

励起子共鳴及びバンド間励起における 半導体 PbI_2 の高密度励起発光ダイナミクス

安藤光健、片山郁文^A、市田秀樹^B、兼松泰男^B、武田淳
横浜国立大学大学院 工学府 物理情報工学専攻
横浜国立大学 学際プロジェクト研究センター^A
大阪大学 先端科学イノベーションセンター VBL 部門^B

Luminescence dynamics of high-density excitons under exciton-resonant and band-to-band excitations in PbI_2

M. Ando, I. Katayama^A, H. Ichida^B, Y. Kanematsu^B, J. Takeda
Department of Physics, Yokohama National University
Interdisciplinary Research Center, Yokohama National University^A
VBL, Center for Advanced Science and Innovation, Osaka University^B

Dynamics of luminescence due to exciton-exciton scattering process (P emission) and biexciton (M emission) has been investigated by the optical Kerr gate method in layered semiconductor PbI_2 under band-to-band and exciton-resonant excitations. The onset time of ~6 ps is observed for the P emission under band-to-band excitation, but not observed under the exciton-resonant excitation, suggesting that the cascade-like relaxation of exciton-LO-phonon scattering process takes place under band-to-band excitation. We also evaluated the effective temperatures both in excitonic and biexcitonic systems, whose values are estimated from the peak energy shift of the P emission and the spectral shape of the M emission. After 20 ps, these temperatures become close with each other, implying the quasi-thermal equilibrium between excitonic and biexcitonic systems.

1. はじめに

一般に半導体・絶縁体を低温で高密度励起すると、励起子分子による M 発光や、励起子・励起子散乱による P 発光が観測される。P 発光過程では、 $n=1$ の状態にある 2 つの励起子が非弾性衝突し、一方が $n=2$ または $n=\infty$ に散乱され、もう一方がエネルギー・運動量保存を満たす状態に散乱され発光を伴って再結合する。M 発光過程では、励起子分子を構成する一方の励起子が発光を伴い再結合し、もう一方は励起子として結晶中に取り残される。これらは共に 2 つの励起子が関与する現象であるが、一部のイオン性結晶ではこれまで P 発光が観測されておらず、高密

度励起発光現象に対する統一的な理解が得られていないのが実情である。

PbI_2 は ~2.5 eV のバンドギャップを持つ直接遷移型の層状半導体であり、2H タイプと 4H タイプの 2 つの積層構造を持つ。低温でバンド間を 1 光子励起すると M 発光が主に観測される。一方、最近我々は、バンド間を 2 光子励起した場合には、M 発光は観測されず P 発光のみが観測されることを見出した[1]。励起方法の相違により観測される高密度励起発光が異なる現象は非常に興味深く、これを解明することが励起子多体効果による発光過程の理解に繋がると考えられる。本研究ではこの現象の理解を深めるために、光カー

ゲート法を用いて半導体 PbI_2 の高密度発光の時間分解測定をおこなった。

2. 試料と実験方法

試料は気相成長法により作製した PbI_2 単結晶を用いた。光源には Ti:Sapphire 再生増幅レーザーシステム（基本波：800 nm、繰り返し：1 kHz、パルス幅：150 fs、パワー：700 mW）を用い、光カーゲート法による時間分解発光測定をおこなった。バンド間励起の際は、励起光には 2 倍波（400 nm）を、ゲート光には基本波を用い光学遅延ステージによりゲート光と発光の時間遅延を制御することで時間分解発光スペクトルを測定した。カー媒質には CS_2 （時間分解能 1.2 ps）を用い、20 K で液体窒素冷却式 CCD 付分光器により発光スペクトルを測定した。また、共鳴励起の際は光パラメトリック増幅器で波長変換し、励起子共鳴である 490 nm で励起した。

3. 実験結果と考察

図 1 に(a)バンド間励起（励起密度 0.74 mJ/cm^2 ）、(c) 励起子共鳴励起（励起密度 0.23 mJ/cm^2 ）における時間分解発光スペクトルを、また、(b)、(d)にそれぞれの積分発光スペクトルを示す。図中の点線は局在励起子発光（L 発光）、 P_∞ 発光、 P_2 発光、M 発光のピークエネルギー位置を示している。ここで、 $P_\infty(P_2)$ は $n=\infty(n=2)$ への散乱による励起子・励起子散乱発光である。図からわかるように、時間分解測定では M 発光帯と P 発光帯の 2 つが観測された。

バンド間励起の際の各時間で切り出した時間分解発光スペクトルを図 2 に示す。P 発光帯はローレンツ関数（破線）で、M 発光帯は励起子分子の熱分布を考慮した

$$I_M(E) = A \int_0^\infty \frac{n(\varepsilon) \Gamma \varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{(E - \Sigma - \varepsilon)^2 + \Gamma^2} \quad (1)$$

$$n(\varepsilon) = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

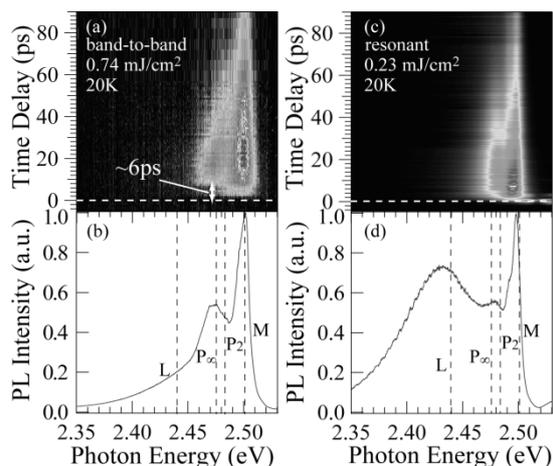


図 1. PbI_2 の時間分解発光スペクトル。(a)は励起密度 0.74 mJ/cm^2 でのバンド間励起、(c)は 0.23 mJ/cm^2 での共鳴励起における時間分解発光スペクトルを示す。また、(b)、(d)はそれぞれの積分発光スペクトルを示す。

で表される逆ボルツマン型関数（点線）でフィッティングをおこなった[2]。ここで、 $n(\varepsilon)$ はボルツマン分布関数、 Γ 、 Σ は励起子分子間の散乱による自己エネルギー、 T は励起子分子系の有効温度を表す。なお、実線はそれぞれのフィッティングの和を表している。観測された時間分解発光スペクトルは P 発光と M 発光の 2 つの発光帯に分解でき、すべての時間領域で測定データを良く再現できることがわかった。

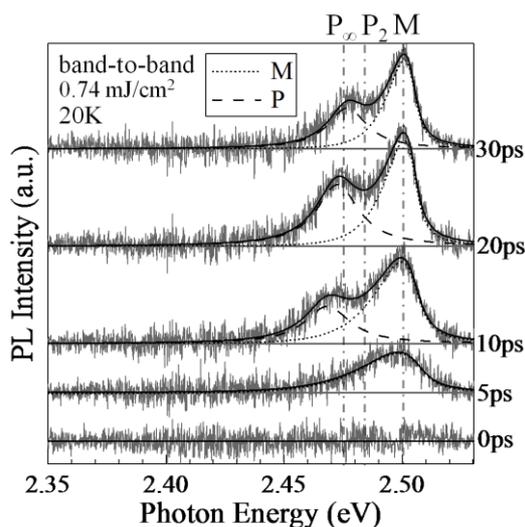


図 2. バンド間励起した際の時間分解発光スペクトルとその 2 成分分解。

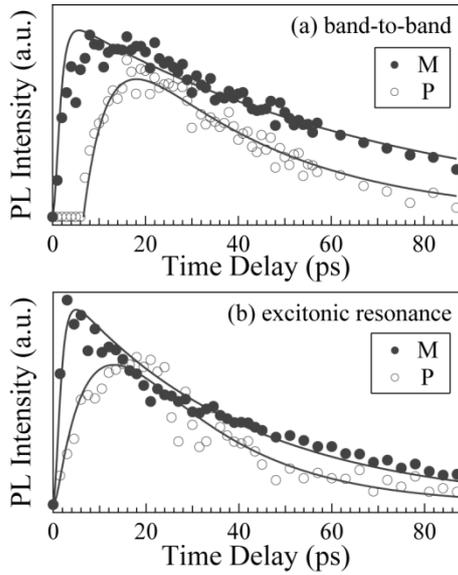


図3. M 発光、P 発光の積分発光強度の時間変化。(a)はバンド間励起を、(b)は共鳴励起による結果を示す。また、黒丸は M 発光を白丸は P 発光を表す。実線は文中の光学応答(2)を装置応答関数で畳み込み積分した結果を表す。

	M発光 (ps)			P発光 (ps)		
	t_r	t_d	τ	t_r	t_d	τ
バンド間	0	75.6	0	6.0	36.5	6.0
共鳴	0	41.6	0	11.9	23.0	0

表1. M 発光・P 発光の立ち上がり・減衰・開始時間。

図3に(a)バンド間励起、(b)励起子共鳴励起でのM発光及びP発光強度の時間変化を示す。発光強度の時間変化は、立ち上がり時間 t_r 、減衰時間 t_d 、P発光の開始時間 τ を用いて、

$$I(t) \propto \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t-\tau}{t_r}\right) \right\} \times \exp\left(-\frac{t-\tau}{t_d}\right) \quad (2)$$

と表し、装置応答関数で畳み込み積分した。実線はフィッティング結果を表す。また、表1にフィッティングにより求めた各発光の立ち上がり・減衰・開始時間を示す。

まず、減衰時間に注目すると、共鳴励起の際の2つの発光の減衰時間はバンド間励起のそれより短くなった。これは図1(b), (d)に示すように、共鳴励起の際は局在励起子によるL発光強度が強いことか

ら、局在準位へトラップする割合が増加したからだと考えられる。一方、M発光の立ち上がりはほぼパルス幅程度であったが、P発光の場合には立ち上がり時間 t_r と開始時間 τ が観測された。P発光の立ち上がり時間の違いは励起密度によるものであり、励起密度が高い程、励起子どうしの散乱確率が増加するため立ち上がり時間は短くったと思われる[3]。また、P発光の開始時間は共鳴励起の際には観測されなかったが、バンド間励起の際には ~ 6 ps であった。この無発光時間の原因は以下のように考えられる。バンド間励起の際には光生成した励起子がまずは効率的にLOフォノンにより散乱され、ボトルネック付近まで緩和する。その後、励起子・励起子散乱が生じ、P発光が引き起こされる。一方、共鳴励起の際には、励起子は直接ボトルネック付近に生成されLOフォノン散乱放出が生じないため、P発光の開始時間が現れなかったと考えられる。

励起子-LOフォノン散乱確率 Γ_{op} はフレリッヒ相互作用を仮定すると、

$$\Gamma_{op}(\hbar\omega) = \frac{e^2\Omega}{\hbar^2} (\bar{n}_{op} + 1) \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \times \frac{\sqrt{2M}}{\sqrt{\hbar\omega - E_x - \Omega}} \left(\frac{1}{e_c^2} - \frac{1}{e_h^2} \right) \quad (3)$$

$$e_j = 1 + \left(\frac{a_x m_j}{2M} \right)^2 \omega \quad (j = e, h) \quad (4)$$

と表すことができる[4]。ここで、 $\hbar\omega$ は光子エネルギー、 e は電気素量、 Ω はLOフォノンエネルギー、 \bar{n}_{op} は熱的フォノンの平均数、 $\varepsilon_\infty(\varepsilon_0)$ は高周波(静的)誘電率、 $m_e(m_h)$ は電子(正孔)質量、 E_x は励起子のエネルギー、 M は励起子の換算質量、 a_x は励起子のボーア半径を表す。今回の計算では $\Omega=13.9$ meV[5]、 $\varepsilon_\infty=6.1$ 、 $\varepsilon_0=26.4$ [6]、 $m_e=0.48m_0$ 、 $m_h=0.195m_0$ 、 $a_x=1.9$ nm[7]、 $E_x=2.50$ eV の値を用いて計算をおこなった。また、LOフォノン放出はカスケード的に生じると仮定すると、

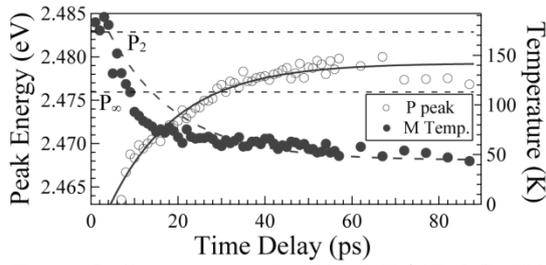


図4. P 発光のピークエネルギーと励起子系及び励起子分子系の有効温度の時間発展。実線は P 発光のピークエネルギーに(7)式を用いてフィッティングしたもの。黒丸は励起子分子の有効温度、破線は(8)式による励起子の有効温度を表す。

LO フォノン散乱により励起子がボトルネックまで緩和する時間 τ は、

$$\tau = \sum_{n=1} \frac{1}{\Gamma_{op}(\hbar\omega - n\Omega)} \quad (5)$$

と記述できる。計算より $\tau=5.1$ ps となり、実験値 ~ 6 ps とほぼ一致したことから、このモデルを裏付けることができた。

図4はP発光のピークエネルギーと励起子系及び励起子分子系の有効温度の時間発展を示したものである。図中の黒丸は(1)式によって得られた励起子分子系の有効温度を表す。一方、白丸で示したP発光のピークエネルギーは時間と共に高エネルギー側にシフトしていく。そこで、励起子系の熱分布とその有効温度が指数関数的に時間変化すると仮定すると、P発光のピークエネルギー $\hbar\omega_p(t)$ は、

$$\hbar\omega_p(t) = E_{n=1} - (E_{n=2} - E_{n=1}) - \frac{3}{2} k_B T(t) \quad (6)$$

$$T(t) = T_1 \exp(-a(t-\tau)) + T_2 \quad (7)$$

と表わすことができる[8]。ここで $E_{n=1}$ 、 $E_{n=2}$ は $n=1$ または $n=2$ の励起子準位、 T は励起子系の有効温度、 T_1+T_2 は初期温度を表す。ただし、ここでは簡単のため、P発光として P_2 発光のみを考えた。図4の実線で示すように(6),(7)式を用いたフィッティングから、P発光のピークエネルギーの時間発展を良く再現できる。また、そこから求めた励起子系の有効温度変化

を破線に示す。この破線と黒丸で示した励起子分子系の有効温度を比較すると、両者は20 ps以降でよく一致することがわかった。一方、20 ps以前で有効温度に違いがあるのは、時間初期には存在するであろう P_∞ を考慮しなかったためであると思われる。

4. まとめ

PbI_2 を低温で高密度励起することによってM発光とP発光の共存のダイナミクスを観測した。バンド間励起と共鳴励起を比較し、フレリッヒ相互作用を仮定した計算より、P発光の無発光時間は励起子-LOフォノン散乱によるものであることがわかった。また、P発光のピークエネルギー変化及び励起子分子発光スペクトル解析から励起子系・励起子分子系の有効を見積もり、両者を比較した。両者の有効温度は、 P_2 が主になる時間領域では、おおよそ一致することがわかった。

5. 参考文献

- [1] 矢崎 他、日本物理学会 2009 年秋季大会、25pXB-3
- [2] S. Shionoya, *et. al.*, Sol. Stat. Com., **12**, 223 (1973)
- [3] H. Ichida, *et. al.*, Phys. Rev., **72**, 045210 (2005)
- [4] J. Takeda, *et. al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **45**, 6961 (2006)
- [5] T. Goto, *et. al.*, Sol. Stat. Com., **31**, 369 (1979)
- [6] O. Modelung, "Semiconductors: Data Handbook", Springer (2004)
- [7] S. Yamazaki, *et. al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **51**, 3228 (1982)
- [8] C. Klingshirn, Phys. Stat. Sol., **71**, 547 (1975)