誘電体の光誘起協力現象

武貞 正樹

北海道大学大学院 理学研究院 (〒060-0810 北海道札幌市北区北10条西8丁目)

Photoinduced Cooperative Phenomena in Dielectrics

Masaki TAKESADA

Department of Physics, Faculty of Science, Hokkaido University, 8 Nishi, Kitajou, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-0810

(Received April 2, 2008)

The laser-light refraction method has been performed to investigate the photo-induced cooperative phenomena of an early stage of ferroelastic and ferroelectric domain formation on $\text{KD}_3(\text{SeO}_3)_2$ (DKTS) and Rochelle salt (RS) crystals. The refracted light intensity has been observed around the Curie point (T_c). The each temperature dependence of the refracted light intensity under UV irradiation with wavelength of 266 nm for DKTS and 400 nm for RS with 130 fs pulse width shows drastic photoinduced effect in comparison with a non UV irradiation condition. The results clearly demonstrate that the pulsed UV laser irradiation produces a large effect in the embryonic fluctuation near T_c as a photoinduced cooperative phenomenon.

Key Words: Photoinduced phase transition, Ferroelectrics, Ferroelastic domain, Embryonic fluctuation, Laser-light refraction method

1. はじめに

強誘電体の研究は1921年J. ValasekのRochelle塩における強誘電性の発見にはじまり、応用分野では圧電材料、焦電材料、誘電材料、非線形光学材料などその優れた機能が広く我々の生活で利用されている。最近では高周波フィルタとして使われる弾性表面波(Surface Acoustic Wave: SAW)デバイスや、強誘電体の自発分極の反転を利用した不揮発性の強誘電体ランダムアクセスメモリ(Ferroelectric Random Access Memory: FeRAM)など急速なデバイス技術の進歩には目を見張るものがある。基礎物理学の視点において従来の誘電体研究分野では主に格子系の議論が中心に行われ、誘電体に現れる様々な相転移現象や、また広い意味での協力現象に関して研究が行われてきた。しかし最近になり誘電体においても電子系や量子性が深く関係した強誘電性相転移現象が発見され誘電体分野だけでなく他の研究分野においても強誘電性相転移に関する研究が進められている。近年、レーザー技術の進歩により紫外光領域における超短パルスレーザー光が特別な技術を必要とせず扱えるようになり透明無機物質群において、電子励起を伴った光励起をトリガーとし、協力的相互作用を介して巨視的な状態変化を引き起こそうとする光誘起相転移現象への関心が高まっている。

強誘電体の光照射効果に関して興味を持たれたのは今から約半世紀前にさかのぼり、旧ソビエトのFridkinらの

研究グループを中心に研究がはじまっている。強誘電体の光照射効果としては光照射による自発分極の変化、異常光起電力効果、さらにフォトリフレクティブ効果などが報告されている。また強誘電性相転移に及ぼす光照射効果としては、強誘電体であるSbSIやチタン酸バリウム(BaTiO_3)で調べられたのがはじめて、誘電率測定による相転移点のシフトや強誘電性ドメインの光による構造変化が実験的に示された¹⁻⁵⁾。そして観測された現象は現象論に基づいて、光励起された非平衡状態にある電子が強誘電体内の双極子相互作用に及ぼす遮蔽効果という視点で議論がなされた⁶⁾。このような研究が60年代後半から70年代に行われたが、当時のレーザー技術がまだ不十分であったことから実験的にはあまり進歩せず、例えば光によって強誘電性相転移をスイッチングさせるような光誘起相転移現象までの実験的成果には結びつかなかった。誘電体の光誘起相転移物質としては1990年に中性-イオン性相転移を示す有機電荷移動錯体テトラチアフルバレン-クロラニル(TTF-CA (tetrathiafulvalene-chloranil))において、はじめて報告された⁷⁾。TTF-CAにおいては光励起により1つの光子で数百ユニットが変化し、イオン性相の中に巨視的な中性相ドメインの生成が報告されている。TTF-CAの光誘起相転移現象に関してはこれまで広く研究が行われ、詳しい解説記事があるのでそちらを参照していただきたい^{8,9)}。無機誘電体が示す強誘電性相転移の一般的なイメージは光に対する感受性は低いものと考えられている。しかし無機誘電体においても相転移点近

傍でゆらぎや外力に対する感受性が発散的に大きくなる状態になると何が起こるであろうか。実際に実験を行ってみると光励起により絶縁体内にドーパされた非平衡電子や正孔に由来すると考えられる光誘起協力現象が秩序初期形成過程^{10,11)}や誘電応答¹²⁻¹⁶⁾に観測される。本稿では誘電体の相転移点近傍で長距離秩序が発生する際の秩序初期形成過程に出現する光誘起協力現象の研究に関して紹介したい。

2. 秩序初期形成過程測定のためのレーザー屈折法

強誘電強弾性相転移を示すロッシェル塩(RS (Rochelle Salt))と常誘電強弾性相転移を示す $\text{KD}_3(\text{SeO}_3)_2$ (DKTS)の透明無機誘電体結晶において、相転移点直上のまさに秩序化が始まろうとする温度領域で観測される光誘起効果について述べる。RSとDKTSは共に斜方晶構造から単斜晶構造へ弾性的自発歪を伴った強弾性相転移¹⁷⁾を示し、相転移の秩序変数と歪が双一次結合している物質である^{18,19)}。Fig. 1に強弾性相転移の概念図を示す。一方、両物質は対称中心の有無という点で異なりRSは相転移点 $T_c = 297 \text{ K}$ を挟む高温相と低温相(強弾性相)の両相で対称中心を持たず低温相で強誘電性を示し、DKTSは $T_c = 302 \text{ K}$ を挟む両相で対称中心を持ち低温相においても常誘電性状態にある。

強弾性相ではFig. 1に示すようにエネルギー的に等価な2つの領域で構成される強弾性ドメイン構造を形成している。隣り合うドメインの屈折率楕円体はFig. 2 a)に示すように楕円体の主軸が ϕ 傾いている。従って強弾性ド

Fig. 1 Schematic illustration of ferroelastic phase transition. (a) The uniaxial projection of orthorhombic structure above T_c and monoclinic structure below T_c . (b) The ferroelastic domain structure appeared in ferroelastic phase below T_c .

Fig. 2 Transmitted and refracted light from the ferroelastic domain boundary. (a) The relation of each polarization direction among the incident, transmitted, and refracted lights is obtained from the refractive indicatrices in the ferroelastic domains. (b) The beam directions of transmitted and refracted light obtained from the Huygens construction on a domain wall.

メイン構造を形成した結晶中にFig. 2 b)のように水平偏光のレーザー光を入射するとドメイン壁を境に水平偏光の透過光と垂直偏光の屈折光に分離する。(Laser Light Refraction (LLR)法)²⁰⁾屈折光はドメイン形成に伴って出現することからこの屈折光をプローブとすることで強弾性ドメイン構造の変化を高感度かつ非接触に観測することができる²¹⁾。LLR法により光励起下で強誘電性・強弾性ドメイン初期形成過程を測定した光学系をFig. 3に示した。ここでは再生増幅フェムト秒パルスTi:Sapphireレーザーにより得られた波長800 nmの基本波でSHGもしくはTHGユニットを用いて第2, 3高調波光(波長はそれぞれ400 nm, 266 nm)を発生させ、パルス幅130 fs, 繰り返し1 kHz, 1パルス当たり4 μJ (平均パワー4 mW)のレーザー光をUVパルス励起光源とした。また屈折光を得るためプローブ光にはHe-Neレーザー(波長632 nm, 0.5 mW)を用いた。さらに励起密度に依存した変化を調べるため、パルス励起との比較対照実験に連続(CW)発振のHe-Cdレーザー(波長325 nm, 5 mW)をCW-UV励起光源として用いた。

3. 強誘電性・強弾性秩序初期形成過程の光誘起効果

強弾性相転移を示すDKTSの屈折光強度の温度依存性をFig. 4に示す¹⁰⁾。白丸($\circ$)はUV励起光を試料へ照射しない

Fig. 3 Experimental system for the laser-light refraction method under an UV irradiation.

Fig. 4 Temperature dependence of refracted light intensity on ferroelastics $\text{KD}_3(\text{SeO}_3)_2$ (DKTS). The arrows indicate the Curie point T_c obtained from the each experimental condition.¹⁰⁾

実験条件におけるレーザー屈折光強度の温度依存性を示す。屈折光強度の興味ある特徴は T_c で直ちにゼロになるのではなく、Fig. 5のlogプロット表示でより明確になるように約 $T_c + 1$ Kまで強度が確認され連続的に減少の様子が観測される。この T_c 直上に測定される非常に強度の小さい屈折光は、強弾性的な巨視的秩序形成化に由来して物質中のゆらぎが相転位直上で非常に大きくなっていることを(強弾性秩序初期形成過程)を示している。Fig. 4の黒丸(●)はCW-UV励起を行った場合の屈折光強度の温度依存性であり、クロス(x)は波長266 nmのフェムト秒パルスレーザー光を用いてUVパルス励起を行った場合の結果で

Fig. 5 Logarithmic plot of the refracted light intensity from $\text{KD}_3(\text{SeO}_3)_2$ (DKTS) around T_c . The solid curve is obtained from the function, $I = \alpha (T - (T_c - \Delta T_c))^2$, $\Delta T_c = 0.2$ K and 0.012 K, respectively.¹¹⁾

ある。励起光を照射しない場合(○)とCW-UV励起光を照射した場合(●)では T_c が約0.1 K低温側へシフトする他は顕著な違いは観測されない。この相転移点のシフトはUV光によって励起された非平衡電子による協力的相互作用の遮蔽効果と⁶⁾、UV光を照射した際にエネルギーの一部が熱に変換され局所的な温度上昇が発生した結果、試料と温度センサーの読み値に差が生じる加熱効果の2つの原因によるものと考えられる。

次にUVパルス励起を行った結果について述べる。Fig. 4, Fig. 5に示すようにUV励起を行った場合(x)には励起光を照射しない場合(○)と比較し顕著なUVパルス光の照射効果が観測される。特徴的な2つの光誘起効果について述べる。先ず一つ目は、得られた光誘起効果は相転移点のシフトがCW-UV励起の場合と比較しても、さらに低温側へシフトする点にある。ここではUVパルス励起には平均パワー4 mWを用い、CW-UV励起には5 mWを用いているため、励起光平均パワーの大小関係から加熱効果や励起された非平衡電子による遮蔽効果はCW-UV励起の場合に、より大きくなると考えられる。しかし得られた結果はUVパルス励起を行った方が大きな T_c のシフトが測定されており、高密度励起の場合には加熱効果や非平衡電子の遮蔽効果では説明できない光誘起効果が強弾性秩序形成過程に現れる。二つ目の光誘起効果はFig. 5に示されるように T_c 直上の秩序初期形成過程に観測され、屈折光強度の顕著な増大が測定される。 T_c 以上の温度領域で屈

折光強度の温度依存性がどのような関数で記述できるかを見るため、関数 $I = \alpha(T - (T_c - \Delta T_c))^{-2}$ で ΔT_c を変数としてフィットしてみると実線のような結果が得られる。励起光を照射しない場合(○)には $\Delta T_c = 0.012$ K で実験結果をよく再現する。またCW-UV励起の場合(●)にもほぼ等しい値を示す。一方、UVパルス励起を行った場合(x)には $\Delta T_c = 0.2$ K が得られる。 ΔT_c の大きさは結晶中の空間変調の度合いを示しており実験結果はUVパルス励起による高密度励起により空間変調が誘起されたことを示している。

強誘電性相転移を示すRSの屈折光強度の温度依存性をFig. 6に示す。白丸(○)は励起を行わない場合、黒丸(●)は波長400 nmのフェムト秒パルスレーザー光を用いてUVパルス励起を行った場合である。RSにおいてもDKTSと同様に T_c 直上で屈折光強度の増大が光誘起効果として観測される。ここで励起を行わない場合の結果をRSの場合とDKTSの場合とで注意して比較すると、RSの屈折光強度の温度依存性は、強誘電性相の屈折光強度の値に対して約3桁程度の減少に留まり、 T_c 以上の屈折光強度がDKTSと比較し大きいように見える。しかしこれは試料の表面が劈開面で得られたDKTSと研磨面のRSで違いが生じたもので、研磨面の僅かな傷による散乱光が屈折光のバックグラウンドに加わるためである。もしRSにおいてDKTSと同様の試料表面が得られるならばDKTSと定性的に等しい結果が得られるであろう。つまり強誘電体RSと強弾性体DKTSにおいて共に T_c 直上でゆらぎや感受性が発散的に増大する秩序初期形成過程において光により協力現象が顕著な変化を示す光誘起協力現象が観測される。

4. 誘電体における光誘起協力現象のメカニズム

誘電体において観測された光誘起協力現象の発現機構としてどのようなモデルが考えられるだろうか。誘電体にバンドギャップを超えるエネルギーで光励起を行うと価電子帯から伝導帯へ電子が励起される。この励起された非平衡電子には様々な緩和プロセスが予想される。例えばFig. 7に示すように伝導帯で長い寿命をもち結晶全体に広がって自由に動く伝導電子となるもの、また電子-正孔対を生成して周りの分極を引きずりポーラロンを形

Fig. 6 Temperature dependence of the refracted light intensity of ferroelectric Rochelle salt (RS).¹¹⁾

Fig. 7 Schematic illustration of photoinduced state in the crystal.

成するもの、伝導帯を経て不純物準位や欠陥準位の局在状態へトラップされ、またそこから基底状態へ緩和するもの、またさらに非平衡電子が過渡的局在状態を経る間に格子系と相互作用し、光誘起ナノ領域が形成することなどが考えられる。実際の系ではこれらの中の一つが実現されるのではなく複数のプロセスが同時に起こり複雑な現象を発現すると予想される。RSやDKTSの秩序状態の初期形成過程はUV照射によりドメイン形成に由来する屈性光強度が増加することから、 T_c 直上において光励起により秩序形成が促されたことを示している。このような特徴をもつ光誘起協力現象のメカニズムについて一つのモデルを考えてみる。秩序相のドメイン構造は結晶に内在するランダムフィールドに由来した空間変調の影響を強く受ける。ここで励起された非平衡電子がもたらすポーラロン形成や局在電子の影響で、この空間変調の振幅が増加し秩序形成を促進したものと考えられる。

5. まとめ

レーザー屈折法を用いると高感度かつ非接触に相転移近傍の秩序初期形成過程を観測することが可能になる。本研究では、この手法を用いて一般的な無機強誘電体や無機強弾性体において顕著な光誘起協力現象が秩序初期形成過程に出現することを示した。無機誘電体における光誘起協力現象はここで紹介した2つの物質だけでなく、ペロフスカイト型酸化物である量子常誘電体 SrTiO_3 や KTaO_3 ¹²⁻¹⁶⁾、またFeRAM材料として期待されるBi層状ペロフスカイトについても報告されており、今後、様々な無機誘電体・強誘電体物質で新奇光誘起協力現象の発見が期待される。誘電体の光誘起協力現象は光によって価電子帯から伝導帯へ励起された非平衡電子状態が相転移近傍に現れる“ゆらぎ”に変化をもたらすことで出現したと考えられる。強誘電体のような凝縮系において、特に相転移点近傍では光励起による非平衡電子状態の影響で複合的現象を生み出すことが予想される。そのため単純に

は現象が扱えないことを注意してほしい。ある一つの系で光励起を行った際にも非平衡電子は上述したように多彩な電子状態をとるであろう。例えば遍歴状態の電子は伝導性に寄与し、局在した電子やそれと結合した格子系は誘電性に寄与するであろう。また空間的な状態にも注意が必要で、光によって作られた励起状態は多彩な電子状態の影響でナノスケールからマイクロスケールに渡る階層的な不均一構造の形成をするかもしれない。この場合は誘電率一つをとってみても、ナノスケール不均一状態における定義は厳密なものがなく、このような不均一状態の誘電率を例えばMaxwell-Wagner的に巨視的な伝導体領域と絶縁体領域との単純な和で簡単に議論できるであろうか。従来の概念を適応しようとする様々に矛盾が生じる。

上に光誘起協力現象の例として示した誘電体は全て2次相転移を示す物質で行われている。これは物質のゆらぎや感受率が発散的に大きくなることを利用し、僅かな光の外力が協力現象に影響を及ぼすと考えたためである。今後、無機強誘電体で光による強誘電性相転移のスイッチング現象、すなわち光誘起強誘電性相転移を実現するためには、相転移に温度履歴を示し2相共存状態が可能な1次相転移で研究を行う必要がある。誘電体の協力現象における電子系の寄与に関する研究はこれまで不十分であったように思われる。今後、誘電体における光誘起協力現象の解明が進むことで、誘電体研究がさらに一歩前進するものと期待する。

謝 辞

本研究を進めるにあたり腰原 伸也教授、木下 修一教授、上江洲 由晃教授、那須 奎一郎教授、小川 哲生教授、石川 忠彦助教、近藤 憲治講師、八木 駿郎教授、小野寺 彰教授から共同研究や有益な議論を得たことに感謝いた

します。本研究の一部は日本学術振興会科学研究補助金(基盤研究(B))(17340088)、(基盤研究(S))(17104004)北海道大学21世紀COEプログラム「トポロジー理工学の創成」より経済的援助を受けたものでありここに感謝いたします。

参考文献

- 1) L. M. Belyaev, I. I. Groshik, V. A. Lyakhovitskaya, V. N. Noskov, and V. M. Fridkin: JETP Lett. **6** (1967) 481.
- 2) B. P. Grigas, I. P. Grigas, and R.P. Belyatskas: Soviet Phys. Solid State **9** (1967) 1203.
- 3) V. M. Fridkin and I. I. Groshik: Appl. Phys. Lett. **10** (1967) 354.
- 4) G. Godefroy, P. Jullien, and L. Cai: Ferroelectrics **13** (1976) 303.
- 5) T. R. Volk, A. A. Grekov, N. A. Kosonogov, A. I. Rodin, and V. M. Fridkin: Kristallografiya **16** (1971) 241.
- 6) V. M. Fridkin: *Photoferroelectrics* (Springer-Verlag, Berlin, 1979).
- 7) S. Koshihara, Y. Tokura, T. Mitani, G. Saito, and T. Koda: Phys. Rev. B **42** (1990) 6853.
- 8) 腰原 伸也, 十倉 好紀: 固体物理 **27** (1992) 367.
- 9) K. Nasu: *Photoinduced Phase Transitions* (World Scientific, 2003).
- 10) M. Takesada and S. Koshihara: Ferroelectrics **264** (2001) 309.
- 11) 武貞 正樹: レーザー研究 **36** (2008) 357.
- 12) M. Takesada, T. Yagi, M. Itoh, and S. Koshihara: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 37.
- 13) T. Hasegawa, S. Mouri, Y. Yamada, and K. Tanaka: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 41.
- 14) K. Nasu: Phys. Rev. B **67** (2003) 174111.
- 15) T. Ishikawa, M. Kurita, H. Shimoda, Y. Sakano, S. Koshihara, M. Itoh, and M. Takesada: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 1635.
- 16) 武貞 正樹, 八木 駿郎, 伊藤 満, 石川 忠彦, 腰原 伸也: 固体物理 **40** (2005) 113.
- 17) 強弾性相転移の一般的紹介記事として, 中村 輝太郎: 固体物理 **14** (1979) 63.
- 18) H. Mueller: Phys. Rev. **57** (1940) 829.
- 19) Y. Makita, F. Sakurai, T. Osaka, and I. Tatsuzaki: J. Phys. Soc. Jpn. **42** (1977) 518.
- 20) T. Tsukamoto, J. Hatano, and H. Futama: J. Phys. Soc. Jpn. **53** (1984) 838.
- 21) S. Kinoshita, S. Kutsuzawa, Y. Shimada, and T. Yagi: Phys. Rev. B **50** (1994) 5834.