

# Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>の整合・不整合転移の動的過程

東工大, 理 深野 勝美

## 1. はじめに

結晶は原子の周期的配列によって特徴づけられるが、その基本周期(格子定数)の非整数倍の周期で構造的変調が生じている場合がある。このような相を不整合相という。変調の周期は温度によって変化し、低温で整合相へ転移する場合が多い。整合・不整合転移点の直上では、局所的に整合な領域が、位相が急激に変化するディスクメンシュレーションと呼ばれる一種の界面で一定間隔で隔てられた状態になっている。整合・不整合転移はディスクメンシュレーションの発生、消滅によって特徴づけられる。また不整合相で温度を変えるとディスクメンシュレーションの数が変化する。系が熱平衡状態に近づくとき、この変化がどのような過程で、どの程度の速さで起こるかは興味ある問題であろう。ここではRb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>(rubidium tetrachlorozincate)という誘電体結晶についてこの問題を考えてみたい。

## 2. Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>の整合・不整合転移

Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>はT<sub>c</sub>(30.1°C)以上で斜方晶系(D<sub>2d</sub><sup>16</sup>-Pn cm)に属するイオン結晶で、電気的絶縁性やよい誘電体である。単位胞(a=7.282 Å, b=12.726 Å, c=9.251 Å)中に4分子を含む。Rb<sup>+</sup>は1価の正イオン、ZnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と同じく四面体基で2価の負イオンになっている。この相は常誘電性(paraelectric)で、正常相(normal phase)と呼ばれる。T<sub>c</sub>以下で、c軸方向に沿って約3cの周期で結晶構造が変調され、各原子及び基は正常相における対称性の高い位置から

$$u = A \cos k_i z \tag{1}$$

で表されるような変位や回転を起こす。変調波数k<sub>i</sub>は整合な波数k<sub>c</sub>= $\frac{1}{3}c^*$ (c\*は逆格子ベクトル)からわずかにずれることになる。

$$k_i = (\frac{1}{3} - \delta) c^* \tag{2}$$

と書くとき、misfit parameter δはFig.1のような温度変化を示す<sup>1)</sup>。温度が下がるとδは徐々に小さくなり、遂にT<sub>c</sub>(約-80°C)で0になる。T<sub>c</sub>以下では周期が3cの超格子をつくり、斜方晶系(C<sub>2v</sub><sup>9</sup>-P2<sub>1</sub> cm)となる。この相は整合相(commensurate phase)と呼ばれる。T<sub>c</sub>とT<sub>c</sub>の間が不整合相(incommensurate phase)である。この相では、波数k<sub>i</sub>の変調波とのカップリングを通して、波数k=3δc\*の分極波が結晶の中にできている。温度がT<sub>c</sub>に近づくときδが小さくなるため、分極波の波長は長くなる。T<sub>c</sub>でδが0になると、分極波の波長は∞となり、a軸方向に巨視的な分極(自発分極)が現れる。このため

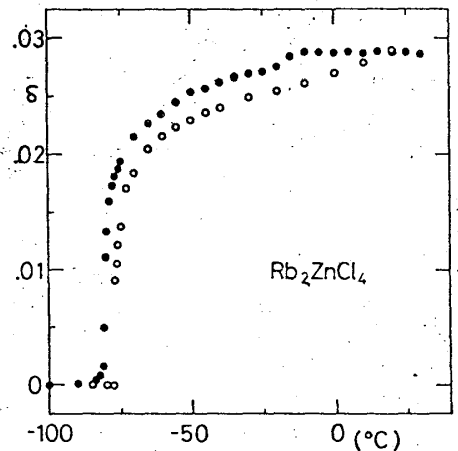


Fig. 1. δの温度変化。白丸が昇温、黒丸が降温。熱履歴がある。

整合相は強誘電性を示す<sup>2)</sup>ことになる。このような逐次相転移は、この結晶と isomorphous な  $K_2SeO_4$ <sup>3)</sup> で最初に見出された。

(1) 式で表される不整合な原子変位波は、(2) の関係を使って

$$u = A e^{i k_0 z} = A e^{-i \delta c^* z} \cdot e^{i k_0 z} \quad (3)$$

の実部で表されることからわかるように、整合な波  $e^{i k_0 z}$  が波数  $-\delta c^*$  の正弦波で変調されたものとみることができる。より一般的な変調は  $z$  の周期関数である振幅  $\rho(z)$  と位相  $\varphi(z)$  を用いて

$$u = \rho(z) e^{i \varphi(z)} \cdot e^{i k_0 z} \quad (4)$$

のように表すことができる。

振幅は温度が下がるにつれて大きくなる。位相は  $T_c$  直下では  $\varphi(z) = -\delta c^* z$  のように  $z$  に単純に比例して変化し、Fig. 2 の直線 A で表されるが、温度が下がって  $T_c$  に近づくと、B または C で表されるような階段状の変化をするようになる。 $\varphi(z)$  が一定な領域では変調波数は  $k_0$  で、整合相の構造が実現されている。そのような領域が、位相が急激に変化する部分で一定間隔で隔てられている。

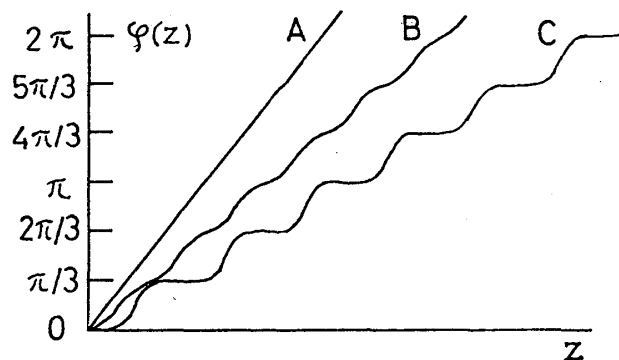


Fig. 2. 位相  $\varphi(z)$  の空間的变化。  $z$  は  $C$  軸方向の座標。

すなわち  $T_c$  直上では分域構造に類似な構造 (domain-like structure) となる。domain-wall に対応する位相の急激に変化する部分は McMillan<sup>4)</sup> によって discommensuration (DC) と名づけられたが、位相ソリトン (phase soliton) とも呼ばれている。また、このような構造はソリトン格子と呼ばれる。DC が一定間隔で入ることによって、局所的には整合な構造になっていても、長距離的にみると不整合な周期となるわけである。不整合相から整合相への転移は DC が結晶中から一掃されることを意味し、逆に整合相から不整合相への転移は結晶中へ DC が導入されることを意味する。

$Rb_2ZnCl_4$  の場合、1つの DC を横切ると位相は  $\pi/3$  変るので、6つの DC を通り抜けると位相が元へ戻ることになる。<sup>5)</sup> いま整合な構造に1枚の DC を導入しようとするとき、その DC の右半分または左半分のすべての原子に位相  $\pi/3$  に相当する原子変位を行なわせねばならない。熱的にそのようなことを起こすことは不可能だから、DC の導入は、 $Rb_2ZnCl_4$  の場合では、6枚1組となった核の発生によって起こると考えられる。

### 3. 熱履歴現象

Fig. 1 からわかるように  $\delta$  は不整合相のほぼ全域で熱履歴を示す。 $\delta$  の熱平衡値は昇温曲線と降温曲線の間にありと考えられるから、昇温の際は熱平衡値より小さな  $\delta$  が、降温の際は大きな  $\delta$  が実現していることになる。 $C$  軸方向の単位長さ当たりの DC の数 (discommensuration density) は

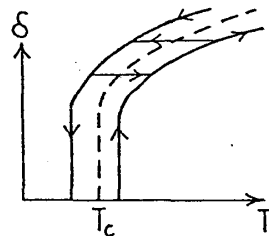


Fig. 3.  $\delta$  の変化の模式図。昇温の途中で降温に移るとき  $\delta$  は変化しない。破線は  $\delta$  の熱平衡値を表す。

$n = 6S/C$  で与えられるから、昇温時には熱平衡値より少なめの DC が、降温時には多めの DC が存在していることになる。この熱履歴は、昇温の際には DC の発生が、降温時には DC の消滅が十分な速さで進行しないことを示している。昇温の途中で降温に移ると、Fig. 3 に示すように太線で示した降温曲線にぶつかるまで  $S$  は変化しない。

Fig. 4 は  $a$  軸方向の誘電率  $\epsilon_a$  の  $T_c$  近傍における温度変化<sup>6)</sup>である。  $\epsilon_a$  は整合相、不整合相の広い温度範囲で熱履歴を示す。 Fig. 4 の挿入図に示すように、不整合相内で昇温から降温に、あるいは降温から昇温に移ると  $A \rightarrow B$ 、 $E \rightarrow F$  と変化する。すなわち熱履歴は整合・不整合転移を行わずに、単に不整合相の中で昇温、降温を繰り返した場合にも現れる。このような特徴をもつ熱履歴は整合・不整合転移を行う他の物質でも観測されている。<sup>7, 8)</sup>

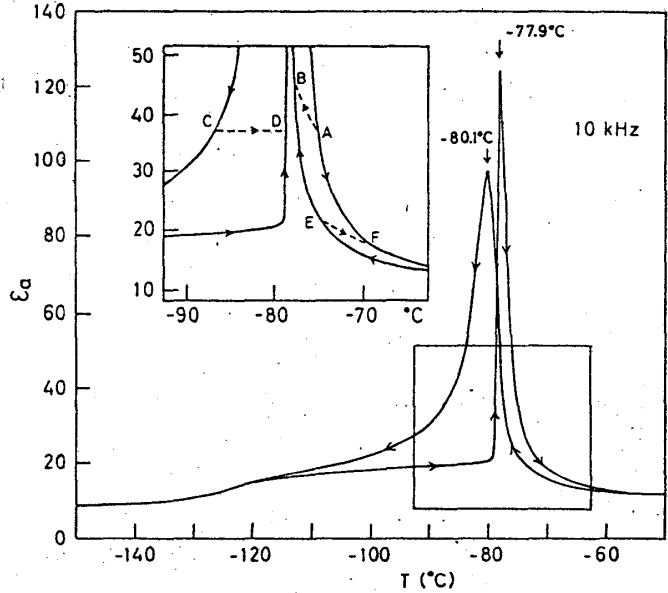


Fig. 4  $T_c$  近傍における誘電率  $\epsilon_a$  の温度変化。

この熱履歴の原因は何であろうか。温度を変えれば  $S$  は新しい平衡値へと変化しなければならぬ。すなわち DC の数が増えなければならぬ。DC が結晶表面から自由に出入りできないとすれば、DC の数は先に述べたように核発生または再結合による消滅によるのみ可能となる。このことは異なる  $S$  の二つの熱平衡状態間に自由エネルギーの障壁が存在することを意味する。Kawasaki<sup>9)</sup> はこの障壁の存在が熱履歴の原因と考えた。Kawasaki の計算によれば、臨界核の発生に必要な活性化エネルギーは、その状態における  $S$  と、最終的に到達すべき熱平衡状態における値  $S_0$  との差、 $\Delta S = |S - S_0|$  に逆比例する。従って系が熱平衡状態に近づけば近づく程活性化エネルギーは大きくなり、熱平衡の達成には長時間を要することになる。<sup>10, 11)</sup> 従って有限の時間で行なわれる測定においては実際上熱平衡に到達できないという結果をもたらす。

このような Kawasaki の考えは不整合相をもつほとんど全ての系で観測される熱履歴の原因を少なくとも定性的に正しく捉えているように思われる。ただ現実の結晶で観測される熱履歴のどこまでがこのような intrinsic な原因によるものであるかについては今後実験的に十分検討を加える必要がある。Fig. 4 にあげた例では昇温時と降温時で転移点が  $\Delta T = T_c^{\uparrow} - T_c^{\downarrow} = 2.2 \text{ K}$  の熱履歴を示し、 $T_c$  における誘電率のピーク値  $\epsilon_{max}$  は 100 程度である。最近 Masakiyama と Unruh<sup>12)</sup> は 8 回再結晶を繰り返した溶液中から育成した  $Rb_2ZnCl_4$  が、定性的には Fig. 4 と同じ熱履歴を示すが、 $\Delta T$  は 0.8 K まで狭くなり、 $\epsilon_{max}$  は 1000 を越えたと報告している。このことは結晶中に含まれる不純物その他の欠陥が DC をピン止めすることによって核発生の活性化エネルギーを高め、また DC の弛散を困難にするため、intrinsic な効果を一層強める働きをしていると解釈される。実際、整合・不整合転移に及ぼす不純物の効果は極めて顕著である。 $Rb_2ZnCl_4$  の  $Rb$  が 1~2% を  $K$  で置換する

と熱履歴はエに大きくなり、 $T_c$ は下がる。より顕著なことは、変調波振幅が $T_c$ における値を低温まで保ち続ける<sup>2)</sup>ようになることである。このためFig. 5に示すように、 $(Rb_{1-x}K_x)_2ZnCl_4$ 混晶系は0.1  $\leq x \leq 0.9$ の広い温度範囲で低温に至るまで不整合構造をとり続ける<sup>1)</sup>。その他、不純物が不整合相で「記憶効果」をもたらすことなど、いくつかの興味ある報告が $Rb_2ZnCl_4$ <sup>3)</sup>や4オ尿素<sup>4)</sup>について報告されている。

#### 4. 整合-不整合転移の過程における分極と誘電率の変化

DCの存在しない整合構造からDCが一定間隔で定期的に並んだ不整合構造への構造変化がどのような過程で、どのくらいの速さで進行するかを探るため、相転移に伴う分極と誘電率の時間変化を追跡してみた。 $Rb_2ZnCl_4$ の整合相は強誘電性で自発分極をもつから、 $T_c$ 直上の不整合相で十分強い直流電場を印加すると整合相へ転移させることができる。その直流電場を除去すると不整合相への転移が始まる。電場除去後の1MHzにおける誘電率と分極の時間変化をメモリスコープとペンレコーダで記録した。代表的な例として $\Delta T = T - T_c = 1.2 K$ における結果を示す。分極 $P$ はFig. 6のように不連続な減少を示した後、さらに徐々に減少し、時間 $t(P)$ 後にほぼ0になる。誘電率 $\epsilon_a$ は不連続な増加を示した後徐々に増大し、 $t(\epsilon_{max})$ 後に最大となり、以後減少に移る[Fig. 7(a)、(b)]。長時間にわたる $\epsilon_a$ の変化をFig. 8に時間軸を対数にとり示す。この温度では分極がゼロになるとほぼ同時に誘電率が最大となり、以後ゆっくりと減少

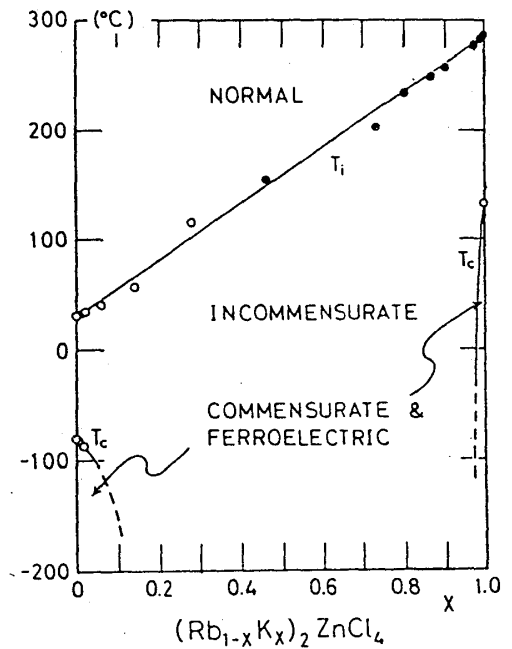


Fig. 5  $(Rb_{1-x}K_x)_2ZnCl_4$  混晶系の相図。

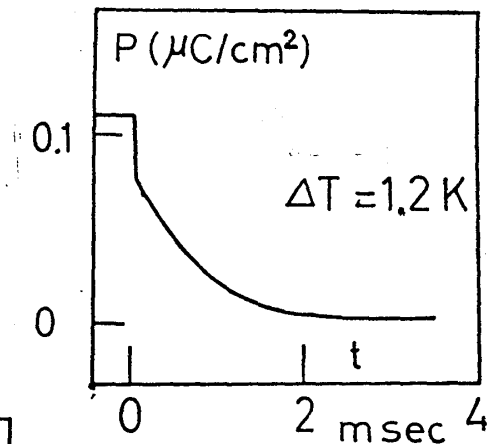
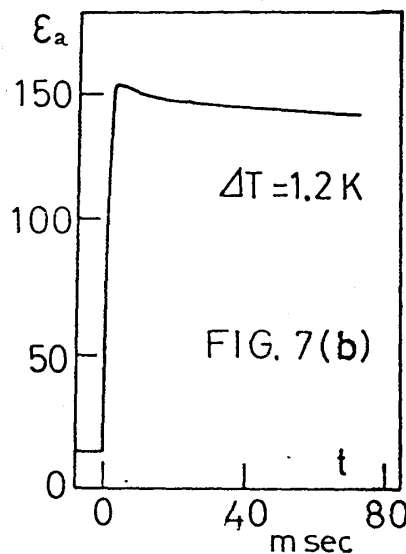
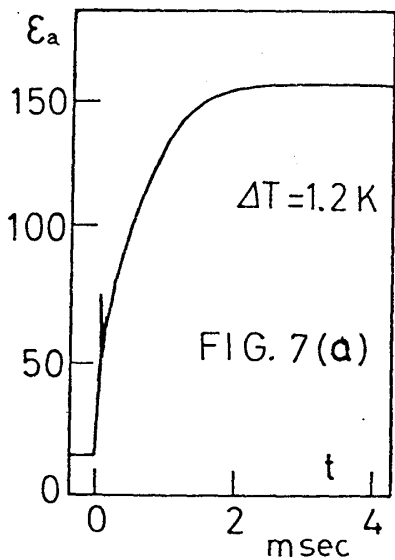


Fig. 6 整合相から不整合相へ転移させたときの分極の時間変化。  $\Delta T = 1.2 K$ 。



← Fig. 7. 整合相から不整合相へ転移させたときの誘電率 $\epsilon_a$ の時間変化。  
 $\Delta T = 1.2 K$ 。

していく。  $t(P)$  も  $t(E_{max})$  も Fig. 9 に示すごとく  $T_c$  に近づく程長くなる。  $T_c$  に近づくとき分極が消えてからややおきて誘電率が最大となる。  $\Delta T = 0.26$  K では不整合相への転移が始って 40 分後に  $\epsilon_a$  はやっと最大値に達する。

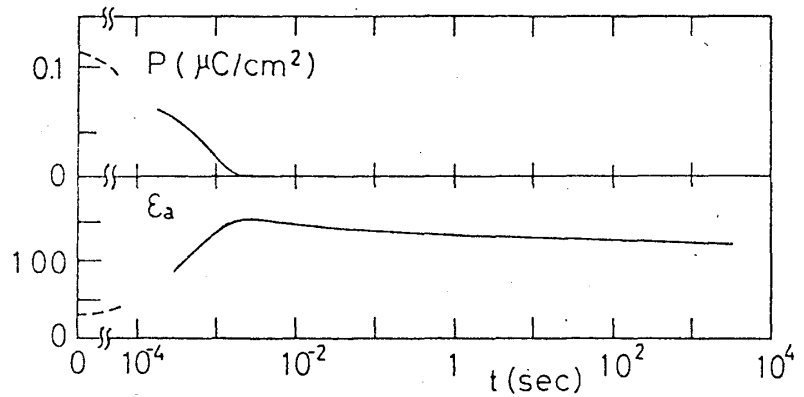


Fig. 8 分極と誘電率の時間変化、 $\Delta T = 1.2$  K.

### 5. 考察

以上の結果は次のように理解することができる。

(1) 電場が去除されると、強い直流電場の下でも残存していた DC (分極壁と同じ) がすみやかに安定位置へ戻る。負分極が広がるため  $P$  が減少する。強い直流電場から解放された DC は高周波電場の下で domain-wall motion を行って  $\epsilon_a$  に寄与する。  $T_c$  以下で直流電場を取り去ったときにも  $P$  が同じ大きさの減少を示すことからこのような解釈は妥当であろう。

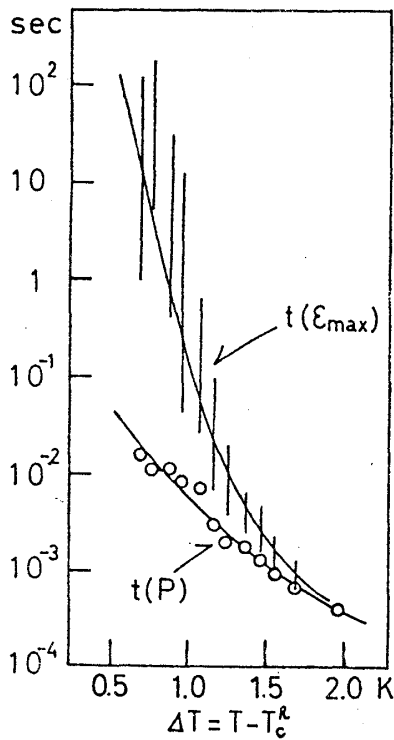


Fig. 9. 分極の消滅する時間  $t(P)$  と誘電率が最大となる時間  $t(E_{max})$  の温度変化。

(2) 次に DC が 6 枚 1 組の核となって各所に発生する。発生した核は成長して結晶表面までのびる。しかし不純物によってピン止めされ成長が妨げられる場合もあろう。次々に発生する DC で結晶は次第に埋められていく。埋めつくされたとき  $P$  は 0 になる。このときまで  $\epsilon_a$  は DC の数にほぼ比例して増大する。DC はほぼ等間隔に並び、特に  $T_c$  の近傍では不純物のピン止めによりかなり乱れた並び方になっているかも知れない。DC 間の間隔はこの温度における熱平衡値よりかなり広い ( $\delta$  は小さい) と推測される。すなわち核が成長して結晶表面まで達したとき、6 枚の DC はお互いの間に働く反発力で間隔が広がると想像される。  $T_c$  近傍における  $\delta$  の履歴 (Fig. 1, Fig. 3) を説明するためには、このように DC の間隔が広がると考えざるを得ない。

(3) DC の核発生が続き、DC 間の間隔は熱平衡値へ向って次第に狭くなっていく。DC の密度は高くなるが DC の domain-wall motion に対する復元力が強くなるため、  $\epsilon_a$  は減少し始める。熱平衡に近づけば近づく程 Kawasaki が示したように核発生の活性化エネルギーが大きくなり、平衡状態への緩和のスピードが極めておそくなるため、数 10 分、数時間経過しても完全な熱平衡状態からかなり離れた状態にある。これが Fig. 1, Fig. 4 にみられる熱履歴の原因であろう。

## References

- (1) H. Mashiyama, S. Tanisaki and K. Hamano: J. Phys. Soc. Jpn. 51 (1982) 2538.
- (2) S. Sawada, Y. Shiroishi, A. Yamamoto, M. Takashige and M. Matsuo: J. Phys. Soc. Jpn. 43 (1977) 2099.
- (3) M. Iizumi, J. D. Axe, G. Shirane and K. Shimaoka: Phys. Rev. B15 (1977) 4392
- (4) W. L. McMillan: Phys. Rev. B12 (1975) 1187.
- (5) Y. Ishibashi, J. Sugiyama and A. Sawada: J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 2500.
- (6) K. Hamano, Y. Ikeda, T. Fujimoto, K. Ema and S. Hirotsu: J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1980) 2278.
- (7) H. Mashiyama and H-G Unruh: J. Phys. C: Solid State Phys. 16 (1983) 5009.
- (8) B. A. Strukov, Y. Uesu and V. M. Arutyunova: Sov. Phys. JETP Lett. 35 (1982) 524.
- (9) K. Kawasaki, J. Phys. C: Solid State Phys. 16 (1983) 6911.
- (10) K. Kawasaki: Physica B to be published.
- (11) 川崎泰治: 日本物理学会誌 38 (1983) 919.
- (12) K. Hamano, K. Ema and S. Hirotsu: Proc. 5th International Meeting on Ferroelectricity, Ferroelectrics, 36 (1981) 343.
- (13) H-G. Unruh, J. Phys. C: Solid State Phys. 16 (1983) 3245.
- (14) J. P. Jamet and P. Lederer: J. Physique-Letters 44 (1983) L-257.