

タングステン-ブロンズ型強誘電体物質 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ の低温における短距離秩序

千葉大学大学院理学研究科物理学専攻
菖蒲 敬久

要旨

タングステン-ブロンズ構造を持つ誘電体物質 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (略称 BSN) は、約 833 K で強誘電相転移をし、約 573 K で (1 0 0) 方向に不整合な周期をもつ変調波が出現し、不整合相へ転移する。これらの相転移により点群は $4/mmm$ から $4mm2$ へと変化する。これらのことは色々な実験事実から明らかになっている。また低温における誘電率の測定の結果から、約 110 K、約 40 K でそれぞれ異常が見られている。ここで約 110 K における異常は、高温相へのリエントラント相転移と言われている。しかしながらこのことに関してははっきりとしたものがなく、一方では相転移は起こすがそれがリエントラント相転移とは違うものであるという話もある。さらに複屈折率や、自発分極の測定では約 110 K のみならず約 200 K で大きく変化していることが明らかになってきた。この約 200 K での異常は、共同実験者である早大理工の藤城らのグループが測定した複屈折率や、自発分極にも現れている。それにもかかわらずこの測定では、約 110 K での変化はあまり見られなかった。この様に、BSN は高温側ははっきりとその相転移のメカニズムが分かっているのに対して、低温側はまだ不明確な点が多い。そこで本研究の目的は、X線回折法を用いて BSN の低温における振る舞いを構造の面から調べることである。

装置は千葉大学野田研究室の X 線二軸回折装置を使用し、ターゲットは Mo で、50kV×60mA の出力で使用した。その回折強度をシンチレーションカウンタで検出し、また広い逆格子空間を一度に見るためにイメージングプレートを使用した。試料を低温にするためには He ガス循環式冷凍機型のクライオスタットを使用した。

測定の結果、(h k 0) 面では約 180 K において格子定数及び Bragg 反射の強度に変化が見られたが、これらの変化だけから複屈折率や歪みなどに現れた変化とどう対応しているかは説明できなかった。次に超格子反射が出現する (h k 1/2) 面において測定を行ったところ、約 180 K より下の温度領域で超格子反射と超格子反射を結ぶ棒状の散漫散乱が a^* 軸方向に現れた。詳しく調べた結果、この散漫散乱は $(h k + 1/2, 1/2 + n)$ 上の超格子反射の間にしか出現しないことが分かった。カウンタ法にてこの散漫散乱を測定した結果、強度が室温より温度を下げていくと約 180 K から急激に増加しているのが観測された。半値幅については、約 180 K 以上では有限の幅の棒状散漫散乱であり約 180 K 以下では幅がなくなることが観測された。一方、15 K まで温度を下げてもこれ以外に特徴的な反射強度は観測されなかった。

以上の測定の結果、BSN の複屈折率や自発分極などで見られた約 180 K での変化は、構造的には棒状の散漫散乱の出現に対応するものであると考えられる。さらに、この棒状の散漫散乱は、低温まで 3 次元的な秩序化がおこらないことがわかった。つまり、巨視的な量である複屈折、自発分極、歪などの約 200 K での異常は a 面内の板状の秩序化が 180 K より下で起こるが、a 面内では絶対零度まで無秩序であるという一種のガラス状態としての短距離秩序が発生していることと密接に関係していることがわかった。

目次

第 1 章 序論	427
第 2 章 試料	430
第 3 章 実験装置	433
第 4 章 実験結果	435
§ 4.1 振動写真	435
§ 4.2 h k 0 面の回折実験	435
§ 4.3 低温における格子定数と Bragg 反射の強度の温度変化	436
§ 4.4 h k 1/2 面の回折強度	438
§ 4.5 高温における Bragg 反射の強度の温度変化	442
第 5 章 考察	443
第 6 章 謝辞	447
第 7 章 Reference	447

第 1 章 序論

誘電体物質 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (略称 BSN) は、非線形光学結晶で主にレーザーなどの光学素子として使われている。30 年以上も昔から多くの研究がなされ、物理的に様々な重要な特性があることが知られている。これらの物理的性質は、BSN がとる Tungsten-Bronze 構造内の NbO_6 サイトに大きく寄与している。

図 1.1 に Tungsten-Bronze 構造を示す。図 1.1 (a) は c 軸方向からみた高温相における unit cell で、a 軸及び b 軸は高温相でとる tetragonal 構造における軸を表している。図 1.1 (b) は c 軸に平行な NbO_6 を示している。図中で A1 サイト、A2 サイト、C サイトには主にアルカリ金属、アルカリ土類金属が入り、B1 サイト、B2 サイトには Nb がはいる。そしてこの Nb のまわりを酸素が正八面体構造をとっていて、この NbO_6 正八面体が、図 1.1 (b) の様に c 軸方向に鎖状につながっている。この NbO_6 正八面体が矢印のようにゆらぐことが、Tungsten-Bronze 構造をとる物質の物理的性質を決めていると考えられている。なお、今回の試料である BSN では、A1 サイトに Ba^{++} 、A2 サイトに Na^{+} がはいる、C サイトは空であると報告されている⁽¹⁾。

表 1.1 に BSN の相図の概要を示す。明らかになっているところはブロック文字で、

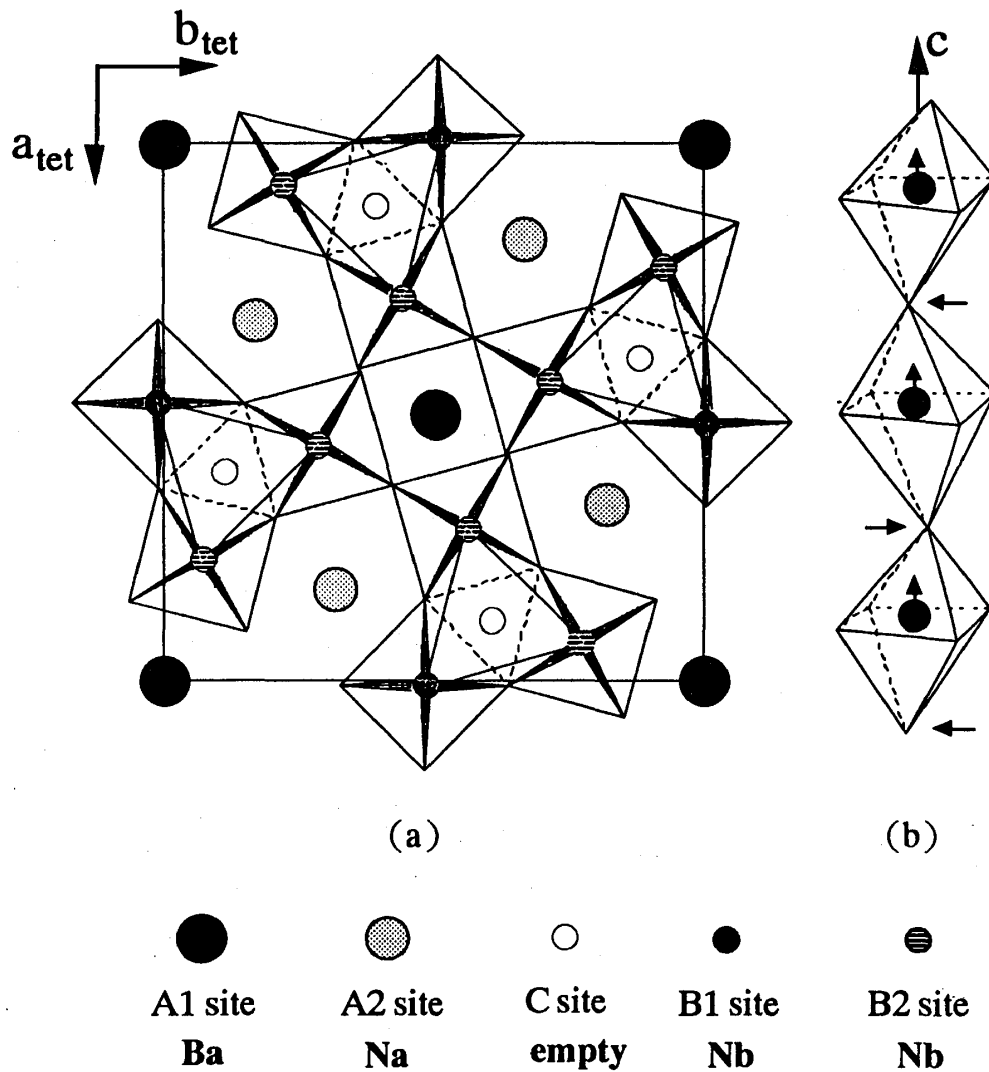


図1.1 Tungsten-Bronze (T-B) 構造 c軸方向から見た図 (a) とc軸に平行な図 (b) を表している。

あまりはっきりしていないところは斜め文字で書き表している。高温相から温度を下げていくと、833 Kで誘電率の発散が見られ、それに伴う圧電定数の増加が833K以下で起こる。BSNは833 Kで強誘電相転移していることが報告されている⁽²⁾。また573 Kで強弾性相転移するが、この時 $[1\ 0\ 0]_0$ 方向（室温で定義されている orthorhombic cell の a_0 の方向）に不整合な変調波が出現し、回折実験では不整合位置に超格子反射が出現する。この時 tetragonal 相から incommensurate (IC) で orthorhombic な相へ転移し、点群は $4\ m\ m$ から $m\ m\ 2$ と変化する⁽³⁾。また軸の入れ替えが起こり、tetragonal の $[1\ 1\ 0]_t$ 方向が orthorhombic の主軸方向となる。さらに $[1\ 1\ 0]_0$ 方向に相当するところに domain wall が出現し 90 度 domain が形成される。さらに温度を下げると、543 Kで超格子反射が準整合位置 ($\delta=0.003$) にとどまり、quasicomensurate (QC) で orthorhombic な相へ転移する。また最近の研究から、

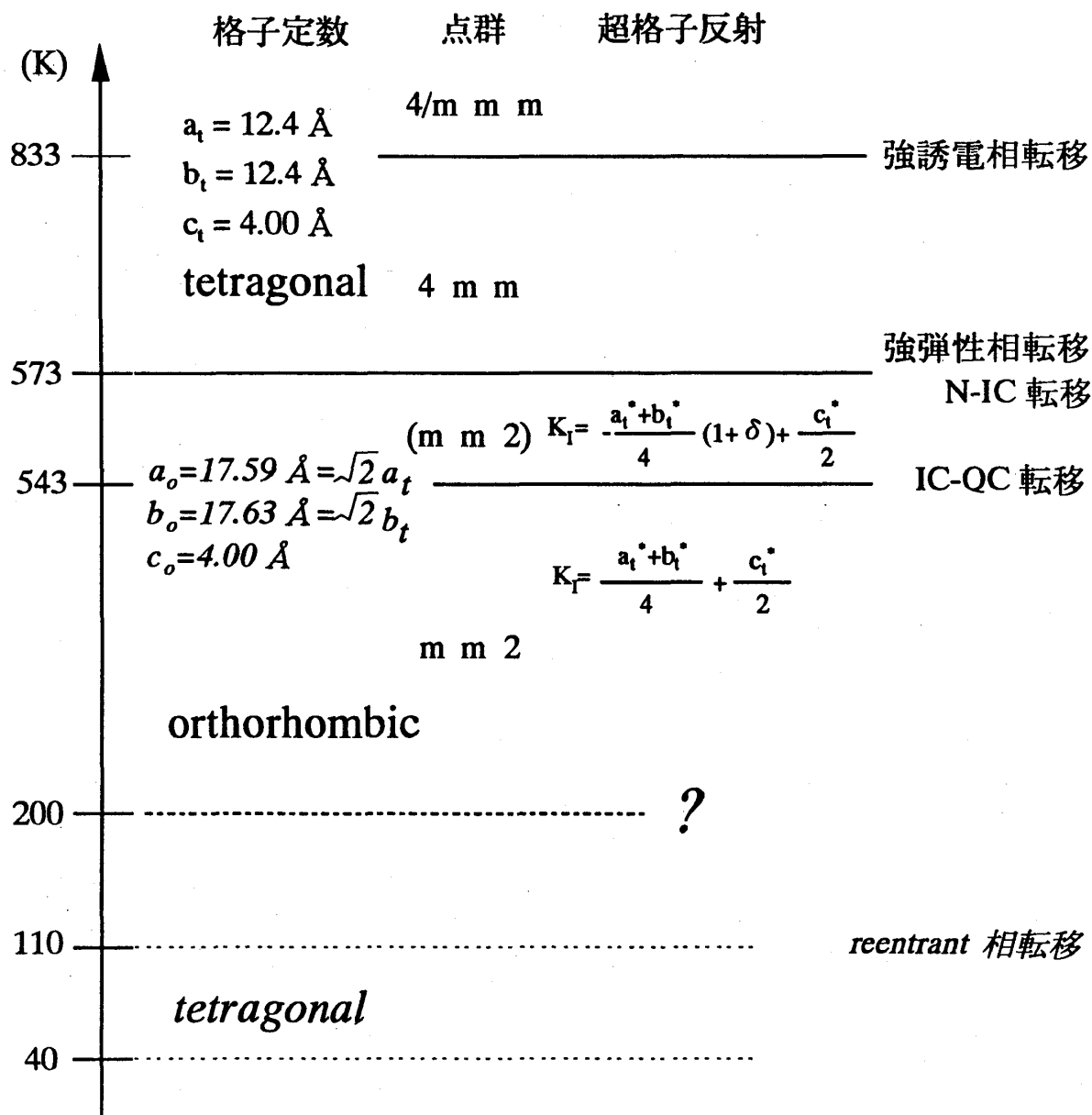


表1.1 BSN の相図の概要 斜体文字はまだはっきりしていないことを表している。

この 573 K と 543 K の間でメモリー効果が存在することが報告されている⁽⁴⁾。

この様に BSN の高温での研究は盛んに行われている。しかしながら、いまだにはっきりしない点がある。その 1 つの例として表 1.2 に色々な文献で言われている室温におけるこの結晶の空間群および格子定数を示す^{(1)・(4)・(6)・(15)}。最初の 2 つは古い文献のものであるのでそのころの技術では正しく決定できなかったのかもしれないが、あとの 2 つは最近のものであるにもかかわらず格子定数と空間群に違いが生じている。このために強弾性相転移の際出現する超格子反射は、表 1.2 の(1)、(2)では室温相の格子定数を使って $\ell=1/2+n$ で表現され、(3)、(4)、(5)では $\ell=n$ で表現される。こ

(1) Cmm2 ⁽¹⁾	a=17.59 Å	b=17.62 Å	c=3.99 Å
(2) Ccm21 ⁽⁵⁾	a=17.59 Å	b=17.63 Å	c=3.95 Å
(3) Bbm2 ⁽⁴⁾	a=17.5958 Å	b=17.6326 Å	c=7.9938 Å
(4) Im2a ⁽⁶⁾	a=35.18 Å	b=35.24 Å	c=7.99 Å
(5) Bbm2 ⁽¹⁵⁾	a=35.4 Å	b=17.63 Å	c=7.98 Å

表1.2 文献でいわれている室温における単位胞の格子定数及び空間群

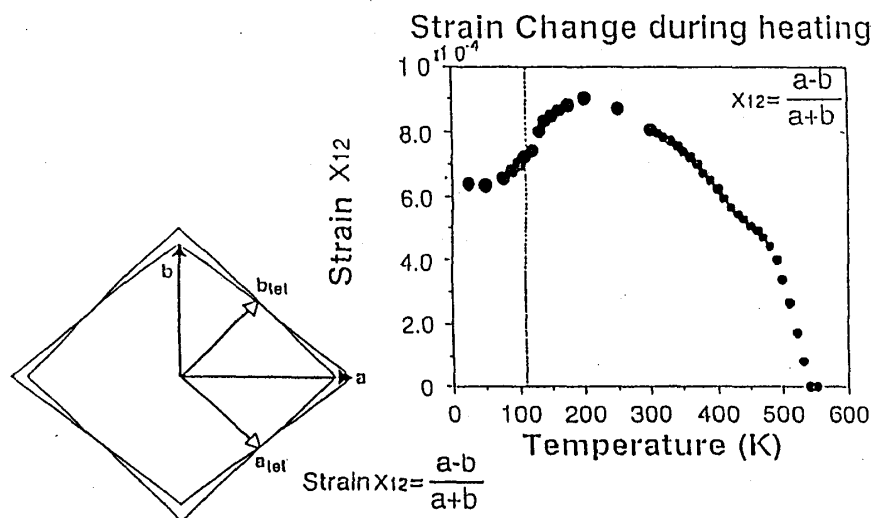
のことからもわかるように、BSN は論文によって様々な空間群および格子定数で書き表されている。また、低温での構造についてもあまり研究がされておらず、はっきりしない点が多くある。複屈折率の測定、誘電率、自発分極の測定⁽⁷⁾、さらに中性子による音響モードの測定⁽⁸⁾の結果から、約 110 Kで相転移することと、構造が高温相の構造である tetragonal 構造へ変わるという報告がされている。これらのことから低温領域において高温相が再び現れるといういわゆるリエントラント相転移が起こっていると考えられている⁽⁸⁾。またさらに下の温度約 40 Kで誘電率の変化などから何らかの相転移があるのではないかと報告⁽⁹⁾もある。しかしながらこれら低温での相転移はいまだに論議の対象となっている。

図 1.2 に今回我々と共同実験をしてくれた早稲田大学の上江洲研究室の藤城らのグループが測定した複屈折率、及び歪みの温度変化を示す⁽⁹⁾。これを見ると最低温度までいってもその値は 0 を示すことがなく、これは他の実験報告と矛盾している。リエントラントな相転移は BSN の組成比に大きく依存していることが明らかになっていて、stoichiometry な BSN にのみ起こる現象であるという報告がされている⁽¹⁰⁾。この測定で目に付くことは歪みでは約 250 Kで複屈折率では 200 K近くに、極値をとることである。Schneck らも論文の中で 180 K近くでの異常について簡単に書いていて、この異常は低温における複屈折率や歪みを測定した論文では必ず現れている。しかしながら中性子を用いた測定や誘電率の測定などでは、この温度当たりでの変化は起こっていない。

本研究の目的は、この 200 K近くで見られる複屈折率等の異常の原因がなんであるかを構造的な観点から調べることであり、また、リエントラント相転移の有無についても議論する。

第 2 章 試料

今回使用した試料は、チョコラルスキー法により作成された単結晶 BSN でフラン



〔複屈折率の測定〕
(セナルモン法)

図1.2 藤城らによって測定された複屈折率及び歪み

スの J. M. Kiat 氏より頂いたものを使用した。この試料の大きさは、直径が 12.2mm、厚さが 2.1mm であり、色はミルク色より少し濃い感じの色である。偏光顕微鏡でこの試料を orthorhombic cell の $[001]_0$ 方向から見た所、縞模様の 2 種類に色が分かれて見える。この位置から 45 度ほど試料を回すとこの縞模様は消え、さらに 45 度ほど回すと最初と同じように 2 種類の色に分かれた縞模様が見える。これは、強弾性相転移の際に現れる domain で、その境界線は orthorhombic cell の $[110]_0$ 方向に相当する。図 2.1 (a) に偏光顕微鏡で見たときの試料内 domain の様子を示す。この様な 2 種類の domain が存在しては X 線回折の実験は困難になる。そこで歪みが入らないように

カーボンカッターで1つの domain を図 2.1 (a) と図 2.1 (b) で示すように適当な大きさに切りだし、図 2.1 (c) を作成した。最後に図 2.1 (d) の様に表面をエメリーペーパーで磨いた。この様にして出来上がった試料の大きさは直径が 0.5ϕ で高さが 1.7mm の円柱状のものである。これをX線回折の実験に使用した。この試料を偏光顕微鏡でc軸方向から見たところ、一様に偏光することが確認できた。

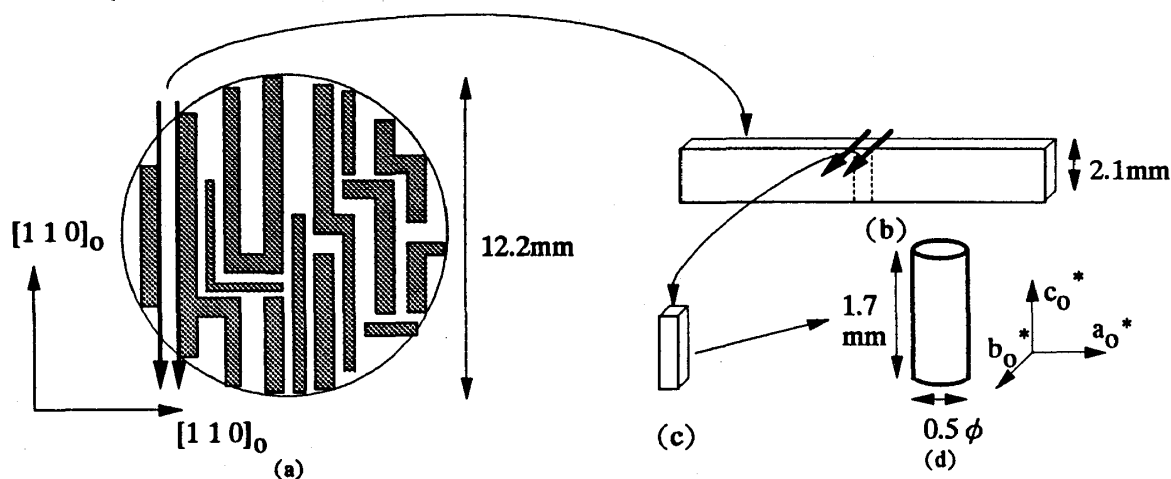


図2.1 (a) 偏光顕微鏡でこの試料を $[001]_0$ 方向から見たもの。室温での主軸に対して $[110]_0$ 方向に2種類の domain が見える。(図中では縞線となにもないものとで表している)
 (b)、(c) 矢印に従って切り出した試料
 (d) エメリーペーパーで表面を磨いたもの

また今回使用した試料の組成比を調べるために鋼管計測株式会社に組成分析を依頼した。測定方法は、日本電子製 JXA-8600MX を使用した電子線微部分分析法 (EPMA : Electron probe microanalysis) である。試料調整については、埋め込み、断面研磨 (アルミナバブ仕上げ) を行っている。分析条件を、表 2.1 に示す。また、表 2.2 に単結晶研磨表面上の 5 点の定量分析結果をそれぞれ示す。なお結果は、金属の元素の原子価をあらかじめ設定しておき、陰イオンを全て 2 価の酸素と仮定して、補正を行う方法、酸化物 ZAF 定量補正法で解析した。ここで ZAF 法とは、未知試料より得られた X 線強度と純粋元素或いは単純組成化合物を標準試料として、相対強度 K を求め、その値に Castaing の提唱した半理論的な方法を基に幾多の学者によって理論づけられると共に、改善修正がなされた原子番号効果補正 (Atomic Number Correction)、吸収補正 (Absorption Correction)、蛍光励起補正 (Fluorescence Correction) の三効果補正を施して、真の濃度 C を求める方法である。今回は、Ba を +2 価、Na を +1 価、Nb を +5 価として計算し、表では各元素の重量%および、化学式当たりの酸素の原子数を 30 と仮定したときの陽イオンの数 (カチオン) を示してある。定量結果より、試料の組成は場所によらずほぼ均一であること、および陽イオ

項 目	測 定 条 件
測定元素	Ba, Na, Nb (O)
加速電圧 (kV)	15.0
照射電流 (A)	5×10^{-8}
ビーム径 (mmf)	50.0
標準物質 (Ba)	BaTiO ₃
(Na)	NaCl
(Nb)	Nb metal

表2.1 EPMA 測定条件 (定量分析)

	No.1		No.2		No.3		No.4		No.5		平 均	
酸化物	wt%	cation*	wt%	cation*	wt%	cation*	wt%	cation*	wt%	cation*	wt%	cation*
BaO	31.82	4.07	31.47	4.06	31.53	4.04	31.37	4.02	31.40	4.03	31.5	4.0
Na ₂ O	3.20	2.03	3.26	2.08	3.29	2.09	3.15	2.00	3.13	1.99	3.2	2.0
Nb ₂ O ₅	67.51	9.97	66.94	9.96	67.39	9.97	67.66	9.99	67.42	9.99	67.4	10.0
合 計	102.53	16.07	101.67	16.10	102.21	16.10	102.18	16.01	101.95	16.01	102.1	16.0

* Oの原子数を 30とした時の陽イオンの数である。

平均値を化学式で表せば、Ba : Na : Nb = 4.0 : 2.0 : 10.0 で、Nb を5.0と仮定すると、 $\text{Ba}_{2.0}\text{Na}_{1.0}\text{Nb}_{5.0}\text{O}_y$ となる。

表2.2 $\text{Ba}_x\text{Na}_y\text{Nb}_z\text{O}_{30}$ の定量分析結果

ンの比は、Ba : Na : Nb = 2 : 1 : 5 と化学量論的な値に近いことがわかった。

第3章 実験装置

X線発生装置には、千葉大学野田研究室の回転対陰極型の RIGAKU 製 RU200#1 を使用した。フィラメントは fine focus、ターゲットは Mo で 50kV×60mA の出力で使用了。発生したX線を、格子定数の測定の際は分解能をあげるために Ge (1 1 1) のモノクロメーターで MoK α 1 に、また、強度分布の測定の際は HOPG (0 0 2)のモノクロメーターで MoK α に分光して試料に照射した。散乱された回折強度は、シンチレーションカウンターで検出した。光学系を図 3.1 に示す。また、広く逆格子空間をみるためにイメージングプレート (IP) を使用した実験も行った (図 3.2)。

低温装置としては、ヘリウムガス循環式冷凍器であるクライオスタット (Cryomini-D、大阪酸素) を使用した。これは 12 Kまで冷却することができ温度コントローラーと組み合わせて室温から 12 Kまで、0.1 Kで制御できる。クライオスタットの窓には、X線の透過率を上げるためにベリリウムを使用してある。

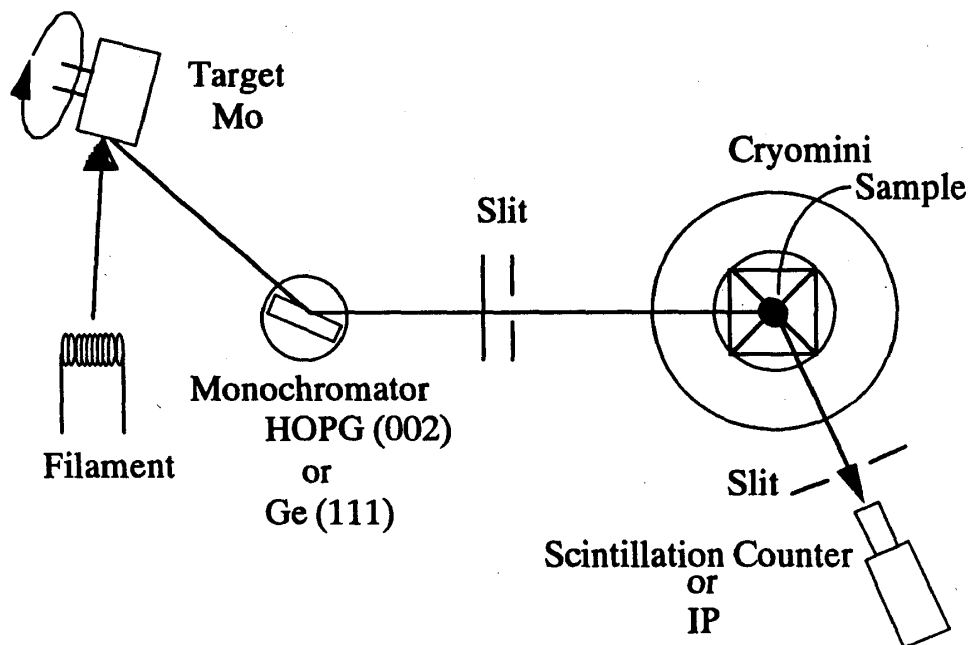


図3.1 光学系

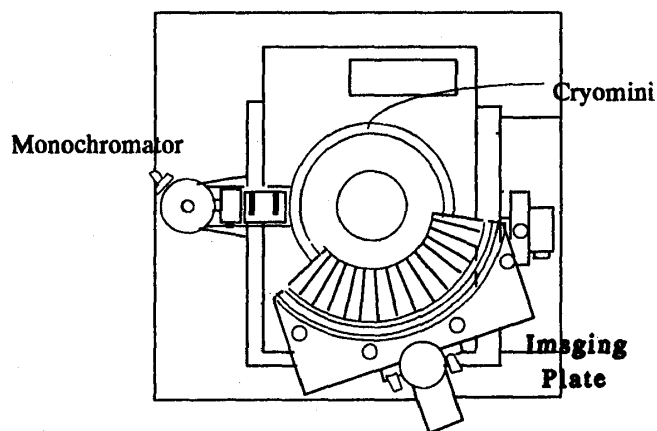


図3.2 二軸回折計に装着したイメージングプレート使用の低温写真装置の概略図

また高温の実験の際には自作の電気炉を使用した。この電気炉は高温実験による試料や炉の酸化を防ぐために、真空中で測定できるようにしてある（図 3.3）。試料は銅の小円盤の上に立てられ、その小円盤を二段にしたヒーターの上に載せた。電気炉内の接着はすべてアロンセラミック（耐熱無機接着剤）を使用してある。ヒーターは銅のボビンにカンタル線相当の耐熱性を持つニクロム線をアロンセラミックで絶縁しながら巻いてつくってある。また、温度の一樣性を得るために上ヒーターの所からアルミ箔で作った熱シールドをとりつけている。温度センサーとして試料のそばにモニター用、下ヒーターの所に温度制御用として2組のアルメルクロメル熱電対を付け、コンピューターを用いて $\pm 0.5\text{ K}$ の精度で温度コントロールした。土台と真空力

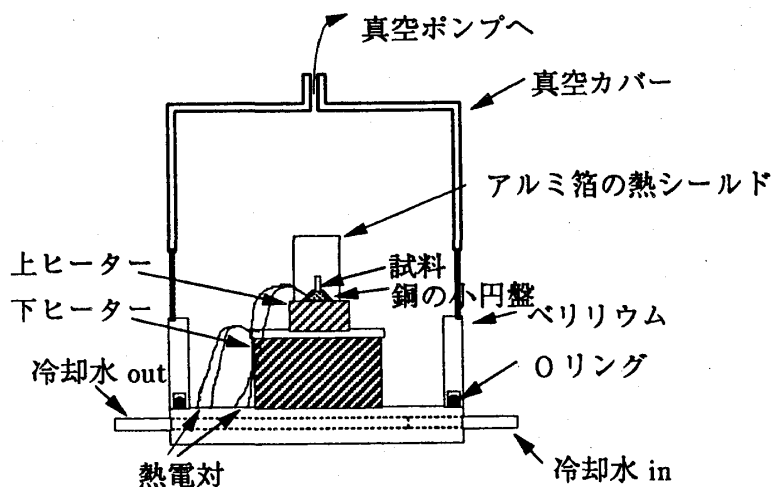


図3.3 電気炉

バーとの間はOリングでパッキングし、ロータリーポンプで真空にひいた。真空カバーは X 線の通る高さの部分がベリリウムでできている。ヒーターの熱からゴニオメーターヘッドとOリングを保護するため、電気炉の土台に冷却水を流している。

第4章 実験結果

序論でも書いたように、BSNの室温の格子定数および空間群は文献により様々に言われている。今回の実験では単位胞と格子定数を室温で orthorhombic として選び $a = 17.595 \text{ \AA}$ 、 $b = 17.632 \text{ \AA}$ 、 $c = 3.95 \text{ \AA}$ として行った。以下の議論で用いる $(h k \ell)$ は全てこの格子定数を基にしている。

§4.1 振動写真

先ず最初に低温において振動写真を撮ることにより c 軸方向に新たな反射が出現するかどうかを調べた。図4.1にイメージングプレートで撮影した室温 (a) と 14 K (b) における振動写真を示す。図4.1 (a) において $\ell=0$ の面と $\ell=1$ の面の間に強度的には弱い、反射が存在している。これが序論に書いた $\ell=1/2$ 面での超格子反射を表している。それ以外には反射は存在していなかった。14 Kまで温度を下げると超格子反射が室温よりはっきりと写ってはいるが室温構造で説明できない新たに出てくる反射は観測されなかった。なお図4.1において低角側に縦方向に映っているのは、クライオスタットのベリリウム窓や試料を載せているアルミ棒からくる粉末回折線である。この結果から c 軸方向には低温では変化がなく、振動写真で写っている面内、つまり、 $h k 0$ 面及び $h k 1/2$ 面で何か変化が生じていると考えられる。

§4.2 $h k 0$ 面の回折強度

$h k 0$ 面での X 線回折強度をイメージングプレートでワイセンベルグ写真として撮影した。これを逆格子空間に変換したものを図4.2に示す。図4.2 (a) が室温におけ

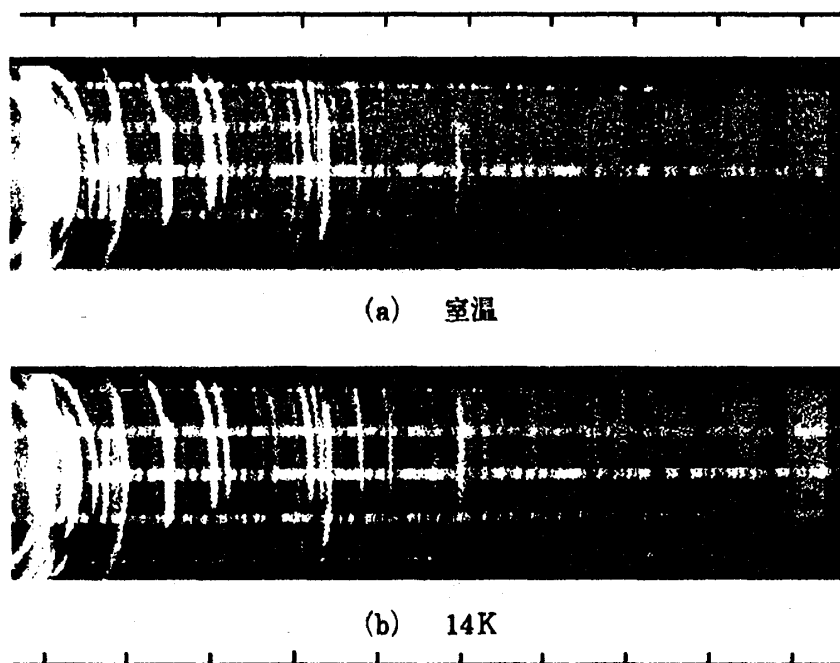


図4.1 BSNの室温 (a) と14K (b) における振動写真

るものでクライオスタットに入れない状態で撮っている。図 4.2 (b) が 14 K におけるものである。わかりやすくするために指数が整数に相当するところに線を引いてある。ここで Bragg 反射が線の十字に交わった格子点のところよりずれているのは、結晶の軸立てが不完全であったためである。なお、図 4.2 (b) における原点を中心とする円弧は試料まわりからくるバックグラウンドの散乱である。図 4.2 (a) において、反射は $h + k = \text{even}$ のところに強く現れていた。また、非常に弱くではあるが $h + k = \text{odd}$ のところにも反射が現れていた。強い反射のみをきれば表 1.2 の Cmm や $Ccm2_1$ で説明できるように見える。しかしながらこの弱い反射は表 1.2 でいわれている空間群と比較すると $Cmm2$ や $Ccm2_1$ 、 $Bbm2$ の消滅則に当てはまらない反射であり $Im2a$ の格子でのみ説明で見えるものである。カウンターを用いてこれらの反射を詳しく調べた。Mokα1 の $\lambda/2$ が励起しない 35kV×50mA にしてもこの弱い反射は存在していた。強度比が $h + k = \text{even}$ の約 100 分の 1 ぐらいであることなどから多重反射でもないと思われる。今までいわれている空間群のうち我々の実験結果と一致するのは表 1.2 の $Im2a$ で $2a_0 \times 2b_0 \times 2c_0$ とったものである。図 4.2 (b) における 14K での回折強度と図 4.1 (a) における室温の強度と比較しても、特別に変化と呼べるものは存在していなかった。

§ 4.3 低温における格子定数と Bragg 反射強度の温度変化

次にカウンター法を用いて格子定数の温度変化を測定した。図 4.3 に 温度上昇時に

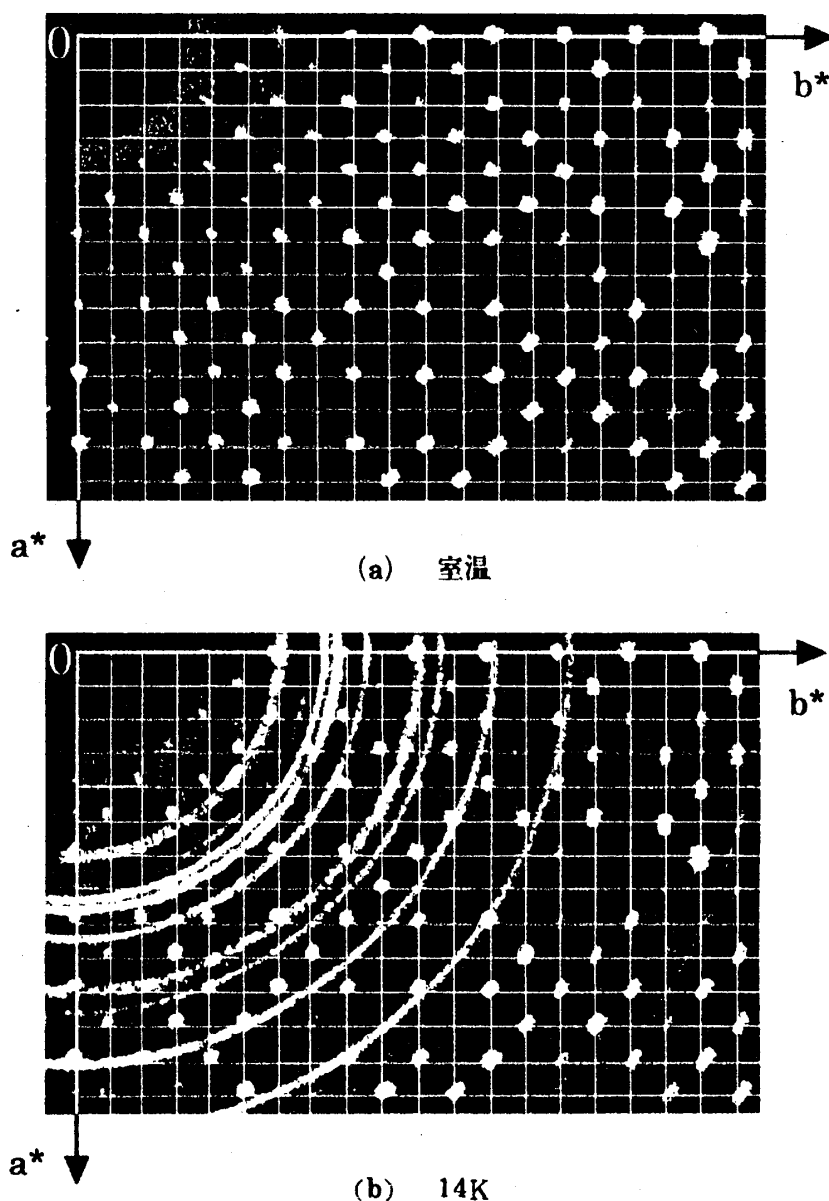


図4.2 $hk0$ 面の室温 (a) と14K (b) におけるワイセンベルグ写真上の強度分布を逆格子空間での強度分布に変換したもの

における格子定数の温度変化を示す。反射としては $28\ 0\ 0$ 反射 ($2\theta \approx 69^\circ$) 及び $0\ 38\ 0$ 反射 ($2\theta \approx 100^\circ$) を用いて測定した。この際、モノクロメーターには分解能を上げるために $\text{Ge}(1\ 1\ 1)$ を使用した。得られた結果を見ると、約 $180\ \text{K}$ ぐらいで傾きに変化が生じていることがわかる。しかしながら格子定数の温度変化のみでは図 1.2 に示したような複屈折率等の異常を説明することはできない。また、最低温まで温度を下げて a 、 b の格子定数の値が一致しないことは図 4.3 で明白であり低温で tetragonal 構造はとらないことがわかる。図 4.4 にブラッグ反射の強度の温度変化を示す。ここで測定した3つの反射 $18\cdot18\ 0$ 、 $17\cdot17\ 0$ 、 $10\cdot9\ 0$ はそれぞれ高温相でも存在している fundamental なブラッグ反射、強弾性相転移の際出現する反射、そ

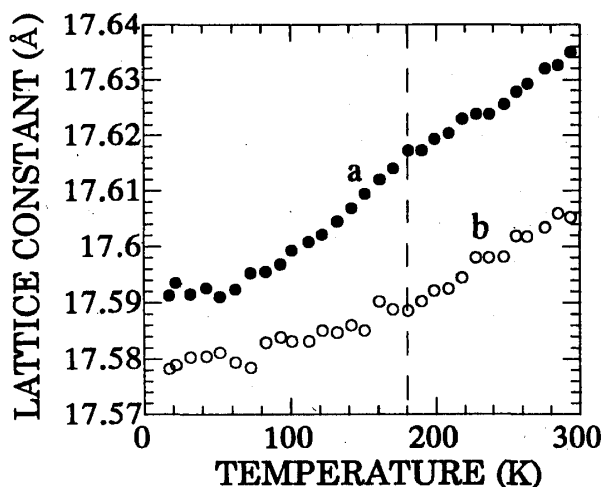


図4.3 格子定数の温度変化

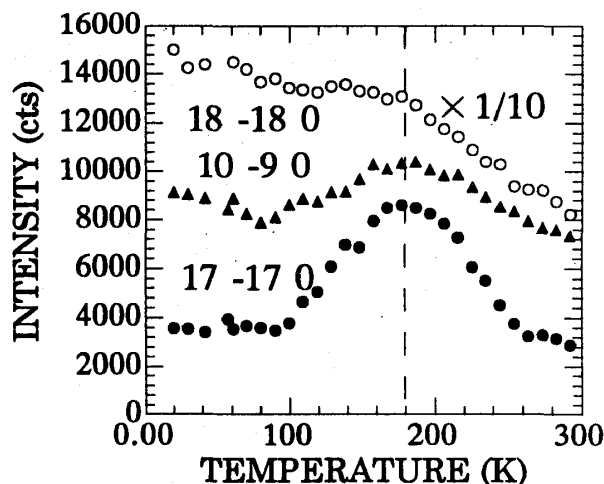


図4.4 ブラッグ反射の強度の温度変化

して $Im2a$ 以外の空間群では説明できない $h + k = \text{odd}$ の弱い反射を表している。なお $18 -18 0$ 反射の強度は他の 2 つに比べて強いので強度を 10 分の 1 として表している。結果から、複屈折率の生じる 180 K ぐらいで弱い反射にあたる $17 -17 0$ が大きく変化を示している。しかしながら複屈折率での異常がどう対応しているのかを説明できなかった。ただ、格子定数の結果同様に最低温まで温度を下げても、どの反射も強度が残っていることから、リエントラント相転移をして tetragonal 相へ再度戻るという事はないことがわかった。

§ 4.4 $hk1/2$ 面の回折強度

前節で述べたように、 $hk0$ 面では格子定数およびブラッグ反射の強度の温度変化において 180 K で変化が生じているものの複屈折などに見られる異常はこれだけでは説明できない。そこで超格子で形成される $hk1/2$ 面について同様の測定を行った。図 4.5 に イメージングプレートで撮影した $hk1/2$ 面におけるワイセンベルグ写真を逆格子空間に変換したものを示す。図 4.5 (a) が室温におけるものでクライオスタットに入れられない状態で撮っている。図 4.5 (b) が 14 K において測定したものを表している。振動写真のところで述べたように、超格子反射の強度は fundamental な反射よりもずっと弱いので、 $hk0$ 面 (図 4.2) を撮るの要した時間の 3 倍の時間をかけて撮影した。超格子反射は表 1.1 の相図に書いたように、 $(h, k+1/2, 1/2)$ のところにのみ表れる。しかしこの図を見る限り、 $(h+1/2, k, 1/2)$ のところにも表れている。これらのことを考慮しつつ、試料を 14 K まで冷やすと図 4.5 (b) のように a^* 軸方向に平行に超格子と超格子を結ぶように棒状の散漫散乱 (diffuserod) が出現していた。この棒状の散漫散乱を詳しく見るためにいくつかの温度で写真を撮り、拡大したものを図 4.6 の左側に示す。図の右側には同じ温度でカウンター法にて測定した強度の等高線を示す。 $(hk1/2)$ 面のカウンター法による測定は通常の方法ではできない。こ

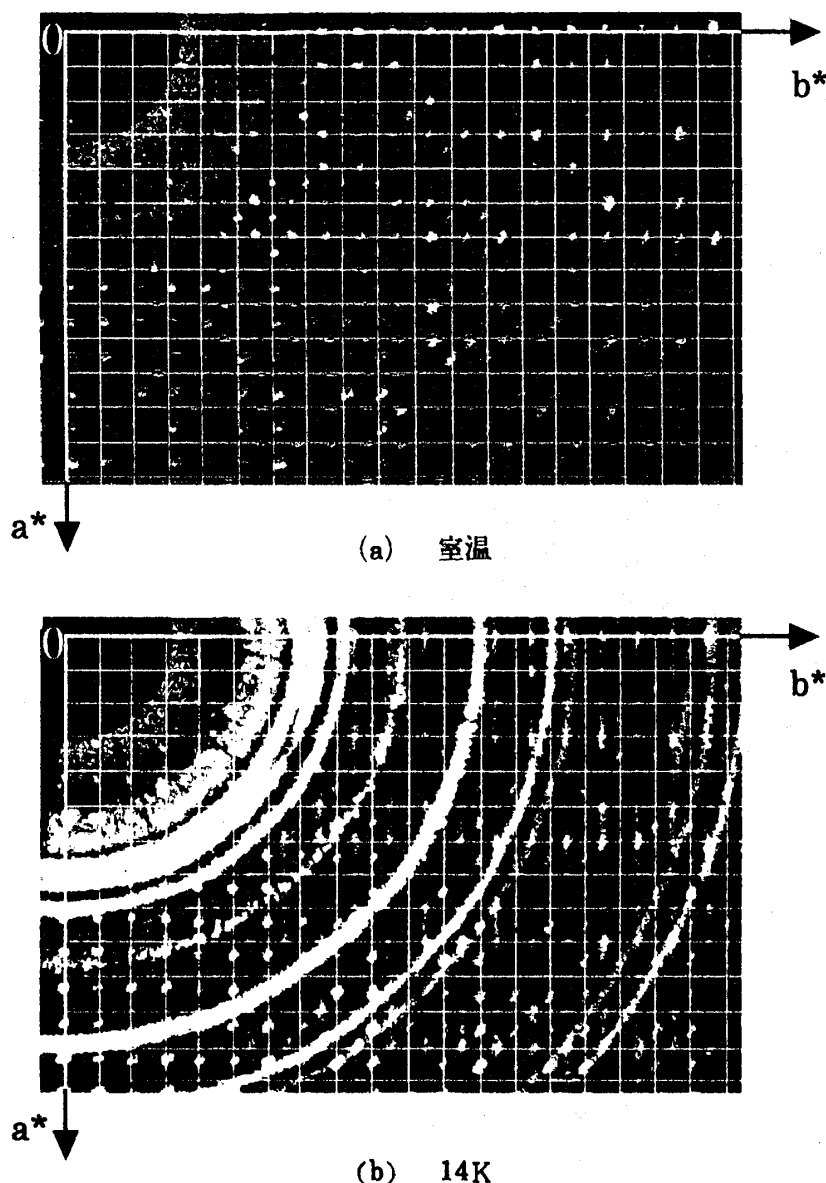


図4.5 $h k 1/2$ 面の室温 (a) と14K (b) におけるワイセンベルグ写真上の強度分布を逆格子空間での強度分布に変換したもの

これは今回の測定が c 軸をたてて a - b 面内を見ているため、通常の方法では $h k 0$ 面以外は見ることはできないからである。そこで散乱面からはずれた $h k 1/2$ 面をカウンターにより測定するにはカウンターを散乱面から垂直方向に持ち上げることでできる機構が必要である。今回の実験のためにこのようなカウンターの上下機構を作成した。図でどちらの測定でも超格子反射がのびているように見えるが、これはイメージングプレートの場合は結晶の外形のためであり、カウンター法の場合は結晶のモザイクのためであり共に本質的な問題ではない。50 K でははっきりと見えている散漫散乱は温度を上げていくと徐々に消えていき、200 K では見えなくなっているのがこの図からわかる。また、散漫散乱の中心当たりが盛り上がっているように見える。次に、カウンタ

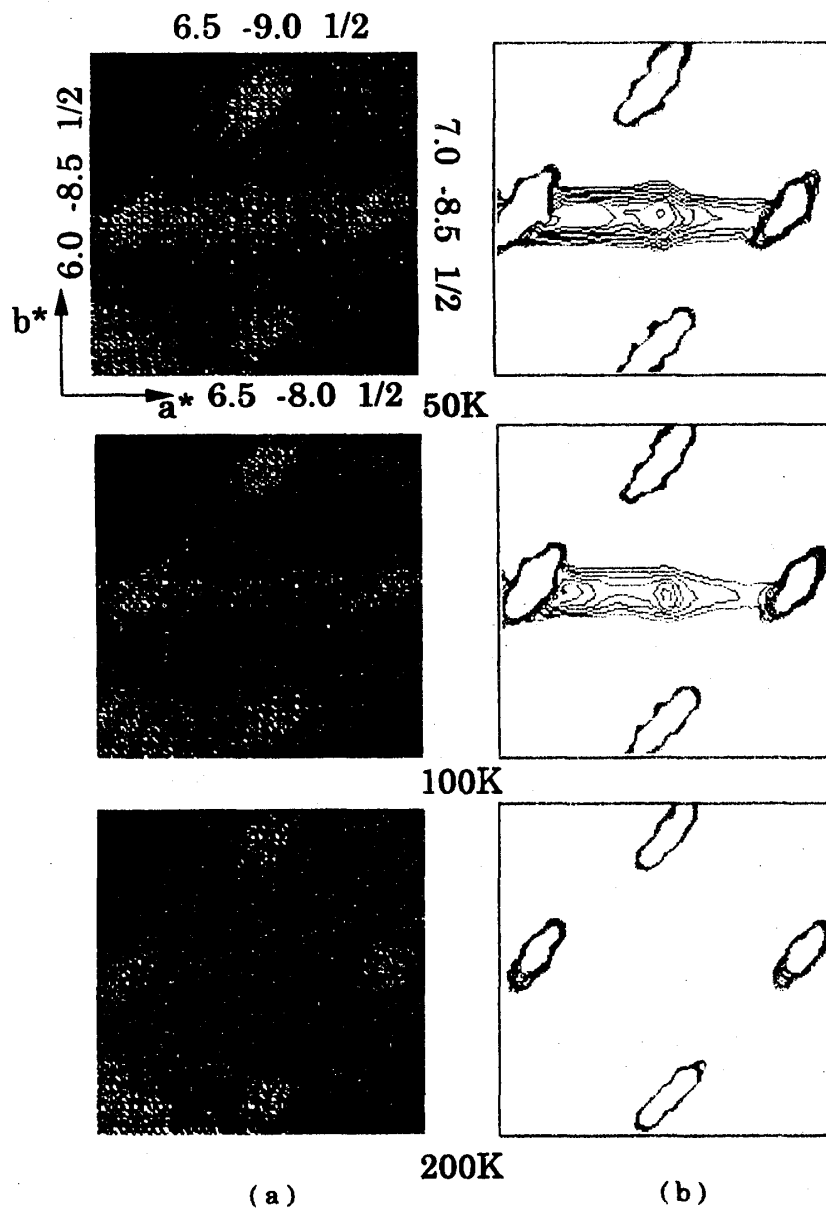


図4.6 $hk 1/2$ 面の写真の1部を拡大したもの (a) とカウンターでとった強度の等高線 (b)

一法にてこの散漫散乱を輪切りでかつ $6.25-8.5 1/2$ 通るようなラインスキャンを行い、そのプロファイルから強度と半値幅を測定した。結果を図 4.7 (a) に示す散漫散乱の強度の温度変化は約 180 K のところから低温で急激に大きくなっている。逆に室温まで温度を上げてみてもわずかながら強度が残っていることがこの測定からわかる。棒状の散漫散乱の半値幅は 180 K より高温では有限の値を持つが、180 K 以下では分解能と一致して幅が測定されなかった。以上のことから、この棒状の散漫散乱は、a 面内に短距離秩序が 180 K より高温側でも存在していて、180 K 以下でそれが a 面内で長距離秩序として 2 次元的に発達していることによると考えられる。ただし a 面間では絶対零度でも短距離秩序のままである。

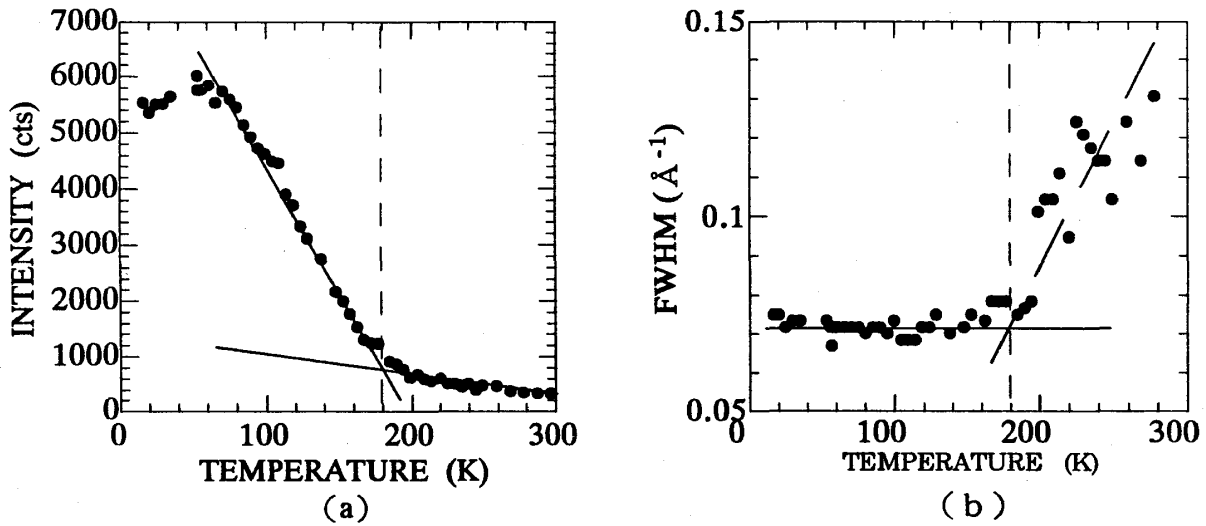


図4.7 棒状の散漫散乱の強度の温度変化 (a) と半値幅の温度変化 (b)

最後にBSNがリエントラント相転移をしているかをさらに調べるために18 Kにおいて図4.8に示すような点で散漫散乱の強度分布を測定した。どのゾーンも a^* 軸方向に散漫散乱がのびていることから、4回軸は存在していない。このことからBSNが低温でtetragonal構造をとっていないことがわかる。

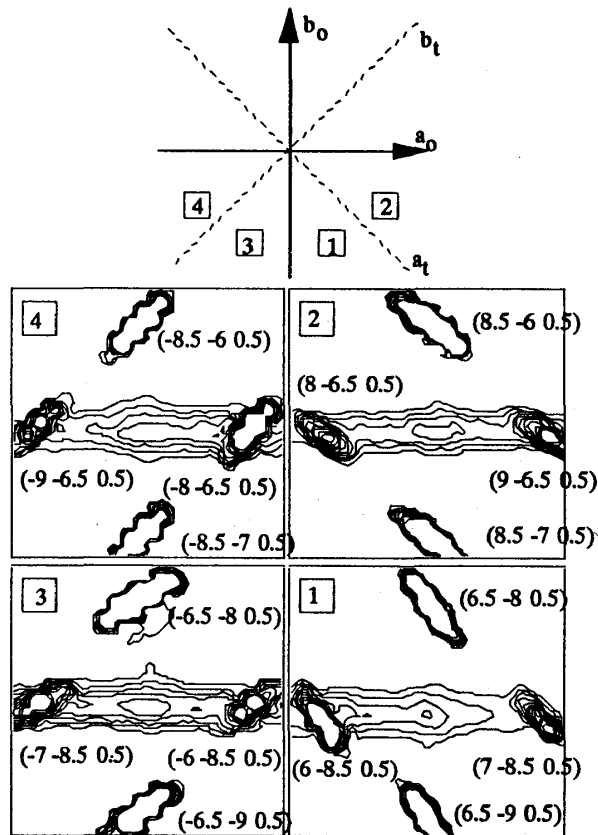


図4.8 18 Kにおける棒状の散漫散乱

§ 4.5 高温におけるブラッグ反射強度の温度変化

§ 4.2 で $h k 0$ 面において $h+k=\text{odd}$ という弱い反射が確認される事を述べた。この反射が空間群を決定するのに重要であることは既に述べたとおりである。そこでこの反射が高温の tetragonal 相で消滅するのかを調べた。図 4.9 にこの様な反射の一つである $10 \cdot 9 0$ 反射についての強度の温度変化を示す。同時に図 4.10 に $h k 0$ 面の超格子反射である $11 \cdot 11 0$ 反射、図 4.11 に $h k 1/2$ 面の反射である $6.5 \cdot 8 1/2$ 反射のそれぞれ強度の温度変化を示す。なお 300 K より低温での測定結果は、§ 4.4 での散漫散乱の測定のさい同時に行ったものを用いている。また、Schneck らによって測定された超格子反射の強度の温度変化を図 4.12 に示す。第 1 章の序論でも書いたが、

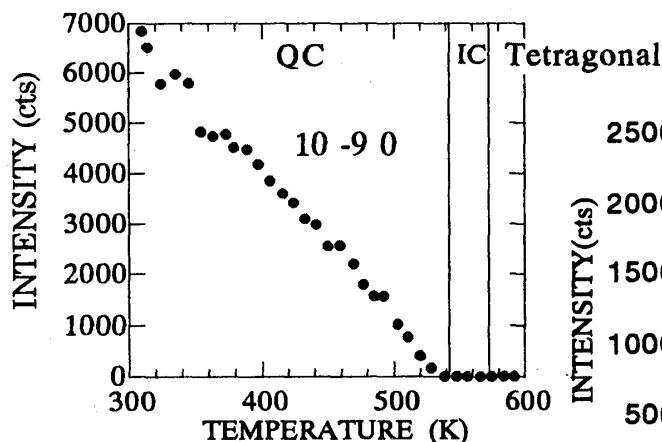


図4.9 $10 \cdot 9 0$ 反射の強度の温度変化

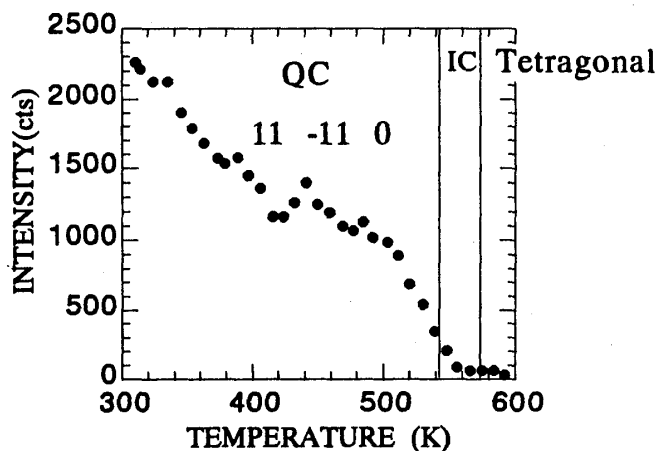


図4.10 $11 \cdot 11 0$ 反射の強度の温度変化

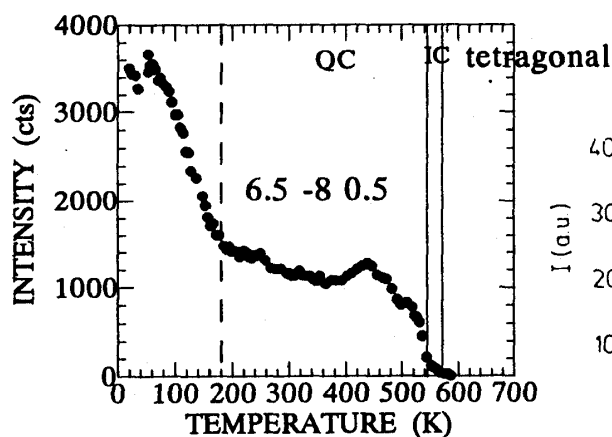


図4.11 超格子反射の強度の温度変化
300 K 以下は、低温での実験結果を示す。

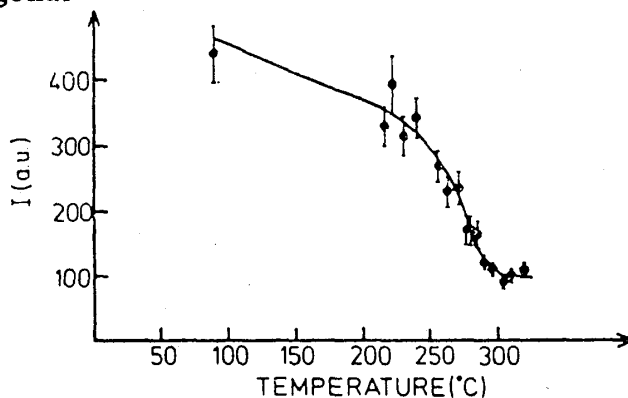


図4.12 Schneck らによって測定された超格子反射の強度の温度変化

$h k 1/2$ 面の反射は強弾性相転移の際、不整合位置に出現する反射である。Schneck らの論文によれば、この反射は 573 K より上の温度では diffuse としてわずかな強度を

もちつつ存在している。図 4.11 の我々の測定結果と図 4.12 の Schneck らの測定結果は一致している。さらに室温以下での強度の温度変化は散漫散乱の強度の温度変化と全く同じ様子を示していて、約 180 K で傾きに大きな変化が生じている。またこの超格子反射のずれ δ が 0 になっているのかどうかについてはこの測定では調べきれなかった。これに対して、 $h\ k\ 0$ 面の 2 種類の反射の強度の温度変化のグラフはその振る舞いが違っている。この 2 つとも 573 K より出現したというよりはむしろ 543 K、つまり、 $h\ k\ 1/2$ 面の超格子反射が準整合相へロックインする温度から出現していると言える。

第 5 章 考察

今回の実験により、180 K 以下で $h\ k\ 1/2$ 面において超格子と超格子を結ぶように、棒状の散漫散乱が a^* 軸方向現れる事がわかった。このことは a 面間は無秩序のままであるが、 a 面内に秩序化が起こっていることを意味する。また 180 K 以上では棒状の散漫散乱の太さが温度変化していることから a 面内に短距離秩序が発生していると考えられる。この温度を境に新たな反射が観測されないことから、複屈折率や歪みなどで見られる異常はこの板状に発生した microdomain の発生によるものであると考えられる。

ではこの板状の短距離秩序の発生源は何に依存しているのだろうか。このことについて考えるにあたりこの物質と類似の結晶の実験を示す。それは $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.4}(\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$ という物質である^{(11), (12)}。この物質は私の卒業研究のテーマであったが、BSN と同じようにタングステン-ブロンズ構造をとる物質である。略称 KNSBN は 833 K で強誘電相転移をし、その際空間群が $P4/m\ b\ m$ から $P4\ b\ m$ へ移る。つぎに 60 K から 80 K のあたりで点群 $m\ m\ 2$ へ転移することが報告されている。また超格子反射が、 $\pm (h+(1+\delta)/3, k+(1+\delta)/3, 1/2)$ の位置に約 806 K から 10 K の広い温度範囲で出現していることが観測されている。4 年生の卒業研究で行った実験ではこの超格子反射を見つけたが、この超格子反射が整合位置へシフトするかどうかは議論できなかった。だがこの実験から図 5.1 に示すような結論が得られた。図 5.1 は 20 K と室温における超格子反射の強度の等高線図である。20 K においては超格子反射と超格子反射の間に BSN で見られたのと同様の棒状の散漫散乱が観測された。また室温においてはこのような散漫散乱は観測されなかった。この結果は明らかに BSN と同じ様子を表していると今になってわかる。つまりこの棒状の散漫散乱は同じものと考えられる。図 5.2 に BSN および KNSBN の超格子反射及び散漫散乱のでるところを模式的に比較した図を示す。この散漫散乱は BSN では超格子反射間に連なっているように現れるのだが、KNSBN では $(1/3\ 1/3\ 1/2) - (2/3\ 2/3\ 1/2)$ 間、つまり近い超格子反射間には存在しているものの、 $(2/3\ 2/3\ 1/2) - (4/3\ 4/3\ 1/2)$ 間つまり遠い超格子反射間にはこのような散漫散乱は存在していない。つまりこの散漫散乱はタングステン-ブロンズ構造内のアルカリ金属及びアルカリ土類金属に大きく依存している

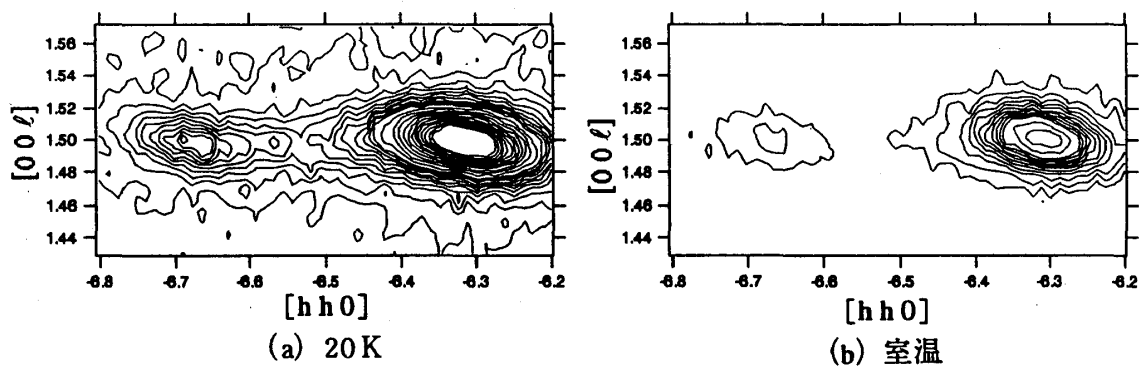


図5.1 KNSBNの20 K (a) と室温 (b) における超格子反射

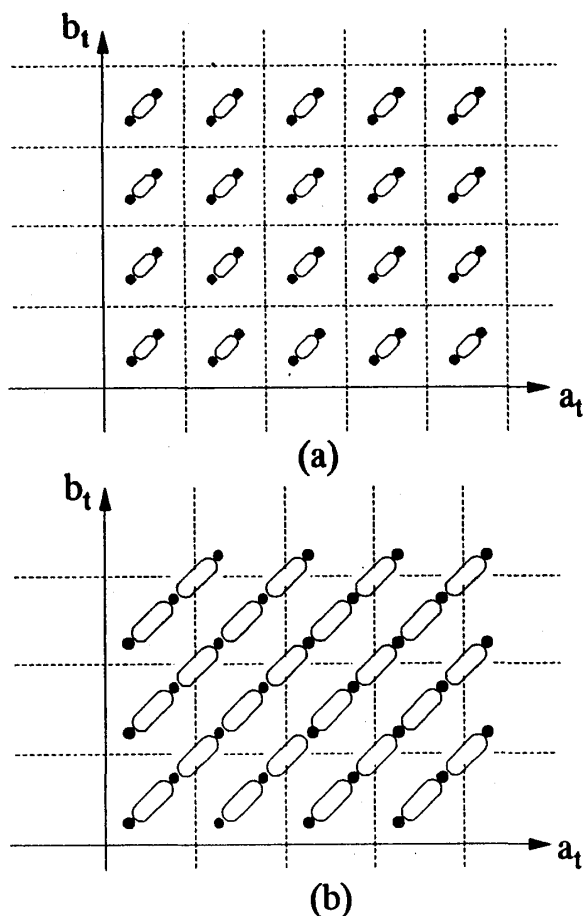


図5.2 KNSBNの超格子反射と散漫散乱のポンチ絵 (a) とBSNの超格子反射と散漫散乱のポンチ絵 (b) 両方とも tetragonal 構造の主軸を縦軸および横軸としている。

と考えられる。そしてBSNについてはNaの揺らぎがこの散漫散乱を生み出しているのではないかと考えられる。

また室温での測定の結果、 $h+k=\text{odd}$ という反射があった。この反射の存在により、従来の空間群では説明が付き、 $\text{Im } 2/a$ という空間群で格子定数が $2a_0 \times 2b_0 \times 2c_0$ ないと当てはまらないことがわかった。私も測定してみたのだが、強度が強い反射の約100分の1ということでモノクロメーターにGe (1 1 1)などの分解能の高

いものを使用するとこの弱い反射等は見えない。そのために色々な空間群及び格子定数がいわれているのではないかと思う。さらに高温での実験の結果、これらの反射が IC-QC 転移の時に出現することがわかった。そして高温相から温度を下げていくとき、強度の増加の仕方について $h+k=\text{odd}$ および 110 方向で $h=\text{odd}$ の反射と $hk1/2$ 面の反射とでは明らかに違うことがわかった。しかしながらこの 2 つのパターンの超格子反射が全く関係ないものとは言えない。図 5.3 に $11\cdot110$ 反射の強度の温度変化のグラフと $6.5\cdot81/2$ 反射の強度の平方根をとってグラフを示す。これを見ると温度の違

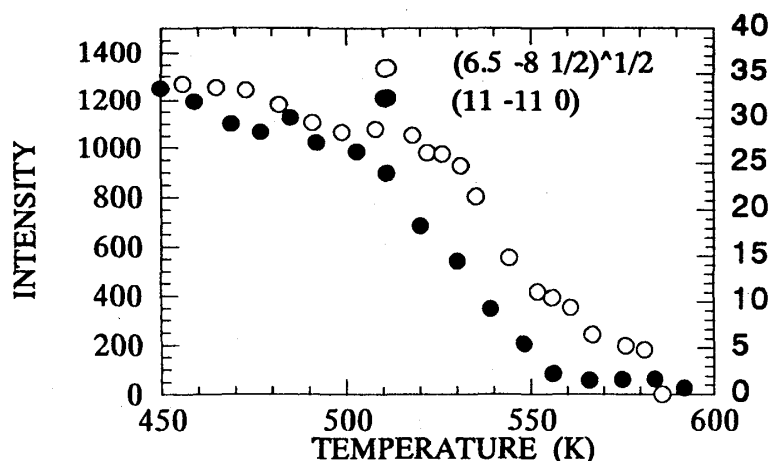


図5.3 $11\cdot110$ 反射と $6.5\cdot81/2$ 反射の比較

いこそあればほぼ同じ様な傾きを示している。このことから $hk1/2$ 面の反射が primary order parameter であり、 $hk0$ 面の超格子反射は secondarily order parameter ではないかと考えられる。つまり $1/2$ にでる超格子反射の出現に引きずられてそれと相互作用しているモードが出現したと考えられる。

§ 4.4 で超格子反射が $(hk+1/21/2)$ のみならず、 $(h+1/2k1/2)$ の位置にも現れていることを述べた。この反射は本来文献で言われている表現を使えば $2q$ 状態 ($|100\rangle_0$ と $|010\rangle_0$ 方向に変調を有する状態) でのみ現れる反射である。しかしながら、この状態は 573 K から約 500 K までの間での状態でありこの状態が室温で存在しているとは考えられない。しかし存在していることは事実である。また今回の試料は anneal などの熱処理を行っていない (唯一試料を切る際に固定するのに使用したロウによって熱が加えられた) ので、このような状態はあり得ないと考えられる。今の所これらの反射については明らかになっていないが、機会があればこの点についてもう少し検討していきたいと思う。

リエントラント相転移については、stoichiometry な試料を用いたにもかかわらず、低温領域で tetragonal をとるような条件を満たしていないことから、転移していないと思われる。ここで 1 つ着目しておきたいことがある。それは、anneal 効果である。普段 BSN の実験を行う場合、強弾性相転移点より上の温度である約 723 K で 24 時間から 48 時間ほど anneal をおこなう。それは、試料にある履歴を消すためである。これを行うと相転移しやすくなるのだが、今回の実験に使用した試料はこの熱処理を

行っていないのである。このためにリエントラント相転移は起こらなかったではないかとも考えられる。低温の絶対零度まで散漫散乱として残っていることは、一種のガラス状態と考えることができる。これに関して最近、複屈折率に時間依存性があることが見いだされてきた。早稲田大学上江洲研究室の藤城らのグループが最近行った複屈折率の研究⁽¹³⁾を図 5.4 に示す。図中の×印は、Schneck らが測定したもので、○印は序論で示したもので 723 K で 48 時間 anneal した後空冷した試料で測定したものである。新しい実験結果は●で示してある。●のうち、最低温までこの値が 0 を示していないものは別の試料で 48 時間 723 K で anneal した後空冷した、つまり○印と同じ条件で測定したものである。●印で最低温で 0 を示したものは、今の試料でさらに 77 K で 50 時間 anneal を施した後、室温へ戻し改めて低温に下げたものである。この様

BIREFRINGENCE vs T

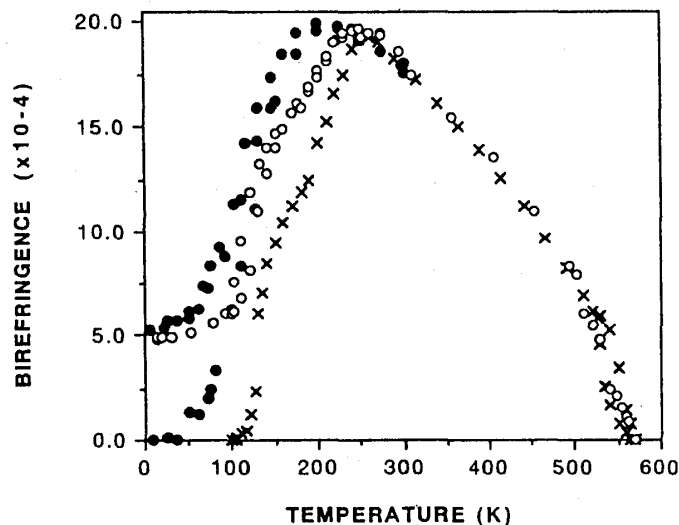


図 5.4 複屈折率の温度変化

×印は Schneck らが測定したものを引用している。

○印は 723 K で 48 時間 anneal した後空冷した試料をしようしている。

●印の内、最低温で 0 を示していないものは、○印と同じ操作を施した試料をしようしている。

●印の内、最低温で 0 を示しているものは、723 K で 48 時間 anneal した後空冷した後さらに 77 K で 50 時間 anneal を施したものをしようしている。

に anneal を高温と低温で行うと複屈折率が 0 を示したというものである。この複屈折率の測定と同時に domain wall の観察を行ったところ、複屈折率が極値をとった温度から温度を下げていくと、この domain wall が徐々に薄くなっていったと報告されている。しかしながら最低温までいってもこの domain wall はなくならなかったことを同時に報告している。これは domain がまだ存在していることを意味しており、もしリエントラント相転移するのであればこの domain は消滅していなければならない。つまり一見複屈折率などの測定から高温相の tetragonal の構造がとれるようにみえるが、それは高温相の構造とは別物であると考えられる。結果として BSN におけるリエントラント相転移はないと考えられる。

また最近の学会での報告によれば、透過型電子顕微鏡の研究から、約 200 K より下の温度で今回の実験で示されたような散漫散乱が現れたことが報告されかつ、105 K 以下で約 10nm からなる microdomain 構造が観測されている⁽¹⁴⁾。以上の結果、BSN の低温での変化というのは約 180 K から現れる棒状の散漫散乱、つまり a 面内の短距離秩序が大きな鍵を握っていて、それに伴って microdomain が少しずつ大きくなってゆき、約 105 K いわゆるリエントラント相転移するといわれている温度で約 10nm という大きさになるのではないかと考えられる。

謝辞

大変興味深いテーマを与えて頂き、学部の時より 3 年間、研究のみならず生活面など様々な面でご指導いただいた野田幸男先生に心より感謝いたします。研究の際には助言を与えて頂き、また私生活の面でも有意義な助言を頂いた黒岩芳弘先生に感謝いたします。BSN の研究に際して共同実験、および discussion をして頂いた早稲田大学上江洲研の藤城興司さん、東京工業大学山本研の森茂生さんに感謝いたします。貴重な試料をくださった、J. M. Kiat 氏に感謝いたします。試料の定量分析をくださった鋼管計測株式会社に感謝いたします。最後に、自分と共に研究室で同じ時間を過ごした研究室のみなさんに心から感謝いたします。

Reference

- (1) P. B. Jamieson, S. C. Abraham and J. L. Bernstein, J. Chem. Phys. 50, 4352 (1969).
- (2) Singh, D. A. Draegert and J. E. Geusic, Phys. Rev. B 2, 2709 (1970)..
- (3) J. Schneck, F. Denoyer, Phys. Rev. B 23, 383 (1981).
- (4) J. M. Kiat, G. Calvarin, J. Schneck, Phys. Rev. B 49, 776 (1994).
- (5) J. Burgeat and J. C. Toledano, Solid State Commun. 20, 281 (1976).
- (6) Peng Ju Lin and L. A. Bursill, Acta Cryst. B 43, 504 (1987).
- (7) J. Schneck, J. Plimot, R. Von der Muhll and J. Ravez, Solid State Commun. 21, 57 (1977).
- (8) W. F. Oliver, J. F. Scott, R. Nowak and E. R. Bernstein, Ferroelectrics 112, 3 (1990).
- (9) 藤城 興司：日本物理学会講演概要集第 50 回年会第 2 分冊 (1995) p.80.
- (10) J. Schneck, B. Joukoff, R. Mellet, Ferroelectrics 26, 775 (1980).
- (11) 菖蒲 敬久：千葉大学理学部卒業論文 (1994) .
- (12) Ling Ye and M. Shirane, Yuhuan Xu, BNL-61403.
- (13) K. Fujishiro (to be published).
- (14) 森 茂生：日本物理学会講演概要集 1995 年秋の分科会第 2 分冊 (1995) p.117.
- (15) M. Vermerft, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt and S. Amelinckx, Ferroelectrics 88, 27 (1988).