

## 1. アンチモンにおけるコヒーレントフォノンのソフト化と表面構造変化に関する研究

金属や半金属では、フォノンの振動周期より短い時間幅のパルスの励起によって、コヒーレントフォノンと呼ばれる位相の揃った格子振動を生成することが知られ、また強励起下では、コヒーレントフォノンの振動数が低下するソフト化が確認されている。コヒーレントフォノンのソフト化の原因については、これまで様々な議論がされてきたが、未だ解決されていない。我々はソフト化の原因を解明するために、コヒーレントフォノンの振動数の時間発展に注目してきた。得られた信号に、任意の1周期ごとに数値フィッティングを行うモノサイクルフィッティングを用いて解析し、(001)面と(111)面のソフト化の振る舞いを定量的に比較した。実験には、繰り返し周波数80MHz、中心波長約790nmのモードロックレーザーを使用し、ポンプ・プローブ測定を行った。試料でのスポットサイズは対物レンズによって約 $3\mu\text{m}$ まで絞ることで高密度励起を実現している。

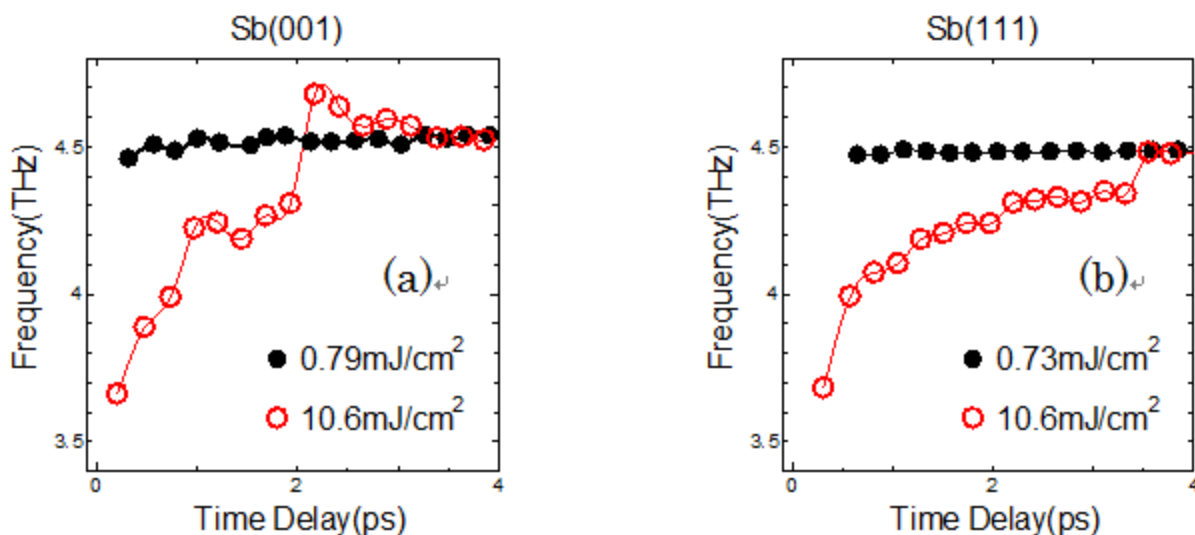


図1 (001) 面(a) と(111) 面(b) における振動数の時間発展

図1は、モノサイクルフィッティングで得られた振動数の時間発展を示している。弱励起 [●]では、各面において4.5THzでほぼ一定の値を示していることが分かる。一方、強励起 [○]ではそれぞれの面において、振動数の振る舞いが大きく異なっている。(a)ではオーバーシュートが確認でき、また(b)では振動数が緩やかに戻り最後に急激なステップで回復している。図2は、それぞれの面におけるコヒーレントフォノンの初期振動数、及びポンプ・プローブ信号の初期の立ち上がりピークの高さを励起強度に対してプロットしたものである。振動数に注目すると、2つの面でもほぼ等しい変化をしていることがわかる。また初期ピークは励起強度に比例しており、それぞれの傾きの違いは、誘電率テンソルを反映したものと考えられる。

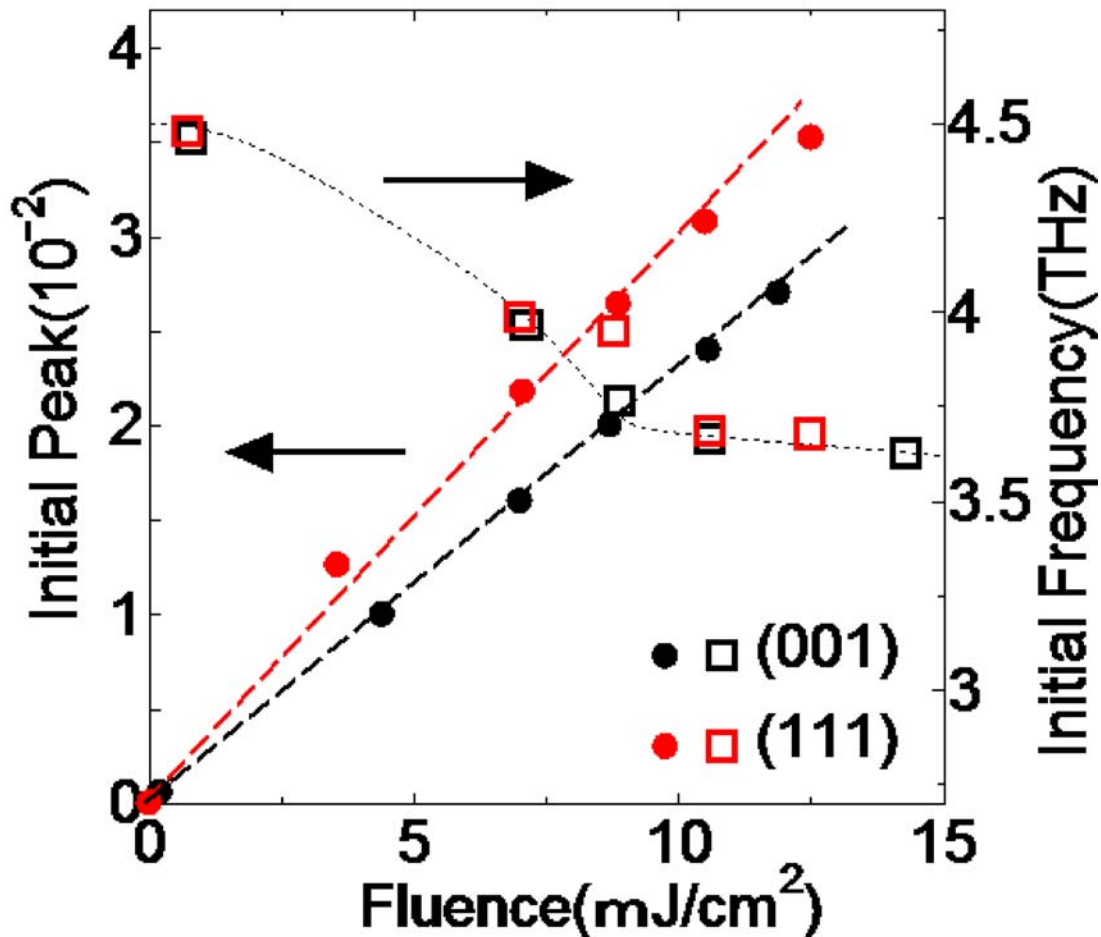
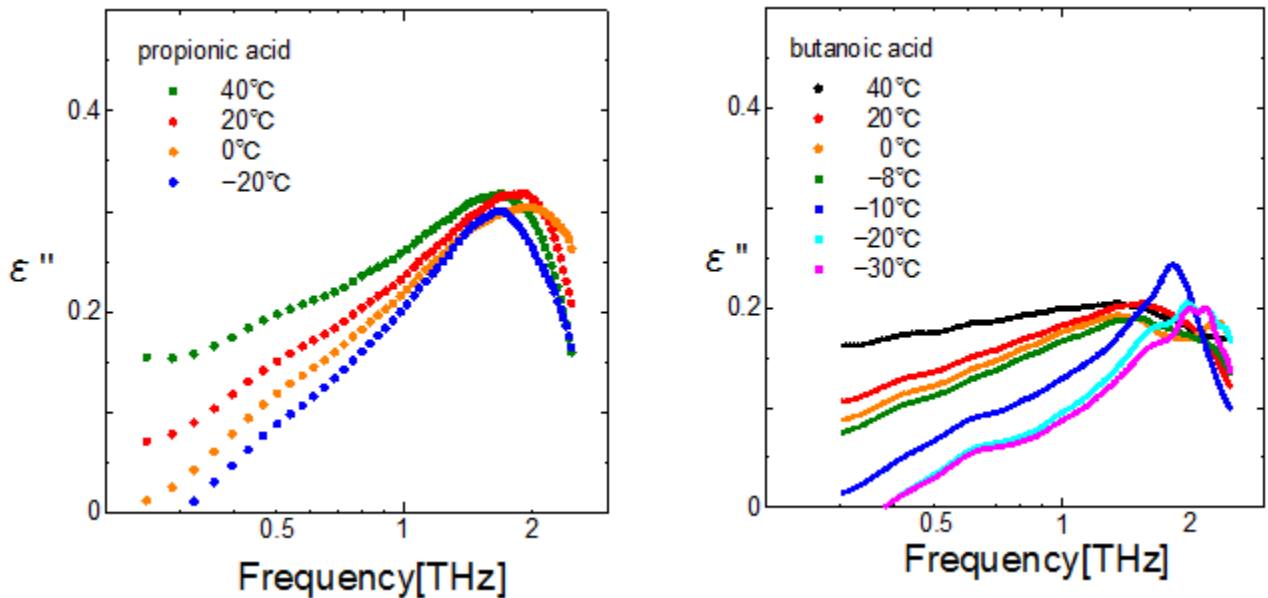


図2 各面における初期振動数と初期ピークの変化

図1のような複雑な振る舞いは、高密度キャリア濃度では説明できず、格子の構造変位に相当するものが要因と考えられる。それぞれの面における初期の構造変位がほぼ同一であると仮定すれば、図2の初期振動数の一致を説明することができる。さらに、時間発展の面による違いは、格子変位の空間伝搬の仕方や表面の境界条件の影響が反映されたものと推察される。以上から、コヒーレントフォノンのソフト化は、格子変位の空間伝搬や表面の境界条件に依存していると考えられる。（丸山将人）

## 2. カルボン酸におけるテラヘルツ誘電分散の研究

水やアルコールといった水素結合性液体の分子間相互作用のダイナミクスは、物理、化学的な見地からばかりでなく生命現象を理解するうえでも、非常に重要な研究対象である。これまで、テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) を用いていくつかのアルコールにおける最近接分子間の相互作用を反映する誘電損失ピーク (テラヘルツピーク) の測定を行ってきたが、今回、測定セルの温度可変域を  $-40^{\circ}\text{C}$  まで広げ、数種のカルボン酸における、テラヘルツ誘電測定を行った。



左…図1 プロパン酸における誘電率虚部の温度依存  
 右…図2 酪酸における誘電率虚部の温度依存

図1はプロパン酸の複素誘電率虚部の温度変化を表す。低周波側では、温度が低くなるにつれて値が減少しているが、これは、マイクロ波領域に存在する緩和過程が低周波側にシフトしていくためと考えられる。一方、1.6THz付近には、あまり温度に依存しない非常に明瞭なピーク構造が観測される。このピークはアルコールにおいて観測されているピーク構造に比べて、非常に大きなものでカルボン酸の特性と考えられる。カルボキシル基では、その中のカルボニル基の電子供与性とヒドロキシル基の電子受容性によって同じ分子間で二つの水素結合を構成することが知られているが、これが大きなテラヘルツピークの要因だと予想される。酪酸の複素誘電率虚部の温度変化を図2に示す。プロパン酸と同様に、温度低下にともなう低周波成分の減少と、1.4THz付近の大きくてブロードなピークが見てとれる。さらに、 $-10^{\circ}\text{C}$ 以下では、1.8THz付近に鋭いピークが出現し、その構造が変化していくのがわかる。これは、酪酸の融点が $-7.9^{\circ}\text{C}$ であるために、 $-10^{\circ}\text{C}$ 以下では固体へと変化しており、その格子振動が観測されているからである。これらのスペクトルに対応するテラヘルツの時間波形にも明瞭な振動構造が表れている。これらの温度変化データは、液体におけるカルボキシル基間の相互作用によるブロードなテラヘルツピーク構造が、固体の格子振動へと変化していく様子を示しており、今後、より詳細な測定と解析を進めることにより、カルボン酸における水素結合ダイナミクスの理解が進むものと期待される。(長友 諒、坂 卓磨)

### 3. ドープした半導体ナノ微粒子における光誘起磁気光学効果

半導体ナノ微粒子は量子効果が発現する数nmの大きさまでサイズを小さくした半導体物質であり、通常の半導体に比べて発光が強く発光幅も狭くなるという特徴がある。また、粒子サイズによって発光波長を選択できるなどの利点があり、次世代光デバイスの基本素子として注目を集めている。なかでもカドミウムカルコゲナイド系のナノ微粒子は既に高品質高安定化が達成されており、各種発光素子、あるいは医療用マーカーとして実用化されている。しかし、これらのナノ微粒子は構成要素として大量のカドミウムを含有し、必ずしも安全とは言えないことから、これらに変わる代替材料が求められている。酸化亜鉛は代表的な酸化物半導体であり、バンドギャップが3.4eVと広いため可視発光全てに対応し、しかも安価で有害物質を含まないことからナノ微粒子の代替材料として大きく注目されている。我々は溶液法を用いたナノ微粒子成長時の条件や作成後の表面処理を改善することにより高品質高安定の試料を作成し、それによって酸化亜鉛のナノ微粒子状態の電子状態や基礎物性を解明することを目的として研究に取り組んでいる。今年度は遷移金属を

ドーピングした酸化亜鉛ナノ微粒子において、遷移金属原子が発光減衰過程と磁気特性に及ぼす影響を調べた。遷移金属をドーピングしたZnOやTiO<sub>2</sub>等の酸化物において室温強磁性が発現するという理論的示唆が示されて以来、ドーピングした酸化物の研究は盛んに行われている。しかしながら、磁性発現に関する実験結果はまちまちであり、磁性発現のメカニズムやその条件に関して統一的な理解は得られていない。そのなかで、GamelinらのグループはZnOにCoやMnをドーピングした系においてキャリアーの存在が重要であることを指摘し、Mnではホールが、Coでは電子がドーピングされている必要があると報告した。そこで、我々は種々の遷移金属を含む酸化亜鉛ナノ微粒子を作成し、光化学的方法で電子をドーピングすることによりその特性がどう変化するかを調べることにした。酸化亜鉛ナノ微粒子は溶液法で作成した。具体的には酢酸亜鉛溶液(溶媒はエタノールもしくはDMSO)を70度に熱し、そこに室温あるいは-5℃のアルカリエタノール溶液(LiOHあるいはNaOH)を加えて攪拌する。これにより、溶液中ではZn<sub>4</sub>O(Ac)<sub>6</sub>等の中間生成物を経てZnOナノ微粒子が形成される。遷移金属元素のドーピングは酢酸亜鉛の一部を適当な金属塩に置き換えることで行った。まず、CoをドーピングしたZnOにおいて発光減衰過程を調べた。酸化亜鉛にドーピングしたコバルトは発光の失活剤としても知られており、実際我々の作成した微粒子試料においても、亜鉛に代えてコバルトを2%ドーピングしただけでほとんど発光は観測されなくなってしまった。そこで、1%以下の濃度でコバルト量をコントロールし、発光特性の変化を調べたところ、微粒子の一つでもコバルトが導入されると、長寿命のイントリンシック発光が観測されなくなることがわかった。またコバルト量が増加することによって短寿命発光の寿命も著しく短くなり、さらに発光減衰曲線が非指数関数的な減衰曲線に変化することがわかった。我々はこの非指数関数性を、微粒子の含むコバルト原子数にばらつきがあるためであると考え、コバルト原子の分布をポアソン分布と仮定して減衰曲線を数値フィットしたところ、減衰曲線のコバルト濃度依存性を非常にうまく再現できることがわかった(図1)。これにより、コバルト1原子あたりの励起子減衰速度を決定することができた。最近、酸化亜鉛にドーピングされたコバルトがバンド端近傍に電荷移動状態を形成することが報告されており、この状態はコバルトのd電子状態と伝導体電子あるいは価電子帯正孔とのsp-d交換相互作用に深く関わっている。励起子はこの電荷移動状態を経由して非輻射減衰するものと考えられる。次に、溶液中に分散したナノ微粒子の磁気特性を調べるために磁気光学効果測定装置の開発を行った。我々の試料は溶液に分散しているためにSQUID等の磁気測定には向かない。磁気光学効果測定は磁気特性を光学的に検出するものであり、透明な物質であれば試料を選ばない利点がある。もちろんSQUID等に比べると感度は落ちるが、強磁性のような強い磁性現象を検出する場合には問題とはならない。光源には高安定Xeランプを用い、分光器で分光した光をグラントムソンプリズムで45度偏光する。試料を通った光は偏光ビームスプリッターを通してバランス検出する。磁場源としては穴あきネオジム磁石を用いた。磁石を用いると0.2T程度の磁場が簡便に得られるが、磁気光学効果を測定するためには磁場有りの場合と磁場無しの場合の2通りの測定が必要となる。その際、Xeランプは高安定とはいえ時間的に強度が揺らぐので大きな測定誤差の原因となる。そこで、偏光ビームスプリッターで分けた光強度の和と差を同時に検出することによってリアルタイムで強度補正を行うようにした。さらに光学チョッパーとロックイン検出を組み合わせ高感度測定を可能にした。この方式により、角度にして0.001度程度の微小な偏光回転を検出することができるようになった。この装置を用いて、強磁性を示すマグネタイト微粒子(10nm)の分散液を測定したところ、大きなファラデー効果の観測に成功した(図2)。溶液中においてナノ微粒子が強磁性を発現したとすると、それは個々の微粒子の自発磁化が独立に熱運動する超常磁性状態をとっていると考えられる。そのような状態において磁気光学効果を測定するには微粒子一つあたりの磁化が大きいこと、すなわち微粒子サイズがある程度の大きさになっている必要がある。そのため、これまで3nm程度であったナノ微粒子のサイズの肥大化を試みた。溶液中のZnOナノ微粒子は加熱することによりOstwald成長し、平均粒径が増大する。しかし、ある程度の粒径(4~5nm)に達すると分散性を失い凝集して沈殿してしまう。この凝集のメカニズムは不明である。そこで分散剤としてPVP,AOT,DMDSAB,PVA,オクタンチオール等を試したところ、PVAを用いることである程度凝集が妨げられることが分かった。これにより安定して6~7nm程度の微粒子分散液が得られるようになった。1粒子体積では10倍程度になったことになる。これらの装置と試料を用いてZnO:Coナノ微粒子試料の磁気光学効果を測定したところ、小さいながら有意の信号を観測した。この信号の起源はまだ明らかではないが、今後粒径依存性や濃度依存性を測定することにより起源を明らかにしていく予定である。 ZnOナノ微粒子に対す

る電子ドープはバンドギャップ光の照射によって行うことができる。光照射によって生成した電子正孔対のうち、正孔はある小さな確率でまわりの有機物の酸化に使われ、その時には電子のみが微粒子中に残る。光照射を続けるとこのような粒子が増え、最終的には1粒子あたり数個から数10個の電子がドープされる。この状態は無酸素下では非常に安定であり、数日はその状態を保っている。ところが、同様の方法を不純物をドープしたナノ微粒子に対して適用したところ、まったく電子ドープができないことがわかった。これは遷移金属が入ることによって電子正孔対の寿命が短くなり、相対的に有機物の酸化の効率が悪くなったためと考えられる。そのため、現在は他の方法による電子ドープを試みている。現在のところはZnO微粒子分散液において強い室温強磁性の観測には至っていないが、ドープする不純物の選定や電子ドープの方法を改良することにより室温強磁性物質の探索を行い、その発現機構に迫っていきたいと考えている。

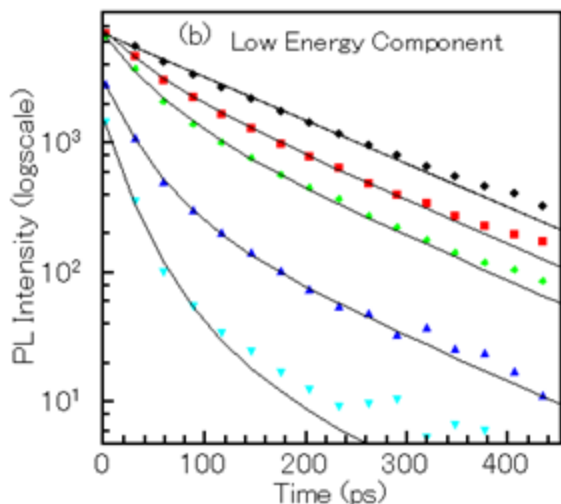


図 1

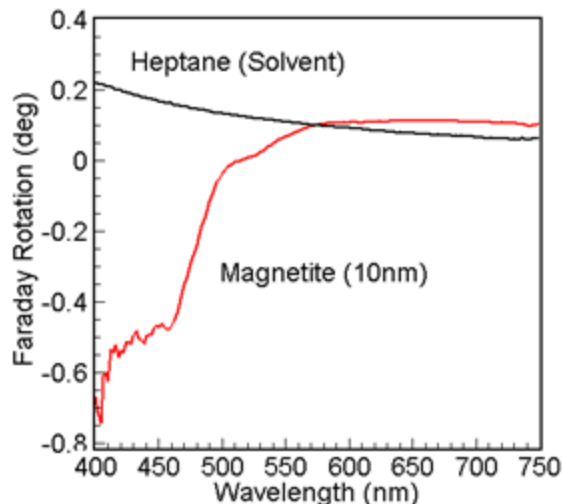


図 2

(山本 夕可)

## (1)超臨界水熱合成法で作製されたSrTiO<sub>3</sub>ナノ結晶の低振動光散乱

強誘電的な長距離秩序形成が量子揺らぎにより抑制され、絶対零度まで強誘電性を示さない量子常誘電体は、量子揺らぎが主要な役割を担う協力現象として興味を持たれている。量子常誘電性を示すバルクのペロフスカイト型酸化物SrTiO<sub>3</sub>結晶では、低温領域で強誘電性微小領域(FMR)の存在に由来した特徴的なラマン<sup>°</sup>外ルが測定される。このFMRラマン<sup>°</sup>外ルは、元素置換効果が顕著で酸素同位体置換においても大きな変化を示すことから、原子まわりの僅かな状態変化や試料のサイズ<sup>°</sup>効果に対してFMRサイズ<sup>°</sup>やソフトモード<sup>°</sup>の大きな変化が期待される。また近年の薄膜作製やナノ結晶作製の技術の進歩で、ナノスケール試料の強誘電物性の精密測定が可能となり、新たな物理現象の発現が期待される。本研究では超臨界水熱合成法で作製された粒径約8 nmのSrTiO<sub>3</sub>のナノ結晶試料を用いて顕微ラマン散乱実験を行った。光源として波長532 nmの半導体励起固体レーザーを使用し、刻線数2400本/mmの回折格子を用いたトリプルモノクロメータとタケム式ファブリ・ペロー干渉分光計でラマン<sup>°</sup>外ルを測定した。室温で測定されたSrTiO<sub>3</sub>ナノ結晶のラマン<sup>°</sup>外ルをバルクの単結晶のラマン<sup>°</sup>外ルと比較した結果、バルク結晶とナノ結晶でラマン<sup>°</sup>外ルに顕著な違いが測定される。ナノ結晶試料で測定されたラマン<sup>°</sup>外ルには、バルク試料で特徴的なFMRラマン<sup>°</sup>外ルや顕著な温度依存性は観測されず、低振動数領域で特徴的なラマン<sup>°</sup>外ル構造が得られた。

## (2)強誘電体BaTiO<sub>3</sub>ナノ結晶の高分解広帯域レーザー分光

ナノ結晶は、これまで広く研究が行われてきた強誘電性の臨界サイズという観点だけでなく、そのサイズのな特徴から量子サイズ効果や表面効果に起因した新しい物理現象の発現に興味を持たれる。また上記のようにバルク体で量子常誘電性を示すSrTiO<sub>3</sub>ナノ結晶のスペクトル構造は、低振動数領域でバルク体と全く異なる特徴的なスペクトル構造を示し、フォノンや電子状態の量子サイズ効果の視点で興味を持たれる。本研究では超臨界水熱合成法で作製されたBaTiO<sub>3</sub>ナノ結晶を用いて低振動数光散乱実験を行いナノ結晶の特に低振動数領域のスペクトル構造を明らかにした。低振動光散乱実験には、5cm<sup>-1</sup>以下の振動数領域で広帯域高分解能タンデム式ファブリ・ペロー干渉分光計を用い、5cm<sup>-1</sup>以上の高振動数領域には、ダブルモノクロメータ(JY, U1000)を用いた。図1に室温で干渉分光計を用いて測定したBaTiO<sub>3</sub>ナノ結晶の低振動光散乱スペクトルを示す。測定されたBaTiO<sub>3</sub>ナノ結晶のスペクトルは、SrTiO<sub>3</sub>ナノ結晶試料で得られたスペクトルとの比較からバルク体と異なるナノ構造に由来した特徴的なスペクトル構造の存在が示唆される。またSrTiO<sub>3</sub>ナノ結晶とも異なる特徴を持つことから今後、強誘電性相転移との関わりを調べていく予定である。

---

### (3) Multiferroic 物質LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>における低振動数顕微ラマン散乱

---

LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>はLu, Fe, Oの各原子が平面的な三角格子構造を持ち、それがc軸方向に積層した層状構造を有している。Luの価数が3+であることから、Feの平均か数が2.5+となるため、Feの三角格子の格子点上にFe<sup>2+</sup>とFe<sup>3+</sup>が等価に存在することになる。 $\pi$ スピンのに関して同様にアップスピンのとダウンスピンの2つの状態が同じ確率で存在することから、電荷、 $\pi$ スピン、共に $\pi$ スピンワストレーション構造を有する。これらのワストレーション構造が原因となることで、特徴的な電荷秩序、 $\pi$ スピン秩序が形成され、強誘電性やフェリ磁性が発現すると考えられている。本物質の強誘電性相転移は、Feの電荷秩序によって発生したFe層内での電荷の偏りが電気双極子の役割を担うことで、強誘電的な長距離秩序状態が現れると考えられている。この発現メカニズムは、従来型の陰イオンと陽イオンの相対的な変位に由来した変位型強誘電性相転移や、永久双極子モーメントの秩序化によって発現する秩序・無秩序型強誘電性相転移とは異なり、新奇な強誘電性相転移として注目されている。我々は電荷秩序の形成に由来した新しい電子性強誘電性相転移の相転移ダイナミクスを解明するために、LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の単結晶試料を用い顕微ラマン散乱実験を行ってきた。その結果、強誘電性相転移として報告されている350Kの転移点で、熱活性化型の緩和モードの緩和時間に顕著な異常がみられた。相転移近傍での緩和時間は10-13secオーダーであり、秩序無秩序型強誘電性相転移を発現する物質のもつ永久双極子の緩和時間と比較すると2~5桁早い。これは、Feの電子遷移過程が非常に早い緩和時間で変化している結果であると考えられる。また、比熱測定の結果、室温付近である305Kに新しい相転移点を確認された。さらに、室温を含む温度領域でラマン散乱実験を行ったところ、305Kの相転移点において対称性の低下を示す新しいフォノンモードの出現が確認された。今まで議論されてきた強誘電性相転移点と非常に近い温度領域で発見された新たな相転移と、それに伴う対称性の低下の観測は、本物質で考えられてきた強誘電性相転移の発現メカニズムを再考させる結果であると言える。今後は、同系物質であるYbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のラマン散乱実験、比熱測定に取り組むとともに、低対称相の構造解析において具体的な対称性の決定が期待されている。

---

### (4) ガラス転移にかかわる分子ダイナミクス

---

液体が過冷却液体を経てガラスになる過程をガラス転移という。これは、液体が凝固などの相転移を経ずに固くなる現象とも言える。ガラス転移では構成分子の平均的空間配置に大きな変化が見られないが、分子の運動性といった動的特性は著しく変化する。そのため、ガラス転移現象の本質的理解には過冷却液体の分子ダイナミクスの検討が重要である。ガラス転移に関わる普遍的分子ダイナミクスには $\alpha$ 過程、副過程(JG- $\beta$ 過程など)、ボゾンピーク、NCL(周波数に依存しない誘電損失)あるいは速い $\beta$ 過程(誘電損失極小)が知られている。我々は、超広帯域誘電分光法を用い、これらの過程を調べている。

---

## (5) 一級アルコールの誘電分散の研究

---

分子中にOH基を伴うalcoholは、いわゆる水素結合性液体を形成する。OH基は電気双極子を持ち誘電活性なので、その分子ダイナミクスを誘電分光法で調べることができる。一級アルコールの誘電分散は、マイクロ波帯域に観測される主分散をはじめ時定数の異なるいくつかの誘電緩和過程が重なった多重誘電分散であることがわかっているが、いまだに詳細は決定されていない。それぞれの緩和過程には対応した分子ダイナミクスがあるわけだが、未解決な部分が多い。テラヘルツ波誘電分光法が使われるようになって、主分散の高周波側の誘電分散の詳細な観測が可能になり、多重誘電分散の理解が深まりつつある。一級アルコールの主緩和過程と副過程の分子論的起源を探るために、同じ炭素数の一級アルコールと飽和脂肪酸及びメチルケトンも誘電分散を比較検討した。その結果、一級アルコールに観測される二つの副過程の起源は、鎖状クラスター (CC) 両端にある分子単体の回転拡散とOH基の揺らぎに起因するものと推測された。これらは、CC形成を指示するが、主分散とCCの因果関係については研究を継続する必要がある。

---

## (6) 水素結合ネットワーク液体のボゾンピークの研究

---

Pentaol異性体のテラヘルツ領域における誘電分散 (テラヘルツピーク) を詳細に検討し、glycerolのような水素結合ネットワーク液体に観測されるボゾンピークの起源を考察した。上記 (2) の研究成果から、テラヘルツピークの周波数帯は、分子の回転拡散による誘電分散が観測されるマイクロ波領域より高く、分子内振動を反映した遠赤外モードが観測される周波数領域よりも低い。このようなピークは詳しく調べられ始めたばかりで、その起源についての議論は今後の研究に委ねられるが、ここではカップリングした分子の揺動運動という視点を採用する。これまでの実験から、テラヘルツピーク強度は1-pentanolから2-, 3-と分子内におけるOH基の位置を変えると徐々に大きくなり、OH基の位置が炭素鎖中心部に近い場合あるいは炭素鎖に枝分かれが存在する場合に誘電損失ピークがより明瞭になることがわかっている。なぜOH基濃度が同じpentanol異性体のテラヘルツピーク強度に差があるか？言い方をかえれば、なぜ1-pentanolのテラヘルツピークは小さいあるいは見えないのか？主緩和過程を説明するために考えられたモデルの一つがCCモデルであったが、その長さ及び水素結合の方向性を考察する。1-alcoholの主分散の誘電緩和周波数は炭素鎖の長さとともに減少するが、これはCCの長さが増大することに関連しているという報告がある。これは水素結合性相互作用が炭化水素鎖の表面積の増大とともに補強されることで説明できる。一方、OH基の位置が直鎖端から中間へシフトすると、炭化水素鎖の立体障害のために長くそろったCCを形成することができなくなる。その極端な例が枝分かれした炭化水素鎖のケースと想像できる。我々の実験結果は、長くそろったCCが形成されにくい、あるいは局所液体構造に分布が大きい場合にテラヘルツピーク強度が大きいことを示唆している。一つの解釈を提案する。長くそろったCCでは、水素結合しているOH-Oの構造あるいは向きに一様性があると示唆される。しかし、乱れたCCではOH-Oの構造、つまりOH-Oの長さや角度は様々であろう。テラヘルツピークの緩和過程がカップリングした2つのOH-Oの揺動運動と考えると、局所的オーダーリングとピーク強度に反相関があるように思われる。水素結合ネットワーク液体では、局所的オーダーリングはほとんどないと推測される。以上の考察は、glycerolのボゾンピークが明瞭に観測されること矛盾しない。