

## II-VI族半導体ナノ結晶中の不純物イオンの発光特性

分光解析グループ 田中正規

[概略]

ZnS<sub>0.8</sub>Se<sub>0.2</sub>/ZnS多重量子井戸の井戸層(幅0.54 nm)にドーブした希土類イオンが、バリア層の光励起のもとでバルクと比べおよそ40倍もの発光量子効率を示すことを見出した。井戸層の束縛励起子・フォノン相互作用、および自由励起子・フォノン相互作用が井戸幅の減少とともに増加することを示した。ZnSナノ結晶中の遷移金属イオンのd-d遷移発光が、バンド間励起においてバルクと比べ少なくとも6倍の量子効率をもつことを確認し、また、非常に弱い温度消光を示すことを見出した。その結果は、ナノ結晶において予想される(I)電子・正孔対が空間的閉じ込め効果により熱解離しない、(II)電子・正孔対と縦型光学フォノンとの相互作用がバルクと比べ弱い、(III)電子・正孔対の大きな遷移双極子モーメントに起因する、電子・正孔対から遷移金属イオンへの大きなエネルギー移動レート、という特徴から理解できることを示した。

### 1. はじめに

不純物イオンをドーブした半導体は、現在、蛍光体、発光ダイオードなどの発光デバイスとして実用化されている。その発光機構には、ドナー・アクセプター対発光、不純物イオンのエネルギー準位間の遷移による発光などがある。これらのデバイスとしての特性には、

- ・不純物イオンの性質
- ・キャリア(電子、ホール)、励起子の性質
- ・キャリア、励起子と不純物イオンの間の相互作用

が反映される。

半導体ナノ結晶や量子井戸などの量子構造では、そのサイズや井戸幅がドナー電子の軌道半径やエキシトンのボーア半径に接近していることから、電子の軌道、励起子の波動関数の形状が変形されるため、キャリア、励起子の性質がバルク結晶と比べ大きく変化すると予想される。したがって、キャリアとの相互作用を通して起こる不純物イオンの発光に新しい特性が現われることが期待できる。

本研究では、不純物イオンをドーブした半導体量子構造を作製し、不純物イオンが関与する発光の特性がバルク結晶をホストとする場合とどのように異なるかに着目して分光実験を行った。さらに、こうして見出した量子構造特有の性質の起源を解明することをねらいとした。この研究を通じて、実用的に従来の光デバイスをはるかに上回る特性も見出すことができた。

この研究に取り組むにあたり半導体母体-不純物イオン系の量子構造の特徴を体系的に捉えるという目的から、表1に示すような、発光機構の異なる、多くの種類のサンプルを研究対象とした。ここでは、特に、希土類イオン(4f殻)、遷移金属イオン(3d殻)の内殻遷移による発光を示す2種類のサンプルに絞って報告する。

表1 本研究で扱った試料。

| 試料  | 作製法        | 発光機構                   | 文献      |
|---|------------|------------------------|---------|
| ZnS:(Cu, Al),(Ag,Al),(Au,Al)<br>ナノ結晶                                | レーザ蒸発      | ドナー・アクセプター<br>対発光      | [1]     |
| ZnS:Mn <sup>2+</sup> , CdS:Mn <sup>2+</sup><br>ナノ結晶                 | 化学合成       | Mn <sup>2+</sup> d-d遷移 | [2]-[5] |
| ZnS <sub>1-x</sub> Se <sub>x</sub> :Sm <sup>3+</sup> /ZnS<br>多重量子井戸 | 分子線エピタキシー法 | Sm <sup>3+</sup> f-f遷移 | [6]     |
| Eu <sup>2+</sup> 含有化合物ナノ結晶  | スパッター法     | Eu <sup>2+</sup> d-f遷移 | [7],[8] |

## 2. 研究内容

### 2-0 バルク半導体結晶中の不純物イオンの発光特性

バンド間励起をおこなった場合の半導体中の不純物イオンの内殻遷移による発光機構に関しては、バルク結晶においても、詳細な研究が現在も進められている段階である。現時点で、最も受け入れられているモデルは、不純物イオンの周りに束縛励起子が形成され、束縛励起子から不純物イオンへのエネルギー移動によって不純物イオンが励起され発光するというものである。束縛励起子の生成機構として、自由励起子ができて、それが不純物イオンにトラップされるという機構と、不純物イオンに先ず電子（正孔）が束縛されて、続いて、それに正孔（電子）が捕らわれる機構がある。我々は、バルク ZnS:Sm<sup>3+</sup>において、Sm<sup>3+</sup>の発光に対する励起スペクトルが、自由励起子の位置にピークを示すことを見出し、自由励起子を経由してSm<sup>3+</sup>が発光することを確認した（図1）。

多くのバルク半導体母体-不純物イオン系の発光特性の共通の特徴として、バンド間励起を行った場合の不純物イオンの発光が強い温度消光を示すことがあげられる。すなわち、ほとんどの試料で室温での発光効率は低温（液体ヘリウム温度）での値の1/10-1/100に落ち込むことが知られている。この特徴は、我々が扱ったすべてのバルク試料でも例外なく観測された。このバルク結晶の強い温度消光の原因にも言及しながら、以下で、量子井戸、ナノ結晶の光学特性について説明する。

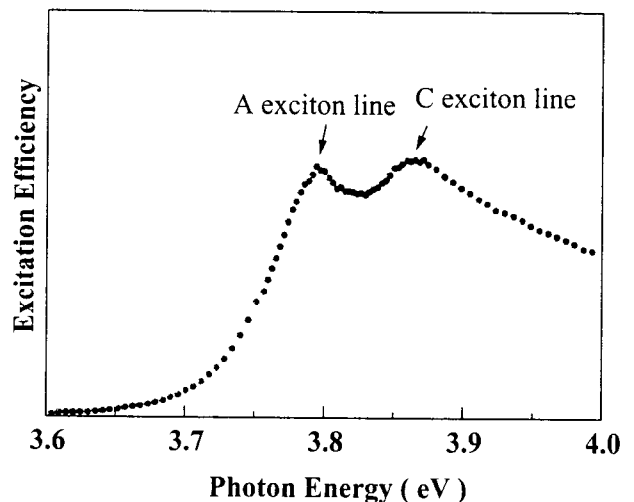


図1 バルクZnS:Sm<sup>3+</sup>におけるSm<sup>3+</sup>発光の励起スペクトル。

### 2-1 希土類イオンをドーピングしたII-VI族半導体量子井戸の発光特性

キャリアを二次元空間に閉じ込めた量子井戸中での光学中心の発光特性がバルクと比べどのように変化するか調べるため、ZnS<sub>0.8</sub>Se<sub>0.2</sub>/ZnS多重量子井戸（MQW）の井戸層に希土類イオンをドーピングした試料について分光実験を行なった。半導体ホストからド

ドーパントイオンへのエネルギー移動が効率よく起こるように、井戸層に用いた  $\text{ZnS}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$  のバンドギャップエネルギーとのマッチングを考慮して、希土類イオンとしては3価のサマリウムイオンを選択した。

### 2-1-1 蛍光量子効率の井戸幅依存性 [6]

図2は、井戸幅が2モノレイヤー (ML) (0.54 nm) のMQW中の  $\text{Sm}^{3+}$  の発光スペクトルである。バリア層あるいは井戸層を光励起した場合、サンプルは  $\text{Sm}^{3+}$  の強い f-f 遷移 ( ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ ) のため赤色に光って見える。この遷移の発光の励起スペクトルの井戸幅依存性を調べた結果、井戸幅の減少とともに、スペクトルが高エネルギー側へシフトしていくことが分かった。この結果は、 $\text{Sm}^{3+}$  の発光が、井戸層での閉じ込め効果を受けた励起子を介して起こっていることを示している。

図3は、バリア層を励起した場合の、9 Kでの蛍光量子効率の井戸幅依存性である。井戸幅の減少とともに、効率が著しく増大していき、2MLのMQWでは、バンド間励起でのバルク値の約40倍に達する。励起子半径の井戸幅依存性、ドーパント濃度を考慮して、このような量子効率の著しい増加は、閉じ込め効果による励起子から  $\text{Sm}^{3+}$  へのエネルギー移動レートの増加に帰せられる。

### 2-1-2 $\text{Sm}^{3+}$ の発光の温度消光の

#### 井戸幅依存性

図4は、バンド間励起バルクを励起したバリア層を励起した場合の2MLの試料の  $\text{Sm}^{3+}$  の発光強度の温度依存性である。このデータは、2つの熱的脱励起過程を考慮した式  $(1/(1+c_1\exp(-E_1/kT)+c_2\exp(-E_2/kT)))$  (ただし、 $E_1 < E_2$  とする) を使ってうまくフィットすることができる。2-0で述べた不純物イ

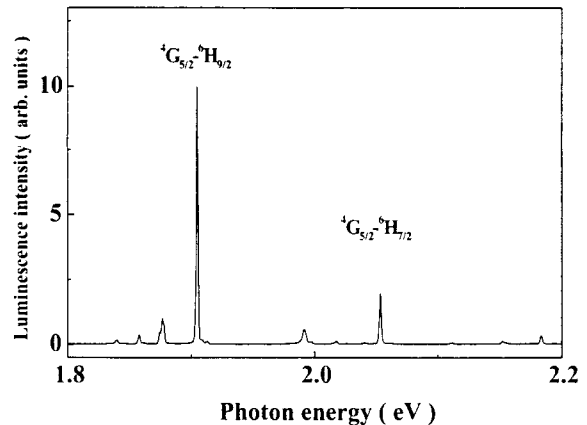


図2  $\text{ZnS}_{0.8}\text{Se}_{0.2}:\text{Sm}^{3+}/\text{ZnS}$  多重量子井戸 (井戸幅: 2モノレイヤー、0.54 nm) の  $\text{Sm}^{3+}$  の発光スペクトル (10 K)。

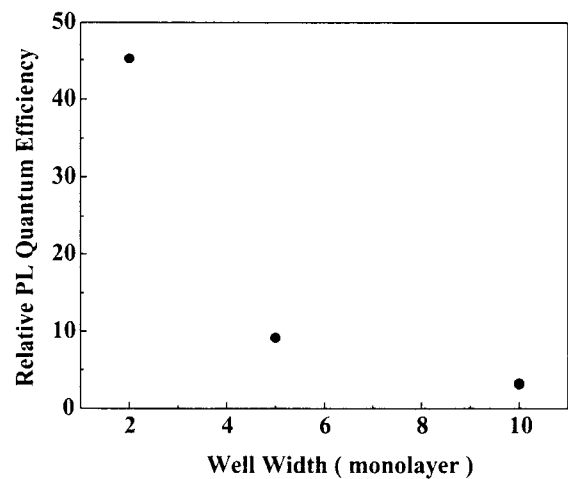


図3 バルク  $\text{ZnS}_{0.8}\text{Se}_{0.2}:\text{Sm}^{3+}$  に対する  $\text{ZnS}_{0.8}\text{Se}_{0.2}:\text{Sm}^{3+}/\text{ZnS}$  多重量子井戸の相対蛍光量子効率

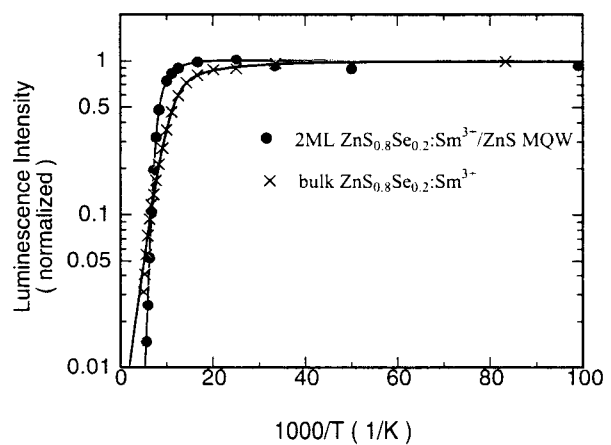


図4 2MLの  $\text{ZnS}_{0.8}\text{Se}_{0.2}:\text{Sm}^{3+}/\text{ZnS}$  多重量子井戸とバルク  $\text{ZnS}_{0.8}\text{Se}_{0.2}:\text{Sm}^{3+}$  の  $\text{Sm}^{3+}$  の発光強度の温度依存性。

オンの発光機構のうち、自由励起子を介して束縛励起子ができるというモデルを使うと、 $E_1$ 、 $E_2$ はそれぞれ、[束縛励起子の束縛エネルギー（自由励起子が不純物イオンに束縛されるエネルギー）]、[束縛励起子の束縛エネルギー+自由励起子の解離エネルギー]に対応づけられる。実際に、このアサインメントによって得られるバルク結晶での自由励起子の解離エネルギーは36 meVで、 $ZnS_{0.8}Se_{0.2}$ の自由励起子の束縛エネルギーの計算値、約34 meVにかなり近く、アサインメントが妥当であることを示している。図5(a),(b)に $c_1, c_2, E_1, E_2$ の井戸幅依存性を示す。井戸幅の減少とともに $E_1, E_2$ が増加する傾向を示す。結合係数 $c_1, c_2$ は（熱的脱励起の頻度因子）／（エネルギー移動レート）で定義され、頻度因子は束縛励起子あるいは自由励起子とフォノン間の相互作用の2乗に比例すると近似できる。したがって、図3の量子効率（エネルギー移動レート）の井戸幅依存性の結果を考え合わせると、井戸幅が減少すると、束縛励起子・自由励起子の熱解離の頻度因子が増大すること、したがって、束縛励起子・自由励起子とフォノンの相互作用が大きくなるということが出来る。

図4からバルク結晶で観測される大きな温度消光の問題は量子井戸においても解決されないことが分かる。上の議論で明らかのように、バルク結晶と同様に、量子井戸中の不純物イオンの温度消光は、束縛励起子、自由励起子の解離に帰せられる。

## 2-2 II-VI族半導体ナノ結晶中にドーピングした遷移金属イオンの光学特性

6年前にBhargavaのグループ[9]によって「バンド間励起のもとで $ZnS:Mn^{2+}$ ナノ粒子がマンガンイオンのd-d遷移による非常に高い量子効率（室温で18%）を示すこと」が報告され、さらに、この結果を説明するため、「電子・正孔対が空間的に閉じ込められることによって、その波動関数が遷移金属イオンのd軌道と強く混成する」というモデルが提案された。この報告は、ナノ結晶では表面での電子・正孔対の無輻射再結合の問題が顕著になると信じられていたために大きな関心を集めた。この表面効果の問題が表面終端すれば解決することを考慮したとしても、高い量子効率の起源は依然として解明されておらず、また、モデルの正当性も実証されていない。我々は、高い蛍光量子効率の原因

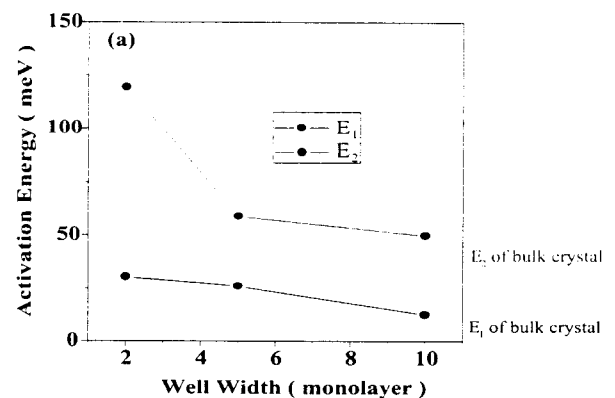


図5(a)活性化エネルギー $E_1, E_2$ の井戸幅依存性。

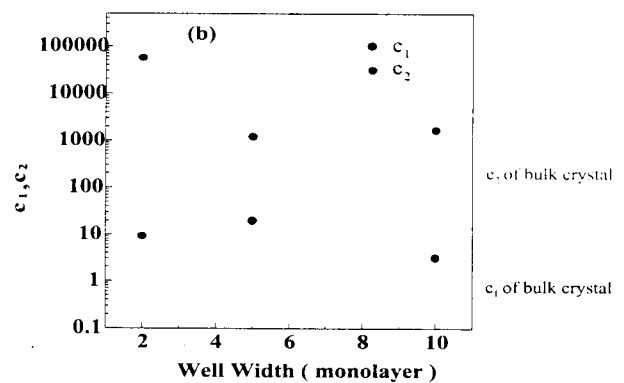


図5(b)結合係数 $c_1, c_2$ の井戸幅依存性。

の解明を目的として、Bhargavaらの報告の再現性の確認、モデルの検証も含め $Mn^{2+}$ イオンをドーブしたZnS、CdSナノ結晶の光学特性を詳細に調べた。

### 2-2-1 試料作製と評価

化学的手法により、ポリマー（ポリビニルアルコール（PVA）、ポリアクリル酸）中に分散したナノ結晶（ $ZnS:Mn^{2+}$ 、 $CdS:Mn^{2+}$ ）を作製した。結晶子サイズのコントロールはメルカプトエタノールを添加することにより行った。

### 2-2-2 電子・正孔対が $Mn^{2+}$ の $3d$ 準位に及ぼす影響の大きさ [5]

sp-d混成モデルの検証のため、バンド間励起 (i)とマンガンイオンの直接励起(ii)（ともにcwの励起光を使った）でのマンガンイオンの発光スペクトルの比較、及び、バンド間定常励起(iii)と励起光カット後msec経った(iv)発光スペクトルの比較を行った。(i)と(iii)はナノ結晶に電子・正孔対が存在している状態で発光を観測していることになり、それ以外は、電子・正孔対が存在していない状態での発光を観測することになる。図6から、マンガンイオンの発光スペクトルの形状は電子・正孔対の存在に依存しないことが分かる。したがって、光励起により生成された電子・正孔対がマンガンイオンの $3d$ 電子に及ぼす影響は、結晶場と比べ無視できるものであることが明らかになり、上記モデルは妥当ではないと結論した。（このアプローチの他にマンガンイオンの $3d$ 多重項のエネルギーがバルクとナノ結晶でほとんど同じであることを実験的に明らかにして、同じ結論を得た[2]。）

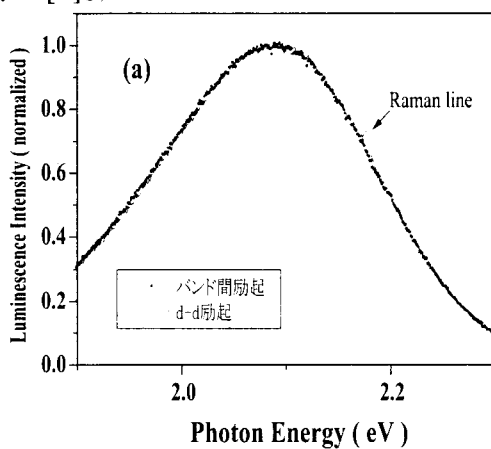
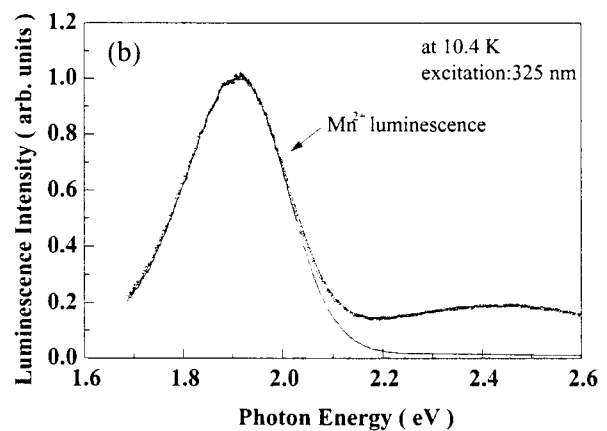


図6 (a) $ZnS:Mn^{2+}$ ナノ結晶(平均結晶子サイズ: 3 nm(直径))のバンド間励起(cw)と $Mn^{2+}$ のd-d遷移励起(cw)での蛍光スペクトルの比較。



(b) $CdS:Mn^{2+}$ ナノ結晶(平均結晶子サイズ: 2 nm(直径))の定常的バンド間励起で測定した蛍光スペクトル(黒線)とパルス光照射後数msec後に測定した蛍光スペクトル(赤線)の比較。

### 2-2-3 $ZnS:Mn^{2+}$ 、 $CdS:Mn^{2+}$ ナノ結晶の発光の温度消光 [3, 4]

次に、電子・正孔対（あるいは、エキシトン）に対するフォノン誘起効果が、ナノ結晶とバルク結晶でどのように異なるかを明らかにするため、 $ZnS:Mn^{2+}$ の発光強度の温度依存性を調べた。図7（○印）は、紫外光でバンド間励起をした場合の、 $Mn^{2+}$ の発光強度の温度依存性を示す。この図から、ナノ結晶（平均結晶子サイズ約3 nm（直径）；ZnSの励起子サイズは5nm(直径)なので、強い閉じ込めの領域の結晶子サイズ）とバルク

結晶で温度消光の振る舞いが著しく異なっていることが分かる。バルクの場合、温度が上昇するにつれ、およそ70 Kから急激な強度の減少が始まり、室温での強度は9 Kのその約3%しかない。この結果から、室温でのバルク結晶の蛍光量子効率 $\eta$ は3%以下と見積もられる。一方、ナノ結晶の温度消光は、バルク結晶と比べかなり弱く、室温の低温(9 K)に対する強度比は0.55で、バルクの10倍以上もある。ナノ結晶の室温での蛍光量子効率は、ロードミンBのメタノール溶液との蛍光強度との比較からおよそ20%と見積もられた。この値は、Bhargavaらに報告された値に近い。これらの結果から、ナノ結晶の量子効率は少なくともバルクの6倍はあると見積もられる。

半導体ホストのバンド間励起をとおして励起された $Mn^{2+}$ イオンは、無輻射的に最低励起状態( ${}^4T_1$ )状態まで緩和し、その後、発光する。この発光機構では、温度が上げられた時、以下の2つの過程が $Mn^{2+}$ の発光強度の減少をもたらすと考えられる。

(i) 電子・正孔対(励起子)系(束縛励起子も含む)の解離あるいは、無輻射緩和

(ii)  $Mn^{2+}$ の発光準位からの無輻射遷移

図7のバンド間励起での温度依存性のバルクとナノ結晶の違いが、これら2つの過程のどちらの違いに起因するか明らかにするため、 $Mn^{2+}$ イオンをd-d遷移による吸収帯を通して直接励起して発光強度の温度依存性を測定した。その結果、この励起のもとでは、両試料とも発光強度は温度に大きく依存せず、その振る舞いに大きな差はないことが判明した(図7、×印)。この事実は、図7のバンド間励起での温度消光の振る舞いのバルクとナノ結晶間の違いが過程(ii)での両者の差によるものではなく過程(i)での差(つまり、電子・正孔対の性質のバルクとナノ結晶の違い)からくることを示している。

バルク結晶の場合、 $Mn^{2+}$ イオンの直接励起での温度消光は、バンド間励起でのそれと比べてずっと小さい。したがって、 $Mn^{2+}$ イオンにではなく電子・正孔対(励起子)系に及ぼす熱誘起効果が、バンド間励起の温度消光の特徴を決定すると考えられる。熱活性型の無輻射失活の式で実験データをフィットしたところ、活性化エネルギーは57 meVと得られた。この活性化エネルギーの値は、 $Mn^{2+}$ イオンの発光の励起スペクトルのピーク位置(3.74 eV)と最低自由エキシトンのエネルギー(3.80 eV [10])とのエネルギー間隔とよく一致する。これらの結果から、励起スペクトルのピーク位置が束縛励起子に

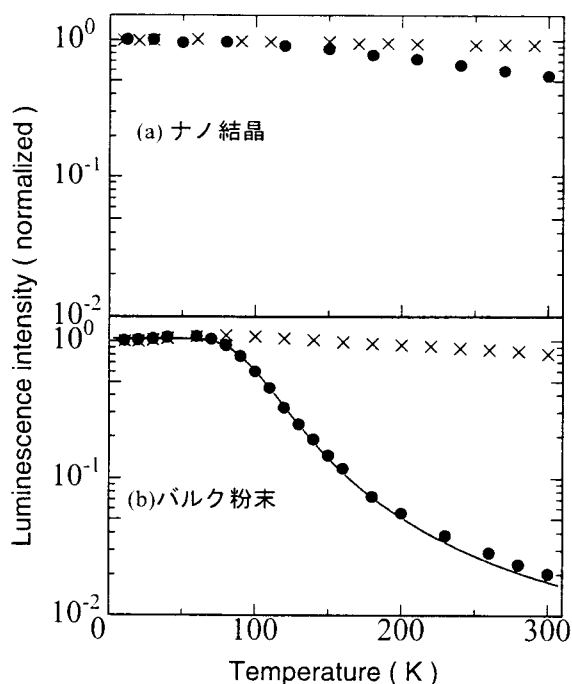


図7 ZnS: $Mn^{2+}$ のバルクとナノ結晶の $Mn^{2+}$ 発光強度の温度依存性。

●はバンド間励起(260nm),×はd-d遷移励起(488 nm)。実線は57 meVの活性化エネルギーの無輻射緩和過程を考慮した理論式によるフィッティング曲線。

アサインすることにより、バルクZnS:Mn<sup>2+</sup>結晶では、Mn<sup>2+</sup>イオンは束縛励起子からのエネルギー移動によって励起され、その発光強度の温度消光は、束縛励起子の熱解離によって起こるといことができる。 なお、熱解離の頻度因子がフォノンの周波数オーダーとすればエネルギー移動レートは、 $\sim 10^{10}/\text{sec}$ 程度と見積もられる。

一方、ナノ結晶の場合、空間的閉じ込め効果のため、(I)温度が上げられても、電子・正孔対は解離することができない。 この特徴は、バルクの自由励起子や束縛励起子とは対照的で、高温での高い蛍光量子効率や弱い温度消光という我々の結果をよく説明する。この他に、温度消光、量子効率の違いを説明する原因としてフォノンと電子・正孔対(励起子)のカップリングのバルクとナノ結晶間の違いがある。(II)サイズ(半径)が励起子半径よりも小さいナノ結晶では、電子と正孔の波動関数の重なりが増し、LOフォノン(縦型光学フォノン)と電子・正孔対とのカップリング(Frohlich相互作用)が弱くなることが予想される。この予想が正しいことはいくつかのII-VI族半導体に対して共鳴ラマン実験で確かめられている[11,12]。この場合、サイズが小さくなるにつれて、電子・正孔対の無輻射的再結合が起こりにくくなりマンガンイオンへのエネルギー移動が効率よく起こることになる。さらに、(III)電子と正孔の波動関数の重なりの増加は、エネルギー移動レートの理論式に含まれる電子・正孔対の再結合に対する遷移双極子モーメントの増加をもたらすので、結晶子サイズの減少とともにエネルギー移動レートは増加する。 この性質により、強い閉じ込め領域のサイズのナノ結晶では温度消光、量子効率の減少に対する電子・正孔対の無輻射的再結合の寄与を抑止することができる。

上で述べた、弱い温度消光と高い量子効率の要因は、不純物イオンの性質に起因するのではなく、ホストであるナノ結晶の性質によるものである。ZnS以外の半導体ナノ結晶をホストとする材料でも同様の現象が期待できる。実際に、図8に示すように、CdS:Mn<sup>2+</sup> ナノ結晶(CdSの励起子のサイズは約6 nm(直径))においても、Mn<sup>2+</sup>の発光の温度消光がサイズの減少とともに弱くなることが確かめられた。特に、平均結晶子サイズが約2 nm(直径)の試料については、バンド間励起とMn<sup>2+</sup>の直接励起でのMn<sup>2+</sup>発光強度の

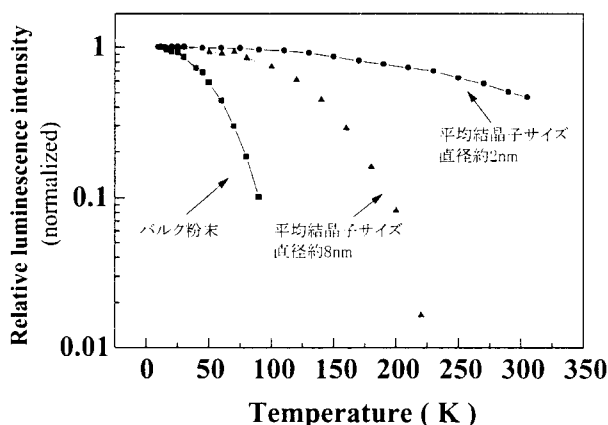


図8 CdS:Mn<sup>2+</sup>のバルクと2種類の異なる平均結晶子サイズのナノ結晶試料におけるMn<sup>2+</sup>発光強度の温度依存性。

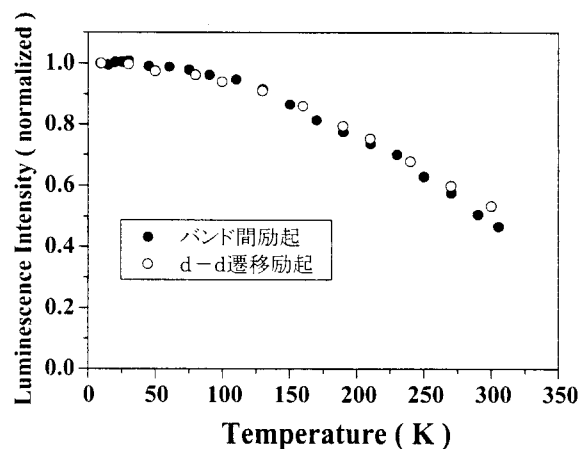


図9 平均結晶子サイズ約2 nmのCdS:Mn<sup>2+</sup>ナノ結晶試料のバンド間励起とMn<sup>2+</sup>のd-d遷移励起でのMn<sup>2+</sup>の発光強度の温度依存性

温度依存性がほとんど一致することを見出した (図9)。この結果は、バンド間励起の場合の温度消光のほとんどが $Mn^{2+}$ の励起状態からの無輻射的エネルギー失活に起因するもので、電子・正孔対が光によってつくられてから $Mn^{2+}$ にエネルギー移動するまでの過程における無輻射的なエネルギーロスが全くない、あるいは、それがあつたとしても全く温度消光に影響しないことを示して、上記の要因が支配的に寄与しているケースと考えられる。

### 3. まとめ

$ZnS_{0.8}Se_{0.2}/ZnS$ 多重量子井戸の井戸層にドーブした $Sm^{3+}$ イオンの発光強度の温度依存性から、井戸層の束縛励起子・フォノン相互作用、および自由励起子・フォノン相互作用が井戸幅の減少とともに増加することを示した。また、2モノレーヤ(0.54 nm)の井戸幅の試料にドーブした $Sm^{3+}$ イオンが、バリア層の光励起のもとで、低温でバルクと比べおよそ40倍もの発光量子効率を示すことを見出した。 $ZnS$ ナノ結晶中の $Mn^{2+}$ イオンのd-d遷移発光が、バンド間励起のもと、室温でバルクと比べ少なくとも6倍以上の量子効率をもつことを確認した。さらに、 $CdS:Mn^{2+}$ 、 $ZnS:Mn^{2+}$ ナノ結晶がバルクと違って、非常に弱い温度消光を示すことを見出した。これらの結果は、ナノ結晶の(I)電子・正孔対が空間的閉じ込め効果により熱解離しないこと(II)Frohlich相互作用がバルクと比べ小さい、(III)結晶子サイズの増大に伴って電子・正孔対の再結合に対する遷移双極子モーメントが増加することによる、励起子から遷移金属イオンへの大きなエネルギー移動レート、という特徴から説明できる。

### 謝辞

多重量子井戸に関する研究は筑波大物質工秋本研究室との共同研究である。日頃の議論に感謝します。

### 参考文献

- [1]M. Tanaka, S. Sawai, M. Sengoku, M. Kato, Y. Masumoto, J. Appl. Phys. 87 (2000) 8535.
- [2]M. Tanaka, J. Qi, and Y. Masumoto, J. Lumin., 87-89 (2000) 472.
- [3]M. Tanaka, J. Qi, and Y. Masumoto, J. Cryst. Growth, 214-215 (2000) 410.
- [4]M. Tanaka and Y. Masumoto, Chem. Phys Lett. 324 (2000) 249.
- [5]M. Tanaka, J. Qi, and Y. Masumoto, to be published.
- [6]H. Yamada, M. Tanaka, T. Maruyama, Y. Masumoto, T. Yao, and K. Akimoto, J. Cryst. Growth, 214-215 (2000) 935-938.
- [7]J. Qi, T. Matsumoto, M. Tanaka, Y. Masumoto, Appl. Phys. Lett. , 74 (1999) 3203.
- [8]J. Qi, T. Matsumoto, M. Tanaka, Y. Masumoto, Electrochemical and Solid-State Letters, 3 (2000) 239.
- [9]R. N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, and A. Nurmikko, Phys. Rev. Lett., 72(1994)416.



- [10]U. Flesch, R. A. Hoffmann, R. Rass, J. Lumin. 3 (1970) 137.
- [11]J. J. Shiang, A. N. Goldstein, and A. P. Alivisatos, J. Chem. Phys. 92 (1990) 3232.
- [12]J. J. Shiang, S. H. Risbud, and A. P. Alivisatos, J. Chem. Phys. 98 (1993) 8432.