

氏 名	西 村 仁 にし むら ひとし
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 511 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	<b>Intrinsic Luminescences of KI Crystals</b> (沃化カリウム結晶における固有発光)

論文調査委員 (主 査) 教 授 中 井 祥 夫 教 授 富 田 和 久 教 授 端 恒 夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

X線や電子線によって励起するときアルカリハライド結晶が低温において特有の発光を生じることは古くから知られている。この発光は照射によって生じた  $V_K$  中心（自縄自縛された正孔のことで、二個のハロゲンイオンの対に一個の正孔が共有されている）の励起状態に、伝導帯における自由電子が捕えられたのち、系全体としての基底状態へ遷移する際に生ずるものと解されており、一般に二種類の発光帯が観測される。

これらの発光帯のうち、発光スペクトルにおいて高エネルギー側にあらわれるものは発光寿命が短い（ $\sim 10^{-9}$ 秒）ので許容遷移型と考えられ、かつ  $V_K$  中心の分子軸に平行に偏よっている。このため  $\sigma$  発光とよばれる。それに反し、低エネルギー側にあらわれる発光帯は寿命が比較的長い（ $10^{-6} \sim 10^{-3}$ 秒）ので、禁止された遷移と考えられ、偏よりの方向は分子軸に垂直となっている。これらの性質は、試料中にある  $V_K$  中心をあらかじめ整列させたのち、F 中心からときはなされた電子と再結合させる過程で生じる発光帯の偏光特性を調べることによって知ることができる。このような偏光特性から、これらの発光帯が未知の不純物によるものではなく、まさに結晶にとって固有の発光であることが結論されている。

励起子吸収帯領域に対応した紫外線で照射するときは、上述の二つの発光帯に加えてさらに第三の発光帯が観測される。この発光帯についてはその性質上、 $\sigma$  帯や  $\pi$  帯について述べたような偏光特性を調べることが不可能なので、真の固有発光というよりはむしろ何らかの不純物に起因すると考える可能性も残っており、現在までのところ確たる証拠があがっていない。

申請論文は沃化カリウム結晶を低温で紫外線照射したときに得られる  $\sigma$  帯 (4.16eV)、 $\pi$  帯 (3.31eV) および第三の発光帯 (3.01eV) に関して純粋試料及び故意に不純物を加えた試料でえられる発光、ならびに励起スペクトルを比較検討したものである。この際、試料温度の測定については、慣用されている熱電対によるもののほか、標準となる試料から発する蛍光の減衰時間が、温度に対して敏感に変化することを利用して正確な温度の決定を試みている。

また、申請論文で得られた励起スペクトルは慣用されている方法とは異なって次に述べるような綿密な手段によっている。すなわち、特定の励起波長で得られる発光スペクトルにおいて、発光帯を一定の規則によって分離し、この結果えられた発光帯スペクトルについてその積分強度を求めた上、それらの強度を励起波長の関数としてえがくことにより、励起スペクトルが求められている。

実験結果のうちで特筆すべきものは、問題にしている第三の発光帯と既知の $\pi$ 型固有発光帯との関連に関するものである。すなわち、一定波長で励起するとき、前者の強度は低温で一定であるが温度上昇と共に40~60K 付近で熱消光が始まる。熱消光の始まる温度は、励起波長が長くなると共に高くなる。後者の強度は低温での一定値につづいて、前者の熱消光温度に対応した温度で強度が増加しはじめる。両者の強度の和は温度の如何によらず一定であるが、各々の強度の温度依存性は励起波長の変化と共に規則的に変化する。

以上の実験結果に基づき、申請者は、第三の発光帯が $\pi$ 発光帯と密接な関係をもつ固有発光であることを結論し、試料が励起されてから、これらの発光帯の発現に到る機構について推論の結果、第三の発光帯は自由な励起子がトンネル過程を経て、緩和励起子の三重項状態に変化した後生じるものであるとの考えを提案して、えられた実験結果を矛盾なく理解しうることを示している。

### 論文審査の結果の要旨

アルカリハライド結晶の固有発光については、従来より多くの研究がなされ、主としてX線や電子線等の高エネルギー放射線の照射によって生じる電子と正孔が再結合する際に生じる発光（再結合発光）が研究されてきた。

沃化カリウム結晶における固有発光スペクトルについては、1964年米国の Kabler 等によりX線又は電子線照射に際して得られる二種類の発光帯すなわち $\sigma$ 発光帯(4.16eV)と $\pi$ 発光帯(3.31eV)とが確認された。紫外線によって、結晶の励起子吸収帯領域での励起を行なうと、低温では上記の二種類の発光帯以外に第三の発光帯が3.01eVに観測されることが1969年頃より報告されている。この発光帯についてはそれが固有であるということを実証する証拠に乏しく、或いは不純物によるのではないかとの疑問も存在するので、現在に至るまでこの問題の解決に関して多くの人の努力が払われてきた。

申請論文は上述の第三の発光帯について、それが結晶固有のものであり、不純物に起因するものではないということを実験的に示そうとしたものである。論文は二つの部分からなり、前半は純粋結晶及び故意に不純物を添加した結晶において得られる発光スペクトルないしはそれらの励起スペクトルを互いに比較検討することによって、問題にしている第三の発光帯の特性が純粋結晶にとって固有のものであることをより確実に把握することに重点がおかれている。

論文の後半では純粋結晶で得られる発光帯につきそれらの発光スペクトルを種々の温度でくわしく測定した結果が報告され、発光の機構に関連して自由な励起子と、格子振動との相互作用によって局在化した緩和励起子の本質的な役割が論じられている。この部分で申請者の得ている実験結果はきわめて興味深いものである。即ち、第三の発光帯及び上述の既知の固有発光帯のうち $\pi$ 発光帯に関して、発光の強度は温度の変化とともにそれぞれ特有の変化を示すが、両者の強度の和は常に一定であること、また両発光帯と

も強度の温度依存性は励起光の波長を変化させると共に一定の規則にしたがって変化をすることが定量的に確認されている。これら二つの発光帯に対してこのような密接な相互関係が定量的に示された点は第三の発光帯の固有性に関する新しい知見を提供するものとして評価されるべきである。

以上述べたように申請論文はアルカリハライドにおける固有発光現象についての基本的な事実を提供した上で、発光現象の機構について新しい提案を試みたもので、ここに得られた結果は励起子の動的なふるまいや、結晶における着色中心生成の初期過程の解明に関してあらたな知見を加えるものと考えられる。また参考論文でえられた結果は典型的な絶縁体であるアルカリハライドや分子結晶においてみられる諸種の発光現象についてその解明を目標とするもので、申請者が固体光物性の分野に広い知識と独創的な能力をもつことを示している。このように申請論文は着実な実験技術の上にたって独自の方法により固体における発光現象についての基本的な知見を加えるものであり、この分野の発展に寄与するところが少ない。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。