

塩化第一銅微結晶の励起子

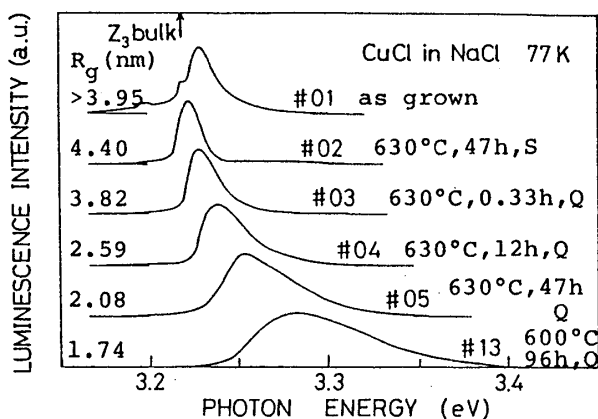
東北大・理 伊藤 正、岩淵康夫

§ 1、はじめに

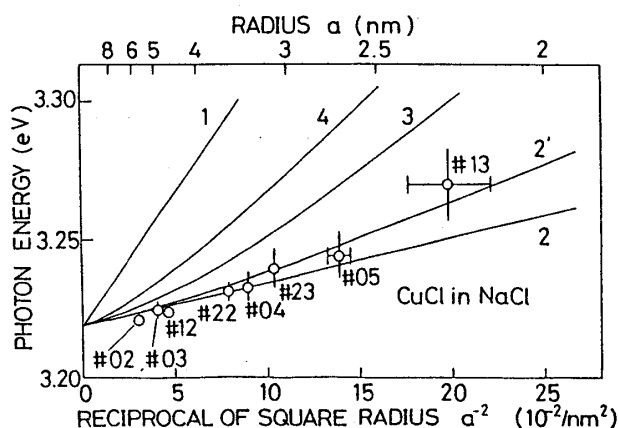
半導体微結晶中の励起子は、励起子を狭い空間に閉じ込めた事による量子サイズ効果や、体積に比べて表面積の割合が増加する事による表面・界面の効果などバルク結晶にない特異性が期待される。光物性研究としては、溶液中のコロイド状微結晶 ($\text{CdS}^{1,2}$), $\text{PbI}_2^{3)}$ 等), 固体マトリックス中の微結晶 ($\text{CuCl}^{4,5}$), CdS^{5}), $\text{CdS}_{1-x}\text{Sex}^{6)}$ それにガス中蒸発法で直接生成した微結晶 ($\text{CuCl}^{7)}$ の励起子エネルギー付近の吸収・発光の観測がある。いずれも励起子エネルギーの高エネルギーシフトが観測されており、量子サイズ効果として解釈されている。ここでは、 NaCl マトリックス中と、ガス中蒸発法で作成した種々の CuCl 微結晶を用いて77Kにおける励起子発光の試料による違い、選択励起による発光スペクトルの変化、ピコ秒レーザー励起による発光寿命の測定を行った結果について報告する。まず、§ 2で微結晶サイズと励起子エネルギーの関係から、励起子の重心運動のサイズ量子化が起こっている事^{8,9)}、§ 3で、量子サイズ効果により励起子状態が複雑に分裂する様子^{9,10)}、§ 4でバルク結晶の場合と比べた微結晶中の励起子の寿命の変化の様子を述べる。§ 5で今後の課題についてふれる。

§ 2、励起子の量子サイズ効果

NaCl , KCl のような塩化アルカリに塩化第一銅を1mol%程度ドーブした試料では、純粹の塩化アルカリにとっては、透明な領域にあたる3eV付近に CuCl 単結晶に類似した励起子吸収や発光がやや高エネルギーシフトして現れる。 NaCl について第1図に示す如く試料の熱処理条件によってこの励起子発光帯の高エネルギーシフトの大きさや、幅は大きく変化する。これは、 NaCl マトリックス中に析出した CuCl 微結晶が適当な温度条件下で凝集、又



第1図 種々の NaCl 中の CuCl 微結晶の77Kにおけるバンド間励起下での励起子発光スペクトル。#01はブリッジマン法で作成した未処理のもので、#02以下の熱処理条件は焼鈍温度、時間、冷却法(Q:急冷、S:徐冷)の順に示す。 R_g はX線小角散乱で求めた回転半径である。



第2図 NaCl 中の CuCl 微結晶を球形と仮定した場合の種々の試料に対する励起子発光ピークエネルギーと半径の二乗の逆数 a^{-2} との関係。○印は実験点、実線は理論値(本文参照)を示す。

は拡散して種々のサイズの微結晶が成長することによる。同じ試料についてX線小角散乱法を用いて微結晶の回転半径 R_g を求めると、高エネルギーシフトの大きい試料ほど R_g が小さい事がわかる⁸⁾。簡単の為に微結晶が球形でサイズ分布がないものとする。球の半径 a は $\sqrt{5/3} R_g$ となる。第2図に種々の試料における発光ピークエネルギーと a^{-2} の関係を○印で示す。いずれの場合も a は数nmである事がわかる。

さて、励起子エネルギーと微結晶サイズとの相関は次の様な量子サイズ効果として理解されている。励起子束縛エネルギーが十分小さい場合、サイズ L の幅で無限大の高さを持った井戸型ポテンシャルに閉じ込められた電子・正孔の量子サイズ効果の和して、励起子エネルギーのシフト量 $\Delta E(L)$ は

$$\Delta E(L) = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{l\pi}{L} \right)^2 \quad \text{----- (1)}$$

で与えられる。ここに μ は励起子の還元質量、 L は微粒子が球形なら半径を、板状なら厚さを表す。 l は閉じ込めの量子数で球形に対しては、 $1, \sim \sqrt{2}, \dots$ を、板状に対しては $1, 2, 3, \dots$ となる。GaAs量子井戸や、CdS微粒子に対してはこの考えで励起子の量子サイズ効果が説明されている。一方、励起子束縛エネルギーが十分大きい場合には、量子サイズ効果の存在の下でもバルクの励起子は安定に存在し、励起子並進運動の量子化が期待される¹⁰⁾。従って、励起子エネルギーの変化 $\Delta E(L)$ は(1)式の μ を並進質量 M で置き換えた式(2式と呼ぶ)になる。尚、励起子の内部運動の変化、即ち励起子束縛エネルギーの変化を取り込んだ変分計算の結果は(1)と(2)の間のエネルギーを与える¹¹⁾。

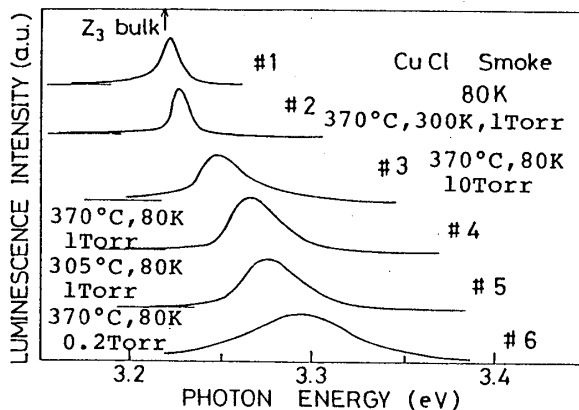
CuClの励起子束縛エネルギーは213meVと大変大きく、有効ボア半径 a_{ex} は0.68nmと格子定数に近い。従って、励起子並進運動の量子化が期待される。第2図の実線1, 2, 3は、各々 L を半径 a とした球形閉じ込めに対する(1)式、(2)式、及び変分計算の結果を表す。これから、CuCl微結晶中の励起子は、並進運動の量子化がよい近似となっている事がわかる。²⁾は、励起子の大きさを考慮し、励起子の重心が境界から $0.5a_{ex}$ までしか近づけないとした時の(2)式に相当するもので、実験点との一致がよくなる。尚、X線小角散乱の詳しい解析から、微結晶の形状は板状で、ある程度のサイズ分布を持つ事が分かるが、この場合は、第2図の a は平均の厚さ L で読み換えられ、実線3は4で置き換えられるが、上で述べた結論に大きな変化はない。従ってNaClマトリックス中ではCuCl微結晶の励起子は一次元閉じ込めを主に受けている。

Heガス中蒸発法で作成したCuCl微結晶についても、第1図と同様の微結晶サイズに依存した励起子発光スペクトルの変化が観測される。第3図に、種々のヒーター温度、He圧、捕獲基板温度で作成した微結晶の発光スペクトルを示す。図で下のものほど小さな微結晶ができる条件に相当し、発光エネルギーの高エネルギーシフト量も大きくなっている。尚、微結晶の形状については、サイズの比較的大きい場合の電子顕微鏡写真で球形に近いとの報告がある⁷⁾。微結晶がマトリックスで囲まれている場合、発光ピークのシフトは圧力効果や分極効果によっても引き起こされる可能性があるが、マトリックスの有無にかかわらず同様の現象を与える事はこれらの効果はあまり重要でないと思われる。

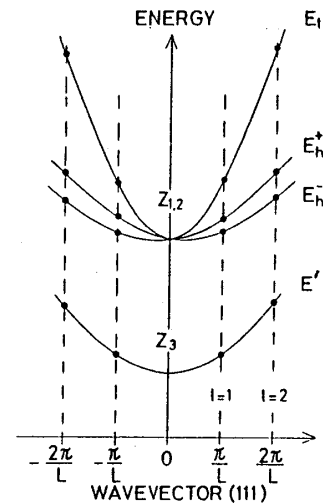
§ 3、量子サイズ効果による励起子状態の分裂

CuClバルク結晶では、スピン軌道相互作用で分裂した Γ_7, Γ_8 価電子帯の各々の正孔を含む $Z_3, Z_{1,2}$ と呼ばれる2種の励起子帯が存在する。 Z_3 状態は、単純な放物線バンド E' であるが、 $Z_{1,2}$ 状態については、結晶の反転対称性がないことによって生じる波数線形項と、軽重二種の質量の存在により複雑な分散を持つ。第4図に $\langle 111 \rangle$ 方向の波数 k に対する分散曲線を示す¹²⁾。この場合、波数線形項は $Z_{1,2}$ 励起子の重い質量を持った状態(h)に対してのみ重要で、2つの状態 E_h^+, E_h^- に分裂するが軽い質量を持った状態(l)に対しては現れず、 E_l となる。

次に、励起子閉じ込めモデルが成立する場合には、 $\langle 111 \rangle$ 方向の厚さ L の閉じ込めに対して、波数は (π/L) の単位で量子化されているので第4図の黒丸印で示した $k = \ell \pi/L$ における状態のみが存在し、励起子状態の分裂が生じる。励起子の分散曲線は、 $Z_{1,2}$ 励起子状態に対しては、大きな異方性をもっており、閉じ込め方向が異なれば、励起子状態の高エネルギーシフトや分裂の様子も異なる。一方、異なるサイズ L を持つ微結晶では励起子エネルギーが異なるので、吸収帯がサイズ分布によって不均一幅を持っていても、その幅内のあるエネルギーで試料を励起すれば、そのエネルギーに一致した励起状態を有している特定のサイズの微結晶の励起子のみが選択的に励起される。第5図に示す発光帯の各エネルギー成分に対する励起スペクトルを見るとこれらの様子は明確となる。観測エネルギー Ω_{obs} (矢印で示す)を低エネルギー側へ移動させると、お互いの間隔が狭くなりながら低エネルギーシフトするピークが、共鳴発光に対するピーク(A)を含めて少なくとも8個現れる。励起スペクトルに見られるピークのエネルギーと観測する発光エネルギーとの関係を○印で第6図に示す。横軸に平行に引いた破線はバルク結晶での $1S Z_3$ 励起子エネルギー位置を表し、これに沿って縦線でバルク結晶の $Z_3, Z_{1,2}$ 励起子の $1S, 2S$ 状態およびバンドキャップ E_g のエネルギーを各々示してある。ピークBは光学フォノンの放出を伴う Z_3 励起子構造と同定されるので残りのC~Hが量子サイズ効果による状態の分裂を



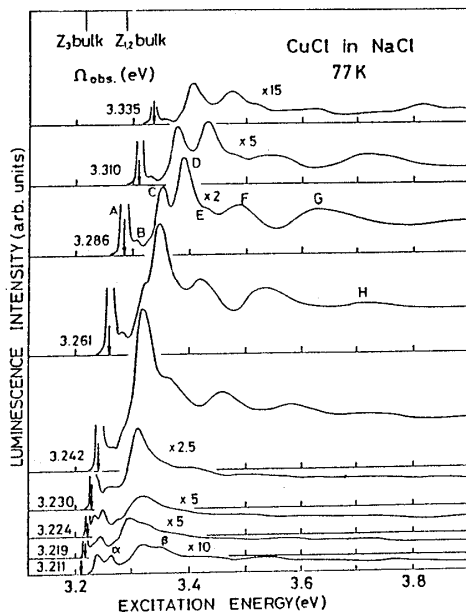
第3図 ガス中蒸発法によるCuCl微結晶の77Kにおけるバンド間励起下での励起子発光スペクトル。作成条件はヒーター温度、捕獲基板温度、Heガス圧の順に示す。尚、#01は蒸着膜。



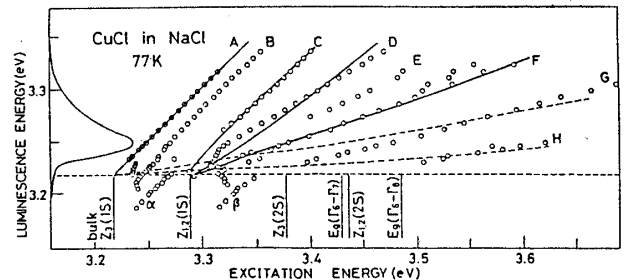
第4図 CuClの $Z_3, Z_{1,2}$ 励起子帯の分散曲線の $\langle 111 \rangle$ 方向の模式図。●印は厚さ L でサイズ量子化された励起子状態。

反映している。高エネルギーシフトの著しいG, Hのピークは各々約1/4, 1/9の傾きを持っており、サイズLの減少と共に(2)式の $\ell=2, 3$ の状態が $\ell=1$ の状態に比べて各々4倍, 9倍の高エネルギーシフトを示すことと対応している。松浦・篠塚¹³⁾による $\ell=2, 3$ に対する変分計算の結果を、G, Hに沿って破線で示す。次に、C, D, Fのピークは信号強度も強く、バルクの $Z_{1,2}$ 1S状態へ収束するよう見えることから、第4図で示した $Z_{1,2}$ 励起子の分裂によると考えられる。閉じ込めの方向については、励起子分子状態を中間状態とする二光共鳴ラマン散乱の測定から $Z_{1,2}$ 励起子のLuttingerパラメータ、波数線形項の大きさが良くわかっているCuBrの結果が役に立ち $\langle 111 \rangle$ と決定された¹⁰⁾。第6図中のCuClの構造C, D, Fを各々 E_h^-, E_h^+, E_1 であわせた結果が太実線である。ここに Z_3 励起子並進質量 $M(Z_3)=2.3m_0$ を用い、励起子Luttingerパラメータ $\gamma_1=0.89, \gamma_2=0.18$, 波数線形項の大きさが $\hbar K_1^{ex}=8.2 \times 10^{-10} \text{ eV} \cdot \text{cm}$ が決定された¹⁰⁾。最後に強度の比較的弱いCuClのピークEについては、その傾きが約1/2であることから、3次元閉じ込めを受けた励起子の第2励起状態($\ell \sim \sqrt{2}$)の可能性が高い。このことは、微結晶の平均サイズが2nm付近まで小さくなると、球形に近い微結晶の割合が増加するというX線小角散乱の結果とも一致している⁸⁾。同様の方法でKBr中のCuBr、KI中のCuI微結晶に対しても、励起子バンドパラメータが求められた¹⁰⁾。

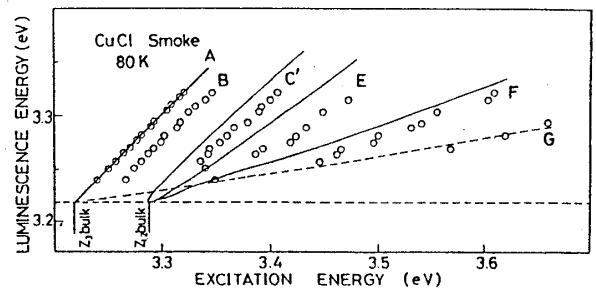
次に、ガス中蒸発法で作成したCuCl微結晶中の励起子状態の分裂を第7図に示す。マトリックスの場合と比較すると全体的に励起スペクトルに現れるピークは幅広くかつ弱い



第5図 NaCl中のCuCl微結晶の励起子発光を種々のエネルギー位置で観測した励起スペクトル。矢印で示された Ω_{obs} は観測エネルギーである。 $Z_3, Z_{1,2} \text{ bulk}$ は、バルク結晶での励起子エネルギー。



第6図 NaCl中のCuCl微結晶の励起子発光の励起スペクトルに現れたA~Hのピークエネルギーと観測している発光エネルギーとの関係。○印は実験点で、曲線は $\langle 111 \rangle$ 方向の量子サイズ効果を受けた励起子状態に基づく計算値である。下欄の縦棒はバルク結晶における種々の励起子状態のエネルギー位置を示す。

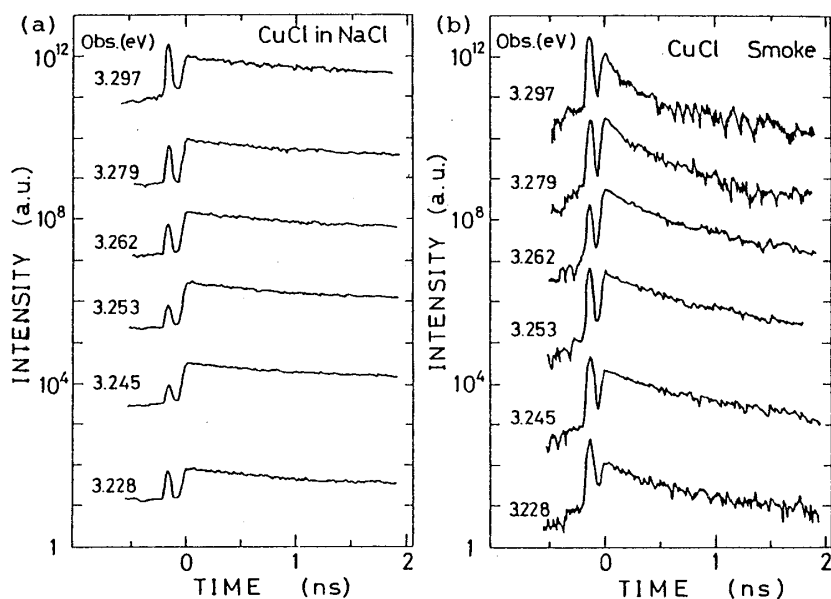


第7図 \rightarrow ガス中蒸発法によるCuCl微結晶の励起子発光の励起スペクトルのピークエネルギーと観測している発光エネルギーとの関係。○印は実験点で、曲線は第6図と同じ。

が、大きな相違点はC, Dの分裂がない事、Eの強度が相対的に強い事である。C, Dの分裂は閉じ込めの方位がランダムであると一般に不明確となるが、閉じ込めが球形である場合にも分裂を起こさない。更に、Eが強い事や電顕観察の結果⁷⁾は、微結晶形状が比較的球形であることを示唆しており、励起子は三次元閉じ込めを受けている可能性が高い。

§ 4、微結晶中の励起子のダイナミクス

微結晶においては、表面・界面の効果が励起子のダイナミクスに与える影響は大きいと考えられる。たとえば、発光効率や励起子（ボラリトン）と表面との衝突頻度が増大するとどの様に変化するのか、表面は励起子の捕獲中心になりうるのか、界面で接した微結晶間で励起子のトンネル移動が起こるのかなどを上げる事ができる。そこで第8図に3.39eVの紫外ピコ秒パルス光で励起した際の微結晶中の励起子発光の時間変化を種々の発光エネルギーに対して示す。(a)はNaClマトリックス中、(b)はガス中蒸発法による裸の微結晶の結果である。(a)では、発光の減衰時定数は、3ns程度で、発光帯の全エネルギー範囲であまり大きな変化は見られない。(b)では、高エネルギー側ほど減衰が激しく非指数関数的減衰を示す。励起後1nsでの減衰時定数は、発光のピークエネルギー付近でも1ns程度である。一方、CuCl単結晶の励起子発光寿命は、無ふく射寿命が支配的であり、数nsと見積もらる。次にこれらの試料に対する発光効率を知る為に、単位体積当たりに換算した発光帯の積分強度を求めると、マトリックス中の微結晶が最も大きく、ガス中蒸発法の微結晶と単結晶では、マトリックス中の微結晶よりもおよそ1桁は小さい。発光寿命と発光効率との比較から、マトリックス中の微結晶は、単結晶に比べてふく射寿命が1桁ほど小さい事になる。量子サイズ効果による励起子の振動子強度の増大は、励起子ボーア半径より大きなサイズの微結晶に対しては顕著ではない。従って、微結晶におけるふく射寿命の減少は、励起子と表面との衝突頻度の増大によって引き起こされている可能性がある。一方、同じ微結晶でも離散的に存在するマトリックス中の場合と異なり裸の場合は、微結晶間の接触が起こるので、小さなサイズの微結晶の励起子がより大きなサイ



第8図 CuCl微結晶の励起子発光の種々のエネルギー位置における発光強度の時間変化。(a)はNaClマトリックス中、(b)はガス中蒸発法による微結晶の場合を示す。3.39eVのピコ秒パルス色素レーザー光で励起し、77Kの温度で観測した。観測エネルギーは各々左側に示されている。負の時刻に現れるピークは、時間の原点を決める為のマーカースパルスである。各曲線は縦軸を適当にずらしてある。

ズの微結晶の励起子状態へ拡散又はトンネル移動する確率が高いと思われる。第7図で示した励起スペクトル中のピークが第6図のマトリックス中の場合よりも弱く、幅広く現れる事や、第8図(b)で高エネルギー側ほど減衰が激しい事はこの様な理由によると考えられる。全体的に寿命が短いのは、マトリックス中に比べて微結晶の結晶性又は表面の状態が悪い為に無ふく射寿命が短くなっているものと予想される。

§5、まとめと今後の課題

NaClマトリックス中とガス中蒸発法で作成したCuCl微結晶においては、各々、1次元、3次元閉じ込めによる量子サイズ効果が励起子の並進運動に対して現れる。 Z_3 , $Z_{1,2}$ 励起子状態は多数のバンドに分裂し、この様子から励起子のバンドパラメータが決定された。微結晶の励起子ふく射寿命は体積に対する表面積の割合が増大する事によって短くなり、又微結晶間の接触によって励起子は拡散やトンネル移動を起こす事が示唆された。

しかし、閉じ込めの次元性の違いによる現象の相違点については、十分検討できていない。微結晶で見られる励起子の表面における光への変換効率の増大は、励起子ポラリトンの付加的境界条件と直接かかわっているように思えるが、どう取り扱うべきなのか。薄膜における励起子ポラリトンの干渉効果と励起子の量子サイズ効果とは一連のつながりが存在するのか。励起子緩和過程に低次元性はどの様に反映されるのか。非線形光学現象に量子サイズ効果はどのような影響を与えるのか。励起子状態の変化を通じて、表面・界面における電子励起状態の情報がどの程度得られるのか。等々、今後の問題点は多い。しかし、これらの解明の為には試料作成方法の改善や結晶性、表面・界面状況のより詳しい把握等が不可欠であると思われる。

文献

- 1) R.Rossetti, R.Hull, J.M.Gibson and L.E.Burus : J.Chem.Phys. 82 (1985) 552.
- 2) H.Weller, H.M.Schmidt, U.Koch, A.Fojtik, S.Baral, A.Henglein, W.Kunath, K.Weiss and E.Dieman : Chem.Phys.Lett. 124 (1986) 557.
- 3) C.J.Sandroff, D.M.Hwang and W.M.Chung : Phys.Rev.B 33 (1986) 5953.
- 4) T.Itoh and T.Kirihara : J.Luminescence 31/32 (1984) 120.
- 5) A.I.Ekimov, A.L.Efros and A.A.Onushchenko: Solid State Commun. 56 (1985) 921.
- 6) J.Warnock and D.D.Awschalom : Appl.Phys.Lett. 48 (1986) 425.
- 7) S.Hayashi and K.Yamamoto : J.Phys.Soc.Jpn. 56 (1987) 2229.
- 8) T.Itoh, Y.Iwabuchi and M.Kataoka : phys.stat.sol.(b) 145 No.2 (1988).
- 9) 伊藤 正 : 固体物理 23 (1988) 39.
- 10) T.Itoh, Y.Iwabuchi and T.Kirihara : phys.stat.sol.(b) 146 No.1 (1988).
- 11) Y.Kayanuma : Solid State Commun. 59 (1986) 405 ; S.V.Nair, S.Sinha and K.C.Rustagi : Phys.Rev.B 35 (1987) 4098.
- 12) Y.Nozue : J.Phys.Soc.Jpn. 51 (1982) 1840.
- 13) M.Matsuura and Y.Shinozuka : J.Phys.Soc.Jpn. 53 (1984) 3138.