

射箇所周辺の分相粒に変化はなかった。1 BaO-99 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.1 CuO (mol%) ガラスの内部に照射した結果、照射箇所周辺に形状変化が確認された。これはCuが波長800 nmに吸収があるため、照射箇所周辺への熱の影響が生じたためであると考えられる。

また、構造制御した籠状シルセスキオキサン

(POSS)の簡便な合成法を確立した。また、POSSに光機能基を導入したところ、固体状態でも凝集に基づくエキシマー発光が観測されず、高い発光特性を示すことを見出した。一方、シロキサン結合の有機化合物との非相溶性を利用した新規ホログラフィック材料の開発にも成功した。

## VI. 半導体ナノ微粒子ドーピング薄膜の光学的性質

### Optical properties of semiconductor nano crystals doped glass thin films

三重大学工学部 那須弘行

#### 1. はじめに

半導体をナノ微粒子化すると、狭い領域に限りある原子が存在することで、それまで隠れていた量子効果が、マクロな次元で現れてくる。ナノ微粒子は、凝集しやすくマクロな次元で安定化させるためには、適当なマトリックスが必要となる。そこで、ガラスや透明導電体が、注目を集めている。なぜなら、その高い透明性と熱的、機械的、化学的安定性や高い賦形性、作成の容易さ、組成の自由性等があるからである。ガラスや透明導電体をマトリックスとする半導体ナノ微粒子の作製法には、様々の手法が提案されている。その中でも、高周波スパッタリング法は、半導体原料を酸化や分解、揮発させない低温でのドーピングが可能であり、as-depoで半導体微粒子をドーピングでき、しかも、光集積回路で重要な薄膜化が容易にできる点等である。

#### 2. 高周波スパッタリング法

高周波スパッタリング法では、I-VII族、II-VI族、III-V族、IV族半導体がナノ微粒子としてドーピングできる。石英ガラス中にCdTeをドーピングした時の光吸収を図1に示す。図よりナノ微粒子半導体の粒径の減少に従って、吸収端

が、高エネルギー側にシフトしていることが分かる。これを、ブルーシフトと呼ぶが、それが、明白に現れている。これは、量子サイズ閉じ込め効果の発現を表しており、限られた空間でのバンドギャップの広がり、バンドの離散化を示している。このブルーシフト量は、ドーパントに依存することが知られている。大きく分ければ、励起子のボーア半径が、ナノ微粒子径より充分小さい場合の励起子閉じ込め効果と

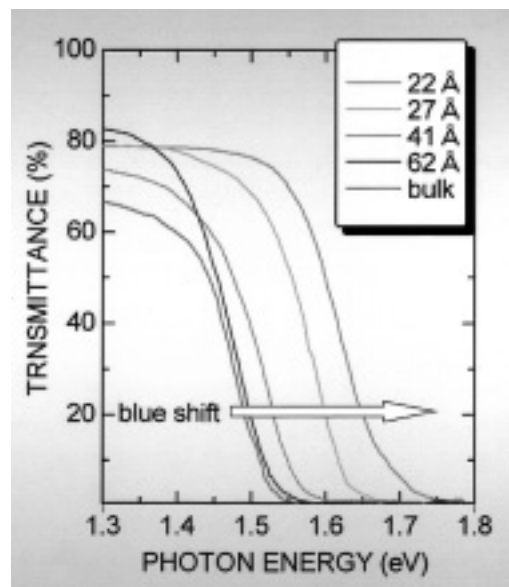


Fig.1 Optical transmittance of various CdTe-doped SiO<sub>2</sub> glasses.

大きい場合の電子-正孔独立閉じ込め効果がある。理論式はどちらもブルーシフト量が、粒径の2乗に反比例する形を取り、係数だけが異なる。実際に、得られたブルーシフト量と粒径の関係を調べてみると励起子閉じ込め効果のものは、理論式によく従うが、電子-正孔独立閉じ込め効果になるはずの物は、理論式と著しい乖離を示す事を我々は発見した。そこで我々は、電子と正孔間のクーロン力を考慮に入れた、萱沼の式を導入し、更に、ナノ微粒子の誘電率がナノ微粒子のサイズに依存するという Haken ポテンシャルを式に導入することにより、理論式と実験式が一致することを見出した。

### 3. 三次の非線形光学効果

萱沼の式と Haken ポテンシャルとを導入することにより、ブルーシフト量と粒径の関係を説明できたということは、量子閉じ込め効果にマトリックスの誘電率が関与している事を意味する。そこでマトリックスのガラスの組成を変えブルーシフト量を見てみるとその量は明らかにマトリックスに依存している。フェムト秒レーザーを用いた Z-scan 測定では、先ず粒径の小さいものほど非線形性が大きいことが分かった。これは、量子閉じ込め効果が大きいほど非線形性の高いことを意味する。これは、適値を持つ励起子閉じ込め効果とは異なる結果であ

る。次に、右図に示すようにガラスマトリックスが異なってもブルーシフト量と三次の非線形光学効果は、良い直線関係を示した。

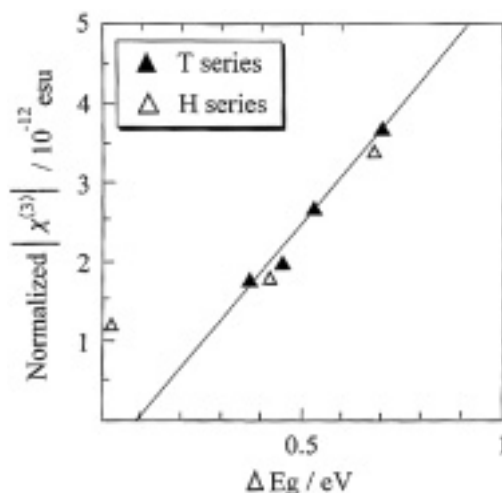


Fig.2 Relationship between  $\Delta E$  and  $X^{(3)}$ .

### 4. エレクトロルミネッセンス特性

透明導電体をガラス基板上に半導体ナノ微粒子をドーブした状態で作製した。この材料に直流電場をかけてみると、高効率の発光が見られた。CdSe ドープ ITO 薄膜で、実験してみると、より粒径の小さな膜でより高波数の発光が見られた。我々は、黄色から赤色の発光に成功している。