

## 研究課題名

### 光カーゲート時間分解光学利得スペクトル測定法の開発と ZnO 関連物質のキャリアダイナミクス の 解明

東北大・金 研 八百隆文、李 常賢 横浜国大・工学研究院 武田 淳、横浜国大・工学府 三堀真吾

#### 1. はじめに

昨年度、本共同研究により、200~300 フェムト秒の時間分解能を持つ光カーゲート時間分解発光分光（および光学利得スペクトル測定）法を開発し、これを用いて II-VI 族ワイドギャップ半導体 ZnO 薄膜における高密度励起状態のキャリアダイナミクスを計測してきた。本年度は、この分光手法を低温測定可能な手法に改良するとともに、ZnO ナノ構造物質（multipod）において、その高密度励起状態からの誘導放出発光とレーザー発振のダイナミクスを時間分解発光分光から明らかにすることを目的とする。

#### 2. 研究経過

ZnO ナノ構造物質（multipod）の高密度励起子、電子・正孔プラズマ（EHP）状態からの発光のダイナミクスを光カーゲート時間分解発光分光法により測定した。図 1 に高密度でバンド間励起した場合の ZnO multipod 試料における積分発光スペクトルと時間分解発光スペクトルを示す（室温）。発光は~3 ピコ秒の開始時間を伴って現れ、時間初期には 395nm 付近にモード構造を伴うレーザー発振が見られた。発光ピークは~388nm に向かって時間とともに短波長にシフトし、その半値幅も小さくなっていく。また、これに伴ってモード構造も消失していく。発光のピーク位置やスペクトルシフトの様子から、この発光は EHP 状態からの発光であると考えられる。発光の開始時間の存在は、EHP が励起直後ホットな状態にあり、電子と正孔が輻射再結合し発光が生じるよりもキャリア-LO フォノン散乱が効率的に生じていることを示している。また、発光ピークの短波長シフトやモード構造の消失は、電子・正孔の再結合によるキャリア密度の減少に伴い逆転分布が消失し、EHP によるレーザー発振・誘導放出発光から励起子・励起子散乱による P 発光へ転換していることを示している。

我々の知る限り、ZnO ナノ構造物質において、EHP 状態からのレーザー発振及びそのダイナミクスを観測したのは初めての例であると思われる。

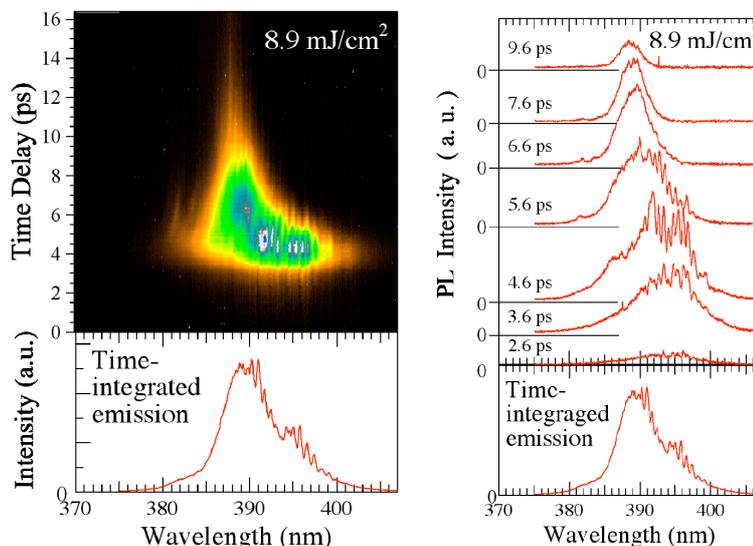


図 1 ZnO multipod 試料における積分発光スペクトルと時間分解発光スペクトル

さて、モード間隔より ZnO multipod 試料の共振器長を見積もると、いかなる場合も、その長さはおおよそ 20~50 ミクロンであった。この共振器長は multipod 試料の 1 本 1 本の針状方向の長さと同じであるので、レーザー発振のキャビティは multipod 試料の針状方向の端面で形成されているものと思われる。

これらの結果をバルクの場合と比較するために、ZnO multipod 試料および ZnO 薄膜試料における EHP 発光のピーク位置と半値幅の時間依存性を図 2 に示す。どちらの場合もほぼ同じ励起密度で励起しており EHP 状態からの発光を観測している。図中の波線は、ZnO 薄膜の定常状態における P 発光のピーク位置と半値幅を示している。

multipod 試料・薄膜試料いずれの場合も、時間とともにピーク位置は短波長へシフトし、半値幅は減少していき、定常状態の P 発光の値に近づいていく。しかしながら、図を見て明らかのように、発光初期において multipod 試料の発光の半値幅は薄膜のそれに比べて~2 倍程度もブロードであることがわかる。この原因として、以下の 2 つが考えられる：1) 励起スポット中には多数の ZnO multipod が含まれるが、各々の位置

の multipod により励起密度が異なるため、試料中のキャリア密度には不均一な分布が生じ、結果として発光帯に不均一な幅がつく。あるいは 2) ナノ構造に特有なキャリア拡散の抑制の効果によるものと思われる。ここでは、後者について、簡単に議論する。

ZnO multipod 試料は、針状方向には数 10~100 $\mu\text{m}$  程度の長さを有し、一方その直径は 100~500nm のサイズである。ZnO におけるキャリアの拡散係数は、過渡回折分光法により  $D = 10.8 \text{ cm}^2/\text{s}$

となり、ほぼ直径と同程度のサイズとなる。

このため、直径方向へのキャリア拡散はサイズ効果により制限されるものと思われる。すなわち、ZnO 薄膜試料では、生成した EHP 状態は輻射再結合の他キャリアの拡散により冷却できるが、ZnO multipod 試料においては、拡散による冷却効果が抑制されるため、時間初期の発光の半値幅がブロードなのかもしれない。

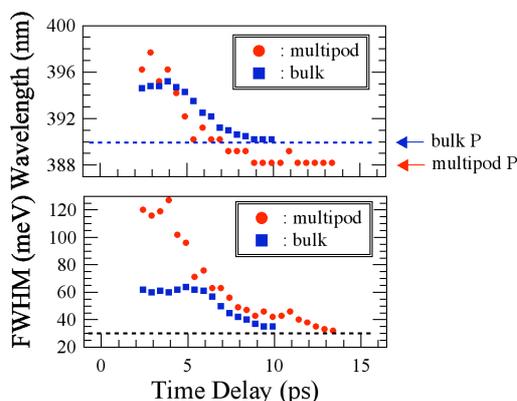


図2 ZnO multipod 試料および ZnO 薄膜試料における EHP 発光のピーク位置と半値幅の時間依存性

### 3. 研究成果

- ✓ 低温測定可能な光カーゲート分光法を構築し、ZnO ナノ構造体である ZnO multipod 試料において、室温~10K の温度範囲において、励起子-励起子散乱および電子正孔プラズマ (EHP) からの誘導放出发光、レーザー発振のダイナミクスを測定した。
- ✓ バンド間励起の場合、EHP 発光には~3 ピコ秒程度の開始時間がかかる。これは、バルクの場合と同様、EHP が熱分布する前にキャリア-LO フォノン散乱が効率的に生じていることを示している。
- ✓ ZnO multipod 試料の EHP 発光は、時間初期においてバルクの場合よりもはるかに広いスペクトル幅を持つ。

### 4. まとめ

フェムト秒光カーゲート法を用いて、ZnO ナノ構造物質 (multipod) の高密度励起状態からの発光の誘導放出とレーザー発振のダイナミクスを観測した。その結果、EHP 状態において、multipod の針状方向の端面を共振器とするレーザー発振を初めて観測することができた。また、バルクと multipod では、初期過程において EHP 発光のスペクトル幅に顕著な相違があることを見出した。この原因を特定するためには、今後、顕微分光と時間分解分光を組み合わせた光学系を構築し、単一の ZnO multipod からの誘導放出发光やレーザー発振に関する時間分解分光測定を行っていく必要がある。

### 5. 発表 (投稿) 論文

"Ultrafast dynamics of high-density carriers in ZnO nano-multipods studied by femtosecond optical Kerr gate spectroscopy", Shingo Mitsubori, Sang Hyun Lee, Takafumi Yao, Ikufumi Katayama and Jun Takeda, EXCON2008, submitted.