

非線形時間分解分光法によるKCl中のF中心の脱励起過程

古城 琢也・槌橋 昭文・秋山 宜生*

岡山理科大学大学院工学研究科修士課程電子工学専攻

*岡山理科大学工学部電子工学科

(2002年11月1日 受理)

1. 緒言

レーザーの固体化・コンパクト化として半導体レーザーへの転換が進む中で、広帯域化・連続波長可変化が重要となってきた。しかし半導体レーザーを、連続波長可変化することはこれまでの所難しく、それに代わる材料が模索されている。一方、固体中の格子欠陥の中で最も単純な欠陥構造を有するアルカリハライド中のF中心の、最近接アルカリ原子を異種のものに置換した F_A 中心は、近赤外領域で連続波長可変なレーザー光源として知られている。これは、最初の光ソリトンを用いた無中継電送実験に用いられたことで有名である[1-3]。しかし、このような局在電子による固体レーザーの実用化の陰で、その基本となる光励起後の光学過程（脱励起過程）、特に超高速緩和過程の解明は放置されたままである。本論文は、 F_A 中心の基礎となるF中心に着目し、その光励起後の脱励起過程の解明を非線形時間分解法により試みたので報告する。

F中心の光学過程において、光励起の終状態(Franck-Condon状態:FCS)および発光の始状態(緩和励起状態:RES)は、種々の振動実験[4-7]により調べられ、FCSでは2p準位が2s準位より低いエネルギー状態にあること、およびRESでは2s-like状態(vibronic相互作用により2sと2pがmixingした状態)が、2p-like状態より低いエネルギー状態にあることが知られている。このことは、FCSからRESに至る無輻射緩和の際に2sと2pのふたつの電子状態は交差していることが予想されるが、その確証は未だ得られていない。

これまで、2sと2pふたつの準位交差を調べる実験的研究は、主に1sから2p準位への一光子励起(OPE)によるCWもしくは時間分解分光法を用いた共鳴二次発光(RSR)の測定により行われてきた[8-14]。一方、1sから2sなどへの二光子励起(TPE)および非線形励起による実験は、OPEによる実験解析方法が確立されていないことおよび実験的な難しさ故にあまり行われていない。非線形励起による実験は、最初Martiniら[15]によりBogan and Fitchen model[16]の検証に用いられた。彼らによって得られた重要な結果は、2s-like状態からの通常発光(OL)による発光バンドとは異なる2p-like状態からのOLバンドおよびそれらの発光寿命時間を初めて得たことである。しかし、その後Voglar[17]は同様な実験を行い、Martini[15]らの実験結果とは異なり2s-like状態からの発光寿命時間と同じであることを示した。また、Casalboniら[18]は、非線形励起によって得られるRSRスペクトルを初めて測定し、 14000 cm^{-1} で見られる大きな発光バンドが、 F_2 中心に起因するバンドであることを示した。その後、Hanzawaら[19]は、 14000 cm^{-1} で見られる大きな発光バンドについて詳細に調べ、F aggregate center に起因した発光バンドであると結論づけた。しかしながら、Casalboniら[18]およびHanzawaら[19]の実験は、RSRスペクトルを測定したものの、誘導放射の影響によりF中心のOLの検出はなされておらず、F中心そのものの脱励起過程に対する解析も何ら行われていない。また、Martiniら[15]とVoglar[17]における実験は、OLバンドについてのみの実験であり、RSR過程にOLを含んだ実験ではない。したがって、これまで行われてきた非線形励起による実験では、最も重要な2sと2pふたつの準位交差の解明には至っていない。

一方、理論的研究の多くは、1s-2p二準位モデルに基づく単純化された取り扱いの元でのシミュレーションであり[20-28]、F中心のもつ2s状態の影響は、無視されたままである。したがって、TPEを行った際のRSRシミュレーションも得られていない。

本研究論文は、TPEによる時間分解分光測定をKCl中のF中心に試み、RSRスペクトルを求めるとともに、得られたRSRスペクトルを我々による2sとのvibronic相互作用を含む時間分解RSRシミュレーションと比較することにより、F中心の脱励起過程の解明を試みたものである。

2. 測定方法

実験で使用した試料は、付加着色法により作成され、KCl中のF中心濃度は $1.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ である。励起光源には、KCl中のF中心の $1s$ 状態から $2s$ 状態への共鳴エネルギーの半分に相当する mode locked Q-switch YAG laser(9398 cm^{-1} 、Q-switchパルス幅430 ns, mode lockパルス幅80 ps)の基本波出力光を繰り返し周波数2kHzで使用した。RSRの検出は、ストリークスコープ(浜松ホトニクスC4334、絶対時間分解能15 ps、相対時間分解能2.6 ps)を用いてphoton counting法により行い、Heマイクロスタット (Oxford) を用いて77 K下で測定した。

3. 実験結果

TPEによるRSRの時間分解測定から得られたストリーク像を図1(a)に示す。励起波長は、ストリークスコープの感度外であるので見られていないが、TPE後、長波長になるにつれて徐々に発光スペクトル強度が増大することがわかる。全体的に高速な発光が見られる中で 14000 cm^{-1} に見られる強い発光は、後ほど述べるが、我々の着目している本質的な発光ではない。 12000 cm^{-1} 付近には微弱ではあるがゆっくりとした発光が観測された。図2(a)および(b)に TPEによる 14000 cm^{-1} 発光バンドおよび 12000 cm^{-1} 付近のOLの減衰曲線をそれぞれ示す。減衰定数 τ はそれぞれ、7 nsおよび550 nsとなった。一方、比較のため一光子励起によるストリーク像を図1(b)に示す。レーザー励起された後に非熱平衡状態からの高速な発光 hot luminescence (HL) が

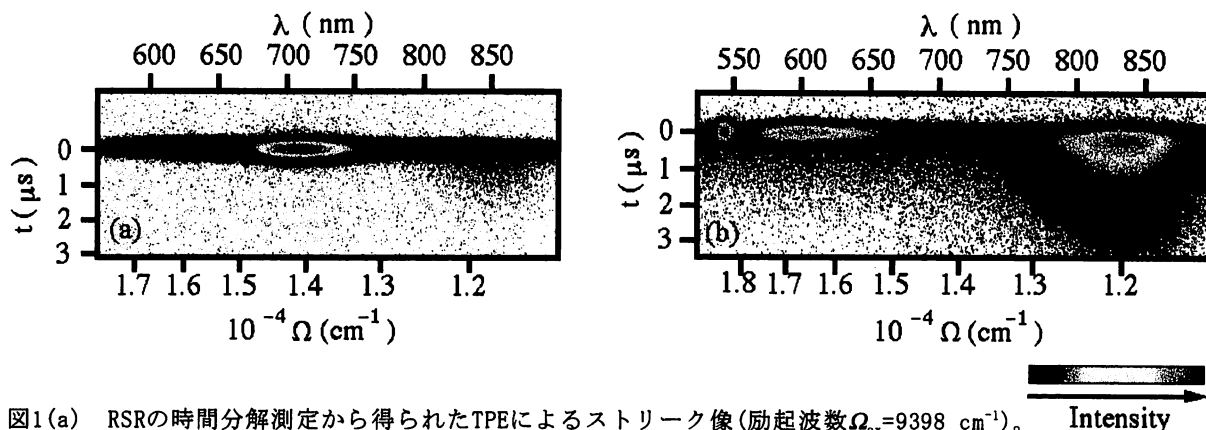


図1 (a) RSRの時間分解測定から得られたTPEによるストリーク像(励起波数 $\Omega_{ex}=9398 \text{ cm}^{-1}$)。

(b) OPEによるストリーク像(励起波数 $\Omega_{ex}=17730 \text{ cm}^{-1}$)。

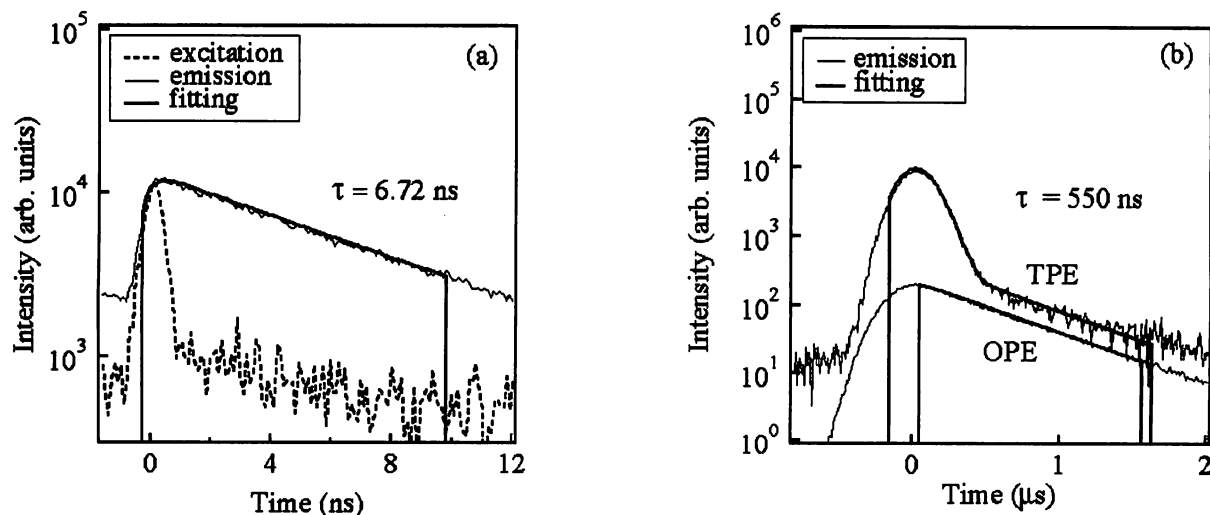


図2 (a) TPEによる 14000 cm^{-1} 発光バンドの減衰曲線(励起波数 $\Omega_{ex}=9398 \text{ cm}^{-1}$, $\tau \approx 7 \text{ ns}$)。

(b) TPEとOPEによる 12000 cm^{-1} 付近のOLの減衰曲線

(TPE : 励起波数 $\Omega_{ex}=9398 \text{ cm}^{-1}$, $\tau \approx 550 \text{ ns}$; OPE : 励起波数 $\Omega_{ex}=18796 \text{ cm}^{-1}$, $\tau \approx 550 \text{ ns}$)。

見られ、波長が長くなるにつれて減少し、やがて 12000 cm^{-1} 付近で OL が見られる。TPE と同様に OPE による 12000 cm^{-1} 付近の OL の減衰曲線を図 2(b) 中に示す。OPE による 12000 cm^{-1} 付近の発光寿命時間は、TPE のそれと同じであり、 550 ns であることがわかる。このことは TPE により見られる OL は、OPE と同じ始状態からの発光であることを示唆している。この結果は Vogler [17] と一致する結果であり、Martini ら [15] の実験結果とは、異なった結果となった。

レーザーのパルス幅と同じ時間幅で積分し、ストリークスケープの感度補正および Ω^3 の補正を行った TPE における RSR スペクトルを図 3 に示す。得られた RSR スペクトルは、低波数になるにつれて増加傾向を呈することがわかる。 14000 cm^{-1} の発光バンドは、Casalboni ら [18] や Hanzawa ら [19] によって F aggregate center の影響であると言われている。また我々の測定においては、Casalboni ら [18] の報告にあるような 14000 cm^{-1} 以外の 15200 cm^{-1} 、 12000 cm^{-1} 、 11000 cm^{-1} にみられる小さな 3 つの発光バンドは観測されなかった。励起光強度を 1.1×10^4 から $1.6 \times 10^5\text{ Wcm}^{-2}$ の間で変化した際の高速な発光および 14000 cm^{-1} の発光強度における励起強度依存性の測定結果を図 4 に示す。いずれのスペクトル強度も、励起強度のほぼ 2 乗に比例することから、我々の得た全スペクトルは、TPE によるものである。また 14000 cm^{-1} の発光バンドの励起偏光面に対する発光の偏光度依存性の測定結果を図 5 に示す。得られた発光の偏光度は一定であることから、この発光バンドは偏光を持たないことが判明した。このように励起の際の偏光を消失していることから、これは通常発光であることが示唆される。

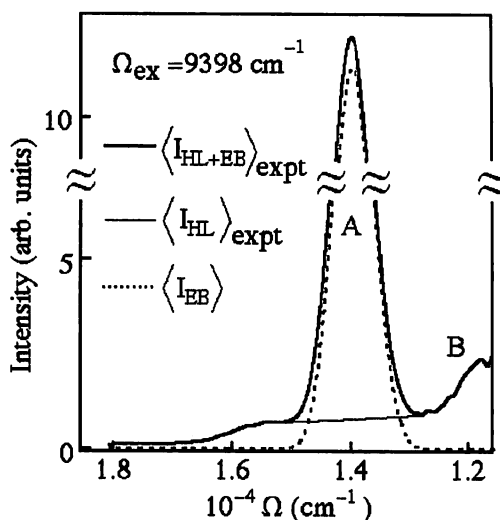


図3 TPEにおけるRSRスペクトル。

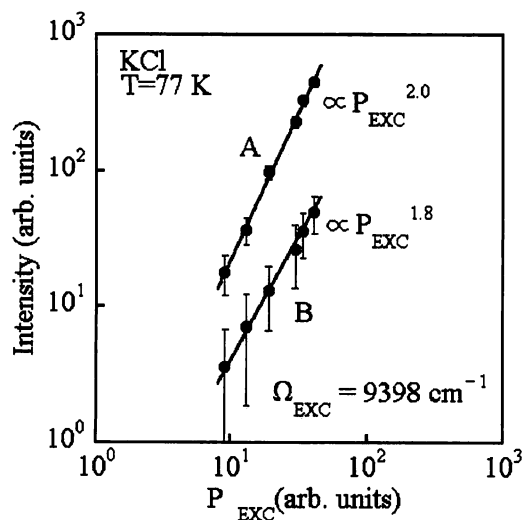


図4 高速な発光および 14000 cm^{-1} の発光強度における励起強度依存性。

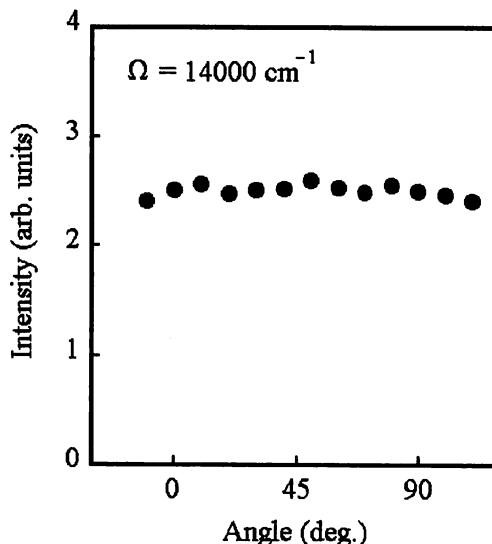


図5 14000 cm^{-1} の発光バンドの励起偏光面に対する発光の偏光度依存性。

一方、 14000 cm^{-1} の発光バンドにおける励起強度依存性の結果は、Hanzawaら[19]による結果と一致した。しかし、Casalboniら[18]による 14000 cm^{-1} の発光バンドにおける励起強度依存性は、励起強度の3乗に比例すると報告しており、彼らの実験結果とは異なる結果となった。 14000 cm^{-1} の発光バンドは、レーザーを照射する時間とともに成長し、 F_2 中心の吸収とともに増加することが知られている[18]。我々の実験において得られたRSRスペクトルは、励起強度のほぼ2乗に比例し、レーザー照射の時間に依存しなかった。このことは、我々の励起強度がF中心をaggregateさせるほど強くないことを示唆している。

以上より、本質的でない 14000 cm^{-1} の発光バンド $\langle I_{\text{ex}} \rangle$ をRSRスペクトルから差し引くことにより得られるスペクトル $\langle I_{\text{HL}} \rangle_{\text{expt}}$ （図3の細線）に着目して解析を行った。

4. 解析

F中心のTPEにおけるRSRスペクトルを解析するためには、 $1s-2p-2s$ の三準位モデルによる計算が必要となる。これは、TPEによって励起された $2s$ 状態に隣接した $2p$ 状態の影響を電子-格子相互作用を介して受けるために無視できないことによる。これまで三準位モデルによる理論的な取り扱い、Muramatsu and Nasu[23]により、励起偏光におけるRSRスペクトルの偏光度消失に対するシミュレーションにおいて行われている。しかしRSRスペクトルの時間分解シミュレーションは、未だなされていない。本論文においては、Hama and Aihara[28]による $1s-2p$ 二準位モデルにおけるRSRの時間分解シミュレーションを近似的に $1s-2p-2s$ の三準位モデルに拡張することにより試みた。

Hama and Aiharaによる $1s-2p$ 二準位モデルにおける時間分解RSRスペクトルの強度 I は文献[28]の(9)式より

$$I(\Omega_{\text{ex}}, \Omega, t) = (2\pi)^2 \frac{\delta_0}{\sqrt{\pi}} I_a(\Omega_{\text{ex}}) \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_0 e^{-\delta_0^2(\tau_0-t)^2 - \gamma\tau_0} I_e(\Omega_{\text{ex}}, \Omega, \tau_0) \quad (1)$$

で表される。ここで、 Ω_{ex} 、 Ω はそれぞれ励起および観測波数、 t は時刻、 δ_0 は励起パルスおよび装置系の時間幅に依存するパラメータ、 I_a 、 I_e は吸収および発光スペクトル関数、 $\exp[-\delta_0^2(\tau_0-t)^2]$ は装置関数、 $\exp(-\gamma\tau_0)$ は発光寿命割合 γ に依存する関数である。(1)式で近似的に三準位系を考えた場合、 $2p$ 状態に $2s$ 状態が混合する影響は、 $1s$ と $2p$ とのmatrix element [(1)式では純粋系を考えているため1である]、 γ 、および I_e に含まれるフォノン分散[20]

$$J(\omega) = \begin{cases} \frac{16g\omega^2}{\pi C^3 \langle \omega \rangle^2} \left(C \langle \omega \rangle \omega - \omega^2 \right)^{\frac{1}{2}}, & (0 \leq \omega \leq C \langle \omega \rangle), \\ 0, & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (2)$$

の3つのパラメータに影響すると考えられる。このとき、 g は結合定数である。

ここで、我々の測定で得られるHLスペクトルは、コンボリューション法により解析し、励起パルスの時間幅で積分したスペクトルであるために、(1)式によるシミュレーションで求めたRSRスペクトルからOLバンドの時間減衰曲線の立ち上がり部分の積分値を取り除いたものである[20]。したがって、シミュレーションによって得られるHLスペクトル $\langle I_{\text{HL}}(\Omega_{\text{ex}}, \Omega, t) \rangle$ の形状は図6(a)のように 10000 cm^{-1} 付近のOLバンドが取り除かれたものになる。数値計算を行った結果 $\gamma/\langle \omega \rangle$ [$\langle \omega \rangle$ は、フォノンの平均周波数]の値を 2.5×10^{-5} から 2.5×10^{-2} に数値を変化させても、図6(a)のように 17000 cm^{-1} から 12500 cm^{-1} のHL領域のスペクトルの形状には影響せず、 12500 cm^{-1} より低波数のOL領域内におけるHLバンド端の立ち上がりが若干緩やかになることが判明した。また、フォノン分散の形状を保持したままフォノンの最大波数 $C \langle \omega \rangle$ の値を変えた場合、図6(b)のように最大波数が大きくなるに連れてパケットの減衰振動で現れるturning pointにおけるバンド幅が、若干広がるだけで、HL領域のスペクトルは変化しない。したがって、 γ およびフォノン分散の形状は、二準位モデルの値を用いることにする。

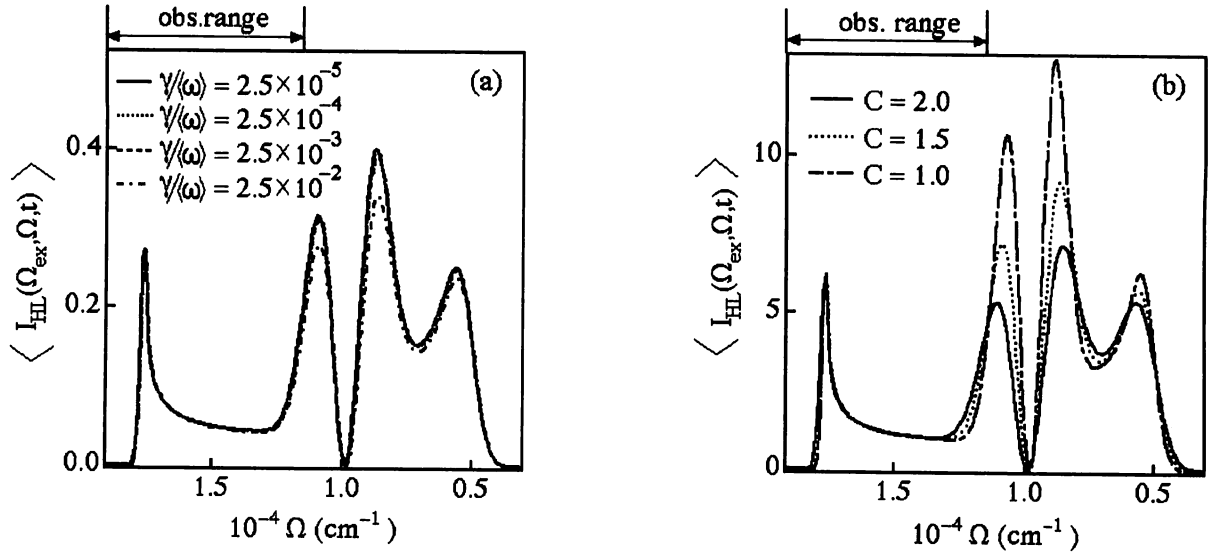


図6(a) γ/ω の値を 2.5×10^{-5} から 2.5×10^{-2} に数値を変化させたときのHLスペクトルの変化。

(b) フォノン分散の最大波数 $C\omega$ の値を変えたときのHLスペクトルの変化。

一方、残った1sと2pとのmatrix element $M(\Omega)$ は $\langle I_{HL}(\Omega_{ex}, \Omega, t) \rangle$ に比例係数として寄与することから、RSRスペクトル強度に大きく効いてくると考えられる。そこで、時間積分されたRSRスペクトル強度 $\langle I_{HL} \rangle_{sim}$ を以下のように表すことにする。

$$\langle I_{HL} \rangle_{sim} = |M(\Omega)|^2 \langle I_{HL}(\Omega_{ex}, \Omega, t) \rangle \quad (3)$$

また、本論文においては、近似の成り立つHL領域のみを取り扱うことにする。

解析にあたって、2sと2pとのmixingの影響を簡単に取り入れるために、Bogan and Fitchen[16]による三準位モデルを[28]の(9)式に適用し、FCSからRESに至る無輻射緩和においても成り立つと仮定して定式化を行うことにする。2sと2pとのmixing parameterを α とすると、1sと2s-like間および1sと2p-like間のmatrix element (それぞれ $M_{2s'}^2$ および $M_{2p'}^2$) は、

$$M_{2s'}^2 = \frac{\alpha^2}{1 + \alpha^2} M^2 \quad (4a)$$

$$M_{2p'}^2 = \frac{1}{1 + \alpha^2} M^2 \quad (4b)$$

で表わされる。ここで、 $M^2 = \sum_i \left| \langle 1s | x_j | 2p \rangle \right|^2$ である。したがって、 $M(\Omega)^2$ は

$$M(\Omega)^2 = a M_{2s'}^2 + b M_{2p'}^2 \quad (5)$$

と表すことができる。ここで、2s-likeポテンシャルからの発光のとき $a=1$ かつ $b=0$ であり、2p-likeポテンシャルからの発光のとき $a=0$ かつ $b=1$ である。

TPEによるRSRスペクトルからコンボリューション法により分離されたHLスペクトル $\langle I_{\text{HL}} \rangle_{\text{expt}}$ を、(3)および(5)式を用い、 $|M(\Omega)|^2$ に含まれる α を合理的に求めることにより $\langle I_{\text{HL}} \rangle_{\text{sim}}$ をfittingすることを試みる。この際、 $\langle I_{\text{HL}}(\Omega_{\text{ex}}, \Omega, t) \rangle < \omega \rangle = 110 \text{ cm}^{-1}$, $g=40$, $C=1.5$, $\gamma/\langle \omega \rangle = 2.5 \times 10^{-5}$ として求め、 $\langle I_{\text{HL}} \rangle_{\text{expt}}$ と比較することにより $|M(\Omega)|^2$ 中の α^2 を求めた。この際、共鳴ラマン散乱の影響が無くなる 17000 cm^{-1} で、 $2s$ 状態からのHLは全く観測されないと仮定した。このことは、純粋な $2p$ 準位からのHLのみが観測されることを意味する。実験値 $\langle I_{\text{HL}} \rangle_{\text{expt}}$ とシミュレーション $\langle I_{\text{HL}} \rangle_{\text{sim}}$ との規格化は、HLの測定範囲における最大値で行うと α^2 のスペクトルは、図7のようになり、fittingは図8のように良い一致を呈した。ここで、励起直後 $2s$ ポテンシャル面上を緩和してきたフォノンパケットは、 $2s$ と $2p$ ポテンシャルの交差（交差波数 $\Omega_x = 15430 \text{ cm}^{-1}$ ）

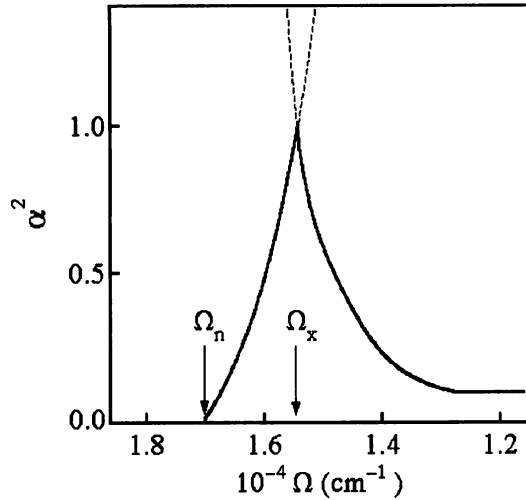


図7 α^2 のスペクトル。

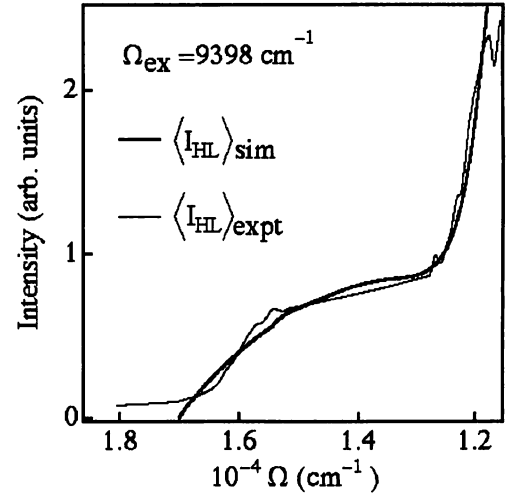


図8 実験値とシミュレーションとのfitting。

後、図7の波線で示すような1より大きな値を取る。しかし、必要条件として α^2 は1以下であることから、 Ω_x にて $2p$ -likeポテンシャルへ $2s$ -likeポテンシャルから乗り移ると考えると α^2 の必要条件は満足される。このことは、TPEによるF中心の脱励起過程は図9に示すように、FCSの $2s$ 状態に励起されたF中心電子は、励起後、 $2s$ ポテンシャル面上を緩和し、 $2p$ ポテンシャルとの最初の交差点にて、 $2p$ -likeポテンシャルに乗り移り、この $2p$ -likeポテンシャル面上を緩和し、減衰振動した後にこのポテンシャルの底から最初の発光を迎えるものと予想される。しかし、 $2s$ -likeポテンシャルからのOLと比較して短い発光寿命時間を持つこととかなり発光が微弱であることから、我々の測定では検出できなかったものと思われる。

一方、この付近で得られた発光の発光寿命時間は、図2(b)のように、OPEによる発光寿命時間と同じ 550 ns であった。このことは、 $2p$ -likeポテンシャルの底を越えたところにある $2s$ -likeポテンシャルとのもう一つの交差付近で、トンネリングにより $2s$ -likeポテンシャルへ乗り移り、 $2s$ -likeポテンシャルの底から発光が生じるものと期待される。しかしながら、このような発光は検出器であるストリークスクープの感度に問題があり、現時点では困難である。

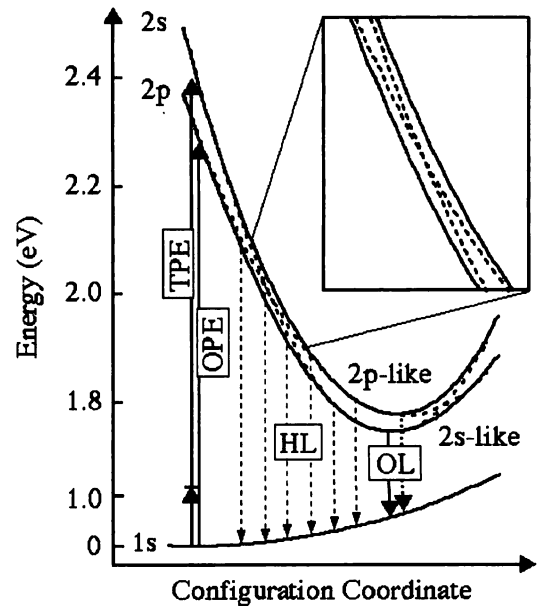


図9 F中心の配位座標モデル。

5. 結言

非線形時間分解分光法を用いて、KCl中のF中心の脱励起過程において観測される共鳴二次発光を測定した。さらに、1s-2p二準位モデルに2s準位のvibronic 相互作用を近似的に考慮することにより、解析を行った。その結果、KCl中のF中心のTPEした際の脱励起過程は、励起後、2sポテンシャル面上を緩和し、2pポテンシャルとの最初の交差点で2p-likeポテンシャルに乗り移り、このポテンシャル面上を緩和し減衰振動した後このポテンシャルの底から発光する過程の存在を明らかにした。さらに、2p-likeポテンシャルの底を越えたところにある2s-likeポテンシャルとのもう一つの交差付近で、トンネリングにより2s-likeポテンシャルへ乗り移り、2s-likeポテンシャルの底から発光する過程の可能性を示唆した。

参考文献

- 1) B. Henderson, R. H. Bartram, in *Crystal-Field Engineering of Solid-State Laser Materials* (Cambridge, 2000).
- 2) G. Baldacchini, in *Optical Properties of Excited States in Solids*, edited by B. Di Bartolo, pp. 255-303 (Plenum Press, New York, 1992).
- 3) L. F. Mollenauer, in *Laser Handbook*, edited by M. L. Stitch and M. Bass, pp. 143-228 (Elsevier, Amsterdam, 1985).
- 4) G. Charotti, U. M. Grassano, G. Margaritondo and R. Rosei, *Nuovo Cimento* **64B**, 159 (1969).
- 5) N. Akiyama, K. Asami, M. Ishiguro, and H. Ohkura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 3427 (1981).
- 6) N. Akiyama and H. Ohkura, *Phys. Rev.* **B40** 3232 (1989).
- 7) N. Akiyama and H. Ohkura, *Phys. Rev.* **B53** 10632 (1996).
- 8) Y. Mori, R. Hattori, and H. Ohkura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 2713 (1982).
- 9) Y. Mori and H. Ohkura, *J. Phys. Chem. Solids* **51**, 663 (1990).
- 10) Y. Kondo, T. Noto, S. Sato, M. Hirai, and A. Nakamura, *J. Lumin.* **38**, 164 (1987).
- 11) A. Nakamura, T. Sano, Y. Kondo, and M. Hirai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 1603 (1987).
- 12) N. Akiyama and H. Ohkura, *J. Lumin.* **60/61**, 713 (1994).
- 13) N. Akiyama, F. Nakahara, and H. Ohkura, *Radiat. Eff. and Defects in Solids* **134**, 345 (1995).
- 14) N. Akiyama, S. Muramatsu, S. Ide, and H. Ohkura, *J. Lumin.* **87-89**, 568 (2000).
- 15) F. De Martini, G. Giuliani, and P. Mataloni, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1464 (1975).
- 16) L. D. Bogan and D. B. Fitchen, *Phys. Rev. B1*, 4122 (1970).
- 17) K. Vogler, *Phys. Status Solidi (b)* **107**, 195 (1981).
- 18) M. Casalboni, R. Francini, U. M. Grassano, and R. Pizzoferrato, *Phys. Stat. Sol. (b)* **117**, 493 (1983).
- 19) H. Hanzawa, Y. Mori and H. Ohkura, *Radiat. Eff. and Defects in Solids* **119-121**, 791 (1991).
- 20) N. Akiyama, S. Muramatsu, and A. Tsuchihashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1417 (2001).
- 21) V. Hizhnyakov and I. Tehver, *Phys. Status Solidi* **21**, 755 (1967).
- 22) V. Hizhnyakov, *Phys. Status Solidi (b)* **114**, 721 (1982).
- 23) S. Muramatsu and K. Nasu, *J. Phys.* **C18**, 3729 (1985).
- 24) S. Muramatsu, M. Aihara, and K. Nasu, *J. Phys.* **C19**, 2585 (1986).
- 25) S. Muramatsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **6**, 1078 (1993).
- 26) Y. Kayanuma, Y. Mori, and H. Ohkura, *J. Lumin.* **38**, 139 (1987).
- 27) Y. Kayanuma, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 292 (1988).
- 28) M. Hama and M. Aihara, *Phys. Rev.* **B38**, 1221 (1988).

De-Excitation Process of F Centers in KCl by Time-Resolved Nonlinear Spectroscopy

Takuya Kojo, Akifumi Tsuchihashi, and Norio Akiyama*

Graduate school of Engineering,

**Department of Electronic Engineering, Faculty of Engineering,*

Okayama University of Science

1-1 Ridai-cho, Okayama 700-0005, Japan

(Received November 1, 2002)

The de-excitation process of F centers in KCl has been investigated by measuring the resonant secondary radiation spectra, using time-resolved nonlinear spectroscopy. An analysis of the experimental results was performed by considering the mixing effect of the 2s and 2p excited states. From this analysis, it was found that the de-excitation after two-photon excitation proceeds along 2s-potential surface after excitation and through the transfer from the 2s state to the 2p-like state at the first crossing point.