

平成 21 年 6 月 8 日現在

研究種目： 若手研究(B)
 研究期間： 2007 ~ 2008
 課題番号： 19740183
 研究課題名(和文) 活性不純物をドーブしたコア/シェル型半導体ナノ粒子におけるスピン間相互作用
 研究課題名(英文) Spin-spin interactions in impurity-doped core/shell semiconductor nanocrystals

研究代表者
 石墨 淳 (ISHIZUMI ATSUSHI)
 奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科
 研究者番号： 10346314

研究成果の概要：

本研究では、光学および磁気活性な遷移金属イオン(Mn イオン)を不純物としてドーブしたコア/シェル型半導体ナノ粒子(CdS:Mn/ZnS)を作製し、その光学特性について詳細に調べた。Mn 濃度を变化させた場合の Mn 発光強度、ダイナミクス、磁気円二色性スペクトルなどの測定では、Mn 濃度の上昇に伴い Mn イオン間の交換相互作用によって反磁性結合した Mn ペアが形成し、これが光学特性に影響を及ぼすことが明らかになった。また、単一ナノ粒子分光による Mn 発光の測定では、Mn イオンと励起子との交換相互作用による高効率エネルギー移動によって、Mn 発光が安定化し発光明減現象が抑制されることが示された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,700,000	0	1,700,000
2008 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	450,000	3,650,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：光物性

1. 研究開始当初の背景

ナノメートルサイズの半導体では、電子や正孔が空間的な閉じ込めを受けるため、それらのエネルギー状態は離散化し、サイズに依存したエネルギーシフトが起こる。このような特異な性質(量子閉じこめ効果)が現れる半導体ナノ粒子は、単電子デバイスや単一光子光源など様々な応用が期待され、研究が展開されている。一方、半導体への活性不純物ドーブによる電気、光、磁気機能の付加は、半導体の応用・実用化において非常に重要な技

術の一つとして確立している。半導体ナノ粒子においても、活性不純物ドーブによる機能性の付加は不可欠な技術となることは明らかである。半導体ナノ粒子では、電子や正孔が拡散によりドーブイオンから遠ざかることなく、近距離で相互作用することができる。このため、光学活性不純物をドーブした半導体ナノ粒子は、母体ナノ粒子を光励起した場合、母体ナノ粒子からドーブイオンへのエネルギー移動の効率が向上し室温でも高効率に発光する。このため、フラットパネルディ

スプレイや生体物質のラベリングのための次世代ナノ蛍光材料として期待されている。さらに、半導体ナノ粒子は、母体のエネルギー準位をサイズによって制御することが出来るため、母体ナノ粒子のサイズや形状を制御することによって、母体とドープイオンとの相互作用をうまく引き出し、バルク結晶では得られない新たな機能を発現させられる可能性がある。

不純物をドープした半導体ナノ粒子の作製法として、様々な手法が開発されてきた。しかし、試料作製過程において、ナノ粒子の自浄作用によりドープした不純物イオンがナノ粒子表面へ析出し、発光効率が低下することが問題となっている。また、一個のナノ粒子には、たかだか1個の不純物イオンしかドープできない等の指摘もある。これに対して我々は、図1に示すようなMnイオンをドープしたCdSナノ粒子(CdS:Mn)を、無添加のCdSやZnSで覆った“コア/シェル型半導体ナノ粒子”(CdS:Mn/CdS, CdS:Mn/ZnS)を作製した。この試料において、CdS:Mnナノ粒子と比較して発光強度が100~1000倍程度増強するという結果が得られた。これは、コア/シェル型構造にすることで、CdS:Mnナノ粒子において表面に析出していたMnイオンがナノ粒子内部に取り込まれたためと予想される。この試料作製手法を用いることで、安定した試料作製が可能となりナノ粒子のサイズ、ドープイオン数等を制御した系統的な実験が可能となってきた。



図1: CdSナノ粒子へのMn²⁺イオンドープ

2. 研究の目的

本研究では、II-VI族化合物半導体ナノ粒子に光学活性となる遷移金属イオンや希土類イオンなどをドープすることで発現する新しい光機能の探索を行い、その基礎物性の解明を目指した。試料として、コア/シェル型CdS:Mn/ZnSナノ粒子を用い、サイズ、ドープイオン濃度を制御し、ドープイオンと光励起キャリアのスピン間の相互作用である交換相互作用を中心に、試料の評価も含め以下の点に着目してドープ型半導体ナノ粒子固有の物性現象の探索を行った。

(1)試料作製法の評価

一個のナノ粒子に複数のMnイオンがドープされているか。

全てのナノ粒子に均一な濃度でMnイオンがドープされているか。

(2)ドープ型半導体ナノ粒子中で起こる相互作用。

多重極子間相互作用によるMnイオン間のエネルギー移動(濃度消光)。

交換相互作用(Mn-Mn)によるMn-Mnペアの形成。

交換相互作用(励起子-Mn)による母体ナノ粒子からMnイオンへのエネルギー移動。

交換相互作用(励起子-Mn)による磁気ポーロンの形成。

3. 研究の方法

試料作製には、溶液中の化学合成法の一つであり、ナノ粒子サイズの制御に適した逆ミセル法を用いた。逆ミセル法では次のようにしてナノ粒子のサイズを制御する。まず、微量な水を加えたさせた疎水性溶媒に界面活性剤を添加することで、界面活性剤で取り囲まれた微小水相(逆ミセル)を作製する。こうしてできた溶液中の逆ミセルを反応場として、ナノ粒子の合成を行う。作製されるナノ粒子のサイズは逆ミセルの大きさで決まり、水と界面活性剤の量の比で逆ミセルのサイズを制御することができる。この作製手法を用いて、ナノ粒子の2段階成長を行いコア/シェル型構造の試料(CdS:Mn/ZnSナノ粒子)を作製した。

実験は、通常の光学系を用い複数のナノ粒子の統計的なスペクトル測定を行うマクロスコピックな発光測定と、共焦点光学顕微鏡を用いた空間分解分光による単一ナノ粒子の発光測定により行った。また、磁気円二色性スペクトルの測定も行った。

4. 研究成果

まず、Mn濃度を制御することで、Mnイオン間の相互作用およびMnイオンと励起子との相互作用によって起こる光学特性の探索を行うため、CdS:Mn/ZnSナノ粒子におけるMn発光強度、ダイナミクスのMn濃度依存性について詳細に実験を行った。発光強度は、Mn濃度の増加に対して約1~2%程度までは上昇したが、それ以上の濃度では消光が見られた。また、発光ダイナミクスの測定では、Mn濃度の上昇に伴い短寿命化したMn発光が現れることが見いだされた。簡単なモデルから隣り合うサイトにMnがペアとして存在する割合を見積もると、Mn濃度の上昇に伴う短寿命発光成分の増加の傾向と非常に良い一致を示した。このことから、短寿命化したMn発光はMn-Mnペアによるものである

ことが明らかとなり、さらに、この Mn-Mn ペアが発光の消光サイトとして働いている可能性が示された。

次に、磁気円二色性(MCD)測定を行い、励起子準位のゼーマン分裂幅がドーピングした Mn イオンとの相互作用により増大することが確認された。このゼーマン分裂幅の Mn 濃度依存性においても、発光強度と同様に、Mn 濃度 1~2% 程度までは分裂幅は増加していくがそれ以上の濃度では減少するという結果が得られた。この結果も、Mn 発光の短寿命成分の Mn 濃度依存性と同様に、Mn ペアの存在確率の変化でよく説明できた。このことから、Mn 濃度の増加に伴い反強磁性結合した Mn ペアが生成され、Mn の磁気モーメントが相殺されるため、ドーピングした Mn イオンが励起子のゼーマン分裂に寄与しなくなることが明らかになった。

以上のように、発光強度、発光ダイナミクス、MCD 測定 of Mn 濃度依存性が、Mn 濃度による Mn ペアの存在確率の変化によってよく説明できることが示された。これらの実験結果から、Mn 濃度 1~2% 以上では反強磁性結合による Mn ペアが形成され、これが光学・磁気特性を低下させることが明らかになった。これらの結果は、一個のナノ粒子中に複数の Mn イオンがドーピングされていることを示す結果でもある。しかし、Mn ペアが形成される濃度が理論的に予想される濃度よりも低いことから、Mn イオンはナノ粒子中に均一に分散しているのではなく、コア/シェル界面に偏析している可能性が示唆される。これらの研究成果は、[A. Ishizumi, E. Jojima, A. Yamamoto, and Y. Kanemitsu; J. Phys. Soc. Jpn. 77, 053705/1-4, 2008]、および[S. Taguchi, A. Ishizumi, T. Tayagaki, and Y. Kanemitsu; Appl. Phys. Lett. 94, 173101/1-3, 2009]として論文発表した。

Mn イオンがコア/シェル界面に偏析している可能性について明らかにするため、コア/シェル型ナノ粒子(CdS:Mn/ZnS)において、コア/シェル比を制御した試料の Mn 発光スペクトルの測定を行った。Mn イオンは CdS の Cd を置換した場合と、ZnS の Zn を置換した場合では、結晶場(Mn-S の結合距離)の相違から発光ピークエネルギーに差が見られる。作製した試料では、シェル層が薄い場合は CdS にドーピングした場合と同様の Mn 発光が観測されたが、ZnS シェル層を厚くしていくと発光ピークのシフトが起こり ZnS にドーピングした場合の Mn 発光ピーク近づいていくという結果が得られた。しかし、シェル厚を増加しても完全に ZnS にドーピングした場合のスペクトルとは一致せず、CdS と ZnS の中間的な値で飽和する傾向を示した。このことから、コア/シェル型ナノ粒子では、Mn イオンは CdS と ZnS の

両方の結晶場を等しく受けるコア/シェル界面に偏析していることが明らかになった。

本研究によって CdS:Mn/ZnS、発光・磁気特性が低下する原因が、Mn-Mn ペアの形成によるものであると特定することができた。また、Mn イオンがコア/シェル界面に偏析していることから低濃度ドーピングでも Mn ペアが形成されてしまうことが明らかになった。従って、Mn 発光強度や磁化率などをさらにあげるためには、コア内部まで均一に Mn イオンをドーピングできる新たな手法の開発が必要であり、今後はこの手法の開発を行っていききたい。また、一方では Mn イオンがコア/シェル界面に偏析していることを利用し、ナノ粒子の表面電子状態と Mn との相互作用や、コア内部の励起子と界面の Mn との相互作用を利用した新しい物性の探索を行っていききたい。

次に、共焦点光学顕微鏡を用いて、単一ナノ粒子が示す不純物発光の測定を試みた。その結果を図 2 に示す。図より明らかなように、空間的に明るい

点が分散して観測されているのが確認される。これらの明るい点はそれぞれ CdS:Mn/ZnS ナノ粒子が存在している点であり、個々のナノ粒子の Mn 発光を独立に観測できることを示している。

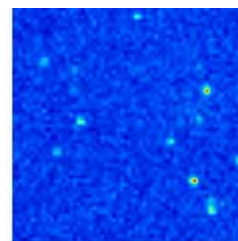


図 2 : 共焦点光学顕微鏡を用いて測定した CdS:Mn/ZnS ナノ粒子の発光の 2 次元イメージ。(20×20μm)

単一ナノ粒子の発光測定では、Mn 発光の明滅現象に注目して実験を行った。不純物をドーピングしていない半導体ナノ粒子の単一ナノ粒子発光測定では、励起子発光のランダムな明滅現象が観測されることが知られている。この現象は、光励起によって生成するキャリアがナノ粒子の周囲の欠陥にトラップされるとナノ粒子がイオン化し、オージェ非輻射再結合の確率が上昇することによって消光するとして説明される。これに対して、単一の CdS:Mn/ZnS ナノ粒子の発光測定では、Mn 発光では発光明滅現象が抑制され、発光強度が安定化することが見いだされた。これは、母体ナノ粒子から Mn へのエネルギー移動が、オージェ非輻射過程と同程度かそれ以上の確率で高効率に起きるため、オージェ非輻射過程による消光が抑制されるためと考えられる。不規則性を伴う発光明滅現象は、輝度の低下や安定性の観点から応用上問題となる。半導体ナノ粒子の不純物発光において発光明滅現象が抑制されることは、応用上も重要な結果である。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

[1] S. Taguchi, A. Ishizumi, T. Tayagaki, and Y. Kanemitsu, Mn-Mn couplings in Mn-doped CdS nanocrystals studied by magnetic circular dichroism spectroscopy, Appl. Phys. Lett. **94**, 173101/1-3, 2009, 査読有.

[2] 石墨淳, 金光義彦, 半導体ナノ粒子への不純物ドーピング: 新しい発光材料の探索, 日本物理学会誌 **63**, 366-369, 2008, 査読有.

[3] A. Ishizumi, E. Jojima, A. Yamamoto, and Y. Kanemitsu, Photoluminescence Dynamics of Mn²⁺-Doped CdS/ZnS Core/Shell Nanocrystals: Mn²⁺ Concentration Dependence, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 053705/1-4, 2008, 査読有.

[4] A. Ishizumi, Y. Takahashi, A. Yamamoto, Y. Kanemitsu, Fabrication and optical properties of Eu³⁺-doped ZnO nanospheres and nanorods, Mat. Sci. Eng. B. **146**, 212-215, 2008, 査読有.

[学会発表](計5件)

[1] 石墨淳, 宇田貴裕, 春田晃太郎, 柳久雄, コア/シェル型CdS:Mn/ZnSナノ粒子の粒径およびコア/シェル比制御と光学特性, 日本物理学会第64回年次大会, 2009.3.28, 東京.

[2] 田口誠二, 石墨淳, 金光義彦, Mnドーピングしたコア/シェル型CdSおよびZnSナノ粒子の磁気光学特性, 日本物理学会第64回年次大会, 2009.3.30, 東京.

[3] A. Ishizumi and Y. Kanemitsu, Photoluminescence Blinking in Single Mn-doped and Undoped CdS/ZnS Core/Shell Nanocrystals, International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS 2008), Jul 31 2008, Rio de Janeiro (Brazil).

[4] 石墨淳, 金光義彦, 単一のコア/シェル型CdS:Mn/ZnSナノ粒子における発光明滅現象, 日本物理学会 第63回年次大会, 2008.3.23, 大阪.

[5] 石墨淳, 大井宏信, 山本愛士, 金光義彦, コア/シェル型ZnS:Mnナノ粒子の粒径制御と光学特性, 日本物理学会 第62回年次大会, 2007.9.21, 北海道.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

石墨 淳 (ISHIZUMI ATSUSHI)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成

科学研究科・助教

研究者番号: 10346314