

# The Optical Properties in Alkali Halides.

白 井 崇 溥

ABSTRACT: An imperfection is any deviation from a perfect regular lattice or structure. All actual crystals are in some respect imperfect, but the nature of the imperfections are better understood for some classes of solids than for others. Research activity on the problems of imperfections represents today a large part of the total research effort in solid state physics. This condition may be explained by the observation that a number of the important properties of solids are controlled far more by the nature of the imperfections than by the nature of the host crystal, which may be only a vehicle for the imperfections. We survey the central experimental facts concerning color center, and then discuss the theoretical situation and recent experiments bearing on the theory.

## 1. Introduction

Alkali Halidesは可視領域に対しては吸収帯がなく、より短波長側の真空紫外領域に電子遷移にもとづく非常に強い吸収帯があり、より長波長側の遠赤外領域に格子振動にもとづくかなり強い吸収帯が存在するのが、その特徴である。この結晶に点欠陥、即ち原子的不完全な部所が電子や正孔を捕獲した着色中心の存在のために、完全結晶では吸収帯が存在しない波長領域に吸収帯が現われる。

こうしたAlkali Halidesにおける原子的不完全性の実験的研究はR. W. Pohl<sup>(1)</sup>等によってなされたのがその出発であり、N. F. Mott<sup>(2)</sup>やJ. H. Boer<sup>(3)</sup>等を径て電子捕獲によるF中心のmodelが確立されて来たのであるが、その当時の研究がこのF吸収帯の性質を調べる分光学的研究だけではなく、いくつかの発展の萌芽が頭初からきざしていた。例えばF吸収帯が帯であって原子スペクトルのような線でないことは、格子振動との相互作用の形で把握されており、格子力学との接触をもってHuang-Rhys<sup>(4)</sup>の先駆的な理論的取り扱いがなされていた。

その後、このF中心以外の着色中心について研究されると共に、他のいろいろな着色中心相互間の光照射転換をもとにする極めて大胆な着色中心のmodelがF. Zeitz<sup>(5)</sup>によって提唱された。同じ頃 S. R. を用いた正孔捕獲の着色中心の研究がT. G. CastnerとW. Känzing<sup>(6)</sup>により、Zeitzとは無関係にmodelが決定され、電子格子相互作用の新しい型を提示し、関連してAlkali Halides

におけるエキシトン構造へと発展させられたのである。

その他、不純物イオンに関係した中心についても独特の物理がくりひろげられ、最近のトピックスとしては常誘電性、常弾性、off-Center ionなどいろいろと豊富である。

以上の如く、Alkali Halidesを舞台とする物理現象のうち、特に着色中心に関連した研究は、固体物理学として非常に重要であり、しかもなお今後同様な発展がいくつか期待されており、F中心の研究は長く隆盛を保ちつづけるであろうが、しかし着色中心の研究が単なるmodelの決定という段階を脱却して、固体物理学として、本当に基礎的な諸問題の理解へと深く進みつつある現状において着色中心の研究は真に重要であろう。

## 2. Exciton band and its disorder

結晶に入射する光量子のエネルギーが価電子帯にある電子を伝導帯に遷移させる程の値であれば、結晶は電子による伝導を示す。この光伝導性を伴う基礎吸収帯の吸収端に相当するエネルギーは価電子帯と伝導帯のエネルギー差の最小値に相当している。しかしこの基礎吸収帯の長波長端近くの波長の光量子では、ある程度の吸収があっても低温では光伝導が観測されない。このように吸収端の近くには光伝導を伴わない一連の吸収スペクトルの系列が存在する。(短波長側の系列端に近い領域では基礎吸収帯と重なっていることもある。)この一連の非光伝導性の吸収スペクトルが現われる機構については、結晶に励起子をつくる遷移によるものと考えられる。価電子帯にある電子が光を吸収して遷移するとき、光量子のエネルギーが互いに独立な伝導電子と正孔をつくるに十分であれば、結晶は光を吸収して電子による伝導を示すが、光のエネルギーが僅かに小さいと、完全に独立した伝導電子と正孔ではなく、互いにクーロン力で引き合った1対を結晶内につくる。(この現象は、又光を吸収して結晶が伝導性を示さない励起状態になったと考えることもできる。)こうして励起子をつくって対となった伝導電子と正孔は、他から攪乱のエネルギーを供給されて解離しないかぎり対をなしているので、伝導電流には寄与しないのである。

Alkali Halidesについて、やや直観的な像をつくるならば、halogen-ionのP軌道のつくる価電子帯のエネルギーの幅はせまいから、ある特定のhalogen-ionの外殻電子が光を吸収して隣接するalkali-ionの近くに移る遷移がおきて、その結果もとのhalogen-ionに残された正孔が電子を隣接位置に引きよせたままの状態であろう。

以上の如く、不完全性を含む結晶の光学的特徴は、基礎吸収端及び励起子吸収端が鋭い型で観測されることは稀であり、長波長側に尾を引いた吸収曲線が得られることと、完全結晶の光の透過領域に不完全性の種類に応じてさまざまな吸収帯が現われることである。この原因を一義的に決定することは困難であるが、一般的には、不完全性によって吸収選択則がやぶれ、間接遷移が生じるからであろう。具体的には、原子的不完全性にとらえられた電子や正孔、あるいは異種原子に属する電子のように、結晶中に局在する電子が光量子を吸収して励起することに起因するも

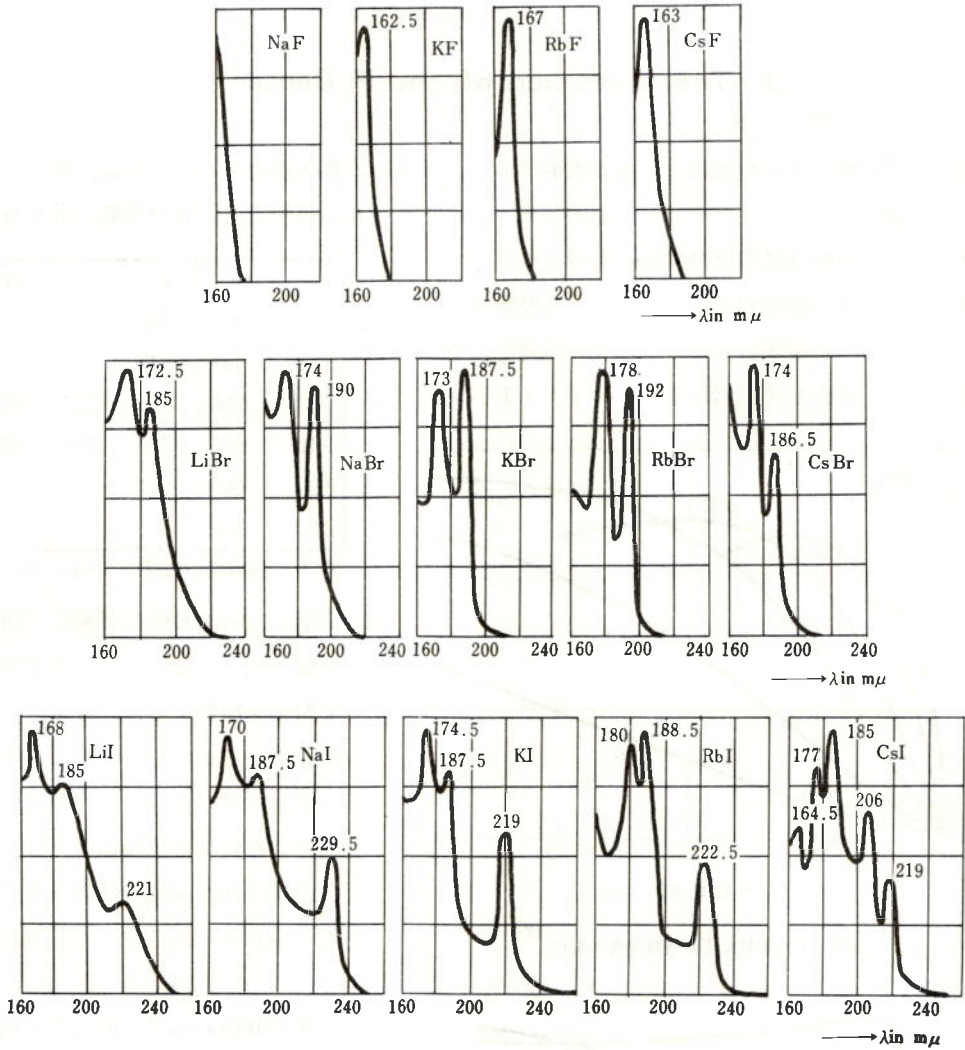


図1 Alkali Halideの吸収スペクトル (7)

の、あるいは格子振動や転位等の不完全性に起因するもの等が上げられよう。このうち、原子的不完全性が電子をとらえた代表的な物としてF-中心が上げられる。

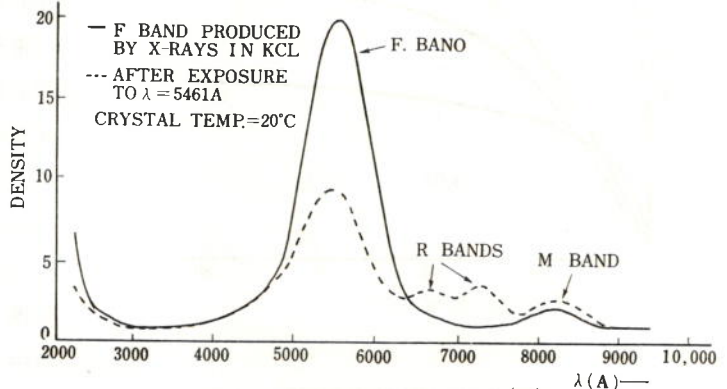


図2 F光照射による吸収スペクトルの変化 (8)

### 3. The transition of the F Center

室温付近でF中心を含む結晶にF光を照射すると、F中心は漸次退色するとともに、新しくM中心、引き続いてR中心、さらにN中心が生成する。それぞれの色中心は固有の光吸収帯を持っており、これらの吸収帯内でM帯は最も速く成長するが、しかし照射を続けると再び弱くなり、いずれも飽和値に達して成長を停止する。この成長の速さは温度に依存し、低温では成長がおそい。又R、M等の吸収帯は、いずれもF帯と同じく

	F	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	M
LiF	250	313	380	444
NaCl	458	545	596	725
KCl	556	658	727	825
KBr	625	735	790	918
KI	686			
NaI	588			

表1 吸収帯の位置<sup>(9)</sup> (mμ, 300°K)

高温では長波長側に移動し、同時に幅が広がる。さらに室温付近でM光を照射すると、M帯は光電流を伴って退色し、同時にR、N帯が成長する。こうして光照射変換をうけた付加着色結晶は充分高温に熱するか、又は赤外線をあてながら温めると全部もとのF帯に戻る。

所でR中心は異方的な電子構造を持つために、光吸収の測定方の相異によるためにR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の吸収帯を持つが、これらは同一の色中心に対応しているものである。又R中心より変換するものはN中心のみと考えられ、N<sub>2</sub>中心はR中心から変換したのでわなないだろう。又常温付近ではF中心はM中心に変換するのであるが、F中心は結晶中に散在するのであるから、離れたF中心2コが結合すること

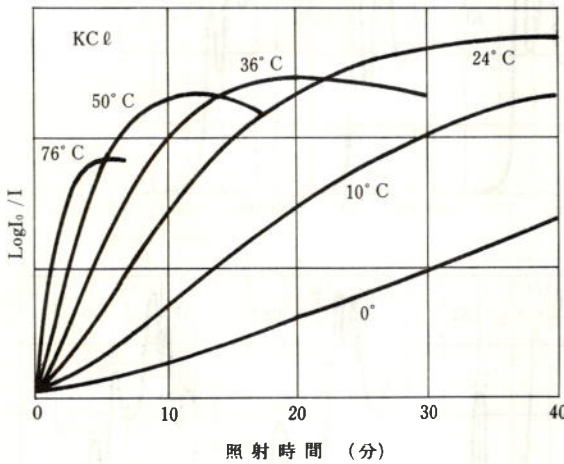


図3 F光照射による吸収強度の変化<sup>(10)</sup>

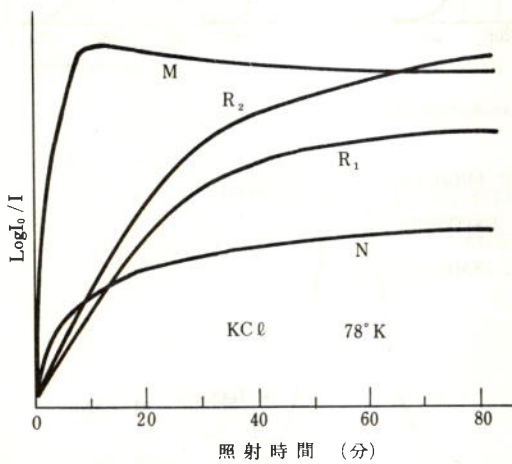


図4 F光照射中のM帯成長

になる。しかし一方低温でF光照射するとM中心は生じないが、F中心はやはり退色して新しくF'中心による吸収帯が生ずる。以上を考慮すれば光照射によってF中心は励起された電子が十分な熱エネルギーをうる場合にはイオン化し、この電子は再び他のF中心に捉えられてF'中心となるわけで、この際始めのF中心は電子を失なって負イオン空孔となってしまう。F中心からM中心への変換というものの実際は、光照射によってまずF'中心と負イオン空孔が生成されて、このような状態からM中心が生成されるのではなからうか。

最後にR及びM中心の二色性<sup>(12)</sup>及びM中心の温度依存性<sup>(13)</sup>及び電子スピン共鳴<sup>(14)</sup>が測定されていることを付記すると共に、F中心を含む結晶に室温付近でF光照射し変換させたとき、F中心の常磁性共鳴線の強さはF帯の強さよりも速かに減少し、<sup>(15)</sup>又F帯のピークはわずかに短波長側に移動する<sup>(16)</sup>ことが報告されていることを付記しておく。

#### 4. Band structure

alkali halidesでは価電子帯(V. B)と伝導帯(C. B)の間には数eV以上の禁止帯(F. B)があり、

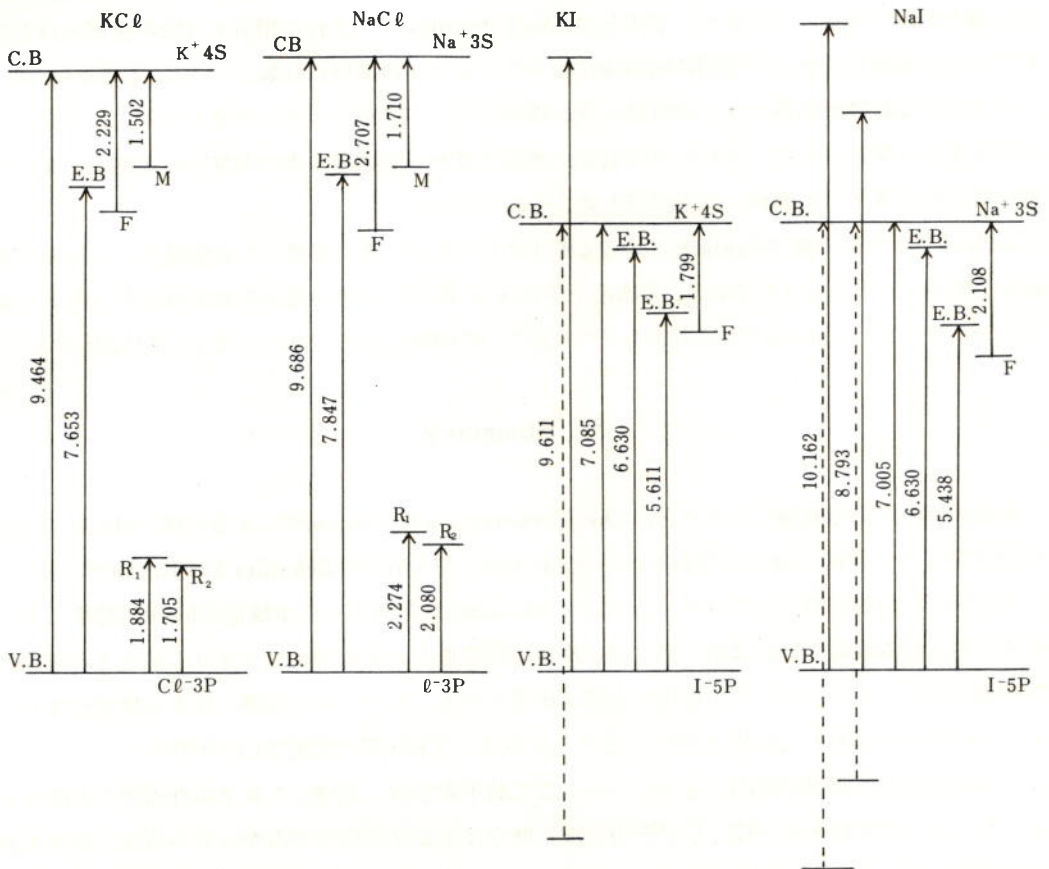


図5 Alkali Halidesのエネルギー準位

この帯の中で伝導帯のすぐ近くに、幾つかの励起子帯(E. B)と呼ばれるエネルギー準位が存在する。基底状態における各イオンの価電子帯は充満していて、伝導帯は全く空である。従って価電子帯の頂の電子が伝導帯の底に上がる場合がエネルギーの最も少ない電子遷移である。この理由から基礎吸収帯は価電子帯から伝導帯へのバンド間遷移による吸収と考えられる。この解釈が正しければ、この領域では光伝導が期待できることになる。

alkali halidesでは第一吸収帯の光照射によって結晶は内部光電効果を示さないが、第二吸収帯の光に対しては、それを示すのであって、価電子帯から電子が伝導帯へ励起され、生じた正孔と電子とが自由に独立に結晶中を動くことを示しており、この配置がバンド間隙を与えるものと考えられる。さらにこのことから第一基礎吸収は価電子帯から伝導帯のすぐ下にある励起子準位への遷移に対応すると考えられる。

所で誘電率の大きい物質(例えば $\text{Cu}_2\text{O}$ 結晶等)中の励起子準位は水素原子類似のエネルギー系列をつくり、伝導帯につながっているが、alkali halidesではそのような吸収列は明らかでない。又alkali halidesの励起子帯は二重項構造であり、KClについていうと、Clの(3p)電子の一個が励起されたあと残ったCl<sup>+</sup>原子の(3p)状態には $j = \frac{5}{2}$ と $j = \frac{3}{2}$ との二準位があり自由Cl原子の二重項分離が期待できるのであるが、事実どのalkali halidesにもこれに相当する吸収帯がみいだされている。又励起子準位が周囲の結晶場によっていくつかの準位に分裂しているとも考えられる。

これまでは基礎吸収帯のうち吸収端に近い構造について考察してきたのであるが、短波長側にはなお多くの構造がある。これらの吸収帯は価電子帯から伝導帯の上の準位への遷移や、深い価電子帯から伝導帯への遷移による吸収と考えられている。

尚NaClの伝導帯の幅はGyalai<sup>(17)</sup>による金属コロイドを含む青く着色した岩塩結晶の光伝導の実験から0.5eVと決められており、又価電子帯の深さ、即ちこの帯の電子を結晶外に取り出すためのエネルギーはFerguson<sup>(18)</sup>により9.4eVであることが実験的に決定されていることを付記しておく。

## 5. Summary

最近の研究活動を展望してみると、Eby, Teegarden and Dutton<sup>(19)</sup>による各種のalkali halide (LiFを除く)の励起子吸収が発表され、一応HilschとPohl<sup>(7)</sup>やSchniderとO'Bryan<sup>(20)</sup>以来のデータについての改訂版が示された。これによりhalogenに起因する二重構造やband間遷移に対応するとみられる吸収、または第二固有吸収構造の詳細などが系統的にはっきりと測定され理論的な考案により多くの手がかりを提供した点は重要である。ただし測定は液体窒素温度で行なわれ、また波長範囲も1000 Å (12eV)までにとどまっている。又Eby等の測定でLiFが例外となっているのは、実験技術上の問題が原因となっている。ここ数年来急激に発達した真空紫外領域での固体分光学も、実はほぼ1000 Åを境としてその長波長側ではかなりの成果があがっているが、短波長側での開発は遅れている。LiFのExciton bandの測定はOnaka<sup>(21)</sup>やKatou<sup>(22)</sup>によって行なわれたが、

それぞれ特別の工夫がなされている。前者はセルロイド膜をLiF filmのsubstrateに用い、後者は反射スペクトルの測定から得られる光学定数にもとづいてoscillator strengthを求めた。反射スペクトルの測定はかなり困難であるが、simple crystalの表面について測定しているので、薄膜による吸収測定にくらべて、より基本的な意味がある。

又一方励起子と他の色中心との相互作用を動的にとらえる研究も、以前からその重要性が強調され、Ueda<sup>(23)</sup>らやTomura<sup>(24)</sup>らによる種々の試みがある。試料の徹底的な純化が進むと共に、寿命や行動半径についてのより正確なデータが期待できる。

異なるalkal-metal-ionを不純物として含むalkali halideの紫外吸収についてあまり知られていない。最近KClに於けるA centerのmodelでNa-ionが注目されているが、これの生成過程の理解の為にKCl-NaCl系混晶の紫外吸収を調べることは興味がある。混晶の基礎吸収について多くの実験がなされ、Teegarden<sup>(25)</sup>等によるより詳しい測定や、Milgram<sup>(26)</sup>等によるより短波長での実験が進められている。理論面でも最近の計算技術の進歩に伴い、数多くのイオン結晶についての具体的計算が行なわれている。これらの知見に加えて、混晶の基礎吸収の測定から、純結晶の性質及び混晶そのものの性質に関するいろいろの知識が得られるようになってきている。混晶の基礎吸収の測定から期待されるのは次のようことである。1), 非周期格子(結晶型は保つ)におけるエネルギースペクトルに関する問題、即ち各成分自体が示していたスペクトルが混晶ではどのように現われるかの興味で、これに対してはa)あくまで自己主張をする(励起が局在している場合でFrenkel型に近い)。b)対応するスペクトルに融合する(あまり局在していない励起)。c)選択則が変わることによる新しい吸収の出現などが考えられる。また2)混晶の非周期性に伴うポテンシャルのfluctuationによるa)吸収ピークのズレ、b)吸収の形状(巾, 強度, 吸収端)の変化などが起こる。

alkali halideの励起子は主としてhalogen-ionの励起によっていて、かなり局在した性質を持っており、この混晶の吸収は自己主張性が強い。halogenを共通にして二種のalkaliを混ぜてやると価電子帯を大きく変えることなく伝導帯を変えてやることが出来る。従ってこのような系の吸収は純粋結晶の吸収の解析に有効であり、この種の実験を真空紫外域のみならず、Synchrotron orlit radiationによる軟X線を用いて分解能を高くして行なえば伝導帯に関する知見をさらに深めることが出来よう。

## References

- (1) R. W. Pohl; *Proc. Phys. Soc.* 49 (1937) 3.
- (2) N. F. Mott; *Proc. Phys. Soc.* 49 (1937) 36.
- (3) J. H. deBoer; *Rec. Trav. chim. Pays-Bas.* 56 (1937) 301.
- (4) K. Huang and A. Rhys; *Proc. Roy. Soc.* A204 (1950) 406.

- (5) F. Seitz: *Rev. Mod. Phys.* 26 (1954) 7.
- (6) T. G. Oastner and W. Kanzig: *J. Phys. Chem. Solids.* 3 (1957) 178.
- (7) R. Hilsch and R. W. Pohl: *Z. Physik.* 59 (1930) 812.
- (8) F. Seitz: *Rev. Mod. Phys.* 18 (1946) 385.
- (9) J. H. Schulman and W. D. Compton: *Color Centers in Solids.* Pergamon Press. 1962.
- (10) Herman, Wallis and Wallis: *Phys. Rev.* 103 (1956) 87.
- (11) S. Petroff: *Z. f. Physik.* 127 (1950) 443.
- (12) M. Ueta: *J. Phys. Soc. Japan.* 7 (1952) 107.
- (13) N. Barth: *Z. f. Physik.* 149 (1957) 370.
- (14) H. Kawamura and K. Ichiwatari: *J. Phys. Soc. Japan.* 13 (1958) 33.
- (15) J. J. Markham: *F-Centers in Alkali Halides.* Academic Press. 1966.
- (16) J. D. Konitzer and J. J. Markham: *Phys. Rev.* 107 (1957) 685.
- (17) Z. Gyalai: *Z. Physik* 35 (1926) 411.
- (18) J. N. Ferguson: *Phys. Rev.* 66 (1944) 220.
- (19) J. E. Eby, K. J. Teegarden and D. B. Dutton: *Phys. Rev.* 116 (1959) 1099.
- (20) E. G. Schneider and H. M. O'Bryan: *Phys. Rev.* 51 (1937) 293.
- (21) R. Onaka, A. Fukuda and A. Eliri: *J. Phys. Soc. Japan.* 16 (1961) 340.
- (22) R. Kato: *J. Phys. Soc. Japan.* 16 (1961) 2525.
- (23) Ueta et al: *J. Phys. Soc. Japan.* 15 (1960) 593.
- (24) M. Tomura: *J. Phys. Soc. Japan.* 15 (1960) 1508.
- (25) J. Ramuri and K. Teegrden: *Phys. Rev.* 145 (1966) 698.  
T. Miyata and T. Tomiki: *J. Phys. Soc. Japan.* 22 (1967) 209.  
T. Tomiki: *J. Phys. Soc. Japan.* 22 (1967) 463.
- (26) A. Milgram and M. P. Givens: *Phys. Rev.* 125 (1962) 1506.  
H. R. Philipp and H. Ehrenreich: *Phys. Rev.* 131 (1963) 2016.  
S. W. Duckett and P. H. Metzger: *Phys. Rev.* 137 (1965) 953.  
P. H. Metzger: *J. Phys. Chem. Solids* 26 (1965) 1879.