

Te をドーブした KI 結晶の吸収スペクトル*

Absorption Spectra of the Potassium Iodide Crystal doped with Te

福田 和 悟¹⁾ 橋 本 健 二²⁾
Yasunori FUKUDA Kenji HASHIMOTO
水 口 和 野³⁾ 横 田 成 昭⁴⁾
Kazuno MIZUGUCHI Shigeaki YOKOTA

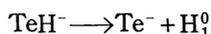
Potassium iodide crystals are heated up to about 773K in the Te vapour. Thus, the absorption spectra of the above crystals doped with Te have been investigated.

Two absorption bands are observed : 225nm and 250nm at liquid nitrogen temperature. The 225nm band is a broad. At room temperature, the 250nm band is observed. From the absorption band, it is concluded that these absorption bands are due to the Te⁻ions.

1. 緒 言

KI pure の結晶を高温より液体窒素温度まで急冷すると, anion vacancy による吸収バンドが現われる。¹⁾一方, X²⁻ の二価イオンを不純物としてアルカリ・ハライド結晶内にドーブした場合, その電荷を補償するために next nearest neighbour に anion vacancy ができる。この anion vacancy と不純物との complex によると考えられる吸収バンドが観測される場合がある。²⁾

TeH⁻ をKI結晶にドーブして吸収バンドを測定した F・FISCHER の報告³⁾によれば, 化学反応



によって, H₁⁰ による U-center の吸収および Te⁻ イオンによる吸収が現われる。我々は, Te と KI 結晶を石英管内に入れ, 石英管内を真空にした後, 石英管を封じ切って, これを高温に長時間保持する方法で Te を KI 結晶内にドーブした。この方法を採用したのは, Te⁻ の一価イオンとして KI 結晶内に存在するのか, あるいは Te²⁻ の二価イオンとして入り, この電荷を補償するために, anion vacancy が Te²⁻ の next nearest neighbour にできて, anion vacancy の吸収バンド, あるいはその付近(高エネルギー側)に吸収バンドが現われるのかを研究するためである。また, 急冷によって, 吸収バンドがはたして変化するのか, anion vacancy による吸収バンドが現われるのか測定した。Te 以外にも, S, Se, Sb等を同様の方法で KI 結晶にドーブして測定したが, 今回は, TeH⁻ についての報告³⁾と我々の方法で Te をドーブした KI 結晶についての測定結果を比較, 検討した結果について報告する。

2. 実験方法

KI 単結晶は, 和光純薬の試薬特級を用いて Kyropoulos 法によって成長させた。Te は純度99.999%

*昭和55年1月16日原稿受理

1), 3) 大阪産業大学教養部

2), 4) 大阪産業大学工学部交通機械工学科

のものを使用した。KI 結晶を $6 \times 6 \times 10$ mm程に劈開し、これと共に Te を 8g 程石英管内に入れた。石英管を 200°C に保持しながら石英管内を真空にし、封じ切った。封じ切った石英管を 550°C に 72 時間保持して、Te を KI 結晶内にドーブした。Te をドーブした KI 結晶を厚み 1 mm 程度に劈開したものをクライオスタット内の結晶ホルダーに取り付け、室温で光吸収を測定した。ついで、クライオスタットに液体窒素を注入し、液体窒素温度で吸収スペクトルを測定した。Fig.1 に測定装置の概略を示す。

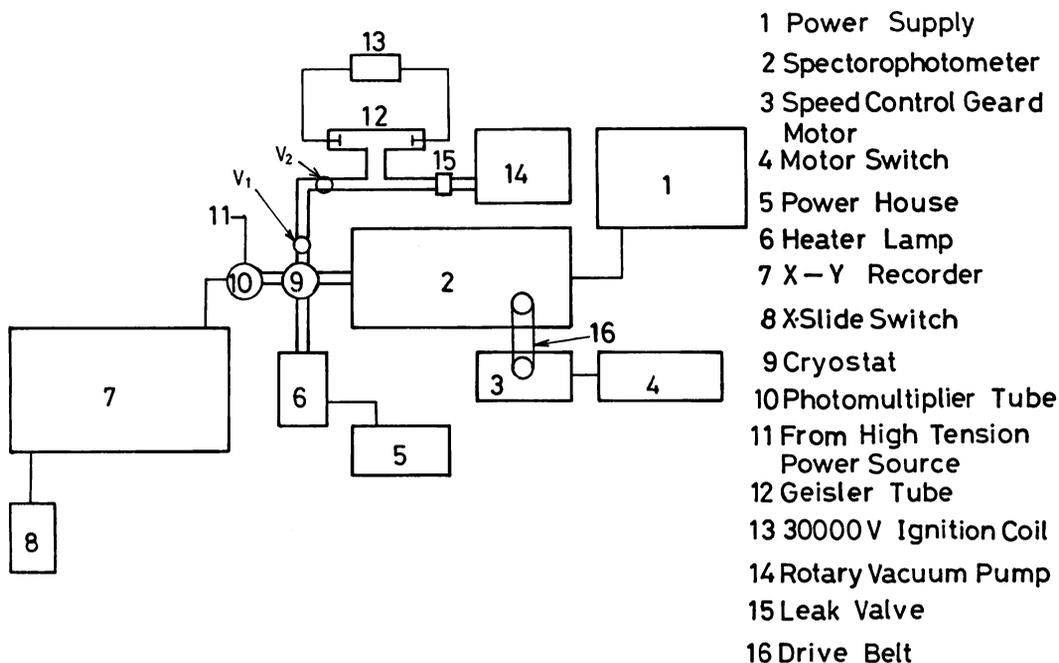


Fig.1 Block diagram of the optical measurement

光源は日立の水素ランプ、分光器は ITO・CHOTANPA QU-3A を用いた。フォトマルおよび水素ランプの電源は島津 QV-50 を用いた。分光器には、シンクロモーターを取り付け、波長送りを一定の速さとした。また、フォトマルの信号は X-Y レコーダー (TOA・XYR-2A) に入り記録される。

結晶を急冷して測定する場合、まず液体窒素温度で吸収スペクトルを測定した結晶を石英管に入れ、炉内で $400^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ に 30 分から 60 分間保った後、ただちに液体窒素中に入れて急冷した。この結晶を温風乾燥機によって、室温にした後、クライオスタット内に取り付けて測定した。

3. 実験結果と考察

Fig.2, Fig.3 にそれぞれ室温および液体窒素温度での吸収スペクトルを示す。室温では吸収端が 236nm 付近に現われ 250nm 付近に吸収バンドが現われる。この吸収バンドは液体窒素温度でもほとんどその位置が変わらなかったが、ピーク値が明確になった。ついで、この結晶を 500°C で 1 時間保った後、液体窒素温度まで急冷した後、液体窒素温度で測定した吸収スペクトルが、Fig.4 に示されている。急冷によって、200nm から 300nm 付近に幅広い吸収バンドが現われ、250nm の吸収バンドが一層明確になるとともに、294nm 付近にも、吸収バンドが認められる。これらのバンドは F・FISCHER が、Te⁻ イオンによる吸収バンドとしているものとほぼ一致する。また、300nm から 340nm の範囲について測定した吸収スペクトルを Fig.5 に示す。306nm 付近および 325nm 付近に吸収バンドが現われるが非常に弱い吸収である。これらの吸収バンドは、F・FISCHER の報告にはない吸収バンドで

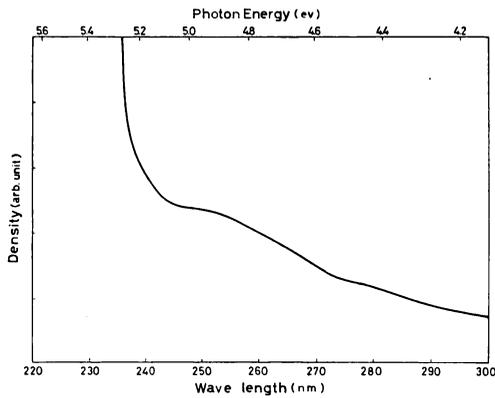


Fig. 2 The absorption spectrum of KI·Te at R. T.

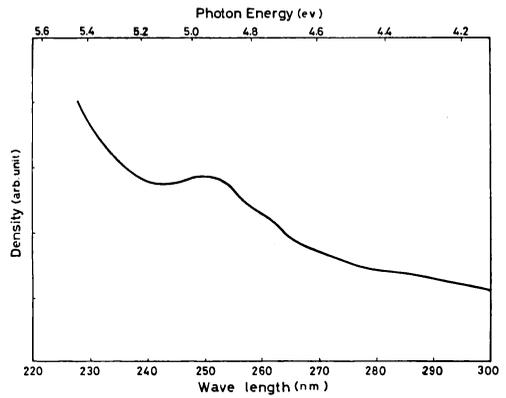


Fig. 3 The absorption spectrum of KI·Te at L. N. T.

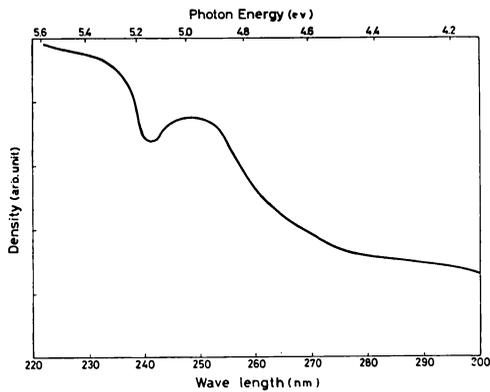


Fig. 4 The absorption spectrum of KI·Te crystal which was quenched from 773K to L.N.T. The optical measurement carried out at L.N.T.

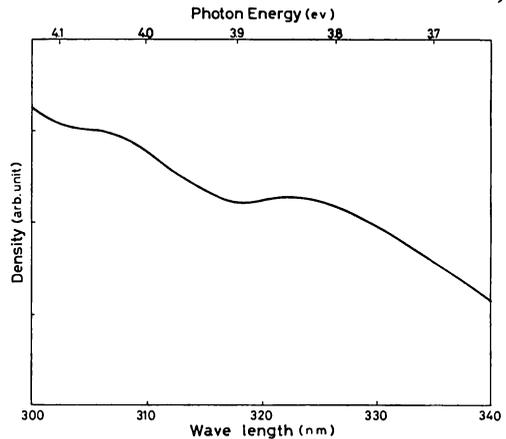


Fig. 5 The absorption spectrum of KI·Te at L. N. T.

あり、はたして Te^- によるものか、あるいは他の不純物によるものか、不明である。これらのバンドについては、吸収が非常に弱いため、励起スペクトル、発光スペクトル等の測定によって、吸収バンドが存在すること、また、それが何によるものか今後検討していきたいと考えている。以上のことから、我々の方法によってドーブしたTeによる 250nm 付近の吸収バンドが、 Te^- イオンとして KI 結晶内に存在するためによるものとすれば、なぜ他の Te^- イオンによる吸収バンドが現われないのかということになるが、液体素温度では、基礎吸収端が 220nm 付近にあるため、220nm 付近の吸収は確認しがたい。しかし、急冷効果によって 220~230nm 付近および 294nm 付近に吸収バンドが現われる。すなわち 250nm の吸収バンドは Te^- 単独のものであるか、 Te^- イオンと他の不純物との complex なのか、明確でないが、 Te^- によるものである。220~230nm の吸収バンドは、 Te^- イオンが十分に結晶内に拡散されなかったことにより、吸収バンドが小さくて観測されなかったとすれば、KI 結晶中に coagulate していた Te が、 Te^- イオンとして高温で十分拡散された後、これが急冷によって frozen Te^- イオンによる吸収バンドの 220nm~230nm、250nm の吸収バンドが明確になったと解釈できる。

され、我々の方法で Te をドーピングした場合も、TeH⁻ イオンをドーピングさせた場合のように Te⁻ イオンとして結晶内に存在することは、はたして、どのような化学反応で Te⁻ イオンとして結晶に入り込んだのであろうか。これについては、



となると予想される。すなわち、I の電子を受け取って、Te⁻ イオンとして結晶内に入り、I⁻ イオンが電子を1個失なってI原子となり結晶外に出る。TeH⁻ イオンをドーピングしたものと同じ位置に、吸収バンドが現われるものについては、Te⁻ イオンによるものと仮定し他については、Te⁻ が関係した吸収かどうか今後の研究目的の一つに行きたいと考えている。我々の吸収スペクトルの測定において現われた、220~230nm, 250nm の2つの吸収バンドについては、F・FISCHER の報告と同じく、Te⁻ イオンによるものであるとして、他の Te⁻ イオンによる吸収バンドは弱く、また、バックの影響で吸収スペクトルの測定において確認できなかったものと考えている。そこで、今後以上のことを確認するため、

① ドーピングする Te⁻ の量を増加する。このために、KI 結晶の温度を600°Cとし、この温度を保持する時間をさらに長くする。

② KI 結晶は、KBr などよりも湿りやすいため KI 結晶と Te を石英管に封じ込める時の温度200°C および保つ時間を変化させる。

③ ①, ②によってドーピングされる Te⁻ の量を、250nm の吸収バンドの density で比較し、最適条件を見出す。

さらに、各吸収バンドが、どのような遷移によるものかを検討し、明らかにしていきたい。

なお、本研究の遂行にあたり昭和54年度卒業研究生諸君の協力に対し感謝の意を表します。

同時に、本研究は大阪産業大学産業研究所の特別研究費の補助により遂行できたことを報告します。

参 考 文 献

- 1) Y・FUKUDA and M・ISHIGURO Japan. J. appl. Phys. 18 (1979) 1499.
- 2) 福田・奥野・石点 昭和54年度春、応用物理学会講演
- 3) F・FISCHER zeitschrift für physik 204 1967 351