

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 半導体をはかる

January 1991 ■ No.2

アルカリハライド光物性今昔物語（その1）

—混晶研究事始め—

The Story Behind the Studies on the Optical
Properties of Alkali Halides (part 1)

-Excitons in the Mixed Crystals : Motives of Research-

中井祥夫

Yoshio NAKAI

(Pages 44-48)

株式会社 堀場製作所

アルカリハライド光物性今昔物語 (その1)

— 混晶研究事始め —

The Story Behind the Studies on the Optical Properties of Alkali Halides (part 1)

— Excitons in the Mixed Crystals : Motives of Research —

京大理学部物理学科、内田研究室に卒業研究生として分属したのは敗戦後まもなくの昭和21年(1946)のことでした。昭和22年9月(1947)卒業の際、F-中心関係の仕事をやりませんかと言われました。これが私とアルカリハライドとの馴れ初めであります。約10年間、理学部におりまして色中心の仕事をし、その後教養部へ移りましたが(1957)、その頃私の興味の方向は色中心から徐々に励起子、つまり結晶全体としての励起状態の研究へ向かってゆきました。たとえば、励起子は電気を運ばないと言われている(信じられている)のは本当だろうか?といった具合です。真空紫外領域での『固体分光学の事始め』はその頃であったと思います。この方向はずっと後のシンクロトン放射(SOR)を利用する分光学へ発展していくものでして、その第一歩は瀬谷一波岡型マウントと呼ばれる真空紫外領域用の分光光度計の試作から始まりました(1958)。その頃(1956)、皆が読んでいた有名なF.Seitzの本の励起子の説明のところには次のように書いてあるのを知りました。『アルカリハライドの第一基礎吸収帯での吸収によっては光伝導は生じないようである。つまり、これらの固体における第一励起準位は励起子準位に対応すると言ってよい』そして、その脚注には「L.P.SmithとJ.N.Fergusonが最近アルカリハライドについて実験を行った」とあります。そこで、その報告を当時堺町三条にあったアメリカ文化センターまで行って調べましたところ、驚いたことに『NaCl結晶の光伝導を240nm-150nmの波長領域で測った。今までのところ、光伝導は上記の全波長領域で観測された』つまり「励起子吸収によって光伝導が生じた」と書いてありました。もし本当なら励起子のモデルそのものを考え直さなければならぬこととなります。そこでいろいろと文献探しをしましたところ、光伝導の有無に関しては、励起子モデルを裏付けるような決定的なデータがまったく欠如しているということがわかりました。これは大変なことだから、なるべく早い機会になんとか黑白をつけてみたいと思っておりました。

1959年春に固体に関する光物性研究センターの一つである米国ロチェスター大学に単身赴任しました。日常生活にも少し慣れ始めた頃ですが、どこの人も同じことを狙うものとみえまして、コーネル大学のHartmanらによる『真空紫外での若干のアルカリハライドの光電効果』という論文がPhysical Reviewに載りました。急いで読んでみますと、なんとその論文の結論は『NaCl等の結晶で、基礎吸収端より短波長側での光励起による内部光伝導のextensive searchを試みたが結果はネガティブであった』つまり、「どの波長でも内部光伝導は観測されなかった」と言うのです。

コーネル大学のHartman先生がやっても失敗したのだから、並外れて難しい実験に違いないとしょげておりましたが、9月には家族も来まして少し元気



京都大学名誉教授
中井 祥夫
 Yoshio Nakai, Dr. Sci.

理学博士
 京都産業大学講師
 堀場製作所顧問

〈略歴〉
 1947年 : 京都大学理学部卒業
 1957年 : 同教養部助教授
 '59~'61年 : 米国ロチェスター大
 学研究員
 1967年 : 京都大学理学部教授
 1990年 : 同退官

〈研究業績〉
 光物性物理学
 真空紫外固体分光学
 シンクロトロン放射光分光学で、
 アルカリハライドを主とする絶
 縁体結晶における色中心ないし
 励起子の実験的研究に従事。
 H. フレーリッヒ著『誘電体論』、
 B. ロッシン著『光学』(吉岡書店)
 共訳

〈趣味〉
 園芸と音楽鑑賞。
 (時折、年末には第九の合唱に
 まぎれこむ癖あり)
 家族は妻、娘2人(長女、三女)、
 雑種犬1匹

が出てきました。留学中のテーマについてはその後もいろいろと迷いましたが、その年のクリスマスの頃になってやっと、やはりアルカリハライドのフォトン(光伝導)の実験をやることに決心しました。光電流の値自身が小さい($\sim 10^{-15}$ A)ことに加えて、金属電極からの電子放出が邪魔をするため、かなり困難な実験でしたが、同じ研究室の Teegarden と共同で、1年余りかかってなんとか目鼻をつけることができました。アルカリ沃化物について、励起子吸収バンドの所では光電流の信号はまったく見られず、少し短波長側になってはじめてイオン化のために光電流の信号は急増することが確認され、励起子モデルを実験的に裏付けることができました。

沃化ルビジウム(RbI)結晶の光電流のスペクトルを Fig. 1 に示しておきます。5.6eV 付近が励起子吸収のピークで光電流はその高エネルギー側で急が増えているのがわかります。これらの結果はロチェスターからバスで30分ほどの静かな町にあるコーネル大学で1961年8月に開催された「光伝導国際会議」で発表しました。

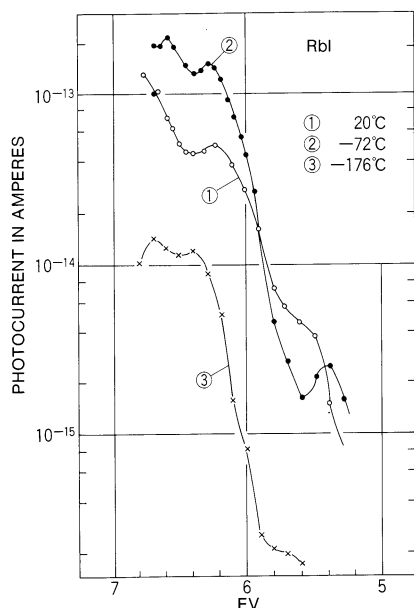


Fig. 1 Photoconductivity in RbI single crystals.

この国際会議の直後に2年半ぶりに帰国しました。帰国後は混晶の励起子の研究に取りかかることとなります。どちらかといえば純粋物質の物性の研究が当時の学会の主流であったにもかかわらず、わざわざ混晶の研究に足を突っ込むに至ったのには理由があるわけでした。その経緯について回顧談のようなつもりで述べることにします。最近は「混晶のエレクトロニクス」というような研究分野のことがよく話題にのぼりますが、そのさきがけとなる古い時代の話と理解していただければ幸いです。

当時は大学院生として中村快三君(現岡山大学教授)がKClやNaCl中の微量の沃素不純物(0.05 mole %)の吸収スペクトルを例の瀬谷一波岡型分光器で測定中でありました。この仕事は以前にゲッチングのグループが取り上げているのですが、より高い分解能による低温での新しいデータが望まれていたのです。KCl:Iでは低温(液体空気温度)でのきれいなスペクトルがとれていましたが、NaCl:Iでは沃素以外の不純物によると思える吸収のために満足なスペクトルが得られませんでした。この原因は:①母体のNaClの純度がよくないため、および②NaClに混入するNaIが非常に高い吸湿性をもっており、相当

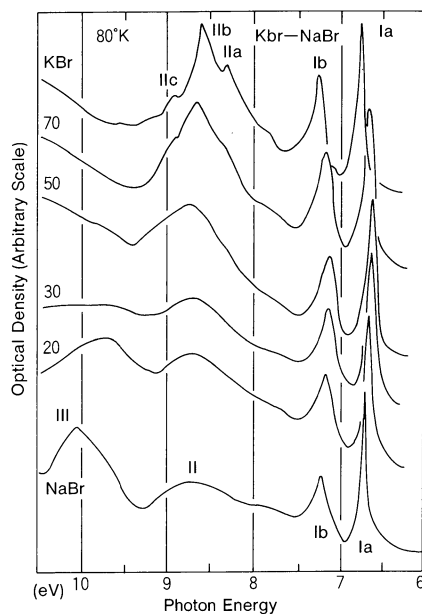


Fig. 2 Exciton absorption spectrum of KBr-NaBr mixed crystals (80K); amalgamation type.

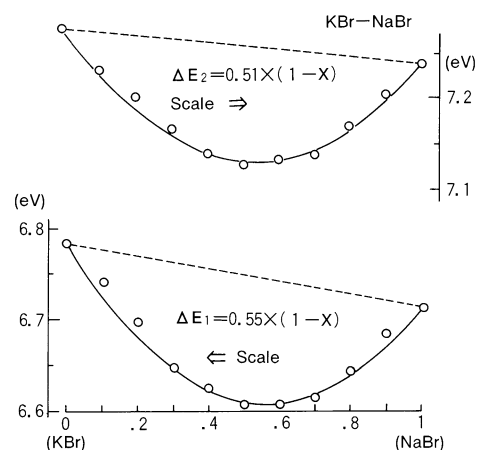


Fig. 3 Peak positions of Ia and Ib exciton bands in Fig. 2 are plotted against the concentrations.

注意深く取り扱っても試料結晶に水分が入ってしまうので、NaClの固有吸収がダラダラと尾を引くようになるためであります。

①、②のうち、①については、なるべくきれいな試料を使って結晶を作る以外に打つべき手はありません。②についてはNaIを混ぜるかわりに、吸湿性の低いKIの粉末を用いたところ、水分が入り込まないため、実験は一応うまくいって、沃素イオンによる吸収バンドがきれいにとれました。ただし、NaClに少量のK-イオンが混入されても全体のスペクトルはそう変化しないだろうと勝手な仮定をした上での話です。この仮定が許されるかどうか少々気になってきましたので念のためにチェックしてみました。つまり、NaCl+(NaI)のかわりにNaCl+(KI)を用いて実験したことが気になりましたのでNaCl+KClという塩化物の混晶で励起子吸収を調べてみたわけです。

その結果、意外なことに、混晶での吸収ピークは混晶の濃度に対して直線的な変化を示さないことがわかりました。臭化物混晶(NaBr+KBr)でも同様でした。Fig. 2は臭化物混晶(NaBr+KBr)の励起子吸収スペクトルを示しております。左側の数字はKBrのモル%濃度です。低エネルギー側の2つのピーク位置を混晶の濃度に対して描いたのがFig. 3であります。実線は図中の式を図示したもので、 ΔE はピーク位置の点線からのずれの大きさ、 X は混晶中のNaBrのモル濃度です。ピークの位置は点線で示した直線的な変化からずいぶんずれて懸垂線のようにになっていることがわかります。懸垂型と呼ぶことになりました。直線的な変化からまったくずれないような例も見つかりました。

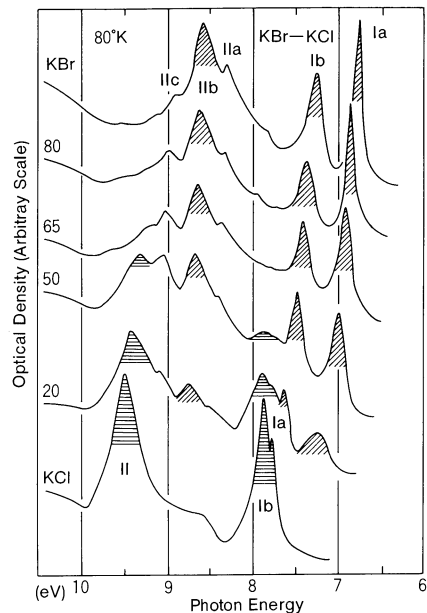


Fig. 4 Exciton absorption spectrum of KBr-KCl mixed crystals (80K); Persistent type.

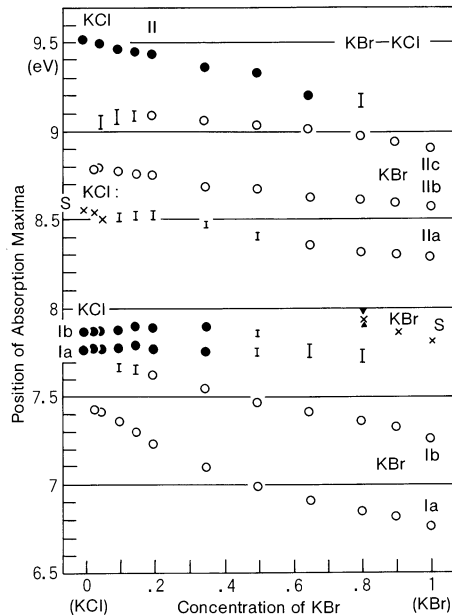


Fig. 5 Peak positions in Fig. 4 are plotted against the concentrations.

RbCl-KCl 混晶がその例で、いわゆる virtual crystal model が通用する場合です。直線型と呼びます。以上はハロゲンを共通にしたアルカリ混晶の場合ですが、アルカリを共通にしたハロゲン混晶についても非常におもしろい特徴が見つかり、一口にアルカリハライド混晶と言っても、いろいろの種類に分類できそうだということになってきました。そこでいよいよ本格的に混晶の励起子と取り組みはじめ、次々といろいろの組み合わせを調べていくうちに、混晶の励起子吸収スペクトルは大別して (1) 融合型 (Amalgamation Type) と (2) 自己主張型 (Persistent Type) とに分類できることがわかりました。

融合型というのは主として異種アルカリ、共通ハロゲンの混晶のときに見られるものです。両成分結晶のスペクトルピークが混晶において別々には現れずに、融け合って1本のピークとして現れます。Fig. 2 と Fig. 3 に示しました (NaBr+KBr) 混晶がその例であります、(NaI+KI) 混晶も典型的な融合型であります。

自己主張型は主として異種ハロゲン、共通アルカリの混晶のときに見られ、両成分結晶のスペクトルピークに対応するピークが混晶においても別々に生き残って現れます。この型の典型的な例として、(KCl+KBr) 混晶の吸収スペクトルを Fig. 4 に示します。左側の数字は KBr のモル%濃度で、斜線のハッチは KBr 側のピーク、横線のハッチは KCl 側のピークを表しています。Fig. 5 はピーク位置の濃度による変化を示しており、白丸は KBr 側のピーク、黒丸は KCl 側のピークに対応しております。この頃(1967)、混晶に関する研究会が京大の基礎物理学研究所で開かれ、理論の人たちにも興味をもって貰うこと

ができました。とくに、理論家の豊沢先生からはいろいろと励ましていただきました。この研究会の報告が物性研究第8巻にあります。その中に混晶に関する有名な（小野寺・豊沢）や（張・豊沢）の論文の速報が載っており，“AMALGAMATION”や“PERSISTENCE”の名付け親は、研究会の主催者の一人である松田さん（九州大）であること、日本語（融合型と自己主張型）の提案者は中村快三君であることなどが小野寺・豊沢の報告に記されています。

以上が今昔物語の「昔」の部分であります。次回には「今」の部分として、アルカリハライドの励起子に関する最近の情報、とくに発光スペクトルの解析から見いだされた興味深い新事実について述べることにします。

