

ガラス状ネットワークは結晶の周期性と共存できるか？

石井 悠衣 〈大阪公立大学大学院工学研究科 yishii@omu.ac.jp〉

森 茂 生 〈大阪公立大学大学院工学研究科 moris@omu.ac.jp〉

ミスフィット構造やインコメンシュレート構造をご存知の方がいるかと思う。これらの構造では、2つの異なる周期構造が1つの結晶構造内で組み合わせられて存在している。それでは、 SiO_2 ガラスなどで見られるネットワーク状の**非晶質構造**が、**並進対称性**を持つ結晶構造と組み合わせることはできないのだろうか？ つまり、結晶の周期性とガラスの非周期性が共存することはできないのだろうか？

まさにこのような状態が、構造の**量子相転移**と呼ばれる、絶対零度での構造相転移によって実現することを見いだした。構造相転移とは、固体の結晶構造が別の結晶構造に変化する相転移である。構造相転移の起源の1つに、**ソフトモード**と呼ばれる、原子振動のパターンがある。通常、ソフトモードの振動周波数(ω)が温度低下に伴って徐々に減少していき、ある温度($T \neq 0$)で $\omega = 0$ となったとき、その原子振動パターンを反映した結晶構造に構造相転移する(ソフトモードの凍結)。構造量子臨界点とは、構造相転移を元素置換などによって絶対零度まで抑制することで現れる、絶対零度での相転移点である。

通常の相転移が熱ゆらぎによって駆動されるのとは異なり、量子相転移の駆動力は量子ゆらぎである。これまでに、磁気転移を絶対零度まで抑制することで現れる、磁気的な量子臨界点の研究が盛んに行われてきており、そこではスピンの量子ゆらぎが支配的であることが知られている。したがって、構造量子臨界点では、何らかの構造のゆらぎが支配的になっているものと考えられるが、詳細は不明であった。

本研究では、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ という構造量子臨界物質に注目し、その構造量子臨界点近傍で見られる局所構造変化、それによって発現する格子ダイナミクスや、フォノンが関連する熱物性(比熱・熱伝導率)の解

明に取り組んだ。母物質 BaAl_2O_4 は結晶質の固体であり、 AlO_4 四面体が頂点酸素を共有することで3次元的につながったネットワーク状の結晶構造を有す。また歪みを誘起する音響ソフトモードに起因して450 Kで構造相転移する。Sr置換量 x の増加により相転移温度が低下し、 $x=0.1$ 付近で構造量子臨界点が現れる。物性測定の結果、構造量子臨界点近傍では、過剰な格子比熱や熱伝導率プラトーといった、一般に非晶質固体でよく見られる熱物性へと変化していることがわかった。

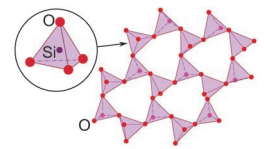
放射光X線を利用して結晶構造を詳しく調べたところ、通常の構造相転移で期待されるような長距離秩序構造が、構造量子臨界点に向かって著しく抑制されていることがわかった。このことは、構造量子臨界点組成に向かって、ソフトモードの振動の位相が揃いにくくなっていることを意味している。また放射光X線による局所構造解析の結果、構造量子臨界点以上の組成では、もともと原子振動の小さいBa原子は理想的な位置付近にとどまっているものの、 AlO_4 ネットワークにおいて理想的な原子配列からのずれが生じていることが判明した。

さらに、中性子を用いてその原子振動状態を詳しく解析したところ、構造量子臨界点組成に向かって原子振動が全体的に大きく減衰し、結晶であるにもかかわらず、非晶質固体の中性子散乱スペクトルに変化していることが明らかになった。このスペクトル変化は、局所構造解析から明らかになった AlO_4 ネットワーク上の原子配列の乱れに起因していると考えられる。つまり、構造量子臨界点では、振動の位相がバラバラの状態德音響ソフトモードが停止する(凍結)ことで、Ba副格子は結晶の並進対称性を維持しながら、 AlO_4 ネットワークではまさにガラス状となった「副格子ガラス状態」が実現していると結論づけられる。

用語解説

非晶質構造：

長距離にわたる周期性を持たず、原子や原子団が不規則に並んだ構造のこと。 SiO_2 ガラスは非晶質構造であるが、局所的には結晶相のそれとよく似た短距離相関を持つ。

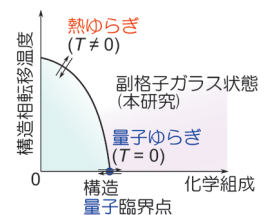


並進対称性：

単位胞中の全ての原子を、あるベクトルだけ移動させると、移動先の単位胞中の原子とぴったり重なる性質。

量子相転移：

結晶の化学組成などを適切に制御すると、量子相転移と呼ばれる絶対零度での相転移が起こることがある。一般にこの相転移点は、量子臨界点と呼ばれる。構造量子臨界点は、構造相転移を絶対零度まで抑制することで現れる。



ソフトモード：

あるフォノンモードの振動の周波数が、温度低下に伴い減少していくことがある。このようなフォノンモードをソフトモードと呼ぶ。

