

|           |                                                                                                |         |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 氏 名       | グ<br>顧                                                                                         | ピン<br>萍 |
| 学位(専攻分野)  | 博 士 (理 学)                                                                                      |         |
| 学 位 記 番 号 | 理 博 第 1791 号                                                                                   |         |
| 学位授与の日付   | 平 成 9 年 3 月 24 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 第 一 専 攻                                                                        |         |
| 学位論文題目    | Pb <sub>1-x</sub> Cd <sub>x</sub> I <sub>2</sub> 混晶中に分散した PbI <sub>2</sub> クラスターの電子励起状態とその緩和過程 |         |
| 論文調査委員    | (主 査)<br>教 授 藪 崎 努    教 授 石 黒 武 彦    講 師 神 野 賢 一                                               |         |

### 論 文 内 容 の 要 旨

申請論文は、層状絶縁体結晶である CdI<sub>2</sub> に、これと同じ結晶構造を持つ半導体 PbI<sub>2</sub> を混ぜた混晶で得られる、種々のサイズの Pb イオン複合体や PbI<sub>2</sub> クラスターの電子励起状態特性を研究したものである。この混晶は異族原子による混晶でありながら、全組成比域にわたって単結晶が得られ、結晶格子中での2種のイオンの配置が統計的乱雑分布に近いという特徴がある。また、この混晶における最低エネルギーの電子励起状態は、構成比にかかわらず Pb イオン内の電子遷移に起因する。このため、Pb イオンが不純物として希薄に散在する状態から、種々の大きさのクラスターの分布を経て、最終的には PbI<sub>2</sub> の完全結晶に至るまで、電子励起状態の性質を系統的に追跡しその変化を調べることができる。とりわけ、その励起子性や格子緩和の特性が、凝集のサイズによってどのように質的な変化を表すかに興味を持たれる。

申請者はまず、CdI<sub>2</sub> 中に Pb イオンが微量の不純物として散在する状態から次第にその濃度が増えていく過程での、吸収スペクトルと発光スペクトルの変化を精密に調べている。吸収スペクトルでは、孤立 Pb イオンによる吸収帯の低エネルギー側に、Pb イオン濃度の2乗や3乗に比例して成長する吸収帯を観測し、Pb イオンのダイマーやトリマー等の複合中心がほぼ統計的重みで生成していることを明らかにし、また発光スペクトルからは、これらの複合中心の場合に、励起状態が大きな格子緩和を伴うことを見出している。続いて申請者は、Pb イオン濃度が50%を越えるまでの広い領域にわたって、発光スペクトルとその時間応答を系統的に調べている。Pb イオン濃度が増加すると、数個以上のイオンからなる PbI<sub>2</sub> クラスターが乱雑に分布するようになるが、その平均サイズは濃度と共に増大し、吸収端は連続的に低エネルギーに移動していく。濃度が5%以上でこの吸収端位置に強い発光が現れるようになる。この吸収端発光を時間分解分光法によって調べた結果、発光は、高エネルギー側にあるサブナノ秒の短い減衰時間を持つ発光帯と低エネルギー側にある約10 $\mu$ sの長い減衰の発光帯から成り、その両発光のエネルギー差が、クラスターサイズの増大に伴って小さくなっていくことを見出した。Pb イオンのエネルギー準位に基づく考

察から、この2種の発光がPbイオンの励起3重項副準位( $^3P_1$ ,  $^3P_0$ )を起源とするものであることを明らかにした。とりわけこのエネルギー分裂幅が、最終的にはPbI<sub>2</sub>結晶の励起子における電子・正孔交換相互作用による副準位分裂に到達することから、励起状態がクラスター中に拡がった励起子であるとの結論を導いている。

次に申請者は、このクラスターに閉じ込められた励起子の格子緩和を検討している。一般に励起子の安定性は、その空間遍歴性を特徴づける励起子帯幅と局所的な格子緩和エネルギーの大小関係に支配される。クラスター励起子のバンド幅はサイズが大きくなるに従って増大し、それだけより格子緩和に抗する安定度を増すことが予想される。この考察に基づいて励起子発光の温度依存性を調べている。事実、昇温に伴って自由励起子発光が消失し、これに替わって大きな格子緩和を伴った発光帯が成長することを観測し、自己束縛励起子の生成を確認している。その際の温度変化から、自由励起子状態の安定性の指標となるポテンシャル障壁の高さを求め、これがクラスターサイズ、従って励起子帯幅の増大に伴って増加していくことを明らかにした。

以上のように本論文は、混晶中に分布したイオン集合体の電子励起状態がそのサイズの成長に依存して、励起子としての特性を、エネルギー準位構造と発光特性および緩和ダイナミクスのそれぞれの面で顕にすることを明確に導出している。

最後に論文では、系がクラスターの高密度な分布であることから、クラスター間における励起状態のエネルギー移動を調べている。発光の時間応答の詳細な測定と解析から、クラスター間で双極子相互作用によるエネルギー移動があること、特に濃度が50%近傍のパーコレーション臨界に近い結晶では、二次元状に拡がったパーコレーション型の巨大クラスター内での拡散的なエネルギー移動があるという、興味ある結論を導いている。

## 論文審査の結果の要旨

半導体や絶縁体の完全結晶に特有な電子励起状態である「励起子」は、原子配列の周期性を基礎とするものであるが、近年、この周期的構造に制限がある場合に、励起子がどのように変化を受け、これによってどのような新しい光学的応答が期待できるか、という問題が興味ある課題として注目され、ナノスケール微粒子における「閉じ込められた励起子」に関する研究が盛んである。粒子サイズが更に制限され、数個の原子の複合体から最後には1個の原子になることを考えると、励起子としての電子状態はいずれかの段階で質的な変容を伴うはずである。しかし、このような原子集団の大きさと励起状態の「励起子性」の関係性を詳細に追跡する試みはこれまでに殆ど例がない。

申請者の研究はこのような問題意識を背景としたもので、絶縁体結晶に散在する不純物原子の含有量が次第に増え、その複合体やクラスターが成長していくとき、電子励起状態の「励起子性」がどのように顕になりまた変化するかを、Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub>混晶を用いて調べたものである。

CdI<sub>2</sub>結晶に混入するPbイオン不純物の濃度が増えていくと、ダイマー、トリマーなどの複合中心から、やがて数個以上からなる種々のサイズのPbI<sub>2</sub>クラスターが成長し、その平均サイズは濃度の増加と共に増大する。このような混晶を光励起して吸収端に観測される発光を時間分解法によって調べた結果に

よると、発光帯は長・短寿命の2成分からなり、それぞれがPbイオンの最低3重項副準位 ( $^3P_0$ ,  $^3P_1$ ) に起因するものと同定することができる。またこの2成分の発光帯のエネルギー間隔、即ち両準位の分裂幅はクラスターサイズの増大と共に小さくなり、これがサイズ増大の極限としてのPbI<sub>2</sub>結晶における励起子の1重項、3重項分裂幅につながることがわかる。この励起子準位分裂幅の大きさが電子・正孔交換相互作用の大きさによっていることを念頭において考えると、クラスターサイズによる準位間隔の連続的な変化は、励起状態の空間拡がりの変化を反映していることになり、励起状態がクラスター中に広がった励起子としての性格をもっているとの結論が得られる。

このように、原子集団が、分子としてとらえられる領域を越え、10原子程度以上のクラスター状になったとき、励起電子状態の空間遍歴性、即ち励起子性が準位分裂幅の変化を通して明瞭にとらえられた本論文の結果は、これまでに例のない興味深い成果となっている。

論文は更に、クラスター励起状態の格子緩和について詳細な解明を行っている。発光スペクトルの温度変化とこれに伴う時間応答の変化を調べた結果から、励起子発光が昇温と共に自己束縛励起子発光に変換されることを明らかにしている。特にこの場合に、格子緩和に対する自由励起子の安定性がクラスターサイズの増大と共に増すとの結論が得られている。一般に励起子・格子相互作用による安定性の変化は、励起子帯幅と格子緩和エネルギーの競合に支配されるが、この系においては、クラスターサイズによる励起子帯幅の変化に伴って励起子安定性が推移することが明瞭に捉えられている。

このように励起状態の緩和過程においても励起子性、及びそのサイズ依存性を極めて明解に示すことに成功している。

微粒子やクラスターの研究においては普通、粒子サイズの乱雑分布による不均一性が不可避的な問題になるが、申請者はこの不均一性に覆われたスペクトルの中から、励起子性の特徴となる現象を巧みに抽出する手法によって、明解な結論を導いている。これらの方法と得られた成果は光物性研究の分野に重要な貢献をなしたものである。

従って、本申請論文は博士（理学）の学位論文として十分な価値を有するものと認める。なお、主論文に報告されている研究業績を中心に、参考論文の内容、ならびにこれらに関連した研究分野について口頭試問を行った結果、合格と認めた。