

PbCl₂:Br⁻ 結晶における吸収と発光の Br⁻ 濃度依存性

伊豆原翔^A, 中川英之^A, 福井一俊^A, 北浦 守^B
福井大工^A, 福井高専^B

Dependence of absorption and luminescence in PbCl₂:Br⁻ crystals
on Br⁻ ion concentration

S. Izuhara^A, H. Nakagawa^A, K. Fukui^A and M. Kitaura^B

Department of Electrical & Electronic Engineering, Fukui University^A

Fukui National College of Technology^B

Abstract

In order to clarify exciton relaxation processes in lead halide crystals, luminescence spectra of PbCl₂:Br⁻ crystals have been investigated. Two emission bands peaking at 3.15 eV and 2.95 eV appear in PbCl₂:Br⁻, and are named as V₁ and V₂ bands, respectively. The integrated intensity ratio of the V₂ band to the V₁ band is proportional to the concentration of Br⁻ ions in PbCl₂ crystal. The origin of the V₂ band is discussed on the basis of this finding. Furthermore, the absorption spectra of PbCl₂:Br⁻ is analyzed with the excitation spectra of the V₁ band and the optical density spectra determined from the measurement of transmittance. The absorption band due to Br⁻ ion is observed at around 4.4 eV.

1. 序論

鉛ハライドの励起子状態は、鉛イオンの励起状態を考えることで説明されている。しかし鉛ハライドの光学特性はハロゲンの種類に強く依存することから、その励起子状態はハロゲンの電子軌道の影響も含むと考えられる。したがって鉛ハライドではハロゲンの最外殻 *p* 軌道が緩和励起子の形成に重要な役割を果たしていると考えられる。

ハライド結晶の励起子の格子緩和過程は、異種のハロゲン不純物を含む系の発光特性から調べられる。PbBr₂ を極微量添加した PbCl₂ では 3.15eV と 2.95eV に新たな発光帯が現れている。[1]

本研究では PbCl₂ 結晶に異種のハロゲ

ンである Br⁻ を微量添加した PbCl₂:Br⁻ 結晶の発光、励起、吸収スペクトルを測定することによって、Br⁻ 添加によって励起子状態が受ける影響を調べた。

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・励起・吸収スペクトルの測定はサンプルを 13~14K まで冷却して行った。

本実験で使用したブリッジマン法により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⁻ 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^- イオン濃度を検定する必要がある．そこで $\text{PbCl}_2:\text{Br}^-$ の水溶液の吸収スペクトルを用いて濃度検定を行った．水溶液の吸収は PERKIN ELMER 社製分光光度計(Lamda 19 Spectrometer)を使い測定した．図 1 (b) に PbCl_2 と PbBr_2 粉末試薬を溶かした水溶液の吸収スペクトルを示す．水溶液中において Cl^- , Br^- , Pb^{2+} イオンによる吸収のピークはそれぞれ 181 nm , 200 nm , 209 nm に現れる[2]．図 1(b)より PbCl_2 水溶液と PbBr_2 水溶液では 194.3nm 付近で最も大きな差が生じる．図 1(a)に 194.3nm 付近における $\text{PbCl}_2:\text{Br}^-$ 水溶液の吸収スペクトルを示す．これらのスペクトルにおける 194.3 nm 位置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して作成した校正曲線を図 2 に示す．この校正曲線を用いて各測定で使用したサンプルに含まれる Br^- イオン濃度を決定した．

3. 実験結果と考察

図 3 に $\text{PbCl}_2:\text{Br}^-$ 結晶を基礎吸収端よりも低エネルギー側の 4.4eV で励起した時に観測される発光スペクトルを示す．測定時のサンプル温度は 13K である．図の中には濃度検定によって決定された Br^- イオン濃度が示されている．横軸は光子エネルギー，縦軸は各発光強度の最大値を 1 に規格化した値を示す．破線は，観測された発光スペクトルをガウス曲線を用いてスペクトル分解した結果である．スペクトル分解の結果，3 つの発光帯が 2.2 eV , 2.95 eV , 3.15eV に観測された．ここでは，これらの発光帯をそれぞれ Y , V_2 , V_1 発光と呼ぶ． Y 発光帯が現れる

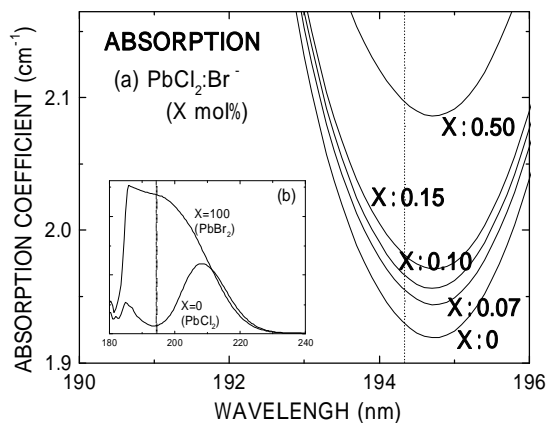


図 1 $\text{PbCl}_2:\text{Br}^-$ の水溶液の吸収スペクトル(a) と $\text{PbCl}_2:\text{PbBr}_2$ 水溶液の吸収スペクトル (b) .

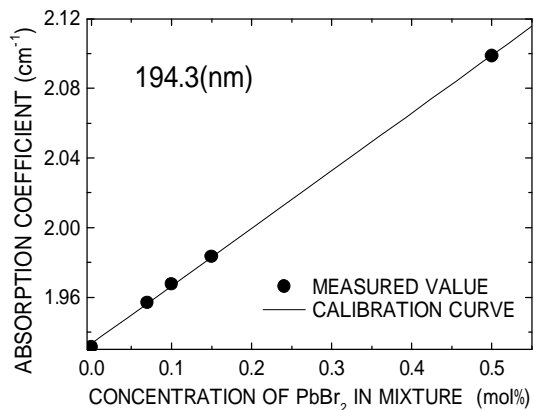


図 2 PbCl_2 中に含まれる Br^- イオン濃度の濃度検定に使われた校正直線．

原因として，外因的な対称性の低下によりヤーン・テラー準位が熱的に安定化することが考えられているが確証は得られていない． V_1 発光帯は Br^- イオンを少量添加することによって観測される． Br^- イオン濃度を増やすと V_2 発光帯は V_1 発光帯と入れ替わって現れる．この V_2 発光帯は 30 mol%まで観測されている[1]．

スペクトル分解の結果から， V_1 発光帯と V_2 発光帯の積分強度を求め， V_1 発光帯に対する V_2 発光帯の積分強度比を Br^- イオン濃度に対してプロットした結果を図

4に示す測定データは図中に示した直線に良く乗っており, Br^- イオン濃度とともに V_1 発光帯に対する V_2 発光帯の積分強度比は比例して増加する. V_1 発光帯が Br^- イオン1個が関与する緩和励起子状態からの発光であると仮定すると, V_2 発光帯は Br^- イオン2個が関与した緩和励起子状態からの発光であると考えられる. これは, Br^- イオンが1個と Br^- イオンが2個がそれぞれ関与した発光の積分強度を I_m, I_d とし, Br^- イオン濃度を X と置くと,

$$\frac{I_d}{I_m} = C \cdot X \quad (1)$$

として表されることに基づいている.

$\text{PbCl}_2:\text{Br}^-$ 結晶では局在励起子吸収帯が母体 PbCl_2 の基礎吸収端付近に現れる. しかし, 薄片サンプルを得ることが困難であり, 局在励起子吸収帯の存在を直接示す実験データが得られていなかった. 本研究では, PbCl_2 中の Br^- イオン1個が関係すると考えられる V_1 発光帯に対する励起スペクトルを参照して, アルカリハライドにおける局在励起子吸収帯のスペクトル形状解析に使われた方法[3]により PbCl_2 結晶中の Br^- イオンに関係した吸収帯のスペクトル形状を推定した.

$\text{PbCl}_2:\text{Br}^-$ の V_1 発光の原因となる吸収帯のスペクトル形状関数 $F(E, X)$ は, 光学密度 $D(E, X)$, V_1 発光の励起スペクトル $L(E, X)$, 光エネルギーに独立な規格化因子 $B(E)$ を使って次のように表すことができる.

$$F(E, X) = B(X) \cdot D(E, X) \cdot L(E, X) \quad (2)$$

ここで, $\text{PbCl}_2:\text{Br}^-$ の光学密度スペクトル

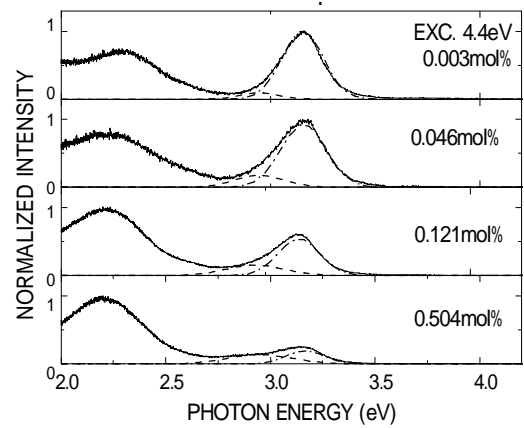


図3 幾つかの Br^- イオン濃度 X に対する $\text{PbCl}_2:\text{Br}^-$ 結晶の発光スペクトル.

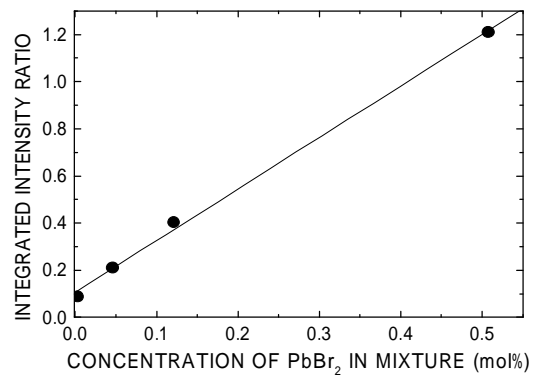


図4 $\text{PbCl}_2:\text{Br}^-$ 結晶で観測された V_1 発光に対する V_2 発光の積分強度比. データ点は直線上に分布している.

$D(E, X)$ と V_1 発光の励起スペクトル $L(E, X)$ は, $\text{PbCl}_2:\text{Br}^-$ 結晶に於ける吸収係数 $K_t(E, X)$, 厚さ d , 光強度 I_0 , V_1 発光帯の発光強度 $I(E, X)$ を使うとそれぞれ

$$D(E, X) = 0.434 \cdot K_t(E, X) \cdot d \quad (3)$$

$$L(E, X) = \frac{I(E, X)}{I_0 \cdot (1 - R(E))} \quad (4)$$

で表される.

$\text{PbCl}_2:\text{Br}^-$ 結晶の吸収スペクトルの形状関数を図5に黒丸で示す. 比較のため, V_1 発光帯の励起スペクトル(白四角)と,

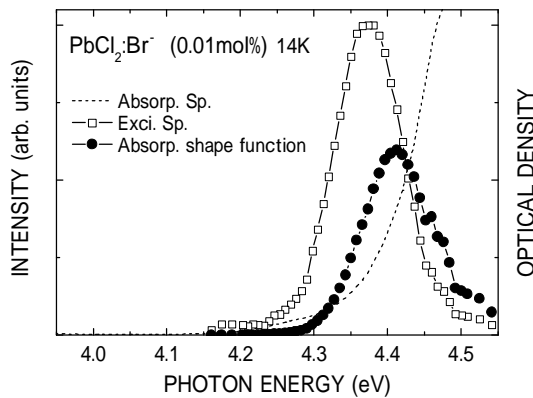


図 5 V_1 発光帯の励起スペクトルから決定した $PbCl_2:Br^-$ の吸収スペクトル(黒丸), V_1 発光帯の励起スペクトル(白四角)と透過スペクトルから決定した $PbCl_2:Br^-$ 結晶の吸光度スペクトル(点線).

透過スペクトルから決定した $PbCl_2:Br^-$ (0.01mol%) 結晶の吸収スペクトル(点線)も示した. 図 5 より V_1 発光帯の励起スペクトルから決定した $PbCl_2:Br^-$ 結晶の吸収スペクトルの形状関数は, 4.41eV 付近にピークを持つことがわかる. この吸収帯のピークと $PbCl_2$ 結晶の最低励起子吸収帯のピーク位置(4.69eV)のエネルギー差を求めたところ, 0.28eV であった.

本研究では, Br^- 不純物が $PbCl_2$ のエネルギー準位に及ぼす影響を相対論 DV-X 分子軌道計算によって解析した. 計算から決定された $PbCl_2$ のエネルギーギャップは 3.40 eV あり, 実際の値よりもかなり過小評価される. これに Br^- 不純物を添加するとエネルギーギャップが 3.21 eV に減少した. エネルギーギャップの差は 0.19 eV であり, 実験から決定されたエネルギー差 0.28 eV と比較的よい一致を示す. このことから, Pb^{2+} イオンの周りに配位した数個の Cl^- イオンのうち 1 個が Br^- イオンに置き換わることで,

4.41eV 吸収帯が現れ, その吸収帯を光励起して作られた局在励起子状態から V_1 発光が生じていると考えられる. また, この事実に基づいて, Pb^{2+} イオンの配位 Cl^- イオンの 2 個が Br^- イオンに置換されて局在励起子状態から V_2 発光が生じていると考えられる.

4. まとめ

$PbCl_2$ に微量の Br^- を添加することによって 3.15eV にピークを持つ V_1 発光と 2.95eV にピークを持つ V_2 発光が観測された. V_2 発光帯の V_1 発光帯に対する積分強度比は Br^- イオン濃度とともに増加した. また, V_1 発光帯の励起スペクトルを解析して $PbCl_2:Br^-$ における吸収スペクトルを決定した. その局在励起子吸収ピークと $PbCl_2$ の最低励起子吸収帯ピーク位置のエネルギー差は, 相対論 DV-X 分子軌道計算から求めた吸収ピークの差とほぼ一致した. $PbCl_2$ の励起子状態は 1 個の Pb^{2+} イオンと幾つかの配位 Cl^- イオンからなると考えられるので, その Cl^- イオンが 1 つ Br^- イオンによって置換されて形成された局在励起子状態からは V_1 発光が, 2 つの Br^- イオンによって置換されて形成された局在励起子状態から V_2 発光が生ずると考えられる.

References

- [1] M. Kitaura and H. Nakagawa : J. Lumin. 72-74 (1997) 883.
- [2] E. Rabinowitch : Rev. Mod. Phys. 14 (1942) 112.
- [3] H. Nakagawa : J. Phys. Soc. Japan 34 (1973) 410.