レーザー蒸発法による単分散酸化亜鉛量子ドットのサイズ選別合成と光学特性

鈴木 啓悟, 近藤 博行, 猪口 真志, 田中 伸彦, 安藤 陽, 鷹木 洋
(株)村田製作所 (〒617-8555 京都府長岡京市東神足1-10-1)

Optical Properties and Size-Selected Fabrication of Monodispersed Zinc Oxide Quantum Dots by Laser Ablation

Keigo SUZUKI, Hiroyuki KONDO, Masashi INOBUCHI, Nobuhiko TANAKA, Akira ANDO,
and Hiroshi TAKAGI

Murata Manufacturing Co. Ltd., 1-10-1 Higashikotari, Nagaokakyo, Kyoto 617-8555

(Received September 17, 2010)

Well-crystallized and size-tuned zinc oxide (ZnO) quantum dots (QDs) were prepared by pulsed laser ablation and following size classification using a differential mobility analyzer. The photoluminescence (PL) spectra of the ZnO QDs showed predominant ultraviolet (UV) emission and faint green luminescence, which originated from the high crystallinity and low surface defects of the present QDs. The finely size-tuned ZnO QDs allow us to precisely evaluate the quantum confinement effect, i.e., the size-driven color-tunable behavior in the UV emission range. These features are quite favorable for use in future optoelectronic devices.

Key Words: Quantum dots, Laser ablation, Photoluminescence, Quantum size effect

1. はじめに

近年、ナノテクノロジーの研究が世界中で精力的に行われているが、材料科学の分野では物質をナノメートルサイズまで微小化することによるエネルギー準位の離散化(量子サイズ効果)を利用した新機能発現やデバイス創出が盛んに進められている。量子サイズ効果が起こりうるサイズ領域の半導体ナノ粒子は量子ドット(quantum dot; 以後QDと記す)と呼ばれる。物質をQD化することで、粒径による発光波長シフト、多重励起子生成、三次非線形光学効果の増大といった多彩な物性が現れ、太陽電池、レーザー、発光ダイオード、単一光子発生源、赤外線センサー、光増幅器、バイオマーカーといった種々のデバイスへの応用が期待されている。硫化カドミウム(CdS)、セレン化カドミウム(CdSe)、インジウムヒ素(InAs)、ガリウムヒ素(GaAs)のような化合物半導体のQD合成やデバイス化が研究の主流であるが、最近では酸化物のQDの研究も盛んになってきている。

酸化亜鉛(以後ZnOと記す)は優れた電氣的、光学的物性を有する半導体材料であり、バリスタ、表面弾性波フィルタ、透明導電体、紫外発光素子のような応用が知られる。ZnOは室温で3.37 eVのバンドギャップを有し、励起子結合エネルギーが60 meVと大きい。このような

物理的性質は例えば紫外発光素子への利用を考えた場合、室温で高効率励起子発光が起こるため、他のワイドギャップ材料と比べて有利と言える。また、環境に優しく資源が豊富なため、今後も機能材料としてのZnOに対する期待は高まると思われる。

このように多機能なZnOをQD化した場合、量子サイズ効果による特性の向上が期待され、次世代の光学材料として有望と考えられる。ZnO-QDを発光層として用いたエレクトロルミネッセンスによる紫外発光素子^{1,2)}が既に試作されており、ZnO-QDの三次非線形感受率がZnOバルクに比べて二桁以上増大することも実験的に示されている^{3,4)}。またシリカメソ多孔体中に析出させたZnO-QDにおいて、波長5.6 μm に吸収バンドが見出され、これを赤外線センサーとして応用する報告もある⁵⁾。

これまでに種々の方法によるZnO-QDの作製が試みられているが、手法は液相反応法と気相反応法に大別される。液相反応法は主に溶液中での化学反応を利用した手法であり、亜鉛原料とアルカリ溶液との反応を利用したゾルゲル法が一つの重要な合成手法である^{3,4,6-11)}。他にも電気化学法¹²⁾、アルコールの脱水作用を用いた合成法¹³⁾、前駆体の機械的粉碎法¹⁴⁾等によるZnO-QDの合成が報告されている。一方、気相反応法は原料を蒸気化させて、気流中あるいは基板上でQDを形成する物理的

手法である。輸送法^{15,16)}、化学気相堆積法(CVD法)¹⁷⁻¹⁹⁾、液中レーザーアブレーション法²⁰⁾、スパッタリング法^{21,22)}等が知られ、特に輸送法ではZnO-QDの他にナノロッド²³⁾やテトラポッド^{23,24)}といったZnO特有の晶癖が現れたナノ構造の作製も可能である。また、集束イオンビームでパターニング処理した基板を用いたCVD法で、ZnO-QDの選択的堆積も可能になっている²⁵⁾。

ZnO-QDでは量子閉じ込めにより状態密度が先鋭化するため、高効率の紫外発光素子応用への期待は大きい。これを実現するには、作製したZnO-QDからバンド間遷移に基づく紫外発光が再現良く得られ、発光における量子サイズ効果を明確にすることも求められる。上記の合成手法で得られたZnO-QDにおいて、合成後何の処理も施さない(as-grown)状態で紫外発光が得られる場合もある^{3,4,6,7,12,15-17,20-22,26)}が、紫外発光と同時に欠陥由来の緑色発光が強く現れたり、緑色発光の方が支配的になったりする場合も多い^{3,4,6-9,13,21,26-29)}。そして、これらの研究の中で、紫外発光ピークの量子サイズ効果(サイズ微小化による発光ピークの高エネルギー側へのシフト)も確認されている^{7,16)}。しかしながら、従来の作製法ではQD同士の凝集が起こり、粒度分布が広がるという問題があり、紫外発光のサイズ依存性を正しく評価することは難しい。これを達成するためには粒度分布が狭く、分散性の良い高結晶性ZnO-QDをサイズ選択して作製する手法が求められる。

我々は酸化物を中心としたQDの合成手法開発や物性評価を行っており、ZnO-QDに関しても研究を進めている³⁰⁻³⁴⁾。本稿では、我々の取り組みであるレーザー蒸発法による単分散高結晶性ZnO-QDのサイズ選別合成法³⁰⁾について解説し、得られたZnO-QDの光学特性と量子サイズ効果³¹⁾についても述べる。また、簡便・安価な手法として知られる液相合成法で得られたZnO-QDと光学特性を比較し、レーザー蒸発で得られるZnO-QDの利点や特徴について述べたい。

2. レーザー蒸発とサイズ選別によるZnO-QDの合成

2.1 QD作製システム

Fig. 1を用いて、ZnO-QDの作製法について説明する。本システムはレーザー蒸発室、平衡荷電装置、電気炉、微分型電気移動度選別装置(Differential Mobility Analyzer; 以後DMAと記す)が直列に繋がっており、DMAの後段にはQD捕集器、及びファラデーカップ電流計が並列に接続されている。まずシステム全体を真空排気した後、レーザー蒸発室上流から0.3 SLMの酸素ガス(エアロゾルガス; Q_{ae})を流し、システム圧力を400 Paに設定する。レーザー蒸発室中央には $\phi 6 \text{ mm} \times 25 \text{ mmH}$ のZnOセラミックスターゲットを設置する。レンズで集光させたQスイッチNd:YAGレーザーの3倍波(波長355 nm, パルス幅6 ns, 周波数10 Hz, パワー密度30 MW/cm²)をターゲットに照射し、原料成分を蒸発させる。この際、ターゲットを回転しながら昇降させることでレーザーの一箇所への集中照射を防ぎ、蒸発量の経

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus used for the fabrication of ZnO quantum dots.

時変化を低減させている。ターゲットから蒸発した原子は酸素ガスによって急冷され、核生成を開始する。この結果、気流中にQDが分散した状態(エアロゾル)が形成される。このQDエアロゾルはアメリカウム241を用いた平衡荷電装置を通過する際にプラスとマイナスにイオン化される。粒径ごとの平衡荷電率は知られているが、今回の作製対象である粒径10 nm前後の粒子の荷電率は10%程度であり、その大半が+1価または-1価の帯電である³⁵⁾。この後、結晶化のためにQDエアロゾルを電気炉で加熱し、DMAに導入する。

Fig. 2を用いて、DMAの動作原理について簡単に述べる。DMAは金属製の二重円筒で構成されており、円筒上方からシースガス(酸素)を定流量 Q_{sh} で、外筒の側面円周上のスリットから、QDエアロゾルガスを流量 Q_{ae} で供給する。また、内管と外管の間には直流電圧を印加する。導入したQDはシースガスによって下向きによって流されながら、静電気力によって内筒に引きつけられる。この時、小さい粒子は内筒に引きつけられやすいので内筒の上流側に、大きい粒子はシースガスに流されやすいので、内筒の下流側に到達する(Fig. 2の楕円部分)。電圧一定条件下では、ある粒径のQDだけが内筒に設けられた出口スリットから取り出される。印加電圧 V における粒子直径 D_p は以下の式で表わされる³⁶⁾。

Fig. 2 Schematic diagram of the cross section of differential mobility analyzer (DMA).

$$D_p = \frac{n_p e C_c}{3\pi\mu} \cdot \frac{2\pi LV}{Q_{sh} \ln(R_2/R_1)} \quad (1)$$

ここで、 n_p は荷電数、 e は電気素量、 C_c はカニンガム補正係数、 μ は気体粘度、 L はDMA中の移動距離、 R_2 は金属外筒内径、 R_1 は金属内筒外径である。DMA後段の捕集器にはカーボン被覆銅メッシュを置き+250 Vの電圧を印加することで、スリットに引き込まれた粒径 D_p のQDを静電気で捕集する。なお本システムでは、捕集器に並列して設置してあるファラデーカップ電流計にQDを導入し、フェムトアンペアレベルの微小電流を計測することで、QDの個数密度も測定できる。印加電圧 V を掃引してこの測定を行えば、気流中の粒度分布も計測できる。DMAの詳細については他の文献を参照されたい^{36,37}。我々は本システムで単分散のチタン酸バリウムQDの作製にも成功している³⁸。

2.2 単分散高結晶性ZnO-QDのサイズ選別合成

本作製法の実験因子としてはレーザーフルエンス、雰囲気圧力、熱処理温度等が挙げられるが、ZnO-QDの形状や結晶性に影響を与える因子である熱処理温度の効果について、ここでは述べる³⁰。熱処理なし、及び熱処理温度を973 K、1173 Kと変化させ、DMA選別径10 nmで捕集したZnO-QDの透過型電子顕微鏡(TEM)明視野像、格子像、及び制限視野電子回折パターンをFig. 3に示す。熱処理なし(Fig. 3 (a))の場合、粒子は不定形状であり、電子回折でわずかに結晶化した様子が見られるが格子像には明確な格子縞は見られない(DMAでは粒子直径10 nmと同等の投影断面積を持つ粒子を捕集するため、このような不定形状粒子も捕集される)。結晶性は熱処理温度の上昇で増加するが、873 Kまでは熱処理なしの場合と同様の不定形状粒子が得られる。一方、熱処理温度を973 Kにすると(Fig. 3 (b))、不定形状の粒子の他に球状粒子も見られるようになる。粒子同士の粒界拡散による焼結時間(τ_{GB})が、粒子の電気炉での滞留時間

Fig. 3 TEM bright field images of ZnO quantum dots (a) without annealing and with annealing at temperatures of (b) 973 K and (c) 1173 K with a size classification at nominal size of 10 nm under a gaseous pressure of 400 Pa. The corresponding lattice images and selected area electron diffraction (SAED) patterns are also presented. The Miller index of wurtzite structure for each diffracted ring is shown as an inset in SAED patterns, where relative height among the vertical lines in the inset represents relative kinematical diffraction intensities.

(τ_{res})より短くなると、原子の粒界拡散により球状化が始まる¹⁸。熱処理温度の関数である τ_{GB} を理論式¹⁸)から計算し、本装置における τ_{res} ³⁹⁾と比較すると973 K付近で $\tau_{GB} < \tau_{res}$ になったことから、本実験でも粒界拡散で球状化が始まると推測される。格子像と電子回折から、ZnO-QDはウルツァイト構造で結晶性の高い単結晶粒子であることがわかる。そして熱処理温度を1173 Kまで上昇させると(Fig. 3 (c))、粒子の大半は球状に変化する。この場合のQDの粒子直径を300個測定したところ、粒度分布の標準偏差は1.1 nmと算出され、粒径が良く揃っていることがわかる。Fig. 3 (c)のQD同士は凝集しているようにも見えるが、捕集時間を変化させた実験によれば、これは粒子が高さ方向に積み重なっているだけでありQD同士の凝集は起こっていないことがわかっている。このように本条件で分散性が高く、粒度分布の狭い高結晶性のZnO-QDが得られると言える。

次に熱処理温度を1373 K、雰囲気圧力を133 Paにすることで結晶化度とQD生成効率を増加させたうえ、DMA選別径を8 nm、7 nm、6 nmと変化させて得たZnO-QDのTEM像をFig. 4に示す。この図から粒径を10 nm以下にしても単分散で高結晶性のウルツァイトZnO-QDが維持されることがわかる。このように、本システムを用いることでZnO-QDのサイズ選別合成が可能であり、これらの

Fig. 4 TEM bright field images of ZnO quantum dots with annealing at 1373 K with a size classification at nominal sizes of (a) 8 nm, (b) 7 nm, and (c) 6 nm under a pressure of 133 Pa. The corresponding lattice images and electron diffraction patterns are shown in the insets.

QDは光学特性における量子サイズ効果を評価するうえで最適と考えられる。

3. レーザー蒸発法で作製したZnO-QDの光学特性

3.1 ZnO-QDの光学特性と量子サイズ効果

ZnO-QDの光学特性を調べるために、上記と同じ合成条件でQDを透明導電基板に捕集した³¹⁾。透明導電基板には導電性有機物poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) (PEDOT/PSS)をスピンコートした石英ガラス基板を用いた。この基板は紫外可視領域で透明かつ発光ピークも示さないため、ZnO-QDの光学特性評価に最適である。+400 Vの電圧を印加してQDを捕集し、膜厚数百nm程度のZnO-QD堆積膜を得た。大気暴露による表面汚染を避けるため、堆積後ただちに評価を行った。

熱処理温度1173 Kのもと、種々の選別径で捕集したZnO-QD膜の室温フォトルミネッセンス(PL)特性(励起光: He-Cdレーザー, $\lambda = 325$ nm)をFig. 5に示す。11~8 nmの選別径において、ZnO-QDからシャープな紫外発光が得られた。選別径を9 nm以下にすると比表面積が増大するため、酸素欠陥のような表面欠陥に起因するとされる2.6 eV付近のピーク⁴⁰⁾がわずかに現れるが、その発光強度はかなり抑制されている。本手法で作製したZnO-QDは高温熱履歴を経ているため、結晶化度が高く、表面欠陥が抑制され、表面修飾や後工程での熱処理が無くとも強い紫外発光を示すと考えられる。

紫外発光ピークエネルギー(E_{PL})の選別径依存性をFig. 5の図中に示す。サイズ微小化とともに、1173 Kで熱処理したZnO-QDの E_{PL} ($E_{PL-1173 K}$)は3.32 eV (11 nm)から3.35 eV (8 nm)、973 Kで熱処理したZnO-QDの E_{PL} ($E_{PL-973 K}$)は3.34 eV (11 nm)から3.51 eV (5 nm)に増大した(1173 Kの熱処理ではQDエアロゾルの衝突と融合の頻度が上昇し、QD個数密度が減少するため、サイズ7 nm以下の粒子を捕集できていない)。この E_{PL} のブルーシフ

Fig. 5 Normalized room-temperature PL spectra of 1173 K-annealed ZnO quantum dots selected at various sizes. The inset in the figure represents the peak energies of PL emission as a function of selected sizes. He-Cd laser ($\lambda = 325$ nm) was used as an excitation source.

トはサイズ微小化による伝導帯と価電子帯のエネルギー準位の離散化を反映している。 $E_{PL-973 K}$ (不定形状QD)は $E_{PL-1173 K}$ (球状QD)に比べて数十meV高くなったが、これは不定形状粒子のバンドギャップ(E_g)増加量が粒子の最短辺の長さで支配される¹⁵⁾ことに由来する。また、本手法で得られたQDは基板上での不均一核生成ではなく、気流中での均一核生成で結晶成長する。このためQDの結晶学的性質は基板と無関係であり、QD/基板界面の応力は小さいと推察される。よって、 E_{PL} のブルーシフトには応力の影響は含まれにくく、発光特性における量子サイズ効果の本質を反映していると言える。

Fig. 6に1173 Kの熱処理で得られたZnO-QDのPLスペクトルと光吸収スペクトルを示す。光吸収スペクトルでは、室温でバンド間遷移に由来する吸収が見られる。光吸収スペクトルの微分法⁴¹⁾で得られた E_g は E_{PL} の変化と同様、サイズ微小化に対して3.34 eV (11 nm)から3.38 eV (8 nm)へとブルーシフトした。ここで、 E_{PL} と E_g のエネルギー差(ストークスシフト)は、固体中の電子格子相互作用、格子歪、欠陥に由来する電荷の局在を反映した物理量であることが知られ、この値が小さいほどサンプルが良質と言える。本サンプルのストークスシフトは 35 ± 10 meVであり、液相反応法^{7,26)}や輸送法¹⁶⁾で得られたas-grownのZnO-QDにおけるストークスシフトに比べて小さい。このことも、今回の手法で得られたZnO-QDの特徴であり、高結晶性に起因していると思われる。

このように、本手法で得られたQDは紫外発光が支配的であり、結晶性が高いことに由来して、欠陥由来の緑色発光がほとんど見られず、ストークスシフトも小さいことがわかった。また、DMAで高精度にサイズ選別し

Fig. 6 Room-temperature PL spectra (solid lines) and optical absorption spectra (dashed lines) of size-selected ZnO quantum dots annealed at 1173 K. The solid arrows denote the UV emission peaks of ZnO QDs. The dashed arrows show the band gaps of ZnO quantum dots estimated by the derivative of absorption curves. He-Cd laser ($\lambda = 325$ nm) was used as an excitation source in the PL measurement.

たQDを得たことで、量子サイズ効果に基づくサイズに依存した紫外発光波長シフトを明確にすることができた。

3.2 ZnO-QDの量子サイズ効果における理論的考察

この節では、前節で示した E_{PL} の選別径依存性について、量子サイズ効果の理論との比較を行い、ZnO-QDの物性値を議論する。

半導体の発光には、自由電子と自由正孔の再結合発光、自由励起子発光、束縛励起子発光、ドナーアクセプター対発光等があるが、QD中の励起子がどのような状態にあるかが量子サイズ効果を考える上では重要になる。半導体QDにおける励起子状態は萱沼のモデルで記述されることが知られる^{42,43)}。これによれば、QDのような球形微小空間に閉じ込められた励起子の状態は、粒子半径(R)と有効ボーア半径(a_B)との比 R/a_B をパラメータとして、二つの極限にモデル化できる。 $R/a_B > 4$ の場合、励起子のクーロン引力が強く、1個の準粒子としての状態が保たれ、その並進運動が閉じ込めを受けて量子化される(励起子閉じ込め)。一方、 $R/a_B < 2$ の場合、電子正孔間の引力が弱くなり、QD中に電子、正孔が個別に閉じ込められる(個別閉じ込め)。 $2 < R/a_B < 4$ は励起子閉じ込めから個別閉じ込めへの遷移領域である。ZnOの a_B は1.8 nm程度であることが知られており⁴⁴⁻⁴⁶⁾、本実験の選別径は $R/a_B = 1.4 \sim 3.1$ に相当する。従って、QD中の電子と正孔は個別閉じ込めに近い状態にあることが推測される。

一方、得られたZnO-QDのPLの温度依存性を測定し、室温の励起子状態の推測を試みた。選別径10 nmで得られたZnO-QDのPL温度依存性をFig. 7に示す。この図からPL強度が温度低下に従って増大する様子が見られる

Fig. 7 Temperature dependence of PL spectra of 973 K-annealed ZnO quantum dots selected at 10 nm. He-Cd laser ($\lambda = 325$ nm) was used as an excitation source.

が、ZnOエピタキシャル膜における自由励起子発光から束縛励起子発光への遷移⁴⁶⁾やZnOロッドにおける束縛励起子発光から励起子分子発光への遷移⁴⁷⁾は見られなかった。これ以外の選別径で作製したZnO-QDの低温PLも同様の傾向を示した。また我々は別の手法で作製したZnOナノ粒子において、低温における自由励起子から束縛励起子への遷移が粒径25 nm以上で見られ、これ以下の粒径で明確な遷移が見られなくなることを確認している³⁴⁾。ZnO-QDにおける低温PL挙動がZnOバルクとは異なることは確かであり、QDにすることで室温における励起子の安定な存在が明確に示されなくなる傾向にある。

この事実と萱沼理論とを考慮し、個別閉じ込めモデルに基づいてZnO-QD紫外発光の量子サイズ効果を考察した。個別閉じ込め状態において、QDの E_g は粒子直径(D)に対して以下の関数に従って変化する^{42,43)}。

$$E_g(D) = E_g(\text{bulk}) + \frac{h^2}{2\mu D^2} - \frac{0.893e^2}{\pi\epsilon_r\epsilon_0 D} - \frac{0.031\mu e^4}{h^2\epsilon_r^2\epsilon_0^2} \quad (2)$$

ここで、 $E_g(\text{bulk})$ はバルクのバンドギャップ(=3.37 eV)、 $\mu (= (1/m_e + 1/m_h)^{-1})$ 、 m_e : 電子有効質量、 m_h : 正孔有効質量)は還元有効質量、 h はプランク定数、 ϵ_r は比誘電率、 ϵ_0 は真空の誘電率、 e は電荷素量である。右辺第2項は量子閉じ込め効果を表す項、第3項と第4項は個別閉じ込めされている電子・正孔間のクーロン引力補正項である。この式を用いて、 E_{PL} -973 Kのデータのフィッティングを行った。この際、 E_{PL} の値にストークスシフト(35 ± 10 meV, 前節参照)を加算して E_g とした。また、実際に捕集されるZnO-QDのDは、選別径に対して1~2 nm小さいことを確認しており³⁰⁾、粒径の補正も行った。最小二乗法によるフィッティングの結果(Fig. 8)、 E_g のサイズ依存性が式(2)で良く表わされることがわ

Fig. 8 Band gaps (E_g) of 973 K-annealed ZnO quantum dots as a function of diameters of deposited QDs (D) (white circles). The E_g values were estimated by adding the average Stokes shifts (35 meV) to E_{PL} values of 973 K-annealed ZnO quantum dots. The D values were obtained by calibrating selected sizes, based on the size differences between them³⁰⁾. Solid line shows the result of curve-fitting by equation (2) using least squares method.

かった(決定係数 $R^2=0.978$)。また、このフィッティングにより求めた式(2)の各係数から、 $\epsilon_r=11.6$ 、 $a_B=1.9\text{ nm}$ と算出され、これらは従来の報告値と比較的良好一致を示した(ϵ_r の従来報告値^{46,48-51)}は7.9~8.6)。一方、 μ は $(0.32\pm0.06)m_0$ (m_0 :電子静止質量)と算出され、これも過去の報告($\mu=0.31m_0$)⁴⁶⁾に近い値を示している。ZnOの m_e は $0.3m_0$ 程度であることが知られており、文献による差はそれほど無いが、 m_h は $0.5m_0\sim3m_0$ という幅広い値が報告されている^{21,44,48-51)}。 m_e の報告値の信頼性は高いと思われ、本ZnO-QDの m_e も同程度と仮定すると、 m_h が比較的重い値であることが推測される。

3.3 液相合成ZnO-QDの光学特性とレーザー蒸発ZnO-QDの特徴

近年、ZnOのみならず他の材料系においても、液相反応法でのQD合成が盛んに進められている。液相反応法は気相反応法に比べて一般的に簡便かつ安価な手法であり、これが一つの動機となっている。本研究のZnO-QDについても、次世代光学材料として実用化を目指す場合、液相反応ZnO-QDと将来競合する可能性はあり、両者の特性を比較することは有意義と思われる。そこで本節では、液相反応ZnO-QDの光学特性を簡単に紹介し、レーザー蒸発ZnO-QDの特徴を述べる。

一般に液相反応法で得られるas-grownのZnO-QDは緑色発光が支配的になることが多い^{3,4,6-9,13,26,27,29,32)}。これは、液相反応法は気相反応法に比べて低温プロセスであるため、as-grownで高結晶性が得られにくく、表面欠陥も残留しやすいことに由来する。特に表面に残留する水酸化亜鉛($\text{Zn}(\text{OH})_2$)が緑色発光を誘起し、紫外発光を阻害するとの報告もある^{13,52)}。また、この緑色発光はQD分散溶媒の電解質濃度²⁹⁾あるいはpH⁵³⁾が変わることで、その強度や波長も変化するとの報告があり、粒子周囲の環境にも敏感である。ゾルゲル法で作製したZnO-QDにおいて表面修飾無しでも紫外発光を確認した例はある¹⁰⁾が、紫外発光を増強するにはポリマー等でZnO-QD表面を被覆し、表面欠陥をうまく不活性化処理が必要である^{3,4,26)}。後工程で熱処理(ポストアニール)を施して欠陥を減らせば、強く紫外発光する良質のZnOナノ結晶膜が得られる場合もあるが^{33,34)}、一般にポストアニールは粒成長を伴い、QDの形態が損なわれる可能性があるため、応用の観点ではas-grownの状態でも紫外発光が得られることが好ましい。液相反応法でのZnO-QDを次世代の光学材料として活用するには、as-grown状態での欠陥制御が重要な役割を占めると言える。

これに対してレーザー蒸発法で得られたZnO-QDは高温熱履歴を経ているため、表面の残留物はなく清浄であり、as-grown状態で表面欠陥がかなり抑制されている。よって、液相反応法のように、表面修飾や後工程での熱処理等で欠陥制御をしなくても、強い紫外発光を示すことが特徴である。紫外発光素子への活用の観点からは、レーザー蒸発法のZnO-QDにおけるこれらの点は有利と言える。

本手法ではサイズ選別合成ができるため、サイズによ

る発光波長のチューニングも可能ではある。ただし、サイズによる波長の制御範囲はそれほど広くなく、波長選択性に関してはマグネシウムドーピングZnO薄膜⁵⁴⁾には及ばない。また、本手法ではエアロゾル中のQDの一部しか捕集しないため、合成のスループットが決して高い訳ではない。発光素子の他、センサーといった微量でも高いパフォーマンスを示すような応用が理想的であり、ZnO-QDの高付加価値化が今後の課題と言える。

4. まとめ

ZnO-QDは従来の合成法ではQD同士の凝集が起り、粒度分布が広がるという問題があり、発光特性については紫外発光、緑色発光の制御が困難であった。また、紫外発光の量子サイズ効果について、実験的に評価することが難しかった。

今回紹介したレーザー蒸発法によるZnO-QDの合成法では、粒度分布が狭く、分散性の高い、高結晶性ZnO-QDをサイズ選別して合成することができる。高結晶性に由来して強い紫外発光が得られ、欠陥由来の緑色発光がほとんど見られず、ストークスシフトも小さいことが本ZnO-QDの特徴である。また、DMAで高精度にサイズ選別したQDを得たことで、量子サイズ効果に基づくサイズに依存した紫外発光波長シフトを評価することができた。そしてこの波長シフトは、電子・正孔の個別閉じ込めモデルに基づく量子閉じ込め効果として良く説明された。本ZnO-QDは、液相反応法でのQDのように表面修飾や後工程での熱処理等で欠陥制御をしなくても、強い紫外発光を示すことが利点である。今後、これらの特徴を活かした応用化を進めていく。

特性や資源・環境の側面からZnO-QDは次世代光学材料として有望であり、今後も合成や物性評価に関する研究開発が続くと思われるが、その中で本研究が一つの指針になれば幸いである。

参考文献

- 1) C. Y. Lee, Y. T. Haung, W. F. Su, and C. F. Lin: Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 231116.
- 2) C. Y. Lee, Y. Y. Hui, W. F. Su, and C. F. Lin: Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 261107.
- 3) L. Guo, S. Yang, C. Yang, P. Yu, J. Wang, W. Ge, and G. K. L. Wong: Chem. Mater. **12** (2000) 2268.
- 4) L. Guo, S. Yang, C. Yang, P. Yu, J. Wang, W. Ge, and G. K. L. Wong: Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 2901.
- 5) 杉本 憲昭, 船橋 博文, 山寺 秀哉, 吉田 友幸: 応用物理学会第69回学術講演会講演予稿集(2008年9月) p.1221.
- 6) A. Chattrjee, C. H. Shen, A. Ganguly, L. C. Chen, C. W. Hsu, J. Y. Hwang, and K. H. Chen: Chem. Phys. Lett. **391** (2004) 278.
- 7) H. J. Chang, C. Z. Lu, Y. Wang, C. S. Son, S. I. Kim, Y. H. Kim, and I. H. Choi: J. Korean Phys. Soc. **45** (2004) 959.
- 8) K. Borgohain and S. Mahamuni: Semicond. Sci. Technol. **13** (1998) 1154.
- 9) H. K. Yadav, K. Sreenivas, V. Gupta, S. P. Singh, and R. S. Katiyar: J. Mater. Res. **22** (2007) 2404.
- 10) H. M. Cheng, K. F. Lin, H. C. Hsu, and W. F. Hsieh: Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 261909.
- 11) R. Anedda, C. Cannas, A. Musinu, G. Pinna, G. Piccaluga, and M. Casu: J. Nanopart. Res. **10** (2008) 107.

- 12) S. Mahamuni, K. Borgohain, B. S. Bendre, V. J. Leppert, and S. H. Risbud: J. Appl. Phys. **85** (1999) 2861.
- 13) H. Zhou, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, B. K. Meyer, G. Kaczmarczyk, and A. Hoffmann: Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 210.
- 14) C. P. Fah, J. Xue, and J. Wang: J. Am. Ceram. Soc. **85** (2002) 273.
- 15) J. G. Lu, Z. Z. Ye, J. Y. Huang, L. P. Zhu, B. H. Zhao, and Z. L. Wang: Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 063110.
- 16) J. G. Lu, Z. Z. Ye, Y. Z. Zhang, Q. L. Liang, Sz. Fujita, and Z. L. Wang: Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 023122.
- 17) S. W. Kim, Sz. Fujita, and Sg. Fujita: Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 5036.
- 18) S. Polarz, A. Roy, M. Merz, S. Halm, D. Schroder, L. Schneider, G. Bacher, F. E. Kruis, and M. Driess: Small **1** (2005) 540.
- 19) B. P. Zhang, C. Y. Liu, Y. Segawa, Y. Kashiwaba, and K. Haga: Thin Solid Films **474** (2005) 165.
- 20) H. Usui, Y. Shimizu, T. Sasaki, and N. Koshizaki: J. Phys. Chem. B **109** (2005) 120.
- 21) K. K. Kim, N. Koguchi, Y. W. Ok, T. Y. Seong, and S. J. Park: Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 3810.
- 22) Z. W. Zhao, B. K. Tay, J. S. Chen, J. F. Hu, X. W. Sun, and S. T. Tan: Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 251912.
- 23) W. D. Yu, X. M. Li, and X. D. Gao: Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 2658.
- 24) M. C. Newton, S. Firth, T. Matsuura, and P. A. Warburton: J. Phys. **26** (2006) 251.
- 25) S. W. Kim, T. Kotani, M. Ueda, Sz. Fujita, and Sg. Fujita: Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 3593.
- 26) C. L. Yang, J. N. Wang, W. K. Ge, L. Guo, S. H. Yang, and D. Z. Shen: J. Appl. Phys. **90** (2001) 4489.
- 27) D. Haranath, S. Sahai, and P. Joshi: Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 233113.
- 28) B. Yang, A. Kumar, P. Feng, and R. S. Katiyar: Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 233112.
- 29) M. Ghosh and A. K. Raychaudhuri: Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 123113.
- 30) K. Suzuki, M. Inoguchi, K. Kageyama, H. Takagi, and Y. Sakabe: J. Nanopart. Res. **11** (2009) 1349.
- 31) K. Suzuki, H. Kondo, M. Inoguchi, N. Tanaka, K. Kageyama, and H. Takagi: Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 223103.
- 32) M. Inoguchi, K. Suzuki, K. Kageyama, H. Takagi, and Y. Sakabe: J. Am. Ceram. Soc. **91** (2008) 3850.
- 33) M. Inoguchi, K. Suzuki, N. Tanaka, K. Kageyama, and H. Takagi: J. Mater. Res. **24** (2009) 2243.
- 34) K. Suzuki, M. Inoguchi, K. Fujita, S. Murai, K. Tanaka, N. Tanaka, A. Ando, and H. Takagi: J. Appl. Phys. **107** (2010) 124311.
- 35) 高橋 幹二：エアロゾル学の基礎(森北出版, 東京, 2003) p.106.
- 36) K. S. Seol, Y. Ohki, and K. Takeuchi: KIEE Inter. Trans. EA **4C** (2004) 39.
- 37) K. S. Seol, Y. Tsututani, R. P. Camata, J. Yabumoto, S. Isomura, Y. Okada, K. Okuyama, and K. Takeuchi: J. Aerosol Sci. **31** (2000) 1389.
- 38) K. Suzuki, K. Kageyama, H. Takagi, and Y. Sakabe: J. Am. Ceram. Soc. **91** (2008) 1721.
- 39) K. S. Seol, S. Tomita, K. Takeuchi, T. Miyagawa, T. Katagiri, and Y. Ohki: Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 1893.
- 40) K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, and B. E. Gnade: J. Appl. Phys. **79** (1996) 7983.
- 41) S. Srinivasan, F. Bertram, A. Bell, F. A. Ponce, S. Tanaka, H. Omiya, and Y. Nakagawa: Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 550.
- 42) 萱沼 洋輔：固体物理 **24** (1989) 551.
- 43) Y. Kayanuma: Phys. Rev. B **38** (1988) 9797.
- 44) E. Mollwo: in *Semiconductors: Physics of II-VI and I-VII Compounds, Semimagnetic Semiconductors ed. O. Madelung, M. Schulz, and H. Weiss* (Landolt-Bornstein New Series Vol. 17. Springer, Berlin, 1982) p.35.
- 45) T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, and H. Koinuma: Semicond. Sci. Technol. **20** (2005) S78.
- 46) 川崎 雅司, 大友 明：固体物理 **33** (1998) 59.
- 47) B. P. Zhang, N. T. Binh, Y. Segawa, Y. Kashiwaba, and K. Haga: Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 586.
- 48) R. T. Senger and K. K. Bajaj: Phys. Rev. B **68** (2003) 045313.
- 49) W. R. L. Lambrecht, A. V. Rodina, S. Limpijumnong, B. Segall, and B. K. Meyer: Phys. Rev. B **65** (2002) 075207.
- 50) E. O. Kane: Phys. Rev. B **18** (1978) 6849.
- 51) B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, and A. V. Rodina: Phys. Stat. Sol. (b) **241** (2004) 231.
- 52) S. Sakohara, M. Ishida, and M. A. Anderson: J. Phys. Chem. B **102** (1998) 10169.
- 53) X. Tang, E. S. G. Choo, L. Li, and J. Xue: Chem. Mater. **22** (2010) 3383.
- 54) A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, and Y. Segawa: Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 2466.