

コロイド状Naを含むNaClにおける光導電

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2015-06-01 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 石川, 賢司, 池田, 俊夫 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00008616

コロイド状 Na を含む NaCl における光導電

石川 賢 司*§・池田 俊 夫*

Photoconduction in Sodium Chloride Containing Colloidal Sodium

Kenji ISHIKAWA*§ and Toshio IKEDA*

The spectral dependence of photoconductivity ranging from 340 m μ to 800 m μ has been measured in NaCl containing colloidal centers or R' centers produced by electron irradiation. The spectral distribution of photoconductivity does not agree with the main optical extinction band but is always found on the shorter wavelength side in both specimens containing colloidal centers or R' centers. The photocurrent due to colloidal centers increases as the temperature decreases from room temperature to -95°C , on the contrary the one due to R' centers decreases.

1. 緒 言

絶縁性結晶における光導電の現象は、光電変換の問題に関連して極めて重要である。特に代表的なイオン結晶であり、その性質がよく知られているアルカリハライドについてその光導電現象を理解することは、他の実用に供されているもっと複雑な光電変換材料の性質を知るうえで必要と思われる。

アルカリハライド結晶における光導電現象の観察は、これまで主として F 中心を含む試料についてなされ、キャリアの移動度、トラップの性質および量子効率の温度変化などに関して多くの測定例がある。¹⁾

一方、 F 中心同様そのモデルがはっきりしているコロイド中心を含むアルカリハライド結晶に関しては、二、三の測定例があるのみで系統的な研究はおこなわれていない。^{2,3)} コロイド中心は、結晶中に分散しているアルカリ金属微粒子というモデルによってその光吸収および散乱の現象がよく説明され、これまでその生成機構および、それによる吸光現象などに関していくつかの研究がおこなわれてきた。^{4,5)} コロイドによる光導電は、アルカリ金属微粒子からアルカリハライドの伝導帯への光電子放出という機構によって説明されて

きた。実際に Mott⁶⁾ はこのような考えのもとに、コロイド状 Na を含む天然岩塩に関する光導電スペクトルの解析から、NaCl における電子親和力を 0.5 eV と求めた。しかしこれに関しては Turner,⁷⁾ Toradse⁸⁾ などによる反論もある。すなわち、彼らはアルカリハライドと金属の間で作られる障壁の効果を考慮すべきことを指摘した。これらの問題は光導電の量子効率に関係することであるが、一方、飛程 (Schubweg) に関しての考察はこれまでほとんどおこなわれていないのが実状である。

本研究は以上のような背景のもとに、コロイド中心による光導電の現象を解明し、 F 中心による場合との比較をおこなって、その機構の差異を論ずることを目的としてなされた。研究は緒についたばかりであるが、従来、コロイド中心の前駆状態または散乱光を示さないコロイドとして記述されてきた R' 中心についての測定もおこない、コロイド中心に関する測定結果とあわせて報告する。

2. 実験方法

2.1. 試料の作成

実験にもちいた試料は、ドイツの Halle Co. から購入した岩塩単結晶から $2 \times 4 \times 5$ mm 程度の大きさに劈開したものである。劈開以前に結晶はアルゴン雰囲気中において 600°C で十分に熱処理され、その後徐冷された。

コロイド着色を作る方法としては、付加着色あるいは

* 東北大学工学部 (Faculty of Engineering, Tôhoku University).

§ 現在 静岡大学電子工学研究所 (Now at the Research Institute of Electronics, Shizuoka University).

は電解着色による方法もあるが、ここでは電子線照射による方法を採用した。この方法の利点は、電子線照射の際の試料温度を変えることによって、 F 中心からコロイド中心にいたる種々の段階の着色中心を作り得ることである。電子線照射のための装置は、以前に報告したもの⁹⁾に改良を加え、電子線を約 $0.5\text{ mm}\phi$ にしぼって試料面を一様に走査し、均一な着色が得られるようにしたものである。照射の条件は、電子線の加速電圧 15 kV 、試料面における電子流密度 $1\sim 2\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ とした。このような照射条件のもとでは、照射時の試料温度 $240\sim 300^\circ\text{C}$ で、いわゆるチンダル散乱を示すようなコロイド着色が得られ、 $150\sim 240^\circ\text{C}$ では、その前駆状態に対応すると思われる R' 中心による着色が得られる。コロイド着色および R' 着色は、ともに青色の着色を示し、それ以下の温度で作られる F 中心による黄褐色の着色とは明らかに識別できるものである。着色層の厚さは、電子線の加速電圧によって一義的に決まるものであり、 15 kV の場合には $3.2\ \mu$ であることが確かめられている。¹⁰⁾

2.2. 光電流の測定

着色した試料の光電流の測定は、吸湿のために生ずる試料表面上の暗電流を除くため、真空容器中に試料をセットしておこなわれた。試料の両端に銀ペーストを塗付して銀電極の間にとりつけ、光は石英窓を通して着色面に一様に照射されるようにした。すなわち、試料にかかる電界の方向は着色面と平行であり、光の入射方向に対して直角である。試料の周囲は光入射部および電極のリード線導入口以外は厚さ 0.1 mm の銅板で覆われ、その銅板は液体空気バスにとりつけられて、試料の冷却に役立つようにされた。しかしこのような方法によっては、真空中において試料は -95°C までしか冷却できなかった。電極のリード線および温度測定用の銅コンスタンタン熱電対は、ハーメチックシールによって真空容器と絶縁され、外部へ導かれた。

測定にもちいた光は、日立 EPU-2A 型分光光度計により分光したものであり、 $340\sim 1000\text{ m}\mu$ にわたりスリット幅を変えることにより入射光子数を一定にした。そのためにエネルギー分光特性を Kip 社製の CA 2 型サーモパイルをもちいて求めた。

試料に加える電圧は乾電池によって 2000 V まで与えられ、光電流はタケダ理研製 TR-84 型超微小電流計により 10^{-15} A まで測定された。このような直流法の測定による場合には、一般に空間電荷層が形成され、測定値が時間的に減少していくのが認められる。しかし測定電流値を 10^{-13} A 以下におさえ、また各測定ごとに逆電界をかけながら、測定の際と同じ光を入射し

て空間電荷を消し去る操作を繰り返すならば、再現性のよい結果を得ることができた。なお、もちいた試料における暗電流は $4000\text{ V}/\text{cm}$ の電界に対してたかだか $2\times 10^{-14}\text{ A}$ 程度であった。

3. 実験結果

3.1. コロイド中心による光導電

Fig. 1 および Fig. 2 には、コロイド着色を示す 2 種の試料についてその吸光スペクトル (a) と光導電スペクトル (b) とをそれぞれ示した。これらのコロイド着色は、試料温度 250°C と 275°C において電子線を照射することにより作られたものであり、電子流密度は前者において $1.5\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、後者においては $2\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で、照射時間はそれぞれ 30 分であった。どちらの場合においても着色した試料においては明らかにチンダル散乱光が観測された。吸光スペクトルは、 $1000\text{ m}\mu$ における光学密度を基準にして描かれており、個々の試料における表面反射の差を除くようにしてある。

Savostianowa⁴⁾ はコロイド着色に関する Mie¹¹⁾

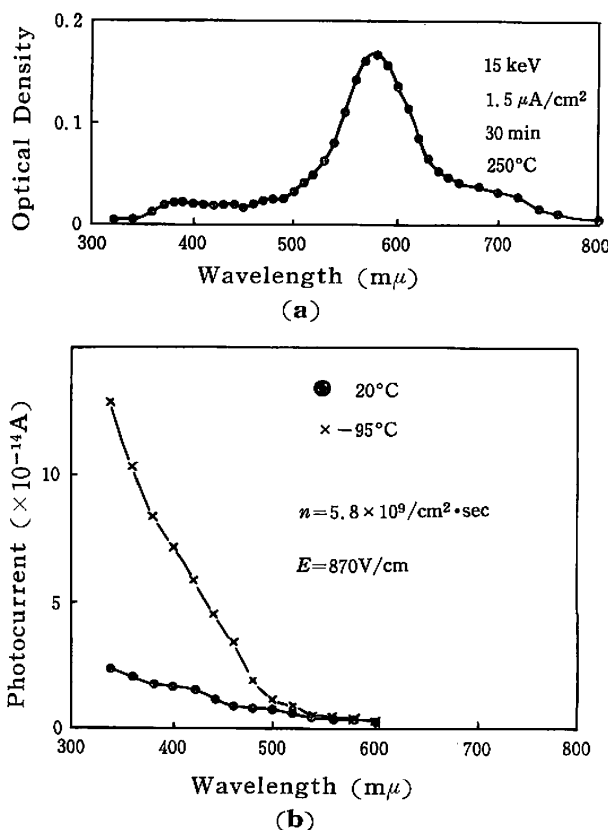


Fig. 1. Spectral dependences of optical extinction and photocurrent in NaCl containing colloidal centers. (a) Extinction spectrum. The coloration was obtained by electron irradiation at 250°C . (b) Spectral variation of photocurrent at 20°C and -95°C .

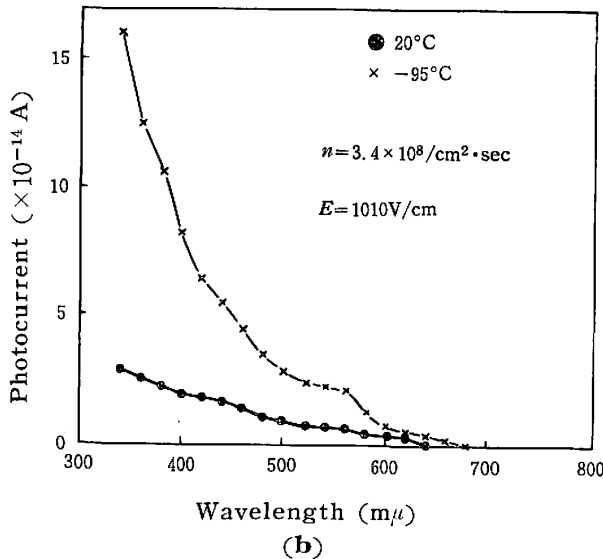
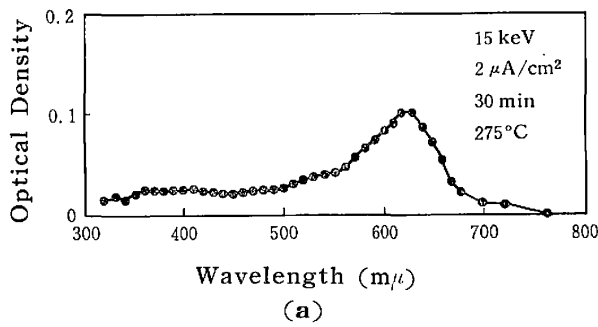


Fig. 2. Spectral dependences of optical extinction and photocurrent in NaCl containing colloidal centers. (a) Extinction spectrum. The coloration was obtained by electron irradiation at 275°C. (b) Spectral variation of photocurrent at 20°C and -95°C.

の理論をもとにして、NaCl 中におけるコロイド状 Na による光の吸収係数および散乱係数を種々の粒子径について計算した。それによると吸光帯の位置はコロイドの粒子径に依存し、粒子径が大きくなるほど吸光帯の位置が長波長側に移動するようになる。従ってわれわれは、実験的に測定された吸光帯の位置を Savostianowa の計算結果と比較することにより、作られているコロイドの粒子径を推定することができる。この方法によると Fig. 1 および Fig. 2 の場合には、それぞれ平均として直径 25 mμ および 56 mμ のコロイド粒子が作られていることがわかる。Savostianowa は、Na の NaCl に対する容積比が 10^{-6} の場合について吸光係数の計算をおこなったのであるから、実験的に求められる吸光係数の絶対値をこの計算値と比較することにより、作られているコロイド状 Na の NaCl に対する容積比を知ることができ、さらにこれからコロイド濃度を求めることができることになる。しかし一般に実験的に得られる吸光帯の形は、

計算によって得られた吸光帯の形に比べてその幅が広く観測される。すなわち計算においては、単一の大きさの粒子径を仮定して吸光帯が求められているのに対し、実験的に作られるコロイド着色においては、種々の粒子径のコロイドが混在して作られているために、吸光帯の幅が広く観測されるのであろう。従ってわれわれは、単純な吸光係数の比較からだけではコロイド濃度を正確に求めることはできないが、大ざっぱな見積りによると $10^{13}/\text{cm}^3$ の程度であることがわかった。また、 F 中心の場合と異なり吸光スペクトルは、液体空気温度においてもその形をほとんど変えなかった。

一方、これらの試料についての光導電スペクトルは Fig. 1 の場合において、入射光子数 $n = 5.8 \times 10^9/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 、印加電界 $E = 870 \text{ V/cm}$ 、また Fig. 2 の場合においては、入射光子数 $3.4 \times 10^8/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 、印加電界 1010 V/cm の条件のもとに観測されたものである。それぞれの条件は観測される光電流が 10^{-13} A の程度をこえないように定められたものである。図からわかるように、どちらの場合においても光電流スペクトルは

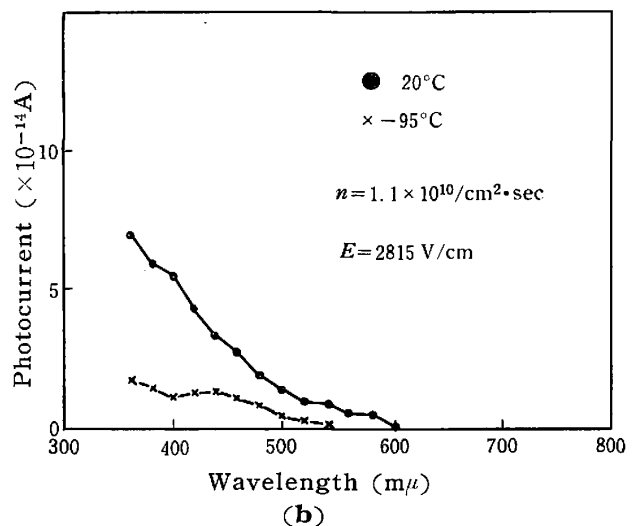
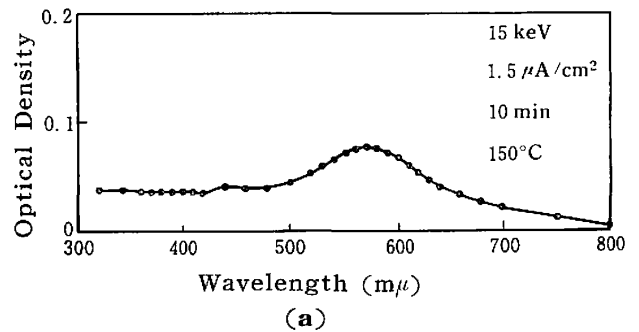


Fig. 3. Spectral dependences of optical extinction and photocurrent in NaCl containing R' Centers. (a) Extinction spectrum. The coloration was obtained by electron irradiation at 150°C. (b) Spectral variation of photocurrent at 20°C and -95°C.

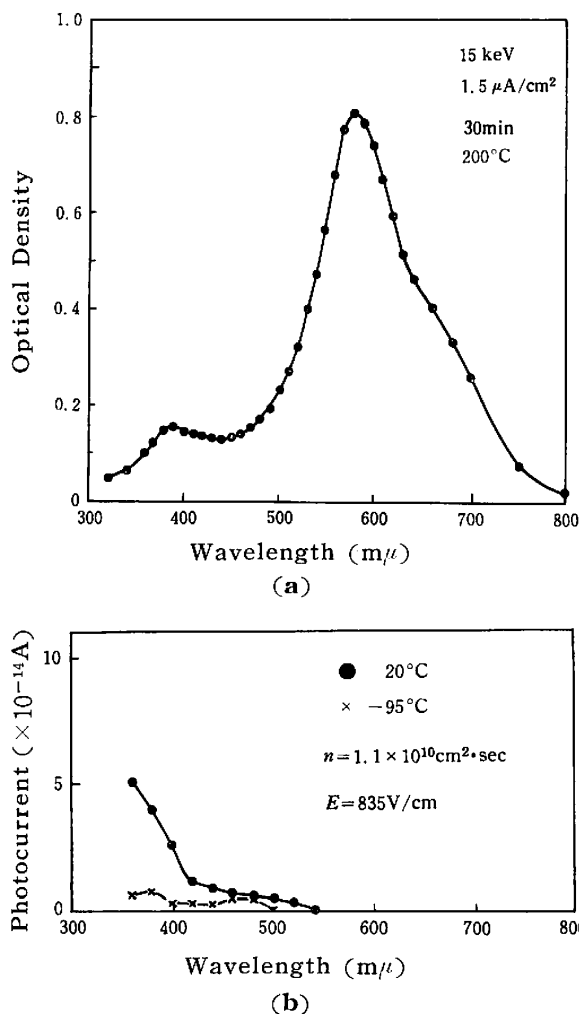


Fig. 4. Spectral dependences of optical extinction and photocurrent in NaCl containing R' centers. (a) Extinction spectrum. The coloration was obtained by electron irradiation at 200°C. (b) Spectral variation of photocurrent at 20°C and -95°C.

主吸光帯との対応を示さず、短波長側ほど大きな値を示すように単調に増大していく。さらに著しい特徴は、室温から -95°C に温度を下げるとその感度が 3~4 倍増大することである。また光電流は印加電界および入射光量に対してほぼ比例関係にあることがわかった。

3.2. R' 中心による光導電

Fig. 3 および Fig. 4 は、電子線照射によって作られた R' 中心による吸光スペクトル (a) と、光導電スペクトル (b) を表わす。Fig. 3 は、150°C において10分の照射をおこなって作られた薄い着色によるものであり、Fig. 4 は 200°C における 30 分の照射によって作られた濃い着色によるものである。照射電子流密度はいずれの場合も 15 μA/cm² である。それらの吸光スペクトルはコロイド着色の場合とほとんど

同じであり、液体空気温度においてもほとんどその形を変えない。コロイド着色と著しく異なる点は、光の散乱を示さないことである。

一方、光導電スペクトルはコロイド着色の場合と同じく主吸光帯との対応を示さず、短波長側で感度をもつような曲線になる。光電流測定のための印加電界はそれぞれ 2815 V/cm および 835 V/cm である。入射光子数はいずれの場合も同じで $1.1 \times 10^{10}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ である。

光導電現象においてコロイド着色と著しく異なる点は、光電流の温度依存性が全く逆になることである。すなわち室温から -95°C になると、その感度が 3~5 倍程度減少する。光電流の印加電界および光量に対する依存性はコロイド試料の場合と同じく、ほぼ比例関係にある。一般に R' 中心による光電流の感度は、コロイド中心の場合に比べると小さいことがわかる。

4. 考 察

よく知られているように、 F 中心は負イオン空格子点に電子が捕獲されたものであり、そこに捕獲されて吸収にあずかっている電子が光により励起されて光導電現象を示す。また M 中心、 R 中心および N 中心などは、 F 中心が数個結合した色中心であり、電子捕獲中心であると考えられている。¹²⁾ これらの色中心では、 F 中心の場合と同じく光吸収にともなって光導電現象が観測される可能性がある。

一方コロイド中心による光吸収および光散乱はこれらと全く異なる機構によるものであり、吸収は金属微粒子内の伝導電子によるジュール熱の形で現われ、散乱は金属微粒子表面における反射の条件によって定まるものである。従ってこれらの現象によっては、アルカリハライドの伝導帯への電子の励起は一般に起こり得ない。光導電現象が生ずるためには、アルカリ金属微粒子から母体結晶であるアルカリハライドの伝導帯への光電子放出が起こらなければならない。Fig. 1 および Fig. 2 の結果は、実際にこの種の光電子放出が主吸収帯よりも短波長側で起こっていることを示すものである。この結果は定性的には Gyulai²⁾ によって得られた結果と一致しているが、彼によって見出されたところの約 370 mμ における光導電スペクトルの山は見出されなかった。

R' 中心とコロイド中心は、その吸光スペクトルだけを見るならば、その形状がほとんど同じであり両者を識別することは困難であるが、われわれはチンダル散乱光の有無によって両者を識別できる。さて、これまで R' 中心は、光の散乱を示さないコロイドとして記

述されたり、あるいは、 M , R 中心などよりもっと複雑な構造をもつ電子捕獲中心と考えられてきた。しかし、Fig. 3 および Fig. 4 に示された R' 中心による光導電スペクトルは、コロイド中心の場合とその形がよく似ており、これだけから考えるならば、電子捕獲中心と考えるよりも、光の散乱を示さないような粒子径の小さいコロイド中心によると考えた方が妥当のように思われる。また実際に吸光スペクトルに温度変化が認められないこともこの観点から説明されるであろう。

R' 中心とコロイド中心における光導電現象の大きな差異は、それらの温度依存性に関してである。すなわち、 R' 中心においては低温ほどその感度が減少し、コロイド中心においては逆に増大している。われわれの測定条件での光電子流 i は、吸収された光子数を N とすると、

$$i = N\eta e(w/l)[1 - (w/l)\{1 - \exp(-l/w)\}]$$

で与えられる。¹³⁾ ここで、 η は量子効率、 e は電子電荷、 w は飛程、 l は電極間距離である。一般に $w \ll l$ と考えてよいので、光電子流は、

$$i = Ne\eta w/l$$

と近似できる。すなわち、光電子流は量子効率 η と飛程 w との積に比例する。それぞれの値がどのような温度変化を示すかについては現段階ではなんともいえない。

一般に電子捕獲中心からの光導電の現象は、光励起準位から伝導帯への熱的励起を伴って生ずるものであり、 F 中心の場合についてよく知られているように、この過程は著しい温度変化を示す。一方、金属からの光電子放出に対しては、このように顕著な温度依存性を期待することはできない。しかし、アルカリ金属微粒子とアルカリハライド結晶表面との境界付近の状態如何によっては、伝導帯への光電子放出が温度依存性を示すことも十分に考えられる。特に電子線照射によって作られるコロイドの場合においては、かなり激しい損傷が結晶に与えられ、コロイド粒子周辺のアリカリハライド結晶が欠陥の多い結晶になっていることが予想されるため、境界層での電子障壁の作られ方が電子線照射の条件によって影響をうけ、そのため温度依存性を示すことが考えられる。

一方、飛程は電子捕獲中心の種類とその濃度に依存するものであり、 F 中心の場合においては、 F 中心自身が電子捕獲中心として作用することが知られている。¹⁴⁾ しかしながら、 F 中心の濃度が $10^{16}/\text{cm}^3$ 以下になると、特に純度のよい試料を除き、不純物と転移による電子の捕獲が無視できなくなることが知られて

いる。¹⁵⁾ コロイドの濃度は大ざっぱな見積りにより $10^{13}/\text{cm}^3$ 程度であることがわかっているため、この場合の主なる捕獲中心は色中心自身であるよりも、試料中の格子欠陥である可能性が多い。しかも電子線照射によって試料はかなりの損傷を受けているであろうから、それだけ多くの捕獲中心をもっているであろう。光電流が入射光量に比例する事実もこのような観点から説明できる。¹⁶⁾

飛程の温度変化は、電子の移動度の温度依存性、捕獲準位の深さなどにも関係するので複雑になると思われる。

5. 結 言

電子線照射により作られるコロイド中心または R' 中心を含む NaCl において光電流の測定がなされ、次のようなことがわかった。

光導電のスペクトルは、コロイド中心 R' 中心とも、その吸光スペクトルと一致せず短波長側に感度をもつ。また、コロイド中心は低温で光電流感度が増大するが、これに反し R' 中心では低温で感度が減少する。なお、いずれの場合においても光電流は印加電界および入射光量に比例する。

コロイド中心および R' 中心による光導電現象の理解のためには、なお多くの解析すべき点があり、特に量子効率と飛程を分離して求めることが必要である。コロイドの作成方法に関しても電子線照射によるのみならず、付加着色および電解着色による方法なども試み、比較してみる必要があるであろう。

おわりに、常に御指導御鞭撻いただいた、東北大学工学部電子工学科吉田重知教授に御礼申し上げます。また、実験を手伝っていただいた吉野博哲氏に御礼申し上げます。

文 献

- 1) J. H. Schulman and W. D. Compton: *Color Centers in Solids* (Pergamon Press, Oxford, 1962), p. 95.
- 2) Z. Gyulai: *Z. Phys.* **35**, 411 (1926).
- 3) W. T. Doyle: *Proc. Phys. Soc.* **A75**, 649 (1960).
- 4) M. Savostianowa: *Z. Phys.* **64**, 262 (1930).
- 5) A. B. Scott, W. A. Smith and M. A. Thompson: *J. Phys. Chem.* **57**, 757 (1953).
- 6) N. F. Mott: *Trans. Faraday Soc.* **34**, 500 (1938).
- 7) W. J. Turner: *Phys. Rev.* **101**, 1653 (1956).

- 8) D. Toradse: *Z. Phys.* **178**, 113 (1964).
- 9) S. Yoshida and T. Ikeda: *J. Phys. Soc. Japan* **14**, 473 (1959).
- 10) A. R. Shul'man and É. P. Gel': *Soviet Phys. —Solid State* **2**, 489 (1960).
- 11) G. Mie: *Ann. Physik* **25**, 377 (1908).
- 12) H. Pick: *Z. Phys.* **159**, 69 (1960).
- 13) N. F. Mott and R. W. Gurney: *Electronic Processes in Ionic Crystals* (Oxford University Press, Oxford, 1940), p. 122.
- 14) N. F. Mott and R. W. Gurney: *loc. cit.* ref. 13), p. 127.
- 15) 神前: *物性* **2**, 685 (1961).
- 16) N. F. Mott and R. W. Gurney: *loc. cit.* ref. 13), p. 123.

(1966年8月26日受理)