

ZnO Anti-Stokes フォトルミネッセンスに関する中間準位の性質 Characteristics of Intermediate States Related to ZnO Anti-Stokes Photoluminescence

東大 GS+I¹、理研²、産総研³○藤井 克司¹、後藤 武生²、八百 隆文³GS+I Univ. Tokyo, RIKEN², AIST³○Katsushi Fujii¹, Takenari Goto², Takafumi Yao³

E-mail: k.fujii@rcast.u-tokyo.ac.jp

Anti-Stokes フォトルミネッセンス (ASPL) は、光子を二つ以上吸収し、吸収した光よりも高いエネルギーの発光を行えるため、太陽電池のエネルギーアップコンバージョンなどに使える可能性がある。以前、ZnO 単結晶における ASPL の報告を行ったが[1,2]、今回はそのメカニズムに関係する中間準位の性質について報告する。

実験に用いた ZnO は水熱合成法で成長したアニール後の ZnO 単結晶 (0001) 面である。励起光は He-Cd レーザーの 441.6 nm (37 mW) である。比較のため、通常の PL 発光となる He-Cd レーザーの 325.0 nm (5 mW) も用いた。フォトルミネッセンス (PL) は全て 5 K で測定している。スペクトルは多チャンネル検出器を用いて検出しており、その分光精度は 0.7 nm である。時間分解 PL は 441.6 nm の光をチョッパにより 100 Hz の繰り返し周波数で、10 μ s の減衰時間、10 ms のパルス幅のものを用いている。この測定の波長分散は 22 nm/mm で、CCD による検出を行った。

Anti-Stokes 発光は中間準位を介した二段階二光子吸収であろうことは以前から類推されているが、発光や吸収等の電気双極子遷移はその過程の前後で量子状態のパリティが変化しなければならない。電子が s 軌道性を強く持つ伝導帯と p 軌道性を強く持つ価電子帯間の遷移などの場合はこの条件を満たすが、二段階二光子吸収を考える場合、伝導帯と価電子帯、双方からの遷移が許容されなければならない、通常の間準位ではこの条件は満たさない。

結果として、ASPL の原因となる中間準位は通常の PL 発光や 441.6 nm 連続光励起の場合に観察される 2.4 eV の発光 (GL) ではなく、新たに見出した 441.6 nm 励起をオフした後に観察される非常に長い寿命を持った 2.2 eV 付近の発光 (YL) であると考えられる。この発光強度は非常に弱く、バンド端より小さいエネルギー (441.6 nm) による励起で、しかも、励起光をオフにした後にしか観察できない。この YL 発光スペクトルの励起光オフ後の時間変化を通常の GL と合わせて図 1 に示す。通常励起の GL に対し、励起光オフから 0.1 ms 経過することで発光位置が 2.2 eV 付近に変化し、YL としての性質を示すようになる。しかも、4.0 ms 経過後のスペクトルは 2.0 eV 付近まで変化しており、ドナー-アクセプター間遷移による発光 (D-A 発光) の性質を示している。この YL のスペクトルピーク変化は励起光強度を変化させた場合も観察されており、しかもその励起光強度依存性と励起光オフ後の時間依存性からトンネル効果を介した D-A 発光であることがわかった。

これらから類推すると、この YL は単なる浅いドナーと深いアクセプター間の遷移ではなく、これらが励起子的な性質を持ち、かつ、周囲の結晶場のひずみから影響を受けることで、この励起子の包括関数が s 軌道的なものから p 軌道的なものへ GL から変化したものと、解釈することができる。この結果、この励起子は s, p 双方の性質を持ち、価電子帯、伝導帯双方との遷移が可能となるため二段階二光子吸収遷移が可能になるものと考えられる。

[1] 藤井、他、2011 年秋季、第 71 回応用物理学会、01p-N-11.

[2] K. Fujii et al., Phys. Stat. Sol. A 209 (2012) 761.

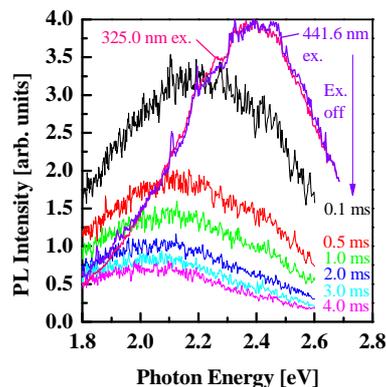


図 1 連続光による 325.0 nm, 441.6 nm 励起 GL と 441.6 nm 励起光オフ後の YL. "ms" は励起光オフ後の時間を示す。連続光 2 つと時間変化の PL 強度はグラフに収まるよう適当に縮尺してあるが、時間変化の PL は 1/100 以上弱い。