

氏 名	伊 藤 稔 いとう のる
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 373 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 11 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科・専 攻	理 学 研 究 科 物 理 学 第 一 専 攻
学 位 論 文 題 目	ハロゲン不純物を含むアルカリハライドでの母体増感機構の研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 中 井 祥 夫 教 授 浅 井 健 次 郎 教 授 富 田 和 久

論 文 内 容 の 要 旨

母体を構成するハロゲンイオンより原子量の大きいハロゲンイオンを不純物として含むアルカリハライドに於ては、母体結晶の基礎吸収端より低エネルギーの領域に、不純物ハロゲンイオンに起因する付加的な吸収帯が現われる。低温に於てそれらの不純物吸収帯を光励起すると、不純物イオンに特有な二つの発光帯が観測される。発光強度の不純物濃度に対する依存性から、二つの発光帯のうち長波長側のものは孤立したハロゲン不純物に局在した励起子からの発光であり、短波長側のものは対をなすハロゲン不純物に局在した励起子からの発光であることが知られている。この現象は重いハロゲンイオンを含む各種のアルカリハライドについてかなりひろく観測されるもので、申請者は KBr : I 系と NaCl : Br 系とについて以下の実験を行なった。

これらの不純物発光帯は母体結晶の基礎吸収帯で光励起したときにもかなり強く発光し、さきにのべた二つの発光帯に対する励起スペクトルを測定したところ、それら励起スペクトルの形状は不純物による吸収帯の観測される領域においては互いに全く異なっているにもかかわらず母体の基礎吸収帯領域では殆どかわりがなかった。それ故、母体結晶の基礎吸収領域での励起に際して発現するこれらの不純物発光は明らかに母体増感によって生じるものであると考えることができる。そこで申請者はこれらの系における母体増感の機構を解明する目的で不純物発光強度の温度変化をくわしく調べた。実験は 10~400°K の範囲で行ない、三つの異なるエネルギー領域すなわち、(1)不純物吸収帯領域、(2)励起子吸収帯領域、(3)帯間遷移領域、の各々で光励起した時に生じる発光強度の温度変化を比較検討した。

上述の第 2 の場合、すなわち、母体の励起子帯領域での光励起に際しては、不純物からの発光強度は相当広範の温度領域に於てほぼ $T^{-1/2}$ の温度変化を示した。KBr : I と NaCl : Br の両系に於ては母体格子からハロゲン不純物への自縄自縛励起子による共鳴エネルギー伝達は不可能であり、したがってこの結果は自縄自縛化する以前の自由な励起子が拡散によってそのエネルギーをハロゲン不純物へ伝達し、不純物発光強度の $\sim T^{-1/2}$ の温度変化はこの伝達確率の温度変化を反映したものであると考えられる。第 3 の場

合、すなわち母体の帯間遷移領域での光励起に際しては、ハロゲン不純物の発光強度がある特定の温度以上に於て増大することが観測された。この発光強度の増大が始まる温度は自縄自縛正孔 (V_K 中心) が結晶中を移動しはじめる温度と一致していることから、これらの発光は自縄自縛正孔 (V_K 中心) と自由電子の再結合によって生じることは明かであり、光エネルギーが母体格子からハロゲン不純物へ伝達される機構として、このような過程をも考える必要のあることが明確に示されている。

論文審査の結果の要旨

申請論文は、母体ハロゲンイオンより大きい原子量をもつ異種のハロゲンイオンを少量の不純物として含むアルカリハライドに於て母体増感によるハロゲン不純物イオンの発光の存在を確認し、そのエネルギー伝達機構の解明を試みたものである。

アルカリハライドに於ける励起子は吸収過程で生じると考えられる自由励起子としての特性と発光過程に際しての始状態である自縄自縛励起子としての特性とを有していることが近年反射および発光スペクトルの測定からはっきりしてきた。申請者は、本論文において吸収から発光に至る中間過程での励起子の挙動についての知見を得る目的で、母体増感機構（母体格子からのエネルギー伝達によって不純物において生ずる発光現象）について詳しく調査している。母体増感現象に関する従来の研究は主として Tl^+ イオンのような重金属イオンを不純物として含む系で試みられてきたが、これらの系では重金属イオンへの母体格子からのエネルギー伝達について明確なデータを得ることが困難であり、その実験結果から励起子による効果を見積ることも困難とされていた。申請論文ではこの困難を取り除くために母体ハロゲンイオンより重いハロゲンイオンを少量の不純物として含む系を用いて実験することにより、励起子の効果についての信頼性の高い実験結果を得ることに成功している。

研究対象としては、ハロゲン不純物の発光特性が比較的良好に調べられている $KBr:I$ および $NaCl:Br$ 結晶が用いられている。これらの系に於ては孤立した不純物ハロゲンイオンと対をなした不純物ハロゲンイオンが各々に特有の不純物発光帯を生じる。申請者はこのことを利用して、それらの不純物発光に対する励起スペクトルを詳細に測定し、そのスペクトルの形状が不純物吸収帯領域に於ては全く異なっているにもかかわらず、母体の基礎吸収帯領域ではほとんど同様であることを見出した。この結果は母体の基礎吸収帯領域で励起した場合に得られるこれらの不純物発光が母体増感によって生じたものであることを示唆している。

以上述べた母体増感発光スペクトルにつき本論文ではさらにこの母体増感の機構を解明するために不純物発光強度の温度変化が調べられている。その結果、母体の励起子帯領域での光励起に際して不純物発光強度は $\sim T^{1/2}$ の温度変化を示すことがわかった。これらの結果より、自縄自縛する以前の励起子が拡散によってそのエネルギーをハロゲン不純物へ伝達し、発光強度の $\sim T^{1/2}$ の温度変化はこの拡散確率の温度変化を反映したものであることが推定できる。なお、申請論文でとりあげられている $KBr:I$ および $NaCl:Br$ の両系に於ては母体格子からハロゲン不純物への共鳴エネルギー伝達は不可能であることが明確なので、上記の推論はかなり信頼性が高いと考えてよい。アルカリハライドにおける励起子の拡散についての信頼性の高い実験結果はその数が極めて少なくこの結論は重要な意義を有するものと考えられる。

さらにまた、母体の帯間遷移領域で光励起したときには、ハロゲン不純物の発光強度がある特定の温度以上で増大することが観測された。この事実から自縄自縛正孔 (V_K 中心) と自由電子の移動によっても光エネルギーが母体格子からハロゲン不純物へ伝達されることが判明した。

以上のように、本研究はアルカリハライドでの母体増感の機構を実験的に解明することを試みたもので、ここで得られた結果は今後固体中に於けるエネルギー伝達、色中心生成等の機構解明の分野で重要な位置を占めるものであり、申請者が広い知識と独創的な研究能力を持っていることを示している。このように本論文はアルカリハライドでの励起子の動的な挙動について新しい知見を加えるものであり、物性物理学の発展に寄与するところが少なくない。

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。