

SrTiO₃ の構造相転移の 前駆現象

九大理・副島雄児, 佐藤誠 (現 NTT 茨城通研)
大濱順孝, 岡崎篤

§1 SrTiO₃ の構造相転移

ペロブスカイト型構造をもつ SrTiO₃ は、105 K で立方・正方相転移を起すが、この結晶はソフトモードフォノンが最初に観測された物質であること、またその相転移は典型的に単純な 2 次転移であると考えられたことのために、多種の測定手段による多くの研究が行われた。最近筆者らのグループによる X 線回折、中性子回折の実験で、この相転移が単純ではないことが次第に明らかとなった。先ず低温相での自発歪 ($\epsilon - 1$) の値 ($< 10^{-3}$) が、他の同種結晶での相転移の場合と比較して小さいことに加えて、低温相での構造パラメータが温度のみの関数ではなく、ドメイン構造に起因する応力の関数でもあることが見出された。¹⁾ さらに 94 ~ 105 K の温度範囲では、立方・正方 2 相が共存するか、あるいは正方相のドメインの再配向が起っているかのいずれかであることを示唆する実験結果も得られた。これらのことから、SrTiO₃ の構造相転移は、広い意味での熱弾性マルテンサイト変態の特徴を備えていると云えよう。本報告では、X 線回折法で観測した相転移前駆現象について記す。

§2 HADOX 法²⁾

SrTiO₃ 低温相での自発歪は小さく、通常の X 線回折法では定量測定は殆んど絶望的である。特に転移温度 T_c 付近での挙動を調べるには、高感度・高分解能の測定法の導入が必要である。この目的のために開発したのが高角度 2 結晶回折法 (HADOX) で、配置を模式的に図 1 に示す。高角度での回折を使うことで格子定数変化に対する感度を上げ、ほぼ等しい面間隔 d_1, d_2 をもつ結晶 X_1, X_2 での 2 度の回折で分解能を上げる³⁾ ことが出来る。SrTiO₃ の測定では、 X_1 はモノクロメータ結晶、300 K に保った SrTiO₃ の 400 反射で $\text{Fe K}\alpha_1$ を $\theta \approx 82.5^\circ$ で取出す。 X_2 はクライオスタットに取付けられた試料結晶、両結晶の温度は $\pm 5 \text{ mK}$ で制御している。格子定数の精密度は約 10^{-6} である。装置全

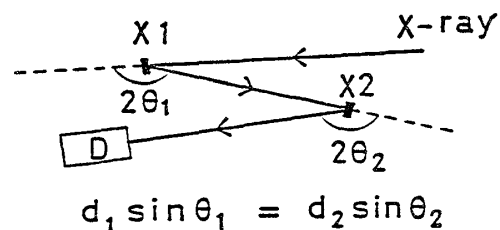


図1 HADOX法での配置

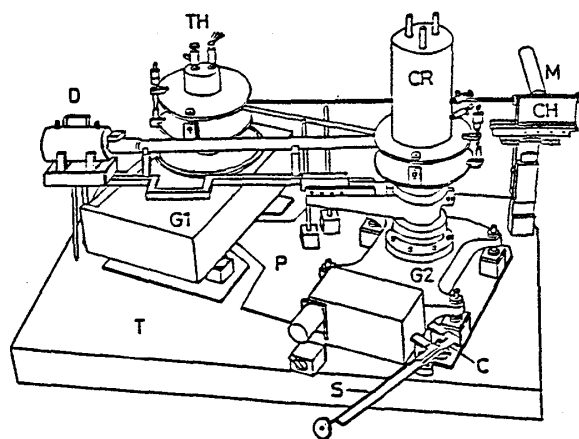


図2 HADOX回折計。G1, G2: 中1. 中2
ゴニオメータ, TH: サーモスタット, CR: クライオスタット。
D: 検出器, M: モーター。

体の様子を図2に示す。

§3 格子定数温度依存性 $a(T)$ の測定

試料には、Verneuil法で作った結晶と flux 法で作った結晶とを用いた。図3に前者についての測定結果³⁾を示す。格子定数の値は 293 K での $3.9053 \text{ \AA}$ に規格化してある。T_c の低温側約 2 K の温度領域でデータ点が空白になっているのは、400, 004 両ピークが接近し、それぞれの位置を精密に決定することが出来なためである。その事情を図4に示す。測定時の温度間隔は 0.05 ~ 0.1 K であるが、図では繁雑化を避けるために 0.2 K 間隔で示してある。004 ピークの強度は温度の上昇とともに減衰し T_c でゼロになる。このことが T_c 直下でのプロファイルをとる成分ピークに分離することを困難にし、そのために図3に空白部分が生じている。図4の挙動は §1 に記した 2 相共存またはドメイン再配向で説明できるが、そのいずれが妥当であるかは現在の所不明である。T_c 以上では両ピークは単一の 400 ピークとなるので $a(T)$ の精密決定が可能となる。

§4 前駆現象

図5に図3の T_c 以上の部分を拡大して示す。T_c から離れたところでは、

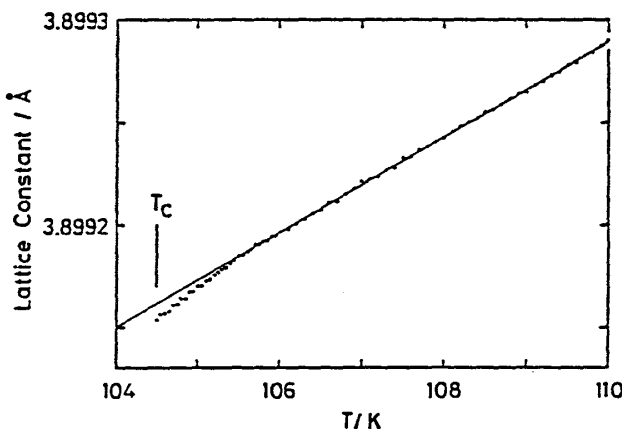


図5 $a(T)$ の前駆現象

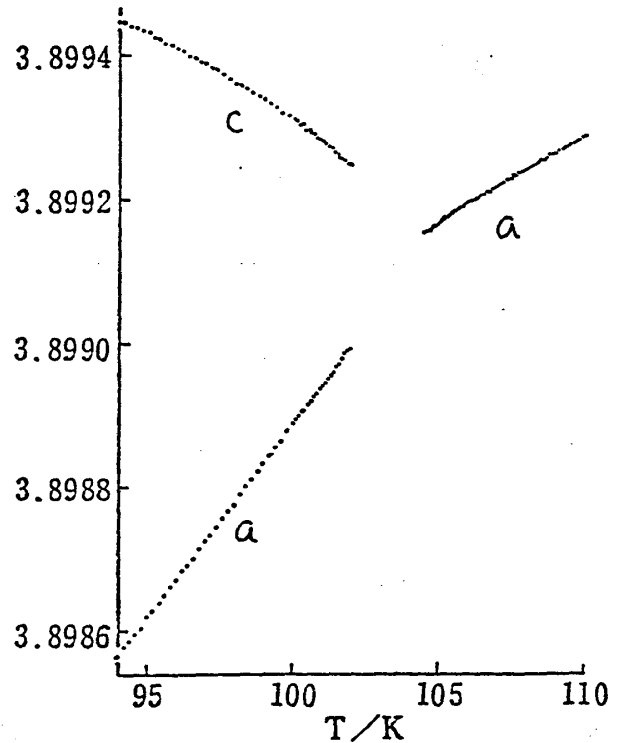


図3 Verneuil 結晶の格子定数

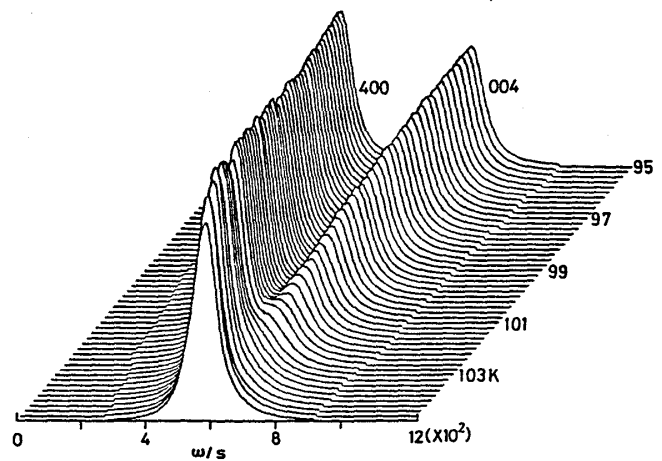


図4 400-004 ピークプロファイル温度依存性

$a(T)$ は良い直線性を示すが、T_c に近いところでは、この直線から有意な偏り（前駆現象）を示す。186 K で 1 次転移を示す KMnF_3 でも全く同様の現象が見られ、 R_{25} ソフトモードの振幅増に伴う格子定数の揺動に対応すると説明されている。⁴⁾

ところで flux 法で作った結晶⁵⁾は、室温での転位密度が $0 \sim 10^2 / \text{cm}^2$ であり

Verneuil結晶のそれの 10^{-5} で、 T_c 以下でのX線トポグラフ観察で、 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ 程度の単ドメイン領域の存在が明らかとなった。この領域は400ピークにのみ寄与するので、HADOX測定で $a(T)$ を T_c の直下でも精密に決定できる。 T_c 近傍での $a(T)$ を図6に示す。⁶⁾ 図には高温部での $a(T)$ を T_c に外挿した直線と、87~102 Kのデータにフィットした曲線 $1 - \frac{a}{a_0} \propto (1 - \frac{T}{T_c})^\beta$ も示す。 T_c の上下3 Kの範囲内で、こゝから直曲線からの対称的な偏り(前駆現象)が観測される。挿入図は、 TiO_6 八面体の T_c 付近での R_{25} モードの振幅増が、時間平均の格子定数の収縮をもたらすことを模型的に示す。

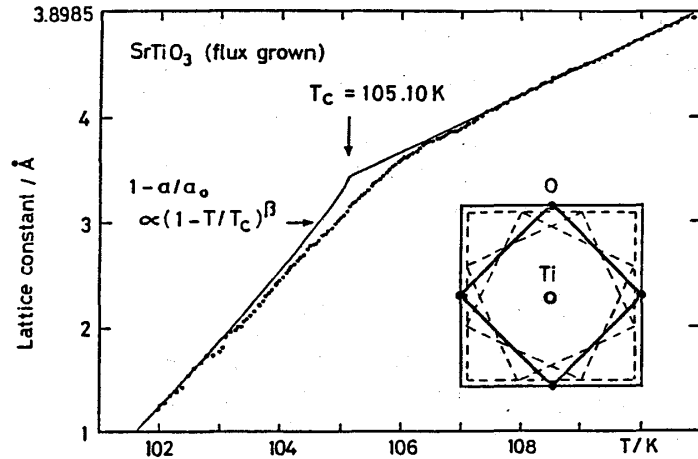


図6 flux結晶の $a(T)$ の前駆現象

一方、単ドメイン領域についての測定では、 T_c 直下でもピーク幅の測定が正確に行える。その結果を図7に示す。⁷⁾ 縦軸はピークの半値幅である。格子振動はピークの強度には影響を与えるが、その幅には影響を与えないという理論の結果と一致して、室温から110 Kまでの範囲で幅は一定であるが、 $T_c \pm 3 \text{ K}$ の範囲で幅の増加が見られ、 T_c では約10%の増加となる。この異常な挙動の見られる温度範囲は、図6における前駆現象の見られる温度範囲と一致している。従って幅の増加は、格子定数の揺動が回折理論の適用範囲を越えて大きくなったためであるとして説明できる。

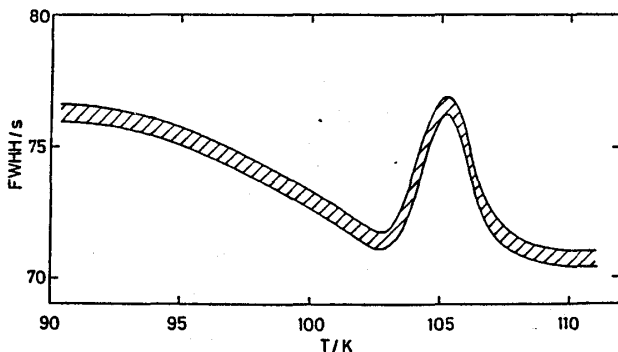


図7 単ドメイン領域400ピークの半値幅

相境界またはドメイン境界の移動が必要であり、結晶のmosaicityの増加に伴うピーク幅の増加が予想される。図7に見られる102 Kから90 Kにかけての幅の漸増は、このモデルと矛盾しない。

§5 深さ依存性

SrTiO_3 に関するHADOX測定は、ごく初期の実験を除き全て $\text{Fe K}\alpha_1$ 特性X線($\lambda \approx 1.936 \text{ Å}$)を用いて行われた。従って、X線の透過深度は約 $4.5 \mu\text{m}$ である。(透過深度は、後方散乱であるので、線吸収係数の逆数の1/2で定義。) 回折強度、幅、 $a(T)$ に見られた異常な挙動は、試料の表面からこの程度の深さ迄の領域に限って見られるのではないかという疑問に答えるため、エネルギー分散法によるHADOX測定を行った。⁷⁾ 入射X線はAu対陰極からの白色X線、検出器はGeであり、計数系を除いて回折計は全て従

来通りである。この場合、モノクロメータからの一連の $h00$ 反射によるビーム成分が、試料結晶での対応する $h00$ 反射の条件を同時に満足する。従ってピーク位置でのスペクトルは、図8に示すようなものになる。

奇数次の $h00$ 反射は弱いので省略。

h に比例して反射に参与する成分のエネルギーが増加し透過深度も増加。

10,0,0反射には、深さ57 μm 迄の領域に關する情報が含まれる。12,0,0では透過深度が急減しているが、これは16.1 keVにあるSr K吸収端に起因する。16,0,0以上の高指数の反射は原子散乱因子の減少のため、現実的な測定時間での対象となり得ない。図8のようなスペクトルを、試料結晶の角度位置の関数として決定し、それから図4のようなプロファイルを再生した。この方法により、HADOXの持つ高い角度分解能を保ったままで、試料表面からの深さに関する情報も得ることが出来る。その結果、上記の強度、幅、 $\alpha(T)$ の T_c 周辺での挙動は、試料表面からの深さ1~57 μm の領域にわたって共通に観測されるものであること、従ってこれらの挙動は SrTiO_3 のバルクのものと見なせることが明らかとなった。

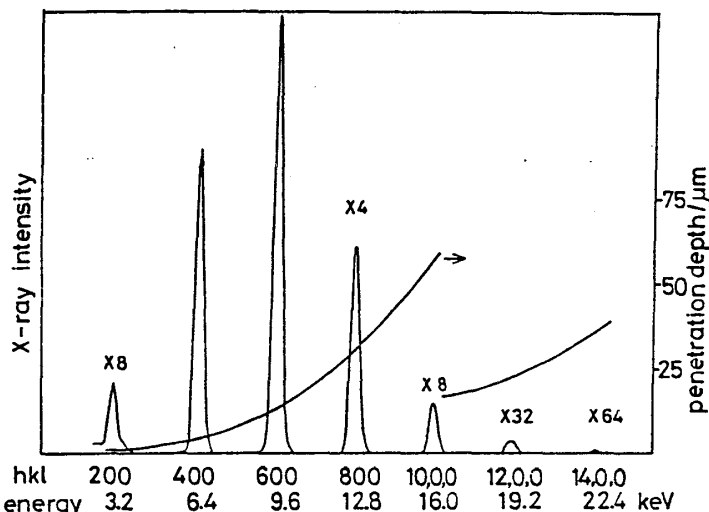


図8 エネルギー分散HADOXパターン

定し、それから図4のようなプロファイルを再生した。この方法により、HADOXの持つ高い角度分解能を保ったままで、試料表面からの深さに関する情報も得ることが出来る。その結果、上記の強度、幅、 $\alpha(T)$ の T_c 周辺での挙動は、試料表面からの深さ1~57 μm の領域にわたって共通に観測されるものであること、従ってこれらの挙動は SrTiO_3 のバルクのものと見なせることが明らかとなった。

SrTiO_3 の構造相転移の前駆現象として、Darlington & O'Connor⁸⁾が提唱した仮説がある。これは彼らがX線回折の測定結果に基づいて立てたもので、それによると正方相は先ず表面から層状に出現し順次内部へ浸透するので、転移温度は表面からの深さの関数となる。この説に対し賛否両論の実験結果が中性子回折、超音波測定などで出されたが、X線回折による検証はなかった。若し T_c が深さに依存するならば、図7の幅のピークの出現する温度は深さの関数になることが期待されるが、HADOXの測定結果は、深さに全く依存しないことを示した。⁹⁾さらに、表面層の存在に対応するとされた弾性率の異常¹⁰⁾は、図7の挙動と酷似しており、単にバルクの臨界的挙動を反映しているに過ぎない可能性も指摘された。⁹⁾

1) A.Okazaki, N.Ohama, B.T.M.Willis, Y.Iwata, H.J.Scheel & K.A.Müller: Phase Transitions ⁽¹⁹⁸³⁾339. 3)

2) 岡崎英: 日本結晶学会誌. 26 (1984) 130.

3) N.Ohama, H.Sakashita & A.Okazaki: Phase Transitions 4 (1984) 81.

4) H.Sakashita & N.Ohama: Phase Transitions 2 (1982) 263.

5) H.J.Scheel: Z.Kristallogr. 143 (1976) 417.

6) M.Sato, Y.Soejima, N.Ohama, A.Okazaki, H.J.Scheel & K.A.Müller: Phase Transitions ⁽¹⁹⁸⁵⁾207. 5)

7) A.Okazaki, Y.Soejima, N.Ohama & K.A.Müller: Jpn.J. Appl. Phys. 印刷中

8) C.N.W.Darlington & D.A.O'Connor: J. Phys. C 9 (1976) 3561.

9) A.Okazaki, N.Ohama & K.A.Müller: J. Phys. C 印刷中

10) U.T.Höchli & H.Rohrer: Phys. Rev. Lett. 48 (1982) 188.