

# CsBr結晶中のPb<sup>2+</sup>イオンの挙動に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2297/30534">http://hdl.handle.net/2297/30534</a>

CsBr 結晶中の  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの挙動に関する研究

浅田 拓志

1990年10月

①

博士論文

CsBr結晶中の $Pb^{2+}$ イオンの  
挙動に関する研究

金沢大学大学院自然科学研究科

浅田 拓志

# 目 次

第1章 序論	1
参考文献	5
第2章 Pb <sup>2+</sup> イオンを添加したCsBr結晶の吸収スペクトル	8
2.1 緒論	8
2.2 実験方法	9
2.3 実験結果	9
2.3.1 熱処理によるスペクトル構造の変化	9
2.3.2 室温以下の温度領域でのスペクトル変化	11
2.3.3 室温～250℃の温度領域におけるスペクトル構造 の変化	18
2.3.4 250℃～500℃の温度領域におけるスペクトル構 造の変化	20
2.4 不純物の添加法の違いの検討	22
2.4.1 実験方法	22
2.4.2 熱拡散法で添加した結晶の吸収スペクトルと 不純物分布	23
2.5 結言	25
参考文献	29
第3章 高温領域におけるNaCl型結晶でのスペクトル変化との比較	31
3.1 緒論	31
3.2 Pb <sup>2+</sup> , Tl <sup>+</sup> イオンを添加した各種アルカリ・ハライドの 高温領域における吸収スペクトルの温度変化の測定	31
3.2.1 実験方法	32
3.2.2 高温領域での吸収スペクトル変化	32

3.3	Pb <sup>2+</sup> イオンを高濃度に添加したKCl結晶のスペクトル	37
3.3.1	実験方法	40
3.3.2	実験結果	40
	(a) 吸収スペクトルの濃度依存性	40
	(b) 発光スペクトルの濃度依存性	42
	(c) 高濃度試料の吸収スペクトルの温度依存性	45
3.3.3	高濃度試料における複合バンドの検討	45
	(a) 複合バンドを構成する各バンドの濃度依存性	45
	(b) 複合バンドを構成する各バンドの温度依存性	51
3.3.4	250nm付近の吸収の増加の検討	51
3.3.5	集合体の形成によるスペクトル変化のまとめ	58
3.4	結言	58
	参考文献	59
第4章	Pb <sup>2+</sup> イオンを添加したCsBr結晶中のI-V双極子	62
4.1	緒論	62
4.2	I-V双極子と検出法	62
	4.2.1 誘電損失測定	64
	4.2.2 ITC (Ionic Thermocurrent) 測定	68
4.3	実験方法	72
4.4	双極子の検出と再配向に要する活性化エネルギー	74
4.5	結言	79
	参考文献	82
第5章	CsBr結晶中のPb <sup>2+</sup> イオンの凝集過程	83
5.1	緒論	83
5.2	凝集反応モデル	83
5.3	実験方法	86

5.4	凝集過程における反応次数と各吸収バンドの反応速度	88
5.5	吸収バンドの原因となる欠陥の検討	96
5.6	結言	96
	参考文献	100
第6章	CsBr結晶に添加したPb <sup>2+</sup> イオンの欠陥構造と挙動	102
6.1	緒論	102
6.2	不純物Pb <sup>2+</sup> イオンの挙動と吸収スペクトル構造の検討	102
6.3	CsBr結晶中のPb <sup>2+</sup> イオンの移動	111
6.4	結言	114
	参考文献	115
第7章	総論	116
7.1	本研究の成果と概要	116
7.2	総括的討論	119
謝辞		120
付録	分光装置の改良	121
A.1	緒論	121
A.2	分光器の改良への課題	121
A.3	信号処理系および制御系の概略	122
A.3.1	信号処理系の改良	122
A.3.2	制御系の改良	127
A.4	改良結果の検討	132
A.5	結言	134
	参考文献	138

## 第 1 章 序論

本研究の目的は、CsBr結晶に添加した二価不純物 $Pb^{2+}$ イオンの挙動について調べることである。

結晶中の点欠陥は、わずかな量でも低温における金属の電気伝導度や結晶性固体の熱伝導度あるいは半導体の電気的特性やイオン結晶の光学的特性などの物理的特性に大きな影響を与えることが知られている。このような物理的特性の変化を利用するために、不純物イオンを添加して独特な特性を得ることが行なわれている。例えば、半導体における不純物欠陥などがよい例である。近年の半導体素子のめざましい発展をもたらした背景には、格子欠陥の制御がかなりの程度まで可能になったことがあげられる。

しかしながら、不純物欠陥は熱的あるいは時間的に変化しやすいため、不純物を添加して有用な特性を引き出すには、まず単純なしかもよく研究されている母結晶を用いて、その中の欠陥の挙動についてよく理解しておくことが、結晶中での複雑な欠陥の挙動を理解するうえで重要である。

このような欠陥の挙動の研究に、古くから用いられているものに、二価陽イオン不純物を添加したアルカリ・ハライド結晶がある。化学量論的化合物であるアルカリ・ハライド結晶は、単純な結晶構造をもち、純度の高い結晶が得られる。アルカリ・ハライド結晶に二価不純物イオンを入れた場合、不純物イオンは電荷補償のために生じた陽イオン空孔とともに双極子を構成する。それ故、拡散が空孔機構による時、空孔を伴っている二価不純物イオンは、母結晶と同じ電荷の不純物イオンの場合よりも空孔と遭遇する割合が非常に高く、拡散しやすい。そのうえ、欠陥は不純物イオンや双極子の間のクーロン相互作用により、集合体を形成しやすい。また、これら集合体は焼鈍や急冷などの熱処理により、互いに結合したり解離したりするなど、容易に変化することから、結晶中の不純物の挙動を調べるのに適している。

これまでの研究では、主にNaClやKClなどのNaCl型構造のアルカリ・ハライド結晶を用い、添加した二価不純物の光学的特性<sup>1)</sup>の測定から不純物の電子状態

の同定が行なわれたり、また電気伝導度や誘電緩和の測定<sup>2-9)</sup>から陽イオン空孔の移動エネルギーあるいは双極子の形成エネルギーや再配向に要する活性化エネルギーなどが求められたりしている。集合体についても、集合体の形成による結晶の密度の変化<sup>10,11)</sup>や熱伝導率の変化<sup>12)</sup>あるいは結晶内の応力変化<sup>13)</sup>などの測定から、形成させる集合体に関する知見が得られている。また、双極子濃度の等温時間変化の測定から集合時の反応様式や反応エネルギーなどが調べられている<sup>14-26)</sup>ほか、形成される集合体の形などに関する理論的研究<sup>27-29)</sup>が行なわれている。さらに、集合体や析出物と結晶のへき開面上にみられる階段状のすじ模様あるいは結晶成長方向との関係も研究されている<sup>30,31)</sup>。

一方、CsCl型構造のアルカリ・ハライド結晶では、そのスペクトル構造がNaCl型構造の場合と異なる例がいくつか報告されている<sup>32-38)</sup>。しかしながら、CsCl型構造のアルカリ・ハライド結晶については、結晶中での不純物の挙動や、不純物の集合体あるいは集合体の形成や解離過程などについてはほとんど分かっていない。イオンの配位数、結晶構造の違いによるこれらの研究は有意義かつ重要な課題である。

他方、二価不純物として $Pb^{2+}$ イオンを添加したNaCl型構造のアルカリ・ハライド結晶の光学スペクトルが、 $Pb^{2+}$ イオンの集合状態により大きく異なることが知られており<sup>39-42)</sup>、CsCl型構造のアルカリ・ハライド結晶においても、不純物の集合過程を調べるためのよい光学的プローブとして期待される。

本論文では、CsCl型構造をもつCsBr結晶に添加した $Pb^{2+}$ イオンの挙動についての研究を主題とする。また、光学測定を行なうことにより、以下に述べるような新しい測定が行えるようになった。

従来の不純物の凝集過程に関する光学的研究の多くは、高温で熱処理を施した試料を室温以下の温度まで下げてからスペクトルを測定している。しかし、試料を液体窒素温度まで急冷しても、試料が冷却するまでの間に不純物集合体が部分的に形成していることを考えると、これまでの方法で不純物の挙動を詳細に調べることには限界がある。

本研究では、これまでほとんど行なわれていない高温状態での試料の光学測



定が行なえるように分光器を改良し、試料のスペクトルを液体窒素温度から約800℃までの温度範囲で測定できるようにした。この改良により、高温試料のスペクトル測定や、不純物イオンの凝集過程や集合体の解離過程の In Situ 測定が可能になった。また、本研究では、 $Pb^{2+}$ イオンの挙動を調べるための光学測定と併せて、双極子の形成を検知するために誘電率とIonic Thermocurrent (ITC) の測定も行なった。

本論文は、以下の7章と付録からなっている。

第1章では、本研究の意義と目的を述べる。

第2章では、CsBr結晶に添加した $Pb^{2+}$ イオンの挙動を調べるために行なった吸収スペクトルの温度変化の測定結果について述べる。測定試料は、石英アンブル中にブリッジマン法で育成した。焼鈍後急冷した試料では、NaCl型構造のアルカリ・ハライドが母結晶である場合のスペクトル構造とは異なる近紫外領域に $Pb^{2+}$ イオンによる数本の吸収バンドを示すスペクトルを見いだした。また、試料温度を液体窒素温度から500℃まで上昇させる過程で、130℃付近と350℃付近で2度にわたり、スペクトル構造が大きく変化することを見いだした。これらのスペクトル構造の変化の過程で、一定温度のもとで徐々に吸収強度が変化する等温時間変化を新しく見いだした。この現象は不純物の凝集あるいは集合体の解離によると考えられる

CsBr結晶中の $Pb^{2+}$ イオンの吸収スペクトルや電気的特性は、他の研究者らも測定しているが<sup>43-46)</sup>、報告されている吸収スペクトルは、本研究で見いだしたスペクトル構造とまったく異なっている。このことは、結晶中の $Pb^{2+}$ イオンの欠陥構造が異なっていることを示しており、 $Pb^{2+}$ イオンの挙動に関する本研究は有意義かつ重要であることが分かる。

第3章では、 $Pb^{2+}$ 不純物イオンを添加したアルカリ・ハライド結晶の高温領域における吸収スペクトルを測定する。この種のスペクトルは、これまで測定されていないため、高温におけるスペクトル構造の振舞いについて調べる意義は大きい。まず、 $Pb^{2+}$ イオン(15~150ppm)を添加したNaCl型構造のアルカリ・ハライド結晶(A<sub>X</sub>: A=Na, K, Rb, X=Cl, Br, I 但しNaIを除く)の吸収スペクトル

を液体窒素温度から500℃まで温度を変えて測定したが、室温以下でのスペクトルの温度変化が室温以上の温度領域においても続いており、基本的なスペクトル構造の変化はみられないことが分かった。

また、NaCl型構造の結晶中での集合体の形成が、スペクトル構造に及ぼす影響を検討するため、高濃度に $Pb^{2+}$ イオンを添加したKCl結晶の吸収スペクトルを液体窒素温度から600℃まで温度を変えて吸収スペクトルを測定した。その結果、集合体や析出物の形成や解離する過程を観測できたことと、それらの形成により新たな吸収バンドの出現を見いだしたが、多くの $Pb^{2+}$ イオンは凝集せずに残っているため、基本的なスペクトル構造は変化しなかった。これは逆に、CsBr結晶では、孤立した $Pb^{2+}$ イオンが実験の時間スケール内でほとんどなくなってしまふほど凝集が進行していることを示している。

第4章では、添加した $Pb^{2+}$ イオンと陽イオン空孔によるI-V双極子の形成について検討した。誘電損失とITCを測定し、数本の吸収バンドからなるスペクトルを示す試料にのみI-V双極子による緩和を観測したことから、この吸収スペクトルはI-V双極子と密接に関連していると結論した。

第5章では、焼鈍後急冷して得られる吸収スペクトル中の各バンドの減衰過程を検討した。各バンドの強度の焼鈍時間変化を化学反応式を用いて解析した結果、バンドの減衰は、原因となる欠陥が2次の反応で凝集するためであることを見いだした。また、観測された2種類の反応速度から、このスペクトル変化はI-V双極子を含む少なくとも2種類の欠陥によって生じていること、CsBr結晶中で $Pb^{2+}$ イオンが安定に取り得る状態が、低温では2種類あることを明らかにした。

第6章では、以上の結果を総合的に検討し、CsBr結晶中での不純物 $Pb^{2+}$ イオンの吸収スペクトルと欠陥構造および $Pb^{2+}$ イオンの挙動について述べる。

第7章では、本研究で得られた成果の概要と今後の課題について述べる。

付録では、強い吸収バンドを持つ蛍光体のスペクトルの測定や、高温試料のスペクトルの測定が行えるように分光器を改良した点について述べた。

## 参考文献 (第 1 章)

1. A.S.Nowick: Point Defects in Solid, ed. J.H.Crawford, Jr and L.M.Slifkin (Prenum, New York-London, 1972)p.163.
2. R.W.Dreyfus and A.S.Nowick: Phys. Rev. 126(1962)1367.
3. D.L.Kirk and P.L.Pratt: Proc. Brit. Ceram. Soc. 9(1967)215.
4. S.C.Jain and D.C.Parashar: J. Phys. C 2(1969)167.
5. Y.Haven: J. Chem. Phys. 21(1953)171.
6. G.D.Watkins: Phys. Rev. 113(1959)91.
7. C.Bucci: Phys. Rev. 164(1967)1200.
8. P.Aceituno and F.Cusso: Phys. Rev. B 25(1982)7577.
9. A.Aceituno, F.Cusso and C.R.A.Catlow: J. Phys. C 19(1986)5277.
10. G.A.Andreev and B.I.Smirnov: Phys. Status Solidi 36(1969)K37.
11. G.A.Andreev and V.A.Klimov: Phys. Status Solidi (a)52(1979)K115.
12. M.Locarelli, R.Suchail and E.Zecchi: J. Phys. (Fran.) 42(1981)C6-893.
13. J.Garcia-Sole, C.Zaldo, F.Agullo-Lopez and M.M.Aguilar: Phil. Mag. 41(1980)177.
14. J.S.Cook and J.S.Dryden: Proc. Phys. Soc. 80(1962)479.
15. Y.Chiba, K.Ueki and M.Sakamoto: J. Phys. Soc. Jpn. 18(1963)1092.
16. R.Capelletti and E. De Benedetti: Phys. Rev. 165(1968)981.
17. H.J.Wintle: Phys. Rev. 179(1969)769.
18. J.E.Strutt and E.Lilley: 7th Int. Symp. on the Reactivity of Solids, Bristol, 1972(Univ. Bristol, England)p.565.
19. S.Unger and M.M.Perlman: Phys. Rev. B 10(1974)3692.
20. J.S.Cook and J.S.Dryden: Phys. Rev. 12(1975)5995.
21. J.S.Dryden and R.G.Heydon: J. Phys. C 10(1977)2333.
22. A.L.Guerrero, S.C.Jain and P.L.Pratt: Phys. Status Solidi (a)49

- (1978)353.
23. M. Dubiel, G. Berg and F. Frohlich: Phys. Status Solidi (a)55(1979) 153.
  24. E. F. Khairuddinov and G. Berg: Phys. Status Solidi (b)100(1980) K169.
  25. J. Pozniak, G. Berg and T. Galbatar: Phys. Status Solidi (b)143 (1987)37.
  26. G. Berg, J. Pozniak and B. Macalik: Phys. Status Solidi (b)143(1987) 419.
  27. J. H. Crawford, Jr.: J. Phys. Chem. Solids 31(1970)399.
  28. J. Poz'niak, G. Berg and T. Galbatar: Phys. Status Solidi (b)143 (1987)37.
  29. N. M. Bannon, J. Corish and P. W. Jacobs: Phil. Mag. 51(1985)797.
  30. T. Nakatao and Y. Ohta: Jpn. J. Appl. Phys. 15(1976)243.
  31. T. Nakatao and H. Asada: Jpn. J. Appl. Phys. 17(1978)1473.
  32. V. C. Sethi and A. M. Karguppikar: Phys. Status Solidi (b)50(1972) K63.
  33. A. K. Ghosh: J. Chem. Phys. 42(1965)2978.
  34. H. Rabin and J. H. Schulman: Phys. Rev. Letters 4(1960)280.
  35. P. Avakian and A. Smakula: Phys. Rev. 120(1960)2007.
  36. H. Rabin and J. H. Schulman: Phys. Rev. 125(1962)1584.
  37. S. Masunaga, I. Morita and M. Ishiguro: J. Phys. Soc. Jpn. 21(1966) 638.
  38. K. Asami, S. Emura and M. Ishiguro: J. Lumi. 18/19(1979)227.
  39. J. L. Pascual, J. M. Cabrera and F. Agullo-Lopez: Solid State Commu. 19(1976)917.
  40. A. K. Arora, R. Kesavamoorthy and A. K. Sood: Solid State Commu. 49 (1984)871.

41. E. Burstein, J.J. Oberly, B.W. Henvis and J.W. Davisson: Phys. Rev. 81 (1951)459.
42. J. Garcia-Sole, C. Zaldo, F. Agullo-Lopez and M.M. Aguilar: Phys. Rev. 25(1982)3050.
43. S. Radhakrishna, K.P. Pande and R. Narayanan: J. Phys. Soc. Jpn. 33 (1972)1629.
44. S. Radhakrishna and K.P. Pande: Phys. Rev. 7(1973)424.
45. S. Radhakrishna and S. Haridoss: Solid States Commu. 18(1976)1247.

## 第2章 $\text{Pb}^{2+}$ イオンを添加した CsBr結晶の吸収スペクトル

### 2.1 緒論

二価不純物イオンを添加したNaCl型構造のアルカリ・ハライド結晶の光学的特性<sup>1,2)</sup>や不純物イオンの集合体については、古くからいろいろな観点から研究されている<sup>3-9)</sup>。二価不純物 $\text{Pb}^{2+}$ イオンを添加したアルカリ・ハライド結晶の吸収スペクトルが、 $\text{Pb}^{2+}$ イオンの集合状態により大きく変化することから、 $\text{Pb}^{2+}$ イオンが不純物の集合過程を調べるためのよい光学的プローブとして期待されている。そのため、 $\text{Pb}^{2+}$ イオンの集合体は、多くの研究者によって調べられている。しかしながら、大多数の研究は、NaClやKClなどのNaCl型構造のアルカリ・ハライド結晶を用いて行なわれており<sup>10-13)</sup>、CsCl型構造のアルカリ・ハライド結晶では、ほとんど行なわれていない。

本研究は、結晶構造による不純物の挙動の違いを明らかにするために、CsCl型構造のCsBr結晶に添加した不純物 $\text{Pb}^{2+}$ イオンの挙動について調べたものである。

不純物の挙動に関する従来の光学的研究の多くは、高温で熱処理を施した試料を室温以下の温度まで急冷した後、スペクトルの測定を行なっている。しかし、試料を液体窒素温度まで急冷しても、試料が冷却するまでの間に不純物イオンの集合体が部分的に形成していることを考えると、このような方法で不純物の挙動を調べることに限界がある。

そのため、本研究では試料のスペクトルを液体窒素温度から800℃までの温度範囲で測定できるように分光器を改良し、これまで行なわれていない数百度の高温における In Situ 測定を行い、不純物イオンの凝集過程や集合体の解離過程を明らかにした。

この章では、液体窒素温度から500℃までの温度領域で、 $\text{Pb}^{2+}$ イオンを添加したCsBr結晶の吸収スペクトルの温度変化について述べる。

## 2.2 実験方法

$\text{Pb}^{2+}$  イオンを添加したCsBr結晶はブリッジマン法で育成した。まず、メルク社製の super pure grade のCsBr粉末（融点636℃）に0.1wt%の $\text{PbBr}_2$ 粉末（融点373℃）を混ぜ、内径6.5mmの石英アンブル中に真空封入した。このアンブルをブリッジマン炉に入れ1時間あたり8mmの速度で降下させた。電気炉内（最高温度は720℃）の温度がCsBrの融点である位置での温度勾配は約25℃/cmである。CsBr粉末と $\text{PbBr}_2$ 粉末は、ともに無色であるが、育成した結晶は斑状に黄色に着色しており、 $\text{Pb}^{2+}$  イオンが大きく偏析していることを示している。

測定用試料として、試料中の不純物集合体や析出物を解離させるため、500℃で1時間焼鈍した後、試料片を銅ブロック上に置き、室温まで急冷した試料<sup>16-19)</sup>を用いた。この熱処理により試料片は透明になり、不純物イオンの状態が変化したことを示している。この熱処理の後、速やかに所定温度で吸収スペクトルの測定を行なった。ここでは、結晶塊から切り出したままの熱処理を施していない試料をAs-grown試料と呼び、上述のような熱処理を施した試料をQuenched試料と呼ぶことにする。比較のために、純粋なCsBr結晶も同様な方法で育成し、吸収スペクトルの測定を行なった。

吸収スペクトルの測定は、2台の分光器で構成される測定装置<sup>20)</sup>（付録参照）を用い、真空容器内で-190℃から500℃までの温度範囲で試料温度を段階的に上げながら行なった。

## 2.3 実験結果

### 2.3.1 熱処理によるスペクトル構造の変化

As-grown試料とQuenched試料の室温で測定した吸収スペクトルを、図2.1に示し、熱処理によるスペクトルの違いを示す。As-grown試料の吸収スペクトルは、純粋なCsBr結晶と同様、吸収端の裾が長く可視領域まで延びているだけで、添加した $\text{Pb}^{2+}$  イオンによるスペクトル構造はみられない。他方、Quenched試料には、数本の吸収バンドからなるスペクトル構造がみられた。Quenched試料のスペクトル構造は、 $\text{Pb}^{2+}$  イオンを添加したNaCl型構造のアルカリ・ハライド結

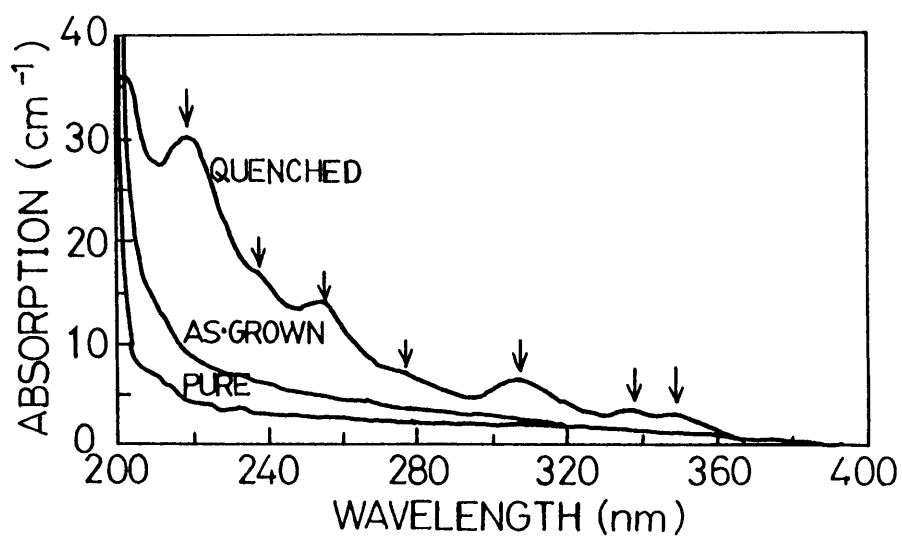


図 2.1 Pb<sup>2+</sup>イオンを添加したCsBr結晶の熱処理による吸収スペクトル変化.



晶のスペクトル構造と異なり<sup>2)</sup>,むしろ同じように数本の吸収バンドからなるCsCl型構造のCsI:Tl<sup>+</sup>結晶のスペクトル構造<sup>21),22)</sup>に似ている。

なお,純粋なCsBr結晶に前述の熱処理を施しても,スペクトル構造は現われず,Pb<sup>2+</sup>イオンを添加した試料でも,焼鈍後空气中で自然冷却すると,各吸収バンドの強度は小さい。また,真空中や窒素ガス中で同様の熱処理を施しても同じスペクトル構造が現われることから,試料の酸化<sup>23)</sup>や水分<sup>24)</sup>の影響はないと結論できる。

以上のことから,Quenched試料に現われたスペクトル構造は,添加したPb<sup>2+</sup>イオンに関連したスペクトルであると考えられる。一方,As-grown試料には,添加したPb<sup>2+</sup>イオンによる吸収バンドが現われないことから,Pb<sup>2+</sup>イオンが凝集していると考えられる。これまでの他のアルカリ・ハライド結晶における研究では,As-grown試料にも,添加したPb<sup>2+</sup>イオンによる吸収バンドがみられる。このことは,CsBr結晶中のPb<sup>2+</sup>イオンは,他の結晶中よりも非常に凝集しやすく,As-grown試料には,孤立した状態のPb<sup>2+</sup>イオンはほとんど存在していないことを示している。

### 2.3.2 室温以下の温度領域でのスペクトル変化<sup>25)</sup>

吸収スペクトルIの原因となるPb<sup>2+</sup>イオンの状態を検討するため,室温以下の温度領域での吸収スペクトル変化を調べた。液体窒素温度で測定したQuenched試料の吸収スペクトル(図2.2の実線)は,室温でのスペクトル(図2.2の一点破線)と比べて,各バンドの位置や半値幅などの温度変化はみられるけれども,吸収バンドの生成や消滅などのようなスペクトル構造の質的变化はみられない。以後,このような構造の吸収スペクトルをスペクトルIと呼ぶことにする。また,各バンドを液体窒素温度でのピーク波長(220nm, 238nm, 254nm, 280nm, 302nm, 336nm, 348nm)で呼ぶことにする。

吸収バンドのピークの高さは,図2.3に示すように,Pb<sup>2+</sup>イオン濃度と比例しており,この吸収スペクトルは,添加したPb<sup>2+</sup>イオンによることを示している。

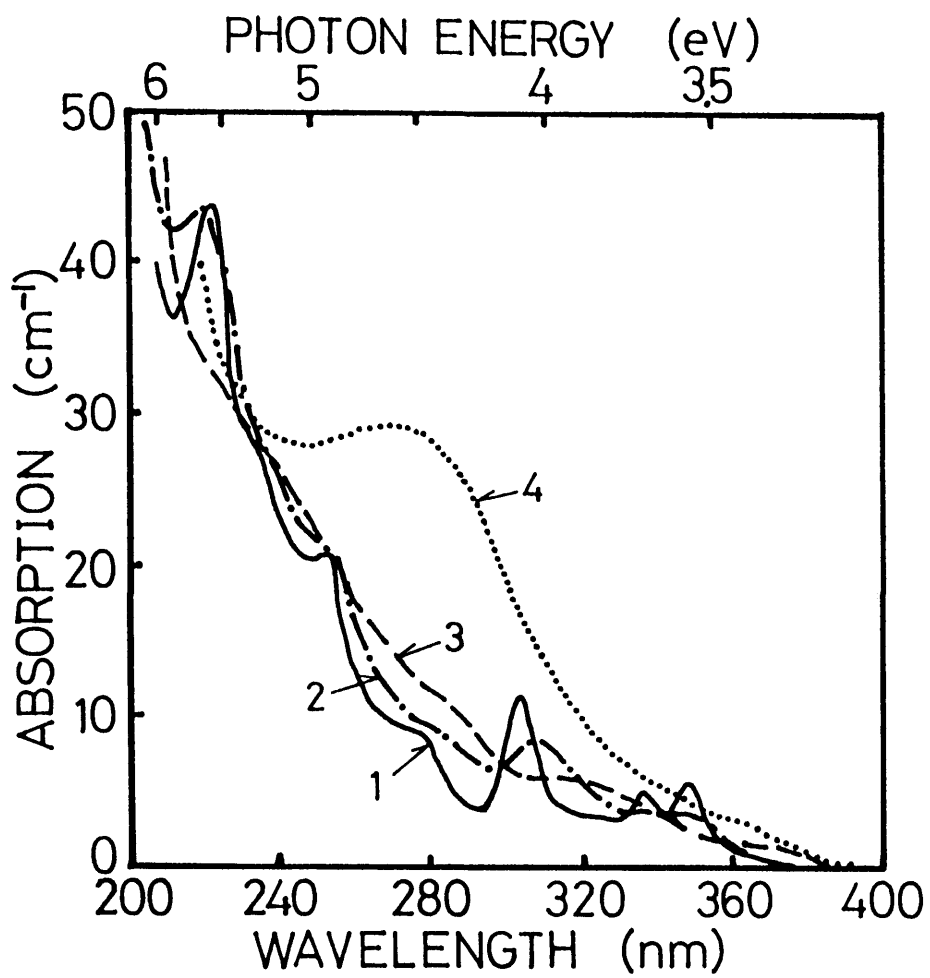


図 2. 2 急冷したCsBr結晶の吸収スペクトルの温度変化.  
 (1)-190℃, (2)20℃, (3)125℃, (4)225℃.

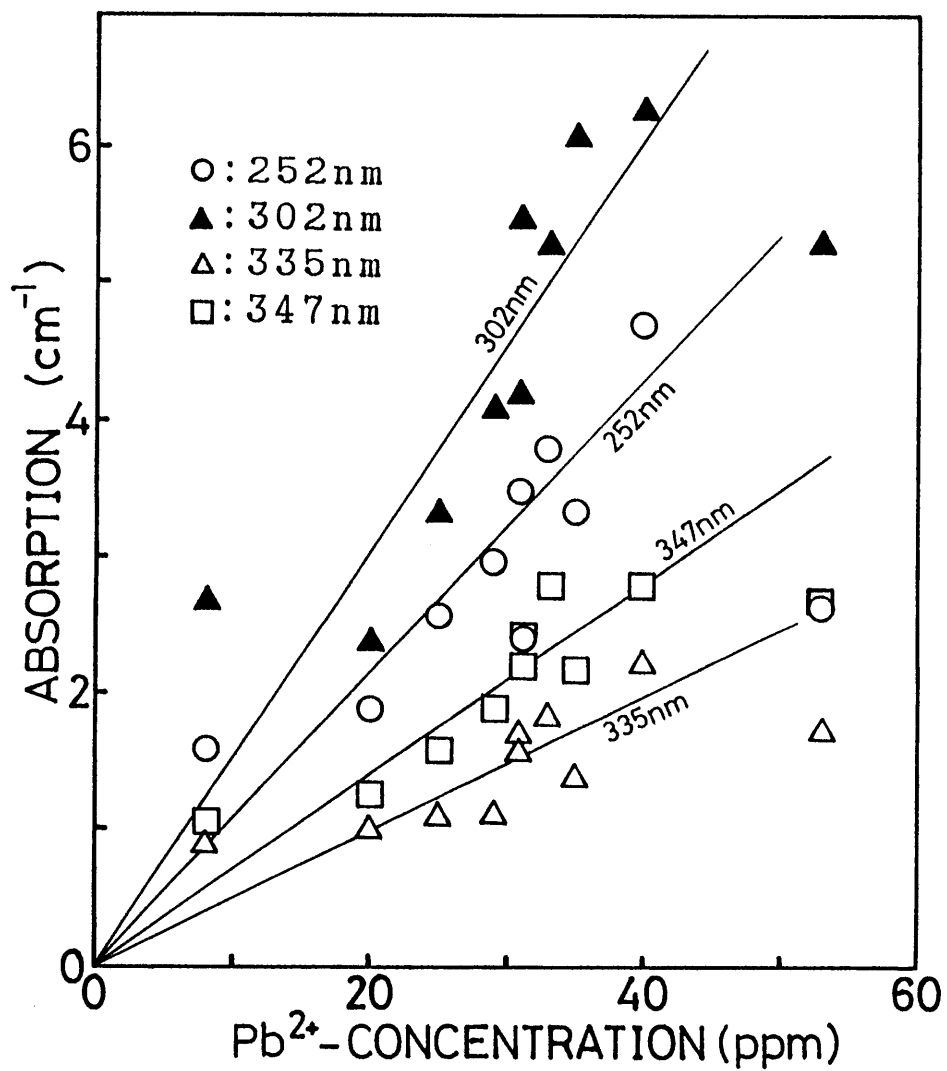


図 2.3 Pb<sup>2+</sup>イオンを添加したCsBr結晶の各吸収バンドのピークの高さのPb<sup>2+</sup>イオン濃度変化。Pb<sup>2+</sup>イオンは熱拡散法(2.4.2節参照)で添加した。

不純物中心による吸収バンドの半値幅 $W$ の温度変化については、配置座標モデルによると<sup>26-28)</sup>,

$$W = W_0 \left\{ \coth \left( \frac{h\nu}{2kT} \right) \right\}^{1/2} \quad (2.1)$$

で与えられる。ここで $T$ は温度、 $W_0$ は定数、 $h$ はプランク定数、 $k$ はボルツマン定数、 $\nu$ は基底状態での振動数である。また、振動子強度が温度によって変化しないならば、吸収バンドの面積は温度によらず一定であり、吸収係数 $\alpha$ は

$$\alpha = \alpha_0 \left\{ \coth \left( \frac{h\nu}{2kT} \right) \right\}^{-1/2} \quad (2.2)$$

で与えられる。ここで $\alpha_0$ は定数である。(2.2)式は、 $h\nu \ll 2kT$ となる高温領域では、

$$\alpha = \alpha_0 \left( \frac{h\nu}{2k} \right)^{1/2} T^{-1/2} \quad (2.3)$$

と簡略化される。NaCl型構造のアルカリ・ハライド結晶に添加した $Pb^{2+}$ イオンによるAバンドとCバンドの温度変化は、この配置座標モデルでよく記述できることが知られている。

吸収スペクトル $I$ の各吸収バンドの面積は温度によらず一定であり、ピークの高さ、ピーク位置および半値幅の温度変化は、それぞれ図2.4(a),(b),(c)に示すように、ほぼ(2.1)～(2.3)式で表わされる温度変化を示している。このことは、各バンドの吸収は配置座標モデルで考えられることを示唆している。ただし、220nmバンドの温度変化については、短波長側の測定が充分行えず、バンドの分離が不完全なため、調べることはできなかった。しかしながら、どのバンドの吸収強度の温度特性にも、NaCl型構造のアルカリ・ハライド

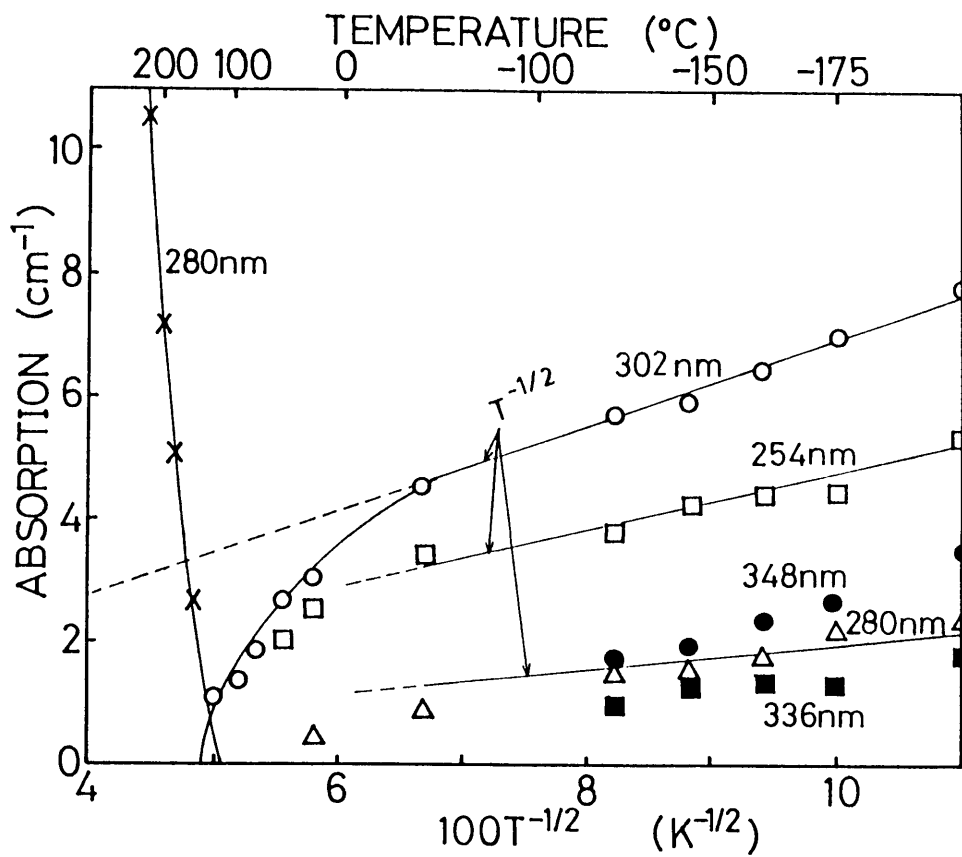


図 2.4 (a) 急冷したCsBr:Pb<sup>2+</sup> 結晶の各吸収バンドのピーク高さの温度変化.

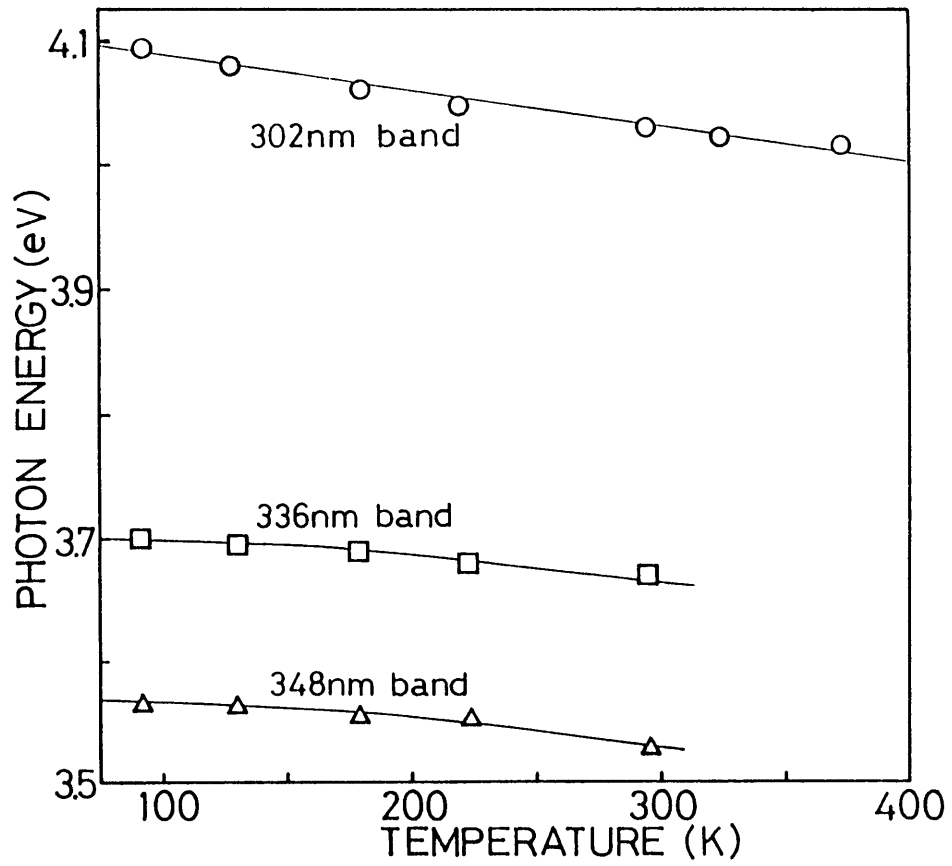


図 2.4 (b) 急冷したCsBr:Pb<sup>2+</sup>結晶の各吸収バンドのピーク位置の温度変化.

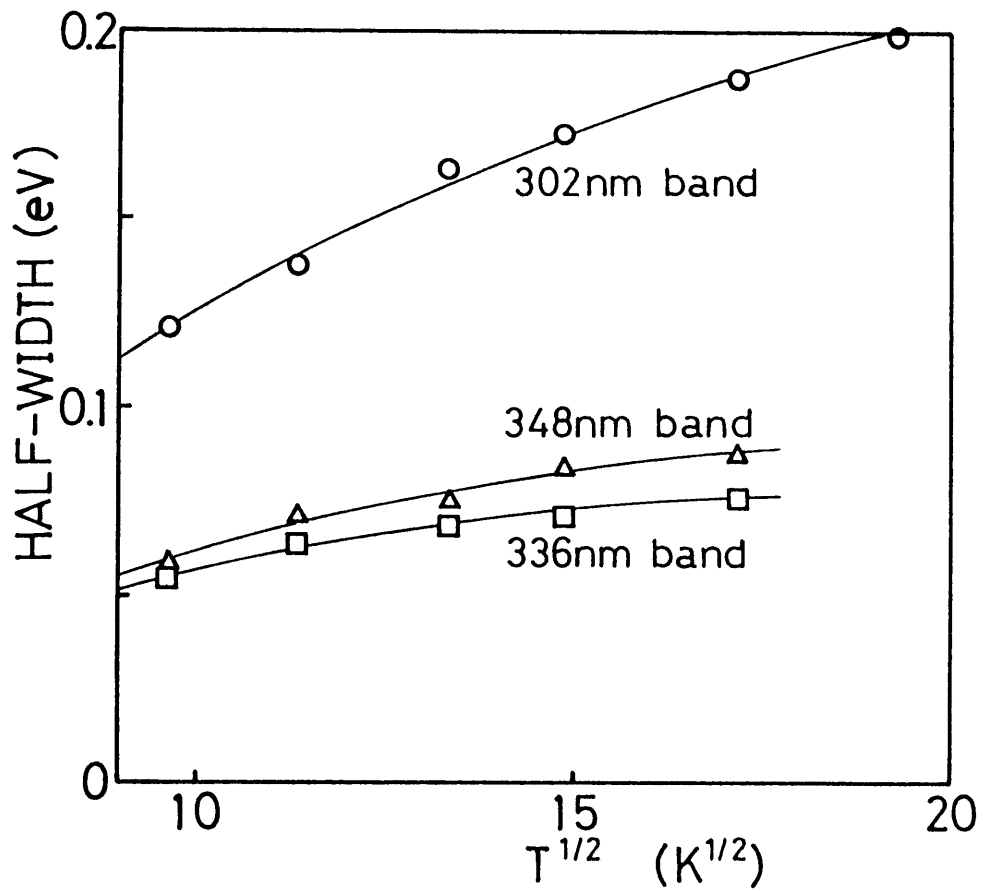


図 2.4 (c) 急冷したCsBr:Pb<sup>2+</sup>結晶の各吸収バンドの半値幅の温度変化.

結晶で観測されているBバンドと呼ばれる禁制遷移 ( $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$ )<sup>1,2)</sup> の特徴がみられなかった。この点は、Seiz模型<sup>26)</sup> でスペクトル構造がよく説明されているNaCl型構造のアルカリ・ハライド結晶と異なっており、吸収スペクトルIの構造を説明するには、励起状態間の配置間混合<sup>29)</sup> など、他の要因を考慮する必要があることを示唆している。

ここで、スペクトル構造が比較的似ているCsI:Tl<sup>+</sup>結晶<sup>21,22)</sup> の吸収スペクトルの温度変化と比較してみる。CsI:Tl<sup>+</sup>結晶では、いちばん長波長側のバンドがAバンドで、その隣がA'バンドとされている。温度が高くなるに従い、Aバンドは長波長側に移動するが、A'バンドは変化しないと報告されている。これに対して、CsBr:Pb<sup>2+</sup>結晶では、図2.4(b)に示すように、対応する各バンドは、ともに温度が高くなるに従い、長波長側に移動しており、両スペクトルの温度依存性に大きな違いがある。このことから、吸収スペクトルIは、これまで報告されているアルカリ・ハライド結晶のスペクトル構造とは異なるいくつかの特徴を持っていることが分かった。

### 2.3.3 室温～250℃の温度領域におけるスペクトル構造の変化

室温以上の温度領域では、図2.2に示すように、スペクトルIのスペクトル構造は大きく変化し、各吸収バンドのピークの高さは $T^{-1/2}$ の依存性からずれ、急速に減衰し130℃付近で消滅する(図2.4(a)参照)。このずれは、温度の上昇に従い、吸収バンドの原因となる欠陥密度が減少していることを示している。

さらに温度が高くなると、幅の広い吸収バンド(図2.2の点線)が新たに現われる。225℃では、この吸収バンドのピーク位置は280nm付近にあり、半値幅も0.85eVと広い。以後、このような構造の吸収スペクトルをスペクトルIIと呼ぶ。この吸収バンドはスペクトルI中にみられた同じエネルギーを持つ280nm吸収バンドと異なるバンドである。温度が高くなるに従い、この280nm吸収バンドは増大するが、250℃付近を境に減衰しはじめる。

スペクトル構造がIからIIへ変化する過程では、一定温度のもとでも時間の経過とともに徐々に変化する等温時間変化を示す。例えば、図2.5に示すよう



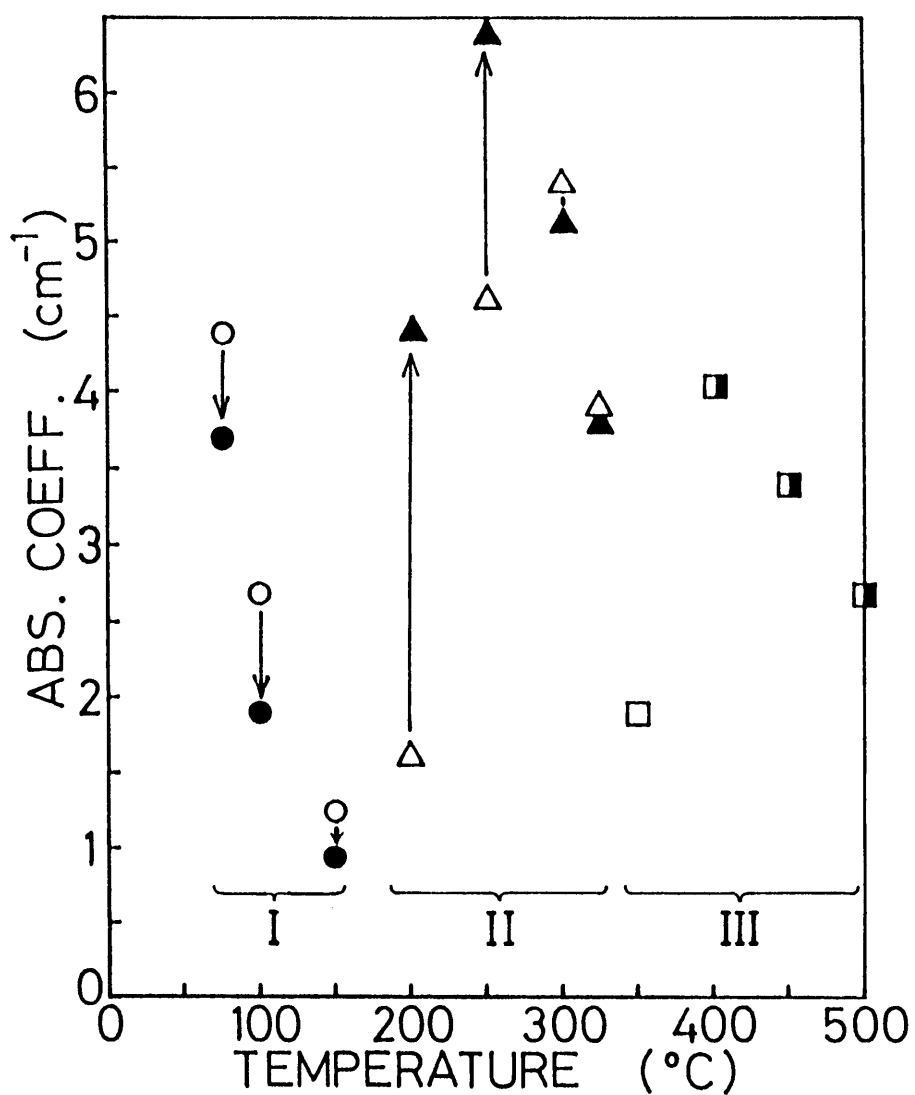


図 2.5 CsBr:Pb<sup>2+</sup> 結晶が所定の温度に達した後、30分あるいは2時間経過した時点でのスペクトル I の 302nm バンド (○), スペクトル II の 280nm バンド (△) とスペクトル III の 320nm バンド (□) のピークの高さ. なお, 黒印は 2 時間後の値を示す.

に、100℃におけるスペクトルⅠ中の302nmバンドは、試料温度が100℃に達して30分後のピークの高さが2時間後にはその70%程に減少する。一方、200℃におけるスペクトルⅡ中の280nmバンドは、試料温度が200℃に達して30分後の高さが2時間後には3倍程度に増大する。一定温度の下でスペクトルが時間とともに変化する現象は、他のNaCl型構造のアルカリ・ハライド結晶においても同様な温度領域で観察され、不純物の集合との関連で議論されている<sup>3, 30-35)</sup>ことと、Quenched試料を200℃付近で焼鈍すると薄い黄色い色を帯びることとを考えると、今回のスペクトル変化は、不純物の凝集と関連があると考えられる。また、図2.4(a)に示すように、スペクトル構造がⅠからⅡへ移り変わる過程では、スペクトルⅠがまず消滅し、その後スペクトルⅡが出現する。従って、スペクトルⅠの原因となる欠陥が一旦吸収バンドを示さないある中間の不純物欠陥に変化し、その後、スペクトルⅡの原因となる欠陥に変化していることを示している。

#### 2.3.4 250℃～500℃の温度領域におけるスペクトル構造の変化

さらに温度が高くなると、350℃付近で、280nmバンドが320nmにピークを持つバンド（図2.6の曲線5で示す）に変化する。以後、このような構造の吸収スペクトルをスペクトルⅢと呼ぶ。図2.6の曲線3と4から明らかなように、280nm吸収バンドの減衰にともなって、320nm吸収バンドが現れ、強くなっていることから、スペクトルⅠからⅡへ移り変わる場合と異なり、スペクトルⅡの280nmバンドの原因となる欠陥が直接スペクトルⅢの320nmバンドの欠陥に変化していることを示している。スペクトルⅡからⅢへ移り変わる過程においても等温時間変化が観察されるが、その変化の速さは、スペクトルⅠからⅡへ変化する時と比べると速い。この温度領域では、CsBr結晶の電気伝導度の実験から、 $Pb^{2+}$ イオンは陽イオン空孔と解離しているとの報告<sup>36)</sup>があり、他のNaCl型構造のアルカリ・ハライド結晶においても解離している温度領域であることから、スペクトルⅢは孤立した $Pb^{2+}$ イオンと関連があると考えられる。

ここで次の点に注意する必要がある。高温で焼鈍後、急冷し低温で測定する

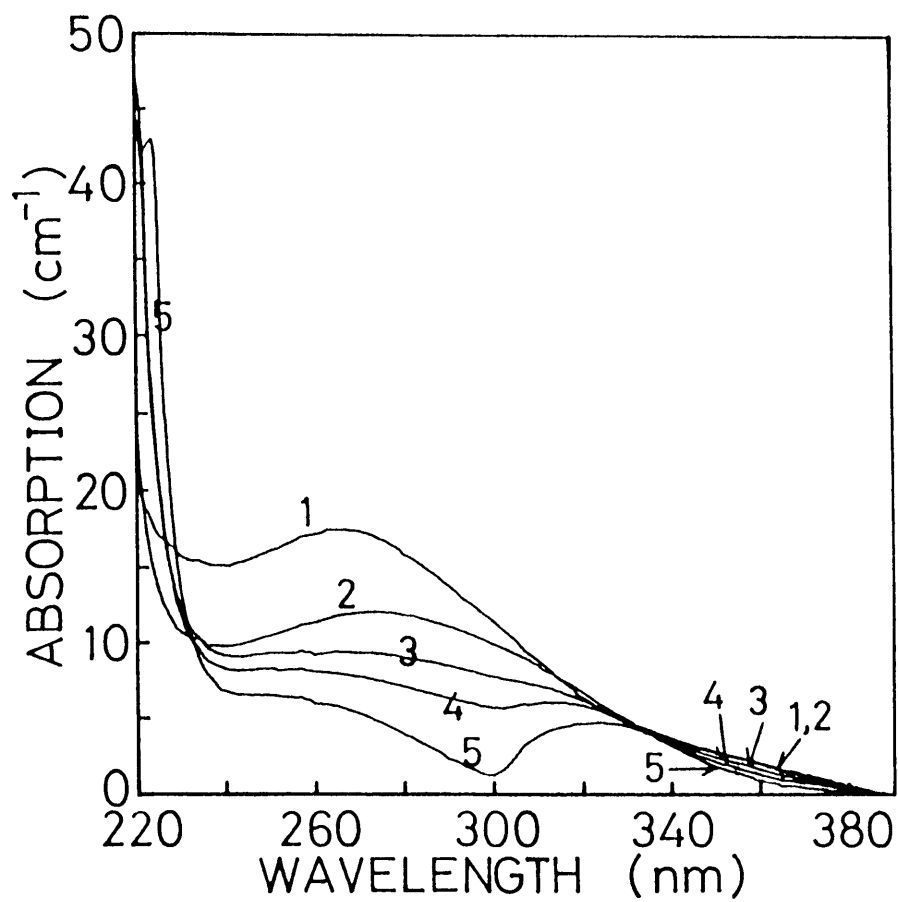


図 2.6 急冷したCsBr:Pb<sup>2+</sup> 結晶の225℃以上の温度領域における吸収スペクトルの温度変化。(1)225℃, (2)300℃, (4)350℃, (5)400℃で2時間経過後に測定。(3)350℃で30分経過後に測定。

従来の方法では、スペクトルⅢの出現は見いだせない点である。例えば、450℃ではスペクトルⅢが観測されるが、450℃で焼鈍し急冷した試料を低温で測定すると、スペクトルⅠが観測されるだけである。このことから、高温で測定を行なうことが重要であると分かる。

#### 2.4 不純物の添加法の違いの検討<sup>37)</sup>

液体窒素温度から500℃の温度領域でみられたスペクトル構造の変化は、 $Pb^{2+}$ イオンの状態が変化していることを示している。一方、RadhakrishnaとPande<sup>38)</sup>は、 $Pb^{2+}$ イオンを熱拡散法で添加したCsBr結晶の吸収スペクトルを測定し、スペクトルⅠ、Ⅱ、Ⅲのどのスペクトルともまったく異なる構造の吸収スペクトルを得ている。このように、測定している試料が、ともに $Pb^{2+}$ イオンを添加したCsBr結晶であるにもかかわらず、得られた吸収スペクトル構造がまったく異なるのは、不純物の添加方法が異なるため、結晶中に形成された不純物欠陥の形が異なっていることが、まず考えられる。ここでは、両者のスペクトルの違いの原因を調べるため、彼らと同様な方法で試料の作成を試み、吸収スペクトルを測定した。

##### 2.4.1 実験方法

まず、メルク社製の super pure grade のCsBr粉末を石英アンプル内に真空封入し、ブリッジマン法で純粋CsBr結晶を育成した。このようにして得た純粋CsBr結晶に、彼らの報告と同様な方法で $Pb^{2+}$ イオンを添加した。すなわち、0.4 mm～1mmの厚さの円盤状に切った純粋CsBr結晶と金属鉛を外径16mm長さ約15cmのパイレックス・ガラス管中に真空封入した。溶融鉛がCsBr結晶と直接接触せず、鉛蒸気だけがくびれを通過できるようにガラス管の中央部を細く絞り、金属鉛とCsBr結晶の間を仕切っている。このようにしたガラス管を500℃に設定した電気炉内に水平に入れ、36時間加熱して $Pb^{2+}$ イオンをCsBr結晶中に拡散させた。電気炉の温度は、温度調節器とK熱電対を用い一定に保った。彼らの報告では、拡散させた後のガラス管の取り出し方などについては述べられていないため、

次の3通りの方法で取り出した。取り出し方の違いにより、試料を次のように名付けた。

試料A：ガラス管を電気炉から取り出した直後、ガラス管を直接液体窒素中に入れ、急冷した。

試料B：ガラス管を電気炉から空気中に取り出し、自然冷却した。

試料C：電気炉内で8時間ほどかけて徐冷した後、ガラス管を電気炉から取り出した。

冷却したガラス管から試料片を取り出した後、液体窒素温度で速やかに吸収スペクトルの測定を行なった。

#### 2.4.2 熱拡散法で添加した結晶の吸収スペクトルと不純物分布

試料Aは透明であり、吸収スペクトルは図2.7に示すとおり、スペクトルIとまったく同じものが得られた。

試料B、Cはわずかに黄色に着色しており、拡散させた $Pb^{2+}$ イオンによる吸収バンドは現われなかった。拡散させた $Pb^{2+}$ イオンが結晶中に析出物や集合体を形成していることが考えられるので、それらを解離させるため450℃で30分間加熱した後、室温まで急冷した。この熱処理によって、試料B、Cはともに透明になり、スペクトルIが観測された。

ここで、熱拡散法で添加した $Pb^{2+}$ イオンの結晶内部方向への拡散状況を見るため、試料片の両面を少しずつ削って、光学密度の厚さ依存性を調べた。光の吸収スペクトルに関しては Lambert-Beer の法則として知られる次の式がある。

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon CL \quad (2.4)$$

ここで $I_0$ は入射光強度とし、 $I$ は溶液の濃度 $C$ 、光路の長さ $L$ を光が通過した

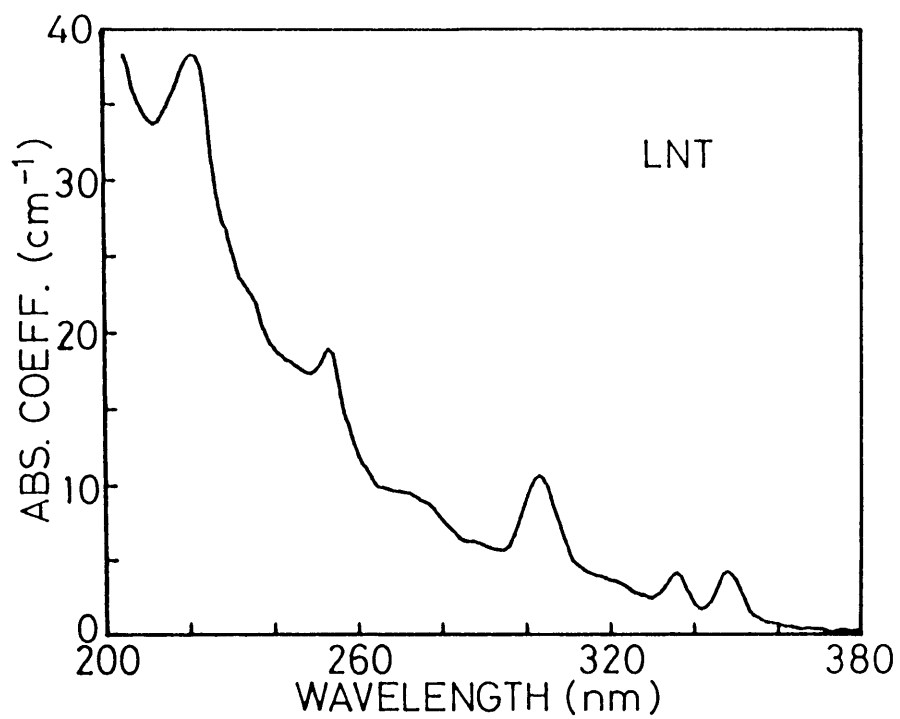


図 2.7 熱拡散法でPb<sup>2+</sup>イオンを添加した後，液体窒素温度まで急冷したCsBr結晶の吸収スペクトル。

ときの透過光強度である。この式の $\log(I_0/I)$ を光学密度 (optical density),  $\epsilon$  の値をモル吸光係数と言う。従って、光学密度を試料片の厚さに対してプロットすれば、 $Pb^{2+}$  イオンの拡散の様子がわかる。図 2.8 には302nmバンドの光学密度を試料片の厚さに対してプロットしてある。なお、試料 B, C については、前述の熱処理を施した試料を用いて測定した。試料 A, B, C はともに、光学密度は厚さに対して比例している。Lambert-Beer の法則から、 $Pb^{2+}$  イオンが均一に CsBr 結晶中に拡散していることは明らかである。この拡散過程で拡散した鉛の濃度は、ポーラログラフィ法で測定した結果、おおよそ 50ppm 程度である。

どの試料も、Radhakrishna らの報告にあるスペクトルを示さなかった。この不一致の原因については不明である。しかしながら、次の方法で育成した結晶で、彼らの報告にあるスペクトルと似た吸収スペクトルを得た<sup>23)</sup>。PbBr<sub>2</sub> 粉末を混ぜた CsBr 粉末を内径 3.5mm の石英管内に真空に封じ、ブリッジマン法で育成した結晶である。結晶を管内に入れたまま吸収スペクトルを室温で測定した。得られた吸収スペクトルを図 2.9 に実線で示してある。この結晶を石英管にいれたまま 500℃ で 1 時間焼鈍した後、液体窒素中に入れて試料を急冷すると、図 2.9 に破線で示すように、スペクトル I と同じ構造を示すスペクトルが得られた。このことから、Radhakrishna らのスペクトルは、 $Pb^{2+}$  イオンの集合体による可能性が考えられる。

## 2.5 結言

CsBr 結晶に添加した  $Pb^{2+}$  イオンの挙動を調べるため、ブリッジマン法で育成した結晶の吸収スペクトルを、液体窒素温度から 500℃ まで温度を上げながら測定し、次の結果を得た。(1) 500℃ で 30 分間焼鈍したのち急冷した試料には、 $Pb^{2+}$  イオンによる数本の吸収バンドからなるスペクトル構造が現われる。(2) 室温以下では、各バンドの温度変化は、配置座標モデルから導かれる温度変化を示すが、Seiz 模型で説明されている NaCl 型構造のアルカリ・ハライド結晶と異なり、B バンドと呼ばれる禁制遷移の特徴を示すバンドはみられない。この

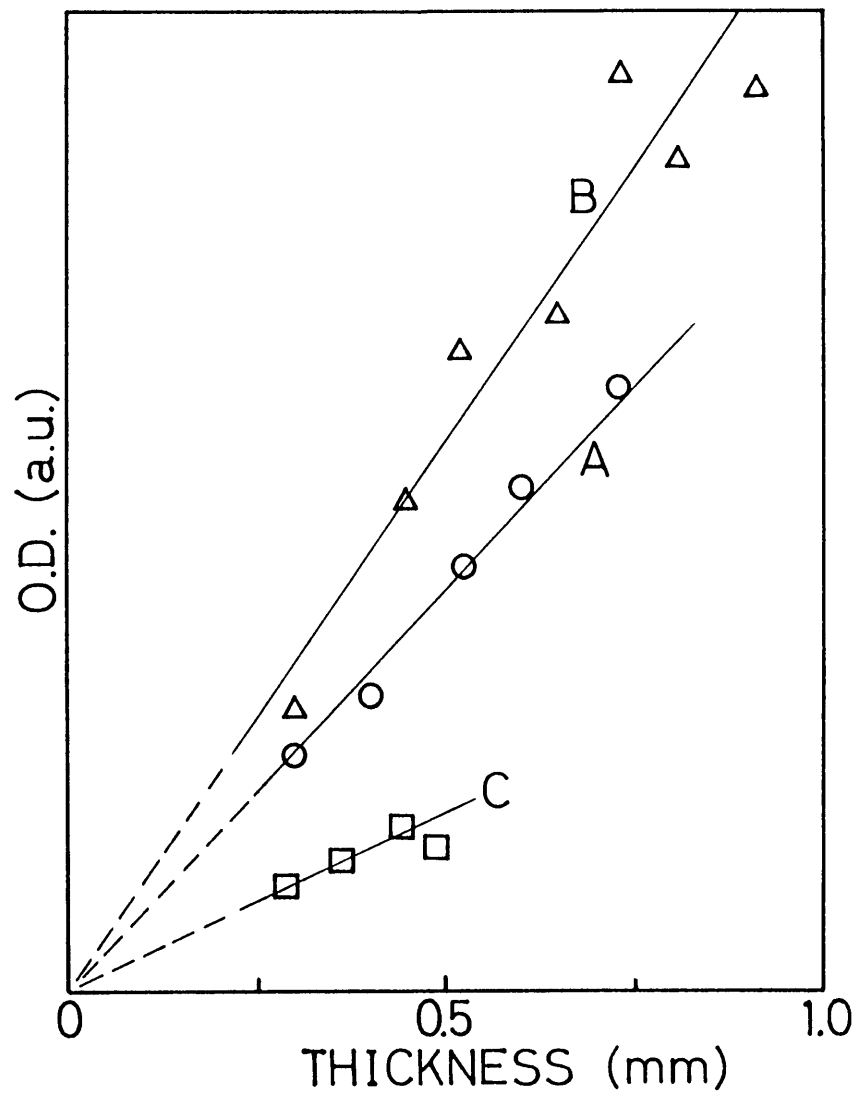


図 2.8 302nmバンドの光学密度の試料の厚さによる変化。  
A, B, Cは、それぞれの試料の取り出し方を示す。



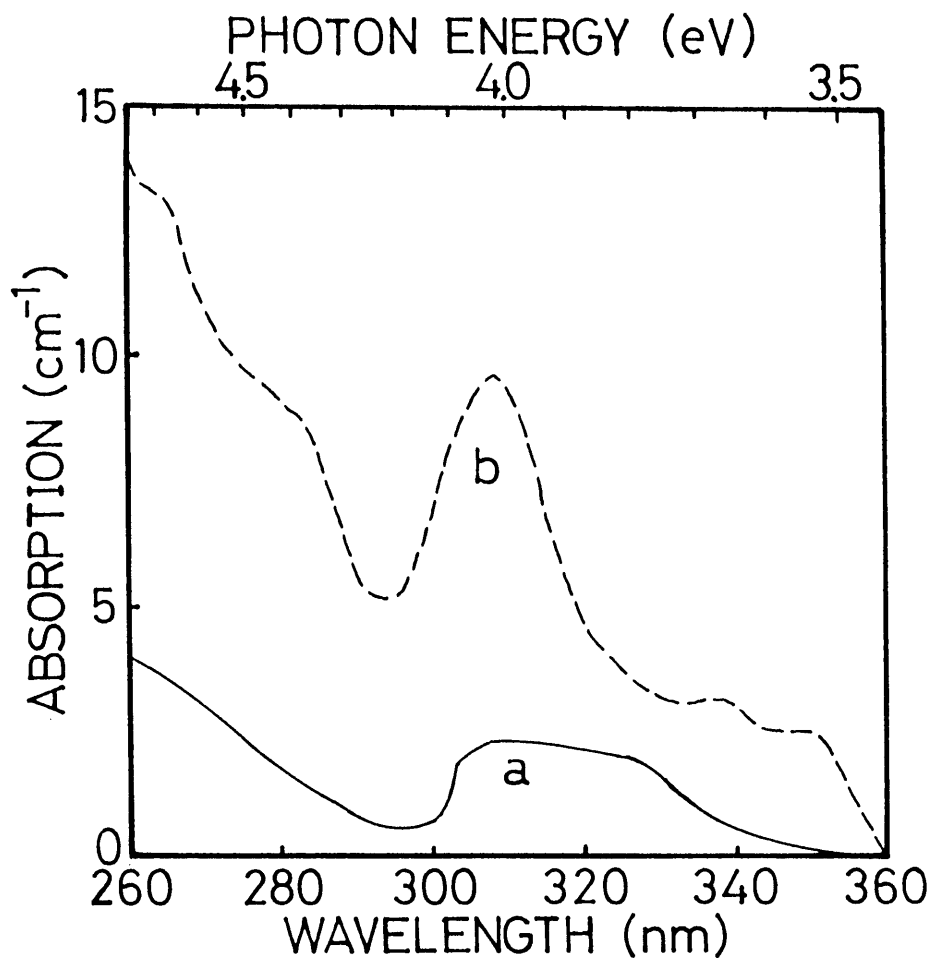


図 2.9 内径3.5mmの石英管内で育成した $Pb^{2+}$ イオン添加のCsBr結晶の吸収スペクトル。焼鈍前（実線）と焼鈍後、液体窒素温度に急冷（破線）

ことは、スペクトル構造を説明するには、励起状態間の配置間混合など、他の要因を考慮する必要があると考えられる。(3) 室温以上の温度領域では、吸収スペクトルの構造が、130℃付近と350℃付近において、2度にわたりまったく異なるスペクトル構造へ変化した。スペクトル構造が変化する過程では、一定の温度のもとでも時間の経過とともに徐々に吸収のピークの高さが変化する等温時間変化がみられた。

スペクトル構造(現われる温度領域の温度の低い方から順にI, II, IIIと名付けた。)が大きく変化することは、CsBr結晶中の $Pb^{2+}$ イオンの状態が大きく変化していることを示している。この変化の過程で等温時間変化がみられることから、 $Pb^{2+}$ イオンの凝集やそれらの集合体の解離などが起きていると考えられる。それ故、以下の章で、いくつかの点について検討する。

## 参考文献 (第 2 章)

1. W.B.Fowler: Physics of Color Centers, ed. W.B.Fowler (Academic Press, London, 1968)p.133.
2. A.Fukuda: Science of Light 13(1964)64.
3. G.A.Andreev and B.I.Smirnov: Phys. Status Solidi 36(1969)K37.
4. J.H.Crawford, Jr: J. Phys. Chem. Solids 31(1970)399.
5. L.Marculescu and S.Frunza: Phys. Status Solidi (b)93(1979)K59.
6. J.Garcia-Sole, C.Zaldo, F.Agullo-Lopez and M.M.Aguilar: Phil. Mag. 41(1980)177.
7. P.Grau, M.Dubiel and G.Berg: Phys. Status Solidi (b)98(1980)265.
8. M.Locatelli, R.Suchail and E.Zsacchi: J. Phys. (Fran.) 42(1981)C6-893.
9. N.M.Bannon, J.Corish and P.W.Jacobs: Phil. Mag. 51(1985)797.
10. J.L.Pascual, J.M.Cabrera and F.Agullo-Lopez: Solid State Commu. 19(1976)917.
11. A.K.Arora, R.Kesavamoorthy and A.K.Sood: Solid State Commu. 49 (1984)871.
12. E.Burstein, J.J.Oberly, B.W.Henvis and J.W.Davisson: Phys. Rev. 81 (1951)459.
13. J.Garcia-Sole, C.Zaldo, F.Agullo-Lopez and M.M.Aguilar: Phys. Rev. 25(1982)3050.
14. L.Marculescu and C.Ghita: Phys. Status Solidi (b)75(1976)375.
15. L.Marculescu: Phys. Status Solidi (b)77(1976)353.
16. P.Grau, M.Dubiel and G.Berg: Phys. Status Solidi (b)98(1980)265.
17. R.Cywinski, E.Mugenski, W.Nowy-Wiechula and J.Wiechula: Phys. Status Solidi (b)132(1985)K91.
18. H.Asada and T.Nakakato: Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988)2011.
19. S.Masunaga, I.Morita and M.Ishiguro: J. Phys. Soc. Jpn. 21(1966)

- 638.
22. K. Asami, T. Naka and M. Ishiguro: Phys. Status Solidi (b)104(1981) 145.
  23. H. Asada: Jpn. J. Appl. Phys. 29(1990)377.
  24. H. Asada, T. Nakatao and H. Goto: J. Phys. Soc. Jpn. 57(1988)386.
  25. H. Asada, T. Nakatao and I. Bamba: J. Phys. Soc. Jpn. 58(1989)3437.
  26. F. Seitz: J. Chem. Phys. 6(1938)150.
  27. C. C. Klick, D. A. Patterson and R. S. Knox: Phys. Rev. 133(1964)A1717.
  28. W. B. Fowler: Physics of Color Centers, ed. W. B. Fowler (Academic Press, New York-London, 1968) p. 59.
  29. R. S. Knox: Phys. Rev. 115(1959)1095.
  30. M. Dubiel, G. Berg and F. Frohlich: Phys. Status Solidi (a)55(1979) 153.
  31. A. K. Arora: Phys. Status Solidi (a)85(1984)491.
  32. E. F. Khairtdinov and G. Berg: Phys. Status Solidi (b)100(1980) K169.
  33. A. K. Arora, R. Kesavamoorthy and A. K. Sood: Solid State Commu. 49 (1984)871.
  34. G. A. Andreev and V. A. Klimov: Phys. Status Solidi (b)52(1979)K115.
  35. J. L. Pascual, J. M. Cabrera and F. Agullo'-Lo'pez: Solid State Commu. 19(1976)917.
  36. S. Radhakrishna and K. P. Pando: Phys. Rev. B 7(1973)424.
  37. H. Asada: to be published in J. Phys. Soc. Jpn. 59(1990).

## 第3章 高温領域における

### A X : Pb<sup>2+</sup> 結晶の スペクトル変化

#### 3.1 緒論

Pb<sup>2+</sup>イオンを添加したCsBr結晶の吸収スペクトルは、近紫外領域に数本の吸収バンドがあり、NaCl型構造のアルカリ・ハライド結晶の場合とスペクトル構造が異なることを、第2章で述べた。また、温度を液体窒素温度から500℃まで上げていくと、スペクトル構造が2度にわたり、大きく変化することも述べた。NaCl型構造のアルカリ・ハライド結晶では、本研究のような室温から数百度に至る広範囲でかつ系統的なスペクトル測定が行なわれていないため、CsBr結晶の様にスペクトル構造が変化するか否か不明である。

この章では、Pb<sup>2+</sup>を添加したNaCl型構造の各種アルカリ・ハライド結晶や、数本の吸収バンドからなるスペクトル構造を示すCsI:Tl<sup>+</sup>結晶の、室温以上の温度領域における吸収スペクトル変化を調べた(第3.2節)。また、スペクトル構造の変化は、不純物Pb<sup>2+</sup>イオンの集合体の形成と関連があると考えられるため、集合体の形成を容易にするためPb<sup>2+</sup>イオンを高濃度に添加したKCl結晶を用い、液体窒素温度から600℃までの温度領域で吸収スペクトルを測定した(第3.3節)。

#### 3.2 Pb<sup>2+</sup>, Tl<sup>+</sup>イオンを添加した各種アルカリ・ハライドの

##### 高温領域における吸収スペクトルの温度変化の測定<sup>1)</sup>

Pb<sup>2+</sup>イオンを添加したNaCl型構造のアルカリ・ハライド結晶の吸収スペクトルについては、これまでの室温以下の低温領域における研究から、次のことが知られている。母結晶が異なっても、Pb<sup>2+</sup>イオンによる吸収スペクトルは、共通なスペクトル構造を示し、吸収バンドは、波長の長い方から順にA, B, C, Dバンドと名付けられている<sup>2,3)</sup>。いちばん長波長側に位置し釣鐘形をしてい

る A バンドの温度依存性については、温度が高くなるに従い、ピーク位置は長波長側に移動し、その半値幅とピークの高さは、それぞれ (2.1) 式および (2.2) 式で表わされるような温度変化をすることが知られている<sup>4-6)</sup>。

また、一価の不純物 Tl<sup>+</sup> イオンを添加した CsCl 型構造の CsI 結晶は、吸収スペクトル I と同様に、数本の吸収バンドからなるスペクトル構造を示す<sup>7,8)</sup>。このスペクトル構造については、部分的に解明されているだけであり、いちばん長波長側の A バンドの温度変化については、NaCl 型構造の場合の A バンドと同様な変化を示すが、その隣の A' バンドのピーク位置は移動しないと報告されている。

### 3.2.1 実験方法

アルカリ・ハライド粉末は、メルク社製の super pure grade の試薬を用いた。Pb<sup>2+</sup> イオンを添加したアルカリ・ハライド結晶は、次の方法で育成した。まず、鉛ハライド粉末を 0.1wt% で混入した母結晶粉末 (NaCl, NaBr, KCl, KBr, KI, RbCl, RbBr, RbI) を石英アンプル中に真空に封じ、ブリッジマン法で育成した。各試料によって Pb<sup>2+</sup> イオン濃度は異なるが、ポーラログラフィ法で測定した結果、15~150ppm 程度であった。同様に、Tl<sup>+</sup> イオンを添加した CsI 結晶も育成した。測定に用いた試料には、結晶中の不純物集合体や析出物を解離させるため、500℃ で 30 分間焼鈍したのち室温に急冷する熱処理を施し、液体窒素温度から 500℃ まで段階的に温度を変えて吸収スペクトルを測定した。

### 3.2.2 高温領域での吸収スペクトル変化

Pb<sup>2+</sup> イオンを添加したアルカリ・ハライド結晶の各吸収スペクトルの温度変化の様子は互いに似ており、例として、RbI:Pb<sup>2+</sup> のスペクトル<sup>9)</sup> 変化を図 3.1 に示す。温度が高くなるに従い、吸収端が長波長側に移動するため、D, D', C, B バンドの順に隠れて行く。A バンドだけは、どの試料においても吸収端の移動の影響を受けずに残っている。図 3.2 に、A バンドの各パラメーターの変化を示す。温度が高くなってもスペクトル構造に急激な変化はなく、高温領

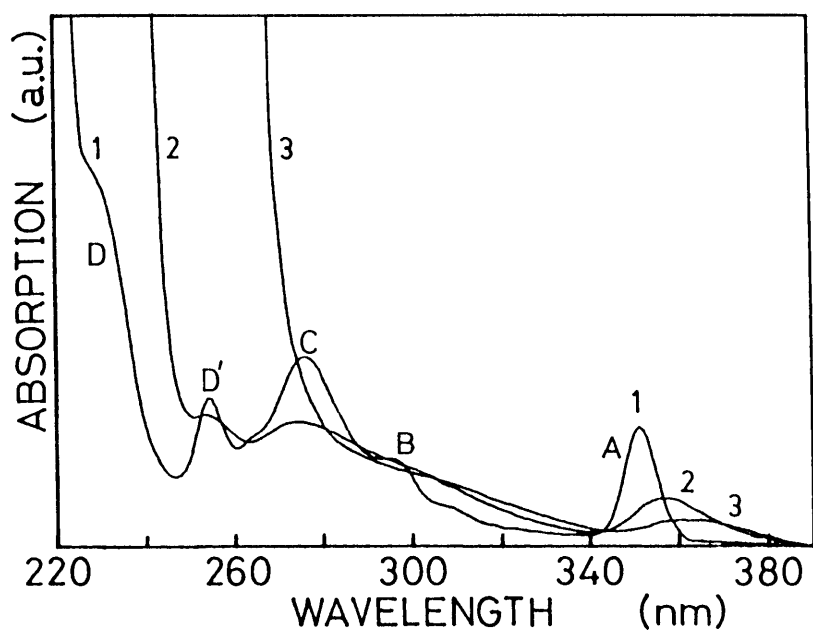


図 3.1 RbI:Pb<sup>2+</sup> 結晶の吸収スペクトルの温度変化。  
 (1)-180℃, (2)100℃, (3)400℃

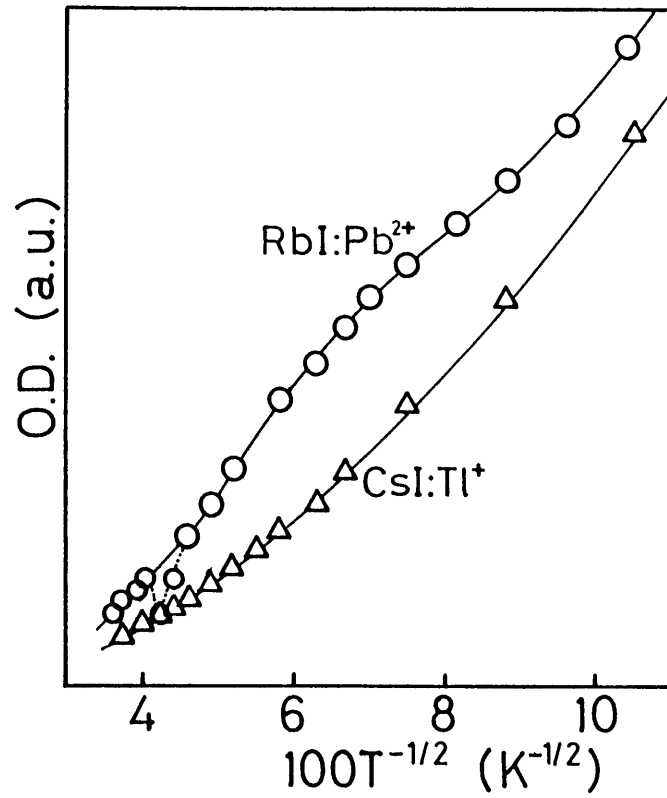


図 3.2 (a) RbI:Pb<sup>2+</sup>, CsI:Tl<sup>+</sup> 結晶の A バンドの光学密度の温度変化.



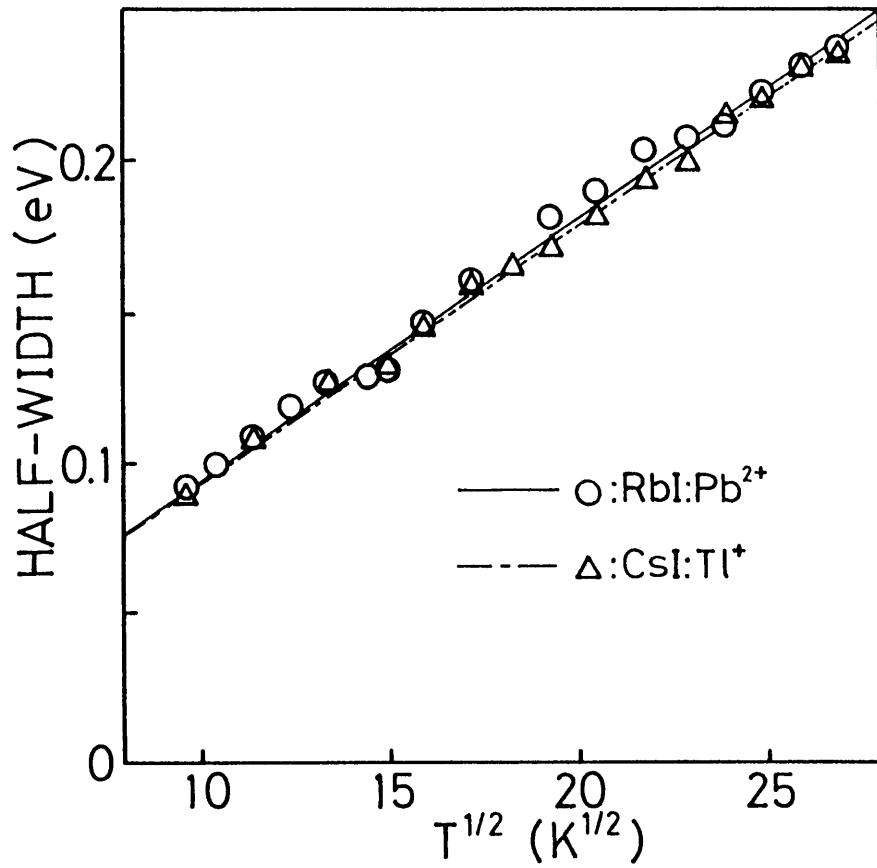


図 3.2 (b) RbI:Pb<sup>2+</sup>, CsI:Tl<sup>+</sup> 結晶の A バンドの半値幅の温度変化.

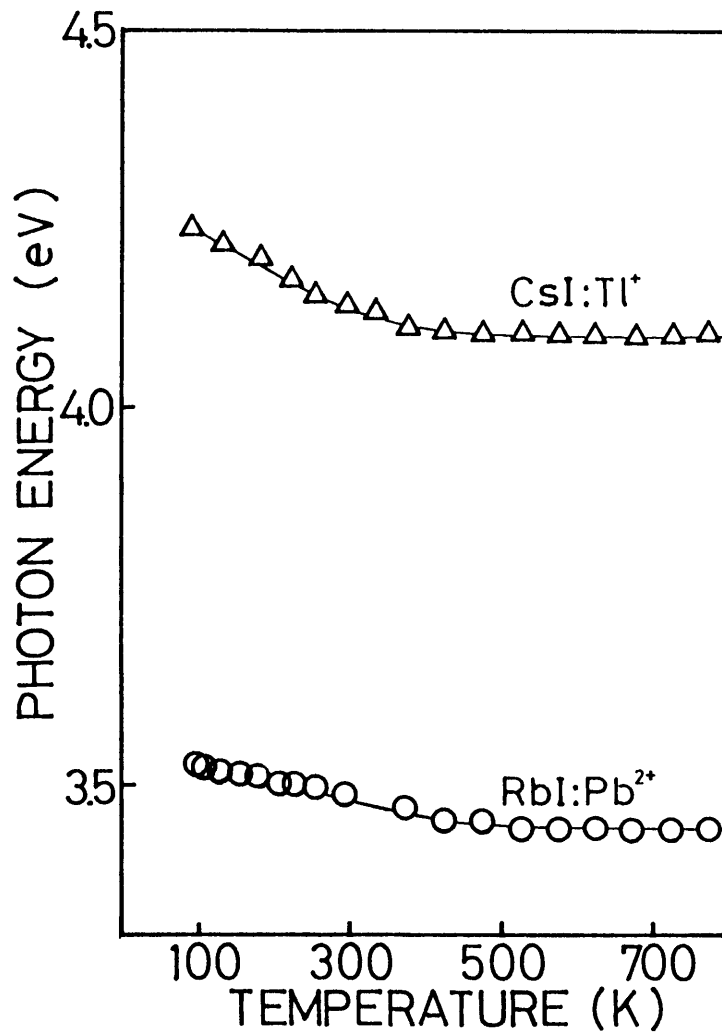


図 3.2 (c) RbI:Pb<sup>2+</sup>, CsI:Tl<sup>+</sup> 結晶の A バンドのピーク位置の温度変化.

域での各パラメーターの温度変化は、低温領域での温度変化と同様であり、各パラメーターの温度依存性に特別な変化は見られない。なお、300℃付近で、吸収ピークの高さが減少しているが、これは後述する集合体の形成（第3.3.4節参照）に対応している。さらに、添加した $Pb^{2+}$ イオンは、低温領域ではI-V双極子を作っており、高温領域（200～300℃以上）では、それが解離して単体の $Pb^{2+}$ イオンとして存在していることが知られているが、スペクトル変化にはそのような双極子の解離によると思われる影響が認められない。

$Tl^+$ イオンを添加したCsI結晶の吸収スペクトルの測定例を図3.3に示す。 $Tl^+$ イオンは $Pb^{2+}$ イオンと異なり双極子を形成していないが、吸収は、 $Pb^{2+}$ イオンと同様、 $6s^2$ 電子の電子遷移に関連していると考えられている。図3.2に、Aバンドの各パラメーターの温度変化を合わせて示したが、 $Pb^{2+}$ イオンを添加した結晶の場合と同様に、スペクトル構造は変化せず、低温領域での温度依存性がそのまま高温領域においても成立している。また温度が高くなるに従い吸収端が移動するため、短波長側のバンドから順に吸収端に隠れていく点も同様である。高温まで隠されずに残っているA、A'バンドでは、温度が高くなるに従い、Aバンドのピーク位置は長波長側に移動し、500℃まで単純な釣鐘形を保っている。また、A'バンドもピーク位置をほとんど移動させることなく釣鐘形を保っている。

これまで述べてきた試料では、低温領域での各吸収バンドの温度依存性は高温領域においても成立しており、スペクトル構造の変化も生じない。しかしながら、 $Pb^{2+}$ イオンを添加したCsBr結晶では、図3.4に示すように、2度にわたり大きくスペクトル構造が変化する。スペクトルIはI-V双極子と、スペクトルIIは不純物の集合体と関連があると考えられる。スペクトルIIIの温度領域では、一般的にI-V双極子は解離している温度領域であること、このスペクトル構造が高温まで続くことから、単体の状態になった $Pb^{2+}$ イオンと関連があると考えられる。

### 3.3 $Pb^{2+}$ イオンを高濃度に添加したKCl結晶のスペクトル<sup>10)</sup>

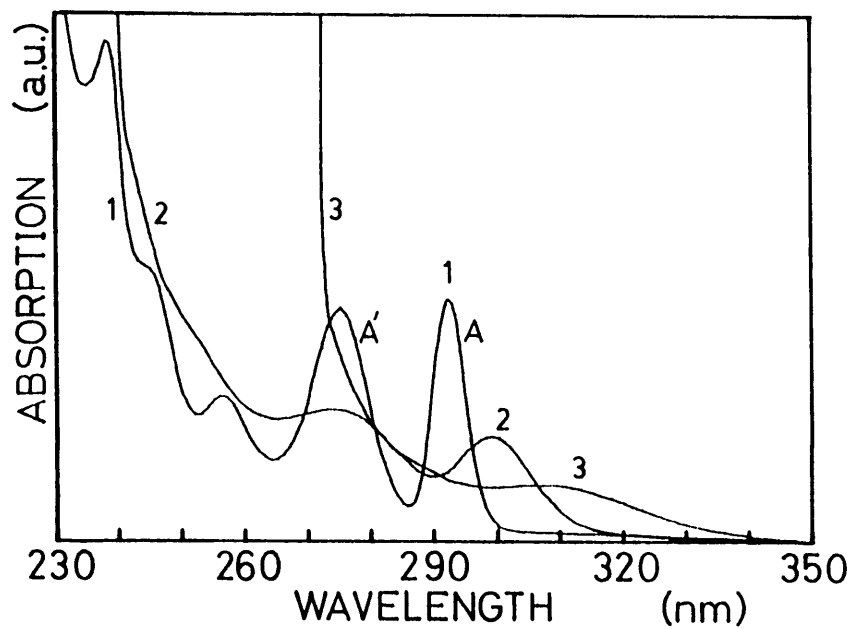


図 3.3 CsI:Tl<sup>+</sup>結晶の吸収スペクトルの温度変化.

(1)-180℃, (2)300℃, (3)500℃

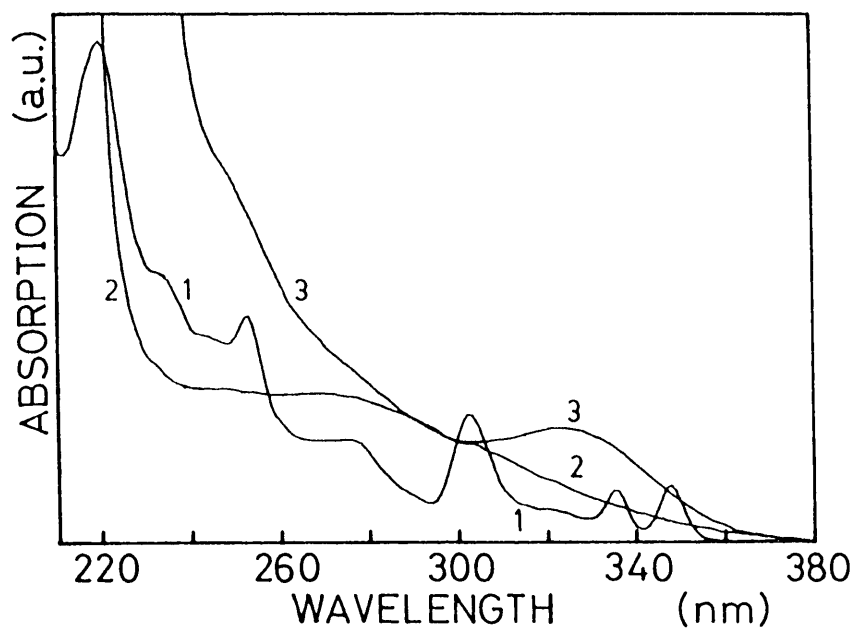


図 3.4 CsBr:Pb<sup>2+</sup> 結晶の吸収スペクトルの温度変化.  
 (1)-180°C, (2)220°C, (3)500°C

アルカリ・ハライド結晶に添加した二価不純物は、一価の不純物イオンと比べて、容易に集合体や析出物を形成することが知られており、集合体の構造に関する理論的研究<sup>11,12)</sup>やシミュレーション<sup>13)</sup>、あるいは集合反応過程を求める実験も行なわれている<sup>14-16)</sup>。さらに、不純物集合体による結晶内の応力<sup>17)</sup>、熱伝導率<sup>18)</sup>、密度<sup>19,20)</sup>、光学特性<sup>21-34)</sup>の変化などが研究されている。

この節では、不純物集合体の形成によるスペクトル構造の変化を調べるため、 $Pb^{2+}$ イオンの集合体が形成しやすくなるように不純物濃度を高くしたKCl結晶の吸収スペクトルを、液体窒素温度から600℃までの温度領域で測定し、NaCl型結晶において $Pb^{2+}$ イオンの集合がどのように生じ、スペクトルに影響するか検討した。

### 3.3.1 実験方法

結晶は0.05~0.1wt%の $PbCl_2$ 粉末を混入したKCl粉末を石英アンプル中に真空に封じ、ブリッジマン法で育成した。測定試料中の不純物濃度は、ポーラログラフィ法と原子吸光法で測定した。測定試料はあらかじめ600℃で30分間焼鈍した後、室温まで急冷し、すみやかにスペクトルの測定を行なった。高濃度試料からの発光や高温試料からの輻射光の影響が無視できなくなるため、通常用いられている分光光度計では、吸収スペクトル波形が歪む<sup>35)</sup>。本研究では、2台の分光器をダブル・モノクロメータのように配置した測定装置<sup>36)</sup>でスペクトルを測定した。試料は真空容器内に入れ、中間スリットの位置に置いた。この光学系を用い、2台の分光器の波長駆動の同期を取ることによって、試料からの発光や迷光などの影響を十分に取り除くことができた。また、高温試料からの輻射光は、光チョッパーとロックイン増幅器を用いて取り除いた（付録参照）。なお、蛍光・励起スペクトル波形の光学系の感度補正は行なっていない。

### 3.3.2 実験結果

#### (a) 吸収スペクトルの濃度依存性

液体窒素温度における吸収スペクトルの $Pb^{2+}$ イオン濃度依存性を、図3.5に

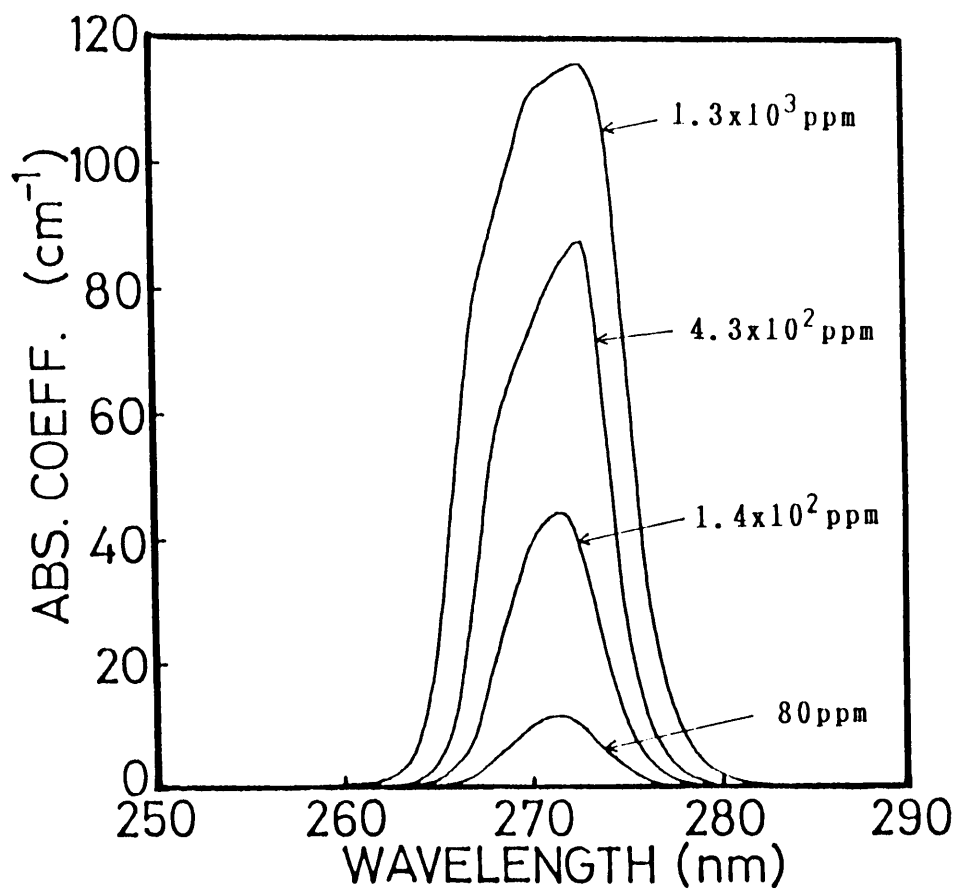


図 3.5 KCl 結晶の A バンド領域における吸収スペクトルの Pb<sup>2+</sup> イオンの濃度による変化.

示す。Pb<sup>2+</sup>イオン濃度が低い試料では、Pb<sup>2+</sup>イオンによるAバンドの形は、よく知られている釣鐘状を示す<sup>37,38)</sup>。Pb<sup>2+</sup>イオン濃度が増加するに従い、図3.5に示すように、Aバンドの形は徐々に釣鐘状から変形し、それとともに半値幅は広くなり、バンド構造が変化したことを示している。このバンド構造は600℃で焼鈍後、液体窒素中に落下させて急冷した試料にも見られる。Pb<sup>2+</sup>イオン濃度が高い試料のBバンドやCバンドは吸収端の影響で測定できなかったため、これらのバンドにも変形が現われているかどうかは不明である。

このようなバンドの形が変形する原因として、まず考えられることは、迷光や発光などの影響である。これらの影響を調べるために、バンドの変形の原因となるこれらの光強度を、シャープ・カット・フィルターを用いて測定した。測定の結果、Aバンド付近では、その光強度は信号光強度の10%にも及ばず、バンドの形を大きく変える程には強くないことが分かった。従って、今回見いだしたAバンドの変形は、高濃度領域で形成された欠陥によって新たなバンドが現れ、複合バンドになったためと考えられる。

#### (b) 発光スペクトルの濃度依存性

Aバンドの吸収ピークの波長で試料を励起し、液体窒素温度で測定した低濃度試料(80ppm)と高濃度試料(1.3x10<sup>3</sup> ppm)の蛍光スペクトルを図3.6に示す。蛍光のピーク波長は、どちらの試料においても338nmにあるが、高濃度試料のバンド幅が少し広がっている。また、高濃度試料では、420nm付近に酸化物による蛍光バンド<sup>39)</sup>が見られる。図3.7に励起スペクトルを示す。低濃度試料では、観測する蛍光の波長を変えても、励起バンドのピーク位置は変化せず、バンドの形も変化しない。他方、高濃度試料の励起スペクトルは、図3.7に示すように、観測波長に大きく依存する。すなわち、観測する蛍光波長が長くなるに従い、励起バンドのピーク位置は長波長側に移動している。このことは、高濃度試料のAバンド領域の吸収スペクトルが、いくつかの吸収バンドからなっていることを示している。このことから、吸収バンドの変形はAバンド領域に新バンドが出現し、そのために複合バンドになったためであることが確認で



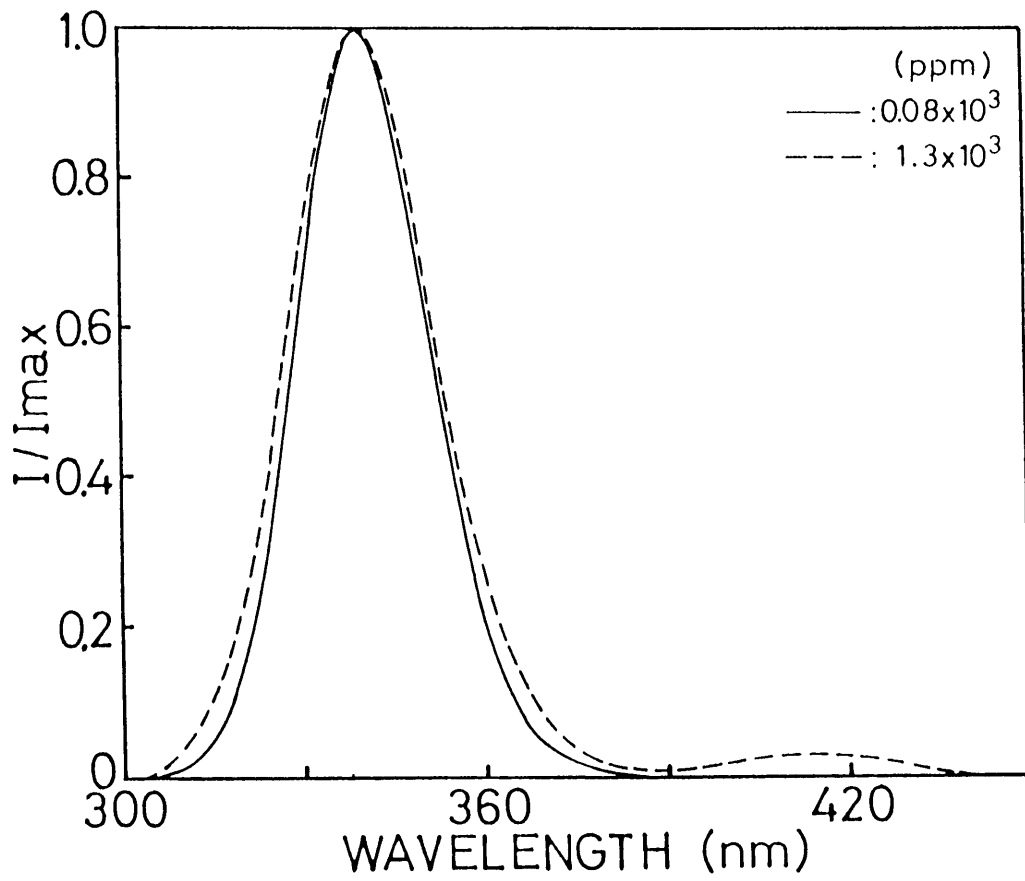


図 3.6 KCl結晶のAバンドで励起した蛍光スペクトルの  $\text{Pb}^{2+}$ イオン濃度による変化.

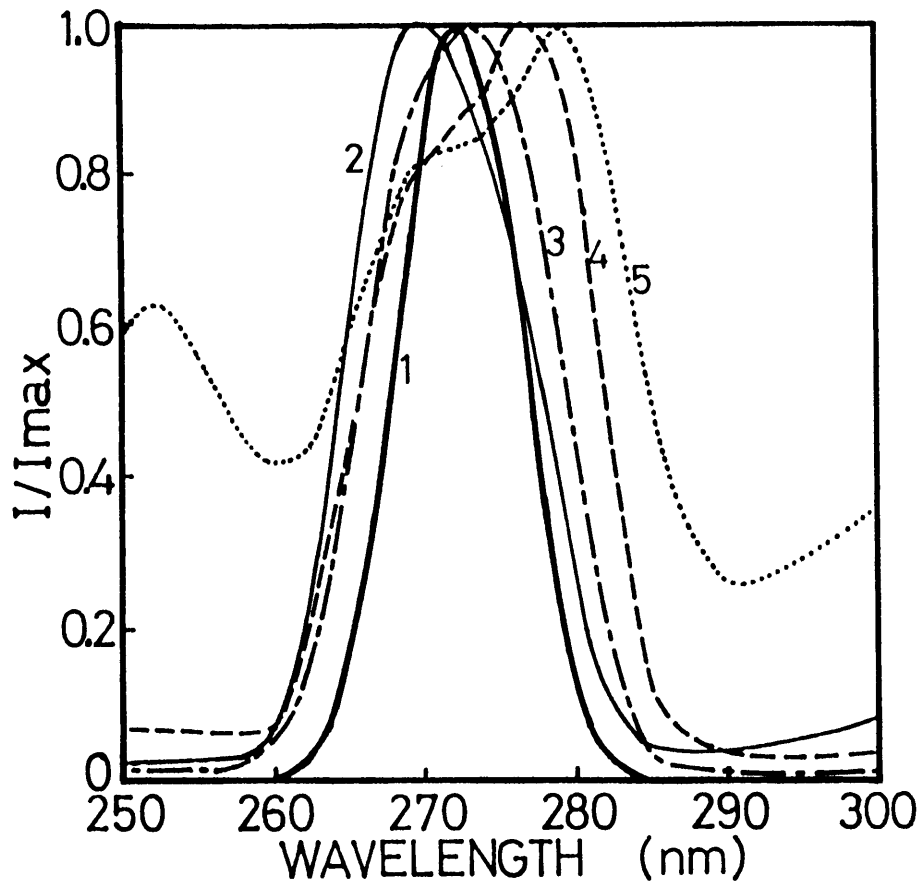


図 3.7 KCl:Pb<sup>2+</sup> 結晶の励起スペクトル。(1)低濃度(80ppm) 試料の340nmでの励起スペクトル, および(2-5)高濃度(1.3x10<sup>3</sup> ppm)試料の(2)320nm, (3)340nm, (4)360nm, (5)390nmでの励起 スペクトル.

きる。

### (c) 高濃度試料の吸収スペクトルの温度依存性

高濃度試料( $1.3 \times 10^3$  ppm)の吸収スペクトルを、液体窒素温度から600℃まで温度を変えて測定した結果を、図3.8に示す。新バンドが200℃の温度でも残っていることが明確に分かる。また、400℃付近でAバンドの短波長側で、吸収の増大が見られる。

### 3.3.3 高濃度試料における複合バンドの検討

高濃度試料のAバンド付近に出現した新バンドを分離するために、各吸収バンドの形をガウス形であると仮定し、最小自乗法で分離を試みた。得られた結果は、ばらつきが大きく、非常に不満足なものであった。また、液体窒素温度付近のデータに対しては分離計算は収斂したが、温度が高くなると計算は収斂せず発散した。これは、新バンドの大きさがAバンドに比べ非常に小さいうえに、Aバンドに接近していること、各バンドの形が温度が高くなるに従い、ガウス形からずれてくるためと考えられる。

### (a) 複合バンドを構成する各バンドの濃度依存性

分離の一例を図3.9に示すとともに、図3.10に得られた各吸収バンドの(a)ピークの高さ、(b)半値幅及び(c)ピーク位置を示す。分離計算は不満足な結果に終わったが、濃度依存性に対して、次のような傾向が見られる。(1) Aバンドの両側に、ほぼ同時に新たなバンドが現われている。(2) これらのバンドの高さは、濃度の増加に対して超直線的な変化を示している。(3) 新たなバンドの出現により、Aバンドは飽和傾向を示す。不純物イオンが結晶格子点にランダムに分布している場合、形成する二量体の濃度は不純物イオンの濃度の二乗に比例することが知られている<sup>40)</sup>。新バンドのピークの高さは、ほぼ濃度の二乗に比例して増加していることから、Aバンドの両側に現われた吸収バンドは $Pb^{2+}$ イオンの二量体によると推定される。

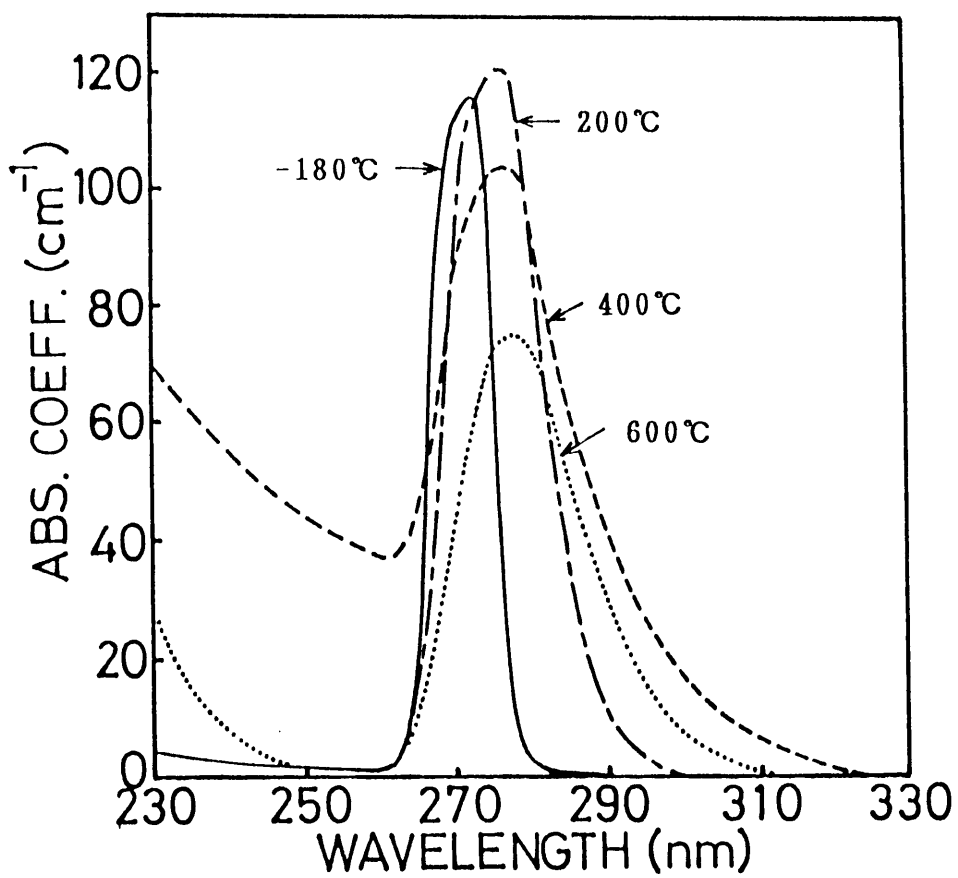


図3.8 高濃度KCl試料( $1.3 \times 10^3$  ppm)のAバンド付近の吸収スペクトルの温度変化.

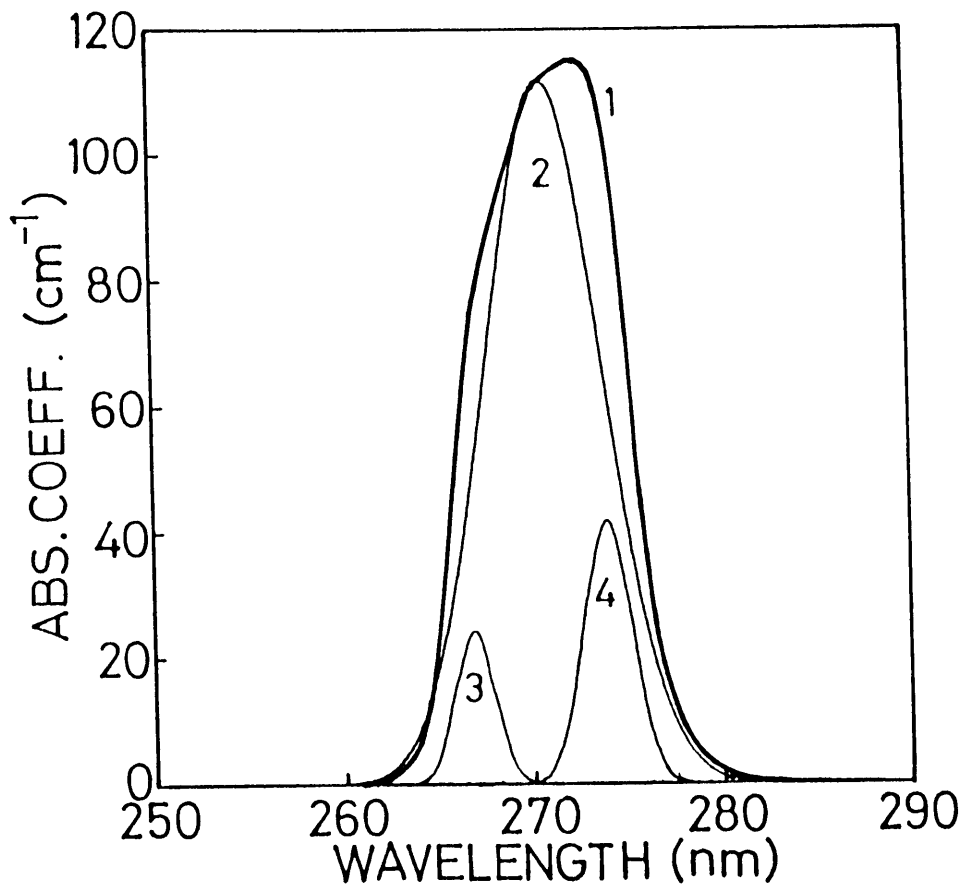


図 3.9 高濃度KCl:Pb<sup>2+</sup>試料の吸収スペクトルの波形  
分離の例. 分離前(1)と, 分離後(2)(3)(4)の各バンド.

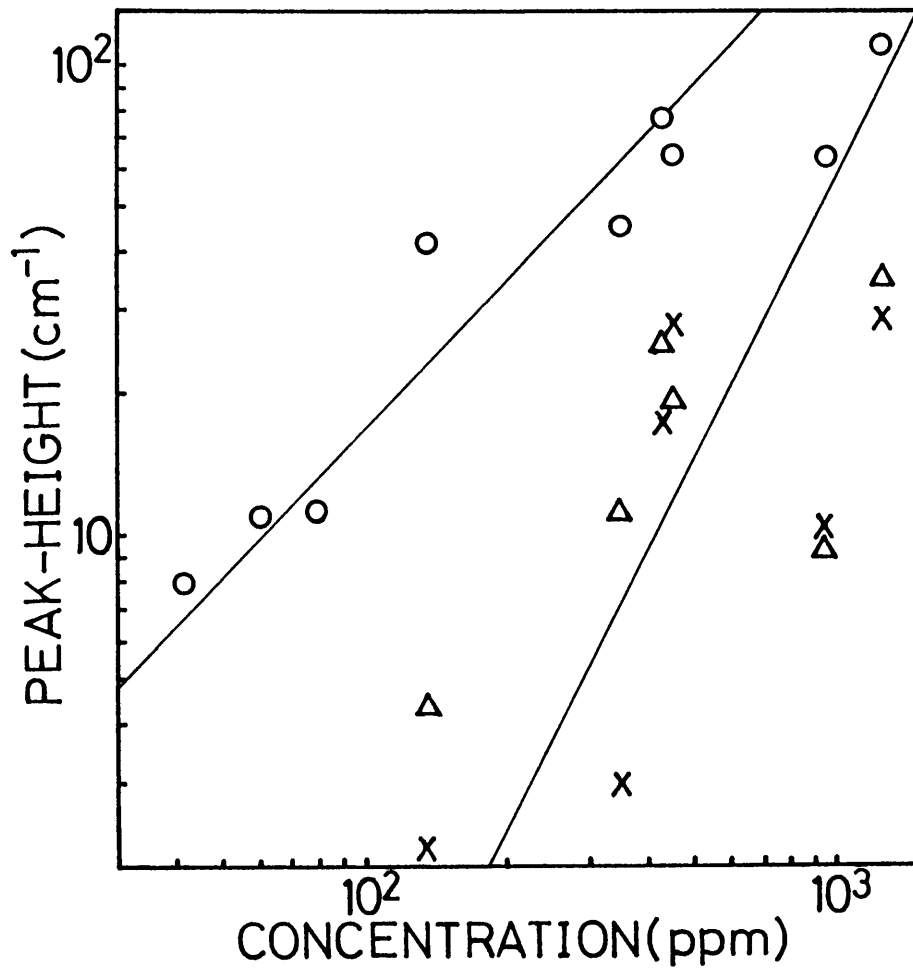


図 3.10(a) KCl:Pb<sup>2+</sup>の A バンド領域の波形分離で得た各バンドのピークの高さの濃度変化。(O) A バンド, (X) A バンドの高エネルギー側と (Δ) 低エネルギー側のバンド。

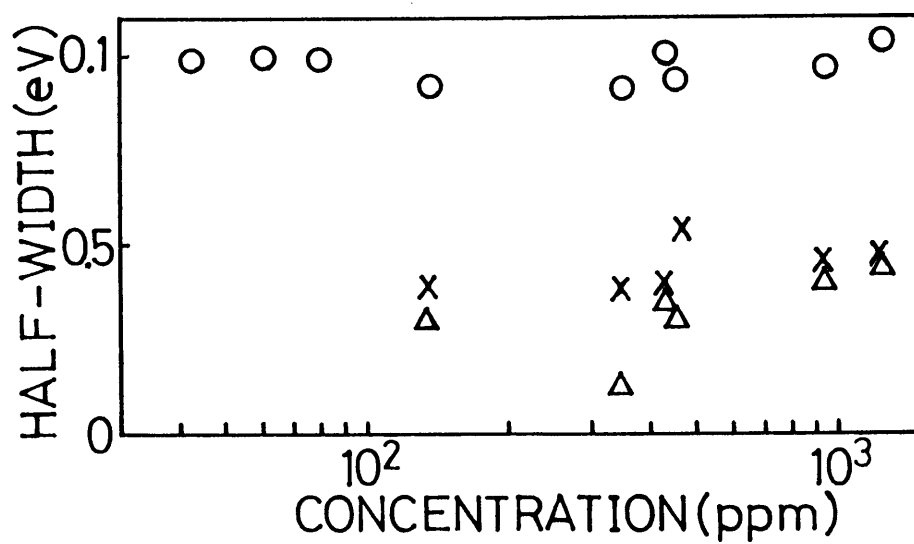


図 3.10(b) KCl:Pb<sup>2+</sup> の A バンド領域の波形分離で得た各バンドの半値幅の濃度変化。(○) A バンド, (×) A バンドの高エネルギー側と (△) 低エネルギー側のバンド。

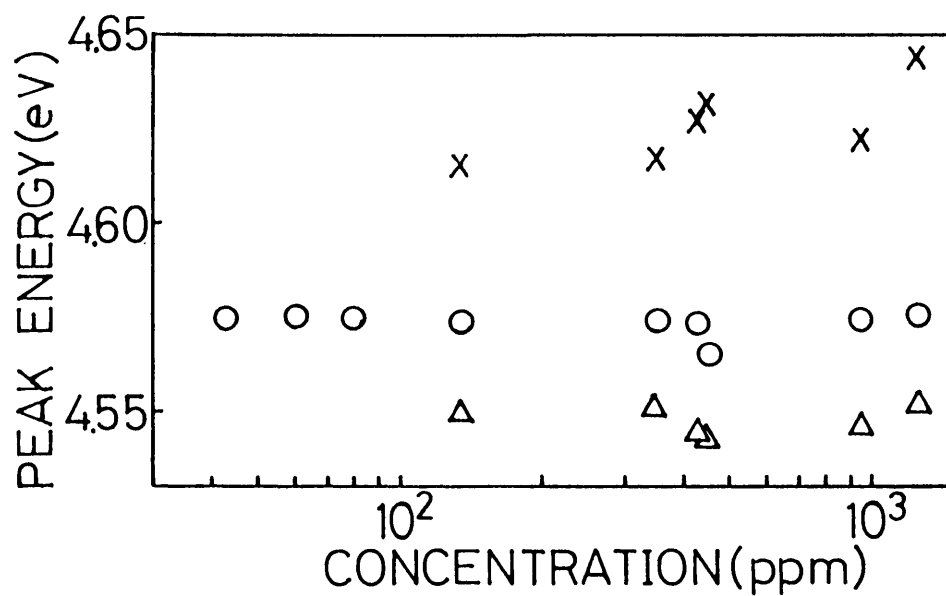


図 3.10(c) KCl:Pb<sup>2+</sup> の A バンド領域の波形分離で得た各バンドのピーク位置の濃度変化. (○) A バンド, (×) A バンドの高エネルギー側と (△) 低エネルギー側のバンド.



### (b) 複合バンドを構成する各バンドの温度依存性

前述したように、液体窒素温度付近以外のスペクトルに対する分離計算はできなかった。それ故、新たに図3.11(a)に示すパラメーターを定義して、新バンドの消長などの温度変化を調べ、集合体の形成や集合体の解離する温度について検討した。

まず、複合バンドのピーク高さを $P_H$ とする。低温での分離結果は、Aバンドの両側に新たな吸収バンドが現われることを示した。この新バンドの消長により、複合バンドの勾配部分が変わることに着目し、吸収強度が $P_H$ の半分になる短波長側と長波長側のエネルギー( $E_H$ ,  $E_L$ )を各バンドの消長を示す指標とした。比較のために、低濃度試料での $E_H$ ,  $E_L$ の変化を、添字0を付して示した。従って、 $E_{H0}$ や $E_{L0}$ からのずれの大きさは、各新バンドの消長を示す。また、Aバンドの短波長側の領域における吸収の増加の様子を調べるために、250nmと330nmにおける吸収係数の差 $\Delta$ を導入した。

高濃度試料( $1.3 \times 10^3$  ppm)の各パラメーターの温度変化を、図3.11(b)に示した。 $E_H$ と $E_L$ はともに、温度が高くなるに従い、低エネルギー側に移動しており、新バンドが長波長側に移動していることを示している。この移動にともない、 $E_H$ と $E_{H0}$ の差は徐々に0に近づいている。他方、 $E_L$ と $E_{L0}$ の差は425℃付近で急速になくなっている。この時の吸収バンドの形が、低濃度試料を同じ温度で測定したAバンドと同じ形になっており、集合体が解離したことが、従って、この集合体の解離温度は約425℃であることが分かった。

なお、今回見いだした集合体は、MugenskiとDammの報告<sup>34)</sup>にあるI-V双極子の二量体、三量体や四量体の集合体とよく似た光学的特徴を示すが、これらの集合体の解離温度が約80℃と低く、異なるタイプの集合体である。

#### 3.3.4 250nm付近の吸収の増加の検討

$\Delta$ は、温度が高くなるに従い200℃付近から増大しはじめ、約400℃で最大になる。このようなAバンドの短波長側の吸収が増加する例は、NaCl結晶中の $Pb^{2+}$ イオンなどでも観測され、析出物の形成によると報告されている<sup>21, 22, 41)</sup>。KCl

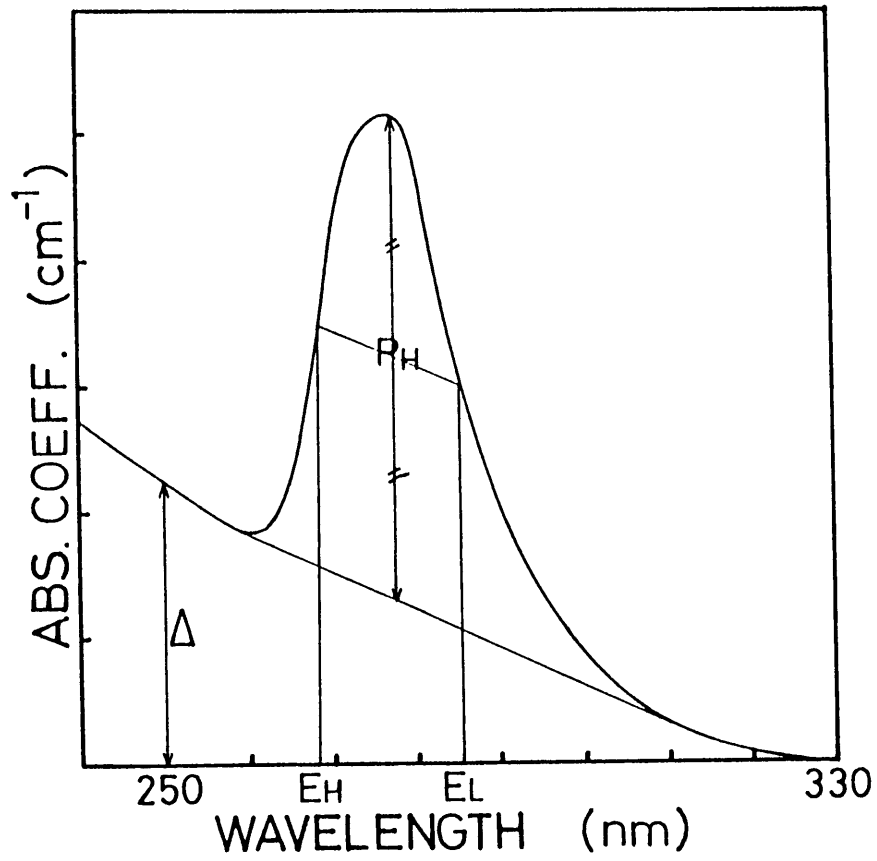


図 3.11(a) 温度変化による A バンド付近のスペクトル波形の変化を検討するために導入したパラメーターの定義。

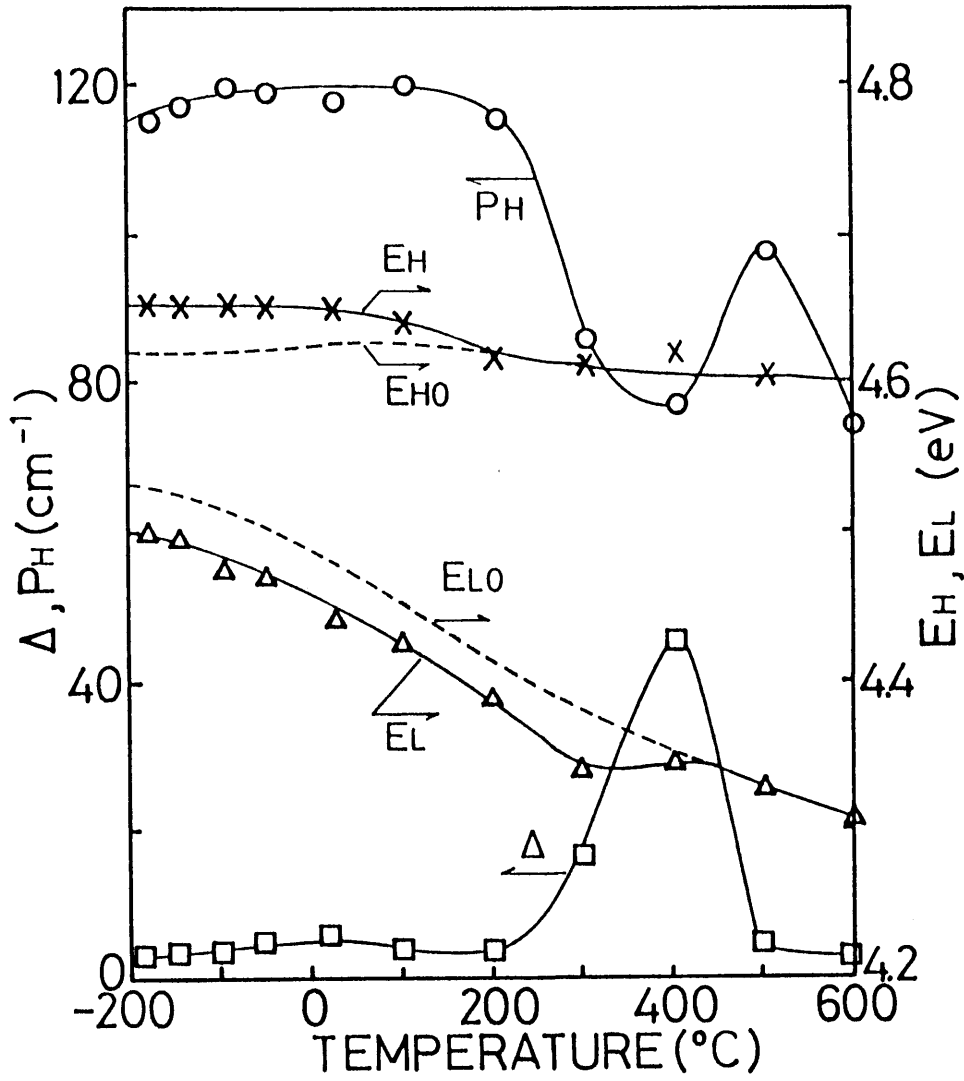


図 3.11(b) 定義した各パラメーターの温度変化.

結晶中の $\text{Pb}^{2+}$ イオンの析出物に関して、密度変化の測定から、 $150^\circ\text{C}$ から $200^\circ\text{C}$ までの温度領域で、Suzuki Phaseの析出物( $6\text{KCl}\cdot\text{PbCl}_2$ )が形成され、 $230^\circ\text{C}$ から $440^\circ\text{C}$ までの温度領域で $4\text{KCl}\cdot\text{PbCl}_2$ の析出物が形成されるとの報告<sup>12)</sup>がある。このような析出物による光散乱が、吸収スペクトルに及ぼす影響を検討するため、 $\text{Pb}^{2+}$ イオンが球状の $\text{PbCl}_2$ 粒子を形成していると仮定して、Mie散乱<sup>42)</sup>の計算を行なった。同様な計算は $\text{NaCl}$ 結晶における吸収の増加に対しても行なわれている<sup>41)</sup>が、 $\text{NaCl}$ 結晶では $180^\circ\text{C}$ 以下の温度領域で焼鈍したときに吸収の増加がみられるのに対し、 $\text{KCl}$ 結晶では $400^\circ\text{C}$ 付近で最大になるなど大きく異なっている。Mieの理論では、光の波長を $\lambda_0$ 、媒質の屈折率を $n_1$ 、球の半径を $a$ 、屈折率を $n_2$ とすると、球の消滅断面積 $Q$ は、

$$Q = \frac{\lambda_0^2}{2\pi n_1^2} \operatorname{Re} \sum_{\sigma=1}^{\infty} (A_\sigma + B_\sigma) \quad (3.1)$$

で与えられる。ここで

$$A_\sigma = (2\sigma + 1) \frac{m \dot{\psi}_\sigma(x) \psi_\sigma(mx) - \psi_\sigma(x) \dot{\psi}_\sigma(mx)}{m \zeta_\sigma'(x) \psi_\sigma(mx) - \zeta_\sigma'(x) \dot{\psi}_\sigma(mx)}$$

$$B_\sigma = (2\sigma + 1) \frac{m \psi_\sigma(x) \dot{\psi}_\sigma(mx) - \dot{\psi}_\sigma(x) \psi_\sigma(mx)}{m \zeta_\sigma'(x) \dot{\psi}_\sigma(mx) - \zeta_\sigma'(x) \psi_\sigma(mx)}$$

であり、

$$m = \frac{n_2}{n_1} \quad ; \quad x = \frac{2\pi a n_1}{\lambda_0}$$

$$\psi_\sigma(z) = \left(\frac{\pi z}{2}\right)^{1/2} J_{\sigma+1/2}(z)$$

$$\xi_0^1(x) = \left(\frac{\pi x}{2}\right)^{1/2} H_{0+1/2}^1(x)$$

である。なお、 $J_{0+1/2}(z)$  は、 $0+1/2$  の次数のベッセル関数であり、 $H_{0+1/2}^1$  は第一種ハンケル関数である。結晶の光学密度 O.D. は、 $Q$ を用いて、

$$\text{O.D.} = (\log e)NQL = (\log e)KL \quad (3.2)$$

で与えられる。ここで、 $N$ は単位体積当りの散乱体の数、 $L$ は結晶の厚さ、 $K$ は消光係数である。なお、 $a$ が $\lambda_0$ より非常に小さいときには、(3.1)式はレーリー散乱を表わす。

球状の $\text{PbCl}_2$ 粒子による消滅断面積の計算を、Canit<sup>43)</sup>の測定した $\text{PbCl}_2$ の誘電率のデータとPalik<sup>44)</sup>が収集した $\text{KCl}$ の誘電率のデータを用いて行なった。図3.12に、半径がそれぞれ1nm、30nmの場合の計算結果を示す。図から、粒径が大きくなるに従い、消光係数の変化曲線のピークの幅が広がっていることが分かる。

計算結果をもとに、Aバンドの短波長側における吸収の増加について検討する。 $\Delta$ の増加は $P_H$ の減少を伴っており、析出物の形成により、孤立している $\text{Pb}^{2+}$ イオン濃度が減少をしていることを示唆している。 $P_H$ の減少量に相当する30%程の $\text{Pb}^{2+}$ イオンが半径1~30nmの散乱体を形成し、残り70%程の $\text{Pb}^{2+}$ イオンが孤立した $\text{Pb}^{2+}$ イオンの状態にあると仮定すると、散乱による $\Delta$ の値は $20\text{cm}^{-1}$ 程度であり、孤立した $\text{Pb}^{2+}$ イオンによるAバンド吸収が同程度見込まれるので、大略的には測定結果と一致している。このことは、Aバンドの短波長側の吸収の増加は析出物による散乱が原因であることを示唆している。しかしながら、形成する温度領域の似ている前述の析出物 $4\text{KCl}\cdot\text{PbCl}_2$ の誘電率が $\text{PbCl}_2$ の誘電率と同じであると考え難く、 $\Delta$ の増加がどのような析出物によるか今後検討する必要がある。

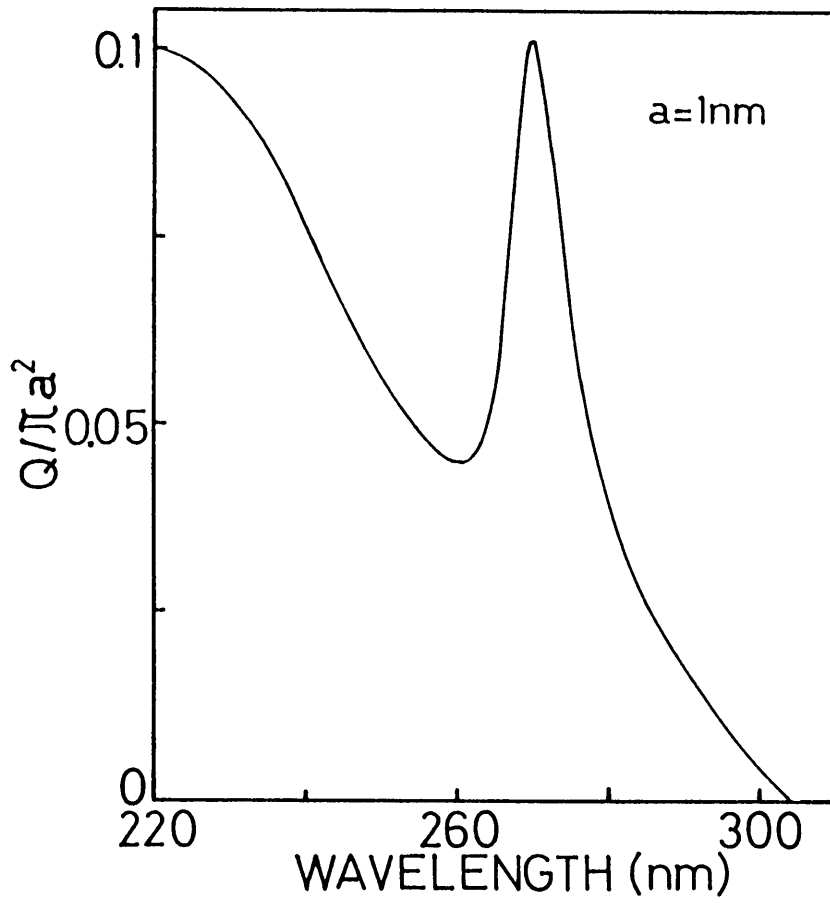


図 3.12(a) KCl 結晶中の  $\text{PbCl}_2$  球 ( $a=1\text{nm}$ ) による  
消滅断面積  $Q$  の計算結果。

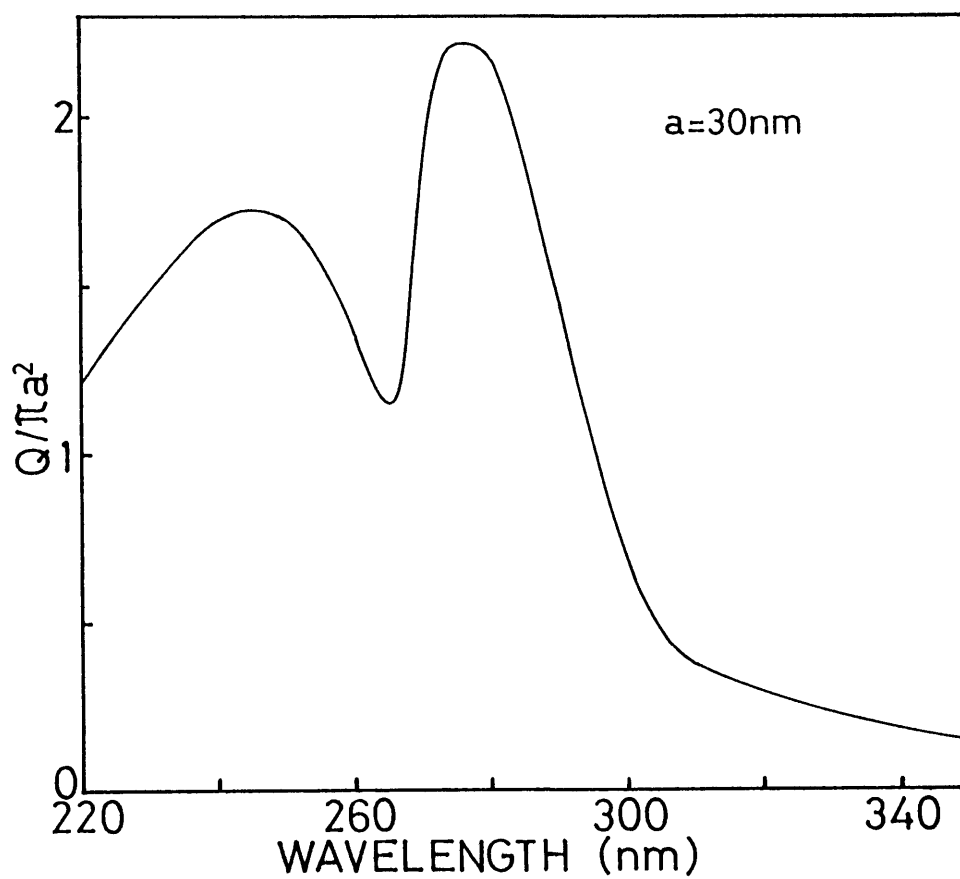


図 3.12(b) KCl 結晶中の  $\text{PbCl}_2$  球 ( $a=30\text{nm}$ ) による  
消滅断面積  $Q$  の計算結果.

### 3.3.5 集合体の形成によるスペクトル変化のまとめ

高濃度に $\text{Pb}^{2+}$ イオンを添加した $\text{KCl}$ 結晶を用いて、その中での不純物の集合体や析出物の形成や解離によるスペクトル変化を調べた。その結果、集合体などの形成により新たな吸収バンドが現われるが、実験の時間スケール内では凝集しない不純物イオンが多く残っているため、吸収スペクトルの構造を変えるほどの変化が生じないことが分かった。

### 3.4 結言

$\text{Pb}^{2+}$ イオンを添加した $\text{CsBr}$ 結晶でみられた大きなスペクトル構造の変化が、他のアルカリ・ハライド結晶 ( $\text{AX}$ :  $\text{A}=\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{X}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , ただし $\text{NaI}$ を除く) においても現われるかを調べた。その結果、室温以上の高温領域においても、そのスペクトル構造は変化することなく、全ての温度領域において、低温領域と同様、単調な温度変化を示めすことが分かった。また、吸収スペクトル I と同様、数本の吸収バンドからなるスペクトル構造を示す $\text{Tl}^+$ イオンを添加した $\text{CsI}$ 結晶についても、構造の変化はみられなかった。

また、高濃度の不純物 $\text{Pb}^{2+}$ イオンを $\text{KCl}$ 結晶に添加し、不純物集合体の形成によるスペクトル構造の変化を調べた。その結果、集合体や析出物が形成して、新たな吸収バンドが生じるけれども、大きなスペクトル構造の変化までには至らないことが分かった。これは、 $\text{CsBr}$ 結晶中と異なり、アルカリ・ハライド結晶中 ( $\text{AX}:\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{CsI}:\text{Tl}^+$ ) では、実験の時間スケール内では、不純物 $\text{Pb}^{2+}$ イオンの凝集が生じても、まだ多くの不純物イオンは凝集せずに残っているため、吸収スペクトルの構造をまったく別のスペクトル構造に変えるほどではないことが分かった。

以上のことから、まったく異なるスペクトル構造に変化する $\text{CsBr}$ 結晶では、孤立した $\text{Pb}^{2+}$ イオンが実験の時間スケール内でほとんどなくなってしまう程、凝集が進行することを示している。



### 参考文献 (第3章)

1. H. Asada and T. Nakatao: J. Phys. Soc. Jpn. 59(1990)391.
2. W. B. Fowler: Physics of Color Centers, ed. W. B. Fowler (Academic Press, London, 1968)p.133.
3. A. Fukuda: Science of Light 13(1964)64.
4. F. Seitz: J. Chem. Phys. 6(1938)150.
5. C. C. Klick, D. A. Patterson and R. S. Knox: Phys. Rev. 133(1964)A1717.
6. W. B. Fowler: Physics of Color Centers, ed. W. B. Fowler (Academic Press, New York-London, 1968)p.59.
7. S. Masunaga, I. Morita and M. Ishiguro: J. Phys. Soc. Jpn. 21(1966)638.
8. K. Asami, T. Naka and M. Ishiguro: Phys. Status Solidi (b)104(1981)145.
9. S. Hashimoto and Y. Ohiwa: J. Phys. Soc. Jpn. 48(1980)1655.
10. H. Asada: J. Phys. Soc. Jpn. 58(1989)3867.
11. J. H. Crawford, Jr.: J. Phys. Chem. Solids 31(1970)399.
12. J. Pozniak, G. Berg and T. Galbatar: Phys. Status Solidi (b)143(1987)37.
13. N. M. Bannon, J. Corish and P. W. Jacobs: Phil. Mag. 51(1985)797.
14. M. Dubiel, G. Berg and F. Frohlich: Phys. Status Solidi (a)55(1979)153.
15. A. K. Arora: Phys. Status Solidi (a)85(1984)491.
16. E. F. Khairatdinov and G. Berg: Phys. Status Solidi (b)100(1980)K169.
17. J. Garcia-Sole, C. Zaldo, F. Agullo-Lopez and M. M. Aguilar: Phil. Mag. 41(1980)177.
18. M. Locatelli, R. Suchail and E. Zecchi: J. Phys. (Fran.) 42(1981)C6-893.
19. G. A. Andreev and B. I. Smirnov: Phys. Status Solidi 36(1969)K37.

20. G. A. Andreev and V. A. Klimov: Phys. Status Solidi (a)52(1979)K115.
21. J. L. Pascual, J. M. Cabrera and F. Agullo-Lopez: Solid State Commu. 19(1976)917.
22. A. K. Arora, R. Kesavamoorthy and A. K. Sood: Solid State Commu. 49 (1984)871.
23. E. Burstein, J. J. Oberly, B. W. Henvis and J. W. Davisson: Phys. Rev. 81 (1951)459.
24. J. Garcia-Sole, C. Zaldo, F. Agullo-Lopez and M. M. Aguilar: Phys. Rev. 25(1982)3050.
25. S. C. Jain, R. Singh and S. K. Agarwal: Phys. Status Solidi (b)59 (1973)K71.
26. C. Zaldo and F. Agullo-Lopez: J. Phys. Chem. Solids 44(1983)1099.
27. T. Tsuboi and P. W. M. Jacobs: Phys. Status Solidi (b)62(1974)K59.
28. A. Watterich and R. Voszka: Phys. Status. Solidi (b)93(1979)K161.
29. M. L. Mukherjee and R. Capelletti: Phys. Status Solidi (b)142 (1987)361.
30. L. Marculescu, I. Baltog and C. Ghita: Phys. Status Solidi (b)100 (1980)K13.
31. L. Marculescu: Phys. Status Solidi (b)77(1976)353.
32. L. Marculescu and C. Ghita: Phys. Status Solidi (b)75(1976)375
33. L. Marculescu, M. Popescu, I. Baltog and C. Ghita: Phys. Status Solidi (b)77(1976)701
34. E. Mugenski and J. Z. Damm: Phys. Status Solidi (b)101(1980)783.
35. T. Nakatao and H. Asada: Jpn. J. Appl. Phys. 17(1978)1355.
36. H. Asada and T. Nakatao: Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988)2011.
37. A. Fukuda: Science of Light 13(1964)64.
38. Y. Kaifu: J. Phys. Soc. Jpn. 16(1961)1605.
39. E. Mugenski and J. Z. Damm: Phys. Status Solidi (b)80(1977)K59.

40. K.Cho and Y.Toyozaawa: J. Phys. Soc. Jpn. 26(1969)suppl.71.
41. M.Fayet-Bonnel: Phys. Status Solidi (b)60(1973)713.
42. M.Born and E.Wolf: 光学の原理, 草川 徹, 福田英嗣 共訳, (東海大学出版会, 東京, 1975) p.932.
43. J.C.Canit: Phys. Status Solidi 38(1970)K153.
44. E.D.Palik: Handbook of Optical Constants of Solids, ed. E.D.Palik (Academic Press, London, 1985)p.703.

## 第4章 $Pb^{2+}$ イオンを添加した CsBr結晶中のI-V双極子

### 4.1 緒論

CsBr結晶に添加した $Pb^{2+}$ イオンは、他のアルカリ・ハライド結晶の場合と同様に、不純物イオン (Impurity ion) -陽イオン空孔 (Cation vacancy) からなるI-V双極子を形成していると考えられる。また、第2章で述べたように、低温領域で見られる吸収スペクトルIが、焼鈍後急冷した試料に現われることと、このような熱処理がNaCl型結晶中の不純物集合体や析出物を解離させ、I-V双極子を増加させるために一般的に用いられていることを考えると、吸収スペクトルIはI-V双極子と密接な関係があると考えられる。

この章では、 $Pb^{2+}$ イオンを添加したCsBr結晶中にI-V双極子が形成していることを検出するため、誘電損失とIonic Thermocurrent (ITC) の測定を行ない、吸収スペクトルIとの関連性について検討した。

### 4.2 I-V双極子と検出法

アルカリ・ハライド結晶中でのI-V双極子の形成については、次のように説明される。二価の不純物イオンは、母結晶の陽イオンより過剰に正の一価の電荷を持っているため、結晶全体の電荷を中性に保つために不純物イオン一個当たり一個の陽イオン空孔を作り、全体として中性を保っている。不純物イオンと陽イオン空孔との間に働くクーロン引力のために、陽イオン空孔はエネルギー的に安定な位置である不純物イオンの最近接位置あるいは第二最近接位置にある。NaCl型構造のアルカリ・ハライド結晶では、I-V双極子は最近接位置では $\langle 110 \rangle$ 方向に、第二最近接位置では $\langle 100 \rangle$ 方向に作られる。一方、CsCl型構造のアルカリ・ハライド結晶では、図4.1に示すように、最近接位置では $\langle 100 \rangle$ 方向に、第二最近接位置では $\langle 110 \rangle$ 方向に作られる。

このようなI-V双極子が形成している結晶に外部電場を加えると、双極子

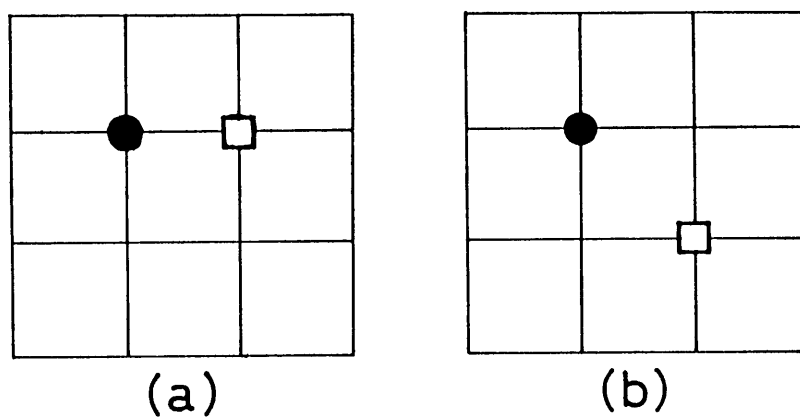


図4.1 CsCl型構造のアルカリ・ハライド結晶中の二価不純物と陽イオン空孔からなるI-V双極子の説明図。陽イオン空孔が最近接位置にある場合(a)と第二最近接位置にある場合(b)。●は不純物イオン，□は空孔を示し，実線で母結晶中の陽イオンが作る副格子を示す。

は電場の中で再配向し、デバイ・ピークとして特徴づけられる緩和が生じる<sup>2,3)</sup>。この緩和の影響は、誘電率の測定では誘電率の虚数部に現われ、ITCの測定では、電流ピークとして現われる<sup>4-6)</sup>。この緩和過程を測定することで、I-V双極子の密度や、回転に要する活性化エネルギーなどを求めることができる。以下に、本研究で行なった誘電損失およびITCの概要について述べる。

#### 4.2.1 誘電損失測定<sup>7,8)</sup>

試料に電場を印加すると試料中のI-V双極子が再配向するため、分極Pが誘起される。この分極は電場(AC)の変化に対してあまり速くついて行けず、再配向には有限の緩和時間があるため、エネルギーの損失が生じる。

ここでは簡単のために、印加電圧Vが正弦波

$$V = V_0 \exp(i\omega t) \quad (4.1)$$

の場合を考える。分極Pも同じ周波数 $\omega$ の正弦波であるが、電場Vと同位相の成分と $\pi/2$ だけ位相のずれた成分からなる。後者の成分がエネルギー損失(誘電損失)となる。ここで、分極が指数関数的に減衰する誘電緩和を仮定する：

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4.2)$$

$\tau$ は緩和時間である。このとき、複素誘電率 $\epsilon$ はデバイの式

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{4\pi\alpha N}{1+i\omega\tau} \quad (4.3)$$

で与えられる。ここで $\alpha$ はそれぞれの双極子に関する静的分極率であり、Nは双極子の濃度である。 $\alpha$ は温度Tと双極子モーメントpの関数であり、アル

カリ・ハライド結晶のような等方性物質中の分子性双極子の場合には、高温領域では

$$\alpha = \frac{p^2}{3kT} \quad (4.4)$$

と近似される。(4.3)式から、誘電率の実数部  $\epsilon_1$  (電場  $V$  と同位相成分) と虚数部  $\epsilon_2$  ( $\pi/2$ だけ位相がずれた成分) は、それぞれ次の式で与えられる。

$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty + \frac{4\pi\alpha N}{1+\omega^2\tau^2} \quad (4.5)$$

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi\alpha\omega\tau N}{1+\omega^2\tau^2} \quad (4.6)$$

ここで、 $\epsilon_\infty$ は光学的誘電率である。 $\epsilon_1$ と $\epsilon_2$ の $\omega$ 依存性のようすを、図4.2に示す。誘電損失により失われるエネルギー  $L$  は、

$$L = \frac{V^2}{4\pi} \omega \epsilon_2 = \frac{\epsilon_1 V^2}{4\pi} \omega \tan \delta \quad (4.7)$$

である。ここで

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \quad (4.8)$$

であり、 $\delta$ は損失角と呼ばれている。

誘電緩和の測定では、ふつう一定温度のもとで、周波数 $\omega$ の関数として $\epsilon_2$ あるいは $\tan \delta$ を測定する。 $\epsilon_2(\omega)$ 曲線のピークの高さから双極子の濃度が、そ

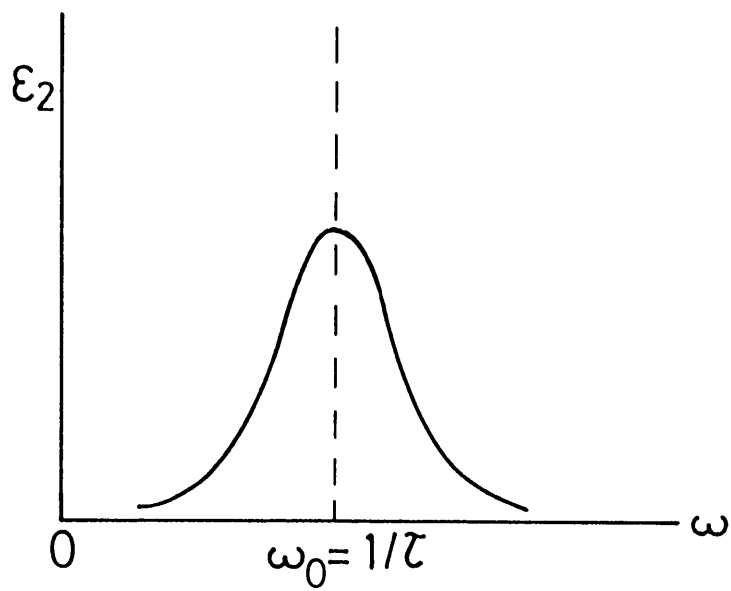
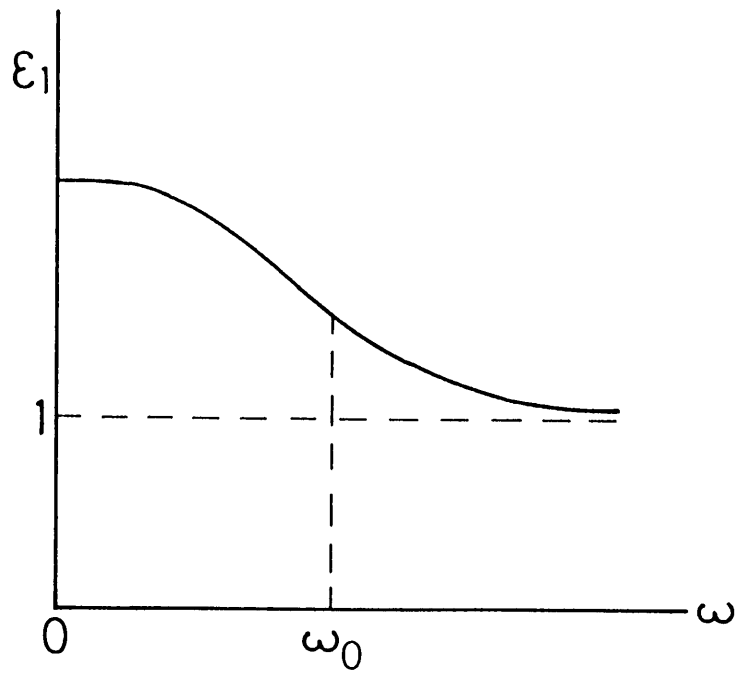


図 4.2 双極子による誘電率の周波数変化の説明図.



のときの周波数  $\omega_m = 1/\tau$  から緩和時間  $\tau$  が得られる。このような測定を温度を変えて行い、 $\tau(T)$  を得る。 $\tau(T)$  は、しばしば

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (4.9)$$

の関係を示す。ここで、 $\tau_0$  は頻度因子であり、 $E$  は双極子の再配向に要する活性化エネルギーである。

これまで述べてきた I-V 双極子による損失のほかに、電場を印加することによる電流密度には、直流成分や自由な二価金属を含めた変位電流による影響や電極の影響<sup>9,10)</sup>がある。変位電流  $J_r$  は

$$J_r = \left(\sigma - \frac{i\omega\epsilon}{4\pi}\right) E_0 \exp(i\omega t) \quad (4.10)$$

と表わされ、これによる損失は

$$\tan\delta_r = \frac{4\pi\sigma}{\epsilon\omega} \quad (4.11)$$

となる。電極の影響は誘電率の変化として表わされ<sup>9,10)</sup>,

$$\epsilon_{app} = \epsilon + \frac{\{Z_0 \sin(n\pi/2)\} \omega^{-(n+1)} G^2}{C_0} \quad (4.12)$$

となる。ここで、 $\epsilon$  は試料の実際の誘電率、 $\omega$  は角振動数、 $G$  はコンダクタンス、 $C_0$  はコンデンサーの幾何学上の容量で、 $Z_0$  は電極のインピーダンス  $Z_{01}$  を用いて、 $Z_{01} = Z_0 (i\omega)^{-n}$  で与えられる。

さらに、現実には双極子の緩和時間は分布を持っているためデバイ・ピークより幅の広いピークを示す。以上のことを考慮し、さらに本研究では I-V 双

極子による緩和の検出が目的であることから、次式による解析を行なった。

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) = \varepsilon + \frac{\{Z_0 \sin(n\pi/2)\} \omega^{-(n+1)} G^2}{C_0} \\ + \varepsilon(\infty) + (\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)) \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^{1-\beta}} \end{aligned} \quad (4.13)$$

$\beta \neq 0$  であることは、緩和時間が分布をもつことを意味する。

このような、デバイ型の緩和を示す場合に、誘電率の実数部と虚数部との関係を示す Cole-Cole プロットと呼ばれる表わし方がよく用いられ、いくつかの緩和からなっている時の解析に適している。本研究では、Cole-Cole 解析を行ない、I-V 双極子による誘電損失を分離した。

#### 4.2.2 Ionic Thermocurrent (ITC) 測定<sup>11,12)</sup>

ITC 測定は、Bucci と Fieschi によって導入された誘電緩和の研究のための新しい方法である。あらかじめ分極させた試料を加熱していく時、ある温度で熱的に生じる消極 (depolarization) にともなう電流 (以下、ITC と呼ぶ) を測定する方法で、次の4段階 (図4.3 参照) の過程を経る。

- (1) 試料に電場が印加されておらず、双極子はランダムな方向を向いている。
- (2) 一定温度  $T_p$  において、緩和時間  $\tau(T_p)$  より十分長い時間、試料に電場  $E_p$  を印加する。この時、結晶の双極子は電場の方向に揃えられ、マクロ的に分極される。
- (3) 電場を加えたまま試料を、緩和時間  $\tau(T)$  が数時間以上になる低温まで冷却し、双極子の方向を凍結する。その後、電圧を取り除き、電極間に電流計を接続する。電子分極と双極子によらないイオン分極は緩和する。

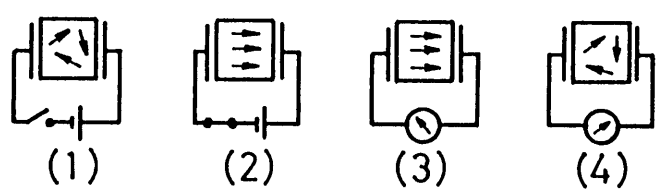
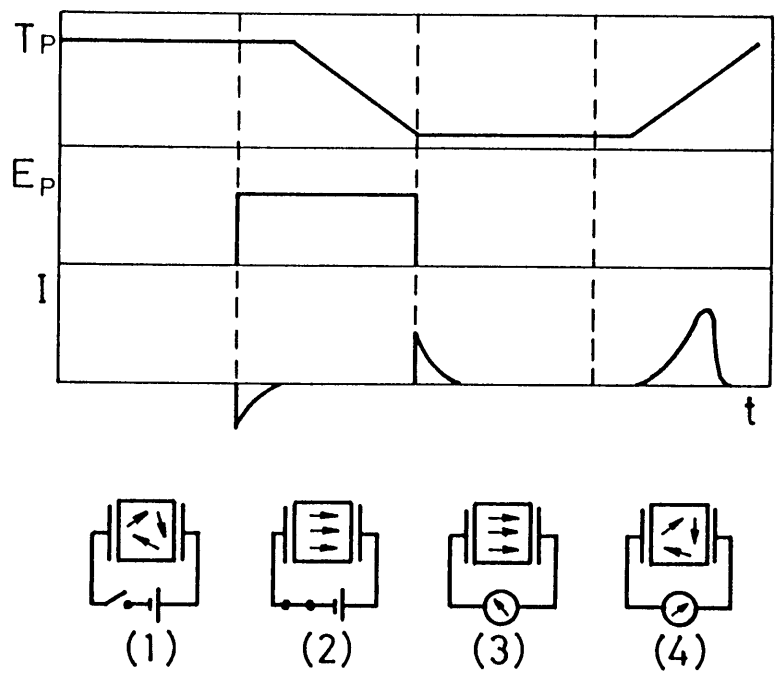


図 4.3 ITCの測定原理の説明図.

(4) 試料を一定の昇温速度で加熱する。再配向は双極子の緩和時間が実験の時間スケール程度になる温度付近で起き、双極子の再配向にともなう ITC が流れる。

この方法の有利な点は、消極電流の検出を電場がゼロの状態で行なえる点である。そのためノイズが少なく、高い検出感度を得られる。

ITC の解析は通常、分極が (4.2) 式で示す指数関数的な減衰をすると仮定し、緩和時間  $\tau$  は

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (4.14)$$

で与えられる。ITC の電流密度  $I$  は

$$I(t) = -\frac{dP(t)}{dt} \quad (4.15)$$

で、時間  $t$  の関数として示される。時刻  $t$  で観測される電流  $I(t)$  は

$$I(t) = \frac{P_0}{\tau} \exp\left(-\int_0^t \frac{dt'}{\tau}\right) \quad (4.16)$$

となる。直線的に昇温速度  $\gamma = dT/dt$  で加熱したとき、この式は

$$I(t) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[\int_{T_0}^T (\gamma \tau_0)^{-1} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (4.17)$$

で与えられる。この式は電流ピークが非対称であることを示している。この  $I$

TCピークからいくつかの興味深い特性が得られる。電流がピークになる温度  $T_m$  は、試料を分極した温度  $T_p$  や電圧  $E_p$  に無関係に

$$T_m = \left( \frac{\gamma E \tau(T_m)}{k} \right)^{1/2} \quad (4.18)$$

となる。ITCピークの低温側のすそでは、指数的に電流値が増加し、

$$\log I = \text{constant} - \frac{E}{kT} \quad (4.19)$$

の変化を示す。(4.18)式と(4.19)式から、活性化エネルギー  $E$  と頻度因子  $\tau_0$  が求まる。

以上の解析方法のほか、Chen<sup>13)</sup>により改良されたITCピークの高温側の半値幅を使って、活性化エネルギーや緩和時間を求める方法がある。電流のピークの温度を  $T_m$ 、電流の強度が最大値の半分になる高温側の温度を  $T_2$  としたとき、活性化エネルギー  $E$  は

$$E = 0.976 \frac{kT_m^2}{T_2 - T_m} \quad (4.20)$$

で与えられ、また  $\tau_0$  は次の式で与えられる。

$$\frac{1}{\tau_0} = \left( \frac{0.976 \gamma}{T_2 - T_m} \right) \cdot \exp\left( \frac{0.976 T_m}{T_2 - T_m} \right) \quad (4.21)$$

この他、種々の方法で解析が行なわれているが<sup>14)</sup>、本研究では、いま述べた2つの方法を用いてITCを解析した。

### 4.3 実験方法

$\text{Pb}^{2+}$  イオンを添加した CsBr 結晶の育成は、第 2 章で述べた方法と同様に、粉末試料を石英アンプル中に真空封入し、ブリッジマン法で行なった。アルカリ・ハライド結晶に添加した二価不純物は、結晶中で集合体や析出物を作り易いこと、吸収スペクトル I は、焼鈍後急冷した試料中に現われることを考慮し、次の測定試料を用いて実験した。

As-grown 試料：育成した結晶塊から切り出したままの試料。この試料は黄色い色をしている。

Quenched 試料：試料中に存在する析出物や集合体を解離させて I-V 双極子を増加させるために、As-grown 試料を 450℃ で 30 分間焼鈍した後、銅ブロックの上へ置いて急冷した。この操作より試料片は透明になる。この熱処理後速やかに測定を行なった。

比較のために、純粋な CsBr 結晶も同様な方法で測定した。吸収スペクトルは分光測定装置を用い、室温で測定した。

誘電損失の測定は、次の手順で行なった。

- (1) まず吸収スペクトルを測定し、各試料片のスペクトル (図 4.4) を確認する。
- (2) 試料面に金を蒸着して、誘電率測定用の電極とした。
- (3) 各試料片の誘電損失を、低温側から段階的に温度を上げながら、マルチ・フリーケンシ・メーター (YHP 4284A) を用いて測定した。

I T C の測定は、誘電率の測定の場合と同様に、次の手順で行なった。

- (1) 各試料片の吸収スペクトルを確認する。
- (2) 両面にグラファイト・ペースト (Acheson Electrodag 181) をぬって電

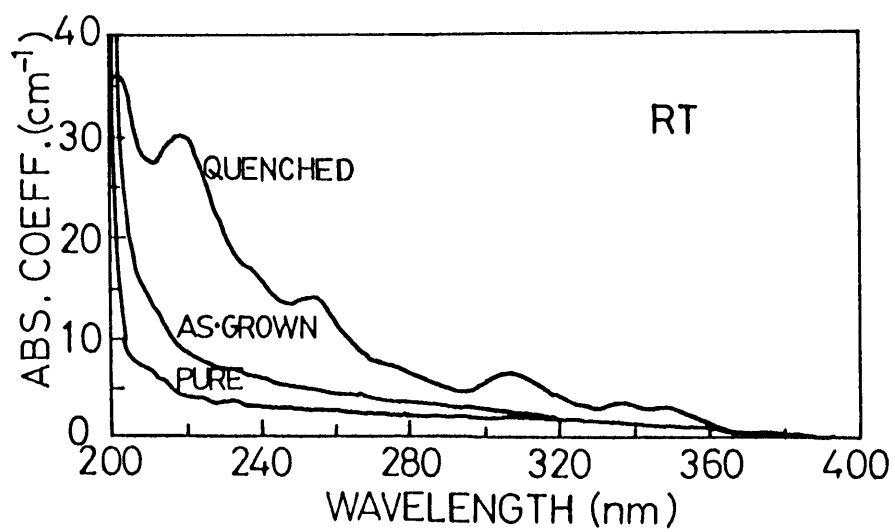


図4.4 Pb<sup>2+</sup>イオンを添加したCsBr結晶の熱処理による吸収スペクトル変化.

極とした。

(3) 試料に 0℃で1000Vの電圧 ( $2\sim 3\times 10^4$  V/cm) を20分間印加して双極子を偏極させた。試料の温度を液体窒素温度まで下げた後、1分間あたり6℃の速度で昇温させた。電流はエレクトロ・メーター (アドバンテスト TR8411) で測定した。

#### 4.4 双極子の検出と再配向に要する活性化エネルギー

Quenched試料の各温度における誘電損失の周波数依存曲線を、図4.5に示す。この温度領域では、第2章で述べたように、試料温度を一定にしても、各吸収バンドのピーク高さが時間とともに徐々に減衰する現象 (等温時間変化) がみられる。それ故、できるだけ広い温度領域で誘電損失を測定するために、試料の温度が一定になったとき、すみやかに測定を行なった。Quenched試料は、図4.5から明らかのように、デバイ・ピークより幅の広いピーク ( $\beta = 0.5\sim 0.7$ ) を示し、ピーク的位置は温度の上昇とともに高周波数側に移動する。一方, As-grown試料は、純粋なCsBr試料と同様に、このようなピークを示さなかった。また、(4.13) 式中の  $n$  の値は、約0.96であることから、低周波数側での損失の増加は変位電流によるものであり、電極の影響はほとんどないと考えられる。

緩和時間の温度依存性を図4.6に示す。同図は、緩和時間と温度の間に(4.9) 式の関係が成立していることを示しており、活性化エネルギー  $E$  として 0.56eV、頻度因子  $\tau_0$  として  $1.6\times 10^{-11}$  が得られた。

Quenched試料の ITC 曲線を図4.7に示す。分極が消極することによる ITC ピークが250Kに観測される。しかし純粋なCsBr試料やAs-grown試料では、ITC ピークは観測できなかつた。今回、(a) ITC ピークの低温側での電流の温度依存の解析および、(b) ITC ピークの高温側の半値巾を利用するChenの解析の両解析方法を用いて、活性化エネルギーと緩和時間を求めた。図4.8は、温度の逆数と ITC ピークの低温側のすその部分における電流の対数値の間に、よい直線関係があること、すなわち (4.19) 式の関係が成立していることを示している。



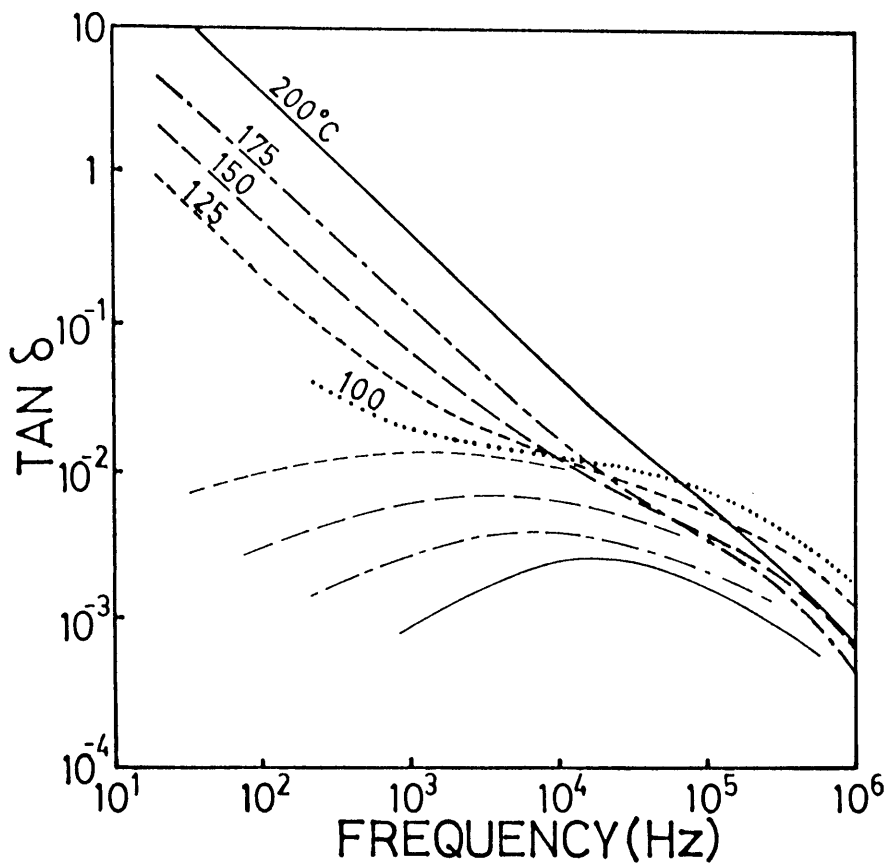


図4.5 急冷したCsBr:Pb<sup>2+</sup>結晶の誘電損失の温度変化.  
 双極子による損失ピークを分離し、同種の細線で示す.

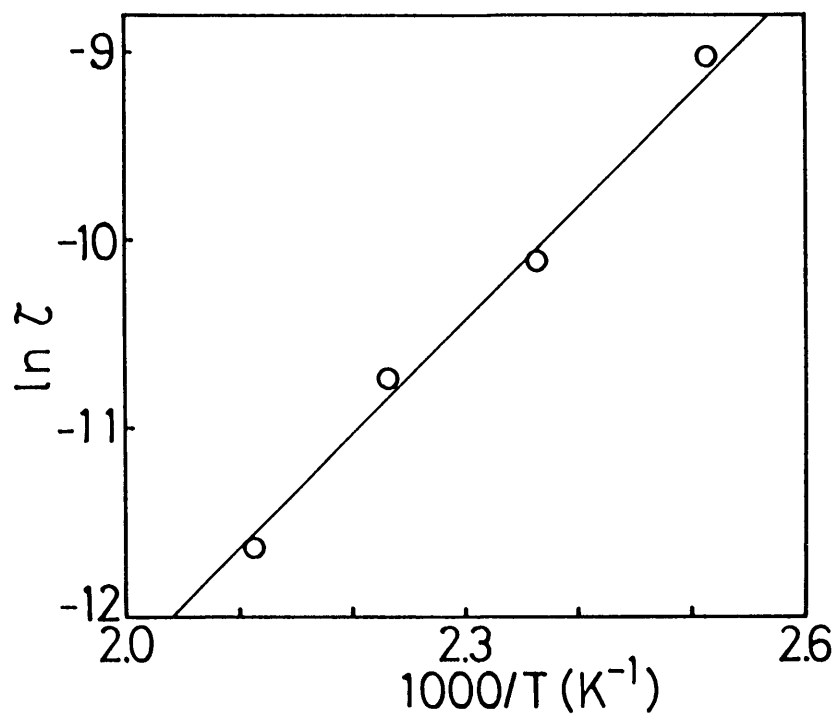


図4.6 急冷したCsBr:Pb<sup>2+</sup>結晶の誘電損失の測定から得られた緩和時間の温度変化.

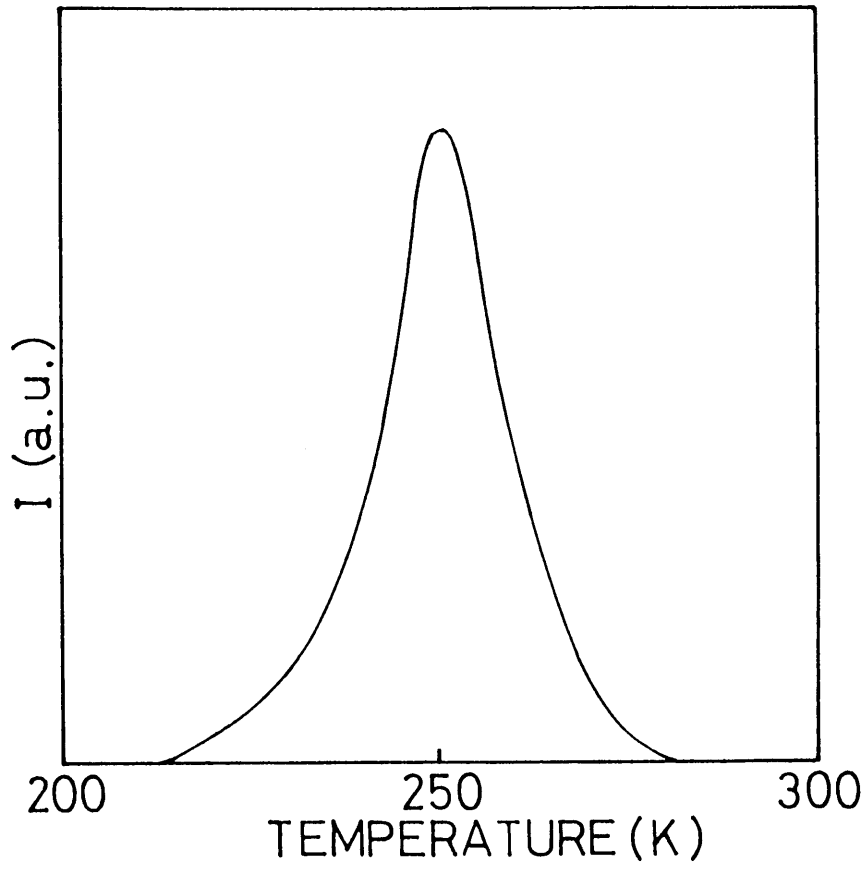


図4.7 急冷したCsBr:Pb<sup>2+</sup>結晶のITC曲線.

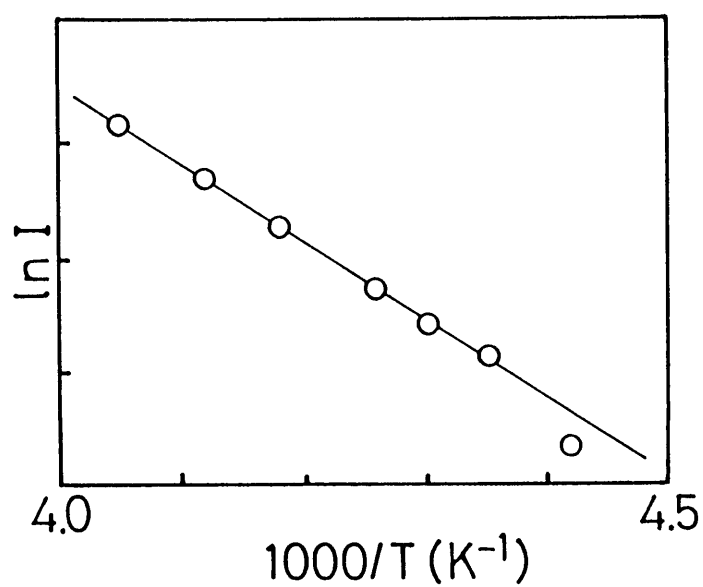


図4.8 急冷したCsBr:Pb<sup>2+</sup>結晶のITCピークの低温側の立ち上がり部分の電流の温度変化.

各解析法で求めた活性化エネルギー（表4. I）は、たがいによく一致している。特に、ITCピークの低温側と高温側とで求めた活性化エネルギーが等しいことは、配向分極の緩和が単一の緩和過程であることを示している。他方、誘電損失の測定で緩和時間に分布がみられたことは、誘電損失の測定を高温で行なっているためと考えられる。観測した誘電緩和も、低温では単一の緩和過程からなると考えられる。また、測定方法により頻度因子 $\tau_0$ の値が異なっているのは、誤差と考えられる。

以上の結果から、添加した $Pb^{2+}$ イオンが、Quenched試料中でI-V双極子を形成していることが分かった。また、低温領域で現われるスペクトルIを示す試料のみがI-V双極子による緩和を示すことから、双極子がスペクトルIの原因になっていることが分かった。I-V双極子の再配向に必要な活性化エネルギーとして、約0.57eVが得られた。得られた活性化エネルギーの値は、NaCl型構造のアルカリ・ハライド結晶で測定されている各種の二価陽イオン不純物を作る双極子の再配向に要する活性化エネルギー（0.46~0.74eV）<sup>15,16)</sup>と同様な値であり、結晶構造による違いはみられなかった。

双極子の緩和について、Dryfus<sup>17)</sup>は、NaCl型構造のアルカリ・ハライド結晶では、不純物イオンの半径が母結晶の陽イオン半径よりもかなり小さい場合、最近接格子点と第二最近接格子点へ空孔がジャンプするために、2つの緩和が現われると報告している。今回の場合、不純物イオンである $Pb^{2+}$ イオンのイオン半径は1.20Åであり、母結晶の陽イオンである $Cs^+$ イオンのイオン半径1.69Åより小さいにもかかわらず、一つの緩和のみが観測され、最近接格子点へのジャンプのみが存在すると結論できる。

#### 4.5 結言

CsBr結晶に添加した $Pb^{2+}$ イオンが、I-V双極子を形成していることを検出するため、誘電損失とITCを測定した。その結果、吸収スペクトルIを示す試料にのみ、I-V双極子による緩和が観測されたことから、I-V双極子が形成されており、吸収スペクトルIの原因となっていることが分かった。また、

表 4. I I-V 双極子の再配向に要する  
 活性化エネルギー E と頻度因子  $\tau_0$

解析方法	活性化エネルギー (eV)	頻度因子 (sec)
誘電損失	0.56	$16 \times 10^{-10}$
I T C (a)	0.57	$1.4 \times 10^{-10}$
I T C (b)	0.59	$1.4 \times 10^{-10}$

$\text{Pb}^{2+}$  イオンがCsBr結晶の各イオンよりイオン半径がかなり小さいにもかかわらず、単一の緩和が観測され、最近接格子点へのジャンプのみが存在すると結論できる。双極子の再配向に必要な活性化エネルギーとして約0.57eVが得られ、NaCl型構造の結晶に対して得られているエネルギーと同様な値であることが分かった。

## 参考文献 (第4章)

1. H. Asada: J. Phys. Soc. Jpn. 59(1990)2528.
2. Y. Haven: J. Chem. Phys. 21(1953)171.
3. G. D. Watkins: Phys. Rev. 113(1959)91.
4. P. Aceituno and F. Cusso: Phys. Rev. B 25(1982)7577.
5. A. Aceituno, F. Cusso and C. R. A. Catlow: J. Phys. C 19(1986)5277.
6. C. Bucci: Phys. Rev. 164(1967)1200.
7. A. S. Nowick: Point Defects in Solids, ed. J. H. Crawford, Jr. and L. M. Slifkin (Plenum, New York-London, 1972)p.163.
8. F. Agullo-Lopez, C. R. A. Catlow and P. D. Townsend: Point Defects in Materials (Academic Press, London, 1988)p.240.
9. J. F. Johnson and R. H. Cole: J. Am. Chem. Soc. 73(1951)4536.
10. M. Ida and S. Kawada: Sci. Rep. Kanazawa Univ. 8(1963)285.
11. C. Bucci and R. Fieschi: Phys. Rev. 148(1966)816.
12. A. S. Nowick: Point Defects in Solids, ed. J. H. Crawford, Jr. and L. M. Slifkin (Plenum, New York-London, 1972)p.180.
13. R. Chen: J. Appl. Phys. 40(1969)570.
14. S. Radhakrishna and S. Haridoss: Solid State Commu. 18(1976)1247.
15. R. E. Chaney and W. J. Fredericks: J. Solid State Chem. 6(1973)240.
16. J. Parakash, A. K. Nishad and Rahul: Jpn. J. Appl. Phys. 25(1986)701.
17. R. W. Dryfus: Phys. Rev. 121(1961)1675.



## 第 5 章 CsBr 結晶中の $Pb^{2+}$ イオンの凝集過程

### 5.1 緒論

$Pb^{2+}$  イオンを添加した CsBr 結晶の吸収スペクトルは、温度を高くしていくと、 $130^{\circ}C$  付近と  $350^{\circ}C$  付近で、2 度にわたりスペクトル構造を大きく変化させることを、第 2 章で述べた。またスペクトル構造が変化する温度領域では、結晶の温度を一定に保持しても、各吸収バンドの強度が時間とともに変化する（等温時間変化する）現象がみられる。このスペクトル構造の変化は添加した  $Pb^{2+}$  イオンの凝集あるいは  $Pb^{2+}$  イオンの集合体が解離することによると考えられる。この等温時間変化の様子を、温度を変えて測定することで、凝集あるいは解離の反応様式や反応に要する活性化エネルギーなどを求めることができる。

この章では、I-V 双極子に関連した吸収スペクトル I（第 4 章参照）がスペクトル II へと変化する過程でみられる吸収バンドの減衰について調べる。 $50\sim 100^{\circ}C$  の温度領域での吸収スペクトル I の各バンドの減衰の原因が、不純物イオンの凝集反応にあると考え、凝集反応の次数や活性化エネルギーなどについて検討する。

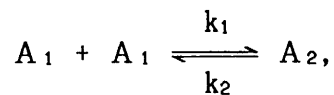
### 5.2 凝集反応モデル

これまでの研究から、NaCl 型構造のアルカリ・ハライド結晶では、添加した二価不純物は陽イオン空孔とともに双極子を作っており、温度が不純物の集合がおこる程度に低いときには、双極子の集合体ができ、その結果、析出物が形成されることが知られている。このような双極子の集合体や析出物については、いろいろな方法で調べられており<sup>1-7)</sup>、その凝集反応過程についても調べられている<sup>8-22)</sup>。従来の凝集過程の研究では、双極子濃度の時間変化が調べられている。観測された濃度の時間変化には、一旦安定期 (plateaus) を経た後、再び変化する場合もある。このような凝集過程を現象論的に説明するために、二

量体，三量体および二量体－三量体モデルなどが提案されている。ここで，これらのモデルについて簡単に述べる。

### (1) 二量体モデル

二量体モデルでは，反応の初期の段階では，2つの双極子が会合して二量体を形成すると仮定する。このときの反応式は

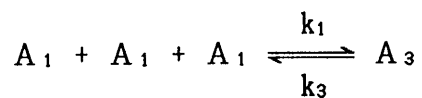


と表わされる。ここで， $A_1$ は双極子（濃度 $C_1$ ）を， $A_2$ は二量体（濃度 $C_2$ ）を表わし， $k_1$ は二量体を形成する速度定数であり， $k_2$ は二量体の解離する速度定数を表わしている。反応速度式は次のような微分方程式で表わされる。

$$\frac{dC_1}{dt} = -k_1 C_1^2 + k_2 C_2 \quad (5.1)$$

### (2) 三量体モデル<sup>8)</sup>

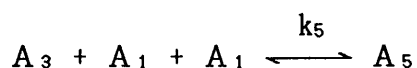
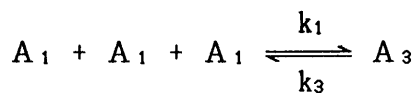
二量体モデルに対して，反応の初期の段階では3次の反応が起こっていると見て，最初に3つの双極子が結合して三量体が形成されるモデルが提案された。



この時の反応速度式は，添加した不純物の濃度を $C_0$ とすると，

$$\frac{dC_1}{dt} = -3k_1 C_1^3 + 3k_3 \frac{(C_0 - C_1)}{3} \quad (5.2)$$

となる。反応が一旦安定になった後、再び双極子の減少が観測されることがある。これは、三量体にさらに2つの双極子が結合した五量体の形成によると説明されている。従って、これら全体の反応は、次のように表わされる。



(3) 二量体-三量体モデル<sup>2,10)</sup>

三量体モデルのような純粋に3次の反応が起きることは気体の反応においてさえ珍しく、3体が同時に出くわす可能性の低い結晶中で、このような反応が起こることは考え難い。そのため、まず二量体が形成され、その次に三量体が形成される2段階からなる二量体-三量体モデルが提案された。その反応は次のように表わされる。



このモデルでは、二量体の結合エネルギーが小さいとし、一旦第一段階が平衡になった後、3次の反応が起きる。この反応は、次の微分方程式

$$\frac{dC_1}{dt} = -2k_1 C_1^2 - 2k_2 C_2 - k_3 C_1 C_2 + k_4 C_3 \quad (5.3)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = k_1 C_1^2 - k_2 C_2 - k_3 C_1 C_2 + k_4 C_3 \quad (5.4)$$

$$\frac{dC_3}{dt} = k_3 C_1 C_2 - k_4 C_3 \quad (5.5)$$

で表わされる。

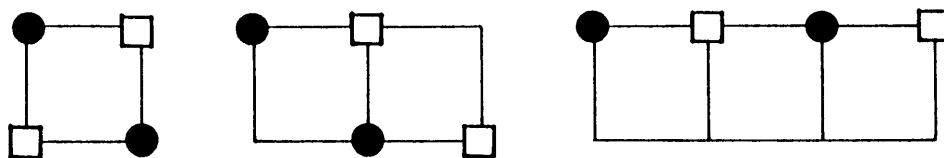
以上、各モデルに付いて簡単に述べたが、不純物イオンが最近接格子点にある空孔と I-V 双極子を形成している時、その双極子の二量体や三量体の幾何学的に可能な構造の例を図 5.1 に示す。図には 2 次元構造をもつ場合のみを示したが、3 次元構造も取り得ることは言うまでもない。

### 5.3 実験方法

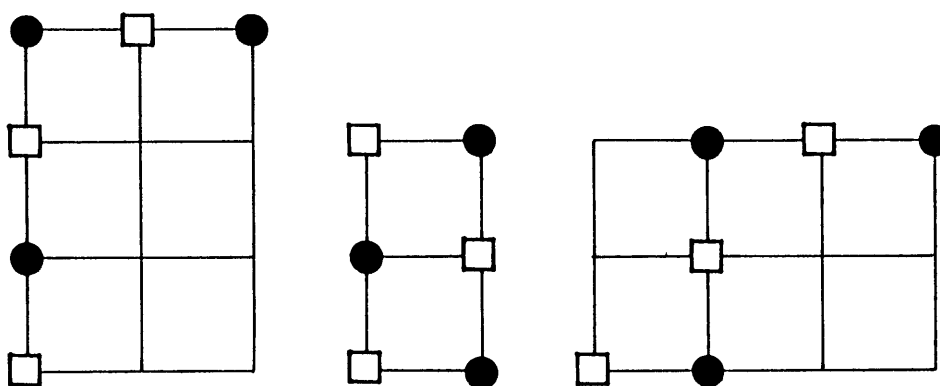
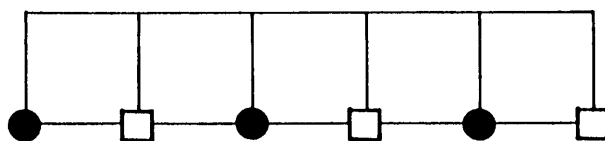
Pb<sup>2+</sup> イオンを添加した CsBr 結晶は次のようにして育成した。まず PbBr<sub>2</sub> 粉末を所定の濃度で混入した CsBr 粉末を石英アンプル中に真空に封じ、ブリッジマン法で育成した。結晶塊から切り出した試料片は 450℃ で 30 分間焼鈍した後、液体窒素中に落下させて急冷し、測定試料とした。測定試料中の Pb<sup>2+</sup> イオン濃度はポーラログラフィ法と 302nm の吸収バンドを用いた分光測定法から評価し、スペクトル I の原因となる Pb<sup>2+</sup> イオン濃度として、35~80ppm を得た。

等温時間変化による各吸収バンドの減衰を、次のように測定した。

まず、試料を一定温度で、所定時間焼鈍した後、試料を液体窒素中に落下させて急冷し、液体窒素温度で吸収スペクトルを測定し、各吸収バンドのピークの高さを求める。その後、再び試料を焼鈍する。この操作を繰り返して、各吸収バンドのピークの高さの焼鈍時間による変化を調べた。液体窒素温度で吸収スペクトルを測定することにより、各吸収バンドの形が鋭くなり高さの変化の測定等が確かになり、さらに測定中に不純物の凝集が進行することを防ぐことができる。



(a) dimer



(b) trimer

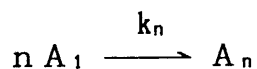
図 5.1 双極子の二量体と三量体の構造。●は不純物イオン，□は空孔を示し，実線で母結晶中の陽イオンが作る副格子を示す。

#### 5.4 凝集過程における反応次数と各吸収バンドの反応速度

吸収スペクトル I が焼鈍時間とともに変化する様子を図 5.2 に示す。各吸収バンドのピークの高さは、後述する 316nm バンドを除いて、時間とともに徐々に減衰している。比較的吸収強度の大きいバンドについて、そのピークの高さが焼鈍時間とともに減衰する様子を図 5.3 に示す。290nm～360nm 領域では吸収バンドが重なり合っているため、各吸収バンドの形をガウス形であると仮定し、最小自乗法を用いて各吸収バンドの分離を行った (図 5.4 参照)。なお、220nm バンドについては、バンドの分離が完全にできないこと、長波長側に新たなバンドの出現によると思われる半値幅の増加がみられることから、検討の対象から除外した。

各バンドの減衰曲線には、他のアルカリ・ハライド結晶で報告されているような反応の安定期や変曲点も見られず、各吸収バンドの強度は単調に減衰しており、添加した  $\text{Pb}^{2+}$  イオンが凝集していることを示す。前述の種々の反応モデルが提案された背景に、反応の比較的初期の段階で安定期などが現われることがあることを考えると、今回の凝集過程の初期段階では、正反応が大部分であり、逆反応は無視できるくらい小さい。

従って、今回の凝集過程の初期段階を、 $n$  個の  $\text{Pb}^{2+}$  イオンが反応して  $n$  量体を形成するモデルを用いて検討する。逆反応は無視できることから、反応式は



と簡略化される。また、反応速度式は次の微分方程式で表わされる。

$$\frac{dC}{dt} = -KC^n \quad (5.6)$$

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (5.7)$$

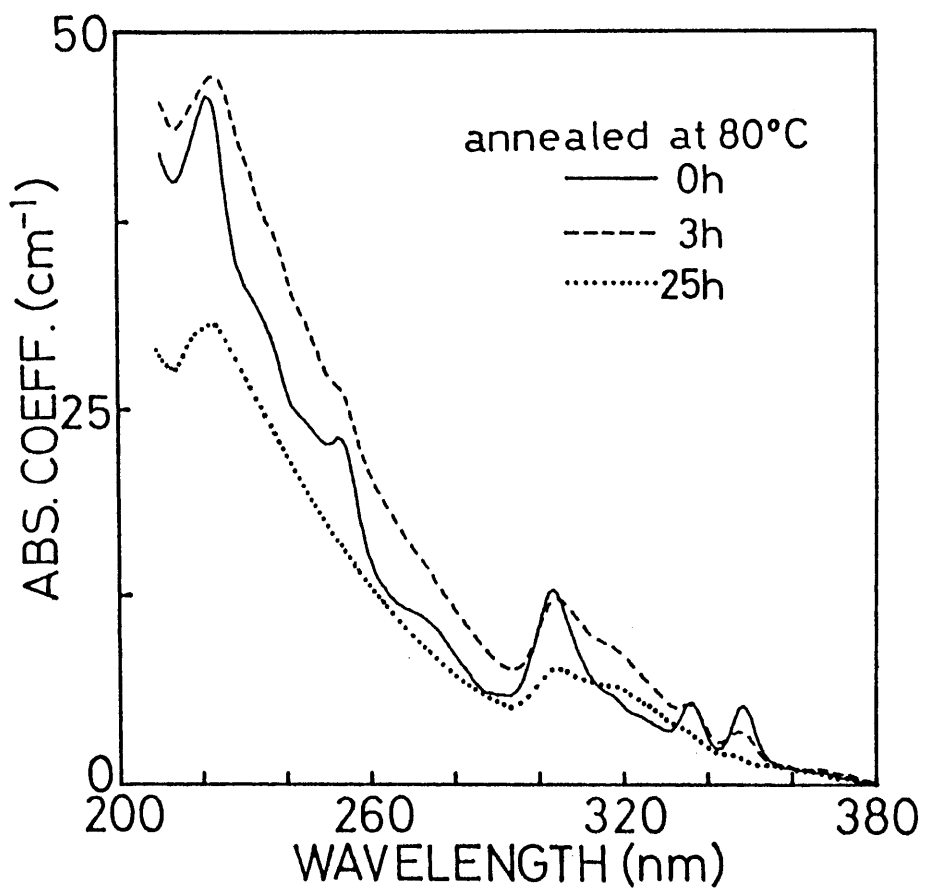


図 5.2 急冷したCsBr:Pb<sup>2+</sup>結晶の80°Cでの焼鈍による吸収スペクトル I の焼鈍時間変化.

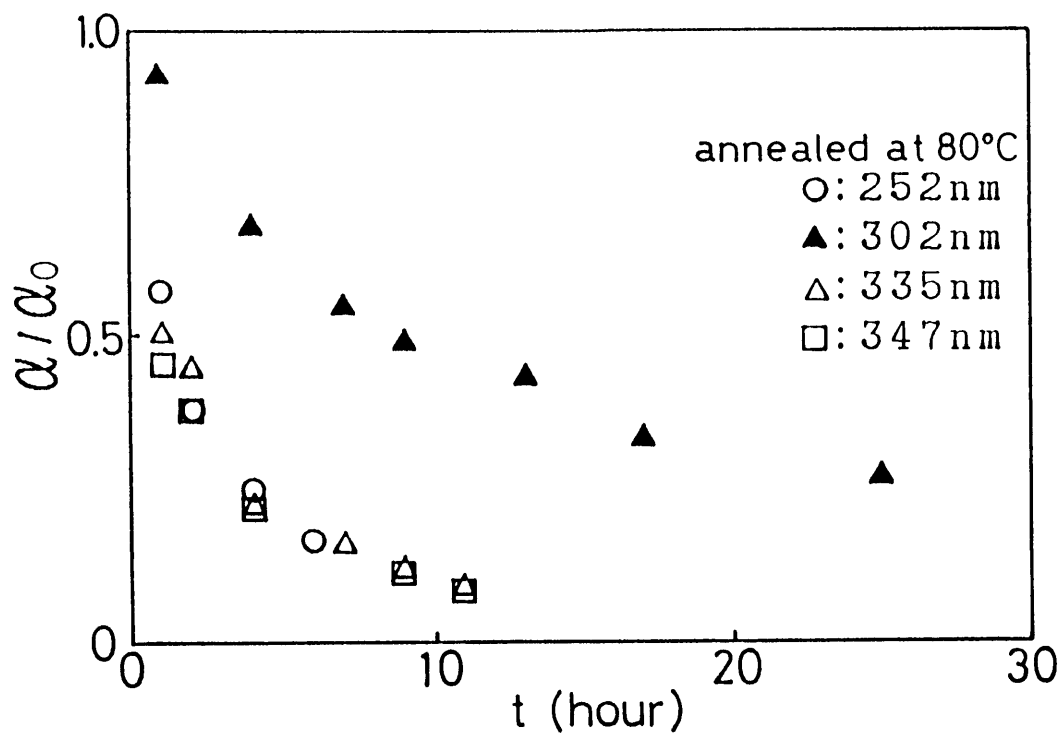


図5.3 急冷したCsBr:Pb<sup>2+</sup>結晶の80℃での焼鈍による各バンドのピーク高さ ( $\alpha / \alpha_0$ ) の焼鈍時間変化.



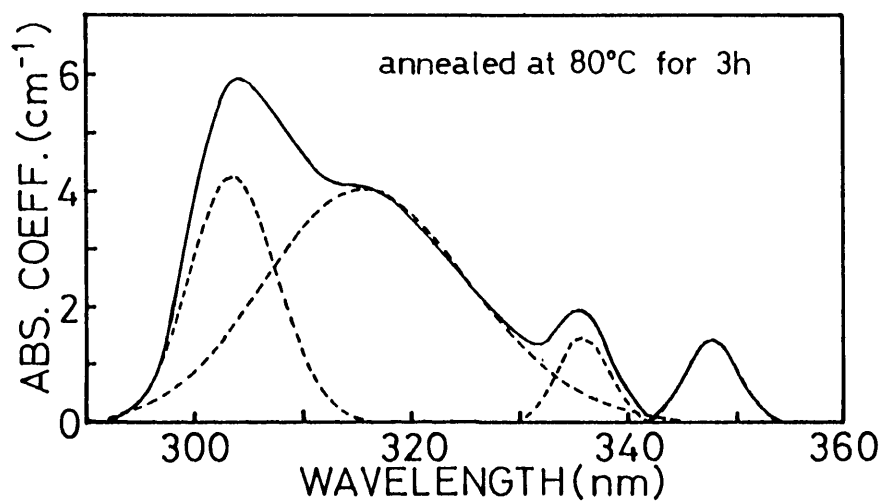


図5.4 急冷したCsBr:Pb<sup>2+</sup>結晶の80°Cで3時間焼鈍した試料の吸収スペクトルの波形分離例.

ここで、 $C$ は欠陥の濃度であり、 $K$ は速度定数、 $n$ は反応の次数、 $T$ は絶対温度、 $E$ は集合過程における活性化エネルギー、 $K_0$ は頻度因子である。  $t=0$ ,  $C=C_0$ の初期条件のもとで、この式の解は

$$\left(\frac{C_0}{C}\right)^{n-1} = (n-1)C_0^{n-1}K_0t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) + 1 \quad (5.8)$$

となる。この式から、時間  $t$  に対する  $(C_0/C)^{n-1}$  のプロットが直線的になる  $n$  の値を求めることで反応の次数が求まり、温度変化から活性化エネルギーが得られる。

80℃で焼鈍したときの各バンドの  $\alpha_0/\alpha$  の値の焼鈍時間による変化を図 5.5 に示す。ここで、 $\alpha$  は各焼鈍時間に対するピークの高さであり、 $\alpha_0$  はピークの高さの初期値である。図 5.5 に示すように、 $n=2$  の時の各バンドに対するプロットは傾きの異なる 2 本の直線上によく載っている。このことは、スペクトル I の起因となっている欠陥が 2 次の反応で凝集していること、スペクトル II の起因となる欠陥が 1 種類でないことを示している。また、スペクトル I の各バンドが凝集反応で減衰し、スペクトル II 中では消滅していることから、スペクトル II の起因が凝集物であること、さらに不純物イオンの大部分が凝集してしまっていることを示している。

焼鈍温度を変えて同様な測定を行ない、最小自乗法を用いて各焼鈍温度  $T$  における速度定数  $K$  を、それぞれのバンドに対して求め、図 5.6 に示す。同図は反応速度の違いから、これらのバンドに 2 つのグループ、すなわち速く減衰するグループとゆっくり減衰するグループがあることを示しており、吸収スペクトル I は 2 種類の欠陥から生じていることが分かる。表 5. I に、得られた各欠陥の集合過程における活性化エネルギー  $E$  と頻度因子  $K_0$  を示した。

各吸収バンドに対応している欠陥の初期密度の相互関係を調べるため、いくつかの試料について、その吸収スペクトルを測定し、各吸収バンドの  $\alpha_0$  の値を比較した。ゆっくり減衰するグループに属する 302nm バンドの  $\alpha_0$  の値に対する

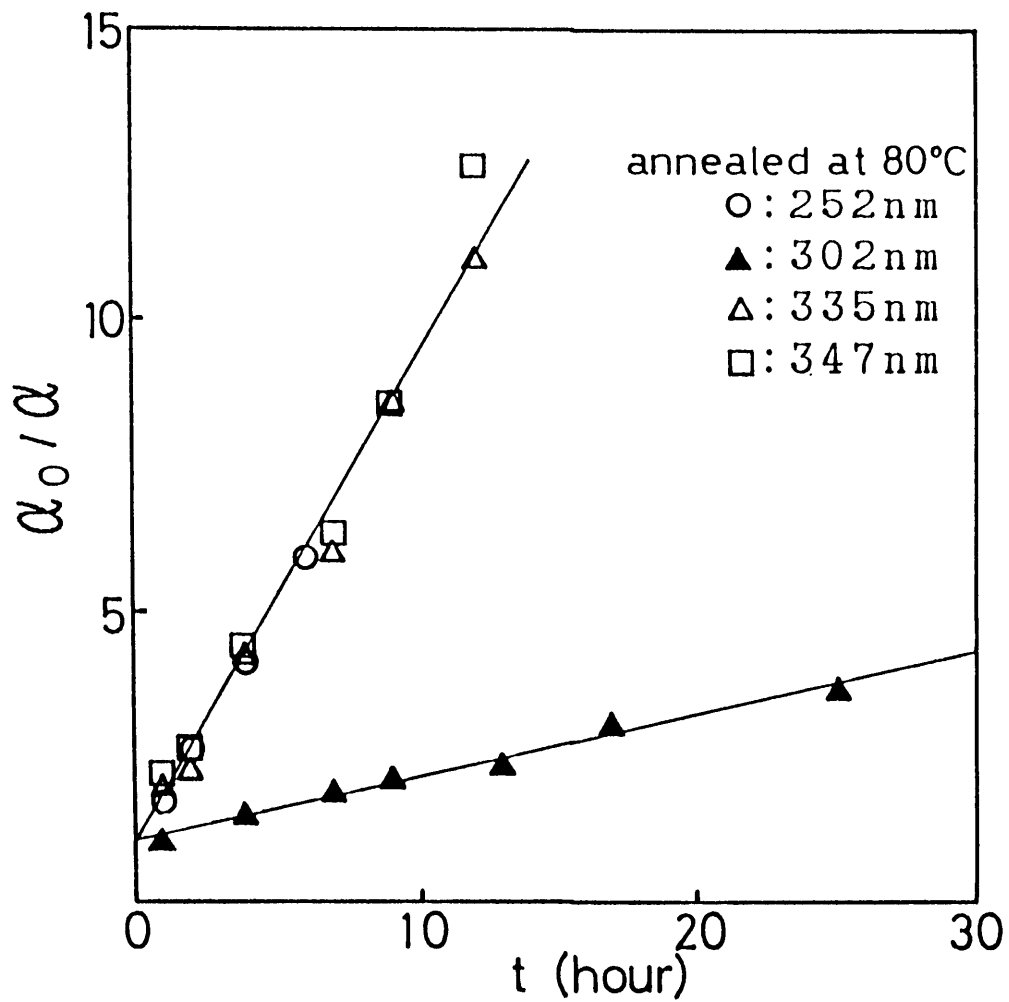


図 5.5 急冷したCsBr:Pb<sup>2+</sup>結晶の各バンドの $\alpha_0/\alpha$ の焼鈍時間変化.

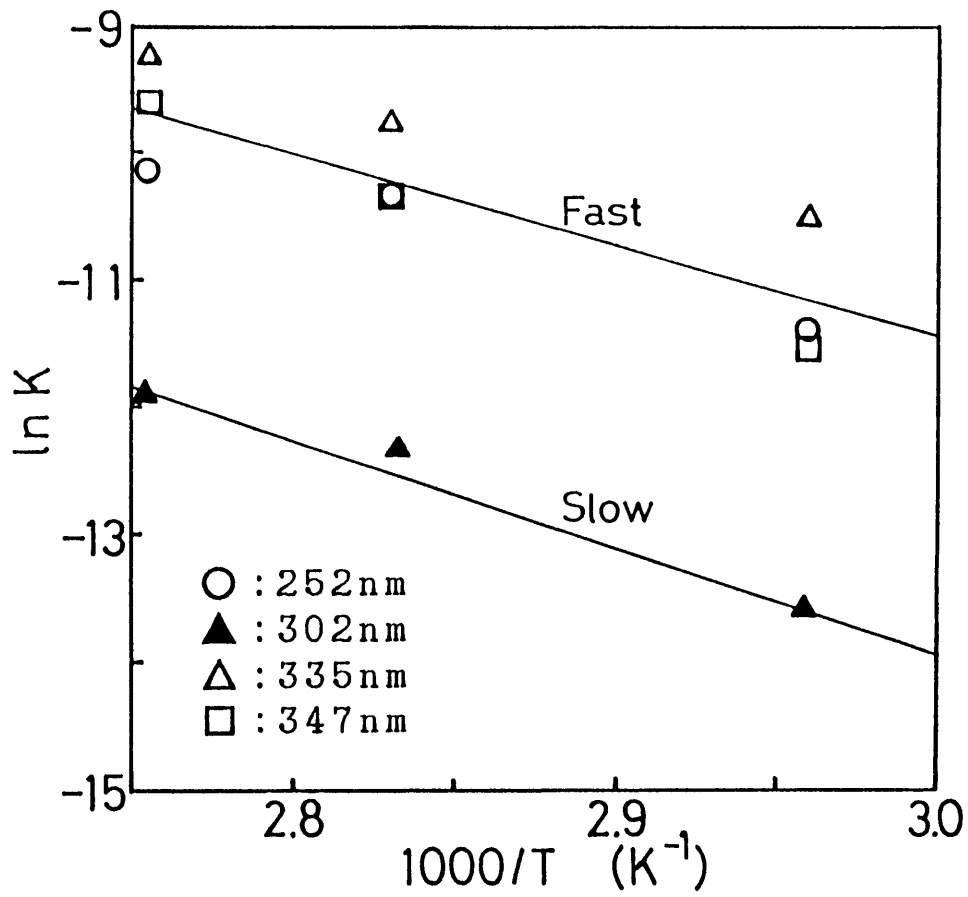


図 5.6 急冷したCsBr:Pb<sup>2+</sup>結晶の各バンドの反応速度定数の焼鈍温度依存性.

表 5. I 凝集反応における活性化エネルギー E と頻度因子  $K_0$

	バンド (nm)	活性化エネルギー (eV)	頻度因子 ( $\text{sec}^{-1}$ )
ゆっくり 減衰する バンド	302	0.72	$1.1 \times 10^5$
速く減衰 するバン ド	252 335 347	0.62	$2.3 \times 10^4$

速く減衰するグループに属する各バンドの $\alpha_0$ の値を、図5.7にプロットした。従って、図5.7は、速く減衰するグループに属している各バンドの成因となっている欠陥と302nmバンドの欠陥が、同じ割合で形成されていることを示している。

### 5.5 吸収バンドの原因となる欠陥の検討

CsBr結晶の吸収スペクトルIは、I-V双極子を含む2種類の欠陥に、その成因があることが分かった。この点は、I-V双極子が基本的なスペクトル構造を作るNaCl型構造のアルカリ・ハライド結晶と大きく異なっている。

ここで、I-V双極子が、どちらの吸収バンドの原因となっているか調べるため、焼鈍を行い、速く減衰する吸収バンドを消失させた試料を用いて、ITC測定を行なった。その結果、双極子の緩和によるITCピークが観測されたゆっくり減衰する302nmバンドはI-V双極子によることが分かった。

等温変化によるスペクトルIの減衰にともない、図5.2に見られるように、316nmに新たなバンドが現われた。302nmバンドの高さの減少量に対する316nmバンドのピークの高さの増加量を、図5.8にプロットした。プロットした点は焼鈍温度が異なっても同じ直線上に載っており、316nmバンドは302nmバンドの原因となる欠陥の2次の反応によって生じた生成物であり、I-V双極子の二量体によることが明らかになった。

### 5.6 結言

吸収スペクトルIがスペクトルIIへ変化する過程でみられる吸収バンド(252nm, 302nm, 335nmおよび347nmの各バンド)の減衰過程を測定し、この過程での不純物イオンの凝集反応の次数や活性化エネルギーなどについて検討し、次の結果を得た。(1)これらのバンドの減衰は、原因となる欠陥の2次の反応による凝集に起因し、その後現われる吸収スペクトルIIは凝集物によることを示している。(2)302nmバンドはI-V双極子に、252nm, 335nm, 347nmバンドは、それと異なるタイプの欠陥により生じていることが明らかになった。また、

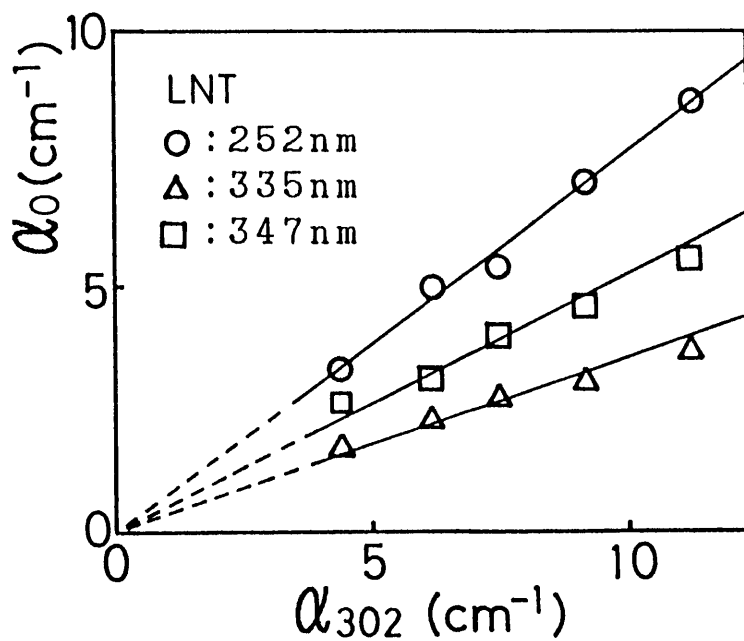


図5.7 急冷したCsBr:Pb<sup>2+</sup>結晶の各バンドの原因となる欠陥の密度の相関関係. 焼鈍時間0時間での302nmバンドのピークの高さに対する各バンドのピークの高さを示す.

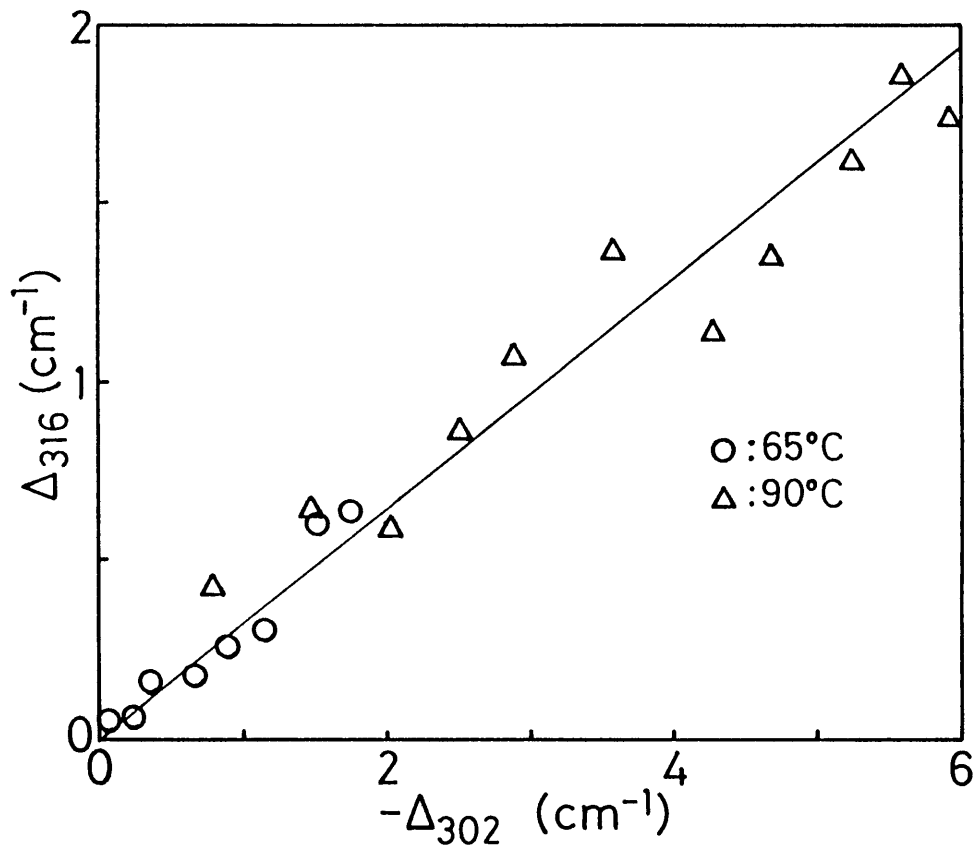


図5.8 急冷したCsBr:Pb<sup>2+</sup>結晶の焼鈍による302nmバンドのピークの高さの減少量と316nmバンドの増加量の相関関係。



CsBr結晶中で $\text{Pb}^{2+}$ イオンが取り得る状態が、低温では2種類あり、これらの欠陥が同じ割合で形成していることが分かった。(3) 316nmバンドは、I-V双極子の二量体により生じていることが分かった。

## 参考文献 (第 5 章)

1. G.A.Andreev and B.I.Smirnov: Phys. Status Solidi 36(1969)K37.
2. J.H.Crawford, Jr.: J. Phys. Chem. Solids 31(1970)399.
3. L.Marculescu and S.Frunza: Phys. Status Solidi (b)93(1979)K59.
4. J.Garcia-Sole, C.Zaldo, F.Agullo-Lopez and M.M.Aguilar: Phil. Mag. 41(1980)177.
5. P.Grau, M.Dubiel and G.Berg: Phys. Status Solidi (b)98(1980)265.
6. M.Locatelli, R.Suchail and E.Zschi: J. Phys. (Fran.) 42(1981)C6-893.
7. N.M.Bannon, J.Corish and P.W.Jacobs: Phil. Mag. 51(1985)797.
8. J.S.Cook and J.S.Dryden: Proc. Phys. Soc. 80(1962)479.
9. Y.Chiba, K.Ueki and M.Sakamoto: J. Phys. Soc. Jpn. 18(1963)1092.
10. R.Capelletti and E. De Benedetti: Phys. Rev. 165(1968)981.
11. H.J.Wintle: Phys. Rev. 179(1969)769.
12. J.E.Strutt and E.Lilley: 7th Int. Symp. on the Reactivity of Solids, Bristol, 1972(Univ. Bristol, England)p.565.
13. S.Unger and M.M.Perlman: Phys. Rev. B 10(1974)3692.
14. J.S.Cook and J.S.Dryden: Phys. Rev. 12(1975)5995.
15. J.S.Dryden and R.G.Heydon: J. Phys. C 10(1977)2333.
16. A.L.Guerrero, S.C.Jain and P.L.Pratt: Phys. Status Solidi (a)49 (1978)353.
17. M.Dubiel, G.Berg and F.Frohlich: Phys. Status Solidi (a)55(1979)153.
18. T.Ohgaku and N.Takeuchi: J. Soc. Mater. Sci. Jpn. 28(1979)126.  
[in Japanese]
19. E.F.Khairtdinov and G.Berg: Phys. Status Solidi (b)100(1980)K169.
20. A.K.Arrora: Phys. Status Solidi (a)85(1984)491.

21. J. Pozniak, G. Berg and T. Galbatar: Phys. Status Solidi (b)143  
(1987)37.
22. G. Berg, J. Pozniak and B. Macalik: Phys. Status Solidi (b)143(1987)  
419.

## 第6章 CsBr結晶に添加した Pb<sup>2+</sup>イオンの欠陥構造と挙動

### 6.1 緒論

これまでの章で、Pb<sup>2+</sup>イオンを添加したCsBr結晶の吸収スペクトルや誘電率などの測定を行い、次のことが分かった。

(1) 焼鈍後急冷した試料は、近紫外領域にPb<sup>2+</sup>イオンによる数本の吸収バンドからなるスペクトル構造を示す。このスペクトル構造は、I-V双極子を含む2種類のPb<sup>2+</sup>イオンに関連した欠陥が原因である。

(2) 試料温度を液体窒素温度から500℃まで上昇させる過程で、2度にわたり、まったく異なるスペクトル構造に変化する。130℃付近で生じる構造変化は、Pb<sup>2+</sup>イオンの凝集のためであり、I-V双極子の二量体による316nm吸収バンドが現われる。

(3) Pb<sup>2+</sup>イオンの凝集が生じても基本的なスペクトル構造の変化のみられないNaCl型構造のアルカリ・ハライド結晶と比較して、まったく異なるスペクトル構造へ変化するCsBr結晶では、結晶中のPb<sup>2+</sup>イオンが移動しやすいため、実験の時間スケール内でPb<sup>2+</sup>イオンが凝集してしまっていることを示唆している。

なお、原因となる欠陥が明らかになった吸収バンドを、図6.1に示す。

この章では、CsBr結晶に添加した不純物Pb<sup>2+</sup>イオンの吸収スペクトルと欠陥構造およびPb<sup>2+</sup>イオンの挙動について考察する。

### 6.2 不純物Pb<sup>2+</sup>イオンの挙動と吸収スペクトル構造の検討

Pb<sup>2+</sup>イオンを添加したNaCl型構造のアルカリ・ハライド結晶の吸収スペクトルについては、次のことが一般に知られている。

Pb<sup>2+</sup>イオンはI-V双極子を作っており、その吸収スペクトルは、母結晶の種類が異なっても、共通なスペクトル構造を示す<sup>1)</sup>。スペクトル構造は、O<sub>h</sub>対称をもつ結晶場に置かれたPb<sup>2+</sup>イオンの6s<sup>2</sup>電子の電子遷移で説明されており、

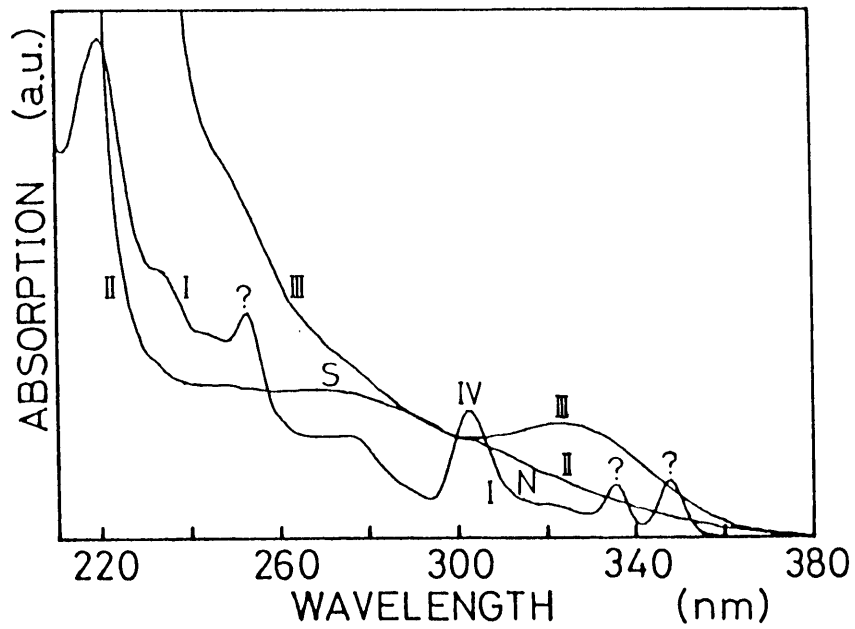


図 6.1 CsBr:Pb<sup>2+</sup> 結晶の吸収スペクトル I, II, III と各吸収バンドの原因となる欠陥のタイプを示す. IV: I-V 双極子, S: 集合体, N: I-V 双極子の二量体, ?: 未確認の欠陥

吸収バンドは波長の長い方から順に A, B, C, D バンドと呼ばれている。A バンド ( $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ ) の温度変化は配置座標モデルで説明されている。また、A バンドのピーク位置は、表 6. I に示すように、ハライドイオンのみに依存しており、塩化物では 273nm 付近に、臭化物では 302nm 付近に、ヨウ化物では 355nm 付近にある。

CsBr 結晶に添加した  $Pb^{2+}$  イオンが、 $Cs^+$  イオンの格子点に入っている場合、 $Pb^{2+}$  イオンの置かれている結晶場も同じ  $O_h$  対称性をもつことから、スペクトル構造については、NaCl 型構造のアルカリ・ハライド結晶の場合と同様の考察ができると考えられる。吸収スペクトル I の 302nm バンドが、I-V 双極子により生じている吸収バンドの中で一番長波長側に位置していること、半値幅やピークの高さの温度依存性は配置座標モデルから導かれる温度変化<sup>3-5)</sup>を示すことなどから、この 302nm バンドが A バンドであると考えられる。

一方、 $Pb^{2+}$  イオンに隣接する空孔が最近接位置あるいは第二最近接位置にある場合の双極子の結合エネルギーが、種々の母結晶中の二価不純物に対して計算されている (表 6. II 参照)<sup>6)</sup>。残念ながら、CsBr 結晶の場合については示されていないが、不純物イオンが  $Pb^{2+}$  イオンの場合、母結晶が異なっても、空孔が  $Pb^{2+}$  イオンの最近接位置に入っている方が安定であることが示されている。また、 $Pb^{2+}$  イオンが第二最近接位置にある場合、最近接位置との間の緩和も現われるが、低温では単一の緩和が観測された。従って、CsBr 結晶中で  $Pb^{2+}$  イオンが形成している I-V 双極子としては空孔が最近接位置にある図 6. 2 に示すモデルが、316nm バンドの原因である I-V 双極子の二量体としては図 6. 3 に示すモデルが、それぞれ考えられる。

次に、吸収スペクトル III の 320nm バンドについて検討する。320nm バンドの吸収ピーク位置と半値幅の温度変化は、図 6. 4 と図 6. 5 にそれぞれ示すように、吸収スペクトル I の 302nm バンドのそれぞれの温度変化の延長線上にある。NaCl 型構造のアルカリ・ハライド結晶の A バンドの温度変化は、室温以上の高温領域においても変わらないことを、第 3 章で示した。それ故、吸収スペクトル III の 320nm バンドは、温度の上昇とともに長波長側に移動した 302nm バンド (A バ

表 6. I  $\text{Pb}^{2+}$  イオンを添加したアルカリ・ハライド結晶の  
 Aバンドの吸収ピーク位置  
 単位：nm(eV)

	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>
Cl <sup>-</sup>	274.0 (4.525)	273.0 (4.541)	273.0 (4.541)
Br <sup>-</sup>	303.9 (4.079)	301.9 (4.106)	300.0 (4.133)
I <sup>-</sup>	357.0 (3.473)	354.0 (3.502)	354.0 (3.502)

表 6. II I - V 双極子の結合エネルギーの計算と実験結果の比較

System	$U_1$ (eV)	$U_2$ (eV)	実験値 (eV)
NaCl:Mg <sup>2+</sup>	0.54	0.55	0.41
NaCl:Ca <sup>2+</sup>	0.59	0.51	0.44
NaCl:Ba <sup>2+</sup>	0.68	0.45	0.78
KCl:Mg <sup>2+</sup>	0.59	0.64	
KCl:Ca <sup>2+</sup>	0.62	0.62	0.51
KCl:Ba <sup>2+</sup>	0.69	0.60	0.40
KBr:Mg <sup>2+</sup>	0.55	0.60	
KBr:Ca <sup>2+</sup>	0.58	0.59	0.54
KBr:Ba <sup>2+</sup>	0.63	0.56	
NaCl:Mn <sup>2+</sup>	0.608	0.514	
NaCl:Pb <sup>2+</sup>	0.689	0.441	
KCl:Mn <sup>2+</sup>	0.630	0.631	
KCl:Pb <sup>2+</sup>	0.692	0.576	
KBr:Mn <sup>2+</sup>	0.586	0.593	
KBr:Pb <sup>2+</sup>	0.640	0.542	
RbCl:Ca <sup>2+</sup>	0.58	0.58	
RbCl:Pb <sup>2+</sup>	0.66	0.57	
RbCl:Ba <sup>2+</sup>	0.65	0.55	

$U_1$ と $U_2$ は、それぞれ、空孔が最近接位置と第二最近接位置にあるときの結合エネルギーを示す。



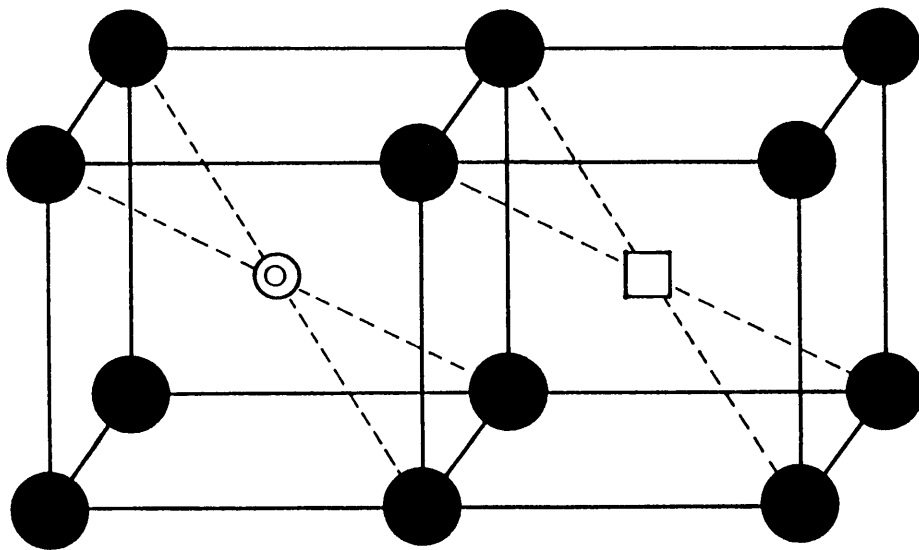


図 6.2  $\text{CsBr}:\text{Pb}^{2+}$  結晶中の可能な I-V 双極子のモデル.

●:  $\text{Br}^-$  イオン, □: 空孔, ◎は  $\text{Pb}^{2+}$  イオン.

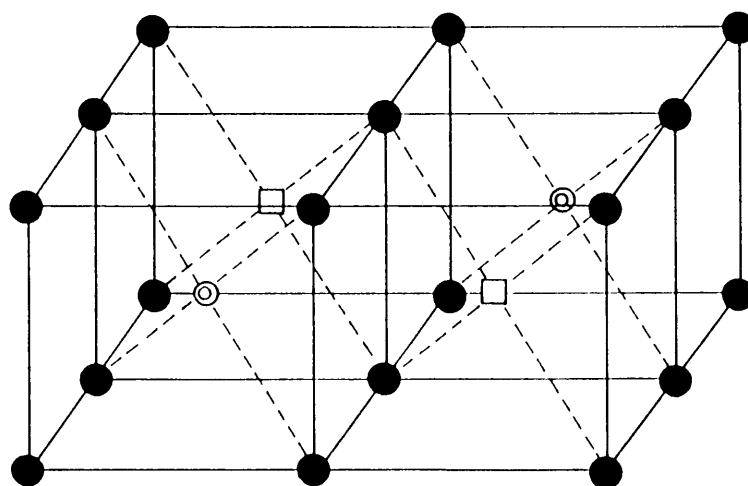


図 6.3 急冷したCsBr:Pb<sup>2+</sup>結晶の316nmバンドの原因であるI-V双極子の二量体の可能なモデル。●：Br<sup>-</sup>イオン，□：空孔，◎：Pb<sup>2+</sup>イオン。

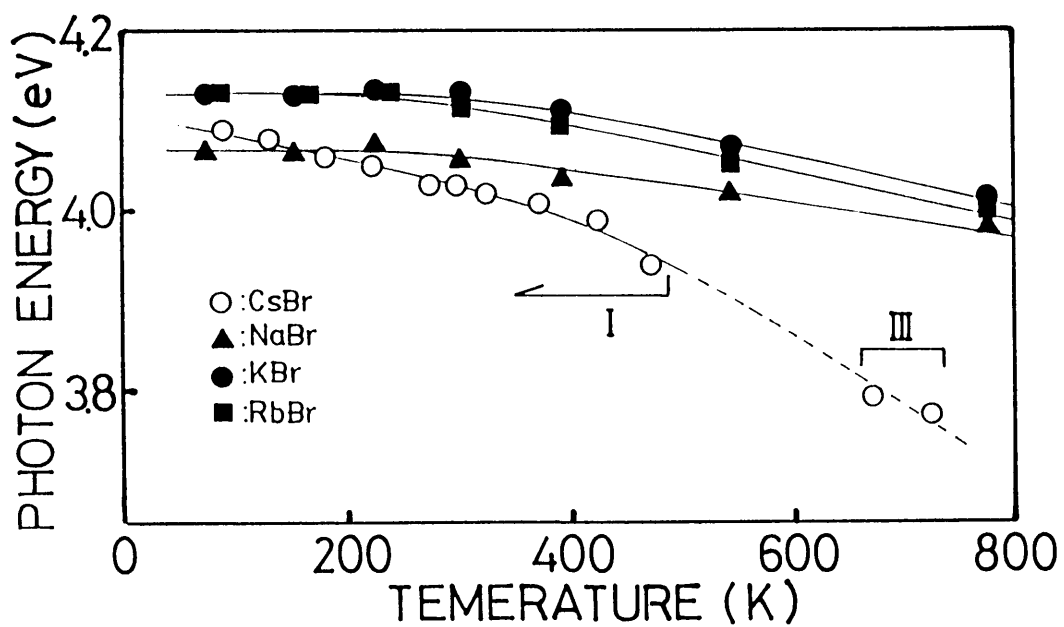


図 6.4  $Pb^{2+}$ イオンを添加したNaBr, KBr, RbBr結晶のA吸収バンドおよびCsBr結晶の吸収スペクトルIの302nmバンドと吸収スペクトルIIIの320nmバンドのピーク位置の温度変化.

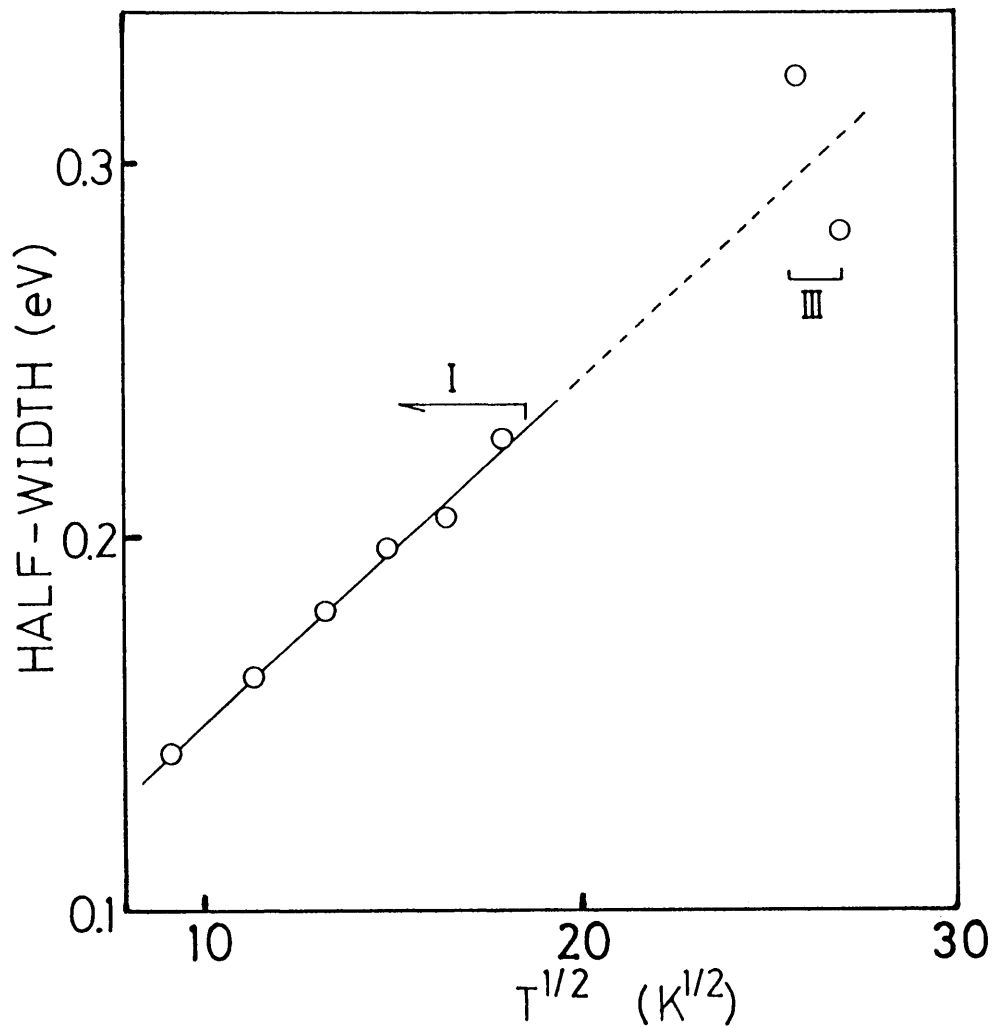


図 6.5 CsBr:Pb<sup>2+</sup> 結晶の吸収スペクトル I の 302nm バンドと吸収スペクトル III の 320nm バンドの半値幅の温度変化.

ンド)である。しかし、この温度領域では、320nmバンドはI-V双極子を形成している $Pb^{2+}$ イオンによる吸収ではなく、孤立している $Pb^{2+}$ イオンによる吸収であると考えられる。

CsBr結晶中の不純物 $Pb^{2+}$ イオンの欠陥の種類やそれに対応する吸収バンドの温度領域で分類した一覧を、表6.Ⅲに示す。

温度の上昇過程における吸収スペクトル構造の変化は、焼鈍後急冷したCsBr結晶中の $Pb^{2+}$ イオンがI-V双極子を含む2種類の欠陥を形成し、温度の上昇過程で、欠陥が一旦凝集し、再び解離するためと考えられる。

### 6.3 CsBr結晶中の $Pb^{2+}$ イオンの移動

吸収スペクトルⅡは、添加した $Pb^{2+}$ イオンの凝集によるものであり、短時間に $Pb^{2+}$ イオンが凝集する事を、第5章で述べた。このことは、CsBr結晶中の $Pb^{2+}$ イオンが移動しやすいことを示唆しており、次のように定性的に説明できる。

CsBr結晶内を $Pb^{2+}$ イオンが容易に移動できるためには、 $Pb^{2+}$ イオンや $Cs^+$ イオンが隣接している陽イオン空格子点へのジャンプが容易でなければならない。CsBr結晶の陽イオン空孔の移動エンタルピーは測定されており<sup>6)</sup>、0.36eVと他のアルカリ・ハライド結晶と較べて半分程度であり、 $Cs^+$ イオンの陽イオン空格子点への移動は容易であることが分かる。

一方、 $Pb^{2+}$ イオンが隣接する陽イオン空格子点へ移動するためには、CsBr結晶では、図6.6(a)に示すa, b, c, dの4つの $Br^-$ イオンによる障壁を越えるのに対し、NaCl型構造のアルカリ・ハライド結晶の場合には、 $Pb^{2+}$ イオンは同符号の電荷を持つ陽イオンb, c, e, fから反発力を受けるため、a, dの2つの $Br^-$ イオンの間を通り抜けて移動しなければならない。どちらの場合も、 $Pb^{2+}$ イオンが $Br^-$ イオンの間を通過する時に、電子の重なり起因するような反発力を受ける。この反発力は、重なりが大きいほど強い。各イオンを剛体球と考えて、通路を通り抜けられる球の半径を求めると、CsBr結晶では、1.1Å程度であるのに対し、NaCl型構造のアルカリ・ハライド結晶では、0.52Å以下であり、前者の半分以下と小さい。従って、CsBr結晶では、 $Pb^{2+}$ イオンの陽イオン空格

表 6. III 形成している欠陥の種類とそれに対応する吸収バンドの  
温度領域による分類

温度領域	形成している 欠陥の種類	吸収バンド	備考
～130℃付近	I - V 双極子	302nm	A バンド
	未確認の欠陥	252nm	
		335nm	
		347nm	
未確認の欠陥	220nm		
	I - V 双極子 の二量体	316nm	凝集過程で 形成する
130℃ ～350℃付近	Pb <sup>2+</sup> の凝集物	280nm	
350℃付近～	孤立した Pb <sup>2+</sup>	320nm	A バンド

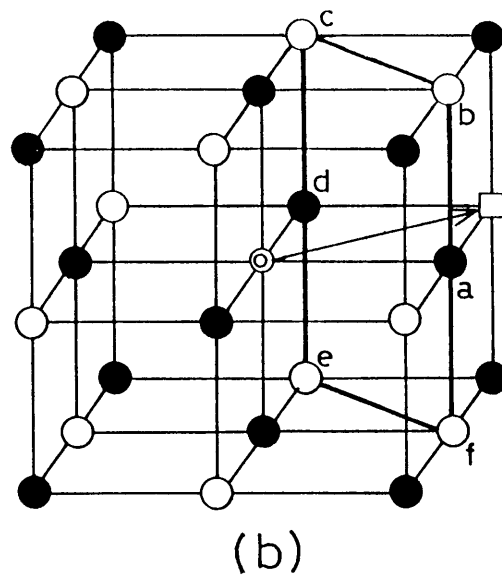
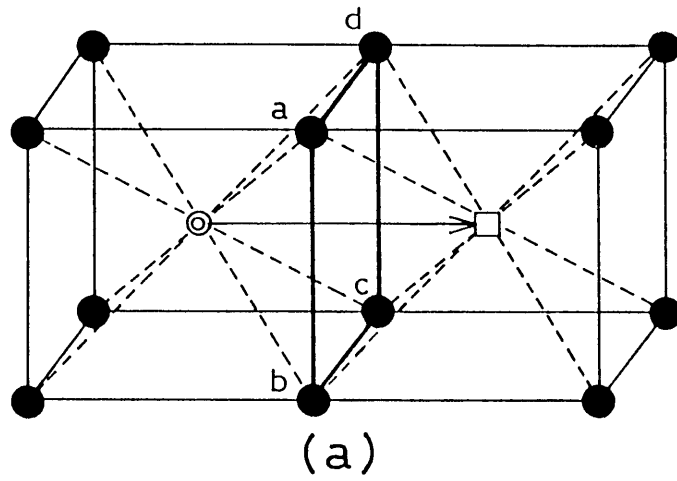


図 6.6 置換型不純物イオンの空孔機構による拡散.  
 (a)CsCl型構造, (b)NaCl型構造. ○:陽イオン, ●:陰イオン, □:空孔, ⊙:  $Pb^{2+}$ イオン.

子点への移動は容易であると考えられる。

以上の考察から、定性的ではあるが、CsBr結晶中の $\text{Pb}^{2+}$ イオンが動き易いことが理解できる。

#### 6.4 結言

CsBr結晶に添加した $\text{Pb}^{2+}$ イオンの欠陥構造について検討し、次の結果を得た。

(1) 吸収スペクトルⅠの302nmバンドは、I-V双極子を形成している $\text{Pb}^{2+}$ イオンの $6s^2$ 電子の $^1S_0$ 状態から $^3P_1$ 状態への電子遷移による吸収(Aバンド)である。 $\text{Pb}^{2+}$ イオンに隣接する陽イオン空孔は最近接位置にある。凝集過程で現われる316nmバンドは、上記I-V双極子の二量体による吸収である。

(2) 吸収スペクトルⅢの320nmバンドは、吸収スペクトルⅠの302nmバンドが温度の上昇により移動したバンドであり、孤立した $\text{Pb}^{2+}$ イオンによる吸収と考えられる。

(3) CsBr結晶に添加した $\text{Pb}^{2+}$ イオンが移動しやすい原因として、CsCl型構造に一因があると考察した。

温度の上昇過程におけるCsBr結晶中の $\text{Pb}^{2+}$ イオンの挙動として、焼鈍後急冷したCsBr結晶中に形成した2種類の欠陥が、温度の上昇過程で、一旦凝集した後、再び解離する過程が考えられる。



## 参考文献 (第 6 章)

1. A. Fukuda: Science of Light 13(1964)64.
2. V.C. Sethi and A.M. Karguppikar: Phys. Status solidi (b)50(1972)K63.
3. F. Seitz: J. Chem. Phys. 6(1938)150.
4. C.C. Klick, D.A. Patterson and R.S. Knox: Phys. Rev. 133(1964)A1717.
5. W.B. Fowler: Physics of Color Centers, ed. W.B. Fowler (Academic Press, New York-London, 1968)p. 59.
6. F. Agullo-Lopez, C.R.A. Catlow and P.D. Townsend (Academic Press, London, 1988)p.114-116

## 第 7 章 総論

二価陽イオン不純物を添加したアルカリ・ハライド結晶の光学特性や添加した不純物イオンの集合体については古くから研究されている。しかしながら、これまでの研究で用いられている結晶は、NaCl型構造のアルカリ・ハライド結晶が主であり、CsCl型構造のアルカリ・ハライド結晶はほとんど用いられていない。そのため、CsCl型結晶中での不純物の集合や集合体の解離過程などについてはほとんど分かっていない。それ故、本研究では、CsCl型構造をもつCsBr結晶に添加した $Pb^{2+}$ イオンの挙動を調べた。

本研究では試料のスペクトルを液体窒素温度から800℃までの温度範囲で測定できるように分光器を改良し、これまで行なわれていない高温での光学測定や、不純物イオンの凝集過程や集合体の解離過程の In Situ 測定を行なった。また、光学測定と併せて、誘電率やIonic Thermocurrentの測定も行なった。これによって、いくつかの新しい知見が得られた。

ここでは、本研究で得られた成果の概要を総括し、本研究から指摘される今後の課題について総括的討論を述べて本論文の結びとする。

### 7.1 本研究の成果と概要

$Pb^{2+}$ イオンを添加したCsBr結晶試料は、石英アンプル中に、ブリッジマン法を用いて育成した。500℃で30分間焼鈍したのち室温まで急冷した試料には、近紫外領域に数本の吸収バンドのあるスペクトル（吸収スペクトルI）が観測された。各バンドの吸収強度は、添加した $Pb^{2+}$ イオン濃度に比例していることから、 $Pb^{2+}$ イオンによる吸収スペクトルである。

室温以下の温度領域における各吸収バンドの温度変化は、配置座標モデルから導かれる変化と同様であるが、どのバンドの吸収強度の温度変化にも、Bバンドと呼ばれる禁制遷移の特徴がみられない。

温度を室温から500℃まで上げていくと、スペクトル構造に大きな変化が現われる。まず、各バンドは急激に減衰し、130℃付近で消失する。さらに温度を上

げていくと、280nm付近にピークをもつ幅の広い吸収スペクトル（吸収スペクトルⅡ）が現われ、250℃付近でその強度は最大となる。さらに温度が高くなると、280nmバンドは減衰し、350℃付近を境にして320nmに吸収のピークをもつスペクトル（吸収スペクトルⅢ）へと構造が変化する。スペクトル構造が変化するこれらの過程では、一定温度のもとで徐々に吸収強度が変化する等温時間変化がみられ、不純物の凝集あるいは集合体の解離が生じていると考えられる。（第2章）

このように、 $Pb^{2+}$ イオンを添加したCsBr結晶の吸収スペクトルは、これまで報告されている他のNaCl型構造のアルカリ・ハライド結晶と異なるスペクトル構造を示す。また、温度を高くしていくと、130℃付近と350℃付近を境にして、スペクトル構造が2度にわたり大きく変化する、 $Pb^{2+}$ イオンの状態が大きく変化していることを示している。これらの点を、以下に検討した。

CsBr結晶でみられるスペクトル構造の変化が、 $Pb^{2+}$ イオン（15～150ppm）を添加したNaCl型構造のアルカリ・ハライド結晶（AX：A=Na, K, Rb, X=Cl, Br, I 但しNaIを除く）やCsI:Tl<sup>+</sup>結晶でもみられるかを調べたが、構造の変化はみられず、室温以下でのスペクトルの温度変化が、室温以上の温度領域においても続いていることが分かった。

CsBr: $Pb^{2+}$ 結晶におけるスペクトル構造の変化は、不純物集合体の形成・解離と関連していると考えられるため、高濃度( $1.3 \times 10^3$  ppm)の不純物 $Pb^{2+}$ イオンを添加したKCl結晶の吸収スペクトルを測定し、NaCl型結晶において $Pb^{2+}$ イオンの集合がスペクトルにどのように影響するか検討した。集合体が形成しても基本的なスペクトル構造は変化せず、実験の時間スケール内では、まったく異なるスペクトルに変化するほど凝集が進行しないことが分かった。（第3章）

CsBr結晶に添加した $Pb^{2+}$ イオンは、他のアルカリ・ハライド結晶におけると同様に、不純物イオン(Impurity ion)－陽イオン空孔(Cation vacancy)からなるI-V双極子を形成していると考えられる。また、焼鈍後急冷した試料にのみ現われる吸収スペクトルがI-V双極子と密接に関連しているかどうか調べるため、誘電損失とIonic Thermocurrent (ITC)の測定を行ない、I-V

双極子による緩和が、吸収スペクトル I を示す試料でのみ観測できたことから、I-V 双極子と密接な関連があることが明らかになった。また、I-V 双極子の再配向に必要な活性化エネルギーとして、0.57eV が得られた。(第 4 章)

スペクトル構造の変化は、 $Pb^{2+}$  イオンの状態が大きく変化していることを示している。I-V 双極子に関連した吸収スペクトルの各バンドの減衰を、不純物イオンの凝集反応と考えて検討した。その結果、欠陥が 2 次の反応で凝集していること、302nm バンドの原因となる欠陥は、252nm, 335nm, 347nm バンドの原因となる欠陥とタイプを異にしており、スペクトル I は I-V 双極子を含む 2 種類の欠陥が原因であることが分かった。このことは、CsBr 結晶中で  $Pb^{2+}$  イオンが取り得る状態が、低温では 2 種類あることを示している。また、焼鈍により速く減衰する吸収バンドを消失させた試料が、ITC ピークを示すことから、I-V 双極子が 302nm バンドの原因であることが分かった。さらに、316nm に新たに現われる吸収バンドの増加量が、302nm バンドの減少量に比例していることから、316nm バンドは I-V 双極子の二量体によることが分かった。(第 5 章)

CsBr 結晶に添加した  $Pb^{2+}$  イオンの欠陥構造と挙動について考察し、次の結論を得た。吸収スペクトル I の 302nm バンドは、I-V 双極子を形成している  $Pb^{2+}$  イオンの  $6s^2$  電子の  $^1S_0$  状態から  $^3P_1$  状態への電子遷移による吸収 (A バンド) であり、隣接する陽イオン空孔は最近接位置にある。凝集過程で現われる 316 nm バンドは、上記 I-V 双極子の二量体による吸収である。吸収スペクトル III の 320nm バンドは、吸収スペクトル I の 302nm バンドが温度の上昇により長波長側に移動したバンドであり、孤立した  $Pb^{2+}$  イオンによる吸収と考えられる。CsBr 結晶に添加した  $Pb^{2+}$  イオンが移動しやすい原因として、CsCl 型構造に一因があると考察した。

以上の結果から、温度の上昇過程における CsBr 結晶中の  $Pb^{2+}$  イオンの挙動として、焼鈍後急冷した CsBr 結晶中に形成した 2 種類の欠陥が、温度の上昇過程で、一旦凝集した後、再び解離する過程が考えられる。(第 6 章)

## 7.2 総括的討論

以下に、CsBr結晶に添加した $\text{Pb}^{2+}$ イオンの挙動に関連して、さらに研究を行なうべき重要と思われる課題を挙げる。

(1) 低温領域で現われるスペクトルIは、I-V双極子以外の欠陥にも起因していることが分かった。その欠陥として、格子間イオンとして入っている $\text{Pb}^{2+}$ イオンの可能性がある。結晶に外部から圧力を加え、それによるスペクトル変化の測定やESRスペクトルなどの測定を行ない、欠陥の構造を明らかにする必要がある。また、スペクトルIIは凝集物によって生じていると考察したが、凝集物による散乱がスペクトルに及ぼす影響を検討することが重要である。

(2) 室温～500℃の温度領域におけるCsBr結晶中の $\text{Pb}^{2+}$ イオンの拡散係数、特に低温領域での拡散係数を測定することが重要である。

(3) 本研究では、ブリッジマン法で作った結晶を主に用いたが、熱拡散法で $\text{Pb}^{2+}$ イオンを添加する方が、不純物量の制御は行い易く、均一に不純物を添加できることから、この方法で作成した試料を用いた実験も望まれる。

ここに得られた成果は、CsBr結晶中の $\text{Pb}^{2+}$ イオンの挙動を明らかにしただけでなく、他の二価不純物イオンあるいは他のCsCl型構造のアルカリ・ハライド結晶中での挙動だけでなく、より複雑な結晶中での欠陥の挙動を理解するうえで役立つものと思われる。

## 謝辞

本研究にさいして、御指導、御鞭撻を賜りました金沢大学理学部松岡慎一教授、河田脩二教授に深甚の謝意を表わします。また、金沢大学教育学部黒堀利夫助教授、工学部大角富康助教授および福井大学工学部松本弘明教授には貴重な御助言を賜りました。謹んで感謝申し上げます。さらに、金沢大学工学部竹内望教授には、終始研究に関して適切な御指導を賜りました。謹んで感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、全般にわたって御指導、御助言を賜りました福井大学工学部中峠哲朗教授に、心より感謝申し上げます。

さらに、本研究の遂行に御協力下さった福井大学工学部応用物理学科の職員および応用物性講座に配属された大学院学生、学部学生の諸氏に厚くお礼申し上げます。

## 付録 分光装置の改良<sup>1)</sup>

### A.1 緒論

本研究の目的は、アルカリ・ハライド結晶に添加した二価不純物の挙動を調べることである。二価不純物の凝集過程は、高温において顕著に観察され、その集合機構については、古くから調べられている。これまでの光学スペクトルによる研究方法は、高温状態の試料を観察するのではなく、試料の温度を一旦低温まで下げた後、スペクトルの測定を行なっている。そのため、刻々と変化する様子を調べることは困難であるだけでなく、集合体の状態は冷却方法で大きく異なるから、従来の方法で不純物の挙動を調べることには限界がある。そのため、高温状態のまま試料の分光スペクトルを測定する事が望まれる<sup>1,2)</sup>。また、不純物濃度を高くした場合、試料からの発光により、吸収スペクトル形が歪んで得られる場合があり<sup>3)</sup>、試料からの透過光と発光を分離することが望まれる。

### A.2 分光器の改良への課題

光学密度が5～6といった強い吸収バンドをもつ試料では、試料からの透過光強度は、目で見える程度の強さから光子を一個一個数えられる程度の弱い状態まで大きく変化するために、吸収スペクトルの強度測定は一般に困難である。測光には、光電子増倍管の出力をロックイン増幅器を用いて増幅する 경우가多いが、上記のように光強度が大きく変化するスペクトルを測定する場合、光量に応じて増幅器の感度をひんばんに切り替えなければならない。また特に光量が小さいときはS/N比を上げるために積分時定数の切り替えも必要となる。これらはスペクトル測定における困難さの原因となる。増幅器の感度切り替えを行わない例として対数増幅器<sup>4)</sup>を用いたものもあるが、これは比較的光強度が大きい場合に限られる。また蛍光・励起スペクトルの測定においては、得られる光強度が特に微弱であり、時定数を大きくしなければならず、多くの時間を費やすこととなる。そのため自動測定が行えるような改良が望まれる。また、

試料温度が高い場合、試料からの輻射光の影響を取り除く必要がある。

ここでは、従来の測光系におけるロックイン増幅器の感度や積分時定数及びパルスモーターの駆動速度などをマイクロ・コンピュータを用いて制御するために、いくつかの付加回路を設け、強い吸収帯や微弱な蛍光などのスペクトルの自動測定と高温試料の測定が行えるように改良した。

### A.3 信号処理系および制御系の概略

今回製作した自動分光装置のブロック図を図A.1に示す。分光測光系の構成は、単光束・複検出器・比測定・交流型<sup>5)</sup>のものである。吸収スペクトルの測定を行うためには2台の分光器を同期させて波長を駆動するが、蛍光あるいは励起スペクトルでは一方のみを駆動する。このような測光系とライト・チョップおよびロックイン増幅器を組み合わせることで、信号検出用の光電子増倍管に直流成分として作用する高温試料からの熱輻射光は、取り除くことができる。ここでの改良の主要点は、信号処理系と制御系の改良であり、以下にのべる。

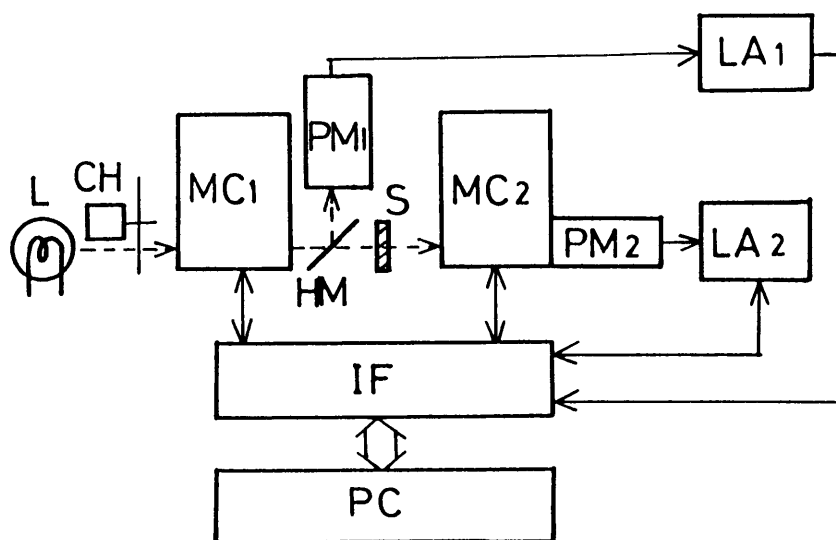
#### A.3.1 信号処理系の改良

実際に強い吸収帯をもつ試料の例として、我々が測定を行っている不純物 $Pb^{2+}$ を多く含むKCl単結晶のA吸収バンド付近では、後に図A.6で示すように吸収係数にして数十 $cm^{-1}$ の変化に相当する。これは試料を透過する光の強度では数万倍の変化に相当し、このような大きな変化に速やかに応答した測定ができるように自動化を考える必要がある。今回行った改良の主要点は次のものである。

(1) 単光束形式の欠点である測定中の光源の変動の影響を補正するため、図A.1に示すように、ハーフミラーHM及び光電子増倍管 $PM_1$ 、デジタル信号による感度可変のロックイン増幅器 $LA_1$ を新たに設けた。

(2) 試料からの光量が大きく変化する場合、ロックイン増幅器 $LA_2$ の感度と積分時定数の調整をひんばんに行う必要がある。これを自動的に行うために、光電子増倍管 $PM_2$ からの信号をデジタル信号による増幅率可変のオペアンプに入力





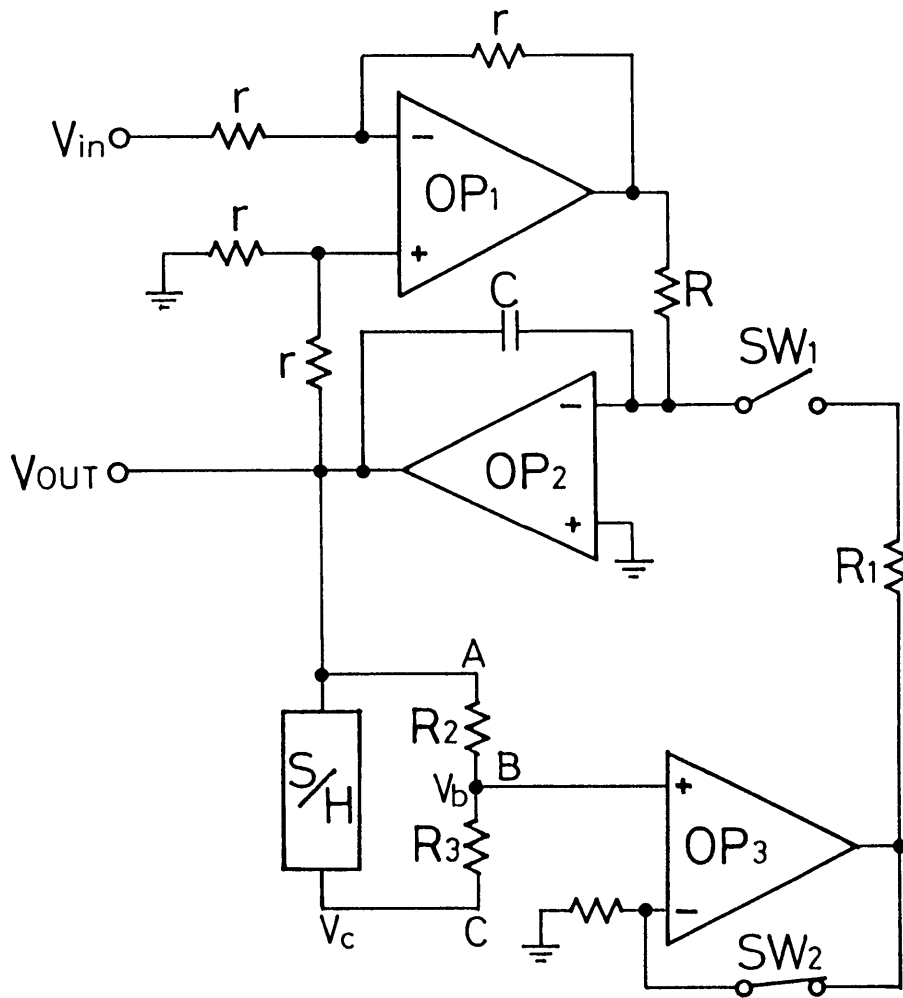
図A.1 自動分光測定装置のブロック図。L：D<sub>2</sub>-ランプまたはW-ランプ，CH：ライト・チョッパ，MC<sub>1,2</sub>：分光器，HM：ハーフ・ミラー，S：試料，PM<sub>1,2</sub>：光電子増倍管，LA<sub>1,2</sub>：ロックイン増幅器，IF：インターフェイス基板，PC：コンピュータ（NEC PC-8801）

し、この増幅器で一定レベルの信号にしたのち、既成のロックイン増幅器に入力した。ただし内蔵の積分回路は使用せず、後述のデジタル信号によって時定数の切り替えられる積分回路に置きかえ、ここで積分したのち出力信号としている。

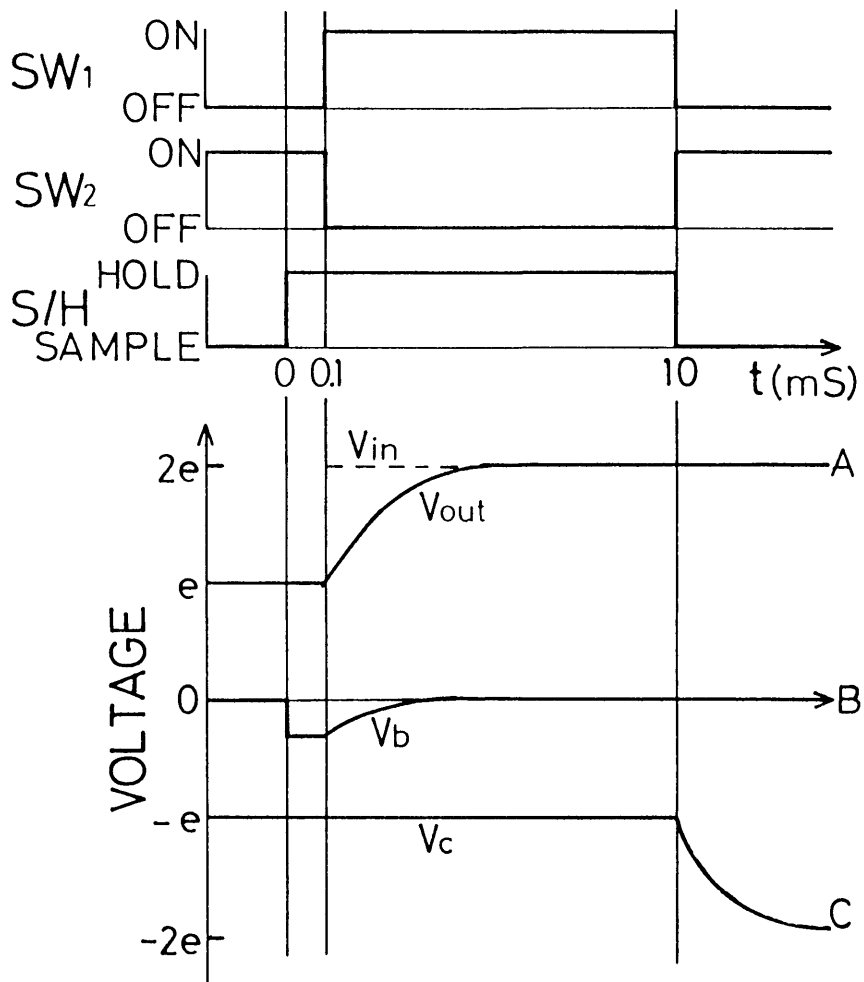
(3) 積分時定数が大きい時のロックイン増幅器の感度切り替え時の応答性を良くし、測定時間を短縮するとともに積分回路の Settling time の高速化を行った。これにより、感度を切り替えてのち出力が安定するまでの時間を無視し得ることとなり、制御用プログラムが簡単になった。図 A. 2 (a) は反転型サンプル・ホールド回路(S/H)を用いた Settling time の高速化回路である。

オペアンプ $OP_1$ 、 $OP_2$ を用いて積分回路を構成し、積分時定数は抵抗 $R$ 、容量 $C$ より $RC$ で与えられる。ただし、マイクロ・コンピュータからの積分時定数を指定するデジタル信号により $R$ を切り替え、積分時定数を変えている。これにより積分時定数を変えた時、出力の大きさが変化しないようにすることができる。

オペアンプ $OP_3$ は Settling time の高速化のため用いたもので、その高速化回路の動作原理を感度を2倍に替える場合を例にとって示す。まず、マイクロ・コンピュータからのロックイン増幅器の感度を指定するデジタル信号によって、抵抗 $R_2$ と $R_3$ の抵抗比を感度の変化に対応する2:1にする。また共に送られてくるレンジ切り替え信号によってサンプル・ホールド回路は約10ms程の間、ONになる。この時サンプル・ホールド回路は感度切り替え前の入力値の反転値をホールドする。ONになった約100 $\mu$ s後にロックイン増幅器の感度が切り替わると共に $SW_1$ は閉じられ $SW_2$ は開く。なおこの時の回路中のA、B、C点の電位の時間的な変化を図A. 2 (b)に示す。この積分回路への入力電圧 $V_{in}$ は点線で示してある。 $SW_1$ が閉じられた瞬間には、B点の電位はA、C間の2:1の位置(電位)で負の値をとっている。 $SW_1$ が閉じられるとB点からの信号によりA点の電位が時定数 $R_1C$ で上昇し、B点の電位が0Vになった所で安定する。この時のA点の電位は抵抗比により $2V_{in}$ 、すなわち感度切り替え前のちょうど2倍になる。この間 $OP_1$ 、 $OP_2$ による積分回路(時定数 $CR$ )は $R \gg R_1$ であるために、ほとん



図A.2(a) ロックイン増幅器の積分回路の改良。  
積分器及びSettling timeの高速化回路。



図A. 2 (b) ロックイン増幅器の積分回路の改良.

各A, B, C点の電圧の時間的变化.

ど動作しない。従って $R_1$ を非常に小さい値とすれば、積分時定数に関係なく Settling time を高速にすることができる。この改良を行った結果、増幅器で使用了0.5s~64sの積分時定数において、感度切り替えから0.5ms~2msで出力が安定することを確認した。

以上の改良を行ったロックイン増幅器の直線性を測定した結果を図A.3に示す。同じ信号を既成及び改良ロックイン増幅器を使って並列に測定したもので、両者は6桁の広い範囲において直線性があることを示している。

### A.3.2 制御系の改良

これまでに述べた測光系をマイクロ・コンピュータで制御し、また測定値の記録を行う。そのため、光強度信号及び試料からの光強度信号は、光電子増倍管、ロックイン増幅器、A-Dコンバーターを経てマイクロ・コンピュータに入力される。マイクロ・コンピュータによって決められた増幅器感度と積分時定数のデジタル信号は、デジタル・インターフェースを経てロックイン増幅器LA<sub>1</sub>、LA<sub>2</sub>に送られる。またモーター制御関係の信号も同様にインターフェースを経て、分光器MC<sub>1</sub>、MC<sub>2</sub>に送られる(図A.1参照)。

この装置で測定状況に応じて能率よく光量測定を行うためのプログラムのフローチャートを図A.4に示す。プログラムの入力は分光測定の種類(吸収、蛍光、励起)、スペクトル測定の条件(測定開始波長、測定終了波長、測定波長間隔)とし、これに従って、測定、計算、測定データのディスクへの書き込みを自動的に行うものである。なお、従来行ってきた手動測定では、測定時間があまり長くないようにするために、測定波長間隔を1nmとされていたが、自動測定ではマーカを0.1nmごとに設置し、最高では分光器の波長精度である0.1nm間隔まで行えるようにした。また、ディスクに書かれた測定結果は、別のプログラムにより解析される。

図A.4(b)は測定にかかわる部分のサブルーチンの概略である。まず、ロックイン増幅器の感度、積分時定数及び波長駆動速度などの制御は測定波長間隔に関係なく0.1nmごとに行っている。すなわち分光器の波長駆動装置から送られ

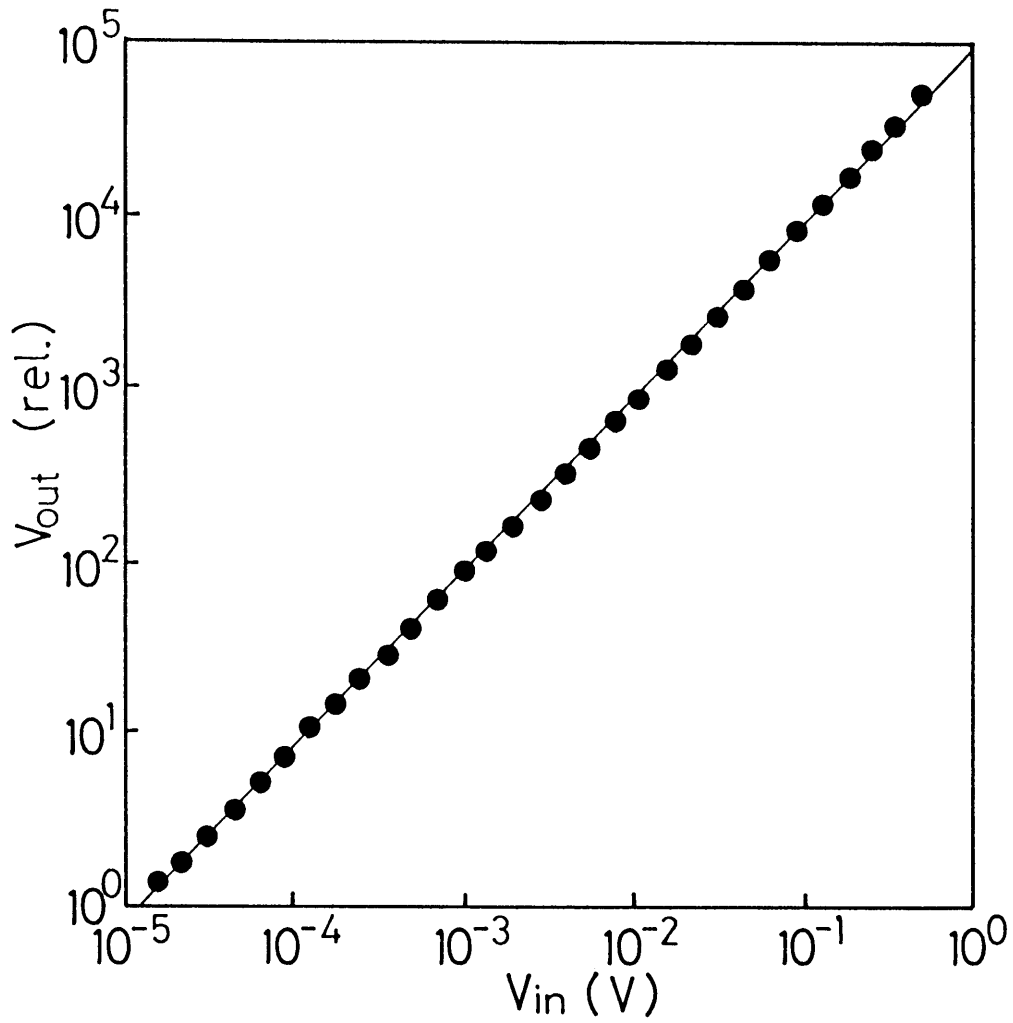
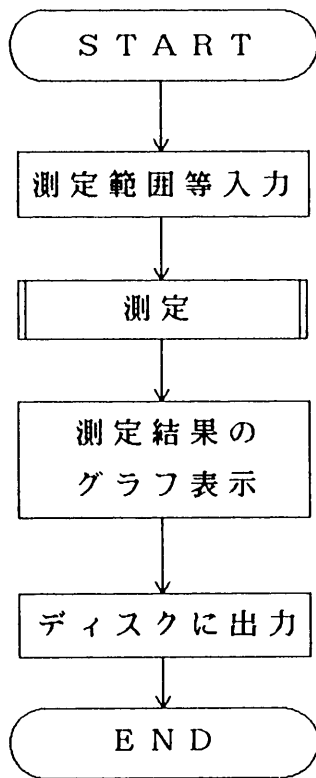
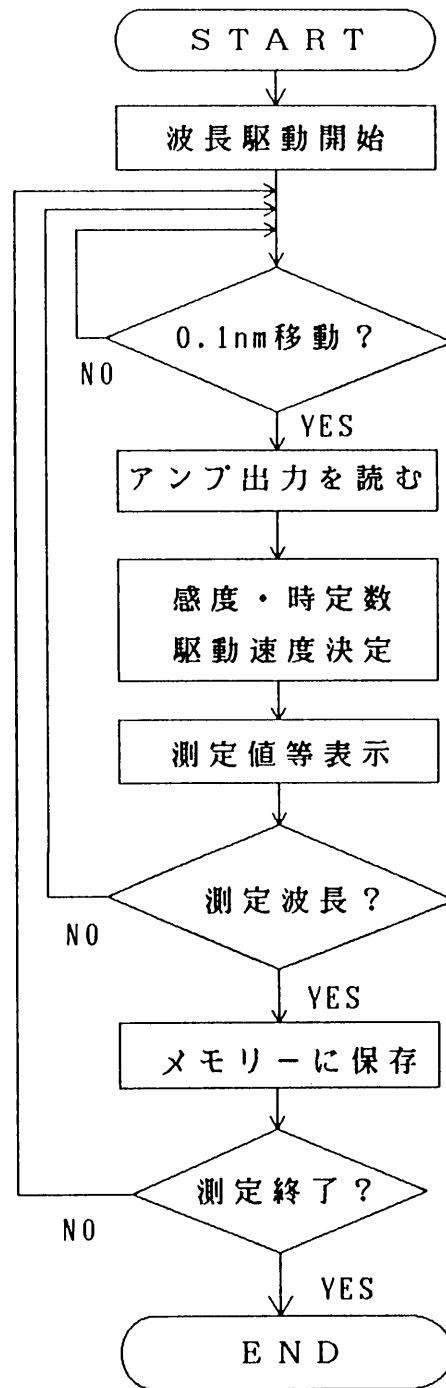


図 A. 3 改良したロックイン増幅器の直線性.



(a)メインプログラム



(b)測定サブルーチン

図A.4 測定部分のプログラムの概略.

てくる 0.1nmごとのマーカー信号を受け取ると、そのつど A—Dコンバータから光強度信号のデータを取り込み、それに応じて最適な増幅器感度、積分時定数、波長駆動速度を求め、これらを制御する。これらの値はディスプレイに表示しており、正常に動作しているかどうかモニターできる。次に、データのサンプリングは指定された測定波長間隔ごとに上記処理のあと、測定データをメモリーに書くが、この処理は非常に短時間であるため測定時間は測定間隔に影響されない。なお測定時間間隔は最短で0.1sとしてあるので、上記の処理をこの間に行うこととする。そのためプログラムをBASIC言語で記述すると処理速度が遅いため、測定サブルーチンの部分をアセンブラで記述した。

次に、マイクロ・コンピューター内部で行うロックイン増幅器の感度、積分時定数及び波長駆動速度の指定について順に述べる。

#### (1) ロックイン増幅器の感度の決定

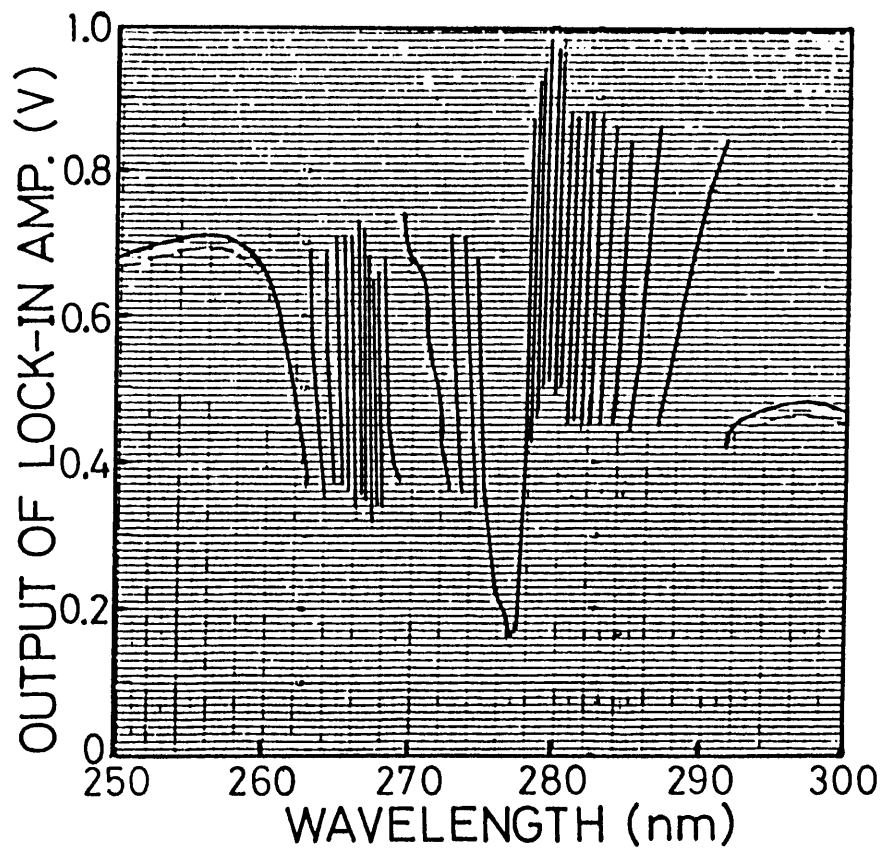
ロックイン増幅器の感度切り替えは、増幅器LA<sub>1</sub>、LA<sub>2</sub>ともに同様な方法で行っている。増幅器の出力電圧がフルスケールの85%をこえれば感度を1/2倍に下げ、40%を切れれば2倍に上げるようにした。特に光量変化のはげしい測定例として図A.5の場合、波長が0.1nm移動したときに、出力はフルスケールに対して最大15%も変化する場合もあるけれども、上記操作によって増幅器の出力はオーバースケールすることなく、ほぼ40~80%内の範囲に納まっていることを確認した。

#### (2) 積分時定数の決定

光量が著しく小さくなると、光電子増倍管から得られる信号のS/N比が小さくなるので、ロックイン増幅器の積分時定数を上げてS/N比を大きくする。本回路では簡単のために、積分時定数をロックイン増幅器の感度信号のみによって決定し、感度が大きくなるに従い積分時定数が大きくなるように実験的に適当な値を求めた。一例として、ノイズを1%以内にする場合として500mV~980 $\mu$ Vの範囲では積分時定数を0.5sとし、これ以上のところでは感度とともに積分時定数を2倍ずつ大きくした。

#### (3) 波長駆動速度の決定





図A.5 KCl:Pb<sup>2+</sup>結晶の吸収スペクトルを測定した時のロックイン増幅器の出力例.

波長駆動速度は、測定誤差及び測定所要時間と関連するため、その決定は非常に重要である。本回路では簡単のため測定波長にかかわらず、誤差が一定になるように駆動速度  $u$  (nm/s) を定める。すなわち積分時定数を  $\tau$  (s)、測定値の変化量を  $d$  (%/nm) とすると許容誤差  $\Delta E$  (%) に応じて、

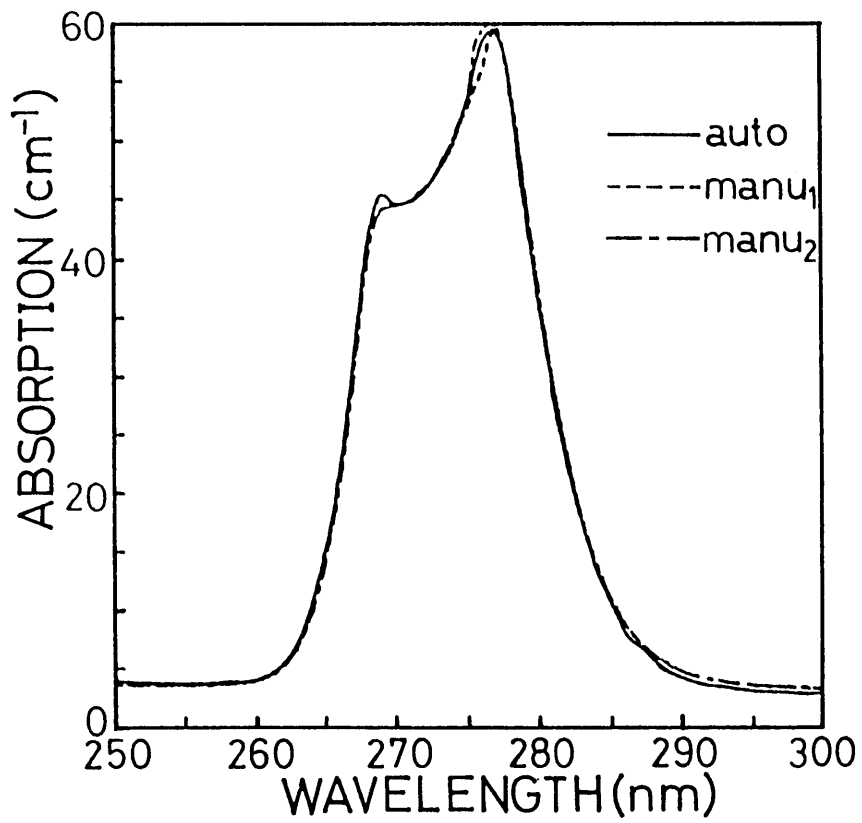
$$u = \frac{\Delta E}{\tau d} \quad (\text{A.1})$$

が得られる。プログラム中では制御操作のつど、駆動速度を計算し、あらかじめ用意してある表中の  $u^*$  ( $\leq u$ ) を用いることとした。

以上の操作を行うプログラムを簡単にするために、各種制御量の値は2倍づつ変えることにした。従って、ロックイン増幅器の感度は  $15\mu\text{V}\sim 500\text{mV}$  を16段階、積分時定数は  $0.5\text{s}\sim 64\text{s}$  を8段階、波長駆動速度は  $3.1\times 10^{-5}\text{nm/s}\sim 1\text{nm/s}$  を16段階で切り替えている。

#### A.4 改良結果の検討

この自動分光測定装置を用いて、 $\text{Pb}^{2+}$ イオン濃度が約600ppmのKCl単結晶試料の吸収スペクトルを、250nmから300nmまで1nm間隔で吸収スペクトルを測定した時のロックイン増幅器の出力を図A.5に示した。A吸収バンド付近<sup>6,7)</sup>で何度も感度が切り替わっているのが分かる。また、これによって得られた吸収スペクトルを図A.6に示す。275nmあたりに強い吸収がある同一試料の吸収スペクトルを、1nmのサンプル間隔で手動測定した2回の例を示すが、高吸収部分で違いが大きくなっていることがわかる。この高吸収部分での迷光や蛍光の影響をシャープ・カット・フィルタを用いて評価したが、バンドの形を大きく変えるほどの影響はないことを確認できた。一方、許容誤差2%で自動測定した場合の測定誤差は最大で図中の線幅程度であり、再現性は非常に良いことがわかる。この測定に要した時間は測定波長間隔にかかわらず約30分であったが、手動の場合とあまり変わらなかった。これは手動測定の時、測定時間を短くするため



図A.6 自動測定と手動測定で得たKCl:Pb<sup>2+</sup>結晶の吸収スペクトルの比較.

積分時定数をやや小さく、波長駆動速度をやや大きくしたためであり、そのためスペクトルが少し歪んでいる。

一方、蛍光スペクトルでは、自動測定と手動測定ではスペクトルの形は変わらないが、測定時間は手動の2～3倍の速さで測定できた。これは蛍光バンドは、吸収バンドに比べ半値幅が大きいため、手動測定での駆動速度の設定ミスがスペクトル形に影響しなかったこと、自動測定では逆に駆動速度が最適になるように細かく制御しているために測定時間が短縮していることによる。

$\text{Pb}^{2+}$ イオン濃度が $5.4 \times 10^{-4} \text{ mol}$ （仕込濃度）のKCl結晶のAバンドの温度依存性を液体窒素温度から $500^\circ\text{C}$ まで測定した例<sup>8)</sup>を、図A.7(a)に示す。吸収バンドのところで光学密度が4程度、急激に変化している。ピークのところでも雑音や迷光の10倍あるいはそれ以上の信号強度が得られた。図A.7(b)は石英管内にある $\text{Pb}^{2+}$ イオン濃度が $1.7 \times 10^{-4} \text{ mol}$ （仕込濃度）のKCl結晶を $750^\circ\text{C}$ の温度まで測定した例である。これからAバンドの形は試料温度が融点( $776^\circ\text{C}$ )近くになっても、低温での形とあまり変わらなく、釣鐘形をしていることがわかる。

## A.5 結言

分光測定の自動化と高温試料の測定が可能になるように、分光器を改良した。まず、自動測定による結果を、誤差、再現性及び測定所要時間を考慮し、手動測定の場合と比較を行なった。また高温試料の吸収スペクトルの測定も行なった。

(1) ロックイン増幅器を用いた分光スペクトル測定の自動化を試み、サンプル間隔を分光器の波長精度の $0.1 \text{ nm}$ まで可能にした。増幅器の感度や積分時定数を切り替えてから出力が安定するまでの時間を、増幅器に回路を付け加え、無視できるくらいまで短縮できた。その結果、測定時間が短縮され、制御部分のプログラムは簡単になった。

(2) ロックイン増幅器の感度や積分時定数、及び測定誤差が一定値以内に納まるように波長駆動速度を制御した。その結果、積分時定数や駆動速度の設定ミスが影響しやすい吸収スペクトルでは、測定精度や再現性は非常に良くなっ

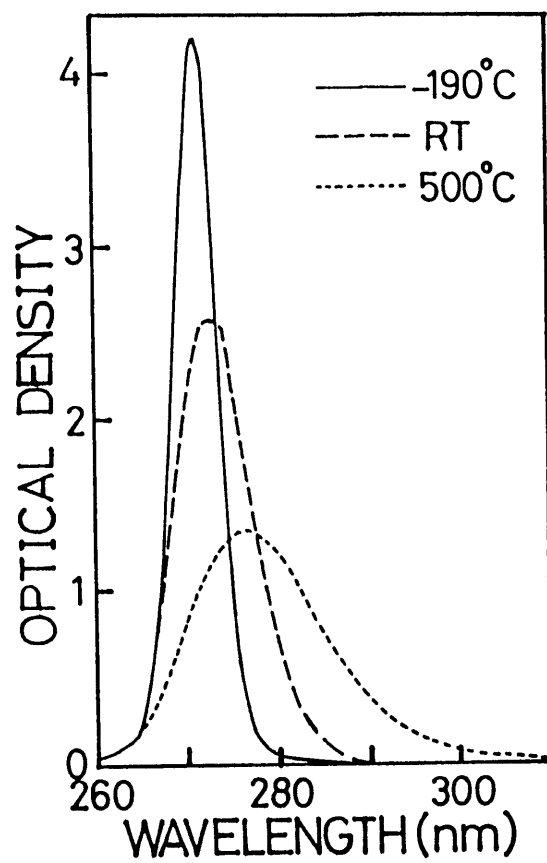
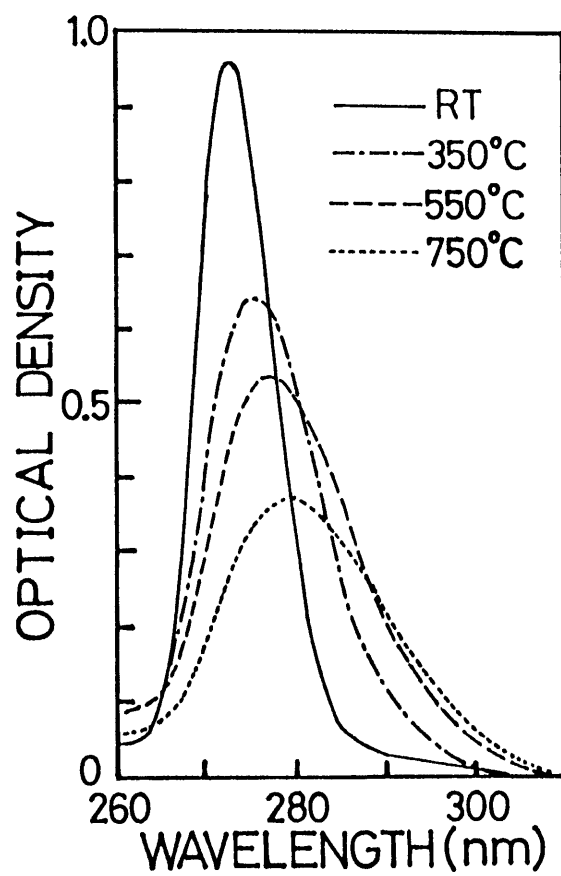


図 A. 7 (a) KCl:Pb<sup>2+</sup> 結晶の液体窒素温度から 500℃までの吸収スペクトル変化.



図A. 7 (b) 石英の細管中に育成したKCl:Pb<sup>2+</sup>結晶の室温から750℃までの吸収スペクトル変化.

たが、測定所要時間は短縮しなかった。一方、蛍光スペクトルの測定は、手動測定との2～3倍の速さで行えた。

(3) 750℃の高温試料でも、熱輻射光の影響を受けずに吸収スペクトルの測定が可能になった。

## 参考文献（付録）

1. 後藤 均, 浅田 拓志, 中峠 哲朗: 福井大学工学部研究報告, 33(1985) 171.
2. H. Asada and T. Nakatao: Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988)2011.
3. T. Nakatao and H. Asada: Jp. J. Appl. Phus. 17(1978)1355.
4. 海部 要三: 固体物理 9(1974)97.
5. 吉永 弘: 応用分光学ハンドブック, 朝倉書店(1978)p.552.
6. Y. Kaifu: J. Phys. Soc. Jpn. 13(1961)1605.
7. A. Fukuda: Science of Light 13(1964)64.
8. H. Asada: J. Phys. Soc. Jpn. 58(1989)3867.



