

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 (TiO₂) 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、TiO₂ 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、Sm³⁺ の発光スペクトル形状と発光強度が異なり。これは TiO₂ 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 TiO₂ に添加された Sm³⁺ 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: TiO₂:Sm₂O₃ 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 (4th:266nm) ターゲットは TiO₂:Sm₂O₃ (1wt%:7.38×10¹⁹(個/cm³)), 酸素雰囲気中 1×10⁻²Torr (1.0×10⁰Pa), 1×10⁻⁷Torr 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 ⁴G_{5/2}-⁶H_{5/2}, ⁴G_{5/2}-⁶H_{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 に示しているのは Sm³⁺ 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。

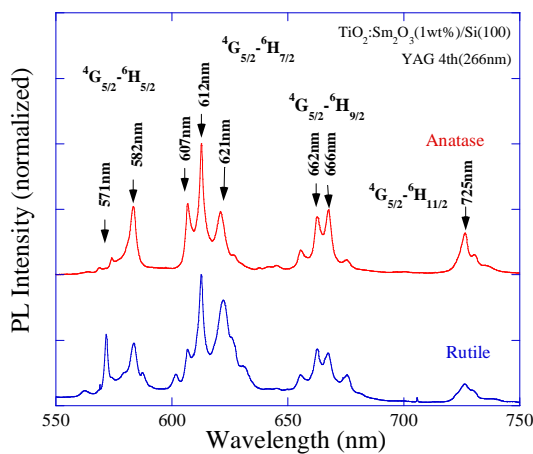


図 1 PL 測定結果

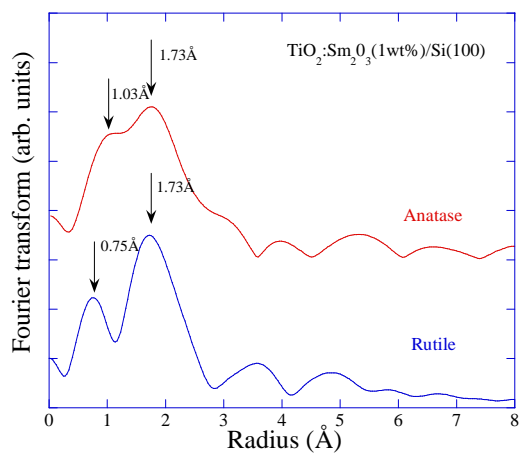


図 2 動径分布関数(k^3x)