



Title	Study on Exciton States Influenced by Surface States and Defects in Semiconductor Microcrystals
Author(s)	平井, 豪
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44330
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	平 井 豪
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 7 3 1 7 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 14 年 10 月 18 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物理系専攻
学 位 論 文 名	Study on Exciton States Influenced by Surface States and Defects in Semiconductor Microcrystals (半導体微粒子における表面準位および欠陥に影響を受けた励起子状態の研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 伊 藤 正 (副査) 教 授 張 紀久夫 教 授 冷水 佐壽 教 授 菅 滋正 大阪女子大学理学部教授 橋本 哲

論 文 内 容 の 要 旨

半導体微粒子における励起子状態については、励起子のボーア半径に近い大きさをもつ微粒子で現れる励起子閉じ込め効果に注目した研究がこれまでに多く行われているが、励起子ボーア半径よりも十分大きい微粒子では、体積効果である閉じ込め効果が消える一方で、表面効果のみ残るものと予想される。したがって、そのような微粒子、特にミクロンサイズの微粒子においては、表面効果とその励起子状態に大きな影響を与えるものと考えられる。ところが、ミクロンサイズの微粒子の励起子状態は、バルク結晶の励起子状態とほとんど変わらないとこれまで考えられてきた。

本研究では、バルク結晶では見られないミクロンサイズの半導体微粒子で特有に現れる励起子状態の起源を明らかにすることを目的とし、アルカリハライド結晶に分散したミクロンサイズの ZnO 微粒子および還元処理により酸素欠陥を導入して作製した $\text{ZnO}:\text{Zn}$ 蛍光体微粒子の 2 つの試料を取り上げ、それら試料における励起子の発光スペクトルおよび発光寿命を中心に調べた。その結果、通常のバルク結晶では観測されない束縛励起子発光線がそれら 2 つの微粒子試料で顕著に現れることを見い出した。また、自由励起子のゼロフォノン発光線とそのフォノンレプリカによる発光線の強度比や線幅が試料により異なるなど、バルク結晶では見られない特徴があることがわかった。そして、このような特徴をもつ微粒子試料の励起子発光スペクトルは、微粒子に含まれるドナー不純物の量に大きく関係していることもわかった。

そこで本論文では、ミクロンサイズの微粒子における励起子状態は、微粒子の表面準位と微粒子内に存在するドナー不純物などの欠陥に起因する表面効果の影響を強く受けるというモデルを提案し、そのモデルに基づいて、実験結果を解釈できることを示した。この成果は、半導体微粒子に表面から拡散で欠陥を導入することにより、その励起子発光特性を容易に制御できることを示しており、半導体微粒子をベースにした発光材料の開発などの応用面からも注目されるものである。

論文審査の結果の要旨

半導体微粒子の電子励起状態に関する多くの光物性研究は、励起子の有効ボーア半径に近い大きさをもつ超微粒子において現れる励起子閉じ込め効果（量子サイズ効果）に注目したものである。しかしながら、励起子ボーア半径よりも十分大きいミクロンからサブミクロンサイズの微粒子では、体積効果である閉じ込め効果が消える一方で、表面効果が比較的生き残り、励起子状態に様々な影響を与えるものと予想される。にもかかわらず、バルク結晶の励起子状態との差異はこれまであまり議論されてこなかった。そこで、本論文では、大きさが数 10 nm～数 μm の ZnO 微粒子について、励起子の発光スペクトルおよび発光寿命を詳細に調べ、微粒子特有の励起子状態の起源が表面効果であることを初めて明らかにしたものである。

まず、アルカリハライド結晶に分散したミクロンサイズの ZnO 微粒子の試料において、通常バルク結晶では観測されない束縛励起子の発光線の存在を見出した。次に、その束縛励起子が、通常バルク結晶中の不純物に束縛された励起子の発光線と比べて、発光寿命が短く（100 ps 以下）、スペクトル形状が低エネルギー側に長く裾を引く特徴を持ち、空气中に曝された ZnO バルク結晶で報告されている表面束縛励起子の特徴と酷似していることを示した。また、還元処理により表面付近に酸素欠陥を導入した ZnO : Zn 蛍光体微粒子においても、同様の特徴を持つ束縛励起子発光線を観測した。一方、自由励起子による発光線についても、フォノン放出を伴わない発光線と放出を伴う発光線の強度比や線幅が、作製方法の異なる種々の試料において著しく異なるという特徴を見出した。さらに、微粒子に含まれるドナー不純物の量を制御することにより、上記の束縛励起子の強度や自由励起子発光の強度と線幅を系統的に変化させることに成功した。

これらの現象を解釈するために、ミクロンサイズの半導体微粒子における励起子状態が、微粒子の表面準位と微粒子内に存在するドナー不純物などの欠陥に起因する空間電荷層の影響を強く受けており、その結果発光スペクトルが変化するというモデルを提案した。上記の束縛励起子が、微粒子表面付近に高濃度に添加されたドナー不純物により変調を受けた中性ドナー不純物束縛励起子を起源とすること、自由励起子発光の強度と線幅の変化は空間電荷層に発生した電場によることなど、特徴的な実験結果を定量的に説明することに成功した。

本論文は、数 10 nm～数 μm の大きさをもつ半導体微粒子の励起子状態が、表面準位と結晶欠陥に起因する表面状態により強く影響を受けることを系統的に明らかにしたものであり、一般の半導体コロイドや多結晶薄膜試料についても同様のモデルが適用できる点で意義深い。また、比較的短時間の熱処理で微粒子内の欠陥濃度や空間分布を容易に制御できるため、この現象を用いた半導体微粒子の発光特性の制御は、半導体微粒子をベースにした高効率発光材料の開発研究の立場からも注目されるものである。このように本論文は半導体微粒子光物性の基礎と応用研究の発展に寄与するところが大きく、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。