

修士論文 (1986年度)

光カロリメトリー分光 (PCS) と
層状結晶 BiI_3 の積層欠陥励起子の緩和

(1987年4月20日受理)

大阪市大・理 赤井 一郎

目 次

I 序章

本論文の構成

[1] 光カロリメトリー分光 (PCS)

[2] BiI_3 の積層欠陥励起子

[3] 本論文の目的

II 本論

[1] PCS 測定装置の製作

(1) 熱検出器

(2) 測定系

(3) PCS 信号検出感度

[2] 積層欠陥励起子の PCS スペクトルと光スペクトル

(1) 完全吸収域の PCS スペクトル

(2) 積層欠陥励起子遷移と PCS スペクトル

[3] 積層欠陥励起子発光のピコ秒分光とカスケード緩和過程

(1) ピコ秒分光法と測定結果

(2) カスケード緩和モデル

III 総括

謝 辞

References

I. 序章

本論文の構成

本研究は、光照射により励起された電子状態が緩和するメカニズムを、層状結晶 BiI_3 の積層欠陥界面に励起された積層欠陥励起子状態を例にとって、その緩和の過程で生じる非輻射遷移による熱発生と、輻射遷移を通して現れる動的振舞いを観測して調べたものである。非輻射過程による熱の発生の研究では、光カロリメトリー分光法 (Photo Calorimetric Spectroscopy; PCS) に新しい工夫を取入れた装置の開発製作を行った。本論文では、先ずその概略を述べ、次に BiI_3 の積層欠陥励起子状態のPCSスペクトルと、光学スペクトルを同時に測定し、得られたスペクトルについて詳細に述べる。そして、これらの励起子状態の持つ緩和のメカニズムについてこれらのスペクトルの測定結果から考察し議論する。

[1] 光カロリメトリー分光 (PCS)

光を物質に照射した結果相互作用によって物質はエネルギーの高い励起状態に遷移を起こすが、その励起状態は本来安定でなく光照射によって取込んだエネルギーを様々な形で外部に放出して、安定な初期状態へと緩和する。このエネルギー緩和には様々なメカニズムがある。これを調べる研究として、今まで主に、エネルギー緩和の過程で物質の外に輻射として再放出される光を観測することが行われて来た。しかし、光によって励起された状態は全て光としてエネルギーを放出するのではなく、一部分は非輻射的に熱に変換され安定状態に緩和する。この非輻射的な緩和現象をとらえる研究は1973年のW.R. Harshbarger等による光音響分光法 (PAS; Photoacoustic Spectroscopy) の測定により現在の的に確立した。光励起状態の緩和の研究に於いて、非輻射過程で熱となって試料の内部にとどまる部分を観測することは今までの通常に行われてきた光学測定と違った新しい情報を得る可能性があり、非常に興味あることで

ある。光カロリメトリー分光法は、光を物質に照射することによって物質が励起状態になった後に、より安定な状態に緩和するときに非輻射緩和によって物質中に生じる熱を検出する分光測定法である。この物質に生じた熱を検出する方法には歴史的にPCSに先んじて前述の光音響分光法(PAS)が用いられていた。そこで先ず、このPASについて少しふれることにする。

物質に光を照射することによって物質の温度が上昇しその結果熱膨脹を起こして密度のゆらぎが生じる。これを高感度なマイクロフォンもしくは圧電素子を用いて音波として検出するのが光音響分光法である。光音響効果は、1880年にA. G. Bell¹⁾によって見出だされたが1973年W. R. Harshbarger等²⁾やA. Rosencwaig³⁾によって固体試料の分光に応用されるまでは気体物質の分析に用いられていただけであった。この方法は試料に手を加えることが少なくすみ、現在では応用的観点から試料や材料の評価によく用いられているが次の様な問題点がある。この光音響分光法は、室温で高感度な測定が可能であることから、試料の質の評価等には非常に有効な手段であるが、我々が研究対象としているイオン結晶、半導体等で観測される励起子系の測定には適していない。それは、励起子系の観測をしようとする、格子系からのじょう乱を避けるために十分に温度をさげる必要があり、そのような低温では音波を伝える媒体としてガスを用いるマイクロフォン法では限界がある。トランスデューサー法は圧電素子を試料に密着させる必要があるが試料にストレスを加えず測定することが困難である等、未解決な問題が多い。

光音響分光法が熱の発生を音波として検出するのに対し、光カロリメトリー分光法は熱の発生による試料の温度上昇を直接高感度の温度計で測定する。光音響分光が室温での測定に適しているのに対し、光カロリメトリー分光法は低温での測定に適している。イオン結晶や半導体などの絶縁体では液体窒素温度77K付近から低温にかけて格子比熱は温度が下がるにつれて T^3 で急激に減少するために、光照射による温度上昇の検出感度が飛躍的に向上する。又、極低温

では試料の温度上昇を高感度に検出出来る検出器が選択出来る。以上のことより液体He温度4.2K程度の極低温で固体結晶の光励起状態からの非輻射過程を観測するには、この光カロリメトリー分光法が適していることになる。4.2K付近の低温で非輻射過程で発生した熱を高感度で検出するには主に検出体の温度による抵抗値の変化を利用する。PCS測定例としては、1977年にH. B. Robin等⁴⁾によって超伝導物質Pbを熱検出器として用いたPCS測定が報告されている。彼等は、超伝導物質の転移温度 T_c での抵抗値の温度に対する急激な勾配を利用した。又、B. Bimberg等⁵⁾は、N及びSをドーブしたGaP結晶に於ける非輻射過程を1.5KでAllen-Bradley社のカーボン抵抗を熱検出器として用いて観測した。カーボン抵抗は一般に温度が下がるにつれて抵抗の急激な増加を示す。最近、近藤等⁶⁾は、アルカリ・ハライド結晶中のF中心に於ける非輻射過程を観測している。彼等は希釈冷凍器を用いて、測定温度を0.3Kまで下げ、温度計にはGe温度計を用いている。これらPCSの測定は、最近になって行われる様になったが、通常の光学測定に比べ測定装置のセットアップの困難さ、高額化等から、一般的な光学測定法として広く行われるには至っていない。新しいPCS測定装置の開発の必要性がそこにある。

超伝導ボロメーターを用いた測定装置では、結晶に超伝導物質を蒸着等で密着させる必要があるが、この方法は、3つの問題点がある。先ず第一に、使う超伝導物質は試料と化学反応を起こさない物を選択しなければならない。第二に、超伝導の転移温度 T_c を測定温度にチューニングするため外部から磁場を加えねばならない。第三に、超伝導物質を蒸着させる時の条件により超伝導物質の転移温度や残留抵抗が異なり、再現性にも問題がある。再現性の点では、Ge温度計を使うことが考えられるが、Ge温度計は非常に高価であり、また比較的熱容量が大きい。そのため、近藤等が行った様に1K以下の極低温を作る必要がある。1Kを下まわる低温を作るのは、 ^4He の減圧のみでは不可能で、 ^3He 希釈冷凍器を用いて本格的な低温生成

を行わねばならず、これらの技術や装置を持たない研究者にとっては困難なことである。本研究では、カーボン抵抗を用い、検出感度を向上させて、しかも簡便に光学測定が出来る様にくふうをした。その詳細を、本論の第 [1] 節で述べる。

[2] BiI_3 の積層欠陥励起子

BiI_3 結晶は、沃素がビズマスを取り囲む octahedron 構造の基本構造を取り、上下の沃素の六方最密構造層と、最密構造から $1/3$ が空格子点となったハニカム構造をとるビズマス層とが共有結合及びイオン結合で強く結合して出来る基本層が結晶の c 軸方向に互いに van der Waals 力によって積層して層状結晶となる⁷⁾。結晶の積層の仕方には 2 種類 ($3R$ 及び $3R'$) あり、ビズマス層の空き格子点の基本層面内の位置の積層方向への違いによって区別されるが、この正規の積層以外に基本層間にビズマスと沃素の原子位置が置きかわる様な積層のずれ (積層欠陥) が生じることが考えられる。この積層欠陥に起因する励起子遷移を積層欠陥励起子と呼ぶ。4.2K 及び 2K に於ける BiI_3 結晶の吸収端は、ブリリュアン・ゾーン内の価電子帯の Γ 点と伝導帯の Z 点の間で起こる間接励起子による遷移によってはじまる。吸収端近傍の吸収スペクトルを図 - 1 に示す。2.0081eV の E_{gx}^i は間接励起子遷移エネルギー位置で、十分な低温に於いては A フォノン (Ag mode) の放出を伴って間接励起子へ遷移する吸収ステップ (A_e) によって吸収が始まり、さらに B フォノン (Ag mode)、C フォノン (Ag mode) ステップとつながり、さらに高エネルギー位置にある直接励起子による遷移 E_{gx}^d (2.070eV) へとつながっていく。 BiI_3 の吸収端以下の透明域には、試料に依存して特徴的な吸収線が観測される⁸⁾。その典型的な試料のスペクトルを図 - 2 に示す。このエネルギー領域には、主に 5 本の吸収線が観測され、高エネルギー側から順に P, Q, R, S, T と呼んでいる。P 線は、ポリタイプの B.Z. 折返し効果により間接励起子バンド (Z 点) が Γ 点に折返

され直接型遷移となつたものである⁹⁾。R, S, T吸収線は、3本同時に明確に現れ、X線構造解析の結果などから海部等⁸⁾によって積層欠陥によって生じる励起子遷移であることが示された。又、最近の小松等¹⁰⁾によって行われた超強磁場下に於ける吸収測定によって、Qを含めこれらの状態は、金属イオン Bi^{3+} 内のs-p遷移に基づいた母体結晶の励起子が、積層欠陥によるユニット・セルの変形効果をうけ欠陥界面に局在するモデルで良く説明されることが示された。R, S, T吸収線は、試料に依存して現れるが、そのエネルギー位置は試料に依存せず、それぞれR ; 1.9961eV, S ; 1.9898eV, T ; 1.9856eVに現れ、非常に鋭利なローレンツ型の吸収形状を示す¹¹⁾。R, S, T吸収線の積分強度比は、試料に依存せずほぼ一定の比率(R : S : T = 4 : 2 : 1)であられる。吸収線の幅は試料に依存するが、狭く現れる試料ではTの半値幅が0.5Å (0.16meV)と極めて尖鋭な形状を示す試料もある。これは、最近良く研究されている半導体超格子の励起子吸収線が、界面での不整を反映して広い幅を持つのと対照的であり、積層欠陥が、両側を結晶を構成している同じ物質ではさまれて自然に出来た不整の少ない二次元的界面であることに関係した特徴である。

積層欠陥励起子による吸収線R, S, Tが顕著に観測される BiI_3 結晶を、He-Cdレーザー(4416Å)で励起して得られる吸収端近傍の発光スペクトルを図-3に示す。横軸は、放射光のエネルギー(eV)にとってある。積層欠陥励起子による発光線R, S, Tは測定分解能以内で吸収のピークと同じエネルギー位置に現れ、それらの発光線はそれぞれ励起子準位の共鳴発光線であることがわかる。積層欠陥が結晶中で励起している表面近くにあると考えられる試料に於いては、非常に強く発光し、試料の発光の大部分を占めている。これら共鳴発光線の線幅は非常に狭く吸収線の幅と同程度である¹¹⁾。R, S, T共鳴発光の強度比は試料によって異なるが、R, S, Tの順に図-3に示す様にそれぞれ1桁以上強く発光する。前述したR, S, Tの吸収強度比(R : S : T = 4 : 2 : 1)に対し、

発光強度が1オーダーづつ R から S, T とエネルギーが下がるにつれて強く現れる結果はこれら状態間の緩和を研究するに当り注目しておかなければならない現象である。又、図-3に示される様に、この積層欠陥励起子 S, T が、Cフォノン及びBフォノンを伴って再結合発光した結果フォノン・サイド・バンド発光帯 (T_C, T_B, S_C) が、共鳴発光に比べ2桁程度、弱く観測される。 T_C 帯の発光帯幅の温度依存性は、渡辺等によって調べられており¹¹⁾ 発光帯幅は、その測定温度で期待されるMaxwell分布の幅に対応した幅を持ち積層欠陥励起子Tがバンド内で熱平衡に達していることが示されている。

[3] 本論文の目的

光励起された物質中の電子励起状態は、様々な過程を経て初めの基底状態へ遷移する。これまでの光物性の研究では、主として、屈折、吸収、反射、散乱、発光等物質から放出される光の観測を通して、物質中の素励起及びその緩和現象を議論して来た。しかし、光励起の後生じる種々の過程の中で非輻射過程は、理論面からは多くの取組みがあり、現在でも活発な研究が行われているが、最近まで実験的研究はあまり行われなかった。その理由の一つに、この過程の直接検出の困難さの問題があろう。光学的な測定で検出器として主に用いられるのは光電子増倍管であるが、それは十段程度の電子増倍部を通し一光子を 10^6 倍程度増幅し、電流として検出出来る様な構造となっている。光学測定では、この光電子増倍管を用いて、非常に微弱な光をも測定可能である。一方、非輻射過程の直接観測では、吸収されて熱となったエネルギーそのものを測定する。たとえば、2eVの光子一個の持つエネルギーは、たかだか 3×10^{-19} Jであり、吸収されたエネルギーが全て熱になったとしても非常に微量な量である。しかも、光電子増倍管の様に効率良く増幅する手段もない。そのため、最近報告されているPCS測定では、高い検出感

度を得る様々な工夫がされている。しかし、一般の光学測定に較べると簡便さに欠けていると思われる。そこで本研究では、安価なカーボン抵抗を用いて高感度でしかも簡便に測定の出来る新しいPCS測定装置の開発に取りくむことにした。

又、この新しく開発したPCS測定装置を用いて、光スペクトルが系統的に研究されている BiI_3 の積層欠陥励起子状態を対象に測定を行った。これら積層欠陥励起子遷移は、母体結晶の透明領域に現れ、分光学的な研究の行いやすい系となっており、通常の直接励起子では観測が困難な遷移の詳細な情報を与えてくれる。そこで、PCS測定と、光学測定を同時に行い、光照射で生じる全過程の相互関係について明らかにする。又、これら積層欠陥励起子は、欠陥界面方向には並進対称性を保った二次元界面に束縛された状態であり、緩和過程の研究に於いて興味ある対象である。そこで、得られたPCSスペクトルと光学スペクトルを比較し、これら積層欠陥励起子の緩和のメカニズムを明らかにするのが、本研究の目的である。

II. 本論

[1] PCS測定装置の製作

(1) 熱検出器

測定温度 ($\sim 2\text{K}$) に於いて、微小な温度変化に対して十分大きな抵抗値の変化を示す Allen-Bradley 社のカーボン抵抗 ($1/4\text{W}; 1\text{k}\Omega$) を熱検出器の素材として用いた。熱の検出感度を良くする為に、熱検出器の熱容量を極力小さく抑える工夫をした。図-4に熱検出器の概略図を示す。円柱状のカーボン抵抗を円盤状に切出し、両面の間で抵抗値を測りながら断面がきれいに光沢を持つ様に両面を磨き、厚さ 0.4mm 両面間の抵抗値 100Ω 程度のものを作製した。一つのカーボン抵抗から二つ同じものを作り、一つは試料の温度変化を取らえる熱検出器とし、もう一つは試料近傍の環境の温度を検出する温度計として用いた。この熱検出器では、熱容量を十分小さく抑えることが出来ると共に熱を感知する抵抗体が断面に広く露出しており、試料から伝わってくる熱を効率良く抵抗体に伝えることが可能である。電極には厚さが 0.05mm の銅箔をさらに酸で腐蝕させ薄くしたものを用いた。電極への導線には、熱伝導度の悪いマンガニン線を用い、熱検出器と回りの熱浴 (液体 He 槽) との熱伝達を悪くして熱検出器を熱浴より断熱した。試料からの熱を熱検出器に伝えるには、太さが $\sim 0.25\text{mm}$ 程度の銀線を用いた。導線の電極へのハンダ付は、極微量のハンダで行う様注意した。電極は、微量の銀ペーストを用いて円盤状の熱検出器の両面にはりつけ十分に圧着させ、 $80^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の恒温槽で焼入れをして接着を安定化させた。この様にして製作したカーボン抵抗熱検出器の抵抗値は、室温に於いては $\sim 100\Omega$ であったが、 4.2K に於いては $\sim 7\text{k}\Omega$ となった。 4.2K から液体 He の減圧により容易に到達することの出来る測定温度 $\sim 2\text{K}$ 付近までの温度に対する抵抗値の変化を図-5に示す。図よりわかる様に 2K 近傍での抵抗値は、温度に対して非常に大きな負の勾配を持っている。その勾配の値は、

$$\frac{\delta R}{\delta T} = 170 \pm 10 \quad (\Omega / mK)$$

である。

図-5には、第1回目の測定した時の熱検出器の温度特性と42回の熱サイクルを繰返した後の温度特性とを示してある。この2つのグラフは全く同じ曲線を描いており、この熱検出器の再現性が非常に良いことを示している。尚、熱検出器の抵抗値の温度校正は、試料ホルダーに取付けた温度特性のわかっている校正された(Au-Fe-Chromel)熱電対で行った。熱検出器は、円盤の側面に $\sim 0.05\text{mm}$ 径の熱伝導の悪い絹糸(熱伝導率が $6.5\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以下)を微量のエポキシ系接着剤で接着し、試料からの熱を伝達するための銀線を通す穴をあけた黄銅のRadiation Shield内にその絹糸で保持した。

Radiation Shieldは熱検出器を取付けた後、銅板で蓋をして熱検出器を不要なRadiationから保護した。測定環境の温度変化を測定する熱検出器は、黄銅及びリン脱酸素銅で出来たPCS測定用試料ホルダーへ、じかにエポキシ系接着剤で接着した。Radiation Shieldから出された、試料の熱検出器用の銀線は端を熱検出器と同様に絹糸でとめ試料ホルダーに保持した。試料は、銀線に微量の銀ペーストを塗りその上に圧着し、金属的に熱接触させ、熱を効率良く熱検出器に伝えられる様にした。

この様に製作したPCS測定用試料ホルダーを、図-6に示す様に、中の気密を保てるガラス・セル内に保持する。ガラスセルは、外部から余分な輻射が試料や熱検出器に当たらない様に全体を試料に照射する光の通るパスを残してアルミ箔のRadiation Shieldで保護する。その気密を保ったガラス・セル内には、断続光を照射することによって試料に生じた熱や、高感度熱検出器に伝わった熱を効率良く熱浴へ拡散させる為に、熱交換用Heガスを注入する。この熱交換用ガスで、PCS測定用セルの室温から測定温度までの予冷も行

う。この熱交換用冷却ガスの圧力を調節することによって試料に生じた熱の散逸速度が決まり、試料に照射する断続光の繰返し周波数を決めることが出来る。実際の測定は、測定温度(2K)に於いて、0.13 Torrの条件で行った。この条件下では、十分測定可能な照射光強度で断続照射光の繰返し周波数が10Hz程度、照射光を遮断している時間と照射している時間との比が2:1~6:1で発生した熱が蓄積されることなく正確なPCS測定が可能であった。

(2) 測定系

測定する光のエネルギー領域に応じて、二つの光源を用いた。広い波長領域(3200 Å~8000 Å)の測定には、図-7に示す様にXeランプをオプティカル・チョッパーで断続光とし、その後ダブル・グレーティングの分光器(SPEX: Model 1680)を通して単色光へと分光して用いた。この配置で、分光器のスリットの分解能を、3.6 Åまで絞ってもPCS信号は十分検出可能であった。スペクトルの光源強度補正は、分光された単色光の一部分を光電管(Model: PG12)で測定して行った。残りの分光された光は、レンズによって試料上に集光させる。積層欠陥励起子遷移R, S, Tはスペクトル幅が極めて狭いので、その測定には、図-7に示す様に、十分の強度が得られ、光源のスペクトル幅が0.1 Åと非常に狭いスペクトル幅を持つパルス色素レーザー(Molelectron: UV-12, DL-12; 色素: ロダミンB)を用いた。レーザー光は、強励起効果が現れない様にND減光フィルター(1/100~1/1000)で減光した後照射する。スペクトルの光源強度補正は、光源をフォト・ダイオードで同時測定して行った。この測定は、図-7に示す様に、試料の前にガラス板をほぼ45度の角度で置くことによって、比較的容易に試料からの反射光を取出し、同時測定することが可能である。

PCS信号検出は、図-7に示す様に、試料用検出器と、試料近傍の環境の温度を測る熱検出器と、検出系外部の2つのポテンシオメータの4つの抵抗でホイートストン・ブリッジを組み、測定環

境の温度変動を補償しつつ、試料の温度変化による抵抗値の微小変化のみを電圧変化として検出できる様にした。ホイートストン・ブリッジには、 $2.5 \mu\text{A}$ に安定化した電流を流した。この測定電流では、先に示した抵抗値の温度に対する勾配から温度に対する出力電圧の変化を換算すると、

$$\frac{\delta V}{\delta T} = 240 \pm 10 \quad (\mu\text{V}/\text{mK})$$

となる。この出力電圧は、小さいので図-8に示すHigh Impedance Instrumentational Amplifierにより増幅(52~427倍)した。このアンプは、入力段に比較的ノイズレベルが低く、バイアス電流が十分小さい(50pA以下)オペアンプLF356を2個用いており、両入力を高入力インピーダンス(+,-入力共に $\sim 10^{12} \Omega$)化してある。又、時定数を持ったNFBをかけて断続光の繰返し周波数程度(8Hz~10Hz)から1kHzまでを増幅し1kHz以上の余分な高周波ノイズを削除する様に工夫した。そして、その出力を入力電圧が0.1Vのデジタル・ボックス・カー(Model;Bx-531(NF社))もしくはアナログ・ボックス・カー(Model;162(PAR社))に取込んだ。この様に回路を組むことにより、試料の温度上昇を初めて測定することが可能となった。この様に検出されたPCS信号は、デジタル・ボックス・カーに一旦記憶され、測定後マイクロ・コンピューターへGP-IBインターフェースを通して取込み、解析用プログラムで解析処理を行った。

(3) PCS信号検出感度

製作したPCS測定装置で、光を全て吸収する黒体の試料を測定し、装置のチェックを行った。黒体として表面を硫化カリウムで黒色化した厚さ $\sim 50 \mu\text{m}$ 、大きさ $2.5\text{mm} \times 3.7\text{mm}$ の銅箔を用いた。得られたPCSの生のスペクトルを図-9-(a)に示す。縦軸は、試料

への光照射による温度上昇(mK)である。このPCSスペクトルは、光源強度スペクトルの微細な構造も正確に反映しており、この黒体試料の温度上昇の測定精度が $\sim 10\mu\text{K}$ 以下に至っていることがわかる。PCSスペクトルを光源強度分布スペクトルで割り算を行い、黒体に同一光子数の光を照射した時のPCSスペクトルを求めた。その結果が、図-9-(b)である。横軸は照射光子エネルギー(eV)に取り、縦軸は規格化されたPCS信号強度である。このスペクトル強度は一定数の光子を試料に照射した時の試料の温度上昇、つまり、発生した熱エネルギーを示している、光源強度の微細な構造は消え一定の勾配を持っている。この勾配を外挿すると図の直線が示す様に光子エネルギーがゼロの原点に至っていることがわかる。この結果は、黒体によって同一数の光子の持つエネルギーをPCS信号として正確に観測したことになり、開発したPCS測定装置で正確な測定が行なえていることを示している。このPCS測定装置に於ける熱量の検出感度は、用いた黒体試料の熱容量 $9.6 \times 10^{-8} (\text{J/K})$ と、試料の温度上昇の検出感度 $\leq 10\mu\text{K}$ より、

$$\Delta Q \leq 0.96 \text{ pJ}$$

となる。この感度は、今までPCS測定で報告されている測定感度の内、最高感度に匹敵する。今回開発したPCS測定装置は、前述した様に測定装置のセットアップの容易さ、測定の簡便さ等を伴っており、今後の幅広い応用が可能であると思われる。

[2] 積層欠陥励起子のPCSスペクトルと光スペクトル

(1) 完全吸収域のPCSスペクトル

BiI₃結晶でのPCSスペクトルは、吸収端以下の透明域では、積層欠陥励起子遷移の現れるものと、そうでないもので大きく異なるが、吸収端より高エネルギー側は、どの試料でも同じスペクトル形

状を示す。

図-10に、積層欠陥励起子遷移を示さなく、強い発光も観測されない試料での完全吸収域のPCSスペクトルを示す。光源には、Xeランプを分光して用い、分光した光は、レンズによって試料の表面上へ垂直で小さく集光させ、試料を保持している銀線及び銀ペーस्टに光が照射されない様に注意した。測定温度は2Kである。横軸は、照射光子エネルギー(eV)にとり、縦軸は光源の強度で補正して示してある。PCSスペクトルは、 BiI_3 の間接励起子吸収端($A_e = 2.006 \text{ eV}$)より高エネルギー側で急激に強くなるが、 BiI_3 の直接励起子遷移エネルギー($E_{gx}^d = 2.072 \text{ eV}$)付近では極大と極少を持つ分散型の構造を示す。それより高エネルギー側では、測定したエネルギー範囲で特に顕著な構造は見られず照射光エネルギーが増加するとともにPCSスペクトルも強くなることがわかる。完全吸収域では、吸収係数 α が非常に大きくOptical densityに相当する量 αd が十分大きい($\alpha d \gg 1$)。この場合、透過光はほとんどゼロであり、反射光強度は入射光強度 \times 反射率となる。又、この領域では、物質中に残る光量は、入射光強度 \times (1-反射率)と近似出来、PCSスペクトルは、下式の量に比例した量となると考えられる。

$$\text{PCSスペクトル強度} \propto (1 - \text{反射率}) \times \gamma \times \hbar \omega \quad [2]^{-1}$$

この式で示される様に、完全吸収域ではPCSスペクトルは、光子エネルギーの一定の勾配に γ で表される非輻射過程効率のスペクトル構造と反射スペクトルの構造を反映した(1-反射率)のスペクトル構造をかけたものに相当していると考えられる。よって、完全吸収域に於けるPCSスペクトルを照射する光の光子エネルギー $\hbar \omega$ で割り算をすることによって、(1-反射率) $\times \gamma$ に比例する量が求められる。完全吸収域に於ける非輻射過程の観測は、室温で光音響分光法(PAS)で測定された例^{12,13)}が報告されているが、光カロリメトリ-分光(PCS)を用いて低温で測定され例は、ほ

とんどない。PCS スペクトルを照射光子エネルギー $\hbar\omega$ で規格化して $(1 - \text{反射率}) \times \gamma$ に比例するスペクトルを求めると、図-11-(a) で示すスペクトルが得られる。このスペクトルと、小松等が測定した BiI_3 の反射スペクトル (図-11-(b)) とを比較すると、 $(1 - \text{反射率})$ の構造に良く対応していることがわかる。この結果は、発光の見られない試料に於いて得られた PCS スペクトルは、吸収域に於いて表面での反射によるロスを正確に反映していることを示しており、 γ のスペクトル強度は、エネルギーに依存せず、この領域で Auger 過程の様な非輻射過程による特異な緩和のプロセスがないことを示している。次に、積層欠陥励起子遷移の現れる試料について、PCS スペクトルと光スペクトルの関係を少し詳しく調べる。

(2) 積層欠陥励起子遷移と PCS スペクトル

積層欠陥励起子吸収 R, S, T が飽和しない程度の強度で現れ、しかも吸収線幅が狭い試料を選択し、更にバンド間励起下で発光スペクトルを測定し、その中から積層欠陥励起子の共鳴発光のみが強く現れる試料を厳選した。この試料の吸収スペクトル及び発光スペクトルを図-12 に示す。非輻射過程で生じた熱エネルギーを直接観測している PCS スペクトルを定量的に評価するため、光源に用いた波長可変色素レーザー光で、PCS 測定と同時に透過スペクトルと反射スペクトルを測定した。得られた透過スペクトル及び反射スペクトルを図-13 に示す。縦軸は、透過スペクトルでは、T の低エネルギー側の透明領域で試料を外して 100% 透過を測定し、それより透過率に換算して示してある。反射スペクトルの縦軸は、高エネルギー側で、裏面からの反射が関与してこない完全吸収領域で、既に測定された反射率¹⁴⁾ に外挿して測定した反射スペクトルを反射率に換算して示してある。透過スペクトルでは、P, R, S 及び T の遷移エネルギー位置で顕著なディップが見られる。形状は、低エネルギー側に裾を引く非対称な形状を示す。透明領域に於いては、

結晶が層状で平行度が良いため顕著な干渉による振動構造が観測される。反射スペクトルでは、完全吸収域から透明領域に移る吸収端のエネルギー位置で、結晶裏面と結晶表面間の多重反射の後、結晶表面から出てくる裏面多重反射の分だけ反射強度が増大する。Pの遷移エネルギー位置では、反射スペクトルでも透過のディップに対応した吸収型のディップ構造が見られる。このP遷移に対し、積層欠陥励起子R, S, T遷移エネルギー位置では分散型の複雑な構造を示す。この積層欠陥励起子遷移エネルギー位置で特徴的に観測される反射の構造は、試料依存性及び入射角度依存性があり、結晶内で二次元的に拡がった積層欠陥界面による干渉効果ではないかと考えられる¹⁴⁾。この反射スペクトルと透過スペクトルを比較すると、透過スペクトルに於いてR, S, T遷移エネルギーで観測された非対称性は、反射スペクトルの分散型の構造に良く対応していることがわかる。これは、積層欠陥励起子が欠陥界面全体で生じる固有励起状態であり、不純物中心による光スペクトルと本質的に異なっていて、入射光を平面波と考えた時に、位相をも考慮しなければならないことを示している。この結果は、反射を考慮しない通常の間易に行う吸収測定では、正味の吸収を正確に測定出来ていないことを示している。

この様に、光を試料に照射して透過及び反射を同時測定し、前記の方法で透過率及び反射率に換算出来れば、一義的に下式によって照射した光の内、照射した光子エネルギーと同じエネルギーを持った光として試料の外部に放出されず、試料の中にとどまる光量 Absorbanceが照射光1に対する割合いで求める事が出来る。

$$\text{Absorbance} = 1 - \text{反射率} - \text{透過率} \quad [2] - 2$$

測定した透過スペクトルと反射スペクトルより、上式に従い Absorbanceスペクトルを求めたのが図-13 (最下段)である。

Absorbanceスペクトルに於ける積層欠陥励起子 R, S, T のピーク強度は多くの試料の吸収スペクトルで観測される様に R, S, T の順に大きくは現れず、T 状態が一番強い。この結果は、前に述べた様に、簡易に行う吸収測定では、正味の吸収を正確に測定出来ないことの一例を示しており、この様な固有励起子の吸収測定を行う場合、充分注意する必要がある。この反射及び透過スペクトルと完全同時測定した PCS スペクトルを、図-14 に Absorbance スペクトルと比較して示す。積層欠陥励起子遷移 R, S, T では、2つのスペクトルはピーク強度及び形状とも良く一致している。この結果は、積層欠陥励起子 R, S, T の遷移によって失われた光エネルギーと、熱発生が一对一对応していることを定量的に示している。更に、一般的に反射の効果が問題となる系に於いて、PCS 測定は、正味の吸収量を測定する有効な手段であるといえる。

そこで、次に積層欠陥励起子状態の緩和過程と熱発生の関係を明らかにする為に、発光スペクトルと PCS スペクトルの比較を行う。図-12 に見られる様に、積層欠陥励起子遷移の現れる試料に於いては、それら R, S, T の励起子遷移の吸収は試料に依存せずほぼ同程度の強度(強度比 $R : S : T = 4 : 2 : 1$)で現れるのに対し、共鳴発光は、T が一番強く、全体の発光の 90% 以上を占めており、S 及び R は順に 1 オーダー以上づつ弱く現れる。この様に吸収スペクトルと発光スペクトルの強度比が非常に異なって現れるのは、積層欠陥励起子 R, S, T の特徴で、これら積層欠陥励起子の緩和に於いて特異な過程が存在していることを示している。即ち、R 及び S 状態が、一番強く発光する T 状態とは異なって、光を外部に放出して基底状態に緩和する輻射緩和過程以外の大きな緩和過程が存在し、その大きい遷移確率によって状態の緩和確率が決まってしまう、輻射緩和過程を小さくしていることが考えられる。この緩和過程が多重にフォノンを生成しつつ基底状態に緩和する非輻射過程だと考えると、共鳴発光を減少させている、R 及び S 状態の大きな非輻射緩和過程によって発生した熱エネルギーは PCS 測定で大きく検出

され、R, S, TのPCSスペクトルは発光とは逆に高エネルギー側の状態について順に1桁程度ずつ大きく観測されることになる。しかし、図-14で示した様に、R, S, Tに於けるPCS信号強度は、正味の光吸収量に定量的に比例しており、RおよびS状態からのT状態に比べた1桁以上も大きい非輻射緩和過程は存在し得ないことが結論づけられている。この結果は、R及びS状態の共鳴発光強度を減少させ、それら状態の緩和過程を支配的に決めている緩和過程が前に考えた様な基底状態まで非輻射的に多重フォノン生成等で緩和する過程ではないことを明確に示している。

そこで、PCSスペクトルの示す非輻射過程と相補的な輻射過程を調べる為に、T共鳴発光の励起スペクトルを測定した結果を図-15に示す。T発光は、高エネルギー側のS及びRで顕著な励起のピークを示しており、上の状態からのエネルギー移動の存在を現している。この励起スペクトルとPCSスペクトルを比較すると、母体結晶 BiI_3 の間接励起子が励起されるエネルギー領域ではPCSスペクトルが急激に増加しているのに対し、T共鳴発光の励起スペクトルでは減少しているのがわかる。なお、PCSスペクトルはT共鳴発光の励起スペクトルと比較するため、T励起子の遷移エネルギーより低エネルギー側で一定強度で現れるベースのPCS信号を、図-14で得られたPCSスペクトルより差引いて示してある。このベースに現れるPCS信号は、今議論する励起子状態とは独立で、不純物によるもの、もしくは散乱光が試料を保持している銀ペーストや銀線に吸収されたものと考えられる。この2つのスペクトルの吸収域での相違は、励起スペクトルが積層欠陥励起子Tの共鳴発光の応答だけを観測しているのに対し、PCSスペクトルが励起エネルギーからの全緩和経路に於ける非輻射緩和過程による熱の発生の総和を観測しているために起こる。つまり、励起光エネルギーが積層欠陥励起子遷移の現れる透明領域から、吸収領域に入るに従い母体結晶 BiI_3 の間接励起子が励起され、新たな非輻射過程の経路が開かれるため、2つのスペクトルに相違が生じると考えられる。

一方、透明領域の2つのスペクトルはともに積層欠陥励起子の共鳴エネルギー位置で顕著なピークを示すが、この領域でより明確に非輻射過程と、輻射過程とを比較するためPCSスペクトルを励起スペクトルで割り算を行い、各励起エネルギーに於けるT状態での輻射緩和過程に対する非輻射緩和過程の割合を示すスペクトルを求めた。その結果を図-16に示す。得られたスペクトルは、透明領域では、R及びSの共鳴エネルギー位置に現れるピークを除いて図に示した一定の勾配を持った直線で良く表される。共鳴位置に現れるピークについては、後に議論するが、光子エネルギーに対し、一定の勾配を持つ直線にのる部分は、T共鳴発光が一定強度を与える励起強度下で、PCSスペクトルが励起光子エネルギーの増加分に比例していることを示している。この結果は、図-17-(a)で模式的に示すように、各励起エネルギーで励起された状態が他の系に逃げることなく、励起エネルギーとTの共鳴発光エネルギーの差の分のエネルギーを熱エネルギーに変換しつつ最終的にT状態へ緩和して来て、一定の割合いで発光もしくは非輻射緩和を起していることを示しており、これら積層欠陥励起子状態R、S、Tの間に高エネルギー側から低エネルギー側へと一連につながった緩和過程が存在することを明確に示している。S及びRの共鳴エネルギー位置で見られる微少なピークを示す構造は、励起子バンドを考慮することにより次の様に考えられる。一般に、励起子の寿命は、バンド底($k=0$)の状態が一番長いと考えられるが、励起子のバンド底以外を励起した場合、 $k=0$ 以外の広いバンド域に励起子の分布が出来ると考えられる。この広い分布が、高いエネルギー状態から一連につながった緩和過程を支配しているものと思われる。S及びR励起子を共鳴励起した場合、図-17-(b)で示す様に、バンド底の $k\sim 0$ 近傍での分布が増加し、全体の寿命が長くなる為、その状態から直接非輻射緩和過程によって基底状態へ緩和する割合が増加し、T状態へ一連につながった緩和の割合が減少するために生じると考えられる。以上考察したk空間での励起子分布の問題は、次節の

赤井一郎

ピコ秒分光のところで再度議論する。

次に、上の結果に基づき、図-16の直線部分より、T共鳴発光の発光効率を求める。PCS信号は、 $\hbar\omega$ のエネルギーを持った光子がn個吸収されT状態(エネルギー; $\hbar\omega_T$)へ緩和し発光効率 η で発光すると考えると、吸収された光エネルギーの和と、発光として試料の外に出た光エネルギーの差で下式の様に表すことが出来る。

$$\text{PCS 信号} \propto n \times \hbar\omega - n \times \eta \times \hbar\omega_T \quad [2] - 3$$

同様に、T発光の励起スペクトルは、吸収される光子数nと発光効率 η に比例しているので、

$$\text{励起スペクトル強度} \propto n \times \eta \quad [2] - 4$$

の式で表すことが出来る。よってPCSスペクトルを励起スペクトルで割ったスペクトルは、

$$\frac{\text{PCS スペクトル}}{\text{励起スペクトル}} \propto \left(\frac{\hbar\omega}{\eta} - \hbar\omega_T \right) \quad [2] - 5$$

の式で書表わすことが出来る。この式は、照射光子エネルギー $\hbar\omega$ に対し、一本の直線の式になっており、この直線を[2]-5式の値がゼロになる所へ外挿することによって発光効率は、下式で求められる。

$$\frac{\hbar\omega^0}{\eta} - \hbar\omega_T = 0 \quad ; \quad \eta = \frac{\hbar\omega^0}{\hbar\omega_T} \quad [2] - 6$$

そこで、この式に従い図-16に示した一定の勾配を解析すると、 $\eta = 0.98 \pm 0.01$ という非常に1に近い発光効率を得た。

〔3〕積層欠陥励起子発光のピコ秒分光とカスケード緩和過程

(1) ピコ秒分光法と測定結果

積層欠陥励起子R, S, T間にenergy transferが起り、R, S, Tで一連につながった緩和過程が存在していることが、前節のPCS測定よりわかった。これら励起子R, S, T間の緩和機構を直接的に調べるためにBiI₃結晶をAr⁺レーザーでバンド間励起することによって観測される発光についてピコ秒時間スケールでの時間分解スペクトルを測定した。この研究は、東北大・工・応物の中村先生(現:名古屋大)、平井先生等の協力を得て行った。用いたピコ秒分光装置は、東北大工学部設置のものである。測定法は、非常に微弱な発光等の時間分解スペクトルを測定するのに有利な単一光子時間相関計数法を用いた。この方法は、モード・同期レーザーによってピコ秒域の幅を持つ短時間パルスが~80MHzの繰返し周波数でパルス列として与えられものを励起光として用い、励起パルス一発に対し、測定する試料から放出される光子数を、励起パルスの繰返し周波数に対し充分少ない頻度で、数え落としのない様に単一光子として検出する。そして、その検出した単一光子と励起パルスとの時間差 Δt を測定し、それを蓄積して、試料からの放出光の時間特性を再現する方法である。この方法では、単一光子を計数することによって試料からの放出光の時間特性を再現するので強度は3~4桁にわたって測定することが可能でダイナミック・レンジが大きくとれる利点がある。図-18に単一光子時間相関計数法のブロック・ダイアグラムを示す。励起パルスはフォト・ダイオード(P.D.)によって常にモニターされ定比率波高分別器を通してノイズを除去して波形整形し、時間軸のタイミングの原点を合わせるために遅延回路を通して時間差を電圧出力に変換する時間→波高変換器のストップ・パルスとして用いる。試料の放出光は、先程の条件を満たす様に充分弱くし分光器を通し分光してから、時間分解能を上げる工夫¹⁵⁾を施した冷却P.M.(光電子増倍管)に取り込み、定比率波高分別

器を通してノイズを除去し波形を整形して時間→波高変換器のスタート・パルスとして用いる。この2つのスタートパルスとストップ・パルスの時間差を時間→波高変換器によって出力電圧に変換し、その電圧をマルチ・チャンネル・アナライザー(M.C.A)にデータとして蓄積する。M.C.Aに取込まれた時間分解スペクトルはRS-232Cインターフェースを通してマイコンに取込み、解析を行った。

測定に用いた試料の時間積分発光スペクトルを図-19に示す。このスペクトルは、モード同期をかけた Ar^+ レーザー励起で、単一光子計数法の装置を用いてphoton-counting法で測定した。得られた発光スペクトルは、He-Cd(cw)レーザー励起で観測される定常光励起下の発光スペクトルと発光強度を含め良く一致する。横軸は、放射光の波数(cm^{-1})で示してある。この試料は、積層欠陥励起子の発光が比較的強く現れる試料である。Sの低エネルギー側に小さく現れるピークUは、試料に依存して現れ、R, S, T遷移が現れない試料に於いても観測される場合がある。このU線については、本研究では議論しない。縦軸は、R共鳴発光近傍では200倍に、S共鳴発光近傍では20倍に拡大して示している。この試料は、R共鳴発光が弱く、丁度間接励起子がCフォノンを伴って発光する L_c 帯と重なって現れる。この L_c とRとは、スペクトル上明確な分離は出来ない。図-20-(a)に、試料の励起に用いたモード同期 Ar^+ レーザーの時間特性を示す。横軸は、時間スケールに取り、縦軸は、発光強度をログ・スケールで示してある。この測定系の時間分解能はconvolution法によるparameter fittingで50psを得ることが出来る。比較のため、積層欠陥励起子遷移R, S, Tの現れない試料に於いて、 L_c の時間分解スペクトルを測定した結果を図-20-(b)に示す。この発光帯の減衰曲線は図-20-(a)に示されている励起パルスとほぼ一致する時間特性を示し、励起レーザー・パルス波形に対するparameter fittingの解析で時間分解能50ps以下の減衰時定数しか持たないことがわかった。本論では、詳しい議論はしないが、この発光帯はホット・ルミネッセンスであることがわかってお

り¹⁶⁾、この非常に早い減衰時定数はホット・ルミネッセンスの性質を反映していると考えられる。

積層欠陥励起子遷移が現れる試料での各共鳴発光線の強度の時間特性を図-20, 21に示してある。図の横軸は時間(ns)に取り、縦軸は各時刻に於ける単一光子の計数をログ・スケールで示している。図-20-(c)は、R遷移の現れる波数位置で測定した時間特性である。図-21-(d)はS共鳴発光のピークエネルギー位置での時間特性、図-21-(e)はT共鳴発光のピークエネルギー位置での時間特性である。遷移確率が分布数に依存しない線形応答の範囲では、図-20-(c), 21-(d), (e)は、それぞれ励起子状態の分布数の時間変化を示している。図に示されたそれぞれの時間特性の特徴をまとめると次の様になる。まず第一に、図-21-(d), (e)のS, T共鳴発光は、前述の L_c 発光帯の減衰時定数に較べ比較的遅い時定数で減衰している。第二に、高エネルギー側のR(図-20-(c))から低エネルギー側のS(図-21-(d))、T(図-21-(e))とエネルギーが低くなるに従い減衰時定数が長くなっている。第三に、R(図-20-(c))に較べ図-21-(d)のS共鳴発光の強度が一番強くなる時刻が遅れ、又同様にT(図-21-(e))もS(図-21-(d))の強度ピークに較べさらに遅れており有意な立上がりが観測出来る。この立上がりの遅れは、それぞれS, T状態へ緩和してくる上の状態の減衰時定数の表れだと考えられる。又、立上がりの遅れの大きさは、S状態にくらべてT状態の立上がりの遅れの方が大きいことがわかる。前節のPCS測定の結果から、R, S, T励起子状態間には高エネルギー側の状態から低エネルギー側への状態へenergy transferが起こり、一連につながった緩和を起こしていることが結論づけられたが、この結果に基づき、ピコ秒分光で得られた時間分解スペクトルを、以下のモデルをたて解析を行った。

(2) カスケード緩和モデル

積層欠陥励起子状態 R, S, T 間に一連のつながった緩和が起こっていることが PCS 測定より結論づけられ、又、前記の様に、R, S, T 共鳴発光のピコ秒分光をした結果、S 及び T 状態が上の状態の減衰時定数を反映した順に遅い立上がりを示し、かつ、R, S, T の順に減衰時定数が長くなることを考え、S 状態は R 状態を通じて励起され、T 状態は上の S 状態を通じて励起される下記の様なカスケード緩和モデルをたてた。

Ar⁺ レーザーにより BiI₃ 結晶のバンド間励起をすることによって光励起された Bloch 状態がエネルギー緩和して、先ず最初に積層欠陥励起子状態 R, S, T の内、最も高エネルギー側に位置する R 状態に到達し、励起子として分布する。R 状態に分布した後、R 状態の減衰時定数で減衰する。それと同時に、低エネルギー側の状態 S へエネルギー緩和し再び S 状態を励起する。その後、S 状態でその状態の減衰時定数で減衰すると共に、低エネルギー側の状態 T へエネルギー緩和し T 状態を励起する。そして、最終的に、T 状態から基底状態へエネルギー緩和する。このカスケード緩和モデルを、各状態の時間特性を示す簡単な Rate eq. で書くと下式の様になる。

$$\frac{dn_R(t)}{dt} = f(t) - \frac{n_R(t)}{\tau_R^t} \quad [3] - 1$$

$$\frac{dn_S(t)}{dt} = \frac{n_R(t)}{\tau_{RS}} - \frac{n_S(t)}{\tau_S^t} \quad [3] - 2$$

$$\frac{dn_T(t)}{dt} = \frac{n_S(t)}{\tau_{ST}} - \frac{n_T(t)}{\tau_T^t} \quad [3] - 3$$

上式に於いて $n_R(t)$, $n_S(t)$, $n_T(t)$ は時刻 t に於ける各 R, S, T 状態の状態数、 $f(t)$ は R 状態を励起している状態の時間特性を

現す関数であるが、現在の所、実験では観測されていないので未知である。 τ_R , τ_S , τ_T は各 R, S, T 状態の減衰時定数、 $1/\tau_{RS}$, $1/\tau_{ST}$ はそれぞれ R 状態から S 状態、S 状態から T 状態へカスケード緩和する遷移確率である。R 励起子状態は前述した様に発光スペクトル上で明確に間接励起子発光の L_C 発光帯と分離出来ていないが後で、詳細に議論する。各発光の時間特性曲線を測定する時、各発光の強度に合わせて時間特性曲線のダイナミック・レンジが有効に大きく取れる様に、測定時間をピーク強度の計数が数千カウントになる様に調節しており、発光スペクトルの絶対強度は、同じ測定系で別に測定した図-19の時間積分発光スペクトルによって議論する。そのため、上記の Rate eq. で観測された時間特性に parameter fitting する時、パラメーターとなるのは、各 Rate eq. 中で各状態の減衰時定数のみである。カスケード緩和の遷移確率は、時間積分発光スペクトルで得られる発光強度比をもとに議論する。

実験で得られた時間分解スペクトルを、上記のカスケード緩和モデルで解析する。

先ず最初に実験で得られた S 状態の共鳴発光の時間特性を S 状態の時間特性 $n_S(t)$ とし、パラメーターを τ_T として Rate eq. [3]-3 を計算して $n_T(t)$ を T 状態の共鳴発光の時間特性 (図-21-(e)) に parameter fitting を行う。その結果 $\tau_T = 0.80 \pm 0.05$ ns として図-21-(e) 中の \circ で示す曲線が得られた。図-21-(e) は縦軸が常用対数で示されており、実験結果と parameter fitting で得られた時間特性曲線は強度に於いて3桁に及ぶ範囲で良く一致している。この一致から、S 状態から T 状態への緩和は上記のカスケード緩和モデルで良く説明され、T 状態の減衰時定数が 0.80 ns であることがわかった。

次に、S 発光の時間特性曲線の解析を行った。前述した様に S 発光の時間特性の減衰勾配は S 状態の減衰時定数そのものを表していると考えられるが、今回は、S 状態の高エネルギー側に位置する R 共鳴発光が明確にスペクトル上で分離されていないので、その減衰

時定数を求める時に Rate eq. [3]-2 を直接用いて parameter fitting するのではなく、図-20-(a)で示される励起パルスの時間特性を用いて、実験で観測されたS状態の減衰時定数を反映している図-21-(d)の減衰勾配に、計算で得られる時間特性の減衰勾配が一致する様なS状態の減衰時定数 τ_S^t を選ぶと、 $\tau_S^t = 0.40 \pm 0.05$ ns で図-21-(d)に示される○の曲線が得られた。計算より求められた曲線の減衰勾配と実験で観測された減衰勾配は非常に良い一致を見るが、発光強度のピークに達する時刻は、単純に励起光の減衰曲線をもとにして計算した時間特性曲線のピーク時刻より遅く、実験で観測された方が有意に遅れていることがわかる。この有意な立上がりの存在は、S状態が上の状態から間接的に励起されていることの明確な証拠であり、S励起子状態がバンド間励起に於いては上の異なる状態から緩和して分布していることを示している。

次に、今求められたS励起子状態の減衰時定数 $\tau_S^t = 0.40$ ns をもとに Rate eq. [3]-2 より R励起子状態の時間特性曲線を逆算し、実験で観測された間接励起子発光 L_C が重なっているR励起子共鳴発光の時間分解スペクトル図-20-(c)と比較する。図-20-(c)は、間接励起子発光帯 L_C のみが観測される試料で測定したエネルギー位置(図-20-(b))とほぼ同じエネルギー位置で、積層欠陥励起子遷移の現れる試料に於いて観測された時間分解スペクトルである。この2つの時間分解スペクトルを重ねてみると、時刻の比較的遅い領域で違いが見られ、その違いを明確にする為図-20-(c)中に破線で図-20-(b)で示される積層欠陥励起子遷移の現れない試料に於ける時間特性を示した。Rate eq. [3]-2に於いて τ_S^t が求められているので、カスケード緩和モデルに従い、実験結果と対応するR励起子状態数の時間特性 $n_R(t)$ の時間変化は、Rate eq. [3]-2によってパラメータなしで一義的に求めることが出来る。この様にして求められたR励起子状態の時間特性 $n_R(t)$ を実験で観測された時間分解スペクトルと対応させて示したのが図-

20-(c)の○によって示された曲線である。実験で観測された時間特性曲線と求められた時間特性曲線を比較してみると、比較的遅い時間領域で付加的に現れてくる L_c に比べ比較的遅い減衰を示す発光の減衰勾配は上記の方法で求められた時間特性曲線の減衰勾配と比較的良く一致している。つまり、この重なって現れる比較的遅い減衰勾配が、スペクトル上では L_c 発光帯と明確に分離出来なかったR励起子共鳴発光によるものではないかと考えられる。図-20-(c)中の○で示されるRate eq. [3]-2より求めた時間特性の減衰勾配を、S共鳴発光で行った解析を、同様に行って減衰時定数を求めると $\tau_R^t = 0.2 \text{ ns}$ であることがわかった。

以上、Rate eq. [3]-1~3で示されるカスケード緩和モデルで時間特性曲線を解析した結果それぞれの積層欠陥励起子状態R, S, Tの減衰時定数は、

$$\tau_R^t = 0.2 \text{ ns}$$

$$\tau_S^t = 0.40 \pm 0.05 \text{ ns}$$

$$\tau_T^t = 0.80 \pm 0.05 \text{ ns}$$

であることがわかった。

次に前節で得られた結果と、このピコ秒分光で得られた結果をもとにして、R, S, Tの緩和過程について考え、R, S, Tの発光強度比について議論する。実験で観測された減衰寿命は、このカスケード緩和モデルでは次式の様に考えることが出来る。

$$1 / \tau_R^t = 1 / \tau_{RS} + 1 / \tau_R^r + 1 / \tau_R^{nr} \quad [3] -4$$

$$1 / \tau_S^t = 1 / \tau_{ST} + 1 / \tau_S^r + 1 / \tau_S^{nr} \quad [3] -5$$

$$1 / \tau_T^t = 1 / \tau_T^r + 1 / \tau_T^{nr} \quad [3] -6$$

ここで、 τ_R^t 、 τ_S^t 、 τ_T^t は R、S、T 状態の減衰寿命、 $1 / \tau_{RS}$ 、 $1 / \tau_{ST}$ はそれぞれ R \rightarrow S、S \rightarrow T へカスケード緩和する遷移確率、 $1 / \tau_R^r$ 、 $1 / \tau_S^r$ 、 $1 / \tau_T^r$ はそれぞれ R、S、T 状態の輻射緩和過程の光学遷移確率、そして $1 / \tau_R^{nr}$ 、 $1 / \tau_S^{nr}$ 、 $1 / \tau_T^{nr}$ は前項以外の緩和過程遷移確率の総和である。R、S、T が吸収スペクトルで 4 : 2 : 1 の比で現れることから、光学遷移確率 $1 / \tau_R^r$ 、 $1 / \tau_S^r$ 、 $1 / \tau_T^r$ の比は、4 : 2 : 1 になっていると考えられる。R、S、T 状態の緩和過程を上式の様に考えて、単純のために cw 励起の条件で R、S、T それぞれの共鳴発光の強度を Rate-eq. [3] -1~3 の定常解より求めてみる。R、S、T それぞれの共鳴発光の強度比 $I_R : I_S : I_T$ は、それぞれの定常的な分布を \bar{n}_R 、 \bar{n}_S 、 \bar{n}_T とすると、その状態数に光学遷移確率を掛けたものに比例し、次式で与えられると考えられる。

$$I_R : I_S : I_T = \frac{\bar{n}_R}{\tau_R^r} : \frac{\bar{n}_S}{\tau_S^r} : \frac{\bar{n}_T}{\tau_T^r} \quad [3] -7$$

上式に実験で得た R、S、T 状態の減衰寿命を代入し、R、S、T の発光強度を求める。発光強度比は、R 及び S 状態の総緩和確率の内、カスケード緩和確率の占める割合によって、大きく変化するが、PCS 測定の結果からも示唆される様に R 及び S 状態の緩和がカスケード緩和過程で支配されていると考えても、R、S、T の発光強度は同程度しかならず実験で観測されている結果（低エネルギー側の発光が 1 オーダ以上づつ強く発光する。）とは一致しない。

しかし、PCS測定より、R及びS励起子の共鳴発光を小さく抑えている緩和過程が基底状態まで多重フォノン生成して緩和する非輻射過程でなく、R, S, T間に存在する一連につながった緩和過程であることは明白である。又、発光をピコ秒時間スケールで時間変化を観測して得られた減衰曲線はカスケード緩和モデルで3桁にわたって非常に良い一致を得ており、R, S, T間にカスケード緩和が存在して、それがR及びS状態の緩和過程を支配しているのは明らかであるが、この発光強度の問題よりRate-eq. [3]-1~3のカスケード緩和モデルは、何等かのモデルの改良が必要であると思われる。

現在のこのカスケード緩和モデルは、単純な1レベルについて考えており、これら積層欠陥励起子が重心運動を行いk空間に於いて分散を持っていること¹¹⁾は考慮されていない。しかし、k空間で分散を持っていることは、PCSスペクトルの解析のところでも考察した様に、これら励起子の緩和に於いて重要な意味を持っていると考えられる。積層欠陥励起子R, S, Tの共鳴発光は、吸収で観測される線幅と同程度の幅しか持っておらず非常に幅が狭い。それに対し、積層欠陥励起子がフォノンを放出して再結合し観測されるフォノン・サイド・バンド、例えばT_c発光帯はk空間内でのバンド内のBoltzmann分布を反映した幅の広い形状を示す。図-22にT発光とT_c発光の発光形状と時間分解スペクトルを比較して示す。T_c発光帯は、格子温度に相等する幅を持っており、格子と熱平衡に達している¹¹⁾。T_cの減衰曲線は図-22に示す様にT発光と全く同じ減衰曲線を描き、この減衰曲線は、T_c帯のどのエネルギー位置で測定しても同じものとなり、T励起子は電子系の中でもやはり平衡分布をしていることが確かめられた。この共鳴発光とフォノン・サイド・バンド発光の形状の違いは、T共鳴発光となる再結合がkを保存して起り、バンド内で分布している励起子の内、k~0に分布している励起子のみしか再結合に寄与出来ないためと解釈され

る。S及びRの共鳴発光もT発光と同様に非常に発光線幅が狭く、同様に分布の内 $k \sim 0$ の励起子のみが再結合しているものと考えられる。しかし、S及びR状態は、前述の様に大きなカスケード緩和過程が存在し、この緩和が共鳴発光と異なってk空間のバンド全体で起こると考えるならば、これら励起子系は、電子系内で音響フォノンによるバンド内散乱等で平衡分布に達しても、このカスケード緩和過程のため格子とは熱平衡に達することが出来ず、格子温度に比べ高い励起子系の温度で、格子温度の幅より広く分布すると考えられる。その結果、S及びR状態では共鳴発光に寄与出来る $k \sim 0$ の分布は減少し、S及びRの共鳴発光の強度がTに比べ1オーダー以上づつ小さくなると考えられる。

この様に、共鳴発光の強度比がk空間内での分布の仕方に強く依存していることは、次の実験からも明らかである。励起するエネルギーを $k \sim 0$ の共鳴からじょじょに非共鳴にしていきk空間内のバンド内の分布の状況を変化させてR, S, Tの発光を観測する。励起エネルギーを変えて得た発光スペクトルを図-23に示す。縦軸は、T発光を一定の強度になるようにとり、R, S, T共鳴発光の強度比の変化が明確になる様にしている。図-23-(d)に於いてはR状態を共鳴励起しており、このS共鳴発光は強く現れている。図-23-(c)は、R励起子の共鳴より若干高エネルギー側を励起しており、R及びSの共鳴発光が強く現れる。これ以上に励起エネルギーを上げて行くと、R及びSの共鳴発光強度は急激に減少して行き図-23-(a)に示したHe-Cdレーザーによるバンド間励起の発光スペクトルとなる。この結果は、上述の議論に従い次の様に解釈出来る。図-23-(c)及び(d)の場合、 $k \sim 0$ の励起子を励起するため、励起子は $k \sim 0$ で多く分布しており、そのためR及びS状態の共鳴発光が相対的に強く現れると考えられる。それに対し、徐々に励起エネルギーを上げていくことは $k \gg 0$ の励起子を励起することになり、それらの励起子はR及びSの $k \sim 0$ の共鳴発光に寄与出来ずにR及びSのバンドを通じてTまでカスケード緩和して、T状態で発

光し、R及びSの共鳴発光は減少していると考えられる。以上の結果は、先にPCS測定のところでも詳細に議論した積層欠陥励起子間の一連のつながった緩和と全く矛盾しない解釈を与える。R及びS励起子のバンド内分布の様子は、それらのフォノン・サイド・バンド発光帯形状として観測されると予想が出来るが、現在の所これらR及びSのフォノン・サイド・バンドは、それらの共鳴発光が小さい上に積層欠陥励起子とフォノンとのカップリングが弱くて共鳴発光に対し2桁程度弱くしか現れず、しかもT共鳴発光の低エネルギー側の裾に重なるためスペクトル的に分離出来ない。これら積層欠陥励起子の発光強度とカスケード緩和過程の問題は、バンド間励起でなく共鳴励起下に於けるピコ秒分光を行うことによってより明確に議論が出来ると考えられ、今後の研究が必要である。

Ⅲ. 総括

光によって励起された電子系の励起状態は、電子、正孔それぞれが電気伝導担体となり、電気伝導に寄与する場合や、電子-格子相互作用の結果、結晶内の欠陥生成に寄与する場合¹⁷⁾を除き、一般的には、徐々にエネルギーを失って初期の基底状態へ緩和する。その緩和過程のメカニズムには試料の外部へ光エネルギーとして放出して緩和する輻射緩和過程と、試料の中に励起エネルギーがとどまりやがて熱となる非輻射過程がある。本研究では、この非輻射緩和過程を直接観測するPCS(光カロリメトリー分光)の測定を行なった。熱エネルギーを直接観測するこの測定法には、有効な増幅手段がなく、熱検出感度を向上させるために困難さが伴う。しかし、励起状態の緩和は、必ず非輻射緩和を伴って起り、実験的にこの過程を観測することは重要な意味を持つ。今回新たに種々の工夫を加えPCS測定装置を開発した。この装置では、今まで報告されているPCS測定例の内、最高感度に匹敵する $\sim 10^{-12}$ Jという検出感度を得た。又、この測定方法には、安価でしかも測定が簡便に行なえる等の大きな利点があり、PCS測定への新たな応用の道を開いたと考えられる。

開発したPCS測定装置を用いて、初めて BiI_3 結晶の示す固有の励起子状態の非輻射過程による熱発生を直接観測した。先ず、積層欠陥励起子が現れず、発光も強く現れない試料について可視光全領域でPCSスペクトルを測定した。完全吸収領域では、熱発生は、入射光子エネルギーの反射による損失に対応する反射スペクトルを裏返したスペクトルに一致するスペクトルが得られた。この結果は、この領域に特異な非輻射過程による緩和のプロセスがないことを示した。

積層欠陥励起子遷移の現れる試料では、PCSスペクトルと光スペクトルの定量的比較を行った。PCSスペクトルは、同時測定された透過及び反射スペクトルから求められる正味の吸収量とピーク

強度比や形状が良く一致し、これら積層欠陥励起子遷移によって失われた光エネルギーと熱発生が一对一对応していることを定量的に示した。積層欠陥励起子 R, S, T が PCS スペクトルで同程度の強度で現れるのに対し、非輻射過程と相補的である輻射過程つまり発光は、T 状態が一番強く全体の発光強度の大部分を占めていた。この T 発光の励起スペクトルには、高エネルギー側の状態 R や S に強い励起ピークが観測され、上の状態から T の状態へのエネルギー移動が効率良く起こっていることがわかった。又、PCS スペクトルを T 共鳴発光の励起スペクトルで割り算を行い、T 共鳴発光が一定の強度を与える励起条件下での PCS スペクトルを求めたところ、そのスペクトルは、各励起光子エネルギーと T 共鳴発光の光子エネルギー差に比例して増加した。この 2 つの結果は、これら R, S, T 状態の間に一連につながった緩和過程が存在し、励起された状態は最終的に T へ緩和していることを示した。PCS スペクトルから見積もられた T 状態の発光効率は、ほぼ 1 であった。この緩和過程を直接過渡現象として取らえる方法として、発光強度の時間変化をピコ秒時間スケールで測定した。実験結果の解析の結果、R, S, T 間のエネルギー緩和が、 $R \rightarrow S$ 、 $S \rightarrow T$ へ順に緩和していくカスケード緩和で良く説明されることが定量的に検証された。このピコ秒分光で得られた減衰時定数は、ピコ秒領域でいずれも非常に短い値となる。T 状態の発光効率が高いことを考えると、この励起子系の二次元的特徴ではないかと考えられる。

BiI_3 結晶に現れる積層欠陥励起子は、通常の三次元母体結晶中の固有励起子とは異なり、二次元的に拡がった積層欠陥界面に局在しており、他の励起子系に見られない種々の特徴を持っている。本研究で明らかになった積層欠陥励起子 R, S, T 間に生じる効率の良いカスケード緩和過程もその一つである。この過程の機構の詳細は明らかではないが、バンド間励起に於ける T 共鳴発光の強度が、温度上昇とともに、R や S に比べて急激に減少するという実験事実が

あり、このカスケード緩和は、単純な1フォノン散乱によるバンド間遷移では説明出来ない。

一方、辰巳等¹⁸⁾の高密度励起の実験によると、これら3つの状態は、励起光強度を増すに従い、吸収線の高エネルギー側へのピーク・シフトと線幅のbroadeningを起こす。この高密度効果は、比較的弱い励起強度で、どの状態を励起しても、他の状態も同時に起こる。この結果は、二次元界面に局在した励起子間で生じる分極率を介した非線形な相互作用の存在を示していると考えられる。これら積層欠陥励起子に見られる種々の特異な振舞いは、次元性や励起子間相互作用の問題として興味があり、より詳細な研究が望まれる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、御指導いただいた海部要三教授、小松晃雄講師、唐沢力講師ならびにピコ秒の実験で御協力と御指導いただいた東北大・平井正光教授、名古屋大・中村新男助教授に感謝いたします。特に、唐沢力講師には多くの御指導をいただきました。深く感謝する次第であります。

著者

References

- 1) A.G.Bell: *Am.J.Sci.* 20 (1880) 305
- 2) W.R.Harshbarger and M.B.Robin: *Acc.Chem.Res.* 6 (1973) 329
- 3) A.Rosencwaig: *Opt.Comm.* 7 (1973) 305
Science 181 (1973) 657
- 4) M.B.Robin and N.A.Kuebler: *J.Chem.Phys.* 66 (1977) 169
- 5) B.Bimberg: *Appl.Phys.Lett.* 38 (1981) 803
- 6) 近藤泰洋, 石田英敏, 平井正光: 日本物理学会1985秋の分科会予稿集 2 (1985) 283
- 7) T.Komatsu and Y.Kaifu: *J.Phys.Soc.Jpn* 40 (1976) 1062
- 8) Y.Kaifu and T.Komatsu: *J.Phys.Soc.Jpn* 40 (1976) 1377
- 9) T.Karasawa, T.Komatsu and Y.Kaifu:
Solid State Commun. 44 (1982) 323
- 10) T.Komatsu, Y.Kaifu, S.Takeyama and N.Miura: to be published
- 11) K.Watanabe, T.Karasawa, T.Komatsu and Y.Kaifu:
J.Phys.Soc.Jpn 55 (1986) 897
- 12) L.Baldassarre and A.Cingolani: *Solid State Commun.* 44 (1982) 705
- 13) H.Tokumoto, M.Tokumoto and T.Ishiguro:
- 14) 小松晃雄: 博士論文 (大阪市立大学) 1982
- 15) 柳田孝司, 木下修一: *応用物理* 52 (1983) 920
- 16) T.Karasawa, K.Miyata T.Komatsu and Y.Kaifu:
J.Phys.Soc.Jpn 52 (1983) 2592
- 17) M.Ueta, H.Kanzaki, K.Kobayashi, Y.Toyozawa and E.Hanamura:
Excitonic Processes in Solid, Springer: *Solid-State Sci.* 60
(1986) 268
- 18) S.Tatsumi, T.Karasawa, T.Komatsu and Y.Kaifu:
Solid State Commun. 54 (1985) 587

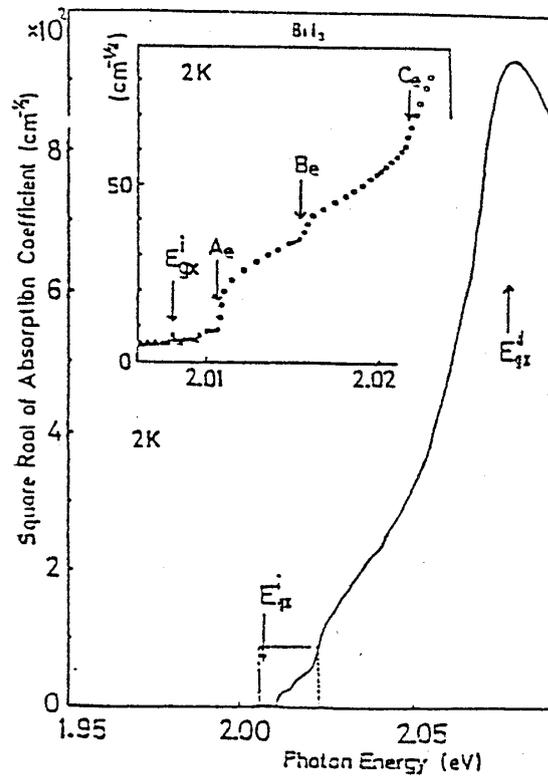


図-1 2 Kに於ける BiI_3 結晶の吸収スペクトル

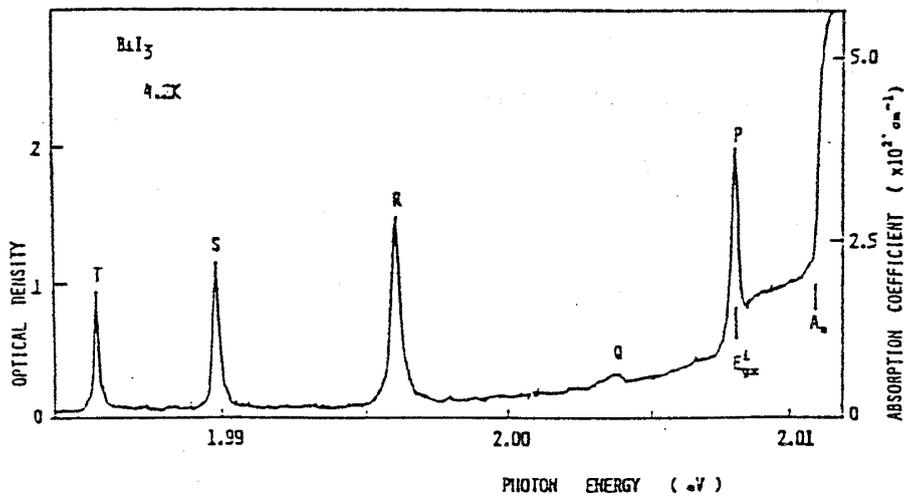


図-2 2 Kに於ける BiI_3 結晶の吸収スペクトル(吸収端近傍)

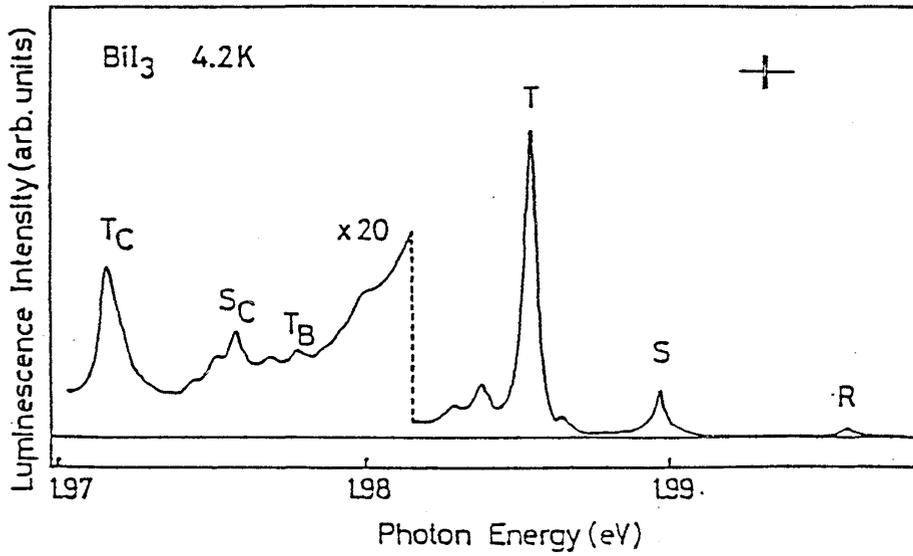


図-3 積層欠陥励起子の発光スペクトル

Resistance-Thermodetector

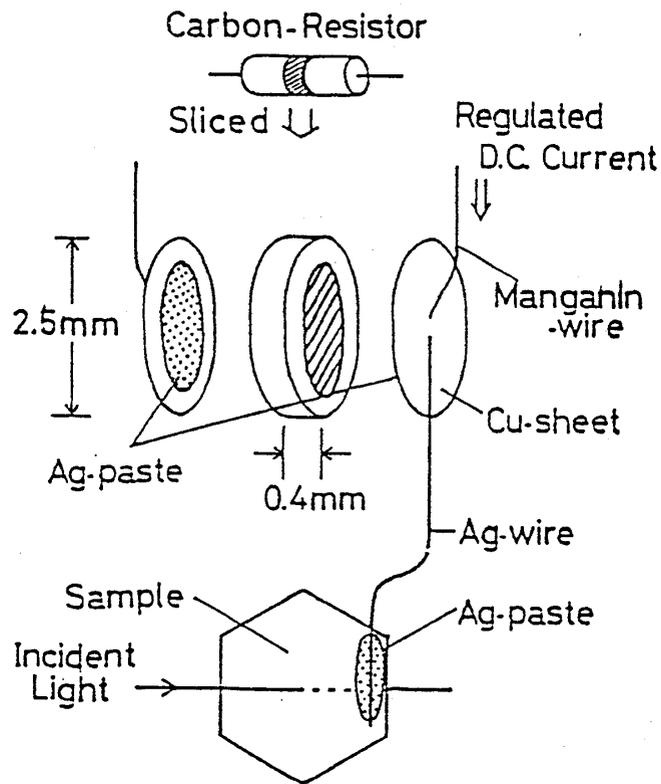


図-4 PCS測定用高感度熱検出器

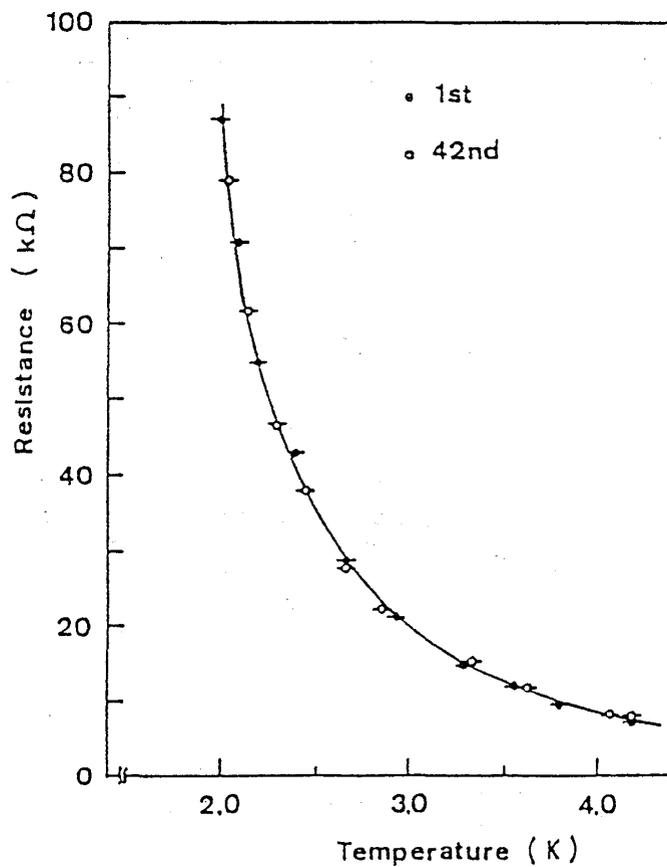


図-5 PCS測定用高感度熱検出器の抵抗値-温度特性

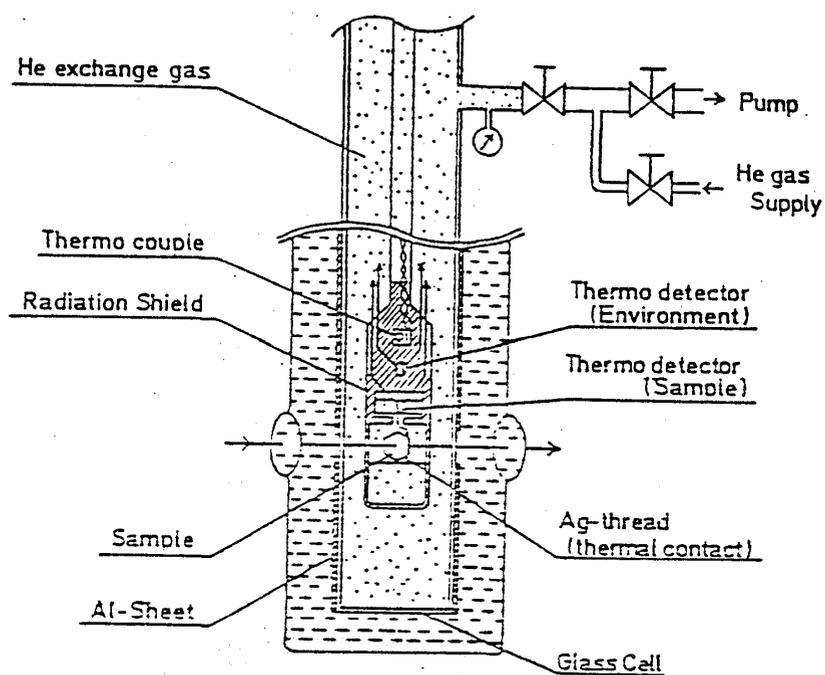


図-6 PCS測定用セルの概略図

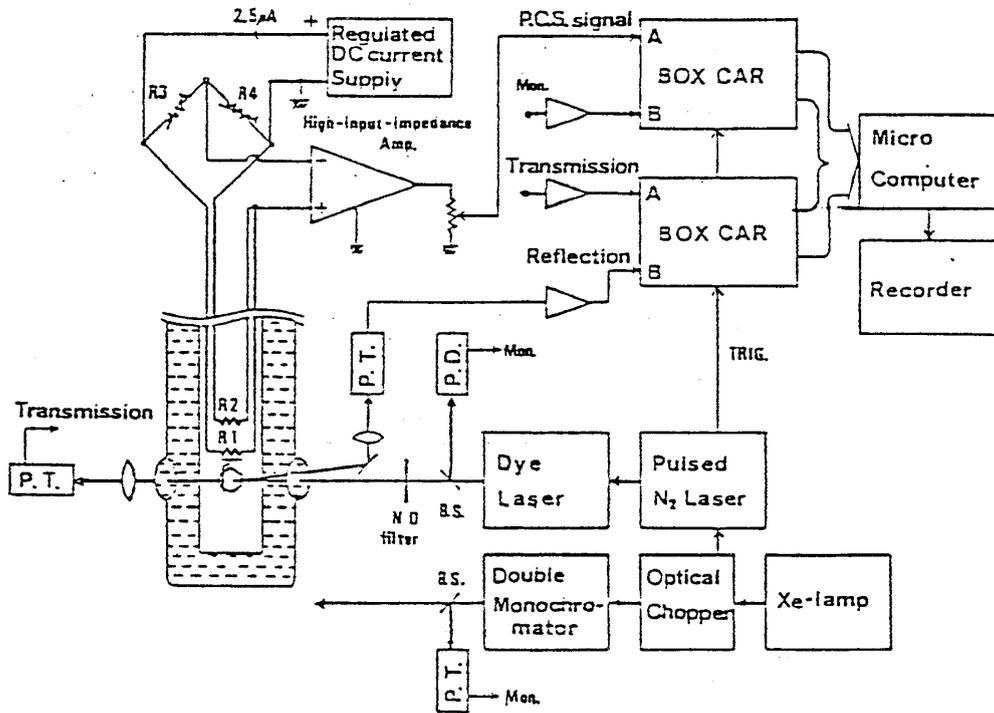
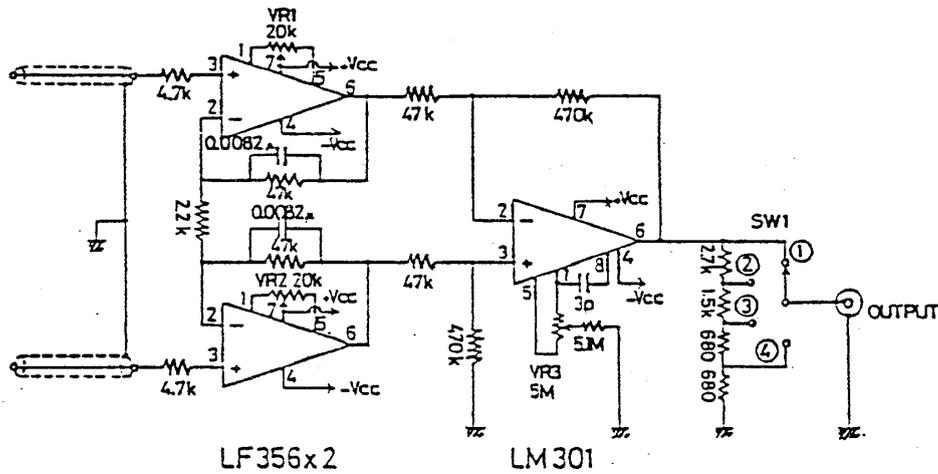


図-7 PCS測定装置の概略図



LF356x2

LM301

VR1-3: ZERO OFFSET ADJ.

SW1 ; GAIN(①)x4.27 ②)x220 ③)x105 ④)522

図-8 PCS測定用高入カインピーダンスアンプ

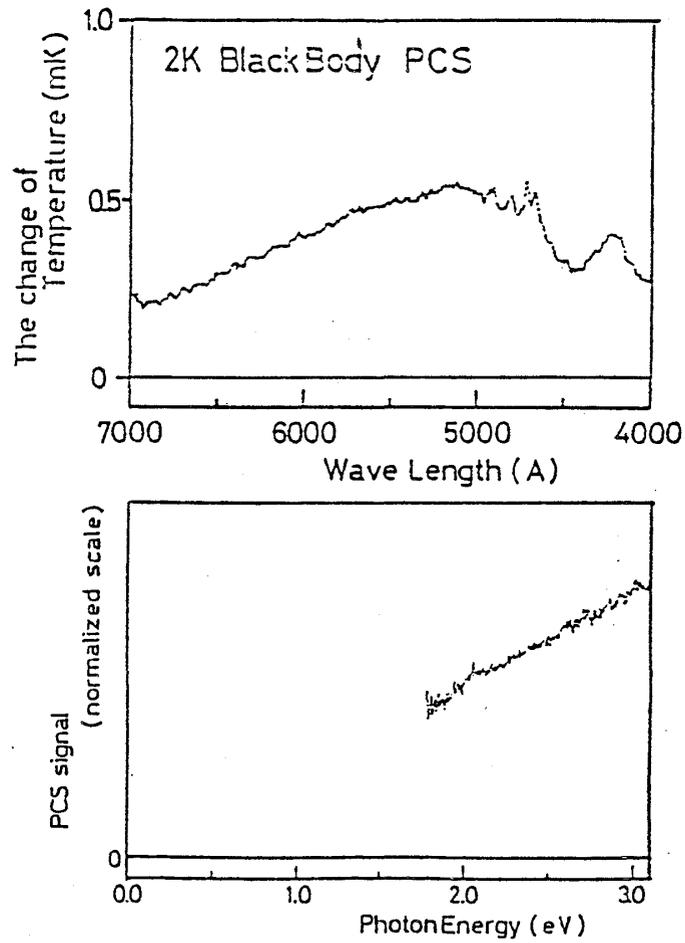


図-9 (a) 黒体のPCSスペクトル (縦軸: 試料の温度上昇)
 (b) 同一光子数照射の黒体のPCSスペクトル

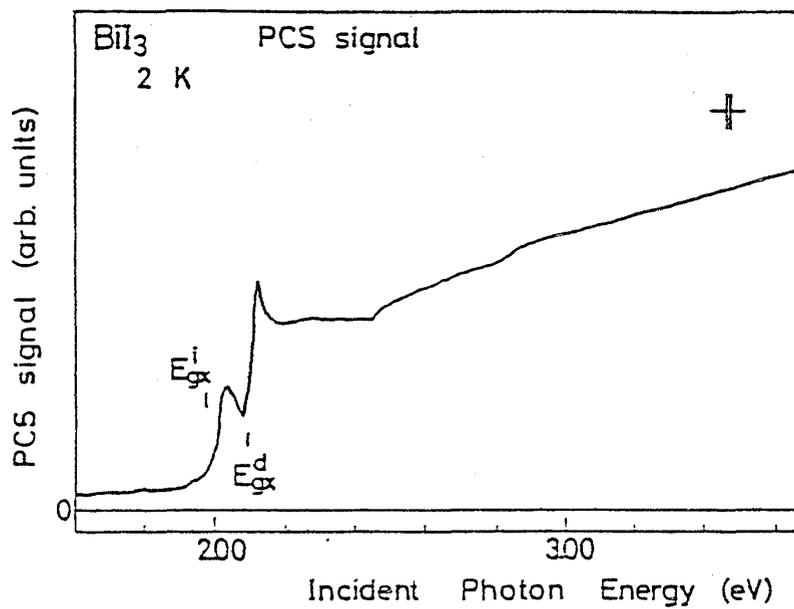


図-10 BiI₃のPCSスペクトル

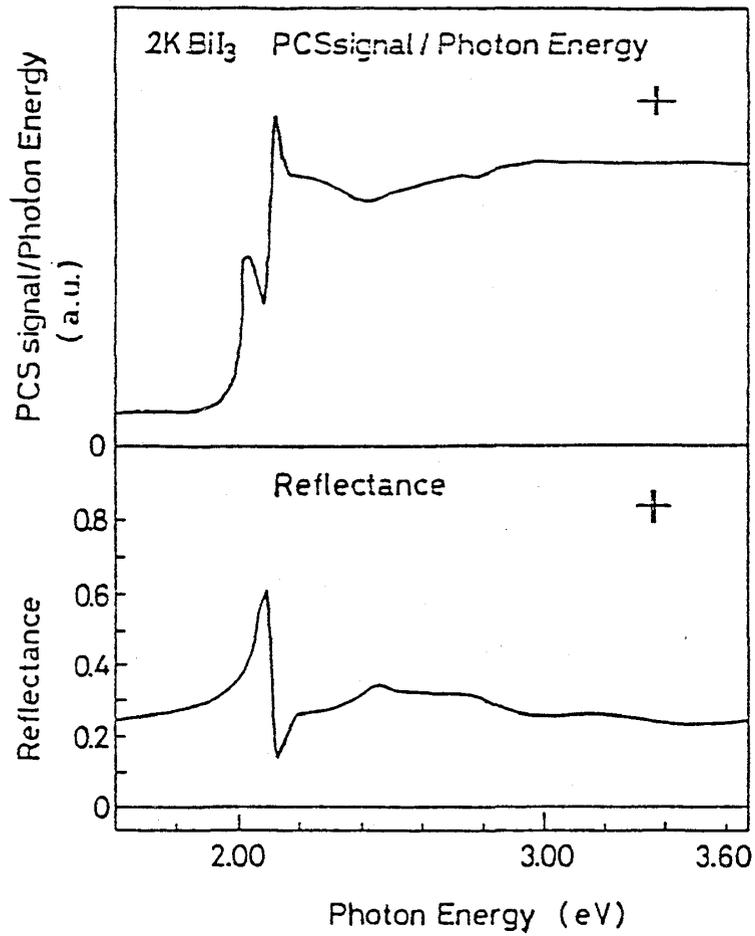


図-11 (a) BiI_3 の PCS / 照射光子エネルギー スペクトル
(b) BiI_3 の 反射率スペクトル

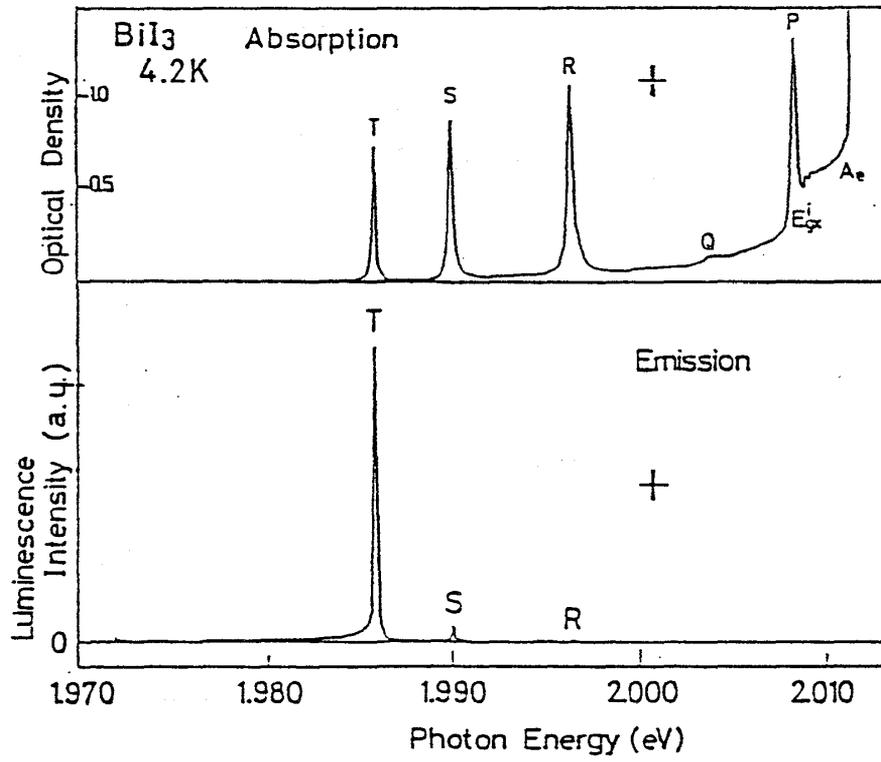


図-12 積層欠陥励起子の光学スペクトル

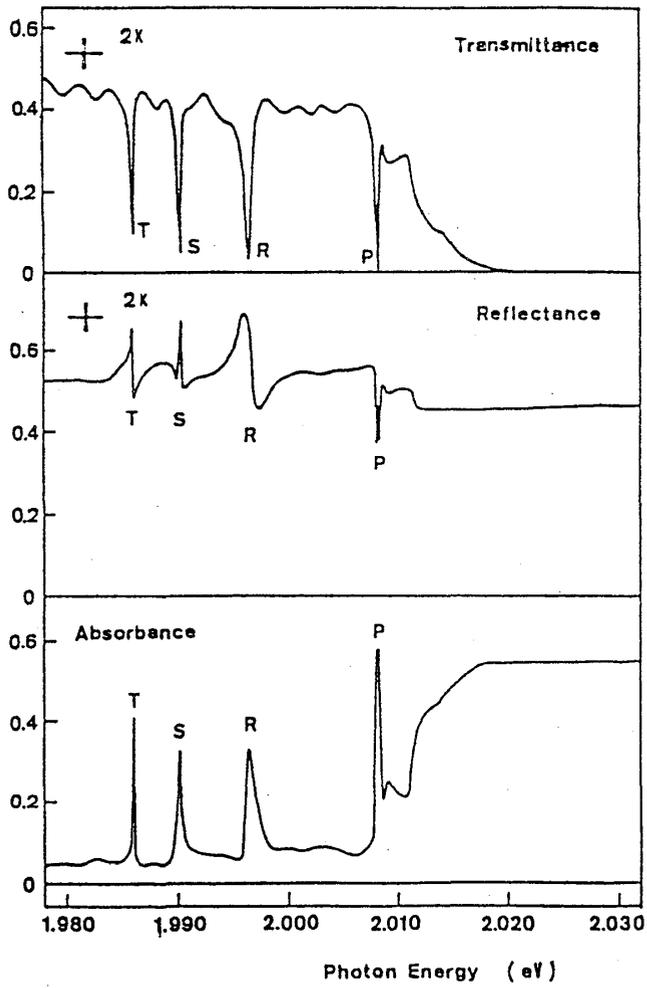


図-13

積層欠陥励起子の透過率, 反射率, Absorbance
スペクトル:

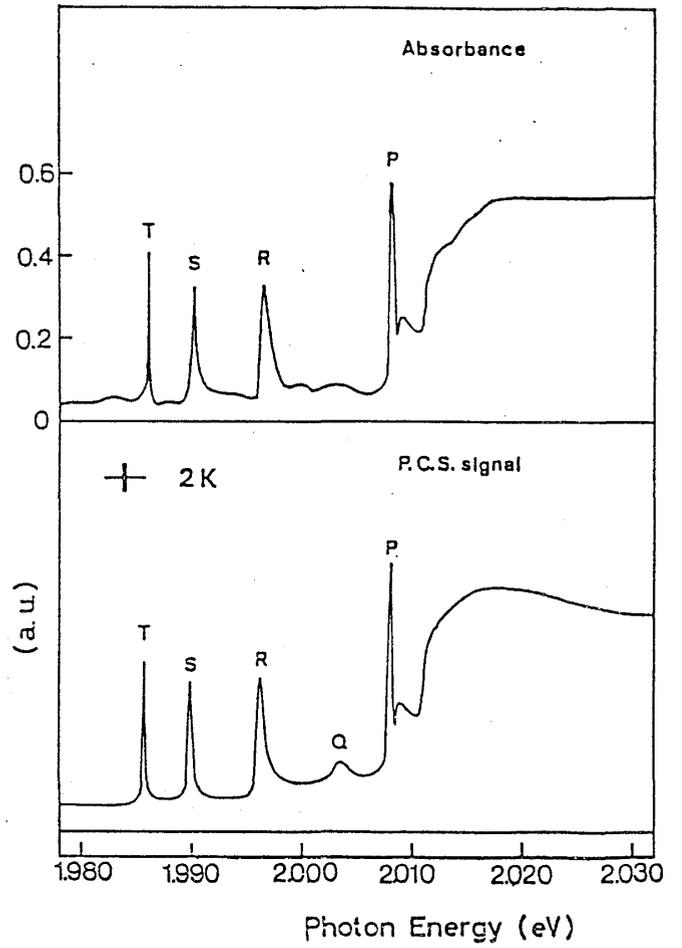


図-14

積層欠陥励起子のAbsorbanceスペクトルとPCS
スペクト

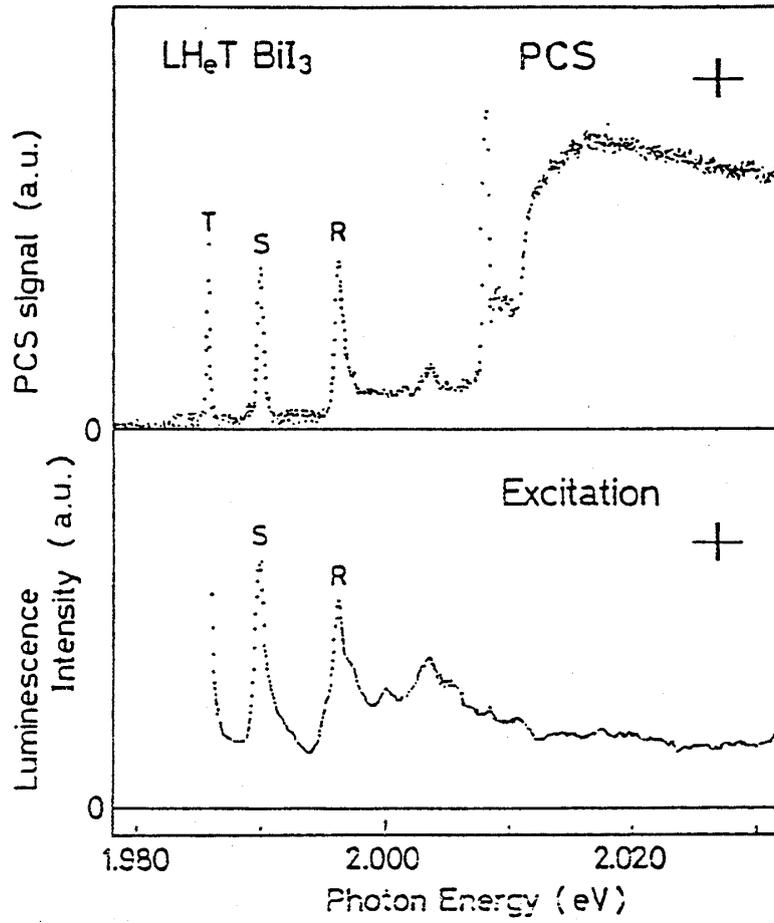


図-15 積層欠陥励起子の励起スペクトルとPCSスペクトル
(上図：励起スペクトル，下図：PCSスペクトル)

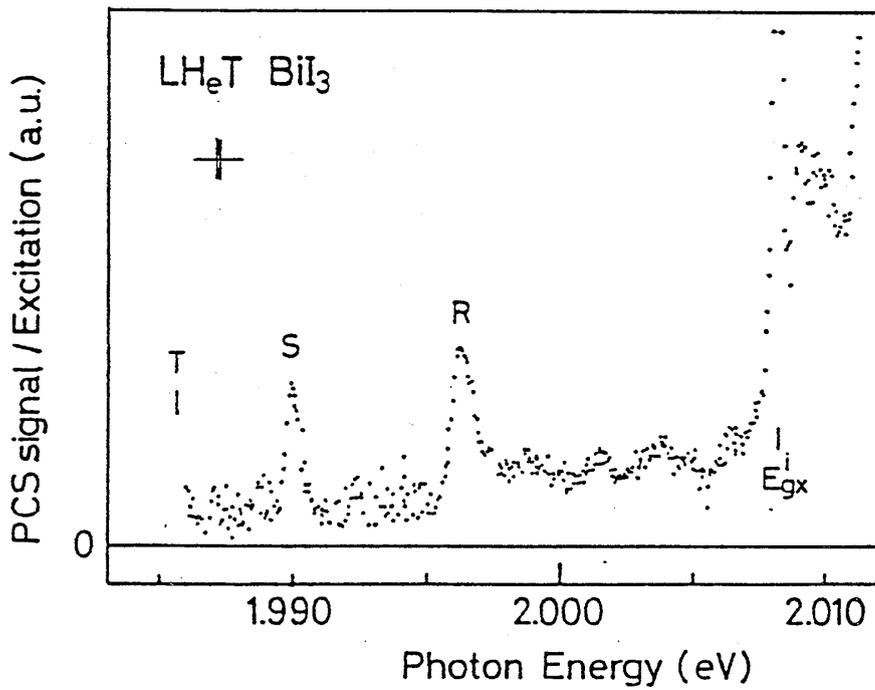


図-16 積層欠陥励起子のPCS/励起 スペクトル

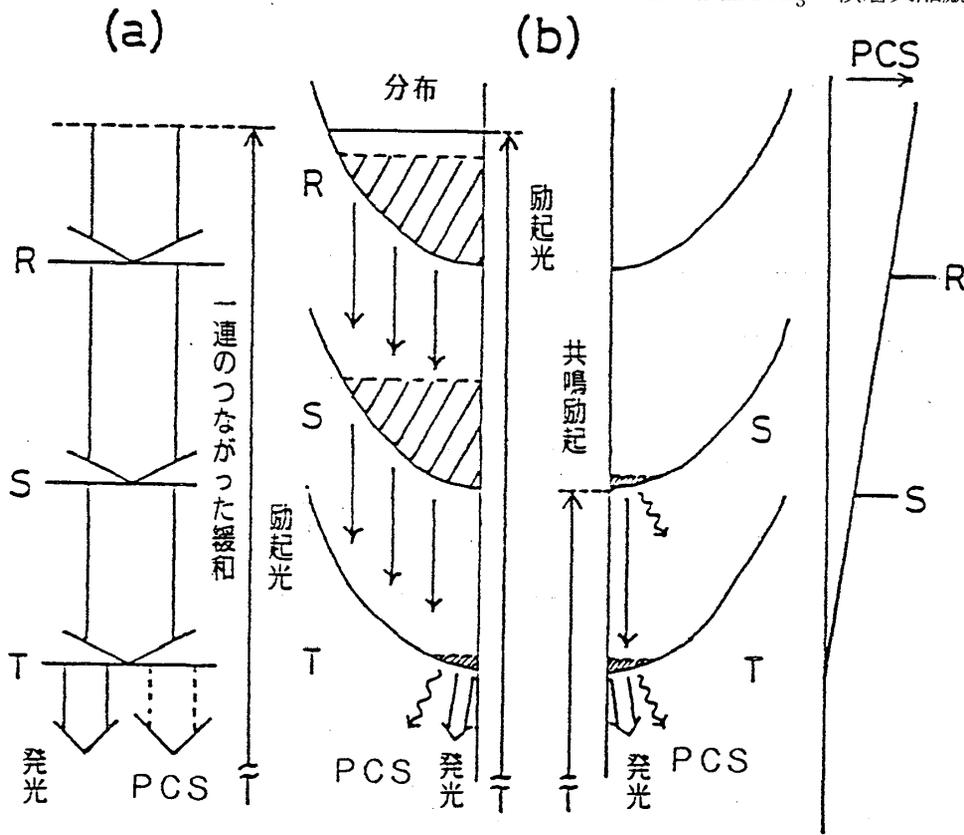


図-17 積層欠陥励起子の緩和の模式図

(a) 積層欠陥励起子間の一連のつながった緩和 (本文参照)

(b) 非共鳴励起下と共鳴励起下の緩和の違い (本文参照)

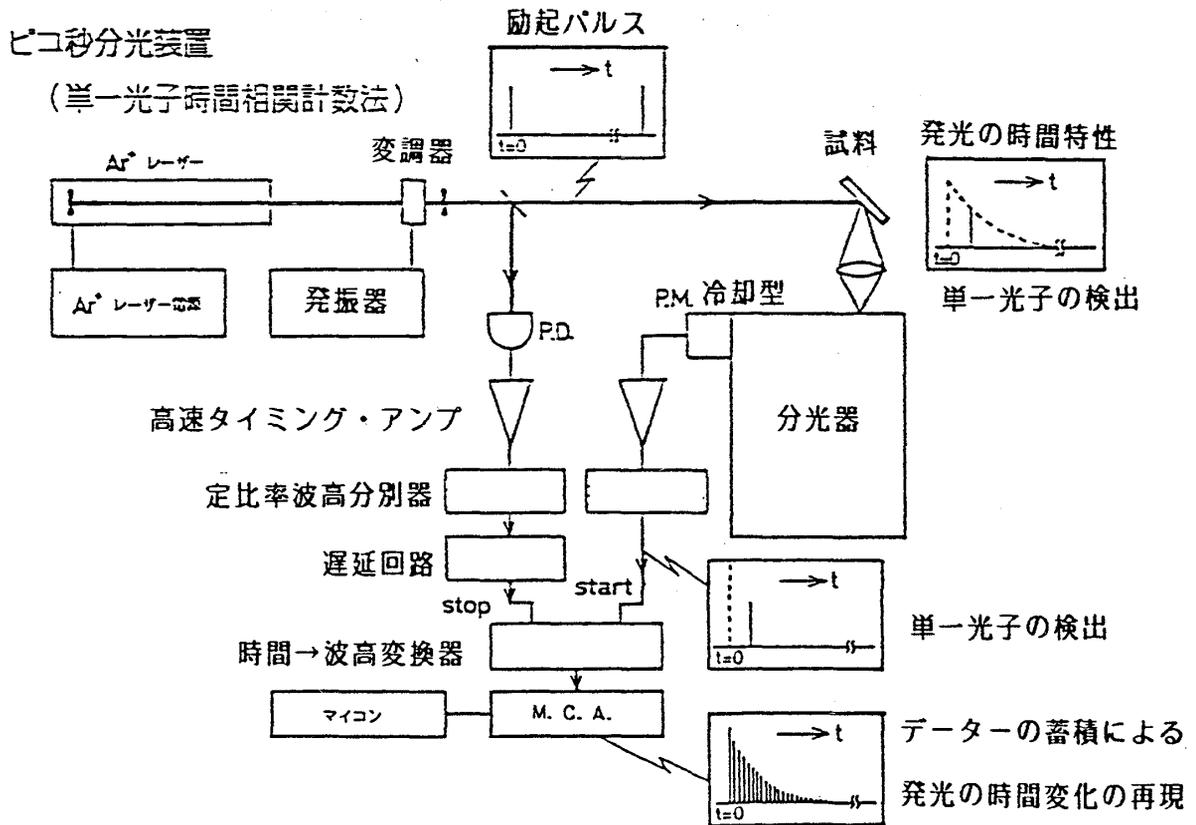


図-18 単一光子時間相関計数法

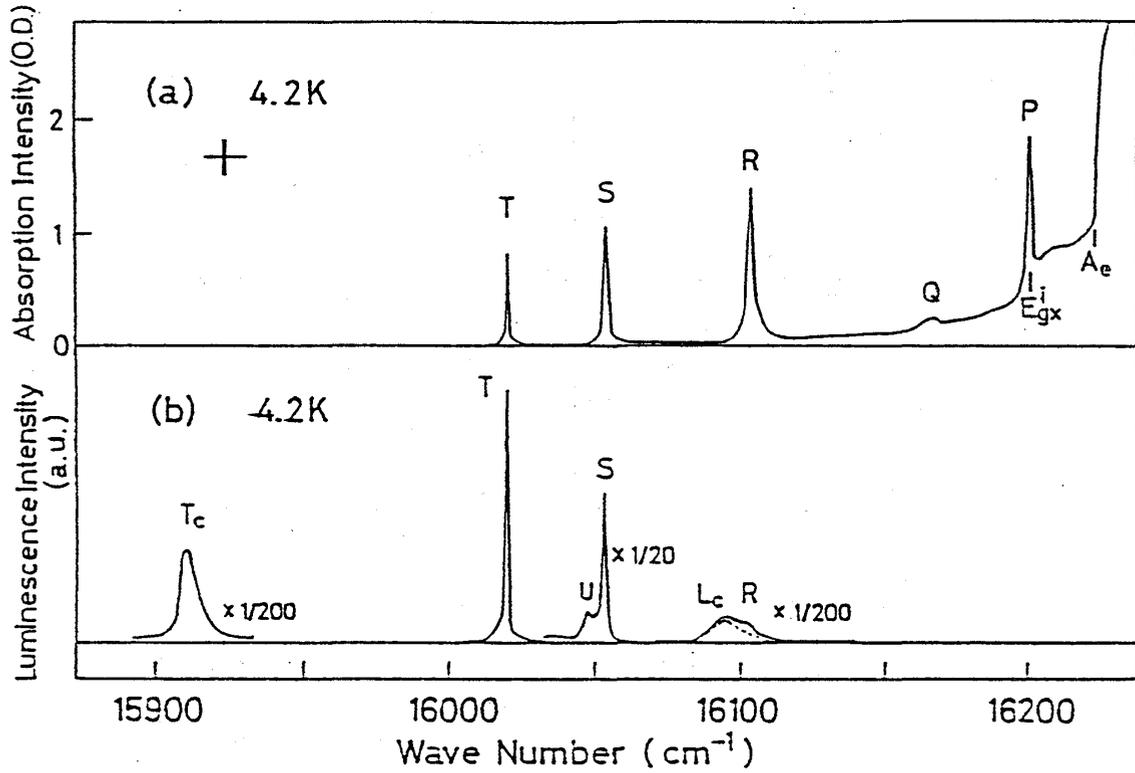


図-19 BiI_3 の吸収スペクトルと時間積分発光スペクトル

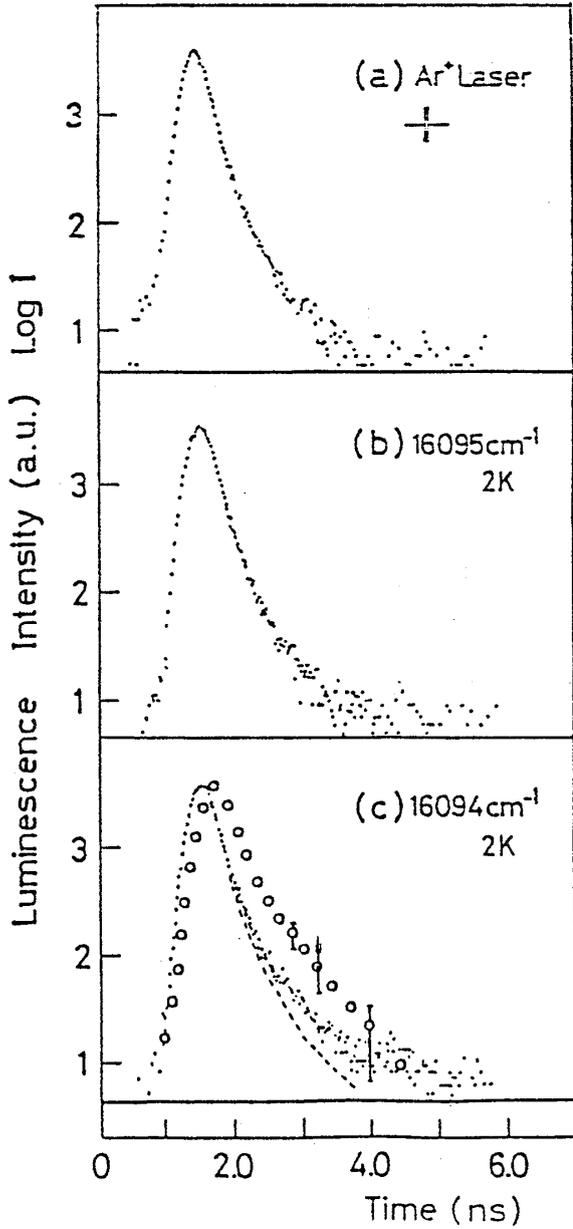


図-20 BiI_3 の発光の時間分解スペクトル

- (a) 励起レーザーパルスの時間分解スペクトル
- (b) L_c 発光の時間分解スペクトル
- (c) Rのエネルギー位置での時間分解スペクトル

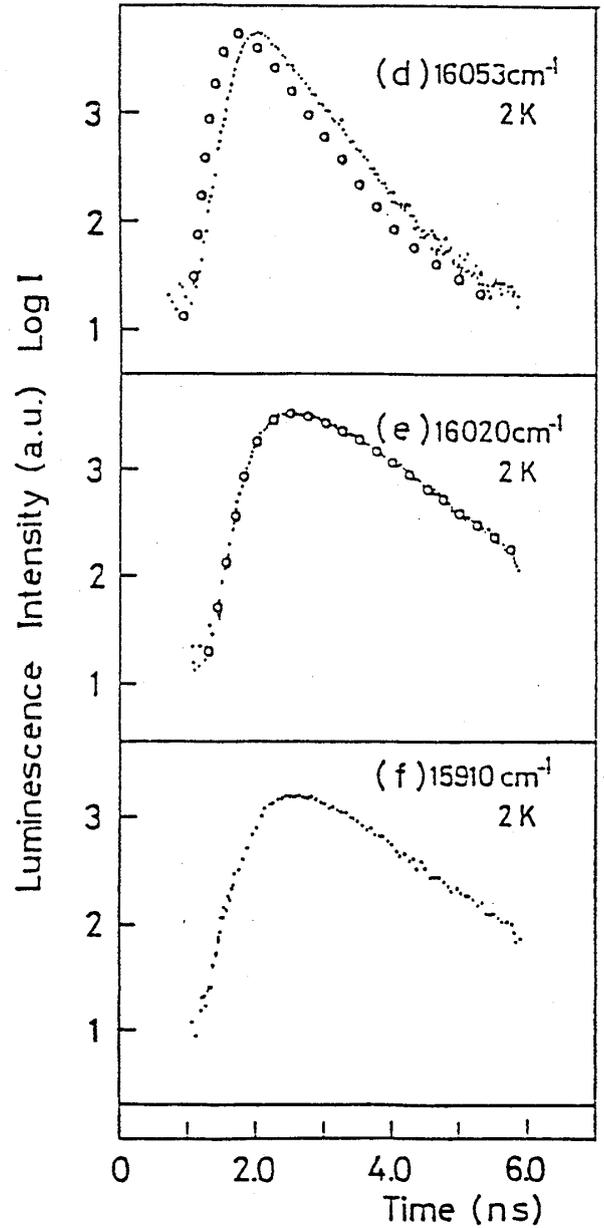


図-21 BiI_3 の発光の時間分解スペクトル

- (d) S発光の時間分解スペクトル
- (e) T発光の時間分解スペクトル
- (f) T_c 発光の時間分解スペクトル

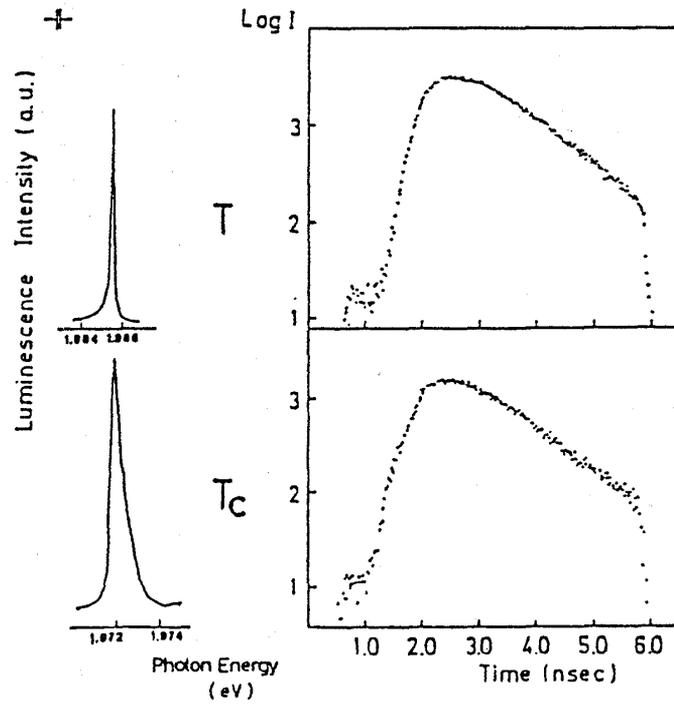


図-22 TとT_c 発光スペクトルと時間分解スペクトル

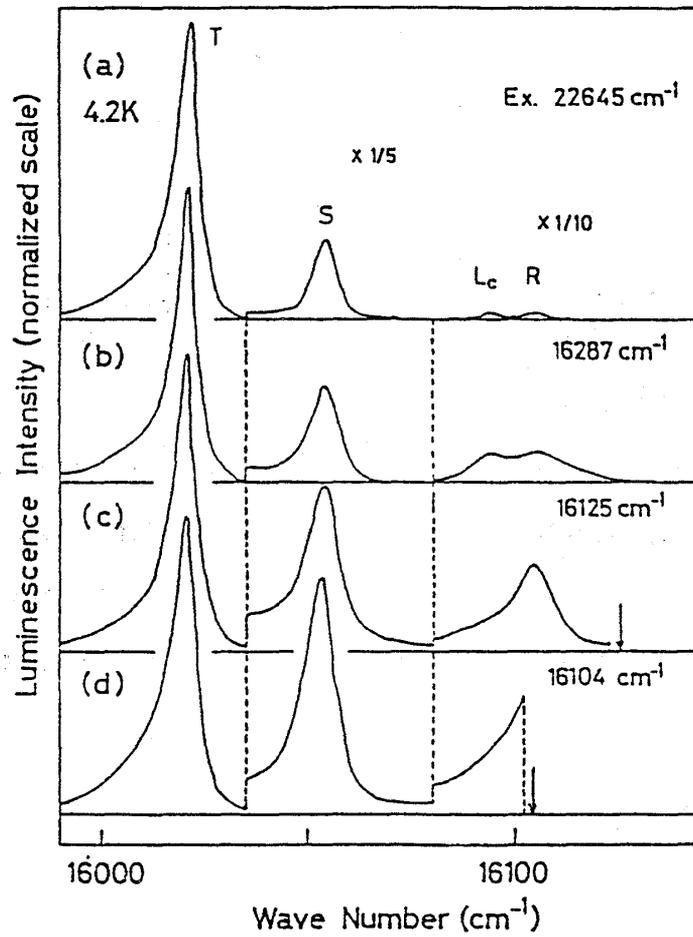


図-23 積層欠陥励起子共鳴発光の励起エネルギー依存性