

酸化亜鉛微粒子の励起子発光の熱処理効果

大阪電通大院工^A, 大阪工大ナノ材研^B, 立命館大理工^C
檀原有吾^A, 原田義之^B, 神村共住^B, 平井豪^C, 大野宣人^A

Annealing effect on exciton luminescence of ZnO fine particles

^A *Division of Electronic and Applied Physics, Osaka Electro-Communication University*

^B *Nanomaterials Microdevices Research Center, Osaka Institute of Technology*

^C *College of Science and Engineering, Ritumeikan University.*

Abstract

Photoluminescence and time-resolved luminescence spectra of annealed ZnO fine particles with about 10 nm size have been investigated at 12 K. The morphology of the ZnO particles was investigated with a scanning electron microscope (SEM). The luminescence of free and bound excitons increases in intensity for annealed powders, and the spectral shape becomes narrower compared with unannealed raw powders. The decay curve measurements have shown that a fast (<20 ps) and a slow (~0.20 ns) component appear in raw powders, but the fast decay component almost disappears in annealed samples. No significant difference was observed in the SEM images of ZnO powder annealed at 1000°C for 1 min. However, annealed at 1000 °C for 1 hour, the grain of ZnO powders becomes larger in size with μm order. The decay mechanism and optical properties of annealed ZnO particles are discussed in terms of the SEM morphology.

§1. はじめに

ワイドギャップ半導体である ZnO は、バンドギャップエネルギーが 3.37 eV、励起子束縛エネルギーは ~60 meV と室温で熱乖離する ~25 meV よりも大きいため、室温で励起子輻射再結合発光が可能である。このことから、従来の電子-正孔再結合発光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。ZnO は結晶中に固有欠陥が多く存在することが知られており、欠陥による無輻射再結合確率を抑えためには、結晶の純度を高める必要がある。これまでのところ、エピタキシャル成長による結晶性が非常に高い薄膜の作製や薄膜中の不純物濃度を極端に減らすことで無輻射再結合発光を抑

制するといった手法を用いてデバイスへの実用化を目指した研究が多く行われてきた [1, 2]。

一方、微粒子においては、粒子径が小さくなるにつれて現れ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できる。Gil らの報告によると、微粒子においては、粒子径が大きくなるとともに巨大振動子効果により励起子の輻射寿命は短くなり結果として発光効率が高くなると予想している [3]。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 [4]。そのため、微粒子はバルクにくらべて表面状態が重要になってくる。こ

れまでの実験結果より、高温で熱処理した微粒子の発光スペクトルにおいては、粒子径の大きな微粒子の発光スペクトルに酷似している。よって、高温での熱処理によって微粒子同士が融合した可能性も考えられる。

本研究では、微粒子の熱処理温度と粒子径との関連について調べることを目的に、平均粒子径 $d = 10\text{nm}$ の ZnO 超微粒子を空气中で熱処理した微粒子の 12K における励起子発光の発光スペクトル、時間減衰曲線、および SEM 測定を行った。

§ 2. 実験方法

本研究においては、平均粒子径が 10nm の ZnO 微粒子(堺化学工業製)を熱処理したものを試料とした。微粒子を薄く石英管 (17ϕ) に分散させたものをマッフル炉内に挿入し、空气中で熱処理した。熱処理の最高温度は 1000°C 、1 時間までの異なる複数の時間で試料の熱処理を行った。このとき、炉内の温度は 1 時間かけて 1000°C まで上昇させた。 1000°C に到達してからも数 10 分は温度保持しておき、その後マッフル炉内に試料を挿入し、熱処理時間が過ぎるとすぐにマッフル炉内から取り出して自然冷却した。測定試料は導電性のカーボンテープに塗布した後、上から石英板で押しつけ、それをクライオスタットのサンプルホルダーに貼り付けて 12K まで冷却した。

測定試料とした ZnO 微粒子の熱処理前後の微粒子形状を観測するために SEM 測定を行った。SEM 測定における電子加速電圧は 15kV とした。発光スペクトル、時間減衰曲線の測定には、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(350nm)を励起光源として用いた。この励起波長は、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

分光器を通して分光し、ストリークカメラ(分解能 20ps を用いて光検出した。

§ 3. 結果と考察

図 1 に ZnO 微粒子のバンド端における時間積分発光スペクトルを示す。下から順に (a)原料粉末、(b) 1000°C で 1 分間、(c)1 時間熱処理した微粒子における発光スペクトルを示した。各々のスペクトルは規格化している。原料粉末においては、 3.25eV を中心としたブロードな発光帯が観測されるが、 1000°C で 1 分間の熱処理を行った微粒子は励起子発光の発光強度が大きくなり、 3.36eV と 3.30eV 、 3.24eV に線幅が

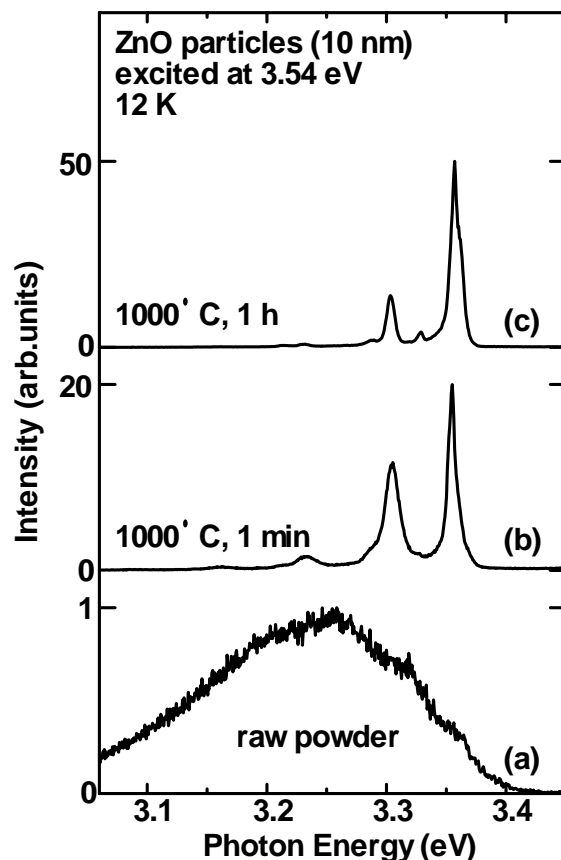


図 1. $d = 10\text{nm}$ の ZnO 微粒子における 12K の時間積分発光スペクトル。(a) 原料粉末、(b) 1000°C で 1 分間熱処理した微粒子、(c) 1000°C で 1 時間熱処理した微粒子

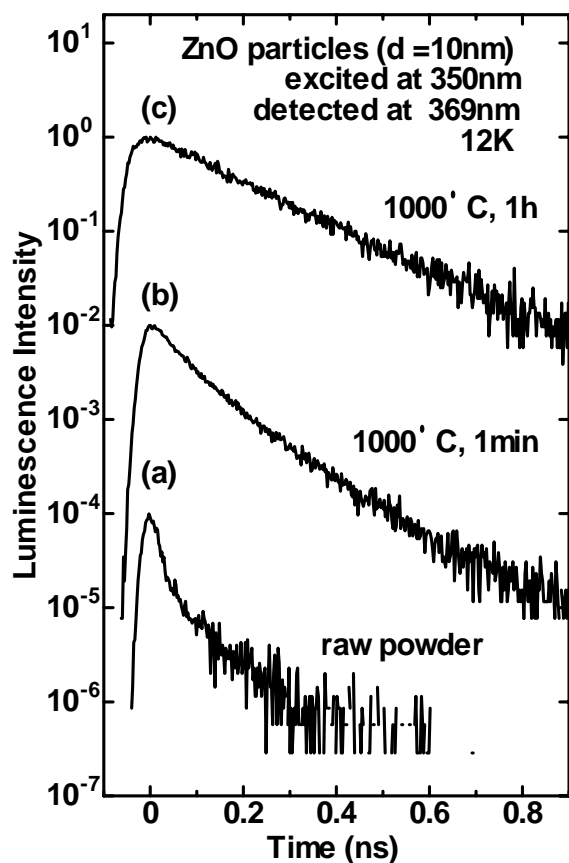


図 2. $d = 10\text{ nm}$ の ZnO 微粒子の 369 nm の束縛励起子発光における 12 K の時間減衰曲線。(a) 原料粉末, (b) 1000°C で 1 分間熱処理した微粒子, (c) 1000°C で 1 時間熱処理した微粒子

狭く、先鋭化した発光線が観測された。 3.36 eV に見られる発光線は束縛励起子(BE)による輻射再結合発光、 3.30 eV , 3.24 eV , 3.18 eV に見られる発光線は自由励起子(FE)の LO フォノンレプリカによる発光と報告されており、高エネルギー側から順に FE-1LO, 2LO, 3LO である[5]。BE 発光の発光強度について、 1000°C でわずか 1 分の熱処理によって強度の増大が観測され 1 時間の熱処理によって強度はさらに数倍大きくなるのが分かった。スペクトル形状については、1 分間の熱処理によってスペクトルはシャープになり、熱処理時間を長くすることによる大きな変化はほとんど見られな

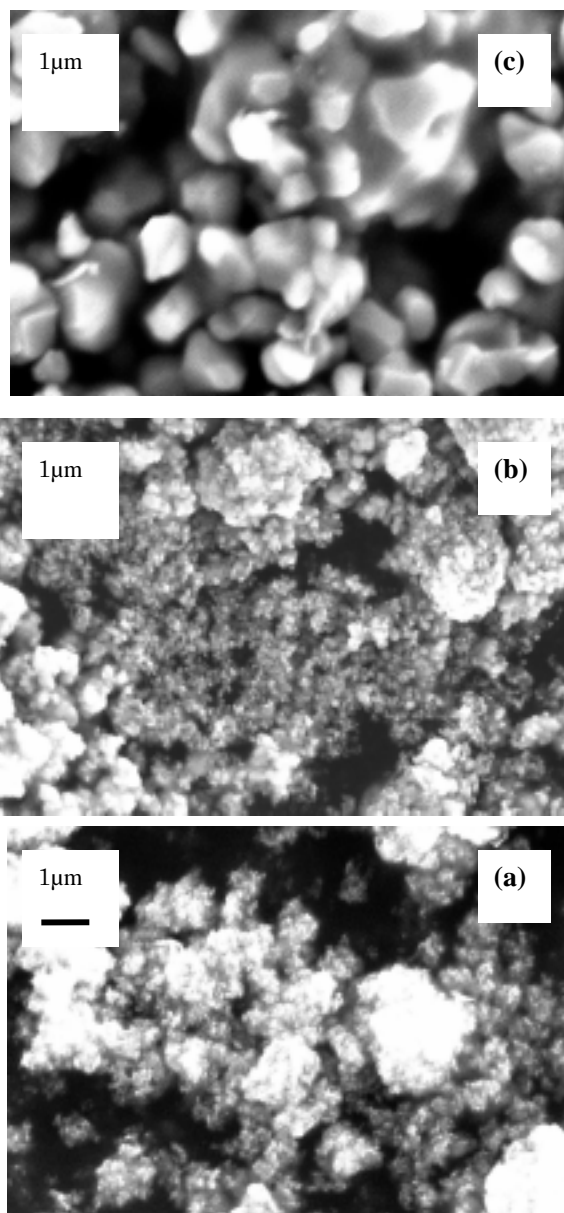


図 3. ZnO 微粒子の SEM 像。(a) 原料粉末, (b) 1000°C で 1 分間熱処理した微粒子, (c) 1000°C で 1 時間熱処理した微粒子

かった[6]。

図 2 に ZnO 微粒子の BE 発光における時間減衰曲線を示す。原料粉末は検出限界である $\sim 20\text{ ps}$ 以下の成分の減衰が顕著に観測された[7]。 20 ps 以下の成分は、わずか 1 分間の熱処理を行うことでほとんど見えなくなり、1 時間の熱処理を行うことによってさらに減少していくことがわかった。

BE 発光の遅い成分の発光寿命値はバルク

で報告されている発光寿命値である ~ 0.21 nsに近い[8, 9]。熱処理によってBE発光の強度は大きくなっていることから、観測された発光寿命は輻射寿命に近い値であると思われる。このことは、熱処理によって早い成分が消失したことによって、発光強度が大きくなったことを示唆する。発光強度の増大は微粒子同士の融合による可能性も考えられる。

図3に $d = 10$ nmのZnO微粒子のSEM像を示す。(a)は原料粉末、(b)は1000で1分間熱処理したもの、(c)は1000、1時間の熱処理を行ったZnO微粒子のSEM像である。原料粉末では微粒子同士が凝集した状態で存在しているのが分かる。1000で1分間熱処理した微粒子のSEM像は原料粉末とほとんど同じで変化がみられない。しかし1000、1時間の熱処理をした微粒子においては、明らかに粒子径が大きくなっている。微粒子の平均粒子直径は約 $1 \mu\text{m}$ であった。

短い時間の熱処理によって早い成分の消失が見られるのは、表面の改質であるのか、内部の改質であるのかは今のところ検討中である。しかしながら1000でわずか1分間のみの熱処理を行った微粒子のSEM像においては、微粒子同士の融合がほとんど見られないにもかかわらず発光強度は大きくなるのが分かった。これらの実験結果より、熱処理によって発光強度が大きくなるのは、微粒子の表面状態が熱処理により変化した可能性を示唆する。

§ 4. まとめ

発光スペクトルの結果より、1000で熱処理した微粒子の発光強度の大幅な増大はわずか1分の熱処理によって生じることが

示された。時間減衰曲線の結果より、1000で1分間のみの熱処理により、原料粉末にくらべて ~ 0.2 nsの成分が圧倒的になることが分かった。SEM測定の結果より1000で1時間熱処理した微粒子は微粒子同士の融合が見られるが、1000で1分間熱処理した微粒子は原料粉末の形状と比べて大きな変化は見られなかった。これらの実験結果は熱処理によって微粒子の表面状態が変化したことを示唆している。

参考文献

- [1] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 3270, (1998).
- [2] H. J. Ko, Y. F. Chen, T. Yao, K. Miyajima, A. Yamamoto, and T. Goto, *Appl. Phys. Lett.* 77, 537, (2000).
- [3] B. Gil, and A. V. Kavokin, *Appl. Phys. Lett.* 81, 748 (1974).
- [4] H. Zhou, H. Alevs, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, B. K. Meyer, G. Kaczmarczk, and A. Hofmann, *Appl. Phys. Lett.* 80, 210 (2002).
- [5] E. Tomzig, and R. Helbig, *J. Lumin.* 14, 403 (1976).
- [6] Y. Danhara, T. Hirai, Y. Harada, and N. Ohno, *Phys. stat. sol. (c)* 10, 3565 (2006).
- [7] T. Hirai, Y. Harada, S. Hashimoto, and N. Ohno, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, L522 (2007).
- [8] T. Matsumoto, H. Kato, K. Miyamoto, M. Sano, E. A. Zhukov and T. Yao, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 1231 (2002).
- [9] S. W. Jung, W. I. Park, H.D. Cheong, Gyu-Chul Yi, Hyun. M. Jang, S. Hong and T. Joo, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 1924, (2002)