

# Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S-ZnS 量子井戸構造における 励起子分子の関与したレーザ発振機構

吉村 和正<sup>1</sup>・藤田 真一<sup>1</sup>・山田 陽一<sup>2</sup>・田口 常正<sup>2</sup>  
佐々木 史雄<sup>3</sup>・小林 俊介<sup>3</sup>・谷 俊朗<sup>3</sup>

<sup>1</sup>大学院電気電子工学専攻・<sup>2</sup>電気電子工学科・<sup>3</sup>電子技術総合研究所

減圧MOCVD法により作製された Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S-ZnS 量子井戸構造について、高密度励起下で観測される発光の時間分解分光を行うことにより、量子井戸内に形成される励起子分子の存在を明らかにした。また、この量子井戸構造から観測された紫外誘導放出光は、励起子分子の輻射再結合過程により生じていることを明らかにした。

*Key Words* : *lasing process, optical gain, biexciton, Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S-ZnS MQW, MOCVD*

## 1. 序言

現在の高度情報化社会において、青から紫外域という短波長領域で動作する半導体レーザ(LD)の実現への期待は大きくなっている。その中でも特に、II-VI族化合物半導体の中で最も大きなバンドギャップエネルギー(3.73eV:RT)と励起子結合エネルギー(36meV)を有するZnSをベースとした量子井戸構造は、紫外領域で動作するLDへの応用として大変興味深い材料系である。また、その光学利得の生成機構は従来のものとは異なり励起子の寄与が指摘されている。現在の半導体レーザの主流であるIII-V族化合物半導体レーザは、レーザ発振に必要なしきいキャリア密度において多体効果のために電子-正孔間のクーロン力が遮蔽された電子-正孔プラズマ状態となっており、励起子が関与した機構はほぼ否定されている<sup>1)</sup>。それに対してII-VI族化合物半導体レーザの発振過程には、励起子-LOフォノン散乱過程<sup>2)</sup>、励起子分子による過程、励起子-励起子間の非弾性散乱過程<sup>3)</sup>、励起子-電子(正孔)散乱過程<sup>4)</sup>や局在励起子の関与した過程<sup>5)</sup>などが考えられている。特にこの局在励起子の関与した過程は、位相空間占有効果の概念を不均一広がりを有する系に拡張することで光学利得の生成を説明している<sup>5)</sup>。このような励起子が関与した光学利得の生成機構の中

でも、巨大振動子強度を有する励起子分子の関与した過程は、レーザ発振に必要なしきい電流密度の低減、素子の長寿命化など特に優れた特徴を有している<sup>6)</sup>。そこで、この励起子分子の過程を利用した半導体レーザの作製が実現されれば、現在の半導体レーザに比べて格段に優れたものと成り得るのではないかと考えられる。ここで、励起子分子とは、半導体中の励起子の密度が高くなり、励起子間の相互作用が無視できなくなると、水素原子2つが共有結合により水素分子をつくるように2つの励起子によりつくられるものである。過去、励起子分子による誘導放出は、CuCl<sup>7),8)</sup>やZnO<sup>9)</sup>など、もともと励起子分子の結合エネルギーの大きな材料系において観測されている。また、量子閉じ込め効果により励起子分子の結合エネルギーや振動子強度の増大が生じる量子井戸構造においても励起子分子による誘導放出が観測されている<sup>10),11),12)</sup>。さらに、励起子分子を約100meV程度局在化させることで室温まで安定に励起子分子を存在させることができるという理論的報告もある<sup>13)</sup>。励起子分子による発光は、励起子分子を構成する2つの励起子のうち、1つを励起子として結晶中に残し、もう1つが再結合し発光するというものである。その発光エネルギーは、次式のように表される。

$$\hbar\omega = E_g - E_{ex} - E_b - \frac{\hbar^2 k^2}{4M} \quad (1)$$

ここで、 $E_g$ は材料のバンドギャップエネルギー、 $E_{ex}$ は励起子の結合エネルギー、 $E_b$ は励起子分子の結合エネルギー、そして  $\hbar^2 k^2/4M$  は励起子分子の運動エネルギーである。この励起子分子による発光は、励起子の発光に比べて、終状態に  $\hbar k$  の運動量を残せるために発光の遷移確率が桁違いに大きいという利点を持っている。これが巨大振動子効果と呼ばれるものである。

本報告では、減圧MOCVD (low-pressure Metal-organic chemical vapor deposition)法により作製された  $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S-ZnS$  量子井戸構造について、高密度励起下における表面発光や誘導放出光の観測を行った。また、その発光機構に関してより詳細な知見を得るために、時間分解発光分光の測定を行い、この試料において観測された発光や誘導放出光が励起子分子の関与したものであることを解明し、その考察を行った。

## 2. 実験方法

今回実験に用いた試料は減圧MOCVD法により作製した。試料の構造はGaAs(100)面基板上に、まずZnSをbuffer層として約1.5  $\mu m$ 成長させた。その後、量子井戸層である  $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$  の3元混晶と障壁層であるZnSを50周期成長した。また、量子井戸層と障壁層の厚さはそれぞれ35Åと109Åである。

次に、今回作製した試料の光学的評価として行ったフォトルミネッセンス(PL)測定等の測定方法の概略を説明する。励起光源は、フォトルミネッセンスの測定時にはHe-Cdレーザー(発振波長:325nm)及びXe-Clエキシマレーザー(発振波長:308nm)、励起スペクトルの測定時にはXeランプ、時間分解発光分光の測定時には再生増幅されたチタン・サファイアレーザーのOptical Parametric Amplification(OPA)・Optical Parametric Generation(OPG)の4倍波(発振波長:300nm、パルス幅:200fs)を用いた。サンプルからの発光は分光器に集光され、CCD検出器により測定された。すべての測定は4.2Kで行った。

## 3. 実験結果と考察

図1は、励起スペクトル(PLE)とフォトルミネッセンススペクトル(PL)の測定結果を示している。実線で示しているのが励起スペクトルであ

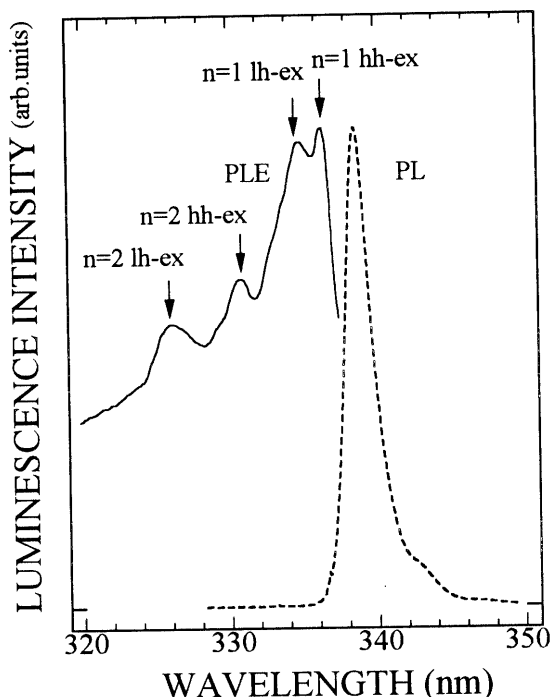


図1.  $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S-ZnS$  多重量子井戸構造の励起スペクトル(実線)と発光スペクトル(破線)。

るが、図に示したように  $n=1$  の重い正孔(hh)と軽い正孔(lh)、 $n=2$  の重い正孔(hh)と軽い正孔(lh)の4つの明確な構造が観測される。また、破線で示しているのはフォトルミネッセンススペクトルである。励起光源としてはHe-Cdレーザー(発振波長:325nm)を用いた。このスペクトルの発光半値全幅は約21meVである。これは、ZnSe系に比べて比較的大きな値のように思えるが、ZnSeに比べてボア半径の小さいZnS系であるということを考えると、この試料は比較的良好であると考えられる。

また、励起スペクトルの  $n=1$  のhh (heavy-hole)のピークとフォトルミネッセンススペクトルのピークのエネルギー位置の比較により、この試料におけるストークス・シフトは約24meVであることがわかった。

つづいて、図2は、上述した試料をXe-Clエキシマレーザー(発振波長:308nm)を用いて励起した際に試料表面から観測された発光の励起パワー密度依存性の測定結果を示している。各スペクトルを測定した際の励起パワー密度はそれぞれ(a)0.2、(b)0.8、(c)4.7、(d)15.8、(e)31.6  $kW/cm^2$ である。図に見られるように、励起パワー密度が低いときは  $n=1$  のhh (heavy-hole)励起子の輻射再結

合による発光線(X)、発光ピーク波長 338.6nm (3.661eV)が支配的である。しかし、励起パワー密度をあげるに従ってX発光の右肩、低エネルギー側に新たな発光線(XX)、発光ピーク波長 340.7nm(3.638eV)が現れた。このXX発光は励起パワー密度の増加に対して非線形的に増加していった。XX発光の発光強度はX発光の発光強度の1.5乗に比例している。このようなXX発光の非線形的な増加よりこの発光線は励起子分子の輻射再結合による発光線である可能性が極めて高いと考えられる。また、X発光とXX発光のエネルギー差は約23meVである。ここでストークス・シフトと、X発光とXX発光のエネルギー差より求まる励起子分子の結合エネルギー( $E_b$ )を考えてみる。まず、ストークス・シフトが約24meVであることより励起子は局在されていることがわかる。しかし励起子分子は、励起子に比べて空間的な広がりが大きく励起子よりも局在の影響は少ないと考えられる。しかし、その定量的な評価を行っていないので励起子分子の局在の正確な見積もりはできない。よって、励起子分子の結合エネルギーは、励起子分子が励起子と同様の局在を受けているとしたら23meV、励起子分子が局在の影響を受けていないとすると47meVになると考えられる。つまり励起子分子の結合エネルギーは23meVと47meVの間になると考えられる。

次に、図3にXX発光が励起子分子の発光によるものであることを確かめるために行った時間分解発光分光の測定結果を示す。励起には再生増幅されたチタン・サファイアレーザのOptical Parametric Amplification(OPA)・Optical Parametric Generation(OPG)の4倍波、波長300nm、パルス幅200fsの励起光を用いた。励起エネルギー密度は $12.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ である。各スペクトルは励起後それぞれ(a)40、(b)100、(c)150、(d)200、(e)300、(f)400ps後に観測されたスペクトルを示している。図に見られるように、XX発光は励起後約40psで最大となり、その後X発光に比べてより速い減衰を示していることがわかる。そして、励起後約200psで2つの発光線の発光強度はほぼ同等なものとなり、その後X発光が支配的となった。またこの測定により得られたそれぞれの発光線の輻射再結合寿命( $\tau$ )はそれぞれ $\tau_X \sim 180\text{ps}$ 、 $\tau_{XX} \sim 130\text{ps}$ であった。このように、XX発光の輻射寿命はX発光の輻射寿命に比べて短いという励起子分子が有する時間特性を示していることから、XX発光は励起子分子の発光によるものであると考えられる。

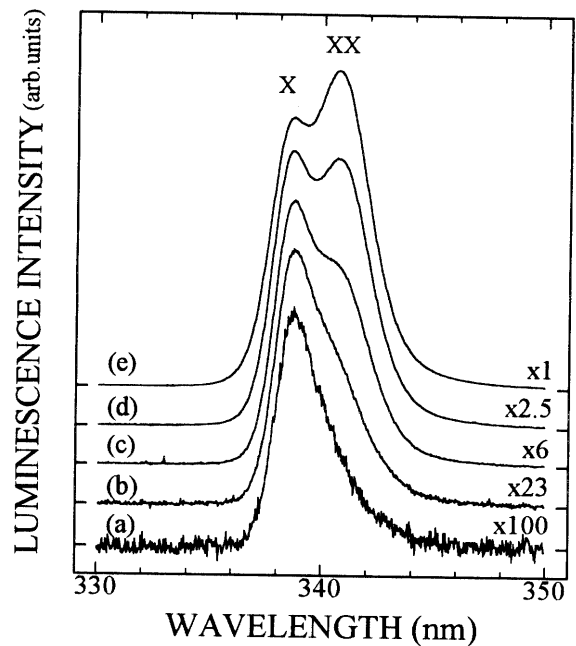


図2. Cd<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub>S-ZnS 多重量子井戸構造の発光スペクトルの励起パワー密度依存性。励起パワー密度はそれぞれ(a)0.2、(b)0.8、(c)4.7、(d)15.8、(e)31.6kW/cm<sup>2</sup>。

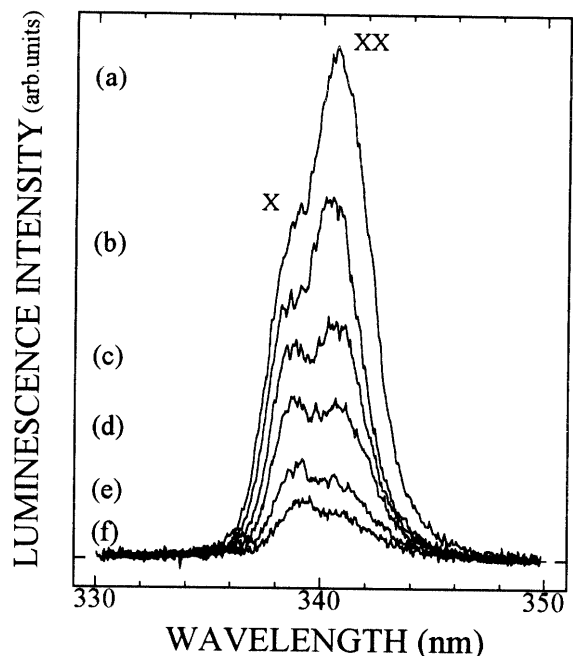


図3. Cd<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub>S-ZnS 多重量子井戸構造の時間分解発光スペクトル。励起エネルギー密度は $12.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ であり、各スペクトルはそれぞれ励起後、(a)40、(b)100、(c)150、(d)200、(e)300、(f)400psに観測されたものである。

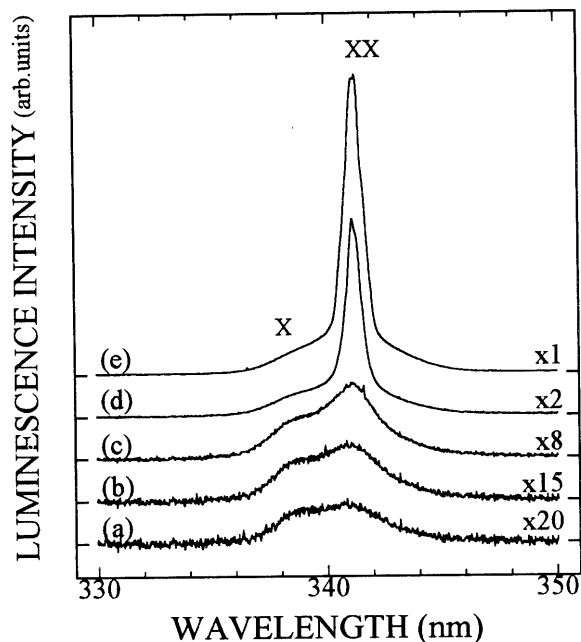


図4.  $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{S}-\text{ZnS}$  多重量子井戸構造の端面から観測された発光スペクトルの励起パワー密度依存性。励起パワー密度はそれぞれ (a) 1.5、(b) 3.5、(c) 7.4、(d) 12.4、(e) 17.4  $\text{kW}/\text{cm}^2$ 。

次に上述した試料を約 1mm 幅の短冊状にへき開して共振器構造を作製し、Xe-Cl エキシマレーザ (発振波長: 308nm) を用いて励起した際に試料端面から観測された発光の励起パワー密度依存性の測定結果を図4に示す。各スペクトルの励起パワー密度は、それぞれ (a) 1.5、(b) 3.5、(c) 7.4、(d) 12.4、(e) 17.4  $\text{kW}/\text{cm}^2$  である。図に見られるように励起分子の発光エネルギー位置 (3.638eV) で誘導放出が起こっていることから、これは励起分子による誘導放出であると考えられる。また、誘導放出に対するしきい励起パワー密度は約 12  $\text{kW}/\text{cm}^2$  である。このしきい励起パワー密度におけるキャリア密度を求めると約  $7.2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$  という値が得られる。ここで比較のために ZnS 薄膜 (ポア半径 23.8 Å) のモット転位の起こる密度を計算してみると約  $5.62 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$  という値が得られる。両者を比較してみると、しきいキャリア密度はモット転位の起こる密度に比べて、2桁小さい値となっており、このことから励起子が、誘導放出の起こるしきい励起パワー密度においても十分安定に存在していることがわかる。

つづいて、実際に励起分子による誘導放出が起こっていることを確認するために先ほどの時間分解発光分光の測定と同様の測定系を用いて、強励

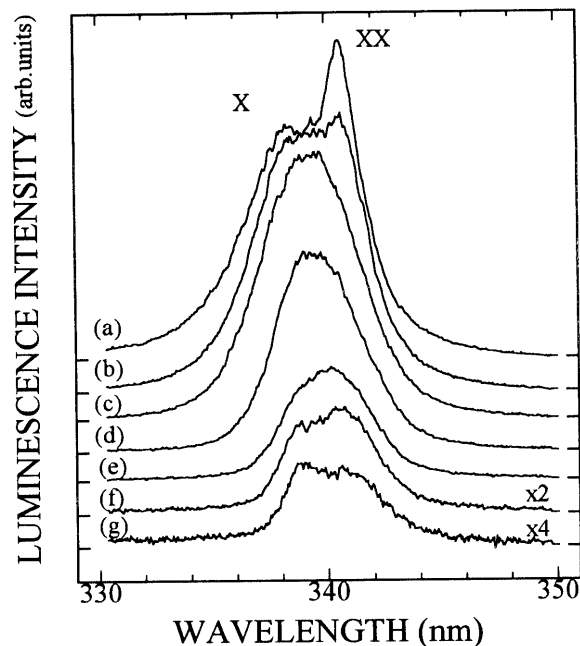


図5.  $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{S}-\text{ZnS}$  多重量子井戸構造の時間分解発光スペクトル。励起エネルギー密度は  $250 \mu \text{J}/\text{cm}^2$  であり、各スペクトルはそれぞれ励起後、(a) 10、(b) 20、(c) 30、(d) 100、(e) 200、(f) 300、(g) 400ps に観測されたものである。

起下、 $250 \mu \text{J}/\text{cm}^2$  において、それぞれ励起後 (a) 10、(b) 20、(c) 30、(d) 100、(e) 200、(f) 300、(g) 400ps に観測された発光スペクトルを図5に示す。図に見られるように、励起直後 10ps に励起分子の発光位置に鋭いピークが観測された。そして、その鋭い発光線は励起後約 30ps で消失している。このような励起直後に観測された時間特性は、励起分子による誘導放出が起こっていることを示しているものと考えられる。

#### 4. 結論

我々は  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}-\text{ZnS}$  量子井戸構造を作製し、高密度励起下において励起分子の発光を観測した。また、量子閉じ込め効果により励起分子の結合エネルギーの増大をはかることにより、励起分子による誘導放出光を観測した。

また、今回の実験で励起分子の結合エネルギーは 23meV から 47meV の間であるという結果を得た。これは、現在報告されているバルクの ZnS の励起分子の結合エネルギーの約 9meV と比較すると約 2.6 倍から 5.2 倍大きな値となっている。同じ II-VI 族化合物半導体である ZnSe 系量子井戸構造においては励起分子の結合エネルギーが約 15meV と

いう値が報告されている<sup>14)</sup>。この場合、100 Kまで励起子分子による誘導放出光が観測されている。また、完全2次元系においては励起子分子の結合エネルギーは、3次元の値の12~16倍になることが理論的に予想されている<sup>15)</sup>。従って、今後量子井戸層のCdの組成比や井戸幅を変えることで試料の構造最適化を行い、励起子分子の結合エネルギーの増加をはかれば、励起子分子をより高温まで安定に存在させることが可能となり、それにより、室温における励起子分子の輻射再結合によるレーザ発振を実現できるものと考えられる。

#### 参考文献

- 1) W. Wegscheider, L. N. Pfeiffer, M. M. Dignam, A. Pinzuk, K. W. West, S. L. McCall, and R. Hull, Phys. Rev. Lett. 71, 4071 (1993).
- 2) H. Haug, J. Appl. Phys. Lett. 39, 4687 (1968).
- 3) Y. Kawakami, J. Simpson, K. A. Prior, and B. C. Cavenett, Technol. Lett. 6, 505 (1994).
- 4) T. Moriya and T. Kushida, J. Phys. Soc. Jpn. 40, 1668 (1976).
- 5) J. Ding et al., Phys. Rev. Lett. 69, 1707 (1992).
- 6) 塩谷繁雄, 固体物理 Vol.300 No.5, 438 (1995).
- 7) K. L. Shaklee et al., Phys. Rev. Lett. 26, 888 (1971).
- 8) Y. Masumoto et al., Appl. Phys. Lett. 62, 225 (1993).
- 9) S. W. Koch et al., Phys. Stat. Sol. B89, 431 (1978).
- 10) Y. Yamada et al., Phys. Rev. B52, R2289 (1995).
- 11) F. Kreller et al., Phys. Rev. Lett. 75, 2420 (1995).
- 12) Y. Yamada et al., ICPS-23, pp2095-2098 (1996).
- 13) M. Sugawara, Jpn. J. Appl. Phys. 35, 124 (1996).
- 14) F. Kreller et al., ICPS-23 (1996).
- 15) D. A. Kleinman, Phys. Rev. B28, 871 (1993).

(1996. 10. 15 受理)

## BIEXCITON LASING IN Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S - ZnS QUANTUM-WELL STRUCTURES

Kazumasa YOSHIMURA, Shin-ichi FUJITA, Yoichi YAMADA, Tsunemasa TAGUCHI,  
Fumio SASAKI, Shunsuke KOBAYASHI, and Toshiro TANI

Recombination dynamics of dense excitonic systems in Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S-ZnS quantum-well structures has been studied by means of time-resolved luminescence spectroscopy. Experimental evidence for biexciton formation was obtained. Furthermore, ultraviolet stimulated emission due to the biexciton decay process was observed both in time-integrated and time-resolved luminescence spectra.