

平成 21 年 4 月 10 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19540347

研究課題名（和文）高密度励起した ZnO ナノ粒子の発光特性に関する研究

研究課題名（英文）Study on luminescence properties of highly excited ZnO nano particles

研究代表者

原田 義之 (HARADA YOSHIYUKI)

大阪工業大学・工学部・准教授

研究者番号：20288757

研究成果の概要：本研究は有望な青色-紫外発光材料の酸化亜鉛(ZnO)ナノ粒子について高密度励起下での発光特性の解明を目指して行われた。強励起フォトルミネッセンス測定により、気相堆積法で作製された ZnO ナノ粒子からの励起子分子発光と励起子-励起子散乱による P 発光を観測した。P 発光が出現する際の励起光強度にはしきい値が存在することを見出し、粒子が小さくなるほど P 発光は出現しにくくなることが判明した。さらに ZnO ナノ粒子をレーザーへ応用するための試料を試作し、レーザー発振の観測に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2008 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：光物性，ナノ材料

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 酸化亜鉛(ZnO)はワイドバンドギャップ(室温で約 3.37eV)を有し、有望な青色-紫外発光素子の材料として大きな期待が寄せられている。特に ZnO の励起子と励起子分子は大きな束縛エネルギー(各々約 60, 15meV)をもつとともに、これらの非線形性と巨大振動子効果に興味を持たれている。これまで ZnO については良質な薄膜による研究が中心であったが、最近、ZnO ナノワイヤー、ロッド、及び、ナノ粒子等の研究も盛んに行われるようになってきた。一般に、ナノ粒子は周りの環境と大きなエネルギー障壁で囲まれ、キャリアの拡散・流出を防げるので、高密度励起した電子や正孔、励起子などを粒子内に保持することが可能である。その意味にお

いて高密度励起したナノ粒子については励起子間相互作用や励起子多体効果を研究する格好の対象となりうる。一方、ナノ粒子はバルク結晶と比べ相対的に大きな割合をもつ表面や粒子を取り囲む媒体との界面が発光過程に及ぼす影響について明らかにされつつある。現在、様々な製法により ZnO ナノ粒子が作製されてはいるものの、サイズの均一性や品質など未だ問題点も多い状況にあり、欠陥に伴う可視発光(Green band等)が支配的である原料粉末が多く見受けられる。(2) 本研究に至る過程においてミクロンサイズの ZnO 微粒子の光物性に興味を持ってきた。2枚の石英板を張り合わせ、そのミクロンオーダーの狭い隙間に 0.1%程度の ZnO 原料粉末を含むアルカリハライド(KCl等)粉末を融

解・浸透させ、単結晶化させて測定用試料を準備した[Y. Harada *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) L1318]. アルカリハライド結晶中に埋め込まれたZnO微粒子では原料粉末でよく見られる可視発光が消失し、低温で励起子によるバンド端発光が明瞭に観測された。この結果はアルカリハライドが微粒子表面を効果的に改質し、結晶の質が向上したものと考えられる。励起光強度を増大させるとともに大きな光学利得( $\sim 50\text{cm}^{-1}$ )をもつ励起子分子発光を観測した。光共振器中にZnO微粒子を埋め込むことで、発振閾値と指向性を有するレーザー発振の観測に成功した [Y. Harada *et al.*, J. Appl. Phys. **98**(2005)093510.]. そのような一連の研究を踏まえ、本研究ではより小さなサイズのZnOナノ粒子における高密度励起下での振舞いを調べるに至った。

## 2. 研究の目的

高密度励起下における半導体の発光特性については II-VI 族半導体を中心とした研究が盛んで、励起子分子発光、高密度励起子ガス(励起子-励起子散乱等)による発光、電子-正孔プラズマからの発光がよく知られている。中でも酸化亜鉛(ZnO)は励起子分子状態から電子-正孔プラズマ状態に至る様々な励起状態からの発光が観測可能な材料で、これらの研究で注目されている半導体の一つである。高密度励起したZnOからの発光特性に関してはバルク結晶やエピタキシャル薄膜による報告例は多いが、ナノ粒子における研究はあまりみられない。励起子分子発光などを観測するのに必要な良質のZnOナノ粒子を作製することが困難であることも一つの要因と考えられる。

本研究ではZnOナノ粒子における高密度励起下での発光特性の解明を目指すものである。本研究で用いる試料作製には工夫を凝らし、粒子サイズを変えたときの励起子分子から励起子-励起子散乱といった高密度励起状態の変遷、及び、高密度励起状態の生成・消滅過程と粒子サイズとの関連を明らかにする。さらにそれら高密度励起状態を用いる反転分布を利用したレーザー発振の実現とデバイスへの応用を目指すものである。

## 3. 研究の方法

最近、ZnOナノ粒子は化粧品や紫外線防止パウダー等の原料として、広く巷に出回るよ

うになってきたが、プラズマを用いた気相堆積法によって作製されたZnOナノ粒子はかなり品質が高いことが知られている。本研究ではこの方法による粉体および溶剤に分散させたスラリー(Nanotech社製等)を用いた。各粒子はサイズが比較的均一で、多角形状を有する。実験では平均粒径が8から200nmの範囲で、サイズの異なるいくつかの粒子を選択し、各々について試料作製を行った。図1には粒子サイズが30nmのZnOナノ粒子の走査電子顕微鏡(SEM)像を示す。

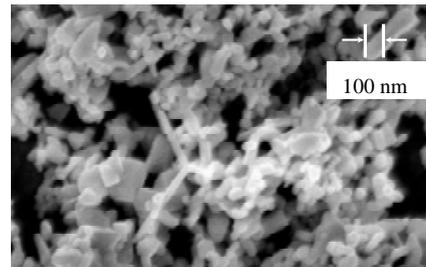


図1 ZnOナノ粒子(30 nm)のSEM像。

光学測定用の試料は以下のような方法により作製した。石英板( $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ )の上にナノ粉末を適量置き、その上から壁解したアルカリハライド単結晶( $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ )を被せ、窒素雰囲気中の下700-800で加熱してアルカリハライドを融解させた後、徐冷して固化させた。図2に試料の全体図を示す。

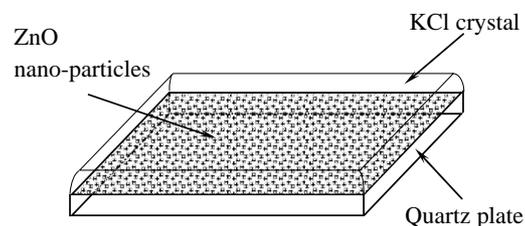


図2 石英板上に作製したアルカリハライド結晶中のZnOナノ粒子試料の全体図

アルカリハライドは多結晶状態であるが、ほぼ透明である。ZnOの融点(1975)はアルカリハライドの融点より高温のため融解しない。ZnOナノ粒子は石英板近くのアルカリハライド結晶中に分散し、各粒子はその形状を保ったままの状態で存在する。その他、各種金属上にZnOナノ粒子をスピコート法により塗布した試料もあわせて準備した。

フォトルミネッセンス(PL)スペクトル測定における弱励起用光源としてはHe-Cdレーザー、強励起用にはパルスNd:YAGレーザーを用いた。分光器で分光された光強度は紫外

高感度型 CCD カメラを用いて検出した。

なお、試料温度は He クローズ型冷凍機を用いて約 9 K から室温までの範囲でコントロールした。

#### 4. 研究成果

##### (1) 弱励起下での PL スペクトル

石英基板上に置かれた ZnO ナノ粒子 (30nm) における弱励起下での PL スペクトルの温度依存性を図 3 に示す。3.376 eV のエネルギー位置には自由励起子 (FE) の遷移に伴う発光線と 3.364 eV には束縛励起子 (BE) 発光線が明瞭に観測される。さらにその低エネルギー側には LO フォノンレプリカが見られる。BE 発光は温度の増加とともにすばやく減衰し、約 100 K でほぼ消失する。一方、FE 発光は温度の増加に伴って、低エネルギー側にシフトし、その発光強度は減少するものの、室温においても観測される。発光が室温で観測される理由は、FE の束縛エネルギー (60 meV) が室温の熱エネルギーと比べて十分に大きいことによる。

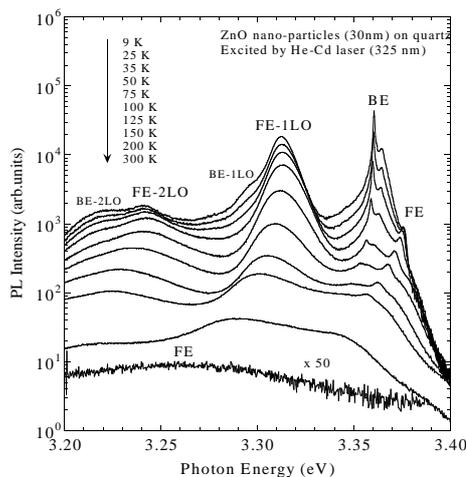


図 3 弱励起下における石英基板上 ZnO ナノ粒子 (30 nm) の PL スペクトル。

##### (2) 強励起下での PL スペクトル

ZnO ナノ粒子 (30 nm) の PL スペクトルの励起光強度依存性を図 4 に示す。励起光強度を徐々に増加させると、BE 発光の低エネルギー側から新たな発光バンドが出現する。この発光は約 3.35 eV にピークを持ち、低エネルギー側に裾を引く逆ボルツマン形状を有する。励起光強度の増加に対して強度が非線形的 (光強度の約 1.7 乗) に増す傾向も見られた。これは励起子分子 (M) 発光と呼ばれる発光で、励起子分子が片方の励起子を一つ残

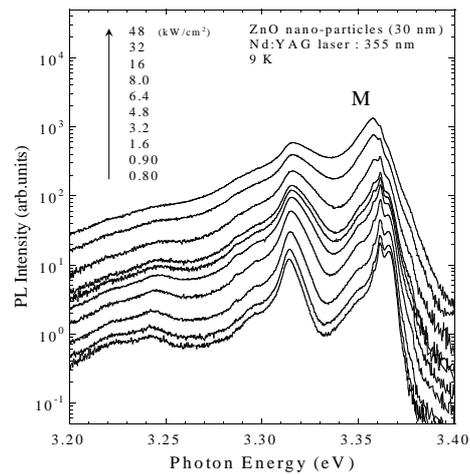


図 4 ZnO ナノ粒子 (30 nm) における PL スペクトルの励起光強度依存性。

して消滅する際に生じる発光であると考えられる。ここで解析により、励起子分子の束縛エネルギーとして約 16 meV が得られた。

さらに強く励起したときの PL スペクトルを図 5 に示す。M 発光が飽和するとともに、P 発光が現れ、非線形的に強度が増大していく様子が見られる。励起光強度に対して P 発光の積分強度をプロットしたものを図 6 に示す。

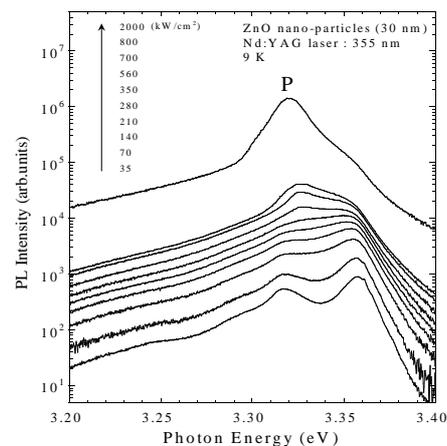


図 5 ZnO ナノ粒子 (30 nm) における PL スペクトルの励起強度依存性。

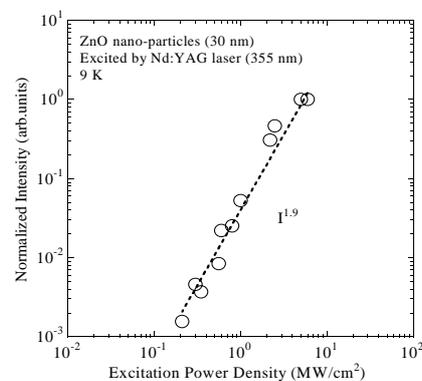


図 6 P 発光の積分強度の励起光強度依存性。

励起光強度の増加に対して非線形的(光強度に対して 1.9 乗)に増す傾向が見られる。これらの結果により、この発光は励起子-励起子散乱による発光と考えられる。励起子が高密度に生成すると、励起子同士が衝突により互いに運動量やエネルギーをやり取りするようになる。状態  $n=1$  にある 2 つの励起子が衝突する場合を考えると、片方の励起子が  $n=2, 3, \dots$  の高次の励起状態に散乱され、もう一方がフォトンの状態に散乱される。この発光が励起子-励起子散乱による発光である。この場合 P 発光が出現する励起光強度のしきい値はおよそ数百  $\text{kW}/\text{cm}^2$  である。

図 7 に 8 nm の ZnO ナノ粒子に対する PL スペクトルの励起光強度依存性を示す。発光はブロードで、強度も全体的に弱い。励起光強度の増加とともに P 発光強度は非線形的に増加し、ピークも低エネルギーシフトする傾向は 30 nm の場合と同様である。しかし P 発光が出現する励起光強度のしきい値は約  $10 \text{ MW}/\text{cm}^2$  以上でかなり増加する傾向がある。

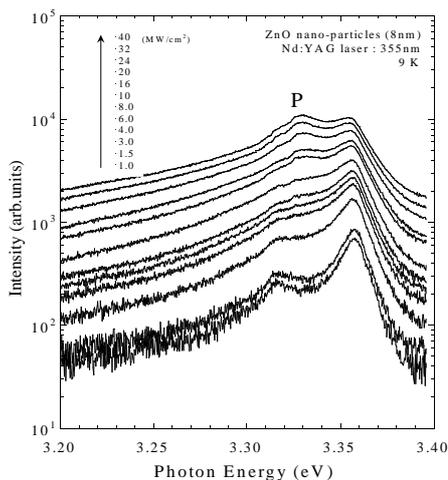


図 7 ZnO ナノ粒子(8 nm)におけるの PL スペクトルの励起光強度依存性。

特に P 発光が出現するしきい値は粒子サイズに依存している結果が得られた。そこでこの詳細を調べるため、粒子の体積としきい値との関係を調べた。それらの関係を示したものが図 8 である。粒子サイズが小さくなるに伴って、しきい値は急激に増大し、サイズの 2.6 乗に反比例することがわかる。従って、しきい値はおよそ体積に反比例すると言える。体積が小さくなるほど励起子どうしの散乱が減り、その過程に伴った発光が起こりにくくなることを示唆している。

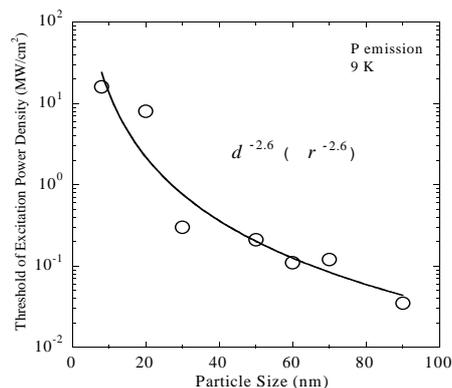


図 8 P 発光のしきい値と粒子サイズ依存。

元々のねらいは粒子のサイズを小さくしていくと、励起子の閉じ込め効果が作用しはじめて、発光が劇的に増加するものと予想された。P 発光等ではしきい値が低くなるものと考えられたが本実験の結果は逆であった。

励起子-励起子散乱の確率が粒子サイズに依存していることを示唆する実験や理論は今のところ見当たらない。ただし参考事例として半導体量子ドット中の電子-フォノン散乱確率に関して理論的に言及した報告がある [U. Bockelmann, Phys. Rev. B48 (1993) 17637.]。半導体量子ドットでは電子のエネルギー準位と運動量の離散化が顕著に現れ、準位間の緩和に対する運動量とエネルギー保存を同時に満たす音響フォノンが存在しない。加えて LO フォノンについてもエネルギー分散が小さいため、限られたエネルギー間隔をもつドットしか相互作用できない。これにより非発光準位への緩和が加速され、発光効率の低下を引き起こすというものである。

体積が大きいときに励起子-励起子散乱の確率が増加するような振舞いを示すことから、励起子同士の散乱には適当な空間(大きさ)が必要なのかも知れない。言い換えると、粒子サイズが小さくなると励起子のとりうる波数(運動量)とエネルギーは制限を受け、保存則を満たす散乱過程しか起こらないのかも知れない。この場合、励起子のボア半径より  $2 a_B = 3.8 \text{ nm}$  とされ、粒子サイズは約 8 nm 以上であるので、量子サイズ効果が効果的に作用する大きさではない。にもかかわらず、粒子サイズが小さくなるに従い、しきい値は急激に増大する点は重要である。一方、表面・界面が粒子の体積に占める割合が増えることで励起子の無輻射崩壊過程が増えて発光が抑制されることが考えられるが、まだ

よくわかっていない．以上の結果は特にP発光へのレーザー応用においては注意を要するであろう．多くの異なるサイズのナノ粒子でさらなる研究が必要であると考えられる．

### (3) レーザーへの応用

ここではこれまでの研究結果を踏まえ，レーザー用試料の試作と評価を行った．2枚の石英板からなるファブリ・ペロー型光共振器中に ZnO ナノ粒子 (30 nm) を埋め込んだ試料を試作した．図9にその試料の PL スペクトルの励起光強度依存性を示す．励起光を増加させると 3.32 eV 付近に多数の発振線が出現する．発振しきい値を有しており，励起子分子発光に起因するレーザー発振と考えられる．原因はよくわかっていないが，発振線の間隔が一定ではなく，ミラーで形成される光共振器に伴うレーザーかどうかは断定できない．ただし ZnO ナノ粒子の高密度励起からのレーザーが観測できたことは重要であり，この方法でのレーザー応用も可能である．

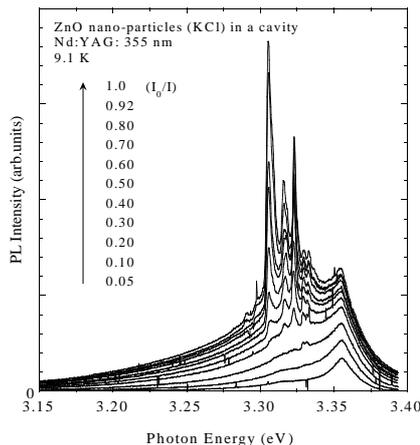


図9 光共振器中の ZnO ナノ粒子 (30 nm) における PL スペクトルの励起光強度依存性．

最後に，光共振器構造ではなく ZnO ナノ粒子 (90 nm) をアルカリハライド中に分散させ，石英板上にのせた試料における室温でのレーザー特性について述べる． $4 \text{ MW/cm}^2$  の励起光強度で 3.22 eV あたりに見られる P 発光は励起を強くすると，新たにいくつかの発光線が出現する (図 10)．発振線のエネルギーは定まった値や間隔を持たず，バラバラでランダムな位置に現れる．もちろんしきい値も存在する．この試料では共振器構造を有していないので非常に特殊なレーザーと言え，最近よく報告がなされているランダムレーザーであろうと推測される [H. Cao, *et al.* PRL **82** (1999) 2278.]．

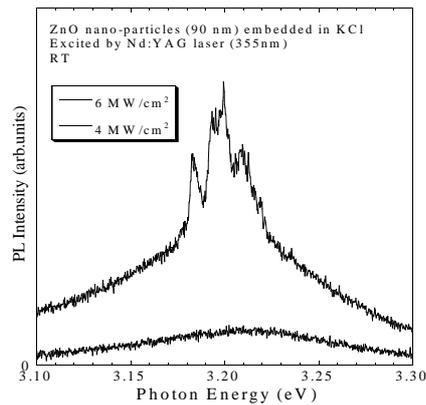


図 10 しきい値前後での室温 P 発光スペクトル．

ここで示した ZnO ナノ粒子を用いたレーザーの発振しきい値はかなり高いものの，作製の容易さや励起子が絡んだ高密度励起状態を利用する点で今後大きな可能性をもつレーザーである．試料作製法の改善によってはしきい値の低下が見込め，発振位置の制御も可能となるかも知れない．

本研究での結果を簡単にまとめると次のようになる．プラズマを用いた気相堆積法で作製された ZnO ナノ粒子を用いて測定用試料を作製し，それらの発光特性について調べてきた．強励起下での発光スペクトルの測定により，ナノ粒子からの励起子分子発光，及び，励起子 - 励起子散乱による P 発光を観測することができた．特に P 発光が出現する際の励起光強度のしきい値と粒子サイズとの間に相関が見られ，粒径が小さくなるほど P 発光は出現しにくくなる傾向がみられた．この現象について粒子サイズと励起子 - 励起子散乱確率という観点から検討した．最後に，ZnO ナノ粒子をレーザーデバイスへ応用するため，様々な試料を試作し，励起子分子からのレーザー発振と P 発光が関与するランダムレーザー発振の観測に成功した．まだ発振位置やしきい値などうまく制御するには至っていないものの，それらのレーザー特性を把握するとともに，その機構について多くの知見が得られた．

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

原田義之，「高密度励起した ZnO ナノ粒子の発光特性」，応用物理学会結晶工学分科会年末講演会概要集, 45 (2008) 査読無．  
 檀原 有吾，原田 義之，神村 共住，平井 豪，大野 宣人，「酸化亜鉛微粒子の励起子発光の熱処理効果 II」，第 19 回光

物性研究会概要集,142-145 (2008)査読無.  
T. Hirai, N. Ohno, Y. Harada, T. Horii, Y. Sawada, and T. Itoh, "Spatially resolved cathodoluminescence spectra of excitons in a ZnO microparticles", Appl. Phys. Lett., **93**, 041113-1-3(2008) 査読有.

A. Fujimoto, Y. Harada, K. Doi, H. Fukui, and T. Yodo, "Optical and Electrical Properties of ZnO single crystal coated with KCl", Extended abstracts of the 27<sup>th</sup> electronic materials symposium, 267-268 (2008)査読無.

檀原 有吾, 平井 豪, 原田 義之, 大野 宣人, 「ZnO超微粒子における励起子発光の表面改質効果」, 第18回光物性研究会論文集, 279-282 (2007) 査読無.

Y. Harada, A. Fujimoto, and S. Hashimoto, "Biexciton Emission and Lasing of Superfine ZnO particles in a Cavity", Proc. of the 28<sup>th</sup> International Conf. on the Phys. of Semicond., 265-266 (2007) 査読有.

T. Hirai, Y. Harada, S. Hashimoto, M. Matsumura, and N. Ohno, "Exciton Annihilation in ZnO Ultrafine Particles with Size of 10-40nm", Jpn. J. Appl. Phys. **46**, No.21, L522-L524 (2007) 査読有.

#### [学会発表](計14件)

原田 義之, 「アルカリハライド中に埋め込んだZnOナノ粒子の発光特性」, 2009年春季第56回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学, 平成21年3月30日.

平井 豪, 澤田 祐志, 原田 義之, 大野 宣人, 伊藤 正, 「酸化亜鉛微粒子の空間分解力ソーデルミネッセンス分光」, 日本物理学会, 立教大学, 平成21年3月28日.

檀原 有吾, 原田 義之, 神村 共住, 平井 豪, 大野 宣人, 「熱処理したZnO超微粒子の励起子発光(II)」, 日本物理学会, 立教大学, 平成21年3月28日.

藤元 章, 原田 義之, 福井 仁史, 淀 徳男, 「ZnO単結晶とナノ粒子の熱処理によるClドーピング効果」, 日本物理学会, 立教大学, 平成21年3月27日.

原田 義之, 「高密度励起したZnOナノ粒子の発光特性」, 応用物理学会結晶工学分科会年末講演会, 学習院大学, 2008年12月11日.

檀原 有吾, 原田 義之, 神村 共住, 平井 豪, 大野 宣人, 「酸化亜鉛微粒子の励起子発光の熱処理効果II」, 第19回光物性研究会, 大阪市立大学, 2008年12月5日.

藤元 章, 原田 義之, 土肥 宏多, 福井 仁

史, 淀 徳男, 「KCl処理したZnO単結晶の光学的特性とキャリア濃度の温度依存性」, 第69回応用物理学会学術講演会, 中部大学, 2008年9月3日.

Y. Danhara, T. Hirai, Y. Harada, N. Ohno, "Luminescence properties of ZnO annealed fine particles", The 15<sup>th</sup> International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, 7-11 July, 2008, Lyon, France.

Y. Harada, I. Tanahashi, and N. Ohno, "Luminescence enhancement of ZnO nano-particles on metal surface", The 15<sup>th</sup> International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, 7-11 July, 2008, Lyon, France.

A. Fujimoto, Y. Harada, K. Doi, H. Fukui, and T. Yodo, "Optical and electrical properties of ZnO single crystal coated with KCl", The 27<sup>th</sup> Electronic Materials Symposium (EMS-27), Laforet Shuzenji, Izu, July 11 2008.

檀原 有吾, 平井 豪, 原田 義之, 大野 宣人, 「ZnO超微粒子の表面改質と励起子発光」, 日本物理学会第63回年次大会, 近畿大学, 2008年3月26日.

原田 義之, 大野 宣人, 「金属上に置かれたZnOナノ粒子における発光増強」, 日本物理学会第63回年次大会, 近畿大学, 2008年3月26日.

檀原 有吾, 平井 豪, 原田 義之, 大野 宣人, 「ZnO超微粒子における励起子発光の表面改質効果」, 第18回光物性研究会, 大阪市立大学学術情報総合センター, 2007年12月15日.

檀原 有吾, 平井 豪, 原田 義之, 大野 宣人, 「ZnO微粒子の励起子発光の熱処理効果」, 日本物理学会第62回年次大会, 北海道大学, 2007年9月21日.

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

原田 義之 (HARADA YOSHIYUKI)

大阪工業大学・工学部・准教授

研究者番号: 20288757