

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05012

研究課題名（和文）酸化物イオン伝導性をもつ蛍光体を用いた新規発光デバイスの開発

研究課題名（英文）Development of a new light-emitting device using a phosphor with oxide-ion conductivity

研究代表者

京免 徹 (Kyomen, Toru)

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：10323841

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：酸化物イオン伝導性を持つ蛍光体薄膜に直流電圧を印加して電流、輝度、発光効率の時間依存性を測定した。その時間依存性は電気化学発光セルと酷似していた。この結果は、電圧によって酸化物イオンが移動し、電極界面に正・負の電荷が蓄積することで高電界が形成され、電子とホールが薄膜に注入されて発光するというメカニズムを強く示唆している。また、注入された電子とホールが発光中心に捕捉されることで発光中心が励起・発光することを示唆する結果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果の学術的意義は、酸化物イオン伝導体の薄膜に5 V程度の電圧を印加することで酸化物イオン伝導体の電子伝導性と発光特性を制御するという、これまでにない機能を実現したことである。今後、リチウムイオン伝導体や水素イオン伝導体などへ展開が可能であり、その特性を解明することで、新しい発光素子、記憶素子、半導体素子などへの応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：Time dependences of current, luminance, and current efficiency of the electroluminescence were measured by applying dc voltages to oxide phosphor thin films with oxide-ion conductivity. The time dependences were similar to those of electrochemical emitting cells. This indicates that the electroluminescence occurs through the electrons and holes injected into the phosphor due to high electric-fields at the electrode/phosphor interfaces created by oxide-ion migration. In addition, the injected electron and hole are trapped by an emitting center that excites and emits a photon.

研究分野：機能性酸化物材料の研究・開発

キーワード：エレクトロルミネッセンス 酸化物 イオン伝導 薄膜

1. 研究開始当初の背景

近年、白色 LED (発光ダイオード) や有機 EL (エレクトロルミネッセンス) , 量子ドットディスプレイなど、新しい発光素子の研究開発が盛んである。その中で、電気化学発光セルというユニークな発光素子がある。電気化学発光セルとは、電子とホールとの再結合で発光する半導体性高分子とイオン液体のような電解質を混合した膜を 2 枚の電極で挟み、これに電圧を印加することで発光する素子である。

電気化学発光セルのメカニズムは次の通りである。電極間に電圧を印加すると、陽極に陰イオン、陰極に陽イオンが移動し、電極界面に高電界が形成される。このため、2.5 V 程度の低電圧をかけるだけで陽極からホールが、陰極から電子が高分子へ注入され、高分子の陽極側が p 型半導体、陰極側が n 型半導体になる。直流電圧印加直後は電流が小さく、発光しないが、時間とともに電子とホールの注入量が増え、p 型領域と n 型領域が広がって、その境界で電子とホールが再結合することで発光するようになる。

我々は酸化物蛍光体を用いた EL 素子 (以降、酸化物 EL 素子とよぶ) の研究・開発を行っており、本研究の開始当初、 $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 蛍光体薄膜を 2 枚の電極で挟んだ酸化物 EL 素子が、上記の電気化学発光セルとほぼ同じメカニズムで発光しているということをも提案していた。その発光メカニズムは次の通りである。 $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 結晶には、不純物や組成ずれなどによって酸素欠損が存在する。これに電圧を印加すると、酸素欠損を通して酸化物イオン O^{2-} が陰極側から陽極側へ移動する。その結果、蛍光体の陽極側が負、陰極側が正に帯電し、電極界面近傍に高電界が形成され、半導体である $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ へ電子とホールが注入される。注入された電子・ホール対は直接発光せず、 Pr^{3+} を励起して発光させる。

電気化学発光セルも酸化物 EL 素子も、構造が単純であること、大気中の酸素や水分に強い材料でできていること、溶液塗布法で作製できることなどから、有機 EL 素子よりも低コストで製造可能である。また、イオンの移動により電極界面に高電界を形成することで電子やホールを注入するというアイデアはユニークなものであり、発光素子だけでなく記憶素子などへの応用も期待できる。これらの素子の研究は始まったばかりであり、今後、アイデア次第で思いがけない方向へ展開していく可能性を秘めている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、上記のメカニズムに基づいた酸化物 EL 素子を開発することである。この研究において、本研究開始当初、早急に答えるべき問いは、申請者が提案している発光メカニズムは正しいのか、酸化物 EL 素子は実用的な発光素子となりうるのか、という 2 点であった。そこで本研究の第一の目的を、酸化物 EL 素子の電気・発光特性の詳細を解明し、その結果を酸化物イオンの電界移動に基づいて理解できるかどうかを検証することとした。

発光メカニズムを検証するためには、その発光メカニズムに基づいて素子を設計し、輝度や発光効率を向上させることが、最も説得力のある方法である。そこで、酸化物イオンの電界移動を念頭に置いて、高輝度および高発光効率を得るための素子の作製方法や素子構造を考案・作製することを、本研究における第二の目的とした。

3. 研究の方法

本研究で作製した典型的な酸化物 EL 素子の断面構造の模式図を図 1 に示す。サファイア基板上に $(\text{In}_{0.975}\text{Sn}_{0.025})_2\text{O}_3$ (以下、ITO と表記) 透明導電体薄膜、 $(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.998}\text{Pr}_{0.002}\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (以下、CSTO:Pr,Al と表記) 蛍光体薄膜、 $\text{Sn}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_2$ (以下、ATO と表記) 透明導電体薄膜を積層した単純な 3 層構造である。これを溶液塗布・焼成法により以下の手順で作製した。ITO の前駆体溶液は、酢酸インジウム $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ と塩化スズ SnCl_2 をアセチルアセトン $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ (Hacac) に溶解して調製した。ATO の前駆体溶液は、酸化スズ SnO と酸化アンチモン Sb_2O_3 を酢酸に溶かして調製した。CSTO:Pr,Al の前駆体溶液は、炭酸カルシウム CaCO_3 , 炭酸ストロンチウム SrCO_3 , 硝酸プラセオジム $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, アルミニウムアセチルアセトナート $\text{Al}(\text{acac})_3$, チタンテトライソプロポキシド $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, アセチルアセトンを酢酸と水の混合溶媒に溶かして調製した。これらの前駆体溶液をサファイア基板上に滴下し、スピンコート法によって前駆体薄膜を形成し、電気炉に投入することで酸化物薄膜を得た。これを何度か繰り返すことで図 1 の素子を作製した。

目的の酸化物ができているかどうかは X 線回折実験によって確かめた。電気特性および発光特性の調査では、ITO を陽極、ATO を陰極として電極間に

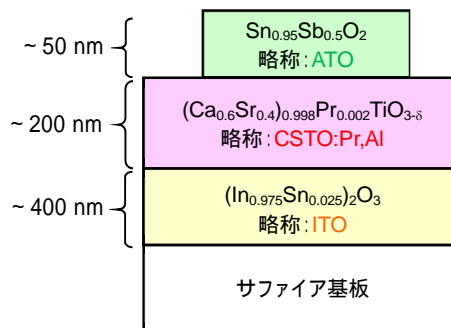


図 1. 作製した酸化物 EL 素子の断面構造。

直流電圧を印加（または直流電流を注入）し、電圧・電流・輝度の時間依存性を測定した。

4. 研究成果

(1) 電気・発光特性

図1の構造の酸化物EL素子に一定電圧6, 7, 8, 9, 10 Vを印加したときの電流密度, 輝度, 発光の電流効率, 温度の時間依存性を図2(a)~2(d)にそれぞれ示す。発光の電流効率とは, 輝度を電流密度で割った値である。電圧印加直後, 電流密度は小さいが0ではない値を示した。電流密度は時間とともに増大し, ある時刻で極大値を示した後, 低下していった。一方, 輝度は, 電圧印加直後, ほぼ0の値を示した。その後, 電流密度と同様, 輝度は増大し, 極大値を示した後, 低下していった。しかし, 極大値を示す時刻などその時間依存性の詳細は, 電流密度と輝度とで異なっている。これは輝度が電流密度に比例していないことを意味している。以上の時間依存性は, 電気化学発光セルの挙動に酷似している。したがって, 図2の結果はこの酸化物EL素子が電気化学発光セルと同様, イオンの移動をトリガーとして発光していることを強く支持している。従来から, SrTiO₃やBaTiO₃に電圧を印加すると酸化物イオンが移動することが報告されているため, 本研究の素子でも移動するイオンは酸化物イオンしか考えられない。

(2) Pr³⁺イオンのトラップ中心としての役割

図1の素子のCSTO:Pr,Al蛍光体の中に発光中心であるPr³⁺イオンを部分的に導入した酸化物EL素子をいくつか作製した。例えば, ITOに近いところのみPr³⁺を導入した素子, ATOに近いところのみPr³⁺を導入した素子などである。これらの素子について図2と同様の実験を行った結果, 図3で示すstep(1)~(6)の発光メカニズムを提案するに至った。これについて説明する。CSTO:Pr,AlではTi⁴⁺の10%がAl³⁺に置換されており, その正電荷の減少を補償するために酸素欠損とわずかなホールが存在する。酸素欠損とは酸化物イオンO²⁻が抜けた穴である。これに電圧を印加すると, step(1)でITOからCSTO:Pr,Alへホールh⁺が注入され, step(2)でこのホールはPr³⁺に捕捉される。このとき, Pr³⁺イオンはPr⁴⁺イオンになる。次に, step(3)で, CSTO:Pr,Alの酸素欠損V_O^{••}がITO側からATO側へ, 酸化物イオンO²⁻がATO側からITO側へ移動し, ATO側のCSTO:Pr,Alが正, ITO側のCSTO:Pr,Alが負に帯電する。これによって, CSTO:Pr,Alとそれぞれの電極との界面のCSTO:Pr,Al側に大きな電解が形成され, step(4)でATOからCSTO:Pr,Alへ電子e⁻が注入され, ホールの注入量も増える。step(5)では, ホールを捕捉しているPr⁴⁺がこの注入された電子を捕捉してPr³⁺に戻り, その励起状態になる。最後に, step(6)でPr³⁺が基底状態に戻り, 光子hνを放出し, 発光する。

(3) 陽極・陰極ともにITO薄膜とした酸化物EL素子の作製

図1の構造の酸化物EL素子の陰極はATO, 陽極はITOである。本来は両電極とも電気抵抗が低いITOとしたいが, 陽極に比べ陰極の作製は難しく, 技術的な問題があった。本研究では, その問題を解決し, 陽極・陰極ともにITOとした酸化物EL素子を作製する方法を確立した。その結果, 酸化物EL素子をより高温で作製することが可能となり, 1050℃で1時間焼成することで, 発光効率が0.3 cd/A程度を示すことを明らかにした。これは, ATOを陰極とした素子の0.06 cd/m²(図2参照)の5倍であり, 発光効率が飛躍的に向上した。

(4) キャリア閉じ込めの試み

本研究開始当初, CSTO:Pr,Alに注入された電子とホールが再結合することで発光が起こるものと考えていた。この場合, 電子とホール(キャリア)を同じ狭い空間に閉じ込め, キャリア密度を上げることで再結合確率が上昇し, 発光効率が大きくなることが期待される。このキャリア閉じ込めはLEDや有機ELなどの発光素子で通常行われることである。具体的には, 発光層よりもバンドギャップの大きい材料で発光層を挟み込むことでキャリア閉じ込めは実現される。そこで, 本研究では, Sr_{0.998}Pr_{0.002}Ti_{0.9}Al_{0.1}O_{3-δ}を発光層とし, これよりも0.2 eV程度バンドギャップ

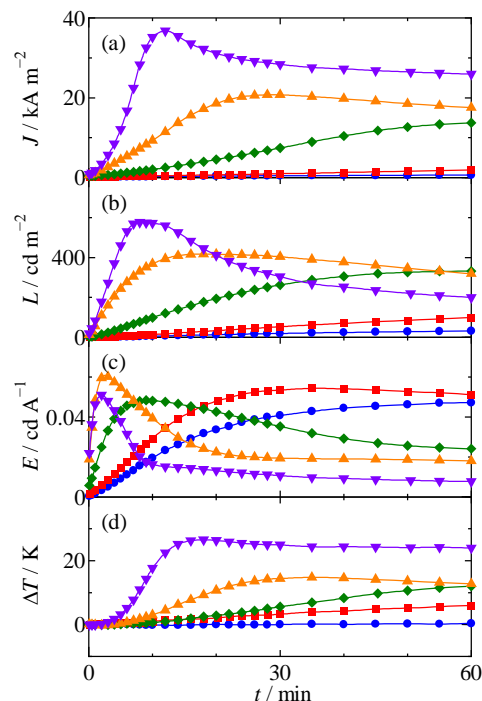


図2. 図1の構造の酸化物EL素子に6 V(), 7 V(), 8 V(), 9 V(), 10 V()の電圧を印加したときの(a) 電流密度, (b)輝度, (c)発光の電流効率, (d)温度の時間依存性。

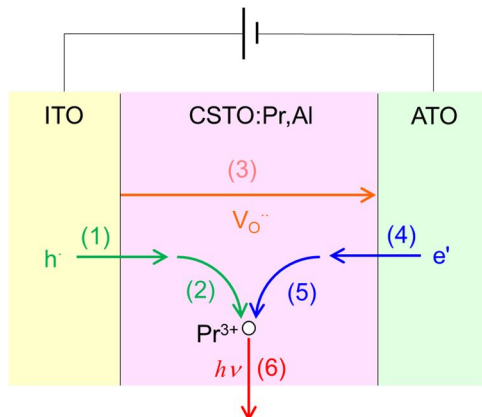


図3. 図1の酸化物EL素子の発光メカニズムの概念図。

ブが大きい $\text{CaTi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ で発光層を挟み込んだ酸化物 EL 素子を作製した。その電気・発光特性を図 4 の ① で示す。比較として、 $\text{Ca}_{0.998}\text{Pr}_{0.002}\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ を発光層とした素子、 $\text{Sr}_{0.998}\text{Pr}_{0.002}\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ を発光層とした素子の結果を、それぞれ ②、③ で示す。閉じ込めを導入した素子 () の電流の電流効率 E は、 $\text{Sr}_{0.998}\text{Pr}_{0.002}\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ を発光層とした素子 () よりも桁違いに大きい。この主な原因は $\text{Sr}_{0.998}\text{Pr}_{0.002}\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ と $\text{CaTi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ の Ca, Sr, Pr が焼成中に相互拡散したためであり、閉じ込め効果の寄与がどの程度あるのかはわからない。そこで、焼成温度を下げたり、焼成時間を短くしたりして相互拡散が起こらない素子を作製したが、発光効率が向上したといえるような結果は得られず、閉じ込め効果があるとの結論は得られなかった。

(5) 本研究成果の意義、国内外の研究における位置づけ、今後の展望

本研究成果の学術的意義は、酸化物イオン伝導体の薄膜に電圧を印加し、酸化物イオンを電極界面に蓄積させることで高電界を形成し、デバイスの電子伝導性と発光特性を制御するという、これまでにない機能を実現したことである。

特に、従来の電気化学発光セルの発光層が発光性高分子とイオン液体等の電解質の混合物である

のに対して、本研究では、混合物ではなく、純物質の発光層で電気化学発光セルを作製できることを示した。混合物はその複雑さから、構造制御が困難であるため、詳細なメカニズムの解明には不向きである。純物質であれば、半導体のように単結晶素子を作製することで精密な構造制御が可能であり、詳細なメカニズムの解明だけでなく、高特性の素子の開発も期待できる。また、酸化物イオン伝導は高温で起こるものと考えられているが、0.1 MV/cm 程度の高電界を形成することができれば、室温で酸化物イオンを動かすことが可能であることを、本研究は示した。

本研究第一の目的はおおむね達成できたと言えるが、第二の目的はいまだ達成できていない。研究開始当初は、LED や有機 EL のようにキャリア閉じ込めで発光効率を向上させることができると考えていた。しかし、 $\text{CaTi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ の発光は単純に電子とホールの再結合によって起こるのではなく、 Pr^{3+} へのホールと電子のトラップを介して起こることが示唆された。このメカニズムの違いが、はっきりとした閉じ込め効果が得られなかった原因かもしれない。

ところで、酸化物イオン以外にも、リチウムイオンや水素イオンなど、結晶中を伝導するイオンがある。これらのイオンは酸化物イオンよりも伝導性が高いため、これらのイオン伝導体を使うことでより高速で応答する素子を作製できる可能性がある。今後は、これらのイオン伝導体を用いた素子への展開を試みる。

< 引用文献 >

- S. van Reenen, T. Akatsuka, D. Tordera, M. Kemerink, and H. J. Bolink, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 886 (2013).
 R. Waser, T. Baiatu, and K.-H. Härdtl, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1645 (1990), *ibid.* **73**, 1654 (1990), *ibid.* **73**, 1663 (1990).

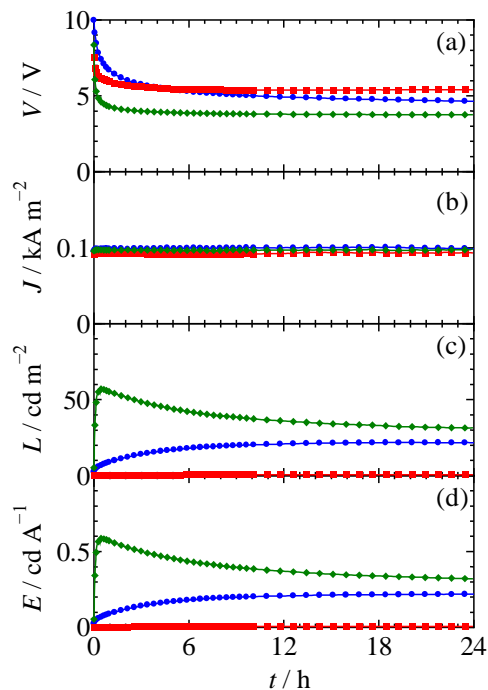


図 4. $\text{Ca}_{0.998}\text{Pr}_{0.002}\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ を発光層とした素子 (), $\text{Sr}_{0.998}\text{Pr}_{0.002}\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ を発光層とした素子 (), $\text{CaTi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ で $\text{Sr}_{0.998}\text{Pr}_{0.002}\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 発光層で挟み込んだ素子 () の (a) 電圧, (b) 電流密度, (c) 輝度, (d) 発光の電流効率の時間依存性。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kyomen Toru, Takashima Hiroshi	4. 巻 59
2. 論文標題 Role of Pr ³⁺ ions as hole-trapping centers for the electroluminescence of (Ca _{0.6} Sr _{0.4}) _{0.998} Pr _{0.002} Ti _{0.9} Al _{0.103} - thin films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 092005 ~ 092005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/abb033	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Toru Kyomen, Yugo Maezawa, and Hiroshi Takashima	4. 巻 58
2. 論文標題 Time dependence of current density, luminance, and efficiency under dc voltages for the thin-film electroluminescent device containing praseodymium and aluminum co-doped perovskite titanate phosphor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SFFB01
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab09cb	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 京免 徹, 高島 浩
2. 発表標題 Sr _{0.998} Pr _{0.002} Ti _{0.9} Al _{0.103} - 薄膜のエレクトロルミネッセンスにおけるキャリア閉じ込め効果
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 京免 徹, 大草 健太郎, 横塚 恵莉, 高島 浩
2. 発表標題 Sr _{0.998} Pr _{0.002} Ti _{0.9} Al _{0.103} - 蛍光体薄膜におけるキャリア閉じ込めによるエレクトロルミネッセンスの高輝度化
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 京免 徹, 横塚 恵莉, 高島 浩
2. 発表標題 陽極と陰極をともにIn2O3:Sn薄膜としたCa0.6Sr0.4Ti0.9Al0.1O3-Pr薄膜の電気・発光特性
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 舟田達哉, 京免徹
2. 発表標題 (Ca,Sr)Ti1-xMgxO3:Pr薄膜のエレクトロルミネッセンス
3. 学会等名 第36回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 横塚恵莉, 京免 徹
2. 発表標題 陽極・陰極にIn2O3:Snを用いたCa0.6Sr0.4Ti0.9Al0.1O3:Pr薄膜のエレクトロルミネッセンス特性
3. 学会等名 第36回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 京免 徹, 高島 浩
2. 発表標題 Pr 薄膜のエレクトロルミネッセンスにおける電子とホールとの再結合中心
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 京免 徹, 高島 浩
2. 発表標題 Ca _{0.6} Sr _{0.4} Ti _{0.9} Al _{0.1} O ₃ - :Pr 薄膜のエレクトロルミネッセンスにおけるPr ³⁺ イオンの再結合中心としての役割
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 舟田達哉, 京免 徹
2. 発表標題 (Ca, Sr)Ti _{1-x} Al _x O ₃ :Bi 薄膜のエレクトロルミネッセンス
3. 学会等名 第35回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 横塚恵莉, 京免 徹
2. 発表標題 Pr 薄膜のエレクトロルミネッセンス素子への電子ブロック層導入の試み
3. 学会等名 第35回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------