

アルカリハライドに於ける緩和発光

京大理 中 川 英 之
豊 田 紘 一
伊 藤 稔
中 井 祥 夫

アルカリハライドに混入されたハロゲンイオン不純物は、母体のハロゲンと同じ電子構造を持ち、その混入に係る母体そのものの変化は小さいと考えられ、又、その励起状態は母体に於ける励起子状態と同じようなものでありと考へられている。この不純物中心について、我々は、次の二つの目的で研究を進めてきている。

(1) アルカリハライド母体発光の機構を明らかにすること。…………… アルカリハライドの紫外光励起による発光は、光吸収に依り発生した励起子が“同核二原子分子イオン X_2^- 型の V_K 中心と励起された電子の結合した状態”（以下に於ては“ $X_2^-(V_K) + e$ ”の様に記す。ここで X^- は母体結晶のハロゲンイオンを示す。）へ緩和した後、電子—正孔の再結合に起因すると考へられている。¹⁾ 一方、ハロゲン不純物ダイマーに係る発光は“ $Y_2^-(V_K) + e$ ”（ここで Y^- はハロゲンイオン不純物を示す。）への緩和に起因すると考へられ、このダイマー発光の機構から、逆に母体発光に関する情報が得られると期待しうる。

(2) アルカリハライドでの励起子に依るエネルギー伝達の機構を明らかにすること …………… ハロゲンイオン不純物発光の母体増感に関して、その濃度依存、温度依存又は寿命を調べることに依り励起子の拡散距離等に関する情報が得られるものと期待しうる。又、不純物間のエネルギー伝達の可能性も、その励起状態の拡がりを通して期待される。

ここでは(1)の目的に従つて $AX:Y$ 系に於ける Y^- イオンダイマーに依る発光と AY の母体発光との関係について調べた結果を報告する。（ここで A はアルカリを示す。）

表1には、種々の系に於けるハロゲンイオン不純物に依る発光帯の位置がまとめられている。これらの発光は次の二種に分類される。

Halogen Ion Impurity Emission (eV)

Impurity	Host	(A). Monomer		(B). Dimer	
I ⁻	KCl	3.4	2.64	4.64	
	KBr	3.5 ^a		4.35 ^a	
	KI			4.16 ^b	3.31 ^b
	NaCl	5.74	4.08	4.8	
	NaBr	(3.1)		4.35	
	NaI			4.10 ^c	
Br ⁻	KCl	3.6 ^d		4.85 ^d	
	KBr			4.42 ^b	2.28 ^b
	NaCl	4.0		5.15	
	NaBr			4.62 ^b	

a --- Ref.(18), b --- Ref.(22), c --- Ref.(23),
d --- Ref.(24)

表 1

ここで問題にされるのは (B) の発光であり, KCl:I系に於ける 4.64 eV 帯, 及び NaCl:Br系での 5.15 eV帯について次の順序で述べる。

- § 1 4.64 eV帯と I⁻ イオンダイマーの関係 (KCl:I)
- § 2 4.64 eV帯と I⁻ イオンクラスターの関係 (KCl:I)
- § 3 5.15 eV帯と NaBr 母体発光との関係 (NaCl:Br)
- § 4 ハロゲン不純物による吸収と発光の関係

§ 1 4.64 eV 発光帯と I⁻ イオンダイマーとの関係 (KCl:I系)

少量の KI を含む KCl では, KCl の基礎吸収端に I⁻ イオンに依る三本の吸収帯が観測され, それらは I⁻ イオンモノマーに局所化した励起子吸収帯として解釈されている。^{2)~7)} これらの吸収帯のピーク近辺での励起に依り 2.64 eV, 3.4 eV にピークを持つ発光帯が, 又, 低エネルギー側尾部での励起に依り,^{8), 9)} 4.64 eV にピークを持つ発光帯が観測される。前者は詳しく調べられており, それが I⁻ イオンモノマーに依るものであり, 緩和状態 "Cl I⁻(V_K) + e" に

10), 11), 12) 起因することがわかつている。一方、後者に関しては、詳しい研究はなされていないが、X線励起に依る発光強度の大雑把な濃度依存性¹³⁾とか、KIの濃度が増すとき、上記の局所励起子吸収帯の低エネルギー側尾部に新たな吸収が現われること¹⁴⁾から、それがI⁻イオンダイマー、又はクラスターに関係したものと想像される。このことを確認する為に、まず比較的濃度の小さい試料について、4.64 eV 発光が強く励起される 6.44 eV 近辺に、その吸収強度が濃度の自乗に比例する吸収、即ちI⁻イオンダイマーによる吸収帯のあることを、⁷⁾ 吸収測定⁷⁾ 及び 4.64 eV 発光に対する¹⁵⁾ 励起強度の測定¹⁵⁾ の両面から示し、それを光学的に薄い試料に対する励起スペクトルと比較した。(図1) その結果これら各々のスペクトルの位置がよく一致し、従つて4.64 eV 発光がI⁻イオンダイマーによる光吸収の結果生ずることが判つた。一方、X線照射をしたKCl:I単結晶には、そのE.P.R.信号からI₂⁻(V_K)中心のできていることがわかつており、¹⁶⁾ 更にX線励起に依つても同じ発光帯が観測されること¹³⁾から、この4.64 eV 発光は緩和状態“I₂⁻(V_K) + e”に起因するものと推定される。

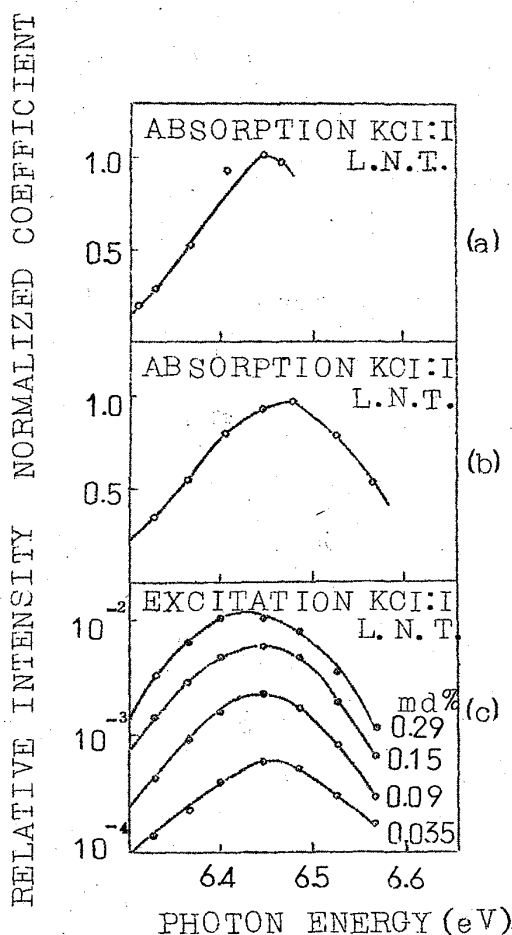


図 1

§ 2 4.64 eV 発光帯と I⁻イオンク

ラスターとの関係 (KCl:I系)

KIの濃度が大きくなるにつれて、上記のダイマー吸収帯の更に低エネルギー側に於ても4.64 eV 発光が強く励起されるようになる。(図2) このエネルギー領域には、I⁻イオントリマー等の更に大きなクラスターによる吸収があるものと考えられており、^{7), 14), 17)} 従つて図2は、ダイマーに限らず、より大き

中川英之・豊田絃一・伊藤 稔・中井祥夫

なクラスターによる吸収に依つても 4.64 eV 発光が励起されることを示している。このことは、ダイマーも含めて I^- イオンクラスターに依る光吸収で生じた励起子が、同じ状態 " $I_2^-(V_K) + e$ " に緩和するのであるというを示しているわけだが、更に、今問題にしている濃度範囲では、濃度の違いとか、励起位置の違いによる発光帯の位置の変化は観測されないことから " $I_2^-(V_K) + e$ " 中心から見て、第二近接点以上の距離にあるハロゲンイオンからの局所的な影響は小さいと考えられる。

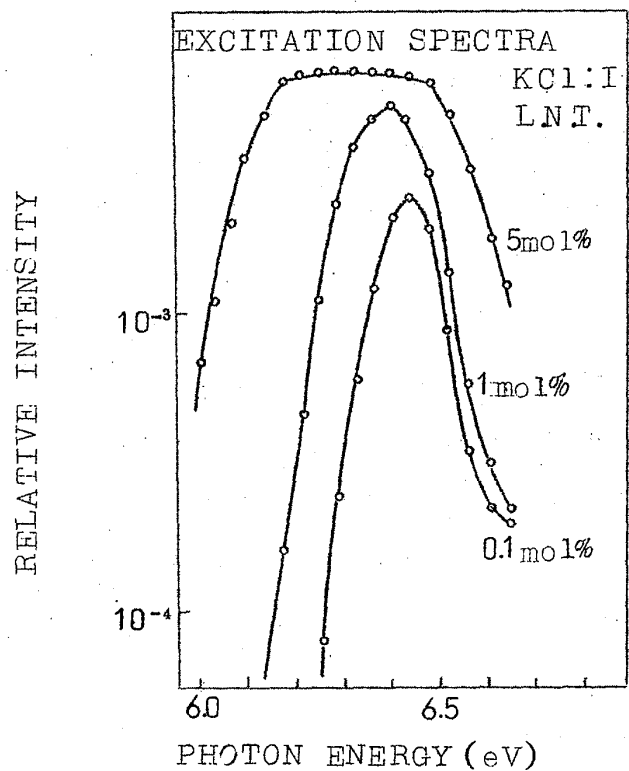


図 2

§ 3 5.15 eV 発光帯と NaBr 母体発光との関係 (NaCl:Br 系)

以上に於て、 I^- イオンクラスターに依る 4.64 eV 発光に対して、KI 母体発光に対してと同じ緩和状態 " $I_2^-(V_K) + e$ " を考えてきたわけだが、この両者の関係を明確にする為に KCl-KI 系の全濃度範囲での発光帯の変化を調べる必要がある。しかしこの系では中間濃度の安定な単結晶ができない為、同じ研究を NaCl-NaBr 系について行なつた。

少量の NaBr を含む NaCl を X 線又は紫外光で励起すると 4.0 eV, 5.15 eV にピークを持つ発光帯が観測される。(図 3 (a)) これらの発光に対する励起スペクトル (図 3 (b)) を KCl:I 系に於けるものと対比させて考えると、4.0 eV 発光は B_r^- イオンモノマーに、又、5.15 eV 発光は B_r^- イオンダイマーに依るものと考えられる。即ち 7.6 eV 近辺に B_r^- イオンモノマーの、又その低エネルギー側の 7.4 eV 近辺に B_r^- イオンダイマーの吸収帯があるもの¹³⁾と考えられる。このことは X 線励起に於ける場合の各々の発光帯の濃度依存性からも示唆される。従つて NaCl-NaBr 系に於ても KCl-KI 系と同様に考

察を進めることにしてもよいであろう。

図4に示す如く、この場合、NaBrの濃度を0~100mol%の全範囲で変化させると上記の5.15 eV発光帯の位置は、濃度増加に伴い、漸次低エネルギー側に移動し、遂にはNaBrの母体発光帯(4.62 eV)になる。そしてこれらの発光は全て緩和状態“ Br_2^- ($V_K + e$)”に起因するものと考えられる。図5、図6にはこれらの発光に対する励起スペクトルを示す。濃度増加に伴うスペクトルの低エネルギー側への拡がりとか、濃度の

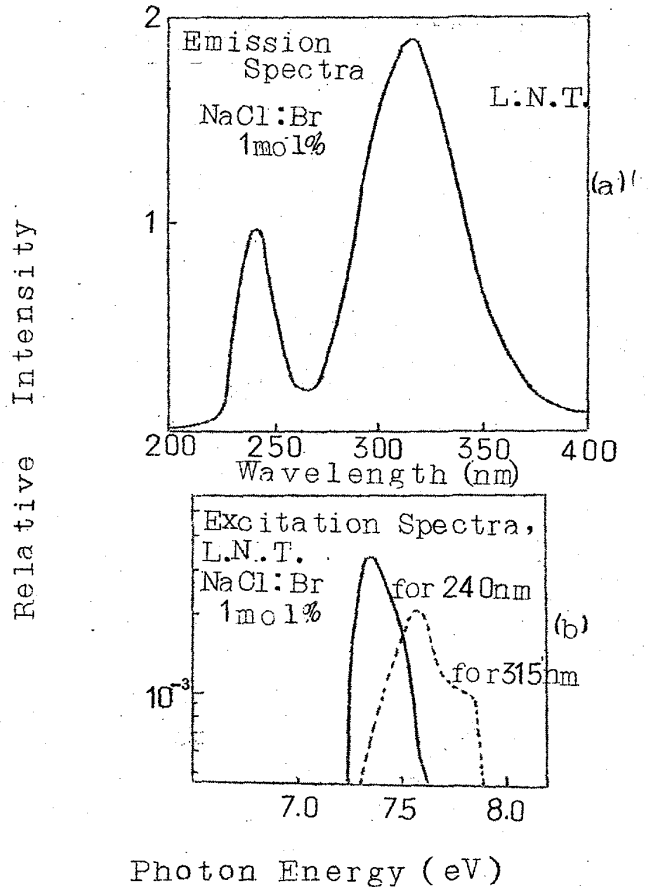


図 3

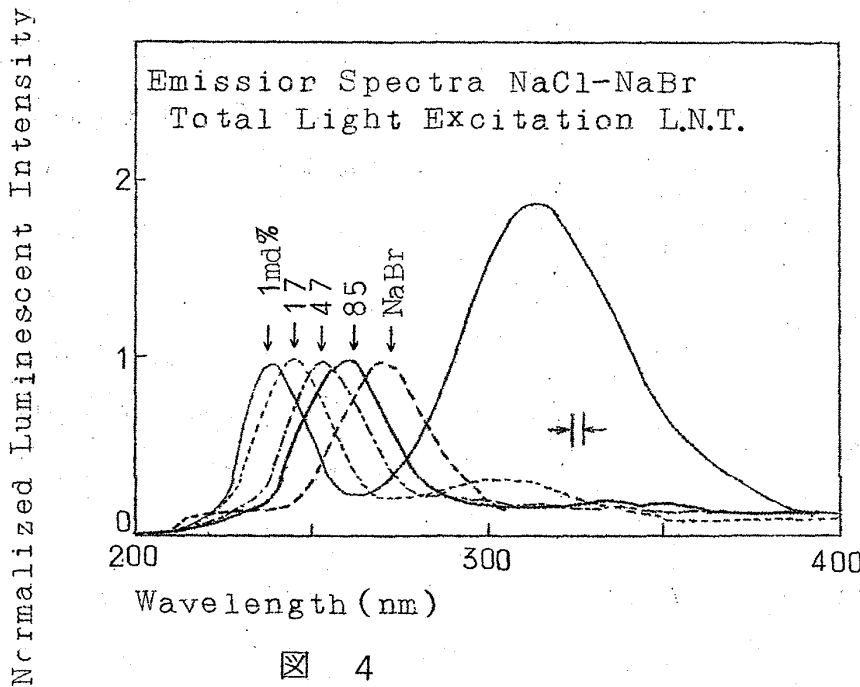


図 4

大きい試料のもので観測されるスペクトルの dip とかは、 Br^- イオンによる吸収の様子を反映しているものと考えられる。図7には、様々な Br^- イオンクラスターが混在していると考えられるNaCl:Br 8mol%の試料について、様々な位置で励起した場合の発光帯の様子を示す。この図

Excitation Spectra NaCl-NaBr L.N.T.

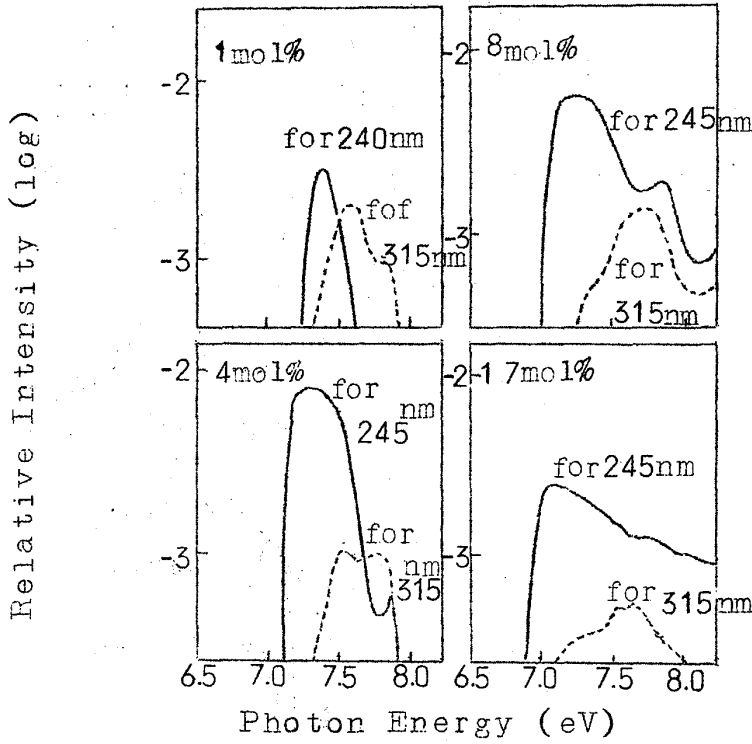


図 5

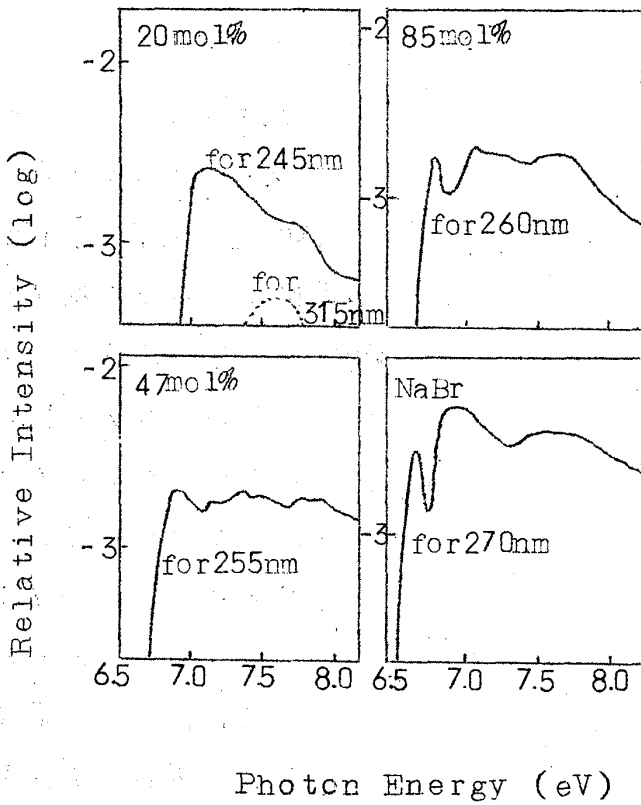


図 6

からも見られる様に、特定濃度の試料に対しては、励起位置の違い、即ち吸収過程の違いによる発光帯の位置の変化は認められない。

以上より、一般に AX : Y 系に於ける Y⁻ イオンダイマーに依る発光と AY の母体発光との関係について、次の様な推定をすることができる。即ち、Y⁻ イオンダイマー等様々なクラスターに依る吸収により発生した励起子も、又、濃度が大きいときの AY に依るバンド励起子も、更に AY 母体に於ける励起子も、同様の緩和状態 “Y₂⁻ (V_K) + e” を経て発光する。そして、それらの間の違いは、濃度に依る結晶全体の変化（例えば格子間距離の変化）に依るものであり、局所的な違い（例えば第二近接にあるハロゲンイオンの違い）には余り依らない。

§ 4 ハロゲン不純物に依

る吸収と発光の関係

ハロゲンイオン不純物ダイマーによる励起子吸収帯のエネルギー (E_{ab}) と発光帯のエネルギー (E_{em}) との間には、表 2 に示す如く顕著な関係がある。¹⁸⁾ 即ち同じダイマー (例えば KCl , KBr , KI 中の I^- イオンダイマー) を考える限り、 E_{em} / E_{ab} の値はアルカリイオンが同じであれば同一の値になる。

前 § で述べた如く、第二近接のハロゲンイオンの違いの様な局所的な影響は発光帯の位置には余りきかないとすれば、この事実は格子間隔の如き結晶全体としての違いが、発光帯、吸収帯のエネルギーに同じ割合で寄与することによるものと考えられる。アルカリイオンが変れば (例えば KCl , $NaCl$ 中の I^- イオンダイマー) 比の値も変るが、これは発光に関する緩和状態 " $Y_2^-(V_K) + e$ " への最近接のアルカリイオンからの斥力的な効果加わる為であろう。¹⁹⁾ この様に考える限り、例えば $NaCl$

Emission Spectra NaCl-NaBr 8mol%

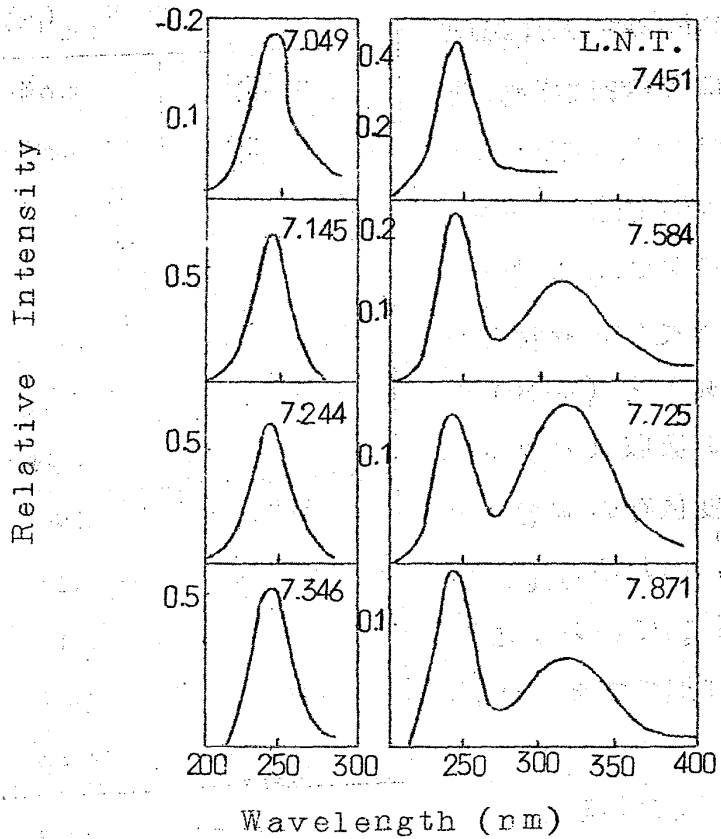


図 7

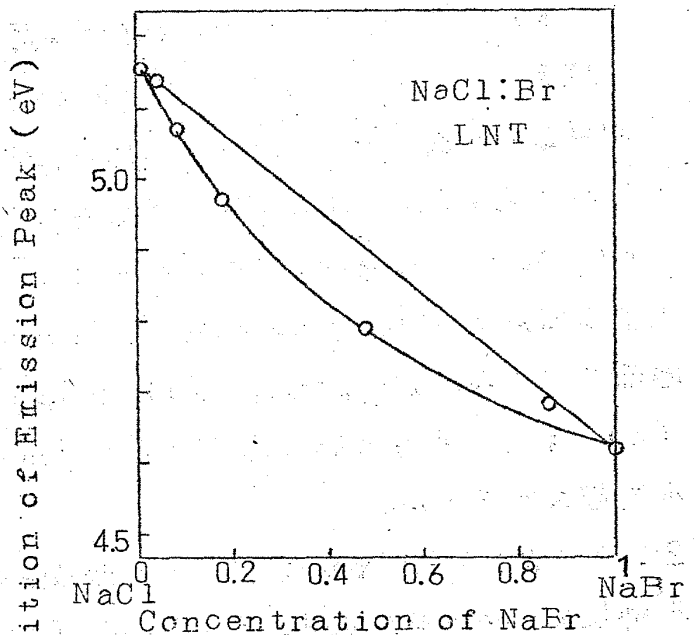


図 8

-NaBr系に於て、全濃度範囲で吸収と発光のエネルギーの間に同じ関係が保持されると期待できる。これについての研究は現在進行中であるが、発光帯の濃度変化の大雑把な様子を見ると(図8)混晶系の吸収スペクトルの濃度依存の方では周知²⁰⁾の、いわゆる懸垂型を表わしている。この結果は追つて報告する²¹⁾。

The Ratio E_{em}/E_{ab} for The Dimer

	E_{em} (eV)	E_{ab} (eV)	E_{em}/E_{ab}
KCl:I	4.64	6.44	0.720
KBr:I	4.35	6.04 ^a	0.719
KI	4.16	5.80	0.717
	3.31	5.80	0.571
KCl:Br	4.85	(7.43) ^b	0.653
KBr	4.42	6.77	0.653
	2.28	6.77	0.337
NaCl:I	4.8	6.5	0.74
NaBr:I	4.35	5.9	0.74
NaI	4.10	5.56	0.738
NaCl:Br	5.15	7.4	0.70
NaBr	4.62	6.68	0.692

図の説明

a --- Ref.(25), b --- Ref.(26)

図1. (a) I^- イオン

表 2

ダイマーによる吸収

帯。6.69 eVにある I^- イオンダイマーによる吸収の低エネルギー側尾部での吸収を0.03~0.3 mol%のKIを含むKClについて測定し、そこでの吸収係数を濃度の一次に比例する成分と二次に比例する成分に分解し、後者を吸収極大での強さで規格化して図示してある。

(b) 4.64 eV発光測定から得られた I^- イオンダイマーによる吸収帯。発光強度に対する励起光の透過補正の項から6.69 eV吸収帯の低エネルギー側尾部での吸収係数を計算し、(a)と同様にして求めた。

(c) (a), (b)の測定に用いられた試料についての、4.6 eV発光に対する励起スペクトル。

図2. KCl:I系に於いてKIの濃度が増加したときの4.64 eV発光に対する励起スペクトルの変化。この図中に示された濃度は仕込みのものであり、実際に測定された試料の濃度はこれらの $1/3$ 程度と考えられる。(尚、他の

図のものは、全て検定された値である。)

図3. (a) 真空紫外分光器のグレーティングの正反射光に依り励起したときの、NaCl:Brに於ける発光スペクトル。

(b) NaCl:Brに於ける 5.15 eV, 4.0 eV 発光に対する励起スペクトル。

図4. NaCl-NaBr系混晶の発光スペクトルの濃度による変化。励起はグレーティングの正反射光に依る。発光帯は、5.15 eV~4.62 eV 発光帯のピークでの強さで規格化されている。Br⁻イオンダイマーに依る発光帯が低エネルギー側に移動してNaBr母体発光になることがわかる。

図5, 図6. NaCl-NaBr系混晶に於ける 5.15 eV~4.62 eV 発光に対する励起スペクトル(実線)と 4.0 eV 発光に対する励起スペクトル(点線)。実線で示したものは濃度の増加と共に低エネルギー側へ拡がる。47, 85, 100 mol%の試料ではNaBrのバンド励起子吸収のピークに対応すると考えられる dip が見られる。

図7. NaCl:Br 8 mol%の試料についての、様々な励起位置に対する発光スペクトル。各スペクトルの右肩の数値は励起光のエネルギー(eV)を示す。“Br₂⁻(V_K) + e”による発光帯の変化は認められない。又、7.0~7.4 eVでの励起によつては、4.0 eV 発光は観測されない。

図8. NaCl-NaBr系混晶に於ける 5.15 eV~4.62 eV 発光帯のピーク位置の濃度による変化。発光測定用分光器、光電子倍增管の感度の波長依存に対する補正はなされている。吸収帯の濃度による変化の様子を反映していると推定される懸垂型を示す。85 mol%のものがずれているのは、試料の濃度検定が困難であることに依るものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) M.N.Kabler, Phys. Rev. 136, 1296 (1964)
- 2) K.Nakamura, K.Fukuda, R.Kato, A.Matui and Y.Uchida, J.Phys. Sec. Japan 16 1262 (1961)
- 3) H.Mahr, Phys. Rev. 125, 1510 (1962)
- 4) H.Mahr, Phys. Rev. 132, 1880 (1963)
- 5) G.Baldini and K.Teegarden, J.Phys. Chem. Solids, 27,

中川英之・豊田紘一・伊藤 稔・中井祥夫

943 (1966)

- 6) 秋元, 長谷川 物性研究 8 No.2, 127 (1967)
- 7) N.Nagasawa, J.Phys. Soc. Japan, 27, 1535 (1969)
- 8) H.Mahr, Phys. Rev. 130, 2257 (1963)
- 9) H.Mahr and S.W.Duckett, Phys. Rev. 138, 276 (1965)
- 10) M.L.Meistrich and L.S.Goldberg, Solid State Commun. 4, 469 (1966)
- 11) L.S.Goldberg, Phys. Rev. 168, 989 (1968)
- 12) L.S.Goldberg and M.L.Meistrich, Phys. Rev. 172, 877 (1968)
- 13) Y.M.Bily, V.N.Vishnevsky, R.G.Guyp, T.V.Lakhotsky and N.S.Pidzyrailo, Ukrayni Fiz.Zh. 11, 293 (1966)
- 14) N.Nagasawa, H.Nakagawa and Y.Nakai, J.Phys. Soc. Japan, 24 1403 (1968)
- 15) H.Nakagawa, K.Toyoda, N.Nagasawa and Y.Nakai, to be published
- 16) E.Boesman, and D.Schoemaker, J.Chem. Phys. 37, 671 (1962)
- 17) K.Cho and Y.Toyozawa, J.Phys. Soc. Japan, 26 (suppl), 71 (1969)
- 18) H.K.Kan, Ph. D.Thesis, Cornell Univ. (1966)
- 19) R.F.Wood, Phys. Rev. 151, 629 (1966)
- 20) 中井, 物性研究 8 no.6 F3 (1967)
- 21) 中川, 豊田, 伊藤, 中井 昭和45年度物理学会年会(仙台)発表予定
- 22) M.Ikazawa and T.Kojima, J.Phys. Soc. Japan, 27, 1551 (1969)
- 23) W.Van Sciver, Nucleonics 14, 50 (1956)
- 24) S.Wakita and M.Hirai, J.Phys. Soc. Japan, 24, 1177 (1968)
- 25) 亀島, 福田, 塩谷, 昭和44年度物理学会分科会(香川)
- 26) T.Murata, J.Phys. Soc. Japan, 25, 1632 (1968)