## MgO 板に挟まれた Cu<sub>2</sub>O 薄膜結晶における 励起子の発光特性

中村貴史、赤井一郎、鐘本勝一、唐沢力、河相武利<sup>A</sup>、橋本哲<sup>A</sup>

# 大阪市立大学大学院 理学研究科、〒558-8585 大阪市住吉区杉本3-3-138 <sup>A</sup> 大阪府立大学大学院 理学研究科、〒590-0035 大阪府堺市大仙町2-1 Photoluminescence properties of exciton in Cu<sub>2</sub>O thin films sandwiched by MgO plates

T. Nakamura, I. Akai, K. Kanemoto, T. Karasawa, T. Kawai<sup>A</sup> and S. Hashimoto<sup>A</sup>

## Graduate School of Science, Osaka City University, <sup>A</sup>Graduate School of Science, Osaka Prefecture University

1S orthoexciton states in the Cu<sub>2</sub>O thin film sandwiched by MgO plates have been investigated by examining the thickness and temperature dependences of the orthoexciton photoluminescence spectra. In this sample, the orthoexciton states are split into three levels owing to a compressive stress induced by lattice mismatch at the interface. The split orthoexciton states provide three direct and three phonon side PL peaks. The splitting energy of the PL peaks increases with decreasing sample thickness. On the other hand, the PL peaks have similar temperature dependence independently of the sample thickness. These PL properties in the thin film are explained by the relaxation and migration processes of the excitons into the interface along the stress potential gradient.

## 1. **はじめ**に

Cu<sub>2</sub>O 結晶の黄色系列励起子の最低励起子 状態は、交換相互作用により、四重極子遷移 許容の三重縮退したオルソ励起子と、四重極 子までの光学遷移が禁制のパラ励起子に分裂 する。このパラ励起子は光学遷移禁制で長寿 命であることから、長年、励起子系のボーズ・ アインシュタイン凝縮可能な系として、期待 されてきた[1]。これまで、単結晶において、 圧力印加により誘起したポテンシャルトラッ プ中に、二光子励起を用いて閉じ込められた 励起子による誘導散乱[2]やパラ励起子の超 流動伝播[3]などの報告がなされている。

現在我々は、MgO 板の間に成長させた Cu<sub>2</sub>O 薄膜結晶の励起子状態に注目している。 この試料では、励起子が薄膜内に閉じ込めら れるため、励起子の観測が容易である。また、 エピタキシャル成長の結果、MgO との僅かな 格子不整合による応力で励起子状態が変調さ れるため、界面付近にポテンシャル勾配の存 在が期待されている。我々は膜厚依存性を調 べることで、ポテンシャル勾配を用いた励起 子の高密度化について可能性を探っている。

本研究ではMgOで挟んだCu<sub>2</sub>O薄膜結晶の 発光スペクトルを調べた。またそれらの励起 場所依存性・温度依存性から、薄膜中の励起 子状態の空間的知見についての議論を行う。

### 2. 実験

試料は2枚のMgO結晶[001]面の間に融 液法[4,5]によりCu<sub>2</sub>Oを成長させたものであ る。用いた Cu<sub>2</sub>Oの純度は99.9%である。黄 色系列の励起子吸収強度から、試料の平均膜 厚は0.6µmと見積もられた。

図1に試料の写真を示す。場所により干渉 縞や色の違いが見られることから、膜厚に緩 やかな勾配があることがわかる。

発光スペクトル測定は、励起光源として Ar<sup>+</sup>レーザー(488 nm)を用い、液体ヘリウム 中(2~4K)で行った。



図1.薄膜写真 (赤褐色の濃淡の違いが厚みの違いを表す)

## 3. 結果と考察

## 3 1. 発光スペクトルの応力効果

図 2(a) に、2K における Bulk 単結晶の発 光スペクトルを示す。高エネルギー側の $X_o$ ピークは、1S オルソ励起子直接再結合発光線、 低エネルギー側の $X_o - \Gamma_{12}^-$ ピークは、 $\Gamma_{12}^-$ フォノン(12.4 meV)を伴ったサイドバンド発 光線である。

励起子が希薄な熱平衡での分布は、マクス ウェル分布に従い、サイドバンド発光 *I*(*E*) は(1)式のように高エネルギー側に尾を引い たマクスウェル・ボルツマン形状をとる。

$$I(E) \propto \sqrt{E - E_{1S}} \exp\left(-\frac{E - E_{1S}}{k_B T}\right)$$
, (1)

ここで、 $E_{1s}$ はオルソ励起子エネルギー、 $k_B$ はボルツマン定数、Tは励起子温度である。

図 2 (b)は薄膜結晶の発光スペクトルである。単結晶と異なり、6 個のピーク構造が観 測され、このうち1 4、2 5、3 6 ピークの エネルギー間隔は、ほぼ単結晶の $\Gamma_{12}^-$ フォノ ンエネルギーに等しく、1~3のピークは4~6 のサイドバンド発光であることがわかる。こ のサイドバンド発光1~3を(1)式でフィッテ ィングした結果、それぞれの励起子温度は5K, 17K, 22K となり(図2(b)破線)) 一番低エネ ルギー側に位置する励起子状態は、ほぼ格子 と熱平衡に達していることがわかった。



図3(a)~(c)はBulk単結晶に[001],[110], [111]方向の軸性応力Xを加えた時の励起子 エネルギー変調の様子を示しており、実線は オルソ励起子準位の分裂、破線はパラ励起子 準位のエネルギーシフトを表す[6]。

図から明らかなように、[110]方向に応力を 受けた場合のみ、オルソ励起子状態は3つに 分裂している。そのため、MgO[001]面の間 に成長した薄膜では、MgO板に挟み込まれた ことにより[110]方向の応力が生まれ、縮退し ていたオルソ励起子準位が図2のように3本 に分裂したと考えられる。



### 3 2. 発光スペクトルの温度依存性

薄膜結晶に加わる応力の起源を明らかにす るために、サイドバンド発光の立ち上がり位 置(図2の)の温度依存性を測った。図4に Bulk 単結晶(〇)と薄膜結晶()の結果を示 す。これらの温度依存性を(2)式で表される半 導体の遷移エネルギーに対する経験則[7]で フィッティングを行った。

$$E = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad , \quad (2)$$

ここで、 $E_0$  (eV)は0 K におけるエネルギー 値。 $\alpha$  (eV/K), $\beta$  (K)は温度係数と電子フォ ノン相互作用の効果を表すフィッティング係 数である。その結果を表 1 の上段に示す。

図4からわかるように、薄膜の方が、温度 上昇に伴う低エネルギーピークシフトが緩や かで、それを反映して薄膜の方が は小さい。 このことは、室温から冷却することで、Cu<sub>2</sub>O 薄膜とMgO基板の熱膨張係数の違いにより、 格子不整合が大きくなり、MgO との界面に沿 った[110]方向に圧縮性応力が生じているこ とを意味する。



(Bulk 単結晶と薄膜結晶の比較)

3 3. 発光スペクトルの膜厚依存性

次に薄膜の厚みによる応力変化を明らかに するため、試料を図1に示す3つの励起場所

で変えて、発光スペクトルの膜厚依存性を調 べた。図5に得られた発光スペクトルを示す。 (a)~(c)の順に試料は薄くなっている。

図 5 から明らかに、表1にもまとめたよう に膜厚が薄くなるにつれて、励起子ピークエ ネルギーの分裂幅が大きくなることがわかる。 またこれらのピーク位置の温度依存性を測定 し、(2)式でフィッティングした結果も表1 の下段に示した。しかし、膜厚の変化ととも に分裂幅が変化するにもかかわらず、温度パ ラメーター $\alpha$ ,  $\beta$  は一致し、全く同じ温度依 存性を示していることがわかった。

Cu<sub>2</sub>O の体積圧縮率 ( $\kappa = 8.93 \times 10^3 1$ /kbar [8])を用いると、表 1 に示した分裂幅から格 子不整合率 $\partial \ell / \ell$ を、線形圧縮率の(3)式より 求めることができる。ここで p は応力である。

$$\frac{1}{3}\kappa = -\frac{1}{\ell} \cdot \left(\frac{\partial\ell}{\partial p}\right) \quad . \tag{3}$$

まず図 3(b)を元にして、分裂幅から表1に示した応力の大きさを求め、その応力から格子 不整合率を表1のように求めた。



	E <sub>0</sub> (eV)	(eV/K)	(K)	<mark>分裂幅</mark> (meV)	応力 (kbar)	格子不整合率 (%)
Bulk 単結晶 薄膜結晶(厚)	2.0195 2.0165	$(4.8 \pm 0.1) \times 10^{-4}$ $(4.3 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	190 190			
<b>薄膜結晶(厚)</b> <b>薄膜結晶(中)</b>	2.0165	$(4.3 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	190	7.3 7.8	2.7 2.8	0.79 0.85
薄膜結晶(薄)	2.0143	$(4.3 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	190	10.1	3.68	1.10

表1. Bulk と薄膜のフィッティング

得られた格子不整合率は、Cu<sub>2</sub>O と MgO の 格子定数(Cu<sub>2</sub>O: a = 4.270 , MgO: a = 4.212 [8])の差による格子不整合率 1.36% より少し小さい。特に膜が厚くなるにつれて、 歪みは解放されるため小さくなる。

これらの場所依存性や温度依存性の結果か ら、図6に示すような薄膜結晶における励起 子状態の様子が考えられる。上から MgO 層、 界面、Cu<sub>2</sub>O層があり、(a)は膜厚が厚い場合、 (b)は薄い場合を示す。横軸は格子不整合によ る応力(励起子エネルギーシフト)の大きさ を示し、歪みは不整合の大きい界面近傍での み存在し、MgO 層に近づくにつれ大きく、遠 ざかるにつれて解消される。結晶全体を励起 することにより、結晶内に生成した励起子 ()は、点線矢印に沿ってエネルギーの低い 結晶表面へと移動し、寿命の尽きた所で発光 (波線矢印)する。この移動距離は、膜厚に関 係無く同じだと考えられるため、薄い場合は 界面までの距離が短い分、励起子が歪みの大 きい所まで移動する割合が増える。一方、厚 い場合は距離が長い分、歪みの小さい所の割 合が増える。そのため膜厚の違いがスペクト ル構造に反映すると考えられる。



また、温度が変化すると界面における応力 傾向のみが変化し、励起子移動に対する振る 舞いは同じであるため、異なる膜厚でもピー ク位置の温度依存性は同じだと考えられる。

## 4. まとめ

MgO/Cu<sub>2</sub>O/MgO 薄膜における励起子発光 スペクトルの温度依存性と励起場所(膜厚)依 存性を調べた。Bulk 結晶における励起子遷移 エネルギー温度依存性との比較から、薄膜で はMgOとCu<sub>2</sub>Oの熱膨張係数差から結晶界面 に格子不整合が生まれ、[110]方向に応力が生 じていると結論付けられた。また異なる膜厚 における励起子遷移エネルギー温度依存性の 比較から、薄膜の発光は、結晶内部で生成し た励起子が、界面へと移動する割合により、 場所に依存したスペクトル構造を示したと考 えることができる。今後、歪みの広がりの詳 細や高密度化への課題に取り組む予定である。

#### 参考文献

- S. A. Moskalenko, D. W. Snoke, Bose-Einstein Condensation of Excitons and Biexcitons, CAMBRIDGE, 2000.
- [2] N. Naka and N. Nagasawa, Phys. Stat. Sol. (b) 238, 397 (2003).
- [3] E. Fortin, F. Fafard, A. Mysyrowicz, Phys. Rev. Lett. **70**, 3951 (1993).
- [4] 橋本哲:固体物理 Vol.24, No.5, 1989, 379.
- [5] N. Naka, S. Hashimoto, and T. Ishihara,
- Jpn. J. Appl. Phys 44, 5096 (2005).
- [6] Doctor thesis, Nobuko Naka, Department of Physics, Graduate School of Science, The University of Tokyo, November 2002.
- [7] H.-R. Trebin, H.Z. Commins, and J.L. Birman, Phys. Rev. B 23, 597 (1981).
- [8] Otfried Madelung, Semiconductor : Data Handbook, Springer, 2004