

層状TlInS₂の層面内複屈折の温度依存性

西本祐一郎¹、村上 剛¹、脇田和樹¹、沈 用球¹、Nazim Mamedov²
大阪府立大学大学院 工学研究科¹
アゼルバイジャン科学アカデミー 物理研究所²

Temperature dependence of in-layer-plane birefringence of layered TlInS₂

Y. Nishimoto¹, G. Murakami¹, K. Wakita¹, Y. Shim¹, N. Mamedov²
Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University¹
Institute of Physics, National Academy of Science of Azerbaijan²

The temperature dependences of optical anisotropy of layered TlInS₂ have been measured in the temperature range from 110K to 300K. Two different temperature dependences are observed for in-layer-plane birefringence. Both samples show a remarkable change of birefringence at 205K due to spontaneous polarization in the layer plane. Some of the TlInS₂ crystals exhibit a thermal hysteresis of the birefringence.

1. はじめに

TlInS₂は擬2次元層状TlMeX₂ (MeX=InS、GaSe、GaS) に属し、構造相転移を示す強誘電—半導体材料として知られている。常温では半導体の性質を示すノーマル相 (N相) (常誘電相) であるが、温度の低下とともに、インコメンシュレート相 (IC相)、コメンシュレート相 (C相) (強誘電相) を経て、低温相 (LT相) (ノーマル相とは対称性の異なる常誘電相) へと相転移を起こす。TlInS₂では、IC相転移温度 $T_I=215\text{K}$ 、C相転移温度 $T_C=190\text{K}$ 、LT相転移温度 $T_L=100\text{K}$ ということが知られている。

これまでにTlMeX₂に関して、電気光学効果[1]、非線形光学効果、IC相に関する光誘起メモリー効果[2] 等が報告されており、光学素子やIC相を利用した新機能性素子としての応用が期待されている。また、IC相では分極が周期的なナノ空間変調構造をとるため、ここでのバンド構

造 (電子状態) や光との相互作用に関する研究は基礎物理的にも非常に興味深い。

これまでに、Light Figure法によるコンスコーピー像の観察からTlInS₂の層面内の光学異方性が2種類の温度依存性を示し、IC相付近でその異方性が大きく変化することがわかっている[3]。しかし、光学異方性に関して定量的な評価はほとんど行われていない。

そこで、我々は層状TlMeX₂に対して、光学素子への応用にだけでなく、基礎物性評価にも不可欠な光学定数や誘電軸方位の各相における情報を得るとともに、相転移、特にIC相と光学定数との関係について明らかにすることを目的として研究を行っている。

本研究では、相転移による光学異方性の変化を調べるために、回転検光子法を用いてTlInS₂の層面内における複屈折の温度依存性を測定した。

2. 結晶構造と誘電軸

TlMeX₂は図1に示すように室温では単斜晶構造[4]で光学2軸性結晶である。図2にはTlInS₂の単位格子ベクトルと誘電軸方向の関係図を示す。ここで、*a*, *b*, *c*は単位格子ベクトル、 ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , ϵ_{zz} は各誘電率の主軸方向を表わし、*c**は*ab*平面の法線を表わす。誘電軸 ϵ_{xx} , ϵ_{zz} および光軸は σ -symmetry plane上にあり、 ϵ_{yy} はC₂対称軸に平行である。また、*a*, *b*はlayer plane上にあり、layer planeは σ -symmetry planeと垂直な位置に存在する。特にN相では結晶軸*b*と誘電軸 ϵ_{yy} がC₂対称軸方向に固定されている。さらに、TlInS₂では80K以上で ϵ_{zz} 方向と*c**軸方向がほぼ一致していることがわかっている[3]。

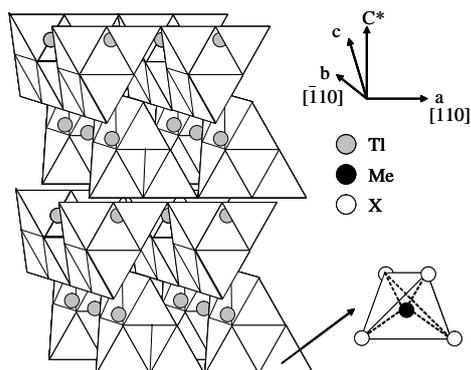


図1 TlMeX₂の結晶構造

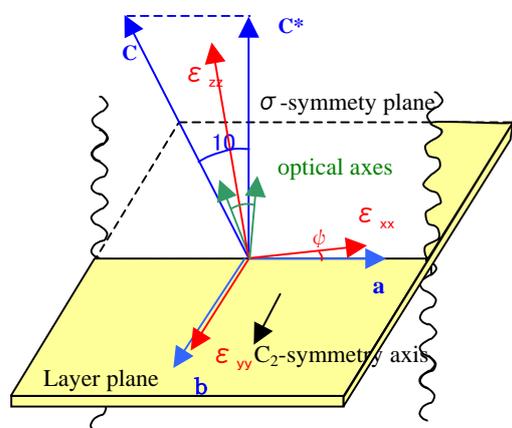


図2 TlInS₂の単位格子ベクトルと誘電軸、光軸の関係

3. 実験および解析方法

測定試料は、ブリッジマン法により作製されたTlInS₂のバルク単結晶を用いた。試料は(001)面にへき開面を有しており、容易に平行平板を用意することができる。

測定系を図3に示す。光源はTlInS₂のバンド端(約2.4eV)以下のエネルギーとなるように、He-Neレーザー(波長632.8nm)を用いた。入射光は試料の(001)面に垂直入射させ、回転検光子法により複屈折 $|n_x - n_y|$ を測定し、その温度依存性を室温から110Kの温度範囲で調べた。

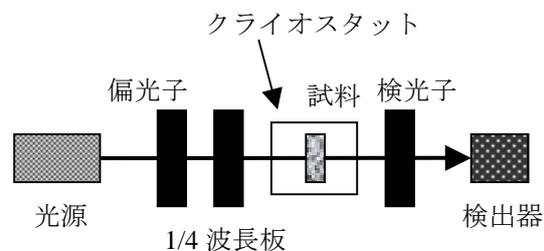


図3 複屈折測定系

回転検光子法において検光子を360°回転させて得られる光強度*I*は、検光子の方位角*A*の関数として次式で表される。

$$I = I_0 [1 + \sin \delta \cdot \sin 2(A - \phi)] \quad (1)$$

ここで、*I*₀は入射光強度、 δ は試料の複屈折による位相差、 ϕ は測定面内の誘電軸方位である。実験により得られた光強度の検光子角依存性から(1)式を用いて δ および ϕ を得ることができる。

また複屈折 $|n_x - n_y|$ は、

$$|n_x - n_y| = \frac{|\delta| \lambda}{2\pi d} \quad (2)$$

から得られる。ここで λ はレーザーの波長、*d*は試料の厚さである。

4. 結果と考察

4.1 複屈折の温度依存性

図4に得られた TlInS_2 の複屈折の温度依存性を示す。図に示すように、複屈折に関して異なる2種類の温度依存性が得られた (Sample 1, 2)。また、2つの試料共にIC相で複屈折の急激な変化が見られた。Sample 1 では複屈折の急激な減少が、Sample 2 では急激な増加がそれぞれ見られた。また、Sample 2 の温度依存性は他の報告[5]と同じ傾向であった。

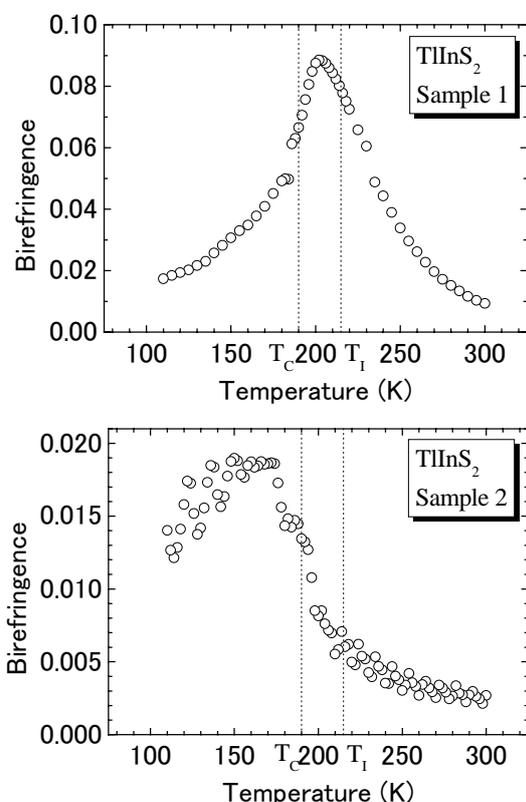


図4 複屈折の温度依存性
(上) Sample 1 の温度依存性
(下) Sample 2 の温度依存性

次に、IC相付近の変化を詳しく調べるため、N相での複屈折の温度依存性を直線外挿し、実験値との差を比較したものを図5に示す。図5において、2種類の試

料共に205Kから複屈折が大きく変化していることがわかる。 TlInS_2 に関して205K以下では自発分極の発生が報告[6]されており、複屈折の急激な変化の原因として自発分極による2次の電気光学効果の影響が考えられる。その他にも、IC相以下の温度での光学定数変化の原因として、空間変調構造による歪みの影響や、C相で生じる1次の電気光学効果の影響を受けていると考えられる。

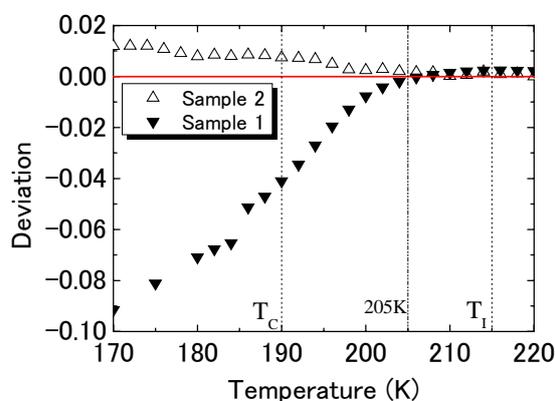


図5 N相での複屈折の温度依存性からの偏差

4.2 複屈折の温度履歴

Sample 1 のタイプの温度依存性を示す TlInS_2 の中には、複屈折の温度依存性に温度履歴が見られるものもあった。室温から80Kまで温度を下げて測定を行った後、再び室温まで昇温したときの複屈折の温度依存性を図6に示す。図に示すように、冷却時と昇温時とで異なる温度依存性が見られた。

冷却時は、150KまではSample 1の温度依存性の傾向と同じであるが、150Kにおいては、これまでに見られなかった不連続な変化が見られた(温度依存性A)。一方で、昇温時は複屈折の値がほとんど変化しなかった(温度依存性B)。また、

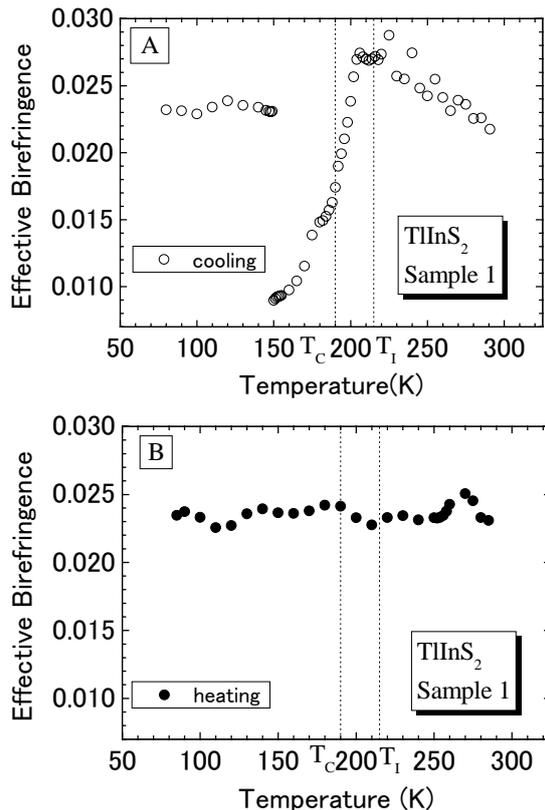


図6 複屈折の温度履歴

150Kでの不連続な変化を境界として温度依存性がAからBに移り、さらに室温まで温度を上昇させることで温度依存性がBから再びAに戻ることがわかった。

このように広い温度範囲での履歴現象が確認され、これまでに報告のない150Kでの1次相転移のような現象が確認された。TIInS₂においては、不純物や欠陥等によってリラクサータイプの相転移を示すという報告[7]もあることから、この試料では不純物や組成のずれなどが原因で相転移のタイプが変化した可能性が考えられる。また、Sample 2のタイプの温度依存性を示す試料では、複屈折の温度履歴は確認されていないことから、Sample 2のタイプの試料がTIInS₂固有の性質を示しているのではないかと考えられる。

5. まとめと今後の展望

TIInS₂の複屈折に関して、2種類の温度依存性を観測した。両者で見られた205Kにおける複屈折の急激な変化は、自発分極による電気光学効果の影響と考えられる。

Sample 1のタイプの温度依存性を示す試料では150Kにおける複屈折の不連続的な変化と、これを境界とする温度履歴が確認された。この原因については、試料が不純物や欠陥等によって相転移のタイプが変化した可能性が考えられる。

今後、誘電率の温度依存性や組成分析などの測定から、これら2つのタイプの試料の相違点について明らかにすることで、光学定数やその温度変化の制御性について検討を行う。

References

- [1] L.G. Musaeva *et al.*, *Sov. Phys. Solid State* **18** (1976) 822.
- [2] H. Uchiki, D. Kanazawa, N. Mamedov, S. Iida, *J. Luminescence* **87-89** (2000) 664.
- [3] Y. Shim, N. Uneme, S. Abdullayeva, N. Mamedov, N. Yamamoto, *J. Phys. Chem. Solids* **66** (2005) 2116.
- [4] D. Muller and H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **438** (1978) 258.
- [5] R. A. Aliev, K. R. Allakhverdiev, A. I. Baranov, N. R. Ivanov, and R. M. Sardarly, *Sov. Phys. Solid State* **26** (1984) 775.
- [6] F. M. Salaev, K. R. Allakhverdiev, and F. A. Mikailov, *Ferroelectrics* **131** (1992) 163.
- [7] R. M. Sardarly, N. T. Mamedov, K. Wakita, Y. Shim, A. I. Nadjafov, O. A. Samedov, E. A. Zeynalova, *phys. stat. sol.* **203** (2006) 2845.