

氏名	いわながまさのぶ 岩長祐伸
学位(専攻分野)	博士 (人間・環境学)
学位記番号	人博第193号
学位授与の日付	平成15年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	人間・環境学研究科環境相関研究専攻
学位論文題目	Spontaneous Dissociation of Excitons in Lead Halide Crystals (ハロゲン化鉛結晶における励起子の自発的な対分解)
論文調査委員	(主査) 教授 林 哲介 教授 宮本 嘉久 教授 後藤 喬雄

### 論文内容の要旨

種々のイオン性結晶の中でハロゲン化鉛結晶は、常温で紫外・近紫外光の照射を受けるとハロゲンイオンの離脱と鉛イオンの凝集が起こる、すなわち一種の「光黒化」現象を示す特異な物質である。この現象の源には、光吸収によって生じた励起電子・正孔対が格子振動と強く相互作用して、大きな格子変形・原子移動を惹き起こすという基礎的な過程がある。一般に、励起電子・正孔対、とりわけこの両者がクーロン引力で結合した素励起状態である「励起子」の格子緩和・自己束縛に関する研究は、アルカリハライドに代表される種々の絶縁体結晶について歴史的に積み重ねられてきたが、特異な性質を持つハロゲン化鉛結晶での励起子緩和挙動については殆ど未解明であった。本研究は、2種のハロゲン化鉛結晶 ( $\text{PbBr}_2$  と  $\text{PbCl}_2$ ) の光学特性と光励起電子スピン共鳴の詳細な実験をもとに、これらの結晶においてこれまでにない新しいタイプの励起子緩和が生じていることを解明したものである。

本論文の第1章ではまず、イオン性結晶における励起子・格子相互作用の研究の経緯、その光学スペクトル、電子スピン共鳴 (ESR) による観測、および、本研究が対象とするハロゲン化鉛結晶についてのこれまでの知見を概観し、第2章で実験手法を詳述している。

一般に、低温において励起子生成により生じる発光 (蛍・燐光) の諸特性は、励起子緩和に関する豊富な情報を与える。第3章1節では、 $\text{PbBr}_2$  および  $\text{PbCl}_2$  結晶の低温における発光スペクトルと励起スペクトル、および発光の時間応答について詳細な実験結果を示している。結晶の基礎吸収域を光励起して観測される発光は、多くの場合、表面欠陥や不純物の影響を強く受ける。本結晶はとりわけ表面欠陥密度が高いため、純粹過程としての励起子緩和を捕らえることは容易でなく、このことが研究例の少ない原因でもあった。このため著者は本研究において多光子励起の方法を駆使する工夫を行った。2光子励起や3光子励起では、その低い吸収係数のために生成される励起子が結晶深く分布し、結晶表面における高密度欠陥の影響を回避することができる。この結果、これまで明確でなかった固有発光を確定することに成功した。また、発光強度の励起波長依存性の測定から得られる2光子吸収スペクトルにおいて、最低エネルギー ( $n=1$ ) の励起子が2光子遷移により生成されることを見出し、この選択則異常から、励起子遷移において鉛イオンとこれを囲むハロゲンイオンの電子軌道混成が重要な役割を果たしているという予見を得た。

次に、パルス光励起により固有発光の時間応答を調べた。一般に発光の減衰は発光始状態の寿命を反映した指数関数に従うのが普通であるが、この両結晶の固有発光はこれとはまったく異なり、時間の逆数に比例する極めて長い寿命を持つことが確認された。このような減衰は、発光始状態に至るまでの緩和過程の時間特性を反映したものと考えられ、一般には、自由電子と正孔がそれぞれ欠陥等の浅い準位に捕獲されることによる。しかし、この結晶の場合には最低エネルギー励起子による発光においてもこのタイプの減衰が観測されることから、著者は、励起子を構成する電子・正孔が、クーロン引力を凌駕してそれぞれ個別に格子緩和している可能性を示唆し、発光過程を局在電子・正孔のトンネル再結合過程のモデルによって説明した。

以上の結果によって、励起子の電子・正孔が個別に局在緩和状態を形成し、長い寿命をもっていることが示唆されたので、生成されている局在状態の構造を ESR によって検証する可能性が明らかになった。第 3 章 2 節では、両結晶の光照射 ESR 測定により、生成状態の構造およびその温度変化、ESR 信号と発光スペクトルの関係等を詳細に測定・解析した結果を示している。

これまでに、これらの結晶を X 線照射した場合、隣接した 2 個の鉛イオンに電子が局在する自己束縛電子  $\text{Pb}_2^{3+}$  が生成されることは知られていたが、励起子緩和によって電子・正孔の自己束縛状態が生じるかどうかは不明であった。ESR の角度依存性の測定・解析を行った結果、 $\text{PbBr}_2$  においては、低温において自己束縛電子  $\text{Pb}_2^{3+}$  とともに、方位の異なる隣接ハロゲンイオンに局在した 2 種類の自己束縛正孔  $\text{Br}_2^-$  が存在することを明らかにした。一方、 $\text{PbCl}_2$  結晶の場合にはハロゲン分子型の自己束縛正孔ではなく、1 個の鉛イオンに正孔が局在した  $\text{Pb}^{3+}$  が安定に存在することを見出した。また、これらの ESR 信号の温度依存性と熱ルミネッセンスの相関を測定し、局在状態の熱的不安定化と再結合発光の関係を明瞭に捉えた。

以上に得られた実験的知見をもとに第 4 章では、 $\text{PbBr}_2$  と  $\text{PbCl}_2$  のそれぞれについて、光照射による励起子の生成、電子・正孔の自発分解による自己束縛、個別自己束縛状態間のトンネル過程による再結合と発光の一連の過程に系統的な説明を与えた。特に、電子帯構造や光学特性において極めて類似性のある両結晶において、全く異なる正孔緩和が生じる原因を考察し、価電子帯における軌道混成の差に起因した緩和ダイナミクスの多様性について議論を展開した。さらに、これまでに観測例のない励起子の自発的対分解が、なぜハロゲン化鉛結晶において生じるかについて合理的な検討を加えている。

#### 論文審査の結果の要旨

物質が光照射を受けて変質する現象は、自然界においてしばしばみられる。多くの場合、物質を構成する電子が光エネルギーを吸収し、その励起電子エネルギーによって化学的変化が誘導される。「どのような物質において、どのようなエネルギーの光によって、どのような構造的変化が誘起されるか」という問題は、物質と光の相互作用に関する重要な研究課題のひとつである。このような光誘起変化のもとになる基礎的な過程は、光エネルギーを吸収して励起状態に遷移した電子によって、原子移動が惹き起こされる力学的過程であり、構造変化・変質はこれらの連鎖・集積の結果である。

規則的な原子配列をもつ結晶においては、電子状態もまたその規則性によって特徴付けられ、励起された電子・正孔対はクーロン引力によって「励起子」と呼ばれる素励起状態を構成する。励起子は格子振動との相互作用を受けながら運動するが、相互作用が強い場合には結晶の併進対称性を破って格子緩和し、局所的に大きな原子移動を惹き起こす。これは励起子の「自己束縛」と呼ばれ、自己束縛励起子の生成は光誘起構造変化の初期誘因となる。

励起子の格子場における挙動の多様性を実験・理論の両面から解き明かすことは、物性科学において魅力ある課題である。本論文が対象としているハロゲン化鉛結晶は、光照射によっていわゆる「光黒化」現象を示す特異な物質であるが、その光誘起変化のメカニズムについてはこれまで全く解明されていない。常温において観測される光化学的変化の起源は、極低温において生じている光誘起過程においても特異なものとして内在しているはずである。本研究は、このような視点にたつてこの特異な結晶における励起子緩和機構を解明することを目的としたものである。 $\text{PbBr}_2$  と  $\text{PbCl}_2$  の 2 種の結晶の光学応答と電子スピン共鳴 (ESR) の測定・解析から、これまでに見出されていなかった新しい型の励起子緩和形態を捉えることに成功したものである。

本論文で報告された研究成果は以下の点にまとめることができる。

- ①多光子励起の方法を用い、低温で励起子によって誘起される発光において、固有発光を明確に確認した。
- ②励起子による固有発光が時間のべき乗で変化する長い時間的減衰を示すことを見出し、これを、空間的に分離した電子・正孔局在状態からのトンネル再結合過程によるというモデルによって解析した。これによって、励起子を構成する電子・正孔の自発的な対分解が起っていることを示した。
- ③対分解して局在した電子・正孔の構造を、ESR 測定によって解析し、自己束縛電子と自己束縛正孔が生成されていること、およびそれらの構造を明確に示した。
- ④ $\text{PbBr}_2$  と  $\text{PbCl}_2$  結晶では、低温で生成される自己束縛正孔がハロゲン分子型と鉛イオン型の全く異なる構造をもち、

電子帯構造において極めて類似性のある両結晶であっても、振動緩和の形態に本質的な相違があることを見出した。この原因を考察し、価電子帯における鉛イオンとハロゲンイオンの軌道混成の量的相違が、振動緩和における質的な相違となって発現することを示した。

励起子の格子緩和に関する研究は、アルカリハライド結晶を中心にして4半世紀を越える長い歴史があるが、これまでに解明された励起子緩和形態のほとんどは、正孔が強く格子緩和し、この自己束縛正孔に自由電子がクーロン力によって結びつけられる型であった。また一部の結晶においてはその逆、すなわち自己束縛電子と自由正孔の結合状態が知られていた。一方、理論的研究においては、励起子の音響フォノンとの相互作用による自己束縛の多様な可能性について検討が行われ、強い相互作用の結果として電子・正孔の反発を誘発する結合定数が生じる場合があり得ること、その場合励起子が自発的な対分解を起し、自己束縛電子と自己束縛正孔が空間的に分離して安定化する可能性があることが示唆されていた。しかし、このような現象が実際に観測された事例はなかった。

本論文でとりあげたハロゲン化鉛結晶は、古くから光黒化を示す物質として知られていたことから、電子素過程としての励起子緩和においても一般の物質と異なり強い緩和、すなわち安定な自己束縛状態が生成される可能性が予測された。著者はこの点に着目して研究に取り組み、上記のような顕著な成果を挙げるに至った。この成果は、一般に固体における格子場と相互作用する荷電粒子の動的挙動の問題（ポーラロン問題）においてひとつの典型例を示すものとして、国内外の研究者から注目され、高く評価されている。

以上のような特徴をもつ本論文は、自然における光と物質の相互作用の基礎過程解明という課題において重要な意義を持ち、環境相関研究専攻物質環境相関論講座にふさわしい内容をそなえたものといえる。

よって本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成15年1月17日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。