

インコメンシュレート相転移物質 TlInS_2 の屈折率温度依存性

Temperature dependence of refractive indices in the incommensurate material TlInS_2

田代 亮¹、岡田 亘¹、沈 用球¹、脇田和樹²、Nazim Mamedov³
大阪府大院工¹、千葉工大工²、アゼルバイジャン科学アカデミー³

R. Tashiro¹, W. Okada¹, Y. Shim¹, K. Wakita², N. Mamedov³
Osaka Prefecture University¹, Chiba Institute of Technology²
Azerbaijan National Academy of Sciences³

The incommensurate (IC) material, TlInS_2 , with layered structure was studied by spectroscopic phase modulated ellipsometry on (001) surfaces at various temperatures (100K~300K). By using an incoherent reflection model, the energy position of the absorption edge and the refractive indices in $E//C^*$ (n_e) and $E \perp C^*$ (n_o) configurations (C^* : the direction bisecting the angle between two optic axis, E : the electrical vector) of the incident light were obtained for a region of photon energies at and below the energy gap. The energy of absorption edge and the spectra of refractive indices for n_e and n_o components were found to exhibit an irregular behavior with temperature in the neighborhood of the IC phase. It is proposed that this behavior reflects the changes in electronic states and optical transitions between these states due to the IC phase transition.

1. はじめに

層状3元TI化合物 TlMeX_2 ($\text{MeX}=\text{InS}$, GaSe , GaS)は、室温では半導体であるが、温度の低下に伴いインコメンシュレート相 (IC相) を経て強誘電体へと構造相転移を起こすIC相転移物質である。このIC相では、一部の原子の変位によって1方向の並進周期性が失われることでナノ空間変調構造を形成する。この変調構造は一種の超格子構造となり、バンド端付近に新たな電子準位を形成することが示されている¹⁾。また、温度や電場などの外場により変調構造の周期が変化することから、形成された電子準位も変化するので、IC相を利用した新たな電子構造制御が可能になると考えられる。特に、3元TI化合物では、IC相に起因するメモリー効果^{2,3)}や巨大ゼーベック係数⁴⁾も報告されており、この物質のIC相に関する研究は基礎、応用の両面で興味深い研究対象である。

我々は、層状3元TI化合物のIC相における電子構造や相転移によるその変化を明らかにするため、バンド間光学遷移と密接な関係がある光学定数に着目し研究を行なっている。ここでは、 TlInS_2 のバンド端エネルギーの温度依存性とバンド端以下の領域における屈折率スペクトルの温度依存性について調べた。そして、TI化合物の相転移が物質の基礎定数である屈折率におよぼす影響や、バンド端付近の光学遷移エネルギーの温度依存性について考察した。

2. 測定および解析

測定は位相変調型分光エリプソメータを用い、 I_s , I_c 成分($I_s = \sin 2\Psi \sin \Delta$, $I_c = \sin 2\Psi \cos \Delta$: Ψ , Δ はエリプソパラメータ)の測定を行なった。また、既存のエリプソメータにクライオスタットを導入することで低温での測定を可能にし、100Kから300Kの範囲で測定を行なった。主屈折率成分の算出には、インコヒーレント反射モデル⁵⁻⁷⁾を用いた。TlInS₂は図1に示すように(001)面に垂直な方向に層が積層される層状構造を有しており(001)面に強いへき開性を持つ。このへき開面は試料表面の平坦性、清浄性からエリプソメトリ測定に適しているが、(001)面以外のエリプソメトリ用の測定面を得ることが難しくなっている。このインコヒーレントモデルは、測定面として光軸に垂直な(001)面のみを用いた場合でも、主屈折率の常光成分 n_o ($E // C^*$)と異常光成分 n_e ($E \perp C^*$)を求めることができるという特徴がある。測定試料は板状のTlInS₂単結晶(厚さ 221 μm)を用いた。また、屈折率の分散モデルとしては、バンド端以下の領域を扱うため、Sellmeier分散式を用いた。

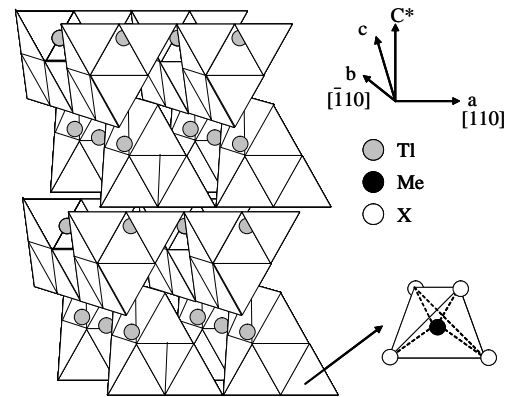


図1 TlInS₂の層状結晶構造

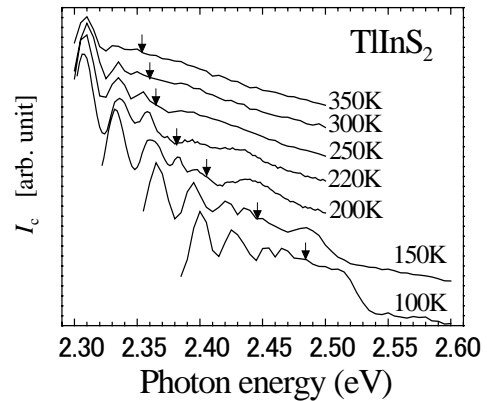


図2 インコヒーレント反射測定法により得られたTlInS₂の I_c スペクトル温度依存性

3. 結果と考察

図2に低温分光エリプソメトリにより得られた I_c スペクトルの温度依存性を示す。 I_c スペクトルにみられるフリンジは、結晶の光学異方性に起因しており、常光(n_o)と異常光(n_e)が結晶内部で多重反射する場合に生じる干渉によるものである。結晶の吸収が大きくなれば、フリンジが消失することから、このエネルギー位置から近似的なバンド端エネルギーを見積もることが出来る。図2の各温度の I_c スペクトルでフリンジ波形が消失するエネルギー位置を(↓)で示した。その見積もったバンド端エネルギーの温度依存性を図3の(O)で示す。

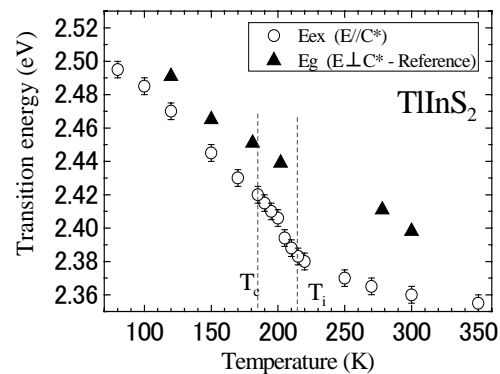


図3 TlInS₂のバンド端エネルギー温度依存性

図3より、本測定により得られたバンド端エネルギーの温度依存性は、N-IC相転移温度である T_i (215K)で急激に変化しているのがわかる。また、IC-C相転移点 T_c (185K)においても温度依存性の変化が確認できる。この特異な温度依存性は、これまで報告されていた TlInS_2 のバンドギャップエネルギーの温度依存性⁸⁾(▲)とは異なる。この差は、光学異方性に起因すると考えることができる。まず、(▲)のバンドギャップエネルギーは、(001)へき開面に対する垂直入射透過測定により得られたため、 $E \perp C^*$ の光に対するバンドギャップエネルギーとなる。一方、(001)へき開面に対するインコヒーレント反射測定法により得られた I_C スペクトルには $E \perp C^*$ と $E // C^*$ の両主成分の情報を含んでいるため、本測定により得られた結果(図3(○))は、 $E \perp C^*$ と $E // C^*$ での両バンド端付近の遷移の複合した結果を表していると考えられる。従って、 $E \perp C^*$ のバンドギャップエネルギーの温度依存性には T_i での急激な変化は見られないため、 T_i 、 T_c における温度依存性の変化は、 $E // C^*$ のバンド端エネルギーの影響が大きいと考えることができる。 $E // C^*$ に対しては、バンド端で室温でも観測可能な強い励起子遷移が報告されており⁹⁾、相転移によってこの励起子遷移が大きく影響を受けていると予想できる。

図4、5には、バンド端以下の領域での TlInS_2 の屈折率 n_e ($E // C^*$)、 n_o ($E \perp C^*$) スペクトルの温度依存性を示す。このエネルギー範囲では、温度の低下に伴い両成分共に屈折率は増加していることがわかる。図6には入射光エネルギー1.8eVにおける主屈折率 n_e 、 n_o の温度依存性を示し、図7に複屈折 $n_e - n_o$ の温度依存性も示している。図6、図7から、 T_i 、 T_c の相転移温度付近で、屈折率、複屈折の温度依存性に変化が見られた。これは、相転移によりバンド端

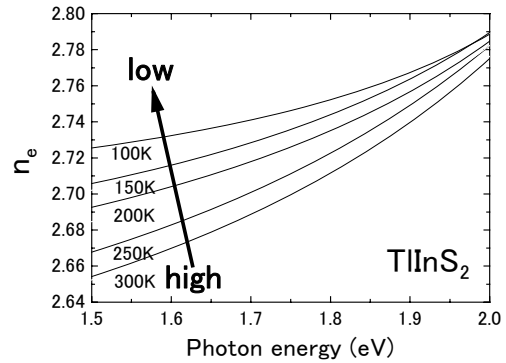


図4 n_e のエネルギー分散温度依存性

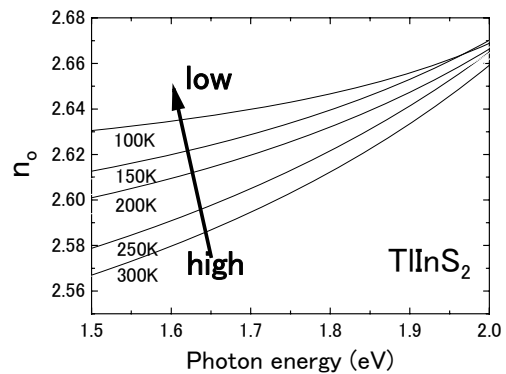


図5 n_o のエネルギー分散温度依存性

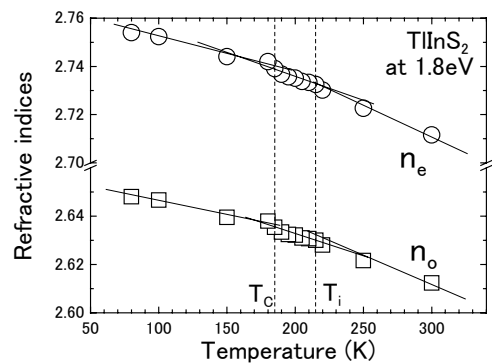


図6 屈折率の温度依存性

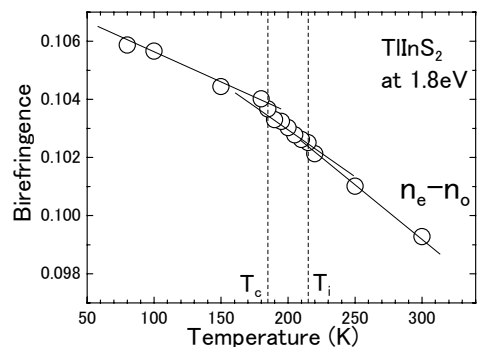


図7 複屈折の温度依存性

付近の光学遷移（遷移エネルギー、振動子強度、ブロードニング等）が変化したためと考えられる。また、この複屈折の温度依存性は、 n_o と n_e で温度依存性が異なり、相転移による影響も異なることを示している。

表1 各相の屈折率温度勾配

Temperature coefficients	C	IC	N
$dn_e/dT(K^{-1}) 10^{-4}$	-1.198	-1.684	-2.323
$dn_o/dT(K^{-1}) 10^{-4}$	-1.013	-1.368	-1.965
$d(n_e-n_o)/dT(K^{-1}) 10^{-5}$	-1.850	-3.160	-3.563

表1には、図6、図7の各相における屈折率、複屈折の温度変化に対する温度勾配を示している。各相間の変化を見ると n_o と比較して n_e の温度勾配が大きく変化していることがわかる。これは、 n_o に比べて n_e の温度変化が相転移による影響を強く受けていると考えられ、 $E//C^*$ と $E\perp C^*$ に許容な光学遷移の温度依存性が異方性を示し、 $E//C^*$ に許容な遷移がより相転移による影響を大きく受けることを示唆しており、バンド端エネルギーの温度依存性やこれまでの報告⁹⁾と一致していた。

4. まとめ

分光エリプソメトリ測定において、インコヒーレント反射モデルを適用することにより、 $TlInS_2$ のバンド端エネルギーの温度依存性と透過領域における $E//C^*$ 成分 (n_e)、 $E\perp C^*$ 成分 (n_o) の主屈折率分散の温度依存性を求めた。N相、IC相、C相でのバンド端エネルギーの温度依存性や n_o 、 n_e の温度依存性の変化は、バンド端付近の光学遷移の温度依存性が相転移により変化したためである。また、これらの結果から、 $E//C^*$ 、 $E\perp C^*$ に許容な光学遷移の温度依存性が異方性を持ち、 $E//C^*$ に許容な遷移に関係するバンドが、より相転移に対して大きな影響を受けることが分かった。今後、バンド端やそれ以上のエネルギーでの誘電率スペクトルを測定することで、バンド端付近の光学遷移の温度依存性や相転移による影響について、詳細な検討を行なう。

参考文献

- 1) J. Grigas, E. Talik, phys. stat. sol. (b) **237** (2003) 494.
- 2) H. Uchiki, D. Kanazawa, N. Mamedov, S. Iida, J. Luminescence **87-89** (2000) 664.
- 3) L. G. Musaeva, A. M. Mamedov et al., Sov. Phys. Solid State **18** (1976) 822.
- 4) N. Mamedov, K. Wakita, A. Ashida, T. Matsui, K. Morii, Thin Solid Films **499** (2006) 275.
- 5) M. Kildemo, F. Hansteen, and O. Hunderi, J. Appl. Phys., **91**, No. 9 (2002) 5677.
- 6) Y. Shim, W. Okada, N. Mamedov, Thin Solid Films **509** (2006) 137.
- 7) W. Okada, Y. Shim, N. Mamedov, phys. stat. sol. (c) **3** (2006) 2919.
- 8) G. I. Abutalybov, S. G. Abdullaeva, and N. M. Zeinalov, Sov. Phys. Semicond, **16** (1982) 1348.
- 9) N. Mamedov et al., Proc. 25th Int. Conf. Semiconductor Physics, Osaka, 2000 (Springer-Verlag, Heidelberg, 2001) p.123.