

HfS₂ の間接吸収

東京大学教養学部基礎科学科

寺島 浩一, 今井 勇, 吉田 滋

§1 はじめに

HfS₂ はIV族遷移金属ダイカルコゲナイドのひとつであり、層状構造を持つ半導体である。HfS₂の光学的性質について、以前から様々な研究がされてきたが、吸収端付近の構造については、indirect gap が存在することが報告されている。Greenaway と Nitshe によれば、その gap energy は室温において 1.96 eV である¹⁾。また、Camassel らは、ピエゾ変調を使った測定によって、吸収端付近にいくつかの構造を見い出し、これが indirect transition によるものであるという報告をしている²⁾。さらに、いくつかのバンド計算の結果も、indirect gap の存在を示している^{3) 4)}。しかし、現在までの所、この indirect gap についての詳しい解析は行なわれていない。そこで、今回、我々はこの点を解明するために、HfS₂の単結晶を作成し、吸収端付近の光学測定を行なった。

§2. HfS₂の結晶構造および結晶作成法

HfS₂の単結晶の layer structure は、ひとつの Hf 原子のまわりに 6 個の S 原子が octahedral に配位しており、Hf 原子の配位している面が、S 原子の配位している 2 つの面にサンドイッチされた構造をひとつの layer としている。空間群は D_{3d}^3 に属する。

今回、単結晶は、vapour transport 法によって作成し、transporter としては、I₂ を用いた。

§3. 実験——直接および波長変調法による透過測定

得られた HfS₂ の単結晶に対して、吸収端付近の透過測定を行ない、吸収係数を求めた。その際、表面反射による補正を行なった。測定は、タングステンランプを光源として用い、E ⊥ C, R // C の光に対して、室温からヘリウム温度までの間のいくつかの温度に対して行なった。(図 1)

HfS₂の吸収係数曲線は、温度が下がるに従って、はっきりとした折れ曲がりの構造を示しており、曲線の形も変化している。この点をさらに詳しく見るために、波長変調法による測定を行なった。吸収係数 α は、透過率 T に対して、近似的には $\alpha \propto \ln T$ であるから、 $\Delta T/T$ はすなわち、 $\Delta \alpha$ を表わしている。いくつかの温度についての実験結果を図 2 に示す。

§4. 考察

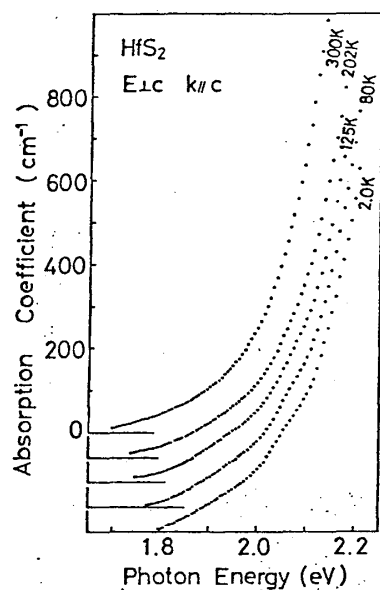
低温になるに従って、吸収係数曲線には折れ曲がりと曲線の形の変化が現れ、それに対応する形で、 $\Delta T/T$ のグラフにいくつかの構造が現れてくる。2.0 K において、 $\Delta T/T$ の

グラフには、2つのピークが現れているが、この2つのピークは、温度を上昇させると、その間隔をほぼ一定に保ったまま、高エネルギー側に shift している。高温では、ピークはつぶれて、はっきりとわからなくなるが、2.0 Kでのピークの形、および吸収係数曲線の形から、この $\Delta T/T$ において 2.0 eV 付近に見られる2つのピークは、exciton effect を含む indirect allowed transition によるものであると考えられる。

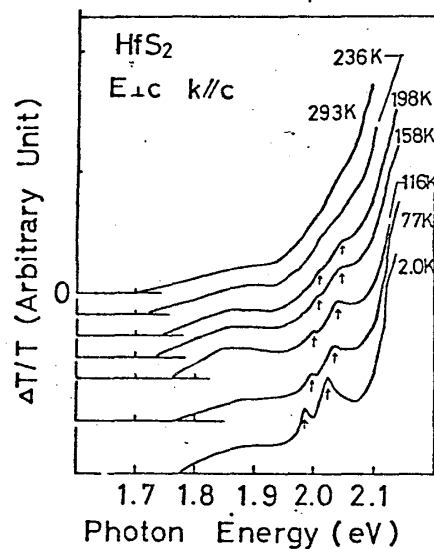
バンド計算によると、³⁾⁴⁾ 吸収端では、 $\Gamma_2^- \rightarrow M_1^+$ (or $\Gamma_2^- \rightarrow L_1^+$) という indirect transition が期待される。一方、 Γ 点の conduction band の底は Γ_1^+ or Γ_3^+ 、M点(L点)の valence band の top は M_1^- (L_2^-) であるが、 $\Gamma_2^- \rightarrow \Gamma_1^+$ 、 $\Gamma_2^- \rightarrow \Gamma_3^+$ 、 $M_1^- \rightarrow M_1^+$ 、 $L_2^- \rightarrow L_1^+$ のうち、 $\Gamma_2^- \rightarrow \Gamma_1^+$ 以外はすべて、 $E \perp C$ の光に対して allowed transition である。したがって、上で述べた2つのピークは、 Γ_2^- から、 Γ_3^+ あるいは M_1^- (L_2^-) を中間状態として、 M_1^+ (L_1^+) の exciton level への indirect allowed transition であり、それぞれ phonon emission によるものであると考えられる。しかし、 $\Gamma_2^- \rightarrow M_1^+$ の indirect transition に寄与できる phonon は $2M_1^+$ 、 M_2^+ の3つがあるが、ピークは2つしか現れていない。そこで、この2つのピークはそれぞれ別の transition であると考えられることもできるが、この点については、今後、十分検討する必要がある。

また、2.0 Kの $\Delta T/T$ のグラフには、2.1 eV 付近に鋭い立ち上がりがあり、それに対応して吸収係数曲線にも折れ曲がりがあるが、この構造は、温度を上昇させた時に、上で述べた2つのピークとは別のふるまいを見せており、別の transition によるものと思われる。

さらに、各温度で見られる低エネルギー側の立ち上がりの部分は、sample や、sample に当たる光の位置などに対して、強い依存性を示しており、不純物による効果ではないかと考えている。



(図 1)



(図 2)

- 1) D.L. Greenaway and R. Nitsche ; J. Phys. Chem. Solids vol. 26 (1965)
- 2) J. Camassel et al ; Nuovo Cimento vol. 38 (1977)
- 3) L. F. Mattheiss ; Phys. Rev. B vol. 8 (1973)
- 4) R.B. Murray et. al. ; J. Phys. C : Solid State Phys. vol. 5 (1972)