ZnO薄膜の励起子レーザー発振

瀬川 勇三郎

理化学研究所 フォトダイナミクス研究センター (〒980-0868 宮城県仙台市青葉区長町字越路19-1399)

Lasing of Excitons in ZnO Thin Films

Yusaburo SEGAWA

*The Institute of Physical and Chemical Research, Photodynamics Research Center
19-1399 Koeji, Nagamachi, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-0868*

(Received April 12, 1999)

A high quality ZnO thin film was grown by the laser molecular beam epitaxial technique. Under high-density excitation, the exciton-exciton collision process (P line) was observed at room temperature in ZnO thin films where the exciton binding energy is 60 meV. From the edge of the sample, a rapid increase in the P line was observed with increasing excitation power. A fine structure originating from the cavity mode was also observed. These facts suggest the lasing of the exciton at room temperature. Crystal growth of the ZnMgO mixed crystal and the stability of the ZnO/ZnMgO heterostructure were discussed. Optical properties of the ZnO/Zn_{0.8}Mg_{0.2}O multi-quantum-well show that the electrons and holes are well confined in this heterostructure.

Key Words: Exciton, Laser, Zinc oxide, Multi-quantum-well, Zinc magnesium oxide

1. はじめに

近年半導体を中心として、量子井戸、量子細線、量子ドットなどの、いわゆるナノ構造に対する興味が増している。これは、これらナノ構造化による、電子の状態密度の尖鋭化に対する興味と、その半導体レーザーなどへの利用の為である。

しかし、尖鋭化した状態密度の利用であるなら、励起子の利用も考えられる。陽子に電子が束縛されて水素原子が作られるように、半導体内に、光励起により、あるいはp-i-n接合構造のi層への電子正孔の注入により、電子と正孔が空間的に共存する時、この電子と正孔はクーロン引力により互いに束縛される。この電子正孔対は、エキシトンあるいは励起子と呼ばれる。水素原子の電子状態の基底状態は、電子の束縛エネルギーと、電子のボーア半径で表され、励起状態は、イオン化エネルギーに収束するs, p, d等の離散状態で記述される。これと同様に、励起子も、その伝導帯に対する束縛エネルギー E_{ex} と、ボーア半径 r_B でその性質が記述される。ただ、通常励起子の束縛エネルギーは、GaAsで約5meVであり、近年紫外および青色レーザー材料として注目されているGaNやZnSeでも約20meV程度である。この値は、室温で与える熱エネルギー(20meV)に比べあまり小さくなく、室温での励起子のレーザー発振への寄与については、議論が分かれている¹⁾。

ここでは、励起子の束縛エネルギーが約60meVであり、高

室温かつ高密度励起下でも、励起子の存在が期待できるZnOについて、我々の研究を紹介する。

2. ZnOの薄膜製作

ZnOは六方晶系の結晶構造を持つワイドギャップ半導体であり、励起子束縛エネルギーは先に述べたように約60meVと大きい。この為室温かつ高密度励起下でも、励起子の存在が期待でき、最近励起子による室温レーザー発振が報告された²⁾。結晶製法、レーザー発振については、すでに詳しく別に述べられているので³⁾、ここでは簡単に説明する。

試料はレーザーMBE法により製作された。装置の概念をFig.1に示す。真空装置のバック圧力は 1×10^{-9} Torrであり、高速電子線回折像が結晶成長中も観測可能である。純度99.999%の粉末を焼結して作られたZnOターゲットはKrFエキシマーレーザーにより照射される。レーザーの波長は248nm、パルス幅は20nsec、繰り返しは10Hzである。レーザーによりスパッタされたZnOは分子の状態で、組成をあまり変えず基板に到達し、単結晶が成長する。さらに基板付近に酸素ガスを導入し、酸素の抜けを防いでいる。基板はサファイヤc面(0001)で、基板温度は550°C、成長速度は 5×10^{-3} nm/pulseである。得られたZnO薄膜は、c軸が基板面に垂直の単結晶で表面に六角柱の形が見られ、この六角柱の大きさは数十nmのオーダーである。

Fig.1 Schematic illustration of the laser molecular beam epitaxy apparatus.

3. ZnO薄膜の発光スペクトルと温度変化

上記の方法で製作された、50nm程度の膜厚のZnO薄膜の発光および吸収スペクトルを、Fig.2に示す。発光の励起源はHe-Cdレーザー(325nm, 5mW)である。10K付近では束縛励起子発光が支配的であるが、100K付近よりやや高エネルギー側の自由励起子発光が顕著となり、発光線幅を広げながら、温度上昇に伴い低エネルギー側にシフトする。また、低温で測定した吸収スペクトルには励起子によるはっきりとした構造が見られるが、この吸収構造もやはり、温度の上昇と共に、線幅を広げながら低エネルギーシフトを示す。自由励起子による発光のピークは低温において、当然の事ながらこの励起子吸収線と一致するが、注目される事

Fig.2 Photoluminescence spectra excited by the 325 nm line of a cw He-Cd laser at various temperatures. E_{ex} and I are the free A-exciton emission and neutral acceptor bound exciton emission, respectively. Dashed lines show the absorption spectra.

は、室温においても、図に見られるように、吸収と発光の両ピークは一致しており、室温における励起子の存在を示している事である。

従来からよく知られているように⁴⁾多くのII-VI族化合物半導体では、低温での強励起下で、励起強度の増加と共に、まず自由励起子発光の低エネルギー側に励起子分子の発光が現われる。次に、さらに励起強度を増すと、励起子励起子散乱によるいわゆるP発光が、さらに低エネルギー側に顕著に現われる。

特にZnOでは、励起子の束縛エネルギーがII-VI族化合物半導体では最大であることにより、高密度励起下で、2個の最低準位(1S)に在る励起子が衝突し、1個の励起子がさらに高いエネルギー状態(2Sあるいは解離状態)に励起され、残された励起子はそのエネルギー分だけ低いエネルギーで発光する過程(P_2 ,あるいはP)が観測される⁵⁾。励起子の束縛エネルギーを E_b とすると P_2 は $3/4E_b$, Pは E_b だけ自由励起子発光より低エネルギー側にあらわれることになる。

さて、ZnO薄膜をモードロックYAGレーザーの第3高調波光(355nm, パルス幅35psec, 10Hz)を励起源として高密度励起を行うと、低温における、高密度励起下でのZnOの発光スペクトルには、P線発光と P_2 線発光が見られる。ここで注目される事は、P線あるいは P_2 線の発光が低温から室温まで、連続して観測された事である。P線発光は、先に述べたように、自由励起子の低エネルギー側に、励起子の束縛エネルギーだけ低いエネルギーで発光するのだが、今回のZnOにおいては、Fig.3に見られるように、低温から室温まで、ほとんど束縛エネルギーが変化する事なく、P線と P_2 線の存在が確認できた。この事は、低密度励起下のみならず、高密度励起下でも、室温のZnO薄膜中に励起子が存在している事を示している。

Fig.4に、室温での発光スペクトルの励起強度依存性を示す。励起強度を上げるに伴い、まず励起子励起子散乱で、残された励起子が2S状態になる発光(P_2 線)が現われ、次に残された励起子が解離状態であるP線が強くなる。さらに励起強度を増加すると、最後に電子正孔プラズマからの発光と考えられているN線が顕著となる。これらの発光線の励

Fig.3 Temperature dependence of free exciton (Ex), bound exciton (I) and exciton-exciton scattering process (P_2 and P). Dashed line is the estimated energy of the exciton-free electron scattering process.

起強度依存性のふるまいは、室温においても、低温において従来研究されてきた様子と全く同様である。

Fig.4 Excitation power dependence of the luminescence at room temperature.

Fig.5 P-band intensity as a function of the angle between pumping stripe pattern and in-plane crystal axis. 0 degree corresponding the ZnO [1100] direction. The inset depicts the experimental configuration.

Fig.6 Polarized P band emission spectra for the electric field perpendicular (TE) and parallel (TM) to the c -axis. The inset shows the peak separation of the fine structures plotted against the excited length L .

4. ZnO薄膜の光励起レーザー発振

さて次に室温における誘導放出過程について述べる。薄膜試料の表面を線状にレーザーで励起し、試料側面、励起線の延長方向より発光を観測すると、励起子励起子散乱による誘導放出過程が観測される。P線の発光が顕著な試料を選択し、誘導放出過程を観測したところ、

- 1) 誘導放出の強度が、明瞭ないき値を示して急速に増大する。
- 2) Fig.5に見られるように、誘導放出の強度が、線状の励起レーザー形状の線の方に依存する。線の方が六角柱の面に垂直の時、最も強い。線の方が六角柱の頂角方向の時、最も弱い。
- 3) Fig.6に見られるように、誘導放出のスペクトルに微細構造が存在する。またこの微細構造の間隔は、挿入図に見

られるように、線状に励起した、励起長の逆数に比例する。

などの特徴が観測された。

3)の微細構造は、ファブリーペロー共振器の縦モードであり、共振器長は励起レーザー長で決められていると考えられる。すると、1)いき値が有る、3)共振器を構成している、の特徴より、試料はレーザー発振していると結論づけられる。では、共振器は、どのように構成されているのだろうか。ファブリーペロー共振器の縦モードが見られるためには、共振器を構成する二枚の平行平板鏡の反射率がかなり高く、鏡の平面度および平行度もやはり良い必要がある。2)の実験より考えると、自然成長した六角柱の面を利用する事で、平面度および平行度が自動的に達成され、高密度励起された六角柱と、励起されていない六角柱との屈折率差より、比較的高い反射率が達成されていると考えられる。

以上の実験より、室温において、励起子が明らかに関与しているレーザー発振が初めて達成されたと考えられる。

5. ZnO/ZnMgOヘテロ構造の形成と量子井戸製作

ZnOにMgを固溶することによりZnOのワイドギャップ化とヘテロ接合構造の形成を試みた⁶⁾。この時、レーザーMBEのターゲットに用いたZnMgO焼結体の組成に比べ、サファイヤ基板上に成長したZnMgO薄膜の組成は、Mgの比が、約2.5倍であることが、誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析による組成測定から示された。これは、ZnOあるいはZnの蒸気圧がMgOあるいはMgの蒸気圧に比べ高い為であると考えられる。Fig.7にMgを最大45%まで固溶した試料のバンド端吸収の変化の様子を示す。最初、吸収に観測された励起子による鋭い構造は、混晶化により次第にはっきりとはしなくなるが、Mgの固溶により、最大0.8eVのワイドギャップ化が達成されている。通常の熱力学的平衡状態では、Mgの固溶は最大約4%程度と見積もられている⁷⁾ので、レーザーMBE法の非平衡な結晶成長条件を用いる事で、非常に大きな固溶が達成されている事がわかる。X線回折の測定では、Mgの組成33%の試料で、MgOの回折線が

Fig.7 Absorption spectra of pure ZnO and $Mg_xZn_{1-x}O$.

Fig.8 Photoluminescence spectra of ZnO/MgZnO multi quantum well structures. Well widths d_w are shown in the figure.

ZnMgO混晶の回折線に比べ 10^{-4} 程度の強度で観測され始める。またX線光電子分光法(XPS)の測定より、ZnO/ZnMgOヘテロ界面の価電子帯オフセットは、約60%と見積もられ、電子正孔共に良好な閉じ込めを受けることが期待される。

さらにZnO/ZnMgOヘテロ界面の熱安定性を調べるため、アニールによる熱拡散の測定を行った。X線回折、光吸収スペクトルの結果は双方とも、この異種接合は、700度までの1時間のアニールに対し安定であり、800°C以上で相互拡散が始まる事を示している。以上の結果から、ZnO/ZnMgOヘテロ構造は電子正孔の良好な閉じ込めが可能で、かつ熱的に安定であり、発光素子として実用化が可能であると考えられる。

以上の予備実験の後ZnO/ZnMgO多重量子井戸の製作を試みた。サファイヤ(0001)基板上に先ず100nmの厚みの

Fig.9 Photoluminescence (solid line) and photoluminescence excitation spectrum (dashed line) of ZnO/MgZnO multi quantum well structure with a well width of 5 nm.

Fig.10 Well width dependence of the ZnO/MgZnO multi quantum well structures.

ZnOをバッファ層として形成し、その上に、厚さ9.2nmの $\text{Zn}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}$ をバリア層とするZnOの多重量子井戸を10層形成した。X線回折のサテライトより量子井戸の周期を決定したところ、求められた井戸幅は、成長時間より推定した井戸幅とよく一致している。

Fig.8に、このように製作された、種々の井戸幅のZnO/ $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 多重量子井戸内の、二次元励起子からの発光スペクトルを示す。井戸幅の減少と共に、発光スペクトルは線幅を広げつつも、滑らかに高エネルギー側へシフトし、電子正孔の両者に対し、良好な量子閉じ込めが達成されている事を示している。また、またFig.9に、5nm井戸幅の試料の、発光と発光の励起スペクトルを示す。図に見られるように、両者のピークの差(ストークスシフト)は小さく、これらの多重量子井戸の井戸幅、障壁の高さ等の場所に依る変動があまり大きくない事を示している。また励起スペクトル中3.68eV付近に見える構造はバリア層の $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ によるものと考えられる。3.43eV付近の構造は量子井戸の高いエネルギー準位に起因すると考えられるが、ZnOの価電子帯構造は複雑で、わずか6meV離れてA, Bの価電子帯が存在するので、詳しい解析は未だ行っていない。

価電子帯オフセット60%, 電子の有効質量0.28, 正孔の有効質量0.59, また励起子の束縛エネルギーは井戸幅によらず60meVと仮定し、単純な井戸ポテンシャルを用いて計算

した励起子の最低閉じ込め状態の井戸幅依存性と、発光の励起スペクトルより得られた、実験値をFig.10に示す。両者はよく一致し、良好な量子井戸が形成されている事を示している。また、図中白抜き三角で示した実験結果は井戸厚一定で、障壁の厚みを系統的に減少した時の発光ピークの低エネルギーシフトを示している。

6. 今後の展望

電流注入型の半導体レーザーを実用化する為には、p-n接合による効率の良い励起と、ダブルヘテロ構造に依る光及びキャリアの閉じ込めが必要である。以上に紹介したように、ZnO系材料でもダブルヘテロ構造による良好な光及びキャリアの閉じ込めが可能である事が示された。今後ZnSe, GaNに続く第3の短波長半導体発光材料とする為にpドーピングを試みている。

ZnO系の魅力の一つは、室温での励起子の存在である。励起子自体は2準位系なので、直接レーザー発振は困難と考えられるが、上に述べた相互散乱過程、あるいはLOフォノンを介した発光過程は、室温でも充分レーザー発振に寄与しうると思われる。この励起子の寄与が発振しきい値を下げる事が期待される。また励起子分子の束縛エネルギーもZnOでは20meVと室温程度であるので、閉じ込め構造においては、レーザー発振への励起子分子の寄与も期待できる。

本研究は、東京工業大学鯉沼教授、川崎助教授、香港科学技術大学Wang教授、Tang助教授、石巻専修大学安田助教授と共同で行われた。また、科学技術事業団戦略的基礎研究の援助を一部受けている。

参考文献

- 1) 例えば、川上 養一：応用物理 **65** (1996) 13.
- 2) P. Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa: Solid State Commun. **103** (1997) 459; Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 3270.
- 3) 川崎 雅司, 大友 明：固体物理 **33** (1998) 59, 及び瀬川 勇三郎：応用物理 **67** (1998) 1295.
- 4) C. Benoit a la Guillaume, A. Bivas, and R. Levy: Phys. Rev. **177** (1969) 567.
- 5) J. M. Hvam: Phys. Stat. Sol. (b) **63** (1974) 511.
- 6) A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, and Y. Segawa: Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 2466.
- 7) J. F. Sarver, F. L. Katnack, and F. A. Hummel: J. Electrochem. Soc. **106** (1959) 960.

レーザーワード

励起子のレーザー発振(lasing of excitons)

励起子とは、半導体内に生成された電子と正孔が、クーロン力により自由な相互運動を制限され、互いに引きつけ合って、水素原子の電子の束縛状態(1S, 2S, 2Pなど)と同様の束縛状態をバンドギャップ内に作る状態である。水素原子との違いは、1.電子と正孔の重さの差は、電子と原子核ほど大きくない、2.クーロン力は、半導体の誘電率分弱くなる、等が挙げられる。励起子の状態密度はバンド端の状態密度に比べ一般に高いので、励起子を利用することで、半

導体レーザーの効率が上がることが期待される。しかし実際には、励起子の束縛エネルギーは、半導体にもよるが20meV以下であり、室温では励起子は解離する。ただ最近、II-VI族半導体の中で、例外的に束縛エネルギーが60meVと大きいZnOで、励起子の寄与による室温レーザー発振が、光励起で観測され、励起子の寄与による、レーザー発振の高効率化が期待され始めた。

(瀬川 勇三郎)