高濃度にドープした KCl:I の緩和励起子発光

大阪電通大工
大野 彬，大野宣人

Relaxed Exciton luminescence of KCl heavily doped with KI

Division of Electronic and Applied Physics, Osaka Electro-Communication University

Abstract

Relaxed exciton luminescence of heavily doped KCl:I has been investigated at low temperature. The changes in the spectral profile and the positions are observed for the relaxed exciton luminescence band due to paired iodine ions (dimers). The excitation spectra of the dimer emission shows that with increase of the concentration of I^- ions the localized exciton bands appear at the low energy tail of the dimer absorption, which are ascribed to the formation of trimer and clusters of I^- ions.

§1. はじめに

シンチレーターとして必要な特性として、高い発光効率、短い減衰時間、放射線に対する高いストッピングパワー(高い密度)などが挙げられるが、全ての条件を満たすシンチレーターは存在しない。したがって、それらの特性をうまく利用しながら各分野で使われているのが実情であるが、その中で特に高い発光効率のシンチレーターが強く望まれている。医療分野では、現在 PET 用シンチレーターとしては Ce:LSO、BGO などが主に用いられているが、発光効率がそれほど高くないために現状では空間分解能があまり高いとは言えない。

発光効率を向上する方法の一つとして注目されているのがナノサイズの微粒子形成である。ナノ微粒子では、電子や正孔、励起子の閉じ込め効果や、量子サイズ効果などにより、これらの再結合確率が著しく向上することが期待される。特に微粒子のサイズや形状を制御することができれば、発光効率が高いシンチレーターの実現が可能となる[1,2]。

本研究では、アルカリハライドのナノ微粒子を形成することを試み、微粒子にすることによる緩和励起子発光の変化を調べた。アルカリハライドの微粒子を形成するにあたり，混晶になりにくい組み合わせを選んだ。すなわち、励起子発光中心となる不純物としてアルカリヨウ化物、母体結晶にはアルカリ塩化物を用いた。これまで、アルカリヨウ化物を微量ドープしたアルカリ塩化物/臭化物の研究は、京大などのグループにより詳しく調べられているが[3]、高濃度ドープした試料についてはこれまであまり研究されていない。そこで、我々は KCl に KI を数 mol%程度に高濃度ドープした試料を作製してこれらの結晶の光学測定を行い、緩和励起子による発光特性について調べた。

§2. 実験方法

KCl:I の単結晶作製には、規定量の KCl と KI を混合して石英管に入れ真空に封じて融解して一方向に凝固させる、いわゆるブリッジマン法を用いた。今回 KI の仕込み濃度は 0.01, 1, 5mol%の三種類とした。この中で 0.01, 1mol%の結晶は透明であり、いずれもきれいにへき開した。一方 5mol%の試料は結晶の一部が白濁していたが、へき開面がフラットで透明な部分を測定に用いた。

光学測定は、愛知県岡崎市の分子科学研究所 UVSOR 施設にて行なった。

§3. 結果と考察

図 1 に KCl:I の 6 K における発光スペクトルの測定結果を示す。図 1(a)は KI を 1mol%ドープしたときの発光スペクトルである。7.52eV で光励起すると（図中の破線）、2.64eV と 4.64eV に発光帯が現れ、励起エネルギーを 6.46eV にすると（図中の実線）、2.64eV の発光帯は消失し、4.64eV の発光帯が強く表れるようになった。図 1(b)に、比較のために低濃度の 0.01mol%の発光スペクトルを示す。発光エネルギー位置は 1mol%のものとほとんど同じである。2.64eV に現れている発光帯はモノマー発光と呼ばれており、I^-イオンと母体の Cl^-イオンが V_K 緩和した緩和励起子による発光である。一方、4.64eV に現れている発光帯はダイマー発光と呼ばれており、隣接した二個の I^- イオンが V_K 緩和した緩和励起子による発光である。また、5.8eV に弱く現れている発光帯は NE 発光と呼ばれており、孤立した I^- による緩和励起子による発光である[4]。発光エネルギーと発光帯のエネルギーとスペクトル形状は、これまで報告されているものとほぼ一致しているが、1mol%の高濃度にすると、明らかにダイマー発光の強度が増大しているのがわかる。

KCl:I の各発光帯の励起スペクトルの測定結果を図 2 に示す。図 2(a)は KI 濃度 1mol%の励起スペクトルである。図中破線が 2.64eV のモノマー発光の励起スペクトル、実線が 4.64eV のダイマー発光に対するものである。

比較のために測定した濃度 0.01mol%の KCl:I の励起スペクトルを図 2(b)に示す。低濃度におけるモノマー、ダイマー発光の励起スペクトルは、これまで報告されているものとほぼ一致している。濃度 1mol%の励起スペクトルは 0.01mol%のものに比べて一桁ほど発光強度が増大

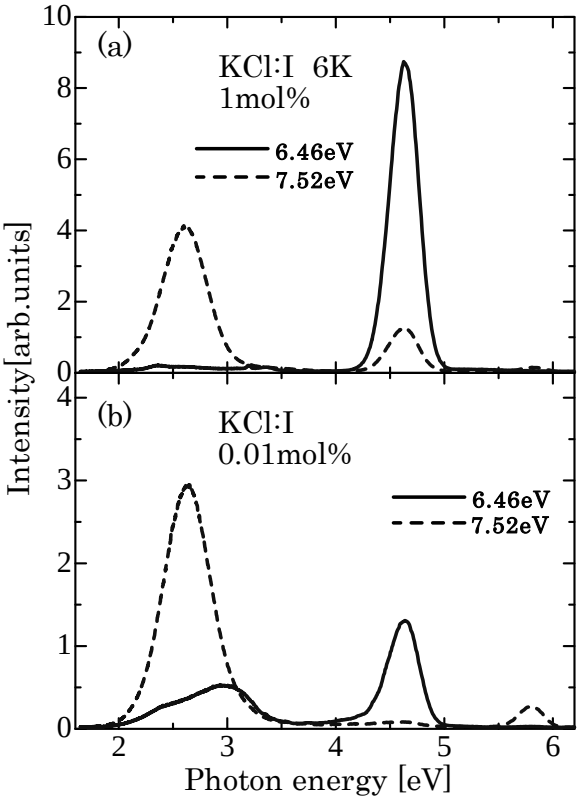

図 1. KCl:I の発光スペクトル
(a) 1 mol%、(b) 0.01 mol%

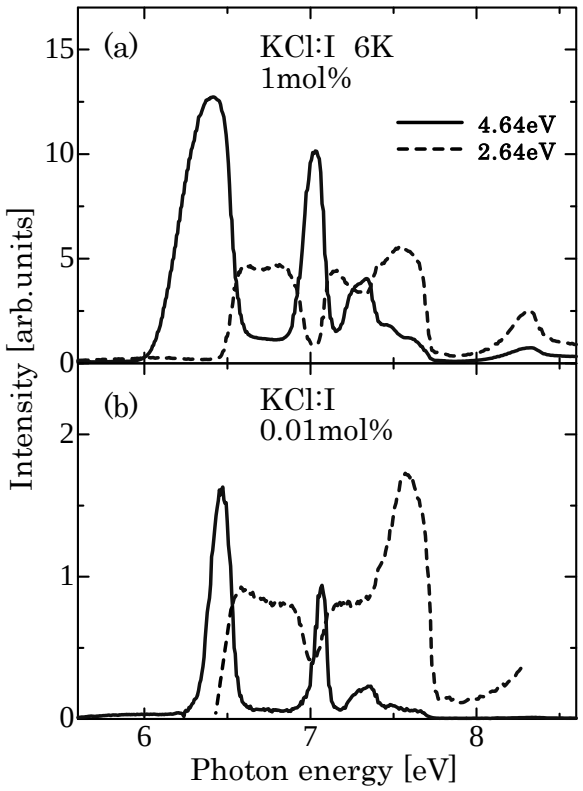

図 2. KCl:I の 4.64eV（実線）, 2.64eV（波線）発光帯の励起スペクトル
(a) 1 mol%、(b) 0.01 mol%

している。注目すべきは、ダイマー発光の励起スペクトル帯に違いが観測されることである。0.01mol%で見られる 6.46, 7.07eV の励起帯は、1mol%になると明らかに低エネルギー側にシフトしているのがわかる。

さらに高濃度でこの励起帯のスペクトルがどのように変化するかを調べるために、5mol%の高濃度の試料についても同様の測定を行なった。ダイマー発光の励起スペクトルの KI 濃度依存性を図 3 に示す。ここではスペクトル形状の変化を見るために、最大励起ピークの強度で規格化して示した。図から明らかに、濃度が増すにつれて、励起スペクトルが低エネルギー側にシフトすることがわかる。一方、モノマー発光の励起スペクトルにはこのような変化は認められなかった。

Nagasawa による KCl-KI 混晶薄膜の吸収スペクトルの測定によれば、ヨウ素ダイマーおよびトリマーの吸収エネルギーは、それぞれ 6.44, 6.37eV（図中矢印）である[5]。1mol%の励起スペクトルのピークはトリマーのエネルギーにほぼ一致しているが、5mol%の試料では、トリマーの吸収位置よりさらに低エネルギー側にスペクトルがシフトしている。5mol%の高濃度ではトリマーよりもさらに大きなクラスターができていると考えられる。

KCl:I 中の I^-イオントリマーやさらに大きなクラスターでは、ダイマー発光帯とは発光スペクトルが異なると考えられるので、ダイマー吸収エネルギー6.46eV よりも低エネルギー側を励起して発光スペクトルの変化を調べた。1mol%の試料に対する結果を図 4 に示す。ここでも発光の最大ピーク強度で規格化して示してある。6.46eV 励起では 0.01%の場合とほぼ同じ発光スペクトルであるが、これより低エネルギー側を励起すると、明らか

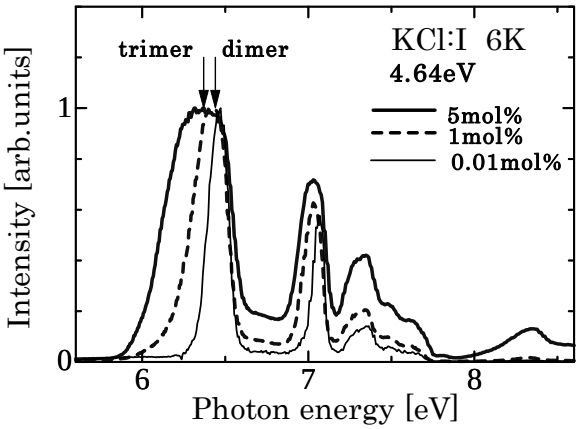

図 3. KCl:I の 4.64eV 発光帯の励起スペクトルの KI 濃度依存性

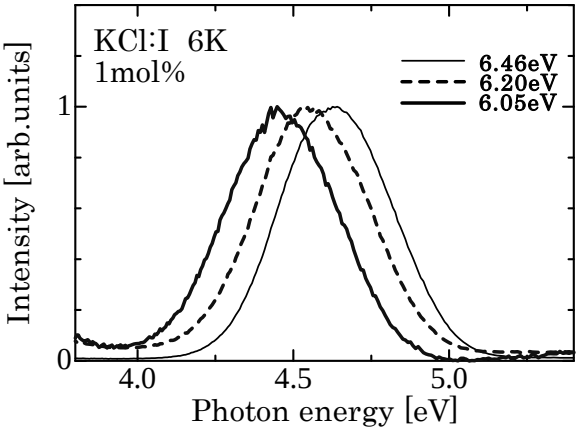

図 4. KCl:I (1mol%)の 4.64eV 発光帯の励起エネルギー依存性

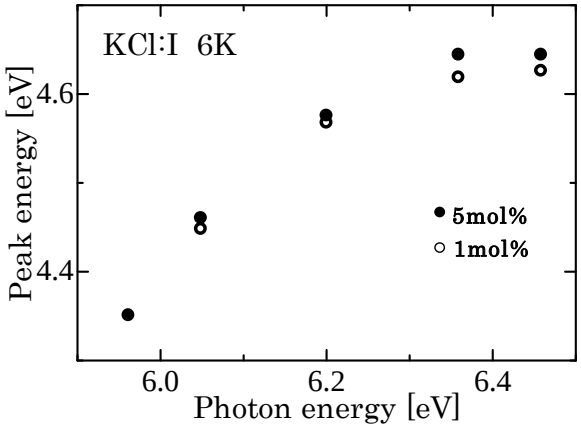

図 5. KCl:I 4.64eV 発光帯のピークエネルギーの励起エネルギー依存性

に発光帯は低エネルギー側にシフトするのがわかる。

発光帯のピーク位置の励起エネルギー依存性を表したものが図 5 である。白丸が 1mol%、黒丸が 5mol%の結果である。両者でほとんど差はないが、5mol%ではさらに低エネルギーの位置まで発光が観測された。KI のオンセンター型自己束縛励起子発光は 4.16eV であり、これらの発光帯のピークはこのエネルギーに収束する傾向にある。このことは、5mol%でさらに大きな KI クラスターができていることを示唆している。

§4. 今後の課題

1mol%の KI 不純物ではダイマーとトリマーの存在比に二桁ほどの大きな差があると考えられるが、ダイマー発光はモノマー発光より強く観測された。また、5mol%ではトリマー発光がダイマー発光とほぼ同じ強さで観測された。これらのことは、KCl 中に KI のクラスターがさらにはナノ微粒子が形成されて、励起子の発光効率が著しく向上することを強く示唆している。そこで、今後はさらにサイズを大きくし、またサイズを揃えるなどの微粒子の制御を行なっていきたいと考えている。すなわち、熱処理などでクラスターのサイズ制御ができるかどうか、さらに KCl:I では UV 光照射を行うことにより、I^-モノマーがダイマーに変換するという報告があるので[6]、UV 光照射を行なうことによりサイズが増大するかどうかも調べてゆきたい。

参考文献

[1] 西村仁, 固体物理 **35**, 243 (2002).

[2] M. Nakayama, N. Ando, T. Miyoshi, J. Hirai, and H. Nishimura, Jpn. J. Appl. Phys., **41**, L263 (2002).

[3] K. Kan’no T. Matsumoto, and Y. Kayanuma, Pure & Appl. Chem., **69**, 1227 (1997).

[4] K. Kan’no, M. Itoh, and Y. Nakai, J. Phys. Soc. Jpn., **47**, (1979).

[5] N. Nagasawa J. Phys. Soc. Jpn., **27**, 1535 (1969).

[6] M. Fujita, K. Nakamura, and Y. Nakai, J. Phys. Soc. Jpn., **49**, (1980).