

アルカリハライドのプラズマとエキシトン

江 尻 有 郷 (東大教養)

§ 1. プラズマ

固体プラズマを調べる実験的研究は、

- 1) 高速電子線のエネルギー損失の測定
- 2) 光学的反射率を測定して光学定数を決定し、損失函数を求める
- 3) 薄膜に斜めに偏光を入射して、P 偏光、S 偏光の透過率、反射率を測定する

等の方法でおこなわれており、金属、半導体についてはすでに多くの研究が成されている。アルカリハライド (A・H) の基礎吸収領域についても、⁽¹⁾ Philipp と Ehrenreich (1963) は K ハライドを 2) の方法で調べ、⁽²⁾ 損失函数のプラズマに対応するピークを assign した。又 Sueoka (1965) は LiF の 25.3 eV のエネルギー損失のピークをくわしく調べ、その分散の θ^2 - 依存性から、それがプラズマによる損失であると断定した。ここでは、今までにやられてなかった 3) の方法による A・H のプラズマと、更に同様な方法によるエキシトンについての実験結果を述べる。

§ 2. 実験と結果

固体薄膜に斜めに入射した偏光の電気ベクトルが入射面内にあるとき (p-偏光) の透過率を T_p , (図1), 入射面に垂直 (s 偏光) のときを T_s とすれば、 $\delta = 2\pi d/\lambda < 1$ (d : 膜厚, λ : 光の波長) の条件で、近似的に⁽³⁾ 互々の透過率は次の様に表わせる。

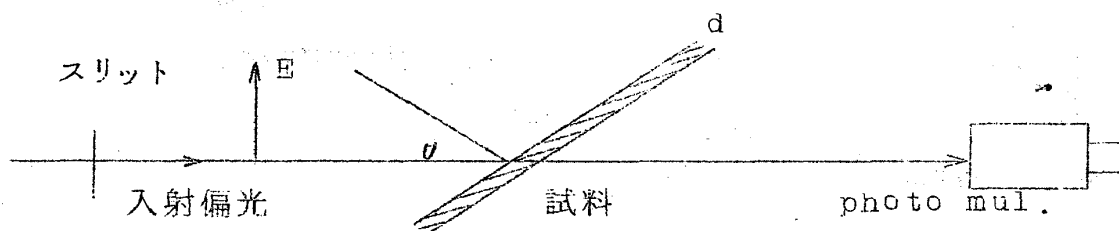


図1 P-偏光透過測定

$$T_s = 1 - \frac{\delta}{\cos \theta} \epsilon_{T2}(\omega) \quad \dots (1)$$

$$T_p = 1 - \frac{\delta}{\cos \theta} \left[\epsilon_{T2}(\omega) \cos^2 \theta + \frac{\epsilon_{T2}(\omega)}{\epsilon_{T1}(\omega)^2 + \epsilon_{T2}(\omega)^2} \cdot \sin^2 \theta \right] \quad \dots (2)$$

ここで, $\epsilon_T(\omega) = \epsilon_{T1}(\omega) + i\epsilon_{T2}(\omega)$ は Transverse 複素誘電率, θ は入射角。

T_p 式カッコ内第 1 項は電磁波と Transverse mode との coupling を示し, 第 2 項の $\epsilon_{T2}(\omega) / [\epsilon_{T1}(\omega)^2 + \epsilon_{T2}(\omega)^2]$ は損失函数 $-I_m(1/\epsilon_T)$ に等しく, Longitudinal mode との coupling を示している。従って $\epsilon_{T2}(\omega)$ がなめらかな函数ならば, $\epsilon_{T1}(\omega) \rightarrow 0$ のとき, $-I_m(1/\epsilon_T)$ はピークをもち, T_p の減少が起る。このような P 偏光吸収効果は, KCl, KBr では金属の場合⁽⁴⁾ほど顕著ではないので, T_p/T_s の比を Direct に測定した。この結果が図 2 a, b である。⁽⁵⁾ KCl; 880 Å (14.1 eV), KBr; 950 Å (13.1 eV) にそれぞれ大きな dip が現われた。

図 2 a. KCl

図 2 b. KBr

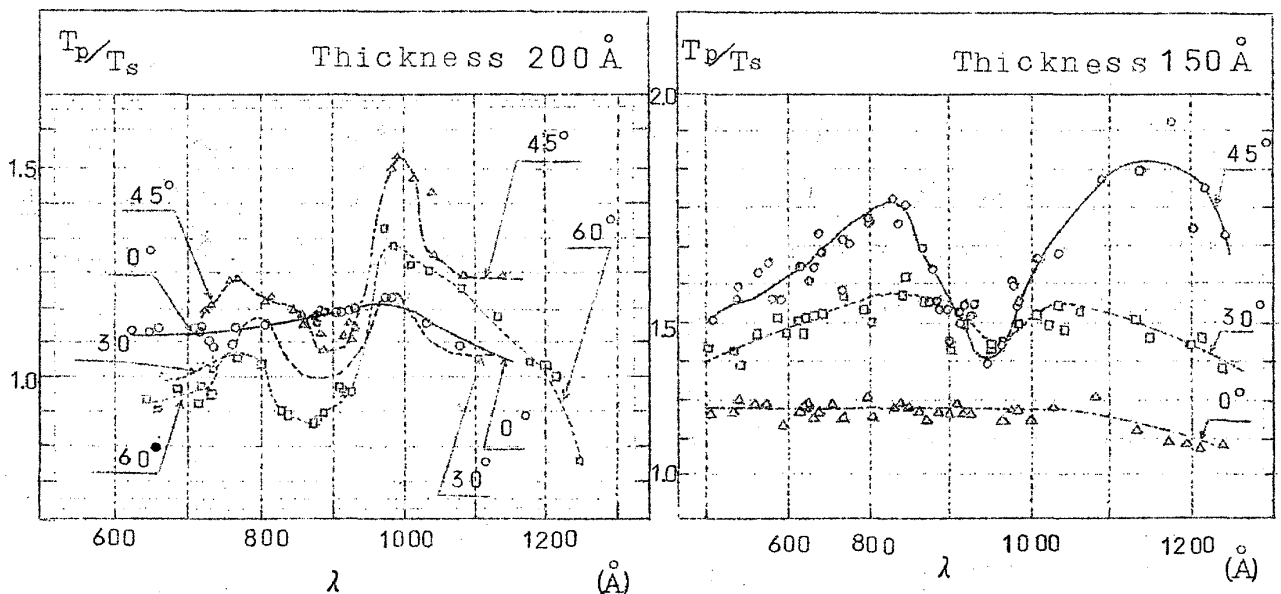


図 2 a. KCl のプラズマ共鳴吸収

図 2 b. KBr のプラズマ共鳴吸収

T_s はこの附近でなめらかに変化するから、この dip は P-偏光の吸収とみなすことができる。従って Longitudinal mode との coupling とみなせる。それらの位置は 1) ⁽⁶⁾ や 2) ⁽¹⁾ の方法の実験値とよく一致している。(表 1) 一方 Horie (1959) ⁽⁷⁾ は insulator のプラズマとエキシトンの理論で、波動函数を nearly plane wave like としてプラズマエネルギーが

$$\hbar\omega \simeq \hbar\omega_p \left\{ 1 + \left(G/\hbar\omega_p \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad G \ll \hbar\omega_p, \quad \dots (3)$$

で与えられ、band gap による shift があることを示した。ここに $\omega_p = (4\pi ne^2/m)^{\frac{1}{2}}$ で自由電子プラズマ振動数。G は band gap である。

表1 プラズマのエネルギー

(in eV)

	KCl	KBr
Present Work (5)	14.1 ± 0.2	13.1 ± 0.2
Creuzburg (6)	13.9	13.5
Philipp-Ehrenreich (1)	14.1	13.5
$\hbar\omega_p$ n=6 per molecule	11.6	10.7
$\hbar\omega_p$ n=8 per molecule	13.4	12.4
Hories theory	14.5	13.3
(Energy Gap)	(8.6)	7.8

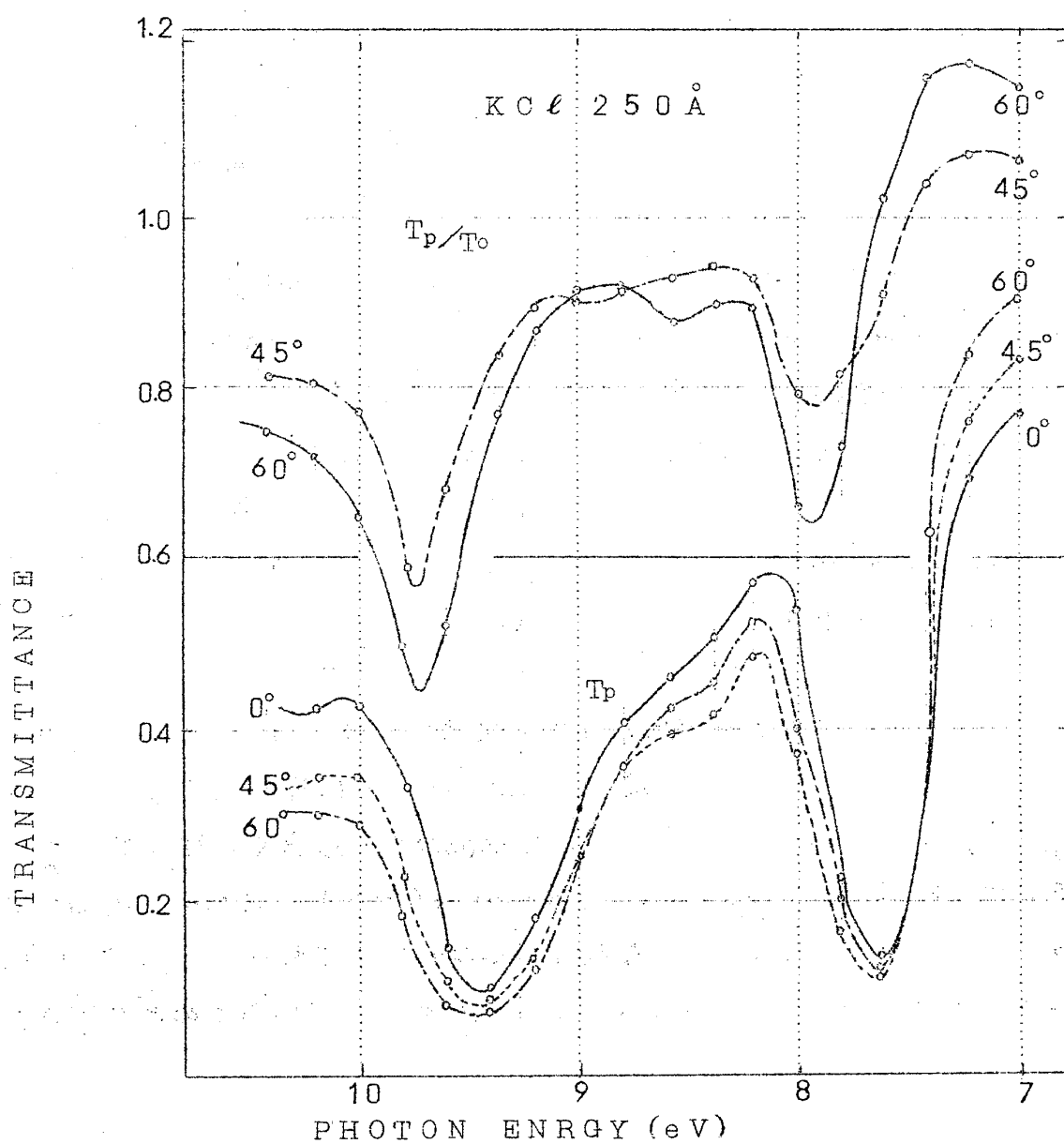
プラズマエネルギーの各実験値は、n=6又はn=8 per molecule の場合の $\hbar\omega_p$ より、n=6で(3)式より得た $\hbar\omega$ の方に近い値である。(表1)

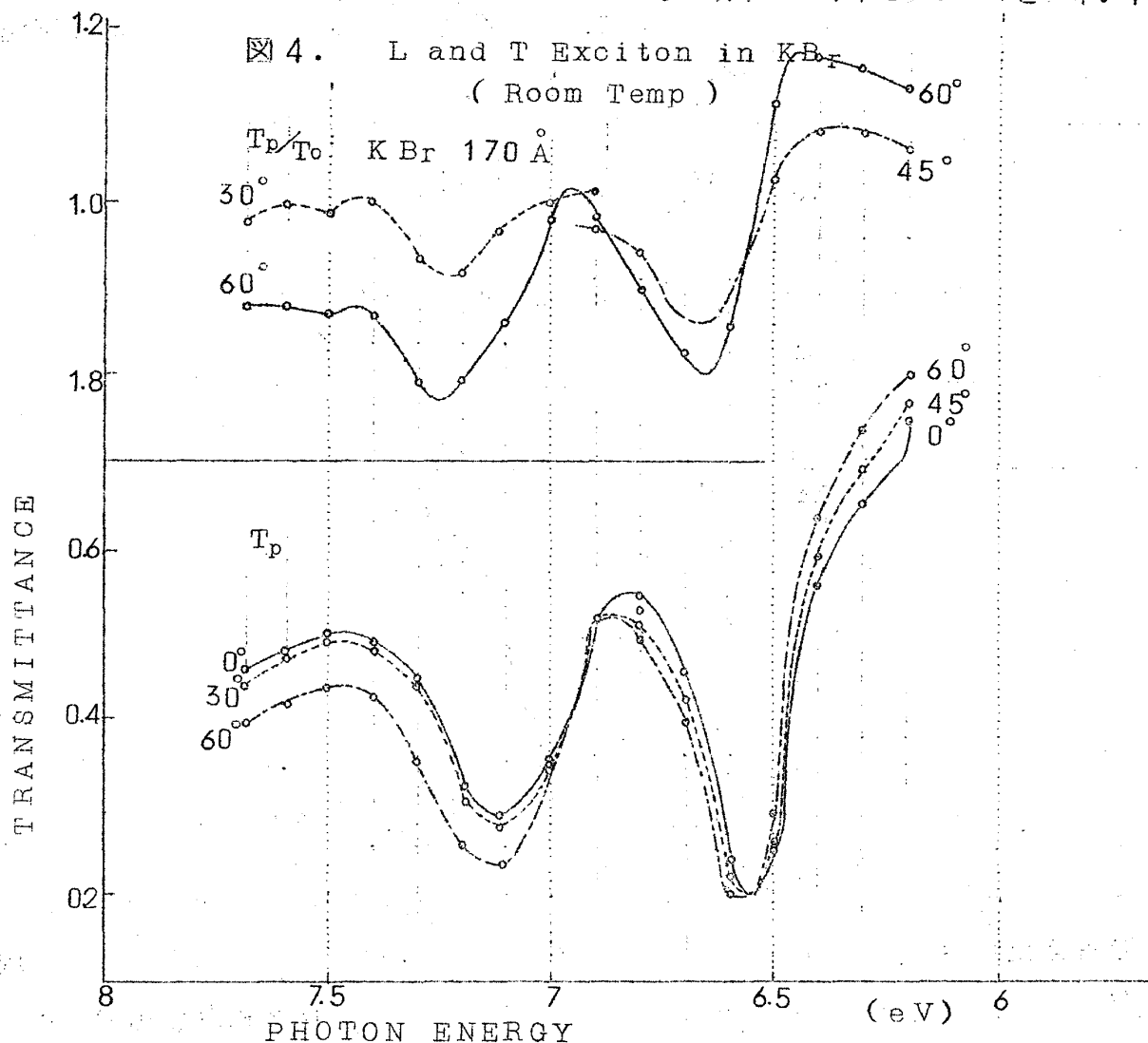
T_p/T_s の値は金属 (Al, K) に比べてかなり大きく、従って A・H のプラズマ共鳴吸収は金属ほど顕著ではない。(表2) これは A・H の場合、 $\omega = \omega_p$ でも Transverse な吸収がかなり残っており ($\epsilon_{T2} \simeq 1$)、これが Longitudinal な吸収をマスクする働きをしているためと推定される。

表 2. プラズマ共鳴吸収の T_p/T_s minimum Value.

	KCl	KBr	Al	K
膜 厚	200°	150Å	300Å	300Å
$(T_p/T_s)_{\min}$	~0.7	~0.7	0.02	0.1

図 3. L and T Exiton in KCl
(Room Temp)

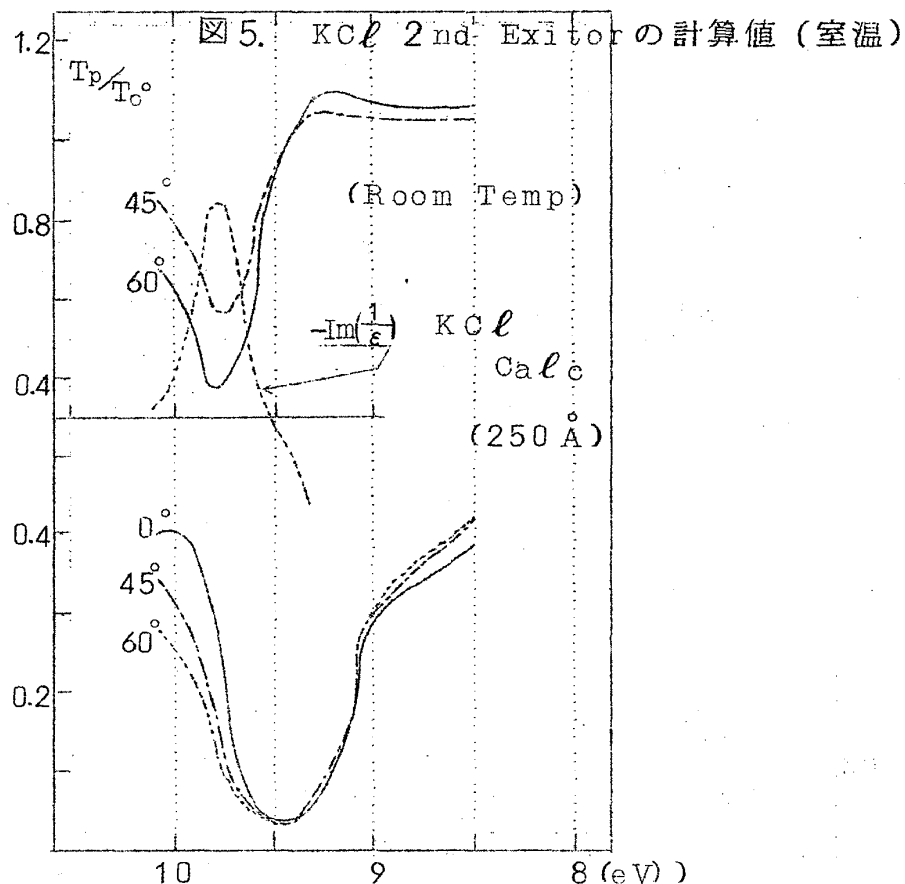




この位置で T_0 はなめらかに変化するから、この dip は P 偏光の吸収即ち Longitudinal exciton の吸収であろうと推定する。一方 Tomiki (1967)⁽⁸⁾ の光学定数の data を使った計算値で T_p/T_0 と $-Im(1/\epsilon_T)$ のピークは一致した。(図5) この様にして P 偏光透過率からかなりの精度でエキシトンの Longitudinal と Transverse (L, T) のエネルギーが得られ、同時に L-T splitting が求まる。これは従来の optical な T exciton と電子線による L exciton からの L-T splitting に比べれば1桁精度が高く、反射測定に比べて簡便な方法と云えるだろう。表3, 4にその値をまとめた。

§ 4. Discussion

Exciton の L-T effect は Heller-Marcus⁽⁹⁾ () により見出さ



れ, その後 CdS ⁽¹⁰⁾, ZnO ⁽¹¹⁾ などについて研究されていた。Frenkel model で考えた場合 ⁽¹²⁾, Cubic Crystal ではハミルトニアン Matrix の K - 依存項は off-diagonal 項で, その主要部分はクーロン相互作用の long range part であり, L - T splitting は $4\pi\rho|\mu_{10}|^2$ で与えられる。
(ρ : density of lattice points, μ_{10} : transition dipol moment). 蒸着薄膜に P 偏光を斜入射した場合, 励起モードの方向と光の K の成分が parh になる可能性が生じ, L - coupling を起すと考えられる。

KCl , KBr の場合は ground state が P - like (halide ion) で S - O splitting を起している。 $(P_{3/2}$ uper, $P_{1/2}$ lower)
⁽¹³⁾ Onodera - Toyozawa の理論によれば, 交換エネルギー Δ は

$$\Delta = 2J |F(0)|^2 \Omega \quad \left(\Omega = \frac{1}{\rho} \right) \quad \dots (4)$$

表3. KCl Exciton peak (Room Temp)

		1st	2nd
L	Present	7.95 (eV)	9.75 (eV)
	Creuzburg	7.85	9.75
T	Present	7.68	9.44
	Tomiki	7.69	9.48
L-T Splitting		0.27	0.31

表4. KBr Exciton Peak (Room Temp.) (in eV)

		$E_{3/2}$	$E_{1/2}$	Doublet Splitting
L	Present	6.67	7.25	0.58
	P. Keil	6.80	7.38	0.58
T	Present	6.55	7.11	0.56
	E-T-D	6.6	7.15	0.55
L-T Splitting	Present	0.12	0.14	
	K & E-T-D	0.20	0.25	

$$J_T = \text{交換積分} - \frac{4\pi}{3} \frac{\mu^2}{\Omega} \dots T$$

... (5)

$$J_L = \text{交換積分} + \frac{8\pi}{3} \frac{\mu^2}{\Omega} \dots L$$

で与えられる。 J , Δ の L-T difference は

$$\delta J = \frac{4\pi\mu^2}{\Omega} \dots (6)$$

$$\delta \Delta = 8\pi\mu^2 |F(0)|^2 = \delta E_{3/2} + \delta E_{1/2} \dots (7)$$

(ここで $\delta E_{3/2}$, $\delta E_{1/2}$ は各々 $E_{3/2}$, $E_{1/2}$ の L-T splitting, $E_{3/2}$, $E_{1/2}$ は halogen doublet.) で与えられることがわかる。KBr について, 上の関係を使うと,

$$\Delta_L - \Delta_T = \delta E_{3/2} + \delta E_{1/2} = 0.26 \text{ eV.}$$

$$|\mu|^2 |F(0)|^2 = 0.26 / 8\pi \text{ eV.}$$

が得られる。

同じく O-T の理論より, Δ と λ (S-O Energy) の関係を使うと,

$$\lambda = S \Delta_T, \quad \Delta_T = \frac{\delta E^T}{\sqrt{S^2 - \frac{2}{3} S + 1}} \quad \dots (8)$$

ここに

$$S = \frac{2\sqrt{2}f(k)+1}{3}, \quad f(k) = \frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{2}k+1}{\sqrt{2}-k} + \frac{\sqrt{2}-k}{\sqrt{2}k+1} \right)$$

$$K = \frac{\sqrt{2}-\tan \phi}{1+\sqrt{2}\tan \phi} = \left(\frac{f_{1/2}}{f_{3/2}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

δE^T ; Transverse S-O doublet separation

$f_{1/2}$, $f_{3/2}$ は各々 halogen doublet の振動子強度なる関係が得られる。
 $4\pi\rho|\mu|^2 \propto f$ の関係から, 近似的に $f_{1/2}/f_{3/2} = \delta E_{1/2}/\delta E_{3/2}$ が成り
 たつとすれば, (8) 式より ($\delta E^T = 0.56 \text{ eV}$ を使って)

$$\Delta_T = 0.24_1, \quad \Delta_L = 0.50_1, \quad \lambda = 0.59_4,$$

などが得られる。

実験はすべて室温であるから O-T の結果と直接比較できない。試料の温度を下げた場合は band 巾が sharp になり, L-T splitting が明瞭になってくることが期待できる。(図6) 低温測定は現在準備中である。

図6. KClの2nd Exciton の計算値 (78°)

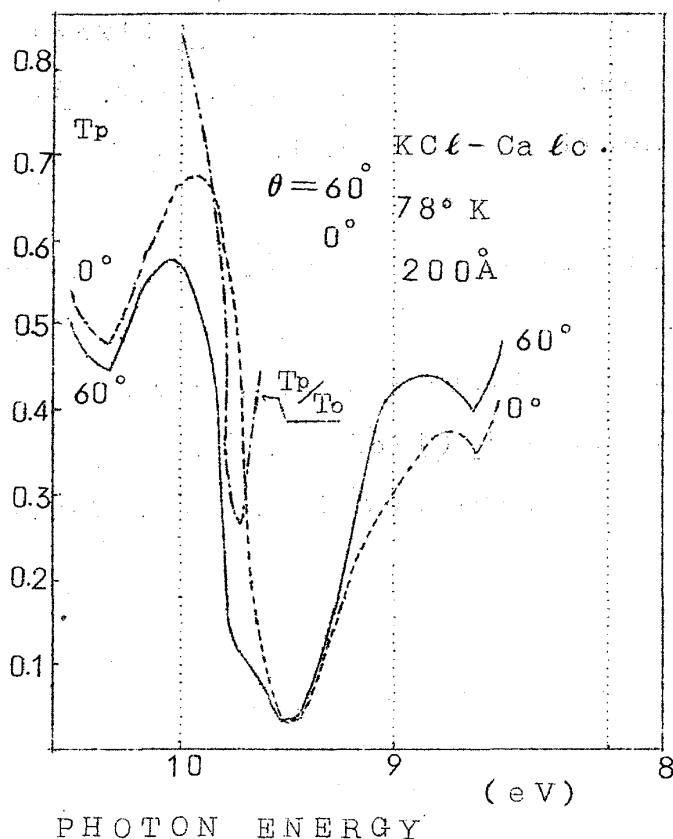


図6. KClの2nd Exciton の計算値 (78°K)

参考文献

- 1) H.R.Philipp and H.Ehrenreich: Phys. Rev. 131 (1963) 2016.
- 2) O.Sueoka: J. Phys. Soc. Japan 20 (1965) 2226.
- 3) E.Burstein: Dynamical Processes in Solid state Optics, Edited by R.Kubo and H.Kamimura, Syokabo. Tokyo, (1967). p.22.
- 4) A.Ejiri and T.Sasaki: J. Phys. Soc. Japan 20 (1965) 876, J. Brambling: Z. Phys. 200 (1967) 186
- 5) A.Ejiri: J. Phys. Soc. Japan 23 (1967) 901
- 6) M.Creuzburg: Z. Phys. 196 (1966) 433.

基研研究会報告

- 7) C.Horie: Prog. Theor. Phys. 21 (1959) 113.
- 8) T.Tomiki: J.Phys. Soc. Tapan. 22 (1967) 467.
- 9) W.R.Heller and A.Marcus: Phys. Rev. 84 (1951) 809
- 10) 例えば J.J.Hopfield and D.G.Thomas: Phys. Rev. 122
(1961) 35.
- 11) J.J.Hopfield and D.G.Thomas: Phys. Chem. Solid 12
(1960) 276.
- 12) R.S.Knox: Solid State Physics, Edited F.Seitz and
D.Turnbull, Suppl 5 (1963) p.24.
- 13) Y.ONodera and Y.Tovozawa: J.Phys. Soc. Tapan. 22
(1967) 833.