

ZnO 超微粒子における励起子発光の表面改質効果

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}

Surface 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 Microdevices Research Center, Osaka Institute of Technology*

Abstract

We have investigated photoluminescence spectra and decay behaviors of exciton in ZnO fine particles (10 nm) annealed at 1000°C and embedded in alkali halide crystal at 12 K. The luminescence of bound exciton and LO-phonon replica of free exciton increases in intensity compared with unannealed raw powders, and the spectral shape becomes narrow for these samples. The decay curves measurements reveal that the fast decay component of exciton luminescence becomes weak, suggesting that the surface state in fine particles plays an important role in the exciton luminescence processes.

§1. はじめに

室温でのバンドギャップエネルギーが 3.37 eV、また、励起子結合エネルギーが 60 meV と大きい酸化亜鉛(ZnO)は、室温でも励起子の輻射再結合による紫外発光を示す。この性質により、従来の電子 - 正孔対による再結合発光を用いたデバイスに比べて効率の良い励起子輻射再結合発光による紫外発光が可能なレーザーデバイスとして注目されている[1]。

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。欠陥による無輻射再結合確率を抑えるには、結晶の純度を高くする必要があるため、高純度な結晶

作製技術を模索しているのが現状である。

一方、微粒子においては、粒子径が小さくなることによる量子サイズ効果や不純物排除効果による発光効率の向上が期待出来る。Gil らの報告によると粒子直径が数 10 nm の大きさの微粒子において、巨大振動子効果により励起子の輻射寿命が最も短くなり、結果として励起子の発光効率が高くなることが報告されている[2]。この予想は、励起子の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ているが、実際には、微粒子内部の欠陥や表面状態に依存することが報告されている[3]。

我々の研究では、Gil らの巨大振動子効果の予想をもとに、粒子径 $d = 10 \sim 40$

nm の ZnO 微粒子における励起子発光とその表面状態に注目した研究を行ってきた[4,5]。ZnO 微粒子を空気中において 600 以上の高温で熱処理すると、励起子発光の発光強度が増大し、スペクトル線幅がシャープになること、そして時間減衰曲線における早い成分の減少が観測された。これらの傾向は、粒子径の小さい微粒子ほど顕著に現れることが分かった。ZnO 微粒子の励起子発光の強度を増大させるには、微粒子表面を改質することが重要であると考えられる。しかし、熱処理温度が高くなるにつれて粒子径の大きなものと発光スペクトルが似てくることから、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。

よって、本研究では粒子直径 $d = 10$ nm の ZnO 微粒子における、熱処理した微粒子とアルカリハライド中に分散させた微粒子の光学特性について調べた。表面状態の異なる ZnO 微粒子における励起子緩和過程から表面改質の起源についての解明を試みた。

§2. 実験方法

平均粒径 $d = 10$ nm の ZnO 微粒子(堺化学工業製)の熱処理は、マッフル炉内の温度を 1000 にした状態で行った。石英管中に薄く分散させた ZnO 微粒子を炉内に挿入して短時間(1 分間)の熱処理を行い、その後すぐに取り出して冷却したものを試料とした。KCl 中に ZnO 微粒子を分散させた試料は、融液にした KCl 中に 1mol% の ZnO 微粒子を分散させたものを二枚の石英板の間(約 $1 \mu\text{m}$)にしみ込ませるという方法(セル法)により作製した[6]。

測定における励起光源は、Ti:Sa レーザー(パルス幅 2 ps、繰り返し周波数 2 MHz)の第二高調波(350 nm)を用いた。これは、ZnO のバンド間励起に相当する。試料からの発光は焦点距離 25cm の分光器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、12 K における ZnO 微粒子の発光スペクトルを示す。下から順に、(c) 原料粉末、(b) 1000 で 1 分間熱処理したものの、(a) KCl 中に埋め込んだ微粒子の結果を示した。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、1000 で熱処理した微粒子と KCl 中に分散させた微粒子は、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、374 nm の発光帯は自由励起子 (FE)の 1LO フォノンレプリカによる発光である[7,8]。両試料は、ともに BE 発光および FE-1LO 発光線の励起子発光線の線幅が減少することが分かった。励起子発光の発光効率、KCl 中に ZnO 微粒子を埋め込むことにより改善されることが報告されている[6]。今回の結果より、セル法により作製した試料と同様に短時間高温で熱処理した試料においても励起子発光の発光強度は原料粉末に比べて大きくなることが分かった。励起子発光の発光強度の増大については、微粒子同士の融合による可能性も考えられる。しかし、高温で長時間の熱処理によって微粒子同士の融合が起こることは考えられるが、短時間での熱処理で融点 1975 の ZnO 微粒子同士が融合を起こす可能性は低いと考え

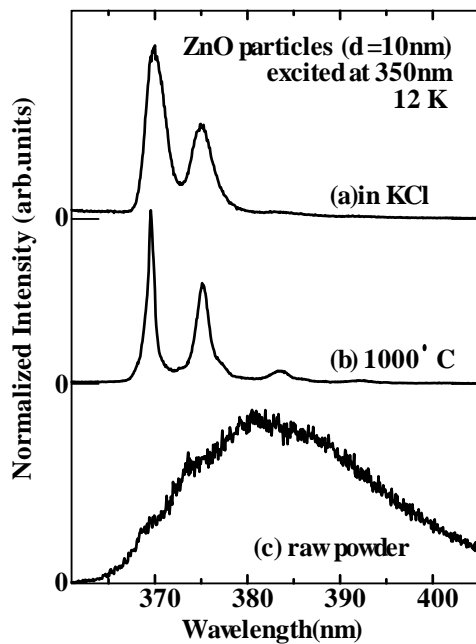


図 1. 3 種類の ZnO 微粒子($d = 10 \text{ nm}$)における 12 K の時間積分発光スペクトル。(a) 熱処理した微粒子, (b) KCl 中に分散させた微粒子, (c) 原料粉末 各スペクトルはピーク強度で規格化して示してある。

る。

図 2 に $d = 10 \text{ nm}$ の ZnO 微粒子の 369 nm の BE 発光における時間減衰曲線を示した。原料粉末のものは、30ps 以下の早い成分の減衰が圧倒的であるが、セル法により作製した試料、高温での短時間熱処理した微粒子において、両試料とも原料粉末にくらべ早い成分の減少が認められた。これまでに報告してきた高温で 1 時間熱処理した微粒子において早い成分が消失するという現象は、短時間高温で熱処理した ZnO 微粒子においても同様に観測された[9]。

遅い成分は試料によらず 200 ps でフィッティングできる。この値は束縛励起子の束縛エネルギー等から見積もられる

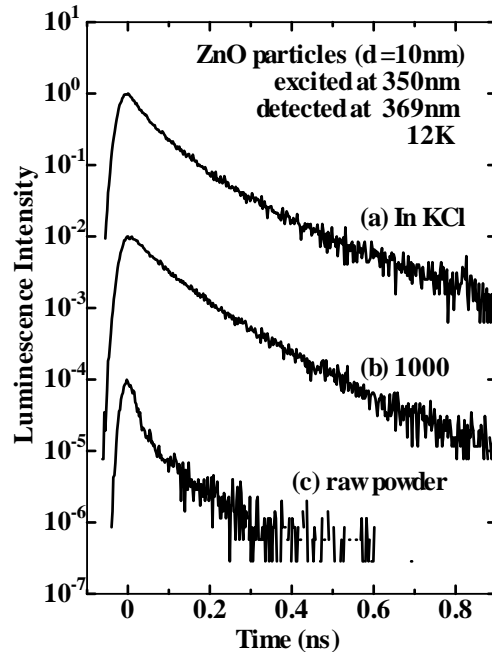


図 2. 3 種類の ZnO 微粒子($d = 10 \text{ nm}$)の 369 nm の束縛励起子発光における 12 K の時間減衰曲線。(a) 熱処理した微粒子, (b) KCl 中に分散させた微粒子, (c) 原料粉末

値とほぼ一致するため、ZnO の励起子発光の輻射寿命と考えられる[10]。時間減衰曲線の結果より、BE の遅い成分の寿命が輻射寿命であると考え、早い成分の減少は微粒子表面が改質されたことによる励起子発光効率の改善を示しているものと推測している。

今回の測定結果により、早い成分の減少はセル法により作製した試料、短時間高温で熱処理した微粒子の双方の試料から観測された。セル法における励起子発光の発光効率の改善はアルカリハライドによる微粒子表面の改質であることが報告されている[11]。よって、短時間高温で熱処理した微粒子も同様に微粒子表面は改質される可能性がある

考えられる。セル法による表面改質は、ZnO 微粒子表面の酸素欠陥の位置にマトリックスである KCl の Cl⁻イオンが置き換わることによると考えられている [11]。Cl⁻イオンは ZnO において、ドナーとして働く。この Cl⁻イオンが増えることにより酸素欠陥の位置に入り込む Cl⁻イオンが増加し、そのために酸素欠陥からの緑色発光が消失する。結果として、表面の束縛される励起子の増大が起こるために励起子発光の発光効率は改善されると報告されている。

このことから、短時間高温で熱処理した微粒子における表面改質の起源としては、以下のことが考えられる。短時間高温の熱処理によって、励起子発光の発光強度が強くなる要因としては、微粒子表面に束縛される励起子が増加することが考えられる。これは、微粒子表面の欠陥に Cl⁻イオンに類似した働きをするドナーが空気中の熱処理によって導入される可能性を示唆している [12]。そのことが結果として、励起子発光の発光強度の増大につながったと推測している。

§4. まとめ

発光スペクトルの結果より、BE、FE-1LO 発光の発光線幅の減少はセル法、短時間熱処理した試料で観測された。時間減衰曲線の結果より、早い成分の減少は双方の試料から観測された。以上のことは、励起子発光の発光強度が増大する要因として、微粒子表面の改質による可能性を示唆するものと考えられる。

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] B. Gil, and A.V. Kavokin, Appl. Phys Lett. **81**, 748 (1974).
- [3] H. Zhou, H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, B.K. Meyer, G. Kaczmarczyk, and A. Hofmann, Appl. Phys. Lett. **80**, 210 (2002).
- [4] Y. Danhara, T. Hirai, Y. Harada and N. Ohno, phys. stat. sol. (c) **10**, 3565 (2006).
- [5] 檀原他、日本物理学会第 62 回年次大会講演概要集(2007)第 4 分冊、p725.
- [6] Y. Harada, and H. Kondo, N. Ichimura, and S. Hashimoto, J. Lumin. **87-89**, 405 (2000).
- [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] 檀原他、第 17 回光物性研究会論文集., 425 (2006).
- [10] T. Hirai, Y. Harada, S. Hashimoto, and N. Ohno, Jpn. J. Appl. Phys., **46**, L522 (2007)
- [11] Y. Harada, and S. Hashimoto, Phys. Rev. B **68**, 045421 (2003).
- [12] H. Kukimoto, S. Shionoya, S. Toyotomi and K. Morigaki, J. Phys. Soc. Japan. **28**, 110 (1970).