



Title	パルス誘導光散乱による相転移ダイナミックスの解明
Author(s)	辻見, 裕史; 八木, 駿郎
Citation	電子科学研究, 2, 58-60
Issue Date	1995-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/24308
Type	departmental bulletin paper
File Information	2_P58-60.pdf



パルス誘導光散乱による 相転移ダイナミックスの解明

相転移物性研究分野 辻見 裕史, 八木 駿郎

パルス誘導ブリルアン散乱を用いて、これまで測定が非常に困難であった 500 MHz 周波数領域で、強誘電体電子材料である硫酸グリシンの電気分極のゆらぎにより引き起こされる音響フォノンの速度異常を観測することに成功した。この速度の異常性から硫酸グリシンの構造相転移は、デバイ型の電気感受率で記述できる電気分極のゆらぎが原因となって起きていることを結論づけた。

I. はじめに

強誘電体や強弾性体など数多くの電子材料において、「構造相転移」と呼ばれる構造変化を伴う固体相間の相転移が存在する。この構造相転移は相転移温度と呼ばれる温度を境に、誘電率、弾性定数、比熱などいろいろな物理量に異常を伴う形で発生する。特に材料を構成している原子、分子の集団的運動である格子振動に現われる異常は、構造相転移の動的な機構を解明するための情報源となっている。このような観点から、格子振動によるレーザー光線の散乱を利用したレーザー光散乱分光法(ブリルアン散乱やラマン散乱)を用いた構造相転移の研究が盛んに行なわれて来た。この分光法は、格子振動の周波数を決定するという側面からの測定方法であり、周波数領域の測定法と呼ばれている。しかし、格子振動が原子、分子位置の時間的変化に起因する集団運動状態であることを考えると、この運動状態の時間的変化それ自体を捉える実時間測定法を直接法と呼べば、格子振動の周波数という断面を捉える従来のレーザー光散乱分光法は間接法に近いと言える。このような原理的間接性のため、従来のレーザー光散乱分光法では相転移に伴う格子振動の異常性を的確に捉えることがしばしば困難となり、結果として相転移の動的機構の解釈に曖昧性を生じる場合が多かった。

我々のグループは相転移の動的機構の解明を曖昧性なく行うためには、格子振動の実時間測定が不可欠で

あるとの認識を持ち、パルス誘導光散乱装置という新しい格子振動の実時間測定装置を開発している。パルス誘導光散乱法には、比較的低い周波数の格子振動(音響フォノン)を測定するためのパルス誘導ブリルアン散乱法 (ISBS: Impulsive Stimulated Brillouin Scattering) と、高い周波数の格子振動(光学フォノン)を測定するパルス誘導ラマン散乱法 (ISRS: Impulsive Stimulated Raman Scattering) がある^[1]。ここで述べるのはパルス誘導ブリルアン装置である。これまで、開発してきた装置にてエチル・アルコール、硫化炭素などの液体の音響フォノンを測定することに成功している。さらに信号強度が液体の 1/100 から 1/1000 の弱さである固体における音響フォノンを測定することを目標とし、光学系の改良を重ねた結果、強誘電体電子材料である硫酸グリシン($(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$)の音響フォノンを捉えることに成功した。そして、この音響フォノンの速度の異常性から硫酸グリシンの構造相転移の動的機構に関する情報を得たので報告する^[2,3]。

II. パルス誘導ブリルアン散乱法による 音響フォノンの励起とその検出

図 1 のように波長 λ の 2 本の励起用パルスレーザー光を測定試料中で θ の角度で交差させることにより干渉電場を作る。交差角を θ とすると、干渉電場の空間周期は $\Lambda = \lambda/2 \sin(\theta/2)$ となる。この干渉電場と物質との相互作用(光弾性効果と光吸収による物質の熱膨張)を利用して音響フォノンを励起する。すな

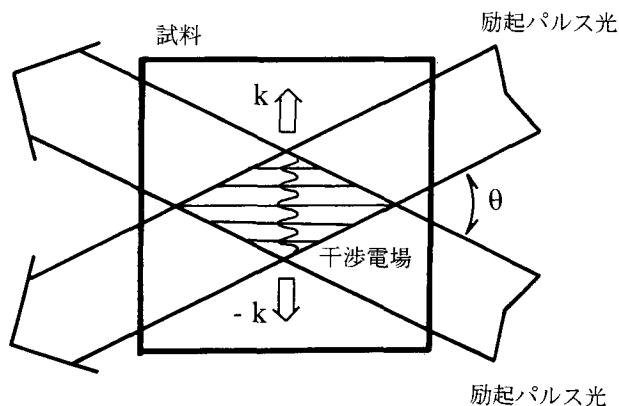


図1 パルス誘導散乱における音響フォノンの励起過程

わちパルス光の時間幅の間だけ形成される干涉電場は、物質に対しては瞬間的に働く衝撃力となり得る。この力に駆動されて図中±kの矢印で示したように互いに反対方向へ進む2つの音響フォノンが励起される。光電場の干涉領域ではこの2つの音響フォノンが重なり合い定在波となっている。なお、衝撃力の空間周期もΛとなるので、励起される音響フォノンの波長もΛとなる。

この様に励起した音響フォノンによる定在波は、音響フォノンと同じ空間周期を持つ屈折率の空間変化を引き起こす。これは、結晶中に回折格子が形成されたと同じ状況である。この回折格子に対し回折条件を満たす方向から励起光とは別に用意した検出用のレーザー光を入射すると回折をうけ、回折光が観測される。この回折光の強度の時間変化を検出することにより、定在波の振幅の時間変化、すなわち音響フォノンの振幅の時間変化を実時間計測することが可能となる。

III. パルス誘導ブリルアン散乱装置

図2は実験に使用したパルス誘導ブリルアン散乱装置のダイアグラムである。励起用パルスレーザー光源として、CW励起・Qスイッチ・モードロックNd:YAGレーザー(NEC SL115L)の基本波(波長λ=1064nm)を用いた。Qスイッチの繰返しは1.1kHzで、モードロック周波数は160MHzである。レーザー出力は約20個のパルス列からなるが、ここからポッケルセル(PC)でピークパワーが160kWでパルス幅が

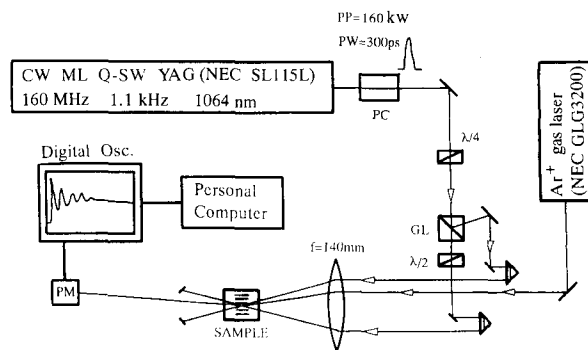


図2 パルス誘導ブリルアン散乱装置のダイアグラム

300psの単発パルスを切り出している。この単発パルスをプリズム(GL)で2等分し、これらを焦点距離f=140mmのレンズを通すことにより、硫酸グリシン結晶中でθ=7.98°の角度で交差させている。これにより、Λ=7.98μmの波長を持ちc軸方向へ進む準縦波音響フォノンを励起した。一方、検出用のレーザー光としてアルゴンガスレーザー(NEC GLG3200)の514.5nm発振線を用い、励起した準縦波音響フォノンが作る回折格子に入射し、その回折光を光電子増倍管(PM)で受けた。回折光の強度の実時間的振舞いは、デジタルオシロスコープ上で観測できる。

IV. 測定結果と考察

図3は硫酸グリシンのc軸方向へ進む準縦波音響フォノンをパルス誘導ブリルアン散乱法で励起し、検出したもので、このフォノンによる回折強度の時間依存性である。測定温度は48.0°Cである。周期T=2nsで振動する音響フォノンを実時間で捉えている。この周期から音響フォノンの周波数をω_c/2π=499MHz、そして波長Λの値から音速をv=(ω_a/2π)・Λ=3,980m/secと決定した。

図4は同じ音響フォノンの速度の温度依存性である。強誘電体構造相転移が起こる温度(相転移温度T_c=49.6°C)以下で音速の異常が存在する。超音波実験や従来のレーザー光散乱分光法では測定が非常に困難であった500MHzの周波数領域での音速異常を初めて捉えたことになる。この音速異常は、構造相転移を担う電気分極のゆらぎのダイナミクスに関する情報を含んでいる。T_c以下では、電気分極のゆらぎと観測している音響フォノンとが双一次的に結合するので、電気分極のゆらぎの動的な挙動が音響フォノンの

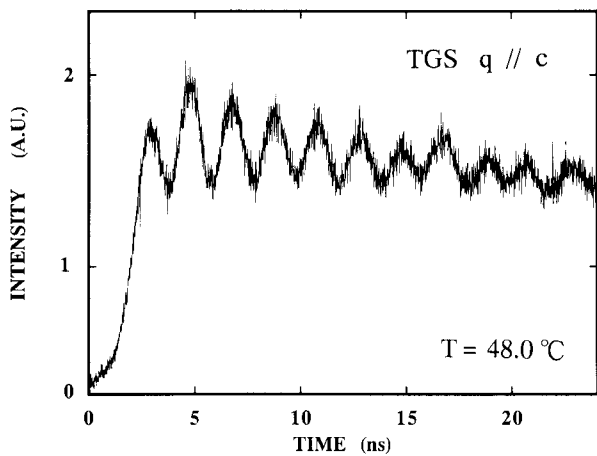


図3 硫酸グリシンのc軸方向へ進む準縦波音響フォノンによる回折光強度

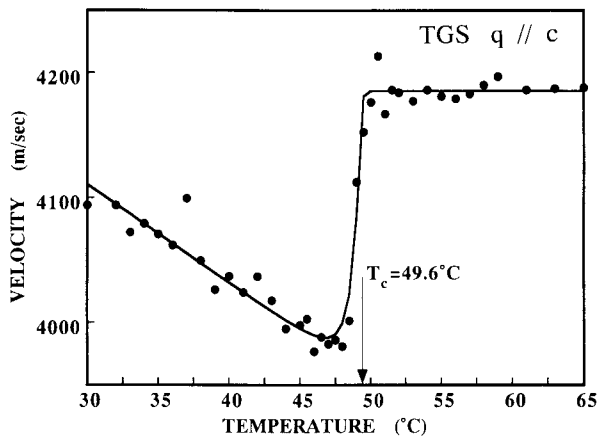


図4 硫酸グリシンのc軸方向へ進む準縦波音響フォノンの速度異常

速度の異常性を引き起こすからである。硫酸グリシンは典型的な秩序・無秩序型の構造相転移を起こす強誘電体電子材料として知られていることから、電気分極

のゆらぎのダイナミクスを記述する電気感受率に対してデバイ型のものを仮定すると、音速の異常は次の式で表わされる。

$$v^2 = v_p^2 - (v_p^2 - v_0^2) \frac{1}{1 + (\omega_a \tau)^2} + \xi(T_c - T)$$

ここで v_p は $T = T_c$ での音速で、 v_0 は T_c 直下で $\omega_a = 0$ で測定した場合に得られる音速、 τ は電気分極のゆらぎの緩和時間で τ_f を定数として $\tau = \tau_f / (T_c - T)$ となる。この式の最後の項は T_c から離れた温度領域での速度の温度変化を説明するために加えたものであり、 ξ は定数である。この式を図4の結果にフィッティングすると、その結果は同図の実線のように実験結果と良い一致を示す。このことは、硫酸グリシンの構造相転移を担う電気分極のゆらぎのダイナミクスがデバイ型の電気感受率で記述できることを周波数領域500 MHzにおいて証明したことになる。フィッティング結果より τ を $2.0 \times 10^{-10} / (T_c - T)$ と決定した。

これまでに、 Brillouin 散乱や超音波実験で緩和時間が求められている。報告されている τ_f の値を表Iにまとめておく。それぞれの結果の間にはオーダーにして1桁の相違が見られるが、その原因についてはまだ解明できていない。

表I 報告されている τ_f の値
 τ_f (sec·deg)

超音波パルスエコー法	4.45×10^{-10}	[4]
	3.5×10^{-11}	[5]
ブリルアン散乱	2.9×10^{-11}	[6]
	4.5×10^{-11}	[7]
	4.2×10^{-11}	[8]
ISBS (本研究)	2.0×10^{-10}	

【参考文献】

- [1] Yong-xin Yan and K. A. Nelson: J. Chem. Phys. 87 (1987) 6240.
- [2] 古田陽雄, 島田幸洋, 辻見裕史, 木下修一, 八木駿郎: 日本物理学会講演概要集, 第49回年会, (1994) 頁76.
- [3] 古田陽雄, 吉岡伸也, 辻見裕史, 八木駿郎: 日本物理学会講演概要集, 1994年秋の分科会, (1994) 頁92.
- [4] E. J. O'Brien and T. A. Litovitz: J. Appl. Phys. 35 (1964) 180.
- [5] K. A. Minaeva, B. A. Strukov and K. Varnstorff: Sov. Phys. Solid State 10 (1969) 1665.
- [6] R. W. Gammon and H. Z. Cummins: Phys. Rev. Letter, 17 (1966) 193.
- [7] T. Yagi, M. Tokunaga and I. Tatsuzaki: J. Phys. Soc. Jpn. 40 (1976) 1659.
- [8] Y. Tsujimi: J. Phys. Soc. Jpn. 53 (1984) 827.