

偏光紫外線励起によるアルカリハライドの発光と着色

京大理 神野賢一, 中井祥夫

パルスレーザー光による二光子励起のもとで、アルカリハライド結晶が着色することは良く知られている。このような着色現象のダイナミクスは 1) 緩和励起子(STE)状態から F-H 対生成へ至る初期プロセスと, 2) F-H 再結合による消滅プロセス, あるいは二次生成物への変換プロセス, の二つに大別出来る。ピコ秒レーザーフォトリソが主として前者と, ナノ秒レーザーの場合は後者を, それぞれ対象としており, これ等は実験法の相異もあって互いに相補的な関係にある。以下では, KrF excimer laser のナノ秒パルス紫外線 (12 ns,  $h\nu = 4.99 \text{ eV}$ ) を用いて, KBr, KCl, NaCl について行った実験のうち, [1] 励起レーザー光の偏りと生成した H 中心の自己向との相関, [2] 生成した F, H 中心の安定性, に関して得られた結果を報告する。

[実験] 液体ヘリウム温度で断面積  $\sim 10 \times 6 \text{ mm}^2$ , 厚さ  $\sim 8 \text{ mm}$  の試料結晶に KrF 光を  $\sim 1 \text{ mm}$  にレゾナンス照射 ( $\sim 10^{17} \text{ photons/cm}^2 \cdot \text{pulse}$ ), 二光子過程による帯間励起を行った。偏光したレーザーパルスの照射後には, 励起部分に線状の着色がみられるが, その吸収スペクトルの二色性をピンホールを通して細くレゾナンスプローブ光の透過強度を測定して求めた。さらにレーザーパルス照射後の過渡的吸収を透過光強度の時間変化としてオシロスコープ上で観測した。過渡的吸収の波長スペクトルは, 各ショット毎にモニター波長を変えると同時に, 試料を移動させて励起部位を変え, すべて virgin part における single-shot 測定によって求めた。

[1] KBr を [110] 軸に平行に偏った KrF 光で照射して, その際に生成された H 中心の二色性を調べると, 3.26 eV の H 帯には負の偏り ( $OD_{[110]} < OD_{[1\bar{1}0]}$ ) が認められる事はすでに報告した。<sup>1)</sup> すなわち偏光照射下で安定に作られた H 中心の自己向分布はランダムではなく, 励起偏光と垂直に偏っている。その偏り度はレーザー強度には依存するが, shot 数には依存が一定である。このことは二色性の原因がレーザーパルスの 1 shot 内だけで閉じている事を意味している。従って, すでに安定な色中心として出来あがった H 中心自身が引続く shots によって optical reorientation を受けたために二色性が生じたわけではない。実際 5 eV のレーザー光は H 吸収帯とは共鳴していない。同様な偏りは KCl, NaCl でも観測された。結晶を [001] 軸に平行に偏った偏光で着色した場合にも KBr, KCl の H 帯は励起偏光と垂直に偏っている。以上の結果を表 I にまとめておく。

[表 I]	[110] 偏光着色	[001] 偏光着色
	$OD_{[110]} - OD_{[1\bar{1}0]}$	$OD_{[001]} - OD_{[010]}$
KBr	-	-
KCl	-	-
NaCl	-	$\sim 0$

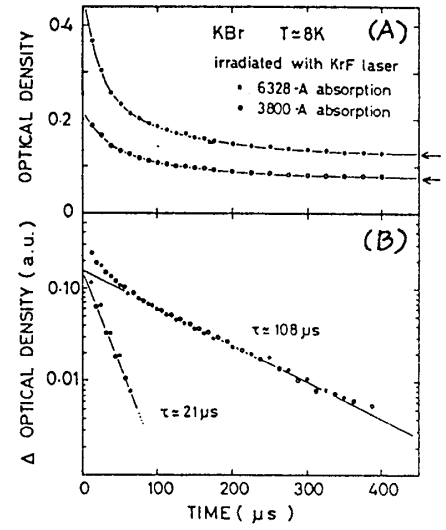
二光子励起によって作られた電子と正孔のうち, まだ正孔が self-trap して  $V_K$  中心が出来, さらにこれに電子が捕獲されて STE が出来る。F, H 中心対はこの STE が緩和しゆく途上で生成されるが, ここへ至るまでに励起の際の偏りの記憶はすべて失われていると考える。<sup>2)</sup> 従って H 帯の偏りの原因は, このような初期生成物のうちでレーザー偏光と共鳴し得る

ような何物かが, さらにレーザーの 1 光子によってカスケード励起されて reorient することによるであろう。[2] で述べるように, KrF レザーで作られた F, H 中心対の大部分は極めて安定であって, 同じナノ秒パルス励起でも電子線による場合には F, H 中心のほとんどが数マイクロ秒

以内に消滅するという結果<sup>3,4)</sup>とは降った相異を示している。このうち、レーザー照射の場合には上に述べたようなカスケード過程が重要な役割を演じている事に起因すると考えられる。

[2] 過渡的吸収測定の一例として、図1(A)にKBrで得られた6328Åと3800Åにおける結果を示す。これらのモニター波長は、それぞれKBrのF吸収帯の長波長側、及H帯のピーク位置に対応している。いずれの場合も減衰する成分以外に、欄外に矢印で示したように安定な成分が存在する。全体の吸収強度からこの部分を差し引いて得た減衰成分のみを対数スケールでプロットしたものが図1(B)である。いずれの波長においても減衰成分は $\sim 21\mu\text{s}$ と $\sim 108\mu\text{s}$ の二つの時定数で近似出来る。このうち $\sim 108\mu\text{s}$ の時定数は同時に観測したSTEの三重項発光( $\pi$ 発光)の寿命とほぼ一致することから、遅い減衰成分は主に最低三重項STEからの励起起吸収によることと見られる。 $\sim 21\mu\text{s}$ の成分はF,H中心の消滅によるものであろう。この結果は電子線パルス励起の結果<sup>3,4)</sup>と定性的には一致している。

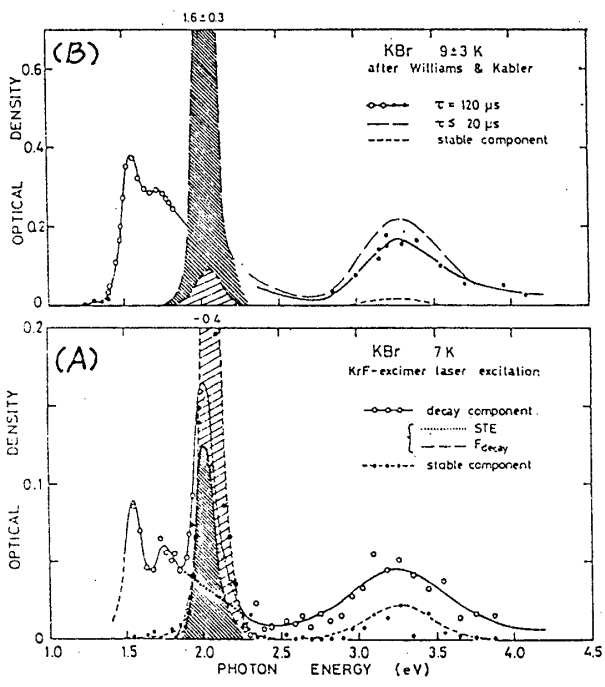
[図1]



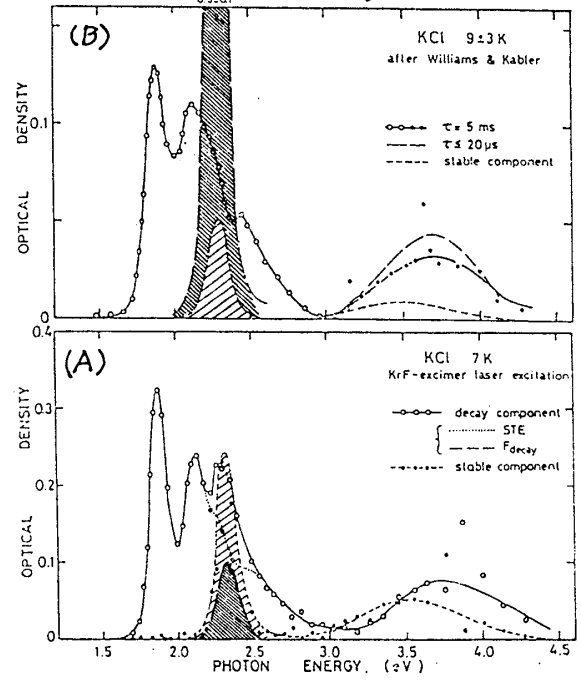
同様の測定をKBr, KCl, NaClの各々について2800Å~8000Åの各波長で行って得られた過渡的吸収スペクトルが図2(A)~4(A)にある。Williams & Kabler<sup>4)</sup>によるパルス電子線励起の結果と比較のために一語に示してある(図2(B)~4(B))。

i) KBrの場合: 図2(A)中で○印はレーザーパルス励起直後のODから安定な吸収成分(●印)を差し引いて得られた減衰成分を表わしたものである。F吸収帯の位置する $\sim 2\text{eV}$ の領域では、この減衰成分はSTE吸収に起因する $\sim 108\mu\text{s}$ の成分(Williams等の測定に於ける $\tau \approx 120\mu\text{s}$ 成分に相当する)と、 $\sim 21\mu\text{s}$ のF中心の消滅成分(同じく $\tau \approx 20\mu\text{s}$ 成分に相当)との和になっている。前者の強度を图中点線のように仮定して全体から差し引き、F中心の減衰成分(F<sub>decay</sub>)

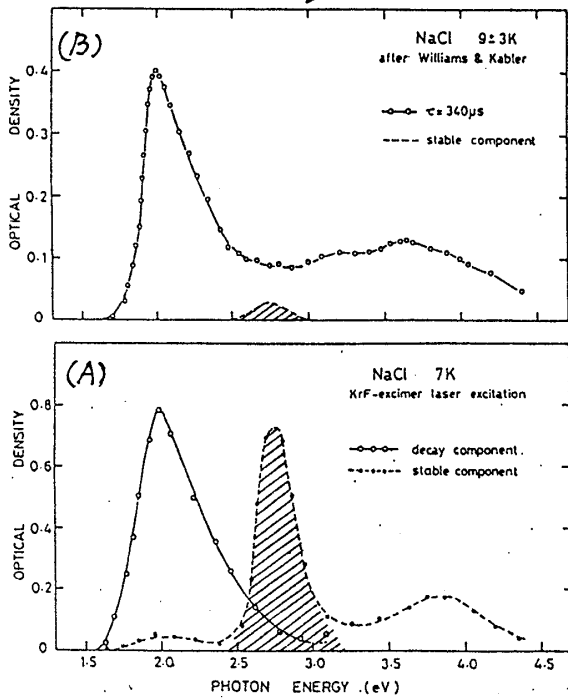
[図2]



[図3]



[図4]



に対するスペクトルを因中黒ハツクのように見積った。電子線の場合  $F_{decay}$  成分(黒ハツク)が安定成分( $F_{stable}$  白ハツク)をよほど凌いでいるのに対し、レーザー励起については逆に  $F$  中心のかなりの部分は安定に生成されていることが判る。

ii) KCl の場合:  $F$  中心は  $\sim 15 \mu s$  の減衰成分 ( $F_{decay}$ ) と安定成分 ( $F_{stable}$ ) とから成る。この場合にも電子線励起の結果とは逆に安定成分の方が大きい。尚、STE 吸収 ( $\sim 5 ms$ ) に対する  $F$  吸収の全成分  $F_{total}$  ( $= F_{decay} + F_{stable}$ ) の相対比は電子線の場合に比べて小さい。

iii) NaCl の場合:  $F$  中心 ( $2.76 eV$ ) と  $H$  中心 ( $3.8 eV$ ) とが安定に生成され、STE 吸収 (時定数  $\sim 3.5 ms$ ) 以外の減衰成分は観測されない。電子線励起の場合  $LiHeT$  に対する  $F, H$  生成の効率是非常に小さい事

が知られているが、<sup>5,6)</sup> レーザー励起の場合には KBr, KCl と同程度の効率がある。

表 II に各試料について STE 吸収の第一ピークの強度に対する  $F_{stable}$ ,  $F_{decay}$ ,  $F_{total}$  の相対強度比、及び  $F_{stable}/F_{total}$  の比を示した。実験誤差がかなり見込まれるので、数値自体は一定の目安にすぎないが、電子線励起とレーザー励起との差異は明白である。この原因は何んどあろうか？

[表 II]

		$F_{stable}/STE^{(H)}$	$F_{decay}/STE^{(H)}$	$F_{total}/STE^{(H)}$	$F_{stable}/F_{total}^{(H)}$
KBr	KvFレーザー	4.7	1.5	6.2	0.76
	電子線	0.25	4.5	4.72	0.05
KCl	KvFレーザー	0.73	0.3	1.03	0.71
	電子線	0.38	3.8	4.18	0.09
NaCl	KvFレーザー	0.9	0	0.9	1
	電子線	0.077	0	0.077	1

レーザー励起の場合、先に述べたように二光子吸収による励起過程にプラス初級生成物による1光子吸収による事は出ない。 $\sim 5 eV$  の励起光に共鳴し電子初級生成物としてはまさかSTEが考えられる。この場合カスケード励起を経たSTE

(\*)  $F_{total} = F_{stable} + F_{decay}$ , (†) STE  $\sim$  STE吸収の lowest peak 強度

の一部はその後の脱励起過程の途中で通過するある状態から  $F, H$  中心に移換するであろう。<sup>6)</sup> しかしながら KBr, KCl で得られた結果は最低三重項STEからのカスケード過程だけでは理解が難しい面もある ( $F_{decay}/STE$  の値が電子線の場合に比べてかなり小さいことなど)。実験結果からいへば、一旦過渡的に作られた  $F-H$  対、あるいはその前駆状態に於いてカスケード励起の起り、その結果  $F-H$  対が安定な  $F$  中心と  $H$  中心とに移換されると考える方が自然に思われる。

[文献] 1) K. Kanno, M. Itoh & Y. Nakai: J. de Phys. (Colloque) 41 (1980), C6-301 2) T. Kamejima, A. Fukuda & S. Shionoya: J. Phys. Soc. Jpn 27 (1969), 1549 3) Y. Kondo, M. Hirai & M. Ueta: J. Phys. Soc. Jpn 33 (1972), 151 4) R. T. Williams & M. N. Kabler: Phys. Rev. B9 (1974), 1897 5) M. Hirai, Y. Kondo, T. Yoshinari & M. Ueta: J. Phys. Soc. Jpn 30 (1971), 440 6) K. Soda & N. Itoh: J. Phys. Soc. Jpn 50 (1981) 3988