

氏名（本籍）	パウカル ラモス ラウール ジュリオ	（ペルー共和国）
学位の種類	博士（工学）	
学位記番号	甲第198号	
学位授与の日付	平成29年3月22日	
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当	
学位論文題目	タリウム化合物 $TlMeX_2$ （ $Me=Ga, In; X=S, Se$ ）結晶の光学的特性	
論文審査委員	（主査）	教授 脇田 和樹
	（副査）	教授 室 英夫
		教授 山本 秀和
		教授 鈴木 進
		教授 水津 光司

## 学位論文の要旨

### タリウム化合物 $TlMeX_2$ （ $Me=Ga, In; X=S, Se$ ）結晶の光学的特性

三元タリウム系化合物 $TlMeX_2$ （ $Me : In, Ga, X : S, Se, Te$ ）は低次元構造である擬一次元又は擬二次元結晶構造をもつ物質である。この物質は温度が低下するにつれて常誘電相（ノーマル相）⇒中間相（インコメンシュレート・不整合相）⇒強誘電相（コメンシュレート相）へと構造相転移を示す。それぞれの相に特徴ある構造特性をもち、物理的に興味のある材料であるだけでなくデバイスへの応用も期待されている。常誘電相では、三元タリウム系化合物は特異な電流電圧（ $I$ - $V$ ）特性をもつ異方性の高い半導体である。また、 $TlGaSe_2$  ではワイドギャップ半導体であるため放射線検出器として応用されている。インコメンシュレート相では、タリウム原子が格子の整数倍ではない、結晶格子と不整合な変調周期をもっており、この変調をナノ空間変調構造と呼んでいる。このナノ空間変調構造に起因した光誘起メモリー効果の発現や光学異方性の変化などの特異な物性が報告されていることから、光学素子や光でデータの記録・読み出しを行うことができる光メモリーなどへ応用できる可能性がある。また、 $TlInSe_2$  では $150\text{ }^\circ\text{C}$ 以下において約 $10^6\text{ }\mu\text{V/K}$ もの大きなゼーベック係数を示すことも報告されており、熱電変換材料としての可能性もある。さらに、コメンシュレート相では、強誘電体材料としてデバイスへの応用も期待されている。2008年には、本研究グループの大串・岸杭らによって鎖状構造 $TlMeX_2$ である $TlInSe_2$ 及び $TlGaTe_2$ においてレーザー光照射によるマクロな表面形状変化を発見し、また、光学顕微鏡による直接観測にも成功した。この現象は、光を用いるため配線の必要がなく空間制御が容易であることから光駆動アクチュエータへの応用が考えられる。本現象が $1\text{ W/cm}^2$ 程の極めて弱い光でも確認出来る。ことから、小さな光エネルギーで動作可能なマイクロアクチュエータとしてマイクロマシンの駆動部としてMEMS（Micro Electro Mechanical System）の分野へ応用できる可能性がある。

一方で、70年代 から三元タリウム系化合物について、いくつかの圧力及び温度条件で、様々な実験方法（X線回折、中性子散乱、赤外分光法、ラマン散乱光法、フォトルミネセンス光法など）を用いて、多くの研究をされている。しかしながら、三元タリウム系化合物の多くは未だその基礎的な物性が明らかになっていない。具体的にはその基礎物性と構造相転移との関係については十分理解されていない。更に、それぞれの研究では、異なる結晶構造であるポリタイプや純度の高くない単結晶を用いていたため、いくつかの論争が過去に起きたことがある。したがって、結晶性や純度が高い三元タリウム系化合物を用いて基礎的な物性と相転移との関係を統一的に研究することが必要とされている。

この研究には、最先端設備である共焦点顕微システムを用いて三元タリウム系化合物に属する擬二次元結晶構造である $TlInS_2$ や $TlGaSe_2$ の結晶構造および光学的特性について解明することを目的として研究を行った。アゼルバイジャン物理大学との研究共同として、アゼルバイジャン物理学研究所にてブリッジマンストックバーガー法により $TlInS_2$ や $TlGaSe_2$ の純度の高いバルク単結晶が製作された。そして千葉工業大学にて、結晶構造や光学的特性について解明するため共焦点顕微システムを用いて分光法実験（フォトルミネセンスおよび非偏光または偏光ラマン散乱など）を行った。以下、本研究で得られた知見をまとめる。

- $TlInS_2$ や $TlGaSe_2$ におけるエネルギーバンドと構造相転移との関係について検討するためにフォトルミネセンスを測定し解析した。
  - $TlInS_2$  では、測定温度77 Kでバンド端付近に非常に強度の強い発光を観測した。観測した発光スペクトルをローレンツ関数を用いて2つのピーク（M: 2.507 eV, H: 2.52 eV）に分離した。励起強度依存性の解析から、両ピークの挙動が異なりピークMの強度はピークHの強度の2乗倍に比例することからピークMは励起子分子、ピークHは自由励起子によると同定した。本研究において初めてフォトルミネセンス測定による $TlInS_2$  の励起子分子発光を観測した。
  - $TlGaSe_2$  では測定温度 77 Kにおいてバンド端付近で明確な発光を観測した。この発光スペクトルをガウス関数を用いてピークエネルギーが2.01 eVであるピークAと2.10 eVであるピークB の二つの波形に分離した。また励起強度依存性の解析から、両ピークは同一の挙動を示すことからピークA とピークB はともに自由励起子による発光であると同定した。PL 測定による $TlGaSe_2$  の自由励起子の観測は、本研究が初めてである。しかしながら、ピークA の自由励起子発光は、結晶のa 軸とb 軸が混在して積層された、もしくは平行にずれて積層された不完全な結晶層による発光の可能性がある。
- $TlInS_2$ や $TlGaSe_2$ の結晶構造と構造相転移との関係について検討するためにラマン散乱スペクトルの測定を行い解析した。

- $\text{TlGaSe}_2$  では、構造相転移温度領域付近についてラマンスペクトルについて詳しく解析を行った。一部のフォノンピークに関しては温度の上昇によりラマンシフトが異常な振る舞いを示し、構造相転移が原因であると考えられる。
- $\text{TlInS}_2$  では、構造相転移温度領域付近についてラマンスペクトルについて詳しく解析を行った。一部のフォノンピークに関しては温度の上昇によりラマンシフトが異常な振る舞いを示し、構造相転移が原因であると考えられる。または、構造相転移温度付近における偏光ラマン散乱スペクトルの温度依存性について調べた。その結果、フォノンピークが温度に敏感に変化するモードとそうでないモードを分離し、それぞれの起源が結晶層間および結晶層内の分子結合によると分類した。

最後にすべての実験結果をまとめて本研究で明らかになった点を総括し、今後の課題について述べる。

## 審査結果の要旨

三元タリウム系化合物 $\text{TlMeX}_2$  ( $\text{Me} : \text{In, Ga}, \text{X} : \text{S, Se, Te}$ )は低次元構造である擬一次元又は擬二次元結晶構造をもつ物質であり、この物質は温度が低下するにつれて常誘電相（ノーマル相）から中間相（インコメンシュレート・不整合相）さらには強誘電相（コメンシュレート相）へと構造相転移を示す。それぞれの相に特徴ある構造特性をもち、物理的に興味のある材料であるだけでなくデバイスへの応用も期待されている。

しかしながら、三元タリウム系化合物の多くは未だその基礎的な物性が明らかになっていない。具体的にはその基礎物性と構造相転移との関係については十分理解されていない。更に、それぞれの研究では、異なる結晶構造であるポリタイプや純度の高くない単結晶を用いていたため、いくつかの論争が過去に起きたことがある。したがって、結晶性や純度が高い三元タリウム系化合物を用いて基礎的な物性と相転移との関係を統一的に研究することが必要とされている。

本研究では、共焦点顕微システムを用いて三元タリウム系化合物に属する擬二次元結晶構造である $\text{TlInS}_2$ や $\text{TlGaSe}_2$ の結晶性や純度の高い材料を測定することにより結晶構造および光学的特性について解明することを目的としている研究である。アゼルバイジャン物理学研究所との共同研究により、ブリッジマンストックバーガー法により $\text{TlInS}_2$ や $\text{TlGaSe}_2$ の純度の高いバルク単結晶が製作された。そして千葉工業大学にて、結晶構造や光学的特性について解明するため共焦点顕微システムを用いて分光法実験（フォトルミネッセンス、非偏光または偏光ラマン散乱および光第二高調波発生など）を行っている。本研究で得られた知見を以下にまとめる。

$\text{TlInS}_2$ や $\text{TlGaSe}_2$ におけるエネルギーバンドと構造相転移との関係について検討するためにフォトルミネッセンスを測定し解析している。 $\text{TlInS}_2$ では、測定温度 77 Kでバンド端付近に非常に強

度の強い発光を観測しており、観測した発光スペクトルをローレンツ関数を用いて2つのピーク(A: 2.507 eV, B: 2.52 eV) に分離している。励起強度依存性の解析から、両ピークの挙動が異なりピークAの強度はピークBの強度の2乗倍に比例することからピークAは励起子分子、ピークBは自由励起子によると同定している。本研究において初めてフォトルミネセンス測定によるTlInS<sub>2</sub>の励起子分子発光を観測している。また、励起子エネルギーの温度依存性について、これまでの報告結果と対比しながら議論を行っている。

TlGaSe<sub>2</sub>では測定温度77 Kにおいてバンド端付近で明確な発光を観測している。この発光スペクトルをガウス関数を用いてピークエネルギーが2.01 eVであるピークAと2.10 eVであるピークBの二つの波形に分離している。また励起強度依存性の解析から、両ピークは同一の挙動を示すことからピークAとピークBはともに自由励起子による発光であると同定している。PL測定によるTlGaSe<sub>2</sub>の自由励起子を初めて観測している。しかしながら、ピークAの自由励起子発光は、結晶のa軸とb軸が混在して積層された、もしくは平行にずれて積層された不完全な結晶層による発光の可能性があることも指摘している。

また、TlInS<sub>2</sub>やTlGaSe<sub>2</sub>の結晶構造と構造相転移との関係について検討するためにラマン散乱スペクトルの測定を行い解析している。

TlGaSe<sub>2</sub>では、構造相転移温度領域付近についてラマンスペクトルについて詳しく解析を行っており、一部のフォノンピークに関しては温度の上昇によりラマンシフトが構造相転移温度領域で異常な振る舞いを示していることを観測しており、その異常な振る舞いは構造相転移が原因であると考察している。また、本測定により新たな2つのフォノンモードを発見している。

TlInS<sub>2</sub>でもやはり構造相転移温度領域付近におけるラマンスペクトルについて詳しく解析を行っており、一部のフォノンピークに関しては温度の上昇によりラマンシフトが通常の堆積変化によって起こる挙動と比べ、この結晶における構造相転移温度領域において特異な挙動を観測しており、この現象に関しても構造相転移が原因であると考察している。または、構造相転移温度付近における偏光ラマン散乱スペクトルの温度依存性について調べており、その結果、フォノンピークが温度に敏感に変化するモードとそうでないモードを分離し、それぞれの起源が結晶層間および結晶層内の分子結合によると分類している。

本論文は三元タリウム系化合物に属する擬二次元結晶構造であるTlInS<sub>2</sub>やTlGaSe<sub>2</sub>のフォトルミネセンスおよびラマン散乱の研究結果から重要な知見を得たものとして価値あるものであることを認める。

したがって、学位申請者パウカル ラモス ラウール ジュリオは博士(工学)の学位を取得する資格があると認める。