

令和元年6月17日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19167

研究課題名(和文)レーザー光で電荷を自由に運ぶ透明セラミックへの挑戦

研究課題名(英文)Electric charge operation of transparent ceramics using laser scanning technique

研究代表者

中西 貴之(Nakanishi, Takayuki)

東京理科大学・基礎工学部材料工学科・講師

研究者番号：30609855

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では10-50 μm 径に絞ったレーザースポット光の走査により、電荷の通り道を動かすことのできるセラミックス材料の検討を行なった。希土類や遷移金属を添加した蓄光機能を有する絶縁体セラミックスは、光照射部だけに電流が流れる性質がある。本研究の目的は、紫外光LDレーザーを用いたスポット光の高速走査により光照射による電流の可否やOn/OFFの検証、スポット光の走査で電流(電荷)の動きを操る伝導パス回路の形成を確かめることである。ここでは光-電気伝導回路の詳細な検討を行い、結晶方位と密接に絡んだ光伝導を観測した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、紫外光レーザーを用いたスポット光の高速走査により、絶縁体上の電極間に印加電圧をかけ、光照射による電流のOn/OFFやスポット光の走査で電流(電荷)の動きを操るON/OFF回路形成を目指し成功することができた。具体的な成果として、光操作により形成される光-電気伝導回路の形成と結晶方位と密接に絡んだ光伝導特性を観測することに成功した。本材料開発の挑戦提案は、光エレクトロニクスの未来材料になる可能性を示し、材料化学の学理と実用性を兼ねた意義深い研究に繋がると考えている。

研究成果の概要(英文)：In this study, we demonstrated that the photoconductivity of transparent light-storage materials using the laser galvanometer mirror system. It is well known that the insulating light-storage ceramics such as persistent luminescence phosphors shows the photoconductivity. Here, we tried to observe the formation of electric circuits under the laser scanning technique for the first time.

研究分野：無機材料科学

キーワード：光伝導 希土類 レーザー操作 光操作

1. 研究開始当初の背景

(1) 希土類:ユーロピウム(Eu)を微量に添加した SrAl_2O_4 結晶は、結晶内部に光エネルギーを貯めることのできる光エネルギー貯蔵(光貯蔵)物質の一つである。ここで述べる光貯蔵とは、物質中の Eu イオンが光エネルギーを吸収して、励起された電荷(電子/正孔)の一部が Eu の電子状態を介して結晶中の欠陥に捕縛した状態と定義する。この捕縛状態は不安定であり、物質に熱や応力、赤外の光を加えると簡単に解放される。この電荷の解放時にはエネルギーの逆戻りが生じ、例えば熱解放で希土類が発光する『長残光』や力学ひずみで解放する『応力発光』、赤外光照射で可視発光を示す『輝尽発光』など多くの特異機能を示す。またこの光貯蔵では広がった電子バンド構造を介して希土類と欠陥間に電荷移動(電荷分離)が発生しており、電圧が掛かることで外部回路に微弱だが電流を取り出すことが可能となる。

(2) 我々は多くの光エネルギー貯蔵材料に置いて、長残光/応力発光/輝尽発光の間、光電流が観測されること明らかにしている。つまりこれらの現象は電荷の動きを見る光伝導で解釈できると考えられる。例えば、光励起中は蓄光機構(光エネルギー貯蔵)と捕縛されたエネルギー逆戻り機構による残光の2つの電荷移動が同時観測されるが、光励起の停止後では、逆戻り過程の電荷移動『残電流』が貯蔵エネルギー分を使い切るまで観測されることになる。ここに本研究の着想の背景がある。電極距離(5mm)より小さなスポット光(<50 μm 径)を+側から-側に掃引すると、光照射部(スポット内部)には空間的な電荷分離が生じて電子や正孔はそれぞれ逆電場方向へ移動する。つまり電荷移動は励起中と停止後の一定時間のみ観測されるだけであって非照射部は絶縁体のままとなる。この時、電場中で光スポットを移動することにより、電荷を光で動かすことのできる導線フリーの光回路を形成する可能性があり本研究ではその実証を行った。

2. 研究の目的

(1) 本研究の目的は、レーザースポット光の走査で、電荷(電流)の通り道を自由に動かすことのできる伝導体材料の検討である。光エネルギーを貯蔵する機能を有するセラミックス(蓄光材料)は、光励起により発生したキャリアを欠陥に捕縛し、電気伝導性を発現することができる。本研究では 10-50 μm に絞ったレーザースポットの操作で光照射部だけに伝導性を付与し、その走査部が一時的な電気回路となる導線フリーの光回路形成を目指した(図1 本研究のコア検討)。

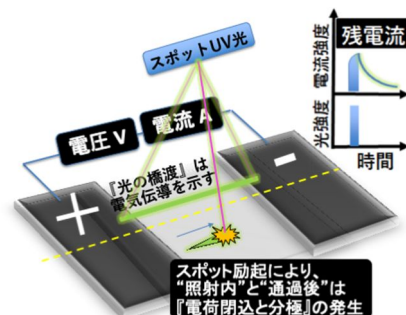


図1 光伝導の原理と本研究コア技術

(2) 具体的には、紫外 LD レーザーを用いたスポット光の精密走査により、光エネルギー貯蔵機能を有する希土類賦活セラミックス上に形成した電極間に電圧をかけ、光の操作による電流の On/Off や、スポット光の走査で電流(電荷)の動きを操る ON/Off 回路形成を目指した。

(3) また本研究では提案する光伝導の動作原理の解明と無機材料化学に基づき、光エネルギー貯蔵材料の候補選定を行った。またガルバノミラーを用いてレーザー細線の照射システムの作製を行った。透明試料の合成では、希土類 Eu を用いた蓄光機能を有する酸化物単結晶をフローティングゾーン法により様々な条件のもと作製し基礎光物性を調べた。本材料開発の提案は既知物質である上記を利用して光エレクトロニクス未来材料になる可能性を示した。また材料物性化学の純粋な学理と実用性を兼ねた非常に意義深い研究ができたと考えている。

3. 研究の方法

4.

(1) ガルバノレーザーシステムを用いた光電流の検証試料として、Eu を賦活した SrAl_2O_4 多結晶および CaAl_2O_4 単結晶の作製を行った。これらは光エネルギー貯蔵セラミックスとして市販されるなどよく利用される材料で本研究では中心的に用いた。また光電流の観測実験は、残光を示す材料系ではほとんどに適用できるので長残光ガラスを用いた透明試料での検討も行なっている。これらの試料は鏡面研磨を行い、試料上に間隔が 1-3 mm となるように金電極を作製し、レーザースポットの光照射により電極間を流れる光電流の検討を行なった(図2 作製した光電流測定装置)。これらをクライオスタット中に設置することで温度による光電流値の影響を検討した。上記の試料作製と並行して、顕微鏡スケールで 10-50 μm に絞ったレーザースポットを自由に操作できるガルバノミラーを用いたレーザー光照射システムを設計し構築を行った。その光経路は PC 上で自由に動かすことができ、電極間を任意の速度に設定することができる。

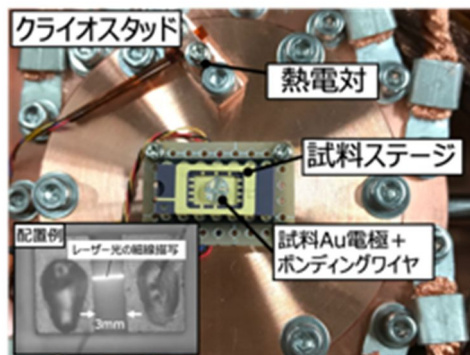


図2 作製した光伝導評価システムの外観

(2) 光エネルギー貯蔵材料における電気伝導メカニズムを明らかにするため、上記装置の作製後、様々な条件下で検証を行った。代表例として2つの例を挙げる。結晶方位が平均化されている Eu1.0 mol% を固溶させた SrAl₂O₄ 多結晶焼結体を用いて光回路の形成を確かめるため、レーザーキャン方向を操作させた光電流特性を調査した。次に得られた Eu を 1.0 mol% 固溶させた CaAl₂O₄ 単結晶試料を用いて、異なる結晶面ごとの光電流値の温度依存性を測定した。ここでは同一の試料から切り出した異なる結晶方位を持つ試料に対して、直線上の光操作を行うことで光電流と結晶方位の検討を行った。

4. 研究成果

(1) 図3には、Eu を賦活した SrAl₂O₄ 焼結体を用いて、光照射に対する電気伝導パスを明らかにするため行った光電流測定の結果を示す。図の横軸はガルバノミラー操作時の操作速度を表している。経路 A は金電極間に垂直に光配線を描いた場合、経路 B は 30 度の角度で斜めに描いた場合、そして経路 C は電極間に触れないように垂直に照射した場合である。電極間距離は同じにしているため、印加電圧は電極間に対し平行にかかる。その結果、経路 A および経路 B では速度に対して、線形に電流値が増大することがわかった。

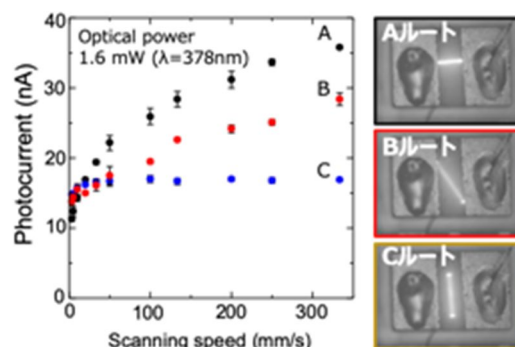


図3 多結晶を用いた光伝導試験
(under R.T., Applied voltage 150V)

本条件におけるスポット光は高速で操作されるため、キャリアが飽和に達するまで増加することがわかる。一方で、経路 C では光照射直後に僅かな増加を観測し、操作速度には明確な依存性は示さないことが分かる。この僅かな増加は測定試料が多結晶の焼結体であるため光散乱により励起光が広がりキャリアを生成することに起因する。この光のスポット照射によるキャリア形成は照射部のみで起こる。レーザー操作により励起光が移動すると、通り過ぎた箇所での新たな励起によるキャリア生成は起こらないが、トラップ解放による残電流は残り、結果として操作速度に応じた電流値を観測することになる。経路 B では電圧方向に対して斜めに光操作を行っている。実際にキャリアが発生する光ラインの距離は長くなるため、電流絶対値は経路 A に比べ小さくなるが、励起キャリアは光ラインにそった電荷の移動が生じていることを実証できた。つまり蓄光機能を有する本試料では光の操作方向により、電場方向と垂直成分方向へも電荷の輸送が行える可能性を示すことに初めて成功した。

(2) 上記の例は測定試料が結晶の方位の異なる多結晶体であるため、結晶中における光伝導の経路に関しては言及できなかった。そこで光散乱の効果を低減でき結晶方位ごとの測定が可能な CaAl₂O₄ 単結晶を用いた光電流の測定を行った。作製した単結晶試料を切り出し、c 軸の結晶成長方向に水平な面と平行な面に電極形成を行った。また温度依存性を測定することで光電流の活性化エネルギーについて検討を行った。

図4 a)には縦軸に光電流値、横軸に温度に対する光電流の温度変化を示す。平行面と垂直面で光電流の大きさおよび流れ出し開始の温度が明確に異なることが初めてわかった。このことは多結晶を用いた測定ではわからなかった。測定では光を細く絞った細線を用いているため、電極位置依存性による流れる電流量変化は観測されていない。同じ結晶から切り出した異なる面での変化は一概ではないが電流の大きさ、および抵抗値が明らかに異なっていることを示唆している。今回の結果から、低温(25-100 K)ではほぼ電気伝導を観測することができなくなった。一方 c 軸方向の垂直面では 120 K より高温で電気伝導を示したのに対し、平行面では常温付近の 280 K 程度まで電気伝導性が付与されることがわかった。つまりこれらのキャリア移動には熱エネルギーの寄与が必要不可欠であることがわかる。

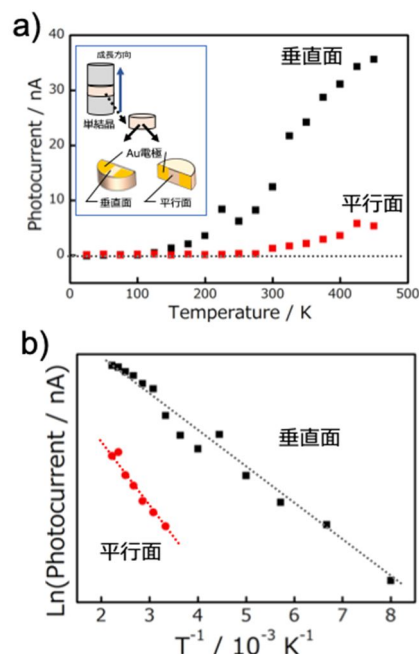


図4 単結晶を用いた光伝導試験
(面方位依存性, Applied voltage 100V)

図4 b)には、それらの結果を用いて算出したアレニウスプロットを行った結果を示す。特定温度範囲(300-400 K)における活性化エネルギーを求めたところ、垂直面の活性化障壁は 75meV であるのに対し平行面は 125meV と大きく異なることがわかった。結晶構造の観点から平行面ではアルカリ土類サイトが平面に並

んだ構造を有している。Eu が入るサイトは結晶中のアルカリ土類サイトであり、一般に電気伝導パスを形成するのはその空の d 軌道が構成すると考えられる。そのため光励起によって生じた電子は Eu²⁺の 5 d 軌道を介して、空間的に広がったホストのバンド構造へ電荷が移動して伝導したものと考えることができる。

本研究では、原理的にはマルチチャンネルを形成させ、スポット光を 2 つ使うなどより複雑化させた実験系での光相互作用効果と光回路のクロスによる電気伝導性の検討も行っている。現状の課題はデバイスとしては電流値が小さいことであるが本材料開発の提案は、既知物質の利用でありながら、光エレクトロニクスの未来材料になる可能性があり、また材料の基礎物性化学の純粋な学理と実用性を兼ねた非常に意義深い研究となっていくことを期待している。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

角野祐貴, 中西貴之, 北川裕一, 伏見公志, 長谷川靖哉, 蓄光性 Eu²⁺:CaAl₂O₄ の単結晶における光電流の結晶方位依存性, 化学系学協会北海道支部 2019 年冬季研究発表会, (2019).

角野祐貴, 中西貴之, 北川裕一, 伏見公志, 長谷川靖哉, 蓄光性セラミックスの単結晶における光電流特性, 日本セラミック協会第 31 回秋季シンポジウム, (2018).

角野祐貴, 中西貴之, 北川裕一, 伏見公志, 長谷川靖哉, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, (2017)

〔図書〕(計 2 件)

中西貴之, ニューガラスフォーラム, New glass, フローズン・ソルベ法による光エネルギー貯蔵材料の作製, (2019), Vol. 34, pp. 21-24.

中西貴之, 情報技術協会, CO₂削減, 省エネに関する新技術, 採用事例, 規制対応, 第 6 章 4 節 光の微小エネルギー利用を目指す透明な蓄光ガラスセラミックスの開発, (2017), 8.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。