

自己束縛励起子の物理 —電子・格子強結合の世界—

神野 賢一

Physics of parity-broken and -unbroken self-trapped-excitons (STE) [1-3] are reviewed on the basis of updated understandings of what happens in alkali halide crystals and how it proceeds immediately after the excitons or electron-hole pairs optically created come to attain energetically more stable situation. One can find a key parameter to understand seemingly complicated diversity in the features of STE luminescence and F-H pair formation in correct way. A general picture to reasonably be imagined is that depending upon the kinds of crystals there can appear multiple local minima on the adiabatic potential energy surfaces (APES's) for the singlet and triplet STE states of the lowest orbital energy.[4,5]

はじめに

私が大学院の学生のころ、もう40年以上にもなるが、光物性分野で励起子やポラリトンの問題と並んで花形であったのがアルカリハライド結晶におけるF中心生成機構の問題であった。F中心というのは、ハロゲン空位 (α 中心と言う) に捕獲された局在電子のことである。岩塩などにX線を照射すると透明であった結晶が鮮やかに色づくが、これはF中心が可視光の一部を吸収するから、その補色が見える。現実の結晶には若干の α 中心が存在しているのが常で、X線のような電離放射線を当てて自由電子を作ると、それが α 中心に捕獲されてF中心になる。高濃度のF中心を安定に作ることも容易で、アルカリ過剰の雰囲気では結晶を蒸し焼きにすれば良い (付加着色法)。このようにしてF中心が出来るのはあたり前で、別に不思議はない。問題なのは、 α 中心を含まない結晶であっても、X線はおろか、励起子帯以上の光子エネルギーの光であれば、極低温であろうが間違いなくF中心が生じることである。

光の作用で完全格子から電子捕獲のF中心が生まれるのなら、同時にその“片割れ”の正孔中心も出来ていなくてはならない (フレンケル欠陥対の生成)。ハロゲンイオンが電子を一個置き去りにして、中性原子となって跳び出ていくわけである。<110>軸に沿った玉突き衝突を繰返してF中心から遠ざかったハロゲン原子は、隣接のハロゲンイ

オンと結合して二原子分子イオン、 X_2^- 、の形態をとる。つまり“片割れ”の正体は、本来一個のハロゲン負イオン X^- が占めるはずの格子点に嵌り込んで安定化した X_2^- で、これがH中心と呼ばれる実効電荷が中性の正孔捕獲中心である。

'70年代初頭には種々の色中心は既に調べ尽くされた感があり、もっぱら関心はF中心とH中心の対生成がどのような物理機構で生じるのかに集中していた。アルカリハライドの励起子の研究も佳境に入った頃で、いわゆる自己束縛励起子 (Self-Trapped Exciton: STE) [1-3] の発光過程が競って研究されていた。F-H対生成の前駆状態としてSTE (ないしはその励起状態) を想定する「励起子メカニズム」が説得力を得つつあったのも、この頃である。つまり、タリウム蛍光体や固有発光の研究に端を発する励起子発光の物理と、色中心の研究から展開したF-H対生成機構の物理という、異なる背景と歴史を持つ二つの基本的な問題が密接にリンクして一層の関心となっていた。欠陥生成のダイナミクスを追跡する上で、ナノ秒域のパルス電子線を用いたラジオリシスや、萌芽期にあったピコ秒パルスレーザーによる時間分解分光法が最先端の実験技術であり、国内外から相次いでもたらされる実験結果の解釈を巡って議論が沸いたものである。たかが数eVの光子一個を吸ったぐらいで、極低温に冷えきった結晶格子の中でどうしてあの重い原子が格子間に跳び出ていくのだろうか？ 電子・正孔の複合体であ

る励起子はその時どんな役割を演じているのだろうか？ 若い私には、「何故か？」を問うその姿勢の清冽さの故に、この問題は実に魅力的なもの映った。

こういった昔のことから話を起こしたのも、「自己束縛励起子の物理」の全体像が確立し、固有発光やF-H対生成の振舞を統一的な視点からスッキリと理解できるようになって、この「何故か？」に正しく答えることが可能になるまで、実に四半世紀以上の紆余曲折を要したことを伝えたかったからである。

講演ではその一端を紹介し、強結合の電子・格子系で発現する励起状態の断熱不安定性と緩和終状態の多重安定構造とに、「光物性物理学」の本質の一つを見て取ることができる[4,5]ことをお話しする。

1. Kablerモデル: V_K 緩和とon-center STE

イオン結晶のように格子振動と伝導電子が強く相互作用する物質中では、伝導電子は格子の局所的な変形を引き起こし、電子が運動するときこの変形の着物をひきずるため、その有効質量は大きくなる(ポーラロン効果)。この効果がある閾値を越えると、電子は自分がつくり出した局所的な格子ひずみに束縛されて事実上動けなくなるだろう。色中心の原因である局在電子の候補としてLandau[6]は1933年にこの自己束縛(self-trapping)という現象がアルカリハライドで起っているのだらうと予言したのだが、ほぼ四半世紀を経て、正しくそういった現象が見出されたのである。自己束縛正孔(V_K 中心と呼ばれる)の発見(1955)[7]と、自己束縛励起子(STE)の発見(1964)[8]がそれである。

アルカリハライドを始めとする多くの金属ハライド結晶では、価電子帯はハロゲンのp軌道から出来ている。その上部は“反結合性の σ 軌道”であるが、光励起によりそこから価電子の一つを引き抜いてp正孔を作ると、わずかに“結合性”が顔を出すことになる。この p_σ 対称の共有性がハロゲン副格子の局所歪(中心対称の伸縮振動モード Q_1)と強く作用しあって、正孔は生成直後に早々と自己束縛する。KanzigらによるESRの研究(1957)は、この自己束縛正孔が結晶中に生じた二原子分子型の共有結合状態、ハロゲン分子イオン X_2^- 、に他な

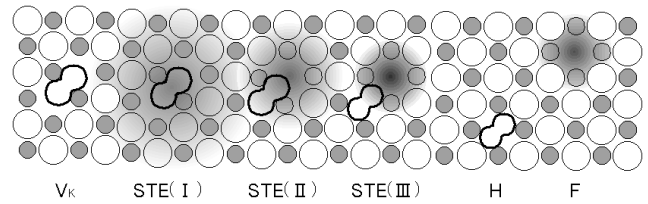


図1 自縄自縛状態の正孔(V_K 中心)と、それに電子が捕らえられて出来る三種の自己束縛励起子(STE-I, STE-II, STE-III)、およびF中心とH中心のフレンケル欠陥対に対する構造モデルの概念図。黒丸はアルカリイオン、白丸はハロゲンイオン、繭玉状が正孔の局在状態であるハロゲンの二原子分子イオン(X_2^-)、陰をつけたものが束縛状態にある電子雲を表す。

らないことを完膚なきまでに明らかにした。

Landauの予言が現実と少し違っていたのは、アルカリハライドでは電子は自己束縛せず、従って、電子を局在させるにはあらかじめ結晶に何らかのトラップ(捕獲中心)の存在が必要であるという点である。 α 中心が正にその役を果たしていたのだが、負イオン空格子点は周りの6個の正イオンに囲まれ、見掛け上正電荷を持つ。トラップを含めぬ純粋な結晶では、極低温で電離放射線や紫外線を照射すると結晶固有の発光が可視~近紫外で観測される。この場合には自己束縛した正孔、即ち V_K 中心が伝導電子に対する引力中心であり、そこに電子が捉えられて正孔と再結合する際に、余剰エネルギーが発光に変わる。従って、発光の始状態である準安定な局在状態こそ励起子の自己束縛状態、STEと考えて良い。

このことをKablerは以下のような方法で検証した(1964)。電子トラップを含む結晶に低温でX線を照射して、あらかじめ V_K 中心と電子捕獲中心とを用意しておく。次に V_K 吸収帯を直線偏光でブリーチして V_K 中心の分子軸を特定の $\langle 110 \rangle$ 軸に沿って整列させる。最後に、赤色光を当ててトラップから電子を解放させ、その時に観測される再結合発光のスペクトルとその偏りを検出する。確かに基礎励起による場合と同じ固有発光が生じ、それらは V_K 中心の分子軸に対して平行(σ 偏光)、ないし垂直(π 偏光)に偏った異方性を示した。

V_K 中心による電子捕獲に限らず、励起子吸収帯を共鳴励起して自由励起子を生成した場合にも固有発光やF-H対生成が同じように見られるので、自由励起子(Free Exciton: FE)が自己束縛するのは確かである。豊沢[9]によると、電子と格子の相互作用として光学フォノンとの相互作用を考え

るだけではポーラロン状態は出てくるが、自己束縛状態は見出せず、音響フォノンとの相互作用を取り入れることによって初めて説明が可能になる。実効電荷をもたず、従って光学フォノンとは結合しない励起子がアルカリハライドで自己束縛するのは、正にその理由による。

STEが V_K 中心に束縛された電子（これを“ V_K+e ”と記す）であるとなると、その電子配置は結晶場の効果を見れば希ガス二原子分子の励起状態と同じなので、いわゆるエキシマー発光が生じる。電子スピンと正孔スピンの交換相互作用により、STEの励起状態にはスピン一重項とスピン三重項が存在する。短寿命の「 σ 発光」はそのスピン一重項、長寿命の「 π 発光」はその三重項からの遷移ということになった[10]。三重項 STE の光検出磁気共鳴 (ODMR) スペクトル[11]にはハロゲン分子核による超微細構造が観測され、過渡吸収スペクトル[12]には電子遷移と正孔遷移が近赤外域と紫外域とに分離して確認できることなど、後に“on-center STE”と呼ばれることになるこの“ $V_K + e$ ”モデルは、その後80年代の後半に至るまで、幾つか矛盾を孕みつつも、広範かつ詳細な研究においてうまく働いているように思えた。

2. 断熱不安定性とF-H生成の豊沢モデル

‘72に東北大グループの近藤等[13]はF-H対がSTEの2pc励起状態を経由して生成されることを見出した。本来クーロン力で引き合うはずの電子と正孔が、まさに再結合の途上で、あたかも反発しあうかのように遠ざかって、最終的にそれぞれが中性電荷の点欠陥となって安定化しているわけである。STEの緩和ダイナミクスの一環として励起状態の断熱ポテンシャル面に何らかの不安定化をもたらす物理機構（断熱不安定性）について、合理的な説明が必要となった。豊沢(1974-78)は、励起子の自己束縛による並進対称性の破れ（対称伸縮モード Q_1 による正孔の V_K 緩和）と、束縛電子の擬ヤーンテラー効果（非対称変位モード Q_2 を介したsp軌道混成）による反転対称性の破れとが協同することが断熱不安定性の原因であると考えた[14]。

豊沢モデルをかみ砕いて言えば以下のようになるだろう。アルカリハライドにおいて、 V_K 中心が正の実効電荷をもち自由電子に対する引力中心

であり得るのは、中性のマクロな媒質の中で正孔が局在しているからである。そのクーロン場の中を引力中心に向けて束縛軌道をカスケード緩和するうち、電子にはミクロな物質構造、すなわち V_K 中心が実は負電荷の二原子分子イオン X_2 である現実と、それを取り囲む正負イオンの局所配列とが見えてくる。気付いてみると X_2 の両隣りには正孔がハロゲンを引き寄せたため生じた“負イオン半空位（出来かけの α 中心）”が存在している。引力の正体は X_2 自体であろうはずがなく、実はこの半空位が有する正の実効電荷、すなわち X_2 を取り囲む周辺アルカリ陽イオンが作るマードルング・ポテンシャルに他ならない。アルカリハライドでは電子と正孔で格子変形に対する相互作用の向き（符号）[15]が真逆なのである。正孔がハロゲン・コアを自分の近くに引きつけて安定化を図る（ V_K 緩和）のに対し、電子は負イオンのハロゲンを嫌ってそれを押しやろうとする。そこで結果的に両者の思惑が一致して、いわば“三角関係”がはじまる。

3. Songモデル: Q_2 -shift と off-center STE

先に“幾つか矛盾を孕みつつも”と言ったが、その最たるものは、KClの三重項STEについてBlockら[16]が行った光検出ENDOR（電子・核二重スピン共鳴）の実験結果である(1978)。問題はCl核の電気四重極スペクトルが二組に分裂していることで、STEのCl₂核が対称中心からオフセンターへずれて、 D_{2h} から C_{2v} へと対称性が低下していることを示唆している。つまり、KClにおいては、 π 発光の始状態である最低三重項の断熱ポテンシャル面の平衡点においてすら擬ヤーンテラー効果の影響が大きく、豊沢の指摘した断熱不安定性がSTEの配置構造自体に及んでいると考えなくてはならない。ことの重要さに逸早く気が付き、一連の理論的研究を十年近くに亘って精力的に展開したのがSong達[17,18]である(‘79-91)。彼らの計算結果は時に錯綜していて、オフセンターシフトの大きさを正しく見積ることの困難さを示すものでもあったが、その限りにおいても中心対称性を保持した“ V_K+e ”のSTE構造は極めて不安定で、むしろ最近接配置の欠陥対（“nnF-H”）とでも看做すべき配置をとりやすいということであった。“STEからF-H対が出来ると言うはずが、STE自体、

F-H対の一種に他ならない !!”。長年Kablerのモデルに馴染んできた実験家の多くは、こういったSong等の“off-center STE”モデルに若干の戸惑いを禁じ得なかったのではなからうか？

4. ミッシングリンクとブレイクスルー

しかし'90年代も間近になって、それまで半信半疑で受け取られるきらいのあったSongらのオフセンターモデルが一気に説得力を得ることになった。一般に、系列の完成に欠けている要素のことを“ミッシングリンク”と言うようだが、固有発光帯の属性とその帰属とに関して、まさにそのような新事実[19-21]が発見され、オフセンターモデルを中軸に新たなパラダイムの構築に向けて事態が一気に動き出したからである[4,5,22]。89年の8月19日にSongをゲストに迎えて鹿児島大で開催された物理学会のシンポジュームの予稿集と、引き続き岡崎で開催された日米セミナーの会議録からは、今でも当時の興奮が伝わってくる。

固有発光機構を巡って、Kablerモデルのもとで構築されていた旧来の枠組みの矛盾が一気に顕在化した観があったが、しかしこれは、必ずしも“Kablerのオンセンターモデルが間違っていてSongのオフセンターモデルが正しかった”ということではない。今年で第22回を迎える「光物性研究会」が大阪市天王寺区のなにわ会館で産声をあげたのは1990年11月15-17日であったが、私はその時の講演「アルカリハライドにおける緩和励起子：— 理解の現状と問題点 —」で、次のような指摘をした。

『“STE がオフ・センターである”のは、一部の物質種 (KCl や RbCl など) に限られる。従来の「オンセンター・モデル」にしても、その成り立ち (Kabler) にまで遡れば、特定の物質種 (NaBr や NaI など) に対して、きわめて妥当な描像といえる。そして、「オンセンターとオフセンターの双安定構造」こそが、大方のアルカリハライドにおけるSTEの姿であろう。つまり、新しいSTE描像は、「オンセンター・モデル」と「オフセンター・モデル」とを内包して、それらを超えたところにあると思われる。最近の実験が示すところ、「オフセンター・モデル」も、それだけではSTE像の一面でしかないことを、ここでは特に強調したい。』

アルカリハライドの基礎吸収スペクトルが簡明な規則性を示すこととは裏腹に、固有発光スペクトルは、観測される発光帯の数、ピーク位置、偏光特性、発光寿命など、結晶によって実に様々である。STE発光がこうした多様性というか、奇妙な物質依存を示すことは、'60年代の当初からなんとなく“しっくりとしない”点ではあった。しかし、まさにこの点にこそ新たな研究展開へと繋がる糸口が隠されていたわけである。そのつもりでみると、固有発光を一重項STEの σ 発光帯と三重項STEの π 発光帯との二群に分けるだけでは、この多様性はとても説明ができそうにない。実際、放射光パルスによる時間分解分光法を使って調べ直してみると、純粋な燐光帯とされていたNaBrとNaIの π 発光には高速減衰する蛍光成分が発見され[19]、逆にKBrやKIなどの σ 発光には高速で減衰する蛍光成分の裾に長寿命の燐光成分の痕跡も見つかった[20]。固有発光を二群に分けそれを $\sigma \cdot \pi$ と呼ぶ“伝統的分類法”が実情にそぐわないのは明かであろう。さらに決定的ともいえたのは、一連の混晶を用いて行った発光帯の追跡実験である[21]。混晶比につれて、例えばNaBrの π 発光帯はKBrの σ 発光帯へと変貌し、途中から新たに出現した発光帯がKBrの π 発光帯に繋がって行く！種々の組み合わせの混晶を作ってSTE発光がどのように変化するかを寿命特性も含めて系統的に追跡した結果、ハロゲン不純物の局在励起子発光も含めて、観測されるSTE発光帯はそれが蛍光であるか燐光であるかを問わず、全て格子緩和の形態を異にする三群 (I、II、III) に分類できることがわかった[4]。この分類によれば、例えばNaI、KI、RbIの三種の沃化アルカリの π 発光帯は全て異なるタイプということになる。

5. 緩和機構：STEとF-H対の統一描像

固有発光に三型があることは分かったが、それらが各々の結晶で多様な現れ方を見せるのは何故であろうか？ I～IIIの各発光帯のうち、いずれのタイプが各々の物質で現れるかは、これらの緩和配置の安定性の違いに帰すことができる。実際、最近接ハロゲンイオン球殻の間の隙間Sとハロゲン原子直径Dの比、S/Dを座標として物質を並べてみると、発光帯の三つの型の現れ方にシンプルな規則性を見いだすことが出来る。

Rabin-Klickパラメーターとして知られるS/Dの大きさは、F-H対生成の収率と密接に関係している

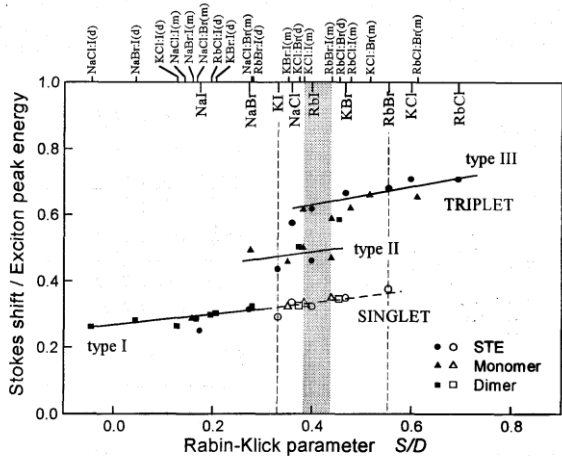


Fig. 5 Plot of Stokes shift of STE luminescence bands in nine alkali halides, and of monomer (designated by m) and dimer (designated by d) luminescence due to halogen impurity associated excitons, normalized by the energy of the lowest exciton absorption peak. (see text)

図2. 励起子発光帯のストークス・シフトに対する Rabin-Klick プロット図。縦軸は励起子吸収エネルギーで規格化したストークス・シフト（吸収エネルギーと発光エネルギーの差）、横軸は S/D（S はハロゲン球殻の間の隙間の大きさ、D はハロゲン原子直径）を表す。九種の純粋結晶における固有発光帯（○：σ発光、●：π発光）のデータとともに、異種ハロゲンを不純物として含む結晶で観測される局在励起子発光帯（△、▲：モノマー発光、□、■：ダイマー発光）に対するデータも、S/D を拡張定義することによって一緒にプロットしてある。白抜き印はそれが蛍光帯（一重項発光）であることを意味する。S/D が大きくなるにつれて、I 型の発光から II 型、III 型の熾光帯が分裂して現れてくるのが判る。

ことが知られている。オフセンター配置のイメージを“最近接 (nn) F-H 対”に求めてよいなら、S/D の大きさは「オフセンター効果の発現のしやすさ」を測る、手ごろな尺度となるだろう。この図は実際に、S/D が大きな物質ほど断熱不安定性による Q_2 変位が発現しやすく、STE が大きなストークス・シフトを伴った緩和配置をとりやすいことを示している[4]。I 型の発光だけが観測される $S/D \leq 0.3$ の物質 (NaBr と NaI) では、“STE は $[V_K + e]$ である”と考えてよいだろう。一方、III 型の発光だけが観測される $S/D \geq 0.6$ の物質 (KCl と RbCl) では、“STE は nn F-H 対である”。このようにオンとオフとを STE 描像の両極に据えて図を眺めると、中間の S/D 値を持つ物質群で複数の発光帯 (σとπ) が現れていることの事由が浮かび上がる。これらの物質の STE では、確かにオンとオフとの両配置とが共存している[22,23]。そして、オフセンター配置には少なくとも二種類

がある (II 型と III 型)。

STEの物理過程の理解が一筋縄とはいかなかったのは、緩和配置に少なくとも三通りの違ったものがあつたことに加えて、その各配置が単に対称性の違いに止まらず、電子雲の拡がりの点においても大きく異なるという事情が関係している[4,23]。STEの断熱ポテンシャル面は、電子と正孔のスピンの組み合わせによる二重構造（三重項状態と一重項状態）をとっていて、それぞれの面上には、三種の配置に対応して最大三つの局所安定点が現れ得る。両者は交換エネルギーだけ分離しているが、その大きさは電子と正孔の重なり、つまり、波動関数の拡がりや中心座標、対称性など、それらの空間的關係で決まる。この結果、各配置の安定性は、励起子のスピン自由度にも敏感に依存して変わるのである。詳細は[4,23]を参照いただくとして、要点を述べると以下ようになる。I 型では電子と正孔の中心は一致しているが、電子は正孔に比べて遙かに拡がっているため、両者の重なりはむしろ小さい。III 型では電子の拡がりは小さいが、そもそもその中心が正孔の中心から大きくずれているので、当然、重なり積分は小さい。一方、中間の II 型の配置では電子の拡がりはそこに小さく、また中心のずれも大きくはないので、電子と正孔の重なり積分は前二者に比べてずっと大きなものになる。こうして、 X_2 のシフトとともに交換エネルギーが“小→大→小”と激しく変わるから、三重項状態と一重項状態とでは断熱ポテンシャル面のうねり方が大きく異なり、多くの場合、実現する安定配置までが変わるのである。

かくして、電子・正孔の再結合過程においては、長距離で優勢な“クーロン型の束縛”と短距離で顕在化する“井戸型の束縛”との狭間で、物質定数の微妙な変化に応じて多彩な緩和終状態が選択されている。F 中心と H 中心の欠陥対もその一つにすぎない。 こういった事情を反映して、一口にアルカリハライドとは言っても、アルカリとハロゲンの組み合わせが変われば、固有発光のスペクトルには五通りもの違ったスペクトルパターンが次々と発現するのである。ときに素粒子反応にも似て（萱沼の非公式コメント）、光による電子と正孔という“荷電軽粒子の対生成”から、F と H という“中性の重粒子対”が生まれる。将に自然の妙とでも言うべきではないだろうか。

おわりに

自己束縛励起子を巡る紆余曲折にはそれなりの必然性があったと思うが、なによりもそれは、自然の奥の深さとそれを正しく理解することの難しさを我々に教えたのではないかと思う。半世紀近くにもなる研究展開を顧みるとき、日本の光物性研究者の地道にもひたむきな思いと努力とが与ってこそその到達点であったと言って良いであろう。そして、ことの全貌が明らかになる遙か以前の70年代中頃に、既に、一人の日本の理論家はその深い洞察によって励起子緩和の本質を完全に見抜いていたという事実から思いを致すべきである。

長きに亘って私達を導き、光を与え続けて下さった豊沢豊先生は平成22年9月6日に逝去された。この小文を先生の御霊前に捧げ、ここに深く追悼の意を表す。そして、次代を担う若手の研究者の皆さんには、豊沢先生の以下のメッセージをお伝えして、花向けとさせていただきます。

昭和41年12月8日朝日新聞の記事より

“人：仁科記念賞を受けた 豊沢豊”

「実験事実で不思議だったものを、理論で説明できたとき、それは興奮します。しかし、それよりも、新しい実験事実を見たり、人と討論して、ふとその背後に何かを予感する、わかりたいんだがわからない、けれどもにおう、それをつかみ取ろうともがいている・・・そういう研究者が好きです。私はもともと外国への対抗意識が強いです。大言壮語するようですが、私が努力することで、日本の物理の水準を少しでも上げたい。これまで日本では理論と実験とが別個のもので、それぞれ外国に追随してきましたが、両者が協力しなくては前進できません。私らで、借物でない学問を築いていきたい・・・」

References

- [1] K. S. Song and W. T. Williams, *Self Trapped Exciton 2nd Edition*. (Springer, 1996)
- [2] Y. Toyozawa, *Optical Processes in Solids* (Cambridge, 2003) .
- [3] N. Itoh and A.M. Stonham, *Materials Modification by electronic Excitation* (Cambridge, 2001)
- [4] K. Kan'no, K. Tanaka and T. Hayashi, *Rev. Solid State Sci.* **4** (1990) 383. ; K. Kan'no, T. Matsumoto and Y. Kayanuma, *Pure & Appl. Chem.* **69** (1997) 1227.
- [5] Y. Kayanuma, *Rev. Solid State Sci.* **4** (1990) 403; Y.

Kayanuma, in *Defect Processes Induced by Electronic Excitation in Insulators*, ed. N. Itoh (World Scientific, 1989), p.13.; K. S. Song and 萱沼洋輔：日本物理学会誌**45** (1990) 469.

- [6] L. Landau, *Phys. Z. Sowj. Un.* **3**(1933) 664
- [7] W. Kanzig, *Phys. Rev.*, **99** (1955), 1890; T. G. Castner and W. Kanzig; *J. Phys. Chem. Solids* **3** (1957) 178.
- [8] M. N. Kabler, *Phys. Rev.*, **136** (1964) A1296.
- [9] Y. Toyozawa, *Prog. Theor. Phys.* **26** (1961) , 29.
- [10] M. N. Kabler and D. A. Patterson, *Phys. Rev. Lett.* **19** (1967) 652.
- [11] M.J. Marrone, F.W. Patten and M.N. Kabler, *Phys. Rev. Lett.* **31** (1973) 467.
- [12] R. T. Williams, *Phys. Rev. Lett.* **36** (1976) 529.
- [13] Y. Kondo, M. Hirai and M. Ueta, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33** (1972) 151.
- [14] Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **44** (1978) 482.
- [15] A. Sumi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **43** (1977) 1286.
- [16] D. Block, A. Wasiela and Y. Merle d'Aubigne, *J. Phys.*, **C11** (1978) 4201.
- [17] C. H. Leung and K. S. Song, *J. Phys.* **C12** (1979) 3921.
- [18] C. H. Leung, G. Brunet and K. S. Song, *J. Phys.* **C18** (1985) 4459; K. S. Song and C. H. Leung, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56** (1987) 2113; K. S. Song, C. H. Leung, R.T. Williams, *J. Phys. Cond. Matter* **1** (1989) 683; R. C. Baetzold and K. S. Song, *J. Phys. Cond. Matter.* **3** (1991) 2499.
- [19] K. Kan'no, K. Tanaka, H. Kosaka, T. Mukai, Y. Nakai, M. Itoh, T. Miyanaga, K. Fukui and M. Watanabe, *Physica Scripta* **41** (1990) 120.
- [20] T. Matsumoto, T. Kawata, A. Miyamoto and K. Kan'no, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** (1992), 4229.
- [21] K. Tanaka, T. Mukai, O. Arimoto, K. Kan'no and Y. Nakai *J. Lumines.* **38** (1987) 207.; K. Tanaka, K. Kan'no and Y. Nakai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59** (1990) 1474; M. Itoh, S. Hashimoto, N. Ohno and K. Kan'no., *ibid.* **60** (1991) 61; T. Hayashi, T. Yanase, T. Matsumoto, K. Kan'no, K. Toyoda and Y. Nakai, *ibid.* **61** (1992) 1098; K. Kan'no, K. Tanaka, H. Kosaka and Y. Nakai. *J. Lumines.* **48 & 49** (1991) 147.
- [22] S. Hirota, K. Edamatsu and M. Hirai, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 3283.; R.T. Williams, Hanli Lin, G. P. Williams and Kevin J. Platt, *ibid.* **66** (1991) 2140; K. Tanimura, S. Suzuki and N. Itoh, *ibid.* **68** (1992) 635; H. Nishimura, M. Sakata, T. Tsujimoto and M. Nakayama, *Phys. Rev.* **B51**(1995), 2173.
- [23] T. Matsumoto, M. Shirai and K. Kan'no, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 987; T. Matsumoto, M. Shirai and K. Kan'no, *ibid.* **64** (1995) 291. ; K. Kan'no, M. Shirai, T. Matsumoto and I. Akimoto, *Materials Science Forum* **239-241** (1997) 569-572; M. Shirai and K. Kan'no, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 2112.