

# 光ポンプされた $F$ 中心の磁気円偏光分極度とスピ ン混合過程

秋山 宜生, 大倉 潤\*, 萬本 義徳

岡山理科大学 電子理学科

\*大阪市立大学 応用物理学科

(昭和59年 9月27日 受理)

## § 1 緒言

これまでに行なわれてきた結晶中の不純物発光中心の磁氣的性質の研究は, 主に光吸収における磁気円偏光二色性 (MCD) の測定によるものが多く, 本研究における蛍光過程での磁氣的効果の研究例はまれであった. その一因は, 研究方法論が樹立されていなかったという事情にあるかも知れない. 我々は,  $F$  中心という最も簡単な系を選び, その蛍光における磁気円偏光分極 (MCP) の研究を行ない, 蛍光の始状態である緩和励起状態 (RES) の磁氣的性質を明らかにするとともに, 光学的サイクルにおける spin-flipping 過程の究明を行ってきた.

RES における磁氣的効果の研究は, 1969年 Cornell 大学の Fontana and Fitchen<sup>1, 2)</sup> による KF (KCl; 1970年) の  $F$  中心発光の MCP の測定からはじまった. その後, Cornell のグループとは競争的に UC, Berkley の Mollenauer のグループが研究を開始した. Mollenauer and Pan (1972)<sup>3)</sup> および Heiderberg の Winnacker, Mauser and Niesert (1977)<sup>4, 5)</sup> は MCD を用いて研究し, Roma and Frascatti の Baldacchini, Tanga and Grassano (1979)<sup>6, 7)</sup> は MCP を用いて研究を行なった. 一方これらとは独立に, 大阪市立大学の 大倉グループが1977年頃より本格的に MCP を用いて研究を推進してきた.<sup>8-12)</sup> これらの磁氣的効果の研究は, Baldacchini and Mollenauer の未公開論文(1972)<sup>13)</sup> であり, この論文の中で次のふたつの実験データの解釈が, 未解決として示された. ひとつは, 固定した偏光 (直線偏光および右回り, 左回り円偏光) による光ポンピングを行なった場合の  $F$  発光の MCP における mysterious effect であり, もうひとつは, 励起光の円偏光を右回り ( $\sigma_+$ ) と左回り ( $\sigma_-$ ) の間で変調したものをを用いた場合の MCP における anomalous effect である. 前者は, Imanaka, Iida and Ohkura (1978)<sup>8)</sup> によって常磁性項  $A_p(0)$  と反磁性項  $A_d(0)$  の和で厳密に表わされることが明らかにされた. 後者は, 最近筆者ら<sup>14)</sup> によって解決をみた. すなわち, 円偏光変調ポンピングした際の MCP  $A_\eta(\omega, t)$  [ここで  $\eta$  は  $F$  発光の  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ , および直線偏光 ( $I$ ) を表わす] は, 常磁性項  $A_p(\omega, t)$  と直線偏光成分  $A_I(\omega, t)$  の和からなることを得た.  $A_I(\omega, t)$  が Baldacchini らの言う anomalous

effect の原因であった。従って、 $A_p(\omega, t) = \frac{1}{2} [A_{\sigma+}(\omega, t) + A_{\sigma-}(\omega, t)]$  として  $A_p(\omega, t)$  を分離して求めることが可能となり、従来の取扱い<sup>12)</sup>が reasonable であったことが明らかになった。

そこで、本論文は KI の  $A_p(\omega, t)$  を  $\omega/2\pi = 21.8$  KHz にて測定し、その解析を行ないスピン混合パラメーターを求めるとともに、そのパラメーターを用いて RES および基底状態 (GS) のスピン分極度  $P^*(\omega, t)$ ,  $P(\omega, t)$  の周波数 ( $\omega$ ) 依存性およびそれらの位相の変化についての傾向も調べたので報告する。

## § 2 論理

### 2. 1 F 中心の光ポンピング過程

スピン分極の式を導出するために、静磁場印加での F 中心の光学的サイクルを Fig. 1

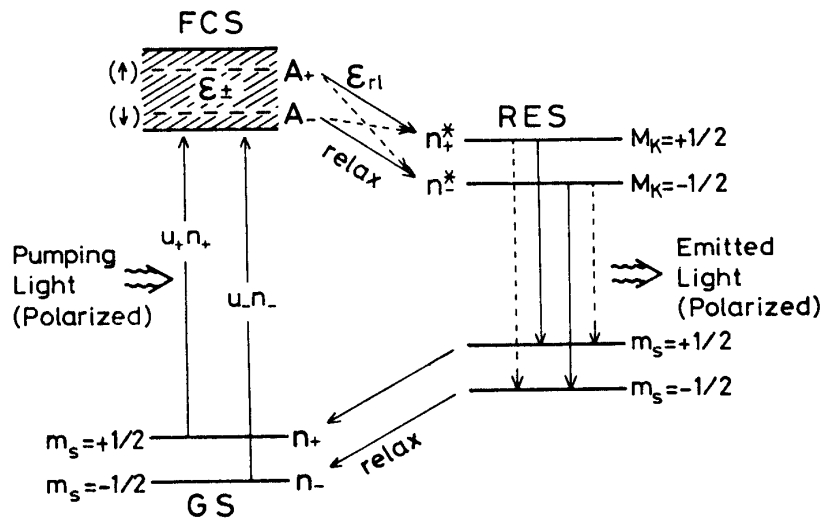


Fig. 1 磁場印加のもとでのF中心の光ポンピング過程に対するスピン混合割合を含むエネルギー準位図

のスキームで近似した。<sup>9)</sup> この際、各過程において図に示すようなスピン混合パラメーターを導入した。光吸収の際のGSの電子スピン  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  準位からフランク・コンドン状態 (FCS) への  $\epsilon_+$  と  $\epsilon_-$  は、FCSにおけるスピン軌道相互作用を反映して異方性を持つ  $[\delta = \epsilon_- - \epsilon_+, \epsilon_0 = \frac{1}{2}(\epsilon_- + \epsilon_+), \delta \neq 0]$ 。この考えは、光吸収のMCDを説明するために Winnacker, Mauser, and Niesert<sup>4)</sup> が導入したものである。 $\epsilon_{\pm}$  は F 吸収波長の関数であり、KBr については Mauser, Niesert, and Winnacker<sup>5)</sup> によって、KBr, KI については我々のグループによって計算されている。<sup>18)</sup> FCS から RES への無輻射遷移過程でのスピン混合パラメーター  $\epsilon_{r1}$  および RES でのスピン混合パラメーター  $\epsilon^*$  は我々のグループがはじめて導入したものである。<sup>9)</sup> ただし、 $\epsilon^*$  は Imanaka らの計算により他のスピン混合パラメーターに比べ無視できることが知られている。<sup>9)</sup>

## 2. 2 スピン分極

このような系におけるレート方程式は、文献11の eq. (1) を  $P_s \rightarrow P_s \cos \omega t$ ,  $\delta \rightarrow \delta \cos \omega t$  とおいて与えられ、PES と GS のスピン数  $N^*$ ,  $N$  がポンピングの際の時間的変動の影響を受けないという第ゼロ近似の枠内で  $P(\omega, t)$ ,  $P^*(\omega, t)$  を解くと次のようになる。

$$P(\omega, t) = |P(\omega)| \cos(\omega t + \phi) \quad (1)$$

$$P(\omega) = \left[ \frac{(\varepsilon_t U)^2 P(0)^2 + \left(\frac{\tau U}{2} P_s \omega\right)^2}{\left(\frac{\tau U}{2} + 1\right)^2 \omega^2 + (\varepsilon_t U - \tau \omega^2)^2} \right]^{1/2}, \quad (2)$$

$$\phi = 180\zeta + \tan^{-1} \left( -\frac{f_{11}}{e_{11}} \right), \quad (3)$$

$$\zeta = \begin{cases} 0 & \text{for } e_{11} > 0, f_{11} < 0 \\ 1 & \text{for } e_{11} < 0, f_{11} > 0 \end{cases}$$

$$e_{11} = \{P^*(\omega_{\parallel}) + P_s\} (\varepsilon_t U - \tau \omega^2) + P_s \tau \omega^2 \left(1 + \frac{\tau U}{2}\right) \quad (4)$$

$$f_{11} = \omega \cdot \left[ \{P^*(\omega_{\parallel}) + P_s\} \left(1 + \frac{\tau U}{2}\right) - P_s \tau (\varepsilon_t U - \tau \omega^2) \right]$$

であり、

$$P^*(\omega, t) = |P^*(\omega)| \cos(\omega t + \gamma) \quad (5)$$

$$P^*(\omega) = (1 - 2\varepsilon_{r1}) \cdot \left[ \frac{(\delta \cdot \frac{U}{2})^2 + (\kappa \omega)^2}{\omega^2 \left(1 + \frac{\tau U}{2}\right)^2 + (\varepsilon_t U - \tau \omega^2)^2} \right]^{1/2} \quad (6)$$

$$\gamma = 180 \cdot \zeta^* + \tan^{-1} \left( -\frac{f_{11}^*}{e_{11}^*} \right) \quad (7)$$

$$\zeta^* = \begin{cases} 0 & \text{for } e_{11}^* > 0, f_{11}^* > 0 \\ 1 & \text{for } e_{11}^* < 0, f_{11}^* < 0 \end{cases}$$

$$e_{11}^* = P^*(0) \cdot (\varepsilon_t U - \tau \omega^2) + \frac{\omega^2}{\varepsilon_t U} \cdot P^*(\omega_{\parallel}) \cdot \left(1 + \frac{\tau U}{2}\right) \quad (8)$$

$$f_{11}^* = \omega \left[ P^*(0) \cdot \left(1 + \frac{\tau U}{2}\right) - \frac{1}{\varepsilon_t U} \cdot P^*(\omega_{\parallel}) \cdot (\varepsilon_t U - \tau \omega^2) \right]$$

ここで、 $P_s$  は dichroic differential absorption<sup>3)</sup>,  $\varepsilon_t$  は全スピン混合パラメーターであり  $\varepsilon_t = \frac{1}{2} [1 - (1 - 2\varepsilon_0)(1 - 2\varepsilon_{r1})]$  である。  $U$  は pumping rate,  $\tau$  は寿命時間, および  $\kappa = \delta - (1 - 2\varepsilon_0)P_s$  を表わす。一方、上式中の  $P^*(0)$ ,  $P^*(\omega_{\parallel})$  はそれぞれ  $\omega = 0$ ,  $\varepsilon_t U < \omega < \tau^{-1}$  での  $\omega$  を  $\omega_{\parallel}$  と表わした時の  $P^*(\omega)$  であり、次のような具体的な式で表わすことができる。

$\omega = 0$  のとき, eqs. (1) and (6) はそれぞれ

$$P(0) = P_s + P^*(0) \quad (9)$$

および

$$P^*(0) = (1 - 2\varepsilon_{r1}) \cdot \frac{\delta}{2\varepsilon_t} \quad (10)$$

となり, 文献11の eq. (2) に eq. (10) は一致する. ただし位相は  $\omega=0$  のとき不定である.

$\varepsilon_i U < \omega < \tau^{-1}$  のとき,  $\omega = \omega_{\parallel}$  とおくと

$$P(\omega_{\parallel}) \approx \left| \frac{\tau U}{2} P_s \right| \quad (11)$$

$$P^*(\omega_{\parallel}) \approx |(1-2\varepsilon_{r1}) [\delta - (1-2\varepsilon_0)P_s]| \quad (12)$$

となる. すなわち,  $P^*(\omega_{\parallel})$  は pumping rate  $U$  に依存せず一定値をとることがわかる.

### § 3 実験方法

MCP の測定に対する器械の配置図を Fig. 2 に示す. 測定方法は Baldacchini ら<sup>6, 13)</sup>の方法と似たものである.  $\text{Ar}^+$  イオンレーザー (SP-165-09) によって励起された波長

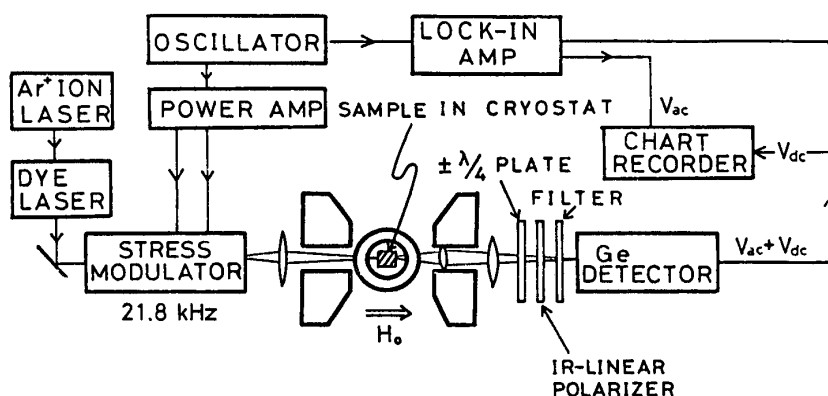


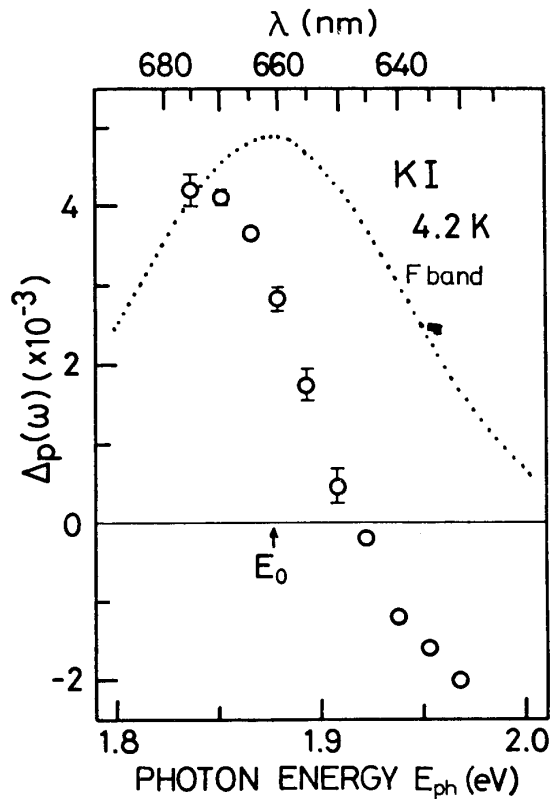
Fig. 2  $F$  中心発光の  $A_{\eta}(\omega, t)$  の測定に対する装置図

可変色素レーザー (SP-375) から得られる励起光源を自家製のストレスモジュレーター (共振周波数  $\omega/2\pi = 21.8$  kHz) を用いて右回り ( $\sigma_+$ ) と左回り ( $\sigma_-$ ) 円偏光の間で変調を行なう. この円偏光の変調ポンピング光をレンズで集光しながら磁場に平行に試料へ導く. そこで, 磁場印加のもとで試料からの部分的に円偏光した  $F$  発光をレンズで集光しながら,  $\sigma_+$  あるいは  $\sigma_-$  円偏光の一方を選別するために固定した  $\lambda/4$  板を通し, IR 直線偏光子および IR pass filter を通して Ge 検出器に導き, 電気信号に変換する.  $A_1(\omega, t)$  の測定は,  $\lambda/4$  板を取り除いて行なった.

Ge 検出器からの電気信号の直流 (dc) 成分  $V_{dc}$  は直接記録し, 交流 (ac) 成分  $V_{ac}$  は lock-in 増幅器にて  $\omega$  成分を増幅した後に記録する. そこで,  $A_{\eta}(\omega, t)$  は器械定数  $a$  を用いて  $\frac{1}{a} (V_{ac}/V_{dc})$  として求まる. KI 試料は X線照射により着色を行ない,  $F$  中心濃度は  $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  よりも小さいものを用いた.

### § 4 実験結果および議論

KI における  $A_p(\omega, t)$  の励起エネルギー  $E_{ph}$  依存性を Fig. 3 に示す. 文献12の Fig. 4 に示される KBr のデータと同様な変化を呈した. 従って,  $\delta$  と  $P_s$  および  $\kappa$  との符号の

Fig. 3  $\Delta_p(\omega)$  の  $E_{ph}$  依存性

関係は文献12と同様である。すなわち、 $E_{ph} < E_0$  [ここで  $E_0$  は  $\Delta_p(\omega, t)$  がゼロになる  $E_{ph}$  の値を表わす] のとき  $\kappa$  と  $\delta$  は同符をとり、 $E_{ph} > E_0$  のとき異符号を取る。この際、 $\epsilon_i U < \omega < \tau^{-1}$  の条件では eq. (8) より eq. (7) の  $f_{11}^*/e_{11}^* \approx \tau\omega$  であり、 $\tau \sim 1\mu \text{ sec}$ 、 $\omega \sim 10^5 \text{ sec}^{-1}$  であることを考慮すると  $\delta$  と  $\kappa$  が同符号のとき 0 deg、異符号のとき 180 deg. をとり、この領域において  $E_{ph}$  により符号が反転することが予想されるが、Fig. 3 は定性的に一致している。

KBr の場合、 $|\Delta_p(0)|$  と  $|\Delta_p(\omega_{II})|$  との比較より、 $\Delta_p(\omega)$  と  $P^*(\omega)$  を結びつける比例定数  $F_p$  を決定することができたが、<sup>12)</sup> KI の場合  $|F_p|$  の下限 0.013 しか定まらない。一方、 $|F_p|$  の上限は、Ohkura ら<sup>15)</sup> によりポンピングの際の偏光を固定した MCP の温度変化の解析から 0.015 が求められている。そこで、 $|F_p|$  として 0.015 を採用し、以下の解析を行なった。 $|F_p| = 0.015$  であることは、KI の RES のスピン軌道直相互作用定数  $\lambda^*$  が、Imanaka らの  $F_p$  と  $\lambda^*$  との計算結果<sup>9)</sup> を用いると KBr 同様 1meV 以下の小さい値であることを示唆する。

Baldacchini and Grassano (1983)<sup>16)</sup> は、直線偏光による定常ポンピングによる MCP  $\Delta_d(0)$  の 0~14.5T までの磁場依存性の測定を KBr, KI について行ない、 $|F_p|$  の値を 0.009(KBr), 0.017(KI) と見積った。今回用いた KI の  $|F_p|$  の値は、彼らの値に近い値である。

この  $|F_p|$  が求まると Fig. 3 の  $\Delta_p(\omega)$  および文献11の Fig. 4 の  $\Delta_p(0)$  のデータから

$P^*(\omega_{II})$  および  $P^*(0)$  が求まる. そこで, Mollenauer and Pan の  $P_s$  の  $E_{ph}$  依存性の結果<sup>3)</sup> および文献12の eq. (16) を用いると  $\epsilon_t$  を求めることが可能になる. Fig. 4 に KI の  $\epsilon_t$

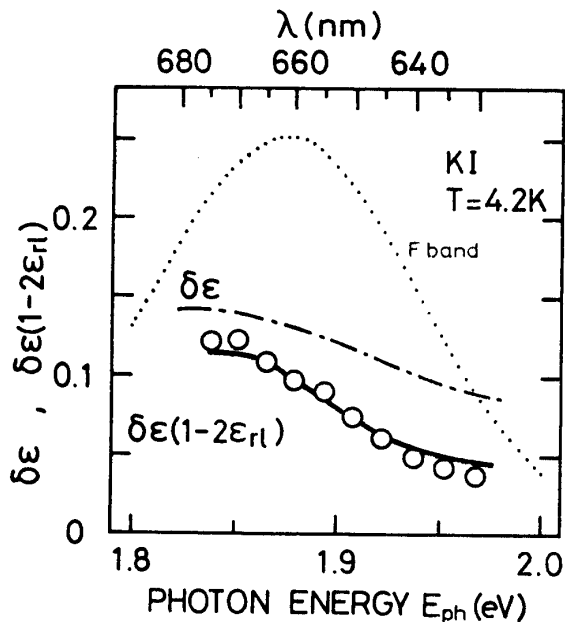


Fig. 4  $\epsilon_t$ ,  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_{rl}$  の  $E_{ph}$  依存性

の  $E_{ph}$  依存性を白丸印で示す. KI の  $\epsilon_t$  の  $E_{ph}$  依存性は KBr のそれ<sup>12)</sup> とは異なり, Fバンドピーク付近で最大値をとる緩やかな変化を示すとともに, Fバンド全体に渡り KBr の  $\epsilon_t$  の値よりも大きな値を取っている. これは, 直観的に FCS でのスピン軌道相互作用  $\lambda$  が KBr のそれよりも大きい (KI  $\sim -57.0$  meV, KBr  $\sim -29.8$  meV)<sup>17)</sup> ことを反映していると考えられる.

$\epsilon_t$  が求まれば eq. (10) より  $\delta(1-2\epsilon_{rl})$  の  $E_{ph}$  依存性を求めることができる. 結果を Fig.

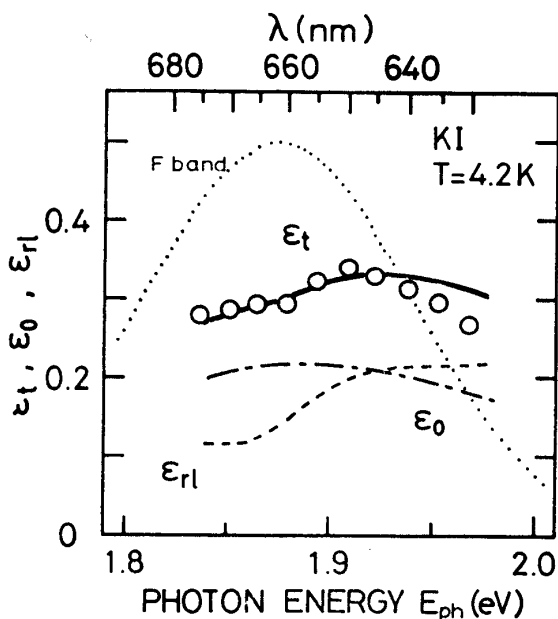
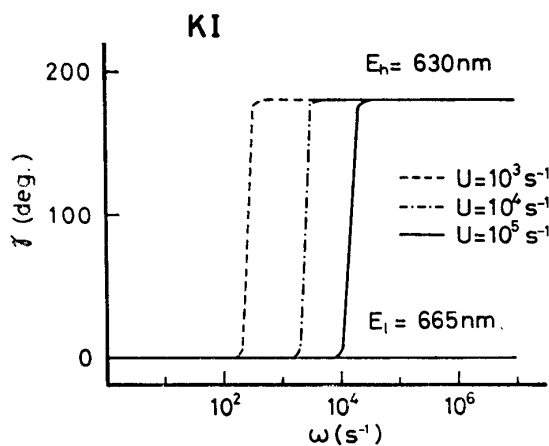
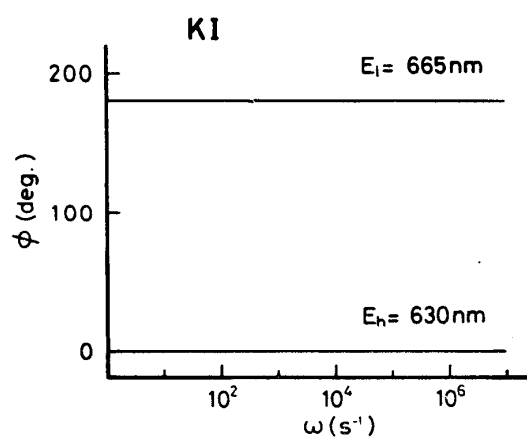
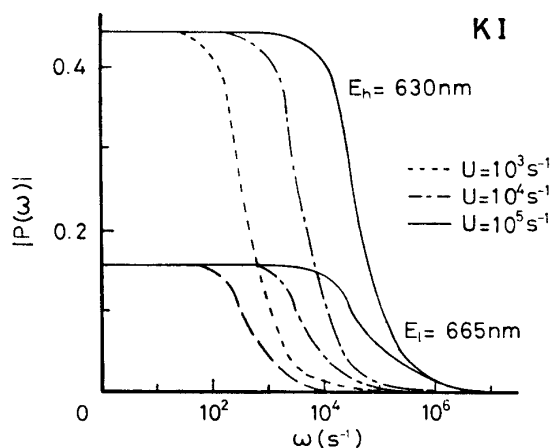
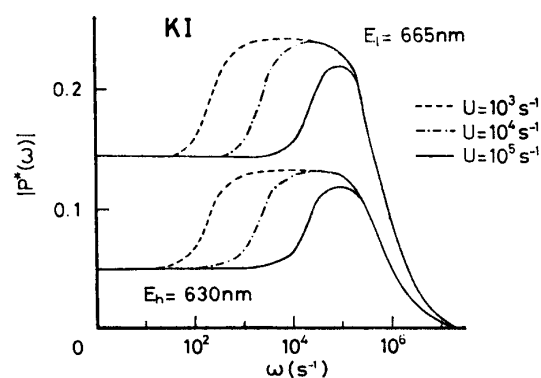


Fig. 5  $\delta(1-2\epsilon_{rl})$ ,  $\delta$  の  $E_{ph}$  依存性

5 に白丸印で示す。図より、FCS でのスピン軌道相互作用によって分離した  $\Gamma_6^-$  バンド (F 吸収バンドピークより高エネルギー側に相当する) で  $E_{ph}$  の増加とともに減少することがわかる。

このようにして得た  $\epsilon_i$ ,  $\delta(1-2\epsilon_{r1})$  の実験値から  $\epsilon_0$ ,  $\delta$  および  $\epsilon_{r1}$  を実験サイドから分離して求めることは困難である。そこで Muramatsu ら<sup>18)</sup> の  $\epsilon_0$  と  $\delta$  の理論計算の結果を用いて  $\epsilon_{r1}$  の  $E_{ph}$  依存性を決定した。Fig. 4 に Muramatsu らの  $\epsilon_0$  を, Fig. 5 に  $\delta$  の計算値を一点鎖線で示す。  $\epsilon_i$  の実験値と  $\epsilon_0$ ,  $\delta(1-2\epsilon_{r1})$  の実験値と  $\delta$  とのそれぞれの食い違いをなくするような  $\epsilon_{r1}$  を求めたものが Fig. 4 の破線である。逆にこのような  $\epsilon_{r1}$  を用いた時の  $\epsilon_i$  および  $\delta(1-2\epsilon_{r1})$  の値を Figs. 4 and 5 に実線で示した。curve fitting は  $E_{ph}$  の全ての範囲に渡り良好である。  $\epsilon_{r1}$  が F バンドの高エネルギー側で大きな値を取ることは、高エネルギー励起の方が無輻射緩和過程ではより多くの準位を経由しなければならない事情を反映したものと考えられる。

以上のスピン混合パラメーターを用い、F バンドピークより高エネルギー側  $E_h$  と低エネルギー側  $E_l$  の代表的な波長として 630 nm と 665 nm を選び  $|P(\omega)|$ ,  $|P^*(\omega)|$ ,  $\phi$  お

Fig. 6  $|P^*(\omega)|$  の  $\omega$  依存性Fig. 7  $|P(\omega)|$  の  $\omega$  依存性Fig. 8 位相  $\gamma$  の  $\omega$  依存性Fig. 9 位相  $\phi$  の  $\omega$  依存性

よび  $\gamma$  を eqs. (1)~(8) を用いて求めたものを Figs. 6~9 に示す. Fig. 6 で 630 nm の  $|P^*(\omega)|$  の振舞は, Baldacchini ら<sup>6)</sup> が求めた 632.8 nm における  $A_p(\omega)$  [彼らの  $4S_p$  に等しい] の実験データの傾向に定性的に一致している. 一方, 665 nm の  $A_p(\omega)$  の  $\omega$  依存のデータは  $\omega=0$  と  $\omega=21.8$  kHz しか測定されていないが, その中間における振舞は Fig. 6 のようになり, 630 nm のものとよく似ており, KBr の低エネルギー側の振舞<sup>12)</sup> とは異なる. これは eqs. (10) and (12) より

$$P^*(\omega_{II}) - P^*(0) = (2\varepsilon_t - 1)(P_s + P^*(0))$$

であるから,  $2\varepsilon_t < 1$  を用いて  $|P^*(\omega_{II})| > |P^*(0)|$  となる条件は  $|P^*(0)| < |P_s|$  であることが導かれる. KI は FCS での  $\lambda$  が KBr の  $\lambda$  に比べ大きいから, FCS でのスピン混合パラメーターの異方性  $\delta$  は KI の方が KBr に比べ大きいと考えられる. 従って,  $|P_s| > |P^*(0)|$  となるには  $P^*(0)$  に含まれる  $\varepsilon_{r1}$  の値が KBr のそれに比べ大きな値を  $E_1$  においてもとることが必要となる. Fig. 4 によると  $E_1$  での  $\varepsilon_{r1}$  は  $\sim 0.13$  という大きな値をとることが見られる.

一方,  $|P(\omega)|$  の  $\omega$  依存性は Fig. 7 のように予想される.  $\omega \sim 10^4 \text{s}^{-1}$  付近から急激な減少を示し,  $|P^*(\omega)|$  とは異なりプラトーを向えずして単調に減少することがわかる. これは, GS での円偏光ポンピングの右回りと左回りの変調が急速に行なわれると, Fig. 1 の GS ゼーマン準位の各々が感じる偏光が同じになり,  $n_+$  と  $n_-$  のスピン数差がなくなることに対応する.  $P^*(\omega, t)$ ,  $P(\omega, t)$  の位相の変化は Figs. 8 and 9 となる. このような  $E_1$  と  $E_h$  の位相を 180 度シフトさせる変化の原因は, 主に  $P_s$  の  $E_{ph}$  依存性にある.

## § 5 結語

我々によって構築された  $A_p(\omega, t)$  の解析法を用い,  $A_p$  の実験データからスピン混合パラメーターを KI について求めた. 特に  $\varepsilon_{r1}$  が無視できない大きさであることが明らかになった. 求めたスピン混合パラメーターを用いて  $P^*(\omega)$ ,  $P(\omega)$  における  $\omega$  依存性の計算を試み, その定性的傾向について論じた.

### 参考文献

- 1) M. P. Fontana and D. B. Fitchen: Phys. Rev. Letters 23 (1969) 1497.
- 2) M. P. Fontana: Phys. Rev. B2 (1970) 4304.
- 3) L. F. Mollenauer and S. Pan: Phys. Rev. B6 (1972) 772.
- 4) A. Winnacker, K. E. Mauser, and B. Niesert: Z. Phys. B26 (1977) 97.
- 5) K. E. Mauser, B. Niesert, and A. Winnacker: Z. Phys. B26 (1977) 107.
- 6) G. Baldacchini, U. M. Grassano, and A. Tanga: Phys. Rev. B16 (1977) 5570.
- 7) G. Baldacchini, A. Tanga, and U. M. Grassano: Phys. Rev. B20 (1979) 4357.
- 8) K. Imanaka, T. Iida, and H. Ohkura: J. Phys. Soc. Jpn. 44 (1978) 1632.
- 9) K. Imanaka, T. Wada, T. Iida, and H. Ohkura: Sol. Stat. Communication 27 (1978) 1009.
- 10) H. Ohkura, Y. Mori, N. Akiyama, K. Tara, and K. Imanaka: J. Luminescence 24/25 (1981) 717.



- 11) H. Ohkura, K. Iwahana, M. Tanaka, K. Tara, and K. Imanaka: J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1980) 2296.
- 12) H. Ohkura, K. Tara, N. Akiyama, K. Iwahana and Y. Mori: J. Phys. Soc. Jpn. 51 (1982) 3615.
- 13) G. Baldacchini and L. F. Mollenauer: Unpublished Report UCB-34P20-156.
- 14) N. Akiyama, K. Kawano, Y. Mori, and H. Ohkura: J. Phys. Soc. Jpn. 53 (1984) 1927.
- 15) H. Ohkura, K. Iwahana, K. Tara, M. Hirata, and Y. Mori: Rad. Effects 72 (1983) 171.
- 16) G. Baldacchini and U. M. Grassano: Phys. Rev. B28 (1983) 4855.
- 17) C. H. Henry and C. P. Slichter; "Physics of Color Centers", ed. W. B. Fowler (Academic Press, New York, 1968) Chapter 6.
- 18) S. Muramatsu, N. Akiyama, H. Ohkura, et al. to be published in J. Phys. Soc. Jpn.

## Magnetic Circular Polarization and Spin Mixing Process in Optically Pumped $F$ Center

Norio AKIYAMA, Hiroshi OHKURA\* and Yoshinori MANMOTO

*Department of Electronic Science, Okayama University of  
Science, Ridai-cho1-1, Okayama 700, Japan*

*\*Department of Applied Physics, Osaka City University,  
Sumiyoshi-ku, Osaka 558, Japan*

(Received September 27, 1984)

### Abstract

The pumping photon energy  $E_{ph}$  dependence of the net spin-mixing parameter  $\varepsilon_t$  and  $\delta(1-2\varepsilon_{r1})$  for KI, where  $\varepsilon_{r1}$  is the spin-mixing parameter in the nonradiative relaxation process of pumping  $F$  center, are determined from the analysis of the magnetic circular polarization of  $F$  center emission observed. These experimental dependences are explained using the theoretical plots of  $\varepsilon_0$  and  $\delta$  as well as assuming the empirical  $E_{ph}$  dependence of  $\varepsilon_{r1}$ . The  $\omega$  dependence of the spin polarization is estimated using these spin mixing parameter.