

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 II Study of Local structure and Photoluminescence of Sm³⁺ ions in TiO₂ thin films II

村山真理子¹, 依田健作¹, 白石圭汰¹, 玉元悠里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 川崎市鯨井中野台 2100

Mariko MURAYAMA¹ Kensaku YODA¹, Keita SHIRAIISHI¹, Yuri TAMAMOTO¹, Shuji KOMURO² and Xinwei ZHAO^{1,*}

¹Department of Phys., Tokyo Univ. of Sci., 1-3 Kagurazaka, Shinjku, 162-8601, Japan

²Faculty of Sci. and Eng., Toyo Univ., 2100 Kujirai, Kawagoe, 350-8585, Japan

1 はじめに

希土類由来の発光は非常に強く、スペクトルが非常にシャープである。これは、希土類の発光に関わる遷移が内殻に位置しており、周りの結晶場や温度などの外的要因に影響を受けづらいためである。本研究では、赤と赤外領域で発光を示す希土類の一つであるサマリウム (Sm) を発光中心として選択した。

希土類由来の遷移は、本来禁制遷移である。しかしながら、ワイドバンドギャップ半導体に添加することにより許容遷移となり、結果としてバンドギャップが発光の窓として働くようになる。母材として採用した TiO₂ は広いバンドギャップを有する (Anatase: 3.2eV, Rutile: 3.0eV) 酸化物半導体であり、LED などのデバイス応用にも期待出来る。

前回の Activity Report では、Anatase 型 TiO₂ マトリックス中に添加された Sm が、アニールによって発光活性化され、適切なアニール温度において発光強度が増大すること、また、その理由が Sm 周りの局所構造によるものであることを紹介し、XAFS 測定より、図 1 (a), (b) に示すように、Sm の最近接原子である 6 つの酸素との結合距離を示した [1, 2]。また、Rutile 型では Anatase 型の 1/3 程度しか発光しない理由についても同様に Sm 周辺の環境の問題であることを示した。

今回は、第二隣接まで変化を見る事を目標とし、XAFS 測定を行った。

2 実験

発光中心である希土類を含む薄膜は、レーザーアブレーション法により Si(100) 上に製膜された。レーザーに YAG-Laser の第 3 高調波 (355nm, 10Hz)、ターゲットには TiO₂:Sm₂O₃ (1wt%, 7.38×10¹⁹/cm³) を用いた。TiO₂ の結晶構造の選択は、チャンパー内の酸素圧力を制御することにより簡単に行うことが出来る。今回はチャンパー内を 1.5×10⁻²Torr で Anatase 型を、7.0-1.6×10⁻⁶Torr で Rutile を製膜し、どちらも 800nm 程度の膜厚を得た。アニールは酸素雰囲気中で 10 分、400-1100°C の 100°C 間隔の異なるアニール温度によって行った。

発光評価は東洋大学で PL 測定を行い、結晶構造については東京理科大学で XRD を測定、XAFS は KEK, PF-9A において Sm-L_{III} 端の測定を行うことにより評価した。

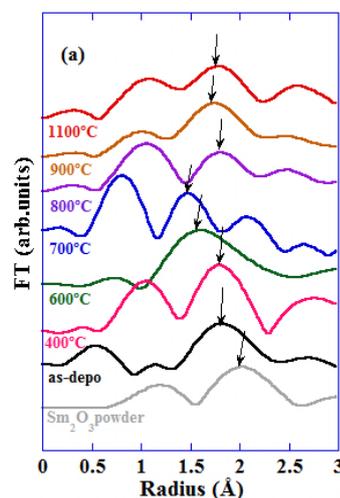


図 1 (a) : Anatase 型 TiO₂:Sm の RSF

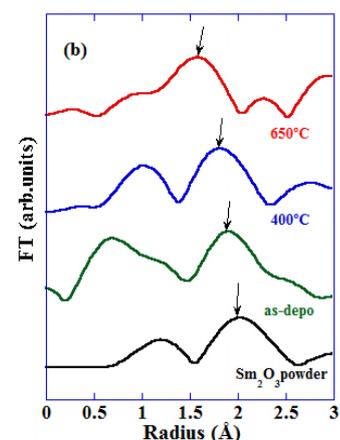


図 1 (b) : Rutile 型 TiO₂:Sm の RSF

3 結果および考察

XRD の結果により、TiO₂ 薄膜は酸素圧力の制御により、Anatase-, Rutile-TiO₂ として製膜されている

ことを確認した。また、Anatase 型で製膜された薄膜を 1100°C でアニールした試料について、Rutile への相転移が確認された。PL 測定では、Sm 特有の鋭いピークが 582nm, 612nm, 668nm, 723nm 付近に確認された。今回もアニール温度 700°C の Anatase 型試料が、最も強い発光を示した。また、Rutile 型の約 200 倍 Anatase 型で製膜した方が強い発光を示した。

XAFS 測定では、アニール温度の違いにより、第二隣接の変化が認められた。詳細は次号の Activity Report で報告予定である。

4 まとめ

Sm 添加 TiO₂ 薄膜において、Anatase 型は Rutile 型の約 200 倍の発光強度を確認した。Sm の第二隣接を見ることを目標に XAFS 測定を行い、アニール温度ごとの発光強度の違いと対応するように第二隣接の結合の変化も見受けられた。

参考文献

- [1] M. Murayama *et al.*, Photon Factory Activity Report 2015 #33(2016) B.
- [2] M. Murayama *et al.*, *Optics and Photonics Journal*. **8**, 146-164 (2018).

成果

1. X. Zhao *et al.*, Photoluminescence and Structural Analysis of Samarium Doped TiO₂ Thin Films and their Applications to Visible LEDs, Mo3-A3, NMDC 2017.

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