RF-スパッタリング法により作製した CdSe 微粒子ドーパガラス 薄膜の微細構造と光学的特性

那須弘行・兼子祥治・松岡 純・神谷寛一

三重大学工学部分子素材工学科, 514 津市上浜町 1515

Microstructure and Optical Properties of CdSe Microcrystals-Doped SiO₂ Glass Thin Films Prepared by RF-Sputtering

Hiroyuki NASU, Shoji KANEKO, Jun MATSUOKA and Kanichi KAMIYA

Department of Chemistry for Materials, Faculty of Engineering, Mie University, 1515, Kamihama-cho, Tsu-shi 514

[Received October 2, 1992; Accepted December 17, 1992]

SiO₂ glass thin films doped with CdSe microcrystals were prepared by the RF-sputtering technique. The concentration and mean diameter of the microcrystals strongly depended on the relative surface area of CdSe chips on SiO₂ target, and the size distribution was remarkably influenced by the substrate temperature. The size distribution was independent of the mean diameter, and standard deviation was below 10.0Å which is nearly half of that of CdS_xSe_{1-x} microcrystals in a typical commercial filter glass. The quantum size effect in CdSe crystals was found from the blue shift of the optical absorption edge. However, the shift clearly deviated from the simple theoretical predictions based on the confined exciton effect and individually confined electron and hole effect. Thus, introduction of electric correlation of electron-hole and the influence of the matrix on the dielectric constant of the microcrystals into the latter effect were found to be necessary to obtain good agreement with the experimental data. Quantum confined Stark effect would influence the electro-optic effect of the film.

Key-words: CdSe-doped glass films, Quantum size effect, Size distribution, Glass matrix, Electro-optic effect

1. 緒 言

1983年に Jain と Lind により高い三次の非線形光学効果が観測されて以来¹⁾, 半導体微粒子ドーパガラスはフォトリソグラフィ時代の重要な材料になる可能性があるものとして注目を集めるようになった。特に Yumoto らによりピコ秒の緩和時間をもつ光双安定性が確認されたことから²⁾, その光デバイスへの応用を目指し, 材料物性及びプロセス技術に関する研究が広く行われている。一般に物質に誘起される分極 ($\vec{P}$) と入射する電磁波の強度 $\vec{E}$ の間には次式の関係がある。

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E} \cdot \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots \quad (1)$$

ここで $\chi^{(1)}$ は線形感受率と呼ばれ, $\chi^{(2)}$ は二次の, $\chi^{(3)}$ は三次の非線形感受率である。理論的に光学的反転対称性のある物質には $\chi^{(2)}$ は存在しないとされ, 通常のガラスには $\chi^{(2)}$ は存在しないとされてきたが, 最近, Ge 等をドーパしたガラスファイバーで, 二次の非線形光学効果が引き

起こすとされている第二高調波発生が確認されている。これには, 現在のところ, Ge の電子欠陥が関与しているとされている³⁾。一方, 三次の非線形光学効果はすべての物質で理論的に存在し, 第三高調波発生等様々な作用を引き起こすが, 最も注目されているのは光カー効果と光双安定性であり, それらを効果的に用いるためには高い $\chi^{(3)}$ をもつ材料の開発が必要である。従来, 高い $\chi^{(3)}$ をもつ材料として用いられてきた CS₂ ($\chi^{(3)} \approx 10^{-12}$ esu) に比較して, 半導体微粒子ドーパガラスがはるかに高い $\chi^{(3)}$ 値 ($10^{-6} \sim 10^{-9}$ esu) を示す理由は, その共鳴効果の量子サイズ効果による増大とされている。具体的に, それは半導体微粒子中での電子分極の振動子強度の増加やバンドフィリング, そして狭い空間への電場の集中等によると説明されている。また, 光デバイスに応用するために不可欠なピコ秒レベルの応答及び緩和速度も, 狭い空間に電子が閉じ込められていることに起因すると考えられている。

さて, '80年代の半ばまでは, 半導体ドーパガラスの研究は CdS_xSe_{1-x} をドーパントとした市販のフィルターガラスを対象としたものがほとんどであったが, 最近になってより高い $\chi^{(3)}$ を生み出すドーパントの研究や作製技術の研究が盛んに行われるようになってきた。市販のフィルターガラスは熔融急冷法で透明なガラスを作製した後, 熱処理で半導体微粒子を析出させる手法を取るため, 高温熔融時に半導体成分の蒸発や分解, 更には酸化等の化学反応を起こさないか, 起こしづらい半導体しかドーパントにできない。また, 熱処理によって微結晶を析出させるためにガラスマトリックス組成も制限され, 一般には Na₂O-B₂O₃-SiO₂ や一部の P₂O₅ 系の組成に限られる。したがって, 熔融急冷法及びその後の再加熱で半導体微粒子として析出が確認されているのは, CdS_xSe_{1-x}, CdS, CdSe, CdTe⁴⁾, CuCl 及び CuBr⁵⁾ であり, 現在のところ一部の II-VI 族化合物と I-VII 族化合物に限定されている。

従来の熔融急冷法における以上のような問題点を克服するために, 熔融急冷法の改良や新しい手法による半導体微粒子ドーパガラスの作製が試みられている。例えば, ゼルゲル法や, 多孔質ガラス含浸法等が試みられ, 各種の半導体微粒子が, ガラス中に形成することが確認されている。

それらの一つとして、高周波スパッタリング法が挙げられる。この手法の利点の一つは高温熔融状態を経ないため、GaAs⁶⁾, Si⁷⁾, Ge⁸⁾等の種々の種類のドーパントを選べることである。また、マトリックスに透光性や化学的、熱的耐久性に優れている純粋な SiO₂ ガラスを選択することができ、更に、熱処理の必要がなく、as-deposition の状態で半導体微粒子ドーパ薄膜を作製することもできる。以上のような利点がスパッタリング法で作製した半導体ドーパガラスにはあるが、応用上重要な粒径分布に関してはその制御をなし得るには至っておらず、従来の手法と比較して改善されているとは言い難い。それゆえ量子サイズ効果に対する理論との対応も不明確である。

本研究では、スパッタリングによる作製条件を最適化することにより、その粒径制御を行うことを比較的非線形光学特性の研究の進んでいる CdSe ドープ SiO₂ ガラス薄膜に対して試み、その光学的性質の理論との比較を行った。更に透過型電子顕微鏡による微粒子の観察及び電気光学効果についても調べたので報告する。

2. 実 験

薄膜試料はヒラノ光音製 KS-1002型高周波スパッタリング装置によって作製した。ターゲットは直径100 mm、厚さ5 mm の SiO₂ ガラス板（純度99.99%、高純度化学研究所製）の上に CdSe（純度99.99%、高純度化学研究所製）の粉末約0.3 g を直径10 mm、厚さ1 mm のペレットとして乗せた複合ターゲットとし、CdSe ペレットの SiO₂ に対する表面積比は1.6~12.5%まで変化させた。スパッタリングガスには高純度 Ar ガス（99.999%以上、太陽酸素製）を使用した。ガス圧は約 1.5×10^{-2} Torr とし、スパッタリング出力は75 W とした。基板にはオフセット単結晶 Si（九州電子金属製）、KBr 及び SiO₂ ガラス板を用い、その後の測定に応じて使い分けた。基板温度は、非加熱（約70°C）、100°C、200°C、300°C、400°C と変化させた。なお、電極間距離は40 mm である。

得られた薄膜中での微粒子の存在の有無を調べるために X 線回折測定を行った。測定にはオフセット単結晶 Si 上に作製した試料を用い、Rigaku RAD-II A 型 X 線回折装置で $2\theta = 20^\circ \sim 60^\circ$ の範囲で 0.05° 間隔、積算時間40秒でステップスキャン測定を行った。線源には Ni フィルターを通した Cu K α 線を用いた。膜中の CdSe 含有量及び Cd, Se の化学結合状態は X 線光電子スペクトル (XPS; Shimadzu ESCA 750) を用いて調べた。線源には Mg K α 線を用い、Cd3d_{5/2}, Se3d, Si2p ピークの測定を行い、束縛エネルギーは C1s ピークを用いて規格化した。また、表面の汚染を除くために Xe ガスでミリングを30秒間行った。ガラスマトリックス中の CdSe 微粒子の粒径と粒子の分散状態は KBr 上に作製した薄膜を透過型電子顕微鏡 (TEM; Hitachi H-800型) で調べた。KBr 上の試料は、基板を水で除去した後メッシュ上に乗せた。測定に用いた加速電圧は、100 kV とし焦点を特に絞らなかった。これは高加速電圧と焦点を絞ることにより、微粒子が成長する

ことが報告されているためである⁹⁾。実際、今回の条件では、測定中に粒成長は確認されなかった。膜厚は、走査型電子顕微鏡 (SEM; Hitachi S-2300型) を用いて測定した。光吸収スペクトル測定及び電気光学効果の測定には、Simadzu UV-3100分光光度計を用い、室温、空気中で行った。電圧の印加には、NF Electronic Instrument S-520B Frequency analyzer と Exact Model 170 Amplifier を用い、1 kHz で50 V まで印加した。周波数は Iwatsu SS-5703 Synchroscope を用いて正確に調製した。また、電極は SiO₂ 基板上にまず ITO (Sn 5%, 高純度化学研究所製) をスパッタリングにより付け、その上に半導体ドーパガラス薄膜を先述の方法で付けた。その上に Akashi VED 型真空蒸着装置を用いて Al を蒸着し、その後、0.5 N 塩酸で電極にする部分以外を化学エッチングにより除去して作製した。

3. 結 果

3.1 半導体ドーパ薄膜の X 線回折及び XPS 測定結果と微粒子の粒径分布

図1(a)に基板温度を非加熱約70°Cとして複合ターゲット上の CdSe チップの表面積比を変えた場合に得られた膜の X 線回折図を示す。表面積比が3.7%と4.7%では結晶の析出は確認できなかったが、6.3%以上では CdSe の閃亜鉛鉱型とウルツ鉱型に帰属される回折パターンがみられた。二つの結晶相が存在することは、回折線の相対ピーク強度が変化することから判断した。また、ピークは表面積比が増加するに従ってシャープになっており、これは粒径が大きくなっていることを示している。図1(b)には、CdSe チップの表面積比を12.7%と一定にして、基板温度を非加熱から400°Cまで変えた場合に得られた膜の X 線回折図を示す。図より明らかなように、300°C以上の基板温度では、結晶の析出は確認できなかった。CdSe の二型の結晶相は基板温度が200°C以下でみられた。また、この場合は温度が上昇するほど、回折ピークはブロードになり、粒径が減少していることが分かる。

XPS による Cd3d_{5/2} ピークと Se3d ピークをそれぞれ図2(a), (b)に示す。組成比は、ピーク面積を Cd 及び Se の比から求めた。得られた Cd:Se の組成比はほぼ 1:1 で、CdSe は化学量論比的に存在することが分かった。またその束縛エネルギーは、それぞれ文献値にみられる¹⁰⁾ CdSe のそれと一致しており、得られた膜中で Cd と Se は結合を作っていることが分かる。特に酸化物のピークとは明らかに異なっており、マトリックスが酸化物であるにもかかわらず、Cd と Se の酸化は認められなかった。

図3に XPS により求められた Cd の全金属イオンに対する濃度を CdSe 表面積比に対してプロットしたものを示す。図3より、Cd の濃度は表面積比が増加するに従ってほぼ直線的に増加しており、表面積比を変えることにより、ガラス中にドーパされる CdSe 濃度を制御することが分かった。また表面積比を9.4%にすることにより、Cd が40 cat.%に達する高濃度で CdSe 微粒子を

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of CdSe-doped SiO₂ glass thin films sputtered with the various (a) CdSe relative surface area and (b) substrate temperature, T_s .

形成できた。なお、以上の XPS の測定は図 1 (a), (b) で CdSe 結晶の析出が確認できた試料で行っており、それらの試料の間では基板温度等の作製条件の束縛エネルギーや Cd 濃度に対する影響はみられなかった。以上の結果をまとめると、今回のスパッタリング装置を用いた場合、CdSe ドープ SiO₂ ガラス薄膜を得るためには、複合ターゲット上の CdSe チップの表面積比を 6.3% 以上とし、基板温度を 200°C 以下にする必要があることと、膜中の Cd と Se は CdSe の化学量論的に存在し、Cd-Se の結合が生じていることが分かった。また、CdSe の濃度は、CdSe のチップの表面積比に大きく依存することが示された。

得られた膜を非線形光学材料として用いるためには緒言でも述べたように生成した半導体微粒子が量子サイズ効果を示す必要がある。理論的に量子ドットが形成される粒径

Fig. 2. X-ray photoelectron spectrum of a typical CdSe-doped SiO₂ glass thin films (a) Cd 3d_{5/2}, (b) Se 3d.

Fig. 3. Cd/(Cd+Si) of the films as a function of CdSe relative surface area.

を計算すると、その粒径は約100Å以下となる。ここで、今回の研究の目的の一つである粒径の制御を行うためには、微粒子が種々の条件下で作製できなければ、条件の最適化ができない。X線回折ピークの半値幅から平均粒径が計算できるが、例えば表面積比12.7%で基板非加熱で作製した膜中のCdSeの粒径は100Åを超えていて好ましくない。そこでまず、基板温度の粒径分布に与える影響を調べるために表面積比を6.3%に固定して、非加熱、100°C、200°Cの基板温度で成膜し、その膜のTEM観察中の任意の数か所を選んで写真を取り、CdSe微粒子の粒径分布を調べた。図4(a)にその結果を示す。基板温度が非加熱から200°Cまで上昇するにつれて、粒径分布が小さくなるこ

Fig. 4. CdSe microcrystals size distribution at the various (a) substrate temperature, (b) CdSe relative surface area.

とが分かる。そこで次にこの結果を基に、基板温度を200°Cと一定にして、CdSeの表面積比と粒径分布の関係を調べた。その結果を図4(b)に示す。これによると、表面積比は、微粒子の粒径に相違をもたらすものの、粒径分布にはほとんど影響を及ぼさない。図5に市販のフィルターガラス中の半導体微粒子の粒径分布¹¹⁾と今回得られた膜の一つの粒径分布の比較を示す。市販のフィルターガラスでは粒径が50~150Åと100Åにわたる広い範囲に分布しているのに対し、今回の膜はほとんどが40~80Åの狭い範囲に集中している。この分布は著者の一人が以前マグネトロンスパッタリング装置を用いて成膜したときの報告⁶⁾で示した粒径分布と比較しても、著しい改善がなされたといえる。更にその点を明らかにするために、平均粒径と標準偏差をCdSeチップ表面積比に対してプロットしたものを図6に示す。今回得られた膜の粒径分布の標準偏差は平均粒

Fig. 5. Comparison of the microcrystals size distribution of the present sputtered films with that of a typical commercial filter glass.¹¹⁾

Fig. 6. Mean diameter and standard deviation of CdSe microcrystals in films as a function of CdSe relative surface area (with the standard deviation of a typical commercial filter glass for comparison).

径によらず、ほぼ一定で10Åをやや下回る値となった。これは市販のフィルターガラスにおけるその典型的な値20Åの半分となり、粒径分布が著しく抑制されたことを示している。

3.2 半導体ドーパ薄膜の光吸収スペクトル

次に、光吸収スペクトルの測定結果について述べる。CdSe は直接遷移型半導体であるので、吸収係数 (α) とバンドギャップ (E_g) との間には次式が成立する¹²⁾。

$$\alpha^2 \propto (h\nu - E_g) \quad (2)$$

ここで、 h はプランク定数、 ν は振動数である。光吸収のデータそのものは濃度や膜厚の影響があるため、量子サイズ効果を正しく評価するには適切でない。そこで、測定値から得られた α の2乗を $h\nu$ に対してプロットし、(2)式により E_g を求めた。その結果を図7に示す。a が最も平均粒径の大きいもので、b, c の順に小さくなり、d の平均粒径は36Åである。図7から明らかなように、a, b, c, d の直線部分を $\alpha^2=0$ に外挿して得られる E_g は粒径が小さくなるほど高エネルギー側にシフトしている。このいわゆる粒径に依存する吸収端のブルーシフトにより、得られた膜中の半導体微粒子が量子サイズ効果を示すことが確認された。また、このプロットでは分かりづらいが、吸収端付近に室温測定でも、二、三の微細構造が観測された。次に、電気光学効果の測定結果を図8に示す。図に示すのは、電場を印加する前と印加した後の吸収の差スペクトルである。右端に示すバーの長さが $\Delta\alpha=2 \text{ cm}^{-1}$ を示す。下から $3 \times 10^4 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$, $6 \times 10^4 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$, $1 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ と印加電圧を上昇させている。また、矢印は電圧を印加する前にショルダーの観測された波長である。図8より、ショルダーの位置が差スペクトルの底となり、それが、印加電圧を増加させるほど大きく明瞭になってきていることが分かる。しかもその位置が電位によって変化しない。このことは、この膜の電気光学効果がバルク半導体でみられるフランツ-ケルディッシュ効果ではなく、シュタルク効果に類似していることを示している。

Fig. 7. α^2 vs. photon energy plots for several films with the various mean microcrystal size with that of bulk CdSe for comparison.

Fig. 8. Electro-optic effect of the CdSe-doped SiO₂ glass thin films, with the mean microcrystal size of 80Å, as a function of wavelength. The bar corresponds to $\Delta\alpha=2 \text{ cm}^{-1}$.

4. 考 察

今回の実験結果で特徴的なことは、CdSe チップの表面積比を変化させることにより、平均粒径を変化させても、図6に示すように粒径の標準偏差が変わらない点である。一般に熱処理による結晶化では、粒径分布は平均粒径が大きくなるほど増加する。これは平均粒径の増加にはより長い熱処理時間が必要となるために、より変化に富んだ核形成及び核成長開始時間が与えられ、粒径分布が広くなると説明されている。この熱処理による結晶微粒子形成と、今回の実験における as-deposition 膜における微粒子の存在とは本質的に異なる点がある。それは前者の場合、形成が一度マトリックスに溶け込んだイオンの拡散に依存しているために、同一時間で比較した場合、処理温度が高いほど、平均粒径が大きくなる。これに対し図1(b)に示すように、スパッタリング法では CdSe の同一表面積比で、基板温度が高いほど平均粒径は小さくなっている。このことは、スパッタリング法で作った膜中の微結晶の存在は、イオンの拡散による核形成-粒成長とは明らかに異なるメカニズムによることを意味している。スパッタリング法ではターゲットの物質は Ar⁺ イオンによりイオン化されてたたき出される。このときのエネルギーは、基板に付着した際急速に失われる。図9に200°Cの基板温度で CdSe チップの表面積比6.2%で作製した試料の TEM 写真を示す。小さい黒点が CdSe の微粒子であるが、注意深く観察すると、微粒子が比較的集まっている付近に、ところどころやや黒っぽい部分（図中の矢印の部分）が存在する。これは膜がパイノードル又はスピノードル分解を示していることを示している。つまり、この多量に CdSe を含む CdSe-SiO₂ 系では、膜中にこの分相現象が起き、その結果、CdSe-rich 相に溶解できなかった CdSe が結晶として析出したものと考えられる。したがって基板温度が高くなると

Fig. 9. TEM photograph of a CdSe-doped SiO₂ glass thin film.

溶解度が上昇し、CdSeの微粒子は粒径が小さくなる。また、CdSeチップの表面積比を増加させると、結晶として析出するCdSe量が増え、濃度の空間的変動も大きくなることから、大きな粒子が析出したと考えられる。

次に、粒径制御が従来の半導体ドーパガラスより明白に向上したことから、より詳しい理論的解析が可能になったと思われるので、それについて考える。Efrosらによれば¹³⁾量子閉じ込め効果を受けた半導体微粒子のバンドギャップ変化は、半導体微粒子径(R)とその励起子ボーア半径(r_B)との関係により、二つに分類される。その一つは、 R が r_B より十分大きい($R/r_B > 4$)場合で、この時は励起子閉じ込め効果が起こる。このときのバンドギャップ変化(ΔE_g)は次式で示される。

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi}{R} \right)^2 \quad (3)$$

ここで M は並進質量であり、

$$M = m_e + m_h \quad (4)$$

と示される。なお、 $\hbar = h/2\pi$ で、 m_e は電子質量、 m_h は正孔質量である。一方、そうでない場合($R/r_B < 2$)には、電子と正孔の独立閉じ込めが起こる。このとき、 ΔE_g は

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\pi}{R} \right)^2 \quad (5)$$

μ は換算質量と呼ばれ

$$\mu = \frac{1}{\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}} \quad (6)$$

で示される。バルクCdSeの電子と正孔の質量 $m_e = 0.13 m_0$ 、 $m_h = 1.40 m_0$ (m_0 は自由電子の質量)¹⁴⁾を用いると $\mu = 0.12 m_0$ 、 $M = 1.54 m_0$ となる。(3)式と(5)式と実験値の比較を図10に示す。CdSeの励起子ボーア半径は50Åであるため、上述の(5)式に今回のデータは対応するはずであるが、実験値は(3)式と(5)式の中間に位置し、そのど

Fig. 10. Plots of blue shift (ΔE) vs. the reciprocal square of the mean microcrystal diameter ($1/R^2$) with the theoretical relationship using Eqs. (3) and (5). Open circles correspond to the present work and open triangles to those in literature.⁸⁾

ちらとも一致していない。また、この不一致はショルダの位置でみても変わらない。これはCuClの励起子シフトが、これらの理論式でよく説明されていること⁵⁾と矛盾しているようにみえるが、ボーア半径が微粒子径より十分小さいCuClとそれよりかなり大きいCdSeとでは状況が異なっていると考えられる。

この不一致を説明するため、最近Kayanumaは $R/r_B < 2$ の領域で押しつぶされた励起子を考え、次式を提案した¹⁵⁾。

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\pi}{R} \right)^2 - 1.786 \frac{e^2}{\epsilon R} - 0.248 R y^* \quad (7)$$

ここで ϵ は誘電率、 $R y^*$ は有効リユードベリエネルギーである。ここで ϵ は r_B がそのポーラロン半径より十分大きいときは静誘電率(ϵ_0)であるが、小さいときは、光学誘電率(ϵ_∞)となる。縦光学フォノンの角振動数を基に計算するとCdSe中の電子と正孔のポーラロン半径はそれぞれ33.8Å、10.3Åとなる。CdSeの r_B は50Åであるために、 ϵ としては ϵ_∞ を使う必要がある。ただし、ここでCdSeの ϵ_∞ は6.23であり、マトリックスのSiO₂の ϵ_∞ は約2.1である。そこで ϵ を2から6まで変化させてプロットさせた結果を図11に示す。これより ϵ が3から5で、理論値と実験値を一致させることができるが、傾きの一致は不十分である。そこで粒径の変化に伴う誘電率の変化をHakenポテンシャル¹⁶⁾を使って考察した。

$$\epsilon(r^*) = \left[\frac{1}{\epsilon_\infty} - \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \times \left(1 - \frac{\exp(-r^*/\rho_1) + \exp(-r^*/\rho_2)}{2} \right) \right]^{-1} \quad (8)$$

ρ_1, ρ_2 は、電子と正孔のポーラロン半径である。 r^* は電子と正孔の距離であるが、ここではその平均値として $r^* = 0.69932 R$ を用いる。この(8)式と(7)式を組み合わせた結果を図12に示す。 $\epsilon_\infty = 2.1$ で実験値と理論値がよく一

Fig. 11. Plots of ΔE vs. $1/R^2$ with the theoretical lines using Eq. (7) with the various dielectric constant. Notations are the same as Fig. 10.

Fig. 12. Plots of ΔE vs. $1/R^2$ with the theoretical lines using Eqs. (7) and (8) with the $\epsilon_\infty = 6.23$ and 2.1 . Notations are the same as Fig. 10.

致した。この ϵ_∞ は SiO_2 ガラスマトリックスの ϵ_∞ とよく一致している。なお、 ϵ_0 にはバルク CdSe の $\epsilon_0 = 9.56$ を用いた。これは、 $R = \infty$ では、 $\epsilon(r^*) = \epsilon_0$ となるため、バルク CdSe の ϵ_0 を用いたものである。一方、 $R = r^* = 0$ の極限状態では、 $\epsilon(r^*) = \epsilon_\infty$ となる。この状態で微粒子は質点となり、電気的相互作用はマトリックスを通して行われると考えられるから、 $\epsilon_\infty = 2.1$ は妥当であると考えられる。以上の結果より微粒子中の電子と正孔は押しつぶされた励起子の状態にあり、その電気的相互作用は微粒子径が小さくなるに従ってマトリックスの影響を強く受けることが分かった。

今回の研究では、膜にバルク半導体のフランツ-ケルディシュ効果ではなくシュタルク効果に類似した電気光学効果が見いだされた。その確認には、高速応答性や、理論的計算を必要とするが^{17)~19)}、上記のように、吸収端シフトと粒径の関係に正孔、電子間のクーロン相互作用が大き

く寄与していることから、この電気光学効果は、量子閉じ込めフランツ-ケルディシュ効果よりは、量子閉じ込めシュタルク効果が生じているか、又はその中間的状态であると考えることができる。

5. 結 論

高周波スパッタリング装置を用いた CdSe 微粒子ドーパ SiO_2 ガラス薄膜を作製し、粒径分布を抑えるための条件の最適化と、光吸収スペクトルの理論との対応、そして電気光学効果について調べたような結果を得た。

(1) マグネトロン高周波スパッタリング法と同様に通常の高周波スパッタリング法によっても、as-deposition の状態で、CdSe 微粒子を含有する SiO_2 ガラス薄膜を作製することができた。

(2) スパッタリング条件、特に基板温度に対して粒径分布は敏感に変化し、今回の実験では 200°C で粒径分布は最も小さかった。CdSe 濃度と平均粒径は CdSe チップの表面積比に依存し、その増加に伴って増加するが、粒径分布の標準偏差はほぼ一定であった。この熱処理で得られるガラスとの違いは、結晶析出過程の違いによるものとして説明できた。また今回の結果は、市販のフィルターガラスに比べスパッタリング法は、粒径分布の標準偏差を著しく小さくし、粒径分布がスパッタリング条件で制御可能なことを示している。

(3) 光吸収スペクトルの測定から作製された微粒子は量子サイズ効果を示すことが確認された。また、そのシフト量は単純な励起子閉じ込め、または電子・正孔独立閉じ込めの式と一致せず、押しつぶされた励起子を用いたモデルがよい一致を示した。更に誘電率が、粒径が小さくなるほどマトリックスの影響を受けることを考慮に入れることにより、更によい一致が得られた。このことから微粒子内の電子・正孔間にはマトリックスの影響の入った誘電率を通した電気的相互作用のあることが分かった。

(4) 電気光学効果の測定結果から、この膜がバルク半導体のフランツ-ケルディシュ効果と異なる挙動を示すことが分かった。(3)の考察より、微粒子中のクーロン相互作用が無視できないことから、この電気光学効果には量子閉じ込めシュタルク効果の関与が推測される。

謝 辞 本研究は(財)日本板硝子材料工学助成会及び岡三加藤文化振興財団からの助成をもに行われました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) R. K. Jain and R. C. Lind, *J. Opt. Soc. Am.*, **73**, 647-53 (1983).
- 2) J. Yumoto, S. Fukushima and K. Kubodera, *Opt. Lett.*, **12**, 832-34 (1987).
- 3) 日比野善典, オプトロニクス, No. 115, 97-102 (1991).
- 4) 近江成明, 浅原慶之, 生嶋 明, “新有機非線形光学材料 I”, CMC (1991) pp. 233-37.
- 5) 真鍋恒夫, 杉本直樹, 中村新男, “新有機非線形光学材料 I”, CMC (1991) pp. 223-32.
- 6) K. Tsunetomo, H. Nasu, H. Kitayama, A. Kawabuchi and Y. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 1928-33 (1989).

- 7) R. Hayashi, M. Yamamoto, K. Tsunetomo, K. Kohno, Y. Osaka and H. Nasu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 756-59 (1990).
- 8) M. Fujii, S. Hayashi and K. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2692-94 (1990).
- 9) K. Hirao, S. Iijima and H. Nasu, *J. Non-Cryst. Solids*, **134**, 233-38 (1991).
- 10) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Devis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin Elmer Co., Minnesota (1979) pp. 114-15.
- 11) N. F. Borrelli, D. W. Hall, H. J. Holl and D. W. Smith, *J. Appl. Phys.*, **61**, 5399-405 (1987).
- 12) G. Cao, L. K. Rabenberg, C. M. Nunn and T. E. Mallouk, *Chem. Mater.*, **3**, 149-56 (1991).
- 13) A. L. Efros and A. L. Efros, *Sov. Phys. JETP*, **16**, 772-76 (1981).
- 14) W. A. Harrison, "Electric Structure and Properties of Solid", C. W. Freeman and Company, San Francisco (1980) p. 157.
- 15) Y. Kayanuma, *Phys. Rev.*, **B38**, 9797-805 (1988).
- 16) H. Haken, *Nuovo Cimento*, **10**, 1230-37 (1956).
- 17) F. Hache, D. Ricard and C. Flytanis, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1504-06 (1989).
- 18) D. Cotter, H. P. Girdestone and K. Moulding, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1455-57 (1991).
- 19) Ph. Roussignol, D. Ricard, C. Flytzais and N. Neuroth, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 312-14 (1989).