

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：32503

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560371

研究課題名(和文) 光第二高調波発生によるタリウム系化合物のナノ空間変調構造の評価

研究課題名(英文) Evaluation of nano-space modulated structure on TI compounds using optical second harmonic generation

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、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)： $TlMeX_2$  ( $Me=In, Ga, X=S, Se, Te$ )の光第二高調波(SHG)信号の温度特性から構造相転移について考察した。SHG信号の温度依存性の測定により層状TI系化合物の $TlInS_2$ 、 $TlGaSe_2$ では低温度の中心対称性が欠落する強誘電相に対応する温度領域で強いSHG信号が観測された。鎖状TI系化合物では理論ではSHG信号の発生しない温度領域においてSHG信号が発生した。SHG信号の発生する温度は相転移の指標となることから、新しい相転移の可能性がある。

最後に $TlInS_2$ 結晶の偏光特性の測定し強誘電相における結晶構造の空間群が $C_{3,2}$ であることを確認した。

研究成果の概要(英文)：Optical second harmonic generation (SHG) has been studied in  $TlMeX_2$  ( $Me=In, Ga, X=S, Se, Te$ ) compounds with layered and chain crystalline structures. For layered  $TlInS_2$  and  $TlGaSe_2$ , SHG signal has been observed in a range of temperatures below the point of phase transition into ferroelectric phase for which asymmetry is prominent. On the other hand, the chain  $TlInSe_2$  and  $TlGaTe_2$  have shown SHG signal at a temperature above 270 and 293K, respectively. Both the  $TlInSe_2$  and  $TlGaTe_2$  have symmetry centre at room temperature and second order optical nonlinearity is an artefact incompatible with their bulk structure.

From the results of polarization properties on  $TlInS_2$  crystals, the point group corresponding to the crystal structure of ferroelectric phase is confirmed to be  $C_{3,2}$ .

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：光第二高調波 タリウム系化合物 構造相転移 ナノ変調構造 強誘電相

1. 研究開始当初の背景

(1) ナノ空間変調構造をもつタリウム系化合物( $TlMeX_2$ , 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) 相さらにノーマル相へと構造相転移を起こすと予想されている。しかし 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。

(2) 我々は  $TlInSe_2$  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。 $TlInSe_2$  結晶の形状変化は擬一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。

(3) この様な構造変化や相転移構造の解析にあたり、光第二高調波発生法による結晶構造の評価は大きな戦力となる。その特徴として(1)対象物の3次元測定が可能である(2)結晶構造の変化による中心対称性からの変位成分のみが信号として表れ、結晶構造の変位を高感度で検出できる、(3)自発分極のドメイン領域変化について位相整合条件を指標として評価できる、などがある。

2. 研究の目的

我々はナノ変調構造をもつ  $TlInSe_2$  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極めて大きな体積膨張変化を観測した。本研究の目的は、タリウム系化合物、特に  $TlInSe_2$  結晶の構造相転移による光第二高調波発生法を用いた結晶構造変位評価法を確立するとともに、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、 $TlInSe_2$  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

$TlInSe_2$  結晶の作製、レーザー共焦点顕微鏡による観測、光第二高調波発生法を用いた結晶構造評価法の確立、エリプソメトリー法を用いた定常光照射による電子状態の解析、簡易モデルによるナノ空間変調構造の電子状態の計算、光照射角度分解光電子分光による電子状態解析、熱マイクロアクチュエーターの設計及び評価を行う。

4. 研究成果

(1) SHG 測定に使用した  $TlMeX_2$  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。各試料はクライオ

スタットに取り付け、励起光源として Ti:sapphire レーザーのレーザー光 (パルス幅 100 fs, 波長 850nm) を試料表面に照射し反射光を CCD によって検出した。測定温度の範囲は 77-325 K である。測定には共焦点顕微鏡システム測定系を用い、反射型 SHG 検出法により測定が可能となった。

(2) SHG は結晶対称性に依存する。ノーマル (N) 相は中心対称性をもつため SHG は起こら

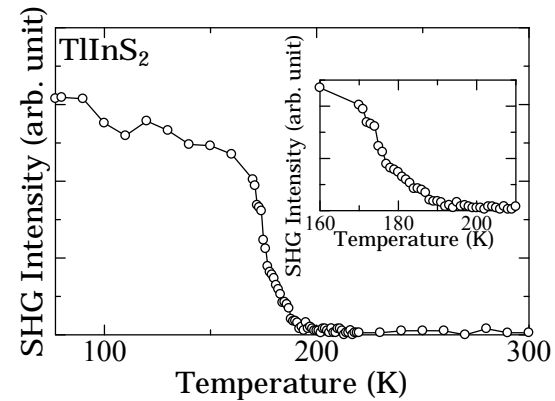


図1  $TlInS_2$  (層状結晶) の SHG の温度依存性

ないが、コメンシュレート (C) 相または、インコメンシュレート (IC) 相では非中心対称性であり、SHG が起こる。層状  $TlInS_2$  は、C 相から IC 相に変化する温度は 200 K、IC 相から N 相に変化する温度が 215 K と報告されている。タリウム系化合物の SHG の温度特性について  $TlInS_2$  (層状) 結晶の結果を図 1 に示す。 $TlInS_2$  は強誘電相である低温では SHG の信号を観測することができるが、150 K 付近から温度が上昇すると急減して 190 K 付近から常誘電相となり強い信号が観測できなくなる。この結果から C 相から IC 相への相転移温度は 190 K 付近と考えられる。

(2) 針状結晶  $TlInSe_2$  は、C 相から IC 相に変化する温度は 50-280 K、IC 相から N 相に変化する温度が 410 K と報告されている。図 2 に  $TlInSe_2$  の SHG の温度依存性を示す。

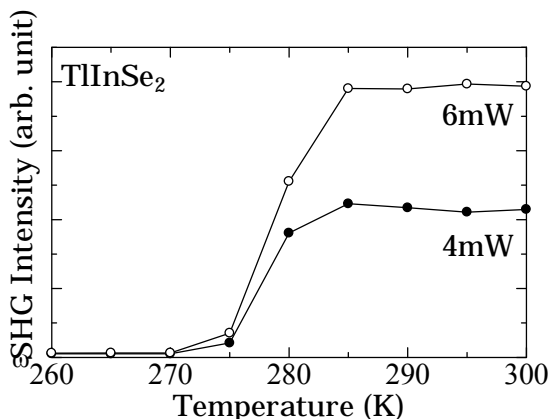


図2  $TlInSe_2$  (針状結晶) の SHG の温度依存性

TlInSe<sub>2</sub> の SHG の強度は低温から温度を上昇させていくと 275 K 以降で急激に上昇している。しかし、これではノーマル相で光第二高調波を観測していることになる。この原因については Ti:Sapphire laser の光により巨大表面形状変化が起きたことによる結晶構造の変化や新たな特性によるものと考えられる。

(3) TlInS<sub>2</sub>(層状)結晶の SHG の偏光特性について図 3 に示す。この図は検光子を結晶軸(a 軸) に固定(0°)し偏光子を 360°回転させた時の図を示している。この結果はテンソルから求めた計算値

$$P_x^{2\omega} = -\epsilon_0 d_{16}^{(2)} \sin(2\phi)$$

と一致している。b 軸においても同様に測定と計算を行った。基本波偏光が 90°, 280° のときに SH 光が最も強く観測された。そのためテンソルから算出した  $d_{21} > d_{22}$  の条件の場合に近いグラフとなった。しかし、基本波偏光が 0°, 180° の付近でも SH 光を検出している。この部分における SH 光の増加は  $d_{21} < d_{22}$  の場合における基本波偏光が 0°, 180° のときの成分と考えられる。しかし本来なら TlInS<sub>2</sub> は単結晶であるため、このような結果にはならないはずである。このことから、測定に用いた試料が一部分だけ多結晶化している可能性が考えられる。以上のことから TlInS<sub>2</sub> の偏光特性の結果より、強誘電相における空間群が C<sub>2</sub><sup>3</sup> であることが確認できたが、試料が多結晶化している可能性があることがわかった。

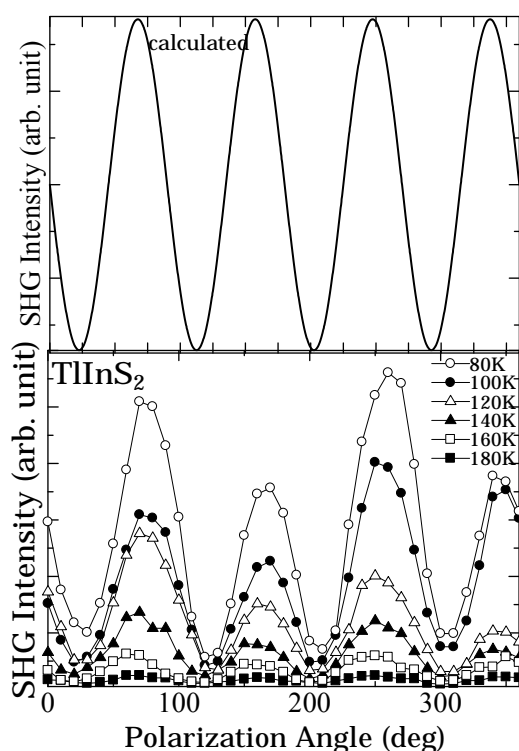


図 3 TlInS<sub>2</sub>(層状結晶)の SHG の偏光特性

(4) TlGaSe<sub>2</sub> の偏光特性を強誘電相である 77 K で測定した。TlGaSe<sub>2</sub> の強誘電相から不整合相への相転移温度は 107 K, 不整合相から常誘電相への相転移温度は 120 K と報告されている。TlGaSe<sub>2</sub> の強誘電相における空間群は TlInS<sub>2</sub> と同じく C<sub>2</sub><sup>3</sup> であることが報告されているが、今回の測定では理論通りの波形とならなかった。このことから TlGaSe<sub>2</sub> の空間群がこれまでに報告されているものと異なっている可能性がある。偏光特性の結果からは三斜晶構造における結果と一致した。今後結晶構造を確定するためには他の方法も併用して検証する必要がある。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 56 件)

Yoshito Araki, Ryo Asaba, Kazuki Wakita, YongGu Shim, Kojiro Mimura, Nazimu Mamedo, Optical second harmonic generation in TlInS<sub>2</sub>, Phys. Status Solidi C, 査読有 vol.10, 2013, 1136-1138

DOI:10.1002/pssc.201200870

Kazuki Wakita, Yoshito Araki, Ryo Asaba, YongGu Shim, Nazim Mamedov, Photoluminescence spectra of TlInS<sub>2</sub>, physica status solidi C, 査読有 Vol. 9, 2012, 2352-2354

DOI:10.1002/pssc.201200329

Satoru Motonami, Kojiro Mimura, Yong-Gu Shim, Kazuki Wakita, Hitoshi Sato, Yuki Utsumi, Shigenori Ueda, Masashi Nakatake, Kenya Shimada, Yukihiro Taguchi, Keisuke Kobayashi, Hirofumi Namatame, Masaki Taniguchi, Guseyn Orudzhev, Nazim Mamedov, Electronic structures of ternary-layered semiconductor TlGaSe<sub>2</sub> investigated by photoemission spectroscopy, Phys. Status Solidi C, 査読有 vol. 10, 2013, 1001-1004

DOI:10.1002/pssc.201200863

Toshiyuki Kawabata, YongGu Shim, Kazuki Wakita, Nazim Mamedov, Dielectric function spectra and inter-band optical transitions in TlGaS<sub>2</sub>, Thin Solid Films, 査読有 TSF-33246 (in press)

Kojiro Mimura, Takahiko Ishizu, Satoru Motonami, Kazuki Wakita, Masashi Arita, Sadig Hamidov, Zakir Chahangirli, Yukihiro Taguchi, Hirofumi Namatame, Masaki Taniguchi, Guseyn Orudzhev, Nazim Mamedov, Peculiar Linear Dispersive Bands Observed in Angle-Resolved Photoemission Spectra of TI-Based Ternary Chalcogenide TlGaTe<sub>2</sub>, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有

〔学会発表〕(計82件)

Mia Umesaki, Yong-Gu Shim, Kazuki Wakita, Nazim Mamedov, Photo-induced of TlSe, TlGaTe<sub>2</sub> and TlInSe<sub>2</sub> single crystals, Fifth International Conference on Optical and Ptoelectronic Properties of Materials and Applications, (Nara Prefectural New Public Hall, Nara, June 3-7, 2012)

Yoshito Araki, Ryo Asaba, Kazuki Wakita, YongGu Shim, Kojiro Mimura, Nazimu Mamedo, Optical second harmonic generation in TlInS<sub>2</sub>, 18th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, (Salzburg, Austria, August 27-31 2012)

Raul Paucar, Kazuki Harada, Ryoya Matsumoto, Kazuki Wakita, YongGu Shim, Oktay Alekperov, and Nazim Mamedov, Phase transition and Raman-active modes in TlInS<sub>2</sub>, 18th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, (Salzburg, Austria, August 27-31 2012)

YongGu Shim, Hitoshi Aoh, Kazuki Wakita, and Nazim Mamedov, Optical transitions and electronic band structure of TlInSe<sub>2</sub> and TlGaTe<sub>2</sub>, The 4th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (Ishikawa Ongakudo, Kanazawa, June 17-20, 2013)

Masashi Hagiwara, YongGu Shim, Kazuki Wakita, Oktay Alekperov, and Nazim Mamedov, Photoluminescence of TlGaSe<sub>2</sub>, (Ishikawa Ongakudo, Kanazawa, June 17-20, 2013)

Kazuki Wakita, Yoshito Araki, Kei Miyamoto, YongGu Shim, Kojiro Mimura, and Nazim Mamedov, Study of phase transition in TlMeX<sub>2</sub> (Me=In,Ga; X=S,Se,Te) by optical second harmonic generation, Euro Intelligent Materials 2013 (Kiel, Germany, Sptember 25-27, 2013)

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.wakita-lab.it-chiba.ac.jp/?page\\_id=442](http://www.wakita-lab.it-chiba.ac.jp/?page_id=442)

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・助教

研究者番号：20336803