

氏名・(本籍)	いけ ざわ みき ひこ 池 沢 幹 彦
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 8 2 号
学位授与年月日	昭和 4 0 年 3 月 2 5 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)物理学専攻
学位論文題目	光吸収の動的測定法による色中心の研究
論文審査委員	(主査) 教授 上 田 正 康 教授 森 田 章 教授 日 比 忠 俊

論 文 目 次

序 論

第一章 Temporary Bleaching of Color Centers

in KCl Crystal

第二章 Temporary Bleaching of the M Band

in KBr and KCl

論 文 内 容 要 旨

序 論

色中心の変換を光吸収測定法で観測する場合、従来の Static な測定法では、変化の起る前と変化の終了後に測定を行う。故に、変換の途中で形成される寿命の短い中心は検出されず、変換の dynamics について十分な知識が得られない。

F 中心及び M, R, N 等の所謂複合色中心を含むアルカリハライド結晶に光照射をすると、温度領域により、複合色中心の電子捕獲現象の起る場合と、これらの中心の蛍光が発せられる場合とがある。更にこの他に、光照射の間だけ吸収帯が一時的に褪色する現象即ち Temporary Bleaching 現象が起る。本研究の目的は KCl 及び KBr 結晶中の色中心、特に M 中心の Temporary Bleaching の観測にある。その為に従来の「静的」な光吸収測定法に代り、結晶に強い光を照射中の、又は照射直後の光吸収の変化が測定出来るような「動的」測定法を工夫した。

M 中心は現在のところ、F 中心が face diagonal 方向に二ヶ凝集した F_2 中心であるとされている。従来は専ら KCl 結晶中の M 中心に関してのみ測定がなされていた。他の結晶についても調べられるべきであると考えられ、本実験に於ては KBr 結晶中の M 中心に関しての測定も行った。

第一章 Temporary Bleaching of Color Centers in KCl Crystal

本実験に於ては、結晶の光吸収測定を行う測定光と直角方向から強い補助の照射光で結晶に光照射し、その際の吸収スペクトルの微小変化を測定した。この為に、測定光の光源は 8 cps で点滅させ、照射光は定常光を用いた。これにより結晶によつて散乱される照射用定常光の混入による影響が除ける。信号は同調増幅器で拡大し Lock in 検出を行った。この装置で測定光の透過光強度の $1/1,000$ の変化、即ち光学密度で約 $5/10,000$ の変化が検出できた。この検出感度は従来の光吸収測定法より約 20 倍良い。

附加着色され F 中心のみを含む KCl 結晶に於ては、 F' 中心はほぼ二分子反応曲線に沿つておこりその反応定数は F 中心の初期濃度に逆比例する。これらのことは負イオン欠陥の電子捕獲断面積に対する F 中心の電子捕獲断面積の比が 2 に近いと仮定することにより説明できる。又 F' 帯崩壊の速さの温度変化の測定結果から、 F' 中心の寿命が $T_{F_0} = T_0 \exp(E/KT)$ 、 $T_0 = 6 \cdot 10^{-11}$ 秒、 $E = 0.50$ eV と求められた。

結晶が F 中心の他に複合色中心を含む場合、低温での F 帯光照射で M, R 及び N 帯の Temporary Bleaching がおこる。このとき、F 帯の短波長側と、F 帯と M 帯の中間の波長領域に Temporary な吸収の増加がおこることが見出された。M 帯の回復は $\exp(-t/\tau)$ 型の曲線に沿つておこり、回復の速さ τ はほぼ $\tau = (1/0.28) \exp(\epsilon/KT)$ 秒、 $\epsilon = 0.026$ eV という温度変化をする。

以上の測定結果から、M, R 及び N 帯の Temporary Bleaching は、F 帯光照射によつて F 中心から解離された電子を M, R 及び N 中心が捕獲する結果起るものであろうという推定がなされた。

第二章 Temporary Bleaching of the M Band in KBr and KCl

第一章の論文における上記の推定は、その後の我々の実験により適当でないことが判明した。即ち、M 及び R 中心が電子捕獲をしてつくる M' 及び R' 中心は、 $90^\circ K$ に於ては安定であり temporary な中心ではない。又、 M' 中心の電子の熱的陥穽の深さは 0.25 eV 附近であり、上記の Temporary Bleaching した M 帯の回復の温度依存性から求めたエネルギーの値 $\epsilon = 0.026$ eV より一桁大きい

のである。

本実験に於てはKCl及びKBr結晶中のM帯のTemporary Bleachingを $4^{\circ}\text{K} \sim 200^{\circ}\text{K}$ に於て測定した。KCl及びKBr中の M_1 帯(第一M吸収帯)のTemporary Bleachingに伴つて M_2 帯(第二M吸収帯)のTemporary Bleachingが起る。 90°K に於て、 M_2 帯のpeakの波長と半値幅とは夫々、KClでは $550\text{ m}\mu$ 、 0.14 eV 、KBrでは $615\text{ m}\mu$ 、 0.20 eV である。又、 M_2 帯の振動子強度は、 M_1 帯の振動子強度を f_{M_1} とすれば、KClでは $1.3 f_{M_1}$ 、KBrでは $1.2 f_{M_1}$ と求められる。

褪色したM帯は照射光を切つた後には完全にもとに回復する。回復の速さは 4°K から 90°K の範囲では殆んど一定である。

M帯のTemporary Bleachingの際、 M_1 帯の褪色量に比例して成長する三つの帯がある。 90°K でそれらの位置と半値幅はKClでは $505\text{ m}\mu$ 、 0.18 eV 、 $590\text{ m}\mu \sim 0.1\text{ eV}$ 、 $690\text{ m}\mu$ 、 0.11 eV 、KBrでは $555\text{ m}\mu$ 、 0.21 eV 、 $680\text{ m}\mu \sim 0.1\text{ eV}$ 、 $780\text{ m}\mu$ 、 0.16 eV である。 M_1 帯に予め、結晶のface diagonal方向に電気ベクトルの向いた互に直交する直線偏光に対して光二色性をつけておいた場合、Temporary Bleachingする帯及び形成される三つの帯に光二色性が現れる。即ち、Temporary Bleachingした M_1 帯は予めつけられていた M_1 帯の光二色性と同極性に、 M_2 帯は M_1 帯と反対極性に光二色性が生ずる。KCl及びKBr共、形成される三つの帯のうち長波長側の二つは M_1 帯と同じ極性の、最短波長側は M_1 帯と反対極性の光二色性が現れる。

以上の測定結果から、M中心のTemporary Bleachingに伴つてM中心と同じ対称性を持つ寿命の短い中心が形成されることがわかる。この中心をこゝでは一応、M中心がイオン化されてできる F_2^+ 中心と仮定する。M中心と F_2^+ 中心にSmakulaの式が適用出来ると仮定することにより、Temporary Bleachingに形成される帯の振動子強度の相対値が求まる。それらは、KClの $505\text{ m}\mu$ 帯に対して $1.3 f_{M_1}$ 、 $690\text{ m}\mu$ 帯に対して $0.75 f_{M_1}$ 、KBrの $555\text{ m}\mu$ 帯に対して $1.6 f_{M_1}$ 、 $780\text{ m}\mu$ 帯に対して $1.0 f_{M_1}$ である。

Temporary Bleachingの際M中心がイオン化されるとする上記の仮定には一つの困難がある。褪色したM帯は 4°K に於ても完全に回復する。しかし、この温度では光照射によつてM中心から自由電子が放出されれば、結晶中に多数存在するF中心に捕えられ、安定な F^+ 中心をつくり、照射光を切つた後に電子はM中心に完全には戻らないであろうと考えられるからである。

本実験後の発展

SchneiderとGaspariはKCl結晶でF帯光照射の際のTemporary Bleachingを観測し、 $690\text{ m}\mu$ に形成される帯の振動子強度を $0.87 f_{M_1}$ と求めた。これは上記の我々の値 $0.75 f_{M_1}$ にほぼ一致する。

Seidelは上記の F_2^+ 中心形成の仮定を調べる為にKCl結晶に就いてTemporary Bleaching状態のM中心の電子スピン共鳴の測定を行つた。彼は、M中心はTemporary Bleachingの際には準安定な三重項状態になることを明らかにした。それで、我々の測定した上記の三つのtemporaryに形成される帯は、三重項状態のM中心に属することになる。又Seidelは三重項状態のM中心のENDORの測定をしてM中心が F_2 中心であることを確めた。

以上の第一章及び第二章の結果は夫々

J. Phys. Soc. Japan 17 (1962) 1474 ~ 1482 及び、

J. Phys. Soc. Japan 19 (1964) 529 ~ 539 に掲載された。

論 文 審 査 要 旨

従来着色中心の光吸収実験は static なものであつた。光照射に伴つて中心体間には相互変換がおこるが、照射前後の定常状態での吸収測定だけでは変換中に生成される可能性のある life time の短い中心体の検出は出来ない。著者は dynamic な測定を行える装置を作製し、任意の波長の光照射中におこる吸収変化を近赤外より紫外に至る広い範囲に亘つて測定した。装置の感度は optical density の 5×10^{-4} の変化を容易に測定出来るもので、中心体の濃度変化で表わすと $5 \times 10^{12}/\text{c.c.}$ に相当する。第一章では、この装置について詳しく記述し、併せて $F' \rightarrow F$ 変換の測定結果を出している。 $F' \rightarrow F$ に伴う F 吸収の時間的増加を種々の温度で記録させたが、これらは二分子反応式に従うことが示され、曲線の解析から F' 中心の life time は

$$\tau_{F'} = \tau_0 \exp(E/KT)$$

で表わしたとき、 $\tau_0 = 6 \times 10^{-11} \text{ sec}$ 、 $E = 0.50 \text{ eV}$ となつた (KCl)。 T_0 、 E の値は Seitz が光伝導から求めた値とよく一致している。又 $\sigma_V/\sigma_F = 2$ 、(-70°C) なる値を得ている。 σ_V 、 σ_F は夫々 negative ion vacancy、F 中心の electron に対する capture cross section を表わす。次に、F 中心の外 M、R、N の複合中心を含む KCl で、F 帯光によつて M、R、N 帯が共に減少する効果を認めた。第二章では特に M 帯について、F 光又は M 光による照射中の変化を詳しく KCl、KBr で研究した。

$4^\circ\text{K} - 78^\circ\text{K}$ の低温で、M 帯は F 光のみならず、M 光によつても bleach し、照射を切れれば速に回復する。回復の時間は温度にあまり依存せず、KBr で 12 sec、KCl では 60 sec である。M 中心の bleach に伴つて M 帯の短波長側に二つの新しい吸収帯が一時的に生成される。その帯は、M 帯の回復と同じ時間変化で消滅すること、中心体の対称性を決める dichroism の実験から新しい帯を示す中心体は M 中心と同じ $<110>$ に transition moment をもつこと、吸収帯の振動子強度の決定等からイオン化した M 中心即ち F_2^+ の $^1\Sigma_g \rightarrow ^1\Sigma_u$ 、 $^1\Pi$ の遷移によるものであらうと推論された。その後 Seidel は著者の F_2^+ model を ESR で証明しようとした結果、二つの新しい吸収帯は M 中心の triplet な励起状態間の遷移によるものであることを示した。このように著者は dynamical な測定法によつて着色中心の研究に新しい面をひらいたものと言える。

よつて、池沢幹彦提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。