

学位論文

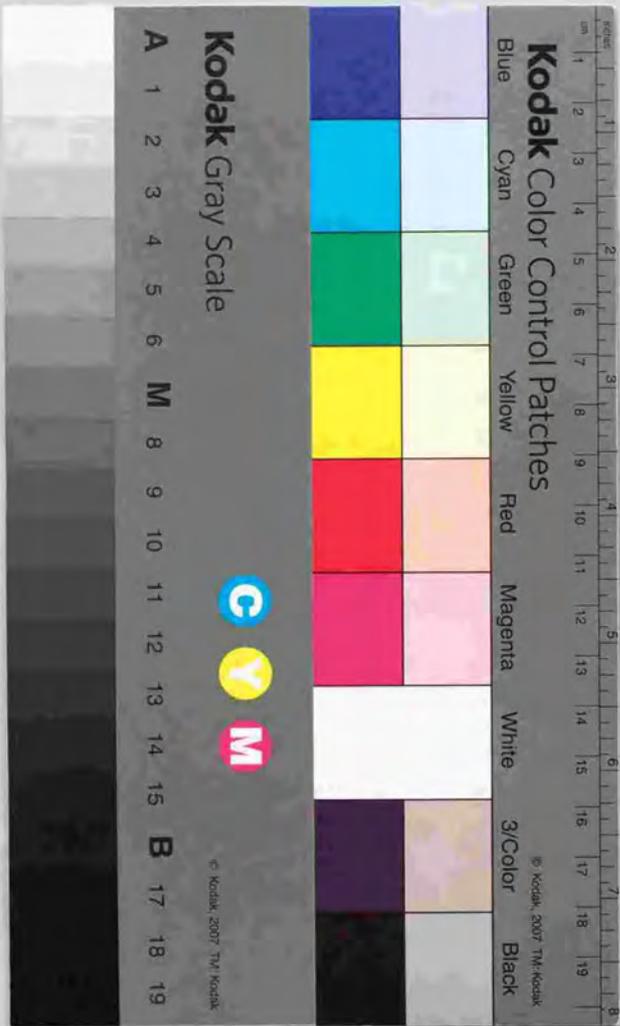
Eu³⁺含有結晶における不均一広がり
の光-rf二重共鳴による研究

平成11年12月 博士(理学)申請

東京大学大学院理学系研究科

物理学専攻

山口 誠



学位論文

①

Eu³⁺含有結晶における不均一広がり
の
光-rf 二重共鳴による研究

平成11年12月 博士（理学）申請

東京大学大学院理学系研究科

物理学専攻

山口 誠

目次

第1章 緒論	1
1.1 均一広がりと不均一広がり	1
1.1.1 均一広がり	1
1.1.2 不均一広がり	2
1.2 背景	3
1.2.1 位相緩和時間の周波数依存性	3
1.2.2 サテライト構造	5
1.2.3 基底状態と励起状態のエネルギーの相関	7
1.3 本研究の目的と手法	10
1.3.1 目的	10
1.3.2 手法	10
1.4 本論文の構成	11
第2章 光学的性質の基礎	12
2.1 希土類	12
2.1.1 希土類イオンのエネルギー準位	12
2.2 結晶場	12
2.3 光と物質の相互作用	14
2.4 $f-f$ 遷移	15
2.5 超微細構造分裂	16
2.6 磁氣的相互作用	16
2.7 電氣的相互作用	16
2.8 零磁場における核四重極分裂	17
第3章 試料の作成および評価	18
3.1 はじめに	18
3.2 YAlO_3	18
3.3 Y_2O_3	18
3.3.1 サンプル作成	19
3.4 発光スペクトル測定	21
3.4.1 測定系	21
3.4.2 $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ の発光スペクトル	22
3.4.3 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ の発光スペクトル	22
3.5 まとめ	24

第4章 高分解励起スペクトルによるサテライト構造の観測	25
4.1 はじめに	25
4.2 測定系	25
4.3 結果および考察	27
4.3.1 $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ における励起スペクトル	27
4.3.2 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ における励起スペクトル	30
4.4 まとめ	33
第5章 不純物イオンをドープした結晶におけるサテライト構造	36
5.1 はじめに	36
5.2 Sc^{3+} ドープ試料の励起スペクトル	36
5.3 Zr^{4+} ドープ試料の励起スペクトル	37
5.4 不純物イオンドープによる中心周波数シフト	38
5.4.1 圧力印加測定系	38
5.4.2 考察	39
5.5 まとめ	41
第6章 二重共鳴法をもちいたサイトマップ (YAlO_3)	42
6.1 はじめに	42
6.2 実験原理	42
6.2.1 ホールバーニング	42
6.2.2 光-rf 二重共鳴	45
6.3 測定系	47
6.4 結果および考察	48
6.4.1 光-rf 二重共鳴スペクトル	48
6.4.2 サイトマップ	49
6.4.3 隠れた不均一広がり検出	52
6.4.4 rf 共鳴周波数の連続的なシフト	53
6.5 まとめ	56
第7章 二重共鳴法をもちいたサイトマップ (Y_2O_3)	57
7.1 はじめに	57
7.2 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ における光-rf 二重共鳴スペクトル	57
7.3 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ におけるサイトマップ	58
7.4 まとめ	61
第8章 不純物イオンをドープした結晶におけるサイトマップ	63
8.1 はじめに	63
8.2 結果および考察	63
8.2.1 Sc^{3+} イオンをドープした系におけるサイトマッピング	63
8.2.2 Zr^{4+} イオンをドープした系におけるサイトマッピング	67
8.2.3 四重極ハミルトニアンパラメータによる考察	68
8.2.4 エネルギーダイアグラムを用いた考察	69
8.3 まとめ	77

第9章 Eu^{3+} 0.004 mol% 試料におけるサイトマップ	78
9.1 はじめに	78
9.2 結果および考察	78
9.3 まとめ	81
第10章 ラマンヘテロダイン検出による二重共鳴法	82
10.1 はじめに	82
10.2 実験原理	82
10.3 測定系	83
10.4 結果および考察	85
10.4.1 YAlO_3 におけるラマンヘテロダイン検出	85
10.4.2 Y_2O_3 におけるラマンヘテロダイン検出	86
10.4.3 静磁場印加時のラマンヘテロダイン検出	87
10.5 まとめ	89
第11章 まとめ	91
付録A ハミルトニアン変数 P, η の求め方	94
付録B その他の不純物イオンドープ試料と励起スペクトル	97

目次

1.1	吸収スペクトルの模式図	1
1.2	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 遷移の励起スペクトルと均一幅の光周波数依存. (a) $\text{EuP}_3\text{O}_{14}$. (b) $0.25\% \text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$	3
1.3	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 遷移の励起スペクトル (上) と均一幅の光周波数依存 (下). $2\% \text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$. 測定温度 2 K	4
1.4	$\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ の ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_1$ におけるサテライト構造	5
1.5	EuVO_4 の吸収スペクトル	6
1.6	「連続的な」不均一広がり「離散的な」不均一広がりモード図. A: メインピークからのサテライトのシフトと比べて, 「連続的な」不均一広がり大きい場合. B: メインピークからのサテライトのシフトと比べて, 「連続的な」不均一広がり小さい場合.	6
1.7	基底状態と励起状態のエネルギー相関の模式図	7
1.8	基底準位と励起準位エネルギー相関の模式図	8
1.9	SY モデル.	9
2.1	LuCl_3 の Lu^{3+} のエネルギー準位ダイアグラム (Dieke diagram)	13
3.1	C 型 M_2O_3 構造	19
3.2	発光スペクトル実験配置図	21
3.3	Eu^{3+} (0.1 mol%): YAlO_3 発光スペクトル	22
3.4	Eu^{3+} (0.1 mol%): Y_2O_3 室温における発光スペクトル	23
3.5	$\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ の 77K における発光スペクトル	23
4.1	励起スペクトル実験配置図	26
4.2	Eu^{3+} (0.1 mol%): YAlO_3 励起スペクトル. (上図) 縦軸: linear scale. (下図) 縦軸: log scale.	27
4.3	$\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ (0.1 mol%, 0.01 mol%, 0.001 mol%) 励起スペクトル	28
4.4	$\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ におけるメインピークとサテライトの FWHM の Eu^{3+} 濃度依存	29
4.5	メインピークとサテライトの強度比の Eu^{3+} 濃度依存	30
4.6	Eu^{3+} 0.1 mol%: Y_2O_3 励起スペクトル	31
4.7	Eu^{3+} 1 mol%: Y_2O_3 励起スペクトル (広範囲)	31
4.8	$\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ の励起スペクトル (Eu^{3+} 濃度依存)	32
4.9	Eu^{3+} 0.1 mol%: Y_2O_3 におけるメインピークとサテライトの強度比	33
4.10	「連続的な」不均一広がりモード図	34
4.11	サテライトの模式図	35

5.1	Sc^{3+} ドープ Y_2O_3 の励起スペクトル. 下から順に Sc^{3+} 0 mol%, Sc^{3+} 0.05 mol%, Sc^{3+} 0.1 mol%, Sc^{3+} 0.5 mol%, Sc^{3+} 1 mol% である. Sc^{3+} 0 mol% は Eu^{3+} 0.1 mol% 試料であり, すべての試料の Eu^{3+} 濃度は 0.1 mol% である.	37
5.2	Zr^{4+} ドープ Y_2O_3 の励起スペクトル. 下から順に Zr^{4+} 0 mol%, Zr^{4+} 0.01 mol%, Zr^{4+} 0.1 mol%, Zr^{4+} 0.5 mol%, Zr^{4+} 1 mol% である. Zr^{4+} 0 mol% は Eu^{3+} 0.1 mol% 試料である. すべての Eu^{3+} 濃度は 0.1 mol% である.	38
5.3	不純物イオン半径とメインピーク周波数シフト	39
5.4	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 遷移の圧力依存	40
5.5	スペクトルの圧力依存および温度依存	40
6.1	光ポンピングによるホールバーニングのメカニズム	43
6.2	アンチホール生成メカニズム	44
6.3	サイドホール生成メカニズム	44
6.4	42 のアンチホール, 6 のサイドホールの説明図	45
6.5	光 rf 二重共鳴スペクトル原理模式図	46
6.6	光 rf 二重共鳴スペクトル配置図	47
6.7	$\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ (0.1 mol%) メインピークにおける (光周波数 515244.5 GHz) 光-rf 二重共鳴スペクトル	48
6.8	光-rf 二重共鳴スペクトル (光周波数 515244 GHz)	49
6.9	二次元濃淡表示-サイトマップ-の作成方法	50
6.10	Eu^{3+} (0.1 mol%): YAlO_3 における上図: 励起スペクトル下図: 光周波数と rf 周波数によるサイトマップ	51
6.11	孤立したサテライトにおける 2 つの rf ピークの観測	52
6.12	複数の rf ピークの観測	52
6.13	メインピークにおける rf 共鳴周波数シフト	53
6.14	$\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ における光周波数-rf 周波数の二次元サイトマップ	56
7.1	${}^{154}\text{Eu}^{3+}$ 0.1 mol%: Y_2O_3 光-rf 二重共鳴スペクトル	57
7.2	${}^{153}\text{Eu}^{3+}$ 0.1 mol%: Y_2O_3 光-rf 二重共鳴スペクトル	58
7.3	Eu^{3+} 0.1 mol%: Y_2O_3 のサイトマップ	59
7.4	複数の rf ピークの観測	60
7.5	$\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ メインピークにおける光-rf 二重共鳴スペクトルピークのシフト	61
8.1	$\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ サイトマップ	64
8.2	Sc^{3+} 0.1 mol% 試料のサイトマップ	65
8.3	Sc^{3+} 0.5 mol% 試料のサイトマップ	67
8.4	Zr^{4+} 0.1 mol% 試料のサイトマップ	68
8.5	四重極ハミルトニアン変数 P および η を用いたサイトマップ	69
8.6	エネルギーダイアグラム	70
8.7	光周波数 vs Δ	71
8.8	基底準位エネルギーと励起準位エネルギーによるサイトマップ (メインピーク)	72
8.9	エネルギーダイアグラム. [A] メインピーク, [B] サテライト	73
8.10	エネルギーダイアグラムを用いた隠れた不均一分布の説明	74
8.11	基底準位エネルギーと励起準位エネルギーによるサイトマップ	75

8.12 基底状態エネルギーと励起状態エネルギーによるサイトマップ	76
8.13 基底状態エネルギーと励起状態エネルギーによるサイトマップ. 8.12の点線で囲んだ領域の拡大図.	76
9.1 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 励起スペクトル (メインピーク付近を拡大)	79
9.2 $\text{Eu}^{3+} 0.004 \text{ mol}\%:\text{Y}_2\text{O}_3$ における (A) 励起スペクトル (B) 光-rf二重共鳴スペクトル. (A) における矢印 (a)-(d) の光周波数での光-rf二重共鳴スペクトルがそれぞれ (B) での (a)-(d) に対応する. 点線は二重共鳴スペクトルにおける2つのピークをなぞった.	80
10.1 ラマンヘテロダイン検出法の概念図	83
10.2 光 rf 二重共鳴ラマンヘテロダイン検出スペクトル配置図	84
10.3 $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ ラマンヘテロダインビートスペクトル. 下から順に位相検波による同位相の分散成分と 90 度遅れの吸収成分のスペクトル, 比較のための発光強度による検出したスペクトル, 分散成分と吸収成分から求めた印加磁場とスピント差運動の位相差である.	85
10.4 位相検波から求めた強度スペクトルと発光強度によるスペクトル比較. □: 発光強度による検出. ○: ラマンヘテロダイン検出	86
10.5 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_3\text{O}_5$ ラマンヘテロダインビートスペクトル. 下から順に位相検波による同位相の分散成分と 90 度遅れの吸収成分のスペクトル, 比較のための発光強度による検出したスペクトル, 分散成分と吸収成分から求めた印加磁場とスピント差運動の位相差である.	87
10.6 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_3\text{O}_5$ の静磁場を印加した時のラマンヘテロダインビートシグナル. 下から順に静磁場強度 $\sim 0 \text{ G}$ から $\sim 100 \text{ G}$.	88
10.7 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_3\text{O}_5$ の静磁場を印加した時のラマンヘテロ検出と発光強度による検出のスペクトル比較.	89
11.1 サイトマップのまとめ	93
B.1 Mg^{2+} ドープ Y_2O_3 の励起スペクトル	98
B.2 $\text{La}^{3+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ ドープ Y_2O_3 の励起スペクトル	99

第1章 緒論

1.1 均一広がり不均一広がり

希土類イオンや色素分子(ゲスト)を結晶やガラスなどの固体(ホスト)中に分散させた系は、蛍光体として広く用いられており固有の光スペクトルを示す。低温において、このような固体中のイオンや分子の光スペクトルは、位相緩和時間に関係づけられるようなその電子遷移が本来もっているスペクトル広がりよりもはるかに大きなスペクトル広がりをもつ。これはホストが結晶であったとしても、現実の系として避けられないひずみや欠陥による系の静的な不完全性が存在し、それによりイオンや分子のまわりの環境が少しずつ異なるために生じる。

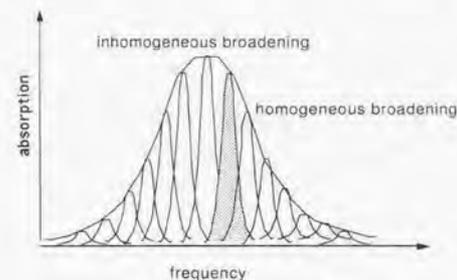


図 1.1: 吸収スペクトルの模式図

図 1.1 は光スペクトルの模式図である。このように、線形分光で通常得られるスペクトルは共鳴周波数の分布と均一広がり曲線との畳み込み曲線である。不均一広がり、均一広がりもつスペクトルの幅をそれぞれ Γ_{inh} , Γ_h とすると、結晶の場合では $\Gamma_h \sim 1 \sim 100 \text{ kHz}$, $\Gamma_{inh} \sim 1 \sim 10 \text{ GHz}$ 程度である。非晶質の場合では、 $\Gamma_h \sim 1 \sim 100 \text{ MHz}$, $\Gamma_{inh} \sim 1 \sim 10 \text{ THz}$ 程度である。Eu(OH)₃ において 170 MHz^[1], CaF:Pr³⁺ において 600 MHz^[2] の非常に狭い不均一幅の報告もされている。

均一広がりもその不完全性の影響を受けるが、通常均一広がり動的なゆらぎが関係するものと考えられている。

1.1.1 均一広がり

均一幅 Γ_h をきめる相互作用としていくつか一般にあげられているものを示す。

$$\Gamma_h = \Gamma_{ph} + \Gamma_{g-h} + \Gamma_{g-g} + \Gamma_n \quad (1.1)$$

ここで、 Γ_{ph} はフォノンによる寄与、 Γ_{g-h} はゲスト-ホスト間の相互作用、 Γ_{g-g} はゲスト-ゲスト間の相互作用、 Γ_n は励起状態の寿命 T_1 による自然幅である。

フォノンによる寄与は高温領域において支配的で、大きな温度依存性を示す。低温領域 (~液体ヘリウム温度) においては、その影響は無視できる。ゲスト-ホスト相互作用による寄与は、ゲストイオンである光学活性なイオンと、その周りのホストイオンとの相互作用によるものである。例えば、ホストイオンのスピンの常態にフリップフロップしている状況では、ゲストイオンに局所的な磁場の揺らぎが生じる。このような揺らぎが系のコヒーレンスの変化に比べて十分に速いと、系はこの揺らぎについてゆけず、位相緩和の原因となる。この寄与は、光メモリー材料などで狭線幅を実現するうえで材料選びの大きな指針となる。ゲストイオンとしては磁氣的相互作用の小さいノンラマースイオン、ホスト材料としては、非磁氣的である酸素イオンをもつ酸化物であることが重要となる。このような理由により、現在 Y_2SiO_5 が狭線幅を実現する理想的なホスト材料であるといわれている。ゲスト濃度が高い場合、ゲスト間の交差緩和が重要となり、これがエネルギー移動をとおしてスペクトル拡散などの原因となる。低濃度の時には一般にそのようなエネルギー移動を考慮する必要はないが、位相緩和の原因にはなりうるので注意が必要である。

自然幅は、励起状態の寿命 T_1 と以下の関係にある。

$$\Gamma_n = \frac{1}{2\pi T_1} \quad (1.2)$$

これは、ハイゼンベルグの不確定性原理から要請される避けられない幅であるため、線幅の下限をあたえ、ハイゼンベルグ限界と呼ばれる。ゼロフォノン線の輻射寿命は、 $T_1 \sim$ 数 ms であり、これより $\Gamma_n \sim 100$ Hz と求められ、一般に観測されている均一幅よりも十分に狭い。現在のところ実際に観測された最も狭い線幅は $T_1=2.0$ ms、 $\Gamma_n=94$ Hz の $Eu^{3+}:Y_2SiO_5$ において観測された [22 Hz] [5] である。

1.1.2 不均一広がりの

Stoneham [4] は、不均一広がりの起源の種類とスペクトル形状の関係についての理論を報告した。それによるスペクトル形状と不均一広がりの起源の一例を表 [1.1] に示す。

source of inhomogeneous broadening	lineshape
screw and edge dislocation	near-Gaussian
strain or electric field gradients from point defects	Lorentzian
random electric fields from point defects	Heltzmark

表 1.1: 不均一広がりの起源とスペクトル形状

しかし、実際は、実験で得られたスペクトル形状を厳密に区別するのは難しく、その起源を定めるのは困難である。Pr³⁺:LaF₃ の ³H₄ → ¹D₂ の光スペクトルにおいて、Pr³⁺ の濃度の違いによって、様々なスペクトル形状が得られる例を、表 [1.2] に示す。

Pr ³⁺ concentration	inhomogeneous width	line shape
0.001%	2 GHz	asymmetric and somewhat Gaussian
1%		Lorentzian
20%	300 GHz	complicated shape
100%	30 GHz	Lorentzian

表 1.2: Pr³⁺:LaF₃ の ³H₄ → ¹D₂ 遷移の不均一幅とスペクトル形状の Pr³⁺ 濃度比較 [5]

このように、スペクトル形状が非常に多様な振る舞いをしめすことがわかる。しかしながら、異なる物質はもちろん同じ物質においても不均一広がりそのものに注目して、その成因や起源について研究した例はほとんどない。

1.2 背景

本研究を行うにあたり、その動機づけとなった幾つかの研究報告を述べる。

1.2.1 位相緩和時間の周波数依存性

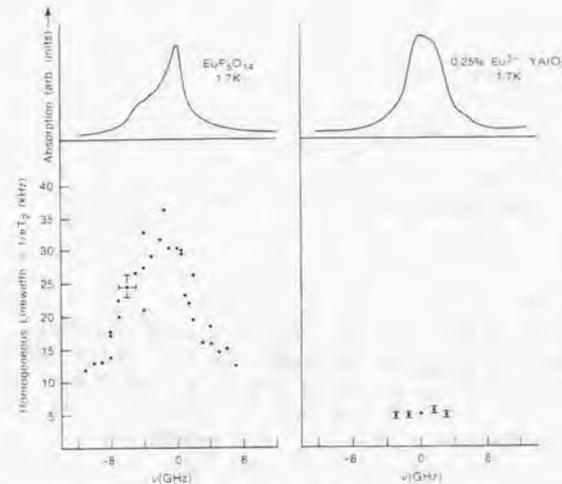


図 1.2: ⁷F₀ → ⁵D₀ 遷移の励起スペクトルと均一幅の光周波数依存。(a) EuP₅O₁₄. (b) 0.25% Eu³⁺:YAlO₃ [6].

狭帯域の光源の発展により、不均一広がりを持つスペクトルからサイトの選択励起が可能となっ

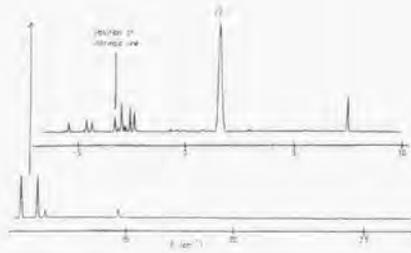


図 1.5: EuVO_4 の吸収スペクトル [17].

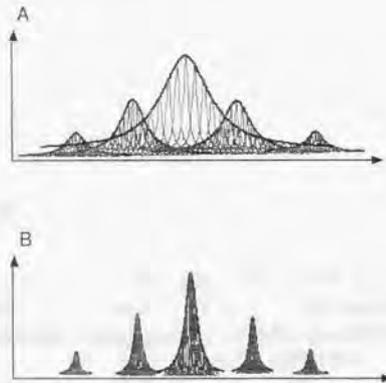


図 1.6: 「連続的な」不均一広がりと「離散的な」不均一広がり の模式図. A: メインピークからのサテライトのシフトと比べて、「連続的な」不均一広がりが大きい場合. B: メインピークからのサテライトのシフトと比べて、「連続的な」不均一広がりが小さい場合.

通常の不均一広がりを「連続的な」不均一広がりと考え、このようなサテライト構造もまた、固有のピークからのずれと言う意味で、「離散的な」不均一広がりと考えることができる。この2つの不均一広がりは「連続的な」不均一広がりが大きく、「離散的な」不均一広がりが小さい(サテライトのメインピークからのシフト量が小さい)ときには重なりあって一つの不均一広がりとして観測されてしまうと考えられる(図1.6)。このような2種類の不均一広がりを分離できないかということが、これが本研究の動機づけの一つである。

1.2.3 基底状態と励起状態のエネルギーの相関

固体の不均一広がりに関する基本的な論点の一つに、基底状態と励起状態のエネルギーの相関の有無があげられる。図1.7を用いて説明する。

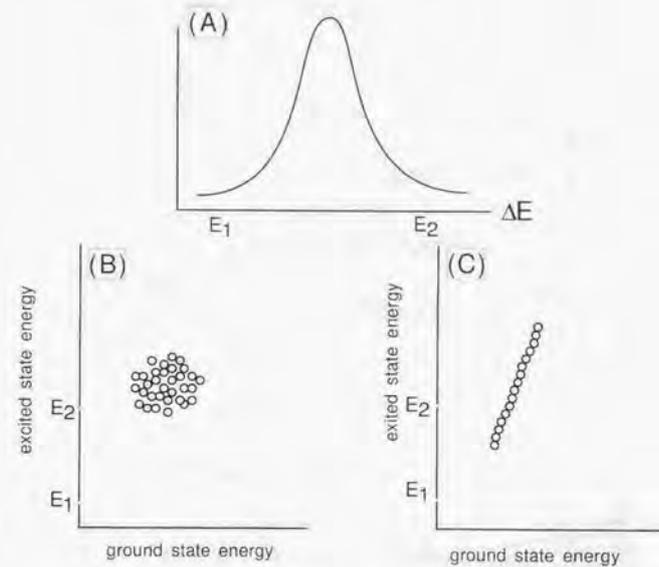


図 1.7: 基底状態と励起状態のエネルギー相関の模式図

イオンサイトの分布を横軸を基底準位エネルギー、縦軸を励起準位エネルギーとする2次元面上に示したのが、図1.7(B)と(C)である。(B)は基底準位エネルギーと励起準位エネルギーに相関が無い場合で、サイトは、ある領域で一様に分布している。一方、(C)は相関がある場合の一例であり、ある基底準位エネルギーの値に対して、一つの励起準位のエネルギー値が決まるという関係になっている。いずれの場合も光吸収をとれば、(A)のような「不均一広がり」をもったスペクトルが得られるので、両者を区別することはできない。

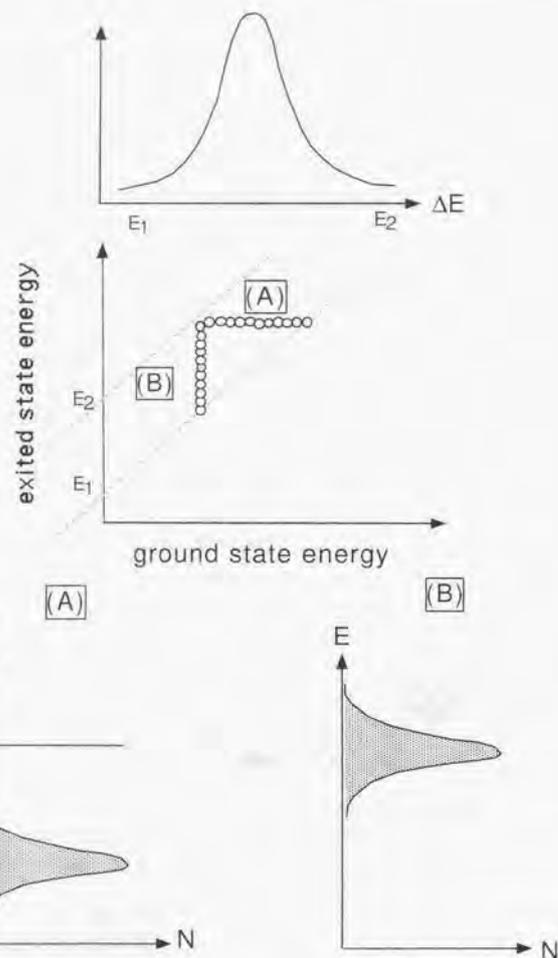


図 1.8: 基底準位と励起準位エネルギー相関の模式図

図 1.8 は相関がある場合の (A) 励起準位エネルギー一定、(B) 基底準位エネルギー一定場合の模式図である。これらは極端な場合であるが、やはり光スペクトルの形状からは、区別することができない。しかし、光スペクトルは (A) では基底準位エネルギーの分布、(B) では励起準位エ

ネルギーの分布を反映することになる。励起準位エネルギーと基底準位エネルギーに相関がない場合は Lee, Walsh, Fayer による LWF モデル^[18]、相関がある場合は Motegi and Shionoya^[19] や Selzer and Yeu らによって提唱された SY (Selzer and Yen) モデルに対応する。

LWF モデルによって説明される事例を示す。polymethylmetacrylate (PMMA), polystyrene (PS), polyethylene (PE) 中の色素分子 (H₂Pc) において、ホールバーニング測定によりホール周波数とホール幅を測定し、その静水圧効果が観測された^[20]。静水圧印加により、ホール周波数のシフトに加えて、ホール幅の広がりも観測された。静水圧変化 δp によるホールの周波数シフト $\delta\nu(\delta p)$ は、

$$\delta\nu(\delta p) = C_{pe} \kappa \delta p \quad (1.3)$$

で与えられる。ここで、 κ はマトリックスの静水圧圧縮率であり、 C_{pe} はゲスト-マトリックス間の配置を表す定数である。非晶質マトリックスでは局所的な圧縮率が分布を持つので、静水圧効果によるホールの周波数シフト量も分布を持ち、その結果ホール幅の広がりも観測される。この結果は、光遷移周波数が同じ分子でも、そのサイトが必ずしも同一ではないことを意味する。

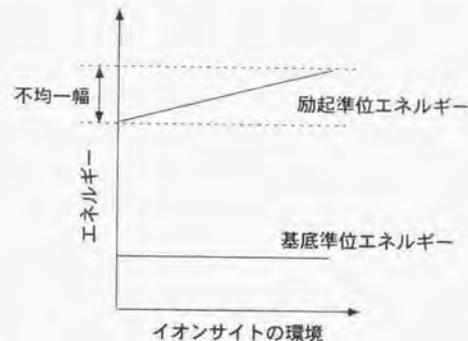


図 1.9: SY モデル。^[21]

図 1.9 は、エネルギーのスケールは異なるが、Tanabe-Sugano diagram と同様の描写である。ここで、縦軸はエネルギー、横軸は連続的に変わるサイトの環境を表すパラメータである。すべてのサイトにおいて基底状態を基準にとる。したがって基底状態は水平に描かれている。励起状態の傾きはスペクトルの不均一広がりに相当する。SY モデルは FLN (fluorescence line narrowing) のスペクトル幅の説明しばしば用いられる。

光スペクトルは基底準位エネルギーと励起準位エネルギー差のみを与えられるため、通常のスベクトルからは、この二つのモデルを区別することはできない。そこで、この二つのモデルを区別するためには、光遷移に附随するもう一つの遷移エネルギーを観測する必要がある。

1.3 本研究の目的と手法

1.3.1 目的

これまであまり注目されてこなかった不均一広がりであるが、不均一広がり起源を明らかにすることが重要であると考えた。そこで、不均一広がり起源を探るために、不均一広がり内のサイトの識別をすることを本研究の目的とした。具体的には、「連続的な」不均一広がりとは「離散的な」不均一広がりに着目し、その起源の異なる二つの不均一広がりを分離することを試みた。

1.3.2 手法

この目的のために、光遷移に加えてもう一つのエネルギー軸を測定することを考えた。これにより、前述した2つのモデルについて考えることもできる。そこで、光-rf二重共鳴法による基底状態のサブレベルの測定を行った。一般に二重共鳴法(double resonance)法は、二つの電子遷移が一つのエネルギー準位を共有する三準位系を利用した分光法である。光-rf、光-マイクロ波、光-光など観測する遷移のエネルギー準位の異なる二重共鳴法がある。本研究では光遷移と核磁気遷移の二重共鳴法を行った。これは、光検出磁気共鳴法(ODMR, optically detected magnetic resonance)とも呼ばれる。この手法の特徴は、

1. 光周波数領域においてラジオ波分光に相当する高い分解能と精度を実現する。
 2. 電子遷移に共鳴させているため、基底状態のみならず、ある程度長寿命の励起状態の磁気共鳴も観測できる。
 3. 得られた磁気共鳴がどの電子遷移に付随したものがわかる。
1. 試料の微小領域のみのスポット測定によって1 μm 程度の空間分解能で核磁気共鳴信号を得ることが可能である。

などがあげられる。希土類イオンにおいては、Pr³⁺:LaF₃ [22] [23] において初めて報告され、Eu³⁺:YAlO₃ [24] [25]、Eu³⁺:CaF₂ [26] などの dilute な系、EuAsO₄ [17]、EuP₃O₁₄ [27] といった stoichiometric な系などを対象に、基底状態、励起状態の超微細構造分裂に関する研究が行われてきている。超微細構造はホールバーニング分光によっても測定できるが、それに比べて本手法の特徴としては、

- ホールバーニング分光においてはアンチホール、サイドホールなどの複雑なスペクトル構造を解析する必要があるのに対して、rf周波数軸上で直接の観測が可能である。
- 分解能がレーザーの幅で制限されるのに対して、可視光領域でrf分光に相当する高い分解能と精度を実現することができる。

などがあげられる。

本研究では、特徴1および2に着目した、ある光遷移に付随した超微細構造を測定することにより、光遷移とrf遷移の2つのエネルギー軸でそのサイトの分類ができる。つまり、光遷移では区別できない不均一広がり内でのサイトの識別がrf軸を用いて可能であると考えた。

1.4 本論文の構成

本論文1章より構成されている。以下に本論文の構成と内容を示す。第1章で、本研究の背景および目的について述べる(本章)。第2章では、希土類イオンの光物性における基本的な理論について述べる。第3章においては、本研究で測定した試料の種類および、それらの作成方法および評価の結果について述べる。第4章では、ヘリウム温度における高分解励起スペクトルの測定を行い、観測されたサテライト構造について述べる。第5章は、不純物イオンをドープした試料において、サテライト構造の振る舞いについて述べる。第6章および第7章は、それぞれEu³⁺:0.1 mol%:YAlO₃とEu³⁺:0.1 mol%:Y₂O₃における光-rf二重共鳴法を用いてのサイトの識別について述べる。第8章は、不純物イオンSc³⁺、Zr⁴⁺をドープしたEu³⁺:Y₂O₃試料においての光-rf二重共鳴法を用いてのサイトの識別について述べる。第9章は、Laser-Heated Pedestal Growth法により作成したEu³⁺:0.004 mol%:Y₂O₃結晶における励起スペクトルとサイトマップについて述べる。第10章は、発光検出による二重共鳴法に加えて、ラマンヘテロダイナ検出による方法を試みたのでそれについて述べる。第11章において本研究のまとめを行う。

第2章 光学的性質の基礎

2.1 希土類

希土類元素は固体中でおおくの場合3価のイオンになり、そのときの電子配置は閉殻構造Pd殻の構造に $4f^n 5s^2 5p^6$ が加わった形をしている。4f電子が外側の軌道を回る5s, 5p軌道によって静電遮蔽されているため、鉄族イオンの場合と異なり、環境の影響を受けにくいので、固体中でも自由イオンとほぼ同じエネルギー構造を示す。

図2.1は LaCl_3 中の希土類イオンのエネルギーダイアグラムをまとめたもの。これは観測されたスペクトルがどの遷移によるものなのかを比較的容易に推測できることから、光物性の研究によく用いられる。

2.1.1 希土類イオンのエネルギー準位

希土類イオンのエネルギー準位は、次のようなハミルトニアンであらわすことができる。

$$H = (H_0 + H_c + H_{SO}) + H_{CF} + (H_{HF} + H_Q) \quad (2.1)$$

順に4f電子自身の中心電場、電子間クーロン相互作用(LS項)、スピン軌道カップリングおよび結晶場である。第1項から3項が自由イオン(Free Ion)のエネルギーハミルトニアンで、第4項が電子が属している原子を取り囲む他の原子からのクーロン相互作用で結晶中で寄与してくるものである。第5項と6項は4f電子と核スピンの磁氣的相互作用、核の持つ電気四重極モーメントと電場勾配との電氣的相互作用で前の4つの項に比べると非常に小さい。静磁場が存在する場合はさらに電子ゼーマン相互作用、核ゼーマン相互作用が加えられる。

2.2 結晶場

4f電子の波動関数は、5s, 5p電子の波動関数とくらべると広がりが小さいため、4f電子の大部分は5s, 5p電子のそれよりも核に近い位置にある。したがって、4f電子は $5s^2, 5p^6$ 殻によって静電的に遮蔽されており、周りの結晶場を感じにくくなっている。これは鉄族イオンの3d電子が結晶場を強く感じるのと対照的である。

ある原子が結晶や分子中にあると、その注目している原子に属する電子は周囲の原子の電荷からクーロン相互作用を受ける。このような周りの電荷によるクーロンポテンシャルを結晶場ポテンシャルと呼んでいる。この結晶場ポテンシャルにより、自由原子の状態では縮退していたイオンのエネルギー準位が分裂する。これを、結晶場の効果と言い、これを定量的に扱うのが結晶場理論である。

注目する原子ないしイオンの原子核に対して \vec{R}_j の位置に点電荷 Q_j を置く。これによる結晶場中での電子のポテンシャルエネルギーは、電子の位置を \vec{r}_i とすると、

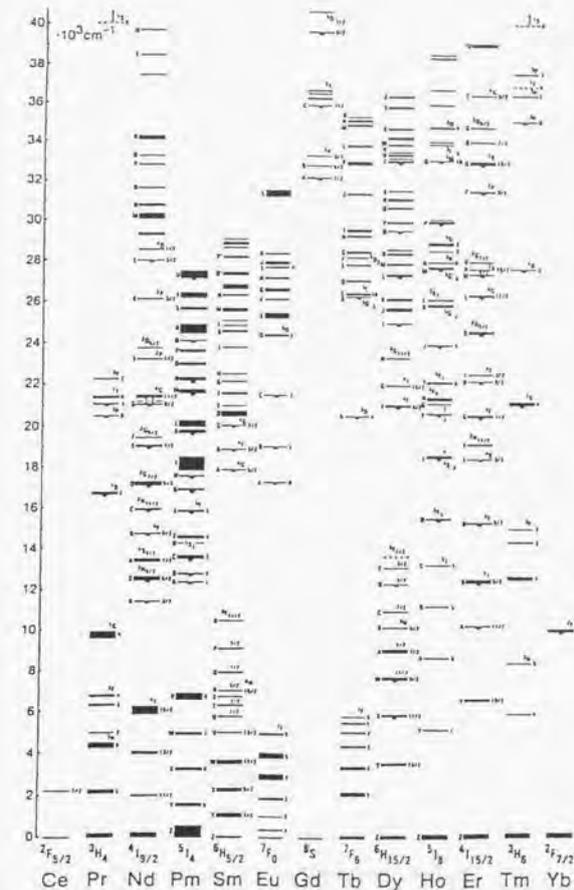


図 2.1: LaCl_3 の Ln^{3+} のエネルギー準位ダイアグラム (Dieke diagram) [28]

$$H_{CF} = \sum_i \sum_j \frac{-eQ_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.2)$$

となる。さらに、 $\vec{R}_j = (R_j, \theta_j, \phi_j)$, $\vec{r}_i = (r_i, \theta_i, \phi_i)$ として \vec{r}_i と \vec{R}_j のなす角 Θ_{ij} とすると、 $r_i < R_j$ のときルジャンドルの多項式に関する公式、

$$\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{R_j} \left(\frac{r_i}{R_j}\right)^k P_k(\cos \Theta_{ij}) \quad (2.3)$$

$$P_k(\cos \Theta_{ij}) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k Y_{kq}(\theta_i, \phi_i) Y_{kq}^*(\theta_j, \phi_j) \quad (2.4)$$

このように展開し、周囲の原子の動径部分、角度部分、および電子の動径部分を含んだ結晶場パラメータ B_{kq} をもちいて、電子の角度部分とあわせて結晶場ポテンシャルは、

$$H_{CF} = \sum_k \sum_q \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} B_{kq} Y_{kq}(\theta_j, \phi_j) \quad (2.5)$$

$$= \sum_k \sum_q B_{kq} C_{kq}(\theta_j, \phi_j) \quad (2.6)$$

とあらわされる。

2.3 光と物質の相互作用

電場 \vec{E} 、磁束密度 \vec{B} の中を運動する電子に働く力 \vec{F} は、

$$\vec{F} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.7)$$

ポテンシャルエネルギー V 、スカラーポテンシャル ϕ 、ベクトルポテンシャル \vec{A} をもちいてこれを正しく与えラグランジアン L を考えると、

$$L = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 - e \vec{A} \cdot \vec{v} + e\phi - V \quad (2.8)$$

光の波長が原子の大きさに比べて十分に大きいことを考慮に入れてベクトルポテンシャル \vec{A} を核の周りで展開すると、

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{0}, t) + (\vec{r} \cdot \nabla) \vec{A}(\vec{0}, t) + \dots \quad (2.9)$$

この第一項のみを適応し（電気双極子近似）さらにハミルトニアン の定理より任意の関数系の時間に関する全微分をラグランジアンにこわえてもラグランジュ方程式はかわらないことにより、 $\frac{d}{dt}(e\vec{r} \cdot \vec{A}(\vec{0}, t))$ を加えると、

$$L = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 + e\vec{r} \cdot \frac{d}{dt} \vec{A}(\vec{0}, t) + e\phi - V \quad (2.10)$$

一般化された電子の運動量は $\vec{p} = m\vec{v}$ となる。よってハミルトニアンは

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} - e\vec{r} \cdot \frac{d}{dt} \vec{A}(\vec{0}, t) - e\phi + V \quad (2.11)$$

これより、光との相互作用の項を抜き出し、 N 電子系での電気双極子モーメント $\vec{P} = -e \sum_i^N \vec{r}_i$ を用いてあらわすと、

$$H_{E1} = -\vec{P} \cdot \vec{E}(0, t) \quad (2.12)$$

となる。

ベクトルポテンシャルを展開した第2項以下についても、同様の計算を行うと磁気モーメント \vec{M} や電気四重極 \vec{Q} をもちいてあらわすことのできる磁気双極子相互作用や電気四重極子相互作用の項を得ることができる。

まとめると、光と物質の相互作用ハミルトニアンは

$$H = -\vec{P} \cdot \vec{E}(0, t) - \vec{M} \cdot \vec{B}(0, t) - \frac{1}{2} (\vec{Q} \cdot \nabla) \vec{E}(0, t) + \dots \quad (2.13)$$

となり、第一項によるものを電気双極子遷移、第二項によるものを磁気双極子遷移、第三項によるものを、電気四重極遷移と呼ぶ。電気双極子モーメントのパリティは奇、磁気双極子モーメント、電気四重極モーメントはのパリティは偶なので、 $4f$ 電子内での遷移は自由イオンにおいては電気双極子遷移は禁制、磁気双極子、電気四重極遷移は許容となる。

2.4 $f-f$ 遷移

希土類イオンの $4f^N$ 状態間の光遷移は同じパリティ間の遷移であるために電気双極子遷移は禁制で、 $\Delta J = \pm 1, 0$ (ただし、 $J=0 \rightarrow J=0$ は禁制) の磁気双極子遷移のみが許容となる。しかし、実際の結晶中での希土類イオンは結晶場の助けをかりて、電気双極子遷移による遷移が観測される。この問題を理論的に取り扱い、 $f-f$ 遷移確率の定式化をおこなったのが、Judd^[29] と Offelt^[30] である。

希土類イオンの2つの電子準位間の光学遷移について考える。始状態、終状態を $|a\rangle$, $|b\rangle$ とあらわす。イオンが固体や液体中にあり、そのサイトの結晶場が反転対称性を持たないとき、この定理が適応される。 $|a\rangle$, $|b\rangle$ とパリティの異なる状態 $|c\rangle$ を考え、結晶場の摂動によるパリティ奇の成分を V_{odd} 、 $|j\rangle$ 状態のエネルギーを E_j とすると、 V_{odd} による $|a\rangle$, $|b\rangle$ への摂動を考えると、

$$|A\rangle = |a\rangle + \sum_m \frac{|c\rangle \langle c| V_{odd} |a\rangle}{E_a - E_c} \quad (2.14)$$

と書くことができる。同様に、 $|B\rangle$ についてもかくことができ、電気双極子モーメント P の行列要素は、

$$\langle B|P|A\rangle = \langle a| + \sum_m \left(\frac{\langle b|P|c\rangle \langle c| V_{odd} |a\rangle}{E_a - E_c} + \frac{\langle b|V_{odd}|c\rangle \langle c|P|a\rangle}{E_b - E_c} \right) \quad (2.15)$$

となる。したがって、 $|c\rangle$ として $4f^{N-1}5d$, $4f^{N-1}5g$ などの $4f^N$ 状態との間で電気双極子の行列勝訴が零にならない状態をかが得れば、遷移はわずかに許されることになる。

ここで、 $|m\rangle$ 状態のエネルギーは a, b 状態のエネルギーよりずっと高いとして、

$$E_c - E_a = E_b - E_a = \Delta_{nj} \quad (2.16)$$

とする、これを closure 近似と呼ぶ。 Δ_{nj} はそれぞれ、 $4f^{N-1}5d$, $4f^{N-1}5g$ に対してのエネルギー差をあらわす。これより、行列要素は

$$\langle B|P|A\rangle = \sum_n \sum_j \frac{\langle b|P V_{odd} |a\rangle + \langle b|V_{odd} P |a\rangle}{\Delta_{nj}} \quad (2.17)$$

となる。このようにして、奇の結晶場の助けをかり電気双極子遷移が可能になることがわかる。

2.5 超微細構造分裂

電子と核スピンとの間には、磁気的な相互作用と電気的な相互作用が存在する^[31]。磁気的な相互作用は、磁気モーメントと電子のつくる磁場との間に生じ、電荷の運動によって生じる磁場か、または電子スピンによる磁気モーメントに起因している。前者はいわゆる化学シフトの原因であり、後者は金属のナイトシフトや核スピン間の結合の原因となる。電気的な相互作用は、核が電気四重極モーメントをもつ場合にその周囲との電場勾配との間に生じる。

2.6 磁気的相互作用

この相互作用は通常、双極子-双極子相互作用とフェルミの接触相互作用がある。接触相互作用の項は $\delta(r)$ の項を含んでおり、核の位置 $r=0$ に存在確率のある s 電子にのみ有効であり、 f 電子による相互作用においては考えなくて良い。ハミルトニアンはつぎのように書ける。

$$H_{HF} = \frac{2\beta_N\mu_N}{I} \langle r^{-3} \rangle \vec{N} \vec{I} \quad (2.18)$$

$$\vec{N} = \sum \left(\vec{I}_i - \vec{s}_i + \frac{3(\vec{r}_i \vec{s}_i) \vec{r}}{r^3} \right)$$

ここで、 β はボーア磁子、 β_N は核磁子、 μ_N は核磁気モーメント、 I は核スピンを表す。LSJ項をもちいてあらわすと、

$$H_{HF} = A_J \vec{I} \vec{J} \quad (2.19)$$

$$A_J = \frac{2\beta_N\mu_N}{I} \langle r^{-3} \rangle \langle J|N|J \rangle$$

となる。

2.7 電気的相互作用

核スピンの1以上の場合には、核の正電荷の分布は球対称ではなくなり、相対的には電気的な4極を生じた形の分布になる。このとき、核の位置の電場が立方対称よりずれていて電場勾配が存在するような場合に、その電場勾配との相互作用により核四重極分裂をみる事ができる。そのときのハミルトニアンは次のように与えられる^[32]。

$$H_Q = P \left\{ I_z^2 - \frac{I(I+1)}{3} \right\} + \frac{\eta}{3} (I_x^2 - I_y^2) \quad (2.20)$$

そこで、

$$P = \frac{3eQV_{zz}}{4I(I-1)} \quad (2.21)$$

また、

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2.22)$$

である。ここで、 P は核四重極モーメント Q と結びついた量で電場勾配に直接比例している。 η は非対称パラメータで、量子化軸が良い配向の基準でなくなることを示している。

2.8 零磁場における核四重極分裂

零磁場における核四重極分裂について述べる^[33]。スピンハミルトニアン H_Q の核スピンの半整数の場合の分裂の大きさを考える。半整数の場合、非対称項によって、固有状態の二重縮退は解けない。この結果はKraussの定理の特殊な場合であって次のように理解される。

- (1) すべての行列要素は $\langle m'|H_Q|m'' \rangle$ は $|m' - m''| = 0, 2$ でなければ零である。
- (2) あらゆる行列要素に対して、 $\langle m'|H_Q|m'' \rangle = \langle -m''|H_Q|-m' \rangle$ である。
- (3) (1) のため $|x \rangle = \sum c_m |m \rangle$ が H_Q の固有状態ならば、和における任意の2つの m の差は偶の整数である。
- (4) (2) によって、ある状態 $|x' \rangle = \sum c_m |m \rangle$ は $|x \rangle$ と同じエネルギーを持つ H_Q の固有状態である。こうして、もし $|x \rangle$ と $|x' \rangle$ とが同じ状態でなければ、このエネルギー準位は二重に縮退している。

さらに $|x \rangle$ と $|x' \rangle$ とが同じ状態でなければ、 $|x \rangle$ を展開した場合に $|m \rangle$ 、 $| -m \rangle$ の両方を含むであろうが、 $m - (-m) = 2m$ は奇の整数であるはずだから、そういうことはあり得ない。このようにして、半整数の場合は二重縮退が残ることがわかる。

いま、 $I = 5/2$ の場合について永年方程式を η^2 の最低次までとった時のエネルギーを計算すると、

$$E_{\pm 5/2} = \frac{P}{3} (10 + \frac{5}{9} \eta^2) \quad (2.23)$$

$$E_{\pm 3/2} = \frac{P}{3} (-2 + 3\eta^2) \quad (2.24)$$

$$E_{\pm 1/2} = \frac{P}{3} (-8 - \frac{32}{9} \eta^2) \quad (2.25)$$

なる。添字は、 $\eta=0$ のときにその I_z で指定される状態をあらわしている。エネルギー準位差つまり分裂の大きさは次のようになる。

$$\Delta E_{\pm 3/2 \rightarrow \pm 5/2} = \frac{P}{3} (12 - \frac{22}{9} \eta^2) \quad (2.26)$$

$$\Delta E_{\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2} = \frac{P}{3} (6 + \frac{59}{9} \eta^2) \quad (2.27)$$

となる。

第3章 試料の作成および評価

3.1 はじめに

「サテライト構造」に着目した不均一広がり内のサイトの分類が本研究の目的である。ガラス等の不均一広がりが大きな系が興味深い対象であるが、本研究ではその第一段階として結晶系で行う。また、

- (1) サテライト構造がよく分離されている系
 - (2) サテライト構造が隠れてしまう系
- という段階を踏む。

(1)に適する試料として、不均一広がりの比較的狭い $\text{Eu}^{3+}\text{-YAlO}_3$ を選んだ。(2)に適する試料として、不純物イオンをドーピングすることによるスペクトル形状の制御が容易な $\text{Eu}^{3+}\text{Y}_2\text{O}_3$ を選んだ。

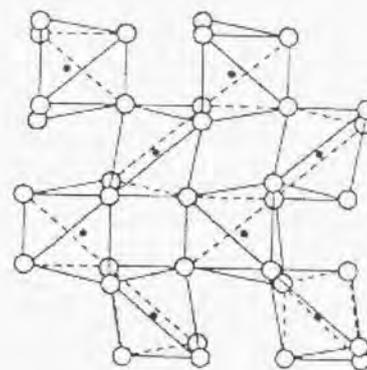
YAlO_3 結晶は NTT 物性基礎研究所の光永正治博士より提供して頂いたもので、フラックス法により作成されたものである(作成元:(株)Tokin)。 Y_2O_3 結晶および Y_2O_3 に不純物イオンをドーピングした結晶はキセノンアークイメージ炉にて作成を行った。

3.2 YAlO_3

YAlO_3 は YAP (Yttrium Aluminium Perovskite) とよばれ、YAG (Yttrium Aluminium Garnet) とともに、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系における代表的な物質で、蛍光材料等によく用いられている。結晶系は斜方晶 (Orthorhombic)、結晶構造は GdFeO_3 型のペロブスカイト構造である。格子定数は $a=5.179 \text{ \AA}$ 、 $b=5.329 \text{ \AA}$ 、 $c=7.370 \text{ \AA}$ で、空間群は $\text{Pmna}(\text{D}_{2h}^{16})$ であり Eu^{3+} は Y^{3+} と置換する。 Eu^{3+} サイトの対称性は C_2 (C_{1h}) である^{[34][35]}。 Eu^{3+} 濃度は 0.1 mol%, 0.01 mol%, 0.001 mol% の試料を作成した。試料の典型的なサイズは $5 \times 5 \times 15 \text{ mm}^3$ である。

3.3 Y_2O_3

Y_2O_3 はファインセラミック原料としても最も重要なものの一つであり、 Eu^{3+} をドーピングしたものは、広く実用に供されている蛍光体である。融点は 2432 度と高く、約 1800 度で単斜晶系 (B 型)、約 2200 度で高温六方斜系転移する^[36]。室温での結晶系は立方晶 (cubic)、結晶構造は希土類 C 型と呼ばれる構造で、結晶構造を図 3.1 に示す^[37]。単位格子あたり、32 個のイットリウムと 48 個の酸素を含んでいる。Y のサイト対称性は 2 種類あり、24 個がサイト対称性 C_2 、8 個が C_4 のサイト対称性をもつ。 Eu^{3+} は Y^{3+} と置換する。本研究で用いた ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ の遷移に寄与するのは、 C_2 に置換したものである。表 [3.1] にいくつかの C 型構造結晶の格子定数を示す。



● : Yttrium ○ : Oxygen

図 3.1: C 型 M_2O_3 構造

Crystal	lattice constants	ref.
Y_2O_3	10.604	[38]
Eu_2O_3	10.866	[39]
Gd_2O_3	10.813	[40]
Sc_2O_3	9.845	[38]

表 3.1: 希土類酸化物の格子定数

3.3.1 サンプル作成

試料は Y_2O_3 (レアメタリックまたは日本イットリウム、4N または 5N) に、 Eu_2O_3 および不純物イオンを含んだ酸化物 (Sc_2O_3 , ZrO_2 など) を所望の組成になるよう計量する。アルミナ (SSA-S) 乳剤で約 1 時間混合し、粉末をゴム筒に入れて 400 kg/cm^2 で静水圧プレスし、直径約 5 mm、長さ約 10 cm の円柱状の試料棒を作る。この試料棒を用いて、キセノンアークイメージ炉で結晶を作成する。キセノンアークイメージ炉は、内側を金メッキした回転楕円体の 2 つの焦点それぞれに、キセノンランプと試料棒を設置し、試料棒の一部分を溶融させながら徐々に移動していくことにより結晶を育成する方法である。最高で約 3000 度の高温が得られる。ろつぽを使わないため不純物の混入が少ないなどの特徴がある。雰囲気は Ar、成長速度は $10 \sim 20 \text{ mm/h}$ で結晶育成を行った。

作製した試料の一覧を表にまとめた^{1,2}。ICP 発光分析^[4]を行った試料については、その結果もあわせてのせてある。Eu³⁺、Sc³⁺、Zr⁴⁺ は仕込み量が単結晶育成後も同程度含まれていることがわかる。また、いくつかの試料については、粉末 X 線回折により、母体 Y₂O₃ 結晶ができていたことを確認した。

Label	仕込み量 (x)	ICP 発光測定 (x)
Eu ³⁺ 0.0002 mol%	0	0.0002 × 10 ⁻²
Eu ³⁺ 0.004 mol%	—	—
Eu ³⁺ 0.01 mol%	0.01 × 10 ⁻²	0.01 × 10 ⁻²
Eu ³⁺ 0.1 mol%	0.1 × 10 ⁻²	0.156 × 10 ⁻²
Eu ³⁺ 1 mol%	1 × 10 ⁻²	—

表 3.2: 試料一覧. (Y₂O₃)_(1-x)(Eu₂O₃)_x

Label	仕込み量 (x)	仕込み量 (y)	ICP 発光測定 (x)	ICP 発光測定 (y)
Sc ³⁺ 0.05 mol%	0.1 × 10 ⁻²	0.05 × 10 ⁻²	—	—
Sc ³⁺ 0.1 mol%	0.1 × 10 ⁻²	0.1 × 10 ⁻²	0.0896 × 10 ⁻²	0.107 × 10 ⁻²
(Sc ³⁺ 0.1 mol%)	0.1 × 10 ⁻²	0.1 × 10 ⁻²	0.0941 × 10 ⁻²	0.108 × 10 ⁻²
Sc ³⁺ 0.5 mol%	0.1 × 10 ⁻²	0.5 × 10 ⁻²	—	—
Sc ³⁺ 1 mol%	0.1 × 10 ⁻²	1 × 10 ⁻²	0.0969 × 10 ⁻²	0.966 × 10 ⁻²
(Sc ³⁺ 1 mol%)	0.1 × 10 ⁻²	1 × 10 ⁻²	0.0987 × 10 ⁻²	0.967 × 10 ⁻²

表 3.3: 試料一覧. (Y₂O₃)_(1-x-y)(Eu₂O₃)_x(Sc₂O₃)_y

Label	仕込み量 (x)	仕込み量 (y)	ICP 発光測定 (x)	ICP 発光測定 (y)
Zr ⁴⁺ 0.01 mol%	0.1 × 10 ⁻²	0.01 × 10 ⁻²	0.0883 × 10 ⁻²	0.0226 × 10 ⁻²
Zr ⁴⁺ 0.1 mol%	0.1 × 10 ⁻²	0.1 × 10 ⁻²	0.0935 × 10 ⁻²	0.103 × 10 ⁻²
Zr ⁴⁺ 0.5 mol%	0.1 × 10 ⁻²	0.5 × 10 ⁻²	0.0868 × 10 ⁻²	0.458 × 10 ⁻²
Zr ⁴⁺ 1 mol%	0.1 × 10 ⁻²	1 × 10 ⁻²	0.0882 × 10 ⁻²	0.975 × 10 ⁻²
(Zr ⁴⁺ 1 mol%)	0.01 × 10 ⁻²	1 × 10 ⁻²	0.0131 × 10 ⁻²	0.915 × 10 ⁻²

表 3.4: 試料一覧. (Y₂O₃)_(1-x-y)(Eu₂O₃)_x(ZrO₂)_y

¹ 0.0002 mol% 試料は純度 4N の Y₂O₃ 粉末試料に意図的には Eu³⁺ をドーピングしなかったものである。もともとの粉末 Y₂O₃ を精製するときに分離できなかった微量が Eu³⁺ 含有量である。

² Eu³⁺ 0.001 mol% 試料のみ Laser-Heated Pedestal Growth 法により作成されたものである。詳しくは第 9 章にて後述。

3.4 発光スペクトル測定

試料の同定および遷移周波数を調べるために発光スペクトル測定をおこなった。

3.4.1 測定系

キセノンランプまたは Ar⁺ レーザーの all line を光源として用いた。光を試料に集光し、試料からの発光をカメラレンズまたはアクロマートレンズで集光し、加分散型二重分光器を用いることによって測定した。この分光器の逆分散は 514.5 nm で 0.275 nm/mm である。発光スペクトルの実験配置を図 3.2 に示す。

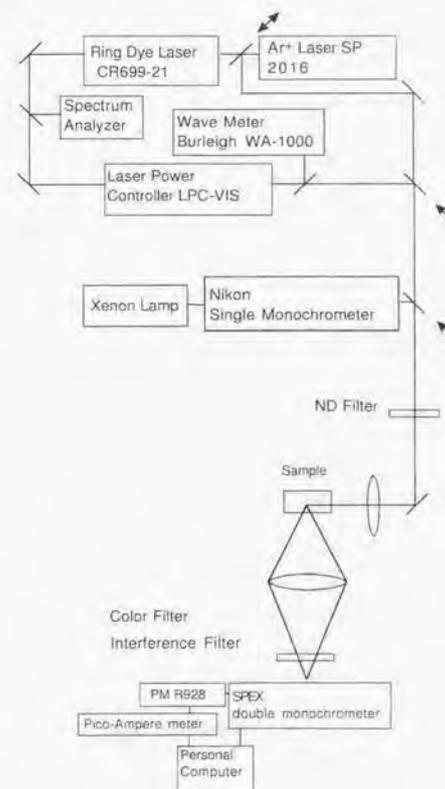


図 3.2: 発光スペクトル実験配置図

3.4.2 $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ の発光スペクトル

図 3.3 は $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ の室温における 4000 Å 励起の発光スペクトルである。 $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ の ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ 準位への遷移確率の計算値と実測値の表 [3.5] と比較することにより、スペクトルの低波長側のもっとも弱いピークが ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ であり、 ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$, 7F_2 の結晶場により分裂した遷移を観測したことがわかる。

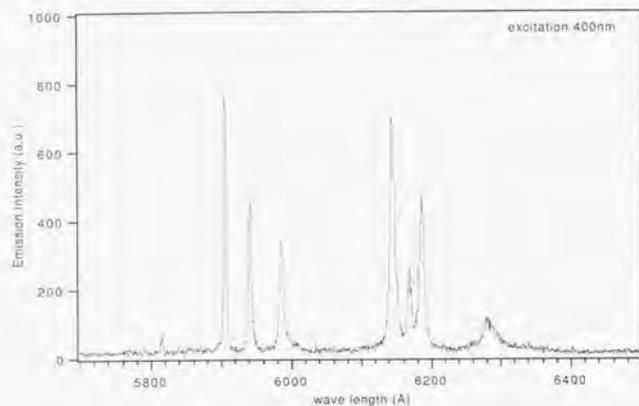


図 3.3: $\text{Eu}^{3+}(0.1 \text{ mol}\%):\text{YAlO}_3$ 発光スペクトル

Terminal state	Spectral range (nm)	Spontaneous Emission probability (s^{-1})	
		Measured	Calculated
7F_0	580-585	~ 1	0
7F_1	590-602	110	107
7F_2	612-635	219	230
7F_3	648-660	22	0
7F_4	680-712	285	297
7F_5	-750	—	0
7F_6	806-742	31	32

表 3.5: $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ の ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ への遷移確率についての計算値と実測値 [42]

3.4.3 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ の発光スペクトル

図 3.4 は $\text{Eu}^{3+}0.1 \text{ mol}\%:\text{Y}_2\text{O}_3$ の室温における Ar^+ レーザーの all line で励起した時の発光スペクトルである。過去に報告された液体窒素温度における発光スペクトル (図 3.5) と比較してよく

一致していることから、作製した試料は確かに Y_2O_3 であること、また、それぞれのピークがどの準位間の遷移であるかがわかる。励起スペクトル測定では ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ を励起し、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ の発光をモニターした。それぞれの遷移を図中に示す。不純物イオンをドーブした試料においても発光スペクトル測定をおこなったが、この実験条件では発光スペクトルに違いはなく、同様のスペクトルが得られた。

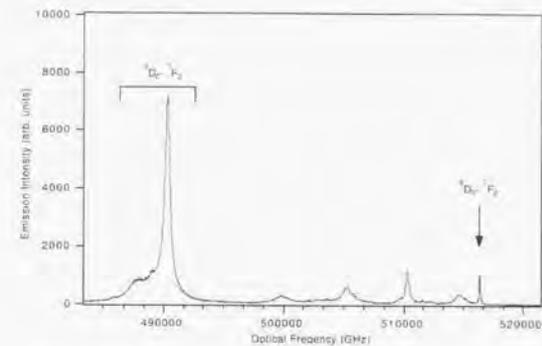


図 3.4: $\text{Eu}^{3+}(0.1 \text{ mol}\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ 室温における発光スペクトル

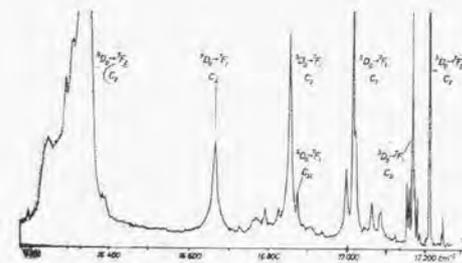


図 3.5: $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ の 77K における発光スペクトル [43]

3.5 まとめ

本研究で用いた試料 $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ と $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ および $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ に不純物イオンをドープ試料について述べた。2種類の試料とも、室温における発光スペクトル測定により同定を行った。FZ法によって作製した $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ については、発光スペクトル測定に加えて、ICP発光分析、粉末X線回折による試料の同定を行った。ICP発光分析の結果より、ドープした Eu^{3+} および不純物イオンは粉末試料混合時に仕込んだ量と含有量がよく一致した。

第4章 高分解励起スペクトルによるサテライト構造の観測

4.1 はじめに

$\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ および $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 試料の液体ヘリウム温度における高分解能励起スペクトルの測定を行い、観測されたスペクトルのスペクトル幅、サテライト強度に着目し考察を行った。

4.2 測定系

励起スペクトルの実験配置を図4.1に示す。Ar⁺レーザー (SP2016) 励起の狭帯域リング色素レーザー (CR699-21) を光源として用いた。発光中心である Eu^{3+} の吸収帯に発振領域をもつ色素ローダミン6Gを使用した。色素レーザーは波長可変であり、30 GHzの範囲で波長を連続的に掃引することができる。パワーの安定化のために、パワーコントローラを通し、クライオスタットの手前でレンズを用いて試料に集光した。レーザー強度は約10 mW、ビームスポット直径は0.1 mm程度と見積もった。試料からの発光をレンズで集光し、試料からの発光を、励起光を取り除くためのノッチフィルター、モニター光を選択するための干渉フィルターおよび迷光を取り除くための色ガラスフィルターを通した後にフォトマルに導いた。試料はクライオスタット中の液体ヘリウムに直接浸し、クライオスタット中をロータリーポンプで減圧することにより、約2 Kで測定を行った。

${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 遷移を励起し、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 遷移の発光をモニターして、約500 GHzの領域にわたって励起スペクトルを測定した。

励起スペクトル測定の具体的な手順として、色素レーザーで一度に掃引できる波長が30 GHzであるので、thin etalon, thick etalon および複屈折フィルターを調整することにより、中心波長を変化させて測定を行った。実際には安定に中心波長を変化させた時でも、frequency lock がはずれることなくscanできるように、一度に掃引する波長を12 GHz程度に設定し、中心波長を約10 GHzずつ変化させて測定をおこなった。ガラス板で光の一部をFSR:1GHzのエタロンに通し、透過光をフォトダイオードで検出することにより、実際の波長掃引幅を求めた。

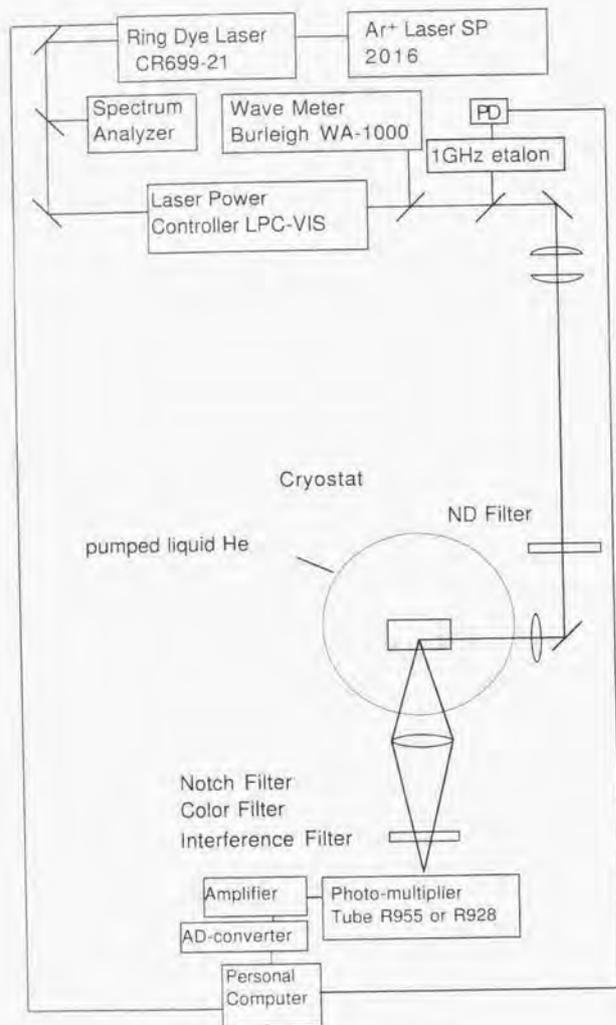


図 4.1: 励起スペクトル実験配置図

4.3 結果および考察

4.3.1 $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ における励起スペクトル

図 4.2 に Eu^{3+} 0.1 mol% 試料のスペクトルを示す¹。図 4.2 の上図より、希土類イオンの特徴である、非常に鋭いスペクトルを示すことがわかる。縦軸を log scale にしたものが下図で、シグナル強度のもっとも強いピーク（メインピーク）を中心に左右に強度がメインピークの 1/100 以下のピーク（サテライト）が多数広がっていることがわかる。サテライトスペクトルの半値全幅は一部をのぞき 1.0 GHz ~ 1.5 GHz とほぼ同じ大きさである。

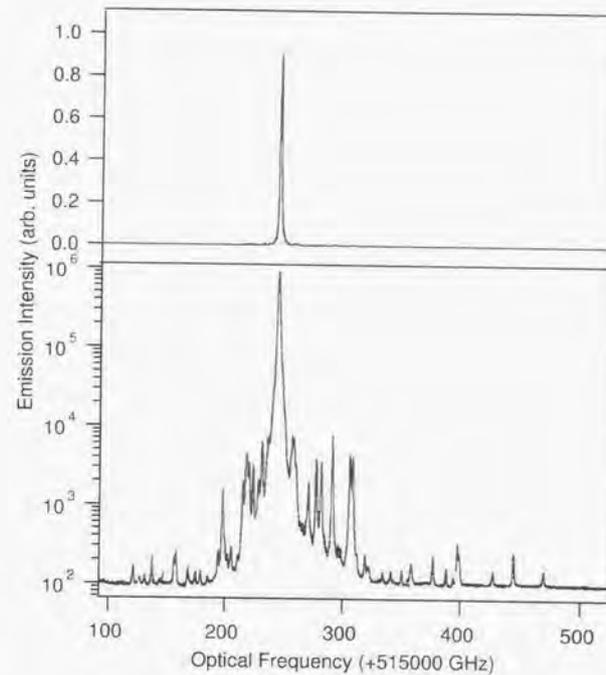


図 4.2: Eu^{3+} (0.1 mol%) : YAlO_3 励起スペクトル。(上図) 縦軸: linear scale. (下図) 縦軸: log scale.

Eu^{3+} 濃度が 1/10, 1/100 の試料についての測定結果を図 4.3 に示す。0.1 mol% 試料においてのみ観測されるサテライトが 515368.0 GHz に存在するが、他のサテライトは、濃度の異なる試

¹ 得られるスペクトルには、フィルターで取り除くことのできなかった励起レーザー光を含んでいるため、ベースラインは零ではなく一定の値をもっている。以下の考察ではその値を差し引きベースラインを零にする処理をしている。なお、log scale での表記には見やすい様に一定値を加えている。

料においても強度は弱くなるが同じ周波数にメインピークおよびサテライトを観測することができる。メインピークからのシフトの大きさは、そのサテライトの原因となっている摂動の大きさをあらわしていると考えられるが、濃度が異なっても多数のサテライトピークの周波数位置が同じであることから、相互作用の大きさは濃度に依らないことが推察される。後述の解析のために孤立したサテライトをいくつか選んでラベル (A, B, a~f) をつけた。

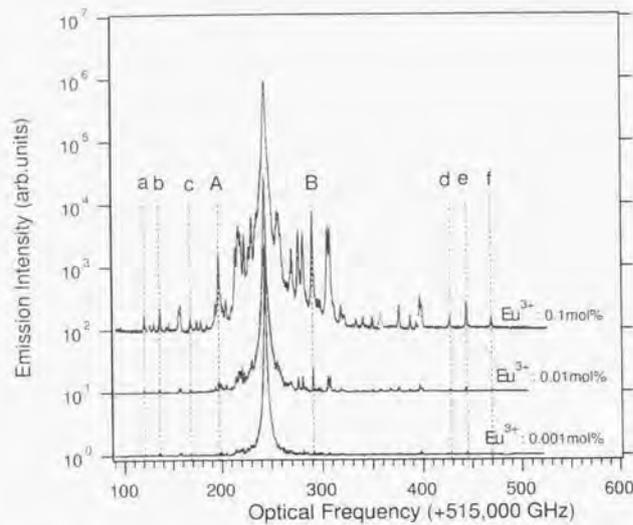


図 4.3: $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ (0.1 mol%, 0.01 mol%, 0.001 mol%) 励起スペクトル

メインピークおよびサテライトの FWHM (半値全幅) と強度の Eu^{3+} 濃度依存について考察する。メインピークの裾付近の弱いピークのサテライトや、サテライト同士が近いものは評価が難しいため、できるだけ孤立したサテライトのみを選んで考察を行う。 YAlO_3 においては、図 4.3 に示したラベルのついたサテライトについて行う。

図 4.4 は、 YAlO_3 におけるサテライトとメインピークの FWHM の Eu^{3+} 濃度依存をまとめたものである。この結果より、

1. それぞれの濃度においてサテライトはほぼ同じ幅を持つ。
2. Eu^{3+} 濃度が増加するとメインピークおよびサテライトの幅も増加する。
3. Eu^{3+} 0.1 mol% においてメインピークの幅の方がサテライトの幅よりも大きい。が、 Eu^{3+} 0.001 mol% ではメインピークとサテライトの幅はほぼ同じである。つまり、メインピークの方が濃度依存性が大きいことがわかる。

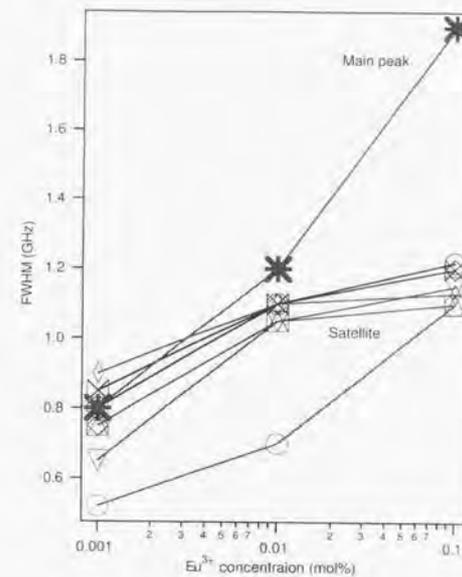


図 4.4: $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ におけるメインピークとサテライトの FWHM の Eu^{3+} 濃度依存

$\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$, $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ の光学定数を表 [4.1] にまとめる。これより均一幅は非常に小さいことがわかる。メインピークおよびサテライトのスペクトル幅は均一幅ではなく、不均一幅である。

結晶	遷移	波長	励起寿命	自然幅	位相緩和	均一幅	不均一幅	文献
$\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$	581.68 nm	2 ms	80 Hz	$57 \mu\text{s}$	5.6 kHz	11 GHz	[44]
$\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$	580.8 nm	$860 \mu\text{s}$	185 Hz	$420 \mu\text{s}$	760 Hz	10 GHz	[7]

表 4.1: $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$, $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ の光学定数

Eu^{3+} 0.001 mol% でメインピーク、サテライトともに同じ幅をもつことから推察されるように、この幅は多数のイオン、欠陥などからの相互作用による環境の不均一性によるものであると思われる。サテライトを形成しているイオン群はメインピークも共通に感じているこの「場」に加えて、ある別の相互作用により周波数シフトを示していると考えられる。他のサテライトの増加量よりもメインピーク増加量が多いのは、非常に多くのサテライトが重なりあっているためであろうと推察できる。

次にメインピークとサテライトの強度比を考える。ここで、すべてのピークでの遷移確率は同じであると仮定する。メインピークとサテライトの強度比が $1/10 \sim 1/1000$ のオーダーであり、スペクトルの幅の濃度による変化は高々 1.5 倍程度であることから、メインピークとサテライトの強度比 $I_{\text{サテライト}}/I_{\text{メインピーク}}$ は、メインピークを形成しているイオンに対するそのサテライトを形

成しているイオンの割合にほぼ相当するものと考えられる。

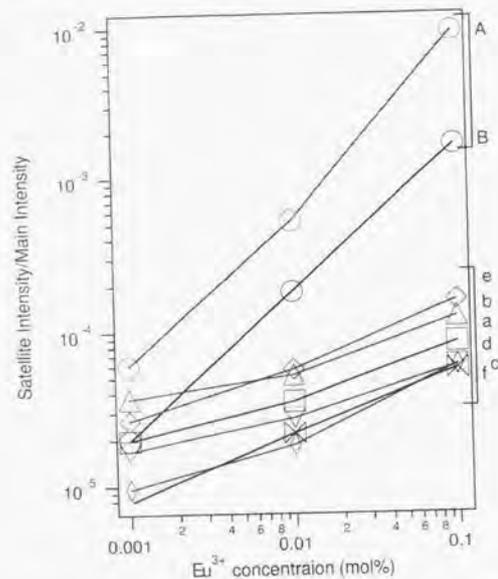


図 4.5: メインピークとサテライトの強度比の Eu^{3+} 濃度依存

図 4.5 は $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ における $I_{\text{サテライト}}/I_{\text{メインピーク}}$ の Eu^{3+} 濃度比をプロットした図である。 Eu^{3+} 濃度とほぼ比例的に増加するもの (A, B) とほとんど変化しないもの (a, b, c, d, e, f) があることがわかる。これより、サテライト A, B は Eu^{3+} をドーピングすることにより増加するもの、例えば $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 間、 $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{2+}$ (Eu^{3+} をドーピングすることにより発生する欠陥) 間の相互作用であり、 Eu^{3+} 濃度に依存しないものは、もともと結晶中に存在する欠陥によるものではないかと推察できる。

4.3.2 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ における励起スペクトル

YAlO_3 と同様に $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ において励起スペクトル測定を行った。測定条件は YAlO_3 の場合と同様である。図 4.6 に $\text{Eu}^{3+} 0.1 \text{ mol}\%$ の励起スペクトルを示す。 YAlO_3 と同様にサテライト構造を観測することができる。また、それぞれのスペクトル幅が、 YAlO_3 の場合と比較して大きいことがわかる。

$\text{Eu}^{3+} 1 \text{ mol}\%$ 試料において広範囲にわたって測定したスペクトルを図 4.7 に示す。 YAlO_3 では約 500 GHz の測定領域で、吸収のないベースを観測することができたが、 Y_2O_3 の場合、メインピーク周波数から離れた領域においても、弱いサテライト構造が見つかり、約 600 GHz の範

囲の測定では吸収の無い領域は確認されなかった。従って、今後はメインピークを中心として、図 4.6 における測定範囲にのみ着目して測定を行う。

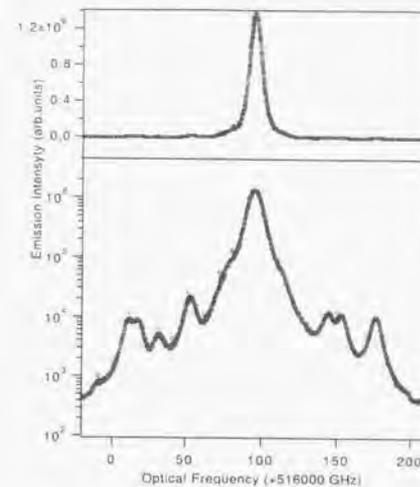


図 4.6: $\text{Eu}^{3+} 0.1 \text{ mol}\%:\text{Y}_2\text{O}_3$ 励起スペクトル

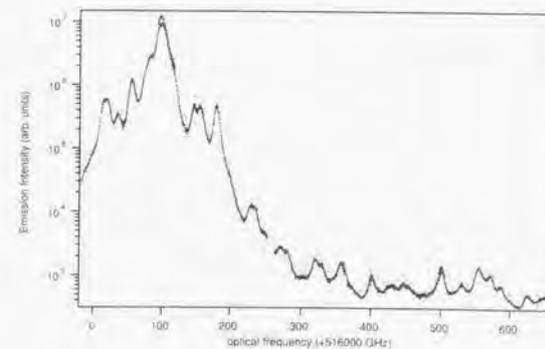


図 4.7: $\text{Eu}^{3+} 1 \text{ mol}\%:\text{Y}_2\text{O}_3$ 励起スペクトル (広範囲)

Eu^{3+} 濃度の異なる試料の励起スペクトルを図 4.8 に示す。0.0002 mol% 試料では、サテライト

は観測することができなかった。Eu³⁺濃度が増加するにしたがって、メインピークおよびサテライトのスペクトル幅が増加することがわかる。これについては、次に考察を行う。

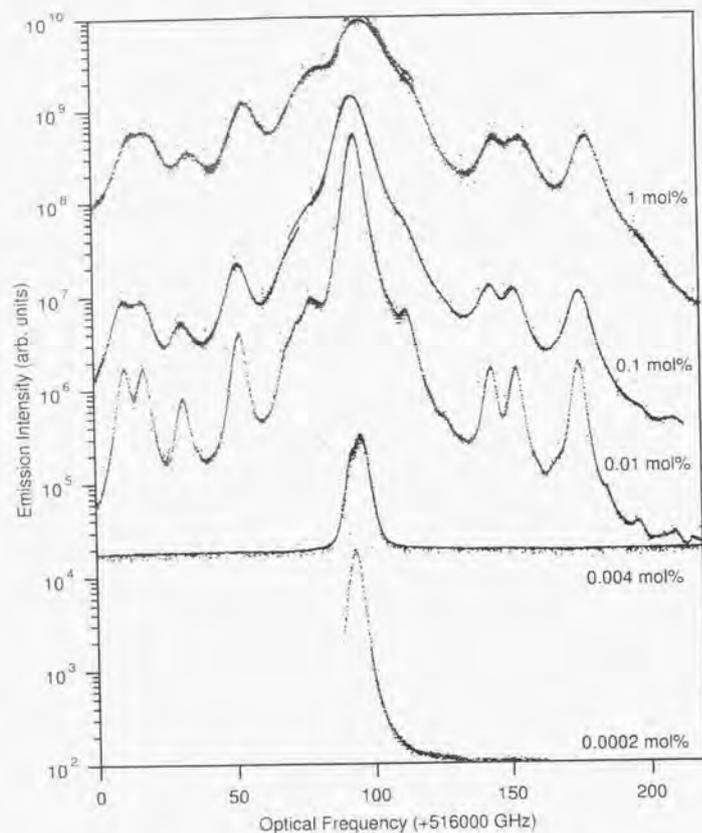


図 4.8: Eu³⁺:Y₂O₃ の励起スペクトル (Eu³⁺ 濃度依存)

Y₂O₃ では、前述したようにサテライト同士の重なりが大きいため、そのスペクトルの幅を見積もるのは難しい。そのため、メインピークとの強度比についてのみ考察を行う。スペクトルには、フィルターで取り除くことのできなかったベース成分を含んでいると考えられるが、メインピークおよびメインピーク周辺のサテライトの相対強度を考えるうえでは無視できる程小さい。Eu³⁺0.01 mol%試料, Eu³⁺0.1 mol%試料, Eu³⁺1 mol%試料のそれぞれにおいてメインピーク強度によってサテライトの強度を規格化し、横軸を Eu³⁺ 濃度にとったものが図 4.9 である。

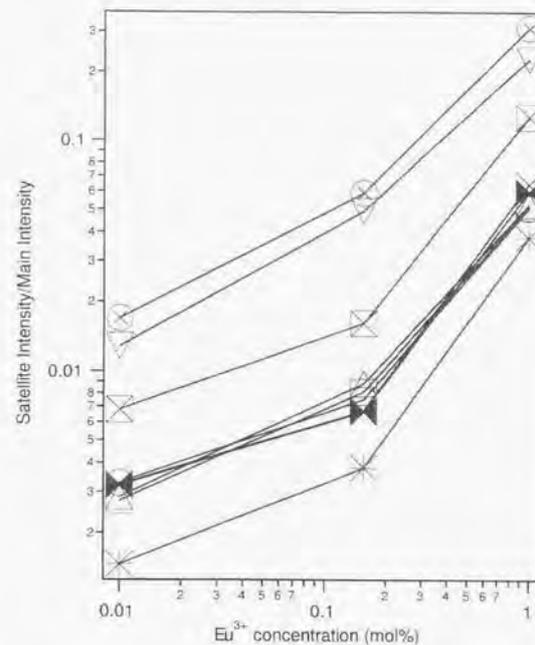


図 4.9: Eu³⁺0.1 mol%:Y₂O₃ におけるメインピークとサテライトの強度比

サテライト強度とメイン強度の比が、Eu³⁺濃度にはほぼ比例することがわかる。これより、このサテライトの起源として Eu³⁺ - Eu³⁺ 間、または Eu³⁺ - (Eu³⁺ をドーピングすることによって生じる欠陥) 間の相互作用が考えられる。これは Eu³⁺:YAlO₃ におけるサテライト A, B の起源と同じである。

4.4 まとめ

Eu³⁺:YAlO₃ においてサテライト構造を観測した。この系においてのサテライトの報告は過去にない。孤立したサテライトをいくつか選び、その幅および強度のメインピークとの比について Eu³⁺ 濃度依存性について考察を行った。メインピーク、サテライトどちらも Eu³⁺ 濃度が増加するとその幅は増加するが、メインピークとサテライトではその増加量が異なる。0.001 mol%試料においては、メインピーク、サテライトともその幅は同じであるが、0.1 mol%試料においては、メインピークの幅のみが大きく異なる。これは、メインピークでは、光スペクトルでは分離できない多数のサテライトが重なっているためでないかと考えられる。また、メインピークとの強度比の濃度依存より、Eu³⁺ 濃度に依存するサテライトと依存性の小さいサテライトが存在すること

がわかる。これより、 Eu^{3+} 濃度に依存するサテライトは、 $\text{Eu}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ または、 $\text{Eu}^{3+}\text{-}(\text{Eu}^{3+})$ をドーピングすることによって生じる欠陥間の相互作用によるものであり、依存性の小さいものもともと Eu^{3+} 結晶中に存在する欠陥間の相互作用によるものであると結論づけられる。

結晶内部の Eu^{3+} の配置について模式的にあらわしたのが図 4.10 である。ドーピングした Eu^{3+} が結晶中にランダムに分散したとすると、ほとんどの Eu^{3+} は固体中で孤立しており近くに (図 4.10 中の、黒丸 (Eu^{3+}) を中心とした灰色の円の中) には他の Eu^{3+} や欠陥が存在しないと考えられる。メインピークはそれら孤立した Eu^{3+} によって形成されている。しかし、実際の系では孤立した Eu^{3+} といえども、サテライト構造を形成するほど大きな摂動ではないが、空間的に遠くに存在する多数の欠陥や Eu^{3+} からの影響を避けることはできない。そのような遠くにある多数のイオンや欠陥からの影響の重ね合わせにより、その摂動は統計的な分布を持つものと考えられ、その結果、その分布によって環境がサイトによって少しづつ異なる。それにより、スペクトルに幅がつくものと想像される。

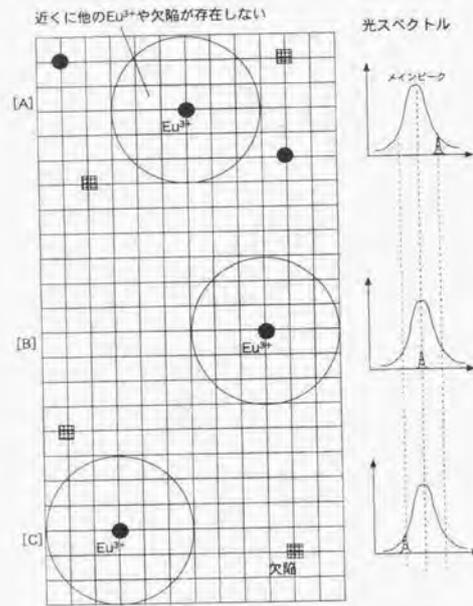


図 4.10: 「連続的な」不均一広がり の模式図

次にサテライトについて、模式的にあらわしたのが図 4.11 である。空間的に近く他の Eu^{3+} (図中 [A]) や欠陥 (図中 [C]) が存在すると、それは、「連続的な」不均一広がり で考えたような、遠くに存在する多数の他の Eu^{3+} や欠陥からの摂動に比べて大きい摂動をおよぼすため、メインピークから大きくずれたサテライト構造が形成される。他の Eu^{3+} イオンや欠陥の入る位置は、結晶格

子中の特定のサイトであるため位置関係 (距離, 方位) は連続的にはなり得ない。そのため、サイトは孤立ピークとしてあらわれる。

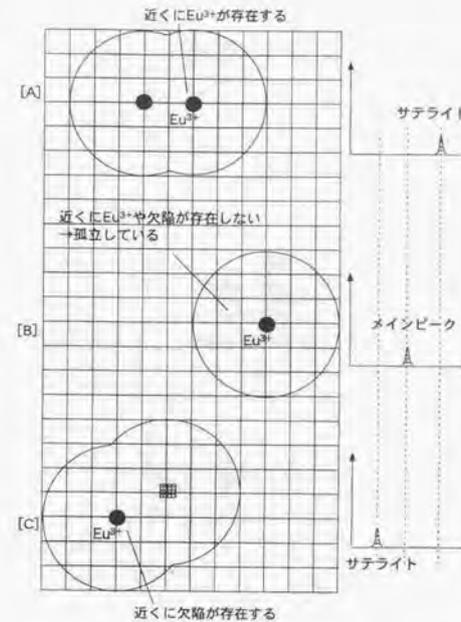


図 4.11: サテライトの模式図

また、メインピークとサテライトではその「連続的な」不均一広がり が同程度である。これは、近くに他の Eu^{3+} や欠陥があってもなくても、図 4.10 に示したような遠くからの影響は同様に作用していると考えられることから、メインピーク、サテライトともに同程度の幅を持つことが理解される。

$\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ においてサテライト構造を観測した。 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^6\text{D}_0$ の遷移においてのサテライト構造は、本研究がはじめての観測である。同程度の Eu^{3+} 含有量で、 $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ よりも $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ の「連続的な」不均一広がり が大きい。メインピークとサテライトの強度比の Eu^{3+} 濃度依存性において、 Eu^{3+} 濃度が増加すると、メインピークとの強度比も増加することがわかった。このことから、サテライト構造は YAlO_3 においての議論と同様に、 $\text{Eu}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ または、 $\text{Eu}^{3+}\text{-}(\text{Eu}^{3+})$ をドーピングすることによって生じる欠陥間の相互作用によるものであると推察される。

第5章 不純物イオンをドープした結晶におけるサテライト構造

5.1 はじめに

第4章では、不純物イオンをドープしていない試料における励起スペクトルの測定を行った。本章では第3章で作成評価した不純物イオン Sc^{3+} , Zr^{4+} をドープした試料の励起スペクトル測定を行う。また、 Pr^{3+} , La^{3+} , Mg^{2+} , Ti^{4+} を 0.01 mol%~1 mol% ドープした試料を作製し、励起スペクトル測定を行った。本研究の議論からはずれるので、それらについてはメインピークのシフトについてのみ参考にし、測定結果は付録 [B] にのせるにとどめた。また、不純物イオンをドープすることによりメインピークの周波数シフトが観測されたが、それについて考察を行うため、圧力印加の実験も行った。

励起スペクトルの測定系については、第4章で述べたので、本章では省略する。

5.2 Sc^{3+} ドープ試料の励起スペクトル

Sc^{3+} イオンをドープした試料のスペクトルを図 5.1 に示す。下から順に Eu^{3+} 0.1 mol% 試料, Sc^{3+} 0.05 mol% 試料, Sc^{3+} 0.1 mol% 試料, Sc^{3+} 0.5 mol% 試料, Sc^{3+} 1 mol% 試料である。 Eu^{3+} 0.1 mol% 試料のスペクトルは Sc^{3+} 0 mol% と考え、比較した。 Sc^{3+} ドープ量が増加すると、

1. 516200 GHz 付近 (図 5.1 の右端) にあらたなサテライト構造が出現する。
2. Eu^{3+} 0.1 mol% 試料でははっきりと観測されたサテライトの分離が困難になる。例えば、516020 GHz 付近にみられた 2 つのサテライトは、 Sc^{3+} 0.5 mol% 試料, Sc^{3+} 1 mol% 試料においては観測されない。
3. 中心周波数が低エネルギー側にシフトする。

スペクトルがブロードになるのは、「連続的な」不均一広がりが大きくなるためであると考えられる。これについては、光- μ 二重共鳴法を用いた結果とあわせて考察を行う。また、メインピークの低エネルギー側へのシフトについては、圧力印加の実験結果とあわせて考察する。

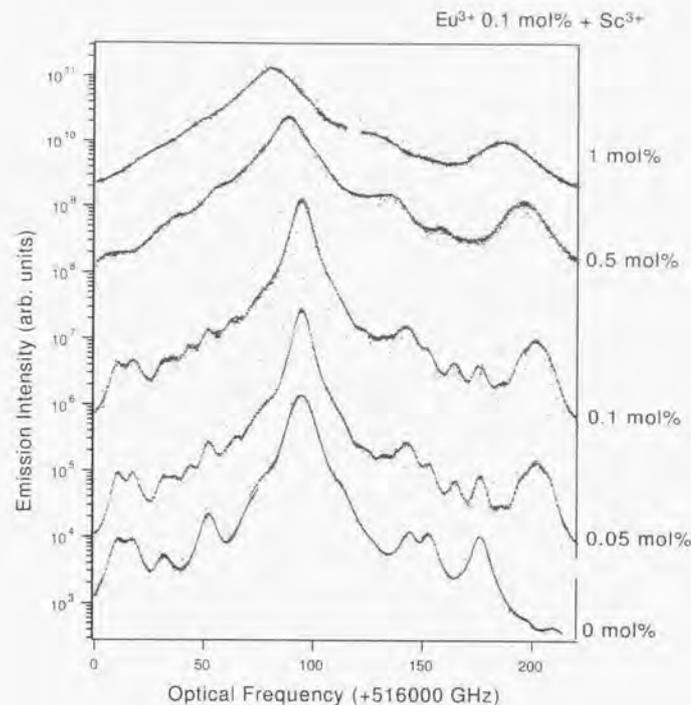


図 5.1: Sc^{3+} ドープ Y_2O_3 の励起スペクトル。下から順に Sc^{3+} 0 mol%, Sc^{3+} 0.05 mol%, Sc^{3+} 0.1 mol%, Sc^{3+} 0.5 mol%, Sc^{3+} 1 mol% である。 Sc^{3+} 0 mol% は Eu^{3+} 0.1 mol% 試料であり、すべての試料の Eu^{3+} 濃度は 0.1 mol% である。

5.3 Zr^{4+} ドープ試料の励起スペクトル

Zr^{4+} イオンをドープした試料のスペクトルを図 5.2 に示す。516020 GHz 付近の 2 つのサテライトや 516150 GHz の 2 つのサテライトが、 Zr^{4+} (0.01 mol%) 試料において、重なってしまっていることがわかる。 Sc^{3+} をドープした試料と比較すると、 Zr^{4+} ドープ量が低い (0.01 mol%) 試料においても、すぐにスペクトルがブロードになることがわかる。0.1 mol% 試料においてはサテライト構造は観測されず、 Sc^{3+} イオンと比べて非常に大きなスペクトル広がりを持つことがわかる。

Sc^{3+} と Zr^{4+} を Y^{3+} と置換した時の違いは、 Zr^{4+} の場合は価数の違いによる電荷補償のメカニズムが考えられる。 Y_2O_3 は酸素 8 配位の螢石型構造から誘導されて、酸素の 1/4 を規則的に取りのぞいたものであり、Y は酸素 6 配位である。これより、Y が酸素 8 配位指向であること、酸

素空位が多いことから、格子間に酸素が導入されやすいといえる。よって、 Zr^{4+} が Y^{3+} と置換する時、電荷補償のために格子間酸素をともなうメカニズムが考えられ、同程度の濃度の不純物イオンのドーピングの場合でも、 Sc^{3+} の場合と異なる振る舞いを示すと考えられる。

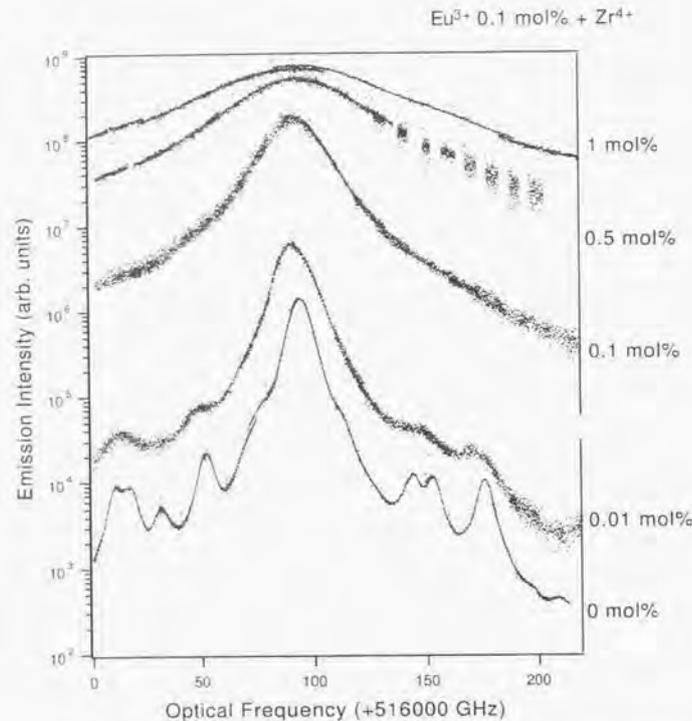


図 5.2: Zr^{4+} ドープ Y_2O_3 の励起スペクトル。下から順に $Zr^{4+} 0 \text{ mol}\%$, $Zr^{4+} 0.01 \text{ mol}\%$, $Zr^{4+} 0.1 \text{ mol}\%$, $Zr^{4+} 0.5 \text{ mol}\%$, $Zr^{4+} 1 \text{ mol}\%$ である。 $Zr^{4+} 0 \text{ mol}\%$ は $Eu^{3+} 0.1 \text{ mol}\%$ 試料である。すべての Eu^{3+} 濃度は $0.1 \text{ mol}\%$ である。

5.4 不純物イオンドーピングによる中心周波数シフト

5.4.1 圧力印加測定系

本章では、静水圧下での ${}^3D_0 \rightarrow {}^1F_0$ 遷移の発光スペクトルの圧力依存を測定したのでそれについて述べる。

静水圧印加には、ダイヤモンドアンビルセルを用いた。ダイヤモンドアンビルセルの調整では、

2つのダイヤモンドの平行度をあわせることが重要であり、干渉縞が見えなくなる程度まで、2つのダイヤモンドの平行度を出す。次に、およそ直径 $300 \mu\text{m}$ の穴のあいた銅ガasketを用意し、幅約 $100 \mu\text{m}$ の大きさの、 $Eu^{3+} 1 \text{ mol}\%$ 試料と、圧力モニター用の幅約 $10 \mu\text{m}$ のルビーをガasketの穴に入れる。試料の操作では、金属針をもちいたが、針先を指でさわって後に、針の先端に試料を近づけるとくっつけることができ、また、試料を押したい時には針先をアセトンで拭いた後おこなうとうまくいく。圧力媒体としてメタノール・エタノール混合液 (体積比 4:1) をもちいた。

事前に $Eu^{3+} 0.1 \text{ mol}\%$ 試料の発光を測定を行い、 $100 \mu\text{m}$ の大きさの試料で十分な発光強度を期待できなかったため、 $Eu^{3+} 1 \text{ mol}\%$ 試料にて測定を行った。測定は落斜型顕微鏡配置で光源に Ar⁺ レーザーを用い、シングル分光器で分光した後光子カウンタからの信号をチャートレコーダーで記録した。測定条件は、圧力モニター用のルビー R₁ 測定時はスリット幅 $50 \mu\text{m}$ 、励起強度約 3 mW 、 Eu^{3+} 発光測定時は測定時スリット幅 $100 \mu\text{m}$ 、励起強度約 20 mW でおこなった。

顕微鏡で試料およびガasketを観察しながら、ゆっくりと圧力をかけていく。注意点として、 3 GPa 以上で媒質の固化が起こるため、固化が生じたら、いったん除圧する。この操作をくり返すことにより、約 10 GPa までは静水圧を得ることができる。ガasket内での圧力勾配は、空間的にはなれた2点を測定することにより確かめられる。

なお、本測定は東大物性研八木研究室で行われたものである。

5.4.2 考察

図 5.3 に不純物イオンをドーピングした時のメインピークの中心波長とイオン半径をまとめた。これより、イオン半径が増加すると、スペクトルは高エネルギー側へシフトすることがわかる。

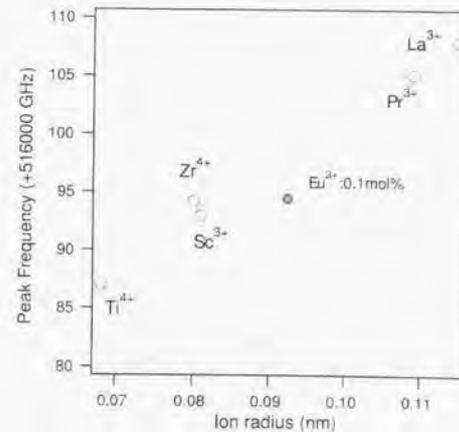


図 5.3: 不純物イオン半径とメインピーク周波数シフト

この結果を考察するためのスペクトルの圧力依存性の結果を図5.4に示す。圧力増加に従い、低周波数側へのシフトが見られる。圧力係数は約-123.73 GHz/GPaである。

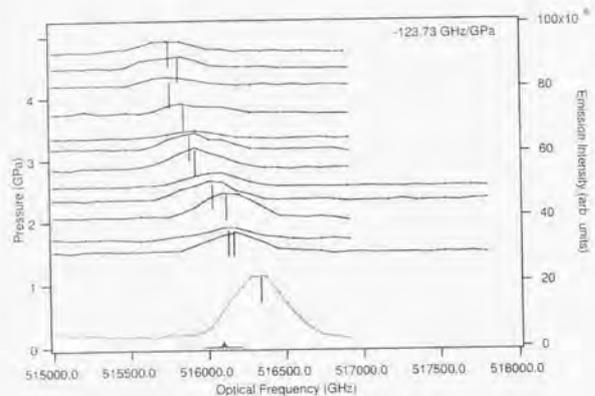


図 5.4: ${}^7F_0 - {}^5D_0$ 遷移の圧力依存

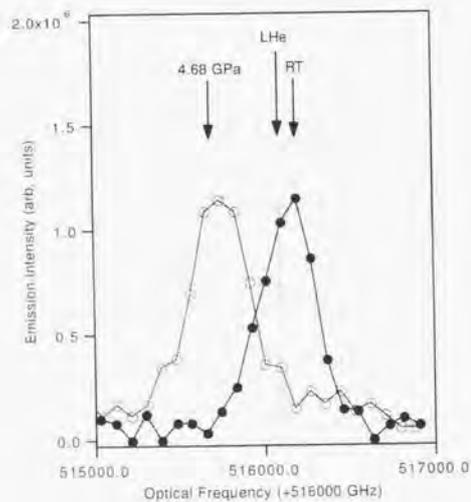


図 5.5: スペクトルの圧力依存および温度依存

また、温度依存性と圧力依存性をあわせて図5.5に示す。この2つの依存性より格子定数が小さくなるとスペクトルが低エネルギー側へシフトすることが推察される。

図5.3と図5.5より、不純物イオンドーピングによるスペクトルのシフトは、イオン半径の小さいイオンは母体結晶の格子定数を小さく、またイオン半径の大きいイオン母体結晶の格子定数を大きくするためではないかと考えられる。

5.5 まとめ

不純物イオンとして、 Se^{2+} , Zr^{4+} をドーピングした試料において、不純物イオンの濃度を変化させた試料の励起スペクトルを観測した。不純物イオンをドーピングすることにより以下のことが観測された。

1. メインピークの周波数シフト。
2. サテライト構造の分離が困難になり、スペクトル形状がブロードになる。

1.については、スペクトルの温度依存、圧力依存より格子定数の変化によるものであると説明した。2.については、「連続的な」不均一広がりと「離散的な」不均一広がりという観点から、スペクトル全体にわたる光- rf 二重共鳴法の結果とあわせて第8章で考察する。

第6章 二重共鳴法をもちいたサイトマップ (YAIO_3)

6.1 はじめに

第4章において、高分解能励起スペクトルを測定し、サテライト構造を観測した。本章では、サテライト構造をよく分離して観測することの出来た $\text{Eu}^{3+} 0.1 \text{ mol\%:YAIO}_3$ について、サテライトを含む不均一広がり全体にわたり、光-rf二重共鳴法による超微細構造分裂の測定を行い、光遷移周波数とあわせて基底状態の超微細構造を測定することにより、不均一広がりの中のサイトの分類を行う。

6.2 実験原理

光-rf二重共鳴測定はホールバーニングスペクトル測定を発展させた方法である。そこで、まずホールバーニング現象について説明し、その後光-rf二重共鳴法について説明する。

6.2.1 ホールバーニング

1974年に、旧ソビエトの2つのグループは、He温度に冷却された有機色素のゼロフォノン線をレーザーで照射すると、吸収スペクトルに鋭いホールスペクトルが生じ、しかも、レーザー光をとめた後も、He温度において長時間持続することを報告した^{[45][46]}。

このような永続的ホールバーニング(ホールが実験時間に比べて十分長い時間($> 10^2 - 10^4 \text{ sec}$ 存在する場合)はその後、ガラス、ポリマー、結晶中の有機色素や希土類など様々な固体媒質中の発光中心において観測されてきた。そのメカニズムについて、以下に説明する。

1. 光化学反応

これは、光を吸収する分子やイオンが光化学反応や光異性化をおこして、準安定な状態に変化することで、ホールが生成されるものである。これは主に有機分子が発光中心である場合である。

2. 光ポンピング

結晶中の希土類などでは、基底状態及び励起状態に超微細構造をみることができ、励起状態に遷移した電子が基底状態に緩和する際に基底状態の他の超微細構造準位に緩和することで、ホールが生じる。各準位の超微細構造分裂を反映して、アンチホール、サイドホールと呼ばれる構造を伴うのが特徴である。

3. 光イオン化

Sm^{2+} イオンでは価数が2+から3+に変化する事によるホールバーニングが観測されている。フッ化物ガラス中の Sm^{2+} で室温におけるホールバーニングが報告されており、常温で動作可能な光メモリ材料として注目されている。

4. 局所構造変化

おもにガラス中の希土類やイオン結晶中の色中心において生じるホールのメカニズムとして提唱されているもので、発光中心のまわりの構造の変化、または発光中心自身の再配列により、発光中心の遷移周波数が変化してホールが生じるというものである。 $\text{Pr}^{3+}:\text{D}_2\text{-CaF}_2$ ^[47] および $\text{Pr}^{3+}:\text{D}_2\text{-SrF}_2$ ^[48] における永続的ホールバーニングではホールは格子間に存在するプロトンの固体内での移動によるものであるとされており、また、ガラス中での研究で非架橋酸素の生成によるものとする報告もされている^[49]。結晶に不純物をドーブしその濃度を変えることで、人為的に乱雑さを制御した系を用いた例も報告されている^{[50][51]}。

光-rf二重共鳴法は光ポンピングによるホールバーニング現象に基づいた手法である。そこで、光ポンピングによるホールバーニングについて説明を加える。

核スピンIが5/2(Eu^{3+} , Pr^{3+})の時を例にとり説明する。基底準位、励起準位がそれぞれ3つの準位(サブレベル)に分裂している(超微細構造分裂)。このときのサブレベル間隔はおおよそ1~数百MHzであり、光スペクトルの不均一広がりよりも十分に小さいため、通常の線形分光ではこのような構造を観測することはできない。

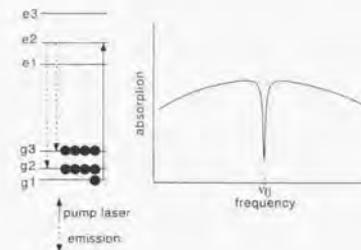


図 6.1: 光ポンピングによるホールバーニングのメカニズム

図 6.1 は光ポンピングによるホールバーニングの原理を模式的に書いたものである。図中に示されたような3つのサブレベルに分裂した励起状態と基底状態を考える。基底準位、励起準位のサブレベルを順に $g_1, g_2, g_3, e_1, e_2, e_3$ とし、分裂幅を $\Delta g_{21} = g_2 - g_1, \Delta g_{32} = g_3 - g_2, \Delta e_{21} = e_2 - e_1, \Delta e_{32} = e_3 - e_2$ とする。基底準位、励起準位のどれか1組のサブレベルに共鳴するようなレーザー光 (pump laser) を照射すると、その基底状態が選択的に励起され、励起準位を經由して他の基底準位サブレベルに緩和する。低温での核スピンの緩和は遅く、選択的に励起された基底準位サブレベルのイオンの数が減り、吸収が減る。この時プローブ光を掃引しスペクトルを観測すると、pump 光周波数の位置に吸収の減少によるホールを見ることができる。

次に光ポンピングのホールバーニングの特徴であるアンチホールとサイドホールについて説明する。アンチホールは、ポンプ光周波数を中心とし左右対称な吸収の増加のことである。そのメカニズムについて説明したのが図 6.2 である。pump 光によりサブレベル g_1 が減少した一方で、 g_2 ,

g_3 が増加している。それゆえ、プローブ光を同波数掃引すると、遷移の始状態が g_2, g_3 になった時に吸収が増大する。スペクトル上では、pump 光周波数から、分裂幅 $\Delta g_{21}, \Delta g_{31}$ 離れたところに吸収の増加つまりアンチホールが観測される。

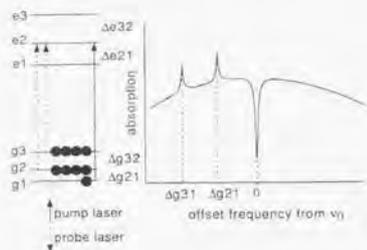


図 6.2: アンチホール生成メカニズム

次にサイドホールについてのメカニズムについて図 6.3 をもちいて説明する。pump 光によりサブレベル g_1 が減少している。このとき、プローブ光を掃引すると、終状態が励起状態サブレベル e_1, e_2 になったときに、pump 光周波数でホールが見られるのと同様に吸収の減少が観測される。スペクトル上では、pump 光周波数から、分裂幅 $\Delta e_{21}, \Delta e_{32}$ 離れたところに吸収の減少つまりサイドホールが観測される。

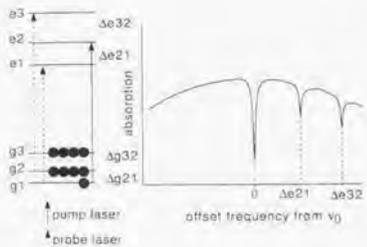


図 6.3: サイドホール生成メカニズム

今、簡単のため基底準位、励起準位 1 つの組み合わせのみを考えて説明をしたが、実際には図 6.4 のような組み合わせが存在する。これらの組み合わせについても同様に考えると、アンチホールが 42、サイドホールが 6 の複雑なスペクトルが得られることがわかる。

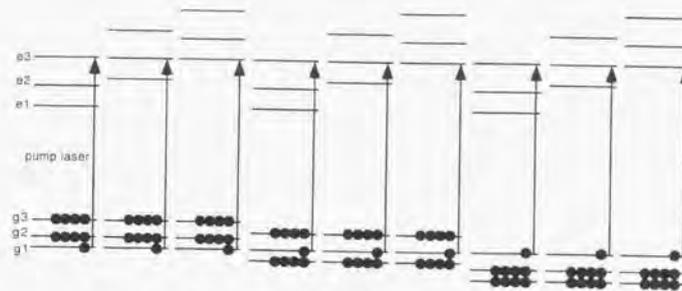


図 6.4: 42 のアンチホール、6 のサイドホールの説明図

6.2.2 光-rf 二重共鳴

光ポンピングによるホールバーニングは第 6.2.1 節で述べたように、あるサブレベルの準位のイオンが減ることにより吸収が減少するために生じる。そこで、サブレベル間の遷移を振動外場により誘起することにより、光によって生じたサブレベル間のイオン数分布の偏りを解消することができ、その結果として光吸収が変化することが期待される。

図 6.5(A) は rf を掃引したときに、基底状態のサブレベル間に相当する rf 周波数で光吸収が増加することを表している。これは、基底準位間のイオン分布の偏りが、rf によって遷移が誘起されることにより解消されたためである。この二重共鳴スペクトルのピークより、基底状態のサブレベル分裂幅を得ることができる。先に説明した、ホールバーニングスペクトルのアンチホールから同様の情報を得ることができるが、複雑な解析が必要となる。それと比較すると rf 周波数軸上で直接それを得ることができるのが、特徴の一つである。

本研究では測定を行わなかったが、光-rf 二重共鳴では、励起状態の分裂幅を測定することもできる。それを説明したのが図 6.5(B) である。この図は、 $e_1 \rightarrow g_1, e_3 \rightarrow g_3$ の遷移確率が $e_2 \rightarrow g_1, g_3$ のそれよりも大きいことから、ポンプ光によって、 $g_2 \rightarrow e_2$ に遷移したイオンを、rf によって e_1, e_3 に遷移させ、 $e_3 \rightarrow g_3, e_1 \rightarrow g_1$ の遷移によって、 g_1, g_3 の分布を増加し、 g_2 の分布がさらに減少し、吸収のさらなる減少がみられることを示している。

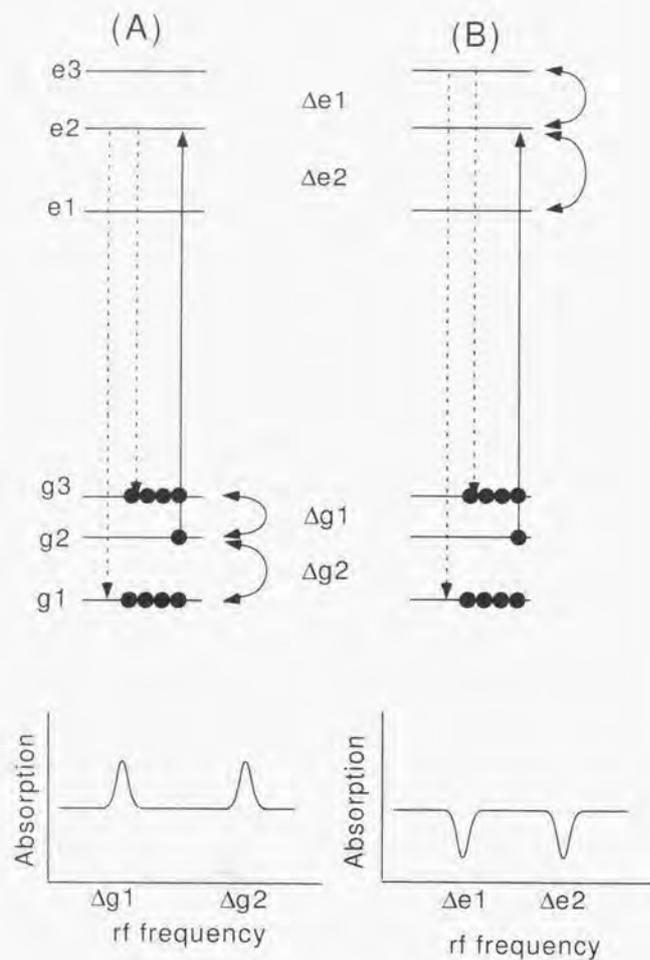


図 6.5: 光 rf 二重共鳴スペクトル原理模式図

6.3 測定系

光 rf 二重共鳴スペクトルの実験配置を図 6.6 に示す。rf 印加用の装置をのぞけば励起スペクトルの測定系と基本的に同じである。試料は rf 印加用のコイルの中に設置し、クライオスタットの手前でレンズを用いて、コイルに遮られないように光を集光した。試料からの発光をレンズで集光し、励起スペクトル測定と同様に励起光をとりのぞき、測定波長を選択するためのフィルターを通した後、フォトマルに集光した。レーザー強度は 10 mW~100 mW である。

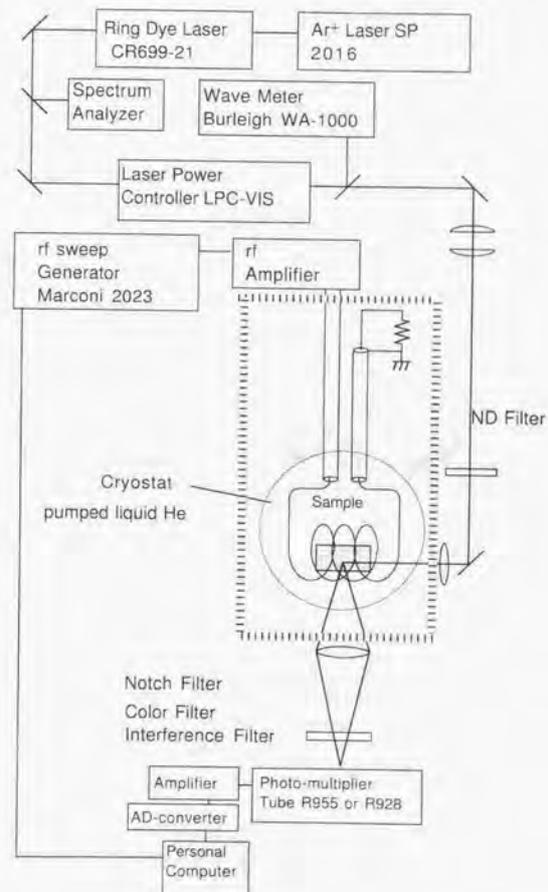


図 6.6: 光 rf 二重共鳴スペクトル配置図

rfはアンプで約6 Wに増幅したシグナルジェネレーターからの出力を、セミリジッド同軸ケーブルでクラオスタット内に導入し、エナメル銅線で作製した3回巻のコイルに供給することにより試料に印加した。供給されたrfは別の同軸ケーブルでクラオスタットの外に運ばれ50 Ωディスク抵抗で終端した。コイル中の振動磁場強度は、終端抵抗50 Ωと出力6 Wより約1.5 Gaussと見積もられる。また、rfを印加する際それが外部測定系へのノイズ源となることから、これを防ぐためクラオスタット全体を金網を用いてシールドを施してある。

測定のための手順として、波長計で波長を確認しながら、色素レーザーのthin etalon, thick etalon および複屈折フィルターを調整することにより目的波長にあわせ、その後試料に光を照射し、発光をモニターしながら、rf周波数を掃引し発光の変化を測定する。

6.4 結果および考察

6.4.1 光-rf二重共鳴スペクトル

メインピーク(光周波数515244.5 GHz)における光-rf二重共鳴スペクトル測定を行った。その結果23.00 MHz, 45.99 MHz, 59.61 MHz, 119.20 MHzの4つの共鳴線を観測した(図6.7)。

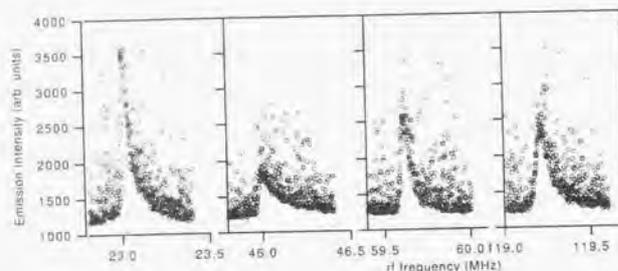


図 6.7: $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ (0.1 mol%) メインピークにおける(光周波数 515244.5 GHz) 光-rf 二重共鳴スペクトル

Eu は ^{153}Eu , ^{151}Eu の 2 種類の同位体元素が存在しており、それぞれの基底状態が 3 つのサブレベルに分裂しているため、合計 4 つの共鳴周波数を観測できる。 ^{153}Eu , ^{151}Eu の核四重極モーメントの比は約 1:2.6^[24] であり、サブレベルの分裂の大きさは、約 1:2 であることより、4 つの共鳴周波数に分類することができる。23.00 MHz, 45.99 MHz のピークが ^{151}Eu , 59.61 MHz, 119.2 MHz のピークが ^{153}Eu のそれぞれ、 $I_2 = \pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, $I_2 = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ の遷移であることがわかる。

なお、 $\text{Pr}^{3+}:\text{LiYF}_4$ ^[25] で始めて観測されたように、励起状態のサブレベル分裂に着目し、光-rf 二重共鳴実験を行うと吸収の減少を観測できることが期待される。 Eu^{3+} においても、 $\text{Eu}^{3+}:\text{CaF}_2$ ^[26] や $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ ^[27] において観測されているが、本研究では観測が期待される周波数領域においての測定を行っていない。

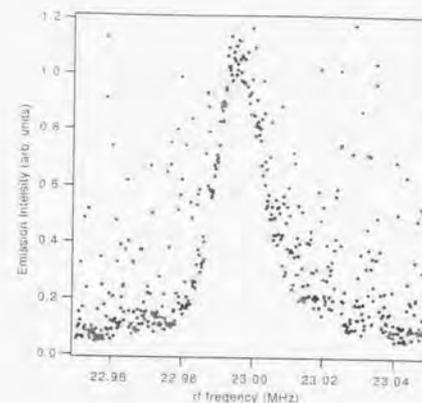


図 6.8: 光-rf 二重共鳴スペクトル (光周波数 515244 GHz)

スペクトルが非対称である理由は、rf 周波数の掃引時間に比べて、ホールが再び生成されるのに要する時間が長いためであると推察される。掃引時間を長くして(ゆっくりと)測定したのが、図 6.8 である。図 6.7 と比較してほぼ左右対称のスペクトルを得ることができた。測定は、できるだけ左右対称のスペクトルが得られるように、適切な掃引時間を選んだ。

図 6.7, 図 6.8 において、スペクトル全体にわたり所々に大きなノイズがあることがわかる。これは、瞬間的にレーザーの波長が設定波長からはずれて、ホールが生成されていない吸収帯を励起したための発光強度の増加であろうと推察している。レーザー周波数の安定化などにより改善されるべき点ではあるが、ピーク値の測定などは十分にできることから、本研究を行うにあたり問題はないと判断した。

6.4.2 サイトマップ

光周波数を変化させつつ測定した、光-rf 二重共鳴スペクトルを見通しよく観察できるように、濃淡表示による二次元図を用いてより見通しのよい表記を試みた。まず、その図の作成方法および読み取り方法について説明する。

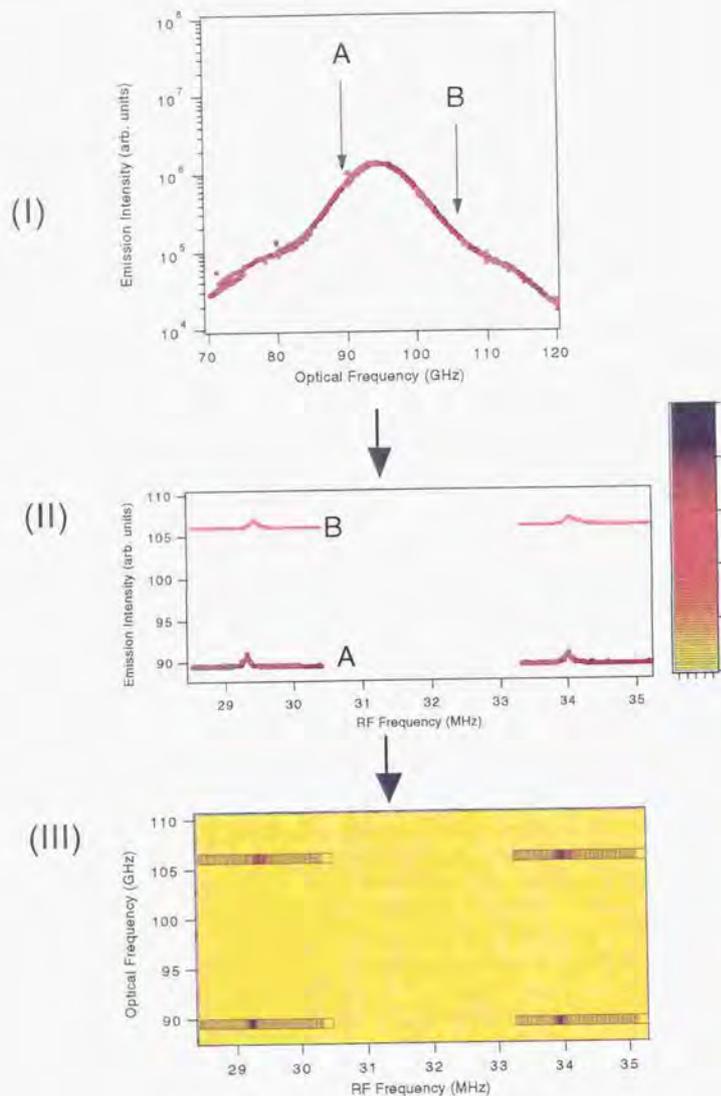


図 6.9: 二次元濃淡表示-サイトマップの作成方法

図 6.9 を用いて、順に説明する。励起スペクトル (I) において矢印 A, B の位置に光周波数をあわせ測定した時の光-rf 二重共鳴スペクトルが横軸を rf 周波数にとったのが図 (II) である。二重共鳴スペクトルは規格化されており、縦軸は二重共鳴スペクトルの発光強度とあわせて、光周波数もあらかずようにとった。二重共鳴スペクトルの強度を濃淡であらわすと図 (III) になる。これは、横軸 rf 周波数、縦軸が光周波数の二次元面で、濃い部分に 2 つのエネルギー軸で決められるサイトが示される。

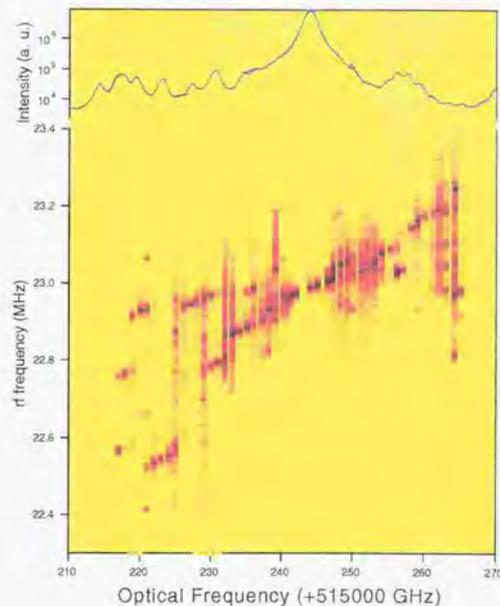


図 6.10: $\text{Eu}^{3+}(0.1 \text{ mol}\%):\text{YAlO}_3$ における上図: 励起スペクトル 下図: 光周波数と rf 周波数によるサイトマップ

$\text{Eu}^{3+}(0.1 \text{ mol}\%):\text{YAlO}_3$ においてメインピークを中心に 20 のサテライトを含む 50 GHz の領域にわたり光-rf 二重共鳴スペクトル測定を行った結果を図 6.10 に示す。これより、

1. ある光周波数では、一つの光周波数に対して複数の rf 共鳴が観測された。
2. 光スペクトルのメインピークおよびサテライトにおいて、それぞれのピークの幅内での振る舞いは、光周波数が増加すると rf 共鳴周波数も増加する様子が見られる。これを「連続的なシフト」と呼ぶことにする。
3. サテライトごとに異なる rf 共鳴周波数をもつ。

1 および 2. についてさらに詳細に述べる。

6.4.3 隠れた不均一広がり検出

1つの光周波数に対して複数のrf共鳴シグナルが観測されることについて述べる。図6.11は $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ における、孤立したサテライトにおいて観測された二重共鳴シグナルである。これから、光遷移周波数は同じであるが、超微細構造分裂の異なるサイトが存在することがわかる。

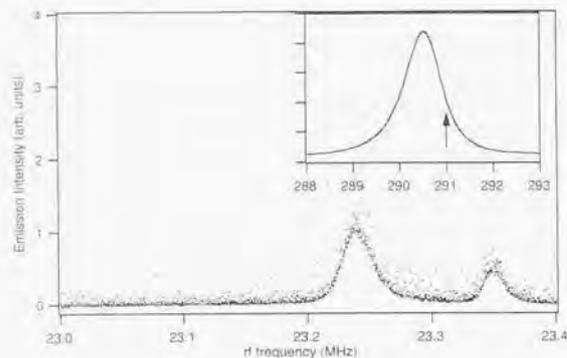


図 6.11: 孤立したサテライトにおける2つのrfピークの観測

図6.12は光スペクトルにおいては、ピークの「谷間」におけるスペクトルであるが、5つのrfピークを観測することができる。これは、光スペクトルではわからないが、多くのサイトが重なりあっているところであることがわかる。

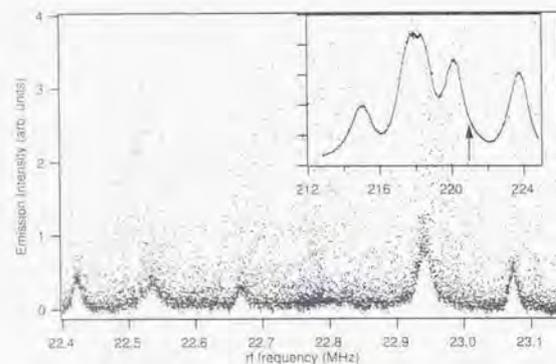


図 6.12: 複数のrfピークの観測

ある光周波数に対して複数のrfピーク観測は、 $\text{Pr}^{3+}:\text{LaF}_3$ [55] において、光スペクトルで重なりあっている光周波数位置で2つのピークの観測があるが、このようにはっきりと独立した複数のピークを観測したのは、筆者の知る限り初めてである。この事実は、光遷移周波数が等しいサイトでも、超微細構造分裂の異なるサイトが何種類も存在することを示している。従って、本手法を用いることにより、通常の光スペクトルよりも細かいサイトの識別が可能であるといえる。

6.4.4 rf共鳴周波数の連続的なシフト

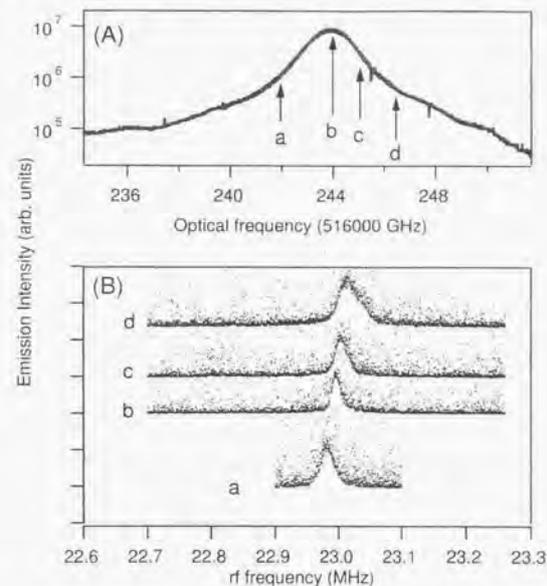


図 6.13: メインピークにおけるrf共鳴周波数シフト

図6.13はメインピーク内におけるrf共鳴周波数のシフトを示したものである。(A)は光励起スペクトルで、矢印の位置での二重共鳴スペクトルが(B)に示されている。光周波数とrf共鳴の関係は $+10\text{kHz}/\text{GHz}$ であり、 $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ における過去の Erickson [24] からメインピークの報告と一致する。このようなrf共鳴周波数のシフトはメインピークだけでなく、サテライトにおいても観測され、シフトの傾きはほぼ同じである。

この連続的なシフトについての考察を行う。はじめに ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 光遷移がどのような機構で成り立っているかを考える。希土類の光学遷移の多くは、Judd-Olfeltの定理により説明される。これは、希土類イオンのサイトが反転対称性がないとき、結晶場の奇数次の項により $4f^n$ 状態に別のパリティ状態の $4f^{n-1}5d$ 状態がmixingすることにより、電気双極子遷移が可能となる機構である。これに従うと、希土類イオンの光遷移がよく理解される。ただし、このJudd-Olfeltの定理

をもちいても、 $J=0 \rightarrow J=0$ は許容とならない。そこで、偶数次のバリテーターの結晶場によって 7F_0 に 7F_2 、 7F_4 、 7F_6 が混じるJ-mixingによる説明がなされている。

光遷移周波数が、このJ-mixingによる効果が、支配的なメカニズムであると仮定して考察をすすめる。つまり、ここで次の仮定を行う。

- 基底状態へは 7F_2 状態のmixingのみ考える。
- 励起状態へのmixingは $E({}^7F_2) - E({}^7F_0)$ にくらべて $E({}^5D_2) - E({}^5D_0)$ が大きいことから無視する。

その結果、2次の結晶場と 7F_2 のmixingを考えた時、 7F_0 基底準位エネルギーは摂動計算により、

$$E({}^7F_0) = E({}^7F_0) - \frac{4}{75} \frac{1}{E({}^7F_2) - E({}^7F_0)} \sum_{q=-2}^2 (-1)^q |B_{2q}|^2 \quad (6.1)$$

と表される^{[50][57][58][59]}。ここで、 B_{2q} は2次の結晶場パラメータである。基底の波動関数を自由イオンのときのRussell-Saunders項とした。 C_2 および C_2 サイト対称性では、 $B_{21} = 0$ 、 $|B_{22}| = |B_{2-2}|$ である。その結果、 ${}^5D_0 - {}^7F_0$ の遷移エネルギー E_{op} は、

$$E_{op} = E({}^5D_0) - E({}^7F_0) + \frac{4}{75} \frac{1}{E({}^7F_2) - E({}^7F_0)} (B_{20}^2 + 2|B_{22}|^2) \quad (6.2)$$

のように表される。これより、光遷移エネルギーは結晶場パラメータ B_{20} 、 B_{22} で表され、 B_{20} 、 $|B_{22}|^2$ が増加すると光遷移エネルギーが増加することがわかる。

一方、核の四重極モーメントと電場勾配との相互作用による超微細構造は、次のハミルトニアで表される^[63]。

$$H = P \left\{ I_z^2 - \frac{I(I+1)}{3} + \frac{\eta}{3} (I_x^2 - I_y^2) \right\}, \quad (6.3)$$

そこで、

$$P = \frac{3eQV_{zz}}{4I(I-1)} \quad (6.4)$$

また、

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (6.5)$$

である。 P は核四重極モーメントと結びついた量で電場勾配に直接比例している。 η は非対称パラメータとよばれ、電場勾配の不等方性を反映している。 P に対して2つの寄与が考えられる。1つは格子から寄与、もう一つは結晶場によって引き起こされた $4f$ 電子のモーメントからの寄与がある。それぞれ、次のように表される^{[60][64]}。

$$P_{lat} = -\frac{3Q}{2I(2I-1)} \frac{1}{(r^2)^2} \frac{1-\gamma_\infty}{1-\sigma_2} B_{20}, \quad (6.6)$$

$$P_{cf}^{(2)} = \frac{6e^2Q}{2I(2I-1)} \langle r^{-3} \rangle (1-R_Q) \frac{\langle 20 | C_{20} | 00 \rangle^2}{E({}^7F_2) - E({}^7F_0)} B_{20} \quad (6.7)$$

R_Q は球対称の開殻電子のひずみを考慮したときに表れるSternheimerの反遮蔽因子とよばれるもので、それぞれ $4f$ 電子、格子による反遮蔽因子である^[64]。 σ_2 は閉殻電子による遮蔽因子、 $\langle 20 | C_{20} | 00 \rangle$ は 7F_0 、 7F_2 、結晶場の行列要素である。

実際の計算は省略するが、 $P = P_{cf}^{(2)} + P_{lat}$ は結晶場パラメータ B_{20} に比例することがわかる。また、 $\eta = \sqrt{6} B_{22}/B_{20}$ ^[62]であることから、式[6.2]とあわせて、光遷移エネルギーと四重極パラメータ P 、 η の関係は、

$$E_{op} = (E({}^5D_0)) - \left(E({}^7F_0) - C \frac{4}{75} \frac{1}{E({}^7F_2) - E({}^7F_0)} P^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \right) \quad (6.8)$$

(C : constant > 0)

となる。 $I_z = \pm 1/2 - \pm 3/2$ のrf遷移周波数を ω_1 、 $I_z = \pm 3/2 - \pm 5/2$ のrf遷移周波数を ω_2 とすると、それらと四重極パラメータ P 、 η の関係は、

$$\omega_2 = \frac{P}{3} \left(12 - \frac{22}{9} \eta^2 \right) \quad (6.9)$$

$$\omega_1 = \frac{P}{3} \left(6 + \frac{59}{9} \eta^2 \right) \quad (6.10)$$

となる。いま、 $YAlO_3$ は η が小さいことから、

$$E_{op} = E({}^5D_0) - E({}^7F_0) + C' \omega_1^2 \quad (6.11)$$

(C' : constant > 0)

となり、光周波数が増加すると、 ω_1 も増加することがわかる。

この連続的なシフトは、光スペクトルにおける「連続的な」不均一広がりに対応していると考えられ、「離散的な」不均一広がりとの区別の指標となる。

図6.10からピークを抜き出し、横軸rf周波数、縦軸光周波数で光rfスペクトルのピークをまとめたのが図6.14である。参考のため図中に、縦軸右を任意強度にとった光スペクトルのをしめす。連続的なシフトは実線でむすんだ。このような連続的なシフトは1つのサイトの「連続的な」不均一広がりのみならず、図中の丸印と実線をかぞえあげると、約60個のサイトがあることがわかる。光スペクトルでサテライト構造から20のサイトしか明確に分離して見ることはできないが、このように、2つのエネルギー軸を用いることにより、より多くのサイトを分離して見る事ができる。

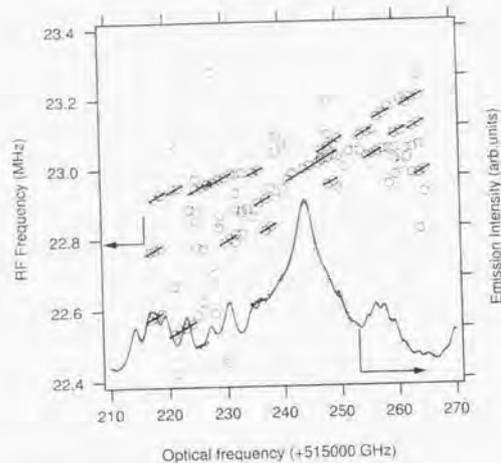


図 6.14: $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ における光周波数-rf 周波数の二次元サイトマップ

6.5 まとめ

$\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ の ${}^7F_0 \rightarrow {}^3D_0$ 遷移のスペクトル広がり全体にわたり、光-rf 二重共鳴法により超微細構造の測定を行った。その結果

1. 光周波数-rf 周波数の二次元面上サイトのマッピングを行った。
2. 「連続的な」不均一広がりに相当する光周波数に対する rf ピークシフトを観測した。これは、基底状態 7F_0 にその上準位 7F_2 が混合する J -mixing 効果で定性的な説明ができた。
3. サテライトごとに異なる rf 共鳴周波数が観測された。
4. 一つの光遷移周波数において複数の rf 共鳴ピークが観測された。これは「隠れた不均一分布」の検出を意味する。

このような二次元サイトマップを用いることにより、通常の光スペクトルでは識別が困難なサイトを識別することができた。

第7章 二重共鳴法をもちいたサイトマップ (Y_2O_3)

7.1 はじめに

第6章において、 $\text{Eu}^{3+}0.1 \text{ mol}\%:\text{YAlO}_3$ における光-rf 二重共鳴法をもちいたサイトマップにより、隠れた不均一広がりを検出することが可能であることを示した。この手法を、サテライト構造（「離散的な」不均一広がり）が「連続的な」不均一広がりに隠れてしまう系において適応を試みる。 $\text{Eu}^{3+}0.1 \text{ mol}\%:\text{Y}_2\text{O}_3$ で不純物イオンをドープした系がそれであるが、その前に、不純物イオンをドープしていない $\text{Eu}^{3+}0.1 \text{ mol}\%:\text{Y}_2\text{O}_3$ におけるサイトマップを測定する。

また、 $\text{Eu}^{3+}0.1 \text{ mol}\%:\text{YAlO}_3$ では、超微細構造の分裂準位間のうちの一つ ω_1 だけの測定を行った。 $\text{Eu}^{3+}0.1 \text{ mol}\%:\text{Y}_2\text{O}_3$ では、結晶場の非対称性についての情報を得るために二つの分裂幅 ω_1 と ω_2 をともに測定した。

7.2 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ における光-rf 二重共鳴スペクトル

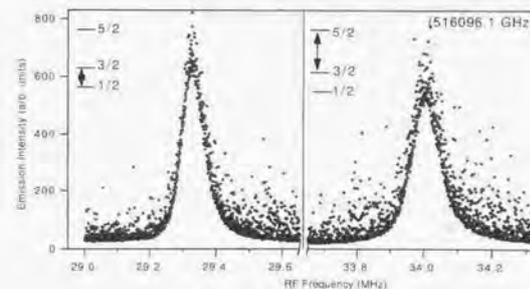


図 7.1: $^{151}\text{Eu}^{3+}0.1 \text{ mol}\%:\text{Y}_2\text{O}_3$ 光-rf 二重共鳴スペクトル

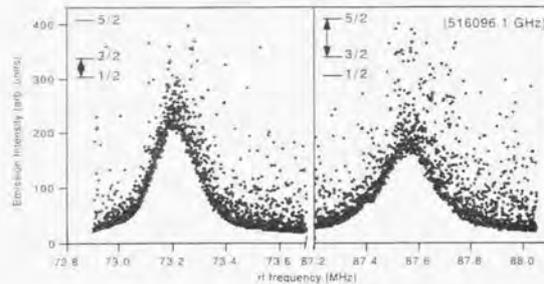


図 7.2: $^{153}\text{Eu}^{3+}$ 0.1 mol%:Y₂O₃ 光-rf 二重共鳴スペクトル

メインピークにおける二重共鳴スペクトルを図 7.1, 7.2 に示す。図 7.1 は ^{151}Eu , 図 7.2 は ^{153}Eu のシグナルである。過去のメインピークにおける Eu^{3+} :Y₂O₃ の報告^[63] とほぼ一致したスペクトルを観測した。YAIO₃ と比較して、 $I_z = \pm 1/2 \leftrightarrow I_z = \pm 3/2$ と $I_z = \pm 5/2 \leftrightarrow I_z = \pm 3/2$ の共鳴周波数の差が小さい。これは、電場勾配の非対称性が大きいことを示している。

7.3 Eu^{3+} :Y₂O₃ におけるサイトマップ

YAIO₃ では、基底状態の $I_z = \pm 1/2 \leftrightarrow I_z = \pm 3/2$ についてだけ着目してサイトのマッピングを行った。Y₂O₃ では、パラメータ η ^[63] の値が大きい系であることから、この非対称性も考慮に入れるため、もう一つのサブレベル $I_z = \pm 5/2 \leftrightarrow I_z = \pm 3/2$ の分裂についても測定を行った。

516000-516220 GHz の領域で、光周波数を約 1 GHz ずつ変化させ光-rf 二重共鳴測定を行った。これは、図中の下方のが、 $I_z = \pm 1/2 \leftrightarrow I_z = \pm 3/2$ の遷移 ω_1 , 上方のが、 $I_z = \pm 3/2 \leftrightarrow I_z = \pm 5/2$ の遷移 ω_2 である。YAIO₃ において観測していた遷移は、 ω_1 だけであり、YAIO₃ において観測されたものと同様に、約 +10 kHz/GHz の連続的な構造がわかる。さらに幾つか特徴をあげる。これより、YAIO₃ において観測された特徴にくわえて、

1. 光周波数と ω_1 は同じであるが、 ω_2 が異なるサイトが存在する (516070 GHz 付近)。
2. 連続的なシフトが観測されるが、 ω_1 はある傾きをもっているのに対して、 ω_2 はほぼ一定である。

などがあげられる。

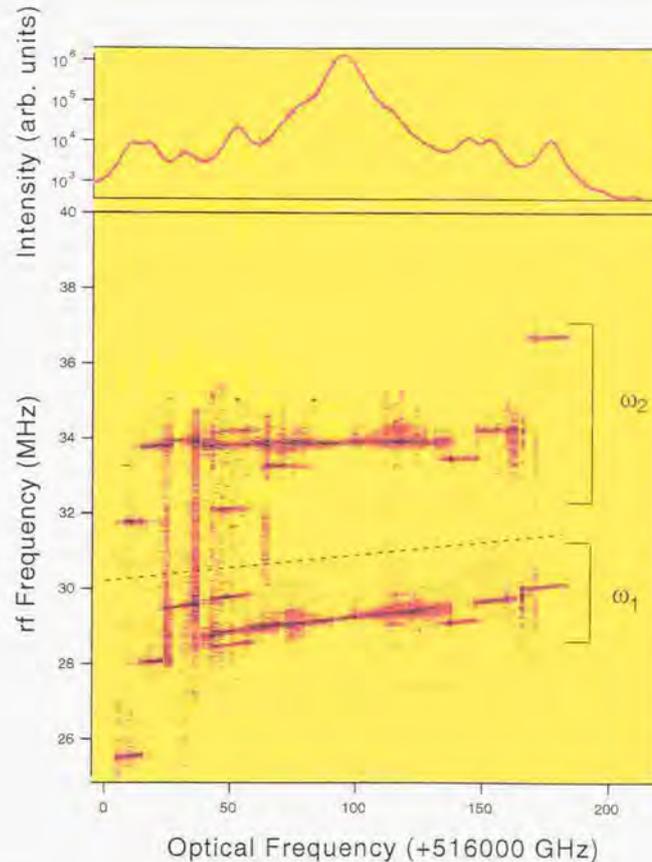


図 7.3: Eu^{3+} 0.1 mol%:Y₂O₃ のサイトマップ

1. について、その領域を拡大して説明する。図 7.4 は Eu^{3+} :Y₂O₃ において 3 つのサイトが観測される 516050 GHz 付近を拡大したものである。(A), (B), (C) が光スペクトルでは重なって見える 3 つのサイトである。濃淡の移り変わりから ω_1 と ω_2 の組み合わせが、図のようにわかる。また、(D), (E) は光周波数、 ω_1 が同じであるが、 ω_2 が異なっていることがわかる。これは、光周波数とサブレベル分裂は同じであるが、もう一つのサブレベルが異なっている状態であり、2 つの超微細構造分裂を測定することによって、さらに詳しいサイトの識別を行うことができた。

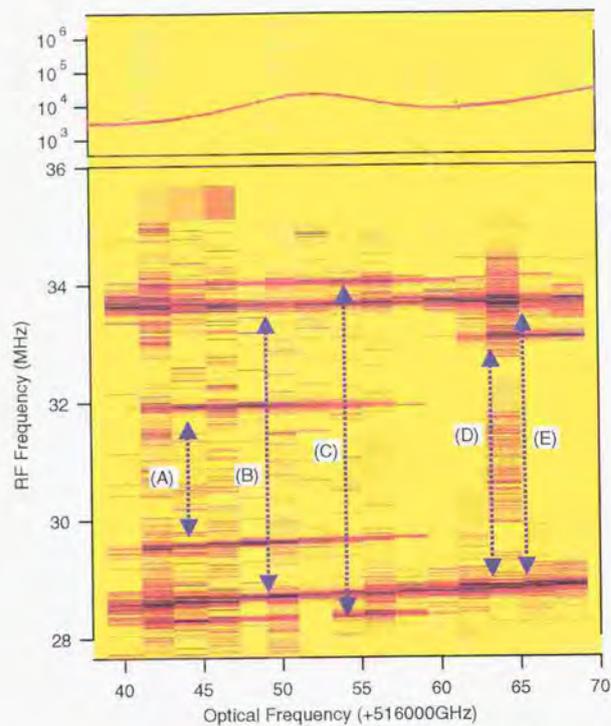


図 7.4: 複数の rf ピークの観測

次に(2)について、同様にメインピーク付近を拡大したものを図7.5に示す。このように先に述べたように ω_1 はある傾きをもっているが、 ω_2 はほぼ一定であることがわかる。この振る舞いについても、 YAlO_3 と同様に*J*-mixing効果によって理解することができる。

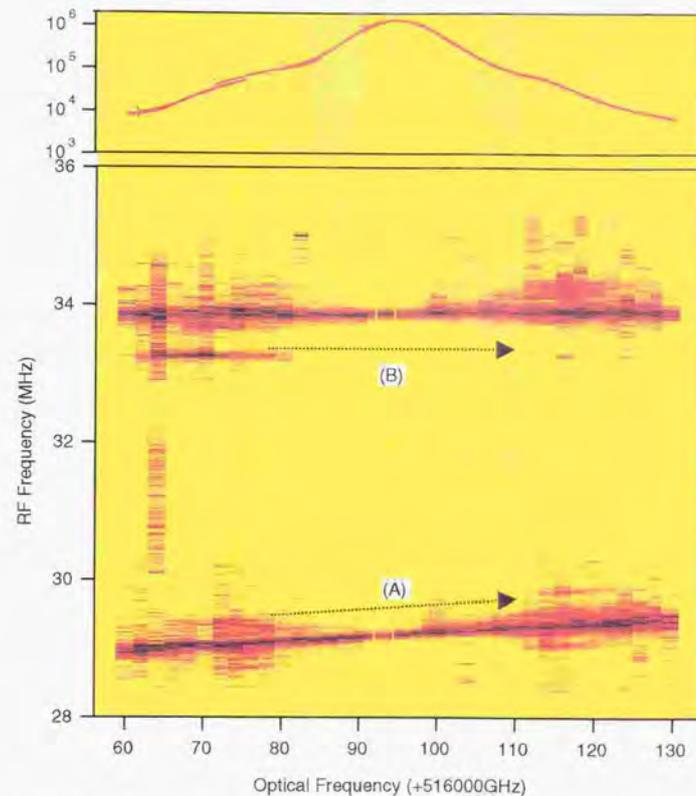


図 7.5: $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ メインピークにおける光-rf二重共鳴スペクトルピークのシフト

7.4 まとめ

$\text{Eu}^{3+}0.1 \text{ mol}\%:\text{Y}_2\text{O}_3$ において、光-rf二重共鳴によるサイトマップを行った。
 $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ では、基底状態の超微細構造間の遷移の一つ ω_1 のみの測定しか行わなかったが、 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ では電場勾配の非対称パラメータ η が大きいことから、この非対称性についても調べるためにさらに ω_2 の測定も行った。
 この結果、 $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ と同様に、

- 隠れた不均一分布の検出

- 「連続的な」不均一広がり内の ω_1 のシフト

に加えて、

- ω_2 による隠れた不均一分布の検出

を行うことができた。第5章において述べたようにスペクトルの形状を制御した不純物イオンをドーブした試料におけるサイトマップを測定することによって、「連続的な」不均一広がりによって隠れてしまったサテライト構造を検出した。これより、起源の異なる2種類の不均一広がりを見分けることに成功した。

第8章 不純物イオンをドーブした結晶におけるサイトマップ

8.1 はじめに

第6章、7章では、それぞれ $\text{Eu}^{3+} 0.1 \text{ mol\%} : \text{YAlO}_3$ と $\text{Eu}^{3+} 0.1 \text{ mol\%} : \text{Y}_2\text{O}_3$ 試料における光-rf二重共鳴をもちいたサイトマッピングを行った。これより、隠れた不均一分布の検出、rf共鳴周波数の連続的なシフトから、光スペクトルからだけではわからないサイトの識別が可能であることを示した。また第5章において、不純物イオンをドーブした試料においての励起スペクトルの測定を行ったところ、不純物イオンをドーブすることにより、サテライト構造の分離が困難になりスペクトル全体がブロードになった。ここでは、「連続的な」不均一広がりによって、「離散的な」不均一広がりが見えなくなったと考えた。そこで、このようなブロードなスペクトルにおいて、本手法により「離散的な」不均一広がりを見分けることができるかどうかを試みる。これにより、さらに乱れの大きな系における本手法の有効性を示す。そこで、本章では不純物イオンをドーブした試料におけるスペクトル全体にわたる光-rf二重共鳴の測定を行い、サイトのマッピングをして不純物をドーブしたことによって生じた変化を、光周波数-rf周波数二次元面上で観測する。測定は、 $\text{Sc}^{3+} 0.1 \text{ mol\%}$ 、 $\text{Sr}^{3+} 0.5 \text{ mol\%}$ および $\text{Zr}^{3+} 0.1 \text{ mol\%}$ の試料について行う。得られた結果を第7章の結果とあわせて考察する。

8.2 結果および考察

8.2.1 Sc^{3+} イオンをドーブした系におけるサイトマッピング

図8.1と図8.2はそれぞれ、比較のための $\text{Eu}^{3+} 0.1 \text{ mol\%}$ 試料と不純物イオン Sc^{3+} をドーブした $\text{Eu}^{3+} 0.1 \text{ mol\%} : \text{Sc}^{3+} 0.1 \text{ mol\%}$ 試料の二次元サイトマップである。

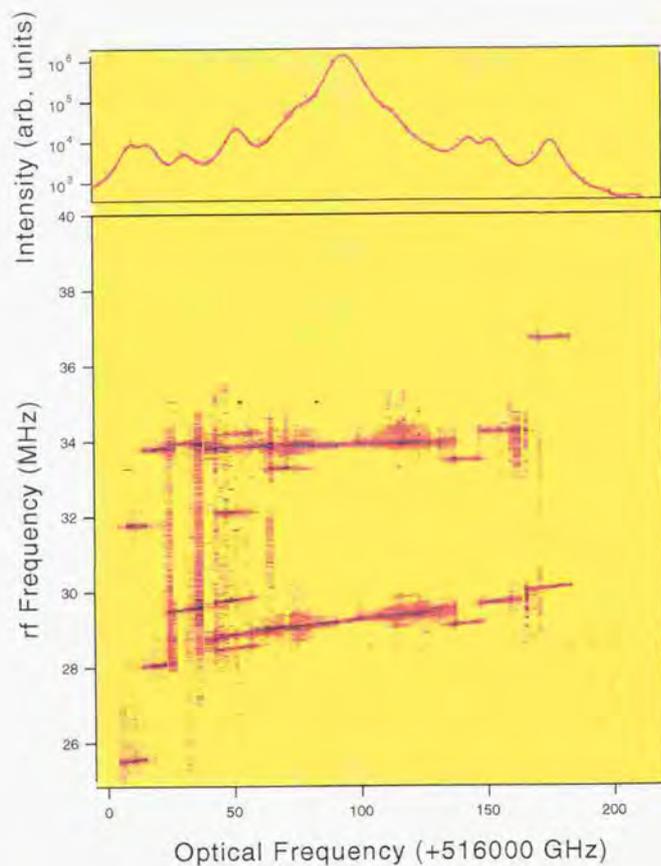


図 8.1: $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ サイトマップ

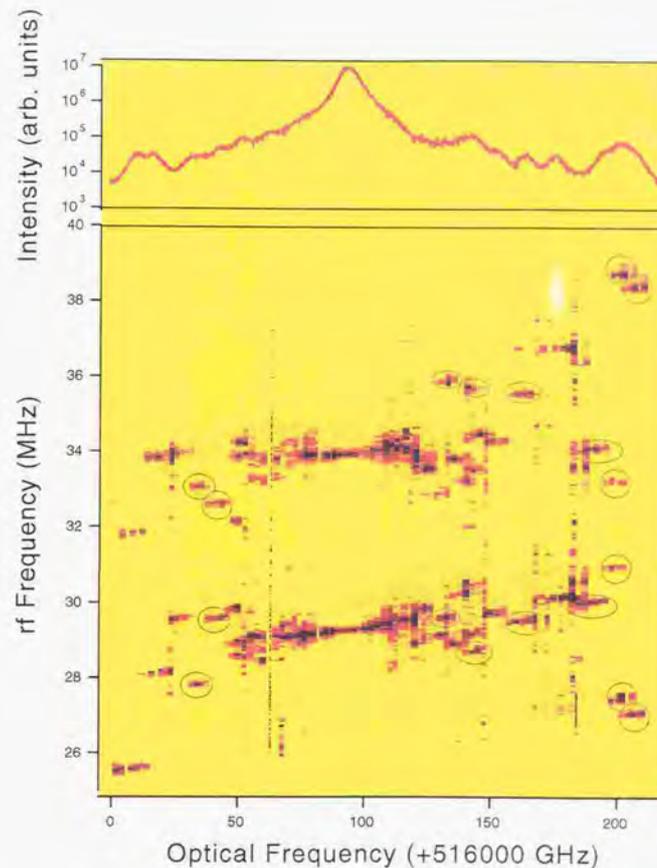


図 8.2: $\text{Sc}^{3+}+0.1 \text{ mol\%}$ 試料のサイトマップ

それぞれの図の上部にその試料における励起スペクトルもあわせて表示してある。 Eu^{3+} 濃度は同程度で Sc^{3+} 濃度を变化させた時のサイトの振る舞いが見える。図 8.2 をみると、新たなサイトが 516030 GHz, 516120~516150 GHz, 516170 GHz, 516180~516200 GHz 付近に出現しているのがわかる(図中に丸印)。516180~516200 GHz 付近のサイトの出現は励起スペクトルからも観測することができるが、この二次元サイトマップより4つのサイトから形成されていることを明解に認識することができる。

図 8.3 は、 Sc^{3+} の濃度を 5 倍にした結果である。メインピークをはじめとし、スペクトル全体が低エネルギー側にシフトしているのは、前に述べた格子定数の減少によると推察した。このようなシフトを考慮して全体を低エネルギー側にシフトさせて図 8.2 との比較を行う。光-rf 二重共鳴スペクトルにおいてはスペクトル幅が広がり、スペクトル同士が重なりあって、わかりづらい箇所もあるが、新たなサイトの出現は観測されない。これにより、サイトの数は Sc^{3+} 濃度に依らないことがわかる。光スペクトルは、非常にブロードになっており、サテライト構造を分離することは $\text{Sc}^{3+} 0.1 \text{ mol}\%$ と比べても困難であるが、 $\text{Sc}^{3+} 0.1 \text{ mol}\%$ 同様、このようにサイトを識別することができた。

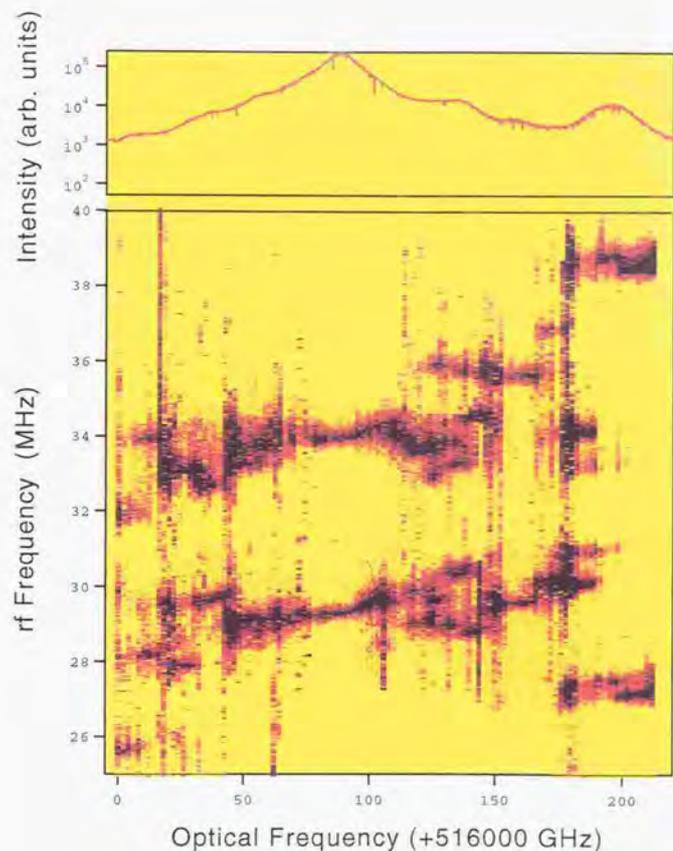


図 8.3: $\text{Sc}^{3+} 0.5 \text{ mol}\%$ 試料のサイトマップ

8.2.2 Zr^{4+} イオンをドーブした系におけるサイトマッピング

図 8.4 は、 $\text{Zr}^{4+} 0.1 \text{ mol}\%$ 試料におけるサイトマップである。 Sc^{3+} の場合と異なり、新たなサイトは観察されず、 Zr^{4+} ドープしないときに観測された「離散的な」不均一広がりが観測されなくなっている。これにより、 Zr^{4+} をドーブすることにより、「連続的な」不均一広がりがすなわち、遠くからの摂動効果が、微量の Zr^{4+} の添加でも非常に大きく、そのため、サテライト構造を隠して

しまっているのではないかと考えられる。

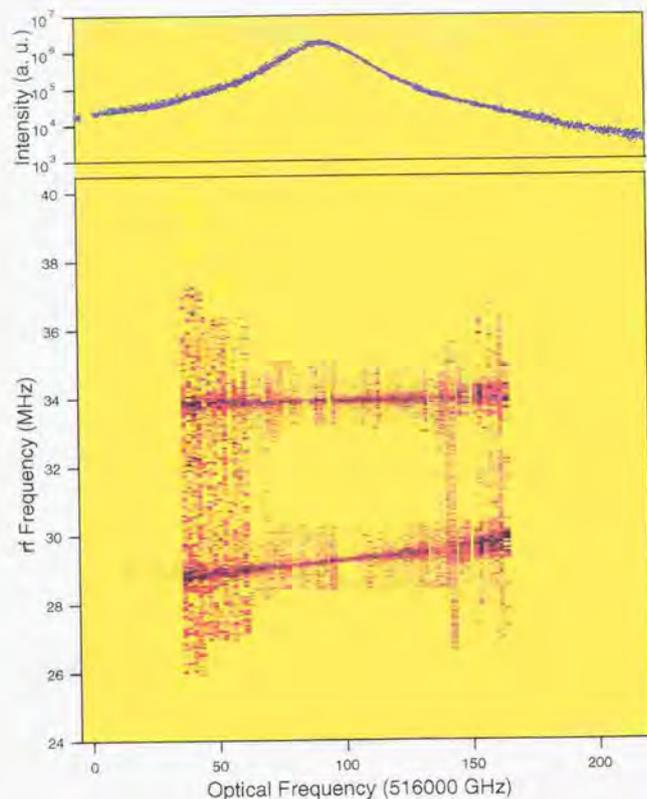


図 8.4: $Zr^{4+}0.1$ mol%試料のサイトマップ

8.2.3 四重極ハミルトニアンパラメータによる考察

測定より得られた ω_1 , ω_2 から、四重極ハミルトニアン変数の P と η を求めることができる。この P および η を用いたサイトマップが図8.5で、[A]が P 、[B]が η を縦軸にとった図である。丸印は $Eu^{3+}:Y_2O_3$ 0.1 mol%試料のもので、四角印はそれらに加えて $Se^{3+}0.1$ mol%試料においてあらたに出現したピークから求めたものである。図中に丸で囲んだところは、 P 値は同じであるが、 η が異なる場合またその逆に η は同じであるが P 値が異なる場合を示した。 P 値は同じであるが、 η が異なる場合というのは、主軸 z 軸方向の電場勾配の大きさは同じであるが、 z 軸対象からのず

れの大きさが異なる場合で、逆に η は同じであるが P 値が異なるというのは、軸対象からのずれの大きさは同じであるが、 z 軸方向の電場勾配の大きさが異なる場合を示している。

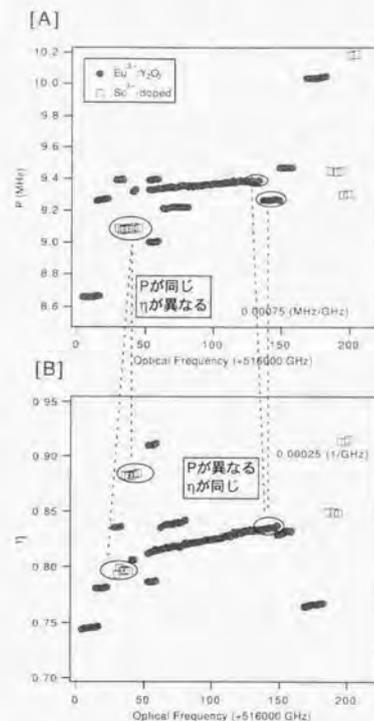


図 8.5: 四重極ハミルトニアン変数 P および η を用いたサイトマップ

8.2.4 エネルギーダイアグラムを用いた考察

第6章において、 $Eu^{3+}:YAlO_3$ のサイトマップでの「連続的な」不均一広がり内で、光周波数が増加するに従い、rf共鳴周波数 ω_1 が増加する連続的なシフトについて、2次の結晶場によって基底状態 7F_0 に 7F_2 が混じる効果(J -mixing効果)で説明した。本章では、この J -mixing効果による解析をエネルギーダイアグラムに適用してサイトマップを説明し、その後、サイトの基底準位エネルギーと励起準位エネルギーを分離することを試みる。

第6章で示した光遷移周波数と超微細構造定数の関係式をここでふたたび示す。

$$E_{op} = \langle {}^5D_0 \rangle - \left(E({}^7F_0) - \frac{4}{75} \frac{1}{E({}^7F_2) - E({}^7F_1)} (B_{20}^2 + 2|B_{22}|^2) \right) \quad (8.1)$$

$$= \langle E({}^5D_0) \rangle - \left(E({}^7F_0) + C \frac{4}{75} \frac{1}{E({}^7F_2) - E({}^7F_0)} P^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \right) \quad (8.2)$$

$$= \langle E({}^5D_0) \rangle - (E({}^7F_0) + C\Delta) \quad (8.3)$$

$$\left(C: \text{constant} > 0, \Delta = \frac{4}{75} \frac{1}{E({}^7F_2) - E({}^7F_0)} P^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \right)$$

はじめにメインピークについてのみ考える。J-raixing 効果を用いて光遷移周波数と超微細構造の関係の説明するとき用いた仮定は、

- 基底状態は2次の結晶場パラメーターだけの関数である。
- 励起状態は変化しない。

であった。この仮定により、式8.1が得られる。2次の結晶場パラメーターは超微細構造定数 P と η によってあらわすことができ、それにより式8.2が得られる。J-mixing による基底準位エネルギーの変化分を含む項を Δ としたものが、式8.3である。

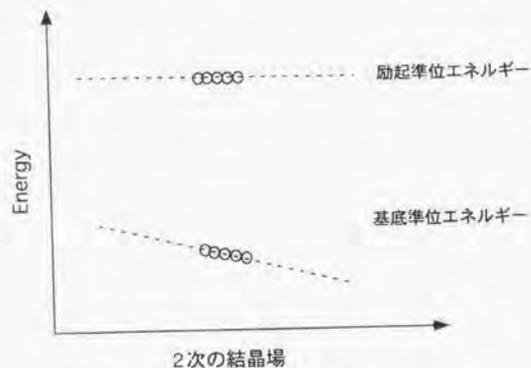


図 8.6: エネルギーダイアグラム

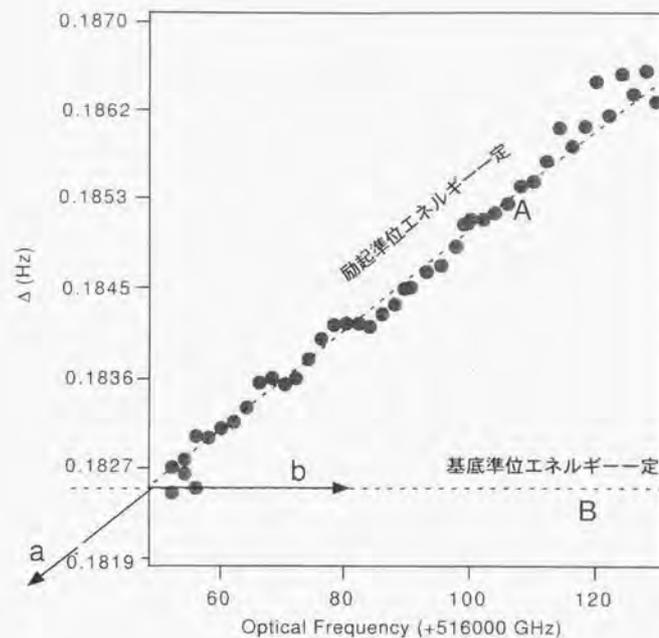


図 8.7: 光周波数 vs Δ

この仮定を模式的にあらわしたのが、図8.6である。これは横軸を2次の結晶場にとったエネルギーダイアグラムである。光-rf二重共鳴の測定より、基底準位エネルギーの変化を支配している Δ と光遷移周波数の関係を得ることができる。 Δ を縦軸にとり、横軸に光遷移周波数 E_{op} をとったものが、図8.7である。

励起状態は一定で、基底状態のみ2次の結晶場によって変化するという、この仮定に従うとすると、図中の点線AとBはそれぞれ励起準位エネルギー一定と基底準位エネルギー一定の線とみなすことができる。そして、図中の矢印aおよびbはそれぞれ基底準位エネルギー増加、励起準位エネルギー増加の方向になる。そこで、図8.7の横軸と縦軸をaとbの2つの座標軸に変換したものが図8.8である。

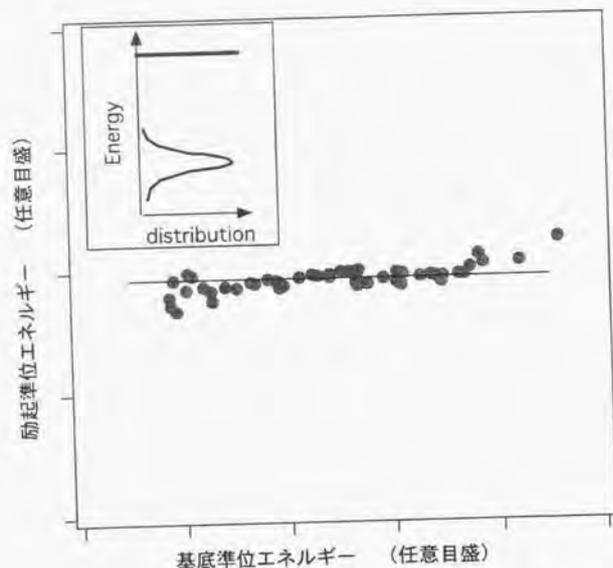


図 8.8: 基底準位エネルギーと励起準位エネルギーによるサイトマップ (メインピーク)

第1章に述べたように、通常光スペクトルでは基底準位エネルギーと励起準位エネルギーの差のみが得られないが、もう一つの遷移エネルギー——微細構造分裂——を用いることによって、このように基底状態と励起状態のそれぞれのエネルギー（絶対値はわからないが）にわけることができた。図 8.8 は、図 1.8[A] で説明したような基底準位エネルギーと励起準位エネルギーの間に相関のある場合 (SY モデル) に相当することがわかる (挿入図)。

次に、メインピークだけでなく、サテライトも含んだ領域について考える。メインピークについての仮定に加えて、次の仮定をする。

1. 基底準位エネルギーは2次の結晶場パラメーターだけの関数である。しかし、サテライト構造では (つまり $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 間相互作用等があるとき) そのパラメーターがメインピークの基底状態の場合と異なる値をもつ。
2. 励起準位エネルギーは「連続的な」不均一広がり内では一定である。しかし、サテライト構造では (つまり $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 間相互作用等があるとき) メインピークの励起準位エネルギーと異なる値をもつ。ただし、2次の結晶場の影響は受けない。

この仮定を模式的にあらわすと図 8.9 のようになる。これは 8.6 と同様に横軸を2次の結晶場にとったエネルギーダイアグラムである。

[A] は図 8.6 と同じく孤立した Eu^{3+} メインピークの場合であり、一方 [B] は近くに Eu^{3+} が存

在するときのエネルギーダイアグラムを模式的にあらわしたものである。メインピークにおける2次の結晶場のパラメーターを α としたとき、近くに他の Eu^{3+} が存在すると $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 相互作用によってその値が β になったとする。このとき、仮定より基底準位エネルギーは、2次の結晶場パラメーターだけの関数であるから、メインピークにおいて説明した2次の結晶場と基底準位エネルギーの関係式に従う。よって図 8.6 の点線にのるので、基底準位エネルギーは図中で示したように矢印の方に移動する。また、励起準位エネルギーも $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 相互作用によってメインピークの励起準位エネルギーと異なる値をもつので、[B] の励起準位エネルギーは [A] の場合と異なるエネルギー位置にくる。ただし、仮定により2次の結晶場に依存しないことから、それぞれの連続的連なりの中で励起準位エネルギーは変わらず、水平の線上に並ぶ。

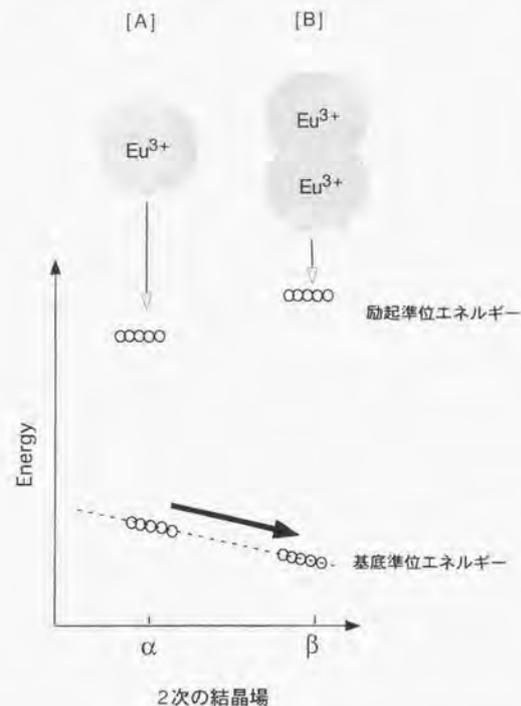


図 8.9: エネルギーダイアグラム。[A] メインピーク, [B] サテライト

次に図 8.10 をもちいて、隠れた不均一分布についても説明する。図 8.10 の、[A] と [B] は、他の Eu^{3+} が近くに存在する場合で、その位置関係が異なる場合である。 Eu^{3+} - Eu^{3+} 相互作用により、2 次の結晶場が [A] の場合が α 、[B] の場合が β とする。このとき、図 8.6 で考えたのと同様に、[A]、[B] それぞれの基底準位エネルギーは点線上にのる。[A] と [B] の場合の励起準位エネルギーと基底準位エネルギーの差、つまりこの時の光遷移エネルギーを ΔE_A 、 ΔE_B とする。このとき、もし $\Delta E_A = \Delta E_B$ とすると、この [A] と [B] は光スペクトルでは区別できない。しかし、基底準位エネルギーの大きさが異なることから、超微細構造分裂の大きさは異なる。よって、光-rf 二重共鳴法により [A] と [B] を区別できるといえる。

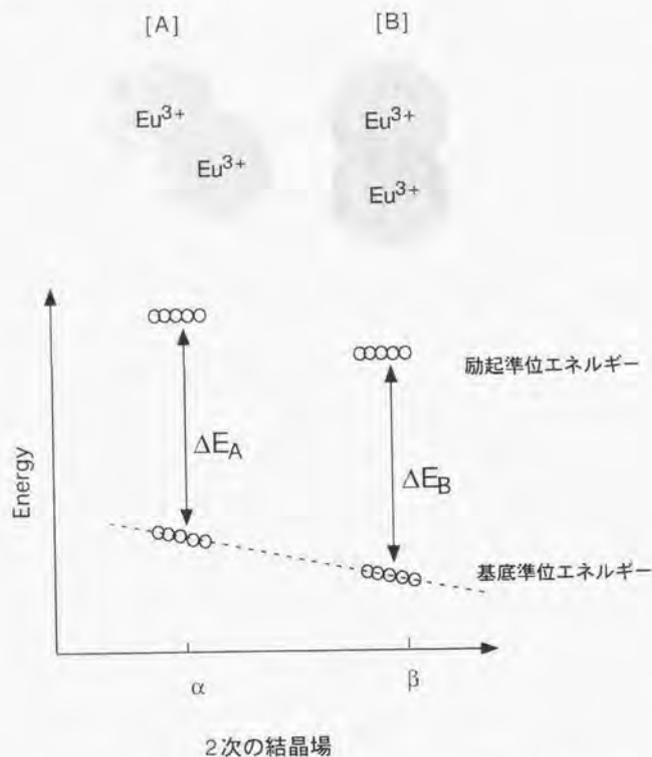


図 8.10: エネルギーダイアグラムを用いた隠れた不均一分布の説明

図 8.7 と同様に基底準位エネルギーの変化分にあたる Δ を縦軸にとり、横軸に光遷移周波数 E_{opt} をとったものが、図 8.11 である。

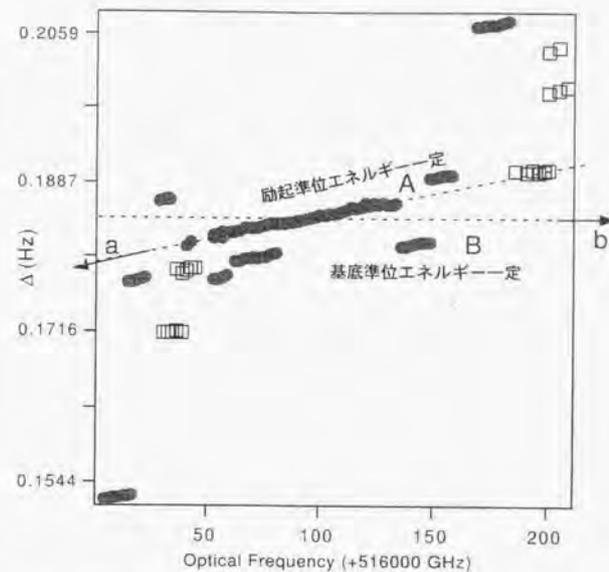


図 8.11: 基底準位エネルギーと励起準位エネルギーによるサイトマップ

図 8.7 において考えたのと同様に、図 8.11 の図中の点線 A と B はそれぞれ励起準位エネルギー一定と基底準位エネルギー一定の線とみなすことができる。そして、図中矢印 a および b はそれぞれ基底準位エネルギー増加、励起準位エネルギー増加の方向になる。先程述べた仮定をするとメインピークの場合と同様の変換を行うことができ、その結果図 8.12 が得られる。

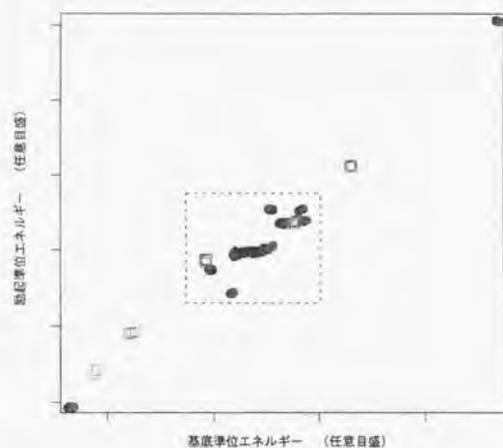


図 8.12: 基底状態エネルギーと励起状態エネルギーによるサイトマップ

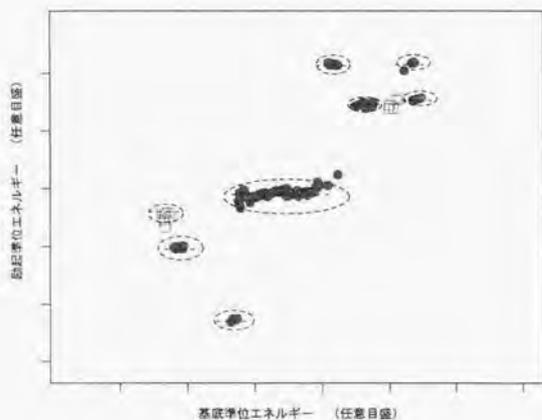


図 8.13: 基底状態エネルギーと励起状態エネルギーによるサイトマップ. 8.12 の点線で囲んだ領域の拡大図.

サテライト構造を含んだ広い領域について、横軸を基底準位エネルギー、縦軸を励起準位エネルギーにとったサイトマップが図 8.12 である。説明のために、四角で囲んだ部分を拡大したものが、図 8.13 である。メインピークにおける図 8.8 のように、一連なりになっているサイトを点線で囲んだ。この点線で囲んだ領域の一つをとりだしてしてみると、これはメインピークにおいて説明したように基底準位エネルギーの分布を反映したもので、基底準位エネルギーと励起準位エネルギーの相関がある場合 (SY モデル) に相当することがわかる。次に、点線で囲んだものを一要素としてこの分布を考えてみると、それらは、基底準位エネルギーと励起準位エネルギーに相関のない分布をしており、これは、LWF モデルに相当することがわかる。このように、図 8.12 を SY モデルと LWF モデルという 2 つのモデルで理解することができた。

8.3 まとめ

第 5 章で述べたように、不純物イオン (Sc^{3+} , Zr^{4+}) をドーブした試料の光励起スペクトルでは、その不純物イオンが高濃度になるにしたがい、サテライト構造の分離が困難になり、スペクトル形状がブロードになる。そこで、サテライト構造 (「離散的な」不均一広がり) と「連続的な」不均一広がりを分離するために、光-rf 二重共鳴によるサイトマップを観測した。その結果、 Sc^{3+} 0.1 mol% 試料のサイトマップでは、 Sc^{3+} が 0 mol% で観測されたサイトを観測することができ、さらに新たな多数のサイトの出現を観測することができた。さらに、 Sc^{3+} を高濃度ドーブした Sc^{3+} 0.5 mol% 試料においては、全体的なサイトの低エネルギー側へのシフトを考慮にいれて得られたサイトマップを比べると、 Sc^{3+} 0.1 mol%, 0.1 mol% のサイトマップにおいて観測されたサイトを観測することができた。 Sc^{3+} が 0.1 mol% と比べて、新たなサイトは観測されなかった。このように、光スペクトルにおいて「連続的な」不均一広がりによって隠れてしまった「離散的な」不均一広がりを検出することに成功した。

さらに、 Zr^{4+} 0.1 mol% 試料のサイトマップでは、「離散的な」不均一広がりも観測されなかった。これは、「連続的な」不均一広がりすなわち遠くからの摂動効果が、微量の Zr^{4+} 添加でも非常に大きくサテライトを隠してしまったのではないかと考えられる。

第9章 Eu^{3+} 0.004 mol% 試料におけるサイトマップ

9.1 はじめに

前章までに FZ 法により作製した $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ およびそれに不純物ドーピングした試料を作製、測定を行ったが、本章では、Laser-Heated Pedestal Growth 法により作成した Eu^{3+} 0.004 mol% Y_2O_3 結晶における励起スペクトルの測定とサイトマッピングについて述べる。この試料は、Georgia 大学教授 R. S. Meltzer 博士に提供して頂いた。

この試料は、 Eu^{3+} 0.1 mol%、 Eu^{3+} 1 mol% の励起スペクトルとは異なる興味深い振る舞いを示したことから、章をわけてその結果について述べる。

9.2 結果および考察

Eu^{3+} 濃度の異なる試料における励起スペクトルを第4章においてしめた(図4.8)、0.004 mol% 試料が Laser-Heated Pedestal Growth 法により作成されたもので、他の試料は FZ 法によって作成したものである。高濃度の試料で観測されたようなサテライト構造は観測されなかった。これは、濃度は低いためであると推察されるが、作製方法の違いによるものなのかは、本測定からだけでは判断できない。本章では、メインピークに2つのピークがあることに着目した。これを、よく観察するために、メインピーク付近を拡大したのが図9.1である。メインピークが2ピークにわかれているのがよくわかる。0 mol% 試料のピークと0.004 mol% 試料の低エネルギー側のピークの位置がほぼ一致しており、2ピークあわせたものが、0.1 mol% 試料のピークになっているように推察でき興味深い。

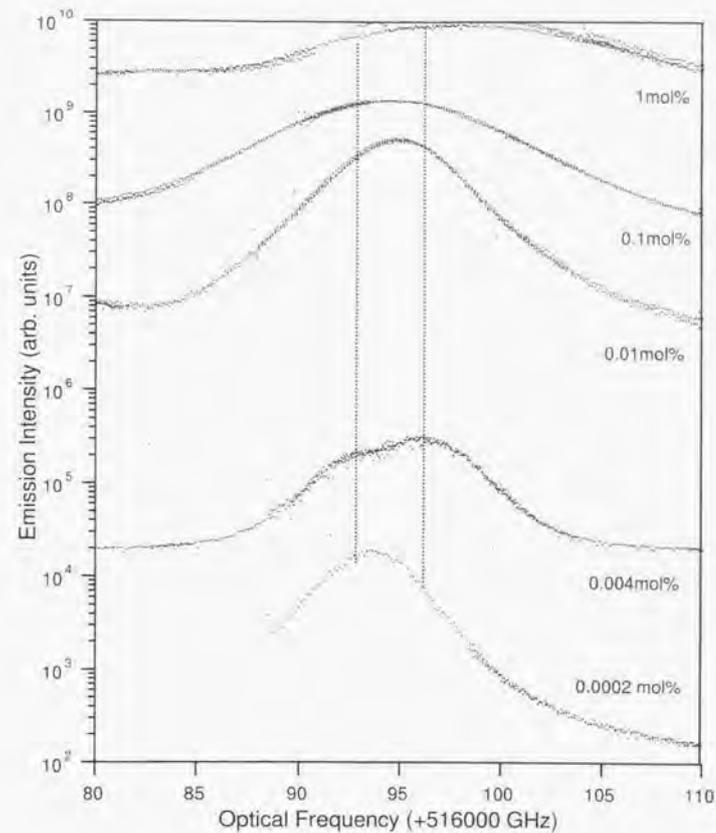


図 9.1: $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 励起スペクトル (メインピーク付近を拡大)

さらに、0.004 mol% 試料のメインピーク付近において光-rf 二重共鳴法による測定を行った。図9.2は Eu^{3+} 0.004 mol% Y_2O_3 における (A) 励起スペクトルと (B) 光-rf 二重共鳴スペクトルである。(A) における矢印 (a)-(d) の光周波数での光-rf 二重共鳴スペクトルがそれぞれ (B) での (a)-(d) に対応する。光-rf 二重共鳴スペクトルは $I_2 = \pm 1/2 - \pm 3/2$ の遷移である。光スペクトルにおける2ピークに対応するような2つの rf ピーク点線で示した。

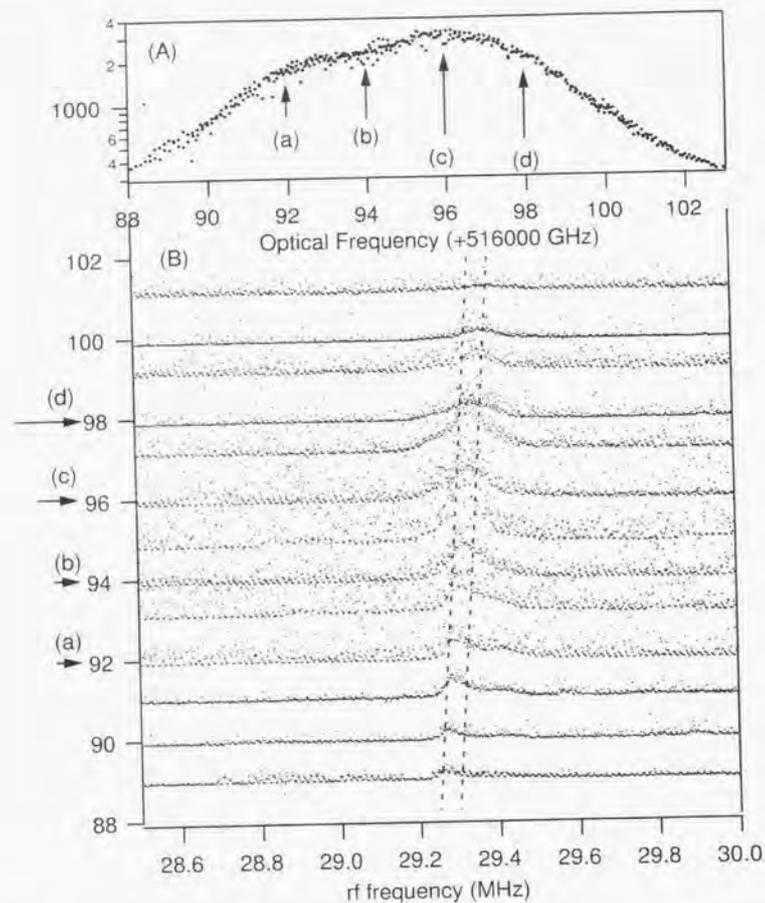


図 9.2: $\text{Eu}^{3+}0.004 \text{ mol}\%:\text{Y}_2\text{O}_3$ における (A) 励起スペクトル (B) 光-rf 二重共鳴スペクトル。(A) における矢印 (a)-(d) の光周波数での光-rf 二重共鳴スペクトルがそれぞれ (B) での (a)-(d) に対応する。点線は二重共鳴スペクトルにおける 2 つのピークをなぞった。

前章までにおいて、0.1 mol% 試料のメインピークは連続的な不均一広がりだけを考えていたが、このような低濃度の試料においてこのような 2 つのピークが観測されることから、0.1 mol% 試料のメインピークにおいても、「離散的な」不均一広がりを考える必要があるのではないかとはいえる。

9.3 まとめ

Laser-Heated Pedestal Growth 法により作成した $\text{Eu}^{3+}0.004 \text{ mol}\%:\text{Y}_2\text{O}_3$ 試料の励起スペクトルおよび光-rf 二重共鳴による測定を行った。励起スペクトルは、2 つのピークが確認された。光-rf 二重共鳴によるサイトマップにおいても、2 つのピークを観測することができた。

前章までの 0.1 mol% 試料などでは、「連続的な」不均一広がりのみをなしていたメインピークであるが、このような低濃度の試料において「離散的な」不均一広がりが観測されたことから、必ずしも「連続的な」不均一広がりとは「離散的な」不均一広がりが明確に分離できない可能性を示唆しており、今後より低濃度の試料の作製またはこれらを考慮した考察をする必要があると考えられる。

第10章 ラマンヘテロダイン検出による二重共鳴法

10.1 はじめに

前章までに、光スペクトルからだけでは分離できないサイトを光-rf二重共鳴法をもちいたサイトマップで識別し、その有効性を示した。しかし、問題点として、スパイク状のノイズがさげられない、rf掃引速度が早いとスペクトルが非対称になることから、ゆっくりと掃引する必要がある、測定に時間がかかるなどの欠点があり、測定時間の迅速化、単純化が望まれる。また、サイトの情報についてさらに細かい情報を得ることにより、本手法の有効性がさらにますのではないかと考え、ラマンヘテロダイン検出法に着目した。この手法は、位相情報を含むことから、発光強度による検出と比べてさらなるサイトの情報が得られるものと期待される。

サブレベル準位にrfが共鳴したとき、その2つの準位間にコヒーレンスが生じる。このコヒーレンスはレーザー光との相互作用により和周波、差周波をもつラマン光を発生する。このラマン光とレーザー光との干渉によるビート成分はrfを参照信号としてヘテロダイン検出できる。

前章までに述べた二重共鳴法は、基底状態サブレベル間にrfを共鳴させることによるサブレベル間のイオン分布数の変化を発光強度をモニターすることにより検出したものである。一方、ヘテロダイン検出法はサブレベル間に生じたコヒーレンス、すなわち横磁化を光学的に検出するものである。

コヒーレントに励起された振動によるラマン散乱はKaiserら^[64]によって初めて報告された。その後、レーザーの発展とともにコヒーレントな励起光をもちいて、様々なコヒーレントラマン散乱が観測されている。電子スピンや核スピンにおける磁気遷移のコヒーレント励起は光遷移よりも以前から行われており、そのようなコヒーレントに励起された磁気共鳴のラマン散乱はBrewer^[65]、^[66]らによって初めてPr³⁺:LaF₃において観測された。この手法は、rf領域におけるコヒーレント現象を光領域で見ているといえる。また、rfパルス列を用いたスピンエコーを光信号としてヘテロダイン検出する手法を用いての研究も行われている。^[67] ^[68] この手法は3光波混合にあたり、それに特有の種々の干渉効果も観測されている^[69] ^[70]。最近では、Pr³⁺:LaF₃でのLa¹⁴核の磁気共鳴の研究^[71]や、1,4-ジプロモナルタレンといった分子を対象とした研究^[72]も報告されている。

測定は、Eu³⁺(0.1 mol%):YAlO₃とEu³⁺(0.1 mol%):Y₂O₃のメインピークで測定を行った。

10.2 実験原理

図10.1に示すようにrfとレーザー光が、g2準位を共通としてそれぞれ、磁気遷移と光学遷移に共鳴した時、基底状態の分布の回復に伴う励起状態からの発光の増大とあわせて、共鳴ラマン光が発生する。

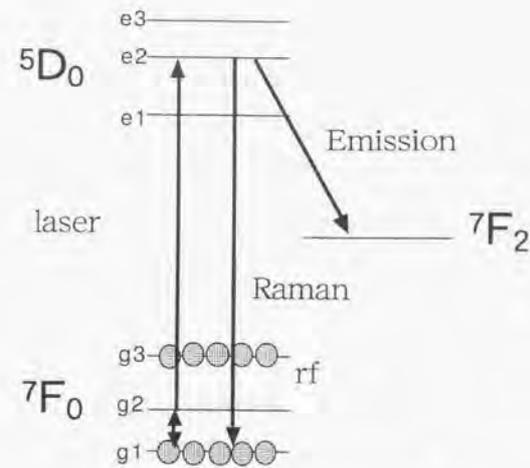


図 10.1: ラマンヘテロダイン検出法の概念図

レーザー電場 $\vec{E} \exp(i\omega_{op}t)$ と rf 磁場 $\vec{B} \exp(i\omega_r t)$ による二次の分極率 $P^{(2)}$ によりラマン光が発生する。

$$P_{ijk}^{(2)} = \chi_{ijk}^{(2)} E_j B_k \quad (10.1)$$

$$\chi_{ijk}^{(2)} \propto (\mu_{g1-g2})(\mu_{g2-e2})(\mu_{e2-g1})_k \quad (10.2)$$

ここで、 $\chi_{ijk}^{(2)}$ は二次の非線形感受率、 μ_{ab} は準位 a , b 間の遷移行列要素である。

rfの波数ベクトルがレーザー光のそれと比べて十分に小さいため、発生したラマン光の伝播方向はレーザー光と同一になる。したがって、試料からの透過光を光検出器に導くと、レーザー光とラマン光のビート成分が得られる。このビートは直感的には、才差運動するスピン系にレーザー光を照射したときに、透過光がrf周波数による変調を受けたものであると考えることができる。このビートは、rf出力を参照信号として位相敏感検波し検出することができる。

10.3 測定系

光-rf二重共鳴スペクトル測定の実験配置を図10.2に示す。基本的には、前章までに述べた発光強度の変化による検出と同じである。rf信号源として、単なる発振器ではなく位相検波による検出を行うため、ネットワークアナライザを用いた。ネットワークアナライザからのrfを発光検出の時と同様に、アンプで増幅した後、クライオスタット中のコイルに供給している。試料からの透過光を高速のフォトダイオードで検出し、電気信号を高速のアンプで増幅した後、その信号をネットワークアナライザで位相検波してスペクトルを得た。

信号源のrf信号を参照信号として位相検波するため、発光強度の検出方法と比べてrf漏れによるノイズが、発光強度による検出測定時重大な問題となった。そこで、平網銅線による同軸ケーブルのシールド、厚アルミ箔によるクライオスタットのシールドを行い、コイルからの漏れrfの遮蔽を徹底した。

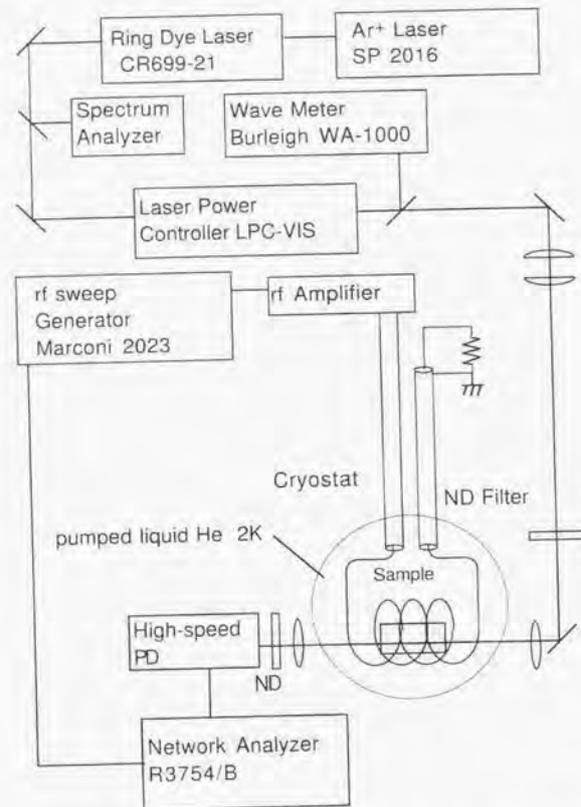


図 10.2: 光二重共鳴ラマンヘテロダイン検出スペクトル配置図

10.4 結果および考察

10.4.1 YAlO_3 におけるラマンヘテロダイン検出

図 10.3 は $\text{Eu}^{3+}0.1 \text{ mol}\%:\text{YAlO}_3$ のラマンヘテロダインビートスペクトルである。この系におけるラマンヘテロダイン検出は Erickson [73] による報告がある。位相が 90 度ずれた吸収型の曲線と分散型の曲線の成分を別々に得ることができる。また、これから試料に照射している ν との位相関係も図の上部に示したように得ることが出来る。さらに、発光強度によって検出したスペクトルと比較すると、そこにはレーザーのジッターによる、スパイク状のノイズがあるが、ラマンヘテロダイン検出のスペクトルにはそれがない。また、スペクトルの形状を比較すると、ラマンヘテロダイン検出の方がスペクトルのきれがよいため、発光検出と比べて、高い周波数分解能で中心周波数を求めることができる。

図 10.4 は位相検波から求めた強度 $\{(\text{分散曲線})^2 + (\text{吸収曲線})^2\}^{1/2}$ スペクトルと発光強度によるスペクトルを比較したものである。このように、ほぼ一致するスペクトルが得られることがわかる。

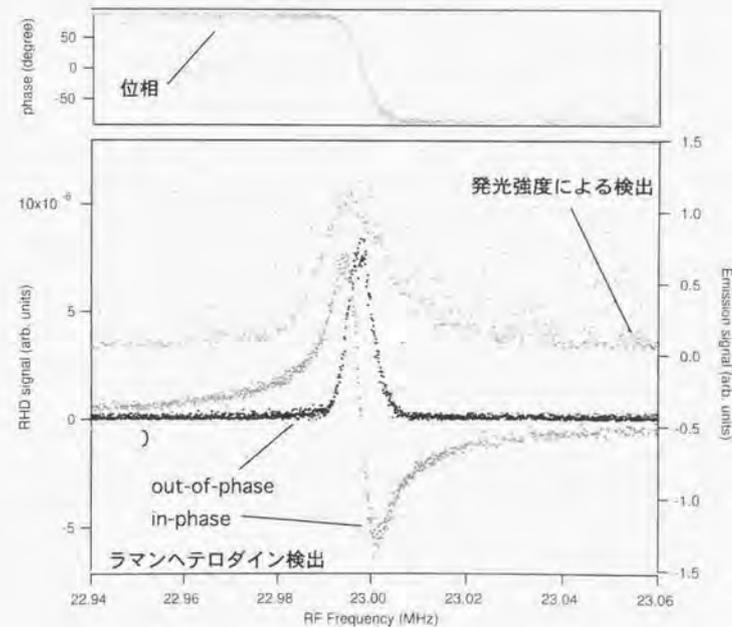


図 10.3: $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ ラマンヘテロダインビートスペクトル。下から順に位相検波による同位相の分散成分と 90 度遅れの吸収成分のスペクトル、比較のための発光強度による検出したスペクトル、分散成分と吸収成分から求めた印加磁場とスピンス差運動の位相差である。

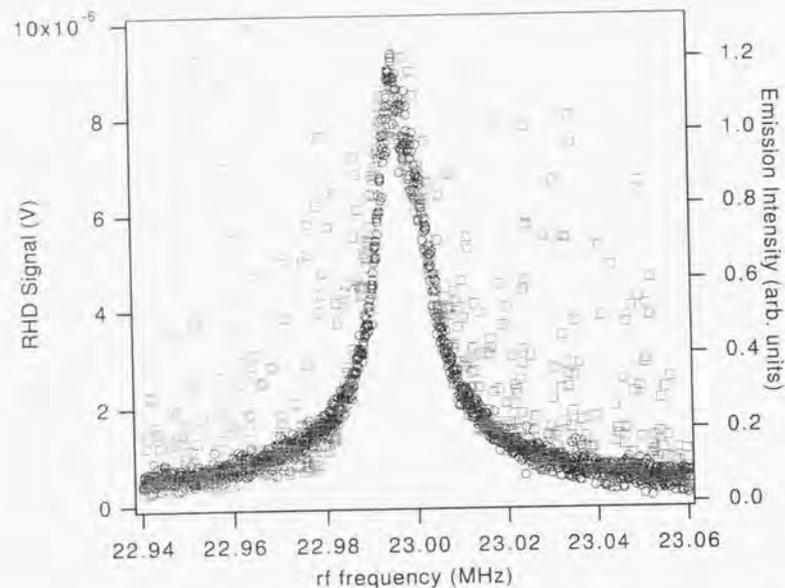


図 10.4: 位相検波から求めた強度スペクトルと発光強度によるスペクトル比較。□: 発光強度による検出, ○: ラマンヘテロダイン検出

10.4.2 Y_2O_3 におけるラマンヘテロダイン検出

図 10.5 は $Eu^{3+}0.1 \text{ mol}\%:Y_2O_3$ のラマンヘテロダインビートスペクトルである。 $Eu^{3+}:Y_2O_3$ におけるラマンヘテロダイン検出は本研究が初めてである。 $YAlO_3$ の場合と比較すると、位相の変化がほとんど見られないことがわかる。その原因としては、スピンの才差運動のダンピングが大きいと外部振動磁場と同位相でスピンの運動することが考えられるが、それ以上の考察には至っていない。

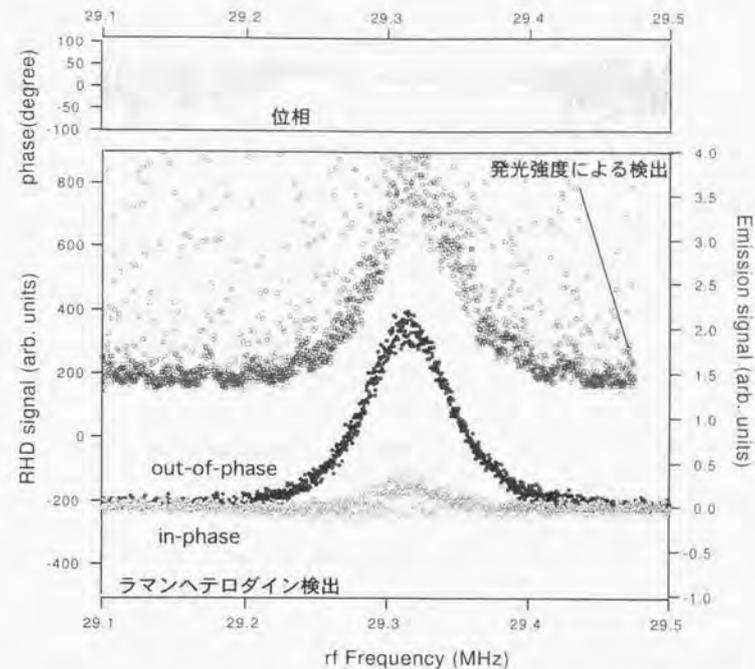


図 10.5: $Eu^{3+}:Y_3O_3$ ラマンヘテロダインビートスペクトル。下から順に位相検波による同位相の分散成分と 90 度遅れの吸収成分のスペクトル。比較のための発光強度による検出したスペクトル、分散成分と吸収成分から求めた印加磁場とスピンの差運動の位相差である。

10.4.3 静磁場印加時のラマンヘテロダイン検出

ラマンヘテロダイン検出は、発光強度による検出と異なり、位相情報を含んでいることから、二種類のサイトからのラマンヘテロダイン信号が干渉をおこし、結果的に信号が消失する効果があることが報告されている。また、このような干渉は外部磁場をかけることにより取り除くことができる^{[60], [70]}。これは、磁場をかけることによる対称性の低下によって説明される。図 10.6 に $Eu^{3+}0.1 \text{ mol}\%:Y_3O_3$ において、最大約 100 G の磁場を印加したときのスペクトルを示す。約 100 G の磁場でシグナルは約 10 倍強くなった。磁場の印加は永久磁石を用いた。磁場の強度はホール素子を用いて測定した。

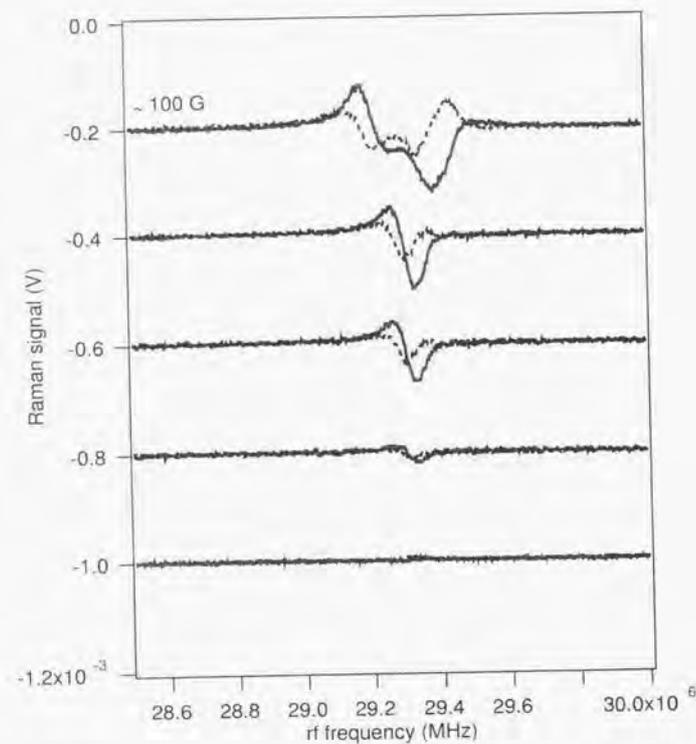


図 10.6: $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_3\text{O}_3$ の静磁場を印加した時のラマンヘテロダイナミックビート信号。下から順に静磁場強度 ~ 0 G から ~ 100 G.

発光強度による検出とラマンヘテロダイナミック検出の静磁場印加下での振る舞いを比較したのが図 10.7 である。発光強度による検出では、強度の変化はほとんどない。一方で、ラマンヘテロダイナミック検出ではこのような大きなスペクトルの増大が観測される。このことから、磁場印加下での測定を行ううえで、ラマンヘテロダイナミック検出の方が有利であるといえる。

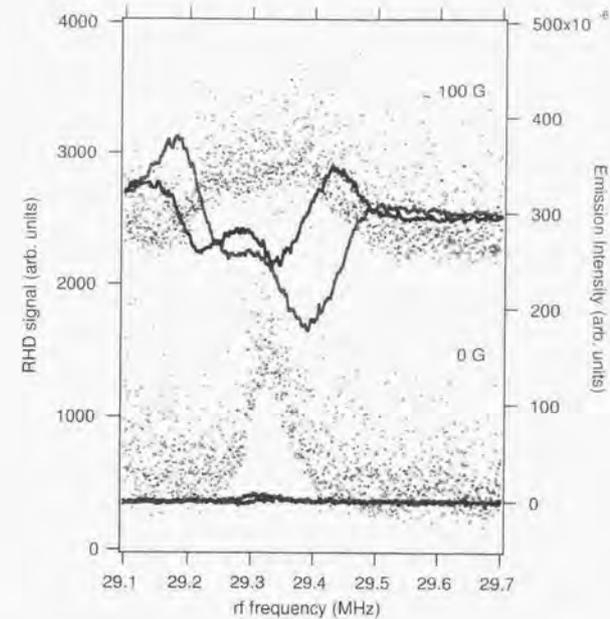


図 10.7: $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_3\text{O}_3$ の静磁場を印加した時のラマンヘテロ検出と発光強度による検出のスペクトル比較。

10.5 まとめ

サブレベル準位に rf が共鳴したときに発光強度の変化と同時に、その 2 つの準位間にコヒーレンスとレーザー光との相互作用により発生する和周波、差周波のラマン光の発生が期待される。そこで、本章では、このラマン光とレーザー光との干渉によるビート成分を rf を参照信号としてヘテロダイナミック検出した。

Eu^{3+} (0.1 mol%) : YAlO_3 と Eu^{3+} (0.1 mol%) : Y_2O_3 において測定を行ったところ、ともにラマンヘテロダイナミック検出によるシグナルを得ることができた。 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ におけるラマンヘテロダイナミック検出の試みは本研究が初めてである。

ラマンヘテロダイナミック検出は、発光強度による検出と比べて位相情報を含むことから、不均一広がり内でのサイトの識別という観点から、より有効であろうと期待して取り組んだが、位相情報まで含んだサイトの識別にはいたらなかった。しかし、発光強度による検出と比較して、

- スパイク状のノイズがない。
- スペクトルの幅が狭い

- 静磁場印加によるシグナル強度の増大

などの長所があげられ、発光強度による検出より有効であるといえる。

第11章 まとめ

第1章では、本研究の意義と、動機について述べた。また、本論の構成について述べた。

第2章で、希土類イオンの光物性に関する基本的な理論について述べた。

第3章において、本研究で用いた試料について述べた。本研究で用いた試料は $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ と $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ および $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ に不純物イオンをドーブしたものである。 $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ は、「連続的な」不均一広がり小さく、「離散的な」不均一広がり（サテライト構造）がよく分離できる系として着目し、 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ は $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ と比べて「連続的な」不均一広がりが大きい系として着目した。また、 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ では、光スペクトルの形状の制御を行うために、不純物イオンをドーブした試料の作製も行った。不純物イオンとしては、 Sc^{3+} 、 Zr^{4+} をドーブした。 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ の作製はFZ法によって行い、いくつかの試料においてICP発光分析、粉末X線回折、発光スペクトル測定より同定を行った。ICP発光分析の結果から、ドーブしたイオンの含有量は粉末試料計量時とほぼ同じ量が含まれていることを確かめた。このことから、ICP発光測定を行わなかった試料においても、粉末試料計量時の量を含有量として判断した。

第4章では、 $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ と $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ において高分解能励起スペクトルを測定した。 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ を励起、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ の発光をモニターしたもので、得られたスペクトルは ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ の吸収スペクトルに相当する。観測されたスペクトルは、希土類特有の非常に鋭いスペクトルと、その最も強いメインピークと比べて強度が1/10から1/100のサテライト構造が観測された。サテライトをいくつか選び、サテライトのスペクトル幅およびメインピークとの強度比の Eu^{3+} 濃度依存性について考察を行った。メインピーク、サテライトともに Eu^{3+} 濃度依存が増加するとスペクトル幅の増加がみられた。しかし、メインピークとサテライトではその増加量が異なる。0.001 mol% 試料においては、メインピーク、サテライトのスペクトル幅は同じであるが、0.1 mol% 試料において、メインピークのみが大きく異なる。これは、メインピークでは、その裾の領域に分離できないサテライトが多数存在し、それらが重なりあっているためではないかと考えられた。また、メインピークとの強度比の濃度依存より、その値が Eu^{3+} 濃度ほぼ比例するサテライトと依存しないサテライトが存在することがわかる。これより、 Eu^{3+} 濃度に比例するサテライトは、 $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ または、 $\text{Eu}^{3+}-(\text{Eu}^{3+})$ をドーブすることによって生じる欠陥間の相互作用によるものであり、依存しないものはもとより Eu^{3+} -結晶中に存在する欠陥間の相互作用によるものであろうと推察される。

第5章では、種々の不純物イオンをドーブした試料においてその励起スペクトルを観測した。その結果、不純物イオンをドーブすることにより以下のことが観測された。

1. メインピークの周波数がシフトする。
2. サテライト構造が明確に分離できなくなり、スペクトル形状がブロードになる。

1. は不純物イオンのイオン半径が大きいと高エネルギー側へ、イオン半径が小さいと低エネルギー側シフトする。これについては、スペクトルの温度依存および圧力依存から、格子定数の変化によるものであると推察される。2. については、「連続的な」不均一広がりが大きくなって、「離散的な」不均一広がりが隠されてしまったと考えられる。これについては、スペクトル全体にわたる

光-rf二重共鳴法を適用した第8章で述べる。

第6章では、 $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ の ${}^7F_0 - {}^3D_0$ 遷移のサテライトを含むスペクトル広がり全体にわたり、光-rf二重共鳴法を用いて超微細構造の測定を行い、光周波数-rf周波数の二次元面上サイトのマッピングを行った。その結果、

1. 「連続的な」不均一広がり内において、rf共鳴周波数 ω_1 のシフトを観測した。これは、基底状態 7F_0 にその上準位 7F_3 が混合するJ-mixing効果で定性的な説明ができた。
2. サテライトごとに異なるrf共鳴周波数が観測された。
3. 一つの光遷移周波数において複数のrf共鳴ピークが観測された。これは通常の光スペクトルでは、重なっているため分離できない「隠れた不均一分布」の検出を意味する。

$\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ において、この手法によって、「連続的な」不均一広がりに隠れた「離散的な」不均一広がりがよく識別されることを示した。

第7章では、第6章で示した2次元サイトマップを「連続的な」不均一広がりの大きい $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ に適用した。第6章では $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ においては、結晶場の非対称性が小さいことから測定を行わなかった超微細構造分裂 ω_2 の測定も行った。その結果、光周波数と超微細分裂 ω_1 が同じであるが、 ω_2 が異なるサイトが存在することがわかりより詳細なサイトの分離を行うことができた。

第8章では、第7章で測定した Y_2O_3 に Eu^{3+} を0.1 mol%ドープした試料のサイトマップをスタンダードとし、不純物イオンドープ試料におけるサイトマップの測定を行った。不純物イオンをドープすることによって第5章で示したように光スペクトルからでは「離散的な」不均一広がり分離が困難になる。そこで、2次元サイトマップを行うことによって、「離散的な」不均一広がり分離が可能になると考えた。その結果、 Sc^{3+} をドープ試料においては、「連続的な」不均一広がりに隠れた「離散的な」不均一広がり検出することができた。また、 Sc^{3+} をドープすることによってあらたにサイトが出現していることが観測された。一方、 Zr^{4+} ドープ試料においては、「離散的な」不均一広がり観測されなかった。これは、微量な Zr^{4+} ドープでも、 Sc^{3+} と比べて、「連続的な」不均一広がり、すなわち遠くからの擾動効果が非常に大きいからであろうと考えられる。また、連続的なシフトが基底状態の分布を反映していることから、基底状態、励起状態それぞれの絶対エネルギーでサイトをプロットすることができた。

第9章では、Laser-Heated Pedestal Growth法により作成した $\text{Eu}^{3+}0.004\text{mol}\%:\text{Y}_2\text{O}_3$ 試料の励起スペクトルおよび光-rf二重共鳴による測定を行った。励起スペクトルでは、FZ法による作製した他の試料にみられるようなサテライト構造は観測されなかった。しかし、メインピークにおいて2つのピークが確認された。光-rf二重共鳴によるサイトマップにおいても、2つのrfピークが観測された。 $\text{Eu}^{3+}0.1\text{mol}\%$ において、「連続的な」不均一広がりともみなしていたメインピークにおいても、このように2つのサテライトによって形成されていることから、「離散的な」不均一広がり「連続的な」不均一広がりとの区別の難しさを示唆している。

第9章までに、光-rf二重共鳴法を用いてサイトを識別できることを示した。第10章では、測定法としての改善およびさらに詳細なサイトの識別を目的とし、第9章まで用いた発光強度による検出ではなく、ラマンヘテロダイン検出法を試みた。ラマンヘテロダイン検出法は超微細構造準位間のイオン分布数の変化を発光強度をモニターすることによって検出したものであるが、ラマンヘテロダイン検出法は超微細構造準位間に生じたコヒーレンス、すなわち横磁化を検出するものである。この2つの検出法によって得られたスペクトルを比較したところ、

- スパイク状のノイズがないこと。
- 得られるスペクトルの幅が狭い。

● 静磁場印加によるシグナル強度の増大

などの利点があることがわかった。発光強度による検出で行ったように2次元サイトマップの測定は行わなかったが、この手法を用いたサイトの識別に今後期待される。

本研究では、光-rf二重共鳴法を用いることによって、通常光スペクトルでは区別することのできない「連続的な」不均一広がり「離散的な」不均一広がりを分離し、不均一広がり内におけるサイトの識別を行った。最後にサイトマップを観測した試料とその結果について図11.1にまとめた。

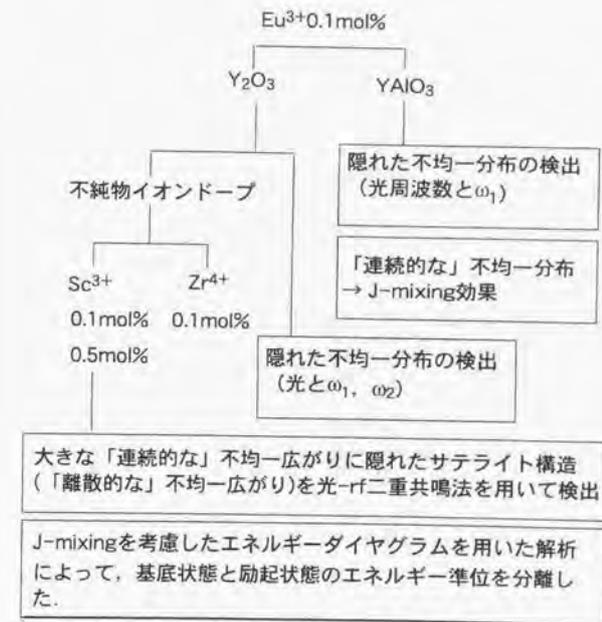


図 11.1: サイトマップのまとめ

付録A ハミルトニアン変数 P, η の求め方

核四重極モーメントと電場勾配との相互作用のハミルトニアンは、

$$H_Q = P[I_x^2 - \frac{1}{3}I(I+1) + \frac{\eta}{3}(I_x^2 - I_y^2)] \quad (\text{A.1})$$

である。実験によって得た共鳴周波数より変数 P, η を求める。 $I = 5/2$ の場合を考える。 $\eta = 0$ のときの固有ベクトル $|5/2\rangle, |3/2\rangle, |1/2\rangle, |-1/2\rangle, |-3/2\rangle, |-1/2\rangle$ をもちいて行列表示する。

$$I_+ = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{8} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{9} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{8} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{5} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

$$I_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{8} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{9} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{8} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{5} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

$$I_z = \begin{pmatrix} 5/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -3/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -5/2 \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

$$I_x = \frac{1}{2}(I_+ + I_-) \quad (\text{A.5})$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{5}/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{5}/2 & 0 & \sqrt{8}/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{8}/2 & 0 & \sqrt{9}/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{9}/2 & 0 & \sqrt{8}/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{8}/2 & 0 & \sqrt{5}/2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{5}/2 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

$$I_x = \frac{-i}{2}(I_+ - I_-) \quad (\text{A.7})$$

$$= i \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{5}/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{5}/2 & 0 & -\sqrt{8}/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{8}/2 & 0 & -\sqrt{9}/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{9}/2 & 0 & -\sqrt{8}/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{8}/2 & 0 & -\sqrt{5}/2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{5}/2 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

これらを用いて固有方程式

$$\det(H_Q - xE) = 0 \quad (\text{A.9})$$

を計算して、次の固有値 x の方程式を得る。

$$x^6 + (-\frac{56}{3}P^2 - \frac{56}{9}P^2\eta^2)x^4 + (-\frac{320}{27}P^3 + \frac{320}{27}P^3\eta^2)x^3 + (\frac{784}{9}P^4 + \frac{1568}{27}P^4\eta^2 + \frac{784}{81}P^4\eta^4)x^2 + (\frac{8960}{81}P^5 - \frac{17920}{243}P^5\eta^4 - \frac{8960}{243}P^5\eta^4)x + (\frac{25600}{729}P^6 - \frac{51200}{729}P^6\eta^4 + \frac{25600}{729}P^6\eta^4) = 0 \quad (\text{A.10})$$

この方程式の解の差と実験で得られる2つの共鳴周波数の値より、 P, η の連立方程式が求まる。この方程式を解析的に解きやすめるには多くの計算を要するので、次のような工夫をした。クラマースの定理より、 I が半整数の場合には必ず2重縮退が残るので、 $I = 5/2$ の場合3つの準位に分裂することがわかる。よって、この固有方程式は3つの重解を持つことになる。解を $a, b, c (a > b > c)$ とすると、固有方程式は

$$(x-a)(x-b)(x-c) = 0 \quad (\text{A.11})$$

となる。これを展開すると、

$$x^6 - 2(a+b+c)x^5 + (a^2+b^2+c^2+4ab+4bc+4ca)x^4 - 2(a^2b+ab^2+b^2c+bc^2+c^2a+ca^2+4abc)x^3 + (4abc(a+b+c) + (ab)^2 + (bc)^2 + (ca)^2)x^2 - 2abc(ab+bc+ca)x + (abc)^2 = 0 \quad (\text{A.12})$$

となる。5次の項を比較すると、

$$-2(a+b+c) = 0 \quad (\text{A.13})$$

また、実験からえられる共鳴周波数を $A, B (A \geq B)$ とすると、それらは

$$a-b = A \quad (\text{A.14})$$

$$b-c = B$$

となる。よって

$$\begin{aligned} a &= \frac{2}{3}A - \frac{1}{3}B \\ b &= -\frac{1}{3}A - \frac{1}{3}B \\ c &= -\frac{1}{3}A + \frac{2}{3}B \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

となる。4次、3次の項を比べると、

$$\begin{aligned} a^2 + b^2 + c^2 + 4ab + 4bc + 4ca &= -\frac{56}{3}P^2 - \frac{56}{9}P^2\eta^2 \\ -2(a^2b + ab^2 + b^2c + bc^2 + c^2a + ca^2 + 4abc) &= -\frac{320}{27}P^3 + \frac{320}{27}P^3\eta^2 \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

これより、 P について3次の方程式が得られる。

$$P^3 + 3mP + n = 0 \quad (\text{A.17})$$

$$\left(\begin{array}{l} m = \frac{9}{672}C_4, n = \frac{27}{1280}C_3 \\ C_3 = -2a^2b - 2b^2c - 2c^2a - b^2a - 2c^2b - 2a^2c - 8abc \\ C_4 = a^2 + b^2 + c^2 + 4ab + 4bc + 4ca \end{array} \right)$$

である。これを3次方程式のカルダノの公式を用いて解き適当な解を選ぶと、

$$P = \sqrt{S_1} + \sqrt{S_2} \quad (\text{A.18})$$

$$\left(\begin{array}{l} S_1 = \frac{1}{2}(-n + \sqrt{n^2 + 4m^2}) \\ S_2 = \frac{1}{2}(-n - \sqrt{n^2 + 4m^2}) \end{array} \right)$$

を得る。これに対応する η は

$$\eta = \sqrt{-\frac{9}{56} \left(\frac{a^2 + b^2 + c^2 + 4ab + 4bc + 4ca}{P^2} + \frac{56}{3} \right)} \quad (\text{A.19})$$

付録B その他の不純物イオンドープ試料と励起スペクトル

Label	仕込み量(x)	仕込み量(y)	ICP発光測定(x)	ICP発光測定(y)
1 mol%	0.1×10^{-2}	1×10^{-2}	0.0322×10^{-2}	0.0223×10^{-2}
10 mol%	0.1×10^{-2}	10×10^{-2}	0.0171×10^{-2}	0.147×10^{-2}
20 mol%	0.1×10^{-2}	20×10^{-2}	0.0322×10^{-2}	15.8×10^{-2}

表 B.1: 作成試料一覧。 $(Y_2O_3)_{(1-x-y)}(Eu_2O_3)_x(MgO)_y$

Label	組成	仕込み量(x)	仕込み量(y)	ICP発光測定
Pr ³⁺ 1 mol%	$(Y_2O_3)_{(1-x-y)}(Eu_2O_3)_x(Pr_2O_3)_y$	0.01×10^{-2}	1×10^{-2}	—
Ti ⁴⁺ 1 mol%	$(Y_2O_3)_{(1-x-y)}(Eu_2O_3)_x(TiO_2)_y$	0.1×10^{-2}	1×10^{-2}	—
La ³⁺ 0.1 mol	$(Y_2O_3)_{(1-x-y)}(Eu_2O_3)_x(La_2O_3)_y$	0.1×10^{-2}	0.1×10^{-2}	—

表 B.2: 作成試料一覧。その他の不純物イオンドープ試料

Mg²⁺イオンをドープした試料は、仕込み量と実際に含有されるイオン量に大きな差が生じた。これは、単結晶生成の時の偏析またはとび易さなどによるものであると考えている。このことから、試料の信頼度は低い。Mg²⁺イオンをドープした試料のスペクトルを図5.2に示す。ともに、サテライト構造が弱くなっていることがわかる。また、Mg²⁺20 mol%試料では、ピークが低エネルギー側へシフトしている。

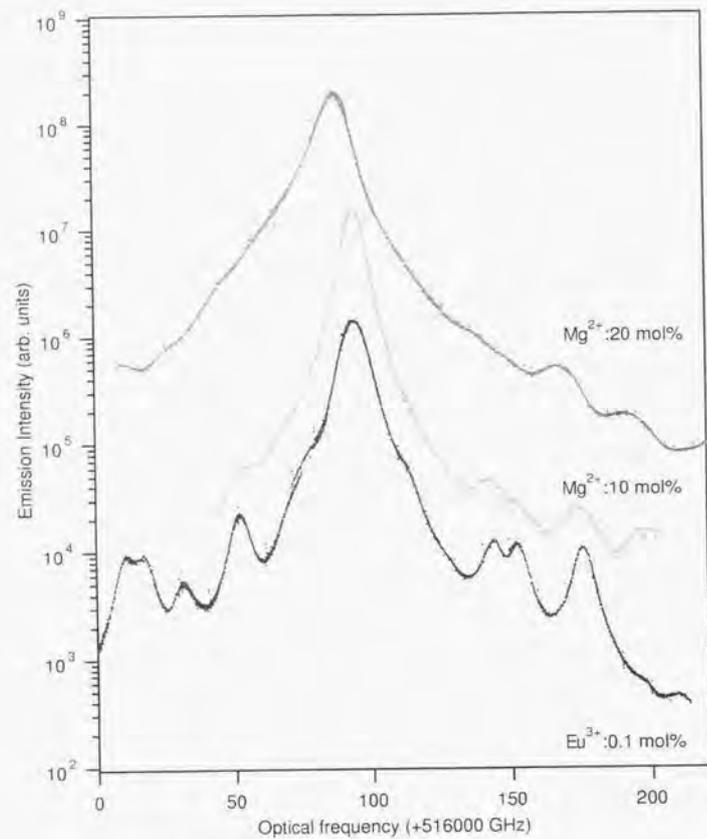


図 B.1: Mg²⁺ ドープ Y₂O₃ の励起スペクトル

Ti⁴⁺, La³⁺, Pr³⁺ イオンをドープした試料のスペクトルを図 B.2 に示す。

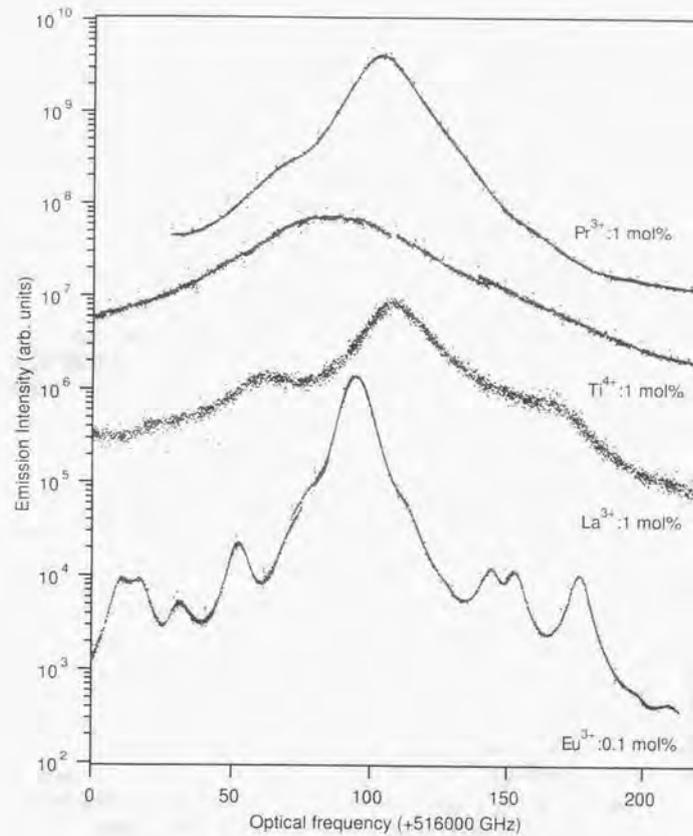


図 B.2: La³⁺, Ti³⁺, Pr³⁺ ドープ Y₂O₃ の励起スペクトル

謝辞

本研究は、末元徹助教授の指導のもと、東京大学物性研究所先端分光部門末元研究室で行われたものです。本研究を行うにあたり、多くの方々に御指導、御協力いただきました。ここに謹んで感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、終始貴重な御指導、御助言を受け賜りました東京大学物性研究所先端分光部門末元徹助教授に心より厚く御礼申し上げます。

本大学理学系研究科長沢信方教授、本大学理学系研究科桑島邦博教授、本大学理学系研究科小谷章雄教授、本大学理学系研究科滝川仁教授、本大学理学系研究科山英文助教授には論文作成にあたり詳しく御検討いただき、また有益な御教示をいただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

実験や物理一般、研究への取り組み等幅広い御指導、実験装置の調整などで多大なる御協力をいただきました本研究所助手齋藤伸吾博士、同技官小山和子氏に深く感謝いたします。

実験試料 $\text{Eu}^{3+}:\text{YAlO}_3$ を御提供いただき、また有益な御示唆をくださいました NTT 物性科学基礎研究所主任研究員光永正治博士に深く謝意を申し上げます。

Laser heated pedestal growth 法により作成された $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 試料を提供していただいた Georgia 大学教授 R. S. Meltzer 博士に感謝いたします。

本研究グループの諸先輩方、諸兄には度ならぬ御支援、御協力いただきました。大竹秀之氏（現分子科学研究所助手）、齋藤晶氏（現シャープ）、南晴宏之氏（現富士通 AMD）、Elena Nazvanova 氏、中野大樹氏（現日本 IBM）、丸山将一氏（現大和総研）、富本慎一氏、上岡隼人氏、富田卓朗氏、Lina Machtonb 氏、津村武男氏の各氏には日々の研究生活はもとより、実験など、あらゆる面で暖かい励ましと御協力いただきました。ここに心から感謝いたします。

本研究の一部は、本研究所新物質科学研究部門八木研究室にて行われた。本学八木健彦教授には、御多忙の中、圧力印加発光スペクトル測定について御指導頂きました。心から感謝いたします。

化学分析室の坂井富美子氏には、試料の分析をして頂き、多くの御指導、助言を頂きました。厚くお礼申し上げます。また、研究者工作室の中本雅文氏には実験機器の作成で、そして物質評価室の北澤恒男氏には、キセノンアークイメージ炉装置の調整等で大変お世話になりました。感謝いたします。

ラマンヘテロダイン検出システムを立ち上げるにあたり、分子科学研究所助教授加藤立久博士、同研究所助手松下道雄博士には、一方ならぬ御助言を頂きました。厚く御礼申し上げます。

また、物性研究所の先端分光部門の研究室の方々にも大変お世話になりました。深く感謝いたします。

最後に長い学生生活において、常に見守ってくださった両親に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] M. S. Otteson, R. L. Cone, R. M. Macfarlane, and R. M. Shelby. *J. Opt. Soc. Am.*, Vol. 73, p. 1391, 1983.
- [2] R. M. Macfarlane, R. M. Shelby, and D. P. Burum. *Opt. Lett.*, Vol. 6, p. 593, 1981.
- [3] R. W. Equall, Y. Sun, and R. L. Cone. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 72, p. 2179, 1994.
- [4] M. Stoneham. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 41, p. 82, 1969.
- [5] R. M. Macfarlane. *J. Lumin.*, Vol. 45, p. 1, 1990.
- [6] R. M. Shelby and R. M. Macfarlane. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 45, No. 13, p. 1098, 1980.
- [7] R. M. Macfarlane and R. M. Shelby. *Optics Commun.*, Vol. 39, p. 169, 1981.
- [8] L. Root and J. L. Skinner. *Phys. Rev. B.*, Vol. 32, p. 4111, 1985.
- [9] G. A. Prinz and E. Colne. *Phys. Rev.*, Vol. 165, p. 335, 1968.
- [10] N. Pelletier-Allard and R. Pelletier. *J. Physique.*, Vol. 43, p. 403, 1982.
- [11] W. Fricke and Z. Physik. *Phys. Rev. B.*, Vol. 323, p. 225 & 261, 1979.
- [12] J. C. Vial, R. B. Buisson, F. Madeore, and M. Poirier. *J. Physiq.*, Vol. 40, p. 913, 1979.
- [13] J. C. Vial and R. B. Buisson. *J. Physiq.*, Vol. 43, p. L339, 1982.
- [14] R. B. Barthen, R. B. Buisson, and J. C. Vial. *J. Lumin.*, Vol. 38, p. 190, 1987.
- [15] R. L. Cone and R. S. Meltzer. *Spectroscopy of Solid Containing Rare Earth Ions*, chapter 8. NorthHolland, NewYork, 1987.
- [16] H. Yamamoto, Y. Otomo, and T. Kano. *J. Phys. Soc. Jap.*, Vol. 26, p. 137, 1969.
- [17] R. L. Cone, M. J. M. Leask, M. G. Robinson, and B. E. Watts. *J. Phys. C.* Vol. 21, p. 3361, 1988.
- [18] H. W. H. Lee, C. A. Walsh, and M. D. Fayer. *J. Chem. Phys.*, Vol. 82, p. 3946, 1985.
- [19] N. Motegi and S. Shionoya. *J. Lumin.*, Vol. 8, p. 1, 1973.
- [20] T. Sesselmann, W. Richter, D. Haarer, and H. Morawitz. *Phys. Rev. B.*, Vol. 36, p. 7601, 1987.

- [21] W. M. Yen and P. M. Selzer, editors. *Laser Spectroscopy of Solids*. Springer.
- [22] L. E. Erickson. *Opt. Commun.*, Vol. 21, p. 147, 1977.
- [23] L. E. Erickson. *Phys. Rev. B.*, Vol. 16, p. 16, 1977.
- [24] L. E. Erickson and K. K. Sharma. *Phys. Rev. B*, Vol. 24, p. 3697, 1981.
- [25] R. M. Shelby and R. M. Macfarlane. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 47, p. 1172, 1981.
- [26] A. J. Silversmith, A. P. Radlinski, and N. B. Manson. *Phys. Rev. B.*, Vol. 34, p. 7554, 1986.
- [27] R. M. Macfarlane, R. M. Shelby, A. Z. Genack, and D. A. Weit. *Opt. Lett.*, Vol. 5, p. 462, 1980.
- [28] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite. *Appl. Opt.*, Vol. 2, p. 681, 1963.
- [29] B. R. Judd. *Phys. Rev.*, Vol. 127, p. 750, 1962.
- [30] G. S. Ofelt. *J. Chem. Phys.*, Vol. 37, p. 511, 1962.
- [31] 益田義賀. 核磁気共鳴の基礎 (1985) 第2章.
- [32] M. A. Teplov. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, Vol. 53, p. 1510, 1967.
- [33] A. Abragam. 核の磁性 (上). 吉岡書店.
- [34] R. Diehl and G. Brandt. *Mater. Res. Bull.*, Vol. 10, p. 85, 1975.
- [35] Geller and E. A. Wood. *Acta Crystallogr.*, Vol. 9, p. 563, 1956.
- [36] J. P. Coutures, R. Verges, and M. Foëx. *Rev. Int. Hautes Temp.*, Vol. 12, p. 181, 1975.
- [37] セラミック, Vol. 23, No. 5, p. 432, 1988.
- [38] K. W. Jang and R. S. Meltzer. *Phys. Rev. B*, Vol. 52, No. 9, p. 6431, 1995.
- [39] 足立吟也 (編). 希土類の科学. 化学同人.
- [40] E. A-Fidancev, M. L-Blaise, and P. Caro. *J. Chem. Phys.*, Vol. 76, No. 15, p. 2906, 1982.
- [41] 田中俊徳, 山田鉄男, 城ノ口隆, 山田敦朗, 熊本和雄, 服部荘寛. 分析化学, Vol. 31, p. 385, 1982.
- [42] M. J. Weber, T. E. Varitimos, and B. H. Matsinger. *Phys. Rev. B*, Vol. 8, p. 47, 1973.
- [43] J. Heber nad K. H. Hellwege, U. Kobler, and H. Murmann. *Phys. Rev. B*, Vol. 237, p. 189, 1970.
- [44] M. Mitsunaga and N. Uesugi. *J. Lumin.*, Vol. 48 & 49, p. 459, 1991.
- [45] A. A. Gorokhovskii, R. Kaarli, and L. A. Rebane. *JETP Lett.*, Vol. 20, p. 216, 1974.
- [46] B. M. Kharlamov, R. I. Personav, and L. A. Bykovskaya. *Opt. Commun.*, Vol. 12, p. 191, 1974.
- [47] R. J. Reeves and R. M. Macfarlane. *J. Opt. Soc. Am.*, Vol. B9, p. 763, 1992.
- [48] R. M. Macfarlane, R. J. Reeves, and G. D. Jones. *Opt. Lett.*, Vol. 12, p. 660, 1987.
- [49] 双木満. 東京理科大学修士論文, 1994.
- [50] 奥野剛史. 東京大学博士論文, 1994.
- [51] 中野大樹. 東京大学修士論文, 1996.
- [52] P. J. Goddard, J. Wesr, and R. M. Lambert. *Surf. Sci.*, Vol. 71, p. 447, 1978.
- [53] L. E. Erickson. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 45, p. 294, 1980.
- [54] L. E. Erickson. *Phys. Rev. B.*, Vol. 34, p. 36, 1986.
- [55] L. L. Wald, E. L. Hahn, and M. Lukac. *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 9, No. 5, p. 1992, 1992.
- [56] G. Nishimura and T. Kushida. *Phys. Rev. B*, Vol. 37, p. 9075, 1988.
- [57] G. Nishimura and T. Kushida. *J. Phys. Soc. Jpn. B*, Vol. 60, p. 683 & 695, 1991.
- [58] M. Tanaka, G. Nishimura, and T. Kushida. *Phys. Rev. B*, Vol. 49, p. 16917, 1994.
- [59] M. Tanaka and T. Kushida. *Phys. Rev. B.*, Vol. 52, p. 4171, 1995.
- [60] K. K. Sharma and L. E. Erickson. *J. Phys. C Solid State Phys.*, Vol. 18, p. 2935, 1985.
- [61] R. G. Barnes, R. L. Mössbaour, E. Kankeleit, and J. M. Poindexter. *Phys. Rev. B.*, Vol. 136, p. A175, 1964.
- [62] G. K. Liu, Ruoxin Cao, and J. V. Beitz. *Phys. Rev. B.*, Vol. 225, p. 45, 1995.
- [63] W. R. Babbitt, A. Lezama, and T. W. Mossberg. *Phys. Rev. B*, Vol. 39, No. 4, p. 1987, 1987.
- [64] J. A. Giordmaine and W. Kaiser. *Phys. Rev.*, Vol. 144, p. 676, 1966.
- [65] J. Mlynek, N. C. Wong, R. G. DeVoe, E. S. Kintzer, and R. G. Brewer. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 50, p. 993, 1983.
- [66] N. C. Wong, E. S. Kintzer, J. Mlynek, R. G. DeVoe, and R. G. Brewer. *Phys. Rev. B*, Vol. 28, p. 4993, 1983.
- [67] Y. Takahashi, K. Ishikawa, T. Tanaka, Y. Fukuda, H. Hatanaka, and T. Hashi. *Phys. Rev. B*, Vol. 38, p. 7121, 1988.
- [68] Y. Takahashi, K. Ishikawa, Y. Fukuda, T. Yabusaki, and T. Hashi. *Phys. Rev. B*, Vol. 43, p. 7527, 1991.

- [69] M. Mitsunaga, E. S. Kintzer, and R. G. Brewer. *Phys. Rev. Lett.* Vol. 52, p. 1484, 1984.
- [70] M. Mitsunaga, E. S. Kintzer, and R. G. Brewer. *Phys. Rev. B.* Vol. 31, p. 6947, 1985.
- [71] M. Matsushita, A. Mutoh, and T. Kato. *Phys. Rev. B.* , Vol. 58, No. 21, p. 14372, 1998.
- [72] M. Matsushita and T. Kato. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 83, No. 10, p. 2018, 1999.
- [73] L. E. Erickson. *J. Phys. C.* Vol. 20, p. 291, 1987.

