

転位に捕らえられた浅い電子捕獲中心

大学院工学研究科

近藤泰洋 (kondo@laser.apph.tohoku.ac.jp)

1. 背景

結晶中にはほとんどの場合欠陥が含まれる。たとえば不純物、格子間イオン、空格子点などの0次元欠陥、刃状転位や螺旋転位などの1次元欠陥、積層欠陥などの2次元面欠陥である。私の研究室では以前から、0次元系である欠陥に関する研究を行ってきた。イオン結晶における格子欠陥の生成、消滅、不純物と結合した点欠陥などである。これらの欠陥は結晶の光学的性質を大きく左右し、私たちの身の回りでも、気付かれる事が少ないが、広く応用されている。2次元欠陥である転位が光化学的性質を大きく左右する例をとって、写真フィルムに使われているハロゲン化銀が挙げられる。純粋な、欠陥も不純物も含まないハロゲン化銀は、光に感じないのであるが、様々な改良(経験的に)を重ねて、現在の高感度フィルムが実現されている。最近では CCD を利用したデジカメに取って代わられつつあるが、高感度に関しては写真フィルムが勝る。この高感度フィルムには、ハロゲン化銀微結晶中に高濃度に導入された転位と、格子間銀イオンの存在が不可欠であることが、近年明らかにされている[1]。

一方、転位が1次元系であることから、半導体結晶の転位線上に金属イオンを導入し、誘電媒質中での1次元金属をつくる理論的、実験的試みは古くから報告されている[2、3、4]。図1に示されているように、刃状転位は結晶面が1枚割り込んだ線の線である。そのため、転位線の結晶面が割り込んだ部分には圧縮圧力がかかり、空格子やイオン半径の小さな不純物が引き付けられる。反対側には格子間隔を広げようとする負圧力がかかるので、格子間イオンやイオン半径の大きな不純物が引き付けられる。したがって、転位線上には空格子や格子間イオン、不純物などが並び、結晶母体とは異なる1次

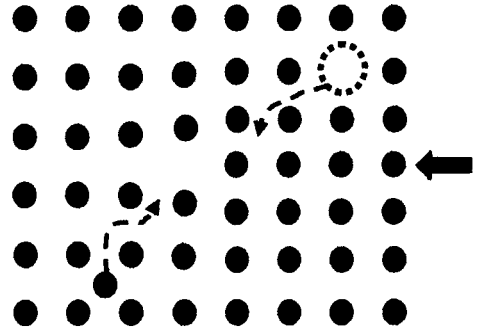


図1. 刃状転位の概念図。右側、格子面が割り込んだ部分では圧縮圧力場、左側では負圧力場となっているため、格子間イオン、空格子点は分かれて転位線近傍に引き付けられる。

元結晶

を実現できることとなる。超伝導の可能性の指摘[2]、CdSなどの半導体結晶では、転位線に沿って金属原子をドーピングすると、伝導度に大きな異方性が見られることが報告されている[3、4]。

一方、エッチピットによって転位密度を観察することができることからわかるように、表面に現れた転位の端点は反応性が高い。このことは、光化学反応の際、転位を利用することにより反応効率の向上を図ることができることを意味している。結晶中に作られた電子、正孔を転位に沿って効率よく表面まで運ぶことができれば、再結合によるロスを少なくし、効率良く反応を誘起することができる可能性を意味している。前述のハロゲン化銀では転位線に沿ってハロゲン化銀が高濃度に存在できること、光励起によって作られた伝導電子が転位線に捕らえられ、転位線上を移動しやすいことを示唆していると考えている。我々は、1歩進んで、格子間銀イオンが電子を捕らえ、中性となり、かつ転位の近くにある場合、転位線上に移動し、さらに、転位線に沿って移

動、クラスターを作る可能性があるのではないかと考えている。

2. ハロゲン化銀中の格子間銀と転位

ハロゲン化銀中の格子間銀イオン (+1価) が電子を捕獲すると、水素原子様の状態を作る。大きな誘電率 (AgCl で 9.5、AgBr で 10.6) と伝導帯電子の小さな有効質量から、 $1s$ 状態の束縛エネルギーは $220 \sim 360 \text{ cm}^{-1}$ ($8 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ meV}$ である) 程度と浅く、縦光学フォノンエネルギー $140 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ に近い。したがって、電子は周りに格子の分極を伴った状態で中央の正電荷の周りを回る、束縛ポーラロンの典型的な例として知られている。このような、電子が浅く捕獲された状態を浅い電子中心、Shallow Electron Center (SEC) と呼んでいる。この SEC の $1s - 2p$ 遷移による光吸収は赤外領域に現れ、AgCl では 270 cm^{-1} 、AgBr では 168 cm^{-1} にシャープなゼロフォノン線として観測されている [5、6]。この、SEC の正イオンである格子間銀イオンが、転位線上に適当な間隔で並んだ場合を考える。格子間銀イオンの間には斥力が働くので、あまり近づく事は無いと考えられる。しかし、格子間銀イオン濃度が高くなると、ある SEC の $1s$ 軌道は転位線上隣にある隣の格子間銀イオンまでは広がっていかなくても、 $2p$ 軌道はこの隣の格子間銀イオンまで広がり、摂動により $2p$ 状態が分裂する程度の間隔になる可能性がある。このような状態では、これまでシャープなゼロフォノン線として観測されていた $1s - 2p$ 遷移による吸収線が分裂することが期待される。さらに、転位線上の格子間銀イオン濃度が高くなると、 $2p$ 状態は 1 次元バンドを作り、格子間銀によって作られる鎖に捕えられた電子は、転位線に沿った方向では、高い易動度をもつ可能性がある。

転位線と格子間銀イオンの関連については、結晶に変形を加え、転位を増加させるとこの SEC の濃度が増加するという報告が幾つかある。[7、8] この増加した格子間銀イオンは転位線上に捕えられている可能性が充分考えられる。そこで、我々は、転位線上に捕えられた状態の SEC の存在を示すこ

とと、さらに一步進んで、高濃度で転位線上に銀イオンが集まった状態を作り出すことを考えた。

3. 浅い電子中心 (SEC) による吸収

AgCl、AgBr 単結晶を $6 \times 8 \times 0.3 \text{ mm}^3$ のサイズに削り出し、4.2K でそれぞれの結晶のバンドギャップより僅か高いエネルギーの光を照射する。光で生成された電子の 1 部は格子間銀に捕えられて SEC を形成し、正孔の 1 部は銀イオン空格子や不純物などに捕えられるか、または自己束縛正孔 (AgCl) となって、安定化するが、大部分は再結合して消滅する。低温では、SEC による光吸収は $150 \text{ cm}^{-1} \sim 300 \text{ cm}^{-1}$ の領域に現れる。この赤外吸収を高分解能干渉分光計 ($\Delta E < 0.3 \text{ cm}^{-1}$) と液体ヘリウム冷却シリコン・ボロメーターを用いて測った。銀イオン空格子点に捕えられた正孔の活性化エネルギーや、自己束縛正孔の活性化エネルギーはおおよそ 1 eV である。従って、赤色光を照射することにより、開放され、格子間銀イオンに捕獲されている電子と再結合する。従って、赤色光をあてると SEC は消滅し、初めの状態に戻るなので、実験の手間から考えると、試料を取りかえる必要が無く、好都合であった。

図 2 に、AgCl 中の SEC による吸収スペクトルを示す。過去に報告されている格子間銀イオン+電子

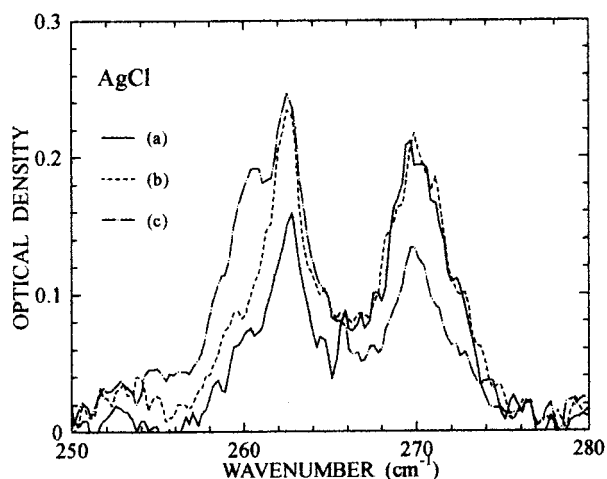


図 2. 370 nm 光励起によって誘起された、AgCl 中の浅い電子中心 (SEC) による赤外過渡吸収。試料を切りだした後 (a)、測定後室温にて変形を加えた後 (b)、300°C 2 時間アニール後 (c) のスペクトル。測定時の試料温度は 4.2 K。

の $1s-2p$ 遷移によるゼロフォノン線が 270cm^{-1} に、不純物として含まれる Fe^{++} イオン+電子によるとされている[8]ピークが $260-264\text{cm}^{-1}$ に見られる。図2に示されているように、この結晶に変形を加え、転位密度を増加させると低エネルギー側、 260cm^{-1} のピークが増大し、アニールすると 270cm^{-1} のピークが減少する一方、 260cm^{-1} のピークは成長した。このことは、 260cm^{-1} のピークは不純物によるものではなく、変形に伴ってできた転位線に、アニールにより格子間銀が移動して捕えられた SEC による吸収であることを示している。すなわち、転位線の方向、及び転位線に垂直な2方向の3方向の異方性のある場所に水素原子様の SEC が置かれたことになり、 $2p$ 状態の3重縮退が解ける。 $1s-2p$ 吸収帯が2~3本に分裂して観測されたことは、このような状態にあることを示している。

4. 考察

AgBr についても、同様な、3本の吸収帯からなる $1s-2p$ 遷移が観測された。これらの吸収帯はいずれも2~3本のローレンツ型の吸収帯に分解され、ガウス型による分解よりも、測定されたスペクトルとの一致がよい。図3、4に AgCl、AgBr における吸収帯の分解を示す。ローレンツ帯による分解が良く吸収帯を表すことがわかる。ガウス型の吸収帯は、それぞれの場所毎に少しずつ異なる局所的な歪や格子振動が強く影響する場合に現れ、いわゆる不均一広がりの場合に見られるのに対し、ローレンツ型の吸収帯はその電子捕獲中心本来のエネルギー広がり を反映する。このことから、この SEC 状態の波動関数は充分広がっており、局所的な歪は平均化されていると考えられる。従って、AgCl 中の SEC は初め、50%ほどは転位から離れて孤立しているが、変形やアニールにより、転位などの広い領域にわたる異方性を持つ場所に移動したことを示している。ただし、AgBr の場合は、結晶に変形を加えても新たにピークが現われるのではなく、強度比の変化だけが見られたので、初めから異方性のある場所に居る事を示していると考えられる。また、低エネルギー側での S/N 比があまり高くないので確かではないが、

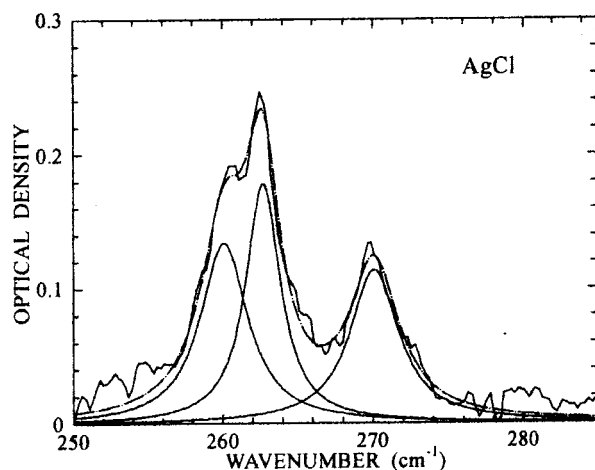


図3. 4.2 K における浅い電子中心による $1s-2p$ 吸収のローレンツ型吸収帯による分解。点線が合成した吸収帯を表す。3本のローレンツ型吸収帯で、すその広い吸収の形をよく表わすことができる。

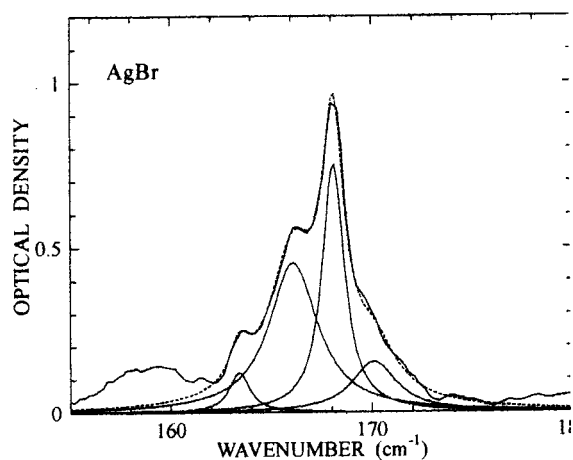


図4. 4.2 K における AgBr 結晶における浅い電子中心による $1s-2p$ 吸収のローレンツ型吸収帯による分解。点線が合成を示す。163 cm^{-1} のピークは不確実。

4本に分裂しているようである。従って、4本のうちのどれかは孤立 SEC である可能性がある。しかし、転位に捕らえられている割合が高いことは示されている。AgBr は AgCl と比較して格子間銀イオン移動の活性化エネルギーが低いので、変形を加える前に、大部分の SEC はすでに、初めから存在する転位線上に捕らえられていると考えても不思議ではない。この結論が正しいと、AgBr 中の SEC に関するこれまでの報告[5、6]は、大部分が転位に捕らえられた格子間銀イオンについての観測であり、中心となる格子間銀イオンの位置、構造に関する推測はすべて誤りとなってしまう。Kanzaki ら

[6]は一樣な結晶中にある格子間銀イオンを仮定し、Bennebroekら[8]は(110)または(111)方向に並んだ2個の銀イオンを提案している。両者とも中心にある格子間銀イオンには低い対称性を考えているが、広がった2p状態に異方性を与えることは考えにくく、吸収帯の分裂は考えにくい。NaCl構造の結晶を考えた場合、[110]面が入り込む刃状転位では、同種類のイオンが並ぶため、転位の移動に必要なエネルギーは、他の方向よりも少なくてすむ。したがって、ハロゲン化銀の場合も、転位線の方向も、やはり(110)方向と考えてよい。このことは、Bennebroek等[8]による、SECは(110)方向の異方性を持つという結論とは矛盾しない。

5. まとめと今後の発展

ハロゲン化銀中で格子間銀イオンは孤立した状態である割合は少なく、かなりの部分は転位線に沿って配置されていることが明らかとなったと考えている。転位線上、すぐ隣にある格子間銀イオンとの重なりまでは確認できなかった。S²⁻などをドーブして格子間銀イオン濃度を高めた試料についての測定が必要であろう。高濃度に格子間銀イオンが含まれる場合、格子間銀イオン同士の間には斥力が働くと考えられるが、転位による束縛力とのバランスで、転位線上で1次元銀イオン鎖を作ることができるかもしれない。また、液体窒素温度程度以上では、中性の格子間銀イオン+電子の系は別の格子間銀イオンと結合して銀原子クラスターを作る。従って、光照射により銀原子クラスターを転位線上に作るができると考えている。適当な条件を見つけ、転位線上に1次元金属銀を作り、伝導度ばかりでなく、光学的な性質を測ってみたいものである。現在、次のステップとして転位濃度と格子間銀イオン濃度の比率を変化させ、スペクトルの変化を調べることを計画している。

謝辞

本実験では、601の容器から試料と検出器の2つのクライオスタットへのトランスファーを

実験室で行う必要がありました。申込が一定しないにもかかわらず、常にヘリウム容器を供給して下さいました低温センターの皆様々に感謝致します。実験を通じて、当研究室の下山克彦技官には、部品の製作、液体窒素の準備等様々な面で助けていただきました。ここに謝意を表させていただきます。

参考文献

- [1] J. W. Mitchell, *J. Imaging Science and Technology*, 41, 1 (1997).
- [2] H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Japan*, 51 (1982) 1709.
- [3] C. Elbaum, *Phys. Rev. Lett.* 32 (1974) 376.
- [4] A. R. Hutson, *Phys. Rev. Lett.* 46 (1981) 1159.
- [5] R. C. Brandt and F. C. Brown, *Phys. Rev.* 181 (1969) 1241.
- [6] S. Sakuragi and H. Kanzaki, *Phys. Rev. Lett.* 38 (1977) 1302.
- [7] R. S. Eachus, M. T. Olm, R. Janes, and M. C. R. Symons, *phys. Stat. Sol. (b)* 152 (1989) 583.
- [8] M. T. Bennebroek, A. Arnold, O. G. Poluektov, P. G. Baranov, and J. Schmidt, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11276.