

ABXY₄型誘電体の 構造相転移

教養部 長谷部勝彦・朝日孝尚

I. はじめに

ABXY₄型の誘電体(例えばK₂SeO₄, Rb₂ZnCl₄, LiRbSO₄など)は温度や圧力により多様な長周期構造や不整合構造を示すことが知られており, 多くの研究がなされている。我々は単結晶自動回折装置(Rigaku-AFC5FOS)を利用して, このABXY₄型誘電体の構造相転移について研究を行ってきた。ここでは, その中から二つを紹介する。一つは, NH₄LiSO₄の高圧相についての研究であり, もう一つはNH₄LiSO₄, LiRbSO₄, LiRb_{1-x}Cs_xSO₄(x=0.097)結晶中のSO₄を剛体と見たときの極めて非調和な有効一体ポテンシャルについての研究である。前者は実験方法に, 後者は解析方法に特色がある。

II. NH₄LiSO₄の高圧相

圧力は原子間の距離を変化させ相互作用を変化させるのに有効な手段である。圧力をかけることによって, 新しい状態を作り出してその性質を調べることもでき, 圧力をかけない状態での相互作用について新たな知見を得ることも期待できる。

ABXY₄型誘電体の構造相転移についての高圧下の実験には, 誘電測定, NMR, Raman散乱などの実験手段が使われる。回折実験は格子定数の測定や, 構造変化の特徴を調べるために用いられ, 粉末試料によるものは多いが, 単結晶を用いた研究の報告は少ない。

最近, 我々はダイヤモンドアンビルを用いて, NH₄LiSO₄の高圧相の単結晶X線回折による研究を構造解析も含めて行っている。ま

だ実験途中の段階であるが, ここではその実験方法と, これまでに得られた結果を紹介する。

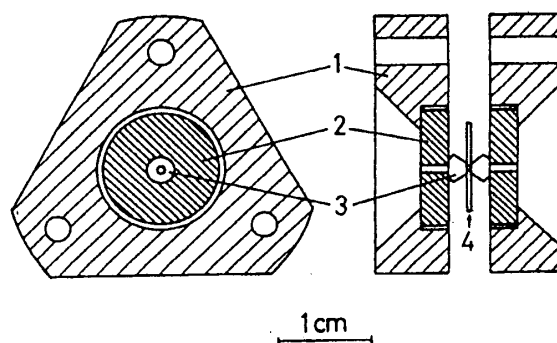


図1 ダイヤモンドアンビル(1;支持板, 2;ベリリウム, 3;ダイヤモンド, 4;ガスケット)

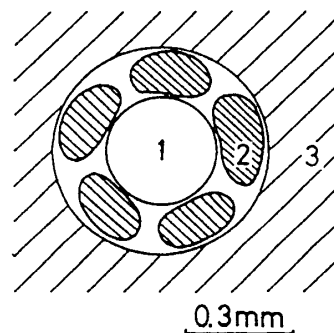


図2 試料部(1;試料, 2;グラファイト, 3;ガスケット)

1. ダイヤモンドアンビル

高圧下で単結晶X線回折実験を行うときには小型・軽量のMerrill-Bassett型ダイヤモンドアンビル(図1)がよく使われる¹⁾。ダイヤモンドは透明で光学的に等方なので光学顕微鏡観察をするのにも都合がよい。原理は簡単で, 薄い金属板(ガスケットと呼ぶ)に小さい穴をあけて, その中に試料と圧力媒体を入れ, 一對のダイヤモンドで両側から圧縮し高圧を発生させる。X線の入射角と出射角の制限を少なくするために, X線の吸収係数が小さいベリリウム製の台座にダイヤモンドが乗せてある。加圧は特殊合金製の支持板を3組のボルトとナット(図1では省略)で締め付けて行う。ダイヤモンドによる吸収が大

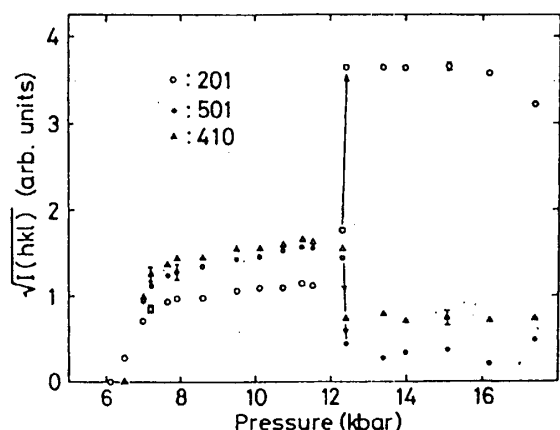


図3 積分反射強度の圧力変化

きいためCuK α 線は使えず、MoK α 線がよく使われる。

実際に使用しているダイヤモンドアンビルは重量が約65gで通常のゴニオヘッドに装着して使用できる。ダイヤモンドの先端の直径は約1.0mmと1.2mmである。ガスケットは厚さ0.35mmのステンレス板に直径0.6mmの穴をあけたものを使っており、その中に直径約0.3mm、厚さ約0.1mmの試料と圧力測定用のグラファイトを詰め(図2)、圧力媒体のエタノールを入れて圧縮する。

圧力測定にはグラファイトの格子定数 c が10kbarで約2.5%、20kbarで約4.0%小さくなることを利用する。実験では 0.05° ステップの 2θ -scanで、002反射の散乱角 2θ を+側と-側で測定する。受光絞りは、水平方向は分解能を上げるために 0.18° にし、垂直方向は強度をかせぐために 1.5° にしている。グラファイトが多結晶であるために反射強度が弱いので、X線出力50kV \times 150mAで1点あたり90secくらい積算すると、カウント数はバックグラウンドで1500、ピーク位置で3000程度になる。ピークの半値幅は約 0.3° である。1気圧で約 12.1° の散乱角 2θ に対して、その測定精度は 0.01° であり、圧力の測定精度は0.3kbarである。圧力測定には約40分を要する。

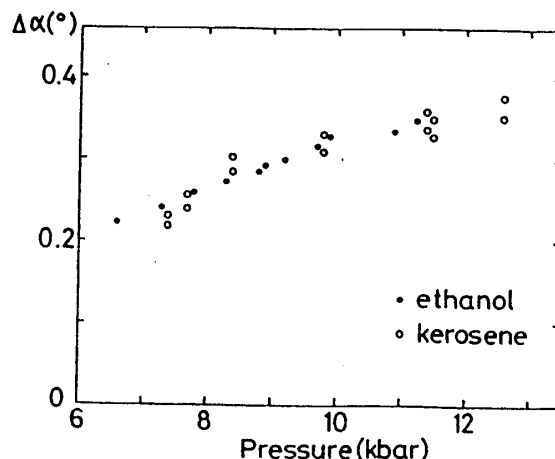


図4 軸角 α の 90° からのずれ $\Delta\alpha$ の圧力変化 (圧力媒体 ●; エタノール, ○; 灯油)

加圧するときは3個のナットを均等に少しずつ締めることにより、圧力をかなり小刻みに上げることができる。これまでに発生させた最高の圧力は18kbarである。一方、減圧するときはナットを少しずつゆるめても、圧力が急減することが多く、微調整は難しい。

2. NH₄LiSO₄の高圧相

2-1. これまでの研究

NH₄LiSO₄は1気圧では 186.5°C と 10.5°C で相転移する。空間群は高温側からI相(Pm $\bar{c}n$; Z=4), II相(P2₁cn; Z=4), III相(P2₁/c11; c=2c₀, Z=8)である。温度-圧力相図は $-25\sim 210^\circ\text{C}$ の温度範囲, 8kbar以下の圧力範囲でChekmasovaがNMRとSHGにより調べており, 約7kbar以上に高圧相(IV相)が存在し, その空間群はP2₁11であろうと報告している²⁾。偏光顕微鏡観察も単斜晶系を支持している³⁾。またLemosらはRaman散乱により室温約13kbarと35kbarに異常を報告している⁴⁾。ここでは13kbarから35kbarまでの相をV相と呼ぶことにする。

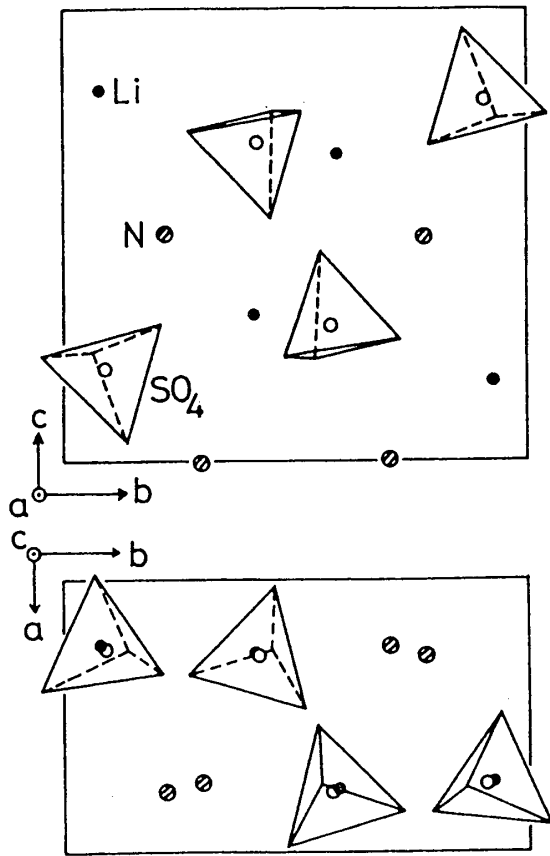


図5 IV相 (9.6kbar) の結晶構造

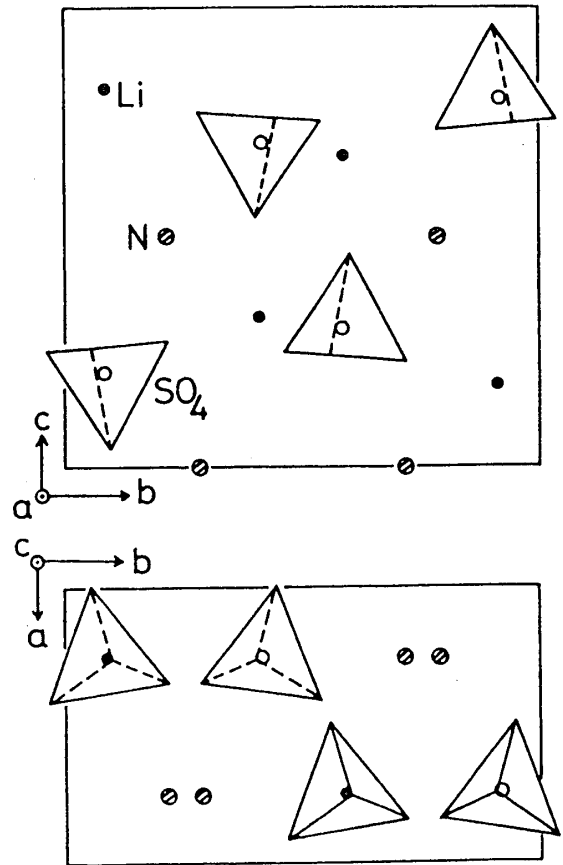


図6 II相 (1気圧) の結晶構造

2-2. IV相についての結果

まず、空間群が $P2_11$ ($Z=4$)であることを消滅則から確認した。室温、1気圧で安定なII相($P2_1cn$)での禁制反射201, 501, 410の積分強度の平方根の圧力変化を図3に示す。9.6kbarでの格子定数は $a=5.277(2)$, $b=8.984(4)$, $c=8.656(3)$ Å, $\alpha=90.31(2)^\circ$ である。

偏光顕微鏡でa-板を観察していると、II-IV相転移の際にb軸に平行な細かい縞模様が入るのが見える。また、X線回折によれば020逆格子点がc*方向に分裂する。したがって、IV相では(001)面を共有し互いに双晶の関係にある2種類の分域が共存する。軸角 α の 90° からのずれ $\Delta\alpha$ を、020反射の分裂から測定すると図4のようになった。II-IV転移点近傍は測定できていないが、 $\Delta\alpha$ は図3の反射強度の平方根とほぼ比例関係にある。

構造解析を行うためには、できるだけ多くの反射強度を測定する必要がある。そこで、a-, b-, c-板の3種類の試料について、ほぼ同じ圧力で強度測定を行った。ただし、 $\theta-2\theta$ scanではベリリウムやガスカートによるDebye-ring状の散乱の影響を受けるので、 ω -scanで測定した。得られたデータについては、ベリリウムとダイヤモンドによる吸収が無視できないので、それぞれの反射についてベリリウムとダイヤモンドを通過した経路の長さを計算し吸収補正をした。また、ダイヤモンドの面の法線方向から測ったX線の入射角と出射角が 35° を越えると、ダイヤモンドの底部のカットされた部分をX線が通過するので、 35° 以下の反射を使用した。解析は山口大学情報処理センターの結晶構造解析システムUNICS3のブロック対角近似最小2乗法プログ

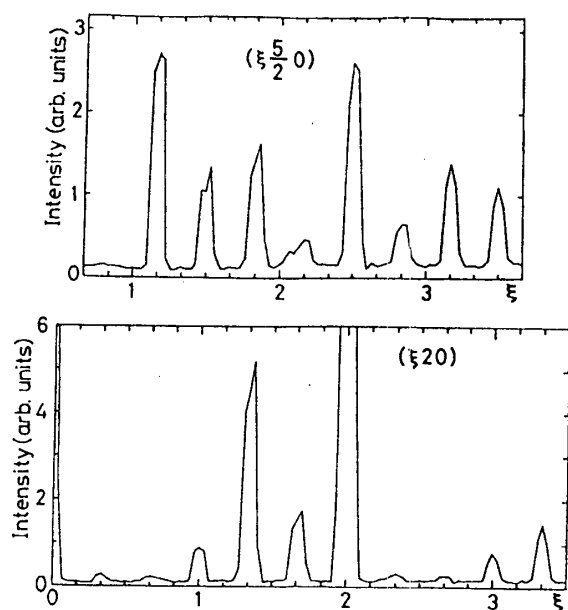


図7 V相での強度分布

ラムBDLSにより行った。ただし、3種類の試料(a-, b-, c-板)のデータをひとまとめにして計算するためには、各試料ごとに尺度因子と分域の体積比をパラメータとしなければならぬので、プログラムを書き直した。

9.6kbarでの解析結果(R-因子0.079)を図5に示す。図の四面体は酸素原子が作る四面体を表している。室温、1気圧でのII相の構造(図6)と比較するとSO₄のa-軸まわりの回転が目につく。相転移の直前(5.8kbar)と直後(7.0kbar)の解析を現在おこなっており、これらの結果もあわせてII-IV相転移の詳細を議論する予定である。

2-3. V相についての結果

図3から明らかなように、IV-V相転移は1次転移である。AFC-5のUPOPシステムで振動写真をとった結果、V相は $a=6a_0$, $b=2b_0$ の長周期構造であることがわかった。これはABXY₄型の誘電体ではこれまで報告されていない新しいタイプの長周期構造である。図7に($\xi 5/20$), ($\xi 20$)の強度分布を示す(ここでは元の格子で指数付けしている)。

消滅則は $a=6a_0$, $b=2b_0$, $c=c_0$ の格子をとったとき $hkl; h+k=\text{odd}$ であった。これはC底心格子を意味する。一方、II相(P2₁cn)から波数ベクトル $q=a^*/6+b^*/2$ のモードが不安定化してV相が生じるとすると、対称性はC1c1またはC111が期待される。C111は上に述べた消滅則を与えるが、C1c1は12 \cdot 01, 30 \cdot 01反射(図3では201, 501)などが観測されることと矛盾する。従って、V相の対称性はC111, 単純格子($a=3a_0+b_0$, $b=-3a_0+b_0$, $c=c_0$)にとりなおすと空間群はP111(Z=24)である。偏光顕微鏡でa-, b-, c-板を観察すると消光位がII相と比べて15~40°回転する。これも三斜晶系を支持するが、ダイヤモンドが歪みのために非等方的になることの影響を評価する必要がある。

格子定数はC底心格子をとったとき14.5kbarで $a=31.444(9)$, $b=18.168(8)$, $c=8.465(3)$ Åである。反射の分裂は見られず、半値幅がたかだか0.15°広がるだけなので、軸角の90°からのずれは小さく0.1°以下である。

V相の変調構造の解析もこれから行う予定だが、大きな問題は分域構造である。単斜晶から三斜晶への転移で、IV相の2種類の分域がそれぞれ2種類ずつに分かれると、合計4種類の分域が共存することになる。しかし、偏光顕微鏡で観察していると、結晶のある部分で核発生したV相がIV相の2種類の分域構造に関係なく成長することがあり、うまくいけば単分域にできるかもしれない。もう一つの問題は、ダイヤモンド、ベリリウム、ガスケットによる散乱のためにバックグラウンドが高く、弱い衛星反射の測定精度が低いことである。

3. 高温の測定

これまで室温での実験について述べたが、250°C程度まで温度を上げるのは容易である。薄いマイカにカンタル線を巻いて厚さ約2mm

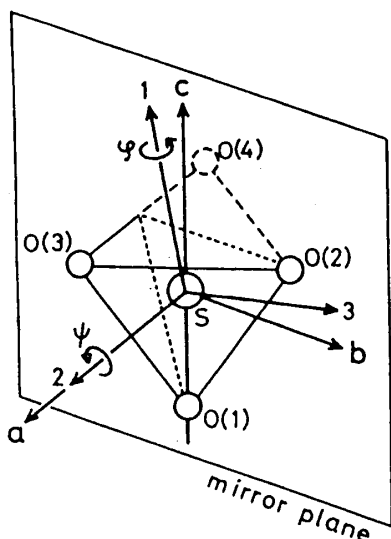


図8 SO₄の回転的振動の主軸

のヒーターを作り、ダイヤモンドアンビルの2枚の支持板の間に挟み込めばよい。熱電対もマイカに取り付け、先端をガスケットに接触させる。周囲への熱の逃げが少ないので僅かなワット数で温度をあげられる。ゴニオヘッドの温度は少し暖くなるくらいだが、念のためドライヤーで冷風をゴニオヘッドの取り付け部分に吹き付けておくとよい。このような方法で250°C、15kbar以下の温度、圧力範囲内でのLiRbSO₄の温度-圧力相図を作成した。

以上述べてきたように、現在、高压で単結晶を用いたX線回折実験ができるようになったところである。興味のある現象が多く期待できる低温側に測定範囲を広げるには、技術的な問題が多い。

III. 非調和ポテンシャルの解析

原子やイオンの非調和性は相転移の微視的機構に本質的な役割を果たす。これまで回折実験で非調和性を問題にすると、個々の原子が非調和なポテンシャルを感じて独立に熱振動するとして扱われてきた。しかしイオン結晶では、複数個の原子が強く結合して原子団やイオンを構成し、それが相転移において重要な役割を果たす場合が少なくない。

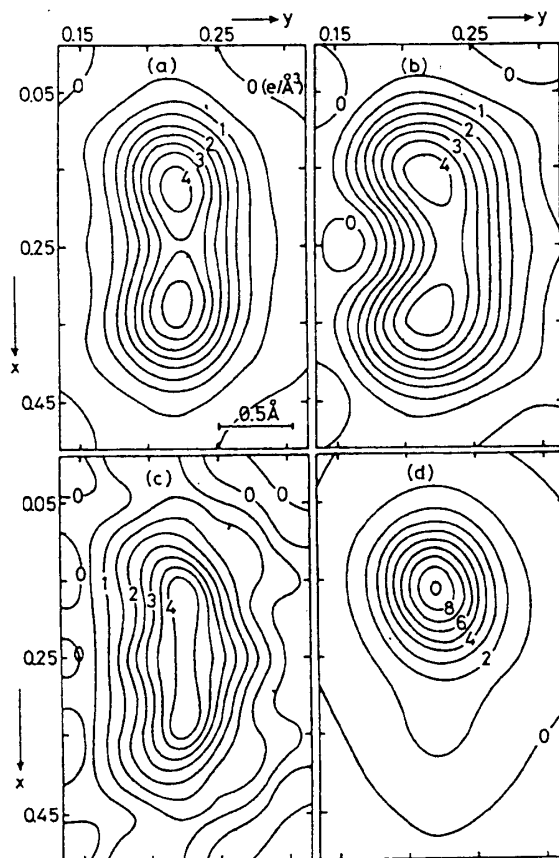


図9 O(2)付近の電子密度分布 ((a)NH₄LiSO₄, 192°C; (b)LiRbSO₄, 220°C; (c)LiRb_{1-x}Cs_xSO₄(x=0.097), 230°C;(d)NH₄LiSO₄, 184°C)

例えば、NH₄LiSO₄のI相(Pm \bar{c} n)でSO₄はdisorderであり、x=1/4、3/4の鏡映面に関して対称な二つの配置を等確率でとっている⁵⁾。II相(P2₁cn)に転移するとSO₄は秩序化し、室温では図6のような構造になる。このような場合、SO₄の個々の原子の熱振動を上述のように独立に扱うよりは、SO₄が全体として感じるポテンシャルを知る方が、相転移を議論する上でより直接的な描像が得られる。そこでNH₄LiSO₄のI相(192°C)と転移点直下のII相(184°C)でのSO₄の非調和一体有効ポテンシャルを、熱振動の描像が適用できないほど強く非調和な場合も含めて求めた⁶⁾。

初めに、標準的な構造解析の結果を述べる。まず、構造の特徴を知るためにdisorderを仮

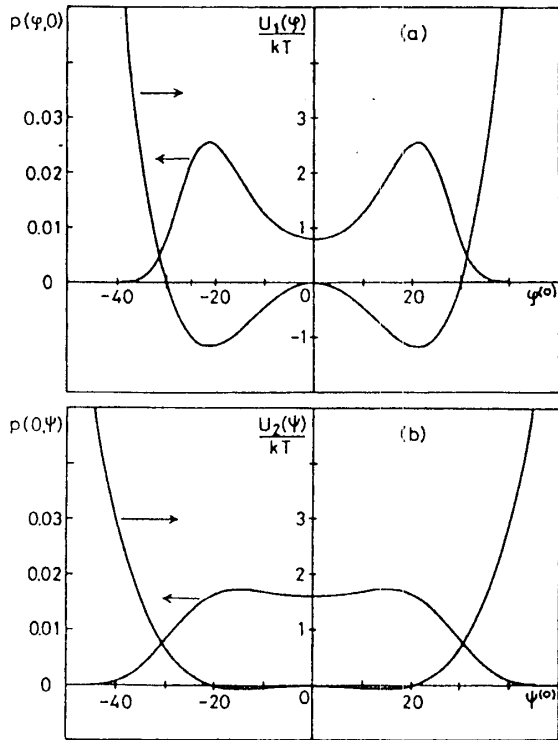


図10 NH₄LiSO₄ I相(192°C)の非調和ポテンシャルと確率密度

定しないで解析した。その結果を使って通常の剛体振動の解析をすると、回転的振動(libration)の主軸は振幅が大きい順に図8の軸1, 2, 3であり、軸3のまわりの振動は他の二つに比べて小さいことがわかった。図8のO(2)原子付近でc軸に垂直な断面の電子密度分布をフーリエ合成によって求めると、I相で鏡映面(x=1/4)に関して対称なdouble-peakの電子密度分布(図9(a))が、転移点から2.5°C下がったII相では一方に片寄っている(図9(d))。

得られた結果に基づいて次のようなモデルをたて、非調和ポテンシャルを見積もった；(0)SO₄は歪まない、(1)軸3のまわりの振動を無視、(2)軸1のまわりの回転と軸2のまわりの回転は独立。このとき、非調和ポテンシャルUは軸1と2のまわりの回転角φとψの関数として

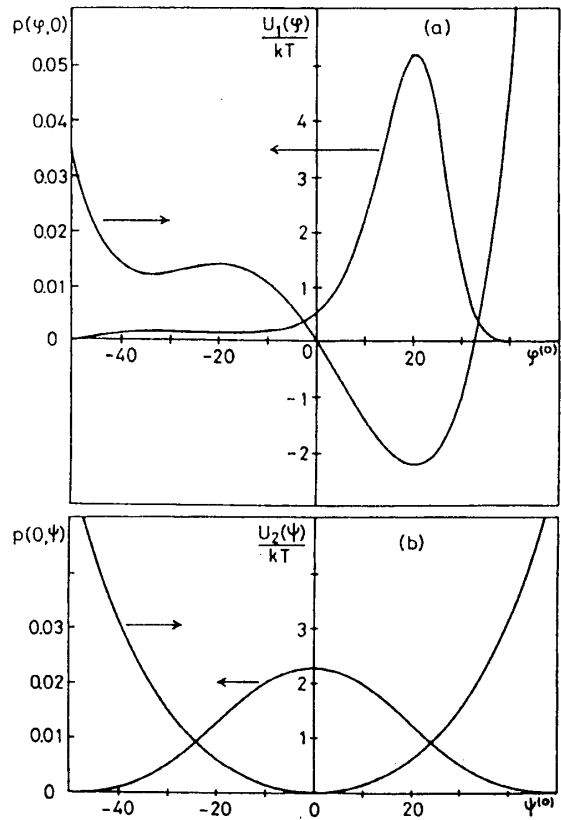


図11 NH₄LiSO₄ II相(184°C)の非調和ポテンシャルと確率密度

$$U(\phi, \psi) = U_1(\phi) + U_2(\psi)$$

と書け、確率密度は

$$p(\phi, \psi) = \frac{\exp[-U(\phi, \psi)/k_B T]}{\int \exp[-U(\phi, \psi)/k_B T] d\phi d\psi}$$

で与えられる。

計算ではポテンシャルをφとψについて級数展開して構造因子を求め、O原子が大きく寄与する反射35個程度の測定強度に合うように最小二乗法によって展開係数を定めた。その際にLiとNのパラメータは構造解析で得られた値に固定し、また、SO₄の並進熱振動は中心のSと同じ温度因子を0にも与えて表した。解析の結果、4次までの展開で十分であった。得られたポテンシャルと確率密度を図10と図11に示す。同様な解析をLiRbSO₄のI

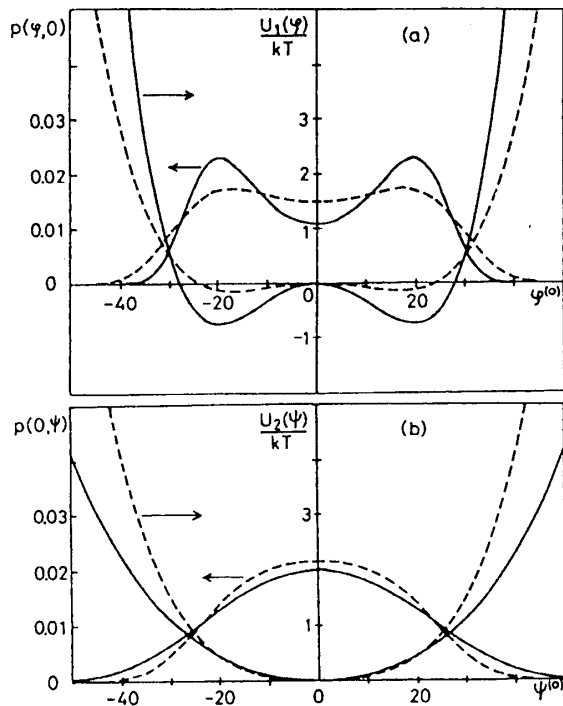


図12 LiRbSO₄ I相(220°C) (実線) とLiRb_{1-x}Cs_xSO₄ (x=0.097) I相(230°C) (破線) の非調和ポテンシャルと確率密度

相(220°C)と混晶LiRb_{1-x}Cs_xSO₄ (x=0.097)のI相(230°C)でのSO₄について行った結果を図12に示す。

相転移に密接な関わりがあるのは軸1まわりのポテンシャル $U_1(\phi)$ である。図10~12の $U_1(\phi)$ とそれによって決まる確率密度 $p(\phi, 0)$ は、図9のO(2)原子付近の電子密度分布とよく対応している。NH₄LiSO₄のI相とLiRbSO₄では $U_1(\phi)$ はdouble-minimumを持ち、そのpotential barrierは $1.2k_B T_C$ と $0.8k_B T_C$ であった。従ってNH₄LiSO₄のI-II相転移はorder-disorder型であるといえる。

LiRbSO₄は201.5, 200.1, 199.7, 184, 165°Cで相転移する。空間群は高温側からI (Pmcn; $c = c_0$)-II (Incommensurate; $q \sim 2c^*/5$)-VII (P2₁cn; $c = 7c_0$)-III (P2₁/c11; $c = 2c_0$)-IV (P11n; $c = 5c_0$)-V (P112₁/n; $c = c_0$)

である^{7,8)}。LiRbSO₄のRbをCsで置換するとI相とIII相の温度範囲が広がり、約5%の置換でII, VII, IV相が消失する⁹⁾。Cs置換の効果は、図12ではLiRbSO₄のdouble-minimum型のポテンシャル $U_1(\phi)$ から、LiRb_{1-x}Cs_xSO₄ (x=0.097)の底の広い鍋底型のポテンシャルへの変化として現れている。

参考文献

- 1) 高良和武編; 実験物理学講座20「X線回折」, (1988) 共立出版
- 2) T. I. Chekmasova et al.; Phys. Status Solidi(a), 44 (1977) K155, 49 (1978) K185.
- 3) T. Nakamura et al.; Jpn. J. Appl. Phys., 18 (1979) 711.
- 4) V. Lemos et al.; Phys. Rev., B37 (1988) 2262.
- 5) K. Itoh et al.; Acta Cryst., B37 (1981) 664.
- 6) K. Hasebe et al.; Phys. Rev., B41 (1990) 6794.
- 7) Y. Shiroishi et al.; J. Phys. Soc. Jpn., 46 (1979) 148.
- 8) A. Kunishige et al.; J. Phys. Soc. Jp., 56 (1987) 3189.
- 9) K. Hasebe et al.; Ferroelectrics, 96 (1989) 63.