

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^+ の配置は変わ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 $\cdots$ AgCl 混晶 (AgBr $_{1-x}$ 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

深く思われる。

◎ 試料及び実験方法

試料は市販の最高純度 Ag Br, Ag Cl 粉末を真空乾燥したのち、秤量し混合して石英試料管に入れ、真空中で溶融させフィルターを通したのちハロゲンガス雰囲気中でブリッジマン法で単結晶化させたものを使用した。今回作成した試料は Ag Cl 混合率 x が 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 の 4 種類と比較のために 100 % Ag Br の試料も同一方法で作成した。発光スペクトルの観測方法は、連続励起光源としては高圧水銀燈発光線のうち $3350\text{\AA}$ 及び $3650\text{\AA}$ にピークを持つ部分をフィルターで選択して使用し、パルス光源としては N_2 レーザー ($3371\text{\AA}$) 及び N_2 レーザーポンプによる色素レーザー ($4450 \sim 4500\text{\AA}$) を使用した。測定温度は全て超流動状態の He 温度 (1.9 K) で測定した。

◎ 結 果

それぞれの混晶の発光スペクトルは水銀燈、色素レーザー及び N_2 レーザー励起の別なく (1) 間接自由励起子発光及びその side band 群, (2) $5000\text{\AA}$ 近辺にピークを持ち半値巾 $250\text{\AA} \sim 500\text{\AA}$ のガス型の発光帯の 2 つが観測された。

(2) は $x = 0.1, 0.2$ の混晶では主に不純物沃素に trap された励起子の発光で, $x=0.3$ では、それに STE の発光がかさなったものと考えられる。この発光帯の詳細はここでは省略する。

$x = 0.0 \sim 0.3$ についての (1) の発光線は図 1 にまとめられるように 2 つの系列から

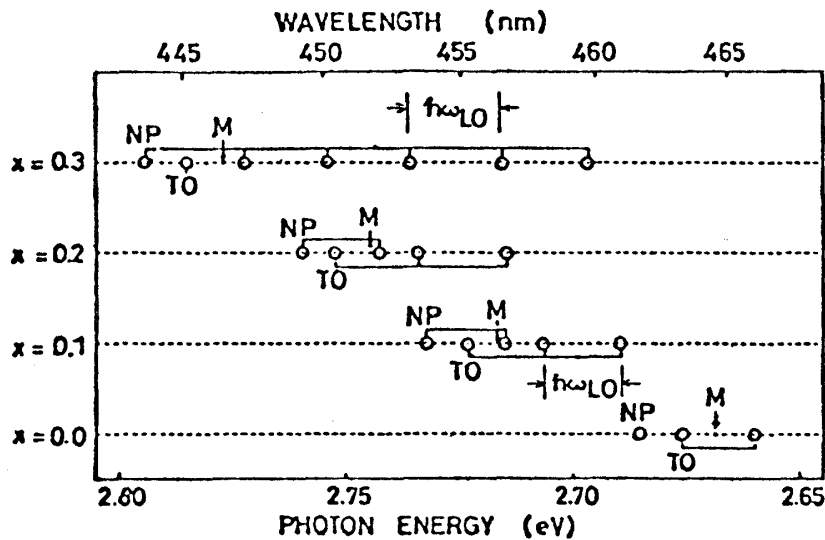


FIG.1

図 1.

なり、1つは純粋 Ag Br の自由励起子発光線と同じく運動量保存のために、TO (又は LA フォノン) を放出しそれ以外に LO との結合の強さに応じて複数個の LO を同時に放出して再結合すると考えられる系列で、他の 1 つは不純物を含んだ Ag Br 中にもみられるように、励起子が不純物に運動量を与え、なんら TO (又は LA) を出さずに単に複数個の LO を放出して再結合すると考えられる系列である。これらの系列 (TO 系列, NP 系列) の各 side band 間の間隔は図 1 において見られるように、 $\hbar\omega_{LO}$ ずつ離れている。この間隔から得られる $\hbar\omega_{LO}$ の値は B. Boots³⁾ らの混晶のラマン散乱により得られた値と非常によく符号した。図 2 には、 $\text{AgBr}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$ の各励起方法によるスペクトルを示したものである。水銀燈、色素レーザー励起の発光からは励起子と LO の結合定数は 0.1~0.2 と推定できるが N_2 レーザーによる発光線において最大強度の発光線を NP + LO と考えると結合定数は 3~4 となる。もしその程度に大きい結合定数を持つならば NP+2LO 等のより多数の LO を放出して発光する発光線の発光強度はもっと大きくならなければ

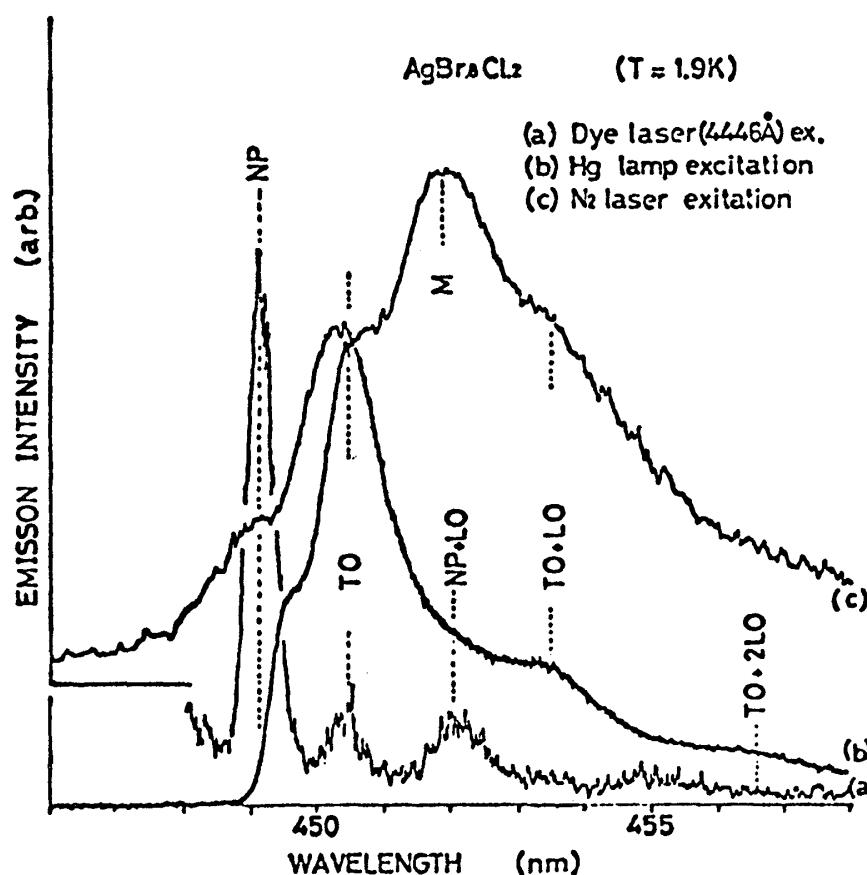


図 2.

ならない。よって N_2 laser 励起によって発光する発光線のうちで最大強度を示す発光線は、自由励起子発光の side band 以外のものであると考えられる。同様の現象は $x=0.1$, 0.3 にも見られ、特に $x=0.3$ では $NP+LO$ のピーク値と比較して分解能から考えても有意な差が存在している。それぞれの混晶における N_2 レーザー励起の最大強度の発光線を図 1 中で M として示してある。さてこの M 線の励起強度依存性及び寿命を測定したが $x=0.2$ の時 M の強度は励起強度の 1.4 乗に比例し寿命は 7 n sec となる。(他の side band では 1.02 乗に比例し、寿命は 10 n sec) 他の混晶でも同様なことが見られ、以上の考察により M は $NP+LO$ 以外の起源によるもので、 N_2 レーザーの高密度励起による励起子分子に起因する発光線と考えるのが妥当であろう。

参 考 文 献

- 1) Baba et al, Il Nouvo, **39B**, 609, (1977)
- 2) Kanzaki et al, Sol. State Commun. **9**, 999 (1971)
- 3) Bootz et al, Phy. Stat. Sol. (b) **66**, 169 (1974)

塩素原子を含む気体分子の内殻吸収スペクトル

二 宮 健

I. 序 塩素原子を含む気体分子の $Cl L_{2,3}$ 吸収スペクトル ($h\nu=200$ eV 付近に現われる) の測定は Hayes, Brown, Glushkin らによって行なわれたが、分解能、吸収断面積の絶対値あるいは各構造の帰属は未だ十分あきらかではない。また、塩素は比較的大きな原子であることから、 HCl と Cl_2 の $Cl L_{2,3}$ イオン化エネルギー付近、特に電離連続帯でのそれぞれの吸収スペクトルを比較することにより、分子中での $Cl 2p$ 殻からの励起電子に対する分子場の効果についての知見が得られることが期待されるが、 $L_{2,3}$ 領域から L_1 領域にかけての電離連続帯での $Cl L$ 吸収スペクトルの測定例はない。また、 $B Cl_3$ については、 B の K 吸収スペクトルから Cl_3 荷電子の形成する barrier の効果に関するより詳しい情報が得られると思われ、さらに、 B の K 吸収スペクトルと Cl の $L_{2,3}$ 吸収スペクトルがほぼ同じエネルギー領域に現われる可能性があることから、2つの原子の励起状態間の相互作用も観測されると期待できる。