

1. 強励起下のアンチモンにおけるコヒーレントフォノンのソフト化機構に関する研究

強励起下では、コヒーレントフォノンの振動数低下などを伴う「ソフト化」が起きることが知られており、現在もフォノンのソフト化の機構については議論が続いている。本研究では、コヒーレントフォノンの精密な実験と解析を行い、ソフト化の振る舞いを詳細に調べた。一般に、強励起実験では再生増幅器が用いられることが多い。しかしながら、繰り返し周波数が1kHz程度の再生増幅器を用いた測定では、SN比を上げにくい為、実験に短焦点のレンズを用いることにより、80MHzのモードロックレーザー光で直接20mJ/cm²程度の高密度励起を実現した。高繰り返しのレーザー光を使用しているため、高いSNが得られる。

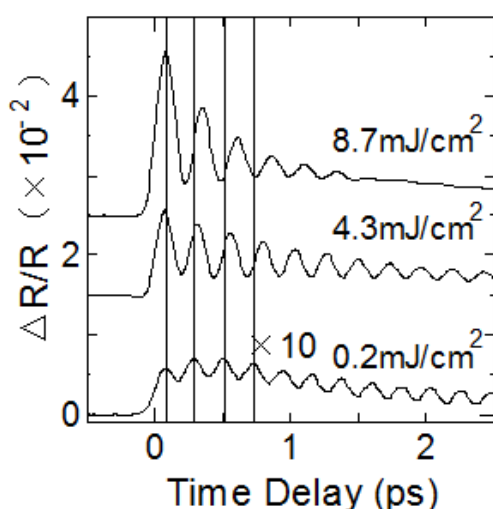


図 1

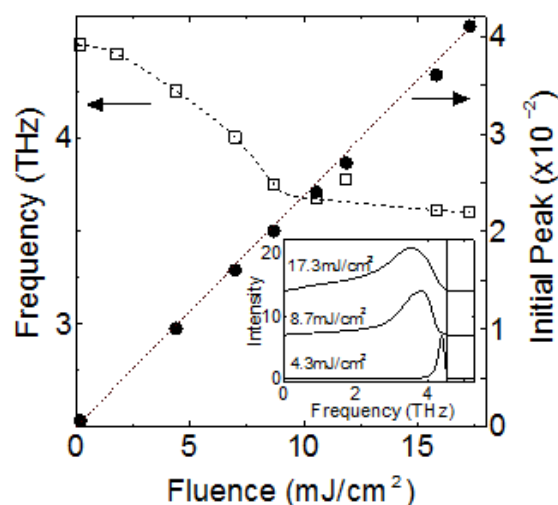


図 2

図1に、中心波長790nmのレーザーパルスを用い、ポンプ光強度をそれぞれ8.7mJ/cm²、4.3mJ/cm²、0.2mJ/cm²として行ったポンププローブ分光の結果を示す。4.5THzのA1gモードに対応する周期0.22psの振動が見てとれる。励起強度によってフォノンの周期が伸びていることを確認出来た。図2は横軸を時間、左の縦軸をコヒーレントフォノンの振動の第一周期の振動数として□に対応させ、右の縦軸を信号のピークとして●に対応させ、励起強度を0.2~17.3mJ/cm²、中心波長を790nmと設定して実験を行った結果である。信号のピークは励起強度に比例して増加し、飽和は見られないのに対し、振動数は約9mJ/cm²以上の範囲で下げ止まっているのが確認された。図3はフォノン周波数の励起強度依存性(●に対応)と、ラマンピークの圧力依存性(+に対応)の比較である。●は横軸を時間、縦軸をコヒーレントフォノンの振動周期として、励起強度を0.2~17.3mJ/cm²、中心波長を790nmと設定して実験を行った結果であり、+は高圧ラマンの実験データである。図から、励起強度の増加に伴う振動数の低下と圧量の上昇によるラマンピークの低下はよく一致する。このことから、アンチモンを強励起した際に励起スポッ

トで高圧が生じており、これがソフト化の原因になっていると考えられる。

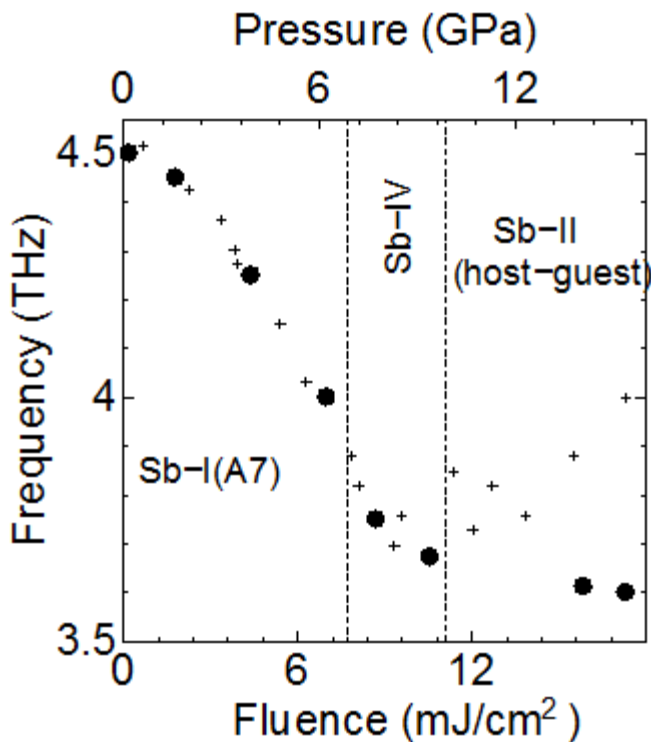
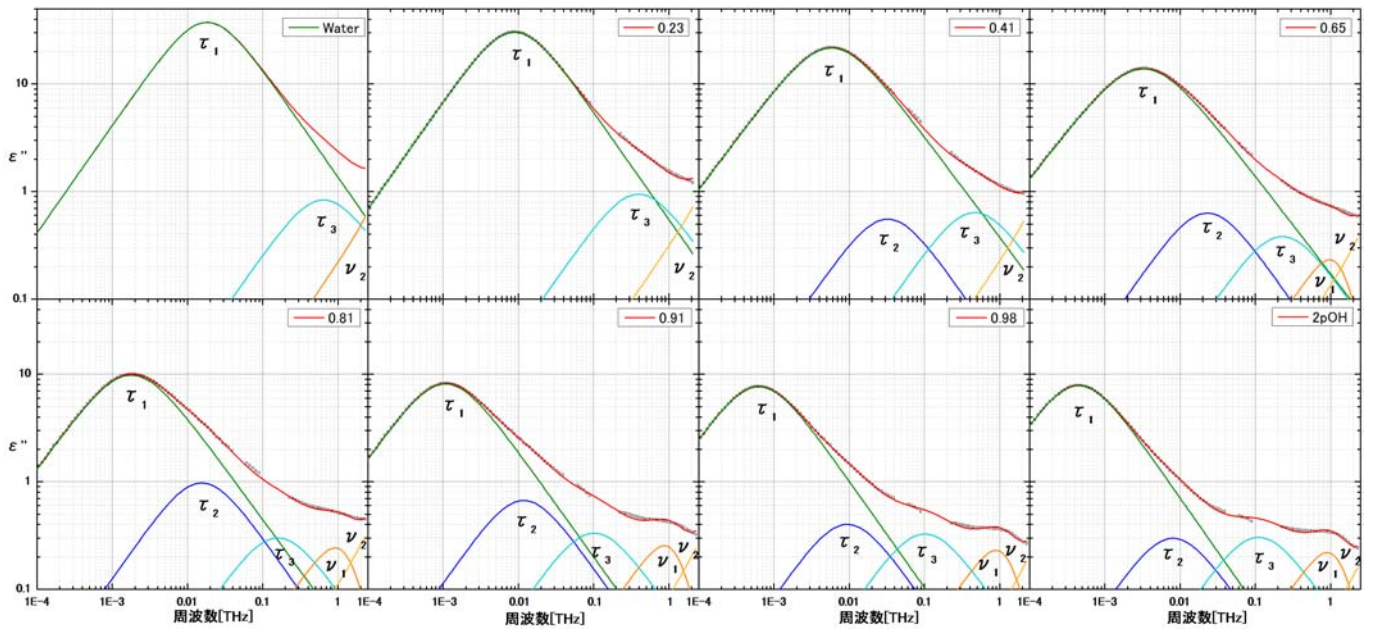


図 3

(熊谷英明)

2. 水素結合液体におけるテラヘルツ誘電分散の研究

水や低次のアルコールの誘電分散の特性は古くから研究が行われ徐々に実態が明らかになってきた。近年の研究により、水素結合液体における最近接分子間の振動を反映する誘電損失ピーク(テラヘルツピーク)がテラヘルツ領域に存在する事が明らかになった。しかしその他の水素結合液体や、混合溶液のダイナミクスは遅々として明らかになっていない。そこで我々は非常に高い時間分解能を持つテラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)を用いて各種1価アルコール-水混合系と飽和脂肪酸の測定を行い、誘電応答を調べた。図1がテラヘルツ帯における誘電分散の測定結果であり、それぞれ左が2プロパノール-水混合系、右が炭素数2から8の飽和脂肪酸の結果である。



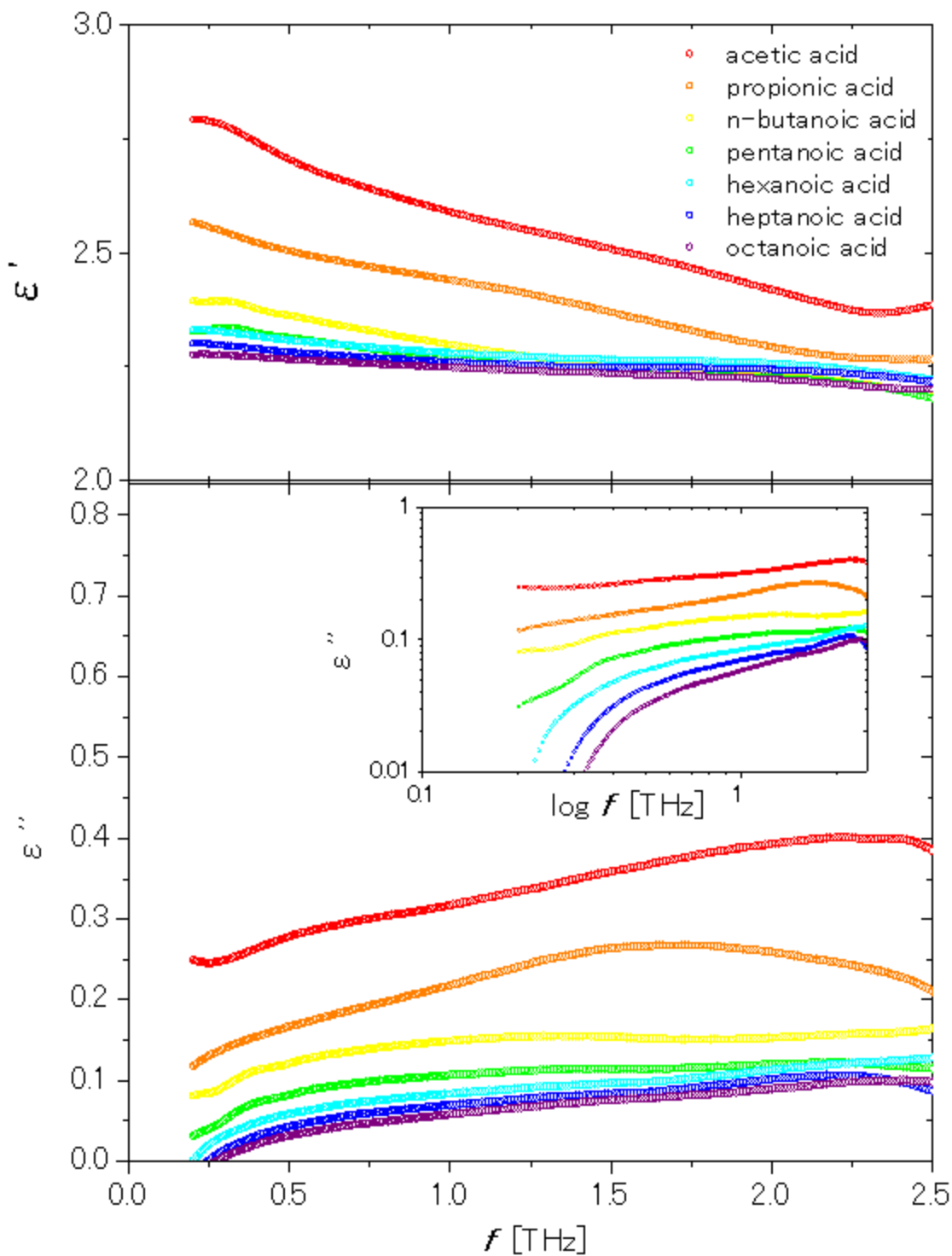


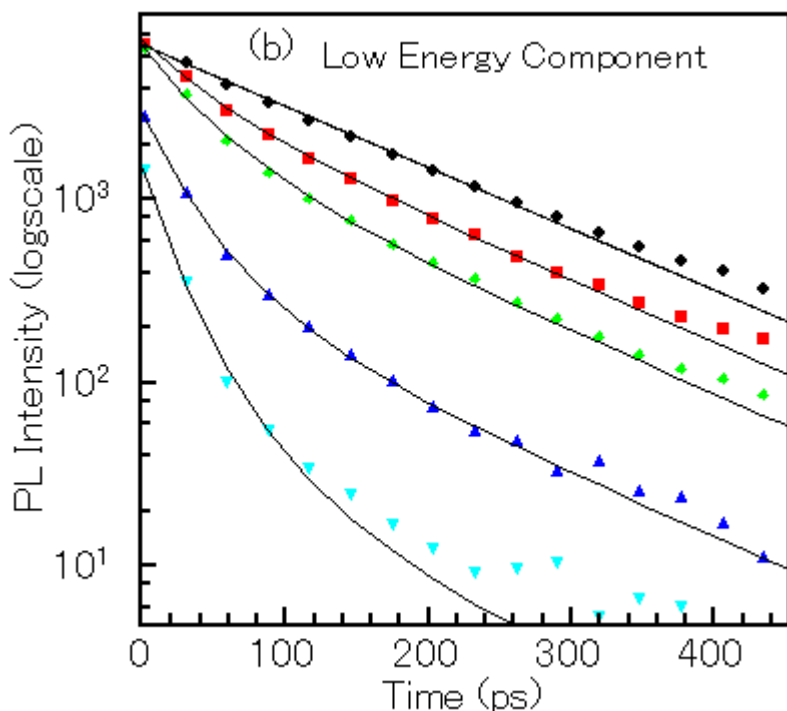
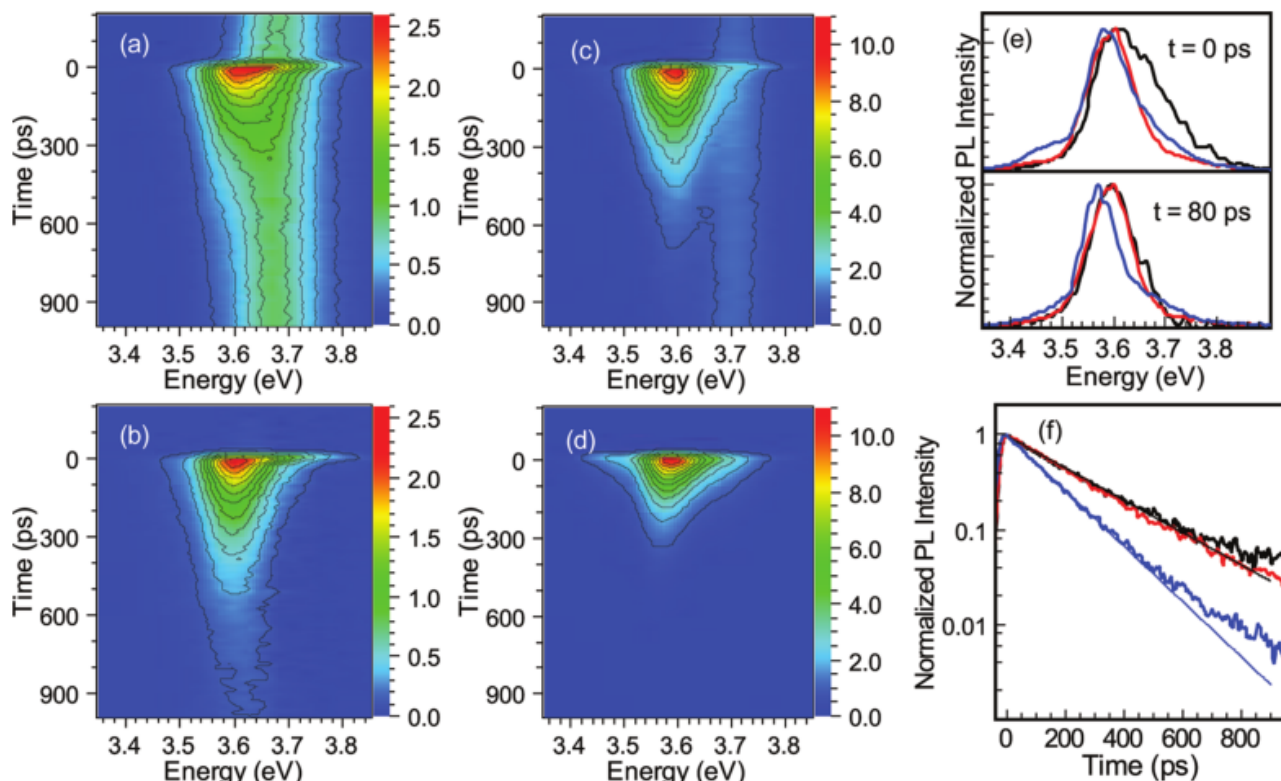
図1 (001) 面(a) と(111) 面(b) における振動数の時間発展

左図:水-2プロパノール混合系の誘電損失 右図:飽和脂肪酸の誘電分散 今回の測定によりテラヘルツピークに関する以下の知見を得た。(1)1価アルコールのテラヘルツピークは少量の水の混合により強度が増大する。これは1価アルコールの鎖状構造が水の存在により切断された事を示唆している。(2)低炭素数の飽和脂肪酸にもテラヘルツ領域に誘電損失ピークが存在する。アルコールのテラヘルツピークと同じ起源を持つ可能性がある。今後、これらの系を温度変化させた場合の解析や1価アルコール-重水混合系の測定を実施し、テラヘルツピークの起源の特定を目指す。(岩崎敬広)

3. 酸化亜鉛ナノ微粒子の帯電効果およびドーピングしたナノ微粒子における発光減衰過程

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。今年度は主にナノ微粒子の帯電効果と、ドーブしたナノ微粒子の発光減衰過程について研究を行った。前者では、昨年度までに作成方法を確立した高品位酸化亜鉛ナノ微粒子を用い、ナノ微粒子に余分に電子が付け加わったときの発光特性の変化について調べた。これまでの研究において、エタノール中に分散した酸化亜鉛ナノ微粒子に長時間紫外光を照射すると、酸素欠陥に起因するトラップ発光が消失しバンド端付近の励起子発光の強度が増加することが広く知られていたが、その詳細な機構は不明のままであった。そこで、今回発光特性に対する紫外光照射効果を詳細に調べたところ、照射量に対して敷居値が存在し、敷居照射量以上では変化した発光特性は安定化するが、それ以下では徐々に照射前の状態に戻ることがわかった。また、敷居照射量を超えた場合でも外部から酸素ガスを供給してやると発光特性は完全に元に戻ることもわかった。この現象は以下のように説明できる。酸化亜鉛は光触媒特性を示す物質として知られている。バンドギャップを超える光を照射すると内部に電子正孔対が生じるが、正孔は大きな酸化ポテンシャルを持つためまわりのエタノールに流出する。このとき溶液中に酸素分子が存在すると、これは微粒子中の電子を奪い、エタノールと反応してアセトアルデヒドを生じる。溶液中の酸素が尽きるとこの酸化反応は生じないので電子はナノ微粒子に留まって電荷分離の状態が安定化する。すなわち、酸化亜鉛の発光特性の変化は粒子が負に帯電することが原因であることが確かめられた。次に、帯電が発光特性に与える影響を詳細に調べるために、室温において敷居照射量以上の光照射を行い、帯電状態を安定化させた上で20Kまで冷やして発光の時間分解を測定した。我々の作成した高品質酸化亜鉛ナノ微粒子は低温においてイントリンシックな励起子状態に起因する長寿命発光とそこから若干レッドシフトした短寿命発光を示すことがわかっていいる。イントリンシック発光の寿命はバルク結晶の発光寿命よりも長く、これはナノ微粒子の励起子基底状態が本質的に光学禁制であることを意味する。しかし、帯電したナノ微粒子における発光測定ではイントリンシック発光は観測されず、代わりに短寿命発光のピーク強度が大きく増加した(図1)。これは余分に付け加わった電子による電場効果によって励起子波動関数の対称性の変更を受け、発光が許容になると同時にレッドシフトしたためとして理解できる。発光のレッドシフトの大きさから、余分な電子はトリオンを形成するのではなく、何らかのトラップに捕獲されているものと推定される。以上の結果により、酸化亜鉛ナノ微粒子に対する光照射効果は、帯電による発光増強効果であることが明らかになった。この結果はJournal of Physical Chemistry C誌に発表した。ドーブした微粒子の発光減衰過程の研究では、酸化亜鉛ナノ微粒子に磁性不純物としてコバルトをドーブし、発光特性の変化を調べた。酸化亜鉛に磁性不純物を導入したものは透明でしかも室温強磁性を発現する物質の候補として注目されている。しかし、酸化亜鉛にドーブ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%ドーブ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、微粒子に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2)。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

亜鉛にドーパ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、今回得られた結果はsp-d交換相互作用の詳細を明らかにする上で重要な結果である。以上の結果をまとめた論文はJournal of Applied Physics誌に受理され、出版準備中である。



左…図1 右…図2

(山本 夕可)

(1) 巨大誘電物質CaCu₃Ti₄O₁₂のA-site置換による誘電挙動

CaCu₃Ti₄O₁₂(CCTO)は、1967年Raveauらにより合成され、Bochuらによってその結晶構造(cubic, Im $\bar{3}$, a=7.391 Å)が決定された。その構造はABO₃型ペロフスカイトのAサイトにCaとCuが1:3で秩序化配置したAサイト秩序型ペロフスカイト構造になっている。また、2000年にSubramanianらによって約10⁴という巨大な誘電率が報告された。これはペロフスカイト物質の中で高い誘電率を持つことで有名なBaTiO₃の値より一桁も大きい。さらに、この巨大誘電率は100~600Kでほとんど温度に依存せず、また100K付近で誘電率が100程度にまで減少する巨大な誘電緩和を示す。これらの性質は基礎的、応用的両側面からもとても興味深い。巨大誘電率のメカニズムについては多くの研究者が議論しているが、未だ解明には至っていない。我々は、この巨大誘電率が、CCTOにおけるA-siteの秩序化配置に関連しているのではないかと考え、CaとCuの置換物質をそれぞれ作製し、その誘電挙動の変化を調べた。

(a) A-siteの Sr置換効果

Srは、周期表でCaのすぐ下に位置し、価電子状態がCaと類似している。しかしSr置換効果として誘電率に顕著な変化が報告されており、巨体誘電率のA-siteの役割について興味を持たれる。Sr置換に関する研究は昨年度から継続して行っており、昨年度は、SrCu₃Ti₄O₁₂(SCTO)の誘電率を測定し、SCTOでもCCTO同様の巨大誘電率を示し、巨大誘電率がCa特有でないことを示した。また、誘電分散には顕著なSr置換効果があることを報告した。今年度はSr置換の巨大誘電率に対する効果をより詳しく調べる為、Ca-Sr混晶Ca_{1-x}Sr_xCu₃Ti₄O₁₂ (x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1)を作製し、誘電率の温度依存性を測定した。その結果、巨大誘電率がxに従って増加し、x=0.3でCCTOの約6倍にまで上昇した。さらにxを増加させるとx=1.0でCCTOとほぼ同じ値になるまで減少した。今後は、データ数が少なく詳細な議論が難しいSr置換のx=0.3付近の異常を詳しく調べていく。

(b) A-siteの Mn置換効果

Mnは+2~+7までの広い価数を取りえる為、ドーピングすることで酸化物の電荷補償などに利用されている。また、CCTOのCu-siteにMnを2%ドーピングすると、巨大誘電率が失われるという報告があることから、今回はドーピング率の数を増やして、より詳細なMnドーピングの影響を調べた。試料はCaCu₃(1-x)Mn_{3x}Ti₄O₁₂(x=0.001, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05)を作製し、XRDと誘電率の温度依存性を測定した。その結果、xに従って誘電率の大きな減少を確認し、x=0.01でCCTOの約100分の1にまで減少した。また、誘電率の振る舞いやリートベルト解析の結果から、x=0.02以上ではMnが一部Ti-siteに入っていることが分かった。

(2) LuFe₂O₄の低振動数顕微ラマン散乱

層状鉄酸化物であるLuFe₂O₄は、空間群R3mに属し、三角格子の積層構造を有している。格子点上に等価に存在した2種類のFe²⁺やFe³⁺がワラストレーション状態を形成することで、強誘電性やferromagnetismといった特徴的な性質が発現するマルチイオンである。この物質はFe²⁺とFe³⁺が三角格子面上で電荷秩序状態を形成することで、近接した2枚の面でFe²⁺とFe³⁺が偏って生じている。この電荷の偏りが電気双極子の役割を担い、330K以下での強誘電的な長距離秩序を形成していると考えられている。この強誘電性の発現機構は、従来から議論されている陰イオンと陽イオンの変位が起因となる変位型強誘電体や、永久双極子の秩序化によって発現する秩序無秩序型強誘電体と異なった新奇な強誘電性相転移として非常に興味を持たれている。我々はFe²⁺秩序や電荷秩序の形成に伴い発現する磁気相転移や強誘電性相転移の動的機構の解明するために、LuFe₂O₄の単結晶試料を用い顕微ラマン散乱実験を行った。可視光領域で吸収が大きく、散乱光の強度が一般的な強誘電体と比較して極端に弱いため、これまでに単結晶試料を用いた光散乱実験の報告例はなかった。実験の結果、240Kの磁気相転移点以下でフォノンモードの強度の増大と共に、フォノンモードの分裂が観測された。これは、磁

気秩序の発現に伴い対称性が低下している可能性を示唆している。今後は、330K以上のマンスパクトルの観測を行い、強誘電性相転移を伴う3次元電荷秩序と、さらに2次元電荷秩序に伴った電荷の揺らぎを光散乱実験で調べていく予定である。

(3) 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 α 過程、副過程 (JG- β 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 β 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。

(a) α 過程の研究 高橋

これまでの多価アルコールにおける誘電分散の研究により、水素結合性液体の α 緩和時間は分子の大きさにはあまり依存せず、1分子内にあるOH基数に支配されることが分かった。分子間水素結合の生成消滅がガラス転移温度などを決定していると考えられ、水素結合でつながった分子数とCRRの関係を取り入れたモデルを提案した。今回は、モデルの有効性の詳細な検討をするために、糖アルコール異性体による誘電分光実験を行った。その結果、分子のコンフォメーションが分子間水素結合に大きな影響を与えていることが分かった。コンフォメーションの影響を取り入れた有効OH基数という概念を取り入れることで、 α 緩和時間を説明できることを示した。

(b) 誘電損失極小 阿部

低周波領域に観測される α 過程と高周波THz領域に観測されるボゾンピークの間には誘電損失極小が存在する。この谷の形は、 α 過程の高周波側の裾とボゾンピークの低周波側の裾および谷の底上げで説明できるというのが従来の理解であった。しかし、我々は過冷却グリセロールに対して誘電分光測定と光散乱測定を組み合わせた実験を行い、 α 過程の裾は誘電損失極小へ連続的につながってはいないことを報告した。今回は、同様の実験をエチレングリコール、1,2プロパンジオール、1,3ブタンジオールについて行い、比較検討した。その結果、 α 過程の裾の振る舞いは物質に強く依存するが、誘電損失極小を含めた高い周波数における誘電損失は物質によらない普遍性を持っていることが分かった。

(4) 糖の γ 緩和過程 富田

糖の過冷却液体には、普遍的な誘電分散以外に γ 過程と呼ばれる糖特有の誘電緩和過程が観測される。 γ 過程は α 過程やJG- β 過程より高周波領域に観測されるにもかかわらず、分散の形はHN式であらわすことができるという特異な性質を持つ。その分子論的起源は未解決であった。今回、分子構造の異なる9種類の単糖について、過冷却液体の広帯域誘電分光測定を行い、 γ 過程と分子構造の関係を詳細に検討した。その結果、いくつかの糖が水素結合でつながった鎖状構造の存在が推測され、そのノーマルモードが γ 過程の起源であることが示唆された。

(5) 生体関連物質水溶液の研究 佐々木

タンパク質水溶液の誘電緩和測定では、100MHz付近に観測される緩和過程が特殊な水（結合水）に起因されることが示唆されてきた。そのため、我々の行ってきたアミノ酸水溶液の研究において報告した100MHz付近の緩和過程（L過程）も同一視される傾向がある。しかし、アミノ酸水溶液には、それ以下の周波数領域に緩和過程は存在せず、緩和過程のアミノ酸分子依存性等も考慮すれば、それはアミノ酸分子の回転拡散に起因すると強く示唆される。今回は、アミノ酸および類似合成物質水溶液の誘電分光測定をTDR法などを用いて行い、L過程の緩和時間を回転楕円体近似で評価した。その結果、L過程はアミノ酸分子の回転拡散に起因することが分かった。

（6）一級アルコールの誘電緩和過程の研究 松本

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。今回はマイクロ波誘電分光測定に加えてTHz誘電分光測定も加えた広帯域実験を行った。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。