

ぎりでは存在していない。

ESRによる構造的相転移の研究 — SrTiO₃の場合 —

電総研 作道恒太郎

§ 1. Introduction

常磁性イオンを不純物として含む誘電体結晶をESRで観測すると、ふつうはSpin Hamiltonianの中のどれかのパラメーターが温度に敏感な量となっていて、それを通じて我々は局所的な結晶内電場の様子をうかがい知る機会をもつ。例えば、BaTiO₃のなかのF_e³⁺のESRではDS_z²の項のD値がそれであり、強誘電相においてはnonzeroとなる。それに引きかえ構造的相転移の場合には、パラメーターの大きさのみでなく、むしろ主軸の方向が、より直接的で温度敏感な測定量になっていることが特徴的である。

良く知られているように、SrTiO₃の105°K相転移はブリアン帯境界におけるR₂₅フォノン・モードの凍結に由来するものであるが、この相転移のオーダー・パラメーターである酸素八面体の回転角<φ>は八面体の中心に置換されているF_e³⁺のスペクトルの(001)面内での分裂として極めて精密に観測することができる。最近接の酸素イオン空孔をもつF_e³⁺の“strong axial field”スペクトルはESR線巾が非常に狭い(1~3ガウス)ので、<φ>の測定精度は約0.05°にもなり、酸素イオンの変位に直して~2×10⁻³ Åにも達している。しかも、注意すべきことには、BaTiO₃のD値はP_sの自乗に比例すべき量であるのに較べて、SrTiO₃の<φ>測定はオーダー・パラメーターの自発値に比例する量を観測していることになっている。

最近、この方面の研究は色々と進展しているが、特にスイスのA. Müller¹⁾たちが、SrTiO₃の構造的相転移の臨界現象に関連して、ESRを手段として、動的および静的な性質を巧みに観察することに成功しているので、以下にこれらの概要を紹介する。

§ 2. Static Characteristics

低温相において $\langle \varphi \rangle_s$ の温度変化を調べると、広い温度領域に亘って、 $(T_c - T)^{1/2}$ に比例することが見出されていた。¹⁾ この事実は、この種の相転移が $\langle \varphi \rangle$ をオーダー・パラメーターとする Landau の二次相転移現象論で記述され、したがって臨界指数 $\beta = \frac{1}{2}$ である事を示している。ところが、単分域化された試料で精度を高めて観測すると、 T_c 近傍で $\varepsilon = (T - T_c) / T_c \sim 0.1$ 以内で $\beta = \frac{1}{3}$ へと change-over していることが判明した。²⁾ このような広い臨界領域の存在は、従来の強誘電的相転移では見られなかったものである。更に、低温相で T_c の極く近くでは、ESR 線のプロファイルが本質的に非対称になることも見出され、 $\langle \varphi \rangle$ 値の統計的分布が直接観測されていることが判った。³⁾

§ 3. Dynamic Characteristics ⁴⁾

共鳴磁場の値が $\langle \varphi \rangle_s$ についての情報を与えたように、ESR 共鳴線巾が Dynamic form factor $S(\vec{q}, \omega) = (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} \langle \varphi_{\vec{q}}(t) \cdot \varphi_{\vec{q}}(0) \rangle \cdot e^{i\omega t} dt$ についての情報をもたらすことが判ってきた。温度が T_c に近づくと φ の臨界揺動が高まるために、ESR 線巾 ΔH は $(T - T_c) \sim 10^\circ K$ 内で指数関数的に増大する事実が観測された。この傾向を数値的に精密に追跡して、Müller たちはいくつかの重要な結論を引き出した。

(1) ΔH の温度特性は $T - T_c \simeq 1^\circ K$ を境として変化しており、 T_c よりでは critical slowing down のために共鳴線は Gaussian 形となっている (Slow-motion regime)。 T_c の遠くでは motional narrowing 現象が支配していて、線の形は Lorentzian となっている (Fast-motion regime)

(2) Fast-motion regime での ΔH の解析を Schwabl の理論に沿って行った。Orstein-Zernike 型の異方的感受率

$$\chi(\vec{q}, \varepsilon) = \chi_0 [q^2 - (1 - \Delta) q_\alpha^2 + \kappa^2]^{-1 + \eta/2}$$

を仮定し、相関距離の逆数 $\kappa = \kappa_0 \varepsilon^\nu$ の臨界指数 ν や相関の異方性を表わす Δ を実験的に求めた。解析の結果、 $\beta = 0.33$, $r = 1.29$, $\nu = 0.65$, $\eta = 0$, $\Delta = 1/40$

という臨界指数の組が最も妥当な評価であるとした。これは planar Heisenberg model での臨界指数のセットとほぼ一致していると指摘した。

(3) 近年、この種の相転移について、いわゆる central peak の存在が中性子散乱などから明らかとなった。上に述べた Fast motion \rightarrow Slow motion への change-over 点は、この central peak の巾 ρ が ESR 共鳴線巾 $\Delta\omega$ とほぼ一致した温度で起ると考えることができるとして、 $\rho \sim 70 \text{ MHz}$ ($T - T_c = 0.8^\circ \text{K}$) という半定量的評価を与えた。

§ 4. Discussion

A) 測定精度：臨界点近傍で ESR 線巾は精密測定量でありうるかという疑問が起りうるが、ESR の検出部に multi-channel analyser を使用して、共鳴線のプロファイルの決定およびその後の数値処理を精度良く行っている点が注目される。温度制御は約 0.01° である。

B) 不純物置換の影響： $T_i^{4+} \rightarrow F_e^{3+}$ と置換され、また酸素空孔の存在のために local strain ないし local phonon を伴っている事は当然である。結局、ESR 測定はいつも、 $\varphi(\text{observed})/\varphi(\text{true})$ の比は温度に依存しないという色々な証拠から多分保証されているが、完全には証明されていない根本的仮定の上に立っている。

C) 高温相での異方性： φ の揺動の異方性がすでに高温相における巾の異方性として実験的に見出された。同様の事情は、Courtens の複屈折実験でも認められている。⁵⁾

参 考 文 献

- 1) H.Unoki & T.Sakudo : Phys. Letters 32A (1970) 368
- 2) K.A.Müller and W.Berlinger : Phys. Rev. Lett. 26 (1971) 13
- 3) K.A.Müller & W.Berlinger : Phys. Rev. Lett. 29 (1972) 715
- 4) T.von Waldkirch et al : Phys. Rev. B7 (1973) 1052
- 5) E.Courtens : Phys. Rev. Lett. 29 (1972) 1380