

空間分解分光法による
励起子の
実空間における動的過程

平成6年度
河相武利

目 次

本研究の概要	1
本論文の構成	2
第 I 部 序論	6
第 1 章 励起子状態	6
1.1 励起子状態	6
1.2 Frenkel 励起子	7
第 2 章 励起子の伝播過程	10
2.1 拡散過程	10
2.2 励起子ポラリトン伝播	13
第 3 章 励起子伝播を調べる種々の方法	17
3.1 発光センターを用いた励起子の伝播の研究	17
3.2 励起子の重心運動の観測	18
3.3 励起子ポラリトンによる伝播	20
第 4 章 本研究の目的	22
4.1 本研究の目的	22
第 5 章 芳香族分子結晶と BiI_3 結晶の励起子	24
5.1 アントラセン結晶の励起子	24
1-a アントラセン結晶の結晶構造	24
1-b アントラセン結晶の励起子	26

5.2	BiI ₃ 結晶の励起子	28
2-a	BiI ₃ の結晶構造	28
2-b	BiI ₃ 結晶の励起子	30
2-c	積層欠陥励起子の特徴	33
第Ⅱ部 実験装置と実験方法		36
第6章 空間分解分光システム		36
6.1	空間分解分光システム	36
6.2	空間分解分光システムの分解能	40
6.3	時間分解分光システム	43
6.4	レーザーパルスの時間幅の測定	46
6.5	飛行時間差法 (Time-of-Flight) 実験システム	48
6.6	試料の準備	49
第Ⅲ部 実験結果と解析及び議論		51
第7章 芳香族分子結晶の励起子の空間伝播		51
7.1	アントラセン結晶の励起子の空間伝播	51
7.2	アントラセン結晶の励起子ポラリトン伝播	59
7.3	その他の芳香族分子結晶との比較	64
第8章 BiI ₃ 結晶の励起子の空間伝播		69
8.1	積層欠陥励起子 R,S,T の空間伝播	69
8.2	積層欠陥励起子 R,S,T のコヒーレント伝播	82
8.3	母体三重項励起子の空間伝播	94
3-a	三重項励起子の積層面内での空間伝播	94
3-b	三重項励起子の積層方向のエネルギー伝達	98
第9章 空間分解分光法を用いた多体効果の研究		110

第Ⅳ部 結論	115
第10章 結論と今後の課題	114
10.1 励起子の空間伝播に関するまとめ	115
10.2 励起子の伝播における今後の課題	117
10.3 空間分解分光法を用いた今後の課題	117
付録	119
A. 時間・空間に依存した二次元の拡散方程式の解法	119
B. 2の状態から供給がある場合のレイト方程式	125
謝辞	127
参考文献	128

本研究の概要

本論文は、固体結晶中で光励起によって生ずる最も基本的な素励起である励起子の空間的伝播を、光スペクトルの時間的・空間的振る舞いを観測することによって明らかにしたものである。励起子状態は、多くの半導体、絶縁体で存在することが確認されてきたが、本研究では、励起がサイト間を伝播していく Frenkel 励起子描像が良く成り立つ、アントラセン結晶と BiI_3 結晶の励起子系を研究対象として選んだ。アントラセン結晶の励起子は、その電子状態だけでなく空間的伝播についても調べられており、本研究で得た結果と比較検討を行った。 BiI_3 結晶では、層状構造の特性に起因した二次元積層欠陥界面に束縛された励起子系が存在し、伝播機構の次元性を取り入れた解析と議論を行った。

本研究において、結晶中の励起子の伝播を直接観測するために、レーザー光を励起光源とし、発光の取り込みにグラスファイバーを用いた新たな空間分解分光システムを工夫試作した。この空間分解分光システムで、約 $10\mu\text{m}$ の高い空間分解能を得た。この空間分解分光システムを用い、アントラセン結晶及び BiI_3 結晶の各励起子発光の時間的・空間的振る舞いを測定し以下の結果を得た。

アントラセン結晶では、室温において自由励起子からの発光スペクトルが励起領域から離れるに従って、高エネルギー側が削れていくという結果を得た。この結果を励起子の空間的伝播と発光の再吸収効果によって解釈した。低温においては、励起位置からの距離に比例した発光の立ち上がりの遅れをピコ秒の時間域で観測した。この遅れは波長によって異なっており、伝播速度の波長依存性を求めた。その結果は、アントラセン結晶の誘電率分散曲線から求められる群速度の波長依存性と一致しており、低温では励起子がポラリトン伝播していることを明らかにした。

BiI_3 結晶の二次元積層欠陥に束縛された励起子の共鳴発光を用いて、励起子の空間的伝播を観測した。定常的な光スペクトルの測定からは、その励起子遷移が示す共鳴発光が、全く Stokes-shift を示すことなく励起領域を遙かに越えた数百 μm の領域に亘って拡がることを観測した。その結果から、この励起子が二次元的な積層欠陥界面をエネルギー緩和することなく効率よく伝播するこ

とを明らかにした。また、発光強度の空間的拡がりを励起子の二次元の拡散過程によるものとして解析すると、異常に大きな拡散定数を得た。

パルス光源を用いた共鳴発光の時間的・空間的振る舞いは、定常的な拡がりから見積もられる異常に大きな拡散定数では再現できず、励起子の伝播機構が拡散過程ではないことを示した。ここで得た励起位置からの距離に対する共鳴発光の立ち上がりの時間の遅れから、この発光をもたらす励起子の伝播速度として、 7.3×10^8 cm/sec という大きな値を得た。また、層方向の飛行時間差法 (Time-of-Flight) の実験を行い、励起子共鳴エネルギー位置で、入射パルス光の時間の遅れを観測した。この遅れから、パルス光の伝播速度として、共鳴発光の伝播速度とほぼ同じ 5.9×10^8 cm/sec の値を得た。これらの値の一致から、共鳴発光の速い伝播が層方向に伝播する導波路的モードを持つ励起子ポラリトンによるものであることを明らかにした。

また、BiI₃ 結晶において、母体間接三重項励起子状態から積層欠陥界面に束縛された励起子へのエネルギー伝達を、その共鳴発光の動的振る舞いの励起エネルギー依存性の測定より明らかにした。そこでは、三重項励起子は積層面内には数百 μm の領域に亘って伝播するのに対し、積層方向には $10\mu\text{m}$ も伝播していないという結果を得、三重項励起子の大きな異方性を持つ伝播を明らかにした。

本論文の構成

本論文は、第 I 部から第 IV 部で構成される。「第 I 部 序論」では、励起子及びその伝播過程の一般論について述べ、励起子の空間的挙動を調べた研究報告のうち、本研究と深く関わる研究例をまとめる。次に、本研究の目的とその意義について述べ、本研究で対象としたアントラセン結晶と BiI₃ 結晶について今までに知られている事実のうち、本研究に関係あるものについて記す。

「第 II 部 実験装置と実験方法」では、本研究を行うに当たって、新たに工夫試作した空間分解分光システムと、実験に用いたピコ秒パルスレーザー及び

時間分解分光システムについて述べる。

「第Ⅲ部 実験結果と解析及び議論」は、第7章から第9章で成る。第7章では、芳香族分子結晶のうち、主にアントラセン結晶の励起子の空間的挙動について、測定した結果を述べる。第8章では、層状結晶 BiI_3 でみられる励起子の空間的振る舞いについて測定した結果を述べる。特に、第8. 1, 8. 2節では、二次元的構造を持つ積層欠陥界面に束縛された励起子の効率の良い空間伝播機構について述べ、第8. 3節では、母体間接三重項励起子の強い異方性のある空間伝播について述べる。第9章では、空間分解分光法の応用の一例として、励起子の多体効果の空間的影響に関する実験結果を示す。

「第Ⅳ部 結論」は、全体のまとめと励起子の伝播に関する今後の課題である。

本研究の内容の一部は、以下の学術雑誌及び国際会議の予稿集に掲載された。

1. Observation of Highly Mobile Exciton along the Stacking Fault Plane in BiI_3
by Space-Resolved Spectroscopy

Tsutomu KARASAWA, Taketoshi KAWAI, Ichiro AKAI, and Yozo KAIFU

Journal of Luminescence **40&41** (1988) 431–432.

2. Space- and Time-Resolved Spectroscopy on the Ultra Fast Exciton Motion
at a Stacking Fault Interface in Layered BiI_3 Crystals

Tsutomu KARASAWA, Taketoshi KAWAI, Ichiro AKAI, and Yozo KAIFU

Proceedings of 6th International Conference on Ultrafast Phenomena, Mt.Hiei
Kyoto, July 12–16, 1988

Ultrafast Phenomena VI Springer Series in Chem. Phys. **48** (1988) 262–265.

3. 空間分解法による励起子の空間伝播の直接観測

河相武利

物性研究 **50** (1988) 1130–1177.

4. Space-Resolved Spectra Due to Highly Mobile Exciton at the Stacking Fault
in BiI₃ Crystals

Taketoshi KAWAI, Tsutomu KARASAWA, and Ichiro AKAI

Journal of the Physical Society of Japan **58** (1989) 969–977.

5. Observation of Propagation of Exciton-Polaritons along Stacking Fault Plane
in Layered Crystals BiI₃

Taketoshi KAWAI, Shigetaka SHIMANUKI, Tsutomu KARASAWA, Ichiro AKAI,

Takeshi IIDA, and Teruo KOMATSU

Proceedings of the 1990 International Conference on Luminescence, Lisbon Portugal
July 16–20, 1990

Journal of Luminescence **48&49** (1991) 721–724.

6. Dephasing and Relaxation Processes on the Stacking Fault Exciton in BiI₃
under High Density Excitation

Masao ICHIDA, Taketoshi KAWAI, Tsutomu KARASAWA, and Teruo KOMATSU

Molecular Crystals and Liquid Crystals **218** (1992) 31–36.

7. Energy Transfer and Relaxation Mechanism among Exciton States in Layered
Crystals BiI₃ : (I) Energy Transfer by Triplet Excitons

Taketoahi KAWAI, Masao ICHIDA, Tsutomu KARASAWA, and Teruo KOMATSU

Journal of the Physical Society of Japan **62** (1993) 822–831.

8. Anisotropic Energy Transfer and Dynamical Behavior of Excitons
in Layered Crystal BiI_3

Taketoshi KAWAI, Masao ICHIDA, Tsutomu KARASAWA, and Teruo KOMATSU
Proceedings of 9th International Conference on the Dynamical Processes
in Excited States of Solids, Massachusetts, USA, August 2–6, 1993
Journal of Luminescence **58** (1994) 100–102.

9. Momentum-Space Relaxation of Quasi Two-Dimensional Excitons Localized
at a Stacking Disorder Plane in BiI_3

Masao ICHIDA, Taketoshi KAWAI, Tsutomu KARASAWA, and Teruo KOMATSU
Proceedings of the 1993 International Conference on Luminescence and
Optical Spectroscopy of Condensed Matter, Connecticut, USA, August 9–13, 1993

以上の論文の状況は、1994 年度 6 月 1 日現在のものである。

第 I 部 序論

第 1 章

励起子状態

励起子は、規則正しい格子配列（並進対称性）を持つ絶縁性固体結晶中に光励起によって生じる素励起の一つである。その概念は、J.Frenkel によって、「絶縁性固体の固有電子励起は並進対称性のために結晶を伝播する励起波となる。」という形で導入された [1]。その後、励起子状態も、結晶を構成する原子の電子状態や構造に依存して色々な側面を表すことが分かった。この章では、今まで知られている励起子の特性の分類を行い、本研究と関わりの深い Frenkel 励起子についての概略を述べる。

1.1 励起子状態

はじめ、J.Frenkel によって提唱された励起子は、あるサイトに生じた電子的な励起エネルギーがサイト間の双極子相互作用で結晶中を伝播していく擬似粒子を表わすものであった。この場合、励起状態の持つエネルギーのみが結晶中を伝播していき、励起された電子自身は、それぞれのサイトに留まったままである。このような励起子を Frenkel 励起子と呼び、多くのイオン結晶や芳香族分子結晶でその存在が確認されている。

その後、G.H.Wannier 等によって、光吸収により伝導帯に生じた自由な電子と価電子帯に生じた自由な正孔がクーロン引力で束縛し合って水素原子様の擬似粒子を形成する励起子状態が提唱された [2]。この水素原子様の励起子は、Wannier 励起子と呼ばれ、 Cu_2O [3] や ZnP [4] 等の多くの無機化合物結晶で、吸収端近傍に系列状を成す励起子吸収線として観測されている。

これらの2つのモデルに加え、最近では近接した原子や分子間で光励起により電荷移動 (charge transfer) が起こることによって生じる励起子状態のモデル (CT型モデル) が提唱されている。この様な励起子状態は、分子結晶や錯体結晶中で確認されている。

外部から電磁波が入射したとき、結晶中に誘起される分極は、電磁波と混成した新たな量子状態、ポラリトンと呼ばれる分極波となる [5]。上で述べた励起子も、厳密には、光と結合し励起子ポラリトンと呼ばれる量子状態をとっている。光子と結合が強く他の系との相互作用が弱い励起子系では、励起子ポラリトンの量子状態が良い量子状態として存在し、励起子の伝播は位相の揃った波束として捉えられる。励起子ポラリトン描像を反映した実験結果は、光子と強く結合する励起子系を持った CuCl [6] や CdS [7] などの結晶で得られている。

この様に励起子は、物質によってそれぞれ異なった描像で捕らえられるが、Frenkel が提唱した定義に立ち戻ると、結晶中を伝播する励起波 (エネルギー波) である。従って、励起子の伝播過程を明らかにすることは、エネルギーの伝播過程を解明する上での根本的な研究課題となっている。本研究では Frenkel 描像が良い励起子系に対して、その空間伝播の直接観測を行った。

1.2 Frenkel 励起子^[8,9]

Frenkel 励起子の伝播状態は、進行波の形を持っている。格子サイトがリング状に N 個並んだ系を考えると、この系の全ハミルトニアンは、各格子サイトのハミルトニアン $\mathcal{H}^0$ と各格子サイト間の相互作用 V より

$$\mathcal{H} \sim \sum_i \mathcal{H}_i^0 + \frac{1}{2} \sum_i (V_{i,i-1} + V_{i,i+1}) \quad \cdots \cdots (1.1)$$

と記述できる。すべての格子サイトが基底状態にあるときの波動関数 Ψ_g は、各格子サイトの基底状態の波動関数 u_i の積で表して、

$$\Psi_g = u_1 u_2 \cdots u_{N-1} u_N \quad \cdots \cdots (1.2)$$

である。1番目の格子サイトだけが励起状態になったときの波動関数 φ_l は、励起状態の波動関数 u_l を用いて、

$$\varphi_l = u_1 u_2 \cdots u_{l-1} v_l u_{l+1} \cdots u_{N-1} u_N \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1.3)$$

と記述できる。(1.3)式の状態は、定常的な量子状態とはならない。なぜなら、 l 番目の格子サイトの励起状態は、相互作用によって、隣の格子サイトに移動していくからである。従って、この系の励起状態の固有関数 Ψ_l は、各サイトが励起されている状態の線形結合で表されるので、

$$\Psi_l = \sum_l A_l \varphi_l \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1.4)$$

となる。 A_l はブロッホ関数の並進対称性より、

$$A_l = \exp(iK \cdot la) \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1.5)$$

であり、(1.4)式は、

$$\Psi_K = \sum_l \exp(iK \cdot la) \varphi_l \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1.6)$$

となる。この固有状態のエネルギー固有値 $E(K)$ は、

$$E(K) = \langle \Psi_K | \mathcal{H} | \Psi_K \rangle = \sum_{l,m} \exp\{iK(l-m)a\} \langle \varphi_l | \mathcal{H} | \varphi_m \rangle \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1.7)$$

である。 $\langle \varphi_l | \mathcal{H} | \varphi_m \rangle = \langle v_l \prod_{n \neq l} u_n | \mathcal{H} | v_m \prod_{n \neq m} u_n \rangle$ を考えると、 l, m の組み合わせで残ってくる項は、 $l=m$, $l=m+1$, $l=m-1$ の場合のみである。 $l=m$ の場合、 V による項は、 v_l と u_l の直交性によって現れない。従って、

$$\langle \varphi_m | \mathcal{H} | \varphi_m \rangle = \sum_{n \neq m} \langle u_n | \mathcal{H}^0 | u_n \rangle + \langle v_m | \mathcal{H}^0 | v_m \rangle \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1.8)$$

となる。 $l=m+1$ の場合、 v_{l+1} と u_m, u_{l+1} と v_m の直交性のため、 $\mathcal{H}^0$ の項は消え、 V に関連した項だけが残ってくる。従って、

$$\langle \varphi_{m+1} | \mathcal{H} | \varphi_m \rangle = \langle v_{m+1} u_m | V_{m+1,m} | u_{m+1} v_m \rangle \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1.9)$$

となる。 $l=m-1$ の場合も同様に、

$$\langle \varphi_{m-1} | \mathcal{H} | \varphi_m \rangle = \langle v_{m-1} u_m | V_{m-1,m} | u_{m-1} v_m \rangle \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1.10)$$

となる。(1.8),(1.9),(1.10)式の結果を(1.7)式に代入して、

$$\begin{aligned} E(K) = \langle \Psi_K | \mathcal{H} | \Psi_K \rangle &= \sum_m \left\{ \sum_{n \neq m} \langle u_n | \mathcal{H}^0 | u_n \rangle + \langle v_m | \mathcal{H}^0 | v_m \rangle \right\} \\ &\quad + \sum_m \exp(-iKa) \langle v_{m+1} u_m | V_{m+1,m} | u_{m+1} v_m \rangle \\ &\quad + \sum_m \exp(+iKa) \langle v_{m-1} u_m | V_{m-1,m} | u_{m-1} v_m \rangle \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1.11) \end{aligned}$$

を得る。(1.11)式の第二項と第三項が、励起子の伝播を特徴づけている項であ

る。ここで、

$$E_0 \equiv \sum_m \{ \sum_{n \neq m} \langle u_n | \mathcal{H}^0 | u_n \rangle + \langle v_m | \mathcal{H}^0 | v_m \rangle \}$$

$$T \equiv \sum_m \langle v_{m+1} u_m | V_{m+1,m} | u_{m+1} v_m \rangle = \sum_m \langle v_{m-1} u_m | V_{m-1,m} | u_{m-1} v_m \rangle \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1.12)$$

とすると、励起子の固有エネルギーとして、

$$E(K) = E_0 + \{ \exp(-iKa) + \exp(iKa) \} T$$

$$= E_0 + 2T \cos(Ka) \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1.13)$$

が求まる。(1.13) 式の第二項が励起子の並進運動を反映してバンドを構成する項である。 K -空間におけるバンドの模式図を図 1.1 に示す。

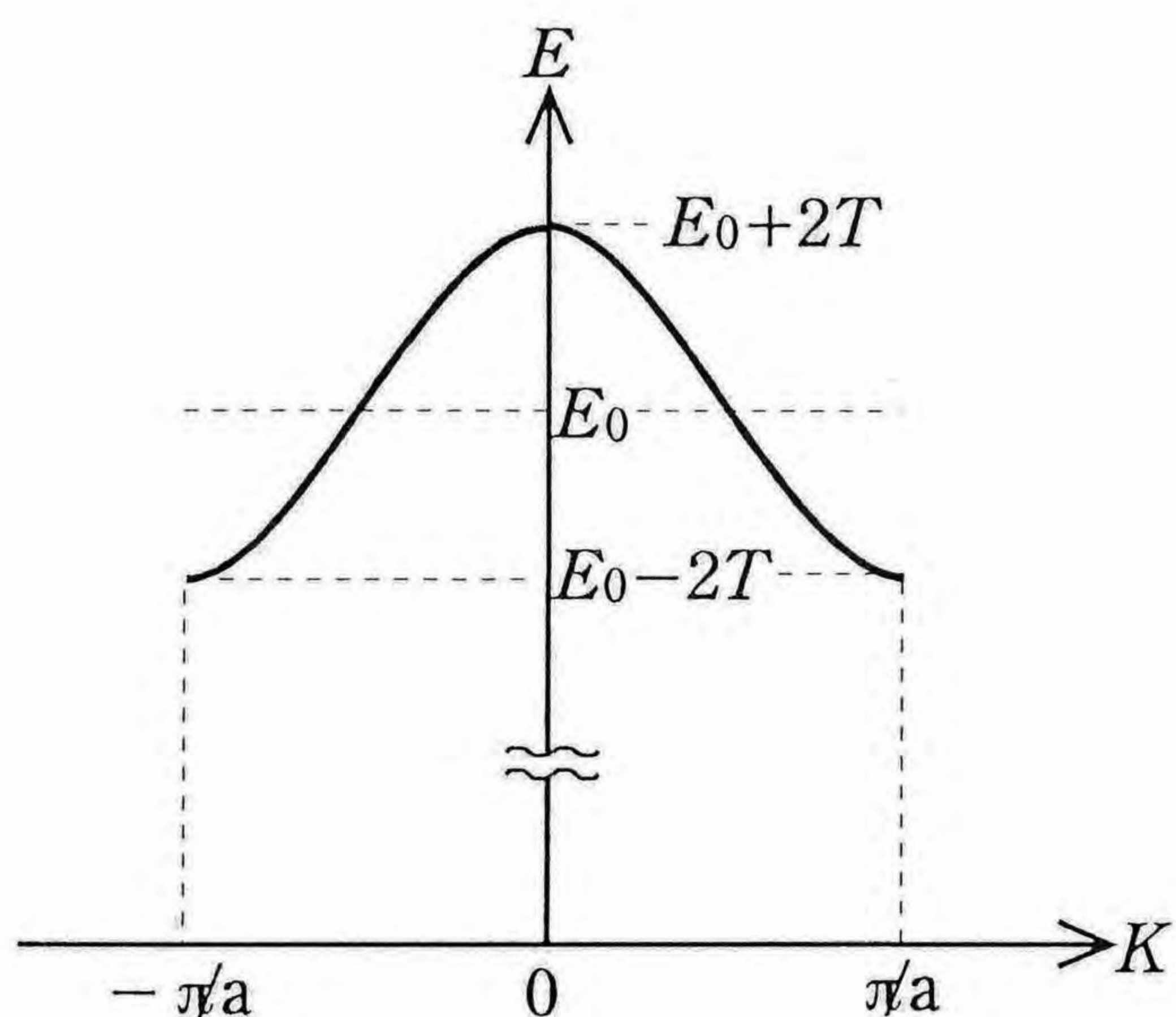


図 1.1 $T > 0$ の場合の Frenkel 励起子のバンド図。((1.13) 式より)

励起子は、負に帯電した電子と正に帯電している正孔がクーロン引力によって結合した擬似粒子であるため、電氣的には中性である。結晶格子の並進対称性によって、この素励起は、結晶中を伝播しエネルギーを運ぶことができる。励起子の伝播は、励起子が結晶中をランダムウォークすることによって生じるか、定まった波数をもって結晶中を伝わっていくかによって、その様相は全く異なってくる。ランダムウォークによって伝播するならば、励起子の伝播機構はインクの分子が水中を広がっていくのと同じ拡散過程として取り扱うことができる。一定の波数をもって結晶中を伝播する励起子の振る舞いは、結晶中に入射する光（電磁波）と励起子状態が結合した分極波（励起子ポラリトン）として、考えることができ、それは結晶中の誘電率を考慮した Maxwell の方程式に従うことになる。しかし、励起子共鳴エネルギー付近では、誘電率は急激で複雑な変化を示すため、分極波の分散曲線は単純な形とならず、複雑な形を示す。以後この章では、一般的な拡散過程と結晶中での分極波についての取り扱いについて述べる。

2.1 拡散過程^[10,11]

励起子に限らず多数の粒子からなる系が、非熱平衡状態から熱平衡状態に到達しようとする時の一般的な現象が拡散現象である。微視的なスケールで見れば、熱平衡状態においても、各粒子はお互いに散乱しながらその居場所を時々刻々と変化させているが、巨視的にはその変化を捕らえることはできない。巨視的な変化としては、外力によって非熱平衡状態が作られた時に、粒子は化学ポテンシャルを一様にする方向に流れていく現象が見られる。この巨視的な現象を記述したものが拡散方程式である。

粒子で満たされた空間において、粒子の拡散のみが起きているとする。点

x で時刻 t におけるその物質の密度を $n=n(x,t)$ とすると、点 x を含む単位面積を通過して、その面の法線 q の方向に単位時間に移動する粒子の流れ J_q は、密度の q 方向の勾配 $\partial n / \partial q$ に比例すると考えられるので、

$$J_q = -D \frac{\partial n}{\partial q} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (2.1)$$

と記述できる。ここで、 D は拡散定数と呼ばれ、(長さ)²/(時間)の次元を持つ。また、負符号は粒子の流れが密度勾配を減らす向きに生ずることを意味している。この式はフィックの第一法則と呼ばれている。

ところで、粒子の流れと密度の間には、連続の式と呼ばれる保存則が成り立つ。平均速度 v の粒子が時間 t の間に面積要素 S を通過する数は、密度を n とすると、 $\Delta t \cdot nv \cdot \Delta S$ と書くことができる。従って、全閉曲面を通して流出する粒子数は、 $\Delta t \cdot \int nv \cdot dS$ となる。これが、閉曲面内で粒子数の減少量 $-\int \Delta n \, dV$ に等しくなければならないので、

$$\int \Delta n \, dV + \Delta t \int J \cdot dS = 0 \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (2.2)$$

が成り立たなければならない。ここで、 $nv=J$ を用いた。ガウスの定理を使って表面積分を体積積分に直すと、

$$\int \left(\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot J \right) dV = 0 \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (2.3)$$

を得る。この積分が全空間で成り立つためには、被積分関数が 0 でなくてはならない。従って、

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot J = 0 \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (2.4)$$

が得られる。(2.1) 式と (2.4) 式から、

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \nabla \cdot (D \cdot \nabla n) \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (2.5)$$

となるが、拡散定数が密度に依存しないとすると、(2.5) 式は

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (2.6)$$

となり、等方三次元の拡散方程式が導かれる。

この方程式は、初期に与えられた集団としての粒子の空間的分布が時間の経過と共に、どの様に変化するかを記述したものである。はじめに与えられたガウス関数の様な分布は、図 2.1 に示すように時間の経過と共に、密度の濃淡がなくなるように最大値の強度が減少し、分布全体は空間的に広がっていく。

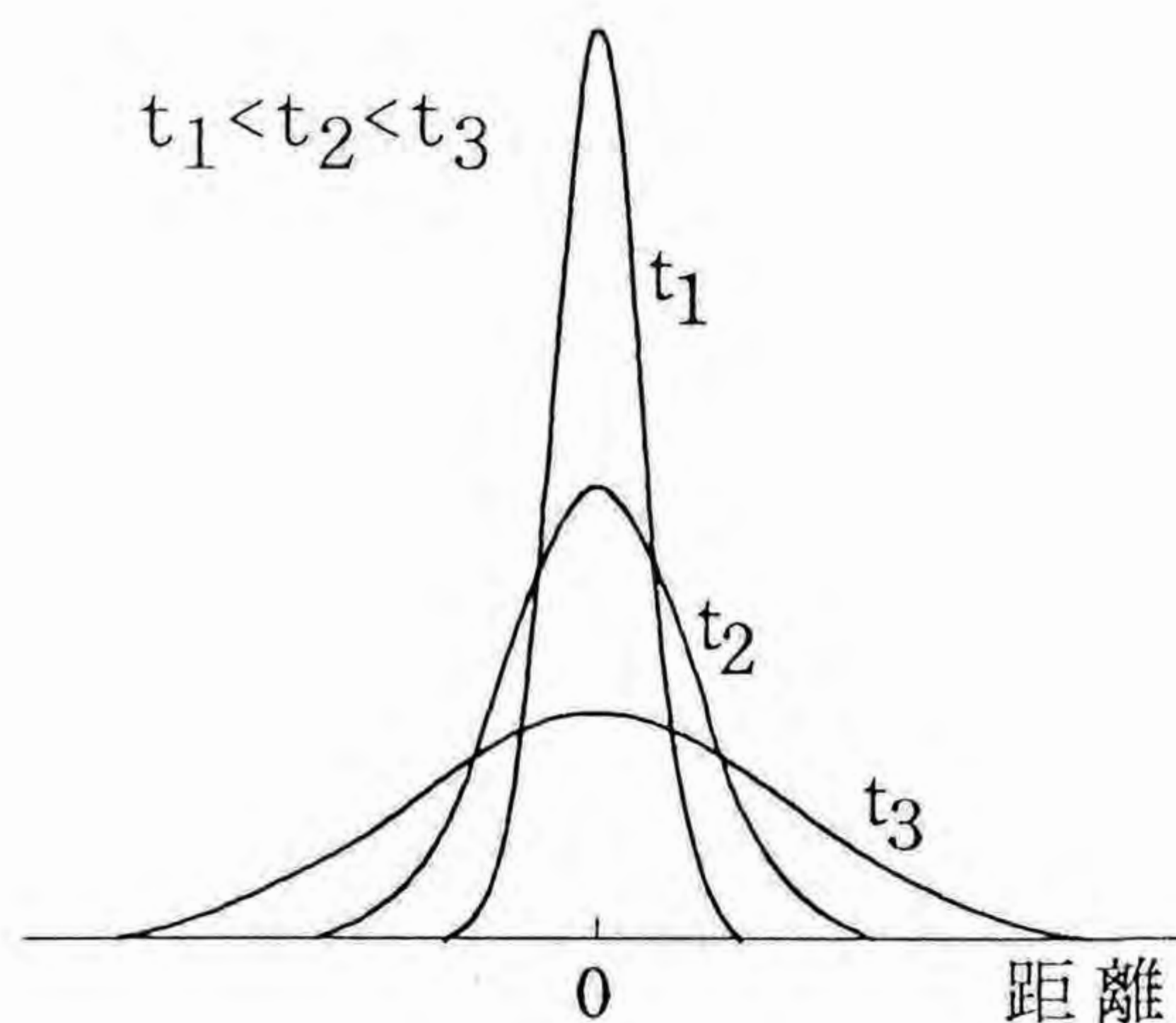


図 2.1 拡散方程式の解

初期に与えられたガウス分布が拡散によって時間と共に変化する様子。

励起子を各サイトに存在する擬似粒子とみなし、それらがランダムウォークで空間を伝播していくならば、それは拡散過程として取り扱うことができる。その空間的な振る舞いは、(2.6) 式に励起子の有限な寿命を反映した緩和の項 $-n/\tau$ を入れて解かなければならない。つまり、

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right) - \frac{n}{\tau} + F(x, y, z) \quad \dots \dots \dots (2.7)$$

n : 励起子密度

τ : 緩和時定数 (sec)

である。(2.7) 式を球座標に変換すると、

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial n}{\partial r} \right) - \frac{n}{\tau} \quad \dots \dots \dots (2.8)$$

となる。さらに、拡散項と減衰項を分け、

$$n(r, t) = N(r, t) \cdot \exp(-t/\tau) \quad \dots \dots \dots (2.9)$$

とすると、(2.8) 式の緩和の項を消去することができる。さらに、

$$u(r, t) = N(r, t) \cdot r \quad \dots \dots \dots (2.10)$$

とおくことによって、(2.8) 式は、

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (2.11)$$

と、座標を一変数とした拡散方程式となる。(2.11) 式の偏微分方程式の解は、

$$u(r, t) = \frac{F}{2(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (2.12)$$

F : 定数

であるので、三次元の拡散方程式の一般的な解として、

$$n(r, t) = \frac{F}{2(\pi Dt)^{1/2}} \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt} - t/\tau\right) \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (2.13)$$

を得る。

本研究では、励起子発光の空間的な拡がりの大きさを見積もるため、拡散方程式による解析を行い、拡散定数を求める。

2.2 励起子ポラリトン伝播^[5,8]

励起子に限らず、結晶中に生ずる素励起の振る舞いは、減衰のある調和振動子という簡単なモデルによって考えることができる。外場 E の中での振動子の運動は、

$$m^* \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + m^* \Gamma \frac{\partial u}{\partial t} + m^* \omega_T^2 u = -e^* E \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (2.14)$$

u : 原子間の相対的な変位

Γ : 減衰係数

ω_T : 光学的活性なモードの固有振動数

m^* : 振動子の有効質量

e^* : 振動子の動的有効電荷

の方程式に従う。 u, E が時間 t に対して、 $\exp(-i\omega t)$ の依存性を持つ平面波と考えると、

$$-m^* \omega^2 u - im^* \Gamma \omega u + m^* \omega_T^2 u = -e^* E \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (2.15)$$

となり、

$$u = \frac{-e^*E}{m^*(\omega_T^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega)} \quad \dots \quad (2.16)$$

が求まる。結晶の分極は、 N 個の振動子によって生じるから、その分極は、

$$P = N(-eu) = \frac{-Ne^*E}{m^*(\omega_T^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega)} \quad \dots \quad (2.17)$$

によって与えられる。この分極が結晶中を伝播していくものがポラリトンである。光の伝播が Maxwell の方程式によって記述されると同様に、結晶中を伝播していく分極波も、Maxwell の方程式によって記述される。

$$\begin{aligned} \nabla \cdot D &= 0 \\ \nabla \cdot H &= 0 \\ \nabla \times E &= -\frac{1}{c} \frac{\partial H}{\partial t} \quad \dots \quad (2.18) \\ \nabla \times H &= \frac{1}{c} \frac{\partial D}{\partial t} \end{aligned}$$

(2.18) の第 4 式を時間で微分し、(2.18) の第 3 式に代入すると、

$$\nabla \times (-c \nabla \times E) = \frac{1}{c} \frac{\partial^2 D}{\partial t^2} \quad \dots \quad (2.19)$$

が得られ、ベクトル積に関する一般式を用いると、

$$\nabla (\nabla \cdot E) - \nabla^2 E = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 (\epsilon' E + 4\pi P)}{\partial t^2} \quad \dots \quad (2.20)$$

となる。ここで、 $D = \epsilon' E + 4\pi P$ であることを用いた。 ϵ' は、物質の誘電率である。 E と P が空間座標 r と時間 t に対して、 $\exp(i(k \cdot r - \omega t))$ の依存性を持つ平面波と考えると、

$$k(k \cdot E) - k^2 E = \epsilon' \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 E + 4\pi \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 P \quad \dots \quad (2.21)$$

となる。ここで光と結合できる分極波は横波だけであるので、 $k \cdot E = 0$ を考慮し、減衰 Γ が無いとした場合を考える。(2.17) 式と (2.21) 式を連立させると、その永年方程式は、

$$\det \begin{vmatrix} \omega_T^2 - \omega^2 & Ne^{*2}/m^* \\ 4\pi\omega^2 & \epsilon'\omega^2 - c^2k^2 \end{vmatrix} = 0 \quad \dots \dots \dots (2.22)$$

となる。(2.22) 式を解いて、

$$\frac{c^2k^2}{\omega^2} = \epsilon(\omega) = \epsilon' + \frac{4\pi Ne^{*2}/m}{\omega_T^2 - \omega^2} = \epsilon' \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \quad \dots \dots \dots (2.23)$$

を得る。ただし、

$$\omega_L = \omega_T + \Delta_{LT}, \quad \Delta_{LT} = -\omega_T + \sqrt{\omega_T^2 + \frac{4\pi Ne^{*2}}{m\epsilon'}} \quad \dots \dots \dots (2.24)$$

である。ここで、 ω_L は縦波モードとの結合から求まる振動数であり、 Δ_{LT} は横波モードと縦波モードとの振動数の差である。

(2.23) 式の ω と k の関係式が、ポラリトンとしての分散関係を与える。分散関係が分かれば、結晶中を伝播するポラリトンの群速度は、 $v_g = d\omega/dk$ から求めることができる。(2.23) 式で求めた分散関係では、 ω_T と ω_L の間 (Δ_{LT}) に解を持つことはない。この Δ_{LT} のことを縦横分裂と言い、光子と励起子の結合の強さを表す。つまり、縦横分裂 Δ_{LT} が減衰係数 Γ より大きい場合、その励起子系では、ポラリトン効果が重要となる。

分極波として励起子を考える場合、(1.13) 式で示されるように並進運動エネルギーの寄与による空間分散効果を考える必要がある。空間分散効果を考慮した励起子ポラリトンの分散曲線を図 2.2 に実線で示す。破線は電磁波の、点線

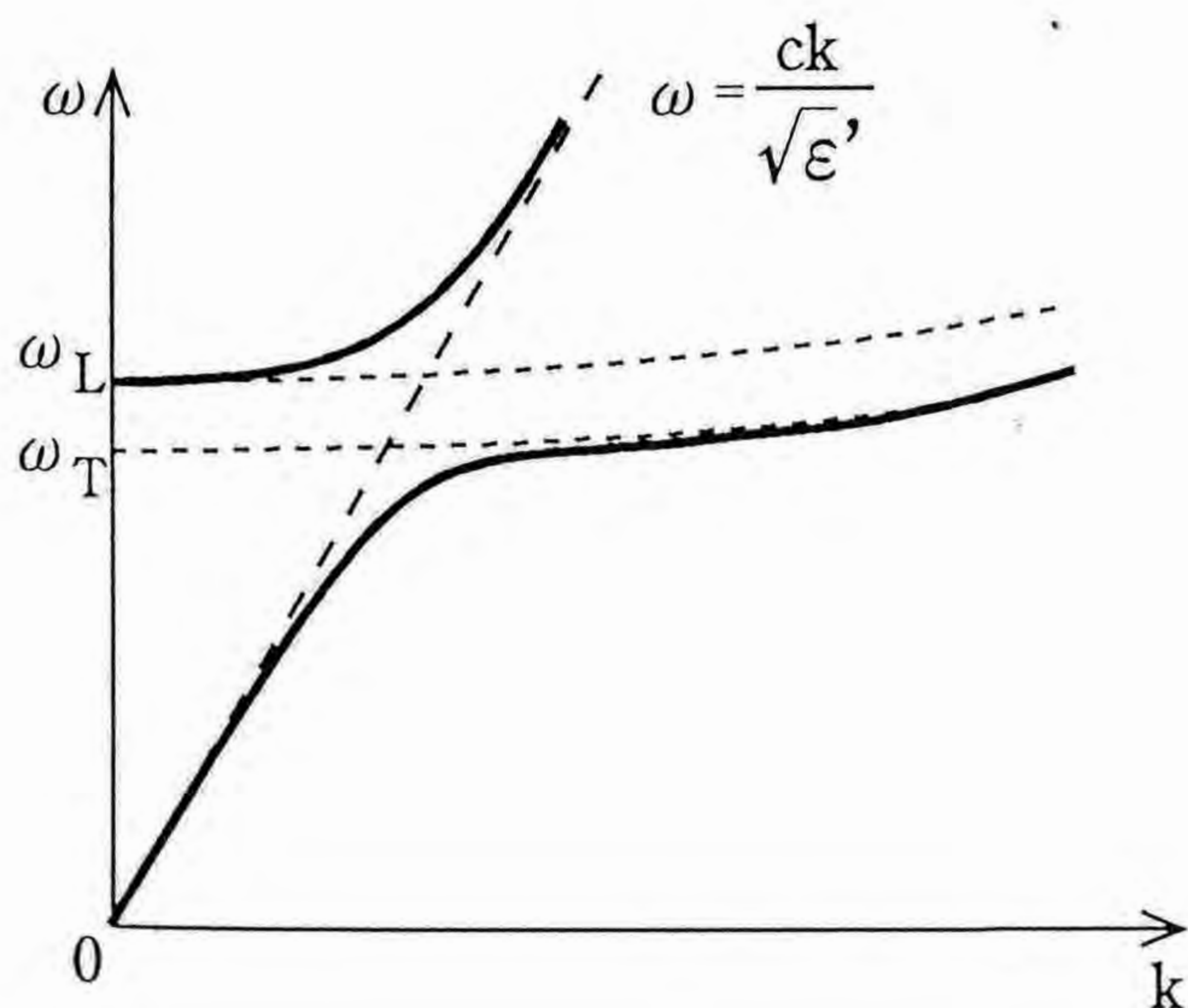


図 2.2 ポラリトンの分散曲線
 実線：ポラリトンの分散関係。
 波線：光子の分散関係。
 点線：励起子の分散関係。

は励起子の分散曲線を示している。電磁波と励起子の分散曲線の交点よりエネルギーが小さい領域では、ポラリトンの分散曲線は、電磁波の分散曲線と一致しており、ポラリトンは光子的である。交点よりエネルギーの大きな領域では、2本の分散曲線が存在するが、横波に対応する分散曲線は、励起子の分散曲線と一致しており、ポラリトンは励起子的である。ポラリトンとしての特徴は、交点付近での分散関係に現われており、ポラリトンの群速度が僅かなエネルギーの違いで急激に変化するなど、その動的過程に特徴的な現象を示す。本研究では、アントラセン結晶の励起子ポラリトンについて、波長に依存した群速度を求める解析を行った。

第3章 励起子伝播を調べる種々の方法

励起子の伝播の実験研究は、古くから行われている。レーザーや時間分解装置が無い時代においては、その実験手段は限られたものにならざるをえなかった。それでも励起子の結晶中における伝播は、素励起によるエネルギーの輸送という観点から、いろいろな系で多くの実験が行われている。ここでは今までに行われてきた実験例のうち、代表的なものを述べる。

3.1 発光センターを用いた励起子の伝播の研究

励起子の伝播の研究の中でも、不純物センターを用いて、励起子の移動を確かめる実験は古くから行われている。具体的には、母体励起子の発光とは違った波長域に発光帯を持つ不純物を、エネルギー受容体として試料にドーピングし、結晶中を移動してきた励起子が不純物にエネルギーを伝達し、それによって不純物が放出する発光を観測するものである。

O.Simpson は、アントラセンの蒸着薄膜の片側に不純物としてナフタレンをドーピングした試料を用いて実験を行った [12]。アントラセン側からの励起に対し、ナフタレンからの発光強度がアントラセン薄膜の厚さにどのように依存しているかを測定し、その結果を励起子の拡散として解析した。解析の結果アントラセンの励起子の拡散長として、 $460 \text{ \AA}$ という値を得ている。

この実験方法は、簡単にできるという利点から、アントラセン結晶に限らず、同じ芳香族分子結晶のペナントレン結晶 [13,14] やアルカリハライド結晶 [15] など、多くの励起子系で、励起子の移動を測定する方法として行われている。本研究においては、 BiI_3 結晶の母体励起子の伝播を調べる手段として類似の方法を用いた。

3.2 励起子の重心運動の観測

エネルギーバンド内の正孔と電子からなる励起子の運動は、2粒子系の運動として取り扱うことができる。つまり、正孔と電子による相対運動と2つ粒子の重心運動である。相対運動に関する情報は、光遷移にシリーズ構造として反映されるので、磁気光効果の観測など色々な手法を用いて調べられているが、重心運動に関する実験は少ない。

励起子の重心運動の存在を観測した実験が、J.J.Hopfield, 等によって行われている [16]。彼らは、光で励起された励起子の運動量が小さいながらも有限であることから、磁場中で生じるローレンツ力に対し相殺する電場による遷移エネルギーの変化（マグネトシュタルク効果）を観測し励起子の重心運動の存在を確認した。すなわち、一様な磁場 H の中での励起子のエネルギーは、スピン及び相対軌道角運動量のゼーマンエネルギー、軌道の反磁性エネルギー等に加え、重心運動によっても変化する。励起子が速度 v で磁場中を重心運動をしているとすると、電子、正孔にはそれぞれローレンツ力 ($\pm ev \times H/c$) が働く。これはローレンツ電場 ($E_L = v \times H/c$) が電子-正孔の相対運動に対して働いていると見なすことができる。この様な状況で外部電場 E を加えると、電場の2乗に比例する相対運動のエネルギーシフト（シュタルク効果）により励起子の吸収スペクトルが $(E + E_L)^2$ に比例するシフトを示す。外部電場 E を変化させると、シフト量が極小値をとって変化する。極小値となる時は、外部電場 E がローレンツ電場 E_L と逆向きで、その値が等しい時であるので、 $E = E_L = v \times H/c$ から、重心運動の速度 v を求めることができる。

D.G.Thomas らは、ウルツ鉱型の CdS の A- 励起子の水素様系列の $n=2$ の吸収線に対し、この実験を行い励起子の重心運動の存在を示す $(E + E_L)^2$ に比例するシフト量を観測した [16]。その結果から、重心質量 M を $0.98m_0$ (m_0 : 電子質量) と求めた。この値は、他の実験から得られた重心質量より求めた値と一致した。この実験は、励起子の重心運動の存在を確認したものである。この測定は、実験装置が大がかりになることや、重心運動 $v (= \hbar k/M)$ で決まる小さな

シフトのため有効質量が小さく軌道半径の大きなワーニア型励起子吸収線に対してのみ有効で、軌道半径の小さな Frenkel 励起子には、適用が困難である。

重心運動の存在は、バンド底で熱平衡状態にある励起子系が再結合発光する際、格子系と結合して現れるフォノンサイドバンドの形状によっても確認される。励起子は、重心運動による波数ベクトル K をもってバンド内に分布している。フォノンを伴わない励起子の再結合による発光には、運動量、エネルギー保存によって、バンド内で $K=0$ 付近のみの励起子状態が寄与できる。そのため発光線は線状になる。フォノンサイドバンドの場合、伴うフォノンの運動量とエネルギーによって K -空間に熱分布したすべての励起子が発光に寄与できるようになる。伴うフォノンのエネルギーは、励起子が熱分布している K -空間のに対して、ほぼ一定であると見なされるので、フォノンサイドバンドの発光は、バンド底近傍での励起子の熱分布を反映した形状になる。三次元等方的な励起子の場合、その状態密度は、 $\sqrt{E}$ で与えられるので、バンド内の励起子の分布は、熱平衡状態では、 Boltzmann 分布 $\exp(-E/kT)$ との積 $\sqrt{E} \exp(-E/kT)$ によって、その幅は kT 程度になる。

図 3.1 に E.Gross らによって測定された CdS 結晶の励起子発光のフォノンサイドバンドの形状を示す [17]。発光帯の半値幅は、測定温度 26K から見積もられる幅に一致しており、励起子がバンド内で重心運動によって熱分布していることが確かめられた。CdS 結晶の他にも、典型的な半導体 Ge, Si 等で、間接励

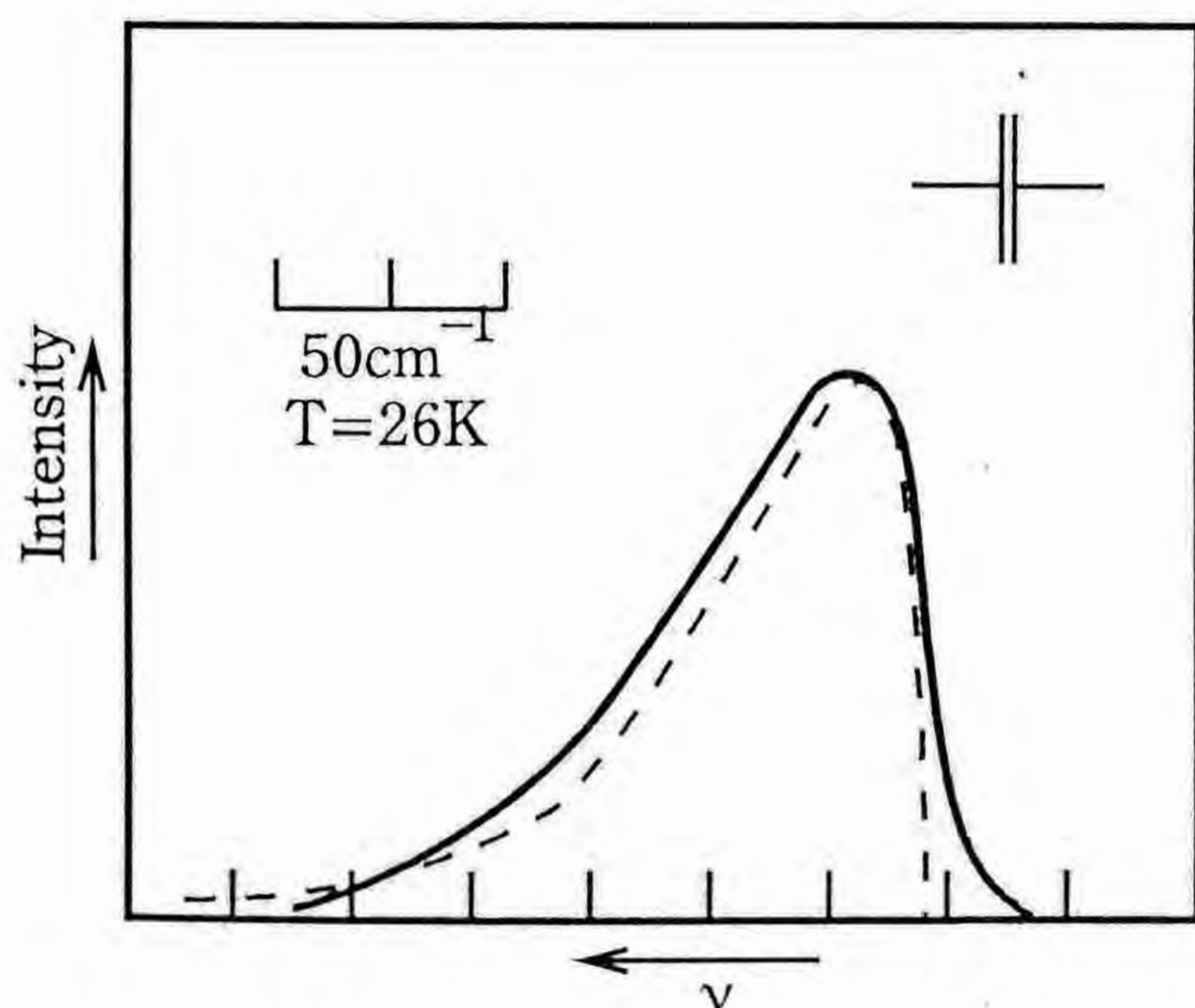


図 3.1 CdS 結晶の励起子のフォノンサイドバンド（実線）。バンド幅は、測定温度 26K で計算される形状と一致している。（波線）文献 17 より転記・加筆

起子からのフォノンを伴う発光帯が kT に比例した幅を持つことが観測されている。本研究で扱う BiI_3 結晶の二次元的構造を持つ積層欠陥に束縛された励起子のフォノンサイドバンドは、4.2K の極低温においても、バンド内での熱平衡分布を反映した形状をしている [18]。

3.3 励起子ポラリトンによる伝播

近年のレーザー技術の進歩は、励起子の伝播を直接観測する手段を提供してきた。特に極短時間分光システムは、結晶中を分極波として伝播する励起子ポラリトンの直接観測を可能にした。その結果、現実の結晶で K -空間での励起子ポラリトンの分散関係が明らかにされた [19,20,21,22]。図 3.2 の右に、Y.Masumoto, 等が飛行時間差法 (Time-of-Flight) によって測定した CuCl 結晶における Z_3 励起子共鳴付近でのポラリトンの群速度の入射光エネルギー依存性を示す [22]。励起子ポラリトンの群速度は、励起子共鳴エネルギー付近で大きく変化している。その群速度は、共鳴エネルギー位置で $1.4 \times 10^7 \text{ cm/sec}$ と、

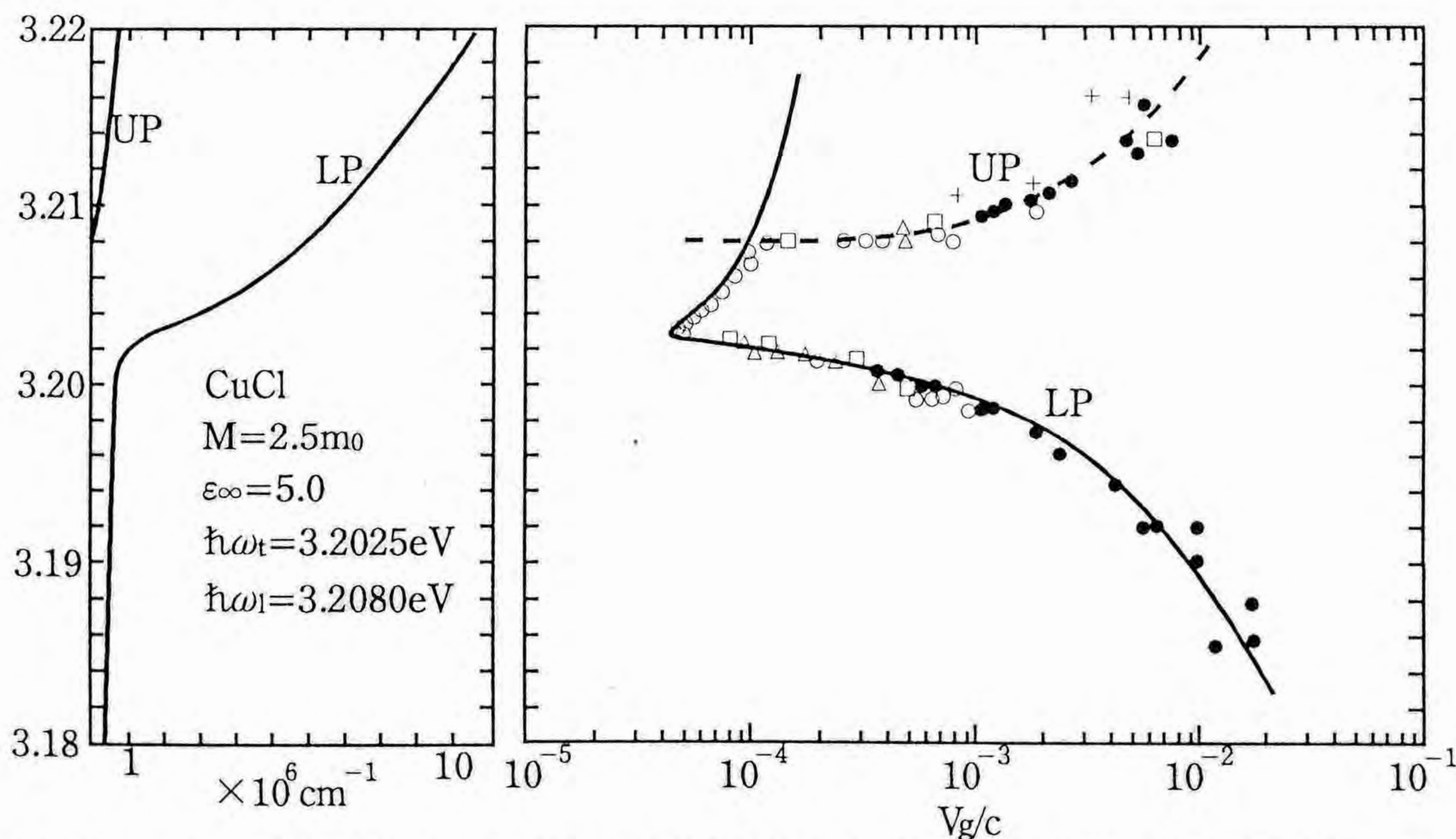


図 3.2 右：飛行時間差法 (Time-of-Flight) による CuCl 結晶の励起子ポラリトンの群速度の測定結果。左：群速度から求められた励起子ポラリトンの分散関係。文献 22 より転記・加筆。

光速よりも3桁も小さな値となっている。図3.2の左には、今までの実験結果から知られているCuCl結晶の励起子ポラリトンの分散関係を示す。一般に群速度は、分散曲線から $v_g = d\omega/dk$ で計算できる。その計算結果が図3.2右の実線と波線で示されている。実験結果は、この計算結果と良く一致しており、励起子ポラリトンによる結晶内の伝播が確かめられたことを意味している。

本研究では、BiI₃結晶中の二次元的界面に励起される励起子状態の共鳴エネルギー近傍の入射パルスに対し、飛行時間差法（Time-of-Flight）によって、そのポラリトンの伝播を調べる。

4.1 本研究の目的

光励起によって局所的に作られた励起子は、並進対称性のある結晶中を伝播し、時間の経過と共にエネルギーを散逸し緩和していく。励起子の緩和については、発光スペクトルとその時間的振る舞いの測定を中心に多くの研究がある。それに対し、励起子の空間的挙動の研究に取り組まれた励起子系は少なく、個々の結晶についての伝播機構の詳細は分かっていない。

励起子の空間的挙動を調べることは、励起子の散乱過程や伝播機構を知ると同時に、より一般的にエネルギー伝達機構の解明という観点から重要である。また、固体結晶中で強い光応答を示す励起子状態は、光デバイス開発において、重要な役割を果たすとされている。その応用的観点からも、励起子の空間的挙動は、デバイスの構造に深く関わる問題として、重要視されている研究課題である。

励起子スペクトルの研究は、アルカリハライド結晶をはじめ、多くの絶縁体結晶でなされてきた。アルカリハライド結晶を代表とする格子系と強く相互作用する励起子系では、すぐに自己束縛状態をとって局在してしまい、励起子の空間的挙動および伝播に関する明確な実験はまだない。また、多くのナローギャップ半導体における励起子は、ドナーやアクセプターをはじめ種々の欠陥中心に束縛され、束縛励起子となってしまう、固有励起子の挙動は光スペクトルから得にくい。固有の励起子系における空間的挙動を明確に観測するためには、自由励起子からの発光が強く現れる励起子系を選択する必要がある。

本研究は、研究対象として、芳香族分子結晶であるアントラセン結晶と層状結晶である BiI_3 結晶の励起子系を選んだ。アントラセン結晶は、古くから励起子の伝播の研究対象となっている物質であり、本研究で得た結果はこれまでの研究結果と比較検討して議論することができる。その励起子系は、格子との相互

作用が弱く自由励起子からの強い発光を示す点からも励起子の伝播を研究する系として適している。

BiI_3 結晶は、近年盛んに研究され始めた物質であるが、二次元的構造を持つ積層欠陥に束縛された励起子遷移（積層欠陥励起子遷移）を示す。この励起子遷移は、Stokes-shiftの全くない共鳴発光線を示す。この共鳴発光線の線幅は、鋭く、発光強度も強い、従って、発光の検出が容易であると共に伝播中におけるわずかなエネルギー緩和も検出できる。また、この励起子の伝播は二次元的な積層欠陥面内で生じると考えられ、次元に依存した伝播機構を解明する上でも、興味ある対象である。

さらに、 BiI_3 結晶においては、母体励起子状態から積層欠陥励起子状態へのエネルギー伝達が存在する。これを、積層欠陥励起子からの共鳴発光の時間的振る舞いから調べることによって、母体励起子の伝播が明らかにできる。

本研究では、上述した特徴を持つ励起子系に対し、その空間的挙動を直接的に捉えることによって、励起子という絶縁性結晶に共通した素励起が空間を伝播しエネルギーを伝達する過程を明らかにすることを目指した。そのための新たな観測計測系の開発作製を試みる。

本研究の目的は、励起子の伝播の観測に適した励起子系を選び、空間分解分光法を用いることによって励起子の空間的挙動を直接的に捕らえ、励起子の伝播機構に関する普遍的な知見を得ることである。

第5章 芳香族分子結晶と BiI_3 結晶の

励起子

この章では、本研究で対象としたアントラセン結晶と BiI_3 結晶の結晶構造と、それらの結晶でこれまで観測されている励起子スペクトルのうち、本研究に関係ある事項についてまとめる。

5.1 アントラセン結晶の励起子

ベンゼン環から成る分子結晶は、芳香族分子結晶と呼ばれ、古くから励起子を研究する舞台となってきた。この様な芳香族分子結晶では、励起子状態は Frenkel 描像が良く成り立つ。多くの芳香族結晶の励起子が、格子振動との強い相互作用のために、自己束縛状態が安定な状態であるのに対し、アントラセン結晶は量子効率が 1 に近い自由励起子発光を示す。そのため、励起子の伝播に関する分光学的研究や理論的研究は多数あり、現在でも多くの研究者の研究対象になっている。この節では、主に本研究で取り扱ったアントラセン結晶について述べると共に、他の芳香族分子結晶についても簡単にふれる。

1-a アントラセン結晶の結晶構造

本研究で対象としたアントラセン、テトラセン、ピレン、ペリレン結晶に加え、ベンゼン環から成る芳香族分子結晶のうち、主要な結晶の結晶構造と最低一重項励起子のエネルギー位置を表 5.1 に掲げた。これらの結晶は、各分子が van der Waals 力で結びついて結晶を成しており、単位胞の中に 2 または 4 個の分子を含んでいる。

アントラセンの 1 分子は、ベンゼン環が 3 つ一列につながった形をしている。アントラセン結晶は、図 5.1 に示すように、単位胞内にベンゼン環内を通る短

軸の向きが 90 度異なる 2 個の分子を含む単斜晶系構造 C_{2h}^s を取っている。そのうち短軸方向に伸びている (0,0,1) 面を a,b 面内とし、長軸を c 軸としている。a 軸と b 軸は、90 度の角度を成しているが、c 軸は a,b 面内に対して 124 度 42 分を成している。一般に気相成長によって得られるアントラセン単結晶は、a,b 面を板面にして、a,b 面に垂直な向きを厚さ方向として成長する。そのため、c 軸とは異なる a,b 面に垂直方向を c' 軸と呼んでいる。

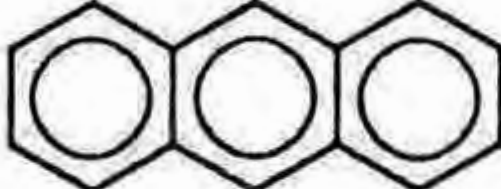
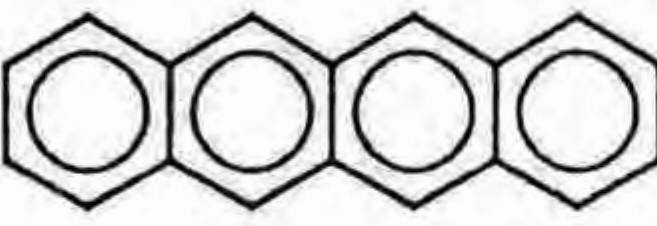
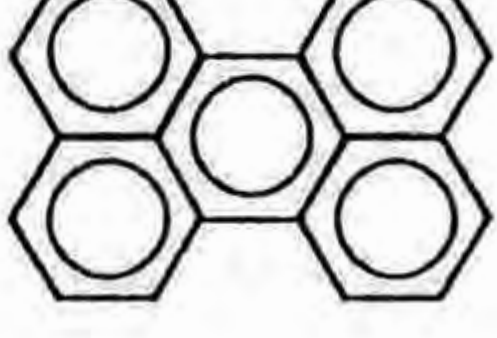
分子名	分子構造	結晶構造	0-0 励起子
ベンゼン (Benzene)		斜方晶系	4.7eV
ナフタレン (Naphthalene)		単斜晶系	3.9eV
フェナントレン (Phenanthrene)		単斜晶系	3.5eV
アントラセン (Anthracene)		単斜晶系	3.1eV
テトラセン (Tetracene)		三斜晶系	2.3eV
ピレン (Pyrene)		単斜晶系	3.3eV
ペリレン (Perylene)		単斜晶系	2.6eV

表 5.1 ベンゼン環から成る芳香族分子結晶の構造と最低一重項励起子

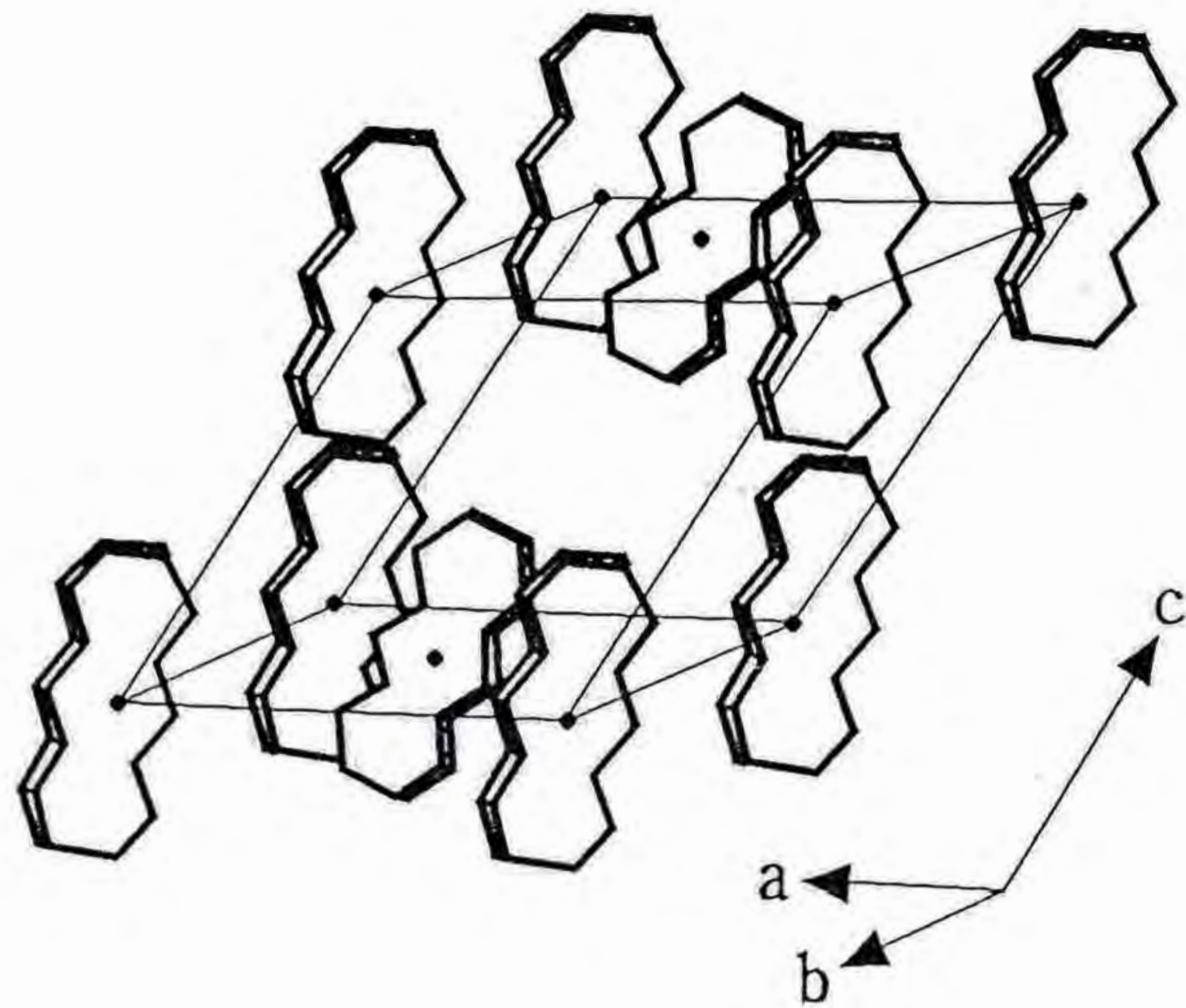


図 5.1 アントラセン結晶の結晶構造

1-b アントラセン結晶の励起子

アントラセン結晶に限らず芳香族分子結晶では、その構成単位である分子を単位とした性質が結晶の電子状態でもかなり良く保たれており、それが物性にも反映する。その励起子は、第1. 2節で述べた様な芳香族分子結晶特有の Frenkel 励起子である。Wannier 励起子とは違い、異なるサイト間の波動関数の重なりは充分小さく、励起子は分子励起を反映し静電的な相互作用、主に双極子-双極子相互作用によって結晶中を伝播する。図 5.1 で示した結晶構造からも明らかなように、短軸が a, b 軸に長軸が c 軸に来る分子配列の異方性のために、励起子バンドにも大きな異方性が現れる [23]。また、単位胞内に 2 個の分子を含むことから、異なる向きに電気双極子をもつ。このため、分子励起状態が分子間の相互作用により各方向の k -ベクトルごとに偏光状態の異なる 2 つの励起子バンドに Davydov 分裂する [24]。

芳香族分子結晶の励起子の場合、分子間振動よりも分子内振動モードによるフォノンとの相互作用が重要であり、励起子と分子内振動が結合したバイブロニック状態が存在する。このバイブロニックな状態は、電子の基底状態にも同

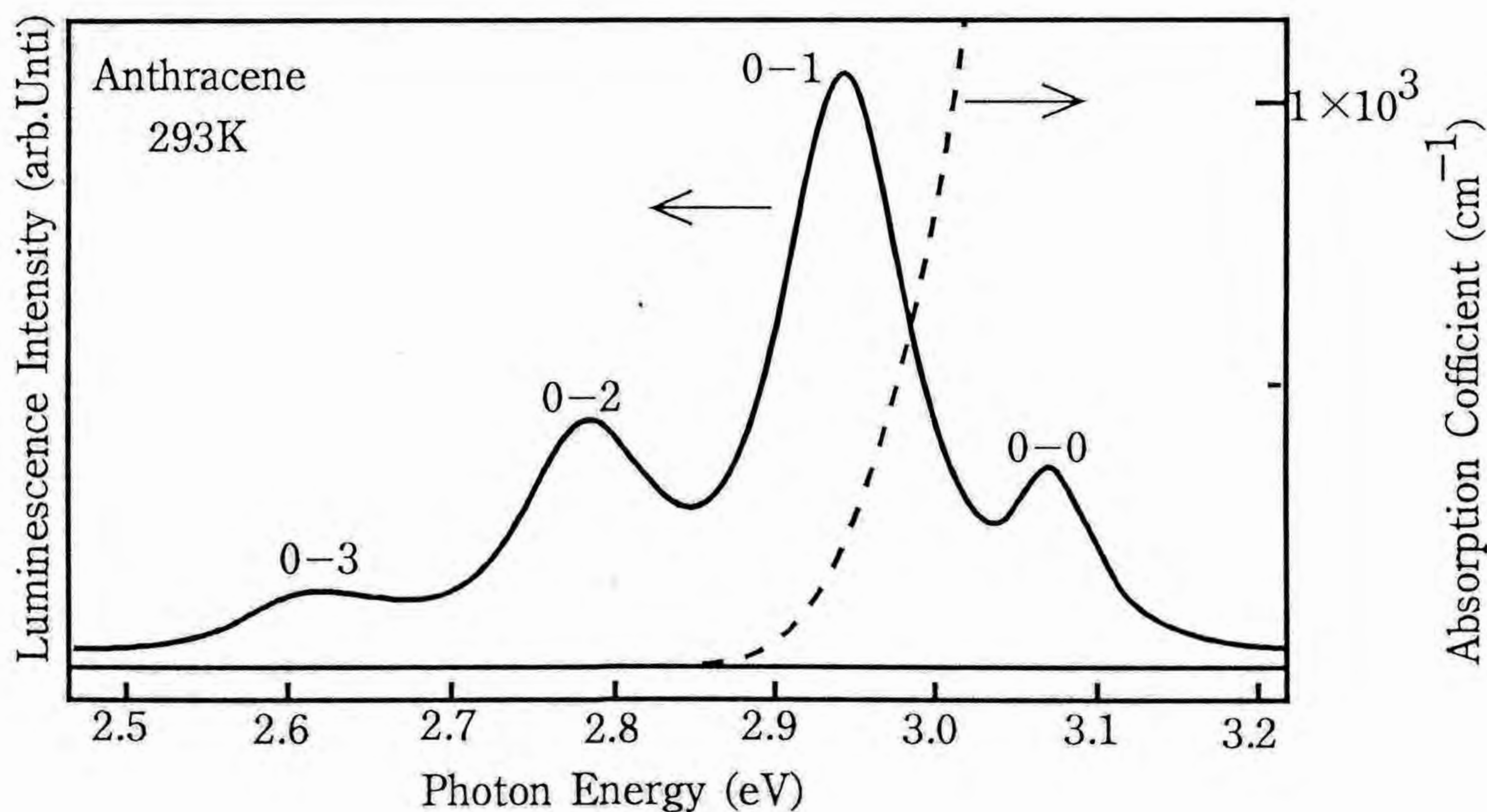


図 5.2 アントラセン結晶の自由励起子からの発光スペクトル（実線）と吸収端の裾（波線）

様に存在しており、大きな振動量子のエネルギーにより特徴的な吸収および発光スペクトルを与える。この分子振動量子と結合した励起、および基底状態間の遷移を結合する振動量子の各数を用いて、0-0, 0-1, 0-2,.....等と呼んでいる。

この励起子状態からの発光は、低温から室温まで、高い量子効率で発光する。室温でのアントラセン結晶の励起子の発光は、100meVにも及ぶ幅の広い発光帯を示す。図5.2に私が測定した室温における励起子吸収および発光スペクトルを示す。3.09eV付近に見られる発光帯が、自由励起子発光の0-0発光帯である。そのフォノンサイドバンドが、それぞれ分子内フォノンを1個(0-1), 2個(0-2), 3個(0-3)伴って、低エネルギー側に現れる。また室温では、吸収端の裾が0-1発光帯の近くまで伸びており、吸収スペクトルが重なる固有発光に対して、再吸収効果が無視できない。

極低温では、励起子ポラリトンのボトルネック近傍からの鋭い発光線を示す。図5.3に、Y.Nozueによって測定された2Kにおける発光スペクトルを示す。横軸は、波数で示してある。Aの発光線は、ボトルネックからの0-フォノン発光線である。B,Cは、それぞれ音響フォノンおよび 49cm^{-1} (6meV)の光学フォノンを放出して発光するフォノンサイドバンドである。励起エネルギーによ

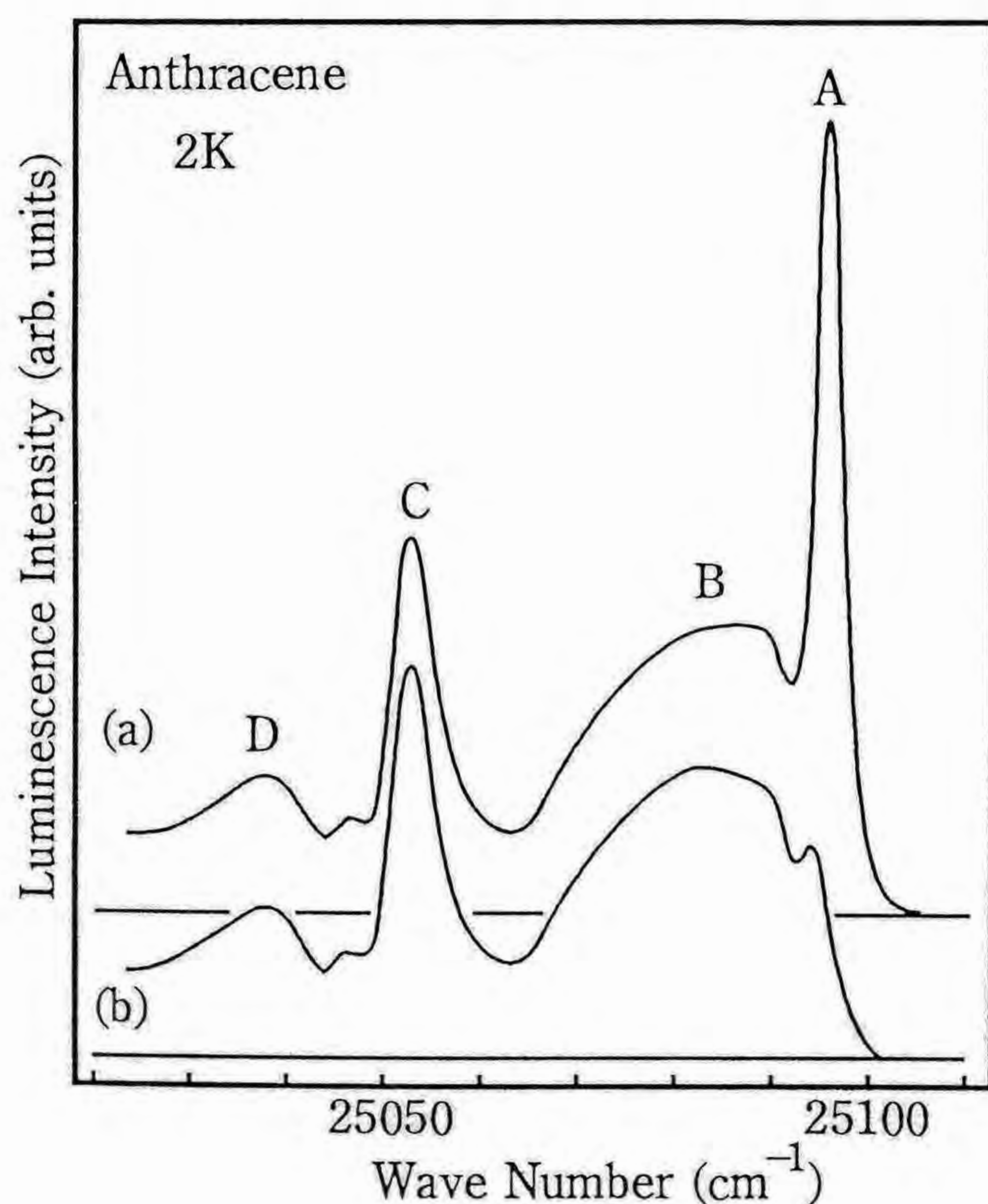


図5.3 2Kにおけるアントラセン結晶の励起子ポラリトンのボトルネック近傍からの発光スペクトル。文献25から転記

る発光スペクトルの違いが (a),(b) に示してあり、(a) は吸収係数が大きいエネルギー領域を、(b) は吸収係数が小さい領域を励起したときの発光スペクトルである。(a) では、強い 0-フォノン発光線が、(b) では相対的に弱くなっている。この違いは、吸収係数が小さい領域の励起で試料内部に生成された励起子からの発光が、試料外に放出されるまでに再び吸収される再吸収効果の違いによるものである。

本研究では、吸収係数が比較的小さいエネルギー領域である 4.1eV の光で、アントラセン結晶を励起しているので、(b) に近い発光スペクトルが得られる。

5.2 BiI₃ 結晶の励起子

2-a BiI₃ の結晶構造

BiI₃ 結晶は、沃素イオン 6 原子がビスマスイオン 1 原子を取り囲む octahedron 構造を基本構造にとっている [26]。図 5.4 に示したように上下層の沃素は、六方最密構造を取り、ビスマスは、最密構造から 1/3 が空格子点となったハニカム構造を取る。沃素とビスマスは、共有結合およびイオン結合で強く結び付き、基本層を成している [27]。I-Bi-I の基本層は、弱い van der Waals

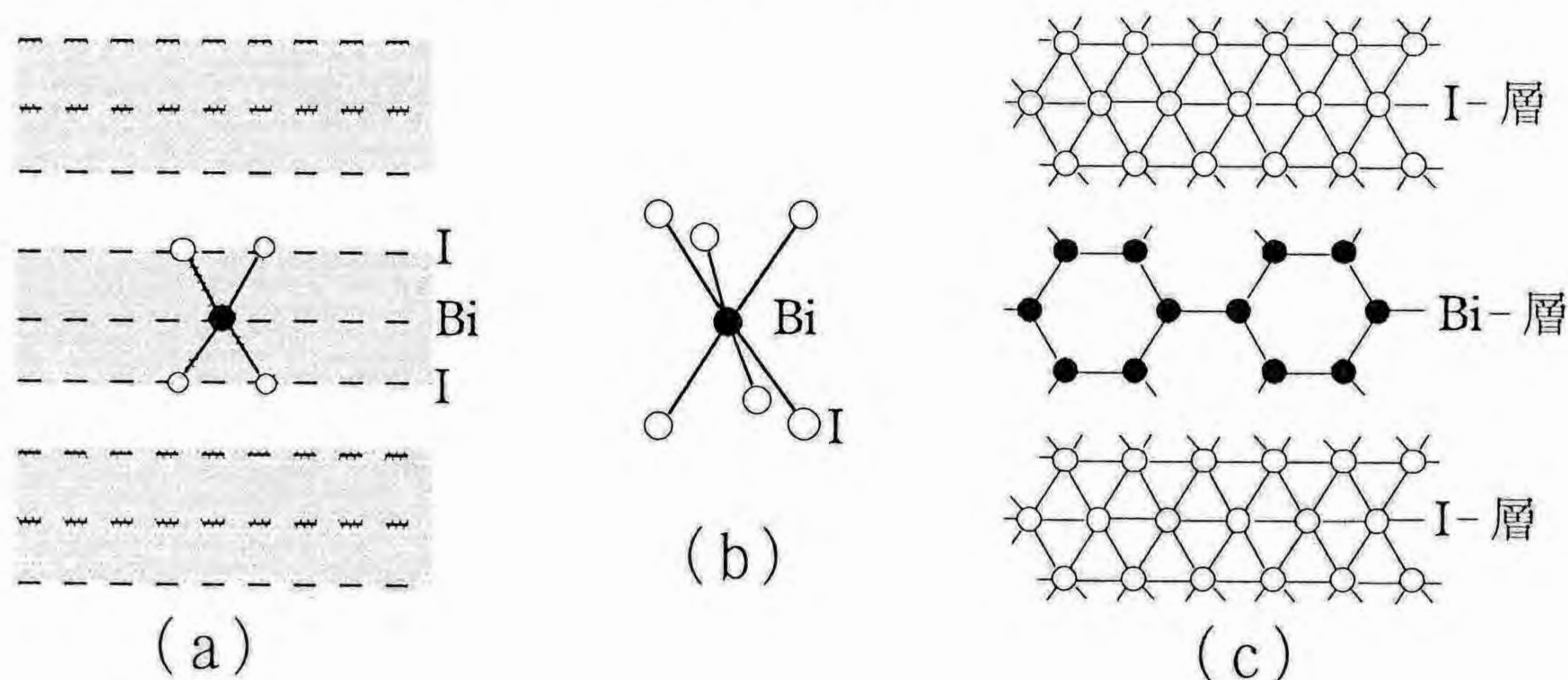


図 5.4 BiI₃ 結晶の基本構造

- (a) : 基本層の積層。(b) : 1 個のビスマス原子を取り囲む 6 個の沃素イオン。
(c) : 最密構造の沃素層とハニカム構造のビスマス層。

力によって結合し、積層構造を形作っている。BiI₃ 結晶の単位胞は、基本層 3 層にまたがって rhombohedron 構造を取る。しかしながら、簡単のため以下本論文で述べる基本格子ベクトルは、conventional hexagonal セルの基本層内のベクトル $\vec{a}, \vec{b}$ とそれに垂直な $\vec{c}$ を用いる。I-Bi-I の各基本層の示す最密配置における積層原子の安定な 3 つの異なった配置を順に α, β, γ と表記する。ビスマス層は、 β 位置をとり、1/3 が空席となる。その空席の取り方に、3 の違った取り方がある。これをそれぞれ $\beta^A, \beta^B, \beta^C$ と表記する。基本層は、この 3 つの違った空席の取り方が順に $\dots, \alpha\beta^A\gamma, \alpha\beta^B\gamma, \alpha\beta^C\gamma, \alpha\beta^A\gamma, \alpha\beta^B\gamma, \alpha\beta^C\gamma, \dots$ の様に積層した 3R 構造をとる。BiI₃ 結晶は、基本層が van der Waals 力で積層された層状結晶であるので、結晶成長の途中で容易に層間に積層不整（積層欠陥）が生ずる。T.Komatsu, 等によると、考えられる積層不整のうち、沃素イオンとビスマスイオンの積層上で占める位置が入れ代わったものが、第 2 -c 節で述べる積層欠陥励起子遷移を与える。この積層不整は、積層欠陥界面を境にして原子配置がベクトル $\vec{t} = (\vec{a} + \vec{b})/3$ だけ基本構造面から平行にずれている。このため、正常な積層と異なり、積層欠陥界面を含んだ単位胞は変形を受けている。図 5.5 にそれぞれ基本積層と積層欠陥を挟んだ場合の rhombohedron 構造の単位胞を示す。この様に単位胞の変形の効果に依って BiI₃ 結晶では、この領域に局在した励起子遷移が生ずる。これらの励起子遷移は、積層欠陥に依って誘起されるということで積層欠陥励起子と呼ばれている [28]。

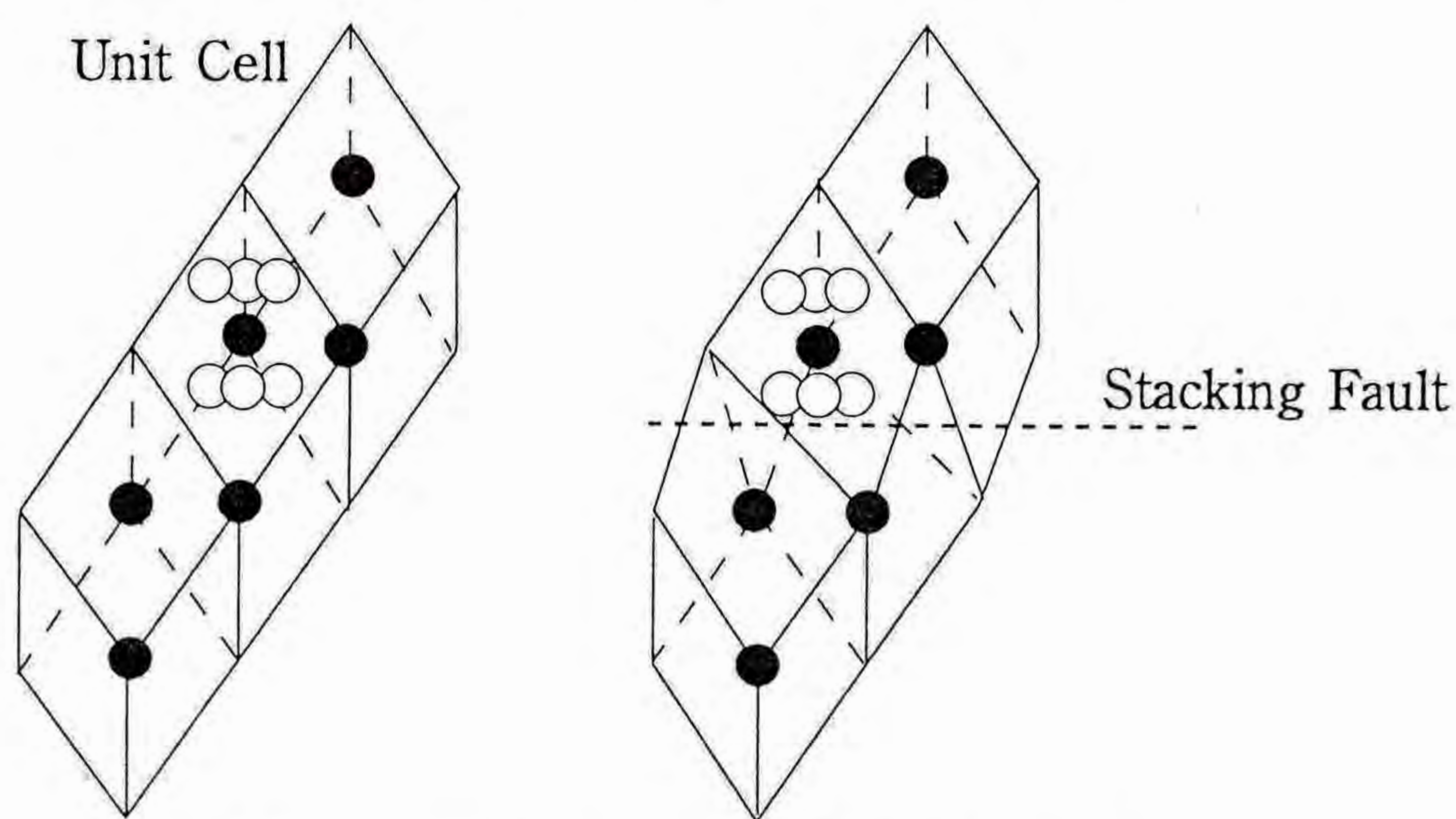


図 5.5 BiI₃ 結晶の基本格子と積層欠陥

2 -b BiI₃ 結晶の励起子

図 5.6 に BiI₃ 結晶の液体ヘリウム温度 (4.2K) における吸収端近傍の吸収スペクトルの一例を示す。2.07eV にある $\sim 6 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ に及ぶ非常に強い吸収ピークは、母体直接励起子遷移によるものである。バンド計算 [27] との対比では、この直接励起子遷移は、ゾーン端の Z 点での遷移に基づいたものと解釈されている [28]。50K 以下の低温において吸収端は、間接励起子吸収のステップを示す。図 5.6 の挿入図に間接吸収端近傍の拡大図を示す。間接吸収端の立ち上がりは、Ae で示したエネルギー位置 (2.017eV) より、Ag モード光学フォノン (A- 光学フォノンと呼ぶ) の放出を伴う吸収ステップで始まっている。この間接吸収のステップは、さらに、別の Ag モード光学フォノン (B, C 光学フォノン) を放出する間接励起子吸収のステップ (それぞれ Be, Ce で示している。) へと続く。間接励起子吸収は、価電子帯の Γ 点から k-Z 方向のゾーン端の伝導帯の Z 点への遷移とされており、その遷移エネルギーは、吸収ステップの低温と高温での測定から 2.0081eV と求められている。

これら直接及び間接励起子遷移に対し、T.Komatsu 等は、Bi³⁺ イオン内の (6s)² $\rightarrow$ (6s)(6p) 遷移が基本となるカチオニック励起子モデルで説明できると提案している [29,30]。カチオニック励起子モデルによれば、間接吸収端の低エネルギー側に、スピン三重項の励起子状態が存在する。三重項からなる励起子状態への遷移は、図 5.6 に示した通常のスเปクトルでは観測されないが、強磁場下における吸収スペクトルに観測されている [30]。図 5.7 に S.Takeyama, 等によって測定された強磁場下の吸収スペクトルとその解析結果を示す。三重項励起子状態への遷移による間接吸収端のステップが、間接吸収端の低エネルギー側に磁場の印加と共に現れる。各磁場強度下で求められた三重項励起子のエネルギー位置を外挿することによって、零磁場における三重項励起子状態のエネルギー値として、1.993eV という値を得ている。

試料に依存して、間接吸収端より低エネルギー側の透明域に鋭い吸収線が観測される。図 5.8 に間接吸収端近傍の吸収スペクトル (上) と発光スペクトル

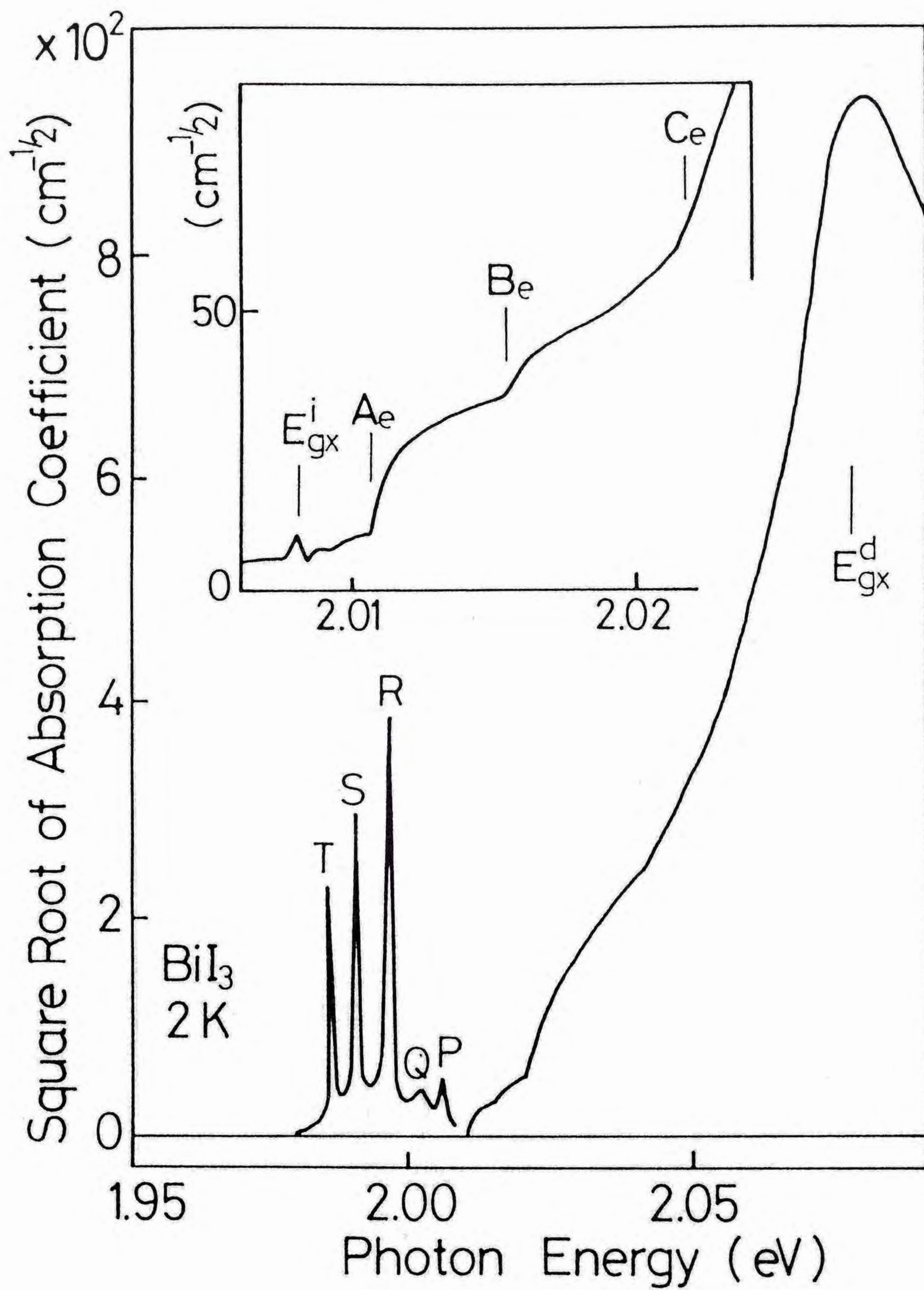


図 5.6 BiI₃ 結晶のバンド端近傍の吸収スペクトル。 E_{gx}^d : 母体結晶の直接励起子遷移。 Q,R,S,T: 積層欠陥に起因した励起子遷移。
Ae,Be,Ce: 間接励起子遷移の A,B,C- フォノンを伴った吸収ステップ。

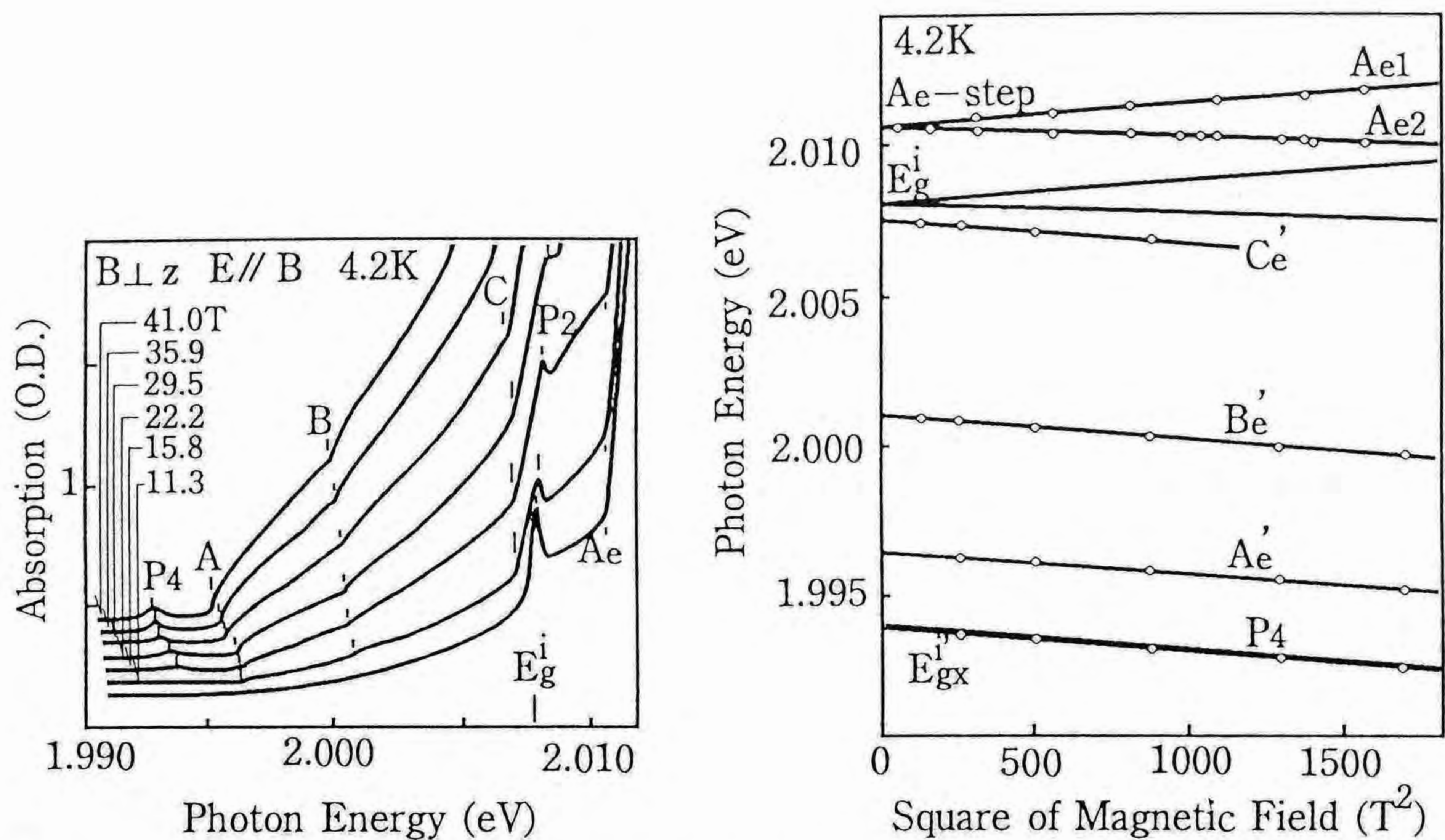


図 5.7 左：各磁場強度下における間接吸収端近傍の吸収スペクトルの変化。
 右：各種の励起子遷移のエネルギーの磁場依存性。Ae-step: 間接一重項励起子遷移のフォノンを伴う吸収ステップ。 E_{gx}^i : 間接一重項励起子遷移位置。 Ae' , Be' , Ce' : 間接三重項励起子のフォノンを伴う吸収ステップ。 P_4 : 間接三重項励起子遷移位置。文献 30 より転記・加筆

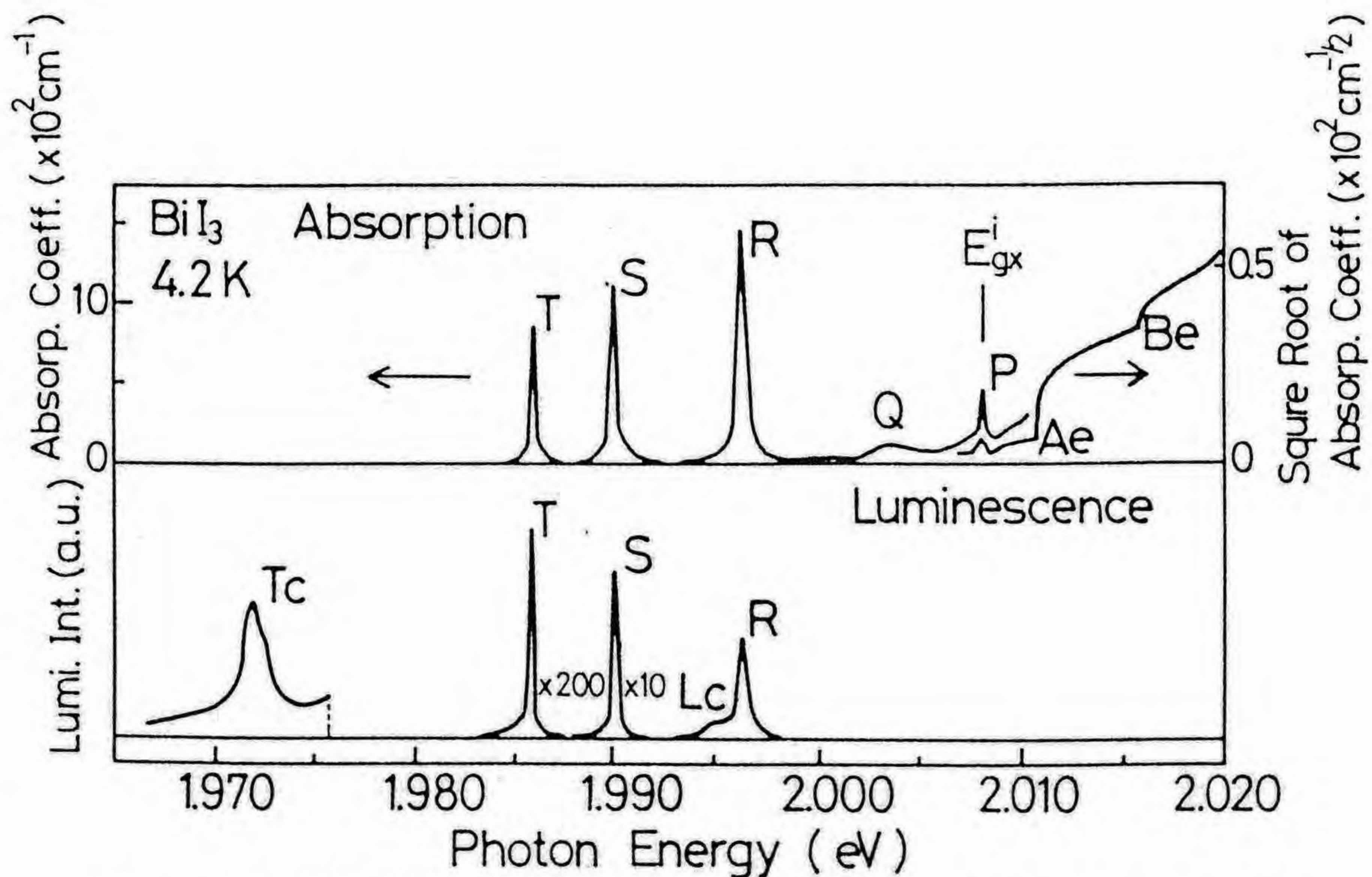


図 5.8 BiI_3 結晶の吸収端の低エネルギー側にみられるスペクトル

(下)を示す。間接吸収端の低エネルギー側に、母体間接励起子が C-フォノンを伴って輻射再結合する発光バンド Lc が見られる。Lc 発光を与える間接励起子は、他の系への大きな散逸過程のためバンド内での分布は、非熱平衡状態にあり、その発光バンドは、高エネルギー側に裾を引く形状をしている。実際、共鳴ラマン散乱の実験 [31,32] や、Lc 発光の減衰時定数 (20psec 以下) の測定は、その事実を示唆する結果となっている。

この間接吸収ステップの低エネルギー側に、5本の鋭い吸収線が観測されることがある。これらは、高エネルギー側から P,Q,R,S,T と呼ばれる。このうち P線は、Q,R,S,T とは独立に現れる。P線は、間接励起子遷移エネルギー位置とほぼ同じ位置に現れることが、T.Karasawa, 等によって報告されており、間接励起子遷移がポリタイプ効果によって光学的に直接許容になったものと解釈されている [31]。

R,S,T 吸収線に対しては、光学測定と X線構造解析の結果との対応より、Y.Kaifu, 等によってこの結晶に特徴的な二次元構造をした積層欠陥に起因した励起子遷移であることが示された [33,34]。また吸収強度の弱い Q線を含め R,S,T 吸収線に対して行われた磁気光効果の実験より、これらの遷移もカチオニック励起子モデルで良く説明された [35]。

2-c 積層欠陥励起子の特徴

積層欠陥励起子吸収線 Q,R,S,T の内、一番高エネルギー側に位置する Q線の遷移強度は弱い、それより低エネルギー側に現れる R,S,T は、強い吸収強度を示す。これら積層欠陥励起子の遷移の吸収強度は、試料ごとに異なっており、試料中の積層欠陥の数に依存していると考えられる。しかし、R,S,T 線間の吸収強度比は、どの試料でも一定の比率 $R:S:T=4:2:1$ で観測される。吸収線のピークエネルギーも試料に依存せず常に同じであり、液体ヘリウム温度で、Q:2.0030eV, R:1.9961eV, S:1.9898eV, T:1.9856eV である。また、図 5.6 でも見られる様に R,S,T の吸収係数は非常に大きな場合があり、積層欠陥界面の存在数を考慮すると、振動子強度は母体直接励起子に匹敵するものと見積もられる [36]。

R,S,T の吸収線の形状は、音響フォノンによる励起子散乱によって与えられる均一幅を持ったローレンツ形状で良く説明される [37]。その吸収線の半値幅は、極低温 (2.1K) で、典型的なもので、R:0.4meV, S:0.3meV, T:0.2meV 以下に達する。吸収線の形状は、低温では温度に比例した幅の増大がみられる。これは、フォノンと弱く相互作用している励起子系における励起子と LA-フォノンの散乱によって説明される。最近の詳細な研究からは、均一幅以外に励起子系の不均一性を僅かに含んでいることと、均一幅の中に温度に依存しない、界面不整等による散乱による成分があることが明らかにされている [37]。この様に、積層欠陥励起子の吸収線形状には、僅かな不均一性が見られるが、大部分が均一幅によって説明され、極めて線幅が小さい。この事実は、この励起子系が均一性が高い理想的な励起子系であることを示している。

積層欠陥励起子遷移 R,S,T は、低温で強い共鳴発光を示す。図 5.8 の下図に、He-Cd レーザー (4416 Å) 励起による 4.2K での間接励起子吸収端より低エネルギー側の発光スペクトルを示す。R,S,T の吸収線のエネルギー位置に、全く Stokes-shift のない共鳴発光線が見られる。それらの共鳴発光線の半値幅は、R,S,T の吸収線の幅と同程度であり、非常に狭い。これらの結果は、最近多く研究がなされている半導体人工超格子系量子井戸中の擬二次元励起子発光と対比される。量子井戸で観測される擬二次元励起子の発光スペクトルの多くは、R,S,T に比べ 1 桁以上も広いスペクトル幅や半値幅程度の Stokes-shift を示す。それらの原因は、ヘテロ界面で生ずる 1 原子オーダーの界面の乱れによるものとされている [38,39]。R,S,T 遷移を与えている積層欠陥界面は、結晶成長時に自然にできた積層不整であるので、その界面の構造的乱れは非常に少なく、理想的な二次元界面が生じていると考えられる。

この様な二次元積層欠陥界面での励起子遷移である R,S,T 励起子は、積層面に束縛されておらず積層欠陥界面を自由に重心運動していると考えられる。この事実は、K.Watanabe, 等によって、T 励起子が C-フォノンを放出して輻射再結合するフォノンサイドバンド Tc の線幅によって確かめられている。つまり、非常に良質な試料においては、T 遷移を与える励起子はバンド内で試料の格子温度に相当する分布をしており、Tc の線幅はそれを反映した Boltzmann 形

状をしている [18]。

共鳴発光線の積分強度は、R,S,T とエネルギーが低くなる順に 1 桁以上ずつ大きくなっていく。この発光強度比もやはり試料に依存するが、典型的な試料では、 $R:S:T \simeq 1:30:1000$ になる。吸収強度はほぼ同程度であるので、発光のこのような大きな強度比の違いは、高エネルギー側の R 状態から S 状態へ、そして S 状態から一番低エネルギー側の T 状態へ効率の良い緩和過程（カスケード緩和過程）が存在していること示している [40]。この事実は、T 共鳴発光線の励起スペクトルでは、R,S に強い応答を示すことや、T 発光の時間特性には S 発光の減衰を反映した立ち上がりの遅れを示すこと、また K-空間での緩和を伴うフォノン放出を微弱な熱として高感度に検出するフォトカロリメトリ分光（PCS）の結果からも裏付けられている [41]。

第Ⅱ部 実験装置と実験方法

第6章

空間分解分光システム

励起子を結晶中の限られた領域に生成すれば、励起子はその領域から結晶中を伝播していく。励起子が結晶中を伝播してくる挙動を捕らえることは、励起子の伝播に関する直接的な情報を得ることを意味する。励起子の空間的な挙動を精度良く測定するために、本研究では、新たに高い空間分解能を有する空間分解分光システムを試作工夫した。

6.1 空間分解分光システム

微小な領域に生成された励起子が空間的に拡がっていき、励起領域から離れた位置で輻射再結合して示す発光スペクトルを分光測定することによって、励起子の伝播に関する情報を得る実験方法が空間分解分光法である。そのために本研究で試作した空間分解分光システムの全体的模式図を図 6.1 に示す。励起子が示す空間的に拡がった発光像は、レンズによって拡大され、スクリーン上に投影される。スクリーン上に取り付けられたグラスファイバーによって、励起位置から離れた位置での発光像成分を切り出し、分光測定系へと導く。この空間分解分光システムを大きく分けると、励起を微小領域に制限する励起光源系と発光像を拡大し、その一部を取り込む検出系に分けることができる。

微小な励起領域を作るために、励起光源としてレーザー光を用いた。一般にレーザー光は集光性がよく、レンズを用いることによって、原理的には波長程度の大きさまで絞り込むことができる。実際には、レーザーが多モード発振していることから波長程度の大きさまで絞り込むことは困難である。本研究では、

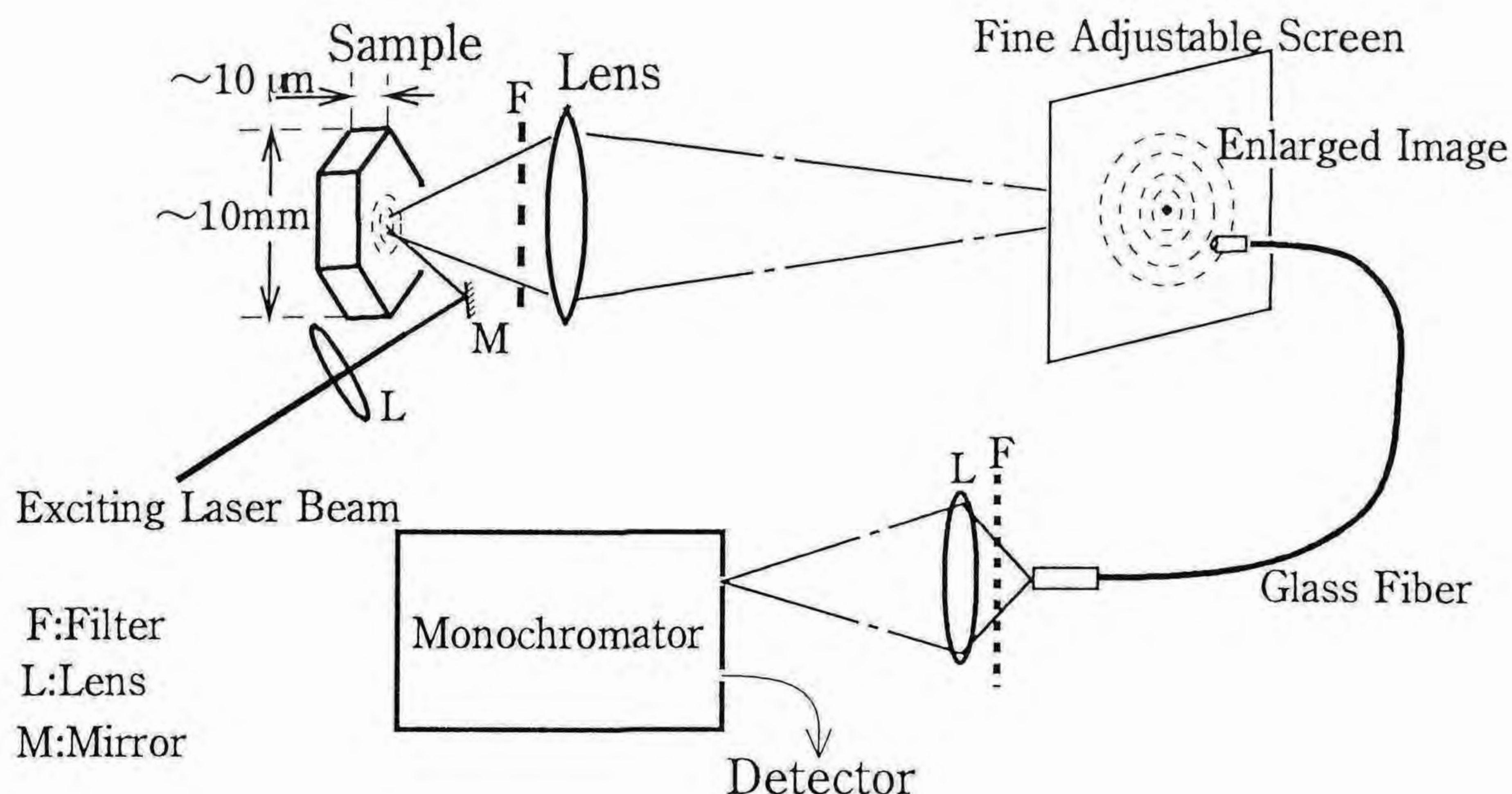


図 6.1 空間分解分光システムの模式図

He-Cd レーザーや Ar^+ レーザーを用い、解像度の良いレンズにより、数十 μm の大きさまで絞り込むことが可能であった。

図 6.2 の上部に励起側の実験装置を示す。CW 励起光源としては、バンド間励起には He-Cd レーザーの $4416 \text{ \AA}$ (2.807eV) の発振ラインを、積層欠陥励起子遷移付近の共鳴励起には波長可変な Ar^+ レーザー励起色素レーザー等を用いた。色々な波長を持ったレーザー光源を用意することによって、励起エネルギーとして、 BiI_3 結晶のバンド間遷移域のみならず、母体間接励起子吸収端から積層欠陥励起子の共鳴エネルギー域までをカバーし、測定の目的にあった励起波長を選ぶことができるようにした。励起に用いたレーザー光は一度レンズによって絞り込み、直径約 0.1mm の小さな穴のアパチャーに通すことによって、余分な散乱光や蛍光成分を取り除き、小さく集光されたレーザー光の部分のみ取り出す。このレーザー光をレンズで調整して試料表面上に焦点を結ばせ、小さな励起レーザースポットを作り、励起を微小領域に制限する。この方法で He-Cd レーザー、 Ar^+ レーザーや He-Ne レーザー等の共振器長の長いガスレーザーでは、励起スポットの半値幅として、 $\sim 50\mu\text{m}$ 以下に絞り込むことができた。これら実験装置の分解能の測定については、次節で述べる。図 6.2 の下部に発光像の取り込み側の装置図を示す。試料表面上の発光の実像は、解像度が

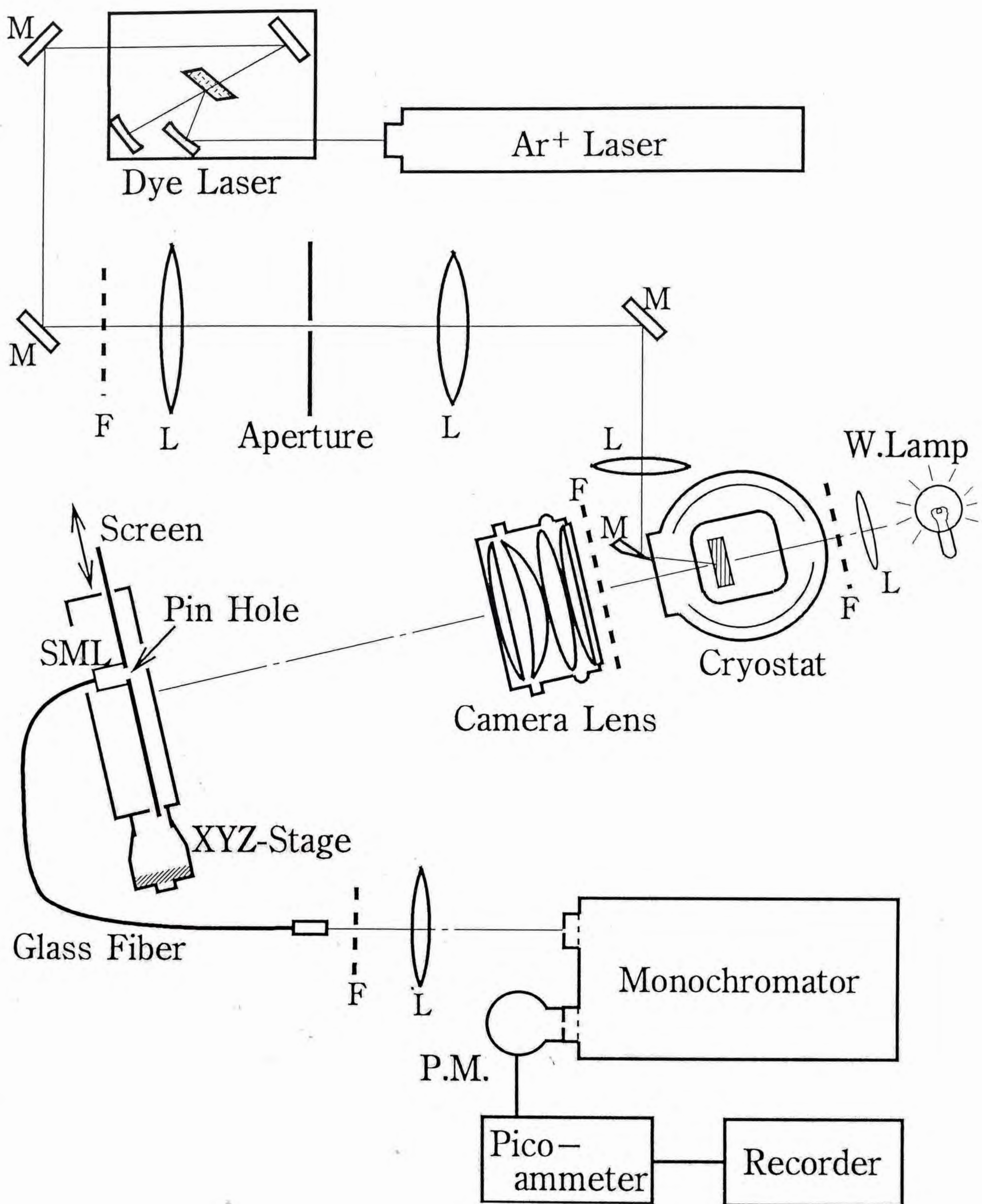


図 6.2 空間分解分光システムの装置図。上部が励起レーザー側、真ん中から下部が発光像の拡大と取り込み側になっている。励起レーザー光源としては、He-Cd レーザーも用いた。

優れ、色集差の少ない、カメラレンズ（日本光学製、焦点距離 55mmF 値 1.2）を用いて拡大した。その拡大像を、XYZ-ステージに取り付けたスクリーン上に鮮明な像として結ばせる。カメラレンズとスクリーンは、スライド可能な同一の光学台に乗っており、スライドさせることによって拡大率を任意に変えることができる。拡大した発光像の一部は、スクリーン上に開けた直径約 0.3mm の小さな穴を通して切り出す。光軸に平行な光束のみをグラスファイバー内に導くレンズ（Selfox Lens: 日本板硝子製）を装着したグラスファイバーが、スクリーンの穴に焦点を合わせ取り付けられており、小さな穴を通して発光はグラスファイバー内に導かれる。グラスファイバー内に取り込んだ発光はグラスファイバーの出射口から 100 μ m 以下の直径を持った理想的な点光源として出射する。その光をレンズで分光器のスリット上に焦点を結ばせる。この時、分光器の F 値に合わせてレンズで絞って、分光器に効率よく光を取り込み分光検出した。分光された光の定常的なスペクトル測定は、光電子倍增管（浜松フोटニクス社 R-928 型）を用いた。

スクリーンを取り付けた XYZ-ステージのマイクロメーターヘッドをモーターで回転させることで、スクリーン上の小さなピンホールを動かすことができる。一定速度でピンホールをドライブすることによって、分光された発光の動径方向の相対的な強度分布（空間分布）が測定できる。また、試料の裏面より、白色光を照らすことによって試料面内の各位置における吸収スペクトル（空間分解された吸収スペクトル）が測定できる。

このシステムの特徴として、グラスファイバーを用いることによって、分光器等の検出系に全く影響を与えることなく、発光像の任意の位置の発光を取り出せることがあげられる。また、グラスファイバー入射口にセルフロックレンズを取り付けていることによって、指向性のある入射光のみをグラスファイバー内に取り込み、散乱光や斜めからの入射光をグラスファイバー内に取り込まないことがあげられる。そのため、余分な迷光が除去で高い空間分解能を得ることができた。さらにグラスファイバーの出射口が点光源に近いことから、適当なレンズによって分光器のスリット上に焦点を結ばせ、発光を効率よく分光器に導き、高感度に測定する事ができた。

6.2 空間分解分光システムの分解能

空間分解分光システムの空間分解能を調べるため、銅板の端と既知の大きさのピンホールの穴を、裏面より白色光を照射し、空間分解分光システムで測定した。銅板の端の像は、理想的には階段関数の様な明暗変化を持つ。測定した結果の階段関数からのぼけが、カメラレンズによる焦点の合せ具合も含めたシステム全体の空間分解能である。また、ピンホールの位置を移動させ、その像の鮮明さを測定することで、レンズの色収差やぼけが生ずる空間的な範囲が分かる。

銅板の端が試料の配置場所にくる様に置き、裏側から白色光を当て、端の部分の拡大像を測定した。その結果を図 6.3 に示す。 $r=0\mu\text{m}$ 以外は銅板の端を移動させて測定した結果である。階段関数として現われるべき端の像は、半値幅で、 $\sim 12\mu\text{m}$ に広がっているのが分かる。このぼけは、有限な空間分解能によって生じたもので、空間分解装置の空間分解能として、 $\sim 12\mu\text{m}$ という値を得た。その階段関数からのぼけは、 $100\mu\text{m}$ の範囲で移動させても、ほとんど変化していない。その結果から、空間分解分光システムが数 $100\mu\text{m}$ の範囲にわたって、 $\sim 12\mu\text{m}$ の空間分解能を有している。

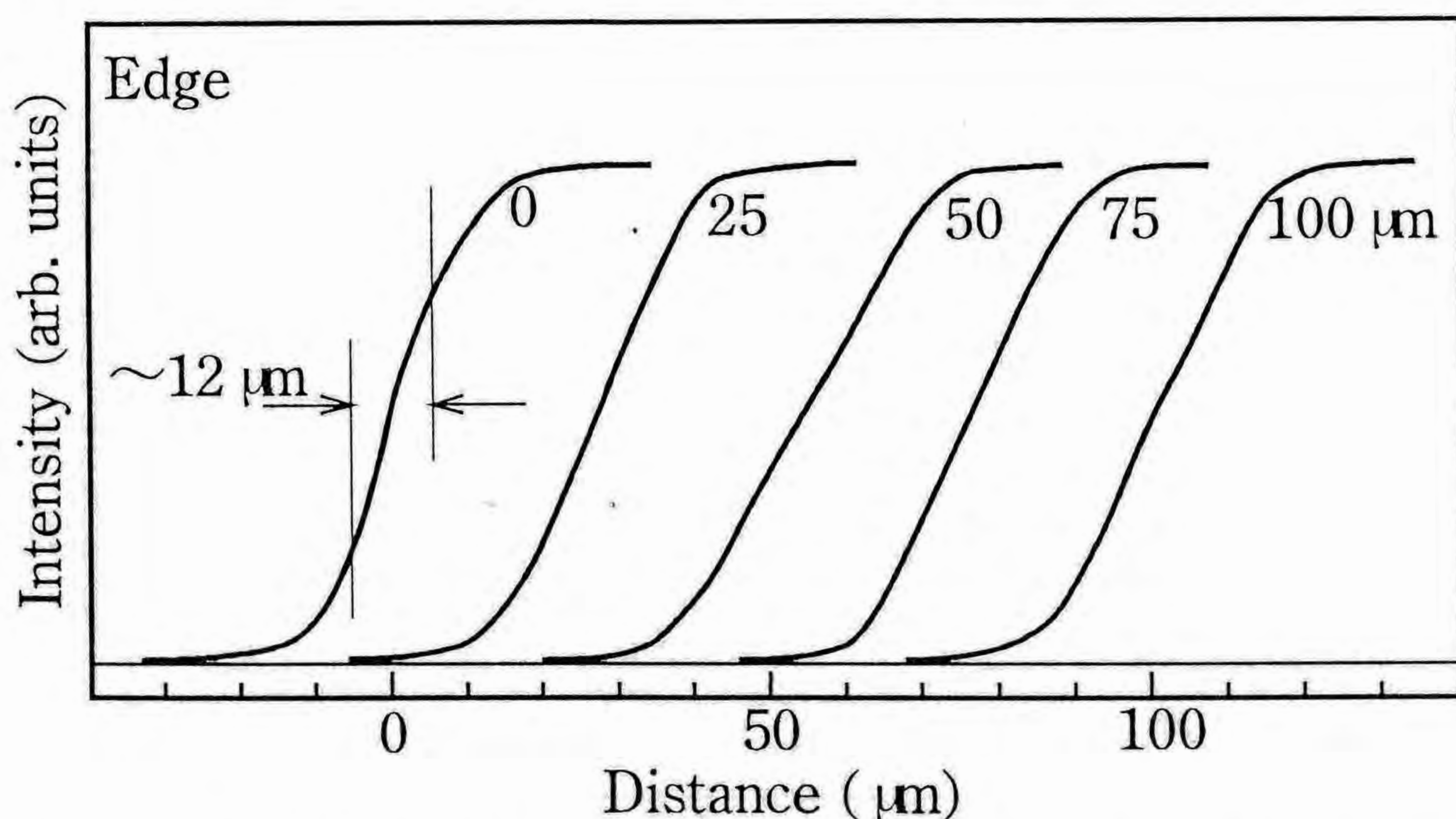


図 6.3 銅板の端（階段関数）の空間分解分光システムによるぼけの測定

次に、0.1mm 厚の薄い燐青銅の板に先の尖った針で小さな穴を開け、そのピンホールの大きさを空間分解分光システムを用いて測定した。穴の開けられたリン青銅の板は、測定時に試料が配置される位置においた。リン青銅の裏側から白色光をあて、穴を抜けてくる白色光が作るピンホールの像をカメラレンズで拡大し、スクリーン上で焦点を結ばせた。像の拡大率は、レンズとスクリーンの位置関係で、任意に設定することができるが、本実験では 10.5 倍とした。リン青銅に開けたピンホールの直径は、顕微鏡の測定から、 $\sim 33\mu\text{m}$ であった。

空間分解分光システムでの測定結果を図 6.4 に示す。 $r=0\mu\text{m}$ におけるピンホールの半値幅は $\sim 33\mu\text{m}$ であり、ピンホールの大きさが正確に実測されている。図 6.4 には、 $r=0\mu\text{m}$ よりピンホールの位置を $150\mu\text{m}$ の範囲で動かしながら、同じ空間分解分光システムの配置で測定したピンホールの像の大きさも示してある。どのピンホールの大きさも、半値幅 $\sim 33\mu\text{m}$ であり、その形状もほとんど変化していない。また、空間分解した測定像は、ピンホールの移動距離に伴って動いていることが分かる。これらの結果は、数 $100\mu\text{m}$ の範囲で像の

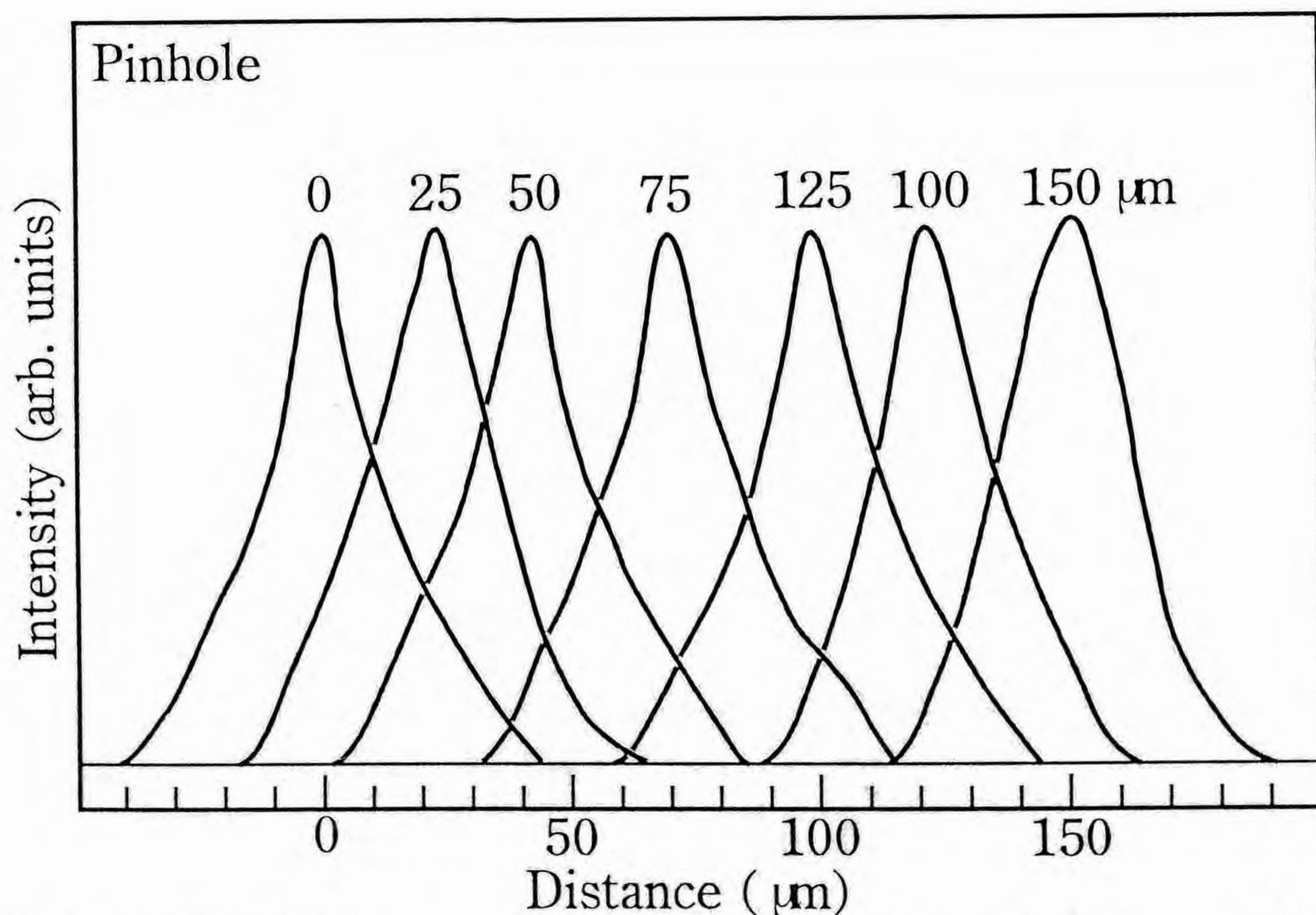


図 6.4 空間分解分光システムで測定した直径 $33\mu\text{m}$ のピンホールの像

拡大に用いたカメラレンズによる色収差や焦点のぼけはなく、拡大された像は均一で鮮明な像となっていることを示している。

本研究では、検出可能な発光強度を得るため、発光を切り取るピンホールやガラスファイバーの直径を決めた。これらの径を小さくすることによって、さらに空間分解能を上げることができる。

次にレーザー光源の励起領域がどの程度まで制限できているか調べるために、レンズで小さな領域に絞った励起レーザー光（発振波長：4416 Å）の散乱光の像を空間分解分光システムで測定した。測定は、実際の実験と同じ様に液体ヘリウム中に浸した白色紙に励起レーザーを当て、散乱の像を10.5倍に拡大して測定した。その結果を縦軸を相対強度として、横軸を動径方向の距離とし

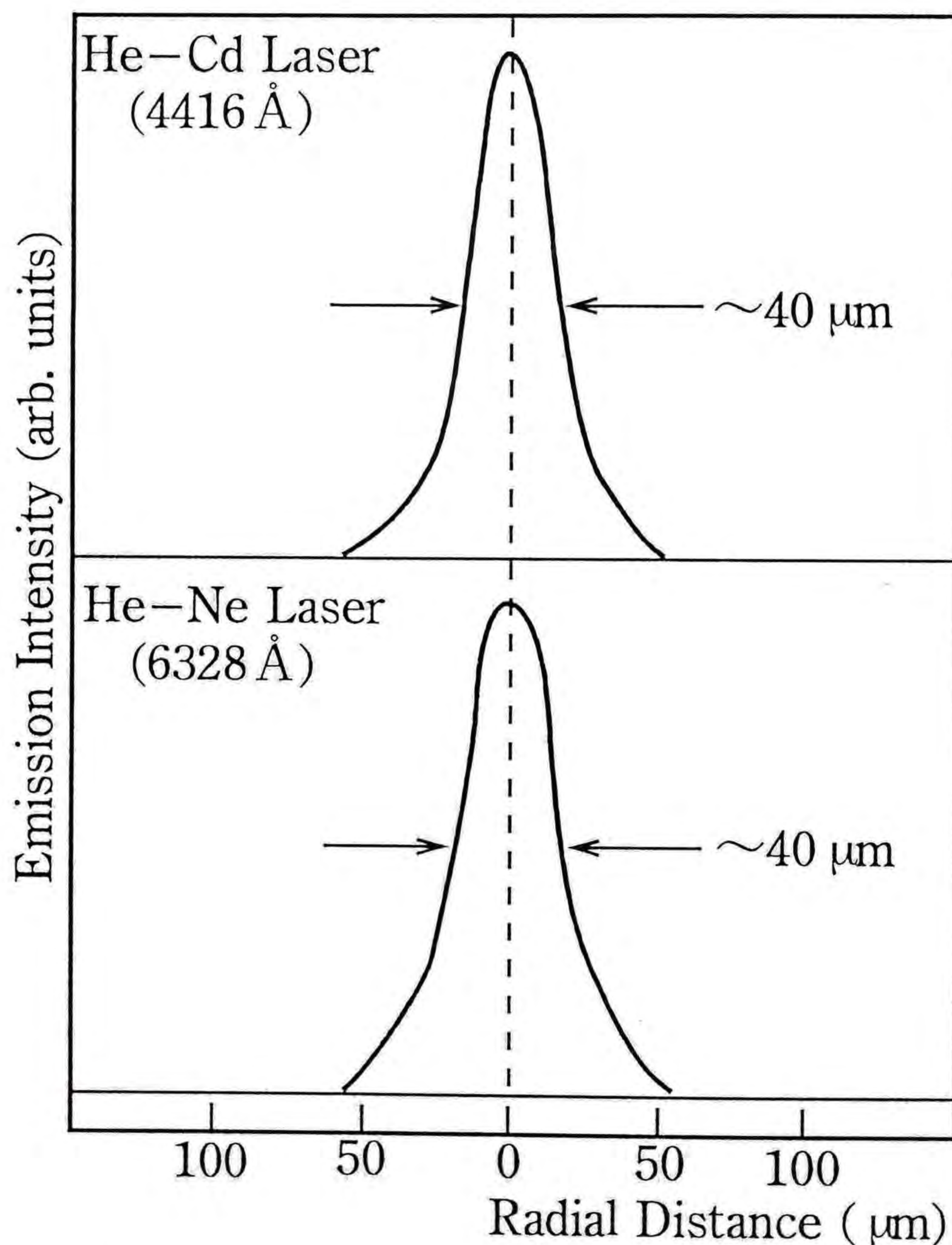


図 6.5 空間分解分光システムによる励起レーザースポットの大きさ

て、図 6.5 の上に示す。励起レーザー光の強度の空間的分布は、半値幅で $\sim 40\mu\text{m}$ であり、励起領域がその大きさに制限されることが分かる。実際の実験では、 BiI_3 結晶の吸収端近傍の励起子状態を励起するレーザー光源としては、He-Cd レーザー（発振波長： $4416\text{ \AA}$ ）、 Ar^+ レーザー（発振波長： $5321\text{ \AA}$ ）や YAG レーザー（発振波長： $10640\text{ \AA}$ ）の二倍波または、その YAG レーザー励起の色素レーザーを用いた。これらのレーザー光の空間的強度分布は、図 6.5 の上に示した He-Cd レーザーの空間分布とほぼ同じであった。

今回測定した共鳴発光は、液体ヘリウム温度において、母体 BiI_3 結晶の吸収端の低エネルギー側の透明域に現れる発光であった。透明域の発光が、試料内部の反射や散乱および、液体ヘリウムの泡による散乱によって見掛け上広がって観測される可能性が考えられる。そこで、母体 BiI_3 結晶の透明域の光に当たる He-Ne レーザー（発振波長： $6238\text{ \AA}$ ）の励起スポットの大きさを測定した。その結果を図 6.5 の下に示す。He-Ne レーザーの空間的な強度分布も半値幅で $\sim 40\mu\text{m}$ であり、He-Cd レーザーの空間的な強度分布とほとんど同じであった。両者が同じ鮮明なスポットを与えるという結果は、観測する発光が BiI_3 結晶の試料内の内部反射や散乱光により、見掛け上広がって観測されることはないことを示している。

6.3 時間分解分光システム

時間分解分光システムは、短時間パルスレーザー光源と短時間測定システムから成る。過渡的な発光の時間変化の測定は、 100psec から 10nsec に及ぶ時間変化の測定には時間相関単一光子計数法を、数 10psec の高い時間分解能が必要な測定にはストリークカメラを用いた。

短時間パルスレーザー光源として、モードロック Nd:YAG レーザー励起の色素レーザーを用いた。モードロック Nd:YAG レーザー (Spectra-Physics: Model 3800) は、繰り返し 82MHz 、出力およそ 10W 、波長 $10640\text{ \AA}$ のパルス光を出力する。これを SHG 結晶である KTP に入力して、2 倍波 ($5320\text{ \AA}$) を得る。この 2 倍波の出力は約 1W 、パルス幅は約 80psec である。この 2 倍波をシンクポ

ンプ色素レーザー (Spectra Physics:Model 375B) の励起光として用いた。レーザー色素には、ロダミン 6G を用いた。この色素の発振波長は、5700 Å から 6400 Å であり、BiI₃ 結晶の母体吸収端から、積層欠陥励起子 R,S,T 線までのエネルギー域を十分にカバーできる。また、このレーザーのエネルギースペクトル幅は、約 5 Å であり、R,S,T 線を個別に励起できる幅である。レーザー光のパルス幅は、およそ 3psec である。

アントラセン結晶の励起子を励起するためには、3900 Å 以下の波長の紫外光が必要である。そこで、色素レーザーからのパルス光を第二高調波発生素子 (SHG 素子: β -BaB₂O₄) に入射し、発生する SHG 光を用いた。その時、色素レーザー光のピーク出力を上げるため、色素レーザーをキャビティードンプ仕様にし、繰り返しを 4MHz に落とした。

単一光子計数法においては、試料からの発光は、冷却した光電子増倍管 (HAMAMATSU:R-928) によって電気信号に変換する。使用した光電子増倍管は、時間特性を良くするために、初段の光電子面に高圧が掛かるようにブリーダ抵抗を調整した。暗電流やショットノイズによる信号を除去するために、電気信号を定比率型タイミング波高弁別器 (CFTD) に入力し、スタートパルスを得る。発光とは別にフォトダイオードで励起レーザー光の一部を受光し、その電気信号をタイミングアンプで増幅した後 CFTD に入力して整形した波高パルスを得て、これをストップパルスとする。この 2 つのパルスの時間間隔を調整し、TAC (Time to Amplitude Converter) に入力する。TAC では、スタートパルスとストップパルスの時間差に比例した電圧信号を出力しており、その信号を時間の関数として、MCA (Multi Channel Analyzer) に蓄積していく。蓄積されて結果は、コンピューターに取り込み解析を行う。

単一光子計数法は、励起準位からの発光現象が確率過程に基づいた遷移であることを用いた測定方法である。一回の励起に対して 0.1% の確率で放出される光を検出し、それを繰り返し蓄積することによって、発光の確率過程を時間に変換して再現するものである。そのため、高繰り返しのパルスレーザーが必要であるが、1 光子レベルの現象を検出するので、極微弱な発光の時間変化も測定することができる。しかしながら単一光子計数法では、光電子増倍管の時

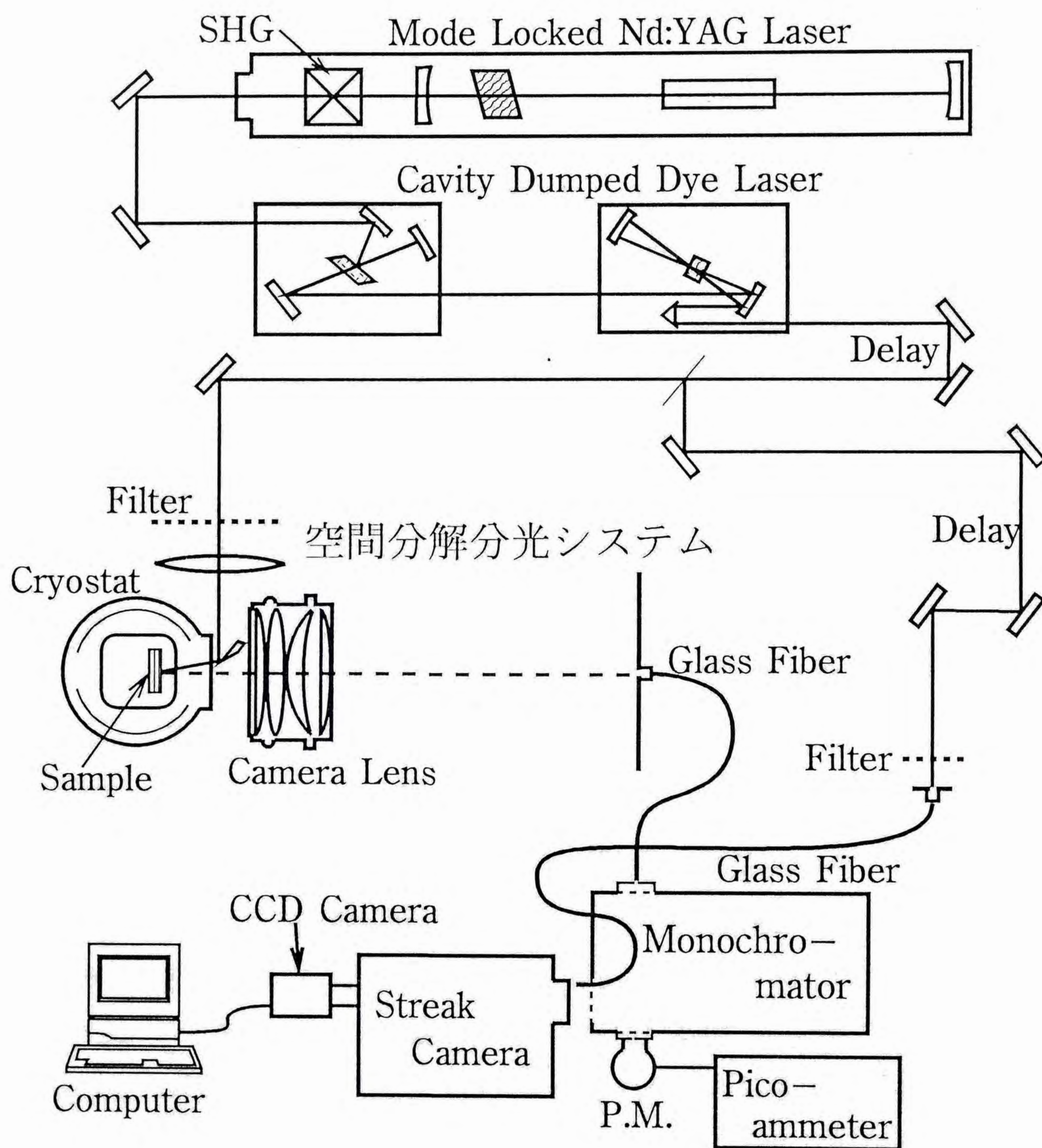


図 6.6 時間-空間分解分光システムの構成図

間応答や電気回路系のジッターなどのために、レーザーパルスの時間幅が数 psec であっても、180psec の半値幅となって測定される。deconvolution 法を用いると、発光の減衰時間は、25psec 程度の時間分解能で決定することができる。

数 10psec 以下の高い時間分解能を必要とする測定には、グレーティング分光器 (JOBIN-YVON:HR-320) とストリークカメラ (HAMAMATSU:C2909) 及び CCD カメラ (HAMAMATSU:C3140) を組み合わせた 2 次元画像解析システムを用いて測定した。このストリークカメラを用いたシステムの時間応答は、最も良い条件下では、3psec のレーザーパルスが 15psec 程度で観測された。しかし現実には、レーザーパルス強度の揺らぎやトリガー回路系のジッターなどによって、最高の時間分解能を得ることは難しい。時間分解能については、次節で述べる。

上述した短時間分解分光システムに空間分解分光システムを組み合わせることによって、発光の実空間における時間的な振る舞いを測定できる。その実験装置の構成を図 6.6 に示す。励起位置での励起レーザーの時間原点を決定するため、レーザー光の一部をハーフミラーで取り出し、グラスファイバーを用いて直接ストリークカメラに取り込んだ。

6.4 レーザーパルスの時間幅の測定

第 6.3 節で述べた短時間パルスレーザー光源の時間幅の測定には、自己相関法を用いた。ビームスプリッターでパルスレーザーを 2 つに分け、光路差を変化させることによって時間遅延を付けて、SHG 素子に入射させる。この時、SHG 素子から発生する SHG 光の強度は、2 つのパルスの入射時間差によって変化する。SHG 光の強度を時間遅延の相関関数として測定し、パルス形状を仮定した解析によって、時間幅を求めることができる。

自己相関法による測定結果を図 6.7 に示す。縦軸は SHG 光強度であり、横軸は遅延時間である。SHG 光強度の相関関数の半値幅は 4.6psec であり、レーザーパルスの時間関数として sech^2 を仮定すると、レーザーの時間幅として

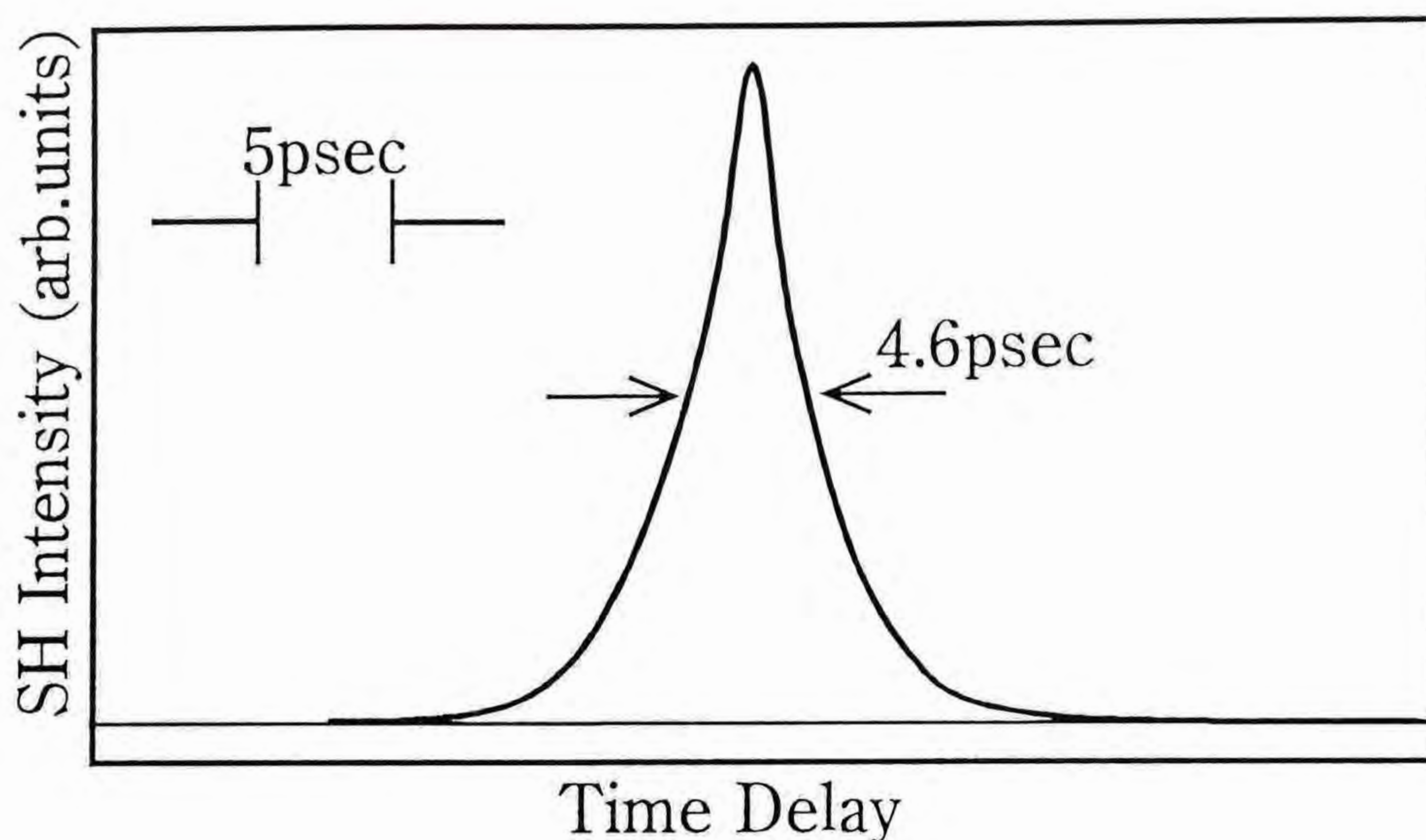


図 6.7 自己相関法に用いた色素レーザーパルスの時間幅の測定
遅延時間の関数としての SHG 光の強度を表している。

2.9psec が見積もられる。

分解能 15psec 程度を持つストリークカメラを用いたシステムで、レーザーパルスの時間特性を測定した。その結果を図 6.8 に示す。下がレーザーパルスを直接ストリークカメラに入射し、その時間特性を測定したものである。3psec 程度の時間幅を持つレーザーパルスが、70psec 程度の幅を持った時間特性として観測される。この幅はレーザーパルス強度の揺らぎや電気回路系のジッターによる幅であり、ピーク位置の時間は 15psec 程度の分解能で決定できると考えられる。上は今回試作した空間分解分光システムを通して、測定した時間特性である。空間分解分光システムでは、グラスファイバーや分光器を通して測定するため、レーザーパルスの時間幅の増加や時間分解能の低下が懸念される。上に示した空間分解分光システムによるレーザーパルスの時間特性は、下に示したレーザーパルスの時間特性と全く同じであり、グラスファイバーや分光器によるパルス幅の増加や時間分解能の低下は、ほとんどないと思われる。従って、発光が空間を伝播してくる時間的遅れを 15psec 程度の分解能で測定できる。

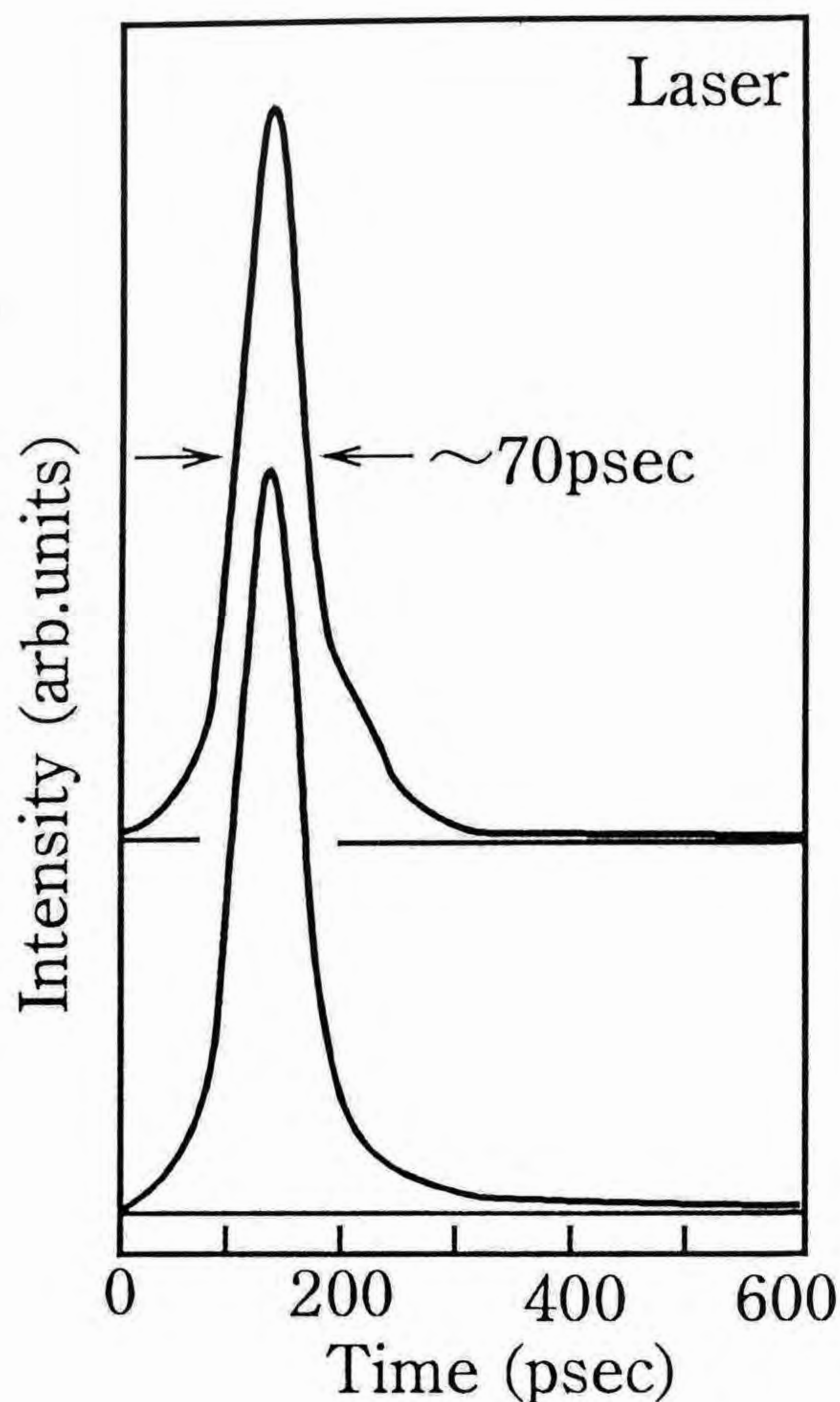


図 6.8 レーザーパルスの時間特性。

上：ストリークカメラにより直接測定したレーザーパルス。

下：グラスファイバー，分光器からなる空間分解分光システムを通して測定したレーザーパルス

6.5 飛行時間差法 (Time-of-Flight) 実験システム

結晶を伝播する励起子ポラリトンの伝播速度を測定するための実験配置図を図 6.9 に示す。本研究では、層方向に伝播する励起子ポラリトンの伝播速度を測定するため、厚さ $\sim 60\mu\text{m}$ の比較的厚い試料を、光路長 $\sim 300\mu\text{m}$ になるように鋭利な剃刀で切り出した。それを黒く色付けした銅板の間に挟み、クライオスタット中でレーザー光が層方向に抜けるように配置した。試料を抜けてきたレーザーパルス光を分光器に入れ、分光の後レーザー光成分のみをストリークカメラで、その相対的な時間の遅れを測定した。レーザー光源の偏光方向は、層方向と平行とした。

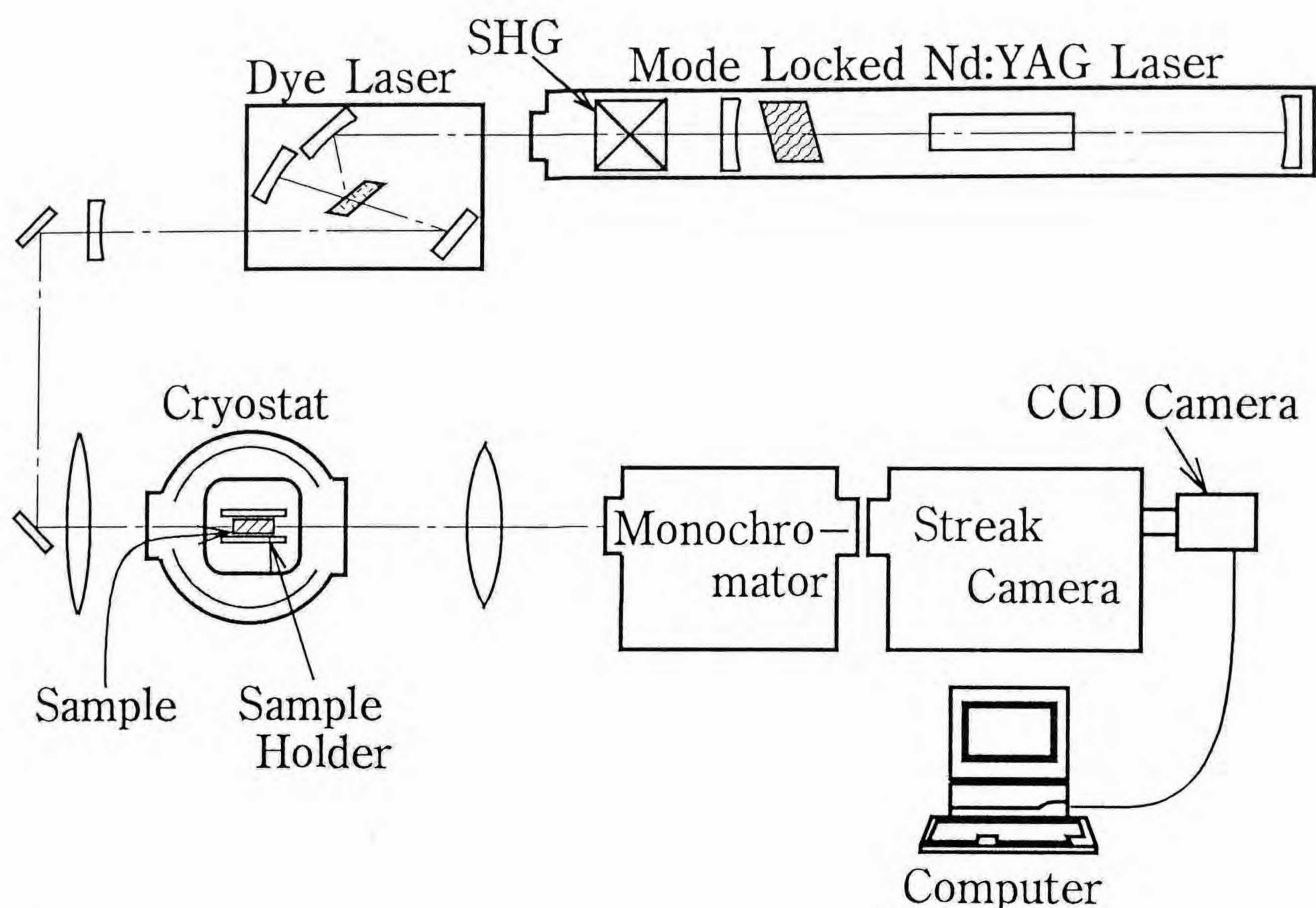


図 6.9 飛行時間差法 (Time-of-Flight) の実験装置構成図。層方向に伝播する励起子ポラリトンの伝播速度を測定する。入射レーザー光の偏光方向は、層方向に平行とした。(紙面に垂直方向)

6.6 試料の準備

BiI_3 は、純度 99.9999% のビスマス金属と純度 99.9999% の沃素を真空下で耐熱ガラス管に封入し、加熱によって直接反応させる。その BiI_3 は再び真空下で耐熱ガラスに封入し、昇華法によって精製を行う。 BiI_3 の単結晶化は、気相成長法によって行う。得られる BiI_3 単結晶は、おおむね薄片板状ををしており、その厚さは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、板の広さは数 mm のものが多い。典型的な薄片の形状は、結晶構造を反映した六角形である。これらの板状結晶の板面は、 c 軸となる。この結晶は雲母のように容易に劈開でき、平坦な劈開面が得られる。

アントラセンは、ゾーン精製した試料を出発材料(東京化成工業株式会社製)

とした。その試料を真空下でパイレックスガラス管に封入し、純度 99.9999% の乾燥アルゴンガスを導入する。アントラセンの単結晶化は、気相成長法によって行う。得られるアントラセン結晶は、六角形の外形をした板状結晶である。これら板状結晶の板面は、 a, b 軸面となる。

パイレックス管にアルゴンガスを導入時に酸素が混入すると、結晶作成時にアントラキノンの酸化物が生成される。それらの酸化物は、アントラセン結晶の固有発光とは全く異なった発光を示す。甲南大学の松井，水野両先生より提供して頂いた不純物が大変少なく固有発光のみを強く示すアントラセン単結晶でも実験測定を行い、本研究で作成したアントラセン結晶で得た実験結果と比較した。

分光測定は、試料を光学用クライオサットのガラスセル中に取り付け、室温または、液体ヘリウム温度 (4.2K) 以下および液体ヘリウムがなくなった後、温度がゆっくりと上がっていく過程で行った。

第Ⅲ部 実験結果と解析および議論

第7章 芳香族分子結晶の励起子の

空間伝播

7.1 アントラセン結晶の励起子の空間伝播

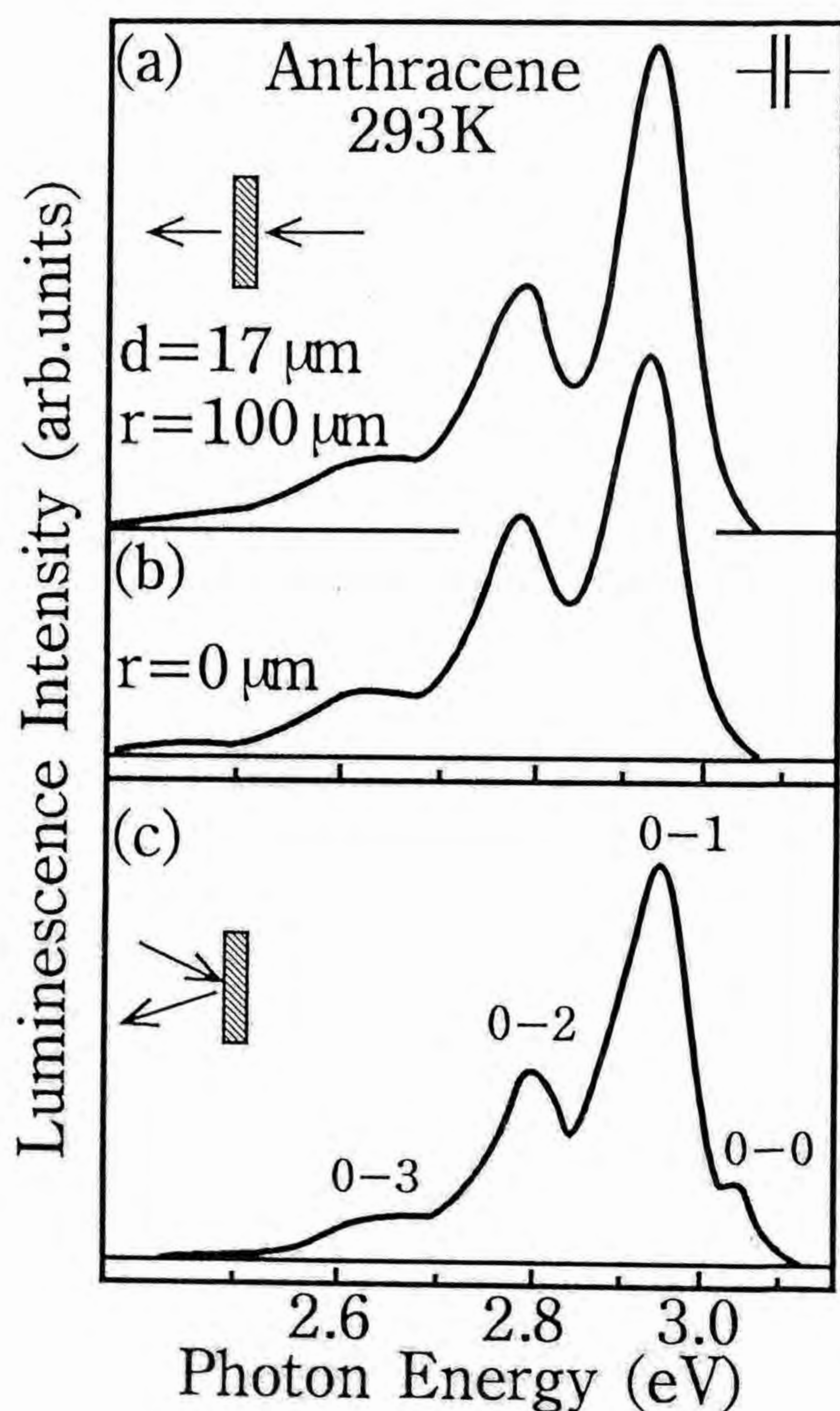


図 7.1 厚さ $17\mu\text{m}$ のアントラセン結晶の励起子発光の空間分解発光スペクトル

アントラセン (Anthracene) 結晶の励起子は、室温でも高い効率で発光する。図 7.1 に、窒素レーザー ($3371\text{ \AA}$) 励起によって、空間分解分光システムで測定した、アントラセン結晶の自由励起子発光とそのフォノンサイドバンドの発光スペクトルを示す。この試料の厚さは、マイクロメーターの測定から $17\mu\text{m}$ であった。図 7.1 の (a)(b) は、結晶の励起表面の反対側から測定した発光スペクトルで、(a) は励起スポットのちょうど真後ろの位置、(b) は励起スポットから a-b 面内で、 $100\mu\text{m}$ 離れた位置での空間分解発光スペクトルである。(c) は、結晶の励起側から見た通常の発光スペクトルである。この発光スペクトルには、高エネルギー側より、自由励起子からの 0-0 発光線とその分子内振動モードフォノンを伴ったフォノン

サイドバンドが観測される。図 7.1(a) のスペクトルで見られるように、励起スポットの大きさ $\sim 30\mu\text{m}$ を遙かに越えた距離 $100\mu\text{m}$ の位置においても、励起子からの発光線が明瞭に見られる。この事実は、アントラセン結晶の励起子が空間的に伝播していることを示すものである。この空間分解発光スペクトルの特徴としては、励起表面から測定した通常の発光スペクトルには、フォノンを伴わない自由励起子発光の 0-0 発光線が見られるのに対し、空間分解発光スペクトルでは、0-0 発光線はピークをなして観測されない。アントラセン結晶に対する空間分解分光法では、試料の厚さ方向を通して、発光を見ているため、吸収係数が大きいエネルギー領域に現れる 0-0 発光は、再吸収されてしまうと考えられる。また、発光線間の強度比は、励起位置から離れるに従って、高エネルギー側の発光線が相対的に大きくなる。このような傾向は、厚い試料においてより顕著に現れる。

厚さが $282\mu\text{m}$ のアントラセン結晶の励起子発光に対応する空間分解スペクトルを図 7.2 に示す。このスペクトルも、励起側とは反対側から測定したものである。

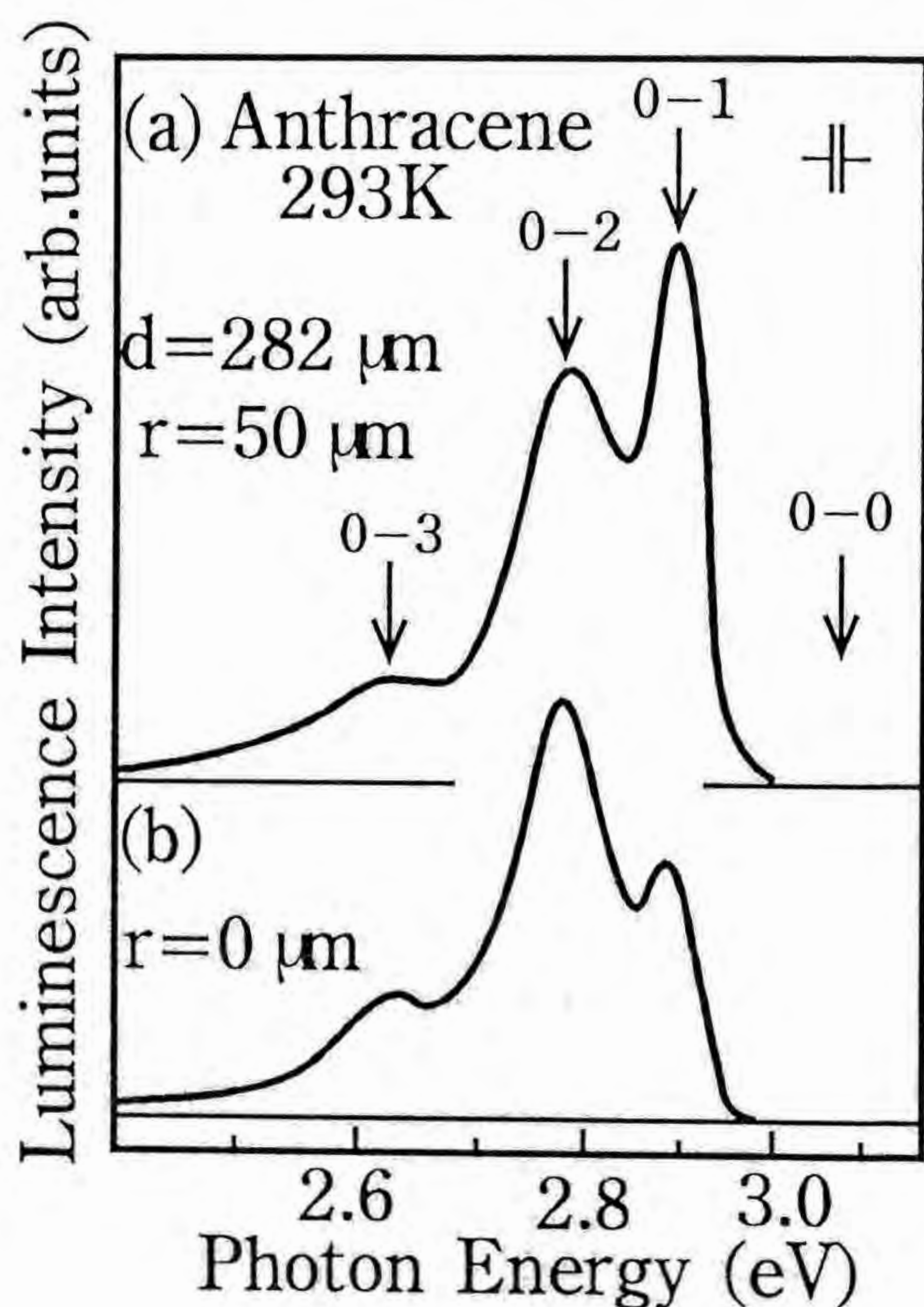


図 7.2 厚さ $282\mu\text{m}$ のアントラセンの空間分解発光スペクトル

である。この試料では、0-0 発光線の位置に発光は見られない。さらに、0-1 発光線の高エネルギー側が削り取られており、0-1 発光線のピークが低エネルギー側にシフトしている。さらに、励起スポット位置 ($r=0\mu\text{m}$) では、0-1 発光線の方が 0-2 発光線より相対的に大きな強度であるが、励起スポット位置から離れた位置 ($r=100\mu\text{m}$) では、0-1 発光線の方が 0-2 発光線より相対強度が大きくなる。このような空間分解発光スペクトルの励起位置から距離による変化は、発光の再吸収効果だけでは、説明できない。つまり、励起子が空間を伝播し、結晶中に分布していることによって、初めて理解できる。

即ち励起子が励起された位置から全く伝播していないとすると、そこでの発光は結晶の吸収係数と結晶中を經由する道のりで決まる強度となる。吸収係数は、励起子共鳴に向かって高エネルギー側ほど大きくなるので、高エネルギー側の発光線ほど強い再吸収効果を受ける。従って、長い道のりを経るほど即ち励起位置から観測するまでの距離が長いほど、高エネルギー側の発光線ほど減少して観測されるはずである。実験結果はそれとは逆になっており、励起子が励起位置から離れた位置まで伝播し、そこで発光している事実を示すものである。このような励起位置からの距離に依存した発光スペクトルの変化に対して、励起子の三次元伝播による結晶中の分布と再吸収効果を仮定したモデルで数値計算を行い、測定結果と比較した。

図 7.3 にその模式図を示す。励起子は、左より入射した励起レーザーの照射位置の結晶表面で生成され、そこから等方的な三次元の伝播によって結晶中に分布していくと考える。従って定常的な励起子密度は、励起位置からの距離に

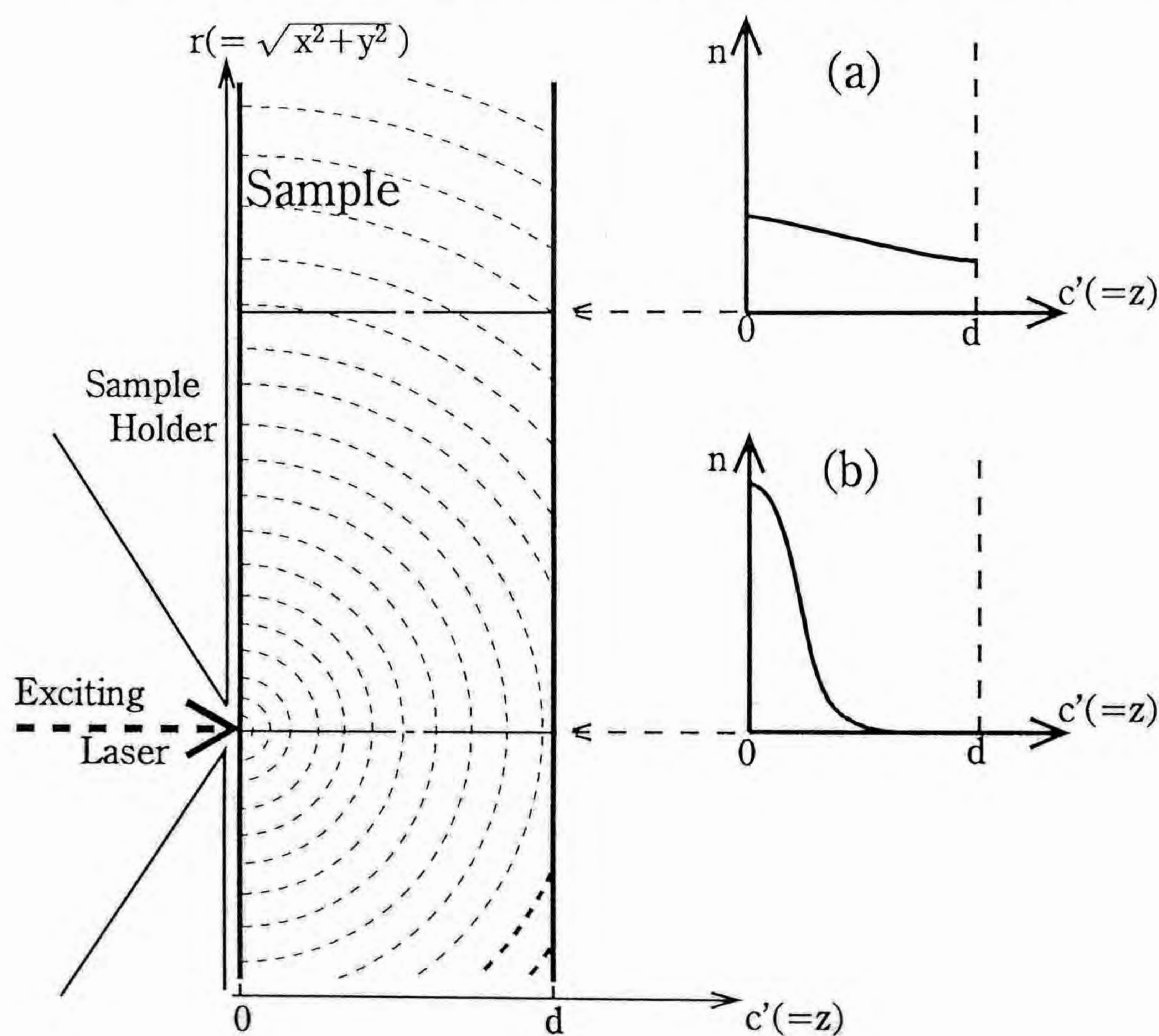


図 7.3 アントラセン結晶の励起子の空間伝播と再吸収効果の模式図

依存した関数となる。点線は、伝播によって結晶中に拡がった励起子の等密度曲線を模式的に表している。図 7.3 の (a) は励起位置での、(b) は励起位置から離れた位置での厚さ方向の励起子密度の相対的な分布を示す。(a) で示した励起スポットの位置での厚さ方向の分布は、励起光照射面の側が圧倒的に大きく、試料の厚さ方向に行くに従って、急減に減少する。それに対し、(b) で示した励起スポットの位置から離れた位置では、励起子が伝播する効果のため、厚さ方向の密度分布がほぼ一様になる。各位置の裏側表面で観測される発光スペクトルは、結晶中の各位置での励起子密度に比例した発光強度とその位置から試料裏側表面までの道のりに依存した発光の再吸収効果を考慮して、試料の厚さ方向 (z) に積分することによって求められる。従って、観測される発光強度 $I(r,E)$ は、

$$I(r,E)=I_0(E)\int_0^d n(r')\exp(-\alpha(d-z))dz \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (7.1)$$

- $n(r')$: r' での励起子密度
- r : 励起位置から試料面内での距離 ($=\sqrt{x^2+y^2}$)
- r' : 励起位置から距離 ($=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$)
- $I_0(E)$: 励起子からの再吸収効果を受けていない発光スペクトル
- $\alpha=\alpha(E)$: 吸収係数
- E : 発光の光子エネルギー
- d : 試料の厚さ

でとなる。この式では、各位置から結晶裏側表面まで光が出てくるときの発光の再吸収効果は、各エネルギーにおける吸収係数のみに依存していると考えている。

図 7.3 に示す励起子の分布が生じているならば、図 7.1, 図 7.2 に示した各位

	強度比	吸収係数(cm^{-1})
0-0発光線	12	50000
0-1発光線	9	50
0-2発光線	4	0.01
0-3発光線	1	0.0001

表 7.1 各発光線に対する強度比と吸収係数。吸収係数の値は文献 42 による。

置における発光スペクトルの変化は定性的には説明できる。図 7.3(a) の励起位置では、励起子は照射側に多く分布しており、それらの発光を裏面から観測すると、再吸収効果を大きく受けた発光スペクトルが観測される。それに対し励起位置から離れた位置 (b) では、再吸収効果が少ない裏側表面近傍にも、励起子が相対的に多く分布しており、発光スペクトルには再吸収効果を受けていない発光成分が反映される。(7.1) 式のモデルを用い、図 7.1, 図 7.2 で示した各位置での発光スペクトルの再現を試みた。結晶中の励起子の分布を与える関数は分からないが、ここでは、

$$n(r') = \frac{F}{4\pi D} \frac{\exp(-r'/l)}{r'} \quad \dots \dots (7.2)$$

ただし、 $l = \sqrt{D\tau}$

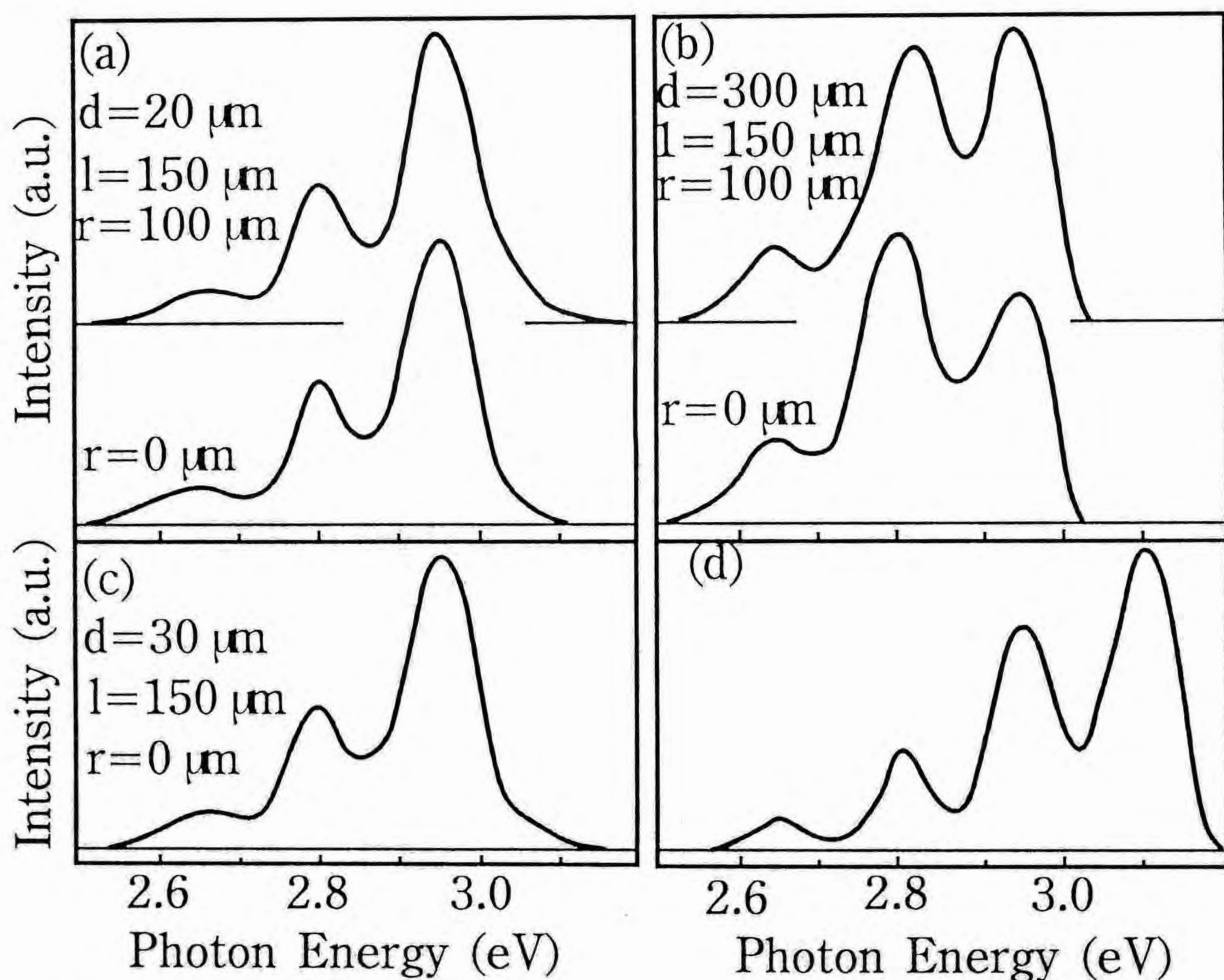


図 7.4 励起子の伝播による空間的な分布と発光の再吸収効果による発光スペクトルの計算結果。(a),(b) はそれぞれ、厚さを $20\mu\text{m}$, $300\mu\text{m}$ としたときの計算結果。(c) は励起側から観測したときの計算。(d) は再吸収効果がないときの計算。拡散長 l は、すべて $\sim 150\mu\text{m}$ である。

とした。(7.2)式で与えた関数は、第2.1節で述べた三次元等方的な励起子の拡散方程式より求められる関数である。(7.1)式の数値積分を行うに当たっては、励起スポットの形状をガウス関数とし、固有発光域の吸収係数は今までに報告されている値を用いて行った。フィッティングパラメーターは、固有発光間の強度比と、拡散長である。これらの値は、実験結果をできる限り再現するように選んだ。

実験結果を再現するフィッティングパラメーターは、拡散長 l として $\sim 150\mu\text{m}$ 、強度比として表7.1に示す様な値であった。この様な値を用いて、数値計算して得た発光スペクトルを図7.4に示す。図7.4の(a)は、厚さ $20\mu\text{m}$ としたときの計算結果であり、下が励起位置、上が励起位置から $100\mu\text{m}$ 離れた位置での空間分解スペクトルである。(b)は厚さを $300\mu\text{m}$ としたときの数値計算の結果である。(c)は、励起側から見た発光スペクトルの数値計算結果であり、(d)は再吸収効果が無いとした時の発光スペクトルの数値計算の結果である。図7.2で示した空間分解発光スペクトルの変化は、測定条件とほぼ同じ図7.4(b)に示した計算結果から、ほぼ再現できることが分かる。従って、結晶中において、生成された励起子が空間を伝播し結晶中に分布していること、および発光の再吸収効果の存在は明らかである。

しかしながら、実験結果と計算結果は定量的にはなお違いがある。例えば、図7.4(b)で示した厚さ $300\mu\text{m}$ の試料において0-1発光線と0-2発光線の強度比は、励起位置と $100\mu\text{m}$ 離れた位置とでは逆転しているという定性的な結果は得られているが、その変化は、図7.2で示した実験結果ほど急激ではない。この様な定量的な違いは、励起子の空間的な分布を単純に(7.2)式の様な関数としたことおよび、発光の再吸収効果によって、生成された励起子が再び発光する効果などを取り入れていないためであると考えられる。

H.Nishimura, 等は、アントラセン結晶の励起子発光の時間的振る舞いの測定から拡散定数として、 $100\text{cm}^2/\text{sec}$ の値を得ている[42]。この値と室温での減衰時定数 20nsec から、拡散長として $14\mu\text{m}$ の値が求まるが、この値は格子定数の約 10^4 倍と大きな値を与える。H.Nishimura, 等の結果および拡散過程を用いた解析に対し、Y.Nozue, 等は、各励起子発光に対する励起スペクトルの示す

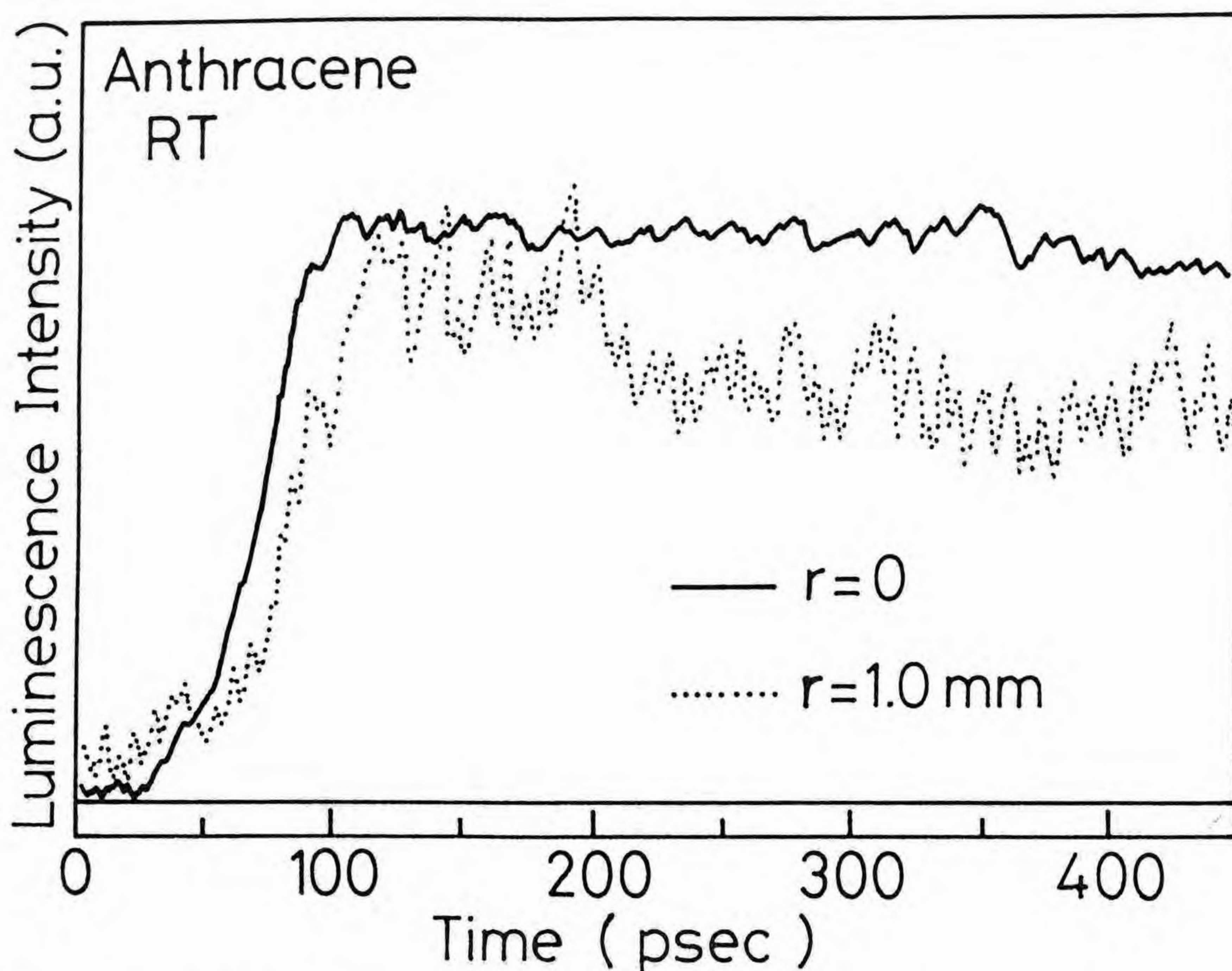


図 7.5 励起位置と 1mm 離れた位置での自由励起子発光の時間的振る舞い。

吸収係数に依存した応答の変化が、この様な大きな拡散定数では決して説明できないと指摘している。すなわち、彼らは室温における励起子発光の動的振る舞いを説明するモデルとして、結晶中の励起子発光が光として結晶中を伝播し、別の位置で再び吸収され励起子を生成するという再吸収再発光過程を提唱している [25,43]。その様な伝播過程は、励起子の結晶中における広い分布を生じさせ、拡散過程での解析において、見かけ上大きな拡散定数を与える。励起子が拡散過程によって伝播するか、一旦光となって結晶中を伝播するかは、その伝播の動的過程に決定的に異なる量的効果をもたらす。

本研究の実験結果とモデル計算による対応は、結晶中における励起子の広い分布の存在を示す。その様な励起子の分布が、光として速く伝播する再吸収再発光過程によって生じているのか、拡散過程によって生じているのか明確にするために、室温におけるアントラセン結晶の自由励起子発光が空間を伝播してくる時間的振る舞いをストリークカメラで測定した。その結果を図 7.5 に示す。

励起光源としては、モードロック YAG レーザー光の 2 倍波で励起した色素レーザーの SHG 光を用い、0-0 発光線の高エネルギー側 (4.0eV) を励起している。実線は励起位置の、波線は励起位置から 1mm 離れた位置での 0-0 発光の時間的振る舞いである。励起位置から 1mm 離れた位置における発光の立ち上りの遅れは、ストリークカメラの時間分解能 30psec 程度である。この事実は、室温においては自由励起子発光が 5×10^9 cm/sec という非常に速い速度で伝播していることを意味する。図 7.6 に拡散過程によって励起子が伝播して来るとしたときの計算結果を示す。計算に用いたパラメーターは、定常的な発光スペクトルの解析から求めた拡散長 $150\mu\text{m}$ とアントラセン結晶の励起子発光の室温での減衰時定数 20nsec である。拡散過程による計算では、励起位置から $500\mu\text{m}$ 離れると、その立ち上がりは、500psec も遅れており、実験結果を全く再現していない。従って、図 7.5 で示した様な速い伝播機構は、励起子の拡散

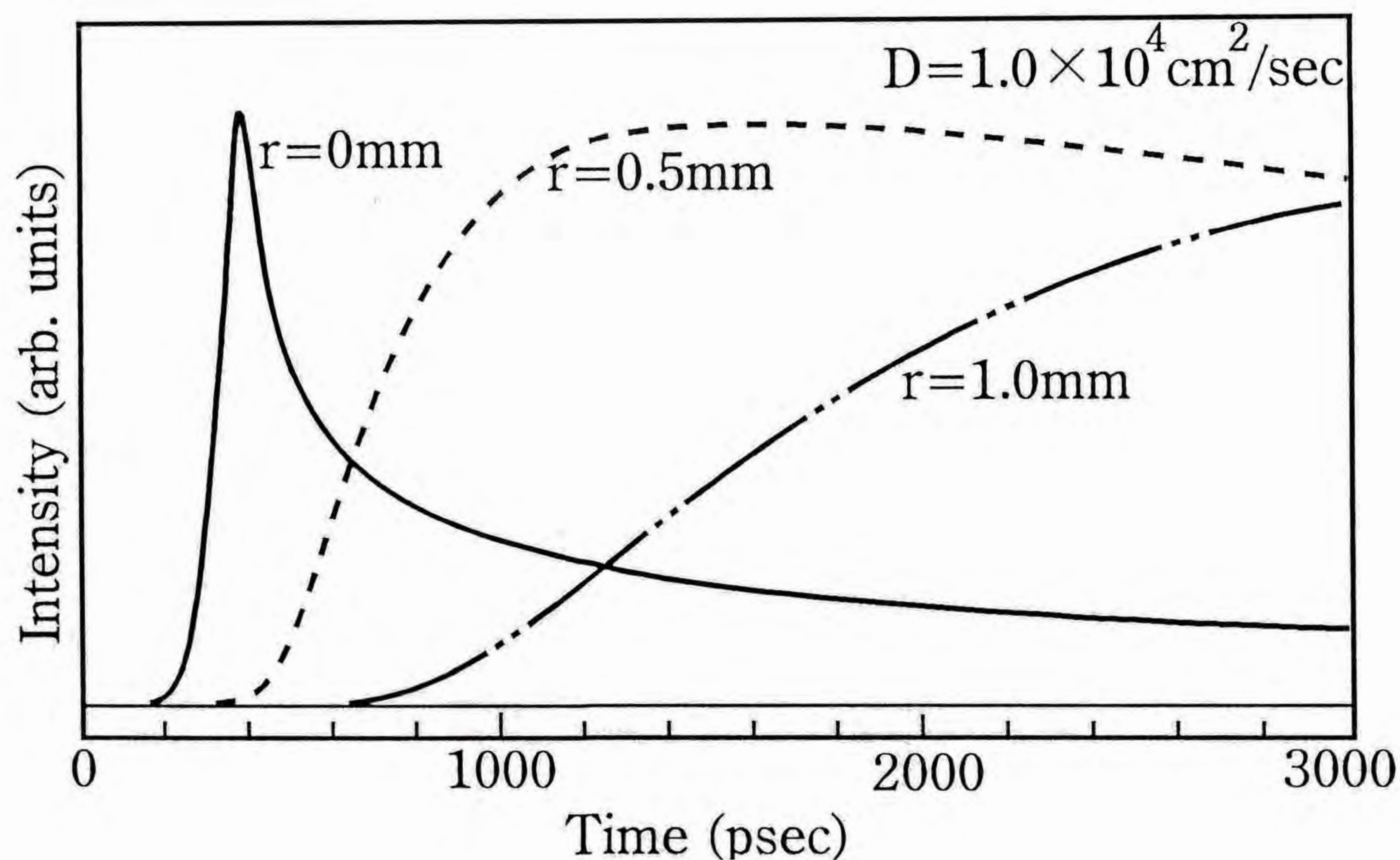


図 7.6 三次元の拡散過程による計算結果。拡散長 l を $150\mu\text{m}$ ，緩和時定数 τ を 20nsec とした。縦軸は、規格化して示してある。図 7.5 の実験結果とは、横軸の時間スケールが異なる。

過程によるものではなく、励起子発光が結晶中を伝播しているものであり、Y.Nozue, 等によって提案されている再吸収再発光過程によるものであることを示唆している。

7.2 アントラセン結晶の励起子ポラリトン伝播

室温でのアントラセン結晶において、見かけ上大きな拡散定数を与える励起子発光は、再吸収再発光過程によって、光が結晶中を伝播しているためであることが分かった。その様な伝播は、励起子ポラリトンの光子的な分散曲線上にのった成分によるものであると考えられる。極低温においては、格子振動による散乱が少なく、励起子ポラリトンのボトルネック近傍でも、励起子のポラリトン伝播が観測されることが期待できる。

励起スポットからポラリトン伝播する励起子は、表面状態が良くない試料では、表面での散乱を受け試料表面から光ることができる。表面状態が良い結晶では、ポラリトン伝播する励起子は、結晶表面で散乱を受けずに結晶中を伝播して行き結晶の端面で強く発光すると考えられる。気相成長法で作成し、試料管から取り出した直後のアントラセン結晶も、結晶表面が良好であるため、励起レーザースポットから離れた結晶表面各位置での発光強度は観測できない程弱く、一方結晶の端面では強い発光を示した。従って、結晶中を伝播してくる発光は、図 7.7 に示すように結晶の端面の位置で検出した。

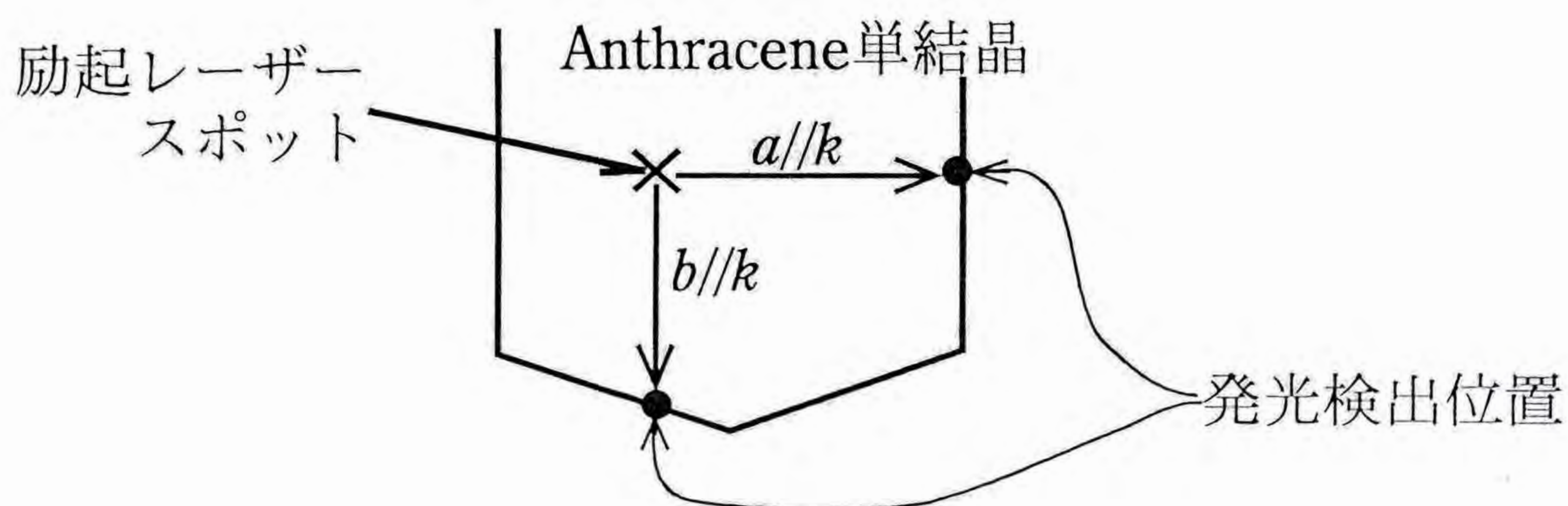


図 7.7 アントラセン結晶の励起子発光の伝播の測定の模式図

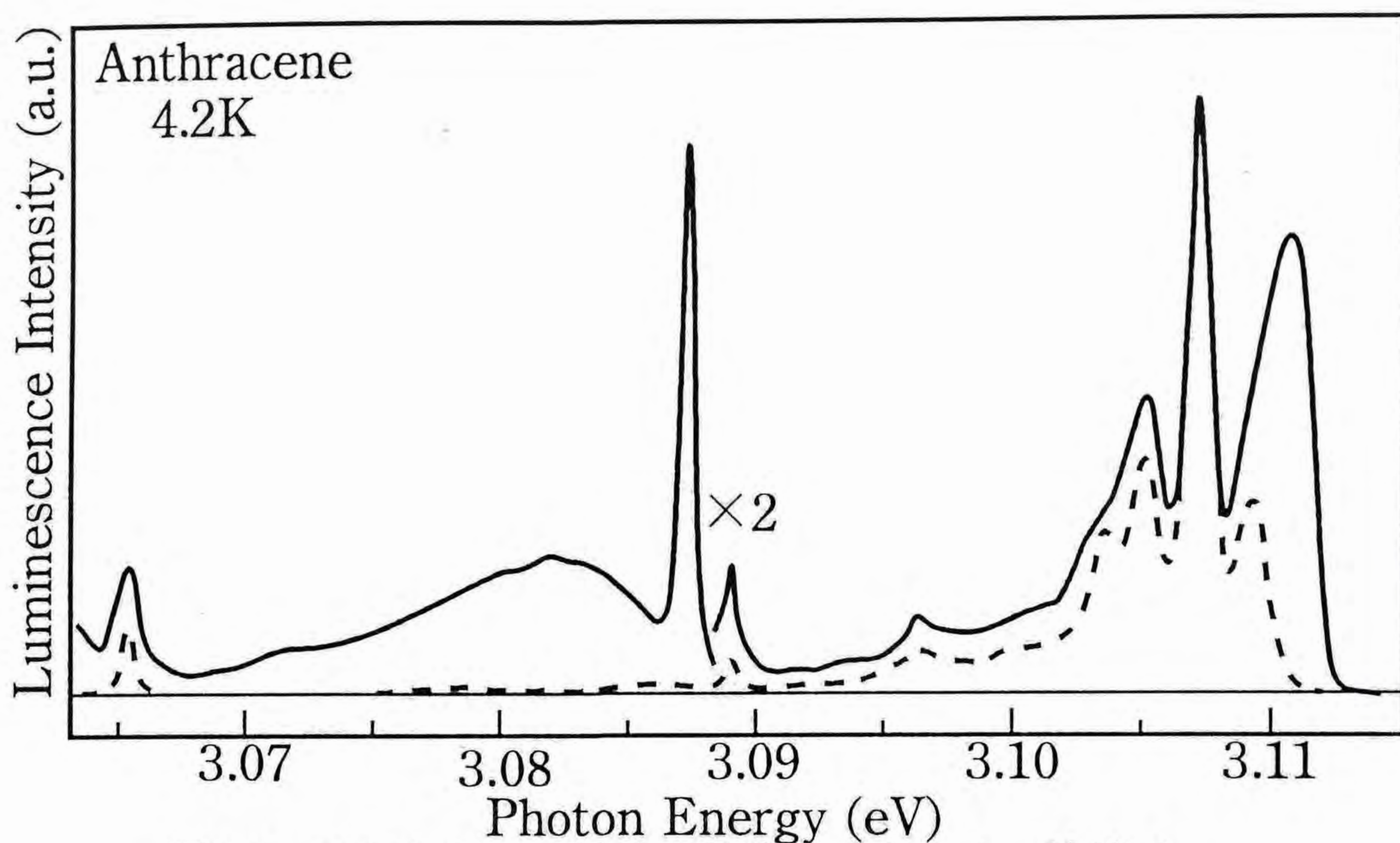


図 7.8 アントラセン結晶の発光スペクトル。波線は、

欠陥が少ないアントラセン結晶の発光スペクトル。

今回本研究で気相成長法によって作成したアントラセン結晶の 4.2K における発光スペクトルを図 7.8 に示す。励起は、高圧水銀灯を用い、4.0eV の光子エネルギーで行った。波線は、欠陥が少なく固有発光のみを強く示すアントラセン結晶の発光スペクトルである。どちらの試料においても、3.105eV, 3.107eV, 3.110eV と 3.089eV と 3.065eV に強い発光線が観測される。一番高エネルギー側に見られる 3.110eV の発光線は、励起子ポラリトンのボトルネックから音響フォノンを放出して再結合するフォノンサイドバンドの発光である。3.107eV および 3.089eV, 3.065eV に見られる発光線も、それぞれボトルネックから 5.7meV の光学フォノンおよび、分子内振動モードのフォノンを伴うフォノンサイドバンドである。本研究において気相成長法で作成したアントラセン結晶では、実線に示すように 3.074eV に鋭い発光線が見られる。これは、不純物または格子欠陥に起因した発光線と思われる。

図 7.7 に示すように、試料の真ん中を励起レーザーで励起し、結晶端面からの発光成分のみを空間分解して切り取り、結晶中を伝播してくる発光の時間的振る舞いを測定した。切り取る端面の位置を変えることによって、結晶軸と

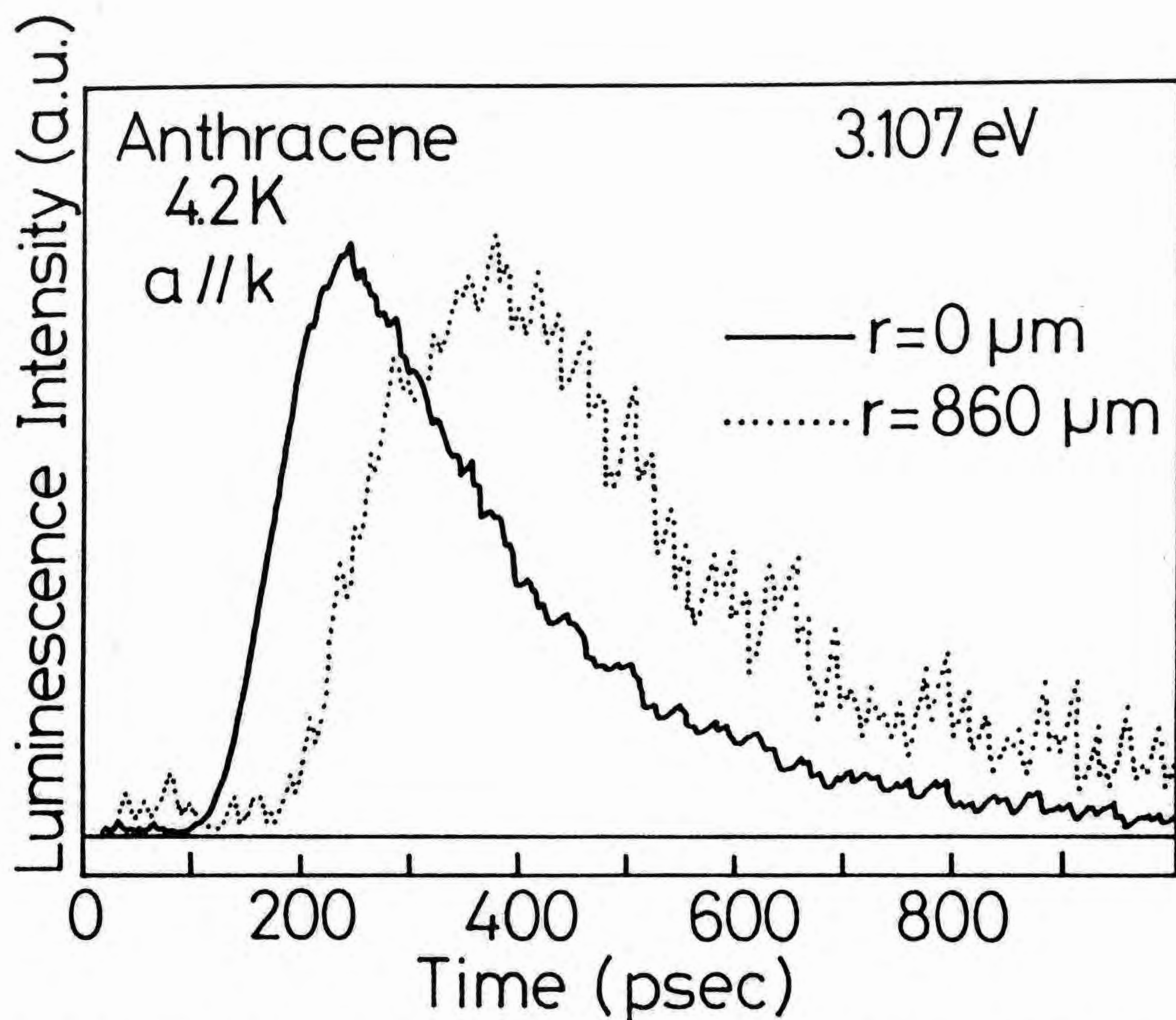


図 7.9 アントラセン結晶の固有励起子発光の励起位置および、
860 μm 離れた位置における発光の時間的な振る舞い。

発光が伝播する方向を2軸方向 ($a//k, b//k$) で変えて測定した。

結晶中を伝播してくる発光の時間的振る舞いの一例を図 7.9 に示す。観測している発光のエネルギーは、励起子ポラリトンのボトルネック近傍の固有発光に対応する 3.107eV であり、伝播方向は $a//k$ である。実線が励起位置の、点線が励起位置から 860 μm 離れた位置での発光の時間的振る舞いである。励起位置においては、発光は鋭い立ち上がりを示し、その後 400psec 程度の寿命で減衰する。この発光の鋭い立ち上がりは形状の変化を示すことなく、励起位置から離れた位置でも観測され、それは明らかな時間の遅れを示している。この立ち上がりの遅れは、発光の有限な伝播速度によるものであり、この遅れから伝播速度を求めることができる。860 μm 離れた位置における時間の遅れは、86psec であるので、伝播速度として、 $1.0 \times 10^9 \text{ cm/sec}$ という値を得る。

次に、励起子ポラリトンのボトルネックより低エネルギー側の発光の時間的

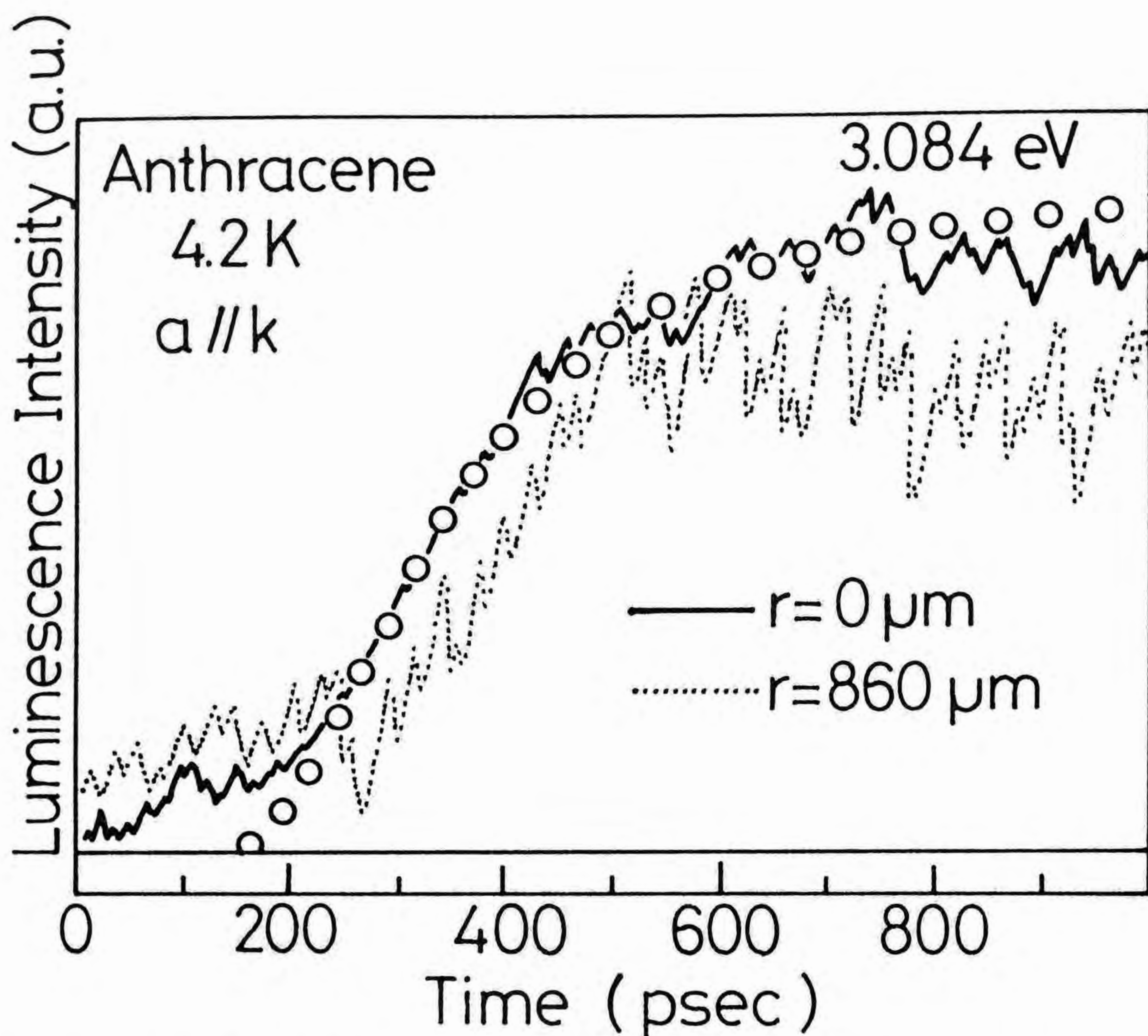


図 7.10 欠陥に起因した発光の時間的振る舞い。白丸（○）は、
図 7.9 に示した固有発光の減衰曲線を供給源とし、(7.3) の
レイト方程式を数値計算して求めたフィッティング結果。

振る舞いの一例を図 7.10 に示す。観測している発光線は、3.07eV の外因性の
発光線である。図 7.9 に示した固有発光の時間的な振る舞いに比べ、励起位置
においても発光は、なだらかな立ち上がりを示している。このなだらかな立ち
上がりは、この発光線が不純物に捕らえられた励起子からの発光であることに
起因する。つまり、励起位置での固有励起子発光の減衰曲線を供給源 $S(t)$ とし、

$$\frac{dn_e(t)}{dt} = -\frac{n_e(t)}{\tau_e} + S(t) \quad \dots \dots (7.3)$$

$n_e(t)$: 不純物に捕らえられた励起子密度

(7.3) のレイト方程式で、減衰時定数 τ_e として 10nsec の値を用いてフィッティ
ングすると、白丸（○）で示すとおり、なだらかな立ち上がりを良く再現し、
不純物中心へのエネルギー緩和が立証できた。

励起位置から 860 μm 離れた位置において、なだらかな立ち上がりの形状はほとんど変化なく、立ち上がりの時間的遅れが観測される。この遅れは 37psec であり、図 7.9 に示したボトルネック近傍の固有発光の遅れより小さい。この遅れの時間から、発光の伝播速度として $2.3 \times 10^9 \text{ cm/sec}$ の値が求まる。

結晶中を伝播する電磁波が、励起子ポラリトンのボトルネック近傍で、群速度が光速の 3 桁も小さくなる事実は、結晶中に入射し直接分散曲線上にのって伝播するレーザー光の伝播速度を測定する飛行時間差法 (Time-of-Flight) によって CuCl や CdS 等いくつかの物質で確認されている [21,22,46]。また、励起子共鳴エネルギーより高エネルギー側の励起において、ボトルネック近傍まで緩和し分散曲線上に分布した励起子からの共鳴発光の時間的振る舞いにも、励起子ポラリトンとして伝播する現象が報告されている。たとえば、M.Kuwata, 等は、CuCl 母体結晶中を自由励起子発光が発光線のエネルギー位置に依存して立ち上がりの遅れを示す結果を得ている。この結果を、ボトルネック近傍に緩

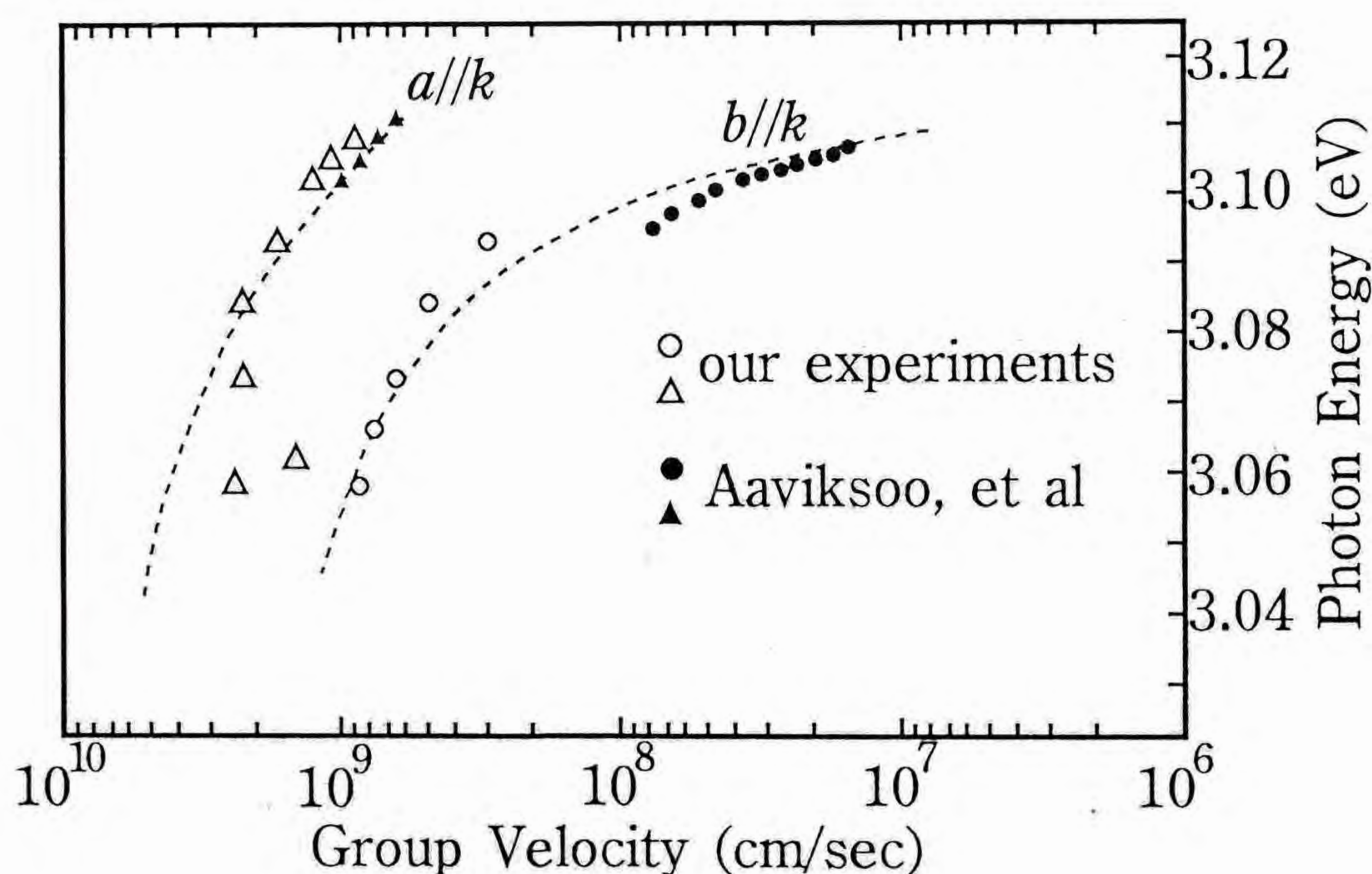


図 7.11 各エネルギー位置におけるポラリトンの群速度プロット。

Δ , $\circ$ および $\blacktriangle$, $\bullet$ 印は、それぞれ本研究および J.Aaviksoo における a/k , b/k の実験結果。波線は、屈折率分散から計算される結晶中のポラリトンの群速度。

和してきた励起子ポラリトンが、ボトルネック近傍のわずかに違う群速度で結晶中を伝播した後、結晶から発光するためであると解釈している [47]。

励起子の共鳴発光が結晶中を群速度で伝播する実験事実は、アントラセン結晶でも、J.Aaviksoo, 等によって測定されている [44,45]。彼らは、結晶中を伝播してくる共鳴発光の立ち上がりの遅れをナノ秒の時間スケールで測定し、群速度を求めている。彼らによって測定された各エネルギー位置における共鳴発光の群速度を、図 7.11 に黒丸 (b/k) と黒三角 (a/K) で示す。また、本研究における自由励起子発光の立ち上がりの数 10psec の遅れから求めた伝播速度も、白三角 (a/k) と白丸 (b/k) によって示している。点線は、屈折率分散から期待できる結晶中におけるポラリトンの群速度である。

J.Aaviksoo, 等による群速度の結果に加え、本研究における自由励起子発光の伝播速度の結果も、屈折率分散から求められる各エネルギーでの光の群速度の値とほぼ一致している。この事実は、本研究で新たに試作した空間分解分光システムで、自由励起子発光が結晶中を群速度でポラリトン伝播していることを直接捕らえたことを意味する。さらに本研究において、アントラセン結晶で数 10psec オーダーの時間域でのポラリトンの群速度伝播を初めて観測した。

7.3 その他の芳香族分子結晶との比較

アントラセン結晶では、励起子とフォノンの相互作用は弱く、自由励起子発光とそのフォノンサイドバンドが観測される。それに対し、同じ芳香族分子結晶でもピレン (Pyrene), ペリレン (Perylene), テトラセン (Tetracene) 結晶などでは、励起子とフォノンとの相互作用が比較的強く、発光スペクトルには、自由励起子発光と共に自己束縛励起子状態からの強い発光が観測される [48,49,50]。室温において、これらの系で自由励起子発光が弱いながらも観測されることは、自由励起子が自己束縛励起子とポテンシャル壁を介して熱平衡状態にあるためとされている。自己束縛状態へ緩和する前の自由励起子の空間伝播を調べることは、自由励起子発光のみを強く示すアントラセン結晶の自由励起子の空間伝播との比較において、興味ある課題である。

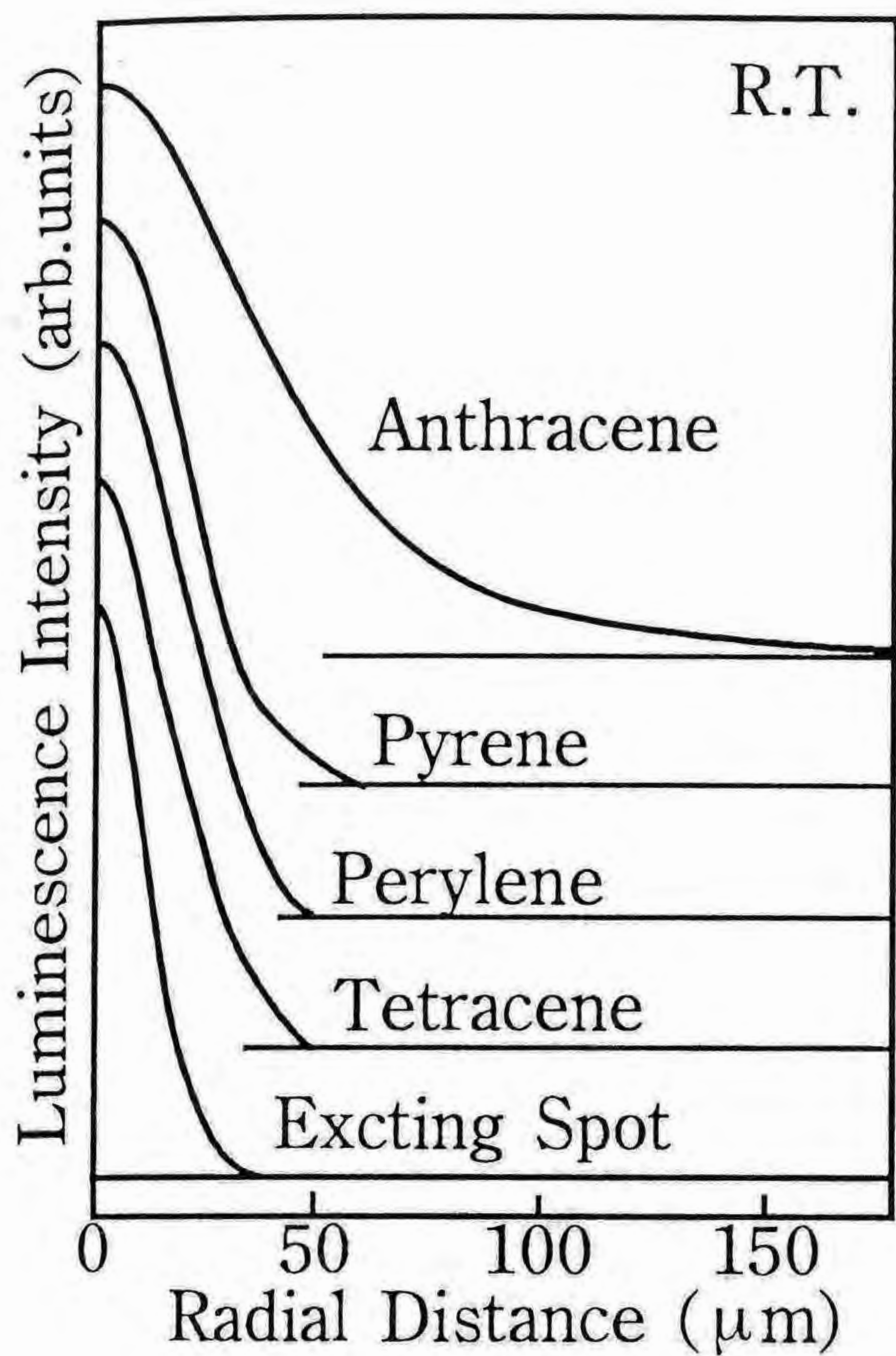


図 7.12 上から、アントラセン結晶の自由励起子発光，ピレン，ペリレン，テトラセン結晶の自己束縛励起子発光の空間的拡がり。一番下は、励起レーザースポットの大きさである。

図 7.12 に、アントラセンの自由励起子発光および、ピレン，ペリレン，テトラセン結晶の自己束縛励起子発光の空間的拡がりを示す。実験結果は、すべて室温のものである。第 7.1 節でも述べたとおり、アントラセン結晶の自由励起子発光は、励起レーザースポットの大きさを遙かに越えて拡がっている。それに比べ、ピレン，ペリレン，テトラセン結晶の自己束縛励起子発光の拡がりは、非常に小さい。この励起スポットからの拡がりは、空間分解分光システムの分解能程度である。

しかしながら、励起スポットよりわずかながらでも、拡がっている事実は、これらの励起子系でも、自由励起子は空間を伝播することを示している。つまり自由励起子は、自己束縛状態へ緩和する寿命程度の時間内に空間を伝播しては、自己束縛状態に陥り、そこからの発光が励起スポットより広い領域にまで、拡大して観測される。

図 7.12 に示した三つの結晶の自己束縛励起子発光の内、ピレン結晶の励起子発光は、アントラセン結晶を除く他の結晶の励起子発光に比べ、わずかに大きな拡がりを示す。これらの違いは、自己束縛励起子発光の寿命の違いである

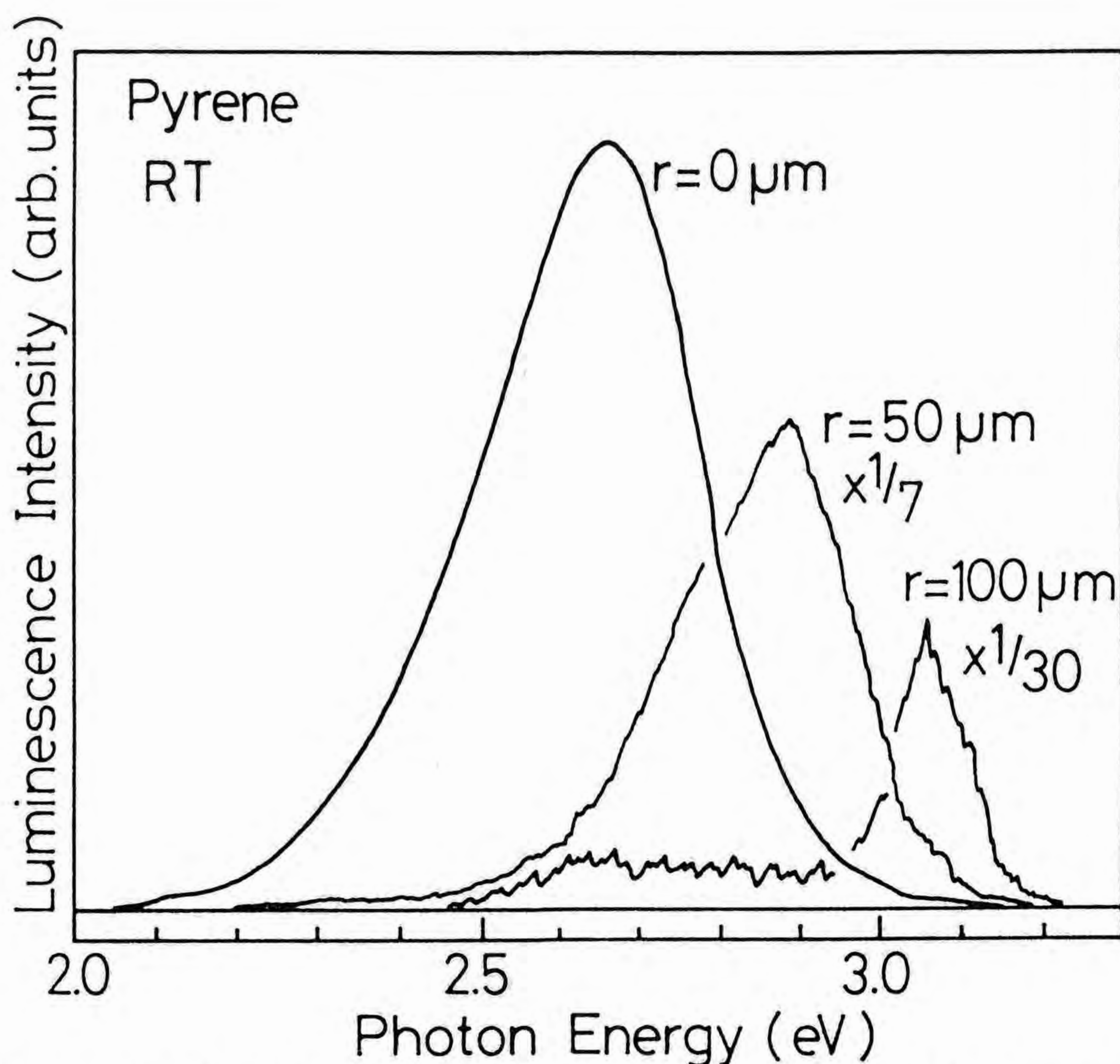


図 7.13 ピレン結晶の $r=0$, 50 , $100\ \mu\text{m}$ の位置における発光スペクトル

と考えられる。つまり、ペリレンやテトラセン結晶の自己束縛励起子発光の寿命が $\sim 20\text{nsec}$ 程度である [49,50] のに対し、ピレン結晶の自己束縛励起子発光の寿命は、その約 10 倍の 180nsec である [48]。ピレン結晶の励起子は、発光寿命が長い分、再結合消滅してしまう前に空間を伝播できる。

励起位置 ($r=0\ \mu\text{m}$) と励起位置から $50, 100\ \mu\text{m}$ 離れた位置におけるピレン結晶の空間分解した励起子発光スペクトルを図 7.13 に示す。発光強度は、励起位置から離れるに従って、 $1/7$, $1/30$ となっている。励起スポット位置で観測される 2.6eV の発光帯は、自己束縛励起子からの発光である。この発光帯は、励起位置から $50\ \mu\text{m}$ 離れた位置では、見かけ上ピークが高エネルギー側にシフトして観測される。さらに励起位置から離れた $r=100\ \mu\text{m}$ の位置では、 3.09eV にピークを持つ発光帯が現れてくる。ピレン結晶においても、 3.3eV の 0-0 自由励起子発光の低エネルギー側の 3.09eV 付近に、 198meV の分子内振動フォノン

伴った自由励起子発光のフォノンサイドバンドが観測される [48]。 $r=100\mu\text{m}$ で観測される 3.09eV の発光帯は、自由励起子からのフォノンサイドバンドであると考えられる。励起位置から離れた位置で自由励起子発光が観測されるという事実は、自由励起子はその位置まで伝播し、発光していることを意味している。

この励起位置と離れた位置 ($r=100\mu\text{m}$) での発光スペクトルの違いは、励起子の緩和過程および空間伝播過程に関連があると考えられる。つまり、図 7.14 に示すとおり、ピレン結晶では励起子バンドの高エネルギー側を励起すると、生成された励起子の大部分は直接自己束縛励起子状態に緩和する [51]。従っ

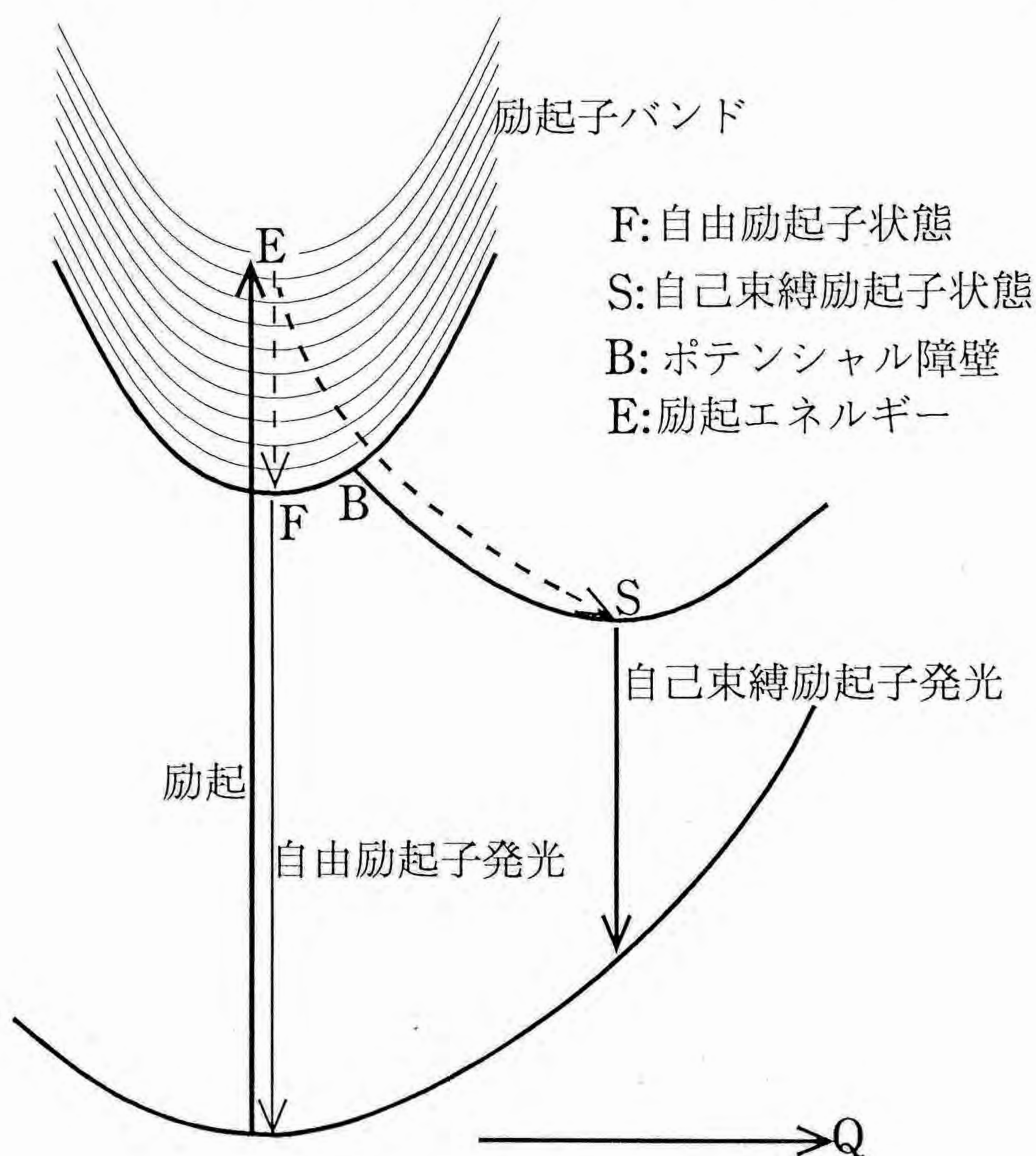


図 7.14 ピレン結晶における自由励起子および自己束縛励起子の断熱ポテンシャルの模式図。励起子バンドの高エネルギー側励起で生成された励起子は、大部分は直接自己束縛励起子状態に緩和する。

て、励起位置では自己束縛励起子発光が強く観測される。それに対し、励起位置で自由励起子バンド底まで緩和した励起子は、結晶中を伝播し、離れた位置で再結合発光する。自由励起子発光は再吸収効果によって観測されないが、そのフォノンサイドバンドが観測される。この時、自己束縛励起子からの発光がほとんど観測されないという事実は、自由励起子のバンド底まで緩和すると、自由励起子と自己束縛励起子の間のポテンシャル障壁のため、励起子は自己束縛状態に緩和し難くなるということを示していると思われる。

自己束縛励起子と自由励起子の共存する系における励起子の空間的な挙動は、励起子の自己束縛過程との関わりから、興味ある問題である。本研究で用いた空間分解分光法による空間分解スペクトルの測定は、この問題に定量的な知見を与える可能性がある。しかしながら、その詳細は本研究の範囲を逸脱する問題であり、今後の課題としたい。

8.1 積層欠陥励起子の空間伝播

測定には、融点 (439 °C) 以下の温度で過剰沃素ガス中での気相成長法で作成した BiI₃ 結晶を用いた。BiI₃ 結晶の積層欠陥励起子吸収線 R,S,T のピークエネルギー位置や R,S,T 線の吸収強度比は、試料に依存することなく一定である。しかし、そのスペクトル形状や共鳴発光線の強度は、試料に依存して変化する。発光の空間分解スペクトルを測定するためには、十分な発光強度があることが望ましいので、多数の結晶試料の中から、特に、R,S,T 共鳴発光線の強度が強く、形状が先鋭に現れるものを選んだ。この様な試料では、エネルギー分解能として、 $\sim 1 \text{ \AA}$ 以下で、充分良い S/N で空間分解発光スペクトルを測定することができた。

R,S,T 吸収線を与える積層欠陥は、結晶面内には数ミリの範囲で広がっているが、積層方向には局在している。図 8.1 にその実験事実を示す。図 8.1(a) は、積層方向に劈開しやすいという層状結晶の特徴をいかし、試料を劈開しながら、吸収スペクトルを測定した結果である。R,S,T 線の吸収強度は、厚さが $9\mu\text{m}$ になるまでは劈開しても変化がない。しかし $9\mu\text{m}$ の厚さから劈開すると、吸収強度は不連続に減少している。これらの事実は、吸収強度に関するランバートの法則に従っていないことを示す。その原因として、R,S,T 吸収線の起因となっている積層欠陥が積層方向のある場所に局在しているためと考えることができる。つまり、積層欠陥を含まない層の部分を劈開しても、R,S,T の吸収強度は変化しないが、積層欠陥を含む層を劈開すると、その強度が減少するためである。

図 8.1(b) には、図 6.1 の模式図で示したように、試料面内でスポット位置を移動させながら、測定した空間分解した吸収スペクトルを示す。R,S,T の吸収スペクトルは、形状、強度ともに面内の数 mm の領域に亘って全く変化してい

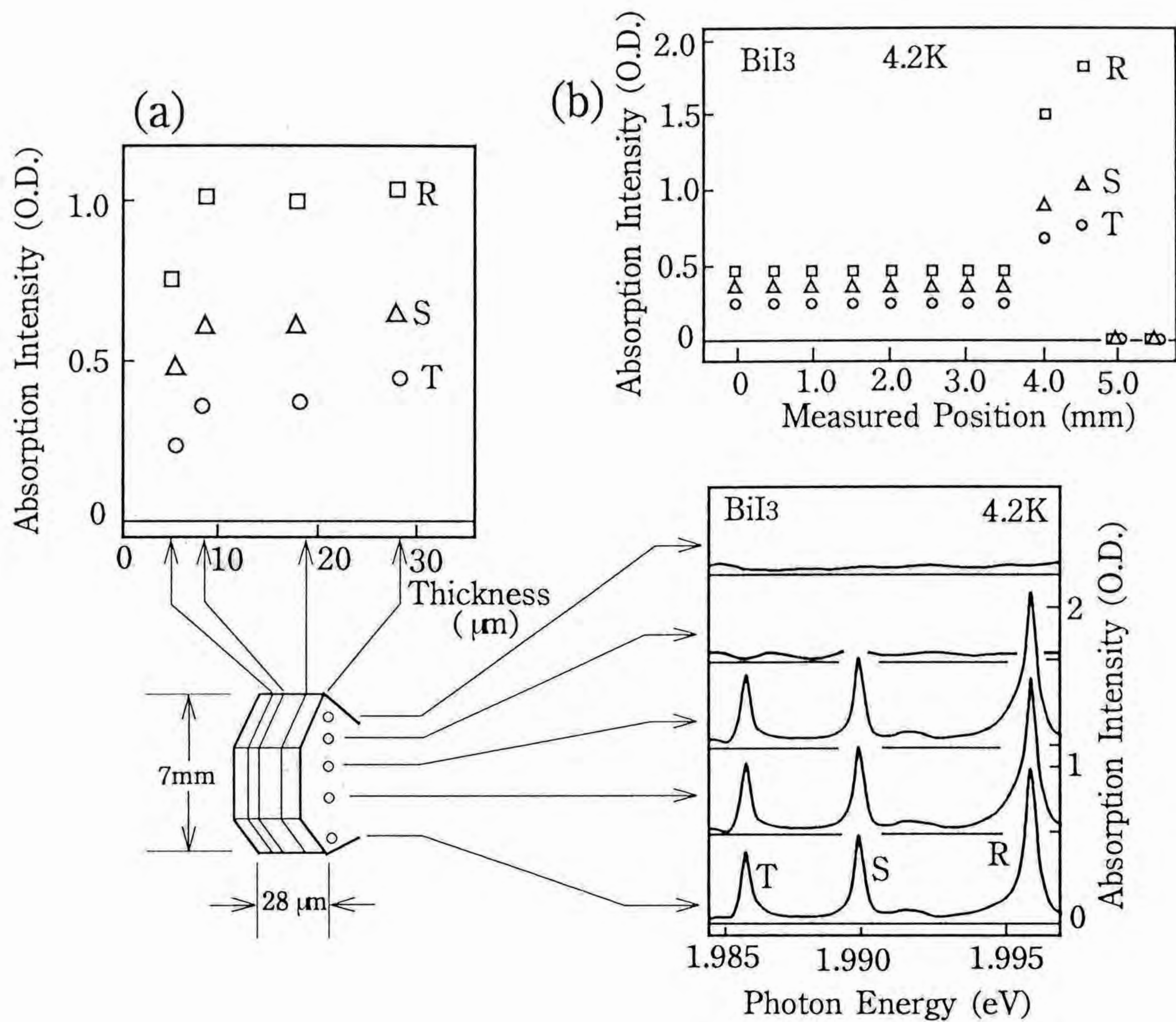


図 8.1 (a): 劈開して試料の厚さを変えながら測定した R,S,T の吸収スペクトル。

(b): 面内の各位置における空間分解した吸収スペクトル。

ない。しかし、ある領域を越えると不連続に変化している。この事実は、R,S,T 吸収線を与える同一の積層欠陥界面が、面内方向にはマクロサイズで広がっていることを示すものである。このような積層欠陥界面に束縛された R,S,T 励起子は、その重心運動が二次元的な特徴を持っていると考えられる。

Stokes-shift を全く示さない R,S,T 共鳴発光線は、二次元的な重心運動を反映して、結晶面内を空間的に良く拡がる。励起レーザーを微小領域に絞り、そこからの広がった共鳴発光を空間分解して測定したスペクトルの一例を図 7.7 に示す。図には、 $r=0, 200, 400\mu\text{m}$ における空間分解した吸収スペクトルと発光スペクトルを対応して示している。 $r=0\mu\text{m}$ 励起位置では、母体間接励起子が C-

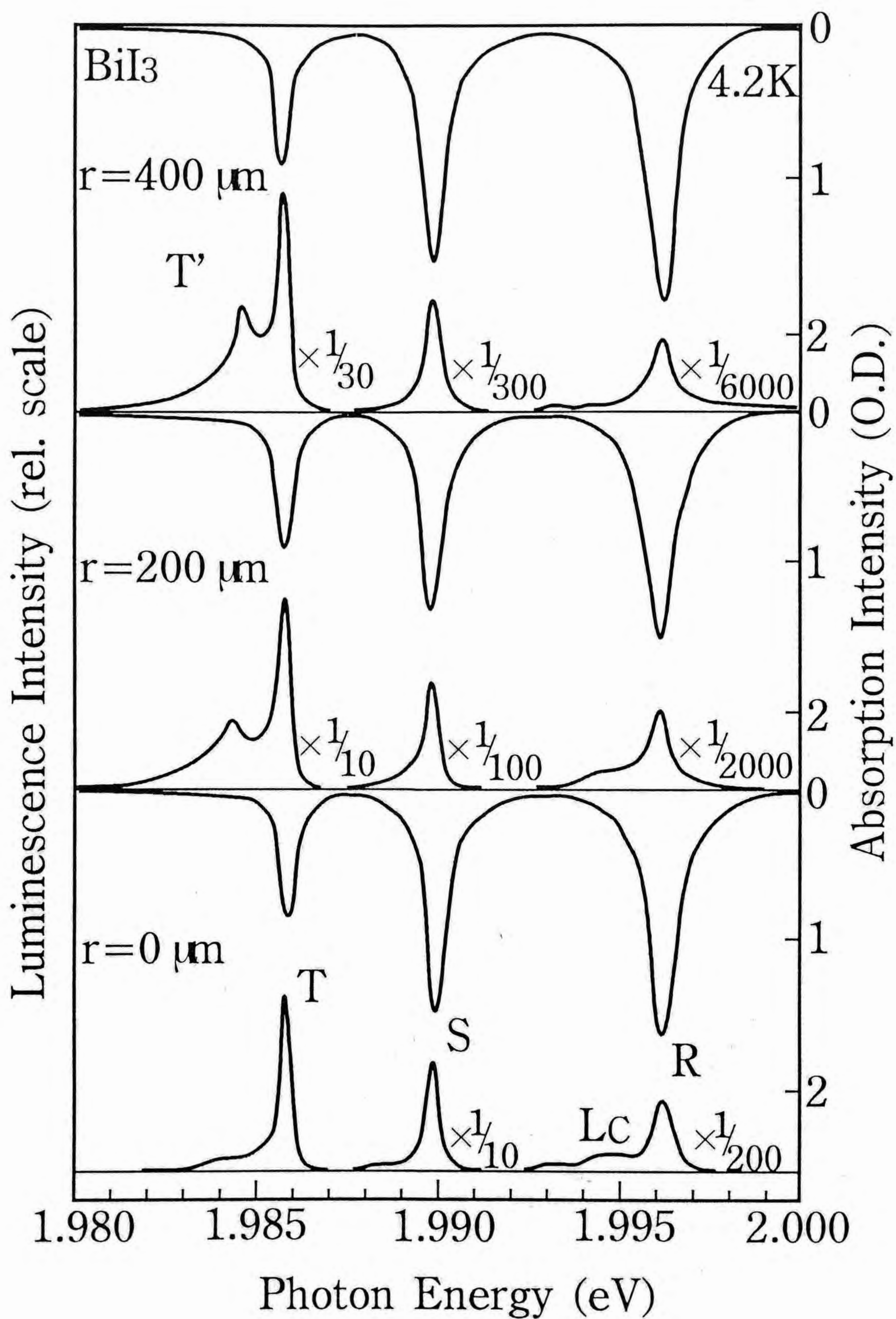


図 8.2 励起位置から $r=0, 200, 400\ \mu\text{m}$ 離れた位置における空間分解した
発光スペクトルと吸収スペクトル

光学フォノンを伴って再結合発光したフォノンサイドバンド L_c が、 R 共鳴発光線の低エネルギー側に観測される。 L_c は、励起位置から離れるに伴って急激にその発光強度を減少させ、 $r=200\mu\text{m}$ ではもはや観測されない。その結果は、母体間接励起子が非輻射散乱過程を強く受け、バンド内で非熱平衡にあるという実験結果と矛盾していない [32]。すなわち、バンド間励起に対して、バンド底近くまで非常に早く緩和した間接励起子は、すぐに他の状態へ散逸してしまい、空間を伝わっている途中で、速やかに消滅すると考えられる。

L_c 発光が励起位置から離れると急激にその発光強度を減少させるのに対し、 R, S, T 共鳴発光線は、励起位置から離れても十分な強度で観測される。また透過スペクトルも、空間分解スペクトルを測定した範囲内で、全く変化していない。特徴的なことは、 R, S, T 共鳴発光線は、空間分解した位置によって、わずかな形状の変化はあるが、そのピークエネルギー位置は全く変化しておらず、分光器の分解能 ($0.6 \text{ \AA}$) 以内で常に透過スペクトルのピークエネルギー位置と一致している。この実験事実は、積層欠陥励起子が積層欠陥界面をエネルギー緩和なしに伝播し、共鳴発光していることを示している。

また試料に依存して、 T の低エネルギー側の裾に付加的な発光ピーク T' が伴うことがある。図 8.2 に示す試料では、この T' の発光が、励起位置から離れるに従って、 T との相対強度を増している。この T' の起源については、後の章で議論する。

図 8.3 に、各発光線のピーク強度を、励起位置からの動径方向の距離の関数として示す。縦軸は、いずれも発光強度のピークを規格化して示している。発光強度の動径方向は、測定誤差の範囲内でどの方向にも、同じ強度分布であることが確かめられている。上から、 4.2K での L_c および、 R, S, T の発光線ピークの強度分布である。いちばん下の波線は、励起レーザースポットの大きさを示している。母体間接励起子発光 L_c の空間的な拡がりは、図 8.2 で示したとおり、励起レーザースポットと同程度の $\sim 50\mu\text{m}$ と小さく、ほとんど空間を拡がらないことが分かる。

励起レーザースポットの大きさと比べると、 R, S, T 共鳴発光は空間的に大きく拡がっている。励起位置から、数百 μm 離れた位置でも、大きな発光強度が

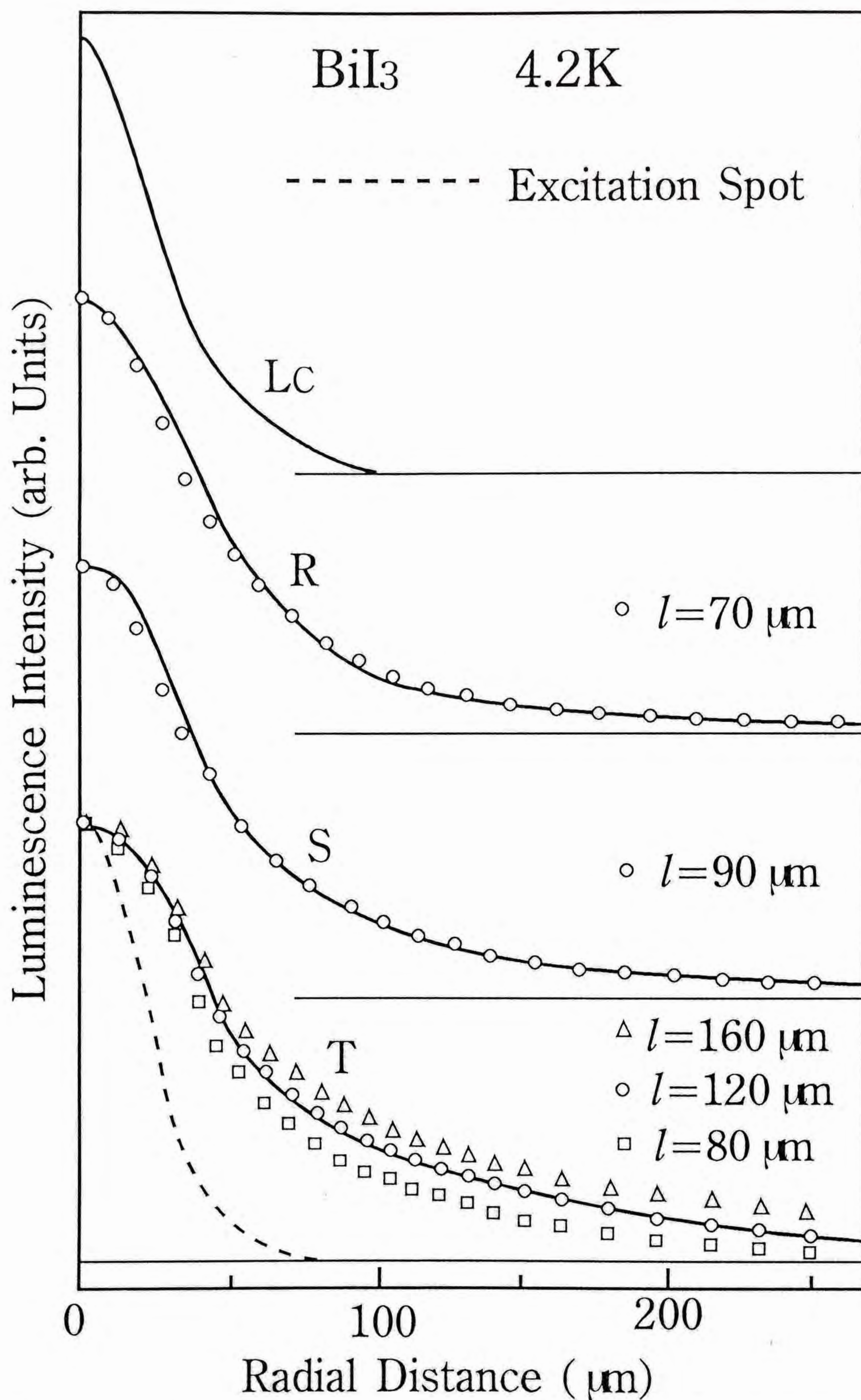


図 8.3 4.2K における Lc, R, S, T 発光線の動径方向の発光強度分布。

○は、強度分布を励起子の拡散過程でフィットした結果である。

残っている。この大きな拡がり、R,S,T 励起子が積層欠陥界面を良く伝播していることを示すものである。この拡がりの大きさを見積もるために、二次元の拡散方程式によって解析を行う。つまり、積層欠陥励起子は、二次元的な積層欠陥界面を拡散過程によって伝播し、観測された各場所での発光強度は、そこに分布する励起子数に比例すると仮定した。大きな拡がりを与えている伝播機構が励起子の拡散過程であるかないかについては、後の章で考察する。

いま問題となる拡散過程は、第2. 1節で述べたように拡散項に供給源項と減衰項を入れた二次元の拡散方程式で表される。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} \right) - \frac{n}{\tau} + S(x,y) \quad \dots \dots \dots (8.1)$$

n : 励起子密度

D : 拡散定数 (cm^2/sec)

τ : 緩和時定数 (sec)

$S(x,y)$: 供給源 ($=S_0\delta(0)$)

今、連続発振しているレーザーで励起し発光を定常的に観測している条件から、

$$\frac{\partial n}{\partial t} = 0 \quad \dots \dots \dots (8.2)$$

の定常条件を得る。(8.1) を極座標に変換して (8.2) の条件を用いると、

$$\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} - \frac{n}{D\tau} + S(r) = 0 \quad \dots \dots \dots (8.3)$$

ここで、 $r^2 = x^2 + y^2$ である。(8.3) 式は、 $S(x,y)$ が無い時、第0次の変形ベッセル方程式と等価となる。供給項 $S(r) = S_0\delta(0)$ や $r \rightarrow \infty$ で $n \rightarrow 0$ の境界条件を考慮すると、この式の定常解として、

$$n(r) \propto K_0(r/l) \quad \dots \dots \dots (8.4)$$

ただし、 $l = \sqrt{D\tau}$

で与えられる変形ベッセル関数を得る。(8.4) 式から、拡散長 l をフィッティングパラメーターとし、供給源の形状をガウス関数とした数値計算によって、励起子密度を動径方向の距離の関数として求めることができる。

R,S,T 共鳴発光線強度の空間分布に合うようにフィッティングパラメーター

を選んだ計算結果を、図 8.3 の○で示してある。拡散長 l は、R,S,T に対しそれぞれ $70\mu\text{m}$, $90\mu\text{m}$, $120\mu\text{m}$ とした時一番良い一致を示した。一番下の T 共鳴発光線の強度分布には、 l が $160\mu\text{m}$ ($\triangle$), $80\mu\text{m}$ ($\square$) の時の計算結果を示してある。拡散長 l が $160\mu\text{m}$ や $80\mu\text{m}$ の時には明らかに、実験結果と異なっており、拡散長が有効桁数 2 桁で見積もることができる。一番大きな拡がりを示す T 励起子の寿命は、 $\sim 800\text{psec}$ である [40]。この値を用いて拡散長から拡散定数を見積もると、T 励起子の場合、 $1.8 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{sec}$ という値になる。

R,S,T の励起子の伝播をさらに詳しく調べるために、空間分布および空間分解スペクトルの温度変化を測定した。R,S,T 発光線は、いずれも同様な振る舞いを示すので、以下発光強度の一番強い、T 共鳴発光線を中心に述べていく。

図 8.4 に T 共鳴発光の動径方向の空間的な拡がりの温度変化を示す。これも、縦軸は相対強度に、横軸は動径方向の距離に取っている。T 共鳴発光線の空間的な拡がりの主な部分は、4.2K から温度を下げていくに従って、急減に小さくなっていく。この時の縦軸は、励起位置で規格化した相対強度で示しているが、励起位置の絶対強度は、4.2K と 1.9K でほぼ 1:5 であり、低温ほど励起位置の発光強度が、大きくなっていることが分かる。しかし、全積分強度はほぼ一定である。この事も考え合わせると、低温ほど励起位置で発光する割合が多く、励起子が拡がっていないことを示している。この様な温度の低下と共に拡がりが小さくなっていく現象は R,S についても同様に見られる。

次に拡がりの温度依存性を与えるメカニズムについての情報を得るために、T 共鳴発光線付近の空間分解スペクトルの温度依存性を 4.2K と 1.9K で調べた。それを図 8.5 に示す。この試料では、T の低エネルギー側の裾に付加ピーク T' が顕著に見られる。図 8.5 は下より、励起位置 ($r = 0\mu\text{m}$) および、励起位置から、100, 200, 300, 400 μm 離れた位置での空間分解スペクトルである。一番上は、各温度での透過スペクトルである。透過スペクトルの強度、ピークエネルギーは、温度や位置に依存することなく、ほとんど同じである。T と T' との相対強度は、励起位置から離れるに従って変化し、T' が相対強度を増す。その変化は低温ほど急激である。4.2K では励起位置より 400 μm 離れても、図 8.5 の左図に示すように透過スペクトルと同じエネルギー位置に発光ピークが観測

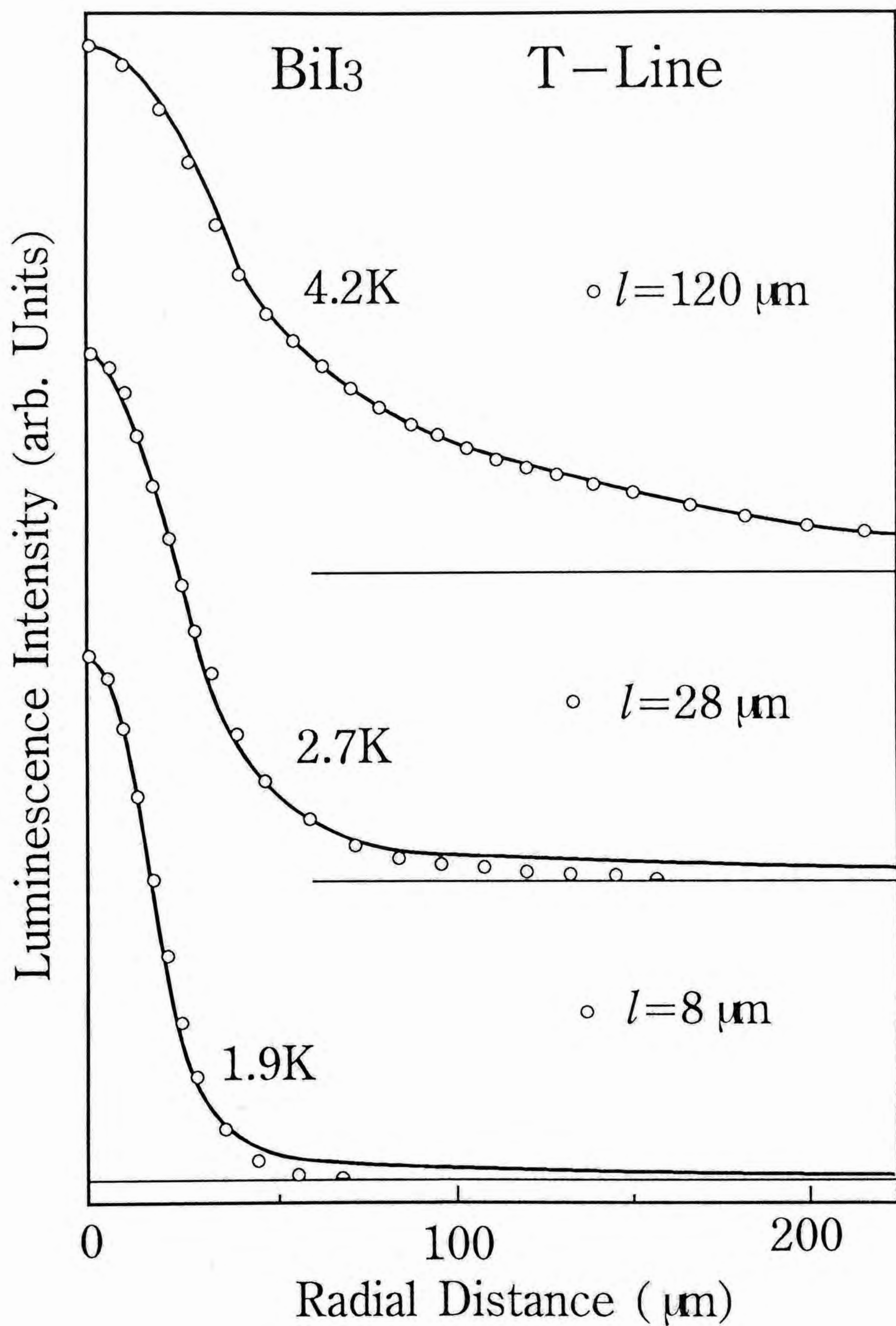


図 8.4 T 共鳴発光線の空間的な強度分布の温度依存性。4.2K と 1.9K でピーク強度の比は、1:5 程度である。○は、各温度の主要部分を励起子の拡散過程でフィッティングした結果である。

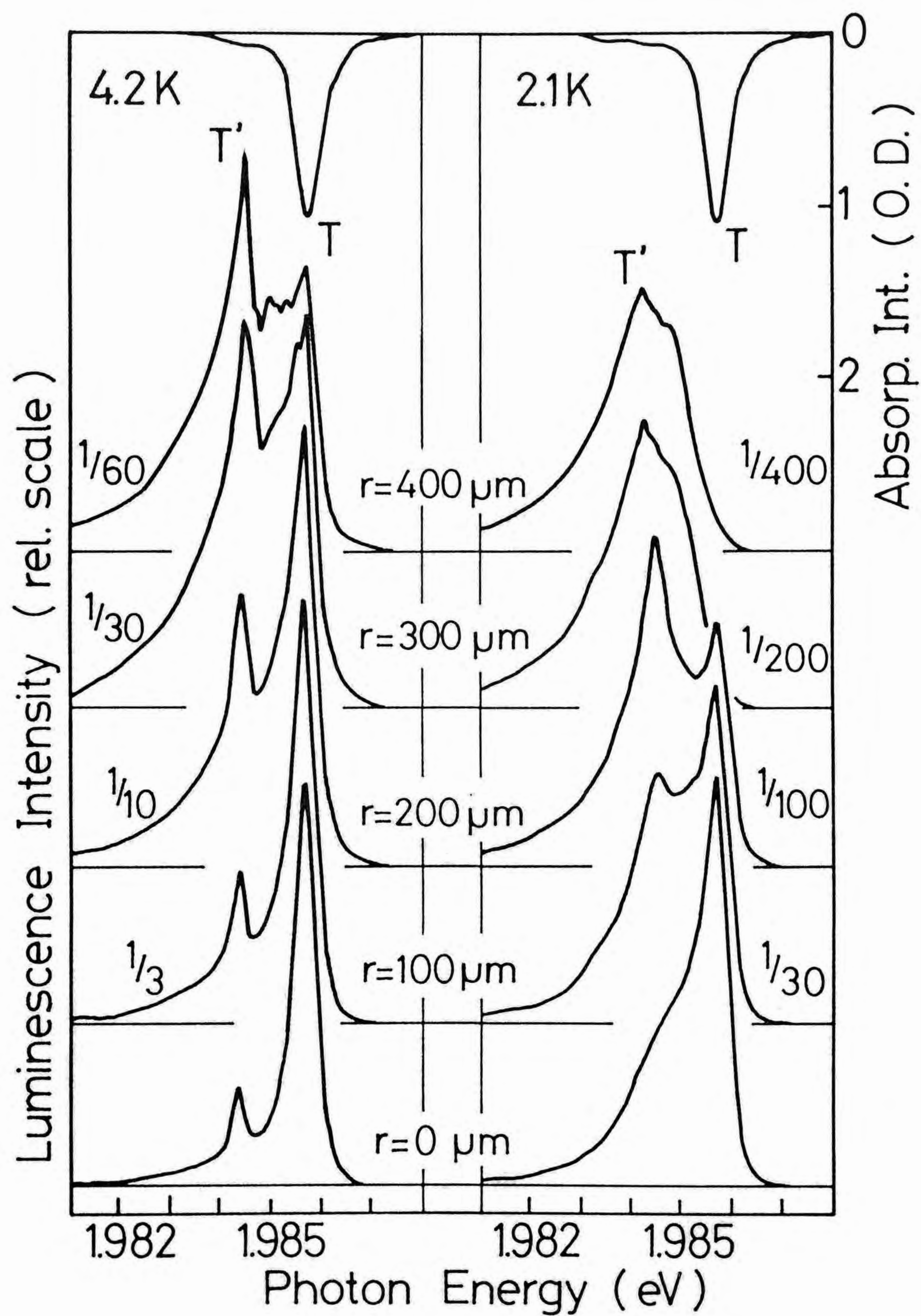


図 8.5 T 共鳴発光線付近の空間分解スペクトルの温度依存性。
一番上は、各温度での透過スペクトルを示している。

されるが、2.1Kでは300 μ m離れると、T共鳴発光線はもはやピークとしては見ることができず、T'のピークのみが大きく残る。このような空間分解スペクトルの温度変化から、T共鳴発光線の空間的拡がりの温度依存性には、発光線T'を与える状態が関係していると思われる。

4.2K以下のT共鳴発光の拡がりに対しても、励起子の拡散過程によるものとして解析を行った。これらの温度においても、励起位置からの距離が近い主要な部分は拡散過程で良くフィッティングできた。2.7Kと1.9Kにおけるフィッティング結果を図8.4の白丸(○)で示す。この温度領域では、減衰時定数はほとんど変化なく ~ 800 psecであることから、拡散長 l から各温度での拡散定数を求めることができる。各温度に対して求めた拡散定数を縦軸を対数目盛りに、横軸を温度の逆数にとって示したものが図8.6である。この図から拡散定数は、温度の上昇と共に増大し、このプロットでは、ほぼ一直線に乗っているのが分かる。このことから、拡散定数の温度依存性は、

$$D \propto \exp(-\Delta E/kT) \quad \dots \dots (8.5)$$

と書け、熱活性的な過程の存在が示唆される。

このような拡散定数の熱活性的な温度依存性は、R,S,T励起子の空間的拡がりに

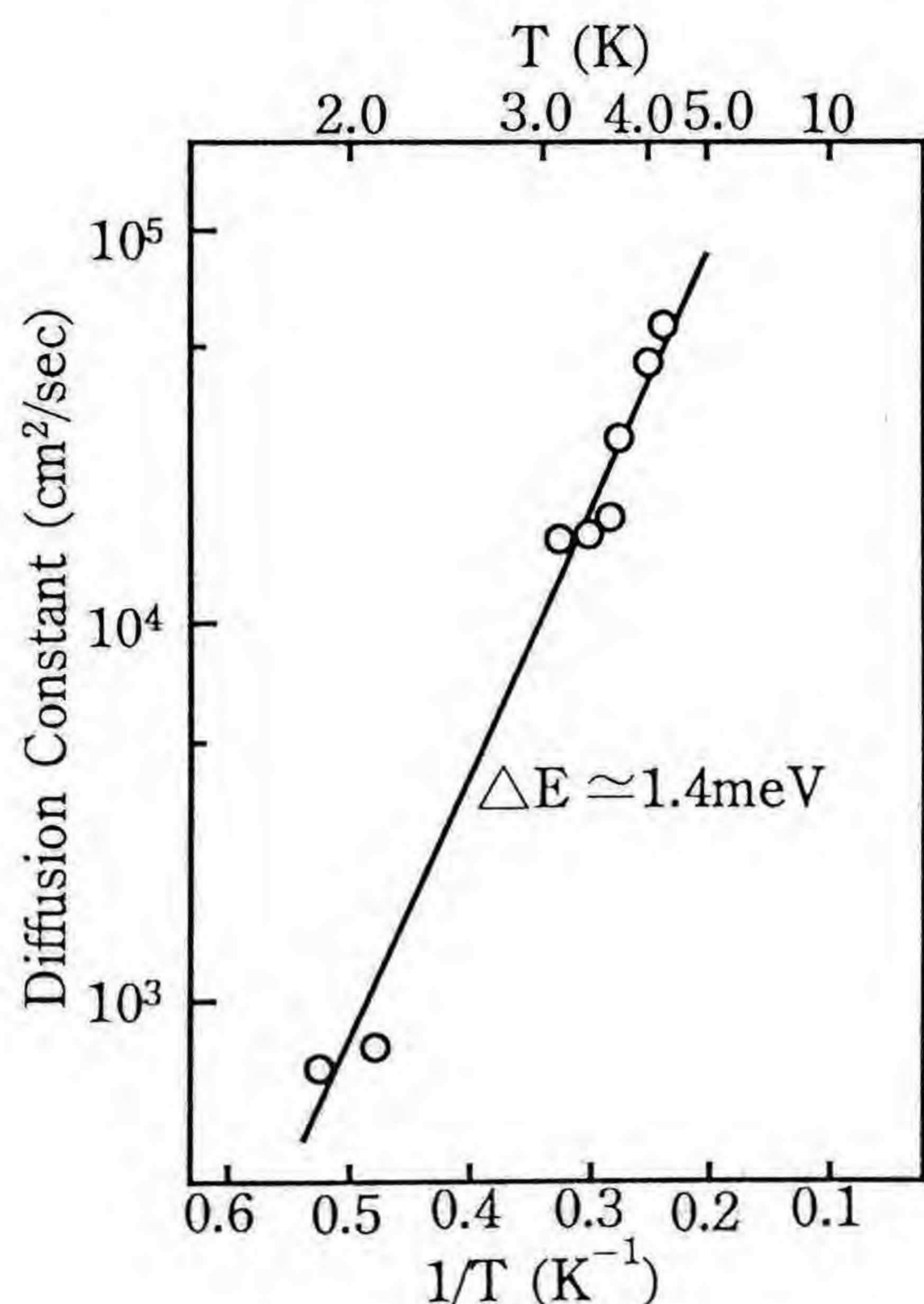


図 8.6 拡散定数の温度依存性
横軸は、温度の逆数、縦軸は対数目盛で示してある。

は、ある束縛状態からの熱活性過程が関係していることを示す。この温度依存性を与えるメカニズムについての定性的な説明を以下に行う。

図 8.7 に T 励起子の拡散過程の模式図を示す。T 励起子の束縛状態として、 T' を考えることができる。4.2K では、励起子は、 T' 状態から熱活性的に T 状態に励起されるので、T 励起子がホッピング的な拡散過程によって良く伝播することができる。そのため、励起位置から離れても、T はピークをなして大きく拡がる。それに対し温度が減少するに従って、 T' 状態から T 状態への熱活性的な寄与は急激に減少していく。1.9K では、 T' から T への熱活性的な寄与はほとんどなく、励起位置から離れるに従って、T 励起子は T' の状態に束縛されるだけとなる。そのため、励起位置から離れるに従って、T は相対

強度を大きく増加させ、 T' からの寄与がないために、T はピークをなして空間的に大きく拡がることはできない。

この様にこの系では、 T' の様な状態が励起子の空間伝播に大きく関与していると考えられる。この T' 状態は、半導体量子井戸などで見られる 1 原子オーダーの界面の乱れに弱く束縛された励起子状態に対応するものと考えられる。つまり、積層欠陥界面に存在する欠陥に束縛された状態が T' である。事実、図 8.8 に示す様に 4.2K 以上の僅かな温度上昇とともに、 T' の発光帯は $\sim 1\text{meV}$ の活性化エネルギーをもって、T 励起子状態に消滅する。

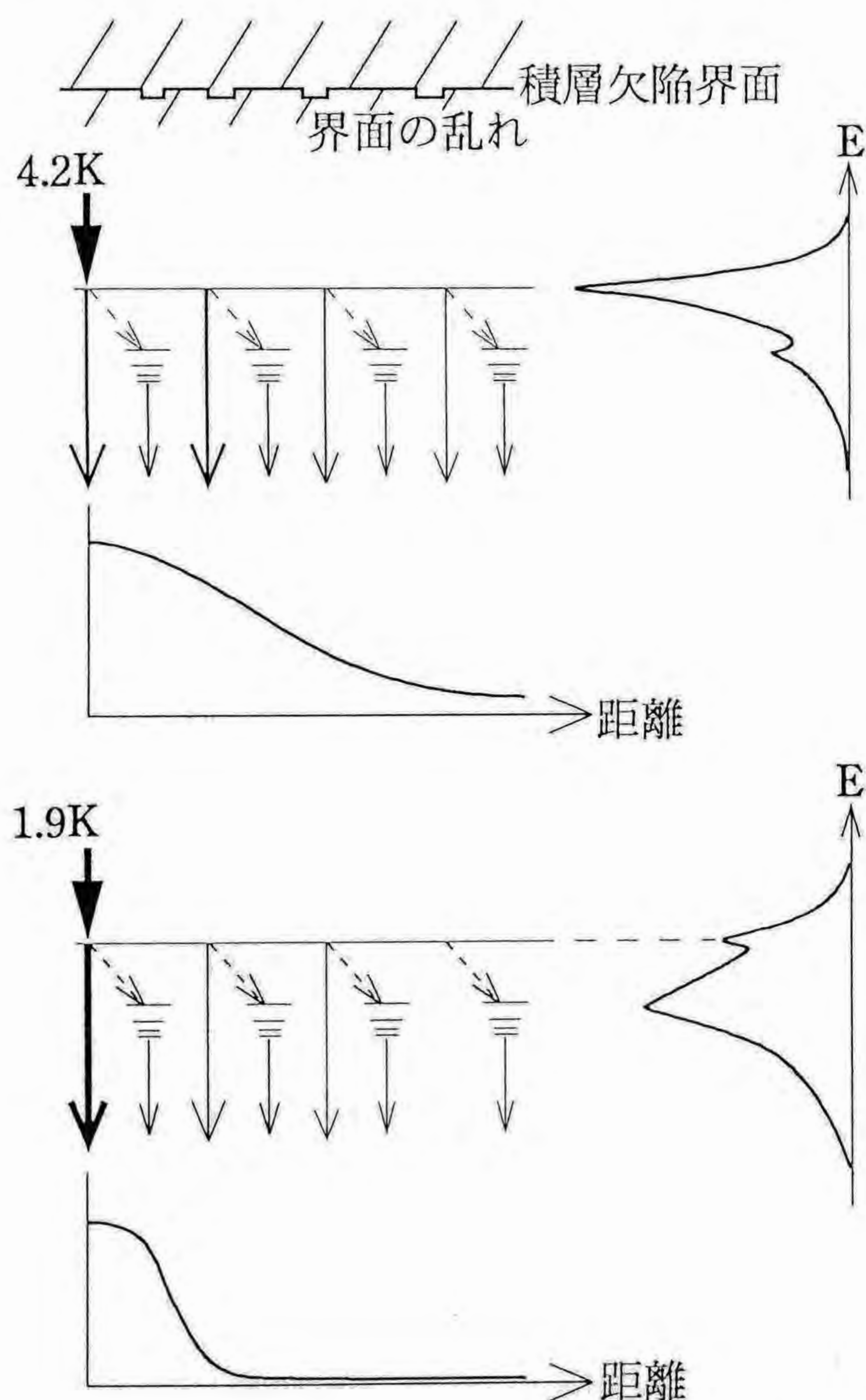


図 8.7 T 励起子の伝播における T' との関連を模式図にしたもの

図 8.5 に示す発光スペクトルから T と T' とのエネルギー差は約 1.5meV である。一方図 8.6 に示した拡散定数の温度依存性からは、ポッピングモーションとしての活性化エネルギーを求めることができ、グラフの直線の傾きから 1.4meV の活性化エネルギーを得る。この値は、T と T' とのエネルギー差に一致しており、T' からの熱活性的振る舞いが拡散定数の温度変化を与えていることが確かめられた。T' の見られない試料や T' に相当する発光線がない R,S 共鳴発光線でも、温度の減少と共に共鳴発光の空間的な拡がり小さくなる現象が観測される。この事は、この様な温度変化を与える伝播機構は、どの試料においても存在すると考えられる。どの共鳴発光線も低エネルギー側に裾を引いており、スペクトルのピークとして観測されないだけで、T' に相当する界面の不整に束縛された状態はあると思われる。

R,S,T の共鳴発光線のピークは、励起レーザースポット領域を遙かに越えて、大きく拡がっている。この大きな拡がりを励起子の拡散として、拡散定数を見積もると、4.2K で $1.5 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{sec}$ という異常に大きな値となった。この様な異常に大きな拡散定数の値から、積層欠陥励起子の伝播の機構として、散乱を受けながら熱平衡速度で動いたり、ホッピング的に結晶中を移動する様な拡散というメカニズムは考えにくい。ポラリトンの共鳴伝播や発光再吸収の様な伝播機構も考慮する必要があると考えられる。

低温での励起子の拡散定数の値としては、分子性結晶のアントラセンや半導体の Cu_2O など、そ

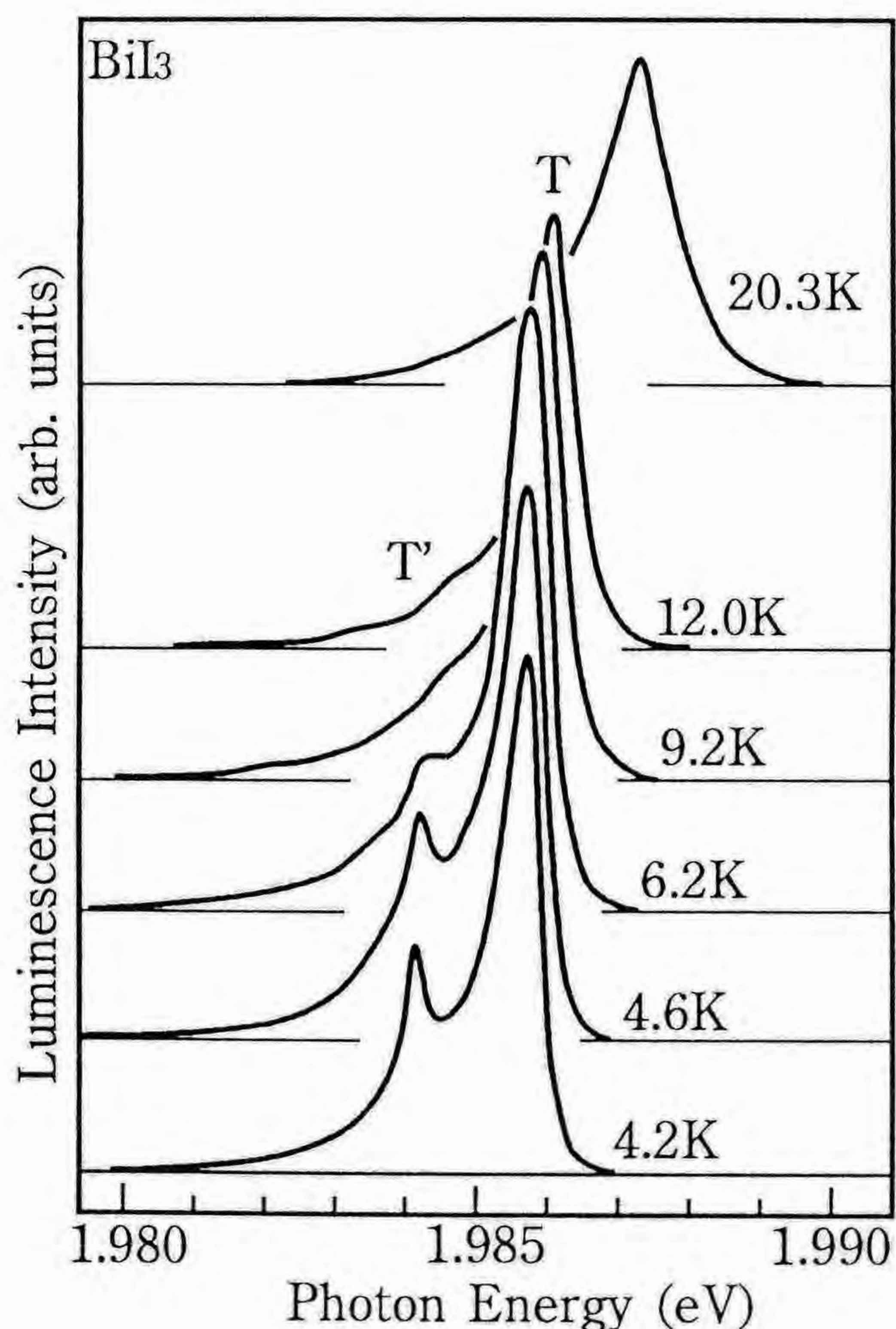


図 8.8 T と T' の発光線の温度依存性。

れぞれ $10\text{cm}^2/\text{sec}$ (1.8K)[52], $600\text{cm}^2/\text{sec}$ (2.0K)[53] という値が報告されている。これらの値は、励起子としては、大きな拡散定数の値として報告されているが、我々が今回求めた拡散定数は、それらの値より更に2桁も大きな値になっている。他の励起子系との比較からも、異常に大きな拡散定数を与える速い伝播機構の存在が示唆される。

その様な伝播機構の存在は、定常的な発光強度の空間分布からも示唆される。つまり、2.1Kでの温度領域では、励起位置から距離が離れたところで、拡散過程で説明できない発光の成分が残っている。T共鳴発光強度の空間分布とフィッティング結果を、縦軸を対数目盛にとり、図8.9に示す。4.2Kにおいては500 μm 以上に亘ってフィッティングできているが、2.1Kでは明らかに励起位置からの距離が大きなところは、拡散過程の解析で合わせることはできない発光成分が見られる。この様な発光を与える成分は、ポラリトンの共鳴伝播や発光再吸収の様な速い伝播機構によるものであると考えられる。2.1Kにおいて、定常的な空間分解発光スペクトルからも速い励起子の伝播機構の存在が明確になった。

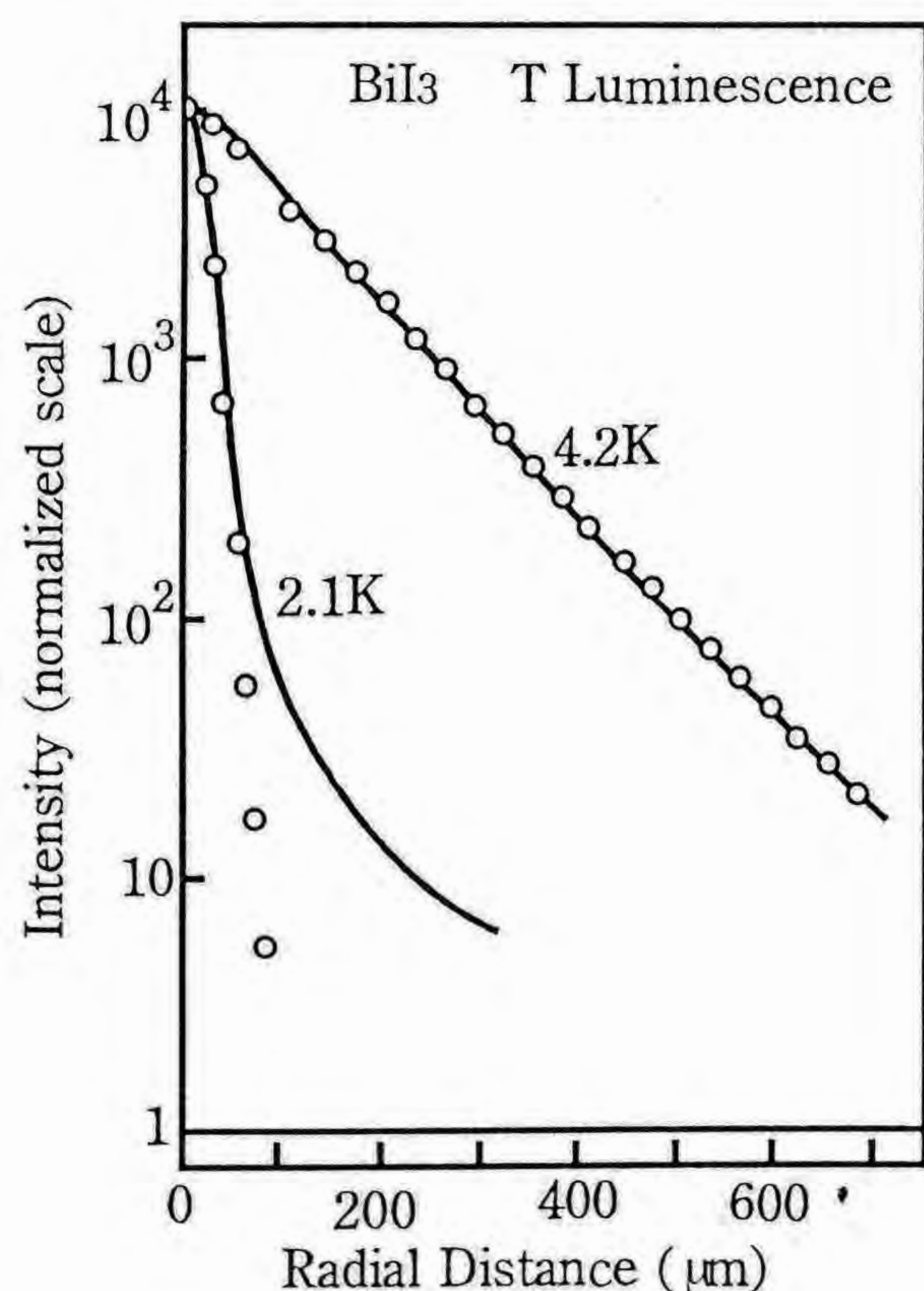


図 8.9 T 共鳴発光の空間分布の
温度依存性。縦軸は、対数目盛。
○は、拡散過程でのフィッティ
ング結果である。

8.2 積層欠陥励起子 R,S,T のコヒーレント伝播

R,S,T の共鳴発光線は、空間的に拡がって観測される。その大きな拡がりから見積もられる拡散定数の値は $\sim 10^5$ cm/sec と異常に大きく、励起子の伝播機構が拡散過程だけであるとは考えにくい。また低温においては、拡散過程では解析できない大きな拡がりを示す成分があることが分かった。この様な効率よく伝播する成分を直接にとらえるために、共鳴発光が空間を伝播してくる時間的振る舞いを測定した。この時間・空間分解スペクトルの測定には、強い発光強度が必要なため、測定は主に T 共鳴発光線に対して行なった。

図 8.10 に 4.2K での励起位置 ($r=0\mu\text{m}$) と励起位置から離れた位置 ($r=90, 180, 285\mu\text{m}$) での、図 8.11 に 2.1K での励起位置 ($r=0\mu\text{m}$) と離れた位置 ($r=95, 190, 285\mu\text{m}$) での、T 共鳴発光の時間的振る舞いを示す。縦軸の発光強度は、励起位置の強度に対する相対的な発光強度で示している。励起位置 ($r=0\mu\text{m}$) においても、T 共鳴発光は、立ち上がりの遅れを示す。この遅れは、S 状態から T 状態へのカスケード的緩和過程を反映したものである。

図 8.10 に示した 4.2K の T 共鳴発光の減衰は、励起位置から離れるに従って、遅くなっている。この減衰の遅れは、励起子の伝播によるものである。つまり、励起位置から離れた位置では、励起位置からゆっくり伝播してくる成分があるので、励起子密度が見かけ上ゆっくり減少する。

図 8.11 にした 2.1K における T 共鳴発光の時間的振る舞いでは、励起位置において、4.2K では見られなかった減衰の初期段階における非指数関数的な速い減衰が明確に見られる。また、発光の減衰は、励起位置から離れるに従っても、明確には遅くなっていない。この様な発光の時間的振る舞いは、励起子の速い伝播によって説明できる。つまり、非指数関数的な速い減衰は、励起子が励起位置から伝播し急速にいなくなるためである。また、発光減衰が位置に依存せず、どこでも同じである事実は、初期に速い伝播によって空間分布した励起子が、その位置で発光減衰するためであると考えられる。つまり、この様な現象に拡散過程は、関与していない。この解釈は、2.1K では、束縛状態に束

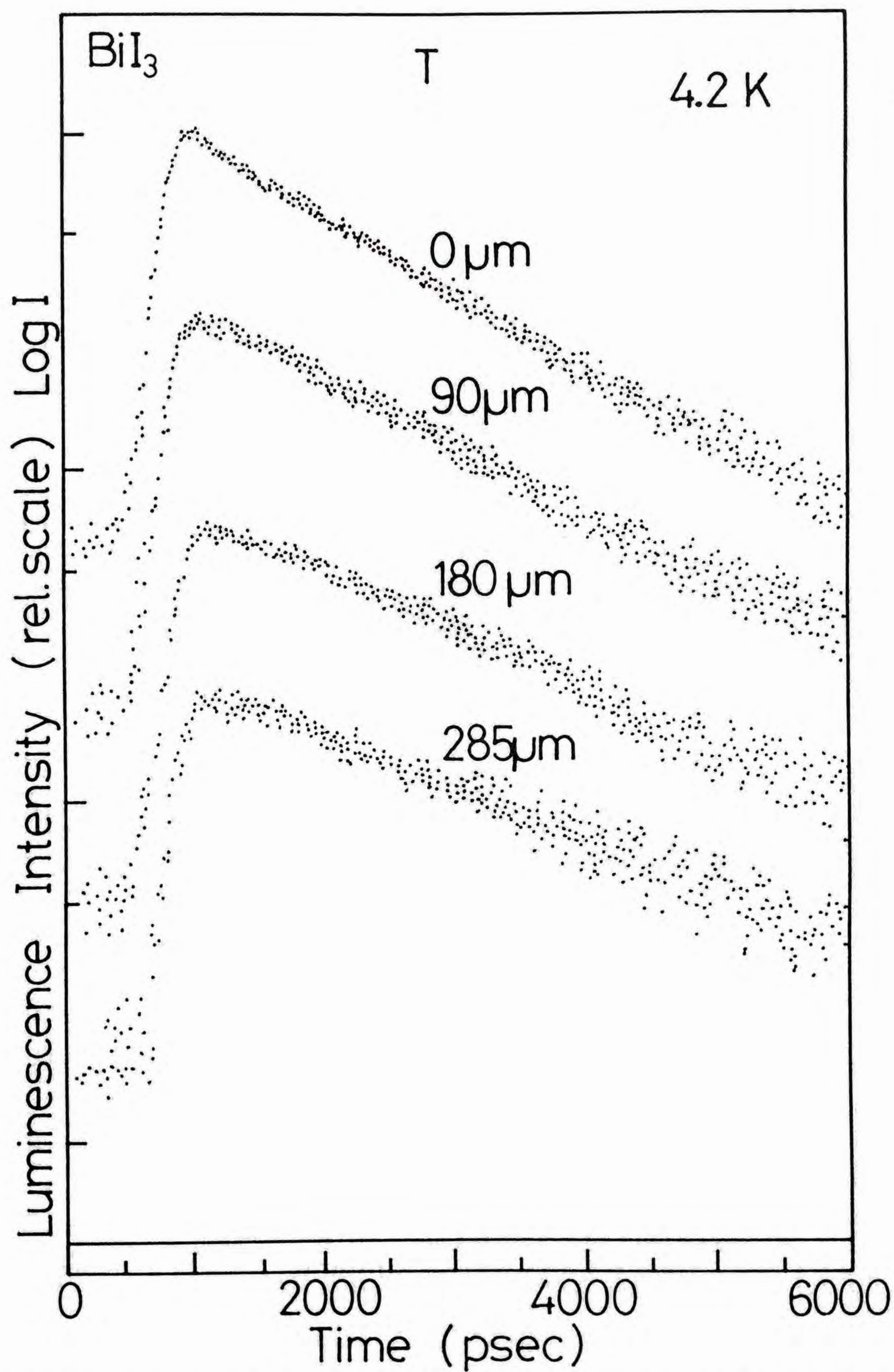


図 8.10 4.2K における各位置における T 共鳴発光の時間的振る舞い。

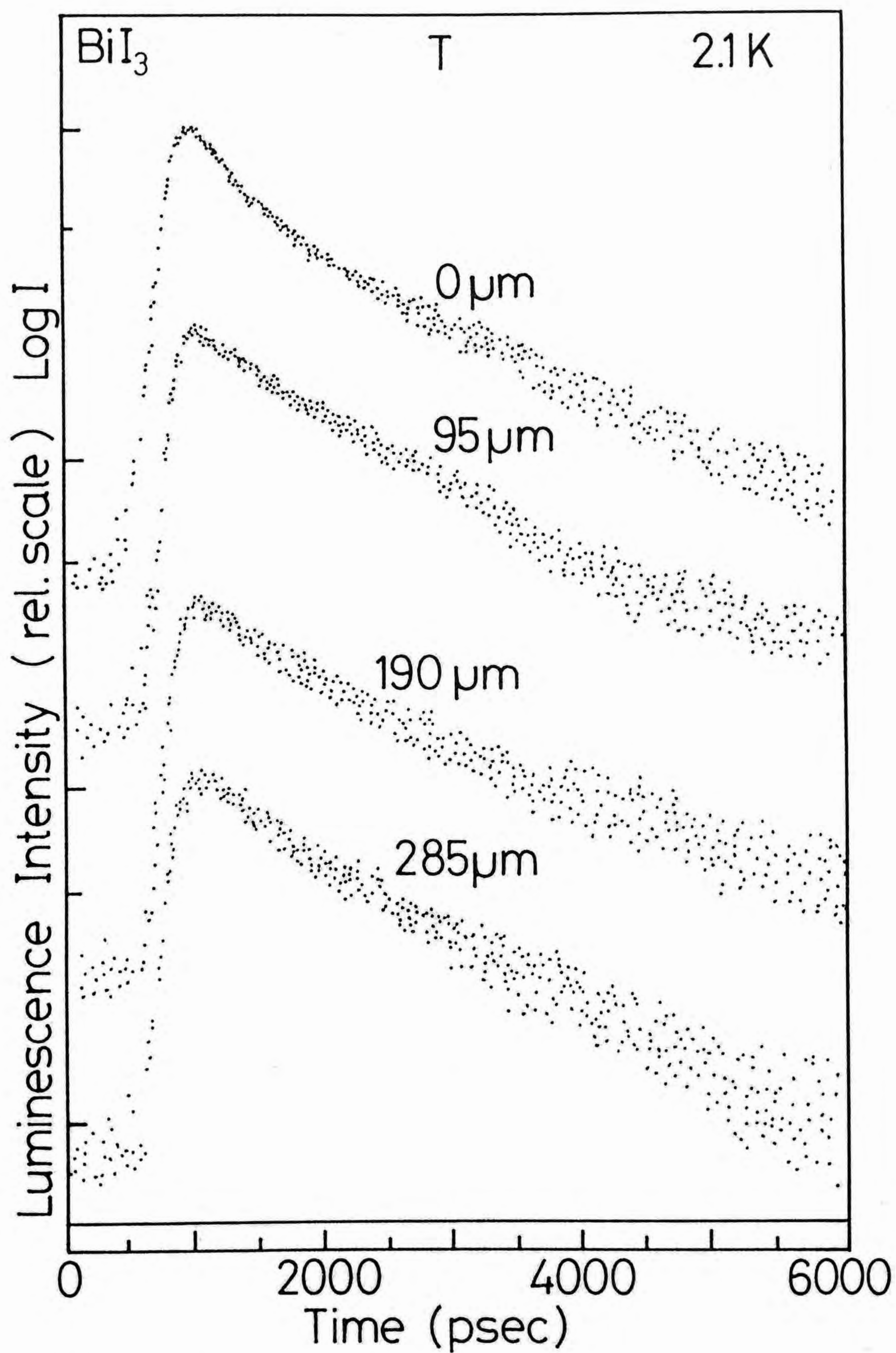


図 8.11 2.1K における各位置における T 共鳴発光の時間的振る舞い。

縛されホッピング的な拡散過程をほとんど示さないという、第8.1節で述べた考察と一致する。

この様な速い伝播は、4.2Kにおいても、存在すると考えられる。なぜなら、4.2Kにおいても発光の時間的振る舞いに、励起位置からの距離に従う立ち上がりの遅れが明確に見られないからである。励起位置からの距離に従って、発光の減衰が遅れる現象は観測されるが、これは速い伝播によって起こるのではなく、束縛準位からの熱的励起によって共鳴準位に励起される励起子のホッピング的伝播によるものである。各位置における発光の立ち上がりから減衰にいたる時間的振る舞いは、拡散過程そのものではなく、速い伝播機構によるものである。従って、図8.10, 図8.11に示した速い伝播機構を反映した共鳴発光の時間的振る舞いは、時間に依存した二次元の拡散方程式ではフィッティングできない。

時間に依存した二次元の拡散方程式の解による計算結果を図8.12に示す。縦軸の強度は、励起位置における強度に対する相対強度として示している。ここでパラメーターは、拡散定数 D と発光寿命 τ であるが、 τ については発光寿命の測定から $\sim 800\text{psec}$ であり、これまでの結果[40]と一致する。その値を用い、拡散定数 D を $10^4\text{ cm}^2/\text{sec}$, $10^5\text{ cm}^2/\text{sec}$, $10^6\text{ cm}^2/\text{sec}$ と変えて計算を行っている。

計算結果は、図8.10, 図8.11に示した実験結果と、どの様なパラメーターの値を用いても一致しない。例えば、図8.12(b)に示す拡散定数 D を $10^5\text{ cm}^2/\text{sec}$ とした計算結果は、各位置間の発光の相対強度比は、あっているが、その時間的振る舞いは、実験結果と全く異なっている。また、図8.12(c)に示す拡散定数を $10^6\text{ cm}^2/\text{sec}$ とした計算結果では、図8.10, 図8.11に示した各位置での時間的振る舞いの実験結果と似ているが、各位置間の発光強度比は、異なっている。図8.12(a)に示す拡散定数を $10^4\text{ cm}^2/\text{sec}$ とした場合の計算結果は、時間的振る舞い、各位置間での発光強度比ともに、実験結果とあっていない。従って、図8.10, 図8.11に示した時間的振る舞いを与える励起子の速い伝播機構が、拡散過程であるとは考えられない。

以上の解析から、拡散過程では説明できない速い伝播成分の存在が明らかに

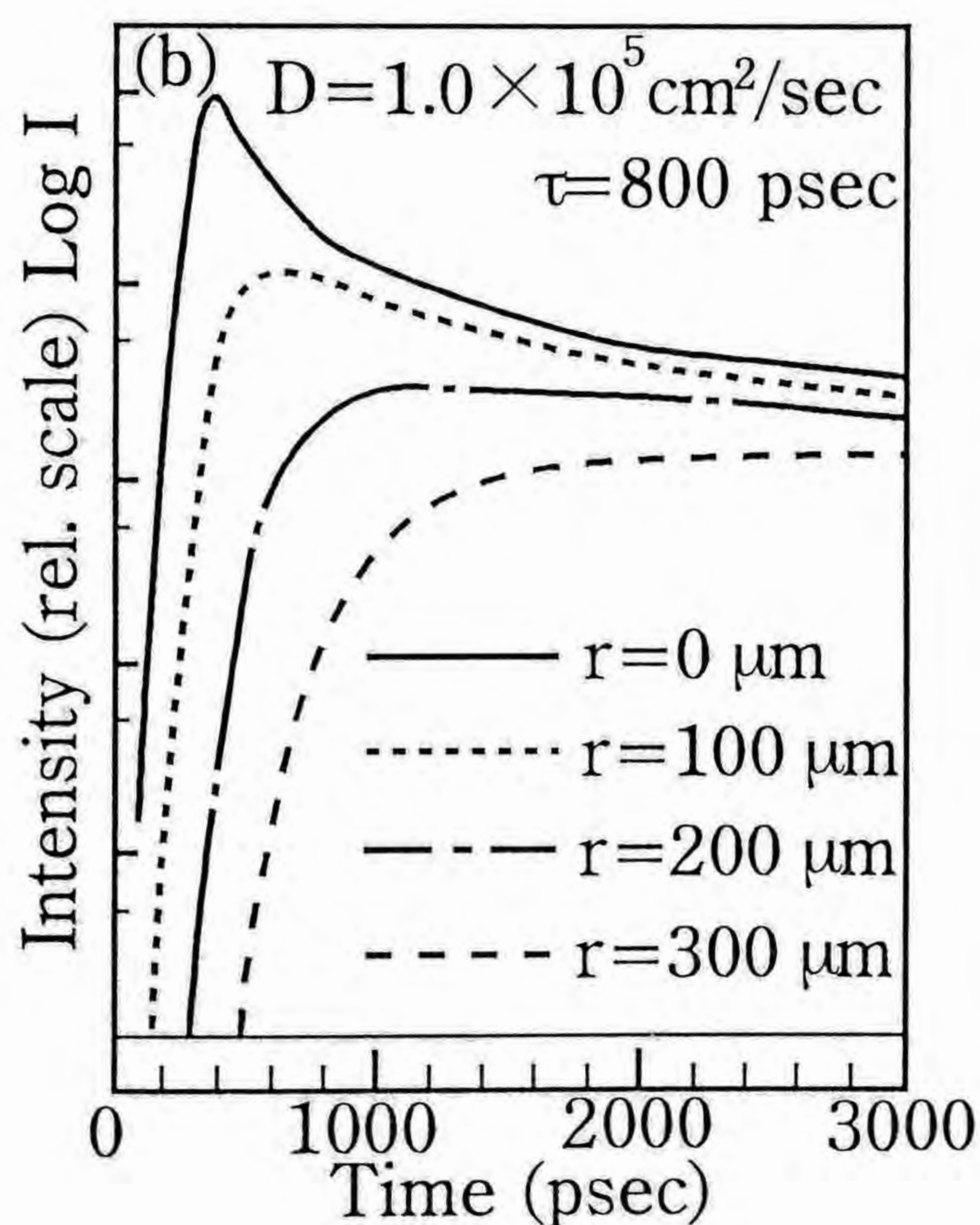
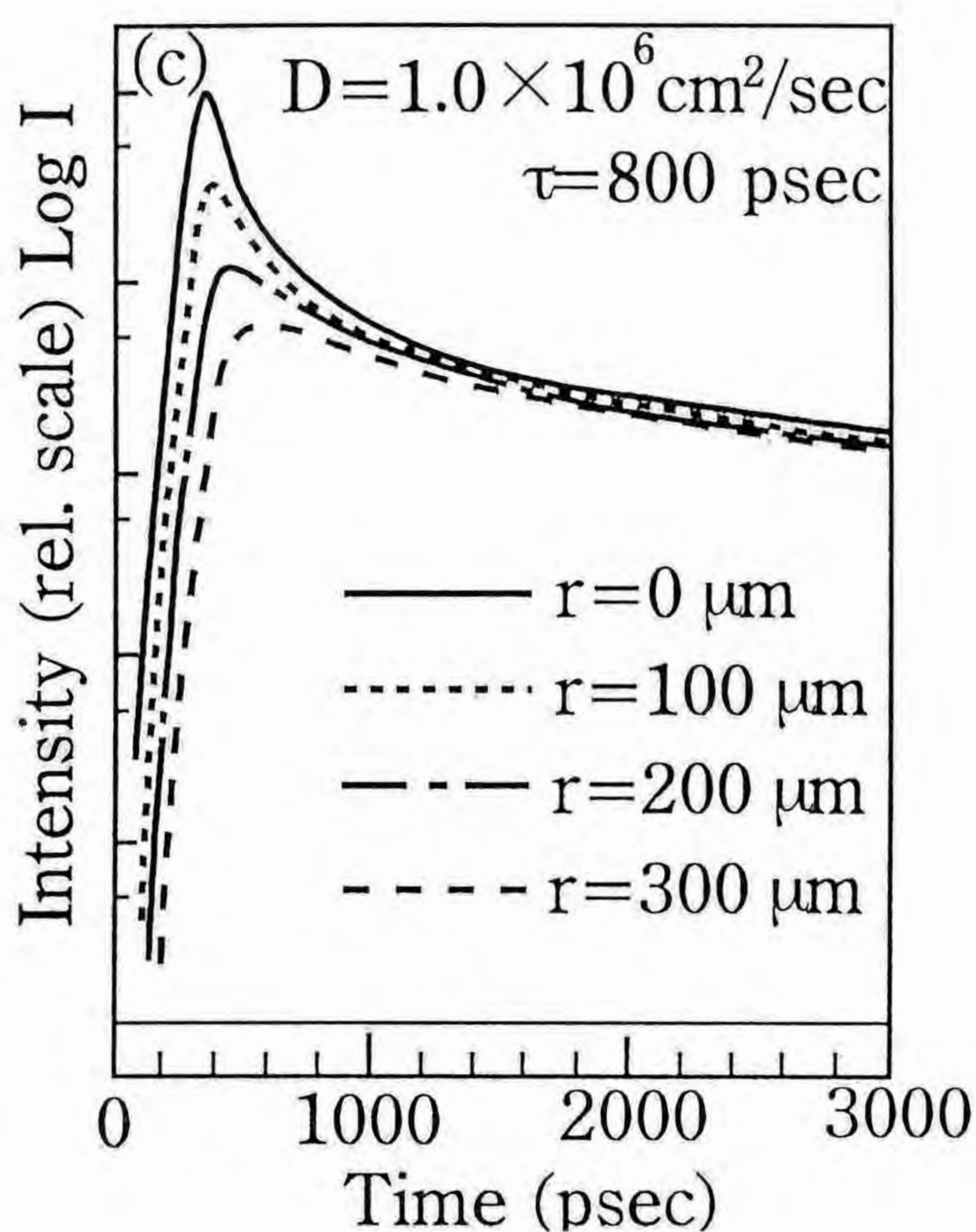
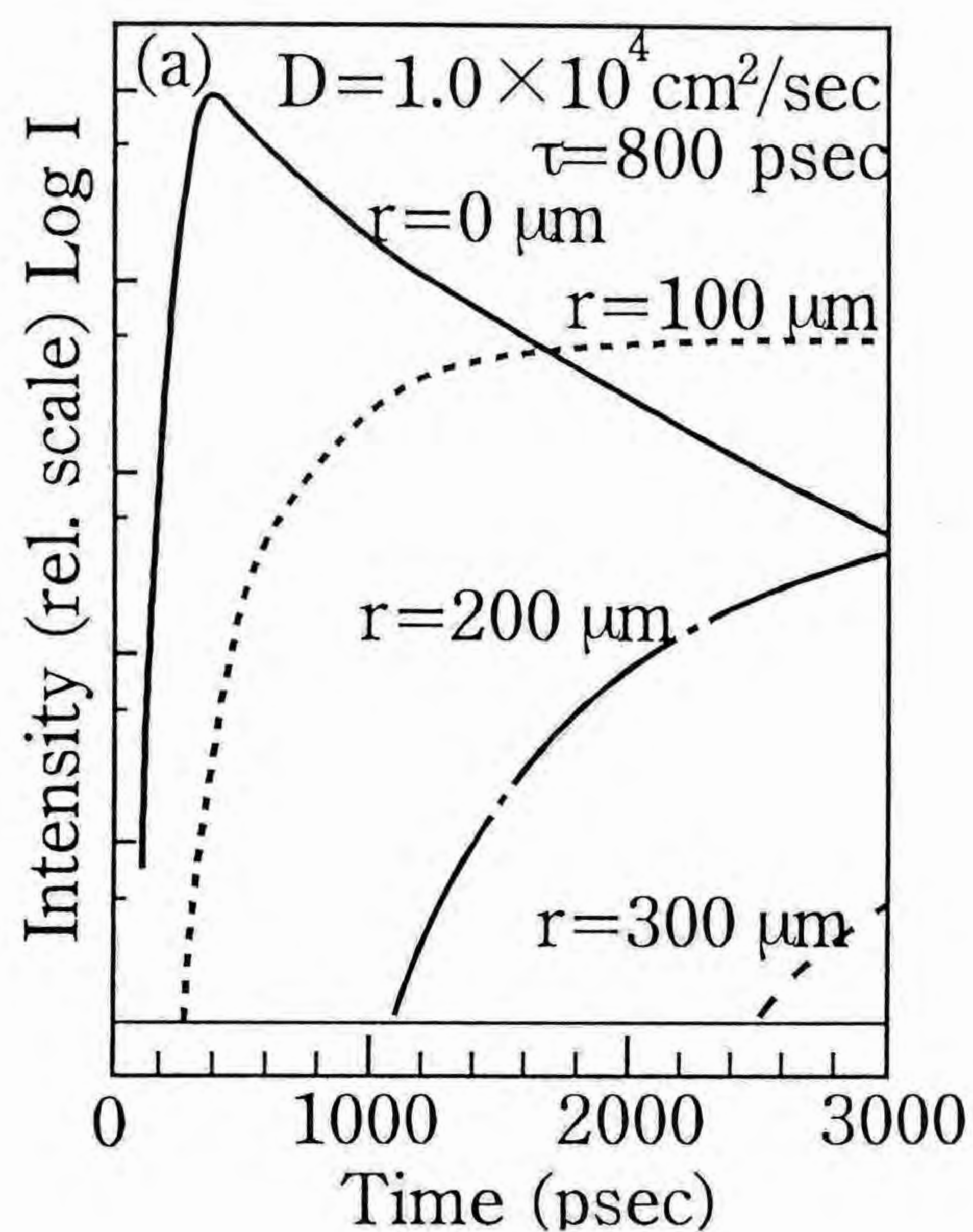


図 8.12 二次元の拡散方程式による

計算結果。拡散定数 D は、

(a) : $D=1.0 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{sec}$

(b) : $D=1.0 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{sec}$

(c) : $D=1.0 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{sec}$

緩和時定数 $\tau=800 \text{ psec}$

縦軸は対数目盛で、励起位置でのピーク強度に対する相対的な比として示している。

なった。その様な速い時間域の振る舞いは、単一光子係数法の時間分解能では、観測することはできない。そこで、15psec程度の時間分解能を持つストリークカメラを用い、速い伝播機構によって結晶中を伝播してくる励起子共鳴発光の時間的振る舞いを直接測定した。励起位置と励起位置から200, 400 μm 離れた位置におけるT共鳴発光線の時間的振る舞いをストリークカメラで測定した結果を図8.13に示す。ピーク強度は規格化して示している。励起位置では、カスケード緩和を反映した立ち上がりの遅れと固有の減衰時定数で減衰する時間的振る舞いが見られる。励起位置からの距離に従って、立ち上がりの明らかな遅れが観測される。しかしながら、立ち上がり波面の形状は、全く変化していない。これは局所的に生成された励起子がバリステックに空間を伝播していることを示している。

この共鳴発光波面は、励起位置から400 μm 離れた位置で53psecの遅れを示しており、この距離と遅れの時間から、バリステックな励起子の伝播速度として、 $7.6 \times 10^8 \text{ cm/sec}$ という値を得る。共鳴発光の時間的振る舞いには、

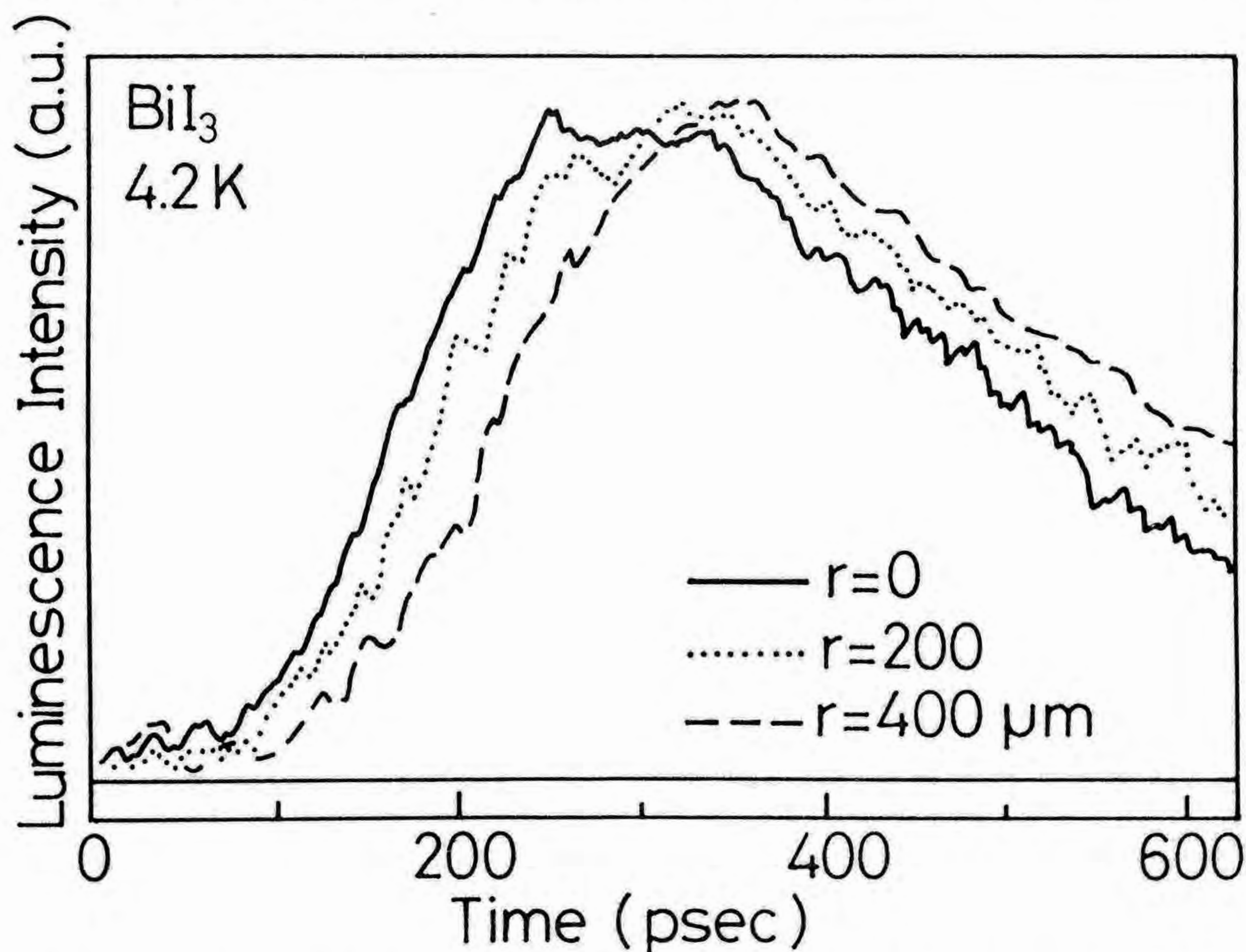


図 8.13 励起位置と $r=200, 400\mu\text{m}$ における T 共鳴発光の時間的振る舞い。

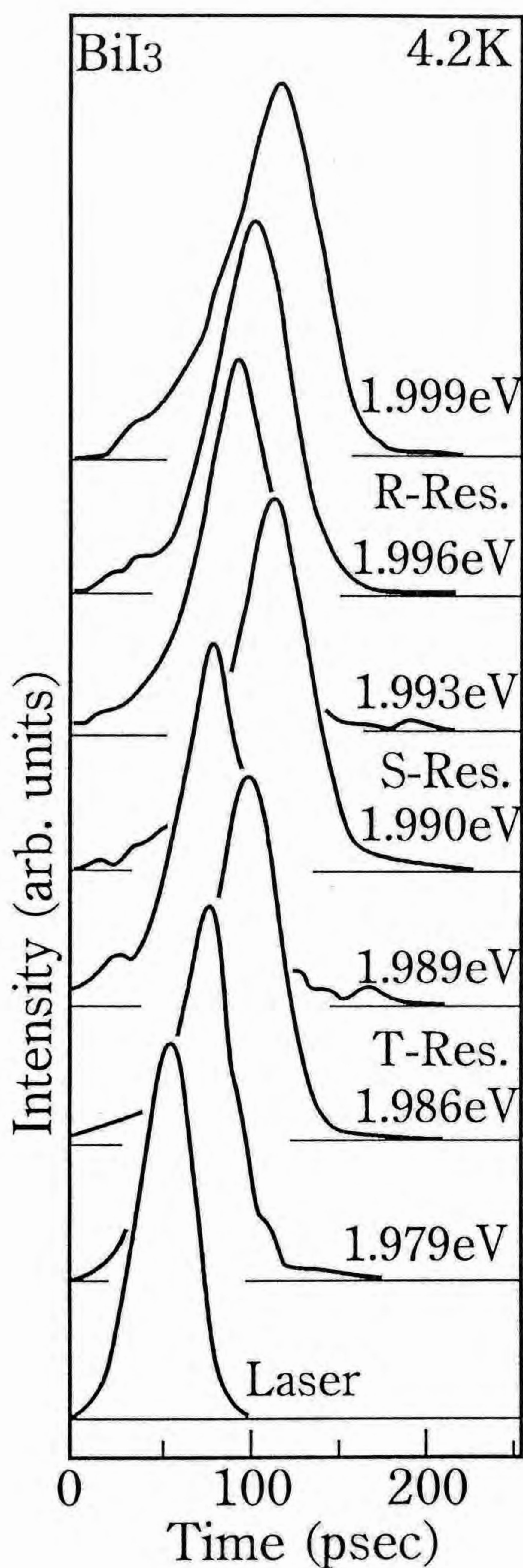


図 8.14 層方向に入射させた
レーザーパルス光の時間
的振る舞い

励起準位エネルギーからのカスケード過程を含む緩和過程や寿命を反映した減衰などが共存するため必ずしも単純ではないが、積層欠陥界面を非常に早く伝播する機構が存在しており、それは励起子ポラリトン伝播であると考えられる。

アントラセン結晶の共鳴発光がポラリトン伝播する実験結果は、第7.2節で述べた。また、CuClの励起子共鳴発光も、結晶中でポラリトン伝播することが知られている [47]。それらの母体結晶でのポラリトンの伝播速度は、励起子共鳴域で 1.4×10^5 cm/sec と光速より約3桁ほど小さい。その値は、飛行時間差法 (Time-of-Flight) によって求められた群速度と一致する。BiI₃結晶の積層欠陥励起子の共鳴発光の伝播速度は、 7.7×10^8 cm/sec と光速より1桁半程度小さいだけである。この速い伝播速度が、励起子ポラリトンの伝播によるものか、明らかにするために、結晶の層方向の飛行時間差法 (Time-of-Flight) より、積層欠陥励起子共鳴付近での入射レーザーパルス光の群速度を測定した。

層方向に入射したレーザーパルス光が試料を透過した後の時間的振る舞いを図 8.14 に示す。入射レーザーパルスのエネルギーは、積層欠陥励起子共鳴の低エネルギー側の 1.979eV から高エネルギー

側の 1.999eV の範囲で変化させている。一番下は試料を取り去った時のレーザーパルスの時間的振る舞いである。Tの低エネルギー側のレーザーパルスも、一番下のレーザーパルスに比べ、時間の遅れを示す。T,Sの共鳴エネルギーでは、透明域のレーザーパルスよりさらに時間の遅れを示している。この遅れは、共鳴域におけるレーザーパルス光のポラリトン伝播による遅れである。T共鳴域の透過レーザーパルスは透明域のレーザーパルスよりさらに $\sim 51\text{psec}$ の時間の遅れを示めしており、その時間の遅れと試料の層方向の厚さ $\sim 300\mu\text{m}$ から、励起子ポラリトンとしての群速度を見積もると、約 $5.9 \times 10^8 \text{ cm/sec}$ となる。この値は、先に求めた共鳴発光波面の伝播速度、 $7.7 \times 10^8 \text{ cm/sec}$ の値とほぼ一致している。この一致から、共鳴発光の空間伝播で観測される速い伝播を与える機構は、励起子ポラリトンによるコヒーレントな伝播であると結論できる。

このような励起子ポラリトン伝播による共鳴エネルギー域での時間の遅れは、T共鳴域だけでなくSやRの共鳴エネルギーでも観測される。レーザーパル

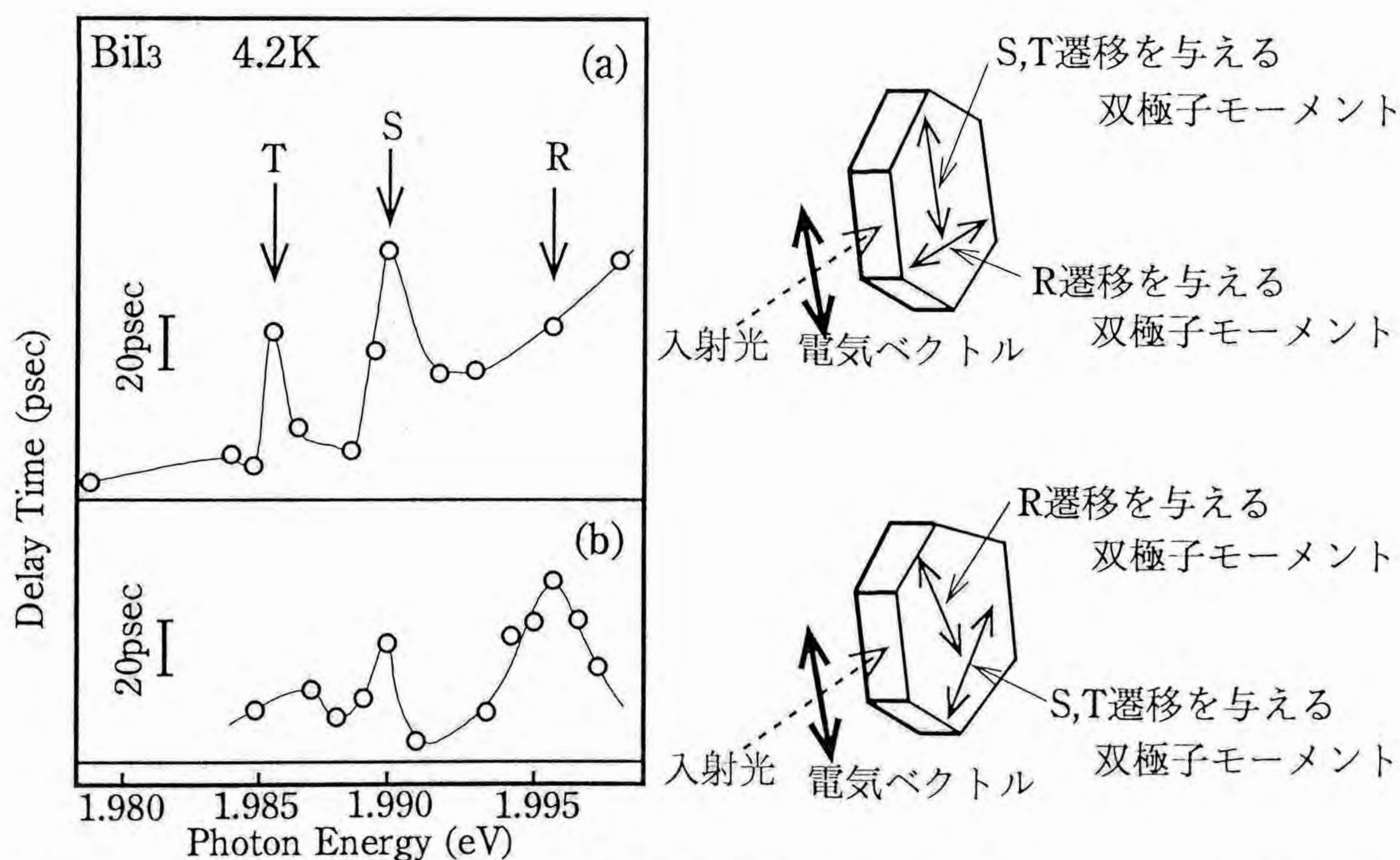


図 8.15 レーザーパルスの遅延時間のエネルギー依存性。(a),(b)は試料の違いを示す。実験結果から考えられる入射光の電気ベクトルとR及びS,T遷移を与える双極子モーメントの関係を右に示す。

スの時間的遅れをエネルギーに対してプロットした結果を図 8.15 に示す。
 (a),(b) は試料配置が異なる試料によるものである。(a) の試料においては、T,S
 共鳴エネルギーで、透過レーザーパルスに時間の遅れが見られるが、R 共鳴
 エネルギーでは時間の遅れが観測されていない。(b) では、T 共鳴エネルギー
 の実験結果はないが、R,S 共鳴エネルギーで時間の遅れが観測される。(a),
 (b) に見られる様な R,S,T 線による時間の遅れの有無の違いは、積層欠陥を生
 ずる積層のズレのベクトルと、それに付随した双極子ベクトルによると考えら
 れる。つまり、R,S,T の遷移を与える双極子ベクトルは、積層のズレのベクト
 ルで決まっており、その向きは、R と S,T でちょうど 90 度異なっている。即

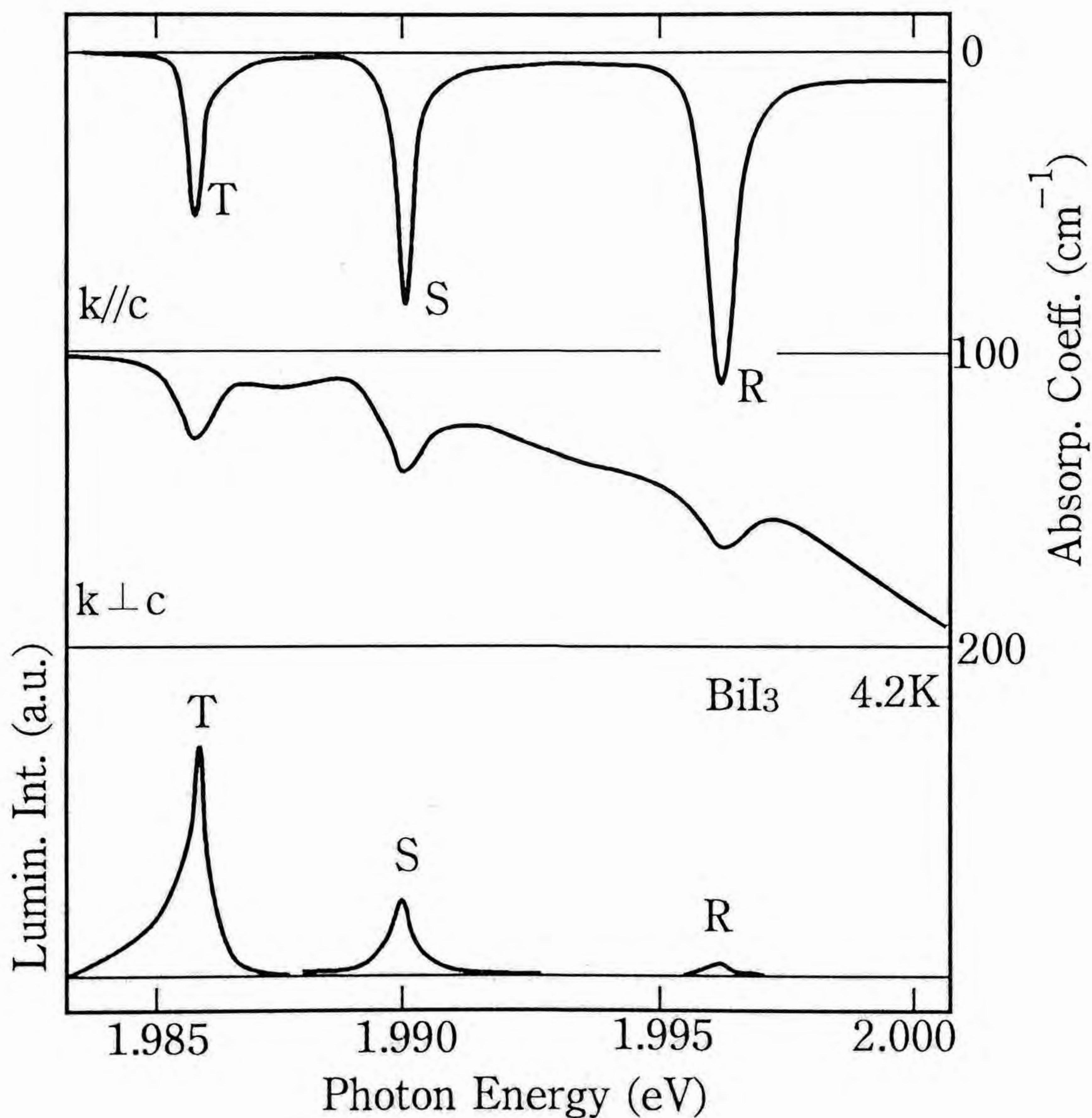


図 8.16 積層方向 ($k//c$) の吸収スペクトルと層方向 ($k \perp c$) の
 吸収スペクトルおよび、発光スペクトル

ち、試料 (a) では計測したレーザー光の電気ベクトルが S,T に許容で、R には許容でない向きに有り、(b) ではそのいずれにも許容な向きにあるか、許容な向きの欠陥界面を含んでいる。

この様な R,S,T の遷移を与える双極子ベクトルと入射光の偏光方向に関連した効果は、層方向の入射光に対して測定した吸収スペクトルにも現れる。光を層方向と垂直方向に入射したときの発光スペクトルと透過スペクトルを図 8.16 に示す。入射光の波数ベクトルが積層方向に等しい($k//c$) 場合、R:S:T の吸収強度比が 4:2:1 の通常の吸収スペクトルが観測される。それに対し入射光の波数ベクトルが層方向に等しい($k \perp c$) の場合、R の吸収強度が S,T の吸収強度より小さくなっている。この事は、先に述べたとおり、R と S,T の双極子ベクトルの向きが 90 度異なっている事からくる。つまり、この試料では、R の双極子モーメントと入射光の電気ベクトルのなす角度が 90 度に近くなっているため、相対的に R の吸収強度が小さくなっている。これらの事実は、積層欠陥界面が積層方向の光に対しては平面として働くのに対し、層方向に光に対しては、正規に積層している母体結晶のほんの一部を占める薄片としてしか働いていないことを示している。

半導体結晶や分子性結晶における励起子共鳴域でのポラリトンの群速度の値としては、光速の 3 桁から 4 桁小さい値が報告されている [21,22,46]。積層欠陥励起子のポラリトンの群速度は、約 5.9×10^8 cm/sec と光速より 1.5 桁程度小さいだけであった。層状結晶 BiI_3 の場合、薄片結晶は極めて平行度が良く積層していると考えられる。測定に用いた BiI_3 結晶中の積層欠陥層の数は分からないが、O.D. $\simeq 1.0$ 程度の R,S,T の吸収線が厚さ 900 Å の結晶で観測された事実から、O.D. $\simeq 1.0$ の吸収強度を与える積層欠陥の数は、多くとも 10 程度であると考えられている [36]。本研究で測定に使用した結晶の吸収強度も O.D. $\simeq 1.0$ 程度であり、その積層欠陥の数は 10 枚より多くはないと考えられる。積層欠陥により歪められた単位胞の厚さは 20.7 Å であるので、結晶の厚さ $\sim 60 \mu\text{m}$ に対して、積層欠陥が全積層部分に占める割合は、0.03% にしか過ぎない。従って、積層結晶の中で大部分が正規に積層している母体結晶に対応しており、積層欠陥励起子の共鳴エネルギー域の光に対して分極を与える積層とし

て働く積層欠陥の存在比は非常に小さく、伝播速度の遅れもわずかしき与えないと考えられる。つまりこの結晶の薄片は、図 8.17 左図に示す様な励起子遷移を与える僅かな領域を含んだ一種の光導波路を形成していると思われる。

光導波路を形成する類似の人工的な系として、図 8.17 右図に示す様な GaAs/AlGaAs 人工超格子系の量子井戸を含む光導波路がある [54]。この系に対する理論的実験的研究から、各導波路モードに対応したたくさんの分岐を持つ分散関係が形成されることが示唆されている。[55]。たくさんの分散関係のうち、3つの分岐 (A,B,C) を模式的に示したのが図 8.18 である。

K.Oimatsu 等によると、A,B,C の分岐は、励起子共鳴エネルギーより低エネルギー側では、それぞれ導波路モードの基本モード、第2偶モード、第3偶モードに対応している。共鳴領域に近づくにつれて、分岐 A はより励起子的になり、波数の虚部は非常に大きくなる。一方、分岐 B,C は、共鳴領域から高エネルギー側に移るに従って、励起子との相互作用により、低エネルギー側での

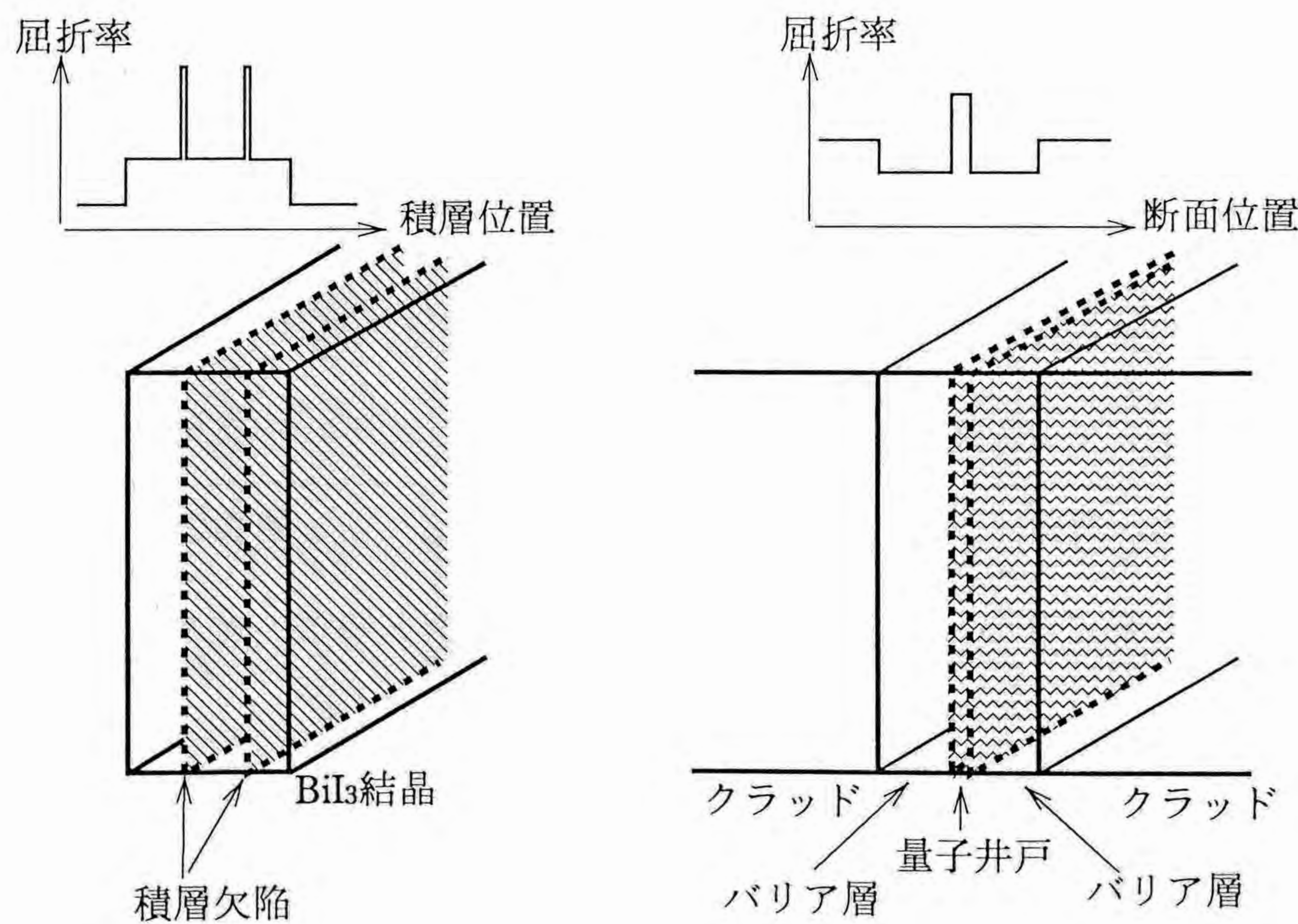


図 8.17 左： BiI₃ 薄片の光導波路としての模式図。
右： GaAs/AlGaAs 人工超格子系の量子井戸を含む光導波路の模式図。

分岐 A,B の延長線上の光子的分散曲線に一致するようになり、モードが一つ下がる。つまり、共鳴領域より高エネルギー側では分岐 B が基本モードとなる。

結晶中を伝播するモードは、減衰にあたえる波数の虚部が一番小さい基本モードであるので、共鳴エネルギーより低エネルギー側では分岐 A を、高エネルギー側では分岐 B の分散曲線上を移動する。共鳴領域で、分岐が A から B に移るために、導波路モードの励起子ポラリトンは、伝播速度の遅れがわずかであり、減衰による吸収も小さい。GaAs/AlGaAs 人工超格子系の量子井戸を含む光導波路における分散関係と同様な分散関係が、積層欠陥を含む BiI₃ 結晶でも生じていると考えられる。

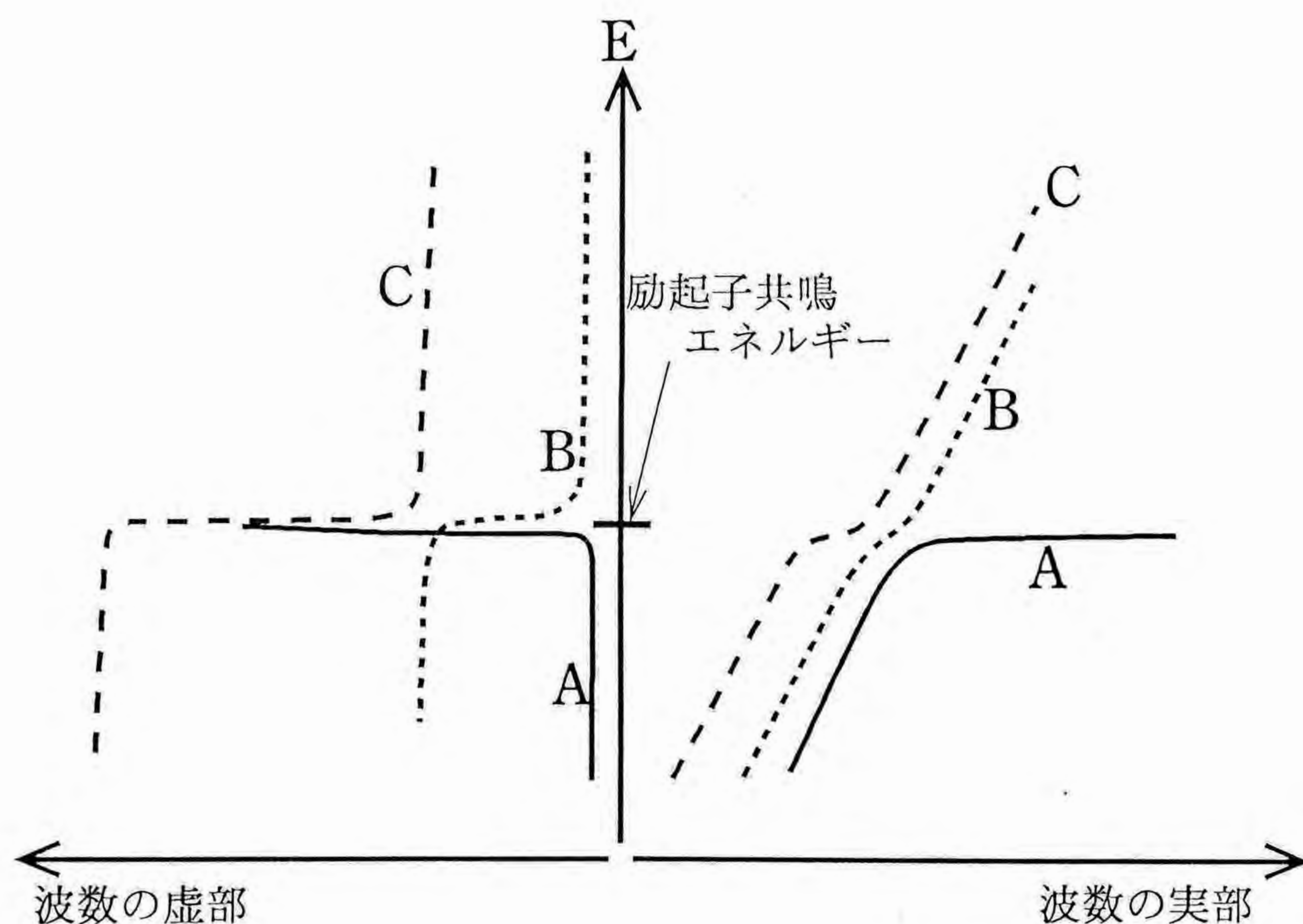


図 8.18 光導波路モードの励起子ポラリトンの分散関係。

右：波数の実部。左：波数の虚部。

8.3 母体三重項励起子の空間伝播

一般に三重項励起子状態は、一重項励起子状態より低エネルギー側に現れる。三重項励起子の寿命は、一重項励起子より数桁長く、その分長い距離を移動でき、固体結晶中におけるエネルギー伝播において重要な役割を果たしていると考えられる。三重項励起子によるエネルギー伝播を明らかにするために、本研究では、 BiI_3 結晶の母体間接三重項励起子の空間伝播を、積層欠陥励起子状態へのエネルギー伝達機構を利用して調べた。

3-a 三重項励起子の積層面内での空間伝播

一般に三重項励起子準位は光学遷移が禁制であるため、その遷移は光学スペクトルには現れない。光学遷移禁制である三重項励起子準位も、結晶性の乱れや結晶場によって一部許容成分が混じり、そのエネルギー位置に光学遷移を示すことがある。また、磁場などの外場下においては、許容成分の混じりが生じ吸収や発光スペクトルにその遷移が観測される。

BiI_3 結晶においては、磁場下において母体三重項励起子準位による吸収遷移が測定されている [30]。当然ながら、三重項励起子による吸収遷移は、外場がゼロの状況では観測されない。

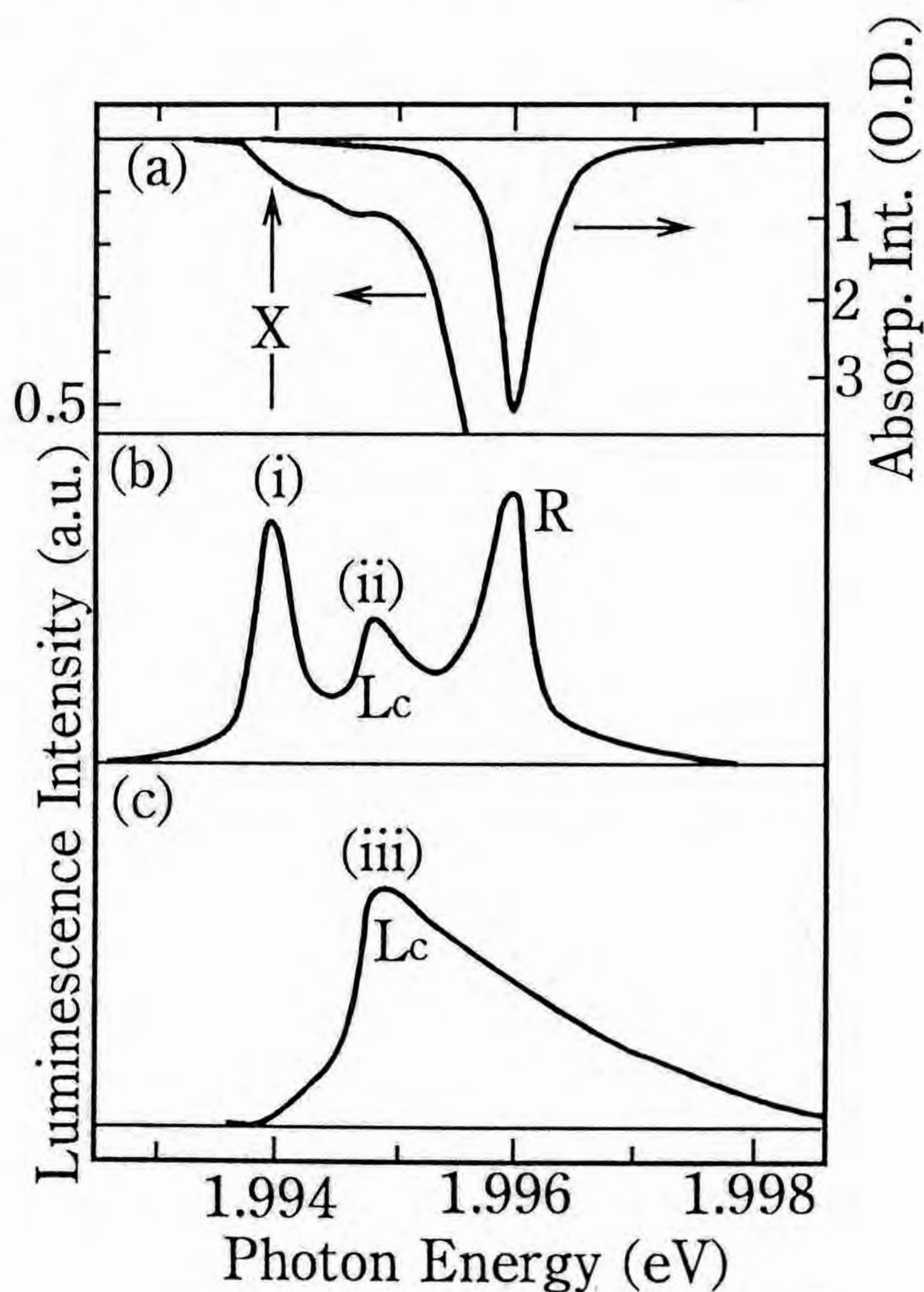


図 8.19 (a)(b) : 積層欠陥励起子遷移のある試料と (c): ない試料の光学スペクトル

ところが母体三重項励起子遷移からの発光線は、積層欠陥励起子遷移が現れる試料で、観測されることがある。図 8.19 に、バンド間励起したときの積層欠陥励起子遷移の見られる試料 (b) と見られない試料 (c) の発光スペクトルを示す。また、(a) に積層欠陥励起子遷移が見られる試料の吸収スペクトルを示す。積層欠陥励起子遷移が見られない試料 (c) では、間接一重項励起子遷移からのフォノンを伴った発光帯 L_c が観測されるだけである。それに対し、積層欠陥励起子遷移が現れる試料 (b) では、 L_c 発光帯と積層欠陥励起子 R の共鳴発光線が観測されるが、さらにその低エネルギー側に鋭い発光線 X が観測される。この X 発光線のピークエネルギー 1.993eV は、磁場下の吸収スペクトルより求められた母体三重項励起子の零磁場下でのエネルギー位置 (1.993eV) と一致する [30]。このことから、この X 発光線は母体三重項間接励起子状態からの発光と考えられる。

一般に三重項状態から一重項状態への遷移は、外場などによって許容成分が交わらない限り、起こらない。BiI₃ 結晶の場合、三重項励起子状態からの発光線は、積層欠陥励起子遷移が現れる試料にのみ現れることから、三重項励起子遷移の現れる原因として積層欠陥励起子状態の存在が考えられる。つまり、三重項状態からの遷移確率 P_x を次のように考える。

$$P_x \propto \sum_{i=R,S,T} |\langle \Psi_G | e\mathbf{r} | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | \mathcal{H}_x | \Psi_x \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_x) \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (8.6)$$

$|\Psi_G\rangle$: 一重項励起子の基底状態

$|\Psi_x\rangle$: 三重項励起子状態

$|\Psi_i\rangle$: 積層欠陥励起子状態

E_x : 三重項励起子のエネルギー

$\hbar\omega$: 入射光子のエネルギー

$e\mathbf{r}$: 双極子モーメントの演算子

$\mathcal{H}_x$: 三重項状態と積層欠陥励起子状態を混ぜるハミルトニアン

カチオニック励起子モデルに基づけば [35]、積層欠陥励起子状態は、積層欠陥によって摂動を受けた母体の一重項励起子状態と三重項励起子状態の線形結

合の形で表現される。従って、ハミルトニアン $\mathcal{H}_x$ の詳細な形は分からないが、三重項励起子状態 $|\Psi_x\rangle$ から積層欠陥励起子状態 $|\Psi_i\rangle$ への遷移は、同じスピン成分を通して起こると考えられる。

一方、X 発光線は間接励起子状態からの遷移であるので、その遷移には、運動量の保存が満たされなければならない。しかしながら、X 発光線のピークエネルギーは、間接励起子状態のエネルギーと一致しており、運動量を保存するフォノンなどを伴っていない。運動量の保存は、中間状態となる積層欠陥励起子状態が受け持っていると考えられる。つまり積層欠陥では、母体結晶の並進対称性が破れており、運動量を受け持つことができる。

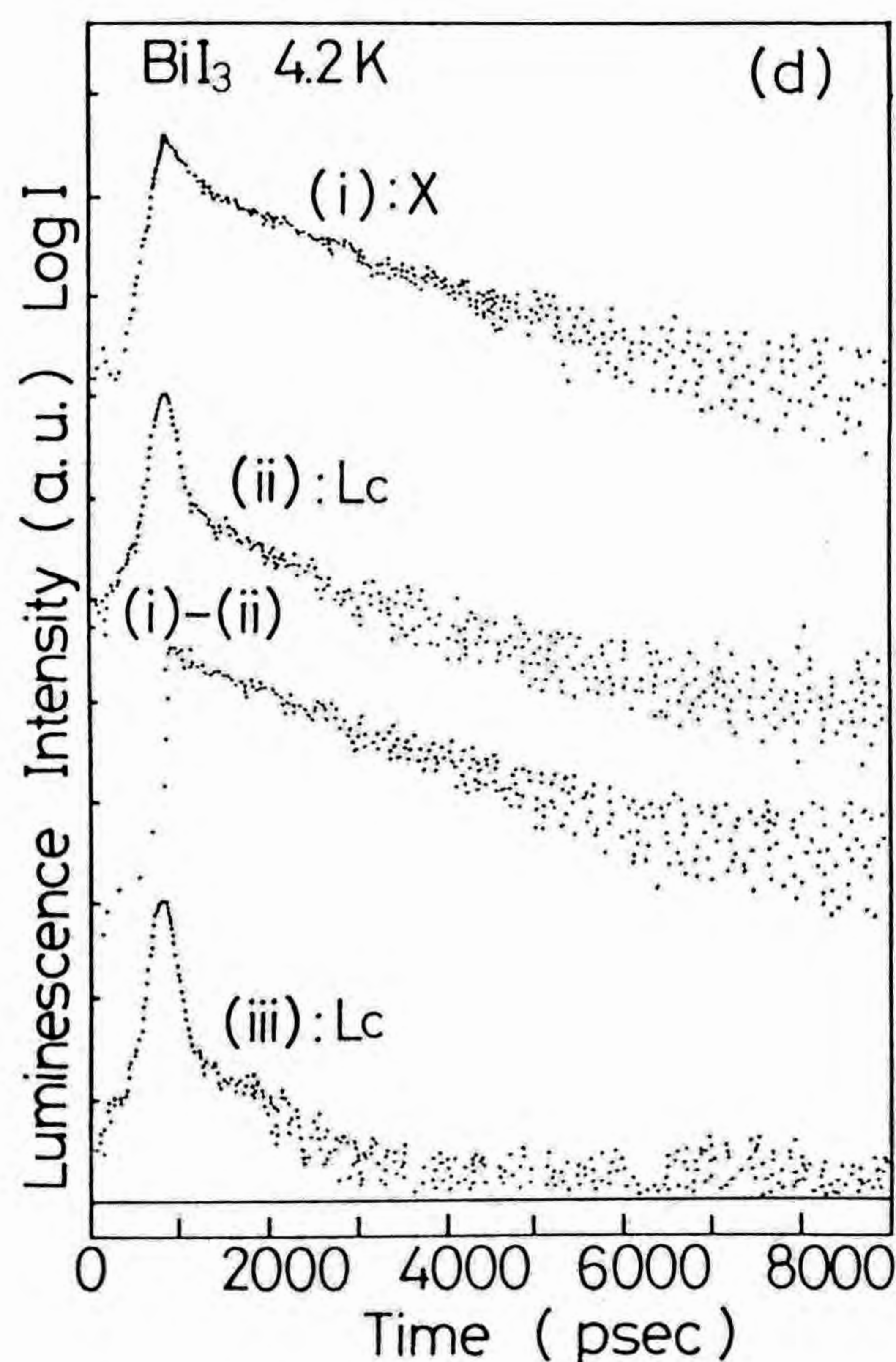


図 8.20 図 8.19 に示した (i) ~ (iii) のエネルギー位置における発光の時間的振る舞い。

三重項励起子準位への遷移確率は、図 8.19 に示した吸収スペクトルを見れば、大変小さいことが分かる。X 発光線の現れるエネルギー位置に、三重項励起子状態への遷移を示す吸収ステップが見られるが、その強度は R 励起子遷移に比べて、2 桁程度小さい。

図 8.19 に示した (i) ~ (iii) のエネルギー位置に対する発光の時間的な振る舞いを図 8.20 に示す。(iii) の Lc 発光は、 ~ 20 psec 以下の速い減衰のみを示す。X 発光の見られる試料 (ii) の Lc 発光は、速い減衰成分の裾に遅い減衰成分が見られる。これはスペクトル上で重なっている X 発光の減衰成分が含まれているためと考えられる。(i) の X 発光の減衰成分にも速い減衰がわずかに含まれている。そこ

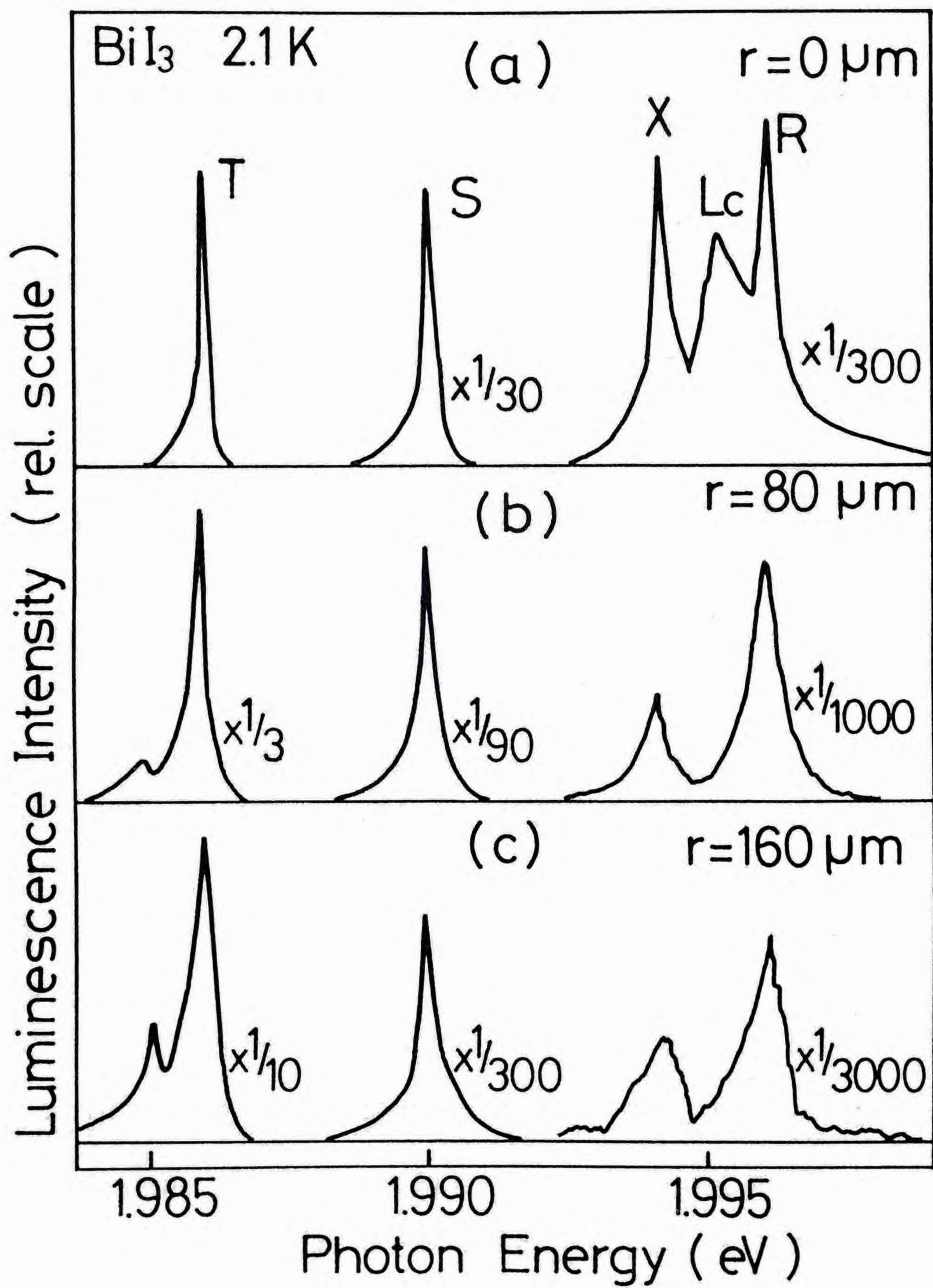


図 8.21 三重項励起子準位から発光が比較的強い試料における空間分解スペクトル。

で、X 発光の時間的振る舞いから、スペクトル的に重なり合っている強度分だけの Lc 発光の時間的振る舞いを差し引いた。その結果が (i)–(ii) であり、その時間変化は指数関数的減衰を示す。この減衰の傾きから、 $\sim 1.5\text{nsec}$ という減衰時定数が求まる。この値は、R 励起子の減衰時定数より 2 桁程度大きな値となっており、図 8.19 の (a) で見られる R と X の遷移強度比を反映している。

一般に三重項励起子は、発光消滅するまでの寿命が長く、その間に長い距離を伝播できると考えられる。そこで、 BiI_3 結晶の三重項励起子の結晶面内での伝播を測定した。三重項励起子状態からの X 発光が比較的強い試料において励起位置と励起位置から 80, 160 μm 離れた位置で測定した空間分解発光スペクトルを図 8.21 に示す。図 8.2 で示した空間分解スペクトルと同様に、励起位置においては積層欠陥励起子状態からの共鳴発光線 R,S,T や間接励起子のフォノンサイドバンド Lc が観測される。それらに加え、この試料では三重項励起子状態からの共鳴発光が R 発光線の低エネルギー側に強く観測される。励起位置から、 $r=80, 160\mu\text{m}$ と離れるに従って、発光強度は弱くなるが、 $r=160\mu\text{m}$ においても、三重項励起子の共鳴発光が観測される。この事実は、三重項励起子が層方向には、数百 μm の距離を伝播していることを示す。空間分解スペクトルに見られる三重項励起子からの共鳴発光強度の空間的拡がりから、三重項励起子の拡散長として $\sim 40\mu\text{m}$ の値が見積もられる。

三重項励起子の伝播は、芳香族分子結晶で良く研究されてきた [56,57]。例えば、ナフタレン結晶の三重項励起子では、その拡散長の値として、35 μm が報告されている [57]。この値は格子定数の $\sim 10^5$ 倍にも対応しており、寿命の長い三重項励起子によるエネルギー伝播の特徴と考えられている。

3-b 三重項励起子の積層方向のエネルギー伝達

三重項励起子は、長い寿命を反映して結晶中の長い距離を伝播する。伝播している途中で、結晶中の不純物や欠陥に捕らえられ、そこで発光する。 BiI_3 結晶では、積層欠陥励起子が存在するが、それは面欠陥である積層欠陥近傍にのみ生ずる励起子状態である。母体三重項励起子遷移は、その積層欠陥励起子遷

移とほとんど同じエネルギー位置にある。従って、母体三重項励起子は、面欠陥である積層欠陥近傍で捕らえられ、積層欠陥励起子へエネルギー伝達を行うものと考えられる。そのエネルギー伝達の存在を利用することによって、三重項励起子の積層方向の伝播を調べた。

まず初めに、三重項励起子と積層欠陥励起子の間のエネルギー伝達を調べるために、励起エネルギーを間接吸収端近傍で変化させ、単一光子計数法で積層欠陥励起子 R,S,T の共鳴発光線の時間的振る舞いを測定した。その結果を図 8.22, 図 8.23, 図 8.24 に示す。R 共鳴発光線の時間的振る舞いは、励起エネルギーによって変化していない。この時間的振る舞いは、非常に速い減衰を示しており、励起レーザーの時間的振る舞いとほとんど同じである。このことから、R 共鳴発光線の減衰時定数が 25psec 以下であることが分かる。

S,T 共鳴発光線は、励起エネルギーによって、その時間的振る舞いを大きく変化させる。S 共鳴発光の時間的振る舞いは、R 共鳴励起では、速い減衰成分のみである。励起エネルギーを共鳴領域から母体間接吸収端の高エネルギー側に変化させるに従って、速い減衰成分に遅い減衰成分が、その相対強度を増加させていく。T 共鳴発光の時間的振る舞いも、励起エネルギーを高エネルギー側に変化させるに従って、減衰が遅くなっていくのが分かる。

発光強度が励起子密度 $n_i(t)$ に比例するとすれば、発光の時間的振る舞いは、

$$\frac{dn_i(t)}{dt} = f_i(t) - \frac{n_i(t)}{\tau_i} \quad \dots \dots \dots (8.7)$$

$i:R,S,T$

のレイト方程式に従う。ここで τ_i は各状態の減衰時定数、また $f_i(t)$ は各状態への供給源である。(8.7) 式を解析的に解くことによって、

$$n_i(t) = \exp\left[-\frac{t}{\tau_i}\right] \int_0^t f_i(t') \exp\left[\frac{t'}{\tau_i}\right] dt' \quad \dots \dots \dots (8.8)$$

を得る。R,S,T 間には、R 状態から S 状態へ、S 状態から T 状態へとカスケード緩和過程が存在しているので、供給源として S,T に対しては一つ上の励起状態からの発光の時間的振る舞いを取り入れる。また、R に対しては励起レーザーの時間的振る舞いを考慮した。

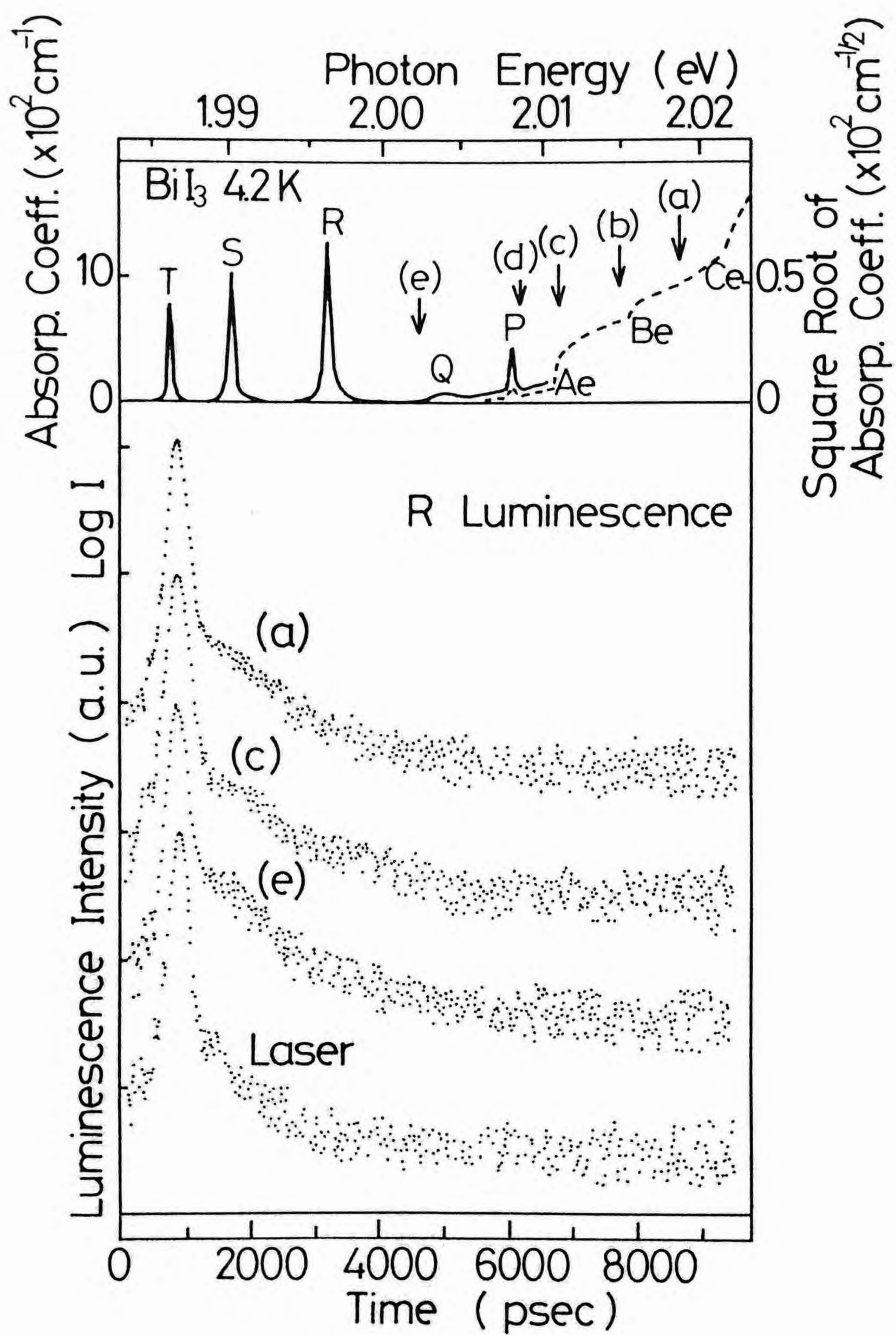


図 8.22 R 共鳴発光線の時間的振る舞いの励起エネルギー依存性。測定は、単一光子計数法で行っている。それぞれの励起エネルギーは、吸収スペクトル（上）の (a) ~ (e) で示している。

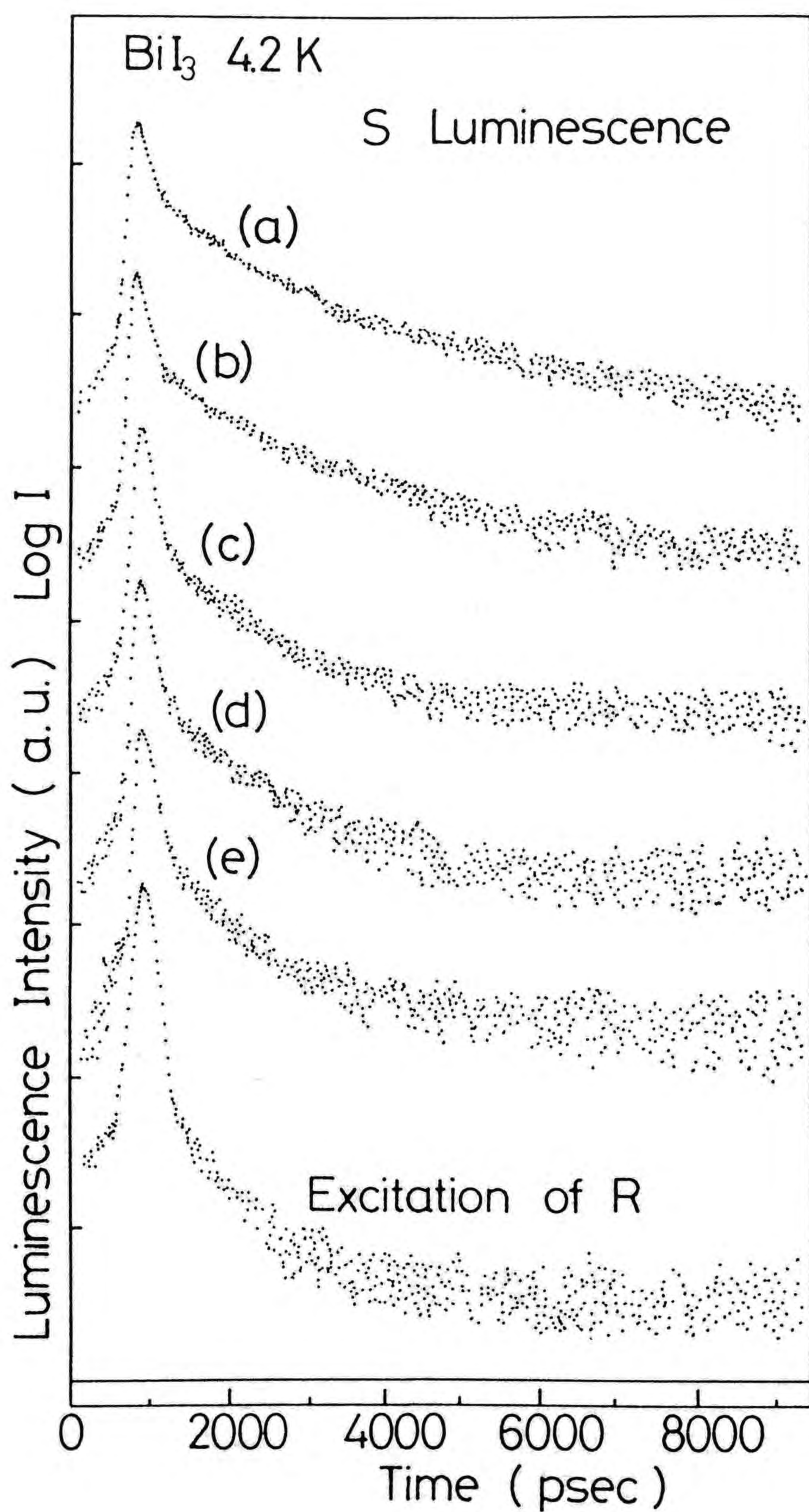


図 8.23 S 共鳴発光線の時間的振る舞いの励起エネルギー依存性。測定は、単一光子計数法で行っている。それぞれの励起エネルギーは、図 8.22 の吸収スペクトルの (a) ~ (e) で示している。

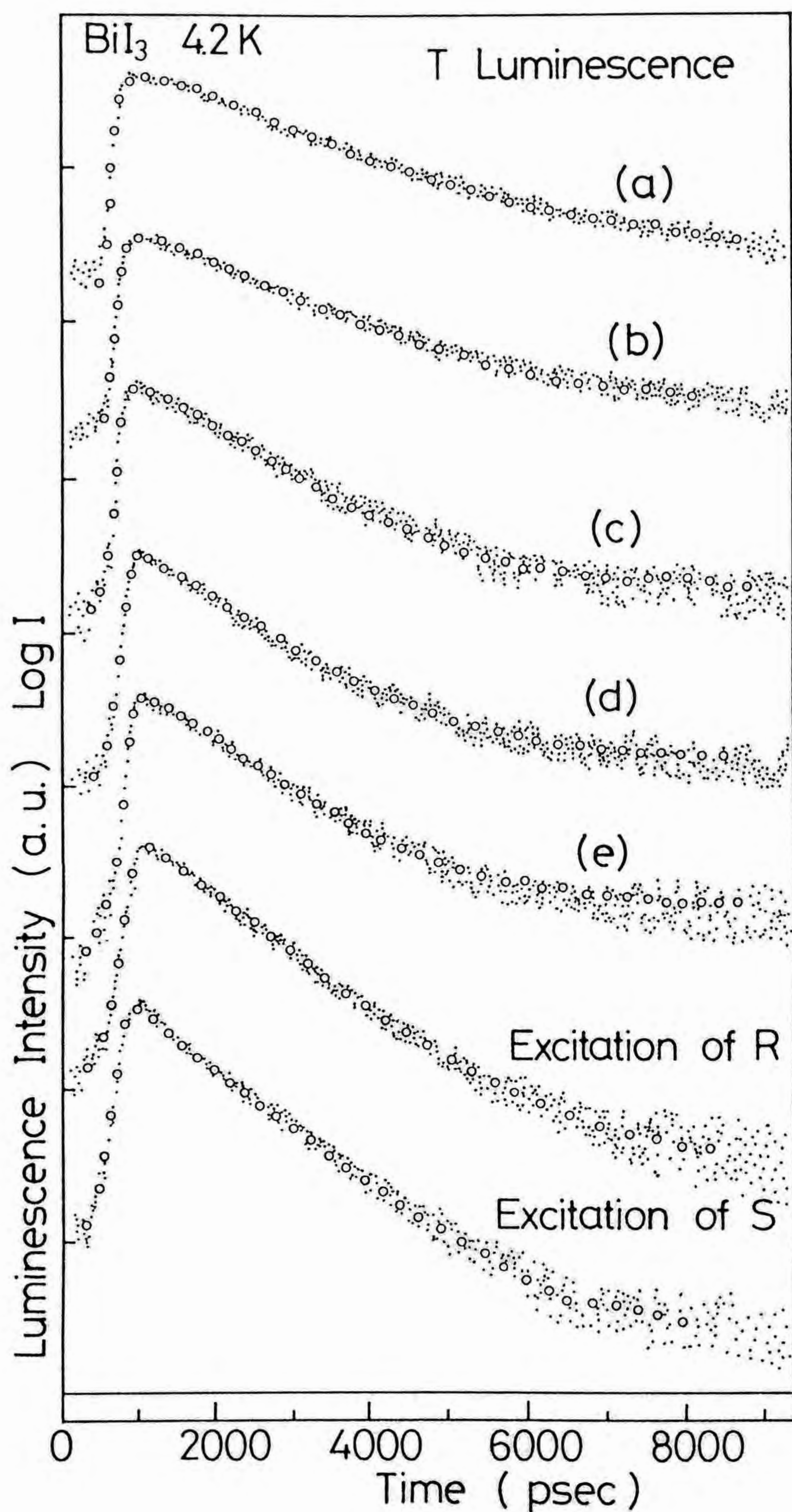


図 8.24 T 共鳴発光線の時間的振る舞いの励起エネルギー依存性。測定は、単一光子計数法で行っている。それぞれの励起エネルギーは、図 8.22 の吸収スペクトルの (a) ~ (e) で示している。

T 共鳴発光の時間的振る舞いは、励起エネルギーによって変化する。それらすべての時間的振る舞いは、対応する励起エネルギーにおける S 共鳴発光の時間的振る舞いを供給源とし、減衰時定数 τ_T を $\sim 800\text{psec}$ とした (8.8) 式のフィッティングから、良く説明することができる。フィッティング結果を図 8.24 の白丸○で示している。この結果は、T 励起子の緩和時間が $\sim 800\text{psec}$ であること、および S 状態から T 状態へカスケード緩和過程が励起エネルギーに依存せず高い効率で起こっていることを示す。

R 共鳴発光の時間的振る舞いを供給源として、同様なフィッティングを S 共鳴発光に対しても行った。しかしながら、励起エネルギーを間接吸収端より高エネルギー側に変えるに従って増加する遅い減衰成分の振る舞いに対しては、うまくフィッティングできない。速い減衰成分に対して行ったフィッティングからは、減衰時定数 τ_s として $\sim 40\text{psec}$ という値を得た。この事実は、間接吸収端より高エネルギー側を励起した場合は、S 状態へは、R 状態からのカスケード緩和過程に加えて、別の状態からのエネルギー緩和があることを示唆している。

そこで、S 共鳴発光の時間的振る舞いのフィッティングには、供給源が 2 つあるとしたレイト方程式を立て行った。

$$\frac{dn_s(t)}{dt} = -\frac{n_s(t)}{\tau_s} + f_R(t) + f_i(t) \quad \dots \dots \dots (8.9)$$

(8.9) 式の解から、

$$I_{S\text{-lumi}}(t) = I_f \cdot \exp(-t/\tau_f) + I_s \cdot \exp(-t/\tau_s) \quad \dots \dots \dots (8.10)$$

I_f, I_s : 速い減衰成分と遅い減衰成分の相対的な強度

τ_f, τ_s : 速い減衰成分と遅い減衰成分の減衰時定数

の様な S 共鳴発光の時間的振る舞いが 2 成分であることが示される (付録 B 参照)。フィッティング結果からは、速い減衰成分の減衰時定数として S 共鳴発光の減衰時定数が、遅い減衰成分の減衰時定数として $\sim 1.5\text{nsec}$ という値が得られる。遅い減衰成分の減衰時定数の値は、図 8.20 で示した三重項励起子発光 X の時間的振る舞いから得られた減衰時定数の値と一致しており、S 発光に見られる遅い減衰成分が三重項励起子状態からのエネルギー伝達による

ものであることが分かった。

速い減衰成分と遅い減衰成分の強度比を励起エネルギーに対してプロットしたものを図 8.25 に示す。母体間接吸収端より低エネルギー側の励起では、遅い減衰成分の相対強度は、少なく全く変化していない。しかし、励起エネルギーを間接吸収端より高エネルギーに変えると、遅い減衰成分の強度比が吸収係数に関連して増加していることが分かる。この事実は、母体結晶の吸収係数の増加によって、母体三重項励起子が効率よく生成され、S 状態にエネルギー伝達していると考えたと説明できる。また、図 8.22 で示したとおり、母体間接励起子吸収端より高エネルギー側を励起しても、R 共鳴発光には全く遅い減衰成分は観測されない。この事実は、遅い減衰成分が R 状態へのエネルギー伝達ができない状態からのエネルギー緩和であることを意味している。三重項励起子のエネルギー位置は、R 状態より低エネルギー側にあり、三重項励起子から R 状態へエネルギー伝達がない事実と一致する。

三重項励起子状態から積層欠陥励起子状態へのエネルギー伝達の存在を利用し、三重項励起子の積層方向の伝播を調べた。つまり、母体結晶の間接吸収端より高エネルギー側を励起すれば、三重項励起子が試料表面近傍に生成される。試料表面から積層欠陥までの距離は分からないが、表面近傍に生成された三重

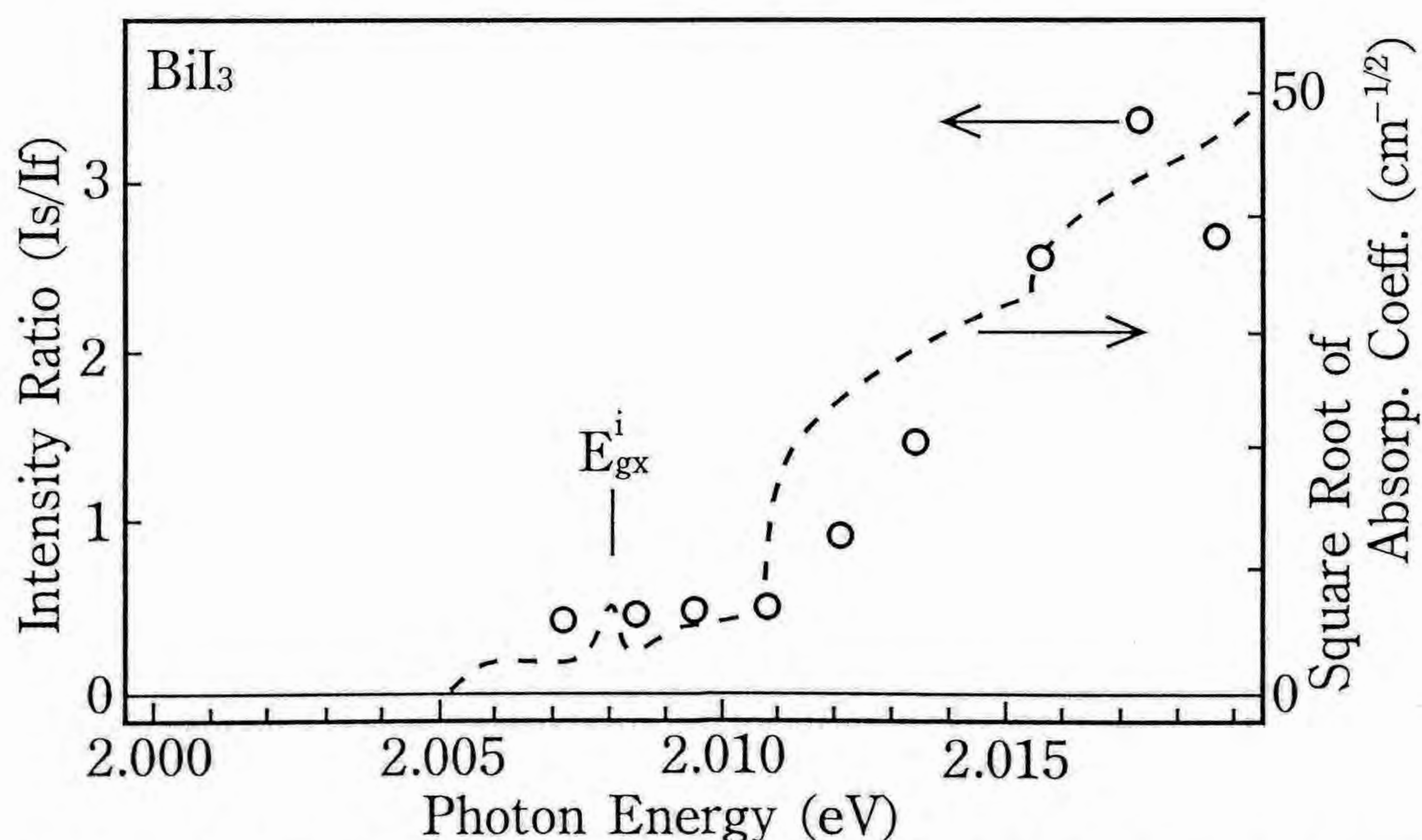


図 8.25 速い減衰成分と遅い減衰成分の強度比の励起エネルギー依存性

項励起子は、積層方向に伝播し積層欠陥励起子状態にエネルギー伝達する。そのエネルギー伝達の効率を測定すれば、三重項励起子の積層方向の伝播についての情報を得ることができる。この方法は、第3. 1節で紹介した不純物中心を励起子の捕獲中心と考え、そこからの発光を測定することによって励起子の伝播についての情報を得る方法と類似である。

間接励起子吸収端より高エネルギー側の光で励起したときの、同一試料の片面（A-面）と他面（B-面）での発光スペクトルの違いを図8.26に示す。試料の積層方向の厚さは、約 $10\mu\text{m}$ であり、発光の測定は後方散乱配置で行った。A-面励起では、発光スペクトルに積層欠陥励起子遷移が明らかに観測され、それらの発光強度も非常に強い。また、Rの低エネルギー側に三重項励起子準位からのX発光も観測される。一方、B-面励起では、積層欠陥励起子状態

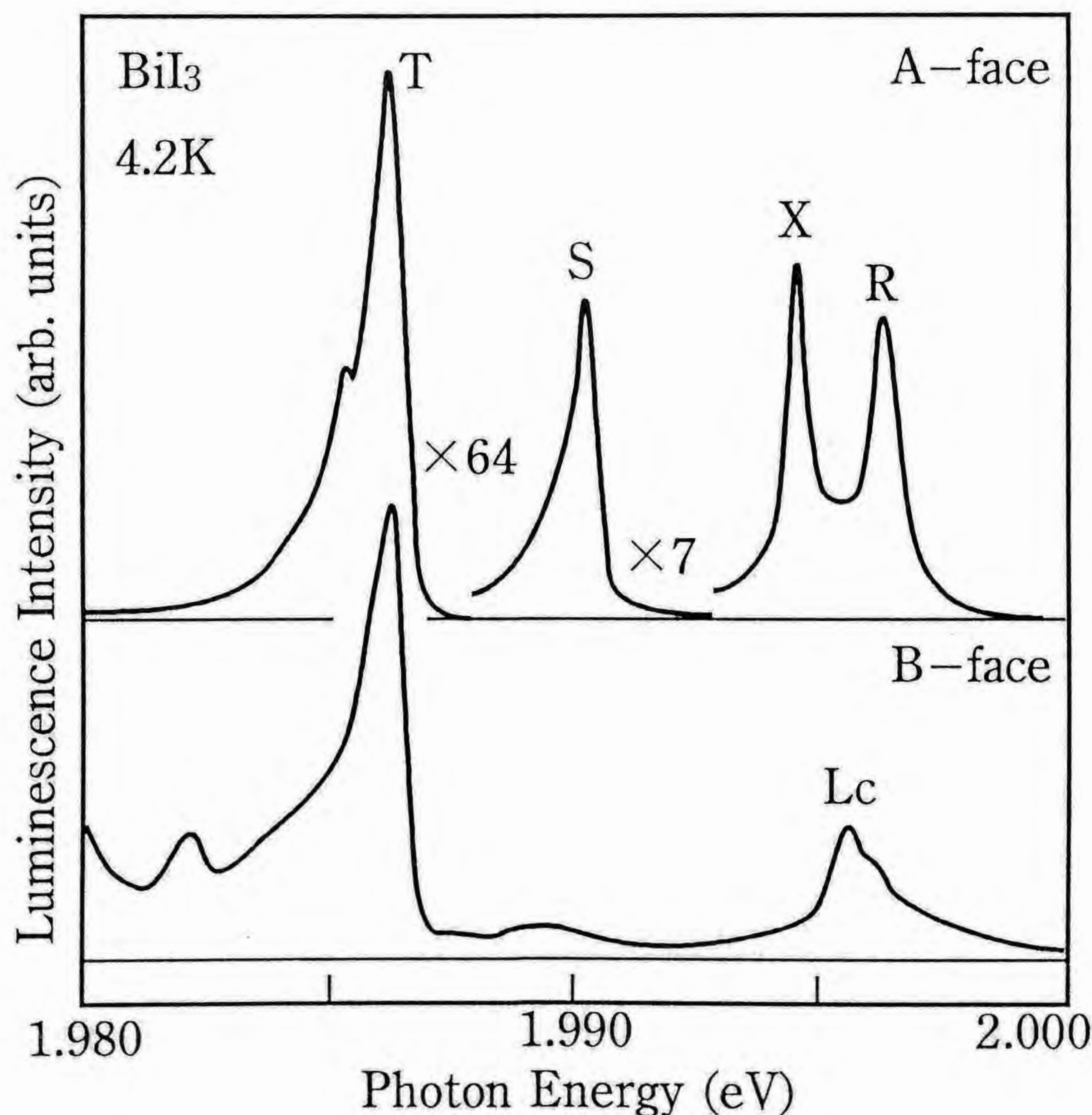


図 8.26 同一試料の片面（A-面）と他面（B-面）の発光スペクトル

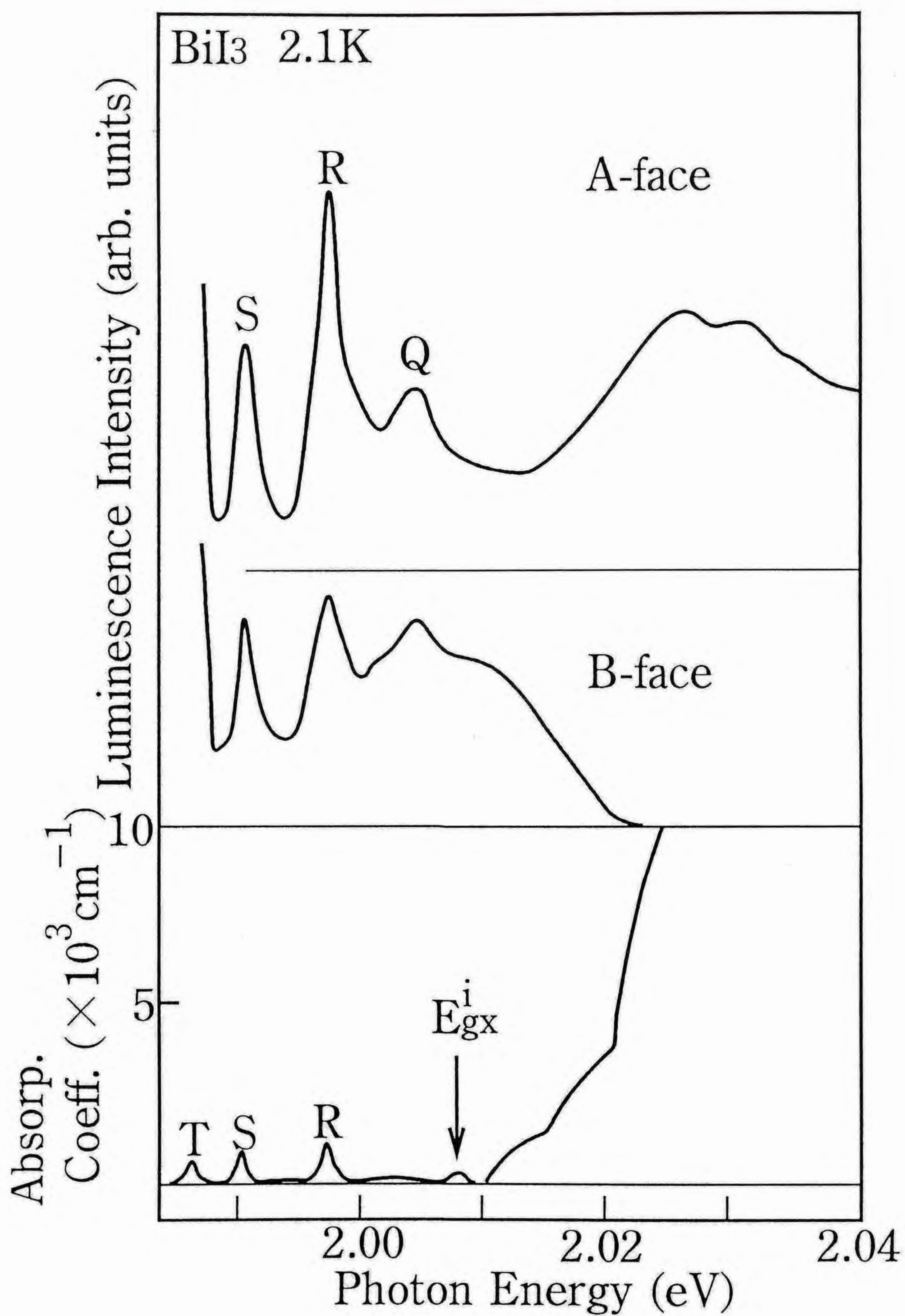


図 8.27 同一試料の A- 面と B- 面での T 共鳴発光に対する
励起スペクトルと吸収スペクトル（下）

からの発光は非常に弱く、発光強度が一番強い T 共鳴発光線のみが検出できる程度である。また、発光効率が低い間接励起子のフォノンサイドバンド Lc が見られる。同一試料におけるこのような発光スペクトルの違いは、A-面と B-面からの積層欠陥までの距離が異なるためと考えられる。つまり励起表面に生成した三重項励起子は、A-面からでは積層欠陥までの距離が短いため、積層方向に伝播し積層欠陥励起子にエネルギーを効率よく伝達できるが、B-面からでは距離が長く、結晶中を伝播しエネルギー伝達できない。

三重項励起子によるエネルギー伝達の効率の違いは、T 共鳴発光に対する励起スペクトルの測定結果からより明確となる。その結果を図 8.27 に示す。一番上が A-面での、真ん中が B-面での励起スペクトルである。一番下は吸収スペクトルである。どちらの面を励起した場合でも、積層欠陥励起子状態 S,R,Q でピークが見られる。間接励起子吸収端 Ae 以下のこのエネルギー領域は、母体結晶の透明域に対応するので、T 励起子状態は積層欠陥励起子状態からのカスケード緩和によって作られている。間接励起子吸収端 Ae 以上のエネルギー領域では、間接三重項励起子が積層欠陥まで伝播し、エネルギーを

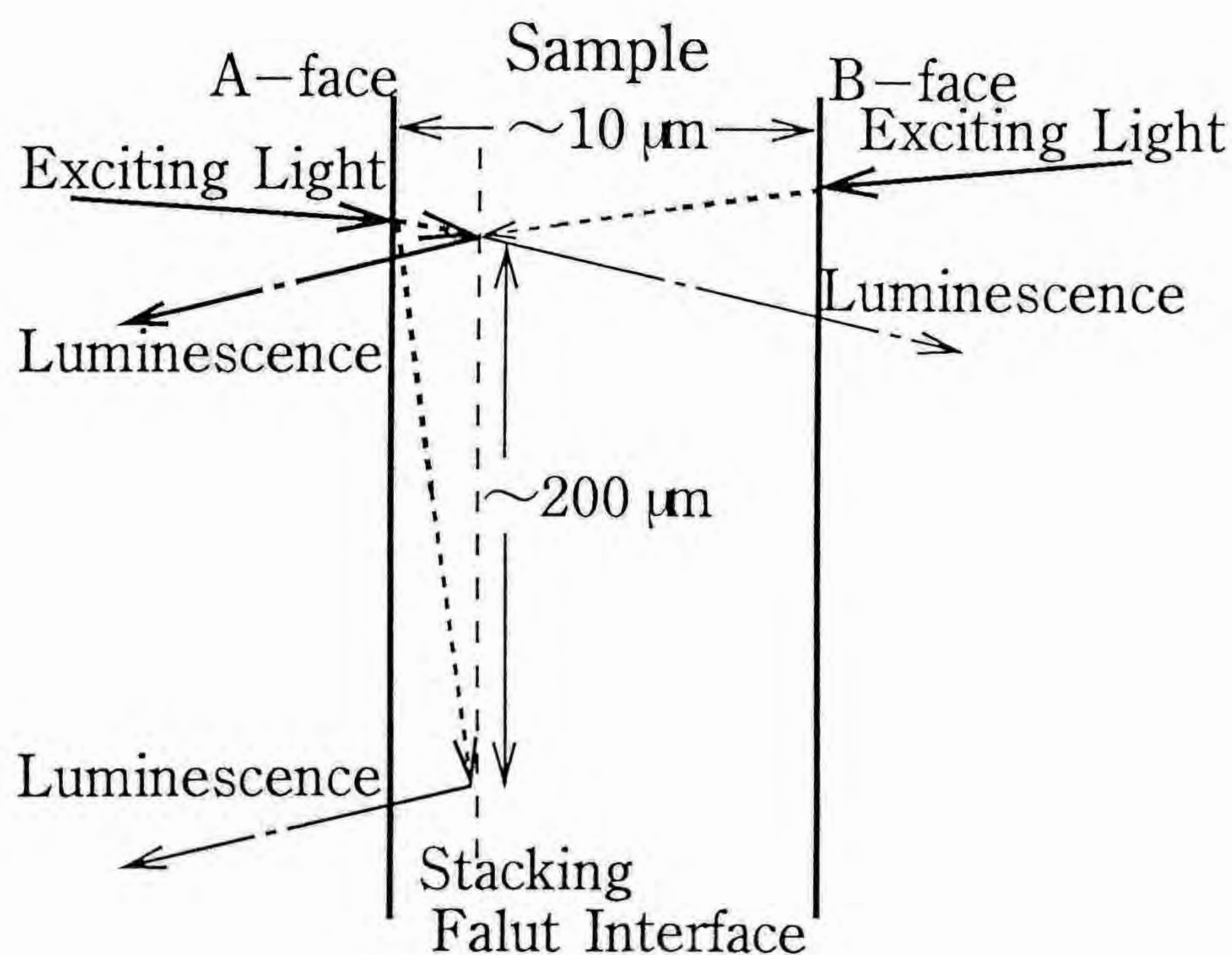


図 8.28 三重項励起子の伝播とその異方性の模式図

伝達することによって、積層欠陥励起子を生成する。

このとき A- 面の励起スペクトルでは、T 共鳴発光線は間接励起子吸収端から高エネルギー側でその発光強度を急激に増加させている。それに対し、B- 面の励起スペクトルでは、間接励起子吸収端より高エネルギー側で T の発光強度は急激に減少する。この結果も、図 8.28 の模式図で示したとおり、積層欠陥位置が A- 面に片寄っているとすると説明できる。つまり、試料表面に生成した三重項励起子は、A- 面から積層欠陥まで伝播しエネルギーを伝達できるにも関わらず、B- 面からは積層欠陥まで伝播することができず、エネルギーを伝達することができないためである。試料の積層方向の厚さが、 $10\mu\text{m}$ 程度であることを考えると、三重項励起子は、B- 面から A- 面までの距離 $\sim 10\mu\text{m}$ も積層方向には伝播できないことを示している。第 8 -a 節で述べた様に、層内方向には、 $200\mu\text{m}$ にも亘って伝播する事を考えると、三重項励起子の伝播には非常に大きな異方性があることが分かる。

この様な伝播の異方性は、結晶構造からも示唆される。 BiI_3 結晶の励起子遷移は、 Bi^{3+} イオン内の遷移で良く説明できる。励起子状態を Bi^{3+} イオンのみで考えると、その最隣接間距離は、積層方向で $\sim 10 \text{ \AA}$ であり、面内方向では、 $\sim 20 \text{ \AA}$ となっている。従って、面内方向の方が、最隣接間距離が短く波動関数の重なりが大きいと考えられる。実際この違いは、母体励起子のトランスファーエネルギーの違いを与えており、層内方向のトランスファーエネルギーが 60meV 程度であるのに対し、積層方向ではそれより 1 桁以上大きな値であることが示唆されている [29]。

A,B- 面から積層欠陥までの距離が異なることから、三重項励起子の積層方向の伝播速度を求めることができる。図 8.29 は、母体間接励起子吸収端の高エネルギー側の光で A,B- 面を励起した時の T 共鳴発光線の立ち上がりを示したものである。試料の表面から積層欠陥までの距離に応じて、A,B- 面励起で立ち上がりのズレが見られる。これは母体励起子が励起された後、その励起子が積層欠陥面まで実空間を伝播してくるのに要した時間の差が現れているものである。試料の厚さは約 $10\mu\text{m}$ であり、積層欠陥界面は A- 面のごく近傍にあるので、A,B 両面から積層欠陥面までの距離の差は、最大でも $10\mu\text{m}$ である。

時間の遅れが $10\mu\text{m}$ の距離によるものとすれば、三重項励起子の伝播速度として、最大で $\sim 10^7 \text{ cm/sec}$ の値が見積もられる。その伝播速度は、 CuCl などの母体結晶の共鳴エネルギーにおける励起子ポラリトンの群速度に匹敵する [22]。光との相互作用が弱い三重項励起子であるにもかかわらず、このような速い伝播速度を与えるメカニズムについては、今後の課題である。

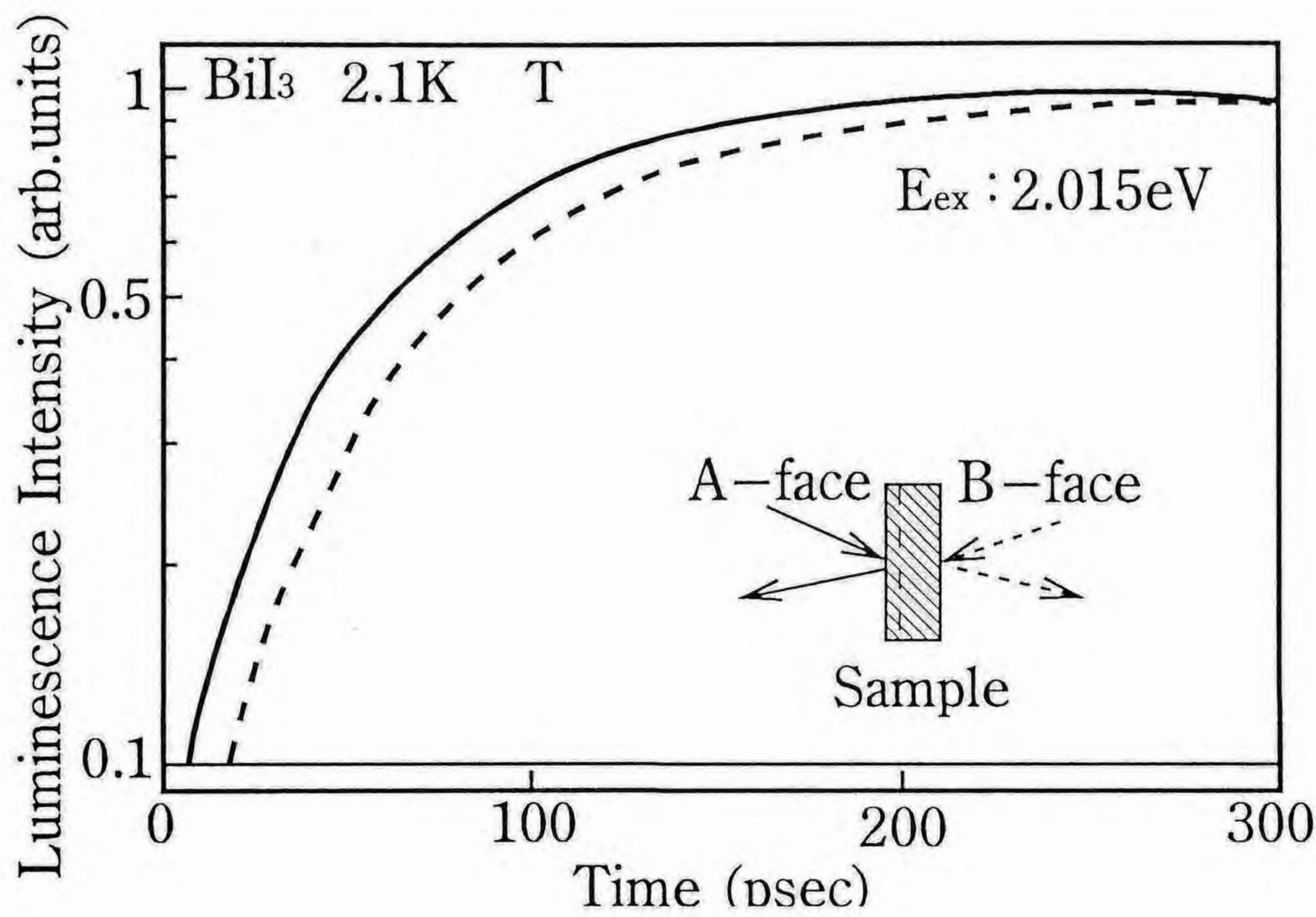


図 8.29 A,B- 面による T 共鳴発光の立ち上がり時間の遅れ。

第9章 空間分解分光法を用いた

多体効果の研究

励起子の空間的密度が高くなると、励起子間の相互作用が無視できなくなり、色々な多体効果が生じる。一方で励起子は、結晶中を伝播し、散逸することによって、空間的密度を下げる。多体効果の空間的振る舞いを調べることは、励起子の伝播に関する情報を得ることができると考えられる。BiI₃結晶の積層欠陥励起子 R,S,T に対し、多体効果の空間的振る舞いを調べた。

図 9.1 に励起スポットを強励起し励起子を高密度に生成したときの空間分解スペクトルを示す。一番上は、吸収スペクトルである。励起レーザーとしては、時間幅 5nsec の窒素レーザー励起の色素レーザーを用い、積層欠陥励起子状態のうち一番高エネルギー側に位置する R 状態を強励起した。積層欠陥励起子の減衰緩和時間が 1nsec 以下であることを考えると、5nsec の時間幅のレーザーパルスでは、定常的な発光スペクトルが得られると考えられる。

励起位置では、レーザーの散乱光を取り込んでいるため、共鳴ラマン線 R_c が T 線の低エネルギー側に観測される。T, S 発光線のピーク位置は、図 9.1 の上に示してある吸収のピークよりも高エネルギー側にシフトしている。このような発光線の高エネルギーシフトは、高密度下での励起子-励起子散乱によって起こるとされている [58]。励起位置から離れるに従ってシフト量は小さくなる。励起スポットから 350 μ m 以上離れた位置では、発光線のピークエネルギーは、吸収線のピークエネルギーと完全に一致している。このような変化は、励起子が空間を伝播し散逸することによって、励起子密度が下がっているためである。

励起子密度に依存した励起子-励起子相互作用の様な多体効果は、共鳴発光線のピークシフトだけでなく、その動的振る舞いにも影響を与える。まず初めに、強励起下における T 共鳴発光の減衰特性を調べた。その結果を図 9.2 に

示す。これは、励起スポットの大きさを $300\mu\text{m}$ 程度にし、その中の十分に平衡状態になっている $30\mu\text{m}$ 径の一部を空間分解分光システムで切り取って測定した結果である。

励起強度が一番弱い (c) においては、T 共鳴発光は、約 800psec の減衰時定数で指数関数的に減衰している。(b)(a) と励起強度を増すに従って、減衰曲線は指数関数からずれていき、減衰初期において速い減衰を示すようになる。減衰初期における速い減衰は、励起子密度の増加による多体効果のためであると考えられる。T.Mishina, 等は、強励起下における速い減衰の振る舞いを、2つの T 励起子が対衝突することによって消滅し、そのエネルギー分に相当する母体励起子を生成するオージェ過程であるとして解析を行っている [59]。この励起子系でも励起子分子の存在も示唆されており、速い減衰は励起子 - 励起子相互作用による励起子分子の生成による可能性もあり、今後の課題である。

次に励起スポットの大きさを $40\mu\text{m}$ 程度に絞り、空間分解分光システムで測

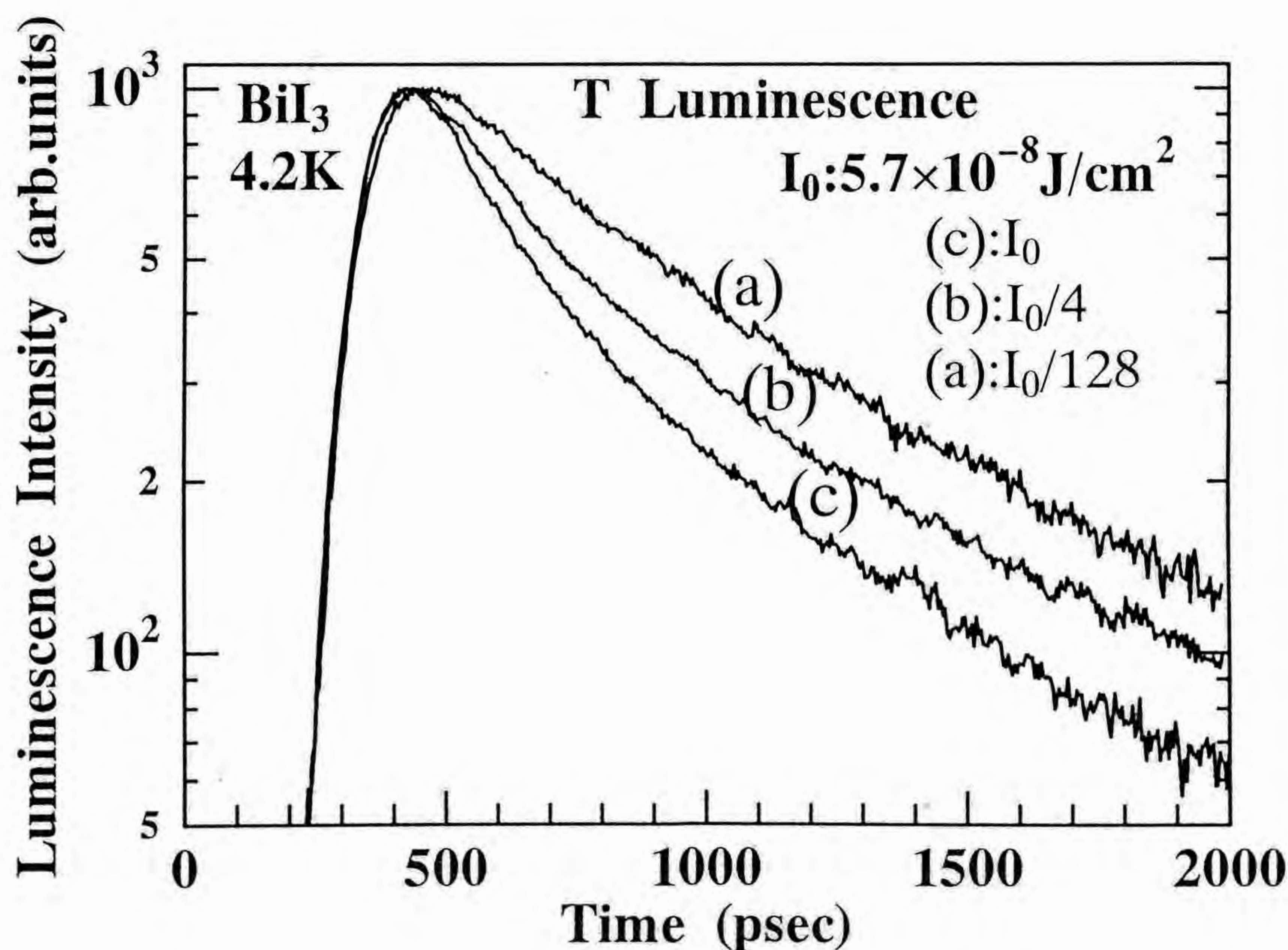


図 9.2 T 共鳴発光線の減衰特性の励起強度依存性

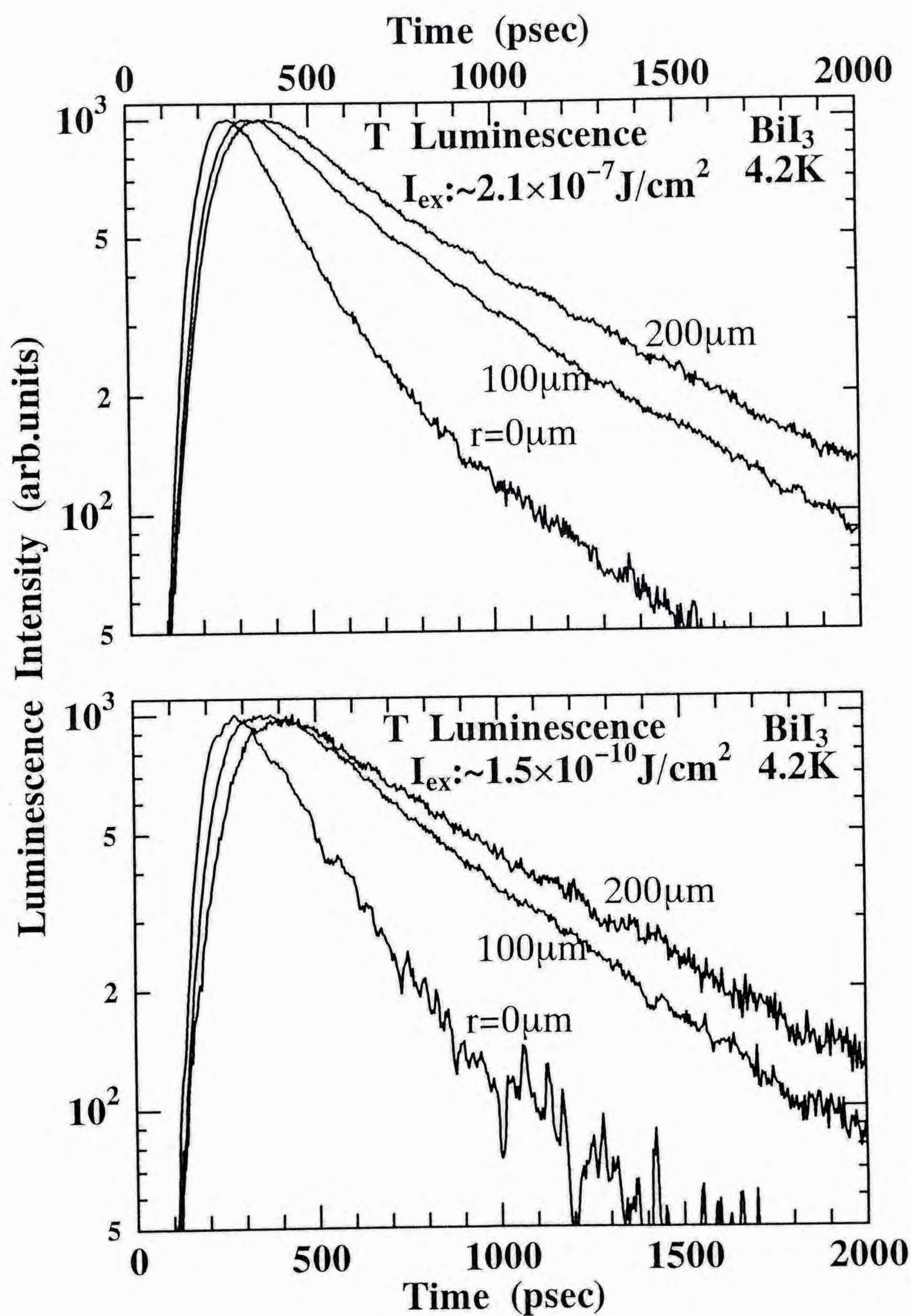


図 9.3 空間分解法で測定した T 共鳴発光線の時間的振る舞いの励起強度による違い。

定した T 共鳴発光の時間的振る舞いの励起強度による違いを図 9.3 に示す。上は強励起下での空間分解した T 共鳴発光の減衰特性であり、下は弱励起下のものである。弱励起下において、励起位置 ($r=0\mu\text{m}$) の T 共鳴発光は速い減衰を示している。これは、多体効果によるものではなく、前章でも述べたとおり、T 励起子が励起位置から空間を伝播し、急速に励起子密度を減少させているためである。また励起位置から離れるに従って、励起子の伝播する時間を反映した立ち上がりの遅れと減衰が長くなる特性が観測された。これも励起子の空間伝播によるものである。

強励起下での励起光強度は、弱励起下の約 10^3 倍であり、発光の減衰特性に強励起効果が現れた時の約 4 倍である。従って、強励起による多体効果が生じ、弱励起下とは異なった振る舞いが観測されることが期待される。しかしながら、その時間的振る舞いは、励起位置も含め、弱励起下のものと全く同じであった。この事実は、強励起下にも関わらず、励起子密度は多体効果を発生させる程高くなっていないことを示す。この結果は、観測している時間域では、積層欠陥励起子の積層欠陥界面に沿った早い伝播のため、励起位置でさえ励起子密度が下がっているためであると考えたと説明できる。積層欠陥励起子の効率の良い伝播の事実が、空間分解分光法による共鳴発光の減衰特性の励起強度依存性を調べることによって明らかにになった。

このような非線形光学応答の空間的振る舞いについては、励起子のコヒーレント長の関連から興味ある問題である。しかしその内容は、本研究の範囲を逸脱する問題であり、今後の課題としたい。

第IV部 結論

第10章

結論と今後の課題

10.1 励起子の空間伝播に関するまとめ

本研究によって得た、アントラセン結晶および BiI_3 結晶の各励起子に対する伝播過程に関する結論を以下にまとめる。

アントラセン結晶の自由励起子は、室温において励起スポットを遙かに越え、数百 μm 以上に亘って拡く結晶中に分布する。その分布を与える伝播機構が、速い伝播速度を持つ発光再吸収過程である事が分かった。また、極低温での励起子ポラリトン伝播をピコ秒の時間域で初めて観測し、群速度のエネルギー依存性を求めた。それらの値は、今まで知られている励起子ポラリトンの群速度分散曲線上にのっており、今回試作した空間分解分光システムの有効性が分かった。

アントラセン結晶以外の、フォノンとの相互作用が比較的強い芳香族分子結晶の励起子に対して、空間分解分光システムを用い、その空間伝播を調べた。その結果は、これらの励起子系でも、自由励起子は、自己束縛状態に緩和するまでに結晶中を伝播していることが分かった。

BiI_3 結晶において、積層欠陥励起子は、積層欠陥面内をエネルギー緩和を起こすことなく、良く伝播する。その拡がりや励起子の拡散過程として解析し、拡散定数として、異常大きな $1.5 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{sec}$ の値を見積もった。拡散定数は、4.2K以下の温度領域で熱活性的な温度変化を示す。また束縛状態からの発光は、励起位置から離れるに従って、共鳴発光との相対強度を増していき、その傾向は低温ほど大きかった。これらの結果から、励起子の伝播には、束縛

状態からの熱的活性によるホッピング過程が関係している事が分かった。異常に大きな拡散定数を与える伝播機構を明らかにするため、積層欠陥界面を伝播する共鳴発光の時間的振る舞いを測定した。距離に従う発光強度の立ち上がり時間の遅れから、その伝播速度として $\sim 7.7 \times 10^8$ cm/sec の値を求めた。この値は、層方向にレーザーパルスを入射させ、飛行時間差法 (Time-of-Flight) の測定から求めた、積層欠陥励起子共鳴エネルギーでの励起子ポラリトンの群速度の値、約 5.9×10^8 cm/sec とほぼ等しい。これらの結果から、積層欠陥励起子は、ホッピング的な拡散的現象を示すと共に、励起子ポラリトンによる速い伝播機構をもつことが分かった。また、励起子ポラリトンとしての群速度の値は、通常知られている半導体の励起子ポラリトンの励起子共鳴域での群速度より1桁以上大きな値であり、積層欠陥励起子のポラリトンが導波路モードを持っていることが分かった。

積層欠陥励起子遷移が見られる BiI_3 結晶において、母体間接三重項励起子からの発光が観測される。空間分解分光法による三重項励起子からの空間分解発光スペクトルの測定から、三重項励起子が層方向には $\sim 100\mu\text{m}$ 以上に亘って空間を伝播することが分かった。積層欠陥励起子の共鳴発光の時間的振る舞いには、固有な発光減衰の成分に加え、三重項励起子の発光寿命を反映した遅い減衰成分が観測された。その事実は、三重項励起子から積層欠陥励起子準位へのエネルギー伝達の存在を示す。この積層欠陥励起子へのエネルギー伝達機構を利用して、三重項励起子の積層方向の伝播を調べ、積層方向には $10\mu\text{m}$ も伝播できないことを明らかにした。これらの結果は、三重項励起子の伝播の大きな異方性を示すものである。

今回試作した空間分解分光システムを、高密度下における励起子密度の空間的散逸過程を調べるのに用いた。効率の良い伝播機構を持つ BiI_3 結晶の積層欠陥励起子は、短時間で空間的に散逸し、励起子密度は多体効果を起こすほど高くないことが分かった。

10.2 励起子の伝播における今後の課題

第7.3節で、芳香族分子結晶のうちフォノンとの相互作用が比較的強く、自己束縛励起子発光を示すピレン、ペリレン、テトラセン結晶の励起子の伝播について述べた。これらの結晶では、自由励起子は、自己束縛励起子状態に緩和する前に、結晶中を伝播すると考えられる。その空間的挙動は、自己束縛過程と密接に関わっており、興味深い課題である。

自己束縛励起子と自由励起子が共存している系では、その発光の拡がり、決して大きいものではない。今回試作した空間分解分光システムの空間分解能は、 $\sim 10\mu\text{m}$ 程度であり、これより伝播距離の短い励起子系での、空間伝播の研究は困難である。このような励起子系における空間伝播をより明確に測定するためには、さらに空間分解能を上げる必要があると思われる。発光像を切り取るピンホールやガラスファイバーの径をさらに小さくすることによって、空間分解能を上げることが可能である。また、顕微分光法などで励起や検出に用いている顕微鏡のレンズ系を使用することによって、顕微分光法で得られている数 μm の空間分解能を得ることが可能である。その様な更に高い分解能をもった空間分解分光システムを用いることによって、自己束縛励起子と共存する自由励起子の空間伝播を調べ、励起子の空間的挙動と自己束縛過程に関する新たな知見が得られることが期待できる。

10.3 空間分解分光法を用いた今後の課題

Frenkelによって導入された励起子の概念は、あるサイトに局在した励起状態が、並進対称性のあるサイト間の相互作用で結晶中を伝播していくものであった。その伝播の機構を明らかにする実験研究は、古くは拡散過程として捕らえ、近年では、励起子ポラリトンの様な分極波として捕らえようとしている。分極波として捕らえようとするとき、「その分極波の位相がフォノンや欠陥に乱されることなく、どのくらいの距離を伝播できるものなのだろうか？」という新たな興味が生じる。位相を乱すことなく伝播できる距離が、コヒーレント長

といわれるものである。コヒーレント長の中では、励起子の位相は揃っており、その光遷移強度は、この中に含まれる原子の数に比例して大きくなる。理想的な結晶では、励起子状態は結晶全体に生ずる素励起であるので、励起子の波長程度の範囲で位相は揃っており、光遷移強度は非常に強くなるはずである。しかし実際の結晶では、コヒーレント長を制限する諸要因によって、光遷移は有限な値に留まる。

今回試作作製した空間分解分光システムは、高分解能で高感度に励起子の実空間での伝播の直接観測を可能にした。極短時間レーザー光源を用いた縮退四光波混合法の様な励起子のコヒーレントな状態を測定する実験と組み合わせることによって、コヒーレント長が直接測定できるのではないかと考えられる。つまり、縮退四光波混合法では、2本の励起レーザースポットは、試料上で一点に絞っている。それをある距離をおいてスポットを作ることによって、一方のレーザーで作られた分極波がコヒーレントに伝播し、他方のレーザーによって作られた分極波と干渉すれば、四光波混合信号を出すだろう。二つのレーザースポットの距離を離しながら、四光波混合信号を測定すれば、コヒーレント長が測定できると思われる。BiI₃結晶の積層欠陥励起子では、コヒーレント長が長く、比較的容易にその様な測定ができると思われる。

この様に、非線形分光法と空間分解分光法を組み合わせることによって、実空間における非線形光学応答の測定が可能になり、非線形効果の空間依存に関する新たな知見が得られることが期待できる。

付録

A. 時間・空間に依存した二次元の拡散方程式の解法

一次元や三次元の拡散方程式の解法は、文献 10,11 を初め多くのテキストで取り上げられている。ここでは、あまり取り上げられていない二次元の拡散方程式の解法を述べる。

一般に拡散方程式は、

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right) \quad \dots \dots \dots (A.1)$$

今、緩和の項を入れると、

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right) - \frac{n}{\tau} \quad \dots \dots \dots (A.2)$$

$n(x,y,z,t)$: 励起子密度

τ : 減衰時定数 (sec)

D : 拡散定数 (cm²/sec)

二次元の場合、(A.2) 式は、

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} \right) - \frac{n}{\tau} \quad \dots \dots \dots (A.3)$$

(A.3) 式を円座標を変換すると、

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial n}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 n}{\partial \theta^2} \right) - \frac{n}{\tau} \quad \dots \dots \dots (A.4)$$

励起子の拡散は、等方的と考えられるので、励起子密度 n は角度 θ によらないと考えられる。つまり、 $n(r, \theta, t) \rightarrow n(r, t)$ であるので、

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial n}{\partial r} \right) - \frac{n}{\tau} \\ &= D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} \right) - \frac{n}{\tau} \quad \dots \dots \dots (A.5) \end{aligned}$$

励起子全体としては、常に $1/\tau$ で減衰しているので、 n を拡散項と減衰項に分けて考える。

$$n(r,t) = \underbrace{N(r,t)}_{\text{拡散項}} \cdot \underbrace{\exp(-t/\tau)}_{\text{減衰項}} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (\text{A.6})$$

(A.6) 式より、

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= \frac{\partial N}{\partial t} \exp(-t/\tau) - \frac{1}{\tau} N \exp(-t/\tau) \\ \frac{\partial n}{\partial r} &= \exp(-t/\tau) \frac{\partial N}{\partial r} \\ \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} &= \exp(-t/\tau) \frac{\partial^2 N}{\partial r^2} \end{aligned} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (\text{A.7})$$

(A.6), (A.7) 式を (A.5) 式に代入して、

$$\begin{aligned} \frac{\partial N}{\partial t} \exp(-t/\tau) - \frac{1}{\tau} N \exp(-t/\tau) &= D \left[\exp(-t/\tau) \frac{\partial^2 N}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \exp(-t/\tau) \frac{\partial N}{\partial r} \right] - \frac{1}{\tau} N \exp(-t/\tau) \\ \frac{\partial N}{\partial t} &= D \left[\frac{\partial^2 N}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial N}{\partial r} \right] \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (\text{A.8}) \end{aligned}$$

$N(r,t)$ は、距離 r と時間 t に変数分離できるとすると、

$$N(r,t) = R(r)T(t) \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (\text{A.9})$$

(A.9) 式より、

$$\begin{aligned} \frac{\partial N}{\partial t} &= R \frac{\partial T}{\partial t} \\ \frac{\partial N}{\partial r} &= T \frac{\partial R}{\partial r}, \quad \frac{\partial^2 N}{\partial r^2} = T \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} \end{aligned} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (\text{A.10})$$

(A.9), (A.10) 式を (A.8) 式に代入して、

$$\begin{aligned} R \frac{\partial T}{\partial t} &= D \left[T \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{1}{r} T \frac{\partial R}{\partial r} \right] \\ \frac{1}{DT} \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{1}{R} \left[\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial R}{\partial r} \right] \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (\text{A.11}) \end{aligned}$$

左辺は時間 t のみの関数、右辺は空間 r のみの関数となっている。従って左辺と右辺は、お互いに独立であるので、それらは境界条件を満たすすべての実数 $-\alpha^2$ と等しくなければならない。よって、

$$\frac{1}{DT} \frac{\partial T}{\partial t} = -\alpha^2 \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (A.12)$$

$$\frac{1}{R} \left(\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial R}{\partial r} \right) = -\alpha^2 \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (A.13)$$

ここで、初期条件と境界条件を考える。初期条件として、 $t=0$ での供給源を

$$\begin{aligned} n(r,0) &= N(r,0) \\ &= R(r)T(0) \\ &= f(r)\delta(0) \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (A.14) \end{aligned}$$

$f(r)$: $r=0$ での空間分布

$\delta(0)$: デルタ関数

と考える。 $f(r)$ は、レーザースポットの形状と考えられるので、次のようなガウス関数と近似する。

$$f(r) = F \cdot \exp \left(-\frac{2.7726}{\Delta^2} r^2 \right) \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (A.15)$$

Δ : レーザースポットの半値幅

F : ピーク強度

次に境界条件を考える。

$r=0$ で、

$$\left(\frac{\partial R}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (A.16)$$

$r \rightarrow \infty$ で、

$$\begin{aligned} n(r,t) &= N(r,t) \\ &= R(r)T(t) \rightarrow \infty \\ \therefore \lim_{r \rightarrow \infty} R(r) &= 0 \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (A.17) \end{aligned}$$

時間に関する (A.12) 式より

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\alpha^2 DT$$

$$\frac{1}{T} dT = -\alpha^2 D dt$$

両辺を積分して、

$$\ln T = -\alpha^2 Dt + C_\alpha$$

$$\therefore T = C_\alpha \exp(-\alpha^2 Dt) \quad \dots \dots \dots (A.18)$$

C_α : α に付随した定数

空間に関する (A.13) 式より、

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial R}{\partial r} = -\alpha^2 R$$

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + \alpha^2 R = 0 \quad \dots \dots \dots (A.19)$$

ここで、 $r = z/\alpha$ とすると、

$$\frac{\partial R}{\partial r} = \frac{\partial R}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial r}$$

$$= \frac{\partial R}{\partial z} \alpha \quad \because \frac{\partial z}{\partial r} = \alpha$$

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial R}{\partial z} \alpha \right) \quad \dots \dots \dots (A.20)$$

$$= \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial R}{\partial z} \alpha \right) \frac{\partial z}{\partial r}$$

$$= \alpha^2 \frac{\partial^2 R}{\partial z^2}$$

(A.20) 式を (A.19) 式に代入して、

$$\alpha^2 \frac{\partial^2 R}{\partial z^2} + \frac{\alpha}{z} \alpha \frac{\partial R}{\partial z} + \alpha^2 R = 0$$

$$\therefore \frac{\partial^2 R}{\partial z^2} + \frac{1}{z} \frac{\partial R}{\partial z} + R = 0 \quad \dots \dots \dots (A.21)$$

(A.21) 式は、ベッセルの微分方程式

$$\frac{d^2 u}{dz^2} + \frac{1}{z} \frac{du}{dz} + \left(1 - \frac{\nu^2}{z^2} \right) u = 0 \quad \dots \dots \dots (A.22)$$

の $\nu = 0$ の場合に相当する。(A.22) 式の解としては、

第1種円柱関数 $J_\nu(z) = \left(\frac{z}{2}\right)^\nu \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (z/2)^{2n}}{n! \Gamma(\nu+n+1)} \quad \dots \dots \dots (A.23)$

第2種円柱関数 $N_n(z) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{\partial J_\lambda(z)}{\partial \lambda} - (-1)^n \frac{\partial J_{-\lambda}(z)}{\partial \lambda} \right]_{\lambda=n} \quad \dots \dots \dots (A.24)$

が存在し、詳しい性質が調べられている。(A.21) 式の解としては、

$R(z/a) = C_1 J_0(z) + C_2 N_0(z) \quad \dots \dots \dots (A.25)$

(A.16),(A.17) 式の境界条件より、 C_1, C_2 の定数を求める。

$z \rightarrow 0$
 $(r \rightarrow 0) \quad J_0(z) \rightarrow 1$
 $N_0(z) \rightarrow -\infty$

よって、 $C_2=0$ となる。また、

$\left(\frac{\partial J_0(z)}{\partial z}\right)_{z=0} = 0$

であるので、 $J_0(z)$ は (A.16) 式の条件を満たしている。

$\therefore R(z/a) = C J_0(z)$

$z=ra$ として、

$R(r) = C J_0(ar) \quad \dots \dots \dots (A.26)$

(A.9),(A.18),(A.26) 式より、

$N(r,t) = C_a \exp(-a^2 Dt) C J_0(ar)$
 $= E_a \exp(-a^2 Dt) J_0(ar) \quad \dots \dots \dots (A.27)$

(A.27) 式は、 a がすべての実数で成り立つはずであるので、

$N(r,t) = \int_{-\infty}^{\infty} E_a \exp(-a^2 Dt) J_0(ar) da \quad \dots \dots \dots (A.28)$

被積分関数が奇関数であることを考慮して、($2E_a=E'_a$ として)

$N(r,t) = \int_0^{\infty} E'_a \exp(-a^2 Dt) J_0(ar) da \quad \dots \dots \dots (A.29)$

次に、(A.14) 式の初期条件を考えて、(A.15),(A.29) 式より、

$N(r,0) = F \exp\left[-\frac{2.7726}{\Delta^2} r^2\right] = \int_0^{\infty} E_a J_0(ar) da \quad \dots \dots \dots (A.30)$

(A.30) 式より、 E_a の関数形を見つける。

今、ベッセル関数に関する公式があって、ある関数 $f(r)$ に対して、

$$f(r)=\int_0^\infty \int_0^\infty f(\lambda)J_0(ar)J_0(a\lambda)a\lambda \, d\lambda \, da \qquad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (A.31)$$

(A.30) 式と (A.31) 式を比べると、

$$E_a=\int_0^\infty f(\lambda)J_0(a\lambda)a\lambda \, d\lambda \qquad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (A.32)$$

E_a に対して (A.15) 式を代入すると、

$$\begin{aligned} E_a &= \int_0^\infty F \exp(-\beta \lambda^2) J_0(a\lambda) a \lambda \, d\lambda \quad (\text{ここで、}\beta=2.7726/\Delta^2) \\ &= Fa \int_0^\infty \exp(-\beta \lambda^2) \lambda J_0(a\lambda) \, d\lambda \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (A.33) \end{aligned}$$

ここで、ウェーバーの積分公式

$$\int_0^\infty \exp(-a^2x^2)xJ_0(bx)dx=\frac{\exp(-b^2/4a^2)}{2a^2} \qquad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (A.34)$$

を用いると、 $x\leftrightarrow\lambda, a\leftrightarrow\beta, b\leftrightarrow a$ の対応から、(A.33) 式は、

$$\begin{aligned} E_a &= Fa \frac{1}{2\beta} \exp(-a^2/4\beta) \\ &= \frac{Fa}{2\beta} \exp(-a^2/4\beta) \qquad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (A.35) \end{aligned}$$

(A.35) 式を (A.29) 式に代入して、

$$\begin{aligned} N(r,t) &= \int_0^\infty \frac{Fa}{2\beta} \exp(-a^2/4\beta) \exp(-a^2Dt) J_0(ar) \, da \\ &= \frac{F}{2\beta} \int_0^\infty \exp(-(1/4\beta+Dt)a^2)aJ_0(ar) \, da \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (A.36) \end{aligned}$$

(A.36) 式に対しても、ウェーバーの積分公式 (A.34) を $x\leftrightarrow a, b\leftrightarrow r, a^2\leftrightarrow 1/4\beta+Dt$ と対応させて、

$$\begin{aligned}
N(r,t) &= \frac{F}{2\beta} \frac{1}{2(1/4\beta + Dt)} \exp\left(-\left(\frac{r^2}{4(1/4\beta + Dt)}\right)\right) \\
&= \frac{F}{2\beta(1/2\beta + 2Dt)} \exp\left(-\frac{r^2}{1/\beta + 4Dt}\right) \\
&= \frac{F}{1+4D\beta t} \exp\left(-\frac{\beta r^2}{1+4D\beta t}\right) \quad \dots \dots \dots (A.37)
\end{aligned}$$

(A.6) 式より、

$$\begin{aligned}
n(r,t) &= \frac{F}{1+4D(2.7726/\Delta^2)t} \exp\left(-\frac{(2.7726/\Delta^2)r^2}{1+4D(2.7726/\Delta^2)t}\right) \exp(-t/\tau) \\
&= \frac{\Delta^2 F}{\Delta^2 + 11.0904Dt} \exp\left(-\frac{2.7726r^2}{\Delta^2 + 11.0904Dt} - t/\tau\right)
\end{aligned}$$

Δ : 励起スポットの半値幅, F : $t=0$ でのピーク強度
 D : 拡散定数, τ : 減衰時定数

B. 2つの状態から供給がある場合のレイト方程式

図 B.1 に示すように状態 1 と状態 2 から
 状態 3 へ緩和による供給が存在するとき、
 状態 3 の分布数 n_3 に対するレイト方程式は、

$$\frac{dn_3}{dt} = -\frac{n_3}{\tau_3} + S_1(t) + S_2(t) \quad \dots \dots \dots (B.1)$$

とかける。ここで、 τ_3 は状態 3 の減衰時定数で
 あり、 $S_1(t)$, $S_2(t)$ は、状態 1, 状態 2 からの緩
 和による供給の時間的応答である。いま、

$$n_3(t) = N_3(t) \exp(-t/\tau_3) \quad \dots \dots \dots (B.2)$$

とおくと、式は、

$$\frac{dN_3}{dt} \exp(-t/\tau_3) - \frac{1}{\tau_3} N_3 \exp(-t/\tau_3) = -\frac{1}{\tau_3} N_3 \exp(-t/\tau_3) + S_1(t) + S_2(t)$$

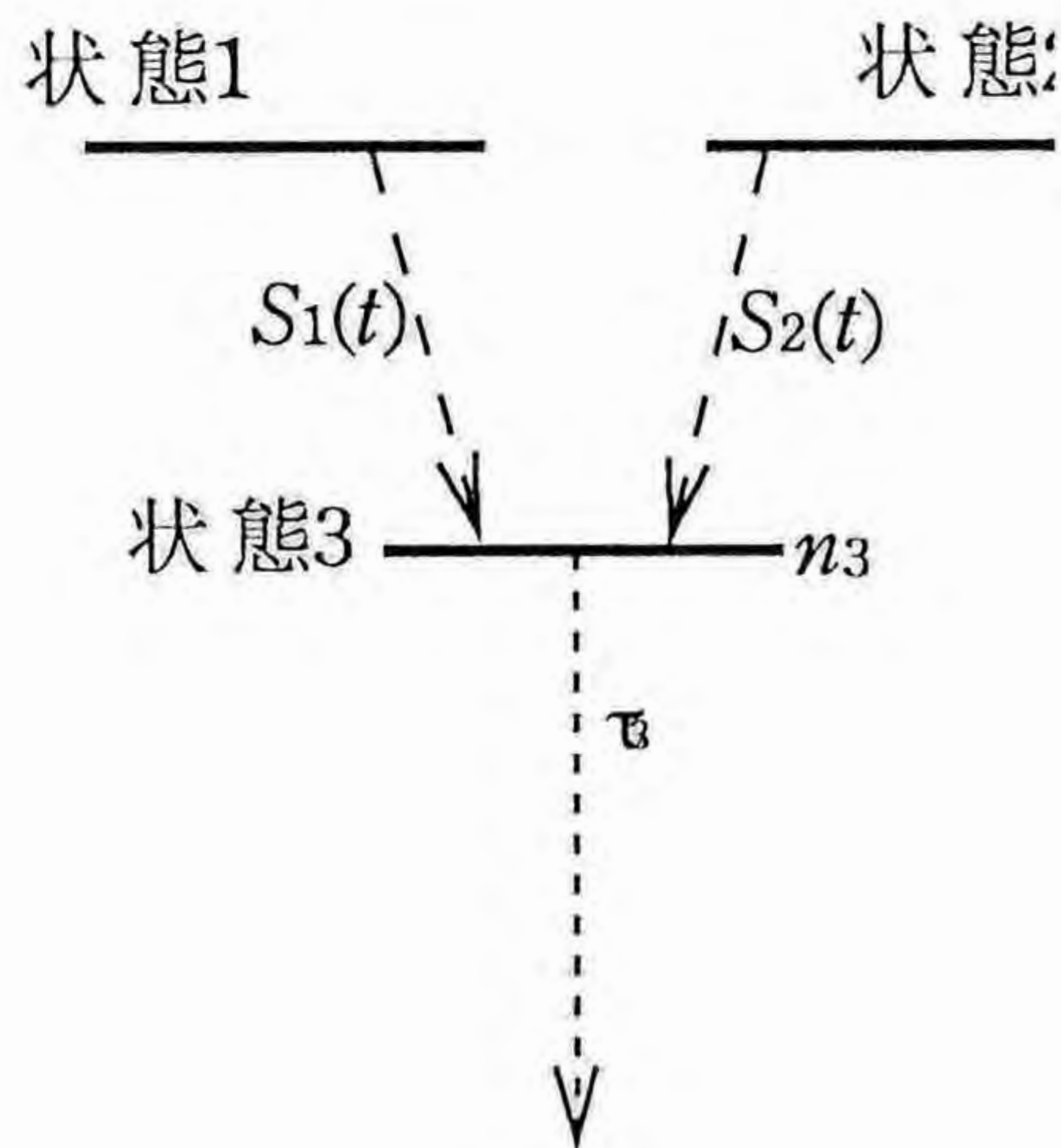


図 B.1 状態間の緩和

$$\frac{dN_3}{dt} = \{S_1(t) + S_2(t)\} \exp(t/\tau_3) \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (B.3)$$

となる。

$$dN = \{S_1(t) + S_2(t)\} \exp(t/\tau_3) dt \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (B.4)$$

(B.4) 式の両辺を積分して、

$$N_3(t) = \int_0^t \{S_1(t') + S_2(t')\} \exp(t'/\tau_3) dt' \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (B.5)$$

よって、

$$n_3(t) = \exp(-t/\tau_3) \int_0^t S_1(t') \exp(t'/\tau_3) dt' + \exp(-t/\tau_3) \int_0^t S_2(t') \exp(t'/\tau_3) dt' \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (B.6)$$

第1項は状態1からの、第2項は状態2からの供給による時間的变化を与えている。各項が示す時間的变化は、供給の時間応答と状態3からの時間減衰の速い遅いによって異なり、遅い方の時間応答が主となる。

いま具体的に、 $S_1(t), S_2(t)$ が

$$S_1(t) = n_1^0 \exp(-t/\tau_1), \quad S_2(t) = n_2^0 \exp(-t/\tau_2) \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (B.7)$$

の様な指数関数的変化を示す場合を考える。(B.7) 式の積分を実行すると、

$$\begin{aligned} n_3(t) &= \exp(-t/\tau_3) \int_0^t n_1^0 \exp\{-(1/\tau_1 - 1/\tau_3)t'\} dt' \\ &\quad + \exp(-t/\tau_3) \int_0^t n_2^0 \exp\{-(1/\tau_2 - 1/\tau_3)t'\} dt' \\ &= \frac{n_1^0}{1/\tau_3 - 1/\tau_1} \{\exp(-t/\tau_1) - \exp(-t/\tau_3)\} \\ &\quad + \frac{n_2^0}{1/\tau_3 - 1/\tau_2} \{\exp(-t/\tau_2) - \exp(-t/\tau_3)\} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (B.8) \end{aligned}$$

となる。 $1/\tau_3 \ll 1/\tau_1, 1/\tau_2 \ll 1/\tau_3$ の時、第1項の時間変化は $\exp(-t/\tau_3)$ に、第2項の時間変化は $\exp(-t/\tau_2)$ に、大きく依存する。従って、(B.8) 式は、

$$n_3(t) = \frac{n_1^0}{1/\tau_1} \exp(-t/\tau_3) + \frac{n_2^0}{1/\tau_3} \exp(-t/\tau_2) \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (B.9)$$

となり、2つの指数関数的減衰成分を持つ時間変化を示す。

謝 辞

この論文をまとめるに当たりまして、大阪市立大学理学部物理学科の海部要三名誉教授、小松晃雄教授、唐沢力助教授、飯田武教授には、多くの指導と励ましを頂きました。海部名誉教授、小松教授、唐沢助教授には、学部学生の中から、御指導頂きました。特に、唐沢助教授には、学部、大学院を通じて直接御指導頂きました。また、大阪市立大学理学部光物性研究室の赤井一郎氏には、先輩の研究者として様々なことを教えて頂きました。光物性研究室の院生、学生の皆さんには、研究上はもちろんのこと、学生生活においても、様々と御世話になりました。特に市田正夫氏には、共同実験者として実験において、多大なる御協力を頂きました。

芳香族分子結晶の励起子の空間伝播の研究は、大阪市立大学工学部の西村仁先生、甲南大学理学部の松井敦男先生、水野健一先生方からの多大なる御協力の元で始めることができました。また、研究を進めるに当たっては、試料の提供から、芳香族分子結晶に関する多くの御助言を頂きました。実際の実験においては、当時大阪市立大学理学部光物性研究室の学生であった塩田昭教氏、脇奈津子氏の多大な御協力の元で行いました。

最後になりましたが、大阪女子大学基礎理学科島貫重孝教授には、多くの励ましと支持を頂きました。

以上の皆さんに、心より深く感謝致します。

参考文献

- [1] J.Frenkel: Phys.Rev. **37** (1931) 17.
- [2] G.H.Wannier: Phys.Rev. **52** (1937) 191.
- [3] P.W.Baumeister: Phys.Rev. **121** (1961) 359.
- [4] R.S.Berg, P.Y.Yu and T.Mowles: Solid State Commun. **46** (1983) 101.
- [5] J.J.Hopfield, and D.G.Thomas: Phys.Rev. **132** (1963) 563.
- [6] B.Honerlage, A.Bivas, and V.D.Phach: Phys.Rev.Lett. **41** (1978) 49.
- [7] U.Heim, and P.Wiesner: Phys.Rev.Lett. **30** (1973) 1205.
- [8] R.S.Knox: Theory of Excitons ,Solid State Physics Supplement 5 Academic Press (1963)
- [9] C.R.Donald, and C.C.Thomas: Excitons Their Properties and Uses, Academic Press (1981)
- [10] J.Crank: The Mathematics of Diffusion, 2nd Edition, Clarendon Press (1975)
- [11] 深井有 : 拡散現象の物理, 朝倉書店
- [12] O.Simpson:Proc.Roy.Soc. **A239** (1956) 402.
- [13] G.Gallus, and H.C.Wolf:phys.stat.sol. **16** (1966) 277.
- [14] Y.Takahashi, and M.Tomura: J.Phys.Soc.Jpn **31** (1971) 1100.
- [15] M.Tomura, and Y.Kaifu: J.Phys.Soc.Jpn **15** (1960) 1295.
- [16] D.G.Thomas, and J.J.Hopfield:Phys.Rev. **124** (1961) 657.
- [17] E.Gross, S.Permogorov, and B.Razbirin: J.Phys.Chem.Solids **27** (1966) 1647.

- [18] T.Watanabe, T.Karasawa, T.Komatsu, and Y.Kaifu: J.Phys.Soc.Jpn **55** (1986) 897.
- [19] Y.Segawa, Y.Aoyagi, K.Azuma, and S.Namba: Solid State Commun. **28** (1978) 853.
- [20] R.G.Ulbrich, and G.W.Fehrenbach: Phys.Rev.Lett. **43** (1979) 963.
- [21] T.Itoh, P.Lavallard, J.Reydellet, and C.Benoit a la Guillaume: Solid State Commun. **37** (1981) 925.
- [22] Y.Masumoto, Y.Unuma, Y.Tanaka, and S.Shionoya: J.Phys.Soc.Jpn **47** (1979) 1844.
- [23] M.R.Philpott: J.Chem.Phys. **54** (1971) 111.
- [24] A.S.Davydov: Theory of Molecular Excitons, Plenum Press (1971)
- [25] Y.Nozue: J.Phys.Soc.Jpn **57** (1988) 3204.
- [26] R.W.G.Wyckoff: Crystal Structure, Vol.2, Inter Science (1960)
- [27] M.Schluter, M.L.Cohen, S.E.Kohn and C.Y.Fong: phys.stat.sol.(b) **78** (1976) 737.
- [28] T.Komatsu, and Y.Kaifu; J.Phys.Soc.Jpn **40** (1976) 1062.
- [29] 小松晃雄：大阪市立大学博士論文「層状三沃化物 ($\text{BiI}_3, \text{SbI}_3$) の励起子遷移とその異方性」
- [30] S.Takeyama, K.Watanabe, N.Minura, T.Komatsu, K.Koike, and Y.Kaifu: Phys.Rev. **B41** (1990) 4513.
- [31] T.Iida, M.Sakai, T.Karasawa, T.Komatsu, and Y.Kaifu: J.Phys.C:Solid State Phys., **16** (1983) 4719.
- [32] T.Karasawa, T.Iida, M.Sakai, T.Komatsu, and Y.Kaifu: J.Phys.C:Solid State Phys., **18** (1985) 4043.
- [33] Y.Kaifu, and T.Komatsu: J.Phys.Soc.Jpn **40** (1976) 1377.

- [34] Y.Kaifu, T.Komatsu, and T.Aikami: Nuovo Cimento **B38** (1977) 449.
- [35] T.Komatsu, K.Koike, Y.Kaifu, S.Takeyama, K.Watanabe, and N.Minura:
Phys.Rev. **B48** (1993) 5095.
- [36] 赤井一郎 : 大阪市立大学博士論文「層状結晶 BiI_3 の非線形光学効果」
- [37] M.Ichida, T.Karasawa, and T.Komatsu: Phys.Rev. **B47** (1993) 1474.
- [38] L.Goldstein, Y.Horikoshi, S.Tarucha, and H.Okamoto: Jpn.J.Appl.Phys. **22** (1983)
1489.
- [39] G.Bastard, C.Delalande, M.H.Meynadier, P.M.Frijlink, and M.Voos: Phys.Rev. **B29**
(1984) 7042.
- [40] I.Akai, T.Karasawa, Y.Kaifu, A.Nakamura, M.Shimura, and M.Hirai: J.Lumin. **42**
(1989) 357.
- [41] I.Akai, T.Karasawa, and Y.Kaifu: J.Phys.Soc.Jpn. **58** (1989) 718.
- [42] H.Nishimura, T.Yamaoka, K.Hattori, A.Matsui, and K.Mizuno: J.Phys.Soc.Jpn **54**
(1985) 4370.
- [43] Y.Nozone, and T.Goto: J.Phys.Soc.Jpn **58** (1989) 1831.
- [44] J.Aaviksoo: J.Lumin. **48&49** (1991) 57.
- [45] T.Reinot, and J.Aaviksoo: J.Lumin. **50** (1991) 259.
- [46] F.Jin, T.Itoh, and T.Goto: J.Phys.Soc.Jpn **58** (1989) 2586.
- [47] M.Kuwata, T.Kuga, H.Akiyama, T.Hirano, and M.Matsuoka: Phys.Rev.Lett. **61**
(1988) 1226.
- [48] A.Matsui, and H.Nishimura: J.Phys.Soc.Jpn **49** (1980) 657.

- [49] H.Nishimura, T.Yamaoka, K.Mizuno, M.Iemura, and A.Matsui: J.Phys.Soc.Jpn **53** (1984) 3999.
- [50] H.Nishimura, T.Yamaoka, A.Matsui, K.Mizuno, and G.J.Sloan: J.Phys.Soc.Jpn **54** (1985) 1627.
- [51] A.Matsui, M.Furukawa, K.Mizuno, N.Tamai, and I.Yamazaki: J.Lumin. **45** (1990) 269.
- [52] T.S.Rose, R.Righini, and M.D.Fayer: Chem.Phys.Lett. **106** (1984) 13.
- [53] D.P.Trauernich, and J.P.Wolfe: Phys.Rev. **B33** (1986) 8506.
- [54] K.Ogawa, T.Katsuyama, and H.Nakamura: Phys.Rev.Lett. **64** (1990) 796.
- [55] K.Oimatsu, T.Iida, H.Nishimura, K.Ogawa, and T.Katsuyama: J.Lumin. **48&49** (1991) 713.
- [56] J.B.Aladekomo, S.Arnold, and M.Pope: phys.stat.sol.(b) **80** (1977) 333.
- [57] V.Ern: J.Chem.Phys. **56** (1972) 6259.
- [58] S.Tatsumi, T.Karasawa, T.Komatsu, and Y.Kaifu: Solid State Commun. **54** (1985) 587.
- [59] T.Mishina, H.Chida, and Y.Masumoto: Phys.Rev. **B48** (1993) 1460.