

サマリウム添加酸化チタン薄膜の XAFS による局所構造解析

原子進¹, 景芳麗¹, 菊池和哉¹, 梶尾啓貴¹, 池上景一¹, 小室修二², 相沢宏明², 勝亦徹², 平尾法恵³, 趙新為¹

東理大理¹、東洋大工（先端光応用計測研究センター）²、日本原子力研究開発機構³

はじめに: 現在、酸化チタン (TiO_2) は、顔料、光触媒などの機能材料、環境半導体材料として広く使用されている。特徴的な広いバンドギャップ (3.2eV) は希土類イオンの可視光領域の発光に対し 窓として使用することができる。また、 TiO_2 薄膜を作製する際に成膜の酸素圧力の条件を変えることで、アナターゼ型 (A 型)、またはルチル型 (R 型) の結晶構造選択できる。特に A 型は室温で強い発光を示す。A 型と R 型では、 Sm^{3+} の発光スペクトル形状と発光強度が異なり。これは TiO_2 薄膜中に添加された希土類イオンの局所構造が、発光スペクトルと発光強度において、結晶依存性を示しており、希土類イオンの周辺の原子配置と、その種類が原因だと思われる。本研究では、XAFS を用いて TiO_2 に添加された Sm^{3+} イオンの局所構造の違いを明らかにし、希土類イオン発光との相関から、発光メカニズムを解明する。

実験方法: $\text{TiO}_2:\text{Sm}_2\text{O}_3$ 薄膜はレーザーアブレーション法を用いた。成膜条件は YAG Laser (4^{th} : 266nm)ターゲットは $\text{TiO}_2:\text{Sm}_2\text{O}_3(1\text{wt}\%:7.38 \times 10^{19}(\text{個}/\text{cm}^3))$ 、酸素雰囲気中 $1 \times 10^{-2}\text{Torr}$ ($1.0 \times 10^0\text{Pa}$), $1 \times 10^{-7}\text{Torr}$ で Si(100)基板の上に 300nm 積層した。その後、酸素雰囲気中でアニール処理を行った。次に、結晶構造を調べるために X 線回折 (XRD)、発光特性の測定には室温でのフォトルミネッセンス (PL) 測定、最後に X 線吸収スペクトル (XAFS) の測定を試料中の希土類元素含有量の関係から蛍光法で行った。

結果及び考察: 図 1 に可視領域の規格化した発光スペクトルを示す。A 型と R 型では共に赤色発光をしているが、発光スペクトル形状と発光強度が異なっており、特に ${}^4\text{G}_{5/2}-{}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2}-{}^6\text{H}_{7/2}$ において、ピーク位置が変わらないが、強度比と形状の違いが顕著に現れている。また A 型は R 型に対して、100 倍の発光強度を示した。XAFS の測定結果全体的に立ち上がりに差はなく、ピーク位置(6719.7eV)もほぼ等しいため、同じ 3 価数であろうことが判明した。また、EXAFS 領域での振動に差が見られることから、アナターゼ型、ルチル型で、局所構造に違いあると考えられる。図 2 に示しているは Sm^{3+} イオンの結合距離に対応する位置にピークをもつ動径分布関数である。A 型と B 型の大きな違いは第一隣接の値に現れ、第二隣接はほぼ同じ値であった。当日詳細を報告する。

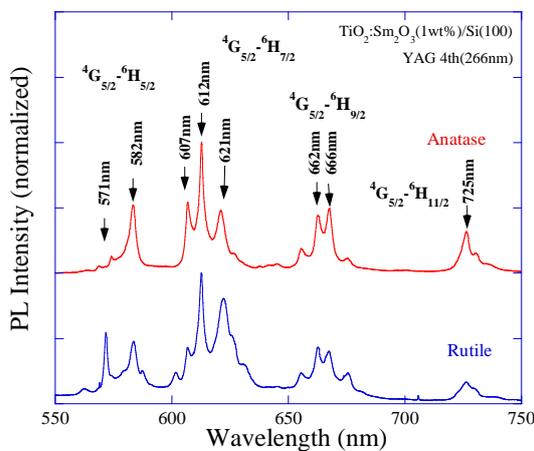


図 1 PL 測定結果

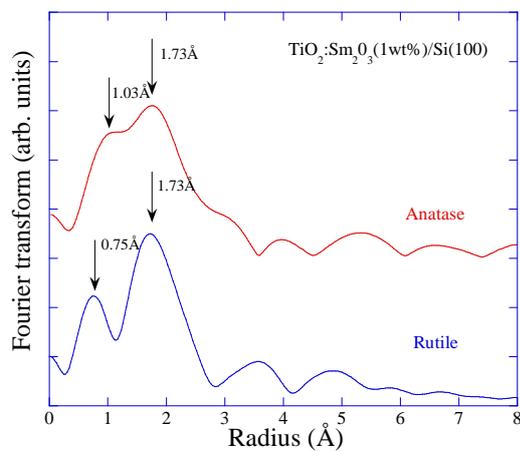


図 2 動径分布関数(k^3x)