

SbI₃の基礎吸収端付近の構造

金 田 一 男

1. 序

ヨウ化アンチモン (SbI₃) はイオン性の層状半導体で、結晶構造は BiI₃ 等と同じ rhombohedral である。又空間群は C_{3i}^2 である。これらの物質は金属 (M) とヨウ素 (I) とによる… (I-M-I)… (I-M-I)… という層の積み重ねで構成されていて、隣りあう (I-M-I) 層間は van der Waals 力によって弱く結合しているため、*c* 軸に垂直な面に沿って容易に劈開する。

SbI₃ について Evans,¹⁾ Tubbs²⁾ らによって透過・反射スペクトルが測定されているが、それらの構造の解釈は確定されていない、バンド構造の計算は BiI₃ に関してスピン軌道相互作用を含まない Empirical Pseudopotential 法でなされている³⁾。Evans は蒸着膜吸収スペクトルのピーク A₁、A₂ を励起子の $n = 1, 2$ と解釈し、 $\mu/m_0 = 0.36$, $a_0 = 9 \text{ \AA}$ を得ている。

我々は、主に、吸収端付近の構造を調べるために、単結晶の反射スペクトルの磁界効果およびその異方性と、単結晶または蒸着膜の透過スペクトルの磁界効果を測定した。なお磁界効果の測定は物性研の 150 KOe 超伝導磁石を用いて行なった。SbI₃ は空气中に放置すると表面が敏感に劣化する active な物質であるので、試料は乾燥窒素ガス又はヘリウムガス中で取り扱い、測定にはその都度気相成長管から取り出した fresh な自然成長面を使うか、又はそれを更に劈開してその劈開面を反射面として使った。

2. 実 験

図 1 のようなクライオスタットの中に試料を設置して入射角 θ (今の場合 *c* 軸と光の進行方向のなす角に等しい) $= 0^\circ, 45^\circ$ について測定した、用いた光は自然光である。

また、真空蒸着膜についても透過スペクトル測定を行なった。この際基板は薄い有機膜である。有機薄膜上への真空蒸着膜について測定を行なった理由は、Strain Reduced Film の条件下で測定できること、試料作成から光学測定まですべて測定用クライオスタットの中で行なったので試料の劣化を防げると考えたからである。更に厚い単結晶を用いて透過光の測定も行なった。測定波長領域は従って吸収端よりも低エネルギー領域

金田一男
である。

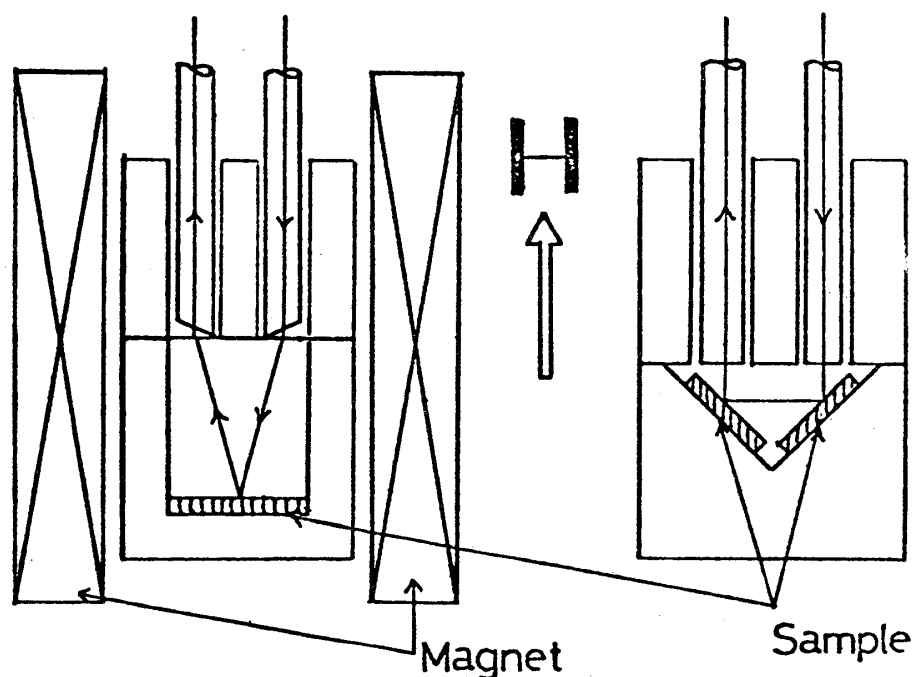


図 1.

3. 実験結果および考察

図2は気相成長単結晶のゼロ磁場における反射スペクトルである。図には Evans¹⁾の反射ピーク (173 K ; 単結晶), 吸収ピーク (125 ; ガラス板上の真空蒸着膜), A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , および Tubbs²⁾の吸収ピーク (77 K ; 石英板上の真空蒸着膜) X_1 , X_2 も比較のため示した。測定された反射スペクトルを Evans の反射スペクトルと比べると, ほぼ一致した位置 A_1 (4770 Å) ; B_1 (4200 Å) に大きなピークが見られる。この他にも今回測定した反射スペクトルには A_2 (4500 Å), A_3 (4375 Å), B_2 (4070 Å) にも弱いピークが見られる。

この反射スペクトルに見られる主要なピーク A_1 , B_1 は分裂した valence band から conduction band への (又は valence band から分裂した conduction band への) transition によるものと思われる。これら主要なピークに伴う微細構造 A_2 , A_3 , B_1 はそれらの励起子構造であると考えられる。Evans の解釈と同じように A_1 , A_2 を励起子 series の $n=1, 2$ への遷移によるものと考え, 等方的励起子モデルを適用して有効リュドベルク定数 $R^* = 0.21$ eV, 励起子慣算質量 $\mu/m_0 = 0.56$, 有効 Bohr 半径 5.72 Å が得られる。但

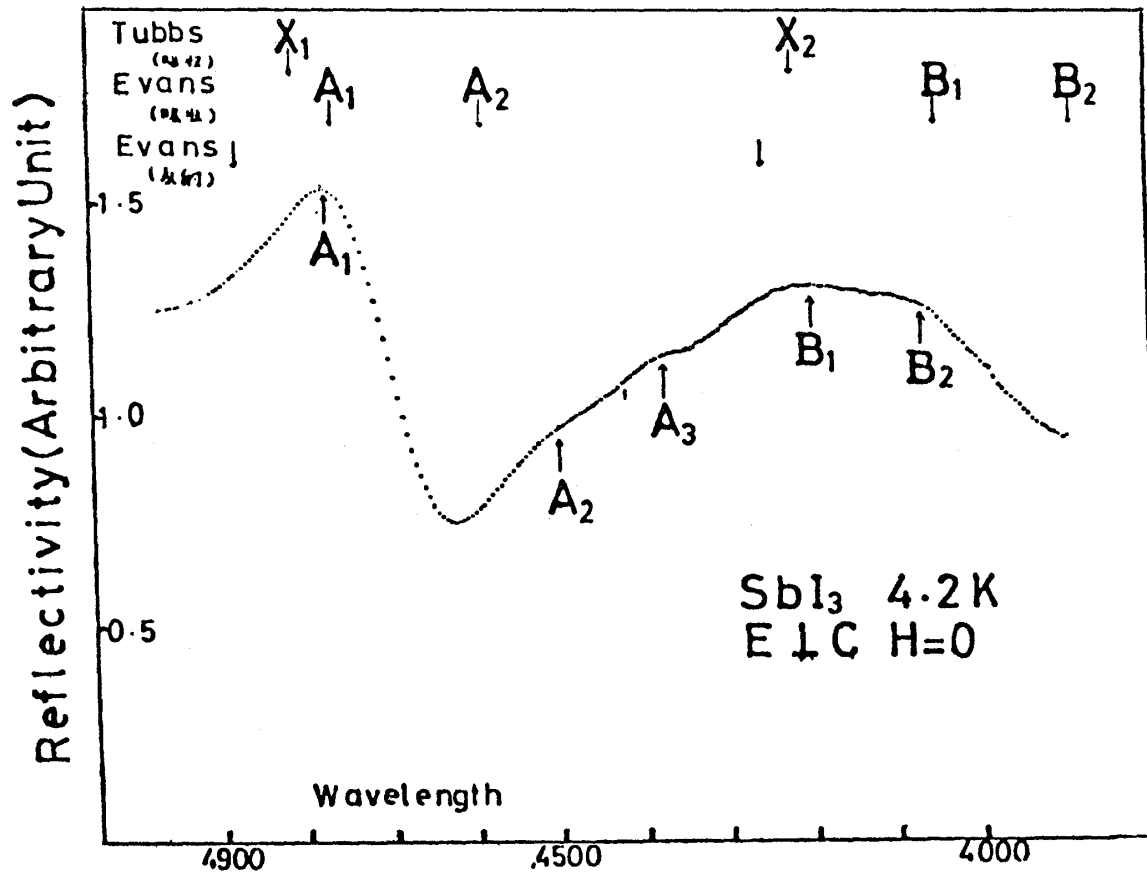


図 2.

し誘電率 $\epsilon = 6.05$, この場合, A_3 はこのモデルを使って計算された $n = 3$ 準位よりも短波長側にある。(このモデルで計算される series limit $4417 \text{ \AA}$ のさらに短波長側), この不一致の原因は, 結晶の異方性, 有効誘電率の励起子軌道半径依存性, central cell correction により, 励起子準位が水素様系列からずれているためであるか, 又は A_3 は A_1 , A_2 とは異なる起源をもつピークかもしれない。この点を明らかにするには MCD の測定, 応力変調スペクトルの測定などが有効であろう。

$\theta = 45^\circ$ の反射スペクトルは $\theta = 0^\circ$ のそれと顕著な差はなかった。SbI₃ は層状構造をもった物質であるが, その励起子におよぼす異方性効果はあまり大きくないと考えられる。

磁場を最高 150 KOe までかけた時の反射スペクトルはゼロ磁場の場合と大きな変化はなかった。また dia-magnetic shift も非常に小さかった。

参 考 文 献

- 1) B. L. Evans. Proc. R. Soc. A. 276 136 (1963)
- 2) M. R. Tubbs. J. Phys. Chem. Solids. 29 1191 (1968)
- 3) M. Schülter, M. L. Cohen, S. E. Kohn, L. F. Fong. Phys. Stat. Sol. (b) 78 736 (1976)

高密度励起状態における AgBr-AgCl 混晶の発光

川 原 正 人

AgBr 結晶, AgCl 結晶は構造的に格子定数以外はまったく同じで, band 構造も非常に類似しており, 混晶を作ると Ag^+ の配置は変らずハロゲンイオンの位置に不規則に Br^- , Cl^- が入り, AgBr 結晶と AgCl 結晶の中間的結晶を作ることが可能であり, 従来この混晶の物性研究も良く行われてきた。

今回我々はこの混晶を高密度に励起しその発光を観測したのでその成果を発表する。

イオン性結晶である AgBr, AgCl を He 温度でそれぞれの band gap 以上のエネルギーを持った光で価電子帯の電子を伝導帯に励起すると, 電子-LO フォノンの相互作用が強いため電子及び正孔はつぎつぎと LO を放出し, ナノ秒以下の緩和時間で最低励起状態に近い熱分布を示す。純粋 AgBr 結晶中では電子及び正孔は一对で水素原子様の Wannier 型の関接自由励起子で存在する状態が一番安定で, 発光スペクトルには関接自由励起子を作る電子-正孔の再結合による発光がみられる。また励起光の強度を増した場合, 励起子密度が増大し, 励起子-励起子間相互作用が無視し得なくなると, 2つの励起子は水素分子様の励起子分子¹⁾を形成し, 自由励起子発光線の長波長側に励起子分子による発光線が観測される。純粋 AgCl では光励起により生じた正孔は自由担体としては存在せずにすぐさま自縄自縛状態となり, その結果発光スペクトルには電子-自縄自縛正孔対により作られる自縄自縛励起子 (STE) の発光線が観測される。

AgBr...AgCl 混晶 ($\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$) の発光スペクトル (水銀燈励起) の研究は以前 神前²⁾らによりなされたが, $x > 0.4$ では STE 発光が主で, $x < 0.4$ では自由励起子発光が顕著になるが, 高密度励起状態の発光スペクトルがどのようなになるか, 非常に興味