

## Mg 添加 ZnO マイクロ薄膜の励起子誘導放出過程

Excitonic stimulated emission from Mg-doped micrometer-thick ZnO films

神大理<sup>1</sup>, 物材機構<sup>2</sup> ○(M1)藤井 柊介<sup>1</sup>, 安達 裕<sup>2</sup>, 内野 隆司<sup>1</sup>

Kobe Univ.<sup>1</sup>, National Institute for Materials Science<sup>2</sup>, ○S. Fujii<sup>1</sup>, Y. Adachi<sup>2</sup>, T. Uchino<sup>1</sup>

E-mail: 187s219s@stu.kobe-u.ac.jp

【諸言】近年、我々は酸化亜鉛薄膜の光励起に伴う誘導放出過程が膜厚の増大 ( $\mu\text{m}$  以上)に伴い電子正孔プラズマ発光を含まない励起子発光のみに由来する過程へと変化することを報告した[1]。本研究では Mg を微量添加しバンドギャップを増大させた酸化亜鉛薄膜(膜厚  $\mu\text{m}$  以上)の励起子誘導放出過程の温度依存性、励起フルエンス依存性について解析した。

【実験】測定試料はパルスレーザーデポジション (PLD)法により作製した Mg 1% ドープ ZnO 薄膜(膜厚 1.018  $\mu\text{m}$ ), Mg4% ドープ ZnO 薄膜(膜厚 1.292  $\mu\text{m}$ ), 及び非ドープ ZnO 薄膜(膜厚 2.707  $\mu\text{m}$ )を用いた。以降それぞれの試料を Mg1%ZnO 膜、Mg4%ZnO 膜、ZnO 膜と表記する。これらの試料につき、室温光吸収スペクトル測定、ならびに励起源を Nd:YAG ナノ秒パルスレーザーの 3 倍波(波長 355 nm; エネルギー 3.49 eV)または 4 倍波(波長 266 nm; エネルギー 4.66 eV)とする発光(PL)スペクトル測定を 3-300 K の温度域で測定した。

【結果と考察】Fig. 1 に吸収スペクトルの測定結果を元に作成した Tauc プロットを示す。バンドギャップ( $E_g$ )は ZnO 膜で 3.26 eV, Mg1%ZnO 膜で 3.37 eV, Mg4%ZnO 膜で 3.55 eV と、Mg 添加量に伴い  $E_g$  が増大することが確認された。Fig. 2 に、励起レーザー波長 355 nm での Mg1%ZnO 膜の室温 PL スペクトルの励起フルエンス依存性を示す。励起フルエンス 4  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  以上でスペクトルの鋭敏化とスペクトル積分強度の非線形上昇が観察されたことから、Mg1%ZnO 膜でも誘導放出が生じることがわかった。一方、Mg4%ZnO 膜でも励起レーザー波長を 266 nm とすることで比較的低い閾値(約 10  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )で誘導放出が生じることがわかった。次に、Mg1%ZnO 膜及び非ドープ ZnO 膜の誘導放出ピーク位置の温度変化を励起フルエンス 3.9  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  で測定した(Fig. 3)。励起子由来の誘導放出過程には ex-ex 散乱過程と ex-el 散乱過程があり、それぞれのピークエネルギーは次式のように表される[2]

$$\hbar\omega_{\max}(ex-ex) = E_{FX}(T) - E^b \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) - \frac{3}{2}k_B T \quad (1)$$

$$\hbar\omega_{\max}(ex-el) = E_{FX}(T) - \gamma k_B T \quad (2)$$

ここで  $E_{FX}$  は自由励起子の発光エネルギー、 $\gamma$  は比例定数、 $n$  は ex-ex 過程により散乱した励起子の励起エネルギー準位 ( $n=2, 3, \dots, \infty$ )である。Fig. 3 の測定結果より、どちらの試料でも温度上昇と共に発光過程が ex-ex から ex-el へと移行することが明らかとなった。しかし、非ドープ ZnO 膜での移行温度は約 160 K, Mg1%ZnO 膜では約 220-240 K であり、Mg 添加によって励起子誘導放出過程は異なる温度依存性を示すことがわかった。

[1] R. Matsuzaki, H. Soma, K. Fukuoka, K. Kodama, A. Asahara, T. Suemoto, Y. Adachi, and T. Uchino. *Phys. Rev. B* **96**, 125306 (2017)., [2] C. Klingshirn, *Phys. Status Solidi B* **71**, 547 (1975).

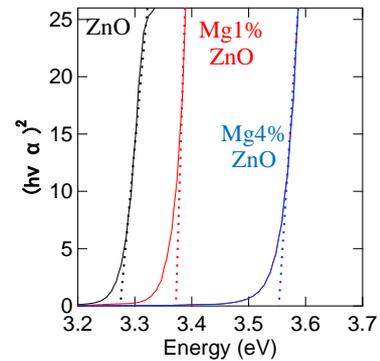


Fig. 1. Tauc Plot of the pure ZnO (black), Mg1%ZnO (red), and Mg4%ZnO (blue) films. The optical band gap is estimated by extrapolating the linear region (dashed lines) to the energy axis.

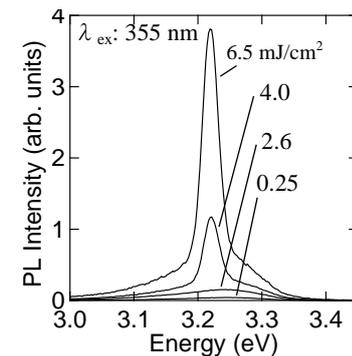


Fig. 2. Excitation fluence dependence of the room temperature PL spectra of Mg 1% ZnO film under pulsed laser excitation.

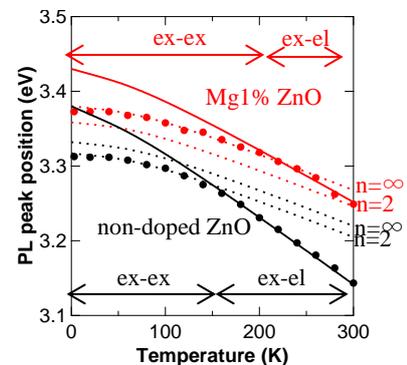


Fig. 3. The peak energy of the stimulated emission as a function of temperature for Mg1%ZnO (red circles) and non-doped ZnO (black circles). The solid lines show fits using least squares method of the data to Eq. (2). The peak energy calculated from Eq. (1) are also shown for  $n=2$  and  $\infty$  as dashed lines.