

Title	AgClのピコ秒分光 -自己励起子の自己局在励起子への遷移過程-
Author(s)	小林, 融弘
Citation	大阪大学低温センターだより. 89 P.1-P.5
Issue Date	1995-01
Text Version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/11094/3531
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

AgClのピコ秒分光

—自由励起子の自己局在励起子への遷移過程—

基礎工学部 小林融弘 (豊中6416)

1. はじめに

絶縁体結晶または半導体を光励起すると、光によって伝導帯に創られた電子と価電子帯に創られた正孔とがクーロン引力で結び合い、励起子と呼ばれる複合粒子が結晶中に形成される。IV族やIII-V族半導体のように正孔と格子の結合が弱い物質では、励起子は結晶の中を自由に運動することができ、自由励起子と呼ばれている。一方、ハロゲン化アルカリのように正孔と格子の結合強度があるしきい値より大きい物質では、励起子は特定の格子のまわりに局在して、周辺の格子を歪ませた状態がエネルギー的に安定になる。そのような励起子は自己局在励起子または自己束縛励起子と呼ばれている¹⁾。

ハロゲン化銀は写真の感光材料として実用上重要な物質であり、光物性の見地からも興味深い物質である。AgClとAgBrは岩塩型の結晶構造をしており、間接ギャップの絶縁体である。両者のエネルギーバンド構造はほぼ同じである。ところが発光スペクトルは全く異なり、AgBrでは自由励起子によるスペクトル幅の狭い発光が、AgClでは自己局在励起子による幅の広い発光が観測される。これは、AgBrでは正孔と格子の結合の強さが上で述べたしきい値よりも小さく、AgClではしきい値を超えているためと考えられている²⁾。

我々は、AgClのように自己局在励起子が安定な物質であっても、格子歪みが発生するにはピコ秒程度の時間を要するはずだから、1 ps程度の時間幅のパルス光で励起を行い、励起直後の発光スペクトルを見れば、局在を起こす前の励起子が自由励起子として観測されるだろうと考えて実験を行った結果、以下に記すように自由励起子発光の観測にはじめて成功した。さらに、スペクトルの時間変化の追跡により、自由励起子から自己局在励起子への遷移過程のダイナミクスが明らかになった³⁾。

2. 実験方法

高純度のAgCl単結晶を2 Kの液体ヘリウムに浸し、波長が351nm(3.53eV)、パルス幅が1ピコ秒、繰返し4 MHzのレーザー光で励起を行った。試料表面におけるレーザー光のパワーフラックスは2 kW/cm²であった。蛍光の観測は後方散乱配置で行い、時間相関単一光子計数法で測定した。

3. 実験結果

図1は379~388nmの間のいくつかの波長でモニターした蛍光強度の時間変化を示している。減衰過程は2つの指数関数の和で表され、各成分の振幅はモニターした波長に依存して変化する。ピコ秒領域での測定と同時にナノ秒領域でのもっと長い減衰時間の測定も同時に行った。図1に含まれている測定系の時間特性の影響を除去するために2成分の指数関数でコンボリューション解析を行い、早く減衰する成分の減衰時間 τ_1 と振幅 A_1 (時刻0での強度)およびゆっくり減衰する成分の τ_2 と A_2 とを決定した。

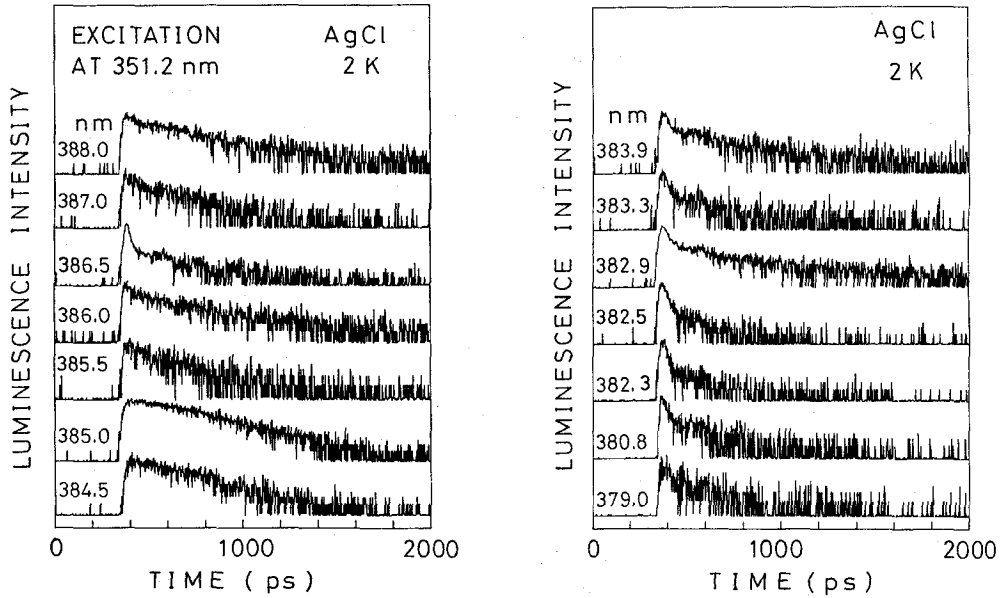


図1. 379~388nmの各波長でモニターした蛍光の減衰曲線

ただし、384.5nm(3.225eV)と385nm(3.221eV)に限っては、立ち上がりに70ps程度を必要とし、かつ遅い減衰成分だけで解析できることがわかった。

図2はそのようにして得られた減衰時間 τ_1 、 τ_2 をモニター波長の関数として表している。短い減衰時間 τ_1 は60psより小さく、長い減衰時間 τ_2 は386.5nm(3.208eV)を除いて約600psである。384.5nm(3.225eV)と385nm(3.221eV)における減衰時間は300psと求められた。

早い減衰を示す成分の時間積分強度をスペクトルとして表すために

$$I = \frac{A_1 \tau_1}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \times \frac{\text{カウントされたフォトン総数}}{\text{データ蓄積時間}} \quad [1]$$

にしたがって強度を求めた。第2項はモニター波長毎にデータを収集する時間が異なっていたので、それを規格化するための項である。このようにして求めた早い減衰成分の強度 I を波長の関数として示したのが図3である。強い発光バンドが382.9nm(3.238eV)と386.5nm(3.208eV)とに見出された。前者をFバンド、後者をIバンドと名付けることにする。Fバンドはそれを見出すことが今回の目的であった自由励起子発光であると考えられる。その理由は、第1に、波長が自由励起子発光として期待される値と良く一致することである。AgClは価電子帯の頂上はL点にあり、伝導帯の底が Γ 点にあるので、吸収端はL点のTAフォノン(エネルギーは0.0084meV)の放出を伴った間接励起子の吸収により形成され、3.257eVに観測されている²⁾。従って、L点のLOフォノン放出を伴う自由励起子発光は

$$E_0 = 3.257 - 0.0084 - 0.009 = 3.2396 \text{ eV} (382.76 \text{ nm}) \quad [2]$$

に現れると期待され、図3のFバンドの位置に極めて近い。

第2の理由は、Fバンドの形状が高エネルギー側にのびた非対称形で、自由励起子発光のときに理論的に予測されるスペクトル形状とよく合っていることである。間接自由励起子バンドの底に温度 T で準

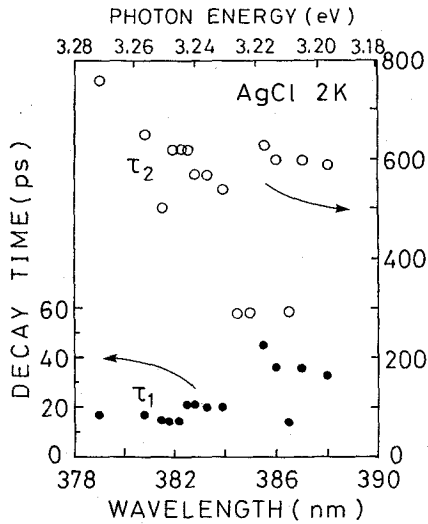


図2. 2Kでの蛍光の減衰時間のモニター波長依存性

熱平衡状態にある励起子が再結合するときの発光スペクトル $I(h\nu)$ はボルツマン分布を考慮すると次式で与えられることは容易に導かれる。

$$I(h\nu) = E^{1/2} \exp(-E/kT) \quad [3]$$

ただし、 k はボルツマン定数で、 E は[2]式で定義した E_0 と次の関係にある。

$$E = h\nu - E_0 \quad [4]$$

[3]式で $T=20\text{K}$ において計算した結果が図4の実線であり、黒丸は実験データである。両者の一致がよいことは、Fバンドが自由励起子発光であることの証拠となる。

図2でFバンドに相当する光子エネルギーより高エネルギー側で観測される約20psの減衰時間は、自由励起子が自己局在するのに要する時間と解釈される。励起子を構成する電子と正孔の内、格子と強く結合するのは正孔だから、正孔が自己局在するに要する時間つまり Ag^{2+} センターの生成時間と考えてもよい。

図5の黒丸は励起直後から40nsにわたる蛍光強度を時間積分したものの波長依存性を示す。Fバンドのほかに、384.5nmに別のバンドTが見出された。前述のようにこの波長では20psの早い減衰成分がなく、300psの遅い減衰だけで、かつ70psの立ち上がり時間を伴っている。Tバンドの解釈は现阶段で確

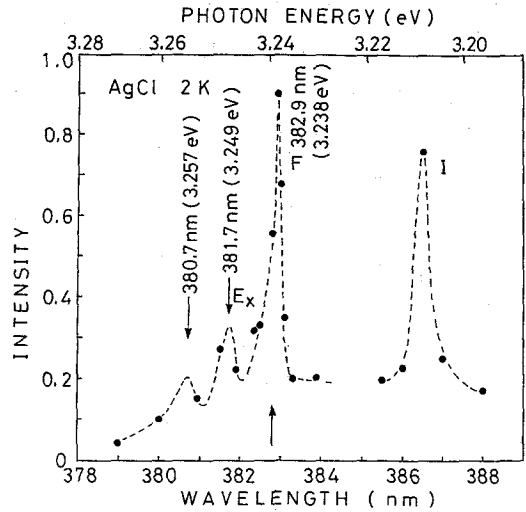


図3. [1]式により測定時間で規格化した短い減衰成分の強度のスペクトル

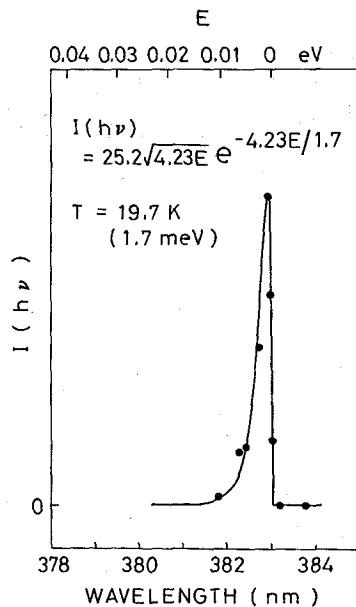


図4. 格子と準熱平衡状態にある間接励起子の蛍光スペクトル。実線は[3]式で $T=20\text{K}$ とおいたもの。黒丸は実験データで、図3のFバンドを表す。

定していないが、一つの考え方を次に述べる。

図6はAgClの励起子に対する断熱ポテンシャル曲線を概念的に示したものである。横軸は Ag^{2+} センターのまわりの格子歪みを表している。図3のFバンドの発光は図6のF点から基底状態への光学遷移に帰属される。自由励起子バンドの底Fまで降りてきた励起子はその間に20ps程度とどまってからポテンシャルの障壁を超えて、より安定な自己局在状態Sを目指して緩和して行く。電子スピン共鳴の実験から障壁の高さは1.7meVと報告されており、図4のフィッティングでF点近傍の自由励起子系の温度が20K(約1.7meV)と求まっているので、障壁を超えることが可能である。一方、Nasuは理論的に非断熱近似のもとで励起子のトンネル過程を研究し、トンネルの出口付近(図6のT点)から垂直に基底状態へ向かう光学遷移の確率が大いことを示した⁹⁾。われわれはこの遷移が図5のTバンドの起源であると考えている。

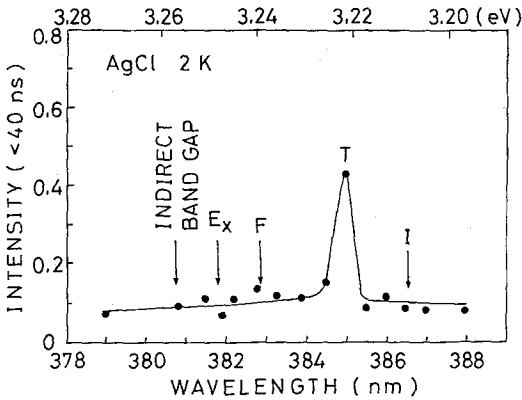


図5. 励起直後から40nsまで積算した蛍光強度のスペクトル。

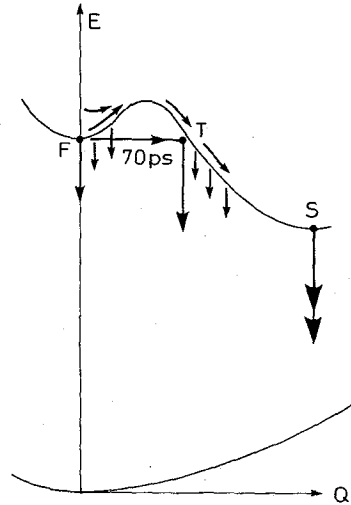


図6. 発光過程を示すための励起子の断熱ポテンシャル曲線。垂直下方に向けた矢印が蛍光過程を、他は非発光過程を表す。

Fバンドよりずっと高エネルギー側でも存在する600ps前後の長い緩和時間の起源はまだわかっていないが、格子欠陥が関係しているかも知れない。励起光は結晶表面から $50\mu m$ ぐらいまで侵入しており、蛍光は試料表面からのものを集光して観測しているため、励起子の格子欠陥による散乱が長い減衰の原因になっている可能性がある。

図3のIバンドはFバンドから30meV低エネルギー側にある。このエネルギー差は銀ハライドの浅い不純物の束縛エネルギーの値に近い。従ってIバンドは不純物サイトに浅くトラップされた励起子の発光に帰属される。

4. おわりに

これまで自由励起子が自己局在励起子に遷移する過程の動力学を明らかにした実験は有機結晶のパイレンに限られ⁹⁾、無機結晶で実験が行われたのはこれが始めてである。普通に知られているトンネル現

象では粒子の実体そのものはトンネル中も変化しない。図6のFからTへのトンネルでは時々刻々励起子が姿を変えていることになり、理論的にも興味深い対象であると思われる。

本研究は甲南大学理学部の松井教男教授、水野健一助教授および院生の松嶋祥浩氏、西 理氏との共同研究として行われた。

参考文献

- 1) M. Ueta, H. Kanzaki, K. Kobayashi, Y. Toyozawa, E. Hanamura; Excitonic Processes in Solids, Springer Ser. Solid-State Sci., Vol. 60 (Springer, 1986) Chap. 4.
- 2) *ibid.* Chap. 6.
- 3) M. Kobayashi, Y. Matsushima, O. Nishi, K. Mizuno and A. Matsui; Proc. of Intern. Conf. on Excitonic Processes in Condensed Matter (1994, Darwin) in press.
- 4) K. Nasu; J. Lumin. 38 (1987) 90.
- 5) A. H. Matsui, T. Nakamura, S. Nakatani, T. Ohno and K. Mizuno; Synthetic Metals (1994) in press.