酸化亜鉛微粒子の励起子発光の熱処理効果

大阪電通大工^A, 大阪電通大 AFPC^B, 大阪工大ナノ材研^C 檀原有吾^A, 平井豪^B, 原田義之^C, 大野宣人^{A,B}

Annealing effect on exciton luminescence of ZnO fine particles

^A Division of Electronic and Applied Physics, Osaka Electro-Communication University
^B Academic Frontier Promotion Center, Osaka Electro-Communication University
^C Nanomaterials Microdevises Research Center, Osaka Institute of Technology

Abstract

Time-integrated and time-resolved photoluminescence spectra of raw and annealed ZnO fine particles with 10, 20 and 40 nm size have been investigated at 12 K. In unannealed raw particles with 10 and 20 nm size, luminescence bands attributed to free-exciton recombination accompanied by LO phonons are dominant in the band-edge luminescence. In annealed ZnO particles, the intensity of the LO phonon replica become weaker than that of bound exciton band, and the bandwidth of these bands become narrower with increasing annealing temperature. The time-resolved luminescence spectra have revealed that the decay times of bound and free excitons become longer for the annealed particles.

§1. はじめに

酸化亜鉛(ZnO)は、室温でのバンドギ ャップエネルギーが 3.37eV であり、ま た、励起子結合エネルギーが 60meV と 大きいため室温でも励起子の輻射再結 合による紫外発光を示す。この励起子輻 射再結合発光を利用することによって、 従来の電子 - 正孔による再結合発光を 用いたデバイスよりも高効率な紫外発 光デバイスを実現できると期待されて いる。

これまでZnOにおいては、良質な薄膜 結晶を用いて発光ダイオードおよびレ ーザーデバイスへの実用化を目指した 研究が行われてきた。欠陥が関与する発 光ならびに非輻射再結合をおさえるこ とにより吸収端発光の効率を高めるた めの研究が盛んに行われている[1,2]。そ のためには非常に純度の高い結晶を作 製する必要がある。粒径が数10 nmのZnO 微粒子においては、不純物除外効果など により、表面欠陥などを減らすことがで き、粒径を制御することによって励起子 発光効率を飛躍的に高める事ができる 可能性がある[3]。一方、GilらのZnOナノ 粒子における励起子状態に関する報告 によると、ZnO微粒子は励起子ボーア半 径(1.4 nm)よりも大きい数10 nmの粒径で あるときに励起子の輻射寿命が最も短 くなり、結果として発光効率が高くなる ものと予想されている[4]。しかしこの理 論予想は、励起子の巨大振動子効果を考 慮した結果で、波動関数が微粒子内の欠 陥や不純物に影響されないことを前提 としたものである。

実際のZnO微粒子の励起子発光は、結 晶の内部欠陥や表面状態に強く依存す ることが知られている[5,6]。ところが、



図 1. *d* = 10 nm ZnO 微粒子の時間積分 発光スペクトルの熱処理温度依存性

粒径が数10 nmの半導体微粒子の励起子 状態については、系統的な研究の報告は 少ない。そこで今回我々は、それらの関 連を明らかにするために、粒径が数10 nmのZnO微粒子を熱処理し、それらの光 学特性を調べた。特に励起子発光の時間 減衰曲線における粒径および熱処理温 度依存性の違いから、ZnO微粒子の励起 子の緩和過程についての解明を試みた。

§2. 実験方法

平均粒径 d =10, 20, 40 nm の ZnO 微粒 子原料粉末(堺化学工業製)を、300 から 900 の温度範囲で熱処理した。熱処理 時間はすべて 1 時間、すべて空気中で行 った。熱処理後の微粒子は、導電性のカ ーボンテープに塗布した後、上から石英 ガラスを押し付け、それをクライオスタ ットのサンプルホルダーにマウントし 12 K に冷却した。発光の励起光源として



図 2. *d* = 10 nm ZnO 微粒子の時間減衰 曲線の熱処理温温度依存性

は、バンド間励起にあたる Ti:Sa レーザ ー(パルス幅2ps、繰り返し周波数2MHz) の第二高調波(350 nm)を使用した。試料 からの発光は分光器(焦点距離 25cm)を 通してストリークカメラ(分解能 20ps) で検出した。

§3. 結果と考察

図1は、d = 10 nm ZnO 微粒子のバン ド端における時間積分発光スペクトル の熱処理温度依存性である。下から順に、 原料粉末、熱処理温度が 500 と 900 のものである。原料粉末においては、382 nm を中心としたブロードな発光帯が観 測されるが、熱処理温度を 400 以上に すると、369 nm と 375 nm にシャープな 発光線が観測される。これらの発光線は それぞれ束縛励起子(BE)による輻射再 結合、自由励起子(FE)の 1LO フォノンレ プリカによる発光である[7,8]。また、382 nm に見られる小さな構造は FE の 2LO フォノンレプリカである。熱処理温度が 高くなるにしたがい、BE 発光の FE 発光 に対する相対強度が増しているととも に、励起子発光線の線幅の減少も認めら れる。

図 2 に *d* = 10 nm ZnO の BE 発光(369 nm)の時間減衰曲線の熱処理温度依存性 を示す。原料粉末のものは、約 20 ps の 早い減衰成分が圧倒的であるが、熱処理 温度が高くなるにつれて早い成分は消 失していき、900 では遅い減衰成分の みのになっている。遅い成分の減衰時間 はいずれの温度でも 200~250 ps の間に あり、ほぼ同じ値である。

図 3 は、*d* = 40 nm ZnO 微粒子の場合の 時間積分発光スペクトルの熱処理温度 依存性である。*d* = 40 nm の微粒子では、 *d* = 10 nm の場合と異なり、原料粉末でも BE 発光線がはっきりと観測され、FE 発 光に対する相対強度比の増大や発光線



図 3. *d* = 40 nm ZnO 微粒子の時間積分 発光スペクトルの熱処理温度依存性

幅の減少はみられない。

図 4 に、369 nm の BE 発光の時間減衰 曲線の熱処理温度依存性を示す。時間減 衰曲線には、*d* = 10 nm の場合と比べ、微 粒子熱処理前後で大きな変化は見られ なかった。

また、*d* =20 nm ZnO 微粒子についても、 同様な実験を行っている[9]。熱処理した *d* = 20 nm の微粒子の発光スペクトルは、 *d* = 10 nm をより高温で熱処理した発光 スペクトルに形状が似ていることが分 かった。一方、時間減衰曲線には *d* =10, 40 nm の結果とそれほど大きな違いが認 められなかった。

d=10,20,40 nm の微粒子のいずれにも 観測される早い成分は、粒径が小さくな るほど顕著に観測されるので、おそらく ZnO 微粒子の表面近傍で失活している 束縛励起子によるものと考えられる[10]。 一方、遅い成分は粒径を変えても熱処理 温度に依存せず減衰時間があまり変化



図 4. *d* = 40 nm ZnO 微粒子の時間減衰 曲線の熱処理温温度依存性

しないことにより、結晶内部の束縛励起 子によるものと考えられる。観測された 遅い減衰時間は束縛励起子の輻射寿命 と考えられ、束縛励起子の束縛エネルギ ー等から見積もられる値とほぼ一致す る[10]。

高温で熱処理することで束縛励起子 発光の短寿命成分が消失することは、励 起子発光効率が改善されることを示唆 している。しかしながら、粒子径の熱処 理温度が高くなるとより粒径の大きな もの発光スペクトルに似てくることか ら、熱処理によって微粒子同士が融合し ている可能性も考えられる。実際、原料 粉末と熱処理後の ZnO 微粒子の回折線 幅を XRD 測定より比較したところ、原 料粉末の回折線幅は熱処理温度が高く なるにつれて徐々に減少していくこと が分かった。XRD 測定の回折線幅の減少 は、平均粒径が大きくなることによるも のか、格子歪みなどの緩和によるものか、 現状では結論できない。TEM などによる ZnO 微粒子の形状の変化の様子を直接 観察する必要があると思われる。

§4. まとめ

今回我々は、ZnO 微粒子(平均粒径 d = 10, 20, 40 nm)を空気中で 900 までの熱 処理を行い、これらの発光スペクトルと 時間減衰曲線の測定を低温で行った。発 光スペクトルでは、熱処理温度が高くな ると、束縛励起子発光の強度が相対的に 増大するとともに、自由励起子発光の発 光線幅の減少も観測された。また、時 間減衰曲線の結果より、高温で熱処理す ると、約20psの短発光寿命が消失する ことが分かった。このことは、熱処理に よって励起子発光効率が改善されるこ とを示唆している。

参考文献

[1] X.L. Wu, G.G. Siu, C.L. Fu, and H.C. Ong, Appl. Phys. Lett. **78**, 2285 (2001).

[2] W.S. Shi, O. Agyeman, and C.N. Xu, J. Appl. Phys. Lett **91**, 5640 (2002).

[3] H. Kanzaki, and Y. Tadakuma, solid State Commun. **80**, 33 (1991).

[4] B. Gil, and A.V. Kavokin, Appl. Phys Lett. **81**, 748 (1974).

[5] H. Zhou, H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, B.K. Meyer, G. Kaczmarczyk, and A. Hofmann, Appl. Phys. Lett. **80**, 210 (2002).

[6] V.V. Travnikov, A. Freiberg, and S.F. Savikhin, J. Lumin. **47**, 107 (1990).

[7] E. Tomzig, and R. Helbig, J. Lumin. **14**, 403 (1976).

[8] T. Hirai, Y. Harada, S. Hashimoto, T. Itoh, and N. Ohno, J. Lumin. **112**, 96 (2005).

[9] Y. Danhara, T. Hirai, Y. Harada and N.Ohno, phys. stat. sol. (c) 10, 3565 (2006)

[10] T. Hirai, Y. Harada, S. Hashimoto, and N. Ohno, to be published.