

レーザーアブレーション法により作製したZnO薄膜の光学利得

山口大学大学院理工学研究科 家氏久和, 栗巢普揮, 片山貴広, 山本節夫

Optical gain of ZnO thin films grown by a laser ablation method

H. Ieuji, H. Kurisu, T. Katayama and S. Yamamoto

Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University

Abstract

We have investigated the substrate-temperature dependence for optical properties in ZnO thin films grown on a SiO₂ substrate using a laser ablation method. In ZnO thin film grown by high substrate temperature, the photoluminescence (PL) due to the exciton-exciton collision appears around at 3.3 eV, and the PL intensity has super-linear dependence with increase in an excitation density. From the variable stripe length (VSL) measurement, the optical gain values are estimated to be 30 cm⁻¹ and 42 cm⁻¹ for ZnO thin films grown at substrate temperatures 400 °C and 500 °C, respectively.

1.はじめに

酸化亜鉛 (ZnO) は, 窒化ガリウム (GaN) 系に代わる安価で高効率な次世代 DVD 用光源や蛍光灯に代わる固体照明装置などへの応用が期待されている新材料の一つである. ZnO は, 紫外光領域に吸収端 (E_g=3.37 eV) をもつワイドギャップ II-IV 族半導体酸化物である. また, 励起子の結合エネルギーが 60 meV と大きいという特徴がある. このため ZnO は室温でも安定した青色・紫外領域の化合物半導体レーザーの材料として期待されている.

これまでに ZnO 薄膜のレーザー発振の報告がなされており, その発振の起源は励起子-励起子散乱発光によると考えられている[1]. 一方, レーザー発振の素因である誘導放出について, 直接的に光利得を調べた研究の数は少ない[2][3]. そこで我々は, 誘導放出による光利得に着目し, レーザーアブレーション法により種々の基板温度で ZnO 薄膜を作製し, これら薄

膜の誘導放出による光利得について調べることを目的とした.

2.試料と実験方法

本研究では, 低合金チタン製レーザーアブレーション装置を用いて ZnO 薄膜を作製した. 図 1 に装置の概略図を示す. 排気特性として, 150 °C×6 h という短時間の真空ベーキングでも, 1.5×10⁻⁸ Pa という超高真空まで到達が可能である. ターゲットとして, ZnO 焼結体(純度 99.99 %)を用い, 基板は SiO₂ ガラス基板を用いた. アブレーション用レーザーと

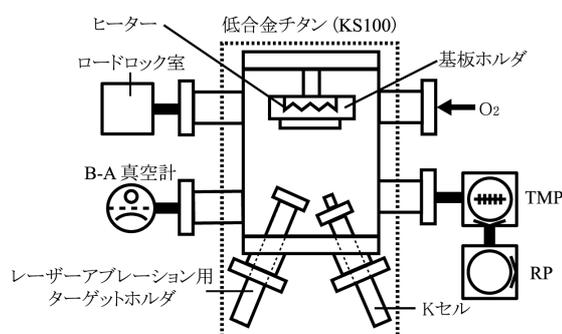


図 1 低合金チタン製レーザーアブレーション装置の概略図.

してNd-YAGレーザーの第3高調波(5 ns, 10 Hz, 355 nm)を用いた。作製条件は、レーザーパワー: 1.0 W, 基板加熱中の到達圧力: 1.0×10^{-7} Pa, ターゲット基板間距離: 50 mmとし、導入ガス(O₂)の圧力を 1.0×10^{-5} Paとした。以上の条件を一定とし、成膜時の基板温度 300, 400, 500 °Cと変化させ、ZnO薄膜を成膜した。作製薄膜の膜厚は約 200 nm一定とした。

作製した試料の結晶性の評価は XRD 回折測定により、表面形状の評価は、AFM 測定により行った。

光学特性の評価において、光弱励起下での発光測定には、励起光源として He-Cd レーザー(325 nm)を、光強励起下での発光測定には、Nd-YAG レーザーの第3高調波(5 ns, 10 Hz, 355 nm)を用いた。また、誘導放出光の測定には Variable Stripe Length(VSL)法を用いた[4]。

3.実験結果と考察

XRD 測定では、すべての試料において ZnO 002, ZnO 004 による回折ピークのみが観測された。このことから作製したすべての試料が c 軸配向成長しており、ほぼ同等の結晶性が得られた。AFM 像より各試料の粒径サイズを比較すると、基板温度 300 °Cの試料では 50~290 nm, 400 °Cでは 30~110 nm, 500 °Cでは 30~80 nm であり、基板温度が高くなるにつれて粒径のばらつきが小さくなっていった。平均粗さ(Ra)は基板温度 300 °C, 400 °C, 500 °Cの試料でそれぞれ 7.4 nm, 1.2 nm, 1.4 nm であり、400 °Cと 500 °Cの試料ではほぼ同等の表面平滑性が得られた。これらのことから、今回作製した

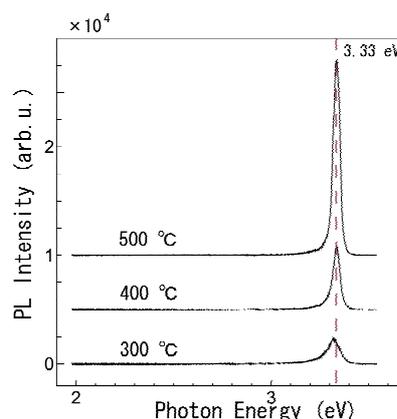


図2 光弱励起下における発光スペクトル。

試料において基板温度 500 °Cで作製した試料がもっとも高品質であるといえる。

次に光弱励起下での発光スペクトルを図2に示す。全ての試料において 3.33 eV 付近から束縛励起子に起因すると考えられる発光ピークが観測された[5]。半値幅はそれぞれ 75.7 meV, 41.9 meV, 41.6 meVであった。一方、いずれの試料においても酸素欠損による 2.3 eV 付近の緑色発光は観測されなかった。また、基板温度が高くなるにつれて発光強度の増大がみられた。

次に光強励起下での各試料の発光スペクトルと発光強度の励起密度依存性を図3に示す。それぞれの試料で光強励起下では 3.3 eV付近にピークを持つ発光帯が観測された。この発光帯は励起密度(D)の増大に伴い低エネルギー側にシフトする。これは、他者により示されている励起子-励起子散乱による発光(P発光)に類似する[6]。発光強度の励起密度依存性に着目すると、基板温度 300 °Cの試料では低い励起密度の範囲で発光強度は励起密度の1乗で増大し、高励起密度のところで飽和を示した。一方、基板温度 400 °C, 500 °Cの試料では、低い励起密度の範囲

で発光強度は励起密度の1乗で増大しているが、 $D = 10 \text{ W/cm}^2$ 以上の励起密度で超線形的に増加した。この結果から、この 3.3 eV 発光帯について、誘導放出の発現が示唆された。そこで、 3.3 eV 発光帯

について、Variable Stripe Length (VSL)法を用いて誘導放出による光利得について調べた。VSL法とは、試料をストライプ状に励起することで端面から光の帰還がかからない状況下で、そのストライプ長

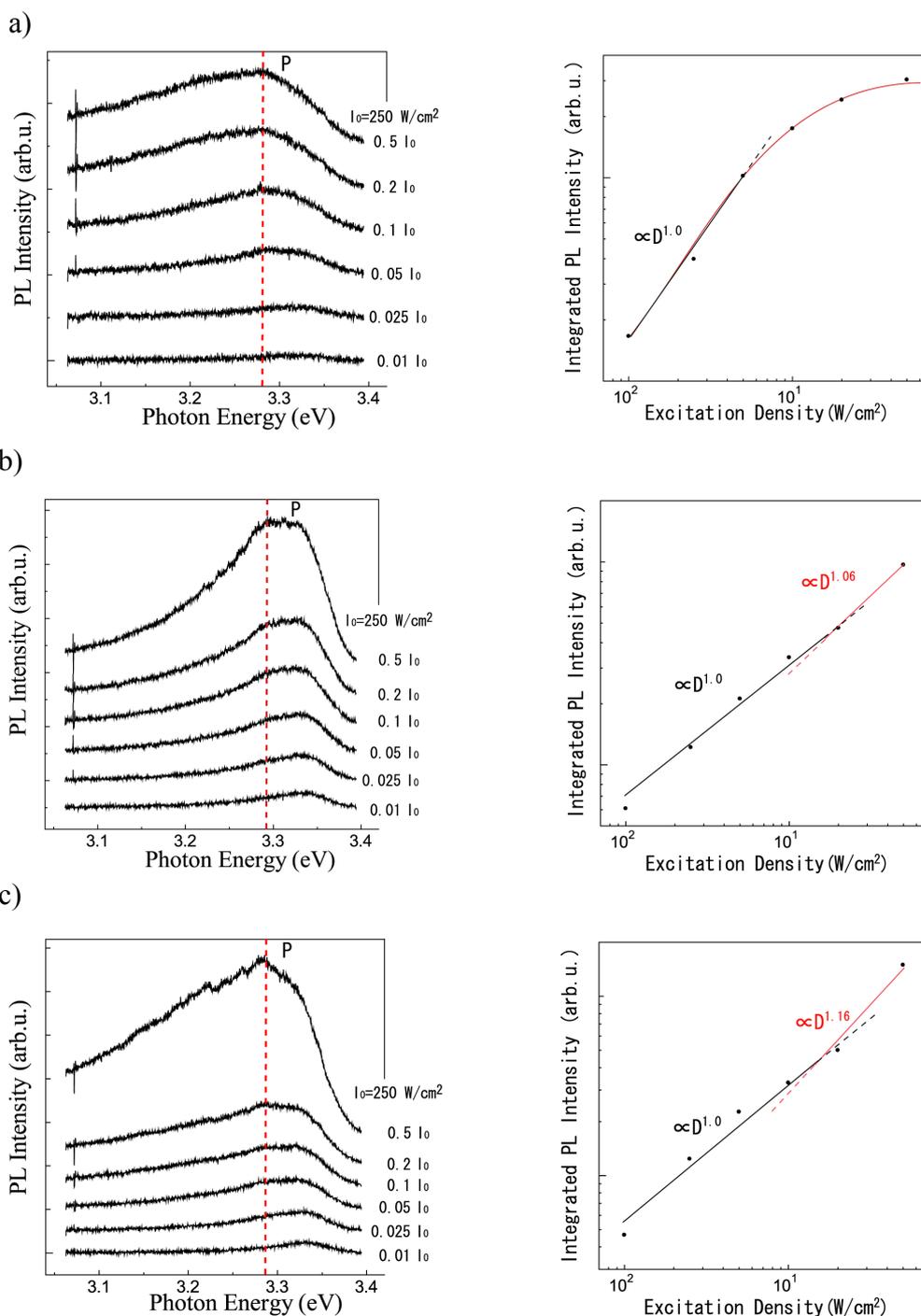


図 3: 光強励起下での発光スペクトルと積分発光強度の励起密度依存性。
基板温度 a) $300 \text{ }^\circ\text{C}$, b) $400 \text{ }^\circ\text{C}$, c) $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

L を変化させながら、端面からの発光の測定を行である。ストライプ領域に光学利得 g が存在する場合、端面からの発光強度 I は次式のように表され、ストライプ長 L の増大に伴って、指数関数的に増大する。

$$I = \frac{I_0}{g}(e^{gL} - 1) \quad (1)$$

ここで、 I_0 は自然放出光強度を表す。ストライプ長 L を変化させて測定した発光強度を L に対して片対数プロットした時、発光強度の増加が直線的であるならば、それは光学利得の存在を示す。

図 4 にそれぞれの試料におけるVSL測定結果を示す。400 °C, 500 °Cで作製した試料では,VSL測定結果の発光強度は指数関数的に増大する。また 300 °Cで作製した試料では指数関数的な増大はみられない。このことから 400 °C, 500 °Cで作製した試料では誘導放出が存在することがわかった。また、光学利得は 400 °Cの試料では 30 cm⁻¹, 500 °Cの試料では 42 cm⁻¹となった。

4.まとめ

レーザーアブレーション法を用いて、成膜時の基板温度を 300 °C, 400 °C, 500 °Cとし、ZnO薄膜を作製した。いずれの試料もc軸配向しており、粒径は基板温度 500 °Cでもっとも均一であった。基板温度 400 °C, 500 °Cで作製したZnO薄膜において、励起子-励起子散乱発光の励起密度に対する超線形的な発光強度の増

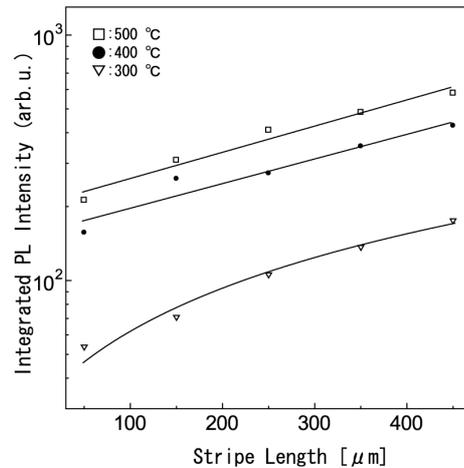


図 4:VSL 発光における積分発光強度のストライプ長依存性。

大と VSL測定におけるストライプ長に対する指数関数的増大が観測された。基板温度 500 °Cで作製した試料の光学利得は 42 cm⁻¹が得られた。

参考文献

- [1] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma and Y. Segawa, Appl. Phys. Lett. **72**, 3270 (1998).
- [2] Yufan Chen, N. T. Tuan, Y. Segawa, Hang-ju Ko, Soon-ku Hong, and T. Yao, Appl. Phys. Lett. **78**, 1469(2001).
- [3] S. F. Yu, Clement Yuen, S. P. Lau, Y. G. Wang, H. W. Lee, and B. K. Tay, Appl. Phys. Lett. **83**, 4288(2003).
- [4] K. L. Shaklee R.E. Nahory and R.F. Leheny, J. Lumin. **7**, 284 (1973).
- [5] K. Ogata, T. Kawanishi, K. Maejima, K. Sakurai, Sz. Fujita and Sg. Fujita, J. Cryst. Growth **237/239**, 533(2002).
- [6] 下村剛哉、金大貴、溝口幸司、中山正昭、第 15 回光物性研究会(2004)45