

PbI₂ナノ薄膜における励起子重心運動量子効果の制御 : 励起子分散関係の決定

阪市大院工^A、阪府大院工^B、CREST-JST^C

横辻悠太^A、大島悟郎^A、金大貴^A、石原一^{B,C}、中山正昭^A

**Controls of the center-of-mass quantization effect on exciton in PbI₂ nano-films :
Determination of the excitonic dispersion relation.**

Y. Yokotsuji^A, G. Oohata^A, D. Kim^A, H. Ishihara^{B,C}, and M. Nakayama^A

Department of Applied Physics, Osaka City University^A,

Department of Physics and Electronics, Osaka Prefecture University^B, CREST-JST^C

We have systematically controlled the center-of-mass quantization effect on excitons in layered-compound PbI₂ ultra-thin films by precisely changing the layer thickness 7 to 20 monolayer. The crystalline PbI₂ thin films that are fully oriented along the *c* axis are prepared with a vacuum deposition method. It was confirmed that the surface roughness of prepared thin films corresponds to one monolayer owing to the van der Waals interaction along the *c* axis peculiar to the layered compound, which is advantageous for the realization of center-of-mass quantization. Optical spectra such as absorption, transmittance, and reflectance clearly exhibit oscillatory structures originated from the quantized excitonic states with the quantum number up to 15: the quantization-energy range up to ~130 meV from the energy of bulk exciton. From the analysis of the systematic results of center-of-mass quantization, we have determined the excitonic dispersion relation of PbI₂, which is well explained by a tight binding exciton model instead of a usually-used effective-mass model.

1. はじめに

これまで半導体における励起子量子閉じ込め効果について様々な研究が行われてきた。特に近年では、励起子重心運動閉じ込め状態において、光学非線形性の特異な増幅やその制御、また、量子もつれ光子対の高効率発生が期待できることなどの理論的予測が報告されており、注目を集めている[1,2]。そこで、我々は励起子の重心運動閉じ込め状態を制御することを目指して研究を行ってきた。これを実現するために着目した物質が PbI₂ である。PbI₂ は層状半導体であり、層間は van der Waals 力で結合しているために平坦性の良い薄膜の作製が可能であり、膜厚の制御性に優

れている。また、励起子ボーア半径は 1.9 nm と比較的小さく、励起子が安定に存在できる物質である。このような性質から、PbI₂ は励起子の重心運動閉じ込め効果を制御するための物質として非常に適していると考えられる。これまで我々は真空蒸着法により PbI₂ 薄膜を作製し、膜厚 10 nm 程度の薄膜において励起子の重心運動閉じ込め状態が観測されることを報告した。また、その振る舞いは tight-binding exciton model を用いて説明できることを提案した[3]。

本研究では、真空蒸着法による膜厚制御の精度を向上させて、1 monolayer (ML: 約 0.7 nm) 単位で膜厚を制御した PbI₂ 薄膜を系統的

に作製することに成功した。また、一連の PbI_2 薄膜の励起子遷移光学スペクトルから、励起子の重心運動量子化状態を詳細に観測し解析を行った。その結果、 PbI_2 薄膜における励起子の分散関係を、実験的に示すことに成功した。さらに、得られた分散関係について、tight-binding exciton model に基づいて解析した。

2. 試料と実験方法

本研究で用いた PbI_2 薄膜は、真空蒸着法により作製した。蒸着源は市販の PbI_2 粉末 (純度 99.99 %)、基板にはへき開した (001) NaCl を用いた。基板温度は 100°C 、蒸着速度は 0.05 nm/s 、真空度は $3.0 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ である。膜厚は 7~20 ML (4.9~14 nm) の間で精密に 1 ML 単位で変化させた。X線回折パターンより、作製した PbI_2 薄膜は c 軸方向に配向性長していることを確認している。作製した PbI_2 薄膜の表面状態については、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察した。光学特性に関しては、10 K における反射スペクトル、透過スペクトル、吸収スペクトルの測定を行った。

3. 実験結果と考察

図1(a)は、作製した PbI_2 薄膜 (8 ML) の表面 AFM 像を示しており、図1(b)は、図1(a)に引かれた直線上における断面図を表している。この図から、薄膜表面がテラス状の構造をしており、その段差は約 0.7 nm であることが確認できる。即ち、1 ML の精度で、極めて精密に膜厚制御ができていることがわかる。

次に、作製した PbI_2 薄膜の光学特性について述べる。図2は 10 K で測定した透過スペクトル (点線) と反射スペクトル (実線) である。 n で示した整数は閉じ込め量子数であり、破線は

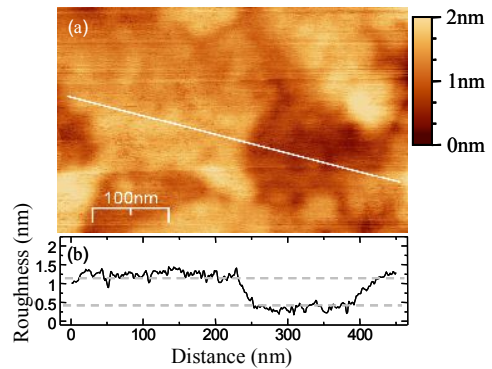


図 1. (a) PbI_2 薄膜 (8 ML) における表面の AFM 像。(b) は (a) に引かれた直線上における断面図。

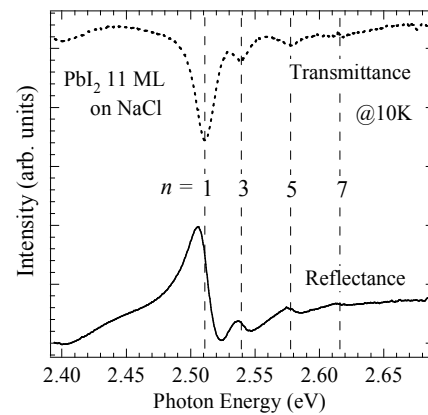


図 2. PbI_2 薄膜における透過スペクトル (点線) と反射スペクトル (実線)。 n は閉じ込め量子数を表し、破線はそれぞれに対応するエネルギーを表す。

各量子状態に対応するエネルギーを示している。どちらのスペクトルにおいても、励起子の重心運動量子化状態による振動構造が確認できる。ここで閉じ込め量子数が奇数の状態しか観測されないのは、長波長近似条件下での光学遷移選択則によるものである。[4]

図3は、膜厚 6~8 ML の 5 つの試料についての吸収スペクトルである。この図より、膜厚が薄くなるにしたがって、一連の吸収ピークが高エネルギーシフトする様子がわかる。この振る舞いは、重心運動閉じ込め効果によるものである。ここで注目すべきことは、膜厚が整数 ML の試料については、量子化状態による吸収がシングルピークで観測されているが、膜厚が非整数 ML の試料については、吸収がダ

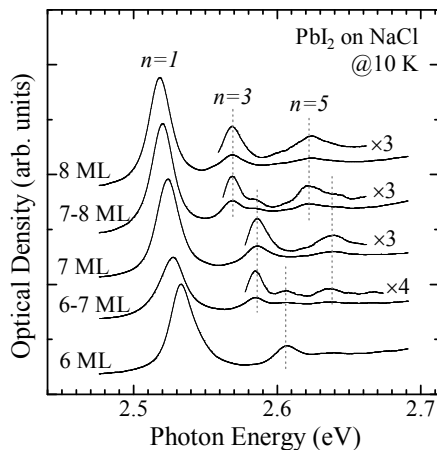


図3. 膜厚 6~8 ML の PbI_2 薄膜における吸収スペクトル。 n は閉じ込め量子数を表す。

ブルピークになっていることである。例えば、7-8 MLで示したスペクトルに着目すると(試料の平均膜厚は7.5ML)、8 MLの $n = 3$ 及び、7 MLの $n = 3$ のピークエネルギーと一致するダブルレット構造が観測されている。このように、吸収スペクトルにおいてピークシフトが離散的に生じる様子が明確に観測できており、これは膜厚1 MLの違いを明確に反映している。我々は、この性質を利用し、膜厚が整数MLの試料を選別することによって、ML単位での精密な膜厚制御を実現することに成功した。

図4に、膜厚を7~20 MLの範囲で精密に制御した PbI_2 薄膜試料について、系統的な吸収スペクトルを示す。全ての試料において励起子の重心運動量子化状態による吸収ピークが観測されている。そのエネルギー範囲は、バルク結晶での励起子遷移エネルギーより約130 meV高エネルギー側まで広がり、他の物質における観測結果(例えばCuCl薄膜では約30 meV)[4]と比べると非常に広い。また20 MLの試料に着目すると、矢印で示したように閉じ込め量子数が15の状態まで観測される。

励起子量子化状態を直感的に理解するために、膜厚7~16 MLの試料について吸収スペクトルを縦軸エネルギー、横軸膜厚として1 ML

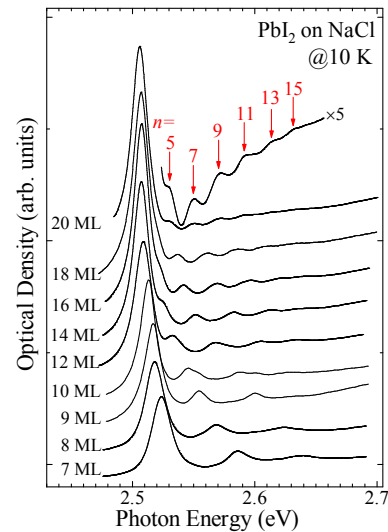


図4. 膜厚 7~20ML の PbI_2 薄膜における吸収スペクトル。 n は閉じ込め量子数を表す。

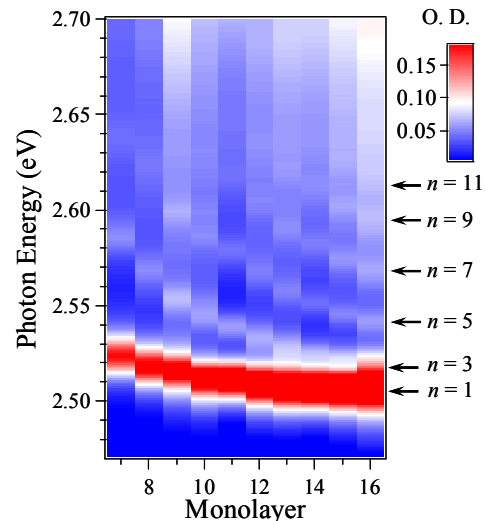


図5. PbI_2 薄膜における吸収スペクトルの膜厚依存性(7~16 ML)。矢印はそれぞれの閉じ込め量子数に対応する吸収ピーク位置を表す。

ずつ並べたイメージプロットを図5に示す。ここで、矢印はそれぞれの閉じ込め量子数に対応する吸収ピークを示している。この図から、膜厚1 MLずつの吸収ピークの移り変わりを、一連の閉じ込め量子数に対して系統的に観測できていることがわかる。

最後に、励起子の分散関係について議論する。膜厚7~20MLの全ての試料における吸収スペクトルより観測されたピークに対して、縦軸にエネルギーをとり、その吸収ピークに対

応する量子化波数(K_n)を横軸にとってプロットしたものが図6である。尚、量子化波数は次の式で表される。

$$K_n = n\pi / (L - 2L_{DL}) \quad (1)$$

ここで、 L は膜厚、 n は閉じ込め量子数、 L_{DL} はdead layerの厚さである。 L_{DL} は現象論的パラメータであり、図6では0.82 nmとしている。この値は1 MLの厚さとほぼ同等であり、妥当な値であると考えられる。図6から、ブリュアンゾーン端付近までの励起子分散関係を実験的に求めることに成功したことが見て取れる。図6に示した点線は、有効質量近似による計算曲線である。低波数領域では、有効質量近似でも実験値と一致するが、高波数領域での振る舞いについては明らかに説明できないことがわかる。次に、(2)式で表現されるtight-binding exciton modelを用いて分散関係のフィッティングを行った。その結果を実線で示している。

$$E(n) = E_0 - 2t \cos(K_n) \quad (2)$$

ここで、 E_0 は層間の相互作用を考えないときの励起子のエネルギー、 t はtransfer energyである。フィッティングでは、 L_{DL} 、 E_0 、 t の3つをパラメータとして行った。実験より求めた分散関係は、この理論曲線と良い一致を示し、tight-binding exciton modelを用いてよく説明できていると言える。また、フィッティングより求められたtransfer energyより、 Γ 点での励起子有効質量を計算した。その結果、 c 軸方向に対しての有効質量は $2.35 \pm 0.02 m_0$ と求められた。この値はバルク結晶において、共鳴ブリュアン散乱により求められた有効質量の値である $2.3 m_0$ とよく一致している[5]。このことから、本研究で得られた励起子の分散関係が妥当であることが分かる。

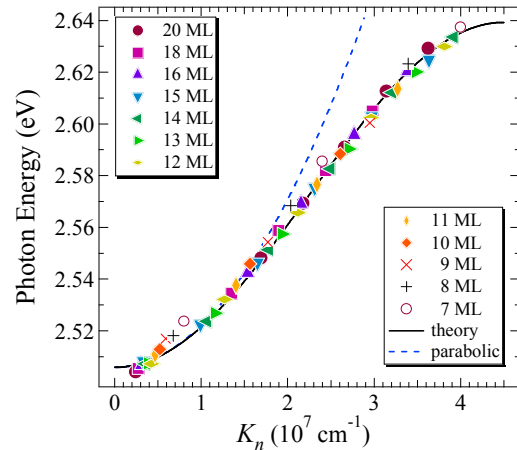


図 6. 吸収スペクトルから得られた励起子の重心運動量子化状態のピークエネルギー(縦軸)と、そのピークに対応する量子化波数(横軸)の関係。点線は有効質量近似、実線は tight-binding exciton モデルでの計算曲線を表す。

4. まとめ

PbI₂薄膜を膜厚1 ML単位で精密に作製し(7~20ML)、励起子状態を制御することに成功した。それら試料の吸収スペクトルより、励起子重心運動量子化状態の膜厚による変化を系統的に観測することができた。これにより、PbI₂薄膜における励起子分散関係をブリュアンゾーン端付近まで実験的に決定し、tight-binding exciton modelで説明できることを明らかにした。

謝辞

本研究は、科学研究補助金学術創成研究費(No.17GS1204)の補助のもとでおこなわれた。

参考文献

- [1] H. Ishihara, K. Cho, K. Akiyama, N. Tomita, Y. Nomura, and T. Isu, Phys. Rev. Lett. **89**, 017402 (2002)
- [2] M. Bamba, and H. Ishihara, Phys. Stat. Sol. (c) **3**, 3800 (2006)
- [3] M. Nakayama, and D. Kim, H. Ishihara, Phys. Rev. B **74**, 073306 (2006)
- [4] Z. K. Tang, A. Yanase, Y. Segawa, N. Matuura, and K. Cho, Phys. Rev. B **52**, 2640 (1995)
- [5] T. Goto, J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 3 (1982)