

|             |                                 |
|-------------|---------------------------------|
| 氏 名         | あずま 東 じゅん 純 べい 平                |
| 学位(専攻分野)    | 博 士 (理 学)                       |
| 学 位 記 番 号   | 理 博 第 2569 号                    |
| 学位授与の日付     | 平 成 15 年 1 月 23 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 | 擬一次元バンド絶縁体における光励起状態の緩和過程と多重安定性  |

|        |                    |         |         |
|--------|--------------------|---------|---------|
| 論文調査委員 | (主 査)<br>助教授 田中耕一郎 | 教授 藪崎 努 | 教授 山田耕作 |
|--------|--------------------|---------|---------|

### 論 文 内 容 の 要 旨

ピペリジニウム鉛ハライド  $C_5H_{10}NH_2PbX_3$  [ $X=I, Br$ ] は,  $[PbX_6]$  を基本単位として低次元的なネットワークを構成する物質群の一つであり, 一次元的なネットワークを有するバンド絶縁体である。一般に, 一次元の絶縁体では, 光励起によって作られた自由状態(自由励起子, 自由電子—正孔対)は不安定で格子緩和を伴って局在化することが理論から予測されている。この一次元における光励起状態の不安定性に関する研究は, パイエルス絶縁体という電子—格子相互作用の強い系を中心に行われてきた。一般的なバンド絶縁体での研究がほとんど行われていないのが現状であるが, ピペリジニウム臭化鉛に対する種々の実験と, 二次元や三次元の  $[PbX_6]$  ネットワークを持つ物質群との比較から, この物質群において一次元の光励起自由状態が不安定であり, 複数の緩和励起状態が現れることを示したのがこの論文である。

まず, この系の電子状態に関する知見を得るため, 真空紫外光と X 線を用いた光電子分光実験を行った。実験結果から以下の事が明らかになった。すなわち, ピペリジンの価電子帯と  $[PbX_6]$  細線の価電子帯の上端はほぼ同じエネルギー位置にあること, 光学測定によって得られたバンドギャップを考慮すると伝導帯は量子井戸的であることがわかった。

上記実験結果との比較のため経験的な LCAO 計算を行った。実験で得られた  $[PbX_6]$  細線の部分状態密度と, ピペリジン分子の効果を除いた LCAO 計算の結果が, 良く一致することが示された。これは, ピペリジン分子と  $[PbX_6]$  細線の相互作用が小さい, すなわち一次元性が強いことを示唆する結果である。LCAO 計算の結果から, ピペリジニウム鉛ハライドの価電子帯は鉛の 6s 軌道とハロゲンの np 軌道の反結合性軌道, 伝導帯は鉛の 6p 軌道で構成されていることがわかった。ピペリジニウム鉛ハライドの系では, 光励起に鉛内遷移と電荷移動型遷移の両方の性質が含まれていることを示している。

次に, 固有吸収領域を励起することで紫と赤の 2 つの固有発光 (V 発光と R2 発光) が現れることを, 発光の励起スペクトル測定から見いだした。これらの発光帯は二次元や三次元の  $[PbX_6]$  ネットワークを持つ物質では見られない発光である。逆に, 二次元や三次元系で安定に存在する自由励起子発光が, 一次元系では見られない。このことから,  $[PbX_6]$  ネットワークをもつ物質系で一次元において光励起自由状態が不安定であることがわかった。

励起エネルギー依存性測定, 発光の寿命測定, 発光強度と寿命の温度変化, 発光の偏光測定から以下の事が見いだされた。すなわち, V 発光の始状態は自由励起子から生成される等方的な自己束縛励起子 (STE) であり, 三重項起源と考えられる複数の遅い寿命を持つ。R2 発光の始状態は自由電子と自由正孔から二体衝突を経由して作られる異方的な STE である。また, 熱障壁を越えることで V 発光の始状態が R2 発光の始状態に変化することを明らかにした。これらの測定結果から以下のモデルが示唆された。V 発光の始状態は電子と正孔が一サイトに局在化した鉛内遷移の性質を持つ一中心型の STE である。R2 発光はポーラロンが隣り合う形で形成される電荷分離型の, すなわち電荷移動型遷移の性質をもつ STE である。

ポーラロンの二体衝突で R2 発光の始状態が形成されるというモデルを検証するため, 光誘起 ESR 測定を行った。この測定によって光励起によって生成される臭素 5 個に局在化した正孔中心を見いだした。この正孔中心が電子と再結合する際

に R2 発光を出すことから、この正孔中心が正孔ポーラロンであることがわかった。これらの実験事実から電荷分離型 STE のモデルが正しいことを確かめた。

以上に述べたように、本論文では、二次元、三次元の  $[\text{PbX}_6]$  ネットワークを持つ物質では見られない 2 つの異なる性質を持つ STE が一次元のビペリジニウム臭化鉛で多重安定的に存在していることを見いだした。理論で予測された一次元の光励起自由状態の不安定性がこの系に存在する事が強く示唆された。多重安定性に関しては、鉛内遷移と電荷移動型遷移の両方の性質が一次元の電子—格子相互作用を通じて競合している事が示唆された。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、一般的なバンド絶縁体であるビペリジニウム臭化鉛  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbBr}_3$  における光励起状態の緩和過程を分光学的手法、時間分解的な手法を用いて詳細に調べることで、1980年代から理論で予測されてきた一次元の光励起自由状態の不安定性について研究を行ったものである。

これまでの一次元の光励起状態の不安定性に関する研究は、パイエルス絶縁体と呼ばれる電子—格子相互作用の強い系、言い換えれば既に一次元の格子の不安定性が実現された系を中心にして行われてきた。そもそも、一次元の光励起自由状態の不安定性について調べるには、二次元や三次元で安定だった光励起自由状態が同じような結晶構造を持った一次元系で安定かどうかを調べる必要がある。この点で従来の研究は不十分であった。この論文で扱われているビペリジニウム鉛ハライドという物質は、光励起に関係した  $[\text{PbX}_6]$  八面体部分とバリアー層となるビペリジン分子で構成され、 $[\text{PbX}_6]$  八面体が繋がった一次元の細線を持つ。また、 $[\text{PbX}_6]$  八面体の二次元、三次元ネットワークをもつ同種の物質が存在し、これらの二次元、三次元系では自由励起子が安定であることが既にわかっている。一次元の光励起自由状態の不安定性を研究する上でビペリジニウム鉛ハライドは良く条件の整った格好の系である。

本研究でははじめに光電子分光、LCAO 計算、反射測定を用いてこの系の電子状態に関する知見を得ている。すなわち、ビペリジニウム鉛ハライドの価電子帯は鉛の 6s 軌道とハロゲンの np 軌道の反結合性軌道、伝導帯は鉛の 6p 軌道で構成されること、ビペリジンと  $[\text{PbX}_6]$  細線の価電子帯上端はほぼ同じエネルギー位置にあること、 $[\text{PbX}_6]$  細線の伝導帯は量子井戸的であることなどを明らかにした。また、実験と理論の比較からビペリジンと  $[\text{PbX}_6]$  細線の相互作用が弱いことが示唆された。理論から、この系の光遷移において、鉛内遷移とハロゲンから鉛への電荷移動型遷移の両方の性質が含まれることが示された。反射測定では主に鉛内遷移の特徴が現れることが見いだされた。

発光測定において、発光の励起エネルギー依存性を詳細に測定することで、結晶に固有な発光が二種類あることを見いだしている。これら 2 つの発光は吸収端からストークスシフトした格子緩和を伴うもので、二次元や三次元の系では見られないものである。逆に二次元や三次元の  $[\text{PbX}_6]$  ネットワークを持つ結晶で安定な自由励起子発光は一次元系では見られない。したがって、擬一次元ビペリジニウム臭化鉛においては、自由励起子是不安定であることが明らかになった。励起エネルギー依存性と寿命特性、発光強度と寿命の温度依存性、偏光特性など多岐にわたる発光測定の結果から、二種の発光は異なる性質を持つ自己束縛励起子 (STE) によるものであることが示された。片方の発光始状態は等方的な STE である。これに対して電子と正孔が同一鉛サイト上に局在した一中心型のモデルが提案された。もう片方の発光始状態は自由電子と正孔が独立にポーラロンに緩和し、二体衝突を経て作られる異方的な STE である。このモデルとして電子ポーラロンと正孔ポーラロンが隣り合った電荷分離型の STE モデルが提案された。これら 2 つの発光始状態のモデルはビペリジニウム臭化鉛の発光過程を矛盾無く説明することができる。

光誘起 ESR 測定という発光測定と全く異なる手法を、発光測定と組み合わせることで、電荷分離型の STE モデルの検証がなされた。その結果、正孔ポーラロンは臭素 5 個に局在した状態でこのポーラロンが発光始状態を形成していることが見いだされた。

本論文によって、新物質である一次元バンド絶縁体ビペリジニウム臭化鉛の光励起状態およびその緩和過程が解明された。この擬一次元ビペリジニウム臭化鉛の系の結果を二次元や三次元の類似の  $[\text{PbX}_6]$  ネットワークを持つ結晶と比較することにより、理論で予測されてきた一次元系における光励起自由状態の不安定性がバンド絶縁体においても確かに発現していることを示すことができた点は非常に意義がある。また、単純な電子状態モデルでは予測できなかった、鉛内遷移と電荷移

動型遷移の競合による光励起状態の多重安定性を見いだしたことも重要である。光励起状態が様々な状態を取りうる事と一次元の格子の不安定性とが組合わさって、一次元系では多様な光励起緩和状態が現れることを明らかにした点が特筆される。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値のあるものと認める。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、これに関する研究分野について試問した結果、合格と認めた。