

水晶の $\alpha - \beta$ 相転移のX線による研究

名古屋大学図書	
和	1019008

郷 原 一 寿

報告番号

2 第 3358 号

目 次

第 1 章 序

1.1	はじめに -----	1
1.2	本論文の構成 -----	3

第 2 章 水晶の構造及び相転移研究の歴史

2.1	水晶の構造 -----	4
2.2	相転移研究の歴史 -----	6
2.2.1	X線回折 -----	6
2.2.2	中性子線回折 -----	9
2.2.3	電子顕微鏡観察 -----	10
2.2.4	光散乱 -----	10

第 3 章 実験法及び実験条件

3.1	実験法 -----	13
3.1.1	その場観察法 -----	14
3.1.1.1	ビジコンカメラを用いた TVシステムによるその場観察 ----	14
3.1.1.2	X-RAY EYEによるその場観察 ----	16
3.1.2	写真法 -----	18
3.1.3	カウンター法 -----	21
3.1.3.1	強度測定における回折条件 -----	21
3.1.3.2	二結晶法 -----	23
3.2	実験条件 -----	25
3.2.1	X線源 -----	25
3.2.2	試料 -----	27
3.2.3	電気炉 -----	29
3.2.4	温度制御 -----	31

第4章 実験結果及び解析

4.1	室温から800℃付近までのトボグラフ像による観察	33
4.1.1	広い温度領域に亘る現象	33
4.1.1.1	温度変化に伴うトボグラフ像の変化	33
4.1.1.2	試料内温度分布の解析	36
4.1.1.3	試料内歪み分布の解析	38
4.1.2	転移点近傍のトボグラフ像の変化	41
4.2	中間相	44
4.2.1	中間相の存在	45
4.2.1.1	Langトボグラフ法及び TVトボグラフ法による観察	45
4.2.1.2	相転移の熱力学的性格	50
4.2.1.3	Laueトボグラフ法による観察	53
4.2.2	インコメンシュレート相	56
4.2.2.1	衛星反射	56
4.2.2.2	衛星反射の解析	59
4.2.2.2.1	変調ベクトル	59
4.2.2.2.2	強度	64
4.2.2.3	中間相内での衛星反射の変化	67
4.2.3	衛星反射の温度依存性	69
4.2.3.1	Laue写真による観察	69
4.2.3.2	変調ベクトルのC面内での回転	71
4.2.4	マクロドメイン構造	76
4.2.4.1	衛星反射によるトボグラフ像(SI)	76
4.2.4.2	SIの解析	78
4.2.5	T _c 近傍の現象	80
4.2.5.1	LIのコントラスト	81
4.2.5.2	SIのコントラスト	85
4.2.6	階層的構造	88
4.3	中間相- α 相転移	91
4.4	強度測定	94
4.4.1	散漫散乱	95

4.4.2	衛星反射	-----	98
4.4.3	1 _q 状態の存在	-----	102
4.5	結晶の完全性の影響	-----	104
4.5.1	完全性の評価	-----	104
4.5.2	衛星反射の幅の広がり	-----	106

第5章 討論

5.1	他の実験との比較	-----	110
5.1.1	中性子線回折との比較	-----	110
5.1.2	電子顕微鏡観察との比較	-----	114
5.2	変調構造	-----	117
5.2.1	衛星反射に対する強度式	-----	117
5.2.2	実験結果との比較	-----	122
まとめ			----- 137
謝辞			----- 140
参考文献			----- 141

第 1 章 序

1.1 はじめに

地球上の岩石中には SiO_2 という化学成分をもったシリカ鉱物が最も大量に含まれている。シリカは簡単な物質であるが、温度・圧力などの条件の違いにより、結晶構造が異なり、数多くの同質多形が存在する。石英、鱗珪石 (tridymite)、クリストバル石 (cristobalite)、玉すい (chalcedony)、たんばく石 (opal) 等と呼ばれている鉱物はその代表的なものである。これら、シリカ相に関する結晶構造・物性等のデータは分類、整理されて多くの本 (Sosman¹⁾, Frondel²⁾) や総説 (Flörke³⁾) に記載されている。

石英の中である程度大きく、単結晶と考えられるものを特に水晶という (石英と水晶を区別しない文献もある)。水晶は歴史的にも人類にとって最も古くから馴染みの深い鉱物であり、有史以前から多くの人々に装飾品として親しまれていた。

1879年にCurie兄弟により、水晶の圧電性が発見され、1881年にはLipmannによって水晶の圧電効果、逆圧電効果が確認された。1921年にはCadyが圧電性に関連して水晶振動子を用いた発信器を発明し、それまで主に装飾品として愛用されてきた水晶が新たに電子通信用圧電材料として工業的応用面を持つに至った。今日でも、最も安定な周波数特性を持つ材料として広く実用に供されている。

水晶振動子として利用出来る水晶の産出は、日本においては皆無の

状態、長年にわたりブラジル産天然水晶に依存してきた。しかし、過度の採取により資源が枯渇し、第2次世界大戦中に水熱合成法が開発された。現在では、例えば水晶時計の基準クロック発生素子（水晶発振器）等の振動子用水晶を得るには、もっぱら人工水晶に頼っている状況にある。

水晶の育成には、オートクレーブと呼ばれる高温高压の育成炉の中で上下に温度差を設け、高温側（下）で原料を溶解し、対流により低温側（上）で溶質を種子結晶上に析出させる。この手法を水熱合成法と云う。現在では最適な育成条件、その制御方法が確立され、高品質の単結晶が工業的規模で量産されている。得られる人工結晶は、天然結晶に比べ双晶・気泡が少なく、外形も一様で、品質も安定している。振動子に適用した際の収率は天然結晶をはるかに上回っている。

水晶はこのように実用面で重要な材料である一方、結晶構造が単純であり、完全性が良いので、理学的研究材料としても古くから用いられている。即ち水晶は圧電現象、光学的現象、及び本研究で問題とする、相転移現象の基礎的研究にとって好個な物質である。

水晶が相転移を起こすことは、古く1889年に *le Châtelier* により発見されている⁴⁾。転移点は573℃であり、習慣上、転移点以下及び以上の相を α 相、 β 相と呼んでいる。また、 α 相には α_1 及び α_2 と呼ばれる同等な構造があり、 α_1 と α_2 が1つの結晶中に共存する場合はドフィネ双晶と呼ばれている。

著者等はこの双晶の形成過程を明らかにするため、X線回折トポグラフィ法によるその場観察をおこなった。この研究の途上で転移点近傍に回折強度の異常性を示す中間領域があることが明らかになり、以後相転移の研究に移行した。

元来、X線回折トポグラフ法は数 μm の位置分解能で、数 cm 程度の広い範囲に渡り実空間での回折像が得られる。また回折線の方位依存性、即ち逆空間での測定を利用すればフーリエ変換の操作で数 μm ～数 \AA の分解能で実空間の情報を得る事が可能である。即ち実空間と逆空間での観察を組み合わせることにより、数 \AA ～数 cm の広い範囲の情報が得られる。

本研究の目的は水晶の $\alpha - \beta$ 相転移に対して、超強力X線源と組み合わせた種々のX線回折法を新たに開発し、それを用いて相転移点近傍の現象を実験的に明らかにすることである。

1.2 本論文の構成

本論文は本章を含め5つの章から構成されている。第2章では水晶の構造及び本研究以前に行われた $\alpha - \beta$ 相転移研究の要点を述べる。第3章では本研究で用いた実験法及び実験条件について述べる。第4章では得られた実験結果及びそれに基づく解析結果を述べる。第5章では、本研究とほぼ並行して研究の進められた中性子回折実験及び電子顕微鏡による観察との比較検討を行う。そして、中間相の構造について考察する。

最後に、水晶の $\alpha - \beta$ 相転移に関し、本研究で明らかにし得た事柄をまとめ、現時点での問題点を明らかにする。

第 2 章

水晶の構造及び相転移研究の歴史

2.1 水晶の構造

水晶は摂氏 573 度で相転移を起こす。低温相は三方晶系（空間群 $P3_121$ (D_3^4) 又は $P3_221$ (D_3^6)），高温相は六方晶系（空間群 $P6_222$ (D_6^4) 又は $P6_422$ (D_6^5)）に属しそれぞれ α 相、 β 相と呼ばれている。

水晶の構造解析は、B r a g g（1913 年）の X 線による α 相の構造解析に始まり、以後多くの文献に報告されている^{5)、6)、7)、8)}。 α 相、 β 相の格子定数を、室温、600℃を例として下記に示す⁹⁾。

$$\text{室温； } a = 4.90 \text{ \AA} \quad , \quad c = 5.37 \text{ \AA}$$

$$600 \text{ }^\circ\text{C； } a = 5.01 \text{ \AA} \quad , \quad c = 5.47 \text{ \AA}$$

単位格子内の相対的原子位置を C 面に投影した図が図 2.1 である。単位格子内には 3 つの Si と 6 つの O を持つ。Si を中心に 4 つの O が四面体を作り，隣接する四面体同士が角にある一つの O を共有しながら C 軸方向に螺旋状に結合している。

図中，矢印は β 相から α 相への原子変位を示す。 α 相には C 軸に関して 180 度の回転操作で結び付けられる α_1 と α_2 がある。 α_1 と α_2 が 1 つの結晶中に共存する場合はドフィネ双晶と呼ばれる双晶結晶となる。

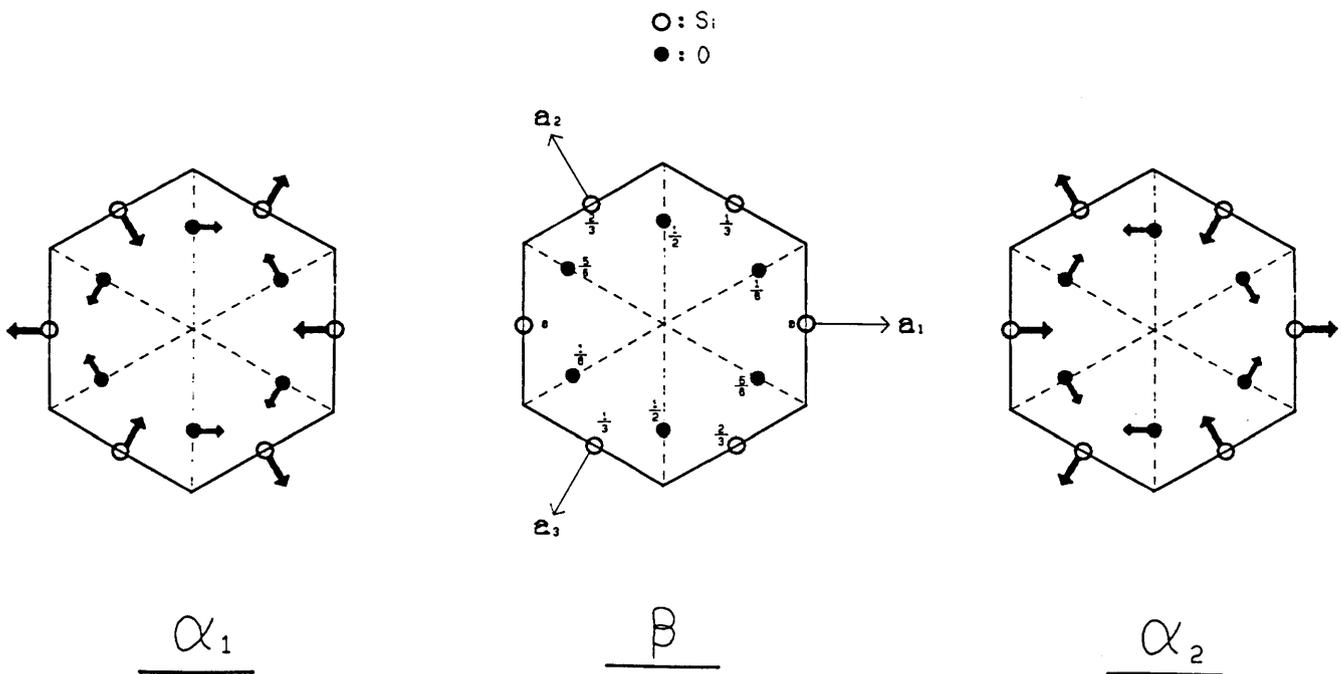


図 2 . 1 C 面内に投影した単位格子内の相対的原子位置
 (数字は C 軸方向の相対的な高さを示す)

2.2 相転移研究の歴史

水晶の $\alpha - \beta$ 相転移は1889年に *le Châtelier* により発見された⁴⁾。彼は格子定数の温度依存性を測定し、570℃付近を境にして低温側と高温側で格子定数の温度依存性に大きな差がある事を明らかにしたのである。以来、相転移に伴う物理量の変化については理論・実験両面から種々議論されて来ている。以下では水晶の $\alpha - \beta$ 相転移に関する研究の中、特に本研究に関係の深いものについて手法別に概観する。尚、本研究と平行して進められた研究については5.1で述べる。

2.2.1 X線回折

1933年、*Jay*は室温より730℃までの広い温度範囲に渡って格子定数を測定し、単位長さ当たりの伸び($\Delta d / d$)の温度依存性を求めた¹⁰⁾。 $\Delta d / d$ は温度の上昇と共に単調に増加するが、転移点近傍で急激に大きくなる。他方、 β 相側では殆ど一定であり、むしろ高温になるにつれて小さくなる(図2.2)。転移点では連続的に変化していると判断し、 $\alpha - \beta$ 相転移は2次転移であると結論した。

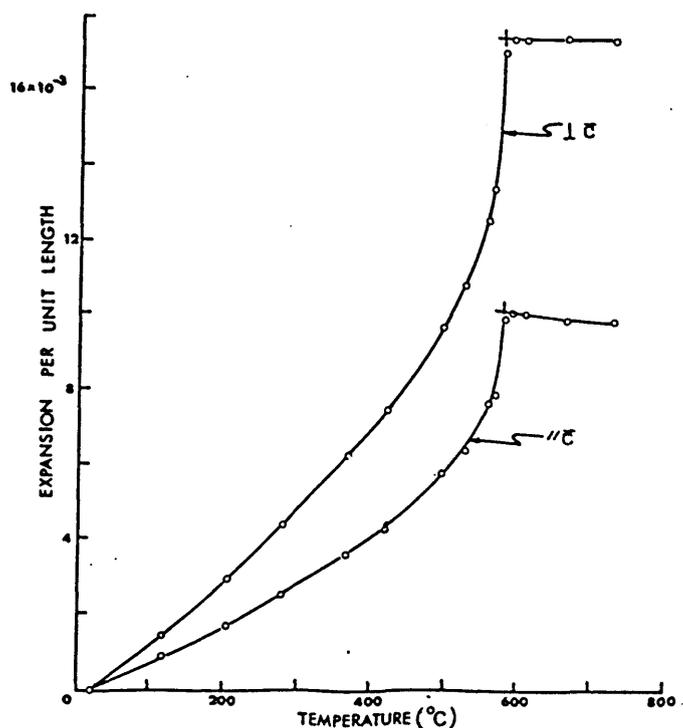


図2.2 単位長さ当たりの伸びの温度依存性 (*Jay*)

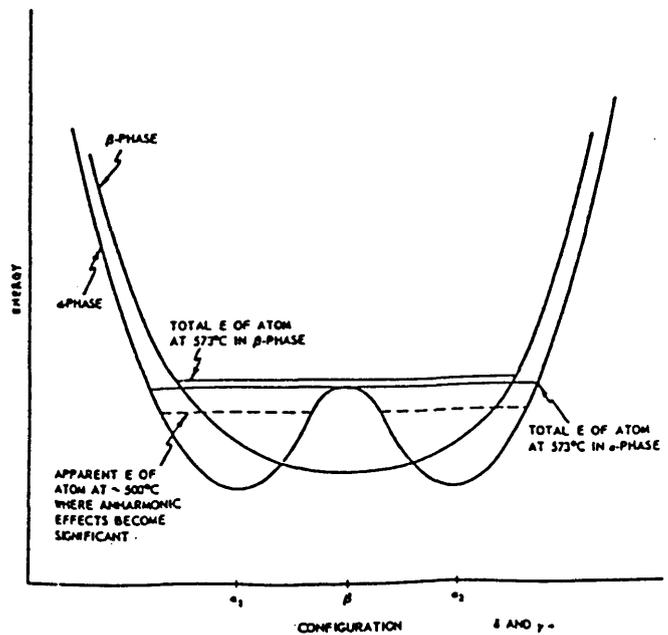
1962年、YoungはX線回折により詳細な構造解析を行い、各温度での α 相と β 相の構造を決定した⁶⁾。彼は β 相の構造について次の何れであるかに興味を持った。

- a. β 相は disorder の状態である。即ち β 相は α_1 と α_2 の時間及び空間的平均構造である。
- b. β 相は α 相より対称性の高い固有の構造を持つ。

解析の結果、 β 相はbの状態であると結論した。またこの結果と相転移とを考え合わせて、 $\alpha - \beta$ 相転移の機構に対して次のような定性的な説明を行った(図2.3)。

つまり、 α 相では位置エネルギーが α_1 と α_2 の位置に極小値を持つ Double minimum の状態にあり、 α_1 又は α_2 の構造を持っている。温度の上昇と共に α_1 又は α_2 の位置を中心に熱振動が大きくなる。一方ポテンシャルエネルギーの形も β 相の Single minimum の形に近づく。転移点はこの延長として α_1 、 α_2 、 β 相の構造に対するエネルギーが等しくなった温度である。

転移点を越えると位置エネルギーは Single minimum



Conceptual Plot of Configurational Potential Energy.

図2.3 Youngによる
 $\alpha - \beta$ 相転移の定性的な解釈

を持つ状態になる。

Y o u n g はさらに B r a g g 反射の回折強度の温度依存性を測定した結果、 α 相側の転移点近傍で強度の増大を観測した。彼はこれをもとにして、転移点直前で、 α_1 と α_2 の領域が急激に小さくなると推定し、云わゆる”マイクロ双晶 (M i c r o - t w i n)”モデルを提唱した。つまり”マイクロ双晶”の生成によりミクロスケールの格子歪みを生じ、消衰効果に起因して回折強度の急激な変化が起こると解釈した。しかし、彼の消衰効果に関する理解は不十分であり、”マイクロ双晶”の生成に結び付ける事は少々短絡的であると思われる。彼の実験では、中間相と α 相が一つの試料中に共存した状態で強度測定を行っていると考えられる。従って、後に4.2.1で述べるように回折強度の増加は α 相と中間相の構造の違いを緩和するために中間相側に生ずるマクロなスケールの格子歪みに依るものと推定される。

1974年、I n o u e 等はトボグラフ法により相転移近傍の研究を行った¹¹⁾。彼等は転移点近傍でトボグラフ像を繰り返し撮影し、1つのバルクの結晶で、 α 相 (β 相)中にどの様に転移が始まり β 相 (α 相)に移って行くかを詳細に観察した。その結果、Y o u n g の提唱したような”マイクロ双晶”の生成は見られないと報告している。因みに、彼等は静的観察に留まっていたため、中間相の存在は見出していない。また1枚のトボグラフ像を得るために10時間以上の露出時間を要しており、止むを得ない結果であると思われる。

1980年、F i l a t o v 等はデフラクトメータにより格子定数の測定を試みた¹²⁾。彼等は転移点近傍での測定を多数回繰り返し、格子定数に不連続性があると報告している。これから $\alpha - \beta$ 相転移は1次転移であると結論した。しかし、彼等の測定は温度刻みが粗いこと

($\sim 2^\circ\text{C}$ 程度)から、”格子定数の不連続性”については疑問な点が多い。

これ等の他にArnold (1965)¹³⁾、Comes (1970)¹⁴⁾及びBaueer (1971)¹⁵⁾等はX線散漫散乱について実験を行っている。散漫散乱の強度に、温度依存性があるものと無いものが存在する点ではどの実験結果も一致しているが、データの解釈については統一的な結論を得ていない。当時の研究は、本研究で用いた高分解能Laue法に比して著しく角度分解能が悪く、衛星反射の観察は行っていない。

2.2.2 中性子線回折

1970年、Axe等は3軸分光器により β 相での非弾性中性子線散乱の研究を行った¹⁶⁾。その結果、或る種の光学的格子振動モードの周波数に温度依存性があることを見いだした。このモードはブリルアンゾーンセンターの近くで周波数が低くなり、不安定になる。また臨界散乱強度は $(T - T_c)^{-1}$ で発散すると報告している。ここで T_c は転移点 573°C から 10°C 低い温度であると推定している。また、周波数の温度依存性をもつモードを、 β 相から α 相への原子変位を示す β 相の B_1 モード(5.2.2参照)と見なすと、実験データを説明できると報告している。しかし、測定温度は 600°C 以上であり、実験データの誤差が大きいため、ソフト化している格子振動モードが B_1 モードであるという結論には無理があると思われる。

1981年、Wright等は中性子線回折により α 相と β 相の構造解析を行った⁸⁾。彼等は β 相の温度領域で α 相の対称性が見られるという散漫散乱によるArnoldの報告¹³⁾や、 β 相の構造が α_1

と α_2 の時間平均であるとした T e n d e l o o 等の電子顕微鏡による直接観察による報告¹⁷⁾に刺激されて研究を行った。解析の結果、Y o u n g の結論に反して、 β 相は d i s o r d e r 状態であると結論している。

2.2.3 電子顕微鏡

1975年、1976年、T e n d e l o o 等は転移点近傍の水晶を電顕で観察した結果、3角形格子状パターンを見出した^{17)、18)}。当時は転移点近傍での構造に2つのモデルがあった。1つは α 相と β 相の混在した構造、もう1つはY o u n g の提唱した α_1 と α_2 のマイクロ双晶構造である。T e n d e l o o 等は十分大きな3角形のコントラストが α_1 と α_2 の構造因子を反映した強度分布を示すことから、マイクロ双晶であると結論した。

さらに β 相の構造にも言及しており、 β 相はマイクロ双晶が格子サイズで実現している構造で、 α_1 と α_2 の時間平均の d i s o r d e r 状態であるとしている。これは3角形のパターンが高温になるにつれてサイズが小さくなること及び電顕下での観察像がぼやけることから類推している。この時点では3角形格子状パターンは $\alpha \leftrightarrow \beta$ 相転移点近傍での過渡的状态であると見なしている(但し、後に主張を変更している)。

2.2.4 光散乱

1956年、Y a k o v l e v 等は水銀灯を使って15℃から600℃までの広い範囲に渡って光散乱強度の測定を行った¹⁹⁾。その結果、T c 近傍で散乱強度が急激に増加することを観察した。また写真撮影

により試料の2次元像を得て、 $\alpha - \beta$ 相の境界で帯状(" m i s t b a n d " と記述している)の強い強度領域が存在することを見出ししている。またこの領域は温度の上昇、下降に伴い可逆的に変化すると報告している。彼等は、この現象が固体・液体・気体三相の臨界点近傍で観察される強い散乱光と類似しているため、この散乱光を " c r y t i c a l o p a l e s c e n c e " と呼んだ。

1958年GinzburgとLevanjukはLandauの2次相転移理論と、熱力学的なゆらぎに関する理論とを適用して、Yakovlev等の得た転移点近傍での散乱光強度を説明した²⁰⁾。即ち、水晶の $\alpha - \beta$ 相転移近傍の強い散乱光はオーダパラメータのゆらぎが発散することに起因すると結論した。

1968年Shapiro等は水晶についてブリルアン散乱、ラマン散乱及びレーリー散乱の強度分布を観察した²¹⁾。その結果、Yakovlev等の結論に反して、転移点近傍で見られる散乱光の増加はゆらぎに因るような、動的な現象ではなく、静的な実体からの散乱光であると報告している。彼等は、この原因として、ドフィネ双晶のサイズが小さくなった"マイクロ双晶"(Young)が考えられるとしている。また、強度の温度依存性を測定した結果、履歴現象があることを明らかにし、相転移は2次転移ではなく、1次転移であると結論している。

1977年Dolino等はHe-Neレーザーの一次、二次高調波による小角散乱強度の測定を転移点近傍で行った²²⁾。その結果、散乱強度を増加させている散乱体はC軸方向に伸びている事を結論し、やはり散乱現象がドフィネ双晶に関係していると考えた。

1979年Dolinoはさらに実験を進めた結果、 T_c 近傍で α

相と β 相の間に2種類の領域が2mm程度の幅で存在することを指摘した²³⁾。彼は β 相側の領域は α 相と β 相が混在しており、 α 相側の領域は $\alpha_1 \cdot \alpha_2$ が混在した”マイクロ双晶”であると説明した。

1979年Shigenari等は T_c 近傍での散乱光(”opalescence”)の波長スペクトル及び強度について詳細な実験を行った²⁴⁾。光子相関法を用いて、時間相関を測定し1Hz~50MHzの時間領域では無相関であることを確認した。これはShapiroと同じく T_c 近傍での散乱光が静的な現象である事を示している。又、散乱を起こす実体は一種のドメイン壁であろうと推測した。

1980年Dolinoは散乱光の角度依存性を測定し T_c 近傍の領域にはサイズの異なる2種類の散乱体(これはShigenari(1980年)も確認している²⁵⁾)があり、 α 相側は1 μ m程度、 β 相側は10 μ m程度であると報告している²⁶⁾。

これらの他にLandau流の現象論による理論的取り扱いもいくつか提出されている^{27)、28)、29)}。中でも1979年AslanianとLevanjukの報告は注目に値する。彼らはTendeloo等が電子顕微鏡で観察した3角形の構造と、Dolino等が光散乱で得た数 μ mの散乱体は変調構造の周期を反映するものでインコメンシュレート相の存在を示唆していると指摘した。しかし、実験的には大きく異なるサイズの現象を結び付けるものはなく、ましてや”相”の存在を明らかにしたものもなかった。

以上見て来た如く、水晶の $\alpha \leftrightarrow \beta$ 相転移は、発見の歴史は古いにも拘らず、詳細な点では混沌とした状況にあった。

第 3 章 実 験 法 及 び 実 験 条 件

3.1 実 験 法

図 3.1 に回折実験の配置を示す。試料直前のスリットは入れ替えが可能であり、図に示すように各種の実験を行う事が出来る。以下ではそれぞれの実験法について説明する。

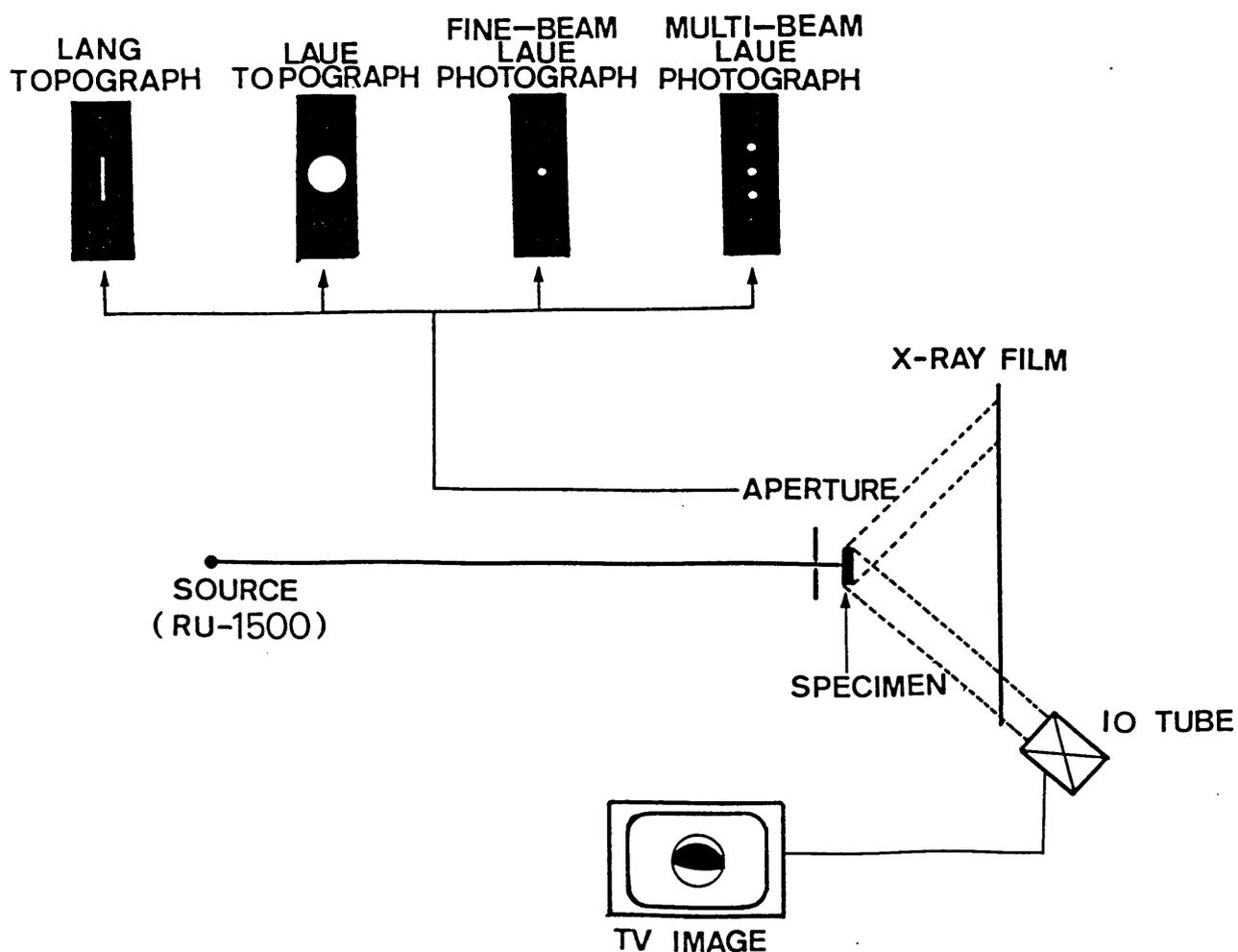


図 3.1 実 験 配 置

3.1.1 その場観察法

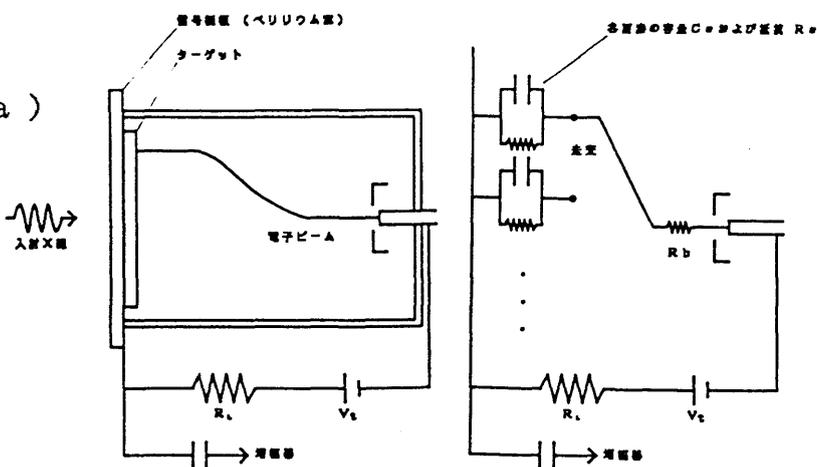
3.1.1.1 ビジコンカメラを用いたTVシステムによるその場観察

始めにビジコンカメラについて説明を加える。光導電性の物質を利用して、光を電気信号に変換し、二次元像を得る装置をビジコンカメラと呼ぶ。X線領域では光導電性物質として、酸化鉛およびシリコンが用いられている。主

要部分の構造、およびその等価回路を図3.2(a)、(b)に示す。C_eとR_eは各画素の有効容量と有効抵抗を表す。走査電子ビームが各画素を照射すると、コンデンサに

C_e × V_tの電荷を蓄積する。ここでV_tは電子銃に対するターゲットの電圧である。蓄積された電荷は次に走査電子ビームが来るまでの時間(1/30秒)に画素に入射するX線の強度に比例して減少する。この電荷は次に来る走査電子ビームにより補充されるが、補充する電流は負荷抵抗R_Lを通して流れ、R_Lの両端にかかる電圧が画素からの映像信号となる。

図3.2(a) 主要部の構造図



(a) 主要部の構造図 (b) 等価回路

図3.2 ビジコンカメラ

ここでV_tは電子銃に対するターゲットの電圧である。蓄積された電荷は次に走査電子ビームが来るまでの時間(1/30秒)に画素に入射するX線の強度に比例して減少する。この電荷は次に来る走査電子ビームにより補充されるが、補充する電流は負荷抵抗R_Lを通して流れ、R_Lの両端にかかる電圧が画素からの映像信号となる。

従ってビジコンのX線強度に対する時間分解能は1/30秒であり、位置分解能は電子ビームの大きさで決まる。本研究で用いたビジコン管では25μmであった。この映像信号を用いてTVスクリーン上で回折像をその場観察した。

次にこのビジコンを用いて回折像を観察する実際的事柄について述べる。特性 X 線を用いた場合、静止した完全結晶に対する回折像は線源の横幅（ $\sim 1\text{mm}$ ）と同じ幅を持つ細長い回折線である。結晶が乱れている場合には、入射線の広がり範囲で横幅が広くなったり、場合によっては回折線が湾曲することもある。いずれにしても、結晶の狭い領域しか観察されない。結晶の広い領域を観察するには以下の 2 つの方法がある。

a. 回転結晶法³⁰⁾

この場合には特性 X 線を用いる。結晶を回転させることで、回折条件を満たす場所を移動し、回折像を電氣的に逐次記憶して最終的に広い範囲（ $7\times 7\text{mm}$ ）の合成画像として表示させることが出来る。位置分解能は $100\mu\text{m}$ 程度、時間分解能は数十秒程度である。

b. Laue トポグラフ法

この場合には連続 X 線を用いる。特に転移点近傍では回折強度が極めて強くなり、ビジコンカメラでのその場観察が可能であった。a のように結晶を回転する必要がないため時間分解能は $1/30$ 秒である。位置分解能は $100\sim 200\mu$ 程度であった。

a 及び b の場合、TV 画像を直接観察する以外に、画像をビデオテープレコーダーにより記録し、再生して観察した。トポグラフ像の急激な変化を調べるには、再生画面を写真機で $0.5\sim 1$ 秒毎に連写し、一連の写真を解析した。

3.1.1.2 X-RAY EYEによるその場観察

ビジコンカメラは分解能の点で優れているが、感度はそれ程高くない。この難点を補うためX-RAY EYE（商品名）による観察も行った。

図3.3に原理図を示す。

入射X線は蛍光板により可視光線に変換され、更にフォトカソードで光電子に変換される。フォトカソードとアノードの間には適当な電圧が加えられており、各光電子は加速されてチャンネルプレートに入射する。

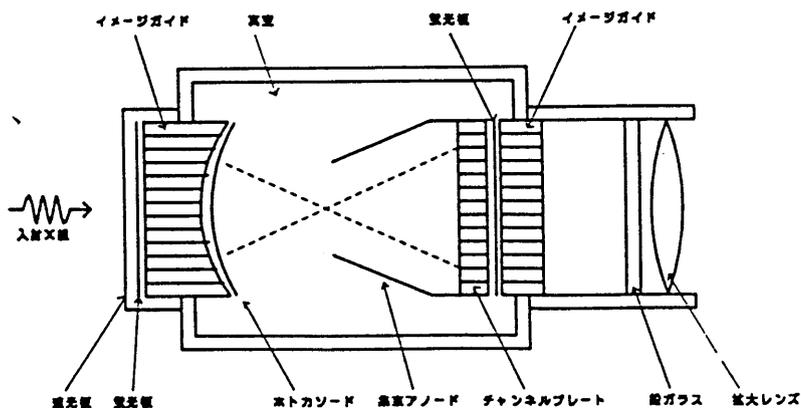


図3.3 X-RAY EYE

この際、光電子像は倒立して結像される。チャンネルプレートは内径 $10\mu\text{m}$ 程度の特殊ガラス製の毛細管を多数束ねて板状にしたものである。細管の内壁は二次電子放出率が高い物質で被覆されている。真空中でチャンネルプレートの両端に数KV程度の電圧を加えて電子を加速する。このようにするとチャンネルプレートは電子増倍管の作用を持つ。増倍された電子は近接して置かれた蛍光板に入射し、最初の蛍光板上の像に比べ、数万倍の輝度を持つ像が得られる。この像はイメージガイドを通して目視観察が可能である。位置分解能は約 $75\mu\text{m}$ であった。

X-RAY EYEはビジコンカメラに比べて分解能は劣っている

が、感度は2桁以上高く、本研究では主に以下の四つの目的に使用した。

- 1) Laue 斑点のその場観察
(主に結晶の方位を調節するため)
- 2) Laue トポグラフ像のその場観察
- 3) 衛星反射のその場観察
- 4) 衛星反射による像のその場観察

3.1.2 写真法

本研究では種々の写真法が使用されているので、各々について説明を加える（図3.1参照）。

a. Fine-Beam Laue法

よく知られているように、Laue法は連続X線を用い、固定した試料の各種網平面からの回折斑点を同時に記録するものである。通常の装置では角度分解能は 1° 程度である。本実験では、小さな開口（ $\sim 50\mu\text{m}$ ）を持った遮蔽板を用いて入射線を細く絞り、かつ試料からフィルムまでの距離を長くすることによって（ $\sim 60\text{cm}$ ）角度分解能を高めた（ $< 3^\circ$ ）。この手法により、通常のLaue斑点の近傍に現れる衛星反射を観察することが出来た。

この方法では露出時間を長くする必要があり、超強力X線源を用いても、極端な場合には20時間以上の露出時間が必要であった。

b. 多重ビームLaue法

複数の開口を持った遮蔽板が用いられた。この方法は、一つの試料を用いて異なる位置からのLaue写真を同時に撮り、比較するとき用いられた（4.2.2.3参照）。また、この方法の変形として細長いスリットを用いるLaue法も有効であった。

c. Langトポグラフ法

垂直方向に細長いスリットを用い、特性X線（ $K\alpha$ 線）の回折線を得る。次に試料と写真乾板を往復運動させ、試料全体からの回折像を一枚の乾板上に記録する。これをLang法と呼ぶ³¹⁾。本実験では主

に $AgK\alpha_1$ が用いられ、トポグラフ像は原子核乾板に記録された。露出時間は数分である。垂直、水平方向の位置分解能は各々 $20 \sim 30 \mu m$ 、 $1 \sim 3 \mu m$ 程度であり、特に位置分解能が高いトポグラフ像を得る為に用いた。

d. L a u e トポグラフ法

L a u e 斑点が分離出来る程度で、且つ広い開口を持つ遮蔽板を用いると、各斑点はトポグラフ法の場合と同じく回折強度の位置的情報を与える。この手法をL a u e トポグラフ法と呼ぶ。本実験ではA g 又はC u ターゲットからの連続X線が使用された。試料による特性線の吸収のために、C u ターゲットを用いた場合はほぼ連続X線のみによる写真が得られ、A g の場合に比べ像の解析が容易であった。

像の位置分解能は $50 \mu m$ 程度であった。露出時間はX線フィルムを用いた場合には数分で充分であった。この方法により得られる写真は異なる網平面によるトポグラフ像が同一実験条件で同時に得られるという特徴がある。また、L a n g 法の場合と異なり、結晶を動かす必要がない。

e. 重ね合わせ写真法

d のL a u e トポグラフ像を撮影した後に、小さい開口を挿入して回折線を重ね合わせて撮影するものである。これによって開口を通るX線の試料上の位置を同定し、且つ記録する事ができる(4.2.2.3 参照)。

実際の実験ではL a u e 法 (a , b) およびトポグラフ法 (c , d)

を組み合わせる事により、実空間の情報と逆空間の情報を同時にまた短時間で得ることが出来た。特に e の方法によって、試料の何れの位置から衛星反射が与えられるかを記録に留める事ができた。

3.1.3 カウンター法

3.1.3.1 強度測定における回折条件

(01·1) の場合

散漫散乱及び衛星反射強度を定量的に知る為、カウンター法による強度測定を行った。2軸デフラクトメータにパルスモーターを取り付けて結晶を回転した。パルスモーター及びスケーラはコンピュータに接続されており、自動測定が可能である。最小送り角は1"であり、定量的な議論には十分な精度であった。

強度測定に際してはトポグラフ像により、測定している場所を確認した。又、測定中は温度も同時に記録し、温度変動が±0.1 K以内であることを確かめた。

図3.4は逆空間を用いて回折条件を示したものである。紙面は入射ビームと逆格子ベクトル \mathbf{g} により定義される平面である(以降R面と呼ぶ)。結晶はR面と垂直な軸の回りに回転させた。この回転を ω -回転と呼ぶ。

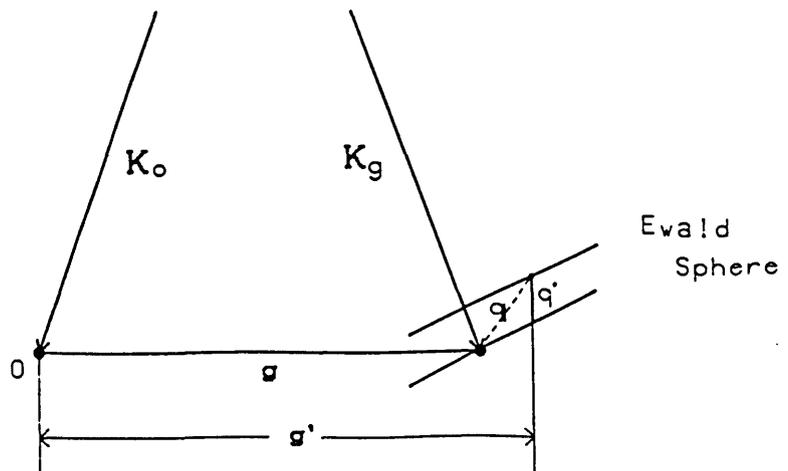


図3.4 逆空間での回折条件

ω -回転においてはBragg反射(\mathbf{g})から衛星反射(\mathbf{q})までの角度は

$$\theta(q) - \theta_B = (q^{\sim} / g^{\sim}) - (q / g) G(q, g) \quad \text{--- (3.1)}$$

と書くことができる。ここで、 θ_B はBragg角、 q^{\sim} 及び g^{\sim} は図に定義された量であり、 $G(q, g)$ は幾何学的因子で、特に本研究で重点的に測定した(011)反射の場合は次の表式を持つ。

$$G(q, g) = [\sin \phi_0 - \cos \phi_0 (\sin \delta + \cos \delta \tan \theta_B)] \times [1 + (q / g) \cos \phi_0 \cos \delta]^{-1} \quad \text{--- (3.2)}$$

ここで ϕ_0 はC面内で h_2 と q とのなす角度、 δ はC面と q とのなす角度である。

3.1.3.2 二結晶法

本研究に於ては相転移と結晶の完全性について研究を行った(4.5参照)。その際、結晶の完全性を評価する1つの方法として、二結晶法を用いた。二結晶法とは完全性の良い第一結晶でBragg反射したX線を第二結晶(試料)に入射させ、試料結晶を回転させてロッキング曲線を得るものである。二結晶法には(+, -)配置と(+, +)配置があり、前者ではBragg反射によってX線の回折する向きが第一結晶と第二結晶で逆であり、後者では同じである。本研究では(+, -)配置で第一結晶として第二結晶(試料)と同じ結晶の同じ格子面を用いた。この方法は特に(+, -)平行配置法と呼ばれ、結晶の完全性を調べる標準的手法である。即ち、完全結晶のロッキング曲線に対する理論式が求められており、実験で得られた曲線と理論曲線とを比較することにより、試料結晶の完全性を定量的に議論することが出来る。

図3.5に実験に使用した装置の概略図を示す。X線源は50kV、10mAの出力で、銀ターゲットを用いた。第一結晶は、あらかじめ

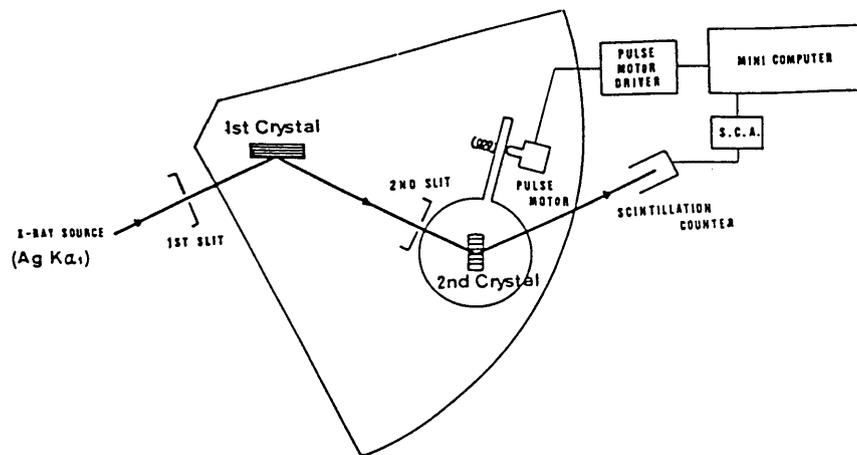


図3.5 二結晶回折装置

完全性を評価し、歪みの少ない場所を選んで使用した。第二結晶の回転はパルスモーターにより駆動した。最小送り角度は 0.02° であった。パルスモーター及び

スケーラーはコンピュータに接続されており自動測定が可能である。尚、システム全体をビニールテントで囲み、±0.5 K程度の温度制御を行った。

本実験では、ロッキング曲線の半定量的議論にとどめ、ロッキング曲線の半値幅のみを問題にする。平面波理論によると、完全に単色かつ平行なX線源が完全結晶に入射した場合は、吸収を無視すれば単一結晶の反射曲線の半値幅は次のように表せる。

$$\Delta \odot = (2 \lambda^2 r_c / \pi v) \cdot (|F_g| / \sin 2 \theta_B) \quad \text{--- (3.3)}$$

- λ : 波長
- v : 基本単位格子の体積
- r_c : 電子の古典半径
- θ_B : B r a g g 角
- F_g : 結晶構造因子

個々の結晶の反射曲線をG a u s s型と仮定すれば観測されるロッキング曲線の半値幅は単一結晶の反射曲線の $\sqrt{2} \approx 1.4$ 倍である。この近似を用いれば、半値幅の理論値は

$$\Delta \odot = 1.96 \times 10^{-7} \times (|F_g| / \sin 2 \theta_B) \quad \text{--- (3.4)}$$

と与えられる。波長は銀のK α_1 線を用いたので $\lambda = 0.559 \text{ \AA}$ とした。これを実験値と比較して、試料の完全性が評価出来る。

3.2 実験条件

3.2.1 X線源

a. 回転対陰極 X線源

発生装置はRU-1500と呼ばれ、1977年以来理学電気(株)と名古屋大学との共同開発により運転・維持されて来たものである。通常は50~55 kV、1200~1300 mAで運転されている。技術的詳細は名古屋大学超強力X線実験施設の年間報告書に、山本・加藤(1978~1981)、安田(1982~)により記されている。焦点サイズは有効面積にして $1 \times 1 \text{ mm}^2$ である。対陰極としては銀及び銅が用意されている。本研究では特性X線を使用する実験においては結晶による吸収の少ない銀、白色X線の場合は逆に特性X線に対して吸収の大きい銅を主に用いた。

b. 放射光 X線源

X線源としての詳しい報告は高エネルギー物理学研究所放射光実験施設の"PHOTON FACTORY ACTIVITY REPORT"(1982~)に記されている。ここではRU-1500との比較をする。モニター電流が約70 mAの場合(インサクションデバイス無し)、RU-1500の白色線の200~300倍、特性線の1~10倍の強度と見積られる。何れもトポグラフ像を撮るための露出時間をもとに算出した。

実験中、相転移点温度の移動から、単色化を行わない場合、放射光X線照射のため試料の温度が約250 K上昇することがわかった。このためカバーガラス(1 mm×5枚)を試料の前に置いて実験を行った。このことは一般に放射光X線源を使用するに当たって入射ビーム

自身の試料に及ぼす影響を考慮することが必要であることを示している。

3.2.2 試料

試料の選択に当たって、次に述べる理由から結晶の完全性については特に留意した。第一にX線回折強度は完全性に対して非常に敏感であること、第二に結晶の完全性が悪ければ相転移の本質的な特徴が現れないと考えられるからである。これまでの相転移の研究に於ては実験に使用される結晶の完全性に対する評価が充分行われていない。

本研究ではトポグラフ像に依り結晶の完全性を評価しつつ研究を進めた。現在では天然水晶に比べて一般的には人工水晶の方が均一性及び板状欠陥が殆どない点で完全性が良いと考えられている。本研究では金石社(株)により提供された人工水晶を用いた。図3.6は水熱合成法により人工的に育成された結晶の見取図である。これは、Y軸方向に細長い角柱を種結晶(Seed crystal)として成長させたものである。X, Y, Z軸に垂直に各々X板、Y板、Z板を切り出し厚さ約1mmに機械研磨し、フッ化水素酸溶液中で表面をエッチングして試料とした。

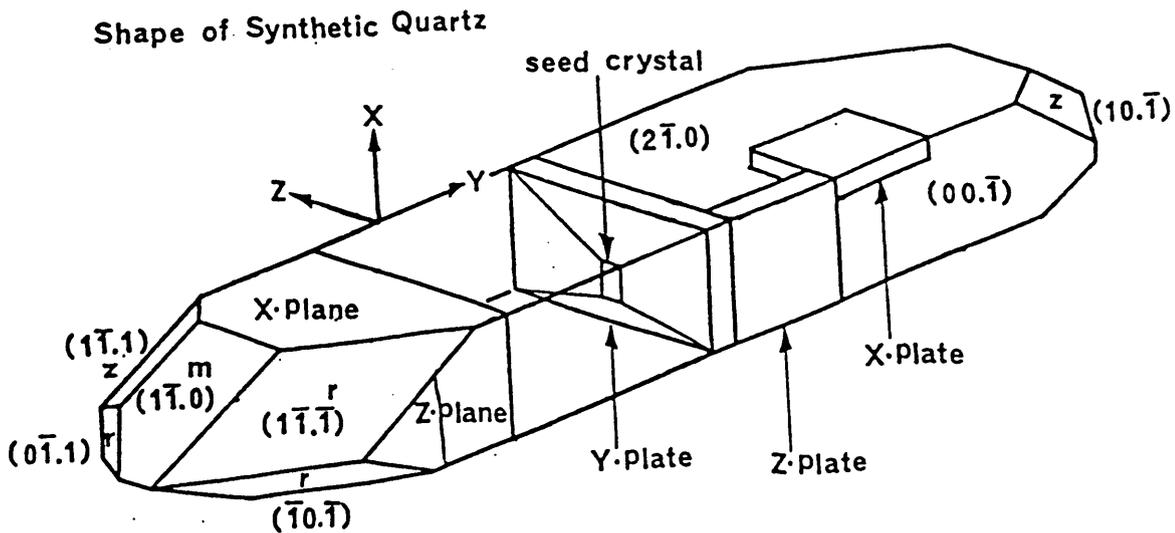


図3.6 人工水晶の外形図

結晶中には図3.7に示すように4つのセクター（成長領域）が存在する。セクター毎に完全性が異なるが、特に-Xセクターは転位密度が高いこと、熱処理によって完全性が悪くなることが知られている。後者についてはIwasakiが詳細な研究を行っており、OH基が高温で分解し水分子の泡を作るため格子歪みを引き起こすと結論している³²⁾。

試料形状に関しても特に注意を払った。初期の研究では長方形の試料を用いたが、この場合、試料の4つの角から殆ど同時に相転移が起こり始めるためトポグラフ像が複雑になる。そこで後では超音波加工機により直径7mmの円形に整形して転移点近傍の観察を行った。この事は次節で述べる電気炉の形状にも関係する。

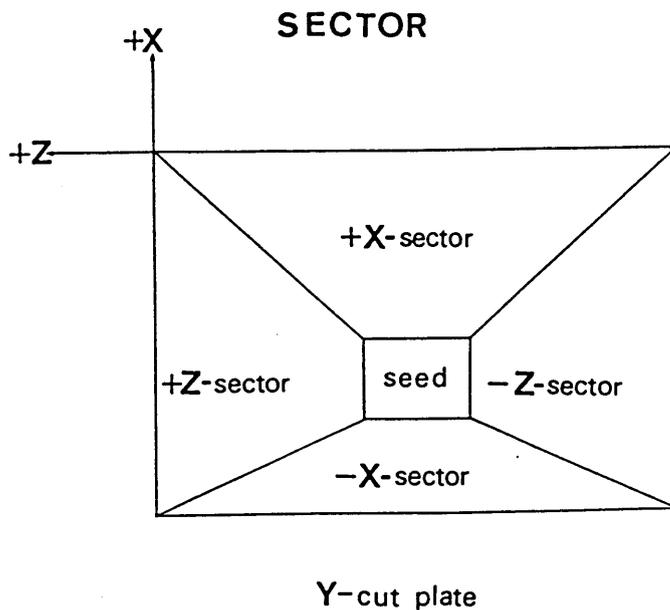


図3.7 結晶中の成長領域

3.2.3 電気炉

用いた電気炉を図3.8に示す。これは名古屋大学工学部金属学科の井村研究室において西野氏を中心にして、高温で試料に応力を加えながらその場観察を行うために開発された電気炉を更に改良したものである。セラミックス製の管にCr-Ni線を巻き付けてヒーターとした。炉内はロータリーポンプで 10^{-2} Torr程度の真空に保った。真空度はガイスラー管で確認した。炉壁は1次冷却水により水冷を行った。窓材は1mm厚のベリリウムを用いた。以下試

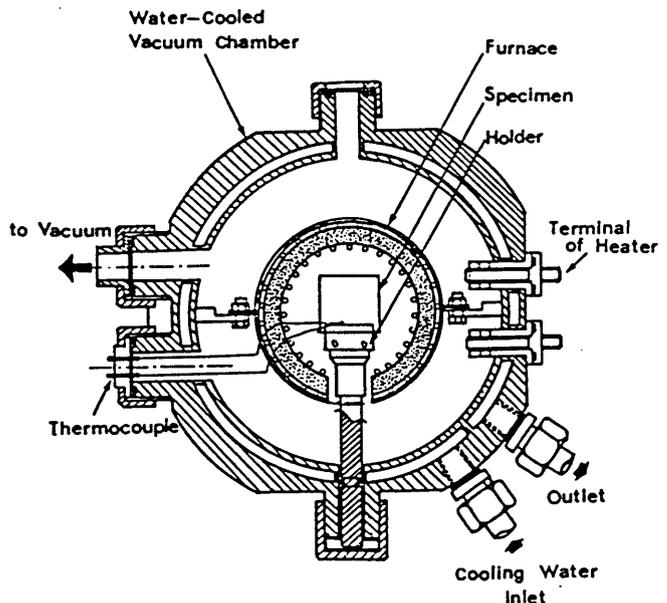


図3.8 電気炉

料内の温度勾配が大きい場合と小さい場合に分けて記す。

a. 温度勾配が大きい場合 (10 K/cm 程度)

加熱方法より分かるように試料の周辺は中心部に比べて温度が高い。一箇所から相転移を開始させるために一軸方向の温度分布が好ましい。これは補助ヒーターの使用、あるいは炉内で試料の位置を調節することにより実現できた。温度測定はアルメロクロメル(Ar-Cr)熱電対を用い、歪みを避けるために試料から離して取り付けた。このため測定温度は試料そのものの温度に比べて20K程度高い温度を示

した。しかしテレビ画面上のその場観察により、転移の開始点は場所も温度も容易に判断する事ができた。試料内の温度勾配は 10 K/cm 程度であると考えられる（4.2.1 参照）。

b. 温度勾配が小さい場合（ 0.1 K/cm 程度）

定量的な測定を行うために試料内の温度勾配を出来る限り小さくする工夫をした。

用いた試料ホルダーを図3.9に示す。即ち、試料を高温で熱伝導率の大きいベリリウムで二重に挟み、更に回りを銅のブロックで囲んだ構造をしている。

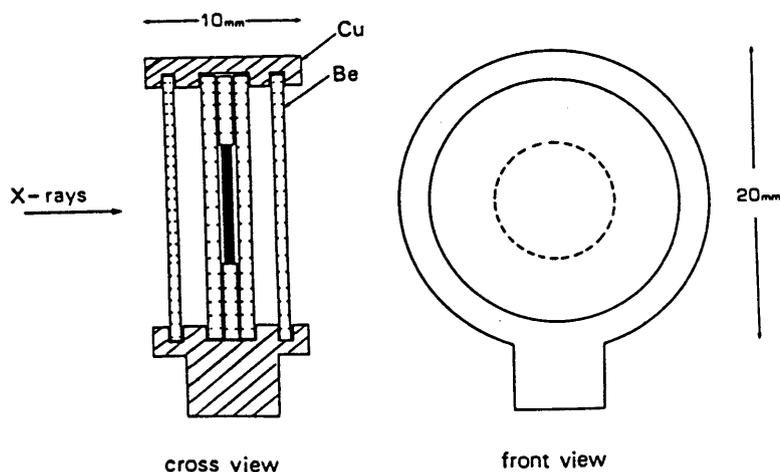


図3.9 試料内温度勾配を小さくするための試料ホルダー

熱電対はモニター用と温度制御用を分けて銅ブロックの上下に埋め込んだ。これ等により温度勾配 0.1 K/cm 以下、温度変動 0.1 K/hour 以下に押さえることが出来た。試料内の温度勾配は衛星反射によるトポグラフ像の解析により（4.2.4.1 参照）、また温度変動はモニター用熱電対による測定（次節3.2.4 参照）から直接知る事が出来た。

3.2.4 温度制御

温度制御にはアナログ式PID温度コントローラーを用いた。これは熱電対により温度を測定し、設定温度に近づくように、自動制御で一般に用いられているPID制御方式に従って、ヒーターに加える電圧を調整する装置である。

熱電対にはAr-Crのシース型熱電対を用いた。これは図3.10に示すように、熱電対の回りを耐熱絶縁性の高い酸化マグネシウム

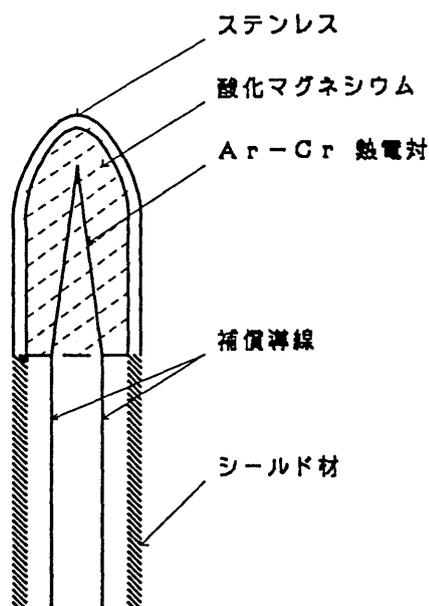


図3.10 シース型熱電対

で覆い、保護材のステンレスの中に密封し、さらに補償導線をシールド材で被覆したものである。シース熱電対は次の2つの大きな利点を持っている。

- 1) 熱電対が絶縁されており、ヒーター又は電気炉壁に接触しても安全である。
- 2) 熱電対の補償導線はシールド材により被覆されており、電氣的ノイズの影響を受けにくい。

電気炉内の温度をモニターする為、温度制御用のものとは独立にモニター用熱電対を試料の近くに取り付けた。

図 3.1.1 は炉内温度を制御してモニター用熱電対により測定したものである。これから分かるように温度変動は 0.1 K/hour 以下であった。実験に際しては必ず温度も同時に測定し、温度変動がこの程度以下であることを確認した。

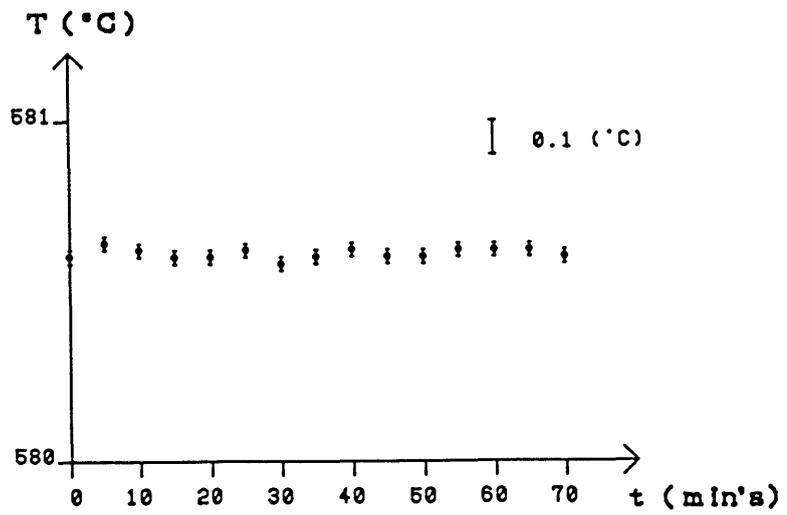


図 3.1.1 電気炉内の温度安定性

第 4 章

実験結果及び解析

4.1 室温から 800℃ 付近までのトポグラフ像による観察

4.1.1 広い温度領域に亘る現象

4.1.1.1 温度変化に伴うトポグラフ像の変化

ここでは試料温度を常温より 800℃ まで変化させた場合の“温度変化に伴う現象”について記述する。“転移点近傍の現象”については 4.1.2 で詳細に述べる。何れの場合も試料としては双晶のないものを用いた。転移点 (T_c) は回折強度の急激な変化により容易に判断出来た。

a. 一般的な現象

一旦、温度を T_c 以上に上げ、再び T_c 以下に下げると必ずドフィネ双晶が形成される。双晶境界の位置と形状は常温より ($T_c - 10$) K 程度の間では殆ど変化しないが、 T_c に近付くと不規則なジグザグ状の境界に変わる。この温度範囲では温度変化に伴う双晶境界の移動が見られ、温度を一定に保てば、ほぼ静止する。一方、双晶境界のコントラストは ($T_c - 20$) K 程度から T_c にかけて著しく変化する。反射ベクトルによっては白黒のハッキリしたコントラストが境界に沿ってみられた。このことは T_c の近くで双晶境界に歪みが蓄積される事を示している。

温度上昇に伴うもう一つの現象は結晶の中心の帯状部分を除いて回折強度が強くなることである。写真 4.1 はその典型的な例である。強度の弱い帯状領域は一般に反射ベクトル g に垂直である。この領域は

T_c に近付くにつれて徐々に細くなる。温度分布が不均一と思われる場合には非対称図形を示すが、基本的には中心線に対し左右対称である。 T_c 以上では双晶境界は消え、同時に上記の白黒のコントラストは極めて弱くなり、結晶全体が室温の場合と同じ様にほぼ一様な弱い強度になる。

この現象の解釈については次節で改めて述べるが、 α 相では T_c 近傍で結晶全体に互り歪みが蓄積されるが、 β 相では歪みが殆ど解消されることを示している。試料を室温まで下げると双晶境界に特有な干渉縞が観察された。これは結晶の完全性が可逆的に回復する事を示している³³⁾。

b. - X セクター

- X セクター (図 3.7 参照) は上記の一般的現象とはかなり異なる様相を示す (写真 4.1 で試料の左側)。即ち、 $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ で強度が徐々に強くなる。特に 800°C 程度にすると試料によっては1時間程で飽和に達する。この現象は不可逆的で常温まで温度を下げて強度は下がらない。これは I w a s a k i の観察結果³²⁾とほぼ一致し、人工水晶に特有な現象である。即ち、- X セクターは加熱により結晶の完全性が悪くなる。この現象があるため、- X セクターは転移点近傍の現象を研究するには不適當である。

Y-CUT PLATE
(exposure time 3-10 min's)

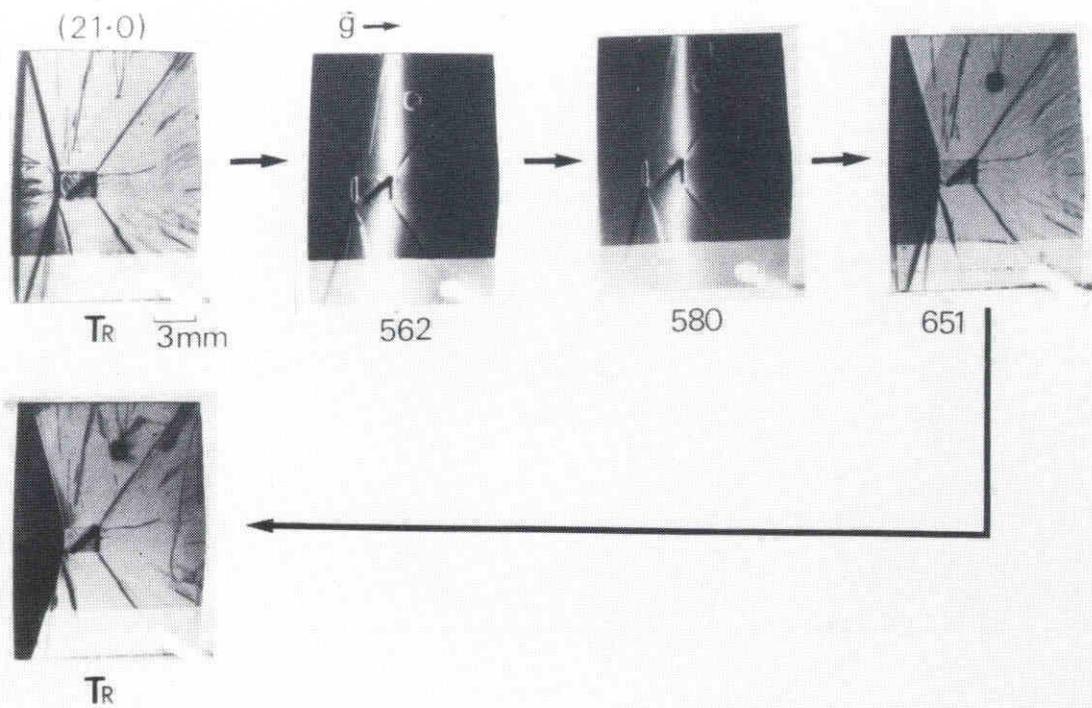


写真4.1 広い温度領域に亙るトポグラフ像の変化 (Y板)

4.1.1.2 試料内温度分布の解析

ここでは試料内温度分布について考察する。電気炉の特性により、熱は試料のへりから伝わり、試料表面から逃げて行くと考えられる。そこで次のように仮定する（図4.1）。

1. 試料は正方形で、無限に薄い結晶である。
2. へりから単位時間あたり一定の熱量が供給され、結晶表面から単位時間・単位面積あたり一定の熱量が失われる。
3. へりの温度は一定（ T_0 ）である。
4. 熱伝導率の異方性は無視する。

これらの仮定の基に熱伝導方程式を解くと定常状態での試料内の温度分布は図4.2のようになる。中心温度が最も低く、等温曲線は中心対称性を持つ。

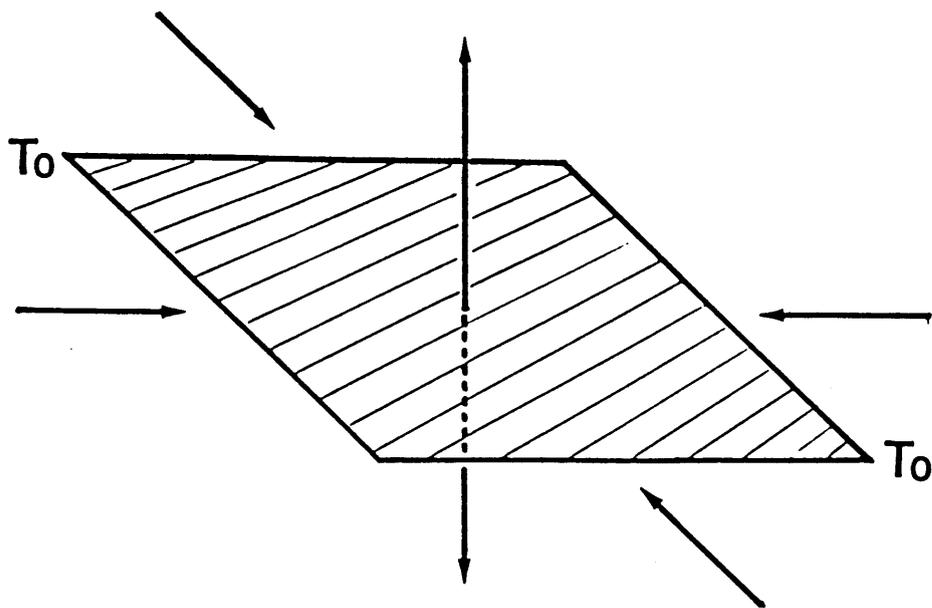


図 4 . 1 熱の流出入及び境界条件

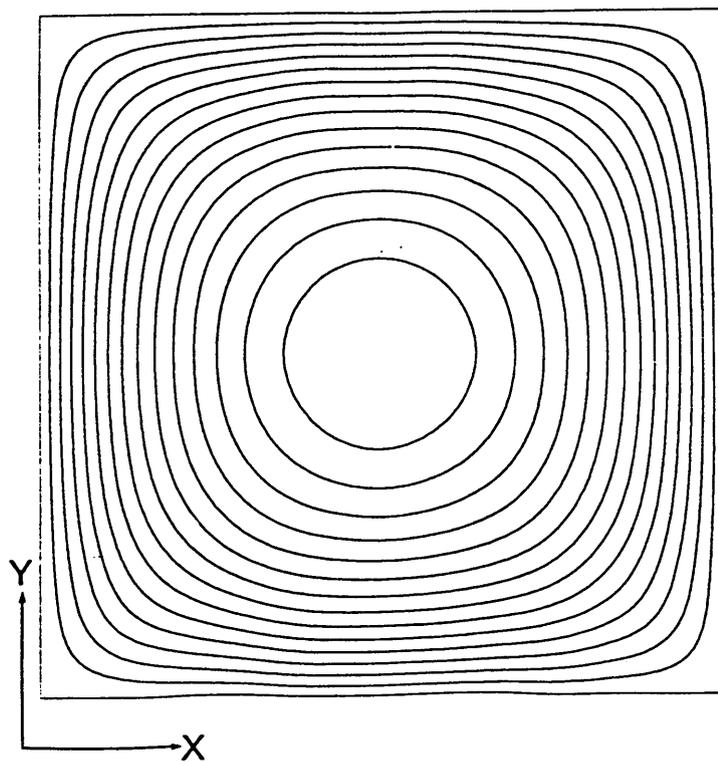


図 4 . 2 試料内温度分布

4.1.1.3 試料内歪み分布の解析

トポグラフ像を複雑にしている主な原因は広い温度範囲に亘って変化する帯状の白黒のコントラストである。相転移特有なコントラストを理解する為に、準備として、本節では T_c 付近以外の、4.1.1.1 で示した広い温度範囲に亘って見られる強度変化を取り扱い、このコントラストが試料内歪み勾配に起因している事を示す。

試料内歪み勾配は X 線の積分反射強度 R_g を増加させる。薄い板状結晶中の局所的な歪みは次の 2 つによる歪みからなると考えられる。

(a) 一様なそり

(b) 膨張または収縮

回折理論によれば本研究の実験条件（対称 Laue ケース）では (a) 及び、 g ベクトルに垂直な (b) の成分は、コントラストに寄与しない³⁴⁾。従って、 R_g は次のように表せる（簡単のためにボルマン吸収は無視する）。

$$R_g / R_g(0) = G(\xi) \quad \text{--- (4.1)}$$

$$\xi = (K / |F_g|) \cdot (\partial \varepsilon / \partial X) \quad \text{--- (4.2)}$$

ここで X は g 方向の座標、 $R_g(0)$ は完全結晶に対する積分反射強度、 K は比例定数、 F_g は結晶構造因子、 ε は X 方向の膨張または収縮

による歪み成分を意味する。又、 $G(\xi)$ は

$$G(\xi) = \begin{cases} \xi & ; \quad \xi \geq 1 \\ 1 & ; \quad \xi \ll 1 \end{cases} \quad \dots (4.3)$$

となる ξ に関する単調増加関数である。

ある温度分布を持った結晶中の歪み ε は 2 つの要素 $\varepsilon \cdot$ 及び ε^0 からなる。 $\varepsilon \cdot$ は局所的な温度 T に直接依存し、 ε^0 は応力あるいは歪みの境界条件と、結晶全体の温度分布に依存する。 ε^0 の場所的变化は $\varepsilon \cdot$ に比べてはるかに緩やかであると考えられるので第一近似として無視する。このようにすると 4.2 式は

$$\xi = (K / |Fg|) \cdot \alpha(T) \cdot (\partial T / \partial X) \quad \dots (4.4)$$

と与えられる。ここで $\alpha(T)$ は熱膨張係数である。

図 4.3 は前節で述べた温度分布に基付いて ξ を計算し、任意尺度でその等高線を図示したものである ($T = 550^\circ\text{C}$)。 $\alpha(T)$ としては J a y のデータ (図 2.2) を用いた。実験で得られたトポグラフ像と非常によく一致している。結晶中央の白い帯状領域 (WR) は $\partial \varepsilon / \partial X \sim 0$ に対応する。WR は温度分布の対称性より g ベクトルに常に垂直であることが期待され、事実、そのように観察された。温度の上昇と共に WR が徐々に狭くなるという事実は α 相の $\alpha(T)$ が T_c に近づくにつれて増加し、 $(\partial T / \partial X)$ が一定であるにもかかわらず

$\partial \varepsilon / \partial X \sim 0$ の範囲が狭くなるからである。β相では $\alpha(T)$ は殆どゼロであるため結晶は急激に完全結晶に近くなる。このように広い温度範囲に亘って見られるコントラストは結晶中の温度分布と熱膨張係数の温度依存性を考慮することにより、よく理解できる。しかし T_c 近傍では上記の諸仮定が成立せず、実際もまた現象は非常に複雑である。

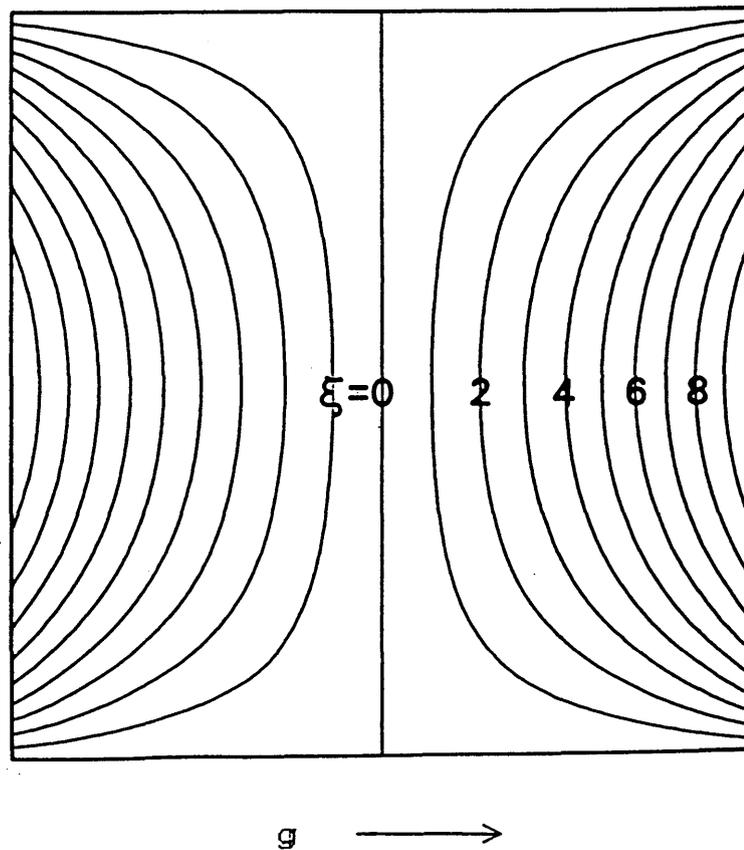


図 4.3 試料内の ξ 等高線 (g 方向の回折強度分布を示す)

4.1.2 転移点近傍のトポグラフ像の変化

写真4.2は写真4.1と同様な一連の写真である。線状のコントラストは、双晶境界によるもので、位置及びコントラストが著しく変化している。本節ではそれ以外の比較的幅の広いコントラストを論ずる。

(b)、(d)は4.1.1で考察した温度勾配に起因するとして解釈出来るが、(c)ではその他に更に複雑なコントラストが重なっている。写真右端の中央に強度の弱い円形のパターンが見られ、続いて強度の強い領域が張り出してくる。

写真4.3はこの有様を連続的にTV画面上で観察したものである(白黒反転; 白い部分は回折強度の強いことを意味する)。転移点近傍では必ずこのような強い強度領域が試料のヘリから急激に現れる。このコントラストは、その後に現れる β 相のコントラストとも異なり、 α 相と β 相の間に中間領域が存在することを暗示している。強度の弱い円形状のコントラストは歪みに起因し、中間領域の出現によって試料が著しくバックリングを起こすことが分かる。

Z-CUT PLATE
(exposure time 3-10 min's)

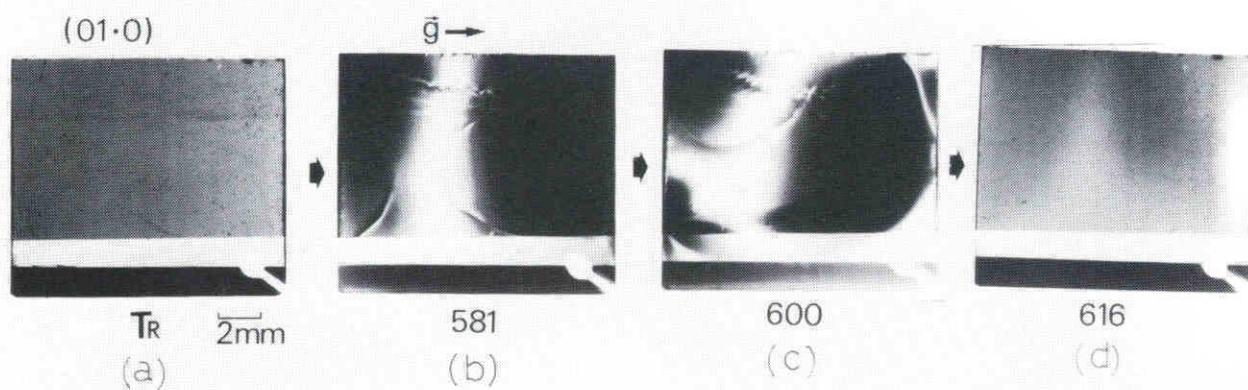


写真 4 . 2

広い温度領域に亙るトポグラフ像 ((a) , (b) , (d))
及び転移点近傍のトポグラフ像 ((c))

OBSERVATION by T.V.
(0.5sec intervals)

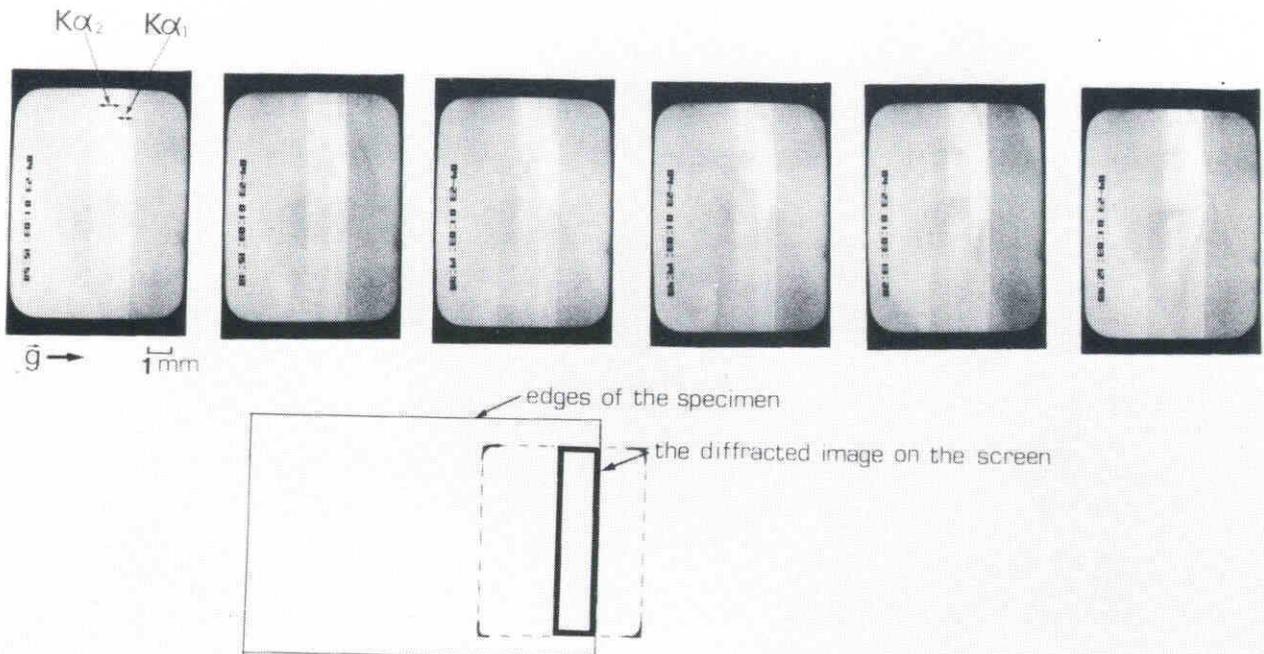


写真 4.3

転移点近傍のトポグラフ像のその場観察 (ビジコンカメラ)

4.2 中間相

本節では、相転移固有の現象を調べるため下記に示す種々の改良を施し、実験した結果を述べる。

焼鈍により結晶の完全性が損なわれる-Xセクターを含まない部分を試料として選んだ。種結晶の付近は欠陥が多く観察しにくいので、この部分も避けた。しかし単独な転位や成長セクターの境界は相転移に本質的影響を与えない。試料に角があると転移が角から同時に発生し、現象を複雑にするのでこれを防ぐため、試料の形を円形状にした。加工には超音波カッターを用い、直径は約7mmとした。柄は試料支持のために付した。また双晶は α 相の確認に有効であるので、意識的に双晶を発生させるため温度を一旦 β 相領域まで上げてから実験を行った。

前節で示した温度勾配によるコントラストは相転移に付随したコントラストを複雑にするため、加熱ヒータを大きくすることで勾配を10K/cm程度に押さえた。

(h k · l)	α		β
	α_1	α_2	
(01·1)	39.7	25.5	36.3
(03·1)	30.9	3.06	6.66
(01·0)	16.4	16.4	13.6
(2 $\bar{1}$ ·0)	18.2	18.2	17.4

又相転移を1箇所から発生させるために加熱ヒータと試料との相對位置を適当に調節し、出来る限

Table 4.1

実験に用いた主な指数の構造因子(常温)

り一方向の温度勾配を実現するようにした。実験を行った主な反射面の常温における構造因子をTable 4.1に示す。

以下に、 α 相と β 相の間に回折強度の異なる領域が存在すること、またそれが熱力学的に安定な一つの“相”であることを示す。

4.2.1

中間相の存在

4.2.1.1 Langトボグラフ法及びTVトボグラフ法による観察

” 転移点近傍 ” で得られた典型的な一連のLangトボグラフを写真4.4に示す。試料はX-cut、反射面は(01・1)である。試料とヒータとの位置関係から温度は各々の写真で左上が最も高く、右下の柄の部分で最も低い。 α 相から温度を上げて行くと、試料の上端に強度の強い点状領域が数個現れる。(a)。次にそれらが合体し強度の非常に強い領域となる(b)。この領域は温度を上げると広い帯状になり、高温側に強度の弱い領域が続く(c)。この帯状の領域は低温部分である α_1 と α_2 の領域(写真の左下)に移動する。この反射では転移点近傍では α_1 と α_2 の反射強度がほぼ等しくなるが、双晶境界の白いコントラストによって、試料中の α 相を容易に判別する事ができる。更に温度を上げると広い帯状の領域は狭くなり柄の部分を通り、最終的には結晶全体が一様な弱い強度に落ち着く(d), (e)。また帯状領域には多くの場合、白い領域(強度の弱い領域)を伴っており、その形状は帯状領域の移動と共に形を変える。この点については後に詳しく述べる。

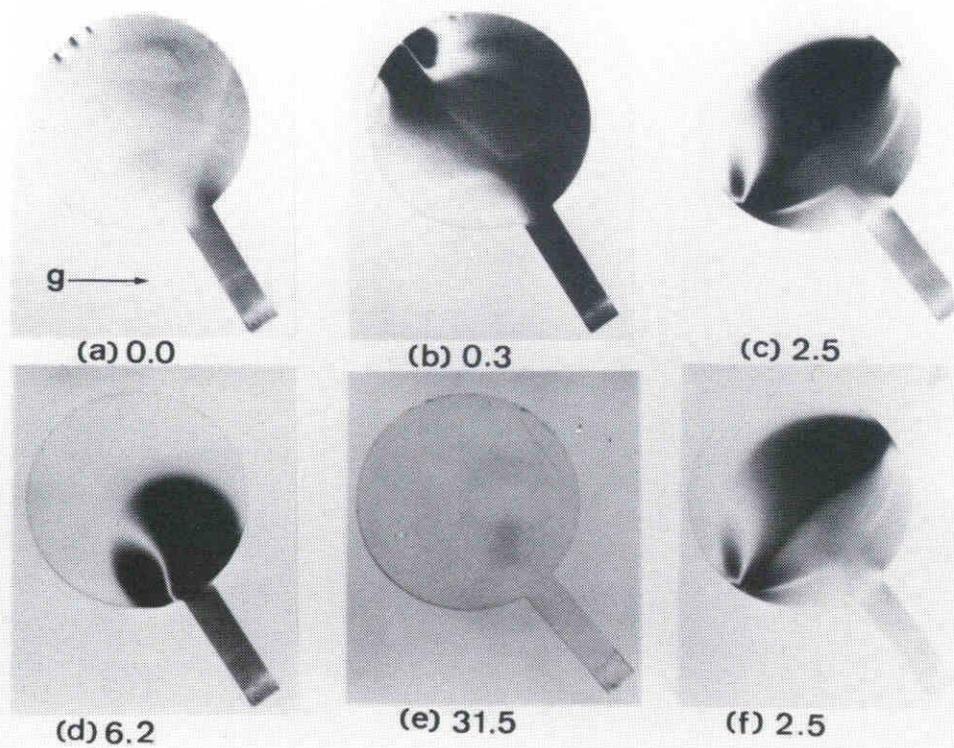
以上の観察は α 相と β 相の間に明瞭な中間領域(IR)が存在する事を暗示している。尚、現象は温度に対して可逆的である。(f)は再び温度を下げた場合の一例で(c)と殆ど区別できない。

写真4.5は他の例で、TV画面上の一連の合成画像を接写したものである。試料はX-cutで、(03・1)反射を用いた。画面上の左下にある像は他の強い反射面によるLaueトボグラフであり、ここでは問題としない。(a)では既にIRが結晶上端に現れている。そ

の下側のコントラストは α_1 、 α_2 の結晶構造因子を反映しており α 相である事が容易に識別出来る。この反射ではI Rの境界まで明瞭に α_1 、 α_2 の強度差が認められる。I Rが α 相側に移動して行く状況がよくわかる（(b)、(c)）。

写真4.4、4.5で見られたようなWRは他の反射でもI Rの中に必ず観察された。時にはI Rを越えて α 相、 β 相に及ぶこともあった。これは必ず結晶のヘリにつながり、I Rの移動に従って動く。試料のヘリ以外では反射ベクトルにほぼ垂直である。更に興味ある点は α 相とI Rの境界でしばしば急激な折れ曲がりが見られることである（写真4.5 (b)の左上の白い部分）。このWRは温度勾配によるコントラストで見られた広く白い領域と同種のもので、格子歪みに起因すると考えられる（4.1.1.3参照）。

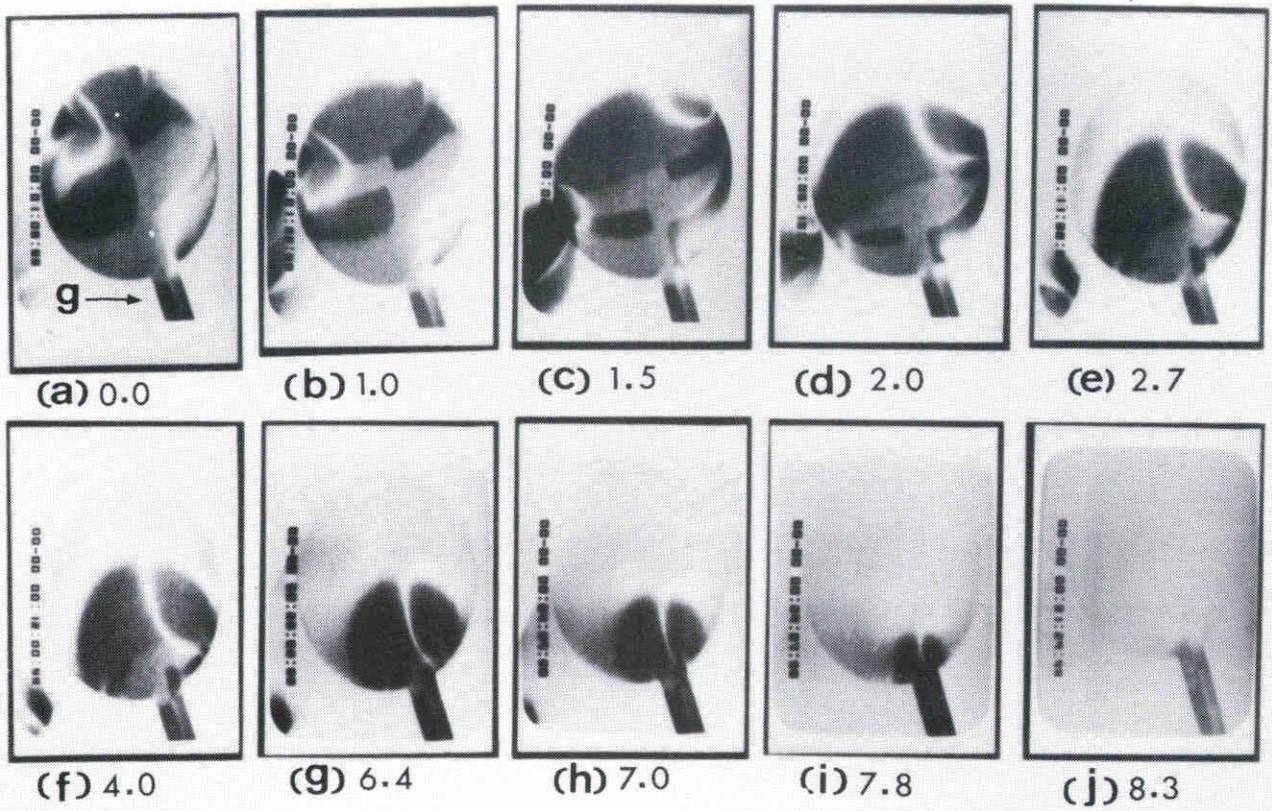
もう一つのI Rの重要な特徴として、写真4.6に示すように α 相とI Rの境界付近でI R側にc軸方向の縞状コントラストが観察される。温度が変化するとI Rと α 相の境界の移動につれて同じように移動する。温度を上げる時よりも下げるときの方がよく観察された。間隔は30～100 μ 程度である。この縞状コントラストについては4.2.5及び4.3で更に詳細に説明する。



A series of topographs near T_c taken with (01-1) reflections.
 The relative temperatures are shown in degree. X-cut plate are used.

(0 1 · 1)

写真 4.4 転移点近傍のLangトポグラフ像



(0 3 ・ 1)

写真 4 . 5 転移点近傍の T V トボグラフ像 (ビジコンカメラ)

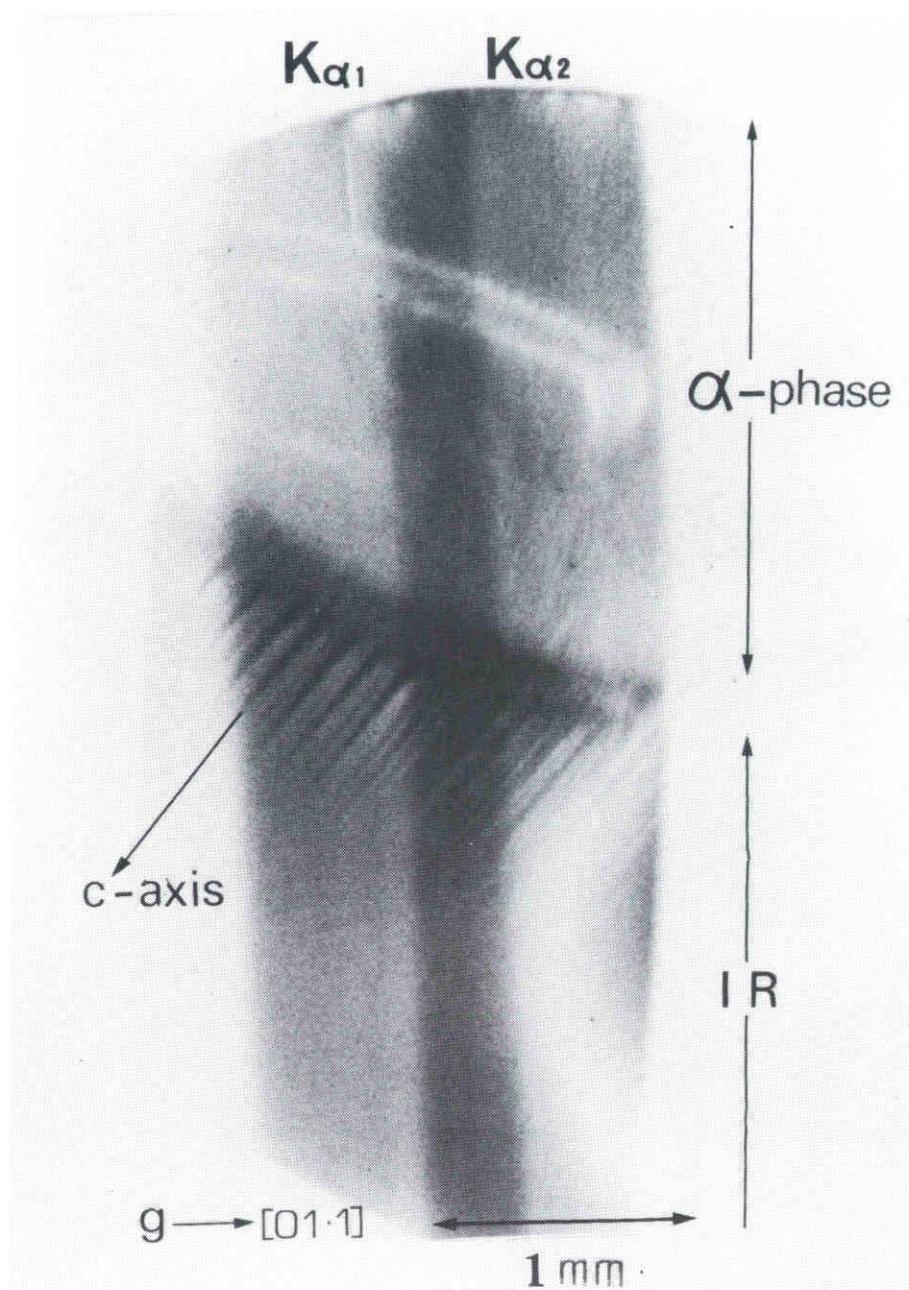


写真4.6 α 相とIRの境界付近でIR側に見られる
C軸方向の縞状コントラスト

4.2.1.2 相転移の熱力学的性格

ここでは前節で示した一連のトポグラフ像を基に、試料内温度分布の解析を行い、I Rが α 相と β 相の間に熱力学的に安定に存在する中間相である事を示す。

試料内温度分布は電気炉の構造及び熱伝導に関する物理的考察から次に示す2つの温度分布の重ね合わせであると考えられる。

a) 柄の方向に勾配を持つ一次元的な温度分布 ;

柄の部分が固定されているため、そこから熱の流出が予想される。

b) 円形部分の中心を原点とした中心対称性を持つ温度分布 ;

これは試料の円形部分を中心にした円形のヒータにより、回りから加熱されていることによる。

よって図4.4に示すように座標をとれば、試料内の (X, Y, Z) での温度 $T(X, Y, Z)$ は

$$T(X, Y, Z) = T_0 + A \cdot Y + B \cdot (X^2 + Y^2) - C \cdot Z^2 \quad \dots (4.5)$$

(A, B, Cは正の定数)

と書き表せる。Z方向の温度分布は円形試料の両表面から熱が逃げるので、偶関数と考えられるが、試料は充分薄い故、2次の展開項で近似した。(4.5)式において $C = 2B$ とすれば $T(X, Y, Z)$ は定常状態における熱伝導方程式 $\Delta T = 0$ を満足する故、現実可能な温

度分布である。

(4.5)式に基付いて等温線を求める。 $T(X, Y, Z) = T_e$ とおくと(4.5)式は次の形に変形される。

$$T_e - T_o = B \cdot \{X^2 + (Y + A / 2B)^2\} - A^2 / 4B - 2B \cdot Z^2 \quad \dots (4.6)$$

これは(X, Y)平面内では等温線が(0, -A/2B)を中心とした円形になることを示している。A/2Bを色々な値にとって作図を行うと、(0, -0.5)の場合に実験で得られたIRとβ相の境界が等温線に非常に良く一致している事が明らかとなった(図4.5(a)参照)。つまり、IRとβ相の境界は等温線に沿っている。一方、α相とIRの境界は等温線から大きくはずれている(図4.5(b)参照)。事実、境界が発生する時と消滅する時は円形に近く、境界が試料の中央にさしかかると、直線状になる。即ち、境界エネルギーが最小になるような形をとっている。

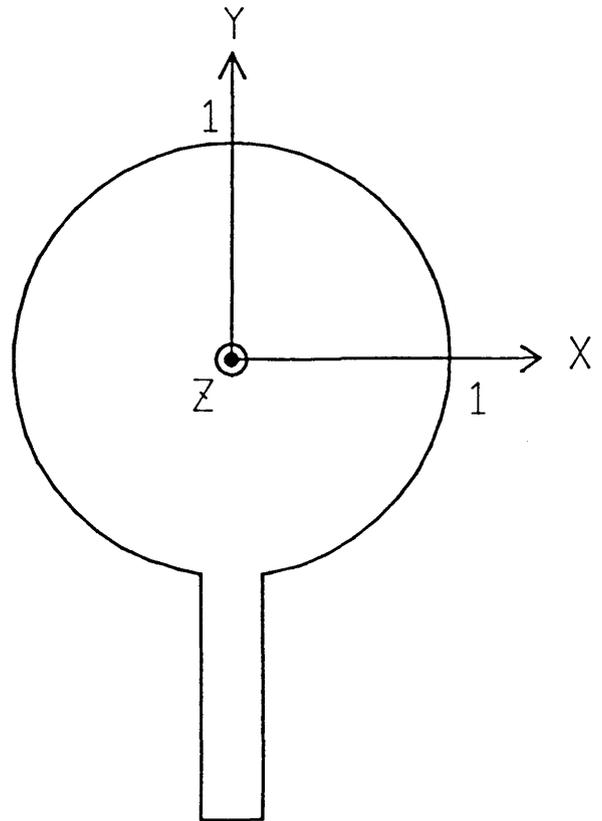


図4.4

試料内の(X, Y, Z)座標

以上の考察から、IRは α 相と β 相の単なる過渡的な状態ではなく、熱力学的に安定な相であると考えられる。また、境界エネルギーの存在から $\alpha \leftrightarrow \text{IR}$ は一次転移と結論され、他方 $\text{IR} \leftrightarrow \beta$ は二次転移である。この事実に基づき、これまで中間領域 (IR) と呼んでいた状態を今後中間相 (IP) と呼ぶことにする。

このようにして、本研究以前に長く続いた、“ $\alpha \leftrightarrow \beta$ 相転移が1次転移であるか2次転移であるか”の議論に終止符を打った。

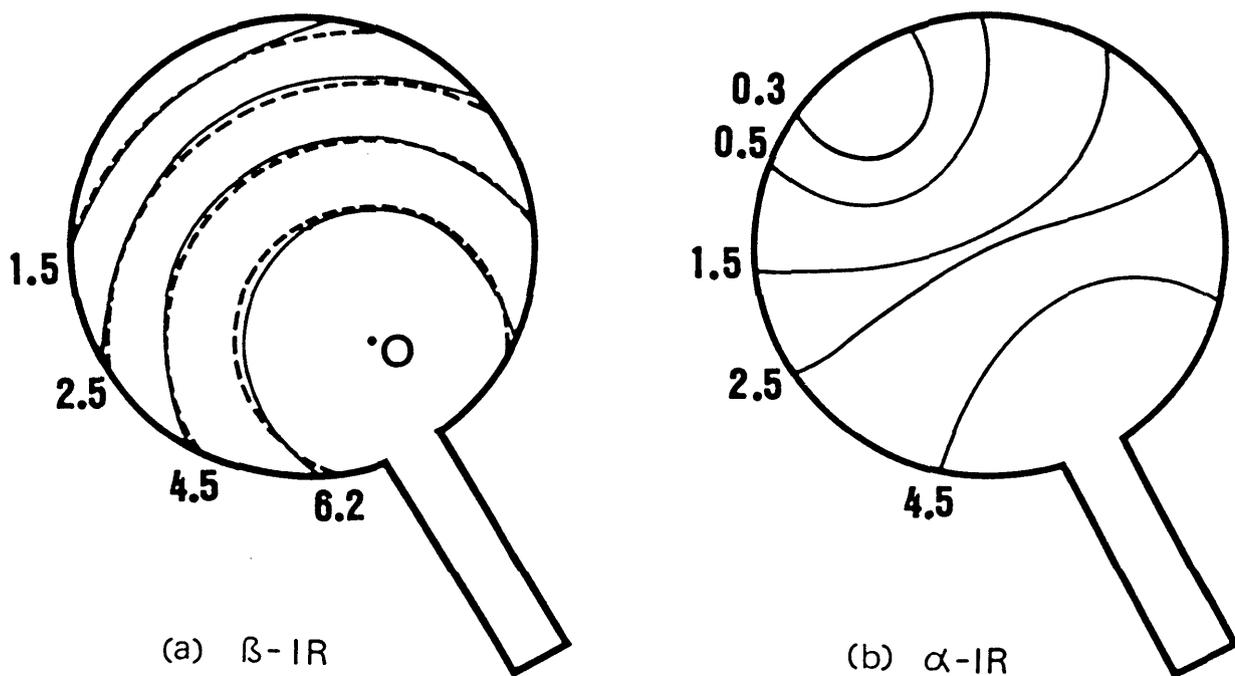


図 4.5

(a) $\beta - \text{IR}$ の境界：点線は計算値を示す、

(b) $\alpha - \text{IR}$ の境界

(a)、(b)とも試料周辺の数字は相対温度を示す

4.2.1.3 Laueトポグラフ法による観察

試料中に三相が共存する場合のLaueトポグラフを写真4.7に示す。試料はZ-cutである。中心から放射状に伸びている帯状コントラストは断熱のために内蓋として使用した雲母による反射である（後に取り除いた）。この写真から対称性を最もよく表している $\{03\cdot 1\}$ 反射を抜き出したものが写真4.8である。各点の強度に着目すると、 α 相は3回対称、 β 相は6回対称、IPもWRを除いてほぼ6回対称をしていることがわかる。

他方、温度勾配を小さくして（ 0.1 K/cm 以下）、試料全体がIPになるような実験条件では（4.2.3以降）、 β 相とIPの強度には殆ど差がない。上に述べたIPの強度の増加は、温度勾配が大きい場合で、中間相が α 相と β 相に挟まれた結果著しい歪みを生じ、消衰効果の減少が起こるためと考えられる。

また、 α 相及び β 相にはIPほどの強度の増加は見られない。このことから、IPは α 相や β 相に較べ”やわらかい”ことが結論される。

$(33\cdot 1)$ 及び $(\bar{3}\bar{3}\cdot 1)$ 反射では、 α 相とIPとの境界付近には縞状コントラストが見られ、その他の反射では対応した場所に複雑なコントラストが観察される。

IPと β 相の境には白抜きのコントラストが観察される。 $(30\cdot 1)$ ・ $(\bar{3}0\cdot 1)$ 反射ではIP中にも同様なコントラストが見られる。これらは歪勾配が零の軌跡と解釈出来る（4.2.1.1参照）。何れにせよ、三相が一つの試料内に共存する程度に温度勾配が大きい条件では、 β 相とIPとの境界は、いつでも明瞭に観察された。

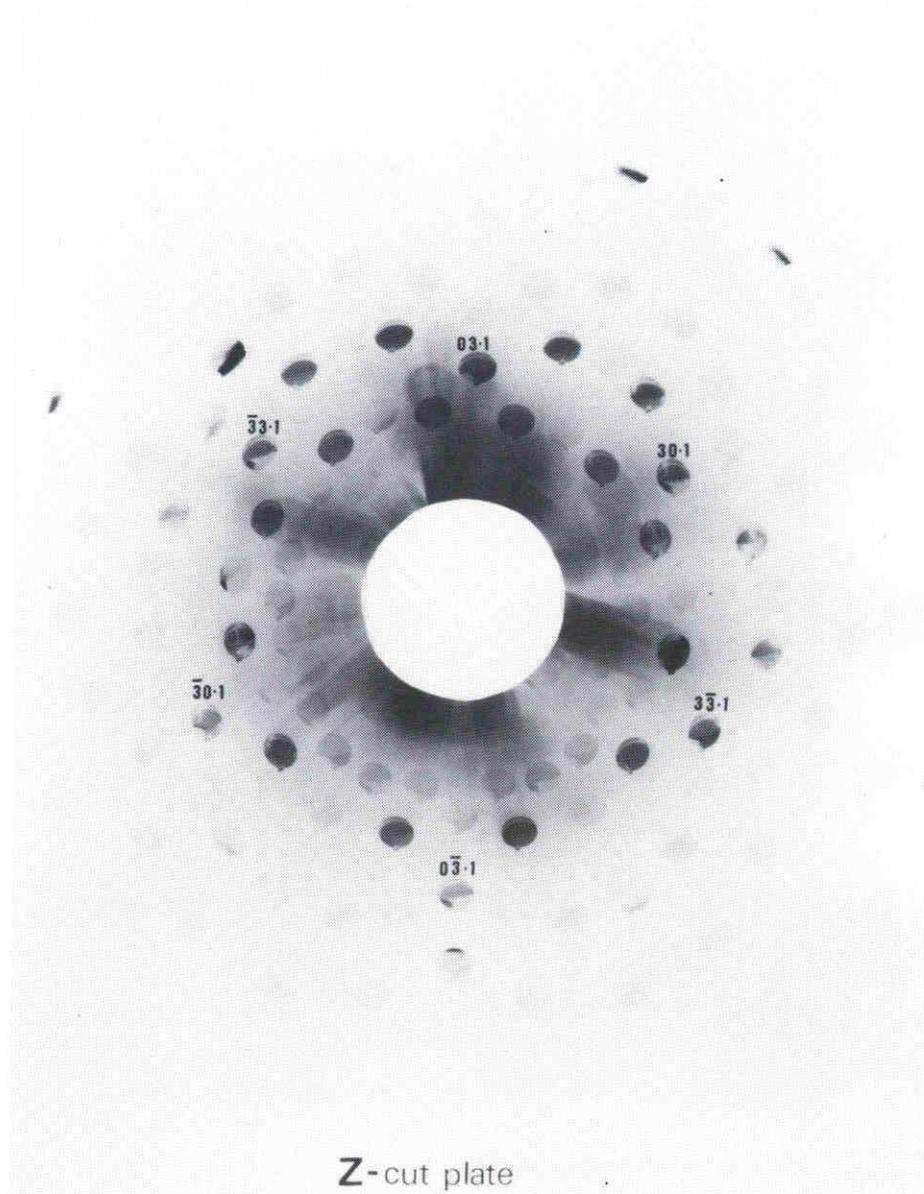


写真 4 . 7

試料内に三相が存在する場合のLaueトポグラフ (Z板)

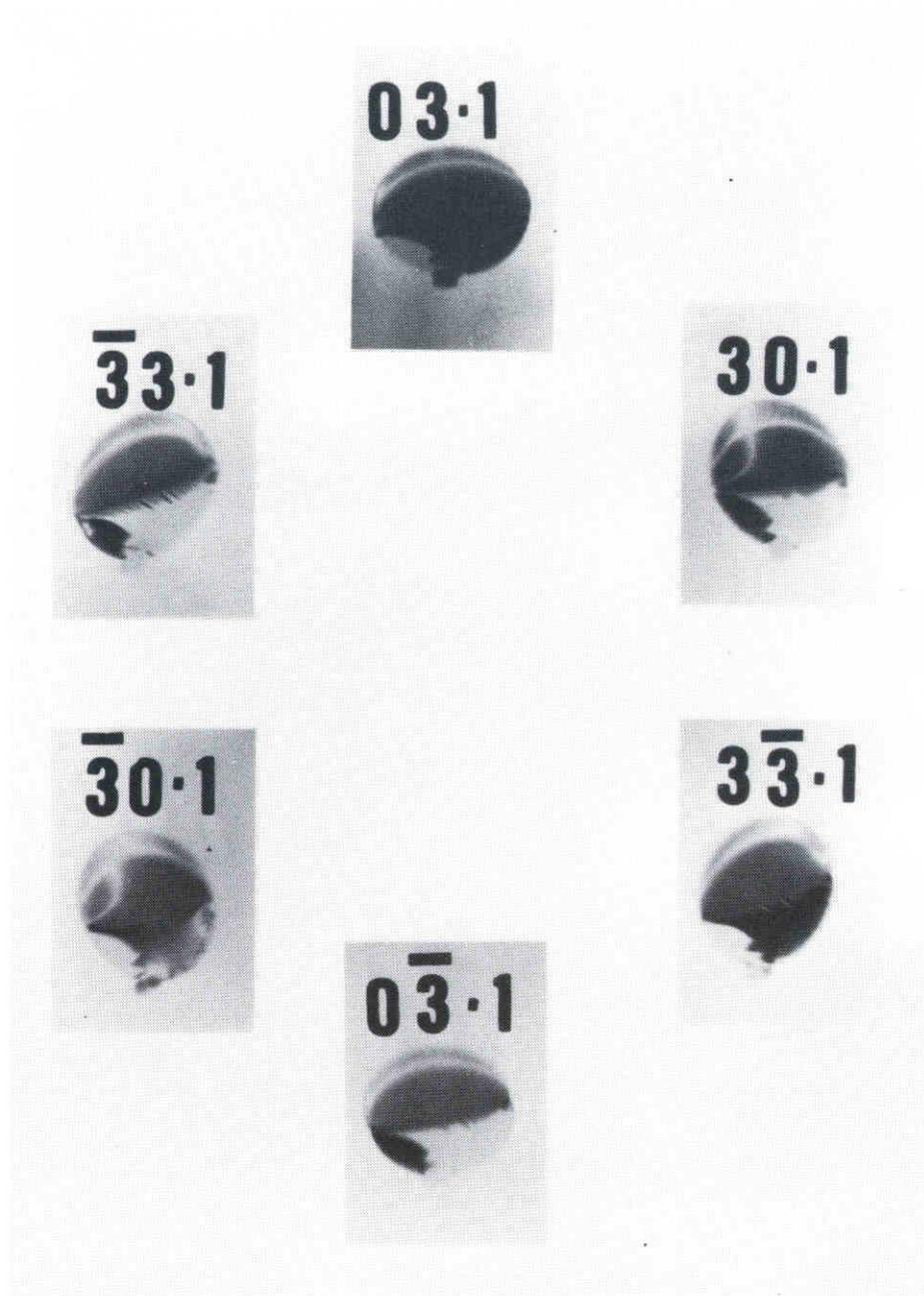


写真 4 . 8

{ $03\cdot1$ } 反射の拡大写真 (写真 4 . 7 より抽出)

4.2.2 インコメンシュレイト相

4.2.2.1 衛星反射

ここでは $IP \leftrightarrow \beta$ 境界で、Fine Beam Laue 法により撮られた Laue 写真について説明する。

写真 4.9 は右上のラウエトポグラフで示された（矢印）場所で撮られた Laue 写真である。試料は Z-cut 板である。ピンホールのサイズは $100 \mu\text{m}$ であり、露出時間は約 24 時間であった。棒状の長く伸びたコントラスト及びその他のバックグラウンドは断熱のために用いた雲母によるものであり、ここでは問題としない。

写真上には多くの Laue 斑点が見られる。殆どの Laue 斑点の近傍には複数の衛星反射が観察される。衛星反射点は多いものでは 6 つ、少ないものは 2 つで必ず偶数個現れる。1 つの Laue 斑点に属する複数の衛星反射は位置及び強度に関し、ほぼ点対称性を持つ。典型的な例を拡大して写真 4.10 に示す。

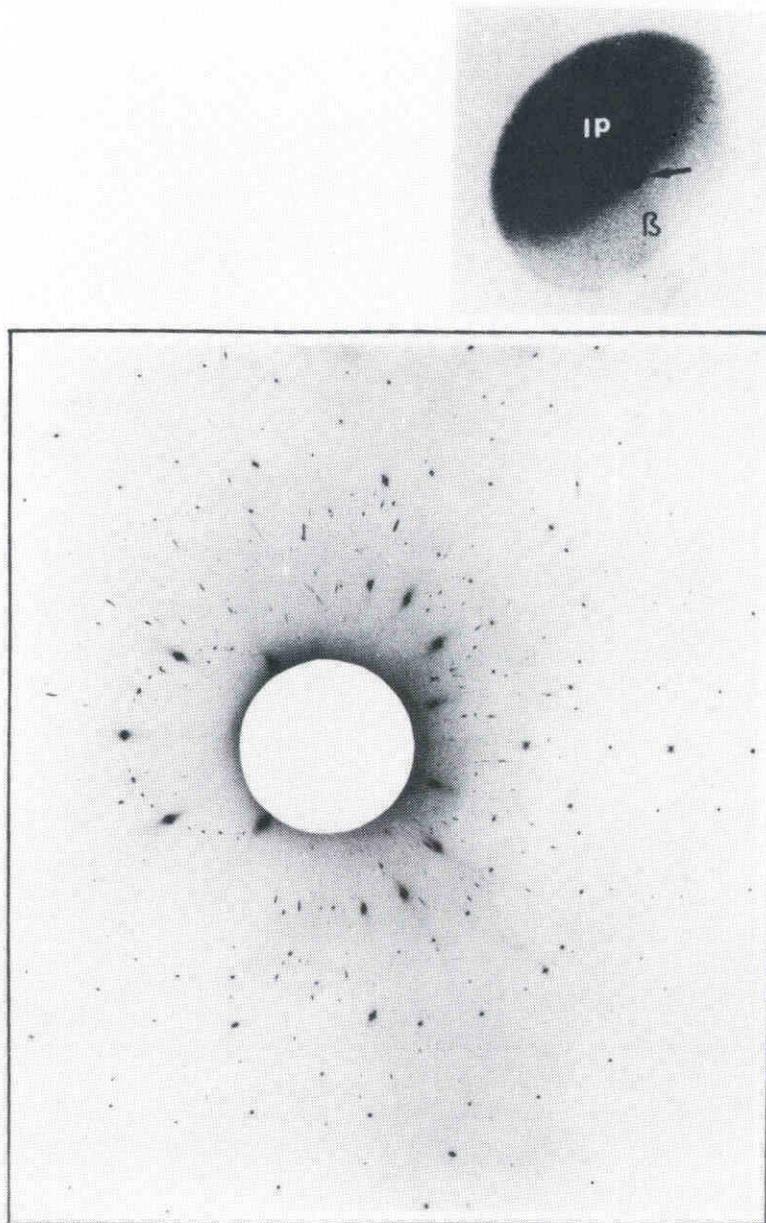


写真 4 . 9

衛星反射が観察される L a u e 写真

右上のトポグラフは撮られた試料中の位置を示す (矢印)

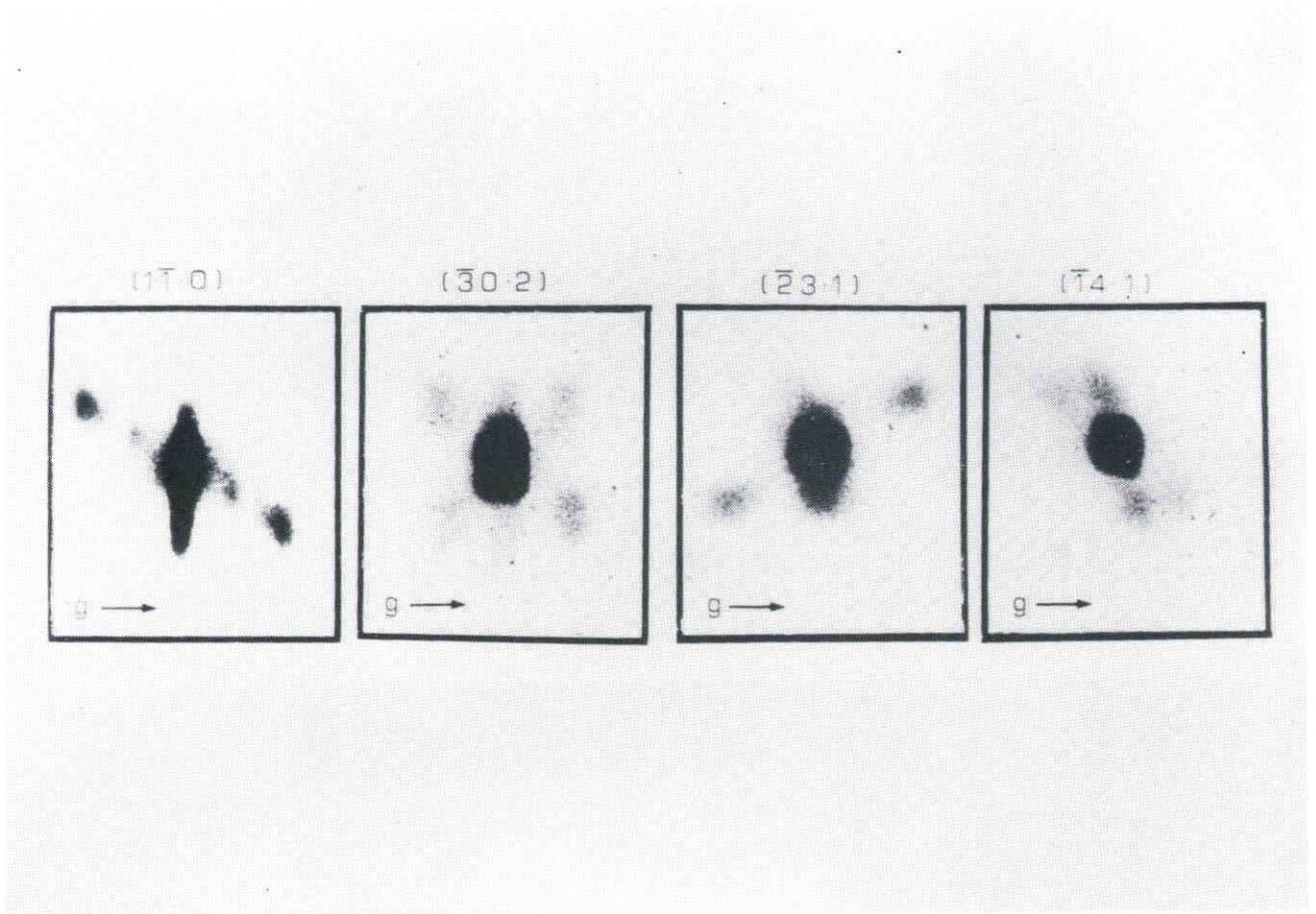


写真 4 . 1 0

衛星反射を伴う L a u e 反射の典型的な例 (写真 4 . 9 より抽出)

4.2.2.2 衛星反射の解析

4.2.2.2.1 変調ベクトル

これまで L a u e 法を変調ベクトルの定量的研究に用いた例がない。それ故、本節では実験により得られた L a u e 写真上の衛星反射の位置から変調ベクトルを求める”原理”と”実験上の手続き”について詳しく説明する。

a. L a u e 法の原理

弾性散乱においては一般に次式が成り立つ。

$$\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_0 + 2\pi\mathbf{Q} \quad \text{--- (4.7)}$$

$$|\mathbf{k}_s| = |\mathbf{k}_0| \quad (\equiv 2\pi/\lambda) \quad \text{--- (4.8)}$$

ここで \mathbf{k}_s 、 \mathbf{k}_0 は入射及び散乱波の波数ベクトル、 \mathbf{Q} は散乱ベクトルで、何れも逆 (F o u r i e r) 空間で定義される量であり、 λ は波長を示す。

\mathbf{Q} に対する散乱振幅が充分大きい場合に、散乱波は X 線フィルム上に記録される。 \mathbf{Q} が逆格子ベクトル \mathbf{g} に等しい場合、記録されるものは L a u e 斑点 (L S) に他ならない。以下、このときの \mathbf{k}_s を、 \mathbf{k}_g と書く。変調ベクトルを \mathbf{q} とすれば

$$\mathbf{Q} = \mathbf{g} + \mathbf{q} \quad \text{--- (4.9)}$$

である。この場合にフィルム上に記録される反射は衛星反射 (S S) と呼ばれる。図 4.6 に逆空間 (r . s .) とフィルム面 (f . p .) との

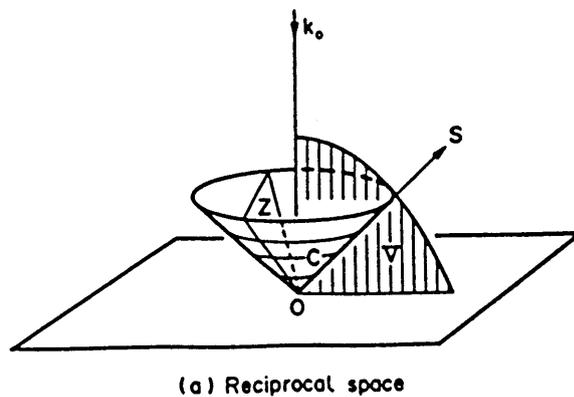
写像関係を示す。 k_0 の方向は $f.p.$ に垂直とする。写像関係は以下の4つの規則にまとめられる。

規則 I : $r.s.$ で原点を通る直線 (OS) は $f.p.$ 上の1点 (S') に対応する。

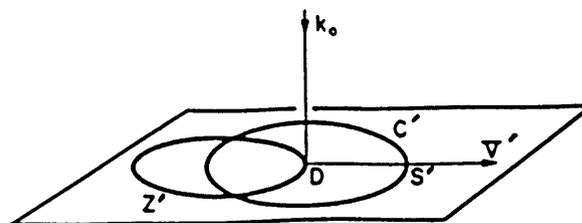
規則 II : $r.s.$ で原点を通る円錐面 (C) は $f.p.$ 上の入射点 (D) を中心とした円 (C') に対応する。

規則 III : $r.s.$ で k_0 を含む平面 (V) は入射点 (D) を通る直線 (DV') に対応する。

規則 IV : $r.s.$ で原点を通過する平面 (Z) は入射点 (D) を通る楕円 (Z') に対応する。



(a) Reciprocal space



(b) Film plane

図 4 . 6

(a) 逆格子空間と (b) 写真フィルム面との対応関係

規則 I では「線」が「点」に、規則 II ~ IV では「面」が「線」に写像され、 $r \cdot s$ から $f \cdot p$ への対応において次元が減少する。このことは、L a u e 法を直感的に理解しにくいものになっている反面、広い $r \cdot s$ を一度に観察出来る利点がある。特に複数の $S S$ が $L S$ の近傍に現れる場合、観察すべき $S S$ を見落とすことがない。また、規則 I ~ IV は $r \cdot s$ 中の q を幾何学的に理解する上で有効である。

b. 実験上の手続き

ここでは実験で得られた $f \cdot p$ 上の衛星反射の位置から、 $r \cdot s$ 内の q ベクトルを求める方法を示す。

\hat{R}_s 、 \hat{R}_0 を k_s 、 k_0 方向の単位ベクトルとすると (4.7) 式は

$$\hat{R}_s = \hat{R}_0 + \lambda Q \quad \text{--- (4.10)}$$

と書き表せる。

(4.8) 式の両辺を自乗し、又 $|\hat{R}_s| = |\hat{R}_0| = 1$ を考慮して整理すると

$$2 (\hat{R}_0 \cdot Q) + \lambda Q^2 = 0 \quad \text{--- (4.11)}$$

となる。 $Q \neq 0$ であるから

$$\lambda = -2 (\hat{R}_0 \cdot Q) / Q^2 \quad \text{--- (4.12)}$$

これを (4.8) 式に代入すれば \hat{R}_s が求まる。

ここで図4.7に示すように入射ビームの方向をZ軸、それに垂直なフィルム面にX軸・Y軸をとる。

\mathcal{R}_0 及び \mathcal{R}_s を

$$\mathcal{R}_0 = (0, 0, 1) \quad \text{--- (4.13)}$$

$$\mathcal{R}_s = (\Gamma_x, \Gamma_y, \Gamma_z) \quad \text{--- (4.14)}$$

とすればf.p.での散乱波の位置は

$$(X, Y) = (L / \Gamma_z) \cdot (\Gamma_x, \Gamma_y) \quad \text{--- (4.15)}$$

で与えられる。Lは試料とフィルムとの距離である。

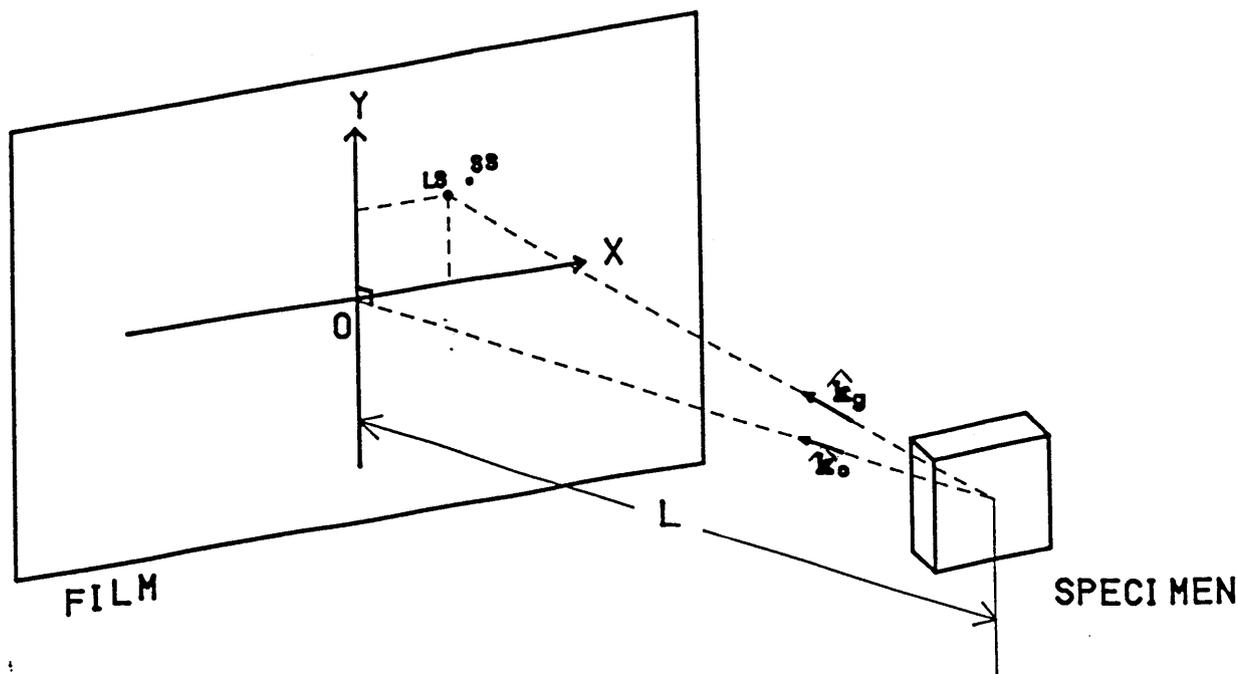


図4.7

入射方向 (\mathcal{R}_0)、試料方位 (\mathcal{R}_s) 及び
写真フィルム面上の座標 (X, Y) との関係

以上のように $r \cdot s$ で Q を与えれば対応した LS ($Q = g$ の場合)、あるいは SS ($Q = g + q$ の場合) の $f \cdot p$ 上での位置が求められる。実際、 Q を与えて (X, Y) を計算し且つ図形出力の出来るパーソナルコンピュータ用のプログラムを作成した。

実験上の手続きは次の如くである。始めに、 LS に着目する。結晶の方位角を与え、数多くの $\{g\}$ に対する $Laue$ 図形をシュミレーションし、実験で得られた図形と比較し、両方が一致する迄結晶方位を調節する。このようにして、方位角を 0.1 度以内の精度で決定出来た。次に、特定の g 反射の周辺の SS に着目する。先ず上で求めた g と変調ベクトルに対するモデルを用いて、仮定した q より Q を決める。次に LS の場合と同じ手続きで、シュミレーション図形と実験図形を比較する。次節で述べるごとく、よい精度で q を求めることが出来た。

ここでは Fine-Beam Laue 写真上の衛星反射の強度について定性的な考察を行う。但し、衛星反射がどのような変調波に起因するかについてだけ述べ、原子レベルでの変位を考慮した正確な取り扱いについては 5.2 で詳細に論ずる。

衛星反射は Laue 斑点の回りに複数個現れ、その現れ方は中心の Laue 斑点に対応する逆格子ベクトル \mathbf{g} に依存する。しかし、全ての場合において位置及び強度はほぼ Laue 斑点を中心とする点対称性を持つ。即ち、必ず $\pm \mathbf{q}$ の変調波が同時に発生している。

また変調ベクトル \mathbf{q}_i は大筋において \mathbf{b}_i 方向を持つ ($i = 1, 2, 3$)。

試みに \mathbf{q}_i に対して可能な変位ベクトル \mathbf{U}_i として次の 3 つについて考察する。

(1) $\mathbf{U}_i \parallel \mathbf{C}$ 軸 (横波)

(2) $\mathbf{U}_i \perp \mathbf{b}_i$ (C 面内の横波)

(3) $\mathbf{U}_i \parallel \mathbf{b}_i$ (C 面内の縦波)

ここで格子振動との類推から \mathbf{q}_i に対応する衛星反射の強度 $I(\mathbf{q}_i)$ は $(\mathbf{g} \cdot \mathbf{U}_i)^2$ に比例する。この考えに基づいて衛星反射の位置と強度に対してシミュレーションを行った。その結果、(2) のみが実験結果を説明出来ることが明らかとなった。シミュレーションの結果を写真 4.11 の下段に示す。上段は写真 4.10 と同じものである。実験結果と非常に良く一致しているのがわかる

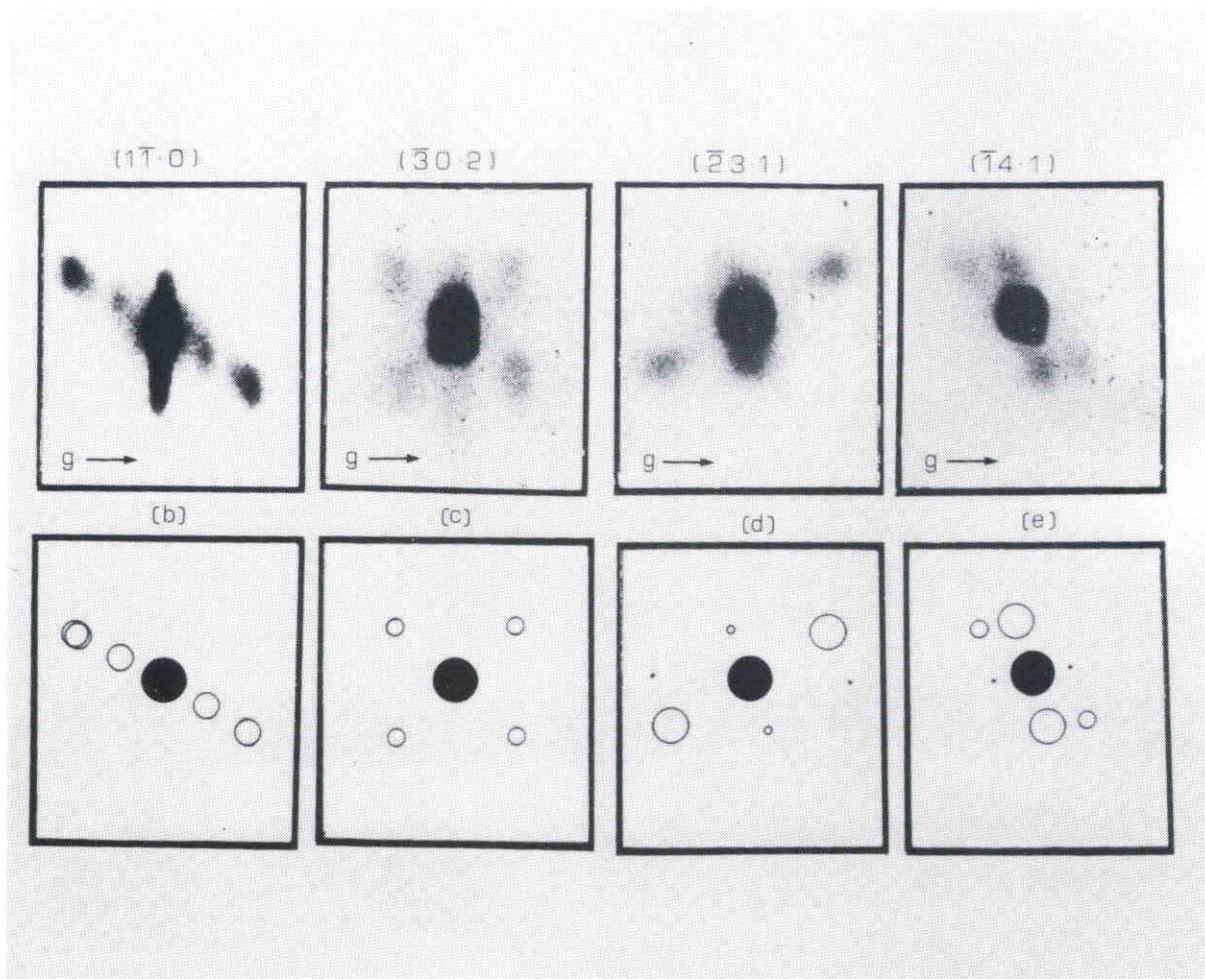


写真 4 . 1 1

衛星反射の位置及び強度

上段は実験、下段はシミュレーションを示す

又、変調ベクトル \mathbf{q}_i と変位ベクトル \mathbf{U}_i との関係を図 4.8 に示す。
 変調構造の波長 $\Lambda = |\mathbf{q}_i|^{-1}$ はこの場合、

$$\Lambda = (32 \pm 2) \times a = 160 \pm 10 \text{ \AA} \quad (a = 5.01 \text{ \AA})$$

と決定された。実際には、 Λ は温度依存性を持つ。 Λ の温度依存性の詳細については次節で述べる。

ここで Λ/a が大きな値を持つ事は注目に値する。例えば、類似な変調構造を持つ NaN O_2 の場合、 Λ/a は 7~8 程度と報告されている³⁵⁾。

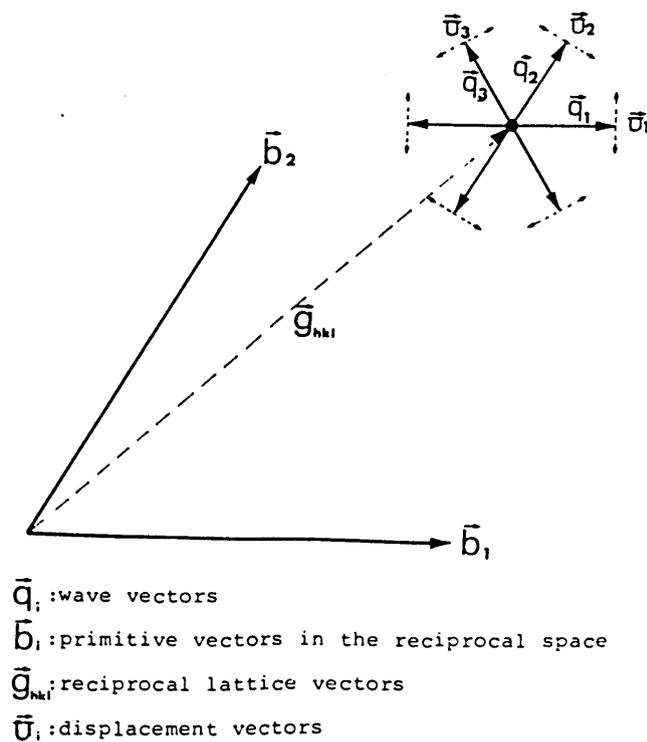


図 4.8

変調ベクトル \mathbf{q}_i と変位ベクトル \mathbf{U}_i との関係

4.2.2.3 中間相内での衛星反射の変化

前節で示した衛星反射が、中間相に固有なものかどうかを調べるために次の様な実験を行った。即ち3相共存の状態では各相でのL a u e写真を同時に撮ることを試みた。

T Vシステムによるトポグラフ像のその場観察を行いながら3相が共存するように温度を調節した。この状態で、トポグラフ(b)で示す位置に、5つの出射口を持つ遮蔽板を固定して、L a u e写真を撮った。写真4.12(a)はその1例である。

(a), (b)との対応より以下のことがわかる。

(1) 衛星反射は中間相でのみ観察される。

(2) 観測点が α 相側に近い程、衛星反射はL a u e斑点に近ずき、強度が強くなる。

これらの実験事実は変調構造に温度依存性が有ることを示唆している。

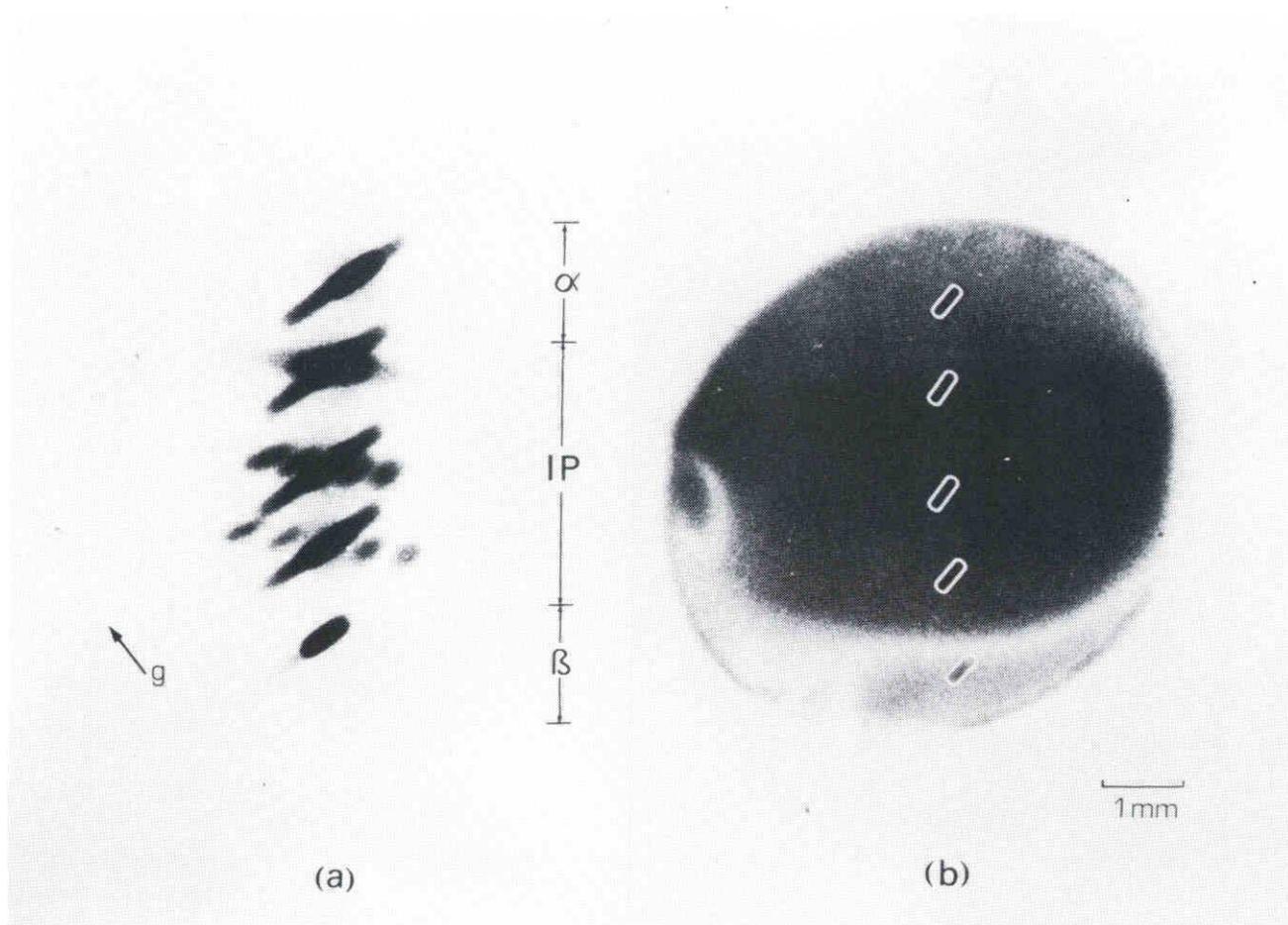


写真 4 . 1 2

中間相内での衛星反射の変化

(a) L a u e 写真 (b) トポグラフ

4.2.3 衛星反射の温度依存性

衛星反射の温度依存性を定量的に測定するために3.1.3で示した試料ホルダーを用い、また試料から柄を取り除き、試料内の温度勾配を出来るだけ小さくして(0.1 K/cm以下)実験を行った。このような実験条件では試料全体が中間相になる。

Tに温度履歴があり、 $\alpha \rightarrow IP \rightarrow \beta$ 及び $\beta \rightarrow IP \rightarrow \alpha$ の場合、中間相の温度範囲は各々0.3 K及び1.8 Kであった。本節の実験は β 相から温度を下げながら行った。

観察を容易にするため、衛星反射とLaue斑点の距離が大きくなるような結晶方位を選んだ。即ち、試料はX-CUT板で、(011)面を用いた。このような条件では変調ベクトル $\pm q_i$ ($i = 1, 2, 3$)に対応する衛星反射の各々が明瞭に分離して観察することが出来た。

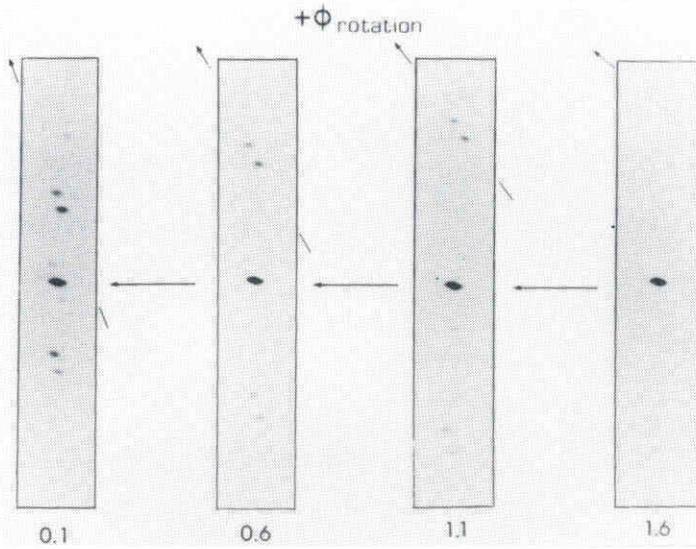
以下では衛星反射とLaue斑点を各々SS, LSと略記する。

4.2.3.1 Laue写真による観察

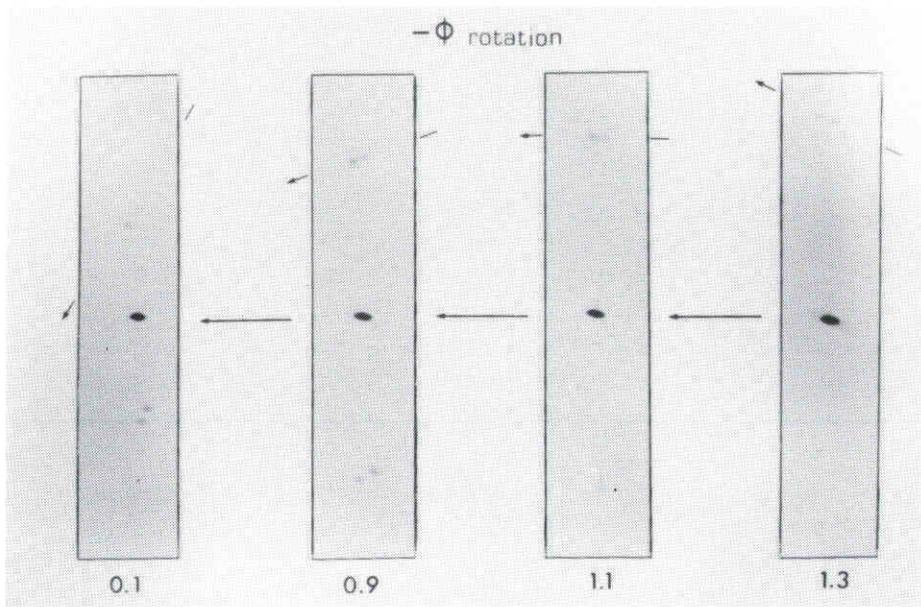
一組のSSの幾何学的関係を詳細に調べると、パターン及びその温度依存性には二種類のグループが存在し、それは試料の位置に依存することが分かった。典型的な例を写真4.13(a)・(b)に示す。各々の写真の下に示した数字は T_c からの相対温度である。温度を下げると全てのSSはLSに徐々に近付いて行く。SSの相対的な位置関係は、各々のグループで固有な変化を示す。例えば矢印で示された一組のSS(LSの上側)は各々時計回り((a))及び反時計回り((b))に回転している。

またSSの強度は温度が下がるにつれて増加し、 T_c 近傍0.1 Kで

は 2 次 の S S が 弱 い な が ら 観 察 出 来 る ((a) 左 端) 。



(a)



(b)

写 真 4 . 1 3 衛 星 反 射 の 温 度 依 存 性

((a) 、 (b) は 試 料 中 の 位 置 が 異 な る)

4.2.3.2 変調ベクトルのC面内での回転

前節で述べたようにSSのパターンには二種類が存在する。本節では各々の場合について変調ベクトル $\pm q_i$ ($i = 1, 2, 3$)とSSパターンとの関係について考察する。

4.2.2.2で述べたように変調ベクトルが図4.9下側に示すようにb軸と等価な6つの方向を持つと仮定すると、図4.9上側に示すようなSSパターンが期待される。即ち、 $\pm q_2$ がgに平行となり $\pm q_2$ に対応するSSは $\pm q_2$ の属するzone軸に対応する楕円(以下zeと略す)上に位置する筈である。実際に得られたSSはze上からはずれている。従って、 q_i がC面内で b_i 軸から $\pm \phi$ だけ回転していることが結論される。図4.10に逆格子空間とLaue写真上のパターンとの対応関係を示す。

次に変調ベクトルの温度依存性を調べた。変調ベクトル q_i を次の2つのパラメーターで表す。

$$n \equiv \Lambda / a = (a \cdot q)^{-1} \quad \text{及び} \quad \phi$$

ここで Λ は変調の周期であり、 a は格子定数である($a = 5.01 \text{ \AA}$; 600°C)。

一旦、結晶方位及び (n, ϕ) を与えれば、LS及びSSの座標(Γ^L_x, Γ^L_y)、(Γ^S_x, Γ^S_y)を求めることが出来(4.2.2.2.1参照)、LSとSSの距離 d_0 が次式により求まる。

$$d_0 = L \cdot \{ (\Gamma^L_x - \Gamma^S_x)^2 + (\Gamma^L_y - \Gamma^S_y)^2 \}^{1/2} \quad \text{--- (4.16)}$$

ここでLは試料からFilm面までの距離である(図4.7参照)。

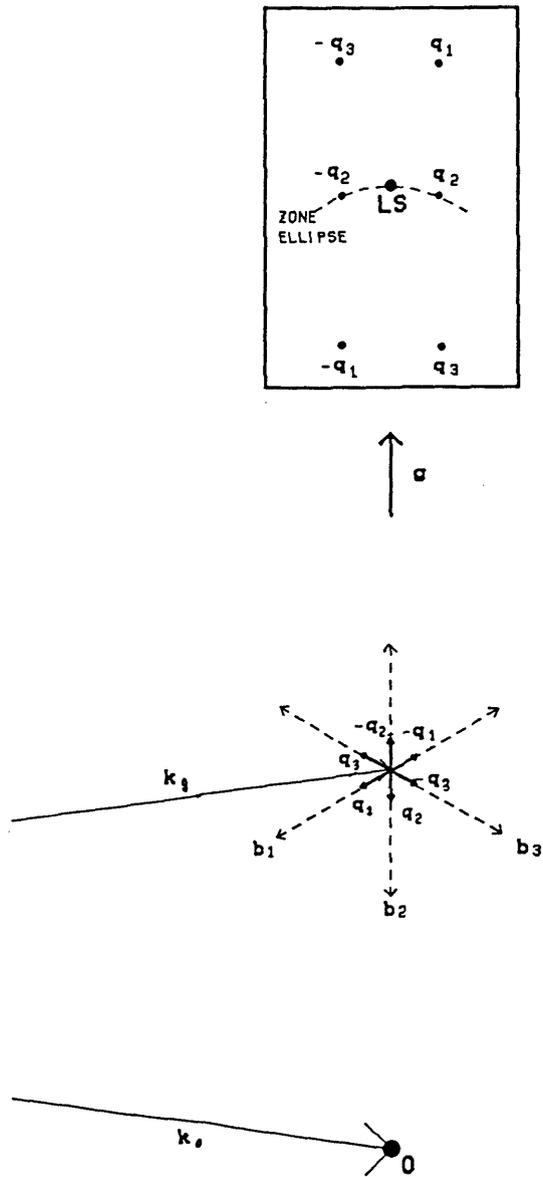


図 4.9

衛星反射の Laue 写真上の位置と、
逆格子空間での変調ベクトル q_i との対応関係

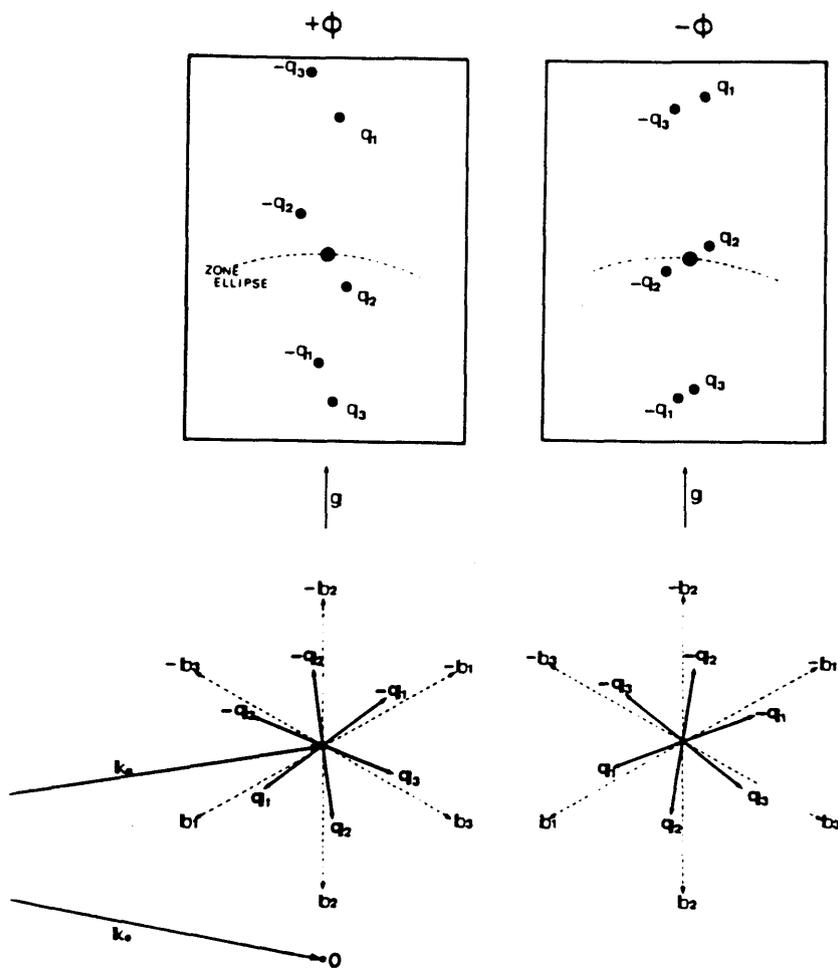


図 4 . 1 0

変調ベクトル q_i が C 面内で回転した場合の
 Laue 写真上での衛星反射の位置 (シミュレーション)

実験で得られたフィルム上で実測したLSとSSの距離を d_0 として、 $d_0 = d_0$ を満足する $([n], [\phi])$ を求める。逆格子空間からフィルム面への投影は3次元から2次元空間への写像であり、次元が減少しているため1つの q_i に属する $([n], [\phi])$ は一義的に決めることは出来ない。そこでLSの回りのSSの内、 $\pm q_2$ を除く4つのSSについて $([n], [\phi])$ を求め、4つを同時に満たす $([n], [\phi])$ の組みを以て、求める (n, ϕ) とした。 $\pm q_2$ を除いた理由は対応するSSがLSに近いので、精度よく d_0 が求められないからである。

図4.11は $T = T_c + 1.6$ Kのときの1例である。

このようにして写真4.13に示した一連の写真を基にして、各温度での (n, ϕ) を求めた。図4.12は得られた (n, ϕ) の温度依存性を示したものである。図中、 T_s は衛星反射が観察され始めた温度を示す。

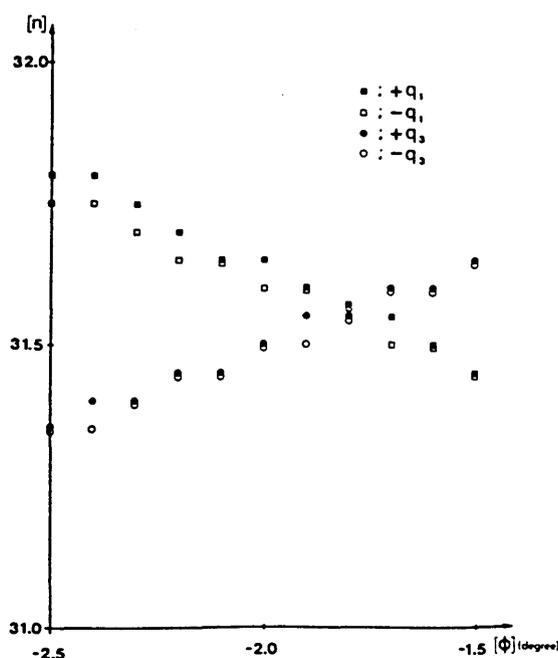


図 4 . 1 1

実験で得られた $\pm q_1$ 、 $\pm q_3$ に対応する衛星反射の位置を最も良く説明し得る $([n], [\phi])$

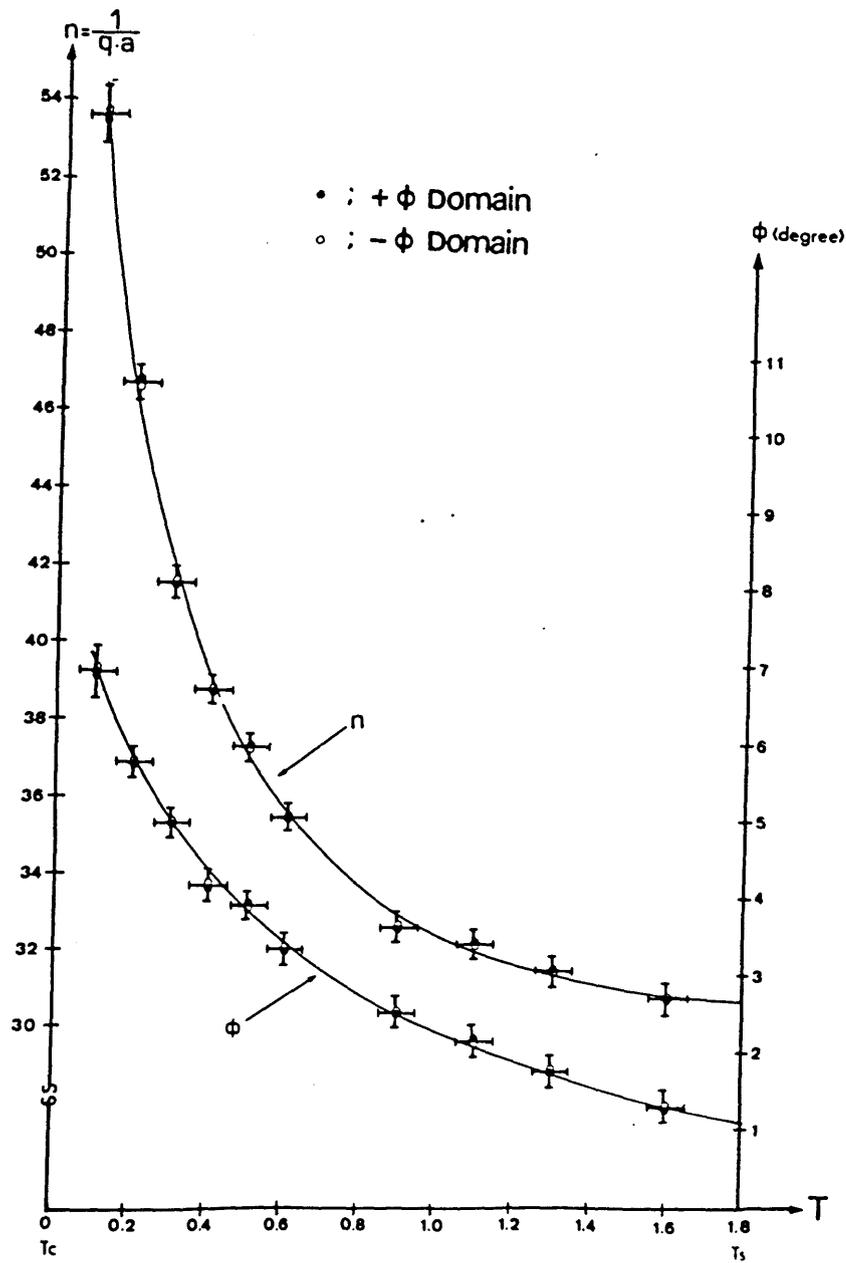


図 4.12 n、 ϕ の温度依存性

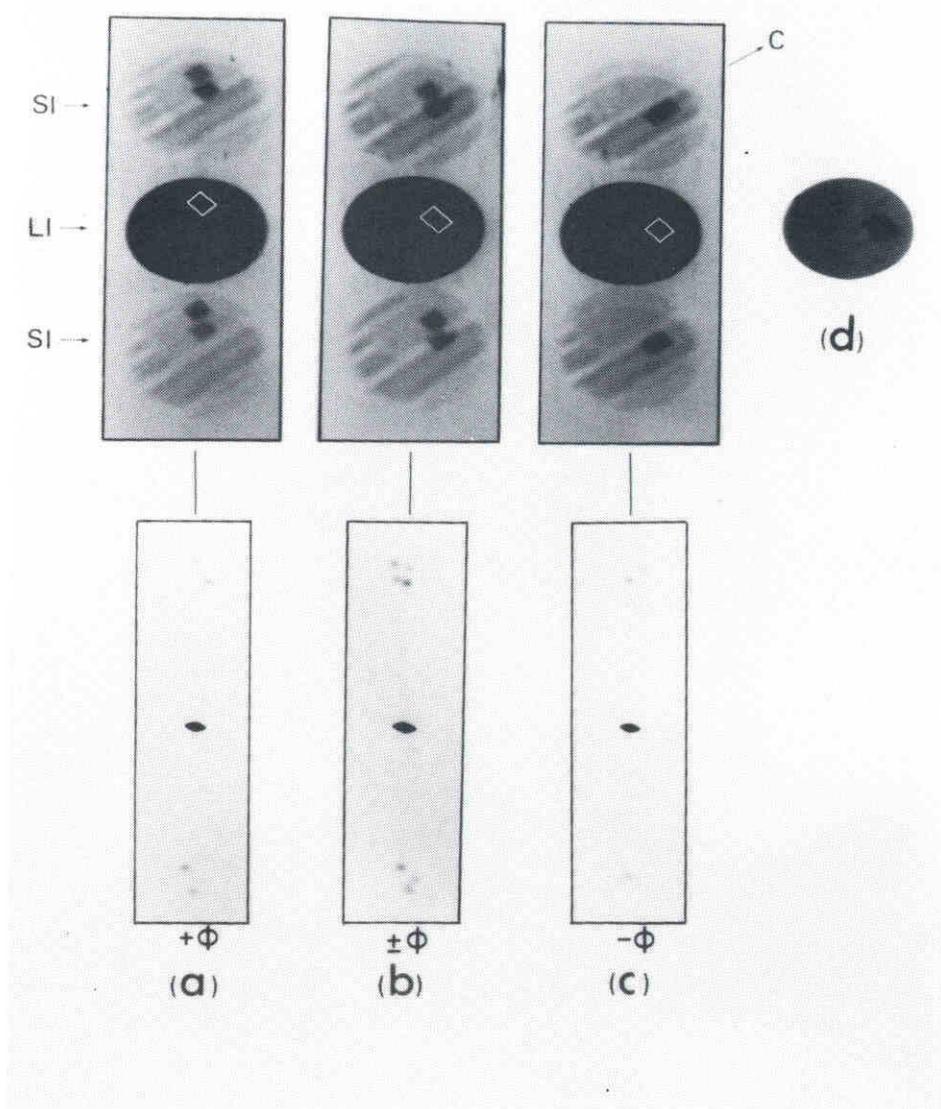
4.2.4 マクロドメイン構造

4.2.4.1 衛星反射によるトポグラフィ像 (S I)

写真4.14 (上側) は温度 $T = T_c + 1.2 \text{ K}$ における L a u e 斑点による像 (L I) 及び衛星反射による像 (S I) である。L I は成長セクターの境界を除けばほぼ一様なコントラストを示す (元のフィルムを薄く焼いた (d) 参照)。一方 S I には C 軸方向に mm 程度の縞が見られる。この縞は温度を急激に変えなければ非常に安定で、 $T_s - (T_c + 0.2) \text{ K}$ の温度範囲では、温度を変えても殆ど変化しない。またこの縞は成長セクターの近くでずれるが、転位による影響は殆ど見られない。重要な点は、この温度範囲では S I の縞に対応するコントラストが、L I では観察されない点である ((d) と比較)。

S I の縞状パターンを明らかにするために、 $1 \times 1 \text{ mm}$ の小さな開孔を用いて L a u e 写真を撮った (写真4.14 (下側))。L a u e トポグラフィと細いスリットによる回折線を重ねて写す”重ね合わせ写真法” (3.2.2 参照) を用い、試料上での入射線の位置を確認した (上側)。開孔の位置は L I 中に白枠で示してある。S S より (a) , (c) の位置では q_i ベクトルの回転方向が各々 + , - に対応していることがわかる。(b) では入射ビームがそれ等の境界に入射したために両回転方向に対応する衛星反射が同時に観察されている。

これらのことから S I の縞は C 軸方向の境界を持つドメイン構造を反映していると考えられる。各ドメインでは、 q ベクトルが $\pm \phi$ 回転を交互に起こしている。この点をさらに明瞭にするため次項で S I の解析について述べる。



$$T = T_c + 1.2 K$$

写真 4.14

上段：L a u e 反射による像（L I）、及び衛星反射による像（S I）

下段：L I 中に白枠で示された位置で撮られた L a u e 写真

4.2.4.2 S I の解析

ここでは S I が単純なパターンになる場合について解析を行う。写真 4.15 は写真 4.14 (b) と同様な写真である。この場合には、S I 中に白黒の縞が 1 組だけ見られ、非常に単純である。

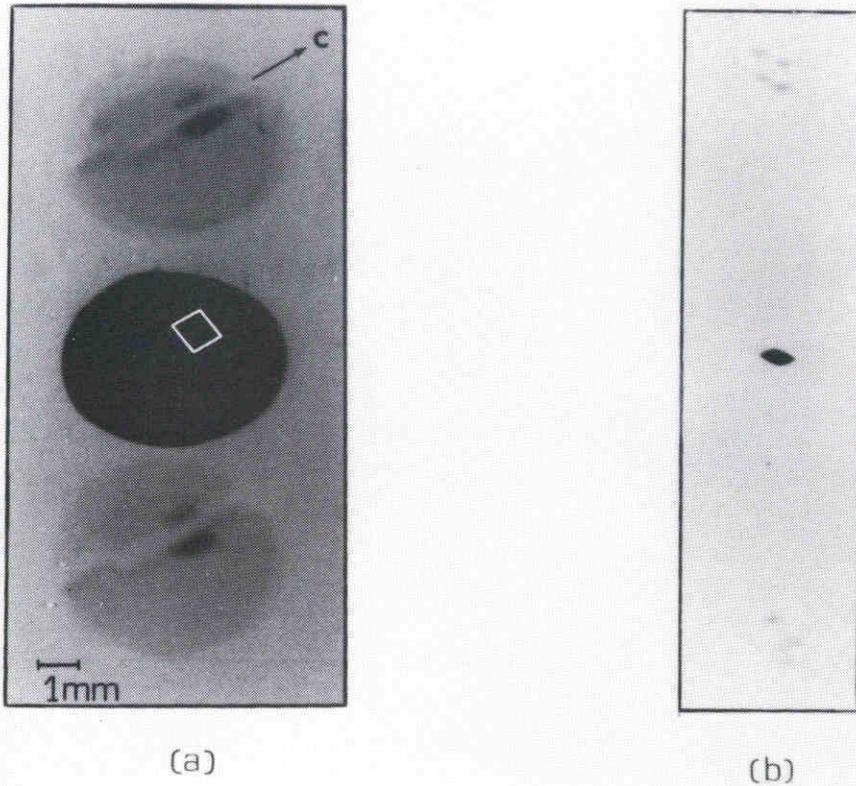


写真 4.15

S I が単純なパターンの場合 (4.14 (b) と同様な写真)

試料中に図4.13(LI)で示すような $+\phi$ 及び $-\phi$ に相当した領域があると $\pm q_1$ 、 $\pm q_3$ に対応した衛星反射は4つの像を作る。これらが互いに僅かずつずれて、重なったものがSIとして観察される。

試料-乾板の距離及び実際にLSの解析から得られた q_i を基に乾板の位置に期待される像を作図すると実験で得られたSIを再現することが出来た。

即ち白黒の線状コントラストは、 $\pm\phi$ 領域の境界を反映している。このようにIPはC面内で q_i の回転方向が異なる領域からなるドメイン構造を持っていることが明らかとなった。

又、SIにはLIからの”ゆがみ”が殆ど見られず、試料内温度勾配が 0.1 K/cm 以下であることを実験的に確認ができる。

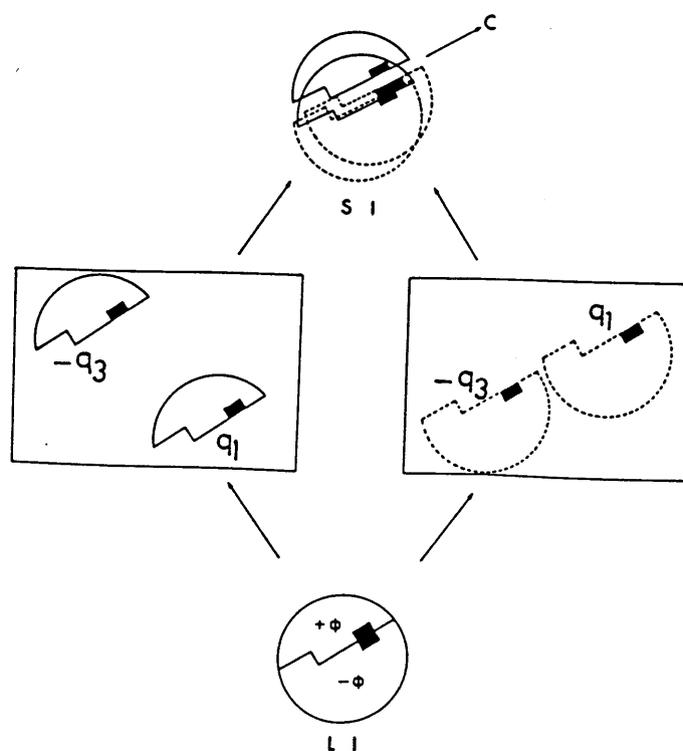


図4.13

試料中に $\pm\phi$ のドメイン構造がある場合のSIのシミュレーション

4.2.5 T_c 近傍の現象

4.2.5.1 LI のコントラスト

ここでは T_c 近傍の非常に狭い温度範囲でのみ見られる特異な現象について述べる。

写真 4.16 は β 相から温度を下げながら得られた Laue トポグラフである。試料は X-cut 板で撮影には $(0\bar{1}\cdot\bar{1})$ 面を用いた。各々の写真の下に示した数字は T_c を基準とした相対温度である。SI は温度が T_c に近づくにつれて LI に近づく (4.2.3.1 参照)。0.1 では LI 中に C 軸方向の縞が見られる。この縞は T_c 直上温度になって初めて現れる (0.1 及び 0.2 の LI を比較)。

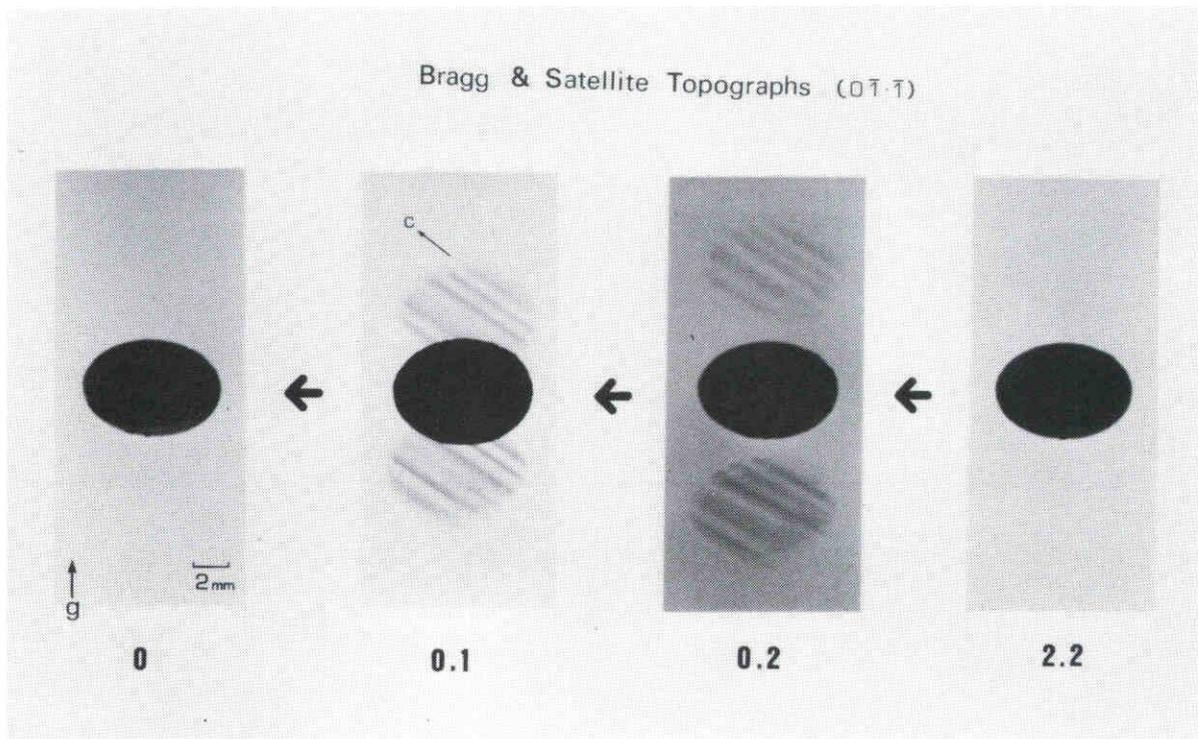


写真 4.16

Laue トポグラフの温度による変化 ($(0\bar{1}\cdot\bar{1})$ 反射)
写真の下に示した数字は T_c を基準とした相対温度

$T = T_c + 0.1$ の $(0k \cdot 1)$ に属する L a u e トポグラフを写真 4.17 に示す。指数付けされている像が L I であり、その他は S I である。指数の異なる L I でも縞のコントラストはほぼ同様なパターンを示しているが、L I と S I のコントラストには明確な対応関係が見られない。

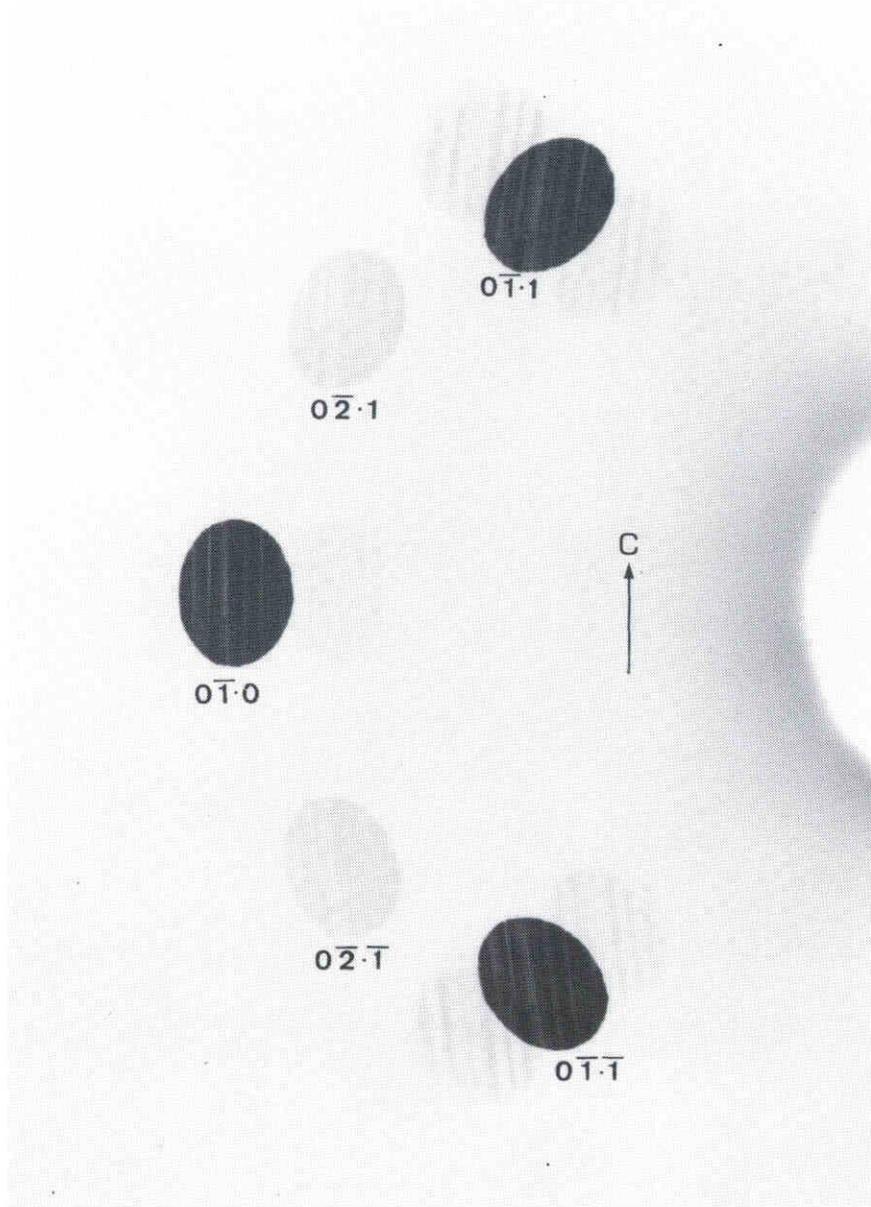
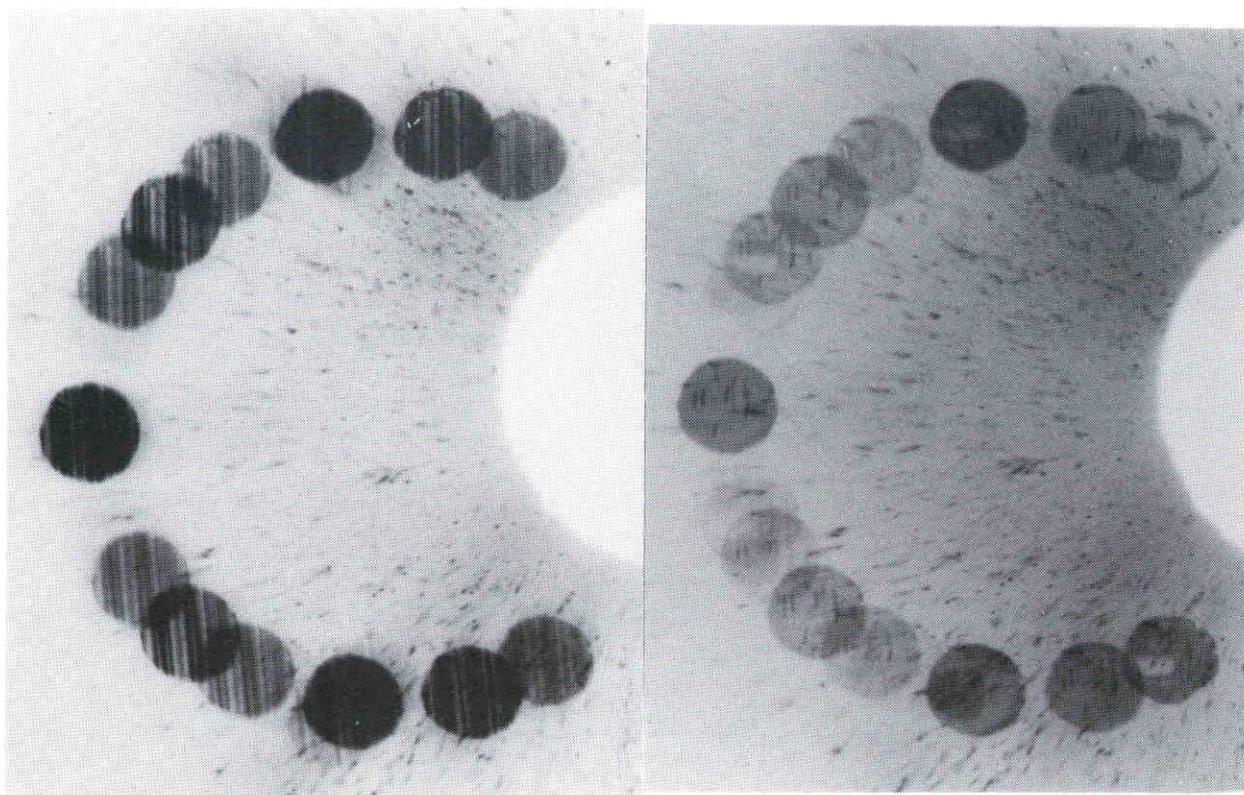


写真 4.17

$T = T_c + 0.1 K$ での $(0k \cdot 1)$ に属する L a u e トポグラフ

もう一つの例を写真4.18 (a) に示す。細かな点状の斑点は Be 窓によるものでありここでは問題としない。全ての L I に同様な縞が見られる。(b) は (a) の温度の直下での写真である。(a) で L I に見られた縞は無く、ドフィネ双晶が観察される。縞と双晶パターンには何等の対応も見られない。(a) から (b) への過渡的現象については 4.3 で詳しく述べる。



(a) T_c 直上

(b) T_c 直下

写真4.18

転移点 T_c 前後の $(0k \cdot 1)$ に属する Laue トポグラフ

この縞の詳細を調べるため位置分解能の高いLangtポグラフを撮った(写真4.19)。試料はX-cut板及びZ-cut板を用い、(01·0)面による反射像を観察した。(c)→(b)→(a)の順に高温より T_c に近づく。(c)は $T \sim T_c + 0.1 \text{ K}$ である。

始めにX-cut板について述べる。(c)の温度では不均一なコントラストが現れ、(a)の段階では非常に明瞭な縞状コントラストになる。この温度では縞の幅は約 $30 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度である。(b)、(c)ではセクター境界の影響が殆ど見られず試料全体に縞が伸びている。

次にZ-cut板の場合を述べる。(c)の温度では強度の弱い、ほぼ b_i 軸方向の線と点状のコントラストが観察される。線の太さ及び点のサイズはほぼ数 100μ の程度である。(a)の段階では多くの点が b_i 軸方向に直線状に並ぶのが見られるが、反射ベクトル g 方向の直線上のコントラストは殆ど見られない。この g 依存性は他の反射についても観察された。

X-cut板、Z-cut板のこれらの観察結果を考え合わせると、転移点近傍($T \leq T + 0.1 \text{ K}$)ではC軸方向に伸びた棒状の実態が b_i 方向に並んで現れると考えられる。又、コントラストの g 依存性はここで観察された縞が歪み勾配を伴っていることを示している。但し、実体の大きさは観察された大きさよりも小さいと思われる。

又、温度さえ一定であれば非常に安定で、24時間以上も(a)の状態が続くこともあった。

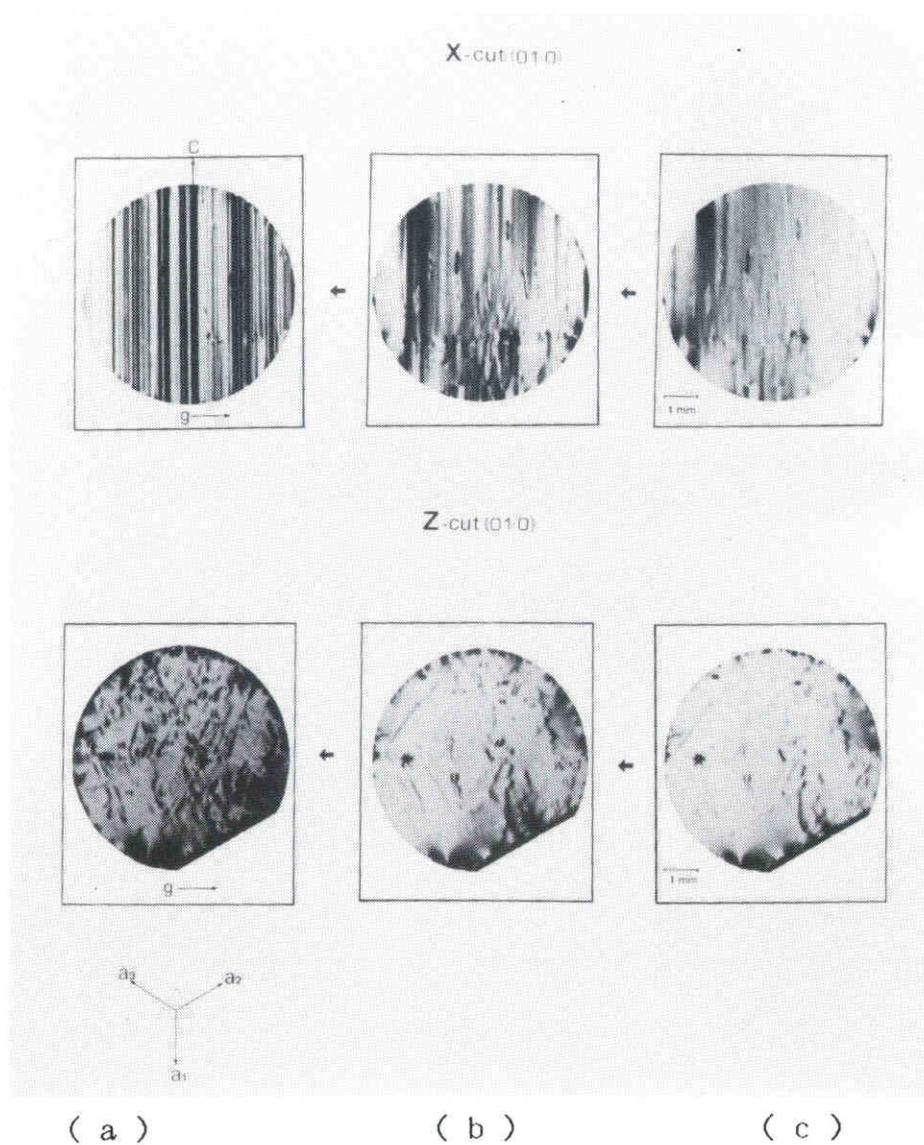


写真 4 . 1 9

転移点 T_c 直上の L a n g t ボ グ ラ フ

(c) 、 (b) 、 (a) の 順 に 高 温 よ り T_c に 近 付 く 。

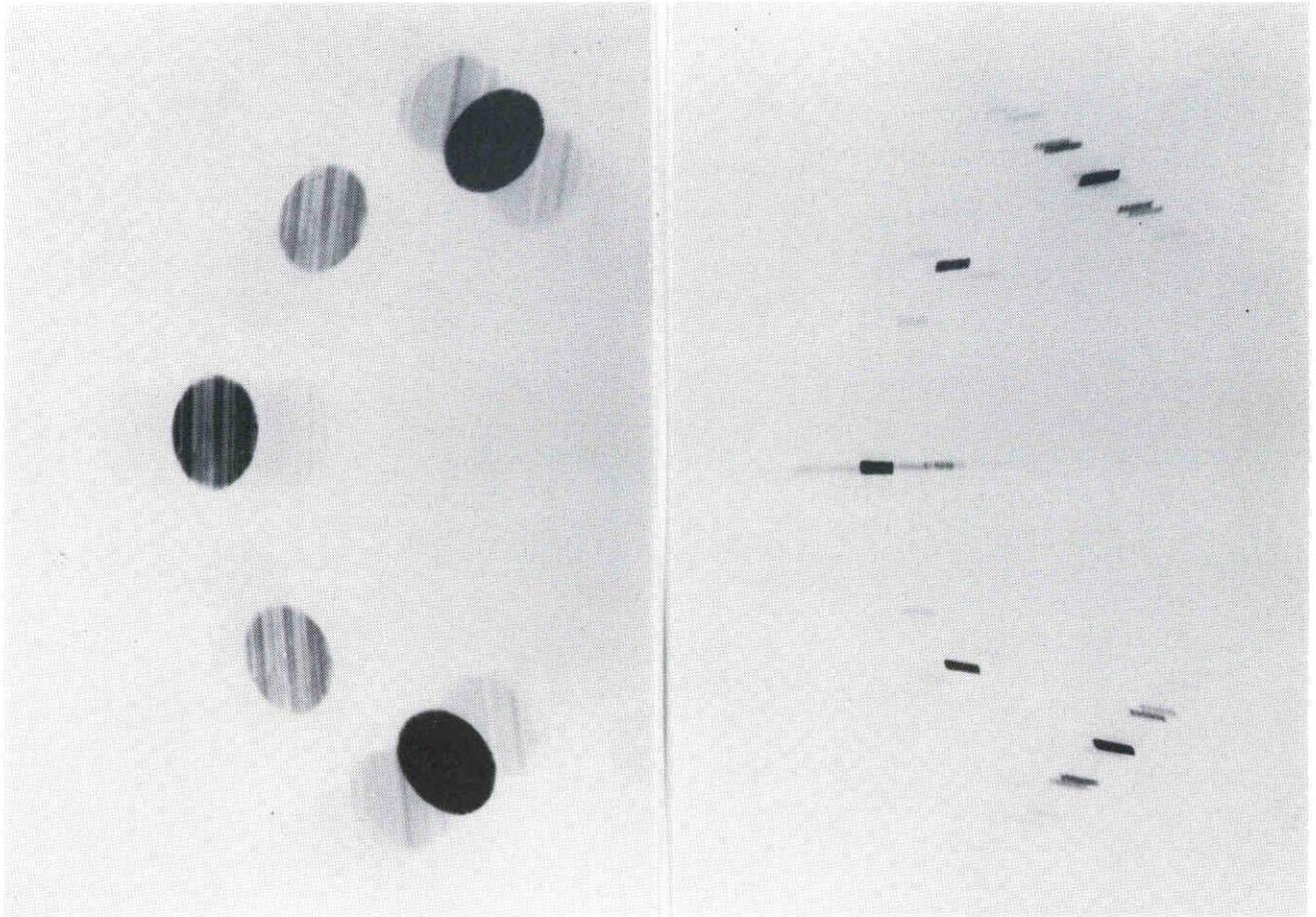
(c) は $T \sim T_c + 0.1 K$

4.2.5.2. S I のコントラスト

写真4.20 (a) は写真4.17と同様なL a u e t ボグラフである。(b) はS I を詳細に観察するために $0.5 \times 2 \text{ mm}^2$ の細いスリットを用いて撮られた写真である。

写真4.21は $(0 \bar{1} \cdot 1)$ 反射を拡大したもので、(a)及び(b)は試料とフィルムとの距離をそれぞれ20 cm及び60 cmにした場合に対応する。(a)では位置的情報、(b)では方位的情報が詳しく調べられる。図形(b)よりX線照射領域が”+ ϕ 領域のみ”であることが確認できる(4.2.3.2参照)。つまり、マクロドメイン領域はT c 近傍でも安定に存在している。(a)ではS I 中にC軸方向の縞が見られる。このサイズはL I 中に観察された縞と同程度である(写真4.20(a)のL I と(b)のS I を比較)。

又、明瞭に観察しうる $\pm q_1 (+)$ 、 $\pm q_3 (+)$ に対応する4つのS I の縞模様はほぼ同じコントラストを示している(写真4.21(a))。残念ながら位置分解能が不十分なためS I 及びL I 中の縞の対応関係は明らかではない。



(a)

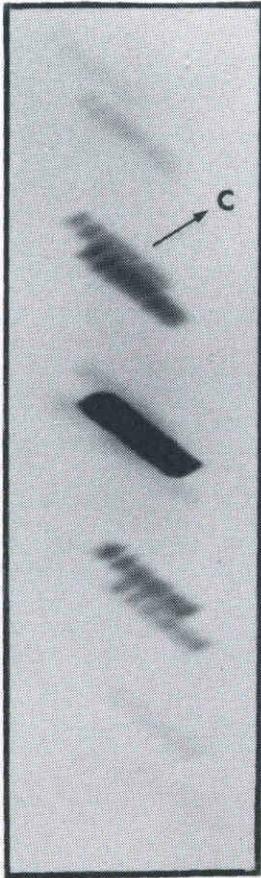
(b)

$$T = T_c + 0.1 \text{ K}$$

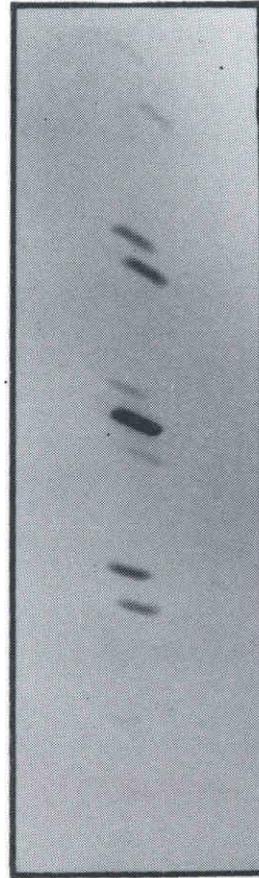
写真 4.20

(a) : 写真 4.17 と同様な L a u e ト ボ グ ラ フ

(b) : 細いスリット ($0.5 \times 2 \text{ mm}^2$) を用いた L a u e ト ボ グ ラ フ



(a) 2 0 c m



(B) 6 0 c m

(0 $\bar{1}$ · 1) 反射

写真 4 . 2 1

(a) : 位置的情報を示す L a u e トボグラフ

S · I 中に C 軸方向の縞が観察される

(b) : 方位的情報を示す L a u e 写真

S S のパターンから、この領域は + ϕ ドメインである

4.2.6 階層的構造

$\alpha \leftrightarrow \beta$ 相転移に際し、水晶が中間相 (IP) で経過する階層的構造についてまとめる。実験結果は Table 4.2 に示すように、IP が空間的スケールの異なる4つの階層的構造からなることを示している。横方向は温度を表し α 相、IP、 β 相の存在範囲を示した。即ち T_c 、 T_s は各々、 $IP \rightarrow \alpha$ 、 $\beta \rightarrow IP$ 転移点温度である。縦方向は空間スケールを示した。

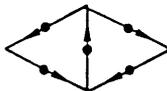
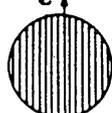
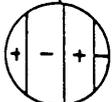
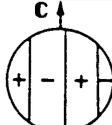
PHASE SCALE	α	T_c	$T_c + \text{ca. } 0.2$ IP	T_s	β
$\approx 5 \text{ \AA}$ (unit cell)	 $\alpha_1(\alpha_2)$		6-fold Symmetry		
150-300 \AA	None		Incom. Phase $\pm \mathbf{q}_i(\pm \phi) (i=1,2,3)$		None
30-100 μ	None	 c ↑	None		None
mm-cm	 Twin α_1 α_2	 c ↑	 c ↑		None

Table 4.2 中間相の階層的構造

1. 単位格子スケール ($\sim \text{\AA}$) での平均構造

T_c 近傍を除くと β 相とIPとはLSの強度に殆ど差がない。LSの強度は構造因子 $|F_g|$ の時間的空間的平均を反映していると考えられる*。従ってこのスケールでのIPの平均構造は β 相のそれに極めて近く、6回対称性を持つ。

2. 変調構造 ($\sim 100 \text{\AA}$)

単位格子内原子配置及び単位格子全体の平均構造からのはずれの情報は散漫散乱や衛星反射によって直接的に得られる。4.2.2.3で述べたようにIPでのみ明瞭な衛星反射が観察される。衛星反射の解析から、変調構造の空間的周期は温度依存性を持ち、大きさは150~300 \AA 程度であることがわかる。

3. 超変調構造 ($30 \sim 100 \mu\text{m}$) (Super Modulated Structure)

T_c 直上の0.1~0.2Kの温度範囲ではLI中にC軸方向に伸びた縞状コントラストが現れる。X-cut板及びZ-cut板のトポグラフィ像を対比させることで、このコントラストはC軸方向に伸びた棒状の実体に起因した格子歪みによるものであることが明らかとなった。この構造は、 $\alpha \leftrightarrow \text{IP}$ 相転移点で、両相が共存する際に過渡的に現れる構造ではなく、IP中に、少なくとも準安定状態として存在する構造である。 α_1 、 α_2 による双晶ではない。

* 回折線の積分強度は完全結晶の場合は $|F_g|$ 、不完全結晶の場合は $|F_g|^2$ に比例する。温度勾配を極力押さえた実験では、平均構造に関する限りほぼ完全結晶に近いと考えてよい。

4. ±φマクロドメイン構造 (mm~cm)

I P 相において、温度が T_s から T_c に近づくにつれて一組の変調ベクトル q_i ($i = 1, 2, 3$) は b_i 軸方向からずれて C 面内で回転する。結晶中には右回りと左回りに対応した領域が同時に存在し、ドメインを形成する。結晶中でどの場所が右回り(左回り)の領域になるかは $I P \leftarrow \beta$ 転移点で決まる。この構造は L I では認められないことより、ドメイン境界は殆ど格子歪みを伴わないことが分かる。又、高次の変調構造が現れる T_c 直上においても安定に存在する。ドメインの大きさは試料や熱履歴に依存するが大きい時には数 mm に及ぶことがある。今迄の所、双晶構造との直接的関係は見出されていない。

4.3 中間相 - α 相転移

ここでは $IP \rightarrow \alpha$ 相転移の過渡的現象を調べるために行ったその場観察について述べる。回折には $(01\cdot1)$ 面が用いられた。

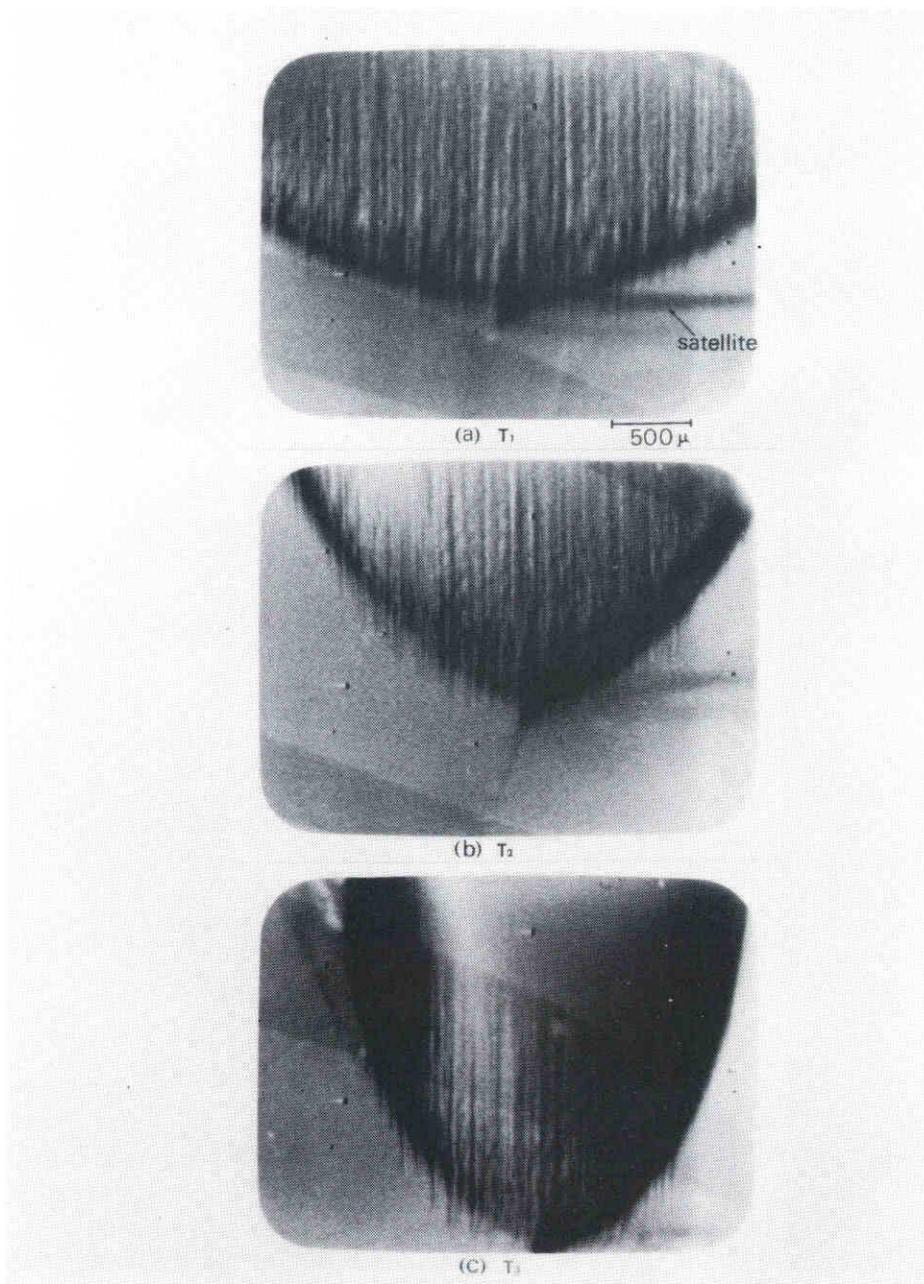
写真4.22に示す一連の写真は放射光実験施設のその場観察システムを用いて記録されたビデオテープの再生画像を連写したものである。位置分解能は名大における超強力X線実験室のそれよりも高く、縦横各々 $5\ \mu$ 程度である。

この実験では試料中にはC軸方向に僅かに ($< 0.1\ \text{K} / \text{cm}$) 温度勾配を与えてある。本来ならば、一様な温度で実験すべきであるが、 $1/100\ \text{K}$ 程度の温度領域の様子を直接的に調べることは不可能に近いので意識的に温度勾配を与え、場所的变化を通じて温度変化を調べた。

IP から徐々に温度を下げると縞状コントラストが現れ、続いて α 相が低温部に現れる。更に温度を下げると α 相の領域が広がり IP の領域が狭くなる。(a)、(b)、(c)はこの状況を示している ($T_1 > T_2 > T_3$)。 $\alpha - IP$ 境界が強いコントラストを伴って試料中を走り抜けて行く様子がよく分かる。縞の間隔は IP 相内部に比べて境界付近でもそれほど変化せず、いくつかの縞は境界を越えて α 相に伸びている。任意の一本の縞に着目すると、コントラストは必ずしもC軸方向に一様ではない。また、ビデオテープによる再生画像を観察していると、各縞のコントラストは突然変化し、あたかも縞がC軸と直角に平行移動するように見える。矢印により示されている黒い線状コントラストは境界付近から生ずる強い衛星反射によるものである (a) 参照)。これは α 相が現れる以前に観察される衛星反射を連続的

に観察し続けることで判断される。 $\alpha - I P$ 境界付近に衛星反射が観察されることから、 T_c に極度に近い温度迄変調構造が存在すると考えられる。

一旦温度を下げて T_c 以下にすると、再び $T = T_c + 1.0 \sim 1.5 K$ まで上げなければ $I P$ が現れず、温度履歴を示す。この場合 ($\alpha \rightarrow I P$)には歪み勾配によるコントラストのためトポグラフ像は非常に複雑になる。しかし $I P$ 中には、僅かではあるが必ず縞状コントラストが観察された。 $\alpha - I P$ 境界が試料中を通過し終わると試料全体が $I P$ になり $L I$ は一様な強度になる。



(0 1 · 1)

写真 4 . 2 2

中間相から α 相への転移を示す Laue トポグラフ
 (放射光実験施設のその場観察システムによる)

4.4 強度測定

衛星反射が現れる際、前駆現象として、広い範囲に渡り強度分布を持つ散漫散乱の増加が起こることが相転移物質一般に知られている（例えば $\text{NaN O}_2^{35)}$ ）。そこでシンチレーションカウンターを用いて定量的な強度測定を行った。また、衛星反射についても強度測定を行い定量化を試みた。測定法は3.1.3.1に詳しく説明した。

測定に用いた反射は主に $(0 \bar{1} \cdot 1)$ である。この反射を用いた理由は、以下の特徴により実験が容易なためである。

- (1) 強度が他の反射に比べて強い。
- (2) 衛星反射と B r a g g 反射および衛星反射同士の分離がよい。

4.4.1 散漫散乱

I P の直上 (β 相) では, B r a g g 反射に付随して、弱い散漫散乱が広い角度範囲に渡り観察された。そこで, $T = T_s + 1.3 \text{ K}$ (β 相) から, $T = T_c - 1.0 \text{ K}$ (α 相) の温度範囲で ω - 回転による強度測定を行った。この実験では、十分な強度をうるために、比較的大きな $1 \text{ mm}\phi$ の開口を使用した。このため I P では $\pm\phi$ ドメインの分離はされていない。また, 衛星反射同士も分離されていない。

B r a g g 反射の両側でほぼ左右対称な為, 片側についてのみ測定を行った。

図 4.14 は測定結果の例である。これから散漫散乱に関して以下の事が分かる。

- $T_s + 1.1 \leq T$

強度曲線には殆ど変化が無い。

- $T_s < T < T_s + 1.1$

衛星反射が予想される角度位置を中心に約 $\pm 1^\circ$ の範囲で強度の増大が見られる。

- $T_c \leq T \leq T_s$

$T = T_s$ で明瞭な衛星反射が現れ、以下中間相内では散漫散乱は殆ど変化しない。

- $T < T_c$

α 相の散漫散乱は広い範囲に渡り β 相のそれよりやや低い。

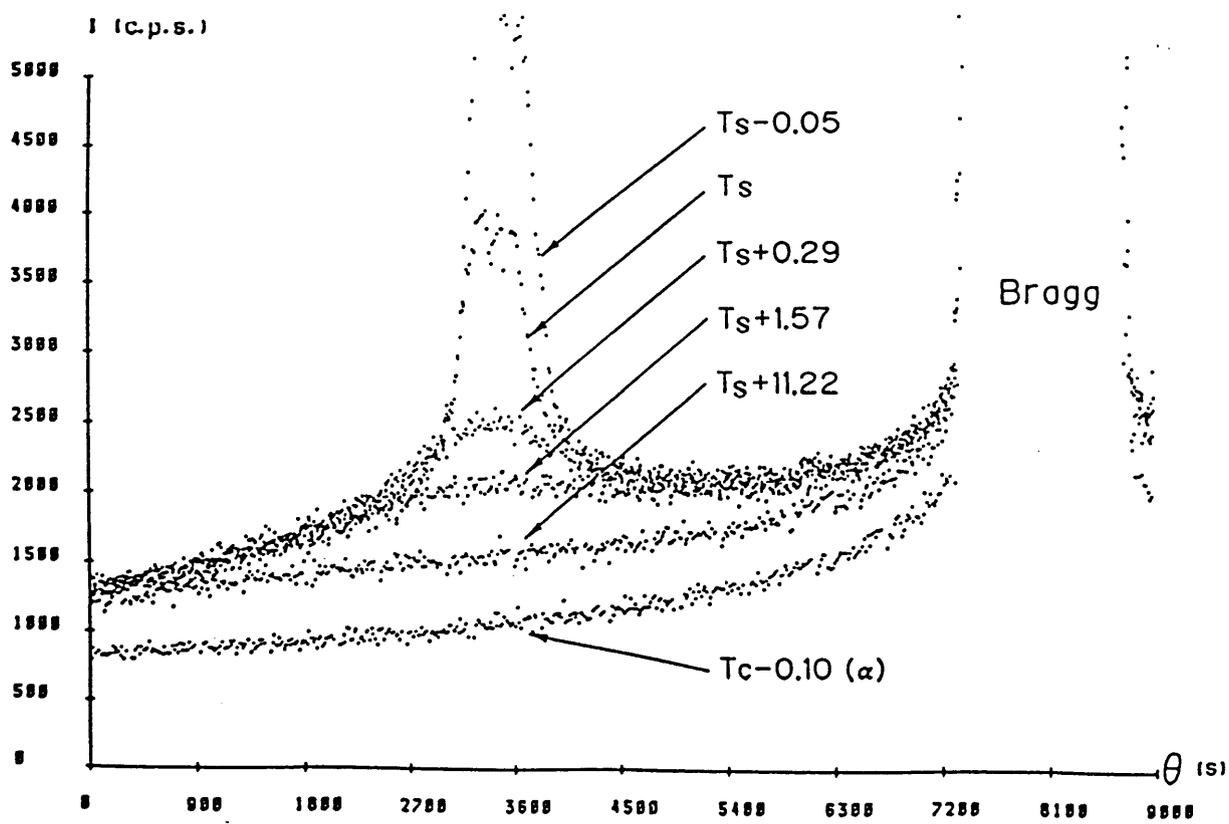


図 4 . 1 4 散漫散乱の温度変化

図 4.15 は図 4.14 を基にして、 $T = T_s + 13 \text{ K}$ における強度曲線を基準とし、それを越える積分反射強度 (R) の温度依存性を示したものである。積分範囲は $0'' - 7200''$ である。 β 相側から温度を下げると R は徐々に増加し、 T_s を境にして IP で急激に増大を示す。破線は R の温度に対する変化率 (dR/dT) を示す。これは、 T_s で急激な飛びがある事を明瞭に示している。

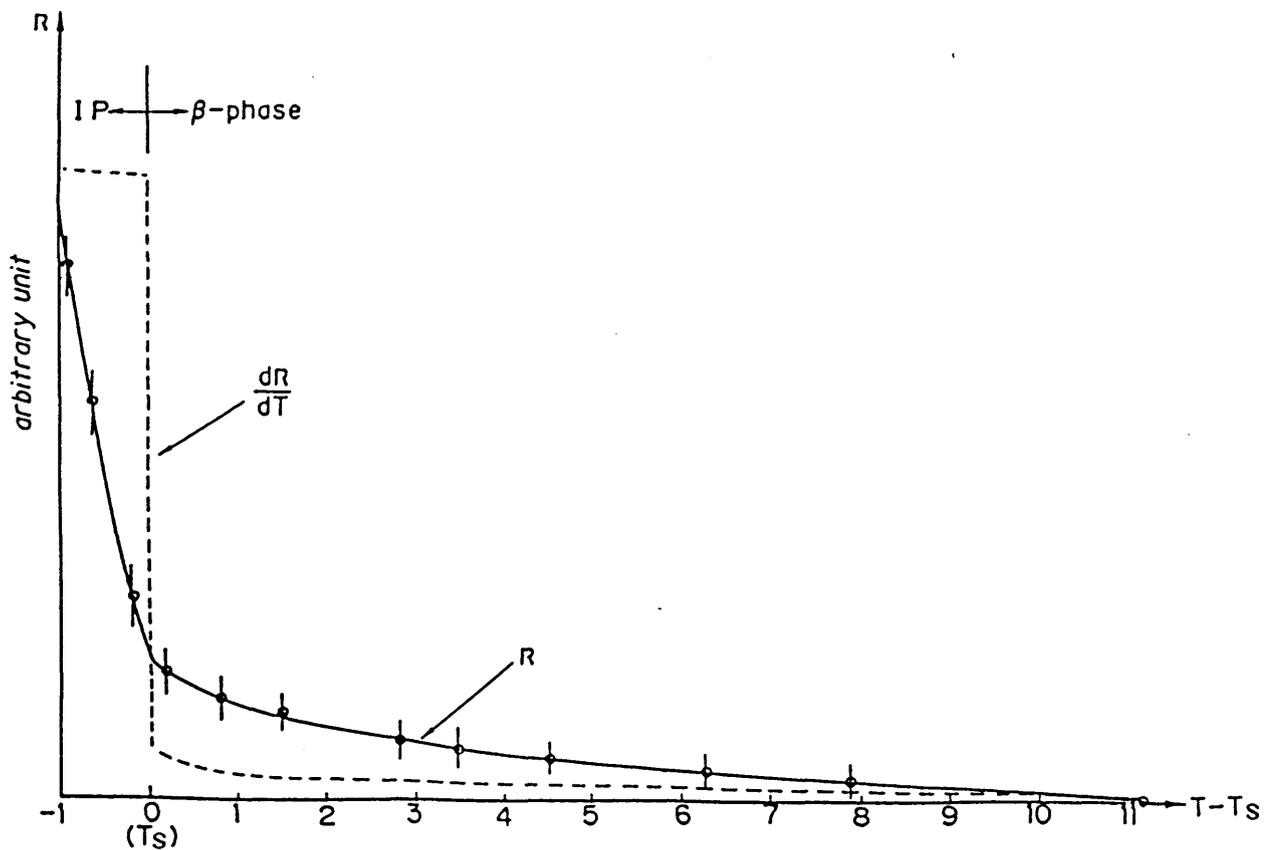


図 4.15

積分反射強度 (R) の温度依存性

($T = T_s + 13 \text{ K}$ における強度曲線を基準とした)

点線は R の温度変化率を示す

4.4.2 衛星反射

次に衛星反射の強度測定について述べる。衛星反射同士を分離し、かつ±φドメインの一方のみを選択するために、0.1 mm φの小さな開口を用いた。図4.16は $T = T_c + 0.6 K$ でのω回転による強度測定の実例である。衛星反射の見かけ上の半値幅は約300"である。

Bragg反射からの角度

($\theta - \theta_B$) の計算値と実験値をTable 4.3に示す。計算値と実験値の対比により衛星反射は-φドメインに対応することが分かる。尚± q_2 に対応する衛星反射はこのグラフのスケールでは識別出来ないほど弱い。温度は $T = T_c + 0.6 K$ である。これから分

	+φ Domain		-φ Domain	
	cal.	exp.	cal.	exp.
q_1	-3466	-3420	-3660	-3640
q_2	-32		-486	-440
q_3	3429	3370	3183	3120
$-q_1$	3409	3370	3612	3580
$-q_2$	32		472	440
$-q_3$	-3383	-3420	-3131	-3100

Table 4.3 (01·1) 反射

Bragg反射からの角度($\theta - \theta_B$)

の計算値(cal.)と実験値(exp.)

かるように、-φドメインに属する衛星反射の方が分離がよい。この理由から-φドメインを選び出して測定を行った。

前述のように衛星反射の半値幅は約300"であるが、この広がりには入射ビームの角度広がりによるものである。幸い、入射ビームはX線源のターゲット上での不均一な強度分布を反映し、微細構造を持っている。この点に着目すると図4.16の挿絵に示すように衛星反射の形状の細部がBragg反射のそれと測定精度内で一致する。このこ

とは、実際の衛星反射の広がりは見掛け上の広がりよりもはるかに小さいことを示している。本実験では角度送りステップが15"であったが、衛星反射の広がりの真値はその2倍程度以下と推定される。

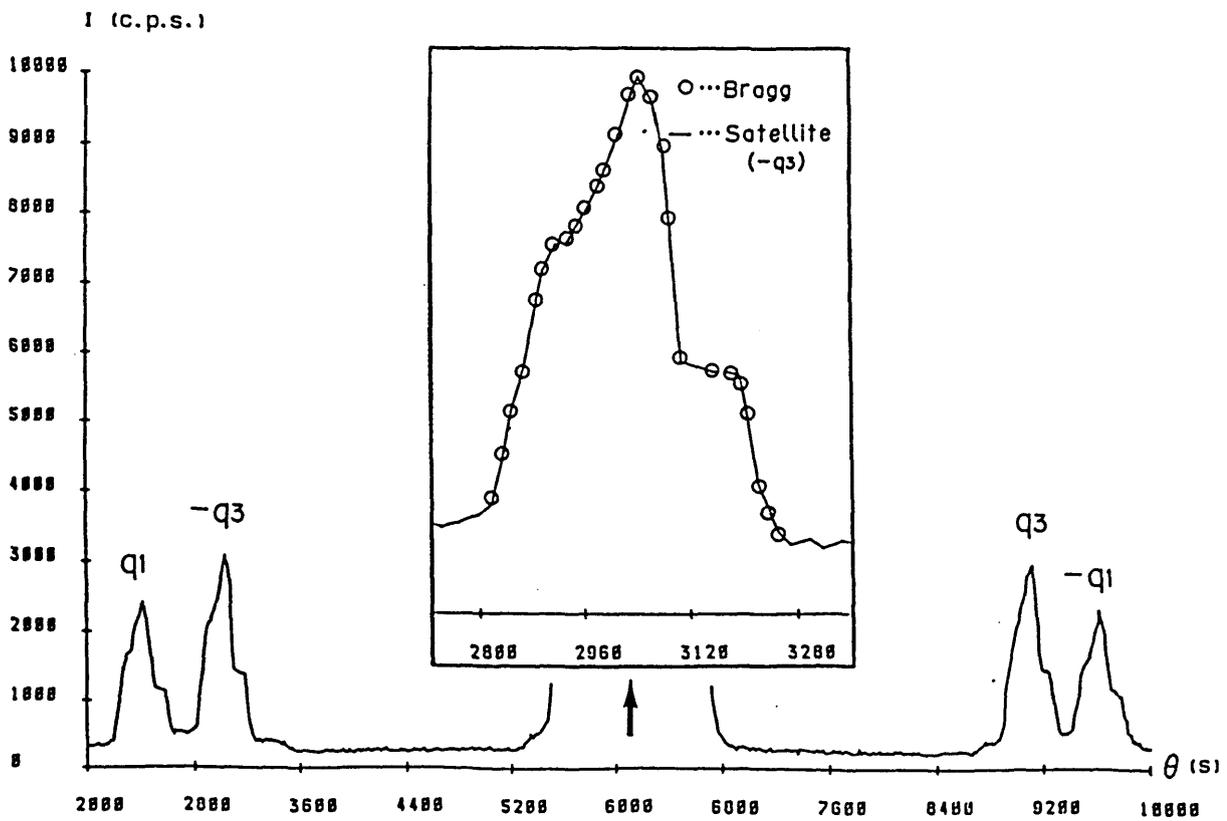


図 4 . 1 6

衛星反射のプロファイルと B r a g g 反射のプロファイル

次に異なる温度で図4.16と同様に強度を測定した。温度を同時に記録し、各測定中では ± 0.05 Kの温度安定性があることを確認した。

図4.17は衛星反射の温度による変化を示した例である。温度が下がるにつれて衛星反射の強度は増加するが、 T_c 近くになっても形は殆ど変化していない。

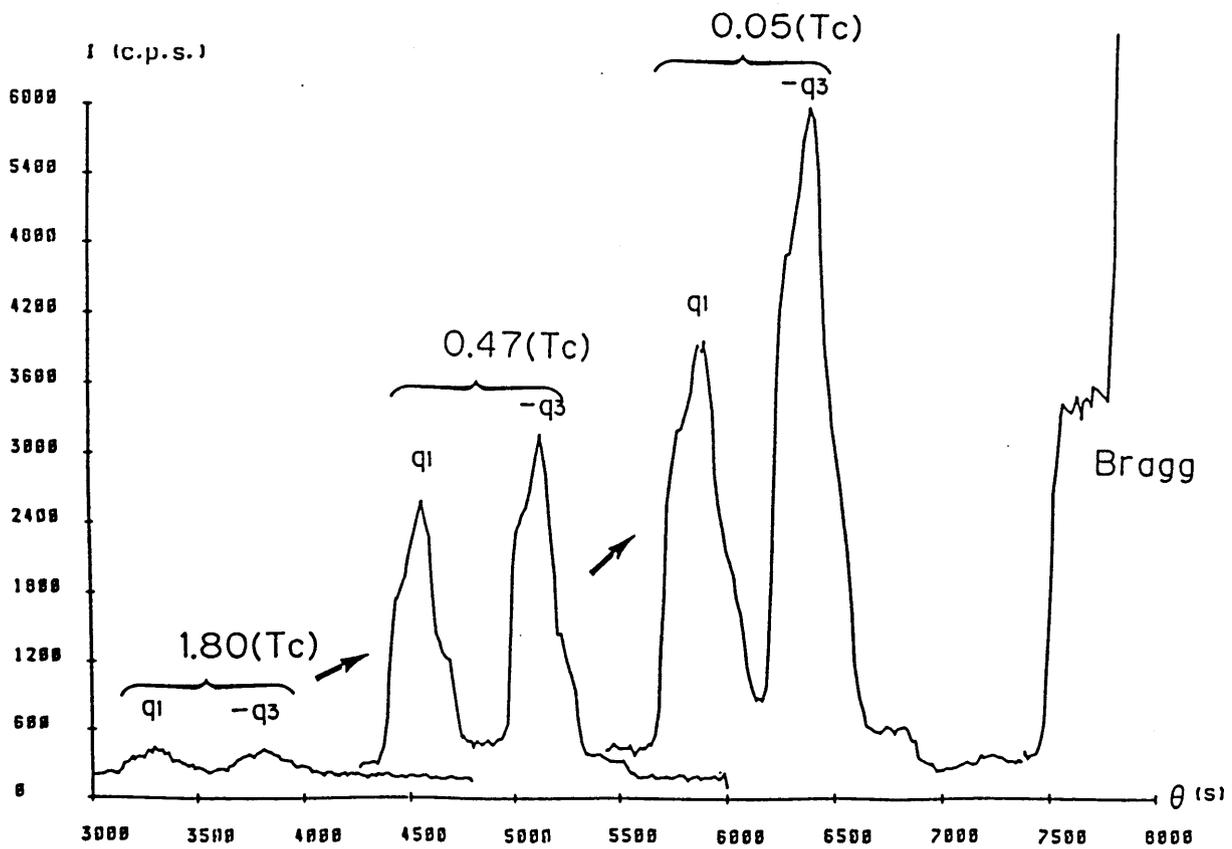


図4.17

q_1 、 $-q_3$ に対応した衛星反射の温度変化

図4.18は q_1 と $-q_3$ 反射の最大値を温度に対して示したものである。衛星反射の曲線の形は殆ど同じなので最大値は相対スケールでの積分反射強度と考えてよい。 $I(q_1)$ と $I(-q_3)$ の温度依存性には違いがあることがわかる。

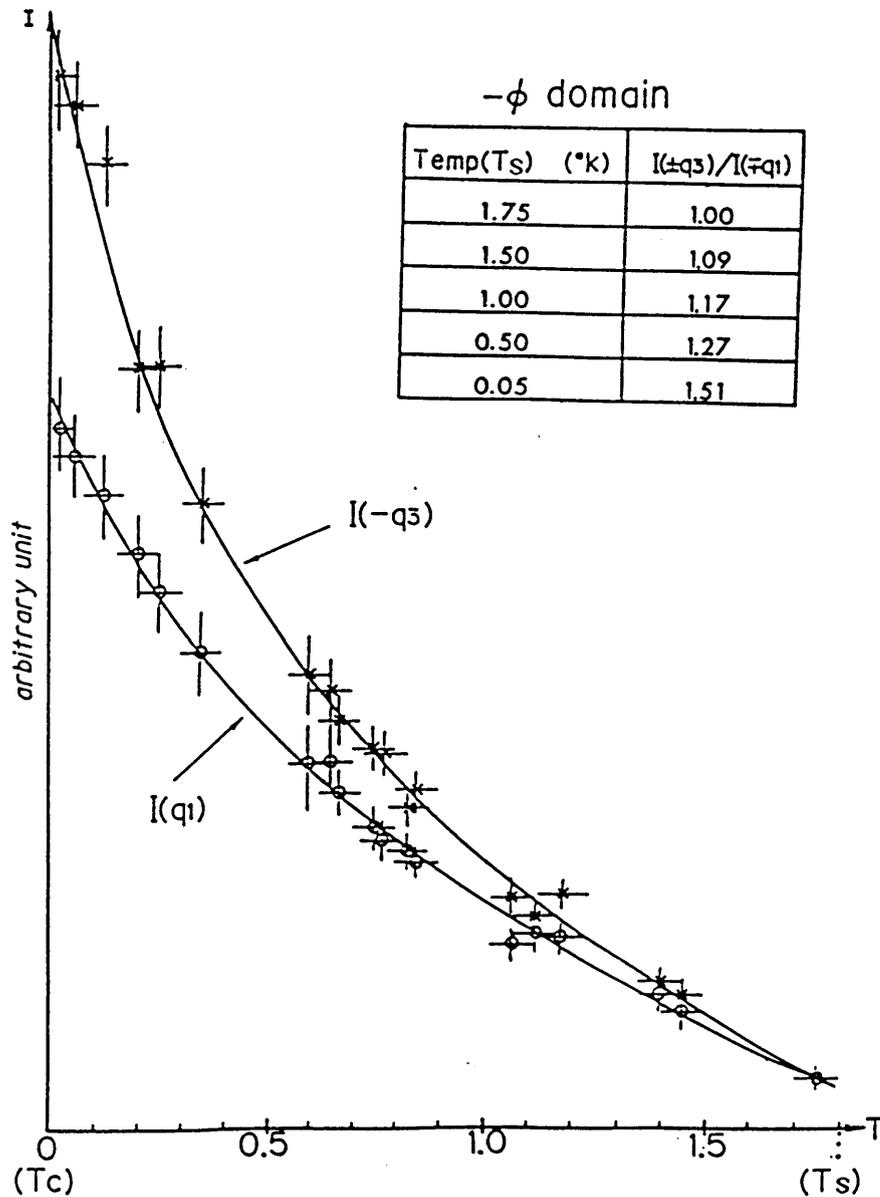


図4.18

q_1 、 $-q_3$ に対応する衛星反射の積分反射強度の温度依存性

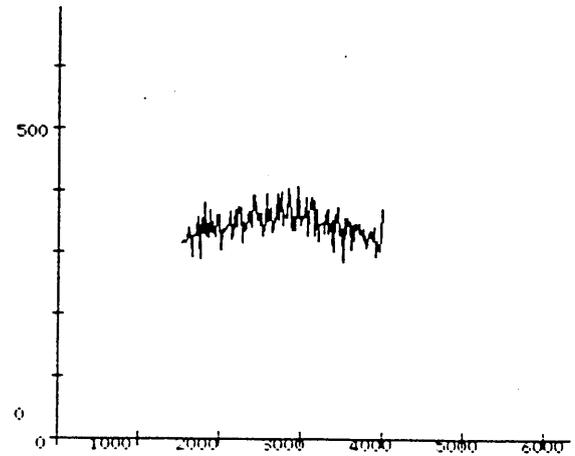
4.4.3 1 q 状態の存在

$\beta \rightarrow IP$ 転移点 (T_s) の極近傍でしばしば 1 つだけの衛星反射が観察された。これは中間相に移る直前に 1 q ドメインが形成されていることを示している。

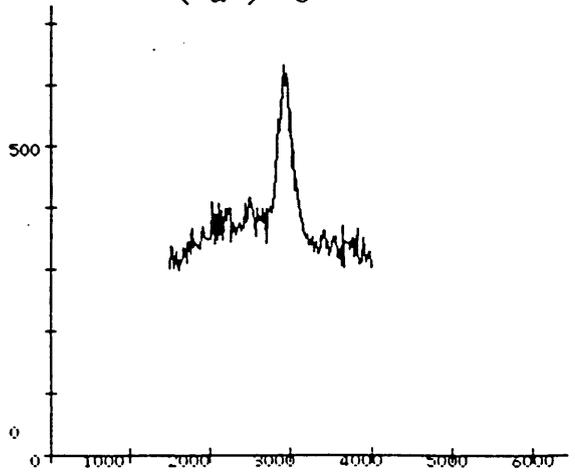
図 4.19 (a), (b), (c) はその例である。測定温度の安定性を保証するために衛星反射の出現する角度付近のみで測定を行った。(a) を基準にしたときの相対温度を各図の下に示した。

(a) では 4.4.1 で示した散漫散乱の増加は見られるが、衛星反射に相当する強度は見られない。

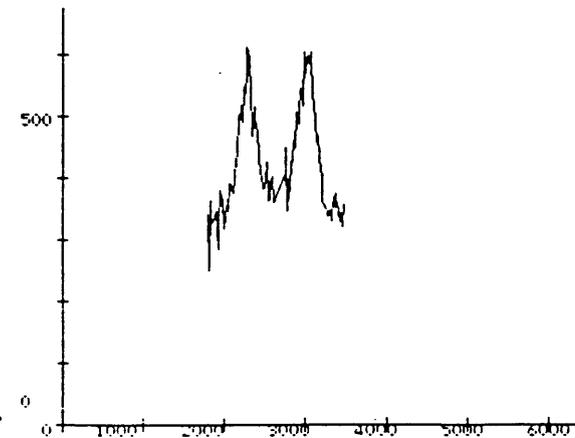
(a) から温度を 0.02 K 下げると $-q_3$ に相当する衛星反射の回折強度が急激に増加し、鋭いピークとなる。 q_1 に相当するピークはこの温度では見られない (b)。温度を一定にして、繰り返し測定を行い、この状態が安定に存在することを確認した。



(a) 0



(b) 0.02



(c) 0.04

図 4.19

この状態からさらに温度を0.02 K下げると q_1 の衛星反射が $-q_3$ のそれとほぼ同じ強度になるまで増加する。これが(c)である。さらに温度を下げると両方が必ず組みになって観察される。

又、(c)の温度では $\pm\phi$ ドメインが既に形成されていることが、X-RAY EYEによるその場観察より確かめられた。これは(c)以下の中間相では3 q 状態が安定化していることを示していると考えられる。

(c)の状態から温度を十分上げ、再び β 相から温度を下げて、以上の実験を繰り返すと、(b)で q_1 に相当する衛星反射のみが見られる場合もあった。

以上述べたように T_s 近傍には1 q 状態が安定に存在する温度領域(0.01~0.02 K)がある。

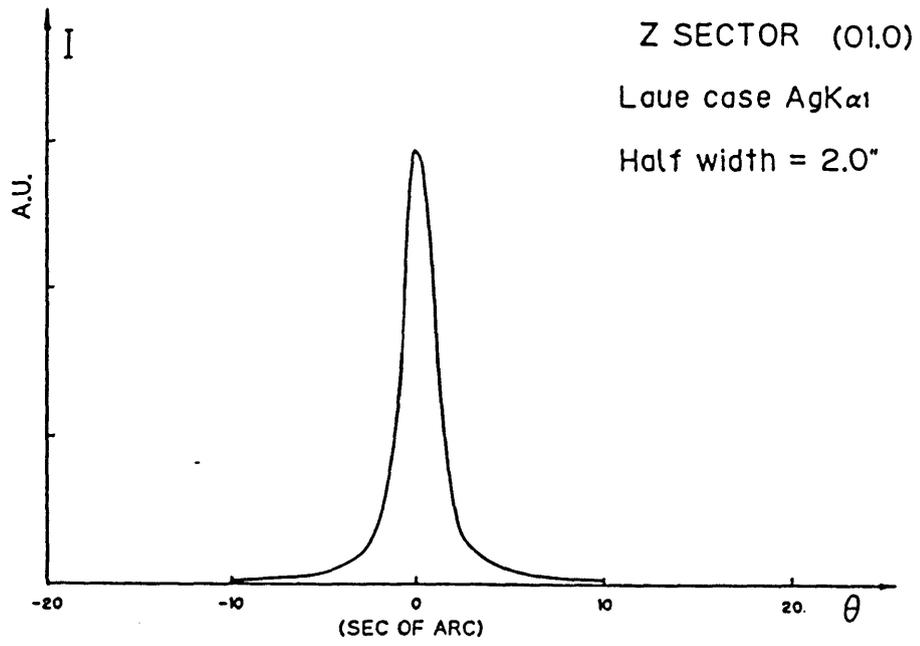
4.5 結晶の完全性の影響

3.2.2で述べたように、水晶の-Xセクターは、500℃以上で、10時間程度焼鈍すると結晶の完全性が損なわれることが報告されている³⁰⁾。このことを利用して、結晶を破壊すること無く完全性の悪い試料を人為的に作成出来る。そこで、焼鈍により完全性が損なわれた-Xセクターと焼鈍の影響を殆ど受けないZセクターを同時に含む試料を準備して、結晶の完全性と衛星反射の現れ方に就いて調べた。

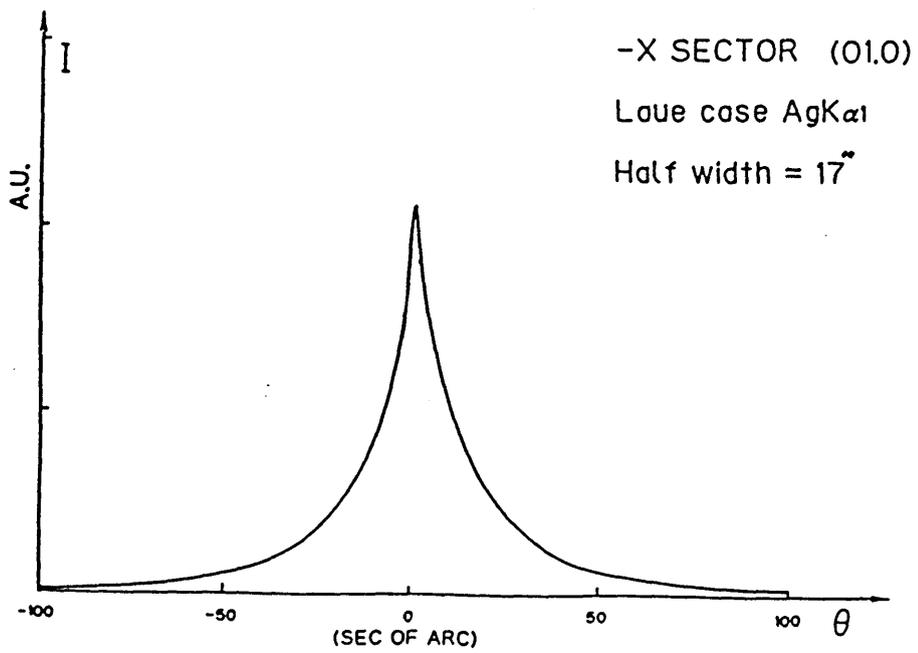
4.5.1 完全性の評価

準備として二結晶法により、試料の完全性を評価した。測定は試料を500℃、10時間焼鈍した後常温で行った。

Z及び-Xセクターの複結晶回折計により得られたロックンクカーブを図4.20(a)、(b)に示す。吸収を無視した場合、ラウエケースの完全結晶に対するロックンクカーブの半値幅の理論値(3.1.3.2参照)は2.2"である。実験で得られたZセクターの場合は約2.0"でありほぼ完全結晶と考えてよい。一方、-Xセクターの場合は半値幅は17.0"となり、裾も長く尾を引いている。この測定から、-Xセクターが完全結晶から大きくはずれていることがよく分かる。



(a) Z セクター



(b) - X セクター

図 4.20

Z 及び - X セクターのロッキングカーブ

4.5.2 衛星反射の幅の広がり

ここでは完全性のよい + Z セクターと完全性の悪い - X セクターの衛星反射について、写真法とカウンター法による結果を比較し、考察を加える。X線源にはCuターゲットを用いた。

写真4.23 (a) は $1 \times 1 \text{ mm}$ の開口を2つ持った出射口を用いた多重ビームLaue法による、 $(0\bar{1}\cdot 1)$ 反射のLaue写真である。(b) に示す、重ね合わせ写真法によるLaueトポグラフ像から(a)が - X セクターとZセクターによるものであることが確認出来る。温度は $T = T_c + 0.4 \text{ K}$ である。(a)を見ると、+ Z セクターの明瞭な衛星反射に比べて、- X セクターの衛星反射は著しくぼやけて広がっていることが分かる。

図4.21 (a)、(b) は 0.1 mm の開口を持った出射口を用いて、 ω -回転により得られた回折強度曲線である。+ Z セクターの鋭いピークを持つ衛星反射に比べて、- X セクターでは広い角度に渡って強度分布が見られ、ピーク値も低い。+ Z セクターでは $-\phi$ ドメインのみであるが、- X セクターでは、強度増大の角度位置から、 $\pm\phi$ ドメインが両方混在しているものと考えられる。衛星反射の半値幅 $\Delta\theta$ より回折X線のコヒーレント領域のサイズ Δl を次式で見積る事が出来る。

$$\Delta l \sim \lambda / \Delta\theta \quad \text{--- (4.17)}$$

- X セクターに対しては±φドメインが両方混在していることを考慮すると、図 b の測定値から

$$\Delta \theta \sim 4.6 \times 10^{-4} (300'')$$

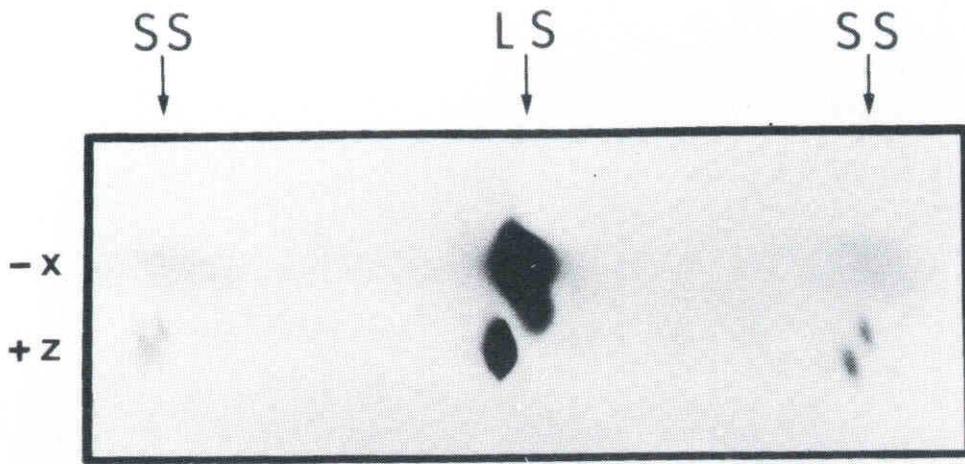
よって

$$\Delta l \sim 0.3 (\mu m)$$

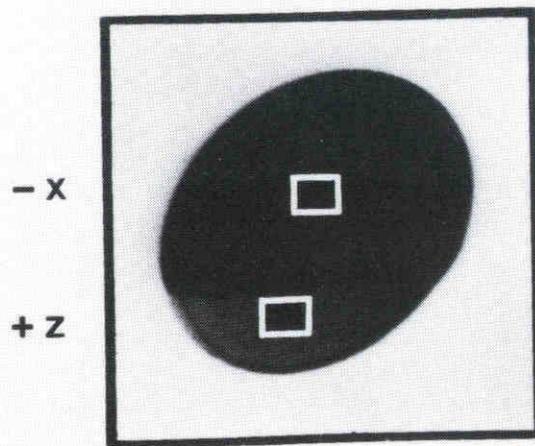
ここで $\lambda = 1.54 (\text{\AA})$ (CuK α 線) である。

完全結晶と考えられる Z セクターは±φマクロドメインを形成していることから Δl が mm サイズであると考えられるので、結晶の完全性がコヒーレント領域のサイズに対して大きく影響していることが良く分かる。

$\theta(\text{c}) - \theta(\text{B})$ の値 (4.4.2 参照) は両セクターとも殆ど差がないことから変調周期に大きな違いは無いと考えられる (±10% 以内)。



(a)



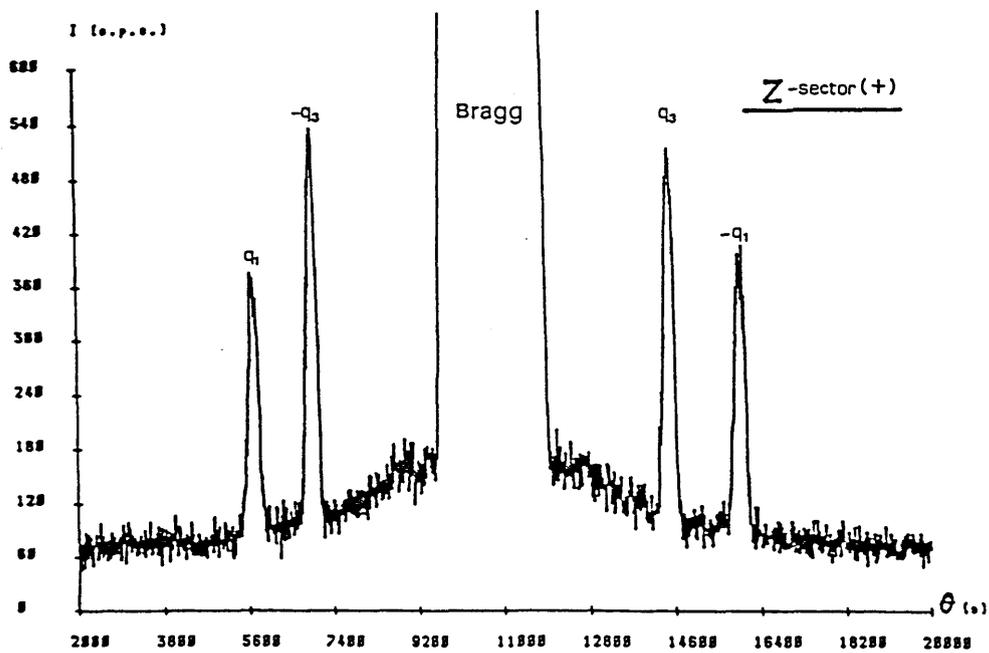
(b)

写真 4.23

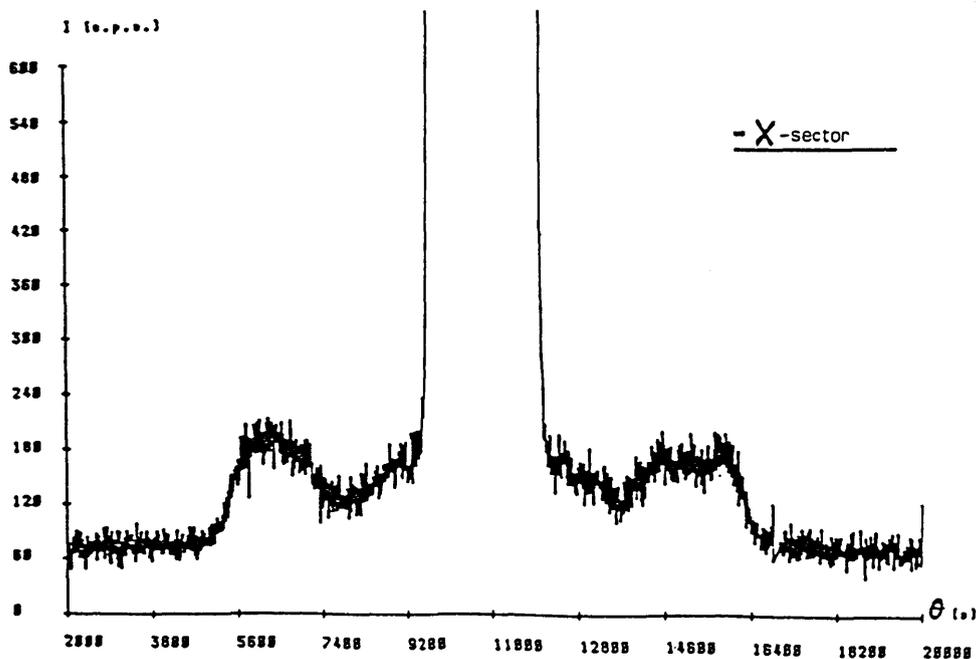
(a) : 多重ビーム Laue 法による Laue 写真

(b) : 重ね合わせ写真法による Laue トポグラフ。白枠は

(a) の Laue 写真が撮られた位置を示す。



(a) Z セクター



(b) - X セクター

図 4.2 1

Z セクター及び - X セクターの回折強度曲線 ($T = T_c + 0.4 \text{ K}$)

第 5 章 討 論

5.1 他の実験との比較

5.1.1 中性子線回折との比較

本研究とほぼ同時に、D o l i n o 等は中性子線回折により衛星反射の観察を行い、中間相の存在を明らかにしている^{36)、37)、38)}。元来、X線回折法と弾性散乱を用いる中性子線回折法とは本質的に異なるものではない。しかし、彼等の観察結果は衛星反射を捉えている点においては一致しているが、詳細に見ると、幾つかの重要な点で異なっている。始めに、以後の記述を理解し易くするために、彼等の実験条件を述べておく。

近年、中性子線回折における高精度の研究では、通常大型の3軸回折計を用いる。その角度分解能は10分程度である。試料の大きさは $\sim 10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ 程度である。高温実験では大型の電気炉が利用出来るために炉内の温度を安定に保つことが容易である。測定中、D o l i n o 等は0.02 K以内で一定に保つ事が出来た。但し、試料全体に亘る温度勾配はこの値より大きいと推測される。

入射ビームのサイズは試料より大きく、完浴型の実験が行われる。このため実空間での位置に関する情報は得られない。但し、近年中性子線トポグラフ法も可能となっているがD o l i n o 等はその様な実験を行っていない。

以上の条件を考慮して本研究のX線回折実験と比較すれば次のごとくである。先ず、X線回折法(高分解能L a u e 写真法、カウンターによる強度測定法)においては、角度分解能が2~3分以下であり、特に注意した実験では0.25分程度の分解能が得られた。従って本実

験では大部分の場合、各衛星反射を分離して観察出来た。それに対して D o l i n o 等の実験では衛星反射を分離せずに観察している。従って、対称性や衛星反射に関する一般的知識に基き後述するような一種の計算処理を行って個々の衛星反射の位置・強度・角度幅を推定している。この為、本研究の観点から見て幾つかの重大な誤った結論を導いている。また、当然の事ながらドメイン構造を観察していない。X線回折においては充分細い入射光（径 $\sim 50\mu\text{m}$ ）が用いられるので、試料内に或程度の温度勾配が避け難い事を考慮すればX線回折の方が遙かに狭い温度範囲（ $\sim 0.01\text{K}$ ）に対応する情報を得る事ができる。以下、衛星反射の位置・強度・角度幅について詳細に論ずる。

（１） 位置

逆格子空間で、B r a g g 反射点から、衛星反射点迄の距離は変調波長又は波数を反映している。その波長には温度依存性があり、 T_c に近づくに従って波長が長くなることは D o l i n o 等も見い出している。しかし、計算処理によって衛星反射を分離するに当たり、変調ベクトルが b_i ($i = 1, 2, 3$) 軸上にあることを仮定した。従って、本研究（4.2.3 参照）に較べて、正確な変調ベクトルが得られず、得られた温度依存性は定性的範囲に留まっている。

（２） 強度

B r a g g 反射による強度と衛星反射による強度を十分、分離出来ないために ① B r a g g 反射 ② b_i 軸上の $\pm q_i$ に対応する2つの衛星反射 ③ バックグラウンド の重なったものが測定された強度であるとして、一種の最小自乗法により個々の衛星反射強度及びその温度依

存性を求めている（図 5.1）。前述のごとく、上の仮定には誤りがあるので結論は定性的範囲を出ない。

（3） 角度幅

本研究では 4.4.2 で説明したように T_c 近傍においても衛星反射の”角度幅の広がり”は見られない。一方、D o l i n o 等は T_c 近傍で除々に幅が広がるとしている（図 5.2）。これは各々のドメインからの反射（ $q_i(+)$ 、 $q_i(-)$ ）が相対的に遠ざかるが、それ等分離せずに測定していること、および B r a g g 反射と衛星反射の分離が十分でない等の原因で、見かけ上”幅の広がり”と解釈したと思われる。

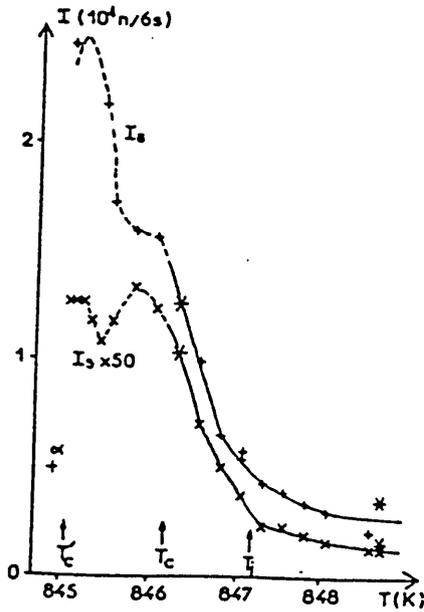


Fig. 9. — Temperature variation of the peak intensities (from Gaussian fits) of Bragg and satellite reflections : + (022) Bragg peak, x (-0.03 2 2) satellite (magnified 50 times), • these points correspond to the temperatures $T_i + 1.5$ K and $T_i - 0.8$ K chosen respectively for figures 4 and 5 and figures 7 and 8. The lines are guides to the eye; a full line corresponds to a homogeneous phase (either pure α , β or INC) whereas dashed lines indicate coexistence states between the α and INC phases.

図 5.1 (文献 37)

衛星反射の強度測定

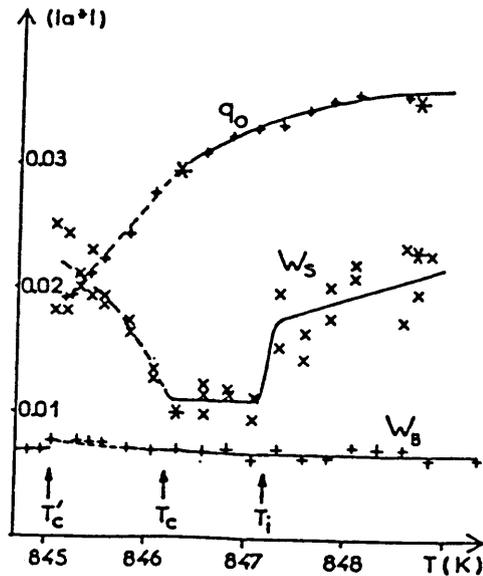


Fig. 10. — Temperature variation of the modulus q_0 of the modulation vector, the satellite width W_s and the Bragg peak width W_B as obtained from Gaussian fits to Q -scans along the $(\xi 2 2)$ direction. The sign conventions are as for figure 9.

図 5.2 (文献 37)

衛星反射の角度幅の温度依存性

尚、D o l i n o 等は後に±φドメインの分離及び衛星反射の分離を行うためにγ線により実験を試みている³⁹⁾。

5.1.2 電子顕微鏡観察との比較

Amelinckx等は電顕下で転移点近傍の水晶の観察を行った。彼等は三角形格子状パターンを観察結果から、中間相の構造に対して次の様なモデルを提案している(図5.3)^{38)、40)}。

① α_1 、 α_2 がマイクロ双晶を造る。

② その境界領域は β 相の構造である。

①の根拠として α 相で見られる α_1 、 α_2 のコントラストと、十分大きな(300 Å以上)転移点近傍で見られる三角形パターンが示すコントラストがほぼ同じであることを挙げている。しかし、三角形パターンが示すコントラストを α_1 、 α_2 の示すコントラストとして明瞭に識別出来るのは α 相と接している狭い領域に限られ、その構造を以て全中間相のモデルと考えている点に疑問がある。

また②については全く推測の域を出ておらず、実験的根拠は示していない。事実このモデルではX線で得られた衛星反射強度の g 依存性が説明出来ない。

また、最近Snockは電子線回折で衛星反射の観察に成功した

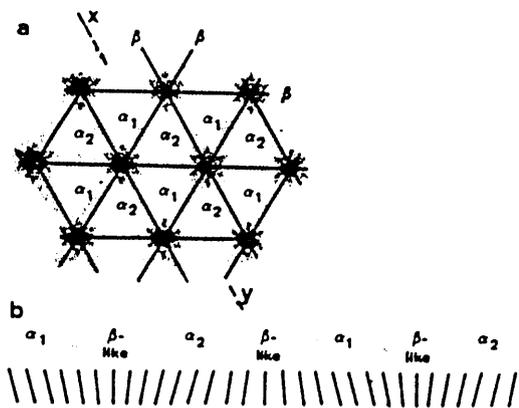


FIG. 1. Schematic representation of our model of the incommensurate modulated structure in quartz near the phase transition to the high-temperature β phase. (a) View along the c direction. α_1 and α_2 are the Dauphiné twin related columnar prism-shaped domains. The shaded area indicates the β -like average phase. (b) Sections through the microdomains along the plane XY . The line segments represent symbolically the tilt angle of the tetrahedra.

図5.3 (文献40)

Amelinckx等によるモデル

が、その結果は、本研究の結果を追試することになっている⁴¹⁾。ちなみに、電子線回折では角度分解能が劣るため、Snoeck等の結果は恐らく変調ベクトル q の大きな β 相に近い温度領域で観察したものであると推測される。

他方、Yamamoto等も水晶の $\alpha - \beta$ 相転移点近傍を電子顕微鏡により観察した⁴²⁾。基本的にAmelinckx等の観察と同じであるが、三角形状マイクロ双晶の境界領域のコントラストに g 依存性があることを指摘した。このコントラストを説明するために α_1 及び α_2 の構造を互いにずらしたモデルを提出している(図5.4)。

これは双晶と判断した境界が、逆格子ベクトル g と垂直な場合には非常に弱く、並行な場合には強いコントラストで観察されるという実験結果を説明するために考え出されたものである。

また本研究で得た”中間相はC面内での横波の変調構造”(4.2.2.2参照)という実験結果を確かめる実験を行った⁴³⁾。

即ち、格子変位によるコントラストが強く見られる(10·0)

暗視野像と、双晶に対する単位胞内の変位によりコントラストが強く見られる(30·1)反射の暗視野像を用いて、 α 相から β 相に近い中間相での観察を行った。その結果、変調波の周期が140 Åの縞まで、

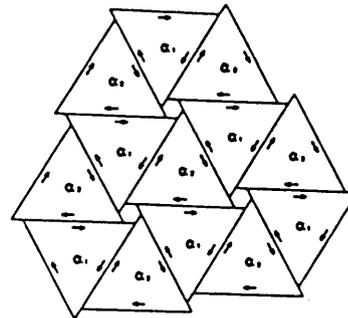


Fig. 7. Schematic representation of the lattice displacements at the domain boundaries in the hexagonal array of the triangular Dauphiné twin domains. Arrows indicate the relative lattice displacement with respect to the lattice in the neighbouring domain.

図5.4 (文献42)

Yamamoto等によるモデル

① 格子変位

② 双晶に対する単位胞内の変位

それぞれに対応するコントラストが存在していると解釈し、高温領域でも2種類の変位が同程度で共存していると結論した。しかし両者の変位の大きさについては詳しく言及していない。この問題について本論文では5.2.2で詳しく論ずる。

①が β 相近傍まで存在しているという点は、Snoeck等の電子線回折の結果と合わせ、ほぼX線回折による結果と整合する。一方、②が β 相近傍においても①と同程度存在するという点は本研究で得た結果とは大きく異なる(5.2.2参照)。

但し、電子線の場合、試料が著しく薄いこと、温度勾配の大きい条件下で実験している等のため、定性的な一致に留まると考えられる。事実、本研究の観察では衛星反射が中間相全体で、極めてシャープであり、かつ高調波は殆ど見られず変調構造が T_c 近傍まで正弦波に近い事を示している(4.4.2参照)。また、 T_c 近傍で極めて顕著に観察された”超変調構造”は電子顕微鏡では観察されていない。

5.2 変調構造

5.2.1 衛星反射に対する強度式

この節では衛星反射に関する観察に基づき、“変調構造の原子変位”について考察する。準備として運動学的回折理論により、衛星反射の強度を与える表式を導出する。導出に当たり次の仮定をした。

仮定 1 : 原子変位は充分小さい。

仮定 2 : 変調構造は格子振動の凍結による。

5-A 強度式

まず始めに、変調構造のない場合を考える（図5.5）。

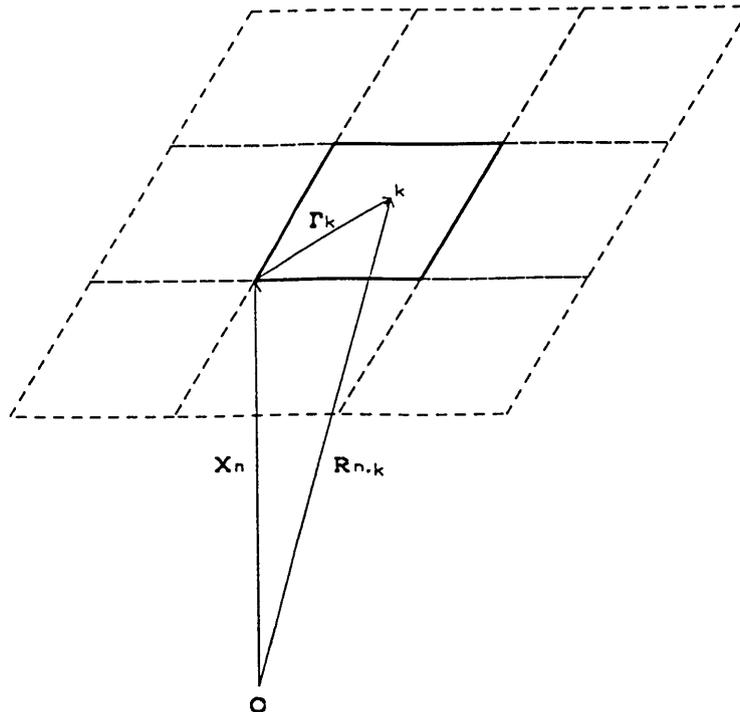


図 5.5

変調構造のない場合の単位格子内の k 番目の原子位置

n 番目^{*}の単位胞内にある、k 番目の原子の位置ベクトル $R_{n,k}$ を次のように書く。

$$R_{n,k} = X_n + r_k$$

X_n ; n 番目の格子点の位置ベクトル

r_k ; X_n の位置を原点として、単位胞内の k 番目の原子の位置を表すベクトル

散乱ベクトルを Q とすれば、X 線の散乱振幅 $f(Q)$ は

$$\begin{aligned} f(Q) &= \sum_n \sum_k f_k \exp(2\pi i Q \cdot R_{n,k}) \\ &= F(Q) \sum_n \exp(2\pi i Q \cdot X_n) \quad \dots (4.1) \end{aligned}$$

但し

$$F(Q) = \sum_k f_k \exp(2\pi i Q \cdot r_k) \quad \dots (4.2)$$

と置いた。ここで $F(Q)$ は単位胞内の原子の配置によって決まる量で結晶構造因子と呼ばれる。充分大きい結晶では逆格子ベクトルを g とすればデルタ関数を用いて

* (n_1, n_2, n_3) を n で代表する。

$$\sum_n \exp(2\pi i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{X}_n) = \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{g}) \quad \dots (5.3)$$

と置く事が出来、 $|F(\mathbf{Q})|^2$ はブラッグ反射の積分強度に比例する。以後、上式の $f(\mathbf{Q})$ を $f_B(\mathbf{Q})$ と書く。

次に n 番目の単位胞内の k 番目の原子が平均位置 $\bar{\Gamma}_k$ から $\mathbf{u}_{n,k}$ だけ変位した場合を考える (図 5.6)。

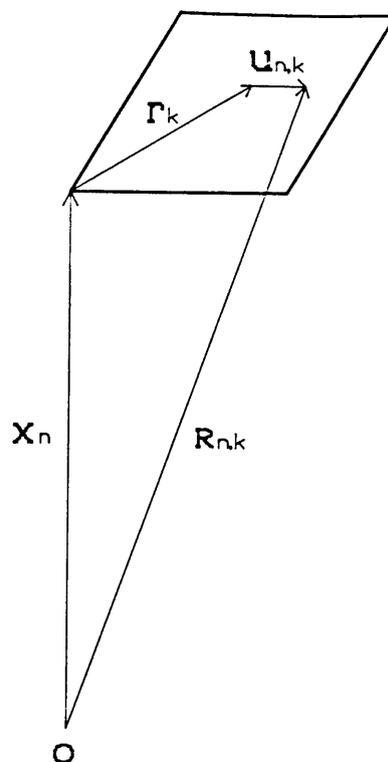


図 5.6

$$\mathbf{R}_{n,k} = \mathbf{X}_n + (\bar{\Gamma}_k + \mathbf{u}_{n,k}) \quad \dots (5.4)$$

と置けば、一般に

$$f(\mathbf{Q}) = \sum_n \sum_k f_k \exp(2\pi i \mathbf{Q} \cdot (\mathbf{X}_n + \bar{\Gamma}_k + \mathbf{u}_{n,k})) \quad \dots (5.5)$$

となる。ここで仮定 1 より

$$\exp(2\pi i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_{n,k}) \simeq 1 + 2\pi i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_{n,k} \quad \dots (5.6)$$

と書く事が出来て、 $f(\mathbf{Q})$ は次のようになる。

$$\mathcal{F}(\mathcal{Q}) = \mathcal{F}_B(\mathcal{Q}) + \mathcal{F}_s(\mathcal{Q}) \quad \dots (5.7)$$

ここで

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_s(\mathcal{Q}) = \sum_n \sum_k f_k \cdot (2\pi i \mathcal{Q} \cdot \mathbf{u}_{n,k}) \cdot \exp(2\pi i \mathcal{Q} \cdot \bar{\mathbf{r}}_k) \\ \cdot \exp(2\pi i \mathcal{Q} \cdot \mathbf{X}_n) \end{aligned} \quad \dots (5.8)$$

は衛星反射，或は散漫散乱に対応する散乱振幅である。

以下、 $\mathcal{F}_s(\mathcal{Q})$ について考える。

$\mathbf{u}_{n,k}$ を波数ベクトル \mathbf{q}_j ，振幅 $u_k(\mathbf{q}_j)$ の波の重ね合わせとして
(仮定2)，

$$\mathbf{u}_{n,k} = \sum_j u_k(\mathbf{q}_j) \exp(-2\pi i \mathbf{q}_j \cdot \mathbf{X}_n) + \text{c. c.} \quad \dots (5.9)$$

$$(u_k(\mathbf{q}_j) = u_k^*(-\mathbf{q}_j))$$

と書く。これを式(5.8)に代入して

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_s(\mathcal{Q}) = 2\pi i \{ \sum_j (\sum_k f_k \cdot \mathcal{Q} \cdot \mathbf{u}_k(\mathbf{q}_j) \\ \cdot \exp(2\pi i \mathcal{Q} \cdot \bar{\mathbf{r}}_k) + \text{c. c.}) \} \\ \times \sum_n \exp(2\pi i (\mathcal{Q} - \mathbf{q}_j) \cdot \mathbf{X}_n) \\ = \sum_j (\mathcal{F}_s(\mathcal{Q}; \mathbf{q}_j) + \mathcal{F}_s(\mathcal{Q}; -\mathbf{q}_j)) \quad \dots (5.10) \end{aligned}$$

ここで

$$F_s(\mathbf{Q}; \mathbf{q}_j) = 2\pi i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{U}(\mathbf{q}_j) \cdot \delta(\mathbf{Q} - (\mathbf{g} + \mathbf{q}_j)) \quad \text{--- (5.11)}$$

$$\mathbf{U}(\mathbf{q}_j) = \sum_k f_k \mathbf{u}_k(\mathbf{q}_j) \exp(2\pi i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_k) \quad \text{--- (5.12)}$$

である。即ち逆格子ベクトル \mathbf{g} のまわりの波数ベクトル \mathbf{q}_j を持つ衛星反射に対応する構造因子 $F_s(\mathbf{Q}; \mathbf{q}_j)$ は

$$F_s(\mathbf{Q}; \mathbf{q}_j) = 2\pi i (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{U}(\mathbf{q}_j)) \quad \text{--- (5.13)}$$

$$\mathbf{Q} = \mathbf{g} + \mathbf{q}_j$$

となり強度 $I_s(\mathbf{Q}; \mathbf{q}_j)$ は $|F_s(\mathbf{Q}; \mathbf{q}_j)|^2$ に比例する。

(5.10) 式に見られるように、常に $\pm \mathbf{q}_j$ の変調ベクトルが存在し、強度も含めて衛星反射は Bragg 反射点 $\mathbf{Q} = \mathbf{g}$ のまわりに点対称性を持つ。

5.2.2 実験結果との比較

ここでは前節で得られた、衛星反射に対する強度式に基づいて、変調モードに関する実験結果を検討する。

変調構造は図5.7に示す B_1 モードの格子振動が凍結した構造であるとする見方が通説となっており、この見地から実験結果の解析や理論的研究を行っている論文が多く見られる(44)、(45)、(46)。しかし4.2.2.2で示したように本研究の実験で得られた衛星反射の回折強度は変調構造が基本的には E_1 モード(図5.8、C面内の横波)の変調に近いことを示している。尚、図5.7、図5.8において、各原子の位置、結晶軸等は図2.1に準拠する。

元来、 B_1 モードの変調が信ぜられた根拠は変調ベクトル q が小さいので、変調構造の可能なモードとして、 Γ 点におけるモードを採用したからであると思われる。しかし、 B_1 モードは b 軸方向に有限な変調を受けると(Σ 軸上)、 E_1 モード共々 Σ_2 モードとなり両者が混在することは不思議なことではない。

(Table 5.1に α 相と β 相の適合関係を示す。また図5.9(a)、(b)

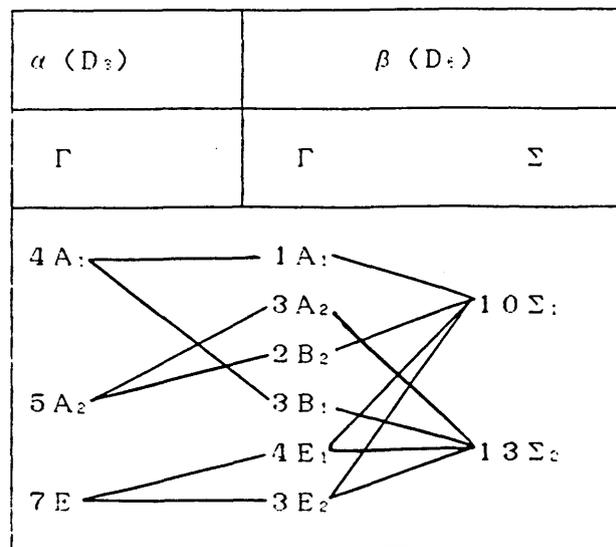
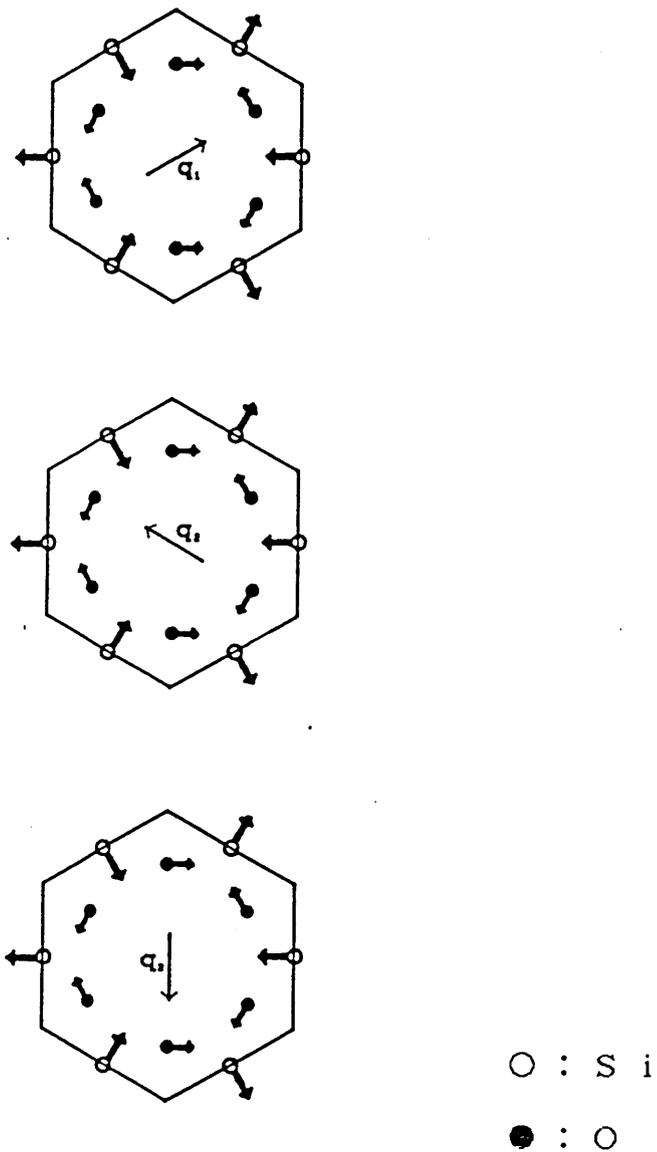


Table 5.1
 α 相と β 相の適合関係

に群論解析の結果得られた、 Σ_2 モードが含む基準モードの S_i 、 O に
対応する原子変位パターンを q_i を例にして示す。)

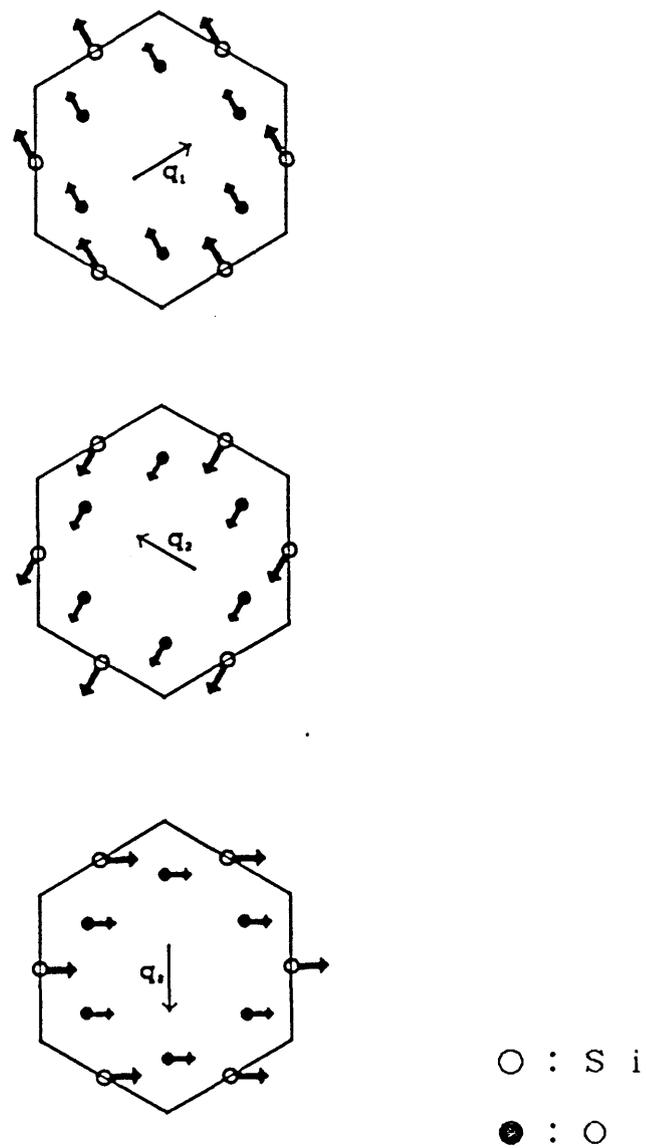
このような観点から、両モードが存在するとすれば、振幅比がどの
程度であるかを知ることが重要なことである。以下この問題を半定量的
に考察する。



B₁-mode

図 5.7

変調ベクトル q_1 に対応した B₁モードの原子変位パターン



E₁-mode

図 5 . 8

変調ベクトル q_i に対応した E₁モード（横波）の原子変位パターン

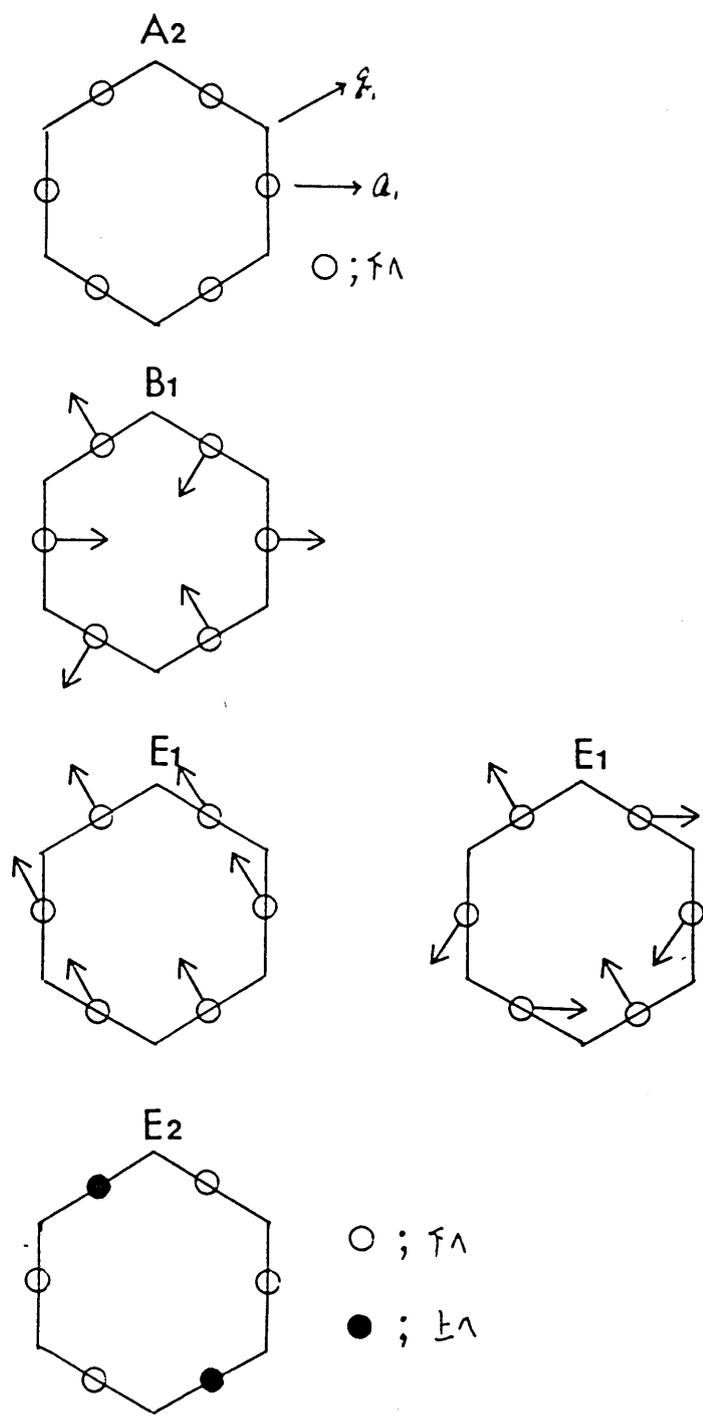


図 5.9 (a) S i

図 5.9 Σ_2 モードが含む基準モードの原子変位パターン (a_1)

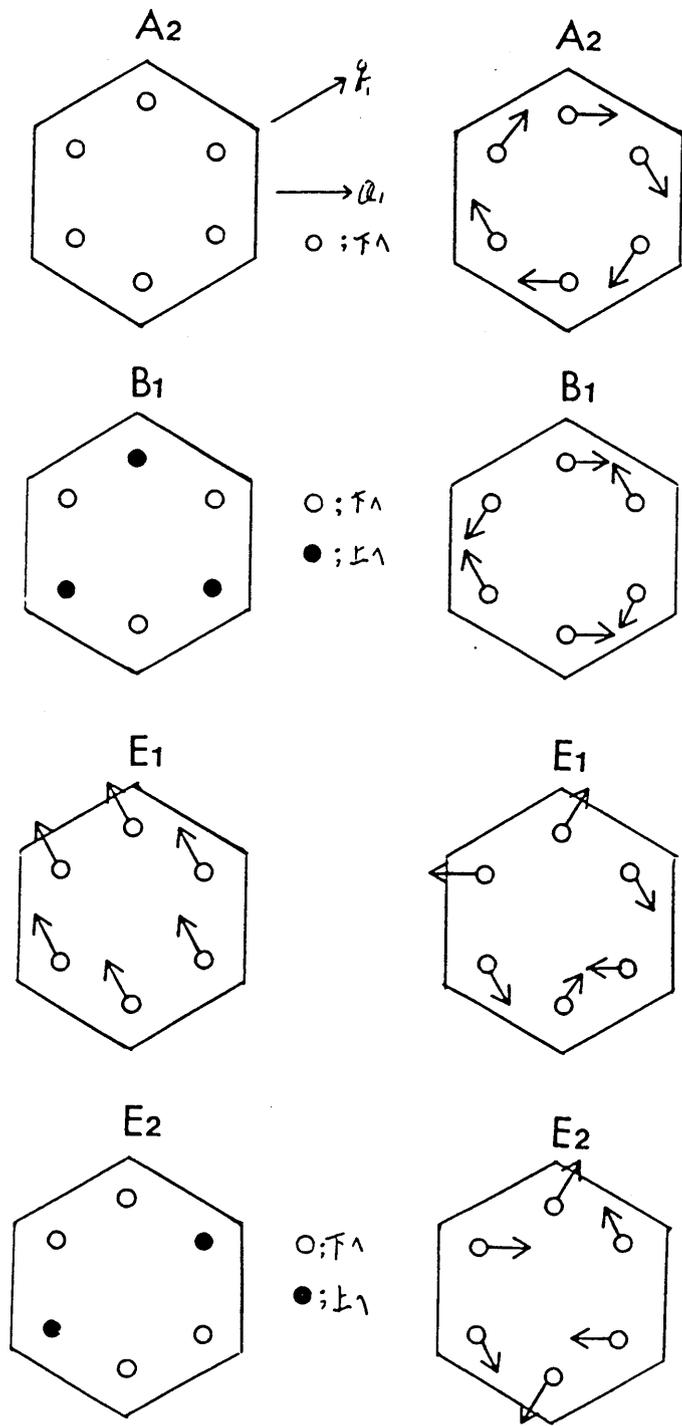


图 5.9 (b) ○

実験データとしては *Fine-Beam Laue* 法により” β 相の近傍 ($T \sim T_s$) ” で得られた *Laue* 写真 (写真 4.9) を基にする。この写真上には 21 個の *Laue* 斑点のまわりに明らかに衛星反射が観察出来る。b 軸に対して対称な指数も含めれば 42 個の *Laue* 斑点のまわりに観察される。4.2.2.1 でも述べたように各指数に属する複数の衛星反射は多いもので 6 個、少ないものでも 4 個ある。それ等の強度は *Laue* 斑点を中心にして、実験精度の範囲内で中心対称の強度を持っている。

以下では特に、同じ指数の *Laue* 斑点に属する複数の衛星反射の強度比を問題とする。*Laue* 法では、温度その他の同一実験条件下で、多数の衛星反射が一度に観察出来る点で有利である。但し、異なる指数の *Laue* 斑点に属する衛星反射の強度の比較に当っては、白色 X 線源のスペクトル分布や、フィルムの波長特性を知る必要がある。この理由から、本論文では異なる *Laue* 斑点に属する衛星反射についての定量的比較は行わない。

変調ベクトル $\pm \mathbf{q}_j$ ($j = 1, 2, 3$) に対応する衛星反射の強度を $I_s(j)$ と書けばこれは運動学的回折理論に基付き $|F_s(j)|^2$ に比例すると考えてよい (前節参照)。ここで $F_s(j)$ は衛星反射の構造因子で

$$F_s(j) \equiv F_s(\mathbf{g}; \mathbf{q}_j) = 2\pi i (\mathbf{g} \cdot \mathbf{U}(\mathbf{q}_j))$$

$$\mathbf{U}(\mathbf{q}_j) = \sum_k f_k \mathbf{u}_k(\mathbf{q}_j) \cdot \exp(2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_k)$$

で与えられる。 \mathbf{g} は衛星反射の中心に位置する *Laue* 斑点を与える

逆格子ベクトルであり、 k は単位格子内の原子につけた番号で、水晶の場合には 1 から 9 に亘る (1 ~ 3 : Si、4 ~ 9 : O)。 $u_k(q_j)$ は変調ベクトル q_j を持つ格子振動における k 番目の原子の振幅ベクトルであり、 r_k は単位格子内での k 番目の原子の平均位置を示すベクトルである。尚、 $|q_j|$ が $|g|$ に較べて十分小さいという実験事実に基づいて、 $Q = g + q_j \sim g$ とした。

上式が示すように $|F(j)|^2$ を求めるたため u_k 、 r_k を知る必要がある。従って問題を最も一般的に扱おうと、 u_k が複素ベクトルであることを考慮して、 u_k については $9 \times 3 \times 2 = 54$ 個、 r_k については $9 \times 3 = 27$ 個の合計 81 個の未知のパラメータを決定しなければならない。実験で与えられる量 $|F(j)|^2$ から、それ等を決定するにはパラメータの数が多過ぎる

ので、以下、Grimm & Dornier のモデルを仮定する。このモデルでは α 相から β 相に移る広い温度範囲に亘り、X 線回折で得られる原子座標をほぼ記述出来ることが確かめられている²⁷⁾。

このモデルは SiO_4 四面体を剛体と見なし、その a 軸の周りの回転角 δ と a 方向の変位 d によって各原子の変位を表す (図 5.10)。

但し d は δ の関数である。

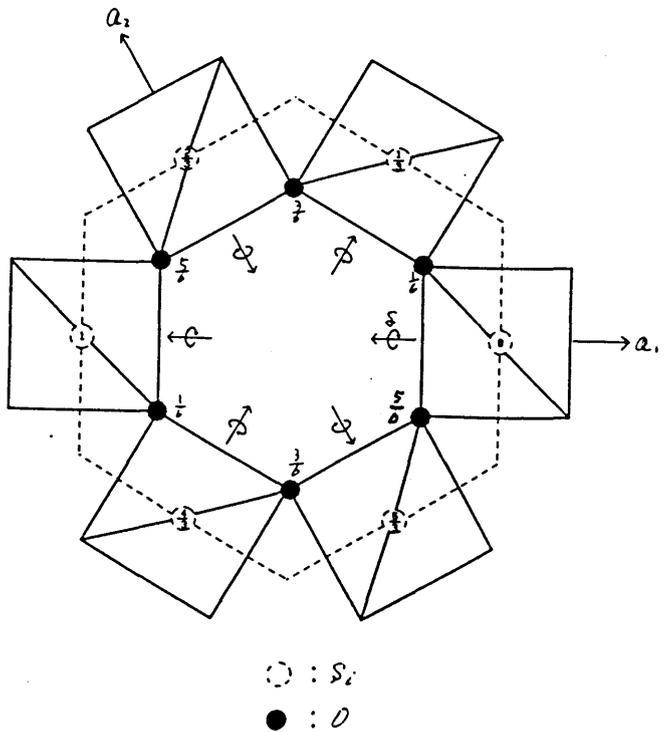


図 4.10

Grimm & Dornier のモデル

即ち、 B_1 モードに対応する全ての原子変位を 1 つのパラメータ δ で表現することが出来る。更に、 r_k としては β 相の値を用いる。この事

は高温側の中間相の回折強度が β 相のそれと殆ど区別出来ない実験事実(4.2.2参照)から妥当な仮定である。以上の仮定に基づき、変調構造が

(1) E_1 モード

(2) B_1 モード

(3) E_1 モードと B_1 モードの混在

の各場合について具体的に $|F(j)|^2$ の計算を行い、実験結果と比較する。(以下、 E_1 モード、 B_1 モードを各々E、Bと略す)

尚、変調ベクトル q_j の回転は無視する。

(1) E

Eは、図5.8に示した様に単位胞内全ての原子変位ベクトル u_k が変調ベクトル q_j ($j=1, 2, 3$)に対して直交するモードで、我々の実験結果に近い変調構造と思われる(4.2.2.2参照)。試みに $|u_k|$ としてGrimm & Dornierのモデルで四面体の回転角 $\delta=1^\circ$ とした時の S_i の変位に相当する変調振幅 u ($=1.8 \times 10^{-3} \text{ \AA}$)を考える。即ち、単位胞内全ての原子が

$$|u_k| = u \quad (k=1 \sim 9)$$

の大きさの振幅で q_j に対して直交する変位を考える。 $|F(j)|^2$ の計算結果をTable 5.2に示す(表中、mode Eと記した行)。尚、 $\delta < 5^\circ$ の範囲では u はほぼ δ に比例するので、 $\delta=1^\circ$ とした事は以下の議論に対し、特殊な仮定ではない。Table 5.2と写真4.9とを比較して見ると、計算結果は同一指数に属する衛星反射同志の相対強度をかなりよく再現する。実際、合計21個の指数の中でほぼ一致するものが18個、大小関係が異なる指数が3個である。つまり変調構造は基本的にはEであると考えてよい。

	(H , K , L)	mode	$ F(1) ^2$	$ F(2) ^2$	$ F(3) ^2$
1.	4 -3 1	B E	0.117842 0.534881	0.117842 0.950900	0.117842 0.059431
2.	2 -3 1	B E	0.023039 0.345756	0.023039 0.153669	0.023039 0.038417
3.	3 -6 2	B E	0.178814 0.571676	0.178814 0.142919	0.178814 0.142919
4.	2 -5 2	B E	0.066999 0.548312	0.066999 0.087730	0.066999 0.197392
5.	3 -4 1	B E	0.117843 0.950900	0.117843 0.534881	0.117843 0.059431
6.	3 -5 1	B E	0.470178 0.583039	0.470178 0.209894	0.470178 0.093286
7.	2 -4 1	B E	0.679525 0.092313	0.679525 0.023078	0.679525 0.023078
8.	1 -3 1	B E	0.021830 0.345756	0.021830 0.038417	0.021830 0.153669
9.	1 -5 2	B E	0.394633 0.475024	0.394633 0.019001	0.394633 0.304015
10.	2 -5 1	B E	0.463032 0.583039	0.463032 0.093286	0.463032 0.209894
11.	1 -4 1	B E	0.117398 0.950900	0.117398 0.059431	0.117398 0.534881
12.	0 -3 1	B E	1.087150 0.158793	1.087150 0.000000	1.087150 0.158793
13.	-1 -3 2	B E	0.527229 0.188687	0.527229 0.020965	0.527229 0.335443
14.	-1 -2 1	B E	0.021830 0.153669	0.021830 0.038417	0.021830 0.345756
15.	-2 -1 1	B E	0.023039 0.038417	0.023039 0.153669	0.023039 0.345756
16.	1 -1 0	B E	0.000009 0.040639	0.000009 0.040639	0.000009 0.000000
17.	-2 0 1	B E	0.073477 0.000000	0.073477 0.105838	0.073477 0.105838
18.	-3 0 2	B E	0.000030 0.000000	0.000030 0.391826	0.000030 0.391826
19.	3 -3 1	B E	1.069910 0.158793	1.069910 0.158793	1.069910 0.000000
20.	1 -4 2	B E	0.527227 0.335444	0.527227 0.020965	0.527227 0.188687
21.	-3 -1 2	B E	0.526405 0.020965	0.526405 0.188687	0.526405 0.335443

T a b l e 5 . 2

各指数に対応した、Bモード、

Eモードの変調構造に対する $|F(j)|^2$

(2) B

Bを仮定すれば図5.7に示した通り、変位ベクトル $\{u_k\}$ は、どの変調ベクトル q_j ($j = 1, 2, 3$)に対しても等価な幾何学的関係を持つ。従って同一指数に属する衛星反射は全て同じ $|F(j)|^2$ を持つ事が要請される。当然の事ながら、この結果は明らかに実験結果と矛盾する。尚、 $\delta = 1^\circ$ にとった場合の $|F(j)|^2$ を表に示す (Table 5.2、mode Bと記した行)。

(3) EとBの混在

複数のモードが混在する場合は u_k が複素数であることから各々のモードの位相差 θ をパラメータとして追加する必要がある。

(3a) $\theta = 0$ の場合

Eの変位振幅を一定値 u ($= 1.8 \times 10^{-3} \text{ \AA}$)にしてBの振幅 v を0から増した場合を考える。ここでEに対するBの振幅比

$$w = v / u$$

をパラメータとして実験結果を説明し得る w の値を求める。

半定量的に実験結果と計算値を比較するために、観察された各指数に属する衛星反射の強度 $I_o(j)$ を1, 0.5, 0の3段階に分ける。又計算値もこれに合わせて、 $|F(j)|^2$ の最も大きいものを1として、以下の2つをこれで規格化し次の判定基準により3段階に分ける。

$$0.00 \leq |F(j)|^2 < 0.25 \rightarrow I_c(j) = 0$$

$$0.25 \leq |F(j)|^2 < 0.75 \rightarrow I_c(j) = 0.5$$

$$0.75 \leq |F(j)|^2 \leq 1.00 \rightarrow I_c(j) = 1$$

wを与え21個の全指数について、

$$\sigma_h = \sqrt{\sum_{j=1}^3 (I_o(j) - I_c(j))^2}$$

を計算する。例としてw = 0.0、w = 0.2に対する各指数のI_c(j) (表中、c a l.の行) 及びσ_h (表中、σの列) を、T a b l e 4.3 (a)、(b)に示す。σ_h = 0は実験値と計算値が一致していることを意味する。更に

$$D = \sum_{h=1}^{21} \sigma_h$$

を求め、wに対する評価値とする。

wに対するDの依存性を図5.11に示す。w = 0、つまり変調構造がEのみの場合に最小となり、wの増加と共にDが増大することが分かる。

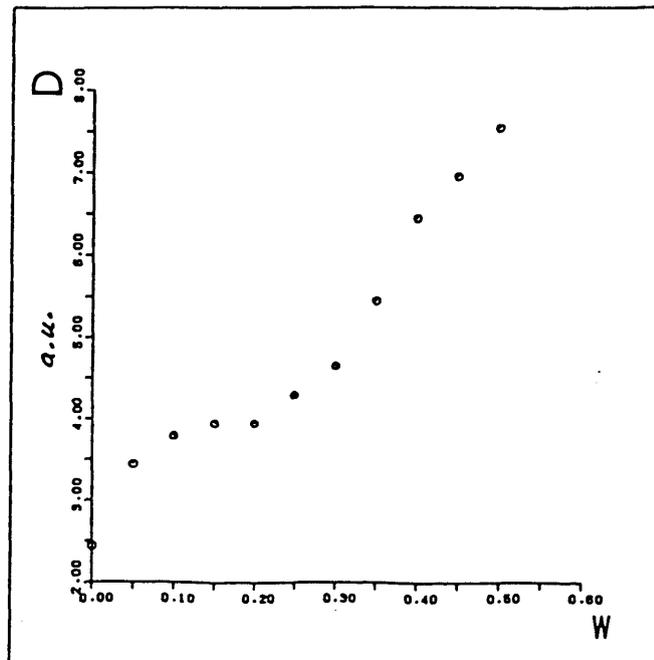


図 5.11

D : 実験値と計算値の相対誤差を示す量

w : Eモードに対するBの振幅比

(H, K, L)					I(1)	I(2)	I(3)	σ_h
1.	4	-3	1	obs.	0.5	1.0	0.0	0.000
				cal.	0.5	1.0	0.0	
2.	2	-3	1	obs.	1.0	0.5	0.0	0.000
				cal.	1.0	0.5	0.0	
3.	3	-6	2	obs.	1.0	0.5	0.5	0.000
				cal.	1.0	0.5	0.5	
4.	2	-5	2	obs.	1.0	0.0	0.5	0.000
				cal.	1.0	0.0	0.5	
5.	3	-4	1	obs.	1.0	0.5	0.0	0.000
				cal.	1.0	0.5	0.0	
6.	3	-5	1	obs.	1.0	0.5	0.0	0.000
				cal.	1.0	0.5	0.0	
7.	2	-4	1	obs.	1.0	0.5	0.5	0.000
				cal.	1.0	0.5	0.5	
8.	1	-3	1	obs.	1.0	0.0	0.5	0.000
				cal.	1.0	0.0	0.5	
9.	1	-5	2	obs.	1.0	0.0	0.5	0.000
				cal.	1.0	0.0	0.5	
10.	2	-5	1	obs.	1.0	0.0	0.5	0.000
				cal.	1.0	0.0	0.5	
11.	1	-4	1	obs.	1.0	0.0	0.5	0.000
				cal.	1.0	0.0	0.5	
12.	0	-3	1	obs.	1.0	0.0	1.0	0.000
				cal.	1.0	0.0	1.0	
13.	-1	-3	2	obs.	0.5	0.0	1.0	0.000
				cal.	0.5	0.0	1.0	
14.	-1	-2	1	obs.	0.5	0.0	1.0	0.000
				cal.	0.5	0.0	1.0	
15.	-2	-1	1	obs.	0.0	0.5	1.0	0.000
				cal.	0.0	0.5	1.0	
16.	1	-1	0	obs.	1.0	1.0	0.0	0.000
				cal.	1.0	1.0	0.0	
17.	-2	0	1	obs.	0.0	1.0	1.0	0.000
				cal.	0.0	1.0	1.0	
18.	-3	0	2	obs.	0.0	1.0	1.0	0.000
				cal.	0.0	1.0	1.0	
19.	3	-3	1	obs.	0.5	0.5	0.5	0.866
				cal.	1.0	1.0	0.0	
20.	1	-4	2	obs.	0.5	0.5	1.0	0.866
				cal.	1.0	0.0	0.5	
21.	-3	-1	2	obs.	0.0	1.0	0.5	0.707
				cal.	0.0	0.5	1.0	

T a b l e 5 . 3 (a) $w = 0$

T a b l e 5 . 3 (a) $w = 0$ 及び (b) $w = 0.2$ の場合の σ_h

	(H , K , L)		I(1)	I(2)	I(3)	σ_h
1.	4 -3 1	obs.	0.5	1.0	0.0	
		cal.	0.5	1.0	0.0	0.000
2.	2 -3 1	obs.	1.0	0.5	0.0	
		cal.	1.0	0.5	0.0	0.000
3.	3 -6 2	obs.	1.0	0.5	0.5	
		cal.	1.0	0.5	0.0	0.500
4.	2 -5 2	obs.	1.0	0.0	0.5	
		cal.	1.0	0.0	0.5	0.000
5.	3 -4 1	obs.	1.0	0.5	0.0	
		cal.	1.0	0.5	0.0	0.000
6.	3 -5 1	obs.	1.0	0.5	0.0	
		cal.	1.0	0.5	0.0	0.000
7.	2 -4 1	obs.	1.0	0.5	0.5	
		cal.	1.0	0.5	0.0	0.500
8.	1 -3 1	obs.	1.0	0.0	0.5	
		cal.	1.0	0.0	0.5	0.000
9.	1 -5 2	obs.	1.0	0.0	0.5	
		cal.	1.0	0.0	0.5	0.000
10.	2 -5 1	obs.	1.0	0.0	0.5	
		cal.	1.0	0.0	0.5	0.000
11.	1 -4 1	obs.	1.0	0.0	0.5	
		cal.	1.0	0.0	0.5	0.000
12.	0 -3 1	obs.	1.0	0.0	1.0	
		cal.	1.0	0.0	1.0	0.000
13.	-1 -3 2	obs.	0.5	0.0	1.0	
		cal.	1.0	0.0	0.5	0.707
14.	-1 -2 1	obs.	0.5	0.0	1.0	
		cal.	0.5	0.0	1.0	0.000
15.	-2 -1 1	obs.	0.0	0.5	1.0	
		cal.	0.0	0.5	1.0	0.000
16.	1 -1 0	obs.	1.0	1.0	0.0	
		cal.	1.0	1.0	0.0	0.000
17.	-2 0 1	obs.	0.0	1.0	1.0	
		cal.	0.0	1.0	1.0	0.000
18.	-3 0 2	obs.	0.0	1.0	1.0	
		cal.	0.0	1.0	1.0	0.000
19.	3 -3 1	obs.	0.5	0.5	0.5	
		cal.	1.0	1.0	0.0	0.866
20.	1 -4 2	obs.	0.5	0.5	1.0	
		cal.	0.5	0.0	1.0	0.500
21.	-3 -1 2	obs.	0.0	1.0	0.5	
		cal.	0.5	0.5	1.0	0.866

T a b l e 5 . 3 (b) $w = 0 . 2$

(3 b) $\theta \neq 0$ の場合

変位ベクトル $\{u_k\}$ が複素ベクトルであることを考慮し、E と B の位相差 θ を 0 から π まで変化し、(3 a) と同様な計算を行い実験結果と比較したが、(3 a) 以上に実験と合うパラメータのとり方は無かった。

以上をまとめると、T s ($\beta \rightarrow I P$) 点近傍では、大部分の指数の回りにある衛星反射の相対強度は変調波が E モードの横波であると考えられることで説明出来る。実験精度を考慮しても B モードの変位は E モードの 10% 以下である。

($3\bar{3} \cdot 1$) \cdot ($1\bar{4} \cdot 2$) \cdot ($\bar{3}\bar{1} \cdot 2$) 反射についてはここで考察した何れのパラメータを与えても説明が付かなかった。これは変調ベクトルの回転や、E、B 以外のモードに対応する変調を付加する等々の必要性を示している。しかし、実験結果の大半は、“変調構造は E である”として説明出来るので、何れにしてもそれらの効果は少ないと考えられる。

ま と め

1. 水晶の α 相と β 相の間には熱力学的に安定な中間相が存在する。
 - 1.1 α 相から中間相への相転移は一次転移であり、中間相から β 相への相転移は二次転移に近い。
 - 1.2 中間相の存在する温度範囲は降温に際しては 1.8 K であるが、昇温条件では 1 次転移特有の履歴現象のため 1 K 以下のことが多い。

2. 中間相は異なるサイズの階層的構造を持つ^{48), 49), 50), 51)}。
 - 2.1 単位格子サイズでの平均構造は、中間相から α 相への転移点 (T_c) 近傍の 0.1 ~ 0.2 K の温度領域を除けば、 β 相とほぼ等しい。
 - 2.2 150 ~ 300 Å のサイズでは変調構造をしており、インコムンシュレート相である。変調構造は C 面内で b_i にほぼ平行な 6 つの変調ベクトル $\{q_i\}$ により特徴付けられる。 $\{q_i\}$ は温度依存性を持ち、大きさを変えながら C 面内で回転する。変調波の周期 ($\{q_i\}$ の逆数) は 150 ~ 270 Å、回転角は 1 ~ 7 度程度変化する。
 - 2.3 $\{q_i\}$ の回転方向の違いにより mm サイズのドメイン構造を持つ。このドメインは全中間相において安定に存在する⁵²⁾。
 - 2.4 T_c 近傍の温度 (約、0.1 K の範囲) では C 軸方向に伸びた、大きさ 30 ~ 100 μ 程度の棒状の構造が出現する。これはインコムンシュレート相が部分的にコムンシュレート相に転化する。

るためと推測される。なおこの温度でも回転ドメインは安定に存在する⁵³⁾。

3. β 相から中間相への転移点近傍では、1 q 状態が存在する温度範囲がある。中間相では3 q 状態であると考えられる。⁵⁴⁾
4. 中間相の変調構造は β 相に近い領域では、基本的には横波の E_1 モードの変調である。
5. 相転移に与える結晶の完全性の影響について考察した。これにより、相転移研究においては結晶の完全性を十分に考慮する必要があることを示した。

今後の問題点は、“原子レベルで相転移の理解を行う”と云う点に集約されると思われる。それには中間相のより定量的な構造解析を行うことが必要である。特に T_s 点(β 相 \rightarrow 中間相)、 T_c 点(中間相 \rightarrow α 相)での相転移の機構を原子レベルで明らかにしたい。

また T_c 近傍でのみ見られる超変調構造(Super modulated structure)は、一次転移に特有な現象と思われる。この構造の研究にはより高い位置分解能、及び角度分解能を持つ回折装置を必要とし、今後の課題である。

本研究ではX線回折法、即ち方位計測(goniometry)及び位置計測(topography)を組み合わせることにより、これまで混沌としていた水晶の α - β 相転移に対し、多くの実験的に明確な結論を得ることが出来た。この手法は、水晶以外の変調構造を伴う相転移に対しても有

力な実験方法と成るであろう⁵⁵⁾。

謝 辞

本研究全般に亙り、最初から最後まで絶えず励ましを戴き、御指導して下さった加藤範夫教授^{*}に心から深く感謝致します。特に本論文をまとめるに当たり、遅々として進まぬ状況が多々見られたにも拘らず、辛抱強くかつ懇切丁寧に最後まで討論を繰り返して戴いたことが、研究そのものに興味を持ち続け、この項まで筆を進めることが出来た大きな原動力になったと思います。

また、石橋善弘教授^{**}、原田仁平教授^{**}、そして沢田昭勝助教授^{**}には研究遂行上、又本論文をまとめるに当たり有益な助言を戴き、ここに深く感謝致します。

そして、本論文をまとめる時間を下さり、絶えず激励して戴いた内川嘉樹教授^{**}に深く感謝します。

また、数多くのトポグラフ像を目の前にして暗中模索を繰り返していた研究の初期段階では、共同研究者であった元中国留学生、李英浩氏^{***}の貢献が非常に大きかった事を記しておきます。

最後に、本研究遂行中に度々討論をお願いし、実験上重要なヒントを与えて下さった、折原宏博士^{**}に深く感謝します。

* 名古屋大学名誉教授、現在名城大学理工学部教授

** 名古屋大学工学部

*** 現在中国吉林省、激光材料工場

参考文献

- 1) R.B. Sosman.: "The Phase of silica", Rutgers Univ. Press, New Jersey (1965).
- 2) C. Frondel: "The System of Mineralogy, Vol.3 Silica Minerals", John Wiley & Sons Inc., New York (1962).
- 3) O.W. Frörke: Fortschr. Mineral., 44 (1967) 188.
- 4) H. Le Chatelier: C.R.Acad.Sci.Paris, 108 (1889) 1046.
- 5) Bragg, Sir William, and Gibbs, R.E.: Proc.Roy.Soc. A109 (1925) 403.
- 6) R.A. Young.: Defence Documentation Center, rep.No.AD276235, Washington 25, D.C. (1962).
- 7) W.H.Zachariasen and H.A.Plettinger: Acta Cryst.18 (1965) 710.
- 8) A.F.Wright and M.S.Lehmann: J.Solid State Chem.36 (1981) 371
- 9) Wyckoff: Crystal Structure, Interscience, New York (1948)
- 10) A.H. Jay: Proc.Roy. Soc. (London) A142 (1933) 237

- 11) N.Inoue, A.Iida and K.Kohra:
J.Phys.Soc.Jpn.37 (1974) 742
- 12) S.K.Filatov, I.G.Polyakova, A.G.Gaikovoi,
and I.E.Kamentsev:
Kristallografiya, 27 (1982) 624
- 13) H.Arnord: Z.Krist.121 (1965) 145
- 14) R.Comes, M.Lambert and A.Gunier:
Acta Cryst.A26 (1970) 244
- 15) K.H.W.Bauer, H.Jagodzenski, B.Dorner and
H.Grimm: Phys.Stat.Sol (b) 48 (1971) 437
- 16) J.D.Axe and G.Shirane:
Phys.Rev.B1 (1970) 342
- 17) G. van Tendeloo, J. van Landuyt, and
S.Amerinckx:
Phys.State.Sol (a), 30 (1975) K11
- 18) G. van Tendeloo, J. van Landuyt, and
S.Amerinckx:
Phys.Stat.Sol (a), 33 (1976) 723
- 19) I.A.Yakovlev, T.S.Velichkina,
and L.F.Mikheeva:
Kristallografia 1 (1956) 91
- 20) V.L.Ginzburg and A.P.Levanyuk:
J.Phys.Chem.Solids, 6 (1958) 51

- 21) S.M.Shapiro and H.Z.Cummins :
Phys.Rev.Lett, 21 (1968) 1578
- 22) G.Dolino and J.P.Bachheimer :
Phys.Stat.Sol (a), 41 (1977) 673
- 23) G.Dolino :
J.Phys.Chem.Solids, 40 (1979) 121
- 24) T.Shigenari, Y.Iimura, and Y.Takagi :
Opt.Commun.31 (1979) 57
- 25) T.Shigenari, Y.Iimura, and Y.Takagi :
Proc.JSSF-2, KYOTO,
J.Phys.Soc.Jpn.49 (1980) Suppl.B, 29
- 26) G.Dolino :
Phys.Stat.Sol (a), 60 (1980) 391
- 27) H.Grimm and B.Dorner :
J.Phys.Chem.Solids, 36 (1975) 407
- 28) T.A.Aslanian and A.P.Levanyuk :
Solid State Commun, .31 (1979) 547
- 29) G.Dolino and J.P.Bachheimer :
Ferroelectrica, 43 (1982) 77
- 30) G.H.Schwuttke :
J.Appl.Phys.36 (1965) 2712

- 31) A.R.Lang and V.F.Miuscov:
J.Appl.Phys.38 (1967) 2477
- 32) F.Iwasaki:
Jpn.J.Appl.Phys.19 (1980) 1247
- 33) K.Yamamoto, S.Homma and N.Kato:
Acta Cryst.A24 (1968) 232
- 34) N.Kato:
J.Phys.Soc.Jpn.18 (1963) 1785
; 19 (1964) 67, 971
- 35) Y.Yamada, and T.Yamada:
J.Phys.Soc.Jpn.21 (1966) 2167
- 36) G.Dolino, J.P.Bachheimer and C.M.E.Zeyen:
Sol.State Commun.45 (1983) 295
- 37) G.Dolino, J.P.Bachheimer and C.M.E.Zeyen:
J.Physique 45 (1984) 361
- 38) G.Dolino, J.P.Bachheimer, B.Berge,
C.M.E.Zeyen, G.Van Tendeloo,
J.Van Landuyt and S.Amelinckx:
J.Physique 45 (1984) 901
- 39) G.Dolino (Private Communication)
- 40) J.Van Landuyt, G.Van Tendeloo, and
S.Amelinckx:
Phys.Rev.B34 (1986) 2004
- 41) E.Snoeck (doctor thesis)

- 42) N.Yamamoto, K.Tsuda and K.Yagi:
Jpn.J.Appl.Phys. 24 (1985) Suppl.24-2, 811
- 43) 山本直紀:固体物理 6 (1987) 407
- 44) T.A. Aslanyan, A.P. Levanyuk, M. Vallade
and J. Lajzerowicz
J.Phys.C:Solid State Phys.16 (1983) 6705
- 45) M.B.Walker:Phys.Rev.B28 (1983)
- 46) J.Van Landuyt, G.Van Tendeloo,
S.Amelinckx and M.B.Walker:
Phys.Rev.B31 (1985) 2986
- 47) K.Gouhara, Ying HAO Li and N.Kato:
J.Phys.Soc.Jpn.52 (1983) 3821
- 48) K.Gouhara, Ying HAO Li and N.Kato:
J.Phys.Soc.Jpn.52 (1983) 3697
- 49) K.Gouhara and N.Kato:
J.Phys.Soc.Jpn.52 (1984) 2177
- 50) K.Gouhara and N.Kato:
Photon Factory Activity Report
(1983/1984) VL-163
- 51) K.Gouhara and N.Kato:
J.Phys.Soc.Jpn.54 (1985) 1868
- 52) K.Gouhara and N.Kato:
J.Phys.Soc.Jpn.54 (1985) 1882

- 53) N.Kato and K.Gouhara:
J.J.A.P.24 (1985) Supplement 24-2, 157
- 54) K.Gouhara and N.Kato:
J.J.A.P.24 (1985) Supplement 24-2, 805
- 55) N.Kato and K.Gouhara:
Prog.Crystal Growth
and Charact.1987, 14 (1987) 425