

Nd 添加 TiO₂ 薄膜における Al 共添加による局所構造の変化と発光増感効果 Effect of Local structure and sensitization on Photoluminescence of Nd³⁺ ions in TiO₂ thin films with Al co-doping.

村山 真理子¹, 依田 健作¹, 佐藤賢治¹, 岩名 祥吾¹, 大田 聖剛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 2100

Mariko Murayama¹, Kensaku Yoda¹, 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

希土類内殻遷移による発光は結晶場からの影響を受けづらく、狭く鋭いピークを示す。この特異な性質により LED 等への応用が期待されている。Nd は半導体に添加すると赤外領域において発光する。TiO₂ はバンドギャップが広い為 (Anatase 型: 3.2 eV, Rutile 型: 3.0 eV) 発光中心である添加希土類の発光の窓として活用出来る。また、Al を共添加することにより発光増感作用が期待出来る。我々は発光デバイスへの応用を目指し、Nd 添加 TiO₂ 薄膜に異なる濃度で Al を共添加した際の発光スペクトルの変化を評価してきた [1, 2]。

本研究では Al 共添加による発光強度の変化の要因を調べるため XAFS 測定を行ったので報告する。

2 実験

実験で用いた Nd-Al 共添加 TiO₂ (TiO₂:Nd/TiO₂:Nd-Al) 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 3 高調波 (355 nm, 10 Hz)、ターゲットに TiO₂:Nd₂O₃ (1 wt%, 6.2 × 10¹⁹ 個/cm³): Al₂O₃ (0, 0.1, 1.0, 5.0 wt%) を用いて酸素雰囲気中 (1.5 × 10⁻² Torr, O₂ flow) で製膜した。これはアナターゼ型 TiO₂ の作製条件である。次に条件温度 500°C で 3 分間酸素雰囲気中でアニール処理を行った。

発光特性の評価は室温で励起光源に He-Cd レーザー (325 nm) を用い PL 測定により評価した。XAFS は KEK-PF BL-9A において Nd-L_{III} 吸収端の測定を行った。

3 結果および考察

図 1 は異なる Al 共添加濃度における PL 測定における発光スペクトルである。Al 共添加濃度の上昇に従い、発光強度の増加が確認された。また、Al (5.0 wt%) 共添加された試料においては、ピークシフトとスペクトル形状の変化が見られた。これは Nd³⁺ の基底準位と励起準位間のバンド幅が変化

したことで、Nd³⁺ 周りの局所構造の変化が予想される。

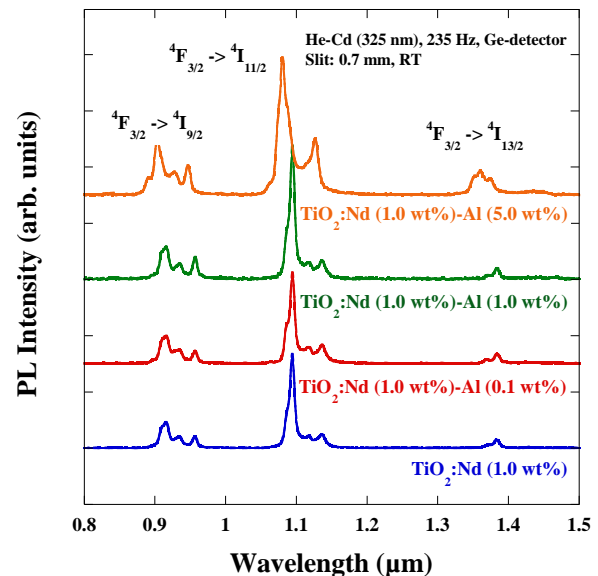


図 1 : TiO₂:Nd-Al の発光スペクトル

図 2 に同試料シリーズの波数空間における EXAFS スペクトルを示す。尚、 k の重みづけは 3、窓関数は $k=3-9$ とした。図 2 の結果より得たのが図 3 の動径分布関数である。比較のために一般的なアナターゼ型 TiO₂ の吸収元素を Nd に置換したモデルも示す (図内 Theoretical)。TiO₂ における Ti から見た第一隣接は酸素、第二隣接はチタンである。Al の共添加濃度が増えるに従い、第一隣接は吸収元素側へ近づき、第二隣接は離れて行っている様子が伺える。

表 1 に示したフィッティングの結果によると、TiO₂:Nd においては最近接に 6 つの O、第二隣接に 2 つの Ti があるとするフィッティングモデルが適しており、この結果は図 3 に示した Theoretical に試料の中では最も近い結果であると同時に、対称

性が高い事を表している。Al 共添加濃度の増加と共に従い、第一、第二隣接共に結合距離にばらつきが生じ、Nd 周りの局所構造が崩れたことを確認した。PL 測定の結果と合わせて考察すると、Al 共添加による発光増感作用は、発光中心である Nd^{3+} 周りの局所構造が Al によって崩れた事。また希土類発光に大きな影響があるとされている第一隣接の酸素だけでなく、第二隣接のチタンにも歪みを生じたことに由来する事が理由として考えられる。

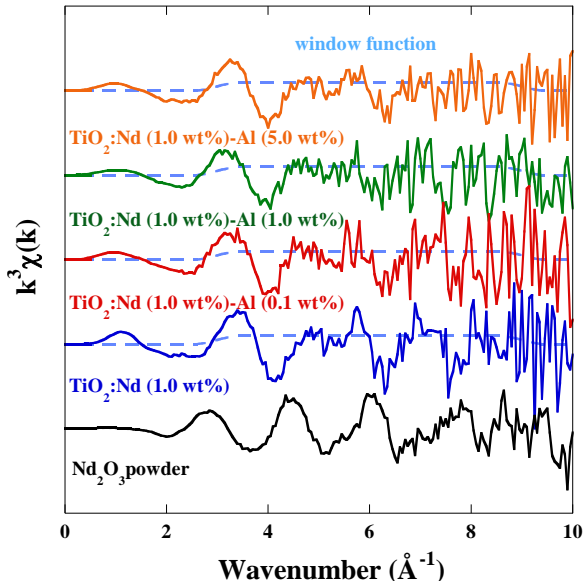


図 2 : $\text{TiO}_2\text{:Nd-Al}$ の EXAFS スペクトル

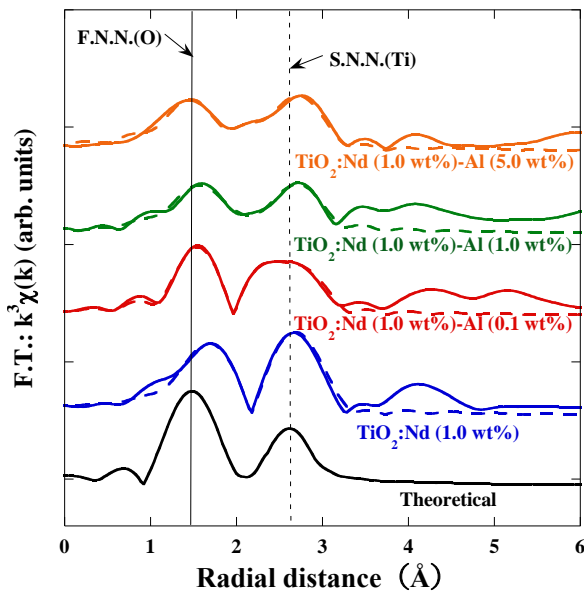


図 3: 動径分布関数

表 1: フィッティング結果

Samples	N	1. R of the F.N.N. (O)	1. R of the S.N.N. (Ti)
$\text{TiO}_2\text{:Nd}$	6	$2.2320 \pm 0.00678 \text{ \AA}$	-
	4	-	$3.2299 \pm 0.00574 \text{ \AA}$
$\text{TiO}_2\text{:Nd-Al}(0.1\text{wt}\%)$	5	$2.13018 \pm 0.00199 \text{ \AA}$	-
	1	$2.26395 \pm 0.00243 \text{ \AA}$	-
	1	-	$2.94175 \pm 0.00677 \text{ \AA}$
	3	-	$3.18274 \pm 0.00243 \text{ \AA}$
$\text{TiO}_2\text{:Nd-Al}(1.0\text{wt}\%)$	1	$1.96550 \pm 0.03537 \text{ \AA}$	-
	4	$2.19452 \pm 0.01935 \text{ \AA}$	-
	1	$2.30186 \pm 0.01268 \text{ \AA}$	-
	2	-	$3.01373 \pm 0.00529 \text{ \AA}$
	2	-	$3.20950 \pm 0.00798 \text{ \AA}$
	2	-	$2.8785 \pm 0.00858 \text{ \AA}$
$\text{TiO}_2\text{:Nd-Al}(5.0\text{wt}\%)$	1	$2.02450 \pm 0.02045 \text{ \AA}$	-
	1	$2.13104 \pm 0.00550 \text{ \AA}$	-
	4	$2.29404 \pm 0.02421 \text{ \AA}$	-
	2	-	$2.95919 \pm 0.00868 \text{ \AA}$

4 まとめ

Nd 添加アナターゼ型 TiO_2 薄膜において、異なる Al 共添加濃度における発光、及び XAFS 測定を行った。PL 測定では、Al 共添加濃度の増加に従い、発光増感作用と Al (5.0 wt%) の試料においてはスペクトルシフト、スペクトル形状の変化が見受けられた。これらは発光中心である Nd^{3+} 周りの結晶場の影響、局所構造の変化により、基底準位-励起準位のバンド幅に変化があったことを予想させる。これを踏まえて XAFS 測定を行った結果、PL 測定の結果と呼応するように Nd^{3+} 周りの局所構造にも変化が見られた。Al 共添加濃度の増加に伴い、第一隣接、第二隣接共に結合距離にばらつきが生じ、徐々に対称性の歪みが生じたことを確認した。以上の結果より、希土類発光と周りの構造は発光に大きな影響があることが改めて確認された。今後は、どのようなルート、もしくは対称性の崩れ方が効率の良い発光を促すのかを引き続き調査していく予定である。

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、柳田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] Y. Aizawa, T. Ohtsuki, S. Harako, S. Komuro and X. Zhao, Jpn. J. Appl. Phys., 53 (2014) 06JG06.
- [2] M. Murayama, Y. Yanagida, S. Komuro and X. Zhao, IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 864 (2017) 012068.

成果

1. M. Murayama, K. Yoda, S. Komuro and X. Zhao , Effect of cluster dispersion on co-doping Al in Nd³⁺-doped TiO₂ thin films with luminescence properties, The 43rd MNE (International Conference on Micro and Nano Engineering), Tue. 19. Sep. 2017 in Portugal.
2. 村山 真理子、依田健作、小室修二、趙新為 Al 共添加による Nd 添加 TiO₂ 薄膜の発光特性と局所構造の変化 II、3 月 16 日 (木)、早稲田大学
3. M. Murayama, K. Yoda, K. Shiraishi, S. Komuro and X. Zhao, Photoluminescence enhancement and change in the second nearest neighbour of Sm-doped TiO₂ thin films, The 34th ICPS (International Conference on the Physics of Semiconductors), Tue. 2 Aug. 2018, France.
4. M. Murayama, K. Yoda, K. Shiraishi, I. F. Crowe, S. Komuro and X. Zhao, Photoluminescence enhancement and change in the second nearest neighbor distance of Sm-doped TiO₂ thin films, Phys. Status Solidi B, 1800522 (2019).
5. M. Murayama, K. Yoda, S. Komuro, H. Nitani, I. F. Crowe and X. Zhao, Influence of Al on the local structure of Nd-doped TiO₂ thin films: A combined luminescence and X-ray absorption fine structure analysis, Materials Science & Engineering B 246 (2019) 49–52.

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