

アルカリハライド結晶中の無輻射遷移過程

東北大 工, 教養^{*} 平井正光 脇田昭平^{*}

アルカリハライド結晶中のF中心は、イオン結晶中の典型的な点欠陥として、格子点に捕獲された電子の素過程に関して多くの情報を与えて来た。ここではF中心の励起状態からの無輻射遷移とそれに伴う発光効率減少について報告する。F中心の吸収帯、F帯は可視部に現れ、図1の矢印A→Bで

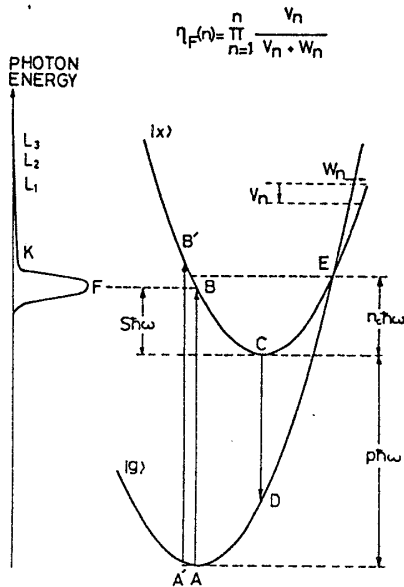


図 1

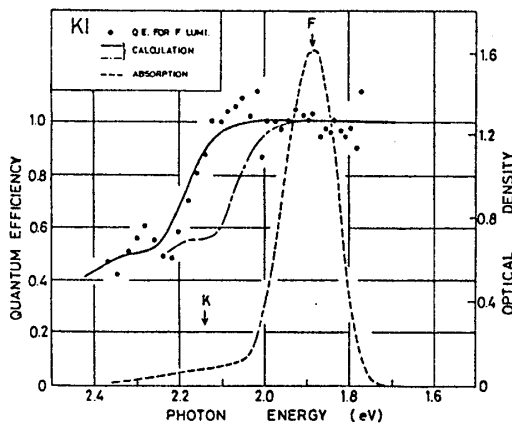


図 2

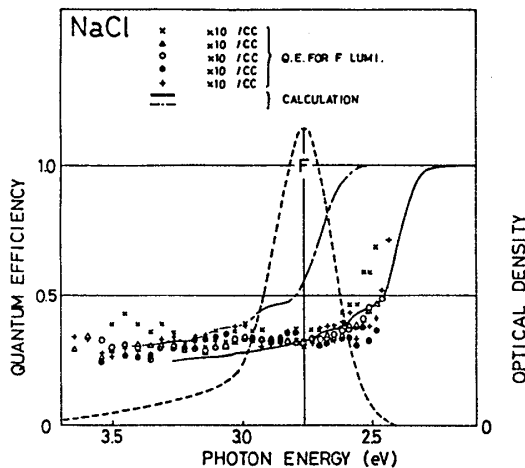


図 3

示すように水素原子様の $1s1g \rightarrow 2p1x$ の電子遷移に伴うものである。図1はF中心の周りのイオンの格子緩和の関数として、F中心のエネルギー状態を示す模式図である。励起状態の格子緩和B→Cの後、系は、C→Dの電子遷移で、一般に赤外部に発光(F発光)を出して基底状態に戻る。¹⁾しかし、20種類のアリカリハライド結晶にはこのF発光の必ずみられるものと、ほとんどみられないものとがある。この点に関して Stoneham等^{2,3)}と Leung等⁴⁾は共に次のように説明している。もし、励起の終状態、図中B又はB'が $1x$ と $1g$ の交点Eより高いと、 $1x$ の n 番目の振動準位から $1g$ の $(p+n)$ 番目への準位間遷移の確率がE点附近で大きくなり、無輻射的に系は $1x$ から $1g$ へ移り、C→DによるF発光効率 η_F は小さくなる。F発光のほとんどみられない NaI、

NaBr等の結晶ではこれが起っている。一方、励起の終状態がE点より低い結晶では準位間遷移の確率が小さく、B→Cを経て、C→Dで発光を伴い、系は $1g$ へ戻る。これは KBr、KCl 等のF発光効率のよい場合である。要するに後等によるとF発光効率の大小は、結晶によってB点がE点より上か下かで決まることになる。このB点とE点の位置は、F吸収帯のピーク値と半値幅から求めることができる。この場合、F中心の周りのイオンは振動数 ω の単振動をしていると仮定している。この理論によると $\hbar\omega$ を単位として、AB間、CD間のエネルギーはそれぞれ、

	P	S	n_c	$\hbar\omega_{\text{measured}}$
NaI	71 (71)	44 (44)	4 (4)	18 (18)
NaBr	92 (91)	55 (56)	6 (6)	16 (16)
NaCl	120 (134)	42 (55)	36 (28)	17 (14.5)
KI	180 (155)	54 (43)	74 (74)	8 (9.5)
KBr	177 (104)	51 (50)	79 (65)	9 (9.6)
KCl	155 (176)	36 (50)	99 (80)	12 (10.2)

表 I

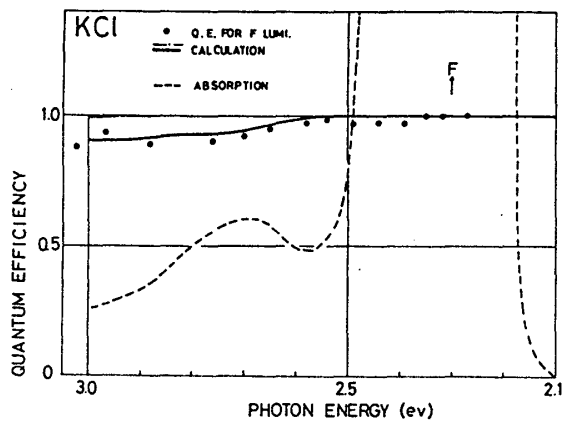


図 4

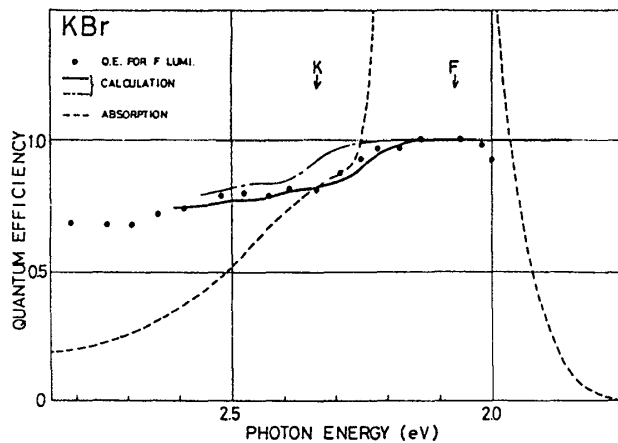


図 5

$E_{AB} = E_{AC} + E_{CB} = (P + S) \hbar\omega$, $E_{CD} = n_c \hbar\omega$ となられ、 $S = E_{CB}/\hbar\omega$ は Huang-Rhys 因子⁵⁾である。2,3 の例を表 1 に示す。NaI, NaBr では $S > n_c$ で B 点は E 点より上にあり、一方 KBr, KCl では $S < n_c$ になっていて、結晶によって η_F の大きさを区別出来る。一方 NaCl や KI は中間的な結晶で、 $S \approx n_c$ である。このような結晶では、例えば図 1 の A → B に相当する低いエネルギーで励起した場合は η_F が大きく、A' → B' のような高いエネルギーで励起した場合には η_F が小さく

なることが期待され、このような結晶では一種の結晶内で $|1x\rangle \rightarrow |1g\rangle$ の無輻射遷移過程の有無を確認することが出来る。この報告ではこの考えに沿って、KI と NaCl の η_F の励起波長依存性を調べたものである。

結晶を普通の方法で付加着色し、F 帯光を LHeT で測定した。図 2 に、KI での η_F を黒丸で示してある。図 1 の A → B 遷移に相当する F 帯附近 (1.87 eV) では η_F はほぼ一定であるが

2.1 eV より高エネルギーでは、A' → B' 遷移に相当

し、 η_F は減少している。KI では $S \approx n_c$ なので、F 帯の少し高エネルギー側での励起で、励起の終状態が E 点より高くなることが期待され、図 2 の結果はそれを裏付けているように思える。図 3 には、NaCl の場合で、F 帯附近での η_F は 0.3 とするに求められているので、我々の測定した F 帯での値を 0.3 に合わせてある。 η_F は F 帯の低エネルギー、2.6 eV 付近から低エネルギーにかけて少し大きくなっている。NaCl では $S > n_c$ なので、F 帯 (2.75 eV) の光では E 点より上に励起するので η_F は小さく、2.6 eV 付近で、励起の終状態がやっと E 点と同程度になっていることがわかる。

$|1x\rangle$ 状態の底 C 点から数えて、 n 番目の振動準位から、 $|1g\rangle$ の $(n+p)$ 番目の振動準位への遷移確率を W_n 、 $|1x\rangle$ の n 番目から、 $|1x\rangle$ の $(n-1)$ 番目への準位内遷移の確率を V_n とすると、 n 番目へ励起された後 C 点 ($n=1$) へ準位内遷移で落ちて来る確率は、F 帯光効率 η_F に相当し、

$$\eta_F(n) = \prod_{i=1}^n \frac{V_i}{V_i + W_i} \quad \text{と表えられる。ここで } V_n = n \times \Delta W, \quad W_n = W_0 \times e^{-S} \times S^n \frac{n!}{(n+p)!} \left[\sum_{r=0}^n \frac{(-1)^r}{r!} \times \right.$$

$\left. \frac{(n+p)!}{(n-r)!(r+p)!} S^r \right]^2$ である。 $W_0 = 10^{13}$, $\Delta W = 3.85 \times 10^{10}$ とし、KI で表 I の P , S と $\hbar\omega = 8 \text{ meV}$ を用いて η_F を計算すると鎖線の様になって、黒丸と合わない。しかし、 $\hbar\omega = 9.5 \text{ meV}$ として P , S を計算すると $P = 155$, $S = 43$ となり、これを用いて計算すると η_F は実線で示すように実験値をよく再現する。この 9.5 meV は F 吸収帯の型から求めた 8 meV⁶⁾ と、F 中心の Raman 散乱から求めた 12 meV⁷⁾ の中間の値で、不適当な値とは思われない。NaCl の場合の $\hbar\omega$, P , S として表 I の () 内の値を用いると図 3 に実線で示すように、 η_F の計算値は、黒丸の実験値と合わせられる。KCl, KBr の場合に F 帯

の高エネルギー側で励起した場合、無輻射遷移の影響が多少出て来て、図4, 5に黒丸で示すように τ_F は小さくなり、これらも τ_F の計算値(実線)で説明出来る。Leung 等⁴⁾ の用いた ω , p , S の値を表Iで() のない数値を掲げてある。これらの値を用いて求めた τ_F の計算値を図2 ~ 5で鎖線を示してあるが、これらは実験値(黒丸)と合わない。

以上、KI, NaCl, KCl, KBr では、図1のE点より高エネルギーと思われる励起準位へF中心を励起すると、E点付近で無輻射遷移の確率 ω が大きくなり、 τ_F は小さくなると考えてよいであろう。上に述べた無輻射遷移過程を更に確かめるため次のような実験が考えられる。A→Bの遷移に相当するエネルギーの光でF帯の高さをモニターし乍ら、A→Bの遷移を起こさせる強力なレーザー光を結晶に照射する。1g>状態にあるF中心はほとんどBへ励起されるので、F帯の高さは瞬間的に減少する。ついでF中心はC点へ緩和し、ここでの寿命 τ_F を反映して、C→Dにより1g>にもどる。従ってF帯の高さは τ_F の時定数で回復する。一方A'→B'の遷移に相当するエネルギーのレーザー光で励起すると、一部はE点付近で、1x>→1g> の無輻射遷移がおこる。振動準位間の $n \rightarrow (n-1)$ の遷移は、 10^{-13} 秒程度と速いので、 $(n+p) \cong 100$ としても 10^{-11} 秒程度でF中心はA点へ戻ってしまう。したがって、この時のF帯の高さの回復は 10^{-11} 秒程度であることが予想される。換言すれば、無輻射遷移があるなら、F帯附近と、F帯より高エネルギー側でF中心を強力励起した場合、F帯の高さの回復には差が予想される。この実験については現在行っている途中である。

References

- 1) W.B. Fowler: Physics of Color Centers. Academic Press, 1968.
- 2) R.H. Bartram and A.M. Stoneham: Solid State Commun. 17 (1975) 1593.
- 3) A.M. Stoneham and R.H. Bartram: Solid State Electronics 21 (1978) 1325.
- 4) C.H. Leung and K.S. Song: Solid State Commun. 33 (1980) 907.
- 5) K. Huang and A. Rhys: Proc. Roy. Soc. A204 (1950) 406.
- 6) R.K. Dawson and D. Pooley: Phys. Stat. Sol. 35 (1969) 95.
- 7) D.S. Fan and F. Lüty: Proceedings of the 3rd International Conference on Light Scattering in Solids, Brazil, 25-30 July 1975, P539-549.