

Ⅲ-Ⅵ族化合物の高圧光吸収

東北大学金属材料研究所

上野 脩, 黒田 規敬, 仁科 雄一郎

§1. はじめに Ⅲ-Ⅵ族層状化合物のうち, ϵ -GaSe, γ -InSe の第1, 第2吸収端 (B, A-吸収端) の光吸収スペクトルを室温・静水圧下で測定した。得られた結果を電子帯構造の圧力変化という観点から考察した。

§2. 実験結果 B-吸収端のスペクトル変化を, GaSe, InSe それぞれについて, Fig. 1, 2 に示す。励起子ピークは GaSe でのみ分離できているが, これは結合エネルギーの違いによるものであり, 両者とも直接遷移型の励起子吸収に起因している。圧力による吸収端の移動を見ると, 両者とも初めは低エネルギー側に動くか或る圧力から逆に高エネルギー側に動き出す。また GaSe の励起子ピークはスペクトルがブロードになると共に消失していくよう見える。これはダンピングの急激な増加のために励起子ピークが分離できなくな

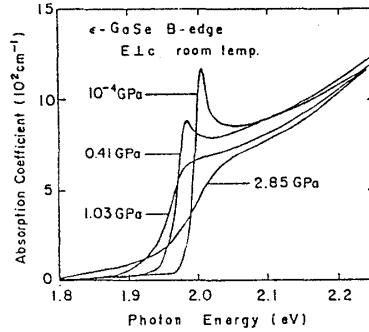


Fig. 1

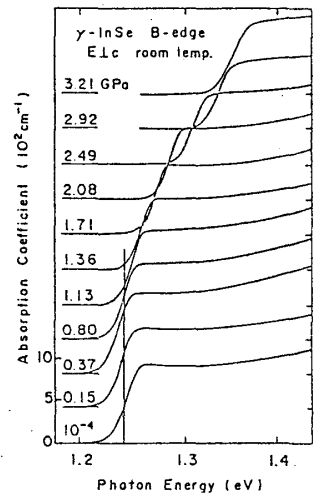


Fig. 2

ったものであるが, 振動子強度自体も 1 GPa で 1 割程度減少している。InSe ではこのような急激な変化は見られないが, 2 GPa を超えるとダンピングが増加し始める。一方, A-吸収端は B と異なりはじめから高エネルギー側に移動する。ダンピングの変化は B と類似している。

§3 解析 Elliott の励起子吸収理論に Lorentz 型のブロードニングを入れてスペクトルの形状解析を行ない, エネルギー・ギャップ (Fig. 3, 4), 振動子強度 (Fig. 6), ダンピングの圧力依存を決定した。

(B-端のみ) 1s 励起子ピークのブロードニングを対称 Lorentzian (S.L.) から非対称 Lorentzian (A.L.) に改めると実験との一致が良くなる事がわかった。GaSe では両方

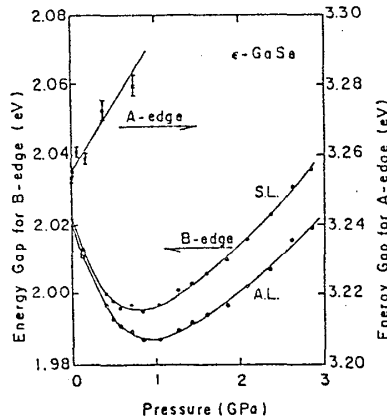


Fig. 3

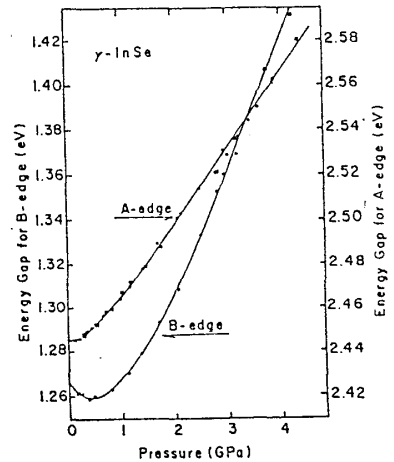


Fig. 4

の解析結果を、InSe では A.L. による解析結果を図に示した。

§4. 考察 エネルギー・ギャップの圧力変化を理解するためにγ-ポリタイプの電子帯のΓ-Z分散の様子をFig.5に示す。ε-ポリタイプでは、2層周期であるためZ点からΓ点に折り返される点のみ異なっている。強結合近似で

考えると、いずれのポリタイプでもこのΓ-Z分散の大きさが各電子帯固有の層間相互作用の大きさを与え、分散の重心は層内原子間の相互作用で決まるエネルギー準位を与える。Γ-Z分散および重心間のギャップ E_G^B , E_G^A は、距離の減少、即ち相互作用の増加によって、明白増加する性質をもつ。層状物質を圧縮する場合はじめは層間距離の減少が大きいいため価電子帯・伝導帯の分散の増大が E_G^B の増大を上回り、 E_G^A は減少する。一方 E_G^A では、伝導帯の分散は増すものの価電子帯の分散が小さいため E_G^A の増大が顕わになり、逆に増大する。(Fig.5(b))

高压になると層間の反発により分散の増大は抑制され E_G^B の増大が支配的となるため、 E_G^A だけでなく E_G^B も増加する。(Fig.5(c))

振動子強度の圧力変化を、エネルギー・ギャップ、LO・TOフォノン周波数、および屈折率の圧力変化から、準立方モデルに基づいた解析で見積り、実験結果と比較した。(Fig.6) 特に、1 GPaで1割近い減少が再現できた。1 GPa以下でB、A-価電子帯間のエネルギー差が大きくなるため、B-端を許容にしていたC-価電子帯との混成の割合が着しく減少する事(約10%)が、振動子強度の減少の主たる原因である。

GaSeのダンピングの増大は間接端への散乱による life time broadening が原因であると考えられる。同様に考えると、InSeでは2 GPaから増え始めるので、この圧力で直接ギャップと間接ギャップが交差するものと思われる。

§5. 非静水圧の効果について 以上はアルコール混合液による静水圧中の結果であるが、非静水圧下では様相が一変する。InSeを粘性の高いシリコン・オイルおよび低温で固化したアルコール中で加圧したときの E_G^B のシフトをFig.7に示す。条件により一見ランダムにシフトするが、一様に大きな減少を示す圧力域が現われる。この大きな減少は、GaSeで報告されている金属相への転移との関連を示唆しているものと思われる。

References

- 1) Y.Toyozawa : Prog. Theor. Phys. 20 (1958) 53.
- 2) N.Kuroda et al. : Solid State Commun. 33 (1980) 687.
- 3) K.J.Dunn et al. : Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 709.

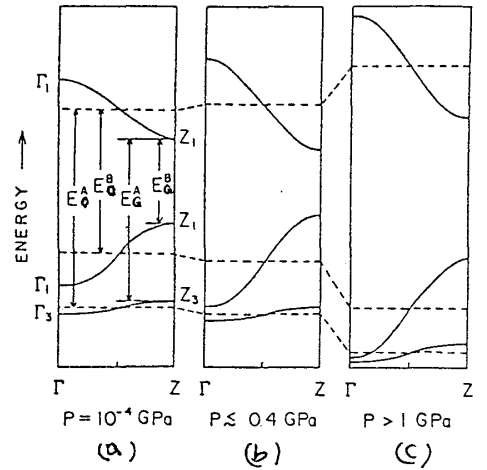


Fig.5

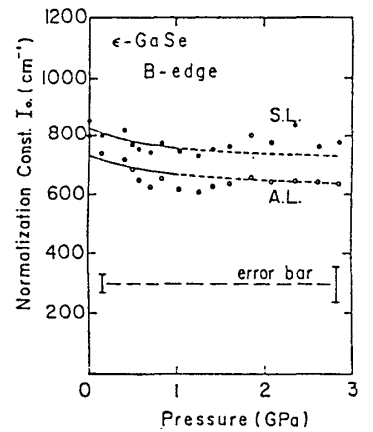


Fig.6

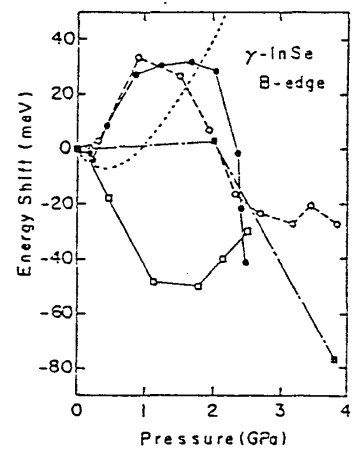


Fig.7

- , □ : シリコン・オイル
- : 固化アルコール (liq. N₂ 温度)
- : アルコール (室温)