

## 1. 強励起下Sbにおける格子収縮と光学フォノンの変調効果

金属や半金属にフォノンの振動周期より十分短いパルス幅のレーザーパルスを照射すると、コヒーレントフォノンと呼ばれる位相の揃った原子の集団運動が生成され、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。ソフト化の原因としては、主にフォノンの非調和性効果や高密度キャリア効果などと提唱されているが未だ議論が続いている。一方、固体表面をレーザーパルスで強励起すると格子間隔が収縮することが時間分解電子線回折やX線回折実験によって報告された。強励起下でのコヒーレントフォノンのソフト化現象は、この格子収縮と関連しているのではないかと予想されるが、このような研究はまだ行われていない。本研究ではSbにおける、格子収縮に基づくコヒーレントフォノンの新しいモデルを考え、これによって得られたシミュレーション結果と、反射型のポンプ・プローブ分光法による実験結果を比較することで、格子収縮による光学フォノンの変調効果について考察した。コヒーレントフォノンは時間軸上で振動構造を示すが、解析ではコヒーレントフォノンの振動数の時間発展を評価するために任意の1周期を選択し、電子応答と考えられる緩やかな減衰とコヒーレントフォノンの減衰振動の2つの成分から構成されると仮定して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た。実験では、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用いて(001),(111),(100)面の3面のコヒーレントフォノンを測定した。励起光(ポンプ光)の偏光は各面において、c軸に対して垂直にすることで吸収係数を等しくし、同一の励起条件を生成している。また、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は、各面における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。弱励起である0.7mJ/cm<sup>2</sup>では、3面において室温におけるSbのフォノン振動数である4.5THzを示している。この時間によらずほぼ一定の振動数は、モノサイクルフィッティングの妥当性を示し、されにソフト化が顕著な強励起での解析結果に信頼性を与えるものと考えられる。次に強励起での時間発展では、面によって振動数の振る舞いに大きな違いが表れ、一様でない振る舞いをしている。例えば、(001)面では2ps付近において、一時的に振動数が4.5THzを超えてしまうオーバーシュートが確認できるが、(111),(100)面では現れていない。また、(111),(100)面では振動数が緩やかに4.5THzに戻っているが、最後に急激なステップで回復している。このような振動数の時間発展の複雑な振る舞いは、これまでソフト化の原因として考えられてきた高密度キャリア濃度では説明できないと考えられ、格子収縮に基づいたコヒーレントフォノンの生成シミュレーションを行い、実験結果と比較した。

図1 3面における振動数の時間発展

レーザーパルス照射直後における格子歪は、試料表面から内部に渡って図2(0ps)のように光の吸収係数を反映した初期歪が生成されていると仮定する。この格子歪と格子変位との関係は、と表される。格子変位の運動方程式は、のように書ける。但し、質量M、ばね定数Kであり、またSb(001)面方向の格子定数と音速の関係を再現するためには基本周期基本周期 psとなる。この運動方程式に基づいて格子歪の時間発展をシミュレーションすると図2のようになった。これは、0psにおける表面の初期歪が時間と共に表面から結晶内部へと伝播している様子を示している。この歪を考慮したコヒーレントフォノンの生成について考える。

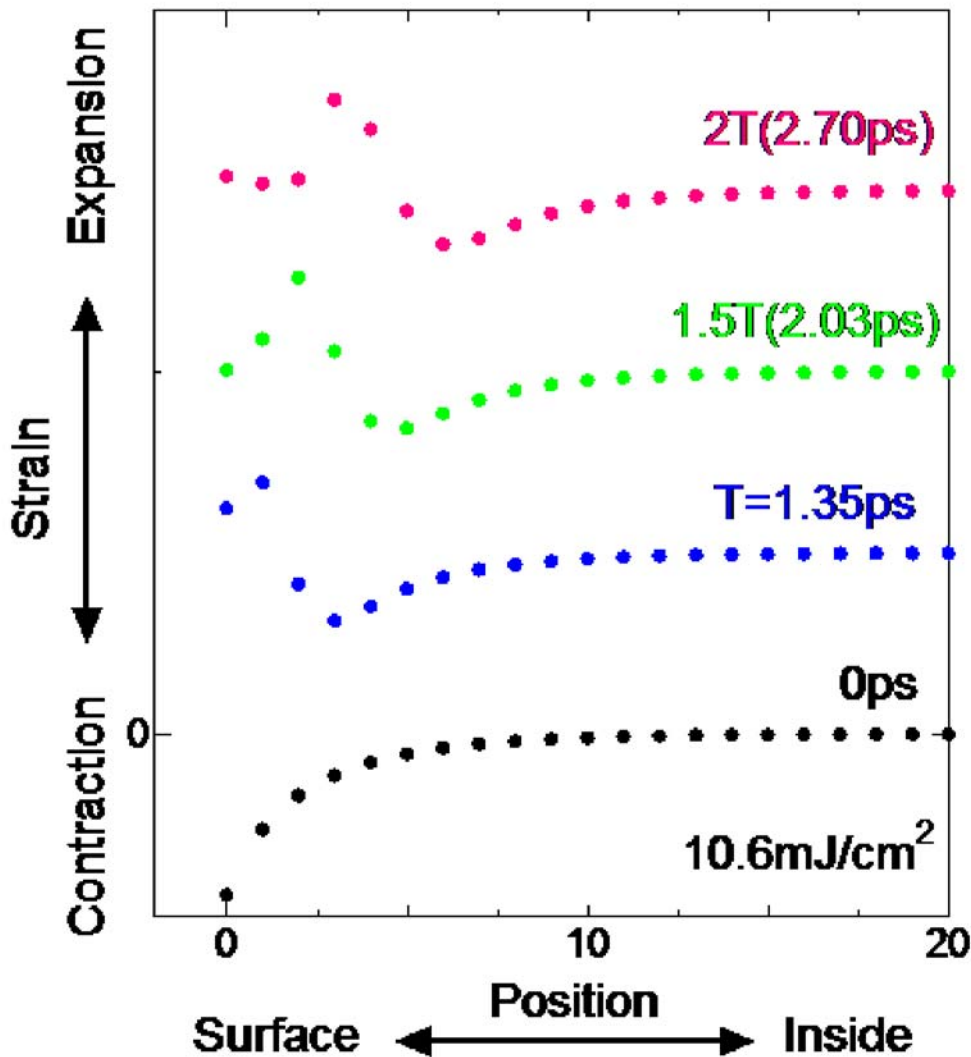


図2 10.6mJ/cm<sup>2</sup>相当でのSbにおける格子歪の時間発展の様子

格子収縮による振動数の変化を評価するために、一軸性応力下（c軸方向）でのSbにおけるラマンピークの圧力依存性に注目する。ここでは、それぞれの歪に対応した振動数で振動するフォノンを、光の減衰を考慮した重み付で足し合わせることで生成させる。圧力と歪は、弾性定数で結ばれているため、歪を圧力に変換することができ、またラマンピークの圧力依存性の結果から、圧力に対応した振動数を決定することができる。これを用いて図2におけるそれぞれの格子歪に対応した振動数で振動するフォノンを生成し、厚さ方向に対して足し合わせることで、格子歪の効果を考慮したコヒーレントフォノン信号をシミュレーションした。図3は、モノサイクルフィッティングで得られたシミュレーションと実験結果における振動数の時間発展を示している。ソフト化があまり進行していない弱励起（0.7mJ/cm<sup>2</sup>）では、Sbの室温におけるコヒーレントフォノンの振動数である4.5THzを示している。一方で、ソフト化の顕著な励起強度におけるシミュレーション結果と実験結果を比較すると、初期振動数の低下や回復時間、2ps付近におけるオーバーシュート、振動数の不連続性の点について、ほぼ再現できていることがわかる。またオーバーシュートは、格子歪の伝播において試料表面の格子が大きく膨張している部分を反映していると考えられる。一方で、実験結果を再現できない部分は、先ほどのSbにおける圧力の相転移の影響など、格子の非線形型な振る舞いがシミュレーションに取り入れられていないためと考えられる。以上から、強励起下においてSbの表面をレーザーパルスで励起させると、格子収縮による格子歪が結晶内部へ伝播し、この影響が光学フォノンの変調効果として現れることを示している。今後の展望として、Sb以外の半金属であるTeやBiにおいて、同様な方法で振動数の時間発展の詳細を解析することが挙げられる。また、振動数の時間発展は、光学フォノンの変調効果を測定する方法として期待される。

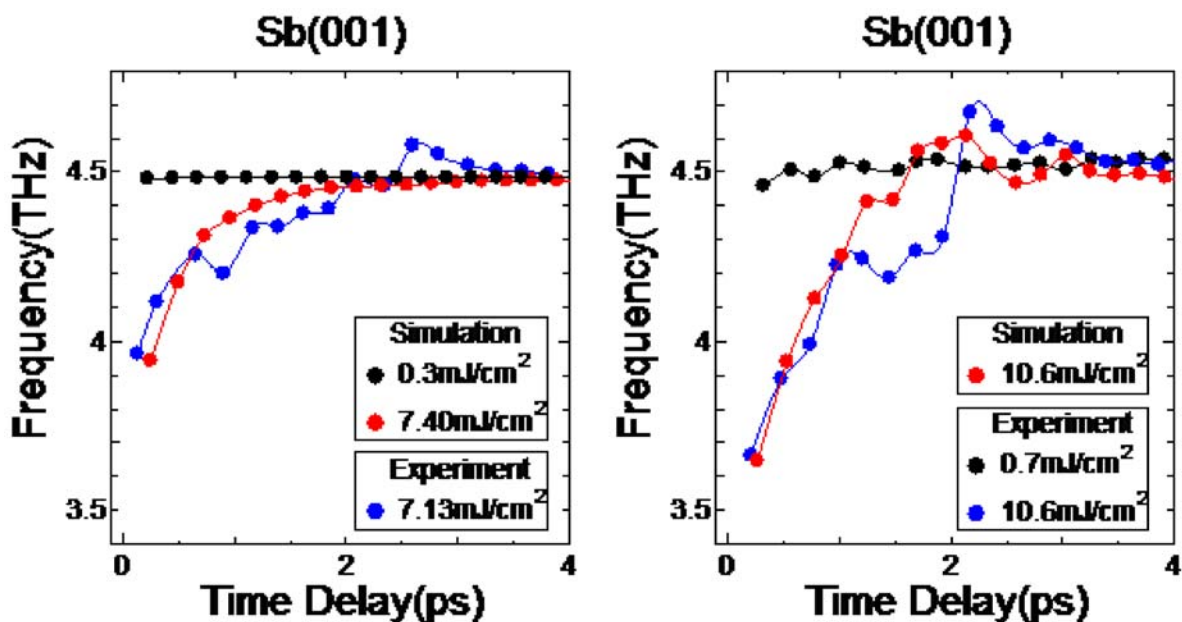
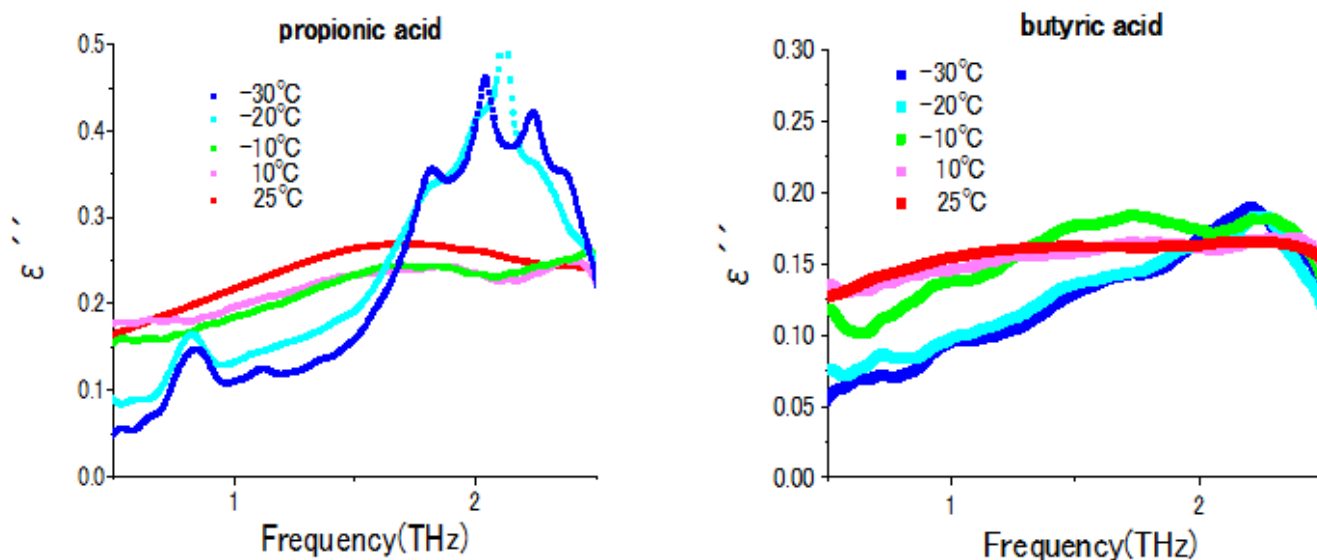


図3 シミュレーション結果と実験結果における振動数の時間発展

(丸山将人)

## 2. 相転移を含むカルボン酸のテラヘルツ誘電分散の研究

水、アルコール、脂肪酸といった水素結合性液体は生命現象に大きくかかわっており、それらの誘電分散を測定することは生命現象の理解をするうえで重要な研究と考えられている。これまでの研究によってアルコール、または低級脂肪酸においてテラヘルツ帯に分子間相互作用を反映する吸収ピーク(THzピーク)が観測され、高い融点を持つ脂肪酸においてそのTHzピークの相転移における変化が測定されていた。今回はその相転移におけるTHzピークの変化をより詳しく測定し、水素結合ダイナミクスの理解を進めることを目的としてテラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)を用いて実験を行った。



左…図1 プロピオン酸における誘電率虚部の温度依存性

右…図2 酪酸における誘電率虚部の温度依存性

図1はプロピオン酸の誘電率虚部の温度依存性を示している。プロピオン酸の融点は $-21^{\circ}\text{C}$ であり、融点の近くである $-20^{\circ}\text{C}$ 以下でTHzピークが1.5THz付近のブロードなピークから2THz付近のシャープで大きなピークへと変化しているのが確認される。これは観測されているTHzピークが分子間の相互作用から格子振動へと変化しているものと考えられる。

図2では酪酸の誘電率虚部の結果が示されている。酪酸の融点は $-7.9^{\circ}\text{C}$ あり、プロピオン酸同様融点以下である $-10^{\circ}\text{C}$ からTHzピークに変化が表れている。しかし、酪酸の変化はプロピオン酸とは異なり、それほど鋭いピークには変化していない。また、酪酸は融点よりはるかに温度が低い $-20^{\circ}\text{C}$ 以下においても再びピークの形が変化し、 $2.2\text{THz}$ 付近を中心とするピーク構造に変化している。今回酪酸の温度変化データにおいて表れた通常の見慣れたTHzピークの変化は現在調査、解析を進めている段階で、この現象の理由を特定することができれば脂肪酸の相転移における変化、さらには水素結合ダイナミクスについての理解をさらに進めることが出来るものと考えている。また、更に詳しく正確な測定データを得ることを目的とした装置の改良を行うことを考えており、光伝導アンテナの購入や新たな光学配置、測定容器の考案などを現在進めている。これらの装置の改良とそれによって得られるより詳細なデータを利用することで今回説明に至ることが出来なかった相転移においてTHz帯で観測される物理現象をさらに理解することが出来るかと期待される。

(水野 眞敬、浦澤 一成)

---

### 3. MgをドーピングしたZnOナノ粒子における可視発光強度増大の起源および 負に帯電したZnOナノ粒子における電子間相互作用の増大について

---

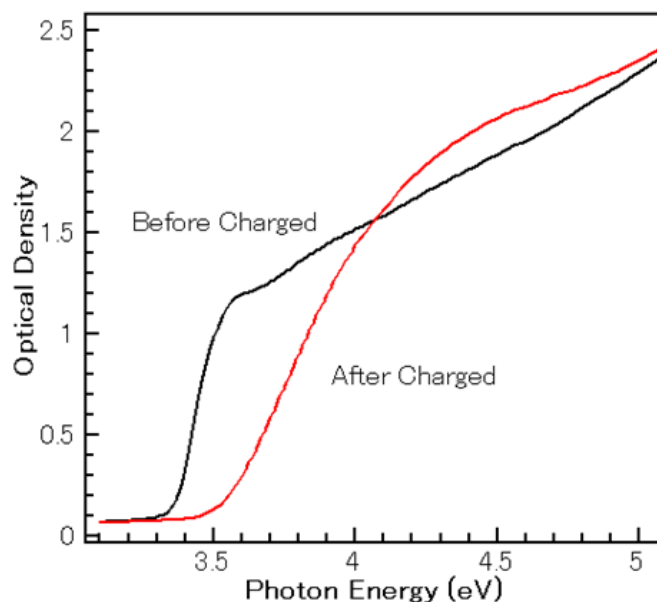
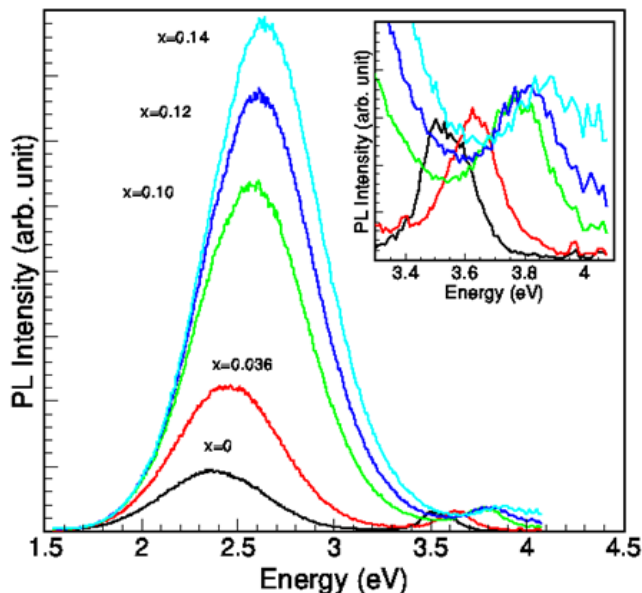
ZnOは $3.37\text{eV}$ のバンドギャップを持つ直接遷移型半導体であり、紫外線によって光励起を行うことでバンド間の直接遷移に起因する発光が紫外領域( $\sim 3.3\text{eV}$ )に観測される。一方、ZnOは他の酸化物半導体と同様に結晶成長時に酸素欠陥が生成されやすく、この欠陥に関係すると考えられるブロードな発光が可視領域( $\sim 2.4\text{eV}$ )に観測される。しかし、この可視領域の発光の正確な起源や詳細な発光メカニズムについては諸説有り、よくわかっていない。最近、我々は直径 $3\text{nm}$ 程度のZnOナノ粒子にMgをドーピングすることで、この可視発光強度が10倍以上も増大することを発見した(図1)。発光強度はMg濃度20%程度までほぼMg濃度に比例して増大し、発光の量子効率室温で22%に達する。同時に、発光エネルギーや発光スペクトル幅もMg濃度に依存して変化することが分かった。我々は、これらの変化がZnOにおける可視発光の起源を解明することに役立つと考え、Mg濃度依存性や発光の時間変化等を詳細に調べた。ZnOナノ粒子の可視発光はMgをドーピングしていない物でも粒径によってその強度やスペクトルが変化する。従ってMgドーピングによって単に粒径が変化するだけで発光特性に変化が生じている可能性も考えられた。そこで、まずノンドーピングの試料における発光についてその粒径依存性を詳細に調べた。半導体ナノ粒子では量子閉じこめ効果のためにバンドギャップが粒径に依存して変化する。可視発光のピークエネルギーを吸収端エネルギー(バンドギャップ)に対してプロットすると、傾きはおよそ0.55であった。もしこの発光が完全にバンドと無関係な局在状態間の遷移であれば、量子閉じこめ効果の影響は受けないので傾きは0に近くなるはずである。従って、発光の始状態か終状態にバンド状態が関係していることがわかる。また傾きが0.5よりも大きいことは、関係するバンド状態の有効質量が相対的に軽いことを意味する。以上により、この発光は閉じこめられた伝導帯電子と局在したトラップ状態との間の遷移ということになる。一方、ZnOにMgをドーピングすると混晶効果によりやはりバンドギャップが増大することが知られている。Mg濃度に対するバンドギャップの変化率の実験値には報告によってばらつきがあるが、およそ2.1~2.2といったところである。我々のZnO:Mgにおける実験値は2.2であり、これらとよく一致する。このことから、Mgドーピングによるバンドギャップの変化は粒径変化よりも混晶効果を強く反映していることが確かめられた。ZnO:Mgについて各濃度における可視発光ピークエネルギーを吸収端に対してプロットしたときの傾きは0.8であり、粒径変化の場合の傾き0.55に比べて大きい値となった。これは可視発光エネルギーの変化が粒径変化によるものではなく、Mgドーピングの効果であることを重ねて示すものである。ノンドーピングZnOとZnO:Mgで可視発光の起源が同じだとすると、傾きの値0.8は、Mgドーピングによって主に伝導帯のエネルギーが変化していることを示唆する。これは過去の理論的解析の結果[1]と一致する。一方、別のグループの結果[2]では、より小さな傾き(0.68)を得ており、Mgドーピングが価電子帯に与える影響を大きく見積もっている。我々は、



現在のところ、この違いは試料の均一性にあると考えている。我々の試料は比較的高温で作成しているために、Mgの偏析が少なく、試料均一性は高いと考えられる。Gamelinらの試料はMg濃度に対するバンドギャップの傾きが小さく、Mgの偏析が疑われる。続いて、旭川教育大学のナノ秒発光時間分解装置を用いて可視発光スペクトルの時間変化を調べた。その結果、ノンドープの試料では発光減衰曲線が単一指数関数で表され、スペクトルもほとんど時間変化しないのに対して、Mgをドープした試料では減衰曲線が非指数関数曲線となり、スペクトルは時間的にレッドシフトすることがわかった。これらはMg濃度が高いほど顕著であった。発光の非指数関数性は発光寿命のばらつきを反映し、スペクトルのレッドシフトは、高エネルギーの発光ほど寿命が短いことを表している。もしZnOに比べてZnO:Mgの粒径分布が大きく広がっていて、粒径の小さい物ほど発光寿命が短いと仮定すれば、これらの結果はある程度説明できる。しかし、バンド端発光の線幅から見積もった粒径分布は必要な分布幅に比べて十分小さく、大きなレッドシフトを説明できない。そこで我々は、Mgドープによって酸素欠陥の周辺環境にランダムな変化が生じたものと考えて発光寿命の分布を説明した。混晶化により酸素欠陥の周囲にはMg原子がランダムに入る。これによる歪みは酸素欠陥の発光エネルギーや寿命に影響を与えることが考えられる。また発光強度が10倍に増強していることから、酸素欠陥の数自体も増えていることが予想され、それによる結晶歪みも大きいと考えられる。このことも欠陥発光の不均一幅を増大させているだろう。まだ不均一幅の定量的な説明はできていないが、粒径分布が不均一幅を説明できない以上、それを終状態の分布に帰するのは自然と思われる。この結果をまとめたものはJapanese Journal of Applied Physics誌に発表した。以上とは別に、ZnOナノ微粒子中の電子間相互作用の問題についても取り組んでいる。ZnOナノ粒子のエタノール分散液から溶存酸素を取り除いたところへ紫外線照射を行うと、ZnO中に生じた電子ホール対のうちホールが小さな確率で表面に流出し、それによって周囲のエタノールが酸化される。最終的には電子も流出することで酸化反応が完結するのだが、ZnOに電子が残った状態は準安定であり、酸素を遮断した状態では数日もその状態が続く。粒径の大きな試料では電子は10個近くまで導入できることが分かっている。これは小さなナノ粒子の中に電子を複数閉じこめた状態であり、小数多体系として興味深い。ZnOナノ粒子においてこの状態を保持したまま吸収スペクトルを測定すると、伝導帯に余分な電子があるためにバンド間吸収が抑制(ブリーチ)され、吸収端は大きくブルーシフトする。これだけならば普通のフォトブリーチング現象であり、あまりおもしろみはないのだが、強く電子ドープして吸収を測定してみたところ、吸収のブリーチとともに高エネルギー側に吸収の増大を観測した。過去の論文をよく調べてみると、この観測は我々が始めてではなく、過去にも観測例がある。しかし、その起源については曖昧なままになっているようだ。理論計算によると、余分な電子が存在するなかでの励起子吸収のエネルギーの変化は、電子-電子相互作用(斥力)と電子-ホール相互作用(引力)の大小でおおよそ決まる。一般に電子のほうがホールに比べて有効質量が軽く、閉じこめが弱いために波動関数が広がっていて、そのために電子-電子相互作用は電子-ホール相互作用に比べて弱いから、吸収は余分な電子が無い場合に比べてレッドシフトすると予想される。しかし、高エネルギーに新たな吸収が現れるということは発光が大きくブルーシフトしていることを示唆する。一方、半導体ナノ粒子には表面状態が沢山あるから、余分な電子の一部は表面トラップに捕らわれていることも考えられる。その場合、表面電荷はナノ粒子内部に強い電場を及ぼし、シュタルク効果を引き起こすだろう。ところが励起子に対するシュタルク効果も吸収をレッドシフトさせる方向に働くことが分かっている。従って、内部の電子も表面電子も高エネルギー側の発光増大を説明できない。我々はこの発光増大の原因を解明すべく、理論計算と実験手法の開発との両面から研究を続けている。その詳細は未発表のためここでは割愛する。

[1]J. Li, S.-H. Wei, S.-S. Li, and J.-B. Xia, Phys. Rev. B 74, 081201(R) (2006).

[2]A. W. Cohn, K. R. Kittilstved, and D. R. Gamelin, J. Am. Chem. Soc. 134, 7937 (2012).



左…図1：ZnMgOの発光増大  
 右…図2：帯電によるZnOナノ粒子の吸収変化

## (1) 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と第二次高調波発生

極微結晶は、協力的相互作用に起因して巨視的な揺らぎの相関長の発散により出現する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。極微結晶の物性測定に光散乱分光実験や第2次高調波（SHG）測定実験を用いればバルク体試料とは全く異なる特徴的なフォノン構造や電子状態、さらに微視的な分極揺らぎの解明が期待される。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高分解能広帯域スペクトルの温度依存性を測定した。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。測定されたBaTiO<sub>3</sub>ナノ結晶の高分解能広帯域スペクトルは、バルク体とは異なったナノ構造に由来した緩和機構を特徴付けるスペクトル構造を示し、強誘電性相転移の存在を示唆するフォノン異常を示した。フォノン異常と強誘電性の関わりを明らかにするため同時に中心対称性の消失に由来したSHGシグナルを好感度に測定できる実験システムの構築に着手した。バルク体で強誘電体の典型例として知られるBaTiO<sub>3</sub>と量子常誘電体の典型例として知られるSrTiO<sub>3</sub>のナノ結晶についてSHGシグナルを測定することで強誘電性相転移や量子常誘電性の分極揺らぎのサイズ効果について調べていく予定である。

## (2) ルチウム物質LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とYbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の比熱測定

ルチウム物質とは強磁性と強誘電性の両性質を併せ持ち、強磁性と強誘電性の間で相互作用を示すことから、注目されている物質である。しかしその発現機構についてはまだ十分な機構の解明には至っていない。RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>はFe<sup>2+</sup>が三角格子上に二層配置したdouble layerとR<sup>3+</sup>三角格子層（triangle layer）がc軸方向に積層した構造であるが、高温相ではFe<sup>2+</sup>とFe<sup>3+</sup>の平均構造（空間群R3m）をとり、一方、低温相では三角格子上の電荷とR<sup>3+</sup>が秩序化したルチウム物質を示す。RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>物質群の代表的な物質であるLuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の相転移は、T<sub>2CO</sub>=500K（Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>がFe二重層内で秩序化）、T<sub>3CO</sub>（Fe<sup>2+</sup>が3次的に秩序化し強誘電性を発現）、T<sub>N</sub>=240K（フェリ磁性）、T<sub>g</sub>=220K（spin glass相）、

TLT=170K (構造相転移) が報告されている。最近、強誘電性はないのではないかとこの報告もあり、より詳細な研究が望まれている。本研究では、良質な単結晶を用いて光AC法による詳細な比熱測定を行った。比熱異常は590K ( $T_{2CO}$ )、380K ( $T_{3CO}$ ) の他に、新たに305K (TF) で観測され、これまで強誘電相転移点といわれていた350Kまで広く裾をひいた特徴的な異常を示す。低温側は従来の結果と同様、250K (TN)、220K (Tg) で比熱異常が観測された。また、220K以下で異常は観測されなかった。YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>についても同様の比熱異常が行われ、RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>系に共通したメカニズムがあるものと考えられる。

---

### (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c軸方向に積層したFeの電荷の偏りが電気双極子の役割を担い強誘電性を発現する電子性强誘電体として報告されている。この電子性强誘電性相転移には、従来型の変位型強誘電性相転移や、秩序・無秩序型強誘電性相転移とは大きく異なる相転移発現の動的機構が期待される。前回までの報告では、LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>単結晶試料の偏光ラマン散乱の温度依存性を示し、三次元的な電荷秩序を示す $T_{3CO}=350$ Kと磁気秩序を示すTN=250Kの各々の相転移点で、新しいフォノンモードの出現を観測した。以上の結果はFeの電荷秩序や磁気秩序の形成による構造的な対称性の低下を示唆しているが、電子性强誘電性相転移について動的機構の十分な解明には至っていない。本研究は、散乱ベクトル $q//[001]$ で観測される緩和モードに着目し、トリプルノボメーター(Jobin Yvon T64000)を用いて低振動数側のラマン散乱を測定した。測定されたラマン散乱は100cm<sup>-1</sup>付近にある減衰調和振動子型のEgモードと緩和型のセントラルモードを仮定することで再現された。セントラルモードの温度依存性は $T_{3CO}$ 近傍で異常を示し、この結果からセントラルモードの起源は三次元的な電荷秩序に伴った緩和機構にあることを示唆する。

---

### (4) ガラス転移にかかわる分子ダイナミクスの研究

---

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主として多価アルコールなどの水素結合性液体におけるこれらの過程を調べている。このような系では-OHがプローブとなって、様々な時定数の過程を誘電率という側面から統一的に研究することができる。

---

### (5) 一級アルコールの誘電分散の研究

---

分子中にOH基を1つ伴う一級アルコールは、いわゆる水素結合性液体ではあるが、分子内に疎水性の炭化水素部分と親水性のヒドロキシル基を同時に持つため、その液体構造は大変複雑であると考えられている。しかし、その詳細は明らかにされていない。これまでの膨大な研究により、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。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、その解釈には異論も多い。一級アルコールの主緩和過程の分子論的起源を探るために、一級アルコール (ヘキサノール) 異性体の誘電分散を比較検討した。その結果、液体の局所構造は異性体に強く依存することが分かった。1-アルコールでは鎖状クラスターなどの局所的秩序構想が推定されるが、複雑な炭化水素鎖を持つ一級アルコールではそのような構造は存在しないと考えられた。

---

## (6) 水素結合ネットワーク液体のボゾンピークの研究

---

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。ボゾン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。その起源についての議論は多いが、未だに統一的解釈はない。我々は、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は  $-(OH \cdots O)-$  の揺動運動であると考えた。ペンタノール異性体について行った実験から、ボゾンピーク強度は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た。

(2)の研究から示唆される局所秩序構造を考え合わせると、ボゾンピークは  $-(OH \cdots O)-$  サイズの局所的秩序度を反映した過程であり、局所的オーダーリングはほとんどない凝縮系に特有のものと理解することができる。