

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 6日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21540333

研究課題名（和文）単分子膜形成技術の応用によるペロブスカイト蛍光体発光機構の解明

研究課題名（英文）Elucidation of Luminescence Mechanism of a Perovskite-type Oxide Phosphor with the Aid of a Monolayer-Forming Technique

研究代表者

池上 敬一（IKEGAMI KEIICHI）

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・副研究部門長

研究者番号：50356416

研究成果の概要（和文）： 単分子膜形成技術の応用により、代表的なペロブスカイト蛍光体である PCSTO の発光機構解明を試みた。紫外線励起であっても電荷注入励起であっても、発光中心である Pr が励起される状態は同一であり、必要な励起エネルギーも同一のほぼ 4eV であること、電荷注入励起では PCSTO/電極界面にトラップされている反対電荷との再結合が重要なことなどから、母結晶が励起されて生じた電子正孔対が直接 Pr に移るのではなく、その再結合過程から Pr へのエネルギー移動が主過程となっていると示唆された。

研究成果の概要（英文）： We tried to elucidate the luminescence mechanism of a representative perovskite oxide phosphor of PCSTO with the aid of a monolayer-forming technique. The experiments revealed that both the UV and carrier-injection excitations create the same excited state of Pr, that both excitations need ca. 4 eV, and that in the carrier-injection case the recombination with the carriers (carrying opposite charges) trapped at the PCSTO/electrode interface is crucial. Consequently, it is supposed that not the transport of the excitons themselves, but the energy transfer from them excites Pr.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：光物性、ペロブスカイト型酸化物蛍光体、エネルギー移動、単分子膜

1. 研究開始当初の背景

蛍光体は、CRT や蛍光灯など従来型の電化製品に用いられているのみならず、プラズマディスプレイや FED、照明用白色発光ダイオードなど最新のエレクトロニクス製品にとっても欠かせない重要なキーマテリアルで

ある。しかし、従来の硫化物を主体とする蛍光体には、耐環境性に問題があった。そのため、化学的に極めて安定なペロブスカイト型酸化物において強い蛍光が実現されると、それに必要とされる希土類元素の量が極めて微量であることも相まって、大きな話題とな

った。母結晶が透明であるという特徴を生かした産業応用への期待も大きく、発光波長の多様化やエネルギー効率の向上、応用範囲の拡大に向けた研究が盛んに行われるようになっていた。

ペロブスカイト型酸化物蛍光体の発光機構に関しては、低温では自己束縛励起子からの発光が発光中心からの発光と競合することから、発光中心が直接光励起されるのではなく、光励起されたキャリアのエネルギーが発光中心に伝達されるのである、ということが既に確認されていた。しかし、光励起により生じた母結晶中のキャリアから、どのような経路で発光中心にエネルギーが伝達されるかは、未解明であった。

一方、研究代表者は、長らく Langmuir-Blodgett 法 (LB 法) を用いた機能性単分子膜の研究に携わっていた。なかでも、有機・無機複合系や J 会合体 (色素分子が頭尾型に整列した会合体で、励起状態が非局在化することが特徴、光合成における光捕集アンテナ系と関連が深い) を単分子膜化する技術に関して、多くの知見を有していた。そこで、この単分子膜形成技術を応用することにより、ペロブスカイト型酸化物蛍光体における発光機構、特にエネルギー伝達の経路を明らかにすることができれば、ペロブスカイト型酸化物蛍光体に関する学術の進展と、それを礎とする産業応用とに大きく資すると考えた。

2. 研究の目的

単分子膜形成技術を応用することにより、有機無機ハイブリッド薄膜を介して透明基板上にペロブスカイト型酸化物蛍光体の結晶性薄膜を作製しその発光スペクトルを詳細に検討する、上記ペロブスカイト型酸化物蛍光体薄膜上にさらに色素薄膜を作製してそれによる増感または消光効果を観測する、などして、ペロブスカイト型酸化物蛍光体における発光機構を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 代表的なペロブスカイト型蛍光体である $\text{Pr}_{0.002}(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.997}\text{TiO}_3$ (以下では PCSTO と略記) の薄膜について、蛍光 (PL) スペクトルと電界効果発光 (EL) スペクトルの詳細な比較を行い、励起方法の違いによりエネルギー伝達経路に差異が生じるかを検討する。

(2) PCSTO 薄膜上に有機色素単分子膜を形成する技術を開発する。

(3) (2) で開発した技術を用いて PCSTO 薄膜上に種々の有機色素単分子膜を形成し、それによる増感/消光効果の検出を試みる。

(4) PCSTO 薄膜を導体で挟んだ MIM 構造の EL

素子に交流電圧を印加し、電流の時間変化と発光強度の時間変化とを比較し、エネルギー伝達経路に関する知見を得る。

4. 研究成果

(1) 代表的なペロブスカイト型蛍光体である PCSTO の薄膜について、蛍光 (PL) スペクトルと電界効果発光 (EL) スペクトルの詳細な比較を行った。

① 次の装置的な準備を行った。まず、PL と EL のスペクトルを同一の分光器で測定することを目的に、ファイバー入力が可能で、紫外域から近赤外域までを一度に測定可能な、高感度ポリクロメーターを作製した。また、PL スペクトル観測のため、Xe ランプを光源とし、連続的に波長を変化させることのできる光照射装置を作製した。さらに、EL スペクトルの印可電圧振幅依存性や周波数依存性を検討するため、CCD 検出器の暗電流のドリフトの影響を排除できるよう、印可電圧の包絡線を CCD のシャッターに同期させて変調する工夫を行った。

② 3. (3) で述べた研究方法も念頭に置いて、紫外光に対して透明な基板上に良質なペロブスカイト型蛍光体薄膜を作製する技術を開発した。具体的には以下の通りである。ペロブスカイト類似構造を持つ $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を K^+ の層で剥離すると、厚さ約 1nm、面積 10^4nm^2 オーダーの $(\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10})^-$ の単層膜 (以下 CNO と略記) が得られる。この CNO の希薄水溶液 (4mg/L) 上にカチオン性界面活性剤 $[\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{16}\text{H}_{37})_2]^+$ (以下 DOA と略記) を滴下、直ちに表面圧 8mN/m まで圧縮し、ついで 2 時間ほど放置して水面上の DOA 単分子膜に CNO を吸着させ、その後 40mN/m まで圧縮してから Langmuir-Blodgett (LB) 法を用いて石英基板上に DOA-CNO 複合膜を移行させることで、極めて緻密で平滑性の高いシード層を得ることに成功した。このシード層上にパルスレーザー堆積法 (PLD) やゾルゲル法で PCSTO を堆積させ、次いでアニールすることにより、結晶性の良い微結晶が一軸配向した蛍光体薄膜を得ることに成功した。一方、Nb をドーブした SrTiO_3 単結晶基板上に PLD により PCSTO と透明電極である Sb ドープ SnO_2 を順次堆積することにより、MIM 構造を有する EL デバイスを作製した。

③ 上記②で作製した試料について①で準備した装置により発光スペクトルを測定した。その結果、波長 610nm 付近に観測される主発光帯の位置やピーク形状のみならず、700、820、880nm 付近に観測される弱い発光帯の位置やピーク形状に至るまで、PL スペクトルと EL スペクトルは完

全に一致した (図 1)。

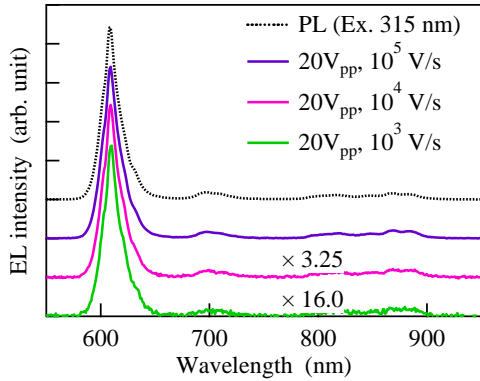


図 1 PL と電圧時間変化率を変化させた時の EL

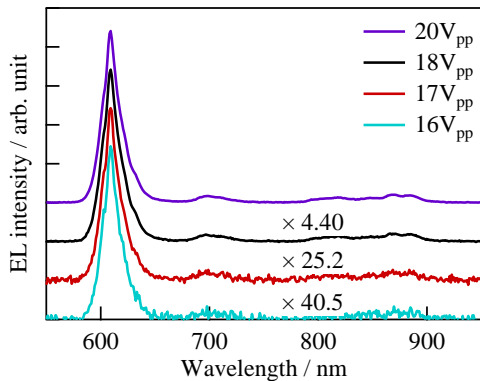


図 2 印加電圧の振幅を変化させた時の EL

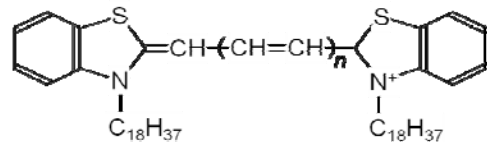
さらに、EL デバイスに印可する電圧の時間変化率 (図 1) や振幅 (図 2) を変化させた場合でも、発光スペクトルの形状は全く変化しなかった。これらのことから、PL の場合でも EL の場合でも、発光中心である Pr は同一の励起状態へと励起されていると推測される。

(2) PCSTO 薄膜上に有機色素単分子膜を形成する技術を開発した。

① Max-Planck 研究所の Hans Kuhn らが示したように、エネルギー伝達機構を検討するに当たっては、蛍光体や色素の薄膜を間隔を精密に制御して配置し、その増感現象や消光現象を観測するのが有力な手段となる。そのような実験を行うため、PCSTO 薄膜上に光学的性質の知れた有機色素単分子膜を形成する必要がある。LB法を用いれば水面上に有機色素単分子膜を形成しそれを固体基板上に移行できる。しかし、一般には、固体基板上への移行に際し、その表面構造に影響されて有機色素分子が再配列し光学的な性質が変化する可能性が大きい。そこで、(色素膜自体の光学的性質を調べるために用いる) 石英基板上でも、PCSTO 薄膜上でも、同じ分子配列を実現できる製膜法を開発

する必要がある。

- ② 上記(1)-(2)において石英基板上に PCSTO 薄膜を作製するためのシード層を用意する方法を検討する中で、有機色素と CNO との複合化が、固体基板上への移行時における色素分子の再配列を防止することに思い至った。水面上の単分子膜を固体基板上に移行する際に分子が再配列してしまうのは、言うまでもなく水面と固体基板とが分子に対して異なる力場を提供しているからである。そこで、水面上で予め 10^4 個オーダーの有機色素を CNO の上に固定してしまい、その複合体ごと固体基板上に移行すれば、分子の再配列が起こる要因はなくなる。
- ③ CNO と複合化させるには、カチオン性の両親媒性色素分子が適している。また、増感/消光効果を検討するに当たっては、色素の吸収波長を調整できることが望ましい。そこで共役系の長さが異なるシアニン色素長鎖置換体二種 (図 3) を用意し、水面上での CNO との複合化と生じた複合膜の個体基板上への移行を試みた。
- ④ その結果、CNO との複合化により、水面上で色素分子が占める面積 (占有面積) が約 2 倍に増大することが観測された (図 4)。また、色素の吸収スペクトルが、溶液状態におけるそれとは異なることも見出された (図 5)。さらに得られた赤外吸収スペクトルをも考え合わせると、これらの色素は水面上で CNO と複合化し、発色団長軸を CNO の面と平行にして (すなわち水面や基板面と平行にして) 配列するようになったことが分る。



NK2638: $n=0$,
NK2622: $n=1$

図 3 CNO とハイブリッド化させた有機色素

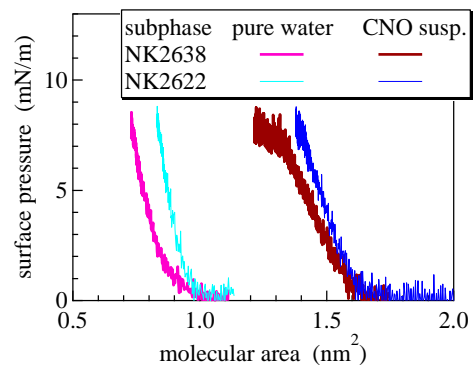


図 4 CNO との複合化に伴う占有面積の変化

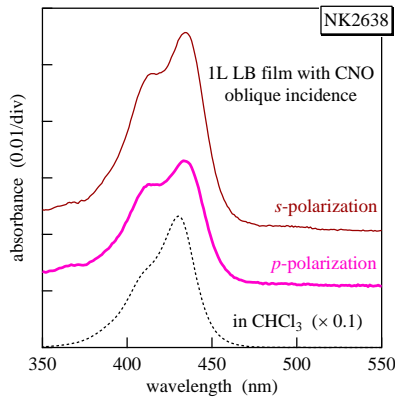


図5 CNOと複合化した色素の吸収スペクトル

(3) 上記(2)で開発した技術を用いて PCSTO 薄膜上に種々の有機色素単分子膜を形成し、それによる増感/消光効果の検出を試みる予定であったが、東日本大震災(電力不足・研究排水設備の不全)の影響により、中断を余儀なくされた。このため、下記(4)に研究資源を重点的に投入した。なお、今後十分な電力供給が見込める状況になり次第、この方向の研究も再開する予定である。

(4) PCSTO 薄膜を導体で挟んだ MIM 構造の EL 素子に交流電圧を印加し、電流の時間変化と発光強度の時間変化とを比較した。

① 図6に示す電流・発光波形同時計測装置を組み上げた(試料の下部電極が接地されている)。無機 EL デバイスを駆動するのに標準的である 1kHz の正弦波電圧を試料に印加したところ、極めて複雑な電流波形と、電圧の極性に依存する発光強度とが観測された(図7)。

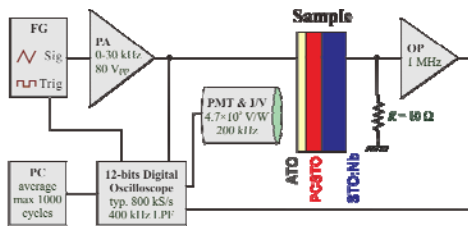


図6 電流・発光波形同時計測装置

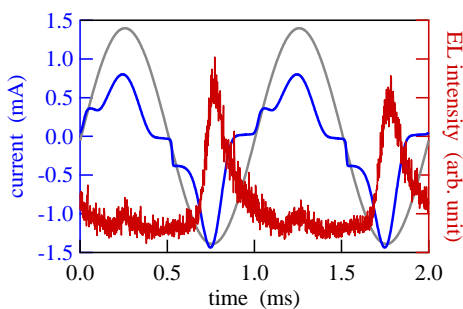


図7 正弦波電圧印可時の電流・発光波形

② より詳しい解析を行うため、振幅を 20Vpp に固定した様々な周期の台形波電圧を試料に印可し、電流および発光波形を観測した(図8)。現象が線形であれば単一のフーリエ成分を観測できる正弦波での実験が有効であるが、非線形性の強い場合にはそれが当てはまらない。一方、台形波電圧は電圧一定の部分と電圧変化率一定の部分とで構成されており、非線形現象の解析に適している。図8(b)のデータを、電圧を横軸にして整理すると、同じ電圧に対しても電圧変化率の符号と大きさに応じて電流が異なることが分かる(図9)。近似的に言えば、この電圧変化率依存性が容量的な振舞を、電圧変化率依存性を平均化した曲線が抵抗性の振舞を表していることになる。±1V 付近で容量が大きく変わる相転移が生じていること、±5V 以上の電圧を印加すると電圧と共に急激に抵抗が小さくなること、印可電圧の極性に対する電流値の非対称性はあるものの高々2倍程度であること、が分かる。

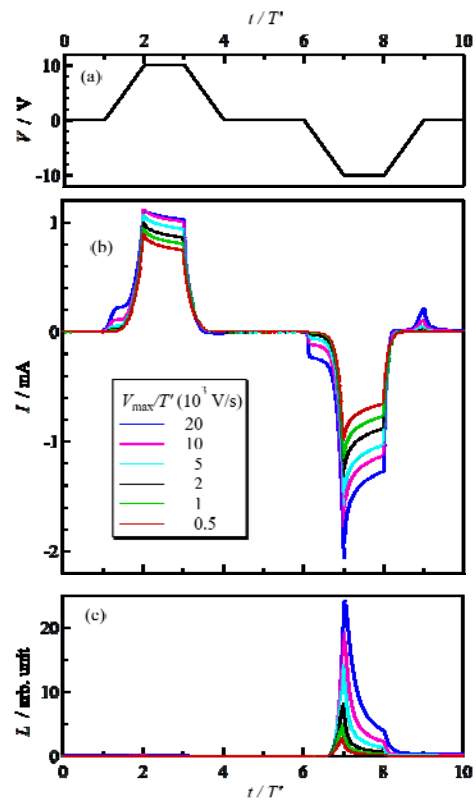


図8 台形波電圧(a)印可時の電流(b)および発光波形(c)の台形波周期(T)依存性

③ 図8(c)に示した発光強度 L を同図(b)に示した電流の絶対値 $|I|$ で規格化し、印可電圧に対してプロットした(図10)。 $L/|I|$ の最大値は電圧変化率が大きい時の方が大きいのだが、興味深いことに、印可電圧の小さい所では電圧変化率が小さい場

合の方が L/I は大きくなる。これは、PCSTO 薄膜に電荷が注入されてから発光が生じるまでの間に時間遅れがあるためと解釈される。図 7 においても、よく見ると電流ピークから遅れて発光ピークが現れていることが分かるので、この解釈は正しいであろう。

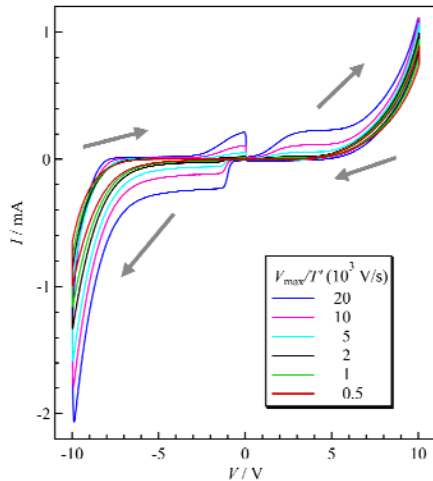


図 9 電流－電圧特性とその電圧変化率依存性

電荷注入と発光との間に時間的遅れがあるとすれば、真の発光閾値電圧を知るには、小さい電圧変化率で実験を行うことが望ましい。ところが、電圧変化率を小さくすると発光が弱くなり実験が困難となる。そこで、次のような方法で発光閾値電圧の見積もりを行った。まず、図 10 において電圧 V が比較的小さい所での L/I を、 M と V_{th} をパラメータとして、次式でフィッティングした。

$$L/I = M(|V| - V_{th})^3$$

得られた M と V_{th} を電圧変化率に対してプロットしたのが図 11 である。 V_{th} の電圧変化率依存性をさらに次式でフィッティングしたところ、電圧変化率 $\rightarrow 0$ での発光閾値電圧として、 $V_0 = 4.0$ V という値を得た。この値は、PCSTO の PL の励起スペクトルのピークである 3.9 eV と極めて良く対応する。

$$V_{th} = V_0 + V_1[1 - \exp(-k|dV/dt|)]$$

- ④ ところで、電流値のそれに比べ、発光強度の印可電圧極性依存性は非常に大きい (図 9 (c))。このことは、MIM 構造型 PCSTO 薄膜 EL 試料における発光が、PCSTO と上下何れかの電極との界面において主として生じる現象であることを示唆している。何故なら、PCSTO 薄膜に注入される電荷量の印可電圧極性非対称性は小さく、また上下何れの電極界面においても

主として注入される電荷は電子であると考えられるため、PCSTO 膜の内部における電荷分布には大きな印可電圧極性非対称性が生じることはないと考えられるからである。

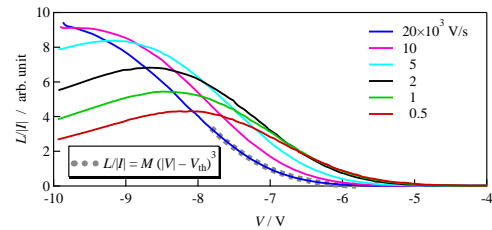


図 10 発光強度と電流との比

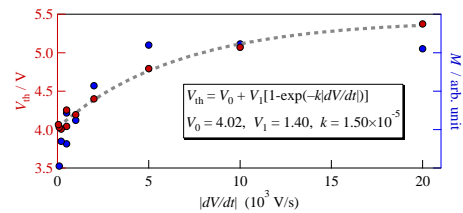


図 11 発光閾値電圧の電圧変化率依存性

- ⑤ 一方、電圧変化率が小さい場合には印可電圧が大きくなる過程で却って L/I が小さくなる現象が観測されている (図 10)。通常、より大きなエネルギーを持って注入される電荷の方がより発行に寄与すると考えられるので、この現象は一見不可思議に思える。しかし、次のような発光機構を仮定すれば、この現象も説明できる。すなわち、この EL 試料を交流駆動すると、上部電極が負になる半周期において電荷が注入されると、その直前の半周期において電極界面にトラップされていた反対電荷との再結合が生じるが、その一部では発光中心へとエネルギー移動が起り、発光に至る。電圧変化率が小さいと一つの半周期内で発光している時間が長くなり、その間に反対電荷を消費してしまうので、途中から L/I が減ってしまう。上記における「注入される電荷」と「トラップされていた反対電荷」のどちらが電子であり正孔であるのかは、本課題における実験だけからでは判別することはできない。但し、一般に STO 関連物質 n 型半導体であることを考え合わせれば、薄膜内部に拡散できず界面にトラップされているのは正孔であろうと推測できる。

- (5) 上記の実験結果と考察から、下記が結論される。第一に、PCSTO 薄膜においては、紫外線励起による PL であっても、電荷注入励起による EL であっても、発光中心である Pr が励起される状態は同一である。第二に、PL

であっても EL であっても、発光に必要な励起エネルギーはほぼ 4eV であり、母結晶である CSTO のバンドギャップに相当する。第三に、EL は PCSTO と電極との界面において生じる現象であり、正孔のトラップされているところへ電子が注入されることによる再結合過程から Pr へとエネルギー移動することで起こる。このとき、界面において生じる電子正孔対(励起子)の薄膜内部への拡散は無いものと思われる。PL においてもおそらく、励起子が直接 Pr に移るのではなく、エネルギー移動が主過程となっていると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① 池上敬一、陸明、大野龍造、米川公博、三浦登、高島浩、Nonlinear Electrical Properties of Thin Films of a Light-Emitting Perovskite-Type Oxide $\text{Pr}_{0.002}(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.997}\text{TiO}_3$ 、Procedia Engineering、査読有、Vol. 36、2012、388-395、DOI: 10.1016/j.proeng.2012.03.057
- ② バン・スンヒュク、星靖、蛭名武雄、池上敬一、Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of Organic Dye-Inorganic Nanosheet Hybrids、Transactions of the Material Research Society of Japan、査読有、Vol. 36、2011、149-152、なし
- ③ 池上敬一、手塚裕之、星靖、蛭名武雄、高島浩、Adsorption of Anionic Nanosheets from Their Dilute Colloidal Suspensions onto Gas-Liquid Interfaces with and without a Langmuir Film of Cationic Surfactant、Langmuir、査読有、Vol. 26、2010、2514-2520、DOI: 10.1021/la902788b

[学会発表] (計 1 4 件)

- ① 池上敬一、陸明、大野龍造、米川公博、三浦登、高島浩、 $\text{Pr}_{0.002}(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.997}\text{TiO}_3$ ペロブスカイト蛍光体薄膜の非線形導電現象、第 59 回応用物理学関係連合講演会、2012 年 3 月 15 日、早稲田大学 (東京)
- ② 池上敬一、ラングミュア・プロジェクト法を用いた 金属酸化物-有機単分子膜複合体の作製と応用、1st Workshop on New Frontiers in Ferroelectrics、招待講演、2012 年 2 月 22 日、国立日高青年の家 (北海道)
- ③ 池上敬一、L B 法を用いた有機無機ナノ

複合体の作成、電気学会「有機薄膜及び複合膜のナノ界面物性とデバイス・センサ応用調査専門委員会」第 12 回委員会、招待講演、2010 年 02 月 05 日、東京海洋大学 (東京都)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: ラングミュア・プロジェクト絶縁薄膜およびその作成方法

発明者: 池上敬一、杉本崇、蛭名武雄、星靖、大貫等、望月健吾

権利者: 産業技術総合研究所、東京海洋大学
種類: 特許

番号: 特願 2010-047499

出願年月日: 2010 年 3 月 4 日

国内外の別: 国内

[その他]

○アウトリーチ活動 (計 2 件)

- ① 池上敬一、高島浩、茨城工業高等専門学校 (本科生 13 名+引率教官 3 名) 見学会受入、2010 年 12 月 27 日、産業技術総合研究所 (茨城県)
- ② 池上敬一、東京海洋大学海洋工学部海洋電子機械工学科 (1 年生 8 名+引率教官 1 名) 見学会受入、2011 年 10 月 30 日、産業技術総合研究所 (茨城県)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池上 敬一 (IKEGAMI KEIICHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・副研究部門長

研究者番号: 5 0 3 5 6 4 1 6

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

高島 浩 (TAKASHIMA HIROSHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・酸化物デバイスグループ・主任研究員

研究者番号: 1 0 3 5 7 3 5 3