

スパッタリング法を用いた $\text{SrTiO}_3\text{:Pr,Al}$ 薄膜の作成と蛍光評価

日大生産工(院) ○大橋拓也 日大生産工 清水耕作
双葉電子工業株式会社 紺野恵 西周慶久 江原摩美 谷口昌照

1. はじめに

太陽電池の高効率化を目的とした紫外-可視波長変換蛍光薄膜の作製に取り組んでいる。現在、主流の Si 系太陽電池は主に可視光(約 400～800nm)を利用している。これは Si の分光感度特性が可視光領域に高い特性を持っているからである。太陽光中の約 4～6%を占める紫外光(～400nm)は高エネルギーであるが発電に寄与していない。そこで、本研究ではランタニド元素の持つ蛍光特性を利用した紫外吸収可視透過型蛍光薄膜を作製し太陽電池の高効率化を目指している。

ランタニド元素は紫外線・電子線・X線を照射すると蛍光を発する性質があり様々な分野で応用がされている。本研究にはランタニド元素の Pr(プラセオジウム)を添加した $\text{SrTiO}_3\text{:Pr,Al}$ を材料として使用している。図1に示すように結晶体 $\text{SrTiO}_3\text{:Pr,Al}$ は 620nm 付近で蛍光スペクトルを持つことが知られている。このとき、約 350nm を中心に 300～400nm の幅を持って吸収する。

本研究では、薄膜の作製にはターゲットに $\text{SrTiO}_3\text{:Pr,Al}$ 粉体を使用しスパッタリング法により作製を行っている。これまでに、アニール処理の必要のない非晶質蛍光薄膜を作製し、その発光について評価・検討してきた。また、

同様の作成条件でも非発光薄膜ができてしまうこともある。加えて、作成時に結晶性を有するものやアニール処理後に発光するものなど結晶性やアニール温度に一定の依存性が確認できていない。

本研究では発光の条件、発光・非発光薄膜の違いについて組成分析、アニール温度依存性、ターゲットの Pr 濃度変化から評価した結果を報告する。

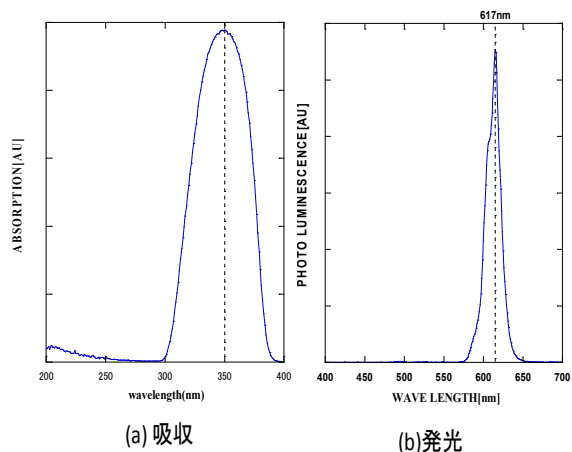


図 1 $\text{SrTiO}_3\text{:Pr,Al}$ (a)吸収特性 (b)発光特性

2. 実験方法

薄膜の作製には高周波マグネトロンスパッタリング装置を使用し、ターゲットに $\text{SrTiO}_3\text{:Pr,Al}$ 粉体を焼結したものを、反応ガスに 5% O_2/Ar を使用した。作製条件は投入電力

Fabrication of $\text{SrTiO}_3\text{:Pr,Al}$ thin films by sputtering method
and Photo Luminescence evaluation

Takuya OHASHI, Megumi KONNO, Yoshihisa SAISYU, Mami EHARA,
Nasamitsu TANIGUCHI and Kousaku SHIMIZU

100-200W、製膜ガス圧を 6Pa として製膜を行った。また、作製後のアニール処理は 200-1000℃まで各 20 分行った。ターゲット Pr 濃度変化には SrTiO₃:Pr,Al 粉体に Pr₆O₁₁ を混入し濃度変化を行った。各評価は組成分析に EPMA を、結晶性評価に XRD を、スペクトル評価に蛍光光度分光計をそれぞれ用いた。

3. 結果

3.1 組成分析

発光薄膜、非発光薄膜の EPMA による組成分析の結果を図 2 に示す。

発光・非発光薄膜共に強度がほぼ等しい Pr 特性 X 線 0.2463nm が得られた。スパッタにより作製した薄膜中には発光・非発光にかかわらず同程度の Pr が存在することがわかった。また、発光しない理由として発光中心である Pr にエネルギーが効率良く伝達できていないことが原因だと考えられる。

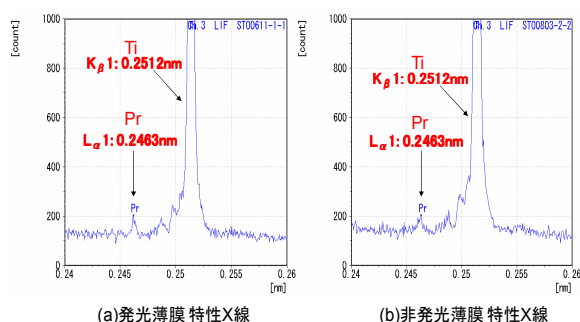


図 2 発光・非発光 SrTiO₃:Pr,Al 組成

3.2 アニール温度依存性

現在、(i)非晶質蛍光薄膜、(ii)結晶性を有する発光薄膜、(iii)結晶性を有する非発光薄膜の 3 パターンの薄膜について結果を示す。

(i)非晶質蛍光薄膜

非晶質蛍光薄膜の蛍光スペクトル、吸収スペクトルおよび結晶性のアニール温度依存性の結果をそれぞれ図 3、図 4、図 5 に示す。

アニール処理前で 617nm のピークを持って発光している。そして、アニール温度 200℃のとき最大強度を示し、その後アニール温度の上昇

に伴い発光強度が減少していく。617nm のピークを持って発光しているとき、吸収スペクトルは結晶体よりも吸収波長域は狭まるが 350nm を中心に 320~380nm の幅を持って吸収が起きていることがわかる。また、蛍光スペクトルに対応しアニール温度 200℃のとき最大強度を示しアニール温度の上昇に伴い吸収強度も減少する。アニール温度の上昇に伴う結晶性の変化は確認されなかった。

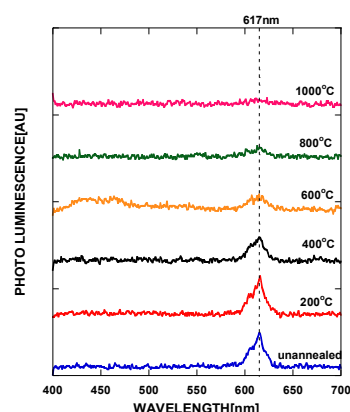


図 3 発光特性

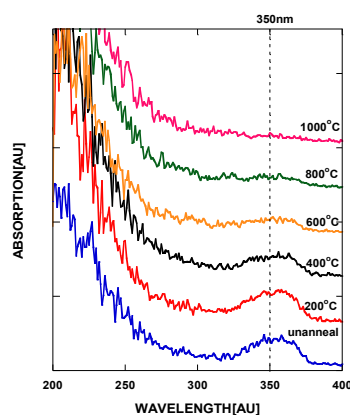


図 4 吸収特性

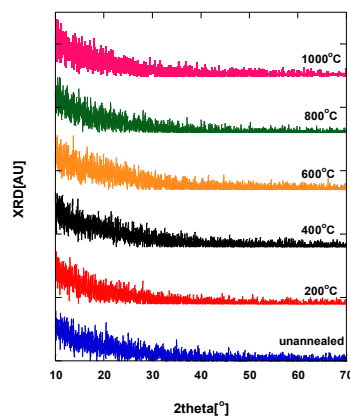


図 5 結晶性

(ii) 結晶性を有する発光薄膜

作製時に結晶性を有し発光する薄膜の結晶性、蛍光スペクトルおよび吸収スペクトルのアニール温度依存性をそれぞれ図 6、図 7、図 8 に示す。

作製時からすでに結晶性を有し、アニール温度の上昇に伴い、結晶性が向上した。アニール処理前に 617nm のピークを持って発光していることが確認できる。また、アニールによる結晶性の向上に伴い発光強度が増加していく傾向にある。この時、350nm 付近で緩やかなピークを持ち、吸収が起きている。(i) 非晶質蛍光薄膜とは異なりアニール温度が上昇しても発光したことからアニール温度、結晶性と発光強度の相関は得られなかった。

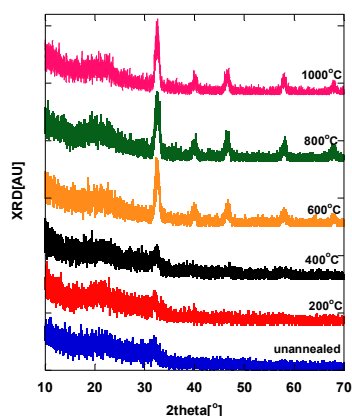


図 6 結晶性

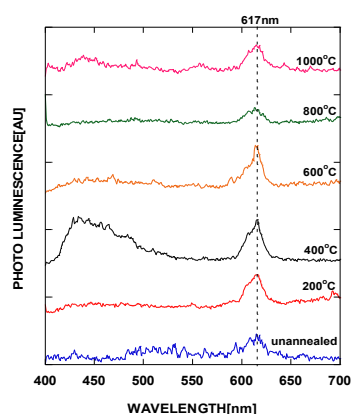


図 7 蛍光特性

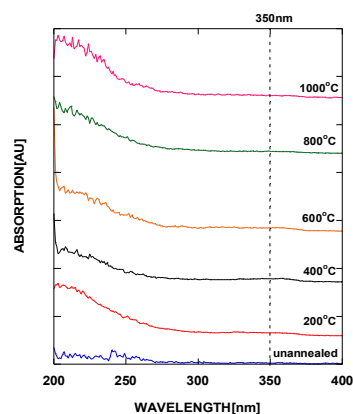


図 8 吸収特性

(iii) 結晶性を有する非発光薄膜

作製時に結晶性を有する非発光薄膜の結晶性、蛍光スペクトルおよび吸収スペクトルのアニール温度依存性を図 9、図 10、図 11 に示す。作製時にすでに結晶化しアニール温度の上昇に伴い結晶性が向上した。アニール温度 200°C、800°C のとき、617nm でピークを持ち発光したことが確認できた。しかし、アニール温度の変化で発光しない場合もあった。(i) 非晶質蛍光薄膜、(ii) 発光結晶薄膜と異なり、アニール温度の上昇に伴う発光強度の増加または減少は確認できなかった。アニール温度の変化によって発光・非発光となり結晶構造と発光の相関が得られなかった。

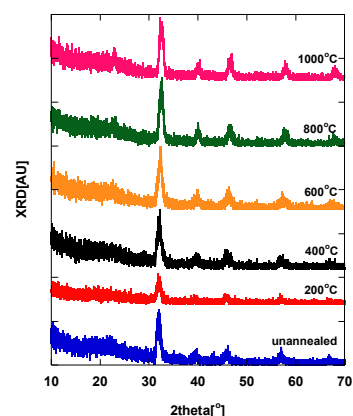


図 9 結晶性

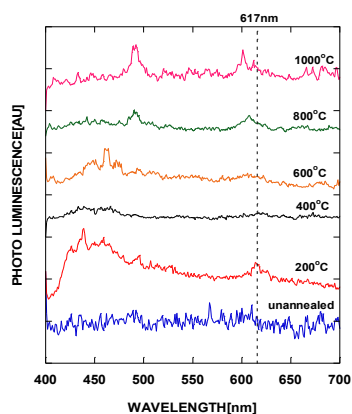


図 10 蛍光特性

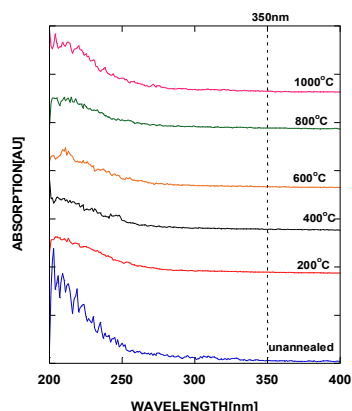


図 11 吸収特性

3.3 ターゲット Pr 濃度変化

ターゲット Pr 濃度を標準 0.2mol%に対して 0.4mol%、 Pr_6O_{11} を標準 $\text{SrTiO}_3\text{:Pr,Al}$ 粉末に混入し Pr 濃度が 1mol%になるようにした 3 つの場合について発光強度を比較した結果を図 12 に示す。

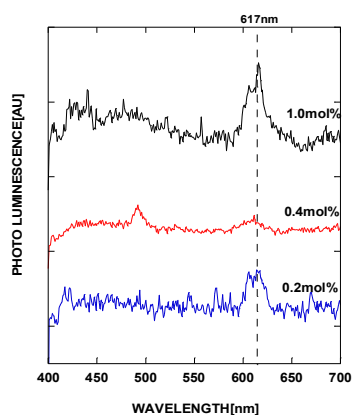


図 12 Pr 濃度変化 発光特性

標準 Pr 濃度 0.2mol%に対して 0.4mol%の場合は発光が確認できなかった。 Pr_6O_{11} を加えて

Pr 濃度 1mol%にした場合、標準ターゲットよりも 617nm で顕著なピークを確認した。 Pr_6O_{11} を加えた場合、標準ターゲットに比べてエネルギーの伝達が起きる構造内に Pr が多く存在したのではないかと考えられる。

4. まとめ

- ① スパッタリングによって作製した薄膜中には発光・非発光問わず Pr は存在している。
- ② 結晶・非晶質関係なく発光する。また、結晶性、結晶構造、アニール温度との相関はない。
- ③ ターゲット Pr 濃度を変化させることで発光強度に変化を与えられる。

薄膜の発光には結晶体と同様に発光中心 Pr にエネルギーが効率良く伝達される構造が重要であり、 SrTiO_3 が形成するペロブスカイト構造内で Sr が Pr に置換され、構造内で母材 SrTiO_3 からエネルギーを受ける環境にあることが発光の条件と考えられる。アニール処理による薄膜の結晶性、結晶構造の変化と発光の相関が確認できなかったことから発光条件は製膜段階で決定される。ターゲットの結晶構造がそのまま転写される、もしくはそれに近い構造になることで Pr にエネルギーが伝達される環境が形成されているのではないかと推測している。今後、ターゲットの結晶構造を薄膜に転写させる要因がスパッタ条件やターゲット状態に依存するのか検討する必要がある。ターゲット Pr 濃度やスパッタ条件、Pr と各元素の結合状態を評価し発光条件を詳細に検討する。