

三元 Tl 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 Tl 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

三元 Tl 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 Tl 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⁾および室温で低空間分散をもつ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ち、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 $TlMeX_2$ 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 $TlInS_2$ 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 $TlInS_2$ 、 $TlGaSe_2$ の他に鎖状結晶である $TlInSe_2$ 、 $TlGaTe_2$ 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。

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作成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 (パルス幅 100 fs、波長 850nm) のレーザー光を試料表面に照射し反射光を測定した。測定温度の範囲は 77-325K である。

Figure 1, 2はそれぞれ層状結晶である $TlInS_2$ と $TlGaSe_2$ 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。TiGaSe₂のSHG強度は80Kで最大で120Kで信号が消滅する。TlInS₂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107Kであると報告されている¹²⁾。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 3, 4は鎖状結晶であるTlInSe₂とTiGaTe₂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。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、TiGaTe₂では294K以下においてSHGが消滅している。TlInSe₂、TiGaTe₂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については相転移温度の報告と類似しているが⁸⁾、TiGaTe₂では説明できない⁹⁾。今後、詳細な解析と検証を行っていく。

Ref.

- 1) M. Hania *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** (2000) 664-666
- 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).

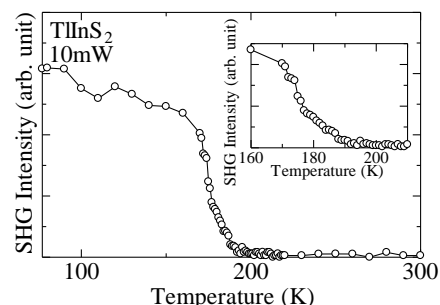


Figure 1. Temperature dependence of SHG intensity in TlInS₂

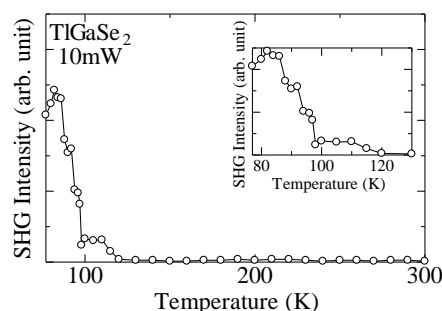


Figure 2. Temperature dependence of SHG intensity in TiGaSe₂.

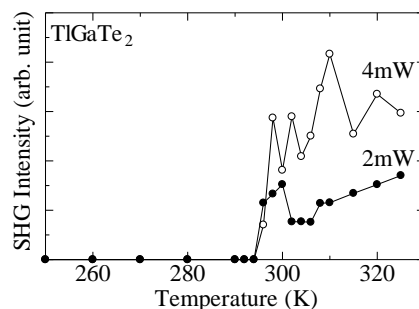


Figure 3. Temperature dependence of SHG intensity in TiGaTe₂

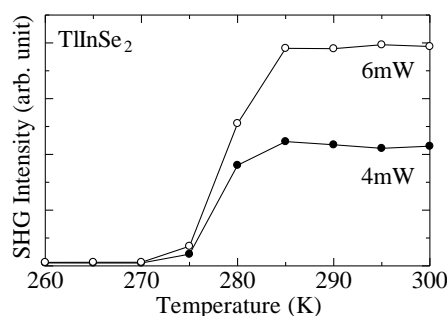


Figure 4. Temperature dependence of SHG intensity in TlInSe₂.