

Sm 添加 TiO₂ 薄膜における局所構造と発光特性に関する研究 Study of Local structure and Photoluminescence of Sm³⁺ ions in TiO₂ thin films

村山 真理子¹, 森本 えつこ¹, 柳田 祐嗣¹, 小室 修二², 趙新為^{1,*}

¹ 東京理科大学理学部, 〒162-8601 新宿区神楽坂 1-3

² 東洋大学理工学部, 〒350-8585 川崎市大字鯨井中野台 2100

Mariko Murayama¹, Etsuko Morimoto¹, Yushi Yanagida¹, Shuji Komuro², and Xinwei Zhao^{1,*}

¹ Department of Physics, Tokyo Univ. of Sci., 1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, 162-8601, Japan

² Faculty of Science and Engineering, Toyo Univ., 2100 Kujirai, Kawagoe-shi, 350-8585, Japan

1 はじめに

希土類は内殻に電子が詰まりきる前に外殻軌道に入り始めるため、最外殻電子数は等しく内殻電子(4f 軌道)数のみが異なり、同じ化学的性質を持っているので添加する希土類により発光波長の選択が可能である。その性質により内殻遷移であるため結晶場からの影響を受けづらく、その発光は狭く鋭いピークを示し、単色性が高いことから LED 等発光デバイスへの応用が期待されている。Sm は半導体に添加すると赤と近赤外領域において発光する。TiO₂ はバンドギャップが広く (Anatase 型:3.2 eV, Rutile 型:3.0 eV)希土類イオンによる発光の窓として活用出来る。

本研究では、発光デバイスへの応用を目指し Sm 添加 TiO₂ 薄膜を Si 上に作成し、その発光スペクトルの変化を評価してきた[1]。主に Anatase 型と Rutile 型が工業用に用いられ、発光においては母材である TiO₂ が Anatase 型であると強い発光を示すことがこれまでの研究で分かっている。本研究では発光強度の変化の要因を調べるため XAFS 測定を行った。

2 実験

実験で用いた Sm 添加 TiO₂ (TiO₂:Sm)は、Si (100) 基板上にレーザーアブレーションで作成した。レーザーに YAG-Laser の第 4 高調波 (266nm, 10Hz)、ターゲットに TiO₂:Sm₂O₃ (1 wt%, 7.38×10¹⁹個/cm³)を用いて A-TiO₂:Sm を酸素雰囲気中 (1×10⁻² Torr, O₂ flow)で、R-TiO₂:Sm を真空中 (1×10⁻⁷ Torr, no flow)で製膜した。次に条件温度 A:-400 °C~1100 °C, 2分, R:-400 °C, 600 °C, 650 °C, 30分、酸素雰囲気中でアニールを行った。

その後、東洋大学で PL 測定により光学特性を評価した。XAFS は KEK-PF BL27B において Sm-L₃ 吸収端の測定を行った。

3 結果および考察

図 1 は Anatase 型で作成した試料のアニール温度別の PL 測定における発光スペクトルである。as-depo 試料において発光はほとんど確認されなかった。アニール処理により、400 °C から発光が確認され、

700 °C で発光強度のピークに達した。その後発光強度は減少し、ルチル型に相転移した 1100 °C において発光はほとんど確認されなかった。

また 650 °C でアニールを行ったルチル型、アナターゼ型試料の PL 強度を比較したところ、ルチル型はアナターゼ型の 1/3 の発光強度であった。これにより、ルチル型がアナターゼ型のアニール処理による最適発光条件において作製されても発光はほとんど示さないことが確認された。

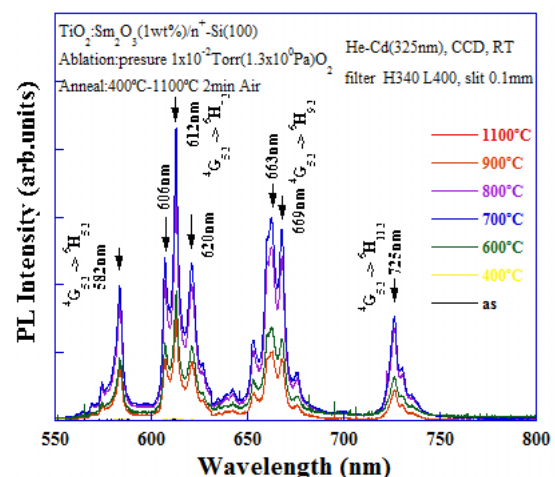


図 1 : PL 結果アニール温度依存(アナターゼ型)

これまで我々は結晶学的に妥当であると思われるモデルを想定、計算シフィッティングを行ってきた。今回、新たな方法として 3 個の標準試料に用いている Sm₂O₃ パウダーについてフィッティングを行い、Sm₂O₃ の散乱パス 1 本のみ用いて Sm 周辺に O が 6 個等距離、また 4 個と 2 個、2 つの距離がある場合を想定してフィッティングを行った。このことにより発光と対称性との関係を議論することが出来る。

表 1 によると、600~800 °C においては最近接に 4 つの O、第二隣接に 2 つの O があるとする 2 つの距離でのフィッティングが適しており、この結果は Sm 周りの局所構造が崩れていることを意味する。発光と合わせて考察すると、エネルギー移送が起こり発光が始まる 400 °C ではまだ対称性はそれ程崩れていないが、発光が強まる 600~800 °C では対称性が

崩れており、発光が弱まると対称性が再び向上し、相転移後の 1100°C では対称性が高くなった。表 2 より Rutile 型のフィッティング結果を見てみると、アニール温度の上昇によって結合距離は Anatase 型同様に短くなったものの、対称性が崩れることはなかった。これらの結果より発光特性と局所構造の間には対応が見られ、これらの間には密接な関わりがあるのではないかと考えられる。

表 1: フィッティング結果(アナターゼ型)

	第一近接	第二近接	距離の差
As-depo	2.41 Å	-	-
400 °C	2.29 Å	-	-
600 °C	2.19 Å	2.43 Å	0.24 Å
700 °C	2.16 Å	2.63 Å	0.47 Å
800 °C	2.37 Å	2.66 Å	0.29 Å
900 °C	2.34 Å	-	-
1100 °C	2.41 Å	-	-

表 2: フィッティング結果(ルチル型)

	第一近接
As-depo	2.46 Å
400 °C	2.35 Å
650 °C	2.21 Å

4 まとめ

Sm 添加 TiO₂ 薄膜において、アニール温度の上昇と共に発光が始まり、発光のピークを迎え、最後に再び発光しなくなる経緯に合わせて XAFS により局所構造を解析していくことで、発光強度の高い 600-800 °C において対称性が崩れ、それ以外の発光をあまり示さない条件では対称性が良いという結果を得た。これにより発光特性と局所構造、つまり Sm 周りの対称性の崩れは大きく関係がある、ということが分かった。発光に対する最適試料は、 1×10^{-2} Torr, O₂ で製膜し、700 °C, O₂ でアニール処理を行った試料であり、PL 測定により室温で強い赤色発光を示し、XAFS 解析の結果では最も対称性が崩れていた。遷移確率がどうすれば良くなるのか明確に解明はされていないが、発光がとても良くなった、ということはこの試料の作製条件では遷移確率が上昇していることを意味していて、この作成条件なら発光に良い、ということだけは強く言える。本来の Anatase 型 TiO₂ は Rutile 型 TiO₂ より最近接の O と、第二隣接の O の差が少なく、対称性は良いはずであるのに、発光においては Anatase 型の方が適しているというのを対称性の良し悪しのみで遷移確率を議論するのは矛盾があるように思われる。石井氏の研究ではアニール処理後の Anatase 型試料の局所構造は傘のような形に崩れる、という報告もあり、ただ崩れるだけではなく、崩れ方こそ発光特性に影響があるのかもしれない、と考察出来る[2]。希土類添加

半導体の発光過程において電子-ホール対の捕獲が起こる。この捕獲が起こりやすくなる何かが発光の良かった試料の局所構造の崩れ方にはあったのではないか。また、Rutile 型 TiO₂ より Anatase 型の方が結晶の性質上希土類添加後アニール処理によって変形しやすい、ということも考えられる。

謝辞

先行研究により実りある議論をしていただいた趙研究室の櫻井、相澤両氏に心より感謝致します。また、東京理科大学グリーン&セーフティ研究センター、高エネルギー加速器研究機構の実験環境と技術的サポートに対し、ここに感謝致します。

参考文献

- [1] J. Sakurai *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 06FG03 (2012).
 [2] M. Ishii *et al.*, *J. Appl. Phys.* **94**, 3823 (2003).

成果

1. 第 63 回応用物理学会春季学術講演会
 発表日：3月20日(日) 講演番号：20p-P10-21
 講演題目：
 TiO₂ 薄膜に添加した Sm³⁺ イオンの局所構造と発光特性
 Local structure and Photoluminescence of Sm³⁺ ions in TiO₂ thin films
 村山 真理子、森本 えつこ、柳田 祐嗣、小室 修二、趙 新為

* xwzhao@rs.kagu.tus.ac.jp