

三元 TI 系化合物の光第二高調波発生法による結晶構造の評価

Characterization of crystal structure of ternary TI compounds by the optical second harmonic generation

千葉工大¹, 大府大院工², アゼルバイジャン物理研³

°荒木祥人¹, 宮本桂¹, 浅葉亮¹, 沈用球², 三村功次郎²,
脇田和樹¹, Nazim Mamedov³

Chiba Inst. Tech.¹, Osaka Pref. Univ.², Azerbaijan Inst. Phys.³

°Y. Araki¹, K. Miyamoto¹, R. Asaba¹, Y. Shim², K. Mimura²,
K. Wakita¹, N. Mamedov³

E-mail: s0722011VS@it-chiba.ac.jp

Abstract 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 non-linearity is an artifact incompatible with their bulk structure.

1. はじめに

三元 TI 系化合物 TlMeX_2 (Me:Ga, In, X:S, Se, Te) は低次元構造をもち、電気特性、熱電特性に特異な特性を示すため大きな関心を集めている^{1,2)}。加えて、この化合物の特性は温度変化によって強誘電相へ転移することを示しており^{3,4)}、半導体材用への応用が期待されている。さらに TI 系化合物の一つである TlInSe_2 において光照射による光誘起メモリ効果⁵⁾、巨大体積膨張⁶⁾および室温での強大な音響パルス生成^{6,7)}などが報告されている。しかし、これらの特性の起源は、まだ十分に明確にされていない。

光第二高調波発生(SHG)は中心対称性をもたない材料において起こるため、SHG 法は結晶構造を評価するための有効な手法の一つである。 TlInS_2 、 TlGaSe_2 などの層状 TlMeX_2 は室温において空間群 C_{2h}^6 であり結晶構造は中心対称性をもつ。しかし、結晶構造の中心対称性は強誘電相転移の温度で著しく低下しており、強誘電相である空間群 C_2^3 となったときに中心対称性は失われる。 TlInSe_2 や TlGaTe_2 のような鎖状 TlMeX_2 の場合はより複雑になる。室温での空間群は D_{4h}^{18} であり室温付近の温度領域で相転移が起こる可能性はあるが^{8,9)}、どちらも相転移

の原因については、はっきりと解明されていない。これらのことから、SHGの温度依存性測定はTiMeX₂の結晶構造の評価に有効であると考えられる。

今まで層状結晶であるTlInS₂のSHG測定についていくつかの報告^{10,11)}がなされてきたが、今回層状結晶であるTlInS₂、TiGaSe₂の他に鎖状結晶であるTlInSe₂、TiGaTe₂において共焦点レーザー顕微システムを用いて反射型SHGの温度依存性の測定を行い、温度変化による構造相転移時の結晶構造の中心対称性の変化の観点から議論を行った。

2. 実験方法

SHG測定に使用したTiMeX₂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77-325Kである。

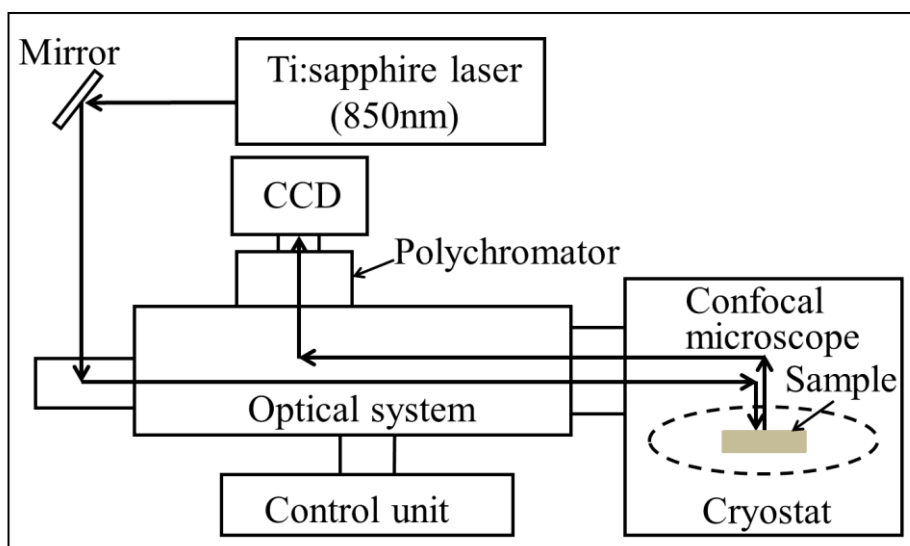


Figure 1. Experimental set up.

3. 結果及び考察

Figure 2, 3はそれぞれ層状結晶であるTlInS₂とTiGaSe₂結晶のSHGの温度依存性である。TlInS₂については77Kで強いSHG信号が観測される。信号強度は温度の上昇とともに160K付近において急激に減少し192Kで信号は消滅する。TlInS₂の低温強誘電（コメンシュレート）相と中間層のインコメンシュレート相との相転移温度はTable 1に示すように200Kであると報告されている⁴⁾。したがってSHG測定によって相転移温度は192Kとより正確な値が与えられた。今後不整合相の結晶構造が中心対称性をもつかを検証する。一方、TiGaSe₂のSHG強度は80Kで最大となり、温度上昇により120Kで信号が消滅する。TiGaSe₂の低温強誘電相と

インコメンシュレート相との相転移温度はTable 1に示すように107Kであると報告されている¹²⁾ことから、弱強度のSHG信号が98-120Kの範囲で観測されたためインコメンシュレート相は完全ではないといえる。

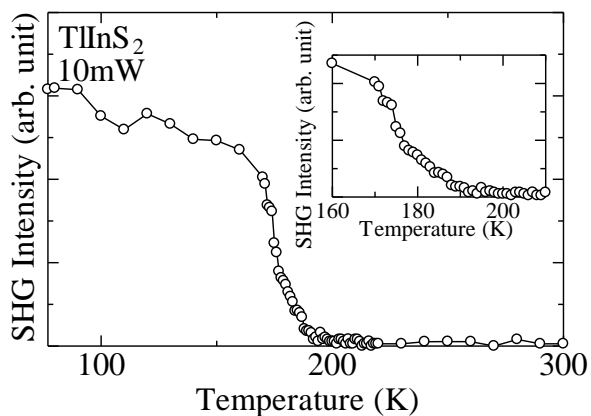


Figure 2. Temperature dependence of SHG intensity in TlInS₂.

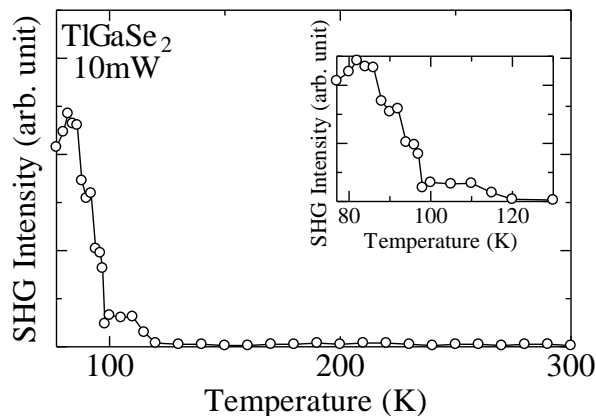


Figure 3. Temperature dependence of SHG intensity in TlGaSe₂.

Table 1. Temperature of phase transition in TlMeX₂.

	T _c	T _i
TlInS ₂ ^[4]	200K	215K
TlGaSe ₂ ^[5]	107K	120K
TlInSe ₂ ^[6]	50-280K	410K
TlGaTe ₂ ^[7]	100K	290K

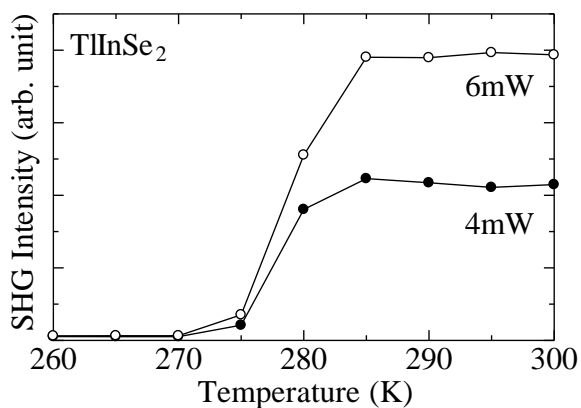


Figure 4. Temperature dependence of SHG intensity in TlGaTe₂.

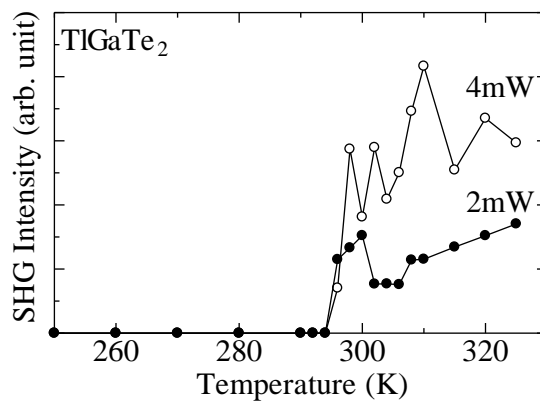


Figure 5. Temperature dependence of SHG intensity in TlInSe₂.

Figure 4, 5は鎖状結晶であるTlInSe₂とTlGaTe₂のSHG強度の温度依存性である。理論通りであれば低温領域においてSHG信号が観測され、室温では測定できないはずである。しかし、結果はどちらも室温ではSHG信号を観測し、TlInSe₂では270K以下、TlGaTe₂では294K以下においてSHG信号が消滅している。TlInSe₂、TlGaTe₂の対称性の空間群はD_{4h}¹⁸と正方晶で中心対称性をもつ。したがって、二次の光学非線形特性は結晶構造と一貫性をもたないことになる。SHG信号の発生する温度は相転移の指標となり、TlInSe₂についてはTable 1の相転移温度の報告と類似しているが⁸⁾、TlGaTe₂では説明できない⁹⁾。このことからTlGaTe₂において今まで報告されていない新たな相転移の可能性が期待される。

4. まとめ

三元TI系化合物のSHG信号の温度依存性について測定をし、結晶構造の変化について考察を行った。層状結晶であるTlInS₂、TlGaSe₂では構造相転移の温度に従っており、TlInS₂では相転移の温度が192Kと以前より正確な値を求めることができた。鎖状結晶であるTlInSe₂、TlGaTe₂では理論上の構造相転移温度と異なり、室温においてSHG信号を観測し、低温領域ではSHG信号が消滅した。SHG信号強度の急激な変化がある温度は相転移の指標となることからより詳細な測定および解析が必要である。

今後、偏光特性の測定および透過型のSHG信号の測定を行う予定である。

謝辞

本研究の一部は日本学術振興会科学研究費補助金(No.23560371)で行われた。

参考文献

- 1) M. Haniyas *et al.*, Phys. Rev. B. **43**, 4135 (1991).
- 2) N. Mamedov *et al.*, Thin Solid Films **499**, 275 (2006).
- 3) Henkel *et al.*, Phys. Rev. B, **26**, 3211 (1982).
- 4) N. Mamedov *et al.*, Thin Solid Films **517**, 1434 (2008).
- 5) H. Uchiki *et al.*, Journal of Luminescence **87-89**, 664 (2000).
- 6) V. Grivickas *et al.*, Materials Science, **12**, 279 (2006).
- 7) V. Grivickas *et al.*, Journal of Physics: Conference Series **100** 042007 (2008).
- 8) K. Mimura *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 8188 (2008).
- 9) V. A. Aliev *et al.*, JETP Lett. **45**, 534 (1987).
- 10) R. Yamabi and H. Uchiki, *Accomplishment Report of Professional Group of Ternary and Multinary Compounds* [in Japanese], 50 (2001).
- 11) K. R. Allakhverdiev *et al.*, Solid State Commun. **96**, 827 (1995).
- 12) B. Gürbulak and S. Duman, Phys. Scr. **77**, 025702 (2008).