

表面に於ける無輻射遷移過程

(Photo Calorimetric Detection)

東北大学工学部 近藤泰洋

はじめに

吸収された光エネルギーが結晶内で無輻射遷移より消費される際構造変化等を引き起こす場合がある。結晶全体として収入（光吸収）と支出（フォトン、フォノン、電子、イオン等の放出）と蓄積（準安定状態）への割振りを知ることがこのような反応過程を理解する上で必要となる。一例としてアルカリハライドの場合を挙げると、X線等の照射により励起子が生成された時、この励起子が緩和する分岐として自己束縛励起子（S T E）-発光という過程及びF-H対生成が観測されている。

励起子発光の効率には励起子の波長に依存し、特に吸収係数の大きな領域で効率が減少することが知られている、この減少は励起子が結晶の表面付近で生成されるため無輻射的に再結合するためと理解されている。西村¹⁾はKI及びRbIに於て、S T Eによる発光の励起スペクトル及び反射スペクトルにみられる構造を解析し、励起子が拡散により表面に到達した場合は無輻射遷移により消滅するものとしてこれらの構造を説明すると共に吸収係数を求めた。しかし柳原ら²⁾によれば吸収係数の大きな領域で必ずしも発光効率の低下が見られる訳ではないことも指摘されており、表面付近での励起子の挙動（特に緩和過程）はまだ良く理解されてはいない。

励起子への表面の影響としては励起子の大きさ程度の表面数層内部での生成、結晶内部で生成された後表面への拡散の二つの場合が考えられる。これらの影響を分離して観察するには、結晶を小さくして励起子の減衰（発光、欠陥生成及び無輻射遷移による）を観測すれば良いであろう。その際指標となる大きさとしては励起子の拡散長及び励起子自身の大きさの二つが考えられる。

本研究では上記のような予想のもとにバルクでの性質が良く調べられているKIとAgCl（共に自己束縛励起子を形成する）を用いて、蒸着膜及びガス中蒸発による微結晶試料における励起子の発光及び無輻射遷移の効率測定及び生成された欠陥の検出を計画した。

無輻射効率の測定

吸収された光エネルギーは緩和や構造変化により一部が、また無輻射結合により全部がフォノンに変換され、試料の温度上昇に寄与する。この試料の温度上昇を検出する方法として最もよく知られているのはP A S（Photo Acoustic Spectroscopy）である。しかし、P A Sは検出の手段として気体を利用しており低温での測定には向かない。従ってここでは、赤外光検出器に用いられているボロメーターと同じ原理に従う光カロリメトリ

ックな手段を用いた。すなはち試料の温度上昇を高感度のゲルマニウム温度センサーで検出する方法であり、ポロメーターは試料=検出子と言う特殊な場合と見なせる。

試料及び検出子は熱容量を最小に抑えるため0.35K迄冷却される ($\sim 10^{-9} \text{ J/K}$)。

用いたゲルマニウム抵抗の0.35Kに於ける抵抗値及びその温度係数は夫々、2 k Ω 、

15 k Ω/K であるから、この抵抗に1 μA の電流を流したとき0.1 μV 迄の電圧変化を

検出し得るとすると $\sim 10^{-14} \text{ J}$ の熱量変化を検出できる。このエネルギーは $\sim 10^5$ フォトンであり通常の光源を用いて十分な分解能で熱発生効率スペクトルを得られる感度である。ゲルマニウム抵抗及び試料(サファイア基板)は図1の様に配置され、相互は0.1 ϕ mmの金線で熱的に結合されている。このシステムで試料に吸収された光エネルギーの絶対値や発生した熱量、フォノン数などの絶対値を知ることは困難である。しかし発生した熱量(温度変化、以下ではPCSと略記する)と発光強度(以下ではLumiと略)の比、PCS/Lumiを考えると

$$\text{PCS} \propto n_a \hbar \omega_a - n_a \eta_L \hbar \omega_a - n_a \eta_x \cdot X$$

$$\text{Lumi} \propto n_a \eta_L$$

と表される。ここで n_a は吸収されたフォトンの数、 ω_a 、 ω_e は入射光と発光の角周波数、 η_L は発光の量子効率、 X および η_x は準安定状態の持つエネルギーとその生成効率を表す。反射及び透過の影響を取り除くためPCSとLumiの比を考えると

$$\text{PCS/Lumi} \propto \hbar \omega_a / \eta_L - \hbar \omega_e - (\eta_x / \eta_L) X$$

と表されPCS/Lumiは試料に実際に吸収された光量を求める事なく得られ、発光効率 η_L が小さくなると増加する。また η_L が一定ならば直線となり、 η_x を無視すれば $\text{Pcs/Lumi} = 0$ と置いて η_L を求めることが出来る。此の光カロリメトリーによる方法は実際に吸収された光エネルギーのみに依存するため白濁した物質や微量吸収の測定に適している。

試料

用いたKI, AgCl試料は以下の通りである。

KI 単結晶: 5 x 5 x 1 mm³

AgCl 単結晶: 5 x 5 x 0.2 mm³

蒸着膜: 500Å (平均膜厚, サファイア
200Å 基板)
50Å

蒸着膜: 300Å (平均膜厚,
150Å NaCl基板)
25Å

石英るつぼ中の試料をニクロム線ヒーターで加熱、膜厚モニターで平均膜厚を見ながら蒸着を行なった。蒸着後クライオスタットに装着するまでの数分間、試料を空气中に晒さざるを得ず、目下改良中である。AgCl蒸着膜は測定後電子顕微鏡で観察したところ、300Å

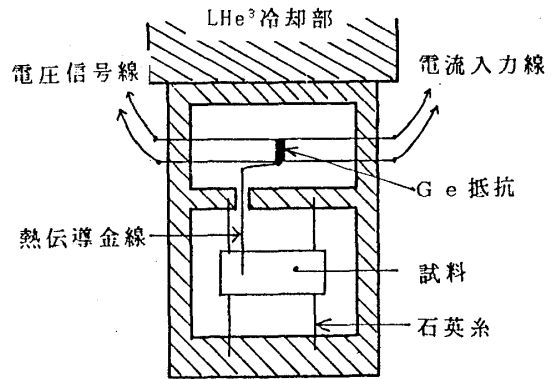


図1 光カロリメトリー分光用セル

以上の膜厚では基板を一様に覆っていたが、150Å以下の膜厚では島状であった。KI試料の電顕による観察は行ってはいない。しかしながら、AgClからの類推から500Å厚試料は薄膜、200Å、50Å膜は島状の試料と思われる。

結果及び考察

1) KI

図2に単結晶試料に於て得られたSTEによる π 発光の励起スペクトル、熱発生(以下PCSと略する)のスペクトルを示す。5.9 eV付近に見られるへこみは反射率のピークに対応し、吸収光量の減少を示す。

図3に両者の比、PCS/Lumiのスペクトルを示す。前項で述べたようにPCS/Lumiのスペクトルは吸収光量には依存しないので反射による寄与は取り除かれている。図3には西村¹⁾により求められた吸収係数のスペクトルも同時に示してある。図から吸収係数の大きい領域では発熱効率の比は大きく表面付近で励起子が無輻射的に消滅している事を示唆している。発光効率に見られるゼロフォノン線と一致する所でPCS/Lumiにも小さなピークが見られ両者は良く一致している。

図4に平均膜厚 (a)500Å, (b)200Å, (c)50Åの3試料におけるPCS, Lumi, PCS/Lumiの各々のスペクトルを示す。単結晶の場合と比較してゼロフォノン線は明瞭ではないが励起子の遷移エネルギーは約0.04eVほど低エネルギー側にシフトしている。50Å膜試料では反射によるへこみは小さく発光励起スペクトルには単結晶の吸収スペクトルに見られるゼロフォノン線に対応する遷移によると思われるピークは見られるが、PCS/Lumiのスペクトルにおいては単結晶試料でみられた強い無輻射遷移によるピークが見られない。

(s励起子の拡散長が150Å¹⁾であることを考えると生成された励起子は総て発光を伴わずに無輻射的に消滅するはずであるがまだ図に示されるように π 発光は観測されている。おそらく発光効率の絶対値が低下し、PCS/Lumiが平坦化していると思われる。

2) AgCl

AgClは520nm付近に巾の広いSTE発光を示しその発光効率は約30%である。柳原ら²⁾によればAgCl直接励起子による反射ピークの補正を行って得た発光効率はKIと異なり励起子

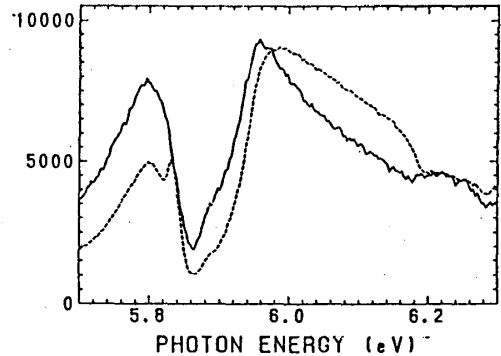


図2 単結晶KIのPCS(実線)、発光励起(点線)スペクトル

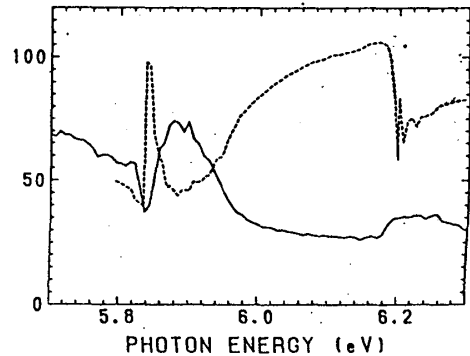


図3 単結晶KIのPCS/Lumi(実線)と吸収係数(点線)のスペクトル

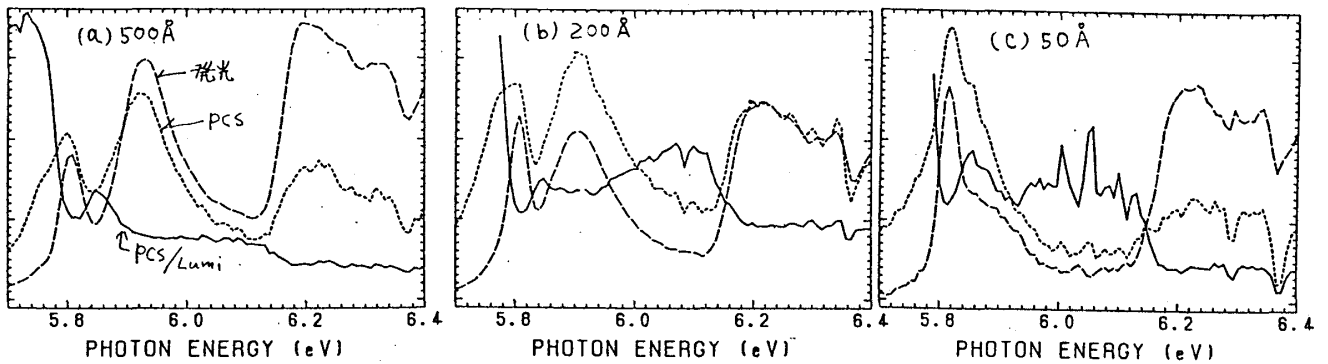


図4 KI蒸着膜のPCS, 発光励起、PCS/Lumiの各スペクトル。 a) 500Å, b) 200Å
c) 50Å

ピークに於てもへこみを示さない。

図5にAgCl単結晶について得られたPCS, Lumi, PCS/Lumiのスペクトルを示す。直接励起子帯より高エネルギー側でのPCS/Lumiに見られるステップ状の増加は此の領域より高エネルギー側では吸収係数が大きいためにKIの場合と同様な表面への励起子拡散が起きている為と考えられる。蒸着膜試料に於ける結果を図6に示す。PCSに見られる励起子吸収ピーク的位置は膜厚に依存して居らず、このサイズまでの領域では励起子がまだ小さく励起子遷移へのサイズ効果は現れていない事を示している。150Å以下ではPCS/Lumiスペクトルに直接励起子ピークを境にしたステップ状の増加が見られなくなる事から励起子の拡散長は $\sim 150\text{\AA}$ 程度と見積られる。

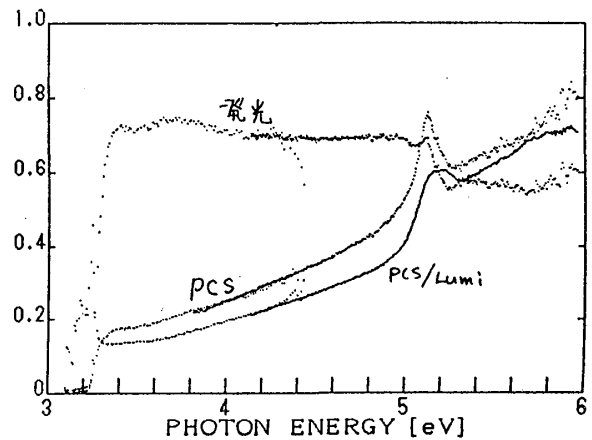


図5 AgCl単結晶のPCS, 発光励起、PCS/Lumiの各スペクトル

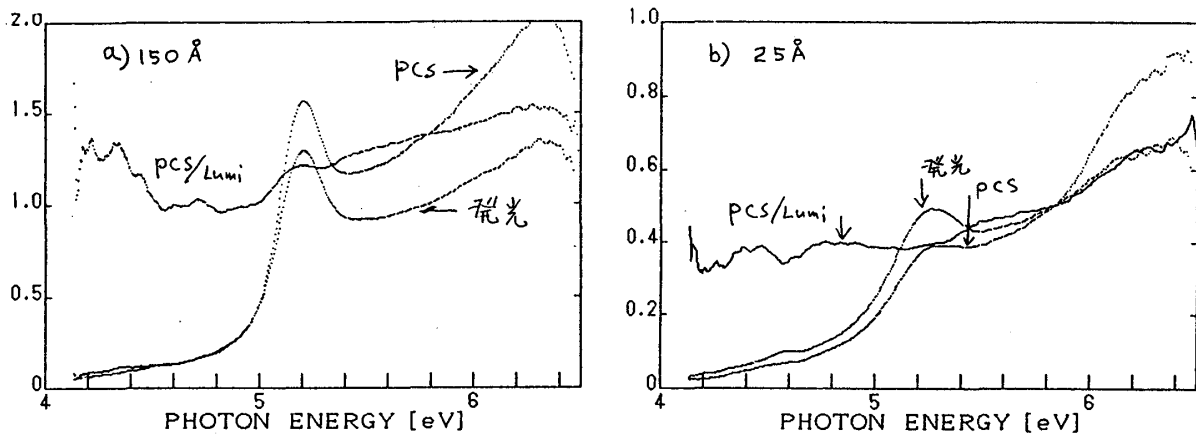


図6 AgCl蒸着膜のPCS, 発光励起、PCS/Lumiの各スペクトル。 a) 150Å, b) 25Å

終わりに

光カロリメトリック検出法は白濁物質にも適用できることから、ただ一層では吸収強度が弱いと予想される微結晶中の欠陥の検出には積層する事により吸収強度を増加させることが出来、有効な方法と思われる。本研究では基板上に薄く蒸着した試料についての結果を示したが、目下ガス中蒸発させた試料を基板上に厚く堆積させPCS及び発光の励起スペクトルの測定を行なう事を計画している。これまでの測定は試料表面への拡散長程度の試料サイズについて測定を行ってきたが、励起子そのもののサイズと同程度或はそれ以下の大きさの微結晶における同様な測定及び生成された欠陥の検出を目指している。

参考文献

- 1) H. Nishimura, J. Lumin. 31, 32 (1984) 105.
- 2) M. Yanagihara, Y. Kondo, and H. Kanzaki, J. Phys. Soc. Jpn. 52 (1983) 4397