

修士論文 (1987年度)

空間分解法による励起子の
空間伝播の直接観測

大阪市立大学・理 河相武利

(1988年5月9日受理)

目 次

S 1 序論

- [1] はじめに
- [2] 励起子
- [3] 励起子の伝播を観測する実験例
 - (3.1)不純物センターからの発光を観測する実験
 - (3.2)マグネトシュタルク効果を用いた実験
 - (3.3)フォノンサイドバンドの観測からの解析
 - (3.4)伝播時間分光法(Time of Flight)による実験
 - (3.5)過渡回折格子分光法(Transient Grating Method)による実験
 - (3.6)励起子共鳴発光の減衰曲線からの解析
 - (3.7)電子励起状態の空間分布の直接観測
- [4] 本研究の目的
- [5] BiI₃結晶
 - (5.1)BiI₃結晶の結晶構造
 - (5.2)BiI₃結晶の励起子
 - (5.3)積層欠陥励起子
 - (5.4)積層欠陥励起子の次元性
- [6] アントラセン結晶
 - (6.1)アントラセンの結晶構造
 - (6.2)アントラセン結晶の励起子

§ 2 空間分解実験装置

§ 3 実験結果と解析及び議論

- [1] BiI₃結晶の積層欠陥励起子の空間分解分光
- [2] BiI₃結晶に対する実験結果の解析と議論
- [3] アントラセン結晶の自由励起子の空間分解分光
- [4] アントラセン結晶に対する実験結果の解析と議論

§ 4 まとめと今後の課題

謝辞

参考文献

付録 定常状態の拡散方程式の解法

§ 1 序論

[1] はじめに

励起子は、結晶中における代表的な励起状態の一つである。その基本概念は 1931年に J.Frenkelによって提唱された。¹⁾その描像は、サイトの原子や分子の励起が励起波として結晶中を伝播していくというものであった。そのため、励起子による励起エネルギーの伝達という問題には、昔から多くの研究者が取り組んできた。しかし今日においても、個々の個体結晶中のエネルギー伝播が、明確にされている訳ではなく、励起子固有の伝播機構の解明と他の系との散乱等による緩和過程の研究は、今日的課題である。本論文は、BiI₃結晶、アントラセン結晶を用いて励起子の結晶中での伝播を直接実空間で観測することを試みた結果をまとめたものである。

序論では励起子の一般論に少し触れた後、励起子の空間伝播に関して、これまで行われてきた実験とその結果の概略を述べる。又、本研究の対象とするBiI₃結晶及びアントラセン結晶について、これまで行われてきた光スペクトルの研究結果の内、本研究に係わる主なものにつ

いて述べる。本論では今回本研究に取り組むにあたり、新たに工夫・試作した実験装置について述べ、この装置によって測定した実験結果を示す。その解析から得られた結果と今まで報告されている実験結果との関連について議論を行う。

〔2〕励起子^{2)~4)}

Frenkelによって提唱された励起子は、サイト間に局在し、サイト間の相互作用で結晶中を伝播していく励起状態を示すものであった。この様な励起子をフレンケル励起子と呼び、イオン結晶や分子性結晶で観測されている。その後 G.H.Wannierらによって、伝導帯の電子と価電子帯の正孔よりなる励起子の描像が提唱された。⁵⁾ Wannierらの提唱した励起子の描像は、電子と正孔が弱いクーロン引力で結び付き、電子正孔間の軌道半径が格子定数より充分大きいとしたものであった。軌道半径が大きいとする励起子はワーニア励起子と呼ばれ、半導体結晶等で見られる。その電子状態は水素原子様モデルがよく当てはまり、このことは実験的には励起子遷移の吸収が水素様系列をなすことで確かめられている。

励起子の運動としては、2粒子系の運動と同様、相対運動と重心運動の二つに分けて考えられる。相対運動は、クーロン引力によって結び付いている電子と正孔間の内部的な運動である。相対運動に関しては、磁場電場等の外場効果によって詳しく調べられている。例えば、半導体中のワーニア励起子に対する磁気光効果として、ゼーマン効果による分裂と磁場の二次に依存した高エネルギー側への反磁性シフトが観測されている。一方重心運動は、電子-正孔の2粒子系の重心の結晶中での並進運動である。重心の並進運動という描像はワーニア励起子に対してはよいが、フレンケル励起子には、余り適当ではない。フレンケル励起子の場合、その結晶中の並進運動は、先に述べたようにサイト内の励起状態の原子間相互作用による共鳴的な伝播と見なす方が適当である。この様な励起子が現実の系で行う並進運動は、かなり複雑な振舞いを示し、そのメカニズム等、明確にされていない点も多い。

結晶中を伝播する励起子のメカニズムとしては、拡散、共鳴伝播及び発光再吸収等の機構が考えられている。拡散としての伝播では、疑似粒子としての励起子が、フォノンや不純物等の散乱を受けつつ熱平衡速度で結晶中を並進運動したり、また不純物等に束縛され、そこからの熱活性的なホッピングモーションによって結晶中を動くものである。共鳴伝播では、疑似粒子というより、位相の揃った波束としての励起波が、共鳴的に結晶中を伝播していくものである。これは、古典的には共鳴音叉による共鳴振動に類を見るような伝播であり、結晶中での並進対称性が重要であると考えられる。この共鳴伝播は、距離の3乗に逆比例しているサイト間の双極子-双極子相互作用に基づくものである。発光再吸収による伝播では、発光による光が、結

晶中を伝わり、再び結晶中で吸収されて励起子になることを繰り返しながら、結晶中を広がっていくものである。このときには、結晶中の光と励起子は個々に存在するものと便宜上考え、光と励起子の複合状態であるポラリトンのような結晶内の分極波は考えていない。

これらの伝播機構は相互に関係しており、単純に割り切れるものではなく、励起子の伝播のメカニズムを複雑にしている。しかし、結晶中に於ける励起状態エネルギーの伝達という観点から、励起子の伝播は重要な研究課題である。一般に励起状態の結晶中での空間的挙動は、励起状態が電荷を持っているときには、ドリフト移動度、ホール移動度等の電氣的測定で明らかにすることが出来る。しかし電氣的に中性である励起子に対しては、その様な測定は行えない。励起子の伝播は、励起エネルギーの伝播という基本的な問題を含んでおり、種々の実験によって調べられてきた。次にこれまで行われた実験例を簡単に述べる。

〔3〕 励起子の伝播を観測する実験例

(3.1) 不純物センターからの発光を観測する実験³⁾

励起子が物質中を伝播している事実を確かめようとした試みは昔から行われている。レーザーや時間分解装置がない時代においては、その実験方法はかなり限られたものであった。その中でも励起子の移動の事実を確かめるために、不純物センターを用いて多くの実験が行われてきた。これは母体励起子の固有発光とは違った波長域で発光する不純物を試料中に挿入し、母体励起による不純物からの発光を検出器として用いる方法である。この際、励起子が拡散によって伝播し、不純物にエネルギーを伝達し、不純物発光を生じさせるものとして、励起子の移動を解析するものである。この方法を用いた実験の一例として、1956年に O.Simpson⁶⁾は、蒸着法によって薄膜のアントラセン結晶を作り、その片側に不純物としてナフタレンを入れたアントラセンを蒸着した。アントラセンの側から励起を行い、ナフタレンからの発光を測定し、このナフタレンからの発光強度のアントラセン結晶試料の厚さ依存性を調べた。この結果から、彼は拡散長 λ として 460Å という値を得ている。この実験はレーザーのない時代に間接的ではあるが初めて励起子の伝播の事実を確かめたものとして評価される。

(3.2) マグネトシュタルク効果を用いた実験²⁾

光で励起生成される励起子は、光の波数が小さいながらも有限であることから、マグネトシュタルク効果を用いて励起子の重心運動の運動量が観測されている。一様な磁場の中での励起子のエネルギーは、スピン及び相対角運動量のゼーマンエネルギー、軌道の反磁性エネルギー

等によって変化を起こす。その他に並進運動による変化がある。励起子が速度 v で磁場中を並進運動していると、電子、正孔にはそれぞれローレンツ力 $\pm e\mathbf{v} \times \mathbf{H}/c$ が働く。これはローレンツ電場 $\mathbf{v} \times \mathbf{H}/c (=E_L)$ が電子-正孔の相対運動に対して働いていると見なすことが出来る(有効電場)。この様な状況下で外部電場 E を加えると、電場の二乗に比例する相対エネルギーの磁場効果(シュタルク効果)より、励起子の吸収スペクトルが $(E+E_L)^2$ に比例するシフトを示す。このシフト量が電場の二乗に比例することから、外部電場を変化させ、シフト量が極小値をとった時の外部電場 $E_f (=E_L)$ からローレンツ電場の値が得られ、重心運動の速度 v を求めることが出来る。D.G.Thomasらは、ウルツ鉱型 CdS の A-水素様系列の $n=2$ の吸収線に対し、この実験を行い $(E+E_L)^2$ に比例するシフト量を観測した⁷⁾。その結果から励起子の重心質量 M を $0.98m_0$ (m_0 : 電子質量) と求めている。この値は、他の実験より求まっている電子と正孔の有効質量の和とよく一致しており、励起子のバンド内での重心運動を捕らえたことを示している。この測定は、重心運動 v に関連したシフト量が非常に小さいため大きな軌道半径を持つ鋭いワニア型の励起子吸収線で行わなければならない。

(3.3) フォノンサイドバンドの観測からの解析²⁾

重心運動の存在は励起子系がバンド底で熱平衡にある格子系と結合して現れるフォノンサイドバンドによっても観測される。励起子の再結合による発光でフォノン放出を伴わない発光は、運動量、エネルギーの保存則より 重心運動の波数ベクトル $k \approx 0$ 付近の励起子状態のみが寄与できる。そのために発光線は線状になる。フォノン放出を伴うフォノンサイドバンドの場合、 k -空間に広がった励起子状態がフォノンと結合して発光に寄与できる。この時、伴うフォノンのエネルギーは励起子のエネルギー分布に比べ、ほぼ一定であると見なされるので、フォノンサイドバンドの発光はバンド底での励起子の分布を反映した形状になる。熱平衡状態では一般にマックスウェル・ボルツマン分布 $\sqrt{E} \exp(-E/kT)$ をしており、その幅は kT に比例する。典型的な半導体 Ge, Si, CdS⁸⁾ 等ではこのフォノンサイドバンドが kT に比例した幅を持つことが観測されており、励起子がバンド内で重心運動していることを示している。

近年の目ざましいレーザー技術の発展により、レーザー光源を用いた励起子伝播の実験が可能となった。以下にその主なものについて述べる。

(3.3) 伝播時間分光法(Time of Flight) による実験

結晶内の光は、結晶の電気分極と結び付いてポラリトンという一つの複合状態を作っている

と考えられている。この様なポラリトンは運動量-エネルギーの分散関係を持ち、その分散関係は励起子共鳴域で大きな非直線性を示す。この様なポラリトンとしての特性を示す非直線性を調べるために、極短時間パルスレーザー光を用いて、実際に CuCl 結晶中での光の伝播速度が測定され、入射光エネルギー依存性が求められた。^{9) 10)} その結果は、ポラリトンの分散曲線の理論と見事に一致しており、直接励起子の結晶中での伝播を捕らえた点で高く評価される。しかし、結晶中を透過し測定にかかる光強度は、入射光強度よりも数桁も小さい。この結果は励起生成された励起子の内、ほんの一部のものの振舞いを見ていることとなり、他の大部分の励起子の空間的振舞いについての情報は得られていない。

(3.3) 過渡回折格子分光法 (Transient Grating Method) による実験¹¹⁾

励起状態の空間的な挙動を調べる新しい測定方法として、レーザーの干渉性の良さをを用いて、過渡回折格子分光法が開発されている。これは短時間励起パルスレーザー光を二つに分け、その励起光をある角度を持って同時に試料に入射させる。この二つの光の試料内での干渉によって、試料中にはある周期で励起状態の空間的な密度変化が生じる。この空間的な密度変化は時間と共に励起状態の拡散及び緩和によってぼやけ消滅していく。この周期的な空間密度変化を回折格子と見なし、そこに第三のプロブ光を当て、その回折光強度の時間変化を測定することで、励起状態の拡散や緩和の情報を得ることが出来る。T.S. Rose らは、この過渡回折格子分光法を用い、昔から良く調べられているアントラセン結晶の励起子に対して、その空間的な挙動を調べた。¹²⁾ 彼らは、アントラセン結晶の a, b 面内に過渡回折格子を作り、a 軸方向での密度濃淡のぼけの時間的な変化を回折光の強度変化として捕らえ、変化を励起子の拡散による密度濃淡の減少と解釈し、解析を行った。その結果として、アントラセン結晶の a 軸方向の拡散定数として $\sim 10 \text{ cm}^2/\text{sec}$ という値を得ている。この実験はたんに散乱光強度を測定することで、拡散と緩和の情報を同時に得ることが出来るという点で優れてはいるが、結晶中において強励起効果や熱発生効果等が起こっているかどうかの見極めが必要である。

(3.4) 励起子共鳴発光の減衰曲線からの解析

最近西村らは、アントラセン結晶中を伝播する励起子からの発光の減衰曲線の測定より励起子の拡散定数を見積っている。¹³⁾ 彼らは、励起光をアントラセン結晶の a, b 軸に垂直に試料の片側から照て、その面及び反対の側からの発光の減衰時間を測定した。その結果は固有励起子発光域では、照射面からの発光には速い減衰が、反対側からの発光には立ち上がりの遅れが観測された。この各面における早い減衰と立ち上がりの遅れを結晶中での励起子の伝播として解

析を行い、 c' 軸方向の拡散定数として $100\text{cm}^2/\text{sec}$ という値を得ている。この方法は、励起子全体の動的振舞いを空間的に直接捕らえている点では大変重要な結果を与えているが、他の実験結果、例えば Simpson の結果や、過渡回折格子分光法による結果との著しい差異については検討を要するものと思われる。

(3.5) 電子励起状態の空間分布の直接観測

自由電子と自由正孔から出来る励起子は高密度になると分子（励起子分子）を作ることがあるが、さらに多くの電子正孔対が集団となって寄り添いあたかも電子と正孔からなる液体の滴となっているものを電子-正孔液滴と呼ぶ。この電子-正孔液滴は適当な条件下では非常に多くの励起子が寄り集まり大きなサイズとなる。J.P.Wolfeらは、Ge単結晶中に出来る電子-正孔液滴を適当な条件下で大きく成長させ、そこからの発光を赤外線に敏感なビデコン映像管で捕らえた。¹⁴⁾ この写真より電子-正孔液滴の大きさは $0.3\mu\text{m}$ にも成長していることが分かった。これは、結晶中での励起状態を実空間で見事に捕らえた最初の写真として有名である。

その他に Si 中のストレス下での電子正孔液滴の空間分布¹⁵⁾ や Si, Ge 中の電子正孔プラズマの空間分布¹⁶⁾、 Cu_2O 中の励起子発光の空間分布¹⁷⁾ 等の直接観測が報告され、詳しく解析されている。これらの系は間接励起子系であるため、電子励起状態の寿命が長く、直接観測が容易に可能であった。

[4] 本研究の目的

局所的に作られた励起子は、時間の経過と共に結晶中を移動し緩和する。励起子の緩和に関しては発光寿命の時間分解測定を中心に多くのアプローチがされている。それに比べると、励起子の空間的な挙動を探る研究には未解決な問題が多い。励起子の空間的挙動を知ることは、励起子の散乱やエネルギー移動のメカニズムを明らかにする上で重要である。本論文では、それらを明らかにするために、我々の研究室で系統的に研究を行ってきた層状物質 BiI_3 結晶の励起子と昔から励起子の伝播について研究対象とされてきた分子性結晶の中から特にアントラセン結晶の励起子に対して実験を行う。

研究対象とした BiI_3 結晶の励起子では、二次元的な積層欠陥界面に束縛された励起子遷移（積層欠陥励起子と呼ぶ）を取り上げる。この励起子の伝播を測定することは、二次元面内の拡がりのみを考慮すれば良いという点で、定量的な解析が容易となる利点がある。また昔から多く取り組まれてきたアントラセン結晶については、今回新たに工夫試作した空間分解装置による測定結果と今までに得られている結果との比較を行い、アントラセン結晶での励起子の伝

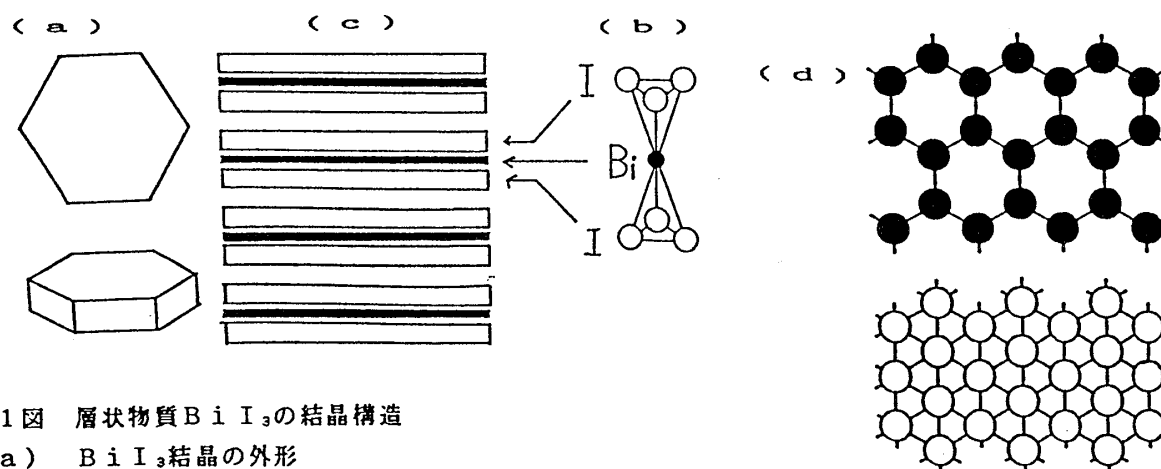
播のメカニズムの解明について新たなアプローチを行う。

本研究の目的をまとめると、第一に BiI_3 結晶の積層欠陥励起子の共鳴発光線、第二にアントラセン結晶の励起子発光線の空間的な拡がりを、今回開発した空間分解分光装置を用いて観測し、励起子の伝播の直接測定を行う。それらの分光された発光強度の空間分布及びその温度依存性を解析し、励起子が空間を伝播するメカニズムについての新たな直接情報を得る。

〔5〕 BiI_3 結晶

(5.1) BiI_3 結晶の結晶構造

BiI_3 結晶は層状結晶である。その外形は第1図(a)に示すように六角形をしている。層をなす単位は、沃素層とビスマス層が $\text{I}-\text{Bi}-\text{I}$ の形で、共有結合によって強く結び付いていて、第1図(b)で示すような、オクタヘドロン配置を取る。単位層は互いに Van der Waals 力で弱く結び付き、層状に積み重なる。(第1図(c))。各原子層の配列は、沃素層では六方稠密配列を取るが、ビスマス層では六方稠密配列から $1/3$ が抜けたハニカム構造になっている(第1図(d))。I 層の配列との相対的な位置関係より、この空席の取り方に三種類あり、それをA, B, Cと区別すると単位層が、A, B, Cと三層積層し、それが基本構造をなしている。結局単位胞は、空間群 C_{2v}^2 に属し ロンボヘドロン構造となり、一単位胞内に二分子を含む。積層



第1図 層状物質 BiI_3 の結晶構造

- (a) BiI_3 結晶の外形
- (b) オクタヘドロン配置のビスマスと沃素
- (c) 基本層(共有結合)と層の積み重ね(Van der Waals結合)
- (d) 沃素(六方稠密配列)とビスマス(ハニカム構造)の層面内での配列

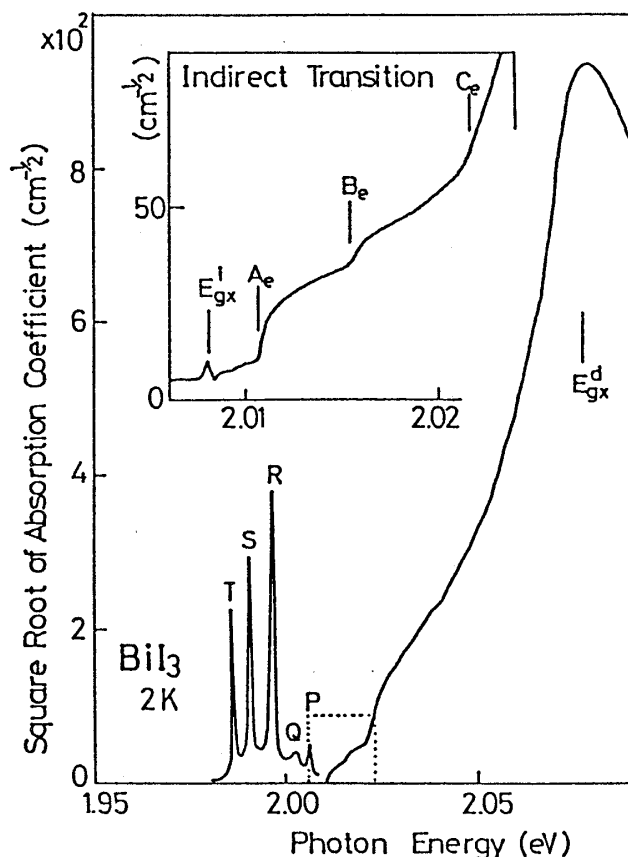
順位には $\text{ABCABC}\cdots$ ($3R$ 構造)と $\text{ACBACB}\cdots$ ($3R'$ 構造)の二種類が共存することがあり、積層順位が変わる境界に積層欠陥界面が出来ると考えられる。

(5.2) BiI_3 結晶の励起子

BiI_3 結晶のバンド構造については、M.Schluterらの pseudopotential法による D_{3d} 対称性でのバンド計算がある。¹⁸⁾ その結果はブリリユアンゾーンの A 点に直接遷移が現れること及び、伝導帯の底部、価電子帯の上部はそれぞれ Bi^{3+} の p、s 軌道からなることが示されている。実験からは、吸収スペクトルが間接遷移から始まるので、 Γ 点に価電子帯の頂上を持ち、k-z 方向のゾーン端である Z 点に伝導帯の底を持つと考えられる。第2図に BiI_3 結晶の 4.2K での吸収端近傍の吸収スペクトルを示す。2.07eV にある非常に強い吸収ピークは、A 点の価電子帯から伝導帯への直接励起子遷移によるもの

とされている。低温においては吸収端は、間接励起子吸収で始まるが、その立ち上がりは Ag モード光学フォノン (A フォノンと呼ぶ) の放出を伴う吸収ステップで始まる。このステップはさらに別の Ag モード光学フォノン (B, C フォノンと呼ぶ) を放出し、間接励起子遷移する吸収ステップへと続く。この間接励起子遷移は、価電子帯の Γ 点から伝導帯の Z 点への遷移とされており、その遷移エネルギーは 2.0081eV である。これら励起子遷移に対して小松らは Bi^{3+} イオン内の電子遷移を考慮したカチオニック励起子モデルが妥当であることを示した。¹⁹⁾ つまり励起子遷移は、 Bi^{3+} 金属カチオン内の $s^2-s^1p^1$ 遷移をベースに、クーロン相互作用、交換相互作用、結晶の異方性による結晶場を入れた、励起子モデルで説明できるとした。

試料に依存して吸収端より低エネルギー側の透明域にはしばしば非常に鋭利な吸収線が観測される。それらを高エネルギー側から P, Q, R, S, T と呼ぶ。この内 P 線は Q, R, S, T とは独立に、間接励起子エネルギー位置に現れることが、海部らによって示され、²¹⁾ 唐沢らの共鳴ラマン散乱等の実験から、積層順位の乱れによるポリタイプ構造が起因していることが



第2図 BiI_3 結晶の直接吸収端近傍の吸収スペクトル挿入図；間接吸収端ステップの拡大図

E_{gx}^d ；直接励起子遷移

P；ポリタイプによる励起子遷移

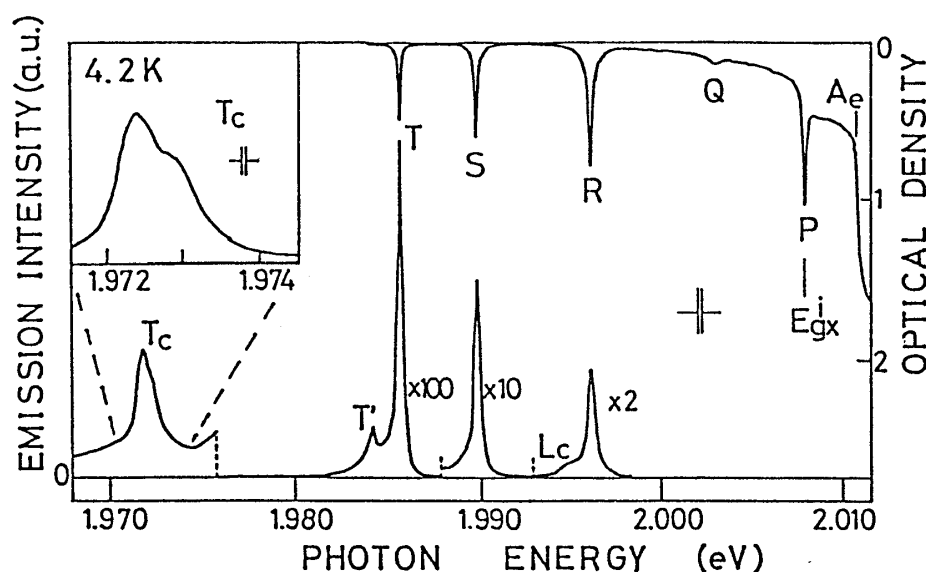
Q, R, S, T；積層欠陥により生ずる励起子遷移

示された。²²⁾ 即ちポリタイプ効果によってブリリュアンゾーンの折り返しが起こり、その結果 Z 点の間接励起子準位が Γ 点 ($k=0$) に折り返され、光学的に許容な直接遷移として P 線を与えていると解釈された。R, S, T 吸収線に対しては、光学測定と X 線構造解析の結果との対応から、海部らによって、積層欠陥に起因した励起子遷移であることが示された。²¹⁾ また吸収強度の弱い Q 線を含む R, S, T 線に対して、最近行われた磁気光効果の実験より、これら遷移も、カチオニック励起子モデルで良く説明された。²⁰⁾

(5.3) BiI₃ 結晶の積層欠陥励起子遷移の特徴

Q 及び R, S, T 吸収とその強度は、積層欠陥の有無及びその数の違いによって現れ方が違うため、強い試料依存性があるが、そのエネルギー位置は常に同じであり、液体ヘリウム温度で、Q : 1.0030 eV, R : 1.9961 eV, S : 1.9898 eV, T : 1.9856 eV である。また、第 2 図でも見られるように R, S, T の吸収係数は非常に大きい場合があり、積層欠陥界面の存在数を考慮すると、振動子強度は母体直接励起子に匹敵すると見積られる。²³⁾ またその半値幅の典型的な値は、R : 0.4 meV, S : 0.3 meV, T : 0.2 meV と非常に狭い。R, S, T 間の吸収線の積分強度比はほぼ一定であり、その比は R:S:T=4:2:1 である。吸収線の形状は対称的なローレンティアン型をしている。この形状の温度依存性等は渡辺らによって調べられており、²⁴⁾ 低温では温度に比例した幅の増大がみられ、フォノン系と弱く相互作用している励起子系の LA-フォノン散乱によって説明されている。

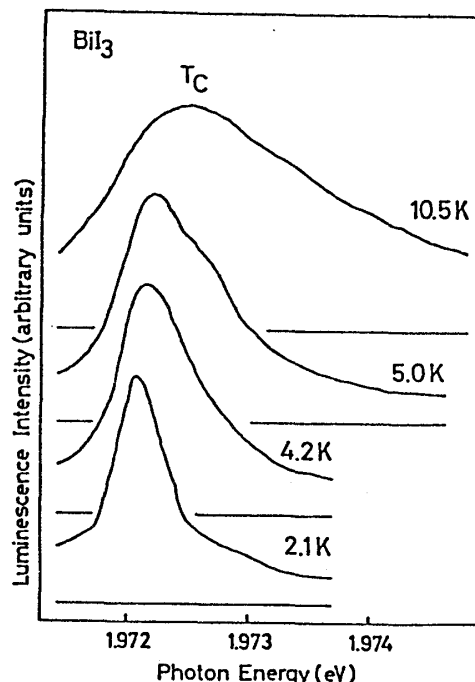
He-Cd レーザー (4416 Å) で BiI₃ 結晶のバンド間を励起すると、R, S, T の共鳴発光線が現



第 3 図 BiI₃ 結晶の間接吸収端の低エネルギー側に現れる励起子遷移上; 吸収スペクトル 下; 発光スペクトル

れる。それらの共鳴発光線は、R, S, T 吸収線と同様に極めて鋭利な線状に現れる。第 3 図に 4.2 K における間接励起子吸収端より低エネルギー側の吸収スペクトル (上図) 及び He-Cd レーザー (4416 Å) 励起による発光スペクトル (下図) を比較して示す。発光スペクトルには、間接励起子が C-

フォノンを伴って輻射再結合して現れる L_c や R , S , T の共鳴発光線及びそれらのフォノンサイドバンド T_c が現れる。 R , S , T 共鳴発光線は全くストークスシフトを示さず半値幅も吸収線と同程度であり、非常に狭い。これらの結果は、最近多くの研究がなされている半導体人工超格子中の二次元的励起子発光のスペクトルと対比される。超格子中の二次元的励起子の



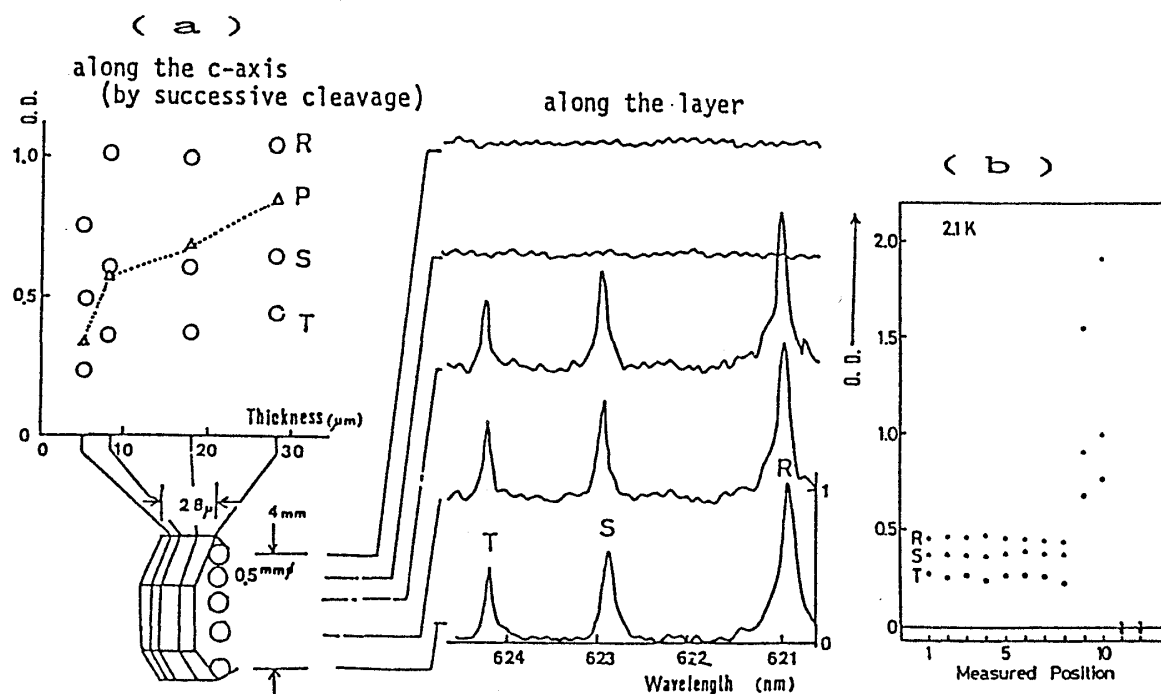
第4図
T共鳴発光線のC-フォノンを伴った
フォノンサイドバンド
Tc発光帯の温度変化

発光スペクトルの半値幅は、 R , S , T に比べて、一桁以上も広くまた半値幅程度のストークスシフトを示す。^{25)~27)}

これはヘテロ界面で生じる一原子オーダーの界面の乱れによるものとされている。 R , S , T 共鳴線の結果と比較すると、 R , S , T 遷移を与える積層欠陥界面は結晶成長時に自然に出来た積層不整であるが故に、その界面の乱れは非常に少なく、理想的な二次元的界面が生じていることを示していると考えられる。

このような二次元的な積層欠陥界面における励起子遷移である R , S , T 励起子は、積層方向には束縛されていて、運動の自由度はないが、層面内には束縛されておらず積層欠陥界面を自由に重心運動していると考えられる。渡辺らは R , S , T 励起子の重心運動をフォノンサイドバンドの線幅の温度変化より間接的にとらえた。²⁴⁾ 第4図に T 励起子のC-フォノンサイドバンド T_c 発光帯の温度変化を示す。バンド

幅は温度上昇に伴って kT に比例して増加している。このことは先に述べたように格子系と熱平衡にある T 励起子がバンド内で重心運動していることを示すものである。



第5図 R, S, T 励起子遷移を与える積層欠陥の次元性

(a) 逐次劈開法による吸収スペクトル測定

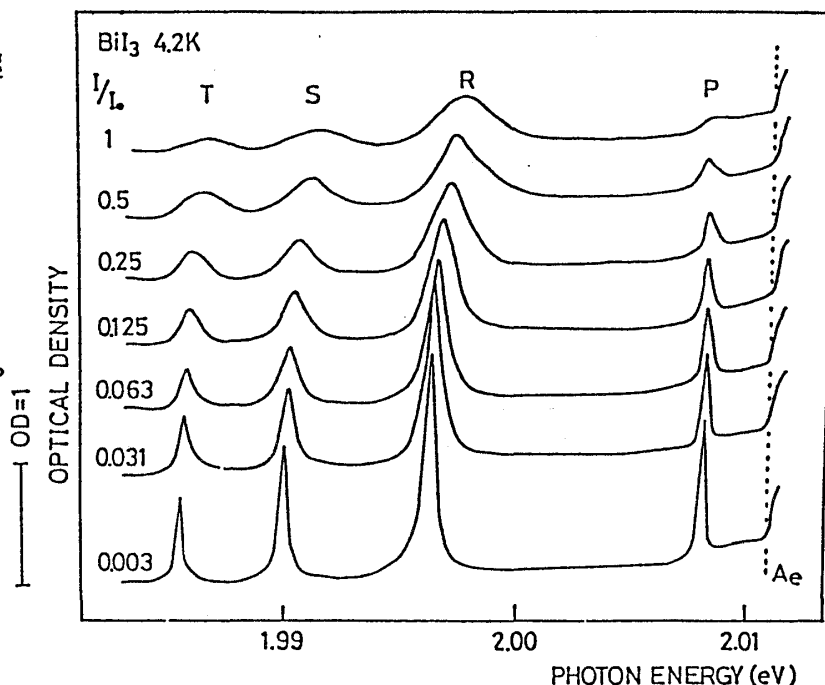
(b) 面内で測定スポット位置を移動させながら測定した吸収スペクトル

(5.4) 積層欠陥励起子の次元性

BiI_3 は、層状物質であるために積層方向にはたやすく劈開することが出来る。このような性質を用いて試料を劈開しながら吸収スペクトルを測定したのが第5図(a)である。まずP吸収線を見ると、吸収強度は劈開するごとに連続的に減少している。これは前述したようにP線が結晶の広い領域での積層の部分部分に生じているポリタイプによるためである。R, S, Tを見ると、最初吸収線の強度は劈開しても強度に変化がないが、あるところで不連続に減少するのが見られ、ランバート則に従わない。これは、積層欠陥を含まない層での劈開と、積層欠陥を含んだ層を劈開する場合の違いを直接示すものである。次に面内に吸収スポット位置を移動させながら吸収測定をしたのが、図(b)である。R, S, Tの吸収強度は、ある領域を越えると不連続変化しているが、面内の～数mmの領域に亘って全く変化していない。これらの結果からR, S, T遷移を与えている積層欠陥界面は積層方向には局在しているが、面内方向にはマクロな大きさで広がって二次元平面を形成していることが確認された。この様な積層欠陥界面に束縛されているR, S, T励起子は二次元的な励起子状態を反映する特徴を示すものと思われる。

その証拠となる実験結果の一つとして高密度効果の実験がある。第6図に辰巳らによって得

られた高密度効果の実験結果を示す。²⁸⁾これは、窒素レーザー励起によるパルス色素レーザーの光の強度を変えて吸収スペクトルを測定したもので、強度の増大と共に R, S, T 吸収線の高エネルギー側シフトと線幅の増大が見られる。これらの効果は母体直接励起子においては全くその様な効果がみられない比較的弱い励起強度でも現れる。このことは、R, S, T 励起子が二次元的に局在しているため、高密度効果を起こしやすい状態であることを示している。

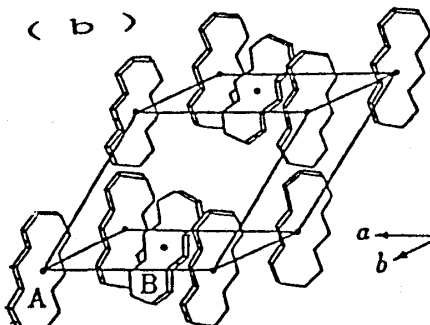
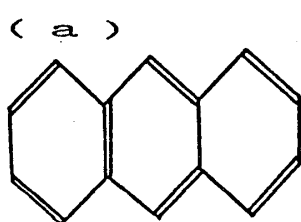


第6図 積層欠陥励起子の高密度効果

〔6〕アントラセン結晶

(6.1) アントラセンの結晶構造

アントラセンの一分子は、ベンゼン環3つが一行につながった形をしている(第7図(a))。アントラセンの結晶は、それを一分子として単位胞内に短軸の向きが 90° 異なる2個の分子を含む単斜晶系構造を取っている(第7図(b))。その内、短軸方向に伸びている(0,0,1)面を a, b 面内とし、長軸の方向を c 軸としている。a 軸と b 軸のなす角度は 90° をなしているが、c



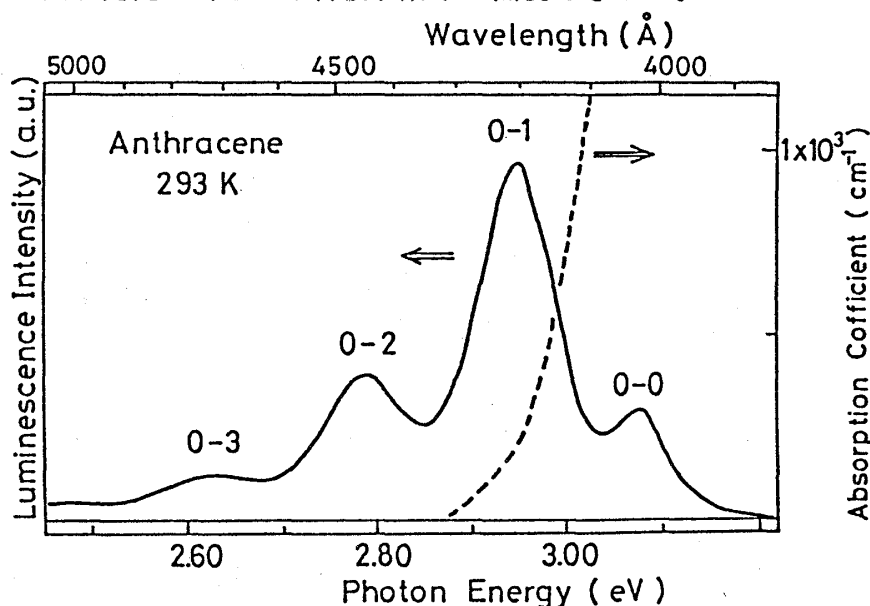
第7図 アントラセン結晶の構造
(a) アントラセンの分子構造
(b) アントラセン結晶の構造

軸は、a, b 面内に対して $124^\circ 42'$ をなしている。一般に気相成長によって得られるアントラセン単結晶は、a, b 面を板面にして a, b 面に垂直な向きを厚さ方向として成長する。そのため、c 軸とは異なる a, b 板面に垂直方向を c' と呼んでいる。

(6.2) アントラセン結晶の励起子

アントラセン結晶の様な有機分子性結晶では、その構成単位である分子の性質が結晶状態でもかなりよく保たれており、それが物性にも反映する。その励起子は、分子内に局在したフレネル励起子である。また分子配列の異方性のため励起子バンドにも大きな異方性が生じていることが示されている。²⁹⁾ また単位胞内に2個の分子を含むことから、分子励起状態が各方向の k -ベクトルごとに、偏光状態の異なる2つの励起子バンドにダビドフ分裂している。分子性結晶の励起子の場合、分子間振動よりも分子内振動フォノンとの相互作用が重要であり、励起子と分子内振動が結合したバイプロニック状態が存在する。

この励起子状態からは、室温から高温まで非常に高い効率で発光することが知られている。ダビドフ分裂が発光スペクトルに見られるのは、極低温でなければならず、高温でのアントラセン結晶の励起子の発光は、フォノンを伴わない自由励起子発光 0-0発光線、及び分子内振動によるフォノンサイドバンドから成っている。いずれも、100meVにおよぶ幅を持つブロードな発光帯である。アントラセン結晶の室温での発光スペクトルを、第8図に示す。自由励起子発光 0-0発光線は、3.09eV付近に現れる。そのフォノンサイドバンドは、それぞれ分子内フォノンを1個(0-1)、2個(0-2)、3個(0-3)伴った発光である。0-1, 0-2, 0-3の発光線は、それぞれ2.91eV, 2.78eV, 2.62eV付近に見られる。また室温では、吸収端の裾が 0-1発光線の近くまで伸びており、固有発光に対しては再吸収効果が無視できない。

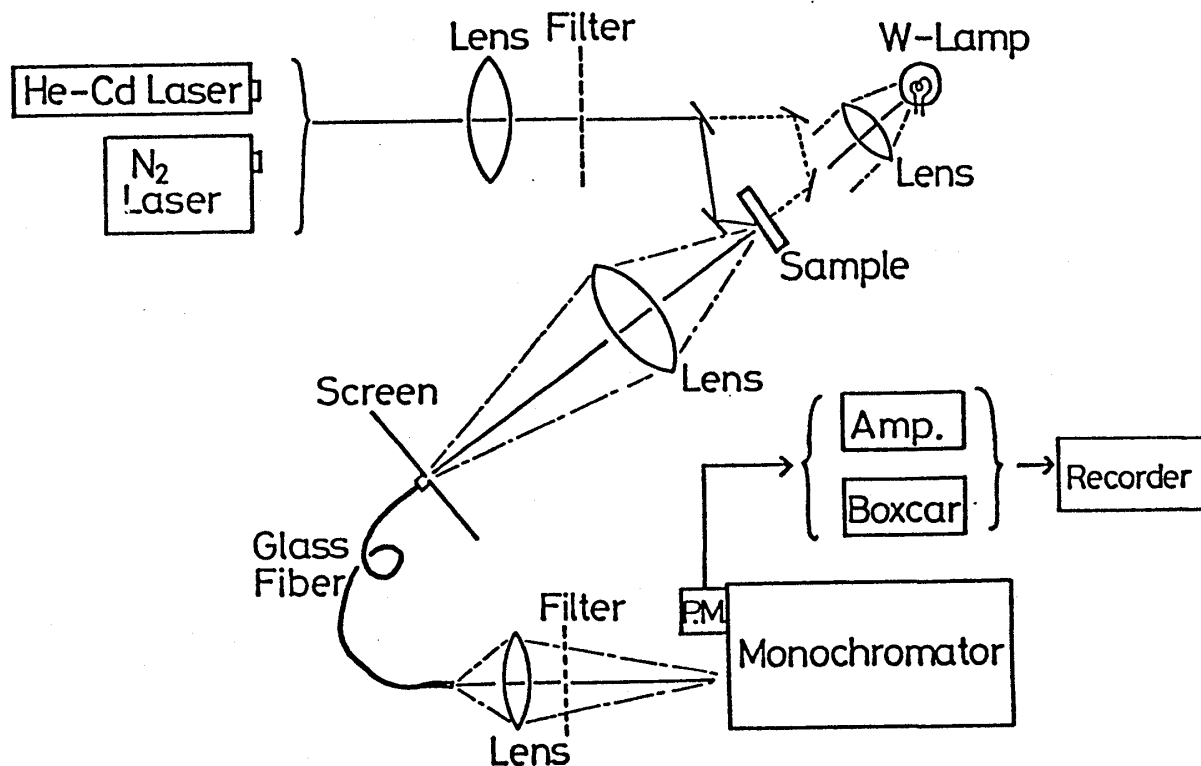


第8図 アントラセン結晶の発光スペクトル
波線は固有吸収の裾を示す

本論

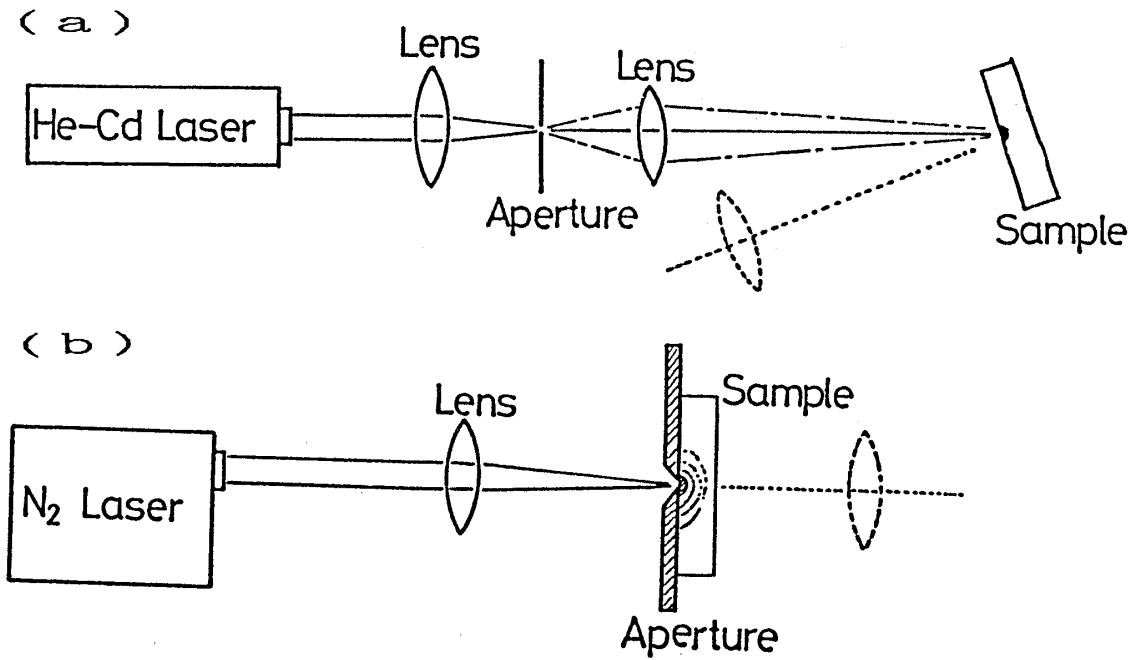
§ 2 空間分解分光実験装置

本研究を行うに当たり、新たに空間分解分光スペクトル測定のための実験装置を工夫試作した。装置の構成図を第9図に示す。この実験装置は、励起にレーザー光源を用いて、その光源をレンズで試料上に集光して、極小に制限した励起領域のみに励起子を生成する。結晶中を拡がる励起子が生ずる発光像を収差のないカメラレンズで拡大し、スクリーン上に鮮明な実像を結ばせる。その一部をガラスファイバーを用いて切り出して、分光器に導き分光測定を行うことによって、励起子の伝播の情報を得ようとするものである。その空間分解装置の構成を、励起を極小域に制限する側と発光像を拡大し、その一部を取り込む側とに分けて説明する。

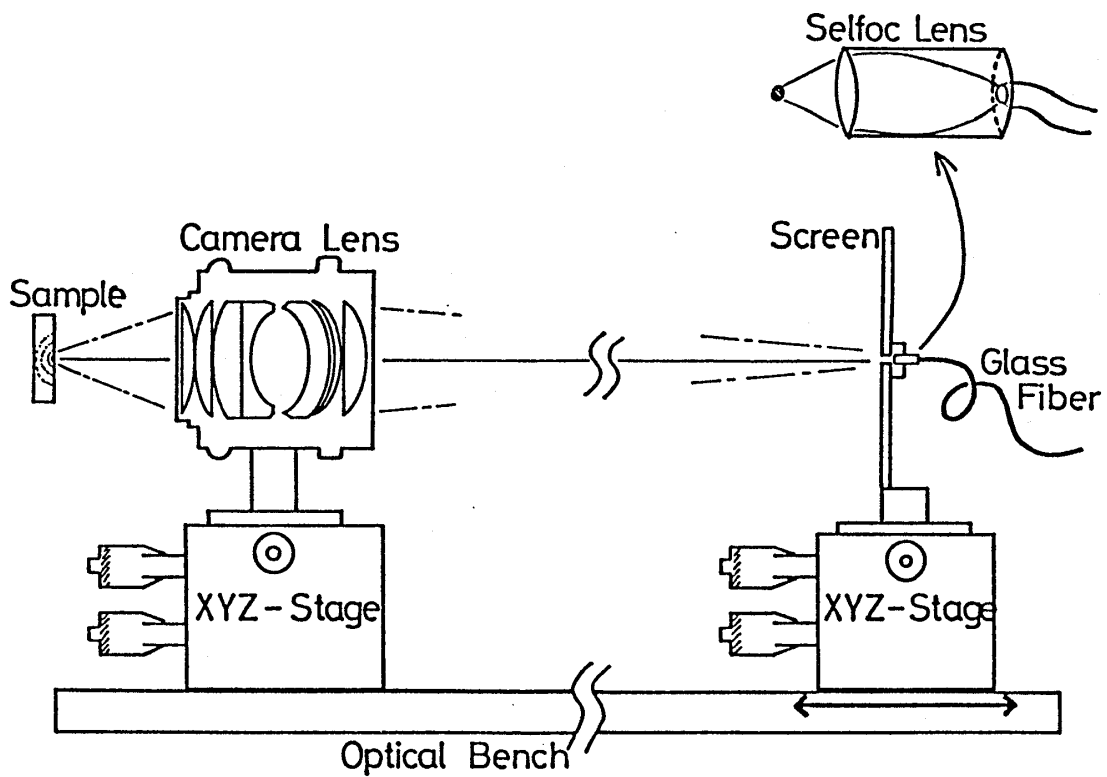


第9図 空間分解分光スペクトルの構成図

第10図に励起側の模式図を示す。一般にレーザー光は、集光性がよく、レンズを用いることによって、波長程度の大きさまで絞り込むことができるとされているが、実際には多モード発振や、発振していない蛍光成分が問題となる。図(a)にはレンズで絞った励起方法を示す。励起レーザー光は一度レンズによって絞り直径 0.1~0.5mmの小さな穴のアパチャーを通して余分な散乱光を取り除き、小さく集光されたレーザー光の部分のみを取り出す。このレーザー光を



第 1 0 図 空間分解装置の励起側の模式図



第 1 1 図 空間分解装置の取り込み側の模式図

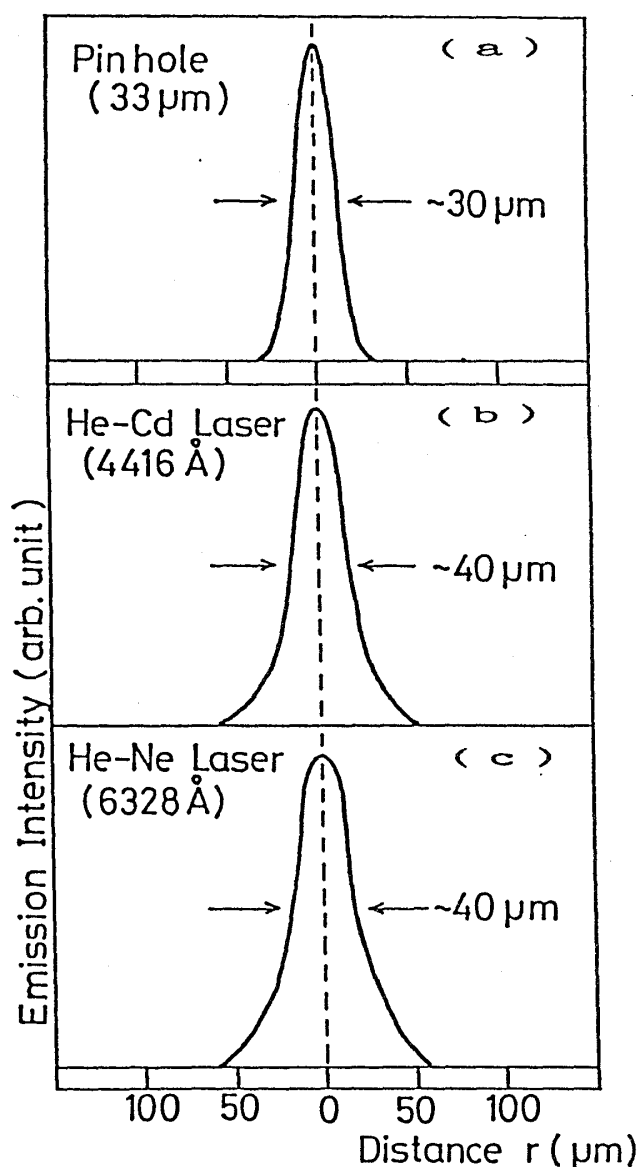
レンズで調整して試料表面上に焦点を結ばせ、小さな励起レーザースポットを作り、励起を極微小域に制限する。この方法で、He-Cdレーザー、He-Neレーザー等のガスレーザーでは、励起スポットの半値幅として $\sim 50\mu\text{m}$ 以下に絞り込むことが出来た。一方窒素レーザーの様な多モード発振している集光性の悪いレーザー光源の場合は、小さな穴を通して励起する方法を用いた。図(b)に示すように小さな穴を開けたアパーチャーを試料表面に密着させ、結晶表面の微小な領域に励起を制限する。そこからの発光の実像を同様に空間分解装置で微小域に分解し測定する。

第11図に取り込み側の模式図を示す。試料表面上の発光の実像は、解像度の優れたカメラレンズ（日本光学製、焦点距離 55mm、F 値 1.2）で拡大する。その拡大の像は、XYZステージに取り付けたスクリーン上に鮮明な像として結ばせる。カメラレンズとスクリーンは、スライド可能な同一光学台上に乗っており、スライドさせることによって拡大倍率を任意変えられるようになっている。拡大した発光の像の一部は、スクリーン上に開けた直径 0.3mm程の小さな穴を通して切り出す。スクリーンには、その穴に焦点を合わせた、セルフオックレンズ（日本板硝子製）を装着したガラスファイバーが取り付けられており、小穴を通して発光はガラスファイバー内に導かれる。

ガラスファイバー内に取り込んだ発光はガラスファイバーの出射口から $100\mu\text{m}$ 以下の径の理想的な点光源として出射する。その光をレンズで分光器（焦点距離 75cmのSPEX社 1704型シングルグレーティング分光器）のスリット上に焦点を結ばせる。この時、分光器のF値に合わせてレンズで絞っているため、分光器に効率よく光を取り込め、分光検出できる。分光された光の検出は光電子倍增管（浜松フォトニクス社 R-928型）で行う。またスクリーンを取り付けたXYZステージのマイクロメーターヘッドを送りモーターで動かし、小さなピンホールをドライブすることで動径方向の分光された発光の相対的強度分布（空間分布）が測定できる。また、試料の裏面より白色光を照らすことによって、試料の各位置における吸収スペクトル（空間分解された吸収スペクトル）が発光測定と同じ位置で測定できる。

この装置の特徴としては、ガラスファイバー入射口に付けているセルフオックレンズで、指向性のある入射光のみをガラスファイバー内に取り入れ、散乱光や斜めからの入射光はガラスファイバー内に取り込まないため、空間的に高い分解能を出すことが出来る。さらにガラスファイバーの出射口が点光源に近いことを利用して発光の光を効率よく分光器に導け、高い分解能で測定出来ることが上げられる。

この様な装置での分解能をみるために、薄い燐青銅板のアパーチャーを利用した計測を行った。0.1mm厚の燐青銅板に針で小さな穴を開け、この小さな穴を空間分解装置で測定した。その穴の大きさは顕微鏡の実測で $\sim 33\mu\text{m}\phi$ であった。この穴に裏側より白色光を当て、空間分解



第12図 励起レーザースポットの大きさの測定

(a) 直径33μmの小さな穴の空間分解装置による大きさの測定

(b) He-Cdレーザーのスポットの大きさの測定

(c) He-Neレーザーのスポットの大きさの測定

ではHe-Cdレーザー(4416Å)を用い、バンド間励起を行った。He-Cdレーザーは小さなスポットに絞り込むことが出来るので、第10図(a)に示すような励起を行った。またアントラセン結晶の固有励起子遷移域を励起する光源としては、窒素レーザーの3371Åラインを用いた。窒素レーザーはキャビティー長が短く多モード発振しているために、レンズ系を用いても小さなスポットに絞り込むことが出来ない。そのため $\sim 33\mu\text{m}$ φの小さな穴を開けた隣青銅板をアパーチャーに用い、その穴を通して、第10図(b)に示すように励起した。

液体ヘリウム中でのBiI₃結晶上の励起スポットの大きさも、第12図(b)と同じであった。

第12図(c)に、液体ヘリウム中のBiI₃結晶の透過域に当たるHe-Neレーザー(6328Åの光)

空間分解法による励起子の空間伝播の直接観測

測定系のスクリーンを動かし、像の拡大率を約10倍にして、ピンホールをドライブすることで測定した。その結果を縦軸を相対強度に、横軸を動径方向の距離に取って、第12図(a)に示す。この測定から、穴の示す光点の動径方向分布の半値幅は $\sim 30\mu\text{m}$ である。すなわち、実測値とほぼ同じ大きさの実像が得られており、高い分解能があることが分かった。

次にレーザー光の励起領域がどの程度制限できるかを調べるために、レンズで小さな領域に絞った励起レーザー光(He-Cdレーザーの4416Å)を白色紙に当て、その散乱光の像をやはり約10倍に拡大して空間分解装置の測定系で測定した。その結果を、縦軸を相対強度とし、横軸を動径方向の距離として、第12図(b)に示す。励起レーザー光の強度分布は半値幅 $\sim 40\mu\text{m}$ と非常に小さく、励起が小さな領域に制限できていることが分かった。

実際の実験に於いては、BiI₃結晶の積

層欠陥励起子を励起するレーザー光源とし

の強度分布を示す。He-Neレーザーの強度分布も He-Cdレーザーの強度分布とほぼ同じであった。He-Cdレーザー光がBiI₃結晶の吸収域の光にあるのに対し、He-Neレーザーの光は透明域の光である。両者が同じ鮮明なスポットを与えるという結果は、BiI₃結晶の試料内で内部反射や散乱光により、励起スポットより広がった像が観測されているのではないことを示している。

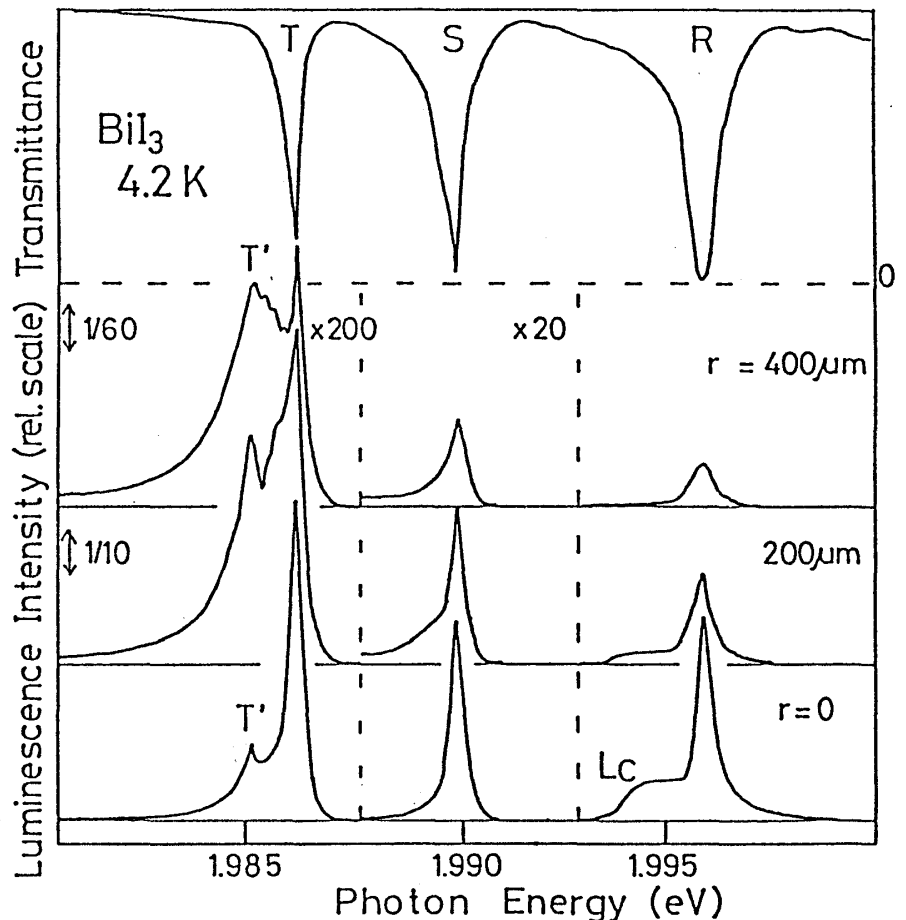
分光測定では、アントラセン結晶は試料ホルダーに取り付け室温で測定した。BiI₃結晶は、主にクライオスタット内で液体ヘリウムにつけ、4.2Kで行った。また、4.2K以下の温度での測定は、液体ヘリウムを減圧し、蒸気圧を下げることによって、望む温度を保って行った。4.2K以上の温度は、液体ヘリウム蒸発後の4.2Kからのゆっくりした自然温度上昇中に素早く測定を行った。温度測定は、温度較正が出来ている炭素抵抗及び金鉄-クロメル熱電対で行った。

§ 3 実験結果と解析及び議論

[1] BiI₃結晶の積層欠陥励起子の空間分解分光

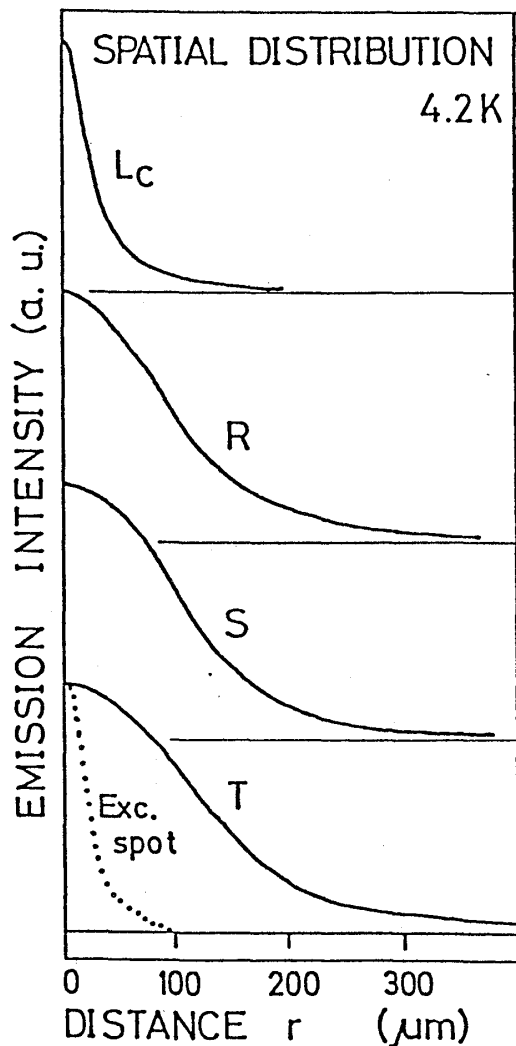
BiI₃の積層欠陥励起子状態R, S, Tからの共鳴発光線は、強度、スペクトル形状とも試料に依存するが、ピークエネルギー位置は変わらない。発光の空間分解スペクトルを測るためには十分な発光強度のあることが望ましいので、多数の結晶試料の中から、特にR, S, T共鳴発光線が強く、形状の先鋭に現れるものを選んだ。このような試料ではエネルギー分解能として $\sim 1\text{\AA}$ 以内で充分S/N良くスペクトルが得られた。第13図にR, S, T共鳴発光の空間分解スペクトルの一例を示す。スペクトルは下から励起レーザースポット位置($r=0\mu\text{m}$)、励起位置からそれぞれ $r=200\mu\text{m}$, $400\mu\text{m}$ 離れた位置での空間分解した共鳴発光スペクトルを示している。又、一番上には $r=0\mu\text{m}$ での空間分解したR, S, Tの透過スペクトルを示しており、これは励起位置、 $200\mu\text{m}$, $400\mu\text{m}$ 離れた位置でも全く同じであることが確認された。励起位置($r=0\mu\text{m}$)では、母体励起子のC-フォノンを伴ったフォノンサイドバンドLcが、R共鳴発光

線の低エネルギー側から高エネルギー側に裾をひく幅の広い発光帯として見られるが、励起位置から離れるとその強度は急激に小さくなり、 $r=400\mu\text{m}$ では、もはや見えなくなる。それに対して、R, S, T共鳴発光線は、励起位置から離れても十分な強度で現れ、そのピークエネルギーは $r=400\mu\text{m}$ の位置でも分光器のスリット分解能内($0.6\text{\AA}$)で透過スペクトルのピークエネルギーと同じ位置に現れている。この結果は、R, S, T励起子が積層欠陥界面をエネルギー緩和なしに伝播していき、共鳴発光することを示唆して



第13図 積層欠陥励起子R, S, Tの空間分解スペクトル

上; トランスミッタンス 下; 共鳴発光線の空間分解スペクトル
rは励起位置からの距離を示す

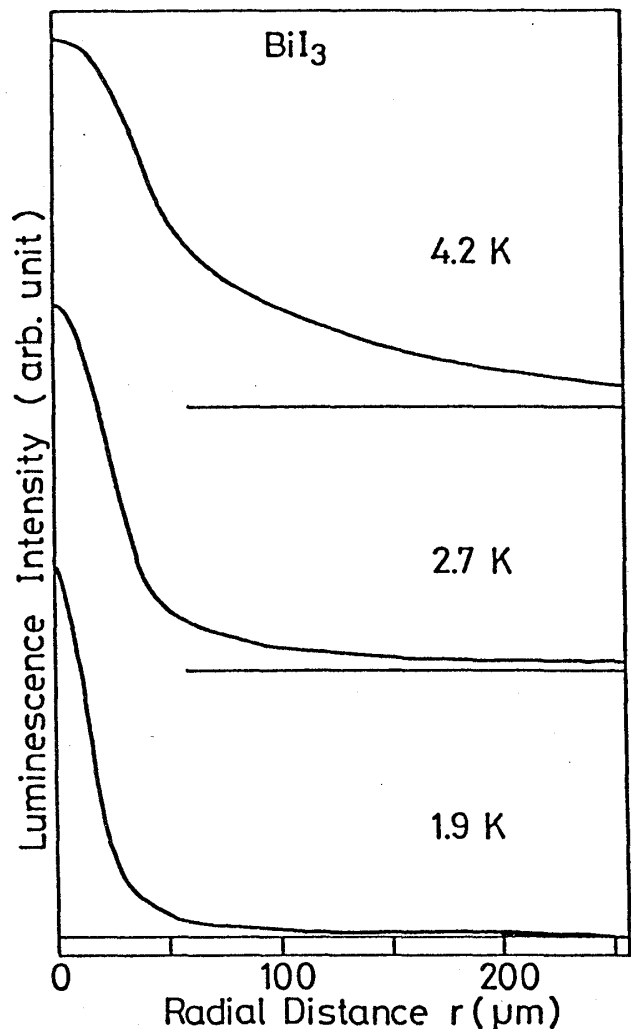


第14図 Lc及びR, S, T共鳴発光線のピークの空間分布図。
 ...は、励起レーザースポットの大きさを示す

からの動径方向の距離に取って示した。上から4.2KでのLc及びR, S, Tの発光線ピークの強度分布である。一番下の波線は励起レーザースポットの大きさを示している。母体励起子発光Lcの空間的な拡がり、励起レーザースポット程度の～数十 μm と小さい。これは、間接励起子の緩和が非常に速くおこり、Lcがホットルミネッセンスとしての特徴を示

いる。また試料に依存してTの低エネルギー側の裾に付加的な発光ピークT'が伴うことがある。第13図に示す試料ではこのT'が励起位置より離れるに従って、Tとの相対強度が増している。このT'については、後で議論する。

R, S, T共鳴発光線のピーク強度を、励起位置からの距離に対して示したものが第14図である。縦軸は、いずれの発光強度もピークを同じ高さにとり示してある。発光強度の動径方向は、測定誤差の範囲でどの方向にも同じ強度分布であることが認められたので、縦軸を相対的な発光強度にとり、横軸を励起位置

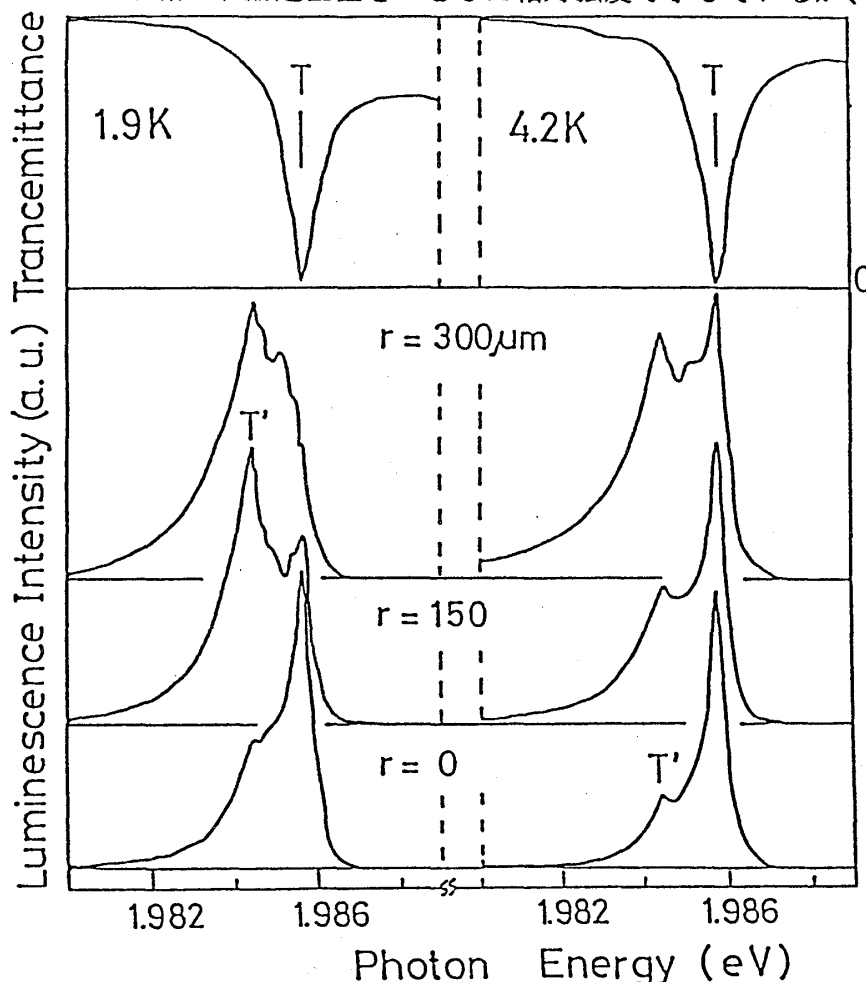


第15図 T共鳴発光線の空間分布の温度変化

すこれまでの結果^{3b)}をよく反映しているものと解釈できる。すなわち、バンド間励起に対して、バンド底近くまで非常に速く緩和し、更に励起状態から他へ散逸してしまい、その時間内にほとんど空間を拡がることがないため、小さなスポットになっていると理解できる。この励起スポットの大きさに比べ、R, S, T共鳴発光は空間的に非常に大きな拡がりを持ち、数百 μm でも大きな発光強度が残る。この非常に大きな拡がり、R, S, T励起子が積層欠陥界面を大変よく伝播していることを示すものである。

R, S, Tの励起子の伝播をさらに詳しく調べるために、空間分布及び空間分解スペクトルの温度変化を測定した。R, S, T発光線は、いずれも同様に振舞うので、以下発光強度の一番強いT共鳴発光線を中心に述べていく。第15図にT共鳴発光の動径方向の空間的な拡がりの温度変化を示す。これも、縦軸は相対強度に、横軸は動径方向の距離に取っている。T共鳴発光の空間的な拡がりの主な部分は、4.2Kから温度を下げると共に急激に小さくなっていく。

この時の縦軸は、励起位置を1とした相対強度で示しているが、励起位置の絶対強度は4.2Kと

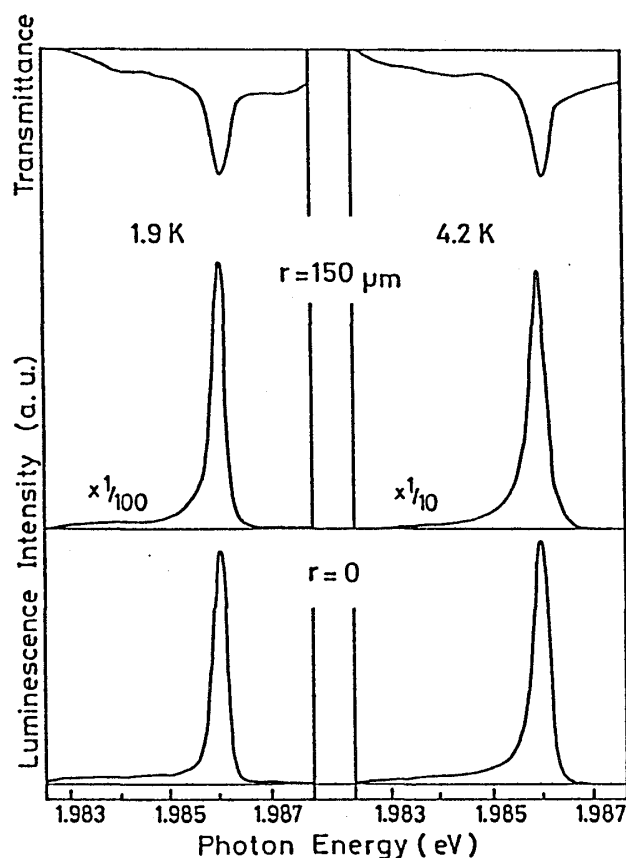


第16図 T共鳴発光線付近の空間分解スペクトルの温度変化
左・・・1.9K 右・・・4.2K

1.9Kでほぼ 1:5であり、低温ほど励起位置の発光強度は大きく、全積分強度はほぼ一定である。このことも考え合わせると、低温ほど励起位置で発光する割合が多く、励起子が拡がらなくなったことを示すものである。このような温度の低下と共に拡がりが小さくなる変化はRやSについても同様にみられる。

次に拡がりの温度依存性を与えるメカニズムを調べるためにT共鳴発光線付近の空間分解スペクトルの温度依存性を4.2Kと1.9Kで調べた。それを第16図に

示す。この試料ではTの低エネルギー側の裾に付加ピークT'が顕著にみられる。図は下より、励起位置($r=0\mu\text{m}$)及び励起位置から $150\mu\text{m}$, $300\mu\text{m}$ 離れた位置での空間分解スペクトルであり、一番上が各温度での透過スペクトルである。透過スペクトルの強度、ピークエネルギーは、両温度、各位置でほとんど差はない。TとT'との相対強度は、励起位置から離れるに従ってT'が成長して相対強度を増しているが、その変化は低温ほど急激である。4.2Kでは励起位置より $300\mu\text{m}$ 離れてもT共鳴発光線はピークとして透過スペクトルと同じ位置に見えるが1.9Kでは $300\mu\text{m}$ 離れると透過スペクトルは、励起位置と同じにもかかわらず、T共鳴発光線はもはやピークとしては見ることが出来ず、T'のピークのみが大きく残る。このような空間分解スペクトルの温度変化からはT共鳴発光線の空間的拡がりの温度依存性には、T'を示す状態が関連していると思われる。



第17図 T'のない試料のT共鳴発光線付近の空間分解スペクトルの温度変化

次に、T共鳴発光線の低エネルギー側の裾にT'が現れない試料についての実験結果を示す。第17図にこのような試料での空間分解スペクトルの温度変化を示す。この結果は、先ほどのT'のある試料とは異なり空間分解スペクトルは、両温度、各位置でほとんど変化していない。また、R, Sの低エネルギー側には一般にT'に相等する状態は見られない。T'のない試料でのT共鳴発光線の拡がりを第23図の実線で示す。その拡がりは、T'のあるものより小さいが、距離の離れたところにも発光の成分が残っている。このような試料の拡がりの温度変化はT'のあるものと同様、温度と共に小さくなっていく。またR, Sの空間的な拡がりの温度変化は、T'の見られるものと同様で、その拡がりは温度の減少と共に減少する。

[2] BiI₃結晶に対する実験結果の解析と議論

R, S, Tの共鳴発光線のピークは、励起レーザースポット領域を越えて大きく広がっている。この拡がりは、先に述べたように発光が散乱されて見掛け上広がっているのではなく、R, S, T励起子が二次元的な積層欠陥界面内を伝播しているためと考えられる。この励起子の伝

播のメカニズムについては、拡散、ポラリトンの共鳴伝播、発光再吸収の繰り返し、その他、いろいろなメカニズムが考えられるが、第15図で示すような顕著な温度依存性を示す場合は、拡がり温度上昇と共に大きくなることからポラリトン伝播とは考えられない。何故ならば、格子振動による励起子の散乱は、温度上昇と共に増大し、ポラリトンの共鳴伝播を妨げる方向に働くと考えられるからである。発光再吸収過程では、わずか4.2Kと1.9Kの温度差で生じる拡がりの大きな違いを説明するのは、困難なように思われる。と言うのは、吸収スペクトルは、この温度域で全く変わらないし、発光した電磁波を再吸収し、発光するメカニズムが、このような低温領域のわずかな温度差で大きく変化することは考えにくいからである。そこで観測された各場所での発光強度が、そこに分布する励起子数に比例しているものと仮定して、発光強度の空間分布を、励起子の積層欠陥界面中の拡散過程として解析してみる。結晶面上の動径方向に観測される発光強度が、励起子の分布そのものに比例した強度で現れるとする仮定は、3次元結晶では正しくなく、厚さ方向の分布とその方向での吸収による見掛け上の減衰効果を考慮しなければならないが、今の場合、二次元面内での分布を考える限り、一定の吸収効果があっても相対強度は変わらないので、この仮定は正しいと思われる。この場合、問題となる拡散方程式は、拡散の項にソース項及び緩和の項を入れた二次元の拡散方程式となる。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} \right) - \frac{n}{\tau} + S \quad \dots (1)$$

n ; 励起子密度

D ; 拡散定数 (cm²/sec)

τ ; 緩和時定数 (sec)

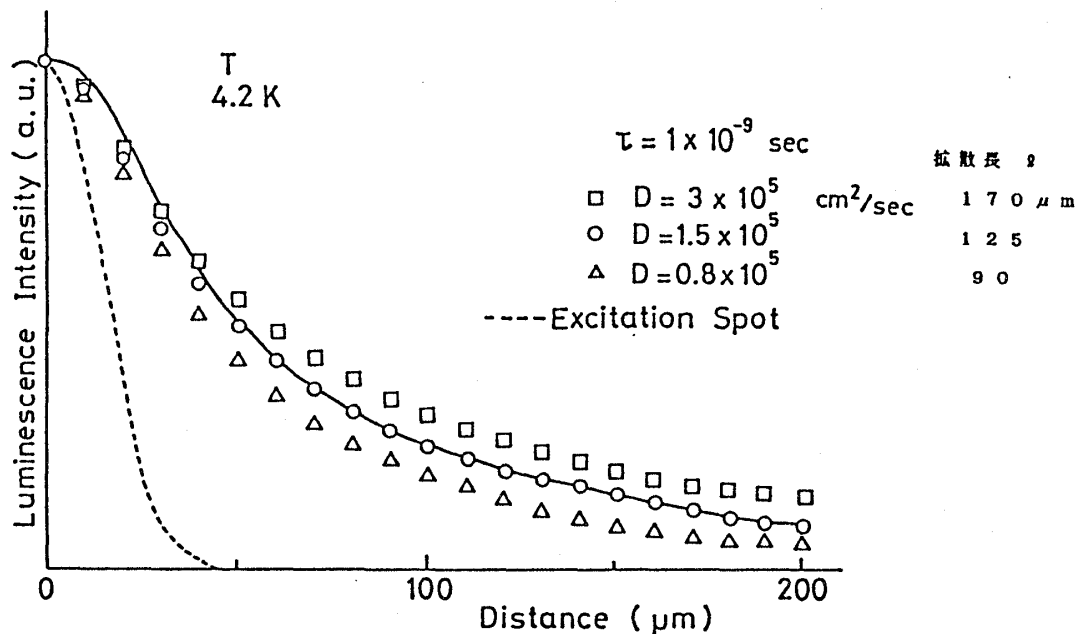
S ; 供給源 (= $S_0 \delta(0)$)

また連続発振のレーザーで励起し、発光を定常的に観察していると言う測定条件から、次の定常条件を得る。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = 0 \quad \dots (2)$$

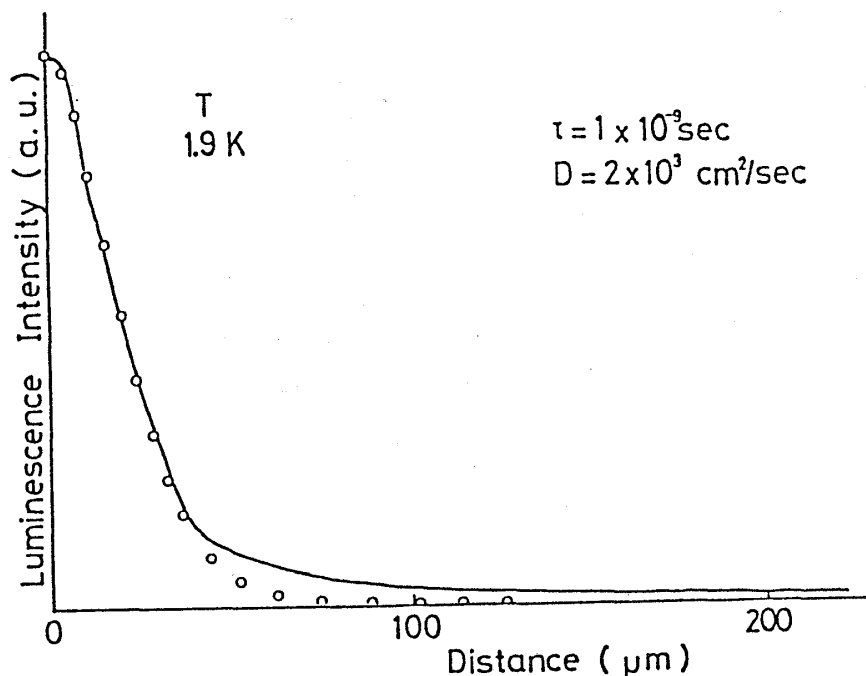
(2)の条件から、(1)式の定常解は、

$$\therefore n(r) = \frac{S_0}{2\pi D} K_0(r/l) \quad \dots (3)$$



第18図 4. 2 KにおけるT共鳴発光線の空間分布に対するフィッティング図

(3)式で与えられる変形ベッセル関数となる。(詳細な取り扱い は付録を参照) その解から、フィッティングパラメーターとして拡散長 λ ($=\sqrt{D\tau}$) を用い、ソースの形状を ガウス関数とした数値計算によって、励起子密度を動径方向の距離の関数として求める。フィッティングパラメーター λ を選び、第14図で示したT共鳴発光線の強度分布の実験値とフィッティングさせた結果を第18図に示す。□、○、△は、それぞれ拡散長を $170\mu\text{m}$ 、 $125\mu\text{m}$ 、 $90\mu\text{m}$ とした時の計算結果である。ここで、減衰時定数 τ は、赤井らが行ったピコ秒分光の測定より、T共鳴発光の減衰時定数は $\sim 1\text{nsec}$ であることが分かっている³¹⁾。その値を用いて拡散長からそれぞれの拡散定数を見積ると、 $3 \times 10^5\text{cm}^2/\text{sec}$ 、 $1.5 \times 10^5\text{cm}^2/\text{sec}$ 、 $0.8 \times 10^5\text{cm}^2/\text{sec}$ という値になる。第18図のフィッティングの結果からは、T共鳴発光線の強度分布は拡散定数 $1.5 \times 10^5\text{cm}^2/\text{sec}$ の○の場合が一番よく合った。その値は、□、△の場合には明かに合っていないので、有効2桁で決定できることが分かる。分子性結晶のアントラセンや半導体の Cu_2O での励起子の拡散定数の値としては、それぞれ $10\text{cm}^2/\text{sec}$ ¹²⁾、 $600\text{cm}^2/\text{sec}$ ¹⁶⁾ という値が報告されている。これらの値は非常に大きい拡散定数として報告されているが、我々が今回求めた拡散定数は更に2桁以上も大きな値となっている。この様な大きな拡散定数からは、積層欠陥励起子の伝播の機構として、散乱を受けながら熱平衡速度で動いたり、ホッピング的に結晶中を移動する様な拡散というメカニズムは考えにくい。例えば、求めた拡散定数から、平均拡散速度を(拡散長 λ) / (緩和時間 τ) より求めてみると、 $4 \times 10^7\text{cm}/\text{sec}$ という速度を得る。積層欠陥励起子の共鳴域での屈折率に相当する光学定数は求められていないため、積層欠陥界面を伝わる光の速度は分からない。 CuCl での伝播速度分光法等によって得られている半導体中の励起子共鳴域



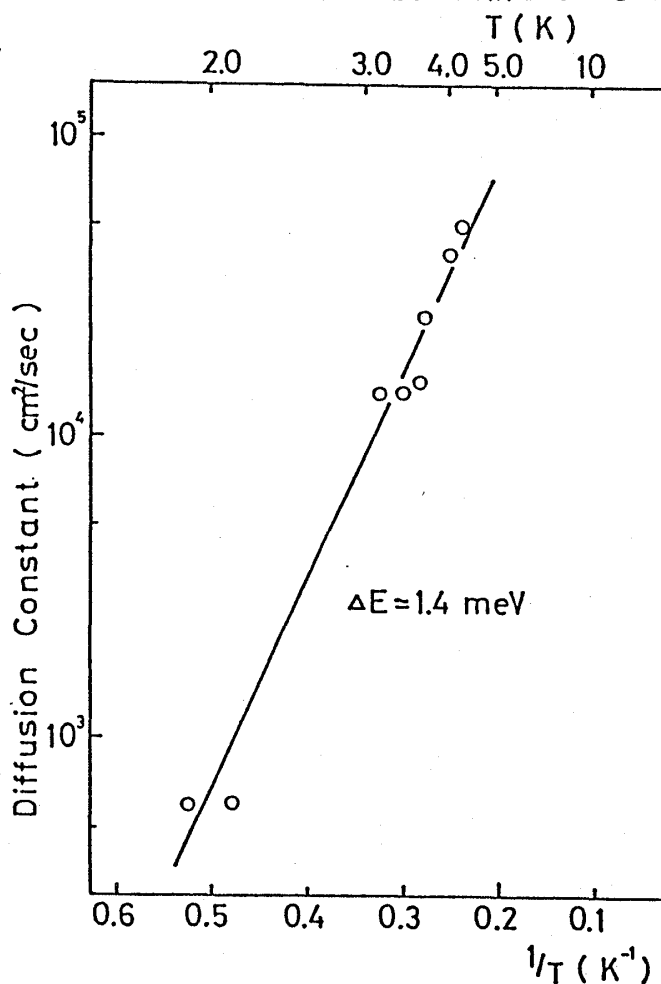
第19図 T共鳴発光線に対するフィッティングから求めた拡散定数の温度依存性

とが分かる。この速度の見積りからは、これら励起子の伝播機構として、ホッピング的な拡散のみではなく、バンドモーションやポラリトンの共鳴伝播、又は一旦電磁波となって伝わるような伝播の機構も検討する必要があるように思われる。

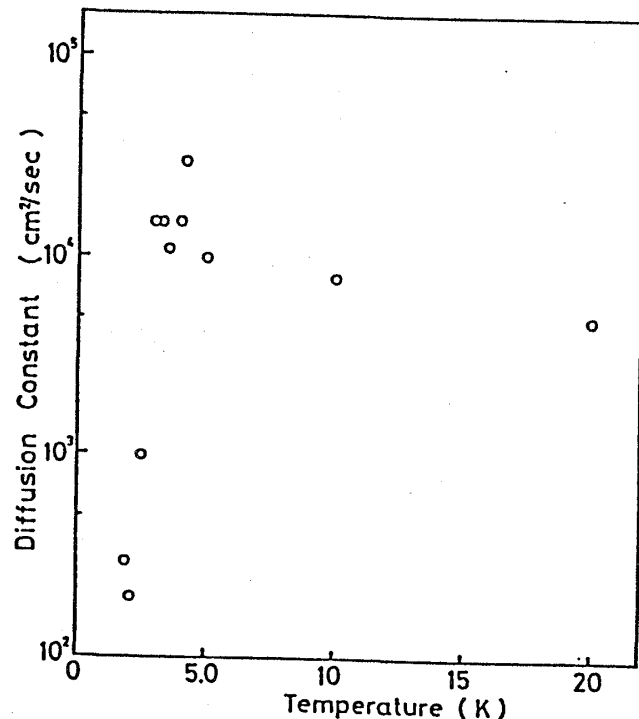
次に、第15図で示したような温度を変えた時の空間分布に対して、同様なフィッティングを行ってみた。一例として、第19図に1.9Kでの空間分布に対してフィッティングさせた結果を示す。励起位置に近い、強度の大きな分布はよく計算値と合わせることが出来るが、距離の離れたところでは計算値より大きな成分が残る。そこで主要な部分については、拡散過程としてフィッティングして、各温度での拡散長 λ を求めると、4.2K以下で温度の減少と共に急激に小さくなる。1.9Kから4.2Kの間では、赤井らの測定より³¹⁾、T状態

での有効屈折率として

~100という値が考えられるが、この値をそのまま適用すると、BiI₃結晶中の積層欠陥界面での光の速度は、 $3 \times 10^8 \text{ cm/sec}$ と見積られる。この値は先ほど求めた拡散速度と1桁程度しか違わない値であり、この系の励起子がホッピングによる拡散のようなメカニズムでは、考えられないような非常に速い速度で伝播しているこ



第20図 T共鳴発光線の拡散定数の温度依存性



第21図 4. 2 K以上での拡散定数の温度依存性

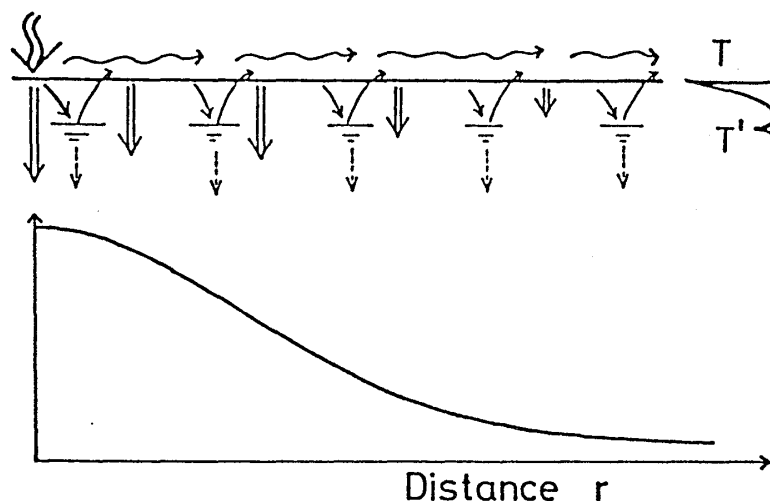
の減衰時定数は一定であることが分かっている。各温度での拡散長より拡散定数を求めることが出来る。各温度に対して求めた拡散定数を、縦軸を対数目盛りにとり、横軸を温度の逆数にとって示したものが第20図である。この図から拡散定数は、温度と共に増大し、このプロットでは、ほぼ一直線に乗っているのが分かる。このことから、拡散定数の温度依存性は、 $D \propto e^{-E/kT}$ と書け、熱活性的な過程の存在が示唆される。

一般に、バンドモーションをしている自由

荷電粒子の固体結晶中での拡散定数は、フォノンの影響を受け、温度の上昇と共に減少していく。その温度依存性は、音響フォノンの影響を考える変形ポテンシャル理論によって調べられており、三次元結晶の場合、移動度は $\mu \propto T^{-3/2}$ の依存性があり、アインシュタインの関係式 $D = \mu T / m^*$ (m^* :有効質量) を用いると、拡散定数は $D \propto T^{-1/2}$ の温度依存性が示される。³²⁾ この系での拡散定数は、4.2K以下では、熱活性的に増加しており、温度依存性はフォノン散乱の機構では考えられない。4.2K以上の高い温度での広がり測定から、発光の減衰時定数を一定と仮定して、得られた拡散定数の温度変化を第21図に示す。この温度領域では、温度の上昇と共に拡散定数は緩やかに減少している。4.2K以上の温度での発光の減衰時定数の測定値がないので、拡散定数のわずかな変化の原因については詳しくは言及できないが、4.2K以上 20KまででT共鳴発光線の発光強度、スペクトル形状は、急激な変化を示さないことから、減衰時定数の急激な変化はないと思われる。第21図の温度依存性にフォノン散乱の過程がどの様に効いてくるかは、この温度領域での発光の減衰時定数の測定と、次元性を考慮したフォノン散乱確率の解析が必要である。

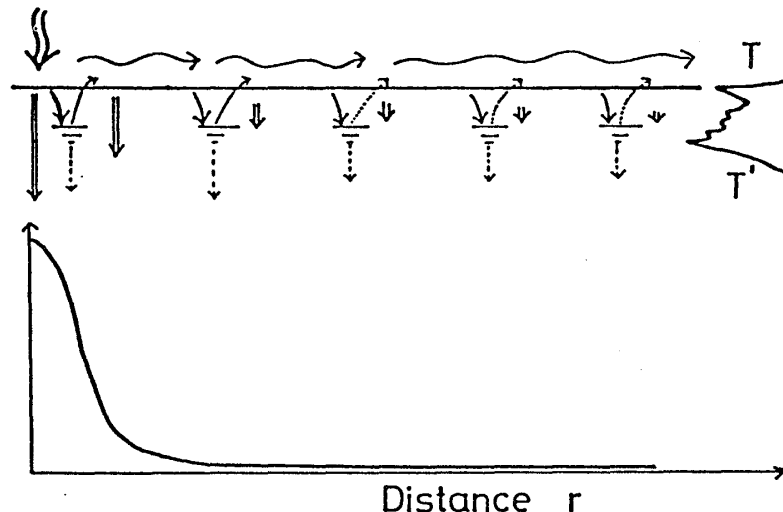
この系での温度依存性の特徴は、第13, 16図に現れたようなT' が強く現れる試料においては、発光の強度分布の主要な部分は、拡散過程でよく表され、その拡散定数は、4.2K以下で熱活性的に増加することである。そこでその様な温度変化を与えるメカニズムについて、T共鳴発光線の空間分解スペクトルの温度変化を考慮して考察する。第22図にその模式図を示す。4.2Kでは、励起子はT' から熱活性的にT状態に励起され、共鳴状態を非常に速く伝播する。そのために励起位置から離れてもTはピークをなして大きく拡がる。それに対し、1.9Kで

4.2 K



E は、 T' から T への熱活性的寄与が急激に減少するために、 T' は励起位置から離れるに従い T に対して相対強度を大きく増加させ、一方 T は T' からの寄与がないためにピークをなして大きく広がることは出来ない。この様にこの系では T' のような状態が励起子の空間伝播に大きく関与していると考えられる。

1.9 K

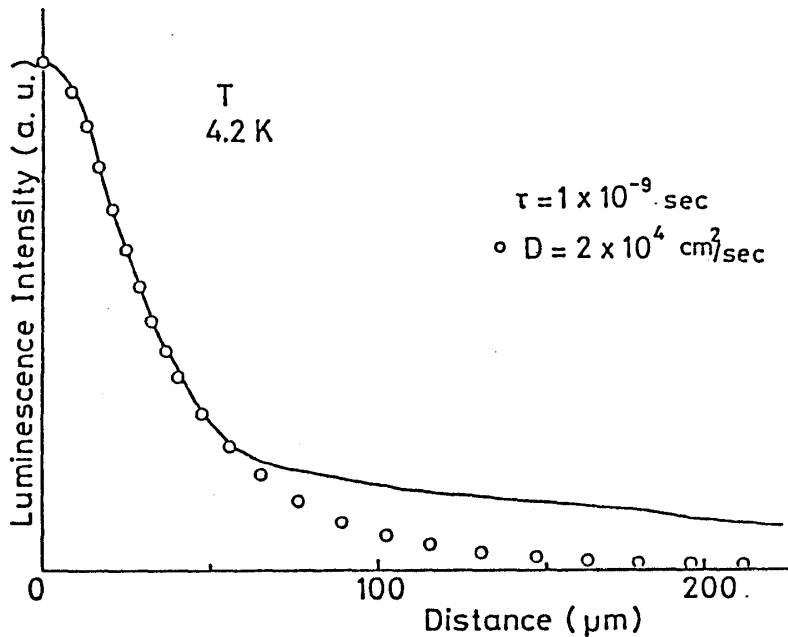


第16図に示すスペクトルから、 T と T' とのエネルギー差は 1.5 meV である。一方第20図の拡散定数の温度依存性のグラフの直線の傾きより、活性化エネルギーは 1.4 meV となる。このような値の一致からも、 T' からの熱活性的な振舞いが、拡散定数の温度変化を与えていることが確かめられた。

T' の現れない試料での T 共鳴発光線の空間的な拡がりに対して、

第22図 T 励起子の空間伝播のメカニズムの模式図

拡散としてのパラメーターフィッティングを行った結果を、第23図に○で示してあるが、分布の形状は拡散過程によるパラメーターだけでは十分にフィット出来ない。励起位置に近いところでは拡散としての計算で形状をフィットできるが、励起位置より離れると理論値が指数関数的に減少するのに対し、実験結果ではそれより大きい成分が残っている。この結果は第19図に示した結果と類似である。このことは T の共鳴状態には、 T' からの熱的寄与を受け伝播している成分の他に、更によく遠くまで伝播する機構が存在し、励起位置から遠い所での発光の強度分布を与えている為と考えねばならない。この様な別の伝播機構の存在は、 T' のある試料でも同様に存在すると考えられる。 T' のある試料においての 1.9K の実験結果で、理論計算と合わない、励起位置から離れたところの成分が、それに対応していると考えられる。即ち、熱活性的な拡散による伝播が縮小する低温において、 T' のある試料でも別の伝播機構による



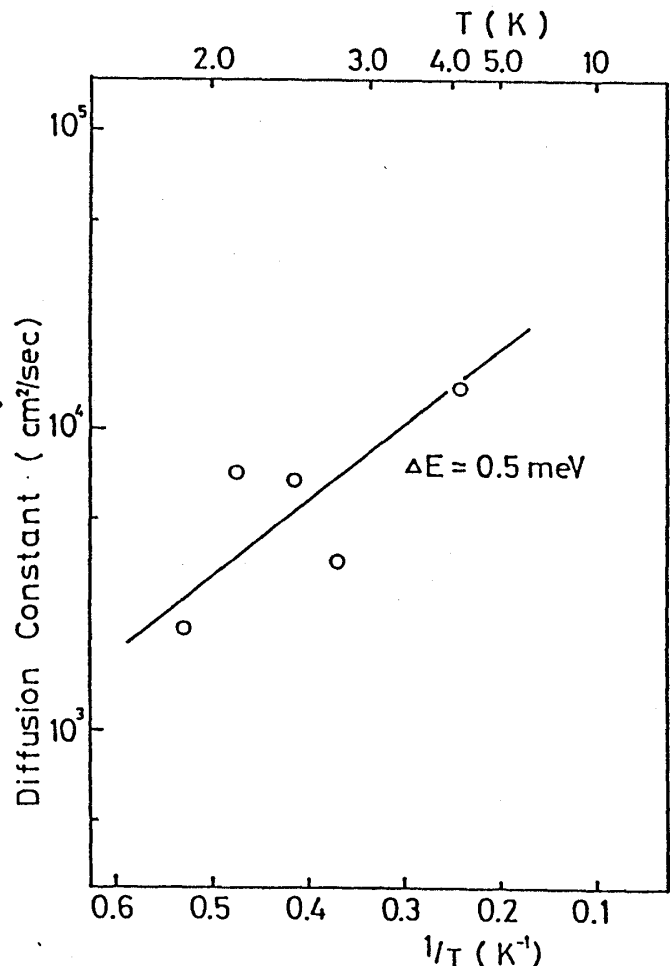
第23図 T' のない試料における
空間分布に対するフィッティング図

拡散定数は、ほぼ一直線に乗り、熱活性的な温度依存性を持っている。この直線の傾きからこの試料での活性化エネルギーを求めると、 0.5 meV という値を得る。この値は T' のあるものよりも小さいが、 T' のない試料でも T 発光線の低エネルギー側の裾に、 T' に相当する状態があることを示すものである。この様な試料では、 T' の状態が不安定ですぐに他に消滅するため、 T' として発光のピークはみられず、 T への熱活性的な寄与は T 共鳴エネルギーと近接している状態のみしかないものと考えられる。

この系での励起子の伝播には、 T' のような状態からの熱的に活性化されるホッピングによる寄与を受けた伝播と別の機構による伝播が存在することが分かった。 T' を与える状態としては、半導体超格子系の二次元的励起子で見られるような、界面の不整による束縛励起子の緩和状態が考えられる。自然成長

拡がりが見られた。

T' の見られない試料でも発光の空間分布の温度依存性は温度の減少と共に小さくなっている。そこで、 T' のない試料での発光の強度分布の励起位置に近い主要な発光強度を与えるところの、拡散としてフィット出来る部分から、拡散定数の温度依存性を求め示したのが第24図である。図の縦軸は強度の対数であり、横軸は温度の逆数である。この様な試料でも



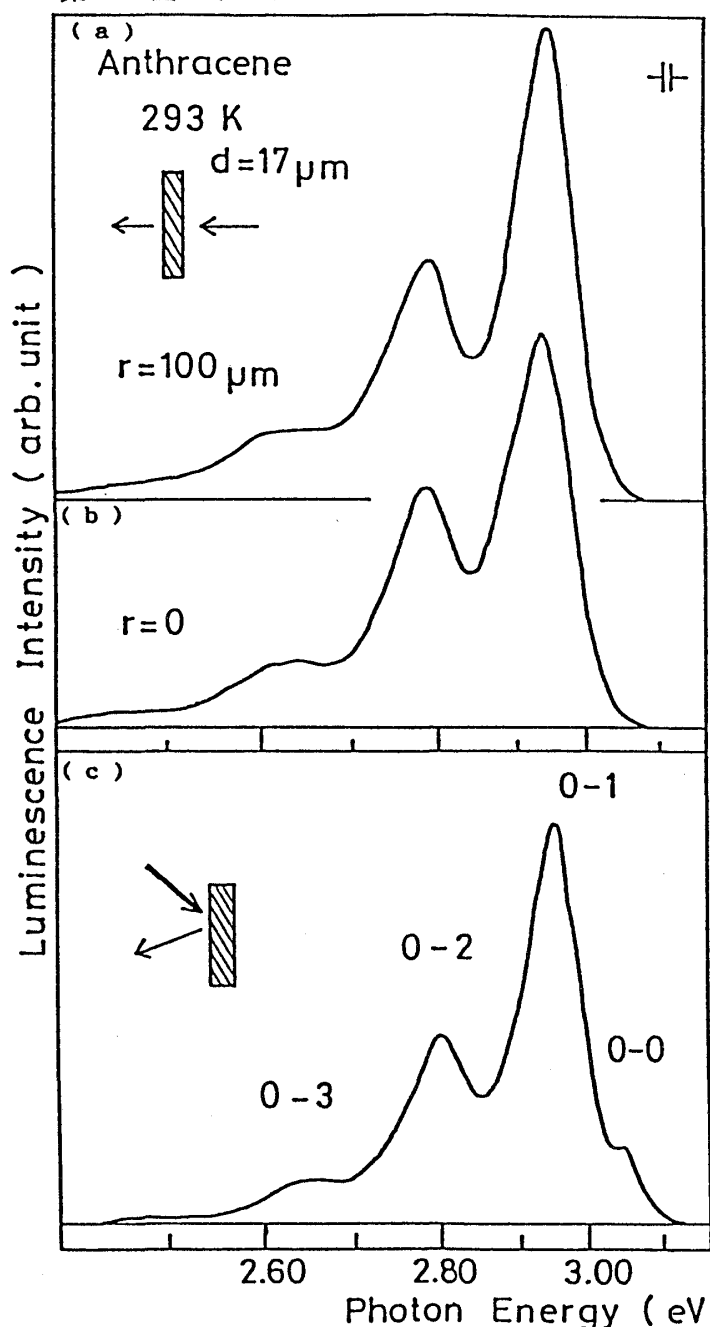
第24図 T' のない試料の拡散定数の温度依存性

時に生じる積層欠陥が理想的二次元界面を作っていることを先に述べたが、試料に依存して、励起子をゆるく束縛するような不整が、積層欠陥界面近傍に、わずかではあるがやはり存在しており、それらが低温でトラッピングセンターとしての T' 状態を作っていると考えられる。

〔3〕アントラセン結晶の自由励起子の空間分解分光

アントラセン結晶の励起子発光は、高い効率で発光する。又、高温で見られる自由励起子発光と、その分子内振動フォノンサイドバンドの幅は広く、高いエネルギー分解能を必要としない。これらのことから、アントラセン結晶の励起子発光は、本研究で開発した空間分解分光装置に十分な強度で取り込みが可能である。

第25図に、空間分解法によって得た、アントラセン結晶の自由励起子発光とその分子内振動

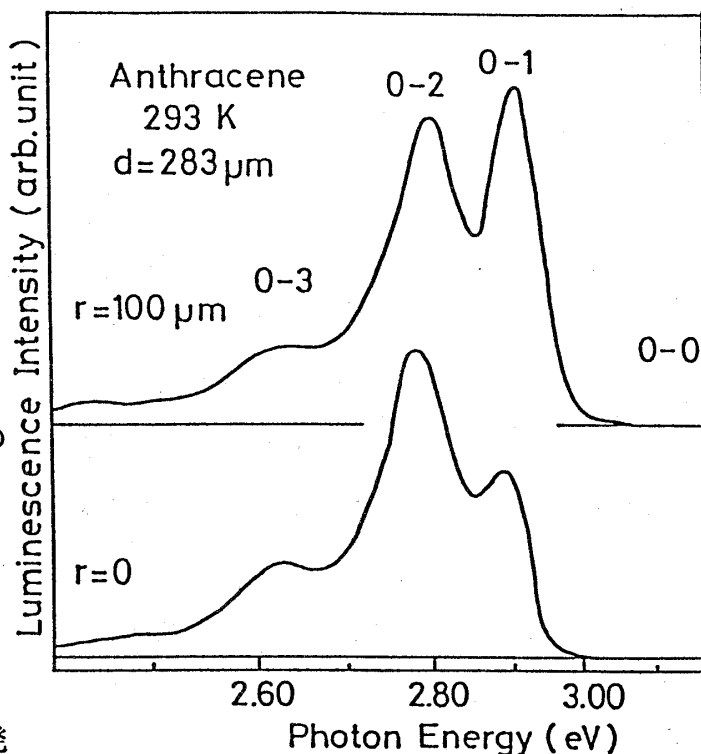


第25図 アントラセン励起子発光の空間分解スペクトル（薄い試料）

動フォノンサイドバンドの発光スペクトルを示す。マイクロメーターの測定で得た試料の厚さは、 $17\mu\text{m}$ である。図(a)(b)は励起表面の反対側から測定したもので、(a)は励起スポットの丁度反対位置、(b)は励起スポット位置から a-b面内で $100\mu\text{m}$ 離れた位置での空間分解スペクトルである。(c)は励起側から見た発光スペクトルである。この発光スペクトルのピークは、高エネルギー側より、自由励起子発光の 0-0発光線とその分子内振動フォノンサイドバンド (0-1, 0-2, 0-3) である。図(a)で示すように、励起スポットの大きさ $\sim 30\mu\text{m}$ を遥かに越えた距離 $100\mu\text{m}$ の位置においても、励起子の発光線が明確にみられる。このことはアントラセン結晶の励起子が結晶中を伝播している事実を直接示しているものである。この空間分解スペクトルの特徴としては、励起表面から測定した発光スペクトルには、フォノンを伴わない自由励起子発光の 0-0発光線がみられるのに対し、空間分解スペクトルでは、0-0発光線は見られない。これは、空間分解法では、試料の厚さ方向を通して発光を見ているため、吸収係数が大きいと

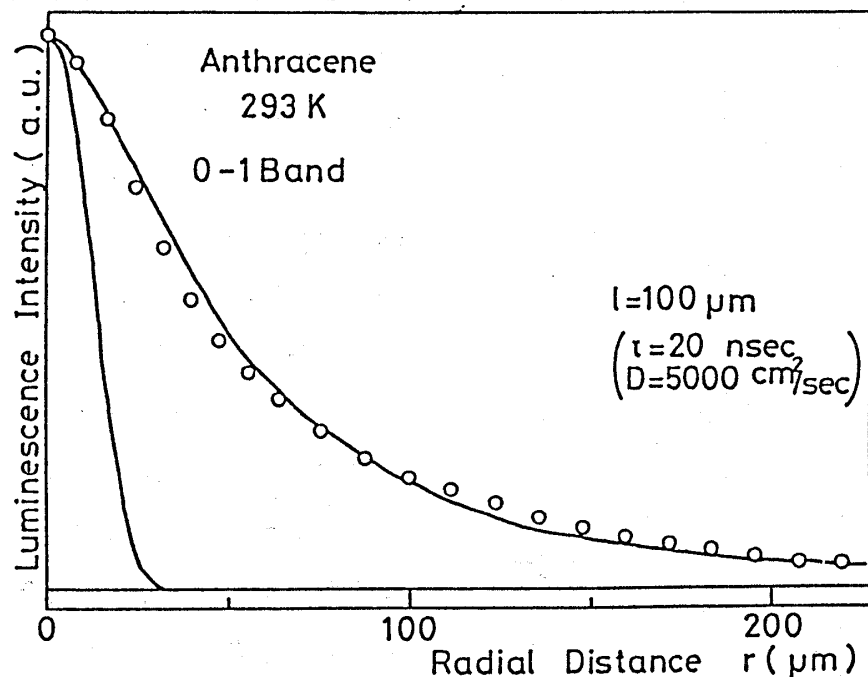
ころに現れる 0-0 発光線が再吸収されてしまうことによるものと考えられる。また、発光線間の相対強度は励起位置より離れるに従って、高エネルギー側の発光線が僅かに大きくなっている。このような発光線の特徴は、再吸収効果が大きく効く厚い試料ほど顕著に現れる。

次に厚さが $282\ \mu\text{m}$ のアントラセン結晶の空間分解スペクトルを第 26 図に示す。このスペクトルは、励起とは反対側から測定したものである。この試料でも 0-0 発光線の位置に発光がみられない。更に 0-1 発光線の高エネルギー側が削り取られて、0-1 発光線のピークが低エネルギー側にシフトし



第 26 図 アントラセン励起子発光の空間分解スペクトル (厚い試料)

ている。又、励起スポット位置 ($r=0\ \mu\text{m}$) では 0-1 発光線の方が 0-2 発光線よりも相対的な強度は小さいが、励起スポットより離れた位置 ($r=100\ \mu\text{m}$) では 0-1 発光線の方が、相対強度が大きくなっている。励起スポット位置より離れるに従って高エネルギー側発光線が相対的に大



第 27 図 - アントラセン結晶の 0-1 発光線の空間分布図
白丸は、数値計算によるフィッティングの結果を示す

きくなっていく傾向は、どの厚さの試料でも大なり小なり見られる。このような空間分解スペクトルの励起位置からの距離による変化は、再吸収効果だけでは説明できず、励起子の空間的な伝播を考慮して初めて理解できる。即ち、励起子が励起された位置から全く伝播していないとすると、そこでの発光は、結晶の吸収係数と、そこを經由する道のりのみで決まる強度となる。従って、高エネルギー側の発

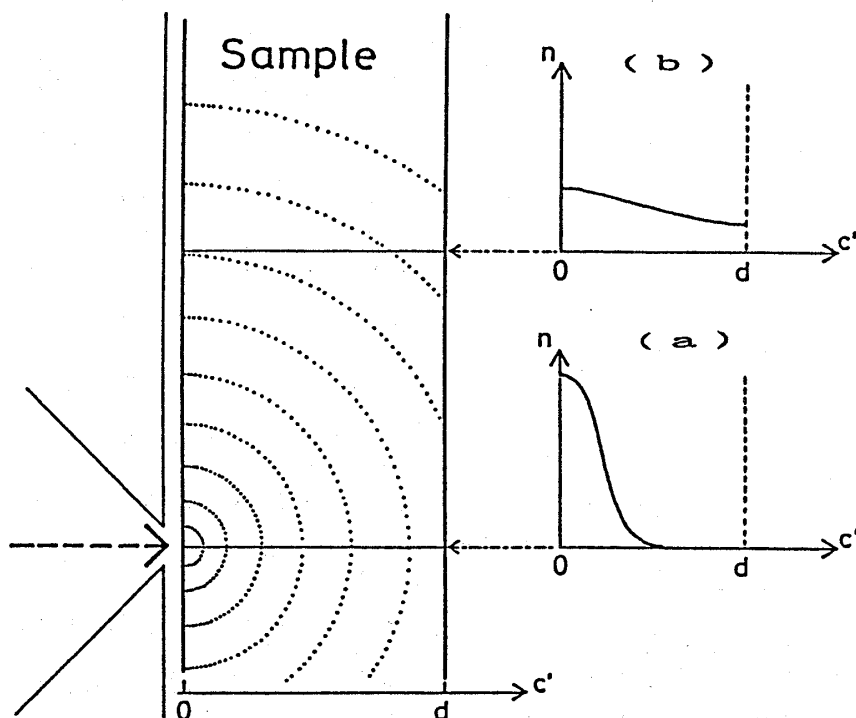
光帯ほど、強い再吸収効果を受けるので長い道のりを経るほど、即ち、励起位置から観測する位置を離すほど、高エネルギー側の発光帯は減少して観測されるはずである。実験結果は、それとは逆で、この事実は、励起子が励起位置から離れたところまで伝播してきて、そこで発光すると考えない限り説明できない。

次に $17\mu\text{m}$ の厚さのアントラセン結晶の励起子発光の a-b 面内での拡がりの空間分布を調べた実験結果を示す。第 27 図は 0-1 発光線の a-b 面内での発光強度を動径方向の距離に対して示した結果である。0-1 発光線の空間分布は、励起スポットの大きさ ($\sim 30\mu\text{m}$) をはるかに越えて大きく拡がっている。この結果から自由励起子の伝播を定量的に調べるために、 BiI_3 の積層欠陥励起子について行ったと同様な拡散過程に基づく解析を行い拡散定数を見積った。

〔4〕アントラセン結晶に対する実験結果と議論

第 25, 26 図の空間分解スペクトルに見られるように、励起位置から離れるに従って高エネルギー発光線の相対強度が増加している。この位置変化は励起子の 3 次元的伝播と再吸収効果で定性的には説明できる。模式図 (第 28 図) を用いて、このモデルを説明する。

励起子は等方的な 3 次元の伝播をしていると考える。点線は伝播によって結晶中に広がった励起子の等密度曲線を表している。また、励起レーザーは左より入射し、そこで励起子が生成されていると考える。生成した励起子は 3 次元的に伝播する。(a) と (b) はその点での厚さ方向



第 28 図 アントラセン励起子の空間伝播の模式図

の励起子の密度の相対分布を示している。励起スポットに対する位置では、厚さ方向の励起子密度の相対的な分布は (a) で示すように、励起光照射面の側が大きい。空間分解スペクトルには、発光分布の厚さ方向の積分が測定されることになるが、(a) の分布からは、再吸収効果を大きく受けた発光が効いて来る。この時、発光を再吸収した励起子からの再発光は、考えないことにする。そのため、再吸収効果を

受けやすい、高エネルギー側発光線が相対的に小さくなる。それに対して、(b)で示されるように、励起スポット位置より離れた点では、伝播した励起子からの寄与が効いて、厚さ方向の密度分布がほぼ一様になっている。従って、ここでは再吸収効果を余り受けない部分の励起子発光が、相対的に大きく空間分解スペクトルに反映することになる。この結果、高エネルギー側発光線が相対的に強くなる。この様なモデルに基づき、励起子の伝播と再吸収効果のシュミレーションで、空間分解スペクトルの位置依存性の再現を試みた。

励起子の伝播の機構としては、等方的な3次元の拡散を考え、発光強度はその位置での励起子密度に比例すると仮定する。この時には結晶中の励起子の密度分布は緩和の項とソース項を入れた拡散方程式に従うものとする。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right) - \frac{n}{\tau} + S \quad \dots (4)$$

(4)式の方程式も(1)式と同様に解く。(2)式より(4)式の定常解は

$$n(r) = \frac{S_0}{4\pi D} \frac{e^{-r/r_0}}{r} \quad \dots (5)$$

(5)式のようになる。この時には、厚さ方向の境界条件は考慮していない。観測される発光スペクトルは、(5)式を厚さ方向に積分することによって求められる。この時、各位置から結晶表面までに光が出て来るときの吸収効果は、各エネルギーにおける吸収係数のみで計算し、再発光はないものとしている。

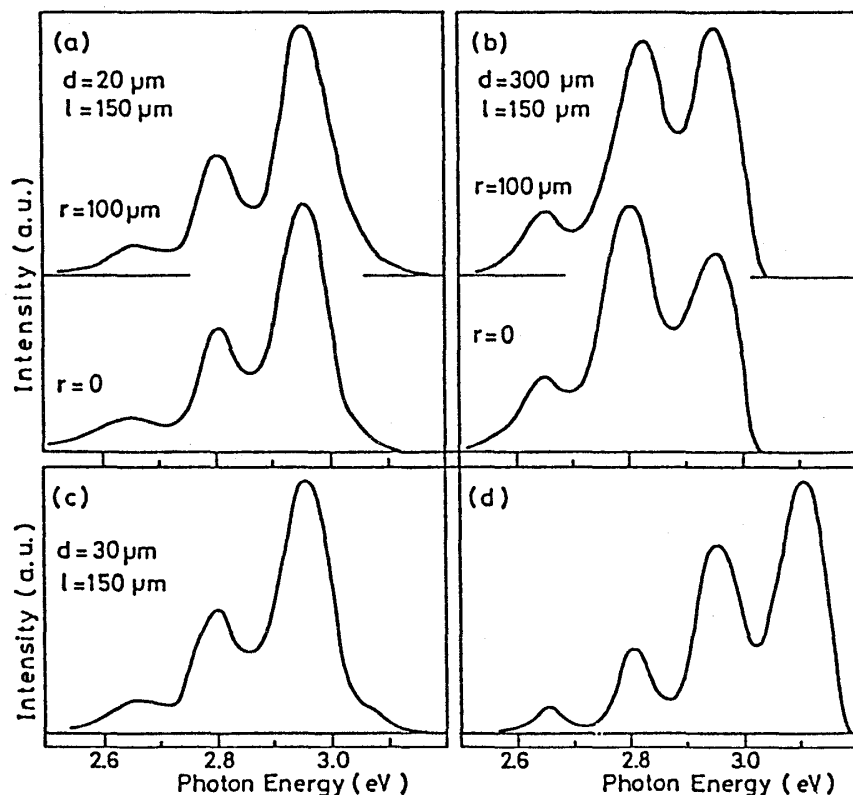
$$I(r, E) = I'(E) \int_0^d n(r) e^{-k(d-z)} dz \quad \dots (6)$$

$I'(E)$: 相対的な発光強度

$k = k(E)$: 吸収係数

E : 発光光子エネルギー

励起スポットの形状は ガウス関数とし、固有発光域の吸収係数は表1に示す既知の値を用いて数値計算を行った。この時のフィッティングパラメーターは、固有発光間の強度比と拡散長 λ である。これらのパラメーターは、出来る限り実験結果を再現できるように選んだ。パラメーターフィッティングからは拡散長としては、 $\sim 150 \mu\text{m}$ 、強度比としては、表1で示す値を得た。この様にして得た発光スペクトルを第29図に示す。この図の(a)は厚さを $20 \mu\text{m}$ としたとき



のものであり、下が励起位置 ($r=0 \mu\text{m}$) 上が励起位置より $100 \mu\text{m}$ 離れた所の空間分解スペクトルである。(b)は厚さを $300 \mu\text{m}$ としたものである。(c)は励起側からみた計算結果である。(d)は再吸収効果がない、とした時の発光スペクトルである。その結果は、ほぼ実験で得られた発光線間の強度比を再現している。例えば厚さ $300 \mu\text{m}$ の試料では、0-1発光線と 0-2発光線の強

度比は位置の違いで逆転するという実験結果を定性的に再現している。しかし、その変化は実験で得られた程は急激でない。これを説明するには、伝播方向に異方性があるとし、厚さ方向に伝播し難いと考えが必要がある。つまり第28図の等密度線は、厚さ方向には偏平とし、密度勾配を急にとる。こうすると励起位置では、再吸収効果を受けた発光がより強く反映されて来ることになる。実際、序論で述べたように、アントラセン結晶の励起子のバンド構造には異方性があり、バンド質量は厚さ方向よりも、a-b軸方向が軽いとされている。このことも a-b軸方向への動き易さを支持していると考えられる。アントラセン結晶の励起子発光の減衰時定数は、 20nsec であることが分かっている。この値より拡散定数を求めると、 $1.0 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{sec}$ という値を得る。この値は、今までにアントラセン結晶の励起子の拡散定数として報告されている値に比べて大きい。このような大きな拡散定数は、第27図に示す発光強度の空間分布からもパラメーターフィッテ

	強度比	吸収係数 (cm^{-1})
0-0発光線	1 2	5 0 0 0 0
0-1発光線	9	5 0
0-2発光線	4	0 . 0 1
0-3発光線	1	0 . 0 0 0 1

表 1

吸収係数は文献33より値を読み取る

イングによって直接得ることが出来る。

第27図に示す発光の強度分布は、厚さが $17\mu\text{m}$ と非常に薄い試料のものである。この場合は上で得た拡散長 ($\ell = 150\mu\text{m}$) を考慮すると、励起子は厚さ方向にはすぐに一様になり、a-b面内の拡散が分布を決めていると考えてよい。更にそこで、この場合は二次元の拡散によるものとして解析を行いパラメーターフィッティングをした。その結果を第27図で、丸○で示す。この時の拡散長としては $\sim 100\mu\text{m}$ 、拡散定数としては $\sim 5 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{sec}$ という値を得た。この値は、先ほどの発光の空間分解スペクトルの解析で得た値と同様大きな値である。

アントラセン結晶の励起子の拡散定数は多くの人々によって測定されている。例えば T.S.Roseらが過渡回折格子分光法により得たアントラセン結晶の励起子の拡散定数は、 $10 \text{cm}^2/\text{sec}$ である。¹²⁾ 又、西村らは励起子共鳴発光の減衰曲線の解析から、 $100 \text{cm}^2/\text{sec}$ という値を得ている。¹³⁾ 励起子の伝播には試料依存性が大きく、また測定温度等の実験条件の違いがあるため、単純な比較は難しい。しかし、これらの値に比べると、今回の実験より得た値はかなり大きい。最近、アントラセン結晶の励起子の伝播に対し、拡散以外に再吸収再発光による伝播のメカニズムを考慮した解析が必要であることが示されている。³⁴⁾ この場合、拡散として解析した拡散定数は見かけ上大きくなると考えられる。本研究の場合も、非常に大きな拡散定数を考えると、このような伝播機構の考慮が必要であると思われる。その値を明確に見積り、メカニズムについても言及するには時間分解をも含めた実験解析を行う必要があると考える。

測定者	拡散長	拡散定数	緩和定数
O.Simpson	480 Å		
T.S.Rose, et al		$10 \text{ cm}^2/\text{sec}$	2 nsec
H.Nishimura, et al		$100 \text{ cm}^2/\text{sec}$	20 nsec
今回	$100\mu\text{m}$	$5000 \text{ cm}^2/\text{sec}$	

§ 4 ま と め と 今 後 の 課 題

今回新たに工夫試作した空間分解装置は、高い空間分解能を持ち、高感度で発光，吸収の空間分解スペクトル及び発光の実空間での強度分布が測定できた。この装置を用いて得た実験結果は以下のようにまとめられる。

1. BiI₃結晶の積層欠陥励起子R, S, Tは、積層欠陥界面を非常に良く伝播していることが分かった。その伝播による拡がりを二次元的な拡散として解析を行うと、4.2Kでの拡散定数として $1.5 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{sec}$ という非常に大きな値を得た。
2. 空間分布の拡がりは、4.2K以下で、温度の低下と共に急激に減少する。その時の拡散定数の温度依存性は、フォノン散乱による温度依存性 ($D \propto T^{-1/2}$) とは違い、熱活性的な温度依存性 ($D \propto \exp^{-E/kT}$) を持つことが分かった。
3. 拡散定数の温度依存性から求めた活性化エネルギーは、 $\sim 1.5 \text{ meV}$ であった。この値は、T発光線のピークの裾に現れるT'とのエネルギー差、約 1.5 meV に対応しており、T'という状態からの熱活性的な寄与が、励起子の拡がりに関係していることが分かった。このT'を与える状態は、積層欠陥界面のわずかな乱れに起因し、励起子をゆるく束縛しているものと考えられる。
4. 試料依存性及び、低温での空間分布の定量的な解析から、拡散による伝播とは異なった、より遠くへ励起子を伝える伝播のメカニズムがあることが推測される。
5. アントラセン結晶の自由励起子については、空間分解スペクトルの距離依存性及び空間分布の解析から結晶中を三次元的によく伝播していることが分かった。
6. 実験結果を励起子の拡散と再吸収効果に依るものとして解析すると、拡散定数として $\sim 1 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{sec}$ という大きな値が得られた。

今回、我々がBiI₃結晶及びアントラセン結晶で得た励起子の拡散定数は、今までに報告されている励起子の拡散定数に比べ非常に大きい。BiI₃結晶の場合、拡散定数から見積られる拡散の速さは結晶中での光の速度に近いものであった。またアントラセン結晶の場合も、今までに報告されているアントラセン結晶の励起子の拡散定数より数桁大きい。これらの結果は励起子が結晶中を非常に速く伝播することを示すものである。これらの伝播の機構には、共鳴伝播やポラリトンとしての伝播、また再吸収再発光による伝播等が考えられる。今回得た大きな拡散定数から、伝播の機構まで色々と議論を行ったが、明確な結論までは出し得なかった。これら良く伝播する励起子の伝播の機構を明らかにしていくことは、励起状態のエネルギー伝達の機構という観点からも非常に興味深いものがある。

空間分解装置は、高分解能、高感度で、励起子の実空間での伝播の直接観測を可能にした。原理的には、レーザーの波長程度まで励起領域を制限できるはずであるので、レンズでの拡大率を上げることによって、その程度まで分解能を上げることは出来るだろう。しかし、レンズによる拡大像の歪み、又拡大することによる取り込み光量の減少によって、分解能に制限を受けることになる。今回、10倍程度に拡大した像の一部を取り込んだだけでも関わらず、発光スペクトルが測定出来たのは、試料の発光効率が高かったことやカメラレンズで発光像を拡大したこと、又取り込みにガラスファイバーを用いたことが、あげられよう。このような工夫によって、今まで得られなかった励起子の空間的な挙動に関する情報を容易に得ることが出来た。このような測定は、励起子の伝播に限らず、結晶中に出来る励起状態の空間に分けたときの振舞いの観測にも用いることが出来ると考えられる。

今後は、更に短時間領域での時間分解を加えた時間空間分解を行い、励起子の実空間での挙動を調べていくことが残された課題の一つである。励起子の空間的挙動に加え、時間的挙動も同時に捕らえることによって、非常に速い励起子の伝播の機構をも明らかに出来ることが期待される。

謝辞

本研究をまとめるに当たり、ご指導下さった光物性研究室の海部要三教授、小松晃雄講師、唐沢力講師に感謝いたします。特に、唐沢先生には並々ならぬお世話になりました。また、先輩に当たる D 1 の赤井一郎氏や 4 回生の小竹雅人君にも実験面でお手伝いいただいたことを感謝します。

アントラセン結晶の励起子の空間伝播の測定に関しては、工学部の西村仁先生、及び甲南大学の松井敦男先生、水野健一先生にお世話になりましたことを感謝します。

著者

参考文献

- 1) J.Frenkel: Phys.Rev. 37 (1931) 17
- 2) 中嶋貞雄, 豊沢豊, 阿部龍蔵: 岩波講座現代物理学の基礎 8 物性 2 (岩波書店) (1972)
- 3) R.S.Knox: Theory of Exciton, Solid State Physics Supplement 5,
Academic Press (1981)
- 4) D.C.Reynolds, T.C.Collins: Exciton Their Properties and Uses,
Academic Press (1981)
- 5) G.H.Wannier: Phys.Rev. 52 (1937) 191
- 6) O.Simpson: Proc.Roy.Soc. A239 (1956) 402
- 7) D.G.Thomas, J.J.Hopfield: Phys.Rev. 124 (1961) 657
- 8) E.Gross, S.Permogorov, B.Razbirin: J.Phys.Chem.Solids. 27 (1966) 1647
- 9) Y.Segawa, Y.Aoyagi, K.Azuma, S.Nambe: Solid State Commun. 28 (1978) 853
- 10) Y.Masumoto, Y.Unuma, Y.Tanaka, S.Shionoya: J.Phys.Soc.Jpn 47 (1979) 1844

- 11) M.D.Fayer: Spectroscopy and excitation dynamics of condensed molecular systems
North-Holland Amsterdam (1983)
- 12) T.S.Rose, R.Righini, M.D.Fayer: Chem.Phys.Lett. 106 (1984) 13
- 13) H.Nisimura, T.Yamaoka, K.Hattori, A.Matsui, K.Mizuno: J.Phys.Soc.Jpn 54 (1985) 4370
- 14) J.P.Wolfe, W.L.Hansen, E.E.Haller, R.S.Markiewicz, C.Kittel, C.D.Jeffries:
Phys.Rev.Lett. 34 (1975) 1292
- 15) M.A.Tamor, J.P.Wolfe: Phys.Rev.B 20 (1980) 739
- 16) J.P.Wolfe: J.Lumin. 30 (1985) 82
- 17) D.P.Trauernicht, J.P.Wolfe: Phys.Rev.Lett 52 (1984) 855
- 18) M.Schluter, M.L.Cohn, S.E.Kohn, C.Y.Fong: Phys.Stat.Sol.(b) 78 (1976) 737
- 19) 小松晃雄: 博士論文, 大阪市立大学 (1982)
- 20) T.Komatsu, Y.Kaifu, S.Takeyama, N.Miura: Phys.Rev.Lett. 58 (1987) 2259
- 21) Y.Kaifu, T.Komatsu: J.Phys.Soc.Jpn 40 (1976) 1377
- 22) T.Karasawa, T.Komatsu, Y.Kaifu: Solid State Commun. 44 (1982) 323
- 23) T.Komatsu, Y.Kaifu, T.Karasawa and T.Iida: Physica 99B (1980) 318
- 24) K.Watanabe, T.Karasawa, T.Komatsu, Y.Kaifu: J.soc.Phys.Jpn 55 (1986) 897
- 25) Y.Masumoto, S.Shionoya, H.Kawaguchi: Phys.Rev.B 29 (1984) 2324
- 26) G.Bastard, C.Delande, M.H.Meynadier, P.M.Frylink, M.Voos: Phys.Rev.B 29 (1984) 7042
- 27) L.Goldstein, Y.Hoikoski, S.Tarucha, H.Okamoto: J.J.Apple.Phys. 22 (1983) 1489
- 28) S.Tatsumi, T.Karasawa, T.Komatsu, Y.Kaifu: Solid State Commun. 54 (1985) 587
- 29) M.D.Phillpott: J.Chem.Phys. 54 (1971) 111
- 30) T.Karasawa, K.Miyata, T.Komatsu and Y.Kaifu: J.Phys.Soc.Jpn 52 (1983) 2592
- 31) 赤井一郎: 物性研究48-61 (1987) 729
- 32) J.Bardeen, W.Shockley: Phys.Rev. 80 (1950) 72
- 33) A.Matsui: J.Phys.Soc.Jpn 21 (1966) 2212
- 34) V.M.Agranovich, A.M.Ratner, M.Saliev: Solid State Commun. 63 (1987) 329
- 35) J.Crank: The Mathematics of Diffusion, 2nd Edition, Clarendon Press (1975)
- 36) 森口繁一, 宇田川桂久, 一松信: 数学公式集Ⅲ - 特殊関数 - 岩波全書

付録 定常状態の拡散方程式の解法³⁵⁾

一般的な拡散方程式は

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right) \quad \dots (1)$$

緩和の項と供給源の項を入れて

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right) - \frac{n}{\tau} + S \quad \dots (2)$$

n ; 励起子密度

D ; 拡散定数 (cm²/sec)

τ ; 緩和時定数 (sec)

S ; 供給源

今の実験条件は定常状態であるので

$$\frac{\partial n}{\partial t} = 0 \quad \dots (3)$$

また供給源 S は、デルタ関数を用い、境界条件とする。ここで S_0 、単位時間、単位体積当りにおける供給量を用いて、

$$S = S_0 \delta(0) \quad \dots (4)$$

よって、解くべき定常状態の拡散方程式は

$$D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right) - \frac{n}{\tau} = 0 \quad \dots (5)$$

境界条件として

$$r (\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}) \longrightarrow \infty \quad n = 0 \quad \dots (6)$$

$$r (\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}) \longrightarrow 0 \quad n = S_0 \delta(0) \quad \dots (7)$$

次に式(5)を1次元、2次元、3次元について解く。

I. 1次元の場合

y, z 平面の供給源を考え、x 軸方向だけに拡散すると考える。すると式(2)は

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{n}{\tau} + S \quad \dots (8)$$

(3)と(4)の条件より

$$D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{n}{\tau} = 0 \quad \dots (9)$$

$$\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{n}{D\tau} = 0 \quad \dots (10)$$

式(9)の解としては

$$n = a_1 e^{bx} + a_2 e^{-bx} \quad \dots (11)$$

が考えられる。しかし(6)の境界条件より、 $a_1 = 0$

$$\therefore n = a_2 e^{-bx} \quad \dots (12)$$

式(12)を式(10)に代入して

$$a_2 b^2 e^{-bx} - a_2 \frac{1}{D\tau} e^{-bx} = 0 \quad \dots (13)$$

$$\therefore b = \frac{1}{\sqrt{D\tau}} \quad \dots (14)$$

ここで

$$l = \frac{1}{b} = \sqrt{D\tau} \quad ; \text{拡散長} \quad \dots (15)$$

を拡散長として定義する。よって式(12)は

$$\therefore n = a_2 e^{-x/l} \quad \dots (16)$$

次に(7)の境界条件を考える。供給源面より、距離 x における単位体積当りの流れの量は

$$-D \frac{\partial n}{\partial x} \quad \dots (17)$$

今 $x \rightarrow 0$ として、緩和が無視できる所までもって行くと、(17)で与えられる流出量は発

生量と等しいはずであるので、

$$S_0 = \lim_{x \rightarrow 0} \left(-D \frac{\partial n}{\partial x} \right)$$

式(16)を代入して

$$S_0 = \lim_{x \rightarrow 0} \left(-D a_2 \frac{1}{l} e^{-x/l} \right)$$

$$= D a_2 \frac{1}{l}$$

$$\therefore a_2 = \frac{S_0 l}{D} \dots (18)$$

(18)より(16)は

$$\therefore n = \frac{S_0 l}{D} e^{-x/l} \dots (19)$$

式(19)が1次元の拡散の定常解

II. 2次元の場合

供給源は無限に長い線状源とする。線源はz軸に伸びており、x, y軸方向のみに拡散すると考える。すると式(2)は

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} \right) - \frac{n}{\tau} + S \dots (20)$$

(3), (4)より

$$\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} - \frac{n}{D\tau} = 0 \dots (21)$$

極座標に座標変換する。

$$\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \dots (22)$$

式(22)を式(21)に用いて

$$\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 n}{\partial \theta^2} - \frac{n}{D \tau} = 0 \quad \dots (23)$$

今 n を粒子数とすると動径方向だけの関数であるので

$$\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} - \frac{n}{D \tau} = 0 \quad \dots (24)$$

ここで式(24)は変形ベッセル方程式と等価である。変形ベッセル方程式と同形にするために、(15)より

$$l = \sqrt{D \tau} \quad ; \text{ 拡散長}$$

を用い、

$$r = l R \quad \dots (25)$$

とすると、

$$\frac{\partial n}{\partial r} = \frac{\partial n}{\partial R} \frac{\partial R}{\partial r} = \frac{\partial n}{\partial R} \frac{1}{l} \quad \dots (26)$$

$$\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} = \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial n}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{l} \frac{\partial n}{\partial R} \right) = \frac{1}{l^2} \frac{\partial^2 n}{\partial R^2} \quad \dots (27)$$

(26)(27)より、式(24)は

$$\frac{1}{l^2} \frac{\partial^2 n}{\partial R^2} + \frac{1}{l^2 R} \frac{\partial n}{\partial R} - \frac{n}{l^2} = 0 \quad \dots (28)$$

$$\therefore \frac{\partial^2 n}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial n}{\partial R} - n = 0 \quad \dots (29)$$

(29)はまさしく変形ベッセルの第0次の方程式である。この方程式には2つの基本解が存在する。³⁶⁾その解を I_0 , K_0 とすると、式(29)の解としては

$$n = a_1 I_0(R) + a_2 K_0(R) \quad \dots (30)$$

ここで(6)の境界条件を考えると

$$\begin{aligned} R &\longrightarrow \infty & ; & \quad I_0 &\longrightarrow \infty \\ & & ; & \quad K_0 &\longrightarrow 0 \end{aligned}$$

であるので、 $a_1 = 0$ となって、式(30)は

$$n = a_2 K_0(R) = a_2 K_0(r/l) \quad \dots (31)$$

次に(7)の境界条件を考える。一般に表面 ds を通る流れの量は

$$-D \left(\frac{\partial n}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial y} \right) ds \quad \dots (32)$$

線源を囲む円筒を考え、その表面を外に向かって流れ出る量は

$$\begin{aligned} & \int -D \left(\frac{\partial n}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial y} \right) ds \\ &= \iint -D \left(\frac{\partial n}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial y} \right) dx dy \end{aligned}$$

座標変換して、式(31)を入れると、

$$= -D \int_0^{2\pi} a_2 \frac{\partial K_0(r/l)}{\partial r} r d\theta \quad \dots (33)$$

ここで $r \rightarrow 0$ として、緩和が無視できる所までもって行くと、(33)で与えられる流出量は発生量と等しいはずである。またこの時 $K_0(r/l)$ は $r \rightarrow 0$ での漸近式を用いる。 $r \rightarrow 1$ では

$$K_0(R) = -\ln(r) - (\text{定数}) + \dots$$

よって(33)より、

$$\begin{aligned} S_0 &= \lim_{r \rightarrow 0} \left\{ -D a_2 \frac{\partial}{\partial r} \{ -\ln(r/l) + \dots \} r \int_0^{2\pi} d\theta \right\} \\ &= \lim_{r \rightarrow 0} \left\{ -D a_2 \left(-\frac{1}{l} \right) \left(\frac{l}{r} \right) r 2\pi \right\} \\ \therefore S_0 &= 2\pi D a_2 \\ \therefore a_2 &= \frac{S_0}{2\pi D} \quad \dots (34) \end{aligned}$$

(34)を式(31)に代入して

$$\therefore n = \frac{S_0}{2\pi D} K_0(r/l) \quad \dots (35)$$

式(35)が2次元の拡散の定常解

III. 3次元の場合

供給源としては、点源を考え、 x, y, z , 方向に拡散すると考える。すると式(2)は

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right) - \frac{n}{\tau} + S \quad \dots (36)$$

(3)(4)より

$$\left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right) - \frac{n}{D\tau} = 0 \quad \dots (37)$$

球座標に変換して、 n を動径方向の関数とすると

$$\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial n}{\partial r} - \frac{n}{D\tau} = 0 \quad \dots (38)$$

(38)の方程式を解くが、その時にまず、

$$\begin{aligned} u(r) &= n(r) e^{(1/2) \int (2/r) dr} \\ &= n(r) e^{-\ln(r)} \quad \dots (39) \end{aligned}$$

と置く。すると

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial r} &= \frac{\partial}{\partial r} (u(r) e^{-\ln(r)}) \\ &= e^{-\ln(r)} \frac{\partial u(r)}{\partial r} + u(r) \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \right) \\ &= \frac{1}{r} \frac{\partial u(r)}{\partial r} - u(r) \frac{1}{r^2} \quad \dots (40) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} &= \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial n}{\partial r} \right) \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial u(r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} - \frac{\partial u(r)}{\partial r} \frac{1}{r^2} + \frac{2}{r^3} u(r) \quad \dots (41) \end{aligned}$$

(40)(41)を式(38)に入れて、整理すると

$$\therefore \frac{1}{r} \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} - \frac{1}{D\tau} u(r) \frac{1}{r} = 0 \quad \dots (42)$$

$$\therefore \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} - \frac{1}{D\tau} u(r) = 0 \quad \dots (43)$$

式(38)は式(43)の $u(r)$ を求めることに還元できる。また $\varrho = \sqrt{D\tau}$ として考えるとすると、式(5)と同形であるので、

$$u(r) = a_1 e^{-r/\varrho} \quad \dots (44)$$

式(39)と式(44)より、解は

$$n = a_1 e^{-r/\varrho} e^{-1/n(r)} \quad \dots (45)$$

$$= a_1 \frac{e^{-r/\varrho}}{r} \quad \dots (46)$$

次に(7)の境界条件を考える。一般に表面 ds を通る流れの量は

$$-D \nabla n \cdot ds \quad \dots (47)$$

点源を中心とした球を考え、その表面を外に向かって流れ出る量は

$$\begin{aligned} \int -D \nabla n \cdot ds \\ = \iiint -D \nabla n \, dx dy dz \end{aligned}$$

座標変換して、(46)を代入すると

$$= -D \frac{\partial}{\partial r} \left(a_1 \frac{e^{-r/\varrho}}{r} \right) r^2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\pi}^{\pi} \sin(\theta) d\theta \quad \dots (48)$$

ここで $r \rightarrow 0$ として、緩和が無視できる所までもって行くと、(48)で与えられる流出量は発生量と等しいはずである。

$$\begin{aligned} S_0 &= \lim_{r \rightarrow 0} \left[-D a_1 \left\{ -\frac{1}{r^2} e^{-r/\varrho} - \frac{1}{r\varrho} e^{-r/\varrho} \right\} r^2 2\pi \right] \\ &= \lim_{r \rightarrow 0} \left[-D a_1 \left\{ -e^{-r/\varrho} - \frac{r}{\varrho} e^{-r/\varrho} \right\} 4\pi \right] \\ &= 4\pi D a_1 \\ \therefore a_1 &= \frac{S_0}{4\pi D} \quad \dots (49) \end{aligned}$$

式(46)に代入して

$$n = \frac{S_0}{4\pi D} \frac{e^{-r/l}}{r} \quad \dots (50)$$

式(50)が3次元の拡散の定常解