

減衰の周波数依存性とポラリトン

東大物性研(カリフォルニア大学) 潮田資勝

変位型の構造相転移を起す結晶に関しては Cochran¹⁾や Anderson²⁾によるいわゆるソフトモード理論が発表されて以来、色々の物質において温度により周波数が著しく変化するソフトモードが、中性子散乱、光散乱等の実験方法により発見されて来た。この様にして変位型相転移に関しては、ソフトモードの凍結という考え方により各種の結晶の振舞が統一的に理解出来る様になった。しかしもう一步進めて、それではソフトモードはどのようなミクロなプロセスにより引起されるのか、と言う問題になるとほとんど説明出来ぬのが現状である。この様なソフトモードの起因に深く立入った質問に答える為には、格子力学の観点からは結晶中の原子の置かれたポテンシャルの非調和性を考察せねばならない。実験的には、結晶ポテンシャルの非調和性は、観測されるフォノンのピークの巾(減衰)とピークのずれとして現われる。そこでソフトモード現象をよりミクロな観点から理解する手がかりとして、ラーマン散乱で観測されるフォノンの減衰巾の周波数依存性を、ポラリトン効果(準前方散乱)を用いて測定した。^{3),4)}ここではその実験方法に重点をおいて述べ、又相転移の研究への関連を説明する。

まず比較の為に結晶ポテンシャルが完全に調和的である場合を考えると、ラーマン散乱で観測される応答函数 $\chi(\omega)$ はある特定のフォノン ω_0 に関して

$$\chi(\omega) \sim \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (1)$$

の型になる。ここで ω_0 は力定数と有効質量によって決まるフォノンの周波数で、ラーマン散乱により観測されるフォノンのピークは巾がゼロの δ -関数になりピークの周波数 ω_0 は温度に依存しない。

次に実際の結晶における結晶ポテンシャルで非調和性が存在する場合には応答函数は

$$\chi(\omega) \sim \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2\omega_0 \Sigma(\underline{q}, \omega)} \quad (2)$$

と書く事が出来る。⁵⁾ここに $\Sigma(\underline{q}, \omega)$ はフォノンセルフエネルギーと呼ばれる量で、実数部分 $\Delta(\underline{q}, \omega)$ と虚数部分 $\Gamma(\underline{q}, \omega)$ から成り $\Sigma(\underline{q}, \omega) \equiv \Delta(\underline{q}, \omega) + i\Gamma(\underline{q}, \omega)$ と書かれる。式(2)は $\Sigma(\underline{q}, \omega)$ の実数部分を ω_0^2 に繰り込む事により、

$$\chi(\omega) \sim \frac{1}{\tilde{\omega}_0^2 - \omega^2 + 2i\omega_0 \Gamma(\underline{q}, \omega)} \quad (3)$$

と書ける。ここに $\tilde{\omega}_0$ は $\tilde{\omega}_0^2 = \omega_0^2 + 2\omega_0 \Delta(\underline{q}, \omega)$ で、この $\tilde{\omega}_0$ が実験的に決定されるフォノンの周波数である。フォノンピークの巾は $\Gamma(\underline{q}, \omega)$ で、減衰を表わす。 $\Sigma(\underline{q}, \omega)$ は非調和性によって起るフォノン同志の相互作用を表わし、 $\Delta(\underline{q}, \omega)$ と $\Gamma(\underline{q}, \omega)$ は温度変化がある。変位型相転移のある結晶のソフトフォノンは、 $\tilde{\omega}_0^2 \propto (T - T_c)$ となっている場合でこの温度依存性は $\Delta(\underline{q}, \omega)$ の温度依存性に起因する。ラーマン散乱で観測出来るのはほとんど波数 $\underline{q} \cong 0$ の場合だけなので以下では $\Sigma(\underline{q}, \omega)$ の \underline{q} 依存性は考えず、 $\Sigma(0, \omega)$ を $\Sigma(\omega)$ と書くことにする。 $\Sigma(\omega)$ の ω 依存性は誘電率 $\epsilon(\omega)$ の ω 依存性に関与し、又散乱実験で観測されるスペクトラムにも関係して来る。この最も顕著な例は最近よく論じられている構造相転移点近傍でのセントラルコンポーネント出現の例で、Shapiro, Axc, Shirane and Riste⁶⁾ や Cowley and Coombs⁷⁾ は $\Sigma(\omega)$ の周波数依存性を

$$\Sigma(\omega) = \Delta(\omega) + i\Gamma(\omega) - \frac{\gamma \delta^2(T)}{\gamma - i\omega} \quad (4)$$

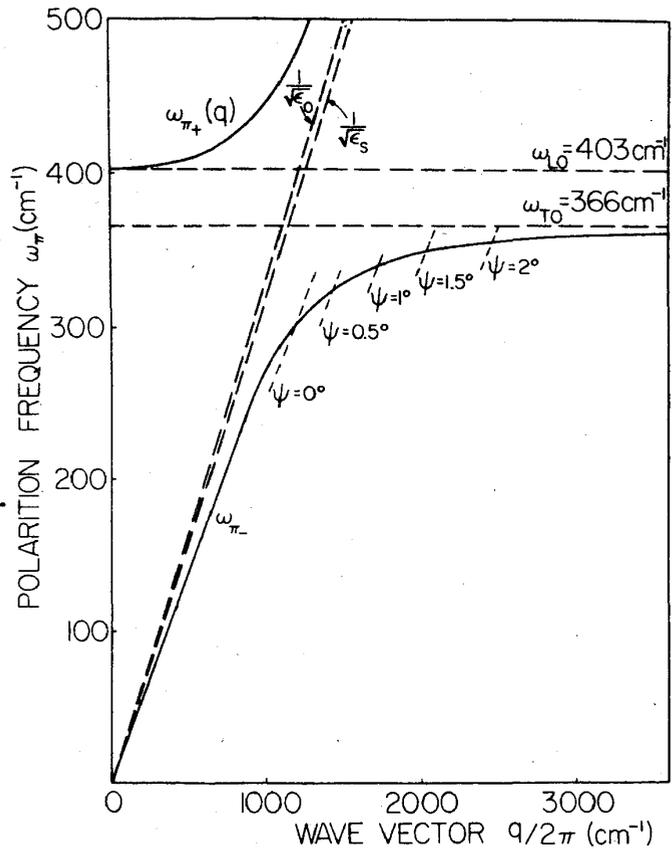
と表わす事によって、応答函数 $\chi(\omega)$ に $\omega=0$ でピークの現われるのを説明出来る事を示した。

我々は準前方散乱でのポラリトン効果によって横波フォノンのピークを ω_{T_0} から下へ動かせる事実(図1参照)を利用して $\Gamma(\omega)$ を ω の函数として直接測定した。実際に測定されるのはフォノンの減衰函数 $\Gamma(\omega)$ ではなくポラリトンの減衰函数 $\Gamma_\pi(\omega)$ であるが $\Gamma_\pi(\omega)$ と $\Gamma(\omega)$ の間には次の関係が成立つ。⁽³⁾

$$\Gamma_\pi(\omega) = \omega_u(\omega) \Gamma(\omega) \quad (5)$$

ここに $\omega_u(\omega)$ はポラリトン中のフォノンの混合率を表わす量でフォノン強度と呼ばれ

る。 $\epsilon_u(\omega)$ は誘電率から決まる量なので $\Gamma_\pi(\omega)$ が求まれば、式(5)から $\Gamma(\omega)$ が ω の函数として決まる。 $\Gamma_\pi(\omega)$ は周波数 ω でのポラリトンの減衰函数でポラリトンのピーク巾として観測される量である。但し実際の実験では有限な立体角中に散乱する光を集めてスペクトロメーターに入れるので、観測されるスペクトラムは図2に示されている q (又は ψ)の広がりによって起るポラリトン周波数 ω_π の広がり $\Delta\Omega$ の巾を含んでいる。その上にスペクトロメーターの装置巾 W が附加されるので、観測されるスペクトラムのポラリトンピークの巾は $\Gamma_\pi(\omega)$ を直接表わしていない。そこで我



第 1 図

々は電算機を使ってポラリトンスペクトラムを解析することにより $\Gamma_\pi(\omega)$ を決定した。ある特定の q のポラリトンのピークの型はロレンツ型だと考えると一定の散乱角 ψ で観測されるポラリトンのスペクトラムは

$$F(\omega_\pi, \omega) \sim \frac{\Gamma_\pi(\omega)/2}{(\omega - \omega_\pi)^2 + (\Gamma_\pi(\omega)/2)^2} \quad (6)$$

ここに ω_π は図1で散乱角 ψ に対応するポラリトンの周波数で $\omega_\pi = \omega_\pi(\psi)$ 。今散乱角 ψ_1 から ψ_2 までの間に散乱する光を集めてスペクトロメーターに入れると、スペクトロメーターに入る光の周波数分布は、

$$G(\Omega_1, \Omega_2, \omega) = \int_{\Omega_1}^{\Omega_2} F(\omega_\pi, \omega) d\omega_\pi \quad (7)$$

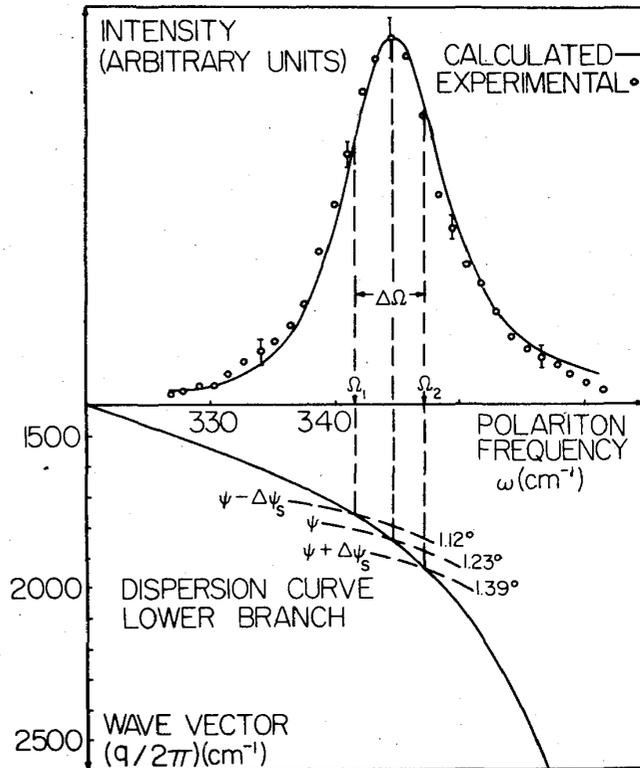
となる。ここに Ω_1 と Ω_2 は散乱角 ψ_1 と ψ_2 に対応するポラリトン周波数で $\Omega_1 \equiv \omega_\pi(\psi_1)$ と $\Omega_2 \equiv \omega_\pi(\psi_2)$ で与えられる。(図2参照) 最終的に実験データとして得られるスペクトラム $S(\omega)$ は $G(\Omega_1, \Omega_2, \omega)$ にスペクトロメーターの分解能函数 $T(\omega, \omega')$ をかけて積分したものの、即ち、

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\Omega_1, \Omega_2, \omega') T(\omega, \omega') d\omega'$$

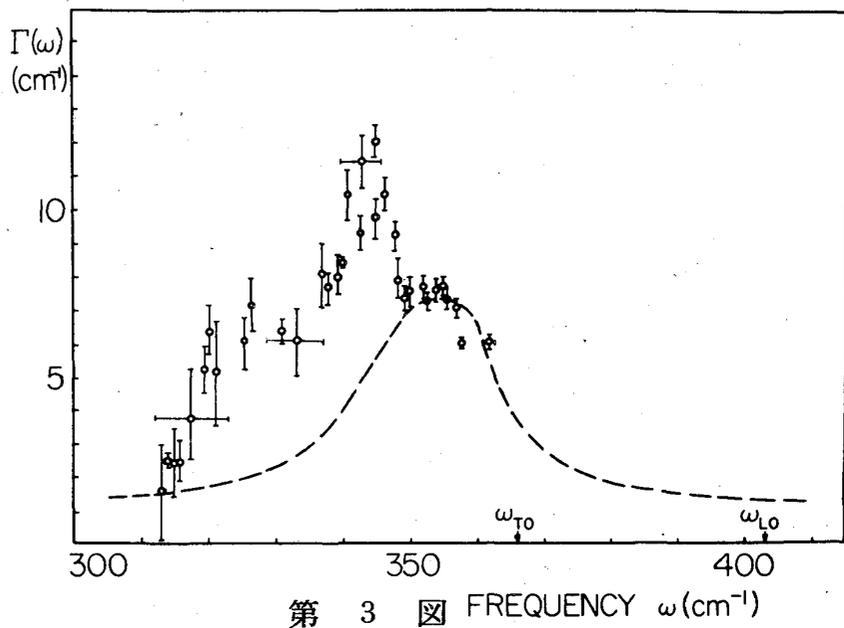
で与えられる。この $S(\omega)$ は求める $\Gamma_T(\omega)$ を可変パラメーターとして含んでいる。 $S(\omega)$ の具体的な型については文献(3),(4)を参照されたい。

我々は電算機を用いた数値解析を使い、実験で得られたスペクトラム $S_{ex}(\omega)$ と理論的スペクトラム $S(\omega)$ を合致させる $\Gamma_\pi(\omega)$ の値を求める事によって $\Gamma_\pi(\omega)$ を ω の函数として決定した。

GaP での結果を図3



第 2 図



第 3 図 FREQUENCY ω (cm⁻¹)

潮田資勝

に示す。他の結晶での結果は文献(4), (9)を参照されたい。図3のデータは室温の場合であるが、 $\Gamma(\omega)$ の温度依存性を測定する事により、例えば $\omega = 345 \text{ cm}^{-1}$ 付近の $\Gamma(\omega)$ のピークはフォノンが三次の非調和性によってTA(X)とLA(X)の二つのフォノンに割れるというプロセスによって起る減衰だと言う事が判明した。⁸⁾

この様に $\Gamma(\omega)$ の周波数依存性と温度依存性を調べる事により、ソフトフォノンの原因となる結晶ポテンシャルの非調和性、又それによって起るフォノン同志の相互作用を調べる事が出来る。現在この方法の応用として、 PbTiO_3 のソフトフォノンの減衰の周波数依存性を測定中である。

参 考 文 献

- 1) W.Cochran, Adv. Phys. 9, 387 (1960)
- 2) P.Anderson, Proc. of All-Union Conf. on Phys. of Dielectrics (Acad. Sci. U.S.S.R., Moscow, 1958), p.290
- 3) S.Ushioda and J.D.McMullen, Solid State Comm. 11, 299 (1972)
- 4) S.Ushioda and J.D.McMullen, Proc. Int. Conf. on Polaritons-Taormina (to be published)
- 5) R.A.Cowley, Adv. Phys. 12, 421 (1963)
- 6) S.M.Shapiro, J.D.Axe, G.Shirane and T.Riste, Phys. Rev. 6B, 4332 (1972)
- 7) R.A.Cowley and G.J.Coombs, J. Phys. C 6, 143 (1973)
- 8) S.Ushioda, J.D.McMullen and M.J.Delanay, Phys. Rev. 8B, 4634 (1973)
- 9) J.D.McMullen and S.Ushioda, Phys. Rev. B (to be published)