

9705 不純物を添加した塩結晶の成長と光学活性媒体への応用に関する研究

助成研究者：馬場 守 (岩手大学 工学部)
 共同研究者：叶 宋彬 (岩手大学 工学部)
 太田 康治 (岩手大学 工学部)
 西館 数芽 (岩手大学 工学部)

塩結晶をはじめアルカリハライド結晶は、電子線の照射や、X線や γ 線などの電離放射線の照射を受けると、結晶内に各種の色中心が生成され着色を示す。このような色中心は、また近赤外域に特有の発光を示すが、この発光を利用して、アルカリハライド結晶を用いた波長可変固体カラーセンターレーザが実用に供されている。一方、遷移金属とくに希土類元素は、誘電体結晶(金属酸化物)中で高効率の発光特性をもつため、活発な研究がなされており、このような結晶の一部が固体レーザ媒体として実用に供されている。

本研究はこのような観点から、アルカリハライド結晶における新しい発光種及び非線形特性を探索し、固体レーザ媒体としての基礎的光物性を明らかにすることを目的として、遷移元素の一つである Mn とカルコゲン (S や Se) を二重に添加した結晶を種々作成し、その光吸収と蛍光特性を系統的に調べた。また比較のために、Cd と S を二重添加した結晶の特性も調べた。

前者の結晶は、Mn やカルコゲン (S や Se) が分散して結晶中に溶け込む傾向の強い系の一例であり、また後者の結晶は、Cd と S が凝集・析出して CdS の新しい結晶相を形成する傾向の強い系の一例であった。

とくに、 Mn^{2+} と S^{2-} (Se_2^{2-}) を二重添加した KCl結晶で、紫外線照射により S_2^- (Se_2^-) 分子イオンが形成され、特徴的な振動電子準位に起因する蛍光をはじめ観測した。このような S_2^- (Se_2^-) 分子イオンは、S や Se の単独ドーピングの場合には形成されず、Mn が共存してはじめて観測された新しい現象であった。さらに、このような分子イオンが拡散法を併用したダブルドーピングで一層効率よく生成されたことは、工学上有用である。この種の振動電子準位に起因する蛍光は、超放射を示すことが知られており、新しいレーザ発振の可能性を秘めている。今後も系統的な測定が必要である。

また、CdS 半導体微結晶を含むアルカリハライド結晶は、キャリアの量子閉じ込めによる非線形光学現象の発現する系としての期待がもたれる。今後、CdS 半導体微粒子の粒子サイズの制御法を検討し、光学活性媒体としての研究の展開を図りたい。

9705 不純物を添加した塩結晶の成長と光学活性媒体への応用に関する研究

助成研究者：馬場 守 (岩手大学 工学部)
共同研究者：叶 宋彬 (岩手大学 工学部)
 太田 康治 (岩手大学 工学部)
 西館 数芽 (岩手大学 工学部)

1. 研究の目的

塩結晶をはじめアルカリハライド結晶は、電子線の照射や、X線や γ 線などの電離放射線の照射を受けると、着色を示すことが知られている。着色の原因は、結晶内に生成されるF中心（塩素イオンやハロゲンイオン空位に電子が捕捉されている状態）をはじめとする各種の色中心が可視域に特有の光吸収をもつためであり、その生成機構についても多くの研究がなされてきた。このような色中心は、また近赤外域に特有の発光を示すため、アルカリハライド結晶の近赤外光波長可変固体レーザー媒体としての研究が進み、すでにこれを用いたカラーセンターレーザが実用に供されている。一方、d軌道やf軌道に不完全殻をもつ遷移金属とくに希土類元素は、その光学遷移の多くが禁制遷移であるため発光効率はいささか小さいが、誘電体結晶（金属酸化物）中ではその対称性の低い結晶場のため一部許容遷移となり、高効率の発光特性をもつ。そのため、このような結晶のレーザ発振の可能性に関して活発な研究がなされており、一部が固体レーザー媒体として実用に供されている。

他方、塩結晶やアルカリハライド結晶は、正負両イオンがそれぞれ面心立方格子を構成している非常に対称性のよい結晶構造をもつため、これらの結晶中では、上記の不純物イオンは大部分が禁制遷移のままであり、レーザ発振にとって有効な発光種とはなり得ない。そこで、不純物イオン（正イオン）を取り巻く結晶場の対称性を低下させる方法の一つとして、負イオン不純物とともに二重に添加する方法が考えられる。このさい、正・負両イオンがクーロン力で結びついた複合中心を作ることによって光学遷移に摂動を与え、光学活性媒体としてのレーザ発振が期待できる。

本研究はこのような観点にたち、新しい発光種及び非線形材料を探索し、固体レーザー媒体としての基礎的光物性を明らかにすることを目的として、遷移元素の一つであるMnとカルコゲン（SやSe）を二重に添加したアルカリハライド結晶を種々作成し、その光吸収と蛍光特性を系統的に調べた。また比較のために、CdとSを二重添加した結晶の特性も調べた。

2. 研究方法

2. 1. 結晶作成

(a) チョクラルスキー法

結晶はチョクラルスキー法により、不純物を添加した熔融状態から引き上げて作成する。特性の評価及び比較のため、結晶はそれぞれ2種類ずつ作成される。すなわち、遷移金属 (Mn, Ni など) またはランタノイド (Pr, Nd, Sm, Eu など) を単独に添加した結晶と、前者の不純物元素に加えていおうなどのカルコゲン元素を二重に添加した結晶である。例えば発光種が Mn^{2+} イオンの場合、前者の不純物は $MnCl_2$ のような塩化物の形で添加され、後者は MnS のような硫化物の形で添加される。塩化物の塩素は母結晶を構成している負イオンと同じである。

(b) 拡散法

遷移金属またはランタノイドの適当なカルコゲン化物が入手不可能な場合は、例えば Na_2S あるいは K_2S を添加して結晶を引き上げた後、この結晶に遷移金属または希土類元素の塩化物の固相拡散法により、二重導入する方法が採られる。この場合は、硫化物の Na^+ や K^+ イオンは、母結晶を構成している正イオンと同じである。他方、この手法は、レーザ発振の可能性のある S_2^- や Se_2^- などの分子イオンの効率のよいドーピング法であることがこの研究を通して明らかになった。

2. 2. 実験方法

(a) 光吸収と蛍光スペクトルの測定

遷移金属などの不純物イオンが結晶中にうまく導入されているかどうかを、光吸収と発光測定によって確認する。その際、吸収係数や発光強度の大きさ及びスペクトルの比較検討を行うことにより、複合中心の存在や許容遷移化への効果に関する情報が得られる。そのため、9K まで結晶を冷却できる光学用極低温クライオスタットを新たに準備した。

(b) 電子スピン共鳴 (ESR) の測定

遷移金属またはランタノイドイオンは不対電子をもっているため、電子スピン共鳴 (磁場を印加して縮退エネルギー準位を分離させ、その準位間でマイクロ波の共鳴吸収を起こさせる方法) によってイオンの原子レベルでの幾何学的配置や周りの結晶場に関して有効な情報を得ることができる。¹⁾

(c) 蛍光寿命の測定

発光遷移における励起状態の寿命は、レーザ発振にとって重要なパラメータの一つである。この評価のために、超短時間分解能をもつ光電子計測装置を利用した。

3. 結果と考察

3. 1. NaCl-S 結晶の発光特性

as-grown 状態の結晶では、ドーピングした Na₂S は析出して微結晶相を形成しており、S²⁻ イオンとして結晶中に溶け込んではいない。そこで、結晶を 600℃ で 20min 熱処理後室温まで急冷して、結晶格子中に S²⁻ イオンを導入した (quenched 状態)²⁾。Fig.1 は熱処理試料の 4.2K での可視発光の蛍光スペクトルとその励起スペクトルを示す。蛍光は試料温度の上昇とともに弱くなるが、室温でも十分な発光強度を示した。このような蛍光強度の温度変化 (温度クエンチング) は、蛍光寿命の温度変化に関係していると予想された。そこで、蛍光寿命の測定を行なった。測定に必要なレーザーは励起スペクトルの低エネルギーバンドに対しては、窒素レーザー (波長 337nm) が、また高エネルギーバンドに対しては、KrF エキシマレーザー (波長 248nm) 及び Ti-Sapphire レーザー (波長 380nm) が使用された。

Fig.2 は蛍光減衰時間の解析の結果得られた蛍光寿命の温度依存性を示す。第一に、KrF レーザーによる励起スペクトルの高エネルギーバンド (4.85eV 帯) への励起と、N₂ レーザー及び Ti-Sapphire レーザーによる低エネルギーバンド (4.20eV 帯) への励起が、同じ発光スペクトル (2.09eV 帯) とほぼ同じ蛍光寿命の温度依存性を示した。第二に、蛍光寿命の温度依存性が蛍光強度の温度クエンチングにほぼ一致した。この結果から、S²⁻ イオンによる可視発光が室温でも約 3ns の励起寿命と発光強度をもち、レーザー発光種としての可能性があると考えられた。なお、この発光中心 (S²⁻-空格子点対) は室温で、熱的に安定でかつ光照射にも安定であることが確かめられている。

3. 2. KCl-MnS 結晶の発光特性

(1) MnS を添加して作成した KCl 結晶における S₂⁻ 分子イオンの形成

KCl-MnS 結晶に室温で低圧水銀ランプからの紫外線を照射すると、S₂⁻ 分子イオンが形成され、振動電子準位 (vibronic level) が関与した特徴的なルミネッセンスが観測された。Fig.3 は、このルミネッセンスの 8.8K における典型的な発光スペクトルと励起スペクトルを示す。発光スペクトルにおける発光強度の周期的な変化は、主として multi-side band による効果である。Fig.4 は、発光スペクトルの低エネルギー側 (長波長領域) の部分を拡大して示したものである。シャープな線状スペクトルはゼロフォノンラインであり、図中に示した数字 (n) は遷移に与かった励起準位における振動準位の位置 (n-th) を表している。遷移の final level は基底準位の最低振動準位 (ゼロ) である。図から明らかのように、3つのシリーズのゼロフォノンラインから成っており、そのうちの2つは、

いわゆる ordinary と extra-ordinary シリーズで、各々 1st - 14th 及び 1st - 13th ラインまで観測された。また残りの一つは、自然に含まれている S 原子の同位元素 ^{34}S (4.22%) が関与したゼロフォノンラインである。本測定では、3シリーズのゼロフォノンラインが比較的鮮明に識別できた。Fig.5は、計算より求められた蛍光スペクトルに現れるゼロフォノンラインのエネルギーを示す。点線で示された実験スペクトルをほぼ再現している。計算に用いられた振動数の計算式とパラメータの値を Table1 に示す。

一方、Fig.6は、励起スペクトルの低波数側(長波長領域)の部分を拡大して示したものである。図中で、矢印で示したシャープな線状スペクトルはゼロフォノンラインであり、2つのシリーズのゼロフォノンラインから成っている。発光は、励起準位における最低振動準位(0th)から基底準位の n 番目の振動準位(n-th)への遷移である。Fig.7は、計算より求められた励起スペクトルに現れるゼロフォノンラインのエネルギーを示す。実線で示された実験スペクトルをほぼ再現している。計算に用いられた振動数の計算式とパラメータの値を Table2 に示す。励起スペクトルに現れたゼロフォノンラインは、本測定で初めて得られたものである。

vibronic luminescence は、8.8K から試料の温度を上げると、150K 付近で消失する。Fig.8は蛍光の温度クエンチング(消光)の概要を示す。最初にゼロフォノンラインが消滅し、続いてブロードな multi-side band が減少する。発光の積分強度を温度に対してプロットしたのが Fig.9 である。図に示した解析から、この発光の温度クエンチング過程に関係した活性化エネルギーが、 $\Delta E = 0.131$ (eV) と求められた。

(2) Mn を拡散した KCl-S 結晶における S_2^- 分子イオンの形成

キュロプローロス法で作成した KCl-S 結晶³⁾に、熱拡散法で Mn を添加することにより、正・負不純物イオンの二重添加を行なった。この場合も、室温で低圧水銀ランプからの紫外線を照射すると、 S_2^- 分子イオンが形成され、特有な vibronic luminescence が観測された。Fig.10は、このルミネッセンスの 8.8K における典型的な発光スペクトルを示す。このルミネッセンスの vibronic な構造が、Fig.3 や Fig.4 に示された発光スペクトルと完全に一致していた。Fig.11は、可視発光に対する 8.8K での励起スペクトルを示す。短波長側の双峰性のバンドはブロードな単一バンドの励起帯であり、長波長側のバンドは vibronic luminescence の励起帯である。Fig.12(a)~(d)は、2種類の可視発光の温度依存性を示す。vibronic luminescence の強度は温度上昇とともに減少し、ほぼ 140K 付近で消失している。この傾向は Fig.8 のそれとほぼ一致している。一方、単一バンドの方は、温度上昇とともに強度が逆に増加し、またピーク波長は短波長シフトを示している。8.8K に

における単一バンドの完全な発光スペクトルは、Fig.11における短波長励起帯に属する255nmの単一波長で励起したとき、vibronic luminescenceから完全に分離して求められた。ピーク波長は8.8Kで565nmと決定された。

以上述べてきたことから、2つの異なった方法でMnとSが二重に添加された系で、紫外線照射後に同一の S_2^- 分子イオンが形成されたことを明示している。とくに、後者の拡散法で、非常に高効率で S_2^- 分子イオンが形成されたことは注目に値する。

3. 3. KCl-MnSe 結晶の発光特性

(1) MnSeを添加して作成したKCl結晶における Se_2^- 分子イオンの形成

KCl-MnSe結晶に室温で低圧水銀ランプからの紫外線を照射すると、KCl-MnS結晶の場合と非常によく類似した Se_2^- 分子イオンが形成され、振動電子準位(vibronic level)が関与した特徴的なルミネッセンスが観測された。Fig.13はこのルミネッセンスの8.8Kにおける典型的な発光スペクトルを示す。KCl-MnS結晶の場合と比較すると、ゼロフォノンラインの出現の程度が弱く、multi-side bandが主として現れている。Fig.14は、2種類の励起波長で観測された2種類の発光スペクトルを一緒に示したものである。467nm励起ではvibronic luminescenceが現れ、一方、378nm励起では、ブロードな単一発光バンドが観測された。2種類の蛍光のピーク波長はKCl-MnS結晶の場合と比較すると、いずれも、長波長側にシフトしているが、その特性は非常によく類似している。Fig.16(a)、及び(b)は、各々の発光スペクトルの温度依存性を示すが、vibronic luminescenceは約80Kで消失しており、クエンチング温度はKCl-MnS結晶の場合よりかなり低温である。一方、broad bandは緩い温度クエンチングを示し、室温でも発光している。この場合、ピーク長は温度上昇とともに短波長シフトしている。

励起スペクトルや、ゼロフォノンライン及び温度クエンチングの解析は、現在続行中である。

(2) $MnCl_2$ を添加して作成したKCl結晶における Mn^{2+} イオンの発光特性

Mn^{2+} と S^{2-} (Se^{2-})を二重添加したKCl結晶で観測された蛍光のなかで、 Mn^{2+} に固有な蛍光⁴⁾を区別する目的で、 Mn^{2+} を単独に添加したKCl結晶を作成し、その蛍光特性を系統的に調べた。その結果、 Mn^{2+} による赤色発光は比較的よく知られていたが、そのほかに紫外域から可視域にかけていくつかの発光とその励起スペクトルをはじめ観測した。とくに、励起スペクトルにおけるピーク波長の多くが、従来報告されている光吸収スペクトルの吸収バンド⁹⁾(A-, B-, C-, E-, F-, G-, H-, I-band)に一致していた。

3. 4. Cd を拡散したNaCl-S 結晶の発光特性

キュロプーロス法で作成したNaCl-S 結晶に、熱拡散法でCd を添加することにより、正・負不純物イオンの二重添加を行なった。この場合、拡散前の結晶は透明であるが拡散後は黄色に着色していた。Fig.16はこの試料の室温での光吸収スペクトルを示す。吸収が2.38 eV (521nm) 付近から立上がっている。NaCl 結晶の基礎吸収端は約 8eV の真空紫外領域にあり、可視領域では無色透明である。そこで、2.38 eV (521nm) 付近の吸収の立上がりによる黄色着色は、NaCl 母結晶内でCdS 微結晶相が形成されていることを暗示している。また、吸収の立上がった後、さらに高エネルギー側に向かって、スペクトルに振動的な非常に小さな構造が見られる。このような吸収端における構造は、結晶サイズの小さな微結晶でよく見られる現象で、量子サイズ効果によるものとされている。因みに、CdS バルク結晶の基礎吸収端は2.42eV (512nm) の可視領域にあり、ほぼ一致している。

Fig.17はこの試料の8.8Kにおける典型的な蛍光の発光及び励起スペクトルを示す。発光バンドの高エネルギーサイドにいくつかの小さな構造が見られる。しかし、励起バンドの低エネルギー側(長波長側)の立上りが約4eVで、吸収スペクトルで見られた2.42eVの値と大きく食い違っている。この発光が、CdS 微粒子によるものであるかどうか、今後の検討が必要である。

Fig.18は、ストリーク法で測定した上記の発光の時間分解スペクトルのためのストリーク像を示す。励起光源はパルス幅 80fs のTi-Sapphire レーザの第3高調波(260nm)であり、測定は室温で行なわれた。Fig.19(a)はこのときの発光スペクトルを、またFig.19(b)は時間プロファイルを示す。室温での発光スペクトルには、短波長サイドに目立った構造は見られない。時間波形の解析から、発光は2成分で減衰しており、その減衰時間(寿命)は、25.9ps と0.6ns と見積もられた。さらに詳細な検討が必要である。

4. まとめと今後の課題

本研究では、新しい発光種及び非線形材料を探索し、固体レーザー媒体としての基礎的光物性を明らかにすることを目的として、遷移元素の一つであるMnとカルコゲン(SやSe)を二重に添加したアルカリハライド結晶を種々作成し、その光吸収と蛍光特性を系統的に調べた。また、比較のために、CdとSを二重添加した結晶の特性も調べた。

前者の結晶は、Mnやカルコゲン(SやSe)が分散して結晶中に溶け込む傾向の強い系の一例であり、また後者の結晶は、CdとSが凝集・析出してCdSの新しい結晶相を形成

する傾向の強い系の一例であった。

とくに、 Mn^{2+} と S^{2-} (Se_2^-) を二重添加したKCl結晶で、紫外線照射により S_2^- (Se_2^-) 分子イオンが形成され、特徴的な振動電子準位に起因する蛍光をはじめて観測した。このような S_2^- (Se_2^-) 分子イオンは、SやSeの単独ドーピングの場合には形成されず、Mnが共存してはじめて観測された新しい現象であった。さらに、このような分子イオンが拡散法を併用したダブルドーピングで一層効率よく生成されたことは、工学上有用である。この種の振動電子準位に起因する蛍光は、超放射を示すことが知られており⁹⁾、新しいレーザー発振の可能性を秘めている。今後も系統的な測定が必要である。

また、CdS半導体微結晶を含むアルカリハライド結晶は、キャリアの量子閉じ込めによる非線形光学現象の発現する系としての期待がもたれる。今後、CdS半導体微粒子の粒子サイズの制御法を検討し、光学活性媒体としての研究の展開を図りたい。

文献

- 1) M.Baba, H.Saga, K.Nishidate, L.O.Schwan and D.Schmid: J. Phys. Soc. Japan (to be published).
- 2) M.Baba: J. Phys. Soc. Japan, 55(1986), pp.2422-2426.
- 3) M.Baba, N.Kimura and T.Ikeda: Japan. J. Appl. Phys., 22(1983), pp.1837-1841.
- 4) I.Sokolska: phys. stat. sol., 29(1968), pp.K33-K36.
- 5) A.Mehra: phys. stat. sol., 29(1968), pp.847-857.
- 6) R.Florian, L.O.Schwan and D.Schmid: Solid State Commun., 42(1982), pp.55-57.

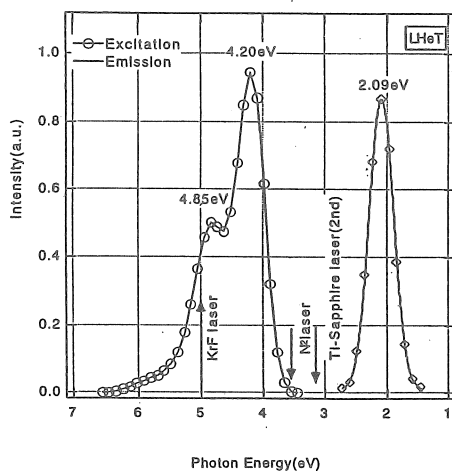


Fig. 1 Emission and excitation spectra of 2.09-eV luminescence in NaCl: S^{2-} .

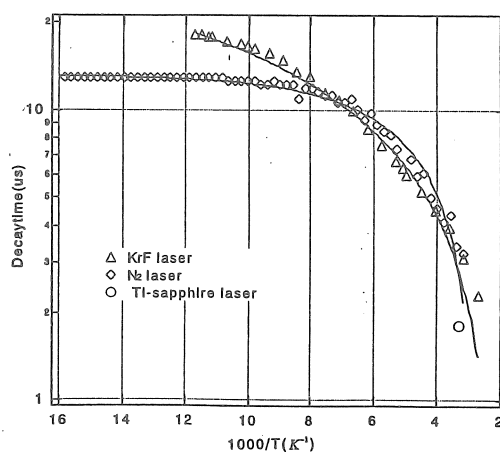


Fig. 2 Decay time of 2.09-eV luminescence in NaCl: S^{2-} vs. reciprocal temperature.

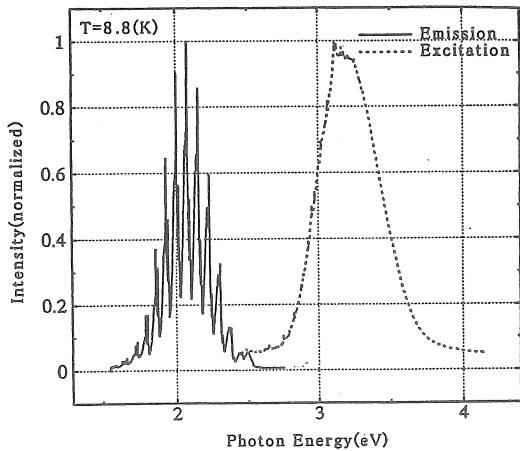


Fig. 3 Emission and excitation spectra of vibronic luminescence occurred in KCl:MnS irradiated with a Hg lamp for 60min.

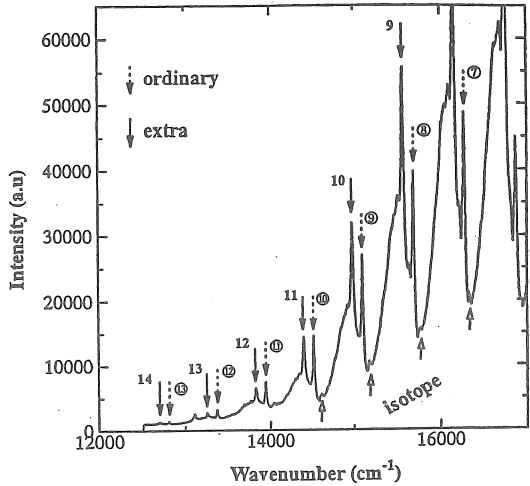


Fig. 4 Emission spectrum at the lower energy region of irradiated KCl:MnS.

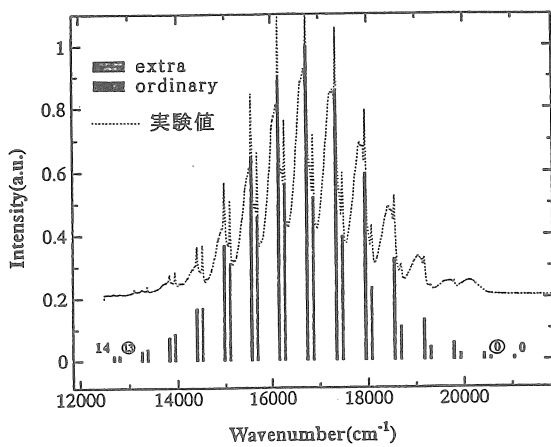


Fig. 5 Emission zero-phonon lines calculated for ordinary and extraordinary series of S_2^- ion in KCl.

計算式

$$\nu = \nu_{00} - \omega_0'' v'' + \omega_0'' x_0'' v''^2 - \omega_0'' y_0'' v''^3 + \dots,$$

	ν_{00}	ω_0''	$\omega_0'' x_0''$
ordinary	20541	627.4	2.46
extra	21044	631.7	2.53

Table 1 Values for emission parameters analysed from zero-phonon lines of S_2^- ion in KCl:MnS.

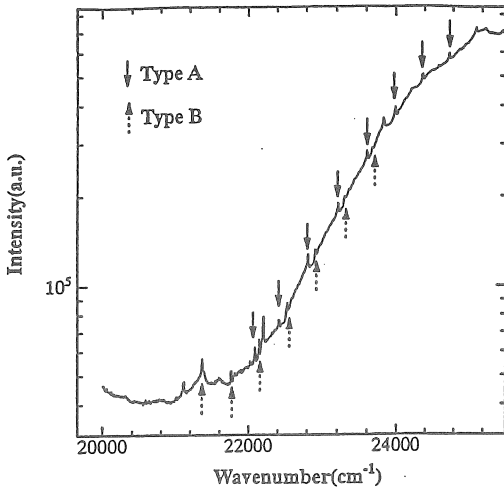


Fig. 6 Excitation spectrum at the lower energy region of irradiated KCl:MnS.

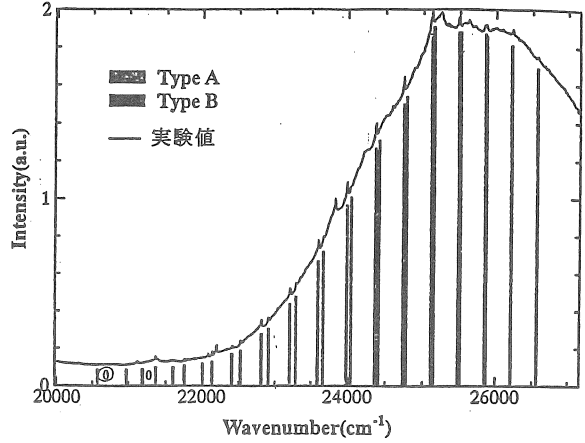


Fig. 7 Excitation zero-phonon lines calculated for type A and type B series of S_2^- ion in KCl.

計算式

$$\nu = \nu_{00} - \omega_0' v' + \omega_0' x_0' v'^2 - \omega_0' y_0' v'^3 + \dots,$$

	ν_{00}	ω_0'	$\omega_0' x_0'$
Type A	21186	-415.1	-2.20
Type B	20571	-398.5	-1.44

Table 2 Values for excitation parameters analysed from zero-phonon lines of S_2^- ion in KCl:MnS.

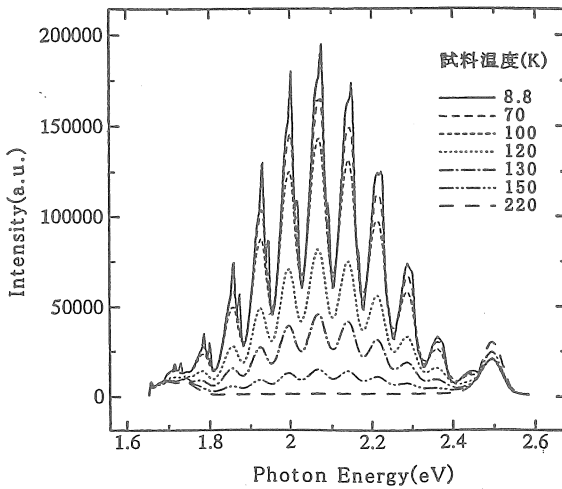


Fig. 8 Temperature dependence of the vibronic luminescence of S_2^- ion in KCl.

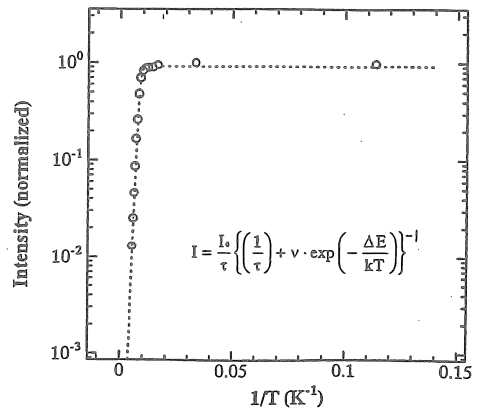


Fig. 9 Total intensity vs. reciprocal temperature for the vibronic luminescence of S_2^- ion in KCl.

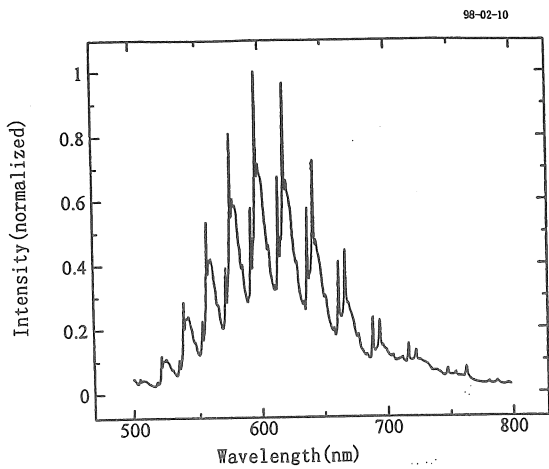


Fig. 10 Emission spectrum of vibronic luminescence occurred after irradiation in KCl:S further-doped with Mn diffusion (KCl:S/Mn).

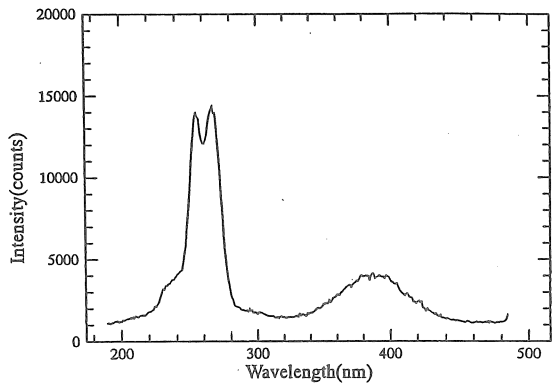


Fig. 11 Excitation spectrum of vibronic luminescence of S_2^- ion occurred after irradiation in KCl:S/Mn. Longer-wavelength band is for vibronic emission and shorter-wavelength band for another broad emission.

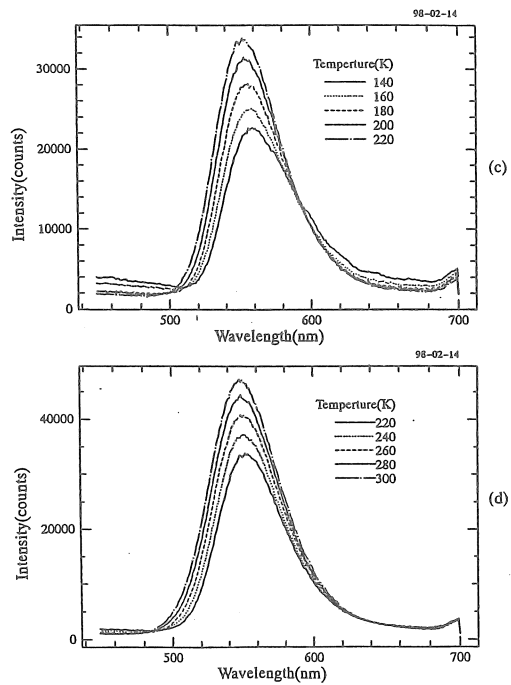
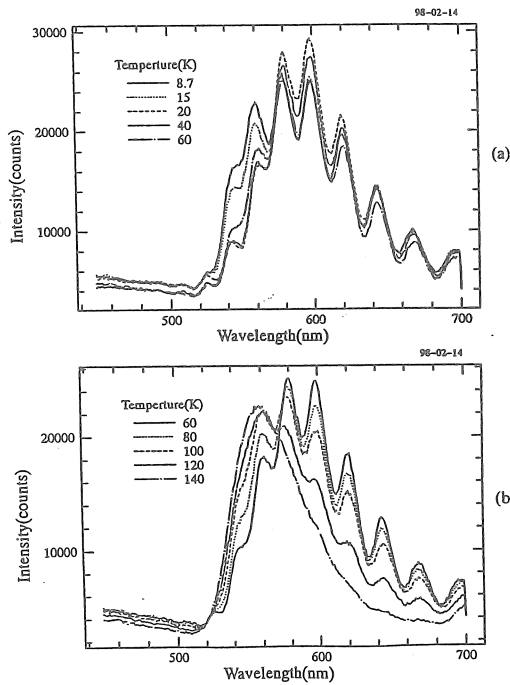


Fig. 12 Temperature dependence of the vibronic emission and the broad emission in KCl:S/Mn measured between 8.7K and 300K.

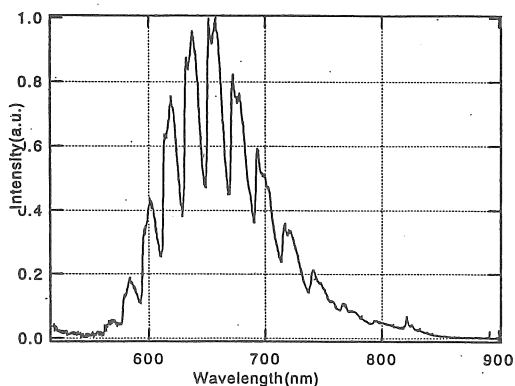


Fig. 13 Vibronic emission spectrum of S_2^- ion occurred after irradiation in $KCl:MnSe$.

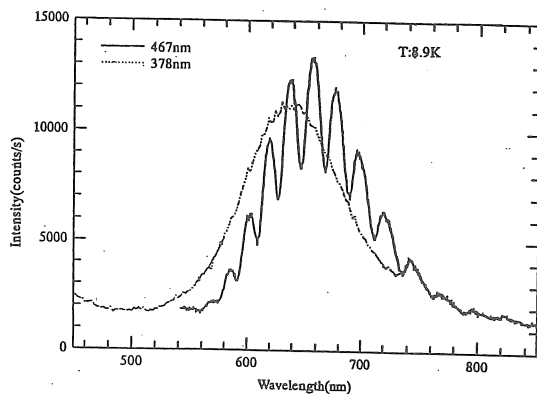


Fig. 14 Broad emission spectrum occurred after irradiation in $KCl:MnSe$. For comparison, vibronic emission spectrum is also shown.

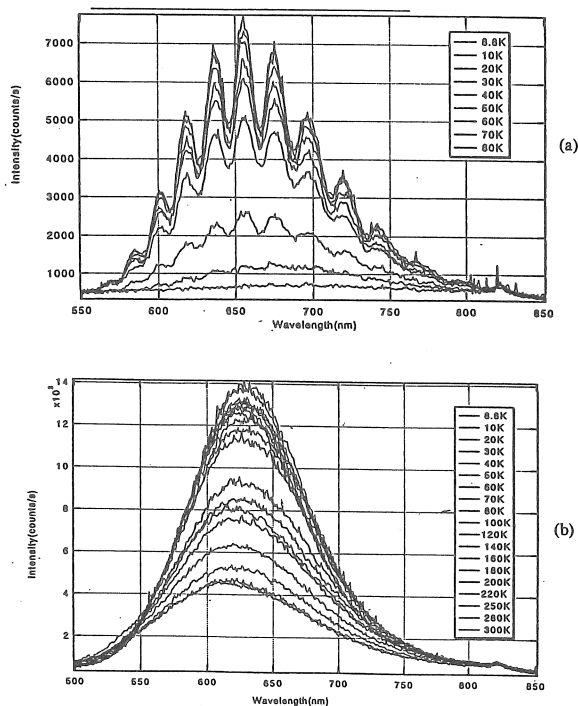


Fig. 15 Temperature dependence of the vibronic emission (a) and the broad emission (b) in $KCl:MnSe$ measured between 8.8K and 300K.

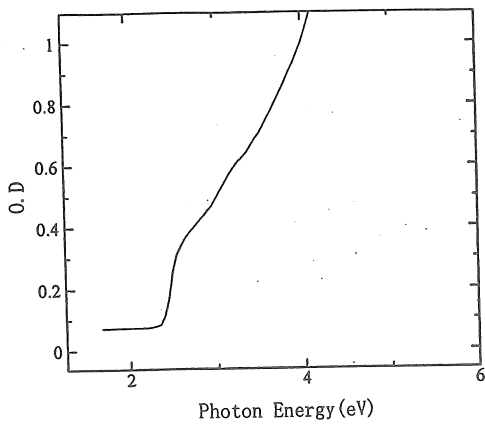


Fig.16 Optical absorption measured in NaCl:S further-doped with Cd diffusion (NaCl:S/Cd).

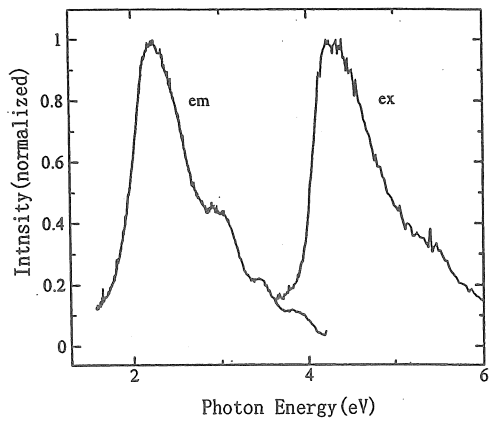


Fig.17 Emission and excitation spectra of visible luminescence measured at 8.6K for NaCl:S/Cd.

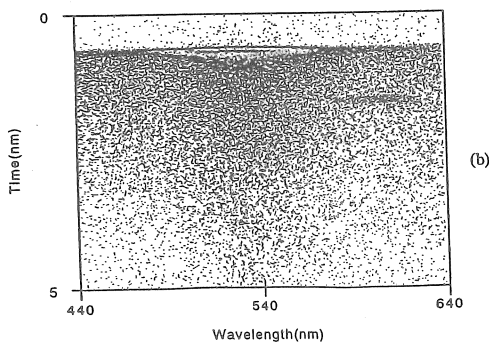


Fig.18 Two-dimensional streak image of luminescence with a transverse wavelength scale and a longitudinal time scale measured at RT for NaCl:S/Cd.

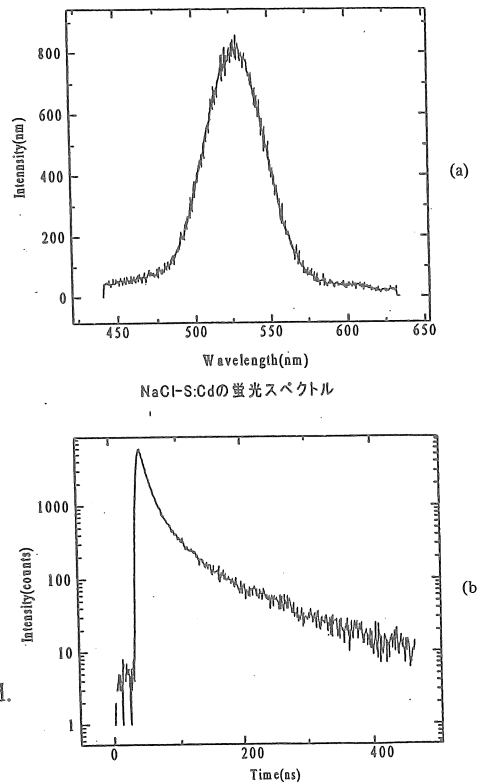


Fig.19 Emission spectrum (a) and decay profile (b) of visible luminescence of NaCl:S/Cd obtained from the streak image shown in Fig.18.

Crystalization of Alkali Halides Doped with Several Kinds of Foreign Ions and Their
Application to Optically-Active Media

Mamoru Baba, Rongbin Ye, Koji Ohta and Kazume Nishidate

Department of Electrical and Electronic Engineering

Faculty of Engineering, Iwate University

A color-center laser using alkali halide crystals has been developed as a tunable solid laser in the near-infrared region. On the other hand, dielectric crystals containing transition metal ions especially rare-earth elements have been practically used as a solid laser medium, since rare-earth ions show a effective luminescence in these oxide crystals having a low symmetry lattice structure. From this point of view, we tried to search new light-emitting species and a new nonlinear optics in alkali halide crystals which work as a solid laser medium. For this purpose, we prepared the NaCl and KCl crystals doubly-doped with manganese (Mn) and chalcogen ions such as S and Se and systematically investigated optical absorption and photoluminescence characteristics of them. For comparison, NaCl crystals doubly-doped with Cd and S ions were also studied.

Generally speaking, the alkali halide crystals doped with Mn and S (Se) ions had a strong tendency for these Mn and S (Se) ions to solve dispersedly into the lattice, while the alkali halide crystals doped with Cd and S ions had a tendency for such Cd and S ions to coagulate each other and to form a new crystalline phase of CdS. There is a striking difference between two cases.

Especially, it was found at the first time that when the KCl crystals doped with Mn and S (Se) ions are irradiated with uv light through an Hg lamp, S_2^- (Se_2^-) molecular ions are formed. These chalcogen molecular ions are known to show a peculiar vibronic luminescence related to both a molecular vibration and an electronic transition. It should be noted that formation of such S_2^- (Se_2^-) molecular ions is possible only under coexisting of Mn ions and did not occur in the case of alkali halide crystals singly-doped with Mn ions. In addition, these molecular ions were more effectively created by the doubly-doping method using together a diffusion technique, which is useful from the point of engineering. As an idea of a laser oscillation by a superluminescence making use of such a vibronic emission is reported, it will be necessary for a further investigation to be performed systematically.

On the other hand, the alkali halide crystals containing semiconducting CdS fine particles are expected to be used as a new system where nonlinear optics will occur due to a quantum-mechanic confinement of carriers. We would like to investigate these materials further as optically-active media by controlling a size of CdS micro-crystalline particles.