

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：32503

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420278

研究課題名(和文) 走査型プローブ顕微鏡によるタリウム化合物のナノ空間変調構造の可視化

研究課題名(英文) Visualization of nano spatial modulation structure of thallium compound by scanning probe microscope

研究代表者

脇田 和樹 (WAKITA, Kazuki)

千葉工業大学・工学部・教授

研究者番号：80201151

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)： 走査型プローブ顕微鏡を用いたタリウム系化合物のナノドメインの直接観測を試みることを目的として研究を進めた。

研究成果としてケルビンプローブ顕微鏡測定によりナノドメインの観測に至っていないが、低温において表面電位差の増大を観測している。また、チップ増強ラマンによる化合物半導体のラマン計測にも成功した。さらにタリウム系化合物のエリプソメトリーによる低温測定や角度分解光電子分光法の測定による電子状態の検討を行った。第一原理計算によるタリウム系化合物のバンド構造を求め、低温における原子のナノ変調構造を取ることによりエネルギーの低減を成していることがわかった。

研究成果の概要(英文)： We proceeded with research aiming at direct observation of nano-domain of by Kelvin probe microscope.

As a research result, we have not observed nano-domains by Kelvin probe microscope measurement, but we observed an increase in surface potential difference at low temperature. We also succeeded in Raman measurement of compound semiconductors by chip enhanced Raman. Furthermore, we investigated the electronic state by low temperature measurement by angle ellipsometry of thallium compound and measurement by angle resolved photoelectron spectroscopy. We found that the band structure of thallium compounds by the first principle calculation is obtained, and energy is reduced by taking the nano modulation structure of the atoms at low temperature.

研究分野：多元系化合物結晶とその光物性

キーワード：タリウム系化合物 ナノ空間変調構造 走査型プローブ顕微鏡 コモンシュレート相 ナノドメイン

1. 研究開始当初の背景

(1) タリウム系化合物(TlMeX<sub>2</sub>, Me: In, Ga, X: S, Se, Te) は 100 K から 400 K の間でコメンシュレート(C)相からインコメンシュレート(IC)相さらにノーマル(N)相へと構造相転移を起こすと予想されている。上記のC相は単位格子の整数倍, IC相は非整数倍周期のナノ空間変調構造をとっている。ナノ空間変調構造をもつ物質として 1961年に亜硝酸ソーダ NaNO<sub>2</sub>が発見されてから今日まで多くの材料について研究されてきたが, C相やIC相でみられる原子のナノ空間変調による電子状態すなわちバンド構造の劇的な変化に基づく新規な物性は観測されてこなかった。一方, タリウム化合物では重いタリウム原子や他の金属原子が変調構造に寄与すると考えられることから, C相やIC相では自然格子構造に起因する電子状態の著しい変化が起こると予想され, 角度分解光電子分光法による研究を行っている。しかし詳細な変調構造やその電子状態は十分解明されていない。

(2) さらに我々は TlInSe<sub>2</sub> バルク結晶への光照射によりシリコン結晶やガリウム砒素結晶では見られない大きな体積膨張変化を観測した。TlInSe<sub>2</sub> 結晶の形状変化は擬次元結晶構造による構造柔軟性だけでは説明できず, 構造相転移もその原因と考えられる。このような構造変化や相転移構造の解析にあたり, これまで光第二高調波発生法による結晶構造の評価を行ってきたが, 平均的な結晶構造の観測であった。走査プローブ法による原子のナノ空間変調のドメイン観測は相転移構造の解析にあたり大きな戦力となる。その特徴として コメンシュレート相の自発分極ドメインの観測の可能性, 構造相転移による自然超格子構造による発光のドメイン内の局在性の解析の可能性などがある。これまで走査型誘電率顕微鏡による強誘電体の分極分布解析などがある。

(3) 一方, 現在 MEMS についての研究は様々な分野で行われており, 各分野に適した MEMS が必要とされており, 高効率な熱アクチュエーターも必要とされている。

2. 研究の目的

本研究の目的は, タリウム系化合物, 特に TlInS<sub>2</sub> 結晶の構造相転移による走査型プローブ法を用いた結晶構造変位によるドメインの可視化を試みるとともに, 光照射による巨大体積膨張の原因および構造相転移機構との関係を明らかにする。また, ナノ変調構造のモデリングから電子状態について解析を行い, 角度分解光電子分光法やエリプソメトリー法による測定結果を用いて検証する。さらに, TlInS<sub>2</sub> 結晶の光照射や電圧印加による巨大体積膨張を活かした高効率熱マイクロアクチュエーターなどの MEMS への応用に

ついて検討する。

3. 研究の方法

測定に使用した TlInS<sub>2</sub> の試料はブリッジマンストックバーガー法により製作されたバルク単結晶である。また本研究で用いた環境型原子間顕微鏡 (AFM) では, 真空中で低温測定が可能である。表面電位顕微鏡 (KPFM) は環境型 AFM にロックインアンプとバイアスフィードバック回路などを組み合わせることによって構築している。

4. 研究成果

ノーマル相に相当する室温における TlInS<sub>2</sub> の AFM 像と KPFM 像をそれぞれ図 1 2 に示す。

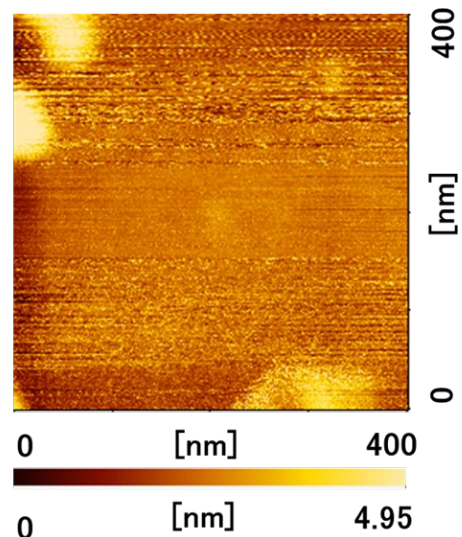


図 1 TlInS<sub>2</sub> 結晶の室温での AFM 像

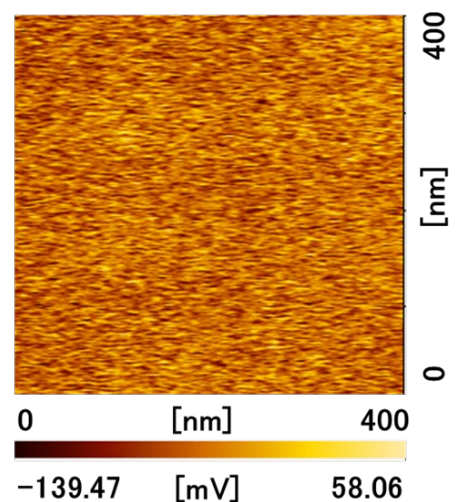


図 2 TlInS<sub>2</sub> 結晶の室温での KPFM 像

図 1 より最大の凹凸が 4.95nm であるため試料表面にはほとんど凹凸が存在しないことがわかる。また, 図 2 よりノーマル相では表面電位の構造が観測されないが, 画像範囲内の表面電位差が 198mV 程度であることがわかる。

一方，コメンシュレート相に相当する 113K における  $\text{TlInS}_2$  の AFM 像と KPFM 像をそれぞれ図 3, 4 に示す．

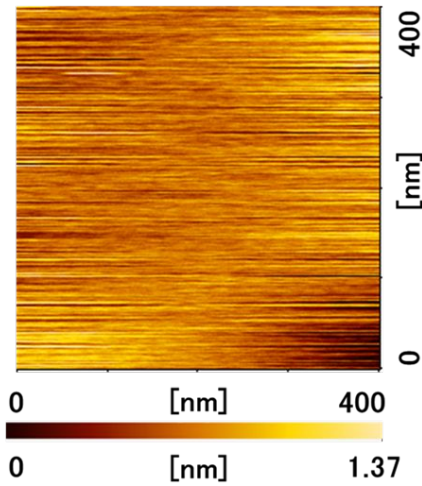


図 3  $\text{TlInS}_2$  結晶の 113K での AFM 像

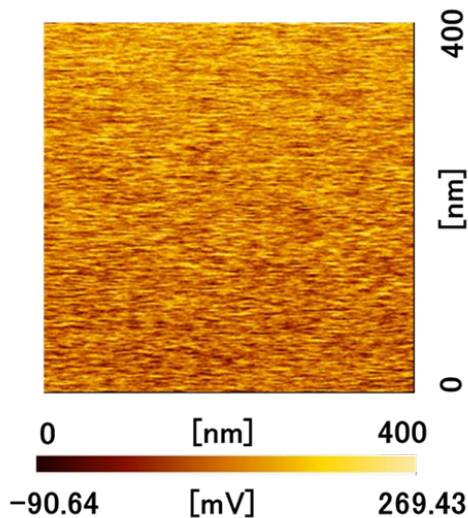


図 4  $\text{TlInS}_2$  結晶の 113K での KPFM 像

図 3 から表面の凹凸は 1.37nm 程度であり，低真空による低温における試料表面の残留水蒸気の氷結は観測されず，低温における表面電位測定条件が達成できていることがわかる．しかし，低温 (113K) における KPFM 像からは顕わなナノドメイン像を観測するに至っていない．しかし KPFM 像内の表面電位差は 360mV を示している．これは室温における表面電位差に比べ 160mV 高く，低温における電位差の増加の原因としてコメンシュレート相における自発分極の可能性がある．さらに図 2 と 4 における表面電位の断面データをフーリエ変換することにより微小距離による周期成分を除去し，数十ナノメートルの周期成分に着目した．室温及び 113K におけるその結果を図 5 および図 6 に示す．

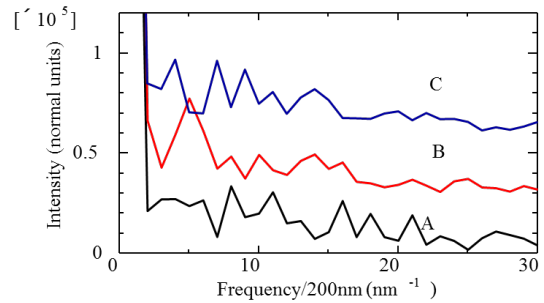


図 5 室温における表面電位の周期特性

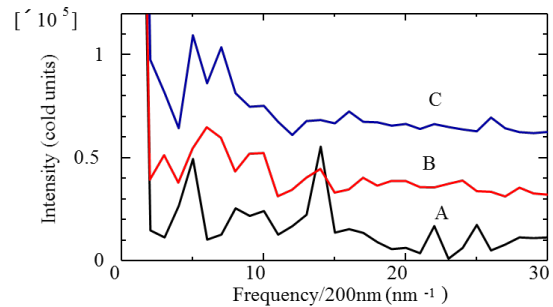


図 6 113K における表面電位の周期特性

図 6 に観測されるように 113K では数 nm から 40nm 周期に相当するピークが観測された．一方，図 5 の室温においてもピーク数は少ないが 40nm に相当するピークが観測されたことから，低温における周期性もノイズの可能性もある．今後，ノイズ低減を図り，表面電位における周期性のさらに詳細な観測を行う必要がある．

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者，研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 31 件)

Raul Paucar, YongGu Shim, Kojiro Mimura, Kazuki Wakita, Oktay Alekperov and Nazim Mamedov, Temperature dependence of low-frequency polarized Raman scattering spectra in  $\text{TlInS}_2$ , *physica status solidi(c)* (査読有) 14, (6) 1600214, (2017)  
DOI: 10.1002/pssc.201600214  
Raul Paucar, YongGu Shim, Kazuki Wakita, Oktay Alekperov, and Nazim Mamedov, Temperature dependence of low-frequency optical phonons in  $\text{TlInS}_2$ , *physica status solidi(c)* (査読有) 12, (6) 826-829 (2015).

DOI: 10.1002/pssc.201400350  
M. Hagiwara, R. Paucar, Y. Shim,  
K. Wakita, O. Alekperov, A. Najafov,  
and N. Mamedov,  
Excitonic emission of  $\text{TlGaSe}_2$   
*physica status solidi (c)* (査読有)  
12, (6) 830-833 (2015).  
DOI: 10.1002/pssc.201400348  
YongGu Shim, Toshiyuki Kawabata,  
Kazuki Wakita, and Nazim Mamedov,  
Temperature behavior of dielectric  
function spectra and optical  
transitions in  $\text{TlGaS}_2$   
*physica status solidi (b)* (査読有)  
252, (6) 1254-1257 (2015).  
DOI: 10.1002/pssb.201400342  
Nazim Mamedov, YongGu Shim, Wataru  
Okada, Ryo Tashiro, and Kazuki  
Wakita,  
Band gap exciton in ferroelectric  
 $\text{TlInS}_2$ , Dimensionality and  
screening,  
*physica status solidi (b)* (査読有)  
252, (6) 1248-1253 (2015).  
DOI: 10.1002/pssb.201400334

[学会発表] (計 52 件)

Raul Paucar, Kazuki Wakita, YongGu Shim, Oktay Alekperov and Nazim Mamedov, Raman spectroscopy of optical phonons in  $\text{TlInS}_2$  layered crystals, 20th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, (Hale, Germany, Sept. 5-9, 2016)  
Raul Paucar, Kazuki Wakita, YongGu Shim, Oktay Alekperov and Nazim Mamedov, Photoluminescence study of  $\text{TlInS}_2$  using confocal system, 20th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, (Hale, Germany, Sept. 5-9, 2016)  
M. Ishikawa, T. Nakayama, Kazuki Wakita, YongGu Shim, and Nazim Mamedov, First-principles study of optical properties of incommensurate phase in  $\text{TlInSe}_2$  and  $\text{TlInS}_2$ , 20th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, (Hale, Germany, Sept. 5-9, 2016)  
M. Ishikawa, T. Nakayama, Kazuki Wakita, YongGu Shim, and Nazim Mamedov, First-principles study of optical properties of incommensurate phase in  $\text{TlInSe}_2$  and  $\text{TlInS}_2$ , 20th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, (Hale, Germany, Sept. 5-9, 2016)  
Shin Akejima, Masahiro Kotani, YongGu Shim, Kazuki Wakita, Evaluation of CZTS films by the tip enhanced Raman

scattering, 20th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, (Hale, Germany, Sept. 5-9, 2016)

[その他]  
ホームページ等  
<http://www.eee.it-chiba.ac.jp/staff/wakita.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

脇田 和樹 (WAKITA Kazuki)  
千葉工業大学・工学部・教授  
研究者番号: 80201151

(2) 研究分担者

三村 功次郎 (MIMURA Kojiro)  
大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 40305652

沈 用球 (SHIM YongGu)  
大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 20336803

佐藤 宣夫 (SATOH Nobuo)  
千葉工業大学・工学部・教授  
研究者番号: 70397602

(3) 研究協力者

石川 真人 (ISHIKAWA Masato)  
横河電機

MAMEDOV Nazim (MAMEDOV Nazim)  
アゼルバイジャン物理学研究所・所長