



Title	Tl+ 型蛍光中心の一軸性応力効果
Author(s)	浅見, 久美子
Citation	大阪大学低温センターだより. 1976, 15, p. 13-15
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/4758
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

Tl⁺型蛍光中心の一軸性応力効果

産業科学研究所 浅見久美子（吹田 3576）

一軸性応力下で光学測定を行うことは、本来異方性のない系の対称性を下げるという意味から、電子格子相互作用を対象とする研究において1つの有効な手段であると考えられる。アルカリハライドにTl⁺型の不純物（最外殻電子配位が(n s)²）を微量混入すると、不純物イオンは母体イオンと置換して入りO_h対称性の蛍光中心を形成する。この種の蛍光中心にはs²およびsp電子配位で特徴づけられる基底状態および励起状態が存在し、これら電子配位間の輻射遷移として特徴的な吸収帯や発光帯が観測される。低エネルギー側から順にA, B, Cと呼ばれる3つの吸収帯が存在し、それらの終状態はそれぞれ³T_{1u}, ³T_{2u}・³E_u, ¹T_{1u}と考えられる。また低温でA, B, C帯の光で励起される発光帯にA, B, C吸収の逆過程と考えられるものがある。一般にこれらのTl⁺型蛍光中心の特徴は電子格子相互作用が非常に大きく、励起状態の縮退が電子格子相互作用により解け動的および静的Jahn-Teller効果が顕著に観測されることである。このことは一軸性応力下でのスペクトルを通して励起状態の詳細な情報収集を可能にするものであり、これが本研究の目的である。

さて始めに、吸収帯の応力効果について述べてみよう。いま応力の方向([001]または[110])に平行(//)および垂直(⊥)な偏光の吸収を測定すると、それらの応力によるピークシフトは以下の式で表わすことができる。

$$\Delta E_{//}[001] = \Delta E(Q_3) + \Delta E(Q_1), \quad (1)$$

$$\Delta E_{\perp}[001] = -\frac{1}{2} \Delta E(Q_3) + \Delta E(Q_1). \quad (2)$$

ただし、 $\Delta E_{//}$ は応力に平行な偏光の吸収におけるピークシフトであり、 ΔE_{\perp} は垂直な光のものである。また $\Delta E(Q_3)$ や $\Delta E(Q_1)$ はE_g-modeやA_{1g}-modeの変形によるピークシフトを意味する。([001]応力はA_{1g}-とE_g-modeの変形を与える)。上式から分かるように偏光子を回転させながら応力効果を測定すると、 $\frac{3}{2}\Delta E(Q_3)$ に比例する量を振幅とした交流信号の観測が可能となる。これは測定感度の点でもA_{1g}-modeを自動的に消去する点でも気の効いた実験であり、Gebhardt一派はこれを採用している。しかし偏光子を固定して//と⊥を別々に測定することもあるがち無駄なことではない。それは、液体ヘリウム温度で十分大きな応力をかけることにより低感度を補うことができ（温度が上がると塑性変形のため急激に応力がかからなくなる）、しかもE_g-以外にA_{1g}-modeによる情報が得られるからである。図1はこの方法によって測定した応力効果の一例である。またこれは静水圧法に比し数段感度が良く、100 bar程度の低圧の効果も十分な精度で測定することができる。これは思

わぬ収穫であって、これにより、わたくしどもはKI/TlのB帯、C帯のA_{1g}-mode変形によるピークシフトがA帯のそれに比して1桁も小さいという異状を発見することができた。この原因については確言できる段階ではないが、多分スピン軌道相互作用がかんでいると考えており、このことについての今後の情報に甘い期待をかけている。

以上の方法で、当然のことながら、E_g-modeやT_{2g}-mode([110]応力による)についての電子格子相互作用の知見が得られるので、これについては従来より研究を進めて来ているが、特に、応力効果の温度変化から励起状態間の混じりによると考えられるJahn-Teller効果の温度依存性や、Tl⁺中心と配位子間の共有結合と応力効果との関係など興味ある実験結果が最近になって得られている。しかしこれらは紙数の都合で割愛する。

次に、低温実験と関係の深いと思われる緩和励起状態に話を移したい。螢光中心はA帯励起を受けるとoptical excited state ³T_{1u}に遷移するが、これは3重に縮退している故、Jahn-Teller効果により格子緩和を起こしrelaxed excited state(RES)に移る。このRESは、E_g-modeに変形した状態、即ち図2のQ₂—Q₃空間でのadiabatic potential energy surface(APES)の極小点X、Y、Zに相当する。従って、低温で[001]方向(Z方向)に偏ったA帯の光を照射すると結局RES Zに到達しそれより基底状態¹A_{1g}に螢光を出して遷移する。この際の螢光(A螢光とする)はほぼ[001]方向に偏り、励起光と同じ偏りを持つことになる。しかしこの偏光相関は温度が高くなると(80Kを越すと)消滅する。それは、X、Y、Z間に熱平衡が成立し三者のpopulationが等しくなるからである。同じ事情はB帯励起でも考えられる。実際B螢光も低温で明瞭な偏光相関を示す。しかしこれを詳細に見ると、B螢光の相関は理論的予想にほぼ近い値を示すが、A螢光の相関は著しく小さいことが分かる。これは興味ある事実であってこのことは次のようなAPESの構造を暗示する。

先に、A-RESをAPESの3つの定留点X、Y、Zと記述したが、厳密にはE_g-mode(Q₂、Q₃)格子変形で³T_{1u}と³T_{2u}状態が混じりを起こす可能性が生ずる。このことを考慮に入れると、A-APESの定留点は、図2の如くX₊X₋Y₊Y₋、Z₊Z₋と分裂して6つとなり、今までの定留点X、Y、Zはhumpとなる。この場合、6つの定留点間の熱平衡は温度上昇とともに2段階で起こる可能性が生ずる。例えば、Z₊とY₋の如き2点がうんと接近しているときは1K以下の非常に低い温度で両者間の熱平衡が起こる。従って、このときはA螢光の偏光相関はその一部を1K以下で既に失っていることになる。これがA螢光の相関がB螢光(³T_{2u})のAPESの定留点は³T_{1u}が若干混合しても依然として3つにとどまる)のそれよりも小さい理由であろうかと思われる。このようなAPESの様子は螢光の応力効果にも顕著に反映するものであって、それを物語る若干の徵候が得られている。

以上は1つのAPESの起伏についての事柄であるが、一般に螢光は幾つかのAPESを伝い歩くのが普通であり、一層複雑な事象である。研究室でこのような話をすると、いつもまた極低温の寝言かと笑われるのである。

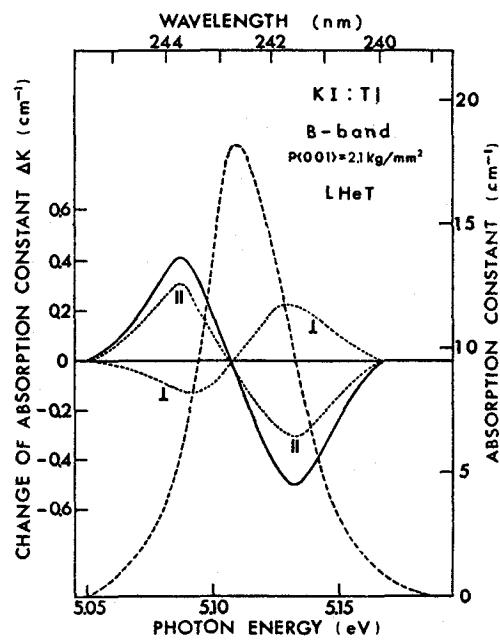


図 1. KI : Tl, B 吸収帯の一軸性応力効果

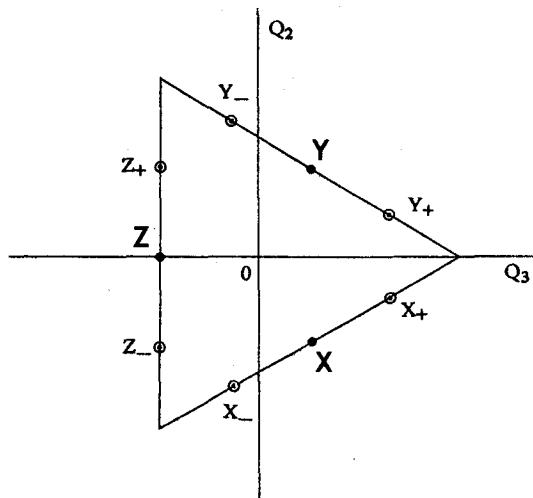


図 2. Eg - 空間のRES