ゆらぎと変調構造

飯 泉 仁*

Masashi IIZUMI: Fluctuation and Modulated Structures.

Various types of modulated structures are reconsidered from a unified point of view in which the structures are regarded as the wave-structures which are generated as a result of divergent fluctuation of some entity in prototype structures. K_2SeO_4 , $CuAu$ II and TiO_{2-x} are considered as examples. [J. Cryst. Soc. Japan 23, 140 (1981)].

1. はじめに

変調構造と呼ばれる特異な構造を持つ物質が知られている。それらは回折実験においてサテライト斑点を示し、何らかの基本構造が、長周期で変調を受けたものであるという点で、同じ構造のカテゴリーに入れられ、関心を集めている。ところが、その構造の具体的記述には、個々の物質に都合のよい概念が用いられ、変調構造という共通性が認め難い。変調構造とは何かを問題にしようとするとき、種々の変調構造の記述に共通に使える概念がほしい。

それぞれの結晶構造がどうして実現しているのかは固体物理・固体化学の基本的問題である。結晶の一般的属性である周期性を乱して出現する変調構造となると、尚さら、なぜそのような特殊な構造をとるのが問題である。個別にはその説明は進んでいる。しかし、変調構造の起源を一般的に考察する視点がほしい。

そこで、次のような考え方をしてみたい。まず変調構造は波の構造であるとする。波の実体は何であるか、どの程度高調波を含んでいるかによって個々の構造の差が生じると考える。次に変調構造に対応する原型構造を考え、その構造における特定の波数のゆらぎの発散・凍結の結果、変調構造が出現すると考える。すなわち原型構造における不安定性と相転移を手がかりに変調構造の起源を考察する。その相転移は実際生起するものでも、仮想的なものでも構わない。

これは構造相転移におけるソフト・モードの概念の拡大適用である。そこでまず、典型的な場合を2章で K_2SeO_4 を例にとり述べたあと、同じ考え方で、他の変調構造がどのように説明できるかを、3章で $CuAu$ II について、4章で TiO_{2-x} について述べよう。

2. 原子変位に関する変調構造— K_2SeO_4

原子の位置の平衡点からのゆらぎは格子振動、すなわちフォノンにより記述される。ある波数のフォノンのエネルギーが、異常な温度変化をし、零に近づくことがある。それはそのフォノンに相当する原子変位のゆらぎに対し、復元力が減少し、ゆらぎの振幅が異常に大きくなることである。これをソフト・フォノンと呼ぶ。エネルギーが零になると相転移が起こり、その原子変位パターンが凍結する。波数零のフォノンがソフト化して相転移が起こった

* 日本原子力研究所物理部

場合は結晶の周期性に変化はない。ブリルアン・ゾーンの境界でソフト化が起こると、相転移後超格子反射が出現し、結晶は2倍の超格子構造に変化する。これ以外の一般の波数のフォノンがソフト化し、相転移が起こると、一般に結晶の基本周期と整合しない周期を持つ原子変位波が凍結し、原子変位に関する変調構造が出現する。

セレン酸カリ (K_2SeO_4) の高温相 ($T > 128\text{K}$) で、 $[100]$ 方向に伝播する横波光学フォノンの波数エネルギー分散関係を測定すると、顕著な温度変化が見られる¹⁾。ソフト化が起こる波数は零でもゾーン境界でもなく、逆格子ベクトルの $1/3$ にかなり近いが、不整合なものである。128Kで相転移が起こり、不整合構造が出現する。その構造はソフト化したフォノンに対応する原子変位が凍結したものであることが確かめられている¹⁾。

このように原子変位に関する変調構造は一般波数のフォノンがソフト化した結果現われるが、凍結した原子変位波は一般に正弦波から歪んでいる。これは原子間の非調和ポテンシャルが高調波を誘起するためである。その存在は高次のサテライト斑点の強度を解析することにより確認できる。高調波による歪みを理想化すると次のようになっている。不整合構造は実は局所的には整合構造に近い構造となっている。全体としての不整合性は、ドメイン境界的な領域が周期的に整合領域を隔てていることからくる。これは一種の反位相ドメイン構造である。ここで、波として変調を受けた構造が、高調波次第で、面欠陥による変調構造になりうることに注意しよう。

K_2SO_4 では、温度をさらに下げると 93K 以下で整合構造へ相転移する。高調波を誘起することによるエネルギー損失が大きくなり、整合構造をとる方が有利となるからである。

3. 成分に関する変調構造—CuAu II

二元(あるいは三元)合金が秩序化するとき、変調構造が現われることがある²⁾。大ていの場合それは中間的なもので、温度が下がると単純な秩序構造に変化する。例えば Cu と Au の合金は 1:1 の組成付近で、高温から順に無秩序 $\text{CuAu} \rightarrow \text{CuAu II}$ (変調相) $\rightarrow \text{CuAu I}$ (秩序構造) と変化する。無秩序相は面心立方格子で、すべての位置を Cu と Au が等確率で占める。他方 CuAu I は面心立方格子の (001) 面を Cu と Au が交互に占める正方晶構造を持つ。変調相の CuAu II は CuAu I 構造を $[010]$ 方向の 5 単位ごとに切り離し、相互に $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ だけずらした構造である。すなわち、5 格子距離ごとに反位相境界と呼ばれる面欠陥の入った変調構造である。この変調構造の起源は電子的なものであることが確かめられており、 CuAu I よりも、それに反位相境界が周期的に入った CuAu II の方が電子エネルギーが低くなると説明されている。 CuAu II の方がエントロピーの高い状態にあるから、低温になると低い CuAu I に落ち着くことになる。

この変調構造と相転移を、成分に関する変調として考え直してみよう。まず簡単のため一次元の AB 合金を考えてみる。成分の波が 1 の振幅を持つとき A 原子が、 -1 のとき B 原子が存在することを意味するとする。無秩序相では、成分のゆらぎだけが存在し、統計平均としては成分波は零である。ABAB……と秩序化するということは波長 $2a$ (a は原子間距離) のゆらぎが発散し、静的な成分波として凍結したものと考えることができる。A 原子 5 個、次に B 原子 5 個と並ぶ場合は、波長 $10a$ の波の凍結と考えればよい。ただし波は正弦波というより、高次のフーリエ成分を含み、ほとんど短形波となる。不整合波数の波も、波の振幅が正のとき A、負のとき B を置くと実現される。

この成分波の考え方を CuAu II にあてはめて見る。この相ではサテライト斑点が $\vec{q} = (0,$

$\pm\delta, 1)$ ($\delta \sim 0.1$) に出る。したがって $\vec{q}$ の方向に垂直な波面を持ち、波長が $2\pi/q$ の成分波が存在すると解釈できる(第1図)。波面は結晶格子に対し傾いているから、原子は波面そのものに沿っては置けないが、波の山の部分に Au, 谷の部分に Cu を置けば、ちょうど前述の CuAu II 構造が実現する。反位相境界は成分波を結晶構造に受容した結果として自然に導入される。

成分波の概念を用いると CuAu における相転移系列を統一的に理解できる。まず無秩序相ではいろいろな波数の成分ゆらぎがある。そのうち、前記 $\vec{q}$ の波数のゆらぎが電子エネルギーの関係から大きくなり、不安定化する。その結果、 $\vec{q}$ の成分波が凍結し、CuAu II が出現する。さらに低温になると、エントロピー項が整合化エネルギーとして効いて、CuAu I 構造に転移する。

成分波の導入を単にものの言い方を変えてみたに過ぎないととらないでほしい。CuAu II を CuAu I に関連づけ、それに反位相境界の入ったものとする従来の理解に対し、CuAu II を無秩序相に関連づけ、そこでのゆらぎの不安定化としてとらえることは、相転移機構を考える上で、大きな違いなのである。

第1図 CuAu II のサテライトと成分波。
細い実線が波面を表わす。

4. 陽イオン密度に関する変調— TiO_{2-x}

Ti などの酸化物には $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ で表わされる一連の不定比化合物があり、変調構造を示す。その構造は結晶学的ずれ (CS) 構造⁸⁾ として説明されている。ルチル構造を出発点とし、それに酸素の空孔を導入する。空孔が例えば (121) 面に集まると、ちょうど酸素の原子面が一枚抜けたことになる。次にこの面を境にして、片側の結晶全体を $(0, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ だけずらすと、空孔面は完全に埋まり、酸素は再び最密配置となる。こうしてできる面欠陥が CS 面であり、この面が周期的に入った構造が CS 構造である。CS 面の方向、CS 面間の距離、異なる CS 面の組み合わせなどで n のちがう一連の $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ の構造を見事に記述することができる。

この十分に確立している概念を再考してみよう。まず指摘したいのは、CS は構造を記述するのに便利な概念ではあるが、現実のメカニズムではないことである。例えば不定比性が変化する過程を考えてみると、酸素の原子面が抜けて、結晶がずれるというようなことが実際に起きるのではない。表面から酸素が取り去られると、余分の Ti 原子が格子間原子として拡散してゆき、Ti 原子の再配列の結果、別の CS 構造になるのである。酸素は終始最密配置を保つ。このことは最密配置の酸素格子の格子間位置への Ti 原子の配置の問題として変調構造を考え直した方がよいことを示唆する。そうすると、CS 面はずれ面ではなく、余剰 Ti 格子間原子が並んだ面だと見直すことができる。さらに CS 構造は全部の Ti 原子の濃度の波と考えられる。第一サテライト斑点を与える波数を $\vec{q}$ とすると、その方向が濃度波の波面の垂線を与え、 $2\pi/q$ が波長を与える。この濃度波の特徴は波頭が非常に立っていることで

ある。Ti の占める位置が、酸素の作る近似的六方最密格子の八面体位置に限られること、c 軸方向に Ti の鎖を作ること、余剰 Ti は特定の結晶面に並び易いことの三条件を満たすよう Ti 原子を置いてゆくと、実際の構造が得られる。

この構造に対する原型相は何か。それはルチル構造ではなく、六方最密酸素格子の八面体位置を Ti が無秩序に占めているような構造である。この無秩序構造での Ti の濃度のゆらぎのうち特定の波数 $\vec{q}$ のゆらぎが大きくなり、凍結したものとして、変調構造を考えることができる。すると、変調構造から余剰 Ti が掃き出されたルチル構造が整合相だということになる。

5. おわりに

以上三つの場合を考察したが、同様のアプローチは他の変調構造にも可能である。何が波として変調を受けているか、波形がどうかの違いだけである。波の実体としては分子の方位、空孔密度、複数の基本構造の配合比、スピン方向、等々である。波形についても、正弦波に近いのか、矩形波的吗、 TiO_{2-x} のように波頭が立っているかなどの違いである。

このような統一した描像は統一した理論への道を開く。Khachaturyan が合金変調構造について提唱している理論⁴⁾ はその一例である。

文 献

- 1) M. Iizumi, J. D. Axe, G. Shirane and K. Shimaoka ; Phys. Rev. B **15**, 4392 (1977).
- 2) 里洋 : 日本結晶学会誌 **10**, 50 (1968).
- 3) L. A. Bursill and B. G. Hyde : Prog. Solid State Chem. **7**, 177 (1972).
- 4) A. G. Khachaturyan : Sov. Phys.—Crystall. **10**, 248 (1968).