

## 鎖状化合物強誘電体の新しい相転移

### Novel Phase Transitions in Ferroelectric Compounds with Linear-Chain Substructure

(日本物理学会推薦)

|       |        |       |                               |                  |
|-------|--------|-------|-------------------------------|------------------|
| 代表研究者 | 千葉大学   | 加藤 徹也 | Chiba University              | Tetsuya KATO     |
| 協同研究者 | 東京工業大学 | 飯尾 勝矩 | Tokyo Institute of Technology | Katsunori ITO    |
|       | 東京工業大学 | 田中 秀数 | Tokyo Institute of Technology | Hidekazu TANAKA  |
|       | 帝京大学   | 光井 俊治 | Teikyo University             | Toshiharu MITSUI |

Experimental studies of successive structural phase transitions of  $\text{KNiCl}_3$  and related crystals ( $\text{KNiCl}_3$ -family crystals)  $\text{RbMnBr}_3$ ,  $\text{TlFeCl}_3$ ,  $\text{TlCoCl}_3$ ,  $\text{RbFeBr}_3$ ,  $\text{RbCoBr}_3$  and  $\text{RbVBr}_3$  with dielectric and diffraction methods were summarized. Their prototype structure is the  $\text{CsNiCl}_3$ -type structure, which is known to contain  $\text{NiCl}_3$  linear-chain substructure. Some phases of Groups I ( $\text{KNiCl}_3$ ,  $\text{RbMnBr}_3$ ,  $\text{TlFeCl}_3$  and  $\text{TlCoCl}_3$ ), II ( $\text{RbFeBr}_3$ ) and III ( $\text{RbCoBr}_3$  and  $\text{RbVBr}_3$ ) crystals were shown to be ferroelectric with spontaneous polarization parallel to the chain ( $c$ -axis). Transition points and space group symmetries of each phase were listed. It was discussed that those structural phase transitions can be attributed to competition between the distortion of  $\text{NiCl}_6$  octahedra which are directly connected to the spontaneous polarization and that of  $\text{KCl}_{12}$  polyhedra which might be closely related to the softening of vibrational  $K_1$ -mode. The reasons why some crystals with the  $\text{CsNiCl}_3$ -type structure (such as  $\text{RbNiBr}_3$ ) does not undergo such structural phase transitions and why the spontaneous polarization of Group I  $\text{KNiCl}_3$ -family crystals disappears in phase V remain unsolved.

#### 研究目的

一次元格子化合物の物性は理論・計算が容易であり、理論的な予見と新物質合成が引き金となって研究が進展してきた。また、一次元格子に特有の電子密度・スピン密度不安定性は、格子変形を伴うパイエルス転移を引き起こし低温で絶縁体や非磁性体になる現象が知られている。一方、強誘電体研究では、その相互作用が長距離力にあるため理論計算は現象論が主であった。近年の第一原理計算による微視的な理解が期待されているが、十分な成果が得られておらず、現象論に従わない新奇な現象の発見と解明が今後の進展の鍵になるものと考えられる。

我々はこれまで、 $\text{KNiCl}_3$ に代表されるいくつかの六方晶化合物が特殊な強誘電性を持つことを発見した。これらは鎖状の $\text{NiCl}_3$ 副格子が束ねられた

構造を持ち、 $\text{NiCl}_3$ 鎖に沿う $c$ 軸方向に自発分極が向いている。自発分極の温度変化は奇妙であり、 $\text{KNiCl}_3$ では室温からの昇温で分極は劇的に増大し、また 274Kの一次転移より低温側で完全に消滅する。物質の一次元性が本質的な役割を果たす現象であれば、これは誘電性のパイエルス転移とでも呼ぶべき新現象といえる。この構造相転移の機構を実験的に解明することを研究目的とする。

なお、この物質群の強誘電性発見の発端はフラストレート磁性に対する格子歪みの効果の研究にあった。これに関連して、物質開拓により構造相転移を制御した結晶の磁気秩序を調べ、結晶構造の知見との整合性を検討することも研究目的とした。

## 研究経過

### (1) KNiCl<sub>3</sub>族化合物の基本的性質

この化合物群のプロトタイプ構造は、ABX<sub>3</sub>の化学式で表される組成の化合物においてペロブスカイト構造とともに代表的なCsNiCl<sub>3</sub>型構造(反転対称のある空間群  $P6_3/mmc$ )である。この結晶構造の特徴は

- ① NiCl<sub>6</sub>八面体が面共有で-Ni<sup>2+</sup>Cl<sub>3</sub><sup>3-</sup>-Ni<sup>2+</sup>Cl<sub>3</sub><sup>3-</sup>の鎖状に連なり、単位胞には1本のNiCl<sub>3</sub>鎖が貫く
- ② NiCl<sub>3</sub>鎖が六方晶三角配列をなし、その間には含まれるCs<sup>+</sup>は12個のCl<sup>-</sup>に囲まれている
- ③ Ni<sup>2+</sup>を除きCs<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>だけを考えると六方最密充填構造が近似的に成り立つ

が挙げられる。

KNiCl<sub>3</sub>とRbMnBr<sub>3</sub>では、c軸に沿う鎖の方向の自発極がⅢ相・Ⅳ相で確認され、Ⅴ相では消失する。その相転移温度をTable 1に示した。ここには本研究の中で、KNiCl<sub>3</sub>同様の誘電率温度変化を伴う逐次構造相転移をすることが確認された新たな化合物TiFeCl<sub>3</sub>とTiCoCl<sub>3</sub>も併記している。これらを総称してKNiCl<sub>3</sub>族 Group I 化合物と呼ぶ。RbMnBr<sub>3</sub>、TiFeCl<sub>3</sub>、およびTiCoCl<sub>3</sub>にはⅠ相がなく融解する。

Group I のⅢ相結晶構造(反転対称のない空間群  $P6_3 cm$ )はKNiCl<sub>3</sub>について詳細に解析されている。その特徴は、*ab*面内に-up-up-down-のパターンを作りながらNiCl<sub>3</sub>鎖がc軸方向にシフトし、単位胞はプロトタイプ構造の単位胞 $a_0 \times a_0 \times c_0$ に対して3倍の $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0 \times c_0$ になることである。また、我々はKNiCl<sub>3</sub>のラマン散乱の実験から、Ⅲ相構造の格子振動モードにはⅢ $\leftrightarrow$ Ⅱの相転移に向かって昇温するとソフト化する傾向を持つものがあることを確認した。これは、プロトタイプ構造の格子

Table 1. Structural phase transition points of Group I KNiCl<sub>3</sub>-family crystals. Temperatures in parenthesis are their melting points (m.p.).

| Group I             | V $\leftrightarrow$ IV | IV $\leftrightarrow$ Ⅲ | Ⅲ $\leftrightarrow$ Ⅱ | Ⅱ $\leftrightarrow$ Ⅰ (m.p.) |
|---------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------------|
| KNiCl <sub>3</sub>  | 274K                   | 285K                   | 561K                  | 762K(917K)                   |
| RbMnBr <sub>3</sub> | 220K                   | 230K                   | 444K                  | — (727K)                     |
| TiFeCl <sub>3</sub> | 79K                    | 83K                    | 179K                  | — (683K)                     |
| TiCoCl <sub>3</sub> | 68K                    | 74K                    | 165K                  | — (694K)                     |

振動のK<sub>1</sub>モードの凍結によりⅢ相の結晶構造が導かれるという理論的予測と符合している。

なお、TiCoCl<sub>3</sub>の磁気相転移温度( $T_N \sim 30K$ )付近では、構造相転移なくプロトタイプ構造を低温までとる $ACoX_3$ 型化合物CsCoCl<sub>3</sub>、CsCoBr<sub>3</sub>とKCoCl<sub>3</sub>において見られるのと同様の、分散のある(つまり周波数 $\omega$ 依存がある)誘電異常がc軸に垂直の複素誘電率 $\epsilon_{cc}(\omega)$ に観測された。これはイジング反強磁性鎖三角格子の鎖内ソリトン壁の運動が観測されているものとして理解されている。TiCoCl<sub>3</sub>を除くと、KNiCl<sub>3</sub>族 Group I 化合物では、低温での磁気相転移温度付近に誘電的な異常はない。

また、RbMnBr<sub>3</sub>については、 $T_N=8.5K$ 以下で現れる磁気秩序のスピンの配列が不整合であるため、そして $a_0^*$ 方向の磁場により整合のスピンの配列へ相転移するため、その起源としてのⅤ相結晶構造に興味を持たれていた。我々は、200KのX線回折と4Kの中性子回折のデータを解析し、これらの周期性と消滅則を満足する斜方晶結晶構造(反転対称のある空間群 $Pbca$ )を提案した。このⅤ相構造はⅢ相構造と同様、c軸方向への射影がプロトタイプ構造と同じであり、対称性の変化に関わるイオン変位はz方向のみである。また、Ⅴ相構造では単位胞が $2a_0 \times \sqrt{3}a_0 \times c_0$ となり、MnBr<sub>3</sub>鎖は*ab*面内-up-up-down-down-のパターンでc軸方向にシフトしたものになっている。この構造モデルで導かれるMn<sup>2+</sup>間の磁気的な交換相互作用の変調により、RbMnBr<sub>3</sub>の零磁場スピン不整合構造や $a_0^*$ 方向磁場下の整合構造に対応する中性子磁気 Bragg 回折のアサインおよびスピンの配列の描出が初めて可能となった。KNiCl<sub>3</sub>のⅤ相については Petrenko らの実験データがあり、それからはRbMnBr<sub>3</sub>のⅤ相と同一の構造であることが想定できる。

なお、圧力をかけてKNiCl<sub>3</sub>とRbMnBr<sub>3</sub>のⅤ $\leftrightarrow$ Ⅳ $\leftrightarrow$ Ⅲの相転移を調べる研究は Gesi により行われ、静水圧によりⅣ相が消失していくことが示された。この結果は、プロトタイプ構造が同一でN(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>の配向による秩序・無秩序型相転移を起こすN(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CdBr<sub>3</sub>と対照的であった。そのことから、KNiCl<sub>3</sub>族の相転移は変位型の機構が複雑に競合したものだろうとの示唆がある。

これらの他に、非常に関連深い構造相転移を持つ結晶がいくつかあり、我々はこれをKNiCl<sub>3</sub>族 Group II (RbFeBr<sub>3</sub>)および Group III (RbCoBr<sub>3</sub>、RbVBr<sub>3</sub>)と分類している。これらの相転移温度をTable 2にまとめた。これらはいずれも融点から

室温以下までの I' 相ではプロトタイプ構造の結晶構造をとる常誘電体である。

誘電的性質について理解しやすいのは Group II である。このグループは RbFeBr<sub>3</sub> だけであるが、III' 相(強誘電)⇌II' 相(常誘電)の相転移は典型的な強誘電体と同様に、c 軸方向の誘電率  $\epsilon_c$  が転移点近傍で発散的に大きくなり、自発分極の温度変化も降温とともに一般の秩序度のように増大することが実験的にわかった。また、III' 相の結晶構造は Group I の III 相(空間群  $P6_3cm$ )と同じであるという報告を単結晶 4 軸中性子回折によって確認(385 反射、 $R=4.85\%$ )し、さらに II' 相(50K)での実験も行った。その結果、RbFeBr<sub>3</sub> の II' 相は単位胞が  $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0 \times c_0$  であり、その空間群としてもっともらしいのは群・部分群関係で  $P6_3cm$  と  $P6_3/mmc$  の中間に位置する  $P6_3/mcm$  であるが、563 反射の強度測定に対する最小二乗フィットは  $P6_3/mcm$  :  $R=11.07\%$ 、 $P6_3cm$  :  $R=4.57\%$ 、 $P\bar{3}c1$  :  $R=5.51\%$  を与え、常誘電性という対称性から  $P\bar{3}c1$  のモデルが選ばれた。この構造は FeBr<sub>3</sub> 鎖の c 軸方向へのシフトが *ab* 面内に -up-0-down- のパターンで配列して反転対称のある空間群  $P\bar{3}c1$  の対称性を持つものであり、 $P6_3cm$  の構造とはプロトタイプ構造の格子振動  $K_4$  モードとしての共通点 ( $P6_3cm$  構造と  $P\bar{3}c1$  構造は cos 波と sin 波の関係)がある。*D-E* ループの測定から III' ⇌ II' の相転移には極めて弱い一次性があることがわかっており、これは  $P6_3cm$  ⇌  $P\bar{3}c1$  の関係が部分群関係ではないことと符合する。なお、RbFeBr<sub>3</sub> は、 $T_{N1}=5.5K$  以下での反強磁性磁気秩序に弱い自発磁化を持つため、強誘電強磁性体になるが、 $T_{N1}$  付近には誘電異常は見られていない。

一方、Group III は研究の結果、磁氣的異常が誘電的異常と同時に現れる複雑な誘電・磁性複合系として位置づけられた。この Group III では Group

II と同様に、II' 相と III' 相において単位胞が  $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0 \times c_0$  になっていることが回折実験からわかる。RbCoBr<sub>3</sub> の場合は *D-E* ループや焦電荷測定により III' 相は強誘電、II' 相は常誘電であることが明らかになり、III' 相が Group I の III 相と同じ結晶構造であるとわかった。しかし誘電率  $\epsilon_c$  の温度変化は III' ⇌ II' の転移点(反強磁性相転移点  $T_{N1}$  と一致)で折れ曲がる(低温で増大する)だけあり、発散はない。c 軸に垂直な方向の  $\epsilon_{ac}$  にも同様の誘電率温度変化の異常が見出された。c 軸方向の自発分極の温度変化には 28K~37K にブロードな山がある。反強磁性磁気秩序に伴い弱い自発磁化が観測されるが、その温度変化は自発分極の温度変化と対応する。さらに温度を下げると、誘電率  $\epsilon_c$  と  $\epsilon_{ac}$  の温度変化には 10K に極大を持つような大きな発散的ピークが現れた。RbCoBr<sub>3</sub> のこの 10K 付近の磁化率や中性子磁気 Bragg 散乱強度の測定には、顕著な温度変化を示すデータは得られていない。

なお、RbVBr<sub>3</sub> は c 軸に垂直に薄板状に切断することが極めて困難であるため十分な電界がかけられず、*D-E* ループの測定が出来ていない。RbVBr<sub>3</sub> の誘電率の温度変化も III' ⇌ II' の転移点 ( $T_{N1}$  と一致)で折れ曲がり低温で増大するが、20K 付近 ( $T_{N2}$  とほぼ一致)に極大を持ち、低温で減少する。RbVBr<sub>3</sub> の III' 相の対称性は、反強磁性磁気秩序に伴う弱い自発磁化を Dzyaloshinsky-Moriya 型相互作用によって説明できること、また中性子磁気散乱で確かめられた  $T_{N2}$  と  $T_{N1}$  の間の部分磁気無秩序型スピン配列を裏付けること、という点から、RbCoBr<sub>3</sub> と同じ  $P6_3cm$  であると考えられる。

## (2) 混晶に関する実験

KNiCl<sub>3</sub> 族の自発分極の起源に関する情報を得るため、混晶の結晶作成を試みた。その中では、KNiCl<sub>3</sub> と RbNiCl<sub>3</sub> の混晶と、RbMnBr<sub>3</sub> と RbFeBr<sub>3</sub> の混晶が広い濃度範囲で均一な固溶体をなすことを見出した。ただし、純粋な RbNiCl<sub>3</sub> については融点以下全温度領域でプロトタイプ構造をとるといわれているが、室温での X 線回折にアサインできない弱い回折線が見つかった。この構造の解析は出来ていない。

RbMn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Br<sub>3</sub> については、 $x=0\sim 0.16$  のいくつかの混晶を作成した。さらに高濃度の混晶作成も検討中である。得られた範囲の試料を用いて誘電測定を行い、V ⇌ IV、IV ⇌ III および III ⇌ II の相転移温度が低温側にシフトすること、また三つの相

Table 2. Structural phase transition points of Group II and III KNiCl<sub>3</sub>-family crystals.  $T_{N1}$  and  $T_{N2}$  indicate successive antiferromagnetic ordering temperatures.

| Group               | $T_{N2}, T_{N1}$ | III' ⇌ II' | II' ⇌ I' | (m.p.) |
|---------------------|------------------|------------|----------|--------|
| Group II            |                  |            |          |        |
| RbFeBr <sub>3</sub> | 2.0, 5.5K        | 39.5K      | 108K     | (713K) |
| Group III           |                  |            |          |        |
| RbCoBr <sub>3</sub> | 28, 37K          | 37K        | 90K      | (648K) |
| RbVBr <sub>3</sub>  | 21, 28K          | 28K ?      | 90K      | (713K) |

転移温度のずれは濃度 $x$ にほぼ比例することがわかった。大まかな目安として、 $x < 0.16$  のデータを高濃度側に直線補外すると、 $V \leftrightarrow IV$ 、 $IV \leftrightarrow III$  および  $III \leftrightarrow II$  の相転移温度はそれぞれ  $x \sim 0.64$ 、 $\sim 0.67$ 、 $\sim 0.96$  で絶対零度になる。

この混晶の低濃度領域では、 $RbMnBr_3$  のスピン配列が結晶格子の歪みに敏感なため磁気的な測定から構造への影響が現れると考え、まず SQUID 磁束計による磁化率測定を行った。 $x=0.016$  では磁気秩序温度  $T_N$  に  $x=0$  ( $T_N=8.5K$ ) からのずれはほとんどないが、 $x=0.02$  のもので  $1K$  ほど低温側にずれ、また磁化率には温度に逆比例して低温で増大するキュリー項がバックグラウンドとして大きくなること、さらに高濃度ではこれらの傾向が顕著になることがわかった。そこで  $x=0.016$  と  $0.02$  の試料について中性子回折により磁気構造を調べた。零磁場での磁気 Bragg 回折からは、両試料とも  $x=0$  の  $RbMnBr_3$  のものと同じ波数の不整合構造であることがわかった。 $a_0^*$  方向磁場をかけると、 $x=0.016$  では  $x=0$  の  $RbMnBr_3$  の高磁場と同じ整合構造になるが、低温での臨界磁場は  $x=0$  での  $3T$  から明らかに低下し、 $2.5T$  になった。これは  $Fe^{2+}$  が軌道磁性を持つので平均的に磁気異方性が増強されたためと考えられる。このことは、 $RbMnBr_3$  の磁場誘起不整合・整合相転移が  $ab$  面内の磁気異方性によるロックイン転移であるとする Zhitomirsky 理論を間接的に証明することになった。一方、 $x=0.02$  では  $x=0$  の高磁場の磁気 Bragg 回折が広がってブロードなり、はっきりとした磁場中秩序は見られなかったが、ピーク全体の積分強度の磁場変化には  $1T$  に異常が見られた。これは、零磁場での不整合構造が比較的弱い磁場で破壊されていることを示す結果といえる。

## 考察

### (1) 各相の対称性について

実験結果を総合して、 $KNiCl_3$  族の各グループの結晶構造空間群は、Table 3 に示すようにまとめられた。これにより、Group I、II、III はかなり類似の相転移系列を持つことがわかる。ただし、Group I の II 相と Group II・III の II' 相が異なる。プロトタイプ構造から温度を下げて歪んでいくと考えると、Group I の場合、II 相で先に自発分極を生じ、III 相で  $K_1$  モードの凍結が起こるが、Group II・III の場合は II' 相で先に  $K_1$  モードの凍結が起き、III' 相になってから自発分極を生じると

いうことになる。つまり、プロトタイプ構造では自発分極を生じるポテンシャルと  $K_1$  モードの凍結を起こすポテンシャルが競合していて、何か未だわかっていない要素により、どちらの変形が先に起こるかが決まると考えられる。

### (2) $KNiCl_3$ 族化合物の強誘電性の起源について

本研究での主たる目的は Group I の強誘電性が低温で消失する原因を解明していくことであり、これはおそらく、自発分極の起源と直接的に関連するであろう。局所的に分極を作り出す陽イオンと陰イオンの組み合わせとしては次の二つが基本的である。

#### (A) $KCl_6$ 多面体(または $KCl_3$ 面)内の局所分極

$KNiCl_3$  の結晶構造はこの  $KCl_6$  多面体が六方最密充填されたものとみなすことができる。12 配位は一般に不安定で、9 配位へと変形する傾向があるといわれている。これに伴う歪はテンソル量であろうが、簡単のためにベクトルで考えれば、これを  $ab$  面内の局所分極あるいは擬スピンとみなすことができる。このような擬スピンの間の相互作用やそれによる相転移は、擬ヤーン・テラー効果として、短距離型相互作用による構造相転移の議論(現象論)によく使われる。 $K_1$  モードの凍結という格子変形をこのように考えることは Hendrikse らにより試みられている。

#### (B) $NiCl_6$ 八面体(または $NiCl_3$ 鎖)内の局所分極

一次元の鎖状誘電体に分極が生じるとき、分極の方向は鎖方向に向くものが明らかに静電エネルギーが低い。これに対応して、 $NiCl_3$  鎖内の分極揺らぎはそのほとんどが  $c$  軸に向いているはずであり、巨視的に観測された分極も  $NiCl_6$  八面体内部の

Table 3. Space group symmetries and unit-cell sizes in the basal plane for each phases of Group I, II and III  $KNiCl_3$ -family crystals. Ferroelectric (noncentrosymmetric) phases are indicated by the grey colour.

|           | V                                      | IV | III                                    | II   | I                          |
|-----------|--|----|--|--|----------------------------|
| Group I   | $Pbca$<br>$2 \times \sqrt{3}$          | ?  | $P6_3cm$<br>$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ | $P6_3mc$<br>$1 \times 1$                   | $P6_3/mmc$<br>$1 \times 1$ |
|           | III                                    |    |  | II'  | I'                         |
| Group II  | $P6_3cm$<br>$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ |    |  | $P\bar{3}c1$<br>$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ | $P6_3/mmc$<br>$1 \times 1$ |
| Group III | $P6_3cm$<br>$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ |    |  | ?  | $P6_3/mmc$<br>$1 \times 1$ |

局所分極に帰着されるものと考えられる。

これら二つの局所分極の効果が共存する系としてKNiCl<sub>3</sub>族の構造相転移を議論することは一般的な指針である。しかし我々は、この新奇な現象が第一原理計算により導かれることを期待している。そういう立場でこの系を考えるにはまだまだ大きな困難がある。

まず、プロトタイプのCsNiCl<sub>3</sub>型構造をとる多くの化合物が構造相転移をしないという事実がある。一般のABX<sub>3</sub>型化合物の構造はイオン半径比 $r_{A^+}/r_{X^-}$ により分類がほぼ可能であり、この比が大きいと構造相転移のないCsNiCl<sub>3</sub>型構造( $Cs^+/Cl^-$ で $r_{A^+}/r_{X^-} \sim 0.94$ ,  $Cs^+/Br^- \sim 0.86$ ,  $Cs^+/I^- \sim 0.77$ )、小さくなるとNH<sub>4</sub>CdCl<sub>3</sub>型( $K^+/Br^- \sim 0.68$ )が現れる。KNiCl<sub>3</sub>族化合物はその中間に位置し、 $Rb^+/Br^- \sim 0.75$ ,  $K^+/Cl^- \sim 0.73$ であることから、CsNiCl<sub>3</sub>型構造でAX<sub>2</sub>の占める体積が相対的に小さい場合にKNiCl<sub>3</sub>族化合物の構造相転移が起きることがわかる。第一原理計算ではこれを再現させることが最初の課題となる。

また $B^{2+}$ の影響も重要である。 $Rb^+/Br^-$ と $K^+(Ti^+)/Cl^-$ の組み合わせにKNiCl<sub>3</sub>族化合物が多い一方、 $RbNiBr_3$ は構造相転移しないCsNiCl<sub>3</sub>型構造、 $RbCdBr_3$ や $KFeCl_3$ はNH<sub>4</sub>CdCl<sub>3</sub>型、 $KMnCl_3$ はペロブスカイト型構造をとる。そして、KNiCl<sub>3</sub>族化合物のなかでも $RbMnBr_3$ 、 $RbFeBr_3$ 、 $RbCoBr_3$ 、 $RbVBr_3$ のように $B^{2+}$ の違いだけで構造相転移の様相が大きく変化する。なお、鎖内の磁気相互作用 $-2JS_{i+1}$ の係数 $J/k_B$ をモデルの細部を省いて示すとハイゼンベルグ・スピン系ではKNiCl<sub>3</sub>( $S=1$ ):  $-14.8K$ 、 $RbMnBr_3$ ( $S=5/2$ ):  $-9.5K$ 、 $RbVBr_3$ ( $S=3/2$ ):  $-9.3K$ という値が知られている。Fe化合物では有効スピン $S=1$ に対する異方的交換相互作用 $-2J^{\parallel}(S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y) - 2J^{\perp} S_i^z S_{i+1}^z$ の係数 $J^{\parallel}/k_B$ と $J^{\perp}/k_B$ がそれぞれ、 $RbFeBr_3$ :  $-6.3K$ と $-4.3K$ 、 $TlFeCl_3$ :  $+2.7K$ と $+8K$ として、またCo化合物は有効スピンのイジング系( $S=1/2$ ,  $J^{\perp}=0$ )に対し、 $J^{\parallel}$ が $RbCoBr_3$ :  $-62K$ 、 $TlCoCl_3$ :  $-86K$ として得られている。これらBX<sub>3</sub>鎖内の磁気相互作用が寄与するかどうかについては、非磁性である $RbMgBr_3$ が $RbMnBr_3$ と類似の温度で構造相転移をするという報告もあるので慎重に検討する必要がある。また、 $RbMn_{1-x}Fe_xBr_3$ などの混晶における化学圧力効果も重要な実験的知見になるだろう。

## まとめ

鎖状化合物KNiCl<sub>3</sub>族の強誘電性が関与する構造相転移について、多くのことを実験的に明らかにすることができた。この構造相転移が①c軸に沿う自発分極を与えるNiCl<sub>6</sub>八面体の歪と、②K<sub>1</sub>格子振動モードの凍結と関係が深いKCl<sub>2</sub>多面体の歪の、二つの変形の競合によって起こることを議論した。温度を下げる時Group Iでは①が先におきてII相( $P6_3mc$ )となるが、Group II・IIIでは②が先に起こるためII'相( $P\bar{3}c1$ )となり、さらに低温では二つの歪が共存する $P6_3cm$ 対称のIII相(Group I)あるいはIII'相(Group II・III)となる。しかし、また、何が条件となってこのような相転移が起こる結晶と起きない結晶とに分かれるのか、またGroup Iでさらに低温にしたとき何が原因で自発分極が消えるのかという根本的なことについては未だ不明なままである。今後の課題として以下の計画を持っている。

- ・構造未確定の相(Group IのIV相、Group IIIのII'相)の結晶構造決定を回折実験により行う。
- ・非磁性 $RbMgBr_3$ の研究が結晶成長の困難さゆえに停滞しているが、磁性が寄与するか否かを判定するためにもこれをまず成功させる。
- ・ $RbMn_{1-x}Fe_xBr_3$ や $K_{1-x}Rb_xNiCl_3$ 以外にも他に固溶しあう混晶系をみつけ、相転移を変化させる要因を探す。
- ・代表的な試料結晶について、中性子非弾性散乱によるフォノンの分散関係を調べ、構造相転移の機構について格子力学からの知見を得る。
- ・Group IであるKNiCl<sub>3</sub>のI相はイオン導電体で、 $K^+$ サイトの位置がc軸方向に広がり無秩序になるという報告がある。またいくつかの誘電異常には極めて大きい誘電損失がある。そこでイオン伝導や電子伝導を様々な電圧下で測定し、この面からKNiCl<sub>3</sub>族化合物の構造相転移を捉え直す。

計算物理学の技術も進展してきている。この系のような単純な組成で興味深い系に適用可能かどうかを試せるよう、十分な実験データを提供していきたい。

## 研究発表

### 口頭発表

1. 加藤徹也「六方晶KNiCl<sub>3</sub>族結晶 $RbMnBr_3$ の低温

- 
- 構造」日本物理学会 2001 年秋季大会, 2001, 徳島
2. 加藤徹也、川野眞治「 $\text{RbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Br}_3$ の磁場下中性子回折」中性子科学会第 2 回年会, 2002, 熊取
  3. 加藤徹也、西脇洋一、飯尾勝矩、大原泰明「誘電・磁性複合系  $\text{RbCoBr}_3$  の中性子散乱」日本物理学会 第 58 回年次大会, 2003, 仙台(予定)

誌上発表

1. Tetsuya Kato, "X-Ray and Neutron Diffraction Study of Crystal Structure and Spin Arrangement of the Distorted-Triangular-Lattice Antiferromagnet  $\text{RbMnBr}_3$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**(2002)300-307.
2. Kiyoko Yamanaka and Tetsuya Kato, "Structural Phase Transitions with Ferroelectricity in a Hexagonal Antiferromagnetic Compound  $\text{TlFeCl}_3$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**(2002)1757-1760.
3. K. Yamanaka, Y. Nishiwaki, K. Iio, T. Kato, T. Mitsui, T. Tojo, and T. Atake, "Specific Heat Study of the Complex Phase Transitions in Magnetism and Dielectricity on Triangular Lattice Antiferromagnets", *J. Therm. Anal. Cal.* **70**(2002)371-378.