物性研究・電子版 Vol. 3. No. 2 032604（2014年5月号）

MgO基板に挟まれたCu_2O薄膜の試料作成と励起子スペクトルの観測

2013年度

熊本大学大学院自然科学研究科

126d8001 相原 慎吾

はじめに

1920年代にA. Einsteinにより予言されたボーズ・アインシュタイン凝縮(BEC)は、約70年後の1995年にC. E. Wieman、E. A. Cornell、W. Ketterle等により、レーザー冷却法と蒸発冷却法を用いて原子系において初めて実現した。現時点ではルビジウム、ナトリウム、リチウム、カリウム、水素、励起ヘリウム、セシウム、イッテルビウム、クロムの9種類の原子種でBECに成功している[1]。そして、2011年には東大の研究チームにより、半導体である亜酸化銅(Cu_2O)単結晶の励起子状態でBEC転移の際に発生する緩和爆発という現象が観測された。これは、亜酸化銅(Cu_2O)単結晶に不均一歪みによる歪ポテンシャルを形成し、局所的に励起子をそのポテンシャル中に捕獲して高密度化させることによって実現した[2]。

Cu_2O結晶の黄色系励起子の最低励起子状態は、交換相互作用により、電気双極子遷移許容で電気四重極子遷移禁制な三重縮退したortho励起子と、電気双極子・四重極子遷移共に禁制なpara励起子に分裂する。この中でもpara励起子は励起子BECが実現可能な系として、先で挙げられるように長い間研究されてきた。その理由としては、光学遷移が電気双極子・四重極子遷移共に禁制であるため励起子の寿命が長く、励起子の減少が抑えられる。電子と正孔の有効質量がほぼ等しいため励起子のBose粒子性が高い。励起子間の交換相互作用が斥力であるため励起子分子を形成しにくいなどがあげられる。

本研究では、MgO基板に挟まれたCu_2O薄膜試料の励起子状態に着目している。この試料の特徴として、Cu_2Oの格子定数はMgOのものと近いため、MgO基板上でエピタキシャル成長していると考えられる。また、界面近傍では格子不整合による歪みが発生し、厚さ方向の試料中心に向かうに従いポテンシャル勾配が形成されていると期待できる。この勾配を利用することで、励起子の高密度化が期待できる。

これまでは試料が一つしかなかったため、様々な厚さの試料を用いてこの系のポテンシャル構造を解明するために、今回の試料作製に取り組んだ。また、Cu_2O薄膜のMgOとの界面近傍での歪の大きさを評価するために発光スペクトルの測定と解析を行った。

目 次

第 I 部　序論 **1**

1　Cu_2O 結晶と光学特性 **1**
- 1.1　結晶構造 1
- 1.2　励起子 1
- 1.3　バンド構造 2
- 1.4　フォノン 4
- 1.5　光学特性 5
  - 1.5.1　光学遷移 5
  - 1.5.2　吸収スペクトル 5
  - 1.5.3　発光スペクトル 6

2　結晶成長 **7**

3　ボーズ・アインシュタイン凝縮 **13**

4　一軸性応力の加わった Cu_2O **14**

研究目的 **17**

第 II 部　本論 **18**

5　実験方法 **18**
- 5.1　試料作成 18
- 5.2　X 線回折 (XRD) 19
- 5.3　発光スペクトル 20

6　実験結果と考察 **21**
- 6.1　試料作成 21
- 6.2　X 線構造解析 21
- 6.3　発光スペクトル 23
  - 6.3.1　発光スペクトルの概観 23
  - 6.3.2　発光スペクトルの位置依存性 25
  - 6.3.3　発光スペクトルのフィッテイング 25

7　議論 **26**
- 7.1　薄膜試料の評価 26
  - 7.1.1　結晶成長方位 26

7.1.2 格子欠陥 28
7.2 黄色 1S-ortho 励起子に対する格子歪効果 28
7.2.1 Cu_2O 結晶成長方向と応力関係 28
7.2.2 二軸性応力 30

8 まとめと今後の課題 32
8.1 まとめと今後の課題 32

Appendix 34
A 群表記 34
A.1 点群 O_h のキャラクター表 34
A.2 群の表記方法 35

謝辞 **36**

参考文献 **37**

第I部
序論

1　Cu_2O 結晶と光学特性

1.1　結晶構造

亜酸化銅 Cu_2O の結晶構造を図 1 に示す。４つの銅原子が１つの酸素原子を中心とする正四面体の各陵に配位した立方晶系をとり、空間群 O_h^4 ($Pn\bar{3}m$) (点群 O_h, m3m と同型) に属する。単位胞は銅４つを D_{3d} の位置に、酸素２つを T_d の位置に含む [3]。各銅原子は反転中心を有する。

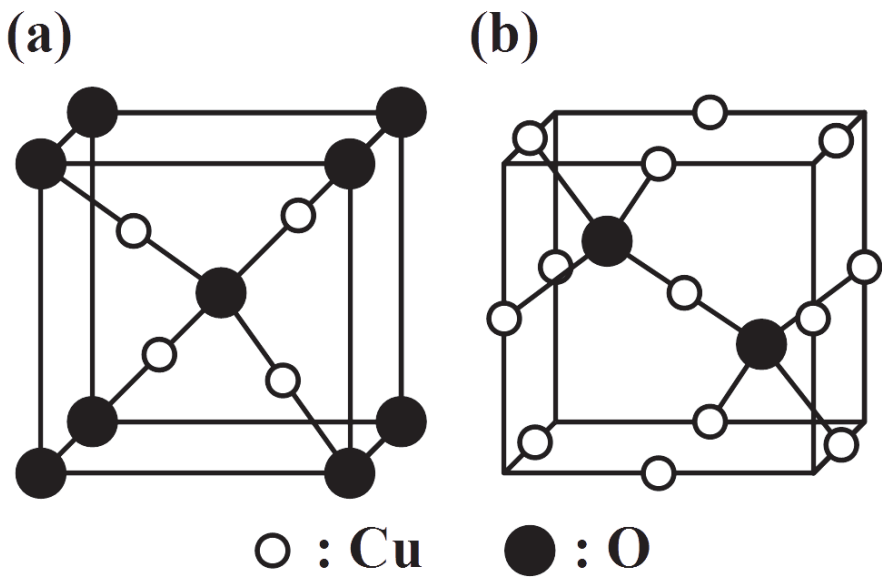

図 1: Cu_2O の結晶構造

1.2　励起子

半導体結晶中のバンド間を光励起すると、価電子帯の電子は光のエネルギーを受け取り伝導帯に励起される。そして、伝導帯の電子と価電子帯にできた電子の抜け穴（正孔）とでクーロン相互作用により互いに束縛し合うことで励起子が形成される。この励起子は、励起子を形成する電子や正孔とは異なり、全体として電気的に中性で電荷を運ぶことができないため電気伝導に寄与しない（ただし強い電場効果により電子正孔を分離することで電流が流れることは可能）が、エネ

ルギー伝達の担い手として結晶内を自由に移動することができる。そして、バンド構造とともに結晶の電子構造として特徴付けられる。

Cu_2O 結晶中では、光励起によりワニエ励起子が形成される。ワニエ励起子を構成する電子と正孔は、原子間隔に比べて十分に大きな距離の軌道半径で弱く束縛し合って存在する。励起子は水素原子のような波動関数で表される相対運動をしており、その重心運動は擬自由粒子として結晶中に拡がる。

ワニエ励起子の励起子共鳴エネルギーは、有効質量近似により次式で表される。

$$E_n = E_g - \frac{R^*}{n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2M_{ex}}$$

ここで、E_g はバンドギャップエネルギー、n は励起子の主量子数、$\frac{\hbar^2 K^2}{2M_{ex}}$ は励起子の重心運動エネルギーである。

また、励起子の各種物理パラメータは下記のとおりである。

$$K = k_e + k_h$$
$$M_{ex} = m_e^* + m_h^*$$
$$\mu^{-1} = \frac{1}{\mu_e^*} + \frac{1}{\mu_h^*}$$
$$R^* = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon_0^2}$$
$$a_B = a_0 \left(\frac{m_e}{\mu}\right) \epsilon$$

E_g	バンドギャップエネルギー
n	励起子の主量子数
R^*	有効リュードベリ定数
μ	励起子の換算質量
m_e	電子の質量
m_e^*	電子の有効質量
m_h^*	正孔の有効質量
M_{ex}	励起子の重心質量
a_B	励起子のボーア半径
a_0	水素原子のボーア半径
ϵ_0	真空の誘電率

1.3 バンド構造

Cu^+ イオンの電子構造は、$3d^{10}4s^0$ の構造を持ち、4s 軌道のエネルギー準位は 3d 軌道に対してわずかに高い。そのため、Cu 3d 軌道は価電子帯を形成する。また、伝導帯は Cu 4s 軌道とその上の準位の Cu 4p 軌道により形成される。

価電子帯の 3d 軌道は点群 O_h の結晶場で、2 重縮退の d_γ 軌道 (対称性 $^2\Gamma_3^+(E_g)$) と 3 重縮退の d_ϵ 軌道 (対称性 $^3\Gamma_5^+(T_{2g})$ に分裂する。クーロン引力により、d_ϵ が d_γ に対して高エネルギー側になり、価電子帯の最上部は d_ϵ 軌道となる。伝導帯である Cu 4s 軌道は $^1\Gamma_1^+(A_{1g})$、Cu 4p 軌道は $^3\Gamma_4^-(T_{1u})$ と表現される。

価電子帯 $^3\Gamma_5^+$ にスピン-軌道相互作用 (スピンの対称性 $^2\Gamma_6^+(E_{1/2g})$) を考慮すると、

$$^3\Gamma_5^+ \otimes {}^2\Gamma_6^+ = {}^2\Gamma_7^+ \oplus {}^4\Gamma_8^+$$

$^2\Gamma_7^+$ と $^4\Gamma_8^+$ に分裂する。伝導帯 $^1\Gamma_1^+$ に作用させると、$^1\Gamma_1^+ \otimes {}^2\Gamma_6^+ = {}^2\Gamma_6^+$、$^3\Gamma_4^-$ に作用させると、$^3\Gamma_4^- \otimes {}^2\Gamma_6^+ = {}^2\Gamma_6^- \oplus {}^4\Gamma_8^-$ になる。

励起子遷移は、価電子帯 $^2\Gamma_7^+$ と伝導帯 $^2\Gamma_6^+$ から黄色 (Y) 系列、価電子帯 $^4\Gamma_8^+$ と伝導帯 $^2\Gamma_6^+$ から緑色 (G) 系列を形成する。また、伝導帯 $^4\Gamma_8^-$ と価電子帯の $^2\Gamma_7^+$ と $^4\Gamma_8^+$ からそれぞれ青色 (B) 系列、紫色 (V) 系列を形成する [4]。

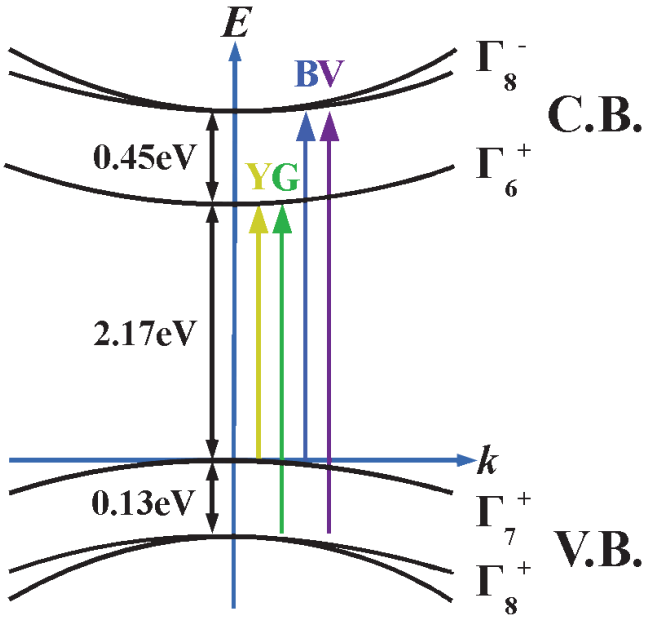

図 2: Γ 点近傍の Cu_2O のバンド構造

Cu_2O 中の黄色・緑色励起子は、交換相互作用によりスピン一重項状態の para 励起子とスピン三重項状態の ortho 励起子に分裂する。黄色励起子では価電子帯 $^2\Gamma_7^+$ の正孔と伝導帯 $^2\Gamma_6^+$ の電子で形成されるため、$^2\Gamma_7^+ \otimes {}^2\Gamma_6^+ = {}^1\Gamma_2^+ \oplus {}^3\Gamma_5^+$ により para 励起子 $^1\Gamma_2^+$ と ortho 励起子 $^3\Gamma_5^+$ に分裂する。最終的な励起子状態の対称性は、S 包絡関数 $^1\Gamma_1^+$ や P 包絡関数 $^3\Gamma_4^-$ との直積を取ることにより決定され、para 励起子は

$$
\begin{aligned}
{}^1\Gamma_2^+(\mathrm{para}) \otimes {}^1\Gamma_1^+(\mathrm{S}) &= {}^1\Gamma_2^+ \\
{}^1\Gamma_2^+(\mathrm{para}) \otimes {}^3\Gamma_4^-(\mathrm{P}) &= {}^3\Gamma_5^-
\end{aligned}
$$

ortho 励起子は

$$
\begin{aligned}
{}^3\Gamma_5^+(\mathrm{ortho}) \otimes {}^1\Gamma_1^+(\mathrm{S}) &= {}^3\Gamma_5^+ \\
{}^3\Gamma_5^+(\mathrm{ortho}) \otimes {}^3\Gamma_4^-(\mathrm{P}) &= {}^1\Gamma_2^- \oplus {}^2\Gamma_3^- \oplus {}^3\Gamma_4^- \oplus {}^3\Gamma_5^-
\end{aligned}
$$

で、orho 励起子の P 状態は、軌道とスピンの状態数の関係から $^1\Gamma_2^- \oplus {}^2\Gamma_3^- \oplus {}^3\Gamma_4^- \oplus 2{}^3\Gamma_5^-$ となる。

1.4 フォノン

Cu_2O の単位格子中には 6 つの原子を含んでおり、フォノンは $6 \times 3 = 18$ の自由度を有する。18 個のフォノンモードは、15 個の光学フォノンと 3 個の音響フォノンに分類される。各フォノンモードの模式図を図 3 に、エネルギー値を表 1 に示す。

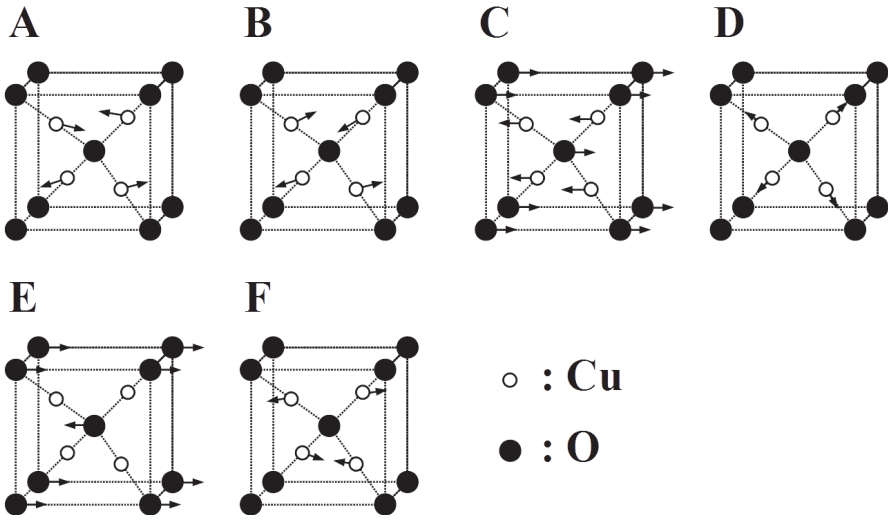

図 3: Cu_2O の Γ 点近傍のフォノンモードの模式図。[5]

	対称性	エネルギー (meV)	説明
	$^3\Gamma^-_{15}$	0	音響モード
A	$^3\Gamma^-_{25}$	10.7	O-Cu-O 結合を曲げ、 四面体 Cu_4O の形を維持した回転。
B	$^2\Gamma^-_{12}$	13.6	上の 2 つの Cu と下の 2 つの Cu が逆向きに 動き、四面体をねじる回転。
C	$^3\Gamma^-_{15}$	18.8 (TO) 19.1 (LO)	全ての Cu が一方向に動き、 O は質量中心を維持しようとする方向に動く。
D	$^1\Gamma^-_{2}$	43.4	四面体が膨張・収縮する。
E	$^3\Gamma^+_{25}$	63.8	O の 2 つの単純な立方格子の相対運動。
F	$^3\Gamma^-_{15}$	78.5 (TO) 82.1 (LO)	平面内での上 2 つの Cu の膨張、 下 2 つの Cu の収縮運動。

表 1: Cu_2O 中の Γ 点近傍のフォノンの対称性、エネルギー [6]、説明。

1.5 光学特性

1.5.1 光学遷移

Cu_2O の光学測定をする際には、光学遷移の選択則を調べることにより、測定可能かどうかを理解することができる。ここでは、一光子遷移について述べる。

一光子によって Cu_2O 中で光学遷移が起きる場合、励起子の対称性に光学遷移の対称性を作用させた時に基底状態の ${}^1\Gamma_1^+$ を含んでいる必要がある。基底状態を含んでいた場合を許容遷移といい 0 以外の値を取り、そうでない場合は禁制遷移となる。また、光学遷移には電気双極子遷移と電気四重極子遷移があり、${}^3\Gamma_4^-$ と ${}^3\Gamma_5^+$, ${}^2\Gamma_3^+$ の対称性をもつ。磁気四重極子も存在するが、他の遷移に比べて十分小さいためここでは省略する。

- S 状態黄色 para 励起子 (${}^1\Gamma_2^+$)
  電気双極子遷移

$$\left\langle {}^1\Gamma_1^+ \middle| {}^3\Gamma_4^- \middle| {}^1\Gamma_2^+ \right\rangle = \left\langle {}^1\Gamma_1^+ \middle| {}^3\Gamma_5^- \right\rangle = 0 \text{ (禁制)}$$

  電気四重極子遷移

$$\left\langle {}^1\Gamma_1^+ \middle| {}^3\Gamma_5^+ \middle| {}^1\Gamma_2^+ \right\rangle = \left\langle {}^1\Gamma_1^+ \middle| {}^3\Gamma_4^+ \right\rangle = 0 \text{ (禁制)}$$
$$\left\langle {}^1\Gamma_1^+ \middle| {}^2\Gamma_3^+ \middle| {}^1\Gamma_2^+ \right\rangle = \left\langle {}^1\Gamma_1^+ \middle| {}^3\Gamma_3^+ \right\rangle = 0 \text{ (禁制)}$$

- S 状態黄色 ortho 励起子 (${}^3\Gamma_5^+$)
  電気双極子遷移

$$\left\langle {}^1\Gamma_1^+ \middle| {}^3\Gamma_4^- \middle| {}^3\Gamma_5^+ \right\rangle = \left\langle {}^1\Gamma_1^+ \middle| \left({}^1\Gamma_2^- \oplus {}^2\Gamma_3^- \oplus {}^3\Gamma_4^- \oplus {}^3\Gamma_5^-\right) \right\rangle = 0 \text{ (禁制)}$$

  電気四重極子遷移

$$\left\langle {}^1\Gamma_1^+ \middle| {}^3\Gamma_5^+ \middle| {}^3\Gamma_5^+ \right\rangle = \left\langle {}^1\Gamma_1^+ \middle| \left(\underline{{}^1\Gamma_1^+} \oplus {}^2\Gamma_3^+ \oplus {}^3\Gamma_4^+ \oplus {}^3\Gamma_5^+\right) \right\rangle \neq 0 \text{ (許容)}$$
$$\left\langle {}^1\Gamma_1^+ \middle| {}^2\Gamma_3^+ \middle| {}^3\Gamma_5^+ \right\rangle = \left\langle {}^1\Gamma_1^+ \middle| \left({}^3\Gamma_4^+ \oplus {}^3\Gamma_5^+\right) \right\rangle = 0 \text{ (禁制)}$$

1.5.2 吸収スペクトル

半導体に光が入射すると、励起子の重心運動量 $K \sim 0$ では励起子吸収が起こる。Cu_2O 薄膜では、励起子による水素様吸収系列が観測される。その励起子共鳴エネルギーは次式で表せられる。

$$E_n = E_g - \frac{R^*}{n^2}$$

ここで、E_g はバンドギャップエネルギー、n は励起子の主量子数である。

Series	E_g (eV)	R^* (eV)	n
Yellow	2.1712	0.0972	2∼10
Green	2.3026	0.1539	2∼6
Blue	2.6292	0.0456	1, 2
Violet	2.7632	0.0515	1, 2

表 2: Cu_2O 水素様吸収線系列。[3]

4 K における各系列のバンドギャップエネルギー、励起子結合エネルギー、励起子主量子数を表 2 に示す。

Cu_2O 黄色 ortho 励起子は光学遷移選択則から、P 包絡関数の吸収のみが許容であるが、H. Matsumoto 等により二光子吸収の手法を用いることで、同じ偶奇性をもった S および D 包絡関数への吸収も観測されている。[8]

1.5.3 発光スペクトル

図 4 に、励起子バンドからの発光過程の模式図を示す。$K \sim 0$ で光励起によりバンドギャップエネルギーよりも高い位置で生成された励起子は、フォノンを放出しながら励起子バンドへと緩和し、バンド内で熱分布する。励起子はボーズ粒子であるため、格子と熱平衡の場合、次式のボーズ統計に従って分布する。

$$f(E) = \frac{1}{\exp\{(E - E_{ex} - \mu)/k_B T\} - 1}$$

ここで、E_{ex} は励起子共鳴エネルギー、μ は化学ポテンシャルである。励起子バンド内で熱分布した励起子は、(1)$K = 0$ のバンド底まで緩和した励起子が基底状態へと戻ることによる発光と、(2) フォノンを放出、または吸収して基底状態へと戻ることによる発光が起こる。(1) は、励起子直接再結合発光と言い、励起子共鳴エネルギー位置に鋭いピークを持ち、スペクトル強度は最低エネルギー状態に占有する励起子数を反映する。(2) は、フォノンサイドバンド発光と言い、励起子バンドの $K \neq 0$ からの発光を可能とする。フォノンの分散関係は、$K \sim 0$ でほぼ平坦であるため、発光スペクトルの形状は、励起子バンド内の励起子分布を反映する。発光スペクトルの形状は、状態密度

$$D(E) = \sqrt{E - E_{ex}}$$

を考慮すると、

$$\begin{aligned} n(E) &= D(E) f(E) \\ &= \frac{\sqrt{E - E_{ex}}}{\exp\{(E - E_{ex} - \mu)/k_B T\} - 1} \end{aligned}$$

で表される。希薄で、極低温でない場合、ボース分布はマクスウェル・ボルツマン分布で近似できる。

$$n(E) = \sqrt{E - E_{ex}} \exp\left(-\frac{E - E_{ex}}{k_B T}\right)$$

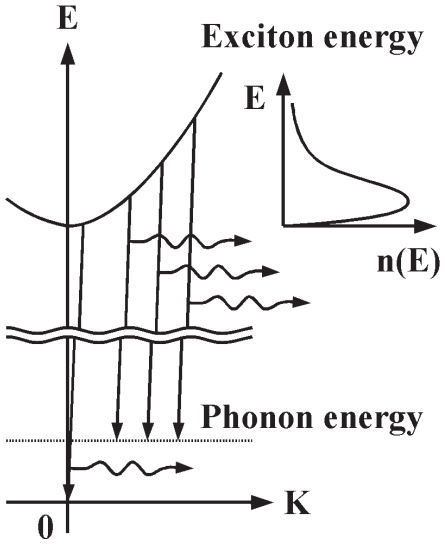

図 4: 励起子バンドからの直接再結合発光とフォノンサイドバンド発光の模式図。

図 5 に MgO 基板に挟まれた Cu_2O 薄膜の 1.75 ～ 2.05 eV の発光スペクトルを示す。1S-ortho 励起子の直接再結合発光 (X_{ortho}) は四重極子許容であるため 2.030 eV 付近に観測される。直接励起子再結合発光の低エネルギー側には 1S 励起子のフォノンサイドバンド発光 ($X_o - \Gamma$) が観測され、更に低エネルギー側では不純物束縛発光も観測できる。

2　結晶成長

核形成

液相から固相、または気相から液相や固相が発生する場合の新相ができる始まりのことをいう。本研究では、結晶成長において融液からの成長を行うので、液相から固相への凝固について取り扱う。融点以下に冷やされた液体は、準安定な過冷却の状態になり、その後、安定状態な結晶相へとなる。液相から結晶相に変化する際、液相の一部の原子配置が結晶構造となり核を形成する。それが領域を広げていくことにより結晶は成長していく。

核形成は均質核形成と不均質核形成の 2 種類に分類される。

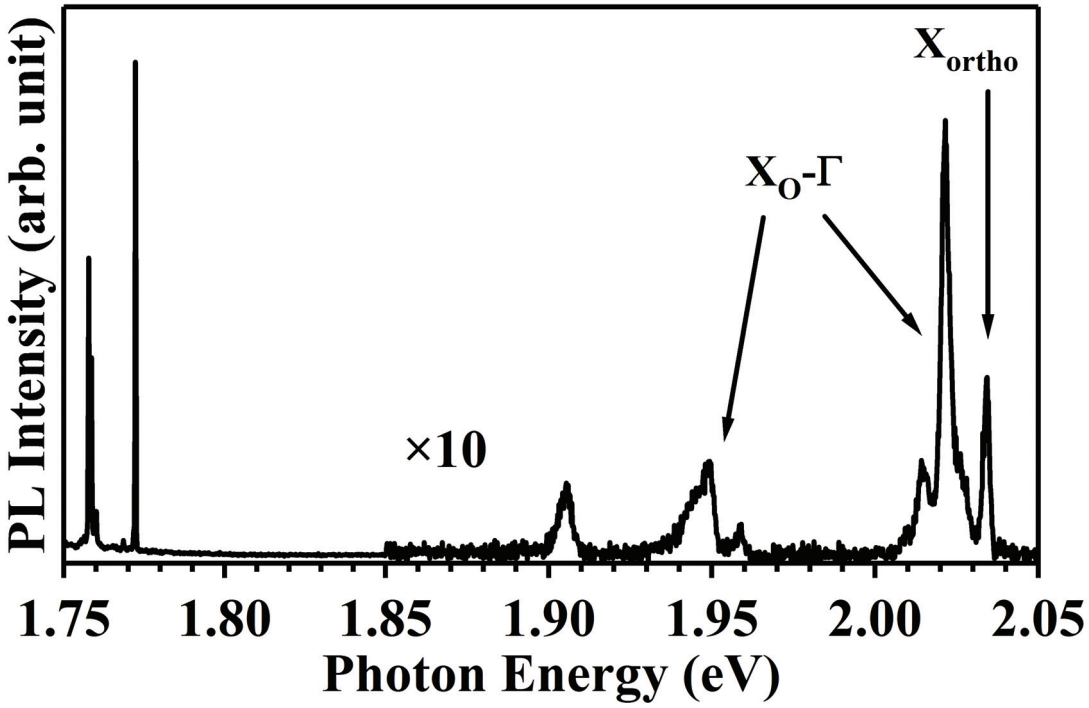

図 5: CW レーザーダイオード (532 nm) 励起による MgO 基板に挟まれた Cu_2O 薄膜の発光スペクトル。

均質核形成

他のものを媒介とすることなくそれ自身で核を形成することをいう。核が形成されるためには、核形成エネルギー ΔG^* のエネルギー障壁を越えなければならず、熱的ゆらぎによって起こる。その起こる確率は $\exp(-\Delta G^*/k_BT)$ に比例する [9]。

不均質核形成

不純物、異物や容器の壁、結晶の界面上などの何かの物質を媒介として核が形成されることをいう。MgO 基板上での結晶成長はこれにあたる。

壁に結晶核が成長しやすいかどうかは、壁 (W)、結晶 (S)、母相 (液相 L) の間の接触しやすさに関係する。壁と壁の上の結晶核の接触角 θ を成していたとすると、３相の境界線上では

$$\sigma_{SL}\cos\theta = \sigma_{WL} - \sigma_{WS}$$

のヤングの関係式が成立する (図 6)。σ_{SL} は結晶と液相の間の界面自由エネルギー密度、σ_{WL}、σ_{WS} は壁と液相、壁と結晶の間のものである。

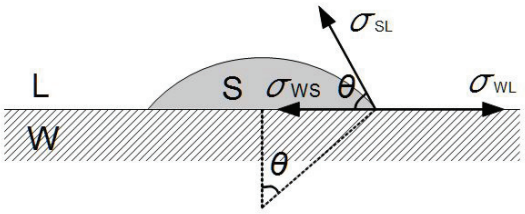

図 6: 壁と結晶核が接触角 θ を成して接触している図

σ_{WL}、σ_{WS}、σ_{SL} の大小関係で次の３つに場合分けできる (図 7)。

(a) $\sigma_{WL} > \sigma_{WS} + \sigma_{SL}$
壁と液相が直接接触するよりも、間に結晶相が挟まったほうが界面自由エネルギーが低くなるので、壁は結晶相に完全に覆われる。このような状況のときに壁上に結晶を成長させると、結晶は壁上を完全に覆い層状に成長する。このような成長の仕方をフランク・ファンデルメルヴェ成長という。

(b) $\sigma_{WL} + \sigma_{SL} > \sigma_{WS} > \sigma_{WL} - \sigma_{SL}$
壁は結晶により部分的に覆われる。結晶は壁の上にたくさんの島を作りながら成長する。このような成長の仕方をフォルマー・ウェーバー成長という。

(c) $\sigma_{WS} > \sigma_{WL} + \sigma_{SL}$
壁と結晶相が接触するよりも、間に液相が入ったほうが界面自由エネルギーが小さくなる。壁は完全に液相に面し、壁での不均質核形成は起きない。

ここで説明したモデルは、結晶の界面自由エネルギーを等方的と仮定しているが、実際は異方的であるため、結晶の形は多面体となる [9]。

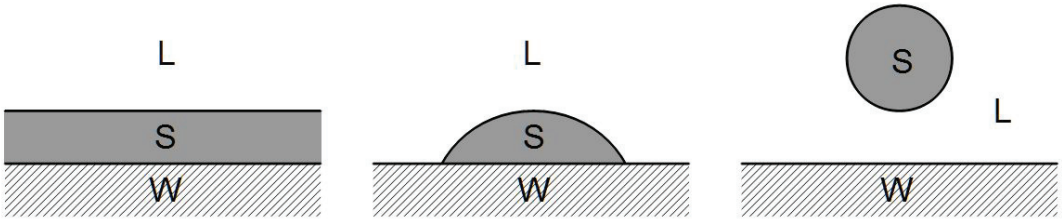

図 7: 結晶核の成長様式。左から (a) フランク・ファンデルメルヴェ成長、(b) フォルマー・ウェーバー成長、(c) 壁での不均質核形成は起きない場合。

融液成長

潜熱が素早く除去される理想的な結晶成長について考える。液相での原子は結晶と同様密に詰まっているため、周りの原子と衝突しながら振動している。その振動数は、ほぼ結晶の格子振動数 ν 程度で、この熱振動は熱ゆらぎによるランダムなものである。平均原子間距離 a を越えて運動すると拡散となる。拡散の起こる確率は、拡散の活性化エネルギーを E_D とすると、$\nu \exp(-\Delta E_D/k_BT)$ に比例する。さらに液相中の原子の拡散係数 D は

$$D = \frac{\nu a^2}{6} \exp\left(-\frac{E_D}{k_BT}\right) = \frac{k_BT}{6\pi\eta a}$$

となる。２番目の等式は拡散係数 D と液体の粘性係数 η を関係付けるアインシュタイン・ストークスの関係式である。

結晶に接している液相中の原子が熱運動で配置転換している途中に、結晶の規則的配置に納まれば、結晶化が進行したと見なせる。液体の可能な配置に比べ、規則化している結晶の配置は少なく、両者の配置の自由度の比 W_S/W_L は $\exp(-\Delta h/k_B)$ 程度の割合である。ここで $\Delta h = h_L - h_S$ は液相と結晶の比エンタルピーの差である。よって、結晶化の速度は $\nu \exp(-\Delta E_D/k_BT) \exp(-\Delta h/k_B)$ で与えられる。また、融解も結晶化と同時に起こる。ただし、結晶は液相よりも自由エネルギー $\Delta\mu$ だけ低い状態にあるため、融解する割合は $\exp(-\Delta\mu/k_BT)$ 倍だけ小さくなる。１つの原子が結晶化すると結晶界面は原子の大きさ a だけ前進するので、正味の成長速度は

$$v = a\nu \mathrm{e}^{-\frac{\Delta E_D}{k_BT}} \mathrm{e}^{-\frac{\Delta s}{k_B}} (1 - \mathrm{e}^{-\frac{\Delta\mu}{k_BT}})$$

と評価される。

過冷却度が小さく、結晶化の駆動力 $\Delta\mu$ が小さいとき、凝固速度は

$$v \approx K\frac{\Delta\mu}{k_BT} = K_T\frac{\Delta T}{T_M}$$

と近似でき、駆動力 $\Delta\mu$ や過冷却度 ΔT に比例する。ここで、

$$K = a\nu \mathrm{e}^{-\frac{\Delta E_D}{k_B T}} \mathrm{e}^{-\frac{\Delta s}{k_B}} = \frac{k_B T}{\pi a^2 \eta} \mathrm{e}^{-\frac{\Delta s}{k_B}}$$

はカイネティック係数。また、温度のカイネティック係数 K_T は 1 分子あたりの潜熱 Δh を用いて、$K_T = K\Delta h/k_B T$ と定義される。このように、凝固速度が成長駆動力に比例する関係をウィルソン・フレンケル則という。

しかし、実際には、このような議論では不十分であり、液体に対しては、気体、固体のようなよいモデルが作れないため、理論的理解が進んでいない [9]。

エピタキシャル成長

薄膜が基板の結晶方位と一定の方位関係をもって成長することをいう。また、両方位が一定の関係をもつ現象をエピタキシーという。基板に対して薄膜はどこの場所でも一定の結晶方位関係をもっていることから、薄膜自体は特定の面指数をもった単結晶薄膜となる。薄膜の分子が基板の分子と同じならばホモエピタキシー、異なるならばヘテロエピタキシーとよばれる。ヘテロエピタキシーでは格子構造や格子間隔が異なるため、面方位を変えて格子が整合するようにしたり、不整合転移を入れて歪みを解消しようとする。また界面自由エネルギーによっても結晶の成長の仕方が変わる。

すでに不均質核形成 (節 2) でも述べたように、結晶の成長様式には結晶が基板を (a) 完全に覆う、(b) 部分的に覆う、(c) 基板上で成長しないの 3 つの場合があったが、(c) は基板上にエピタキシャル成長しないので考えなくてよい。(a) の場合は上の層は下の層を完全に覆いながら一層ずつ層成長していく。このような成長の仕方をフランク・ファンデルメルヴェ成長という (図 8 (i))。(b) の場合は基板上にできた結晶は 3 次元の島になる。このような成長の仕方をフォルマー・ウェーバー成長という (図 8 (ii))。

異種分子を堆積させていくと、高くなるにつれ格子不整合による歪みエネルギーが蓄積し、やがて不整合転移が導入される。しかし実際には、もう一つの成長の仕方として、結晶の層が薄いときは基板を完全に覆い、ある程度層が成長していくと格子歪みに耐えられなくなり島成長に変化するもので、ストランスキー・クラスターノフ成長がある (図 8 (iii))。

エピタキシャル成長は一般に基板の温度が十分に高いときに起こり、どのような成長様式をとっても結晶基板上で原子が表面拡散を行えるならば、安定なエピタキシャル方位関係をもった薄膜が成長する [9]。

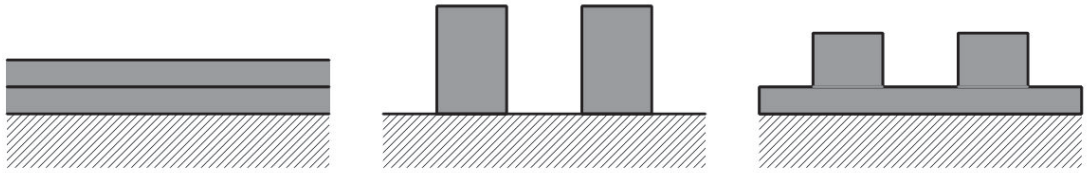

図 8: エピタキシャル成長の様式。左から (i) フランク・ファンデルメルヴェ成長、(ii) フォルマー・ウェーバー成長、(iii) ストランスキー・クラスターノフ成長。

エピタキシャル方位関係

フォルマー・ウェーバー成長では 3 次元核形成が起こり、その結晶の平衡形が立方体の形態を取ると仮定する。臨界核の形成エネルギー ΔG^* は

$$\Delta G^* = \frac{16v^2\sigma_{SL}^2\Delta\sigma}{\Delta\mu^2} = \frac{16v^2\sigma_{SL}^2(\sigma_{SL}+\sigma_{WS}-\sigma_{WL})}{\Delta\mu^2}$$

と表される。v は原子一個あたりの体積、$\Delta\mu = \Delta\mu_L - \Delta\mu_S$ は液相と固相の化学ポテンシャルの差。核形成速度は

$$J \approx \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right)$$

である。σ_{SL}、σ_{WL} が一定の場合、σ_{WS} が極小のとき ΔG^* は小さくなり、その結果エピタキシャル成長する方位を与え、その方位をもった結晶粒子が成長する。

フランク・ファンデルメルヴェ成長とストランスキー・クラスターノフ成長では最初に 2 次元核形成が起こる。その場合の核形成エネルギーは

$$\Delta G^* = -\frac{\pi r^2}{a^2}\Delta\mu + 2\pi r a\sigma_{SL} + (\sigma_{SL}+\sigma_{WS}-\sigma_{WL})\pi r^2$$

である。r は 2 次元核の半径、a はその高さ。このときの臨界核半径 r^* は

$$r^* = \frac{a\sigma_{SL}}{\Delta\mu/a^2 - \sigma_{SL} - \sigma_{WS} + \sigma_{WL}}$$

となる。σ_{WS} が極小値をとるときに ΔG^* が小さくなり、結晶粒子はこの条件をとるエピタキシャル方位をもつ [10]。

安定な方位関係を示したが、実際にはこのような計算以外にもエピタキシーに影響する因子がある。

エピタキシー温度

エピタキシャル成長させる基板の温度。この温度未満ではエピタキシャル成長は起きない。

基板結晶の劈開

結晶を真空中で劈開するとエピタキシー温度は低下する。

圧力の影響

真空度によりエピタキシャル成功しやすい方位は変わる。必要な方位を得やすくするために、ある程度表面を汚す (真空度を悪くするなど) 必要もある。

他にも、残留ガスの影響、基板表面の欠陥、電場の影響などがある [12]。

3 ボーズ・アインシュタイン凝縮

励起子を形成する電子と正孔はスピン $\frac{1}{2}$ を持つフェルミ粒子であるが、励起子という一つの擬粒子として扱うことでスピン整数のボーズ粒子となる。

仮に、励起子を理想的なボーズ粒子としてとり扱うと、励起子の分布数はボーズ分布関数

$$N_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\beta(\hbar^2 k^2/2M_{ex}-\mu)} - 1}$$

に従う。ここで、μ は励起子ガスの化学ポテンシャルで、励起子バンドの底から測定されている。$\beta = 1/k_B T$ である。粒子密度の熱力学的極限は粒子数 $N_{\mathbf{k}}$ の波数空間を全空間で積分して、

$$n = \lim_{V\to\infty} \frac{N}{V} = \frac{g}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{k}}{e^{\beta(\hbar^2 k^2/2M_{ex}-\mu)} - 1}$$

ここで、g は励起子スピンの縮退度を表す。$\mu = 0$ を仮定すると、積分の結果は

$$n = 2.612g \left(\frac{M_{ex} k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$$

となる。この式により、温度を決めることで理想ボーズ気体の BEC における臨界密度を導くことができる。式の臨界密度 n より大きい値をとる場合 BEC は発現する。しかし、励起子密度が非常に高くなりすぎると、励起子はボーズ統計性からフェルミ統計性へと変化する。また、励起子分子や電子正孔液滴の形成も見られ、多体効果の影響を抑えるために、励起子モット密度以下の励起子密度が望まれる。

$$n \ll \frac{1}{a_{ex}^3}$$

ここで、a_{ex} は励起子ボーア半径である。

実際の励起子では、弱く相互作用しあうボーズ粒子系であるため、

$$nU(0) \ll \frac{\hbar^2 (1/a_{ex}^2)}{2M_{ex}}$$

または、

$$na_{ex}^3 = \frac{1}{8\pi}$$

となり、$U(0) = 4\pi a_{ex}\hbar^2/M_{ex}$ の補正項が加わる。[7]

4 一軸性応力の加わった Cu_2O

Cu_2O 結晶に対して、[001], [110], [111] に一軸性応力を加えると、結晶の対称性は立方晶系 O_h から正方晶系 D_{4h}, 斜方晶系 C_{2v}, 三角晶系 C_{3v} に低下する。そのため、Cu_2O の励起子状態の対称性も表 3 に示すように低下し、縮退していた ortho 励起子状態では分裂が生じる。para 励起子では、緑色 ortho 励起子状態と混成し、光学遷移が僅かに許容となる。

stress	crystal symmetry	ortho exciton			para exciton
		yellow/ green	green	green	
no stress	O_h	${}^3\Gamma_5^+$	Γ_4^+	Γ_3^+	Γ_2^+
[001]	D_{4h}	${}^2\Gamma_5^+ \oplus {}^1\Gamma_4^+$	$\Gamma_2^+ \oplus \Gamma_5^+$	$\Gamma_1^+ \oplus \Gamma_3^+$	Γ_3^+
[110]	C_{2v}	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_3$	$\Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4$	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_2$	Γ_2
[111]	C_{3v}	${}^1\Gamma_1 \oplus {}^2\Gamma_3$	$\Gamma_2 \oplus \Gamma_3$	Γ_3	Γ_2

表 3: 一軸性応力下の励起子状態の対称性の低下。[13]

一軸性応力下の励起子エネルギーは、歪ハミルトニアンを考慮することで定量的に導かれる。黄色 1S 励起子状態に対する一軸性応力によるエネルギー変化を以下に述べる。

次式に歪ハミルトニアンを示す。

$$H_{\mathrm{PB}} = a(\epsilon_{xx}+\epsilon_{yy}+\epsilon_{zz}) + \begin{pmatrix} b(2\epsilon_{xx}-\epsilon_{yy}-\epsilon_{zz}) & \sqrt{3}d\epsilon_{xy} & \sqrt{3}d\epsilon_{zx} \\ \sqrt{3}d\epsilon_{xy} & b(-\epsilon_{xx}+2\epsilon_{yy}-\epsilon_{zz}) & \sqrt{3}d\epsilon_{yz} \\ \sqrt{3}d\epsilon_{zx} & \sqrt{3}d\epsilon_{yz} & b(-\epsilon_{xx}-\epsilon_{yy}+2\epsilon_{zz}) \end{pmatrix}$$

ここで、a は静水圧ポテンシャル、b, d は剪断変形ポテンシャルである。歪テンソル成分は、

$$\begin{aligned} \epsilon_{xx} &= s_{11}\sigma_{xx} + s_{12}\sigma_{yy} + s_{12}\sigma_{zz} \\ \epsilon_{yy} &= s_{12}\sigma_{xx} + s_{11}\sigma_{yy} + s_{12}\sigma_{zz} \\ \epsilon_{zz} &= s_{12}\sigma_{xx} + s_{12}\sigma_{yy} + s_{11}\sigma_{zz} \\ \epsilon_{xy} &= \frac{s_{44}\sigma_{xy}}{2},\ \epsilon_{yz} = \frac{s_{44}\sigma_{yz}}{2},\ \epsilon_{zx} = \frac{s_{44}\sigma_{zx}}{2} \end{aligned}$$

で表される。s_{ij} は弾性コンプライアンス定数、σ_{ij} は応力テンソル成分である。応力テンソルは、一軸性応力方向 [001], [110], [111] で

$$\sigma^{[001]} = X\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},\ \sigma^{[110]} = \frac{X}{2}\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},\ \sigma^{[111]} = \frac{X}{3}\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

である。圧縮性応力の場合、$X < 0$ となる。摂動論より、励起子状態に対する一次のエネルギーシフト $E^{(1)}$ は、

$$\det(H_{\mathrm{PB}} - E^{(1)}I) = 0$$

二次のエネルギーシフト $E^{(2)}$ は、

$$E^{(2)} = 2\times\left\{\frac{(3b)^2}{2E_{\mathrm{SO}}}\left[(\epsilon_{xx}-\epsilon_{yy})^2+(\epsilon_{yy}-\epsilon_{zz})^2+(\epsilon_{zz}-\epsilon_{xx})^2\right]+\frac{(3d)^2}{E_{\mathrm{SO}}}(\epsilon_{xy}^2+\epsilon_{yz}^2+\epsilon_{zx}^2)\right\}$$

ここで、E_{SO} はスピン軌道相互作用による価電子帯の分裂エネルギーである。

この 2 つのエネルギーシフトから、ortho 励起子と para 励起子のエネルギーは、$E = E(0) + E_{\mathrm{OP}} + E^{(1)} - E^{(2)}$ と $E = E(0) + E^{(1)} - E^{(2)}$ で求められる。ここで、$E(0)$ は応力の加わっていない para 励起子のエネルギー、E_{OP} は 1S 励起子の交換相互作用による分裂エネルギーである。

ortho 励起子と para 励起子の応力依存性は、

- [001]

2-fold $$E_{^2\Gamma_5^+}(X) = E(0) + E_{\mathrm{OP}} + hX - \frac{4eJ}{3E_{\mathrm{SO}}}X - \frac{2e^2}{E_{\mathrm{SO}}}X^2$$

single $$E_{^1\Gamma_4^+}(X) = E(0) + E_{\mathrm{OP}} + hX + \frac{8eJ}{3E_{\mathrm{SO}}}X - \frac{2e^2}{E_{\mathrm{SO}}}X^2$$

para $$E_{\Gamma_3^+}(X) = E(0) + hX - \frac{2e^2}{E_{\mathrm{SO}}}X^2$$

- [110]

upper $$E_{\Gamma_3}(X) = E(0) + E_{\mathrm{OP}} + hX + \frac{2J}{3E_{\mathrm{SO}}}(e-3f)X - \frac{1}{2E_{\mathrm{SO}}}(e^2+3f^2)X^2$$

middle $$E_{\Gamma_4}(X) = E(0) + E_{\mathrm{OP}} + hX + \frac{2J}{3E_{\mathrm{SO}}}(e+3f)X - \frac{1}{2E_{\mathrm{SO}}}(e^2+3f^2)X^2$$

lower $$E_{\Gamma_1}(X) = E(0) + E_{\mathrm{OP}} + hX - \frac{4J}{3E_{\mathrm{SO}}}eX - \frac{1}{2E_{\mathrm{SO}}}(e^2+3f^2)X^2$$

para $$E_{\Gamma_2}(X) = E(0) + hX - \frac{1}{2E_{\mathrm{SO}}}(e^2+3f^2)X^2$$

- [111]

single $$E_{^1\Gamma_1}(X) = E(0) + E_{\mathrm{OP}} + hX + \frac{4J}{3E_{\mathrm{SO}}}fX - \frac{2}{E_{\mathrm{SO}}}f^2X^2$$

2-fold $$E_{^2\Gamma_3}(X) = E(0) + E_{\mathrm{OP}} + hX - \frac{8J}{3E_{\mathrm{SO}}}fX - \frac{2}{E_{\mathrm{SO}}}f^2X^2$$

para $$E_{\Gamma_2}(X) = E(0) + hX - \frac{2}{E_{\mathrm{SO}}}f^2X^2$$

である。[14] 図 9 に上式に 0 ～ −5 kbar の応力を与えた時の結果を示し、表 4 にその時用いた各パラメータとその値を示す。

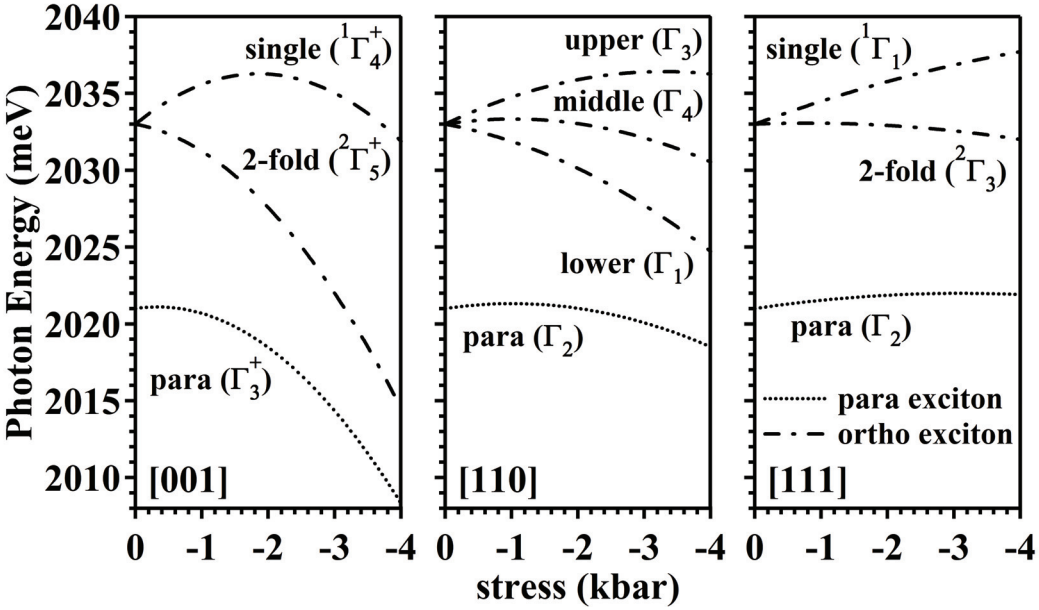

図 9: 黄色 1S 励起子の各一軸性応力方向の応力依存性。

$h = a(s_{11} + 2s_{12})$	-0.64	
$e = 3b(s_{11} - s_{12})$	7.9	meV/kbar
$f = -(\sqrt{3}d/2)s_{44}$	-2.6	
E_{SO}	131	
J	-18.0	meV
E_{OP}	12 [16]	

表 4: 黄色 1S 励起子の応力依存性の計算に用いたパラメータ。弾性コンプライアンス定数は、$s_{11} = 4.17\,/\mathrm{Mbar}$, $s_{12} = -1.94\,/\mathrm{Mbar}$, $s_{44} = 8.26\,/\mathrm{Mbar}$ を用いた。[15]

研究目的

本研究では、MgO 基板で挟まれた Cu_2O 薄膜における、格子歪ポテンシャルトラップの構造解析を目標に行っている。融液法によりエピタキシャル成長させた Cu_2O 薄膜結晶は図 10 で示すように、界面近傍で MgO と Cu_2O の格子不整合により歪み (応力) が生じていると考えらる。この応力によって界面近傍では、ポテンシャル勾配の形成が期待できる (図 11)。また、励起子状態の対称性が低下するため、ortho 励起子の縮退の分裂も期待できる。

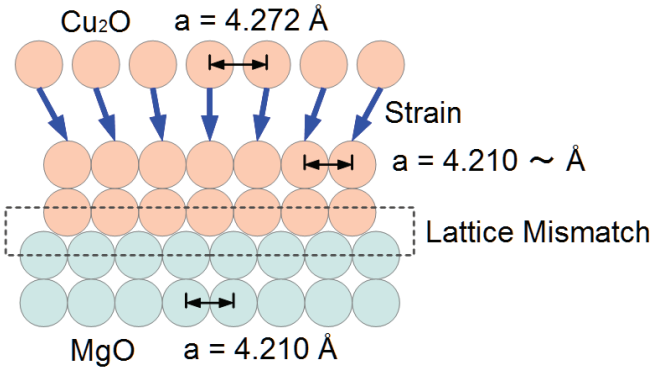

図 10: Cu_2O 薄膜結晶と MgO 基板の界面

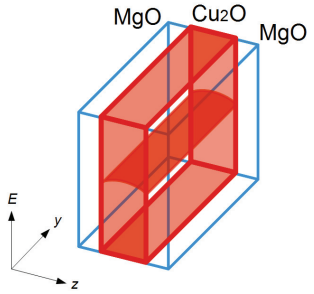

図 11: 期待されるポテンシャル構造。MgO との界面付近に励起子が溜まると考えられる。

本論では、X 線回折と、発光スペクトルの測定により、MgO 基板上での Cu_2O 薄膜の成長方向と、Cu_2O に加わる応力の大きさと方向の調査を行った。

第II部
本論

5 実験方法

5.1 試料作成

我々の試料は、大阪府立大学大学院理学研究科の橋本哲教授より提供して頂いた試料の作成方法を参考にした。

試料作成において、基板にはDALIAN KERI OPTOELECTRONIC TECHNOLOGY CO., LTD. 製の (100) 面を表面とし、両面研磨された MgO 基板 ($10 \times 10 \times 0.5$ mm) を用いた。また、原料は関東化学株式会社製の純度 99.9 % の Cu_2O 粉末 (融点:1229 °C [11]) である。MgO 基板はガラス切りで半分に切断し、$10 \times 5 \times 0.5$ mm の大きさにした。

Cu_2O の結晶成長には、融液成長による方法を用いた。融液成長 (melt growth, Crystal growth from a melt) 法とは、結晶を成長させる際に、原料を融点以上に加熱して融解し、その融液を基板の上や種と接した部分から結晶核を成長させて単結晶を得る方法である。

本研究での試料作成の概要図を図 12 に示し、作成方法を説明する。

1. 一枚の MgO 基板の上に Cu_2O 粉末を篩で平らになるように篩い、もう一枚の MgO 基板を重ねる。
2. インコネル製の固定具で固定した後、高温管状炉内にボート型るつぼに入れて置く。
3. ディフュージョンポンプで炉心管内を真空に引く。
4. 高温炉により 100 °C と 500 °C で約 30 分づつ試料を十分に熱し、試料を乾燥させる。
5. 高温炉を切り、試料を室温に戻し、酸素を 10^3 Pa (1523 K)[11] になるように導入する。
6. 高温炉を Cu_2O の融点以上の温度に設定し、試料を焼く。
7. 高温炉を切り、融解した Cu_2O を再結晶化させ、冷却する。

酸素の導入は、常温 1 気圧の状態で行う。炉心管は ϕ 30 $\times$ l 1000 mm で、体積は約 10 ℓ であるため、約 1 $\mu\ell$ の酸素を導入すれば 1500 K で約 10^3 Pa となる。

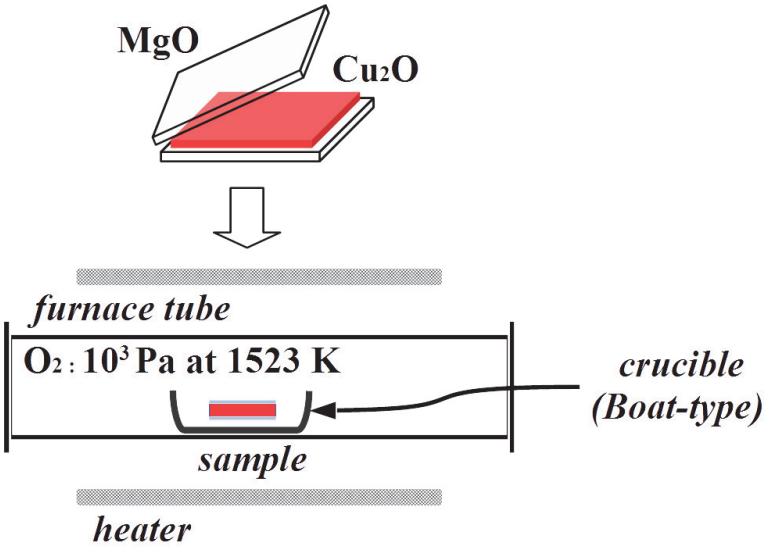

図 12: MgO 基板に挟まれた Cu_2O 薄膜試料の作成の概要図

5.2 X 線回折 (XRD)

結晶は、原子を規則正しく並べた平面を積み重ねたものと考えることができる。そのような結晶に対して X 線を入射させると、平行な結晶面から反射された X 線が干渉によって強められ、X 線回折が観測される。その際の条件はブラッグの反射条件といい、X 線の波長を λ、原子面の間隔を d として、

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (n \in \mathbf{N}) \tag{1}$$

で与えられる。n は、n 次の反射を表す。

作成した Cu_2O 薄膜の測定には、Rigaku の全自動水平型多目的 X 線回折装置 SmartLab を用いた。SmartLab はガイダンス機能により、様々な測定の最適条件を装置が自動で調整することができる。今回は、試料の面方位決定のために Out-of-Plane 測定を行った。また、XRD の代表的な測定方法である Out-of-Plane、In-Plane、Rocking Curve の測定することのできる面間隔の概略図を図 13 に示す。

Out-of-Plane 測定

Out-of-Plane 測定では、薄膜表面と平行な結晶面間隔を測定することができる。

In-Plane 測定

In-Plane 測定は、Out-of-Plane 測定と原理的には変わらないが、測定できる面間隔は薄膜表面と垂直のものとなる。

Rocking Curve 測定

Rocking Curve 測定の原理は、In-Plane, Out-of-Plane と同様であるが、薄膜

試料表面に対してどれだけ平行に結晶が成長しているかを測定することができる。

我々の試料は、MgO 基板が Cu_2O 薄膜を挟み込んでいるため、そのままでは X 線が MgO を透過できず、X 線回折を測定することができない。そのため、今回の実験では、片側の MgO 基板を剥がし、Cu_2O 薄膜をむき出しの状態にして X 線回折を行った。

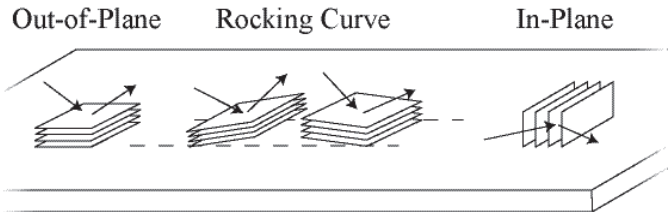

図 13: 各測定方法により測定できる面間隔の概略図。

5.3 発光スペクトル

図 14 に弱励起発光測定の実験配置図を示す。励起光には Laser Diode (LD) (cw : 532 nm) を用いた。励起光はレンズ (f = 50 mm) で試料表面に絞った。発光は、結晶による発光の再吸収を減らすために、励起光の入射方向と同方向の発光をカメラレンズ (f = 50 mm) で分光器 (U-1000) に導いた。分光器のスリット幅は 50 μm(分解能 約 0.6 meV) で行った。

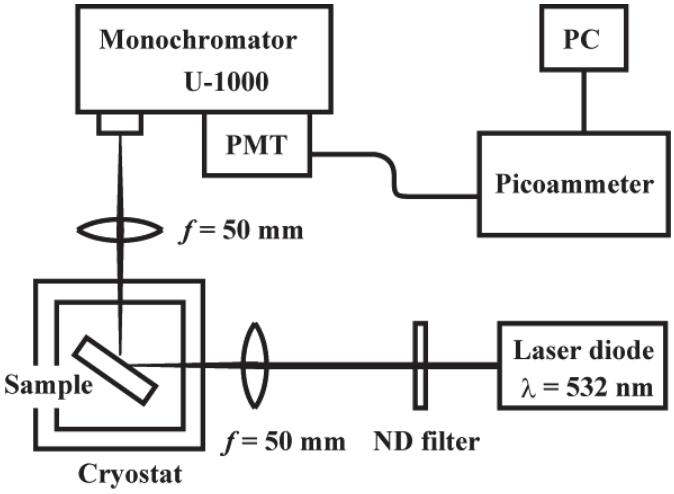

図 14: 弱励起発光測定の実験配置図

6 実験結果と考察

6.1 試料作成

図 15 に作成した試料 No. 024 の作成条件を示す。はじめに、ディフュージョンポンプで炉心管内部を真空状態にした。試料を焼くときには、100 °C と 500 °C を 30 分間づつ一定温度に保ち、試料を十分に乾燥させた。電気炉の制御を切り、一旦炉心管の温度が下がるのを待ち、波線の位置で酸素を 1250 °C で 10^3 Pa 程度になるまで導入した。その後、Cu_2O の融点以上の 1250 °C で 1 時間 Cu_2O 粉末を十分に融解させ、融点以下 1150 °C までを一時間かけ制御温度を下降させた。1150 °C になった後は、電気炉の制御を切り自然冷却させた。図 16 に以上の方法で作成した試料を示す。

6.2 X 線構造解析

図 17 に融液成長法により作成した Cu_2O 薄膜試料 No. 025 の X 線回折 (Out-of-Plane, 20 ∼ 80°) パターンを、表 18 に主な回折ピークのパラメータを示す。図 19 は測定範囲 25 ∼ 45° の結果の強度を 190 倍したもの、図 20 は測定範囲 45 ∼ 80° の結果の強度を 1300 倍したものである。観測された各ピークに回折を起こしている物質名とその面方向を記している。ピークに対して表記のないものは同定できなかったものである。また、K_β は、Cu の特性 X 線の一つである K_β 線による Cu_2O (200) と MgO (200) からの回折である。表 5, 6, 7, 8 に今回用いた各物質の代表的

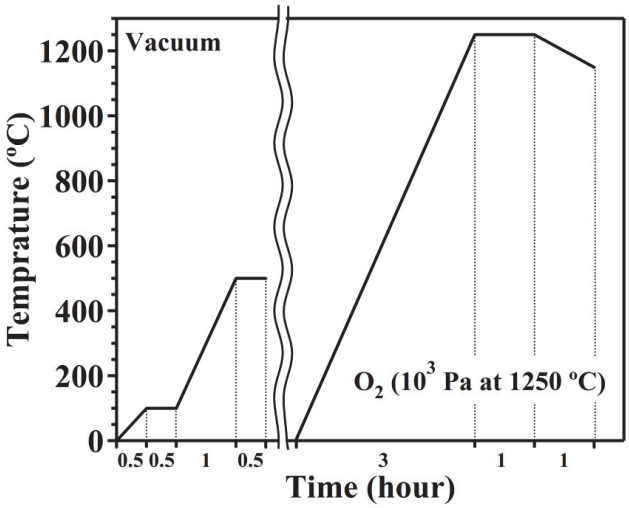

図 15: MgO 基板に挟まれた Cu_2O 薄膜試料 No. 024 の温度設定と酸素導入条件。

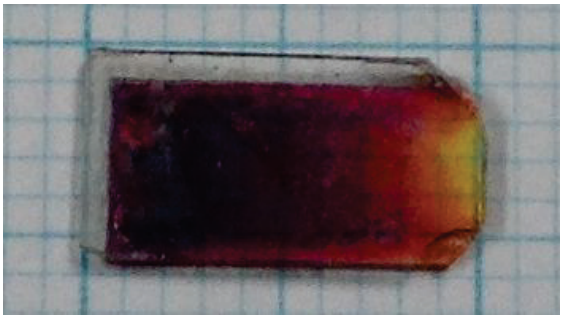

図 16: MgO 基板に挟まれた Cu_2O 薄膜試料 No. 024。

なX線回折ピークの値とd値、強度比、面方位を示す。これらの表を用いて、Cu_2O 薄膜による回折ピークの同定を行った。

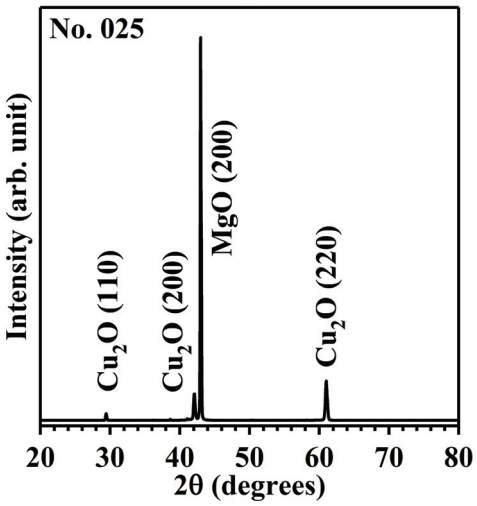

図 17: Cu_2O 薄膜試料 No. 025 の Out-of-Plane 20 ～ 80° での X 線回折パターン。

2θ (°)	d Å	相対積分強度	FWHM (°)
29.41	3.035	2.21	0.183
36.15	2.483	0.06	0.191
37.79	2.379	0.02	0.168
38.63	2.329	0.21	0.108
41.32	2.183	0.57	0.625
42.04	2.147	11.36	0.243
42.96	2.103	100	0.113
50.36	1.811	0.08	0.247
54.55	1.681	0.04	0.193
58.14	1.585	0.06	0.201
59.27	1.558	0.21	1.676
61.09	1.516	16.08	0.254
72.91	1.296	0	0.363
74.03	1.280	0.03	0.256
76.75	1.241	0	0.263

図 18: Cu_2O 薄膜試料 No. 027 の Out-of-Plane の X 線回折パターンの主なピーク位置と格子間隔、相対強度、半値全幅。

図 17 から、この試料では Cu_2O の (110)、(200)、(220) の鋭いピークが観測されたため、Cu_2O は融解・再結晶化により MgO 基板上で (110) と (100) に優位に成長したといえる。Cu、CuO などのピークも見られるが、Cu_2O のピークに対して非常に小さい。

6.3 発光スペクトル

6.3.1 発光スペクトルの概観

図 21 に Cu_2O 薄膜試料 No. 024 の 4 K における 1.75 ～ 2.05 eV の発光スペクトルを示す。1.85 eV で倍率を 10 倍にしている。2.00 ～ 2.05 eV の発光は黄色 1S 励起子発光、1.95 eV 付近の 2 つのピークは黄色 1S-ortho 励起子の $^3\Gamma_{15}^-$ (TO, LO) フォノンサイドバンド発光、それよりも低エネルギー側の発光は不純物発光と考えられる。

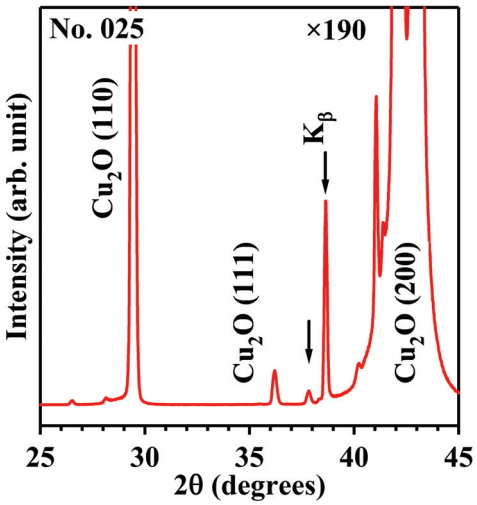

図 19: Cu_2O 薄膜試料 No. 025 の Out-of-Plane 25 ～ 45° の X 線回折パターン。

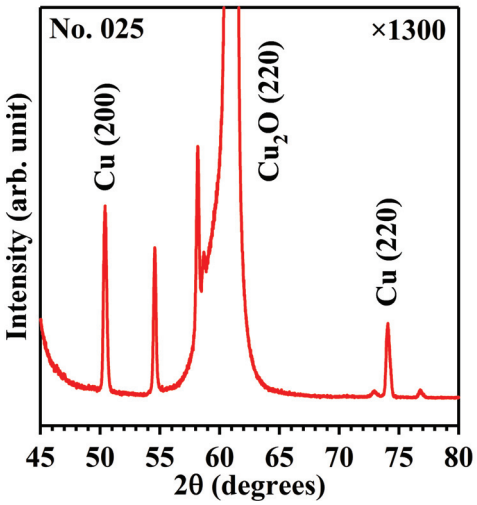

図 20: Cu_2O 薄膜試料 No. 025 の Out-of-Plane 45 ～ 80° の X 線回折パターン。

2θ (°)	d 値 (Å)	強度比	面方位
29.55	3.020	9.0	(110)
36.42	2.465	100.0	(111)
42.30	2.135	37.0	(200)
61.34	1.510	27.0	(220)
73.53	1.287	17.0	(311)

表 5: Cu_2O[17]

2θ (°)	d 値 (Å)	強度比	面方位
36.91	2.434	11.5	(111)
42.88	2.108	100.0	(200)
62.25	1.490	45.2	(220)
78.55	1.217	11.0	(222)

表 6: MgO[18]

2θ (°)	d 値 (Å)	強度比	面方位
43.34	2.086	100.0	(111)
50.48	1.806	42.7	(200)
74.17	1.277	17.1	(220)

表 7: Cu[19]

2θ (°)	d 値 (Å)	強度比	面方位
35.45	2.530	36.0	(002)
35.56	2.523	91.4	$(\bar{1}11)$
38.75	2.322	100.0	(111)
38.91	2.313	61.6	(200)
48.70	1.868	26.2	$(\bar{2}02)$
58.30	1.581	12.7	(202)
61.55	1.505	16.6	$(\bar{1}13)$
65.87	1.417	12.5	(022)
66.21	1.410	12.6	$(\bar{3}11)$
68.14	1.375	14.3	(220)

表 8: CuO[20]

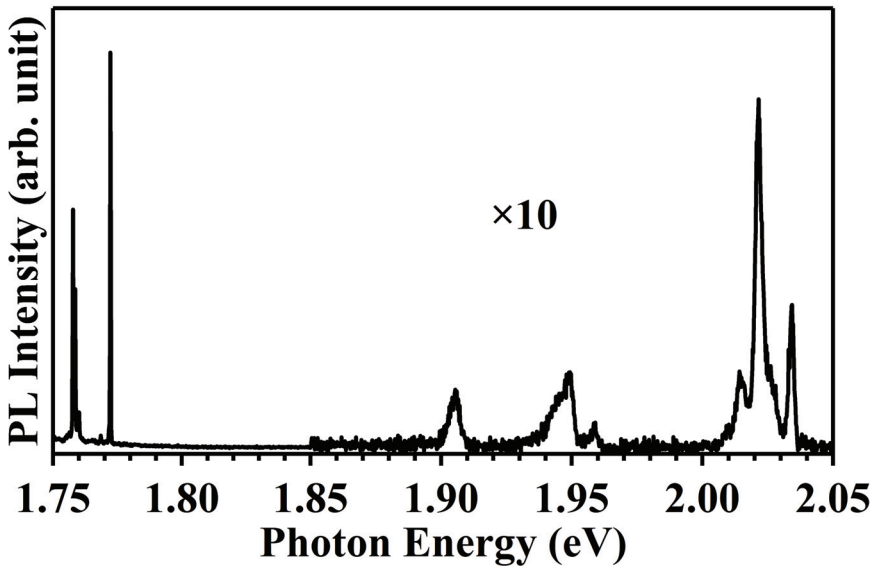

図 21: MgO 基板に挟まれた Cu_2O 薄膜試料 No. 024 の発光スペクトルの概観。

6.3.2 発光スペクトルの位置依存性

図 22, 23 に Cu_2O 薄膜試料 No. 024 の 4 K における励起位置を変えて測定して得られた黄色 1S 励起子の発光スペクトルを示す。励起光は共に、レーザーダイオード (CW: 532 nm) による弱励起発光である。

図 22 では、応力により、1S-ortho 励起子の直接再結合発光は三重縮退した状態から、縮退のない 2.028 eV 付近の X_{O_1} と二重縮退した 2.035 eV 付近の X_{O_2} ピークに分裂していることが確認できる。2 つのピークの低エネルギー側には、フォノン $^2\Gamma_{12}^-$ による 1S-ortho 励起子のフォノンサイドバンド発光を確認することができる。1S-ortho 励起子フォノンサイドバンド発光の更に低エネルギー側には、光学遷移禁制である 1S-para 励起子がフォノン $^3\Gamma_{25}^-$ のたすけによるフォノンサイドバンド発光が見られる。

図 23 でも同様に、1S-ortho 励起子とフォノン $^2\Gamma_{12}^-$ によるフォノンサイドバンド発光、更に 1S-para 励起子のフォノンサイドバンド発光が見られる。しかし、図 22 とは異なり、1S-ortho 励起子は完全に縮退の解けた状態 (X_{O_u}, X_{O_m}, X_{O_l}) になっており、三準位に直接再結合発光が分裂している。それに伴い、フォノンサイドバンドも三準位に分裂している。

6.3.3 発光スペクトルのフィッテイング

励起子の発光スペクトルは図 22, 23 からも分かる通り、直接再結合発光とフォノンサイドバンド発光では、形状が異る。不均一幅を考慮した場合、励起子バン

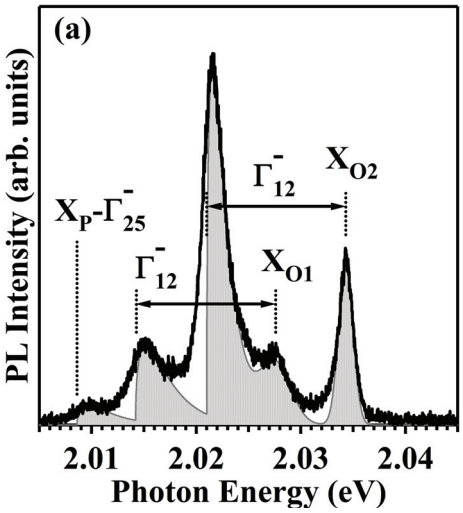

図 22: 励起位置 (a) における 4 K での黄色 1S 励起子の発光スペクトル

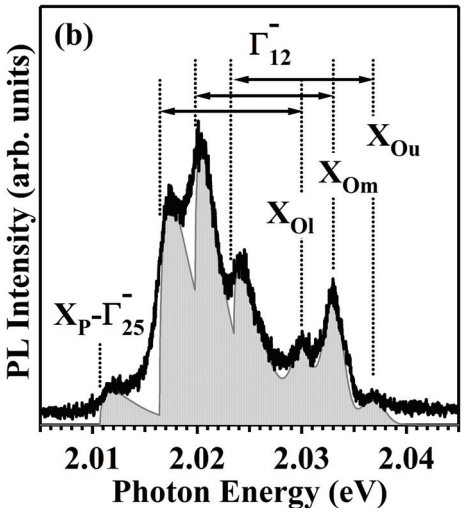

図 23: 励起位置 (b) における 4 K での黄色 1S 励起子の発光スペクトル

ドの底に分布している励起子数を反映する直接再結合発光は Gauss 分布

$$f(E) \propto \exp\left[-\ln 2\left(\frac{E-E_{\mathrm{X_O}}}{\sigma}\right)^2\right]$$

でよく表すことができる。また、励起子バンド中での熱分布を反映するフォノンサイドバンド発光はある程度高温・希薄であれば、Bose 粒子である励起子に対しても Maxwell-Boltzmann 分布

$$g(E) \propto \sqrt{E-E_{\mathrm{X_O}}}\exp\left[-\frac{E-E_{\mathrm{X_O}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right]$$

で表すことができる。

Gauss 分布と Maxwell-Boltzmann 分布で位置 (a), (b) のスペクトルをそれぞれフィッティングした結果を表に示す。

7 議論

7.1 薄膜試料の評価

7.1.1 結晶成長方位

図 17 で示したとおり、融液成長法で作成した MgO 基板に挟まれた Cu_2O 薄膜試料 No. 025 は、X 線回折の Out-of-Plane 20 ∼ 80° により、Cu_2O は MgO 基板上で (100) と (110) で主に成長していることがわかった。N. Naka 等の先行研究 [21] に

(a) Gaussian

	E_{X_O} (eV)	σ (eV)
X_{O_2}	2.0343	0.0016
X_{O_1}	2.0276	0.0034

(b) Gaussian

	E_{X_O} (eV)	σ (eV)
X_{O_u}	2.0368	0.0022
X_{O_m}	2.0330	0.0022
X_{O_l}	2.0301	0.0024

(a) Maxwell-Boltzmann

	$E_{X_O} - \Gamma_{12}^-$ (eV)	T (K)
$X_{O_2} - \Gamma_{12}^-$	2.0210	13.4
$X_{O_1} - \Gamma_{12}^-$	2.0142	23

(b) Maxwell-Boltzmann

	$E_{X_O} - \Gamma_{12}^-$ (eV)	T (K)
$X_{O_u} - \Gamma_{12}^-$	2.0235	22
$X_{O_m} - \Gamma_{12}^-$	2.0198	18
$X_{O_l} - \Gamma_{12}^-$	2.0164	25

よると、X 線回折において、Cu_2O (220) を In-Plane 測定すると 90° おきに 4 つのピークが観測され、そのうちピークどうしの間隔が 180° のものは同程度の強度で、90° のものは強度が異なっていることがわかった。これは、二重縮退した 2 つの配置が存在することを意味し、Cu_2O (110)[001] ∥ MgO (100)[011] と Cu_2O (110)[001] ∥ MgO (100)[0$\bar{1}$1] の方位関係を持つ。

図 24 に、Cu_2O (110) の MgO (100) 上での配置図を示す。白丸と網掛けの丸は MgO の酸素とマグネシウムを表している。格子は MgO の主軸から Cu_2O (110)[001] が 45° 傾いていることを意味し、2 つの Cu_2O (110) がひとかたまりで MgO の $\frac{2a_{MgO}}{\sqrt{2}} \times \frac{3a_{MgO}}{\sqrt{2}}$ を占めることを表している。±45° で傾くために、In-Plane 測定において強度の異なる 2 種類のピークが現れる。

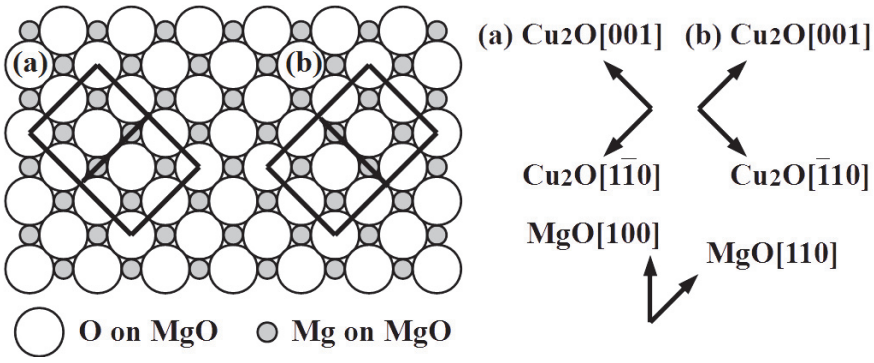

図 24: MgO (100) 基板上での Cu_2O (110) の配置図。[22]

7.1.2 格子欠陥

X 線回折の結果から、我々の試料には、少なくとも酸素欠乏による Cu の格子欠陥が存在する。図 25, 26 に発光スペクトルの不純物発光のエネルギー位置の拡大図と、図 27 に、Cu_2O の格子欠陥のエネルギー図を示す。図 26 の 1.90 eV 付近の β の記号がついたピークは、エネルギー位置の関係から、図 27 の β に対応すると考えられる。β 準位からの発光は、V_{Cu} 準位と $n = 1$ の励起子の混成により起こる。図 25 の鋭い発光ピークは、図 27 に該当するものはないが、最もエネルギー位置が近く、酸素欠陥によって起こる V_O 準位からの発光ではないかと考えられる。

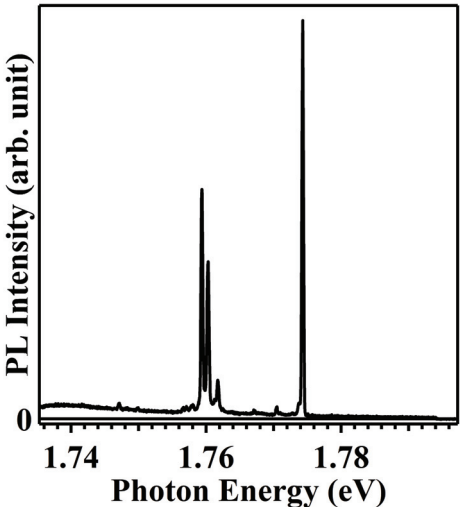

図 25: Cu_2O 薄膜試料の不純物発光スペクトル。

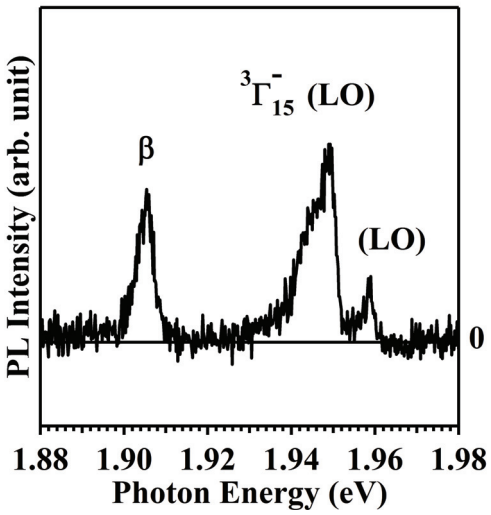

図 26: Cu_2O 薄膜試料の不純物発光スペクトルと黄色 1S-ortho 励起子の $^3\Gamma^-_{15}$ (TO), (LO) フォノンサイドバンド発光。

7.2 黄色 1S-ortho 励起子に対する格子歪効果

7.2.1 Cu_2O 結晶成長方向と応力関係

図 28 に我々の試料で見られた Cu_2O 結晶の MgO 基板に対する成長の方向関係を示す。(a) は MgO の格子上に Cu_2O 格子が乗っている。(b) は MgO の結晶軸から 45° 傾いた方向に Cu_2O の (110) が乗っている。これらの MgO と Cu_2O の接する箇所の長さを 4 K においてそれぞれ求めると、表 9, 10 のようになる。

格子パラメータの Cu_2O と MgO の大小関係から、(a) では Cu_2O に対して、MgO 基板と平行方向の [100] と [010] から圧縮性応力を受け、また、(b) では Cu_2O に対して、MgO 基板と水平方向の [110] から圧縮性応力を、[001] からは伸張性応力を受けると考えられる。

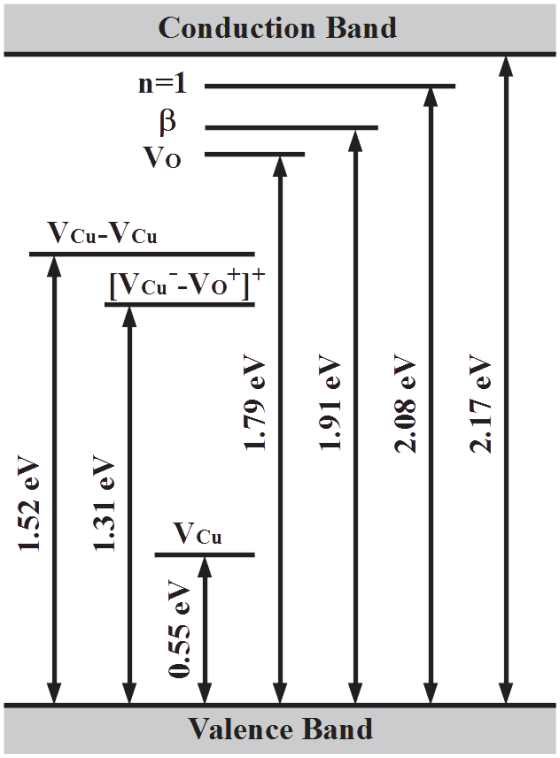

図 27: Cu_2O の格子欠陥のエネルギー図。[23]

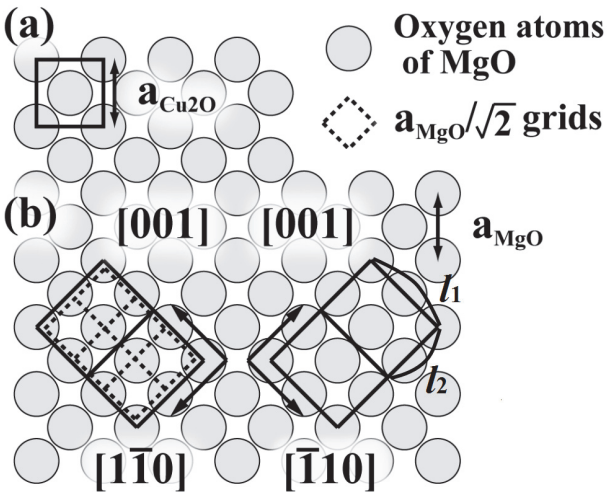

図 28: Cu_2O の MgO 基板に対する配置図。

4 K	a (Å)
Cu_2O	4.272
MgO	4.203

表 9: (a) の格子パラメータ

4 K	l_1 (Å)	l_2 (Å)
Cu_2O	6.042	4.272
MgO	5.944	4.458

表 10: (b) の格子パラメータ

7.2.2 二軸性応力

第 4 節では、一軸性応力による歪ポテンシャルについてのみ考えたが、我々の試料では、MgO 基板と平行方向に二軸性の応力が加わるため、その効果を考慮しなければならない。

図 28 (a), (b) の場合での二軸性応力は、一軸性応力の線形結合のかたちで表せられると考えられる。その応力の大きさは、(a) では [100] と [010] から等価に受けているとし、(b) では [110] からの相対的な強さ μ を [001] から受けるとして表すと、

$$\begin{aligned}
\sigma^{(a)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma^{[100]} + \sigma^{[010]}) \\
&= \frac{X}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
\sigma^{(b)} &= C(\sigma^{[110]} + \sigma^{[001]}) \\
&= CX\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \mu \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

ここで、$C = \frac{1}{\sqrt{4+\mu^2}}$ は規格化定数である。これらの二軸性応力テンソルを歪ポテンシャルのハミルトニアン [24] に代入すると、(a) の黄色 1S 励起子のエネルギー準位は、

$$\begin{aligned}
&\text{2-fold} && E_2 = E(0) + E_{\mathrm{OP}} + \sqrt{2}(h + \frac{2eJ}{3E_{\mathrm{SO}}})X - \frac{2e^2}{E_{\mathrm{SO}}}X^2 \\
&\text{single} && E_1 = E(0) + E_{\mathrm{OP}} + \sqrt{2}(h - \frac{4eJ}{3E_{\mathrm{SO}}})X - \frac{2e^2}{E_{\mathrm{SO}}}X^2 \\
&\text{para} && E_{para} = E(0) + \sqrt{2}hX - \frac{2e^2}{E_{\mathrm{SO}}}X^2
\end{aligned}$$

(b) の黄色 1S 励起子エネルギー準位は、

upper

$$E_{upper} = E(0) + E_{\mathrm{OP}} + Ch(2+\mu)X + \frac{4CJ(e(1-\mu)-3f)}{3E_{\mathrm{SO}}}X - \frac{2C^2(e^2(1-\mu)^2+f^2)}{E_{\mathrm{SO}}}X^2$$

middle

$$E_{middle} = E(0) + E_{\mathrm{OP}} + Ch(2+\mu)X + \frac{4CJ(e(1-\mu)+3f)}{3E_{\mathrm{SO}}}X - \frac{2C^2(e^2(1-\mu)^2+f^2)}{E_{\mathrm{SO}}}X^2$$

lower

$$E_{lower} = E(0) + E_{\mathrm{OP}} + Ch(2+\mu)X - \frac{8CJe(1-\mu)}{3E_{\mathrm{SO}}}X - \frac{2C^2(e^2(1-\mu)^2+f^2)}{E_{\mathrm{SO}}}X^2$$

para $E_{para} = E(0) + Ch(2+\mu)X - \dfrac{2C^2(e^2(1-\mu)^2+f^2)}{E_{\mathrm{SO}}}X^2$

となる。

これらの式の 1S-ortho 励起子の準位間の分裂幅を実験により得られた発光スペクトルの分裂幅と比較することにより、Cu_2O 薄膜試料に加わる応力を求めることができる。図 29, 30 に (a) と (b) における分裂幅の応力依存性と、実験値により得られた分裂幅の比較を示す。これらの結果から、(a) では $X = -2.18$ kbar が得ら

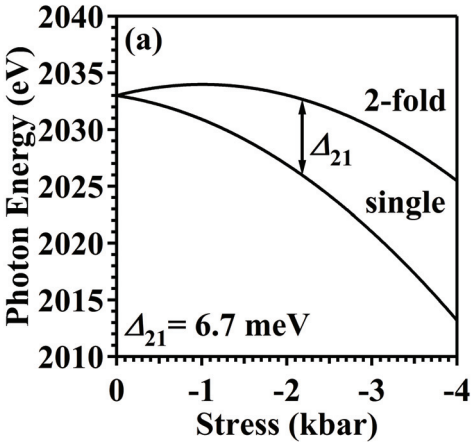

図 29: (a) における分裂幅の応力依存性と実験値との比較。

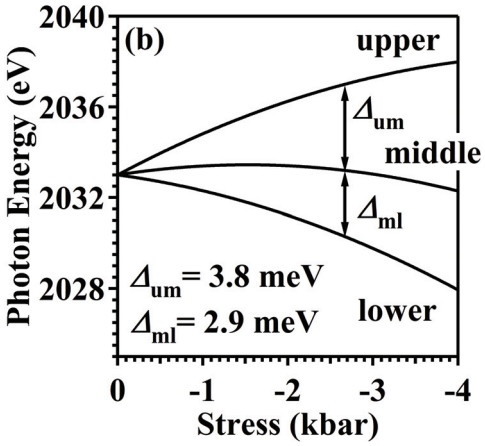

図 30: (b) における分裂幅の応力依存性と実験値との比較。

れ、Cu_2O 薄膜に対して [100] と [010] から 1.41 kbar の圧縮性応力が加わっていることがわかった。また、(b) では $X = -2.67$ kbar, $\mu = 0.168$, $C = 0.498$ が得ら

れ、Cu_2O 薄膜に対して [110] から 1.33 kbar の圧縮性応力が、[001] からも同様に 0.22 kbar の圧縮性応力が加わっていることがわかった。

(b) に関して、これまで [110] には圧縮性応力、[001] には伸張性応力が加わることを前提に議論を進めてきたが、この実験結果はその予想に反しており、現在、原因を解明中である。以下に、現在考察中の要因を示す。

1. Cu_2O が (110) で MgO (100) 基板上に成長する場合、K. Kawaguchi 等による Cu_2O [001] が MgO の主軸に対して 45° 傾いたモデルを予想しているが、実際は、試料の作成方法の差 (Ref. [22] では分子線エピタキシー法により作成) による成長面方向の変化が起こっている場合が考えられる。この場合、XRD の In-Plane により MgO の面から Cu_2O $(1\bar{1}0)$ がどの程度傾いているのかを測定することにより調査することができる。

2. 歪ハミルトニアンにより 1S-ortho 励起子の分裂幅で加わっている圧力を同定するときに用いたパラメータは一軸性応力下で求められたもので、二軸性にそれらのパラメータが適さない場合があると考えられる。

8 まとめと今後の課題

8.1 まとめと今後の課題

本研究では、融液成長法により、MgO 基板に挟まれた Cu_2O 薄膜試料を作成し、作成した試料の評価を X 線回折と発光スペクトルにおいて行った。X 線回折 (Out-of-Plane) の結果、MgO 基板 (100) 上で Cu_2O 薄膜は (100) と (110) で成長することが確認された。発光スペクトルの測定により、黄色 1S-ortho 励起子の直接再結合発光とフォノンサイドバンド発光を観測し、良質な試料が作成されていることを確認した。黄色 1S-ortho 励起子の分裂幅と、二軸性応力による歪ハミルトニアンから導き出された黄色 1S-ortho 励起子の応力依存性を比較することで、Cu_2O 薄膜中に加わっている応力の大きさを求めた。その計算結果から、(a)MgO 格子上に Cu_2O の格子が乗っている状態では、Cu_2O 薄膜に対して [100] と [010] から 1.41 kbar の圧縮性応力が、(b)MgO 基板の主軸に対して 45° 傾いて Cu_2O (110) が乗っている状態では、Cu_2O 薄膜に対して [110] から 1.33 kbar の圧縮性応力が、[001] からも 0.22 kbar の圧縮性応力が加わっていることがわかった。

今後の課題としては、前章でも述べたとおり、(b) ではこれまで予想してきた MgO 基板上での Cu_2O の成長配置では理解できない発光スペクトルの測定結果が出ているため、その原因究明のために、X 線回折の In-Plane 測定や歪ハミルトニアンへ代入するパラメータの再考を行う必要がある。また、現在、発光スペクトルの温度依存性まで測定できており、励起子の分布数の変化などが一軸性応力下のものと、この試料中のものとでどのような差が出るかを解明していく予定であ

る。その過程で、時間分解・空間分解発光の測定も必要である。更に、発光スペクトルで測定された不純物発光の同定が今回不十分であるため、その調査を行う。

Appendix

A 群表記

A.1 点群 $\mathrm{O_h}$ のキャラクター表

O_h	E	$8C_3$	$3C_4^2$	$6C_4$	$6C_2$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
${}^1\Gamma_1^+$ (A_{1g})	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
${}^1\Gamma_2^+$ (A_{2g})	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
${}^2\Gamma_3^+$ (E_g)	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0
${}^3\Gamma_4^+$ (T_{1g})	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1
${}^3\Gamma_5^+$ (T_{2g})	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1
${}^1\Gamma_1^-$ (A_{1u})	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
${}^1\Gamma_2^-$ (A_{2u})	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
${}^2\Gamma_3^-$ (E_u)	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0
${}^3\Gamma_4^-$ (T_{1u})	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
${}^3\Gamma_5^-$ (T_{2u})	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1

表 11: 点群 O_h の Koster 記号 (Mulliken 記号) によるキャラクター表。[25]

O_h	基底関数
${}^1\Gamma_1^+$ (A_{1g})	$x^2+y^2+z^2$
${}^1\Gamma_2^+$ (A_{2g})	$(x^2-y^2)(y^2-z^2)(z^2-x^2)$
${}^2\Gamma_3^+$ (E_g)	$2z^2-x^2-y^2,\ x^2-y^2$
${}^3\Gamma_4^+$ (T_{1g})	$xy(x^2-y^2),\ yz(y^2-z^2),\ zx(z^2-x^2)$
${}^3\Gamma_5^+$ (T_{2g})	$xy,\ yz,\ zx$
${}^1\Gamma_1^-$ (A_{1u})	$xyz(x^2-y^2)(y^2-z^2)(z^2-x^2)$
${}^1\Gamma_2^-$ (A_{2u})	xyz
${}^2\Gamma_3^-$ (E_u)	$xyz(2z^2-x^2-y^2),\ xyz(x^2-y^2)$
${}^3\Gamma_4^-$ (T_{1u})	$x,\ y,\ z$
${}^3\Gamma_5^-$ (T_{2u})	$x(y^2-z^2),\ y(z^2-x^2),\ z(x^2-y^2)$

表 12: 続き [25]

A.2 群の表記方法

本論では、Koster 記号を主に用いているが、その他の表記法との対応を表 13 に示す。

Koster	BSW	mixed	Mulliken
Γ_1^+	Γ_1	Γ_1^+	(A_{1g})
Γ_2^+	Γ_2	Γ_2^+	(A_{2g})
Γ_3^+	Γ_{12}	Γ_{12}^+	(E_g)
Γ_4^+	Γ'_{15}	Γ_{15}^+	(T_{1g})
Γ_5^+	Γ'_{25}	Γ_{25}^+	(T_{2g})
Γ_1^-	Γ'_1	Γ_1^-	(A_{1u})
Γ_2^-	Γ'_2	Γ_2^-	(A_{2u})
Γ_3^-	Γ'_{12}	Γ_{12}^-	(E_u)
Γ_4^-	Γ_{15}	Γ_{15}^-	(T_{1u})
Γ_5^-	Γ_{25}	Γ_{25}^-	(T_{2u})

表 13: 群表記の対応表

Koster: Koster 記号
BSW: Bouckaert-Smoluchowski-Wigner 記号
mixed: Koster と BSW の混合記号
Mulliken: Mulliken 記号

謝辞

本研究にあたり、パルスパワー科学研究所の赤井一郎教授には実験の助言から学会でのご協力など、深く感謝しております。自然科学研究科の市川教授には、昨年からでしたが、X 線回折に関しての様々なご助言とご協力をしていただき、試料評価に対して深みが出たと感じております。また、Cu_2O グループの岩満さんと太田くんにはいつも実験の際には積極的に協力していただきました。特に、実働を担当してくれた太田くんは、長時間の実験のときなどほとんど寝ることもなく、ほぼ一人でこなしてもらい非常に助かりました。そして、日々の充実した学生生活を送る上で共に過ごした研究室の皆様にも感謝いたします。

参考文献

[1] ペシック・スミス共著, 町田一成訳, 物理学選書１００ ボーズ・アインシュタイン凝縮, 吉岡書店 (2005).
(C. J. Pethic, H. Smith, Bose-Einstein Condensation in Dilute Gases, CAMBRIDGE (2002).)

[2] K. Yoshioka *et al*, Nat. Commun, **2**, 328 (2011), doi: 10. 1038/ ncomms 1335.

[3] 塩谷繁雄・豊沢豊・国府田隆夫・柊元宏編, 光物性ハンドブック, 朝倉書店 (1984).

[4] 唐沢力, 集中講義資料

[5] R. J. Elliott, Phys. Rev., **124**, 340 (1961).

[6] Y. Petroff, P. Y. Yu and Y. R. Shen, Phys. Rev. B, **12**, 2488 (1975).

[7] フェッター・ワレッカ著, 松原武生・藤井勝彦訳, 多粒子系の量子論（理論編）, マグロウヒル (1987).
(A. L. Fetter and J. D. Walecka, Quantum Theory of Many-Particle Systems, McGraw-Hill, New York (1971).)

[8] H. Matsumoto, K. Saito, M. Hasuo, S. Kono and N. Nagasawa, Solid State Commun., **97**, 125 (1996).

[9] 齋藤幸夫著, 原康夫・近桂一郎・丸山瑛一・松下貢編, 裳華房フィジクスライブラリー 結晶成長, 裳華房 (2002).

[10] 上羽牧夫著, 中村勝弘編, 非線形科学シリーズ２ 結晶成長のダイナミクスとパターン形成, 培風館 (2008).

[11] J. P. Neumann, T. Zhong and Y. A. Chang, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, **5**, 136 (1984).

[12] 麻蒔立男, 薄膜作製の基礎 (第２版), 日刊工業新聞社 (1977).

[13] N. Naka, Doctor Thesis, Department of Physics, Graduate School of Science, The University of Tokyo, 2002.

[14] R. G. Water, Fred H. Pollak, R. H. Bruce and H. Z. Cummins, Phys. Rev. B, **21**, 1665 (1980).

[15] H.-R. Trebin, H. Z. Cummins and J. L. Birman, Phys. Rev. B, **23**, 597 (1981).

[16] P. D. Bloch and C. Schwab, Phys. Rev. Lett., **41**, 514 (1978).

[17] Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. **23**, 53911 (1953).

[18] Zhao Jian-Zhou, Lu Lai-Yu, Chen Xiang-Rong, Bai Yu-Lin, Physica B, **245**, 387 (2007).

[19] I.-K. Suh, H. Ohta, Y. Waseda, J. Mater. Sci., **757**, 23 (1988).

[20] V. Massarotti, D. Capsoni, M. Bini, A. Altomare, A. G. G. Moliterni, Z. Krist., **213**, 259 (1998).

[21] N. Naka, S. Hashimoto and T. Ishihara, Jpn. J. Apl. Phys., **44**, 5096 (2005).

[22] K. Kawaguchi, R. Kita, M. Nishiyama, T. Morishita, J. Cryst. Growth, **143**, 221 (1994).

[23] T. Ito and T. Masumi, J. Phys. Soc. Jpn., **66**, 2185 (1997).

[24] 中山正昭, 半導体の光物性, コロナ社 (2013).

[25] 今野豊彦, 物質の対称性と群論, 共立出版 (2001).