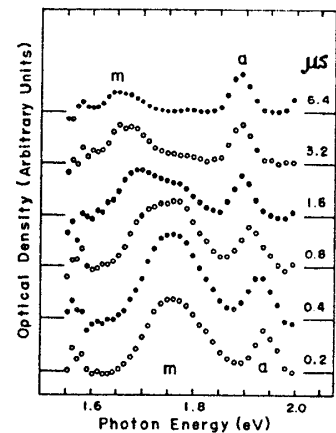


絶縁体の光励起状態の緩和では強い電子格子相互作用を反映した現象がいろいろ観測されている。ここではよく調べられている物質として固体希ガスと単純なイオン結晶を対象として緩和過程において最近観測された現象を報告する。(1)は固体希ガスの自己束縛励起子が空孔をひきよせて泡をつくる過程、(2)はイオン結晶でバンドギャップの数倍にまで励起された電子が二次的に励起子をつくり出し自己束縛励起子となって緩和し発光する過程、(3)はイオン結晶を光励起すると結晶の表面から中性の原子や分子が真空中に蒸発する過程、それぞれ対象としている。

(1) 固体ネオンにみられる「自己束縛励起子の泡」(STE bubble)の形成と転換^{1), 2)}

固体希ガス(Ar, Kr, Xe)の緩和励起子は固体と気体の発光スペクトルの類似性から二原子分子の励起状態と考えられている。固体Neでは様子が異なり分子励起状態(m-STE)の他に孤立原子に似た励起状態(a-STE)からの発光が見られる。³⁾ 固体Neのパルス電子線励起下での過渡光吸収の実験ではm-STEの $^3\Sigma_u \rightarrow ^3\Pi_g$ 遷移による吸収帯の他にa-STEの $2p^5 3s \rightarrow 2p^5 3p$ 遷移による吸収帯が観測されSTEについての上記の同定が立証された。⁴⁾ これらの吸収帯を時間分解スペクトルで調べてみると才1図のようにパルス励起後の時間とともに低エネルギーにシフトしてゆく。このシフトは固体・液体・気体でのスペクトルの比較からSTEの周囲からNe原子が遠ざかってゆく過程によるものと推測される。この過程の進行速度は温度に敏感で17Kから23Kの間で約1000倍も変化する。この現象は「STEが熱平衡空孔をつかまえてSTEの泡をつくらせて緩和する」モデルで定量的に説明できる。さらにSTEが高い励起状態を経てつくられる過程をいさるためにa-STEをレーザー照射により励起3p状態にあげその後の緩和を追跡した。泡になる前のa-STEは3p状態を経て泡になる前のm-STEに、また十分に泡に成長したa-STEは同じ経路でm-STEの泡に転換しさらに成長する。前者の場合は同じ泡の内部で原子型から分子型への転換がおこっているようである。またこの転換と同時に3p $\rightarrow$ 3sの発光スペクトルが観測され、高い励起状態からの緩和では転換と発光の2チャンネルの競合がおこっていることが分る。

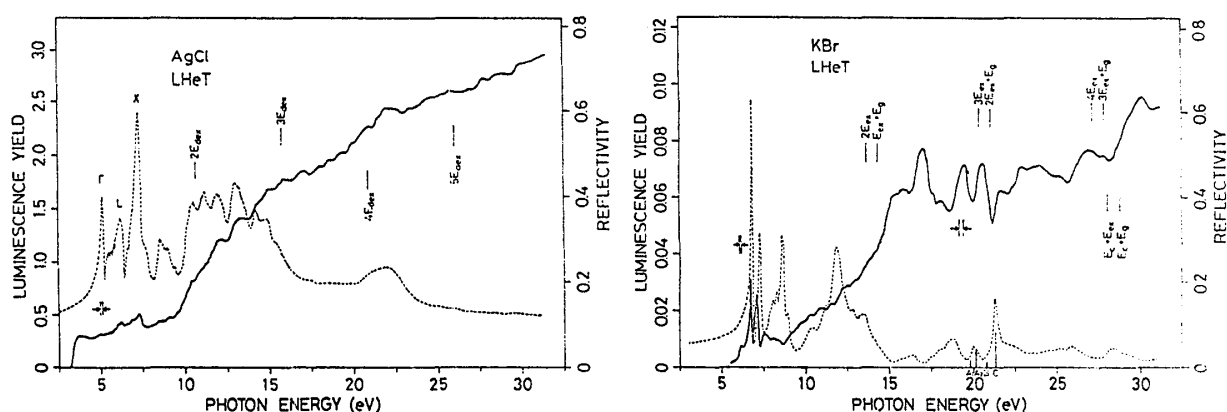


(才1図) パルス電子線照射後のa-STE及びm-STEによる過渡光吸収スペクトルの励起後の時間変化(試料温度は22.0K)。

(2) イオン結晶の高エネルギー光励起状態からの緩和過程⁵⁾

SORを用いる高エネルギー分光の発展により内殻電子の励起をふくむ固体の高エネルギー光励起状態の知見が得られるようになったが励起状態の緩和する機構については研究がはじまったばかりの現状である。才2図は物性研SOR-RING(物性専用0.4 GeV電子ストリーミング)を光源として得られたイオン結晶の固有発光効率の励起光エネルギー依存性スペクトルを示す。AgClも

KBrを液体ヘリウム温度では自己束縛励起子(STE)の放射減衰が発光を支配する。アルカリハライドについては Danasburg⁶⁾ や DESY⁷⁾ で同様の研究が行われたが発光の量子効率の絶対値を測ったのはこの実験が最初である。量子効率の値が得られたので緩和の機構について次のように定量的な議論ができる。AgClでは吸収端(3.2 eV, 間接遷移励起子吸収)直上で発光効率率は約0.4になる。この波長域ではSTEによる放射緩和と光伝導電子がトラップされる非放射緩和(伝導電子の生成効率は約0.6)の両者が緩和過程を支配する。AgClの特徴は発光効率の大きいことと 13 eV, 19 eV 附近で効率がそれぞれ 1.0, 2.0 を超え 高エネルギー励起電子による多重励起子生成がおこることとを示唆する。この領域では伝導電子生成効率のデータはないが STE発光による緩和が支配的であると推論できる。AgClと対照的に KBrでは吸収端(約7 eV, 直接励起子吸収)直上での発光効率は精算0.02程度で著しく小さいのが特徴である。この領域での非放射緩和の機構はまだよく分っていない。高エネルギー領域(20 eV附近のスペクトル構造はKの3p 内殻励起子遷移による)ではAgClと同様に「多重励起子生成」がおこり発光効率は0.08程度にまで増大する。この領域では外部光電子の放出が支配的な非放射過程であるといわれているが定量的には不明な点がある。アルカリハライドでの緩和機構としてはこのほかに Frankel 型欠陥対の生成やフォノン放出などの非放射過程が予想される。



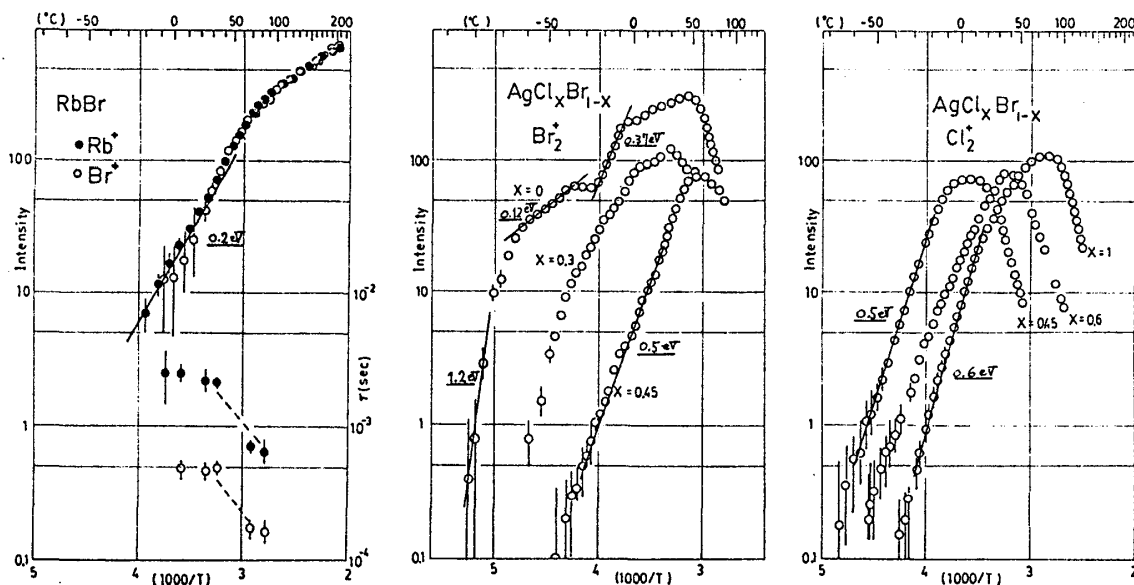
(オ2図) 液体ヘリウム温度でのイオン結晶の固有発光量子効率(実線)と反射率(破線)スペクトル。

(3) イオン結晶の光励起による表面からの原子や分子の放出⁸⁾

イオン結晶を電子線や光で励起すると中性またはイオン状の原子や分子が表面から放出される現象は以前から知られているが とくに最近「電子線励起による放出(Electron Stimulated Desorption)」について新しい機構が提唱されたのを契機として高エネルギー光励起による光励起放出(Photon Stimulated Desorption)の研究が盛んになった。¹⁰⁾ オ3図はアルカリハライドや銀ハライドを固有吸収端のすその光で照射したとき原子や分子が表面から放出される速度の温度依存性を示す。このような低エネルギー光励起ではほぼ熱エネルギーに近い運動エネルギーをもつ中性の原子や分子が放出され それを検出するため更にイオン化して質量分析器で測定する。表面からの放出種は物質に依存し アルカリハライドではアルカリ及びハロゲンの原子、銀ハライドではハロゲン分子であると推論できる。

励起光の吸収距離(吸収係数の逆数)が放出に関与する励起状態の表面への拡散距離に比べて大きいという実験条件を考えると 放出効率は拡散距離 λ の λ^2 に比例すると結論される。

ここで D は励起状態の拡散係数, τ は励起状態の寿命をあらわす。オ3図の実験では D の温度変化に比べて τ の温度変化は遙かに小さいので 放出速度の温度変化はほぼ $D^{1/2}$ に比例していると考えてよい。また拡散する励起状態としては光励起でつくられた正孔が支配的とみてよい。したがって図の温度変化は正孔の易動度の温度変化と反映していると推測される。RbBr の活性化エネルギー 0.2 eV は KBr 中の自己束縛正孔 (V_K 中心) の拡散に対する実験値 0.41 eV のほぼ $1/2$ に近く, 上記の推論を支持している。AgBr の 0.12 eV, 0.37 eV の値も丁度同じ温度領域での正孔のドリフト易動度の活性化エネルギー 0.20 ~ 0.28 eV, 0.71 eV の値の $1/2$ に近い。また $AgCl_xBr_{1-x}$ の一連の混晶のデータは $x = 0.3 \sim 0.4$ の成分でドリフト易動度の活性化エネルギーを支配するトラップの性質が変化することを示唆している。



(オ3図) イオン結晶の光励起による原子 (RbBr の Rb, Br) 又は分子 ($AgCl_xBr_{1-x}$ の Br_2 , Cl_2) の表面からの放出速度の温度依存性。

文献

- 1) T. Suemoto and H. Kanzaki : J. Phys. Soc. Jpn. **49** (1980) 1039.
- 2) T. Suemoto and H. Kanzaki : J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981) 3664.
- 3) I. Ya. Fugol' : Adv. Phys. **27** (1978) 1.
- 4) T. Suemoto and H. Kanzaki : J. Phys. Soc. Jpn. **46** (1979) 1554.
- 5) Y. Yanagihara : Dr. Thesis, Univ. of Tokyo (1982).
- 6) J. H. Beaumont et al : J. Phys. C Solid State Phys **9** (1976) 2961.
- 7) U. Hahn : Diplomarbeit, Univ. Hamburg (1974).
- 8) H. Kanzaki and T. Mori : unpublished.
- 9) M. L. Knotek and P. J. Feibelman : Phys. Rev. Lett. **40** (1978) 964.
- 10) M. L. Knotek et al : Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 300.
- J. F. van der Veen et al : Solid State Comm. **36** (1980) 99.