セラミックスの放射線照射効果の最近の展開

非金属固体における放射線の
電子的励起効果

谷村 克己*

1. はじめに

放射線が固体に入射すると、固体を構成する原子種と放射線の間で種々の相互作用が発生し、最終的には放射線のエネルギーが固体内部のエネルギーに変換される。その結果、様々な照射効果が誘起されるが、ここでは特に、放射線のエネルギーが非金属固体の電子系へ与えられ、そのことが原因となって格子欠陥が発生する現象を考察する。以下、2.で、放射線と固体との相互作用による電子的エネルギーの付与について述べ、3.で、非金属固体の特徴と電子励起エネルギーの消滅様式を議論する。この中で、電子系の励起エネルギーが原子の移動を引き起こし格子欠陥生成の原因となるための条件を明らかにする。4.では、電子系の励起によって格子欠陥が発生する最も典型的な現象を最近の研究成果に基づいて紹介し、5.では、他の物質中で生ずる類似の現象を、放射線照射下における現象との関係で議論する。

2. 放射線と固体電子系との相互作用

固体は単位体積(m^3)あたり 10^{29} 個程度の数の原子凝集体である。この凝集によって原子の最外殻電子(価電子)の状態は大きな影響を受け、孤立原子の状態とは異なる、固体固有な状態となって各々の固体の電子的性質を支配する。しかし、放射線と固体との相互作用を議論する際、少なくともその初期の過程に関する限り、固体が多数の原子の集合体であることだけが重要であって、価電子状態に支配されている固体そのものの性質はあまり重要ではない⁽¹⁾。その理由は、固体の価電子状態のエネルギーに比べて放射線のエネルギーが圧倒的に大きいことにある。一般に、種々の相互作用は、エ

ネルギー保存則と運動量保存則を満たす条件下で発生するが、エネルギー E_r を有する放射線が、それと同程度のエネルギーに関与できる電子と特に強く相互作用することは明らかである。放射線のエネルギーは、例えば X 線に対しても 10^{-16} J (keV) 程度のエネルギーを持っており、そのエネルギー領域の現象に関与できるのは価電子ではなく、原子核により強く束縛されている内殻電子である。この内殻電子の状態は、固体の凝縮形態の相違によってほとんど影響を受けず、ほぼ孤立原子と同様と見なせる。したがって、固体と放射線との相互作用を議論する時重要な因子は、原子種と単位体積(または単位質量)あたりの原子数となる。

放射線は、一般に、粒子線と電磁波に区別される。後者が質量および電荷を有しないのに対し、前者は質量と電荷(中性子線の効果はここでは扱わない)を有している。まず最初に、電磁波としての放射線(X線、 γ 線)と物質電子系との相互作用を述べ、その後で粒子線と物質電子系との相互作用の効果を考える。

(1) 光子と固体原子との相互作用

原子(またはその凝集体としての固体)に電磁波が入射すると、電磁波と原子の電子系との間に相互作用が生じ、これによって、相互作用発生以前の電磁場と電子系の状態は別の状態へ変化する。この変化を誘起する相互作用の源は、電磁場中で電子にたいして作用するローレンツ力である。電磁場と原子電子系をあわせた全系の状態は電磁波の状態 $|k\rangle$ と電子系の状態 $|n\rangle$ の双方で特徴づけられるが、ここではそれを $|k, n\rangle$ と表す。これが、相互作用によって $|k', m\rangle$ へと遷移することによって、電磁波はエネルギーを失ない、そのエネルギーが電子系へ付与される。通常、X線 γ 線等の高エネルギー領域の電磁波の波長は、原子の大きさと同程度かそれよ

* 名古屋大学助教授; 理学部物理教室(〒464-01 名古屋市中千種区不老町)

Radiation Effects Induced by Electronic Excitation in Non-metallic Solids; Katsumi Tanimura (Department of Physics, Nagoya University, Nagoya)

Keywords: electronic excitation, defect formation, self-trapping, alkali halides, hi-density effects, self-trapped excitons

1994年8月2日受理

りも小さく、相互作用においては電磁波の粒子性の効果が顕著となる。したがって、相互作用は光量子と電子との衝突として記述される。コンプトン効果(散乱)、光電効果、対生成などがその代表的な効果である。

コンプトン効果は、連続状態を取る電子と光量子との衝突として理解される。この衝突によって、光量子のエネルギーの一部が電子に与えられ、電子が励起される。この時、エネルギー $h\nu$ (h はプランク定数, ν は電磁波の振動数) の光量子が電子に与える最大のエネルギー T_m は

$$T_m = h\nu / (1 + \alpha); \alpha = \frac{m_e c^2}{2h\nu} \quad (1)$$

となる。ここで m_e は電子の静止質量, c は光速である。この式から明らかなように、光量子エネルギーが $m_e c^2$ と同程度でない限り、 T_m は 0 に近づく。一方、光量子のエネルギーが原子に束縛されている電子の準位間のエネルギー差に等しい場合には、光量子が吸収されて電子がより高い準位へ励起される遷移が生ずる。この高い準位が原子のイオン化エネルギー $h\nu_i$ 以上の場合が光電効果である。これによって、運動エネルギーが

$$p^2/2m_e = h(\nu - \nu_i) \quad (2)$$

なる高速電子が発生する。このような効果で内殻電子が励起された場合には、内殻に正孔が発生するが、この状態は極めて不安定であり、外殻電子との再結合によって X 線を発生して消滅する他、オーグメント過程によって再結合エネルギーを直接外殻電子に与え、非発光的に電子を励起(またはイオン化)する。さらに光量子のエネルギーが大きくなって $2m_e c^2$ を越えると、ある確率で質量 m_e を有する 2 個の粒子、電子と陽電子を生成(対生成)することができる。エネルギー保存則から、この過程で得られる電子および陽電子の運動エネルギーの和 T は

$$T = h\nu - 2m_e c^2 \quad (3)$$

である。ただし、この過程におけるエネルギー、運動量の保存則を満たすために、対生成は通常、原子核、または電子のクーロン場の下で発生する(これらの核または電子が、エネルギー、運動量保存則の一部を担う)。電子のクーロン場で発生する対生成では、元々存在していた電子も加速されるので、これを 3 粒子生成とも呼ぶ。この対生成で発生した陽電子は不安定であり、短時間に γ 線を放出して消滅する(陽電子消滅)。

以上のように、電磁波としての放射線(X 線, γ 線)と固体原子の電子系との相互作用によって、その機構は様々ではあるが、基本的には多数の高速電子線(δ 線)が生成される。光量子は中性であり質量も持たないため、原子と相互作用する確率(断面積)は、荷電粒子の場合に比べて著しく小さい。したがって、固体に及ぼす効果は、光量子そのものよりも、それが発生させた 2 次粒子である δ 線によって支配される。

(2) 高速荷電粒子と固体原子との相互作用

次に、質量および電荷を持った粒子線が固体原子に及ぼす効果を考える。この場合、固体原子との相互作用(衝突)を①原子の内部状態(エネルギー)が衝突によって変化しない場合(弾性衝突)と②原子の内部状態が変化する場合(非弾性衝突)に分けて考えるのが普通である。この区分は、粒子線が固体

に及ぼす効果を議論する上で、概念的には極めて重要である。弾性衝突においては、固体原子を剛体粒子として取り扱う。これと放射線粒子との運動エネルギーと運動量のやり取りの結果、固体構成原子があるしきい値以上の運動エネルギーを得ると、もとの位置から飛び出し格子欠陥が発生する。この詳細については本特集の別章で詳しく議論されているので、ここではこれ以上触らず、弾性衝突による放射線粒子の全エネルギー損失量は、後で述べる非弾性衝突によるエネルギー損失量に比べて非常に小さな割合であることを指摘しておくにとどめる。

原子の内部エネルギーの変化は、原子核に束縛されている電子の状態変化(励起, イオン化)を伴っているので、ここでは非弾性衝突を放射線粒子と原子との電子的相互作用として考える。(1)で述べた光量子(電磁場)と原子の電子系との相互作用は、電磁場による電子のローレンツ力に起因するものであった。荷電粒子線と原子電子系との相互作用においては、放射線粒子の電荷と電子とのクーロン力がその源となる。この相互作用によって、衝突前の状態(放射線粒子の状態を運動量 p で表す) $|p, n\rangle$ は、 $|p', m\rangle$ へ変換される。この衝突による放射線粒子のエネルギー損失分

$$E = (p^2 - p'^2)/2M \quad (4)$$

が、原子の電子系に付与される、ただし M は放射線粒子の質量である。この場合のエネルギー損失は原子の電子系の性質に支配され、荷電粒子は、原子の基底電子状態から可能なすべての励起状態への遷移に対応するエネルギー損失を受ける。したがって、この場合も、光量子の場合と同様に多数の高速電子が発生する。この電子的相互作用は、粒子の速度に応じた種々の条件下で定量的に考察されており、幾つかの基本式が得られている⁽¹⁾⁽²⁾。

固体の中では、多数の原子が存在するため、放射線粒子と原子との電子的相互作用が次々と起こる。したがって、固体と荷電粒子の相互作用を議論する上では、個々の衝突によるエネルギー変化量よりも、もう少し巨視的な量が重要となる。通常は、入射粒子が単位長さあたりに失うエネルギー

$$-dE/dx \equiv S$$

を阻止能と定義し、この量を問題とすることが多い。Bethe⁽³⁾は、非相対論的荷電粒子と固体原子の電子的相互作用による阻止能を量子論的に考察し、入射粒子の速度が標的となる電子の速度に比べて大きい場合には、 S が

$$S = (4\pi Z_1^2 e^4 / m_e v^2) N Z_2 \ln(2m_e v^2 / I) \quad (5)$$

で与えられることを示している、ただしここで Z_1, Z_2 は入射粒子、標的原子の原子番号であり、 v は粒子の速度、 N は単位体積中の原子数である。この式(5)に表れる量 I は、平均励起エネルギーと呼ばれる量で、荷電粒子が原子の電子系のすべての可能な遷移を誘起できることを定量化したのとなっており、

$$\ln I = \sum_n f_n \ln \epsilon_n \quad (6)$$

で定義される。この式の f_n は励起エネルギーが ϵ_n である遷移の強さを表す量で振動子強度と呼ばれる。この式(5)に対し、相対論的粒子や粒子速度が小さい場合などにも種々の補正が組み込まれ拡張された阻止能公式が導かれている⁽¹⁾。

固体電子系へのエネルギー付与を最終的に決める δ 線の阻止能も式(6)と同様に導かれる。ただし、電子線の場合

合、①衝突において電子が区別できないこと、②衝突時にける系の換算質量が $m_e/2$ で与えられることを考慮して、式(5)対数因子の中の $2m_e v^2$ を $(1/2)m_e v^2$ としたものになる。入射放射線と固体原子との相互作用で発生した高速電子線は、2次、3次…の高速電子を発生させ、これらの δ 線は、その固体に固有な最も低エネルギーの電子の励起ができなくなるまで固体電子系を励起し続ける。このような過程によって、光量子(電磁波)、粒子線をとわず、放射線の大部分のエネルギーが固体電子系に与えられることになる。この電子系の励起が、固体にどのような効果をもたらすかは、固体の凝縮形態と密接に関係する問題である。

3. 非金属固体における電子系と格子系、その相互作用

多数の原子の凝集体である固体の諸性質が、量子力学的にどのように説明されるかは固体物理学の課題であり、その詳細は多数の成書を参照していただきたい。しかし、固体物理学におけるいくつかの基本的考え方は、固体の照射効果、特に非金属に対する電子系の励起効果を理解する上で極めて重要であるので、ここでその要点を改めて議論する。

現在の固体物理学における重要な前提や考え方において、最も基本的なものの1つは断熱近似である。この考え方下では、固体を構成する原子集団は、性質の異なる2つの系に分離される。1つは、固体中での原子凝縮によって最も強く影響をうける最外殻電子集団から成る系(電子系)であり、他は、それ以外、すなわち、内殻電子と原子核を一体としたイオン核集団から構成される系(格子系)である。このような電子系と格子系への分離は、原子核の質量が電子の質量に比べて圧倒的に大きく、電子の運動の速さに比べて核のそれが十分に遅いという事実に基づいている。この近似の下では、電子の状態を決定する場合には、格子系は静止しているものとみなされ、静止格子上での電子状態がまず決定される。格子系の運動は、このようにして定められた電子系の状態を反映した断熱ポテンシャル中を、電子系の運動とは独立に運動するとして解かれることになる。このように、固体の電子系と格子系を分離して考えることになるが、もとより両者は独立ではありえず、固体の電子系と格子系の間には相互作用(電子格子相互作用)が存在し、それが時として重要な現象の原因となる。

上記の考え方にしたがって結晶の電子状態を決める際には、格子系は周期的に配列され、電子に対する周期的ポテンシャルを形成する。その下での電子状態(1電子状態)は、周期的ポテンシャル場における波動(ブロッホ波)となり、エネルギーと運動量(波数)で決まる種々のバンドを構成する。このバンド構造と最外殻電子の数の関係から、結晶は、金属、半導体、絶縁体などに整然と区別される。放射線による電子系励起の効果を考える場合、金属と非金属との相違はきわめて重要となる。金属においては、電子状態はほぼ連続的に分布しており、放射線によって励起された電子が、電子間や電子と格子系の集団運動(フォノン)と衝突を繰り返してエネルギーを失いつつ、励起前の状態に戻るまでに特別な障害はない。したがって、励起エネルギーの大部分が熱に変換され、電子系の励起によって格子系に特別な照射効果が誘起される

ことはほとんど無い。一方、非金属結晶においては、励起電子が励起以前の状態に戻るためには、最終的に、 10^{-18} J(数eV)におよぶバンドギャップを乗り越える必要がある。この時、非金属固体固有な性質から、価電子帯には励起電子とはほぼ同数の正孔が発生しており、両者の再結合によってのみもとの基底状態を回復するが、エネルギーギャップの存在のために、その再結合には有限の時間を必要とする。これら多数の電子正孔対の消滅の仕方が、電子系の励起による照射効果を基本的に左右するが、それを支配しているのが、電子格子相互作用である。

非金属結晶中の励起電子や正孔、またはそれらの束縛状態である励起子の挙動は、今までの多くの物質に対する研究から、性質が大きく異なる2つの状態に大別される。その1つは、もとの基底状態の場合と同様、その結晶構造での並進対称性をそのまま維持してブロッホ波状態(自由状態; F状態)として留まる場合であり、他の1つは、ブロッホ波としては留まらず、並進対称性の破れを引き起こして特定の格子点に局在した状態(自己束縛状態; S状態)へ変わる場合である。豊沢らは、この2つの状態の区分とその発生理由を考察し、以下のことを明らかにした⁽⁴⁾。それによれば、FおよびS状態は、それぞれ電子励起エネルギーが固体中で受ける2つの質的に異なる安定化機構に対応している。F状態は、電子的励起が各サイト間の移動によりバンドを形成し、波動関数を空間的に広げることによる安定化機構に対応しており、半バンド幅 B が、その程度を特徴づける。これは、電子的励起の運動エネルギーの低下による安定化として理解される。一方S状態は、格子の変形によって電子的励起に対するより深いポテンシャルが形成され、その結果、電子的励起が特定の格子点に局在する状態である。これによる安定化の程度は、格子緩和エネルギー(E_{LR})によって特徴づけられる。したがって、各物質中で実現され得る状態は $g(=E_{LR}/B)$ の大きさによって決定される。現実の系においては、ほとんどすべての物質中で電子はF状態をとり、一方価電子帯正孔については、アルカリハライド等ではS状態が実現し、化合物半導体などは、F状態を保つ。

このFとS状態に対する判別基準は、そのまま電子と正孔の複合粒子である励起子の場合にも適応される。しかも励起子に対してはこの g の値が実験的に決定可能である。非金属結晶の最も低エネルギーの電子的素励起である励起子を発生させる光学遷移は、結晶の固有基礎吸収を形成する。この基礎吸収の低エネルギー側の光子エネルギー E における吸収強度 $\alpha(E)$ が、

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp(-\sigma(E_0 - E)/kT)$$

なる経験則であたえられることはよく知られていた。この式における α_0 , E_0 は、物質ごとに決まるパラメータであり、 k はボルツマン定数、 T は温度である。 σ はスティープネス定数と呼ばれる量で、

$$\sigma = \sigma_0(2kT/e_p) \tanh(e_p/2kT) \quad (7)$$

なる、平均フォノンエネルギー e_p で決まる温度依存性を示し、高温で一定値 σ_0 に収束する。豊沢らは、これが励起子格子相互作用に起因する効果であることを理論的に示し、この σ_0 と g が

$$g = C/\sigma_0; \quad (8)$$

なる関係で与えられることを明らかにした。ここで C は励起子遷移の性質によってのみ決まる定数である。したがって、実験的に決定された σ_0 から g の値を評価し、その物質中の励起子の安定状態を予測することができる。この両者の対応は多くの物質で成立しており⁽⁴⁾、豊沢らの理論の妥当性の根拠を呈示している。

以上のように、電子格子相互作用は、励起電子や正孔、さらには励起子の結晶中での挙動を決定する最大の要因である。電子格子相互作用が大きい非金属固体中では、電子系の励起エネルギーが自己束縛機構によって特定の格子点に局在する。そのエネルギーが原子を格子点から移動させるエネルギーに有効に変換されるならば、放射線によって固体中に多量に蓄えられた電子系の励起エネルギーによって、格子欠陥の生成が誘起されることになる。いくつかの物質中では実際にこのような「電子系の励起による原子移動」が発生しているが、次節では、その過程が最もよく知られているアルカリハライド結晶中の格子欠陥生成について、最近のフェムト秒時間分解分光の結果を含めて概観することにする。

4. 電子系の励起による格子欠陥生成

NaCl に代表されるアルカリハライド結晶を X 線等で照射すると、本来透明な結晶が結晶固有の色に着色する現象は今世紀のはじめ頃から知られていた。この着色現象がそれ以後盛んに研究され、その結果、X 線などの電離放射線照射によって結晶中に新たに発生した格子欠陥(に付随した局在電子状態の光吸収)によるものであることが明らかとなった。それ以後、その生成機構が多くの研究者によって多様な手法(実験、理論共)で研究され、その結果、格子欠陥生成には、伝導帯電子と価電子帯正孔から成る結晶中での最も低エネルギーの電子的励起が寄与していることが明らかにされてきた。

1955年に、Kanzig は、アルカリハライド結晶中の正孔が自己束縛することを明らかにした⁽⁵⁾。この自己束縛正孔(STH)は、アルカリハライドの価電子帯が主にハロゲンの p 軌道から成ることを反映して、2 個の格子点にまたがって局在し、その結果 X_2^- (X はハロゲン原子を表す)型のハロゲン分子イオンを形成している。一方、アルカリハライド結晶を低温でバンド間励起して励起電子と正孔を生成した際に、バンドギャップから大きく低エネルギー側にずれた位置に発光が現れることが知られていたが、1964年に Kabler は、この発光が STH と電子の再結合によって発生することを示した⁽⁶⁾。それ以後この発光状態は、自己束縛した電子正孔対として自己束縛励起子(STE)と理解されるようになった。この STE による発光が、100 K 以上で熱的に消光することと、紫外線照射した際に発生した格子欠陥量の温度依存性が、いくつかの結晶では、STE による発光量と明確な反相関の関係を示すことから、「格子欠陥生成は STE の非発光的消滅を通じて生ずる」と考えるモデルが提唱され⁽⁷⁾⁽⁸⁾、アルカリハライド結晶における格子欠陥生成の励起子機構が登場することになる。それ以後の生成機構に関する多くの研究の詳細は、代表的総合報告⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾を参照していただくとして、ここでは、2 つの重要な知見のみを列記する。

① 電子正孔対から生成される基本的欠陥は F 中心(電子

を捕獲しているハロゲン空孔点)と H 中心(1 つのハロゲン格子点を占める X_2^- で格子間原子に相当)のフレンケル対である⁽¹¹⁾。他の格子欠陥はすべて、この初期生成物の 2 次の反応によって形成される。

② 固有発光の始状態である STE は、局在電子と X_2^- から構成され、その構造が異なる 3 種の形態(I, II, III 型)が存在する⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。

初期欠陥である F-H 対と、構造が明確にされている I および III 型の STE の構造を模式的に図 1 に示す。上記 2 つの知見をここであげたのは、アルカリハライド結晶中の電子正孔対の格子緩和の結果もたらされる主要な産物が、STE と F-H 対であるということを強調したいためである。アルカリハライド結晶における格子欠陥生成は、多くの電子正孔再結合事象の中で例外的に発生する特異なものではなく、むしろ最も主要な形態となっている場合がある。この点を明らかにするために、まず STE と F-H 対の生成量の物質依存性を検討することにする。

アルカリハライド結晶中の電子正孔対の格子緩和の結果生成される STE は、 μs から ms の寿命で主に光を放出して消滅する。一方、F-H 対についても、生成した大部分は、 ms 以内に消滅することが明らかにされている。したがって、これらの初期生成量を定量的に評価するためには、励起をパルス的に行い、STE や F-H 対の消滅以前に測定することが必要になる。谷村は、8 種の代表的なアルカリハライド結晶に対して、8 K でナノ秒単一パルス電子線励起による時間分解吸収スペクトル測定を行い、各結晶で吸収された単位エネルギーあたりの三重項 STE と F 中心の収量を求めている⁽¹⁵⁾。その結果を図 2 に示す。図の横軸は、Rabin-Klick パラメータとして知られている量⁽¹⁶⁾で、 S がハロゲンイオン間の間隙、 D がハロゲン原子の直径である。図 2 に見られる結果の特徴の第一は、 S/D が 0.45 以下の物質においては、STE が主であり、F-H 対はほとんど発生しないのに対し、0.45 以上の物質では、逆に F-H 対の収量が STE のそれよりも大きいことである。図 2 には、両者の和も示されているが、結果の特徴の第 2 として、STE と F-H 対の収量の和が、物質によらず一定になることを指摘できる。以上の事実は、F-H 対が電子正孔対の重要な緩和形態の 1 つであることを再認識させるとともに、電子正孔対の緩和過程における STE と F-H 対への分岐が、 S/D で代表される物質の基礎物性に強く支配されることを示している。では、この STE や F-H 対は、電子正孔対緩和のどの段階で、どのような相関を以て生ずるのか？ この問いを解き明かすのが、緩和ダイナミクスの主要課題であった。1962年に始まったマイクロ秒領域の時間分解測定の開始以後、ダイナミクスの研究はナノ秒、ピコ秒の領域へと発展してきた。この間の研究に関する詳細はいくつかの総合報告⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾にまとめられているが、その主要点を要約すると以下ようになる：

① F-H 対の生成は 2 つの異なる過程から生じる。1 つは低温でも活性な過程(動的過程)であり、他は STE から F-H 対への熱的変換で特徴づけられる高温($\sim 200\text{ K}$)で生じる過程(熱的過程)である。

② 低温における STE や F 中心の生成は極めて速く、研究されたいずれの結晶においても生成時間は数ピコ秒以内と

図1 アルカリハライド結晶におけるI, III型自己束縛励起子と、基本的初期欠陥であるF中心, H中心の対を表す模式図。破線は電子の分布を, 太い実線は正孔の分布を模式的に表し, 2ケのハロゲンイオン(X^-)が正孔を捉え X_2^- として存在していることを示す。

図2 アルカリハライド結晶における, 8 K での電子正孔対あたりの自己束縛励起子と F-H 中心対の生成量。横軸の S/D は Rabin-Klick パラメータ定数。(○), (△), (□) は, F-H 対, STE, およびその両者の収量を表している。

評価されている。

以上のように, 格子欠陥生成の初期過程, 特にその動的過程は, ピコ秒分光の手法では十分に明らかにされなかった。現在では格子振動周期の逆数以上のフェムト秒領域における時間分解測定が可能となっており, 以下で, その結果を紹介する。

柴田らは, 5 K から 300 K の温度範囲で, 紫外フェムト秒レーザーの 2 光子吸収によって KBr 中に電子正孔対を発生させ, STE や F-H 対の生成過程を 100 fs の時間分解能で研究した⁽¹⁹⁾。この 100 fs という時間は, KBr 結晶の中で最も速く振動する縦波光学フォノンの約半周期に対応する。図

3 は, 80 K における励起後の代表的な遅延時刻での誘起された吸収スペクトルを示している。同図上の欄には, STE および F 中心による吸収スペクトルを比較のために示している。図 4 は, 吸収スペクトルにおける代表的な位置での吸収強度の時間発展を示している。図 4 から明らかのように, 励起後 5~6 ps までとそれ以後とは, 吸収強度の変化は著しい違いをみせている。したがって, 急激な変化をする 5~6 ps までの第 1 段階とそれ以降の第 2 段階を, 緩和の 2 つの異なる段階として区分するのが妥当である。まず, 緩和の特徴をスペクトル的にみると, 励起後 2 ps までは, 0.22~0.48 aJ (1.4~3 eV) までの全観測域にわたる幅広い吸収帯 (吸収バンド B) が成長していき, 2~5 ps にかけてその 1 部は, 0.32 aJ (2 eV) 付近の F 中心による吸収帯に収束していく。その結果第 1 段階終了時の産物は, F 中心と, 第 2 段階で STE や F-H 対へ変換する I 型 STE (状態 I) である。第 2 段階における変化は, 状態 I の消滅とそれに対応する F 中心の更なる増加, STE の成長で特徴づけられる。

KBr における緩和の第 2 段階は, 第 1 段階で生じた I 型の STE が更なる格子緩和を誘起し, III 型 STE および F-H 対へ変換する過程である。図 1 に示した STE 構造の模式図から明らかのように, I 型から III 型への変化は, X_2^- が $\langle 110 \rangle$ 方向へ押し出されて生ずるが, この X_2^- を変位させる原動力が, 局在正孔と局在電子の間に格子変位を介しての斥力相互作用によるものであることが理論的に明らかにされている。この斥力相互作用こそが, 局在した電子励起エネルギーを効率的に格子系の変形のエネルギーに変換する駆動力になっている。では, 緩和の第 1 段階はいかなる過程か? 図 3 から明らかのように, 第 1 段階の F 中心生成は励起後 2~3 ps 後に明瞭となり, はぼ 5 ps 後に終了するが, その間, 自己束縛正孔である X_2^- 中心が生成された形跡は全くない。従来の F-H 対生成の機構に対するほとんどすべてのモデルでは, 正孔の自己束縛は 10^{-13} s 以内のこと事象と考えられ, すべてはそこから出発するものとしてとらえられていた。多くの研究者がそう考えた理由はいくつかあるが, その最大のもの, 自由正孔から STH に至る緩和過程が直接観測されなかったことであろう。では, 正孔の自己束縛は, いつ, どのようにして生ずるのか?

柴田らは, この点を明らかにすべく, NO_2^- イオンを電子

図3 100 fs 紫外光パルスでKBr 結晶を励起した後の時間分解吸収スペクトル。励起と観測の時間遅延が各フレームの右肩に表示されている。最上段の2つのフレームには、8 Kでのパルス電子線照射後1 μ sに測定されたSTEとF中心の吸収スペクトルを比較のために示してある(文献(19)より)。

捕獲中心として含むKBrのフェムト秒分光を行った。正孔単独の格子緩和過程を実験的に解明するためには、バンド間励起によって生じた電子正孔対のうちの電子を何等かの方法で除去することが必要である。NO₂イオンはそのための有効な電子トラップとしてドーブされたものである。その結果、300 KにおけるSTHの生成が、電子正孔対の発生後10 psまでかかって終了することを明らかにしている。その際、図3に示したKBr中で励起直後に観測される吸収バンドBと同一の吸収帯がNO₂を含む試料においても生じ、その減衰と共にSTHが生成することをつきとめている。すなわちバンドBは、正孔が自己束縛する以前の“熱い正孔”に起因する吸収帯である。この結果から、第1段階のF-H対生成

図4 100 fs 紫外光パルスでKBr 結晶を励起した後のスペクトルの代表的位置での吸収強度の時間発展曲線。0.213, 0.256, 0.307 aJ(1.33, 1.60, 1.92 eV)は、それぞれI型STE, III型STE, F中心の濃度変化を表している(文献(19)より)。

は、この熱い正孔と相互作用する電子との協力効果に基づく過程であることが結論できる。F-H対を生成するための局在電子と正孔の斥力相互作用が、この場合には、緩和途上の格子系の動的な運動によって著しく増強されているのである。

以上から、KBrに代表されるアルカリハライド中の格子欠陥生成の過程を以下のようにまとめることができる。価電子帯に正孔が発生すると電子格子相互作用によってその正孔が自己束縛を開始する。その途上における電子との相互作用によって、一部がF-H対へ変換し、残りはI型のSTEとなる。I型STEはその後更に格子緩和をおこし、III型のSTEとF-H対へと変換する。最近では、第1段階における分岐が温度に依存しており、I型STEの生成効率が温度上昇と共に増加することが明らかにされている。以上がフェムト秒時間分解分光で明らかにされているF-H対生成の動的過程であるが、十分高温では、III型STEが熱的にF-H対へ変換していく熱的過程もF-H対生成に加わる。このようにアルカリハライド結晶における格子欠陥生成の動的、熱的生成過程が、フェムト秒領域の時間分解分光によって明らかにされつつある。

5. 他の非金属固体における電子的励起効果

前節で、最もよく理解が進んでいる物質中での電子系の励起が誘起する原子過程の概要を紹介した。そこでは、電子系の励起による照射効果を支配する電子格子相互作用が、①自己束縛機構による励起エネルギーの局在と②格子変位を介した局在電子正孔間の斥力相互作用による断熱不安定性を効率的に引き起こして、格子欠陥生成を誘起している。これと同様な機構による現象が、多くのハロゲン化合物や希ガス固体中で発生していることがすでに知られている。では、それ以外の物質中ではどうなるのか？ そのことを考えるためには、

上で述べた条件, すなわち, ①電子励起エネルギーの局在化と②断熱不安定性の機構が, 他にどのような機構で発生し得るかを考察することが必要である. この点について, ここでは, 特に照射効果と関連した幾つかのトピックを紹介する.

その1つは, ①の局在化機構について, 結晶中の既存欠陥が関与した外因性自己束縛とそれに関連した構造変化に関してである. 電子励起エネルギーの局在化が自己束縛機構で実現するためには, その物質固有な電子格子相互作用定数 g が1より大きいことが必要であった. 電子格子相互作用が小さい物質中では, 電子, 正孔は自由状態に留まり, 格子欠陥生成などの効果を誘起せずに発光, または, 非発光的に消滅する. しかし結晶固有な電子格子相互作用が小さい場合でも, その物質中に何等かの構造欠陥(不純物, 格子欠陥等)が存在している場合には, その構造欠陥による付加的ポテンシャルの助けをかりて格子緩和を伴った励起エネルギーの局在化が発生し得る⁽⁴⁾. 豊沢らは, これを外因性自己束縛と呼んでいる. この1例は, 石英(α -quartz)中の正孔の自己束縛である. 石英結晶においては, 正孔は単独では自己束縛できない. しかし, 結晶中に Ge が不純物として存在すると, その近傍に正孔が自己束縛することが明らかにされている⁽²⁰⁾. 同様な事情はアモルファス SiO_2 についても成り立っている⁽²¹⁾. ただし, この場合, 正孔の自己束縛を助けるのは不純物ではなく, アモルファス固有の構造の乱れである. また, 電子格子相互作用が弱いとされる化合物半導体中においても, 欠陥近傍における電子正孔再結合によって, 欠陥の拡散や転位の運動が著しく加速される等の再結合促進欠陥反応の現象⁽²²⁾が明らかにされている.

このような, 既存の構造欠陥が関与した電子励起エネルギーによる構造変化の現象が照射効果を考える際に重要なのは, 以下の理由による. 2で述べたように, 高速荷電粒子は, 非弾性衝突によりその大部分のエネルギーを固体の電子系に付与するが, 有限の確率で弾性衝突による格子欠陥生成を引き起こす. このような照射導入欠陥が, 同時に生成されている電子励起エネルギーの局在化に対する引金となり, 新たな構造変化を誘起ないしは促進する可能性は十分にある. 実際, このような効果が Al_2O_3 ですすでに見いだされている⁽²³⁾.

次に, 断熱不安定性の機構と関連して, 電子系の高密度励起の効果を考察する. 高速荷電粒子の飛跡の周辺では, きわめて高密度の励起が達成されている. このような状況で発生する現象を, 通常の励起のもとで起こる現象のみを基にして推察することが適切でないことは自明である. 実際, 欠陥生成効率の異常増大やトラック形成などの現象が, 高密度励起下の固有な効果であるとして議論されている⁽²⁴⁾. イオン照射下で発生するこれらの効果の微視的な理解はいまの所十分ではないが, 電子励起エネルギーの協力効果が特異的な構造変化を誘起することを示す明確な知見がいくつか得られている. その1つは, アルカリハライド結晶中での2つの励起子の協力による欠陥生成効率の異常な増大である⁽²⁵⁾. KI や RbI は低温においては, 図2に示したように単一の電子正

孔対から F-H 対が生成される効率は極めて小さい. しかし, 2個の励起子が同一サイトで消滅する場合には, その効率が4桁程度増加する. この効果は, 単に電子格子相互作用の協力効果のみではなく, 多電子, 多正孔系に特有な電子相関効果も関与している可能性があるが, 高密度効果による格子欠陥生成を最も明確に示している1例である.

このように, 非金属固体中の放射線による電子系励起の効果は, ①弾性衝突による照射効果との相乗効果, ②高密度励起効果等, 幾つかの要因が密接に関係する現象として現れると考えられる. 多くの非金属固体中で発生する電子励起が関与する様々な照射効果は, 未だ不明な点が多いが, アルカリハライド結晶中の電子正孔対からの格子欠陥生成のような可能な限り明確な理解を得るための研究と, 実際に生起している諸現象の全貌を把握する研究を有機的総合的に押し進めていくことが今後の進展にとって, 最も重要な点であると考えられる.

文 献

- (1) 伊藤憲昭: 放射線物性1, 森北出版, 東京, (1981).
 - (2) 高柳和夫: 電子・電子・分子の衝突, 培風館, 東京, (1972).
 - (3) H. Bethe: Ann. Physik., **5**(1930), 325.
 - (4) M. Ueta, H. Kanzaki, K. Kobayashi, Y. Toyozawa and E. Hanamura: *Excitonic Processes in Solids*, Springer, Berlin, (1986).
 - (5) W. Kanzig: Phys. Rev., **99**(1955), 1890.
 - (6) M. N. Kabler: Phys. Rev., **136**(1964), A1296.
 - (7) D. Pooley: Proc. Phys. Soc. London, **87**(1966), 245.
 - (8) H. N. Hersh: Phys. Rev., **148**(1966), 928.
 - (9) N. Itoh: Adv. Phys., **31**(1982), 491.
 - (10) A. K. S. Song and R. T. Williams, *Self-Trapped Excitons*, Springer, Berlin, (1993).
 - (11) Y. Kondo, M. Hirai and M. Ueta: J. Phys. Soc. Jpn., **33**(1972), 151.
 - (12) K. Kan'no, T. Tanaka and T. Hayashi: Rev. Solid State Sci., **4**(1990), 383.
 - (13) K. Tanimura and N. Itoh: Phys. Rev., **B45**(1992), 1432.
 - (14) T. Suzuki, K. Tanimura and N. Itoh: Phys. Rev. **B49**(1994), 7233.
 - (15) K. Tanimura: 未発表.
 - (16) H. Rabin and C. C. Klick: Phys. Rev., **117**(1960), 1005.
 - (17) M. Hirai: in "Defect Processes Induced by Electronic Excitation in Insulators", Ed. by N. Itoh, World Scientific, Singapore, (1989), p. 119.
 - (18) R. T. Williams: Opt. Eng., **28**(1989), 1024.
 - (19) T. Shibata, S. Iwai, T. Tokizaki, K. Tanimura, A. Nakamura and N. Itoh: Phys. Rev., **B49**(1994), 13255.
 - (20) W. Hayes and T. J. L. Jenkin: J. Phys., **C19**(1986), 6211.
 - (21) D. L. Griscom: Phys. Rev., **B20**(1989), 4224.
 - (22) L. C. Kimerling: "Solid-State Electronics", **21**(1978), 1391.
 - (23) K. Tanimura: 未発表.
 - (24) N. Itoh: Radiation Effects and Defects in Solids, **110**(1989), 19.
 - (25) K. Tanimura and N. Itoh: Phys. Rev. Lett., **64**(1990), 1429.
- [追記] 励起子については例えば固体物理の標準的教科書, C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, 6th Ed., John-Wiley, New York, (1986), Chap. 11, 和訳, 宇野良清他訳, 固体物理学入門(下), 丸善, 昭和63年を参照されたい.