

§1 序論

固体内につくられた励起子が消滅する過程として、いくつかの過程が知られている。不純物が存在する場合や強励起によって励起子分子を作るような場合を除けば、発光をもともなう消滅過程として、自由励起子状態から発光によって直接に基底状態へ遷移する過程と、励起子が格子との結合によって緩和した局在状態(自己束縛励起子 STE)に達したあと、発光によって基底状態に遷移する過程とが知られている。これらの発光はルミネッセンスとして観測される。後者の過程によるルミネッセンスはストークスシフトが大きい。多くの結晶に於ては、観測されるルミネッセンスはどちらか一方であるが、両者が同時に観測される場合もある。代表的な例は、アルカリ・アイオダイドであり、Kusmannらによって最初に観測された。¹⁾ 励起子によるこの二種類のルミネッセンスが同時に観測される結晶に於ては、励起状態としてエネルギーが低いのはSTE状態であり、自由励起子の最低エネルギー状態は準安定状態と考えられている。²⁾ 自由励起子状態とSTE状態の間にはポテンシャルバリアが存在し、ルミネッセンスの温度変化からわかる。

我々はSTEのルミネッセンスだけが観測されている結晶に対して、レーザ光を用いて、励起を強くすると、自由励起子状態からのルミネッセンスが観測されるかを調べ、励起子の格子緩和に関する情報が得られるかどうかをさぐる目的で、 CdI_2 単結晶および、 CdBr_2 も少量添加した CdI_2 単結晶について、ルミネッセンスを測定した。対象を CdI_2 にしたのは、アルゴンイオンレーザの3511 Å線が、丁度、 CdI_2 の励起子吸収帯に重なるからである。

§2 CdI_2 のルミネッセンス³⁾

CdI_2 単結晶の吸収は3.48 eV付近で始まり、 CdBr_2 , CdCl_2 と違って、吸収係数が小さく間接型吸収である。すなわち、吸収端の近くの光吸収は運動量保存のためにフォノンの放出あるいは吸収をもともなう、間接型励起子状態への遷移に対応している。吸収スペクトルから3種類のフォノンの存在がわかっていて、⁴⁾ Fig. 1に

は、温度2 Kに於ける3511 Å (3.53 eV) レーザ線によって励起したときのルミネッセンスのスペクトルが示してある。

(b)図は3.45-3.50 eVの領域を拡大し、縦軸も 10^4 倍拡大したものである。

oooo線は吸収スペクトルである。(わかり易くするため $\sqrt{K}$ を書いてある)。(a)図の3.1~3.2 eV付近の鋭い構造を持つ発光帯はPb不純物によるもので、2.2, 2.45, 3.2 eVの発光はSTEルミネッセンスとされている。⁵⁾ 我々が始めて観測できたのは、

(b)図の3本の発光線である。

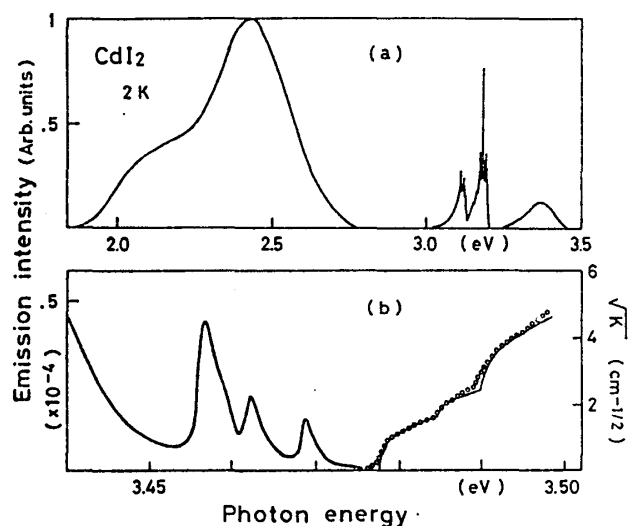


Fig. 1 ルミネッセンスおよび吸収スペクトル

Fig. 1(b)に於て、吸収スペクトルの構造は3種類のフォノンの放出をともなう光吸収を表わしている。3本の発光線は、丁度、自由励起子が、吸収に関与したフォノンと同じ3種類のフォノン放出をともなう消滅するところの位置に一致している。(詳細に解析すると発光線は4本に分解される。) (a)図と(b)図の縦、横軸のスケールから自由励起子のルミネッセンスのyieldはSTEのものが比べて 10^6 程度小さい。従って自由状態からSTE状態へのポテンシャルバリアは極めて小さいと考えられる。温度変化も測っても、強度比は1.8~4.2Kの範囲では変化しない。(それ以上の温度は、レーザ光による加熱のため測定困難である)

§3. CdI₂-CdBr₂ 混晶

ルミネッセンス⁶⁾

CdBr₂の吸収端は4.8 eV近くにある、吸収は直接型である。CdI₂にCdBr₂を混入すると、吸収端は高エネルギー側にシフトする。Fig. 2は温度1.8 Kで測定した吸収端近くのルミネッセンスのスペクトルを示したものである。実線は吸収スペクトルを表わしている。吸収スペクトルの構造はCdBr₂が3%になるとほぼ消滅している。これは混晶化によってポテンシャルの周期性が失われ、間接型励起子状態への遷移が許容化されることに対応している。

左上のスペクトルはCdI₂のもので、Fig. 1(b)と同じものであるが、MCと特に記したのは、運動量保存のためのフォノン放出をともなう発光を意味し、横棒の長さはフォノンのエネルギーの大きさを示すために引いたものである。各図に記入してある $\times 10^4$, $\times 10^2$ などは、高さをSTEルミネッセンスの高さと比べるための数字であって、それぞれ 10^{-4} , 10^{-2} だけ弱いことを示している。スペクトルの変化をみると、MC線は3%まで充分に生き残っていて、それに14 meVの間かくで並んだ線の組が重なっている。14 meV間かくの組は、その位置から、ゼロ・フォノン線とそれの多重フォノン線と考えられる。混晶によってポテンシャルの周期性が失われたために、間接励起子状態から基底状態への光遷移が許容化されることに対応している。

Fig. 2で最も注目されることは、強度の変化である。自由励起子のルミネッセンスは、混晶化によって急激に強くなっている。これは混晶化によって許容遷移に移行するからではない。MC線も急激に強くなっている。温度を変えると強度は変化するが、スペクトルの形は変化しない。このことは、どの線も自由励起子のルミネッセンスであることと同時、強度が、励起子の寿命によって支配されていることを示している。

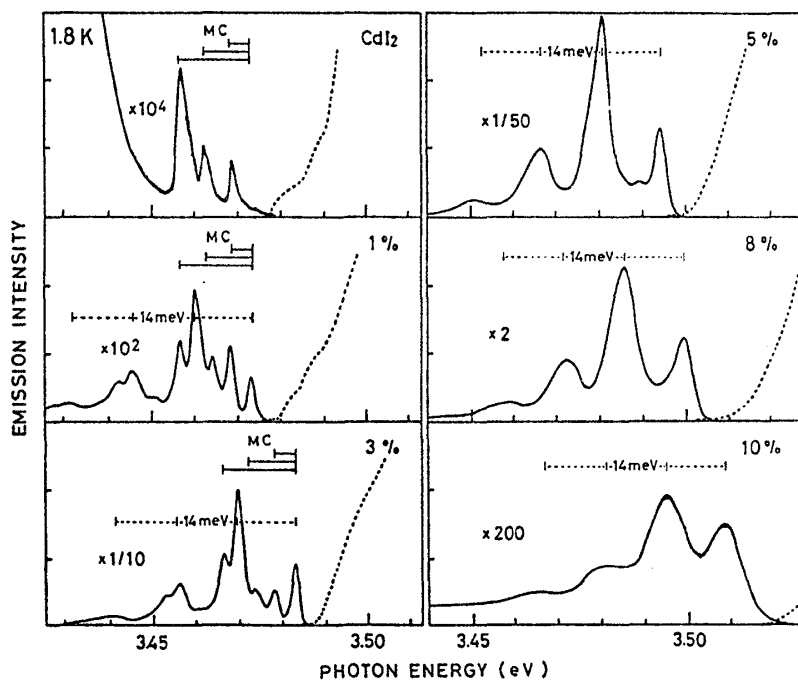


Fig. 2 CdI₂-CdBr₂ 混晶の吸収端発光スペクトル

温度を変えると、自由励起子によるルミネッセンス（吸収端発光）スペクトルの形は変わらないが、強度が変化する。その強度の温度変化は Fig. 3 に示してある。ただし、1.8 K で規格化してある。CaI₂ のデータは記入していないが、すでに述べた様に、すくなくとも 4.2 K 以下では変化が認められない。図のなかの曲線は

$$I = \frac{1}{a \cdot \exp(-\Delta E_1/kT) + b \cdot \exp(-\Delta E_2/kT) + c}$$

も使って書いたものであり、実験値とよく一致している。上式は、ルミネッセンス強度が励起子の寿命で決められていて、その寿命を支配する過程として、ポテンシャルバリアを越えてゆく 2 つの緩和過程と、温度によらない緩和過程とがあることを示している。パラメータ c の値は、CaBr₂ 濃度が 5% をこえると急激に大きくなる。ポテンシャルの高さを表わすパラメータ ΔE_1 , ΔE_2 の値を図にしたのが Fig. 4 である。 $a \cdot \exp(-\Delta E_1/kT)$ と $b \cdot \exp(-\Delta E_2/kT)$ の値の比も CaBr₂ 濃度に対して求めて、2% 以上の場合から外挿すると、1% の場合には前者が無視できる、すなわち、バリアは ΔE_2 である。従って、低濃度で、CaBr₂ 濃度を増加させるとルミネッセンスが急激に大きくなるのは、ポテンシャルバリアが成長して自由励起子の寿命を延ばすためである。

混晶化によって自由励起子の寿命が延びるという結論は非常に重要であり、これがどこだけ一般性を持つかについては現在の所、わからない。また、= 種類熱的緩和過程についても、現在では、これ以上のことはわからない。今後の研究課題である。

文献

- 1) L. L. Kuusmann, P. Kh. Liblik, Ch. B. Lushchik; JETP Lett. 21 (1975) 72.
- 2) Y. Toyozawa; Proc. Vacuum Ultraviolet Radiation Physics Hamburg 1974, p. 317
- 3) T. Hayashi, T. Ohata, S. Koshino; Solid State Commun. 38 (1981) 845
- 4) Y. Takemura, T. Komatsu, Y. Kaifu; Phys. Status Solidi (b) 72 (1975) K87
- 5) H. Matsumoto, H. Nakagawa; J. Lumin. 18/19 (1979) 19.
- 6) T. Hayashi, T. Ohata, S. Koshino; J. Phys. Soc. Japn. 50 (1981) 2649.

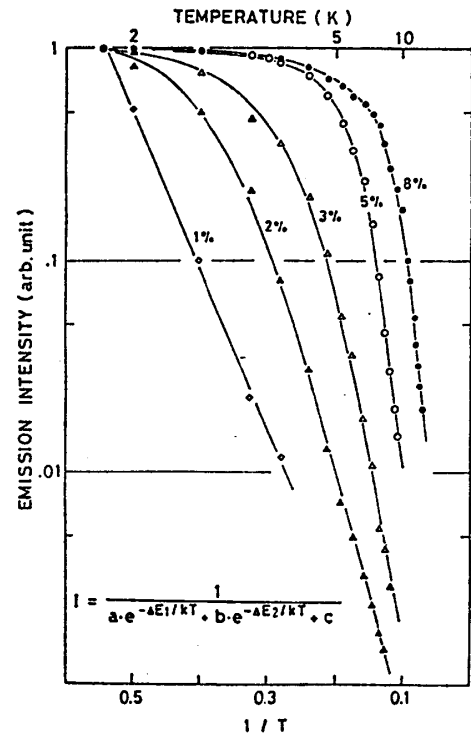


Fig. 3 吸収端発光強度の温度変化

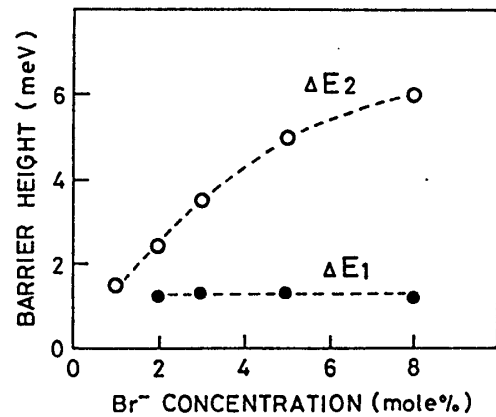


Fig. 4 ΔE_1 , ΔE_2 の濃度変化