

の最低エネルギー準位を各々同定した。

24. ピレン結晶における励起子の自己束縛過程

窪田 敦子

ピレン結晶では、最低一重項励起子 (1L_b 励起子) の低エネルギー側に、幅の広いエキサイマー (準安定な励起子二量体) からの発光の現われることが知られている。それは、ピレン結晶の単位格子中には、四つの分子があり、二つずつ互いに平行な対を作っており、励起子は、すぐに、エキサイマーへと緩和するためと考えられている。このようなエキサイマーへの緩和は、結晶中に広がった自由励起子状態が、格子との相互作用の結果、局在化し、自己束縛する過程であることが、豊沢によって示され、有機物における自己束縛励起子 (エキサイマー) の研究が活発になってきた。

ピレンのような、Frenkel 型励起子は、主に双極子-双極子相互作用によって、バンドを作っている。バンドの底 (Γ 点) の自由励起子が自己束縛するためには、局在化エネルギーが必要であり、従って、自由状態と自己束縛状態の間には、必ず、ポテンシャル障壁が存在する。そのために、自由励起子と自己束縛励起子の両方からの発光が観測されると期待される。ピレン結晶においては、 1L_b 励起子のところにも、シャープな発光があらわれる。従って、上記の観点からすると、あたかも、二つの状態からの発光が観測されているかのように見えるが、本研究により、そのうな、単一のモデルからは説明されず、 1L_b 励起子だけでなく、そのすぐ上にある 1L_a 励起子準位も含めたモデルによって、解釈されることが分った。

さて、自己束縛励起子の緩和の深さを知るには、Urbach 則を調べる方法が最も有力である。これは、励起子の低エネルギー側の、指数関数的に減少する吸収スペクトル、いわゆる Urbach Tail、を温度を変えて測定するもので、これより、励起子と格子との相互作用の強さの指標となる Steepness Parameter σ が求められる。これと、励起子のバンド幅がわかれば、緩和の深さが推定される。従来の測定は、 1L_b 準位についてのみされており、それから推定される 1L_b 励起子の緩和の深さは、高々、数十 ($1/\text{cm}$) で、これでは、自己束縛励起子とは言えず、スペクトルを全く説明できない。そこで、 1L_a 準位について、測定してみた。孤立分子では、 1L_a 準位は、 1L_b 準位の 3000 ($1/\text{cm}$) 高エネルギー側にあるが、振動子強度が、 1L_b 準位の約 100 倍もあるため、結晶状態では、バンド幅が、約 4000 ($1/\text{cm}$) となり、バンドの底は 1L_b

準位の1000 (1/cm)上の所まで、迫っている。Urbach Tailの測定により、 σ の値は、約0.7となり、 1L_a バンドの中心から計った緩和の深さは、約4000 (1/cm)となった。従って、 1L_b 励起子と自己束縛励起子とのエネルギー差は、約1000 (1/cm)となる。一方、この二つの励起子は、互いに、熱平衡状態にあることが、発光スペクトルの温度変化から知られているが、これを解析することにより、両者のエネルギー差は、約650 (1/cm)であることがわかった。この値は、予測値と、十分、対応すると考えられる。

結論として、自己束縛励起子準位は、 1L_a 励起子から緩和したもので、 1L_b 励起子は自己束縛せず、自由励起子として、光っているものと考えられる。

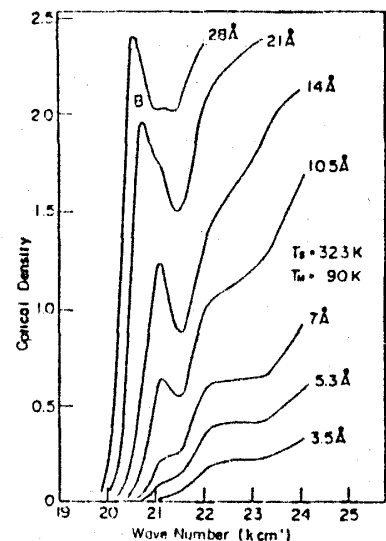
25. 層状半導体超薄膜の電子励起状態

佐々木 善 浩

本研究では固体の二次元的電子励起状態に焦点を当て、非常に薄い半導体薄膜の電子遷移に関係した吸収スペクトルを測定した。

非常に薄い膜の吸収スペクトルの測定は、透過光強度が散乱ロスを除いて入射光強度とあまり変わらないため困難である。本研究では、台形プリズムによる多重全反射の方法を用いることで平均膜厚が3.5 Åから63 Åまでの蒸着膜の吸収スペクトルの測定を可能にした。試料としては励起子構造がはっきりしており、結晶性の良い二次元的な性質を持つ薄膜ができることの期待される、層状半導体 PbI_2 、 BiI_3 を用いた。また、非常に薄い膜なので空気や水蒸気による化学変化を避けるため膜の作成と吸収スペクトルの測定を真空中で行えるようにした。測定温度も熱伝導で90 Kまで下げられるようにした。

図に基板温度50°Cで蒸着して作った PbI_2 薄膜の90 Kにおける吸収スペクトルを示す。この図は電子遷移に関係した吸収スペクトルが平均膜厚の変化と共にどのように変わっていくかを表わしている。平均膜厚は水晶振動子板による膜厚モニターで測った。本研究ではこの図の



基板温度 323 K で蒸着 PbI_2 薄膜の吸収スペクトル