

## (7) 誘電体結晶の強誘電性および強弾性分域構造と物性

研究代表者 理学部 増山博行

### 研究目的

強誘電体あるいは強弾性体では高温の高対称相からの構造相転移に際して、失われた対称性を反映した強誘電性あるいは強弾性分域を生じ、単分域の場合とは電氣的・機械的性質を著しく異にする場合がある。本研究では、結晶の外形や履歴などの副次的要因に支配されるマクロな分域から、原子間力のバランスで生ずるマイクロなサイズの「分域」に至るまで、分域の形状・分布を観測し、結晶の物性・相転移との関連を解明することをめざす。

### 研究成果

$[N(CH_3)_4]_2ZnBr_4$ は288Kで高温相(空間群Pmcn)から低温相(空間群P12<sub>1</sub>/c1)に相転移し、強弾性を示す。低温相の軸角 $\beta$ は、転移直後は温度が下がるにつれて増大し、約266Kで最大値90.47°をとり、その後は単調に減少して10Kでは89.45°となる。同様な現象は $[N(CH_3)_4]_2MBr_4$ (M=Co, Mn, Cd)でも報告されている(Fig. 1)。自発歪みのこのような温度変化は、フェリ磁性体の自発磁化やフェリ誘電体の自発分極の温度変化と類似の現象で、その起源に興味を持たれている。

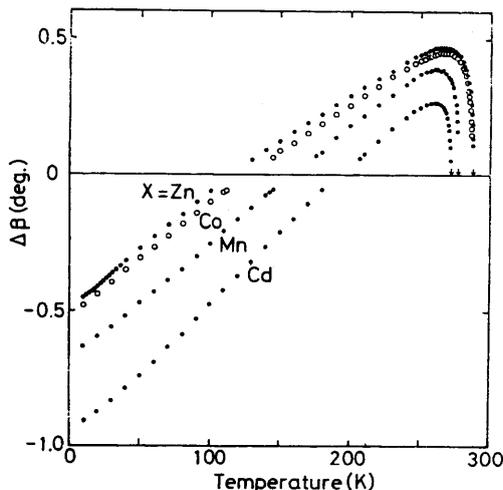


Fig. 1  $[N(CH_3)_4]_2MBr_4$ (M=Zn, Co, Mn, Cd)の軸角 $\beta$ の90°からのずれ $\Delta\beta = \beta - 90^\circ$ の温度変化

本研究では、陽イオンがこの現象に果たす役割を調べるために、同じ相転移系列を持つ $[P(CH_3)_4]_2ZnBr_4$ (転移温度369K)との混晶 $[N(CH_3)_4]_{1-x}[P(CH_3)_4]_x]_2ZnBr_4$ を作成し、DSCによる熱分析、X線2軸回折計による軸角の測定、イメージングプレート使用のワイセンベルグ型カメラDIP3000による強度測定に基づく結晶構造解析を行った。得られた結果を以下に述べる。

なお、計画していたAFMによる強弾性分域構造の直接観察は平成10年度に実施する予定である。

①水溶液蒸発法によって育成した混晶の濃度の仕込み値と化学分析値、および転移温度はTable 1のようになった。仕込み値と化学分析値の差は最大0.06で、それほど大きくない。熱分析および格子定数の測定から、偏析はなく一様な混晶が得られたと言える。

$x$ (仕込み値)	$x$ (化学分析値)	転移温度 [K]
(0.00)	(0.00)	288
0.10	0.05	298
0.20	0.15	304
0.50	0.44	335
0.70	0.75	354
0.80	0.85	359
0.90	0.93	364
(1.00)	(1.00)	369

Table 1

②低温相の軸角 $\beta$ は、2種類の強弾性分域からの(200)反射の分裂をX線2軸回折計で測定して見積もった。Fig. 2に軸角 $\beta$ の90°からのずれ $\Delta\beta$ の温度変化を示す。ただし、すべての組成について結晶構造が対応するように結晶軸をとっているので、 $x = 0.85, 0.93, 1.00$ については全温度域で $\beta < 90^\circ$  ( $\Delta\beta < 0^\circ$ )となっている。Fig. 2は $x = 0, 0.05, 0.15$ のグループ、 $x = 0.85, 0.93, 1.00$ のグループ、および中間的な振る舞いの $x = 0.44, 0.75$ のグループの3つに分けられる。

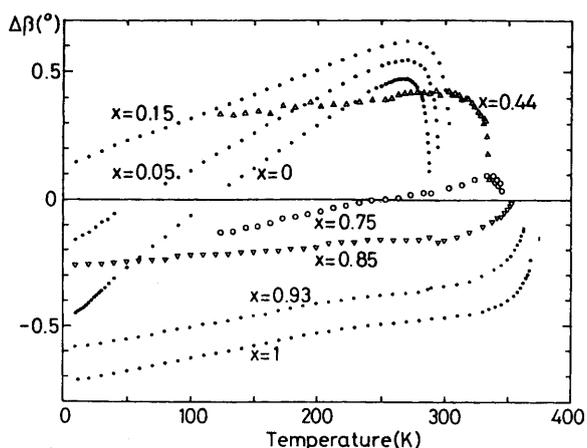


Fig. 2  $[\{N(CH_3)_4\}_{1-x}\{P(CH_3)_4\}_x]_2ZnBr_4$  の軸角  $\beta$  の  $90^\circ$  からのずれ  $\Delta\beta = \beta - 90^\circ$  の温度変化

③ 結晶構造解析。  $[N(CH_3)_4]_2ZnBr_4$  結晶で  $N(CH_3)_4$  が占めるサイトには結晶学的に非等価な 2 種類のサイトがある。結合距離は  $N-C$  の  $1.51\text{\AA}$  に対し  $P-C$  は  $1.79\text{\AA}$  で、  $N(CH_3)_4$  に比べて  $P(CH_3)_4$  の方が大きい。したがって混晶を作ったときには、環境の違う 2 つのサイトで置換率が異なると予想される。そこで  $100\text{K}$  での X 線回折強度のデータを解析して、2 つのサイトそれぞれについて  $P(CH_3)_4$  の占有率を求めた。具体的には、  $N$  または  $P$  原子の位置に占有率に応じた散乱能を持つ仮想原子を置き、  $C$  原子については  $N-C$ 、  $P-C$  間の距離の違いを平均的な原子位置と温度因子でカバーさせて、最小二乗法の計算を行った。結果を Table 2 に示す。サイト 1 の方が  $P(CH_3)_4$  によって置換されやすい。サイト占有率の平均値は化学分析による  $x$  の値と良く一致している。

$x$ (分析値)	サイト 1	サイト 2	平均値
0.15	0.27(2)	0.13(2)	0.20
0.44	0.57(2)	0.37(2)	0.47
0.75	0.82(1)	0.65(2)	0.74
0.85	0.88(1)	0.78(1)	0.83
0.93	0.91(1)	0.90(1)	0.91

Table 2.  $P(CH_3)_4$  のサイト占有率

仮想原子と  $C$  原子間の平均結合距離と  $x$  の関係および、計算で求めた  $P(CH_3)_4$  のサイト占有率との関係を Fig. 3 に示す。サイト占有率に対する平均結合距離の直線的变化は、この解析の妥当性を示している。高温相での結晶構造解析によると、  $[N(CH_3)_4]_2ZnBr_4$ 、  $[P(CH_3)_4]_2ZnBr_4$  両方でサイト 1 の方がサ

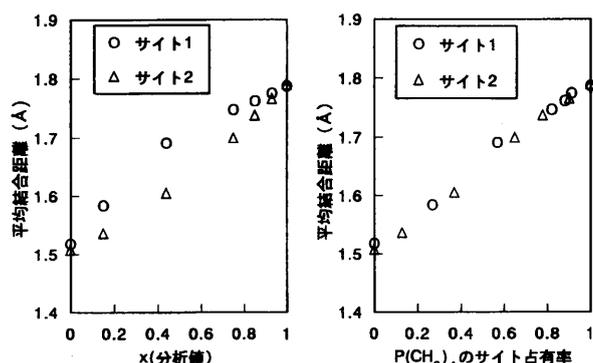


Fig. 3 仮想原子-C 原子間の平均結合距離と  $x$  (左図) および  $P(CH_3)_4$  のサイト占有率との関係 (右図)

イト 2 よりもスペースが広い。サイト 1 の方に  $P(CH_3)_4$  が入りやすいという結果はこのことを反映しているものと考えられる。各サイトの占有率に基づいて Fig. 2 に示した軸角の温度変化を説明することは、今後の課題である。

#### 産業技術への貢献

強弾性体の自発歪みの大きさおよびその温度特性を混晶の組成比によってコントロールする可能性を示した。また、ここで用いた混晶の置換率をサイト別に求める解析手法は、他の多くの混晶系の研究に適用可能である。

#### 研究発表

本報告については論文を準備中。

昨年度年報で報告のサブテーマについて

- 1) Takashi Yoshida, Hiroyuki Mashiyama: 「A Metastable Commensurate Structure in Thiourea」; Proceeding of the 9th Meeting on Ferroelectricity (Seoul, 1997), to be published in J. Korean Phys. Soc.

#### グループメンバー

氏名	所属	職 (学年)
増山 博行	理・自然情報	教授
長谷部勝彦	理・自然情報	教授
朝日 孝尚	理・自然情報	助教授
笠野 裕修	理・自然情報	助手
河村 幸彦	理・自然情報	M 1
登 健太郎	理・自然情報	M 1
何谷 誠司	理・自然情報	M 1
増野 和男	理・自然情報	M 1

#### 連絡先

TEL : 0839-33-5675 FAX : 0839-33-5768

E-mail : mashi@sci.yamaguchi-u.ac.jp