

筑波大 物工 新井敏弘、藤村秀彦
梅津郁朗、鴨川弘幸

§ 1 導入

GeO₂ガラス中に埋め込んだCdS微粒子中の電子のエネルギー準位のサイズ依存性を、光吸収・光音響効果・発光の測定から求めた結果を報告する。又、先に報告した煙蒸発法により作製した自由なCdSe微粒子¹⁾とCdS微粒子²⁾中の発光スペクトルのサイズ依存性とを比較検討する。

§ 2 GeO₂中のCdS

GeO₂粉末とゲルマン酸ナトリウム

(Na₂GeO₃)粉末をGeO₂:

Na₂O₂=92:8のモル比で混合し、内径8mmφの肉厚石英管中に入れ、その中に重量パーセントでCdを0.93%、Sを0.7%混入し、300℃で5時間余熱した後、600℃に昇温5時間保った。その後1100℃~1200℃に昇温ロッキングを行いつつ、約20時間保つ。その後1160℃から空冷により急冷を行う。常温迄の冷却時間はおそくとも15分以内である。この試料を600℃で3分; 10分; 30分; 60分熱処理を行った試料について測定した光吸収・光音響スペクトルを第1図に示す。図に見られるように熱処理をするに従って吸収端は低エネルギー側にシフトする。しかし、このシフトは10分間の熱処理でほぼ完了しそれ以上の変化を示さない。この時の光吸収・光音響スペクトルは、CdS固体のそれらとほぼ一致している。3分間熱処理をほどこした試料の光吸収・光音響スペクトルには、2.8eV付近に特徴あるテラスが見えており、熱処理によりCdSの吸収端がじょじょに成長して行くことが推定される。30分間熱処理した試料中のCdS微粒子のサイズ分

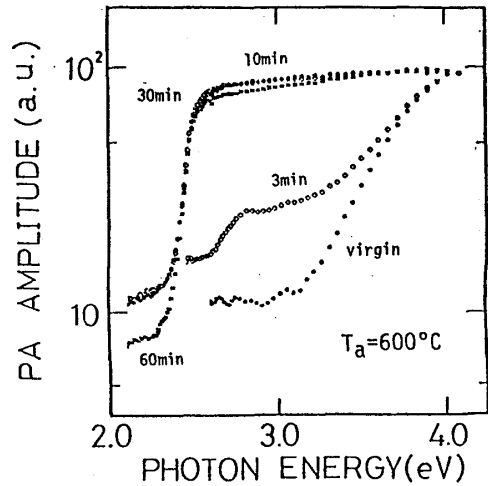


Fig.1 (a)

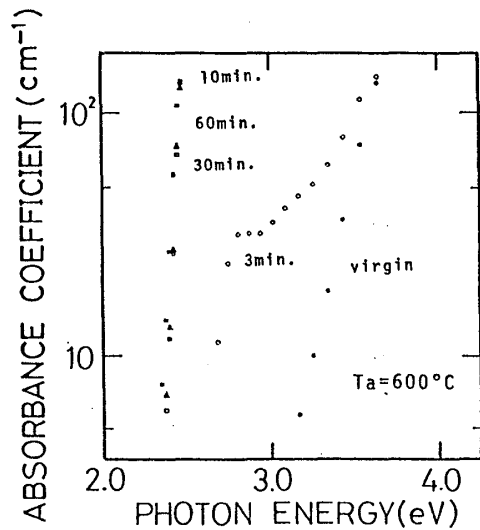


Fig.1 (b)

布を第2図に示す。この図から分かるように平均粒径は約12nmである。一方、未処理及び3分間熱処理をした試料中の微粒子は我々の電顕では観察出来ず、おそらく2~3nm以下であろうと推定される。これらの試料についての発光スペクトルを第3図に示す。第1図のスペクトルに対応した変化が発光スペクトルにも見られる。未処理のものでは、

1. 71eVの所に巾の広い1本の発光線がみられるが、この発光線はCdSを含まないGeO₂にも見られ、その強度は熱処理をしたものに見られる1.7eV位の発光線の強度の1/10位であり、CdSによるものではなくGeO₂又はNa₂GeO₃原料中に含まれた不純物によるものと思われる。しかしまだ試料の化学分析を行っておらず、試料中には急冷による大きな歪が含まれているので発光線の位置からも不純物が何であるかは同定出来ない。

3分間熱処理をしたものでは吸収端発光は殆どみられず、1.81eV付近に半値巾0.45eV位の発光帯が見られる。一方10分以上熱処理をしたものでは、吸収端発光に相当するところの2.47eVと

1.72eV(半値巾0.5eV)の所に発光帯が観測されている。10分以上熱処理した試料の発光スペクトルにはCdSの多音子ラマン散乱が吸収端発光に重なって観測されている。10分以上処理した試料の発光スペクトルの位置は殆ど不変だが、熱処理の時間が長くなる程2.47eVの発光強度が1.72eVのそれに比べて増加していることが目につく。これは10分以上の熱処理では微粒子のサイズが少しずつ増加し、且つ原子の再配列が起こっており、吸収端近くの電子準位の性質が固体のそれに近づく変化をしていることによると思われる。吸収・光音響スペクトルでこの変化が観測できないのは、両スペクトルが既に飽和している為と思われる。

固体CdSにも1.72eV付近に発光が見られ、表面準位による発光であろうと推定されている。もしこの解釈が正しければ、3分間熱処理に見られる1.81eVの発光の原因も表面準位によるものであり、長時間熱処理でサイズが大きくなるにつれてそのピーク位置が低エネルギー側にシフトして行くものと思われる。1.81eVと1.72eVの発光の強度比は10:1位であり、ピーク・シフトと同時に強度が小さくなる。もしこの発光が表面準位によるものであればこの強度の減少によるものと理解できる。

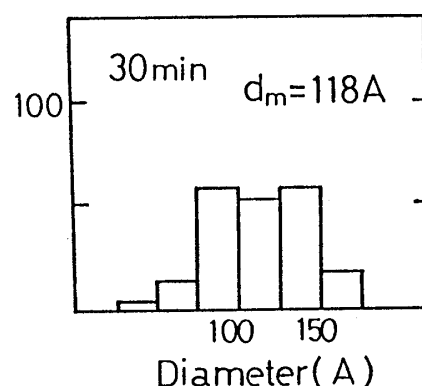


Fig.2

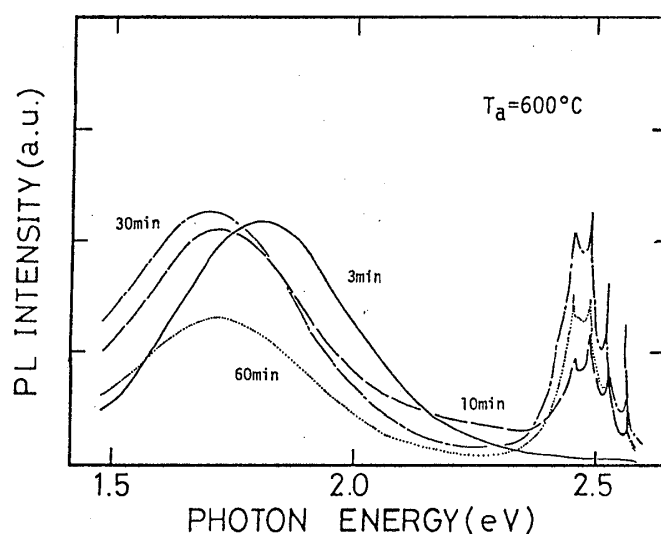


Fig.3

以上の事柄をよりよく見るため、熱処理時間を30分に固定し、熱処理温度を変化させて測定した光吸収・光音響・発光スペクトルを第4, 5, 6図に示す。又、550℃で熱処理した試料のサイズ分布を第7図に示す。この試料の平均粒径は7.5nmであり、先に示した600℃のそれと比較することにより、熱処理温度が高いほどCdSのアグリゲートがはやいことが分かる。この事と第4図に示したスペクトルの変化の様子とを併せてみると、今まで述べてきた各種スペクトルのサイズ依存性が正しいことがわかり、これらのサイズ依存性が量子井戸効果によるものであろうことを推定させる。しかしサイズ依存性を量子井戸効果で定量的に解析するにはデータ不足である。

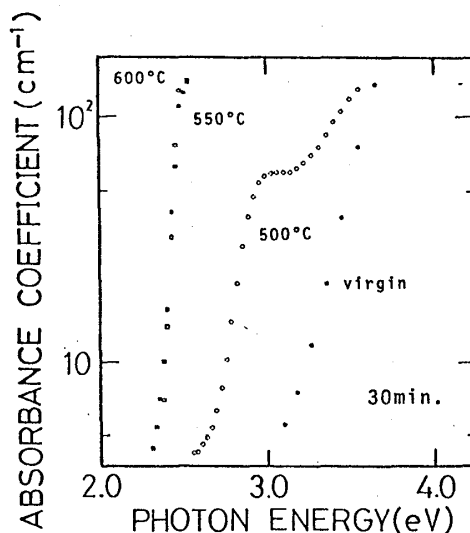


Fig.4

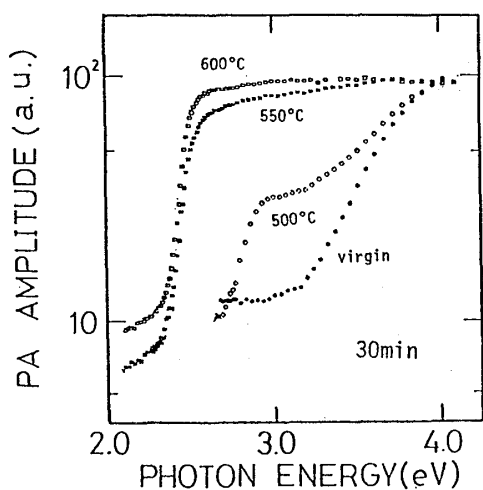


Fig.5

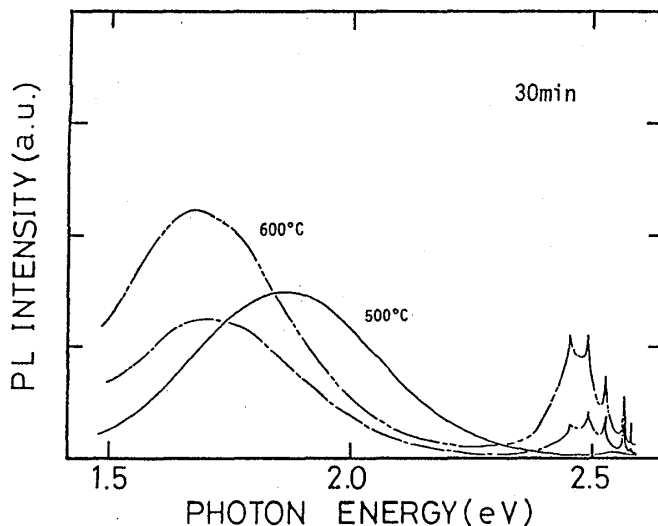


Fig.6

§3 自由なCdSe, CdSの発光

第8図に煙蒸発法で作ったCdSeに見られる発光のサイズ依存性を示す。サイズの大きいうちにはエキシトンによる発光と不純物による発光が見られるが、サイズが4nm位になると、§2と同様にエキシトンの発光は見えなくなる。しかし§2で見られた低エネルギー側発光ピーク位置のサイズ依存性はCdSeでは見られていない。GeO₂中のCdSでもピーク・シフトはかなり小さなサイズのみでおこるのに対し、吸収端発光と低エネルギー側発光との強度比の変化は割合大きなサイズまで残っていることを考え合わせる

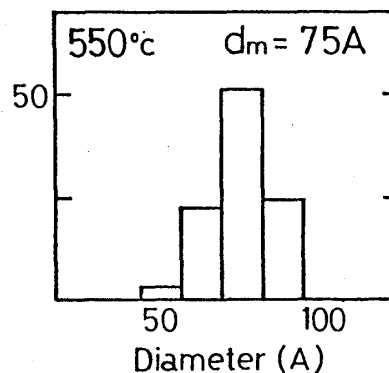


Fig.7

と、この現象はピーク位置シフトが観測され出す前に発光強度が観測できない程小さくなってしまっても解釈できる。しかし煙蒸発法で作った試料の表面には何か異質層が出来ているか汚れているかして、その領域にはCdSe固有のエキシトンが存在し得ないため強度が変化するのだとも考えられる。この後者の考えを基にして、表面からエキシトンの半径くらいの表面層内にはエキシトンが存在し得ないとのモデルを立て、エキシトン発光と不純物発光の強度比とサイズとの関係を示したのが第9図である。実験値とモデルによる計算値との一致はかなり良い。モデルについての詳細は文献(1)を参照されたい。

煙蒸発法で作ったサイズが1桁近く大きい自由なCdS微粒子においても類似の現象が見られる。この場合には表面積の増加による表面準位の増加によるフェルミ準位のシフトによると解釈された²⁾。

CdSとCdSeとの間の定量的な差は、表面そうないし汚れかたの差、エキシトン半径の差などが考えやられる。

文献

- (1) T. Arai and K. Asai:
in
Microclusters, edit.
by S. Sugano, Y.
Nishina and S. Onisi
(Springer-Verlag, 1987)
- (2) T. Arai, T. Yoshida
and T. Ogawa; Jpn. J.
Appl. Phys. 26 (1987) 396

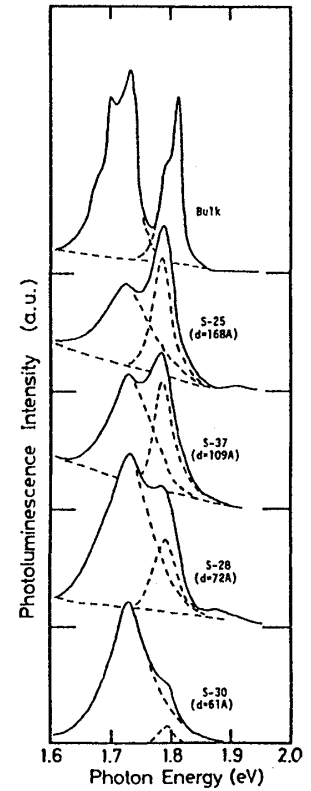


Fig.8

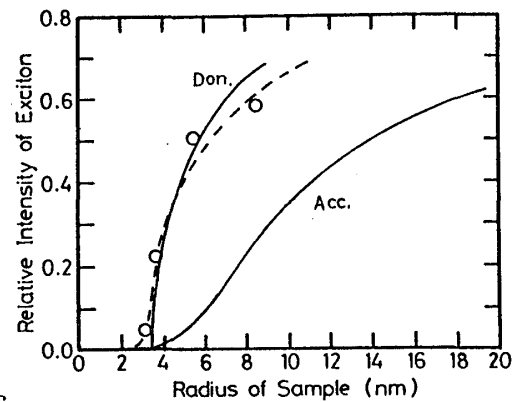


Fig.9