

研究課題別評価

1. 研究課題名 :量子常誘電相の解明と光誘起強誘電相転移

2. 研究者氏名 :田中耕一郎

3. 研究の狙い :

低温で 10^3 - 10^4 におよぶ巨大な誘電率を有する量子常誘電相は、強誘電相転移の前駆的状态が何かの原因で凍結されたものと考えられることができる。誘電率を担う揺らぎの原因について様々な議論がなされてきたが、統一の見解は未だに得られていない。Muller (BM Zurich Lab.) が最近 He に相当する量子状態であるというモデルを提案したが、その時空間コヒーレンスの有無は未解明のままである。本研究では量子常誘電体の低温相の秩序状態を解明するために、代表的な量子常誘電体であるチタン酸ストロンチウムとタンタル酸カリウムの単結晶を作成し、フェムト秒レーザーをもちいたハイパーレイリー散乱強度の温度変化、角度依存性、時間相関を調べることにより反転対称の破れの時空間相関を明らかにする。また、テラヘルツ分光やフォノンエコーにより量子揺らぎに本質的な役割を果たしていると考えられるフォノンに関する知見を得る。さらに、バンドギャップ励起を行うことにより、量子揺らぎを破壊し強誘電相転移の誘起を試みる。光照射により強誘電相転移が達成されれば、制御可能な相転移現象という特徴をいかした、核形成過程などの相転移ダイナミクスの研究への展開が期待される。

4. 研究結果 :

4-1 SrTiO₃ におけるハイパーレイリー散乱の時空間相関 (参考文献 14)

SrTiO₃ は極低温まで反転対称を有することがわかっている。これは、2倍高調波またはハイパーレイリー散乱が発生しないことを意味している。ところが、我々は 40 K 以下の低温においてハイパーレイリー散乱が 2桁ほど増大することを見出した。これから、反転対称の破れた領域の数が低温で増加していることが推察される。散乱強度の角度依存性からサブミクロン程度の大きさの反転対称の破れたドメインが存在することがわかった。時間領域の揺らぎを決定するために、ハイパーレイリー散乱をもちいた時間相関分光装置を開発した。この測定法をもちいると反転対称の破れた領域のゆらぎの特性時間を決定できる。SrTiO₃ の場合 40 K 以下で温度によらず、1 - 2 ps 程度のゆらぎをもつことがわかった。これらの結果は量子常誘電相における動的な強誘電領域の存在を示唆している。

4-2 KTaO₃ におけるテラヘルツ時間領域分光 (参考文献 13)

量子常誘電体 KTaO₃ (タンタル酸カリウム) の低温における巨大誘電率 (~ 5000) はテラヘルツ領域に存在する低周波数フォノンモード(ソフトモード)と密接な関係があると考えられている。この周波数域での誘電率を直接決定するために、超短パルスチタンサファイアレーザーをもちいた時間領域分光システムを構築した。テラヘルツ電磁場発生には InAs 結晶を用

い、観測には ZnTe 単結晶の EO 効果を用いることで、0.4TH から 3TH にわたる領域での誘電率の実部と虚部の同時決定が可能になった。この装置をもちいて透過法で KTaO_3 の誘電率の温度変化を測定した結果、 TO_1 モードのソフト化を観測した。また、フォノン周波数の低周波側の誘電率は交流インピーダンス測定で決定された静的誘電率(100Hz)とほぼ一致することがわかった。この結果から、巨大な静的誘電率はソフトモードによって与えられていることが確認された。

4-3 KTaO_3 におけるフォノンエコー (参考文献 2)

量子常誘電体のマイクロ波領域の電磁波に対する応答を測定し、その低周波ダイナミクスを明らかにすることを試みた。20K 以下の低温で KTaO_3 の単結晶に二つのマイクロ波パルス、時間差 を付けて印加すると、第一パルスと第二パルスとの間隔と同じ時間間隔で第二パルスの後にエコーが生じる事がわかった。パルス間の時間差を変化させるとその強度は時間差に対して指数関数的に減衰することがわかった。エコー強度は印加するマイクロ波強度の二乗に比例して増加する。緩和時間は 4K で約 $1.2 \mu\text{s}$ であった。また、ほとんど磁場依存性をもたないことから、このエコーは電子スピン共鳴(ESR)のようなスピンの関与したものではなく、超音波を起源とするフォノンエコーであると結論される。量子常誘電状態が強誘電相転移の前駆的状态であることを考えると、相転移近傍における原子ポテンシャルの大きい非調和性が電場と超音波との非線型な相互作用 (たとえば非線型電歪効果) をもたらし、エコーを生じていると考えられる。

4-4 SrTiO_3 および KTaO_3 における光誘起巨大誘電効果 (参考文献 1および 3)

量子常誘電体 SrTiO_3 および KTaO_3 にバンドギャップより大きい光子エネルギーをもつ紫外線照射下で誘電率測定をおこなった。光の照射により誘電率が 1桁から 2桁以上も増大することがわかった。この現象は光強度や DC バイアスに対して敏感であり、弱い光においても外場との組み合わせで 1桁以上の増大が見られた。誘電分散の測定を行った結果、この増大成分はデバイ緩和をしめすことがわかった。緩和時間の温度変化、光励起密度依存性は通常の有極性液体などの永久双極子とはまったく異なることから、これまでにないエキゾチックな誘電状態が非平衡光励起により作られたことが示唆される。SHG測定、外場依存性、光照射条件や光誘起吸収などの結果から、誘電体 電極界面でのショットキバリアが原因である可能性は小さいことを示すことができるため、これらの現象は量子常誘電体そのものの現象であると結論付けられる。この現象の原因としては、光励起キャリアを中心にメソスコピックなドメイン構造が生じていることが考えられる。ドメインが巨大分極を持つ、または金属的になっていれば、デバイ緩和や緩和時間の温度依存性が説明できることを示した。

5. 自己評価 :

プロポーザルの研究計画は 8割方実行できたと考えている。ただ、複数の方向性の研究を平行して進めたために、3年間では時間が足りず未消化に終わった部分も多く、今後の研究が必要である。しかし、今後の研究の`seed`となるような新しい知見や解釈を打ち出せたこと

は大いに評価できる点であると考えている。

研究計画は大きく分けて量子常誘電相の解明と光誘起強誘電相転移の2つから成っていた。前者に関しては、当初の目論見通りハイパーレイリ-散乱の時空間分解測定を行い、反転対称性の破れに関する揺らぎの情報を得た。しかし、試料が含む不純物や欠陥の寄与を分離することは難しく、量子常誘電相の完全な解明には至らなかった。現在、当初の計画にあった不純物を系統的にドーブした系の実験を行っており、今後も継続的に解明への努力を続けたい。3年間の研究期間で時空間分解ハイパーレイリ-散乱測定装置とテラヘルツ時間領域分光装置を構築できたメリットは大きく、今後の研究展開が大いに望める。後者に関しては、光照射による誘電率増大という劇的な現象を見出せた結果は大きい。増大のメカニズムなどは現在議論中であるが、少々停滞気味であった量子常誘電体の研究に新たな視点を加えた研究として位置づけることができる。

6. 研究総括の見解：

「状態と変革」の代表的課題である固体物質での特異な相転移現象に関して、もっとも注目に値する成果を挙げ、今も活発で意欲的な研究を展開している研究者のひとりである。基礎・応用の両分野で、磁性体とともに長い研究の歴史を有する強誘電体の研究で、最近、量子的揺らぎに関係していると考えられている量子常誘電体の巨大誘電率効果と光誘起強誘電相の発現が大きな関心を集めている。本研究者は、この現象の基礎的メカニズムの解明に正面から挑戦する研究計画を提案し、本領域研究者として期待に違わない活発な研究を展開してきた。良質な単結晶試料の育成と、ハイパーラマン散乱分光、テラヘルツ時間分解分光、フォノン・エコー測定など、高度で多角的な物性測定により、提案の目的をほぼ達成し、さらに大きな展開を目指して活躍中である。3年間の研究業績は、前記の多くの研究論文、国際会議招待講演などからも明らかのように、本領域研究者全体の中でも傑出した水準にあるといえる。また、研究期間を通して領域会議などで他分野の多くの研究者たちと積極的な討論と研究交流を進めてきた熱意も高く評価したい。

7. 主な論文等：

< 発表論文 >

- 1) 'Critical behaviors of photoinduced giant permittivity in potassium tantalate', Ikufumi Katayama, Yuki Ichikawa and Koichiro Tanaka, submitted.
- 2) 'Nonlinear microwave response in quantum paraelectric potassium tantalate', Ikufumi Katayama, Masanobu Shirai, and Koichiro Tanaka, submitted.
- 3) 'Giant photo-induced dielectricity in SrTiO₃', Tomoharu Hasegawa, Shin-ichiro Mouri, Yasuhiro Yamada and Koichiro Tanaka, J. Phys. Soc. Jpn. (2003), in press
- 4) 'Local Structure of Photoinduced Phase Probed by X-ray Absorption Spectroscopy: Photoinduced Spin Crossover Transition', H.Oyanagi, T. Tayagaki and K. Tanaka, J.

- Nanotechnology (2002), in press.
- 5) 'A NEW SPIN-CROSSOVER-COMPLEX PHASE GENERATED BY PHOTO-INDUCED PHASE TRANSITION', Koichiro Tanaka and Takeshi Tayagaki, Phase Transitions (2002), in press.
 - 6) 'Photoelectron spectroscopic study on photo-induced phase transition of spin-crossover complex', M. Kamada, K. Takahashi, Y. Doi, K. Fukui, T. Tayagaki and K. Tanaka, Phase Transitions (2002), in press.
 - 7) 'スピントロニクスオーバー錯体の光誘起相転移と新しい物質相の創成', 太野垣 健、田中耕一郎, 表面科学11月号(2002).
 - 8) 'Photoinduced phase transition of a spin-crossover complex studied with the combination of SR and laser', K. Takahashi, M. Kamada, Y. Fukui, K. Fukui, T. Tayagaki and K. Tanaka, Surface Review and Letters 9, 319 (2002).
 - 9) 'Self-trapped states and the related luminescence in PbCl₂ crystals', Masanobu Iwanaga, Masanobu Shirai, Koichiro Tanaka, and Tetsusuke Hayashi, Phys. Rev. B 66, 064304 (2002)
 - 10) 'Self-trapped electrons and holes in PbBr₂ crystals', Masanobu Iwanaga, Junpei Azuma, Masanobu Shirai, Koichiro Tanaka, and Tetsusuke Hayashi, Phys. Rev. B 65, 214306 (2002).
 - 11) 'Two Types of Self-Trapped Excitons in a Quasi-One-Dimensional Crystal', Junpei Azuma, Koichiro Tanaka and Ken-ichi Kan'no J. Phys. Soc. Jpn. 71, 1-7 (2002).
 - 12) 'Valence-Band Structures of Quasi-One-Dimensional Crystals C₅H₁₀NH₂PbX₃ [X=I, Br]', Junpei Azuma, Koichiro Tanaka, Masao Kamada, and Ken-ichi Kan'no, J. Phys. Soc. Jpn., vol. 71, No. 11, (2002)
 - 13) 'KTaO₃のテラヘルツ時間領域分光', 第13回光物性研究会 (2002) 予稿集 p169、市川雄貴、田中耕一郎
 - 14) '時間相関周波数領域SHG干渉分光法による量子常誘電体SrTiO₃の研究', 第12回光物性研究会 (2001) 予稿集 p442、長谷川智晴、田中耕一郎
 - 15) 'Photo-induced polaron states in strontium titanate', Tomoharu Hasegawa and Koichiro Tanaka, J. Luminescence 94-95 15-18 (2001).
 - 16) 'Electron spin resonance study of the photo-induced phase transition in the spin-crossover complex', Masanobu Shirai, Naoki Yonemura, Takeshi Tayagaki, Ken-ichi Kan'no and Koichiro Tanaka, J. Luminescence 94-95 529-532 (2001).
 - 17) 'Photoinduced phase transition to a new macroscopic phase in spin-crossover complex', Takeshi Tayagaki and Koichiro Tanaka, J. Luminescence 94-95 537-540 (2001).
 - 18) 'Photoinduced phase transition to a new macroscopic spin-crossover-complex phase', Takeshi TAYAGAKI and Koichiro Tanaka, Phys. Rev. Lett. 86(2001), 2886
 - 19) 'Symmetry lowering in the photoinduced phase in spin-crossover complexes', Takeshi TAYAGAKI, Koichiro TANAKA, Naoki YONEMURA, Masanobu SHIRAI, and Ken-ichi KAN'NO,

- International Journal of Modern Physics B, Vol. 15, Nos. 28, 29 & 30 (2001) 3709-3713
- 20) 'Retrieved Anisotropy of One-Dimensional Crystal Piperidinium-Triblomboplumbate',
Junpei Azuma and Koichiro Tanaka, International Journal of Modern Physics B, Vol. 15,
Nos. 28, 29 & 30 (2001) 3646-3650
- 21) 'Localizing nature of photo-excited states in SrTiO₃', Tomoaki HASEGAWA, Masanobu
SHIRAI and Koichiro TANAKA, Journal of Luminescence. 87-89 (2000), 1217-1219.

< 国際学会の招待講演 >

1. 'Symmetry and local structure of the photo-induced phase in Fe spin crossover complexes',
Koichiro Tanaka, NEDO conference, "Intelligent CT materials", Rennes, Oct. 26-29, 2002.
2. 'PHOTO-INDUCED DIELECTRICITY IN QUANTUM PARAELECTRIC PEROVSKITE
OXIDES', Koichiro Tanaka, IQEC2002, Moskow, June 24-28, 2002.
- 3 'A new spin-crossover-complex phase generated by photo-induced phase transition'
Koichiro Tanaka, Int. Conf. on Photoinduced Phase Transitions, their Dynamics and
Precursor", Tsukuba, Nov.14-16. 2001, Tsukuba.
4. 'Retrieved Anisotropy of One-Dimensional Crystal Piperidinium-Triblomboplumbate',
Junpei AZUMA and Koichiro TANAKA, EXCON2000 Media Center, Osaka City University, Osaka,
August 22-25, 2000.
5. 'Symmetry lowering in the photoinduced phase in spin-crossover complexes',
Takeshi TAYAGAKI, Koichiro TANAKA, Naoki YONEMURA, Masanobu SHIRAI, and Ken-ichi
KAN'NO, EXCON2000 Media Center, Osaka City University, Osaka, August 22-25, 2000.