

CdCl₂-CdBr₂ 混晶の発光

中川英之*・林敬治*・松本弘明*

Luminescence of CdCl₂-CdBr₂ Solid Solutions

Hideyuki NAKAGAWA, Keiji HAYASHI, Hiroaki MATSUMOTO

(Received Apr. 15, 1976)

Studies of optical absorption and luminescence were carried out on CdCl₂-CdBr₂ solid solutions in the whole concentration range. Three emission bands appear in the regions of 2.2 eV (Y-emission), 2.5 eV (G-emission) and 3.5 eV (UV-emission). With increasing the concentration of CdBr₂, the UV- and the Y-emission bands increase their intensities and shift toward the low energy side to reach finally locations of intrinsic emission bands at 3.30 eV and 2.15 eV, respectively, in pure CdBr₂, whereas the G-emission band, which is associated to the isolated Br⁻ in the CdCl₂ lattice in the case of the very low concentration of CdBr₂, diminishes its intensity gradually. It is proposed that the initial states of these luminescence are the relaxed excitonic states of the form (Cd²⁺X⁻)₀-complex molecular ions, where X⁻ is the halogen ion, and that the G- and the UV-(or Y-) emission bands are interpreted as those of excitons trapped at the Cl⁻-rich region and at the Br⁻-rich region in the crystals, respectively.

1. 序

典型的な層状イオン結晶であるカドミウムハライド結晶⁽¹⁾ (CdCl₂, CdBr₂及びCdI₂)に於ける励起子は強い局在性を示し⁽²⁾, その基礎吸収領域での光学的励起に伴い, ストークス・シフトの大きい一本または二本の発光帯が観測される⁽³⁾。しかし, この発光の始状態である緩和励起子状態がどのようなものであるかは未だ明らかにされていない。

CdCl₂またはCdBr₂に不純物としてBr⁻またはI⁻を少量添加すると, 夫々の母体の基礎吸収端に添加不純物による吸収帯が現われ^(3,4), この吸収帯での励起に

より母体結晶の固有発光と同様のストークス・シフトの大きい発光帯が現われる^(3,5)。これらの発光は添加不純物に特有のものであり, 以下ではハロゲン不純物発光と呼ぶ。

上記の固有発光とハロゲン不純物発光との関連性を明らかにする事は, 緩和励起子状態とハロゲンイオンとの係わりを調べる上で重要であり, 本研究では, 全率固溶混晶であるCdCl₂-CdBr₂混晶を用いて, CdCl₂中のBr⁻不純物による発光とCdBr₂の固有発光との関係を調べた。

CdBr₂結晶をその基礎吸収領域の紫外光で励起する

* 電子工学科

と、液体ヘリウム温度 (LHeT) では 3.30 eV にピークを持つ単一の発光帯が観測される。この 3.30 eV 発光は試料温度の上昇に伴い 60K 近辺で急激に減少し、それに代って 2.15 eV にピークを持つ別の発光帯が成長する⁽⁶⁾。この 2.15 eV 発光は、160K 以上の温度で熱的に消光する。これらの発光は、① CdBr₂ の基礎吸収領域でのみ強く励起される、② CdBr₂ に含まれている主な不純物イオンである Pb²⁺, I⁻ による発光とはエネルギー位置及び温度依存性が異っており、またこれらの不純物イオンの量が少ない程強く現われる、③ 発光強度の温度依存性が単純な熱活性化型を示し、エネルギー伝達による未知不純物の発光であるとは考え難い等の理由により CdBr₂ 結晶の固有発光であり、その始状態は緩和励起子状態であると考えられる。また発光が大きなストークス・シフトを示すことは CdBr₂ 結晶での励起子の局在性が強い事を意味するが、この事は励起子吸収端スペクトル (Urbach 尾部) の解析から得られる結果とよく対応している⁽²⁾。

CdCl₂ 結晶に少量の CdBr₂ を添加すると、添加された Br⁻ による吸収帯が CdCl₂ 基礎吸収端領域の 5.68 eV に現われる^(8,4)。この吸収帯の紫外光で励起するとき、2.65 eV にピークを持つ単一の発光帯が観測される^(8,5)。この発光は① CdCl₂ 中の孤立 Br⁻ に依る吸収帯位置のみで強く励起される、② Br⁻ の濃度増加に伴い強くなる、③ CdCl₂ の基礎吸収領域での発光や CdCl₂ 中の残留不純物 I⁻ や Pb²⁺ による発光とはエネルギー位置温度依存性が違っている、④ 上記の CdBr₂ の固有発光とも違っており、結晶中での CdBr₂ 結晶の偏析によるとは考えられない等の理由により CdCl₂ 結晶中に孤立して存在する Br⁻ に依るものである事は確かである。

この論文では CdCl₂-CdBr₂ 混晶中の CdBr₂ の濃度 (以下この値を mol% で X と記す) を 0~100 mol% の全範囲にわたって変えたとき、上記の Br⁻ 不純物発光及び CdBr₂ 固有発光が示す振舞いを詳細に調べた結果を述べ、これをアルカリハライド系や銀ハライド系と比較検討し、カドミウムハライドに於ける励起子の緩和機構について考察を行う。

2. 実 験

2.1. 試 料

CdCl₂-CdBr₂ 混晶は Stockbarger-Bridgeman 法により製作された。原料には市販の特級試薬 CdCl₂ · $\frac{5}{2}$ H₂O 及び CdBr₂ · 4H₂O を脱水して用いた。全濃度領域 (X=0~100 mol%) で比較的良質の単結晶が得

られたが、結晶中の濃度分布は均一ではないため、測定に用いられた各々の試料について濃度検定を行った。これは水溶液中の Br⁻ による吸収スペクトルを測定する事により行なわれた⁽⁷⁾。水溶液中の Br⁻ による吸収スペクトルは 200nm にピークを持ち、これは 181 nm にピークを持つ Cl⁻ による吸収帯から分離して観測できる。実際には既知濃度の試料を用いて図 1 に示すような較正曲線を作成し、それとの比較により検定が行なわれた。この吸収測定は HITACHI-EPS-3T 分光光度計により行なわれた。

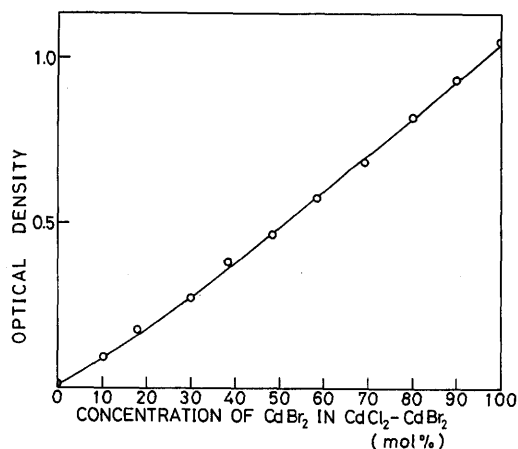


Fig. 1. Calibration curve for the concentration of CdBr₂ in the CdCl₂-CdBr₂ mixed crystal vs optical density of 200nm absorption band of the water solution of the crystal.

Optical density is measured for the water solution which contain the CdCl₂-CdBr₂ sample with the concentration of 18 mg/l. Water solution is held in the quartz cell 1 cm thick for optical absorption measurement.

2.2. 発光の測定

試料結晶は c 軸に垂直な劈開面に沿って劈開され、約 10×10×1 mm³ の大きさに切り出され、銅製のサンプルホルダーに取り付けられた。試料はこのサンプルホルダーからの熱伝導により冷却された。励起光は結晶の c 軸に沿って入射され、発光はそれと垂直な方向から観測された。発光スペクトル及び励起スペクトルの測定方法は以前の報告で述べたものと同じであるが^(8,6)、スペクトルの単色バンド幅は夫々 60 Å 及び 30 Å である。

2.3. 吸収の測定

CdCl_2 中の孤立 Br^- による吸収スペクトルの測定は単結晶を用いて行なわれた。 CdCl_2 - CdBr_2 混晶及び CdBr_2 の吸収スペクトルは、室温に保たれた石英基板上に真空蒸着法により作られた薄膜を用いて測定された。測定は全て液体窒素温度 (LNT) で HITACHI-EP5-3T 分光光度計を用いて行なわれた。

3. 実験結果

CdBr_2 に於ける第一励起子吸収帯の 5.18eV 紫外光で励起したとき得られる発光スペクトルを図2に示す。実線はLHeTで、破線はLNTで観測されたもの

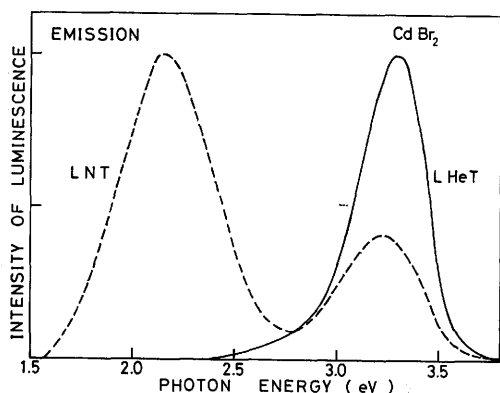


Fig. 2. Intrinsic emission spectra of CdBr_2 measured at LHeT (solid line) and LNT (broken line) respectively. UV light of 5.18 eV in the 1st exciton absorption range is used for excitation of the crystals. Intensity of each spectrum is normalized as unity at the intensity maximum.

である。これらの発光帯のピーク位置は 3.30eV 及び 2.15eV であり、その強度は 60K 近辺で急激に入れかわる。2.15eV 発光に対する励起スペクトル (破線) と蒸着薄膜について測定された吸収スペクトル (実線) を図3に示す。吸収スペクトルに於ける 5.18eV 及び 5.76eV のピークは励起子吸収帯であり、これらは、いわゆるハロゲン・スピン軌道ダブルレットであると考えられている⁽⁶⁾。図3に於ける鎖線は単結晶について測定された CdBr_2 の基礎吸収端を示しているが、この図で 2.15eV 発光は CdBr_2 の基礎吸収領域に於いてのみ強く励起されており、 CdBr_2 の固有発光帯である事を示している。3.30eV 発光に対する励起スペクトルの振舞いもほぼ同じである。

図4には LHeT (実線) 及び LNT (破線) で測定

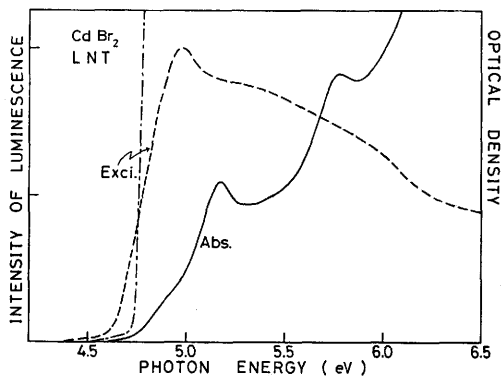


Fig. 3. Excitation spectrum (broken line) of CdBr_2 for the 2.15 eV emission measured at LNT, absorption spectrum (solid line) of the CdBr_2 thin film evaporated on the quartz plate, and absorption spectrum (dotted line) of the CdBr_2 single crystal.

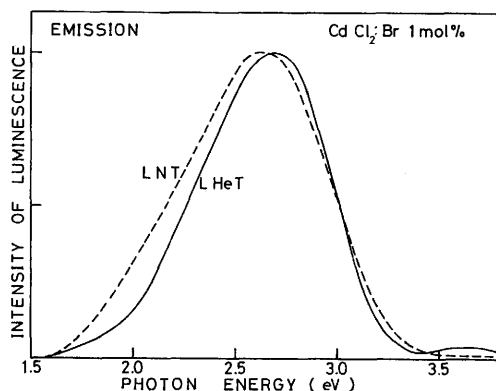


Fig. 4. Emission spectra of CdCl_2 :Br (concentration of Br^- is 1 mole percent) measured at LHeT (solid line) and LNT (broken line) respectively. UV light of 5.68 eV in the absorption band due to the Br^- impurities is used for excitation of the crystals.

された CdCl_2 :Br の発光スペクトルを示す。励起は CdCl_2 中の孤立 Br^- による 5.68eV 吸収帯の紫外光で行なわれた。発光帯としては 2.65eV にピークを持ち幅の広いものが一本現われるのみであり、 CdBr_2 の場合のように、試料温度により別の発光帯と入れかわるとい現象は観測されない。図5には 2.65eV 発光に対する励起スペクトル (破線) と、単結晶試料を用いて測定された吸収スペクトル (実線) を示す。5.68eV にピークを持つ吸収帯は CdCl_2 中の孤立 Br^- によるもの

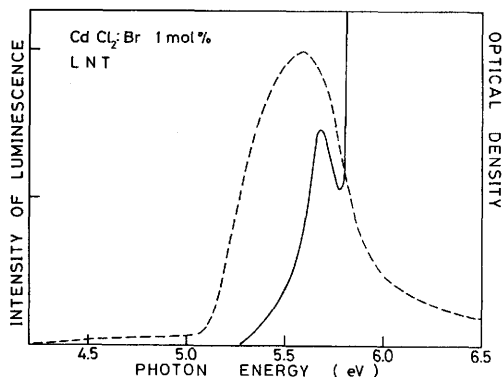


Fig. 5. Excitation spectrum for 2.60 eV emission of $\text{CdCl}_2:\text{Br}$ (1 mole percent) measured at LNT (broken line) and absorption spectrum of $\text{CdCl}_2:\text{Br}$ (0.1 mole percent) single crystal (solid line). Absorption band of 5.68 eV in the spectrum is due to the Br^- and sharp rise of absorption near 5.8 eV shows the fundamental absorption edge of the crystal.

であり、5.8eV 近辺の急峻な立上りは CdCl_2 の基礎吸収端である。この図より2.65eV発光は5.68eV吸収

帯の位置のみで強く励起されており、不純物 Br^- によるものであることがわかる。

上記の CdBr_2 固有発光と Br^- 不純物発光との関係を知る事により、ハロゲンイオンの違いが固有発光にどのような影響を与えるかを明らかにする目的で、 $\text{CdCl}_2-\text{CdBr}_2$ 混晶に於ける発光スペクトルを LNT 及び LHeT に於いて測定した。図 6 に LNT で測定された $\text{CdCl}_2-\text{CdBr}_2$ 混晶の発光スペクトルを示す。この図で発光強度はスペクトルの下の面積が一定値になるように規格化されており、また夫々のスペクトルに対応する CdBr_2 濃度 X の値は前章で述べた方法により検定されたものである。励起は $X=1\text{mol}\%$ の場合に 5.64eV の位置で行なわれているのを除き、他は全て 5.18eV 紫外光で行なわれた。図から濃度 X の増加に伴い、 Br^- 不純物発光スペクトルが徐々に CdBr_2 固有発光に変化してゆく様子がわかる。しかしこの変化は、2.5eV 近辺の発光帯（以下 G 発光と呼ぶ）と 2.2 eV 近辺の発光帯（以下 Y 発光と呼ぶ）の相対強度が濃度 X の値に応じて変化する事によるものであり、 Br^- 不純物発光帯が単純に移動して CdBr_2 固有発光になるのではない。この事は LHeT に於けるスペクトルに於いて更に明確に示される。図 7 に LHeT で測定された混晶の発光スペクトルを示す。この図に於いても

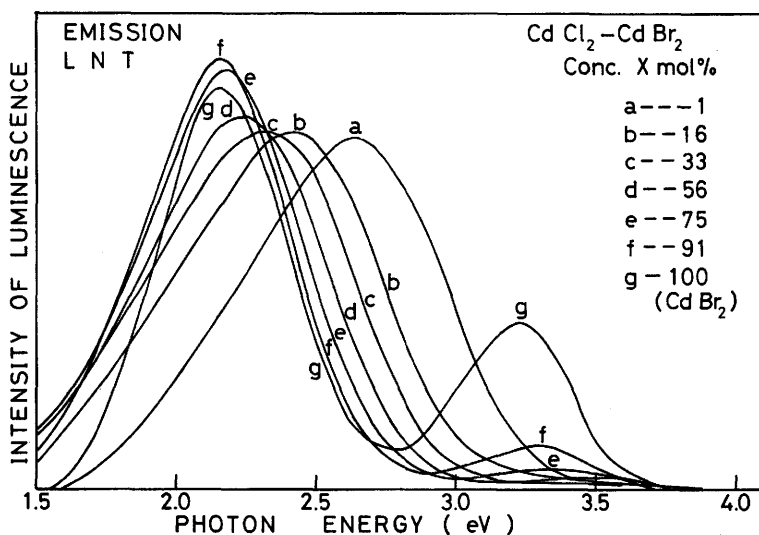


Fig. 6. Emission spectra of $\text{CdCl}_2-\text{CdBr}_2$ mixed crystals measured at LNT. Concentration of the CdBr_2 in the crystals are shown in the figure as X in mole percent. Crystals are excited with 5.18 eV UV light except the spectrum a which corresponds to the excitation with 5.64 eV UV light. Spectra are normalized so as the area under the curves are equal.

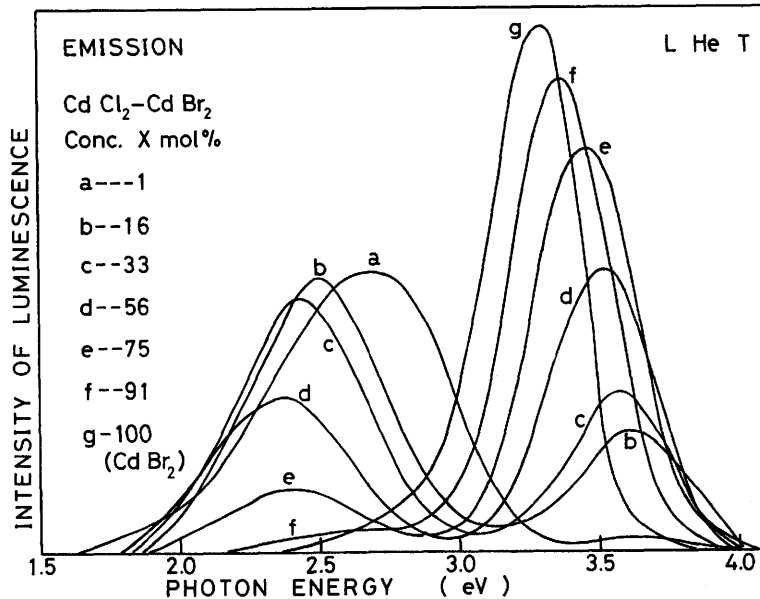


Fig. 7. Emission spectra of $\text{CdCl}_2\text{-CdBr}_2$ mixed crystals measured at LHeT. Concentration of the CdBr_2 in the crystals are shown in the figure as X in mole percent. Crystals are excited with 5.18 eV UV light except the spectrum a which corresponds to the excitation with 5.64 eV UV light. Spectra are normalized so as the area under the curves are equal.

図6と同じ規格化がなされており、Xの値及び励起位置も図6の場合と同じである。濃度Xの増加に伴いG発光成分は低エネルギー側に移動すると共にその強度は単調に減少するのに対し、3.5eV近辺に現われる発光帯（以下UV発光と呼ぶ）は徐々に成長すると共に低エネルギー側へ移動し、X=100mol%では遂に CdBr_2 固有発光帯となる。即ち不純物 Br^- に関係する発光成分と CdBr_2 固有発光と密接な関係を持つ発光成分とが濃度Xに応じて互いに競合している事がわかる。尚、G発光成分がX=75mol%という高濃度領域にまで残っている事は、この発光成分が CdCl_2 結晶中に孤立して存在する Br^- のみに依るものではなく、 Br^- ダイマー（dimer）等のクラスター（cluster）の存在にも関係しているものと考えられる。

これらの発光に対する励起スペクトルの振舞いを述べる前に、 $\text{CdCl}_2\text{-CdBr}_2$ 混晶の吸収スペクトルを図8に示す。これらのスペクトルは室温の石英基板上に真空蒸着された薄膜についてLNTで測定されたものである。蒸着薄膜は図6、図7の発光スペクトルの測定に用いられた結晶の一片を真空中で瞬間的に熔融して作られており、図中に示されている濃度Xの値はこ

の結晶片のものである。図中の矢印は Br^- による各吸収成分の中心位置またはピーク位置を示しており、X=0 mol%，即ち CdCl_2 のスペクトルに於ける5.68eV位置の矢印Aは、単結晶試料について測定された孤立 Br^- による吸収帯のピーク位置を示す。濃度Xの増加に伴い、 Br^- による吸収成分は徐々に低エネルギー側に広がり、X=75mol% 近辺では高エネルギー側に別の吸収構造が現われる。以後この二本の吸収構造は CdBr_2 （X=100mol%）のハロゲン・スピン軌道ダブレット B_1 、 B_2 に成長してゆく様子がわかる。 CdBr_2 の吸収スペクトルは文献⁽⁸⁾に見られるものと同じであり、また単結晶を用いて測定された反射スペクトルから得られるものともほぼ一致している⁽⁹⁾。しかし、混晶系での吸収スペクトルの構造は極めて不明瞭であり、これらからエネルギー状態の変化の様子を議論することは不可能である。

図9にLNTで測定された励起スペクトルを示す。受光エネルギー位置は図6に示されている各発光スペクトルのピーク近辺であり、また図中の矢印は図8に示されているものと同じエネルギー位置を示す。X=1mol%の試料では Br^- による5.68eV近辺のみ強く

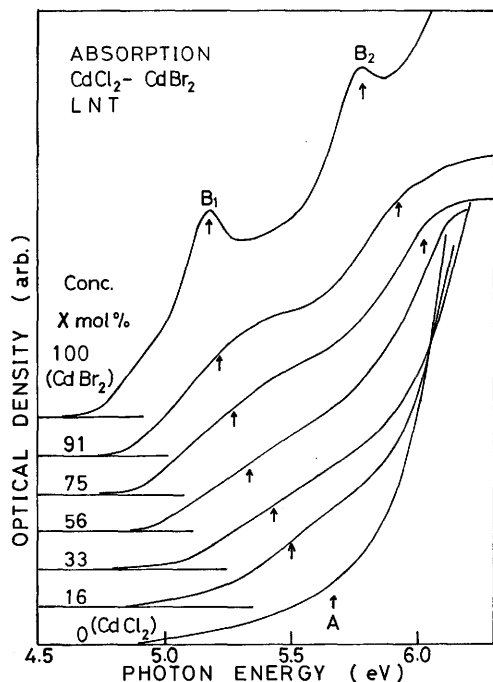


Fig. 8. Absorption spectra of $\text{CdCl}_2\text{-CdBr}_2$ thin films evaporated on the quartz plates measured at LNT. Concentration of the CdBr_2 in the films are shown in the figure as X in mole percent. Arrows in the figure show the positions of absorption bands associated to CdBr_2 . Arrow A shows the position of the absorption band peak due to the isolated Br^- measured on the single crystal. Arrows B_1 and B_2 show the positions of the halogen doublet of CdBr_2 .

励起されているが濃度Xの増加に伴い、発光が強く励起されるエネルギー領域は低エネルギー側に広がってくる事がわかる。このことは、 Br^- 吸収成分の成長とよく対応している。この図に於ける発光には図6の説明でも述べた様にG発光とY発光の両成分が含まれており、これら両発光の夫々に対する励起スペクトルの特徴は出ていない。そこで Br^- 不純物発光と CdBr_2 固有発光との夫々に関係する発光帯が十分に分離して観測されるLHeTでのG発光及びUV発光に対する励起スペクトルを測定した。図10にX=16mol%の試料についてLHeTで測定された励起スペクトルを示す。実線はUV発光、破線はG発光に対するものである。この図では夫々のスペクトルの強度が最大になる所を1になるように規格化してあるが、実際にはUV発光

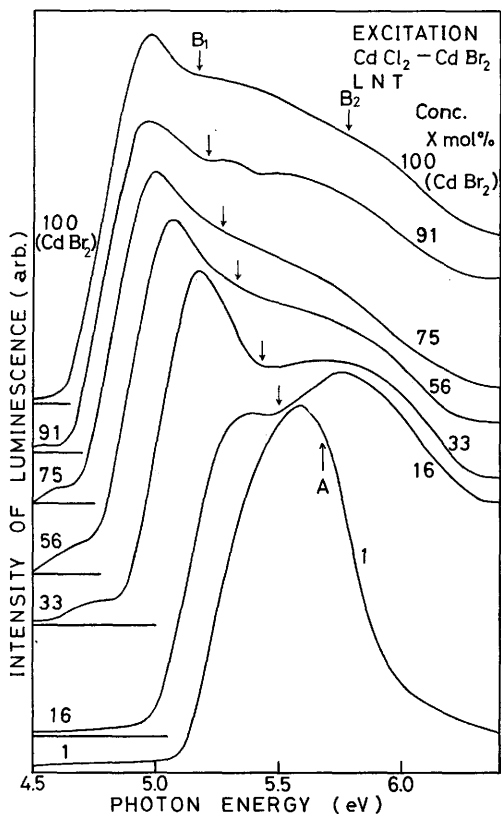


Fig. 9. Excitation spectra for the emission bands shown in the Fig. 6 measured at LNT. Concentration of CdBr_2 in the samples are shown in the figure and arrows in the figure show the same positions as in the Fig. 8.

及びG発光は5.18eVの位置で図7に示されているような強度比になる。図から明らかのように、G発光は5.68eVの Br^- 不純物吸収帯近辺で強く励起されているのに対し、UV発光はその低エネルギー側で強く励起されている。このことは両発光が異なる光学吸収に基づくものである事を示しており、従って異種の発光中心が原因をなしている事を示す。このUV及びG発光に対する励起スペクトルの相違は濃度Xが大きくなるに従って少なくなり、X=33mol%では図11で示すようにG発光が低エネルギー側で強く励起されるようになると共に、UV発光に対する励起スペクトルも高エネルギー側に広がってくる。更にX=75mol%では図12で示すように両者の差は殆んどなくなる。この振舞いは、G発光が Br^- クラスターにも関係している事を示すと共に、 CdBr_2 における励起子との類似が濃度増加と共に強くなる事にも対応しているものと考え

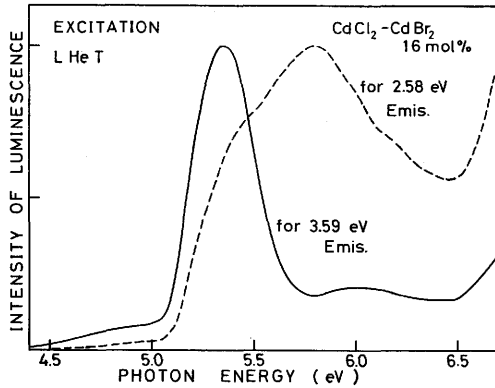


Fig. 10. Excitation spectra for the UV-emission (solid line) and G-emission (broken line) of $\text{CdCl}_2\text{-CdBr}_2$ (16 mole percent) measured at LHeT. Each spectrum is normalized so as the intensity of the maximum intensity is unity. Real intensity ratio between UV-and G-emissions at 5.18 eV can be obtained from the emission spectra in Fig. 7.

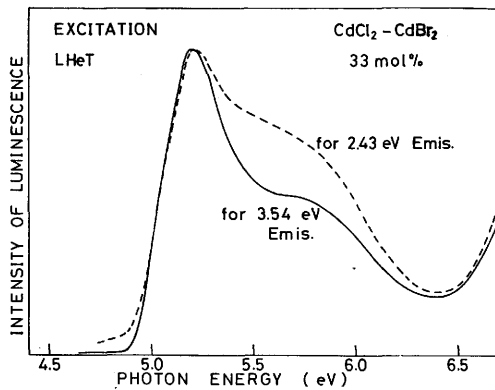


Fig. 11. Excitation spectra for the UV-emission (solid line) and G-emission (broken line) of $\text{CdCl}_2\text{-CdBr}_2$ (33 mole percent) measured at LHeT.

Normalization and real intensity ratio of the spectra are in the same ways as are shown in Fig. 10.

られる。

4. 考 察

$\text{CdCl}_2\text{-CdBr}_2$ 混晶系に於いては、図6及び図7に示されているように三本の発光帯が現われる。即ち濃度Xの値が小さいときに強く観測される2.4~2.6eV領域のG発光帯と、濃度Xの増加と共に強くなる3.3~

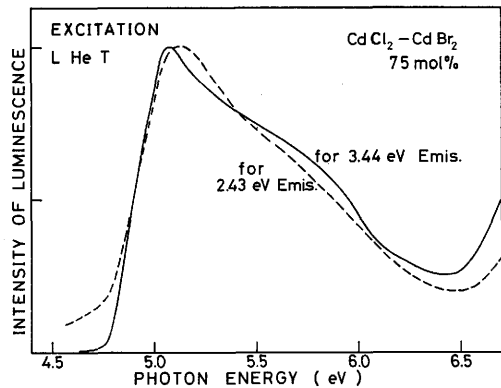


Fig. 12. Excitation spectra for the UV-emission (solid line) and G-emission (broken line) of $\text{CdCl}_2\text{-CdBr}_2$ (75 mole percent) measured at LHeT.

Normalization and real intensity ratio of the spectra are in the same ways as are shown in Fig. 10.

3.6eV領域のUV発光帯(LHeT)及び2.1~2.2eV領域のY発光帯が存在する。

G発光帯は $X \leq 1\text{mol}\%$ の低濃度領域では CdCl_2 結晶中に孤立して存在する Br^- に依るものであると考えてよいが、 $X > 75\text{mol}\%$ の高濃度領域でも観測されており、このような場合には孤立 Br^- によるものとは考え難い。また図7に於けるスペクトルa($X=1\text{mol}\%$)からスペクトルb($X=16\text{mol}\%$)への変化は、発光帯が低エネルギー側へ単純に移動していると考えるよりも、2.65eVにピークを持つ孤立 Br^- による発光帯の強度が減少し、低エネルギー側に別の発光帯が成長していると考えの方が自然である。この低エネルギー側発光成分の原因としては、 Br^- ダイマー(dimer)等のクラスター(cluster)が考えられ、その存在は吸収スペクトルにも反映されるものと期待されるが、図8の蒸着膜でのスペクトルからこの事を結論することはできない。しかしG発光に対する励起スペクトルに於いて、 $X=1\text{mol}\%$ では5.68eV吸収帯でのみ強く励起されている(図5)のに対し、 $X=16\text{mol}\%$ ではその低エネルギー側の5.35eVの位置に肩状の構造が現われ(図10)、 $X=33\text{mol}\%$ では5.68eV吸収帯での位置より、低エネルギー側の領域で強く励起されている事がわかる。この事は、濃度Xの増加に伴い、孤立 Br^- による5.68eV吸収帯の低エネルギー側に Br^- クラスターによる吸収成分が成長しており、そこでの励起により、G発光が現われる事を示している。以上の事からG発光の原因としては孤立 Br^- 及び

各種の Br^- クラスターの存在が考えられ、これらによる各発光成分の強度が濃度により変化する事により、図7で示されている様なG発光の濃度依存性が生ずるものと考えられる。なお、上記の Br^- クラスターによる吸収帯が孤立 Br^- による吸収帯の低エネルギー側に現われる事は理論的⁽¹⁰⁾にも予想される事であり、またアルカリハライド系である KCl-KI 系⁽¹¹⁾、 NaCl-NaBr 系^(12,13)では実験的に確認されている。

UV発光及びY発光は高濃度領域で顕著に現われ、図6及び図7からわかるように夫々、 CdBr_2 固有発光の3.30eV発光帯及び2.15eV発光帯と密接に関連したものである。この事より、これらは CdBr_2 成分に関連したバンド励起子⁽¹⁰⁾の緩和状態からの発光であると推定される。図10、図11、図12に於て、UV発光が低濃度 ($X=16\text{mol}\%$) では5.68eVの孤立 Br^- 吸収の低エネルギー側、即ち5.35eV近辺のみ強く励起されており、濃度Xの増加に伴い、励起領域が低エネルギー側へ広がると共に、高エネルギー側でも強く励起されるようになるのは、吸収スペクトルに於けるバンド励起子による成分が成長する事に対応しているものと考えられる。

以上の考察に於いて、G発光は CdCl_2 結晶中の孤立 Br^- 及び各種の Br^- クラスターによるものであり、UV及びY発光は CdBr_2 成分に関するバンド励起子によるものであると一応の同定を行ってきたが、このように分類する事で発光、励起スペクトルの濃度依存性及び発光の温度依存性が全て説明しうるわけではない。まず第一に、G発光成分は75mol%以上の濃度領域まで存在しているが、 Br^- 及び Cl^- のランダムな分布を考えれば、孤立 Br^- 及び各種 Br^- クラスターの結晶中での存在率は、 $X=20\text{mol}\%$ 近辺で殆んど零になる⁽¹⁰⁾事と矛盾する。また第二に、励起スペクトルが、高濃度領域に於いては、G発光に対するものとUV発光に対するものと同じ振舞いを示す(図12)事が説明し切れない。これらの二点の困難はバンド励起子の緩和に依ってもG発光が生じると考える事によって一応回避され得るが、この点の詳細に立入る前にカドミウムハライドでの励起子の緩和状態に関する考察を行う。

一般に絶縁体結晶に於いては、正孔の有効質量が電子のそれに比べて大きいため、励起子の捕獲は主としてその構成要素である正孔の捕獲によるものと考えられる。従って緩和励起子状態を考えるにあたり、結晶に固有の正孔捕獲中心が何であるかを定めることが重要になる。このような正孔捕獲中心に関してよく研究

されているものは、アルカリハライドに於ける V_k 中心⁽¹⁴⁾と AgCl に於ける Ag^{2+} 中心⁽¹⁵⁾である。

アルカリハライド混晶系である NaCl-NaBr に於いては、 Br^- による二種類の発光が現われる⁽¹⁶⁾。即ち、孤立 Br^- による $[\text{BrCl}(\text{V}_k)+\text{electron}]$ 型の緩和状態からの発光と、 Br^- ダイマー及びクラスターと NaBr 成分に関するバンド励起子の緩和状態 $[\text{Br}_2^-(\text{V}_k)+\text{electron}]$ からの発光とである。この系では孤立 Br^- による発光は NaBr の濃度が20mol%近辺で殆んど観測されなくなり、 Br^- ダイマーによる発光帯が単調に移動して NaBr の固有発光帯になっている。このような発光の濃度依存性は、励起子の緩和状態が $[\text{V}_k\text{中心}+\text{electron}]$ 型のものである事⁽¹⁴⁾からの帰結であるが、ここで問題にしている $\text{CdCl}_2\text{-CdBr}_2$ 混晶に於けるG発光及びUV、Y発光の濃度依存性は明らかに、このような緩和状態のモデルでは説明できない。

AgCl 結晶に於いては、価電子帯の最上部は主として Cl^- の3p軌道からなっているが Ag^+ の4d準位がそのすぐ下に存在するため、結晶が励起されると、正孔と格子振動との強い相互作用により生ずる格子の歪みの結果、この4d準位が価電子帯の上に来る事に依り正孔が Ag^+ のまわりに捕獲されるものと考えられている⁽¹⁷⁾。この4d準位の存在及びそのエネルギー帯構造への寄与は光電子スペクトルの解析からも示されている⁽¹⁸⁾。 AgCl-AgBr 系混晶に於いては、 AgCl 型の発光と AgBr 型の発光が AgBr の濃度65mol%近辺で急激に入れかわる⁽¹⁹⁾が、この系では AgCl 中の Br^- に依る不準物準位が母体の価電子帯と融合してしまい⁽²⁰⁾、また、 AgBr の固有発光が緩和励起子型ではなく、自由励起子状態からのいわゆる共鳴型のものである⁽²¹⁾ため、ここでの $\text{CdCl}_2\text{-CdBr}_2$ 系混晶に於ける場合と直接比較することはできない。

カドミウムハライド結晶に於ける固有の正孔捕獲中心は未だ実験的に検出されていないが、その価電子帯の最上部はハロゲンのp軌道からなっており、また Cd^{2+} は Ag^+ と等電子配置のイオンである事から、銀ハライド、特に AgCl 結晶に於ける場合と類似したものである事は十分に推定されうる。この仮定によれば正孔は Cd^{2+} のまわりに捕獲される事になるが、励起子の緩和状態としては、固有発光及びハロゲン不純物発光の振舞いがハロゲンイオンの種類に強く依存する事を考え併せて、 Cd^{2+} のまわりのハロゲンをも含めた $[\text{Cd}^{2+}\text{X}_6^-]$ 型の分子状イオンの励起状態 (X^- はハロゲンイオン) を近似的なものとして考えるのが

適当であろう。なおカドミウムハライド結晶に於けるバンド構造に関する詳細な研究は殆んどなされていないが、 CdI_2 に於いて Cd^{2+} の d 準位の存在によると考えられる間接遷移吸収端スペクトルが観測されている^(22,23)事と、光電子放出の実験により価電子帯に d 準位による構造が現われる⁽²⁴⁾事より CdCl_2 及び CdBr_2 に於いても d 準位の存在が正孔捕獲に主要な役割を果すという上記の仮定は妥当なものと考えられる。

緩和励起子に対する上記の $[\text{Cd}^{2+}\text{X}_6^-]$ 型の局在中心を考えれば、 CdCl_2 - CdBr_2 混晶系に於ける発光の始状態は X^- の位置に Cl^- または Br^- が配位したものとなり、発光スペクトルの濃度依存性は X^- の位置に対する Br^- の配位数に依るものと考えられる。即ち、 Br^- 配位数が少ない場合はG発光となり、多い場合がUVまたはY発光となる。この様に混晶系での発光に対する同定を修正すると、前記の矛盾点は一応回避できる。まず $\text{X}=75\text{mol}\%$ 以上の高濃度領域に於てもG発光が現われるのは、 CdBr_2 成分に関するバンド性の励起子が Br^- 配位数の少ない位置で緩和する事に依るものであり、高濃度領域でUV発光及びG発光に対する励起スペクトルの形状が殆んど同じになるのは、光学励起により生ずる励起子が共通のバンド励起子である事に依るものであると考えられる。更に低濃度領域では、 CdCl_2 中の Br^- またはそのクラスターが結晶中で孤立しており、励起スペクトルには、それらによる吸収スペクトルが反映され図10に見られる様なG発光及びUV発光の励起位置に対する選択性が現われるものと考えられる。また CdBr_2 に関するバンド励起子の生成が少ないと考えられる $\text{X}=16\text{mol}\%$ に於いてUV発光が比較的強く観測される(図7参照)のは、この発光が高次のクラスターによる吸収の結果によっても励起されうると考える事により説明できる。

G発光とUV及びY発光との間には、発光強度の濃度依存性に顕著な違いがある。即ち、G発光はLHeTからLNTまでの濃度領域でその強度が殆んど変わらないのに対して、UV発光及びY発光はLHeTからLNTの間で、その相対強度が互に入れ換る。前者のような濃度依存性を示すものとしては CdCl_2 固有発光、 CdCl_2 中の Br^- または I^- によるハロゲン不純物発光⁽⁵⁾があり、また後者のものとしては CdBr_2 母体発光及び CdBr_2 中の I^- による発光^(5,6)がある。

このことより発光の濃度依存性は母体結晶の種類に依るものである事がわかり、G発光は CdCl_2 型のまたUV及びY発光は CdBr_2 型の発光である。従って濃度 X によるG発光からUVまたはY発光への変化は、

CdCl_2 型から CdBr_2 型への変化であるが、同じ CdBr_2 型であってもUV発光とY発光の入れかわる濃度は濃度 X が小さい程低温になり、この現象は緩和状態に関する上記の $[\text{Cd}^{2+}\text{X}_6^-]$ 型分子状イオンの励起状態という近似では十分に説明できない。最近接の六個のハロゲンイオンのみではなく、もっと広い範囲に広がった状態を考える必要があるものと考えられる。

5. 結 論

1) CdCl_2 - CdBr_2 混晶を CdBr_2 成分に関する吸収帯領域の紫外光で励起すると、三本の発光帯が観測される。2.4~2.6eVの領域に現われる発光(G発光)は、 CdBr_2 の濃度 X の小さい領域で顕著に観測され、その発光強度はLHeTとLNTの間で殆んど変化しない。一方、2.1~2.2eVの領域に現われる発光(Y発光)は、 CdBr_2 濃度 X の大きい領域で強く観測され、またLNTで顕著である。このY発光はLHeTでは消滅し、代って3.3~3.6eVの領域に別の発光(UV発光)が現われる。

2) これらの発光帯の濃度依存性及びそれらに対する励起スペクトルの振舞いは、カドミウムハライドに於ける励起子の緩和状態として $[\text{Cd}^{2+}\text{X}_6^-]$ 型(X :ハロゲン)の局在中心を考える事により定性的には説明できる。即ち、 CdCl_2 中の Br^- またはそのクラスター及び CdBr_2 成分に関するバンド励起子が、上記局在中心の X^- 位置に配位する Br^- の個数が少ない状態へ緩和することによってG発光を出し、また CdCl_2 中の高次のクラスターまたは CdBr_2 成分のバンド励起子が X^- 位置に多くの Br^- が配位している状態へ緩和することにより、UVまたはY発光が放出されるものと考えられる。

6. 謝 辞

本研究には多量の液体ヘリウム及び液体窒素を使用した。その供給は福井大学超低温物性実験施設に負った。八木寿郎教授を始め同実験施設の方々の御助力に深く感謝致します。また実験装置の製作に関しては、山田隆昇技官の貢献大なる事をここに記し、厚く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) H. D. Megaw : *Crystal Structures* (W. B. Saunders Company, Philadelphia, London,

- Toronto, 1973) p. 94.
- 2) T. Abe, H. Nakagawa and H. Matsumoto : *Memoirs Fac. Eng. Fukui Univ.* **23** (1975) 67.
 - 3) T. Kitamura, H. Nakagawa and H. Matsumoto : *Memoirs Fac. Eng. Fukui Univ.* **22** (1974) 217.
 - 4) H. Nakagawa, T. Abe and H. Matsumoto : *J. Phys. Soc. Japan* **40** (1976) 1363.
 - 5) H. Matsumoto and H. Nakagawa : *J. Luminescence* **12** (1976) 403.
 - 6) T. Kitamura, H. Nakagawa and H. Matsumoto : *Memoirs Fac. Eng. Fukui Univ.* **23** (1975) 57.
 - 7) H. L. Friedman : *J. Chem. Phys.* **24** (1952) 319.
 - 8) M. R. Tubbs : *Phys. Stat. Solidi (b)* **49** (1972) 11.
 - 9) S. Kondo and H. Matsumoto : unpublished data.
 - 10) K. Cho and Y. Toyozawa : *Proc. Int. Conf. Statistical Mechanics*, Kyoto, 1968 ; *J. Phys. Soc. Japan* **26** (1969) Suppl. p. 71.
 - 11) N. Nagasawa : *J. Phys. Soc. Japan* **27** (1969) 1535.
 - 12) H. Nakagawa, M. Itoh and Y. Nakai : *J. Phys. Soc. Japan* **32** (1972) 1037.
 - 13) H. Nakagawa : *J. Phys. Soc. Japan* **34** (1973) 410.
 - 14) M. N. Kabler : *Hole Centers in Halide Lattice in Point Defects in Solid* ed. by J. H. Crawford Jr. and L. M. Slifkin (Plenum Press, New York, London, 1972) p. 327.
 - 15) M. Hohne and M. Stasiv : *Phys. Stat. Solidi* **28** (1968) 247.
 - 16) H. Nakagawa, K. Toyoda and Y. Nakai : *J. Phys. Soc. Japan* **33** (1975) 1067.
 - 17) M. Fukui, Y. Hayashi and H. Yoshioka : *J. Phys. Soc. Japan* **34** (1973) 1226.
 - 18) M. G. Mason : *Phys. Rev. B* **11** (1975) 5094.
 - 19) H. Kanzaki, S. Sakuragi and K. Sakamoto : *Solid State Commun.* **9** (1971) 999.
 - 20) H. Kanzaki and S. Sakuragi : *J. Phys. Soc. Japan* **27** (1969) 109.
 - 21) H. Kanzaki and S. Sakuragi : *J. Phys. Soc. Japan* **23** (1970) 924.
 - 22) P. L. Greenaway and R. Nitsche : *J. Phys. Chem. Solids* **26** (1965) 1445.
 - 23) Y. Takamura, M. Komatsu and Y. Kaifu : Reported at the meeting of Phys. Soc. Japan, Autumn, 1974, 13a-Y-6.
 - 24) T. Matsukawa, T. Ishii and T. Sagawa : Reported at the meeting of Phys. Soc. Japan, Spring, 1974, 3a-KH-11.