

セシウムハライド結晶への O_2^- 分子の導入と光スペクトル

大阪電通大工^A, 大阪電通大AFPC^B, 阪府大理^C

市村和寛^A, 平井豪^B, 河相武利^C, 橋本 哲^C, 加藤利三^B, 大野宣人^{A,B}

Optical spectra of O_2^- molecules doped in cesium halide crystals

^ADivision of Electronics and Applied Physics, Osaka Electro-Communication University,

^BAcademic Frontier Promotion Center, Osaka Electro-Communication University,

^CGraduate School of Science, Osaka Prefecture University

K. Ichimura^A, T. Hirai^B, T. Kawai^C, S. Hashimoto^C, R. Kato^B and N. Ohno^{A,B}

Abstract

Photoluminescence and excitation spectra of O_2^- molecules introduced into cesium halide crystals have been studied at 10 K. A series of characteristic lines due to O_2^- molecules was observed in the luminescence spectrum of CsCl and CsBr doped with KO_2 in the range from 1.5 eV to 3.0 eV. Separations of these lines are ~ 120 meV, and the decay time of luminescence lines is found to be 70 ns.

1. はじめに

1.1 背景

最新の医療機器から DVD などにも用いられているレーザーはコヒーレントな光源であるが、超放射もコヒーレントな光を放出する。レーザーでは反転分布した状態から誘導放出によって光増幅されるが、そのためには通常ミラーなど外部共振器が必要である。一方、超放射では、励起準位にある多数の原子がコヒーレントな電子状態を形成し、自然放出によって一気に基底準位に遷移してコヒーレント光を放出するので、外部共振器なしでコヒーレント光が放出される[1]。

1.2 $\text{KCl}:\text{O}_2^-$ の超放射

アルカリハライド結晶中に O_2^- 分子を

導入し、紫外光で結晶を励起すると、可視域に O_2^- 分子の振動準位に対応した一連の鋭い発光線が現れる[2]。 O_2^- 分子を微量含む KCl などの結晶を低温で強光励起すると、 O_2^- 分子からの超放射が引き起こされることがこれまでに確認されている[3]。

図 1 に $\text{KCl}:\text{O}_2^-$ の発光スペクトルを示す。(a)は Nd:YAG レーザーの第四高調波 (4.66 eV) を使って弱励起したものであるが、励起パワーを上げると、(b)に示すように発光線の一つ (1.97 eV) に強度が集中して観測されるようになる (ここでの励起強度は、(a)の場合の約 100 倍である)。以上の結果は、過去の研究結果とほぼ同じである[3]。弱励起時の発光スペクトルでは、約 120 meV 間隔の各ゼロフォノン

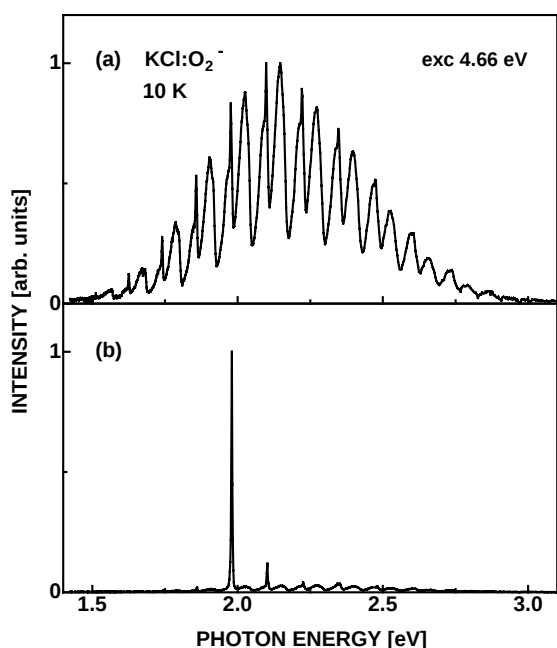


図 1. 10K における $\text{KCl}:\text{O}_2^-$ の発光スペクトル
(a) 弱励起、(b) 強励起

線と、ここでははっきりとは分離されて観測されていないが、それに付随するフォノンサイドバンドからなっている。超放射状態になると、ゼロフォノン線に発光が集中して強度が増大し、線幅も著しく減少している。

1.3 超放射の問題点と本研究の目的

固体結晶中の O_2^- 分子からの超放射は、これまでに NaCl 型のアルカリハライド結晶でいくつか報告されているが、これらはいずれも約 30K 以下の低温でしか観測されていない[4]。室温で固体からの超放射が確認されれば、外部共振器なしでコヒーレントな光源が実現される可能性を持っている。しかしながら、現状では 30K 以上の温度では、 O_2^- 分子の配向転換や回転運動が始まり、 O_2^- 分子の励起状態のコヒーレント状態が崩れてしまって、

超放射から自然放射増幅 (ASE) に移行してしまう[5]。

以前、我々は O_2^- 分子の回転が抑制できれば、30K より高い温度で超放射が起こせるのではないかと考え、より格子間隔の小さいフッ化アルカリ結晶の母体に O_2^- 分子を導入することを試みた[6]。しかしながら、これらの結晶では O_2^- 分子の導入が難しく、これまでのところ超放射現象を確認できていない。一方、 CsCl 型アルカリハライドでは、 NaCl 型に比べると、導入された O_2^- 分子と周りのイオンとの相互作用が弱くなり、超放射が起こりやすくなると期待される。そこで今回、母体を CsCl 型のアルカリハライドに変え、これらに O_2^- 分子を導入することを試み、これらの結晶の発光、励起および発光寿命の測定を行った。

2. 試料作製および実験方法

まず、 CsCl , CsBr , CsI 試薬に対して KO_2 を 1mol% の割合で混合する。透明石英管に入れたこれらの粉末を真空引きしてシールし、ガスバーナーであぶって十分に融解した後、ゆっくりと自然冷却させた。得られた結晶は、いずれも微結晶が集まった塊状のもので、 $\text{CsBr}:\text{KO}_2$, $\text{CsI}:\text{KO}_2$ では若干透明感があったが、 $\text{CsCl}:\text{KO}_2$ では白濁したもののしか得られなかった。

発光スペクトルおよび時間分解発光スペクトルの励起光源には、Q スイッチ Nd:YAG レーザーの第 4 高調波 (4.66eV、繰り返し周波数 10Hz、パルス幅 5ns) を用いた。一方、励起スペクトルの測定については、分子科学研究所 UVSOR 施設のシンクロトロン放射光を用いた。

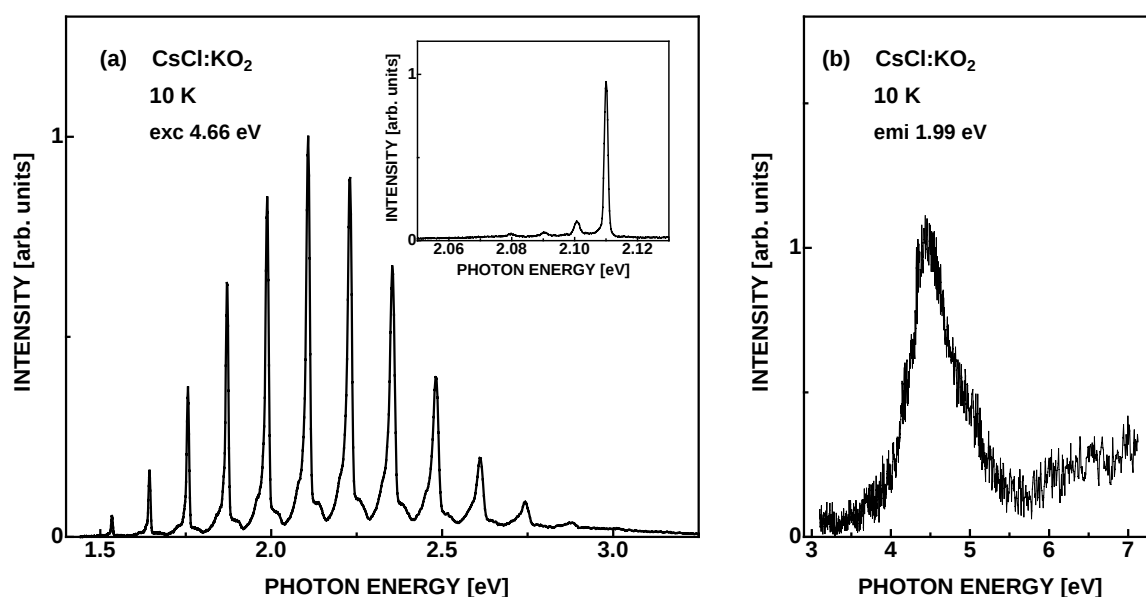


図 2. 10 K における CsCl:KO₂ の(a)発光スペクトルおよび(b)励起スペクトル

3. 実験結果と考察

図 2 に、CsCl:KO₂ の(a)発光スペクトル、および(b)励起スペクトルの測定結果を示す。測定温度は 10 K である。発光スペクトルでは、1.5 eV ~ 3.0 eV にかけて、ほぼ同じエネルギー間隔 (約 120 meV = 1150 cm⁻¹) からなる発光線のシリーズが観測される。このエネルギー間隔は NaCl 型アルカリハライドにおける O₂⁻ 分子の発光線とほぼ同じであり、また、それぞれの発光線の位置もほぼ同じである。CsBr:KO₂ についても、ほぼ同じエネルギー位置に一連のシャープな発光線を観測したが、CsI:KO₂ では O₂⁻ 分子からと思われる発光線は観測されなかった。

図 2 (b) は CsCl:KO₂ の 1.99 eV の発光線の励起スペクトルである。4.5 eV 付近にブロードな構造が現れているが、この励起帯の位置も NaCl 型アルカリハライドに O₂⁻ 分子を導入した場合にほぼ一致している。

図 2 (a)の挿入図は、2.11 eV 付近の発光線を、分解能をあげて測定したものである。2 種類のシリーズのフォノンサイドバンドから成っている KCl:O₂⁻ などに対して、CsCl:KO₂ のフォノンサイドバンドは 1 つのシリーズからなりシンプルである。さらに、CsCl:KO₂ のフォノンサイドバンドは、母体が NaCl 型アルカリハライドの場合より、ゼロフォノン線との相対強度が弱いことが分かった。このことは、CsCl 型アルカリハライド中の O₂⁻ 分子は、NaCl 型に比べて比較的広い空間にあるので、周りのイオンとの相互作用が弱いことによるものと思われる。この結果は、CsCl 型アルカリハライドでは NaCl 型結晶に比べると超放射が起こりやすいことを示唆する。

図 3 に 2.11 eV の発光線の時間減衰曲線の測定結果を示す。発光は単一指数関数で減衰し、その寿命は 70 ns であることがわかった。NaCl 型アルカリハライドにお

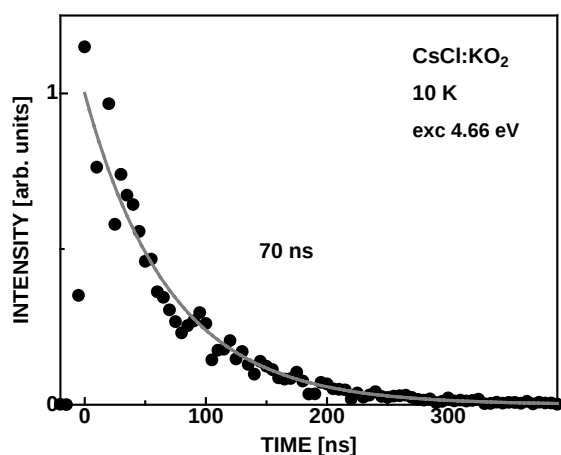


図 3. CsCl:KO₂ の 2.11eV 発光線の
時間減衰曲線

ける O₂⁻分子の発光寿命は、母体によって多少の差はあるものの、いずれも 80 ~ 100ns であり、これらとほぼ同じである。

4. まとめと今後の課題

今回、CsCl 型のアルカリハライドに O₂⁻分子の導入を試み、10K でこれらの光スペクトルの測定を行った。その結果、CsCl, CsBr とともに、1.5eV ~ 3.0eV にかけて O₂⁻分子による一連の発光線を観測した。これらの発光線にはフォノンサイドバンドが付随し、サイドバンドのゼロフ

ォノン線に対する相対強度は、NaCl 型アルカリハライドに比べて比較的小さいことがわかった。このことより、CsCl 型結晶中の O₂⁻分子では、周りのイオンとの相互作用が弱いことが示唆されるので、この系では超放射が起こりやすいと考えられる。

今後は単結晶の CsCl:KO₂ と CsBr:KO₂ を作製し、強励起下で超放射を確認し、超放射の熱安定性について調べる予定にしている。

参考文献

- [1] R. H. Dick: Phys. Rev. **93** (1954) 99.
- [2] J. Rolf, F. R. Lipsett and W. J. King: Phys. Rev. **123** (1961) 447.
- [3] R. Florian, L. O. Schwan and D. Schmid: Solid State Commun. **42** (1982) 55.
- [4] R. Florian, L. O. Schwan and D. Schmid: Phys. Rev. **A29** (1984) 2709.
- [5] W. Känzig: J. Phys. Chem. Solids **23** (1962) 479.
- [6] 市村他、日本物理学会第 61 回年次大会講演概要集 (2006) 第 4 分冊、p.733.