

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の相転移

金沢大学大学院理学研究科物理学専攻
物性実験講座

高橋 尚志

(1994年3月11日受理)

目 次

○序 章

○第一章 研究対象

- ・ 1 節 MAPbX_3 について
- ・ 2 節 実験の目的
- ・ 3 節 補足

○第二章 実験

- ・ 1 節 物質の合成と単結晶育成
- ・ 2 節 測定

○第三章 結果

- ・ 1 節 誘電率測定
- ・ 2 節 ヒステレシス曲線観測
- ・ 3 節 焦電流測定
- ・ 4 節 電流電圧特性測定

○第四章 議論

○終 章

○参考文献

序章

メチルアンモニウムイオン CH_3NH_3^+ を（以下MAイオンと略する）を含む結晶には、興味深い化合物がある。その多くが、MAイオンの対称性が低く、極性を持つにもかかわらず、高温相で立方晶（cubic）構造をとる。MAイオンは、無秩序（disorder）な配向をとることによって、cubicのサイトの対称性を満たしている。MAイオンの無秩序な配向は、低温で相転移を経て秩序（order）化することが期待され、最近そのメカニズムが研究され始めている。

さて、MAイオンを含む結晶 MAPbX_3 （ $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ）は、永久双極子を持つ秩序－無秩序型（order-disorder type）相転移をする物質であり、室温でcubic（space group $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ）をとる。¹⁾ これらの物質は、温度低下とともに複雑な相転移系列をとる。これを以下に示す。

MAPbCl_3 : cubic ————— tetragonal2 — orthorhombic1
 MAPbBr_3 : cubic — tetragonal1 — tetragonal2 — orthorhombic2
 MAPbI_3 : cubic — tetragonal1 ————— orthorhombic2

この間、相転移に伴うエントロピー変化²⁾と、MAイオンの運動との関連で多結晶でのマイクロ波誘電率¹⁾、および圧力効果³⁾が調べられているが、詳しい性質の研究はまだ始まったばかりである。そこで我々は測定可能な単結晶を育成し、MAイオンの運動状態と物性の関係の解明を試みた。

第一章 研究対象

1節 MAPbX_3 （ $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ）について

近年MAイオンを含む結晶の構造相転移の研究が多くなされている。序章でも触れたが、MAイオンの極性があるにも関わらず、それらは最高温相でcubicを実現している。対称性を満たすために、MAイオンは配向のdisorderを持っており、低温側へのいくつかの相転移を経て、orderとなる。MAイオンには、2つ

のタイプの disorder がある。1つはC-N軸方向の、もう1つはC-N軸回りの回転に関するものである。

MAPbX₃ (X=Cl, Br, I) は、ABX₃ 型の perovskite 構造で、A サイトに MA⁺、B サイトに Pb²⁺、X サイトに X⁻ (=Cl, Br, I) を配置している (Fig.1)。これらの物質はすべて相転移し、構造の温度依存性が Poglitsch らによって報告されている。^{1, 2)} これらの相系列は、Table 1 にまとめた。

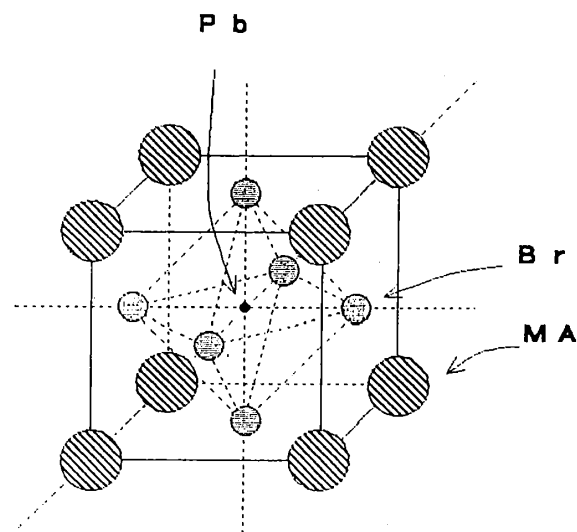


Fig.1 MAPbBr₃の結晶構造図

Phase	X(=Cl, Br, I)	T (K)	Crystal system	Space group	Lattice c.
Cl	1	> 177.2	cubic	P m3m	a=5.675
	2	171.5-177.5	tetragonal	P 4/mmm	a=5.656 c=563.0
	3	< 171.5	orthorhombic	P 22 ₁	a=567.3 b=562.8 c=11.182
Br	1	> 236.3	cubic	P m3m	a=5.901
	2	154.0-236.3	tetragonal	I 4/mcm	a=8.322 c=11.832
	3	148.8-154.0	tetragonal	P 4/mmm	a=5.894 c=5.861
	4	< 148.8	orthorhombic	P na2 ₁	a=7.979 b=8.580 c=11.849
I	1	> 330.4	cubic	P m3m	a=6.329
	2	161.4-330.4	tetragonal	I 4/mcm	a=8.855 c=12.659
	3	< 161.4	orthorhombic	P na2 ₁	a=8.861 b=8.581 c=132.620

Table 1 MAPbX₃ (X=Cl, Br, I) の構造の温度依存性

構造解析により、tetragonal 相から orthorhombic 相へは、対称 unit cell から非対称 unit cell への転移であることがわかった。尚構造解析は、粉末結晶の写真から推論されたものである。彼らは、orthorhombic 相では自発分極が存在し、また更に強誘電性あるいは反強誘電性を有する可能性を指摘した。しかしそれはまだ実証されていない。cubic 相においては、体対角線にそった8つの同等な向きがある。彼らは90 (MAPbBr₃ のみ50、150) [GHz] の周波数で、ミリ波干渉計で複素誘電率 (実部 ϵ' 、虚部 ϵ'') を測定した。測定の結果、MAPbBr₃ で50 [GHz] の誘電率の複素成分 ϵ'' に最大値がみられ、双極子緩和によるものとした。緩和の原因は、MAイオンの再配向の disorder にあるとし、Debye Model によって説明した。彼らはこれよりピコ秒程度の緩和時間を発見した。これらのことから相転移のモデルが提案されている。

もう一つ重要な実験、比熱の測定がなされている。²⁾ それは Onoda-Yamamuro によって行われた。詳細は省くが、エントロピーの変化から tetragonal-orthorhombic 転移が二次に近い一次相転移であることを示した。また MA イオンとサイトの対称性との関連で、転移エントロピーの実験値をよく実現するモデルを提案した。それを Fig.2 に図示する。図の三つのモデルのうち (C) が Poglitsch らのモデルである。中棒の付いた矢印 ($\uparrow$) は C-N 軸の disorder を表し、その向きは方向の、そして中棒は回転の disorder である。中棒の無い矢印 ($\uparrow$) は、order を表す。

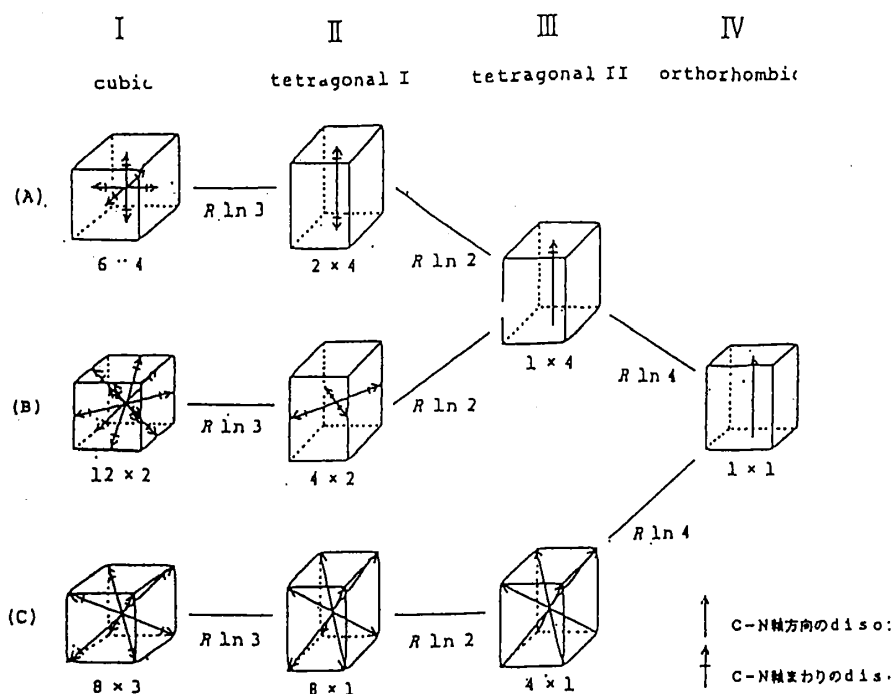


Fig.2 δS から推定された相転移モデル

2節 実験の目的

我々は以上の事実をもとに、次の目的で実験を行った。

1. この間行われた実験は多結晶、つまり粉末結晶を板状に固めたものを用いている。そこで測定可能な単結晶を育成し、誘電率をはじめ種々の物理量を測定する。
2. orthorombic 相で予言された、強誘電性あるいは反強誘電性を検証する。
3. MAイオンの運動状態との関連で相転移の機構を解明する。

ここであらかじめ断っておくが、この論文で報告するのは MAPbBr₃ (Br 結晶) に関してである。一種類に限定する理由は、後にも触れるが、MAPbI₃ (I 結晶) の有効な単結晶が得られなかったことと、MAPbCl₃ (Cl 結晶) はその orthorombic 相の対称性より極性が無く、つまり強誘電性あるいは反強誘電性の可能性がないこと、である。一方、Br 結晶は、すべての相を実現する。この物質の物性を明らかにすることは、他の物質のそれを解明する上で極めて大きな手がかりとなることが期待される。Br 結晶の相系列をあらためて Table 2 に示しておく。^{1, 2)} 高温側から、I 相、II 相、III 相、N 相とする。以上の用語を用い Br 結晶に関して議論を展開する。

Phase No.	I 相	II 相	III 相	IV 相
Structure	cubic	tetra. 1	tetra. 2	ortho.
Space group	P m3m	I 4/mcm	P 4/mmm	P na2 ₁
T (K)	236.3	154.0	148.8	
δ S (J/Kmol)	8.2	4.1	11.2	

Table 2 MAPbBr₃の相系列

3節 補足

実験の章に移る前に、いくつかの点で触れておかねばならない。^{4, 5, 6)}

・ 強誘電体

自発分極が存在し、かつそれを外部電場の極性の変化によって反転可能である性質を、強誘電性という。そして強誘電性を有する物質が強誘電体である。通常ある温度 T_c (Curie 温度) 以上で常誘電性を示しても、 T_c 以下で強誘電性を示す。極性結晶は広義の自発分極を持つが、一般には (広義の自発分極は) 外場により反転させることができず、反転可能なのが本義の自発分極である。以下特に断らない限り、本義のもののみ自発分極という。

強誘電体では、温度 T が $T > T_c$ で誘電率 ϵ は $(T - T_c)$ に反比例する。これを Curie-Weiss 則といい、

$$\epsilon - \epsilon_\infty = \frac{C}{T - T_c} \quad \text{----- (1)}$$

と表現される。 C は Curie 定数であり、 T_c は常誘電的 Curie 温度と呼ばれる定数である。一般に $T_c \leq T$ である。

自発分極の測定方法について触れておく。もっとも多くは履歴 (ヒステレシス) 曲線観測によって行われる。Fig.3 によく知られるソウヤー・タワーの方法の回路を示す。 C_0 を試料の容量より十分大きく選ぶと、電圧はほとんど試料にのみかかり、 R_d によって適当に分割

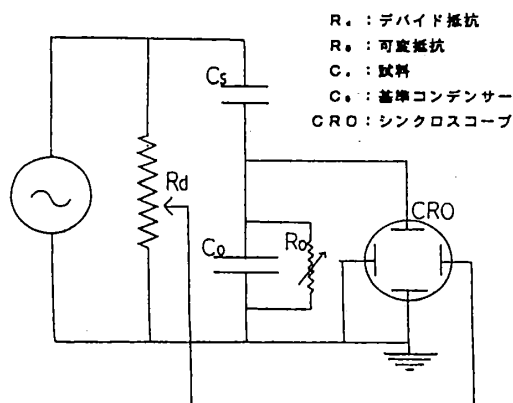


Fig.3 Sawyer-Tower 回路

では $D \approx P$ としてさしつかえないから、CRO には $P-E$ ヒステレシス曲線が観測される。

この他にも焦電流を測定する方法がある。極性結晶の広義の自発分極で温度に依存するものは、焦電性を示す。一般に、広義の自発分極は定常状態においては

みかかり、 R_d によって適当に分割されたものが CRO の横軸に加えられるから、CRO の横軸は試料内の電場に比例する。一方 CRO の縦軸は、 C_0 の両端にかかる電圧 V_0 であるが、 $C_0 V_0$ は試料の電極にたまる真電荷に等しい。試料の面積を S とすると、電気変位 D は $D = C_0 V_0 / S$ であり、CRO の縦軸は D に比例する。強誘電体

外部からの電荷により中和されているが、温度変化にともなう変化分が焦電流として測定できる。強誘電体も極性結晶であり、温度を上げ強誘電性の消失する常誘電相への転移に際、焦電流が観測される。ただし、強誘電体（相）は一般に多くの分域（domain）から成り立っている（Fig.4）。隣接する domain の内部の双極子は反対方向を向いている。自発分極は、微視的な量である双極子モーメントの大きさ μ の巨視的総量であるから、自発分極もやはり反対向きになっている。自発分極の測定にはまず試料に直流電場を印加することによってポーリングをほどこし分域を一方向にそろえねばならない。ポーリングを正負の両方向に行い自発分極の大きさと反転が確かめられる。

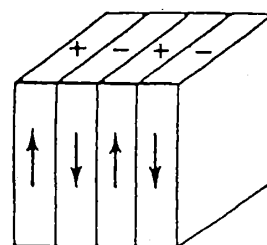


Fig.4 domain 構造の例

双極子の向きが結晶の特定の方向に沿って一つおきに逆になっているものもある。この場合結晶格子の二つ（正確には偶数個）の副格子が大きさが等しくたがいに反平行な自発分極を持つ。つまり自発分極をになう、隣り合う双極子の大きさが同じで反平行である状態である。そしてこの自発分極が反転可能なものを反強誘電体という。外部電場を印加しないときは焦電流は観測できない。またこの逆向きの双極子の大きさが異なっている場合もある。これをフェリ誘電体という。この時は外部電場が無くても焦電流の測定が可能である。普通これら特殊なものも含めて強誘電体という。

・誘電緩和

分子性結晶は、液体中の双極子の運動と同様な取り扱いができる。双極子は電気的には双極子モーメント μ の方向を持つが、力学的には半径 a の球形と考える。外部電場がない場合、双極子はどの方向も平等に向いている。外場が印加されると双極子は配向しようとするが、周囲の分子との相互作用のため遅れが生じる。これは、Debye によって理論化され、個体中の双極子の方向が特定できるものとともに Debye model とよばれる。双極子一個あたりの静的分極率を α_s として動的な分極率 $\alpha_d(\omega)$ 、複素誘電率 $\varepsilon(\omega)$ は、

$$\alpha_d(\omega) = \frac{\alpha_s}{1 - i\omega\tau}, \quad \text{----- (2)}$$

$$\epsilon(\omega) - \epsilon_{\infty} = \frac{\epsilon - \epsilon_{\infty}}{1 - i\omega\tau} \quad \text{-----} \quad (3)$$

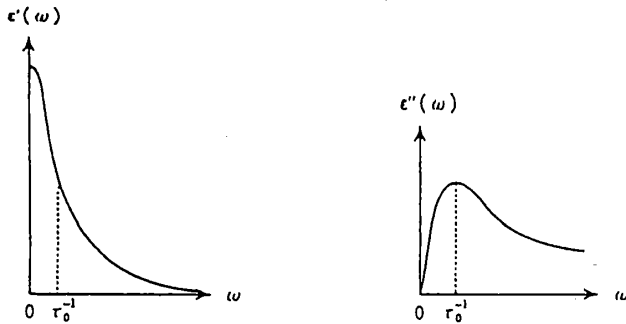


Fig.5 Debye 型誘電体の実部と虚部

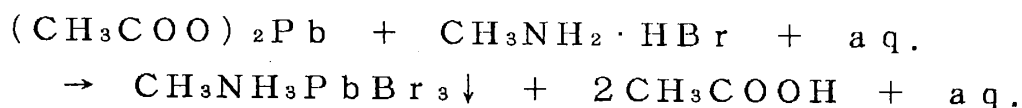
$$\alpha_d = \frac{\mu^2}{3kT} \quad \text{-----} \quad (4)$$

ここで k は Boltzmann 定数である。(3) 式の実部が ϵ' であり、虚部が ϵ'' である。Fig.5 に、 ϵ' と ϵ'' の ω 依存性のグラフを示す。 $\tau = \tau_0$ で ϵ'' は極大値を持つ。今は ϵ_{∞} に含めてしまったが、複素誘電率は双極子によるものに加え複数の成分からなっている。 $\omega = \tau_0^{-1}$ で双極子の運動が電場の動きに追従できなくなり、それを超える周波数ではイオンの振動による成分が主になり、更に高周波では電子雲の応答による成分が主になる。通常 τ_0 は 10^{-9} [s] ほどである。

第二章 実験

1 節 物質の合成と単結晶の育成

物質の合成は、Fig.6 のように臭化水素とメチルアミンの溶液を高温に保ち (約 90°C)、酢酸鉛の水溶液を滴下することにより、粉末結晶の沈殿を得る。



使用した薬品は以下のものである。

臭化水素 : HBr (47% 石津製薬製)

酢酸鉛 : Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O (99.5% 片山化学工業製)

メチルアミン : CH₃NH₂ (abt. 40% 和光純薬工業製)

CH₃NH₃PbBr₃ と酢酸の水溶液を高温(80℃)から室温付近(～20℃)まで徐冷後、約二ヶ月間一定温度に保持することにより、通常 1～2 [mm] 角、希に 3～4 [mm] 角の、厚板状単結晶(成長面は {100}) が得られた。Fig.7 はその写真である。

試料は、治具とラッピングフィルムを用いて結晶表面を研磨し、金を蒸着し電極をつけ平行板コンデンサーとした (Fig.8)。試料の大きさは、約 1.4 × 1.4 × 1.0 [mm³] である。

尚、C1結晶、I結晶も同様の合成法をとる。I結晶は、溶液の温度が40℃以下になると異なった物

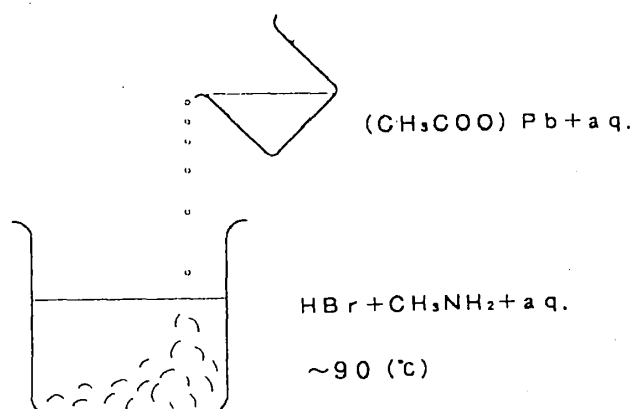


Fig.6 化合物の合成

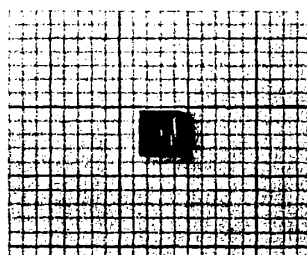


Fig.7 単結晶写真、小さい目目は1 [mm]

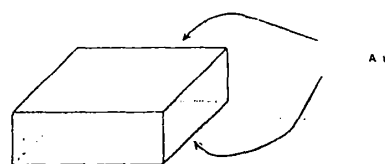


Fig.8 試料図

質 ($(\text{MA})_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)⁷⁾ になるので注意を要する。C1 結晶は単結晶が得られたが、I 結晶では育成できていない。このことを付記しておく。

2 節 測定

誘電率はブリッジ (HP 4274A MULTI-FREQUENCY LCR METER) を使用し測定した。測定電圧は 0.1 [V]、周波数は 2、10、100 [kHz] である。

自発分極測定のためソーヤー・タウアー回路 (Fig.3) を用いてヒステレシス曲線を観測した。交流電圧は 0~1 [kV] (P-P)、測定可能周波数は 10 [Hz] ~ 1 [kHz]、基準コンデンサー C_0 は 0.1 [μF] である。

焦電流の測定での電流計は、KEITHLEY 617 PROGRAMMABLE ELECTROMETER (測定限界 0.1 [fA]) を使用した。温度変化速度は、約 1.6 [$^{\circ}\text{C}/\text{min.}$] である。また更に試料に ± 4.3 [kV/cm] までの直流電場を印加し、ポーリングの効果を確認した。

軸方向をそろえる目的で、交流及び直流電場効果を確認した。後に詳しく触れるが、電場を印加しながら温度を変化させた。電圧は、交流、直流とも 300 [V] である。

直流電場下においての電流値、電気伝導を測定した。装置は焦電流測定と同じ回路に、精密電圧計をいれた。電圧計は、HP 3478A MULTIMETER を使用した。測定可能な最大電圧は 300 [V] であり、その範囲内で測定した。

第三章 結果

1 節 誘電率測定

我々はまず相転移に伴う誘電率の変化を調べた。測定結果を冷却時を Fig.9、昇温時を Fig.10 に示す。図よりいくつかの特徴が指摘できる。I 相より温度降下とともに誘電率は増加するが、I 相と II 相の境界では、ほぼ連続である。これは、I 相 - II 相転移が二次に近い一次転移とする Onoda-Yamamuro らの結果を支持するものである。I 相及び II 相高温部では誘電分散が観測された。後にも触れるが、

I 相と II 相では低電圧領域から他に比べて非常に大きい電気伝導が観測された。電気伝導は誘電分散に寄与するので、これは電気伝導による分散と考えられる。II 相から III 相への境界では、小さな不連続が見られる。その変化の方向は、冷却時と昇温時で反対向きである。III 相の誘電率はこのように冷却時に比べて昇温時の値が小さいという履歴が認められたが、その大きさが測定ごとに異なり安定な状態をたどらない。III 相については不明な点が多い。III 相から IV 相へは誘電率が大きく減少した。これは、双極子の秩序化が進んだこと示している。この物質の高周波誘電率 ϵ_{∞} は比較的大きく約 25¹⁾ である。100 [kHz] では誘電損失がほとんどなく、つまり誘電率の虚部 ϵ'' がほぼ 0 である。ここでの誘電率は故に周波数に依存する成分がほとんどないから、100 [kHz] の誘電率を用いて逆数をプロットすると、Fig.11 のようになる。I 相では、Curie-Weiss 則が成立し、その定数

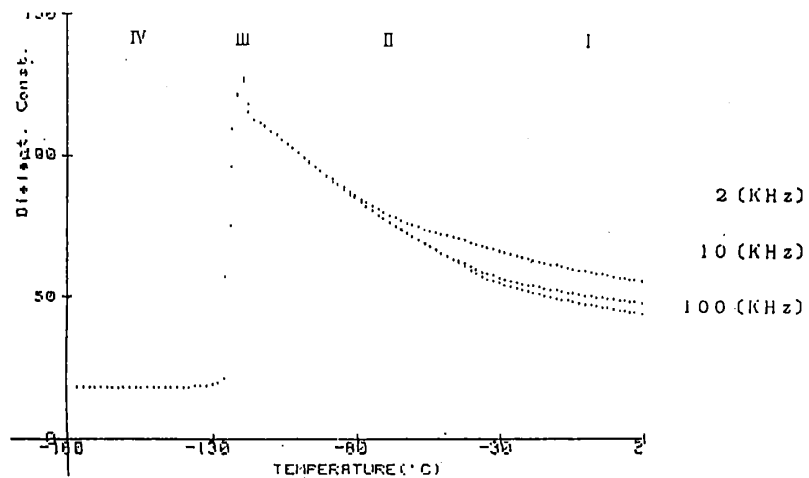


Fig.9 誘電率の温度変化 (冷却時)

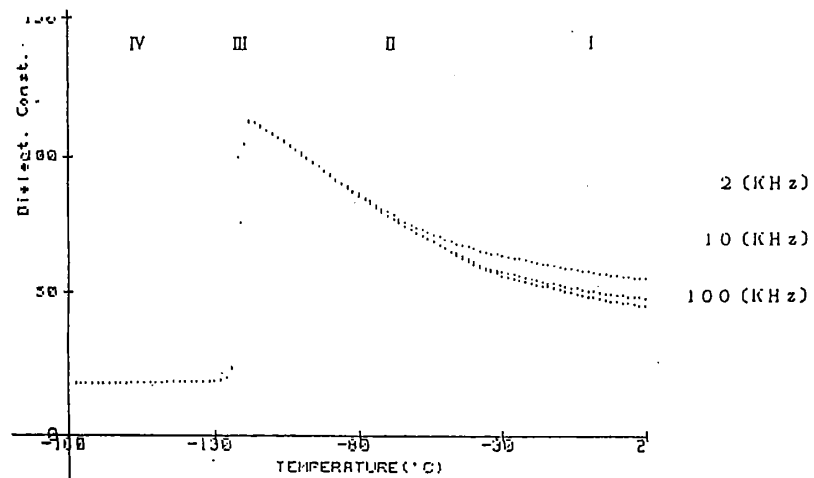


Fig.10 誘電率の温度変化 (昇温時)

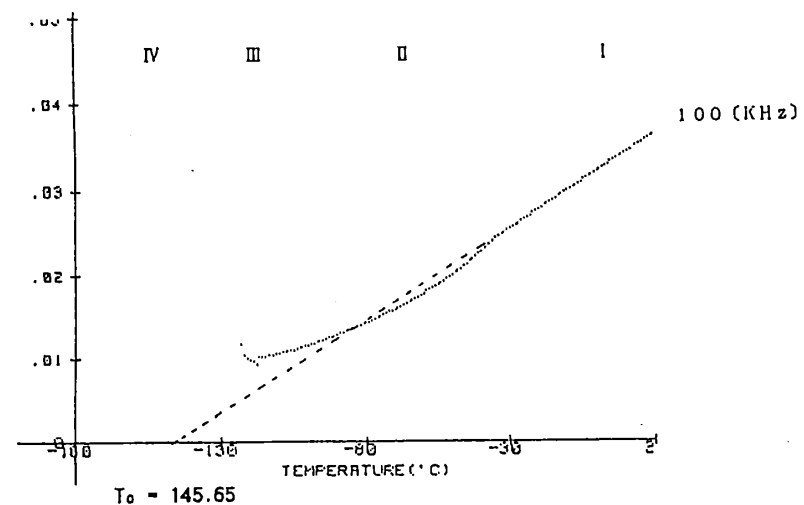


Fig.11 誘電率の逆数

C は、 $C = 4.76 \times 10^3$ 、 T_0 は $T_0 = 145.65$ [K] である。
 II 相ではやや下にくぼんだ曲線になり、Curie-Weiss 則は成立しない。微視的には Curie 定数 C は、等方的な双極子の場合には（すなわち今取り扱っている物質では）、単位格子あたりの双極子のモーメントの大きさ μ と次の関係式で結びつけることができる。⁵⁾

$$C = \frac{N \mu^2}{3 \epsilon_0 k} \quad \text{----- (5)}$$

ここで、 N は単位体積あたりの単位格子数、 ϵ_0 は真空の誘電率、これより双極子モーメントの大きさ μ を求めると、 $\mu = 6.25 \times 10^{-30}$ [C · m] となった。Poglitsh らがマイクロ波誘電率の結果から C を仮定して求めた値は、 2.56×10^{-30} [C · m] であり、2.5 倍程度彼らの値を訂正する結果となった。

さて、IV 相の対称性は空間群 $Pna2_1$ (point group $2m$) で極性があり、自発分極の観測が期待できる。ある別の試料では、IV 相でのみ非常に大きな誘電分散を示した (Fig.12)。この分散は自発分極と関連して結晶の分域構造に関係するものと考えられ、数回の温度サイクルの後分極測定を試みようとしたが、その過程でこの分散は完全に消失してしまった。

我々の測定では、測定軸が結晶の a 軸方向である誘電率 ϵ_a か b 軸方向の ϵ_b かあるいは c 軸方向の ϵ_c であるかは最初から指定できない。そこで、すべての測定の誘電率を ϵ_a に縮退している I 相の値と、 ϵ_a 、 ϵ_c 。そして ϵ_b の可能性のある他の相

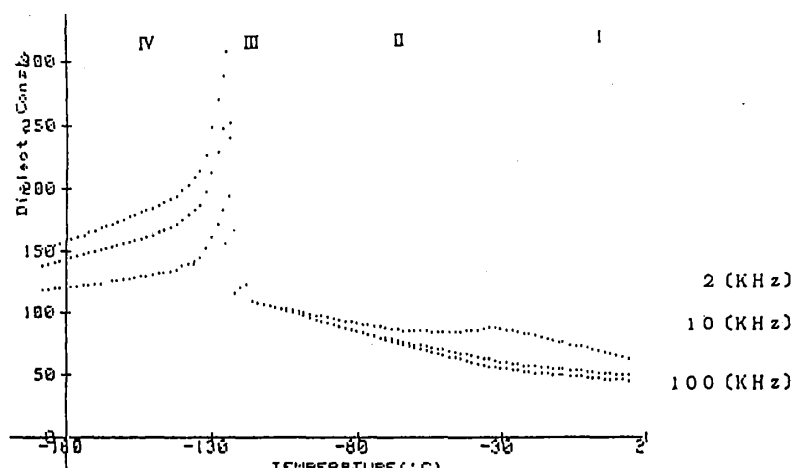


Fig.12 誘電率の温度変化 (IV相で分散)

の値を比較することにより、測定軸を決定することを考えた。しかしどの試料のどの測定でもほとんど変化がみられなかった。理由であるが、次のように考える

と説明がつく。Ⅱ相で双極子の方向が体対角線方向であるとする、即ち Fig.2 の(c)モデルのようにしていると、 ϵ_a 、 ϵ_o の差は大きくはないと考えられる。すなわちこれは測定にかからないのである。またⅢ相の値の変化が軸方向の違いによっても考えられたが、温度履歴の存在もあり測定した試料からは確定できなかった。

2節 ヒステレシス曲線測定

さきほどの Curie-Weiss 定数から求めた双極子モーメントを用いて、

$$P_s = N\mu \quad \text{----- (6)}$$

より自発分極の大きさ P_s を見積もってみると、 $P_s = 3.04 [\mu\text{C}/\text{cm}^2] = 3.04 \times 10^{-2} [\text{C}/\text{m}^2]$ となり、十分測定可能である。そこでヒステレシス曲線の観測を試みた。結果を Fig.13 に示す。

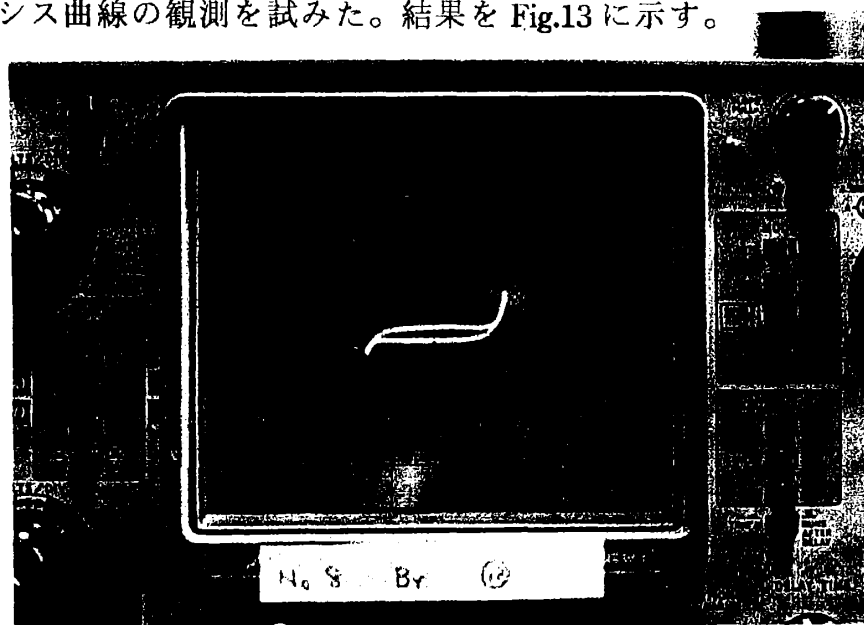


Fig.13
ヒステレシス曲線

しかしながら、自発分極は観測できず、写真のような非線形状の曲線のみが観測された。低電圧から電圧を上げてみたが、ある値を超えてからは縦軸方向に曲線がのびるばかりであった。この原因は、絶縁が破壊され電気伝導が生じたためと考えられる。

尚、これらの試料を温度を上げⅠ相に至らせるときは、誘電率は異常な値をとる。しかしその後冷却すると通常の値に戻った。焼純（アニール）効果が認めら

れる。

I 相から II 相への転移の際、結晶の c 軸は Fig.2 の (a) モデルをとるとすると、測定軸に対して平行か垂直である。IV 相での c 軸の向きは、II 相の c 軸の向きと同じだと考えられる。転移の際に交流電場を印加することにより、 c 軸を測定軸に平行にできないかと考えた。ヒステレシス観測の回路を使って、交流電場を印加しながら I 相から IV 相まで冷却した。この場合もヒステレシス曲線は観測されなかった。誘電率を測定すると、全温度領域で異常な分散が観測された。アニールすると再び正常な値が観測された。この分散は、先に触れた IV 相のみでの分散とは性質をことにするものである。これは、試料の一部が電場により破壊されたためと考えられる。尚、電圧を更に上げると、試料は粉々に破壊されてしまった。直流電場による誘電率の効果も確かめてみたが結果は同じであった。

3 節 焦電流測定

焦電流測定の結果を、冷却時を Fig.14 に、昇温時を Fig.15 に示す。Fig.14 では III 相と IV 相の境界で正負両方向に鋭い電流の線が観測された。Fig.15 では同じく III 相と IV 相の境界で負方向に電流が観測された。Fig.15 での電流値は最大約 -2.0 [pA] である。電流値を積分することにより求めた自発分極の値は、約 2×10^{-5} [C/m²] であり、自発分極の計算値 $P_s = 3.04 \times 10^{-2}$ [C/m²] に比べるとはるかに小さい。この焦電流は III 相と IV 相の境界でのみ観測され、IV 相には自発分極が存在するものと考えられる。

次に直流電場を印加した結果を、Fig.16 と Fig.17 に示す。前者は正方向、後者は負方向にそれぞれ 4.3 [kV/cm] の電場を印加した。電流値は最大約 2 [pA] である。両者を比較して明らかに電流は反転しており、自発分極が存在しそれが外場により反転する強誘電体の性質を示す結果となった。しかし、これより求めた自発分極の値は、約 1×10^{-4} [C/m²] であり、やはり計算値に比べると $1/300$ と小さい。ちなみにこれを超える電場を印加すると、試料は粉々に破壊されてしまった。また Fig.17 では、反転しきらない部分が認められる。これより、直流電場による自発分極の反転効果は認められるものの、つまり IV 相が強誘電相であることは確かめられたが、電場により分極の向きをそろえられるのは、全体の $1/300$ のみといえる。

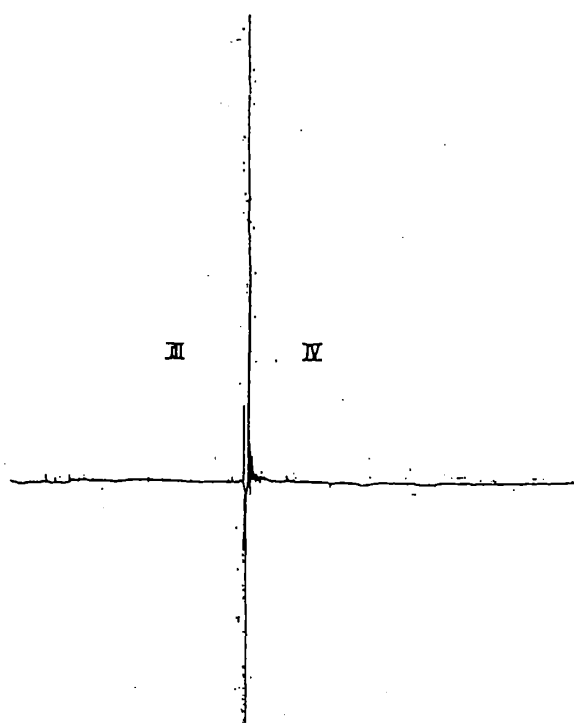


Fig.14 焦電流 (冷却時)

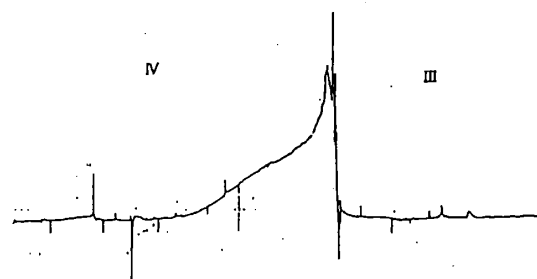


Fig.16 焦電流 (+4.3 [kV/cm] 印加)

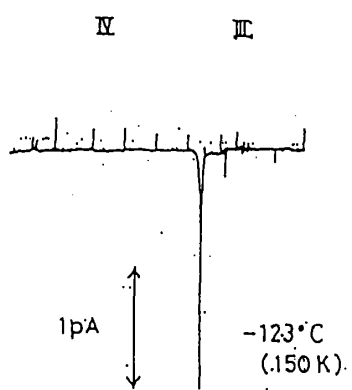
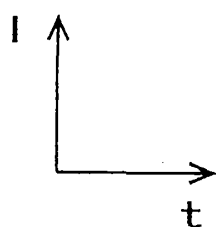


Fig.15 焦電流 (昇温時)

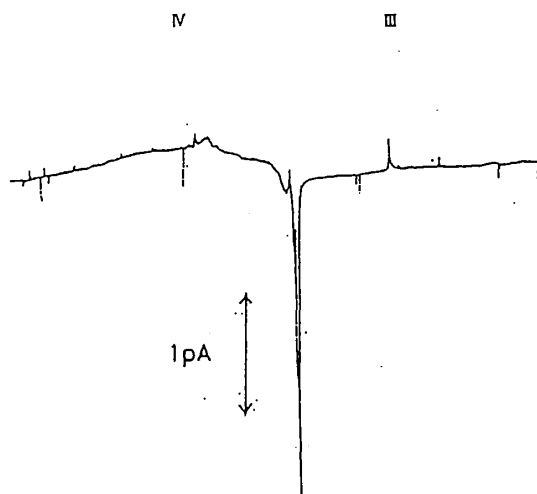


Fig.17 焦電流 (-4.3 [kV/cm] 印加)

4 節 電流電圧特性測定

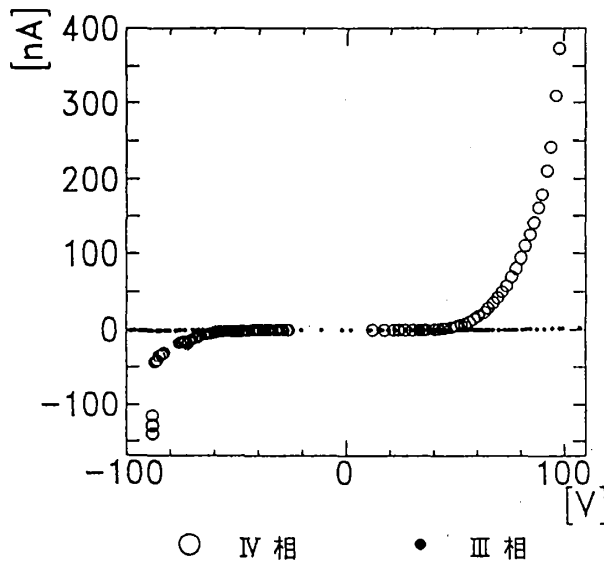


Fig.18 電流電圧特性

ヒステレシス曲線観測と焦電流測定より、N相に電気伝導が存在することが予想される。そこで電流電圧特性を測定した。N相及びⅢ相での結果を、Fig.18に示す。N相において指数関数的な特性曲線が観測された。Ⅲ相では電流は流れない。Ⅰ相、Ⅱ相ではミリアンペア・オーダーの電流が観測された。Ⅲ相でのみ

電流が流れないことより、N相での電流が表面電流である可能性はないといえる。Ⅰ相とⅡ相での電流は、別の機構によるものであると考えられる。結果より、自発分極測定で交流及び直流電場がある値以上には印加されていなかったことがわかる。また正負両方向の曲線に差がみられるが、焦電流測定で反転しきらない部部が存在したのはこのためである。また更にこの電流は交流及び直流での誘電率に対する効果を確認した際、異常な誘電分散が観測されたが、電気伝導のため空間電荷が生じて、それが分散の原因となったと考えられる。

第四章 議論

一連の実験より重要な結果が得られた。一つには MAPbBr_3 が最低温相で強誘電性を示すことである。N相での得意な誘電分散は強誘電性 domain 壁（相反する方向の domain の境界）の電場による移動に原因があると推論できる。誘電率より双極子モーメントの大きさ μ を求めたが、それは高周波誘電率から推定されていた値を約 2.5 倍修正するものである。 μ の値から自発分極の計算値を求めたが、実測値とは大きくずれている。これは直流電圧により単分域

(single domain) にすることができなかつたためである。電圧を印加した際電気伝導が生じた結果は、この原因となる。つまり一定電圧以上では電流が流れてしまい、実際には電圧がそれ以上かからないのである。

自発分極の測定値は計算値の $1/300$ である。計算値は μ から求めたものであり、信頼性は高い。すると極めて小さい測定値は何を意味するのであろう。次の三つの可能性が考えられる。一番目は、測定軸方向に結晶の c 軸が向いている部分が全体の $1/300$ のみという可能性である。つまり測定軸は a 軸あるいは b 軸方向であり、不均一になっているわずかな部分のみ c 軸が測定軸に一致する、ということである。二番目は、電場効果が $1/300$ の部分に限定される可能性である。言い換えると、電場の変化によって双極子が追従できるのが、全体のごく限られた部分のみということである。三番目は、N 相が強誘電体の一種のフェリ相である可能性である。これらの三つを吟味する。

まず一番目の場合を考える。誘電率測定では I 相以外の軸方向を特定できない。I 相、II 相そして N 相の値はどの試料でもほぼ同じであり、N 相で誘電分散が観測された試料でも、I 相、II 相の値は同じである。N 相での分散は測定軸が c 軸を多数含む方向と一致したためであると考えられる。しかし、この混在モデルが正しいとしても I 相では全て縮退して a 軸であり、N 相で c 軸と測定軸が一致する確率は $1/3$ であるはずで、測定された焦電流はどの試料でもほぼ同じ値であり、 $1/300$ という数字は説明できない。また一つの試料を直角をなす三方向から切り出して誘電率を測定したが、どれも同じ値であった。これよりこの可能性は非常に小さいと思われる。

次に二番目の場合である。この場合は電流電圧特性の測定結果からの可能性である。普通、物質固有の一定電圧（抗電場）以上の電場を印加することによって自発分極の完全な反転が得られる。しかしこの物質では抗電場より低い電場で電流が生じてしまい、それ以上電圧がかからなく、低い電圧に追従できたのはほんの一部ということである。可能性としては大いにある。

三番目についてである。N 相の unit cell は I 相の四倍の体積を持っている。つまり N 相には四つの双極子が存在する。その双極子が別々の方向を向いており、モーメントの合成した分のみ c 軸方向に有限な値を持つというモデルとなる。これならば $1/300$ という数字の説明は可能である。またこれは、二番目の可能性と矛盾するものではない。二番目と三番目が同時に可能性として存在することも考えられる。

これらをもとに Fig.2 のモデルを検討してみよう。実験の結果から (a)、

(b) の両モデルより (c) モデルを採用する方が良いように思われる。しかし (c) モデルにも問題がある。I 相及び III 相の unit cell の体積を 1 とすると、II 相と IV 相のそれは 4 である。このことを (c) モデルは反映していない。また Onoda-Yamamuro も指摘しているが、Poglitich によれば III 相は無極性だが (c) は極性モデルとなっており不適当である。我々の実験は IV 相がフェリ相であることを示唆しているから、(c) モデルの改良が必要である。Fig.19 は III 相と IV 相のモデルを図示したものである。I 相は (c) モデルと同じである。II 相と IV 相では四つの副格子からなっているが II 相では図示できなかったので (c) と同じにしてある。III 相

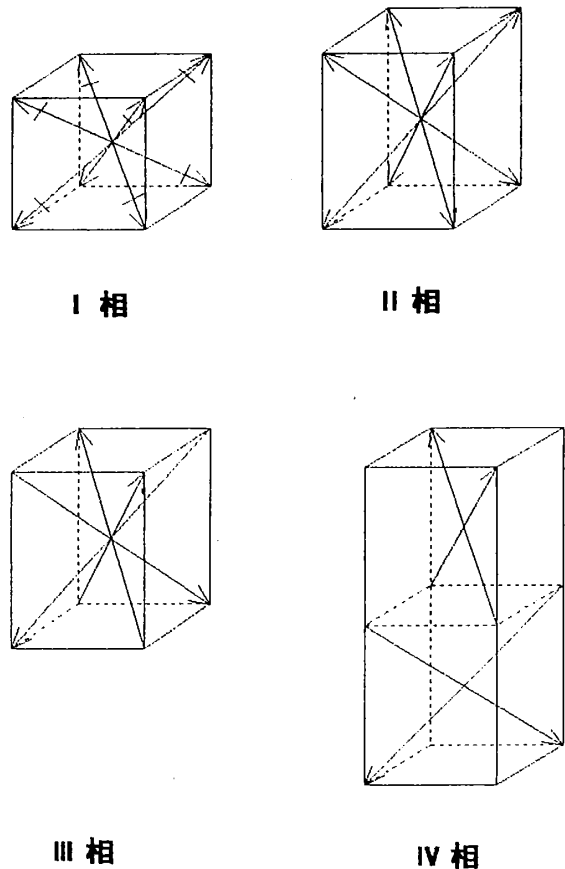


Fig.19 相転移モデル

では極性のないように工夫した。IV 相はそれぞれ別方向に order になっていて、全体として c 軸方向に向いていることを示す。

一方、III 相に極性があるモデルも可能性として否定できない。この場合構造解析の結果に疑問を差し挟むことになるのだが、精密に解析していないので可能性はある。焦電流測定の際、ただ一つの試料ではあったが、II 相と III 相の転移点にピークが現れたものがあった。これは III 相にも IV 相とは別の自発分極が存在する可能性を示すものであるが、確認はできない。今後の構造解析を待たねばならない。III 相の誘電率が安定しないこととの関連からも更に調べてみる必要があろう。

終章

実験結果の考察から、Br 結晶は最低温相でフェリ誘電性をとる可能性を指摘するが、現在までのところこれ以上のことは結論できない。今後Ⅲ相の誘電率不安定性を詳しく調べる必要がある。I 相以外の結晶軸は特定できていないので、軸方向特定の工夫も必要である。また I 結晶の tetragonal 相は Br 結晶のⅢ相に対応するとされているので、比較検討すべきである。構造解析については、まだ詳しくされているわけではないので、この物質中での MA の運動を知る上で精密に構造解析することは特に重要である。まだまだ研究の著についたばかりではあるが、これらは今後の課題として、今は以上で報告を終わる。

謝辞

この論文をまとめるに当たり多くの方々にお世話になり、この場を借りて感謝の言葉を述べさせていただきます。特に、実験及び理論面でご指導いただいた河田脩二先生には深く感謝いたします。そして、私が研究室にきたときから二年にわたり朝から夜遅くまで直接ご指導いただいた、故堂畑久雄先生には最上級の感謝の言葉を贈りたい。先生は研究上のことはもちろん、私的なつまらない相談事にもいやな顔一つなしに乗ってくださいました。夜遅くに酒を飲みながら愚痴を聞いてもらったことは忘れることができません。実験など手伝ってくれた後輩たち、工作をしていただいた向さん、測定技術上のアドバイスをしていただいた岡本さん、共同で何度か徹夜で実験した谷口君、皆さんに感謝申し上げます。

参考文献

- 1) A.Poglitsch and D.Weber
J.Chem.Phys.,Vol.87,No.11, 6373(1987)
- 2) Noriko Onoda–Yamamuro,Takaseke Matsuo and Hiroshi Suga
J.Phys.Chem.Solids Vol.51,No.12, pp.1383(1990)
- 3) Noriko Onoda–Yamamuro,Osamu Yamamuro,Takaseke Matsuo
and Hiroshi Suga
J.Phys.Chem.Solids Vol.53,No.2, pp.277(1992)
- 4) 三井利夫, 達崎達, 中村英二 共著
強誘電体 槇書店
- 5) 徳永正晴
誘電体 培風館
- 6) 物理測定技術 4 電気の測定 朝倉書店
- 7) Vincent B.R.,Robert K.N,Cameron T.S. and Knop O.
Can.J.Chem 65,1042(1987)