

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. 15 P.13-P.15
Issue Date	1976-07
Text Version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/11094/4758
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

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 $(ns)^2$) 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 Oh 対称性の蛍光中心を形成する。この種の蛍光中心には s^2 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集収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-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な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がかか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。これの原因については確言できる段階ではないが、多スピン軌道相互作用がかんできていると考えており、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。蛍光中心は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 Q_2 - Q_3 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 $^1A_{1g}$ に蛍光を出して遷移する。この際の蛍光(A蛍光とする)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(30K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蛍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蛍光の相関は理論的予想にほぼ近い値を示すが、A蛍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 (Q_2 , Q_3) 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階段で起こる可能性が生ずる。例えば、 Z_+ と Y_- の如き2点がり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蛍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蛍光の相関がB蛍光($^3T_{2u}$ 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の様子は蛍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徴候が得られている。

以上は1つのAPESの起伏についての事柄であるが、一般に蛍光は幾つかの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時、いつもまた極低温の寝言かと笑われるのである。

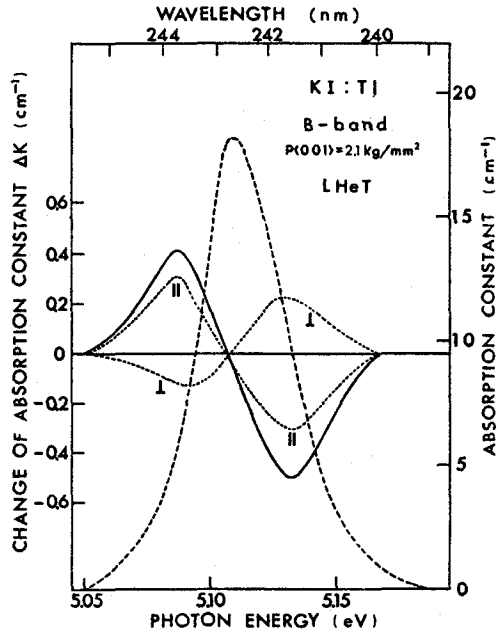


図1. KI:Tl, B吸収帯の一軸性応力効果

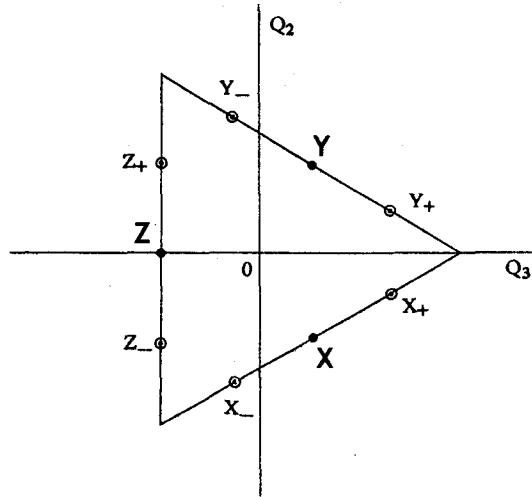


図2. E_g -空間のRES