

$$\beta = 2 \quad (\text{二次元的分散関係})$$

である。実験的に得られた値はこれらの値に近く、GMOでは、このような機構で異常が生じているようである。

しかしフェロ相の臨界指数は

(1) two-phonon, three-phonon, four-phonon process が可能であること。

(2) パラ相のソフトフォノンの振動数の温度依存性が、Curie-Weiss 的でないことが予想されていること。

から、どのような意味を、持っているか明らかではない。

SrTiO_3 と KTaO_3 のラマン散乱

電総研 植 寛 素

(I) ストレス誘起強誘電相転移

SrTiO_3 と KTaO_3 には誘電率の著しい温度変化に対応して、L・S・T・関係によって結びつけられたいわゆるコクランモードが存在し、その温度変化は中性子散乱や電場誘起ラマン散乱によってよく調べられている。このコクランモードは低温になると着ているフォノンの衣が薄くなり、ソフトになるが極低温ではゼロ点振動により安定化されて有限な周波数にとどまり相転移が起らない。これは Barret 効果として知られている。

これらの結晶に一軸性ストレスを加えると、ストレス軸に直角な面内で結晶格子は膨張し短距離力が減少するため格子は不安定となり、結晶が破壊しない程度の大きさのある臨界ストレス値でコクランモードが凍結することが予想される。これを誘電率のほうから考察するために、極低温に到るまで立方相のままでいる KTaO_3 の (010) 面に

垂直にストレス σ を加えたときの弾性的ギブス関数 G_1 を分極 P で展開して書く。

$$\begin{aligned} G_1 = & G_0 + (1/2)(r_0 + 2Q_{12}\sigma)(P_x^2 + P_z^2) \\ & + (1/2)(r_0 + 2Q_{11}\sigma)P_y^2 + D^x P^4 \\ & + D_n^x (P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_x^2) + \dots \end{aligned}$$

ここで r_0 はフリーストレスでの逆感受率、 Q_{11} Q_{12} は電歪定数であって $Q_{11} > 0$, $Q_{12} < 0$ が予想される。ストレスをかけていくと逆誘電率はストレスに垂直な面内で減少し臨界値 $\sigma_c = -r_0/2Q_{12}$ になったとき逆感受率はゼロ、つまり誘電率の発散が起る。この相転移は $D^x > 0$ が知られているので二次相転移である。また逆誘電率のストレスに対する勾配から電歪定数をいくつかのストレス方向と測定電場方向の組み合わせで決めることができ、KTaO₃ と SrTiO₃ について実際に決定することができた。

ペロブスカイト型結晶の Γ 点には三つの LO と TO に分離した赤外活性なモードとひとつのいわゆるサイレントモードがあるが、ストレスで大きく周波数が増加するのは最低周波数赤外活性モードの横波だけであることが、KTaO₃ と SrTiO₃ のラマン散乱の測定から知れた。したがって L・S・T・関係から誘電率は最低周波数 TO モードの周波数と対応づけられる。ラマン散乱では、ストレス下であっても常誘電相では結晶構成イオンが中心対称の位置にあるためこれらのモードは観測できないが、強誘電相では秩序変数 P_s の出現とともにその二乗に比例した強度のラマン線が観測できるはずである。実際、我々は KTaO₃ の 100 ストレス SrTiO₃ の 100 ストレス、SrTiO₃ の 110 ストレスの各場合について周波数 ω の二乗がストレスに対し直線的に増加し臨界ストレスでゼロになるモードを温度 2°K で観測した。すなわちストレス下で誘電率が発散するのに対応してコクランモードが“凍結”するのが観測されたのである。またフォノン周波数は従来ストレスあるいは歪に対して Grüneisen 係数を用いて線形な変化をされると考えられてきたが、ソフトモードに関するかぎりは、これは成り立たず、電歪効果と L・S・T・関係とから周波数の二乗がストレスに線形であるべきという結論を我々の実験は示している。

SrTiO₃ ではこれまで述べてきたコクランモードのほかに 105°K の構造相転移によるソフトモードがあり、両者は構造相転移後のストレス誘起強誘電相でそれぞれの秩

序変数 Φ_s と P_s とに比例した相互作用をもつ双一次的結合をしているのが観測された。これは構造相転移後の誘電率の異方性と関連して興味深い。

我々の観測したソフトモードの Raman-line-shape は damped-harmonic-oscillator model で実験に合せることができ、その線幅は比較的狭く under-damping のままであるが臨界ストレスに近づく程急激に増大するのが上記のいずれの場合でも観測された。つまりソフトモード周波数がゼロに近づくとその寿命は短くなる。これはフォノン-フォノン相互作用で説明されるだろうからこれを考察してみる。いわゆる電歪型相互作用等による 3-フォノン過程では、問題にしているソフトフォノンを決めたとき、残るフォノンには、エネルギー保存則と運動量保存則によって残るフォノンには二次元的自由度しかなく、 $\mathbf{k}$ -空間内である曲面上に乗るがソフトフォノンエネルギーが小さくなるとこの曲面の表面積は急激に減る。そこで、ひとつひとつの散乱過程が臨界点で発散的でも散乱にあずかるフォノンの数が減って発散はおさえられる。3-フォノン過程では実験を説明できないと思われる。Nettleton は有限な $\mathbf{k}$ のソフトモードの寿命を 4-フォノン過程で計算して臨界点で発散することを示しているが、 $\mathbf{k} = 0$ での同様の計算が望まれる。

臨界点近傍で幅の異常が観測された他の例として PbTiO_3 があるが、これも under-damping であって幅の評価が容易であるが、多くの over-damped mode について幅の情報を引き出すのは実験的にむずかしいであろう。

(II) $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$ のラマン散乱

酸素八面体回転による構造相転移のソフトモード周波数の温度変化の exponent は、最初、Fleury, Scott, Worlock によって 0.31 と報告されたが Worlock は実験をやり直し Landau 理論と一致する 0.5 であるとした。最近 Steigmeier は温度変化を詳細にとり、 T_a 近傍の臨界領域で $\frac{1}{3}$ の exponent を見いだした。c.a. 10°K の幅の臨界領域よりさらに低温の Landau 領域で実験は $\omega \propto (T'_a - T)^{0.5}$ よりむしろ $(T'_a - T)^{\frac{1}{3}}$ となっているように見える。 SrTiO_3 に Ba イオンを少量混入して混晶を作ると転移温度が急激に変化するので上記の事情を調べるのに都合がよい。我々の実験は広い温度範囲で $\omega \propto (T'_a - T)^{\frac{1}{3}}$ を示したが、さらに Ba の濃度を変化させて実験をしている。ただしいわゆる Landau 領域でこれを裏づける理論は我々の知るか

ぎりでは存在していない。

ESR による構造的相転移の研究 — SrTiO_3 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、 BaTiO_3 のなかの Fe^{3+} の ESR では DS_z^2 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、 SrTiO_3 の 105°K 相転移はブリアン帯境界における R_{25} 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 $\langle\phi\rangle$ は八面体の中心に置換されている Fe^{3+} 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 Fe^{3+} 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、 $\langle\phi\rangle$ 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 $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ にも達している。しかも、注意すべきことには、 BaTiO_3 の D 値は P_s の自乗に比例すべき量であるのに較べて、 SrTiO_3 の $\langle\phi\rangle$ 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. Müller たちが、 SrTiO_3 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。