

(3) R_{25} ソフトモード

図 (b) の R_{25} モードは図 (c) 或いは図 (d) の R_{25} モードに示される如く、双極子相互作用は安定化に働き、短距離力が不安定化を引き起している。これは強誘電的ソフトモードの場合と不安定化の起原が逆になっている。

これらの結晶が主として静電的 Coulomb 引力と短距離の反撥力で構成されていることを考えるとよく理解出来るように思われる。

とくに R_{25} モードの振動数は容易に求まり

$$\omega^2 = [A_1 + B_1 + B_2 + 4B_3 + Z_3^2 (H-G)] / m_3 \quad (5)$$

ここに m_3 , Z_3 は酸素の質料及び有効電荷であり, H, G は D_d の行列要素で $H-G > 0$ となっている。 $B_2 < 0$ を考慮すると, $SrTiO_3$ の結晶に於いては, $Ti-O-Ti$ の鎖に垂直な O 或いは Ti の動きは不安定であることが推測され, R_{25} モードでの O の動きは O を囲む Sr と, O の変位による双極子の配列によるエネルギーの高まりとで安定化されている可能性がある。

この様なことは, 他の Perovskite の構造転移や反強誘電体ではどのようにになっているのであろうか。又, これらの格子不安定性は電子状態とどの程度本質的に関係しているのだろうか。これらは今後の問題である。

 $CsPbX_3$ の構造的相転移

東工大	弘 津 俊 輔
名 大	原 田 仁 平
原 研	飯 泉 仁

§ 1. 序

$CsPbX_3$ ($X=Cl, Br$) はペロフスカイト型構造をもち, 室温附近でいくつかの相転移を起す。これらの転移点で誘電率は異常を示さない。ここでは, まず転移におけ

る構造変化について説明し、さらに転移の動的機構に関する最近の研究について述べる。

§ 2. 静的構造変化

便宜上、結論を先に示して、後から説明する形にする。また、これらの結論の根拠となった実験データについては、ここでは触れない。 Cs Pb Cl_3 、 Cs Pb Br_3 の転移温度、空間群などが表1にまとめられている。^{1~3)} まず Cs Pb Cl_3 について説明する。等軸晶系相のブリルアン域 (B. Z.) の M 点 ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$) の M_3 、P 点 ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) の R_{25} という二種のフォノンがソフトになっていて、 M_3 が 47°C で、 R_{25} が (正確には、Ⅱ, Ⅲ 相での R_{25} 類似モードが) 42 、および 37°C で凍結する。(ここでフォノンという言葉を使うことは厳密に言えば正しくないかもしれない。§ 3 参照) 凍結するモードの既約表現から、群論的方法を使って低温相の空間群が決められる。また、原子変位はモードの固有ベクトルから分かる。こうして、Ⅱ 相は $D_{4h}^5 - P4/\text{mbm}$ であり、図1のような構造をしていることが分かる。また、Ⅰ相の B. Z. の R 点はⅡ 相の

表1 Cs Pb X_3 の転移点、空間群など

	PHASE	T (°C)	ORDER	SOFT MODE	SPACE GROUP	Z
Cs Pb Cl_3	I	47	FIRST	M_3	O_h^1	1
	Ⅱ				D_{4h}^5	2
	Ⅲ	42	SECOND	Z_9^x	D_{2h}^{17}	8
	Ⅳ	37	FIRST	(Z_9^y)		(4)
Cs Pb Br_3	I	131	FIRST	M_3	O_h^1	1
	Ⅱ				D_{4h}^5	2
	Ⅲ	88	SECOND	$Z_9^x + Z_9^y$	D_{2h}^{16}	4

Z点($0\ 0\ \frac{1}{2}$)になり、R₂₅モードは、Z₁モード(全対称)とZ₉モード(2重縮退)とに分離する。Z₁は、C軸のまわりの、Z₉はCに垂直な擬立方軸のまわりの回転的振動である。Ⅱ→Ⅲ転移ではZ₉が凍結するが、その二成分が、どのような形で凍結するかは、Ⅱ相の自由エネルギーから決まる。それは次のように書ける。

$$F = F_0 + \frac{1}{2}a(T)(Q_x^2 + Q_y^2) + \frac{1}{4}b(Q_x^4 + Q_y^4) + \frac{1}{2}cQ_x^2Q_y^2 \quad (1)$$

● Cs
○ Pb
○ X

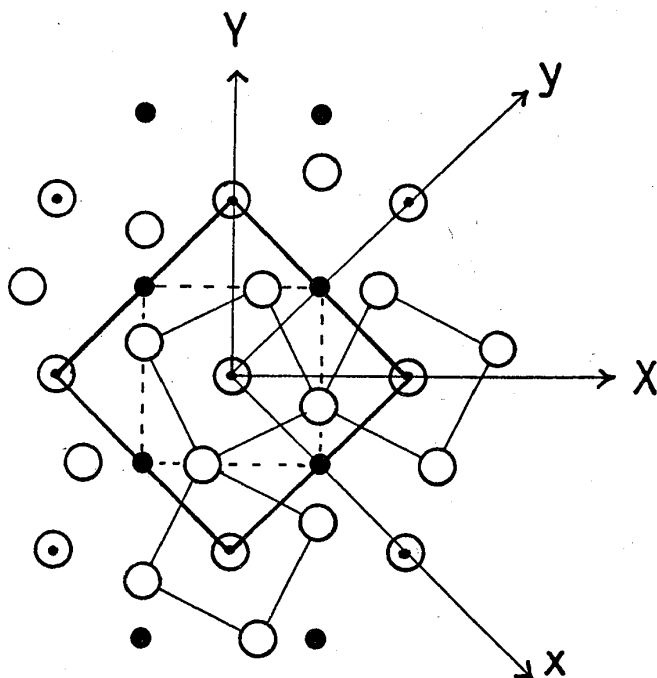


図1 CsPbX₃のⅡ相(C面投影)

ただし、Q_x, Q_yはPbCl₆八面体のC軸に垂直な二つの擬立方軸のま

わりの回転をあらわすパラメータである。(1)よりⅢ相の解としては、

(i) $c > b > 0$; $Q_x = (-a/b)^{1/2}$, $Q_y = 0$.

(ii) $b > c$ and $b > -c$; $Q_x = Q_y = \{-a/(b+c)\}^{1/2}$

の二つが得られる。(i)はZ₉^xが、(ii)はZ₉^x + Z₉^yが凍結することに対応し、低温相はそれぞれ、D_{2h}¹⁷ - Cmcm および、D_{2h}¹⁶ - Pbnm となる。(1)にはQ_x, Q_yとstrainとの結合項が入っていないが、それを考慮しても上の結論は変わらない。D_{2h}¹⁷とD_{2h}¹⁶とは、a, b軸の方位で区別でき、CsPbCl₃のⅢ相はD_{2h}¹⁷であることが分かる。Ⅲ→Ⅳ転移ではⅢ相のB・Z・のΓ点の非極性モードが凍結するものと考えられるがⅣ相の空間群は、今のところはっきりしない。(Fujiiら²⁾は、Ⅱ相でのmode analysisからC_{2h}²と推定している。)

つぎに CsPbBr_3 では、Ⅱ相は CsPbCl_3 と同じ構造であるが、Ⅲ相は $Z_9^x + Z_9^y$ の凍結による D_{2h}^{16} である。mode analysis の結果から推定した、これらの相での原子変位を図2, 3に示す。

§ 3. 転移の機構

他のペロフスカイト型結晶と比べて、これらの物質で特徴的なことは陰イオンのポテンシャルの非調和性がきわめて強く、転移が秩序・無秩序型と変位型の中間的性格をもっていることである。中性子散乱でも、

Ⅰ相でソフトモードに対応するフォノンピークは観測されず終始、擬弾性散乱が観測されるのみである。これは、過減衰ソフトフォノンとも、また秩序・無秩序過程とも解釈できるが、実験によるとこの擬弾性散乱は、 M_3 , R_{25} というフォノンの固有ベクトル通りの運動によって生じていることが示される。これから、(Ⅰ→Ⅱ)転移のモデルとして、つぎの①, ②が考えられる。

① 強い相関のある秩序・無秩序モデル；Ⅰ相で陰イオンは格子点からずれた、複数個のポテンシャル極小位置にあり、それらの間を移動す

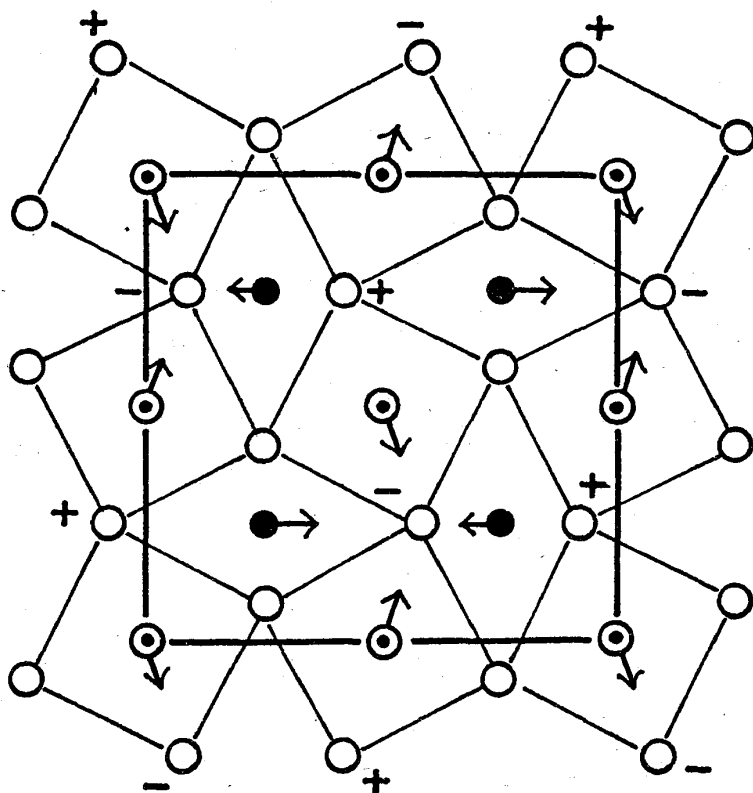


図2 CsPbCl_3 のⅢ相 (C面投影)

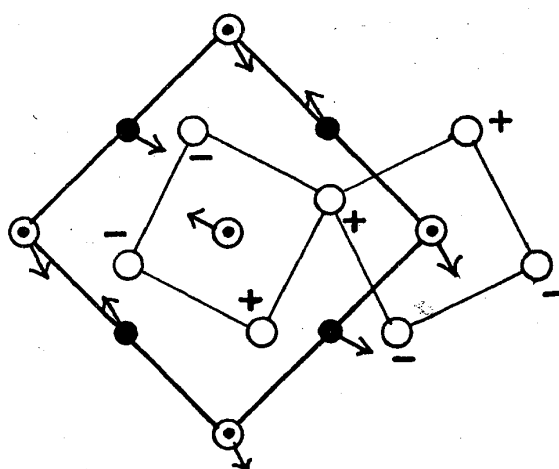


図3 CsPbBr_3 のⅢ相 (C面投影)

るイオンの運動は（八面体を歪ませないという）強い相関があってM₃, R₂₅の固有ベクトル通りの運動になっている。転移点以下では、イオンは特定の極小位置に落ち着き、これらのフォノンが凍結したのと同じ構造になる。

② 変位型モデル；この場合は、陰イオンのポテンシャルは異方性、非調和性ともきわめて強く、熱振動振幅は0.5 Å位で異常に大きい。

現段階では、このいずれが正しいか断定はできないが、I相での原子存在確率のピークが格子点からずれているというMøller⁴⁾の結論にたいしては否定的な実験結果が得られており、⁵⁾ どちらかといえば②が良いようである。Raman散乱の結果⁶⁾を考えると、転移の低温側では変位型モデルが適用できると思われる。

参 考 文 献

- 1) H.Ohta, J.Harada and S.Hirotsu : Solid State Commun. 13 (1973) 1969.
- 2) Y.Fujii, S.Hoshino, Y.Yamada and G.Shirane : to be published in Phys. Rev.
- 3) S.Hirotsu, J.Harada, M.Iizumi and K.Gesi : to be published.
- 4) C.K.Møller : Mat. Fys. Med. Danske Vidensk. Selsk. 32 (1959) No. 2.
- 5) J.Harada, M.Sakata, S.Hoshino and S.Hirotsu : to be published.
- 6) S.Hirotsu : J.Phys. Soc. Japan 31 (1971) 552.