



光散乱法による構造相転移の観察

八木 駿 郎

九州大学理学部物理学教室 〒812 福岡市東区箱崎 6-10-1

(1986年2月3日受理)

Observation of Structural Phase Transitions by the Light Scattering Method

Toshirou YAGI

Department of Physics, Kyushu University,
6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812

1. はじめに

構造相転移という言葉はもともとは結晶における構造(対称性)の異なる二つの相の間の移り変わり,つまり構造変化をともなう固相間の相転移を指していたが,最近ではその意味はきわめて広がってきて,構造の変化にともなってその物性が変わるようなものすべてが含まれているように見うけられる¹⁾. したがってその現象の現われる舞台として研究の対象になる物質は結晶はむろんのこと,液晶,非晶質,超伝導体,生体系など広い範囲にわたっている. さらにその研究目的について考えると構造相転移の研究は,その相転移における静的な現象を解明しようとするものと動的な現象を解明しようとするものと大きく二つに分けることができるであろう. このように構造相転移の研究はその対象が広いことと研究手段が多様であることにより,その全体をまんべんなく解説することは容易ではない. したがってこの解説では紙面の制約のうちでこのように多種多岐にわたる構造相転移の研究のうちの一部の例として,筆者が続けてきた研究を中心に紹介させていただくことにする. 筆者が続けてきたのは,おもに結晶における構造相転移を対象とし光散乱法という動的な手段を用いた研究である.

動的な研究の目的は簡単にいえば動的感受率 $\chi(\omega, Q)$,つまり振動数 ω と波数ベクトル Q の関数としての感受率の検出ということである. $\chi(\omega, Q)$ が求まるとその関数形から,われわれはさまざまな物理量の間の動力学

的關係を知ることができる. 光散乱法は分光学的方法の特徴の一つであるスペクトルの検出ということにより,スペクトル強度 $I(\omega, Q) \sim \text{Im} \chi(\omega, Q)$ という関係を通じてこの動的感受率 $\chi(\omega, Q)$ を直接求めることができるという特徴がある.

この $\chi(\omega, Q)$ を求めることができる他の方法としては中性子非弾性散乱法がある. これは Q の観測範囲が広いという点が優れているが装置として大がかりとなる. これに比べて光散乱法は通常の方法では $Q \sim 0$ の領域(ブリルアンゾーンの Γ 点の近く)しか観測できないという制約はあるが,近年のレーザーおよびエレクトロニクスの発達によりその分解能をはじめ測定技術一般が著しく向上し,簡便でかつ精度の高い測定が可能になっている.

前述のようにスペクトルとして $\chi(\omega, Q)$ が求まるとその関数形について考察することにより,われわれはその相転移についてどのような素励起が関与しているのか,あるいはどのようなダイナミックな機構が素励起間に存在して相転移を引き起こしているのかを知ることができる.

以下ではまず2節と3節でブリルアンゾーンの Γ 点近くの Q の値をもつ素励起が重要な役割を果たす強誘電体および強弾性体の場合についてそれぞれ述べ,4節でそれ以外の場合について述べる. それぞれの場合に代表的な物質を選んで,いろいろな物質ごとに構造相転移のどのようなダイナミックな機構の詳細が解明されたのか

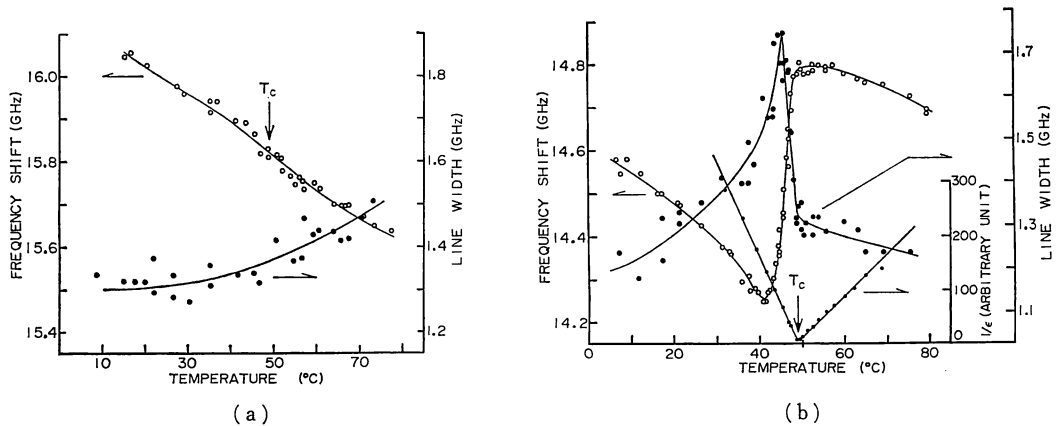


図1 TGS のブリルアン散乱スペクトルの温度依存性

Q が自発分極軸に平行な場合 (a) と Q が自発分極軸に垂直な場合 (b) の周波数シフト (○) と半値半幅 (●). (b) の黒小丸は T_c を同定するためにスペクトルと同時に測定された逆誘電率 (T. Yagi *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn., 40 (1976) 1659 より転載)

を紹介してみたい。最後に5節で測定装置上の問題点についてふれる。

2. 強誘電体の場合

強誘電体における構造相転移は、自発分極のない常誘電相から自発分極の存在する強誘電相への相転移であり、分極がその相転移を記述するいわゆるオーダーパラメータ (秩序変数、以下では η と表わす) となる。したがってこの相転移において観測される $\chi(\omega, Q)$ は分極の動的なゆらぎを反映したものとなる。次に分極ゆらぎを音波の伝播を通じて間接的に見た場合と、直接的に光散乱スペクトルとして見た場合について述べる。

2.1 TGS (triglycine sulphate)

TGS は代表的な強誘電体のうちの一つである。この結晶は一軸性の強誘電体であるので、強誘電性相転移に特徴的な分極ゆらぎの異方性が見いだされる舞台となった²⁻¹⁰⁾。ここでは音波の伝播を光散乱法で観察するのにブリルアン散乱が用いられた。この場合ブリルアン散乱を生ずる音波は結晶中の音響型格子振動に対応するフォノンであり、ブリルアン散乱スペクトルからそのフォノンのもつ音速および減衰定数を求めることができる。前者はスペクトルのピークの位置 (周波数シフト)、後者はピークの半値半幅に対応する。

図1 (a) と (b) は Q が分極軸に平行な場合と垂直な場合において観測された TGS のブリルアン散乱スペクトルの周波数シフトと半値半幅の相転移温度 (T_c) 近傍における温度依存性である⁹⁾。この結果は音響型フォノンの減衰が二つの直交する方向で異なっているということを示している。図1 (a), (b) とも $T \geq T_c$ では減

衰に何らの異常も見いだされていない。これは TGS は常誘電相では非ピエゾ的であり、したがってその音響型フォノンは分極と結合せず相転移温度の近くでも増大する分極ゆらぎの影響を受けないのでなんらの減衰も生じないということを意味している。

一方、 $T \leq T_c$ の強誘電相は必ずピエゾ的であるので音響型フォノンは分極と結合し、したがって転移温度近傍で増大する分極のゆらぎの影響を受けてその音速や減衰定数に大きな異常を示すことになる。結局、図1 (a) と (b) は $T \leq T_c$ における分極のゆらぎを検出した結果とみなすことができる。

図1の (a) と (b) を比較すると分極のゆらぎは、 Q が自発分極軸 (b 軸) に平行なときには抑えられるが Q が自発分極軸に垂直なときには発散するという異方性をもっていることがわかる。これは強誘電体に特徴的な分極ゆらぎの空間的異方性を検出したものと考えられる。また図1 (b) により異常の極大値の現われる温度は T_c よりも数度低く、その温度差から分極緩和時間 τ が求められた。この場合には音響型フォノンがゆらいでいる分極と結合していることを利用して、光をプローブとしたブリルアン散乱により音響型フォノンのスペクトルが示す異常としてこのような分極ゆらぎの動的性質を間接的に観測したということになる。

2.2 KDP (potassium dihydrogen phosphate)

KDP は水素結合をもつ強誘電体として早くから知られており、その相転移の研究は現在まで大きな蓄積がなされている。ここではその相転移における分極ゆらぎを直接光散乱スペクトルとして観測した例を述べる。現在までに KDP の相転移機構として、(1) 秩序-無秩序型

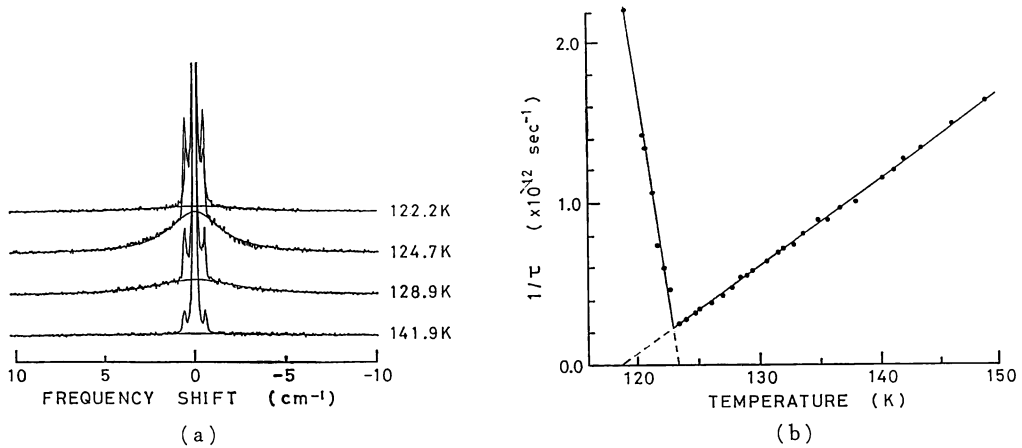


図2 KDPの T_c (~ 123.0 K) 付近の分極ゆらぎのスペクトル(a)とその波形解析から得られた分極緩和時間 τ の温度依存性(b) (A. Sakai and T. Yagi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24** (Suppl.) (1985) 923 より転載)

[温度に依存しない電気双極子能率をもつ分子あるいは分子団がたがいにある一つの方向に向きを揃える(秩序状態)かあるいはランダムな向きをとる(無秩序状態)かによって結晶全体の分極が発生したり、消滅したりするもの]と、(2)変位型[結晶内の原子あるいは分子がその平衡の位置を変えること(変位)により結晶の対称性が低下して分極が発生するもの。通常その変位に対応した格子振動が不安定化する]という二つのまったく相反するメカニズムが提案されている。

これまでにも光散乱実験からこの KDP の相転移機構を解明しようとする幾つかの試みが報告されている¹¹⁻¹⁵⁾。しかしながらスペクトルの検出においてはその分解能が十分でないと、波形解析による $\chi(\omega, Q)$ の関数形の決定にあいまいさが残り、前述の相対立する二つの相転移機構のいずれであるかを結論することは困難になる。この決定に際しては必然的に定量的な比較がなされるので解析に用いられるスペクトルは十分に装置歪が取り除かれているものでなければならない。またよく知られているように、スペクトルの波形解析においてはバックグラウンドのデータも重要であるので十分に広い周波数範囲にわたる測定も必要である。そこでこの2点を解決するために広い周波数範囲をカバーし、かつ高い分解能をもつ新しい分光方式が試作され、KDP の相転移機構の解明のための光散乱スペクトルの観測が行なわれた^{16,17)}。

図2(a)にこの新しい方式により得られた、幾つかの異なる温度における KDP のスペクトルが示されている。この図に示されているように、この方式によるスペクトルは通常の低周波ラマン散乱スペクトルには見るこ

とのできない音響型格子振動のスペクトルを $\omega \sim 0$ 付近の一對のシャープなピークとしてふくんでいる。このことはこの分光方式によるスペクトルの装置歪が十分小さいということを示している。したがってこのスペクトルから求められた $\chi(\omega, Q)$ の関数形には相転移機構のダイナミクスが直接反映することが期待できる。そのスペクトルの温度依存性の特徴は常誘電相からしだいに温度を下げて相転位温度に近づくにつれて、 $\omega=0$ に中心をもつ幅の広いスペクトルが現われ、しだいにその強度を増大していくことである。これが分極ゆらぎのスペクトルである。このことは TGS のところで述べた分極ゆらぎの異方性が同様にこのスペクトルにも現われていることから確かめられた。

このスペクトルは装置歪がきわめて少ないものであるので、その波形解析から $\chi(\omega, Q)$ についての定量的な議論が可能となる。(1)の型の相転移機構の場合には、 $\chi(\omega, Q)$ のなかには分極緩和時間 τ (あるいは特性振動数の逆数) がパラメータとして含まれているが各温度ごとに約 500 個のデータについてフィッティングを行なった結果 τ を温度の関数として得ることができた。その結果を図2(b)に示す。

τ は温度に関して $(T - T_c)^{-1}$ に比例して変化していることが明らかになった^{16,17)}。この結果はいわゆる critical slowing down として知られている現象であり、フィッティングの過程で同時に得られる静的感受率 $\chi(0, Q)$ もまたよく知られた Curie-Weiss Law に従うことが示され、(1)の型の相転移機構の存在が合理的に実験結果を説明することが示された。一方、(2)の機構が存在すると仮定した場合にはフィッティングの過程で

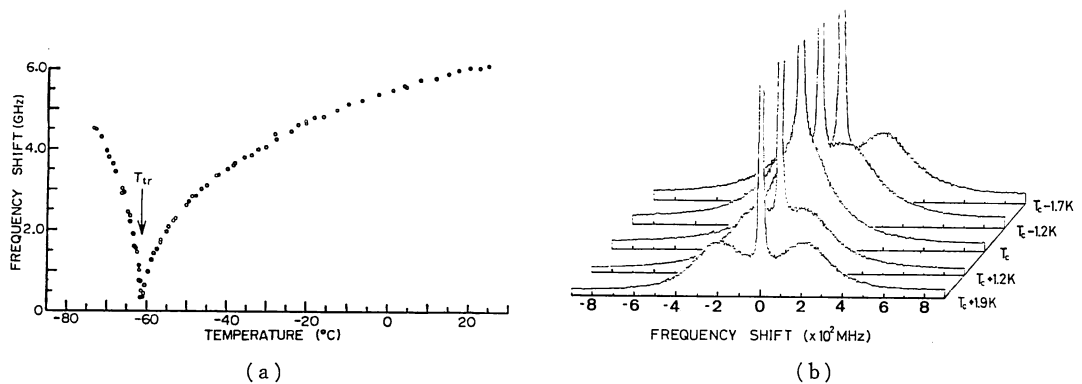


図3 KTSの横波音響型格子振動のソフト化(a) (T. Yagi *et al.*: *Proc. of ICIFUAS-6* (1977) p. 209より転載)とDKTSの T_c 近傍での高分解能光散乱スペクトル²⁶⁾(b)

現われるソフトモードの振動数およびその減衰定数の温度依存性がほかの実験事実と矛盾した。このことからKDPの構造相転移には、たとえば PO_4 イオンのような比較的剛体に近いと考えられるものが電気双極子能率を担っていて、(1)のような秩序-無秩序型の機構による自発分極の発生-消滅が示唆される。

しかしながら今後に残されている問題は、KDPを含む一連の結晶群において共通してみられる、水素原子を重水素原子に置換したときの相転移温度の60~90 Kにもおよぶ上昇である、いわゆるアイソトープ効果と呼ばれる現象の合理的な説明である。かつてこの現象はBlinicにより水素結合内のプロトンのトンネル運動を仮定することによって説明されていた¹⁸⁾。Blinicのモデルではこのプロトンの運動が自発分極発生の主要な機構であった。ここで述べたように最近の光散乱実験からBlinicのモデルは否定されたが、逆に光散乱実験から導かれた秩序-無秩序型相転移機構は前述のアイソトープ効果を説明しなければならない。

3. 強弾性体の場合

強弾性体における相転移においては、オーダーパラメータ η は弾性歪である。ダイナミカルな観点からは歪の ω , Q 依存性つまり音波(音響型格子振動)の振舞いを調べることになり Brillouin 散乱が適当になる。この実験方法においてもファブリ・ペロー干渉分光計や縦シングルモードのCWレーザーの性能の向上により測定精度が著しく改善されている。とくにここで述べているような研究目的においては、ある特定の音響型格子振動モードの不安定化の検出が重要な問題であり、かつその周波数は通常ラマン散乱で対象にする光学型格子振動のものに比べて低いので、そのスペクトルの検出には十分

な分解能が必要である。

3.1 KTS (potassium trihydrogen selenate)

超音波による実験から弾性定数 C_{44} に対応する横波音波がこの結晶の構造相転移において異常な伝播を示すことが報告されていた^{19-21)*1}。したがって音響型格子振動がこの構造相転移において不安定化することが期待できる²²⁻²⁵⁾。図3(a)はその不安定化の様子を Brillouin 散乱により観測したもので、音響型格子振動の振動数が相転移温度においてほとんどゼロに近づいていく²⁴⁾。これは C_{44} に共役な横波音響型格子振動の完全ソフト化である。しかしながらこれまでの実験ではその不安定化する音波の減衰を表わすスペクトル幅の異常は見いだされなかった。このままでは C_{44} に対応する音波(フォノン)は周波数がゼロになりながら減衰せずに伝播することになり不自然である。この点を明らかにするためには、観測装置の分解能による制限を可能な限り除去しなければならない。

最近この結晶の重水素置換塩であるDKTS結晶(KTSと同様な弾性異常が報告されている)において、通常の Brillouin 散乱実験に用いられる平面型ファブリ・ペロー干渉分光計よりも分解能の高い球面型ファブリ・ペロー干渉分光計を用いた観測を試みた。その結果DKTSの相転移点近傍についてKTSの場合と同様な横波音響型モードのスペクトルを観測したところ、図3(b)に示すようにこの音響型格子振動は underdamped なスペクトル波形から相転移温度のごく近傍において overdamped な波形へ移行していることが見いだされた²⁶⁾。音響型ソフトモードについて見いだされたこの臨界的な振舞いは、強弾性体における構造相転移において一見単独で不安定化を起こしているように見受けられて

*1 結晶軸のとり方により C_{55} と書き表わす文献もある。

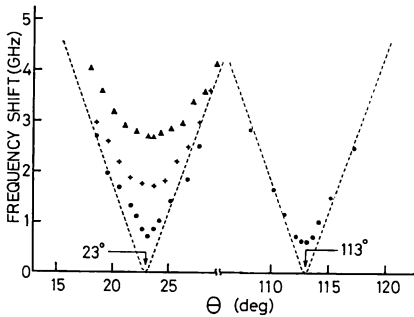


図4 LaNbO₄ のソフト音響モード
角度 θ は a 軸から測られている (K. Hara *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn., 54 (1985) 1168 より転載)

いた音響型格子振動が何か別の新しい素励起と結合している可能性を示している²⁷⁾。このことは相転移温度のきわめて近傍において現われてきた音響型ソフトフォノンの非線型化を通じて生じてきていると考えられる。

3.2 BiVO₄ と LaNbO₄

これらの結晶はどちらも Scheelite 構造をもつ強弾性体として知られている。相転移温度の上下において、どちらの結晶も点群 $4/m$ と $2/m$ をもつ。光をプローブとしていろいろな素励起の振舞いを探るときの有利な点の一つは、試料結晶の内部における任意の方向の Q ベクトルを選ぶことができるということである。このことを利用してこの二つの結晶において強弾性ドメインと音響型ソフトモードの伝播方向との関連が観測された²⁸⁻³³⁾。つまり円柱状に加工した結晶を試料としてその分光計に対する方位を少しずつかえてスペクトルを測定することにより、ある特定の結晶面 (たとえば相転移において変化する対称要素が関係している面) 内におけるソフトモ

ード伝播の空間的異方性を検出することができた。図4は LaNbO₄ の結果を示している³³⁾。

これらの強弾性結晶の相転移において不安定化する音響型格子振動は、結晶軸からずれたある特定の方向に伝播するときのみに完全なソフト化を示すということが見いだされた。この完全ソフト化のときの ω^2 の温度依存性は転移温度の上下でほとんど直線的であった。この場合の感受率は ω^2 に比例するのでこのことは現象論的考察から導かれた歪が η であることと一致する。またこの完全ソフト化の方向は強弾性ドメインの走行方向と一致しており、巨視的な量である強弾性ドメインの形成と格子振動モードの不安定化との関係が明らかとなった³¹⁻³³⁾。

4. ブリルアン・ゾーンの Γ 点以外の Q をもつ量が不安定化する場合

ここまでは強誘電体あるいは強弾性体における構造相転移について述べてきたが、どちらの場合も異常を起こしている量の Q は Γ 点の近くにあった。ここでは Γ 点以外で異常の起きる場合について述べ、その場合でも光散乱の方法が有効である例を述べる。

4.1 NaNO₃

この結晶は NO₃ 分子がほとんど平面的な構造をもっているためにその対称性から永久双極子能率がなく、したがって分極が構成されることがないので強誘電体にはならない。この相転移においては NO₃ 分子の空間的配置が $T \geq T_c$ のときその3回軸の回りの二つの安定配置をランダムにとる状態 (無秩序状態) にあり、 $T \leq T_c$ では c 軸に沿って安定位置を交互にとりしたがって NO₃ の空間的配置はもはやランダムではない状態 (秩序状

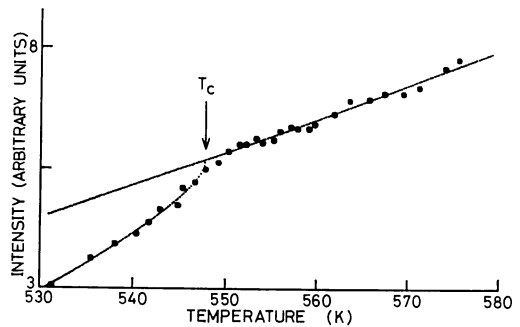
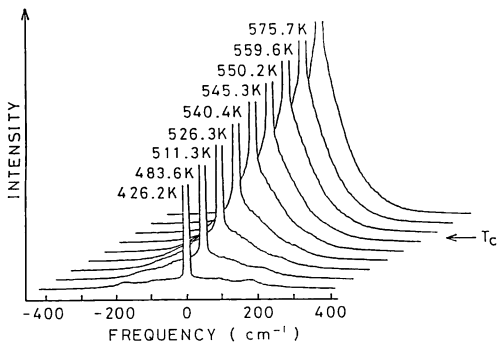


図5 NaNO₃ の低周波ラマン散乱スペクトルの温度依存性 (a) (T. Yagi *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., 24 (Suppl.) (1985) 522 より転載) と T_c 近傍でのスペクトル強度の温度依存性に現われた異常 (b) (H. Yasaka *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn., 54 (1985) 3697 より転載)

態) となるとされている³⁴⁾. この秩序-無秩序相転移においても光散乱法は有効である.

図5(a)はこの相転移における NO_3 の運動を調べるために測定された低周波ラマンスペクトルの温度依存性を示している³⁵⁾. 室温付近からしだいに温度を上げていくと $\omega \sim 0$ を中心としたスペクトル成分がしだいにその強度を増大していく. この成分は NO_3 の hindered rotation によるのでその強度の増大は NO_3 の秩序状態がしだいにくずれていく過程を表わしていると考えられる. したがって図5(b)に見られるように $T \sim T_c$ でその温度依存性に異常が現われる. その異常部分の温度依存性を調べたところ, 臨界現象の研究において η の臨界指数 β のとる値としてよく知られている 0.5 をもっていることが示された. この成分は $T \geq T_c$ においてもさらに増大を続けるので, その運動の詳細を調べるために融解点よりもさらに高い温度領域 (melt 状態) までスペクトルの温度依存性の測定を続けたところ, melt 状態においてはこのスペクトル成分はさらに大きな強度で存在することが見いだされた.

この結果からこの結晶の相転移は単純な秩序-無秩序型という理解から, NO_3 の運動の自由度に関してはあたかも低温の秩序相においてさえ melt の状態に特徴的な運動がすでに励起され始めているという詳細が明らかになった. melt の状態のスペクトルの波形解析から NO_3 分子の運動は, 3 回軸それ自身も「みそすり運動」をしているコマの軸のように回転しているようなものであることがわかった^{35, 36)}.

4.2 その他の場合(インコメンシュレート相転移, ガラス転移)

ここまでに述べた以外の構造相転移としては格子振動が不安定化するときそれがゾーン中心でも境界でもない場合がある. この場合はいわゆるインコメンシュレート相転移とよばれるもので, この相転移の研究においても光散乱の方法は有効である. たとえばこの相転移において現われる特徴的な素励起である phason と amplitude のスペクトルが検出されて報告されている³⁷⁻⁴²⁾. また格子振動が関与しない場合, つまり非晶質における構造相転移なども光散乱の方法で調べることができる. たとえばガラス物質におけるガラス転移などの場合である. 具体例としては B_2O_3 ガラスにおけるガラス転移温度近傍において, ブリルアン散乱スペクトルを観測することによりその周波数シフトの温度依存性から「2状態モデル」の適当性が調べられ, 現在までに知られているモデルに修正が必要であることが結論された⁴³⁾.

5. 測定系における問題点について

ここまで述べてきた光散乱実験の特徴は構造相転移という現象がある熱力学的パラメータ (たとえば温度 T など) の変化にともなって起きるので, その現象の全貌を把握するためにはきわめて多数個のスペクトルの測定が必要であるということである. 例として T_c を含むある温度範囲 100 K にわたる測定が必要となるとき, 0.5 K ごとに測定すると 200 個のスペクトルが必要となる. これに構造相転移現象の特徴の一つとして試料結晶内における Q の方位が問題になることが多いので, 3 個の方位での結果を比較する場合には結局 600 個のスペクトルが必要となる. そして通常散乱光は微弱であるのでその 1 個のスペクトルの検出にさえ長時間にわたる積算が必要である. たとえば 1 個のスペクトルの検出に 1 時間かかるとし, その間一定に保たれていた温度の次の温度へコントロールするのに要する時間を 30 分とすると結局 600 個のスペクトルの温度依存性を測定し終わるのに延べ 40 日近くかかることになる.

このような実験は数か月間にわたって実行されることになり, したがって測定装置に要求される条件としては分解能の高さはもとよりそれを長時間にわたって安定に保つことが最も厳しいものとなる. この安定性の向上には分光学の教科書には書いていない実験室の現場的なノウハウによるところが多い. このときの最大の弱点は光源のアルゴンレーザーのチューブ寿命である. われわれが使用しているものは国産品で価格も安価でありモードホッピングも少ないが, チューブ寿命のメーカー保証は 1,000 時間しかないのが欠点である. 外国製品では 10,000 時間保証が普通であるが高価である.

ここでのブリルアン散乱システムは, 光源には縦シングルモードのアルゴンレーザーを用い, ファブリ・ペロー干渉分光計に $\lambda/200$ の平面度のミラーの反射率 (R) が 98, 93, 88% のものをそれぞれ single-pass, triple-pass, five-pass 方式に使い分けている. また 3.1 項で述べた KTS のソフトモードのスペクトル検出の場合には高分解能を必要としたので 10 MHz までの測定が可能な球面ファブリ・ペローを用いた. 安定度の向上のためにこれらの分光計は恒温箱に入れられ測定系全体は除震台の上に設置されている.

検出系としてはフォトンカウンティング方式を用いており, ファブリ・ペローの安定化は, 3 個のピエゾ素子で保持されている 2 枚のミラーの平行度を保つようにスペクトル強度の計数結果に基づく微調整電圧を各素子に

フィードバックすることにより行なっている。検出系として多チャンネル検出方式を用いると測定時間の短縮化が可能であり、このことは測定系全体における安定性の条件を緩めるといふ改善ができる余地がある。

光学型モードのスペクトルを検出するためには 80 cm ダブルモノクロメーターを用いているが、この場合には光源には縦シングルモードのレーザーは必要でなく、通常のラマン散乱の実験で用いられるように横シングルモードのものでよい。しかしこの場合にも得られるスペクトルはスリット幅による装置歪を受けていることに留意する必要がある。たとえば通常のスリット幅でレーザ線をつくむ低振動数領域のスペクトルを観測すると、音響型モードのピークはレーザ線に含まれてスペクトルには現われない。このことは観測されたスペクトルが真のものと違うこと、つまり歪んでいることを意味している。

2.2 項で述べたように KDP の場合にはスペクトルの数値フィッティングにより相転移機構を決定するものであるから、実験データとしてのスペクトルは装置歪みができるかぎり取り除かれていなければならない。そこでは前述したように新しい分光方式が用いられた。それはファブリ・ペロー分光計とダブルモノクロメーターをタンデム配列に組み合わせ、両者を同期掃引することにより $0\sim 50\text{ cm}^{-1}$ 程度の範囲にわたってファブリ・ペローの分解能を実現するものである。この方式による歪のきわめて少ないスペクトルにより 2.2 項で述べたように明確に 2 種類の相転移機構の差異を示すことができた。紙面の制約もあるので詳しくは文献 16) と 17) を参照していただきたい。

6. おわりに

ここまで多分に駆け足ではあったが、光散乱法による構造相転移の研究のさまざまな例を見てきた。このような研究を通じて“物性”の世界の理解が深まりさらに広い世界が開けてくるのではないだろうか。とくに 4 節は紙面の都合もありとくに駆け足で通り過ぎた感があるが、非晶質の物性を光散乱法により調べることに、格子周期性にとらわれない素励起間のダイナミクスが明らかになることが期待できる。心残りではあるが書き落としたことあるいは十分記述できなかったことについては別の機会に譲ることにして、ここで筆をおくことにする。

文 献

- 1) H. Z. Cummins and A. P. Levanyuk: *Light Scattering Near Phase Transitions*, Vol. 5 of the series *Modern Problems in Condensed Matter Science*, ed. V. M. Agranovich and A. A. Maradudin (North-Holland Publ. Co., New York, 1983).
- 2) S. Y. Geguzina and M. A. Krivoglaz: *Sov. Phys.-Solid State*, **9** (1968) 2441.
- 3) B. A. Strukov, S. K. Kkhanna, K. A. Minaeva and V. M. Varikash: *Sov. Phys.-Solid State*, **18** (1976) 680.
- 4) K. A. Minaeva, B. A. Strukov and K. Varnstorff: *Sov. Phys.-Solid State*, **10** (1969) 1665.
- 5) 達崎 達, 徳永正晴: *応用物理*, **44** (1975) 918.
- 6) T. Yagi, M. Tokunaga and I. Tatsuzaki: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **40** (1976) 1659.
- 7) I. Tatsuzaki, T. Yagi and M. Tokunaga: *Ferroelectrics*, **16** (1977) 209.
- 8) K. Miyakawa and T. Yagi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **49** (1980) 1881.
- 9) Y. Tsujimi, T. Yagi and I. Tatsuzaki: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **51** (1982) 699; **52** (1983) 1469.
- 10) T. Yagi, Y. Tsujimi and I. Tatsuzaki: *Ferroelectrics*, **52** (1983) 67.
- 11) I. P. Kaminow and T. C. Damen: *Phys. Rev. Lett.*, **20** (1968) 1105.
- 12) E. M. Brody and H. Z. Cummins: *Phys. Rev. B*, **9** (1974) 179.
- 13) N. Lagakos and H. Z. Cummins: *Phys. Rev. B*, **10** (1974) 1063.
- 14) Y. Takagi and T. Shigenari: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **47** (1979) 576.
- 15) Y. Tominaga, M. Kasahara, H. Urabe and I. Tatsuzaki: *Solid State Commun.*, **47** (1983) 835.
- 16) A. Sakai and T. Yagi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23** (1984) 1505; **24** (Suppl.) (1985) 923.
- 17) 酒井 彰, 八木駿郎: *分光研究*, **34** (1985) 96.
- 18) R. Blinc: *J. Phys. Chem. Solids*, **9** (1960) 204.
- 19) L. A. Shuvalov, N. R. Ivanov and T. K. Sitnik: *Sov. Phys.-Crystallogr.*, **12** (1967) 315.
- 20) Y. Makita and F. Sakurai: *Phys. Lett.*, **55A** (1976) 435.
- 21) Y. Makita, T. Yagi and I. Tatsuzaki: *Phys. Lett.*, **55A** (1976) 437.
- 22) T. Yagi, H. Tanaka and I. Tatsuzaki: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **41** (1976) 717.
- 23) T. Yagi, H. Tanaka and I. Tatsuzaki: *Phys. Rev. Lett.*, **38** (1977) 609.
- 24) T. Yagi, I. Tatsuzaki and H. Tanaka: *Proc. of ICIFUAS-6 at Tokyo* (Univ. of Tokyo Press, Tokyo, 1977) p. 209.
- 25) M. Copic, M. Zgonik, D. L. Fox and B. B. Lavrencic: *Phys. Rev. B*, **23** (1981) 3469.
- 26) 真田瑞穂, 八木駿郎: 日本物理学会第 41 回年会予稿集, 30 a BE 2 (1986).
- 27) Y. Yamada: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **50** (1981) 2996.
- 28) G. Benyuan, M. Copic and H. Z. Cummins: *Phys. Rev. B*, **24** (1981) 4098.
- 29) M. Cho, T. Yagi, T. Fujii, A. Sawada and Y. Ishibashi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **51** (1982) 2914.
- 30) H. Tokumoto and H. Unoki: *Phys. Rev. B*, **27** (1983) 3748.
- 31) T. Yagi, A. Sawada and Y. Ishibashi: *Ferroelectrics*,

- 52 (1983) 59.
- 32) K. Hara, A. Sakai, Y. Ishibashi, H. Z. Cummins and T. Yagi: *Proc. of ICORS-IX at Tokyo* (1984) p. 806.
- 33) K. Hara, A. Sakai, S. Tsunekawa, A. Sawada, Y. Ishibashi and T. Yagi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **54** (1985) 1168.
- 34) Y. Shinnaka: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **19** (1964) 1281.
- 35) H. Yasaka, A. Sakai and T. Yagi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **54** (1985) 3697.
- 36) T. Yagi, H. Yasaka and A. Sakai: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24** (Suppl.) 522.
- 37) T. Yagi, M. Cho and Y. Hidaka: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **46** (1979) 1957.
- 38) M. Cho and T. Yagi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **50** (1981) 543.
- 39) T. Yagi, M. Cho and Y. Hidaka: *Ferroelectrics*, **36** (1981) 367.
- 40) T. Yagi, Y. Hidaka and K. Miura: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **48** (1980) 2165; **51** (1982) 3562.
- 41) T. Yagi, Y. Hidaka and K. Miura: *J. Phys. C*, **6** (1981) 731.
- 42) M. S. Zhang, T. Yagi, W. F. Oliver and J. F. Scott: *Phys. Rev. B*, **33** (1986) 1381.
- 43) M. Cho, M. Kodama and T. Yagi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55** (1986) 979.