

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：14701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23540369

研究課題名(和文)電子スピン共鳴法による電荷分離型光励起状態の再結合発光過程の実証

研究課題名(英文) Measurement of interaction distance of separately trapped electron and hole spins in semiconductor by advanced electron spin resonance method

研究代表者

秋元 郁子 (AKIMOTO, Ikuko)

和歌山大学・システム工学部・准教授

研究者番号：00314055

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、電子や正孔がもつスピン自由度に着目し、先端のスピン計測法を用いて、半導体中にトラップされた電子と正孔の再結合確率を決める電子と正孔の空間分布を実験的に観測することを目的とした。スピン間距離を計測するための条件に合致する再結合発光系を選定し、40 K以下の低温域で電子と正孔のスピン相互作用に由来する信号変調を見いだした。解析の結果、2-4 nm程度に離れた電子と正孔がスピン双極子相互作用していることを捉えた。

研究成果の概要(英文)：Purpose of this work was to clarify distance distributions between trapped electrons and holes which are going to emit recombination luminescence, by using advanced pulse EPR method. Selecting an appropriate system of doped semiconductor, aluminum doped titanium oxide crystal, modulation signals due to spin dipole interaction between electron and hole were successfully observed at the temperature below 40 K. This is a remarkable observation for a semiconductor. From the analysis of the signal, the modulation was better fitted by a function assuming spin interactions in the distance range of 2-4 nm. This means that spins of electron and hole trapped in an individual crystal unit cell interact over 8-9 unit cells before recombination.

研究分野：光物性

キーワード：再結合発光 パルスESR法 DEER法

1. 研究開始当初の背景

半導体や絶縁体において、光励起されたエネルギーが輻射緩和する時、通常は時間に対して指数関数的に減衰するが、ある種の半導体や絶縁体では、発光が時間のべき乗に従い、通常よりも長い時間をかけて減衰することがある。このような発光現象は、放射線を計測するためのシンチレーター物質や、医療用の X 線イメージングプレートに活用されている。

この時間のべき乗に従う発光は、光励起後分離してトラップに捕獲された電子と正孔が再結合発光するときに見られる現象である。その原理として、トンネル過程による再結合確率が電子-正孔対の距離に従い分布していることに由来することが、理論的に示されてきた。しかし、本研究を開始するまでの間、電子と正孔の空間配置については実験で検証されていなかった。

本研究で用いる手法であるパルス ESR 法によるスピン間距離測定法は、1990 年代以降の世界的な装置の普及と共に発達し、主にビラジカル分子やスピンラベルを付与したたんぱく質の反応中心においてスピン配置を調べる手法として確立してきたが、光照射により生成した半導体中の電子・正孔に適用された例はこれまでほとんどない。

2. 研究の目的

本研究では、電子や正孔がもつスピン自由度に着目し、過渡的準安定状態にあるトラップされた電子と正孔の空間分布配置を実験的にマッピングすることを目的とした。具体的には、光励起でトラップ電子とトラップ正孔を生成した後、パルス電子スピン共鳴 (ESR) 法であるエコー観測や電子-電子二重共鳴 (DEER ; Double electron-electron resonance) 法を用いて、電子と正孔のスピン間距離を求めることを目的とした。

3. 研究の方法

電子と正孔はそれぞれスピン自由度 $S=1/2$ を持つことから、電子-正孔スピン間のダイポール相互作用を検出することで、互いの距離を見積もることができる。本研究では、定常的な紫外光励起により生成した電子と正孔のスピン状態について X-band パルス電子スピン共鳴法 (ESR) (Bruker, ELEXSYS, E580) を用いて調べた。特に、パルス ESR 法の一つである 2 色の周波数を用いる 4-pulse DEER 法を実施し、電子-正孔スピン間の距離を算出した。

電子スピンと正孔スピンの二重共鳴を可能とするために、ある磁場の下、共振器の共鳴周波数の許容幅内で電子と正孔の両方が共鳴する再結合発光系を探索する必要がある。本研究では、研究開始当初において材料系を探索した結果、横国大 関谷らが開発した Al を 5 mol% ドープしたルチル型酸化チタン結晶 ($\text{Al}:\text{TiO}_2$) [1]において、温度と結晶方位を選択すれば、DEER 測定が実施可能であることを見出した。

4. 研究成果

(1) 電子・正孔スピンの ESR 信号

定常的な紫外線照射下で、 Ti^{4+} と置き換わった Al^{3+} ($I=5/2$, N.A.=100%) に捕えられた正孔の ESR 信号は、超微細相互作用分裂を伴い 100 K 以下で観測され、20 K 以下では飽和により信号強度が消失する。一方、酸素欠陥により Ti^{4+} に捕えられた電子の信号は 60 K 以下で観測される。Fig. 1 に両者が同時に観測される 55 K での CW ESR 信号の角度依存性を示す。電子の g 値の異方性と正孔の g 値および超微細相互作用による異方性は、結晶 ac 面内の磁場印加において反対称な角度依存性を示すので、磁場が結晶 a 軸に平行に印加されるとき ($H//a$)、電子と正孔の共鳴磁場が、周波数差に換算して 15 MHz まで近づく。

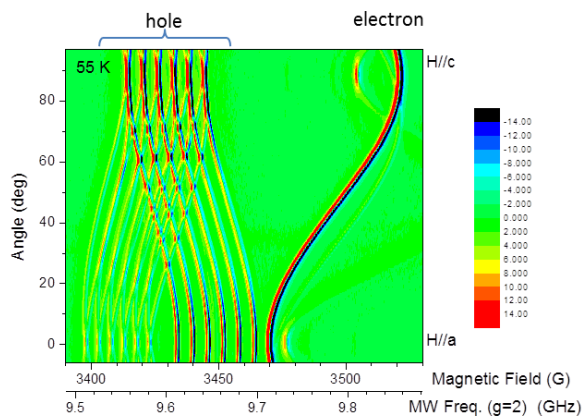


Fig.1 Angular dependence of CW ESR signals at 55 K

これらの信号は、関谷らにより CW 法により報告されている[1]が、本研究でパルス ESR 法によりエコー信号および FID 信号として初めて観測した。スピン緩和時間の温度依存性と正孔の飽和特性から、両者のエコー信号を同時に観測できるのは 25~55 K の温度域に限られる。大きな FID 信号と干渉しないようにマイクロ波パルス間の時間を長くとることにより、エコー信号観測が可能となり、それぞれのスピン緩和時間を測定した。90 K, H//a において、正孔のスピン横緩和時間は、 $T_2=3.3 \mu\text{s}$ であり、20 K, H//a で電子のスピン横緩和時間は $T_2=1.7 \mu\text{s}$, 28 μs , また電子の縦緩和時間は $T_1=150 \mu\text{s}$, 2.0 ms で、それぞれ 2 成分であった。

トラップされた電子・正孔は、100 K 以下の低温では熱活性化による消失の確率が低く、数時間単位の長い時間保持される。つまり、10 Hz で動作する紫外線パルスではトラップスピンの生成と消滅を繰り返すことができないので、当初計画したパルス光に同期させた時間分解 DEER 法は実施できなかった。

(2) 定常光励起下 DEER 測定による電子・正孔スピンの相互作用

2 色のマイクロ波による Pump & Probe

実験のためには、共振器の Q 値 ($= \nu/\Delta\nu$) より X バンドで $Q=300$ とした場合、 $2\Delta\nu \sim 70 \text{ MHz}$ 以内で相互作用するスピン種が分離して共鳴条件を満たしている必要がある。Fig. 1 に示したように、Al:TiO₂ においては、H//a の方位において DEER 法が可能である。

Fig. 2 に 4-pulse DEER 法のパルス列の概念図と 25 K での電子の Refocused Echo (RE) 信号の実測波形を示す。また、Fig. 3 には、H//a での RE 強度で検出した 25, 30, 35 K 各温度での ESR スペクトルを、電子共鳴を基準とし、 $g=2$ として換算した周波数差で示す。この温度領域では電子と正孔の信号が同時に観測できるが、25 K では正孔信号は飽和して小さくなる。

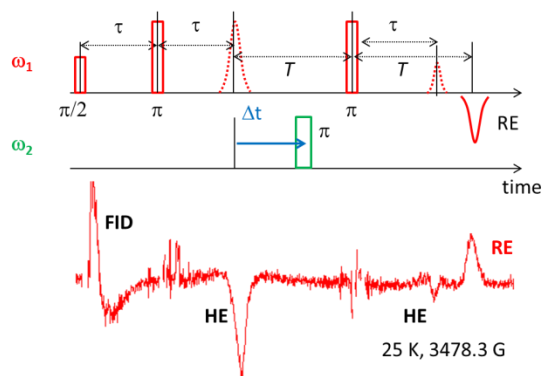


Fig.2 Schematic pulse sequence of 4-pulse DEER method (upper) and observed waveform of RE detection at 25 K (lower)

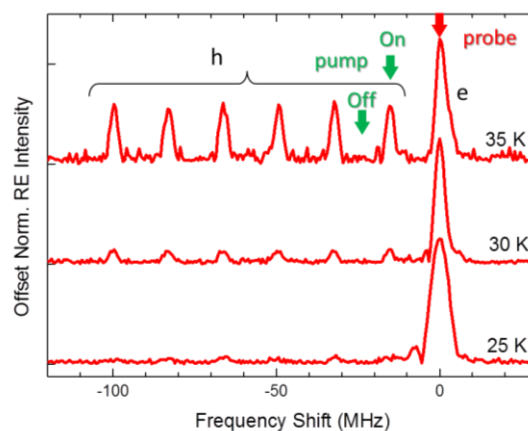


Fig.3 RE-detected ESR spectra at 25, 30, and 35 K (H//a, $\pi/2=16 \text{ ns}$, $\tau=1 \mu\text{s}$, $T=1.5 \mu\text{s}$)

4-pulse DEER 法で、正孔スピンを励起し (ω_2)、電子スピンの RE 信号 (ω_1) を時間 Δt に対し検出した (Fig. 2 参照)。励起マイクロ波周波数 ($\omega_2=2\pi\Delta\nu+\omega_1$) が高磁場側の正孔に共鳴しているとき ($\Delta\nu=15.0$ MHz) と、していないとき ($\Delta\nu=22.4$ MHz) の 30 K での DEER 測定結果を Fig. 4 に示す。共鳴時にのみ Δt に対して振動する信号変調を観測した。

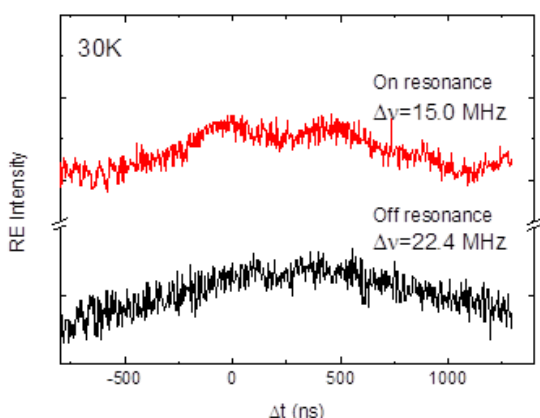


Fig.4 DEER signals with on/off resonance pumps at 30 K.

$\Delta\nu=15.0$ MHz のときの、25, 30, 35 K での DEER 測定結果を Fig. 5 に示す。低温ほど変調がはっきり見られた。低温では、正孔の信号は検出時には飽和しているものの、比較的弱い励起パルスによって駆動できていることを示している。この変調信号は、励起したスピンと検出したスピンの間にスピン双極子相互作用

$$\omega_{ee} = \frac{g_e^2 \mu_B^2 \mu_0}{4\pi\hbar} \frac{1}{r^3} (3\cos\theta^2 - 1)$$

が働いていることに由来するもので、信号解析により、両スピンの距離 (r) を見積もることができる。

解析ツール DeerAnalysis2006 [2]を用いて解析した結果、測定した変調信号を概ね再現するフィッティング曲線を得た (Fig. 6)。この結果から、スピン間距離は 2~4 nm の範囲に分布しており、特に距離 3.5 nm が

いずれの温度においても共通に算出された。

以上のことから、半導体ルチル型 Al:TiO₂ 結晶 ($a=b=4.58$ Å, $c=2.95$ Å) 中にトラップされた電子と正孔は、8~9 個の基本格子分だけ離れたスピン間で、双極子相互作用をしていることが明らかになった。

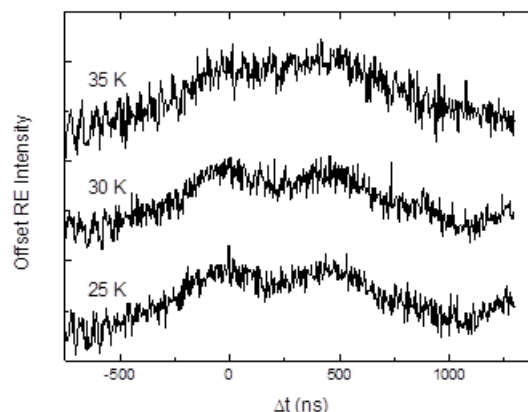


Fig.5 DEER signals at 25, 30, 35 K ($\Delta\nu=15.0$ MHz)

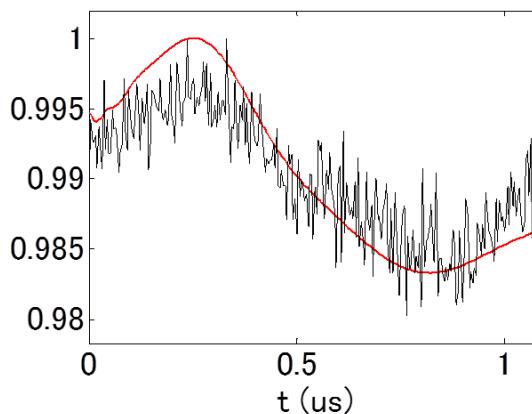


Fig.6 DEER analysis for modulation signal at 30 K ($\Delta\nu=15.0$ MHz)

- [1] T. Sekiya, Y. Takeda, S. Ohya, and T. Kodaira, *Phys. Status Solidi C* **2011**, 8, 173.
- [2] G. Jeschke, V. Chechik, P. Ionita, A. Godt, H. Zimmermann, J. Banham, C. R. Timmel, D. Hilger, H. Jung, *Appl. Magn. Reson.* **2006**, 30, 473–498.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 6 件)

1) Ikuko Akimoto and Takao Sekiya, “Spin interaction between trapped electron and hole on an Al doped TiO₂ crystal measured by pulse EPR Presentation preference”, 3rd Awaji International Workshop on “Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications” (3rd AWEST 2015, June 14 – 16, the Awaji Island, Hyogo, Japan)

2) Ikuko Akimoto and Takao Sekiya, “Pulse EPR detection of UV light generated spins on an Al doped TiO₂ crystal”, Joint conference of Asia-Pacific EPR/ESR Society & International EPR Society & The Society of Electron Spin Science and Technology (APES2014/IES/SEST2014, Nov.12-16, 2014, Nara, Japan)

3) Ikuko Akimoto and Nobuko Naka “Momentum relaxation times for optically excited delocalized electrons and holes in pristine diamond” 2nd Awaji International Workshop on “Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications” (2nd AWEST 2014, June 15 – 17, the Awaji Island, Hyogo, Japan)

4) 秋元郁子、関谷隆夫「Al ドープした TiO₂ 結晶における紫外線励起スピン種のパルス EPR 観測」第 52 回電子スピンサイエンス学会年会(SEST2013) (埼玉) 2013 年 10 月

5) 森澤 唯・高橋智子・阿部明莉・小玉展宏、秋元郁子「LaSc₃(BO₃)₄におけるホスト

励起から Ln³⁺ (Ln³⁺=Tb³⁺, Sm³⁺)イオンへのエネルギー移動」日本セラミックス協会 秋季シンポジウム(Sept,2012, 名古屋大学)2012 年 9 月 19 日 1C04

6) 深井克行、秋元郁子、神野賢一、小玉展宏 「シンチレーター母体結晶 LSB における X 線励起発光と熱ルミネッセンス」日本物理学会 2012 年秋季大会 (横国大) (2012 年 9 月) 18aPSB-20

[その他]
ホームページ等
<http://www.sys.wakayama-u.ac.jp/mc/photo/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

秋元 郁子 (AKIMOTO, Ikuko)
和歌山大学・システム工学部・准教授
研究者番号：00314055

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し