

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H06721

研究課題名(和文) コンビナトリアルPLD法を用いたペロブスカイト型遷移金属酸化物残光蛍光体の開発

研究課題名(英文) Development of perovskite transition metal oxide persistent phosphor using combinatorial PLD method

研究代表者

村上 裕美子(片山裕美子)(Murakami(Katayama), Yumiko)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号：60748680

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：酸化物蛍光薄膜は、酸化物オプトエレクトロニクスを担う機能性材料の一つとして期待される。本研究では、パルスレーザー堆積法を用いてペロブスカイト型遷移金属酸化物蛍光薄膜作製により、高輝度長残光蛍光体を開発することを目的として、研究を行った。(Ca,Sr)TiO₃:Pr薄膜の検討を行った結果、分光顕微システムにより、紫外励起により強い蛍光が得られることが確認された。蛍光薄膜は基板の格子定数とのミスマッチにより、バンド端エネルギーが変化し、発光スペクトルに大きな変化が現れた。これにより蛍光薄膜においてバンド端エネルギーと添加イオンの局在エネルギー位置を面内ひずみによって制御できることが示された。

研究成果の概要(英文)：Oxide phosphor thin films are expected as one of the functional materials responsible for oxide optoelectronics. In this study, we fabricated perovskite transition metal oxide phosphor thin films by pulsed laser deposition method to obtain high brightness persistent phosphors. As a result of examining (Ca,Sr)TiO₃:Pr thin films, it was confirmed that strong luminescence can be observed by ultraviolet excitation by the microscope spectrophotometer system. The phosphor thin films with the same composition on the different substrates showed different photoluminescence spectra. Photoluminescence properties are controlled by the in-plane strain in the thin films which leads to the splitting of Ti 3d orbitals which forms the bottom of the conduction band in the perovskite phosphors.

研究分野：無機材料化学、蛍光体

キーワード：蛍光体 ペロブスカイト 酸化物薄膜

1. 研究開始当初の背景

残光蓄光蛍光体は、励起光が停止した後もその発光が持続、もしくは赤外線や熱刺激によって発光を取り出すことのできる材料である。これらの光機能性材料は、夜間標識、視野誘導、シンチレータ、ドシメーターなどに応用されている。近年、可視域ではなく、赤近赤外に残光を示す材料を用いることで生体イメージングに有効な材料であることが示され、研究が盛んになっている。残光蛍光体の特性を示す材料にとって重要なのは、母体のドギャップの制御と添加物によるトラップ準位の形成により光励起により形成されたキャリアトラップの解放過程を制御することである。しかしながら、不純物準位のエネルギーを予想するのは難しく、紛体で材料探索するのは多くの時間を費やすものであった。本研究は、同一基板上に異なる組成の蛍光膜を形成し、材料探索の時間を削減し、新たな残光蛍光体を発見できるとの着想から研究を開始した。

2. 研究の目的

本研究では、コンビナトリアルパルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いてペロブスカイト型遷移金属酸化物蛍光薄膜作製により、高輝度長残光蛍光体を開発することを目的として、具体的には、1)ペロブスカイト遷移金属酸化物をコンビナトリアルPLD法を用いて作成し、組成制御によりバンドギャップ、共添加物を変化させる、2) 顕微分光システムによる残光評価システムを構築し、バンドギャップ制御に伴う蓄光特性の変化を評価する、3) バンド端エネルギーと添加遷移金属イオンの局在エネルギーの位置関係を明らかにし、高輝度長残光蛍光体を開発することをめざし研究を行った。

3. 研究の方法

PLD 法を用いて、ペロブスカイト酸化物薄膜の作製を行った。La(Al,Ga)O₃:Cr³⁺、(Ca,Sr)TiO₃:Pr³⁺膜の作製を行った。とりわけ、多結晶において高い蛍光強度が報告されている Ca_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃:Pr³⁺(CSTO:Pr)について、成膜条件の最適化を測った。具体的には、基板温度 700、背圧 ~ 1×10⁻⁷ Torr、248nm エキシマレーザーのエネルギー密度 ~ 1 J/cm²、10 Hz、50000 pulse の条件で製膜し、成膜後、600°C、24 h 大気雰囲気中で熱処理することで蛍光薄膜を得た。格子定数の異なる、LaAlO₃ (LAO, 格子定数 a=3.815Å), (LaAlO₃)_{0.3}(SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O₃)_{0.7} (LSAT, a=3.868 Å), SrTiO₃ (STO, a=3.905 Å), DyScO₃ (DSO, a=3.978 Å)の(001)基板を用いた。

得られた試料について、X線回折測定により膜内の歪みを評価し、光学特性について室温の透過スペクトル、蛍光スペクトルおよび

蛍光スペクトルの温度依存性測定を行った。

4. 研究成果

以下に示すように、蛍光体を薄膜化した場合、基板の格子定数とのミスマッチに起因するひずみが膜内に生じ、紛体(バルク体)では現れない蛍光特性の変化を生じることが明らかとなった。また、顕微分光システムを立ち上げ、およそ 10μm の領域の蛍光スペクトルを測定することが可能になった。しかしながら、残光強度は蛍光強度に比べ、2桁以上強度が低く、本顕微システムでは測定が難しいことが明らかとなった。そこで、基板による歪の影響を調べた。

(1)表面状態と膜の構造

得られた膜の構造についての知見を得るため AFM による表面観察および X 線回折測定(XRD)を行った。図 1 に STO 基板上に製膜した CSTO:Pr 膜の成膜後および熱処理後の AFM 像を示す。表面の粗さを示す二乗平均粗さ RMS はそれぞれ 0.2227 nm および 0.6285 nm となった。成膜後の表面は、基板のステップ構造を反映しており、析出物などはなかった。大気熱処理により、膜表面に数百 nm 程度の析出物が生成した。他の基板上でも同様の結果が得られた。

XRD の(001)対称面の 2θ/ω測定および(-103)非対称面の逆格子マップ測定より、得られた膜はすべての基板に対してエピタキシャル成長していることが確認された。また、面内、

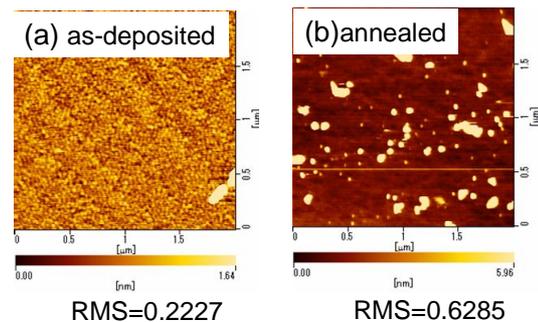


図 1 STO 基板上に製膜した CSTO:Pr 膜の (a)PLD による成膜後および(b)大気熱処理後の AFM 像。

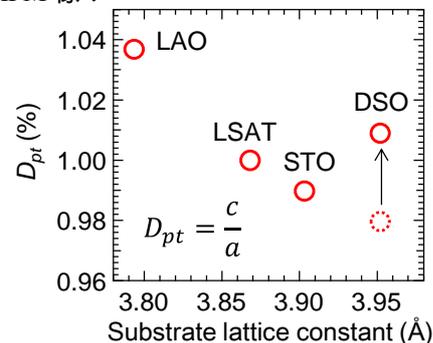


図 2 格子定数の異なる基板上に製膜した Ca_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃:Pr³⁺ 蛍光薄膜の擬正方歪み D_{pt}=c/a(a,c はそれぞれ面内、面外の格子定数)。破線丸印は熱処理前の値。

面外の格子定数の比を擬正方歪み $D_{pt} = c/a$ (a, c はそれぞれ面内、面外の格子定数)として評価した。図2に各基板の格子定数に対する歪み度 D_{pt} を示す。DSO以外の基板では、膜の格子定数は熱処理前後で変化せず、基板の格子定数がバルク蛍光体 $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ の格子定数 $a \sim 3.87 \text{ \AA}$ より大きいLAO上では、面内引っ張りひずみを、小さいSTO上では、圧縮ひずみがかかることが確認された。STOより格子定数の小さなDSO上では、成膜直後は、およそ2%の圧縮ひずみがかかっていたが(図1破線丸)、熱処理により緩和した。

よって、以下では、面内圧縮、引っ張りひずみ、および歪みなしの蛍光薄膜について、光学特性の評価を行った。

(2) 光学特性評価

図3にLAO, LSAT, STO上に製膜したCSTO:Pr膜の透過スペクトルを示す。400 nm~1000 nmの範囲で透明で、LAO, STOのサンプルは、70%程度の透過率を示した。LSATについては、基板が小さかったため、絶対値の評価は難しい。400 nm以下の急激な透過率の減少は、基板のバンドギャップに起因するものである。LAO基板を用いた試料では、薄膜の干渉縞が観測され、膜厚がおよそ600 nmであることが見積もられた。製膜において、レーザー条件は同一であるから、他の試料についても600 nm程度の膜厚であると考えられる。

図4に各CSTO:Pr膜の室温における発光励起スペクトルを示す。LSAT, STOに製膜したCSTO:Prは330 nm励起で、611 nmに $\text{Pr}^{3+}:^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ に帰属される発光を示した。一方、LAOでは、 $\text{Pr}^{3+}:^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ に帰属される発光は観測されず、 $\text{Pr}^{3+}:^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2$ に帰属される発光をそれぞれ593 nm, 619 nmに示した。励起スペクトルは、350 nm付近から立ち上がりが見られ、励起バンドのピークは、~320 nm (LAO), 308 nm (STO), 290 nm (LSAT)となった。同じ化学組成の蛍光膜であるが、3%以上の面内引っ張りひずみが生じたLAO上では、 Pr^{3+} の発光特性は他の試料と異なった。より詳しく発光特性の変化を議論するため、発光スペ

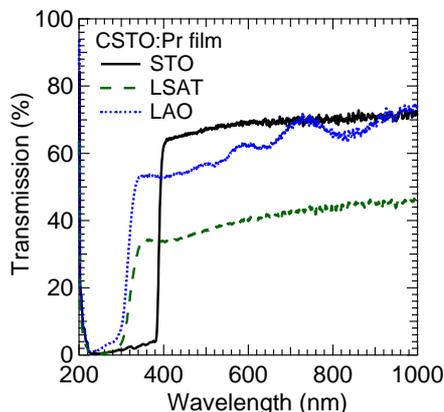


図3 STO, LSAT, LAO 基板上に製膜したCSTO:Pr 蛍光膜の透過スペクトル

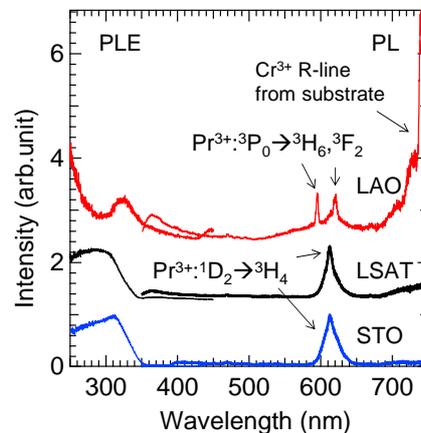


図4 STO, LSAT, LAO 基板上に製膜したCSTO:Pr 蛍光膜の蛍光、蛍光励起スペクトル

クトルの温度依存性測定を80 K~500 Kの範囲で行った。温度消光により蛍光強度が50%になる温度を $T_{50\%}$ とすると、LSAT, STO上の蛍光膜の $T_{50\%}$ はそれぞれ354 K, 420 Kであった。これにより、圧縮ひずみのかかったSTO上では、 $^1\text{D}_2$ 準位からの消光の活性化エネルギーがLSAT上に比べ大きくなったことが示唆される。また、LAO上の蛍光膜は低温になるにつれて $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ に帰属される青色発光が490 nmに観測され、この発光の $T_{50\%}$ は164 Kであった。

以上のように、同組成の蛍光薄膜に対して、面内ひずみを加えることにより、発光特性が大きく変化するという結果が得られた。この結果は、次のように理解することができる。紛体のCSTO:Pr 蛍光体では、 Pr^{3+} の赤色発光は、伝導帯下端を形成する Ti^{4+} と Pr^{3+} 間のMeta-to-Metal Charge Transfer (MMCT)状態を緩和過程としてもち、このMMCTエネルギーの大きさに応じて、 $^3\text{P}_0$ 準位の消光および $^1\text{D}_2$ 準位への緩和効率が変化すると説明される。ひずみの印加により、伝導帯下端を形成するTiの3d軌道および価電子帯上端を形成するOの2p軌道が分裂することが予想される。この分裂は、MMCTエネルギーを変化させることが期待され、たとえば、およそ2%の引っ張りひずみにより、バンド端は0.25eV程度減少することが理論計算により予想されている[1]。このバンド端エネルギーの変化は、MMCTエネルギーにも影響すると考えられる。よって本研究では、これまで紛体の蛍光体では化学組成を変えることによって制御されてきた発光特性を、薄膜の特性を生かし面内ひずみによって制御できることが示された。

<引用文献>

Robert F. Berger, *et al.*, Band gap edge engineering via ferroic distribution and anisotropic strain: the case of SrTiO_3 , *Physical Review Letters*, 107, 146804 (2011).

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

Yumiko Katayama, Tomohiro Kayumi, Jumpei Ueda, Setsuhisa Tanabe, Enhanced persistent red luminescence in Mn²⁺ doped (Mg,Zn)GeO₃ by electron trap and conduction band engineering, Optical Materials, 79 147-151 (2018). 査読有

Yumiko Katayama, Red to near-infrared persistent luminescence in transition metal ion activated phosphors, Journal of the Ceramics Society of Japan, 125 793-798 (2017). 査読有

Yohei Sato, Kiyomasa Doi, Yumiko Katayama, Kazunori Ueno, Electrolyte dependence of transport properties of SrTiO₃ electric double layer transistors, Japanese Journal of Applied Physics, 56 051101-6 (2017). 査読有

Yumiko Katayama, Tomohiro Kayumi, Jumpei Ueda, Pieter Dorenbos, Bruno Viana, Setsuhisa Tanabe, Role of Ln³⁺ (Ln = Eu, Yb) on persistent red luminescence in MgGeO₃:Mn²⁺, Journal of Materials Chemistry C, 34 8893-8900 (2017). 査読有

Yumiko Katayama, Atsunori Hashimoto, Jian Xu, Jumpei Ueda, Setsuhisa Tanabe, Thermoluminescence investigation on Y₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂:Ce³⁺-Bi³⁺ green persistent phosphors, Journal of Luminescence, 183, 355-359 (2017). 査読有

〔学会発表〕(計 2 件)

Yumiko Katayama, Enhanced persistent luminescence properties of Ce³⁺ activated garnet, The 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, PacRim12, 5/24/2017, Hawaii, USA.

片山裕美子、赤-近赤外長残光蛍光体の創製と特性向上に関する研究、日本セラミックス協会 2017 年年会(招待講演)2017 年 3 月 17 日、日本大学(東京都、千代田区)。

〔その他〕

ホームページ等

<http://ueno.c.u-tokyo.ac.jp/top.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

村上 裕美子 (片山 裕美子)

(MURAKAMI (KATAYAMA), Yumiko)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号：6 0 7 4 8 6 8 0