



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	フェムト秒モードロックレーザーシステムによる相転移の研究
Author(s)	八木, 駿郎
Citation	電子科学研究, 4, 70-72
Issue Date	1997-02
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/24377">https://hdl.handle.net/2115/24377</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	4_P70-72.pdf



# フェムト秒モードロックレーザーシステム による相転移の研究

相転移物性研究分野 八木 駿 郎

水素結合をもつ強誘電体 KDP の相転移機構が変位型であるのかあるいは緩和型であるのかをめぐって 30 数年来の論争があった。フェムト秒モードロックレーザーシステムを用いたパルス誘導ラマン散乱システムにより、当研究分野で初めて KDP の  $B_2$  ソフトモードがコヒーレントに励起され、その時間依存性が相転移点直上まで観測された。その結果 KDP の相転移機構は緩和型であることが直接明らかになり永年の論争に決着が付いた。

## 1. はじめに、相転移物性とは何か。

相転移とは安定に存在している物質が、その環境を記述する温度、圧力、電場、磁場などのパラメータの変化に対して、それらのある特定の値で急激な物性の変化を示し、別の安定な存在形態へ移行する現象である。身近な例では常温 1 気圧で安定な液体である水 ( $H_2O$ ) は  $0^\circ C$  で凝固して安定な固体である氷になる。このとき凝固直前の液体中には密度揺らぎのスローイングを反映して多数の分子が結合して固相出現の前駆現象としてのクラスターを形成し、凝固直後の固体においても激しい分子振動が液体の構造を反映して残存している。このように相転移における揺らぎの増大は様々な物性上の異常を発現し、安定な状態では予想もつかない物性が相転移現象に現れる。当研究分野ではこのような相転移現象の転移機構の解明から、物性異常発現のミクロな機構を明らかにし新しい電子材料設計に原子論的基礎を与えることを目指している。特に常誘電体が強誘電体に相転移するいわゆる強誘電性相転移では、相転移の秩序変数である電気分極の揺らぎの増大を反映して、誘電率が 3 桁から 4 桁もの増大を示す例が多い。したがって強誘電性相転移の転移機構の解明は電子材料物性上極めて重要である。

## 2. 強誘電体 KDP の相転移機構にどのような問題があったか。

### 2.1 KDP の相転移

KDP ( $KH_2PO_4$ ) は可視光域の光に対して無色透明の結晶で非線形光学定数が大きく SHG 素子などの光学素子として有用である。その強誘電性は半世紀も以前に発見されており、水素結合をもつ強誘電体の代表的な物質として永い研究の歴史をもつ。とくに興味もたれているのは、その水素結合中の水素 (H) を原子量が 2 倍で電気的には等価な重水素 (D) で置換した場合に、相転移温度 ( $T_c$ ) が約 100 K も上昇するいわゆる同位元素効果として知られている現象である。

相転移温度は結晶内の誘起双極子モーメントの相互作用の結果生じる結晶場と熱揺らぎの均衡で与えられるので、この効果は相転移機構に水素結合が本質的な役割を果たしていることを示唆している。まず最初にプロトンの運動がソフトモードと結合し強誘電性を引き起こすとする変位型モデルが KDP の相転移機構として提案された<sup>[1]</sup>。

### 2.2 ラマン散乱スペクトル波形の解析に基づく 2 つの相転移機構をめぐる論争

1969 年 Kaminow と Damen により、初めてラマン散乱で  $B_2$  モードのスペクトルが観測された<sup>[2]</sup>。しかしながらそのスペクトルは相転移温度に向かって顕著

な温度依存を示すが、室温ですでに過減衰の傾向を示すもので、格子振動としての特性を明瞭に示すものではなかったために議論を呼んだ。その後 1975 年 Percy が高圧下ラマン散乱により、印可圧力の増大と共に過減衰スペクトルが常減衰スペクトルへ変化し、振動型スペクトルの特徴であるピークが出現することを報告した<sup>[3]</sup>。この結果は KDP の変位型相転移機構の実験的証拠と考えられ、その後 30 年近く変位型モデルの拠り所となっていた。

これに対して、主に日本を中心とした研究グループが理論、実験両面から異議を唱えた。ラマン散乱スペクトルの精密な測定から Tominaga らは、 $\text{PO}_4$  イオンが正 4 面体ではなく僅かに歪んでおり、それにより固有の電気永久双極子モーメントをもち、相転移機構はその整列・不整列による緩和型（秩序無秩序型）であるとした<sup>[4]</sup>。しかしスペクトル波形の解釈は任意性が大きく、明確な相転移機構の根拠をもつとする変位型説に対して強力な反論とはならなかった。Arima らは前述の Percy の結果に対してその圧力依存性の再現と測定圧力範囲の拡大を行い、さらに散乱角を変えた高圧下ラマン散乱を観測し、前方散乱の結果から求めたソフトモードの分散関係は強誘電性相転移から期待されるソフトモードのもの、つまりブリルアン帯の  $\Gamma$  点に極小値をもつものではないことを報告した<sup>[5]</sup>。これは KDP のソフトモードの存在の根拠とされている Percy のラマンスペクトルに本質的な疑問を投げかけたものであるが、やはりスペクトル波形解析に基づいているので決定的な反論までには至らなかった。

### 3. フェムト秒の時間幅をもつ光パルスによるコヒーレントフォノンの励起

近年のパルスレーザーの発達でパルス誘導ラマン散乱 (Impulsive Stimulated Raman Scattering) 法で、コヒーレントな光学フォノンを励起することが可能になってきた<sup>[6]</sup>。今の場合オーダーパラメータとしての素励起は、強誘電性ソフトモードである  $B_2$  フォノンである。当研究分野においてフェムト秒モードロックレーザーシステムを中心とするパルス誘導ラマン散乱実験システムが完成し、温度可変型光学セルを用いて KDP の  $B_2$  フォノンが励起されその時間依存性が観測された<sup>[7]</sup> (図 1)。その結果励起されたフォノンには  $T_c$  直上まで明確に指数関数的時間依存性が観測され

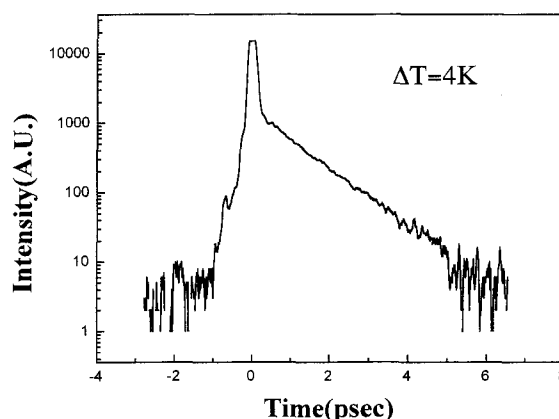


図 1 KDP の相転移点 ( $T_c$ ) の上 4 K における  $B_2$  フォノンによるプローブ光の回折光強度の遅延時間依存性。 $B_2$  フォノンが緩和型モデルの特徴である指数関数的時間依存性をもつことを示している。

た。これは相転移をになう素励起が緩和型の時間依存性をもつことであり、KDP の相転移機構が緩和型であることを直接示している。さらにこの時間依存性から直接求められる緩和時間の温度依存性を測定したところ  $T_c$  の上 30 K の温度領域から  $T_c$  直上に至る臨界緩和が観測された (図 2)。

### 4. 結 論

KDP の相転移機構は緩和型であることが明らかになり、30 年近く続いた論争に終止符が打たれた。

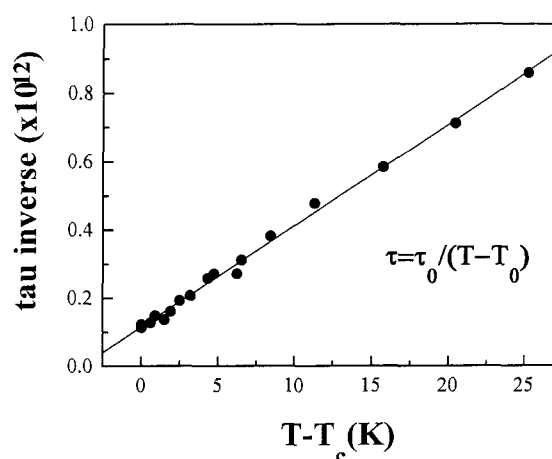


図 2  $B_2$  ソフトフォノンの時間依存性から直接求められた緩和時間  $\tau$  の逆数。 $T_c$  へ向かって  $\tau$  が臨界緩和を示している。

---

【参考文献】

- [1] W. Cochran, Adv. Phys. 10, 401 (1961).  
[2] I. P. Kaminow and T. C. Damen, Phys. Rev. Lett. 20, 1103 (1968).  
[3] P. S. Peercy, Phys. Rev. B12, 2725 (1975).  
[4] Tominaga et al., Ferroelectrics Lett., 44, 265 (1983).  
[5] T. Yagi, M. Arima and A. Sakai, J. Phys. Soc. Jpn., 59, 1430 (1990).  
[6] K. A. Nelson, R. J. D. Miller and M. D. Fayer, J. Appl. Phys., 53, 1144 (1982).  
[7] S. Yoshioka, private communication.