

K_2ZnI_4 の相転移の X線の研究

理学部 笠野裕修・増山博行

1. はじめに

組成式として、 A_2BX_4 という形を持つ物質のうち、基本構造として $\beta-K_2SO_4$ 型構造（空間群 $Pmcn$, $Z=4$ ）を持つ物質群は、正常相（基本構造）—不整合相（格子の変調周期が基本構造の無理数倍になる）—整合相転移を含む逐次相転移を示す強誘電性物質群としてよく知られている¹⁾。代表的な物質としては、 K_2SeO_4 , Rb_2ZnCl_4 , $[N(CH_3)_2]_2ZnCl_4$ 等々がある。

最近、いわき明星大学及び明星大学の研究グループから、上記と同じ組成式を持つ物質の K_2CoBr_4 , K_2ZnBr_4 の相転移について興味ある報告がなされた^{2,3)}。それは、これら両物質は、約470Kで強い1次転移（ $\alpha-\beta$ 転移）を起こし、この温度以下で安定な α -状態と470K以上で安定な β -状態の2つの異なる構造の状態を持っている。そしてこの β -状態は容易に過冷却されその中で逐次相転移を起こすこと、また、 α -及び β -状態それぞれに異なる強誘電相が存在すること、過冷却 β -状態から安定相である α -状態に戻るまでの時間が急冷させる温度との間に極小を持つような依存性を示すというものであった。我々はこれら両物質の相転移について、X線回折を用いて研究を行った^{4,5)}。その結果、両物質とも室温 α 相では、 Sr_2GeS_4 型構造（空間群 $P2_1/m$, $Z=2$ ）をとり、470K以上の β 相では基本構造として $\beta-K_2SO_4$ 型構造をとることを明らかにし、過冷却 β -状態での逐次相転移系列が Rb_2ZnCl_4 等の系列と同様であること、及び α -状態での常誘電—強誘電相転移に伴う結晶構造変化などを明らかにした。この後、 Rb_2ZnI_4 , Rb_2MnI_4 , Rb_2CoI_4 等でも同様に $\alpha-\beta$ 転移が起こることが確認された^{6,9)}。

この表題の物質 K_2ZnI_4 も、室温においては K_2ZnBr_4 等と同様に Sr_2GeS_4 型構造をとることが知られており¹⁰⁾、270Kにおいて常誘電—強誘

電相転移（自発分極 P_s は b 軸に平行）が起こると報告されている¹¹⁾。しかしながら、 $\alpha-\beta$ 転移はこの K_2ZnI_4 においては融点近傍まで存在しない⁹⁾。そこで今回は、機器分析センターに新しく導入されたイメージングプレート（IP）を装備したX線回折装置である『動的構造解析装置』のうちDIP3000（マックサイエンス社製）を用いて、100~520Kまでの24点の温度で回折強度データを収集し結晶構造解析を行うことによって K_2ZnI_4 の常誘電—強誘電相転移の機構を調べた。ここでDIP3000を使うことのメリットは、IPは2次元ディテクターであり、ダイナミックレンジも通常のシンチレーションカウンターに比べて広いので、迅速にデータ収集ができX線によるダメージを軽減できることにある。たとえば、今回のような24点にも及ぶデータ収集においては、通常のカウンター方式の4軸回折計を用いると約1カ月間という時間が必要であるが、DIP3000を用いると約1週間という数分の1の期間でデータ収集が可能となる。

2. 実験方法

今回使用した試料は、いわき明星大学の清水氏より提供していただいたもので、ブリッジマン法により育成されたものである。この試料は、非常に潮解性が強いので、X線回折用試料は、窒素雰囲気下のドライボックス中で結晶を切断しガラスキャピラリー（直径0.3mm）中に詰め、それを真空封入したものをを用いた。

X線は、グラファイト結晶で単色化した $MoK\alpha$ を使用した。強度データは、振動幅 10° 、ステップ幅 10° で18枚の振動写真を撮ることによって得た。測定温度は、100, 150, 180, 200, 220, 230, 240, 248, 255, 260, 265, 266, 268, 270, 273, 298, 313, 343, 373, 403, 433, 463, 493, 520Kであった。温度制御には、冷窒素ガス及び暖めた空気の吹き付けによって行った。温度の安定性はおよそ ± 0.5 Kであった。

まず、上記の各測定温度の強度データを用い、常誘電及び強誘電相の空間群を消滅則から調べ、次に、この相転移の際のブラッグ反射強度の温度依存性について調べた。そして最後に、各温度で結晶構造解析を行いその構造変化からこの相転移

機構等について調べた。

結晶構造解析には、 $|F_o| \geq 5\sigma(|F_o|)$ の反射 (F_o は、観測された反射の構造因子、反射個数の最少は883個 (520K)、最多は1439個 (100K)) を用い、原子散乱因子等は“International Tables for X-Ray Crystallography”¹²⁾のものを使用した。構造の精密化はA X S 8 9 システム¹³⁾のブロック対角近似の最小自乗法を用い、各反射について $1/\sigma^2(|F_o|)$ の重みをつけ、全原子非等方性温度因子まで考慮し解析を行った。なお、転移点 (270K) より高温側の常誘電相においては、 K_2ZnBr_4 の解析において使用したモデルと同様に沃素原子のみに split atom (沃素原子が鏡映対称な2つのサイト間に等確率で存在するというもの) を仮定したモデル (モデル1) と、1個の沃素原子を除いた全ての原子を鏡映面上 ($y = 1/4, 3/4$) に固定したモデル (モデル2) の両モデルについて解析を行った。

3. 結果と考察

この K_2ZnI_4 の常誘電-強誘電相転移における空間群の変化を消滅則の変化から調べた結果、両相において消滅則の変化は無く、 $(0\ k\ 0)$ 反射の $k = \text{奇数}$ の反射が系統的に消滅しているのみであった。すなわち、常誘電相の空間群は $P2_1/m$ (中心対称性有り) であり、強誘電相の空間群は $P2_1$ (中心対称性無し) であるということが分かった (両相とも主軸は b 軸)。これらの空間群は、 K_2ZnBr_4 の α -状態の常誘電及び強誘電相の空間群と一致していた。

図1は、この常誘電-強誘電相転移におけるブラッグ反射強度の温度依存性を示したものである。この図より、常誘電相内において、 $(2\ 4\ -3)$ 反射の積分強度は非常に弱くまた温度にもほとんど依存していなかったものが、270Kの転移点を境にその強度が連続的に増加していることが分かる。これより、 K_2ZnI_4 の常誘電-強誘電相転移は2次転移的であることが分かる。この反射強度の増加は、構造因子の虚数部が中心対称性の有る常誘電相ではキャンセルアウトしていたものが、相転移により中心対称性の無い強誘電相になったため虚数部がキャンセルアウトしなくなりその大きさが温度降下とともに大きくなったために起こったものである。

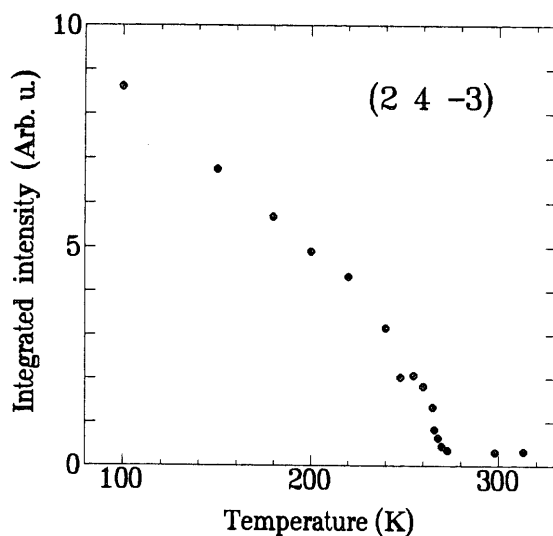


図1 $(2\ 4\ -3)$ 反射の積分強度の温度依存性

次に各温度での構造解析の結果について述べる。まず、常誘電相における2つのモデルによる違いについては、重みのついたR因子 ($R_w = \{[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2] / [\sum w|F_o|^2]\}^{1/2}$; w は、各反射に対する重み; F_c は、計算された反射の構造因子) から見ると、全ての温度でモデル1 (沃素原子のみに split atom を仮定したモデル) の方が小さくなり、ハミルトン検定¹⁴⁾の結果99.5%の信頼度でモデル1が支持された。しかしながら、解析結果の各結晶軸方向の温度因子 (U_{ij}) の温度依存性を見ると (図2, 3), モデル1においては、 $I(1)$ と $I(2)$ (モデル2では鏡映面上に固定されていた沃素原子) の分極軸方向の温度因子 U_{22} の温度変化において大きな跳びが見られる。これは、図1及び文献¹¹⁾の焦電流の測定から求められた自発分極の温度依存性に見られる2次転移的な様相とは一致していないように思われる。それは、相転移が2次転移的であるならば相転移前後の転移点近傍においては、これら沃素原子のまわりの原子配置もあまり大きくは変化していないはずで、沃素原子の感じるポテンシャルの変化も小さいと考えられるので、沃素原子の熱振動の様相も殆ど変化しないはずである。すなわち、相転移が2次転移的であるならば、転移点において、温度因子の大きな跳びは見られないはずである。また、常有電相をモデル2で解析した場合の $I(1)$ と $I(2)$ の U_{22} の温度依存性を0Kに外挿して得られ

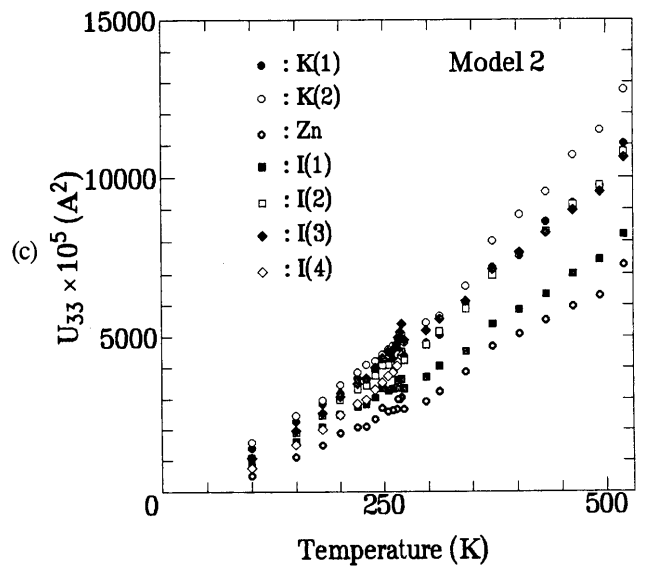
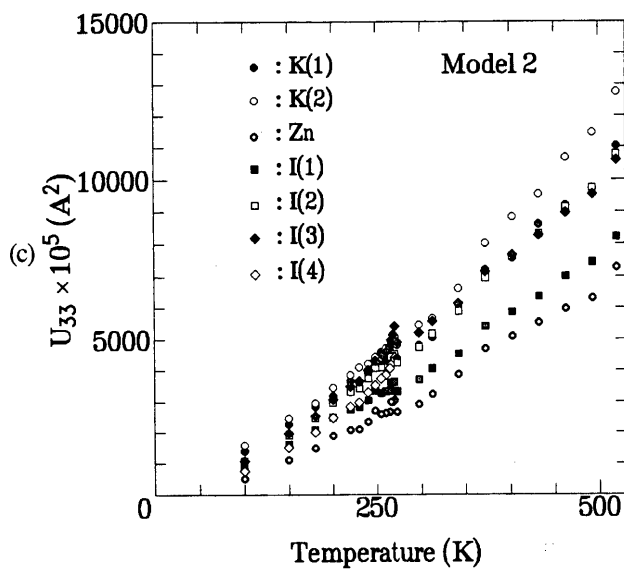
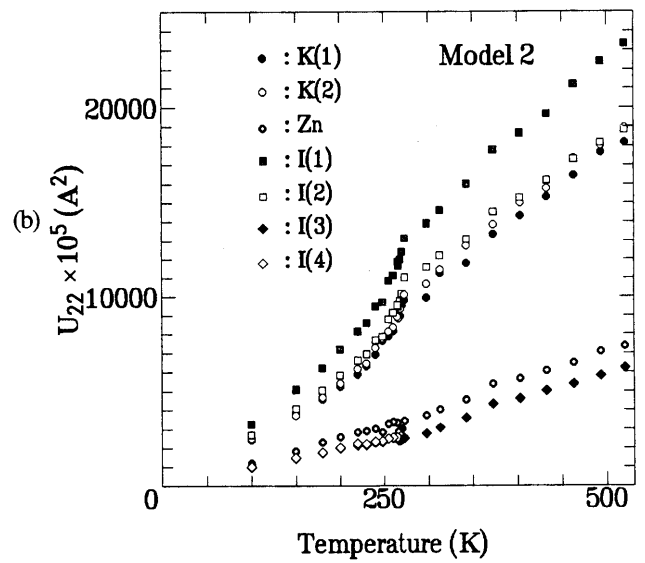
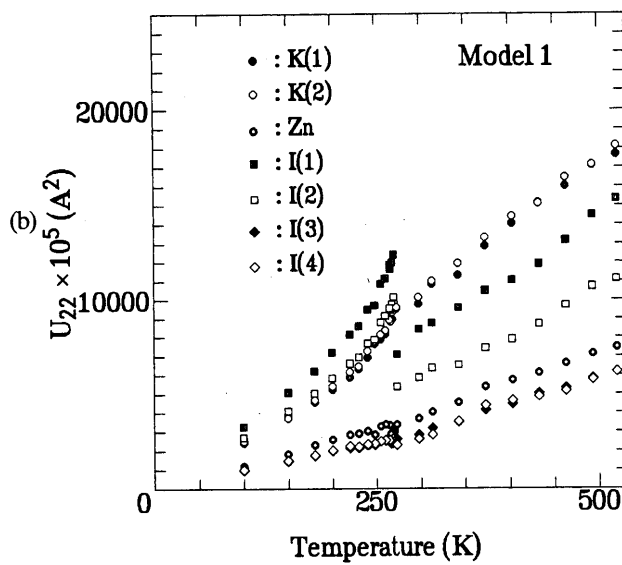
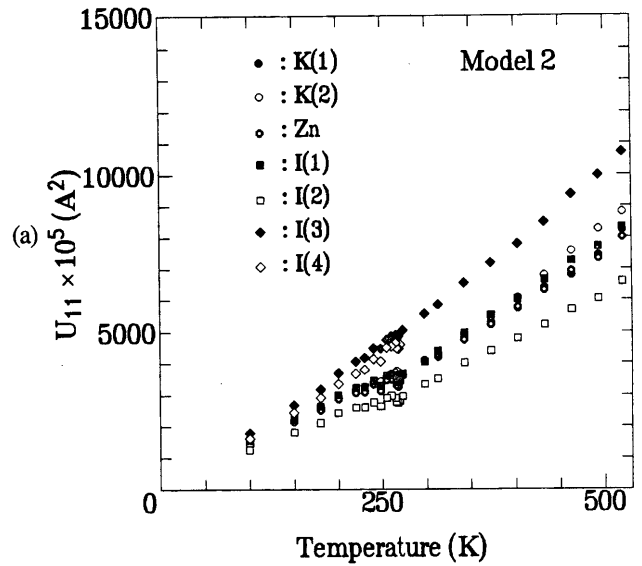
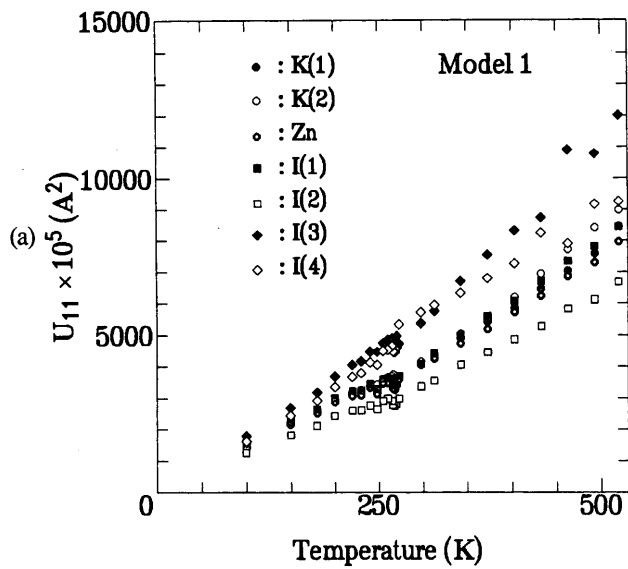


図2 常誘電相をモデル1で解析した場合の温度因子の温度依存性；(a) U_{11} ，(b) U_{22} ，(c) U_{33}

図3 常誘電相をモデル2で解析した場合の温度因子の温度依存性；(a) U_{11} ，(b) U_{22} ，(c) U_{33}

る、絶対零度におけるb軸方向の平均二乗変位の大きさも約 0.02 \AA^2 とあまり大きくない。それから、 ZnI_4 四面体の結合角(I-Zn-Iの角度)の正四面体角からのズレもモデル2の方が小さい。それ故、常誘電相の構造モデルとしては、モデル2の方がふさわしいと考えられる。すなわち、この K_2ZnI_4 の常誘電-強誘電相転移は、秩序-無秩序型ではなく変位型の相転移機構で起こると考えられる。

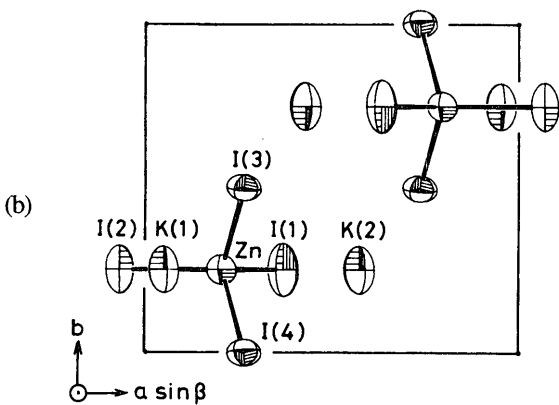
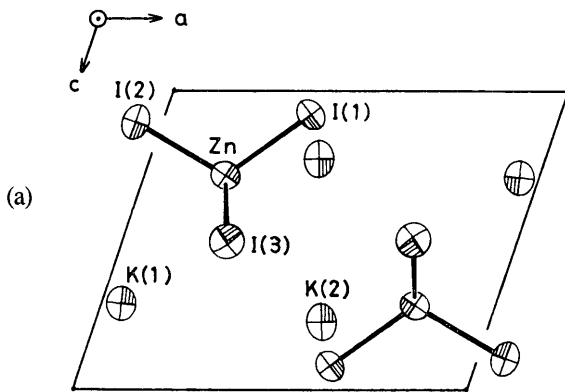


図4 403 K (常誘電相) における結晶構造；
(a) b軸投影図, (c) c軸投影図

図4 (a), (b) は、403 K (常誘電相) での結晶構造のそれぞれb軸およびc軸投影図が示されている。また、図5は、100 K (強誘電相) での結晶構造のc軸投影図が示されている。この図においては、K原子の常誘電相の位置 ($y = 1/4, 3/4$ の鏡映面) からの変位方向も矢印で示されている (矢印の大きさと変位量は対応していない)。これらの図においては、それぞれの原子の非等方性熱振動による平均変位が長円体を用いて表されている。図4と図5を比較すると、この K_2ZnI_4 の常誘電-強誘電相転移においては、もともと常誘電相では鏡映面上にあった、2つの結晶学的に独立なK原子は、強誘電相で全てb軸方向の同じ向きに変位し、 ZnI_4 四面体ではI(1)とI(2)が鏡映面上から外れるような回転(主として、a軸方向から見て時計まわりの回転)をしていることが分かる。これら構成原子の変位によって、単位胞中の正負の電荷の中心がズレ、単位胞中に分極が生じることになる。図6には、この常誘電-強誘電相転移に伴う、独立な2つのK原子の常誘電相の位置からのb軸方向の変位量の温度依存性を示している。この図からも、この相転移が2次転移的であることが分かる。

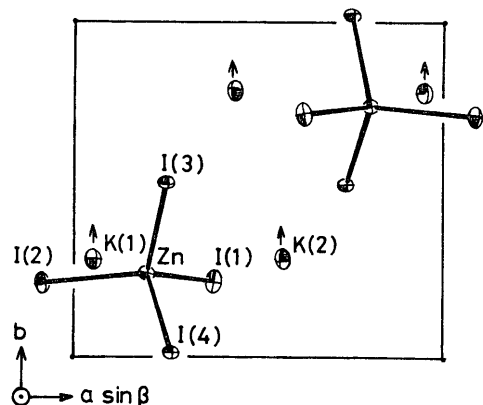


図5 100 K (強誘電相) の結晶構造の
c軸投影図

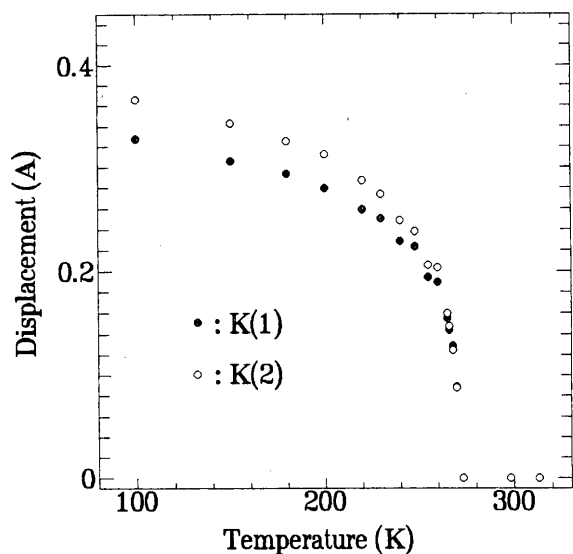


図6 K原子の常誘電相の位置からの
変位量の温度存性

4. おわりに

今回は、機器分析センターに新しく導入された『動的構造解析装置』のうち、DIP3000を用いた K_2ZnI_4 の相転移のX線的研究について報告した。この装置は、最初の所で述べたように、2次元ディテクターであるイメージングプレートが装備されているため、迅速に強度データの収集が行える。今回の測定においても、24点もの温度でデータを収集したが、約1週間という短い期間であったので1つの試料のみを用いて測定を行うことができ、X線による試料の損傷というものも殆ど検出されなかった。このことは、よりX線による損傷が起き易い物質で測定を行うときには大きなメリットとなるであろう。また、この装置は、相転移の前駆現象として観測される、構造的揺らぎに起因する散漫散乱などの観察にも威力を発揮するものと思われる。次の機会には、この点についての報告も行いたいと思っている。

参考文献

- 1) J. D. Axe, M. Iizumi and G. Shirane; *Incommensurate Phases in Dielectrics* (North-Holland, Amsterdam) Vol. 2, Chap. 10.
- 2) H. Suzuki, F. Shimizu, M. Takashige, S. Sawada and T. Yamaguchi (1990); *J. Phys. Soc. Jpn.*, 59, 191-196.
- 3) F. Shimizu, T. Yamaguchi, H. Suzuki, M. Takashige and S. Sawada (1990); *J. Phys. Soc. Jpn.*, 59, 1936-1939.
- 4) H. Mashiyama, H. Kasano and T. Yamaguchi (1991); *J. Phys. Soc. Jpn.*, 60, 45-48.
- 5) H. Kasano, M. Takesada and H. Mashiyama (1992); *J. Phys. Soc. Jpn.*, 61, 1580-1584.
- 6) F. Shimizu, M. Takashige, S. Sawada and T. Yamaguchi (1993); *J. Phys. Soc. Jpn.*, 62, 2964-2965.
- 7) F. Shimizu, M. Takashige, S. Sawada and T. Yamaguchi (1994); *Ferroelectrics*, 158, 199-204.
- 8) H. Mashiyama, M. Takesada, M. Kojima and H. Kasano (1994); *Ferroelectrics*, 152, 313-318.
- 9) H. Kasano, M. Kojima, T. Shouji and H. Mashiyama (1995); *Ferroelectrics*, in press.
- 10) H. W. Zandbergen, G. C. Verschoor and D. J. W. Ijdo (1978); *Acta Crystallogr.*, B35, 1425-1427.
- 11) F. Shimizu, T. Anzai, H. Sekiguchi, M. Takashige and S. Sawada (1994); *J. Phys. Soc. Jpn.*, 63, 437-440.
- 12) IUC, *International Tables for X-Ray Crystallography* (Kynoch Press, Birmingham, 1974) Vol. IV.
- 13) H. Mashiyama (1991); *J. Phys. Soc. Jpn.*, 60, 180-187.
- 14) W. C. Hamilton (1965); *Acta Crystallogr.*, 18, 502-510.