

氏 名	豊 田 紘 一 とよ だ こう いち
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 431 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 1 月 24 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	KBr : Na 結晶に於ける緩和励起子発光

論文調査委員 (主 査) 教 授 中 井 祥 夫 教 授 浅 井 健 次 郎 教 授 端 恒 夫

論 文 内 容 の 要 旨

アルカリハライドの固有発光に関しては、励起子が結晶格子とつよく結合することによって、より安定な励起状態へ緩和したのち、基準状態への光学遷移を起す結果発光するものであることがよく知られている。この状態は緩和励起子状態とよばれる。申請論文はアルカリイオン不純物を導入した場合にこの状態がかなり強い影響を受け、発光スペクトルにも変化を生じることを明らかにしたものであり、ナトリウムイオンを不純物として含む臭化カリウム結晶を、母体結晶の基礎吸収帯領域に相当する紫外線で励起したときの発光帯を母体結晶からの固有発光帯と比較検討した結果が詳しく述べられている。実験的には種々の濃度をもった試料につき発光スペクトルや励起スペクトルの解析、電子と正孔の再結合によって生じる再結合発光スペクトルに関する偏光効果の測定、また窒素レーザーパルスによる発光寿命の測定等種々の手法により、多方面にわたっての検討が試みられている。この研究によって得られた結果のうち、重要なものは以下に示す通りである。

1) KBr : Na 結晶を母体の基礎吸収帯域の光で励起すると、母体の固有発光帯以外に混入した Na イオンによる発光帯 (Na 発光帯とよぶ) が観測され、その強度は Na 濃度の一次に比例して増加する。Na 発光帯は励起エネルギー領域の違いにより、そのスペクトル形状が変化する。また、X線着色した試料を F 光で励起する時にえられる再結合発光帯のスペクトル形状は熱処理温度により変化する。これらの事実から Na 発光帯は単一の発光帯ではなく、2.72 eV, 2.90 eV にピークを持つ 2 つの成分からなることが判明した。

2) Na 発光帯の 2 つの成分に対応する正孔中心は熱安定性の異なる二つの型の V_{KA} 中心であることが確認された。

3) V_{KA} 中心を偏光照射によって整列させた試料を用いることにより、二つの Na 発光帯は共に V_{KA} 型分子軸に垂直に偏光していることが確かめられた。また発光の寿命は 2.72 eV 成分で 35 μ s, 2.90 eV 成分で 24 μ s となっている。これらの結果は、Na 発光帯が固有発光帯のうち π 発光として知られている

発光帯と類似のものであること、したがって Na イオンによる摂動を受けた $(V_K + e)^*$ の三重項からの発光であることを示している。

4) Na 発光帯は、第一励起子吸収帯のピークより低エネルギー側での励起と高エネルギー側での励起とで異なった振舞を示す。すなわち、低エネルギー側での励起によっては、Na 発光は低濃度の試料でもよく励起され、そのスペクトル形状をしらべると 2.90 eV 成分が圧倒的に強い。この事実は、低エネルギー領域で創られた励起子が緩和を起す前に結晶中を拡散していることを示唆している。

5) 7.7 eV で励起した場合、Na 発光の強度は 4×10^{-2} モル比の Na 濃度のとき、 σ 発光強度の約 5 倍に達している。これより、 $(V_{KA} + e)^*$ 状態に緩和した励起子又は電子-正孔対が Na 発光を生ずる場合の発光効率 η は $(V_K + e)^*$ 状態に緩和して σ 発光を生ずる場合のものにくらべ約 16 倍であるという結果となる。すなわち KBr における σ 発光の効率はたかだか 6 % 程度であるという結論になる。

論文審査の結果の要旨

申請論文は少量のナトリウムイオンを含む臭化カリウム結晶を母体の基礎吸収帯域の紫外線で励起した場合に観測されるナトリウムによる強い発光帯の起源を実験的に解明し、さらにこの発光帯の挙動を通じて母体結晶における励起子の緩和機構についての考察を試みたものである。

アルカリハライドに於いて紫外線、X線等の照射により観測されるいわゆる固有発光機構は、従来よりハロゲンイオン分子型の励起状態を基礎にして理解されてきたが、申請者は本論文において励起子の緩和励起状態に対するアルカリイオンの寄与に関しての知見を得る目的で異種のアルカリイオンを含むアルカリハライドでの励起子の発光機構を詳しく調査している。混入したナトリウムイオンに由来する発光帯を、紫外線励起による発光スペクトルや励起スペクトルの測定、X線着色した試料の F 帯を励起することによって得られる再結合発光とその異方性の測定、さらに窒素レーザーのパルス紫外線励起による発光の寿命測定等、多方面にわたって綿密に検討し、その原因となる発光中心の究明を試みている。

この研究で得られた主な結果は次の通りである。

1) ナトリウムイオンによる発光帯は 2 つの成分よりなり、ともに孤立したナトリウムイオンによって生じたものである。同様の発光帯は再結合発光についても観測される。二成分の相対強度は励起光の波長や X 線着色後の熱処理温度の如何により変化する。したがって初期の予想とは異なり、着色された結晶中には少なくとも二種類の V_{KA} 中心が存在すると考える必要がある。

2) 発光強度のナトリウム濃度による変化について調べた結果、ナトリウムによる発光の効率が固有発光のそれにくらべて非常に高い値 (約 16 倍) を示すことが確かめられた。

3) ナトリウムによる発光は励起子がナトリウムイオンの近傍で緩和するとき高い効率を示す。この事実は第一励起子吸収帯の低エネルギー側での励起によって生じた励起子については、それが格子振動との相互作用により緩和する前に結晶中で自由励起子として拡散していることを示唆している。

第一の結果は励起子の緩和励起状態に対するアルカリイオンの寄与が直接的に検証されたことを意味しており、第二の結果は発光効率に対するアルカリイオンの影響が単なる摂動で考えられる以上のものであること、つまり、母体からのエネルギー移動機構の解明のためには、ハロゲンのみでなく少なくとも近接

したアルカリイオンをも含む模型を考える必要のあることを示している。第三の結果は結晶中に於ける励起子の動的挙動に関する新たな知見とその解明についての有力な手がかりを提供し得る点で意義深いものである。

以上のように申請論文は結晶に於ける励起エネルギーの散逸過程に関する問題を、励起子の拡散や、格子緩和を伴う緩和励起状態に対する不純物ナトリウムの影響をたくみに利用することにより実験的に解明することを意図したもので、ここに得られた結果は今後固体中に於ける励起エネルギーの伝達機構や発光現象ならびに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と考えられる。又、参考論文はひろくアルカリハライドにおける励起子に関連した発光現象を解明しようとする内容のもので、主論文における研究を遂行するための基礎をなしており、申請者が固体光物性の分野で広い知識と高い研究能力を有していることを示している。このように、本論文は着実な基礎研究の上にたって、励起子発光現象に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。