

半導体微結晶ドーパガラスの物性に関する国際会議

大阪大学 工学部 田口 常正

半導体 (II-VI族, I-VII族) ドープガラスに関するトピックスを扱った国際会議が、本年度、半導体物性の分野で数件開催された。ドーパガラスはガラス屋さんにとって古くて新しい材料であり、特に、半導体微粒子 (直径 10 Å から 200 Å 程度) をガラスマトリックスへドーパすることにより、量子ドット*を作製することが出来るため、光励起により生成された電子-正孔対 (励起子) をこのドット内に 3 次元的に閉じ込めることが可能である。そのため、新しい光・電子物性を呈する“量子機能性ガラス”として脚光を浴び、非線形光学素子 (大きな $\chi^{(3)}$ が得られ、光の増巾と変調および双安定性などに利用) への応用が注目されている。

筆者は、約 20 年間にわたり、II-VI族化合物半導体の分野にたずさわってきた。最近、有機金属気相法 (MOCVD) を用いて、超格子と量子井戸構造を作製することによって、緑色、青色、紫外域における非線形光学効果を利用した II-VI族光デバイスの基礎研究を推進している。そのため、II-VI族ドーパガラスの量子物性については、おおいに興味があり、ニューガラス・フォーラム主催の「非線形光学材料」研究会のメンバーに加えていただいている。

以上のようないきさつから、この 1 年間ドーパガラスについて少々知識をつけた所で、II-VI族半導体ドーパガラスの物性についての話を国際会議で聞いてみた印象について述べてみたい。まず、

これらの会議とは、以下に示す 3 件であり、日時、開催場所と開催国を記す。

1. ゴードン会議 (3月 11-16 日, カサ・シレナマリーホテル, オクスナード, USA)
2. 第 20 回半導体物理国際会議 (8月 5-10 日, アリストテレス大学, テサロニキ, Greece)
3. 第 5 回半導体超格子と微小構造国際会議 (8月 12-16 日, フンボルト大学, 東ベルリン, DDR)

1. ゴードン会議

アメリカ結晶成長学会の委員長 M. Brown (グラマン) が組織して、「II-VI族超薄膜の成長と量子構造」というテーマで MBE, MOCVD 法を用いた薄膜成長について討論が行われた。参加者はすべて招待者のみで約 60 名であった。日本からの出席は私だけであったが、参加者の層はかなり厚く、特に、年配の人にはかなり著名な方々が含まれており、未国が II-VI族研究に多くの興味を抱いていることが感じられた。

Bell 研の M. Steigerwald が「Growth of quantum clusters」というタイトルで講演を行った。ナノメートル・サイズのクラスターをすべて同じ大きさ、形そして他のクラスターと一定の距離を保った同一のものをいかにして作製するかということが出席者の最大の関心事であった。彼は化学屋の立場から、ミセルの中へ核生成さし、クラスターのサイズを制御出来るのではないかと手法を提案した (すでに, Annu. Rev. Mater. Sci. 19 (1989) 471 に詳しい論文が出ているので参考にしてください)。即ち、高分子中に埋めこまれた II-VI 族微粒子と同じものと思われるが、これは分子パシベーション (例えば、有機化合物として $(C_6H_5)_2CdSe$ はフェニールによってパシベーシ

*ドーパガラスは、①半導体微粒子 (semiconductor particles or clusters)、②半導体微結晶 (semiconductor microcrystals) および③半導体量子ドット (semiconductor quantum dots) 等の名称で呼ばれているようですが、クラスターの直径がバルク励起子のボーア半径程度になり、励起子を 3 次元的に量子閉じ込めることが出来る場合は、このクラスター (または、微結晶) を“量子ドット”と見なした方がよい。

ンされていると見なせる) 法と呼ばれる新しい作製法である。

しかしながら、ガラス中のII-VI族微粒子が量子効果を呈するようになるためには、“微粒子”を結晶化させることが必要とされ、通常、熱処理を施す。しかしながら、この方法では、ガラスマトリックスの組成が変化したり、II-VI族とガラス中の不純物との混晶化が起るなど、2次的要因が入ってくるので、正確な微粒子のサイズの制御は困難である。今の所、ガラス中での微粒子の作製、解析、理論に定石を置くのは不可能であるというのが討論の中で感じた印象であった。また、この微粒子は、固体なのか分子なのか、それともいずれでもないのか、という議論が出たが、一応平均サイズと吸収端のピークシフト(E)が有効質量近似で求められる禁止帯巾の変化にしたがって次式を使って表わされることから、固体と考えても良いということになった。

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon R}$$

ここで、 E_g は禁止帯巾、 R は平均サイズ、 m_e^* と m_h^* は、それぞれ、電子と正孔の有効質量、 ϵ は微粒子の誘電率。

Bell 研では、微粒子ドーパガラス及びポリマーの研究が活発になっており、非線形光学素子への応用を目的にしていることから、現在、微粒子ドーピングに関して、化学、物理、電気工学の研究者が集結して研究体制を打ち立てていくことが必要とされていることを強調していた。

2. 第20回半導体物理国際会議

III-V族とII-VI族超格子・量子井戸の作製と物性の発表の中に、数件ではあるが、微粒子を量子ドットとして取り扱った発表があった。その中で、特に、興味ある発表は、「High- and low-excitation photoluminescence studies of $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ quantum dots」(A. Uhrig et al. Univ. Kaiserslautern)であった。本研究は西ドイツとアリゾナ大との共同研究で行われ、ガラス材料はScott ガラス社(西ドイツ)の製品である。

重鉛ボロシリケートガラスに、約30Å程度の微粒子 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ (x の正確な値は未知)をドープレ

たものを用いて、その光学的評価を行ったものである。Fig.1に発光と吸収スペクトルを示す。発光ピークと吸収ピークの差がストークス・シフト(Δ_s)に相当する。弱励起したガラスの発光と吸収スペクトルの関係は、ドットのサイズが減少すると Δ_s の値が増大する。このとき、 Δ_s は $-2S\hbar\omega_{LO}$ (S :励起子-LOフォノン結合度、 $\hbar\omega_{LO}$:LOフォノンエネルギー)によって表わされ、 S は2に近い値まで増加する。しかしながら、バルク結晶と違って、フォノンの微細な構造は見られない。強励起($\sim 10 \text{ MW/cm}^2$)の条件下では、ドットの大きさにより、発光ピーク位置と形状が著しく変化する。特に、サイズの大きいものが含まれると(40Å以上)、高エネルギー側に発光が出現し、励起光強度と共に、高エネルギー側にシフトすることが見い出された。強励起の実験は、吸収飽和のメカニズムを知る上で重要であることが強調された。アリゾナ大の別のグループによるBiexciton生成の研究を意識した実験結果であったが、exciton-excitonの発光は低エネルギー側の裾にかくれて見えないということであった。詳細なことは、励起光強度と励起子の局在化の関係を明白にすべきであろう。

3. 第5回半導体超格子と微小構造国際会議

[2]の会議と同じく、ドーパガラスについての報告が多数あり、東ドイツから基礎物性に関する発表が数件あった。それらの論文タイトル、著

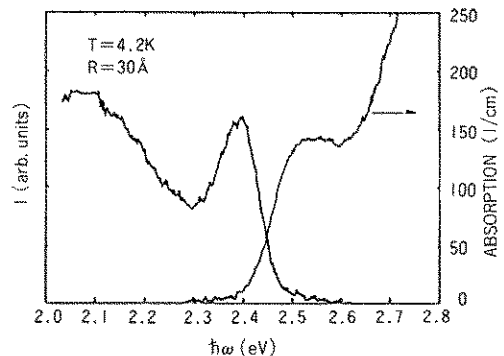


Fig. 1 量子ドットの平均粒径30Åの $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ドーパガラスの4.2 Kにおける発光と吸収スペクトル

者名と簡単な内容を記す。

① Rapid processes of darkening and bleaching in CdS doped glasses (R. Baltramiejunas et al. Inst. of Physics, Acad. of Sciences, Lithuania, USSR), 3.5 eV の光子エネルギーを持つ 5 ps パルスレーザを用いて, CdS ドープガラス (サイズは 30~250 Å) の bleaching が 5 ps 以内, darkening が 400 ps で起ることを報告した。

② Nonlinear absorption, linear optical properties and structure of semiconductor microcrystallites $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ in a glass matrix (V. P. Gribkovskii et al. B. I. Stepanov Inst. of Physics, Minsk, USSR), 発光の減衰時間, 微結晶のサイズとトラップの関係について調べた。

③ Influence of hydrogenation of defects at the MC-glass interface on the nonlinear optics of CdSe MC (J. Kolenda et al. Vilnis St. Univ. and Humboldt Univ. DDR), 吸収飽和のメカニズムを解明; 励起されたキャリアが MC (サイズは約 15 Å) からガラスマトリックスへ遷移することに付け加えて, MC とガラス界面のダングリングボンドによる効果を考慮する必要があることと, 界面欠陥を減らすために H_2 気流中で処理すると励起されたキャリアの寿命は長くなることを報告した。

④ Critical remarks on quantum size effects in embedded microcrystals (G. Jungk et al. Zentralinstitut für Elektronenphysik, Berlin, DDR), CuBr, CuCl ドープガラスの吸収線位置と振動子強度を effective medium 理論で計算。その際, 誘電率の違いと MC の体積変化を考慮しないと理論と実験の一致は良くないということであった。

⑤ A study of the linear and nonlinear optical properties "zero-dimensional" II-VI nanocrystals (W. S. O. Rodden et al. Univ. of Glasgow, Scotland), $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ ($x=0.6$) ドープガラス (サイズは 35~65 Å) の室温における発光と吸収スペクトルの測定結果で, 励起光強度を強くするとピークは高エネルギー側へ移動する。通常の市販のガラスでは, 低エネルギー側の欠陥による発光が飽和するためである。発光の減衰特性は,

速い成分の寿命が約 20 ps で遅い成分が約 200 ps であった。

⑥ Electric-field effect in II-VI MC-glasses (H. Rossmann et al. Humboldt Univ., Berlin, DDR), CdS ドープガラス (サイズは 60 Å) の電界変調の吸収スペクトルの測定。電極は銅で, 試料を絶縁オイル中に浸し, 1 kHz の正弦波を印加した実験。吸収係数の変化は電界強度の 2 乗に比例し, 量子ドット中の励起子の Stark シフトによって説明できる。

⑦ Growth and characterization of SC MC in a glass matrix with respect to their nonlinear optical properties (U. Woggen et al. Humboldt Univ., Berlin, DDR), ガラスマトリックス自身の評価に主眼を置いて, Cd^{2+} と Se^{2-} イオンが極めて少ない純度の高いガラスの発光と吸収スペクトルを測定。短時間の熱処理で MC 状態からの発光が見られた。

⑧ Spectral hole-burning in quantum confined SC MCs (Ch. Spiegelberg et al. Humboldt Univ., Berlin, DDR), CdSe ドープガラス (サイズは約 25 Å) の hole burning の巾は約 60 meV でバルク CdSe に匹敵する。励起スペクトルに価電子帯の分装による A, B, C 励起子構造が見られた。(そうすると, この CdSe ドットの結晶構造は六方晶系ということになるのか?)。

4. おわりに

以上のように, II-VI 族ドープガラスの基礎物性を理解する上で大変興味深い重要な報告がなされたと思われるが, ガラスと微粒子の界面および結晶性に関する基礎的評価の研究は今後の残された課題である。特に, 国際会議 [3] は, 東ドイツで開催されたこともあって, 東ドイツにおけるドープガラスの研究のアクティビティを知ることが出来, 大変参考になった。東西ドイツの統一 (Unity) が目前にせまって, 貨幣価値と教育システムの違いが大きくクローズ・アップされてきているが, 研究環境はかならずしも良くなってゆくとは限らず, そのため新しい研究テーマに移るのには大変時間がかかるそうである。その中で, ドープガラスは, 材料自身のユニークな性質を最大限に引き

出すことが出来るため、最も取り扱いやすい物質のようであった。

ただ、3つの学会に出席して応用に直接関係する研究発表(例えば、 $\chi^{(3)}$ の測定)は少なかった。実際、どういう目的で、かつ、どのような光素子材料として非線形ガラスを応用してゆくのかということがこれからの重要な課題でもあろう。そのためには、化学、物理、電気工学屋が有機的に結合し、力を合わせて新しい光物性と新機能性を引き出してゆくことが要求されてくるように思える。

尚、会議[2]と[3]のプロシーディングスは来年度(1991)6月頃に出版予定である。もし、御入用の方があれば、著者(Tel: 06-877-5111, 内線(4572), Fax: 06-875-0506)まで御一報下さい。

【筆者紹介】



田口 常正 (たぐち つねまさ)
昭和49年 大阪大学大学院博士
課程卒業
51年 大阪大学工学部助手
55年 サセックス大学(英国)
理学部客員研究員
60年 大阪大学工学部講師
～現在

【連絡先】

〒565 大阪府吹田市山田丘2-1
大阪大学工学部電気工学科
TEL 06-877-5111 (内4572)