以下で存在する超格子反射の出現位置($20\ 1.292$)とその付近($20\ 1.55$)におけるconstant Q scanの $E=0$ でのピーク強度とincoherent散乱の半値幅の温度変化を示す。前者における半値幅の T_i でのとび及び強度の急増、後者における T_i での強度の傾きの変化という特徴は他の超格子反射においても観測された。

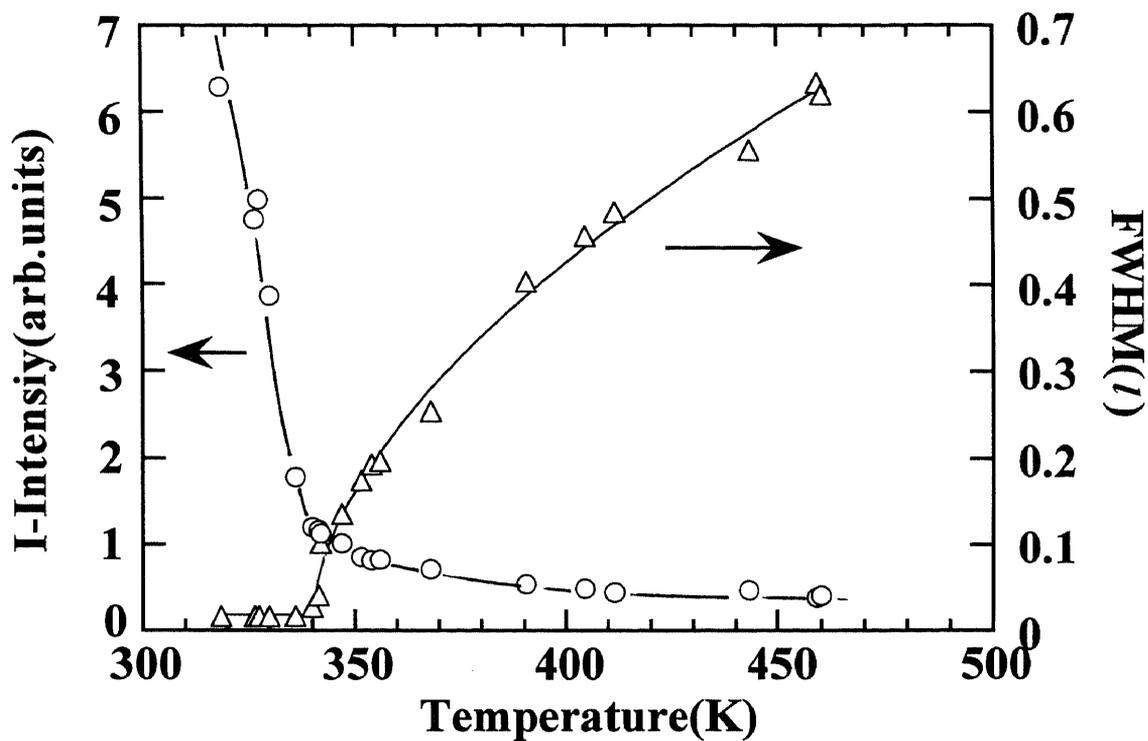


Fig. 3.14 (20 \approx 22/17)反射の積分強度と半値幅の温度変化

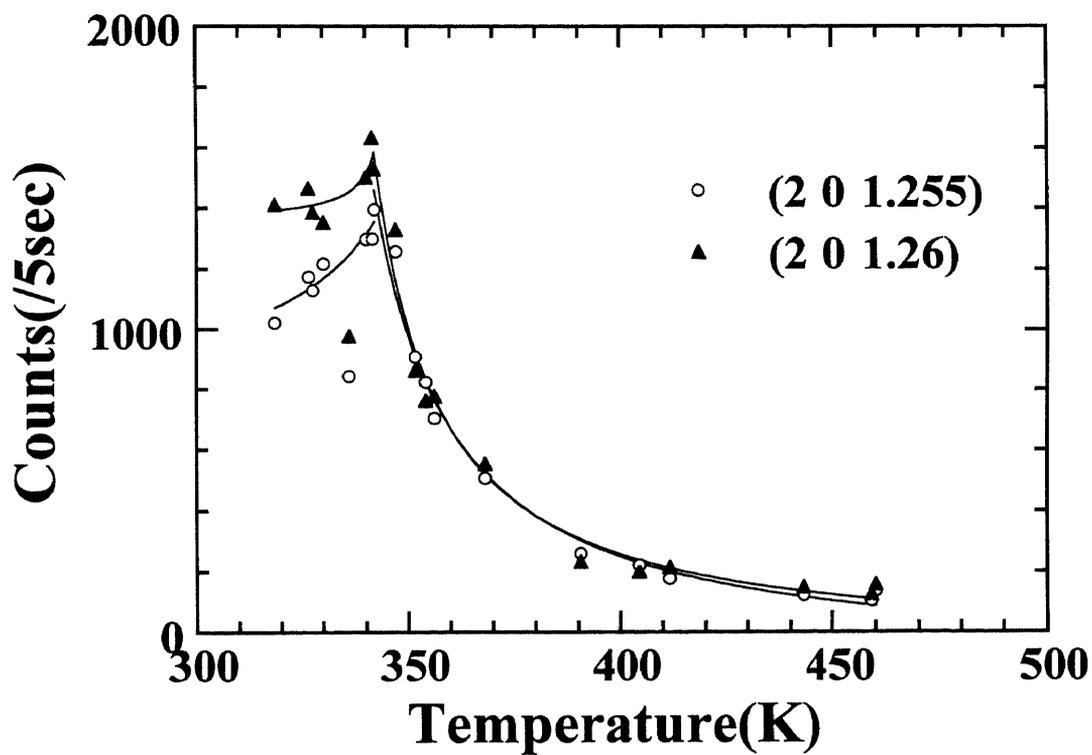


Fig. 3.15 (20 l): $l=1.255, 1.26$ での強度の温度変化

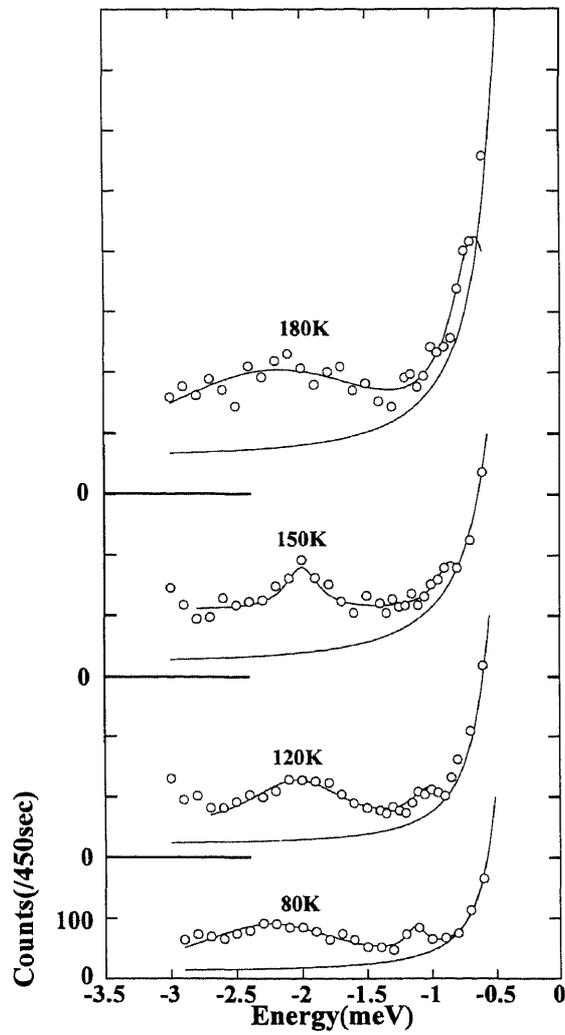


Fig. 3.16 (204/3)でのEnergy-scan

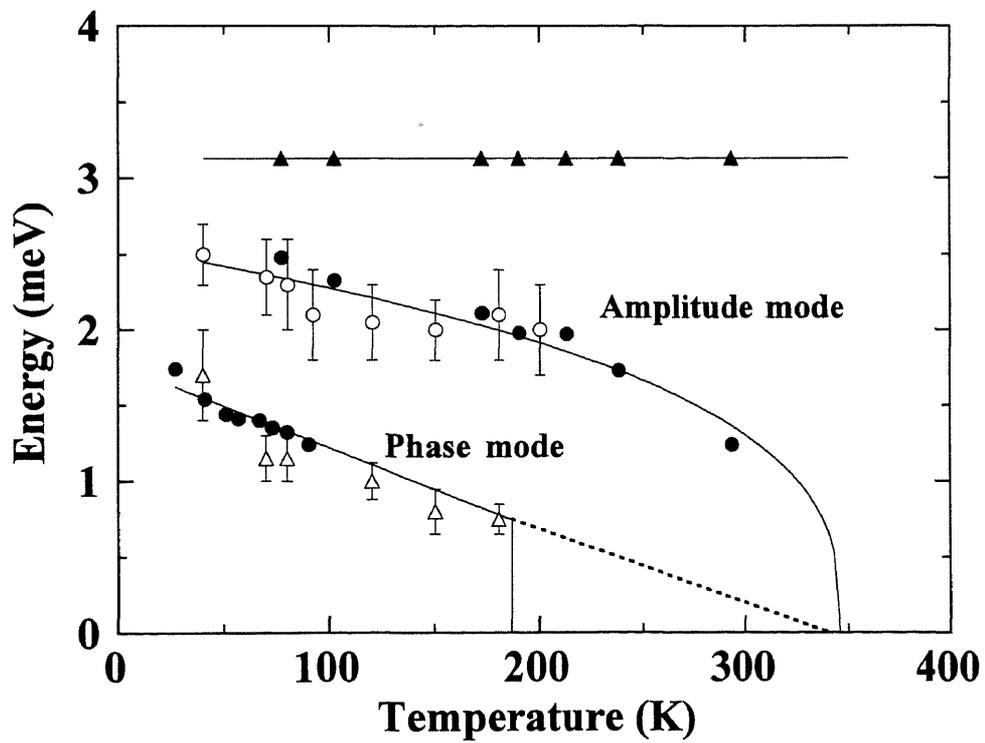


Fig. 3.17 (204/3)でのsoft modeの温度変化

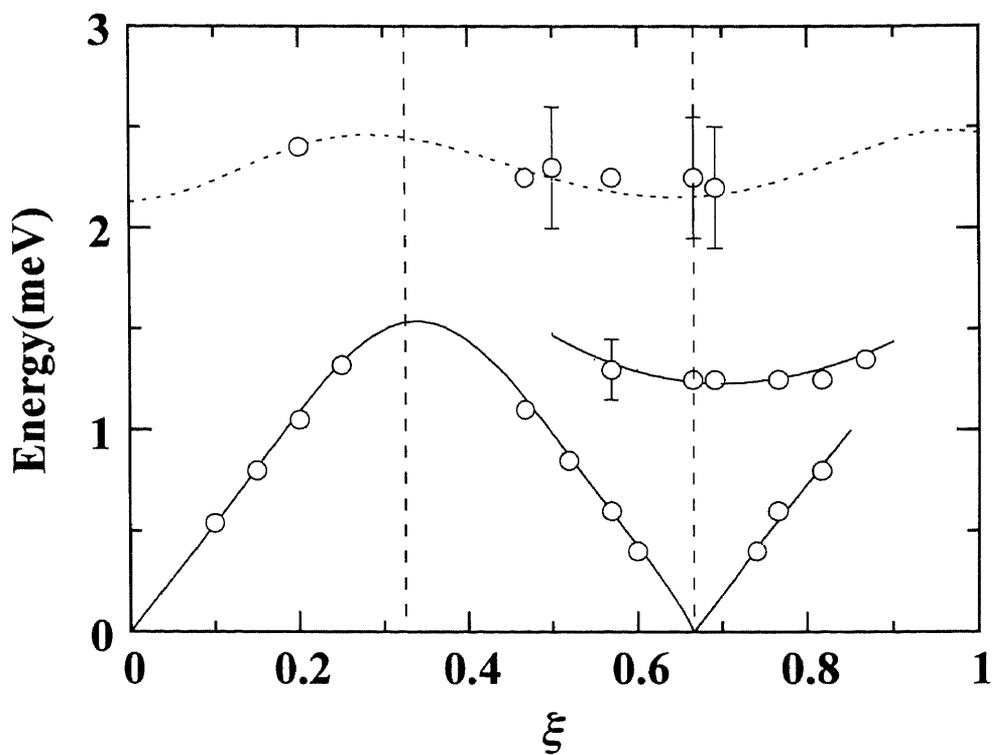


Fig. 3.18 (0 0 ξ)方向の70Kでの分散関係

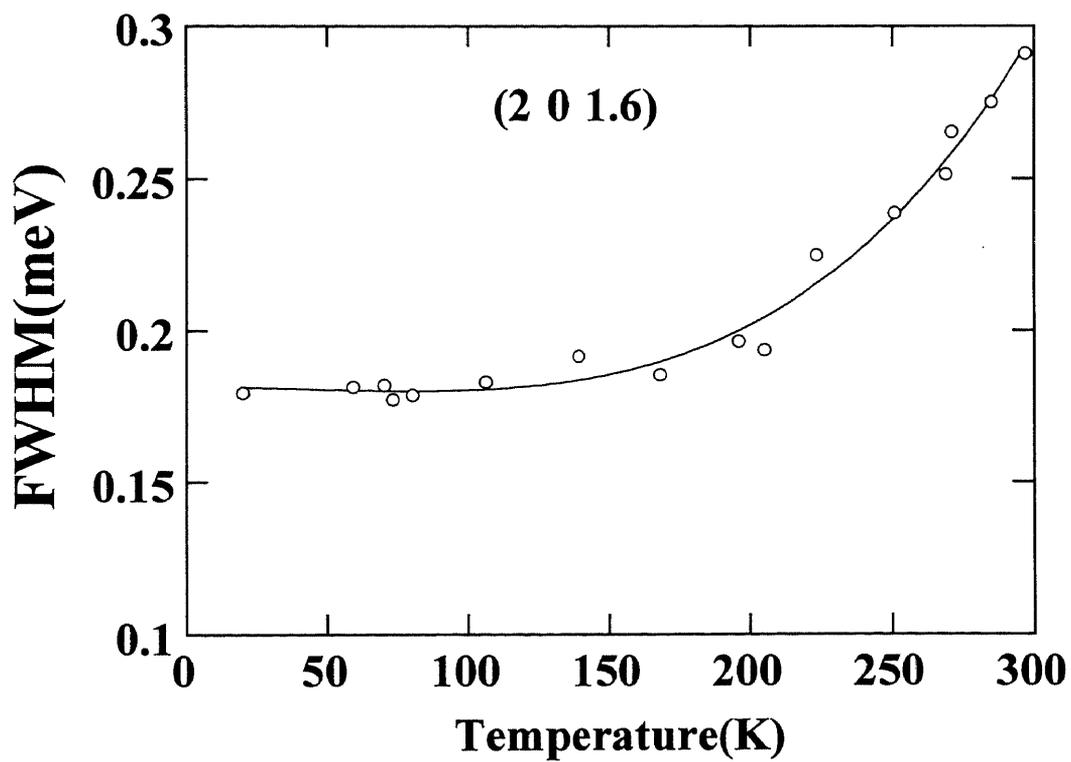


Fig. 3.19 (2 0 1.6)でのenergy scanの半値幅の温度変化

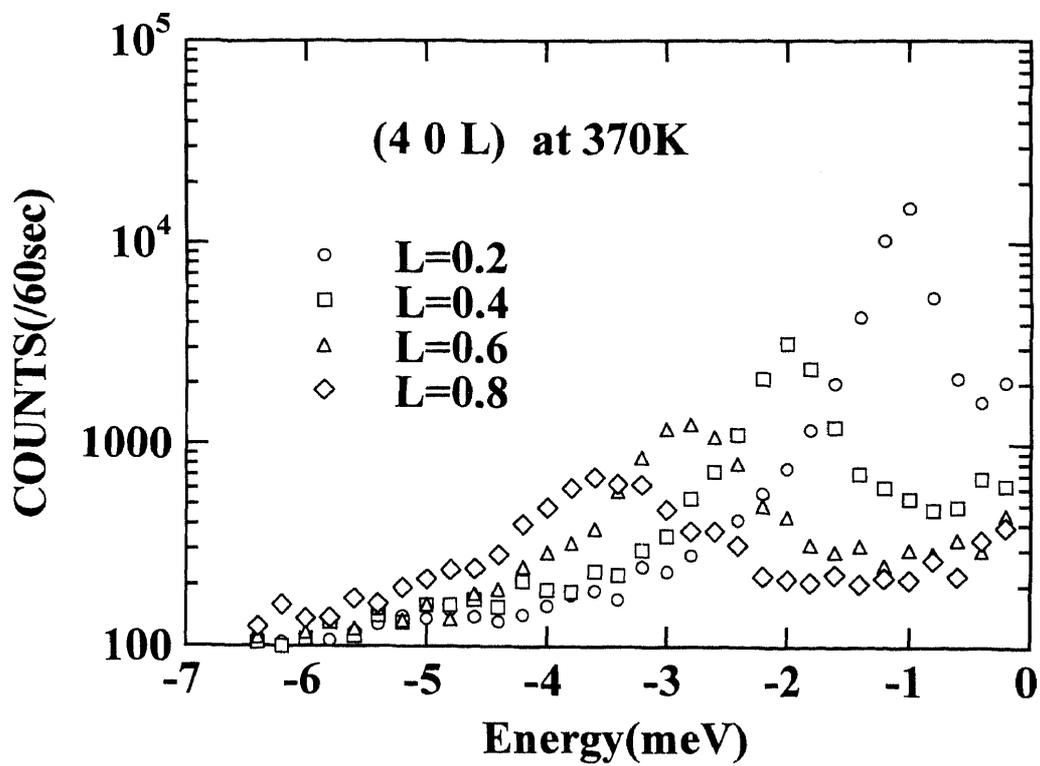


Fig. 3.20 (4 0 l)でのconstant Q scan (370K)

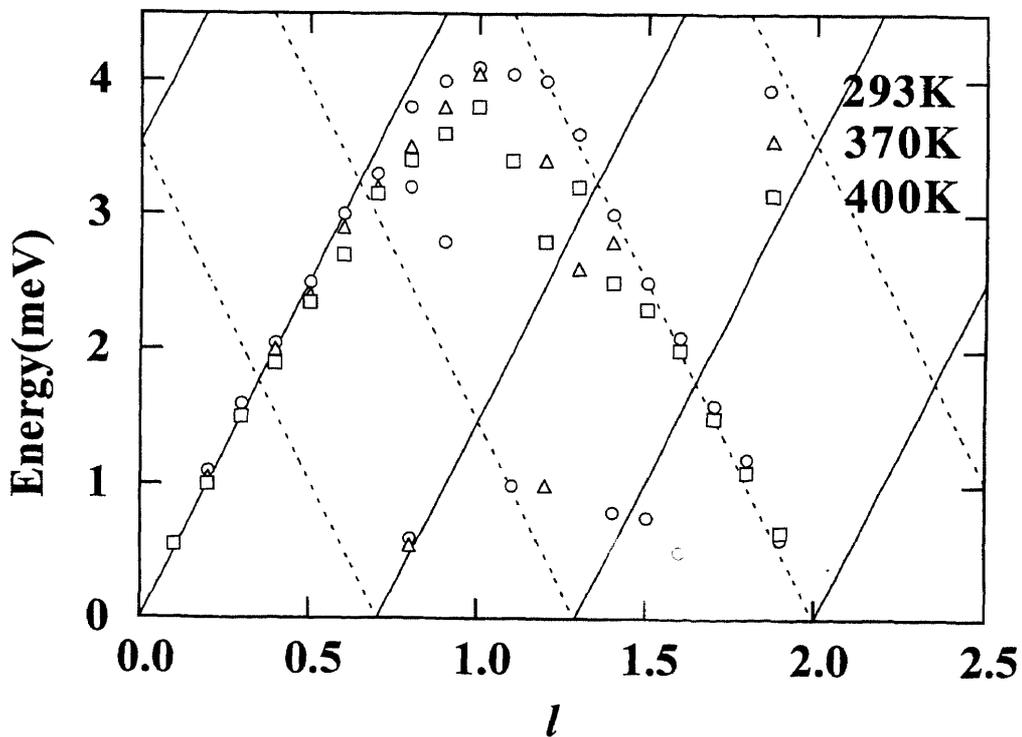


Fig. 3.21 (4 0 l)での分散関係(293, 370, 400K)

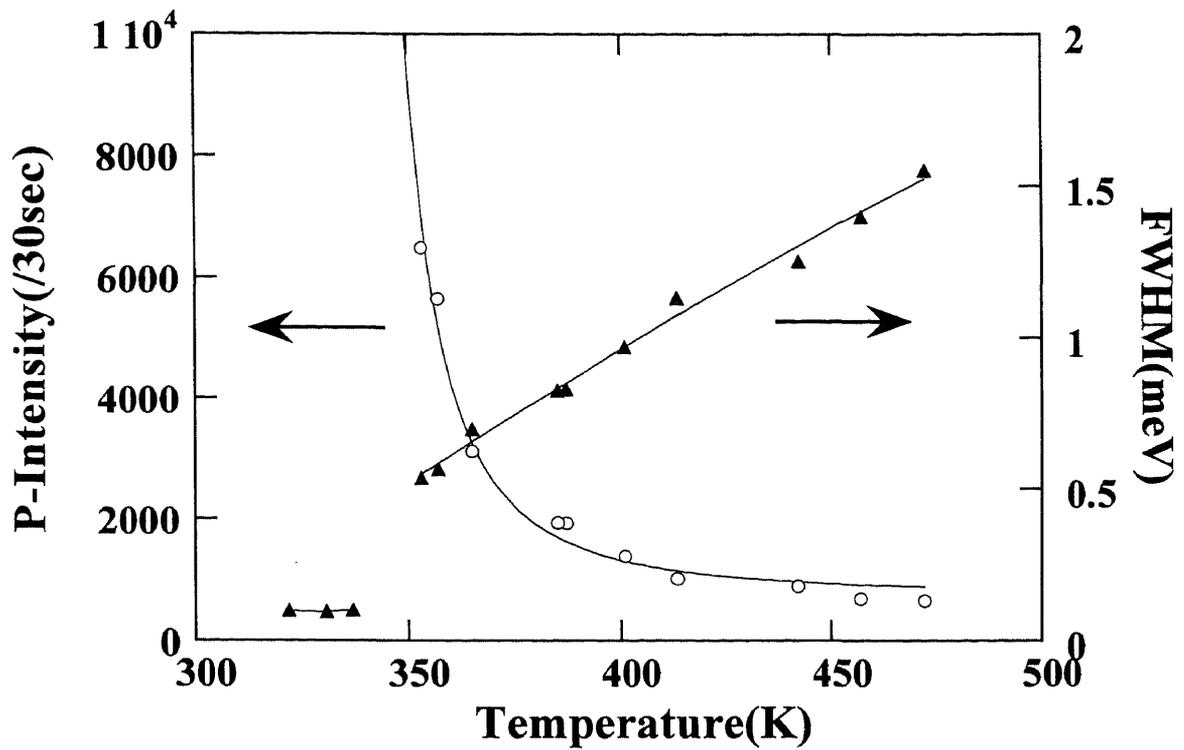


Fig. 3.22 (2 0 1.292)でのピーク強度とconstant Q scanにおける半値幅の温度変化

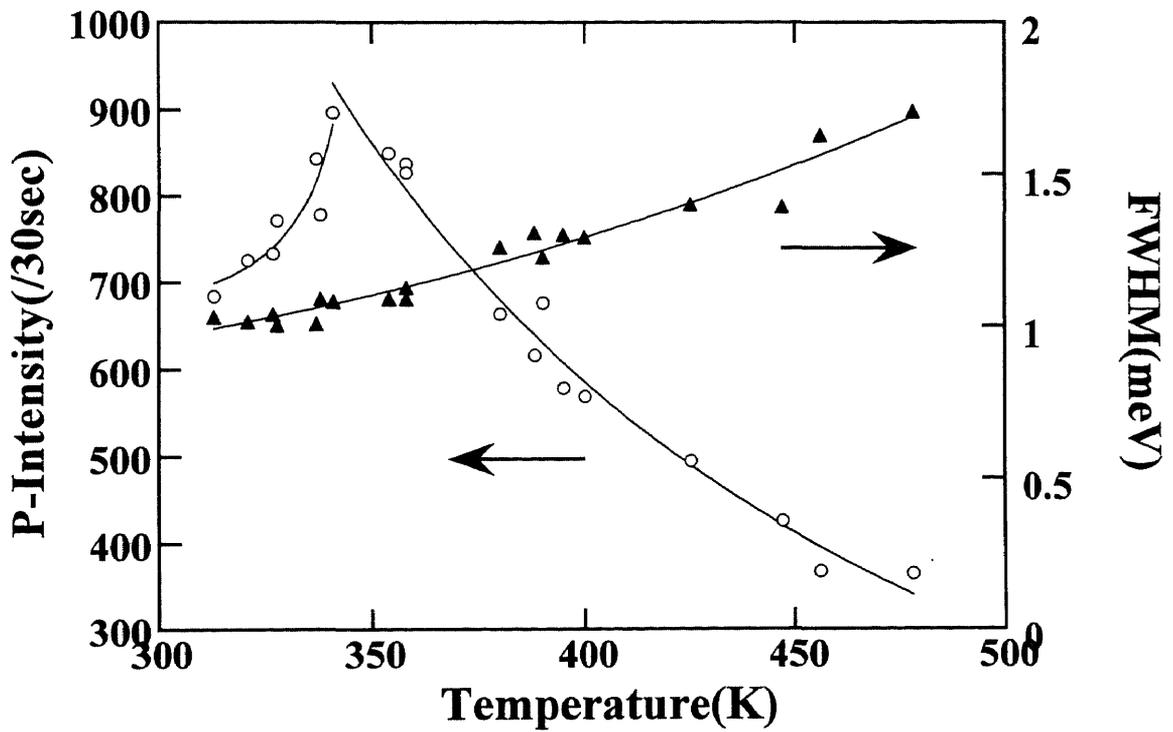


Fig. 3.23 (2 0 1.55)でのピーク強度とconstant Q scanにおける半値幅の温度変化

第四章 考察

1. 低温相転移(112K,76K)について

1-1. 低温相転移とソフトモード

($h k 0$)面において4つのモードが観測された(Fig. 3.7)。High-1 modeに関しては T_3 でminimumをとるが、相転移に大きく寄与していない。一方残りの3つのモードは T_3 の相転移に大きく寄与する結果を得た。Low-1 modeは($\xi \xi 0$)方向の二重縮退モードであり、相転移後その縮退が解けHigh-2, Low-2 modesとなったと考えられる。観測値よりHigh-2 modeはFrankeら²⁸⁾のRaman散乱によって報告された $b(cc)a$ モードと同じ全対称モードであり、Low-2 modeは今回の測定によって明らかになったモードである。III-IV相相転移における格子不安定性の原因は未解明であるが(1)式の結果から F_4, F_5 は温度変化が少ないので、近距離力 F_1, F_2, F_3 が温度下降とともに急速に弱まるのが原因と考えられる。

V相においてのみ出現する反射の積分強度及びmonoclinic angle β の温度変化はheatingとcooling時に温度履歴は観測されず、連続的に変化した。この現象は二次転移に多く観測されている⁶⁶⁾が比熱⁴⁹⁾のsignalの形、自発分極の形¹⁸⁾、臨界散乱(散漫散乱)が観測されなかった点、フォノンの寄与が観測されなかった点を考慮すると非常に二次転移に近い一次転移だと考えるのが自然であろう。

V相でのピークの割れは角度の 90° からのずれを示し、個々のピークの積分強度は2つのdomainの体積比を表わしている。Fig. 3.12(a)で観測されたピークの体積比はほぼ1:1より、このdomain比も1:1に近い事がわかる。

1-2. 低温相(IV,V相)の構造について

三章に示すように低温相(IV, V相)の構造を決めるだけの十分なデータは得られた。放射光及びX線回折実験から得られた消滅則はTable 1に示した通りである。放射光強度の強い光源及び広いダイナミックレンジを持つIPを用いたためこれら以外の消滅則は考えられない。客観的に消滅則がわかる様、付録 Cに、逐次相転移を考える上でベースとなるIII相の構造の説明を付録Dにそれぞれ記す。以下IV相、V相の順で構造について述べる。

1-2-1. IV(112-76K)相の構造

IV相において得られた消滅則を満たす単純なcell及び空間群は存在しない。この相の特徴としては[1]: a 軸方向にferroelectricかつ b 軸方向にantiferroelectric [2]: 消滅則($h 0 l$): $l=\text{odd}$, ($h k l$): $h+k=\text{odd}$, ($2h 2k 0$): $h+k=\text{odd}$ [3]: 晶系orthorhombic (cellは $2a_0 \times 2b_0 \times 3c_0$ とする) という事が挙げられる。ここでキーワードはIII相($P2_1cn$)の n -glideが残っていることである。これら

の情報から2つのモデルを立てた。一方が twin である $P11b$ 構造、もう一方は twin である超過対称操作を含めた8つの対称性によってなす構造である。以下これらのモデルについての説明をする。この章で使われる記号(実格子ベクトル、逆格子ベクトル、逆格子 index)として、前者のモデルは $A_1, B_1, C_1, A_1^*, B_1^*, C_1^*, H_1, K_1, L_1$ 、後者のモデルは $A_2, B_2, C_2, A_2^*, B_2^*, C_2^*, H_2, K_2, L_2$ と置く。さらに III 相については $A, B, C, A^*, B^*, C^*, H, K, L$ とする。これら2つのモデルは twin が V 相ではなく、IV 相から起きていると考えている(次節参照)。なお、これら2つの domain の向きは IV 相と同じであると考えられる。

a). $P11b$ (モデルA)

$P11b$ の cell は実格子、逆格子をそれぞれは以下のように取る。

$$\begin{aligned}\bar{A}_1 &= a_0\bar{e}_1 - b_0\bar{e}_2, \\ \bar{B}_1 &= a_0\bar{e}_1 + b_0\bar{e}_2, \\ \bar{C}_1 &= 3c_0\bar{e}_3.\end{aligned}\tag{8}$$

$$\begin{aligned}\bar{A}_1^* &= \frac{\bar{e}_1}{2a_0} - \frac{\bar{e}_2}{2b_0}, \\ \bar{B}_1^* &= \frac{\bar{e}_1}{2a_0} + \frac{\bar{e}_2}{2b_0}, \\ \bar{C}_1^* &= \frac{\bar{e}_3}{3c_0}.\end{aligned}\tag{9}$$

(8) の cell において対称操作は

$$\begin{aligned}x, y, z & & (a) \\ x, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2} & & (b)\end{aligned}$$

の2つのみであり、後者は B_1 軸方向に $\bar{B}_1/2$ だけ並進した操作を含み、III 相における n -glide に相当するものである。ここで得られる消滅則は $(H_1 K_1 0): K_1 = \text{odd}$ のみであり、 $(H K 0)$ に取り直すと $(H K 0): H+K=4n+2$ となり、実験事実とは合わない。しかし、V 相の twin が IV 相から生じていると考えた場合、消滅則は合う(付録 E 参照)。ここでは (8) 式で表わされる cell を考えたが $2a_0 \times 2b_0 \times 3c_0$ の cell においてピークの split が観測されず、見ため orthorhombic となるのは偶然であると考ええる。このモデルで single domain では b 軸方向の antiferroelectric は説明できないが、twin によって見かけ上分極を打ち消し合っていて電場をかけることにより twin(domain) wall が移動し antiferroelectric のような性質を示すとも考えられる。ただ、この考え方においては twin domain の volume ratio が常に 1:1 でなくてはならない(つまり、domain の存在がマクロのミラーとなっている)。この事については第四章 1-2-3 節で議論する。

なお、ここではDvorakら³⁰⁾によって提唱されたcellと軸の取り方は異なるが、構造としては同一である。このことは付録Fで説明をする。

(b). 8つの対称操作からなる構造 (モデルB)

このモデルは単純な空間群ではなく、超過対称性を考えることにより成り立つ構造であり、unit cellを

$$\begin{aligned}\bar{A}_2 &= 2a_0\bar{e}_1, \\ \bar{B}_2 &= 2b_0\bar{e}_2, \\ \bar{C}_2 &= 3c_0\bar{e}_3.\end{aligned}\tag{10}$$

$$\begin{aligned}\bar{A}_2^* &= \frac{\bar{e}_1}{2a_0}, \\ \bar{B}_2^* &= \frac{\bar{e}_2}{2b_0}, \\ \bar{C}_2^* &= \frac{\bar{e}_3}{3c_0}.\end{aligned}\tag{11}$$

ととり(原点はIII相のcellより $1/4b_0$ 移動してある)、対称操作として、

$$(0\ 0\ 0)+, \quad (1/2, 1/2, 0)+, \quad x, y, z \tag{c}$$

$$x, -y, z + \frac{1}{2} \tag{d}$$

$$x + \frac{1}{4}, y + \frac{1}{4}, -z + \frac{1}{2} \tag{e}$$

$$x + \frac{1}{4}, -y + \frac{1}{4}, -z \tag{f}$$

の8つを採用した、ここで、(c)及び(d)は $C1c1$ の対称操作に、(e)及び(f)はIII相($P2_1cn$)の n -glide及び 2_1 らせんに相当する。本来単純な対称性を考えた場合、並進は $1/2$ のみであって $1/4$ は存在しない、しかし、亜群を考えることにより(e),(f)といった超過対称性は可能となる(付録G参照)。

このモデルにおいては $P11b$ の場合とは異なり、必然的に晶系はorthorhombicかつ、 b 軸はantiferroelectricとなる。さらにこの相の特徴として原点を移動して $a_0 \times b_0 \times 3c_0$ のcellを取ろうとも、そのcell内においてIII相の構造を支持している点である。

1-2-2. V(76K以下)相の構造

V相は $2a_0 \times 2b_0 \times 3c_0$ のcellで表わされ、角度 β が 90° からずれるmonoclinic systemである事、消滅則($h\ 0\ l$): $l = \text{odd}$, ($h\ k\ l$): $h+k = \text{odd}$ であること、 a, c 軸ともに自発分極が存在することより、

構造はC1c1と予想される(付録 H)。ここで対称操作は(c), (d)式の4つであり、cell内はZ=48より独立なtetrahedraを12個考える必要がある。なお、上記のIV相のモデルにおいてモデルAではV相への相転移は一次しかありえなく、モデルBにおいては一次と二次の両方の可能性を含む。

1-2-3. 逐次相転移(III-IV-V相)について

III相($P2_1cn$)に加えV相(C1c1)の構造が明らかとなったが、IV相においては2つの可能性が残ってしまった。そこで原子の位置と対称性より構造因子(計算値)を求めこれらの真偽を議論する。逐次相転移を考える上でIV相の前と後、つまりIII及びV相についても考えることにする。なおここではcellは $2a_0 \times 2b_0 \times 3c_0$ で考えることとし、原子の位置は K_2CoCl_4 ⁶⁷⁾, K_2ZnCl_4 ⁶⁸⁾で報告されたC1c1の原子位置を参照にして個々のモデルに合うように作り直したparameterを用いて計算を行なった。III, IV(モデルA, モデルB), V相の8つの象限における強度比は

$$\text{III相}(P2_1cn): \quad (hkl) = (-hkl) = (h-k-l) = (-h-k-l) = (hk-l) = (-hk-l) = (h-k-l) = (-h-k-l)$$

IV相(モデルA): domain比1:1

$$(hkl) = (-hkl) = (h-k-l) = (-h-k-l) = (hk-l) = (-hk-l) = (h-k-l) = (-h-k-l)$$

domain比1:1 以外

$$(hkl) = (-h-k-l) = (hk-l) = (-h-k-l),$$

$$(h-k-l) = (-hkl) = (h-k-l) = (-hk-l)$$

IV相(モデルB): domain比1:1

$$(hkl) = (-hkl) = (h-k-l) = (-h-k-l) = (hk-l) = (-hk-l) = (h-k-l) = (-h-k-l)$$

domain比1:1 以外

$$(hkl) = (-hkl) = (h-k-l) = (-h-k-l) = (hk-l) = (-hk-l) = (h-k-l) = (-h-k-l)$$

(main)

$$(hkl) = (-h-k-l) = (hk-l) = (-h-k-l),$$

$$(h-k-l) = (-hkl) = (h-k-l) = (-hk-l)$$

(satellite)

V相(C1c1): domain比1:1

$$(hkl) = (-hkl) = (h-k-l) = (-h-k-l) = (hk-l) = (-hk-l) = (h-k-l) = (-h-k-l)$$

domain比1:1 以外

$$(hkl) = (h-k-l) = (-hk-l) = (-h-k-l),$$

$$(-h-k-l) = (-hkl) = (h-k-l) = (hk-l)$$

$h, k, l > 0$

となる。ここでIV相のmainとはIII相でも出現する反射を指し、satelliteとはIV相で出現する反射を指す。IV相の2つのモデルの違いはdomain比1:1の時には区別がつかないが、domain比1:1以外の時はmain反射がモデルBにおいては全ての象限で等しく、モデルAでは

異なるという点が挙げられる(付録 I)。この事を確認すべく測定をおこなった結果がFig. 3.9である。ここで(6)式を用いたのは($h k 0$)面内の反射がIII, IV, V相では全て同一、または($h k 0$)= $(-h -k 0)$, ($h -k 0$)= $(-h k 0)$ という場合が考えられる事よりそれぞれ平均したものをparameterとして用いた。結果としてIV相で多少のばらつきがあるものの誤差を考えるとそれぞれの反射強度は等しいと言える。つまりdomain比が1:1に近く、議論はできない。Fig. 3.12からV相がtwin、かつこの相でのdomain比はほぼ1:1に近い事は明らかであり、このtwinがIV相から既に始まっていると考えるているので1:1に近い事もあきらかであろう。この事は Rb_2ZnBr_4 のV相に相当する相を持つ K_2CoCl_4 ⁶⁷⁾、 K_2ZnCl_4 ⁶⁸⁾での構造解析から得られたdomain比それぞれ1.01:0.99, 1.15:0.85からその正当性がわかる。しかしながら、場合により T_3 以下の温度で存在する反射でIV相内での強度増加の違いからtwin、かつ1:1でない場合もあることは間違いない(Fig. 3.13)。これはサンプルの接着法によるstress, X線により表面のみしか散乱しなかった事等の要因が予想される。

IV相の個々の反射の違いが明確にわかればよいが、現時点において低温でかつ、微少な変化を精度よく測定できる装置はないと言ってよい。twinに関しては一軸方向の圧力(この場合 c 軸方向)をかけることによってtwinを抑えることも可能であり、今後の研究に期待される。

2. N-INC相転移について

2-1. 位相モード、振幅モード

III相以下において有限の値を持った位相モード及び振幅モードがはっきり観測された。ともに非常に弱く、定量的な事は議論できないが、定性的な特徴として振幅モードは低温においてとてもbroadで、 T_3 までは温度が上がるにしたがってよりsharpとなっていることがわかる。ただII相内では逆にbroadかつbackgroundの増加に伴い、signalとして判断しにくくなっている。Fig. 3.16の150K, 120Kのデータ及びFig. 3.17から3meV付近に温度変化のほぼ無いモードが存在することは明らかである。著者が測定した範囲において観測された振幅モードの他にこの3meVのモードのすそをcountしており、このことがsignalのbroad化している1つの要因と考えられる。不整合相内では位相モードはエネルギーが低すぎて分解能の問題より本研究のみでは本当にゼロであるのか、もしくは不純物によるピン止め、discommensurationの存在のため有限のgapが開いているかは議論できない。ただ、限りなくゼロに近いことは確かである。低温整合相でのFig. 3.18に示した分散関係も理論(Fig. A. 2)と同様な結果を得、その正当性が示された。なお、II-III相転移は一次転移にもかかわらず、 T_c でほとんど連続的な温度依存性を示しているのは T_c 直上の不整合相の構造が T_c 以下の整合相の構造と類似なものになっている事からと思われる。

2-2. 二重縮退モード及び相転移機構

低温側で観測された位相モードと振幅モードはI-II相転移つまりN-INC相転移によって分離したモードであり、I相においては(0 0 ζ)上で二重縮退モードとして存在するはずである。しかしながら Rb_2ZnBr_4 においてはoverdampしていて直接的なフォノンのソフト化は観測出来なかった。代わりに準弾性散乱によってセントラルモードとして転移点付近での強度の増加を示した。本来大きな変態がない限りincoherentの半値幅は変わることがなく、今回測定された半値幅の増加はoverdampしたモードによるものと言える。さらに半値幅は低温(20K)に至るまで減少し続けた(ここで低温側はC1-1での測定結果(Fig. 3.19)により直接Fig. 3.23のデータとはつなげられないが、高温から連続的に減少していると考えるのが妥当であろう)。

Fig. 3.22ではIII相での超格子反射位置では T_1 より高温側ではincoherentな要素が大きい、相転移をし低温側ではcoherentが強くなることによりピーク強度の発散的増加と半値幅のとびが生じるたと言える。

Fig. 3.21の分散関係では293K(II相)と370K(I相)で超格子反射からのTAらしきモードが観測されている。370KというのはN-INC相転移点直上に等しく、もしこのモードが相転移に寄与するものであれば、より時間をかけ分解能を上げることにより動的な振る舞いが観測されるのでないだろうか。本研究は高温実験は4Gを用い、強度の強さ(エネルギーの高

さ)を優先したため分解能は冷中性子実験に比べると悪いので、冷中性子を用いる必要がある。

一般に結晶に静水圧をかけるとorder-disorder相転移では、双極子間の相互作用が増大して強誘電状態にあるエネルギーが低くなることより T_c が上昇することが期待される。一方displacive型では、静水圧をかけると格子力の非線形性のためにイオン間の反発力が増大し、イオン分極率が小さくなり誘電的にかたくなり、常誘電相の温度領域が増大し、 T_c が下降することが期待される。このことを踏まえ、どちらの転移のタイプなのか Rb_2ZnBr_4 の静水圧をかけた実験も行なう価値はあると思われる。またはX線精密構造解析を行ない ZnBr_4 tetrahedraが2つの位置を占有しているかという方法もある。

K_2SeO_4 は高温側からソフト化する二重縮退モードと相転移により分裂した位相モードと振幅モードが観測されていることからわかるように転移機構はdisplacive typeと考えられている。にも関わらず、order-disorder typeの特徴と言われているDebye型の振る舞いを示している^{42,59)}。一方、 Rb_2ZnBr_4 はorder-disorder typeと言われながら、displacive typeの特徴の低温での位相モード及び振幅モードが観測されている。実験結果としては高温からのソフトモードはoverdampしており、displacive typeの要因は K_2SeO_4 ほど強くはないが2つのtypeのcrossoverであると言える²⁵⁾。実際、振動数が小さくなり、overdampした格子振動モードを考えると、それはorder-disorder typeでの大きな揺らぎとあまり差がないからである。

第五章 総括

硫安系強誘電体 Rb_2ZnBr_4 について、中性子回折、放射光回折並びにX線回折実験により低温での構造相転移とそれに寄与するソフトフォノン、高温でのN-INC相転移に寄与するソフトフォノンについて研究を行なった。本研究によって明らかになったのは以下のとおりである。

低温相転移(112, 76K)について

- ・ 112K(T_3)の上下でS点(1/2 1/2 0)において4つの低いモードを観測し、これらのうち3つがIII-IV相転移に寄与することが明らかとなった。さらに冷中性子装置により高エネルギー分解能が得ることが出来、III-IV相転移点より高温側に存在する2つのモードがanti-crossingしている様子が明瞭に測定された。
- ・ IV-V相転移ではV相を特徴付ける反射は温度履歴がなく連続的な振る舞いをしたが、比熱及び自発分極の形、散漫散乱が観測されない事、フォノンの寄与が観測されない事等を考慮に入れると二次転移に非常に近い一次転移であると考えられる。
- ・ IV相とV相の回折の違いをIPを用いて測定し、IV相は単純なcellでは考えられない消滅則を得、2つのモデルを立てそれぞれの可能性を示した。この相では既にtwinが生じており、そのdomain比1:1に非常に近いことよりその違いは測定できなかった。ただしIII-IV相転移は二次転移であるためこの2つのモデル以外は考えられない。一軸性の圧力をかけることによりその違いは明確になると思われる。一方、V相は消滅則、晶系($\beta \approx 90^\circ$)、 a, c 軸方向に強誘電性を示す事より $C1c1$ という結果を得た。

N-INC相転移(346K)について

- ・ N-INC相転移において低温側の整合相では位相モード及び振幅モードが観測され、70 Kでの分散関係を求めた。高温相においては二重縮退モードはoverdampしており、ソフト化は観測されず、この転移はorder-disorder typeとdisplacive typeのcrossoverと言える。

本研究により中性子散乱における冷中性子装置及びIP使用の重要性と有効性が十分明らかにされたと思われる。多くの硫安系強誘電体は $P2_1cn-C1c1$ と相転移をするのに Rb_2ZnBr_4 と Rb_2CoBr_4 のみ本論文で議論した中間相(IV相)を経由する。何が異なるために中間相を経由するのかこのoriginに興味を持たれる。

最後に本研究によって測定されたIII相のcellのS点及び Γ 点におけるソフトモードの振る舞いをFig. 5.1に示す。

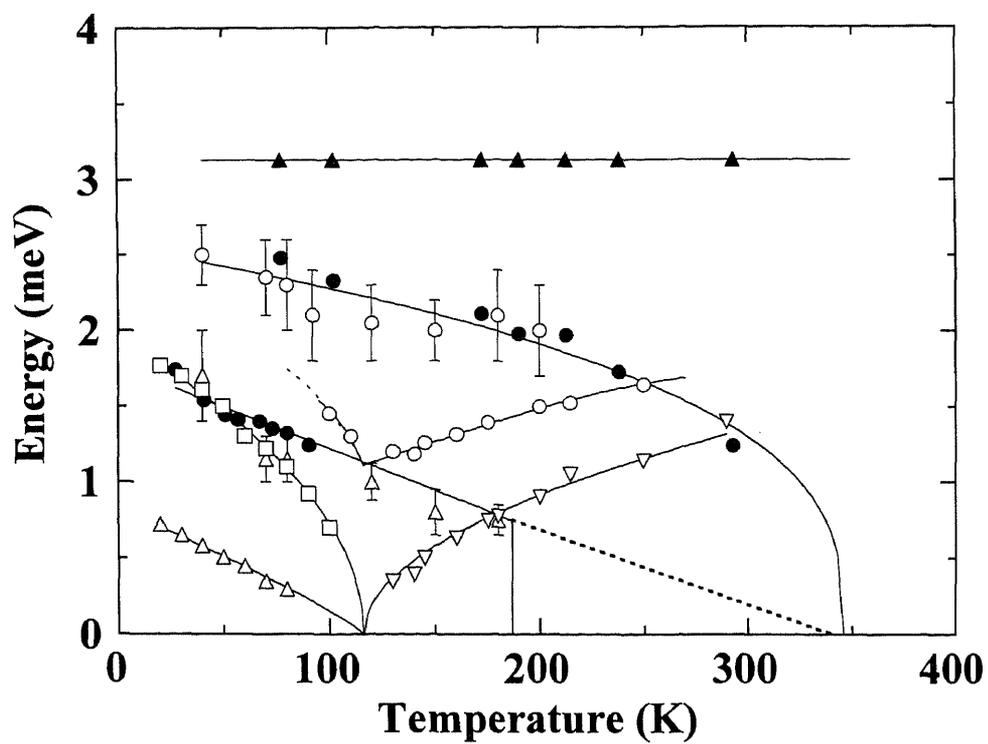


Fig. 5.1 III相のS点及びT点で観測されたモードの温度変化
 白抜きのデータが本研究によって得られたデータを表わす。

参考文献

- 1). 研究炉33年のあゆみ 日本原子力研究所 1990年.
- 2). 沢田昭勝: 固体物理 **13** (1978) 30.
- 3). Y. Makita, A. Sawada and Y. Takagi: J. Phys. Soc. Jpn. **41** (1976) 167.
- 4). A. Sawada, Y. Makita and Y. Takagi: J. Phys. Soc. Jpn. **41** (1976) 174.
- 5). S. Sawada, Y. Shiroishi, A. Yamamoto, M. Tagashige and M. Matsuo:
J. Phys. Soc. Jpn. Lett. **43** (1977) 2099.
- 6). S. Sawada, Y. Shiroishi, A. Yamamoto, M. Tagashige and M. Matsuo:
J. Phys. Soc. Jpn. Lett. **43** (1977) 2101.
- 7). H. Mashiyama, H. Shigematsu and Y. Oohara: Physica **B 213&214** (1995) 439.
- 8). H. Shigematsu, K. Ohshima, H. Mashiyama and Y. Oohara:
Activity Report on Neutron Scattering Research **2** (1995) 66.
- 9). H. Shigematsu, H. Mashiyama, Y. Oohara and K. Ohshima:
Physica **B** (1996) (to be published).
- 10). H. Z. Cummins: Experimental Studies of Structurally Incommensurate Crystal Phases
North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1989.
- 11). K. Gesi and M. Iizumi: J. Phys. Soc. Jpn. Lett. **45** (1978) 1777.
- 12). C. J. de Pater and C. Van Dijk: Phys. Rev. **B18** (1978) 1281.
- 13). C. J. de Pater, J. D. Axe and R. Currat: Phys. Rev. **B19** (1979) 4684.
- 14). M. Iizumi and K. Gesi: J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 2526.
- 15). T. Ueda, S. Iida and H. Terauchi: J. Phys. Soc. Jpn. **51** (1982) 3953.
- 16). H. Kasano, H. Shigematsu, H. Mashiyama, Y. Iwata, H. Kasatani and H. Terauchi:
J. Phys. Soc. Jpn. Lett. **63** (1994) 1681.
- 17). T. Yamaguchi, S. Sawada, M. Takashige and T. Nakamura:
Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) L57.
- 18). T. Yamaguchi and S. Sawada: J. Phys. Soc. Jpn. **60** (1991) 3162.
- 19). R. P. A. R. van Kleef, Th. Rasing, J. H. M. Stoelinga and P. Wyder:
Solid State Commun. **39** (1981) 433.
- 20). S. Sawada, T. Yamaguchi, Y. Shiroishi, A. Yamamoto and M. Takashige:
J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981) 3677.
- 21). K. Hamano, T. Hishiumi and K. Ema: J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981) 2666.
- 22). M. Wada, A. Sawada and Y. Ishibashi: J. Phys. Soc. Jpn. Lett. **45** (1978) 1429.
- 23). M. Wada, A. Sawada and Y. Ishibashi: J. Phys. Soc. Jpn. **47** (1979) 1185.
- 24). M. Wada, A. Sawada and Y. Ishibashi: J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981) 531.
- 25). E. Franke, M. Le Postollec, J. P. Mathieu and H. Poulet: Solid. State Commun. **33**
(1980) 155.
- 26). M. Takashige, T. Nakamura, M. Udagawa, S. Kojima, S. Hirotsu and S. Sawada:

- J. Phys. Soc. Jpn. **48** (1980) 150.
- 27). M. Takashige, T. Nakamura, M. Udagawa, S. Kojima, S. Kojima, S. Hirotsu and S. Sawada: J. Phys. Soc. Jpn. **48** (1980) 150.
- 28). E. Franke, M. Le Postollec, J. P. Mathieu and H. Poulet: Solid. State Commun. **35** (1980) 183.
- 29). M. Quilichini, J. P. Mathieu, M. Le Postollec and N. Toupry: J. Physique **43** (1982) 787.
- 30). Th. Rasing, P. Wyder, A. Janner and T. Janssen: Solid State Commun. **41** (1982) 715.
- 31). I. A. Belobrova, I. P. Aleksandrova and A. K. Moskalev:
Phys. Status Solidi (a)**66** (1981) K17.
- 32). R. Blinc: Incommensurate Phases in Dielectrics 1. Fundamentals
North Holland, 1986.
- 33). K. Gesi: J. Phys. Soc. Jpn. Lett. **54** (1985) 2401.
- 34). H. M. Lu and J. R. Hardy: Phys. Rev. **B45** (1991) 7609.
- 35). A. C. R. Hogervorst and R. B. Helmholtz: Acta. Cryst. **B44** (1988) 120.
- 36). V. Dvorak and R. Kind: Phys. Stat. sol. (b) **107** (1981) K109.
- 37). K. Parlinski, R. Currat, C. Vettier, I. P. Aleksandrova and G. Eckold:
Phys. Rev. **B46** (1992) 106.
- 38). R. Blinc: Incommensurate Phases in Dielectrics 2. Materials
North Holland, 1986.
- 39). J. D. Axe, M. Iizumi and G. Shirane: Phys. Rev. **B22** (1980) 3408.
- 40). M. Wada, A. Sawada, Y. Ishinashi and Y. Takagi: J. Phys. Soc. Jpn. **42** (1977) 1229.
- 41). M. Wada, H. Uwe, A. Sawada, Y. Ishibashi, Y. Takagi and Y. Sakudo:
J. Phys. Soc. Jpn. **43** (1977) 544.
- 42). M. Horioka, A. Sawada and R. Abe: Ferroelectrics **36** (1981) 347.
- 43). T. Osaka, M. Ichikawa and Y. Makita: Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. **24-2** (1985) 764.
- 44). K. Hamano, H. Sakata, H. Izumi, K. Yoneda and K. Ema:
Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. **24-2** (1985) 796.
- 45). K. Ema, H. Izumi and K. Hamano: Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. **24-2** (1985) 799.
- 46). K. Gesi and Iizumi: J. Phys. Soc. Jpn. **53** (1984) 4271.
- 47). K. Inoue and Y. Ishibashi: J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 556.
- 48). M. Horioka and A. Sawada: Ferroelectrics **66** (1986) 303.
- 49). K. Nomoto, T. Atake, B. K. Chaudhri and H. Chihara: J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 3475.
- 50). 阿武徹: 固体物理 **18** (1983) 19.
- 51). Activity Report on Neutron Scattering Research Vol.2 ISSP-NSL.
- 52). M. Quilichini, V. Dvorak and P. Boutrouille: J. Phys. I. France **1** (1991) 1321.
- 53). H. Mashiyama, K. Sugimoto, Y. Oohara and H. Yoshizawa:
J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 3042.
- 54). H. Mashiyama, H. Shigematsu, K. Sugimoto, H. Kawano, Y. Oohara and H. Yoshizawa:
Journal of the Korean Physical Society (Proc. Suppl.) **27** (1994) S98.

- 55). 雨宮慶幸, 大隅一政, 竹村謙一, 村上洋一, 川田肇: 固体物理 **29** (1994) 789.
- 56). P. A. Meerburg: *Z. Anorg. Chem.* **37** (1903) 199.
- 57). H. Shigematsu, H. Kasano and H. Mashiyama: *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** (1993) 3929.
- 58). S. Takai, T. Atake and K. Gesi: *J. Phys. Chem. Solids* **54** (1993) 213.
- 59). M. Iizumi, J. D. Axe and G. Shirane: *Phys. Rev.* **B15** (1977) 4392.
- 60). 飯泉仁: 固体物理 **12** (1977) 455.
- 61). K. Gesi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **59** (1990) 416.
- 62). K. Gesi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** (1992) 1225.
- 63). K. Hasebe, T. Asahi, H. Kasano, H. Mashiyama and S. Kishimoto:
J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 3340.
- 64). A. Hedoux, Y. Guinet, F. X. Leduc, M. More, M. Foulon, F. Danede and G. Odou:
J. Phys. Condens. Matter **7** (1995) 7651.
- 65). I. N. Flërov, T. Yamaguchi, S. Sawada, M. V. Gorev and K. S. Aleksandrov:
J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1991) 1606.
- 66). M. Terauchi, T. Sakai and Y. Yamada: *J. Phys. Soc. Jpn.* **48** (1980) 177.
- 67). H. Mashiyama: *J. Phys. Soc. Jpn.* **60** (1991) 180.
- 68). H. Mashiyama: *Acta Cryst.* **C49** (1993) 9.
- 69). 小島誠治: 固体物理 **23** (1988) 557.

謝辞

回折物性及び誘電体を研究してもう5年が経ちました。この間山口大学、筑波大学、名古屋大学と3つの大学を渡り歩きました。本論文は筑波大学に在籍している間(平成5年4月~平成7年8月)に行なった実験をまとめたものです。時間としては短い期間でしたが、今、振り返るとさまざまな方々の御指導、御援助のおかげにより研究が行え、本論文を書き終えることが出来ました。心より感謝致します。

筑波大学物理工学系大嶋建一教授には指導教官として研究全般にわたり、御指導して頂きました。私が博士課程に進む道を作って頂き、さらには研究に打ち込める素晴らしい環境を提供して頂きました。

筑波大学大嶋研究室の皆様、高橋美和子さん(現筑波大助手)、Dr. Dilipさん、山本一樹さん(現奈良女子大助手)、阿部洋さん(現防衛大助手)、竹田寿之君、Mr. Steffen、藤田暢彦君、池上健志君、石橋幹生君、高橋靖彦君、中島律子さん、庄司貴幸君、藤川範幸君、松尾隆二君、くさ分倫子さん、神田泰貴君、池田卓史君には有益な議論、実験のサポートを始め、公私にわたりお世話になりました。PF実験においては阿部さん、藤田君、石橋君、高橋君、中島さん、藤川君、松尾君の絶大なるサポートをして頂きました。山本さん、阿部さんは大嶋研を出られて各大学でさらなる研究に励んでおられることと思います。今後の御活躍を期待致します。

筑波大学物理工学系保谷博技官、大石健一技官には実験に重要な部品の製作及び貴重な助言を頂きました。

山口大学理学部の増山博行教授には山口大学に在籍していた時からお世話になり、本研究のメインである誘電体及び中性子回折実験を行なうきっかけを作って頂きました。さらには実験と理論の両面にわたり、親身に御指導して頂きました。

千葉大学理学部の野田幸男教授には構造に関する有益な議論、回折実験に関するテクニカルサポートをして頂きました。

無機材質研究所山本昭二博士にはコロキウムを通じ、群論に関する有益な御助言を頂きました。

東京大学物性研究所の吉沢秀樹助教授、大原康明助手、川野はづきさん(現理化学研究所研究員)には日本原子力研究所における実験に際して、中性子回折の知識の乏しかった私にいろいろ指導して頂きました。

大阪大学理学部の河原崎修三先生には原研C1-1の実験に関して、マシンタイムの調整及び便宜を計って頂きました。

高エネルギー研究所の村上洋一助教授、岸本俊二博士にはBL-4Cでの実験に際し、テクニカルサポートをして頂きました。

北海道大学電子科学研究所の武貞正樹さん(日本学術振興会特別研究員)は、私が山口大

学に在籍していたときからの先輩であり、山口大時代にX線回折実験のノウハウを教えて頂き、以来公私にわたりお世話になりました。さらに原研での高温実験のテクニカルサポートをして頂きました。

名古屋大学工学部松井恒雄教授、長崎正雅助教授、有田裕二助手、宮嶋伸好技官には私がすべき職務に対しいろいろと御指導して頂き、さらに本論文を書くにあたり、いろいろと便宜をはかって頂きました。

以上の皆様を始め、私に御指導、御援助、暖かく接して下さった皆様に心から感謝致します。どうもありがとうございました。私は今後永く広い意味での物理(物性)及び回折に携わる予定です。良き研究者、良き指導者になるよう一層の努力を致しますので今後とも宜しく御指導のほどお願い申し上げます。

平成8年5月16日

重松宏武

付録 A

位相モード、振幅モード

ここでは整合相における波数 k_0 のソフトモードが凍結して不整合相が出現する場合を考える^{60,69}。z軸方向のみの変調を考え、熱力学ポテンシャルを以下のように与える。

$$f(z) = f_0 + \frac{\alpha}{2} QQ^* + \frac{\beta}{4} (QQ^*)^2 + i\frac{\delta}{2} \left(Q^* \frac{dQ}{dz} - Q \frac{dQ^*}{dz} \right) + \frac{\kappa}{2} \frac{dQ}{dz} \frac{dQ^*}{dz} \quad (\text{A.1})$$

$$\alpha = \alpha_0(T - T_0), \quad \alpha, \beta, \gamma > 0$$

(A.1)式における秩序変数 Q をフーリエ成分

$$Q_k = Q e^{-ikz} \quad (\text{A.2})$$

で置き換え以下の式を得る。

$$f = \frac{\alpha_k}{2} Q_k Q_k^* + \frac{\beta}{4} Q_k^2 Q_k^{*2}, \quad (\text{A.3})$$

$$\alpha_k = \alpha_0(T - T_i) + \kappa(k - k_0)^2. \quad (\text{A.4})$$

ここで T_i はN-INC転移点を表わす。つまり $T=T_i$ において $k=k_0$ の波長を持つ格子波が凍結して不整合相が出現する。不整合相における Q_k の平衡値を η とおき、以下のように与える。

$$Q_k = \eta + \sum_q Q_{k\pm q}, \quad \eta = \langle Q_k \rangle \quad (\text{A.5})$$

(A.5)式を(A.3)式に代入することにより、不整合相における熱力学ポテンシャルは

$$f = f_{inc} + \delta f$$

$$f_{inc} = \frac{\alpha_{k_0}}{2} \eta^2 + \frac{\beta}{4} \eta^4$$

$$\delta f = \sum_q \left\{ \left(\frac{\alpha_{k_0 \pm q}}{2} + \beta \eta^2 \right) Q_{k_0 \pm q} Q_{k_0 \pm q}^* + \frac{\beta}{2} \eta^2 \left(Q_{k_0 + q} Q_{-k_0 + q}^* + Q_{-k_0 + q} Q_{k_0 + q}^* \right) \right\} \quad (\text{A.6})$$

を得る。この δf に関する右辺第二項はソフトモードの属する分岐上にある波数 k_0+q と $-k_0+q$ のモードの結合を表わしている。ここで2つのモードの対称的結合モード((A.7)式)と反対称的結合モード((A.8)式)を導入すると(A.6)式は(A.9)式のように書き表せられる。

$$a_q = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_{k_0+q} + Q_{-k_0+q}) \quad (\text{A.7})$$

$$\varphi_q = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_{k_0+q} - Q_{-k_0+q}) \quad (\text{A.8})$$

$$\delta f = \frac{1}{2} \sum_q (\omega_q^2 \varphi_q \varphi_q^* + \Omega_q^2 a_q a_q^*) \quad (\text{A.9})$$

ここで、

$$\begin{aligned} \Omega_q^2 &= 2\beta\eta^2 + \kappa q^2 \\ &= 2\alpha_0(T_i - T) + \kappa q^2 \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

$$\omega_q^2 = \kappa q^2 \quad (\text{A.11})$$

となる。(A.10)式は変調構造の振幅に対応しているため振幅モード(amplitude mode)、(A.11)式は位相の変化に対応しているために位相モード(phasemode)と呼ばれている。振幅モードは $q=0$ には $\sqrt{T_i - T}$ に比例するため普通のソフトモードと同一の変化を示す。一方、位相モードは $q=0$ において振動数が0であり、このことは不整合相の構造において変調の位相の原点をどこにとっても熱力学ポテンシャルが等しいことに反映している。また $q=0$ 付近では ω が q に比例関係を持つという音響分枝的な振る舞いをする。

以上が一般論だが、以下 Rb_2ZnBr_4 が属する硫安系強誘電体について考えてみる。Fig. A.1に(2 0 1)の l における弾性散乱の結果を示す。200Kは不整合相であり、 $l=4/3$ から δ , -2δ , 4δ , -5δ ……ずれた高調波が測定された。80KはIV相に相当し整合相より c 軸方向において3倍周期、つまり l では $1/3$ の整合な位置の反射のみ存在する。ここで(2 0 1)及び(2 0 5/3)は消滅則から存在してはいけない反射であるが多重散乱またはモザイクの影響によるピークで本質的なものではない。Fig. A.2にそれぞれの相に対応する位相モードと振幅モードの理論的モデルを示す。不整合相では位相モードは Γ 点でゼロとなり、値を持たないが 3δ 離れたところにgapを持つ。整合相においては有限の値を持った位相モードが存在する。

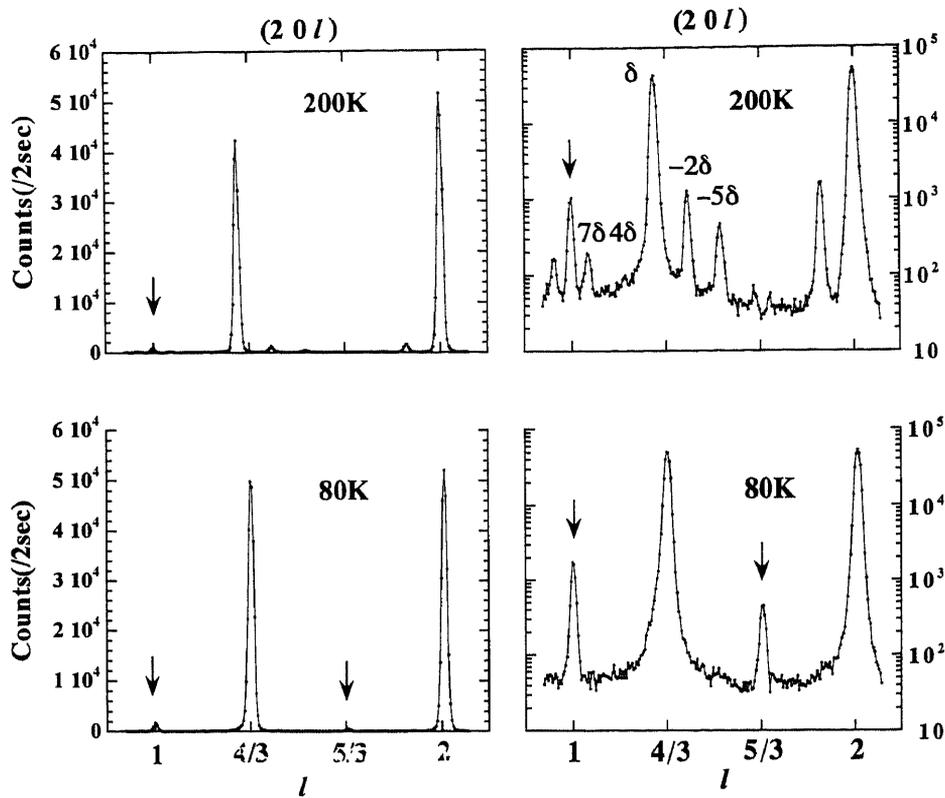


Fig. A.1 整合相(200K)及び不整合相(80K)における(20 *l*)の弾性散乱
右図は左図の対数plot

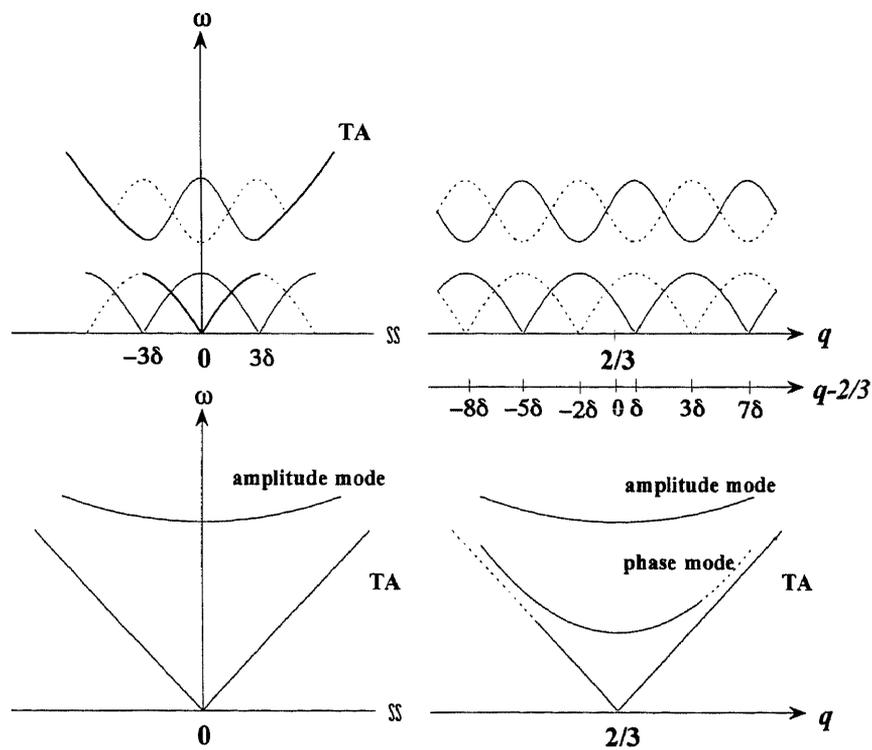


Fig. A.2 整合相及び不整合相の分散関係
上図が不整合相、下図が整合相での分散を表わす。

付録 B

ブリルアンゾーン

本論文で議論している Rb_2ZnBr_4 のソフトモードの波数ベクトル q とブリルアンゾーン (以下BZと略記する) について記す。BZで特に対称性の高い位置(q の群が恒等操作E以外の対称性を含むような位置)には名前が付けられている。たとえばFig. B.1はIII相($P2_1cn$)の晶系orthorhombicのBZを示したものだが、低温相転移(112, 76 K)については対称性の高い点($S: q=(1/2 \ 1/2 \ 0)$)を、N-INC相転移については対称性の高い線上の点($\Lambda: q=(0 \ 0 \ q)$)について議論している。

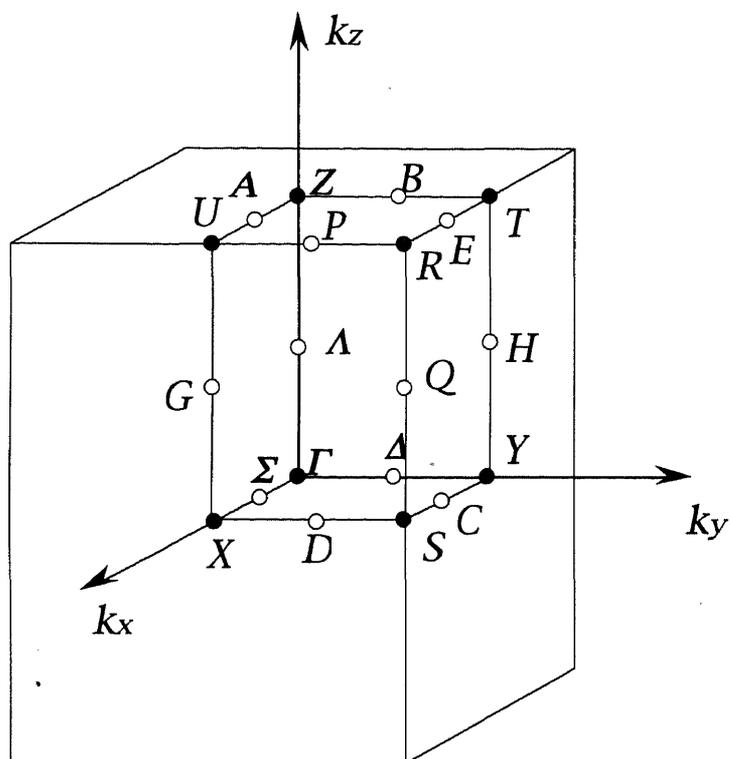


Fig. B.1 orthorhombic systemのブリルアンゾーン

付録 C

III, IV, V相の消滅則

本文で述べたようにIPを用い、広い q 空間での消滅則が明確となった(Table 1参考)。ここでは客観的に個々の相の反射の違いがわかるように図に示す。Fig. C.1は $(hk0)$, $(h0l)$, $(0kl)$ 面でのIII, IV, V相で存在する反射を示す。Fig. C.2には $l_1=1/3+2/3n$ 及び $l_2=2/3n$ (not $n=0$)における $(hkl_{1\text{or}2})$ 面での消滅則を示す。共に第1象限($h>0, k>0, l>0$)しか、表示していないが、他の象限に関しても同等である。指数はI相を基準としている。

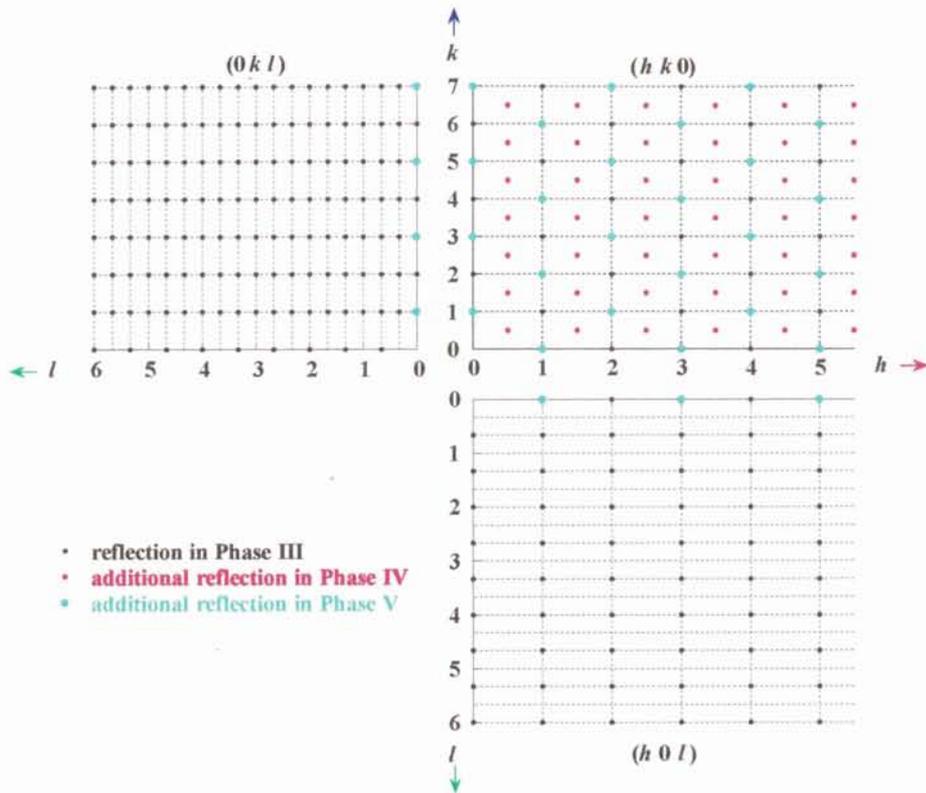


Fig. C.1 $(hk0)$, $(h0l)$, $(0kl)$ 面での消滅則

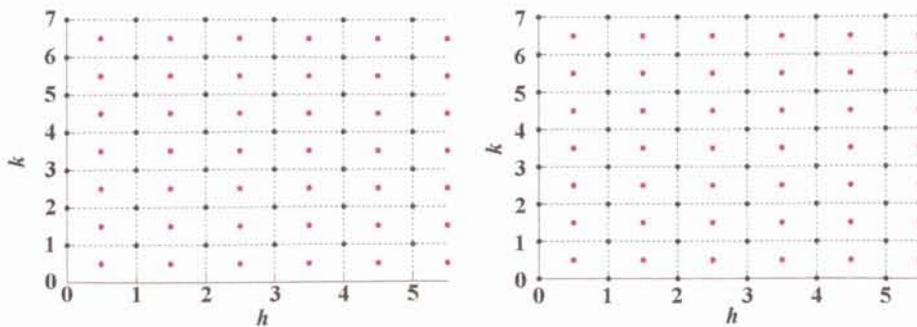


Fig. C.2 $(hkl_{1\text{or}2})$ 面内の消滅則

ここで左図は $l_1=1/3+2/3n$ 、右図は $l_2=2/3n$ (not $n=0$)の結果を示す。

付録 D

III相($P2_1cn$)の構造について

III相は a 軸方向に自発分極をもつ $P2_1cn$ 構造($a_0 \times b_0 \times 3c_0$)であることは自明である。Fig. D.1に a 軸投影図と c 軸投影図を示す。ここでtetrahedraは $ZnBr_4$ を表わし、個々に存在しているのは、Rb原子を表わす。これらは c 軸方向にlayer構造をなしている(ref. 57からのcopyでありNがRbに相当する)。Fig. D.2にIII相の模式図を示す。ここで三角形は $ZnBr_4$ tetrahedraを表わし、Rb原子は省略してある。この相において $Z=12$ で対称操作4つより独立なtetrahedraは3つでそれぞれ赤、青、黄色で示している。ここで対称操作は $1: x, y, z$ 、 $2: x+1/2, -y, -z$ 、 $3: x, -y+1/2, z+1/2$ 、 $4: x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ の4つを表わしている。なお、反射強度は各象限において反射の強度は等しい。

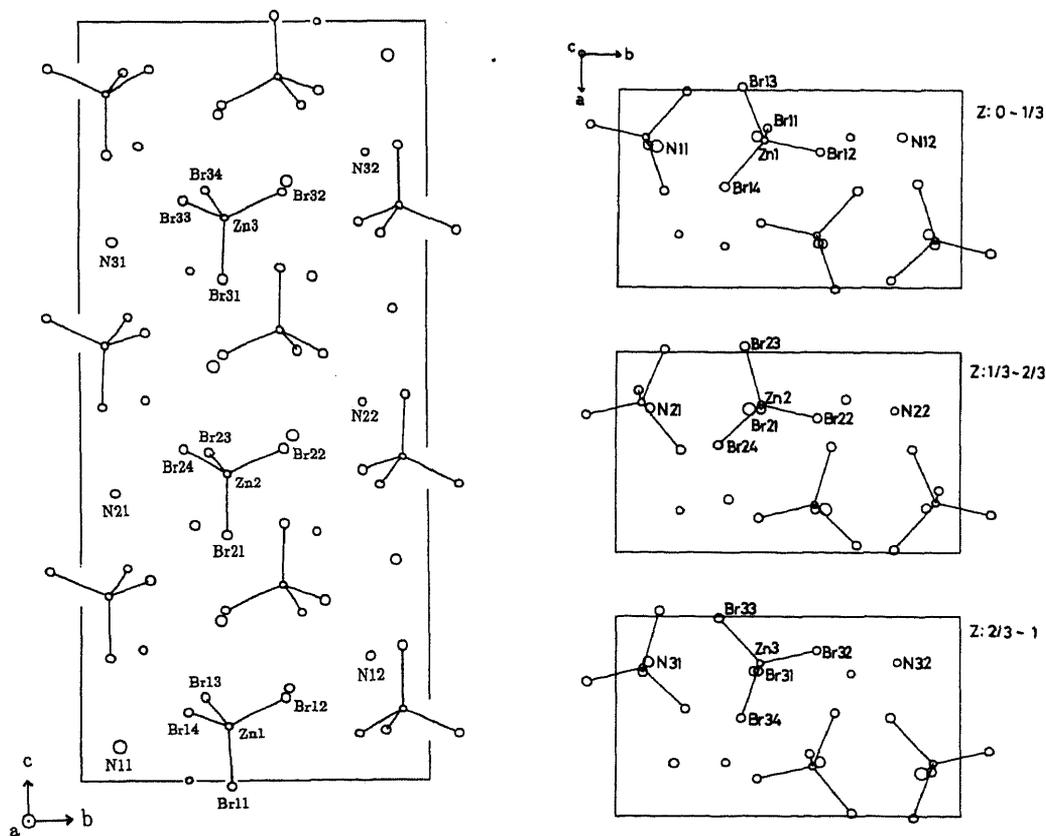


Fig. D.1 III相の構造の a 軸及び c 軸投影図

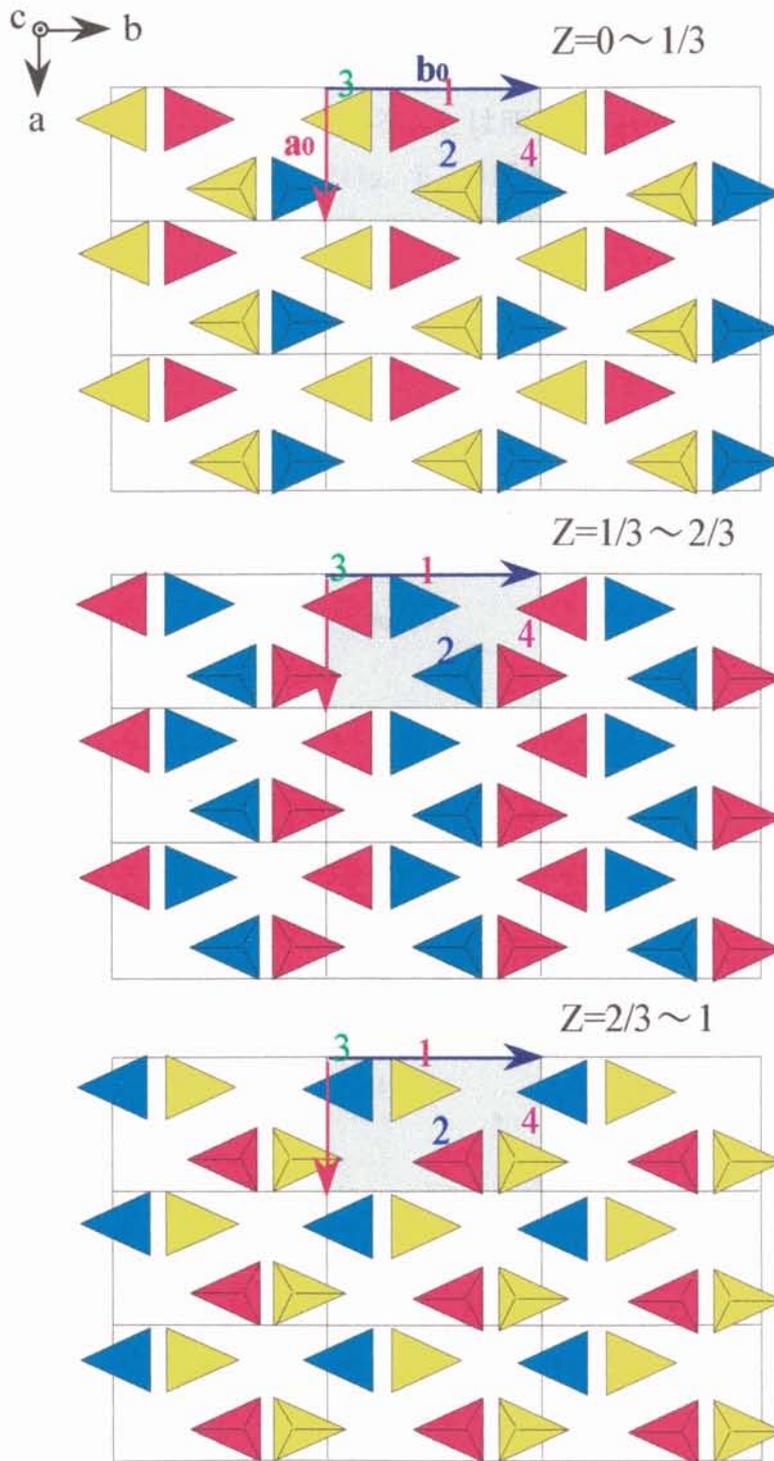
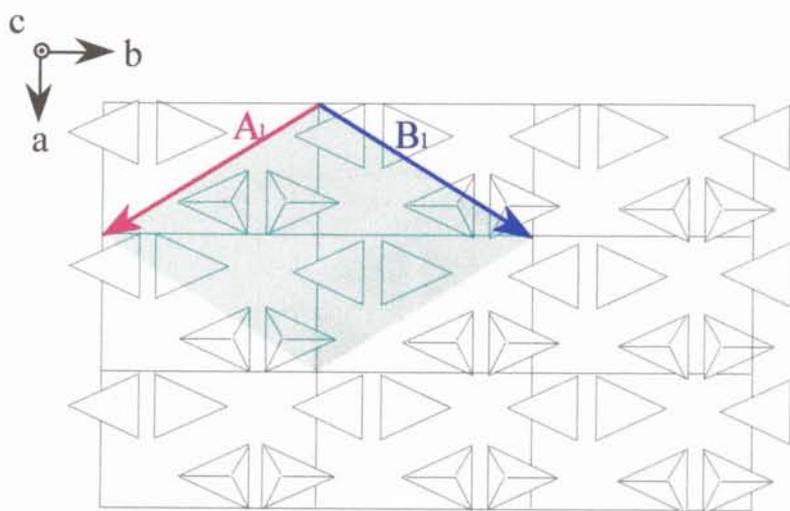


Fig. D.2 III相の構造の模式図

付録 E

IV相の構造について $P11b$

このモデルにおけるcell及び a^*b^* 面内の存在する反射をFig. E.1及びE.2に示す。ここで軸方位は本文(8), (9)式で与えられたものである。得られた消滅則は $(H_1 K_1 0):K_1=\text{odd}$ であり、実験事実とは合わない。V相がtwinであることは明らかであり、このtwinがIVから起っていると考えると、もう一方のdomainはFig. E.3の反射存在条件を得、これら2つを考慮することにより、実験により得られた消滅則と合う。このモデルにおける ZnBr_4 tetrahedraの対称操作をFig. E.4に示す。ここで同一の色のもは対称操作により同等であることを示す。



$$\begin{aligned}\bar{A}_1 &= a_0\bar{e}_1 - b_0\bar{e}_2, \\ \bar{B}_1 &= a_0\bar{e}_1 + b_0\bar{e}_2, \\ \bar{C}_1 &= 3c_0\bar{e}_3.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\bar{A}_1^* &= \frac{\bar{e}_1}{2a_0} - \frac{\bar{e}_2}{2b_0}, \\ \bar{B}_1^* &= \frac{\bar{e}_1}{2a_0} + \frac{\bar{e}_2}{2b_0}, \\ \bar{C}_1^* &= \frac{\bar{e}_3}{3c_0}.\end{aligned}$$

Fig. E.1 IV相($P11b$)のcell

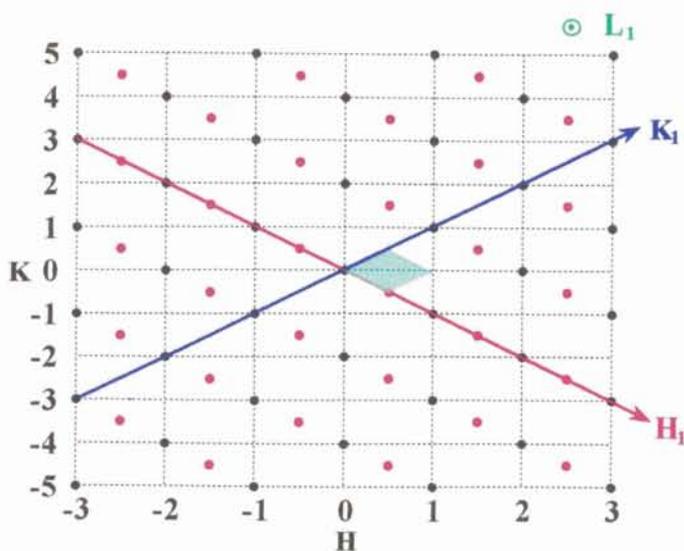


Fig. E.2 a^*b^* 面内の反射

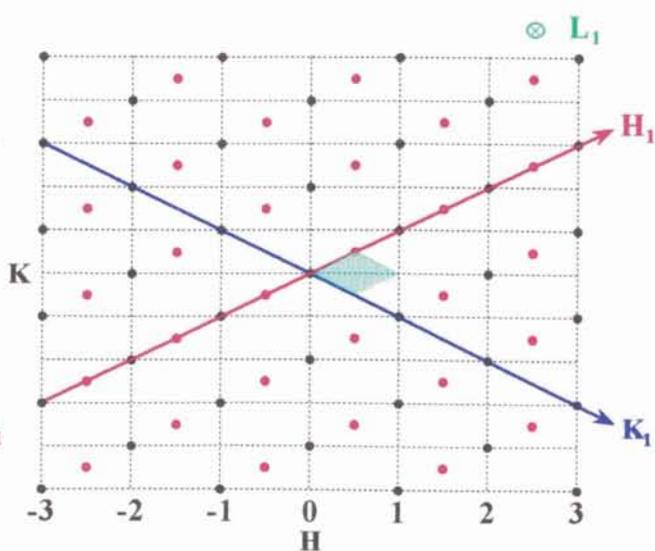


Fig. E.3 twinを考えた場合のもう1つのdomainから生じる a^*b^* 面内の反射

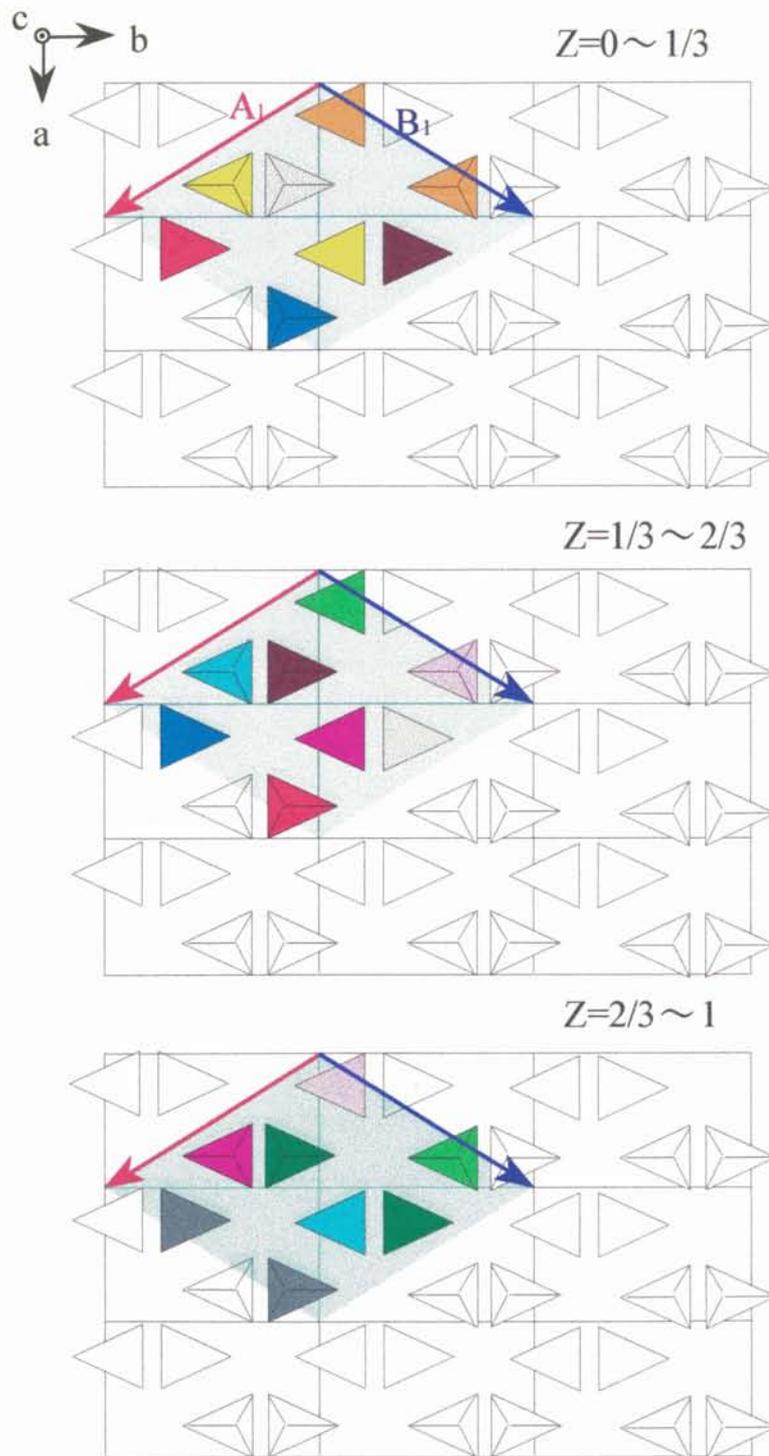
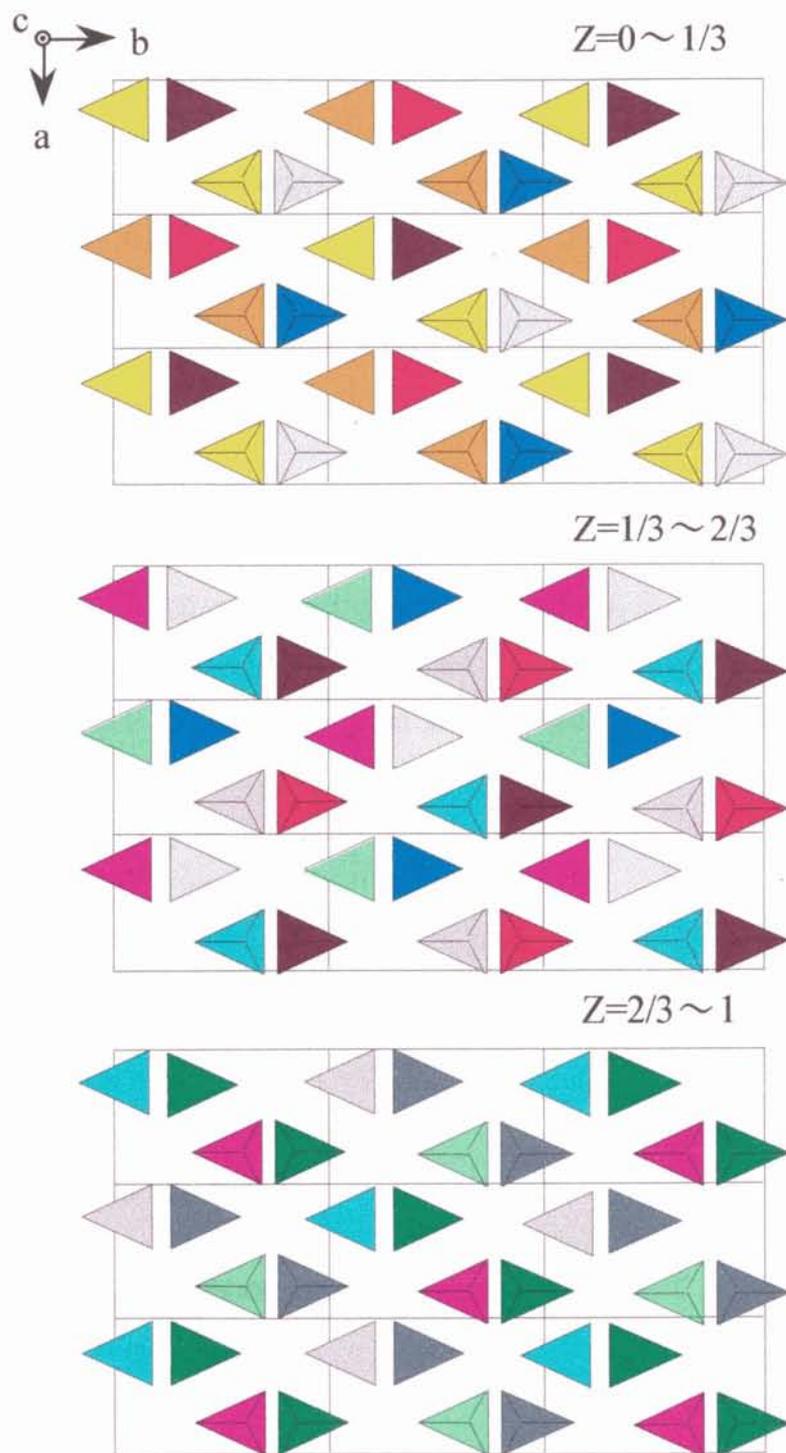


Fig. E.4 $P11b$ モデルにおける $ZnBr_4$ tetrahedraの対称操作
 同一色ものは本文(a), (b)の対称操作によって関係を持つ。



群論によるIV相の構造

ここではDvorak³⁶⁾が述べた群論を用いたIV相の構造について述べ、本文で予想したP11bとDvorakが述べたP11bがcellの取り方は異なるが本質的には同一である事を示す。

Rb₂ZnBr₄の擬六方対称軸であるc軸を含むorthorhombic構造は仮想高対称相(hexagonal構造P6₃/mmc)の三重縮退モードの凍結による逐次相転移により起ると考えている。このsoft mode r₁, r₂, r₃はそれぞれwave vector

$$\begin{aligned}\bar{q}_{H1} &= \frac{1}{2}\bar{a}_H^*, \\ \bar{q}_{H2} &= (\bar{b}_H^* - \bar{a}_H^*)/2, \\ \bar{q}_{H3} &= -\frac{1}{2}\bar{b}_H^*.\end{aligned}\tag{F.1}$$

を持ち、P6₃/mmcの規約表現に属する3つの等価なものである。Fig. F.1に記す。ここで、 $\bar{a}_H, \bar{b}_H, \bar{c}_H$ はhexagonal latticeのunit cell vectorを、 $\bar{a}_H^*, \bar{b}_H^*, \bar{c}_H^*$ はreciprocal vectorを表わす。例えばsoft mode r₁が凍結した場合、hexagonal latticeから $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$ からなるorthorhombic latticeへと変わる。

$$\begin{aligned}\bar{a} = \bar{b}_H &= a(1\ 0\ 0) \\ \bar{b} = 2\bar{a}_H + \bar{b}_H &= a(0\ \sqrt{3}\ 0) \\ \bar{c} = -\bar{c}_H &= -c(0\ 0\ 1)\end{aligned}\tag{F.2}$$

$$\begin{aligned}\bar{a}^* &= \bar{b}_H^* - 1/2\bar{a}_H^* = 2\pi/a(1\ 0\ 0) \\ \bar{b}^* &= 1/2\bar{a}_H^* = 2\pi/a(0\ 1/\sqrt{3}\ 0) \\ \bar{c}^* &= -\bar{c}_H^* = -2\pi/c(0\ 0\ 1)\end{aligned}\tag{F.3}$$

ここで残ったr₂, r₃はこのorthorhombic latticeにおいて縮退しておりそれぞれのwave vector- \bar{q}_2, \bar{q}_3 は等価となる。

$$\begin{aligned}\bar{q}_2 &= (\bar{a}^* - \bar{b}^*)/2, \\ \bar{q}_3 &= -(\bar{a}^* + \bar{b}^*)/2.\end{aligned}\tag{F.4}$$

IV相へはこれら2つのモードがソフト化することにより相転移が行なわれると考える。結果としては可能な空間群はP11b, C1c1, P1の3つが存在することとなる。ここでprimitive unit cellは

$$\begin{aligned} \bar{a}_u &= 2\bar{a}, \\ \bar{b}_u &= \bar{b} - \bar{a}, \\ \bar{c}_u &= 3\bar{c}. \end{aligned} \tag{F.5}$$

$$\begin{aligned} \bar{a}_u^* &= (\bar{a}^* + \bar{b}^*)/2, \\ \bar{b}_u^* &= \bar{b}^*, \\ \bar{c}_u^* &= 1/3\bar{c}^*. \end{aligned} \tag{F.6}$$

で表わされる。Rb₂ZnBr₄においては本文中で述べたようにP11bという可能性を示したが Fig. E.1とは異なる。しかしながら、対称操作(a), (b)式を用いてcellを考えたときのそれぞれのtetrahedraのつながりを見ると同一であり、結晶全体としては同じである。つまり考えたcellが異なるが、Fig. F.2はFig. E.4と結晶構造は同一であり、同じことを言っていることになる。

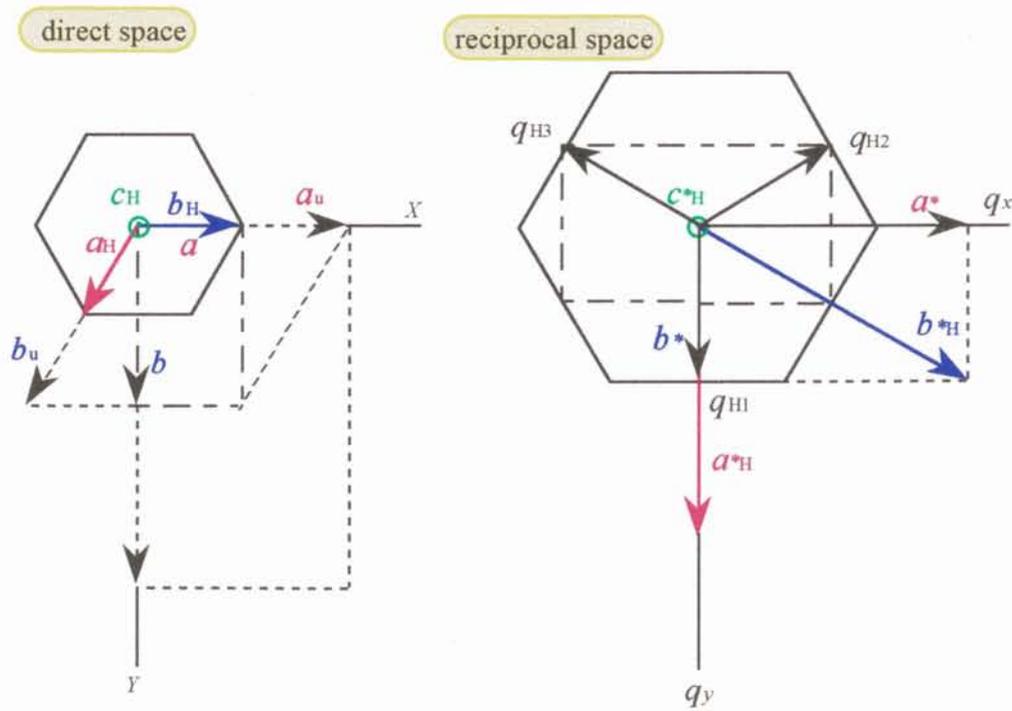


Fig. F.1 実格子及び逆格子空間におけるhexagonal unit cell

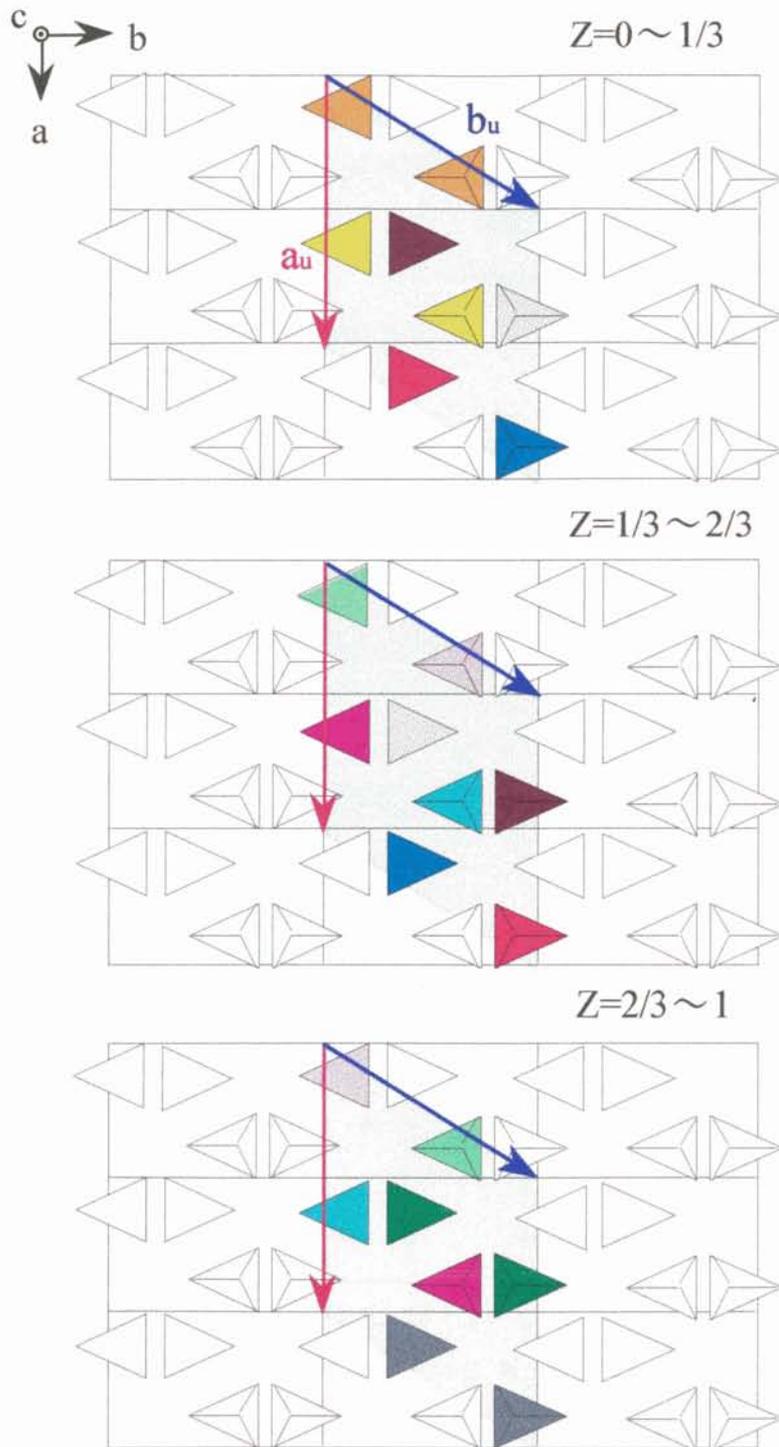


Fig. F.2 $P11b$ モデルにおける $ZnBr_4$ tetrahedraの対称操作
 同一色ものは本文(a), (b)の対称操作によって関係を持つ。

付録 G

IV相の構造について 8個の対称操作からなる構造

この構造におけるcell及び a^*b^* 面内で観測される反射をFig. G.1及びG.2に示す。ここで軸方位は本文(10), (11)式で与えられたものである。得られた消滅則は $(H_2 K_2 L_2)$: $H_2+K_2 = \text{odd}$, $(H_2 0 L_2)$: $L_2 = \text{odd}$, $(H_2 K_2 0)$: $H_2+K_2 = 4n+2$ であり超対称性により a^*b^* 面に特別な消滅則を持つ。このモデルも $P11b$ モデル同様twinを考えることにより、実測と合う。このモデルにおいては角度 α, β, γ が 90° であること、 b 軸方向がantiferroelectricであることは自明である。Fig. G.3にtwinを考えた場合もう1つのdomainから生じる反射を、Fig. G.4にこのモデルにおける ZnBr_4 tetrahedraの対称性を示す。ここで同一の色のもは対称操作により等価であるものを示す。

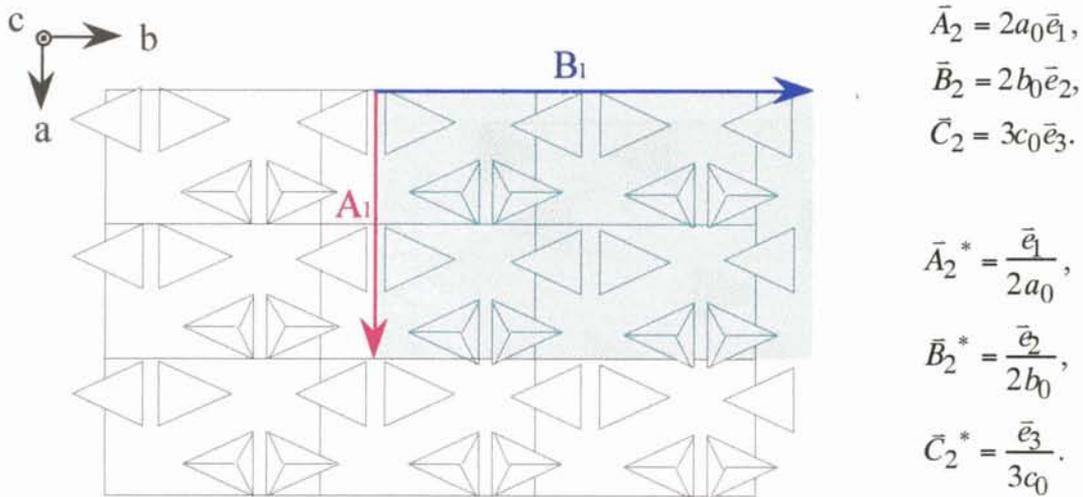


Fig. G.1 IV相(8個の対称性からなる構造)のcell

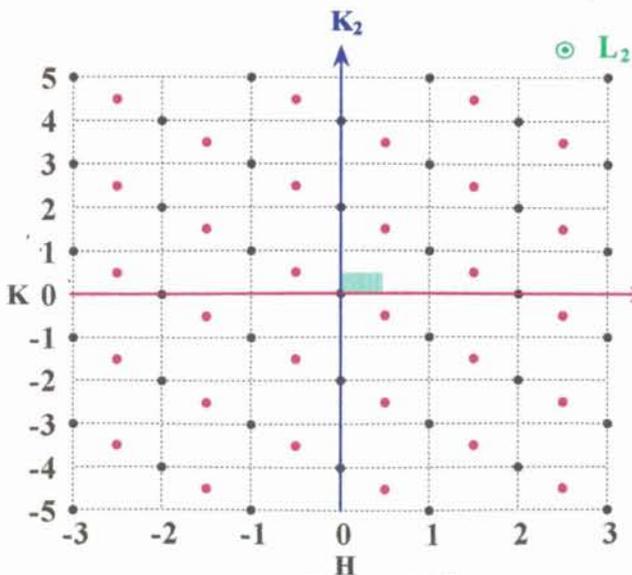


Fig. G.2 a^*b^* 面内の反射

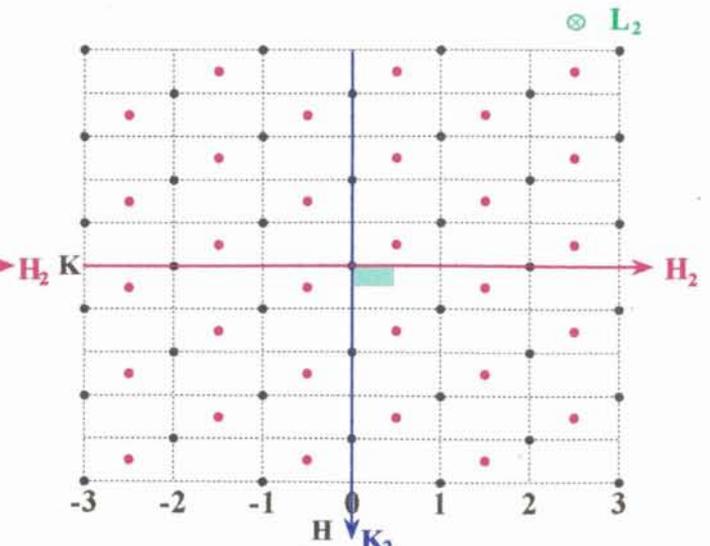


Fig. G.3 twinを考えた場合のもう1つのdomainから生じる a^*b^* 面内の反射

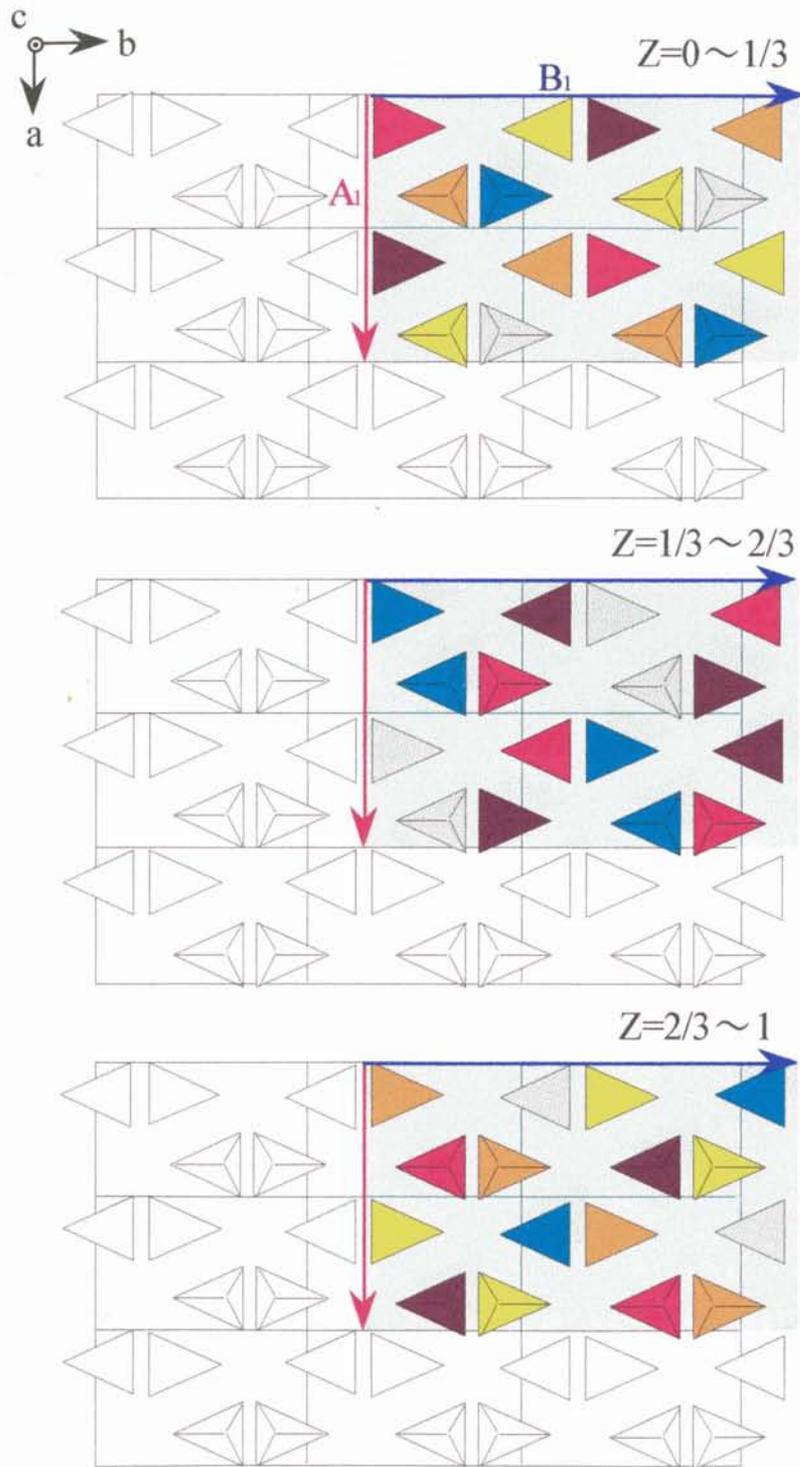
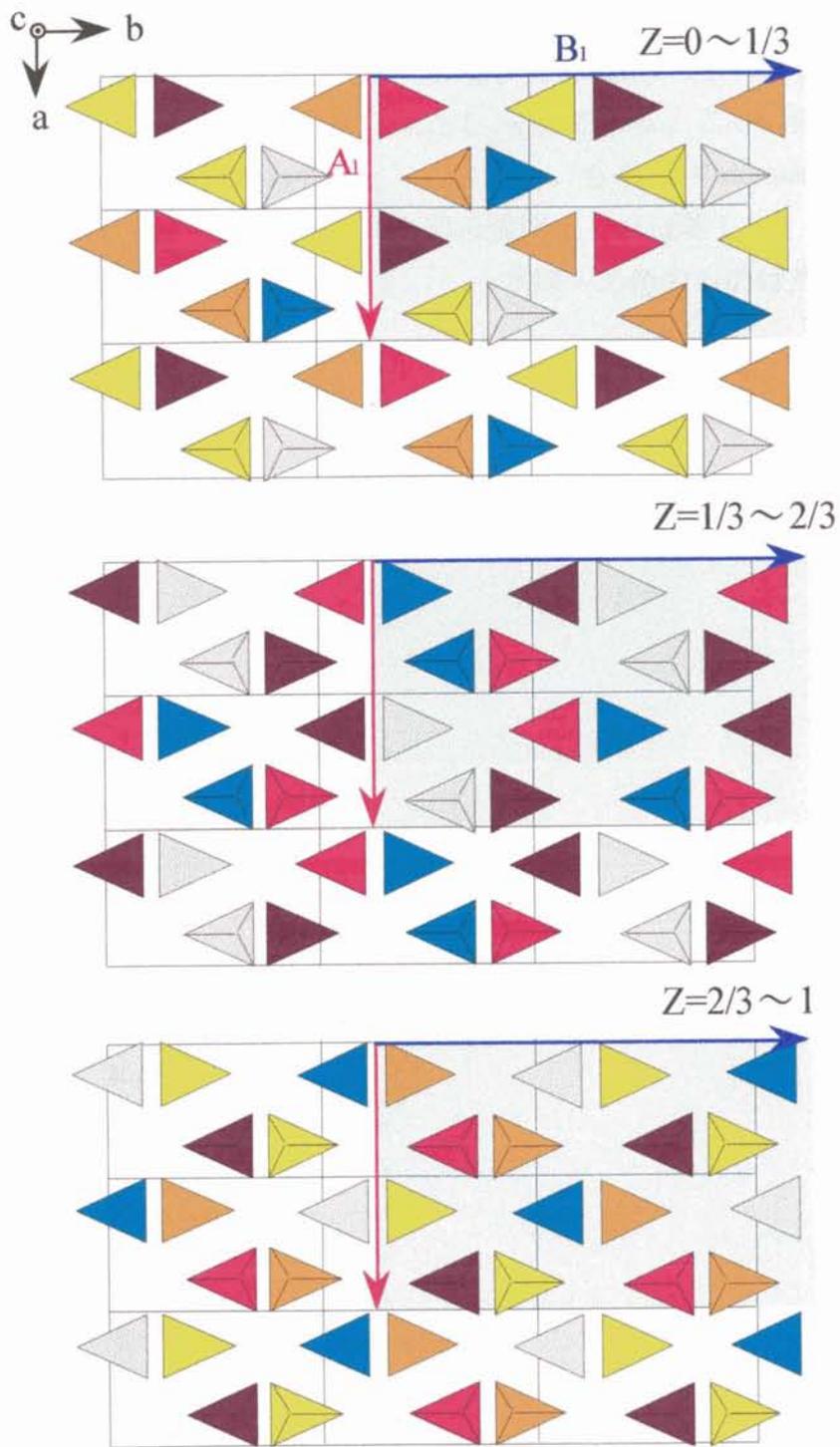


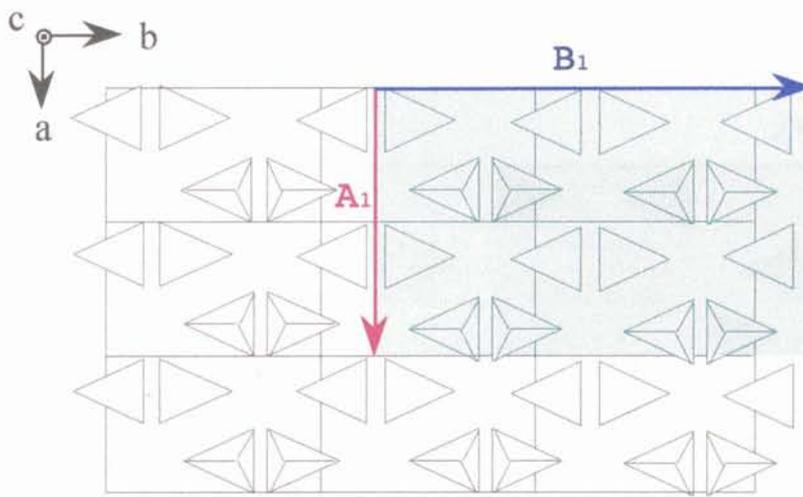
Fig. G.4 IV相(8個の対称操作からなる構造)の模式図



付録 H

V相の構造について C1c1

この構造におけるcell及び a^*b^* 面内で観測される反射をFig. H.1及びH.2に示す。ここで軸方位は本文(10), (11)式で与えられたものである。このcellはモデルBと同一であり、得られた消滅則は $(H_2 K_2 L_2): H_2+K_2=\text{odd}, (H_2 0 L_2): L_2=\text{odd}$ である。この相は β が 90° からずれ、twinを構成していることは自明である(Fig. 3.12(a))。もう1つのdomainから生じる反射はFig. H.2と同じであり、domain比はピークの積分強度よりほぼ等しい。Fig. H.3にこのモデルにおける ZnBr_4 tetrahedraの対称性を示す。ここで同一の色のものは対称操作により等価であるものを示す。



$$\begin{aligned}\bar{A}_2 &= 2a_0\bar{e}_1, \\ \bar{B}_2 &= 2b_0\bar{e}_2, \\ \bar{C}_2 &= 3c_0\bar{e}_3.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\bar{A}_2^* &= \frac{\bar{e}_1}{2a_0}, \\ \bar{B}_2^* &= \frac{\bar{e}_2}{2b_0}, \\ \bar{C}_2^* &= \frac{\bar{e}_3}{3c_0}.\end{aligned}$$

Fig. H.1 V相(C1c1)のcell

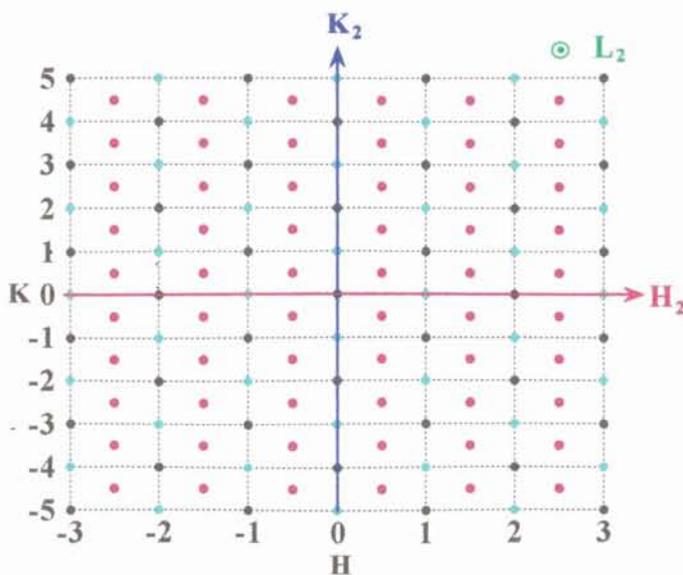


Fig. H.2 a^*b^* 面内の反射

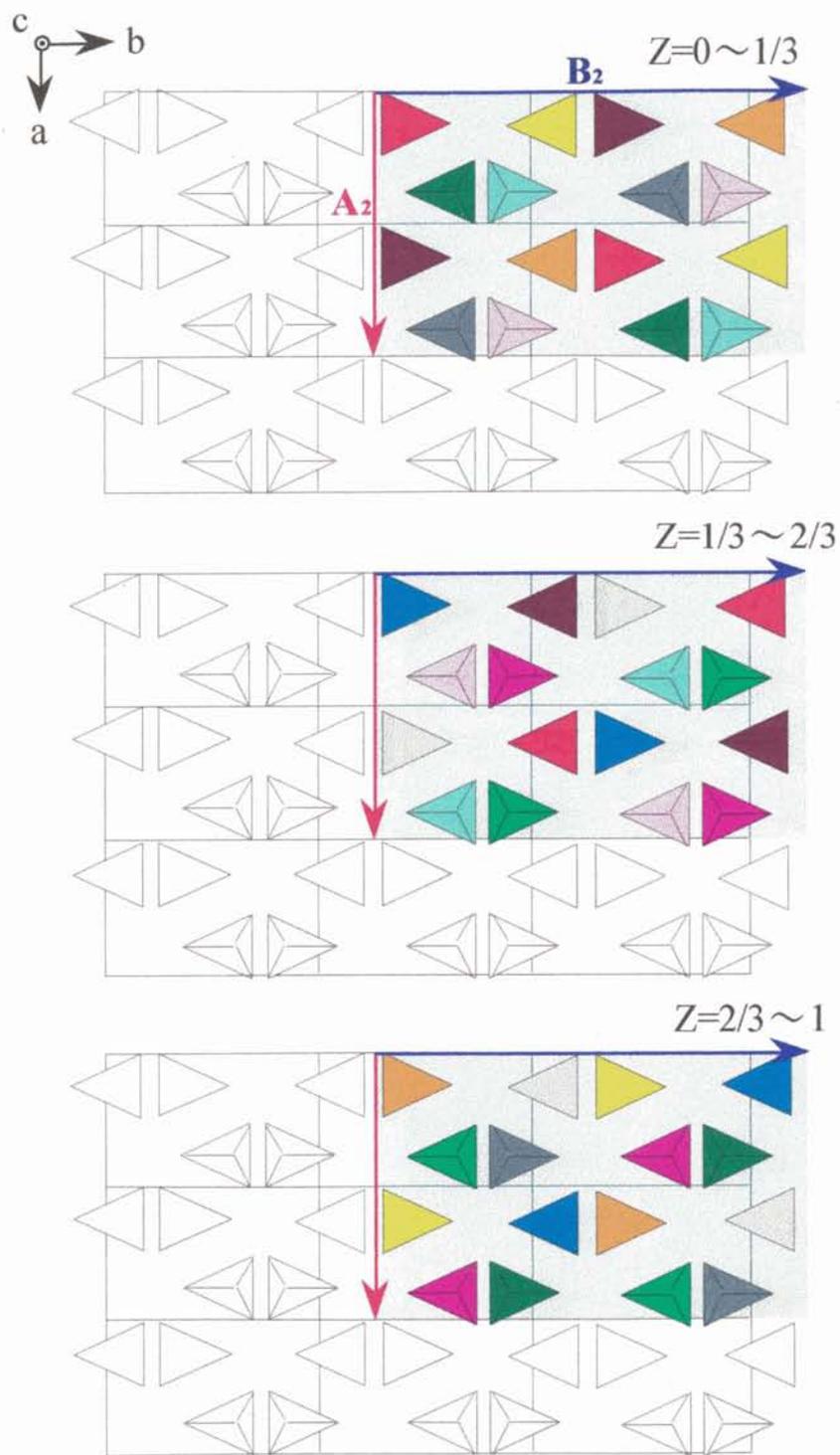
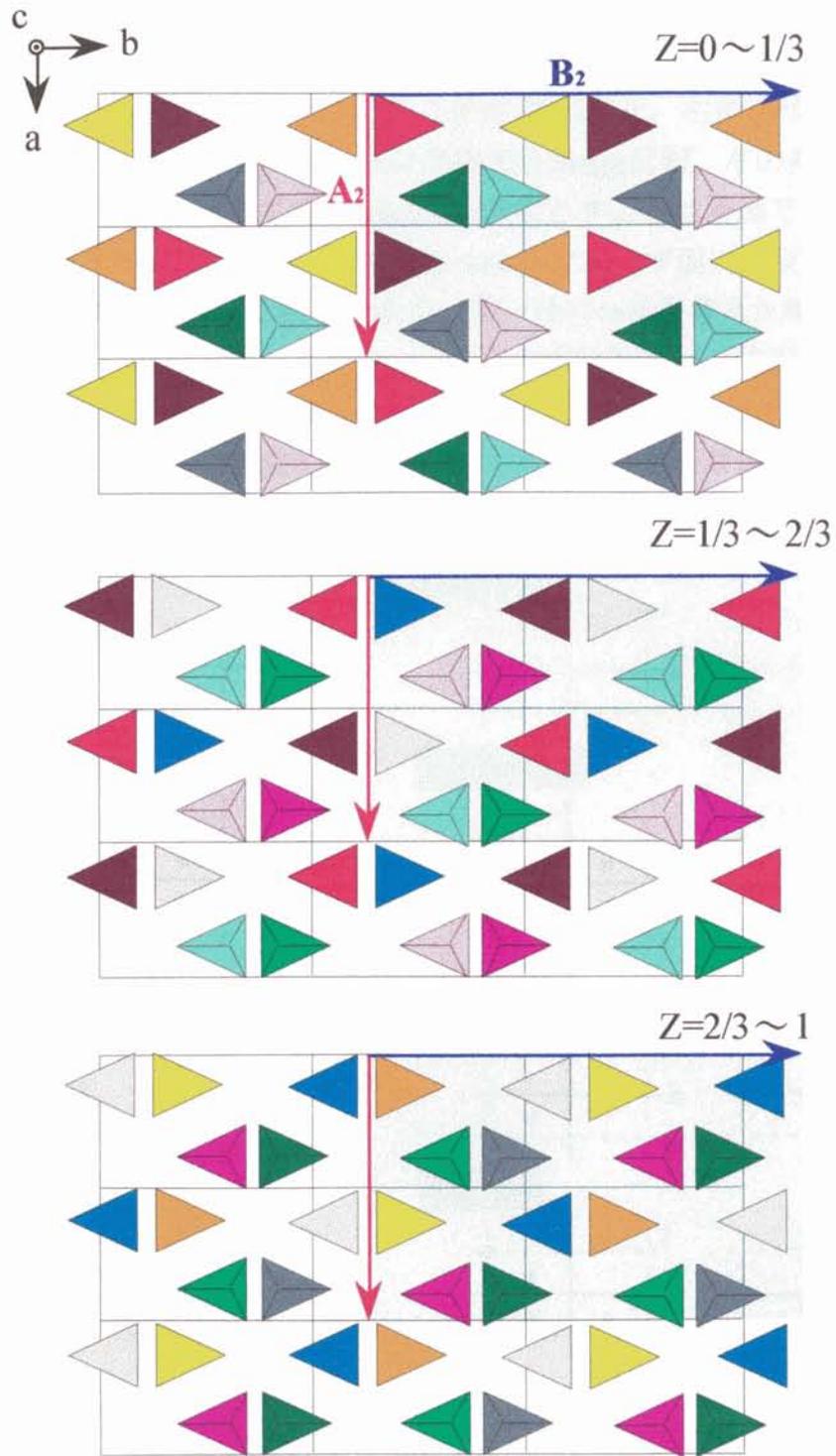


Fig. H.3 V相(C1c1)の構造の模式図



III, IV, V相の構造因子について

ここではIII, IV(モデルA, B), V相での個々のモデルにおける構造因子の個々の象限における強度比について述べる。IV及びV相ではtwinを考えているため2つのdomain比1:1と1:1以外を考え、それぞれFig. I.1、I.2に示す。ここで左側は*l*が正、右側は*l*が負の(*h k l*)反射を表わしている。波線上の点は $a_0 \times b_0 \times 3c_0$ cellに対応するBragg反射、その内側にある点は $2a_0 \times 2b_0 \times 3c_0$ cellつまりIV相から出現するsatellite反射を表わす。色は等価である場合同一色で表わしてある。なお、C1c1の場合*l*=0の面ではdomain比に寄らず面内の反射は等価であり、他の*l*≠0の面では*l*が値を持つ場合と同等である。同一比のtwinを考えた場合8つの象限全て等価となり区別はつかない。しかしながらdomain比がずれた場合、状況は変わり、IV相での反射に違いが生じる。つまり、IV相から生じるsatelliteは同一変化を示すが、Braggに違いが生じる。この点を注意深く観測すれば、どちらのモデルがより正当かがわかる。

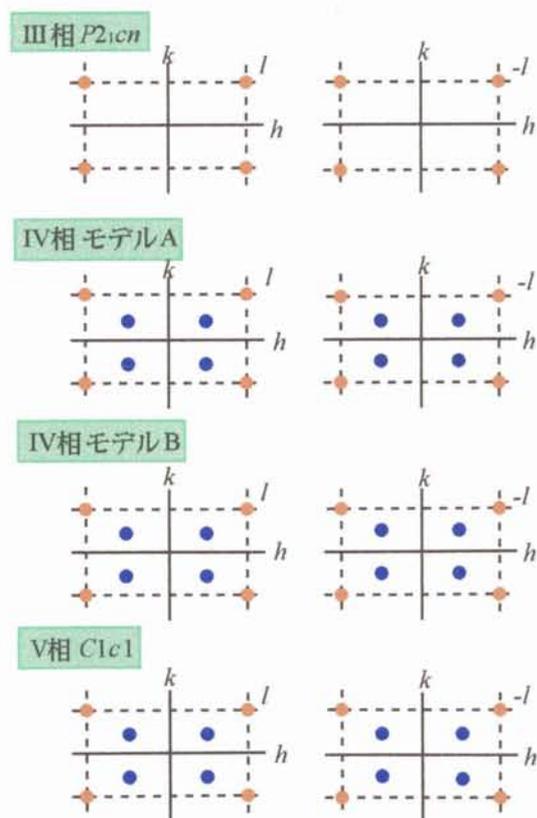


Fig. I.1 構造因子の強度比
domain比1:1

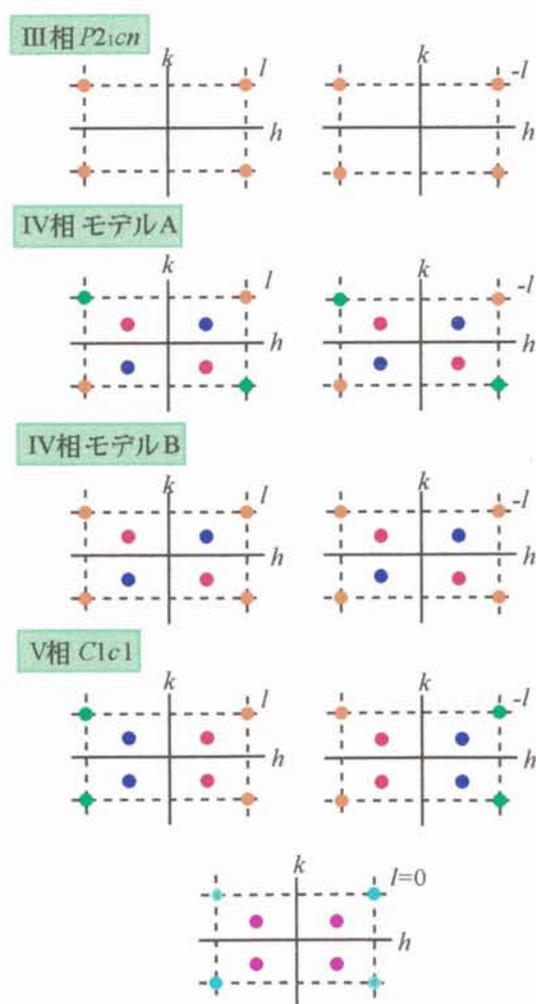


Fig. I.2 構造因子の強度比
domain比1:1以外