

## SbSIの吸収端電界効果(II)

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	<a href="https://doi.org/10.14945/00008624">https://doi.org/10.14945/00008624</a>

# SbSI の吸収端電界効果 (II)

石川賢司・友田和一・豊田耕一

(1981年4月1日受理)

## Electric Field Effect on the Absorption Edge in SbSI (II)

Kenji ISHIKAWA, Waichi TOMODA, and Koichi TOYODA

(Received April 1, 1981)

The electric field effect on the absorption edge in SbSI is discussed based on a phenomenological relation,  $E_g = E_{g0} + p^P x + \beta^P P^2$ , where  $E_g$  is the fundamental absorption edge energy at which the absorption coefficient is  $150 \text{ cm}^{-1}$ ,  $x$  the strain,  $P$  is an electric polarization,  $p^P$  a constant, and  $\beta^P$  the polarization potential for the bound crystal. This relation explains the field and temperature dependence of the edge shift.

### 1. 序 論

前報<sup>1)</sup>において、SbSIの吸収端電界効果を現象論的に扱うための基礎となる実験結果について報告した。本稿ではこれらの実験結果および同一試料につき測定した誘電率および自発分極の温度依存性に関する測定結果に基づいて、電界効果に関する結果を現象論的に考察、解析した結果について報告する。

前報でも述べたように、SbSIの吸収端電界効果が観測される原因としては、従来大別して二つの説が考えられてきた。その第一は Harbeke<sup>2)</sup>が最初に取上げた、結晶の変形が原因であるとするものである。他の一つは、結晶内に発生した電気分極によるものである。前報の実験結果、特に  $K_1$  と  $K_2$  の温度依存性をみると、電気分極と直接関係していることを予想するのは極めて自然である。しかし、ただちに結晶変形と無関係であるとするわけにはいかない。というのは Travina ら<sup>3)</sup>は数  $\mu\text{sec}$  のパルス幅をもった電界を印加したときに透過光中に現れる振動成分を解析し、試料の機械的振動が関係していることを明らかにしているからである。また、強誘電体の電界による結晶変形は圧電および電歪効果によって生ずるのであり、これらの効果は結晶の誘電的性質と密接に関係している。これも、結晶の変形が吸収端電界効果と無関係であると簡単に考えることができない理由である。

そこで、電気分極とともに結晶の変形をも考慮した現象論を作ることによって従来の研究結果を説明することを試みる。

これに役立つような取扱いが Harbeke<sup>2)</sup>により議論されている。彼はまず電界を加えないときの吸収端の位置を温度を変えて測定した。ただし、吸収端のエネルギー  $E_g$  の値として  $\alpha = 500 \text{ cm}^{-1}$  となる入射光エネルギーを採用している。その結果、

$$E_g(T) = E_g(0) + \beta T \quad \dots(1)$$

ただし、

$$\beta = \begin{cases} -2.30 \times 10^{-3} \text{ eV/K} & (T < T_c) \\ -0.9 \times 10^{-3} \text{ eV/K} & (T > T_c) \end{cases}$$

なる関係を得た。さらに、一定の電界を加えたときの吸収端の移動量が誘電率の温度曲線とよく似た形状になることを見出した(ただし定量的取扱いはしていない)。吸収端の移動量の電界依存性は、 $T > T_c$  で二乗特性、 $T < T_c$  で比例関係を示すことを見出した。さて Harbeke は以上の事実を電歪および圧電効果により説明できるとした。記号等を本報告で用いているものに書き直して彼の論旨をたどってみる。

$a, b$  両軸方向の寄与を無視して次式を得る。

$$\frac{dE_g}{dF} = \frac{\partial E_g}{\partial c} \cdot \frac{dc}{dF} + \left( \frac{\partial E_g}{\partial F} \right)_c \quad \dots(2)$$

$$\frac{dE_g}{dT} = \frac{\partial E_g}{\partial c} \cdot \frac{dc}{dT} + \left( \frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_c \quad \dots(3)$$

ここで  $c$  は単位胞の  $c$  軸の長さ、 $F$  は電界である。式(3)の右辺第2項は左辺の  $dE_g/dT = -2.3 \times 10^{-3} \text{ eV/K}$  という大きな値に比べて無視して差しつかえない(ここで Harbeke は特に言及していないが、式(2)の右辺第2項も無視する)。冷却時における試料の膨張の測定から得た  $(dc/dT)/c = -5 \times 10^{-5}/\text{K}$  および  $dE_g$

$/dT = -2.3 \times 10^{-3} \text{ eV/K}$  を式(3)に代入すると、 $c \cdot (dE_0/dc) = 46 \text{ eV}$  を得る。この値と、静電容量法で測定した  $(dc/dF)/c = 3.5 \times 10^{-9} \text{ m/V}$  を式(2)に代入すると  $dE_0/dF = 1.6 \times 10^{-7} \text{ eVm/V}$  を得る。この値は  $T_c$  における実測値  $1.6 \times 10^{-7} \text{ eVm/V}$  と良く一致している。したがって、吸収端が外部電界により短波長側へ移動するのは  $c$  軸の電界による伸びが原因である。以上が Harbeke の議論の要約である。

しかし、次節で明らかになるように、前報で求めた電界の無いときの吸収端の移動量の温度特性や Tatsuzaki ら<sup>4)</sup>の得た自発歪みの測定結果を考え合せると、式(2)、(3)の両式に現われた  $(\partial E_0/\partial F)_c$  および  $(\partial E_0/\partial T)_c$  なる項はいずれも無視し得ないと考えられる。

これらの項はいずれも束縛結晶における吸収端の移動量と関係しているの、試料の機械的共振周波数以上の高周波領域における光変調特性を考えると重要となる量である。束縛結晶とは歪み  $x=0$  と考えられる結晶であるから、これらの項は結晶の変形を考慮しないときのイオン変位に関係している。

## 2. 現象論

今までの議論と前報の結果を考えると、SbSIの吸収端の移動は結晶内部に発生した電気分極および結晶の歪みに関係していることが予想される。そこでここでは吸収端の位置  $E_0$  がこれらの二つの量の簡単な関数であると考え、分極  $P$  と歪み  $x$  を用いて

$$E_0 = E_{00} + p^P x + \beta^P P^2 \quad \dots(4)$$

と表わす。ここで  $E_{00}$  は定数、 $x = x_1 + x_2 + x_3$  は歪み、 $P$  は全電気分極で自発分極  $P_s$  と誘起分極  $P_f$  の和である。 $p^P$  は分極  $P$  を一定に保ったときの  $E_0$  と  $x$  の関係を表わす定数、 $\beta^P$  は束縛結晶における分極ポテンシャルである。分極ポテンシャルは Zook ら<sup>5)</sup>により提唱された量で、電気分極のディヤード  $P_i P_j$  の項で与えられる。 $E_0$  は前報で述べたように吸収係数  $\alpha = 150 \text{ cm}^{-1}$  となるような入射光エネルギーで定義しておく。

ここで、式(4)の  $P, x$  とともに  $c$  軸に沿った成分  $P_3, x_3$  のみを考えることとし、式(4)を

$$E_0 = E_{00} + p_3^P x_3 + \beta_3^P P_3^2 \quad \dots(5)$$

と書く。SbSI の  $c$  軸に沿った誘電率  $\epsilon_{33}$  が数万に達し、それに対し  $a, b$  軸方向の誘電率が25程度であることから、この仮定は现阶段としては妥当なものであろう。この点については 4.3 でさらに議論する。

歪み  $x_3$  の成分として熱膨張歪み、応力による歪み、および電歪の三つを考え、また  $T=0\text{K}$  における歪みをゼロとおいて、

$$x_3 = a_3^X T + s_{33}^P X_3 + Q_{33}^X P_3^2 \quad \dots(6)$$

とおく。ここで  $a_3^X$  は熱膨張率、 $s_{33}^P$  は弾性コンプライアンス、 $X_3$  は応力、 $Q_{33}^X$  は電歪定数である。

式(6)を(5)に代入すると、

$$E_0 = E_{00} + p_3^P a_3^X T + (\beta_3^P + p_3^P Q_{33}^X) P_3^2 + p_3^P s_{33}^P X_3 \quad \dots(7)$$

を得る。ここで、

$$\beta_3^X \equiv \beta_3^P + p_3^P Q_{33}^X \quad \dots(8)$$

とおくと  $\beta_3^X$  は自由結晶の分極ポテンシャルを表わす。前報の実験では、結晶に外力がかかっていないとみなすことができるから式(7)の右辺で  $X_3=0$  とおける。

結局(7)式は

$$E_0 = E_{00} + p_3^P a_3^X T + \beta_3^X P_3^2 \quad \dots(9)$$

と書ける。

吸収端  $E_0$  の温度依存性は一般に

$$\frac{dE_0}{dT} = \left( \frac{\partial E_0}{\partial x} \right)_{T,P} \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_{x,P} + \left( \frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_{x,P} \quad \dots(10)$$

と表わされる。第1項は結晶の熱膨張等による変形の影響を、また第2項は温度上昇に伴う level broadening による影響を表わす。後者は普通  $k_B T$  すなわち  $10^{-4} \text{ eV/K}$  の程度であって第1項に比べて1桁程度小さいと考えられる。この第2項を無視すると式(9)に表われた  $p_3^P a_3^X$  と  $\beta_3^X$  が次のように求まる。

$p_3^P a_3^X$ : 前報の Fig. 2 において常誘電相における直線の傾きから

$$p_3^P a_3^X = \left( \frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_{T > T_c} = \begin{cases} -8.58 \times 10^{-4} \text{ eV/}^\circ\text{C} & (\mathbf{E} \perp \mathbf{c}) \\ \dots(11) \\ -9.84 \times 10^{-4} \text{ eV/}^\circ\text{C} & (\mathbf{E} // \mathbf{c}) \\ \dots(12) \end{cases}$$

$\beta_3^X$ : 強誘電相においては、外部から電界を加えなくても自発分極が発生し、それによって吸収端の移動が自発的に生ずる。その場合には、現象論中に現れる  $P_s$  として  $P_3$  を考えればよい。

前報の Fig. 2 において常誘電相の直線部分を強誘電相に補外した分を  $E_0$  から差引いた量を  $\Delta E_{0s}$  とすると、式(9)より

$$\Delta E_{0s} = \beta_3^X P_{3s}^2 \quad \dots(13)$$

を得る。ここで  $\Delta E_{0s}$  は自発吸収端電界効果と呼ぶべき量である。 $P_{3s}^2$  の値と  $\Delta E_{0s}$  の実測値の関係をグラフに描き、その傾きから  $\beta_3^X$  を求めることができる。同一試料について測定した自発分極  $P_{3s}$  の温度依存性を Fig. 1 に示す。後の議論に用いるので、同時に測定した誘電率の温度依存性を Fig. 2 に示す。誘電率は図中に示すキュリーワイスの式によく合っていることが分る。 $P_{3s}$  のデータを用いて

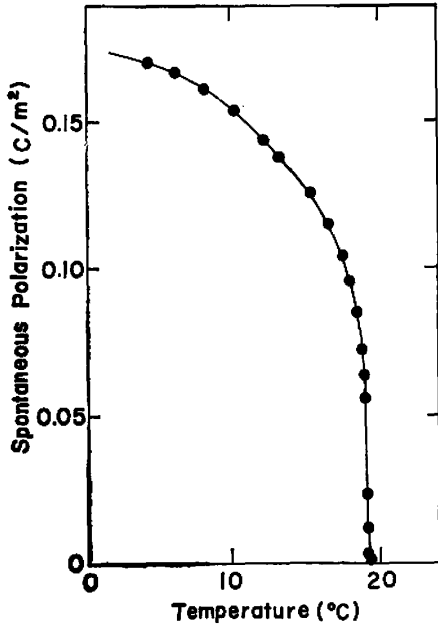


Fig. 1. Temperature dependence of the spontaneous polarization.

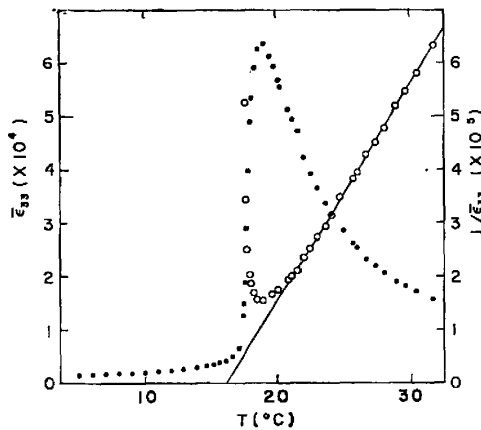


Fig. 2. Temperature dependence of the dielectric constant  $\bar{\epsilon}_{33}$  (full circles) and reciprocal dielectric constant (open circles). The straight line in the figure is expressed by  $\bar{\epsilon}_{33} = C/(T - T_0)$ , the Curie-Weiss law, where  $T_0 = 16.3^\circ\text{C}$  and  $K = 2.42 \times 10^5 \text{ K}$ .

$$\beta_3^x = \begin{cases} 1.90 \text{ eVm}^4/\text{C}^2 & (\mathbf{E} \perp \mathbf{c}) \quad \dots(14) \\ 1.62 \text{ eVm}^4/\text{C}^2 & (\mathbf{E} // \mathbf{c}) \quad \dots(15) \end{cases}$$

を得る。Fig. 3 の破線は、 $\beta_3^x$ として上の値を用い、 $P_3$ の実測値を代入したときの式(13)の計算値であり、白丸(O)は前報Fig. 2から求めた $\Delta E_{gs}$ の実測値である。一致はかなり良いといえる。

束縛結晶に対する分極ポテンシャル：吸収端電界効果に関する実験結果を現象論的に取扱うには、以上の自由結晶に関する議論で充分であるが、束縛結晶となる周波数領域における変調特性を考えるとときに必要なので、ここで束縛結晶に対する分極ポテンシャル  $\beta_3^x$

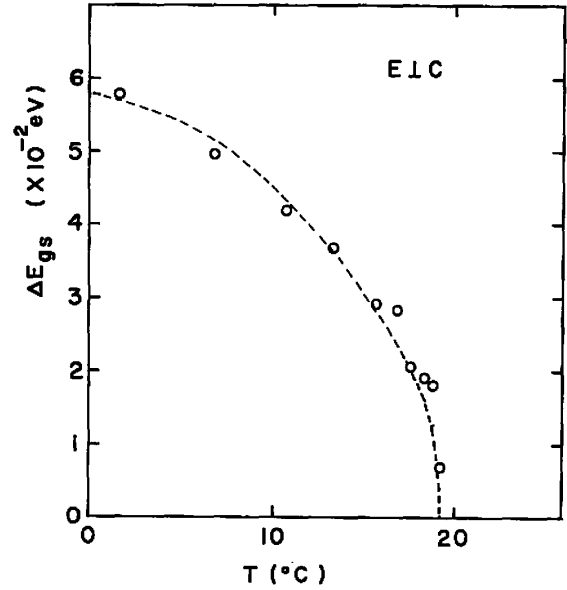


Fig. 3. Temperature dependence of the spontaneous shift of the absorption edge for the light polarization  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ . The open circles are the observed values. The dotted line is calculated by the use of the phenomenological relation with the observed values of the spontaneous polarization.

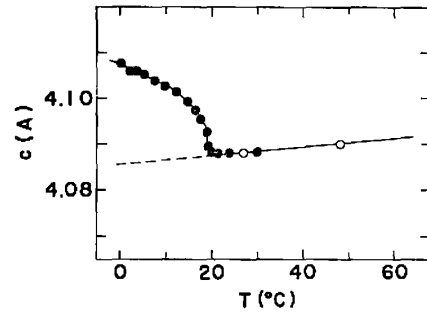


Fig. 4. Temperature dependence of the lattice parameter along the  $c$ -axis. The open circles are data by Itoh *et al.*<sup>6)</sup> The full circles are calculated from the data by Tatsuzaki *et al.*<sup>4)</sup>

を求めておく。それには式(8)と格子歪みの温度変化のデータを用いる。Tatsuzakiら<sup>4)</sup>による歪みの温度依存性をFig. 4に示す。この測定は光楕子を用いて行われたものである。同図にItohら<sup>6)</sup>による格子定数の精密測定の結果を併用して、常誘電相における $x_3$ の傾斜すなわち熱膨張の大きさが次のように求められる。

$$\left(\frac{\partial x_3}{\partial T}\right)_{T>T_c} = a_3^x = 2.33 \times 10^{-5}/^\circ\text{C} \quad \dots(16)$$

式(11)、(12)において常誘電相における

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_{T>T_c} = \dot{p}_3^p a_3^x \quad \dots(17)$$

の値が各偏光に対して与えられているから、これを用いて、

$$p_3^P = \begin{cases} -3.68 \times 10 \text{ eV} & (\mathbf{E} \perp \mathbf{c}) \quad \dots(18) \\ -4.22 \times 10 \text{ eV} & (\mathbf{E} // \mathbf{c}) \quad \dots(19) \end{cases}$$

が得られる。この値と Hamano ら<sup>7)</sup>が得た  $Q_{33}^X = 1.8 \times 10^{-12} \text{ c.g.s.e.s.u.} = 1.6 \times 10^{-14} \text{ m}^4/\text{C}^2$  を用いれば式(8)から

$$\beta_3^X = \beta_3^X - p_3^P Q_{33}^X = \begin{cases} 7.79 \text{ eVm}^4/\text{C}^2 & (\mathbf{E} \perp \mathbf{c}) \quad \dots(20) \\ 8.37 \text{ eVm}^4/\text{C}^2 & (\mathbf{E} // \mathbf{c}) \quad \dots(21) \end{cases}$$

となり、これで式(7)の諸係数は  $s_{33}^P$  を除きすべて求まった。

以上の結果より式(7)は次のようになる。

$$E_v = \begin{cases} 1.9680 - 8.58 \times 10^{-4} T \\ \quad + (7.79 - 5.89) P_{3s}^2 \\ \quad \quad \quad (\mathbf{E} \perp \mathbf{c}) \quad \dots(22) \\ 1.9487 - 9.84 \times 10^{-4} T \\ \quad + (8.37 - 6.75) P_{3s}^2 \\ \quad \quad \quad (\mathbf{E} // \mathbf{c}) \quad \dots(23) \end{cases}$$

ただし、温度  $T$  は  $^{\circ}\text{C}$ 、自発分極  $P_{3s}$  は  $\text{C}/\text{m}^2$  を単位とする。このとき  $E_v$  は  $\text{eV}$  で得られる。また有効数字は  $Q_{33}^X$  の2けたで決まるから、最後の結果の有効数字も2けたである。なお両式の右辺第3項の係数で、括弧の中の数値を差の形で表わしてあるのは、束縛結晶と自由結晶の差異を明らかにするためである。

**外部電界による吸収端移動：**これまでに得られた現象論的表式を用いて前報に述べた実験結果の解析を行う。

常誘電相においては、 $P_3$  として外部電界により誘起された分極  $P_{3f}$  をとればよいから、

$$\Delta E_{vj} = \beta_3^X P_{3f}^2 \quad \dots(24)$$

となる。

強誘電相では、 $P_3$  は自発分極と誘起分極の和である。すなわち、強誘電相における吸収端電界効果を記述する式は、

$$\Delta E_{vj} = \beta_3^X (P_{3s} + P_{3f})^2 \quad \dots(25)$$

となる。ここで  $P_{3s}$ ,  $P_{3f}$  はそれぞれ自発分極、誘起分極の  $c$  軸方向成分である。

### 3. 実験結果の解析

式(24), (25)を用いて、常誘電相、強誘電相のそれぞれについて電界による吸収端の移動量  $\Delta E_{vj}$  の電界依存性およびその係数の温度依存性の解析を行う。

#### 3.1 常誘電相

常誘電相における吸収端移動は式(24)で与えられる。すなわち、(24)において、 $\bar{\epsilon}_{33} \gg 1$  だから、

$$P_{3f} = \epsilon_0 (\bar{\epsilon}_{33} - 1) F_3 = \epsilon_0 \bar{\epsilon}_{33} F_3 \quad \dots(26)$$

とおける。これより、

$$\Delta E_{vj} = \beta_3^X \epsilon_0^2 \bar{\epsilon}_{33}^2 F_3^2 \quad \dots(27)$$

となり、 $\Delta E_{vj}$  は印加電界の二乗に比例し、その係数は誘電率の二乗によって与えられる。この係数は前報の実験式(9)に現われた比例係数  $K_2$  に対応する。

$$K_2 = \beta_3^X \epsilon_0^2 \bar{\epsilon}_{33}^2 \quad \dots(28)$$

$\beta_3^X$  の値として(14)を用い、さらに誘電率として Fig. 2 の図説明中に与えられる実験式

$$\bar{\epsilon}_{33} = \frac{C}{T - T_0}$$

( $C = 2.42 \times 10^5 \text{ K}$ ,  $T_0 = 16.3^{\circ}\text{C}$ ,  $T_s = 19.1^{\circ}\text{C}$ ) を用いれば、 $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  偏光に対して

$$(K_2)_{\text{calc.}} = 8.94 \times 10^{-12} (T - 16.3)^{-2} \dots(29)$$

を得る。 $(\mathbf{E} // \mathbf{c})$  偏光に対しても全く同様な取扱いができるから以下では  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  偏光についてだけ考える。かくて、

$$(1/\sqrt{K_2})_{\text{calc.}} = 3.34 \times 10^5 (T - 16.3) \quad \dots(30)$$

となる。このとき  $T$  は  $^{\circ}\text{C}$  で表わす。

一方、電界効果の実験結果から求めた  $K_2$  の温度依存性は前報の Fig. 10 より

$$(1/\sqrt{K_2})_{\text{obs.}} = 4.98 \times 10^5 (T - 16.3) \quad \dots(31)$$

である。現象論から計算される  $K_2$  の方が実験値より50%程度大きい。この差異は、現象論を構成するにあたって用いた幾つかの仮定によるものと思われる。特に、現象論はバンド・ギャップの電界効果に対して構成されたものであり、測定は吸収端移動に対してなされたものであるを同一視するという仮定している。さらに吸収端の移動を  $\alpha = 150 \text{ cm}^{-1}$  の点の移動で代表させたこと、結晶の  $c$  軸方向の成分のみを考えることなどを仮定している。これらの問題のいくつかについては次章で論ずる。

#### 3.2 強誘電相

強誘電相にある試料に電界を加えた場合には式(25)に示したように

$$\Delta E_{vj} = \beta_3^X (P_{3s} + P_{3f})^2 \quad \dots(32)$$

が得られる。これから自発効果を除くと、強誘電相における吸収端電界効果を記述する式として、

$$\Delta E_{vj} = \beta_3^X (2P_{3s}P_{3f} + P_{3f}^2) \quad \dots(33)$$

が得られる。普通は  $P_{3s} \gg P_{3f}$  であるから、

$$\Delta E_{vj} = 2\beta_3^X P_{3s}P_{3f} \quad \dots(34)$$

としてよい。外部電界を加えたときの  $P_{3f}$  は常誘電相での式(26)と同じに与えられるから、

$$\Delta E_{vj} = 2\beta_3^X \epsilon_0 \bar{\epsilon}_{33} P_{3s} F_3 \quad \dots(35)$$

を得る。この式から、強誘電相において  $\Delta E_{vj}$  は印加電界に比例しその係数  $K_1$  は式(35)より、

$$K_1 = 2\beta_3^X \epsilon_0 \bar{\epsilon}_{33} P_{3s} \quad \dots(36)$$

である。  $K_1$  の温度依存性は誘電率と自発分極の積で

決まることが分る。

式(36)に(14)の  $\beta_3^x$  および Fig. 1, Fig. 2 の自発分極および誘電率の実測値を代入して求めた  $K_1$  の温度依存性を Fig. 5 の破線で示す。白丸(O)は吸収端電界効果の測定より求めた実測値(前報参照)である。両者の一致はかなり良いといえよう。転移点に近づくに従って  $\bar{\epsilon}_{33}$  が著しく増大し、 $P_{3s} \gg P_{3f}$  の条件は成立たなくなってくるので、鎖線で示される値の、19°Cのピーク近傍における大きさ自体は正確な値ではない。

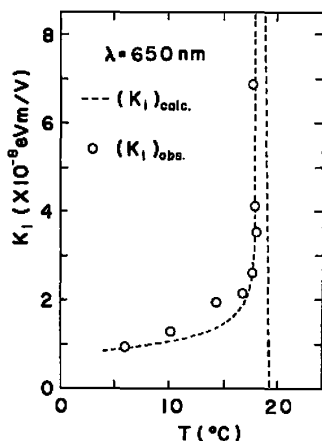


Fig. 5 Temperature dependence of  $K_1$ , the coefficient of the relation  $\Delta E_{gf} = K_1 F$ . The open circles are the observed values. The dotted line is calculated from  $K_1 = 2\beta_3^x \epsilon_0 \bar{\epsilon}_{33} P_{3s}$ , which is obtained from the phenomenological discussion.

#### 4. 現象論における問題点の考察

##### 4.1 バンド構造との関連

現象論的表式(5)により前報で得た実験結果をほぼ定量的に取扱うことができることが分った。ここでは、この表式の裏付けについて若干の推論を行ってみたい。

吸収端移動は、結晶を構成するイオンが電界により平衡位置から移動し、その結果生じるバンド構造の変化によって引き起されたものと考えられる。Nakaoら<sup>9)</sup>の擬ポテンシャル法を用いたSbSIのバンド計算によるとバンド・ギャップの変化はアンチモン・イオンの平衡位置からの移動量  $\Delta z_{sb}$  の二乗に比例する。すなわち、

$$\Delta E_{gs} \propto (\Delta z_{sb})^2 \quad \dots(37)$$

となる。常誘電相から強誘電相への相転移に伴って各構成イオンが変位するが、その中で特にアンチモン・イオンの  $c$  軸方向に沿った変位が大きいので、

$$P_{3s} = Ne^* \Delta z_{sb} \quad \dots(38)$$

とおくことができる。ただし  $N$  は単位体積中のアンチ

モン原子の数、 $e^*$  はイオンの有効電荷である。式(37)(38)より、

$$\Delta E_{gs} \propto P_{3s}^2 \quad \dots(39)$$

なる関係が得られる。

SbSIは変位型強誘電体であるとされており、その大きな誘電率はアンチモン・イオンが外部電界により動かされ易いことを示している。すなわち、SbSIの吸収端の大きな電界効果はその強誘電性を直接反映していると考えられる。

このような事情は SbSI のみでなく、同じく変位型強誘電体である SrTiO<sub>3</sub> にも見られる。Brews<sup>9)</sup> は SrTiO<sub>3</sub> の Ti イオンを変位させたときのバンド・ギャップを計算し、バンド・ギャップが Ti イオンの変位が増すにつれて拡がることを示した。

バンド・ギャップと  $P_s$  の関係は以上のようにして理解できるが、吸収端電界効果と一義的に対応せしめるには若干問題がある。それは、SbSIでは吸収端が指数関数型になっているということのためである。この指数関数型の“tail”が外部電界に対してどのように応答するのか分っていない現在、吸収端の移動とバンド・ギャップの変化を同一視することは早計のように思われる。すなわち、吸収端の電界による移動が、Fig. 6の(a)のように平行移動であればバンド理論との対応は可能であろう。しかし同図(b)のように、フォノンなどの影響によって生ずる吸収端の拡がりの様子を電界が変えているのであれば、吸収係数が一定となるエネルギーをもって吸収端と定着することはあまり適当な方法とはいえない。バンド構造と対応させた議

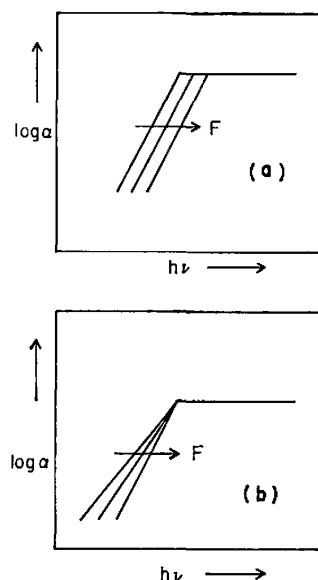


Fig. 6 Schematic model of the band edge: (a) shift caused by changing the edge position, (b) shift caused by changing the slope of the edge.

論が可能となるためには、吸収係数の広い範囲にわたって電界効果を調べていくことが必要である。

#### 4.2 吸収端の位置の決定方法について

上に述べたように、SbSIの吸収端の形状は指数関数型であると考えられるから、吸収端がどこにあるかを定めることは難しい問題である。そこで本研究では便宜的に $\alpha=150\text{ cm}^{-1}$ となるような入射光エネルギーをもって吸収端を定義し、バンド・ギャップの電界効果に対する現象論によって吸収端の移動を扱った。このようにして定義した $E_g$ はバンド・ギャップのエネルギーそのものを与えていない可能性があるが、本研究で行った実験の範囲では吸収曲線は、温度変化や電界印加に伴ってほぼ平行に移動しており、現象論の成り立つ範囲に気をつければ、ここで採用した吸収端の決定法はほぼ妥当なものと考えられる。試みに $\alpha=100\text{ cm}^{-1}$ となる点で $E_g$ を定義したときの $\Delta E_{gf}$ と $P_{3s}^2$ の関係を調べてみると $\alpha=150\text{ cm}^{-1}$ で定義した場合とほぼ同様な結果が得られ、それから求めた分極ポテンシャルは、

$$\beta_3^x = \begin{cases} 1.78\text{ eVm}^4/\text{C}^2 & (\mathbf{E} \perp \mathbf{c}) & \dots(40) \\ 1.58\text{ eVm}^4/\text{C}^2 & (\mathbf{E} // \mathbf{c}) & \dots(41) \end{cases}$$

であった。

#### 4.3 一次元近似の吟味

現象論的表式の一般式は式(4)で与えられるが、誘電的性質に見られる大きな異方性を考慮して分極と歪みの $c$ 軸方向成分のみを残した簡略式(5)を得た。この一次元近似を電子論的に考えてみる。第1章で取上げたHarbekeの論文の中で彼は、式(2)、(3)を導くにあたり $a, b$ 両軸の影響は小さいとし、その理由づけとして次のような考察を行っている。

“SbSIの結晶構造は $c$ 軸に沿って走る $(\text{Sb}_2\text{S}_2\text{I}_2)_n$ の鎖からなっている。鎖同志を結ぶ結合力はvan der Waals力結合かあるいは弱いイオン結合であると考えられる。鎖間の距離は直接イオン結合を考えるには遠すぎる。このことを考慮してMooserとPearson<sup>10)</sup>はSbSIおよびそれと類似の構造をもった化合物は半導体的性質を持つであろうと予言している”。

Harbekeの議論からしばらくして、実際にSbSIが強誘電体としては極めて小さい比抵抗(室温で約 $10^8\ \Omega \cdot \text{cm}$ <sup>11)</sup>)をもつことが分かったので、Harbekeが引用したMooserらの議論は正しいと考えられる。このことは、バンド・ギャップの大きさなどの電子的性質は鎖内部の構造により決定されることを意味するものと考えられる。

歪みが生じたとき、その $a, b$ 軸成分 $x_1, x_2$ は主として最も結合力の弱い鎖と鎖の間の距離の変化に関係していると考えてみる。そのように仮定すれば、上の

電子的性質に関する議論と合せて、バンド・ギャップの変化量は $x_1, x_2$ と大きな相関を持たないのではないかと推論される。

さらに、誘電率や自発分極の $c$ 軸成分が大きいという事実を考えれば、現象論的取扱いの第一段階として、バンド・ギャップの変化量を定める要素を歪みおよび電気分極の $c$ 軸成分に限ったことは一応妥当ではないかと思われる。

## 5. 結 言

SbSIの吸収端電界効果を、バンド・ギャップの変化量が電気分極の二乗に比例するという仮定に立って、現象論的に記述することを試みた。すなわち $\Delta E_{gf}$ の電界依存性およびその係数の温度依存性は、

$$\text{常誘電相では } \Delta E_{gf} = \beta_3^x \epsilon_0^2 \bar{\epsilon}_{33}^2 F_3^2$$

$$\text{強誘電相では } \Delta E_{gf} = 2\beta_3^x \epsilon_0 \bar{\epsilon}_{33} P_{3s} F_3$$

によって与えられる。ここで $\beta_3^x$ は(自由結晶の)分極ポテンシャルと呼ばれる量で、電界の無い場合の吸収端の温度による変化量から決まり、今の場合、 $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{E} // \mathbf{c}$ の各偏光に対してそれぞれ $1.90\text{ eVm}^4/\text{C}^2$ ,  $1.62\text{ eVm}^4/\text{C}^2$ で与えられる。これによって、吸収端移動の電界および温度依存性の実験結果がほぼ説明できた。

## 6. 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、同吉田重知名誉教授に感謝いたします。

## 文 献

- 1) 石川, 友田, 豊田: 静大電子工学研究所報告, **13** (1978) 67.
- 2) G. Harbeke: J. Phys. Chem. Solids, **24** (1963) 957.
- 3) T.S. Travina, L.L. Golik, M.I. Elinson, V.I. Ignatkin and V.A. Lyakhovitskaya: Sov. Phys.-Solid State, **11** (1969) 500.
- 4) I. Tatsuzaki, K. Itoh, S. Ueda and Y. Shindo: Phys. Rev. Lett., **17** (1966) 198.
- 5) J.D. Zook and T.N. Casselman: Phys. Rev. Lett., **17** (1966) 960.
- 6) K. Itoh, K. Ogusu, Y. Shiozaki and K. Toyoda: Ferroelectrics, **7** (1974) 79.
- 7) K. Hamano and T. Shinmi: J. Phys. Soc. Jpn., **33** (1972) 118.
- 8) N. Nakao and M. Balkanski: Phys. Rev., **B8**, (1973) 5759.
- 9) J.R. Brews: Phys. Rev. Lett., **18** (1967) 662.
- 10) E. Mooser and W.B. Pearson: J. Phys. Chem. Solids, **7** (1958) 65.
- 11) Y. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys., **3** (1964) 558.