

# 無機有機複合層状半導体におけるトリエキシトン発光

清水 誠<sup>○</sup>、藤沢潤一、石原照也

理化学研究所 フロンティア研究システム

Triexciton luminescence in inorganic-organic layered semiconductor

Makoto Shimizu, Jun-ichi Fujisawa, and Teruya Ishihara

Frontier Research System, RIKEN

We report photoluminescence spectra of the inorganic-organic layered semiconductor under a high excitation regime up to  $4 \times 10^{14}$  photons/cm<sup>2</sup> with subpicosecond pulsed excitation. A new line is observed below the exciton line by 75 meV at 2 K, the intensity of which is proportional to the 2.6 power of the excitation intensity. The line is observable only below 100 K. The luminescence is considered to be the emission of a stable triexciton leaving behind two excitons. The internal structure of the triexciton is examined.

## I. 研究の意図

半導体における高密度励起状態の研究は古くから行われている。低温において、励起強度を徐々に上げてゆくと、励起子に加えて、励起子分子が生成されることは良く知られている。それでは、さらに励起強度を上げるならば、トリエキシトン（3つの励起子の安定な束縛状態）は生成されるのだろうか、というのが本研究の課題である[1]。これまでに研究された多くの物質においては、励起密度を上げるにつれて、発生する多数のキャリアによってクーロンポテンシャルの動的遮蔽が引き起こされ、しまいには電子正孔プラズマ相への転移を引き起こしてしまう。そこでは、トリエキシトンどころか、励起子すら存在できない。

この問題を回避しつつトリエキシトンを観測するためには、以下の2つの要素を考慮する必要がある。一つは、有効クーロン相互作用が強い、すなわち、励起子束縛エネルギーの大きな系を選択することである。少しでも安定な励起子系を選択することが望ましいし、励起子間の相互作用のスケールも大きいことが期待できる。また、励起子束縛エネルギーが大きければ、励起子は簡単には自由キャリアへと乖離しない。自由キャリアは、励起子に比べて遙かに強い

動的スクリーニングを引き起こすことが知られている。二つめの要素は、低次元系を採用することによって、動的スクリーニングを非効率的なものとするすることである。たとえば、十分に薄い量子井戸構造においては、井戸層に閉じ込められている励起子は、隣り合う障壁層にさらされている。この障壁層には光励起キャリアが入り込むことが出来ないので、障壁層部分の誘電率は光照射によって変化しない。

我々は、トリエキシトン探求の舞台として、

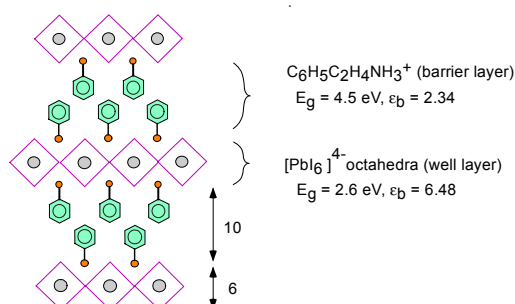


図1. PhE-PbI<sub>4</sub>の結晶断面模式図。紙面上下方向がc軸。

上記2つの要請を満たす、無機有機複合層状半導体、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$  (略称 PhE-PbI<sub>4</sub>) を採用した。この物質の結晶の断面模式図を図1に示す。有機部分と無機部分とのバンドギャップの違いのために、励起キャリアは無機層に閉じ込められる。励起子束縛エネルギーは220 meV、励起子分子の束縛エネルギーは50 meV。これまで、バンドギャッププリノマリゼーションも、電子正孔プラズマも報告されていない。そこで、この物質における強励起下の蛍光スペクトルを測定した。

## II. 実験方法

試料は、PhE-PbI<sub>4</sub> の多結晶スピンコート薄膜である。励起光源には、1 kHz のサブピコ秒チタンサファイア再生増幅器の出力でポンプされる光パラメトリック増幅器の出力をもちいた。波長は PhE-PbI<sub>4</sub> の励起子にほぼ共鳴とした。パルス幅は約 100 fs である。励起密度を計算するために必要な励起光スポットの大きさは、可動式ピンホールを利用して測定した。

## III. 実験結果と解釈

図2に、様々な励起光強度にて測定した蛍光スペクトルを示す。試料温度は10 K である。(a) は、低密度励起下における励起子発光を見せるために、ほぼバンドギャップに相当する光子エネルギーで励起したものである。図中 X と X<sub>ph</sub> は励起子線とそのフォノンサイドバンドを示す。励起光強度を上げてゆくと(b)、励起子分子線 (M) が観測される。これよりもさらに励起光強度をあげてゆくと(c-e)、2.295 eV と 2.275 eV あたりに新しい2つの発光線が観測される。これらを仮に Q1 および Q2 と呼ぶこととする。

図3に、発光線それぞれの励起光強度依存性を示す。各発光線の形状としてローレンツ型を仮定して解析した結果である。励起子線の強度に比例すると考えられる X<sub>ph</sub> は測定全域で励起強度の0.3乗、励起子分子線は  $3 \times 10^{13}$  photons/cm<sup>2</sup> 以下の領域で0.9乗に比例している。いっぽう、Q1についてはべき乗則を決定することは難しい、というのは、Q1は強度の高いM線と重なっているので十分な精度で分離するのが困難なためである。Q2は、 $5 \times 10^{13}$  photons/cm<sup>2</sup> 以下では、励起強度の  $2.6 \pm 0.3$  乗に比例する。

類似物質における近藤らの研究では、ナノ秒パルスレーザーを用いて価電子帯-伝導帯間を励起した結果、0.1kW/cm<sup>2</sup> 以下の励起強度領域で

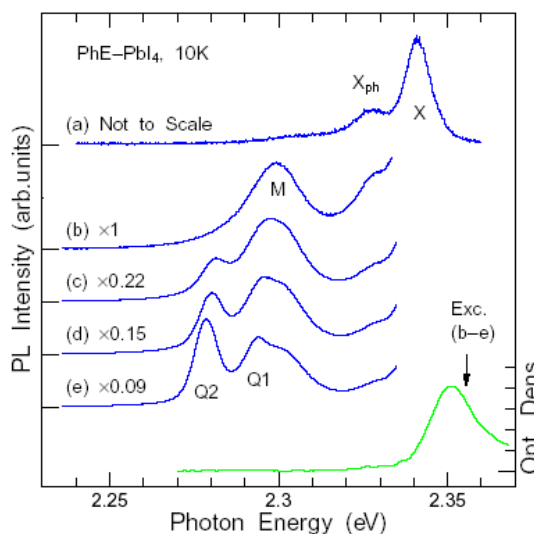


図2．蛍光スペクトルの励起強度依存性：(a)0.046、(b)4.6、(c)28、(d)46、(e)92 × 10<sup>12</sup> photons/cm<sup>2</sup>。緑線は吸収スペクトルを表す。

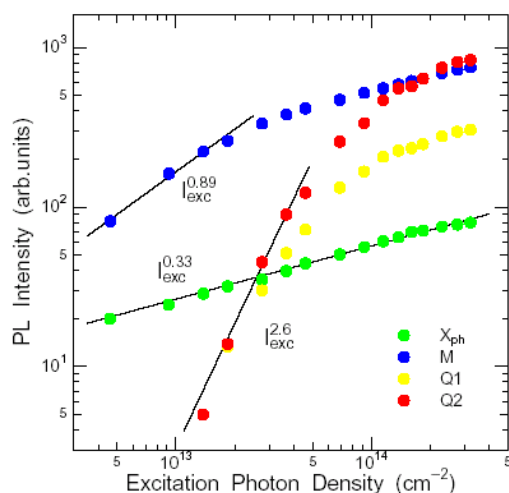


図3．各蛍光線強度の励起強度依存性。

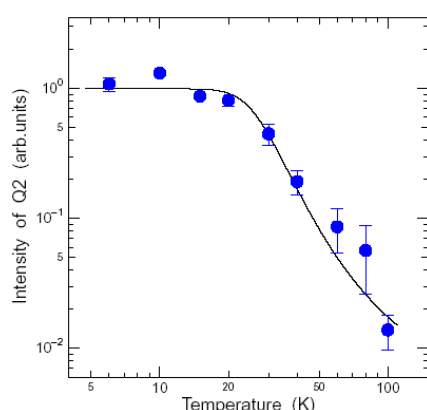


図4．Q2の強度の温度依存性。

に、励起子分子レベルと励起子レベルとの間に反転分布が実現されやすい[3]と考えられることである。

問題はQ2の由来である。べき乗則の指数が2を超えることから、3つ以上の励起子が関与すると考えられる。いっぽう、Q2には偏光依存性がみられないという実験事実から、コヒーレント過渡現象ではなく、何らかの緩和過程を経た後の発光であると考えられる。以上を総合すると、結局、安定なトリエキシトンが形成され、発光している可能性が高い。

図4にQ2の強度の温度依存性を示す。Q2は温度上昇とともに弱くなってゆき、約100 Kで殆どみえなくなる。仮に、温度に依存する部分が熱的乖離だけであるとすれば、トリエキシトンの減衰レートは、 $\gamma(T) = \gamma(T=0) + \nu \exp(-\epsilon_{\text{diss}}/k_B T)$ と書ける。これを用い、トリエキシトン生成レートは温度に依存しないとして実験結果を解析すると、 $\epsilon_{\text{diss}} = 14 \pm 1 \text{ meV}$ を得る。

#### IV. トリエキシトンの内部構造

図5に示すように、3つのスピン1重項励起子が結合した状態について考える。位相空間を共有する励起子の間には排他律がはたらくので、 $J_z = +1$ の励起子( $X_{\uparrow}$ )が2個、 $J_z = -1$ の励起子( $X_{\downarrow}$ )が1個とすれば、 $X_{\downarrow}$ を挟んで2つの $X_{\uparrow}$ が互いを避けあう相関が生じると考えられる。3つの励起子は同一の無機層内に位置することを想定している。角運動量の量子化軸の取り方は任意でよい。トリエキシトンを構成することによって引き起こされる励起子の内部構造の変化は無視できるものとし、 $X_{\uparrow}$ と $X_{\downarrow}$ および $X_{\uparrow}$ と $X_{\uparrow}$ の間に働く相互作用エネルギーをそれぞれaおよびbとすれば、トリエキシトンのエネルギーは、 $E_T = 3E_X + 2a + b$ と表される。Heitler-Londonの水素分子の議論を参考にすれば、 $a < 0$ および $b > 0$ が期待される。

さて、トリエキシトンを構成する3つの励起子のうち、 $X_{\uparrow}$ が減衰することによって生じる光子のエネルギーは、

$$\omega_1 = E_T - (2E_X + a) = E_X + a + b$$

と考えられる。他方、 $X_{\downarrow}$ が減衰する場合の光子エネルギーは、

$$\omega_2 = E_T - (2E_X + b) = E_X + 2a$$

と考えられる。これら2つの過程のうち、どちらの過

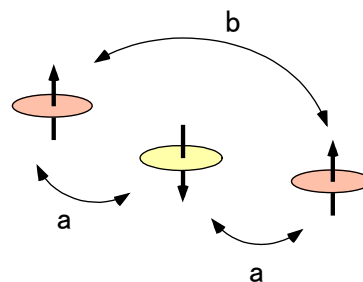


図5．トリエキシトンの模型。矢印は励起子の全角運動量を表す。

程が Q2 に対応するであろうか。2 つの  $X_1$  が 1 つの  $X_1$  に惹きつけられることを考慮すると、 $a$  の絶対値は励起子分子束縛エネルギー  $E_b^M$  より小さいと推測される。それゆえ、 $\omega_1 > E_X - E_b^M$  なので、Q2 には  $\omega_2$  が対応すると考える。

また、トリエキシトンが、自由な励起子と励起子分子とに乖離する際に必要な熱エネルギーは、

$$\epsilon_{\text{diss}} = E_X + (2E_X - E_b^M) - E_T = -E_b^M - 2a - b$$

と考えられる。

実験結果より  $a$  と  $b$  の大きさが決定できる。Q2 のスペクトル位置より  $\omega_2 = E_X - 75 \text{ meV}$ 、温度依存性より  $\epsilon_{\text{diss}} = 14 \text{ meV}$  である。これらより、 $a = -37.5 \text{ meV}$ 、 $b = +11 \text{ meV}$  が得られる。これらの値は、励起子束縛エネルギーの  $220 \text{ meV}$  および励起子分子束縛エネルギー  $50 \text{ meV}$  と比較すると、いかにも妥当な大きさではなかろうか。

最後に、当物質の特殊性について触れる。Rebane は、等方的な 3 次元系においてはトリエキシトンが存在できないことを、 $H_3$  分子が発見されていないことと、クーロンポテンシャルに対するビリアル定理をもとに議論している[4]。仮に、この指摘が正しいとするならば、何故、当物質ではトリエキシトンが形成されうるのであろうか。この疑問を解決しうる要素は 2 つある。一つには、当物質では、励起子の内部自由度と並進自由度が 2 次的に制限されていることが挙げられる。もう一つの要素は、誘電体閉じ込めによって、クーロンポテンシャルが単純な  $1/r$  型ではなく、独特の“対数型”となることである[5]。これら 2 つの事柄については、Rebane の理論においても、我々の模型においても、考慮されていない。しかし、もしトリエキシトンが当物質でのみ観測可能であるならば、それを説明する理由にあたるかもしれない。

## V. まとめ

無機有機複合層状半導体において、励起子を共鳴条件で強く励起することによって、励起子より約  $75 \text{ meV}$  だけ低エネルギー側に、トリエキシトンに由来すると考えられる蛍光線を発見した。この蛍光強度は、励起強度の 2.6 乗に比例し、 $14 \text{ meV}$  相当の温度上昇によって消光する。以上の結果を踏まえて、トリエキシトンの内部構造を検討した。

実験と議論のより詳細については、最近刊行した論文[6]を参照されたい。

## 参考文献

- [1] 半導体量子点では、3 重の励起状態からの蛍光が観測されており、この状態がトリエキシトンと呼ばれている。しかし、3 つの励起子は、クーロンポテンシャルによって結合しているわけではなく、ポテンシャル障壁によって微小空間に閉じ込められている。また、電荷移動型励起子系では、励起子ストリングと呼ばれる状態に関する報告がある。これは、電子と正孔がこの系特有の配置をとることによって複数励起の状態が安定化すると考えられる。他方、本論文では、並進対称性のある系にて、3 つのワニア励起子によって新しい素励起が構成されうるか、に的を絞って議論する。
- [2] T. Kondo et al., Solid State Commun. 105, 253 (1998).
- [3] M. Shimizu, et al., Phys. Rev. B 69, 155201 (2004).
- [4] T. K. Rebane, Opt. Spektrosk. 80, 614 (1996).
- [5] L. V. Keldish, Pis'ma Zh Eksp. Teor. Fiz. 29, 716 (1979).
- [6] M. Shimizu, et al., Phys. Rev. B 74, 155206 (2006).