



Title	極端紫外光による物性研究
Author(s)	木下, 修一; 笠原, 勝; 松見, 豊
Citation	電子科学研究, 1, 42-45
Issue Date	1993
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/24274
Type	departmental bulletin paper
File Information	1_P42-45.pdf



極端紫外光による物性研究

電子材料物性部門 相転移物性研究分野 木 下 修 一*
電子計測開発施設 笠 原 勝
電子材料物性部門 電子物性研究分野 松 見 豊

強誘電体相転移と電子との関連はこれまでほとんど取り扱われなかった。共鳴ラマン散乱によりフォノンを通じて電子状態の相転移点に於ける変化を観測することを最終目的とする。その予備実験としてラマン散乱強度の波長依存性を、透明結晶である磷酸二水素アンモニウム、硫酸三グリシンで測定した。さらに吸収端が長波長領域にある亜硝酸ナトリウムを対象にして、紫外光による電子の励起、それともなうルミネッセンス、および共鳴ラマン散乱の観測により、相転移に於ける電子状態の変化、フォノンの非調和性を観測できる可能性を議論する。光源として使用するダイレーザーの製作、性能について報告する。

1. はじめに

強誘電体相転移は、ある温度を境にして自発分極が発生する電気的な相転移であると共に、この分極発生はイオンの変位に起因しているため構造が変化する構造相転移とも考えられる。原子は原子核と電子から成り立っているので、相転移によって構造が変化するとき、原子核の位置が変化するのみならず電子雲もその形を変えているはずである。あるいは、原子核は電子雲を引きずって運動しているといえるので、相転移に際し電子も重要な役割を果たしていると考えべきである。このことは物質の電子状態に直接関わった測定をすることにより、直接この電子状態の変化を観測し、相転移とどのような関連を持つのか調べることで確かめることができる。ところで、一般にほとんどの強誘電体結晶は可視光領域で透明であり、電子の励起状態への遷移に対応する光吸収帯は紫外領域に分布しているのが普通である。物質の構造を調べるには光散乱の一種であるラマン散乱が使われることが多いが、これまで報告されたほとんどの実験は透明領域で行われているので、非共鳴のラマン散乱であるといえる。そこで、本研究では紫外光を光源とし、吸収帯もしくは吸収帯の裾を光励起することによって、直接

電子励起状態に関する共鳴ラマン散乱ないし準共鳴ラマン散乱を行い、相転移に伴う電子状態の変化を調べることが目的としている。

2. 実験方法

試料としては、可視域で全く透明な $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP) と硫酸三グリシン (TGS) 及びわずかに黄色味を帯びる亜硝酸ナトリウム (NaNO_2) 結晶を用いた。このうち、ADP については吸収端が 190 nm 前後であることが報告されているが、TGS についてはまったく不明である。このように一般に強誘電体結晶では電子状態に関する情報が殆ど無いのが現状である。一方、 NaNO_2 については、加藤らにより電子状態が詳しく調べられており、吸収帯も約 380 nm と比較的長波長であり、測定に都合がよい。そこで初めに NaNO_2 の電子状態について概観してみよう。

NaNO_2 は 163 C で相転移を示す強誘電体である [1]。 NO_2 イオンが電気双極子を担い、 NO_2 イオンが回転することによって、転移点以下で電気双極子の方向が揃うと考えられている。加藤等によって求められた 2 K での吸収 [2]、及びルミネッセンススペクトル [3] を図 1 に、その結果求められた電子状態の概念図を図 2 に示す [3]。吸収線の間隔は励起状態の格子振動準位の間隔を、ルミネッセンスの間隔は基底状態の格子

*現在の所属：大阪大学理学部物理学科

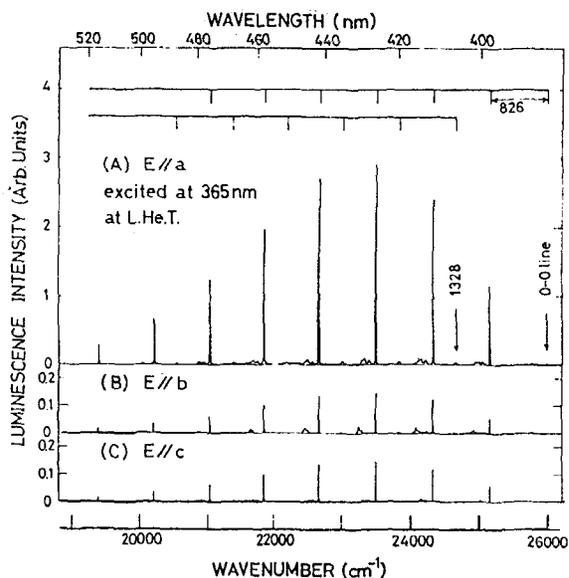
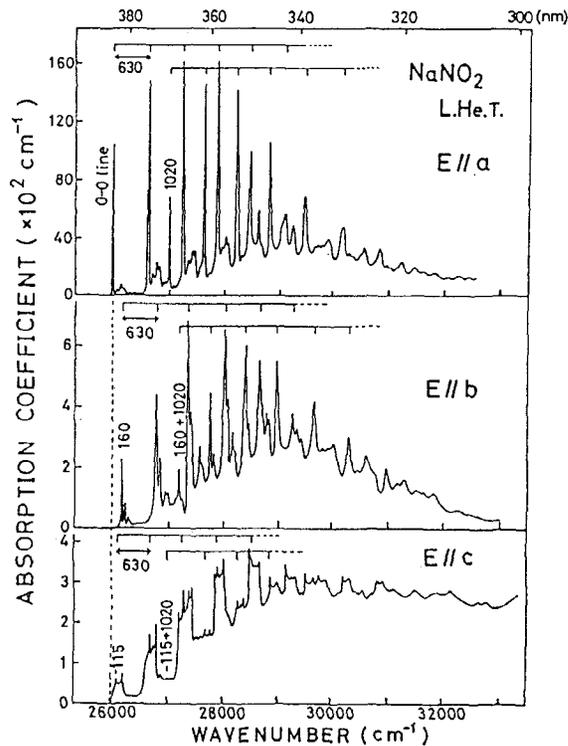


図1 NaNO₂の吸収スペクトル(上)とルミネッセンススペクトル(下)。(After ref. [2] and [3])

振動単位を示す。従って調和近似が成立すると考えられる低温で等間隔に現れたルミネッセンスの間隔が、相転移点近傍では格子振動の非調和項の増大によって、変化すると考えられる。ここで考えられているモー

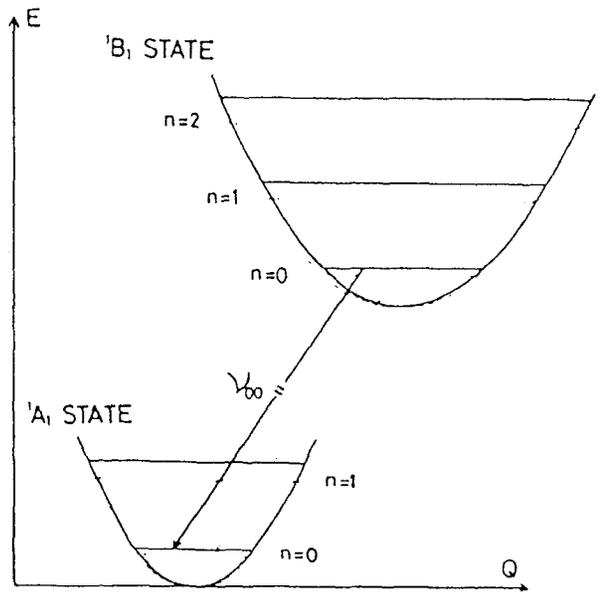


図2 NaNO₂の電子基底状態と励起状態のエネルギー概念図。

ドは分子内振動であって直接相転移に関係するモードではないが、秩序無秩序ユニットであるNO₂イオンがどのような非調和ポテンシャルで運動するかを知ることが出来る。吸収及びルミネッセンススペクトルから格子振動準位の温度変化の詳細を得た後、相転移点に於て変化の大きい格子振動(非共鳴ラマン散乱で調べられている)が関与するような共鳴ラマン散乱を観測し、電子格子相互作用を調べることができる。

共鳴効果を調べるには、吸収帯の近傍の色々な波長での共鳴ラマン散乱の測定が必要で、そのためには波長が吸収帯の近くにあり、更に可変で波長幅の狭い光源が必要である。そこで、本研究ではまず初めにYAGレーザー励起の波長可変の色素レーザーの製作を行った。また、ADPおよびTGSについては、紫外光励起のラマン散乱の予備的な測定を行ったので、その結果も併せて報告する。

3. 結果と検討

製作した色素レーザーの概要を図3にのせる。これはモレクトロン社のセルタイプ色素レーザーを参考に製作した。石英製菱形の色素セル及びプリズムは当研究所ガラス工作室に、ケースの製作は同じく機械工作室に依頼した。YAGレーザーの2倍波533 nmで発信、増幅し、800 nm前後で線幅約10 cm⁻¹のレーザー

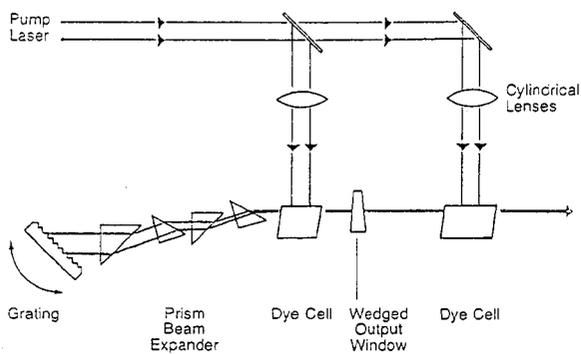


図3 製作したダイレーザーの概観図

光を得ている。励起光エネルギー 200 mJ に対し出力は 20 mJ 弱であった。実験には LBO 結晶の SHG で得た 2 倍波を用いる。現在色素レーザーを完成させた段階で、まず NaNO_2 のルミネッセンスの測定をこれから行う予定である。

一方、色素レーザーの製作と平行して、共鳴ラマン散乱の予備的実験も行った。試料は水溶液から育成した $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP) 及び硫酸三グリシン (TGS) 単結晶を用いた。ADP と TGS について可視から紫外にわたるさまざまな波長でラマン散乱の測定を行った。用いた光源は YAG レーザーの 2 倍波 (533 nm), 3 倍波 (355 nm), 4 倍波 (266 nm), 或は必要に応じて Ar

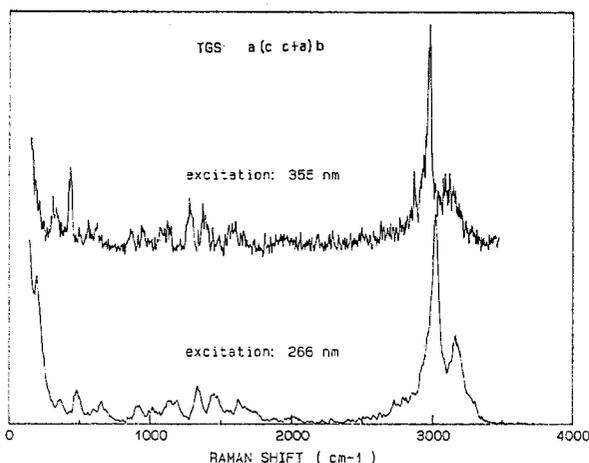


図4 異なる励起波長に対する、硫酸三グリシンのラマンスペクトル。

表1 TGSラマン強度の励起波長依存性。各励起波長に対しTGS 3000 cm^{-1} ラマン線の強度を、アセトニトリル 3000 cm^{-1} ラマン線で規格化した。

exciting wavelength (nm)	I(TGS)/I(ACE) at 3000 cm^{-1}
266	1.2
355	0.9
488	0.9

レーザー (514.5~457.9) を用いた。散乱光は分光器 (1200/mm グレーティング, 焦点距離 25 cm) で分光し、検出にはダイオードアレイ検出器を用いた。TGS スペクトルの一例を図4に示す。ラマン線強度の波長依存性を見るために、700 nm から 200 nm まで共鳴効果の無いことが調べられているアセトニトリル (CH_3CN) を標準とする [4]。各励起波長に対し、同じ実験条件で収録した両者の 3000 cm^{-1} ラマン線強度の比較を表1に示す。TGS のラマン強度の波長依存性は、ほぼアセトニトリルに類似していると考えられる。ADP に対しても TGS と同様の結果を得たので、最短波長 266 nm では準共鳴効果が観測されないと結論できる。これらの強誘電体では吸収端が 200 nm より短波長側にあるため、長波長側に伸びた吸収帯の裾を励起する準共鳴ラマン散乱の測定をするのにも、より短波長の真空紫外領域の励起光源が必要であることが解った。

今回の測定ではこのように共鳴ラマン散乱そのものの測定は出来なかったが、完成した色素レーザーはちょうど NaNO_2 の吸収帯の裾からその中心付近を波長を変えながら測定することが出来るので、相転移における電子状態の変化を直接調べることが出来ると期待している。

謝辞

色素レーザー製作に当たり、技術部 長谷川慶治氏、黒田紀夫氏及び太田隆夫氏の協力に感謝致します。

【参考文献】

- [1] S. Sawada, S. Nomura, S. Fujii and I. Yoshida: Phys. Rev. Letters 1, 320 (1958)
- [2] M. Kamada, M. Yoshikawa and R. Kato: J. Phys. Soc. Jpn. 39, 1004 (1975)
- [3] H. Yamanaka, M. Hangyo, Y. hishikawa and R. Kato: J. Phys. Soc. Jpn. 50, 2689 (1981)
- [4] J. M. Dudik, C. R. Johnson and S. A. Asher: J. Chem. Phys. 82, 1732 (1985)