ZnSエピタキシャル膜の励起子と共鳴ラマン効果

非会員 金藤仁 (新潟職能短大)

打木久雄 波多哲 森山強 飯田誠之 (長岡技科大)

鎌田敦之 (東芝研究開発センター)

Excitons and Resonant Raman Scattering in Epitaxial ZnS Films

Hitoshi Kinto (Niigata Polytech. College),

Hisao Uchiki, Satoru Hata, Tsuyoshi Moriyama and Seishi Iida

(Nagaoka University of Technology),

Atsushi Kamata, Non-member (Toshiba Research and Development Center)

Exciton lines and Raman scattering lines appearing at band edge region of epitaxial ZnS films were investigated under tunable picosecond light pulse excitations. The decay times of excitons bound to neutral donors (I_2 line) and acceptors (I_1 line) at low temperatures were measured for the first time with the use of a streak camera. The decay times of the I_1 and I_2 lines were found to be 190 ps and 40-60 ps, respectively. These decay times were compared with calculations based on the giant oscillator strength model and Sanders-Chang's theory. Under tunable (3.7 - 3.9 eV) picosecond light pulse excitations, resonant enhancements of Raman scattering intensities were observed for LO-, 2LO-, 3LO-, TO- and LO+TO-phonon lines. The dependence of two LO-phonon Raman line intensity on excitation photon energy showed resonant enhancements with the free exciton state.

キーワード: ZnS、励起子、共鳴ラマン

1. まえがき

ZnSは青色発光素子用材料として期待されている直接遷移型II-VI族化合物半導体である。p型伝導の制御が報告されている⁽¹⁾⁻⁽²⁾が、ZnSの自由励起子や束縛励起子系の光物性については十分なデータが無い。不純物による束縛励起子線はドナーやアクセプター状態の情報を提供する。さらに吸収端近傍のエネルギーをもつ光子で励起すると励起子が関与した共鳴ラマン散乱も観測される⁽³⁾。

本報告は、エピタキシャル成長法でGaAs基板上に成長させたn型およびp型のZnS膜について、ピコ秒可変波長励起源を用いて、これらの発光やラマン散乱過程を検討したものである。

2. 実験方法

試料は(100)GaAs基板上に気相エピタキシャル法で作製したp型のZnS膜(#190, #V73) および、(100)GaAs基板上にMOCVD法で作製したn型のZnS膜(#489, #490)の4種である。励起光源は、連続モード同期Nd:YAGレーザーの第2高調波光(532 nm)で励起された色

素(DCM)レーザーの第2高調波光(3.7~3.9 eV、平均パワー 100 μ W、パルス繰り返し 4 MHz)で、試料は小型冷凍機で14 Kまたは16 Kに冷却した。発光とラマン散乱光の時間積分スペクトルは30 cmのダブル分光器と冷却光子増倍管付きのフォトンカウンターを用いて測定した。発光の減衰特性の測定にはシングルポリクロメータと冷却2次元CCDセンサー付きシンクロスキャン型ストリークカメラを用いた。ストリークカメラでは測定できない長寿命成分はダブル分光器と時間相関単一光子計数法で測定した。

3. 結果と議論

<3.1> 励起子領域における時間積分スペクトル 図1は励起光の光子エネルギー(E_{ex})を変えて測定したp型試料 #190の励起子領域の時間積分スペクトルである。図1中の I_1 で示された3.781 $\pm$ 0.001 eVの発光は、中性アクセプターに束縛された励起子による発光であると思われる⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。この試料では自由励起子発光は観測されなかったが、14 Kでの反射スペクトルに見られる反射異常から自由励起子エネルギー(E_x)は3.799 eVと見積られた。

図1 p 型 Z n S の励起子領域の時間積分スペクトルの励起光子エネルギー依存性
Fig.1. Time-integrated exciton region spectra in p-type ZnS at several exciting photon energies.

図1中に2LOと示されているラインは2LOフォノンによるラマン散乱線である。この図からラマン散乱線のエネルギーが自由励起子エネルギーに近づくともラマン散乱強度が共鳴的に増大することが分かる。これについては次節で議論する。

〈3.2〉 束縛励起子発光の減衰時間 図2には、自由励起子エネルギーより約2LOのエネルギー分(87 meV)だけ高い光子エネルギー(3.887 eV)の光でp型試料(#V73)を励起した場合に得られた I_1 束縛励起子線(3.780 eV)のピーク強度の時間変化をシンクロスキャンストリークカメラで測定した結果を示す。挿入図は時間積分スペクトルである。この試料では I_1 線は196 psの時定数で減衰した。また図1の試料では時定数は190 psであった。これらの I_1 線のピークエネルギーは1 meV程度異なるが、幅も広く別の線であるかどうかは明確でない。図3には、図2とほぼ同じ光子エネルギー(3.886 eV)の光でn型試料(#489)を励起した場合に得られた I_2 束縛励起子線(3.785 eV)のピーク強度の時間変化の様子を示す。この試料では I_2 線強度は60 psの時定数で減衰した。また別の

図2 p 型 Z n S の束縛励起子線強度の時間変化。
挿入図は時間積分スペクトルを示す。

Fig.2. Temporal behavior of a bound exciton (I_1) line in p-type ZnS at 14 K. The inset shows a time-integrated spectrum.

試料(#490)では時定数は40 psであった。

HenryとNassau⁽⁷⁾の提出した巨大振動子強度モデルに基づく次式から束縛励起子の減衰時間を求めることができる。電子の有効質量 $m_e=0.39m_0$ ⁽⁸⁾、正孔の有効質量 $m_h=0.42m_0$ ⁽⁸⁾、1分子あたりの自由励起子の振動子強度 $f_x=0.0043$ ⁽⁹⁾、遷移波長 $\lambda=328\times 10^{-7}$ cm、束縛エネルギーを I_1 では $E_B=19$ meV、 I_2 では $E_B=14$ meV、ZnS 1分子あたりの体積 $\Omega_{mol}=39.6 \text{ \AA}^3$ 、屈折率 $n=2.4$ として、減衰時間 τ は、

$$\tau = 4.50 \frac{\lambda^2 \Omega_{mol} [2(m_e + m_h) E_B]^{\frac{3}{2}}}{8\pi \hbar^3 n f_x} \dots\dots\dots (1)$$

より、 I_1 、 I_2 に対してそれぞれ $\tau=189$ ps、119 psとなる。一方、ZnSeに対して実験値と合うと報告⁽¹⁰⁾⁻⁽¹¹⁾されているSC理論⁽¹²⁾によれば、これらの値はそれぞれ $\tau=38$ ps、21 psとなる。我々のp型ZnSで得られた I_1 の減衰定数の実測値(試料#V73では196 ps、#190では190 ps)は前者の理論値とほぼ一致すると言える。しかし、 I_2 の実測値(試料#489では60 ps、#490では40 ps)はどちらの理論値とも合っていない。理論値は放射再結合寿命の値であるが、実際の発光寿命にはAuger過程などの寄与も含まれると考えられるため、ドーパ量との対応を調べる必要がある。これらの I_1 線や I_2 線のスペクトル幅はZnSe等に比べて広く、複数の発光線が重なっている可能性もあ

図3 n型ZnSの束縛励起子線強度の時間変化。挿入図は時間積分スペクトルを示す。
Fig.3. Temporal behavior of a bound exciton (I_2) line in n-type ZnS at 14 K. The inset shows a time-integrated spectrum.

る。今後発光線の位置と減衰時定数との対応を更に詳しく調べる必要があると思われる。

〈3・3〉 ラマン散乱過程と共鳴効果 以下、この節では自由励起子エネルギーを E_x ($=3.799$ eV)、LOおよびTOフォノンエネルギーを E_{LO} ($=43.5$ meV) および E_{TO} ($=35$ meV) と記す。図1では2LOフォノンラマン線の強度は励起光子エネルギー E_{ex} が $E_x + 2E_{LO}$ ($=3.886$ eV) のときに共鳴的に増大している。同様な共鳴効果はLO、TO、LO+TO、3LOフォノンによるラマン線について観測された。

2LOフォノンによるラマン散乱過程を検討するために、図1の試料(#190)で2LOラマン線の時間積分強度の励起光子エネルギー依存性を測定した。結果を図4に白丸で示す。励起光子エネルギー (E_{ex}) と自由励起子エネルギー (E_x) の差 ($E_{ex} - E_x$) を横軸に取ってある。 $E_{ex} - E_x + 70$ meVでは束縛励起子発光とラマン散乱成分が重なるため、発光線とラマン線が重ならない場合の発光強度を差し引きラマン成分を求めた。この強度を三角印で示してある。また、 $E_{ex} - E_x - 46$ meVのとき約300 psの寿命をもつバックグラウンド発光がラマン線と重なっていたため、単一光子計数法で測定し、時間的にバックグラウンド成分を差し引いてラマン成分を求めた。図中の黒丸はこうにして得た値を意味する。これら以外の領域ではラマン成分のみと思われるので補正は行っていない。

図4 2LOラマン線強度の励起光子エネルギー依存性。(1)~(3)は計算から求めた共鳴曲線を表す。
Fig.4. Intensity change of 2LO-Raman line in ZnS (#190) as a function of exciting light photon energy. Theoretical curves of the 2LO-Raman intensity are shown for three processes. See the text.

励起光子エネルギーが励起子エネルギーより大きい場合に期待される2LOラマン線の自由励起子との共鳴は図5のようなときであり、 $E_{ex} - E_x = 2E_{LO} = 87$ meVのとき共鳴条件となる。実際に図4からこのような共鳴効果が観測されていると思われる。予備の実験ながら、このようなラマン散乱の励起子共鳴は混晶の $ZnS_{0.95}Se_{0.05}$ でも観測された。

図4の $E_{ex} - E_x = 40$ meV付近にディップが見られるが、これは共鳴の相殺効果、 $n=2$ の自由励起子準位、バンドの影響などが考えられる。しかし、今までのところ定量的な検討は行っていない。また、励起光子エネルギー (E_{ex}) が自由励起子エネルギー (E_x) に近いところでも共鳴的増大が期待される。 $E_{ex} - E_x \leq -17$ meVでは共鳴的变化が認められる。この部分の励起光子エネルギーと2LOラマン散乱光強度の関係から散乱過程について検討してみた。一般にラマン散乱断面積の表式はいくつかの項の重なりからなる。最起すれば、重なり干渉項の寄与を無視でき実験とのフィッティングが容易になる。2LOラマン散乱には次の3つの過程⁽¹³⁾が知られている。(1)同時に2つのフォノンを散乱する、(2)2つのフォノンを連続的に散乱する、(3)1次の一つのフォノン散乱を2回繰り返す過程である。これらの3つの過程について自由励起子状態との共鳴にバンドの効果を取り入れた計算から得たラマン線強度の励起光子エネルギー依存性と実験とのフィッティングを行った結果を図4に(1)~(3)に示す。この部分の実測と最もよく合うのは散乱効率 σ を次の式⁽¹⁴⁾で与えたときで

図5 2LOラマン線の自由励起子状態との共鳴条件。

Fig.5. Resonance condition of 2LO-Raman intensity with free exciton.

ある。

$$\sigma \propto A_D \frac{E_{LO}^2}{(E_X - E_{ex} + 2E_{LO})} + A_C \int_{E_g - E_{ex}}^{E_g - E_{ex} + 2E_g} dE_k \frac{1}{1 - e^{-2\pi\alpha}} \frac{E_{LO}}{(E_k + 2E_{LO})E_k} \quad \dots (2)$$

$$\frac{A_D}{A_C} = \frac{2E_g}{E_{LO}}, \alpha = \frac{1}{ka_0}, E_k = E_g + \frac{h}{2\mu} k^2 - E_{ex}$$

E_g は励起子の束縛エネルギー、 a_0 はボーア半径、 μ は換算質量を表す。

この式は(1)の過程によるものである。C d Sでは(2)の過程が支配的であるという報告がある⁽¹⁵⁾。我々の試料では励起子エネルギーより低エネルギー側に広いスペクトル幅をもつバックグラウンド発光があるためラマン散乱光強度の測定レンジが約1桁と狭い。C d S⁽¹⁵⁾では2桁以上の範囲で測定しており、Z n Sでのラマン散乱過程を決定するには、自由励起子より低エネルギー領域にバックグラウンドの発光のない試料を用いて測定し比較することが望ましい。

4. むすび

G a A s 基板上にエピタキシャル成長させたp型および2種のn型Z n Sの励起子領域の発光とラマン散乱線について調べた。ピコ秒光源とストリークカメラを用い、束縛励起子発光の寿命を直接測定した。中性アクセプター束縛励起子 (I_1) 発光の寿命 (190-196 ps) は巨大振動子モデルに基づく放射再結合寿命 (189 ps) とほぼ一致するが、中性ドナー束縛励起子 (I_2) 発光の寿命 (40-60 ps) は巨大振動

子モデルによる値 (119 ps) より短くS C理論による値 (21 ps) より長い。ドーパントやドーパ量依存性はどうなるかなど、更に多くの試料について測定する必要がある。

波長可変光源を用いて自由励起子準位によると思われるラマン散乱の共鳴的増大を初めて観測した。自由励起子エネルギーより低い励起光子エネルギー域での2LOラマン線強度の共鳴曲線から2つのフォノンの散乱過程についても検討した。

(平成6年9月25日受付)

文 献

- (1) S.Iida, T.Yatabe and H.Kinto: Jpn. J. Appl. Phys. **28**(1989)L535.
- (2) S.Iida, T.Yatabe, H.Kinto and M.Shinohara: J. Crystal Growth **101**(1990)141.
- (3) H.Kanie, M.Nagano and M.Aoki: Jpn. J. Appl. Phys. **30**(1991)1360.
- (4) Y.Kawakami, T.Taguchi and A.Hiraki: J. Crystal Growth **89**(1988)331.
- (5) J.Gutowski, I.Brosier and G.Kudlek: Phys. Rev. **B39**(1989)3670.
- (6) H.Kinto, M.Yagi, K.Tanigashira, T.Yamada, H.Uchiki and S.Iida: J. Crystal Growth **117**(1992)348.
- (7) C.H.Henry and K.Nassau: Phys. Rev. **B1**(1970)1628.
- (8) A.D'Andrea and R.Del Sole: Phys. Rev. **B25**(1982)3714.
- (9) B.Segall and D.T.F. Marple in: Physics and Chemistry of II-VI Compounds, Ed. M.Aven and J.S.Prenner (North-Holland Publishing Company-Amsterdam, 1967)P337.
- (10) T.Steiner, M.L.W.Thewalt and R.N. Bhargava: Solid State Comm. **56**(1985)933.
- (11) G.H.Kudlek, U.W.Pohl, Ch.Fricke, R.Heitz, A.Hoffmann, J.Gutowski and I.Brosier: Physica B **185**(1993)325.
- (12) G.D.Sanders and Yia-Chung Chang: Phys. Rev. **B28**(1983)5887.
- (13) A.K.Ganguly and J.L.Birman: Phys. Rev. **162**(1967)806.
- (14) Y.Oka, T.Kushida, T.Murahashi and T.Koda: J. Phys. Soc. Japan **36**(1974)245.
- (15) Y.Oka and T.Kushida: J. Phys. Soc. Jpn. **33**(1972)1372.

金 藤 仁

1962年10月17日生まれ。86年東京理科大学理学部第一部物理学科卒業。同年長岡技術科学大学工学部技官。93年雇用促進事業団新潟職業能力開発短期大学校講師。主としてワイドギャップ化合物半導体の光物性の研究に従事。

打木 久雄 1949年10月 3日生まれ。72年埼玉大学理工学部物理学科卒業。79年京都大学大学院理学研究科物理学第一専攻修了。80年東京大学理学部助手。88年長岡技術科学大学助教授。化合物半導体のレーザー分光の研究に従事。理博。

波多 哲 1968年10月22日生まれ。93年東京工芸大学工学部電子工学科卒業。現在、長岡技術科学大学大学院工学研究科電子機器工学専攻在学中。ピコ秒レーザを用いたワイドギャップ化合物半導体のラマン散乱および発光寿命に関する研究に従事。

森山 強 1970年 6月29日生まれ。93年長岡技術科学大学工学部電子機器工学課程卒業。現在、同大学院工学研究科電子機器工学専攻在学中。気相法によるII-VI族化合物半導体のエピタキシャル成長と短波長レーザへの応用に関する研究に従事。

飯田 誠之 1938年 1月10日生まれ。62年東京大学理学部物理学科卒業。同年、東京芝浦電気株式会社入社。79年長岡技術科学大学工学部助教授。現在同教授。この間、半導体レーザ、発光素子に関する研究、関連する化合物半導体材料の結晶成長及び光物性に関する研究に従事。理博。

鎌田 敦之 1956年 1月29日生まれ。81年東京工業大学総合理工学研究科電子化学専攻修士課程修了。同年(株)東芝入社。研究開発センター材料デバイス研究所勤務。化合物半導体発光材料の研究開発に従事