

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 血液をはかる

July 1991 ■ No.3

アルカリハライド光物性今昔物語（その2）

—液晶の発光スペクトル：STEは実はF-Hそのものだった！—

The Story Behind the Studies on the Optical
Properties of Alkali Halides (part 2)

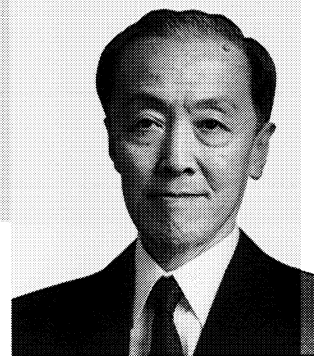
-Luminescence from the Mixed Crystals:STE is nothing but
the F-H Pair!-

中井祥夫

Yoshio NAKAI

(Pages67-74)

株式会社 堀場製作所



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

1959~61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

〈研究分野〉

光物性物理学

真空紫外固体分光学

シンクロトン放射分光光学

物性光学

〈研究業績〉

アルカリハライドを中心とする
絶縁体結晶における色中心ないし
励起子の実験的研究

H. フレーリッヒ著『誘電体論』,

B. ロッシ著『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

アルカリハライド混晶の励起子について、その吸収スペクトルは案外面白い性質を示すことがわかってきた顛末については、前回御紹介した通りであります。そこで、発光スペクトルでも混晶では何か面白いことが見つかるに違いないとは誰しも思うわけです。ところが当時、固体の発光スペクトルの研究といえばほとんどが結晶中の不純物の発光を調べようとするものでして、我々のグループでも母体結晶の構成イオンより原子番号の大きいハロゲン不純物をドーピングしたアルカリハライドでの不純物発光(局在励起子発光と呼ばれるものです)については昔からかなり精力的に取り組んできました。しかし、混晶そのものによる発光を意識的に初めて調べたのは院生の中川英之君(現在福井大学工学部教授)と豊田紘一君(現在大阪歯科大学教授)です。混晶研究の事始めからは既に十年以上経っていました。

固有発光の研究は放射線検出用のシンチレーターの開発がその動機となっていますが、最近は固体の励起状態の本質を解明するための手段としてイオン結晶の光物性を研究する際の重要な役割を担うに至っております。例えば紫外線で生じた励起子はピコ秒以内に自分で穴をほって捕らえられ、自己束縛励起子(Self Trapped Exciton: STE)となります。米国、海軍研究所のKablerという人が次に示しますような非常に上手な方法を使ってSTEとはハロゲン分子イオンの励起状態であるということを実証しました。このSTEが再結合した時に固有発光が観測されます。

KablerはNaCl, KCl, KBr, KIを4KでX線照射してFig. 1のような発光スペクトルを得ました。X線と紫外線によって生じた正孔がセルフトラップ(自己束縛)して、できたハロゲン分子イオン(V_K 中心と呼ばれます)に電子が捕らえられたのち、電子と正孔とが再結合する際に出るのがこれらの発光です。このことは、

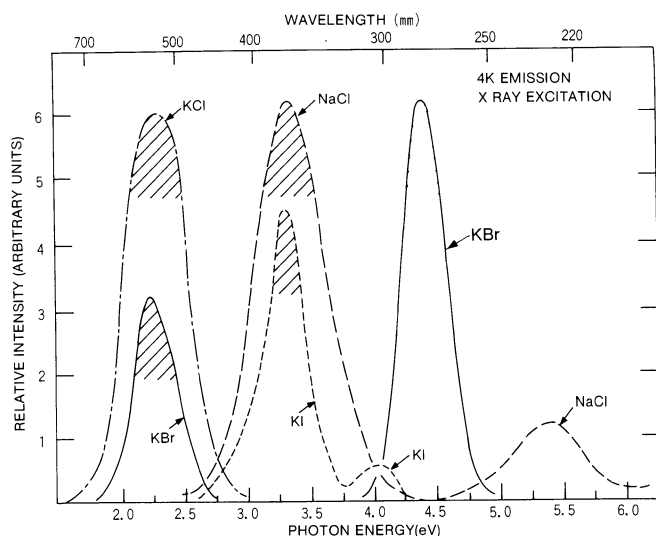


Fig. 1 Intrinsic luminescence of NaCl, KCl, KBr and KI excited with X-ray at 4K. Peaks of π -luminescence are hatched.

V_K 中心に偏光を当てて一つの方向に整列させておいてから電子と再結合させたときの発光の偏りを調べて確かめられました。Fig. 1でKClでは1本、他の結晶では2本の発光帯が見られます。Fig. 1に示したものの以外の結晶についても発光帯が1本しかないものと、2本以上出るものがあります。2本の発光帯のうち高エネルギー側のものは V_K 中心のハロゲン分子軸

に平行に偏っており (σ 発光), 寿命が 10^{-8} s 以下なので許容遷移と考えられ, 発光の始状態は一重項であります. 低エネルギー側のハッチをつけたものは分子軸に垂直に偏っており (π 発光), 寿命が長い (例えば, KBr で約 $100 \mu\text{s}$) ので, その始状態は三重項です. KCl のように 1 本だけ現れる発光帯は全て π 型です. RbI では σ 発光や π 発光以外に第三の発光帯が存在し, 励起子吸収帯領域の光でよく励起されるので Ex 発光帯とよばれています.

Fig. 2 は (Na, K, Rb) \times (Cl, Br, I) の組合わせに対応する 9 種類のアルカリハライドで現われる固有発光帯の位置を模式的に並べたものです. 高エネルギー側にあるのが σ 発光, 低エネルギー側のハッチを付けたのが π 発光です. この図ではいろいろの結晶での発光帯が斜めの直線でつながれていて, 三つのグループ (I, II, III) に分けられております. 一見, 強引そうに見えるこの様な分類が実は無理のないものであるということが混晶による最近の実験で明らかにされましたので, 以下, その事情について説明致します.

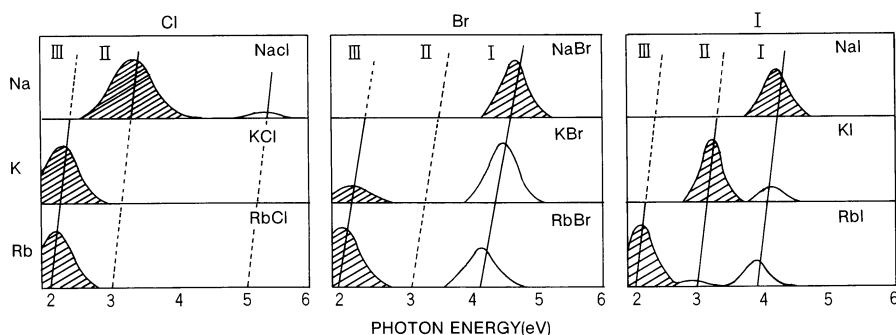


Fig. 2 Emission spectra of nine alkali halides (Na, K, Rb) \times (Cl, Br, I). Interrelations among emission bands inside a given halide family are indicated by lines labeled I, II or III. Dotted lines mean that a corresponding emission band is missing.

(1) ハロゲン混晶 ($\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$)

KCl: Br (微量の Br を含む KCl) において 2 個の Br イオンが隣り合った位置にあるものは Br^- ダイマーと呼ばれますが, これに起因する 2 本のダイマー発光帯 (3.60eV と 4.88eV) のうち, 3.60eV 帯は寿命が長い ($1 \mu\text{s}$) ので三重項状態からの発光と考えられ, 4.88eV 帯は寿命が短い (1.2ns) ので, 一重項状態からの発光と考えられます. これらの発光が純粋の KBr 結晶中の Br^- イオンダイマー, つまり, KBr 結晶の STE による 2 本の発光帯 (σ 発光帯と π 発光帯) とよく似ているのは当然ですから, KCl: Br での 3.6eV 帯をダイマーの三重項 (D^{π}) と呼び, 4.88eV 帯はダイマーの一重項 (D^{σ}) と呼ぶことにします.

KCl: Br において, Br 不純物の濃度をどんどん増してやりますとやがて KCl-KBr の混晶となります. Fig. 3(A) は混晶系での発光帯を示しています. KCl 中の Br の

濃度を X として、最上段では $X=0.0025$ で、 D^{Γ} 帯と D^{δ} 帯とがはっきり出ています。最下段は $X=1$ ，即ち KBr のもので σ 発光帯と π 発光帯が見られます。この図で、 D^{δ} は KBr の σ へ向かって連続的に変化して行きますが、 D^{Γ} は初めの予想と違って π とはつながりません。ピークの位置を濃度に対して描いてみますと **Fig. 3(B)** のようになります。 D^{Γ} -型のシフトは D^{δ} ($\rightarrow \sigma$ 発光) のものと平行で、最上部に示した吸収帯のシフトとも平行ですが、 π -型のシフトはかなり急峻です。つまり、混晶の濃度が変化した時のピークシフトは D^{Γ} -型と D^{δ} -型とでは同様ですが、 π -型では異なっています。つまり、 D^{Γ} -型の緩和の様子は D^{δ} -型のものに似ているのに、 π -型だけは違っています。 π -型の場合は Br の濃度が増えて KBr にちかづくと共に発光の始状態がさらに深く緩和してもっと安定なものになるようです。そこで発光の始状態としては、 D^{Γ} -型では従来からよく知られた on-center 的な構造が当てはまるのに対して、 π -型では更に安定な off-center 構造を当てはめるのがよいと考えられます。故に、純粋 KBr の π 発光の始状態は off-center 構造を持つ事が示唆されます。**Fig. 2** でいえばグループ III に属する発光の始状態は off-center 構造をもっていると言えます。

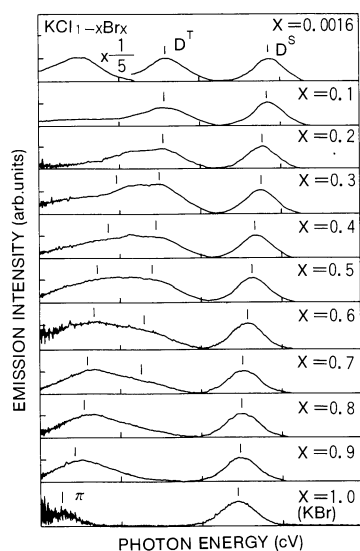


Fig. 3(A) Emission spectra in $KCl_{1-x}Br_x$ mixed crystals at 10K. Mole fraction of KBr in the melt, X , increases from the top to the bottom. Excitation was made with the 7.70eV light. Peak positions of resolved emission bands are indicated by short bars.

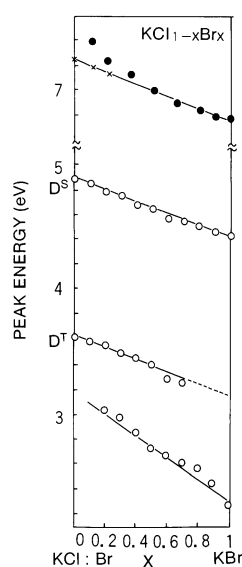


Fig. 3(B) Peak positions are plotted by open circles as a function of X . The line in the upper part shows the absorption energy E_{abs} which corresponds to the absorption peaks (closed circles) or the peaks in the excitation spectra (crosses).

(2) アルカリ混晶 ($\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Br}$)

再び Fig. 2 を見ていただきますと、NaBr と NaI の π 発光の位置は全体の傾向からみて、どうも並び方に文句を付けたくくなります。例えば NaBr の固有発光帯は一本しか現れず、偏り（または寿命の長いこと）にもとづいて従来から π 発光族に分類されてはいますが、ピークエネルギー (4.6eV) は例外的に高く、KBr の σ 発光 (4.7eV) と同じ領域に現れています。NaI についても事情は同じです。

そこで NaBr や NaI は勿論、混晶についても発光の減衰特性を調べてみましたところ、NaBr のいわゆる“ π 発光”の減衰にはナノ秒程度の非常に速い成分のある事が確かめられました。NaBr のいわゆる“ π 発光”には KBr の σ 発光と同じ速い成分が含まれているのに、今までははっきり見過ごされてきたのです。NaBr-KBr の混晶で調べて見ますと、NaBr から KBr へ変化するにつれて NaBr のいわゆる“ π 発光”帯は KBr の σ 発光帯へ連続的に移行して行きます (Fig. 4 (A)). また、NaBr のいわゆる“ π 発光”で今回確認された 1.5ns の速い減衰成分（一重項からのもの）は KBr の σ 発光（寿命：3.3ns）のそれへ連続的に移行し (Fig. 4 (B)), 影を付けた遅い三重項成分（寿命：500ns）の強度は減少します。時間分解で発光スペクトルを調べたところ、NaBr の速い減衰成分と遅い減衰成分は共に同じ発光スペクトルを示す事がわかりましたので、NaBr のいわゆる“ π 発光”の始状態では一重項と三重項が殆ど縮退していると考えられます。一本の発光帯の減衰曲線に二つの減衰成分があらわれるのはアルカリハライドの純粹結晶としてはめずらしい例ですが、いわゆる“ π 発光”がなぜ他の結晶の σ 発光帯の近くにあらわれるのかと言う謎については今回の実験で答えが得られたこととなります。

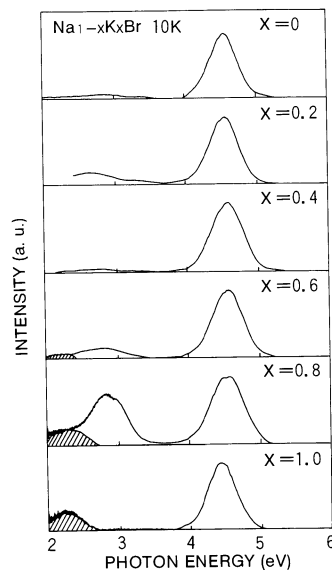


Fig. 4(A) Emission spectra in $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Br}$ mixed crystals at 10K.

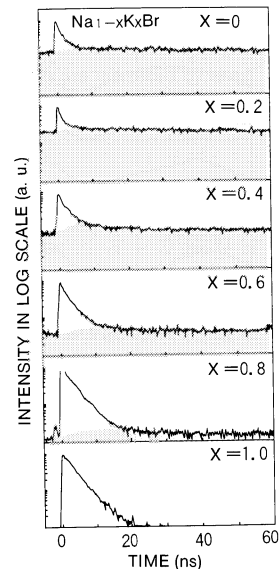


Fig. 4(B) Decay profiles of the emission intensity at 4.5eV observed at 7K under excitation with 7.7eV pulse of synchrotron radiation operated in a single-bunched mode.

以上、ハロゲン混晶とアルカリ混晶の例を一つずつ示しましたが、他の組合わせについても混晶にしたときの発光帯のつながりの具合を追いかけて行って、Fig. 2のような分類が無理なくできる事がわかったのです。

X線や紫外線で生じた励起子はピコ秒以内に自分で穴をほって捕らえられ、Self Trapped Exciton (STE)つまり自己束縛励起子となります。STEとはハロゲン分子イオンの励起状態のことであると証明した人は既に名前の出たKablerです。

他方、アルカリハライドにはX線照射で綺麗な色がつきます。アルカリ金属蒸気で蒸焼きしても同じ色が着きます(例えばKBrでは深い藍色)。F-中心というのは陰イオンのぬけた穴(格子欠陥)に電子が捕獲されたもので、これが着色の原因です。結晶によっては紫外線でも簡単に色がつきますが、この場合はあまりにたやすく色が着くので何か不純物の為だろうと疑われてきました。つまり、二価の不純物イオンによって生じた既存の陰イオン欠陥に紫外線で生じた電子がつかまると容易にF-中心ができるというわけです。若しそうなら、電子はまずF-中心の励起状態に捕らえられてから基底状態に落ちるのですから、F-中心の生成に必要な時間はF-中心の励起状態の寿命と同じで、ほぼ $1\ \mu\text{s}$ 程度と予想できます。

ところが、パルス励起で測ってみるとF-中心は $1\ \text{ns}$ 以内に生成されている事がわかりました。すると上述の考え方は訂正しなければならない!と言うので、世間が騒がしくなってきました。ハロゲンイオンの欠陥は始めから結晶中に存在しているのではなくて、紫外線照射をした結果発生する、つまり、「紫外線によって生じた自己束縛励起子(STE)から、最低状態にあるF-中心と格子間の位置に置かれたハロゲン原子(H中心と呼ばれています)とが一挙動で発生しているはずである」と言うのです。しかし、本当にその様なプロセスが結晶格子中で可能なのでしょうか? [励起子]から[F-中心]ができる道筋を調べる為には[STE]から[F-H対]ができる道筋についてもっと詳しく調べるべきであると言われるようになりました。ところが、もっと最近になってSTEの描像に関するこれまでの「常識」を根本から改訂せざるを得ないような地殻変動が起きつつあります。先程、混晶の励起子発光の所で出てきましたSTEのoff-center構造といわれるものが地殻変動の始まりであります。

9種類のアルカリハライドの固有発光帯をFig. 2のように、簡単に分類できそうな状況となり、STEの描像に関するこれまでの「常識」つまり、STEはすべて結晶格子からみて対称的な位置にあるものだという昔からの「常識」、とは別にSTEの中には対称の中心から横にずれたoff-center構造を持つものもあるということが確実になりました。

Fig. 5は二種類のSTEの模式図です。(a)は V_K 中心に電子が捕らえられた時の配置を表わしており、 Q_1 は中心対称型の格子歪みをあらわす座標です。(b)では(a)

の配置にハロゲン対の $[1\ 1\ 0]$ 方向への並進型の格子歪み, Q_2 , が加わって, (F 中心+ H 中心) の off-center 配置が実現しています. (脚注)

ところがこの off-center STE というのは, 実は先程から問題になっている F-H 対と同じものなのです. 即ち宋さん (カナダ, Ottawa 大学) と萱沼さん (東北大学) の言葉をお借りしますと『電子は, 遠目には魅力的な正孔を見つけて近づいて行く. しかし, そばへ近寄ってよくよく見れば, 正孔は既に電子の大嫌いなハロゲン・イオンを引き寄せているのではないか. そこでやむを得ず, 電子はハロゲン・イオン対を正孔ごと押しよけ, その後でできた, より快適な負イオン空格子点を占有して, F 中心となって三角関係の解消をはかると言う, どこにでもありそうな話である』と言うわけです. 以上を振り返って, 最後にもう一度萱沼さんらの言葉をお借りしますと『STE から F-H 対が生成されるのではなく, STE は, 実は F-H 対そのものだった!』と言うことになります.

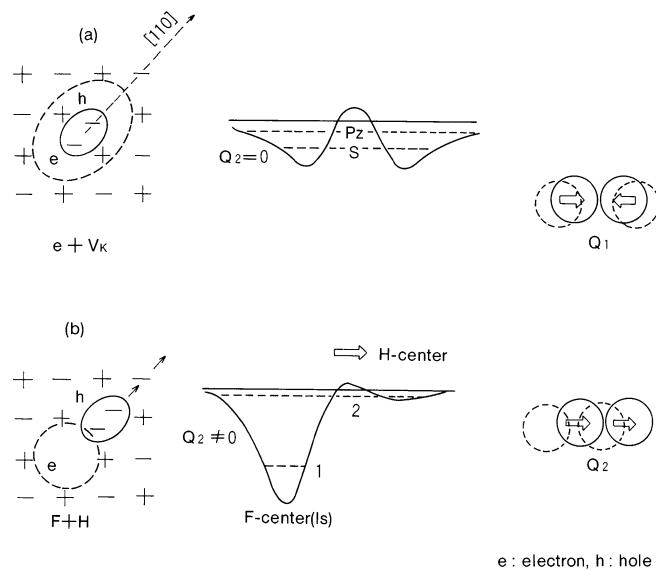


Fig. 5 Potential felt by an electron in STE.
 (a) (electron + V_k) : on-center Configuration [$Q_1 \neq 0, Q_2 = 0$]
 (b) (F+H) : off-center Configuration [$Q_1 \neq 0, Q_2 \neq 0$]

以上は F-中心の生成機構について従来から言われてきた伝統的な考え方に対する一種の break through であります。より早くて丈夫な、効率のよいシンチレーターや、より高速で高密度の光メモリー素材などの設計開発（CsI 系のシンチレーターや BaFBr : Eu²⁺ 系の放射線センサーなどがその例です）、また固体レーザーの性能向上や、より強い放射線防護素材の開発なども、すべては固有発光や F-中心の生成機構の研究がそれらの基本と考えられていますので、上記の break through が新しい機能を考え出す際にはいろいろの分野で大いに役立つに違いないと思います。アルカリハライドという結晶は研究テーマがなくなりかけると、何年かに一度は思いがけない事柄で世間を騒がせてくれます。それを楽しみに研究しているうちに、次々と面白い話が浮かび上がってきて、応接に暇が無かったと言訳をしてこの度の今昔物語の締めくくりとさせていただきます。

[脚注]

STE の緩和に関して、二種類の格子歪み (Q₁ と Q₂) の考えを初めて提案されたのは豊沢先生です(1974)。本文では題目にしたがって話をわざと混晶での実験に限りましたが、STE の off-center モデルは混晶での実験以外に日本をはじめ、世界各国の研究者による種々の実験の結果にもとづいて考え出されたものであることは勿論であります。その辺の事情は K.S.Song (宋公燮)、と萱沼洋輔の両氏による解説「イオン結晶における自己束縛励起子の新しい描像」[K.S.Song (宋公燮)、萱沼洋輔：日本物理学会誌 Vol.45, (1990)p.469] に詳しくのべられていますので御参照下さい。

また、上掲の図面のうち Fig. 1 は [M.N.Kabler : Phys.Rev.136 (1964) A1296] より、Fig. 2 と Fig. 4 は [K.Kan'no, K.Tanaka and T.Hayashi : Rev.Solid State Science 4 (1990) 383] より、Fig. 5 は宋、萱沼の解説より引用させていただきました。原著者に感謝致します。なお、混晶の発光に関する研究全般について神野賢一(京大)、林 哲介(京大)、向井卓也(京工繊大)及び田中耕一郎(東大)の各氏に協力いただいたことを感謝します。

The story behind the studies of excitons in alkali halides, past and present.

Past:

A threshold for intrinsic photoconductivity has been observed in RbI and KI. Photoconductivity occurs on the short wavelength side of the first exciton band. This confirms that the traditional model for excitons in alkali halides is valid and allows us to believe that exciton does not carry any electric charge. (1961)

Two types of regularities in the absorption spectra of excitons were found in the mixed crystals of alkali halides, amalgamation type and persistence type. (1965)

Present:

The emission spectra of excitons in the mixed crystals of alkali halides were investigated. The results obtained in $KCl_{1-x}Br_x$ mixed crystals, suggest that the initial state of the π -emission in KBr should be accompanied with a distortion of off-center type. (1990)

So called " π -emission" bands in NaBr and NaI were found to contain a very fast component in their luminescent decay curve, suggesting that singlet character must be dominant in the initial state of these luminescent transitions in spite of their naming. (1990)

The π -emission bands in nine alkali halides, $(Na,K,Rb) \times (Cl,Br,I)$ can be grouped into three distinct types (I,II,III), suggesting that three kinds of local minima occur on the adiabatic potential surface of the triplet state of the self-trapped exciton (STE). The deepest minimum is believed to be an STE with off-center distortion. This leads to a new understanding that "STE is nothing but the F-H pair!". (1991)

〈校正に際しての追記〉

平成3年6月11日、大学院時代にSTE研究の重要な協力者であった京都工芸繊維大学助手、向井卓也博士の訃報に接しました。1年半に亙る闘病の末とはいえ、急逝が惜まれてなりません。謹んで哀悼の意を表し、故人のご冥福をお祈り致します。

