

氏名（本籍） むら やま まりこ 村山真理子（東京都）
学位の種類 博士（理学）
学位記番号 甲第 1230 号
学位授与の日付 2021 年 3 月 18 日
学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目 **Optical, electrical and local fine structural characterisation of Rare-Earth doped TiO₂ thin films for application as luminescent phosphors in LEDs**
(希土類添加 TiO₂ 薄膜の LED 応用に向けた発光、電気、局所構造特性に関する研究)

論文審査委員 (主査) 教授 趙 新為
教授 目黒多加志 教授 西尾太郎
教授 徳永 英司 准教授 宮川 宣明

論文内容の要旨

希土類イオンは非常に強く、シャープな発光スペクトルを示す。この特徴的な発光特性は他の遷移金属由来の発光や、半導体のバンド間、もしくは不純物準位遷移由来のブロードな発光と一線を画しており、古くから半導体レーザーや光ファイバーなどに活用されている。一般的に LED デバイスといえばその発光効率の良さから Ga 系（Ga を含む III-V 族化合物）の半導体が代表格であるが、国際政治的問題から Ga の輸入量を需要に対して十分に確保し続ける事が不確定的である事や GaAs（赤、赤外発光）の毒性、発がん性など、将来的に問題となり得る要素を抱えている。近年の国際社会の興味を見る限り、持続可能なエネルギー資源、及び環境安全性を今後更に推進する事が予想されることから、安価で安全な、豊富な資源量を持つ Ga 系に代わる半導体材料の確保が望ましいと言える。しかしながら、LED デバイスにおいて希土類元素を発光中心として用いるにあたり、多種多様な半導体をただ闇雲にデバイス化、評価し、試料改善を行うことだけで Ga 系 LED に対抗出来る材料を作るのは困難である事が予想される。その理由として、添加希土類と母材が希土類発光において切り離せない関係にあり、解明されていない物理的特性が存在していることが挙げられる。

希土類が自由イオンとして存在する場合、発光に関わる $f-f$ 遷移は電気双極子が禁制遷移となり、振動子強度が 10^{-6} 以下の磁気双極子や電気 4 重極遷移のみ許容となるため、発光が非常に弱くなってしまう。ところが、結晶中では結晶場や格子振動のパリティが希土類の $4f^n$ と逆の電子配置を取り、希土類のパリティに影響する ($4f^n$ 電子配置に混じる) 事により、これを通して部分的に電気双極子遷移が許容となり、希土類が発光中心として強い発光を示すようになる。また、励起過程においても希土類のあるエネルギー準位に対応した励起源 (レーザーなど) での励起ではなく、母材経由で励起する事が必須となる。つまり、希土類と母材との間の物理的関係性を明らかにする事が結果的にデバイス応用の大きな前進を促進させる事が期待出来る。たとえば、前述の結晶場と振動子強度の関係では、添加希土類の周囲の環境を考える事、どのような環境が希土類発光にとって望ましいのかを知る事で、また母材経由での希土類励起の話であれば、母材経由でエネルギーが希土類を励起させる過程 (エネルギー移動) について、その経路や関係する中間準位を特定する事により、間接的にどのような過程、条件でデバイスを作るとより発光効率を上げられるのか調べる事により、希土類発光に適切な、母材、共添加物を示す事に繋がる。また、電気と発光特性の評価と併せることによりキャリアが電気伝導ではなく、再結合にまわる適切なキャリアバランスを知ることにも期待出来る。

以上の理由から、本研究では環境に優しく、安価であり、また、希土類と酸素の相性の良さから酸化物半導体である TiO_2 を母材として選択した。本論文では、希土類添加 TiO_2 薄膜の発光特性と希土類周りの局所構造の関係性、またエネルギー移動におそらく希土類由来の欠陥準位が中間準位として関係していることが予想される事から、実際にデバイス化を行い、欠陥準位を評価する手法である DLTS やアドミッタンス測定を目指した電気特性とデバイス作りについて議論する。

第 1 章では論文全体の導入部として、本研究に至った研究背景と希土類元素の歴史、及び物理的、化学的特性と母材半導体である TiO_2 の特徴、また半導体と欠陥の関係について紹介する。第 2 章は本研究で用いた主な製膜装置や実験装置の装置機構とその原理、また電気特性の評価の際に必要なショットキーや $p-n$ 接合と空乏層の関係など、デバイス作りにおいて必要な基礎的な半導体物理学の内容についてまとめた。

以下、第 3 章と第 4 章は、言わば対のような関係にあたる。第 3 章では、Sm 添加 (赤、赤外発光) TiO_2 薄膜における異なるアニール温度 ($400 \sim 1100$ °C、 100 °C 間隔) が与える発光特性、主に発光強度への影響について注目し、フォトルミネッセンス (PL) 測定をメインに議論した。また、2 種類の TiO_2 の結晶構造 (アナターゼ、ルチル型) について、PL、及びそれぞれの条件における X 線吸収微細構造 (XAFS) の解析結果と比較する事により、 TiO_2 においてどちらの結晶構造がより母材として適しているのか、どのような環境が発光中心をより活性化させるのかを議論のメインテーマとした。XRD による結晶評価から、レーザーアブレーションの製膜雰囲気 (酸素分圧: アナターゼ: 1.5×10^{-2} , ルチル: 2.0×10^{-5} Torr) によって結晶構造の選択が行われた事が示唆され 1100 °C でアニール処理を行ったア

アナターゼ型試料ではルチル型への相転移が確認された。PL 測定ではアナターゼ型の試料では 400 °C から徐々に発光強度が上昇し、700 °C でアニールした試料が最も強い発光強度を示し、それ以上ではアニール温度の上昇と共に発光強度が減少した。対してルチル型はアニール温度による突出した発光強度の上昇は見られず、ほぼ発光を示さなかった。さらに、アナターゼ型で一番強い発光を示した試料において約 200 倍ルチル型より発光強度が強い事が分かった。これを踏まえて XAFS 解析を行った結果、一般的な TiO₂ では、吸収元素から各隣接原子（第一隣接: 6 つの O、第二隣接: 4 つの Ti）はそれぞれほぼ等距離に位置している高対称であるのに対して、強い発光を示す試料は対称性の歪み（各隣接原子の吸収元素からの位置にばらつきが生じる）を確認した。また、ルチル型とアナターゼ型の一部の発光が弱い試料は高対称である事を示し、対称性の歪みが発光強度と強い関係性がある事が分かった。

第 4 章では Al を共添加する事により、発光強度の向上について議論した。つまり、共添加も結晶場を崩す事に寄与する事が期待される。具体的には、Nd（赤外発光）添加 TiO₂ 薄膜の異なる Al 共添加濃度（0, 0.1, 1.0, 5.0 wt%）における PL、及び XAFS 測定を行い、比較検討を行った。今回 PL 測定では、直接励起（Nd のエネルギー準位を直接励起する）と間接励起（母材経由の通常の励起方法）PL 測定を行い、発光特性や発光強度の違いについて調べた。直接と間接では発光のスペクトル形状、及びピーク位置に違いは見られなかったが、Al 5.0 wt% 共添加試料では、どちらもスペクトル形状がブロードになり、ピークシフトが顕著に見られ、Al 共添加濃度の上昇により結晶場に影響が出たことが考えられる。発光強度は間接励起では共添加濃度の上昇と共に上昇したのに対し、直接励起では減少が見られた。これは、共添加濃度が上昇する事により Nd の周りの局所構造が変化し、Nd 発光のエネルギー準位に微小なばらつきが生じ、Al 共添加なしの純粋な Nd 発光中心が減少した事が原因であると考えられる。これは、本来の Nd の励起準位に対応したひとつの波長のみで励起する直接励起ではばらつきが生じた発光中心の種類だけが励起されるためである。また、発光時間応答を測定した結果、共添加濃度の上昇と共に Nd の発光寿命が長くなる事が分かり、これは非輻射遷移が減少したことが予想される。XAFS 解析から、Al 共添加濃度の上昇と共に対称性の歪みが第一隣接、第二隣接共に見られ、アニール温度と同じように、発光強度と結晶対称性の関係性が見られた。

第 5 章では Sm 添加 TiO₂、及び Nb 共添加 Sm 添加 TiO₂ 薄膜の電気特性評価についてまとめた。まず、表面にショットキー（Ru, Au）、オーミック（Ti）電極両方を作製し、IV 測定を行ったところ電流特性に大きな場所依存性があることが分かり、製膜によって出来た膜厚のムラが抵抗に影響を与えていることが示唆された。これより、試料構造を上部にショットキー電極を作製し、導電性の高い SrTiO₃:Nd 基板上に薄膜を製膜する事により基板を下部オーミック電極としたところ、Nb 共添加試料は上下で電圧を掛けた場合、非常に導電性が高くキャリア過多のため空乏層が形成されない事が分かった。TiO₂ は準絶縁体とも言われる事があり、表面で電極を取ると高抵抗であるが、Nb 共添加のない TiO₂:Sm の試料でも、上下電極で挟むことで十分な導電性を示した。また、膜厚のムラを減らし、結晶性を向上させる手段として製膜時の基板-ターゲット間距離を離れた事により、ドロップレッ

トを減らし、結晶サイズを向上させる事に成功した。DLTS に耐え得る試料が準備出来たため、温度掃引での IV 測定を行うためクライオスタット中で真空を引くと整流性が低下し、最終的にはほぼ整流性を失った。真空ポンプ停止後は数分で整流性が回復したことから、表面状態が変化した事が考えられる。可能性としては、水などの影響で酸素欠損によりドナーの数が過剰になった、もしくは新たな欠陥準位が形成された事が予想される。この問題を防ぐために、試料をフォトレジストでコーティングしたところ温度掃引に試料が耐える事が可能になり、CV 測定から Sm 添加 TiO_2 は TiO_2 よりドナーの数が約 2 オーダー多いことが分かった。

最後に第 6 章では本論文の締めくくりとして、全体の総括と今後の展望についてまとめた。本論文はこれまで一般的に発光中心である希土類の第一隣接元素である酸素との関係性についてのみの議論であったが、これを拡張し第二隣接まで含めて議論する事により母材のユニットセル全体から眺めた時の発光強度と結晶対称性の関係性を示した。電流注入型の光デバイスに必要な電気特性と併せて希土類発光を眺めることが依然として抽象的ではあるが、本研究により、希土類発光における発光強度を決定するいくつかの要素がどこに、どの程度の重みがあるのか考察するきっかけが確実に示唆され、これからのデバイス応用に寄与できる知見を示す事が出来た。

論文審査の結果の要旨

本論文に関し、その構成、内容、結果の重要性と学問的貢献度について審査を行った。

本論文は主に希土類添加酸化物半導体の発光特性とその応用可能性について述べた。希土類は非常に強く、シャープな発光スペクトルを示す。この特徴は他の遷移金属由来の発光や、半導体のバンド間、もしくは不純物準位遷移由来のブロードな発光と一線を画し、古くから半導体レーザーなどに活用されている。しかし、希土類を発光中心として用い、多種多様な半導体をただデバイス化、評価し、試料改善を行うことだけで従来の LED に対抗出来る材料を作るのは困難である事が予想される。それは、添加希土類と母材が希土類発光において切り離せない関係にあり、解明されていない物理的特性が存在していることが挙げられる。希土類の自由イオンでは、発光に関わる f-f 遷移は電気双極子が禁制となり、振動子強度が 10^{-6} 以下の磁気双極子や電気 4 重極遷移のみ許容となるため、発光が非常に弱い。ところが、結晶中では結晶場や格子振動のパリティが希土類のパリティに影響し、部分的に電気双極子遷移が許容となり、希土類が強い発光を示すようになる。つまり、希土類と母材との間の物理的関係性を明らかにする事が結果的にデバイス応用の大きく前進させる事が期待出来る。例えば、添加希土類の周囲の環境を考える事、どのような環境が希土類発光にとって望ましいのかを知る事である。また、エネルギー移動の経路や関係する中間準位を特定する事により、どのような過程、条件でデバイスを作るとより発光効率を上げられるのか調べる事が希土類発光に適切

な、母材、共添加物を示す事に繋がる。電気と発光特性の評価と併せることによりキャリアが再結合に回る適切なキャリアバランスを知ることも出来る。

申請者は以上のことを鑑み、希土類イオンの局所対称性に着目し、発光と構造解析をリンクさせ、研究を行ってきた。本論文では、希土類添加 TiO₂ 薄膜の発光特性と希土類周りの局所構造の関係性、またエネルギー移動に希土類由来の欠陥準位が中間準位として存在している可能性、そして実際にデバイス化を行い、電気特性についても議論した。

本論文はまず、研究に至った背景と希土類元素の歴史、及び物理的、化学的特性と母材半導体である TiO₂ の特徴、半導体と欠陥の関係について紹介した。続いて研究で用いた主な製膜装置や実験装置、また電気特性の評価の際に必要なショットキーや p-n 接合と空乏層の関係など、デバイス作りに必要な半導体物理学の内容についてまとめた。

本論文の第 3 章と第 4 章は、言わば対のような関係にあたる。第 3 章は、Sm 添加 TiO₂ 薄膜におけるアニール温度が与える発光特性、主に発光強度への影響について注目し、フォトルミネッセンス (PL) 測定をメインに議論した。また、2 種類の TiO₂ の結晶構造 (アナターゼ、ルチル型) について、PL、及びそれぞれの条件における X 線吸収微細構造 (XAFS) の解析結果と比較する事により、TiO₂ においてどちらの結晶構造がより母材として適しているのか、どのような環境が発光中心をより活性化させるのかを議論のメインテーマとした。アナターゼ型の試料では 700 °C でアニールした試料が最も強い発光強度を示した。対してルチル型はアニール温度による突出した発光強度の上昇は見られず、ほぼ発光を示さなかった。さらに、アナターゼ型で一番強い発光を示した試料においてルチル型より約 200 倍発光強度が強い事が分かった。この結果は将来のデバイスづくりに重要な知見を提供している。一般的な TiO₂ では、吸収元素から各隣接原子はそれぞれほぼ等距離に位置している高対称であるのに対して、強い発光を示す試料では対称性の歪みを確認した。また、ルチル型とアナターゼ型の一部の発光が弱い試料は高対称である事を示し、対称性の歪みが発光強度と強い関係性がある事を明らかにした。

これに対して、本論文の第 4 章では Al を共添加する事により、発光強度の向上について議論した。つまり、局所構造の歪みはアニールだけでなく、別の方法も有効であり、重要なのは歪みそのものである。具体的には、Nd (赤外発光) 添加 TiO₂ 薄膜の異なる Al 共添加濃度における発光と構造の変化の比較検討を行った。なお、PL 測定では、直接励起と間接励起測定を行い、より問題提起の証明に努めた。Al 5.0 wt% 共添加試料では、発光のスペクトル形状がブロードになり、ピークシフトが顕著に見られ、Al 共添加濃度の上昇により結晶場に影響が出たことが考えられる。発光強度は間接励起では共添加濃度の上昇と共に上昇したのに対し、直接励起では減少が見られた。これは、共添加濃度が上昇する事により Nd の励起準位にばらつきが生じ純粋な Nd 発光中心が減少した事が原因であると考えられる。発光時間応答を測定では、共添加濃度の上昇と共に発光寿命が長くなる事が分かり、これは非輻射遷移が減少したことが予想される。XAFS 解析から、Al 共添加濃度の上昇と共に対称性の歪みが第一隣接、第二隣接共に見られ、発光強度と結晶対称性の関係性がここでも明らかになった。

本論文では、実際の発光素子の実現を目指し、Sm 添加 TiO₂、及び Nb 共添加 Sm 添加 TiO₂ 薄膜の電気特性評価を行った。ここでは、TiO₂ 薄膜に適切なショットキー (Ru, Au)、オーミック (Ti) 電極両方を作製して評価し、I-V 測定と DLTS 測定に耐え得るデバイス構造を考案し、試作した。TiO₂ は準絶縁体とも言われる事があり、表面で電極を取ると高抵抗であるが、Nb 共添加のない TiO₂:Sm の試料を上下電極で挟むことで十分な導電性を示した。この新しい知見は発光デバイス作成に不可欠なものである。こうして DLTS に耐え得る試料が準備出来たため、温度掃引での I-V 測定を行った。ここでわかったことは、Sm 添加は添加 TiO₂ 薄膜に発光中心に導入するだけでなく、ドナーをも導入することである。実際、Sm 添加添加 TiO₂ 薄膜はそのキャリア濃度が二桁も上がり、電流注入発光デバイス作成に十分なキャリアを提供できる。この成果も本研究の大きな知見であり、今まで酸化物半導体の高抵抗という弱点を解決するキーポイントになることが期待される成果である。この部分の研究が継続しており、本論文にその一部しか含まれていないことから、将来の成果が期待される。

これまで一般的に発光と希土類の第一隣接元素である酸素との関係性についてのみ議論されているが、本論文はこれを拡張し第二隣接まで含めて議論する事により母材のユニットセル全体から眺めた時の発光強度と結晶対称性の関係性を示し、電気特性と併せてまとめる事で依然として抽象的ではあるが希土類発光における発光強度を決定する要素がどこに、どの程度の重みがあるのか考察するきっかけを示唆することができた。

以上のことから、本論文は希土類イオン添加酸化物半導体の LED 実現に向ける重要な成果であり、学術上のインパクトはもちろん、応用上においても十分意味のあるものである。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分に価値あるものと認められる。