

ゼロ次元水素結合系のダイナミクス

—— $K_3D_xH_{1-x}(SO_4)_2$ のラマン散乱——

北海道大学電子科学研究所 笠原 勝・ポーカウ・八木駿郎

§1 はじめに

強誘電体相転移を示す物質で水素結合を持つものは多い。その中でも水素を重水素に置換すると相転移温度が大きく上昇する同位元素効果は、強誘電体相転移における興味ある問題であり、 KH_2PO_4 ($T_c=123$ K) \rightarrow KD_2PO_4 ($T_c=213$ K) など沢山の例が知られている。この問題に対して約35年前に Binc によりトンネルモデルが¹⁾、15年ほど以前に市川により幾何学的同位元素効果モデルが提案されている²⁾。しかし、未だに完全な解決に至っていないと思われる。

ここ7,8年ほど水素結合と相転移の関係を明らかにする研究対象として、ダイマーからなるイオン結晶が取り上げられてきた。この研究では水素結合を含むダイマー $(SO_4)\cdots H$ (or D) $\cdots (SO_4)$ が問題となる。これらの結晶は市川により“ゼロ次元水素結合系”と名付けられたように、水素結合がダイマー内に存在するのみで結晶全体にネットワークを形成していない。したがって、 KH_2PO_4 (KDP) におけるような ice rule を考える必要がなく*)、結晶全体にわたる水素結合間の相互作用が小さいことを意味する。この場合相転移は水素結合の局所的な性質を反映していると考えられ、問題が大幅に単純になる。

ゼロ次元系の代表として $K_3H(SO_4)_2$ (TKHS) およびその重水素化塩 (TKDS) の結晶構造が野田ら^{3,4)}により詳細に調べられている。これら静的性質および相転移との関連については野田による興味ある解説⁵⁾を参照してほしい。しかしながら、動的性質に関してはまだ手つかずの状態である。われわれは、ゼロ次元系では水素結合が孤立

している特長を生かし、TKDSにおける硫酸イオンの内部振動モードのラマン・スペクトルをプローブとして重水素の運動を調べた。さらに研究を TKHS-TKDS 混晶系へと拡張した。TKDSの相転移点(反強誘電的)は約84 Kにあり、DをHで置換した混晶系ではHの増加と共に転移点は単調に低下して $K_3D_{0.3}H_{0.7}(SO_4)_2$ では0 Kに達する⁶⁾。当初、相転移に与かる相互作用を単にコントロールする目的で水素置換を行ったのであるが、研究が進むうちに水素と結合する硫酸イオンと重水素と結合する硫酸イオンの信号を別々に観測することができ、水素結合間の相互作用の重要性を示唆する現象を見いだした。

以下 §2 ではラマン・スペクトル解析に用いる motional narrowing theory⁷⁾を、§3 では主に混晶系の測定結果、§4 では相転移の機構について記述する。

§2 Motional narrowing theory

水素結合中の重水素に対し2個の SO_4^{2-} から構成されるダイマーの酸素間に二極小ポテンシャルを考える。(今 TKDS を想定しているので重水素としたが、二極小ポテンシャル中を運動している限り水素に対しても同様のモデルが適用できる。) 重水素は熱的励起によってポテンシャルの二つの極小間を確率的に運動しており、その位置交換に関する特性時間を τ_c とする。われわれは今ダイマーの一方の硫酸イオンを観測していると

*1) 水素結合を介しての分子間のつながりを規定する氷のルールの例は文献5)にある。

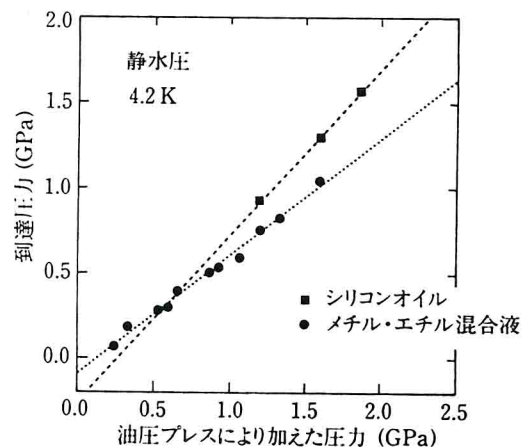
に、50 T に及ぶ強磁場を発生できる時間内(1 ms 程度)での光学測定で問題となる光強度の点で大変有利である。また、試料空間内に超小型の直角プリズム(1×1×1 mm)を配置することにより、光の進行方向と磁場が垂直なフォークト配置での測定も可能であり(第3図)、既に測定に成功している。第三に、圧力の調整が容易である点が挙げられる。これは、テフロンセル内のピストンを押す油圧プレスの圧力と、実際に試料空間で実現される圧力がほぼ線形の関係にあるためである。

§3 使用方法

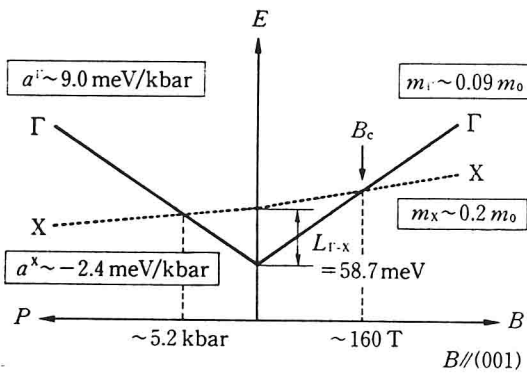
高圧発生時は、テフロンセルが軸方向に圧縮、変形されるため、試料の大きさの上限は、直径2φ、厚さ1 mm 程度である。このテフロンセルの片側を直径3φ、厚さ1 mm のサファイアの円盤で密閉し、その中に圧力媒体であるアルコール混合液と試料、圧力モニター用のルビー粉末を入れ、さらにもう片側を同じサファイアの円盤で密閉する。この時点でテフロンセル内に気泡が入っていないか、試料、ルビーが意図した位置に納まっているか、容易に確認することができる。次にこのテフロンセルを本体内に焼きばめされた内径4φのジルコニア製パイプの中に挿入する。このとき注意しなければならないのは、挿入時にセルを押すことによって、気泡が入ってしまうことである。そこでわれわれは、本体をあらかじめ圧力媒体として用いているメチルアルコール・エチルアルコール混合液中に沈めておき、液体中で、テフロンセル、ピストンなどの挿入を行っている。また面で接するピストンとサファイア円盤は、鏡面研磨し、ゴミなどが混入しないように注意する必要がある。次に本体の両端を締め金具で仮締めする。最初に光の入射側を締め、その後で、反対側から超硬材料で作られた直径7φ、厚さ2 mm の円盤を入れ、締め金具で、締め上げる。この締め金具には中央に4φの穴が空いており、超硬材の丸棒をさし込み、油圧プレスで、先に入れた超硬材の円盤を介して、ピストンを押し加圧する。この圧力セルはDAC と比べ、圧力を発生する空間の断面積が格段に大きいため、1 GPa 程度の高

圧をネジ締めだけで発生させることはできない。そこで、油圧プレスで丸棒を押し、加圧したのち、本体内のピストンを固定するために締め金具で止めて、油圧プレスの圧力を解放し、高圧を保持する。

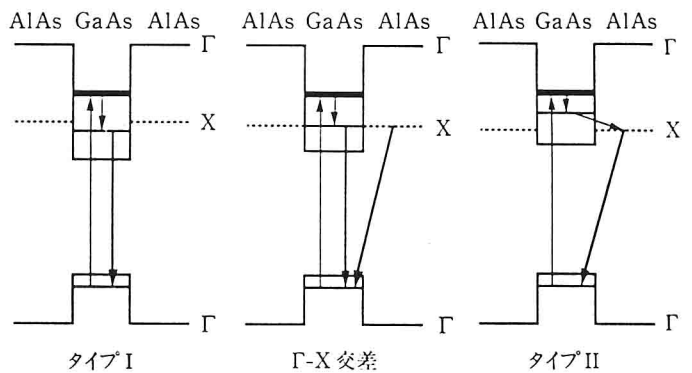
高圧がかけられた状態でのテフロンセル内の試料の様子は、実体顕微鏡によりファイバー用の穴から観察することができる。こうして高圧をかけた圧力セルを液体ヘリウム中で使用する場合、金属に比べてテフロンや圧力媒体の熱膨張係数が大きいために、室温よりも圧力が下がってしまう。しかし、約1 GPa までは到達圧力と油圧プレスの圧力がほぼ線形の関係にあり、かなりの精度で任意の圧力に調整することができる(第4図)。またテフロンセルの大きな弾性のために、一度高圧をかけた後減圧することも容易にでき、加圧と減圧を繰り返しても圧力の再現性が良く、このあたりも減圧時に圧力媒体が抜ける危険性の高いDAC と大きく異なるところである。この圧力セルを、中に光ファイバーを通してあるステンレスパイプで作られたホルダーの先端に固定し、パルスマグネット内の二重管の中に挿入する。ホルダー内のファイバーはクライオスタットの外側で、二分岐型の光ファイバーの収束側と接続される。そして、分岐側の一方のファイバーに励起光を入射し、もう一方の分岐側ファイバーから出てきた発光を分光器に入射することによって、発光スペ



第4図 室温で油圧プレスにより加えた圧力と、4.2 K での到達圧力の関係。丸い点は圧力媒体にメチル・エチル混合液を用いた場合で、四角い点はシリコンオイルを用いた場合である。



第5図 (GaAs)₁₄/(AlAs)₆ 伝導帯の下端であるΓ点とX点の磁場・圧力依存性。



第6図 (GaAs)₁₄/(AlAs)₆ のバンドラインナップとΓ-X 交差。

クトルの測定ができる。この方法では発光成分の他にレーザー光の一部がファイバー端面および試料表面で反射されて出てくるため、分光器の手前で短波長カットフィルターを入れる必要がある。

次に実際にこの圧力セルを用いて行った、GaAs/AlAs 系半導体超格子の強磁場・高圧・低温下における発光スペクトルの測定を紹介しよう。

§4 測定例

4.1 GaAs/AlAs 短周期超格子の高圧下磁場誘起タイプ I-タイプ II 転移

GaAs/AlAs 超格子は長周期の場合、電子・正孔ともに GaAs 層に局在したタイプ I 超格子であるが、周期を短くしていくと量子閉じこめの効果で伝導帯の下端である GaAs 層の Γ 点のエネルギーが AlAs 層の X 点に対して相対的に高くなり、短周期の超格子では伝導帯の下端は AlAs 層の X 点となっているものがある⁹⁾。このとき電子は AlAs 層の X 点、正孔は GaAs 層の Γ 点という、実空間、波数空間ともに間接型の半導体となる。Γ 点のエネルギーと X 点のエネルギーが比較的小さなタイプ I 超格子の場合、積層方向に磁場を加えると、Γ 点のサイクロトロン質量が X 点のサイクロトロン質量に比べて小さいことから、磁場によるエネルギーシフトが Γ 点の方が大きくなり、ある磁場で Γ 点のエネルギーと X 点のエネルギーが交差し(Γ-X 交差)、磁場誘起のタイプ I-タイプ II 転移が起こることが期待される。またこの超格子に静水圧を加えた場合には、Γ 点

と X 点の圧力係数が逆符号であるために⁹⁾、ある圧力において圧力誘起タイプ I-タイプ II 転移が実現される。すなわち、磁場と圧力という 2 つの環境を操作することによって、遷移型を自在にコントロールできることになる。

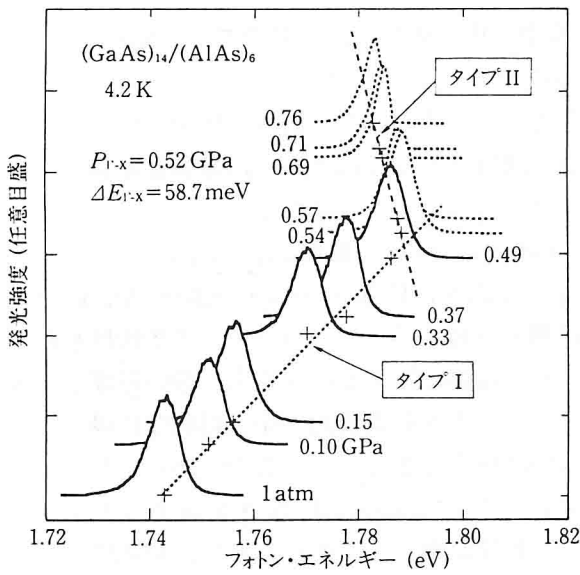
(GaAs)₁₄/(AlAs)₆ 短周期超格子はタイプ I の半導体であり、Γ-X エネルギー差が大きいため磁場のみによるタイプ I-タイプ II 転移を起こすためには約 160 T という非常に強い磁場を必要とする。つまり非破壊的に発生可能な磁場ではこの転移は観測できない。そこで、あらかじめ圧力を加えることによって Γ-X エネルギー差を小さくし、転移磁場を低くすることで、非破壊的に発生可能な磁場下での精密なタイプ I-タイプ II 転移の測定が可能になる。また、強磁場、高圧という新たな状態での、タイプ I-タイプ II 転移の観測は、それ自体おおいに興味をもたれる。第5図は伝導帯の下端である Γ 点と X 点の磁場・圧力依存性を模式的に示したものである。また第6図にタイプ I-タイプ II 転移の様子をバンドラインナップを用いて示している。図中の矢印は光の吸収・発光を意味している。強磁場・高圧・低温下でのタイプ I-タイプ II 転移の様子を調べるために、40 T を超える強磁場と、約 1 GPa に及ぶ高圧(静水圧)下における励起子発光スペクトルの測定を行った。励起光源にはアルゴンイオンレーザー(514.5 nm)を用い、Optical Multichannel Analyzer (OMA) で検出した。磁場の発生はパルスマグネットを用い、幅約 12 ms のパルス磁場の頂上 1 ms の間だけスペクトルを検出することにより、

誤差±1.5%以内の均一な磁場下での測定を行った。測定温度は4.2 Kである。

4.2 高圧・低温下における発光スペクトル

大気圧から0.76 GPaまでの静水圧下での4.2 Kにおける $(\text{GaAs})_{14}/(\text{AlAs})_6$ 短周期超格子の発光スペクトルの圧力依存性を第7図に示す。大気圧下ではGaAs層の Γ 点にある電子・正孔の形成する励起子準位からの発光が1.743 eVの所に観測される。次第に圧力を加えていくと、 Γ 点の正の圧力依存性を反映して、発光ピークは高エ

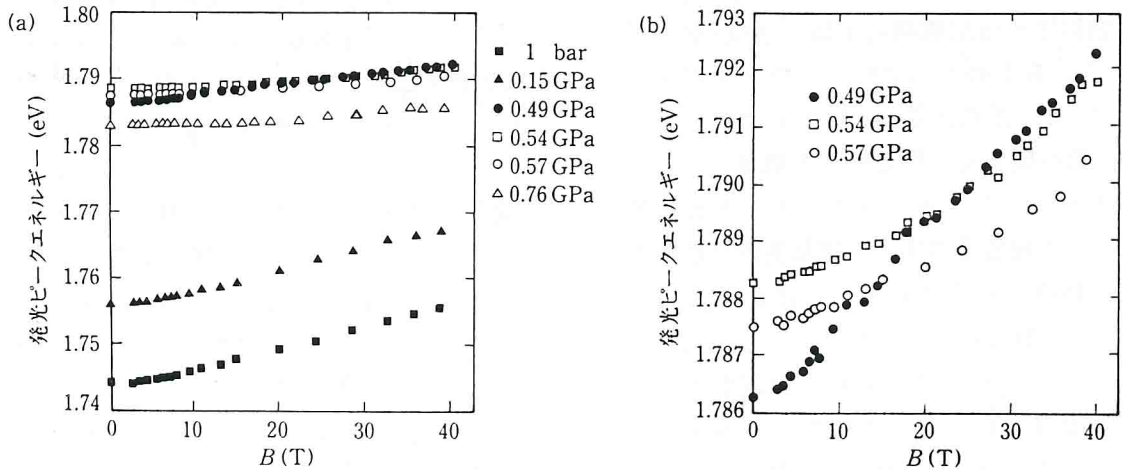
ネルギー側へ直線的にシフトし、0.52 GPaより高圧側では今度はX点の負の圧力依存性を反映して、発光ピークは低エネルギー側へ直線的にシフトする。すなわち0.52 GPaの圧力で Γ -X交差が起きることにより、それまでのタイプIからの発光が、AlAs層のX点の電子と、GaAs層の Γ 点の正孔の形成する励起子準位からの発光、すなわちタイプIIからの発光へと移り変わっている。これが、圧力誘起タイプI-タイプII転移である。また、発光スペクトルの圧力依存性から求めた、零磁場・大気圧下における Γ -Xエネルギー差は約58.7 meVであった。



第7図 $(\text{GaAs})_{14}/(\text{AlAs})_6$ の発光スペクトルの圧力依存性。0.52 GPa付近でタイプIからタイプIIに転移している。

4.3 強磁場・高圧・低温下における発光スペクトル

0.76 GPaまでの圧力と40 Tに及ぶ強磁場下での4.2 Kにおける $(\text{GaAs})_{14}/(\text{AlAs})_6$ 短周期超格子の発光ピークエネルギーの磁場依存性を第8図(a), (b)に示す。第8図(b)は高圧下における磁場誘起タイプI-タイプII転移が起きている領域の拡大図である。これによると、0.54 GPaよりも低圧側では Γ 点の軽いサイクロトロン質量を反映した大きな反磁性シフトを示し、それよりも高圧側ではX点の重いサイクロトロン質量による小さな反磁性シフトに変わっている。第9図に磁場誘起タイプI-タイプII転移が起きている0.49 GPaにおける磁気発光スペクトルを示す。転移磁場である20 T付近から磁場が強くなるに



第8図 (a) $(\text{GaAs})_{14}/(\text{AlAs})_6$ の発光ピークエネルギーの圧力依存性。(b) タイプI-タイプII転移が起きている圧力領域の拡大図。

しよう。水素結合が孤立しているということは、重水素の運動に応じて注目している硫酸イオンが SO_4^{2-} から DSO_4^- へ、あるいは逆の変化をすることを意味する。ここに孤立水素結合系の特徴が現れている。たとえば、 KH_2PO_4 のように磷酸イオン間に水素結合のネットワークがあると、大部分の磷酸イオンは水素の運動に関わらず常に H_2PO_4^- として存在し、磷酸イオンの状態が水素の運動に応じて変化することがない。さて TKDS の場合、重水素の τ_c で特徴づけられる運動に対応して内部モード振動数が SO_4^{2-} の振動数 $\omega(\text{SO}_4^{2-})$ から DSO_4^- の振動数 $\omega(\text{DSO}_4^-)$ に、あるいは逆に変化する。後述するように、 τ_c がある程度短い場合一本のスペクトル線が $\omega_0 = [\omega(\text{SO}_4^{2-}) + \omega(\text{DSO}_4^-)]/2$ に観測され、その幅は τ_c に依存する、というのが磁気共鳴の分野においてよく知られた概念である motional narrowing theory^{7,8)} を応用した結論である。これに対し、“片方の硫酸イオンが SO_4^{2-} であればもう片方は DSO_4^- であるから、水素の運動の早さに関わらず常に二本観測されるはずである”あるいは“ラマン過程はごく早い現象であるから、どの瞬間をとっても二本の線が見えるはずである”などの疑問が聞かれる。これらの疑問に対しては、“運動による線幅の先鋭化”を考え以下のように説明できる。

周波数差を $2\delta = \omega(\text{SO}_4^{2-}) - \omega(\text{DSO}_4^-)$ と定義し、周波数の基準点を上記の ω_0 とする。 $\omega_0 + \delta$, $\omega_0 - \delta$ の状態間を飛び移っている振動子の振幅の時間的揺らぎの相関関数をそれぞれ $G_1(t)$, $G_2(t)$ とすると、系全体の相関関数 $G(t)$ は、

$$G = G_1 + G_2 \quad (1)$$

で与えられ、 $G_1(t)$, $G_2(t)$ の時間変化は

$$dG_1/dt = (i\delta - 1/\tau_c)G_1 + (1/\tau_c)G_2 \quad (2)$$

$$dG_2/dt = (1/\tau_c)G_1 + (-i\delta - 1/\tau_c)G_2 \quad (3)$$

と表わされる⁷⁾。 $G_1(t)$, $G_2(t)$ の係数からできる行列式を対角化し、解を求めると $G(t)$ は $\tau_c \delta < 1$ に対して

$$G(t) = \frac{1}{2} \exp(-t/\tau_c) [\exp(\lambda_+ t/\tau_c) + \exp(\lambda_- t/\tau_c)] \quad (4)$$

となり、ここで

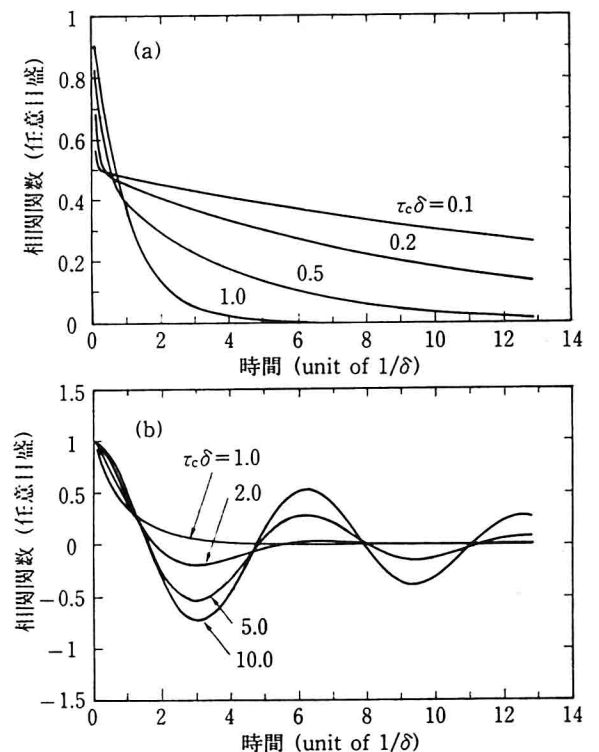
$$\lambda_{\pm} = \pm \sqrt{1 - (\tau_c \delta)^2} \quad (5)$$

である。一方、 $\tau_c \delta > 1$ に対しては

$$G(t) = \exp(-t/\tau_c) \cos(\sqrt{(\tau_c \delta)^2 - 1} \cdot t/\tau_c) \quad (6)$$

と与えられる。各々の場合について数値計算結果を第1図(a), (b)に示す。この結果のフーリエ変換が、周波数ドメインのスペクトルを表わすことを考慮すると、 $\tau_c \delta < 1$ の場合一本の線が ω_0 に観測され、その線幅は τ_c が長くなるに従い広がる様子がわかる。さらに $\tau_c \delta > 1$ の範囲では、 $\pm \delta$ に観測される二本の線幅が τ_c が長くなるとともにシャープになる。

言葉をかえていえば、重水素の運動につれて変化する局所場の揺らぎが、 SO_4^{2-} の振動数の揺らぎ $\pm \delta$ を決めていた。局所場の揺らぎが早ければそれは平均化され δ はゼロとなり、 ω_0 の位置に鋭い共鳴線が観測される。揺らぎがやや遅くなると平均化が不完全になり、線幅の増大が始まる。



第1図 二つの振動数、 $\omega_0 + \delta$, $\omega_0 - \delta$ 、間を特性時間 τ_c で揺らいでいる振動子の振幅の時間相関関数、(a) $\tau_c \delta < 1$ 、(b) $\tau_c \delta > 1$ 。ここで 2δ は SO_4^{2-} と HSO_4^- の振動数差を 0 K へ外挿した値である。振動数の原点を ω_0 としている。横軸の単位は $1/\delta$ 。

揺らぎが十分遅い場合、 SO_4^{2-} の振動数は揺らいでいる局所場に対応した値 $\omega_0 \pm \delta$ と確定でき、揺らぎが遅くなると共に系の乱れが減少するので線幅は鋭くなる^{7,8)}。

このことから重水素が関係している TKDS の相転移でのラマン・スペクトルは、定性的には以下のようになるはずである。高温側の常誘電相では $\tau_c \delta < 1$ が成立していると考えられるので、一本のシャープな線が観測される。温度が相転移点に近づくと共に線幅が増大し、更に転移点近傍では $\tau_c \delta > 1$ が成立するほど τ_c が長くなり、二本の線が $\omega_0 \pm \delta$ に観測される温度領域があるはずである。現実には $\tau_c \delta > 1$ は相転移点のごく近傍でなければ成立せず、強誘電的相転移においても常誘電相で二本の線を観測できるのは、 T_c 近くでの発散がある温度領域に限られると思われる。TKDS は反強誘電相転移を示すので T_c においても τ_c は発散せず、その結果として高温から T_c まで一本の線が観測されることになる。転移点以下では、温度降下と共に再び τ_c が短くなり、 $\tau_c \delta < 1$ が成立するので一本の線が観測される。後で見ると常誘電相で一本の線が T_c 以下で二本に分離するのは、ダイマーの二つの硫酸イオンが結晶学的に非等価になることによるためであり、 τ_c が長くなったためではないことに注意しておく。

以後常誘電相での τ_c を取り扱う。 $\tau_c \delta < 1$ の場合、ラマン・スペクトル線形は

$$I(\omega) \propto \frac{\tau_c \delta^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\tau_c \delta^2 / 2)^2} \quad (7)$$

と表わされ⁷⁾、そのスペクトル幅 Δ は $\tau_c \delta^2 / 2$ で与えられる。したがって、スペクトル幅から特性時間が

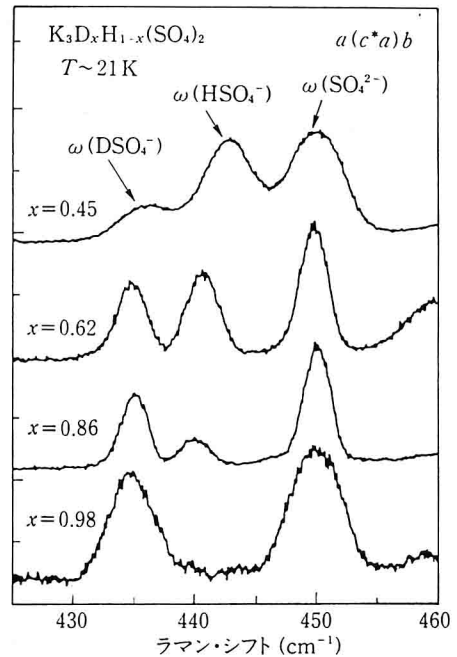
$$\tau_c = 2\Delta / \delta^2 \quad (8)$$

と求まる。

§3 実験および結果

3.1 実験

混晶単結晶試料 $\text{K}_3\text{D}_x\text{H}_{1-x}(\text{SO}_4)_2$ を蒸発法により育成した⁹⁾。重水素濃度 x はラマン散乱から相転移温度 T_c を求め、守友らによる相図を参照し



第2図 21 K で測った ν_2 モードのスペクトルの重水素濃度依存性¹⁰⁾。 $x=0.98$ では DSO_4^- と SO_4^{2-} の line だけが見える。

て決定した⁶⁾。温度は He ガス循環型冷凍機および温度コントローラーによって ± 0.1 K 以内の安定度で制御した。硫酸イオンの site symmetry は結晶中で C_1 であるから^{3,4)}、その内部振動のスペクトルは実験するときの光学配置に依存しない。この実験では $a(c^*a)b$ とした。分光器は Jovin Yvon 社 HG-2S を用い、最良の S/N 比が得られる ν_2 モードを測定した*)。スペクトル線形にローレンツ型を仮定して、非線形最小自乗法により周波数、線幅を求めた。

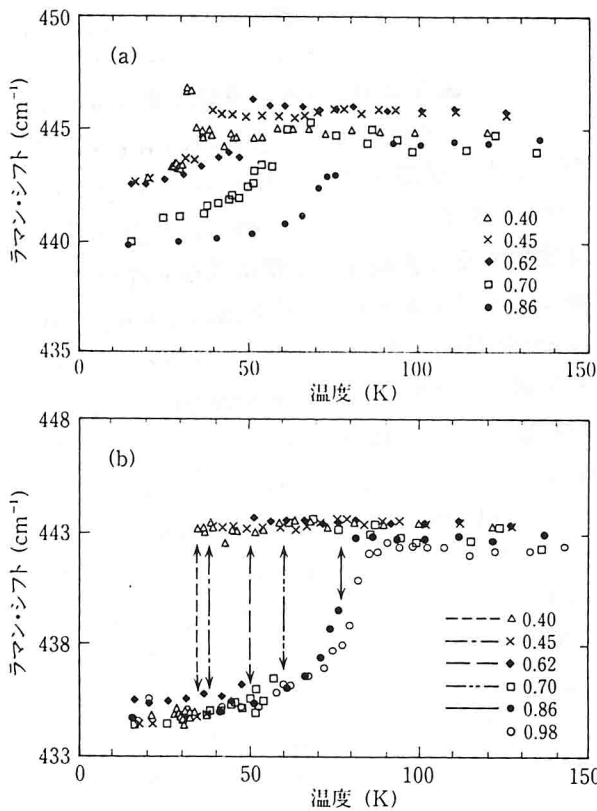
ピュアな TKDS の反強誘電相において 2 本の ν_2 モードが観測されるが、混晶においては第2図に示すように 3 本のモードが観測される¹⁰⁾。ピーク強度の x 依存性から、第2図に示すように各々の線を同定した。これは水素、および重水素に関連した硫酸イオンのモードを分離して観測できることを意味し、ラマン散乱による研究法の大きな利点である。

*) R.C. Lord et al.: Spectrochim. Acta, 9(1957) 113. による記号。Tetrahedral ion の場合、変角振動である ν_2 モードは 400 cm^{-1} 前後に観測される。通常、結晶中ではこの値からシフトするがその値は $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$ 程度以内なので、モードを同定できる。

3.2 結果

第3図(a), (b)に ν_2 モード振動数の温度依存性を示す。高温相で結晶学的に等価な硫酸イオンが低温相で非等価になることに対応して、常誘電相で一本であった線が転移点以下では分離する。 HSO_4^- の振動数分離はすべての混晶で、相転移が二次であることに対応して転移点から徐々に増大している。分離の温度変化は長距離秩序度に比例し^{11,12)}, $(T_c - T)^\beta$ ($\beta = 0.25 \pm 0.05$) で表わされる。一方、 DSO_4^- の振動数は転移点で突然変化し、その変化量は濃度 x の減少とともに大きくなる。一見、一次転移を思わせるがそうではなく、この点に関して考察の節で議論する。

線幅の温度依存性から式(8)により τ_c を求め、その際に、測定された振動数分離 $\omega(\text{SO}_4^{2-}) - \omega(\text{DSO}_4^-)$ を0 Kへ外挿した値を 2δ とした。線幅の温度依存性の一例として $x=0.86$ の場合、

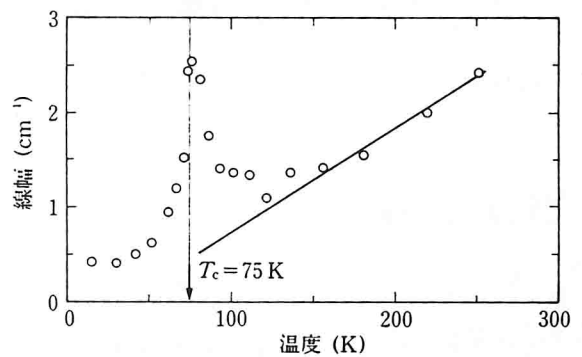


第3図 ν_2 モード振動数の温度依存性, (a) HSO_4^- , (b) DSO_4^- ¹⁰⁾. 図中細い縦線は各濃度に対する T_c を示す. プロット点マークの数値はDの濃度である, $\text{K}_3\text{D}_x\text{H}_{1-x}(\text{SO}_4)_2$.

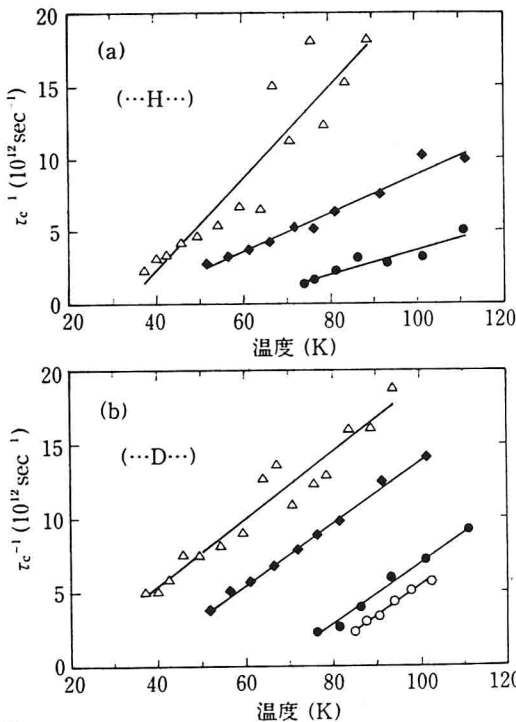
DSO_4^- の ν_2 モードにつき第4図に示す。室温から温度が低下するに従い通常見られる線幅の減少が観測されるが、 T_c より約50 K高温から線幅が増大し始める。線幅は T_c で最大となり、 T_c 以下で再び減少する。もし相転移が起こらない場合、線幅が図中直線で表わされるように変化すると仮定すれば、相転移による線幅の増大 Δ はこの直線と実験値との差と定義される。式(8)から求めた τ_c^{-1} は

$$\tau_c^{-1} = \frac{T - T_0}{\tau_0 T} = A \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) (T - T_0) \quad (9)$$

と表わされる。ここで T_0 は τ_c が仮想的に発散するとした温度、 $\tau_0^{-1} = AT \exp(-U/kT)$ は孤立した水素結合中の水素(重水素)の運動の特性時間、 A は定数、 U は二極小ポテンシャルの障壁高さである。相転移に起因を持つ線幅 Δ が増大することは、 τ_c の増大を意味し T_c に向かっの critical slowing down を示している。このようにして求めた τ_c^{-1} を温度に対しプロットすると、第5図のように水素、重水素に関わらず広い温度範囲で直線となる。これは水素結合距離 R_{00} が温度と共に U/T が一定であるように変化すると考えられ、 R_{00} の温度変化が大きいという構造解析の結果¹³⁾に対応していると思われる。 $x=0.86$, 0.62では $\tau_c^{\text{H}}(T) > \tau_c^{\text{D}}(T)$ であるから、水素に対する U が重水素に対するよりも大きいことがわかり、水素が結合している $R_{00}(\text{H}-R_{00})$ が重水素の $R_{00}(\text{D}-R_{00})$ よりも長いことが推定できる。また、(9)式より τ_c^{-1} の傾斜は U/T に依存することがわかる。したがって一定の温度、たとえば80 K



第4図 DSO_4^- の ν_2 モード線幅の温度依存性. $x=0.86$ ¹⁰⁾.



第5図 τ_c^{-1} の温度依存性, (a) 水素および(b) 重水素¹⁰⁾.
 Δ : $x=0.40$, \blacklozenge : $x=0.62$, \bullet : $x=0.86$

で $(\tau_c^H)^{-1}$ の傾斜が x の減少と共に増大していることは U の減少を示しており, $H-R_{OO}$ は x の減少と共に短くなると考えられる. 一方, $(\tau_c^D)^{-1}$ の傾斜は x によらず一定であり, $D-R_{OO}$ は濃度に依存しない. このことは前述の $\omega(DSO_4^-)$ の温度依存性と密接な関係があると考えられる.

§4 考察

求めた τ_c は転移点近傍でも 10^{-13} sec程度であり, これまで知られていた強誘電体相転移に比べ短い. ここでは反強誘電相転移を Γ 点で観測しているので τ_c が発散しないためと考えられる.

各々孤立している二つの水素結合を近づけると, 水素結合間の相互作用の結果, 重水素の秩序化が水素よりも容易に起こることが東辻, 松原によって示された¹⁴⁾. 彼らは水素のゼロ点振動エネルギーが, この差を生じさせていると述べている. この水素結合間の相互作用の重要性を頭に置いて混晶の相転移を考える. 前節で見たようにDに対するポテンシャル障壁高さ U に濃度依存性がないので, 混晶中のDはTKDSの相転移点

である84 Kでオーダーするような作用を受けると考えられる. 東辻, 松原のモデルが適用できるとすれば, この状態においてもHはまだ無秩序な運動をしている. Hの運動はDの位置にランダムな局所場を作り, Dのオーダーを妨げる. 更に温度を下げるとピュアなH塩の場合より $H-R_{OO}$ が伸びているので混晶中のHはオーダーし, 水素結合はそのオーダーに対応する双極子を形成する. この双極子による電場がDをオーダーさせ, 結晶全体として相転移を示す. Dを含むダイマーでは84 Kで相転移を引き起こす協力的相互作用が働いていたにもかかわらず, Hにより無秩序状態におかれていた. したがって秩序化したHからの電場によってオーダーしたDの振動数は, 仮想転移点84 Kを持つような温度依存性を示す曲線上に乗るであろう. この温度依存性は, D-水素結合の U が濃度依存性を示さないこと(第5図(b)の傾斜一定)に対応して, すべての濃度に対し一本の曲線で表わされる(すなわちTKDSで観測された温度依存性を示す). 以上のことは水素結合間の相互作用, すなわち電気双極子相互作用, がこの系の相転移に重要であることを示している.

われわれは, これまで水素結合中の水素と重水素の違いは, (質量の違いは当然であるが)水素結合長さであり, 結果としてそのダイナミクスに単に量的違いが存在するのみである, と考えてきていた. したがって, 混晶における物理量は両者の平均量を示すものとしていた. しかし, この研究が示すように(少なくとも混晶中では), 両者に質的違いが存在するように思える. このことがゼロ次元系のみならず一般性を持つならば, 水素結合誘電体相転移研究に対する新しい手段となりうると思われる.

[参考文献]

- 1) R. Blinc: J. Phys. Chem. Solid 13(1960) 204.
- 2) M. Ichikawa: Chem. Phys. Lett. 79(1981) 583.
- 3) Y. Noda, S. Uchiyama, K. Kafuku, H. Kasatani and H. Terauchi: J. Phys. Soc. Jpn. 59(1990) 2804.
- 4) Y. Noda, H. Kasatani, Y. Watanabe, H. Terauchi and K. Gesi: J. Phys. Soc. Jpn. 59(1990) 3249.
- 5) 野田幸男, 笠谷祐史: 固体物理 28(1993) 31.

- 6) Y. Morimoto, Y. Tokura, N. Nagaosa, T. Shimizu and K. Kumagai: Phys. Rev. Lett. 71(1993) 17.
- 7) A. Abragam: *The Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford, Clarendon, 1961) Chap. X.
- 8) 久保亮五: 現代物理学の基礎 6, 「統計物理学」(岩波書店, 1972年)第6章.
- 9) G. S. Parry and L. Glaser: Z. Kristallogr. 113(1960) 57.
- 10) P. Kaung, M. Kasahara and T. Yagi: J. Phys. Soc. Jpn.

- 65(1996) 1114.
- 11) M. Kasahara: J. Phys. Soc. Jpn. 44(1978) 537.
- 12) P. Kaung, M. Kasahara and T. Yagi: Ferroelectrics 170(1995) 175.
- 13) Y. Noda, H. Kasatani, Y. Watanabe and H. Terauchi: J. Phys. Soc. Jpn. 61(1992) 905.
- 14) C. Totsuji and T. Matsubara: Solid State Commun. 89(1994) 677.

固体物理 投稿のご案内

小誌「固体物理」では、各欄への投稿あるいは掲載を希望される執筆者および題目の推薦(自薦でも結構です)を歓迎しております。これらはいずれも編集委員会にて審査のうえ採否を決定し、掲載された原稿に対しては当社規定の原稿料をお支払いいたします。

ただし、小誌「固体物理」では原著論文は掲載しておりません。したがって、小誌に掲載された記事をもってプライオリティーを主張することはできません。

小誌にご執筆いただく理由は、読者が知っていて役に立つ新しい知識を提供していただくこと；読者がある程度の知識をもっているが、それが十分正確でないような、あるいは十分理解されていないような事柄を明瞭に説明していただくこと；読者が従来無関心であったが、そのことに関心をもつことが種々の理由で重要であるような事柄について説明いただくこと；などを含んでいます。しかし、ご自分の研究を日本語で発表しておきたいという理由だけで書かれた原稿をお寄せくださいとはお願いしておりません。

ご執筆に際しては、常に読者の立場にたって、単なるご自分の研究発表ではなく、読者がその問題に関してどれだけの知識や関心をもっているかをお考えに入れ、限られた紙数、限られた期限を熟考し、内容を選択し、十分に構想を練って、読者に伝えたい事柄を、平明な文章で、明瞭に、わかりやすく、正確に、論理的に表現され、読者にとって価値の高いものにする努力を払ってくださいますようお願い申し上げます。

投稿手続き

投稿を希望される方は、原稿(プリントされたもの、手書きでも可)を当編集部宛にお送りください。投稿に際しての規定は何もありません。書き方などもご自由なスタイルで結構です。e-mailは使っておりません。

審査のうえ採用された原稿に対しては、本文原稿の他に必要なもの(英文題目・シノプシス、著者略歴・専攻や本文のフロッピーディスクなど)を提出していただきます。これらは原稿の審査結果とともにご連絡いたします。

また、図を他から引用される場合は、ご自分の発表されたものも含めて、転載許可の申請を執筆者ご自身で行ってください。

投稿の際には掲載欄を指定いただくなくても結構です。以下に特に投稿を歓迎する欄の内容を記します。

研究ノート

ご自分の研究の中で際立った結果を要領よく紹介していただきます。〈解説〉や〈トピックス〉よりも専門的になりがちですので、どこに興味があり何をやったか、得られた結果はどんなことか、得られた結果がこの方面の研究のどの点に寄与するのか、研究論文的ではなく、正確に、わかりやすく、簡潔にまとめてください。

10000字以内、刷り上がり6頁以内とします。

コメント

小誌「固体物理」に掲載された記事に対するコメント(補説や注釈、相違する見解など)を扱います。この欄への投稿が多くあることを期待しています。

2000~7000字程度、刷り上がり1~4頁程度とします。

実験室

単なる実験装置の紹介ではなく、実験に直接役立つ技術(製作法、部品の入手法、数字に現れないノウハウ、コツ、計算の仕方など)を具体的に、実験結果まで含めてお書きいただき、多くの研究室の方々の技術的レベルアップに役立つ記事を希望しております。

10000字程度、刷り上がり6頁が標準です。

実験ノート

〈実験室〉のような総合的な報告ではなく、簡単な実験装置・実験方法の紹介、装置の他用途での応用、小道具製作上のコツ、実験中の珍現象、思いつき、便利な小道具の紹介、接着剤などの使い方、などを短くまとめて紹介いただきます。

1000~7000字程度、刷り上がり1/2~4頁程度とします。

トピックス

比較的新しい内容について解説いただきます。ご自分の研究も他の方の研究も高所から眺め、どこが新しいのか、これによりどのような重要なことがわかったのか、などを簡潔に、わかりやすくお書きください。決して原著論文的にならないようご注意ください。

10000字程度、刷り上がり6頁が標準です。

パルス強磁場下における 光学測定用高圧クランプセルの開発

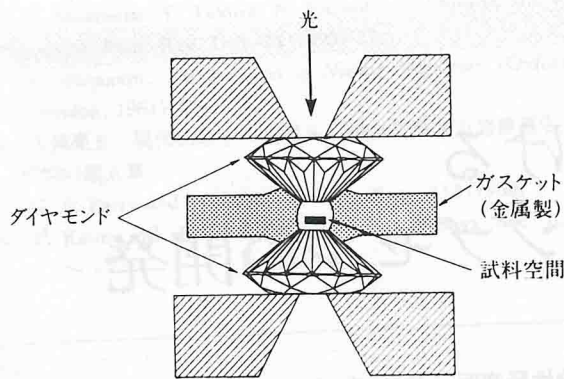
東京大学物性研究所 内田和人・国松 洋・三浦 登

§1 はじめに

結晶に磁場を加えると、その中の自由電子は、サイクロトロン運動と呼ばれる磁場に垂直な面内での円運動を行う。この電子の軌道運動への影響のほか、電子のもつスピンにも、磁場と同じ向きに揃える力が働き、これらの性質が、たとえば半導体の電子帯構造に変化をもたらし、磁性体のスピン構造に影響を与える。磁場を強くしていくと、これらの効果が非常に大きくなり、様々な新しい現象が現れる。このように磁場は、物性研究を行う上で、非常に強力な武器である。また結晶に圧力をかけると結晶構造(格子間隔)を変化させ、ひいてはそれに付随している伝導電子の電子帯構造に影響を与えることができる。このように物質をとりまく環境を変化させ、その物性がいかに変化していくのかを調べることによって、物質が本来持っている性質の理解を深め、また極端な環境で物質が示す、全く新しい現象を発見することが期待できる。こういった極限環境物性の研究は、近年幅広い分野で著しい発展を遂げている。さらに最近、これらの環境パラメータ(磁場・圧力・温度など)を組み合わせた多重極限環境下での物性測定が試みられており、物性研究の幅を拓げるものと期待されている。われわれのグループでは現在、半導体超格子における磁場・圧力誘起タイプ I-タイプ II 転移の研究に取り組んでいる^{1,2)}。GaAs/AlAs 短周期超格子は、価電子帯の頂上が GaAs 層の Γ 点にあり、伝導帯下端を形成する GaAs 層の Γ 点と AlAs 層の X 点の相対的なエネルギー位置が光学遷移型を決定する。これら二つのバンドのサイクロトロン質量と圧力係数の違い

を利用すると、低温下において磁場と圧力という二つの環境パラメータを操作することによって、 Γ -X 交差に伴う磁場・圧力誘起タイプ I-タイプ II 転移が起きることが予想される。そして強磁場・高圧・低温下における発光スペクトルの測定により、転移に起因するスペクトルの劇的な変化を観測できる可能性がある。

しかし、強磁場・高圧・低温といった極端な環境を同時に実現するためには、多くの困難を克服する必要がある。たとえば定常的に発生できる磁場は、今のところ超伝導マグネットと水冷式マグネットを組み合わせたハイブリッドマグネットによる 30 T(テスラ, $1 \text{ T} = 10^4 \text{ Gauss}$)程度が現実的な限界であり、それ以上の強磁場は瞬間的に発生させるしかない。現在、物性研究所の超強磁場グループでは、非破壊的な磁場発生法として、パルスマグネットを用いて約 50 T の強磁場を約 10 ms のパルス幅で発生させている。50 T の強磁場下におけるサイクロトロン運動の軌道半径($\hbar c/eB$)は約 35 Å となり、結晶の格子間隔に近くなる。さらに人工的に周期構造を導入した半導体超格子や、電子・正孔を狭い領域に閉じ込めた量子井戸などの系においては、サイクロトロン軌道半径と井戸幅が同程度となり、大きな磁場効果が期待できる。しかしながら、パルス強磁場発生は不可避免の高周波電磁ノイズを伴い、測定系に及ぼす影響が問題になる場合がある。このノイズの影響をほとんど受けることのない光学的な測定、たとえば半導体における光物性測定は、パルス強磁場を用いた物性研究の手法として最適なものの一つである³⁾。



第1図 ダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)の試料空間周辺の拡大図。ガスケットは金属製でなければ、高圧を発生できない。

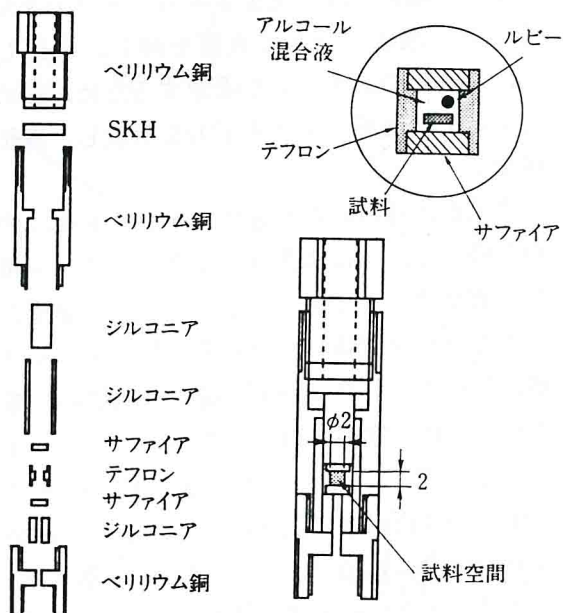
定常磁場下での圧力発生法として、クランプ式のダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)とピストン・シリンダー式圧力セルが知られている。DACは、金属製のガスケット内に試料と圧力媒体(アルコールなど)を入れ、上下から対向させたダイヤモンドでクランプすることによって高圧(この場合は静水圧)を発生させる方法で(第1図)、様々な物性測定に用いられている。光学測定についても、光ファイバーを用いることによって、比較的容易に行うことができる^{4,5)}。しかし、これをそのままパルス強磁場下で使用した場合、ガスケットの渦電流による発熱(ダイヤモンドの土台に用いる金属の発熱もある)で、試料の温度上昇は避けられない。すなわち急激に変化する磁場中では、導体内に磁場の時間微分に比例した電流が誘起され、それによってジュール熱が発生し試料を加熱してしまう。われわれのグループで以前DACを用いてパルス強磁場・高圧・低温下における光物性測定を行ったところ、40 Tのパルス強磁場(パルス幅約 10 ms)を印加した場合、磁場の立ち上がりから最大磁場に達するまでに、液体ヘリウム温度から数十 K 程度の試料の温度上昇を確認した⁶⁾。非金属製のガスケットを用いることができれば、この問題は改善されるが、今のところ金属材料に頼らざるを得ないのが現状である。ピストン・シリンダー式圧力セルはテフロンで作られた容器の中に圧力媒体と試料を入れ、蓋をして、金属製シリンダーの内部に挿入し、超合金製のピストンで加圧して高圧を発生させる方法

で、主に定常磁場下での電氣的測定に用いられている⁷⁾。われわれは、このピストン・シリンダー式圧力セルの技術をヒントに、パルス強磁場・高圧(静水圧)・低温という多重極限環境下で光物性測定を行うための、新しいタイプの圧力セルの開発を行ったので紹介しよう。

§2 磁気光学測定用 高圧クランプセル

50 T, 1 GPa, 4.2 K 程度の、強磁場・高圧(静水圧)・低温という多重極限環境下で半導体の光物性測定を行う場合、強磁場・低温下で高圧を発生させる圧力セルに求められる条件とは何であろうか。まず 30 T 以上の強磁場はパルスのみで発生させるしかない。そこで、パルス強磁場で誘起される渦電流による試料の温度上昇を避けるために、試料周辺は絶縁体でなければならない。また、磁場によって力を受けないために、非磁性材料を用いなければならない。さらに、磁場は小さな空間で発生させた方が磁場強度の点で有利であり、その中に液体ヘリウム溜めを作り、4.2 K で測定できるように、なるべく小さな圧力セルが望ましい。また、半導体の光物性測定を行うためには可視領域で透明な窓が必要である。これらすべての条件を満たしてはじめて、強磁場・高圧・低温を組み合わせた多重極限環境下での光物性測定が可能となる。

DACは金属製円環(ガスケット)内に圧力媒体を入れ、両側からダイヤモンドで圧縮して高圧を発生させる。このときガスケットを圧縮・変形させる力と、ガスケット内の圧力媒体の反発力の釣り合う条件が、高圧を発生する空間の壁を形成する。それに対して、最近開発したクランプセルはあらかじめ圧力を発生させる空間を作り、その中に圧力媒体を封入したテフロン容器を入れ、壁面をピストンで押すことによって、圧力を発生させる方法である。第2図に圧力セルの断面図と試料空間周辺の拡大図を示す。本体は時効(aging)処理したベリリウム銅(ベリリウム 2% 合金)を用いている。これは時効硬化性合金として有名であり、非磁性金属の中では最も硬い材料である。



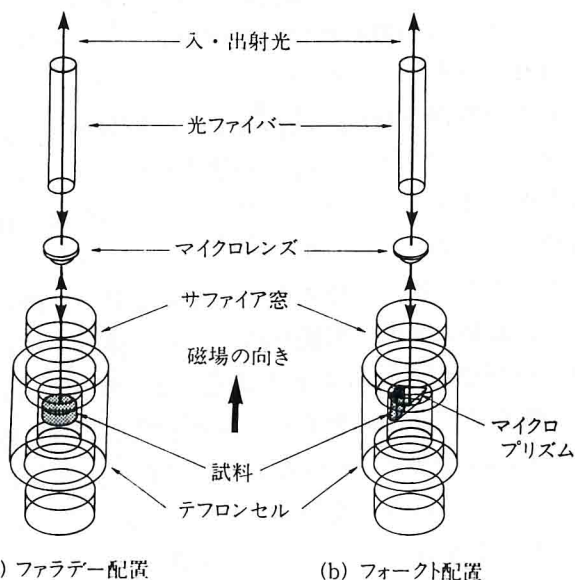
第2図 新しい圧力セルの断面図と圧力を発生させる空間周辺の拡大図。光学測定ができるように、サファイア製の窓とファイバーを挿入するための穴が開いている。

(ベリリウム銅は微量ながらバインダーとして磁性イオンであるコバルトを含んでいるが、磁化はこの場合無視できるほど小さい。)

試料は、外径4φ、内径2φで両端内側に3φの段のある円筒状のテフロンの中に圧力媒体(メチルアルコールとエチルアルコールの4:1混合液)と共に入れ、その両端を鏡面研磨された外径3φ、厚さ1mmのサファイア製円盤で密閉する。これをベリリウム銅製の本体内に焼きばめされた外径8φ、内径4φのジルコニア(京セラ、Z-703)製パイプに挿入し、両側から外径4φのジルコニア製ピストンで圧縮し、高圧を発生させる。片側のピストンには、光学測定用に1φの穴が開いている。この時、テフロンセル内の圧力媒体がサファイアの円盤で完全にシールドされ高圧が保持されるためには、テフロンセルが動径方向にあまり変形を受けないことが重要である。そのためにはジルコニア製のパイプとピストンおよびテフロンセルとの隙間、さらにテフロンセルとサファイア円盤との隙間は狭いほど良い。すなわち、これらの微小な隙間にテフロンが変形、充填されることによって、圧力媒体が封じ込められ、高圧が保持される。実際には、パイプ、ピストン、テフロン

セル、サファイア円盤のはめあい部分はすべて±0.01mmの加工精度で製作している。このジルコニアはセラミック材料の中で曲げ強度(約20,000kg/mm²)、圧縮強度ともに最高の部類に入るものであり、耐磨耗性にも優れている。そしてピストンの中心にある約1φの穴に光ファイバーを挿入することによって光学測定が可能となる。圧力セル全体のサイズは外径11φ、全長約50mmである。まだ開発段階であるが、これまでに約1.6GPaの圧力の発生に成功している。また圧力モニターとして用いているルビーのR1線の半値幅から、高い静水圧性を確認している。

この圧力セルの大きな特長は、第一にパルス強磁場下で試料の温度上昇が起こらないことである。圧力セル本体は金属でできており、パルス磁場の立ち上がり強く誘起される渦電流によるジュール熱が発生するが、試料との間はセラミックとテフロンでシールドされており、試料近傍に金属材料がないために、数ms程度の測定時間内では試料の温度上昇は起きない。第二に大きな試料空間が挙げられる。今回開発した圧力セルは、直径2φ、高さ2mmの試料空間があり、DACと比較して体積にして2桁近く大きくなっている。このことは、試料のセッティングを容易にするうえ



(a) ファラデー配置

(b) フォクト配置

第3図 テフロンセル周辺の光学系。(a)がファラデー配置、(b)がフォクト配置での光学系を示している。