

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 22 日現在

機関番号：82108
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2009～2011
 課題番号：21560037
 研究課題名（和文） 光励起-誘電緩和測定法の開発：光活性種の励起・脱励起過程の選択定量分析
 研究課題名（英文） Development of photo-excited dielectric relaxation method: selective and quantitative analyses of excitation and relaxation processes of photoactive sites.
 研究代表者
 石井 真史（ISHII MASASHI）
 独立行政法人物質・材料研究機構・表面構造・物性ユニット・主任研究員
 研究者番号：90281667

研究成果の概要（和文）：光電子デバイスの材料として注目されている希土類添加半導体について、発光機構を電気測定（電荷の動的挙動）により分析する光励起-誘電緩和法を提案し、装置を開発した。装置を使って、サマリウムを添加した酸化チタンなどの室温発光材料の発光素過程を選択的かつ定量的に分析することに成功した。また、消光をもたらす電荷の散逸過程も同手法で見出した。更に、発光・消光を起こす酸化チタン微結晶界面の特性を詳らかにすることが出来た。

研究成果の概要（英文）：Rare-earth doped semiconductors are one of topical materials for opto-electric devices. I proposed a new analytical technique of luminescence mechanisms of the materials by using an electronic technique, namely, photo excited dielectric relaxation (PEDR). An experimental setup for PEDR was developed. Selective and quantitative analyses of elementary processes for luminescence of Sm doped TiO₂ were successfully realized with the setup. Moreover, charge dissipation processes that cause quenching were identified. Interface states of TiO₂ microcrystals which induce luminescence and quenching were characterized.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2010 年度	500,000	150,000	650,000
2011 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：薄膜・表面界面物性(A)薄膜

1. 研究開始当初の背景

希土類添加半導体は、光電子デバイスの素材として長い間研究されてきた。この材料の魅力は、母材に特定のものを想定しておらず多くの半導体に適用できること、希土類の内殻遷移を使うことで、鋭い発光が得られること、添加する希土類で発光波長を選べること、

など数多い。

一方で、半導体を介して希土類を間接励起するため、直接励起に比べて励起過程は複雑で、発光の機構の理解は困難である。例えば、基本的なフォトルミネッセンス (PL) の発光過程であっても、

① ホストとなる半導体のバンド間励起によ

る電子・ホール (e-h) の生成
 ② 欠陥 - 希土類複合体の電荷の捕獲
 ③ その複合体での電荷の再結合
 ④ 再結合エネルギーの希土類への伝搬
 を経て、ようやく希土類が励起されると言われている。この機構は、主に光学測定によって検証されてきた。

しかし光学測定から分かることは、最終的な発光特性であり、その前段階の①-④の各過程の特性ではない。またこうした複雑な励起過程では、熱化による発光に寄与しない損失要素が多くなっていくことが予想されるが、発光しない要素を光学測定から議論することには、原理的に無理・矛盾がある。

改めて①-④を見ると、希土類の励起は「電荷の動き」の結果と言える。発光に寄与しない損失要素も、励起された「電荷の散逸」に他ならない。すなわち、電荷の挙動が、希土類の発光効率を決定している。電荷の挙動を、光学測定ではなく電気測定で観れば、直接多くの情報が得られることは疑いない。

一方で電気測定は、発光に無関係の電荷の挙動も同時に観測してしまう。特に希土類添加半導体の様に、高濃度の不純物を半導体に添加した場合、多くの欠陥が作られる。こうした価電子状態は単一の電荷の動きをもたらすとは思えない。明らかに発光過程に関係する電荷の挙動を逐一選択的に分析する方法が必要不可欠である。

2. 研究の目的

希土類半導体内で発光に寄与する電荷の挙動を、選択的かつ動的に分析する手法を開発し、実際の系に適用して、機構解明を行う。具体的には、励起光を照射した状態で電気測定を行い、暗時と比較することで発光過程に関連する電荷を抽出する。更に各サイトの各過程を分離するために、静的な電気特性ではなく動的な周波数応答を測定する誘電緩和法を適用する。この新たな手法を「光励起誘電緩和法、PEDR」と呼ぶ。本報告では、PEDRの原理、装置、成果をまとめ、将来への展望を述べる。

3. 研究の方法

(1) 測定原理

従来の誘電緩和では、交流電源から最低限の電荷が注入されるため、図 1(a)のように平衡状態で過程が進む。交流電源が低周波で、電荷が捕獲準位から抜け出せる時間が十分ある場合は、伝導は抵抗成分で近似できる。しかし高周波が印加され、電界の交番の時間と、電荷が捕獲準位から抜け出す時間が近づくにつれて、電荷は交番に追従できなくなり、結果的に電荷の伝搬特性は、図 1(b)のように電圧と電流に位相差 θ をもたらす容量成分として認識され始める。この周波数の上昇に伴

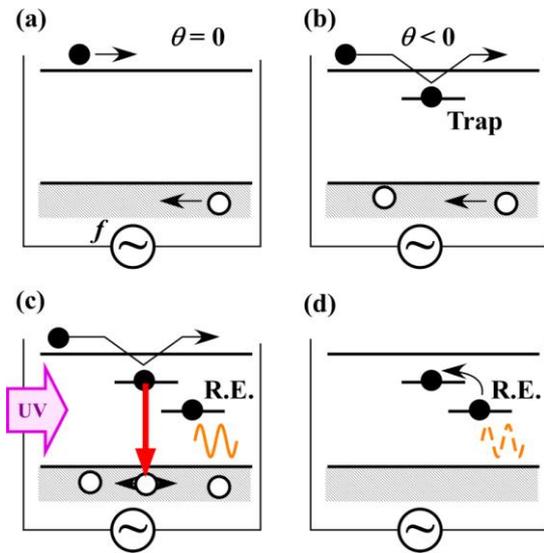


図 1 光励起誘電緩和の原理

う電荷の挙動の変化は、抵抗性 ($\theta = 0^\circ$) から容量性 (位相差 $\theta = -90^\circ$) への緩和と言える。このふるまいを持つ被測定系は受動素子で構成される交流回路に他ならず、従って電荷の周波数応答は、複素インピーダンス Z^* で表現できる。複素インピーダンスの実部 (レジスタンス、以下 Z' と表記) が抵抗成分、虚部 (容量性リアクタンス、以下 Z'' と表記) が容量成分を意味する。これら二成分が等しくなる周波数を臨界周波数 f_c と呼び、緩和過程を指標化するのによく用いられる。臨界周波数は欠陥種によって異なる為、複数の緩和過程が混在していても、交流電源の周波数を掃引しその応答特性を観測することで分離して観測できる。すなわち誘電緩和測定は複数種の電荷の挙動を分離でき、不均一な系の個別の解析に適しているという特長を持つ。

次に光励起を行う場合を考える。この場合は大量の電子とホールが半導体中に注入されるため、図 1(c)に示すように、捕獲された電荷はこれらの光励起によって生成された電荷と再結合を起こす。この過程は捕獲準位からの電荷の抜け出しに相当する為、再結合の時定数に対応した新たな緩和過程が生じる。これが PEDR のスペクトルとなる。捕獲準位を介した電荷の再結合が希土類を励起することから、結局 PEDR は発光特性を反映したものになると期待される。PEDR では光照射に依存しない緩和過程も同様に観測するため、実際は電荷捕獲と電荷再結合の緩和過程はスペクトル内に重畳してくる。しかし、これらは基本的に異なる f_c を持つ為、解析式を用いれば分離可能である。更に暗時との比較を行えば、どれが光照射に固有な再結合過程であるかの判別が可能である。翻って、電気測定は、その電荷の動きが発光をもたらすか、あるいは消光を起こすかには無関係であることに注意すれば、温度消光の機構解明な

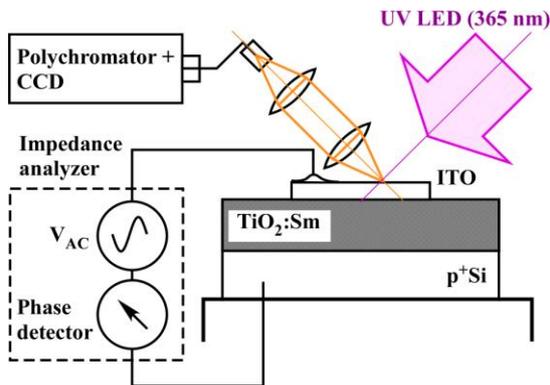


図 2 開発した光励起-誘電緩和

どに必要な、電荷の散逸過程の観測・解析にも本手法が使えることがわかる。図 1(d)に示す希土類からの逆伝搬など、発光効率を決めている多数の要素を逐一解析できる利点を持つ。

(2) 測定方法

開発した装置の概略図を図 2 に示す。測定試料は、代表的には Sm を添加した TiO₂ (TiO₂:Sm) であり、表面と裏面に電極を設けて並行平板型とした。表面側は透明電極 (Indium tin oxide, ITO) とし、波長 365 nm の UV LED (OMRON, ZUVH-20M) を使って TiO₂:Sm を励起した。照射密度は 17-20 mW/cm² とした。誘電緩和測定にはインピーダンスアナライザ (Wayne Kerr, 6440B または Hewlett Packard, 4192A) を用いた。

TiO₂:Sm はレーザーアブレーション法で成膜した。レーザーには Q スイッチ YAG レーザー (4 ω = 266 nm)、アブレーションのターゲットに Sm₂O₃ (1 wt%) を混ぜて焼結した TiO₂ を用いた。成膜時、チェンバー内は酸素 (1.3 Pa) を封じ込めた。基板は (100) 方位の p⁺-Si とし、成膜温度は室温とした。形成した薄膜は、更に電気炉を使って酸素雰囲気中 (大気圧) で 3 分間加熱し熱活性化させた。実験では加熱温度をパラメータとして特性を調べたが、発光強度が最大になる条件は 700°C であった。基本的に、この条件で出来る試料はアナターゼ型の TiO₂ である。

4. 研究成果

本課題の実施期間中に、当初計画を上回る研究成果が得られたが、その主なものの概略を以下にまとめる。詳細は論文または〔その他〕に示す頒布用冊子として刊行した報告書をご参照いただきたい。

(1) 希土類の励起過程の選択定量分析

図 3 は、本手法により初めて直接的に確認された (a) 電荷の捕獲スペクトル、(b) 再結合スペクトルである。これは 1 で述べた②と③の励起過程に相当する。従来、光学測定で間接

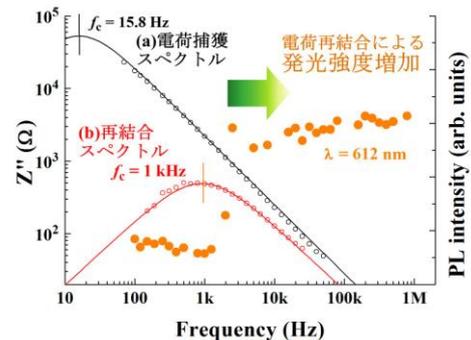


図 3 (a)電荷捕獲と(b)再結合の各素過程を示すスペクトル

的に信じられていた素過程が、本研究により初めて直接的に確認された。スペクトル解析により、捕獲の応答速度は約 15 Hz、再結合の応答速度約 1 kHz と見積もられた。本課題にある通りの「光活性種の励起の選択定量分析」が達成されたことを示す代表的なデータである。

PEDR の原理から分かるように、十分に高い周波数の交番電場内では、一旦エネルギー的に安定な捕獲準位に捉えられた電荷はもはや抜け出すことができず、閉じ込められてしまう。希土類添加半導体の場合に極めて重要な特徴として、この閉じ込め作用は電荷の再結合を促し、最終的に発光強度を促進することが予想される。すなわち、PEDR と同時に発光測定を行うことで、より明確に発光に寄与する捕獲中心を特定できる。このことを実験的に示したのが、図 3●で示した f_c を境にした発光の増進である。

(2) 希土類の脱励起過程の選択定量分析

前節(1)の励起過程に対する脱励起過程の選択定量分析のために、励起紫外光源の照射状態から非照射状態へのインピーダンスのステップ応答を調べた。これは誘電緩和 (周波数応答) が時間応答とフーリエ変換を介して繋がっていることを応用した分析テクニックである。図 4 がそのステップ応答結果の例である。これにより、応答速度約 2.2 Hz と極めて低い電荷移動が脱励起過程として見いだされた (図中の”遅い応答”)。これは光学測定からは見いだされておらず、電気測定の利点を活かして、非発光の電荷の散逸過程を観測することができたと言える。

(3) 脱励起要因の特定

本課題で用いた半導体 TiO₂ は希土類を添加することで良好な光学特性を示すことが知られているが、それと同時に、光触媒として用いられるなど化学的に高活性であることが知られている。この化学活性は TiO₂ 自身に O の欠損を形成し、または結晶相を変化させる。TiO₂ の化学活性の添加 Sm 励起への

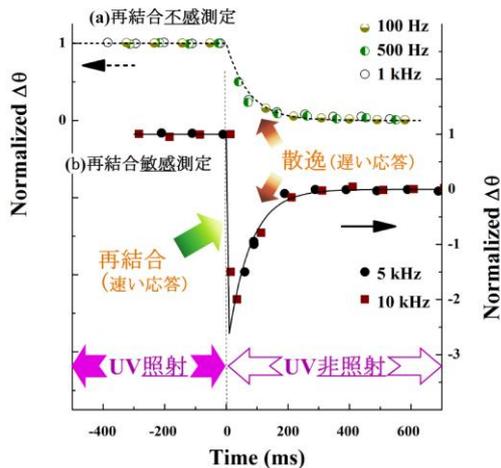


図 4 紫外励起光のステップ応答による消光素過程の観測例

影響を PEDR によって定量評価した。その結果、次のことが明らかになった。

- ① O 欠損があるアナターゼ型 TiO_2 界面には不均一な電荷捕獲中心が形成される
- ② この捕獲中心は、電荷の散逸を伴う低抵抗の領域を結晶間隙に形成し、電荷の再結合、すなわち Sm の励起効率を低下させる。
- ③ 完全なアナターゼ型 TiO_2 が形成された後でも、還元により浅い捕獲中心が形成される。
- ④ この浅い準位は電荷の散逸を促す約 11.4 kHz の速い応答を示し、Sm の励起効率を低下させる。

(4) 国内外の状況と今後の展開

本課題では先駆的に光励起状態にある希土類添加半導体の電荷の動的振舞を分析する手法を開発し、希土類の励起と脱励起過程を選択的かつ定量的に分析した。発光材料を電気的に分析する手法は、例えば J. Ueda *et al.*, *J. Appl. Phys.* 110, 053102 (2011) など報告が見られるようになってきたが、基本的には静的な直流電気特性であり、本研究課題のように動的な応答特性を交流電気特性から議論したものはない。しかし、動的な特性ですべてが理解されるわけではなく、動的・静的な電気測定、光学測定などを駆使して多面的に発光材料を分析する必要があると思われる。

特に希土類は、現状では発光材料に欠くことができない重要な元素である。地下資源が豊かとは言い難い日本の置かれた状況は厳しく、国際問題をはらんだ懸案事項になっている。希土類の発光効率を上げ、利用率を向上させる為に、本「光励起-誘電緩和測定法」は有用である。なぜなら、本法は発光せずに無駄に終わる素過程が観測できる数少ない方法だからである。また、本手法で得られた電荷の動的過程を模倣することが、新たな代

替材料の開拓につながると期待される。

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 8 件)

- ① M. Ishii, B. Towlson, N. Poolton, S. Harako, X. Zhao, S. Komuro, and B. Hamilton, Effects of oxidization and deoxidization on charge-propagation dynamics in rare-earth-doped titanium dioxide with room-temperature luminescence, *Journal of Applied Physics*, 査読有, 111, 2012, 053514-1 - 053514-8
- ② M. Ishii, S. Harako, X. Zhao, S. Komuro, and B. Hamilton, Observation of charge transfer process for optical emission of rare-earth dopant using electric probing technique, *Journal of Luminescence*, 査読有, doi: 10.1016/j.jlumin.2011.12.041.
- ③ M. Ishii, S. Harako, X. Zhao, S. Komuro, and B. Hamilton, Charge propagation dynamics at trapping centers that induce the luminescence of rare-earth dopants in wide-gap materials, *Applied Physics Letters*, 査読有, 99, 2011, 101909-1 - 101909-3

[学会発表] (計 2 3 件)

- ① M. Ishii, S. Harako, X. Zhao, S. Komuro, and B. Hamilton, Thermal quenching mechanism of Sm doped TiO_2 revealed from charge propagation analyses with electric measurement techniques, 4th International Workshop on Photoluminescence in Rare-earth: Photonic Materials and Devices, 2012年3月28日, Kyoto University (京都府)
- ② 石井 真史, Brian Towlson, 原子 進, 趙新為, 小室 修二, Bruce Hamilton, 光励起誘電緩和法(5): $\text{TiO}_2\text{:Sm}$ の温度消光における電荷の散逸過程, 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 (東京都)
- ③ M. Ishii, Charge propagation dynamics in rare-earth doped semiconductors: Photo-excitation, trapping and recombination for dopant luminescence, ISSP Special Seminar, 2011年10月19日, Latvia University (ラトビア)
- ④ M. Ishii, S. Harako, X. Zhao, S. Komuro, and B. Hamilton, Observation of charge transfer process for optical emission of rare-earth dopant by using electric

- probing technique, E-MRS 2011 Fall Meeting, 2011年9月19日, Warsaw University of Technology (ポーランド)
- ⑤ 石井真史, 希土類添加半導体の電荷伝搬ダイナミクスの光励起誘電緩和法による分析: 励起から発光まで, Global COE Seminar, 2011年5月16日, 大阪大学(大阪府)
- ⑥ 石井真史, 表面誘電緩和法 原理・応用例とこれから, 材料フォーラムソフトマテリアル分科会, 2011年1月14日, 産業技術総合研究所(茨城県)
- ⑦ 石井真史, 原子 進, 趙 新為, 小室修二, 光励起誘電緩和法: 手法開発と Sm₂O₃ 添加 TiO₂ への応用, 第57回応用物理学関係連合講演会, 2010年3月17日, 東海大学(神奈川県)
- ⑧ Masashi Ishii, Photon pumped electric force microscopy of Ge quantum dots, Photon Probes for Nanoscience, 2009年12月8日, University of Manchester (イギリス)

[産業財産権]

○出願状況(計2件)

名称: 誘電特性の温度依存性測定方法と測定装置

発明者: 石井真史

権利者: 物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2009-268185

出願年月日: 2009年11月26日

国内外の別: 国内

名称: 試料表面の誘電特性測定方法と測定装置

発明者: 石井真史

権利者: 物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2009-232222

出願年月日: 2009年10月06日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

石井真史, 「光励起-誘電緩和測定法の開発: 光活性種の励起・脱励起過程の選択定量分析」報告書(頒布用冊子)

6. 研究組織

(1)研究代表者

石井 真史 (ISHII MASASHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・表界面構造・物性ユニット・主任研究員

研究者番号: 90281667

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし