



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	時間分解スペクトロスコピーによるTGSの超スローダイナミクスの解明
Author(s)	辻見, 裕史; 迫田, 和彰; 沼居, 貴陽
Citation	電子科学研究, 5, 43-46
Issue Date	1998-01
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/24406">https://hdl.handle.net/2115/24406</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	5_P43-46.pdf



# 時間分解スペクトロスコピーによる TGS の超スローダイナミクスの解明

相転移物性研究分野 辻見 裕史  
量子機能素子研究分野 迫田 和彰  
光材料研究分野 沼居 貴陽

硫酸グリシン (TGS) の時間分解スペクトロスコピーにより、緩和時間が 10 マイクロ秒程度の非常にゆっくりとした緩和モードを発見した。このモードがしめす超スローダイナミクスの解析から、発見した緩和モードは熱緩和モードであると結論づけた。TGS の光散乱ですでに報告されていたセントラルピークの起源が本実験で発見した熱緩和モードであることを初めて明らかにした。また、時間分解スペクトロスコピーが波数ベクトルを一意的に決めた全く新しい熱測定法となり得ることを実証した。

## 1 序論

硫酸グリシン (TGS) は典型的な規則・不規則型の構造相転移をする強誘電体であり、標準電子材料として多用される物質である。1980 年、宮川と八木は TGS の光散乱実験において、周波数がゼロの位置を中心とする光散乱ピーク (セントラルピーク) を発見した<sup>[1]</sup>。ところが光散乱に用いた分光器の周波数分解能限界が約 1 GHz であったため、彼らはセントラルピークの線幅の温度依存性を測定することができなかった。これが、セントラルピークの起源について、全く異なる 2 つの説が提案される原因となった。熱緩和モードをセントラルピークの起源とする説<sup>[1]</sup>と、分極緩和モードを起源とする説<sup>[2]</sup>である。ここで、熱緩和モードと分極緩和モードとはそれぞれ、光散乱配置で一意的に決まる波数ベクトル  $\mathbf{q}$  を持つエントロピー (温度) 揺らぎと電気分極揺らぎの成分のことである。セントラルピークの起源を実験的に明らかにするためには、セントラルピークの線幅の温度依存性を測定することが不可欠である。というのは、セントラルピークの線幅の逆数はその起源となる緩和モードの緩和時間を与え、その大きさや温度依存性等からモードの起源を特定できるからである。しかし、ブリルアン散乱のような従来の光散乱法に固執する限り、用いる分光器の周

波数分解能限界から逃れることができず、線幅測定は非常に困難である。この困難性を乗り越えるために、時間分解スペクトロスコピーの 1 種であるパルス誘導光散乱 (ISLS: Impulsive Stimulated Light Scattering) 測定装置を開発した。ISLS では、2 つの超短パルス光を材料中で交差させ空間的にコヒーレントなモード (音響フォノン、熱緩和モード、分極緩和モード、拡散モードなど) を励起し、その実時間的振る舞いを検出することができる。1 GHz 以下の周波数領域は 1 ナノ秒以上の時間領域に相当するので、ピコ秒程度の超短パルス光を使用すれば 1 ナノ秒以上の時間分解能を容易に得ることができ、結果として 1 GHz の周波数分解能限界を超えることができる。本実験では ISLS により、1 ナノ秒より長い時間領域で緩和モードを励起し、その実時間的振る舞いから緩和時間を決定し、TGS のセントラルピークの起源を明らかにする。

## 2 実験方法

TGS の単結晶は飽和水溶液より温度降下法で育成した。この単結晶から b 面試料 ( $5.4 \times 7.7 \times 0.6 \text{ mm}^3$ ) と c 面試料 ( $2.5 \times 5.5 \times 0.8 \text{ mm}^3$ ) の 2 つの試料を切り出した。前者は  $a^*$  と c 軸方向に波数ベ

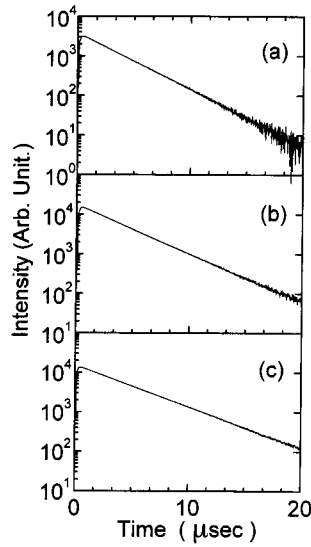


図1 緩和モードによる回折光強度の時間依存性 ( $T = 44.6^\circ\text{C}$ ) (a) $q//a^*$ , (b) $q//b$ , (c) $q//c$

クトル  $\mathbf{q}$  をもつ緩和モードを測定するために、後者は  $b$  軸方向に波数ベクトルをもつ緩和モードを測定するために使用した。これらの試料の相転移温度は誘電率の測定から  $T_c = 48.5^\circ\text{C}$  と決定した。

緩和モードのコヒーレント励起には、CW 励起・Q スイッチ・モードロック Nd:YLF レーザー (Quantronix 4217) の基本波 (波長  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) を用いた。Q スイッチの繰り返しは  $400 \text{ Hz}$  で、モードロック周波数は  $82 \text{ MHz}$  である。また、出力パルス光のエネルギーは  $100 \mu\text{J}$  で、幅は  $60 \text{ ps}$  である。このパルス光をプリズムで2分割して2つの励起パルス光とした。2つの励起パルス光を試料中で角度  $\theta$  で交差させ、干渉間隔が  $\Lambda = \lambda/[2 \sin(\theta/2)]$  の干渉電場を作った。この干渉電場は試料に対して瞬間的な外場として働き、 $\Lambda$  に等しい波長を持つ音響モード、熱緩和モード、分極緩和モードなどをコヒーレント励起する。励起モードの波数ベクトル  $\mathbf{q}$  は一意的に決まり、2つの励起パルス光の交差面内に存在し、その方向は交差角  $\theta$  の2角等分線に垂直方向である。またその大きさは  $|\mathbf{q}| = 2\pi/\Lambda = (2\pi/\lambda) \cdot 2 \sin(\theta/2)$  である<sup>[3]</sup>。このようにしてコヒーレント励起した波長  $\Lambda$  のモードは、空間周期  $\Lambda$  をもつ屈折率変化を引き起こし、結晶中に回折格子を形成する。したがって、別途用意した検出用レーザー光を回折条件を満足するよう結晶中に入射す

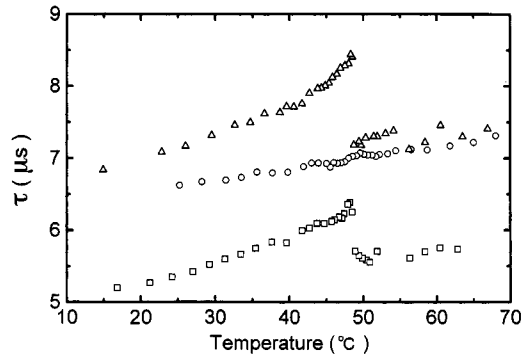


図2 緩和時間  $\tau$  の温度依存性と異方性  $q//a^*$ ( $\Delta$ ),  $q//b$ ( $\square$ ),  $q//c$ ( $\circ$ )

れば、ブラッグ回折光が観測できる。このブラッグ回折光強度の時間変化は、屈折率の時間変化すなわち励起モードの振幅の実時間的振る舞いを直接反映している。本実験では、検出用レーザーとして波長が  $514.5 \text{ nm}$  のアルゴンガスレーザー (Spectra Physics BeamLok 2060) を用い、そのブラッグ回折光強度の時間変化を光電子増倍管で検出し、デジタルオシロ上で計測した。

### 3 測定結果

波数ベクトル  $q//a^*$ 、 $q//b$ 、 $q//c$  を持つモードを励起した。2つの励起パルス光の交差角を  $\theta = 7.2^\circ$  としたので、波数ベクトルの大きさは  $|\mathbf{q}| = 7.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  である。音響モードがすでに減衰している  $10 \text{ マイクロ秒}$  オーダの時間領域で<sup>[4]</sup>、あらたに非常にゆっくりとした緩和モードを発見した。温度  $T = 44.6^\circ\text{C}$  で測定した緩和モードによる回折光強度の時間依存性  $I(t)$  を図1に示す。片対数表示にて  $I(t)$  は直線となり、発見したモードはただ1つの緩和時間  $\tau$  で特徴づけられる緩和モードであることが判明した。緩和時間の温度依存性と  $\mathbf{q}$  方向依存性 (異方性) を図2に示す。また、緩和時間から計算した拡散定数  $D = 1/(\tau|\mathbf{q}|^2)$  の温度依存性と異方性を図3に示す。 $D$  の温度依存性と異方性は、熱パルス法で測定されているものと一致するので<sup>[5]</sup>、この  $D$  は熱拡散定数であり、観測した緩和モードは熱緩和モードであると結論した。この結論を別途検証するため、 $\theta$  を  $3.5^\circ$ 、 $5.65^\circ$ 、 $7.25^\circ$ 、 $9.55^\circ$  そして  $13.5^\circ$  と

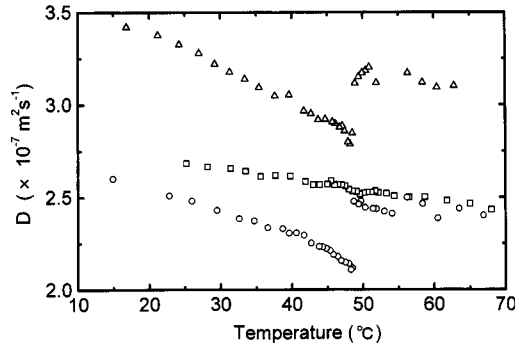


図3 拡散定数  $D = 1/(\tau|q|^2)$  の温度依存性と異方性  $q//a^*(\Delta)$ ,  $q//b(\square)$ ,  $q//c(\circ)$

変えながら、すなわち  $|q|$  を  $3.65 \times 10^3$ ,  $5.85 \times 10^3$ ,  $7.55 \times 10^3$ ,  $9.95 \times 10^3$ ,  $13.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  と変えながら、 $\tau$  の  $|q|$  依存性を測定した。図4はその結果の両対数表示である。この図から  $q$  の方向に依らずに、 $\tau$  は  $|q|^{-2}$  に比例しており、 $D$  を定数として  $\tau = 1/(D|q|^2)$  の関係が成立していることが分かる。したがって、観測した緩和モードは確かに熱緩和モードであると検証された。以上の結果は、波数ベクトル  $q$  を一意的に決めた全く新しい熱測定法の確立をも意味している。

次に  $\theta = 7.2^\circ$  で得られた回折光強度の時間依存性  $I(t)$  のデータを図1のように片対数表示し、 $I(t)$  を時間原点  $t = 0$  まで直線で外挿することにより、時間原点での回折光強度  $I(0)$  を得た。図5に  $I(0)$  の温度依存性と異方性を示す。大きな異常が  $q//c$  で見られるが、 $q//a^*$  と  $q//b$  では異常が見られない。音響モードがすでに減衰している時間領域で  $I(0)$  は次の式で与えられる。

$$I(0) \propto \left( \frac{\alpha c_T}{C_x c_S} \right)^2 \sim \left( \frac{\alpha}{C_X} \right)^2. \quad (1)$$

ここで  $\alpha$  は熱膨張係数、 $c_T$  は温度  $T$  が一定のときの弾性定数、 $c_S$  はエントロピー  $S$  が一定のときの弾性定数、 $C_x$  は歪み  $x$  が一定のときの比熱である。またこの式の一番右の項を得るために、 $c_T/(C_x c_S)$  がほぼ  $1/C_X$  に等しいと近似した。 $C_X$  は応力  $X$  が一定のときの比熱である。なお純粋液体では正確に  $c_T/(C_x c_S) = 1/C_X$  が成り立つ。 $(\alpha/C_X)^2$  の値は、これまで報告されている  $\alpha$  の値と  $C_X$  の値から見積もることができる<sup>[6-8]</sup>。見積もりの結果を図

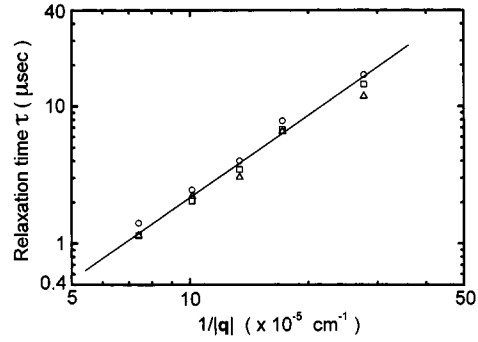


図4 緩和時間の  $|q|^{-1}$  依存性 ( $T = 44.6^\circ\text{C}$ )  $q//a^*(\Delta)$ ,  $q//b(\square)$ ,  $q//c(\circ)$  直線は  $\tau \propto |q|^{-2}$  を示す

6に示す。図5と良く一致し、 $I(0)$  の温度依存性と異方性は主に  $\alpha$  の温度依存性と異方性でまることが分かった。

## 4 考察

最初に、宮川らにより測定された TGS のセントラルピークについて議論する。彼らは Landau-Placzek 比 (プリルアン線の積分強度で規格化したセントラルピークの積分強度) が  $q//c$  のときは異常があり、 $q//b$  のときは異常を示さないと報告している<sup>[1]</sup>。また  $q//c$  での異常が比熱の異常に似ていることから、彼らは TGS のセントラルピークの起源は熱緩和モードであると考えた。しかし、この解釈には問題がある。というのは、比熱はスカラー量であるため Landau-Placzek 比が  $q//b$  で異常を示さないという結果、つまり異常の異方性を説明できないからである。著者らは、彼らが報告した Landau-Placzek 比の異常の温度依存性と異方性が、本実験で観測した  $I(0)$  の温度依存性と異方性に良く似ていることから、TGS のセントラルピークの起源が熱緩和モードであるとする解釈は正しいと判断し、説明がついていない Landau-Placzek 比の異常の異方性の問題に焦点を当てた。著者等は、宮川らが使用した式が液体でのみ正しい式であることに気付き、異方性を考慮して Landau-Placzek 比を計算しなおして次式を得た。

$$\frac{\alpha^2 T c_T}{\rho C_x} \sim \frac{\alpha^2 T c_S}{\rho C_X}. \quad (2)$$

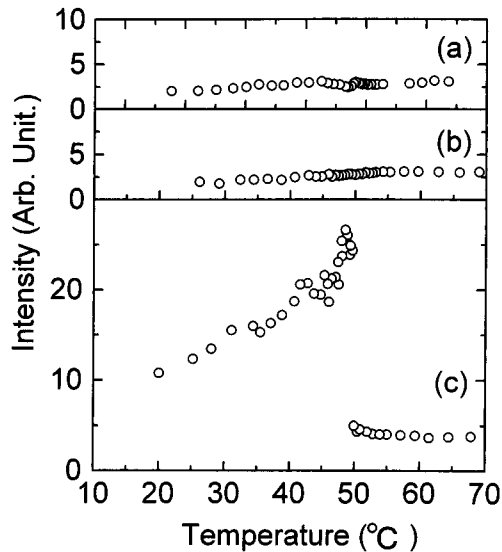


図5 時間原点  $t = 0$  での回折光強度  $I(0)$  の温度依存性と異方性 (a) $q//a^*$ , (b) $q//b$ , (c) $q//c$

ここで  $\rho$  は試料の密度である。この式から Landau-Placzek 比の温度依存性と異方性は比熱ではなくテンソル量である熱膨張係数  $\alpha$  で決まることが分かった。結局、(1) 式と (2) 式の温度依存性と異方性は両者ともほぼ  $\alpha^2$  で決まることから、宮川らの観測した Landau-Placzek 比の温度依存性と異方性が本実験で観測した  $I(0)$  のそれらに似ているのは当然のことであり、これで TGS のセントラルピークの起源は熱緩和モードであるとする解釈には全く問題が無くなった。

次に、TGS のセントラルピークが分極緩和モー

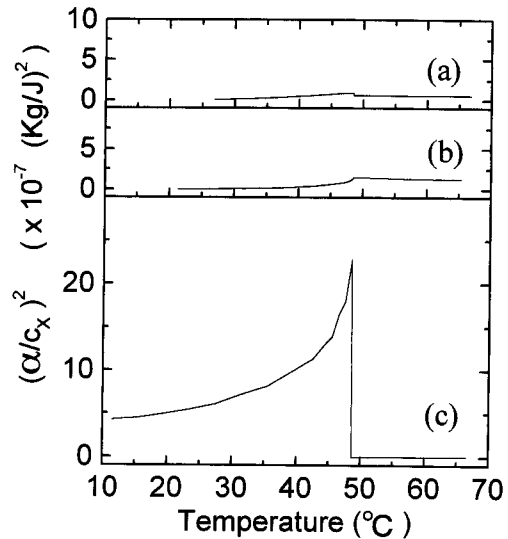


図6  $(\alpha/c_x)^2$  の温度依存性と異方性 (a) $q//a^*$ , (b) $q//b$ , (c) $q//c$

ドであるとする解釈<sup>[2]</sup>について議論する。この解釈が正しいとすると、セントラルピークの異方性は反電場効果で簡単に説明がつく。しかし、ブリルアン散乱実験によって分極緩和モードの緩和時間が  $T_c - T = 1^\circ\text{C}$  で  $4 \times 10^{-11}$  秒程度と決定されている<sup>[9,10]</sup>。もし、分極緩和時間がセントラルピークの起源とすると、その線幅は約 10 GHz と見積もれる。ところが、実際に観測されているセントラルピークの線幅は 1 GHz 程度で温度変化が見られない。したがって、TGS のセントラルピークの起源は分極緩和モードではないと結論できる。

#### [参考文献]

- [1] K. Miyakawa and T. Yagi: J. Phys. Soc. Jpn. **49** 1881 (1980).
- [2] M. Tokunaga: J. Phys. Soc. Jpn. **50** 1404 (1981).
- [3] Y. -X. Yan and K. A. Nelson: J. Chem. Phys. **87** 6240 (1987).
- [4] H. Furuta, Y. Tsujimi, Y. Shimada and T. Yagi: J. Phys. Soc. Jpn. **64** 4113 (1995).
- [5] P. Felix, P. Gamot, P. Lacheau and Y. Raverdy: Ferroelectrics **17** 543 (1978).
- [6] S. Ganesan: Acta. Cryst. **15** 81 (1961).
- [7] I. Shibuya and S. Hoshino: Jpn. J. Appl. Phys. **1** 249 (1962).
- [8] S. A. Taraskin, B. A. Strukov, V. A. Fedorikhin, N. V. Belugina and V. A. Meleshina: Sov. Phys. Solid State **19** 1721 (1977).
- [9] T. Yagi, M. Tokunaga and I. Tatsuzaki: J. Phys. Soc. Jpn. **40** 1659 (1976).
- [10] Y. Tsujimi: J. Phys. Soc. Jpn. **53** 827 (1984).