

氏 名 (本 籍)	犬 島 喬 (富山県)
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	博 甲 第 3 号
学 位 授 与 年 月 日	昭和53年 3 月25日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科・専攻の名称	物理学研究科 物理学専攻
学 位 論 文 題 目	Optical Properties of Solids (固体の光学的性質) Part I, Birefringence and Phase Transitions in SbSI (SbSIの複屈折と相転移) Part II, Investigation on Excitons in CdS _{1-x} Se _x (CdS _{1-x} Se _x における励起子の研究)

論 文 の 概 要

本研究に於いては、主に半導体である強誘電体化合物 SbSI と、六方構造をもつ半導体混晶 CdS_{1-x}Se_x の光学的研究を行った。

第一部 SbSI の複屈折とその相転移

SbSI は半導体でありかつ強誘電体である点で特異な物質である。その物理的特性については数多くの報告がある。しかしながら、その相転移のメカニズムは他の強誘電体とは異った力に支配されている様に思われる。今まで SbSI の複屈折の実験は存在しない。これはおもに SbSI が相転移点近傍で非常に大きな光学定数の変化を伴っているためである。我々はこの点に着目し、高速度の偏光変調法を用いることで、高精度の複屈折の測定に成功した。それによると、一次の転移 ($D_{1/2} \leftrightarrow C_{2/2}$) は 15.70℃ で生じており、二次の転移は -36.61℃ で生じていることが判った。SbSI の複屈折と自発分極の関係を求めることにより、この二つの相転移にともなう臨界指数 β を $\epsilon \left(= \frac{|T-T_c|}{T_c} \right)$ の 10^{-4} の近傍で定めることができた。それによると 15.70℃ の相転移では β に温度依存性があり、 $\epsilon > 5 \times 10^{-3}$ の領域では $\beta = 0.38 \pm 0.01$ 、 $\epsilon < 5 \times 10^{-3}$ では $\beta = 0.53 \pm 0.01$ である。今までラマン散乱等で定められた β は $\epsilon > 3 \times 10^{-3}$ の領域で $\beta \sim 0.35$ であるから、 ϵ のもっと小さい領域では異った力によって相転移が支配されている可能性があり、又 $\beta \cong 0.53$ はランダウ理論で期待されるものとはほぼ同じであることから、15.70℃ の相転移は二種類の力のかね合いでまわっていると考える。つまり、転移点から離れた温度領域では、短距離力によって支配されており、転移点に近づく、電子-格子相互作用 (SbSI は光電導性を示す) が、支配的になり、長距離力として働くため、 $\beta \sim 1/2$ を示すものと結論した。

二次の相転移に関しては今までほとんど報告がなく、焦電性の研究から、最低温相は空間群 C_{2v} をもつと言われてきた。しかし C_{2v} では我々の実験結果を説明することはできず、又ランダウーデボンシェアの二次相転移の理論からも不可能であることから、我々は新たに最低温相は C_2 であるときめた。最低温相を C_2 とときめても、今までの実験と何ら矛盾せず、もっとも明解な形で二次相転移のメカニズムを考えることができる。今まで C_{2v} としてなされた数多くの実験が何ら矛盾を示さないのは C_{2v} と C_2 がともに対称性が低く、大きな差異をもたらさないためである。

第二部 $CdS_{1-x}Se_x$ 混晶の励起子の研究

今までの数多くの混晶の研究は、バンド構造の様なマクロな領域にかぎられてきた。この研究は励起子を研究することで、バンド端近傍の結晶場分離、スピン軌道分離、伝導帯や価電子帯の有効質量を知ろうとするものである。実験に際しては、温度変調反射スペクトル、1.2Kにおける蛍光、蛍光の温度依存性、高励起下における励起子の振舞い、高磁場下での励起子の振舞いを調べる実験を行った。温度変調反射スペクトルから、 $CdS_{1-x}Se_x$ の結晶場分離、スピン軌道相互作用による分離が求まり、蛍光の温度依存性と高励起下における励起子の振舞いから、励起子の束縛エネルギーを求めた。高磁場下での束縛励起子の振舞いから、有効質量を求め、励起子の束縛エネルギーと比較して、すべての実験は互いに相違しないことを確めた。それによると、励起子の束縛エネルギーはCdSからCdSeへ線型には変化せず、強い組成比依存性を示すことがわかった。また束縛励起子の束縛エネルギーも励起子のそれと似た組成比依存性を示すことから、 $CdS_{1-x}Se_x$ のもっている結晶場の影響が重要な役割を果たしていると考えた。すなわち、 $CdS_{1-x}Se_x$ は、高いイオン性をもつことと、六方格子のc軸とa軸の長さの比がCdSとCdSeとで違うことによる結晶内部のひずみとで、 $CdS_{1-x}Se_x$ の結晶場はCdSからCdSeまで線型には変わらないと思われる。また我々の実験でも実際そうっており、この結晶場の組成比に対する依存性を考慮することによって、スピン軌道相互作用による分離、励起子の束縛エネルギー、束縛励起子の束縛エネルギー等の組成比に対する依存性を説明することができた。

審 査 の 要 旨

本論文は二つの部分よりなり、第一部では光伝導性の強誘電体であるSbSIの複屈折の測定とそれによる相転移の精密な解析が行われ、第二部ではウルツ型構造の半導体混晶 $CdS_{1-x}Se_x$ の励起子の光学的研究が行われている。

I

複屈折の温度依存性は相転移の研究に有効な方法となり得るものであるが、SbSIに関してこの方法が適用されたことはなかった。その理由はSbSIの複屈折は大きな温度依存性を示し、従来的一定温度下で位相差を補償板で求める方法では精度の良い測定が全く不可能であったためである。著

者は高周波で偏光を変調させる装置を作成し、温度を除々に変化させながら複屈折を連続的に測定する方法を SbSI に適用し、はじめて SbSI の複屈折の温度依存性の測定に成功したばかりでなく、その測定精度は非常に高いものであり、これにより詳しい相転移の考察が可能となった。

二次相転移に関してはいままで2～3の報告があっただけであるが、この方法で -36.61°C に存在することを確認した。この相転移は焦電性の異方性の実験から従来は空間群 C_{2v}^2 の高温相から空間群 C_2^2 の低温相への転移であるとされ、それがその後の全ての報告に引用されていたが、著者は複屈折の実験結果から分極密度が高温相では c 軸方向に成分を持っているが、二次相転移点以下では c 軸に垂直な方向にも成分を生じることを見出し、低温相として C_2^2 が不可能であることを示した。この事実が従来報告されている焦電性の温度依存性、比熱の温度依存性の実験結果ともよい対応を示すことを明らかにした。また群論による考察と従来報告されているラマン散乱の選択則から、他の可能な空間群 C_2^1 と C_2^2 のうちで、 C_2^2 が低温相として可能な唯一のものであることを結論し、はじめて SbSI の最低温相の確定に成功した。

さらに一次および二次相転移付近での臨界指数 β の精密な値を得ることに成功した。特に一次相転移付近では温度領域により二つの異なる値が得られ、一つはラマン散乱によるソフトフォノンのエネルギーの温度依存性から得られた値とほぼ等しく、他は ε の小さな領域で $\beta \cong 0.53$ となり、ランダウ理論から期待される値に近いことを明らかにした。このように ε の小さな領域においても精度よく β の値を定めたことは、新しい方法で非常に精度の良い複屈折の測定に成功したことに起因する。

II

混晶の研究は組成を変化させることにより連続的に電子の状態を変化させられるという点で非常に興味を持たれている。この論文では、ウルツ型構造の $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ 混晶中の励起子の状態を、温度変調反射スペクトル、 1.2K における蛍光、蛍光の温度依存性、高励起下における励起子の発光、高磁場効果の5種類の実験から研究している。これ等の実験から結晶場分離、スピン軌道分離、自由励起子と束縛励起子の束縛エネルギーの組成依存性を求めた。自由励起子と束縛励起子の束縛エネルギーは CdS から CdSe までの直線状の変化より CdS 側で大きく、CdSe 側で小さいことを見出した。また結晶場分離が同様な振舞いをするを見出し、結晶場分離のこの組成依存性が励起子の束縛エネルギーの組成依存性の異常な振舞いの原因になっていることを示した。またスピン軌道分離の組成依存性が他のほとんど全ての混晶で下側にそるのに反し、上側にそることも結晶場分離の振舞いと関連することを示した。

以上のように著者は SbSI において複屈折の精密な測定にはじめて成功し、最低温相の確定に成功したばかりでなく、一次および二次相転移付近での臨界指数を得ることに成功し、相転移機構に関し重要な知見を得た。また著者が行った方法は相転移の研究方法として新しい分野を切開くものであり、将来この方法がこれを契機として広く活用される端緒を開くものである。また $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ の励起子に関しては、種々の実験方法を使用することにより総合的にその組成依存性を明らかにすることに成功した。

上記の論文審査と最終試験の結果に基づき、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格があると

認める。

昭和53年2月17日

主査 筑波大学教授 工学博士 松 浦 悦 之

副査 筑波大学教授 理学博士 沢 田 克 郎

副査 筑波大学教授 理学博士 阿 部 聖 仁

副査 筑波大学助教授 工学博士 内 野 倉 国 光