



Title	低温におけるアルカリハライド・タリウム型蛍光体の圧力効果
Author(s)	浅見, 久美子
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32356
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	浅見久美子
学位の種類	理学博士
学位記番号	第4511号
学位授与の日付	昭和54年3月19日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	低温におけるアルカリハライド・タリウム型蛍光体の圧力効果
論文審査委員	(主査) 教授 石黒政一
	教授 斎藤 晴男 教授 大塚 順三 助教授 赤尾 文雄
	助教授 岩井 鶴二

論文内容の要旨

高圧力下あるいは一軸性圧力下で結晶の格子定数、結晶型、対称性等を変えて光学測定を行い、イオン結晶における局在中心の電子構造を追求することは非常に大切な問題であると考えられる。しかしながら現在、低温高圧下での分光学的研究は皆無に等しい。

本研究では分光測定用の特殊な小型高圧セルを開発し、液体ヘリウム温度、2万数千気圧下でアルカリハライド蛍光体の吸収・発光の測定を行った。これによって低温でなければ観測出来ない蛍光の圧力効果及び高圧下においてのみ実現する吸収・発光帯の観測を行った。

吸収帯の圧力効果の実験から0次及び2次モーメントの圧力依存をしらべ、これが電子格子結合定数及び各モードのeffective frequencyの圧力変化に起因することを明らかにした。又低温においても、圧力により励起状態間に電子格子相互作用を通して著しい混りが生じ、その結果吸収帯間の吸収強度に出入りの生ずることが判明した。これまで発光の実験は室温で行われたため、最長波長のA発光のみが研究の対象であったが、低温における本研究で初めてA, B, C発光の圧力効果及びこれらの発光の間の競合をしらべることが出来た。A吸収は高圧変態後、長波長側へshiftし、しかもその短波長側に隣接して新しい吸収帯が生ずる。これをA'帯と名付けた。それはA'帯の緩和励起状態がA-断熱ポテンシャル面(APES)に類似の、即ち2種類の極小点を持つAPESであることがわかるからである。即ちA'帯の励起によってもA_T, A_x発光と同様の2つの発光(A'_T, A'_x)がA_T, A_x発光と同じ波長領域に現われる。しかもこれは母体結晶が沃化物である場合の特徴である。このようにCsCl構造において2つのA-類似APESが存在する理由として、Tl⁺の励起状態と電荷移動状態との配置間相互作用によるmixingを考えた。又cesium halide:Tl系において、吸収・発光スペクトルの形状、

圧力依存、温度依存を上述のA, A'のそれらと比較することにより吸収帶・発光帶の同定を行った。その結果、沃化物Tl型蛍光体の高圧変態後のA, A'帶の吸収・発光スペクトルが示す特徴は広くCsCl構造に特有なものであることを明らかにした。

一軸性圧力効果の実験において、stressに平行及び垂直な偏光の光吸収を別々に測定し、 E_g - T_{2g} -mode以外に A_{1g} -modeとの結合によるpeak shiftを得た。なお、この結果は静水圧実験からも確かめられた。又 Tl^+ のB帶、C帶が示す A_{1g} -modeとの結合によるpeak shiftの異常性から、 Tl^+ ではスピン軌道相互作用が著しく A_{1g} -modeに依存することを発見した。一般に Stress dichroism は stressによって励起状態のlevelが分裂することによって生ずるものであるが、levelの分裂によらない異常な stress効果が存在することを示し、これが σ -bond形成によることを説明した。又 stress効果の温度依存をしらべ、これが比較的低温(～50K)でも急激に減少する場合(特にB帶)のあることを明らかにした。

論文の審査結果の要旨

低温・高圧力下での物性の研究は、その技術的困難の故に開発が遅れており、特に分光学的研究は皆無に等しい。浅見君の研究はこの空白を埋めるべく試みられたものであり、分光測定用高圧セルを開発し、1.5Kで数万気圧下の分光実験を可能にした。同君はこれにより、alkali halide:Tl型蛍光体の吸収スペクトルを測定し、1.5Kの低温でも圧力により吸収帶の巾が増大し、且つ dynamical Jahn-Teller効果と同じ構造を示すことを発見した。この原因については、moment法を用いて解析し、これが電子一格子の結合定数及び格子の振動数の圧力変化に起因することを明らかにした。又低温においても圧力により電子一格子相互作用を通して励起状態間に著しい混り合が生じると云う興味ある結果を発見している。従来、高圧下の発光は室温でのみ測定可能であったため、所謂 thermal quenchingにより研究対象は最長波長のA発光に限られたが、本研究で始めてA, B, C発光及び之等の競合に関する圧力効果の測定が可能になった。更に、高圧変態(NaCl型構造→CsCl型構造)後の吸収、発光スペクトルの測定より、CsCl型構造では2種類の定留点を持つ特異なA類似APESが近接して2つ存在すること、さらにCesium halide:Tl系の実験結果から、これがCsCl型構造の高圧力下の特徴であることをつきとめている。このlevel schemeは従来の ionic model では説明つかぬものであり、今後のより詳細な molecular orbital model の理論を促すものである。なお、低温の一軸性圧力効果の実験より、 Tl^+ 中心ではスピン-軌道相互作用が著しく A_{1g} -mode格子変形に依存すること、又従来の level splittingによるものには見られない応力二色性が σ -bond形成により現われると云う興味ある結果をえている。以上のように、本論文は固体の低温・高圧力下の分光学的研究を新しく開発し、種々の未だしられない新知見を見出したものであり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。