

Spring-8 の KDP データについて (分解能など)

2010-2-2/2-3 H.M.

Spring-8 BL15XU で撮ったサンプル m2 と m1 のデータ(前者は温度範囲が限られているが)には、次のような予想していなかったことが起こっている。

典型的には $2\theta = 22.6^\circ$ 付近の回折線。常誘電構造(I-42d)の(420)を見ると、140K以上では1本である。強誘電構造(Fdd2)ではこれが(620)と(260)に分割して2本となることより、転移温度は明確に確定できると考えた。ところが下図に示すように、測定した111K~130Kでは3本である。140K以上では1本であるが、130K~140Kの間の温度での測定はない。

ここで、温度はNIMSの松下氏に提供してもらった Calibration Table に従って、真の温度が得られるように設定した。従って、Oxford 冷凍機の設定温度との対応表は次の通り。

設定値	83.76	85.04	86.31	88.86	95.21	101.53	107.81	120.56	132.57
温度	111	112	113	115	120	125	130	140	150

もし、設定値と結晶温度との差が校正表より小さければ、130~140K(設定温度108~120)の間で、回折線の分裂がなくなった温度が123Kの相転移 T_c であったと言えるであろう。この場合、転移直下のデータを取るという目的は達成できていないことになる。

そうだとすると、低温相の温度で、回折線が3本ということはI-42dとFdd2構造が共存していることになる。バルクのサンプルではそう言うことは起こっていないので、粉末にしたサイズ効果か、強力なX線によるチャージアップで電場がかかった状態を測定しているか?

微結晶では dipole interaction が弱まり、あるサイズ以下では強誘電性は発現しないと考えられることが多い。すなわち、相転移温度が下がる。この仮定では、温度校正表ほどは設定温度との差はなく、設定温度の110K程度が $T_c=123K$ に対応するが、この温度以下でも粉末結晶の表面層などに常誘電構造が残り、設定温度84Kでも100%は強誘電相に転移しないということになる。Rietanの解析では2相共存としなければならぬ。

他方、電場バイアスがかかっていると、相転移温度は上昇する。バルクのサンプルの研究では、1 MV/m (1kV/mm) で1.5K程度の転移温度の上昇があり、これ以上の電場だと、結晶は斜方晶に歪んだまま、格子定数は連続的に変化する。従って、サイズ効果で T_c 以下でも Tetra の回折線が残り、電場効果で T_c 以上でも Ortho の回折線が残っているとすれば、温度は取り敢えず「正しかった」と言うことになるだろうか。この場合でも2相共存で Rietan 解析をしなければならないことは同じ。

では、我々は、得られたデータでどういう物理を議論出来るであろうか? バルクのサンプルでは T_c 以下でシングルとするためにバイアス電場をかけないとならないので、相転移点近傍での素顔を知るために、バイアス電場の必要がないと思って粉末回折を行った。し

かし、サイズ効果、あるいはバイアス効果が顕著になって、相転移の議論は困難と言う事態に直面している。

もし、温度が確かならば、サイズ効果の議論に持って行けばよいかも知れないが、温度校正とバイアス効果の両方が排除できない段階では、どのように議論を展開すればよくなるか？

(追記)

もう一つの可能性がある。

「強力な X 線により、局所的に加熱が起こっていて、低温相と高温相が共存している。

その温度範囲は 20°以上か。」

しかし、それでは、完全に転移するのが 130 K 以上となった理由は説明できないので、局所加熱と、温度校正表のずれの両方を想定しないとイケない。

以上、3つの解釈のいずれか、あるいは別の解釈が必要なのか、検証には実験室系の装置(Mercury あるいは Ultima ; 分解能が不足?)での追試を、試みるしかないだろう。

そもそも、プロトンや、光化学反応に敏感な元素を含む場合は、1 K の温度制御を必要とする精密構造相転移研究には強力な線源は不向きと言うことなのだろうか？





