

# 高濃度にドーブした KCl:I の緩和励起子発光 II

大阪電通大工

大野 彬, 大野宣人

## Relaxed Localized Exciton luminescence of KCl heavily doped with KI

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

### Abstract

Effect of UV-light irradiation on relaxed localized excitons luminescence of heavily doped KCl:I crystals has been investigated at low temperature. Excitation spectra of the  $I_2^-$  dimer emission band show the low-energy tail with increase of UV-light irradiation time. Moreover, the luminescence bands move toward the low-energy side under photo-excitation of the additional tail region. These results would be ascribed to the formation of trimer and clusters of I ions.

### § 1. はじめに

我々は、シンチレーション材料の発光効率の向上を目的とし研究を行なっている。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[1]。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。

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。KCl 中に KI を高濃度(1~5mol%)ドーブした単結晶を作製し、KI クラスターの大きさの変化による発光効率の向上の有無について前回発表を行なった[2]。4.64eV 発

光の励起スペクトルの KI 濃度依存性を図 1 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。挿入図は 6.46eV で光励起したときの発光スペクトルである。3.2eV に表れている発光帯は KI の固有発光である。4.64eV に表れている発光帯はダイマー発光と呼ばれており、隣接

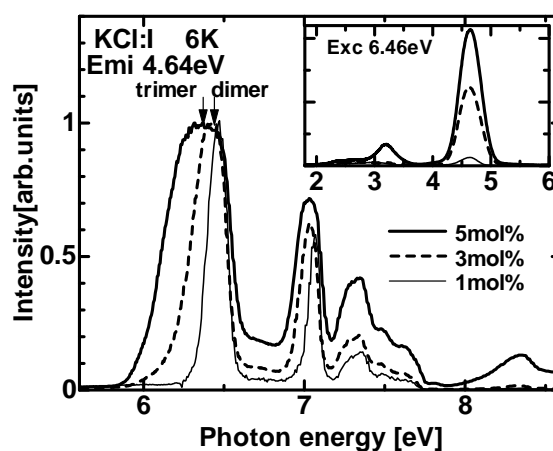


図 1. KCl:I の 4.64eV 発光帯の励起スペクトルの KI 濃度依存性

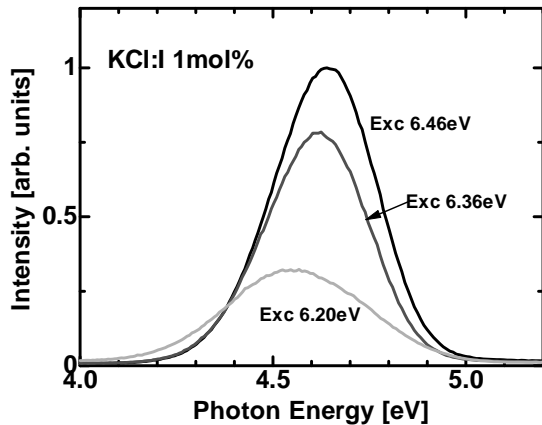


図 2. KCl:I(1mol%)の発光スペクトルの励起エネルギー依存性

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。濃度を増やすことにより、ダイマー発光の発光強度が増しているのがわかる。また、励起スペクトルでは図から明らかに、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(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)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[3]。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 2 に示す。6.46eV より低エネルギー側を励起すると、明らかに発光帯は低エネルギー側にシフトするのがわかる。一方、3mol%の試料ではさらに低エネルギー側にシフトしていた。このことは、トリマーよりも大きなクラスターができていることを示唆している[2,4]。

また、KCl 中に I がランダムに入った場合、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、3mol%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。今回用いている KCl:I は不純物が集まりやすい性質を示すが、存在比が同程度になるとは考えにくい。このことから KCl 中に KI のクラスターが形成されて、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。

5mol%の試料は全体的に白濁しており、またへき開できない箇所が多いのに対し、3mol%の試料は透明であり、へき開できることから、濃度上昇は3mol%が限界であると考えている。一方、KI 不純物を低濃度(0.01mol%)ドープした KCl:I の研究で、UV 光を試料に照射することによりモノマーがダイマーに変化したと報告されている[5]。高濃度においてはさらにダイマーからトリマー、さらにトリマーよりも大きなクラスターにサイズ変化すると期待し研究を行なった。

## § 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 仕込み濃度 1mol% の試料を作製した。結晶は透明であり、きれいにへき開した。また、UV 光として、KCl:I 結晶の吸収が 6eV から起こるため、重水素ランプを空气中で分光せずに室温にて照射を行なった。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

KCl:I(1mol%) の 7.56eV で励起したときの 6K における UV 光照射時間毎の発光スペクトルの結果が図 3 である。UV 光の照射時間を増やすことにより、モノマー発光(2.64eV)の発光強度が減少し、ダイマー発光(4.64eV)の発光強度が増大している。モノマーがダイマーに変化したことによる変化だと考えられる。

図 4 が KCl:I(1mol%) の 6K のダイマー発光帯(4.64eV)における励起スペクトルの結果である。UV 光照射時間を増やすと 6.46, 7.12, 7.42eV の励起帯が頭打ちして減少していくことがわかる。これは UV 光を照射したことにより、結晶表面のダ

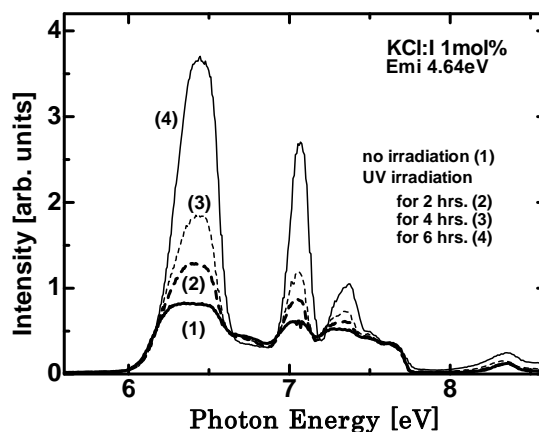


図 4. KCl:I の 4.64eV 発光帯の励起スペクトル

イマーが増えたことによるものと考えられる。しかし、図 1 に示した KI の濃度依存性で観測された励起帯の低エネルギー側シフトは観測されなかった。

図 5 に UV 光照射時間 6 時間の KCl:I (1mol%) の発光スペクトルの励起エネルギー依存性を示す。6.46eV より低エネルギー側を励起すると、明らかに発光帯は低エネルギー側にシフトするのがわかる。照射前(図 2)の結果と比べるとさらに低エネルギー側まで観測された。また、6.2eV 発光帯の発光強度が照射前の結果ではダイマー発光に比べて 30%程度の強度だったのに対し、UV 光照射するとダ

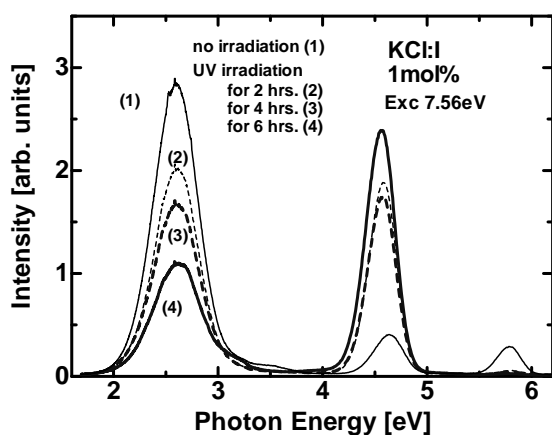


図 3. KCl:I における 7.56eV で励起した発光スペクトル

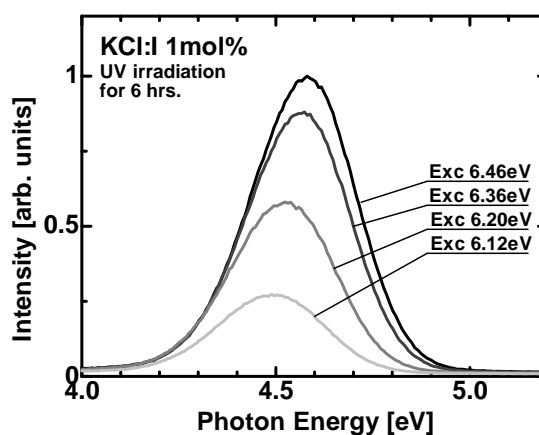


図 5. UV 光 6 時間における KCl:I(1mol%) の発光スペクトルの励起エネルギー依存性

イマー発光に比べ 50%程度の強度まで増大していることがわかる。このことは、UV 光照射することにより大きなクラスターの数が増えたことを示唆している。

#### § 4. まとめと課題

UV 光を長時間照射した KCl:I 結晶の光学測定を行なった結果、UV 光照射することにより、モノマーからダイマー、さらにはダイマーより大きなクラスターになる傾向があることがわかった。また、現段階では最適照射時間は 6 時間である。今後はさらに長時間照射した試料を用意し、光学測定を行い、最適照射時間を決めていくつもりである。現時点では KI 不純物濃度 1mol% の試料のみしか測定を

行なっていない。当日までに測定を行なう機会があるので、3mol% の試料および詳細なデータは当日に発表する予定である。

#### 参考文献

- [1] M. Nakayama, N. Ando, T. Miyoshi, J. Hirai, and H. Nishimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L263 (2002).
- [2] 大野彬、大野宣人：第 20 回光物性研究会(2009)予稿集 p.33.
- [3] N. Nagasawa *J. Phys. Soc. Jpn.*, **27**, 1535 (1969).
- [4] A. Ohno, N. Ohno, *physica status solidi*,
- [5] M. Fujita, K. Nakamura, and Y. Nakai, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **49**, (1980).