

氏 名	あきもと 秋元 郁子
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2422 号
学位授与の日付	平 成 14 年 3 月 25 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	理 学 研 究 科 物 理 学 ・ 宇 宙 物 理 学 専 攻
学位論文題目	C ₆₀ 単結晶の吸収端電子構造とフォトルミネッセンス

論文調査委員	(主 査) 助教授 田中耕一郎	教授 藪崎 努	教授 石黒武彦
--------	--------------------	---------	---------

論 文 内 容 の 要 旨

(論文内容の要旨)

C₆₀単結晶はC₆₀分子が van der Waals 力で凝縮した分子性結晶である。一般に、分子性結晶では、分子間相互作用が弱く結晶状態でも分子自体の性格がかなり良く保たれるので、光励起状態についても電子と正孔が分子内にとどまった Frenkel 励起子描像が適している。孤立分子系では、光励起すると分子振動を介して許容になった π 電子の HOMO-LUMO 遷移による一重項発光が観測される。従って、C₆₀単結晶の光励起状態として、分子由来の一重項 Frenkel 励起子が期待されるが、様々な実験結果が錯綜し、統一的な見解が得られていない現状を解決したのが本論文である。

まず、表面異常による外因の効果のない“バルク結晶に固有な発光スペクトル”を観測するために、2光子励起法を用いた発光分光を詳細に行った。この2光子励起法による発光測定と光吸収端スペクトルの測定から、一分子型の Frenkel 励起子由来の発光が真性の発光帯であり、この発光形状はC₆₀の ungerade 振動モードと結合した振電遷移で説明がつくことがわかった。また、Frenkel 励起子の発光 (type B 発光) と共に、結晶本来の発光過程を理解する上で、束縛励起子からの発光 (type A 発光) が重要な役割を果たしていることが明らかになった。スペクトル分解を系統的に行うことで、type A 発光はバンドエッジより 120meV 低エネルギー側に不均一に分布する束縛励起子からの再結合発光であることがわかった。低温で安定な type B 発光は、温度の上昇とともにその強度が減衰し、補完的に type A 発光の強度が増加することを示した。

次に、局在状態へのサイト選択励起分光により type A 発光の luminescence line narrowing を観測し、不均一幅のなかに秘められた type A 発光帯の実態を明らかにした。type A 発光帯はC₆₀分子の gerade 振動モードと結合した振電遷移であり、各々の遷移は結晶のリブロンサイドバンドを伴っていることが判明した。その結果、type A 発光帯をもたらし局在電子状態は、格子欠陥などの近傍に局在した対称性の低下した状態として理解できる。

さらに、時間相関単一光子計数法による発光の時間応答と発光スペクトルの温度依存性の観測から、励起状態の緩和ダイナミクスについて次のことを明らかにした。すなわち、リブロンが活性化する温度領域で、光励起後、Frenkel 励起子から局在状態へのエネルギー伝達が起こる。このために、低温で安定な type B 発光は温度の上昇とともに減少し、type A 発光の強度が増加する。このエネルギー伝達が4meV 程度の熱障壁を乗り越えて起こることから、Frenkel 励起子は small polaron として分子内でわずかに格子緩和した状態を取ることが示唆された。

以上に述べたように、本論文は2光子励起発光分光とサイト選択励起分光を良質の単結晶についておこなうことにより、一分子型の Frenkel 励起子由来の発光が真性の発光帯であることを明らかにした。さらに、C₆₀凝縮系に特徴的に現れる発光帯に注目しその起源を明らかにした。また、C₆₀単結晶における発光過程で重要な役割を担う振電相互作用の詳細や、エネルギー緩和におけるリブロンモードの果たす役割について議論をおこなった。

論文審査の結果の要旨

本論文は1985年に発見された C_{60} 分子からなる分子性結晶について、系の最低励起状態を明らかにするために、分光学的・時間分解的に発光過程を詳細に研究したものである。炭素第三の同素体として注目されてきたフラーレン族と呼ばれる炭素籠状分子群の中でも最も対称性の高い C_{60} 分子は、炭素分子60個からなるサッカーボール型の分子である。球面状に共役 π 電子系を構築している。 C_{60} 凝縮系の光吸収・発光過程はこの π 電子の分子内電子遷移に基づき、系の電子最低エネルギー状態の構造や励起状態からの緩和過程を反映し基本的な物性データを与えるので、物性理解のためには重要な知識である。1990年に C_{60} 分子の大量生産が可能になって以来、この新規物質 C_{60} 単結晶の電子物性・光物性については基礎・応用分野を問わず注目を集め多くの研究・報告がなされてきたが、少なくとも発光過程をもたらし光励起状態については十分な理解がなされてこなかった。

一般に、分子性結晶では、光励起状態として Frenkel 励起子描像が適している。従って、 C_{60} 単結晶の光励起発光過程として、分子由来の一重項 Frenkel 励起子からの発光が主に観測されると考えるのが自然であるが、不純物フリーな C_{60} 凝縮系においては、Frenkel 励起子発光が観測されるのは10K 以下の極低温域に限られ、むしろ単結晶試料や薄膜試料で広い温度領域で観測される発光帯はこれとは全く異なるという特異的側面が報告されてきた。さらに、報告によってスペクトル形状が様々で、その電子遷移 ($0' \rightarrow 0$ 遷移) の位置に関する同定も多説あり混乱を極めている。つまり、結晶に固有な発光は何か、またその電子の起源は何かについては十分には理解されていない状況であった。発光機構の同定が困難であったことの背景には、発光過程が酸化や光重合の影響を受けやすい試料表面層の状態に敏感であること、また経時変化を受けやすいことなどの厄介な事情があった。

本研究では、2光子励起法を用いて結晶表面層の異常によらない結晶全体からの発光スペクトルを得ることで、これまで報告されてきた多種多様なスペクトルが表面異常に起因することを明らかにし、結晶本来の発光帯は Frenkel 励起子の再結合発光に加えて、凝縮系に特有に現れるバンドエッジ以下 120meV に存在する局在状態からの発光の2種類であることを突き止めた。特に、凝縮系に特有に現れる発光の起源やエネルギー構造を解明するために、吸収端構造を明らかにし、レーザー励起によるサイト選択分光法を用いた。その結果、発光始状態である局在状態は15meV 程度の不均一幅を持つことを見出し、不均一幅の中に隠されていた局在状態発光のエネルギー構造を明らかにすることで、発光過程で重要な役割を担う振電相互作用の詳細や、エネルギー緩和に際してリブロンモードが果たす役割が明らかになり、この発光過程は Frenkel 励起子の再結合発光とは全く違う対称性で規定されていることを見出した。このことから発光の起源として結晶に固有に現れる格子不整や格子欠陥近傍の束縛励起子と考えるべきであると結論し、これまで明快でなかった発光起源として最も適切なモデルを提唱した。また、発光の時間分解測定をすることで、リブロンが活性化する温度領域で、Frenkel 励起子の熱拡散により局在状態へのエネルギー伝達が起こることも示され、光励起後の緩和ダイナミクスも明らかになった。この熱拡散が 4meV 程度の熱障壁を乗り越えて起こることから、Frenkel 励起子は small polaron として分子内でわずかに格子緩和した状態を取るであろうことが示唆された。

このように、本論文は、新規物質 C_{60} 単結晶の光励起状態を理解するために、結晶本来の発光スペクトルを特定し、その起源や励起状態間の相関を分光学的・動力学的に明らかにすることで、これまで提示されてきた混乱した解釈を収束させ、整理された統一的な解釈を示すことができた点に意義がある。また、球状分子に特有の分子配向の乱れと電子状態の擾乱の関係を描いたことで、多くのフラーレン族単結晶に共通に見られるはずの基本性質を明らかにした。さらに、昨今、 C_{60} 単結晶を用いた FET 構造による新たな超伝導デバイスが開発されはじめており、キャリアの移動現象を的確に理解する上でも、 C_{60} 単結晶単体の吸収端近傍での励起状態のエネルギー構造がこの時期に明らかになったことの意義は大きい。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。なお、主論文および参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関した研究分野について試問した結果、合格と認めた。