

SbSIの吸収端電界効果(I)

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2015-06-01 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 石川, 賢司, 友田, 和一, 豊田, 耕一 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00008623

SbSI の吸収端電界効果(I)

石川賢司・友田和一・豊田耕一

(1978年12月22日受理)

Electric Field Effect of Absorption Edge in SbSI (I)

Kenji ISHIKAWA, Waichi TOMODA and Koichi TOYODA

(Received 22 December 1978)

Shifts of the absorption edge in SbSI caused by an electric field have been measured as a function of temperature, field strength and wavelength with a new method using a single pulse form electric field, which enables one to make a quantitative discussion on the shift. The shift ΔE_{0f} is found to be proportional to ϵ^2 in the paraelectric region and to ϵP_s in the ferroelectric region.

1. 序 論

強誘電体 SbSI の吸収端は、外部電界の印加により短波長側に大きく移動する(以下この現象を吸収端電界効果と呼ぶこととする)。この効果は Kern¹⁾により見出され、その後 Harbeke²⁾ や著者ら³⁾ により研究されてきたが、その移動がいかなる原因により生ずるかという点については、未だに明確な結論は得られていないように思われる。

従来報告における一つの考え方は、吸収端電界効果が、外部電界による結晶の変形の結果生ずるとするもので、このような扱いをしている人は多い。たとえば Kern は結晶の変形に関係しているようだとして述べている。Harbeke は c 軸の伸びとバンド・ギャップの変化の関係を解析し、電界効果は結晶の変形を考慮するだけで説明できるとしている。Shaldin ら⁴⁾ は、c 軸に垂直な光路長の電界による変化が吸収光量の変化を引き起すとしている。

他の考え方の流れは、結晶内に発生した電気分極が、吸収端の移動の原因であるとするもので Fridkin⁵⁾ は、バンド・ギャップ E_g の温度依存性に関する報告の中で、 E_g を電気分極のべき級数で展開し、その2次の係数が電子フォノン相互作用を特徴づけているとしている。Nakao ら⁶⁾ もやはり同じく吸収端電界効果と分極の2次の項を関係づけて論じている。同じころ著者ら^{3,7)} も、ほぼ同様な式を用いて実験結果の解析を行なった。ペロブスカイト系強誘電体に関する研究では、電界効果を結晶の変形と関係づけて論じているものはほとんどなく、電気分極と関係づけて論じているものが多い。⁸⁾

SbSI の吸収端電界効果が、結晶の変形により発生す

るのか、あるいは電気分極の存在に起因するのかは、この効果を光の変調に用いる上で重要な問題となってくる。すなわち、もし結晶の変形がその原因であるとすれば、試料の機械的共振周波数(～MHz)以上の領域では光の変調感度が急激に低下することが予想される。しかし、これまでのところでは、電界効果に関する実験データが不足しており詳しい議論を進めることができなかった。

本研究では主として次の点に注目して測定を行なった。(i)従来測定では直流高電界を長時間加えることにより試料の内部に空間電荷が発生し、内部電界が一樣でなくなっていると考えられる。また交流測定法では、応答に非線型な項を含む強誘電相や、誘起分極が大きくなる相転移点近傍で誤差が発生し易い。この点を解決するため、単発のパルス状電界を加える測定法を用いた。(ii)従来測定が行なわれていなかった強誘電相においても、定量的議論に耐えるようなデータを得る。(iii)試料が異なると、組成の差あるいは電極の様子が異なることの影響と思われる誘電特性のデータの不一致が見られることが多い。今回の実験ではこの不一致から来る困難を避けるため、吸収係数、吸収端電界効果、誘電特性の測定値の比較をすべて同一の試料で行なうよう配慮した。それにより、現象論に現われる諸係数の値が再現性よく得られるようになる。

本論文では、主として現象論的取り扱いの基礎となる実験データを得るまでの段階を述べ、得られた結果を現象論的に論ずることは次の機会に譲りたい。

2. 試 料

単結晶試料は、前報⁹⁾に述べた方法により作成した。透過光の進行方向に垂直な面が表裏平行なものを選

び、入射面には as-grown の面を用いた。強誘電軸である c 軸と平行に電界を加えるために、結晶を c 軸に対して垂直に切断する。さらに c 面を研磨し、その面に電極となる金属を蒸着する。

SbSI の結晶は、 c 軸方向に沿った結合と比べ、それと垂直な方向の結合は弱く、切断時にへき開し易い。そのために生ずる結晶の損傷を防ぐため、結晶をアクリル樹脂に埋め込んだ状態で切断した。切り口をカーボランダム研磨材の800番から3000番(約 $8 \mu\text{m}$)までを順次使用し研磨した。顕微鏡観察により、歪みによる模様が見えなくなるまで研磨を行なう。最終仕上げはダイヤモンド・ペーストの粒子径 $3 \mu\text{m}$ および $0.3 \mu\text{m}$ のものを順に用いて行なった。仕上げの済んだアクリル片の両面に電極として金を蒸着する。蒸着膜の厚さは $0.1 \mu\text{m}$ 程度である。膜が厚すぎるとアクリル樹脂を溶かすときに金の蒸着膜が結晶面からはがれてしまうことがある。アクリルの溶剤には酢酸エチルを用いた。こうして得られた試料に、銀ペーストを用いて $0.5 \text{mm} \phi$ の金線をリード線として付けた。

3. 吸収端の形状

SbSI の吸収端電界効果は、吸収スペクトルの電界による変化を通じて現われてくるものであるから、次節以下における電界効果の解析のために電界が無い場合の吸収係数の波長依存性に対するデータが必要である。そのため、吸収端電界効果および誘電特性の測定に用いたものと同じの試料につき吸収係数の入射光波長依存性を測定した。吸収端電界効果の解析に目的を限れば、吸収スペクトルを広い波長範囲にわたり測定する必要はなく、吸収端の近傍についてのみ調べればよい。

測定方法および結果は既報⁹⁾のものと同じなので、ここでは結果を簡単に述べ、若干の補足を加えるにとどめる。

得られた結果をまとめると以下のようになる。

- 1) 吸収係数はいずれの偏光に対しても、 650nm 付近から短波長側で急激に立ち上っている。ここが SbSI の基礎吸収端である。 700nm 以上の長波長側にもかなりの量の吸収が残っていて、吸収端の明確な位置を決定することは難しい。
- 2) 吸収端の形状は強誘電相でも常誘電相でもあまり変わらないが、その位置は温度が下るとともに高エネルギー側に移動する。
- 3) 反射補正を施した吸収係数の値を対数グラフに描くと、Fig. 1 のようになる。白丸は反射補正を行なわなかった求めた吸収係数、黒丸は多重反射補正を施して求めた吸収係数を表わす。吸収端近傍における入射光

エネルギー E と吸収係数 α の関係は、 γ と A を定数として

$$\alpha = Ae^{\gamma E} \quad (1)$$

とおくことができる。今後この式で表わされる吸収端を指数関数型吸収端と呼ぶこととする。SbSI の場合、Urbach rule が成り立っているかどうかは未だ必ずしも明らかとは言えないので、このような簡略式で議論する。

ここで、吸収端エネルギー E_0 の決定方法について考えておく。上述のように、吸収端の形状がほぼ指数関数で記述されるとすると、 E_0 の値としてどのような値をとったらよいかは難しい問題である。ここでは、本研究の主な目的である、光変調材料としての基礎資料を得るという点に立場を限定して、吸収係数 α が 150cm^{-1} となる入射光エネルギーをもって E_0 と決めることとする。Fig. 1 中にこの値を鎖線で示す。 E_0 をこのように決めると、この領域での吸収係数の測定値は多重反射の影響をあまり受けていないことが同図より判る。こうして得られた E_0 の温度による変化を Fig. 2 に示す。この特性は現象論的取り扱いの基礎となる。

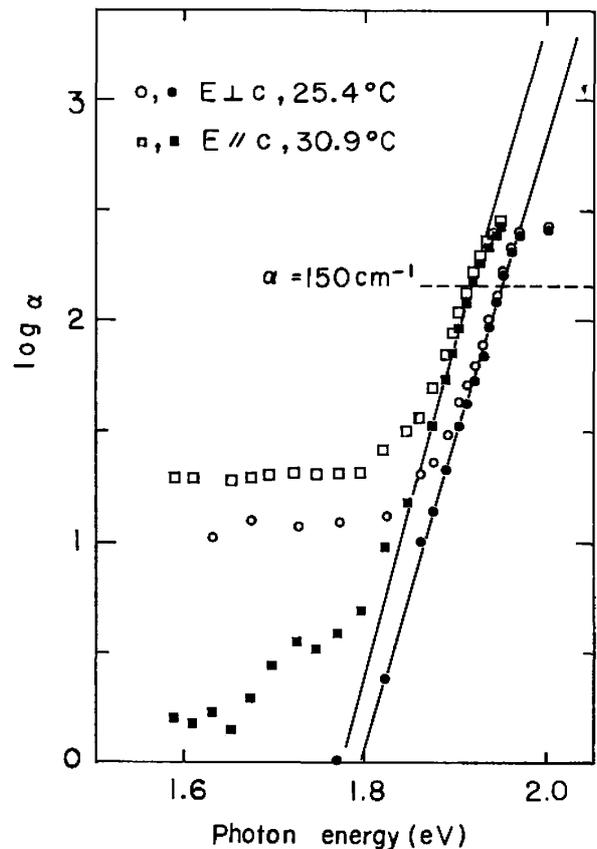


Fig. 1 Absorption edge of SbSI. Full circles and full squares indicate corrected values using reflection data. The solid lines show exponential tail which is calculated from $\alpha = A \exp(\gamma E)$.

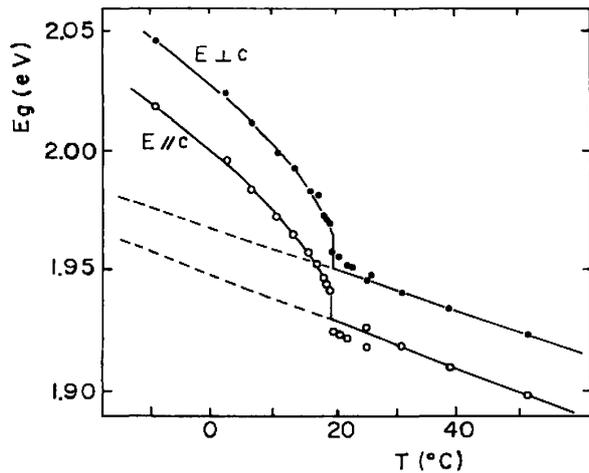


Fig. 2 Temperature dependence of the gap energy E_g , where E_g is defined by the energy at which α takes the value of 150 cm^{-1} .

4. 透過光量の変化と吸収端移動量の関係

吸収端のエネルギー E_g が外部電界により移動する効果を測定するといっても、実際には E_g の変化を測定するかわりに透過光量の変化を測定する。そこで、最初に透過光量の変化量と E_g の変化量との関係を求めておく。

まず、 E_g が $E_g + \Delta E_g$ になったとき透過光量が I_t から $I_t + \Delta I_t$ になったとして、 ΔE_g と ΔI_t の関係を求める。これには Fig. 3 のような吸収係数 α と E の関係を用いる。関係式を導くため次の仮定を置く。(i) 吸収端は電界を加えたときも形状を変えないで α - E 平面内を移動する。(ii) α と E の関係は、考えている ΔE 程度の範囲内ではほぼ直線とみなすことができる。(iii) 反射の影響を無視する。以上三つの仮定のもとに ΔI_t と ΔE_g の関係を求める。なお、実験から求められる量は I_t , ΔI_t , 結晶の厚さ L , 入射光波長 λ , 印加電界 F , および $F=0$ のときの α - E 曲線である。電界の印加により α が $\alpha + \Delta\alpha$ になったとすると、入射光の強度を I_i として、

$$I_t = I_i e^{-\alpha L} \quad (2)$$

$$\Delta I_t = I_i e^{-(\alpha + \Delta\alpha)L} - I_i e^{-\alpha L} \quad (3)$$

から、

$$\Delta\alpha = -(1/L) \cdot \ln(1 + \Delta I_t / I_t) \quad (4)$$

を得る。一方、 $E = h\nu = hc/\lambda$ (h : プランク定数, c : 光速) より次式を得る。

$$\Delta E = -(ch/\lambda^2) \Delta\lambda \quad (5)$$

波長を一定にしたときの、電界による吸収係数の減少量 $\Delta\alpha$ は、吸収曲線の平行移動の仮定を用いて $-(\partial\alpha/\partial\lambda)_F \cdot \Delta\lambda$ となる。ここで $(\partial\alpha/\partial\lambda)_F$ なる量は特定の波長 λ における吸収曲線の傾斜から求められ、この

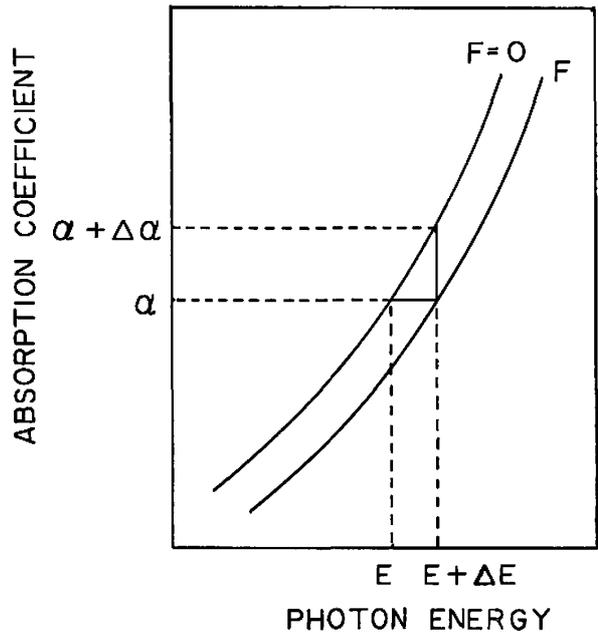


Fig. 3 Diagram of the shift of the absorption edge due to an external electric field.

逆数を以下 $(\partial\lambda/\partial\alpha)_\lambda$ と表記することとして、

$$\Delta\lambda = -(\partial\lambda/\partial\alpha)_\lambda \Delta\alpha \quad (6)$$

なる関係が得られる。結局、 ΔI_t と ΔE の間の関係として、

$$\Delta E = -(ch/\lambda^2 L) \cdot (\partial\lambda/\partial\alpha)_\lambda \cdot \ln(1 + \Delta I_t / I_t) \quad (7)$$

を得る。 $\alpha = 150 \text{ cm}^{-1}$ なる点で考えれば、この ΔE は吸収端エネルギーの変化分 ΔE_g と考えてよい。こうして ΔI_t と ΔE_g の関係が求まる。

5. 測定方法

吸収端電界効果は本質的に直流効果であるから、直流電界の印加によって吸収端が移動する現象を観測することが基本となる。しかし、直流測定を行なうには幾つかの困難がある。たとえば、直流電界を印加したときとしないときの、それぞれの吸収スペクトルを別々に測定し、その差異を論ずることを考える。普通、吸収スペクトルをある波長範囲にわたって測定するには、かなりの時間—少なくとも30分間程度—を要する。この期間中、光源、光電子増倍管、増幅器、試料温度などの諸因子から発生するドリフトをすべて抑えながら測定を行なうことは極めて困難である。測定信号を大きくすることによりこれらのドリフトの影響を避けようとするならば、印加電界を大きくしなくてはならない。そうすると、この高電界によって試料内に電流が流れ、ジュール熱が発生し試料の温度が上昇する。SbSI の諸物性は相転移点の近傍で温度とともに著しく変化するので、このような温度の上昇は避けなくてはならない。さらに、直流高電界を加えたことに

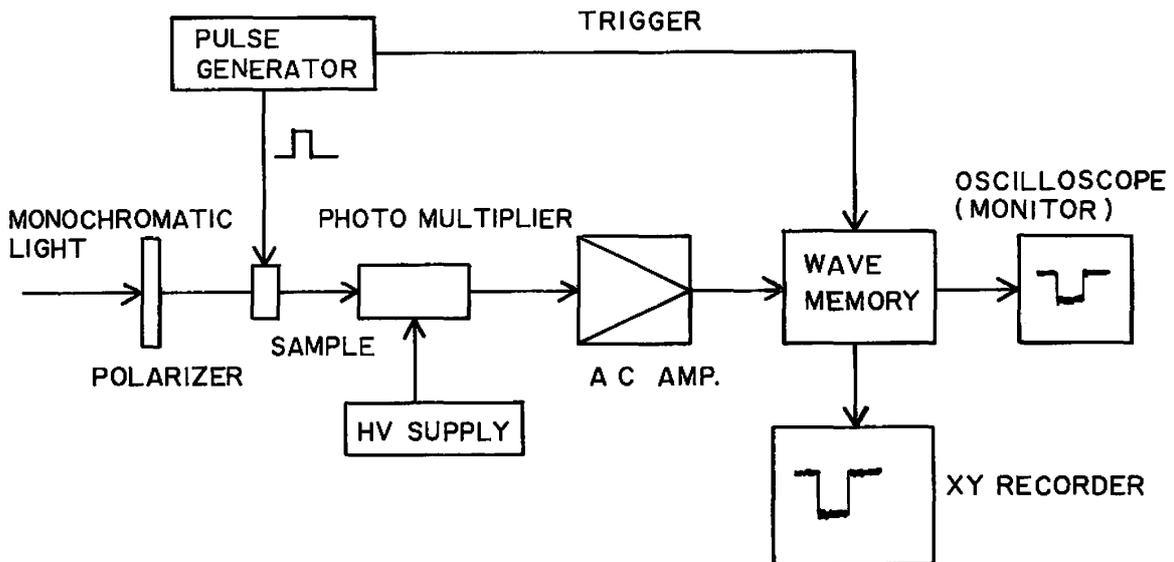


Fig. 4 Block diagram of experimental apparatus for the electric field effect of the absorption edge using a single pulse electric field.

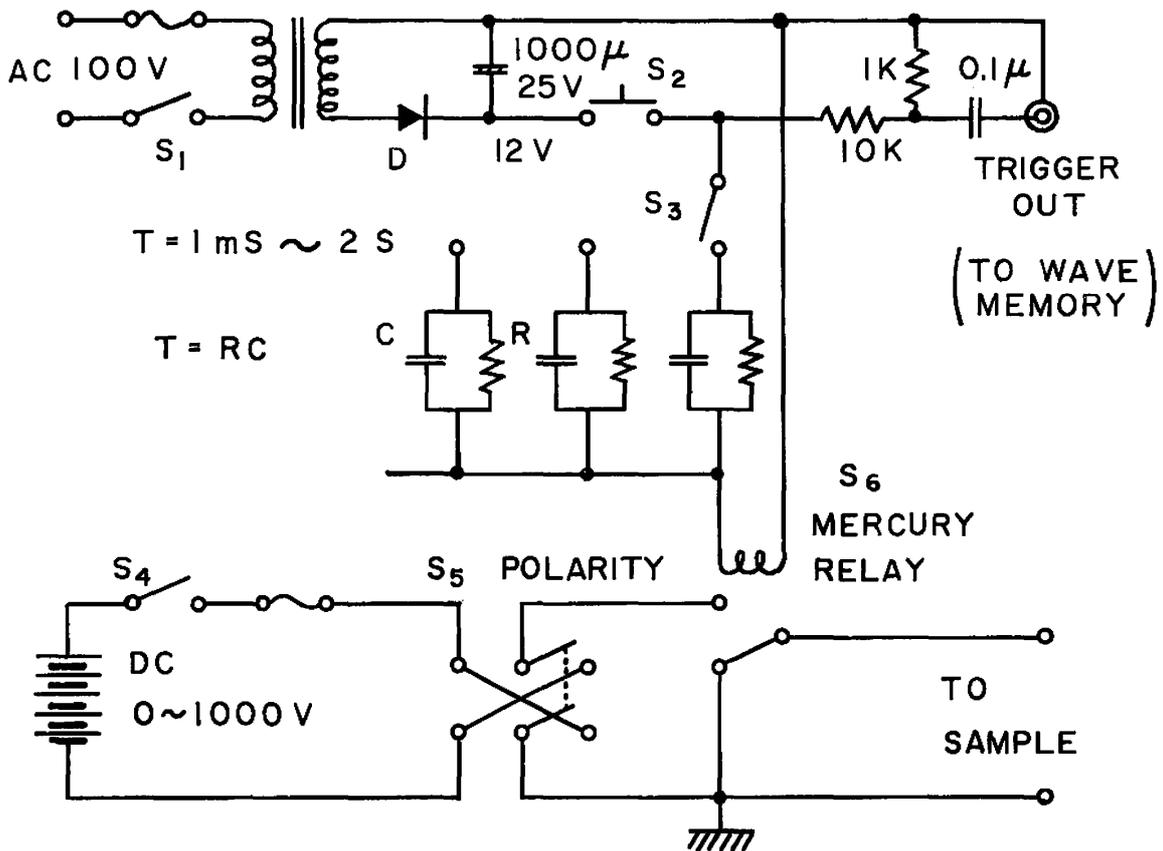


Fig. 5 Single pulse generator.

よる空間電荷の発生も問題となる。このように、吸収端電界効果を転移点付近で精密に測定するには、高電界を長時間印加しながら直流測定を行なうことは望ましくない。そこで本研究では、単発のパルスを用いて測定を行なうこととする。さらに、低電界領域での応答は、感度の高い交流法を併用して測定範囲を拡げる。

6. 測定装置

(1) 単発パルスによる測定

単発パルスによる測定のプロック図を Fig. 4 に示す。偏光板により $E // c$ あるいは $E // [110]$ (以下 $E \perp c$ と略記する) の偏光となった入射光は、試料を透過し光電子増倍管に入る。光電子増倍管の出力はプリ・アンプを通過してウェイブ・メモリ (NF 社製, E

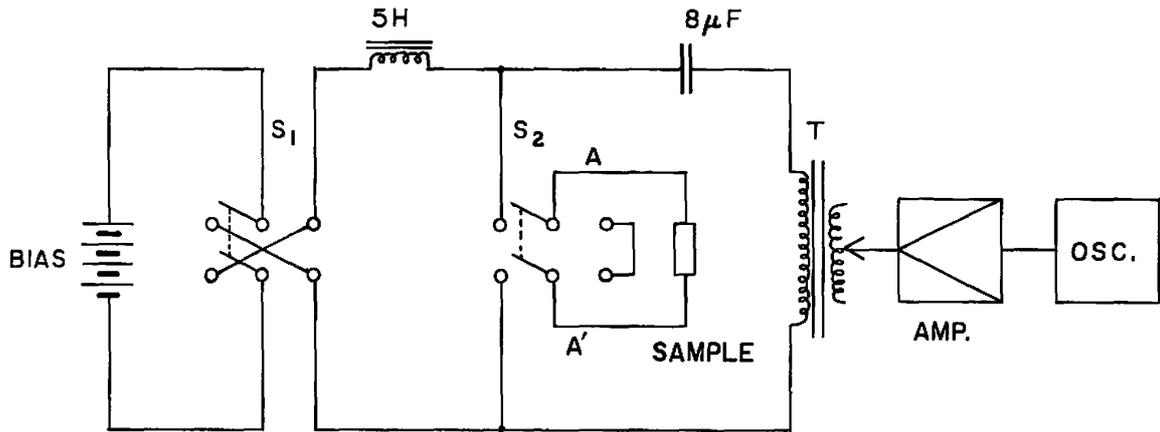


Fig. 6 Modulation signal source for the a.c. measurements.

5001型)に記録される。

上記の測定系に光を入射すると光電子増倍管には光電流が流れるが、プリ・アンプで直流成分を切っているためアンプの出力は2~3秒間でゼロとなる。この状態で試料に単発パルスを加えると、光電流はパルス印加中だけ増加する。この増加分をウェイブ・メモリに記録する。パルス発生器は、Fig. 5のようなものを作成して用いた。フローティング可能な直流安定化電源(高砂製作所製 HV 1.5-0.3 型)の出力を極性切り換えスイッチ S_0 を経て水銀リレー(NEC, MCR-5N 型)に入れる。リレーの駆動電源にCR 時定数回路を入れることにより幅 1 msec~2 sec の単発パルスを得た。電圧が印加されていないときは、試料の両端は短絡状態になる。リレーの駆動電流の立上り部分を微分してウェイブ・メモリのトリガ信号を作った。

(2) 交流による測定

交流測定系には既報³⁾のものとはほぼ同じものを使用した。試料に電界を加えるため製作した電源装置を Fig. 6 に示す。変調電圧は、低周波発信器の出力を電力増幅し、さらに低周波トランスにより昇圧して得た。強誘電相では分域壁の移動が変調信号に影響を与えるおそれがあるので、この効果を除くため試料に直流バイアス電界を加える。

以上(1), (2)の測定法を併用して、吸収端電界効果を幾つかのパラメータについて測定した。パラメータは、試料温度、入射光波長、入射光の偏光方向である。

試料の温度制御は既報³⁾と同じく窒素ガス吹き付け法により行なった。温度の安定度は数分間以内の短期変動が $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 以内、数時間にわたる長期変動が $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以内である。

7. 結果と考察

測定装置として Fig. 4 に示したものをを用い、450V ($1.02 \times 10^5 \text{ V/m}$) の単発パルス電界を試料に加えた

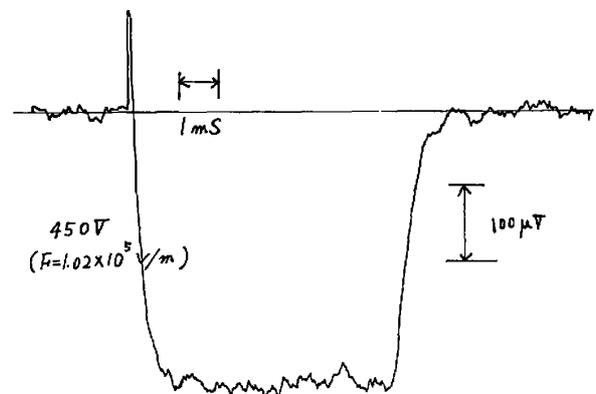


Fig. 7 Change of transmitted light intensity due to application of a pulse.

きの透過光量の変化 ΔI_t を Fig. 7 に示す。試料の温度は 18.4°C 、入射光波長は 650nm 、偏光は $E \perp c$ である。図の下側が透過光の増加する方向になっているので、吸収端は電界印加により短波長側に移動していることが判る。

ΔI_t は電界の増加とともに単調に増加するのであるが、この電界依存性は測定温度領域によって異なる傾向を示す。すなわち 19°C 以上の常誘電相においては、 ΔI_t は印加電界の二乗に比例し、その比例係数は温度が上昇するにつれて小さくなっていく。一方 19°C 以下の強誘電相においては、 ΔI_t は印加電界に比例し、その比例係数は温度の上昇とともに増加する。これらは Harbeke²⁾ や われわれ³⁾ の結果と同じであるが、この二つの報告はいずれも温度依存性の測定が不十分で、比例係数の温度依存性を定量的に扱うことはできなかった。

以下実験結果を常誘電相と強誘電相に分けて示す。ただし以下の議論では次報で述べる予定の吸収端エネルギー現象論の解析に便利のように、式(7)を用いて ΔI_t を ΔE_0 に換算してある。また印加電界にして $3 \times 10^4 \text{ V/m}$ 程度の点を境にして高電界領域をパルス法に

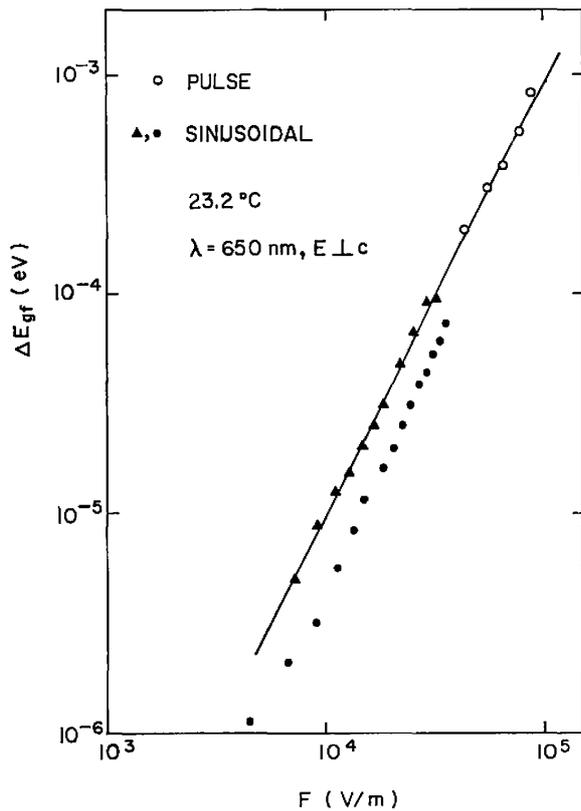


Fig. 8 Electric field dependence of the shift of the edge in the paraelectric phase. The open and full circles are obtained for the same sample. The solid line gives the slope of quadratic dependence.

より、低電界領域を交流法により測定した。

(1) 常誘電相

吸収端エネルギー E_g の電界による変化量を ΔE_{gf} と書いて、 ΔE_{gf} の電界 F に対する依存性を測定した結果を **Fig. 8** に示す。白丸はパルス法、黒丸は交流法を用いて測定したものである。測定に用いた試料の大きさは光路長 $L=1.30$ mm、電極間距離 $D=4.40$ mm である。入射光の方向は電界に垂直とした。光の入射面は(110)面、入射光波長 $\lambda=650$ nm、偏光 $E \perp c$ 、試料温度は 23.2°C である。試料を取り換えて測定した結果を同図中に黒三角で示す。この測定は交流法により行なったものである。試料の大きさは $L=0.25$ mm、 $D=5.42$ mm、測定条件は $\lambda=645$ nm、 $E \perp c$ 、温度 23.1°C である。交流法で測定した結果の一例(黒丸)が少し小さい値を示し、パルス法による結果の延長にきていないが、 ΔE_{gf} は三けたにわたり電界の二乗に比例しているとみてよい。この二乗特性は Harbeke の結果と一致している。黒丸で示した値が若干小さいのは、電極の電気的特性が少し非対称になっているためではないかと考えられる。

ΔE_{gf} の電界依存性を表わす式として、

$$\Delta E_{gf} = K_2 F^2 \quad (8)$$

を得る。**Fig. 8** より 23.2°C においては

$$K_2 = 7.8 \times 10^{-14} \text{ eV m}^2/\text{V}^2 \quad (9)$$

である。**Fig. 8** 中の実線はこの K_2 の値に対するものである。 $E // c$ 偏光に対しても同様な二乗の関係が得

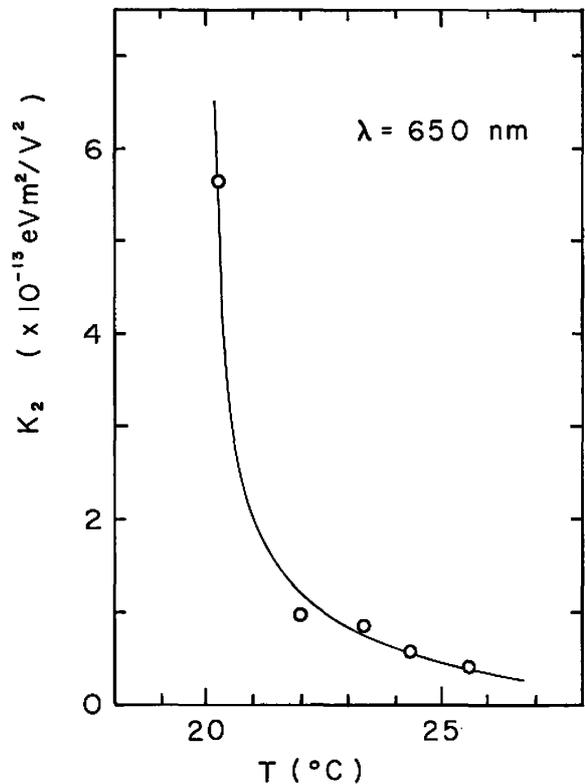


Fig. 9 Temperature dependence of K_2 which is defined by the relation $\Delta E_{gf} = K_2 F^2$.

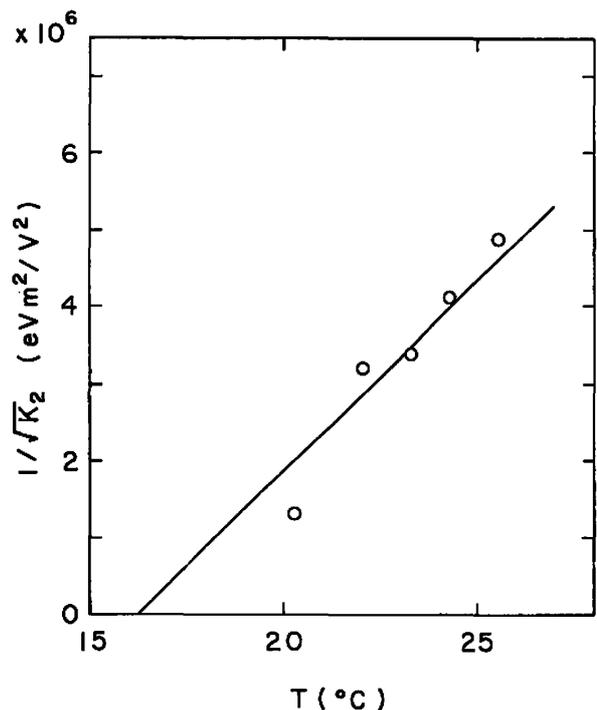


Fig. 10 Temperature dependence of $1/\sqrt{K_2}$.

られる。

ΔE_{of} の電界に対する二乗特性を表わす式(8)は、常誘電相において偏光の如何にかかわらず成り立つが、その比例係数は試料の温度に大きく依存する。式(8)の係数 K_2 を試料温度を変えて求めると Fig. 9 のようになる。この特性は誘電率の温度特性とよく似ており、その点は Herbeke も指摘しているが、さらに詳しく調べると誘電率の二乗に比例していることが判る。すなわち K_2 の平方根の逆数を計算して温度の関数として表わすと Fig. 10 のようにほぼ直線となる。誘電率の温度依存性は、キュリー点を T_0 、キュリー定数を C として

$$\epsilon = C / (T - T_0) \quad (10)$$

と表わされるから、Fig. 10 の直線は $K_2 \propto \epsilon^2$ を意味する。このことは現象論的解析に重要な役割を果す。

(2) 強誘電相

強誘電相における ΔE_{of} の電界依存性を Fig. 11 に示す。図から判るように ΔE_{of} は F に比例しており、これも Harbeke の結果と一致している。この図の測定条件は、試料温度が強誘電相にある (15.2°C) 以外は (1) の常誘電相における測定条件とほぼ同じである。強誘電相においては、これ以外の温度における測定結果も、 ΔE_{of} が電界 F の一次関数であることを示しているが、比例係数の値は温度によって変る。この係数を K_1 と置いて次式を得る。

$$\Delta E_{of} = K_1 F \quad (11)$$

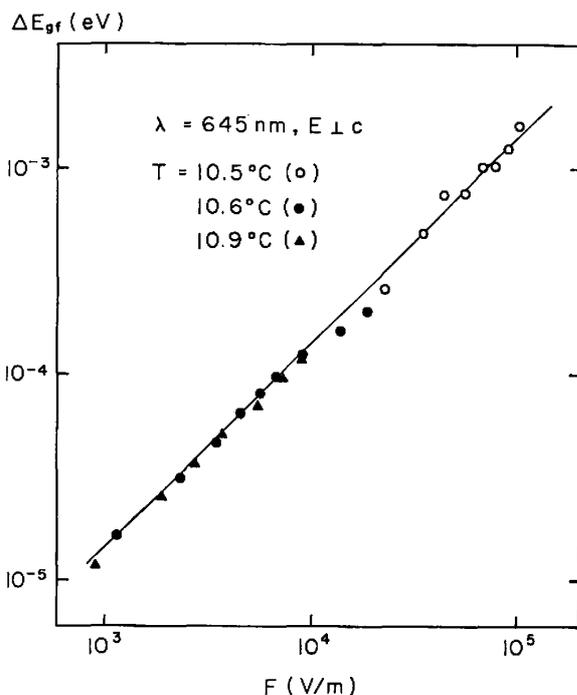


Fig. 11 Electric field dependence of the shift of the edge in the ferroelectric phase. The solid line gives the linear dependence.

係数 K_1 の温度依存性を Fig. 12 に示す。 K_1 は温度の上昇とともに増大する。同じ試料につき行なった誘電測定の結果を用いると、 K_1 の温度依存性は ϵP_s で表わされることが判る。ここで ϵ は c 軸方向の誘電率、 P_s は自発分極である。

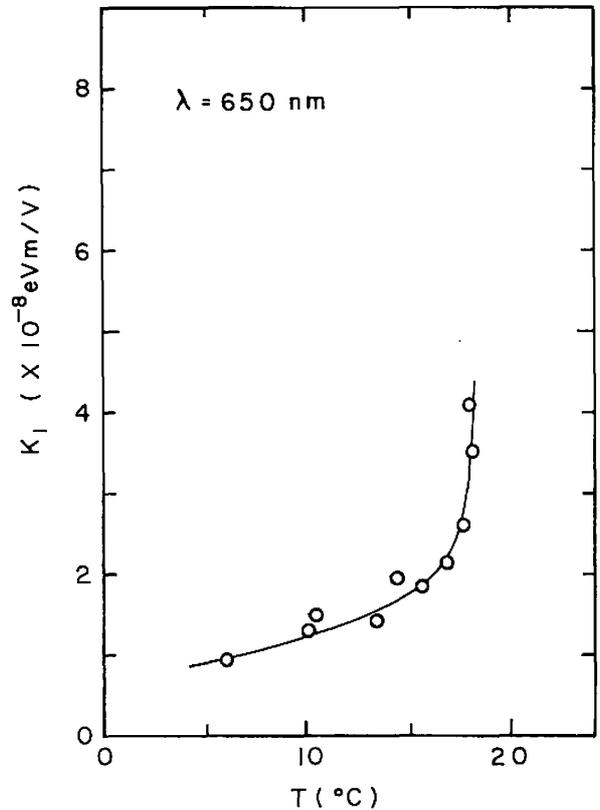


Fig. 12 Temperature dependence of K_1 , which is the coefficient of the proportional expression $\Delta E_{of} = K_1 F$.

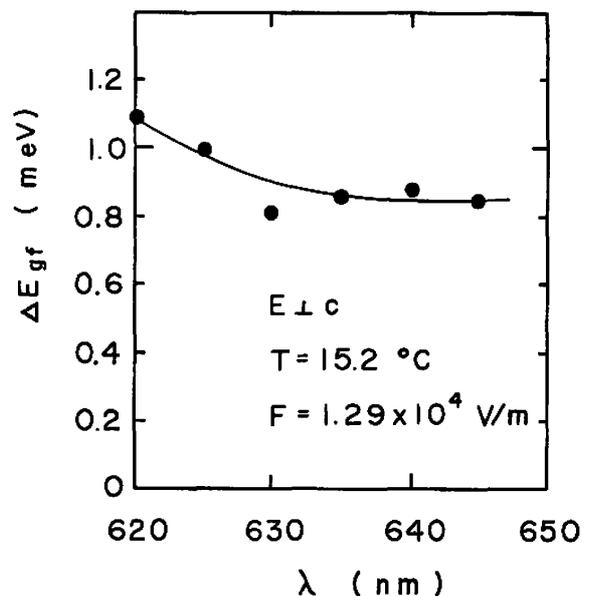


Fig. 13 The shift of the edge as a function of wavelength of incident light beam.

つぎに、入射光の波長を変えたとき ΔE_{ef} がどうなるかを調べておく。 $E \perp c$, $T=15.2^\circ\text{C}$, $F=1.29 \times 10^4$ V/m なる条件のもとで測定した ΔE_{ef} の波長依存性を Fig.13 に示す。この図によれば ΔE_{ef} はこの範囲では入射光波長にあまり依存しないことが判る。

8. おわりに

以上、吸収端電界効果に関する実験結果を述べたが、これらの結果は、 ΔE_g が電気分極の二乗に比例するという簡単な関係を仮定することにより説明できる。既報³⁾においてもこのことは指摘したが、次報においては結晶の歪みの効果をもとり入れたより一般的な現象論的關係について述べる予定である。

9. 謝 辞

研究を進めるにあたり御討論・御指導頂いた東北大学工学部池田拓郎教授、同吉田重知教授に感謝いたします。実験に御協力いただいた栗田和好氏に感謝いた

します。

文 献

- 1) R. Kern: J. Phys. Chem. Solids **33** (1962) 249.
- 2) G. Harbeke: J. Phys. Chem. Solids **24** (1963) 957.
- 3) 石川, 田中, 豊田: 静大電子工学研究所報告 **7** (1972) 57.
- 4) Yu.V. Shaldin and V.A. Lyakhovitskaya: Soviet Phys.—Solid State **9** (1967) 1212.
- 5) V.M. Fridkin: JETP Letters **3** (1966) 161.
- 6) K. Nakao, R. Bennaceur and M. Balkanski: Phys. Letters **41A** (1972) 219.
- 7) K. Ishikawa, R. Tanaka and K. Toyoda: Phys. Letters **42A** (1972) 289. および文献3).
- 8) たとえば Ch. Gähwiller: Phys. kondens. Materie **6** (1967) 269.
- 9) 石川, 友田, 豊田: 静大電子工学研究所報告 **13** (1978) 17.