

アルカリハライド中の F 中心の励起状態の共鳴 および非共鳴法による光学的検出

秋山宜生・田原茂幸・大倉 熙

岡山理科大学工学部電子工学科

(1990年9月30日 受理)

1. まえがき

固体における格子欠陥の電子構造を知る上で、磁気共鳴特に電子スピン共鳴 (ESR) および電子一核二重共鳴 (ENDOR) が有力な手段であることはよく知られている。共鳴時のマイクロ波強度の変化を直接検出するこれらの方法は、おもに基底状態 (GS) について適用され成功を納めてきたが、電子スピン数の少ない光学的励起状態の測定においては、比較的寿命時間の長い (10^{-2} ~10 秒程度) 励起状態を持つ物質を除いて困難であった。これに対し、光吸収および発光強度あるいは偏光度の変化として ESR を間接的に検出する方法 (ESR の光学的検出, ODESER) は、小さなエネルギーのポンピング用光子 1 個が大きなエネルギーの観測用光子 1 個に変換される効果 (量子増幅効果) により、比較的短寿命の励起状態の場合についても測定可能である。

共鳴マイクロ波を用いた光学的検出法は、固体中の最も簡単な電子性格子欠陥であるアルカリハライド中の F 中心についてもいち早く試みられ、その緩和励起状態 (RES) の電子構造についての有益な情報を提出している。そこで用いられた方法は、大きく分けて(1) 孤立 F 中心の吸収の磁気円偏光二色性 (MCD) に対する ESR の変化をみる [MCD—ESR],¹⁻³⁾ (2) F 中心ペアーの発光強度の磁場変化 (Porret—Lüty 効果, PL 効果)^{4,5)} を利用する ESR [PL—ESR]^{6,7)} の 2 タイプであった。近年我々はこのふたつの方法とは全く異なる方法として、発光の磁気円偏光分極度 (MCP) に対する ESR の変化をみる [MCP—ESR] を提案し、その方法を試み、信号を得た。ここで、MCP—ESR 法はさらに MCP の測定方法の違いから、定常的に円偏光励起を行った際の MCP [SSP—MCP] の常磁性成分を測定する方法^{8,9)} と、励起光を右回りと左回り円偏光との間で光変調する MCP [MSP—MCP] を用いる方法¹⁰⁾ のふたとおりある。我々はこれまで孤立 F 中心についてこれらふたつの MCP—ESR 法を測定原理をも含め、そのメカニズムを半定量的に解明し得た。¹⁰⁾ これらの共通したメカニズムとしては、GS および RES のスピン分極を共鳴マイクロ波によって制御することにより、各々の共鳴準位での ESR 信号を得る方法であった。

一方、KCl 中の F 中心の PL—ESR の測定において、Jaccard and Ecabert¹¹⁾ はマイ

クロ波および高周波を用いない（非共鳴）条件で F 中心の発光強度の磁場 (H) 依存性の中に 1134 と 1516 Oe において非常に小さなふたつの dip の出現することを見い出した。その後 Mezger and Jaccard¹²⁾ は、12 K で磁場変調法を用いて 500 から 2300 Oe の磁場範囲で調べ、核のゼーマンエネルギー $g_n \beta_n H_n$ が超微細 (hf) 結合エネルギーに等しいときに dip が生じると考えて、ふたつの dip を GS の IV 殻の Cl の信号と、さらに 790 Oe に現れた新たな信号を III 殻の K の hf 信号と同定した。我々は、このような方法をゼロ周波数 ODENDOR (ZF-ODENDOR) と呼ぶことにする。近年、我々は Mezger and Jaccard とは独立に磁場変調法による ZF-ODENDOR を KCl 中の F 中心について行い、GS の V 殻の K の hf 信号を初めて得た。¹³⁾ この方法の特徴は、共鳴周波数を用いないで磁場変化に伴う hf 準位の交差による電子スピン分極度の変化を光学的変化として検出することにある。

本論文では、 F 中心の aggregation の初期過程およびその励起状態での dynamics を調べるために、やや高濃度の F 中心に着目し、共鳴および非共鳴法による RES の光学的検出を行ったので報告する。はじめに共鳴法として、我々によって確立された MSP-MCP-ESR 法をはじめこれらに適用し、 F 中心ペアーの生成の初期過程として $g = 1.995$ なる新たな準位の関与していることを示す。つぎに、非共鳴法として磁場変調法による ZF-ODENDOR を行うとともに GS の IV 殻 (Cl) の hf 信号に対して変調周波数依存性を調べることにより、hf 信号が RES のスピン・格子緩和に関与していることを示す。さらに、hf 信号の光励起強度依存性について述べる。

2. 実験装置

2.1 MSP-MCP-ESR

MSP-MCP-ESR の測定装置 (50 GHz 用) の概略図を図 1 に示す。クライストロン (OKI 50V) で発生した約 50 GHz、最大出力 100 mW のマイクロ波を単向管、減衰器

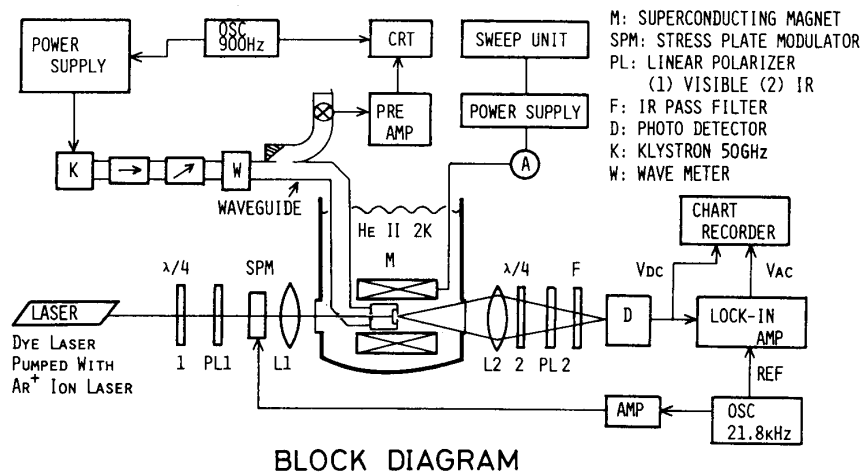


図 1 MSP-MCP-ESR 測定装置の概略図。

を通して空洞共振器 (TE₁₁₃ mode) へ送る。空洞共振器底部に付着した試料 (KBr: F 中心濃度 $N_F = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) への励起光の導入は、マイクロ波導波管のHベントに設けた $1.0 \text{ mm} \phi$ の小穴および空洞共振器の結合穴を通すことにより行った。試料からの F 中心発光は、空洞共振器底部の $1.3 \text{ mm} \phi$ の穴を通して直線偏光成分のみを Ge 光検出器で直接測定した。空洞共振器の共振状態は、クライストロンのリペラー電圧を 60 Hz あるいは 900 Hz で変調し、オシロスコープにてモニターした。 F 中心への励起は、レーザー光を自作の stress plate modulator (SPM) にて右回りと左回り円偏光との間で偏光状態を変調し (変調周波数 21.8 kHz)、ソレノイド型超伝導磁石内の試料へ導くことにより行った。磁場強度は、DPPH および Hall sensor を用いて測定した。

2.2 ZF-ODENDOR

ZF-ODENDOR の実験装置の概略図を図2に示す。ハロゲンランプ (135 W) あるいは Nd:YAG laser (Coherent Antares 76-s) の第二高調波光 (532 nm) を F band-pass filter (Schott KG 3, KG 5, GG475) に通し、分割ソレノイド型磁石の一方より

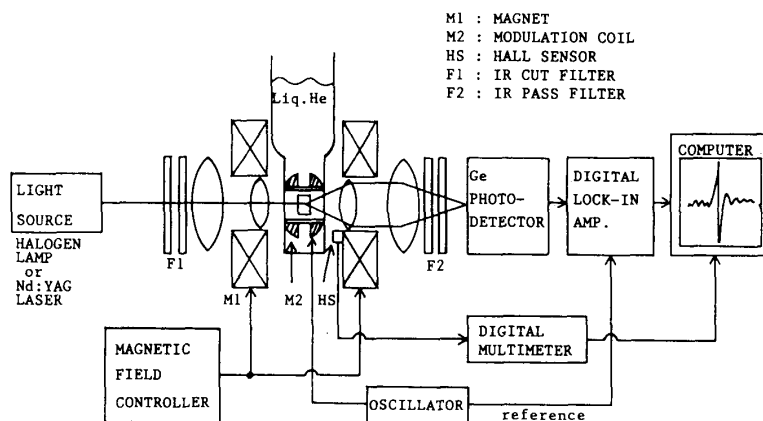


図2 ZF-ODENDOR 測定装置の概略図。

Liq.He 中の試料 ($\text{KCl}:N_F = 3.75 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) に照射する。磁場を掃引させながら、試料からの F 発光を IR-pass filter に通したのちに、Ge 光検出器で検出しその出力電圧を digital lock-in amp. で測定し、computer に取り込む。それと同時に磁場強度 ($0.25 \sim 3.2 \text{ kOe}$) を Hall sensor にて検出し digital multimeter を介して computer に取り込んだ。磁場の変調 (変調周波数) は、 $10 \sim 105 \text{ Hz}$ の間でおこない、試料のそばに巻いた分割ソレノイド磁石によって試料に印加した。

3. 実験結果および議論

3.1 MSP-MCP-ESR

KBr 中の F 中心濃度 (N_F) が $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ である場合の MSP-MCP-ESR 信号

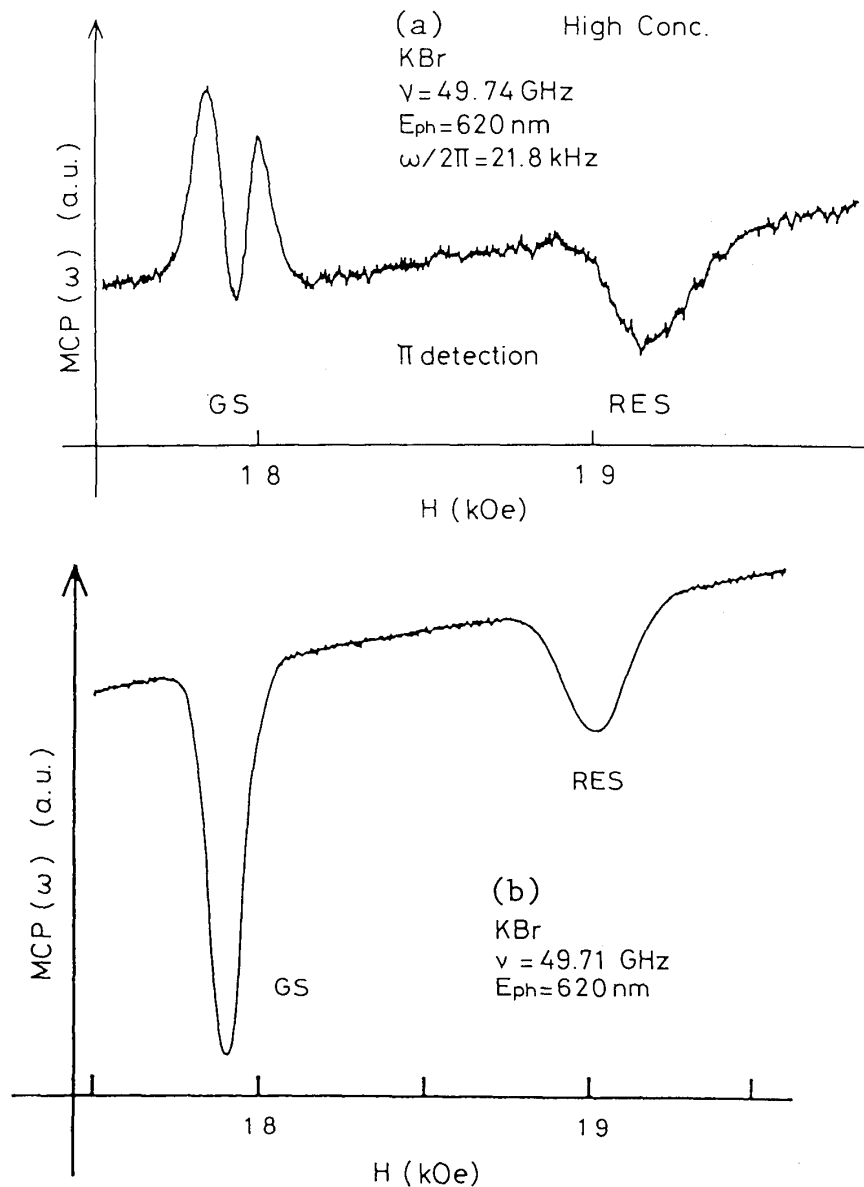


図3 KBr中のF中心のMSP-MCP-ESR信号。

(a) $N_F = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

(b) $N_F = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

を図3(a)に、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の試料に対する信号を図3(b)に示す。図3(b)でMCP信号の減少として17.9 kOeおよび19.0 kOeに現れる信号が、それぞれGSおよびRESの信号に相当する。これに対し図3(a)においては、図3(b)のGSの信号が17.8 kOeおよび18.0 kOeに分裂し逆方向に現れていることがわかる。17.8 kOeの信号は、 $g = 1.995$ となり、Hahnら¹⁴⁾が見いだしてHam and Grevsmühlの弱結合極限モデルに¹⁵⁾基づき第二緩和励起状態RES IIと同定したピークと一致している。しかし、F中心濃度の不均一性を考慮すると、図3(a)のGSの分裂信号は、MCPの減少方向へ出るGS信号とMCPの増加方向へ出る信号との相殺信号として出現したと考えた方が妥当である。RESの信

号については、図 3 (a)と図 3 (b)で見掛け上同じ出現方向を呈しているが、図 3 (a)ではやや高磁場側へシフトしている。このようなやや高濃度で出現する信号のメカニズムは不明であるが、このようなピークが見いだされたことは、F 中心濃度の増加にともなう F 中心間の交換相互作用の増大に起因する何等かの構造変化で生じた信号であることを示唆するものである。

3.2 ZF—ODENDOR

我々の ZF—ODENDOR の磁場変調法によって得られた hf スペクトル (hf の微分信号強度) の一例として、 $H// [100]$ のデータを図 4 (a)~(c)に示す。Mezger and Jaccard¹²⁾ および我々¹³⁾ が見いだした信号 (図 4 の矢印) 以外に、図 4 の黒逆三角印で示すような信号が数多く見いだされた。比較として、最近我々によって開発された直接発光強度の磁場変化を信号積算法を用いて測定する方法 (direct—ZF—ODENDOR 法) の測定例を図 5 (a)および(b)に示す。この場合の測定データは、吸収形そのものとして観測される。図 4 の微分形の信号と対比してみると矢印および黒逆三角印の全てが、図 5 の信号ピークに一致することがわかる。さらに、図 5 では測定感度の向上により、白逆三角印のような同定しえない新たな信号をも検出されている。

図 4 (a)で磁場変調幅を ± 5 Oe とした際の 1134 Oe における hf 微分信号 (Cl_{IV}) の相対強度 $\Delta I (f_m)/\Delta I (f_m=10 \text{ Hz})$ の磁場変調周波数 (f_m) 依存性の測定結果を図 6 に示す。信号強度は、 f_m の増大とともに減少し、80 Hz を越えると検出できなくなることがわかる。この依存性は、hf 信号の観測が passage effects^{16, 17)} に関係していることを示唆するものである。

Allendoerfer and Maki¹⁸⁾ は、ENDOR 信号を観測する必要条件として、外部磁場の時間変化の rms 値 $(dH/dt)^+$ と、GS および RES のスピン・格子緩和時間 T_1 および T_1^* との間に、次の関係があることを示した。

$$\omega_a / [\gamma_e (dH/dt)^+] \gg (T_1 \text{ or } T_1^*), \quad (1)$$

ここで ω_a は hf 角周波数、 γ_e は電子スピンの磁気回転比である。そこで、 $f_m=65$ Hz での $^{35}Cl_{IV}$ の信号に対して、 $\omega_a=1.05 \text{ MHz}$,¹⁹⁾ $\gamma_e=1.76 \times 10^7 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}\text{Oe}^{-1}$, および $(dH/dt)^+=230 \text{ s}^{-1}\text{Oe}$ を用いて(1)式の左辺の大きさを見積もると、 $2.6 \times 10^{-4} \text{ s}$ となる。(1)式の T_1 の値は、Feldman ら²⁰⁾ が KCl 中の F 中心濃度が $N_F=1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のとき 4.2 K および 1 kOe において $T_1=1 \times 10^4 \text{ s}$ であることを実験的に求めている。しかし、この値は(1)式を満たしていない。一方、我々の MCP の実験解析において求められる実験値 $L=\tau_r / (2 \varepsilon_i T_1^*)$ [ここで τ_r は RES の発光寿命時間、 ε_i は光学的サイクルにおける真のスピン混合パラメータ²¹⁾] から、 T_1^* を求めることができる。励起波長 577 nm の KCl に対し 4.2 K, 3 kOe では $L=2 \times 10^{-2}$ であることから、²¹⁾ $\varepsilon_i=0.01$ および

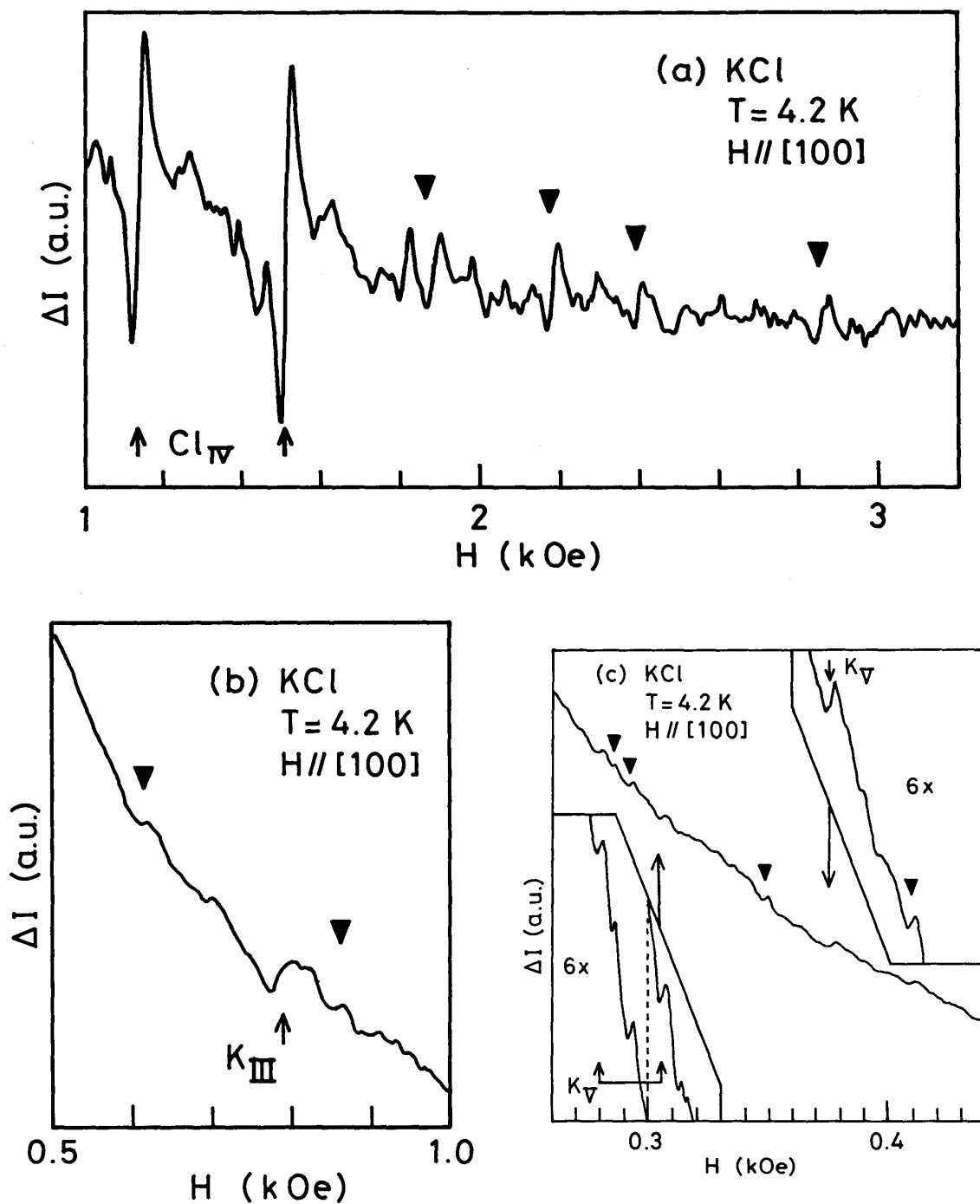


図4 KCl中のF中心の磁場 $H//[100]$, 4.2 KでのZF-ODENDORによるhf信号(一次微分型)。

- (a) 1から3.2 kOeの磁場範囲におけるhf信号。矢印は、基底状態(GS)の第IV隣接イオン Cl_{IV} のhf信号である。黒逆三角印は、同定できない信号である。
- (b) 0.5から1.0 kOeの磁場範囲におけるhf信号。矢印は、第III隣接イオン K_{III} のhf信号である。黒逆三角印は、同定できない信号である。
- (c) 0.26から0.44 kOeの磁場範囲におけるhf信号。矢印は、第V隣接イオン K_{V} のhf信号である。左下および右下および右上の枠内の線は、各部分の6倍に拡大したものを示す。左下拡大図の破線は、信号が連続的に繋がることを示す。黒逆三角印は、同定できない信号である。

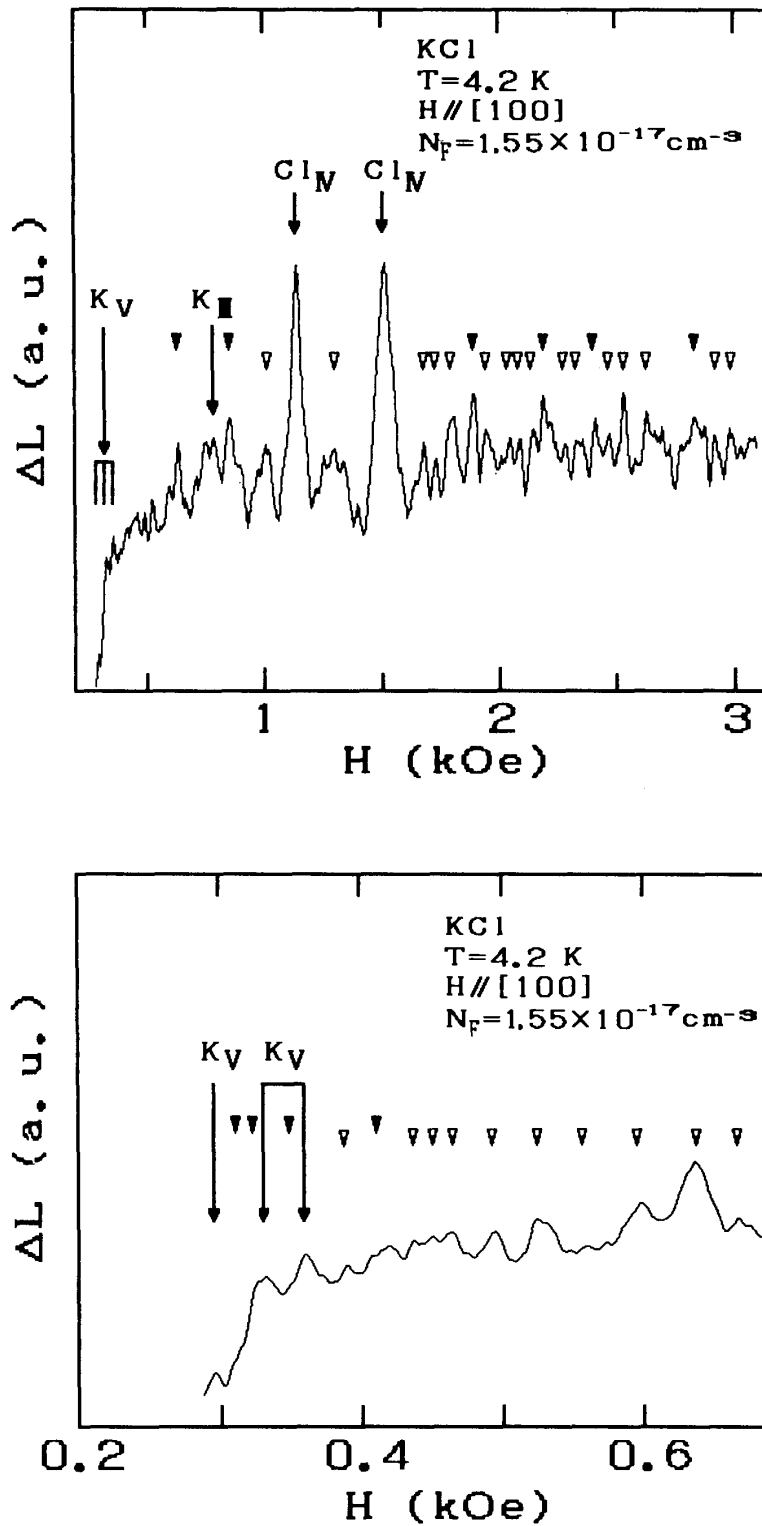


図5 KCl中の F 中心の $H//[100]$, 4.2 Kでの direct-ZF-ODENDOR 法による hf 信号 (吸収型)。

(a) 矢印は, GS の hf 信号を示す。黒逆三角印は, 図4の中で示された信号に対応した同定でない信号を示す。白逆三角印は, さらに見いだされた同定できない信号を示す。

(b) (a)の0.2から0.7 kOe の低磁場域における拡大図である。

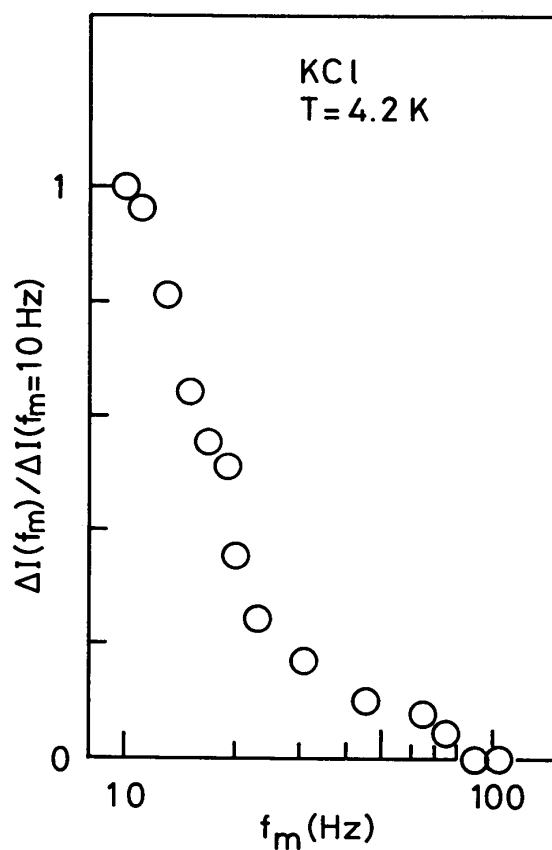


図6 磁場変調周波数 $f_m=10$ Hz における第IV隣接イオン Cl_{IV} の hf 微分信号強度で規格化した hf 微分信号 $\Delta I(f_m)/\Delta I(f_m=10\text{Hz})$ の f_m 依存性。

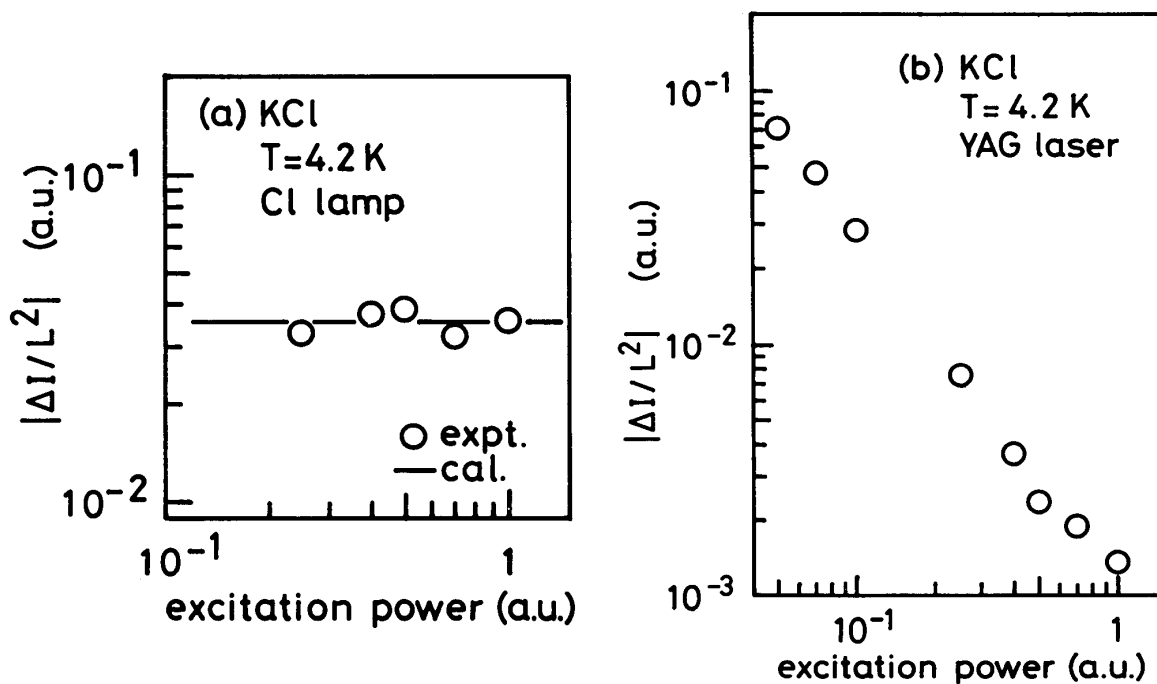


図7 Cl_{IV} 核の発光強度 $|\Delta I/L^2|$ の励起パワー依存性。

- (a) ハロゲンランプによる励起
- (b) YAG laser (532 nm) による励起

$\tau_r = 0.58 \mu\text{s}$ ^{1,22)} を用いて $T_1^* \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ s}$ と見積もることができる。我々は、以前 KBr と KI の T_1^* の磁場依存性について報告した値から類推すると 100 倍程度小さいと予想される。¹⁰⁾ 従って、(1)式のスピン・格子緩和時間は、 T_1 よりも T_1^* が妥当であると考えられる。

次に、hf 信号の励起パワー (P) 依存性について調べた。励起光源としては、低励起強度レベルとしてハロゲンランプ (最大出力 2 W/cm^2) のものと、高励起強度レベルとして Nd:YAG laser の第二高調波 (最大出力 25 W/cm^2 , パルス幅 70 ps , 繰り返しレート 76 MHz) の二通りの場合について調べた。Cl_{IV} 核についてのそれぞれの結果を図 7 (a)と(b)に P の関数として示す。ここで、縦軸は発光強度 L の一次微分 ΔI を L^2 で割ったものの相対的变化を示す。hf 遷移の線型が Gaussian であると仮定すると、 $|\Delta I/L^2|$ は $(\Delta L/L)^2$ [ΔL は吸収型のピーク値] に比例する。一方、 $(\Delta L/L)$ は文献 11 の(17)式で与えられ、 P に依存しないことから、図 7 (a)は現象論的に説明できる。しかし、図 7 (b)のような現象は根本的に説明できない。これらの現象は、新たな光過程によって生じているかもしれない。

最近、我々は磁場変調法による ZF—ODENDOR で見いだされた hf 信号を、新たに直接発光強度を digital lock-in 検出し電算処理する方法 (direct—ZF—ODENDOR 法) により、より感度良く検出することに成功し、hf 信号の緻密な角度変化をも測定できるようになった。これによる hf 信号の詳しい同定が現在行われていることを付言しておく。

4. むすび

アルカリハライド中の F 中心のやや高濃度の場合について、その緩和励起状態を共鳴法および非共鳴法による光学的検出を試みた。共鳴法による ESR の光学的検出は、MSP—MCP 法を用いて行い、 g 値が 1.995 なる新たな信号を検出した。さらに、非共鳴法として、磁場変調法による ZF—ODENDOR を行った。特に GS の IV 殻 (Cl) の hf 信号に対して変調周波数を調べることにより、hf 信号が RES のスピン・格子緩和に関与していることを見いだした。hf 信号の光励起強度依存性は、低励起強度においては一定値を呈したが、パルスレーザーによる強励起下においては、励起強度の増大とともに減少した。このような現象のメカニズムおよび新たに見いだされた信号の同定は、今後の課題として残されている。

参考文献

- 1) L.F. Mollenauer and S. Pan: Phys. Rev. B6 (1972) 772.
- 2) L.F. Mollenauer, S. Pan, and S. Yngvesson: Phys. Rev. Lett. 23 (1969) 689.
- 3) H.J. Reyher, K. Hahn, Th. Vetter, and A. Winnacker: Z. Phys. B33 (1979) 357.
- 4) A. Miehl: Z. Phys. 176 (1968) 168.

- 5) F. Porret and F. Lüty: Phys. Rev. Lett. **26** (1971) 843.
- 6) Y. Ruedin, P.A. Schnegg, C. Jaccard, and M. Aegerter: Phys. Status Solidi B **54** (1972) 565.
- 7) K. Murayama, K. Morigaki, and H. Kanzaki: J. Phys. Soc. Jpn. **38** (1975) 1623.
- 8) K. Imanaka, T. Wada, M. Tanaka, and H. Ohkura: J. Phys. Soc. Jpn. **45** (1978) 2041.
- 9) N. Akiyama, Y. Mori, and H. Ohkura: Radiat. Eff. **72** (1983) 277.
- 10) N. Akiyama and H. Ohkura: Phys. Rev. B **40** (1989) 3232.
- 11) C. Jaccard and M. Ecabert: Phys. Status Solidi b **87** (1978) 497.
- 12) A. Mezger and C. Jaccard: Phys. Lett. A **79** (1980) 118.
- 13) N. Akiyama, Y. Mori, H. Hanzawa, and H. Ohkura: J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 2268.
- 14) K. Hahn, H.J. Reyher, Th. Vetter, and A. Winnacker: Phys. Lett. A **72** (1979) 363.
- 15) F.S. Ham and U. Grevsmühl: Phys. Rev. B **8** (1973) 2945.
- 16) G. Feher: Phys. Rev. **114** (1959) 1219.
- 17) M. Weger: Bell System Tech.J. **39** (1960) 1013.
- 18) R.D. Allendoerfer and A.H. Maki: J. Magn. Res. **3** (1970) 396.
- 19) R. Kersten: Phys. Status Solidi b **29** (1968) 575.
- 20) D.W. Feldman, R.W. Warren, and J.G. Castle, Jr.: Phys. Rev. A **136** (1964) 1347.
- 21) H. Ohkura, K. Iwahana, K. Tara, M. Hirata, and Y. Mori: Radiat. Eff. **72** (1983) 171.
- 22) R.K. Swank and F.C. Brown: Phys. Rev. **130** (1963) 34.

Optical Detection of the Excited State of the F Center in Alkali Halide in the Presence and Absence of Resonant Oscillating Fields

Norio AKIYAMA, Shigeyuki TAHARA, and Hiroshi OHKURA

*Department of Electronic Engineering,
Okayama University of Science
1-1 Ridai-cho, Okayama 700, Japan*

(Received September 30, 1990)

We have optically detected the electron-spin resonance of F center in the relaxed excited state (RES) from the changes observed in the magnetic circular polarization (MCP) under the condition of modulated circular polarization at the resonant microwave of 50 GHz. We have found a new ESR peak at $g = 1.995$ for the slightly high concentration of F center. Under the non-resonant condition, that is without microwave and rf field, we have optically detected the hf signal. We have found three facts: (1) the hf signal intensity is decreased with an increase of the frequency of the modulation field superimposed on the static magnetic field; (2) the spin-lattice relaxation time in the RES is an important factor for the occurrence of the hf signal; (3) the hf signal intensity is independent of the excitation power, P , in the low power range. However, it is reduced with an increase in P of the high power pulse laser.