

相転移点近傍における光音響波

岩長 祐伸

東北大学 大学院理学研究科 物理学専攻, 980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉

Photoacoustic Waves Near the Points of Phase Transitions

Masanobu Iwanaga

Department of Physics, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578

We present recent experimental results on photoacoustic (PA) waves near the points of phase transitions. Exploring the pulsed PA waves in lead, it is clarified that they are dominantly composed of longitudinal ultrasonic wave in the superconductive phase. PA waves in ferroelastic crystals are also examined. From these results, the PA waves in metals and dielectrics
a few issues for further development.

1. はじめに

光音響分光法とは光吸収や光散乱にともなって対象から生じる弾性波や熱拡散波を検出する手法である [1–3]。その応用範囲は広く、固体から液体や気体、分子までおよぶ。

主な検出法として、

(A) 試料に接着したピエゾ圧電素子によって信号を検出する方法

(B) 試料セルにマイクロフォンを設置して伝播成分を検出する方法

の二つがある。今回は(A)による信号検出と解析を行う。

光音響法を相転移現象に応用する試みは以前から行われてきた [4]。そのほとんどが断続光によって誘起した信号をロックイン検出する測定によっており、信号強度と位相の 2 つの測定量をえることができる。一方で光音響信号は多くの物質パラメータに依存しているため、信号に含まれる情報の物理的な起源を同定することが容易ではない。このために、比熱測定などの常套的な方法と相補的に利用されてきた。

本論文では光音響波として観測される信号に含まれる物理量を明らかにすることを目的として、最近の結果 [5, 6] からパルス光励起

による音響波の性質とその相転移点近傍での振る舞いを概観し、今後の課題と発展性を展望する。第 3 節では超伝導体 Pb の光音響波解析をおこなって、光音響波の実体を明らかにする。第 4 節では強弾性体 CsPbCl₃ の低温域での相転移検出について述べる。

2. 実験条件

図 1 は今回の実験配置を示している。試料表面にレーザー光を入射し、光音響信号を背面で検出した。試料 Pb は $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ の大きさで、ピエゾトランスデューサ (PZT) も同じ大きさであった。この配置のもとで厚み方向に発生する起電力を直接測定した。CsPbCl₃ も同様の条件下で測定をおこなった。

光音響波はナノ秒パルスレーザー光で誘起し、オシロスコープで波形を測定した。光

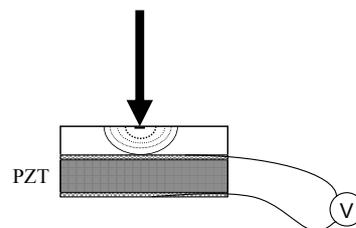


図 1. 実験配置の概念図。PZT の厚さ方向の電圧を測定する。

音響信号の温度変化は信号をロックイン検出して、強度と位相を計測した。

3. 超伝導・常伝導転移

この節では典型的な第一種超伝導体である Pb 単結晶の光音響波を測定し、時間周波数解析を行って、光音響波にふくまれる物理量を明らかにする。さらに相転移点 ($T_C = 7.22$ K) 付近での光音響信号の変化を解析する。なお、この実験でもちいた PZT の共振周波数は 3.99 MHz、キュリー温度は 603 K であった。

図 2 は光音響波を超伝導相(波形 a, 4.2 K) 常伝導相(波形 b, 28.8 K) で測定したものである。波形 c は 2.33 eV の入射レーザー光が試料表面に到着する時刻を示している。入射光の結晶内での減衰長は約 26 nm であり、試料の表面のみでバンド間の電子励起を起こす [7]。この励起によって表面ではクーパー対が解離する。

図 2 から明らかなように超伝導相では鋭いスパイク状の振動成分が顕著に観測される。この時間領域の信号を周波数領域にウェーブレット変換すると、鋭いスパイクは 4 MHz の成分であることが分かった。その結果を図 3

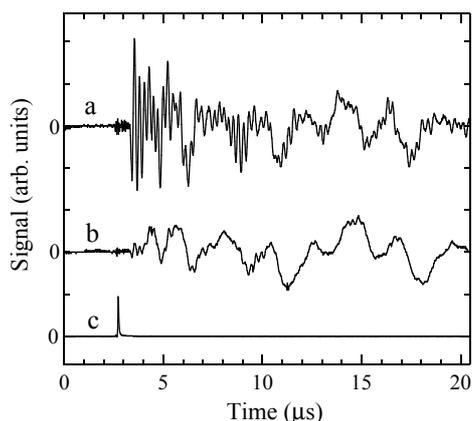


図 2. Pb における光音響波の時間領域測定。波形 a, b はそれぞれ超伝導相(4.2 K) 常伝導相(28.8 K)での測定結果である。波形 c は入射レーザー光が試料表面に達する時刻を示している。文献 [5] から引用。

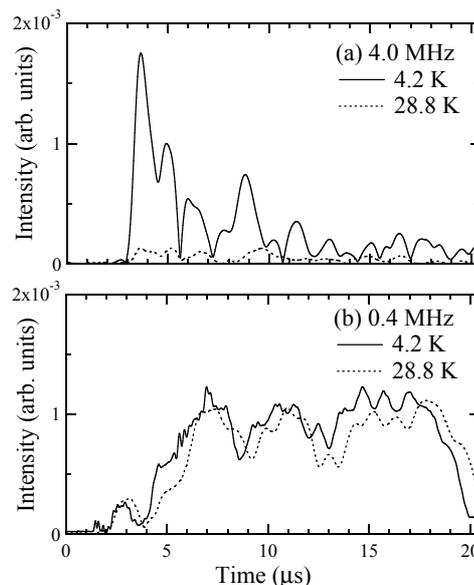


図 3. Pb における光音響波を時間周波数解析した結果。周波数成分の時間変化を示しており、(a) 4.0 MHz 成分、(b) 0.4 MHz 成分。実線は超伝導相の信号、点線は常伝導相での信号を表している。文献 [5] から引用。

に示す。図 3 (a) は 4.0 MHz での振動成分を超伝導相(実線) 常伝導相(点線)あわせて示しており、図 3 (b) は 0.4 MHz での成分をそれぞれの相にたいして示している。この解析結果から、図 2 の光音響波は超伝導相で顕著に増強される超音波成分(4.0 MHz)と相に関係なく誘起される低周波成分(0.4 MHz)からなることが分かる。

この低周波成分は試料を取り除いた配置でレーザー光を PZT に照射したときにも観測されることから、光照射による熱が PZT 内において多重反射しているものと考えられる。また、銀や銅の金属において類似の信号が観測されることも、この低周波成分が PZT に起因する信号であることを支持している。

一方で、超音波成分は超伝導相の Pb にたいしてのみ観測された信号であるから、Pb 内を伝播してきた光音響波成分を直接観測していると考えられる。この光音響波の性質をさらに明らかにするには、相転移点近傍でのこの成分の温度変化を観測することが有効であ

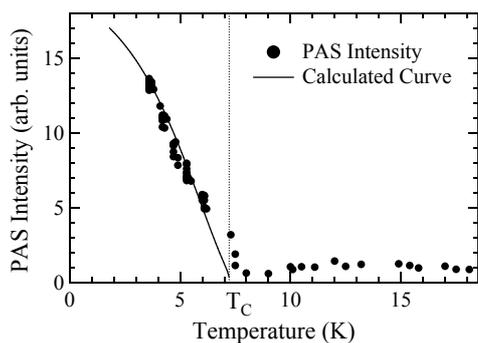


図 4. Pb における光音響信号 (PAS,) の温度変化。実線は縦波超音波の伝播強度の温度変化を計算で示したもの。文献 [5] から引用。

ると予想される。つぎに光音響信号の温度変化を示す。

図 4 は 2.41 eV の断続光照射下での光音響信号()を二位相ロックイン検出器で観測したものである。転移温度 T_C 以上の信号強度で全体を規格化して、 T_C 以下で信号強度が増強されていることが確認できる。4.2 K では T_C 以下とくらべて、10 倍以上の増強があり、この増加分は図 3(a)の信号の立ち上がり比と一致している。したがって、 T_C 以下での信号を超音波成分に帰属することができる。

この増強効果を再現することを試みる。測定配置から 4 MHz の超音波成分を縦波と仮定する。このときの信号強度は $\exp(-\alpha_s d)$ に比例している。ここで α_s は超伝導相の縦波超音波の吸収係数、 d は試料の厚さである。縦波超音波の吸収係数比は BCS 理論のなかで計算されていて、

$$\frac{\alpha_s(T)}{\alpha_n(T)} = \frac{2}{1 + \exp(\Delta(T)/k_B T)} \quad (1)$$

で与えられる [8]。 $\Delta(T) = \Delta(0) \sqrt{1 - (T/T_C)^2}$ で、 $2\Delta(0) = 4.38k_B T_C$ である [9]。常伝導相での係数 α_n は実験的に知られており [10]、(1) 式と合わせて、 α_s を求めることができる。試料と PZT の界面における伝播損失 a_{int} をとりこんで、信号強度は最終的に $\exp(-a_{int}\alpha_s d)$ と表される。 a_{int} をパラメータとして最適値を求めて、図 4 の実線を描いている。結果をみ

ると、信号増強をよく再現している。以上の解析から、超伝導相の光音響波を縦波超音波と同定することができる。

光音響波の成分を超伝導、常伝導相で明らかにしてきたが、なぜ 4 MHz の信号成分が増強されたのか、という疑問は残る。今回の実験では PZT からの信号をキャリブレーションせずに提示したため、共振周波数付近が感度よく検出されていると考えられる。したがって、超音波透過スペクトルを決定するには PZT のキャリブレーションが必要である。

データ解析上に改良の余地はあるが、MHz 超音波を今回観測した主な理由はつぎのとおりである。 T_C 以下の Pb 単結晶における電子・超音波相互作用は 10 MHz 付近がもっとも結合が大きく [11]、今回の測定ではその影響の一部を測定していると考えられる。キャリブレーションされた PZT による超音波透過スペクトルは相互作用の詳細を反映した形状になると予想され、超伝導相における超音波を介したエネルギー輸送現象を詳細に明らかにすることを期待できる。

なお、電子・フォノン強結合に関する議論など一部省略した。詳細は文献 [5] を参照願いたい。

4. 強弾性体における相転移検出

強弾性体 CsPbCl₃ 結晶における低温での相転移は 1970 年代から議論されてきた。200 K 付近での相転移が示唆されているが、いまだに相転移点とその型は同定されていない。最近になって光励起状態である励起子発光に相転移によると思われる急激な変化が 170 K 付近で観測され、相転移を同定することが問題になっている [12]。そこで今回、光音響法をもちいて相転移検出を試みた。

実験配置は第 2 節で述べたものと同じであり、試料を透過してきた光音響信号を測定した。光音響波としては、前節で述べた熱拡散成分が観測された。温度域 150–300 K の信

号をロックイン検出によって調べた結果, 200 K 付近にヒステリシスのある変化が信号強度, 位相において観測された。さらに 170 K 付近で位相の変化が検出された。これら二つの変化は低温域での相転移を示していると考えられる。信号変化のプロファイルの違いから, 二つは別の転移によるとみられる。

相転移近傍で光音響波を熱拡散波として, 信号の変化を理論的に解析した結果 [13] によると, 一次転移の信号変化は大きく, 強度をゼロ近くまで低下させる。一方で二次転移では信号変化は小さい。今回の結果と比較すると, 実験結果は定性的には二次転移の変化に近いものである。なお, 実験データや最近の報告例との比較, 相転移の型に関する詳しい議論は文献 [6] を参照いただきたい。

この結晶における光音響測定では, 降温過程において信号にランダムなとびが多数観測された。昇温過程ではほとんど観測されないことから, 降温にともない結晶に微小なクラックが入っているためと考えられる。固体の相転移物質でこのような効果があることはしば

しば指摘されるが, 図らずも光音響法で感度よく検出することになった。このような状況下での信号解析は比較的大きな誤差因子を含めた形で行うことが必要であると思われる。

5. まとめ

相転移点近傍での光音響波について, 二つの実験例をつうじてみてきた。ピエゾ圧電素子によって検出される透過配置での光音響波は多くの場合, 熱拡散波に起因していると考えられる。弾性運動をともなう熱拡散波は多くの物質パラメータに依存することから, 相転移をプローブするために敏感な方法である。一方で, 超伝導相のように吸収係数が小さい場合には, 光音響波は縦波超音波成分もふくむ。このとき, 光音響法は光照射下でのエネルギーの量子輸送に關与する超音波成分に対応するから, 超伝導電子のコヒーレンスとむすびつく電子・超音波相互作用について新しい知見を生む潜在力があると考えられる。

-
- [1] C.K.N. Patel and A.C. Tam, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 517 (1981).
 - [2] 沢田嗣朗 編, 光音響分光法とその応用-PAS (学会出版センター, 東京, 1982).
 - [3] A.C. Tam, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 381 (1986).
 - [4] 小島誠治, *固体物理* **25**, 851 (1990).
 - [5] M. Iwanaga, *Phys. Rev. B* **72**, 012509 (2005).
 - [6] M. Iwanaga, *Phase Transitions* **78**, 377 (2005).
 - [7] H.G. Liljenvall, A.G. Mathewson, and H.P. Myers, *Philos. Mag.* **22**, 243 (1970).
 - [8] J. Bardeen, L.N. Cooper, and J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
 - [9] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed. (Wiley, New York, 1995), chap. 12.
 - [10] R.W. Morse, *Phys. Rev.* **97**, 1716 (1955).
 - [11] B.C. Deaton, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 577 (1966).
 - [12] T. Hayashi, T. Kobayashi, M. Iwanaga, and M. Watanabe, *J. Lumin.* **94-95**, 255 (2001).
 - [13] J. Etxebarria, S. Uriaite, J. Fernández, M.J. Tello, and A. Gómez-Cuevas, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, 6601 (1984).