

層状 TlGaS_2 の誘電率スペクトルの温度特性

Temperature dependence of dielectric function spectra in layered TlGaS_2

阪府大院工¹, 千葉工大工², アゼルバイジャン科学アカデミー³

川端 利幸¹, 沈 用球¹, 脇田 和樹², Nazim Mamedov³

Osaka Pref. Univ.¹, Chiba Inst. Tech.², Azerbaijan Nat. Acad. Sci.³

Toshiyuki Kawabata¹, YongGu Shim¹, Kazuki Wakita², Nazim Mamedov³

Abstract The incommensurate material, TlGaS_2 , with layered structure has been studied by spectroscopic ellipsometry in the temperature region between 80 and 400K. The energies of the interband optical transitions have been determined from the obtained dielectric function spectra by the standard critical point analysis. From the temperature dependences of the transition energies, it was found that the E_{v7} transition shows peculiar temperature behavior around T_i -temperature of normal – incommensurate phase transition.

1. 背景

3元タリウム化合物は、温度の変化に伴い、ノーマル相、インコメンシュレート(IC)相、コメンシュレート相へと構造相転移を起こす物質である¹⁾。IC相では、空間変調構造に基づく新たな電子準位が形成されることが報告されており²⁾、基礎物性面で興味深い特徴を持つ。また、 TlGaS_2 では光誘起メモリー効果、光誘起変形現象が報告されており^{3,4)}、新奇機能性材料としての可能性を秘めている。しかし、これらの現象の原因については明らかにされておらず、相転移温度に関しても、複数の報告があり⁵⁾、基礎物性評価が重要な課題となっている。特に、電子やフォノンのエネルギー準位の温度特性は、これらの現象を説明する上で、重要な基礎物性特性である。

本研究では、 TlGaS_2 の基礎物性として、誘電率スペクトルの温度特性に着目し、IC相転移が光学定数やバンド構造に与える影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

測定試料には層状 TlGaS_2 のバルク単結晶を用いた。また、誘電率スペクトルの測定には、温度可変の分光エリプソメーターを用いた。

室温での測定では、測定面に(001)面、(100)面を用いて誘電率スペクトルにおける $E \perp c^*$ 成分、 $E // c^*$ 成分を測定した(c^* :層面に垂直な方向)。入射角 ϕ は 65 度で、測定エネルギー範囲は 1.5 ~ 6.0eV で測定を行った。

また、低温測定時は、低温測定用チャンバー内に試料を設置し、(001)面を用いて測定した。入射角 ϕ は 65 度、測定エネルギー範囲は 1.5 ~ 6.0eV で、測定温度範囲は 80 ~ 400K 間で 5K Step で行った。

バンド間光学遷移の決定には、標準臨界点モデルを用いた⁶⁾。このモデルでは、誘電率スペクトルは以下の式で示される。

$$\epsilon = C - A \exp[i\phi](E - E_0 + i\Gamma)^n \quad (1)$$

$$\frac{d^2\epsilon}{dE^2} = n(n-1)A \exp[i\phi](E - E_0 + i\Gamma)^{n-2} \quad (2)$$

ε は複素誘電率、 E は光子エネルギー、 φ は励起子位相角、 Γ は拡散パラメータ、 E_0 は特異点エネルギーである。

バンド構造計算には、第一原理計算法である FLAPW 法⁷⁾を採用した WIEN2k⁸⁾パッケージを用い、格子定数および各原子位置は、室温における値⁹⁾を用いて計算を行った。

3. 結果・考察

室温における誘電率スペクトルの測定結果を Fig.1 に示す。また誘電率スペクトル2階微分スペクトルによる特異点解析結果を Fig.2 に示す。両図中の矢印は標準臨界点モデル⁶⁾の特異点解析によって求めた各特異点エネルギー位置である。

結果から明らかのように、層状構造を反映して $E \perp c^*$ と $E // c^*$ で強い異方性があることが確認出来た。また、室温における TiGaS_2 の直接遷移のバンドギャップは、 2.38eV ¹⁰⁾であるが、本実験では観測されなかった。これは、試料表面の酸化物やラフネスが原因で、バンド端付近の誘電率スペクトルが正確に測定できなかつたためと考えられる。

Fig.3 に第一原理計算から得られた TiGaS_2 のバンド構造を示す。 TiGaS_2 のバンドギャップは間接遷移型であり、直接バンドギャップは Γ -Y間にあることがわかり、これまでの報告と一致していた⁵⁾。また、 Γ 点の価電子帯上端は $\text{Ti } 6s + \text{S } 3p$ で構成され、 Γ -Y間の伝導帯の下端は、 $\text{Ti } 6p + \text{S } 3p$ で構成されていることがわかった。

Fig.3 の矢印は各バンド間の光学遷移の選択則および遷移エネルギーと、実験結果から得られた特異点エネルギーとを比較し、同定を行った結果を

示したものである。今回、バンド端付近の遷移については同定が出来なかつたが、 $E // c^*$ で許容となることがわかつている。

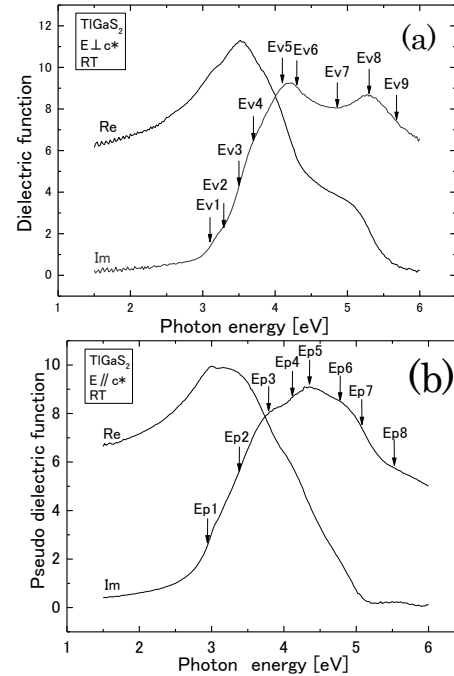


Fig.1 Dielectric function spectra in TiGaS_2 at room temperature. Vertical arrows indicate critical point energies. (a) $E \perp c^*$, (b) $E // c^*$

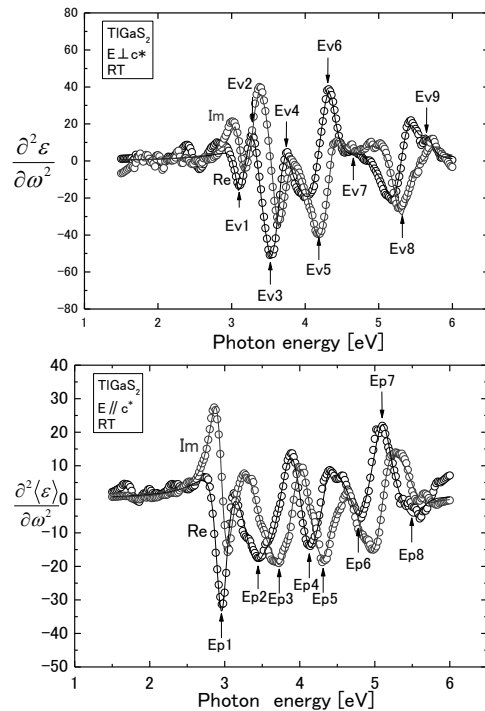


Fig.2 Second differential spectra of dielectric function spectra in TiGaS_2 at room temperature. Vertical arrows indicate critical points, (a) $E \perp c^*$ and (b) $E // c^*$.

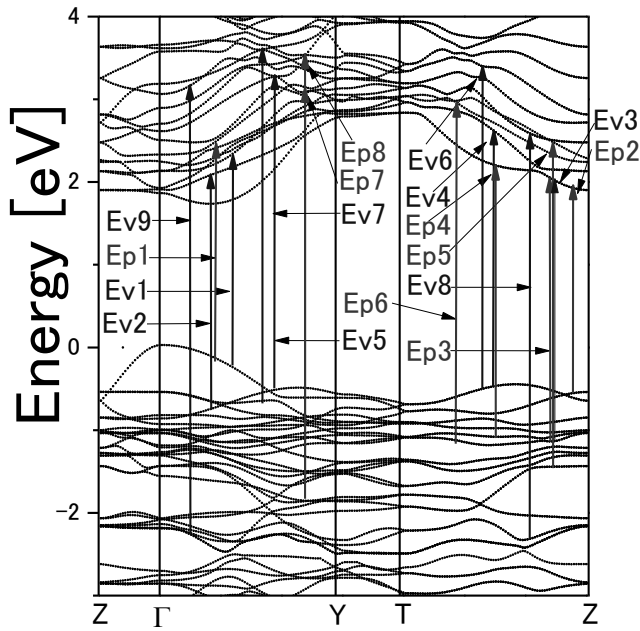


Fig.3 Band structure and optical transitions in TI GaS₂

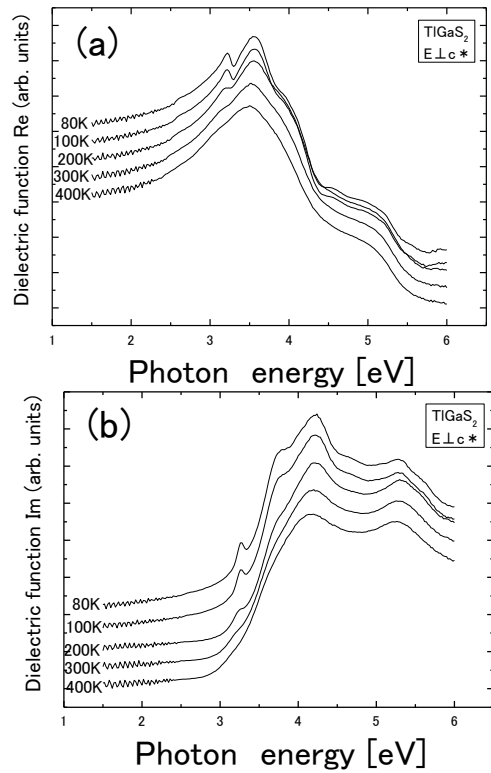


Fig.4 Temperature dependence of dielectric function spectra in TI GaS₂, (a) Real and (b) Imaginary parts.

Fig.4 に 80~400K の誘電率スペクトルの測定結果を示す。スペクトル構造を見ると温度低下に伴う各ピーク構造の先鋭化が確認できる。特に、3.2eV (実部、虚部), 3.8eV(虚部)付近では、低温では明確なピーク構造が確認できた。これらは、主に、温度低下に伴う各光学遷移のブロードニングの減少によるものである。

Fig.5 に 2.6eV、5.5eV における誘電率(実部)の温度特性を示す。2.6eV において 280K 付近、5.5eV において 190K 付近で誘電率の温度勾配が急激に変化していることが確認できた。これらエネルギー領域の誘電率は電子準位構造と密接な関係があるため、これらの温度で電子準位構造に変化が生じたと考えられる。実際、TI GaS₂ では、 $T_i=280K$ 、 $T_c=180K$ との報告があり⁵⁾、この温度付近で構造相転移による電子準位構造の変化が生じたと考えられる。

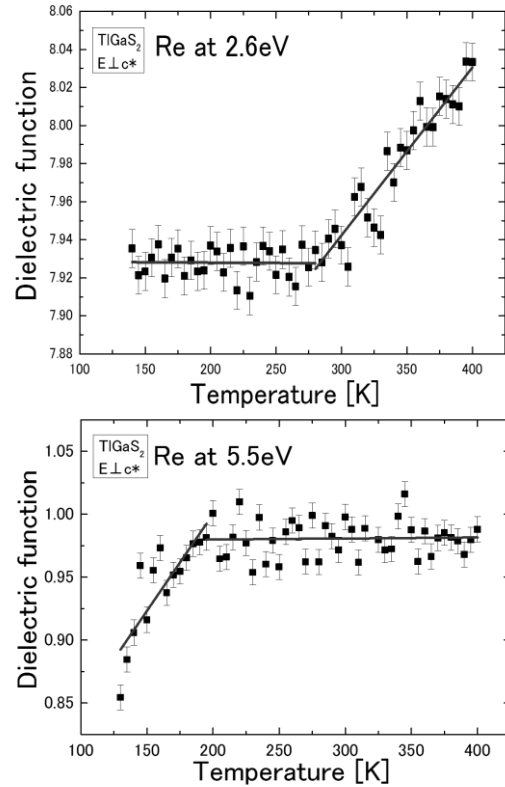


Fig.5 Temperature behaviors of dielectric function in TI GaS₂ at (a) 2.6eV and (b) 5.5eV.

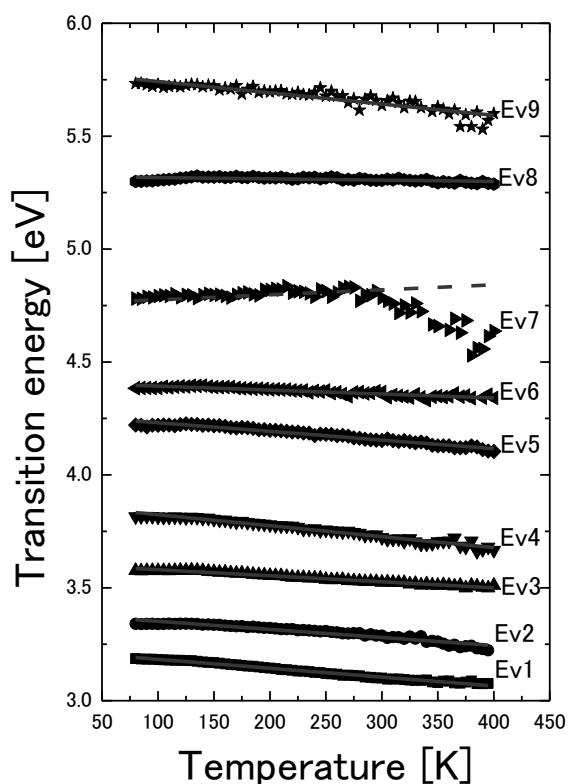


Fig.6 Temperature dependence of optical transition energies in TI GaS₂.

次に、相転移による光学遷移の変化を調べるため、各特異点の温度特性を調べた。Fig.6 に光学遷移エネルギーの温度特性を示す。ほとんどの光学遷移の温度特性は、この温度領域では直線で近似できるが、Ev7 において、280K (Ti)付近で光学遷移エネルギーの温度勾配が大きく変化していることが確認できた。したがって、このEv7 遷移の起源となる電子準位が構造相転移により変化を起こしていると考えられる。Ev7 の起源は価電子帯(TI 6s+S 3p)から伝導帯(TI 6p+Ga 4s+Ga 4p+S 3p)への遷移であるが、この光学遷移のエネルギーが Ti 付近で大きく変化した理由や、Fig.5 で示した誘電率の温度特性との関係については今後の検討が必要である。

4. まとめ

TI GaS₂ の基礎物性として、光学定数およびバンド構造の温度変化や相転移による影響を明らかにするため、誘電率スペクトルの温度特性を測定した。また第一原理バンド構造計算を行い、理論と実験の比較を行うことで、光学遷移の起源を同定した。また、誘電率スペクトルや光学遷移の温度特性から、構造相転移による電子準位の変化を反映したと考えられる温度勾配の変化を観測した。

今後、バンド端付近の光学遷移の温度特性や構造相転移と光学遷移の温度特性の関係について、さらに検討を行う。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 24560381 の助成を受けたものです。

参考文献

- 1) N. T. Mamedov, Y. Shim and N. Yamamoto, *Jpn. Appl. Phys.*, **41** (2002) 7254.
- 2) Th. Rasing, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 388.
- 3) A. Kato, M. Nishigakii, N. Mamedov, M. Miyazaki, S. Abdullayeva, E. Kerimova, H. Uchiki, S. Iida, *J. Phys. Chem. Solids* **64**(2003) 1713.
- 4) 朝日 隆志 他, 多元系機能材料研究会平成 22 年度成果報告集, p.86 (2010).
- 5) A M Panich, *J. Phys.: Condens. Matter* **20** (2008) 293202. (Topical Review)
- 6) M.Cardona, *Modulation Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1969.
- 7) G. K. H. Madsen, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 195134.
- 8) P. Blaha, K. Schwaz, computer code WIEN2K (Vieena University of Technology, Austria, 2001).
- 9) G.Oruzhev, *Jpn. J. Appl. Phys*, **47** (2008) 8182.
- 10) B. G`urbulak, S. Duman, A. Ates, *Czechoslovak Journal of Physics* **55** (2005) 93.