

半導体ナノ粒子への不純物ドーピングによるキャリア密度制御と新規発光過程の探索

石墨 淳 (奈良先端大物質)

ナノメートルサイズの半導体結晶(半導体ナノ粒子)は、サイズや形状に依存した特異な光学・電気・磁気的特性を示す。このような特異な性質を示す半導体ナノ粒子を活性不純物ドーピングの母体材料とした場合、ナノ物質特有の量子サイズ効果や表面効果によって、バルク結晶では得られない不純物効果が発現することが期待される[1]。本研究は、半導体ナノ粒子に活性不純物をドーピングすることで、新しい物理現象・機能性の開拓を試みると共に、この新しい機能性物質を舞台としたナノ空間における不純物効果の物理を解明することを目指す。特に、半導体中でドナーやアクセプターとなる不純物をドーピングすることで、ナノ粒子のキャリア密度の制御を試み、ナノ空間における多数電子が関与する光学過程の探索・解明を行う。試料は、これまで開発してきたドーピング型ナノ粒子のコア/シェル型構造化の手法を用いて作製し、時間・空間分解分光を中心とした光学測定によって研究を進める。

1. 試料作製(コア/シェル型ナノ粒子)

半導体ナノ粒子に不純物をドーピングする場合、ナノ粒子の自浄作用によりドーピングした不純物イオンがナノ粒子表面に析出することが問題となる。この問題を、ドーピング型ナノ粒子をコア/シェル型構造化(図1)することで解決することに成功した[2]。コア/シェル型構造を持つドーピング型ナノ粒子では、不純物が表面に析出したナノ粒子(コア)をシェル層で覆うことで、不純物をナノ粒子内部(コア/シェル界面)に取り込むことができる。コア/シェル型構造を持つドーピング型半導体ナノ粒子の作製は、化学的な合成手法によって、室温で容易に作製することができる。これまでに、MnイオンをドーピングしたCdSナノ粒子の作製を行い、良質な試料の作製に成功してきた[3-5]。

本研究では、CdS、ZnS、ZnOなどのII-VI族化合物半導体のナノ粒子を母体とし、ドナーとしてAl³⁺、Ga³⁺、Clなどのドーピングを行い、キャリア密度の制御を試みる。

2. ドナードーピングによるキャリア密度制御

半導体バルク結晶において、浅いドナーに束縛された電

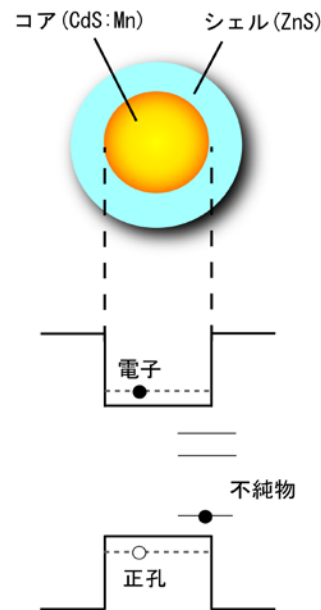


図1：ドーピング型ナノ粒子
コア/シェル型構造

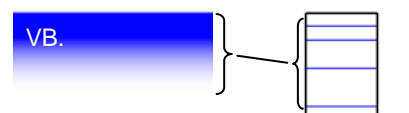
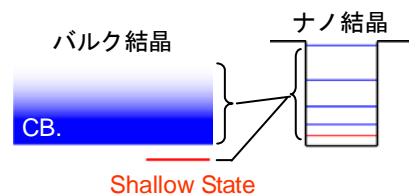


図2：バルク・ナノ結晶に
おける浅い不純物準位

子の状態は、有効質量近似で記述することができ、その波動関数の広がりにはボーア半径によって特徴づけられる。母体結晶の大きさが、ボーア半径程度まで小さくなると、量子閉じ込め効果によってドナーの電子状態は自由電子の状態に混じり込み(図2)、束縛電子と自由電子の区別がつかなくなることが指摘されている。従って、バルク結晶においては室温で不活性なドナーであっても、ナノ粒子中では熱的活性化を必要とせずにキャリアを生成できる可能性がある。そこで、まず、ナノ粒子における浅い不純物準位に束縛された電子の状態を明らかにしたうえで、キャリア密度の制御を試み新しい光機能の探索を展開する。

3. ドナー・アクセプターペア発光

浅いドナーが関与する発光過程の一つとして、ドナー・アクセプターペア(DAペア)発光があげられる。このDAペア発光の粒子サイズ依存性を詳細に調べることで、ナノ粒子における束縛電子の状態を明らかにすることを試みた。

ドナーとして Al^{3+} 、アクセプターとして Ag^+ をドープしたCdS/ZnS コア/シェル型ナノ粒子において、明確なDAペア発光が観測された。DAペア発光のピークエネルギーが、励起子発光と同様の粒子サイズ依存性を示すことを発見した。さらに、DAペア発光の特徴であるピークの時間シフト(図3)が粒子サイズの減少に伴って小さくなることを示した。これらの結果は、ドナー電子の波動関数がナノ粒子全体に広がっていることを示している。このことから、ナノ粒子中では、浅いドナーに束縛された電子は自由電子と区別できない状態になっていることが明らかになった。

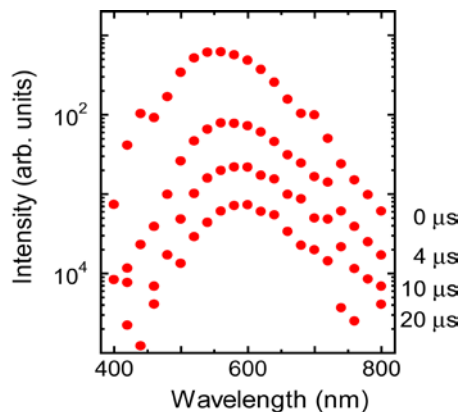


図3 : Al と Ag をドープした CdS ナノ粒子の時間分解発光スペクトル

参考文献

- [1] 石墨、金光、日本物理学会誌、**63** (2008) 366.
- [2] A. Ishizumi and Y. Kanemitsu, Adv. Mater. **18** (2006) 1083.
- [3] A. Ishizumi, E. Jojima, A. Yamamoto, and Y. Kanemitsu, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 053705.
- [4] S. Taguchi, A. Ishizumi, T. Tayagaki, and Y. Kanemitsu, Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 173101.
- [5] A. Ishizumi and Y. Kanemitsu, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 083705.