

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 11 日現在

機関番号：82108
研究種目：基盤研究(C) (一般)
研究期間：2014～2016
課題番号：26420287
研究課題名(和文)希土類添加材料の発光強度10倍増へのアプローチ：マイクロ波吸収による消光要因探求

研究課題名(英文) Approaches to 10 times intensification of rare-earth doped materials: Identification of luminescence quenching factors using microwave absorption properties

研究代表者
石井 真史 (ISHII, Masashi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点 表界面物理計測グループ・主幹研究員

研究者番号：90281667

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：希土類添加物は様々な色を発する発光中心として利用できるが、周囲との電荷のやり取りやエネルギー的な結合は、発光効率を向上させる場合/低下させる場合の両方があり得、その局所的なやり取りをマイクロ波特性を使って特定する研究を行った。希土類添加ガラスや希土類添加半導体のマイクロ波伝搬特性、電荷応答特性、光応答特性、高調波伝搬特性、雑音特性から、電荷やエネルギーの散逸を計測する新たな手法を数多く提示し、実際に発光強度との対応をとるとともに、新技術として注目されるGaN:Eu赤色発光ダイオードの発光強度の増大に成功した。

研究成果の概要(英文)：Since rare-earths are luminous at various wavelengths intrinsic to the elements, assembling rare-earth doped materials into devices realizes selectable-color emitters suitable for diverse industrial purposes. The rare-earth dopants which couple with surroundings electronically and/or energetically may have positive and negative effects in the emission intensity. We identified the atomic scale interactions by using electromagnetic technique in microwave region. Various high frequency properties such as microwave propagation, charge response, emission response, propagation of harmonics, and electronic noise, are successfully applied to the evaluations of local charge and energy transfers/dissipations. The microwave properties explained emission properties of the doped rare-earth consistently. From the results, guidelines for intensification of frontier devices such as GaN:Eu red LED are drawn up.

研究分野：電子物性計測

キーワード：希土類 マイクロ波 蛍光体 半導体 伝搬係数 高調波 応答解析 ノイズ分析

1. 研究開始当初の背景

機能性発光特性が得られる希土類添加材料は、医療応用・太陽電池応用で特に有望であり、近年盛んに研究されている。

医療応用例を図1に示す(T. Maldiney et al., JACS 133 (2011) 11810)。このラットのバイオイメージングでは、希土類添加材料への蓄光を人体への投与前に行い、その後は励起することなく病巣を光らせている。励起光の照射を無くすことで患者への負担を軽減し、同時に医療現場の制約を最小にできる。

希土類は、こうした機能性発光の最重要部であるにもかかわらず、その発光効率は周辺原子とのエネルギー的な相互作用で決まってしまう。それは、周辺原子がエネルギーの供給源であり、蓄積場所であり、また消費場所であるからである。こうした複雑な相互作用の結果、例えば半導体に添加した希土類の場合、発光効率は5%にも満たない。逆に言うと、相互作用を最適化し、消光要因を抑えることによって、現在よりも10倍以上の発光強度が期待される。

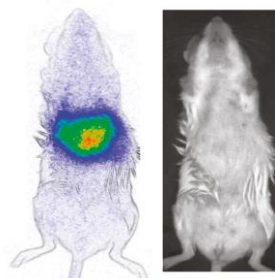


図1 希土類添加材料のイメージング応用

2. 研究の目的

希土類添加材料の発光強度を、これまでよりも10倍増やすことを狙い、マイクロ波共鳴吸収を利用して消光原因の分析・特定を行う。マイクロ波を使うことで、従来よりも観測域を局所化し、希土類添加物から数原子以内の欠陥や歪によって奪われるエネルギーを、吸収緩和から定量評価する。特に光励起状態の試料を計測することで、発光・消光に直接関係した緩和過程を選択的に抽出する。更にこれらの緩和時間を求めることで、エネルギーの流れを時系列的に並べ、律速過程を見出す。測定装置を作製し解析法を確立した上で、実際の有望材料に本手法を適用する。太陽電池の発電効率を上げる波長コンバーター、患者負担を軽減する生体イメージングを実現する長時間残光など、機能性発光の実用化と高性能化にも貢献する挑戦的研究である。

3. 研究の方法

最大 GHz までの高周波からマイクロ波の透過特性、電氣的または光学的応答特性を用いて、希土類を含む各種先端材料や先端デバイスの中で起こっている、発光中心近傍の局所的な特性を抽出し、注入電荷の捕獲特性とその機構、希土類へのエネルギー伝搬を解析する。下記の「4. 研究成果」では、数多い成果の中からいくつかを例示するが、開発し

た研究方法も述べる。

4. 研究成果

(1) 希土類添加ガラスにおける局所エネルギー散逸の解析

希土類を添加したガラスは、発光性機能材料として精力的に研究されている。ガラスには様々な欠陥が存在し、それゆえ希土類添加物との相互作用は十分に予想される。実際、消光の要因として欠陥の影響を挙げることは多いが、それを直接観測することは容易ではない。本研究ではマイクロ波共鳴吸収を使った、欠陥の局所的な“電荷の散逸”および“エネルギーの散逸”を直接観測する新たな手法を開発し、Nd₂O₃を添加したBi₂O₃-B₂O₃-Sb₂O₃ガラスに適用した。この試料は近赤外で広帯域発光する蛍光体である。Bi₂O₃-B₂O₃-Sb₂O₃ガラスには、可視域に特徴的な吸収を持つ欠陥があることがよく知られており、多価Biイオンが関係していると考えられている。この欠陥とNdの相互作用を可視吸収特性から確認し、マイクロ波測定結果との対応を明らかにした。更に、見積もられた局所的なエネルギー散逸がNdの消光とも関係することも明らかにした。

欠陥は、捕獲中心と捕獲された電荷が電気双極子を形成しているモデルで考えることができる。捕獲電荷はnmの範囲で広がっていると考えられ、双極子の共鳴的な吸収はマイクロ波領域にあると予想される。マイクロ波に対する双極子の応答は、交流電場 E₀ sin(ωt)による「ばねと緩衝器(ダッシュポット)」の強制振動と見なす古典モデルで書き下せる。これを解いて電場の伝搬係数を求めれば、それが欠陥の双極子の応答を表す。その実数成分は共鳴周波数ω₀近傍で、

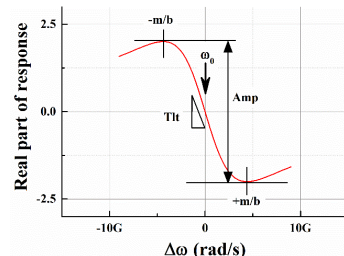


図2 応答特性(実部)の計算結果

$$\frac{e^2}{m} \frac{\Delta\omega / (2\omega_0)}{\Delta\omega^2 + (b/m)^2} \quad (1)$$

となる。ω₀は電子の質量mとばね定数kによって、(k/m)^{1/2}で与えられる。bはダッシュポットによる減衰定数、Δωはマイクロ波の角周波数ωとω₀の差である。図2の(1)の計算結果に記した共鳴応答の振幅 Amp は

$$Amp = \frac{(eE_0)^2}{2b\omega_0} = \frac{\overline{E_L(\omega_0)}}{\omega_0} \quad (2)$$

と表せ、欠陥のエネルギー散逸の時間平均E_Lが Amp とω₀から求まることがわかる。また(1)のω₀における傾き Tlt と Amp の比は、

$$\frac{Tlt}{Amp} = \frac{m}{b} = \frac{Q}{\omega_0} \quad (3)$$

となり、欠陥からの電荷の散逸を表す Q 値が Amp 、 Tlt 、 ω_0 から求まる。こうして(2)と(3)を使えば、局所的な、電荷とエネルギーの散逸がマイクロ波の伝搬特性から実験的に求まる。

試料は 1 mol% Nd_2O_3 を添加した $40Bi_2O_3-59B_2O_3-1Sb_2O_3$ とした。秤量した原料粉末 (Nd_2O_3 , Bi_2O_3 , B_2O_3 , Sb_2O_3) をアルミナ坩堝内で $1250^\circ C$ にて熔融し、ステンレス鋳型で約 1mm 厚の板状に成形した。この試料を 50Ω のマイクロストリップラインに並列接続 (シャントスルー) し、伝搬特性をベクトルネットワークアナライザ (Agilent E5071C) で測定した。

図 3(a)に Nd 添加前後の試料について多価 Bi 由来の欠陥の光吸収特性の測定温度依存性の測定結果をまとめる。更にこれらの試料をマイクロ波測定し、共鳴応答から図 2 の Amp と Tlt と ω_0 を各温度について見積もった。これらの値から式(2)により求めた \bar{E}_L の試料温度依存性を図 3(b) にまとめる。ここで \blacklozenge が Nd 添加前、 \blacklozenge が添加後を表す。同様に、式(3)から求めた Q 値の試料温度依存性を図 3(c)にまとめる。(a)-(c)の結果を比較すると、 Nd 添加前の可視吸収の温度依存性 (図 3(a)の \bullet) は、電荷の散逸 (Q 値: 図 3 (c)の \blacklozenge) で説明できるのに対して、 Nd 添加後の可視吸収の温度依存性 (図 3 (a)の \circ) は、エネルギー散逸 (\bar{E}_L : 図 3 (b)の \blacklozenge) で説明できることがわかる。すなわち Nd 添加前は、欠陥に捕獲されている電荷が熱励起されて空準位が増すために、温度とともに可視吸収が増すのに対し、 Nd 添加後は、捕獲電荷が周囲にエネルギーを散逸する新たな緩和過程により空準位が増すために、可視吸収が温度とともに増加することを示している。光学測定では予測不可能な、 Nd 添加による電荷散逸→エネルギー散逸のスイッチングを、マイクロ波測定では特定できたと言える。

Nd 添加後の周囲にエネルギーを散逸する過程 (図 3(b) \blacklozenge) は、この系では特に著しいマルチフォノン励起と言い換えられると考えられる。興味深いことに、 Nd の温度消光を調べてみるとこの特性ともよく一致することが明らかになった。すなわち、今回マイクロ波測定で見積もられた欠陥- Nd 相互作用による

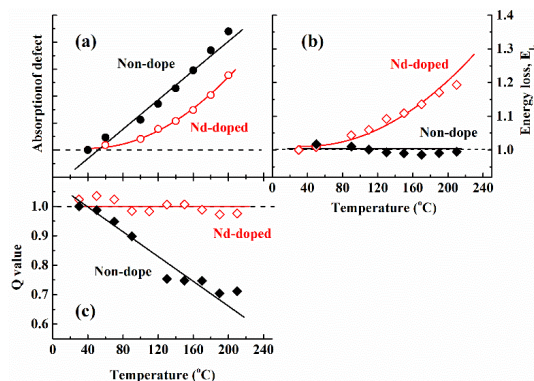


図 3(a)可視吸収、(b)エネルギー損失、(c) Q 値の測定温度依存性

局所的なマルチフォノン励起は、 Nd の内殻励起に伴う非輻射のエネルギー散逸過程も予測できる可能性を示している。

(2) GaN:Eu 赤色 LED の発光効率改善法と局所電子状態分析への応用

GaN:Eu は、Eu 不純物の $4f$ 発光遷移を使って GaN ベースで赤色発光が実現できる有用な材料である。既にこの材料により、サブ mW の赤色 LED ができており、InGaN 系の青・緑色 LED と組み合わせれば三原色が揃う。しかし、低濃度の Eu が発光中心であるため、注入電荷が材料を貫通し、「光らなかった」過程として終わるばかりか、熱的なダメージも引き起こす。ここでは GaN:Eu LED をパルス駆動し、注入電荷を往復運動させることで貫通を減らす、発光効率改善の成果を述べる。

今回使用した赤色 LED では p および n 型 GaN の間に活性層 GaN:Eu を挟み込んでいる。ここに信号発生器 (GW Instek, AFG-2005) で矩形波を印加する。適当な周波数を設定すれば、注入電荷は貫通前に向きを変え、活性層を往復運動する。pn 接合は 0 バイアスで障壁を持つから、矩形波は実用上有利なユニポーラで良い。発光強度を CCD カメラで計測し、最適周波数を特定するとともに、周波数依存性を分光分析 (Pulse-driven emission spectroscopy, PDES) する。

図 4 は、パルス電圧 $V_{pls} = 2.9 V_{p-p}$ の PDES スペクトル (発光強度のパルス周波数依存性) を示す。この電圧は発光の閾値に相当する。周波数の増加とともに発光強度が増大し、10kHz 程度でパルス駆動によって DC 駆動 (図の低周波極限) より発光効率が約 2 倍に達する事がわかる。この共振周波数 f_r は GaN:Eu 発光層の応答時定数 $\tau = CR$ (C : 静電容量、 R : 抵抗) に一致する。 f_r を越えた周波数では、往復運動の振幅が大きいうちは、電荷は Eu を跨いで動くものの (図中 L 領域)、振幅が小さくなると隣接する Eu の間を往復し始め発光強度は急速に下がる (同 S 領域)。発光効率の改善は V_{pls} が高くなるに従って進み、20mA の通常の注入条件では約 3 倍に達した。

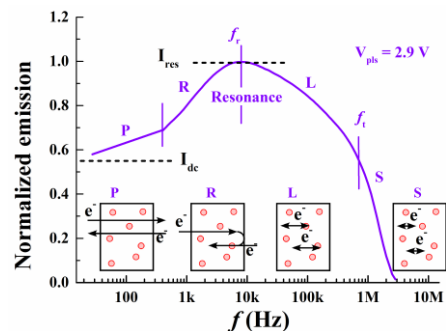


図 4 PDES による発光効率最大となる周波数 f_r の見積もりと分光分析

GaN:Eu に複数種含まれる Eu 赤色発光中心の理解は、励起波長と検出波長の二次元マッピングを行う先進的なフォトルミネッセンス CEES (Combined Excitation-Emission Spectroscopy) によって飛躍的に進んだが、実際に LED を作製すると、CEES の結果から期待される特性と必ずしも一致しないことも分かった。これは励起法の違い (光励起と電流注入) によると考えられ、従って、光励起ではなく電流注入を使った多次元マッピング分析法を新たに開発し、LED 固有の問題に取り組む必要がある。そこで PDES を発展させ、Eu 発光中心の三次元マッピングを実現し、発光中心の選択的な電子状態分析が実現できた結果を述べる。

CEES が励起波長を変化させるのに対し、PDES では LED をパルス駆動し、その周波数 f を変化させる。図 4 の特異的なスペクトル形状から明らかのように、PDES の f 特性には、Eu 発光中心の電荷捕獲特性が反映される。従って、PDES において発光波長を単色化・掃引すれば、発光波長とパルス周波数の二次元掃引となり、各点での発光強度は、電流注入に固有の発光特性の多次元マッピングとなる。

図 5 に PDES による「発光波長—パルス周波数 f —発光強度」の三次元マッピングの結果を示す。CEES では励起が共鳴的に起きるため、二次元的なマッピングで十分だが、PDES は広帯域の f 特性から電荷捕獲特性を判断するため、三次元の方が分かりやすい。例えば、本 LED の最大発光ピーク α で規格化した図 5 では、黒丸でトレースした別の f 特性 (電荷捕獲特性) を持つ発光 γ が、この図で視覚的に認識できる。明らかに α と γ は別の発光中心に由来する。更に同じ f 特性を持つ部分を細かく分離抽出すれば、特定の発光中心のスペクトルが選択的に得られる。図 6 は、こうして f 特性 (電荷捕獲特性) が同一のものをグループ化して分離した ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (挿入図) と ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ スペクトルである。すなわち図 6(a) と 6(b) はこの試料に混在する二種の発光中心の電子遷移を個別に表示していることになる。 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ と ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ は 5D_0 が共通であることから、二種の発光中心の 7F_2 と 7F_3 の電子状態がこの方法で詳らになった。

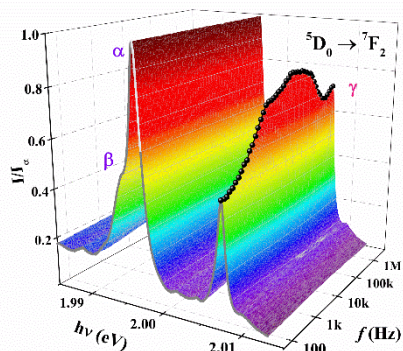


図 5 PDES 三次元マッピングによる電荷捕獲特性の分析および発光中心の弁別

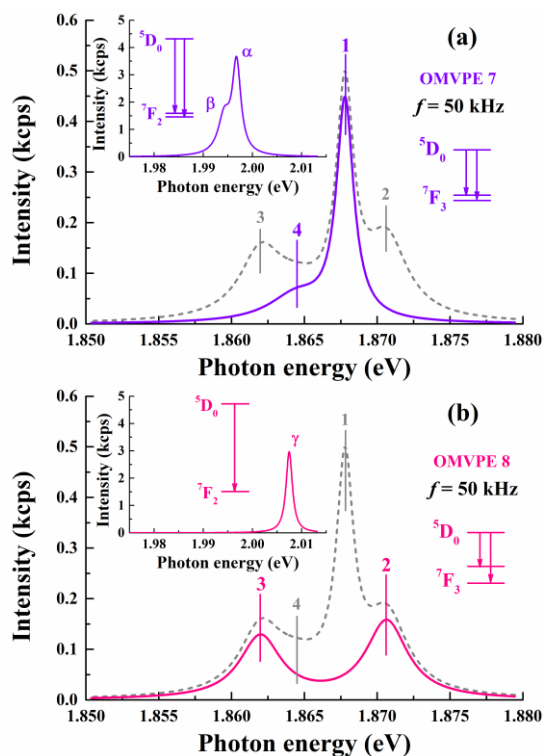


図 6 (a)および(b) PDES における電荷捕獲特性を使った、発光中心別の ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ と ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ スペクトル

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① M. Ishii, A. Koizumi, and Y. Fujiwara, “Dimerization of emission centers in Eu-doped GaN red light emitting diode: Cooperative charge capturing using valence states coupling”, *Journal of Physics: Condensed Matter* Vol. **29**, 025702 (2017). (査読有)
- ② 石井真史, “「光らなかった」過程を測る”, *応用物理*, Vol. 85, pp. 223-227 (2016). (査読有)
- ③ M. Ishii, A. Koizumi, and Y. Fujiwara, “Trapping of injection charges in emission centers of GaN:Eu red LED characterized with $1/f$ noise involved in forward current”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. **55**, 015801 (2016). (査読有)
- ④ M. Ishii, A. Koizumi, and Y. Fujiwara, “Three-dimensional spectrum mapping of bright emission centers: investigating the brightness-limiting process in Er-doped GaN red LEDs”, *Applied Physics Letters*,

- Vol. **107**, 082106 (2015). (査読有)
- ⑤ M. Ishii, S. Fuchi, and Y. Takeda, “Interaction of Nd dopants with broadband emission centers in Bi₂O₃-B₂O₃ glass: Local energy balance and its influence on optical properties”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. **27**, 395402 (2015). (査読有)
- ⑥ M. Ishii, A. Koizumi, and Y. Fujiwara, “Nanoscale determinant to brighten up GaN:Eu red LED: Local potential of Eu-defect complexes”, *Journal of Applied Physics*, Vol. **117**, 155307 (2015). (査読有)
- ⑦ M. Ishii, A. Koizumi, and Y. Fujiwara, “Enhancement in light efficiency of a GaN:Eu red light-emitting diode by pulse-controlled injected charges”, *Applied Physics Letters*, Vol. **105**, 171903 (2014). (査読有)
- ⑧ M. Ishii, I. F. Crowe, M. P. Halsall, A. P. Knights, R. M. Gwilliam, and B. Hamilton, “ “Linkage emission” of infrared-excited Auger electrons: A luminescence quenching mechanism for conductive Si nanocrystals”, *Journal of Applied Physics*, Vol. **116**, 063513 (2014). (査読有)
- ⑨ M. Ishii, “Time-resolved analysis of charge responses determining luminescence properties”, *Journal of Materials Research*, Vol. **29**, pp. 2367-2373 (2014) (Invited paper). (査読有)
- ⑩ M. Ishii, A. Koizumi, Y. Takeda, and Y. Fujiwara, “Discrimination between energy transfer and back transfer processes for GaAs host and Er luminescent dopants using electric response analysis” *Journal of Applied Physics*, Vol. **115**, 133510 (2014). (査読有)
- ⑪ M. Ishii, I. Crowe, M. Halsall, A. Knights, R. Gwilliam, and B. Hamilton, “Electrical observation of non-radiative recombination in Er doped Si nano-crystals during thermal quenching of intra-4f luminescence”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. **53**, 031302 (2014). (査読有)
- [学会発表] (計 26 件)
- ① M. Ishii, A. Koizumi, Y. Fujiwara, Dimerized emission centers in Eu-doped GaN red light-emitting diode: cooperative charge capturing and multiple satellite emission of Eu emission centers, 2016 MRS Fall Meeting & Exhibition, 2016/11/27, Boston (USA)
- ② M. Ishii, R. Yoshimatsu, N. Hirosaki, K. Ohmi, Delayed Eu²⁺ excitation in (Sr,Ba)Al₂Si₃O₄N₄:Eu²⁺: Excitation energy transfer from host material to emission centers discovered with fluorescence fluctuation, International Conference on Rare Earths, 2016/6/5, Sapporo, (Japan)
- ③ M. Ishii, R. Yoshimatsu, N. Hirosaki, K. Ohmi, Fluorescence fluctuation: A new approach to photoexcitation/relaxation mechanisms, International Conference on Rare Earths, 2016/6/5, Sapporo (Japan)
- ④ 石井真史、「ゆらぎ」で知る発光機構、第363回蛍光体同学会講演会(招待講演)、2016/6/3、化学会館ホール(東京都千代田区)
- ⑤ M. Ishii, Optoelectronic communication with GaN:Eu red LED: Messages from atomic scale emission centers, The 2nd International Workshop on Luminescence Materials 2015 (Invited talk), 2015/12/12, Kyoto (Japan)
- ⑥ M. Ishii, A. Koizumi, and Y. Fujiwara, Gap between energetic and optically favorable emission centers in GaN:Eu red LED: Necessity of local distortion control, The 6th International Symposium on Growth of

- III-Nitrides, 2015/11/8, Hamamatsu (Japan)
- ⑦ M. Ishii, A. Koizumi, and Y. Fujiwara, Boost in intensity of GaN:Eu red LED by motion control of injection charges and its application to diagnosis of Eu emission centers, The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides, 2015/11/8, Hamamatsu(Japan)
- ⑧ M. Ishii, A. Koizumi, and Y. Fujiwara, Brightening GaN:Eu red LED by back-and-froth motion of injection charges and its application to site-selective analyses of emission centers, The 4th International Conference on the Physics and Optical Materials and Devices, 2015/8/31, Budva (Montenegro)
- ⑨ I. Crowe, M. Ishii, M. Halsall, R. Gwilliam, A. Knights, and B. Hamilton, Electrical activation of confined phosphorus donors in size controlled silicon nanocrystals, E-MRS 2015 Spring Meeting, 2015/5/11, Lille (France)
- ⑩ M. Ishii, Charge transfer dynamics of "Bright" and "Dark" Si-nc's, Workshop on Advancement of Group IV Nanostructures Nanophotonics and Nanoelectronics (Invited), 2014/11/18, Kobe (Japan)
- ⑪ M. Ishii, Selective atomic-scale-evaluation of luminescent rare-earth dopants: Site-selective x-ray absorption fine structure using x-ray excited optical luminescence (XEOL-XAFS), 19th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, 2014/9/1, Niigata (Japan)
- ⑫ M. Ishii, A. Koizumi, Y. Takeda, Y. Fujiwara, Energy transfer and back transfer between GaAs host and luminescent Er dopants discriminated with electric response measurement, The 5th International Workshop on Photoluminescence in

Rare-Earths: Photonic Materials and Devices, 2014/5/13, Sebastian (Spain).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 取得年月日：
 国内外の別：

[その他]
 ホームページ:
http://samurai.nims.go.jp/ISHII_Masashi-j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石井 真史 (ISHII, Masashi)
 国立研究開発法人 物質・材料研究機構・
 先端材料解析研究拠点 表界面物理計測
 グループ・主幹研究員
 研究者番号：90281667

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

Hamilton, Bruce (Hamilton, Bruce)
 藤原 康文 (FUJIWARA, Yasufumi)
 大観 光徳 (OHMI, Taikan)
 Crowe, Iain (Crowe, Iain)
 渕 真悟 (FUCHI, Shingo)
 竹田 美和 (YOSHIKAZU, Takeda)
 広崎 尚登 (HIROSAKI, Naoto)
 小泉 淳 (KOIZUMI, Atsushi)
 吉松 良 (YOSHIMATSU, Ryo)