

論文の内容の要旨

論文題目 ガラス中ゲルマニウム微粒子の光学的性質

氏名 齊藤 晶

サイズが数十 Å から数百 Å 程度にわたる半導体微粒子は基礎と応用の両方の観点から興味を持たれ、特にマイクロとマクロの中間領域の物性に対する基礎的な興味から直接ギャップ半導体微粒子を中心に精力的に研究が行われている。半導体微粒子の作製においてはサイズや形状の制御は困難であり、サイズや形状の分布を反映して微粒子の発光スペクトルや吸収スペクトルは 0.1eV から 1eV 程度の広い幅を持つことが多い。

間接ギャップ半導体微粒子は直接ギャップ半導体微粒子に比べて研究が遅れていたが、間接ギャップ半導体の一つであるシリコンにおいては、ポーラスシリコンからの可視発光が報告されてから研究が急速に進展した。ポーラスシリコンの可視発光の機構として、微粒子における量子サイズ効果による内部要因モデルや、水素化したアモルファスシリコン、表面に形成された Si/O/H 系化合物等の外部要因モデルなど様々なモデルが提案された。しかし、ポーラスシリコンの吸収や発光のスペクトルは構造がなく幅が広いので、発光モデルの議論をするのに十分な情報を通常のスペクトルから得るのは困難であった。

この発光帯に共鳴するエネルギーの光でポーラスシリコンを選択励起すると、発光スペクトルの励起エネルギー近傍にフォノン構造が観測され、バルクと同じ間接ギャップ半導体としての性質が残っていることが示された。これは、間接端での量子閉じ込め効果によってエネルギーギャップが増大し可視発光に至ったという「量子サイズ効果による発光」を支持する有力な証拠の一つであり統一見解となりつつある。この様な選択励起発光スペクトル法やホールバーニングは不均一幅に埋もれた個々の微粒子の性質を調べるのに非常に有力な手法である。

一方、ゲルマニウム微粒子系は強い可視発光が観測されたという若干の報告はあるものの可視発光する試料が容易に再現性よく作製出来ないために報告例が少なく、特に選択励

起に関するものは皆無であった。本研究ではゾル-ゲル法によってガラス中にゲルマニウム微粒子を作製し、主に上述の選択励起発光スペクトル法を用いてその光学的性質を調べた。

試料の作製：ゾル-ゲル法で作製した $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ ガラスを水素還元すると還元前と比べて試料の発光強度が著しく増大した。透過電子顕微鏡によって作製した試料の断面観察を行うと短軸サイズで $a = 45 \sim 50 \text{ \AA}$ 、長軸サイズで $b = 70 \sim 75 \text{ \AA}$ の微粒子が一番多く存在することが分かった。

エネルギー 2.541 eV の光で選択励起すると発光スペクトルに3個のピークが観測され、野上等が報告するものと対応する (図1の矢印 A、B、C) ことが確認された。したがって、ガラス中にゲルマニウム微粒子が形成されたと考えられる。この試料をエネルギー 4.025 eV の光で非共鳴励起して発光スペクトルを調べるとピークエネルギーが 2.07 eV で半値半幅が 0.347 eV である幅広い発光帯が観測された。これまでに報告されている理論計算より、エネルギーギャップが 2.07 eV であるゲルマニウム微粒子は直径が約 40 \AA に相当し、断面観察によって求めた平均短軸サイズ $a = 45 \sim 50 \text{ \AA}$ に近い。これは主に短軸サイズによって量子閉じ込め効果が決まることを示唆していると考えられる。

選択励起発光スペクトル：次に発光スペクトルの励起エネルギー依存性を調べた。 $2.0 \sim 2.7 \text{ eV}$ のエネルギーの光で励起したときのゲルマニウム微粒子の選択励起発光スペクトルは図1の点線のようになり、励起エネルギーとともに平行移動する構造を持っていることが分かった。スペクトルには、(1) 励起エネルギー付近でのステップ構造 (図4) と (2) 大きなストークスシフトを伴うピーク (図1の矢印) が存在した。

スペクトルの起源を明らかにする為に、ストリークカメラによる時間分解測定を行った。その結果 $4.2 \pm 0.2 \text{ ns}$ の寿命で減衰していることが分かったので、スペクトルはラマン散乱ではないことを確認した。

発光モデル：実験結果を解釈するために発光モデルを考察した。半導体微粒子の様にエネルギーギャップの分布を伴う系における発光スペクトルは、エネルギーギャップの分布 $P(E_{gap})$ 、各微粒子の吸収スペクトル $\alpha(E, E_{gap})$ 、発光スペクトル $L(E_{gap}, E)$ の畳み込み積分となる。したがって、選択励起発光スペクトルから直接個々の微粒子の発光や吸収に関する情報を取り出すのは非常に困難である。そこで、(1) 発光過程モデルと (2) 吸収過程モデルという単純化した二つの発光モデルを導入し検討した。前者は各微粒子がデルタ関数型の吸収スペクトルをもっており、サイズ選択励起された微粒子の発光スペクトルの形状が選択励起発光スペクトルに反映されると考えるもので、直接ギャップ半導体である

CdSe 微粒子の選択励起発光で観測されたフォノンサイドバンド構造は、このモデルで理解されている。一方、後者は各微粒子の発光スペクトルをデルタ関数型と仮定し、選択励起発光スペクトルは各微粒子の吸収スペクトルの構造を反映していると考えられる。選択励起したポーラスシリコンで観測されたフォノン構造は、このモデルで説明されている。この2つのモデルに基づいて分布関数の検討を試みたところ、発光過程モデルでは矛盾が生じたが、吸収過程モデルは図2のように分布関数を再構成することができた。

この図2に示した分布関数 $P(E)$ は、実線で示した中心が $E_0=2.1\text{eV}$ 、半値半幅が $\delta E = 0.384\text{eV}$ のガウス型関数で近似でき、破線で示した非共鳴励起 ($E_{exc} = 4.025\text{eV}$) 発光スペクトルとも一致した。この分布関数と $E_{exc}=2.602\text{eV}$ の発光スペクトルから吸収スペクトルを計算すると図3の実線の様になり記号で示した励起スペクトルをほぼ再現した。更に、この分布関数を用いて各励起エネルギーに対する選択励起発光スペクトルを計算すると図1の実線のようになり破線で示した実験結果をほぼ再現することができた。このようにゲルマニウム微粒子における発光は吸収過程モデルで説明できると結論された。

フォノン構造： 次に励起エネルギー付近に存在するステップ構造について検討した。図4を見ると励起エネルギーから低エネルギーになるに従い発光強度は大きくなり 23meV 程度シフトしたエネルギーから新たなステップ構造が形成されている。この新たなステップの立ち上がりエネルギーの値とバルクゲルマニウムの吸収スペクトルにおけるフォノン構造との比較および点群に起因する対称性の議論から、このステップ構造はL点のLAフォノン (バルクでは 27meV) によるフォノン構造に相当すると結論した。このフォノン構造はゲルマニウム微粒子においても間接ギャップ半導体としての性質がまだ残っていることを示している。

励起エネルギー近傍から立ちあがっている成分は、微粒子の大きさの有限性によって生じる運動量保存則の「ぼけ」によって、バルクでは禁制であるフォノンを介さない光学遷移が許容となったゼロフォノン構造と理解される。さらに、この「ぼけ」によってL点以外のLAフォノンも光学過程に関与可能となるので、分散曲線を反映してバルクのL点でのLAフォノンモードのエネルギーよりも若干低いエネルギーで1フォノン構造が立ちあがったと考えられる。

ポーラスシリコンで観測されている励起エネルギー近傍の非発光エネルギー領域はゲルマニウム微粒子では観測されなかったが、これはゲルマニウムがシリコンよりもスピン軌道相互作用が大きいので三重項励起子が形成されない為であると考えられる。さらに、発光寿命が ms オーダーであるポーラスシリコンとは異なり、ns オーダーであることも、

三重項励起子が形成されないことから理解できる。

ピーク構造：最後に大きなストークスシフトを伴うピークについて検討した。モデルとして、(a) 量子閉じ込め効果による準位、(b) 間接吸収と直接吸収の共存、(c) スピン-軌道相互作用によるエネルギー準位の分裂、(d) 水素終端した Ge-H の振動、(e) 不純物や欠陥などの準位の吸収過程への関与が考えられる。(a)、(b)、(c) は内部要因モデルであり、(d)、(e) は外部要因モデルある。量子準位のサイズ依存性の検討、重水素で還元した試料のスペクトル測定、静水圧を加えた試料のスペクトル測定を行ったが、いずれのモデルに対しても肯定的な結果は得られず、この構造の起源を明確にするには至らなかった。

結論：ゲルマニウム微粒子の選択励起発光スペクトルの形状は、各微粒子の吸収スペクトルの持つ構造を反映するものとして理解することができた。また、励起エネルギー近傍に現れたフォノン構造により、ゲルマニウム微粒子は間接半導体としての性質を保持していることが分かった。さらに、発光寿命および励起エネルギーの極く近傍の発光スペクトル形状から、三重項励起子が形成されないことが示唆された。この様に、ゲルマニウム微粒子からの可視発光は、基本的にはバルクの性質を残した半導体における量子閉じ込め効果を受けたキャリアーの再結合発光として理解できることが示された。

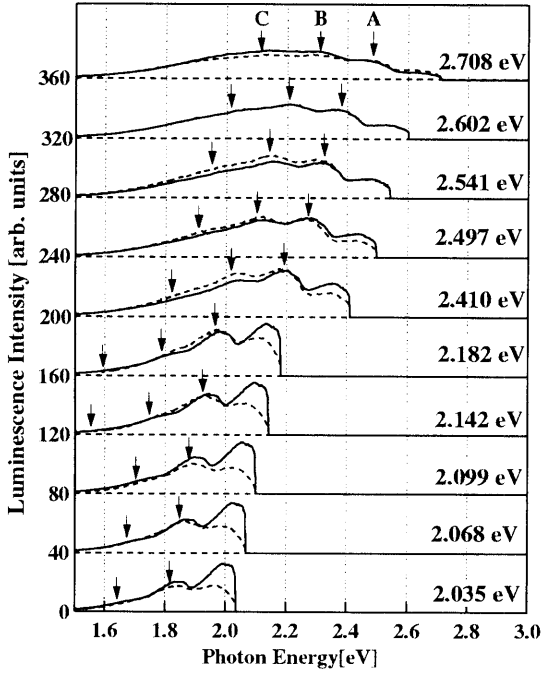


図 1: 選択励起発光スペクトル

破線は温度 4.2K における選択励起発光スペクトル。実線は吸収過程モデルに基づいて計算した発光スペクトル。

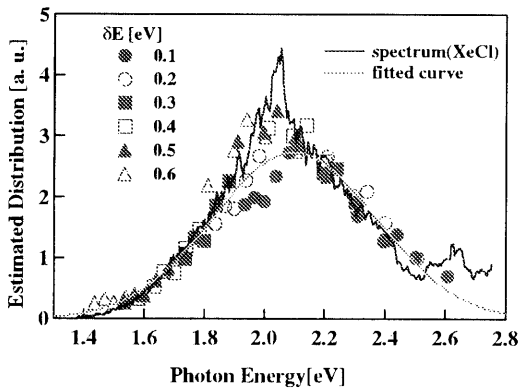


図 2: 吸収過程モデルによる分布関数

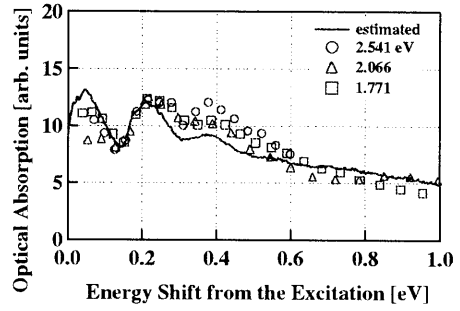


図 3: 吸収スペクトル $\alpha(E)$ と励起スペクトルエネルギー 2.541eV、2.066eV、1.771eV における発光強度を調べた時の励起スペクトルを記号で示した。

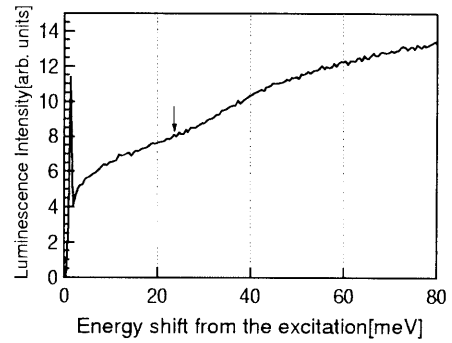


図 4: ゲルマニウム微粒子におけるフォノン構造
4.2K に冷却した試料を $E_{exc} = 2.541\text{eV}$ で励起した時の選択励起発光スペクトルの励起エネルギー近傍。