

## 内殻励起に伴うオージェ・フリー発光

伊藤 稔

信州大学工学部

### Auger-Free Luminescence under Core Level Excitation

Minoru Itoh

Faculty of Engineering, Shinshu University

A new type of luminescence has been found in large band-gap materials. It is attributed to the interatomic radiative transition of valence electrons to outermost-core holes. The term "Auger-free luminescence" is proposed with a view to emphasizing that this transition emits photons without ejecting Auger electrons. The present paper reviews the progress made in understanding the properties of Auger-free luminescence.

#### 1. はじめに

言うまでもなく固体物理の中心課題の一つは多体問題の解明である。このことは光物性の分野においても例外ではない。光を凝縮物質に入射すると価電子帯から伝導帯に電子が励起され、それは価電子帯正孔との間のクーロン引力により励起子を形成する。励起子は同時に格子系と相互作用し、あるいはまた入射光子と結合してポラリトンと呼ばれる量子状態を作る。このように光と物質の相互作用は多体的であり、その結果構造変化を含む多彩な緩和現象を引き起こす。多体効果の研究という観点からすると、内殻電子の励起とその緩和過程は極めて興味ある研究対象と言える。内殻に

正孔が出来ると周囲の電子の軌道は大きく変化し、現象は一段と多体的となる。近年、物質からの光電子放出(photoemission)が内殻準位の電子状態に関する豊富な情報を提供することが分かり、固体電子物性の重要な研究手段の一つとして注目されるようになったのも偶然ではない<sup>1)</sup>。しかし、光電子放出過程は現象論的には、(i) 固体内電子の光励起、(ii) 電子の表面への移動、および (iii) 表面からの電子放出、の3段階から成る。従って光電子放出スペクトルの測定・解析は、内殻励起に伴う電子状態の緩和現象の知見を得るという意味では多少間接的にならざるをえない。そのような情報をより直接的に得るには、内殻準位

間の発光スペクトルを観測すればよいと思われるが、残念ながら内殻発光スペクトルの測定は、深いエネルギー準位の関与したX線領域を除き今までなされていない。というのは、比較的浅い内殻準位に正孔が作られると、それは良く知られたオージェ電子放出過程により無輻射的に消滅してしまうからである。

何とかしてオージェ過程をクリアーし、内殻発光を観測することはできないだろうか？ 実は最近この望みがいくつかのイオン結晶で実現された。既に大きなバンドギャップエネルギーと比較的小さな内殻励起エネルギーを持つ系において、価電子帯と内殻準位間の遷移に際しオージェ電子放出がエネルギー的に不可能なことが分かった。得られた発光帯は可視から紫外の領域に構造を持ち、それをオージェ・フリー発光 (Auger-free luminescence) と呼ぶことにした<sup>2-5)</sup>。(ソ連のグループは, crossluminescence と呼んでいる<sup>6)</sup>。) オージェ・フリー発光は、従来良く研究されてきたイオン結晶の固有発光と多くの点で違っており、内殻励起に伴う緩和現象を調べる上で重要な情報を提供してくれるものと期待されている。このような発光が今まで観測されなかった理由の一つは、内殻励起に必要な短波長の連続スペクトル光源の入手が困難であったためと考えられるが、その意味でストレージリングによる強力なシンクロトロン放射を利用できるようになった意義は大きい。オージェ・フリー発光の発見は、高速のシンチレータ物質の探索の途上でBaF<sub>2</sub>結晶において200nm 付近に寿命の短い発光が見出されたことに端を発している<sup>7)</sup>。このことは基礎的物性と技術開発の研究分野が共通の問題意識と協力体制を持つことの重要性を改めて示したともいえる。

以下では、内殻励起に伴う緩和過程 (オージェ電子放出と発光との競合) について考察するとともに、オージェ・フリー発光について今までに得られた実験結果を検討する。

## 2. 内殻励起に伴う緩和過程

光電離によって原子の内殻準位に正孔が作られると、通常あとに残された正孔はエネルギーの高い準位にある電子との間の二つの可能な遷移過程を経て緩和する。一つは光子を放出する輻射過程である。もう一つはこの遷移と同時に電子・電子相互作用によって、別の電子を連続状態にオージェ放出する無輻射過程である。発光確率を $P_L$ 、オージェ放出確率を $P_A$ とすると、発光の量子効率 $\eta$ は、

$$\eta = \frac{P_L}{P_L + P_A} \quad (1)$$

と表される。原子番号の大きな原子ほど、また深い内殻に正孔が作られる場合ほど、 $P_L > P_A$  の関係が成り立つため、 $\eta$  の値は1に近くなり蛍光X線が観測されることになる。オージェ放出確率は電離のしきい値近傍を除いては入射光のエネルギーに依存しない。しかし発光確率は遷移レベル間のエネルギー差の3乗に比例する。従って比較的浅い内殻に正孔が作られた場合には、 $P_L \ll P_A$  となって実質的に発光は観測できなくなってしまう。

この自然の摂理に逆らって発光を観測するには、何らかの理由でオージェ緩和過程が抑制されなければならない。一つの可能性は、内殻準位間の遷移エネルギーがオージェ放出に必要な連続状態への遷移エネルギーよりも小さく、エネルギー的にオージェ放出が禁止されることである。しかし単純にクーロンポテンシャル場内の電子状態を考える限り、深い内殻準位間のエネルギー差が浅い準位間のエネルギー差より小さくなることは在り得ない。この事情は単原子が集合してエネルギーバンドを作る凝縮物質の場合でも変わらない。ただ、2種類以上の原子から出来ている化合物においては事情は変わるかもしれない。なぜなら、各々の構成原子に着目する限りそれ自身から成るエネルギーバンドの間でエネルギー差は逆転しないけれ

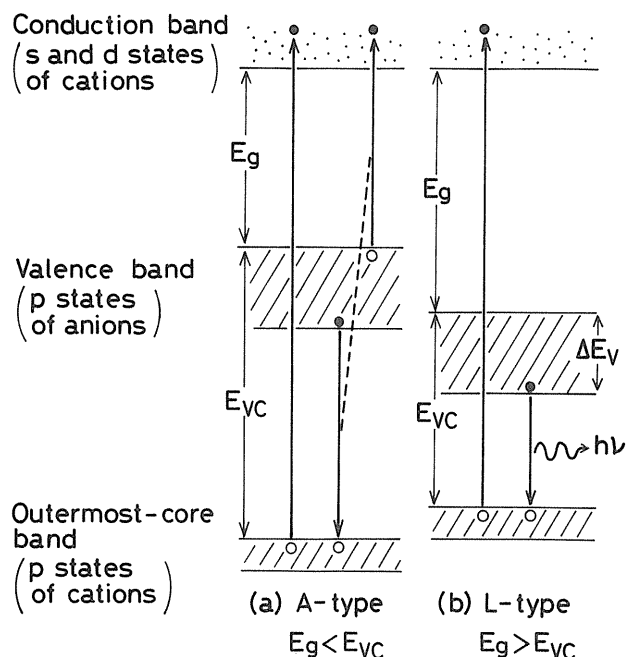


Fig. 1. Schematic energy diagram showing the de-excitation processes for the outermost-core hole state in ionic crystals; (a) A-type and (b) L-type.

ど、構成原子のエネルギー的相対関係により化合物全体としてはバンド間でエネルギー差が逆転する可能性が出てくるからである。この点に注意を払った人は、これまであまりいなかったように思われる。図1にいま問題にしているエネルギーバンドの概略図を示す。例としてアルカリハライドを考えると、伝導帯は主としてアルカリ陽イオンのsまたはd状態から成り、価電子帯はハロゲン陰イオンのp状態から成る。そしてこの価電子帯の下に陽イオンのp状態から成る内殻準位が存在する。伝導帯と価電子帯間のギャップエネルギー  $E_g$  と価電子帯上端と内殻準位間のエネルギー差  $E_{vc}$  の大小関係は、陽イオンと陰イオンの相対的なエネルギー位置で決まる。そこで、内殻励起によるオージェ・フリー発光を見出すには、 $E_{vc} < E_g$  の関係を満足する物質を調べれば良いことになる（実際には、 $E_g$  の値より価電子帯励起子の共鳴エネルギーをとる方が妥当である）。この発光は、陰イオンによる価電子帯から陽イオンによる内殻準位への原子間遷移 (interatomic

transition; X線分光学では cross transition と呼ぶ) の結果として実現する。以後、 $E_{vc} < E_g$  の関係を持つ物質をオージェ・フリー発光の可能なLタイプ、逆に  $E_{vc} > E_g$  の関係を持つ物質をオージェ電子放出の可能なAタイプと区別する。

図1から明らかなように、AタイプとLタイプの物質とでは内殻励起に際して、前者では2個の、後者では1個の電子が伝導帯に励起されることになる。また、Lタイプの物質ではオージェ・フリー発光に伴い内殻準位から価電子帯に遷移した正孔は引き続いて伝導帯電子と再結合する。このとき発光が生ずれば、結果として1個の入射光子に対し2個の光子が放出されることになる。

さて、原子に比べて電子の質量が極端に小さいため、一般にオージェ緩和（電子緩和）は格子緩和（原子緩和）に比べて速やかに起こる。このことが従来、内殻正孔に対して格子緩和を無視することができた主な理由である。ところが、オージェ過程が禁止されると内殻正孔の寿命は価電子帯からの電子遷移によって決まる。その遷移速度はほぼ  $10^{-9}$  sec 程度であり、格子緩和の速さ  $10^{-13}$  sec に比べると十分に長い。従って内殻に寿命の長い正孔が出来ると、クーロンのようなポテンシャルのため格子歪みによる分極場が誘起され、さらに周囲の価電子帯電子の軌道も変化する。内殻正孔は格子歪みに捕獲され自己束縛状態に緩和するだろう。ここで、フランク・コンドン原理を思い起こしてみよう。それは光学的な電子遷移に際して、格子歪みは原子の大きな質量の故に一定の形のままとどまることを要求する。フランク・コンドン原理をオージェ・フリー発光過程に適用すると、自己束縛化した内殻正孔は自らが誘起した分極場内で価電子帯に光学遷移することになる。このように現象は極めて多層的・多体的である。多体効果を巧みに取り入れたオージェ・フリー発光の描像は、豊沢によってはじめて提唱された<sup>8)</sup>。なお、オージェ放出と発光遷移が競合する  $E_{vc} \sim E_g$  の物質では、内殻正孔の寿命は格子緩和速度と同程度に速

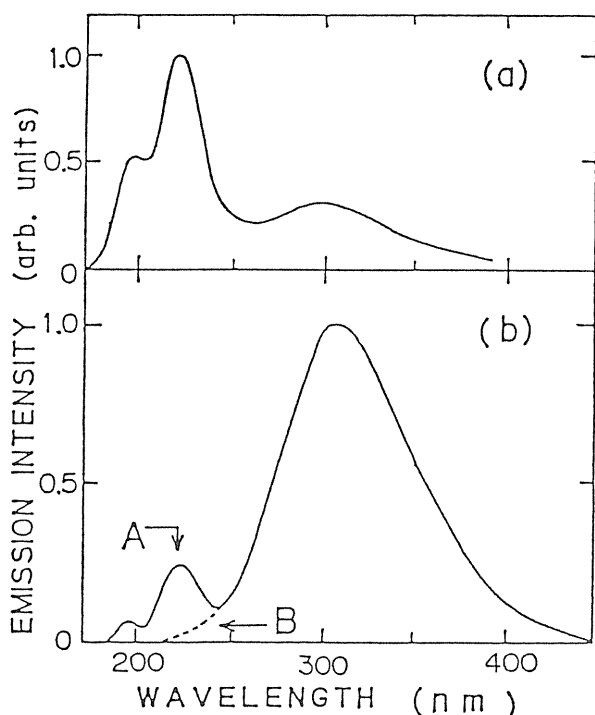


Fig. 2. (a) Luminescence spectrum of  $\text{BaF}_2$  measured at 295 K under 21.4 eV photon excitation. [ref. 3] (b) Luminescence spectra of  $\text{BaF}_2$  excited at 295 K by electrons (A) and  $\alpha$ -particles (B). [ref.12]

くなり、フランク・コンドン原理はもはや適用できなくなる。従って、発光現象はより一層ダイナミカルなものになると期待される。

### 3. 実験結果の検討

#### (a) アルカリ土類ハライド

バンド計算によれば<sup>9)</sup>、フッ化バリウム( $\text{BaF}_2$ )は $\text{Ba}^{2+}$ イオンの 6 s と 5 d 状態から成る伝導帯、 $\text{F}^-$ イオンの 2 p 状態から成る価電子帯、および $\text{Ba}^{2+}$ イオンの 5 p 状態から成る内殻準位を持つ。反射スペクトルの測定<sup>10)</sup>から、9.8eVに観測される鋭いピークは $\Gamma$ 励起子によるものと同定されており、バンドギャップエネルギーは $E_g=10.5\text{ eV}$ と求められている。また光電子分光の実験<sup>11)</sup>から、価電子帯上端と内殻準位間のエネルギー差は $E_{vc}=7.8\text{ eV}$ と見積られている。従って $\text{BaF}_2$ は $E_{vc}<E_g$ の関係を満たす典型的なLタイプの物質である。図2に室温で測定した $\text{BaF}_2$ 結晶の発光

スペクトルを示す。(a)は21.4eVのシンクロトロン放射で内殻励起した際の結果であり<sup>3)</sup>、(b)のAは電子線、Bは $\alpha$ 粒子線励起によるスペクトルである<sup>12)</sup>。低エネルギー領域に観測される4.1eV (300nm) 付近の幅の広い発光帯は従来から良く知られており、最近接に位置するF-H中心対(自己束縛励起子)の消滅による発光と考えられている<sup>13)</sup>。高エネルギー側の5.6eV (221nm) と6.4eV (194nm) にピークを持つ発光帯が新たに見出されたオージェ・フリー発光である。自己束縛励起子発光は室温で約0.6 $\mu\text{sec}$ と比較的長い寿命を持ち温度上昇とともに消光するが、オージェ・フリー発光は0.88nsecと短い寿命を持ち400Kの高温まで熱消光しない<sup>5)</sup>。

オージェ・フリー発光(内殻励起に伴う固有発光)である直接の証拠は、励起スペクトルの測定から得られる。図1に示したように、価電子帯と内殻準位はともに基底状態において完全に電子で満たされている。従って、内殻準位から価電子帯への電子遷移はパウリ禁制であり、内殻準位から伝導帯への電子遷移に必要なエネルギー以上の入射光によってはじめてその発光は出現するはずである。換言すれば、オージェ・フリー発光の逆過程に対応する光吸収は存在しない。図3(b)に5.6eVと4.1eV発光帯に対する励起スペクトルを実線と破線で示した<sup>3)</sup>。実線と同一の励起スペクトルは6.4eV発光帯に対しても得られている。図3(a)には参考のため、Rubloffによって300Kで測定された $\text{BaF}_2$ 結晶の反射スペクトル<sup>14)</sup>も載せた。励起スペクトルのディップ構造は反射スペクトルのピーク位置と良く一致しており、試料表面での入射光の反射ロスによると考えられる。4.1eV発光帯の励起スペクトル(破線)は、 $\Gamma$ 励起子のピーク付近から立ち上がり、固有吸収の全域で発光効率を持つ。この結果は4.1eV発光が価電子帯励起によって生成された自己束縛励起子の輻射再結合によることを示している。一方、5.6eV発光帯(実線)は $E_{th}=18.1\text{ eV}$ に励起のしきい値を持つ。こ

またオージェ・フリー発光であることは励起スペクトルの測定により確認されている<sup>1,6)</sup>。Jansons 達は発光スペクトルの形状を格子緩和の効果を無視して次のように説明した<sup>6)</sup>。価電子帯Vと内殻準位C間の直接遷移による発光スペクトルは、

$$I(h\nu) = \sum P_{v,c} \rho_c A_{v,c} \delta(E_v - E_c - h\nu) \quad (2)$$

と表される。ここで、 $P_{v,c}$  は二つのバンド間の結合状態密度、 $\rho_c$  は内殻準位内での正孔の分布関数、 $A_{v,c}$  は遷移確率であり、和はブリルアンゾーン全域でとる。光励起により内殻に生成された正孔は、直ちにそのバンド内の上部に緩和すると考えられる。従って(2)式は、価電子帯のエネルギー幅を $\Delta E_v$ とすると、発光が $E_{vc} > h\nu > E_{vc} - \Delta E_v$ のエネルギー範囲に現れ、スペクトル形状がほぼ価電子帯の状態密度で決まることを示唆する。図5(a)と(b)に、Jansons 達の論文に引用されたBaF<sub>2</sub>のバンド構造と価電子帯の状態密度の計算結果<sup>9)</sup>を発光スペクトル(破線)<sup>6)</sup>とともに示

す。確かに実験と計算結果とはかなり良く一致する。両者の相対強度の不一致は選択則を考慮すれば解決されるかも知れない。しかしこの一致から直ちに内殻正孔に対し格子緩和が重要でないと結論することはできない。§2で議論したように、内殻に寿命の長い正孔が出来ると、それは自己束縛状態に緩和する。そして自己束縛正孔は自らが誘起した分極場内で価電子帯に遷移する。この時、遷移の終状態において、残存する格子歪みにより

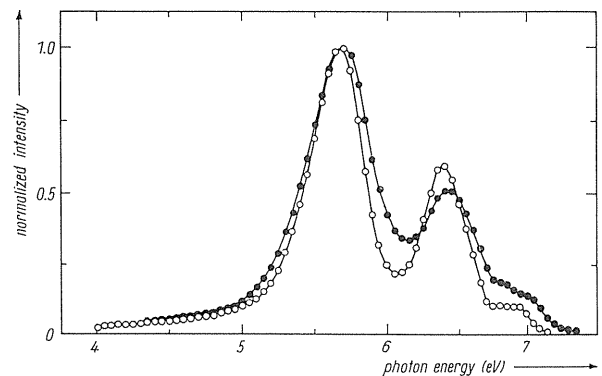


Fig. 4. Cathodoluminescence spectra of BaF<sub>2</sub> measured in a 40 nsec strobe during the 100 nsec excitation pulse at 80 K (○) and 300 K (●). [ ref. 6 ]

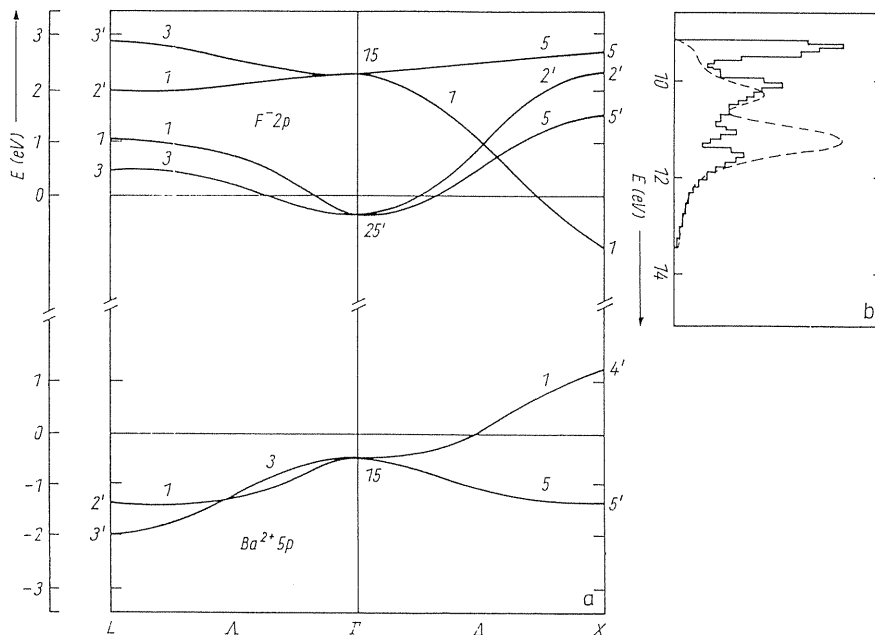


Fig. 5. (a) Valence band and cation core band structures of BaF<sub>2</sub>. (b) Density-of-states of the valence band (solid curve) and the luminescence spectrum (broken curve). [ ref. 6 ]

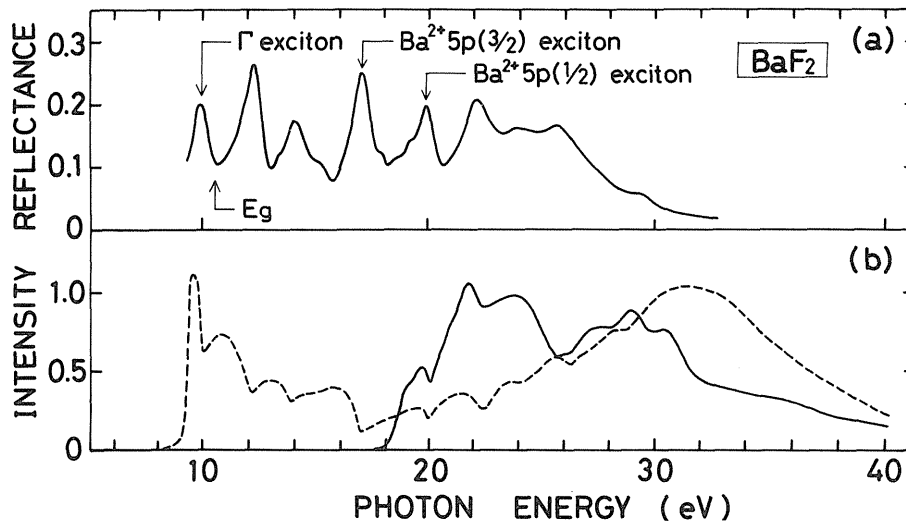


Fig. 3. (a) Reflectance spectrum of  $\text{BaF}_2$  at 300 K. (b) Excitation spectra for the 5.6 eV band (solid curve) and the 4.1 eV band (broken curve) of  $\text{BaF}_2$  at 295 K. [ref. 3]

のしきい値  $E_{th}$  は,  $\text{Ba}^{2+}5p$  内殻励起子のピーク位置 17.1 eV より高エネルギー側にあり,  $\text{Ba}^{2+}5p$  内殻準位から伝導帯への遷移の始まりに対応する。従って 5.6 eV (および 6.4 eV) 発光帯は,  $F^{-2p}$  価電子帯電子の  $\text{Ba}^{2+}5p$  内殻正孔への原子間遷移による発光と結論できる。なお図 3 (b) と同様の励起スペクトルは, ソ連の Aleksandrov 達のグループ<sup>15)</sup>, および西ドイツの DESY のグループ<sup>16)</sup> によっても測定されている。

図 3 の結果から, 内殻励起子の束縛エネルギー  $E_{cb}$  を励起スペクトルのしきい値  $E_{th}=18.1$  eV と内殻励起子のピーク値  $E_{xc}=17.1$  eV を用いて,  $E_{cb}=E_{th}-E_{xc}=1.0\pm 0.2$  eV と求めることができる。この値は価電子帯の  $\Gamma$  励起子の束縛エネルギー 0.7 eV より少し大きい。内殻励起子における束縛エネルギーの増大は, 価電子帯電子が主として陰イオンの上に位置するため, 陽イオン上に作られた内殻正孔と電子間のクーロン引力を十分に遮蔽できないことによるとして理解できる。

ここで今一度, 図 2 の発光スペクトルに戻ってみよう。この結果で興味ある点は, オージェ・フリー発光が  $\alpha$  粒子線励起下で観測されないことである。現在その欠如の理由として二つの提案がなされている。一つは,  $\alpha$  粒子線の速度が内殻電子

の軌道速度よりも遅く, そのため  $\text{Ba}^{2+}5p$  内殻準位を効率良くイオン化できないとする考えである<sup>6)</sup>。もう一つの説<sup>3, 5)</sup> は,  $\alpha$  粒子が価電子帯電子をイオン化する能力が高く, 自己束縛励起子を高密度に生成できる点に着目する。この場合, 内殻正孔は近接する自己束縛励起子と相互作用し, 自己束縛励起子から電子をオージェ放出することにより無輻射的に緩和する。オージェ・フリー発光が  $\alpha$  粒子により励起されないという事実は,  $\text{BaF}_2$  結晶を粒子弁別機能を持つシンチレータとして活用できる道を示唆する。その意味からも欠如の理由の解明が急がれる。

オージェ・フリー発光のスペクトル形状は, 内殻励起に伴う電子状態の様子を知る上で興味深い。図 2 に示した発光スペクトルはすべて, 解析用分光器その他測定装置を空気中にセットして得られており, 空気による吸収のため 180 nm (6.9 eV) より短波長の発光成分を含んでいない。そこで真空紫外分光器を用いて測定した Jansons 達の発光スペクトル<sup>6)</sup> を図 4 に載せる。このスペクトルは電子線パルス励起下で発光の速い成分のみを観測することにより得られたものである。図から 5.6 と 6.4 eV の発光帯以外に 7.0 eV 付近にピークを持つ発光帯が存在することが分かる。この発光帯が

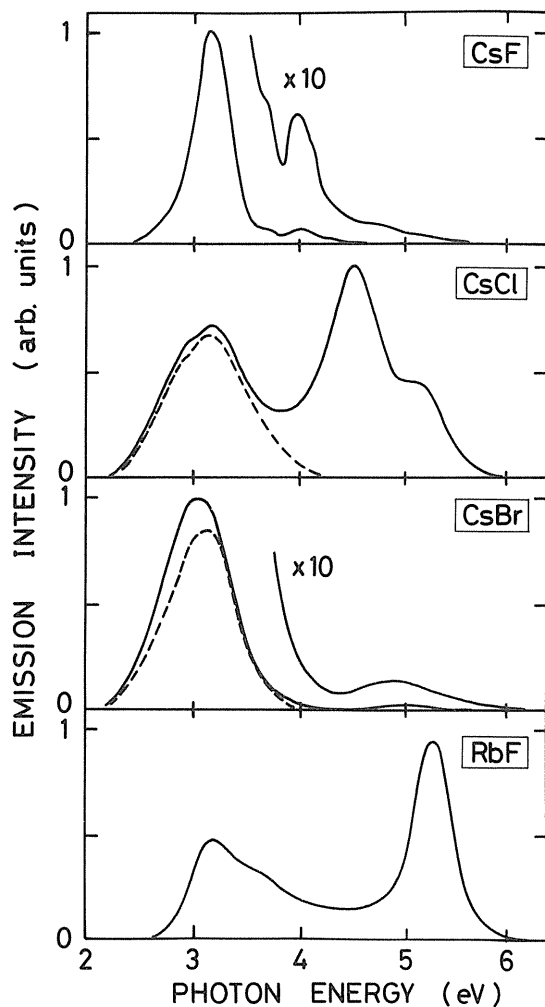


Fig. 6. Luminescence spectra of Cs-halides and RbF measured at 295 K under core-band excitation (solid curve) and valence-band excitation (broken curve).[ref. 4]

正孔の束縛状態と連続(散乱)状態が作られる<sup>8)</sup>。前者への遷移エネルギーは格子緩和を無視した場合と等しく、後者への遷移エネルギーはそれより小さい。既ち発光スペクトルは逆リュードベリ構造を示す。以上の格子緩和を取り込んだスペクトル形状論によりBaF<sub>2</sub>の実験結果を概ね再現することができる。ただ詳細は今後の進展を待たねばならない。

アルカリ土類フッ化物の内SrF<sub>2</sub>とCaF<sub>2</sub>は、反射<sup>10)</sup>と光電子放出<sup>11)</sup>の測定から、それぞれ $E_g = 11.2$ と $12.1$ eVおよび $E_{vc} = 12.8$ と $17.3$ eVと求められておりAタイプの物質に属する。実際これらの結晶ではオージェ・フリー発光は観測されてい

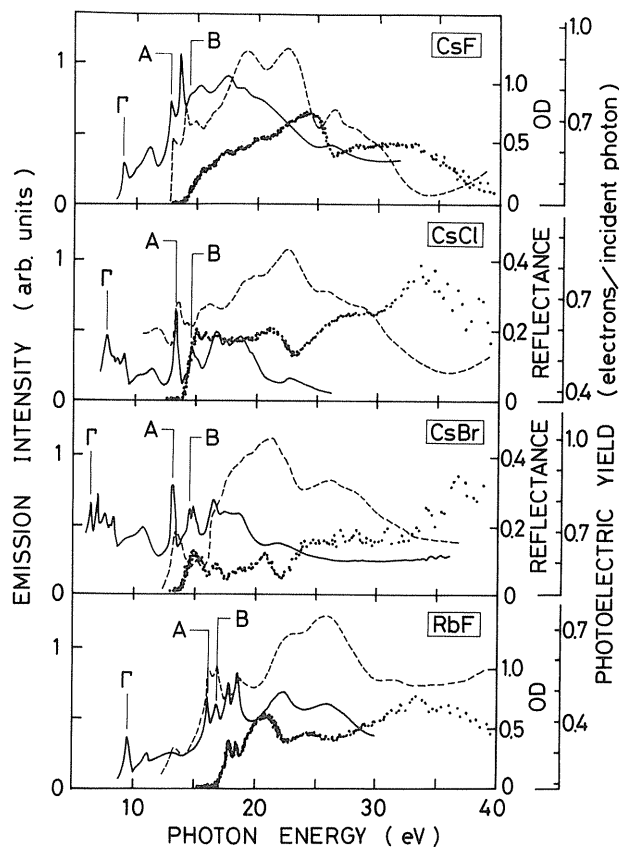


Fig. 7. Excitation spectra (dotted curve) for the 3.2eV band (CsF), 4.5eV band (CsCl), 4.9eV band (CsBr) and 5.3eV band (RbF) measured at 295 K. Photoelectric yield spectra (broken curve) and absorption or reflectance spectra (solid curve) are also shown for reference.  $\Gamma$  indicates the peak positions of the valence excitons, and A and B correspond to the core excitons of  $j=3/2$  and  $j=1/2$ , respectively.[ref. 4]

ない<sup>5, 15)</sup>。BaCl<sub>2</sub>, BaBr<sub>2</sub>およびBaI<sub>2</sub>についての研究は現在進行中である<sup>5)</sup>。

#### (b) アルカリハライド

シンクロトン放射を光源に用いて室温で測定したCsハライドとRbFの発光スペクトルを図6に示す<sup>4)</sup>。実線は21.4eVの光で内殻励起した際の結果であり、可視から紫外にかけていくつかの構造を持つ幅の広い発光帯からなる。価電子帯領域を光励起した場合にはCsFとRbFでは何ら発光は認められなかったが、CsClとCsBrでは破線で示すような0.2  $\mu$ sec以上の長寿命の発光帯が

観測された。

図7の点線は、Csハライド(CsF; 3.2eV, CsCl; 4.5eV, CsBr; 4.9eV)とRbF(5.3eV)の各発光帯に対する励起スペクトルである<sup>4)</sup>。この図にはまた参考のため、反射あるいは吸収スペクトル(実線)<sup>14, 17)</sup>、および光電子放出の量子効率スペクトル(破線)<sup>18)</sup>が示してある。CsFにおいて、4.0eV発光帯に対する励起スペクトルは3.2eV帯に対するそれと同じであった。同じ事情は、CsClにおける4.5eV帯と5.1eV帯、RbFにおける3.3eV帯と5.3eV帯についても確かめられた。なお、CsBrに関しては、Aleksandrov 達により同様の励起スペクトルが得られている<sup>19)</sup>。図7から明らかかなように、発光に対する励起のしきい値  $E_{th}$  はハロゲン陰イオンの種類には依らず、アルカリ金属陽イオンの種類にのみ依存する。即ち  $E_{th}$  の値はCsハライドでは14.1eV、RbFでは17.0eVであり、それらはCs+5p と Rb+4p の内殻励起エネルギー<sup>20)</sup>と良く一致している。従ってこれらの発光を、BaF<sub>2</sub>の場合と同様に、オージェ・フリー発光と結論することができる。ストレージリングの単バンチ運転を利用して調べたところ、オージェ・フリー発光の減衰時間は、室温で2.9nsec(CsF)、0.88nsec(CsCl)、0.07nsec(CsBr)、1.3nsec(RbF)とすべて短かった<sup>5)</sup>。図6において破線で示した価電子帯励起によっても認められるCsClとCsBrの長寿命の発光成分は、不純物などの格子欠陥が関与している可能性が高い。

Csハライドのオージェ・フリー発光は、CsFでは微細な構造を示し、CsClでは二つのバンドから成る。一方、RbFのそれは大きく分離した二つのバンド構造を持つ。これらのスペクトル形状はまだ価電子帯の状態密度の計算結果と比較・検討されていない。ただCsハライドに関する限り、それらが見出されたスペクトル領域は、光電子分光実験<sup>20, 21)</sup>から求めた  $E_{vc}$  と  $\Delta E_v$  の値を使って計算した  $E_{vc} - \Delta E_v < h\nu < E_{vc}$  のエネルギー範囲と良く一致している。しかしRbFでは低エネルギー

バンドの下限值は計算値より約1.7eV低く、何らかの格子緩和が関与している可能性が高い。先の格子緩和を取り込んだスペクトル形状論によれば、高エネルギー側のバンドを束縛状態への遷移、また低エネルギー側のバンドを連続(散乱)状態への遷移と対応づけることができる<sup>8, 22)</sup>。

§2で議論したように、オージェ・フリー発光の可能なLタイプとオージェ電子放出の可能なAタイプの物質とでは、内殻励起に際しての光電子放出の量子効率に、前者は1以下、後者は1以上と違いがあることが期待される。実際、図7の破線で示したように、今回オージェ・フリー発光が見出された物質の光電子放出の量子効率の最大値はすべて1より小さかった。一方、典型的なAタイプの物質であるKCl, KBr, KI, RbI等の量子効率の最大値は1.3~1.4と1より大きいことが菅原と佐々木により確かめられている<sup>18)</sup>。

図7の励起スペクトルから、オージェ・フリー発光は内殻励起子領域を照射しても出現しないことが分かる。同じ事情はBaF<sub>2</sub>の場合にも成立する(図3参照)。入射光子のエネルギーが内殻励起子状態に共鳴すると、内殻準位から電子が励起され、それは後に残された内殻正孔の周りに束縛される。従って素朴に考えると、価電子帯電子が内殻正孔へ輻射遷移するチャンスがあるように思われる。しかし、おそらくこの輻射過程よりも直接的に価電子帯電子をオージェ放出することによって内殻励起子が消滅する無輻射過程のほうが確率が高いのであろう。事実、図7に示した光電子放出スペクトル(破線)は内殻励起子遷移に対応するピークを示す。なお内殻励起子が格子欠陥生成を伴って無輻射消滅するためオージェ・フリー発光が生じないとする説<sup>19)</sup>もある。図7の結果から得られた内殻励起子の束縛エネルギー  $E_{cb}$  の値は、CsF, CsCl, CsBr, RbFに対してそれぞれ1.1, 0.8, 0.9, 1.0eVであり、それらは価電子帯励起子の値の約2倍であった。

通常、バンドギャップエネルギーは温度を下げ



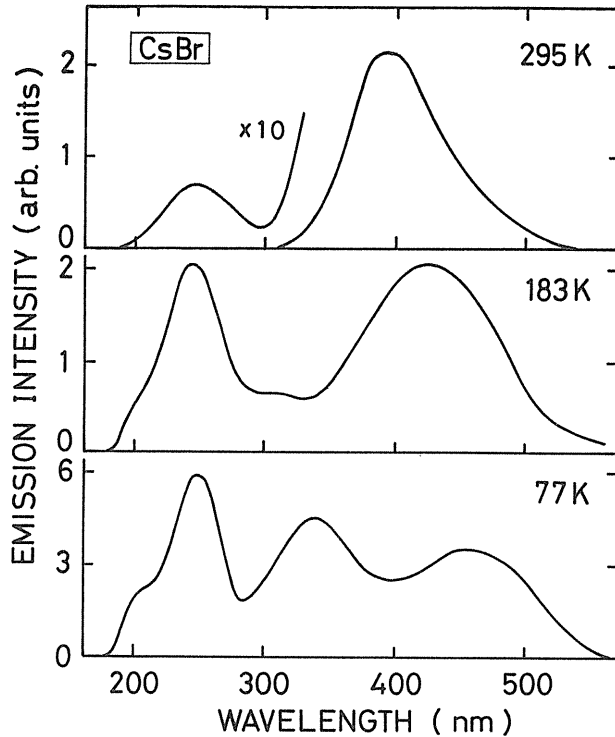


Fig. 8. Luminescence spectra of CsBr measured at various temperatures under 21.4 eV photon excitation. [ref.23]

ると大きくなる。そこで試料温度を変えて、発光とオージェ電子放出の競合過程をコントロールすることができる。そのようなことが可能な系としてCsBrがあり、図8にその発光スペクトルの温度変化の様子を示す<sup>23)</sup>。試料を室温から77Kまで冷却すると、オージェ・フリー発光の強度は数10倍に増大し、高エネルギー側の5.9eV (210 nm) 付近に新たな構造が現れる。また図9に示すように、発光の減衰時間が0.07nsecから1.34 nsecへと長くなることも確かめられた<sup>23)</sup>。なお77Kのスペクトルにおいて340nmに観測される発光帯は、CsBrの自己束縛励起子によるいわゆる $\pi$ 発光である(265nmにピークを持つ $\sigma$ 発光はこの温度では観測されない)。室温において、CsBrのオージェ・フリー発光の高エネルギー部は基礎吸収帯の低エネルギー部と僅かに重なっている。そのために再吸収が起こり、オージェ電子放出が一部可能となる。図8と9に見られるオージェ・フリー発光の顕著な温度変化(スペクトル

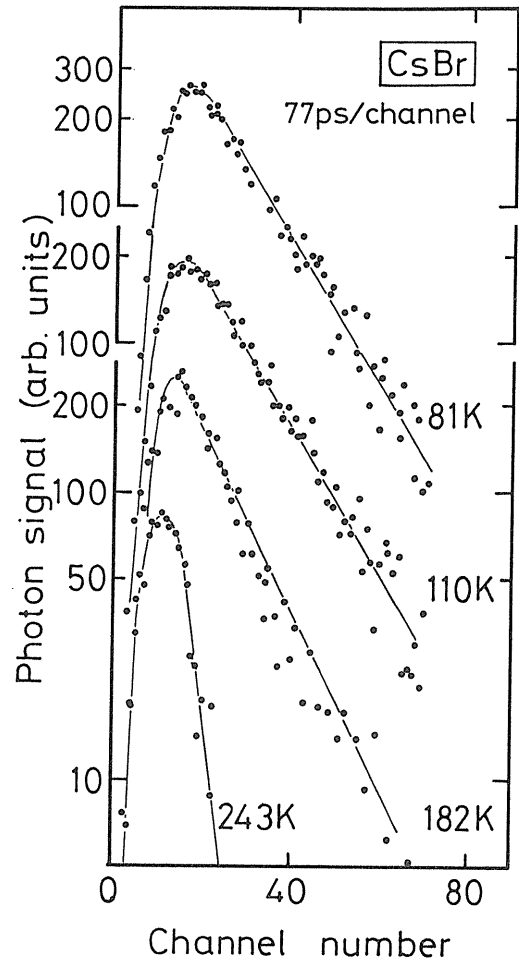


Fig. 9. Time dependence of the 5.0 eV (250nm) band in CsBr measured by using a pulsed 21.4 eV photon at various temperatures. [ref.23]

形状, 強度, 寿命) は、バンドギャップの拡大(約0.2eV)により、部分的に許容であったオージェ電子放出が完全に禁制化されることによるとして説明可能である。

これまで筆者らの実験結果を主に概説してきたが、以後他のグループの実験から興味ある結果を紹介しよう。図10にValbis達が200Kの温度においてパルス電子線照射下で測定したCsハライドの発光スペクトルを示す<sup>6, 24)</sup>。得られた結果は高分解能である点を除き図6および図8の光励起によるオージェ・フリー発光のスペクトルと一致する。図11には同じグループにより報告されたRbFとRbClのスペクトルを載せる<sup>6)</sup>。彼らはRbFで5.3eVに発光帯を見出しており、それは図6のスペクトルの高エネルギーバンドと一致す

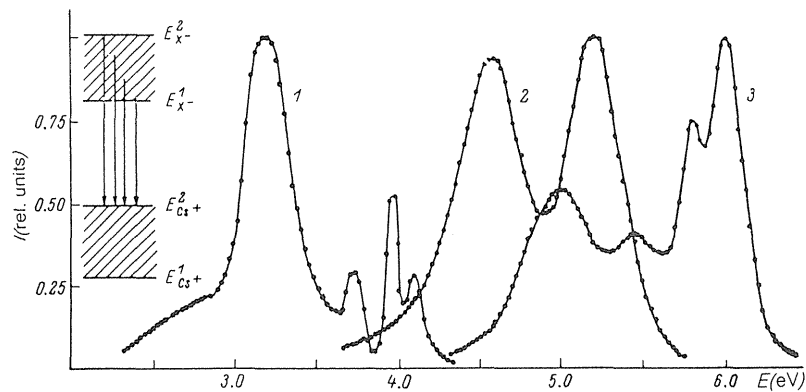


Fig. 10. Cathodoluminescence with nanosecond decay of CsF(1), CsCl(2) and CsBr(3) at 200K. [ref. 24]

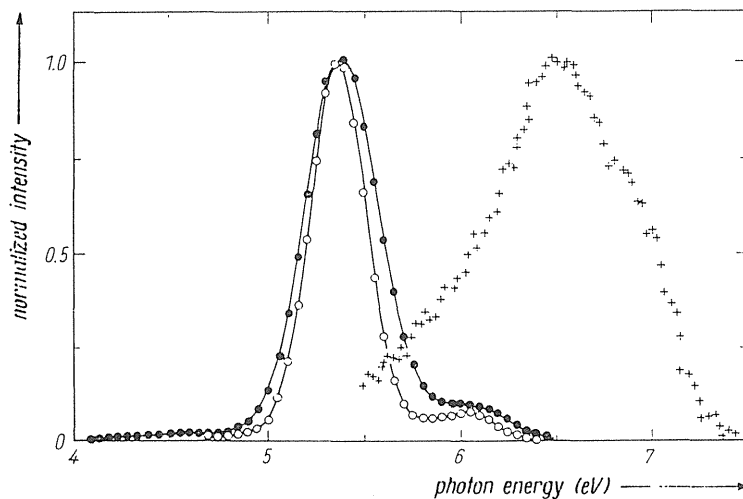


Fig. 11. Cathodoluminescence spectra of RbF at 80 K (○) and 300 K (●), and RbCl at 300 K (+). [ref. 6]

る。しかし図6に示された低エネルギーバンドは図11では観測されていない。この不一致の理由は今のところ明らかでない。オージェ・フリー発光が現れる領域を  $E_{vc} - \Delta E_v < h\nu < E_{vc}$  の範囲と予想すると、それはRbClに対して6.9から8.5eVになり<sup>20)</sup>、7.4eVに位置する励起子吸収帯と一部重なっている。即ち  $E_{vc} - \Delta E_v < E_g < E_{vc}$  の関係が成立する。図11に示されたRbClの発光帯は6.5eVにピークを持っており、もしこれがオージェ・フリー発光であるとすれば(まだ励起スペクトルの測定は行われていない)、期待されるスペクトル領域から低エネルギー側にシフトしていることになる。 $E_{vc} - \Delta E_v < E_g < E_{vc}$  の関係はまたCsIに対しても成立する<sup>20, 21)</sup>。この系におい

ても予想される位置の低エネルギー側4.1eVに寿命の短い発光帯が観測されている<sup>4)</sup>。これらの発光帯のオリジンの解明は今後に残された課題である。

パルス電子線照射により80Kで得られた $K_{1-x}Rb_xF$ 混晶の発光スペクトルを図12に示す<sup>25)</sup>。KFは光電子放出の量子効率の最大値が1より小さく<sup>18)</sup>、Lタイプの物質に属する。従って、図12(a)のKFにおいて8.0eVに観測される発光帯はオージェ・フリー発光である可能性が高く、実際それは期待されるスペクトル領域に位置する。この発光帯の低エネルギー側にも弱いながら発光が存在する。少量のRbFをKFに加えるだけで発光スペクトルは急速に純粋なRbFのそれに移行する。挿入されたエネルギーダイアグラムからも分

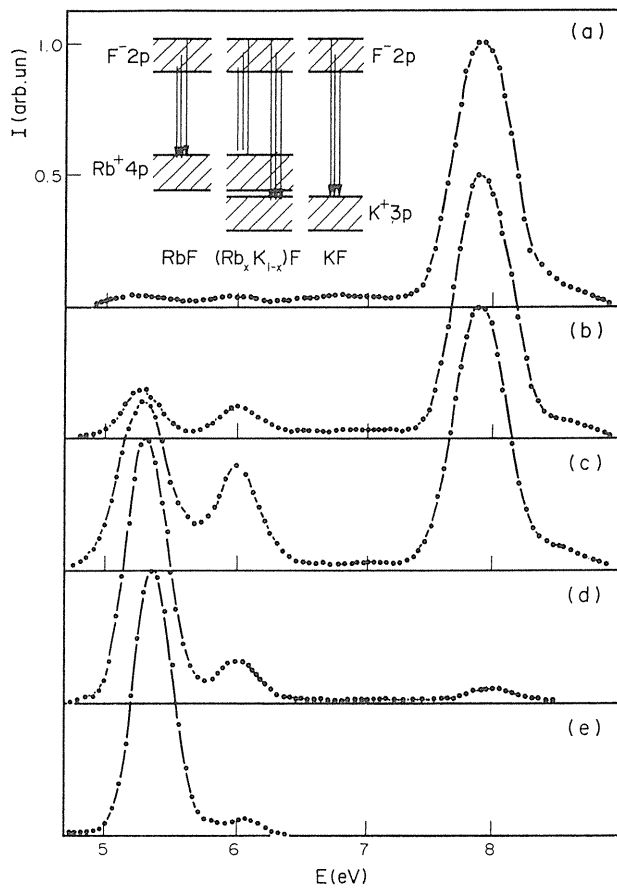


Fig. 12. Cathodoluminescence spectra of  $K_{1-x}Rb_xF$  solid solutions measured under the excitation with nanosecond electron pulses at 80 K; (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.001$ , (c)  $x=0.01$ , (d)  $x=0.1$ , and (e)  $x=1$ . [ref.25]

かるように、 $Rb^+4p$  内殻準位は  $K^+3p$  内殻準位の上に位置しており、電子線照射により  $K^+3p$  内殻準位に作られた正孔は、緩和の途上で  $Rb^+4p$  準位に効率良く捕獲されるものと考えられる。

最近CsI結晶をパルス電子線照射すると、寿命の極めて短い (10psec以下) 発光が1.9eVに現れることがAluker 達により報告された<sup>26)</sup>。発光帯の形状、強度、寿命などは、不純物および格子欠陥の影響を受けず、また80–400Kの範囲で温度に依存しない。彼らは発光帯のエネルギーがスピン軌道相互作用により分裂した  $I^-5p$  価電子帯 ( $j=3/2$  と  $j=1/2$ ) のエネルギー間隔と一致するとして、これら価電子帯間の遷移による発光と推測している。しかし  $I^-5p$  価電子帯の分裂幅は実際には1.2eVと小さく、むしろスピン軌

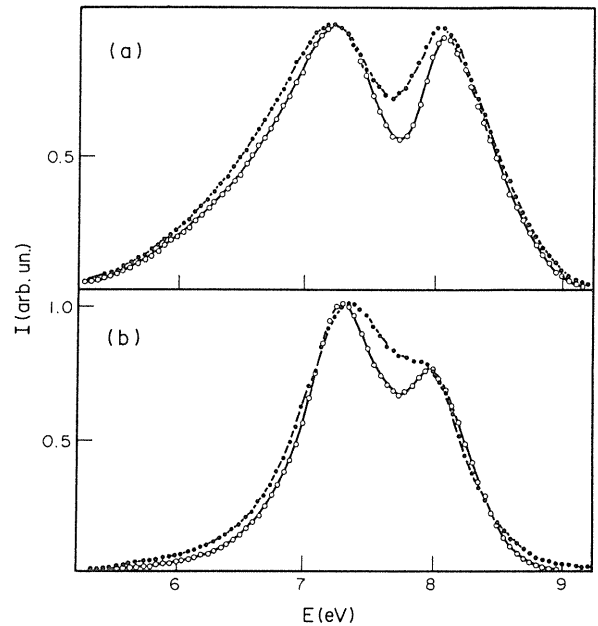


Fig. 13. Cathodoluminescence spectra of  $KMgF_3$  (a) and  $KCaF_3$  (b) measured under the excitation with nanosecond electron pulses at 80 K (○) and 300 K (●). [ ref.25 ]

道相互作用により分裂した  $Cs^+5p$  内殻準位間 ( $2.0\text{ eV}$ )<sup>27)</sup> の遷移による発光の可能性が高い。何れにしてもこれらの光学遷移は本来スピン禁制のはずであるが、以上の推論が正しいとすれば、これもまたオージェ・フリー発光として観測されるのかも知れない。

### (c) その他のイオン結晶

今のところ励起スペクトルの測定が行われていないため確定的なことは言えないが、オージェ・フリー発光と思われる候補がいくつかある。図13にパルス電子線により励起された  $KMgF_3$  と  $KCaF_3$  の発光スペクトルを示す<sup>25)</sup>。これらの発光帯の強度は80–400Kの温度域でほぼ一定であり、 $F^-2p$  価電子帯から  $K^+3p$  内殻準位への遷移に伴う発光と推測される。ただしスペクトル幅は光電子放出の実験から求められた価電子帯のバンド幅より多少広い。 $LaF_3$  と  $BaY_2F_8$  でそれぞれ見出された6.0–9.5eVおよび4.0–7.5eV域の発光帯<sup>6)</sup> もまたオージェ・フリー発光である可能性がある。

#### 4. まとめ

従来研究されてきたイオン結晶の発光現象はすべて価電子帯から伝導帯への電子励起に基づくものであり、固有発光は低温でのみ観測された。それに対して、ここで述べた新しい発光現象—オージェ・フリー発光—には、価電子帯電子とそれよりさらに一段低い内殻正孔とが関与している。エネルギー上の制約のためオージェ・フリー発光を見出せる物質には限りがあるが、それは内殻励起に伴う緩和過程を知る上で貴重な情報を提供してくれる。オージェ・フリー発光について今までに得られている特徴的な結果をまとめておくと、

(i) 内殻準位の励起に必要なエネルギー以上の入射光に対して認められる、(ii)  $\alpha$  粒子線では励起されない、(iii) 発光帯の幅はほぼ価電子帯のバンド幅に等しく、スペクトルの上限は価電子帯上端と内殻準位間のエネルギー差に等しい、

(iv) あるものは、大きく低エネルギーシフトしたバンドと高エネルギーにピークを持つバンドから成る、(v) 室温以上の高温領域まで安定である、(vi) ナノ秒もしくはそれ以下の短い発光寿命を持つ、などである。今後の興味ある実験課題の一つに、オージェ・フリー発光における光増幅<sup>3)</sup>の検証がある。価電子帯と内殻準位はともに基底状態において完全に電子で満たされているため、内殻に正孔が作られるとこれら二つの準位間で分布反転が容易に実現されると思われる。

オージェ・フリー発光の探究はまだ始まったばかりであり、多くの未解決の問題を残している。今後、実験・理論の両面で研究がさらに進展し、我々の内殻緩和に関する認識がより深まることを期待したい。

#### 謝辞

この研究は、窪田信三、橋本哲、阮健治、桜木史郎の諸氏と共同で行ったものである。彼らの有益な議論と助言に深く感謝する。また本論文の原稿を読んでいただいた大野宣人氏にも感謝の意を

表したい。

#### 参考文献

- 1) 石井武比古：応用物理 57 (1988) 828.
- 2) 伊藤稔, 窪田信三：日本物理学会誌 43 (1988) 767.
- 3) M.Itoh, S.Hashimoto, S.Sakuragi and S.Kubota: Solid State Commun. 65 (1988) 523.
- 4) S.Kubota, M.Itoh, J.Ruan(Gen), S.Sakuragi and S.Hashimoto: Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 2319.
- 5) S.Kubota, J.Ruan(Gen), M.Itoh, S.Hashimoto and S.Sakuragi: submitted to Nucl. Instrum. Methods.
- 6) J.L.Jansons, V.J.Krumins, Z.A.Rachko and J.A.Valbis: Phys. Status Solidi(b) 144 (1987) 835.
- 7) M.Laval, M.Moszynski, R.Allemand, E.Cormoreche, P.Guinet, R.Odru and J.Vacher: Nucl. Instrum. Methods 206 (1983) 169.
- 8) Y.Toyozaawa: Proc. 10th Taniguchi Symp. Core Level Spectroscopy in Condensed Systems (Springer, 1988) 231.
- 9) N.V.Starostin, M.P.Shepilov and A.B.Alekseev: Phys. Status Solidi (b) 103 (1981) 717.
- 10) T.Tomiki and T.Miyata : J.Phys.Soc. Jpn. 27 (1969) 658.
- 11) R.T.Poole, J.Szajman, R.C.G.Leckey, J.G.Jenkin and J.Liesegang: Phys. Rev. B12 (1975) 5872.
- 12) S.Kubota, N.Kanai and J.Ruan(Gen): Phys. Status Solidi (b) 139 (1987) 635.
- 13) P.J.Call, W.Hayes and M.N.Kabler : J.Phys. C 8 (1975) L60.
- 14) G.W.Rubloff: Phys.Rev. B 5 (1972) 662.
- 15) Yu.M.Aleksandrov, V.N.Makhov, P.A.Rodnyi, T.I.Syreishchikova and M.N.Yakimenko: Sov. Phys.—Solid State 26 (1984) 1734.
- 16) C.S.Shi, T.Kloiber and G.Zimmerer: J. Lumin.

- 40/41 (1988) 189.
- 17) M.Watanabe, H.Nishida and A.Ejiri: *Proc. 4th Int. Conf. VUV Radiation Physics* (Pergamon, 1974) 370.
- 18) H.Sugawara and T.Sasaki :*J.Phys.Soc.Jpn.*46 (1979) 132.
- 19) Yu.M.Aleksandrov, I.L.Kuusmann, P.Kh.Liblik, Ch.B.Lushchik, V.N.Makhov, T.I.Syreishchikova and M.N.Yakimenko : *Sov.Phys.-Solid State* 29 (1987) 587.
- 20) R.T.Poole, J.G.Jenkin, J.Liesegang and R.C.G.Leckey:*Phys.Rev.*B11 (1975) 5179.
- 21) J.A.Smith and W.Pong: *Phys.Rev.* B12 (1975) 5931.
- 22) 萱沼洋輔, 小谷章雄: 私信.
- 23) 未発表.
- 24) Ya.A.Valbis, Z.A.Rachko and Ya.L.Yansons: *Opt.Spectrosc.* 60 (1986) 679.
- 25) J.L.Jansons, V.J.Krumins, Z.A.Rachko and J.A.Valbis: *Solid State Commun.* 67 (1988)183.
- 26) E.D.Aluker, V.V.Gavrilov, R.G.Deich and S.A.Chernov: *JETP Lett.* 47 (1988) 142.
- 27) T.H.DiStefano and W.E.Spicer: *Phys.Rev.*B 7 (1973) 1554.

