

エネルギー機能材料の電子構造と光物性

Electronic states and optical properties of the functional energy materials

京都大学大学院エネルギー科学研究科 蜂谷 寛

1 背景と目的

SiC, TiO₂, ZnO 等はワイドギャップ半導体とよばれ、次世代パワーデバイスや光触媒、発光デバイスなどへの応用が期待される。これらの材料の電子移動などの物性は、赤外域に振動モードを有する格子振動(フォノン)と電子の相互作用が重要な役割を担っていると考えられており、選択的なフォノン励起により特定の格子振動が及ぼす電子状態への影響を解明することが可能であると考えられるほか、相変化や電荷移動を積極的に利用した相変化制御の可能性も示唆されつつある。

しかしながら、従来の熱的なフォノン励起では、特定の格子振動を選択的に励起することは困難であり、熱的なフォノン励起に代わる技術が必要となる。そこで、われわれは、中赤外領域の光がフォノンの吸収領域に対応していることに着目し、波長可変な中赤外レーザーで光学的(非熱的)にフォノン励起を行い、さらにアンチストークスラマン散乱測定法を用いて中赤外レーザーによる選択的フォノン励起を直接的な手法で実証することを目的とし、実験および解析を行った。

2 検討内容

単結晶 ZnO(1 $\bar{1}$ 00) 面を用い、極低温または室温においてラマン散乱およびフォトルミネッセンス(PL) 測定を行った。さらに、冷却したサンプルに、ZnO のラマン・赤外活性である光学フォノンモードに対応する波長に調整した中赤外パルスレーザー(KU-FEL [B1])、およびラマン散乱測定用のプローブ光(Nd-YAG レーザー第2高調波: 532 nm)を同時照射した。測定系は既報の SiC を用いた測定 [B2] と同じである。

3 結果

本実験の目標とする ZnO における選択的格子振動励起の期待される振動モードは 590 cm⁻¹ 付近に存在し、波長 17.0 μ m, エネルギー 73.2 meV に対応する。したがって、プローブ光 532 nm, 2.33 eV 励起による Stokes および Anti-Stokes 光は、2.33 $\pm$ 0.7 eV すなわち 516 nm (Anti-Stokes) および 549 nm (Stokes) に観測される。

現在までのところ、これらの信号を高い S/N 比で観測するには至っていないため、より広い波長範囲でのスペクトルの確認を行った (FIG. 1 [B3])。532 nm 付近のノッチフィルターによる減光領域の長波長側に Stokes 光が観測されているが、396 nm の典型的な励起子発光の鋭い発光バンドとともに、不純物や欠陥に由来すると考えられる幅広い発光 [B4] があわせて観測され、これがラマン散乱信号に重なっていることが明らかとなった。

4 考察

532/2 = 266 nm におけるプローブ光の二光子励起による ZnO からの PL 信号がラマン散乱信号観測における S/N 比を低下させていると仮定した場合、PL 強度 I_{PL} は励起光強度 I_{E} に以下の式のように依存する [B5] :

$$I_{\text{PL}} = a \frac{I_{\text{E}}^2}{I_{\text{E}} + b}. \quad (1)$$

a, b はそれぞれ定数である。

FIG. 2 に示すとおり、PL バンドの発光強度は (1) 式に示すプローブ光による励起強度依存を示すことが確かめられたため、二光子励起による ZnO からの PL 信号であることが示唆された。

今後は、プローブ光励起強度の最適化、より欠陥の少ない単結晶試料の調製などのほか、Nd:YAG レーザー 1064 nm をプローブ光としてハイパーラマン散乱で生じる 532 nm 付近の信号光を測定することにより、S/N 比の改善を目指す予定である。

発表論文

なし

参考文献

- [B1] H. Ohgaki, T. Kii, K. Masuda, H. Zen, S. Sasaki, T. Shiiyama, R. Kinjo, K. Yoshikawa, T. Yamazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 8091 (2008)
- [B2] K. Yoshida, T. Sonobe, H. Zen, K. Hachiya, K. Okumura, K. Mishima, M. Inukai, H. Negm, T. Konstantin, M. Omer, T. Kii, K. Masuda, H. Ohgaki, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 182103 (2013)
- [B3] M. Kagaya, K. Yoshida, H. Zen, K. Hachiya, T. Sagawa, H. Ohgaki, *unpublished*
- [B4] K. Yoshida, T. Sonobe, H. Zen, K. Hachiya, K. Okumura, K. Mishima, M. Inukai, H. Negm, T. Konstantin, M. Omer, R. Kinjo, T. Kii, K. Masuda, H. Ohgaki, *J. Phys. Chem. Solids*, *submitted*
- [B5] K. Fujii, T. Goto, T. Yao, *Phys. Stat. Solidi (A)*, **209**, 761 (2012).

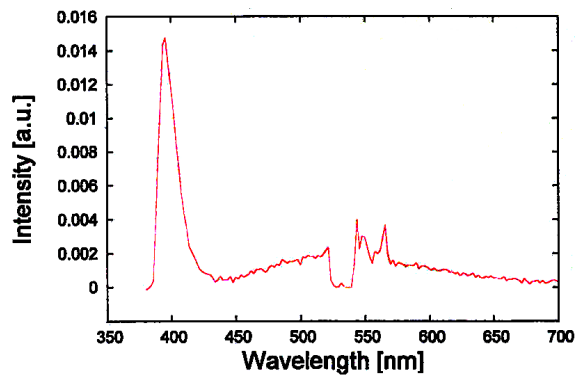


FIG. 1 Photoluminescence and Raman spectra by Nd:YAG laser (532 nm) excitation for ZnO(1100) at ambient temperature [B3].

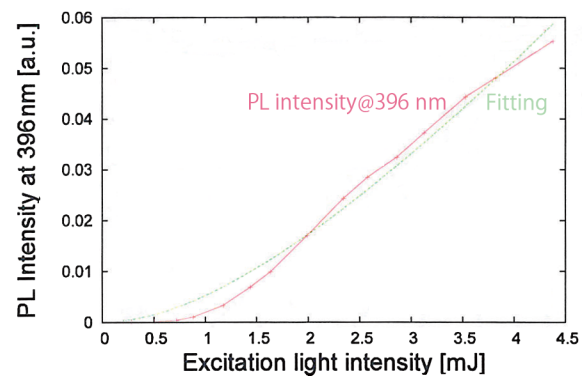


FIG. 2 Photoluminescence intensity at 396 nm in FIG. 1 and fitting by Eq. 1 versus excitation light intensity [B3].