

平成22年 5月13日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20760015  
 研究課題名 (和文) ZnO 薄膜における高密度励起状態特有のフォノンサイドバンドからの誘導放出  
 研究課題名 (英文) Stimulated emission from phonon sideband of electron-hole plasma in a ZnO thin film  
 研究代表者  
 市田 秀樹 (ICHIDA HIDEKI)  
 大阪大学・先端科学イノベーションセンター・助教  
 研究者番号：50379129

研究成果の概要 (和文)：近紫外領域における光デバイスとして注目されている ZnO において、レーザーデバイスへの応用の可能性の知見を得るために誘導放出過程についての研究を行った。その結果、ZnO 薄膜において、電子正孔プラズマ状態のフォノンサイドバンドを利用した誘導放出過程の存在を明らかとした。

研究成果の概要 (英文)：We have investigated stimulated emission processes in ZnO, which has been intensively studied from the interest in the application of optoelectronic device in a near ultraviolet region. In this work, we report on the existence of the stimulated emission process from a phonon sideband of an electron-hole plasma in a ZnO thin film.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：光物性

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：ZnO, 時間分解ダイナミクス, 高密度励起, 誘導放出

## 1. 研究開始当初の背景

ワイドギャップ半導体として着目されている ZnO は、近紫外領域における光デバイスへの応用が期待されている物質であり、ZnO を光デバイスへの応用、特にレーザーデバイスへの応用を考えた場合、誘導放出過程の存在が不可欠である。ZnO における誘導放出を伴う発光過程としては、主に①励起子-励起子散乱発光と②電子・正孔プラズマ発光が知られている。励起子-励起子散乱による誘

導放出は、光励起の場合、光学利得が発生するしきい値が電子・正孔プラズマ(以下,"EHP"と略す)発光が関与する場合に比べて通常約 1-2 桁程度低くなることから、着目されており、近年、室温における励起子-励起子散乱による誘導放出過程が報告されている。一方、EHP 発光における光学利得は、GaN 等において半導体レーザー等に応用されており、非常に大きな光学利得を持つが、ZnO においては励起子による誘導放出過程のみ

が突出して着目されており、EHP 発光からの光学利得の詳細に関する報告は数少ない。さらに、本研究において着目している、ZnO における EHP 状態特有のフォノンサイドバンドからの発光過程に関する報告は全くない。しかしながら、ZnO は極性半導体であるため電子とフォノンとの相互作用力は大きく、EHP のフォノンサイドバンド発光が観測されることが予想され CdS において観測された例があるだけで、その他の物質ではこれまでに観測された例はなく、その詳細については明らかとなっていない。そこで、本研究では、ZnO における EHP 状態特有のフォノンサイドバンドに着目し、それからの誘導放出が起こるかどうかについての検証を行った。

## 2. 研究の目的

電子・正孔プラズマ状態におけるフォノンサイドバンド発光は、その発光エネルギー位置が、EHP 発光よりもフォノンエネルギーの整数倍だけ低エネルギー側に存在することから、高密度状態特有のバンドギャップ収縮を考慮したとしても、バンド間吸収等による光損失を受けにくく、また、発光過程の終状態がフォノン状態であるために、そのプロセスは三準位系と見なすことが出来、誘導放出が起こりやすいと考えられる。このような特徴から、EHP 状態におけるフォノンサイドバンドは、EHP 発光そのものよりも、大きな光学利得が存在する可能性がある。

本研究の目的は、近紫外領域における光デバイスへの応用が期待されているワイドギャップ半導体の ZnO 薄膜における、EHP 発光におけるフォノンサイドバンド発光を利用した誘導放出過程の存在を光学利得スペクトルより明らかにすることである。

## 3. 研究の方法

本研究では、ZnO 薄膜の EHP 発光におけるフォノンサイドバンドに関して、時間分解発光スペクトルと過渡吸収スペクトルの2つの手法から、そのダイナミクスと光学利得スペクトルの測定を行った。

本研究に用いた試料は、rf マグネトロンスパッタリング法により(0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上に作製した ZnO 薄膜(~200 nm)である

時間分解発光スペクトルの測定においては、サブピコ秒の時間分解能を有する光カーゲート法を用いて測定を行った。本測定においては、試料の励起光源に再生増幅チタンサファイアレーザー(繰り返し: 1 KHz, パルス幅: ~200 fs)のパルス光を Optical Parametric Amplifier にて波長変換を行い、その第 4 高調波(エネルギー: 3.52 eV、励起光強度: 460  $\mu$ J/cm<sup>2</sup>)を用い、基本波を光カーゲート法におけるゲート高として用いた。

なお、カー媒質には、SES1 ガラスを用いた(時間分解能: ~0.4 ps)。また、過渡吸収スペクトル測定におけるプローブ光には、CaF<sub>2</sub> 結晶を用いて発生させた白色光を用いた。なお、測定はすべて 10 K で行った

## 4. 研究成果

(1) ZnO 薄膜における電子・正孔プラズマ状態特有のフォノンサイドバンドの時間分解発光スペクトルについて

ZnO 薄膜における高密度励起状態のダイナミクスの測定結果を述べる前に、定常状態の測定結果について述べる。図 1 は、ZnO 薄膜における時間積分発光スペクトルの励起強度依存性である。最低励起強度においては、励起子分子発光(M, ●)および励起子-励起子散乱発光(P, ○)が観測されている。励起強度を増大させると、P 発光強度が顕著に増大し、さらには、励起強度が Mott 転移密度条件以上となると、電子・正孔プラズマ発光(EHP, ■)が観測され、さらには EHP 発光の低エネルギー側に新たな発光バンド(EHP-L+, □)が観測される。この発光バンドは、EHP 発光ピークとのエネルギー差が、光生成キャリア密度より見積もられる L0 フォノン-プラズモン結合モードのエネルギーにほぼ等しくなることなら、電子・正孔プラズマ状態特有のフォノンサイドバンド発光であると考えられる。このような電子・正孔プラズマ状態特有のフォノンサイドバンド発光については、CdS において観測されているが、これまでに ZnO において観測された例はない。

次に、ZnO 薄膜における電子・正孔プラズマ状態特有のフォノンサイドバンド発光のダイナミクスの測定結果について述べる。図

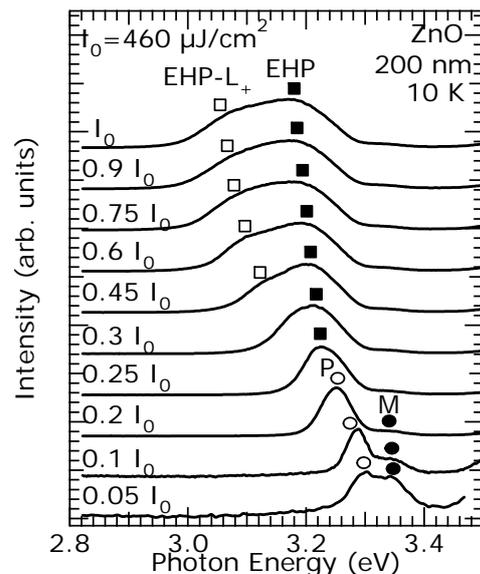


図 1. ZnO 薄膜における発光スペクトルの励起強度依存性。

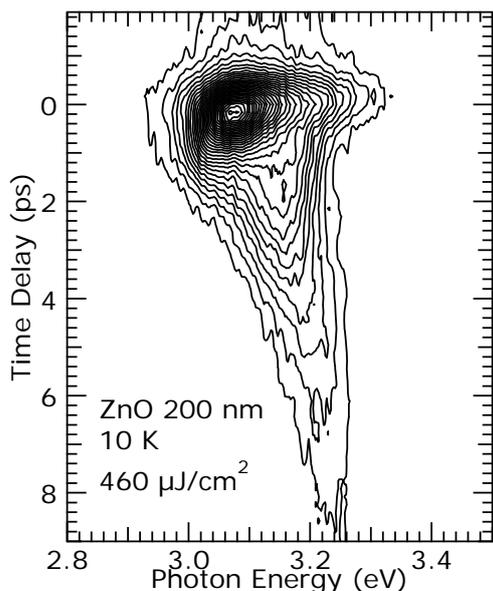


図 2. ZnO 薄膜における発光スペクトルの時間分解発光スペクトルのイメージ図。

1 において EHP-L+発光が明確に観測される励起強度 ( $460 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) での、光カーゲート法による時間分解発光スペクトルを図 2 に示す。時間分解発光スペクトルにおいては、 $3.1 \text{ eV}$  付近に明確に EHP-L+発光が観測されており、急速に減衰していることが分かる。遅延時間を増大させると、発光ピークエネルギーの時間変化と共に、主発光バンドが EHP-L+から EHP, P 発光へと順に変遷している様子が明確に観測された。これは、光生成された電子・正孔密度の動的な変化を反映している。

(2) ZnO 薄膜における電子・正孔プラズマ状態特有のフォノンサイドバンドの過渡吸収スペクトル法を用いた光学利得スペクトルについて

ZnO 薄膜における電子・正孔プラズマ状態特有のフォノンサイドバンド発光からの誘導放出の可能性を検討するために、その過渡吸収スペクトル測定を行ったので、その結果について述べる。図 3 には、ZnO 薄膜における (a) 定常状態の発光スペクトルと、(b) 過渡吸収スペクトル測定によって得られた差分吸収スペクトルを示す。励起強度は、 $450 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  である。なお、図中の X と記した実線は、ZnO 薄膜における A 励起子エネルギーを示している。上図には、過渡級数スペクトル測定を行った励起強度条件での時間積分発光スペクトルを示している。上図においては、電子・正孔プラズマ (EHP) 発光バンドとその低エネルギー側に EHP-L+発光バンドが明確に観測されていることが分かる。次に図 3 (b) に示す差分吸収スペクトルの時間変化に

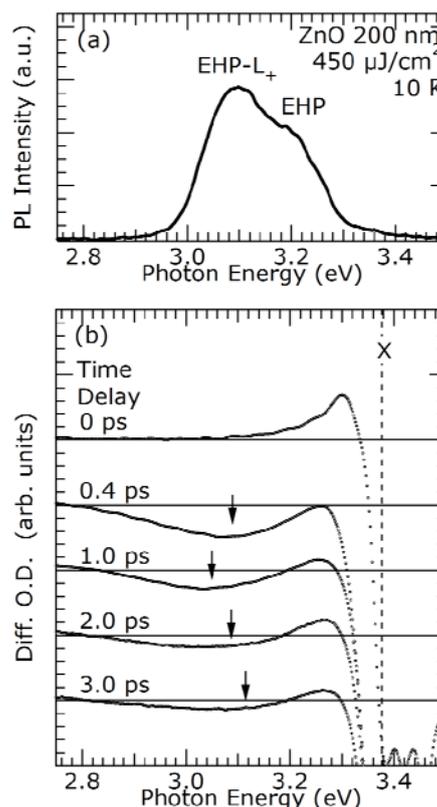


図 3. ZnO 薄膜における (a) 発光スペクトルと (b) 過渡吸収スペクトル。

着目すると、全ての時間領域において、電子・正孔プラズマ状態が形成されたことによる励起子吸収バンド (X で示したエネルギー領域) の bleaching が生じていることが明らかである。EHP-L+発光バンド付近のエネルギー領域に着目すると、差分吸収スペクトルにおいて負の吸収強度変化が、矢印の位置に観測される。これは、電子・正孔プラズマのフォノンサイドバンドにおいて光学利得が観測されたためであると考えられる。この光学利得の大きさであるが、最大で  $\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$  と大きな光学利得の値を持つ事となった。次に光学利得の大きさである負の吸収強度変化量に着目すると、EHP バンドよりも EHP-L+バンドにおいて、大きな吸収強度変化が観測されていることが分かる。これは、EHP バンドよりも低エネルギー側に存在する EHP-L+バンドの方が大きな光学利得を有することを示している。これは、電子正孔プラズマ状態が掲載された場合のバンドギャップ収縮や高密度キャリア状態でのバーシュタインモシフトを考慮したとしても、EHP-L+バンドはバンドギャップよりも低エネルギー側に位置することから、再吸収の影響が少なくなることもその一つの要因であると考えている。さらに、矢印で示した負の吸収変化が最大となるエネルギー位置の時間変化に着目すると、

1.0 ps までは低エネルギー側シフトを示し、その後、高エネルギー側シフトを示す。特に遅延時間が 1.0 ps 以降の領域において観測される高エネルギーシフトは、キャリア密度の動的な減少により、LO フォノン-プラズモン結合モードのエネルギーの変化とバンドギャップ再構成によるバンドギャップ収縮が小さくなることを反映しているためであると考えている。上記の結果は、ZnO 薄膜において電子・正孔プラズマのフォノンサイドバンドからの誘導放出の可能性を示唆するものであり、今後、この誘導放出過程を用いたデバイスへの応用が期待される。

## 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 1 件)

- ① H. Ichida, S. Wakaiki, K. Mizoguchi, D. Kim, Y. Kanematsu, M. Nakayama, "Ultrafast Dynamics of Electron-Hole Plasma Coupled to Optical Phonons in a ZnO Thin Film", *Ultrafast Phenomena XV*, Springer Series in Chemical Physics 92, 査読有, Vol. 92, pp. 226-228 (2009).

[学会発表] (計 2 件)

- ① H. Ichida, S. Wakaiki, K. Mizoguchi, D. Kim, Y. Kanematsu, and M. Nakayama, "Time-resolved photoluminescence spectra of electron-hole plasma coupled to longitudinal optical phonons in ZnO thin film", *The 15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter*, 9, July, 2008, Lyon, France.
- ② H. Ichida, S. Wakaiki, K. Mizoguchi, D. Kim, Y. Kanematsu, and M. Nakayama, "Ultrafast Dynamics of Electron-Hole Plasma Coupled to Optical Phonons in a ZnO Thin Film", *XVI International Conference on Ultrafast Phenomena*, 10, June, 2008, Stresa, Italy.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

市田 秀樹 (ICHIDA HIDEKI)

大阪大学・先端科学イノベーションセンター・助教

研究者番号：50379129