1光子及び2光子励起した TIBr(I)結晶の励起子発光

直田総一郎¹、宮川雅光²、藤井淳浩³ ¹熊本大学大学院自然科学、²熊本大学理学部、 ³熊本大学衝撃・極限環境研究センター ^{〒860-8555} 熊本市黒髪 2-39-1

Exciton luminescence of Tl halides under one- and two-photon excitation

S. Naota¹, M. Miyagawa², A. Fujii³

¹) Graduate school of science and technology, ²⁾ Faculty of science,

³) Shock wave and condensed matter research center, Kumamoto University, Kumamoto, 860-8555, Japan

Abstract

Luminescence spectra were measured in TlBr crystals doped with I⁻ ions under one- and two-photon excitations by a pulsed laser. Two broad emission bands were observed at 2.2eV and 2.45eV. The effects of the one- and the two-photon excitations on the emission bands are discussed with the optical absorption of TlBr. In addition, we tried to excite the crystal by photon pairs, which were created by parametric down conversion of laser light.

1. はじめに

単純立方格子のタリウムハライドバ ンドギャップは単純立方ブリリアンゾ ーンの中心にはなく X 点にあり、最も 低い伝導帯は R 点にある。最も低い励 起子状態は関与するフォノンのパリテ ィにより禁制遷移の間接励起子である。 TICI と TIBr においては、自己束縛励起 子状態のエネルギーは自由励起子状態 のエネルギーが高い。[1] しかし、微 量の異種ハロゲンを添加した TICI(Br) および TIB(I)では外因性自己束縛が起 き、自己束縛励起子は安定するようにな る。[2-5] 間接ギャップ付近の光励起に より生成された励起子は自己束縛状態 に緩和し、ストークスシフトした広い発 光とともに消滅する。われわれは外因性 自己束縛の機構を知るために、沃素イオ ンを添加した TIBr の発光スペクトルを 調べている。[6-9] 今回は、1光子励起と2光子励起による 発光特性の違い、励起レーザー光のパル ス幅を変えることによる発光の変化を

調べた。また、パラメトリック下方変換

で発生させた時間、位置が同一な光子対 による2光子励起も試みた。

2. 試料と実験方法

試料は試薬級のTIBrとTIIをろ過及び 蒸留した後、TIBrにTIIを 10⁻⁴mol比添 加して真空中でBridgman法により単 結晶を成長させた。励起光源として、 パルス幅 10ns、繰り返し 10Hzの Nd:YAGレーザーで励起された波長可 変Ti:sapphireレーザーの基本波と第二 高調波、およびパルス幅 100fs、繰り 返し 80MHzのモードロックTi:sapphire レーザーの基本波と第二高調波を用 いた。測定温度は 4.2Kである。

3. 結果と考察

図1にパルス幅が10nsのレーザーで 励起した場合の発光スペクトルを示す。 間接吸収領域の2.73eV(455nm)で光励 起すると薄い実線で示すように2.2eV と2.45eVに幅広い発光が現れる。これ らは光励起で生成された間接自由励起 子が格子緩和後、束縛励起子となり、そ の消滅発光によるものである。2.2eV発 光帯は沃素に束縛された励起子に起因 し[8,9]、また、2.45eV発光帯は中性TI に束縛された励起子に起因すると考え ている。

点線のスペクトルは直接遷移領域の
3.10eV (400nm)で一光子励起したもの
である。ここでは 2.45eV発光帯が非常
に強くなっている。3.10eVではTIBr結晶
の吸収係数は 10⁵ cm⁻¹にもなり、光励起
は試料表面の非常に薄い層に集中する。
以前の実験から、TIハライドの純結晶を
長時間光励起すると 4.2Kでも自由励起

子発光の強度がだんだん弱くなること が知られている。また、室温で紫外光を 照射することにより黒化 (photo-darkening)がおこり、吸収端の 低エネルギー側に幅広い吸収帯が現れ る。これはTlコロイドによるミー散乱と 考えられる。したがって、3.10eVでの光 励起による 2.45eV発光帯の増強は、結 晶表面層が高密度に光励起され多量に 中性TIが生成されたことに起因すると 考えられる。2.60eVにピークを持つ発光 帯は 2.73eVでの間接励起光下でも非常 に弱く観測されるが、3.10eVでの光励起 下でやはり発光強度の増大が見られる。 しかしこの発光帯の起源は現在のとこ ろ明らかではない。



図 1 ナノ秒パルス光励起下で の発光スペクトル

実線のスペクトルは 1.55eV (800nm) で直接励起子領域を 2 光子励起したも のであるが、間接励起子領域(2.73eV)を 1 光子励起した結果(薄い実線)とほとん ど差異はないことが分かる。この場合、 いずれの励起光に対しても吸収係数は 小さく、励起光が結晶内部まで侵入する ため高密度励起にならない。

次に、パルス幅 100fs のレーザーで励 起した結果を図2に示す。この場合には 励起波長による発光スペクトルの差異 はあまり大きくないが、直接遷移領域の 3.10eV(400nm)で一光子励起した場合や はり、2光子励起した場合に比べ 2.45eV 発光帯は強くなっている。同じ 3.10eV (400nm)での一光子励起でもパルス幅 10ns のレーザー励起の結果(図1の点 線のスペクトル)と比較すると、2.45eV 発光帯の増強の度合いはそれほど大き くない。この違いは、フェムト秒レーザ -の1 パルスあたりの光エネルギーが ナノ秒レーザーのそれに比べて数桁小 さく、そのため結晶表面層内での励起密 度も小さいことが原因ある。

我々は現在、通常の2光子励起に加え、 パラメトリック下方変換で発生させた 光子対による二光子励起を試みている。

Ti:sapphire レーザーの第二高調波 (400nm)を BBO 結晶(type)に入射しパ ラメトリック下方変換を行った。図 3



図3 パラメトリック下方変換 に示すように、結晶軸の方向をシグナル

光とアイドラー光が平行配置となるよう調整し、励起光と同軸のパラメトリック光で試料を励起した。図4に平行配置でのパラメトリック光の CCD 画像を示す。このとき画像の中心部のシグナル光とアイドラー光の光子対はもつれて状態にあり、試料の同じ位置を同時に励起



図 2 フェムト秒パルス光励起 下での発光スペクトル

する。したがって、通常の2光子励起と は異なった効果をもたらすことが期待 さられる。我々はこの光子対で TIBr(I)



図4 CCD 画像

の直接励起子領域を励起し発光の測定

を試みたが、現在のところ発光が弱く検 出できていない。今後、パラメトリック 光の強度を増し、蛍光の検出感度を上げ る工夫をして光子対による励起効果を 調べて行きたい。

参考文献

- M Ueta, H. Kanzaki, K. Kobayashi, Y. Toyozawa and E. Hanamura : *Excitonic Processes in Solids*, (Springer-Verlag, Berlin, 1986) Chaps. 4 and 7.
- [2] K. Takahei and K. Kobayashi : J. Phys. Soc. Jpn. 44, 1850, 1978.

- [3] Y. Shinozuka and Y. Toyozawa: J. Phys. Soc.Jpn. 46, 505, 1979.
- [4] Y. Shinozuka: J. Phys. Soc. Jpn. 59, 1322, 1990.
- [5] A. Fujii : J. Phys. Soc. Jpn. 58, 2173, 1989.
- [6] A. Fujii, Y. Yamaguchi and I. Fuchigami : Phys. Rep. Kumamoto Univ. 9, 95, 1994.
- [7] A. Fujii and T. Kudou : J. Phys. Soc. Jpn. 64, 4493, 1995.
- [8] A. Fujii, T. Takiyama, T. Haraguchi, K. Miyazaki and M. Tabuki : J. Lumin. 108, 81, 2004.
- [9] A. Fujii, T. H. Ueda, K. Miyazaki and M. Tabuki : J. Lumin. 112, 84, 2005.