

## 2. $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ 半導体—絶縁体混晶における励起子の局在化

石橋明彦

半導体や絶縁体の励起子は、光の吸収によって結晶中に生じた電子と正孔がクーロン力で互いに引合い、対をなして結晶中を移動する電子状態である。結晶中に異種原子が含まれると励起子はこれによって散乱されたり、束縛されて局在化したりする。本研究の目的は混晶のように異種原子がランダムに分布し、組成比のゆらぎによってポテンシャルの乱れが生じた場合、励起子状態がどのようなになっているのかを調べることである。

具体的には層状半導体  $\text{PbI}_2$  にこれと同じ結晶構造を持つ絶縁体  $\text{CdI}_2$  を混ぜた  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$  単結晶を対象とした。この混晶系は、 $\text{PbI}_2$  と  $\text{CdI}_2$  のそれぞれのバンドを構成する電子状態が全く異なる異族間混晶であり、これまでよく研究されてきた半導体同族間混晶のように、一方の結晶のバンド状態と他端の結晶のバンド状態が連続的につながる系とは異なる。本研究では  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$  混晶において、主に  $x < 0.5$  の濃度域の試料について低温における光学スペクトルを測定することにより、 $\text{PbI}_2$  の励起子状態が  $x$  の増加と共にどのように変化するかを調べた。

$\text{PbI}_2$  に  $\text{CdI}_2$  を混ぜていくと、反射スペクトルに現れる  $\text{PbI}_2$  の鋭い励起子共鳴構造は不明瞭になりながら高エネルギーにシフトする。また発光スペクトルも反射スペクトルの構造に対応して高エネルギーにシフ

トする。PbI<sub>2</sub>の励起子は主にPb<sup>2+</sup>の6S → 6P電子遷移によることが知られており、この高エネルギーシフトはCdI<sub>2</sub>を混ぜていくことにより価電子帯、伝導帯のバンド幅が減少していく為と考えられる。発光は $X \leq 0.03$ では自由励起子発光とその低エネルギー側に現れる幅広い発光帯の二つの構造からなり、それ以上の濃度になると、単一のより幅広い発光帯となる。発光形状の温度変化、発光スペクトルの励起エネルギー依存性、及び発光寿命の測定を行った結果、 $X \leq 0.03$ では安定な自由励起子状態と、より低エネルギー側の局在励起子状態が共存することがわかった。他方 $X > 0.03$ では安定な自由励起子状態は消失するが、浅い局在井戸間を共鳴的に移動する非局在状態があり、これと局在状態とを区分する励起子易動度端の存在が確かめられた。さらに、局在井戸間においても励起子はより深い局在井戸に無輻射遷移できることが確かめられ、これは phonon-assisted tunneling によると考えられる。また、全発光強度の温度変化を調べると熱活性型の消光を示し、 $X$ の増加と共に、その活性化エネルギーが大きくなることがわかった。得られた活性化エネルギーは励起子のイオン化エネルギーに対応していると考えられ、その値の濃度による変化は、励起子局在井戸の平均的な深さと励起子結合エネルギーの変化により理解できる。