

# KI:Ag<sup>-</sup>の発光ダイナミクス

平山景太 A, 河相武利 A, 市田秀樹 B, 兼松泰男 B, 溝口幸司 A

A 大阪府立大学大学院理学系研究科

B 大阪大学 CASI-VBL

## Luminescence Dynamics of KI:Ag<sup>-</sup>

K.Hirayama<sup>A</sup>, T.Kawai<sup>A</sup>, H.Ichida<sup>B</sup>, Y.Kanematsu<sup>B</sup>, and K.Mizoguchi<sup>A</sup>

<sup>A</sup>Dept. of Phys.Sci., Osaka Prefecture Univ.

<sup>B</sup>VBL.CASL,Osaka Univ.

Luminescence dynamics of Ag<sup>-</sup> centers doped in KI single crystals has been investigated in the temperature range from 4 to 300 K. At low temperature, the radiative transitions from the <sup>1</sup>P<sub>1</sub> states in the Ag<sup>-</sup> centers give rise to the C luminescence with the decay time constants of about 1.2 ns. With increasing temperature, the C luminescence intensity decreases and the C\* and A luminescence intensities increase through a thermally activated non-radiative transition process among the adiabatic potential energy surfaces. From the analysis of the temperature dependence of the luminescence intensity, the activation energy parameters between the adiabatic potential energy surfaces are obtained.

### 1. はじめに

アルカリハライド結晶中の Tl<sup>+</sup>型不純物中心については今まで多くの研究がなされており、その詳細について明らかにされてきた[1]。しかし、そのほとんどは 1970~80 年代に調べられ、近年、レーザーの進展により盛んに研究が行われるようになってきたサブピコ秒時間領域でのダイナミクスの測定結果は、ほとんど報告されていない。今回は、KI:Ag<sup>-</sup>(ヨウ化カリウム中に Ag<sup>-</sup>イオンを微量に添加したもの)において発光強度及び、発光寿命の温度依存性を詳細に測定した。これらの温度依存性に対して断熱ポテンシャルモデルを考え、速度方程式をたて解析することにより KI:Ag<sup>-</sup>の発光ダイナミクスについての詳細を明らかにした。

KI:Ag<sup>-</sup>は、アルカリハライド結晶の Tl<sup>+</sup>型中心に属する[2,3]。よく知られ

ているTl<sup>+</sup>型中心は、アルカリハライド結晶中のアルカリサイトを置換してO<sub>h</sub>対称性の点欠陥をつくるが、Ag<sup>-</sup>イオンの場合はハロゲンサイトを置換して点欠陥をつくる。吸収帶としては、基底状態の<sup>1</sup>S<sub>0</sub>状態から光学許容な<sup>1</sup>P<sub>1</sub>状態とスピントラ軌道相互作用によって許容になる<sup>3</sup>P<sub>1</sub>状態と、さらに格子振動の助けをかりて許容になる<sup>3</sup>P<sub>2</sub>状態への遷移に起因したバンドが観測され、順にC、A、Bと名前がついている。一般的に、Ag<sup>-</sup>中心では、<sup>1</sup>P<sub>1</sub>状態と<sup>3</sup>P<sub>1</sub>状態の緩和励起状態からの発光であるC発光とA発光のみが観測される。しかし、KI:Ag<sup>-</sup>においては、Ag<sup>-</sup>イオンの平衡位置からのズレによる大きなストークスシフトを示すC\*発光が1.55eV付近に観測される[2,4]。

## 2. 試料作製方法

KI 粉末(純度 99.995%)に AgI 粉末(純度 98%)を微量に添加し、石英管中に真空中封入した。この時、仕込み濃度は、AgI を 0.01mol%の割合で添加した。その後、縦型抵抗加熱炉中を約 24 時間かけて石英管を下ろし、石英管中の KI と AgI を融解し、時間をかけて再結晶化させることによって KI:Ag<sup>-</sup> の単結晶を作製した(ブリッジマン法)。

その後、電解着色法によって Ag<sup>+</sup>イオンを Ag<sup>-</sup>イオンに変換させる為に、作製試料を約 550°C に加熱し、約 500V の電圧をかけた。この時、同時に F 中心も生成されるが電流の流す方向を逆向きに変え、F 中心のみ取り去る操作を行った[5]。

## 3. 実験方法

試料をクライオスタットの冷却ホルダーに取り付け、約 20K まで冷却した。吸収スペクトルは、タンゲステンランプと重水素ランプを使用し、発光スペクトルは、2kW のキセノンランプを励起光源として使用した。C 吸収バンドの 310nm で励起し、試料からの発光は分光器に取り込み光電子増倍管で検出した。

発光寿命の測定には励起光源として、チタンサファイアレーザー(775nm, 1kHz, ~200fs)を基本波とした非同軸型の光パラメトリック增幅器の第2次高調波パルス光を用いた。測定温度は、液体ヘリウムを使用し約 10K まで冷却し、その後温度コントローラーで室温までの各温度を設定した。

## 4. 実験結果と考察

図 1 は、上から KI:Ag<sup>-</sup> の C 吸収バンド励起での発光スペクトル、C 発光

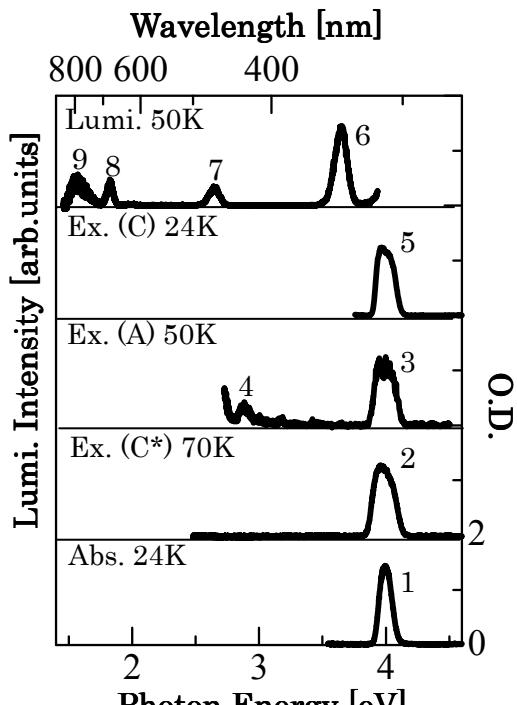


図 1 KI:Ag<sup>-</sup> の発光、励起、吸収スペクトルの比較

の励起スペクトル、A 発光の励起スペクトル、C\*発光の励起スペクトル、吸収スペクトルを示している。吸収スペクトルでは、以前に報告されている通り約 4.0eV(310nm)あたりに C 吸收バンドのピーク 1 が見られる[2]。

図 1 の発光スペクトルより、C 吸收バンド励起において C 発光(6)、A 発光(7)、C\*発光(9)の 3 つの発光が現れ、それぞれの発光における励起スペクトルは C 吸收バンド位置でピーク(2, 3, 5)を示す。これは、C 発光に関する断熱ポテンシャル上にある励起状態が熱的無輻射遷移過程により A または C\*発光に関する断熱ポテンシャル上に緩和したためと考えられる。ただし、ピーク 4 は A 吸收バンドによるもので、ピーク 8 は C 発光(6)の二次光である。

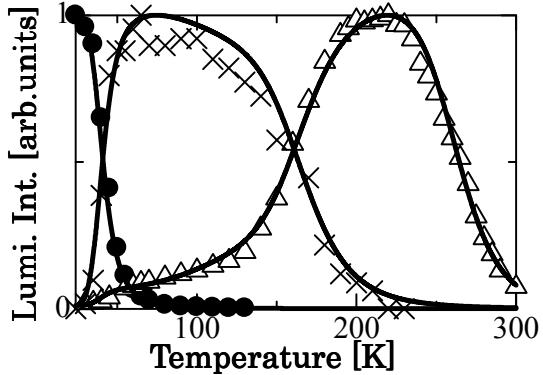


図 2 KI:Ag<sup>-</sup>発光強度の温度変化

図 2 に示すのは、C 吸収バンド励起によって現れた C 発光(●)、A 発光(△)、C\* 発光(×)について発光強度の温度変化をプロットしたものである。図から分かるように、温度上昇に伴い発光強度の入れ替わりが見られる。これは、前述したように各発光に関する断熱ポテンシャル上の励起状態が熱的無輻射遷移過程によって断熱ポテンシャル間の交点を越え緩和していくものだと考えられる。

次に、発光寿命の温度依存性を図 3 に示す。図中のプロットは、C 発光(●)と C\* 発光(×)の発光寿命の温度変化を示したものである。図より、低温における C 発光は 1.2ns の発光寿命をもっており、C\* 発光は 9.3ns の発光寿命をもっていることが分かる。よって、C\* 発光も C 発光と同様の早い発光寿命を示すことより、許容遷移である一重項状態からの輻射遷移による発光と考えられる。ただし、<sup>1</sup>P<sub>1</sub> 状態と区別をつける為に、ここでは <sup>1</sup>P<sub>1</sub>\* 状態と呼ぶことにする。

ここで、図 2 の発光強度の温度依存性と、図 3 の発光寿命の温度依存性を比較してみる。多少の誤差はあるものの、図 2 における C 発光と C\* 発光の発光強度が急激に減少し始める温度と、図 3 における C 発光と C\* 発光の発光寿命が減少し始める温度が、ほぼ同じ温度だということが分かる。

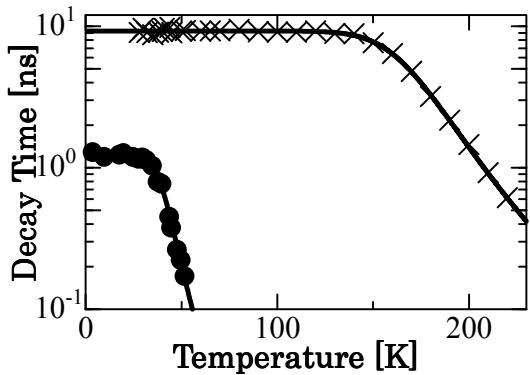


図 3 KI:Ag<sup>-</sup>発光寿命の温度変化

このことより、発光強度の減少と発光寿命の減少は同様の原因によるものだと考えられる。よって、温度上昇による発光寿命の減少も断熱ポテンシャル間における熱的無輻射遷移過程による影響だと分かる。

この発光強度と発光寿命の温度変化を説明するため、断熱ポテンシャル上の励起状態が、温度上昇に伴い C から C\*、C から A、C\* から A、A から基底状態という 4 つの熱的無輻射遷移過程により、断熱ポテンシャル間の交点を越え基底状態まで緩和していくという熱的無輻射過程が存在するとして、速度方程式(1)、(2)、(3)をたてた。式(1)は C 発光について、式(2)は C\* 発光について、式(3)は A 発光についての速度方程式である。

$$\frac{dN_C}{dt} = -\frac{N_C}{\tau_C} \quad (1)$$

$$\frac{dN_{C^*}}{dt} = -\frac{N_{C^*}}{\tau_{C^*}} + \frac{N_C}{\tau_{CC^*}} \quad (2)$$

$$\frac{dN_A}{dt} = -\frac{N_A}{\tau_A} + \frac{N_C}{\tau_{CA}} + \frac{N_{C^*}}{\tau_{C^*A}} \quad (3)$$

ここで、N<sub>C</sub>、N<sub>C\*</sub>、N<sub>A</sub>は、各断熱ポテンシャル上における励起電子の数であり、1/τ<sub>C</sub>、1/τ<sub>C\*</sub>、1/τ<sub>A</sub>は<sup>1</sup>P<sub>1</sub> 状態と<sup>1</sup>P<sub>1</sub>\* 状態と<sup>3</sup>P<sub>1</sub> 状態における遷移確率を示している。

$$1/\tau_{CC^*} \propto \exp[-\Delta E_{CC^*}/kT] \quad (4)$$

$$1/\tau_{CA} \propto \exp[-\Delta E_{CA}/kT] \quad (5)$$

$$1/\tau_{C^*A} \propto \exp[-\Delta E_{C^*A}/kT] \quad (6)$$

また、式(4)、(5)、(6)は、それぞれ、CからC\*, CからA、C\*からAにおける断熱ポテンシャル間の無輻射遷移確率を示している。ただし、Aから基底状態への無輻射遷移確率は $1/\tau_A$ に含まれており、 $\Delta E_{CC^*}$ ,  $\Delta E_{CA}$ ,  $\Delta E_{C^*A}$ は、各断熱ポテンシャル間の交点を越えるために必要なエネルギーである活性化エネルギーを示す。図4に、KI:Ag<sup>-</sup>のCと、C\*と、基底状態の断熱ポテンシャルの模式図を示す。横軸に配位座標、縦軸にエネルギーをとる。ここに示す $\Delta E_{CC^*}$ がCとC\*間の活性化エネルギーである。

これらを用いた発光強度の温度依存性に対するフィッティング結果は図2の実線で示す。フィッティング結果は、実験結果をよく再現しており、断熱ポテンシャル間の熱的無輻射遷移過程の存在が明らかになった。また、同様のパラメータを使用し各発光における発光寿命の温度依存性についても解析を行った。その結果を図3の実線で示す。

以上の解析結果により、断熱ポテンシャル間の交点を越えるために必要な活性化エネルギー $\Delta E$ として、表1で示す値を得た。

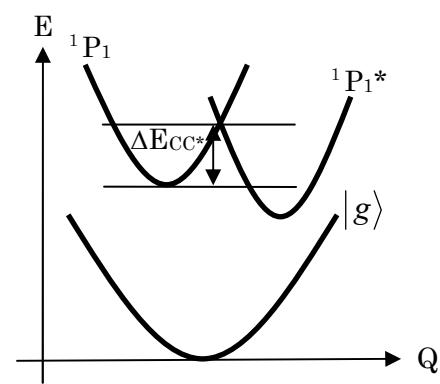


図4 断熱ポテンシャルモデル

表1 各断熱ポテンシャル間の活性化エネルギー

$\Delta E_{CC^*}$	$\Delta E_{CA}$	$\Delta E_{C^*A}$	$\Delta E_A$
31meV	64meV	172meV	436meV

## 5.まとめ

4つの熱的無輻射遷移過程を取り入れた速度方程式を用いて、解析を行うことによって、発光強度の温度依存性と発光寿命の温度依存性を矛盾なく説明することに成功した。それにより、今まで明らかにされていなかった断熱ポテンシャル間の活性化エネルギーについて厳密に見積もることができた。

## 参考文献

- [1] A. Ranfagni *et al.*, Advances in Physics **32** (1983) 832.
- [2] K. Kojima, S. Shimanuki and T. Kojima, J. Phys. Soc. Jpn. **33** (1972) 1076.
- [3] T. Kawai *et al.*, Phys. Stat. Sol. B **246** (2009) 1327.
- [4] Y. Doi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **35** (1973) 308.
- [5] 上川友好, 天野宏之, 固体物理 **29** (1994) 39.