



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	K2ZnBr ₄ における α - β 転移のブリルアン散乱による研究 : 1次相転移機構解明のための新しい試み
Author(s)	武貞, 正樹; 八木, 駿郎
Citation	電子科学研究, 1, 53-55
Issue Date	1993
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/24277
Type	departmental bulletin paper
File Information	1_P53-55.pdf



K₂ZnBr₄における α - β 転移のブリルアン散乱による研究

—— 1 次相転移機構解明のための新しい試み ——

相転移物性研究分野 武 貞 正 樹, 八 木 駿 郎

強誘電体 K₂ZnBr₄ の 1 次構造相転移である α - β 転移についてブリルアン散乱実験を行った。低温相(α 相), 高温相(β 相)の両相においてブリルアン散乱スペクトルを温度の関数として得た。この結果は X 線実験から考察した, α - β 転移の際に α 相から Virtual Intermediate States(VIS)として bcc, hcp 状態を経て β 相に相転移するモデル(VIS モデル)を支持した。

はじめに

相転移現象には 1 次相転移と 2 次相転移がある。従来の相転移の研究は後者のものが多い。それは 2 次相転移は以下に示す普遍性(ユニバーサリティー)を持つことに興味を持たれたため広く研究され多くの成果が上げられてきた。この 2 次相転移は連続的転移とも呼ばれ必ず前駆現象を伴い相転移が起こる。この前駆現象を含む臨界現象は相互作用の詳細には依存せず, 二三の“グローバル”な性質(系の次元, 秩序変数の数, 相互作用の到達距離など)にのみ依存する。セミマクロな立場から 2 次相転移を見ると系は一樣にそして連続的に相転移が起こり, マクロな秩序変数により系を記述するランダウの現象論(巨視的物理学)によりこの 2 次相転移, さらに 2 次相転移をはさむ高温相と低温相の間の関係をうまく説明することが出来る。

一方, 1 次相転移においては水が氷に転移したり水蒸気に転移するように我々が日常的に経験する多くの現象が見られるにも関わらず, 不連続的転移と呼ばれ上に述べた様な普遍的な臨界現象は示さないため研究例は乏しい。さらに多くの 1 次相転移では高温相から低温相に移る際, 何の前駆現象も示さない。つまり相転移において高温相の中に低温相のドメインが成長することで 1 次転移をして低温相に移るので, 非常に小さなドメイン境界にしかその前駆現象を示す領域が存在しないことが特徴である。そのためこれまでの巨視的均一系における現象を取り扱うことが中心であった

物性物理学では, この 1 次相転移機構解明の研究は困難であるために研究が遅れている問題の一つである。しかしこの 1 次相転移機構解明の研究, つまり 1 次相転移におけるユニバーサリティーは何であるか, さらに 1 次, 2 次を含めた相転移共通のユニバーサリティーは何であるかを解き明かすことはさらに相転移の現象全体を理解する上で本質的な課題である。

本研究においてはこの 1 次相転移機構解明の手がかりを得る為, 強誘電体 K₂ZnBr₄[1] の α - β 転移(1 次相転移)を例に取り, 1 次相転移をはさむ低温相と高温相の間の結晶軸の関係を, 結晶の弾性異方性を精度良く測定することが出来るブリルアン散乱により調べた。この結果を X 線実験によって考察したモデル[2]をもとに解析し, K₂ZnBr₄ の 1 次相転移機構を考察する。

実 験

本実験におけるブリルアン散乱の光学系を図 1 に示した。光源には Ar⁺ レーザーを用い, また 5-pass Fabry-Perot interferometer を用い散乱光を分光した。サンプルセル内部で結晶, 結晶軸に対する入射光, 散乱光を拡大図に示した。この図 1 に見るようにこのブリルアン散乱実験は 90 度散乱ではないが観測する phonon wave vector は低温相(α 相)の b 軸に常に平行にセットされた。この様にセットされた処女単結晶を室温から 520 K まで加熱し, この温度範囲でブリルアン散乱スペクトルを測定した。またこの様な過程を

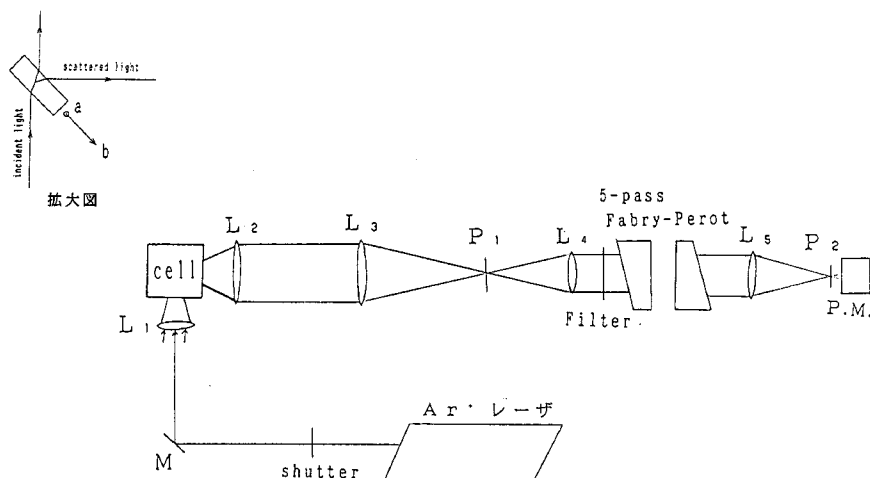


図1 ブリルアン散乱測定的光学系

十数回繰り返し行った。

結果と考察

観測されたブリルアン散乱スペクトルは三つの acoustic modes を示した。そこでブリルアンシフトの大きいものから順にモードの種類を LA, TA 1, TA 2 モードとした。ブリルアンシフトは α 相と高温相である β 相の両相で温度の関数として得られた。図 2 (1) で, LA モードの結果を示した。但しこの結果は系統的誤差を補正するため, 実験ごとの α 相, β 相でそれぞれ linear fitting し転移点直下の $T_i = 458$ K における α 相のブリルアンシフトの値で normalize されている。 α 相においては出発の条件が同じであるため良い

再現性が得られるのに対し, β 相においては図 2 (1) が示すように六つのグループに discrete に分かれて分布すること(ランダムにならこと)が分かる。ここで β 相においてブリルアンシフトの温度依存性の違いは β 相において結晶軸の違いを意味することを考慮に入れると, α 相から β 相に転移する際, β 相の結晶軸の方向は α 相の結晶軸の方向と何らかの法則によって結びついていることが考えられる。

そこで X 線の研究から考察された α 相から β 相に転移する際, いくつかの統計熱力学的に等しい β 相での軸方位を実現させるために Virtual Intermediate States (VIS) として bcc, hcp 状態を経て転移が起こると考える VIS モデルに従うと図 2 (1) の結果はどの様

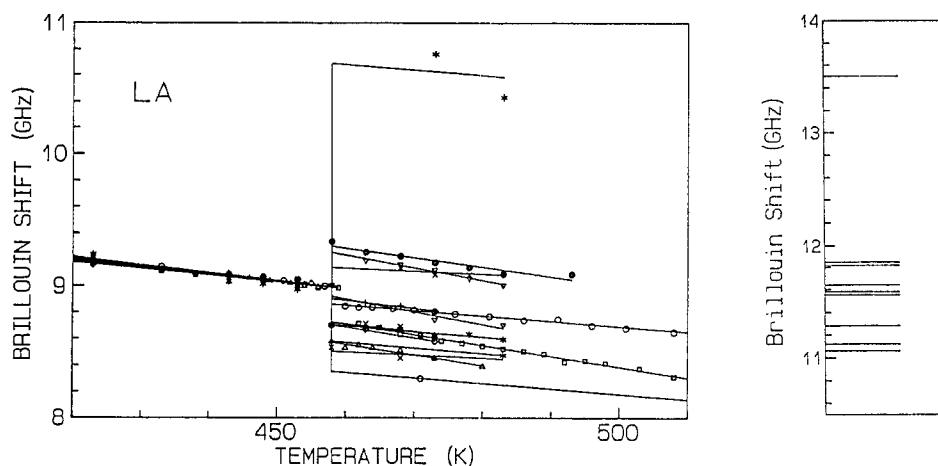


図2 1) K_2ZnBr_4 における縦波音響(LA)モードによるブリルアン散乱シフトの温度依存性。2) VIS モデルに従って計算された β 相における LA モードのシフトパターン。

な傾向を示すかを考察する。ここで K_2ZnBr_4 の β 相での stiffness constant が必要になるが、現在のところ β 相での単結晶を得ることが非常に困難なことから測定されていない。そこで α - β 転移は示さないが β 相と構造が本質的に等しい Rb_2ZnCl_4 の stiffness constant を用い、[3] VIS モデルから β 相でのブリルアンシフトを計算した。結果は図 2(2)に示す。この様に実験結果と VIS モデルに従った計算結果は定性的に良く似

た傾向を示すことがわかる。つまりこの結果は 1 次相転移である α - β 転移の際、低温相と高温相の間に VIS を持つようなモデル、つまり VIS モデルを支持する結果を得たと考えられる。またもし準安定相と安定相の境界において中間的な状態が存在するとすれば、その状態と VIS は密接な関係にあると考えられる。また他の物質に見られる 1 次相転移と VIS モデルがどの様に結びつくかは今後の課題である。

【参考文献】

- | | |
|---|--|
| [1] F. Shimizu et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 59 (1990) 1936. | Soc. Jpn. |
| [2] M. Takesada and H. Mashiyama: submitted to J. Phys. | [3] Y. Luspín et al.: J. Phys. C 15 (1982) 1581. |