# PbCl<sub>2</sub>:Br<sup>-</sup>結晶における発光の濃度依存性

伊豆原 翔<sup>A</sup>, 徳永 修児<sup>B</sup>, 中川 英之<sup>AB</sup> 福井大学大学院電気電子工学専攻<sup>A</sup>, 福井大学工学部電気電子工学科<sup>B</sup>

Concentration dependence of luminescence in PbCl<sub>2</sub>:Br<sup>-</sup> crystals

Sho Izuhara<sup>A</sup>, Syuzi Tokunaga<sup>B</sup>, and Hideyuki Nakagawa<sup>AB</sup> Department of Electrical & Electronic Engineering, Fukui University<sup>AB</sup>

### Abstract

In order to get information on the exciton relaxation process in lead halide crystals, luminescence spectra have been investigated in PbCl<sub>2</sub>:Br<sup>-</sup> crystals. By doping a small amount of Br<sup>-</sup> ions in PbCl<sub>2</sub>, V<sub>1</sub>(3.15eV) and V<sub>2</sub>(2.95eV) luminescence is observed. The ratio of integrated intensity of V<sub>2</sub> to that of V<sub>1</sub> is proportional to the concentration of Br<sup>-</sup> ions in the crystal. This means that monomer and the dimmer of Br<sup>-</sup> ions would be connected to the V<sub>1</sub> and the V<sub>2</sub> luminescence, respectively. The results will be discussed by using the [Pb<sup>+</sup>(X<sup>-</sup>)<sub>3</sub> + hole]-type STE model.

1.序論

鉛ハライド (PbX2: X=Cl, Br, I) は常 温で紫外線や放射線の照射によって黒化 することが知られている.これは写真感 光材料として広く用いられている銀ハラ イドと同じように,光分解を感光機構と する代表的な無機感光材料である.感光 過程では,光励起によって生成される電 子・正孔の電荷分離の結果,金属鉛微粒 子が生成されるが,その素過程は明らか になっていない.この感光過程を解明す るには鉛ハライドの素励起がどのような 緩和過程を経るかを調べることが必要で ある .そこで PbCl2結晶に異種のハロゲン である Br<sup>-</sup>イオンを添加し 鉛ハライドの 励起子緩和過程にハロゲンが与える影響 を調べた.

PbCl<sub>2</sub>結晶では低温でUV(3.78eV)発光,

B(2.92eV)発光, BG (2.62eV)発光が観測さ れる.最低励起子吸収帯での励起によっ て観測される発光帯は UV 発光, B 発光 である.このうちUV発光の発光起源は1 つの Pb イオンと3 つハロゲンイオンによ って形成される[Pb<sup>+</sup>(X<sup>-</sup>)<sub>3</sub> + hole]型中心 (X=Cl)の自己束縛励起子(STE)であるとさ れている[1][2]. 一方, B 発光は発光起源 を確定する決定的な証拠は得られていな いが,現在のところ非固有発光として考 えられている[3][4][5].また BG 発光は帯 間遷移領域以上で励起することで観測さ れ,この発光起源は[(Pb<sub>2</sub>)<sup>3+</sup>STEL + hole] 型中心であるとされているが,まだ明ら かにされていない[6]. PbBr2 結晶では B(2.73eV)発光, R(1.82eV)発光が観測され る.このうち B 発光の発光起源は PbCl<sub>2</sub> 結晶の UV 発光と同様に, Pb イオンを中 心とした平面三方型分子, [Pb<sup>+</sup>(X<sup>-</sup>)<sub>3</sub>+ hole]型 STE (X=Br)であると考えられてい る[1].

#### 2.実験

本実験で使用した結晶は,原料として 特級試薬(高純度化学研究所 99.99%) を用い,ブリッジマン法により単結晶を 作製した.発光スペクトルの測定はサン プルを13Kまで冷却して行った.光源に 用いた D2 ランプの光を励起光側分光器 で分光し,石英レンズで集光してクライ オスタット内のサンプルに照射する.サ ンプルからの発光は,石英レンズで再び 集光され発光解析用分光器で分光した. 分光された発光は光電子増倍管によって 検知され出力電流をパソコンに取り込ん だ.発光解析用分光器の前には励起光を 遮断するために,カットオフフィルター を置いた.

#### 3.濃度検定

本実験で使用したブリッジマン法によ リ作製したサンプルは融液状態から結晶 成長させるため、結晶内の Br<sup>-</sup>イオン濃度 が均一でない恐れがある.そのため測定 に用いた各サンプルについて Br<sup>-</sup>イオン 濃度を検定する必要がある.そこで PbCl<sub>2</sub>, PbBr<sub>2</sub> 水溶液の吸収スペクトルを用いて 濃度検定を行った.図1に PERKIN ELMER 社製分光光度計(Lamda 19 Spectrometer)を使い測定した、PbCl<sub>2</sub>、PbBr<sub>2</sub> 水溶液の吸収スペクトルを示す.Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>、Pb<sup>2+</sup>による吸収のピーク位置はそれ ぞれ 181nm, 200nm, 209nm である[7]. 図1より PbCl<sub>2</sub>水溶液と PbBr<sub>2</sub>水溶液では 194.3nm 付近で最も大きな差が生じるこ とがわかる.図2に 194.3nm 付近での PbCl<sub>2</sub> PbBr<sub>2</sub>の混合物の水溶液での吸収ス ペクトルを示す.これらのスペクトルか ら194.3nm 位置での吸収係数を読み取り, その値を縦軸にプロットし,混合物中で のBr イオン濃度を横軸にプロットする ことによって作成した校正曲線を図3に 示す.この校正曲線の値を基準とし,各 測定で使用したサンプルの水溶液におけ る194.3nm での吸収係数の値を比較する ことによってBr イオン濃度を決定した.



吸収スペクトル.



吸収スペクトル.





## 4.実験結果及び考察

図 4 に PbCl<sub>2</sub>:Br 結晶の Br イオンによ る吸収帯励起(4.4eV)で観測される発光ス ペクトルを示す.図中には濃度検定によ って求めた 結晶中の Br<sup>-</sup>イオン濃度が示 されている .サンプル温度は 13K である. 横軸は光子エネルギー,縦軸は各スペク トルの発光強度の最大値を 1 に規格化し た値を示す.発光スペクトルをガウス曲 線でスペクトル分解した結果を破線で示 す.スペクトル分解の結果 Y(2.2eV)発光, V<sub>2</sub>(2.95eV)発光, V<sub>1</sub>(3.15eV)発光が観測さ れた .Y 発光は Br イオン濃度が増えると 増加することから,格子欠陥による発光 と考えられるが明らかではない. V1 発光 は Br イオンを少量添加することによっ て観測され,Br<sup>-</sup>イオン濃度の増加ととも に急速に消失し,10mol%では観測されな いことがわかっている .V2発光は V1発光 に替わって現れ, 30mol%までの範囲で観 測されることが報告されている[1]. PbCl<sub>2</sub>結晶内の Br<sup>-</sup>イオン濃度が増加する ことによって, UV 発光, V<sub>1</sub> 発光, V<sub>2</sub> 発 光, B 発光の順に消長することが報告さ



図4 発光スペクトルの濃度依存性.

れている[1]. このことから UV 発光, B 発光だけでなく, V<sub>1</sub>発光, V<sub>2</sub>発光の発光 起源も $[Pb^+(X^-)_3 + hole]$ 型 STE であると 考えられる.すなわち,3つのハロゲンイ オンがすべてCl<sup>-</sup>イオンのときにUV発光, 1つが Br<sup>-</sup>イオンに置換されるとUV発光 が V<sub>1</sub>発光に変わり,2つが置換されると V<sub>2</sub>発光に変わり,3つすべてが置換する と B 発光になると説明できる.よって V<sub>1</sub> 発光, V<sub>2</sub>発光はそれぞれ Br<sup>-</sup>イオンモノ マー, Br<sup>-</sup>イオンダイマーによる発光であ ると考えることができる.

以下に Br<sup>-</sup> 不純物濃度が十分に低い場 合について考案する .Br<sup>-</sup> イオンモノマー の存在確率は Br<sup>-</sup> 不純物濃度に比例する . Br<sup>-</sup> 不純物濃度を *X*[mol%]とすると吸収 係数は *A<sub>m</sub>X*[cm<sup>-1</sup>]で表せる .またサンプル の厚さを *d* , 光源を *I*<sub>0</sub> , 発光効率を *K<sub>m</sub>* と すると ,発光強度 *I<sub>m</sub>* は次のように表せる .

 $I_m = K_m I_0 A_m X d$  (1) Br<sup>-</sup>イオンダイマーの存在確率はBr<sup>-</sup>不純 物濃度の 2 乗に比例する.モノマー同様 に不純物濃度を X[mol%]とすると吸収係 数は $A_d X^2[cm^{-1}]$ で表せる.発光効率を  $K_d$  とすると,発光強度 *I<sub>d</sub>* は次のように表せる.

$$I_d = K_d I_0 A_d X^2 d \tag{2}$$

よって,モノマーによる発光強度に対す るダイマーによる発光強度比は(1)式,(2) 式から

$$\frac{I_d}{I_m} = \frac{K_d I_0 A_d X^2 d}{K_m I_0 A_m X^2 d} = \frac{K_d A_d}{K_m A_m} X \quad (3)$$

となり, $A_m$ , $K_m$ , $A_d$ , $K_d$ は定数であるため, $Br^-$ 不純物濃度に比例することがわかる.

図 4 でスペクトル分解した V<sub>1</sub> 発光と V<sub>2</sub> 発光の積分強度を用いて,図 5 に V<sub>1</sub> 発光に対する V<sub>2</sub> 発光の積分強度比を表し たものを示す.横軸は Br<sup>-</sup>イオン濃度を示 す.図 5 から濃度の増加とともに V<sub>1</sub> 発光 に対する V<sub>2</sub> 発光の積分強度比が比例して 増加していることがわかる.これは(3)式 の結果に当てはまり, V<sub>1</sub> 発光, V<sub>2</sub> 発光 が Br<sup>-</sup>イオンモノマー,Br<sup>-</sup>イオンダイマ ーによる発光であることを裏付けている ことになる.よって[Pb<sup>+</sup>(X<sup>-</sup>)<sub>3</sub> + hole]型 STE モデルは UV 発光, V<sub>1</sub> 発光, V<sub>2</sub> 発光, B 発光の発光起源の説明として妥当であ ると考えられる.

# 

図 5 V<sub>1</sub>発光に対する V<sub>2</sub>発光の 積分強度比.

# 5.**まとめ**

PbCl<sub>2</sub>に Br<sup>-</sup>を添加することによって, V<sub>1</sub>(3.15eV)発光,V<sub>2</sub>(2.95eV)発光が観測さ れた.これらの発光帯を積分強度比で示 したとき,Br<sup>-</sup>イオン濃度に比例すること から,V<sub>1</sub>発光,V<sub>2</sub>発光はそれぞれ Br<sup>-</sup>イ オンモノマー,Br<sup>-</sup>イオンダイマーに関係 した発光であることがわかった.またこ の結果は,[Pb<sup>+</sup>(X<sup>-</sup>)<sub>3</sub>+hole]型 STE モデル の妥当性を証明する1つのであると考え られる.

#### References

[1]北浦 守: 福井大学大学院 工学研究科 博士論文 (1997)

[2] M. Kitaura and H. Nakagawa : J. Lumin.72-74 (1997) 883.

[3] W. C. De Gruijter and T. Bokx : J. Lumin.6, (1973) 71,271.

[4] G. G. Liidya and VI. G. Plekhanov : J. Lumin. 6, (1973) 71.

[5] M. Niki, D. J. S. Birch and K. Polak : Phys. Stat. Sol. 165, (1991) 611.

[6] M. Kitaura and H. Nakagawa : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 79 (1996) 171.

[7] E. Rabinowitch : Rev. Mod. Phys. 14 (1942) 112.