特 集

アルカリハライド結晶中の超高速緩和

平 井 正 光*

(1987年 9月11日 受理)

Ultra Fast Relaxation Process in Alkali Halide Crystals

Masamitsu HIRAI*

(Received September 11, 1987)

Formation mechanism of point defects in alkali halide crystals is introduced from a point of view on the ultra fast relaxation process. Point defects (color centers) are produced in the crystals under irradiation of ionizing radiation or photons with photon energy larger than the band gap energy of the crystals. The first product is the positive hole which is localized in a period of several lattice vibrations to form an X_2^+ molecule (center) in a $\langle 110 \rangle$ direction in the crystal. Capture of a conduction electron by the X_2^+ center creates the so-called selftrapped exciton (STE), from which the intrinsic Luminescence and the point defect formation occur. The process starting by the ultra short pulse excitation and ending by the creation of the color centers is an ultra fast phenomenon within a range between several picoseconds and several hundred picoseconds, and gives fundamental knowledge on the defect formation induced by the hole- or electron-lattice interaction.

Key Words: Color center formation mechanism, Alkali halide crystals, Point defects, Excitons, Ultra fast relaxation.

1. 序

アルカリハライド (Alkali halide) 結晶が放射線に照射された場合の着色の研究は古く、前世紀末に始まる¹⁾。その後多くの研究者²⁻⁵⁾が着色の機構を提案したが、十分なものとはいえなかった。1966年 Hersh⁶⁾ と Pooley⁷⁾ が独立に励起子機構なる考えを提案し、以後今日に到るまで、アルカリハライド結晶中の色中心は励起子を介して生成されるものと考えられている。従来、励起子と色中心生成との相関関係は通常の定常光を用いる光吸収スペクトル、発光スペクトルの測定を通して研究がなされてきた。しかし、1969年⁸⁾頃からは数ナノ秒の時間幅の電

子線を物性研究に利用出来るようになり、色中心生成機構の研究にも時間分解分光的手法⁹⁾が取り入れられた。その結果、色中心はナノ秒以下の速い時定数で生成されることが判明した。そこでピコ秒領域での研究が切望されるに到り、1975年¹⁰⁾にピコ秒パルスレーザーを用いた色中心生成の研究が最初に報告されたのである。本論文ではそれ以後にピコ秒領域のパルス化レーザー光及び電子線を用いて行われた色中心生成機構及び色中心内での光励起状態の超高速緩和に関する報告を中心に紹介する。

2. 色中心

アルカリハライド結晶中の色中心は最近一般

* 東北大学工学部応用物理学科 (〒980 仙台市荒巻青葉)

* Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Tohoku University (Aramaki-Aoba, Sendai 980)

Fig. 1 Schematic absorption bands due to the F (solid), H (chain), X_2^- (broken) centers and $n=1, 2$ excitons (solid), and σ and π luminescence bands (dots) in KI crystals. The peak position and the full width at the half maximum of the bands are illustrated with exact numerical values.

にかなり知られているが、本論文に関係のある主な二三の色中心、及び色中心生成に深く関わっている励起子を紹介する。

2.1 自由励起子

Fig. 1 に $n=1, 2$ 等の実線で示すようにアルカリハライド結晶には紫外領域に基礎吸収帯が観測される。光子エネルギーが十分大きいと価電子帯を形成するハロゲンイオン (X^-) の電子

は伝導帯に励起されるが、エネルギーが十分でないと、ハロゲンに残された正孔のクーロン力による水素原子様ポテンシャルによって、電子は束縛され、自由励起子が形成される。Fig. 2 にその構造 (Free exciton) が模式的に示されている。水素原子様ポテンシャルによる電子準位を模式的に Fig. 3 に示す。価電子帯から $n=1$ の準位への遷移に伴う光吸収が Fig. 1 の $n=1$ の吸収帯である。

2.2 X_2^- 中心

一方、十分大きいエネルギーを持った光子で結晶を励起すると X^- の電子は伝導帯へ励起され、ハロゲンに正孔が残る。この正孔はアルカリハライド結晶では格子との相互作用が強く¹²⁾、直ちに $\langle 110 \rangle$ 方向にある X^- と共有されて Fig. 2 に示されているような X_2^- (center) 中心が形成される。この X_2^- 中心の最外殻電子配置は X^- の p 軌道の一次結合から成り、

$$(np\sigma_g)^2 (np\pi_u)^4 (np\pi_g)^4 (np\sigma_u), \quad (1)$$

である。正孔は $(np\sigma_u)$ にある。 $n=2, 3, 4, 5$ は夫々 F, Cl, Br 及び I に対応する。 $(np\sigma_g) \leftarrow (np\sigma_u)$, $(np\pi_g) \leftarrow (np\sigma_u)$ の正孔遷移に伴って、Fig. 1 に破線で示すように、前者は紫外

Fig. 2 A schematic structural model of typical color centers in alkali halide crystals introduced in the text.

Fig. 3 A schematic energy diagram of $n=1, 2, \dots$ excitons, electron-hole pairs (e & h), STE and the F+H center pairs. Lower figures present a process to form an F+H center pair from an e & h pair.

部、後者は赤外部に吸収帯が現れる。

2.3 自己束縛励起子

X_2 中心の $np\sigma_u$ にある正孔のクーロン力により伝導電子が捕獲されて、自己束縛励起子 (Self-Trapped Exciton, STE) が形成される。 X_2 中心は水素分子 H_2 と類似の電子準位, $1s\sigma_g$, $2s\sigma_g$, $2p\sigma_u$, $2p\pi_u$ 等を有し、これらの電子状態の一つに伝導電子を一個捕獲して、結果的には模式的に X_2^{--*} と書けるSTEが生成される。 $*$ は束縛された電子が励起状態にある事を示す。各々の電子準位の相対位置を模式的にFig. 3に示す。

$1s\sigma_g$ 或は $2s\sigma_g$ から結晶の基底状態 $^1\Sigma_g^+$ への電子遷移によって π 及び σ 発光と呼ばれる固有発光がみられる。これらをFig. 1に点線で示す。 $1s\sigma_g$ ($^3\Sigma_u^+$) から $^1\Sigma_g^+$ へは本来禁制遷移であるが、スピン相互作用により形成された ($a^3\Sigma_u^+ + b^1\Pi_u$) なる混成軌道から $^1\Sigma_g^+$ への遷移が可能となる。従って、 $1s\sigma_g$ にあるSTEの寿命は $\sim 1 \mu s$ (KI) から $\sim 3 ms$ (KCl) と長い。この寿命の間にFig. 3に示す様に $1s\sigma_g$ から $2p\sigma_u$, $2p\pi_u$ 等への電子遷移 (absorp.) が可能で、この遷移に伴う過渡的な吸収帯がFig. 4に示す様に

Fig. 4 Schematic presentations of the transient absorption bands due to STE in KI and KCl crystals. The location of the F band peak is illustrated by F.

1 ~ 3 eVに現れる。これをSTE帯と呼ぶ。

Fig. 2にSTE (on-center) と図示されている

るように、電子が $1s\sigma_g$ まで緩和するまでは、STEの核の X_2^- 分子は2個のハロゲンイオン位置を占める。しかし $1s\sigma_g$ まで緩和すると、KCl等ではSTE (off-center)と図示されているように、 X_2^- 分子は1個のハロゲンイオン位置を占め、励起電子eはその隣のハロゲンイオン空格子点を占める方がエネルギー的に低い状態であるという理論結果がある²⁵⁾。又、 X_2^- 分子がon-centerからoff-centerにどの位片寄るかは結晶に依存するらしく、KIではon-centerに近いと考えられる。本編ではSTEはon-center型とする。

2.4 F及びH中心

F中心はFig. 2に示す様に X^- の空格子点に捕らえられた電子から成り、その電子準位は水素原子様の $1s, 2s, 2p, \dots$ から成る。この $1s \rightarrow 2p$ 遷移に伴う吸収帯がFig. 1に実線(F)で示す様に可視部に現れる。これをF帯と呼ぶ。H中心はFig. 2に示すように3個の X^- 格子点を占める X_3^- 分子であり、正孔は中央の X^- に95%の割合で局在している。H中心による吸収帯はFig. 1に1点鎖線(H)で示す様に近紫外部に現れる。F中心とH中心はFrenkel対である。前

述のoff-center型STEはF中心とH中心が作られる最も初期の段階ともみられ、これをnearest neighbor F+H中心、即ち $[F+H]_{nn}$ ともいう。

3. 正孔の局在化： X_2^- 中心の生成

アルカリハライド結晶にピコ秒パルスレーザーが適用されたのは1975年F中心生成に関するものが最初¹⁰⁾であるが、ここでは歴史的経過ではなくて、F中心の生成過程の順序に従って紹介する。

2章で述べたように色中心、励起子はそれぞれ固有の吸収或は発光を持っているので、これらの立ち上がりを観測すれば各々の中心の生成時間、或は生成過程に就いての知見を得る事が出来る。一連の過程で最初の過程は光或は放射線により X^- の電子を伝導帯へ励起することである。この過程で、 X^0 が生成されるが、単独の X^0 の存在は報告されていない。前述の様に X^0 の正孔は $\langle 110 \rangle$ 方向の最隣接の X^- と共有されて X_2^- 中心となる。Fig. 5は80Kと ~ 300 K (RT)で、モードロックしたルビーレーザーの第2高調波(3.58 eV)の2光子(7.16 eV)吸収でKIを励起した後の吸収スペクトルの経時変化であ

Fig. 5 Temporal variation of absorption spectra around the X_2^- band due to the formation of the X_2^- center in a KI crystal at 80K and at room temperature, respectively.

る¹³⁾。励起及びプローブ光の時間幅は ~ 40 psであった。Fig. 1に破線で示した3 eV付近の X_2^- 帯の裾に相当する吸収(矢印 X_2^-)が -17 psで既に現れている(パルス幅が ~ 40 psなので -17 psでも吸収がある)。即ち正孔はパルス幅内、おそらく数格子振動数内に自己束縛される。このような X_2^- 中心の超高速生成、即ちアルカリハライド結晶での正孔の超高速局在化は我々のグループで初めて明らかにされたもので、現在までKIでしか確認されていない。他の結晶でも X_2^- 中心の存在は確認されているが、それらも恐らく極めて速い時間内に生成されているものと考えられる。後述する様に X_2^- 中心は ~ 80 K以下ではSTEへ、以上では更にF+H中心へと変換される。

4. STEの $2s\sigma_g$ への電子緩和

Fig. 1に示す様に $2s\sigma_g$ を始状態とする σ 発光はKIでは4.12 eVにピークをもって現われる。Fig. 6にKI結晶を ~ 10 psのパルス化電子線で照射した場合の σ 発光の4.12 eVでの強度の立ち上がりの様子を示す。6 Kでの曲線をconvolution解析すると、立ち上がり時間 τ_g^σ は 15 ± 5 psであった。即ち伝導電子は X_2^- の $2s\sigma_g$ 準位へ 15 ± 5 psで束縛される。他の結晶での τ_g^σ をTable Iに示す。KIでは τ_g^σ はFig. 6にみられるように高温では短くなり、53 $\sim$ 78 Kでは数ps

以下になる。即ち $2s\sigma_g$ への緩和には熱過程が関与しているらしいが、詳しいことは不明である。

Fig. 6 Temperature dependence of the growth of the σ luminescence intensity in a KI crystal under the excitation by the pulsed electron beam (pulse duration of 10 ps). The intensity starts to decay above ~ 144 K.

Table I Time constants for the growth (τ_g^σ) and decay (τ_d^σ) of the σ luminescence intensity, for the growth (τ_g^π) of the π luminescence and for the formation of the F centers (τ_f^π) and of STE (τ_r^π) at the $1s\sigma_g$ state.

	NaCl	KCl	KBr	KI	RbBr	RbI
τ_g^σ (ps) ~ 5 K	5 ± 5	—	15 ± 10	15 ± 5	≤ 5	15 ± 10
τ_d^σ (ns) ~ 5 K	2.2 ± 0.1	—	3.7 ± 0.1	1.9 ± 0.1	4.0 ± 0.1	3.5 ± 0.1
τ_f^π (ps) ~ 5 K	≤ 5	9 ± 5	—	—	30 ± 8	—
~ 128 K	—	—	—	20 ± 10	—	—
				& 116 ± 22 ns		
~ 300 K	~ 0	9 ± 5	20 ± 10	20 ± 10	27 ± 8	30 ± 10
τ_g^π (ps) ~ 5 K	—	—	—	100 ± 20	—	—
τ_r^π (ps) ~ 5 K	~ 0	—	—	210 ± 15	30 ± 8	30 ± 10
~ 80 K	—	—	—	20 ± 10	—	—
~ 128 K	—	—	—	20 ± 10	—	—
~ 300 K	—	—	—	20 ± 10	—	—

Fig.7 Temporal variation of absorption due to STE in a KI crystal excited by the two photon absorption process of the second harmonics (3.58 eV) of a mode locked ruby laser at 80 K.

5. STEの $1s\sigma_g$ への電子緩和

Fig.1に示す π 発光帯、或はFig.4のSTE吸収帯の立ち上がりを観測することによってFig.3の $1s\sigma_g$ 準位へ伝導電子が緩和する過程を知ることが出来る。

Fig.7は、80KのKI結晶を前述と同様ルビレーザ光で励起した場合の、1～3 eV領域でのSTE吸収帯の経時変化を示す。1.65 eV付近のピーク及び1.2 eV付近 (STE) の Optical density (OD) の経時変化をconvolution解析すると、夫々の吸収は $\tau_F = 20 \pm 5$ psの時定数で増加することが判る。即ち伝導電子はこの時

間に $1s\sigma_g$ 準位へ緩和して来る。 $1s\sigma_g$ は $2s\sigma_g$ よりエネルギー的に低い準位であるが、それへの緩和時間は $2s\sigma_g$ への時間より幾分長いが余り異なるようである。KI結晶では τ_F は低温(~ 5 K)では 210 ± 15 ps¹⁴⁾, 170 ps¹⁵⁾と長くなり、緩和過程に熱過程が含まれている事を示唆する。Fig.3には図示してはいないが、STEの核である X_2^- のハロゲン間の距離(r)及びSTEの周囲の格子の歪を横軸とする配位座標でみると、 $1s\sigma_g$ と $2p\sigma_u$ の断熱ポテンシャルは r の短い所で交差する。この交叉点付近で $2p\sigma_u$ から $1s\sigma_g$ へトンネル効果により遷移が起こり、 $1s\sigma_g$ のSTEが生成される。高温ではSTEは $2p\sigma_u$ の高い振動準位に分布し、準位交差のより近くでトンネル遷移が行われ、そこでは遷移確率が大きくなり、トンネルに要する時間が短くなるというのが一つの考えである^{14,16)}。他の結晶での τ_F をTable Iに記す。

一方 π 発光強度の立上がりから測定した $1s\sigma_g$ への緩和時間 τ_F ($\equiv \tau_F$) は ~ 5 Kで 100 ± 20 ps ps¹⁷⁾であった。本来 τ_F と τ_F は等しい筈であるが、 $\tau_F = 210 \pm 15$ psとの差は測定手段による誤差と考えられる。

6. F+H中心対生成

F中心とH中心はFrenkel対として同時に生成されるので、この対をF+H中心と呼ぶ。F+H中心の生成に関してアルカリハライド結晶を2群に分類する。I群はKI, NaCl等で、これらの結晶では π 発光強度 (η_π) が ~ 100 K位の高温で消光し始めるが、それを補うようにF+H中心生成効率 (η_F) が増加する。一方、II群のKCl, KBr等ではその様な相関関係はみられない。

I群ではKIが最もよく調べられていて、これを次の3温度領域に分けて説明する。勿論 $2s\sigma_g$ にあるSTEも生成されるが、F+H中心生成には $1s\sigma_g$ が特に関係深く、この準位への緩和に注目する。

~ 95 K以下では $2p\sigma_u$ 又は $2p\pi_u$ を経て $1s\sigma_g$ へ緩和したSTEは π 発光を発して消滅する¹⁸⁾。95

Fig. 8 Temporal variation of absorption due to STE and F center formation in a KI crystal excited by the pulsed electron beam (pulse duration of 10 ps) at 128 K.

K~140 K の中間領域の 128 K で ~10 ps のパルス化電子線を KI に照射すると、Fig. 8 に示すように、STE 帯が照射直後 (~7 ns) に成長し、296 ns ではかなり低くなる。STE 帯内の 1.2 eV での OD の経時変化を convolution 解析すると、STE の消滅時定数は $\tau_r^d = 116 \pm 22$ ns である。一方 F 帯のピーク 1.68 eV での OD の経時変化から F 帯の生成時定数は τ_r^d とほぼ同じで、 $\tau_r^f = 95 \pm 10$ ns であることが判る。即ち F 帯は STE の消滅と相補的に成長し、296 ns では明瞭に F 帯が確認される。 τ_r^d と τ_r^f のこの様な相関は 120 K ~ 160 K の温度領域で確認された。一方同時に π 発光も観測されるので、この温度領域では STE ($1s\sigma_g$) の一部は π 発光を発して消滅するが、

他は F+H 中心対へ変換されたと考える。

この変換機構については次のような熱過程が考えられる。Fig. 2 に示したように on-center 型の STE と $[F+H]_{nn}$ 中心対或は更に離れた F+H 中心対は、共に電子 e と X_2^- から成り、その状態が異なる丈である。従って少しのエネルギーでどちらの状態でも移り得ると考えてよい。即ち両状態のうち F+H 中心対が少しエネルギー (ΔE_2) が高い状態で、高温では熱振動により STE から F+H 中心対への変換が促進される。いい換えると、伝導電子が $1s\sigma_g$ へ緩和し、最初 STE が生成されると、高温では、その STE の核である X_2^- のみが隣のハロゲン位置へ移動し、STE は $[F+H]_{nn}$ 中心対或は更に離れた F+H 中心対へ熱変換される。この仮定が正しければ、Fig. 8 に示すように STE が減少すると共にほぼ同じ時定数で F 中心が増加することが理解出来る。STE から F+H 中心対への熱変換のエネルギーは KI では 132 meV である。

又、この温度領域では $\tau_r^f = 95 \pm 10$ ns の様な長い生成時定数の他に ~1 ns の時間分解能より速い時定数で増加する成分もあり、Fig. 3 に示すようにこれらの F 中心は高い励起状態 ($2p\sigma_u$ 又は $2p\pi_u$) にある STE から ΔE_1 を越えて直接生成されるものと考えられる。その理由は以下に述べられている。

次に ~140 K 以上での過程を考える。Fig. 9 は、296 K で前と同様 KI をルビーレーザーで励起した場合の F 帯付近での経時変化を示す。1.2 eV 付近の STE 帯は $\tau_r^f = 20 \pm 10$ ps で増加し、 $\tau_r^d = 140 \pm 10$ ps で減衰する。一方 1.68 eV での F 帯は同じく $\tau_r^f = 20 \pm 10$ ps で増加し、510 ps まではほぼ一定の高さを保つ。即ち 296 K では 128 K でのような τ_r^d に相当する時定数で増加する F 帯の成分がない。云い換えれば、 $1s\sigma_g$ にある STE からの熱変換によって生成される F 中心はあっても非常に少なく、ほとんどの F 中心は他の過程を経て生成されていると考えられる。この様な速い時定数で生成する過程としては $1s\sigma_g$ からの熱過程ではなく、更に上の励起状態である $2p\sigma_u$ 又は $2p\pi_u$ から直接生成されると考

Fig. 9 Temporal variation of absorption due to the F center formation in a KI crystal excited by the two photon absorption process of the second harmonics (3.58 eV) of a mode locked ruby laser at 296 K.

た方が適当である。140 K以上ではF中心はこの $2p\sigma_u$ 又は $2p\pi_u$ から生成されるものが主となる。種々の結晶での τ_F を Table I に示す。

NaCl結晶を ~ 80 K及び ~ 300 KでNd⁺レーザーの4次高調波の2光子吸収で励起すると、励起とほとんど同時(<数ps)に、STE帯とF帯が観測される。即ち、NaClでは ΔE_2 が小さく、励起直後には ~ 80 Kの低温でも、STE ($1s\sigma_g$) と $[F+H]_{nn}$ が直ちに生成されるらしい¹⁹⁾。その後数百ps以内に ~ 80 KではSTE帯、 ~ 300 KではF帯が成長する。

II群の結晶では τ_F は 9 ± 5 ps (KCl), < 3

ns (KBr), 30 ± 8 ps (RbBr) と非常に速く、それぞれの $\tau_F^d (\equiv \tau_F^d) \sim 3$ ms (KCl), ~ 130 μ s (KBr), ~ 150 μ s (RbBr) に相当する時定数で生成されるF帯は観測されていない。従ってII群の結晶ではSTE ($1s\sigma_g$) からの熱変換によるF中心生成はなく、ほとんどのF中心が $2p\sigma_u$ 又は $2p\pi_u$ にあるSTEから生成されるものと考えられる。理論的には $2p\sigma_u$ からのF+H中心対生成が示唆されている¹⁶⁾。一方後述のパルス化電子線とレーザー光の時間差2重励起の実験によると、 $2p\pi_u$ 準位がF+H中心対生成の始状態として有力だと報告されている²³⁾。

超高速緩和とは直接関係はないが、6 KのRbI結晶をXeCl excimerレーザーで励起すると、レーザー光強度がある値より大きくなるとF中心生成量がレーザー光強度の4乗に比例して増加する²⁰⁾。これは(STE)と(STE)の相互作用により、F中心生成効率が非線形的に増加したことを示唆し、STE同志の相互作用についての新しい問題を提供するものとして興味深い。

7. その他

7.1 時間差2重励起

時間幅数nsでエネルギー0.6 $\sim$ 2 MeVのパルス化電子線でアルカリハライド結晶を励起すると、 σ , π 発光及び、F+H中心対の生成がみられる。一方、 $1s\sigma_g$ は寿命が長い(数 μ s $\sim$ 数ms)ので、その寿命の間 $1s\sigma_g$ にあるSTEも結晶内に残る。そこで、電子線照射後数 μ s $\sim$ 数百 μ s後に $1s\sigma_g \rightarrow 2p\sigma_u$, 又は $1s\sigma_g \rightarrow 2p\pi_u$ 等の遷移に相当する光子エネルギーを持つ強力(数百MW)なパルスレーザー光で結晶を再励起すると、 $1s\sigma_g$ にある電子はほとんど $2p\sigma_u$ や $2p\pi_u$ 準位へ励起され、そこから $2s\sigma_g$ やF+H中心対の状態へ変換されて、 σ 発光やF+H中心対生成が観測される。又結晶によっては一部は $1s\sigma_g$ へ戻り π 発光を発する。この様にパルス化電子線照射と時間を遅らせてパルスレーザー光で励起して、励起準位間の相互遷移を調べるのが時間差2重励起分光法 (time delayed double ex-

Fig.10 Temporal variation of the π luminescence intensity (A) and the transmittance at the F band peak (B) of a KCl crystal under irradiation by a pulsed electron beam and by a pulsed laser light $\sim 70 \mu\text{s}$ later.

citation又はcascade excitation)である²¹⁾。

Fig.10 (A)に、5 KでのKClにパルス幅 7 ns, エネルギー0.6 MeVの電子線を照射した場合、 π 発光帯内の波長 (440nm) で測定した発光強度の経時変化を示す。電子線照射と同時に発光強度が増加し、時定数 $\tau_{\pi} \sim 3 \text{ ms}$ で減少している。一方 (B) 図に示すようにF帯のピークである540 nmでの透過率を同時に観測すると、F帯での透過率は電子線照射と同時に減少(ODは増加)し、F+H中心対が生成されているのが判る。F中心とH中心は対になって作られるが、これらは再結合すると共に消滅する。従って、その後F帯での透過率は増加 (ODは減少) している。次に $\sim 70 \mu\text{s}$ 後にKClのSTE帯の一つである690 nmの吸収帯で吸収されるパルスルビーレーザー光 (1.69 eV, パルス幅数 ns) で結晶を再照射すると、 π 発光強度はほとんど零となる。即ち $1s\sigma_g$ にあった電子は $2p\sigma_u$ 又は $2p\pi_u$ に励起されてしまい、 $1s\sigma_g$ から $^1\Sigma_g^+$ へ遷移

するものがなくなってしまったことを示す。一方、同時に (B) 図に示すように、F帯での透過率は再び減少 (ODは増加) しているのがみられる。即ち $1s\sigma_g \rightarrow 2p\sigma_u$ 又は $2p\pi_u$ への再励起により $2p\sigma_u$ 又は $2p\pi_u$ からF+H中心対が作られたことが判る。

以上の実験は以下の結論をもたらすものである。電子線照射のみでもF+H中心対は作られるが、この場合には最終結果のみを測定しているので、途中の経過、即ち $1s\sigma_g$, $2p\sigma_u$, $2p\pi_u$ 等などの状態から作られたのかは不明である。しかし、時間差2重励起分光法では $1s\sigma_g$ に緩和した電子を、素状の明らかな $2p\sigma_u$, $2p\pi_u$ 等へ励起し、そこから何が起るのかを観測出来ると言う利点がある。即ち緩和過程を分解して観測することが出来るのである。この方法からもF+H中心は $2p\sigma_u$ 又は $2p\pi_u$ からも生成されていることが明らかとなったのである^{21), 22)}。

その後、伊藤等²³⁾は種々の結晶での二重励起による実験を行い、 $1s\sigma_g$ から励起された電子の行方や、 $2p\sigma_u$, $2p\pi_u$ 準位の対称性、Fig. 4に示したSTE帯が $1s\sigma_g$ からどの準位 $\{2p\pi_u(b_1, b_2), 2p\sigma_u(b_3)\}$ への遷移に相当するのか等を詳細に明らかにしている。

7.2 F中心のhot luminescence

今までの話はSTEとF+H中心対生成に関するものであったが、この節ではF中心そのものの励起状態の超高速緩和について紹介する。

Fig.11 (A)はF中心の電子のエネルギー準位を配位座標(Q)で表したものである。Fig. 1のF帯は $1s \rightarrow 2p$ (G $\rightarrow$ A)の電子遷移に伴うものである。電子が $2p$ 準位に励起され、いわゆる2次共鳴発光 (ω_2) がみられる。励起光 (ω_1) に最も近い所にはA $\rightarrow$ Gの遷移に伴い共鳴ラマン線 (RRS) が現れる。このラマン線はいうまでもなくF中心の周りの局所的格子振動に関する情報を提供する。RRSと後述のhot luminescence (HL) はレーザーの開発により初めて観測可能となったものである。HLはAからCまで緩和途中の任意の場所からのB $\rightarrow$ Gの輻

Fig. 11 A schematic energy diagram for an F -center in alkali halide crystals as a function of the configurational coordinate Q , (A). Schematic luminescence spectrum due to the resonant Ramann scatter (RRS), the hot luminescence (HL) and the ordinary luminescence (OL), (B). P presents the degree of polarization of RRS and HL.

射遷移に伴うものである。この発光も RRS と同様非常に弱い (通常の Stokes shift した蛍光, 燐光の $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 倍)。Fig. 11 (B) に示す様に HL は KCl 結晶では励起光 (ω_1 , 19435 cm^{-1}) の長波長側 6000 cm^{-1} に互って観測され, その強度は長波長に向い徐々に減少している。更に長波長側には, Fig. 11 (A) の $C \rightarrow G$ 遷移に伴う通常の Stokes shift した蛍光 (OL) が観測される。

さて F 中心の $2p$ 準位は $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ から成っている。そこで例えば $[100]$ 方向に進み $[010]$ 方向に偏光した光で F 中心を励起し, $[001]$ 方向に出てくる RRS を $[010]$ または $[100]$ 方向の偏光を通す検光子で検出した時

の RRS の強度を夫々 $I_{\parallel}$ 及び $I_{\perp}$ とすると,

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \quad (2)$$

で定義される偏光度 P は Fig. 11 (B) に示す様に $0.4 \sim 0.6$ となる。更に低エネルギー側の HL の領域でも, P は大体 $0.4 \sim 0.3$ に保たれている。即ち $2p$ 電子の波動関数は F 中心の周囲の phonon の分散 ($\Delta\omega$) の逆数に相当する時間, 即ち A から C へ緩和する間その方向性をかなり保っていると言える。一方実験的にはこのように HL の P が OL の裾の中までほぼ一定であることを確かめるには次のような超高速時間分解分光法が必要となる。(B) 図に示す様に, この付近には OL の高エネルギー側の裾が HL に重なり, この OL は $P=0$ であるため, OL から HL を分離して観測しなければならない。OL は KCl では減衰時間約 $0.6 \mu\text{s}$ であり, HL は励起光パルスとほとんど同時に現れかつ減衰する。従って, パルス幅約 500 ps 又はそれ以下のパルス光で F 中心を励起し, 励起後 $\sim 500 \text{ ps}$ の間にのみ現れる HL を取り出し, その P を求める必要がある。Fig. 11 (B) の P はそのようにして初めて求められたものである。OL の裾付近では HL 成分が極めて弱いため観測点はばらつく。

更に緩和が進むと $2p$ 準位の底 (C) を通過後折り返し点 D で存在時間が長くなる。従って, Fig. 11 (B) に破線で示すようなもう一つ別の HL が OL の低エネルギー側にみられる筈である。しかし現在の所この HL はまだ直接には観測されていない²⁴⁾。更に時間が経つと C を中心として振動し, 系はいわゆる古典的熱平衡状態となる。OL はそこからの発光と考えて差支えない。この OL の P は零である。所でこのような $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow C \dots$ の緩和は phonon の分散の逆数と同程度の超高速現象 (10^{-14} s) であり, フェムト秒領域での時間分解分光による緩和機構の解明が待たれる。

さて F 中心の $2p$ 準位の上には Fig. 11 (A) に示すように $2s$ 準位がある。断熱ポテンシャルに沿っての緩和途中 $2p$ と $2s$ は交叉し, 緩和の底では $2s$ 準位が下にきている。HL が観測される領

域では, Fig. 11 (B) に示すように P は40~30%でほぼ一定であり, かつ強度も滑らかに減少している丈である。この事は, 電子が $A \rightarrow C$ に向って緩和する途中 $2p$ と $2s$ の交叉点を高速で通過し, $2s$ への乗り換えのないことを意味する。

8. 結び

以上, 最近のアリカリハライド結晶中の励起子の緩和, それに伴う欠陥 (色中心) 生成, F 中心内での電子緩和について紹介した。これらは結晶を始めとする凝縮系内における励起電子や正孔と格子との相互作用, 相互作用に伴う欠陥生成過程に関する基礎的知見を与えるものであり, 他の複雑な有機分子結晶, 非結晶体での励起状態の解明に役立つことを期待するものである。又本稿は解説であるため定性的記述を主とした。関心のある方は引用文献を参考されたい。

電子ライナックによる実験に協力頂いた東大・田畑教授及びスタッフの方々, 種々の実験を遂行された近藤, 鈴木, 脇田各氏 (東北大) 及び中村氏 (名大) に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) E. Goldstein, Zeits. f. Instrumentkunde **16** (1896) 211.
- 2) J. H. O. Varley: Nature **174** (1954) 886.
- 3) C. C. Klick: Phys. Rev. **120** (1960) 760.
- 4) R. E. Howard, S. Vosko and R. Smoluchowski: Phys. Rev. **122** (1961) 1406.
- 5) D. L. Dexter: Phys. Rev. **118** (1960) 934.
- 6) H. N. Hersch: Phys. Rev. **148** (1966) 928.
- 7) D. Pooley: Proc. Phys. Soc. London **87** (1966) 245, 257.
- 8) M. Ueta, Y. Kondo, M. Hirai and T. Yoshinari: J. Phys. Soc. Jpn. **26** (1969) 1000.
- 9) 平井正光: 応用物理 **41** (1972) 666.
- 10) J. N. Bradford, R. T. Williams and W. L. Faust: Phys. Rev. Lett. **35** (1975) 300.
- 11) W. B. Fowler: Physics of Color Centers, Academic Press, 1968.
- 12) Y. Toyozawa: Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, eds. E. E. Koch, R. Haensel, C. Kunz (Pergamon Vieweg, Braunschweig, (1974) p. 137.
- 13) Y. Suzuki and M. Hirai: Semiconductors and Insulators, **5** (1983) 445.
- 14) Y. Suzuki, M. Okumura and M. Hirai: J. Phys. Soc. Jpn. **47** (1979) 184.
- 15) J. D'hertoghe and G. Jacobs: Phys. Status Solidi, **b95** (1981) 291.
- 16) Y. Toyozawa: J. Phys. Soc. Jpn. **44** (1978) 482.
- 17) Y. Suzuki, H. Ohtani and M. Hirai: J. Phys. Soc. Jpn. **48** (1980) 1783.
- 18) M. Hirai, Y. Suzuki, H. Hattori, T. Ehara and E. Kitamura: J. Phys. Soc. Jpn. **56** (1987) No. 8.
- 19) R. T. Williams, B. B. Craig and W. L. Faust: Phys. Rev. Lett. **52** (1984) 1209.
- 20) 谷村克己, 伊藤憲昭: 文部省科学研究費 (総合研究 A) 「光誘起超高速構造変化の研究」報告書 p. 21 (1987).
- 21) R. T. Williams: Phys. Rev. Lett. **36** (1976) 529.
- 22) T. Yoshinari, H. Iwano and M. Hirai: J. Phys. Soc. Jpn. **45** (1978) 936.
- 23) K. Tanimura and N. Itoh: J. Phys. Chem. Solid **45** (1984) 323.
- 24) 森雄造, 大倉熙: 文部省科学研究費 (総合研究 A) 「光誘起超高速構造変化の研究」報告書 p. 48 (1987).
- 25) R. T. Williams, K. S. Song, W. L. Faust and C. H. Leung: Phys. Rev. **B33** (1986) 7232.