

整合-不整合相転移のKinetics  
特に SiO<sub>2</sub>について

阪大基礎工 山田 安定

§1. Introduction

整合相(C相)は云う迄もなく、ある物理量に関するひとつの秩序相であるが、不整合相(IC相)もまた、同じ秩序変数の別の秩序相であるから、C-IC相転移は秩序相間の相転移である。一般に秩序相間の相転移過程は、いわゆる核生成-成長過程-すなわち準安定状態にある母相中に安定状態に相当する相の核が生成され、これが成長して全域をおおう過程-によって進行すると考えられるから、もしC-IC相転移の過程がやはりC相中にIC相が生成され、次にその界面が移動する、という過程を辿るならば特にこの相転移を「特別扱いして議論する必要はないわけである。実際は後に述べるように単なる1次相転移過程とは異って、もっと微妙な状態変化を伴って進行すると考えられる。このような特殊性はC-IC相転移点近傍では、殆んど縮退した非常に多くの準安定状態が存在することと関連している。

不整合相とは下地の格子の周期性と不整合な周期で変調された秩序ξ(r)をもつ状態で秩序変数ξ(r)の物理的内容は種々のものがあるが、その自由エネルギーの表式は共通で、

$$F = \int \frac{1}{2} [(\nabla \xi - \delta)^2 + V_0 \cos 2\pi p x] dx \quad (1)$$

のようにかける。下地との不整合度をあらわす misfit parameter δを含む第1項がIC相を安定化させる駆動力になっている。C-IC相転移点(Tc)附近では、空間変調は一様でなく、局所的には出来るだけ整合構造に近づこうとする傾向のため、急激な位相変化をする狭い領域でへだてられた(いわゆる discommensuration)整合領域が規則的に配列した構造をもつ。すなわち、この状態では discommensuration が格子構造をもつ、ということが出来る。結局、T < Tc から T > Tc への外部条件変化による C-IC相転移の過程は、端的に 'discommensuration lattice' 形成の過程 と見ることが出来る。 1), 2)

形式的にはこの過程は ξ(r, t) に関するランジュバン方程式をといて得られるが、川崎らは特にドメイン境界のつくる空間的パターンにのみ着目し、その時間発展を研究した。その結果を図1に模式的に示したように、(i) P個のドメイン境界が曲率をもって一点に集中してできる「欠陥」(これを p-line curved vertex とよぼう)の対によって限られたドメイン核の発生 (ii) 欠陥対の互いに反対方向への運動 (iii) その結果生ずる P個のドメイン壁の平行移動(相互の間隔の調整) これをくり返すことにより、最終的に安定な間隔でへだてられた(1次元) discomm. 格子を形成する。IC-C相転移過程は、これを逆に辿る。

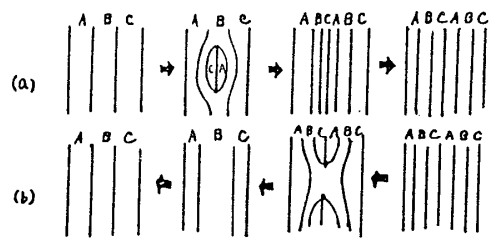


図1

このモデルによれば C-IC相転移を特徴づける 'key quantities' は (i)ドメイン核の発生率, (ii)ドメイン核の臨界サイズ, (iii)ドメイン壁の移動速度, などである。現在迄実験的にこれらの量が観測され、解析されたことはない。これらの量を観測するには、云々までもなく実空間でのパターン形成そのものを '見る' のが最も直接的である。以下そのような方向の研究として、 $\text{SiO}_2$  (水晶) の C-IC相転移における discomm. 格子形成過程について電顕による直接観測の結果をふくめて議論する。

## § 2. $\text{SiO}_2$ の C-IC相転移

$\text{SiO}_2$  は約  $600^\circ\text{C}$  で空間群  $622$  に属する高対称相から  $32$  に属する低対称相に移ることは古くから知られていた。それぞれの構造は図2に示した。ところが最近その中間の  $1.8^\circ\text{C}$  の温度領域で IC相を経過することが見出された。<sup>3), 4)</sup> この新しい IC相については次のことがわかってる。

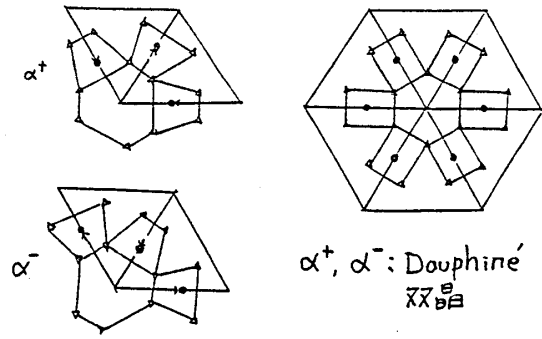


図2

### (a) 'triple-g' 状態

整合状態の  $q_c$  は  $q_c = 0$  つまり高温相逆格子の  $\Gamma$  点であり、この周辺で系の6回対称性を反映して互いに等価なる対の  $q$  ( $q_1, q_2, q_3$ ) をもつ波が同時に凍結した状態、いわゆる 'triple-g 状態' をとる。すなわち秩序変数  $\xi(r)$  は3つの波の一次結合:

$$\xi(r) = \sum_{i=1}^3 Q_i e^{i(q_i \cdot r + \phi_i)} \quad (2)$$

とあらわされる。  $q_i$  の方向は  $[100]$  方向に近いが、厳密にはわずかに (角度  $\phi$ , 図3参照) だけずれている。

### (b) $|q|, \phi$ の温度変化

$|q|, \phi$  はともに IC相をとる  $1.8^\circ\text{C}$  の温度範囲で大きく温度変化する。この様子を図4に示した。<sup>5)</sup>

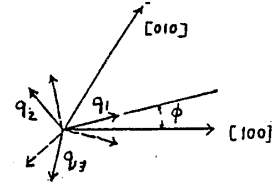


図3

以上の実験事実は標準的な Landau-Ginzburg 理論によって現象論的に整理されている。<sup>6)</sup> 以下の議論にとって最も重要なことは上記の triple-g 状態が single-g 状態に比べて安定になると、それに伴って式(2)において  $\phi_1 = \phi_2 = \phi_3 = \pi/2$ 、すなわち

$$\xi(r) = \sum_{i=1}^3 Q_i \sin(q_i \cdot r) \quad (3)$$

と表わせることである。

### (c) discomm. 格子の直視

電子顕微鏡により IC相での興味あるパターンが観測されている。このパターンは、三角格子状を呈し、低温相における Dauphine 双晶 (図2参照) のつくるコントラストと同じものを与えるが、その三角格子の格子間隔は正しく回折実験の  $g(-)$  から決まる値:  $\lambda = 2\pi/g$  を示している。このことは、IC相のパターンが明らかに局所的には、低

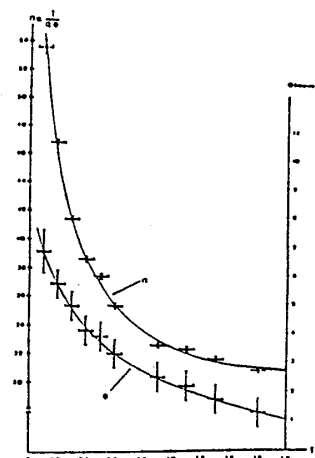


図4

温相の心，心構造に対応するドメインにもとづくものであり，この間に discommensuration が介在していることを示唆している。そこで，以下において我々は，SiO<sub>2</sub>のフォノンモード解析から電顕で観測されたパターンが，たしかに discomm. 格子に対応するものであることを確認した上で，SiO<sub>2</sub>のC-IC相転移の過程を，triple-g状態での discomm. 格子形成過程としてとらえて議論する。

### §3 discommensuration—フォノンの凍結—

B相→α相への構造変化は，Si, O原子の微小変位であるから(2)式の振巾Qは，波数  $q = q_1$  をもつ高温相でのフォノンモードの振巾と考えるのが妥当である。空間群622の  $\Sigma$ -line ( $q = (\xi 0 0)$ )上の little groupは 2 ( $q$ に沿う2回軸のみを対称要素として)である。この既約表現の指標表は，表1に示した。簡単のためSiのみに着目し， $\Sigma_2$ -フォノンモード(2回回転に対して反対称となるモード)による変位パターンを調べた結果を表2にまとめた。これから，triple-g状態での Si(1)の変位は，

$$U(\text{Si}(1)) = \xi e_1 \sin q_1 r + \xi e_2 \sin q_2 r - \eta e_2^{(2)} \sin q_2 r + \xi e_3 \sin q_3 r + \eta e_3^{(2)} \sin q_3 r \quad (4)$$

	E	2
$\Sigma_1$	1	1
$\Sigma_2$	1	-1

表 1

である。これと同様に，Si, Oの変位が得られる。

これから凍結フォノンの一波長領域内の各原子の変位パターンは，図5のようになる。特に点A, Bでの変位パターンは，正しく低温相の心，心相の構造に一致している。このようにして，IC相は  $q = q_1$  をもつ  $\Sigma_2$ -フォノンモードの凍結した状態であり，電顕で見られる三角格子は局所的に交互にあらわれる心，心相の間に介在する discomm. 格子として理解できることがわかった。

	$q_1$	$q_2$	$q_3$
$U(1)$	$\xi e_1$	$\xi e_2 - \eta e_2^{(2)}$	$\xi e_3 - \eta e_3^{(2)}$
$U(2)$	$\xi e_1 + \eta e_1^{(2)}$	$\xi e_2$	$\xi e_3 - \eta e_3^{(2)}$
$U(3)$	$\xi e_1 - \eta e_1^{(2)}$	$\xi e_2 + \eta e_2^{(2)}$	$\xi e_3$

表 2

### §4 discommensuration 格子の欠陥

single-g状態では，discomm. 格子(1次元)には，相転移過程で 'p-line curved vertex' とよんだ欠陥の存在が考えられた。triple-g状態での同様な '欠陥' として図6のようなものが考えられる。<sup>7)</sup> この場合は，single-gの場合のように vertex が曲率をもつ必要がないこと，vertex lineの数が2, 4に限られていることが特徴である。実際，山本ら<sup>8)</sup>によって観測された電顕像中に，孤立した4-line vertexが明らかに存在するのが見られる。(図7参照)

一旦発生した欠陥(4-line vertex)は discomm. 格子中を熱擾乱によって運動(migrate)して行く。その素過程を図8に示した。注意すべきことは，

'side step motion'において左右のジャンプ確率に非対称性があることである。(図9)

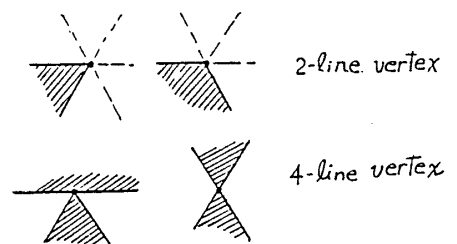


図 6

### §5 IC-C相転移過程の kinetics

以上の考察にもとづいて，高温(IC相安定)から低温相(C相安定)への温度ジャンプ

による IC-C 相転移の時間発展を推論する。

高温で安定な細分化された discomm. 格子中に、より大きいサイズの格子の核をつくるにはたとえはる対の '4-line vertex 対' を図10のように配置するモデルが考えられる。ドメインの成長は、それぞれ対をなす vertex が互いにはなれて行く過程として得られる。その際、最初互いに向き合っていた欠陥対は、side step motion の非対称性のために互いに stagger した配置となり、その結果新しく生じた discomm. 格子は、その面間隔が大きくなると同時にもとの格子に対して '回転' する。この様子は、図11に示した。時間の経過とともに次々と発生する核を中心として、このように同一方向に回転した新しい格子の領域が形成される。

更に過程の後期段階では、別々の核から発生したふたつの欠陥同志が接近消滅する過程が生じ、これによってふたつの新しく形成されたドメイン同志が合体 (amalgamate) する。(図12参照)

こうして最終的には再び欠陥のない規則正しい discommensuration 格子 (ただし、出発点のそれと比べて格子間隔が広く、しかも方向が回転した) が形成される。この過程をくり返して、discomm. 格子がマクロな大きさに達した状態、すなわち、Dauphiné 双晶構造をもつ C 相に到達することになる。

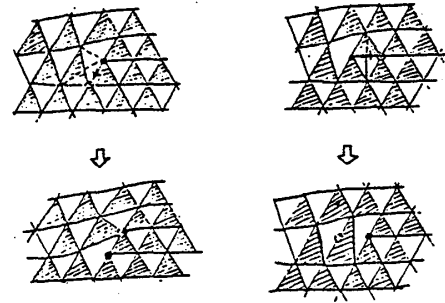


図 8

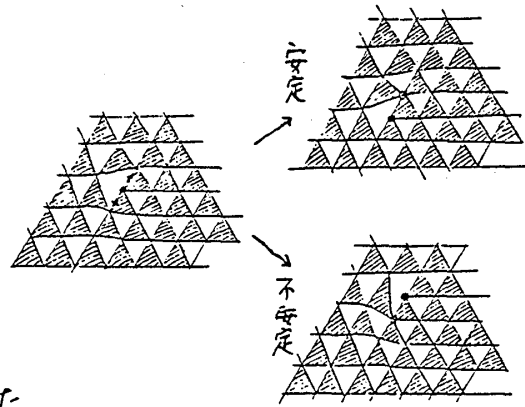


図 9

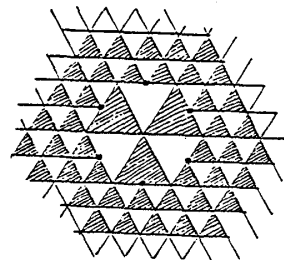


図 10

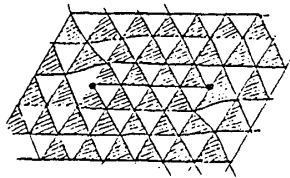


図 13

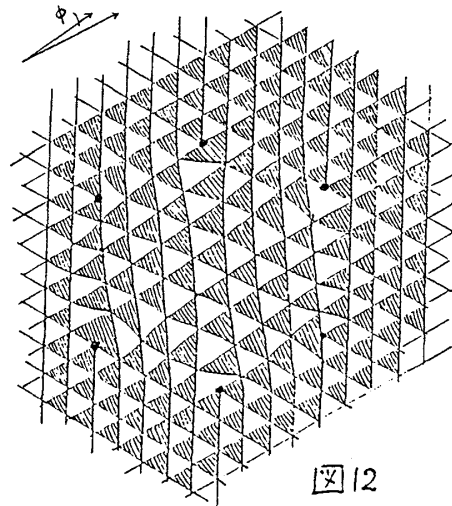
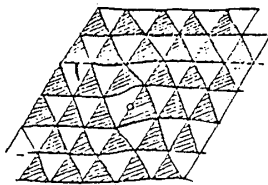


図 12

以上の考察をまとめると、triple-Qをもつ  $\text{SiO}_2$  の IC-C相転移過程は、

- (i) '4-line vertex pair' で限られたドメイン核の発生
- (ii) 対をなす vertex の反対方向への拡散
- (iii) ことなる核から拡散してきた vertex 同志の対消滅

をくり返すことにより、進行すると考えられる。

今後、電顕の動的観測、すなわちステージ上で試料に温度ジャンプをおこさせ、discomm. 格子のパターンの時間変化を直接追跡することによって、上に述べたモデルの検証を行うことは、極めて興味ある課題である。

[謝 辞]

電顕写真を提供して下さい、た、東工大 山本直紀氏に深く感謝します。

[文 献]

- 1) K. Kawasaki : J. Phys. C 16 (1983) 6911
- 2) K. Kawasaki : Physica 124B (1984) 156
- 3) K. Gouhara, Y.H. Li and N. Kato : J. Phys. Soc. Japan 52 (1983) 3697
- 4) G. Dolino & J.P. Bachheimer : Solid State Commun. 45 (1983) 259
- 5) K. Gouhara & N. Kato : J. Phys. Soc. Japan 53 (1984) 2177
- 6) T.A. Aslanyan, A.P. Levanyuk, M. Vallade & J. Lajzerowicz : J. Phys. C 16(82)6705
- 7) N. Yamamoto : private Commun.

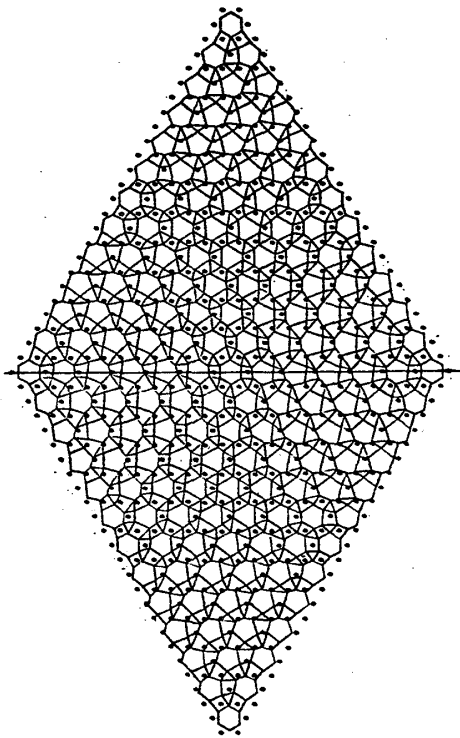


図. 5

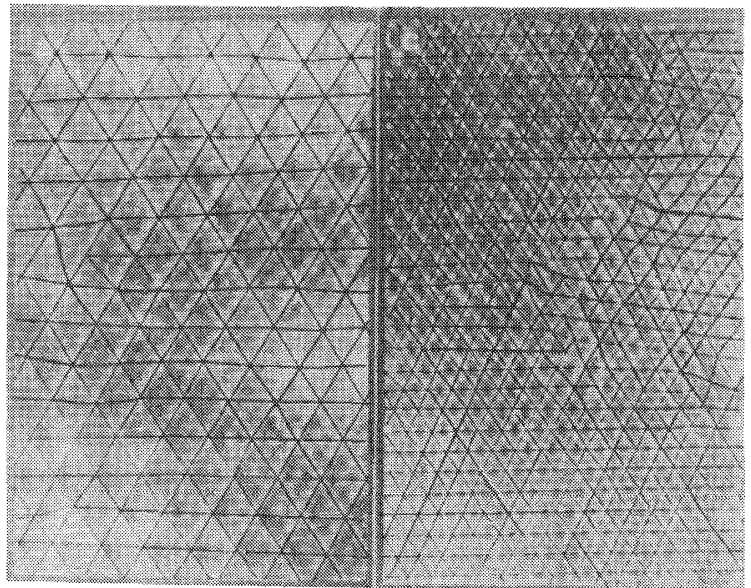


図. 7