



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	シリンダー型水素結合系LTSのラマン散乱
Author(s)	島, 徹; 笠原, 勝; 渡辺, 城太郎 他
Citation	電子科学研究, 2, 61-63
Issue Date	1995-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/24309
Type	departmental bulletin paper
File Information	2_P61-63.pdf



シリンダー型水素結合系 LTS のラマン散乱

相転移物性研究分野 島

徹, 笠原

勝, 渡辺 城太郎, 八木 駿 郎

強誘電体 $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ のイオンの熱揺らぎを, ラマン散乱でデバイ型のスペクトルとして観測した。線幅の温度依存性から, 強誘電相転移点で緩和時間が発散する傾向を示す揺らぎ, 及び融点で緩和時間が短くなる揺らぎの存在を見いだした。揺らぎの強度異方性から, 各々の揺らぎと相転移, 融解との関連性を議論する。

序 論

水素結合を有する強誘電体は多く, 水素結合中の水素と相転移の関連は未解決の問題である。 $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ (LTS) では, 水素結合で結ばれた SeO_3 が c 軸方向のシリンダーを形成して, そのシリンダー間に結合はない^[1]。誘電的には, これまで発見された水素結合強誘電体中, 飽和分極値が最大であり, 融点まで強誘電相であるという特徴を有する^[2]。強誘電的相転移は, 電気双極子の秩序を生じさせる相互作用エネルギーと, その秩序を乱す熱エネルギーの競合によるものであるから, 結晶融解に伴う大きな熱エネルギーのもとでも強誘電相であることは, 電気双極子間の相互作用が大きいと同時に, 融解に伴う揺らぎに特異性があると考えられる。

揺らぎを観測する為の有効な手段である低周波ラマン散乱により, 分極及び融解に関連する揺らぎをセントラルピークとして観測し, その温度変化, 異方性を測定した。

実験方法

試料は水溶液から温度降下法で育成した単結晶を用いた。80°C 以上では結晶表面が変質する事が報告されているので^[3], 表面からの弾性散乱光の減少を目的として屈折率整合のためシリコンオイルを用い, さらに集光系にピンホールを挿入した。温度変化に対するスペクトルの再現性は良好であり, 正常な結晶部分からの散乱光を観測していることを確認した。

実験全体を通じて試料の温度安定度は, $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以

内である。

結果と考察

図 1 に光学配置 $a(c^*c^*)b$ で観測した低周波ラマンスペクトルの例を示す。セントラルピークの強度, 線幅が温度に依存していることが判る。高温近似デバイ型緩和関数,

$$I(\omega, q) = \frac{\chi(0, q)}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1)$$

を用いて解析した線幅 Γ の温度依存性を図 2 に示す。ここで q は散乱ベクトル, τ は揺らぎの緩和時間, すなわちスペクトル線幅の逆数を表す。温度上昇と共に一度小さくなった線幅が再び大きくなり, 融点に向かって発散するような変化を示している。明らかに温度上

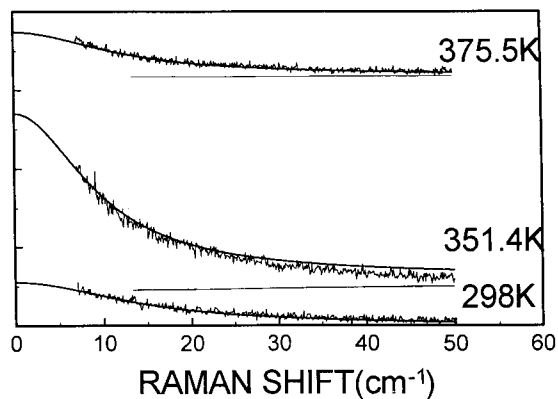


図 1 光学配置 $a(c^*c^*)b$ で観測された低周波ラマンスペクトルの一例。ここで c^* は ab 面に垂直な方向。図中水平の細線は, 各々のスペクトルのゼロレベルを示す。

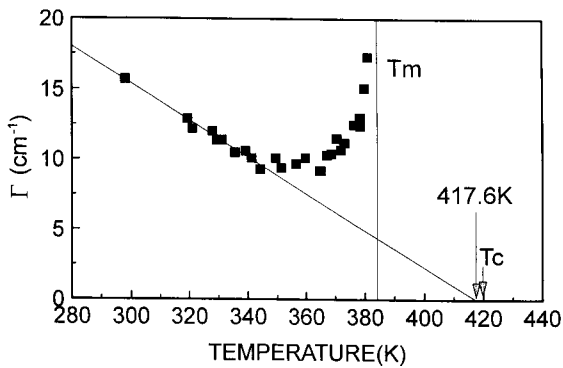


図2 スペクトル線幅の温度依存性。Tmは結晶の融解温度、Tcは高圧下での誘電率測定から推定された大気圧での強誘電相転移温度。

昇と共にそのスペクトルの幅が狭くなる揺らぎと、融点近傍で広がる揺らぎとが重畳していると考えられる。前者の線幅 Γ_p の温度依存性は、直線的に変化しているように見えるのでキューリー・ワイス則、

$$2\pi\Gamma_p(T) = (T_c - T)/(4.05 \times 10^{-11}) \quad (2)$$

でフィットし、高温領域へ外挿した値を図2の直線で示した。この直線は、 $T_c = 417.6 \text{ K}$ で揺らぎの緩和時間が発散する事を示す。Samara^[4] 或いは Yamashita and Yagi^[5] による強誘電的相転移温度の圧力依存性から外挿して求めた大気圧での仮想的相転移温度は 420 K である。両温度の良い一致は、図2の直線で示された部分が分極揺らぎにより生じている事を結論できる。

この事を確かめるために揺らぎの強度の方向依存性を測定した結果を図3(i)に示す。散乱ベクトル方向が分極軸(c軸)近傍の場合、小さなピークが観測されるがこの起因は分かっていない。この点を除けば、散乱ベクトルの分極方向成分が零でない場合揺らぎが抑えられる、という反電場効果が観測されており、この揺らぎが分極揺らぎである事を確認できる。

線幅の高温領域で発散する部分を $\Gamma_{anom}(T) = \Gamma_{obs}(T) - \Gamma_p(T)$ と定義すると、その線幅の逆数(緩和時間)は図4に示すように、

$$(2\pi\Gamma_{anom}(T))^{-1} = 6.6 \times 10^{-14}(388.1 - T) \quad (3)$$

と表される。揺らぎの緩和時間が温度上昇と共に短くなり、その外挿値は融点近傍で零になり、この揺らぎ

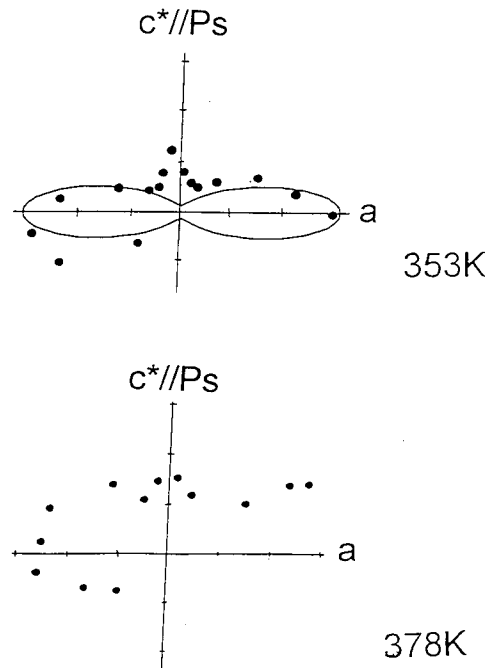


図3 揺らぎ強度の異方性。測定点は黒丸で表されている。原点から測定点までのベクトルの方向と大きさが、散乱ベクトルの方向と揺らぎの強度にそれぞれ対応している。上(i)温度 353 K。細線は反電場効果の計算値。下(ii)温度 378 K。

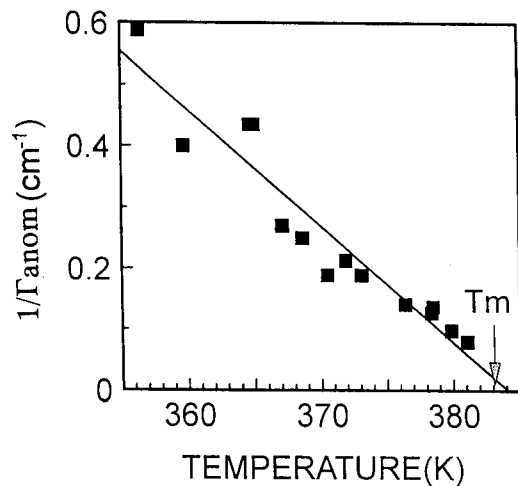


図4 $\Gamma_{anom}(T)^{-1}$ (揺らぎの緩和時間)の温度依存性。

に関するイオンの運動が非常に速くなっている事を示している。従ってこの部分は融解に伴う揺らぎと考えられる。図3(ii)に示すようにこの異常部分が重畳した揺らぎの強度異方性は、図3(i)と異なり反電場効果が

弱くなっているように見える。これは、融解揺らぎが等方的であり、それと異方的である強誘電相転移揺らぎの重なりの結果と考える事ができる。

融解に関する揺らぎが反電場効果を示さない事は、この揺らぎによって分極が影響を受けない事を意味する。即ち、融解に伴う熱揺らぎによっても強誘電相の

秩序は乱されず、大きな電気双極子能率による強い相相互作用と相まって、融点まで強誘電相を保っていると考えられる。これらの事から、融解はイオンの特定の運動により引き起こされると推測され、水素結合で形成されている SeO_3 のシリンダー型ネットワーク全体の揺らぎ、或いは SeO_3 の束縛回転などが考えられる。

【文 献】

- [1] R. Tellgren and R. Liminga: J. Solid State Chem. 4, 255 (1972).
- [2] R. Pepinsky and K. Vedam: Phys. Rev. 114, 1217 (1959).
- [3] K. Itoh, H. Masumura, N. Morioka and E. Nakamura: J. Phys. Soc. Jpn. 58, 3457 (1989).
- [4] G. A. Samara: Phys. Rev. 173, 605 (1968).
- [5] H. Yamashita and T. Yagi: Solid State Commun. 74, 55 (1990).