

光学応答からみた PbHPO_4 の強誘電構造相転移¹

大阪電気通信大学大学院 工学研究科 貴田徳明²

(1999 年 6 月 24 日受理)

擬一次元水素結合型強誘電体である PbHPO_4 (LHP) について反射・吸収・発光・励起スペクトルを測定した。LHP における自発分極 P_S は 2 次相転移を反映し、強誘電相転移温度 $T_C=310\text{K}$ より低温で徐々に増大し 180K 付近で飽和する為、広い温度領域で P_S の発達に伴う電子構造の変化を追跡する事が出来る。反射スペクトルに強誘電相、常誘電相においても、 Pb^{2+} イオン内遷移 ($6s \rightarrow 6p$) に対応すると考えられる直接励起子に起因する分散型の構造が、基礎吸収端近傍に観測された。熱的な格子振動のゆらぎの効果を取り入れたアーバック則は良く成り立つが、他の絶縁体・半導体・アモルファスの結果と異なり、強誘電相、常誘電相において異なる点に収束する事がわかった。また得られたステープネス係数は低温から 180K まで増大したのち減少し、 T_C 以上で一定となるような特異な温度依存性を示す事がわかった。LHP を低温で励起子吸収帯及びバンド間励起すると、ストークスシフトが大きくブロードなガウス型の形状を持つ Pb^{2+} イオンの自己束縛励起子に起因すると思われる発光帯が観測された。発光強度の温度依存性は 180K 以上の温度では通常のアレニウス型の熱活性過程では再現出来なかった。すなわちステープネス係数や発光強度の温度依存性に見られた異常は、鉛の励起子準位が強誘電性と密接な関係がある事を強く示唆している。このように LHP では励起子が周りの環境と強く相互作用しながら安定に存在し、相転移現象の良いプローブとなる事が初めて明らかとなった。

1 はじめに

1.1 水素結合型強誘電体について

水素結合 ($\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$) を持つ物質は単純な組成を持つ氷をはじめ、その結合様式を変え自然界に数多く存在し、古くから物性物理の研究対象となってきた。水素結合を有する物質で KH_2PO_4 (KDP) は古くから良く知られた強誘電体であり、これまで多くの研究がなされてきた [1]。水素結合物質が多大な興味を持って人々に受けいれられている由縁として以下のような特徴が挙げられる。

¹この原稿は、1998 年度、大阪電気通信大学大学院工学研究科総合電子工学専攻修士論文を一部修正したものである。

²現在の所属：大阪大学工学研究科電気工学専攻博士後期課程 1 年 (超伝導エレクトロニクス研究センター)
E-mail: kida@rcsuper.osaka-u.ac.jp

(A) ある温度 T_C を境にして構造相転移を伴い、低温相で強誘電性、反強誘電性、強弾性等を示し、 T_C が水素を重水素で置換すると飛躍的に上昇する事。

(B) (A) のような性質は、多くの水素結合を有する物質に共通して現れるという事。

この相転移の引き金になっているのは、水素結合上での2つの酸素サイト間のプロトンのダイナミクスであるという事は初期の頃から認識されており、この大きな重水素置換効果を説明する為、水素結合上でプロトンが量子力学的にトンネリングを行なっているというプロトン・トンネリングモデルが提唱された [2]。このモデルは言い換えると、プロトンの安定位置が酸素サイト間距離に大きく影響され、酸素サイト間距離が充分短かければプロトンは二重井戸型ポテンシャルの2つの安定点の間を運動し、さらに距離が短くなるとプロトンは2つの酸素の中心に位置するようになるという事であり、このような相転移を秩序・無秩序型転移と呼ぶ。

水素結合型強誘電体のなかでも、KDP は重水素置換により T_C が他の系に比べ2倍程度上昇する為、多くの研究者の注目を集め、水素が酸素サイト間をトンネルする事により、秩序・無秩序型転移するという描像が代表的な相転移のモデルとして採用された。しかしながら、プロトンが2つの平衡位置の間を直接トンネリングしているという実験的な証拠は見つかっていない [3]。それ故、相転移機構とその大きな重水素置換効果の説明を巡って、現在に至るまで長い間論争が続いている。

最近の論争は

(C) 水素結合同士の相互作用によって決まった長距離秩序の為、水素結合の周りのイオンが相転移に重要な働きをする事。つまり、相転移の機構は局所的に歪んだ PO_4 四面体による秩序・無秩序型転移として理解すべきである。

(D) 単純な秩序・無秩序型転移と考えるよりも、変位型の相転移として位置づけるべきである。

の2つに要約する事が出来る [4]。この相反する2つのモデルについては、以下のような実験事実に基づいている。

(E) (C) を支持するものとして、ラマン散乱で PO_4 四面体の分子振動をモニターすると常誘電相でも、局所的にみれば強誘電相と同じ対称性を持っているという事 [5]。

(F) (D) を支持するものとして、圧力印加により T_C が下がり最終的には強誘電相転移自体が消失するという事 [6]。X線回折より、 T_C が消失する前に水素結合 ($\text{O-H} \cdots \text{O}$) 間距離の収縮が止まる事 [7]。

(C) について言えば常誘電相において不純物により局所的に分極ゆらぎが発生し、常誘電相が強誘電相と同じ対称性を持つ事は知られているし [8]、(D) についてもプロトンサイトの長距離秩序を妨げているものが、熱揺らぎなのか量子揺らぎなのか、判別する必要がある [9]。

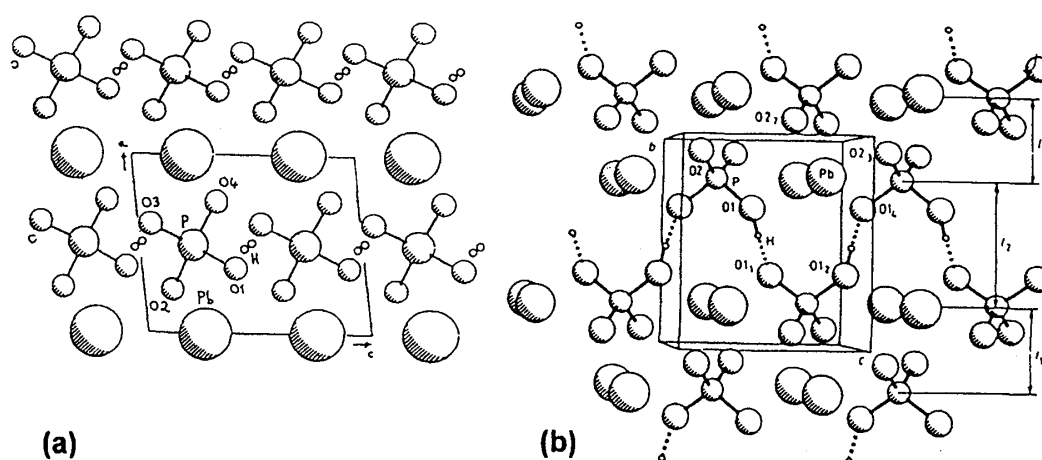


図 1: LHP の (a) b 軸方向から見た ac 面 [11] 及び (b) a 軸方向から見た bc 面 [46] の結晶構造。

このように水素結合型強誘電体の相転移メカニズムについては、多くの実験的、理論的研究の蓄積があるにもかかわらず、統一的な見解について一致が得られていないのが現状である。

1.2 擬一次元水素結合型強誘電体: PbHPO_4 (LHP) について

PbHPO_4 (LHP) は擬一次元水素結合を有する強誘電体として 1974 年に初めて発見された物質である [10]。LHP 及びその同族物質である PbHAsO_4 (LHA) は単斜晶系に属し、それぞれ $T_C=310\text{K}$ 、 312K で常誘電相 (空間群 $P2_1/c$) から強誘電相 (空間群 Pc) と構造相転移し、 a 軸方向に自発分極 P_S を持つ結晶となる。 P_S は二次相転移を反映し T_C 以下で徐々に増大し、 180K 付近で飽和する。LHP は KDP に匹敵する著しい同位元素効果を示し、重水素化によって T_C が 450K にも上昇する。この事は上に述べたように、水素結合を担っているプロトンの安定化が相転移に重要な役割を担っている事が示唆されよう。

先の KDP における水素結合が三次元的に構成されているのに対して、LHP の結晶は理想的な一次元の水素ネットワークを持つ分子鎖から構成されているのが特徴である。図 1(a) に LHP の構造を b 軸方向から見た ac 面を、図 1(b) に a 軸方向から見た bc 面を模式的に示す。個々の PO_4 の分子は 1 個の水酸基を持っており、それらが水素結合により隣り合った PO_4 分子に結合し c 軸に方向にジグザグ状に連なり、極性を持つ分子鎖が形成されている。またその分子鎖は a 軸及び b 軸方向には大きな鉛イオンによって二、三次元的な結合を分断される。その結果、水素結合を介した分子鎖は c 軸方向に強誘電的な秩序を形成する事が期待出来る。しかしながら、実際、 P_S の方向は a 軸より 22° 傾いた a^* 軸と

平行である事が分かっている [10]。この a^* 軸は PO_4 分子をつなぐプロトンの結合方向とほぼ平行であり、上で述べたプロトンの安定性が物性に影響を及ぼしていると考えられている。

ここで見方を簡略化して、分子鎖がプロトン (H^+) と PO_4^{2-} から構成されていると考える。この描像では、各プロトンは隣接する 2 つの酸素原子により形成される二重井戸型ポテンシャル内を運動しており、2 つの安定点を持っている。低温では、分子鎖内にプロトンサイトの強誘電的な長距離秩序が形成している。またプロトンサイトの秩序化は、プロトン・格子相互作用を通じて PO_4 の歪みの秩序化を伴うであろう。この長距離秩序は T_C 以上により消失し、各プロトンは 2 つのサイトのうちいずれかにランダムに位置するようになる。これが従来考えられている秩序・無秩序型転移の一般的な理解の仕方である。この描像では、水酸基以外のイオン (リン、鉛) の働きを考慮せずとも、相転移に関する一般的な理解を助ける。

この様な視点に立って、LHP の強誘電構造相転移のメカニズムについて数多くの実験が行われてきた。強誘電体では T_C 近傍で分極ゆらぎが増大を示し、その静的、動的な挙動の中に相転移機構を解明する為の情報が含まれている。その為、マイクロ波、赤外、ラマン、ハイパーラマン分光法等を用いて、相転移のメカニズムについて数多く報告されている。

ラマン散乱の測定では、低温から T_C 付近までの温度上昇に伴い、秩序・無秩序型転移に特有の 0cm^{-1} にピークを持つレイリーウイングの発達が確認され、同時に変位型の BaTiO_3 に見られるような、固有振動数が異常に低く、著しく温度に依存するソフトモードも同時に LHP において存在する事が報告された [11]。

典型的な秩序・無秩序型転移の場合、臨界緩和を示す緩和型誘電分散を示す事が知られているが、複素誘電率測定 [12, 13]、ハイパーラマン散乱の測定 [14, 15]、ブリルアン散乱の測定 [16] では、誘電分散はソフトモードではなく臨界緩和モードであり、またラマン散乱で見られた 70cm^{-1} 付近の変位型の振る舞いを示すソフトモードは、格子モードとセントラルモードの複合モードであると結論された [15]。

この様な実験結果により、LHP、LHA 及びその重水素化物 PbDPO_4 (DLHP) は秩序・無秩序型の強誘電体であると結論されている。

しかしながら、最近の理解では水素結合型強誘電体自体が単純なプロトンのトンネリングモデルを軸とする秩序・無秩序型転移ではない事は上で述べた通りである [4]。また中性子回折法を用いて構造的な観点から、重水素化による T_C の増大は水素結合長の変化に起因するものであるという結果が報告されている [17]。

さて、このような系に摂動を与え「素励起」を作り出せば、どのような応答関数が得られるであろうか？ 巨視系の多様な物性を理解するのに素励起の概念は極めて有用である。完全秩序をもつ基底状態に外部から摂動を与えて実現される比較的低い励起状態は素励起の集まりとみなす事が出来る。その結果、巨視系の示す性質や現象の多くが、これら素励起間の相互作用によって説明される。素励起の中でも「励起子」は、各物質における相互

作用を通じて光学応答に反映される [18]。すなわち光照射により「励起子」を生成し、その光学応答を測定すれば、オーダーパラメーターである P_S の発達に伴う電子構造の変化を明確に追跡する事が出来るのではないだろうか？ また元来、詳しく調べられてきた相転移現象を「励起子」を通して、違う側面から見る事が出来ないだろうか？ この様な動機で LHP の反射、吸収、発光、励起、発光寿命の各スペクトルを低温から T_C 以上にわたって詳細に測定し、また同族物質である LHA と比較する事により、その光学特性と強誘電構造相転移について考察を行った。第 2 章では、光学測定の実験方法について述べる。第 3 章では実験結果を示し、第 4 章に考察を行い、第 5 章に結論を述べる。

2 実験方法

本研究に用いる試料は静岡理工科大学理工学部物質科学科の出口潔先生から頂いたものであり、結晶成長した試料の大きな面が ac 面である [12, 13]。既知の偏光依存性から光学顕微鏡を用いて a 軸、 c 軸を決定した。吸収及び発光スペクトルについては、光源として重水素ランプを用いた。反射及び励起スペクトルについては分子科学研究所 UVSOR、BL1B において実験を行った。発光の時間分解測定では、光源に ArF エキシマーレーザー (6.42eV、パルス幅 15ns、繰り返し周波数 10Hz) を用いた。実験で用いた試料は反射、発光、励起、発光寿命のスペクトル測定では同一の試料を、吸収スペクトルの測定では、成長した結晶の内、 b 軸が薄い試料を用いた。

UVSOR 施設の光源の加速器及びエンドステーションは、以下のようなシステムで構成される [19]。15MeV で加速された電子ビームは周長 26.6m のシンクロトロンに入射され、そこでビームを繰り返し周波数 2.6Hz で 600MeV まで加速する。600MeV の電子ビームはシンクロトロンから取り出され、周長 53.2m のストレージリングに運ばれてさらに 750MeV に加速される。このストレージリングから取り出されるシンクロトロン放射光は、波長が 1nm 程度の軟 X 線から遠赤外領域にわたる強く安定な連続光源であり軌道面に平行な方向に直線偏光している。真空紫外光を主に利用する実験ステーション BL1B では 1m 瀬谷波岡型分光器を含めたエンドステーション全体が高真空中に保たれており、10~600nm の範囲の光を分光して試料に照射する事が出来る。

2.1 反射スペクトル

反射スペクトルを測定する際の光源であるシンクロトロン放射光は、真空中に配置された 1m 瀬谷波岡型分光器により分光されて試料に照射される。試料への入射角 ϕ は $\sim 15^\circ$ である。反射光は真空槽 ($\sim 10^{-9}$ Torr) 内に設置されている光電子増倍管を用いて検出した。真空紫外領域の測定の為、4eV から 40eV の入射光に対して発光効率がほぼ一定のサリチル酸ソーダを光電子増倍管の受光部に塗布してある。LHP は単斜晶であるので、同一の試料をそれぞれ結晶軸の a 軸、 c 軸が光源の偏光方向に平行になるように試料ホルダーに固定して、偏光反射スペクトルを測定した。クライオスタットはイオンポンプとチタン

ゲッターポンプが組み込まれており、真空紫外光が減衰しないように真空中に保たれている。冷却はサンプルに取り込まれた液体ヘリウムを循環させて熱伝導で冷却する方式の冷凍機によって行った。温度制御はサンプルホルダーに取り付けられたカーボン抵抗とヒーターを温度コントローラーに接続し、15K から 320K の温度領域にて行った。このようにして得られた反射強度を、光源の強度に対して規格し反射スペクトルを求めた。

2.2 吸収スペクトル

吸収係数スペクトル $\alpha(\omega)$ は試料の厚さを d (cm) とすれば、

$$\alpha(\omega) = -\frac{1}{d} \ln \frac{I(\omega)}{I_0(\omega)} \quad (1)$$

で表される。ここで I は試料の透過強度、 I_0 は光源の強度であり、 α を吸収係数と呼ぶ。

光学測定は石英の光学窓のついた真空槽の中にある銅製のサンプルホルダーに比較的薄い結晶を取り付けて行った。サンプルホルダーの中央部には約 5mm の穴が開いているので、光源の光が透過側に漏れないように、銅板に 1~2mm の穴を開け、これを銅製サンプルホルダーに取り付けた。試料の固定にはカーボンテープ及び銀ペーストを用いた。

クライオスタットはロータリーポンプ及びターボ分子ポンプを用いて 10^{-6} Torr 台まで十分に排気してからクライオポンプを作動させた。15K から 320K の温度制御には銅製サンプルホルダーに取り付けられたヒーターを温度コントローラー (SI 9650) に接続して行った。温度センサーには高性能シリコンダイオードセンサーを用いた。320K から 420K での測定については、スライダックで電圧を与えたヒーターにより温度制御を行い、クロメル・アルメル熱電対を用いて温度を読み取った。

光源には波長 250nm~600nm の間で出力の再現性が良く、なだらかな紫外領域の連続スペクトルを持つ重水素ランプを用いた。光源から試料への集光、透過光の分光器への集光には色収差を防ぐ為に集光レンズを用いず、凹面鏡で像を結んだ。透過光は分光器 (JOBIN YVON HR320) で分光した後、光電子増倍管 (R955) で検出した。

2.3 発光・励起スペクトル

発光の励起用光源には吸収スペクトルの測定で用いた重水素ランプを用い、励起用分光器 (BOSH-RHOM) で励起光の波長を決定し、レンズで集光させて試料に入射させた。試料からの発光は受光用分光器 (JOBIN YVON HR320) で分光し、光電子増倍管 (R955) で検出した。また励起光からの高次光を除去する為に、受光用分光器の前にカットオフ・フィルターを置いた。吸収スペクトルの測定で用いたクライオスタットの中に結晶面が大きな試料を取り付け、14K から 320K の間で測定を行った。得られたスペクトルに対し、光源補正を行い発光スペクトルを得た。

励起スペクトルの測定は分子科学研究所 UVSOR 施設、実験ステーション BL1B にて行った。励起用光源にはシンクロトロン放射光を用い、真空中に配置された 1m 瀬谷波岡

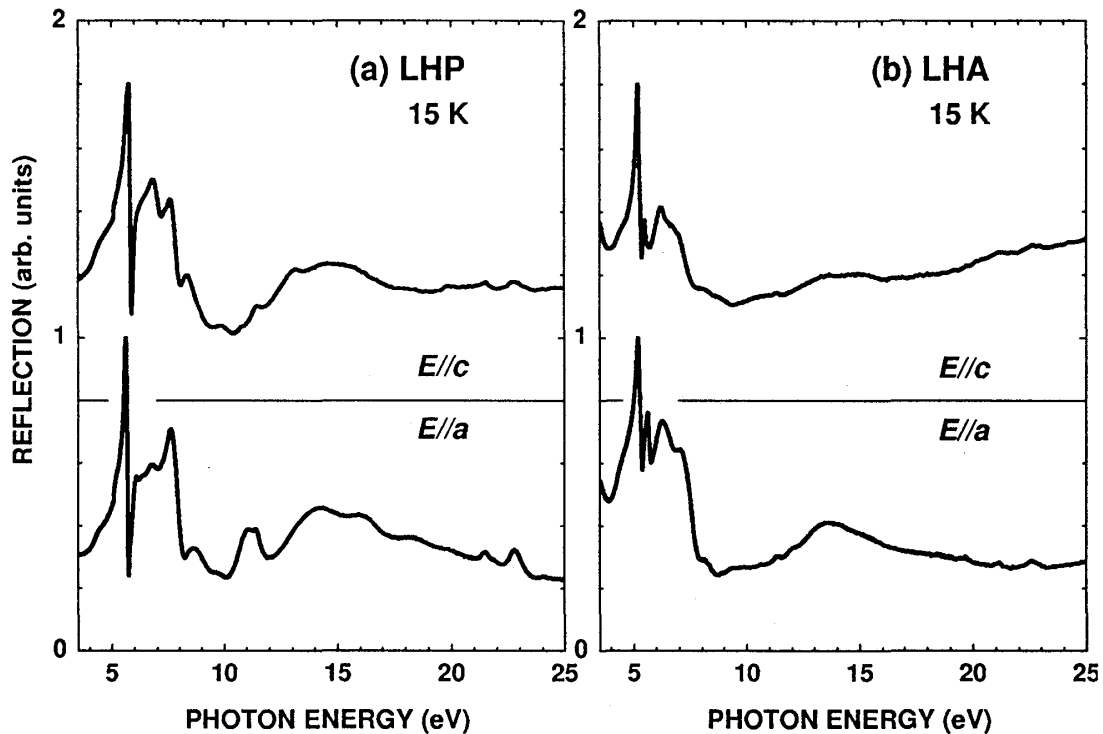


図 2: (a)LHP 及び (b)LHA の 15K における偏光反射スペクトル。

型分光器により分光して試料に照射した。試料からの発光は既知の波長に固定した受光用分光器 (JOBIN YVON HR320) で分光し光電子増倍管で検出した。また励起光からの高次光を除去する為に、受光用分光器の前にカットオフ・フィルターを置いた。このようにして得られた発光スペクトルの励起波長依存性は励起光のエネルギー分布に依存しているので、光源の強度で規格化した。

発光の時間減衰曲線の測定では、励起用の光源に ArF エキシマーレーザー (波長 193nm、パルス幅 15ns、繰り返し周波数 10Hz) を用い、試料に入射した。試料からの発光は受光用分光器 (BOSH-RHOM) を用いて分光し、光電子増倍管 (R955) で検出した。またレーザー光からの二次光を除去する為に受光用分光器の前にカット・オフフィルターを入れた。得られた出力を 50Ω の終端標準抵抗を通した後、ストレージ・オシロスコープを通してスペクトルを計測した。

3 実験結果

3.1 反射スペクトル

図 2 は 15K における 4eV から 25eV のエネルギー領域における (a)LHP 及び (b)LHA の偏光反射スペクトルの測定結果を示す。横軸は光子エネルギー、縦軸は最大強度で規格した反射強度である。下のスペクトルは光の電場ベクトルが結晶の a 軸に平行 ($E//a$)、上

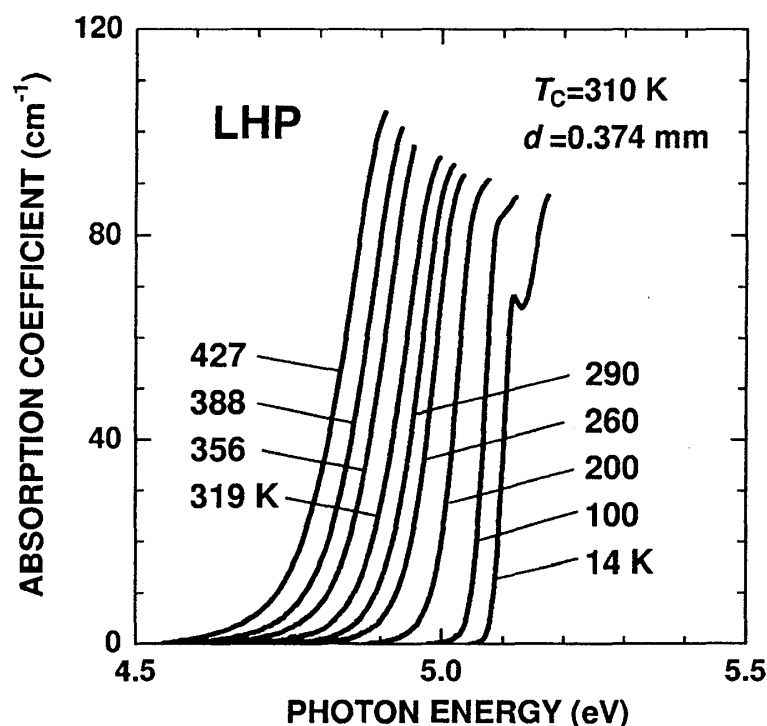


図 3: LHP の吸収スペクトルの温度変化。

のスペクトルは c 軸に平行 ($E//c$) に偏光させた時のものである。LHP、LHA は単斜晶 ($\beta=97.2^\circ$) である為、 $E//a$ ($E//c$) のスペクトルに $E//c$ ($E//a$) のスペクトルが重なり合う可能性があるが、LHP の偏光スペクトルを見る限りそのような事は現れていない。LHP の $E//a$ 、 $E//c$ 偏光には 2 色性が観測出来るが、LHA においては顕著な偏光依存性は現れなかった。

LHP、LHA の反射スペクトルに見られる構造は、その形状から 4eV から 9eV、9eV から 20eV、20eV 以上のエネルギー範囲に分ける事が出来る。LHP においては 5.62eV ($E//a$)、と 5.77eV ($E//c$) に強い分散型の構造が観測される。LHA の反射スペクトルにも、5.14eV ($E//a$) と 5.18eV ($E//c$) に LHP と同様のエネルギー位置に構造が観測される。

LHP において 22eV、23eV 付近にダブレット構造が観測され、LHA においても強度は小さいながら同様の位置に構造が現れる。

3.2 吸収スペクトル

図 3 に 4.5eV から 5.2eV までのエネルギー領域における LHP の基礎吸収端近傍の吸収スペクトルの温度依存性を示す。横軸は光子エネルギー、縦軸は吸収係数 α である。試料の厚さ d はマイクロメーターを用い、0.374mm と見積もった。14K において基礎吸収の立ち上がりは 5.07eV であり、温度上昇に従って低エネルギー側にシフトする。これらの吸収の立ち上がりは、反射スペクトルに見られた 5.7eV 付近の強い分散型の構造に起因し

た吸収の裾であると考えられる。

14K から 100K の間で 5.12eV 付近に小さな構造が観測された。反射スペクトルにも同様のエネルギー位置に構造が観測されている。また後述するように励起スペクトルにも同様の位置にディップ構造が観測される事から、このピークは不純物に起因するのではないと考えられる。

3.3 クラマース・クロニツヒ解析

物質の振動子強度は吸収係数 (α) の大きさに比例する事から、吸収スペクトルには光遷移に関する知見を直接見る事が出来る。しかしながら、 α の大きな固体物質については、その厚さを薄くしない限りその情報が得られない。一般に、基礎吸収より高エネルギー側で α の大きな固体物質においては、薄膜を作製しその吸収スペクトルを測定する事で知見を得る。しかしながら LHP をはじめ強誘電体の薄膜を作製するのは、極めて困難であり、通常反射スペクトルからその知見を得る。しかしながら、反射構造のピーク値が共鳴エネルギーに対応するとは限らず、反射スペクトルだけでは直接にその情報を含まない。その為通常、反射スペクトルをクラマース・クロニツヒ変換する事によって、複素屈折率 $\tilde{n}(\omega)$ や複素誘電率 $\tilde{\epsilon}(\omega)$ などの光学定数を見積もる。

$\tilde{\epsilon}(\omega)$ と $\tilde{n}(\omega)$ との間には、

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)} = \sqrt{\epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)} \quad (2)$$

の関係がある。ここで $n(\omega)$ は屈折率、 $\kappa(\omega)$ は消衰係数と呼ばれ、 $\epsilon_1(\omega)$ 、 $\epsilon_2(\omega)$ はそれぞれ $\tilde{\epsilon}(\omega)$ の実数部及び虚数部である。 $\kappa(\omega)$ は次の関係式で $\alpha(\omega)$ と結び付いている。

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega\kappa(\omega)}{c} \quad (3)$$

ここで c は真空中の光速である。(2) 式より $\epsilon_1(\omega)$ 、 $\epsilon_2(\omega)$ と $n(\omega)$ 、 $\kappa(\omega)$ との間には次の関係がある事がわかる。

$$\epsilon_1(\omega) = n(\omega)^2 - \kappa(\omega)^2, \quad \epsilon_2(\omega) = 2n(\omega)\kappa(\omega). \quad (4)$$

一方、光の電場強度の反射率を $r(\omega)$ とし、反射の際に生じる電場の位相変化 $\theta(\omega)$ を用いると、複素反射率 $\tilde{r}(\omega)$ は次のように表せる。

$$\tilde{r}(\omega) = r(\omega)e^{i\theta(\omega)}. \quad (5)$$

光強度に対する反射率 $R(\omega)$ は、

$$R(\omega) = |\tilde{r}(\omega)|^2 \quad (6)$$

となる。一方、 $\tilde{r}(\omega)$ と $\tilde{n}(\omega)$ の間には、

$$\tilde{r}(\omega) = \frac{\tilde{n}(\omega) - 1}{\tilde{n}(\omega) + 1} \quad (7)$$

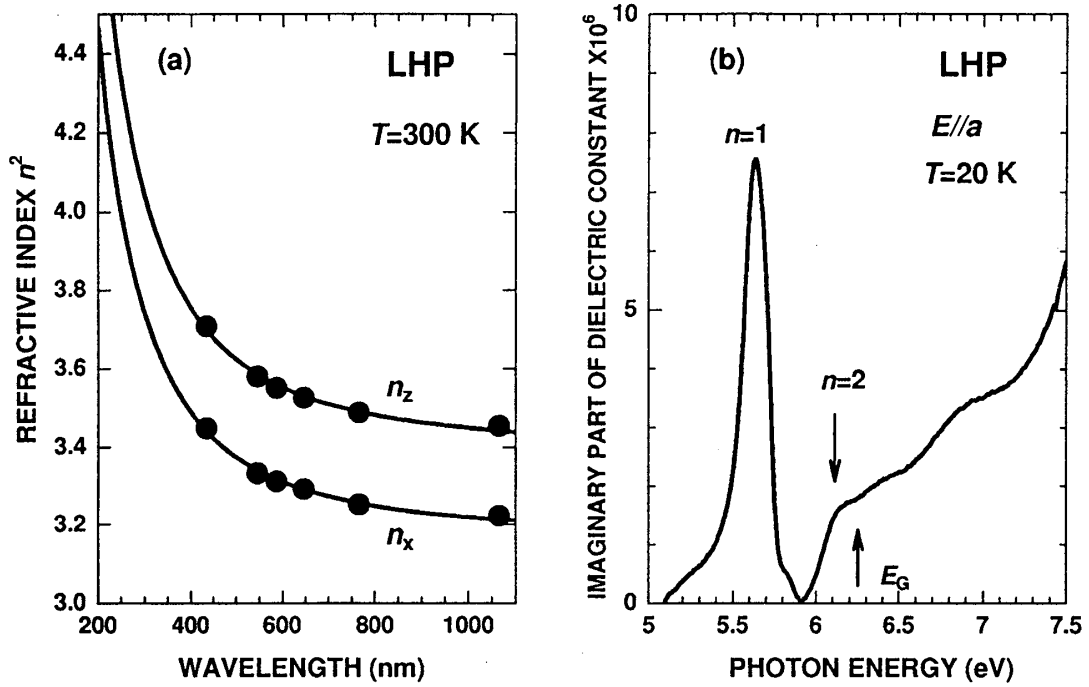


図 4: (a)LHP の屈折率 n の波長依存性 [20]。 (b)LHP の 20K、 $E//a$ 偏光の反射スペクトルをクラマース・クロニッヒ変換して求めた誘電率の虚部 ϵ_2 。

の関係がある。

したがって (4)、(6)、(7) 式より、 $n(\omega)$ 、 $\kappa(\omega)$ と $R(\omega)$ 、 $\theta(\omega)$ の間に次の関係が得られる。

$$n(\omega) = \frac{1 - R(\omega)}{1 + R(\omega) - 2\sqrt{R(\omega)}\cos\theta(\omega)} \quad (8)$$

$$\kappa(\omega) = \frac{2 - R(\omega)\sin\theta(\omega)}{1 + R(\omega) - 2\sqrt{R(\omega)}\cos\theta(\omega)} \quad (9)$$

$R(\omega)$ と $\theta(\omega)$ との間には、因果律により応答関数の実数部と虚数部を結ぶクラマース・クロニッヒの関係式

$$\theta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{[\ln R(\omega')/R(\omega)]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (10)$$

が成り立つことから、 $\omega = 0$ から ∞ の振動数における $R(\omega)$ がわかれば (10) 式によって $\theta(\omega)$ が求められ、これを用いて、(8)、(9) 式により $n(\omega)$ 、 $\kappa(\omega)$ が、さらに (4) 式により ϵ_1 、 ϵ_2 の光学定数を得る事が出来る。

しかしながら、 $R(\omega)$ の値を振動数の全領域にわたって測定する事は不可能であり、何らかの近似が必要となる。これらの $R(\omega)$ の値は一樣に (10) 式の積分に寄与するのではなく、 $1/(\omega'^2 - \omega^2)$ の因子の為に、振動数 $\omega' = \omega$ から離れるにつれて急激にその寄与は減少する。したがって、実際の計算では積分領域を有限にとり、測定したもっとも高いエネルギーより高エネルギー側の寄与を $R(\omega) \propto (\omega - \omega_0)^{-P}$ として計算上でのパラメーター P で近

似する。低エネルギー側のデータについては、図 4(a) の黒丸に示すように $n(\lambda)$ が実験で求まっている [20]。ここで n_x, n_z はそれぞれ a, c 軸に対する屈折率である。実線は以下の分散式を用いてフィッティングを行ったものである。

$$n^2 = n_\infty^2 + A \frac{\lambda^2 \lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}. \quad (11)$$

ここで、 n_∞ は $n \rightarrow \infty$ の時の屈折率、 λ は波長であり、 A と λ_0 はパラメーターである。絶対反射率は、(11) 式を得られた反射スペクトルに対して、外挿して求めた。

図 4(b) に $E//a$ 偏光における反射スペクトルをクラマース・クロニッヒ変換して求めた ϵ_2 を示す。このスペクトル形状は図 2(a) に示す LHP の反射スペクトルに見られるピークのものとはほぼ一致しておりピークのエネルギー値も反射スペクトルに見られるピークのものとはほぼ等しい。

3.4 発光・励起スペクトル

図 5 は 15K において励起子吸収帯 5.2eV を光励起した際に観測される LHP の発光スペクトル及びその発光帯の励起スペクトルである。横軸は光子エネルギーであり、縦軸はスペクトルの最大強度が 1 になるよう規格化してある。発光スペクトルは偏光依存性がなかった為、無偏光で、励起スペクトルは $E//a$ で測定を行った。また比較の為に、(11) 式を外挿して得られた $E//a$ の絶対反射スペクトルも示してある。図 5 から明らかなように、大きくストークスシフト (2.1eV) した 2.9eV にピークを持つブロードなガウス型の発光帯が観測された。この発光帯のピークエネルギー、半値幅は過去に報告されている結果と一致している [21]。この 2.9eV 発光帯は、この励起スペクトルから明らかなように直接励起子帯近傍で強い発光効率を示しているのがわかる。15K において励起スペクトルの立ち上がりは 5.07eV であり、これは 14K における吸収スペクトルの立ち上がりと一致している。異なる試料について同じ条件で測定を行ったところ、同様のスペクトルが得られた。以上の事から 2.9eV 発光帯は固有発光であると考えられる。

また 14K において LHA を励起子吸収領域で励起し、発光スペクトルを測定したところ LHP とピークエネルギー、半値幅がほぼ等しい発光帯が観測された。

図 5 の挿入図に励起スペクトルの 5.0eV から 5.3eV のエネルギー領域の拡大図を示す。励起スペクトルの立ち上がりに 2 箇所のディップ構造が観測されるが、この低エネルギー側 5.12eV の構造については、14K の吸収スペクトルにも観測されている。励起スペクトルは 5.7eV 及び 7.5eV 付近で発光効率が小さくなっている事が分かるが、反射スペクトルより得られた直接励起子ピークのエネルギー位置とほぼ一致している事から、これは励起子による光吸収が大きい為に、試料の表面近傍でのみ励起子が生成され、結晶中へのエネルギー伝達が少なくなる事に起因していると考えられる。

LHP の 2.9eV 発光帯の熱的安定性を調べる為に、発光スペクトルの温度変化の測定を行った。図 6(a) に発光帯の積分強度の温度依存性を示す。ただし 14K における発光帯の積分強度で規格化してある。温度を上昇させるとこの発光帯は 100K から消光しはじめ 180K

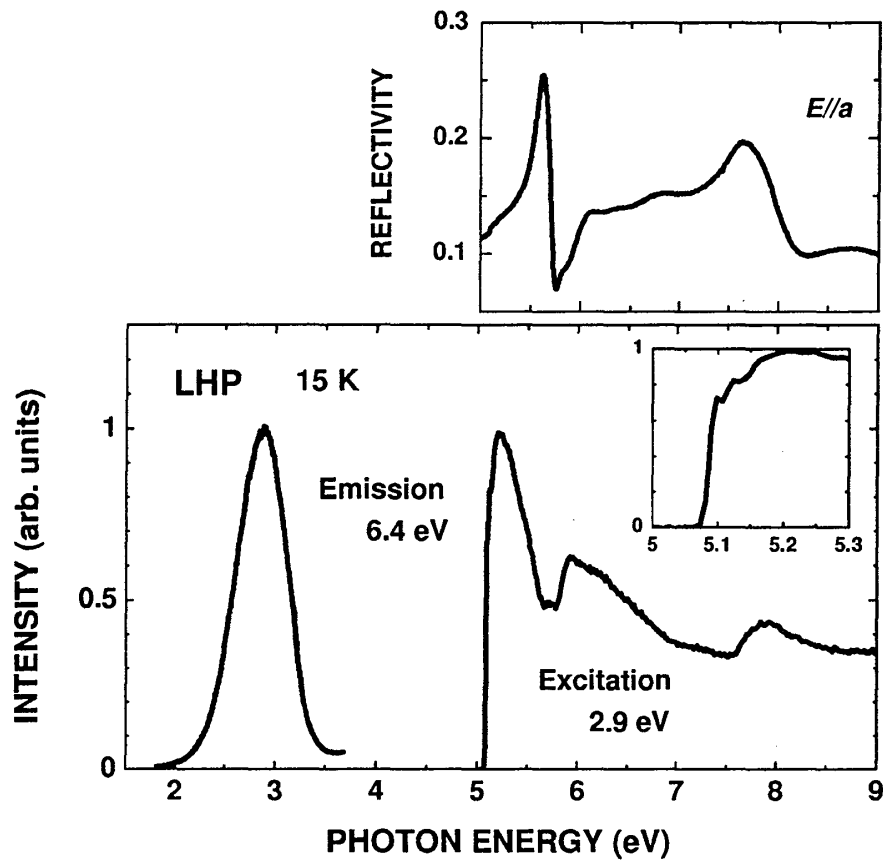


図 5: LHP の 15K における発光、励起、反射スペクトル。挿入図は吸収端近傍の励起スペクトルの拡大図。

付近で急速に消光し T_C を越えると観測出来なくなった。黒丸が測定結果であり、実線は単一の熱活性化過程のみで考えた

$$I(T) \propto \frac{1}{1 + A \exp(-\Delta E/k_B T)} \quad (12)$$

である。(12) 式を用いてフィッティングした結果、活性化エネルギーとして $\Delta E=79\text{meV}$ を得た。(12) 式のフィッティングは測定結果と 180K 付近からずれはじめ、この温度以上では全く再現出来ない。

図 6(b) に ArF エキシマーレーザー (193nm、パルス幅 15ns、繰り返し周波数 10Hz) でバンド間励起した時の 2.9eV 発光帯の時間減衰曲線の測定結果を示す。試料温度は 14K である。ただし、縦軸は対数表示してある。図 6(b) から明らかなように、2.9eV 発光帯の時間減衰曲線には少なくとも 2つの寿命成分が存在している。発光強度の時間依存性 $I(t)$ は

$$I(t) = \sum_{i=1}^n I_i(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (13)$$

で表される。ここで $I_i(0)$ は $t=0$ での i 成分の発光強度、 τ_i は i 成分の発光寿命の時定数である。(13) 式を用いて発光寿命の時定数は短寿命成分が $\tau_f=20\text{ns}$ 、長寿命成分が $\tau_s=176\text{ns}$

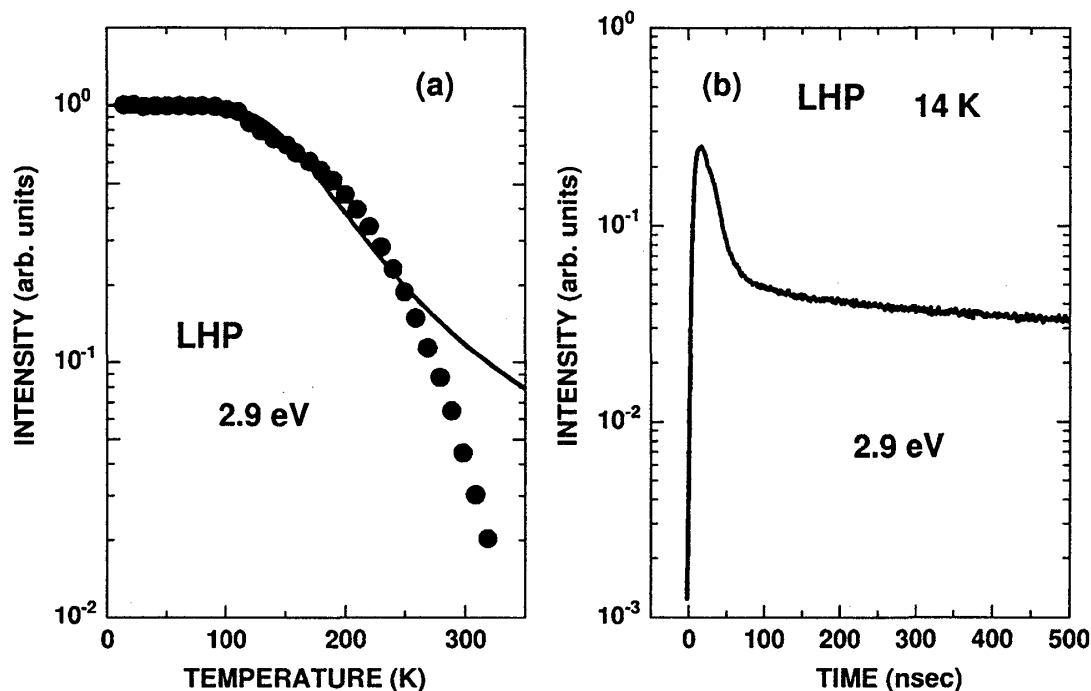


図 6: (a)LHP における 2.9eV 発光帯の積分強度の温度依存性 (黒丸)。実線は (12) 式を用いてフィッティングした結果。(b)LHP の 14K における 2.9eV 発光帯の発光寿命。

と見積もれた。得られた τ_f の値は、励起パルス光の時間幅 15ns より長いことから 2.9eV 発光帯に短寿命成分が存在する事は明らかである。

さらに受光エネルギーを高エネルギー側にとすると短寿命成分の強度比が増大していき、4eV 付近で受光すると短寿命成分のみが観測された。

4 考察

4.1 最低励起子遷移

この節では、LHP と同族物質である LHA、鉛ハライドと KDP の反射スペクトルを比較する事により、LHP の最低励起子遷移について考察し、反射スペクトルに観測された構造の同定を行う。

LHP、LHA の反射スペクトルに見られた 4eV から 9eV における構造は、価電子帯から伝導帯下部への遷移に、9eV から 20eV までの構造は価電子帯から伝導帯上部へ遷移に対応づけられる。図 7 に図 2 の反射スペクトルの 4eV から 10eV のエネルギー領域の LHP 及び LHA の $E//a$ における拡大図を示す。15K における LHP の反射スペクトルには、5.62eV($E//a$)、5.77eV($E//c$) に強い分散型の構造が観測された。また LHA の反射スペクトルにも同様の構造が 5.14eV($E//a$)、5.18eV($E//c$) に観測された。両者のエネルギー

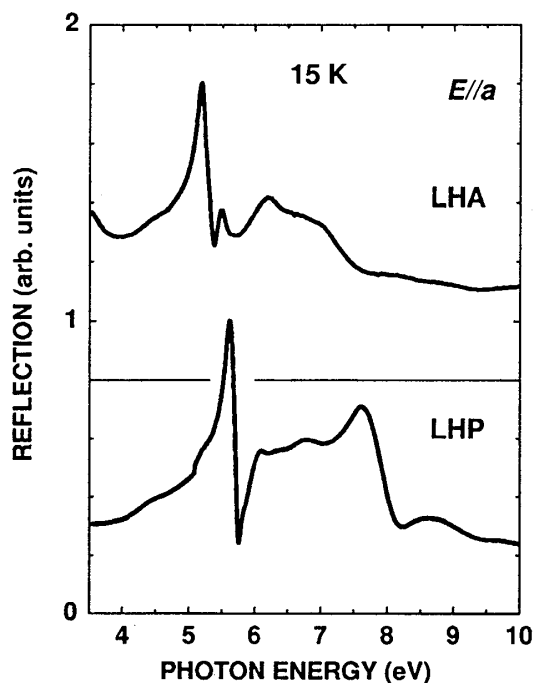


図 7: 15K における LHP 及び LHA の基礎吸収端近傍の $E//a$ の反射スペクトル。

ギー差は、 $E//a$ で 0.48eV 、 $E//c$ で 0.59eV である。このような強い分散型の構造は直接励起子に起因するものであると考えられる。このピークが最低励起子遷移であり、吸収端から 8eV までの両スペクトルの形状は非常に良く似ている。すなわち LHP のリンをヒ素に置換しても価電子帯上部から伝導帯下部の電子構造の変化は少ないと考えられる。

また LHP と同様の PO_4 イオンを含み Pb^{2+} イオンを含まない KDP は、 5eV から 8eV のエネルギー領域では透明であり、基礎吸収端は 8eV 付近から立ち上がる [22, 23, 24]。

以上の事より、LHP、LHA の価電子帯上部及び伝導帯下部は主に、鉛イオンによって形成されている事を示唆している。すなわち LHP、LHA の最低励起子状態は Pb^{2+} イオン内遷移 (Pb^{2+} の $6s \rightarrow 6p$) に対応すると考える事が出来る。

Pb^{2+} イオン内遷移を示す典型例は、鉛ハライド (PbCl_2 、 PbBr_2 、 PbF_2) であり、特に PbCl_2 は、典型的なイオン結晶であるアルカリハライドでは正孔が自己束縛するのに対し、電子の自己束縛すなわち Pb_2^{3+} 電子捕獲中心の存在が初めて確認された物質である [25]。鉛ハライドにおける、 Pb^{2+} イオン内遷移では、 $\text{Pb}^{2+}6s$ 軌道の電子が $\text{Pb}^{2+}6p$ 軌道に励起され、抜けた $6s$ 軌道に正孔が生じる。ここで自由イオン近似のもと Pb^{2+} イオンを考えると、 Pb^{2+} イオンの基底電子配置 $(6s)^2$ は基底状態 1S_0 、励起電子配置 $(6s)(6p)$ を持つ。励起状態の P 状態には 1 重項 (1P) 状態と 3 重項 (3P) 状態が存在し、本来ならば 1P 状態が双極子許容遷移であるが、スピン・軌道相互作用によって 3P 状態は 3P_0 、 3P_1 、 3P_2 に分裂して部分的に許容となる。最終的に 3P_1 状態が光学遷移な最低エネルギー状態に対応

物質名	温度	偏光	3P_1 $n=1$	3P_1 $n=2$	?	3P_2	1P_1
PbHPO_4	15 K	$E//a$	5.62	6.01	6.25	6.7	7.6
$\beta\text{-PbF}_2$ [26]	7 K	?	5.620、5.692、5.775	—	—	6.51	8.58
$\beta\text{-PbF}_2$ [27]	77 K	?	5.74	6.25	—	6.61	8.55

表 1: 各温度における PbHPO_4 、 $\beta\text{-PbF}_2$ [26, 27] の偏光反射スペクトルにみられる 8eV 以下の構造ピーク。

する。

表 1 に LHP と $\beta\text{-PbF}_2$ の 9eV 以下の反射スペクトルに見られるピークを示す。ここで ? は偏光方向が表記されていない事を示している。また — は他の物質では測定されたにも関わらず観測されなかったピークを示す。

絶縁体である $\beta\text{-PbF}_2$ の最低励起子ピークは 5.74eV に位置し、その高エネルギー側の 6.25eV に、また 6.61eV、8.55eV に構造が観測されている。5.74eV、6.25eV のピークは、 3P_1 状態のそれぞれ主量子数 $n=1, 2$ に、6.61eV、8.55eV はそれぞれ 3P_2 状態、 1P_1 状態に対応すると考えられている [27]。

LHP では $E//a$ において、5.62eV、6.01eV、6.7eV、7.6eV に構造が観測されている。LHP と $\beta\text{-PbF}_2$ のピークエネルギー位置、スペクトル形状は非常に似ている事から、LHP と $\beta\text{-PbF}_2$ の電子構造は非常に良く似ている事がわかる。以上から LHP における励起子は、表 1 に示すように鉛ハライドと同様の状態にあると考える事が出来る。また LHP の $E//a$ には帰属が確かでない構造が 6.25eV に観測された。

KDP の反射スペクトルには 8eV から 11eV のエネルギー領域に A バンドと B バンドが現れる。両バンドは KDP のカリウムを NH_4 で置換した $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP) と比較する事により、 PO_4^{3-} イオンもしくは PO_4 とプロトンの複合軌道に起因すると考えられている [22, 23, 24]。LHP、LHA の反射スペクトルに 8eV から 15eV に観測される構造が KDP においても同様のスペクトル形状を持ち、ほぼ等しいエネルギー位置に現れる事から、この構造ピークは価電子帯から伝導帯上部の HPO_4^{2-} への遷移に対応すると思われる。

温度を上昇させると、励起子の振動子強度は減少していくが T_C 以上でも励起子構造は確認できる。

4.2 鉛イオン内遷移の物理量

前節で述べたように、LHP における最低励起子状態は Pb^{2+} の $6s \rightarrow 6p$ の鉛イオン内遷移と結論出来た。この節では、より深く Pb^{2+} イオンの光励起状態の理解を得る為、まずワニア・モット励起子状態について有効質量近似の範囲でハミルトニアンを導き、LHP における励起子の束縛エネルギー、バンドギャップエネルギー、換算質量等の物理量を見積もる。また得られた量と鉛ハライドのそれとを比較し、LHP の共有結合性について議論

PbHPO ₄	E_1 (eV)	E_B (meV)	E_G (eV)	μ
$E//a$	5.62	670	6.22	$0.23m_0$

表 2: 15K、 $E//a$ における LHP の反射スペクトルから見積もった最低励起子生成エネルギー E_1 (eV)、束縛エネルギー E_B 、バンドギャップエネルギー E_G 、有効質量 μ 。

する。また次元性によって変化する鉛ハロゲンペロブスカイト型半導体の束縛エネルギーと LHP のそれとを比較し、LHP の次元性について考察を行う。

電子-正孔対の距離 $r = |r_h - r_e|$ が格子定数 a_0 に比べて大きい場合、クーロン力のポテンシャルは $-e^2/\epsilon r$ で与えられるから、考える励起子のシュレディンガー方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{\epsilon r} \right] \psi(r) = [E_n - E_G] \psi(r) \quad (14)$$

で与えられる [28, 29, 30]。ここで μ は換算質量である。(14) 式の中のハミルトニアンは良く知られた水素原子のものであるから、水素原子に対するシュレディンガー方程式から得られる波動関数と固有値が、そのまま励起子の場合に適用される。よって吸収ピークエネルギーは

$$E_n = E_G - \frac{E_B}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots, \infty \quad (15)$$

となり、水素様系列のエネルギーレベルと等しい事がわかる。また束縛エネルギー E_B は

$$E_B = Ry = \frac{\mu e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2} = 13.6 \frac{m_0}{\mu} \frac{1}{e^2} \quad (16)$$

で表され、リュードベリ定数 Ry に等しい。ここで ϵ は $\omega \rightarrow 0$ での誘電率である。

LHP の 15K における $E//a$ の反射スペクトルには 5.62eV に直接励起子に起因する分散型の構造と、その高エネルギー側 6.12eV に $n=2$ のリュードベリ・シリーズと思われる構造が観測されている。そのエネルギー差 ΔE より、LHP の励起子の束縛エネルギー E_B は 670meV と求まり、バンドギャップエネルギー E_G は 6.22eV となる。表 2 に実験より見積もられた 15K における LHP の E_B 、 E_G 、 μ を示す。

同じ鉛イオン内遷移を示す $PbCl_2$ では $n=2$ のリュードベリ・シリーズは観測されないが、UV 発光帯と B 発光帯の励起スペクトルの立ち上がりからバンドギャップエネルギー 4.76eV が求められており、最低励起子ピーク 4.36eV から束縛エネルギー E_B^{Cl} を求めると 400meV である [31]。 β - PbF_2 では、 $n=2$ のリュードベリ・シリーズが観測されており³、束縛エネルギー E_B^F は 680meV である [27]。すなわち各物質における束縛エネルギーは $E_B^{Cl} < E_B^F \simeq E_B$ の関係になる。

LHP と β - PbF_2 の束縛エネルギーは同程度であるが、同じ鉛イオン内遷移であるのに束縛エネルギーが $PbCl_2$ では 2 倍近くのひらきがある。この原因として β - PbF_2 では Pb^{2+} イオンと F^{2-} のイオン半径が同程度であり、ハロゲンイオンを重くした $PbCl_2$ では、共有

³最近測定された、 β - PbF_2 の最低励起子遷移近傍の反射スペクトルには $n=2$ のリュードベリ・シリーズは観測されていない [26]。

性が増す為と理解出来る。実際、 β -PbF₂ は絶縁体であり、より重いハロゲンイオンをもつ PbI₂ は半導体である。また LHP と β -PbF₂ の束縛エネルギーが近い事、及び β -PbF₂ の最低励起子遷移は 7K において 5.7eV 付近に位置しており、この値は、LHP における最低励起子のエネルギーに近い事から [26, 27]、LHP を構成する Pb²⁺ イオンと HPO₄²⁻ イオンの有効イオン半径が同程度である事を示唆する。

LHP の結晶構造は第 1 章でも述べたとおり、HPO₄²⁻ イオンは *a* 軸及び *b* 軸方向には大きな鉛イオンによって 2、3 次元的な結合を分断される。この為、鉛イオンは強い閉じこめを受けていると考える事が出来る。

2 次元的な閉じ込めを受けた励起子の束縛エネルギーが 3 次元に比べ 4 倍大きくなる事は良く知られており、自然量子井戸を有する鉛ハロゲンペロブスカイト型半導体において実験的に確認されている [32]。例えば 3 次元的な PbI₆⁴⁻ 八面体をもつ (CH₃NH₃)₂PbI₃ では束縛エネルギーは 38meV であるが、PbI₆⁴⁻ 八面体の間にカウンターカチオンを導入した 2 次元的な K₂NiF₄ 構造を持つ (C₁₀H₂₁NH₃)₂PbI₄ では 320meV にもなる [33]。この物質では、Pb²⁺ は 8 コの沃素イオンの中心に位置している為、最低励起子状態は電荷移動型遷移であるが、(C₁₀H₂₁NH₃)₂PbI₄ と鉛イオン内遷移である LHP や鉛ハライドの束縛エネルギーは同程度である。よって LHP の Pb²⁺ イオンは強い閉じ込めを受けていると考えられる。

LHP においては *E*//*a* のみに *n*=2 のリュードベリ・シリーズが観測され、*E*//*c* にはそのような構造が観測されない。この理由として、図 1(a, b) に示すように *c* 軸方向には Pb²⁺ イオンと HPO₄²⁻ イオンが 2 次元的に交互に積層している為だと理解出来る。すなわち *c* 軸方向には比較的、励起子は動く事が出来る。

以上の事から、LHP では Pb²⁺ イオンは周りの同程度の有効イオン半径をもつ HPO₄²⁻ イオンの存在の為に、*a* 軸方向には強い閉じ込めを受けていると考える事が出来る。

LHP において 21.7eV、22.9eV にダブレット構造が観測された。それらの構造のエネルギー位置は自由 Pb²⁺ イオンの ³P₁ と ¹P₁ レベルに近い [27, 34, 35]。故に、その構造ピークは Pb²⁺ 5*d* → 6*p* 内殻励起子遷移に対応すると考えられる。LHP においては Al K_α 線を用いた室温での光電子分光の結果では、Pb²⁺ イオンの 5*d*_{3/2} と 5*d*_{5/2} レベルは、価電子帯を基準にそれぞれ ~22eV、~25eV に位置している。それより内殻励起子の束縛エネルギーは ~5.7eV(³P₁)、~7.3eV(¹P₁) と見積もれた。

4.3 励起子のアーバック則

多くの絶縁体に共通の経験則として吸収スペクトルの低エネルギー側は数桁にもわたり次式で表される指数関数型で減衰する事が見い出されている [36]。これをアーバック則という。

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(-\sigma \frac{E_0 - E}{k_B T}\right). \quad (17)$$

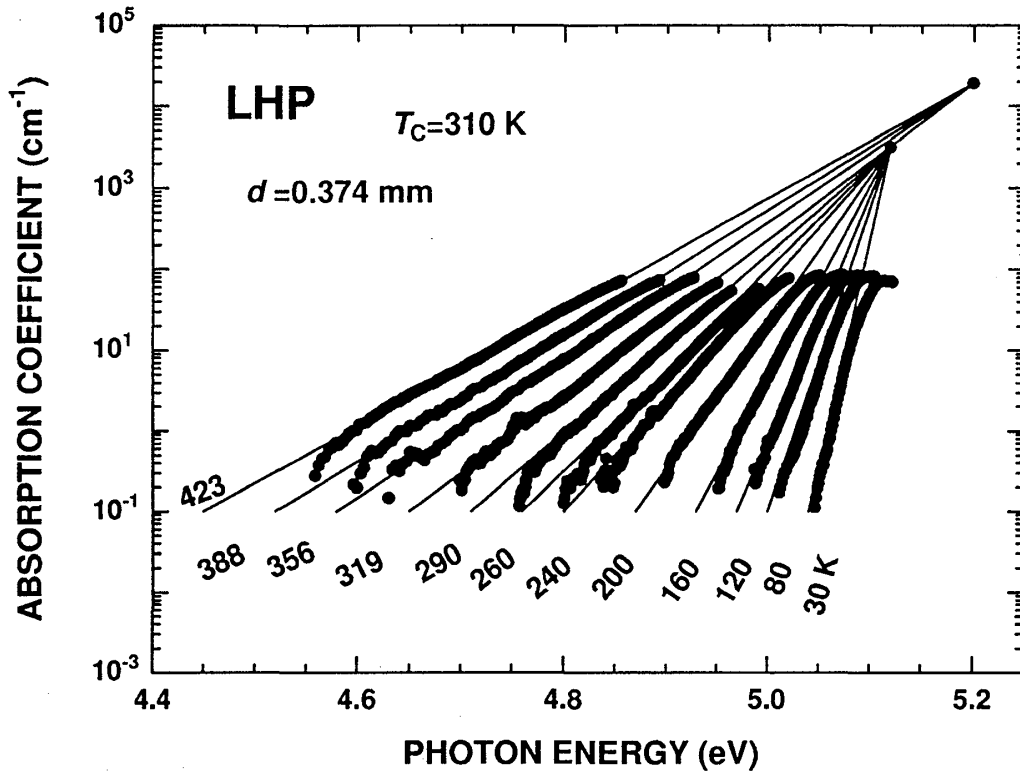


図 8: LHP の吸収スペクトルの温度変化 (黒丸)。実線は (17) 式でフィッティングした結果。ただし縦軸は対数表示してある。

ここで σ はスティーブネス係数、 E_0 は収束エネルギーである。(17) 式の温度依存性は励起子・フォノン相互作用による格子熱振動により系が乱れる為と解釈されている。この乱れにより各瞬間、各場所に捕らわれた励起子状態の統計分布がこの指数関数型の裾を形成する。このように揺らいだ格子歪みに瞬間的に捕らえられた励起子は、励起子の自己束縛と密接に関係する。

アーバック則が LHP において成り立つかどうか確認する為、図 3 の縦軸を対数表示した吸収スペクトルの温度変化を図 8 に示す。黒丸が実験で求めた α であり、直線は (17) 式を用いてフィッティングしたものである。図 8 から明らかなように T_C を境に異なる点 [$E_0=5.12\text{eV}$ (強誘電相)、 $E_0=5.20\text{eV}$ (常誘電相)] に収束する事が分かる。また 30K から 423K にわたる広範囲でアーバック則が成り立つ事がわかった。ここで重要な量は σ であり、この温度依存性を調べる事によって励起子とフォノンの相互作用についての情報を得る事が出来る。

図 9 に σ の温度依存性を示す。黒丸が (17) 式を用いて見積もった σ である。各温度における σ は 180K 以下において、

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{2k_B T}{\hbar \omega} \right) \tanh \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \quad (18)$$

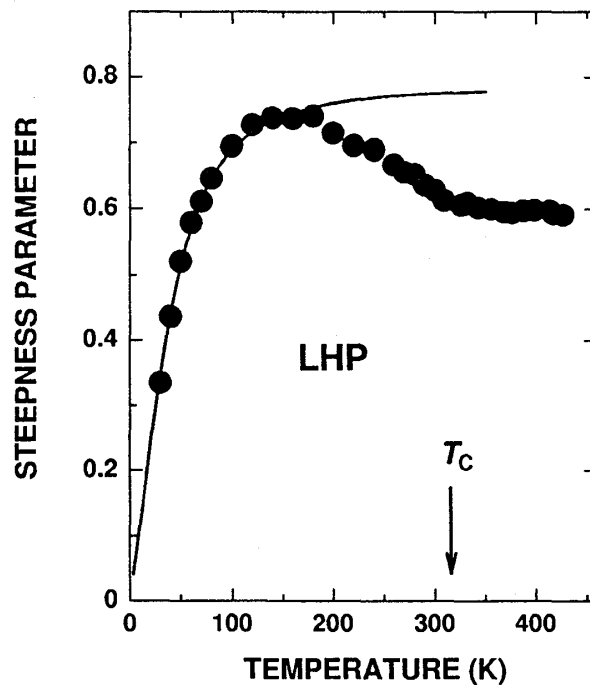


図 9: LHP のスティーブネス係数 σ の温度依存性 (黒丸)。実線は (18) 式でフィッティングした結果。

の式で良く再現出来る。ここで $\hbar\omega$ は励起子と相互作用する有効フォノンエネルギーである。フィッティングの結果 $\sigma_0=0.78$ 、 $\hbar\omega=12\text{meV}$ が得られた。吸収スペクトルから得られる σ_0 の値が臨界値より大か小かで、励起子が、自由または自己束縛状態であるかどうか判別する事が出来る [37, 38]。 $\sigma_0 \geq 1.0$ では励起子は自由励起子状態が安定であり、 $\sigma_0 \leq 1.0$ で自己束縛状態が安定であるとされている。このような事は実際、無機から有機にわたる多くの物質に当てはまる事が分かってきている [39]。よって $\sigma_0=0.78$ の値をもつ、LHP では励起子は自己束縛状態が安定であると結論される。

一方、180K 以上では σ は、(18) 式からずればはじめ減少し、最終的に T_C 以上の温度で一定値 0.60 をとる。このような σ の温度依存性は極めて異常である。他の絶縁体や半導体においては、実験で得られている σ は (18) 式で良く再現出来る [39, 40]。この事は 4.5 節において詳しく議論する。

4.4 励起子緩和

最低励起子吸収帯を光励起した場合、LHP 及び LHA 両物質ともに、2.9eV にストークスシフトの大きくブロードなガウス型の発光帯が観測された。また LHP の最低励起子状態は Pb^{2+} の $6s \rightarrow 6p$ 遷移に対応出来る事を示した。

PbCl_2 において最低励起子吸収帯を励起した場合、3.8eV にピークを持つ発光帯が観測さ

れる。これはUV発光と呼ばれている。UV発光の特徴がアルカリハライド中の孤立 Pb^{2+} 中心のUV発光の特徴に良く対応する事から、UV発光は Pb^{2+} イオンに局在した緩和状態からの自己束縛励起子発光であるとされている[41]⁴。また他の鉛ハライドにおいても同様のエネルギー位置に発光帯が現れる(PbBr_2 で3.3eV、 $\beta\text{-PbF}_2$ で3.98eV)[41]。最近の理解では、 Pb^{2+} イオンに局在した自己束縛励起子発光では鉛以外のイオンも緩和過程に重要な寄与がある事が指摘されている[42, 43, 44]。

LHPの2.9eV発光帯はアニオンであるリンをヒ素に置換しても同様のエネルギー位置及び半値幅を持って現れる。またアーバック則から得られた σ_0 は0.78の値を持ち、自己束縛状態が安定であると可能性が示唆されている。

以上から2.9eV発光帯は Pb^{2+} イオンに局在した緩和励起子からの自己束縛発光であると考え事が出来る。その発光帯の励起スペクトルが、最低励起子吸収帯で発光効率が高い事から、自己束縛励起子状態の始状態は 3P_1 の緩和状態であると同定出来る。

2.9eV発光帯の発光寿命の時定数は短寿命成分が $\tau_f=20\text{ns}$ 、長寿命成分が $\tau_s=176\text{ns}$ と見積もられた。この事は、LHPの自己束縛励起子はスピン1重項とスピン3重項状態が混在している事を示唆しており、鉛の存在による強いスピン・軌道相互作用の為に、本来禁制であるスピン3重項からの遷移が可能となったものであると考える事が出来る。2.9eV発光帯の受光位置を高エネルギー側にするに従い、短寿命成分の強度比が増大する事から、この発光帯はスピン1重項とスピン3重項状態の複合成分から成り立っている事がわかる。

以上からLHP、LHAにおける自己束縛励起子の格子緩和には Pb^{2+} イオンは重要な役割を持つと考える事が出来る。

2.9eV発光帯の積分強度は温度上昇に伴い100Kから消光しはじめ180K付近で急速に消光していくが、それ以上の温度における振る舞いは単一の熱活性過程では再現出来ない。また複合の熱活性過程を仮定しても実験結果を再現する事は出来なかった。可能性として180Kから新たな発光帯が出現する為によるポピュレーションの流出が挙げられるが、そのような発光帯は観測されなかった。

自己束縛励起子は強く周りの格子系と相互作用する為、温度上昇に伴って熱フォノンにより発光強度を弱めるが、そのような相互作用のみで実験結果に対して満足な説明を与える事は出来なかった。すなわち格子振動だけでなく、他の相互作用を考える必要がある。LHPの P_S は2次相転移を反映し T_C 以下で徐々に増大し、180K付近で飽和する事が知られている[10]。つまり発光強度が単一の熱活性過程で再現出来ない温度領域と P_S の変化が激しい温度域は一致している。この事は鉛イオンの自己束縛励起子が強誘電性と密接に関係している事を強く示唆している。

⁴ $\text{PbCl}_2\text{-Br}_2$ 混晶の系統的な発光・励起スペクトルの測定より、自己束縛励起子の格子緩和にはハロゲンイオンの寄与が無視出来ない事が指摘されている[42, 43, 44]。

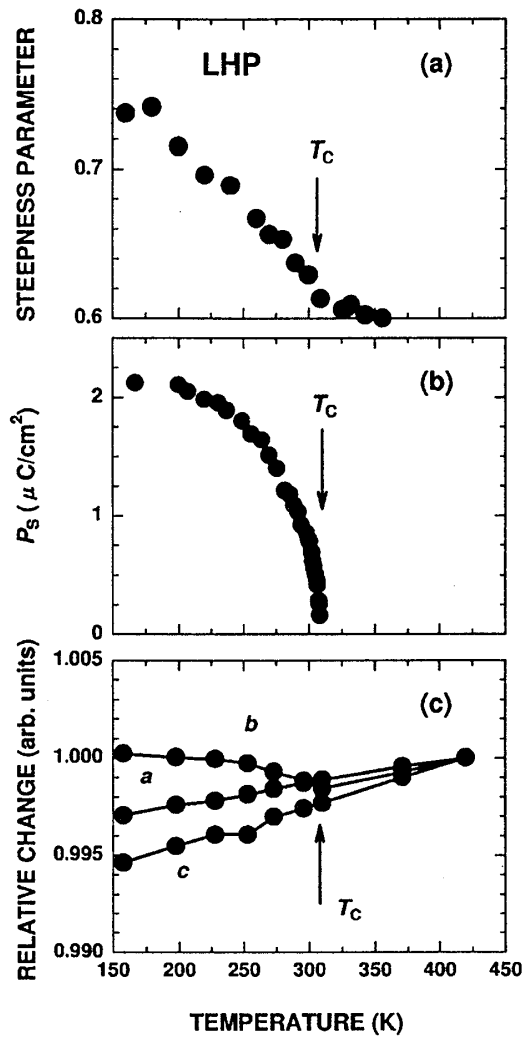


図 10: LHP の (a) スティープネス係数 σ 、(b) 自発分極 P_s [10]、(c) 格子定数 [45] の温度依存性。

4.5 光学応答からみた強誘電構造相転移

4.3 節に述べたとおり、 σ の温度依存性に注目すべき異常が現れた。180K 付近で σ は温度上昇とともに減少し T_c で一定となる。このような振る舞いは極めて異常である。上で述べたとおり、アーバック則が成り立つ理由として、励起子が格子熱振動により格子歪みに捕らえられる事が挙げられるが、低温相より高温相の方が σ が小さい事は、低温相の方が高温相より熱的に不安定である事を意味している。この事は $180\text{K} \leq T \leq T_c$ の温度域では、LHP においては他の絶縁体とは異なった状況が実現されていると考える事が出来る。すなわち熱的な格子振動以外のゆらぎの効果が励起子準位に対して有効に現れている事を示唆している。

P_s は 2 次相転移を反映し T_c より低温で徐々に増大し 180K 付近で飽和する事がわかっている [10]。 σ の温度依存性を、 P_s の温度依存性と比較したのが図 10(a)(b) である。図

物質名	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	β°
PbHPO ₄	4.65	6.63	5.76	97.2
PbHAsO ₄	5.82	6.74	4.84	95.3

表 3: 300K における LHP と LHA の格子定数 [47]。

10(a)(b) を見て明らかな通り、 σ の振る舞いは P_S と密接な関係がある事がわかる。LHP の最低励起子状態は Pb^{2+} イオン内遷移 (Pb^{2+} の $6s \rightarrow 6p$) に対応している。アーバック則に現れている指数関数的なエネルギーの裾は熱的な格子振動効果が鉛の s - p 励起子準位に混じり合う為に起こると考えられている。それが P_S の振る舞いに似ているという事は、 s - p 励起子準位を乱す効果が格子振動のみだけでなく P_S の変化に対しても敏感に応答している事を示している。 σ の異常な振る舞いは、鉛イオンの励起子状態の変化に依存するものであり、この結果は鉛イオンに局在した励起子状態の変化が強誘電構造相転移と密接に関係している事を強く示唆している。

図 10(c) に LHP の格子定数の温度依存性を示す [45]。ただし 420K の格子定数で規格化してある。 T_C 付近において b 軸が a 、 c 軸に比べ著しく変化している事がわかる。すなわち図 1(b) に示すように構造相転移が起こる時、 Pb^{2+} と HPO_4^{2-} の距離が著しく変化している。

以上、光学応答から見て鉛イオンに局在した励起子状態の変化が強誘電構造相転移と密接に関係している事、また構造的に見て Pb^{2+} と HPO_4^{2-} の距離が相転移近傍で変化している事から、LHP の相転移のタイプは従来考えられてきた「秩序・無秩序型」ではなく「変位型」であると考える事が出来る。

圧力をかけて原子間距離を変化させると、 T_C が変化する事は良く知られている [4]。LHP における T_C の圧力効果は格子定数の温度依存性と一致して b 軸に対して良く働く [46]。また秩序・無秩序型では $dT_C/dP > 0$ 、変位型では $dT_C/dP < 0$ の経験則があるが [4]、LHP の圧力効果の測定結果は変位型を示唆している ($dT_C/dP \sim -1.5\text{K/GPa}$) [46]。

次に化学的圧力の観点から LHP の格子定数の変化を見てみる。表 3 に 300K に LHP と LHA の格子定数を示す [47]。リンをヒ素に置換する事によって、 a 軸は 25 パーセント増大し、 b 軸は 1 パーセント増大、 c 軸は 16 パーセント減少するのがわかる。伴に単斜晶である LHP と LHA の T_C はそれぞれ 310K、312K であり、リンをヒ素に置換する事により、高々 1 パーセントの T_C の増大を示すだけである。表 3 を見る限り、リンをヒ素に置換する事で a 軸が顕著に増大するのがわかる。 a 軸が変化するという事は、水素結合におけるプロトンの安定化位置も変化しているはずであり、それに比べ T_C が顕著に増大しないのは、プロトンの安定化位置が構造相転移に重要な役割を担っているわけではない事が示唆される。

以上、光学応答や結晶構造の実験結果をみると LHP の相転移のタイプは「変位型」とみた方が妥当であると結論出来る。この結果は LHP の相転移のタイプが「秩序・無秩序

型」であるとする従来の描像と相反する。

光学応答からみて価電子帯が Pb^{2+} イオンによって構成されていると結論づけたが、LHP や LHA の最低励起子状態には HPO_4^{2-} イオンの波動関数も混じっているはずである。この事を確認する為、バンド計算によって価電子帯及び伝導帯の電子構造を推察する必要がある。また構造的な観点でいえば、 PO_4 イオンからみた周りのイオンとの原子間距離、鉛イオン間の距離等が温度、圧力によってどのように変化するのか、詳細な実験が強く望まれる。また LHP が「変位型」であるとするならば、重水素置換による大きな同位元素効果に対しては全く説明出来ない。変位型の相転移ならば高々 T_C の増大は数十 K であろう。この点に関する知見を得る為、LHP の重水素置換物質 PbDPO_4 の光学測定を準備中である。

以上、実験的な観点から考察を行ったが、この系の特異な σ 依存性が野場と萱沼によって理論的に説明されている事を最後に付記しておく [48]。

大阪府立大学工学部数理工学科の野場賢一助手と萱沼洋輔教授は、プロトンによって局所的な電場が誘起され、そのサイトでシュタルク効果によってエネルギーが下がり、プロトンの安定化位置の影響がアーバック則に現れていると考え、鉛の励起子とプロトンの内部自由度を取り入れた、3次元タイトバインディングモデルを用い吸収スペクトルの数値計算を行い実験結果を再現する事に成功している [48]。

5. 結論

- (I) PbHPO_4 (LHP)、 PbHAsO_4 (LHA) の最低エネルギー励起子の電子状態は、 Pb^{2+} イオンに局在した波動関数を持つ。その結果、両物質の価電子帯は主に Pb^{2+} イオンから成る。
- (II) LHP、LHA の励起子吸収帯を励起した場合に観測される発光帯の始状態は、スピン一重項、三重項からなり、この起源は Pb^{2+} イオン内に局在した自己束縛励起子の再結合発光である。
- (III) LHP はアーバック則が良く成り立ち、 T_C をはさみ、常誘電相と強誘電相で異なる点に収束する。また温度変化に対する直接励起子吸収帯の低エネルギー側の指数関数的な減少は、自発分極の減少と伴に起きる。
- (IV) LHP の構造相転移においては、プロトンの安定化位置の変化が重要であるとされてきたが、(I、II) より価電子帯は鉛イオンで主に構成されている事。(III) より直接励起子帯の裾の変化が自発分極の変化に対し生じる事から光学応答からみれば構造相転移には鉛イオンが決定的な寄与をすると結論出来る。すなわち従来考えられてきた LHP の相転移のタイプは、プロトンの移動による「秩序・無秩序型」ではなく鉛イオンの「変位型」である。

謝辞

大学院二年間を通し御指導して頂きました大阪電気通信大学工学部電子材料工学科教授、大野宣人先生に厚く御礼申し上げます。

本研究で使用した PbHPO_4 、 PbHAsO_4 単結晶は、静岡理工科大学理工学部物質科学科教授、出口潔先生から快く提供して頂いたものであります。出口先生には、誘電体の諸性質を丁寧に教授して頂きました。ここに感謝します。

本研究の初期の段階から大阪府立大学工学部数理工学科教授、萱沼洋輔先生、同研究室の野場賢一助手には、理論的な立場から有意義な議論をして頂きました。ここに感謝します。

分子科学研究所 UVSOR 施設助教授、鎌田雅夫先生をはじめ UVSOR 施設のスタッフの方々の日々絶え間ない努力により、我々ユーザーが定期的に放射光実験を行える事は感謝に絶えません。実験遂行にあたり、蓮本正美氏に技術的支援をお願いしました。

京都教育大学教育学部物理学科教授、橋本哲先生には、エキシマレーザー、分光器を快くお貸しいただいただけでなく、光物性全般について貴重なお話をして頂きました。

発光寿命の測定では大阪大学大学院理学研究科物理学専攻の大学院生、市村暢子氏に、光電子分光の測定では理学電機の辻優司氏に御協力して頂きました。

本論文には述べませんでしたが、通商産業省工業技術院大阪工業技術研究所エネルギー変換材料部の松原一郎先生には、AC 比熱測定装置を快くお貸し頂いただけでなく、多くの励ましを頂きました。

論文草稿を詳しく読んで頂き、示唆に富むコメントを頂いた大阪電気通信大学工学部電子材料工学科助教授、阿久津典子先生、榎本博行先生に御礼申し上げます。

名前は挙げませんが、学会、研究会等を通じて多くの先生方、院生から多くの御意見、御批判を頂いた事に感謝しております。

二年間の修士課程在学中に中西奨学会から、給付奨学金を受けました。深くお礼申し上げます。

最後になりましたが、大学四年間、修士課程二年間を暖かく見守ってくれた両親に感謝致します。

参考文献

- [1] F. Jona and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals* (Dover, New York, 1993), 63.
- [2] P. G. de Gennes, *Solid State Commun.* **1** (1963), 132.
- [3] R. J. Nelmes, W. F. Kuhs, C. J. Howard, J. E. Tibballs and T. W. Ryan, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18** (1985), L1023.

- [4] 徳永正晴, 遠藤将一, 疋田朋幸, 守友浩, 誘電体シンポジウム: 超高压化での水素結合型物質の相転移, 1998 年秋の分科会, 日本物理学会講演概要集, 第 2 分冊 (1998), 144.
- [5] Y. Tominaga, H. Urabe and M. Tokunaga, *Solid State Commun.* **48** (1983), 265.
- [6] G. A. Samara, *Phys. Rev. Lett.* **27** (1971), 103.
- [7] S. Endo, T. Chino, S. Tsuboi and K. Kato, *Nature (London)* **340** (1989), 452.
- [8] F. Ermark, B. Topic, U. Haeberlen and R. Blinc, *J. Phys.: Condens. Matter* **1** (1989), 5489.
- [9] U. T. Höchli, *Ferroelectrics* **35** (1981), 17.
- [10] T. J. Negran, A. M. Glass, C. S. Brickenkamp, R. D. Rosenstein, R. K. Osterheld and R. Susott, *Ferroelectrics* **6** (1974), 179.
- [11] D. J. Lockwood, N. Ohno, R. J. Nelmes and H. Arend, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18** (1985), L559.
- [12] K. Deguchi and E. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57** (1988), 413.
- [13] K. Deguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996), 4076.
- [14] S. Shin, M. Ishigame, K. Deguchi and E. Nakamura, *Solid State Commun.* **7** (1988), 749.
- [15] S. Shin, Y. Tezuka, M. Ishigame, K. Deguchi and E. Nakamura, *Phys. Rev. B* **41** (1990), 10155.
- [16] Z. Lu, T. Yagi, A. Sakai, K. Deguchi and E. Nakamura, *Ferroelectrics* **135** (1992), 249.
- [17] M. I. McMahon, R. J. Nelmes, W. F. Kuhs, R. Dorwarth, R. O. Piltz and Z. Tun, *Nature (London)* **348** (1990), 317.
- [18] 豊沢豊, 日本物理学会誌 **51** (1996), 75 ; 固体物理別冊特集号, 電子励起による非平衡ダイナミクス (1993).
- [19] UVSOR 施設ガイドブック (分子科学研究所 UVSOR, 1997).
- [20] A. Keens and H. Happ, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21** (1988), 1661.
- [21] L. E. Bausá, C. Prieto, J. Garcia-Solé, J. A. Gonzalo and H. Arend, *Solid State Commun.* **61** (1987), 615.
- [22] S. Saito, K. Wada and R. Onaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **37** (1974), 320.

- [23] S. Saito and R. Onaka, *Ferroelectrics* **21** (1978), 553.
- [24] S. Matsumoto, M. Fujisawa and S. Suga, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **79** (1996), 51.
- [25] S. V. Nistor, E. Goovaerts and D. Schoemaker, *Phys. Rev. B* **48** (1993), 9575.
- [26] M. Fujita, M. Itoh, H. Nakagawa, M. Kitaura and D. L. Alov, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998), 3320.
- [27] J. H. Beaumont, A. J. Bourdillon and J. Bordas, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10** (1977), 761.
- [28] R. J. Elliott, *Phys. Rev.* **105** (1957), 1384.
- [29] R. S. Knox, *Theory of Exciton*, Solid State Phys. Suppl. **5**, Eds. F. Seitz and D. Turnbull (Academic, New York, 1963).
- [30] M. Ueta, H. Kanzaki, K. Kobayashi, Y. Toyozawa and E. Hanamura, *Excitonic Processes in Solids*, Springer Series in Solid-State Sciences 60 (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1986).
- [31] 北浦守, 光物性研究会論文集'98 (1998), 255.
- [32] M. Hirasawa, T. Ishihara and T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994), 3870.
- [33] T. Ishihara, J. Takahashi and T. Goto, *Phys. Rev. B* **42** (1990), 11099.
- [34] M. Fujita, H. Nakagawa, K. Fukui, H. Matsumoto, T. Miyanaga and M. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60** (1991), 4393.
- [35] T. Hayashi, K. Toyoda and M. Itoh, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57** (1988), 1861.
- [36] F. Urbach, *Phys. Rev.* **92** (1953), 1324.
- [37] H. Sumi and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **31** (1971), 342.
- [38] M. Schreiber and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51** (1982), 1544.
- [39] K. S. Song and R. T. Whilliams, *Self-Trapped Excitons* (2nd Edition), Springer Series in Solid-State Sciences 105 (Springer-Verlag, Tokyo, 1996).
- [40] J. Takeda, T. Ishihara and T. Goto, *Solid State Commun.* **56** (1985), 101.
- [41] A. J. H. Eijkelenkamp, *J. Lumin.* **15** (1977), 217.
- [42] 北浦守, 福井大学学位論文 (1997).

- [43] M. Kitaura and H. Nakagawa, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **79** (1996), 171.
- [44] M. Kitaura and H. Nakagawa, J. Lumin. **72-74** (1997), 883.
- [45] J. Horváth, J. Appl. Crystallogr. **16** (1983), 623.
- [46] A. Katrusiak and R. J. Nelmes, J. Phys.: Condens. Matter **1** (1989), 10165.
- [47] H. Arend, R. Blinc and A. Kandusar, Ferroelectrics **13** (1976), 511.
- [48] 野場賢一, 萱沼洋輔, 1998 年秋の分科会, 日本物理学会講演概要集, 第 2 分冊 (1998), 237 ; 野場賢一, 萱沼洋輔, 光物性研究会論文集'98 (1998), 193 ; Phys. Rev. B **60** (1999), 4418 ; 野場賢一, 大阪府立大学学位論文 (1999).