

ZnO 薄膜中の励起子発光の温度依存性

堀本真弘、中田博保
大阪教育大学教養学科

Temperature dependence of the exciton luminescence in ZnO layer

Masahiro Horimoto and Hiroyasu Nakata

Department of Arts and Sciences, Osaka Kyoiku University

We observed photoluminescence of free and bound excitons in ZnO thin layer grown on a sapphire substrate at 4K. The peak energy of free A exciton is 3.3771eV which is 0.2meV shifted from that observed in bulk ZnO. This shifts originates in lattice mismatch between ZnO layer and sapphire substrate. We estimate the strain along c-axis to be -0.07% . We also obtained residual strain from X ray diffraction. The lattice constant along the c-axis of ZnO is 0.506nm, and the compressive strain of 2.9% is present in the c-axis direction.

1. はじめに

ZnO は、バンドギャップがヘリウム温度で 3.436eV の直接遷移型ワイドギャップ半導体である^[1]。紅亜鉛鉱として天然に産出し、六方ウルツ鉱結晶構造を持つ。

ZnO の結晶は可視光に対しては透明であるが、紫外光は吸収するという性質を持つ。そのため、透明であるが電気を通すことが可能である。現在、この透明で導電性を持つという特性より、液晶ディスプレイなどに使われる透明電極の材料や、半導体でもあるため、発光デバイスなどへの応用が期待されている。また、ZnO の透明導電膜は、スズ添加酸化インジウム (ITO) の代替物としてきわめて有望とされている。

古くからエピタキシャル ZnO 薄膜は主

にサファイア基板の上に作成されてきた。ZnO の格子定数は $a=0.32496\text{nm}$ 、 $c=0.52065\text{nm}$ 、サファイアの格子定数は $a=0.4754\text{nm}$ 、 $c=1.299\text{nm}$ であり、サファイア基板と ZnO には (a 軸方向で基板に対して) 31.8%の格子不整合が存在する。これまでに、バルクの ZnO においては、ヘリウム温度で 3.3608eV に束縛励起子発光、3.3773eV に自由励起子発光が報告されている^[2]。

本研究では、薄膜試料を用いて光学的評価を行い、バルクの ZnO と比較することで、薄膜試料における励起子発光に対する格子不整合の効果について議論した。

2. 実験方法

本研究では、フォトルミネッセンスによる光学的評価を行った。試料としてサファイア基板上に成長した ZnO 薄膜（膜厚 60nm、サンプル名：Z85）を用いた。ヘリウム冷凍機内に試料を取り付け、励起光源として He-Cd レーザー（325nm、10mW）を用い、レーザー光をチョッパー、可視カットフィルター、を通した後、試料に照射した。試料の発光を集光レンズで集光し、325nm カットフィルターを通した後、光電子増倍管（日本分光 HR25）で分光し、フォトマル（浜松ホトニクス R980）で検出した。測定温度は 4~250K で行った。

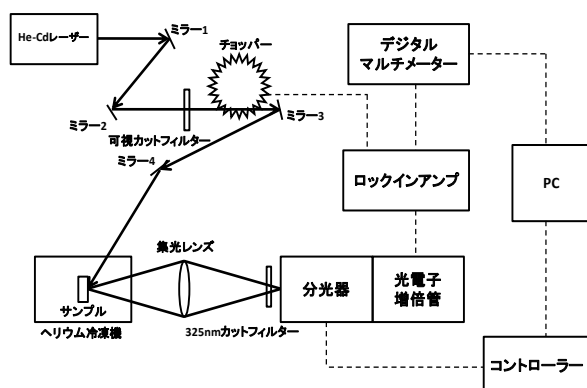


図1 フォトルミネッセンス装置模式図

3. 実験結果と考察

図2に各測定温度での ZnO (Z85) のフォトルミネッセンスのスペクトルを示す。これまでの研究で、バルクの ZnO において、ヘリウム温度で 3.3608eV に束縛励起子発光 ($I_6 : D_0X_A$)、3.3773eV に自由励起子発光 (A_L) が報告されている^[2]。薄膜の ZnO を用いた本研究では、4K において 3.3606eV に束縛励起子発光、3.3771eV に自由励起子発光が確認された。この結果をバルクの ZnO と比較すると、束縛励起子発

光、自由励起子発光ピークは、それぞれ 0.2meV 低エネルギーシフトしていることが確認された。これは、薄膜成長の際、ZnO とサファイア基板の格子定数の違いにより、ZnO に引っ張り応力がはたらき、格子間隔が大きくなることでバンドギャップが小さくなったことによるものだと考えられる。

ここで、4K における自由励起子発光 (A_L) について考察する。ひずみが加わった場合の半導体のバンドギャップは、励起子変形ポテンシャル (D_i)、ひずみテンソル (ϵ_{ij}) を用いると、次式で表せる。

$$E_1 - E_1^0 = (D_1 + D_3)\epsilon_{zz} + (D_2 + D_4)\epsilon_{\perp} \quad [4]$$

ここで、 $D_1 = 3.9\text{eV}$ $D_2 = 4.13\text{eV}$ $D_3 = 1.15\text{eV}$ $D_4 = -1.22\text{eV}$ ^[3]、 $E_1 - E_1^0 = -0.2\text{eV}$ とすると、 $\epsilon_{zz} = -0.07\%$ 、つまり、 c 軸方向に 0.07% の圧縮ひずみが存在することが確認された。

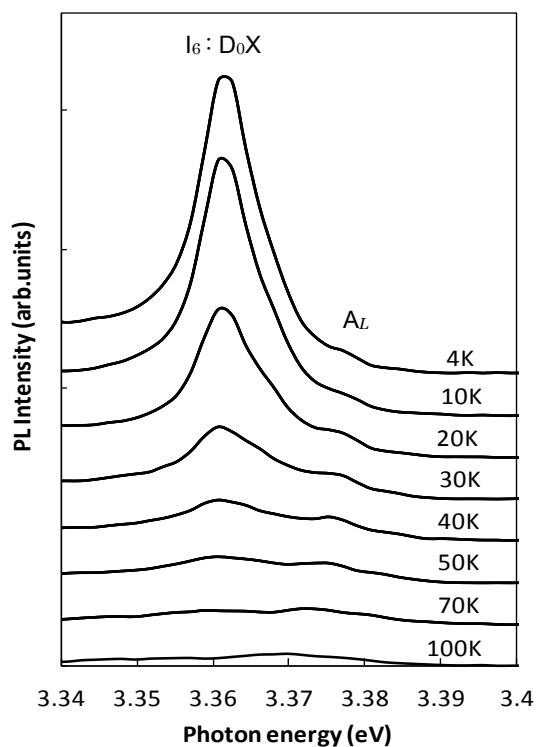


図2 ZnO(Z85)のフォトルミネッセンスの温度変化

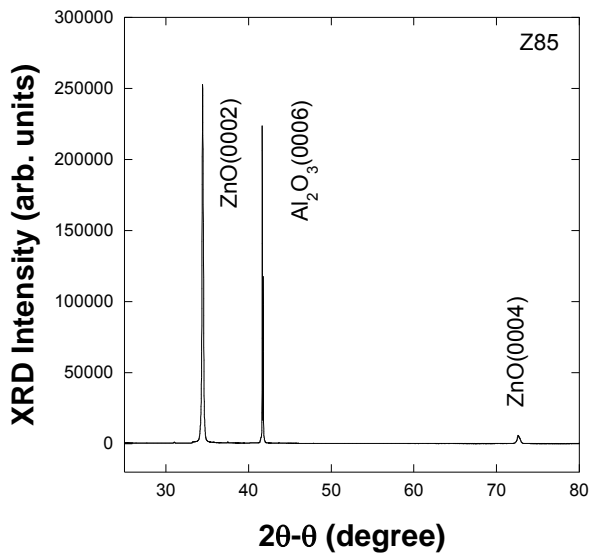


図3 ZnO(Z85)のX線回折

次に、X線回折による解析を行ったところ、ZnOのc軸方向の格子定数は0.506nmであり、c軸方向において2.9%の圧縮ひずみが存在することが確認された。

フォトルミネッセンスによる光学的評価により得られた値と、X線回折により得られた値を比較すると、2桁の違いがあることが分かる。これは、ZnOとサファイア基板との界面付近では転位が励起子の再結合中心としてはたらし、励起子が存在しにくくなっているが、表面付近では、転位の影響が小さくなっていることを示唆している。したがって、本研究で用いたZnO薄膜においては、表面付近では格子不整合によるひずみがほぼ緩和されていると考えられる。

図4に本研究で得られた自由励起子発光(A_L)のピークエネルギーの温度依存性を示す。Varshniの提唱した半導体のバンドギャップの温度依存に関する式

$$E(T) = E(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$$

を用いてフィッティングを行った。ここで、 $E(0)$ は0Kにおけるバンドギャップ、 $E(T)$

は T [K]におけるバンドギャップ、 α 、 β は定数であり、 $E(0) = 3.4360\text{eV}$ 、 $\alpha = 0.001\text{eV/K}$ 、 $\beta = 920\text{K}$ を用いた[5]。自由励起子発光(A_L)において、ピークエネルギーはバンドギャップの温度依存性と同様な変化をすることが確認された。

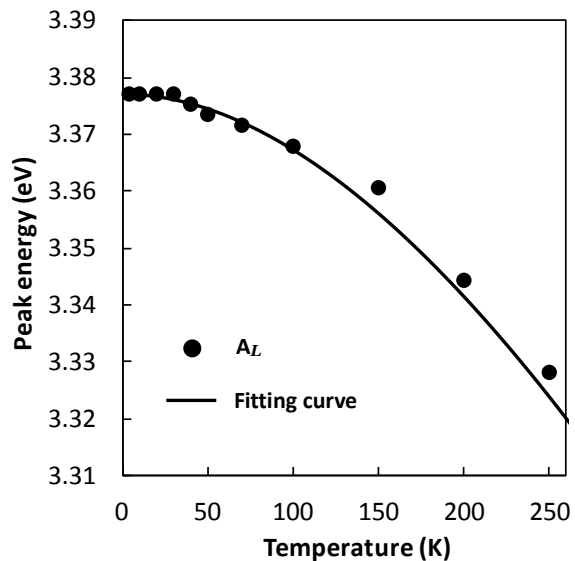


図4 自由励起子発光(A_L)のピークエネルギーの温度依存性

同様に、図5に4~70Kにおける束縛励起子発光($I_6 : D_0X_A$)の温度依存性をプロットし、自由励起子発光(A_L)の温度依存性と比較したものを示す。束縛励起子発光($I_6 : D_0X_A$)に関しては、バンドギャップの温度依存性とは異なるピークエネルギーの変化が確認された。低温から高温になるにつれてピークエネルギーの差が小さくなっており、これは、高温になるにつれて不純物に束縛されていた励起子が解離し、束縛エネルギーが小さくなっていることに起因すると考えられる。これまで、一般的に3.36eV付近の発光は中性ドナーに束縛された励起子による発光であると考えられて

いるが、本研究の結果からは、局在励起子発光の可能性も考えられる。

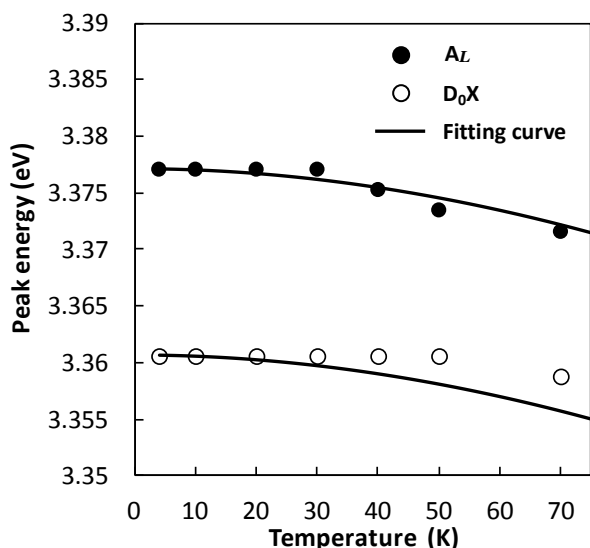


図 5 ZnO(Z85)のピークエネルギーの温度依存性

4. まとめ

本研究では、フォトルミネッセンスによる光学的評価により ZnO 薄膜の発光スペクトルを測定し、バルク ZnO の発光スペクトルと比較することにより、格子不整合の影響の有無と温度依存性についての議論を試みた。

本研究で用いた ZnO 薄膜試料 (Z85) の表面付近では、格子不整合は緩和されており、その影響は極めて小さいことが確認された。また、励起子発光のピークエネルギーの温度依存性の結果から、3.36eV 付近の発光起源に関して、局在励起子発光の可能性も考えられることが分かった。

本研究では、主に自由励起子発光についての解析、考察を行ってきたが、今後は、束縛励起子発光に対する格子不整合の効果の解析を試みる。

5. 参考文献

- [1] D.C.Reynolds. et al, Phys.Rev. 143, 512 (1966)
- [2] B.K.Meyer. et al, Phys.Rev. B82, 115207 (2010).
- [3] T.Yao and S.-K.Hong, Oxide and Nitride Semiconductors (Springer, 2009).
- [4] G.L.Bir, G.E.Pikus, Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors (Wiley, New York, 1974).
- [5] S.H.Lee. et al, Applied Physics Express 5 (2012) 095002.