

擬一次元TlInSe₂のバンド間光学遷移の温度依存性

Temperature dependence of interband optical transitions in quasi one-dimensional TlInSe₂

栗生仁志¹、沈用球¹、脇田和樹²、Nazim Mamedov³
大阪府立大院工¹、千葉工大工²、アゼルバイジャン科学アカデミー³

Hitoshi Aoh¹, YongGu Shim¹, Kazuki Wakita² and Nazim Mamedov³
Osaka Prefecture University¹, Chiba Institute of Technology²,
Azerbaijan National Academy of Sciences³

The ternary thallium compound of TlInSe₂ with quasi one-dimensional chain structure shows the giant thermoelectric power in an incommensurate (IC) superlattice phase. For this reason, band structure and optical properties in IC phase of TlInSe₂ and its dynamics for phase transitions attract strong attention. In this work, temperature dependence of the principal components of dielectric function in TlInSe₂ has been studied, and the inter-band transitions are investigated by standard critical point (SCP) analysis.

1. はじめに

擬一次元構造を持つTlInSe₂は巨大なゼーベック係数が報告されており、高効率熱電変換素子としての可能性を有している¹⁾。また、構造相転移を起こす物質であり、室温付近でTl原子の空間変調構造によるインコメンシュレート(IC)相を示すと考えられており、このIC相と巨大ゼーベック係数等の物性との関係について研究が行われている。しかし、IC相のナノ空間変調構造がバンド構造にもたらす影響や光学的な基礎物性については十分に明らかにされていない。

本研究では、TlInSe₂結晶の誘電率スペクトルの温度依存性を測定し、その特異点解析を行うことでバンド間光学遷移の温度依

存性を明らかにし、IC相におけるバンド構造の変化について考察を行った。

2. 実験

測定試料はブリッジマン・ストックバーガー法により作製した、TlInSe₂のバルク単結晶を用いた。誘電率スペクトルの測定には、温度可変の位相変調型分光エリプソメーターを用い、エネルギー範囲 0.75~5.5eV、入射角 66° で測定を行った。温度範囲は140~400Kで20Kステップで測定を行った。また、TlInSe₂は一軸性の光学異方性を示すため、光軸cに対して平行な結晶面を測定面とし、c軸に平行($\delta = 0^\circ$)と垂直($\delta = 90^\circ$)に入射する2種類の光学配置で測定を行った。

得られた誘電率は擬誘電率であり、主成分である ϵ_{\perp} , ϵ_{\parallel} に分離する必要があるため、ここでは、誤差最小化法²⁾を用いて各温度に対する誘電率の主成分を算出した。

3. 結果と考察

得られたTlInSe₂の主誘電率スペクトルの温度依存性を図1に示す。この図から、低エネルギー領域(<2eV)では、誘電率の実部、虚部共にほとんど温度変化を示さないことがわかる。これは、TlInSe₂では、吸収端エネルギー(約1.2eV)の温度依存性³⁾が小さいため、光学遷移により決定される誘電率スペクトルもその変化が小さくなったものと考えられる。一方で、3.5eV(ϵ_{\perp})や3.0eV(ϵ_{\parallel})の虚部のピーク付近は大きな温度依存性を示していた。これは、このエネルギー付近のバンド間光学遷移の温度依存性が大きいことを表している。言い換えれば、この光学遷移に関係するバンドのエネルギーや状態密度が温度により変化したことを示している。

バンド間光学遷移の詳細な情報を取得するため、得られた誘電率スペクトルを2階微分し、標準臨界点(SCP)モデル⁴⁾を用いて特異点解析を行った。図2に室温における誘電率の2階微分スペクトルと特異点解析のフィッティング結果を示した。また、得られた光学遷移エネルギーの位置を図1、図2に矢印で示している。 ϵ_{\perp} と ϵ_{\parallel} に対する光学遷移エネルギーを比較すると、エネルギーが

一致しておらず、TlInSe₂は、結晶構造の異方性を反映して、E//CとE \perp Cに対する光学遷移も大きな異方性を示している。

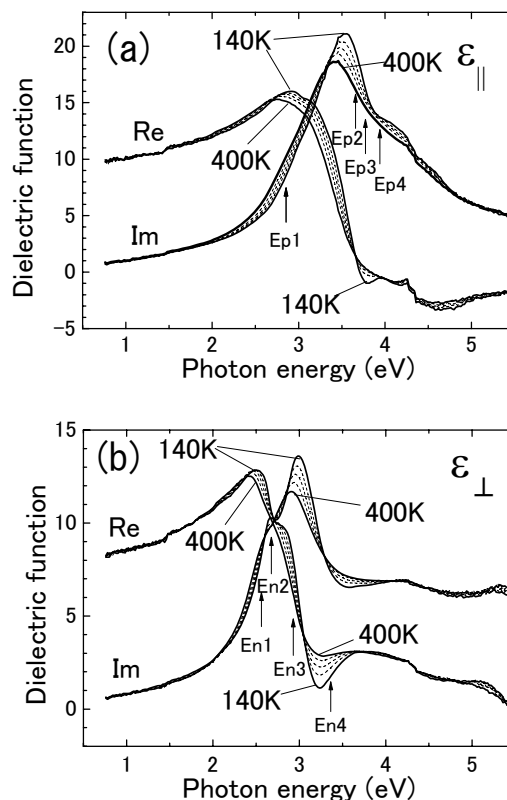


図1 TlInSe₂の誘電率スペクトル温度依存性 (a) ϵ_{\parallel} 、(b) ϵ_{\perp}

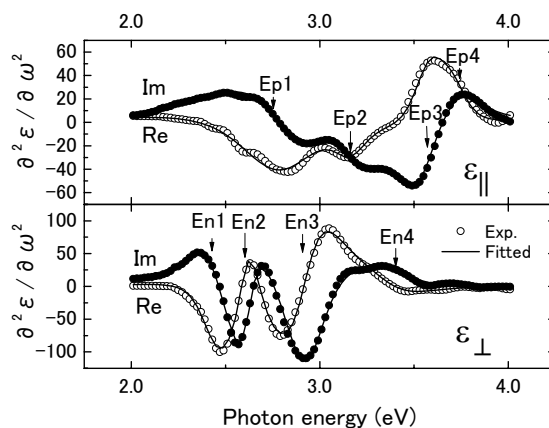


図2 室温におけるTlInSe₂の特異点解析結果

他の温度についても同様に特異点解析を行い、得られた各バンド間光学遷移エネルギーの温度依存性を図3に示した(バンドギャップエネルギー E_g の温度依存性は文献値)。また、得られた各光学遷移の温度依存性を(1)式を用いて線形フィッティングし、求めた温度係数($dE(T)/dT$)を表1に示した。

$$E(T) = E(0) + dE(T)/dT \quad (1)$$

本来、バンドエネルギーの温度依存性は非線形であるが、今回の測定は比較的高温の範囲であるため、近似的に線形の温度依存性として解析した⁴⁾。

表 1、表 2 の結果から、各光学遷移エネルギーの温度係数は、正や負の温度係数を示すものや、ほとんど変化を示さないような光学遷移も見られた。また、バンドギャップエネルギーの温度係数は正の温度係数を示すことが報告されている³⁾。これは、これら光学遷移に関係する各バンドが、温度変化により同じ方向にシフトするのではなく、各バンド毎に異なる温度変化を示していることを意味する。TlInSe₂においては、角度分解光電子分光法(ARPES)により、各バンドの温度依存性は異なることも報告されており^{5,6)}、光学遷移においてもその影響が現れていると考えられる。一般的な半導体では、バンド構造の温度による変化の原因は格子の熱膨張と電子・フォノン相互作用の影響によるもので⁷⁾、各光学遷移エネルギーが正負の異なる温度依存性を示すことは少ない⁸⁾。

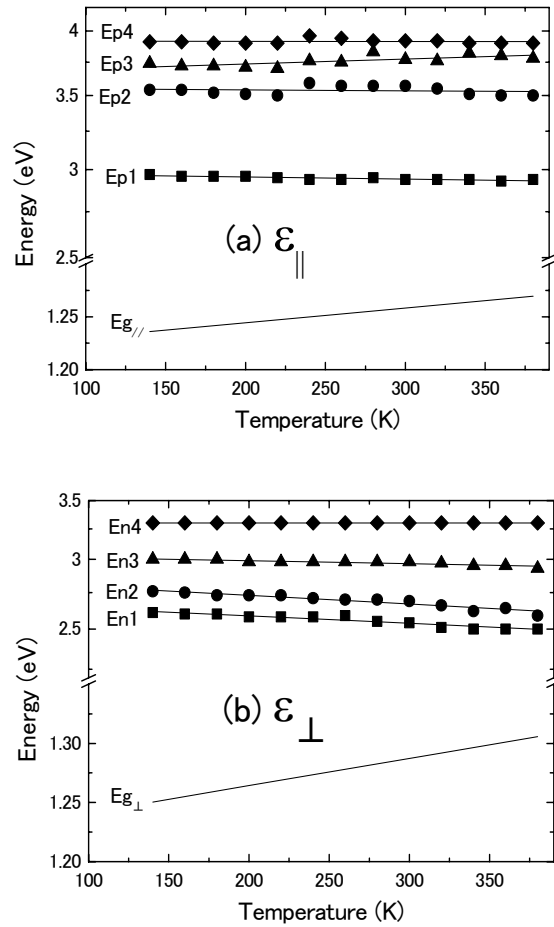


図 3 TlInSe₂の光学遷移エネルギーの温度依存性 (a) $\epsilon_{||}$ 、(b) ϵ_{\perp}

表 1 TlInSe₂の光学遷移エネルギーの温度係数 ($\epsilon_{||}$)

CP	E(0) (eV)	$dE(T)/dT$ (10^{-4} eV K^{-1})
Ep1	2.98	-1.32
Ep2	3.55	-0.66
Ep3	3.66	3.85
Ep4	3.92	-0.14
$E_{g_{ }}$ ⁶⁾	1.216	1.4

表 2 TlInSe₂の光学遷移エネルギーの温度係数 (ϵ_{\perp})

CP	E(0) (eV)	$dE(T)/dT$ (10^{-4} eV K^{-1})
En1	2.69	-4.95
En2	2.85	-6.12
En3	3.04	-2.34
En4	3.30	0
$E_{g_{\perp}}$ ⁶⁾	1.218	2.3

しかし、TlInSe₂は、空間変調構造を示すIC相を有しており、今回測定した温度領域は、そのIC相領域であると考えられている。したがって、温度変化にともなう変調構造周期の変化が各光学遷移の特異な温度依存性の原因となっていると考えられる。

4. まとめ

温度可変分光エリプソメトリーにより、140～400Kの温度範囲でTlInSe₂の主誘電率スペクトルの温度依存性を明らかにした。また、測定した温度領域では、各光学遷移エネルギーの温度依存性が、IC相に起因すると考えられる特異な温度変化を示すことがわかった。

参考文献

- 1) N. Mamedov, K. Wakita, A. Ashida, T. Matsui, K. Morii, *Thin Solid Films* **499** (2006) 275.
- 2) S. Logothetidis, M. Cardona, P. Lautenschlager, and M. Garriga, *Phys. Rev. B* **34**, 2458 (1986).
- 3) K.R. Allakhverdiev, *et al.*, *Phys. Status Solidi (b)* **113** (1982) K43.
- 4) M. Cardona, *Modulation Spectroscopy* (Academic, New York, 1969).
- 5) K. Mimura et al., *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **156-158** (2007) 379.
- 6) 安部公二, 他 :多元系機能材料研究会平成19年度成果報告集 (2008) 19.
- 7) R. Passler, *Phys. Status Solidi (b)* **216** (1999) 975.
- 8) C. C. Kim, M. Daraselia, J. W. Garland, and S. Sivananthan, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 8.