

解説

イオン結晶における X 線励起固有発光機構

近藤泰洋

東北大学工学部

**On the mechanism of X-ray induced intrinsic luminescence
in ionic crystals**

Yasuhiro Kondo

Faculty of Engineering, TOHOKU University

Relaxation of X-ray induced electron-hole pairs in alkali halides is discussed with reference to the intrinsic luminescence and the defect formation. The spectral features of the luminescence excitation spectra near the K-absorption edge in ionic crystals are explained in terms of nonuniform distribution of the recombination centers and X-ray fluorescence. So far no clear evidences of the multiple ionization of halogen ions due to Auger transition have been observed in the luminescence excitation spectra.

1. 序論

固体に光や放射光を照射すると蛍光や燐光がみられることはよく知られている。その発光機構は物質やその状態によって異なり、例えば温度、圧力、不純物濃度、励起波長などにより、同じ物質でも様々な発光スペクトルを示す。

逆に考えれば、発光スペクトルを探ることにより、物質内に於ける電子状態やエネルギー緩和に関する情報が得られることになる。これまでの研究では固有吸収端の励起子帯や価電子帯から伝導帯へバンドギャップ程度の光による励起が主である。SR光源がかなり手軽に利用できるようになって、X線などの高エネルギーの光で励起した場合

の緩和に興味を持たれるようになってきた。X線による損傷や誘起反応への応用が考えられるからである。X線やVUV光を照射した場合、可視やUV光励起の場合と比較して入射光子のエネルギーが高いので、価電子から励起された電子は大きな運動エネルギーを持った状態にたたき上げられ、二次電子を次々に作って緩和する。一方、内殻からたたき上げられた電子は余り大きな運動エネルギーは持てないが、内殻に作られた正孔がオージェ効果により緩和する時に正孔の増殖が起きる。この様に入射光子1個に対し複数個の電子-正孔対が生成されることが高エネルギー光子による励起の特徴であろう。特に内殻に作られた正孔が

オージェ過程により緩和した場合、1個又は数個のイオン上の狭い空間内に局在した正孔の集団が形作られ、多重イオン化や局所的な高密度励起など高エネルギー励起特有の緩和をする可能性がある。固有発光を観測することにより、この緩和過程を探ることが出来るが、他の緩和の分岐としての無輻射緩和過程や光誘起構造変化、さらには不純物へのエネルギー伝達などいろいろな緩和過程を同時に調べることが必要であろう。X線励起による発光の応用としては蛍光体がよく知られているが、発光励起スペクトルからEXAFSを求める試みも報告されている。又、X線誘起化学反応など、強い単色X線の利用が今後広がると思われ、X線励起後の緩和過程は興味深い問題といえる。

ここでは筆者がこれまで調べてきたVUVからX線領域におけるアルカリハライドの固有発光過程について紹介し、他の緩和の分岐の例としてX線による欠陥生成についても紹介する。いろいろな物質の光物性については文献(1)を参照されたい。

2. アルカリハライドの固有発光

最初にアルカリハライドを固有吸収端領域で励起した場合にどのような発光が見られるかを簡単にまとめておこう。イオン結晶では入射光子によって励起子が直接作られるか、又は自由電子-正孔が作られた後再び結合して励起子を形成する。この励起子が再結合発光を放出する。アルカリハライドの特徴の一つは作られた励起子が自由に結晶中を走り回る時間が短く、すぐに自分自身の作り出す結晶歪に捕らえられ、大部分の励起子は所謂自己束縛励起子 (Self Trapped Exciton, 以後、STEと略す) に緩和してしまうことである²⁾。自己束縛の際の緩和エネルギーは大きく、Fig. 1に示すようにSTE発光スペクトルは大きなストークスシフトと幅の広いガウス形で特徴づけられる。

STE発光帯は多くの場合2成分からなるが、1軸性に近い対称性を持つことから、それぞれ π 及び σ 発光と名付けられている。帯間励起領域より

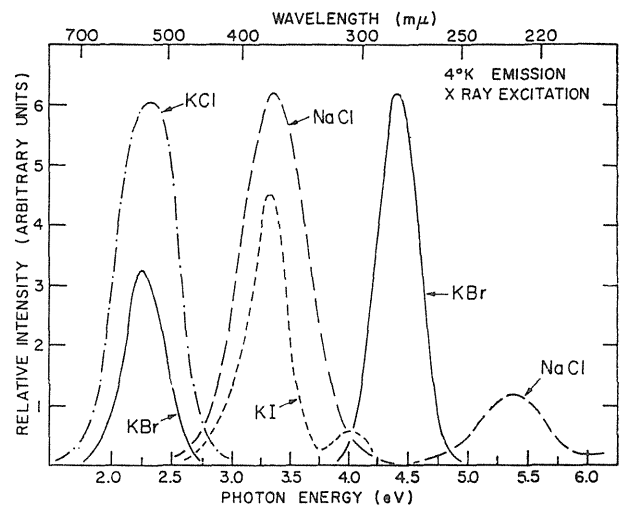


Fig.1. Emission spectra under x-ray excitation at 4K. <Ref. 2>

高エネルギーの光で励起した場合、此の π 及び σ 発光の比率はほぼ一定である。帯間より高いエネルギーの光でアルカリハライドを励起すると伝導帯に上げられた自由電子と価電子帯に残された正孔が出来ることが、正孔はすぐに自己束縛されて自己束縛正孔 (Self Trapped Hole, STH) となる。此のSTHが自由電子を捕獲するとSTEになる²⁾。結晶中に不純物が存在する場合、電子、正孔、励起子が不純物に捕らえられたり、励起子からのエネルギー伝達により不純物が励起状態に上げられて不純物発光が観測される。この発光は励起子がどの程度自由に動き回れるか、不純物に捕らえられる確率と自己束縛される確率の大小など様々な要因に左右される。

3. VUV励起に於ける発光過程

では、このような過程は、入射エネルギーが高くなっても、同じ様に起きると考えていいのだろうか。生成される電子や正孔がどのエネルギー帯に属するかによって緩和過程が異なり、最終過程であるSTEの生成効率に影響を及ぼさないであろうか。この様な疑問から Beaumont³⁾ らはNaCl, NaBr, RbBrについて、柳原⁴⁾ はKCl, KBr, NaCl, NaBr, AgCl, AgBrについてSTE発光

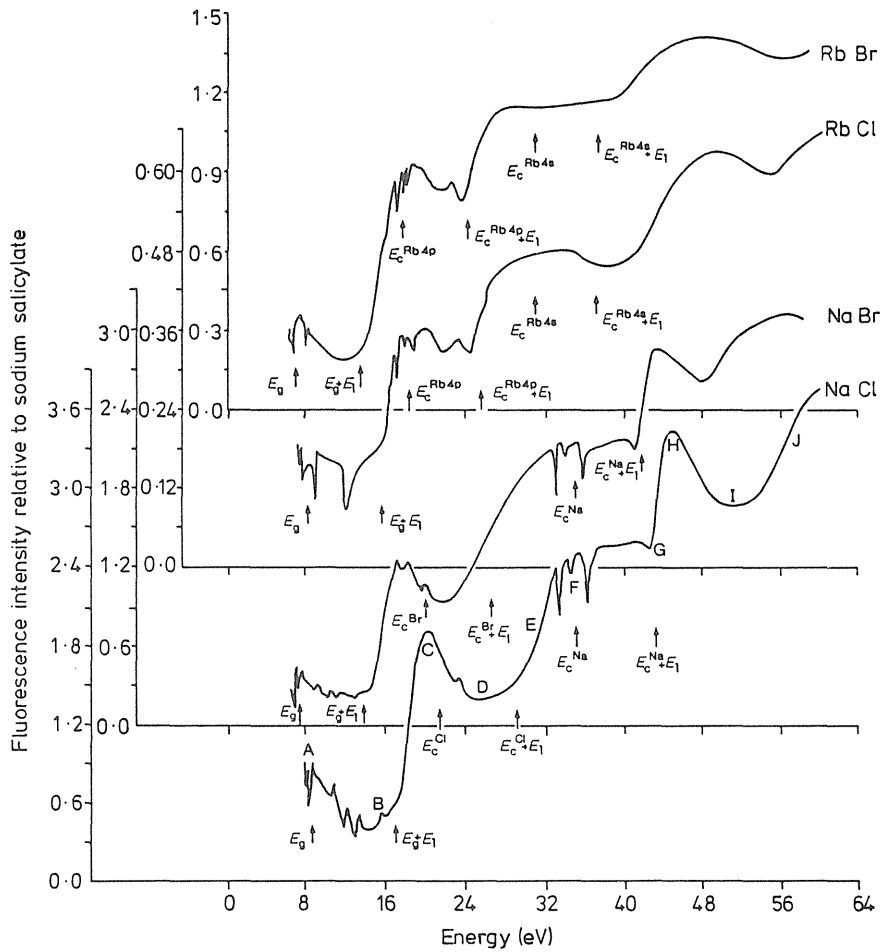


Fig.2. Intrinsic luminescence excitation spectra of NaCl, NaBr, RbCl and RbBr at LHeT. <Ref. 3>

の効率が励起エネルギーにどの様に依存するかを VUV 領域で調べた。

吸収端より高エネルギーで励起した場合の発光励起スペクトルの例を Fig. 2 と Fig. 3 に示す。この励起スペクトルから発光効率が励起エネルギーと共に階段状に増加していることが分かる。STHが伝導帯の底に緩和した電子を捕らえてSTEを形成すると考えると、発光効率の増加は電子、正孔対の数の増加を意味する。即ち、入射光子1個に対して生成される電子-正孔対の数が一定のエネルギー毎に階段状に増えることを示している。また図で示されているように、このエネルギー間隔は丁度励起子生成エネルギーと等しい。これらの事から、光子によって作られた電子は、励起子を作ることによってエネルギーを失い、伝導帯の底まで緩和することがわかる。更に

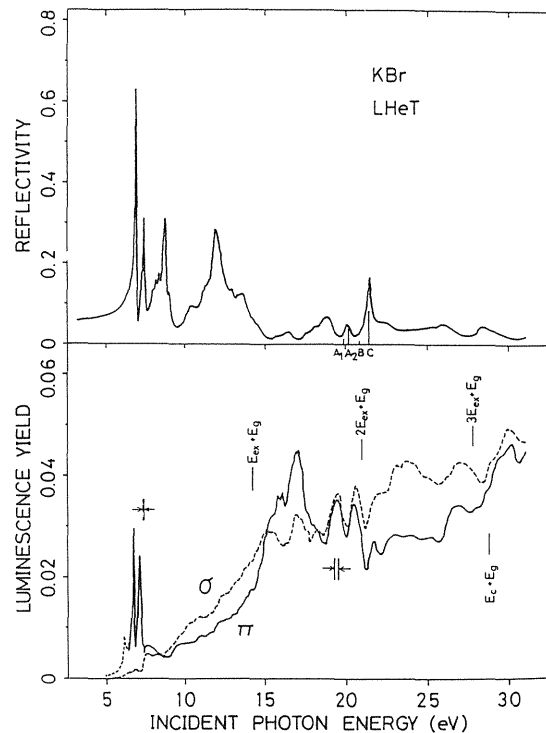


Fig.3. Yield Spectra for π - and σ -luminescence (lower) and reflectivity (upper) spectra in KBr at LHeT. <Ref. 4>

励起スペクトルの細かい構造と反射スペクトルに見られる構造との間に相補的な関係がみられる。しかし Fig. 3 に示した結果 (Yanagihara et al.⁴⁾) は反射補正を行ってあり、励起スペクトルに見られる山と谷が出来る原因は反射ロスではなく表面近傍での励起子の無輻射失活が関与していると思われる。

4. Soft X-ray 領域に於ける固有発光励起スペクトル

柳原らはアルカリハライドの VUV 領域に於ける固有発光励起スペクトルの測定を更に高エネルギー領域にまで伸ばすことを続けていたが NaBr を Na の K 吸収を含む領域で励起 (100~1200eV), どのような固有発光がみられるか, また励起スペクトルにはどのような構造がみられるかを調べた⁵⁾。その結果では, 両結晶で観測される固有発光スペクトルは Na の K 殻の上下で変化しないこと, 発光励起スペクトルには吸収スペクトルの構造がみられないことがあきらかとなった。Na では X 線蛍光効率が著しく低く無視できる。また反射率も低く, 吸収係数も VUV 領域に比べて小さく表面の効果が無視できることを考えると, この領域では励起子や二次電子正孔生成により入射光子エネルギーにほぼ比例した数の電子-正孔対が生成され, 新たな緩和過程はないと思われる。

更にエネルギーの高い領域では, 結晶を構成しているイオンの深い内殻電子が光子により励起される。この場合, 低エネルギーで観測されたような非弾性散乱による電子-正孔対生成の増加がみられるかどうか, X 線蛍光放出による発光量子効率の低下が見られるか, オージェ効果による正孔の増倍化が発光効率にどのような影響を及ぼすかが興味ある点である。単色 X 線によるイオン結晶の可視光発光の励起スペクトルを, シンクロトロン放射光を用いて観測したのは Bianconi らが初めてであろう。かれらは CaF₂ の固有発光励起スペ

クトルを Ca の K 吸収端から高エネルギー側, 4.0~4.15keV 迄の領域で測定した⁶⁾。結果を Fig. 4 に示す。励起スペクトルの特徴をまとめると, 入射光のエネルギーに比例して固有発光の効率が增加すること, K 吸収に使われたエネルギーの内一部は X 線蛍光に変換されて発光効率の減少となるため, 励起スペクトルには丁度吸収スペクトルと相補的な構造が現れるということの 2 点である。Krause によれば Ca 原子の K α 蛍光効率は 16% と推定され¹⁷⁾ 厚い試料では内部で発生した X 線の半分 (8%) が試料外部に放出されると考えると Fig. 4 に示した結果を説明することが出来る。Bianconi らはこの相補性を利用して, 固有発光励起スペクトルから K 吸収スペクトルや EXAFS を求めることを提案している。その後, いくつかの

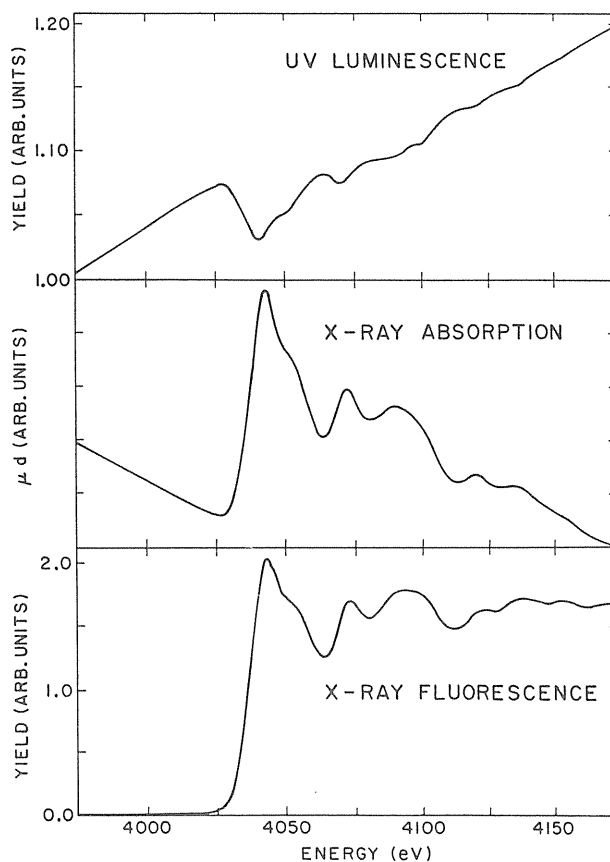


Fig.4. Normalized uv luminescence yield as a function of incident x-ray energy is plotted at the top. For comparison, x-ray absorption and fluorescence excitation spectra of CdF₂ are shown in the middle and bottom, respectively. <Ref. 6>

物質で発光ばかりでなく生成された電子正孔による光伝導も利用したEXAFS測定が報告されている⁹⁾。

更に高エネルギー領域のK殻を励起した場合はどのような緩和過程を辿って固有発光が見られるのだろうか。これまでにX線励起の場合にも帯間励起とほぼ同じ固有発光が見られることは報告されているので²⁾、生成されるSTEの σ と π 状態の割合は変化していないことが分かる。KCl, NaCl, KBrのClとKのK吸収端領域に於ける固有発光の励起スペクトルは柳原らによって初めて報告された⁹⁾。得られた励起スペクトルの例としてはKClについて得られたものをFig. 5に示してある。図中に同時に示してある吸収スペクトル (Parratによる¹⁰⁾)と比較してみると、励起スペクトルと吸収スペクトルとの間の相補性がよく分かる。相補性についてはCaF₂の場合と同じであるが大きな違いはK吸収端における固有発光減衰の割合である。CaのK α 線蛍光の効率は16%であり、CaF₂におけるK吸収端での発光励起スペクトルの減少を説明

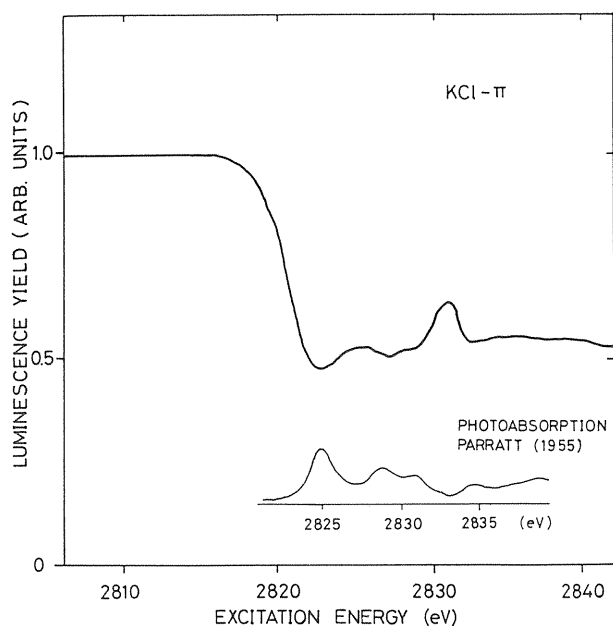


Fig.5. Excitation spectrum for π -emission in KCl in the chlorine 1s excitation region. The x-ray absorption spectrum of KCl at room temperature is also shown in the inset (after ref. 10). <Ref. 9>

できた。しかし、Cl及びKのK α 蛍光効率は高々10~14%であり⁷⁾、Fig. 5に見られるような大きな減少を説明できない。更に同一試料に対して励起スペクトルを繰り返し測定すると、K吸収端での減少量が時間と共に増加することが明らかになった。Fig. 6に固有発光強度が時間と共に減少する様子をしめす¹¹⁾。減少は指数関数で近似でき、照射直後に於ける固有発光強度、即ちX線照射による影響が現れる以前の発光強度を、外挿により求めることが出来た。この様にして求められたKCl単結晶の固有発光強度をClのK吸収端の上下2826eVと2819eVと比較した結果、吸収端の上下で発光強度は、Fig. 6に示されているようにほとんど等しい。この結果は、固有発光の減少が、励起直後での内殻に正孔が生成されるかに依存するのではなく、むしろX線照射により試料内部に欠陥が作られ、その欠陥が生成された電子正孔を捕獲し無輻射再結合させるか、またはSTEがその欠陥による摂動を受けて無輻射再結合する過程が新たに生ずるなどのプロセスを考えなければいけないことを示している。

5. 無輻射再結合中心による固有発光減少のシミュレーション

発光の減少がX線により無輻射再結合中心が作

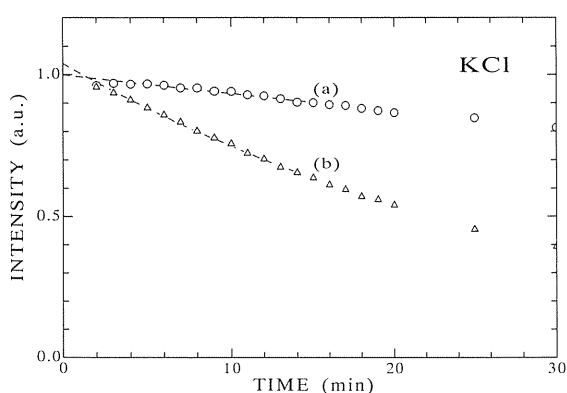


Fig.6. Time dependence of the STE luminescence intensity.

(a): excited below the Cl 1s edge (2819eV),

(b): excited above the edge (2826eV),

Dashed lines indicate the extrapolation to t=0.

<Ref. 11>

られるためであるというモデルにしたがって発光励起スペクトルを求めて見る。

Fig. 7のように一個の再結合中心がSTEまたは電子-正孔対に影響を及ぼし、無輻射再結合させる領域の体積を v とする。

v の中では発光効率 $\eta = 0$ 、 v の外では $\eta = \eta_L$ と仮定する。ここで η_L は電子-正孔対あたりの固有発光量子効率である。再結合中心の濃度を n とするとこの再結合中心はX線により生成されたものであるから、表面から深さ x の位置における再結合中心の濃度は

$$n(x) = n_0 \exp(-k'x) \quad (1)$$

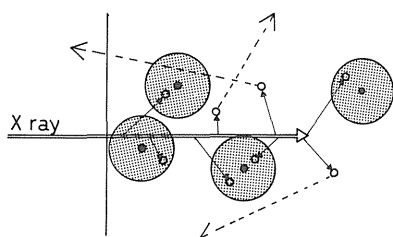


Fig.7. Schematic illustration of luminescence quenching. An incident x-ray photon creates many excitons which are shown by open circles. The excitons created inside the volume v centered at a defect recombine nonradiatively, while the one created outside the volume can recombine radiatively. The defects created by the irradiation are shown by hatched circles.

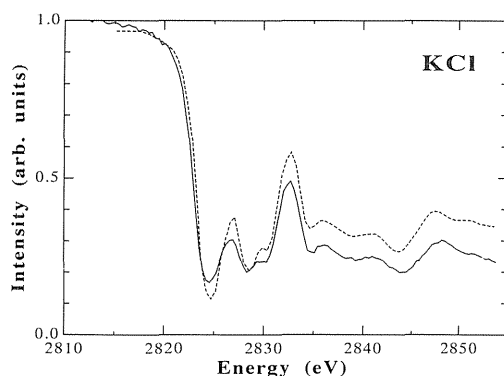


Fig.8. Excitation spectra for π -emission in KCl in the Cl 1s excitation region. Solid line: experimental, dotted line: calculated by eq.(3).

と表される。ここでは k' は再結合中心を作るために照射したエネルギー ε' のX線に対する吸収係数、 n_0 は表面に於ける再結合中心の濃度である。無輻射再結合中心を含む体積 v の外側に出来たSTEの発光効率を η_L 、X線照射による電子-正孔対生成効率を η_x 、発光を観測するために照射したX線(エネルギー ε)に対する吸収係数を k とすると、表面から深さ x 線の位置の dx の部分からの発光の強度 dI は、

$$dI = I_0 k \exp(-kx) (1 - n(x)v) \eta_x \eta_L dx \quad (2)$$

となる。ここで I_0 は表面に於ける入射X線強度である。観測される発光強度 I_L は次式で与えられる。

$$I_L = I_0 k \eta_L \eta_x \int_0^\infty \exp(-kx) (1 - n_0 v \exp(-k'x)) dx \quad (3)$$

但し試料の厚さは $1/k$ 、 $1/k'$ に比べて充分厚いとした。また積分は、 $x > 0$ かつ $1 - n_0 v \exp(-k'x) > 0$ の領域で行う。

観測された発光励起スペクトルを再現できるように $n_0 v$ をパラメーターとして変化させて求めたスペクトルをFig. 8に示す。X線に対する吸収係数 K 、 K' はParratの求めた吸収スペクトルを質量吸収定数で規格化して用いた。Fig. 8から明らかのように、モデルから求めたスペクトルと実測の励起スペクトルは大体一致する。主な不一致の原因としては吸収係数の絶対値(特にK殻とL殻による吸収の比)、励起スペクトル測定中に照射しているX線により無輻射再結合中心が作られ時間と共に増加していることが挙げられる。特に後者は励起エネルギーと共に計算値よりも実測値の方が減少が大きいことの原因であろう。

6. 無輻射再結合中心は何か。

さて、STE発光減少の原因となっている中心について考えてみる。アルカリハライドの多くについてこれまで不純物と固有発光の関係について

ては多くの研究がある。KCl, KBrの場合、励起子がすぐに自己束縛されてSTEを作り易く、固有発光は不純物に影響されないという結果が報告されている¹²⁾。この事は励起子が自己束縛されるまでに移動する距離が短いこと、不純物が影響を及ぼす範囲が狭いことを意味している。従って二価の不純物をドーピングしても対となる空格子点をすぐ近傍にともない、クーロン力がうち消されていると考えられる。一方、低温でのX線照射によりアルカリハライド結晶中に作られる欠陥はF (空格子点+電子), H (格子間ハロゲン原子, X_4^{--} の形となって3個の格子点を占めている), α (空格子点), I (格子間ハロゲンイオン) の4種類であることがこれまでの研究で明らかになっている¹³⁾。これら4種の欠陥の中で固有発光帯と重なる波長領域に吸収帯を持つのは、KClではF中心だけである。しかしながら、Fig. 5, 6に示した結果はF中心吸収帯の高エネルギー側の裾、殆ど吸収の無い波長域で測定したものであり、F中心による再吸収が固有発光減少の原因ではない。

F, H, α , I中心の内、F, Hはいわば中性であり遠くの励起子にまで影響を及ぼすとは考えにくい。一方 α , I中心はそれぞれ正, 負の電荷を持っており遠距離まで影響を及ぼすことが出来る。先にも述べたように、アルカリハライド中の荷電中心は近傍に反対の電荷を持つ空格子点により、クーロン力を中和されてしまうため、固有発光に影響を及ぼさない。しかし、低温でX線照射によって作られた α , I中心は、お互いの距離が離れていれば、遠くの電子、正孔にまで影響を及ぼすはずである。 α , I中心がSTEの無輻射再結合過程の割合を増加させるのか、或は他の過程によるのかはこれからの研究に待ちたい。

始めに述べたように、STE発光はSTHに自由電子が捕らえられてSTEを形成した後、再結合する際に発生すると考えられる⁹⁾。このSTE発光効率がClのK吸収端の上下で変化しないということは、K殻に空いた正孔がオージェ効果により増加する過

程と、L殻の電子がたたき上げられて大きな運動量を持った電子が作られ、励起子散乱などで二次電子を作る過程の二種類の効率の間に差が無いことを示している。ClのK殻に作られた正孔はオージェ効果により増倍化され、Cl及び近傍のアルカリイオン上狭い空間内に局在した状態が作られる。このような状態からは単一の電子正孔再結合とは異なったSTE生成過程があるかも知れない。しかし、これまで我々の得た結果は、途中の過程の如何に拘らずSTE生成効率はK吸収端の上下で変わらないことを示している。

但し、微少な差(数%程度)については測定誤差からみて不明である。

7. X線による点欠陥生成

前述のように、X線照射によりアルカリハライド中にF, H, α , Iといった点欠陥が生成されることは以前から知られている。これらの点欠陥の生成機構についてはこれまでにいろいろのモデルが提案されてきたが、現在のところ電子正孔の再結合の際強い電子相互作用によりハロゲン原子が格子点から弾き出されF-Hの対が作られるというExcitonic Mechanismが主であることが明らかにされている¹⁴⁾。従ってF中心の生成効率をK吸収端の両側で比較することは次の点で興味深い。すなわち、F中心生成効率は電子-正孔対生成効率を反映しているか、換言すればK殻正孔の緩和に特有な機構による点欠陥生成があるかどうかという点である。

後者の内殻励起による点欠陥生成については、欠陥生成機構の研究の初期にH. O. Varleyによって次のような機構が提案されている¹⁵⁾。光励起によりK殻に正孔を作るオージェ効果によりL殻の正孔2個に緩和する。このL殻の正孔がオージェ効果により更に浅い準位の正孔に緩和し、最終的には多数の正孔が同一ハロゲン上に局在する。つまり正に帯電したハロゲンイオンが負イオン格子点上に居ることになり、このハロゲンイオンはマーデ

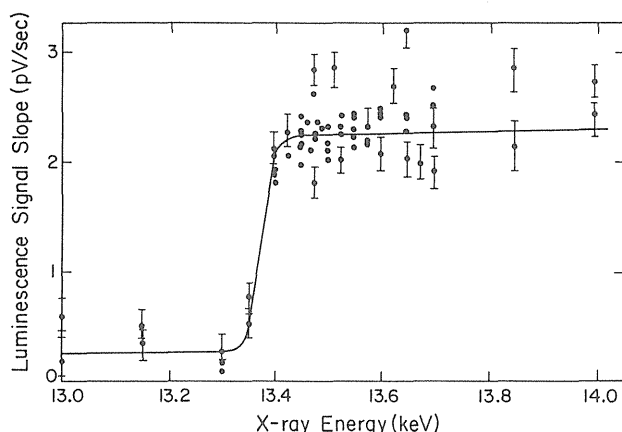


Fig.9. F-center production efficiency versus X-ray energy for KBr at LNT. <Ref. 17>

リングポテンシャルにより格子点から弾き出される。しかし、局在した正孔がクーロン反発により拡散する時間が、イオンが弾き出される時間よりも短いという推定がその後なされ、主要な欠陥生成機構ではないとされた。一方、実験からこの機構の存在を確認するため欠陥生成効率のX線エネルギー依存性を求める実験がいくつか試みられて来たが、十分な強度を持った単色X線源が得られなかったため明確な結論はこれまでの所得されていない。この状況は表面からのイオン脱着に関する Knotek - Feibelman 機構と¹⁶⁾よく似ている。

最近, Sever, Kristianpoller, and Brown¹⁷⁾は KBr 結晶を、回転対陰極 X 線管と二結晶分光器を用いて得られた単色 X 線で照射し、欠陥 (F 中心) 生成効率が Br の K 吸収端上下でどの様に照射 X 線エネルギーに依存するかを求めた。彼らの得た結果は Fig. 9 に示すように Br の K 吸収端より高エネルギー側では低エネルギー側の効率の約 8 倍の効率で F 中心が生成される。この事は Br の K 殻に作られた正孔からは更に浅い内殻を励起するときと比較して F 中心を作る別の分岐が存在するか、またはより安定な消滅しにくい F 中心が作られることを示している。(電子線照射やレーザー光照射による実験から生成された F 中心の大部分は格子魔原子と再結合して消えることは既に明らかにされている¹⁴⁾。我々は発光の励起スペクトル測定と同じ

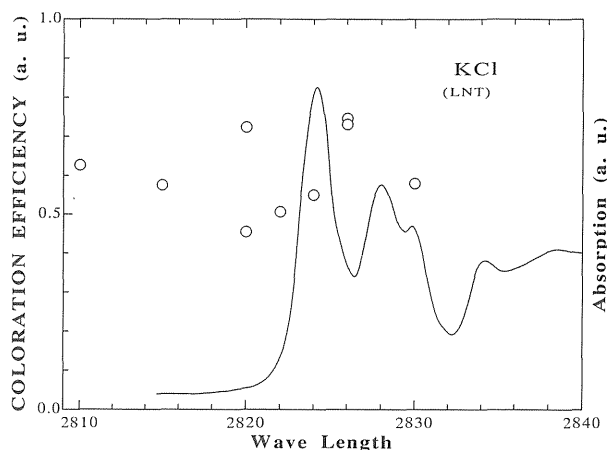


Fig.10. F-center production efficiency in Cl 1s edge region at LNT. Open circle: the production efficiency in arbitrary units. Solid line: absorption spectrum after ref. 10.

光学系を利用して KCl の K 吸収端の上下に於ける F 中心生成効率を求めた。

Fig.10 に我々の得た結果を示してあるが Severらの結果と対称的に KCl では K 吸収端の上下で F 中心生成効率に変化は見られない。F 中心が電子-正孔対の再結合から作られるという現在最も確からしいと考えられている生成機構と、前述した固有発光効率 (従って電子-正孔対生成効率) が KCl の K 吸収端の上下でほぼ同じであるという結果とあわせて考えると、Fig.10 の結果はオージェ効果による多重イオン化過程による F 中心生成は主要な欠陥生成過程ではないことを示していると言えよう。我々の実験と Sever 等のは温度、X 線源の強度、エネルギー、物質が異なっており、ここで得た結論を全てのイオン結晶に拡張することは出来ない。今後更にエネルギーの高い X 線を用いて重い原子の K 殻を励起し、多重イオン化の効果が現れるかどうかを見る必要がある。

8. まとめと今後の展望について

X 線による作られる電子正孔対の数が入射 X 線のエネルギーに比例することは半導体などではよく知られている¹⁸⁾。アルカリハライドでも励起された電子は励起子や二次電子を作りながら緩和し、

励起エネルギーに比例した電子-正孔対を作ることが固有発光の励起スペクトルから推測できる。内殻に作られた正孔の緩和についても、固有発光効率と欠陥生成効率という2つの緩和プロセスの効率がK殻吸収端の両側で変化しないことから、最終状態では入射光子エネルギーに比例した数の電子-正孔対に落ち着くことが言える。但し重い原子の場合にはX線蛍光によって放出されるエネルギーによる減少は考慮しなければならない。又これまでのところ、内殻正孔が緩和する際に複数個の正孔が局在して作られることによる効果は検出されていない。しかし、ここで紹介したKClよりも重い原子を含む物質で、高精度の測定を行えば、内殻励起特有の現象が検出できるかも知れない。その意味で、Severらの実験は追試して見る価値がある。

KClの場合はX線より生成された欠陥により固有発光は減少したが、他の物質では必ずしも減少するとは限らないであろう。欠陥と結び付いた励起子がよく発光する場合や、熱的により安定となり高温まで発光の失活が起きない場合は多い。この様な物質においては、発光は欠陥の生成と共に増加し、励起スペクトルはKClの場合とは逆に吸収スペクトルと同位相で変化すると思われる。

測定手段について言えば、時間分解分光の利用も考えられる。シンクロトロン放射光は本来パルス光であり、ナノ秒から数十ピコ秒の時間変化の追跡には適している。内殻励起後の緩和について新しい情報が得られるかも知れない。

謝辞

ここで紹介した結果は筆者と東北大科研の柳原美広博士、東京都立大の羽生隆昭助教授、山口重雄教授、高エ研の木村洋昭氏、及び保科修司氏(旭化成)の7名でグループを作り、物性研軌道放射光施設、高エネルギー研放射光施設(BL-11B)にて行った共同研究で得たものである。グループの皆様に感謝すると共に物性研放射光施

設、高エネルギー研放射光施設の両施設のスタッフに深く感謝します。

文献

- 1) 塩谷繁雄, 豊沢豊, 国府田隆夫, 終元宏編 光物性ハンドブック 朝倉書店
- 2) M.N.Kabler, Phys. Rev. 136, A1296 (1964).
- 3) J.H.Beaumont, A.J.Bourdillon, and M.N.Kabler, J.Phys. C : Splid State Phys. 9, 2961 (1976).
- 4) M.Yanagihara, Y.Kondo and H.Kanzaki, J. Phys. Soc. Jpn. 52, 4397 (1983).
- 5) 柳原, 近藤, 石井, 羽生, 山田, 山口, 宮原, 1975年日本物理学会秋の分科会, 4a-A-9.
- 6) A.Bianconi, D.Jackson, and K.Monahan, Phys. Rev. B17, 2021 (1978).
- 7) M.O.Krause, J.Phys. Chem. Ref. Data, 8, 307 (1979).
- 8) J.Goulon, P.Tola, J.C.Brochon, M.Lemonnier, J.Dexpert - Ghys, and R.Guilard, EXAFS and Near Edge Structure III. Proc. Int. Conf. 490 (1984), Springer - Verlag, Berlin, Germany. T.K.Sham and R.A.Holroyd, ibid, 504.
- 9) M.Yanagihara, Y.Kondo, T.Hanyuu, and S. Yamaguchi, Solid State Commun. 68, 345 (1988).
- 10) L.G.Parrat, and E.L.Jossem, Phys. Rev., 97, 916 (1955).
- 11) Y.Kondo, S.Hoshina, M.Yanagihara, H.Kimura, T.Hanyuu and S.Yamaguchi, 投稿予定
- 12) T.M.Srinivasn and W.D.Compton, Phys. Rev. 137, A264 (1965).
- 13) V.H.Ritz, Phys. Rev., 142, 505 (1966).
- 14) M.Hirai, Rev. Solid State Science, 4, 431 (1990).
- 15) J.H.O.Varley, J.Phys. Chem. Solids, 23. 985 (1962).

- 16) M.L.Knotek and P.J.Feibelman, Phys. Rev. Letters, 40, 964 (1978).
- 17) B.Sever, N.Kristianpoller, and F.C.Brown, Phys. Rev., B34, 1257 (1986).
- 18) R.C.Alig and S.Bloom, Phys. Rev. Letters, 35, 1522 (1975).

キーワード

固有発光

価電子帯から伝導電子帯への光学遷移により励起したときに見られる発光のうち不純物によらずその物質固有の性質として見られる発光。自由励起子または自己束縛励起子による発光である。

自己束縛励起子

アルカリハライドでは励起子格子間の相互作用が強くまわりの格子を強く歪ませる。特に正孔は、 V_K 中心と云われているが、 X_2^- 形となっている。つまり正孔が2個の格子点ハロゲンイオンを引き寄せた形(蘭型)となっている。自己束縛励起子は此の V_K に電子が捕らえられたものと考えられているが、最近、更に複雑な形態を取っているらしいことが分かってきた。即ち、

正孔の中心と正孔の中心とが一致せず、甚だしい場合(KClなど)、 V_K は一つの格子点の中に納まり、電子はとなりのハロゲン空格子点に主として分布(電子-正孔が分離)しているらしい。この様な励起子の緩和状態は欠陥生成と密接に結び付いている。

F中心

アルカリハライド結晶中のハロゲン空格子点に電子が捕らえられたもの。マードルングポテンシャルは水素原子様の状態を作り、 $1s-2p$ 遷移による吸収帯が可視領域に現れる。この為結晶は着色して見え、F中心の名前も“Farben”に起因している。格子間ハロゲン原子、H中心、と結合すると元の完全な格子点に戻る。