1 まえがき

これまで地球環境の深刻化に伴い環境改善への 取り組みが盛んに行われてきた。石油や石炭など のエネルギ資源の枯渇や原子力発電の安全性が問 われる中で自然エネルギとして太陽光が注目され て久しい。しかし、未だに0.1%程度の電力利用率 にしか及んでいないことには解決すべき問題が 多々ある。

現在の太陽電池は主として可視光領域の光が発 電用として用いられている。近紫外光は太陽光中 の約 4~6%を占める高いエネルギの光であるが、 太陽電池に入射してもシリコンの最表面で吸収さ れて発電には殆ど寄与しない。本研究では、蛍光 薄膜を用いて紫外光を波長変換して可視光にする ことで太陽電池の効率を向上させることを目指し ている。

蛍光体はディスプレイ材料^{1,2)}として用いられ る場合は通常結晶体で用いられるが、太陽電池用 としては、結晶体を用いるよりも薄膜の方が材料 コストの低減、乱反射防止という観点から目的に 適っている。

薄膜としたときは高効率の蛍光と可視光に対し ては充分高い透明性をもつ必要がある。本研究で は rf スパッタリング法で作製した非晶質 SrTiO₃Pr:Al 及び CaTiO₃:Pr 薄膜についてプラセオ ジム濃度と蛍光特性の関係について検討した結果 を述べる。

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 グ装置を用い、ターゲットに SrTiO3:Pr,Al 焼結体 を、反応ガスに 5% O₂含有 Ar ガスを使用した。 薄膜は投入電力を 100-200 W、成膜ガス圧を 6-8 Pa として作製した。また作製した薄膜に熱処理を 行うことで結晶状態を変化させ、蛍光・吸収スペ クトルとバンド構造を評価した³。また、ターゲ ットに使用する SrTiO₃:Pr,Al に Pr₆O₁₁ を添加する ことでターゲットのプラセオジム組成を変化させ、 Pr 濃度に対する蛍光強度の依存性について評価 日大生産工 〇清水耕作

を行った。ここで、結晶性の評価にはX線回折装 置を、蛍光・吸収スペクトルの評価には蛍光分光 光度計を、バンドギャップの評価には紫外-可視分 光光度計から計算した光学吸収係数を元に Tauc プロットを用いた。また組成分析の評価には EPMA をそれぞれ用いた。

3 結果

3.1 単結晶 SrTiO3: Pr,Al の蛍光特性

結晶体のプラセオジム濃度は標準 0.2 mol%で あり、このとき最大の発光強度が得られる(図 1)。 本実験では、プラセオジムの濃度は 0.2 mol - 1.6 mol%変化させた。

結晶では濃度の増加に伴い励起光吸収強度およ び蛍光強度は減少する。



3.2 非晶質SrTiO3:Pr,Al 薄膜の特性

(1) プラセオジム濃度依存性

結晶SrTiO₃ではプラセオジム濃度が0.2 mol%で 最も蛍光強度が高い。熱処理なしの状態ではばら

Fluorescence characteristics of SrTiO₃:Pr,Al and CaTiO₃:Pr thin film by sputtering method

Kousaku Shimizu



図2 蛍光の Pr 濃度依存性特性 (熱処理なし)

作製した試

料の膜厚は約 320 nm、バンドギャップは 3.97 ± 0.03 eV であった。熱処理を施す前は非晶質状態で あり、 600° C以上の熱処理に対して SrTiO₃の回折 ピークが出現した。光の吸収は非晶質状態で約 350 nm を中心に ± 30 nm をもって吸収され、熱処 理および結晶性の有無に伴う大きな変化はなく吸 収が観測された。このとき、非晶質状態、熱処理 および結晶性の有無、いずれにも関係なく結晶体 と同様 617 nm で赤色発光が観測された。

EPMA で面分析を行った結果、プラセオジム 濃度は、ほぼ 0.4 mol%になっていることがわかっ た。またプラセオジム濃度が上昇するにつれて薄 膜面内の位置による蛍光強度にムラが顕著に現れ るようになる。このことから堆積された非晶質 SrTiO₃:Pr,Al 薄膜にはプラセオジムが均一に構造 内に入っていないことがわかる。





主として スパッタリ ング断面積 や蒸気圧の 違いが薄膜 になったと きの組成比 のずれをひ きおこして いるものと 推測される。 (2) アルミ ニウム濃度 依存性 ここで は、プラセ



結晶体の SrTiO₃:Pr,Al はアルミニウ ム濃度を増加 させると吸収 強度および発 光強度が増加 し、濃度が20 mol%のとき 最大強度を示 し、しかも吸 収強度·発光 強度は飽和す る。また、ア ルミニウム濃 度が 0 mol% のときは、僅



図 4 0.4 mol%Pr-STO の結晶 化に関する熱処理温度依存性



図5 0.4 mol%Pr-STOの蛍光 に関する熱処理温度依存性

かに発光するが非常に弱い。その強度は 20 mol% 濃度に比べて約 1/1000 以下である。作製した試料 の膜厚は約 440nm,バンドギャップは 4.03±0.03 eV であった。



図 6 結晶 SrTiO3:Pr,Al の蛍光に ついての Al 濃度依存性



理温度依存性

とが理解される。またアルミニウムを含まない非 晶質状態では光の吸収が起きず、発光は確認され なかった。400°Cの熱処理後に約 350 nm を中心に 幅を持って吸収が起き、このとき 617 nm での赤 色の蛍光発光を確認した。 600° C~ 800° Cの熱処理 後も発光を確認したが、 1000° Cの熱処理後には発 光しなくなった。アルミニウムイオン Al³⁺は、Ti⁴ +、または Sr²⁺に対する Pr³⁺の添加に対するチャー ジバランスのみならず、構造化にきわめて重要な 働きをしていることがわかる。

3.3 CaTiO₃:Pr のPr 濃度、アニール温度依存性 (1) プラセオジム濃度依存性

CaTiO₃:Pr のターゲットにおいて Pr 濃度を変化 させ CaTiO₃:Pr 蛍光薄膜の作製を試みた。結晶体 のCaTiO₃:Pr はプラセオジム濃度 0.25 mol%のとき、 最大蛍光強度を示しプラセオジム濃度の増加に伴 い減少する。ターゲットのプラセオジム濃度を 0.25 - 2.0 mol%まで変化させた4種類のターゲッ







図 9 CaTiO₃:Pr のプラセオジム 濃度依存性(1000℃熱処理後)

した薄膜の熱処理温度依存性の結果を示す。作製 した試料の膜厚は約 300m、バンドギャップは 3.90±0.03eV である。熱処理前の段階で回折ピー クは確認されず非晶質であった。熱処理温度の増 加に伴い 600℃から回折ピークが得られ結晶化し た。非晶質の状態で約 333 nm を中心に 300~370nm の幅を持って吸収が起き、612nm で発光した。熱 処理温度を上昇させると 200~400℃では微小な吸 収が起き、蛍光強度も減少したが 612 nm で微弱 な赤色発光を示した。さらに熱処理温度を 600~800℃まで増加させると 322 nm、1000℃熱処 理後は 324 nm にピーク位置がシフトし幅を持っ て吸収が起き、このとき 612 nm での強度の赤色 発光を示した。

4 考察

トを用い

た薄膜と

SrTiO₃:Pr,Al は非晶質の状態で発光することがわかった。薄膜の発光強度は結晶体に比べ非常に弱くなり、励起光吸収波長域も狭くなる³⁻⁵⁾。

非晶質蛍光薄膜の作製が可能なことから、結晶 構造が乱れていてもストロンチウムとチタンと酸 素が構成する短距離秩序を持ったペロブスカイト 構造(格子)内に発光中心プラセオジムが存在し、 しかもチャージトランスファーができれば発光現 象は観測される(図 10)。また薄膜中にプラセオジ ムが存在しても格子の中にいない、または格子が 形成できていなければ、電荷の輸送過程で周辺の 欠陥にトラップされる、または再結合することで 発光しないと想像される。これが非晶質薄膜の時 に結晶体よりも僅かに濃度を高めた場合に蛍光強 度がピークを持つことの原因と考えている。

SrTiO₃:Pr,Al 薄膜と CaTiO₃:Pr 薄膜の比較によっ てストロンチウムとカルシウムの違いが結晶構造 の形成のしやすさに影響を与えている可能性が示 唆された。ただし CaTiO₃:Pr 薄膜は、製膜直後は 発光しなくても、500℃以上の熱処理では蛍光を発 するようになる。この現象は結晶化に伴っている。



図10 蛍光薄膜中の電荷の移動と発光過程概念図

一方 SrTiO3:Pr.Al 薄膜は結晶性に依存性はなく熱 処理によって結晶化しても発光しない。むしろ製 膜直後に発光していたサンプルは結晶化しても発 光は維持するし、非熱処理で発光しないサンプル は、熱処理によって結晶化させても発光は起こら ない。これらのことから、SrTiO3:Pr.Al 薄膜では作 製された段階でほぼ発光条件が決定していると考 えられる。すなわちある程度のひずみはあるとし ても結晶格子が形成され、プラセオジムに電子が 供給されるような環境が形成されている。しかし、 製膜時点で結晶の外にはじき出されたプラセオジ ムは、決して熱処理を行っても構造の中に入るこ とはなく吐き出されたままの状態が維持されてい ると考えられる。これは Pr³⁺のイオン半径が 0.100 nmであるのに対してSr²⁺は0.113nmであることが 一つの原因であるようにも考えられる。ところが、 CaTiO₃:Pr の場合は、Ca²⁺は、0.100nm であり、Pr³⁺ と等しい。このようなことから比較的容易に結晶 化するときは置換が起こりやすいものと考えられ る。

SrTiO₃:Pr.Alの母材となる SrTiO₃の結晶構造に注 目すると、SrTiO₃はペロブスカイト構造の中でも Ruddlesden-Popper 型構造で、ペロブスカイト層の SrTiO₃と岩塩型層の SrO が交互に重なった層状構 造をしている。このペロブスカイト層 SrTiO3の格 子間距離は 3.9Åで、岩塩型層 SrO の格子間距離 は2.58Åである。このため、2つの層は格子間距 離の違いから結晶成長が妨害され欠陥が生じる。 SrTiO₃にPrを添加したSrTiO₃:PrはSrO 層欠陥が 存在すると発光しない。SrTiO3:Pr,Al は Al によっ て SrO と反応して SrAl₂O₄ と SrAl₁₂O₁₉に変え欠陥 を低減する。これによって SrTiO3:Pr,Al は発光し ている。薄膜が堆積するとき、ターゲットの組成 や構造が崩れアルミニウムが抜ける、または Al₂O₃など他の結合状態になり SrO 欠陥層が形成 されることになるために発光する環境が整備でき ない可能性も考えられる。

5 まとめ

(1) スパッタリング法を用いて SrTiO₃:Pr,Al およ び CaTiO₃:Pr 非晶質蛍光薄膜の作製が可能である ことを明らかにした。非晶質薄膜は結晶体に比べ 励起光吸収範囲が減少し、蛍光強度膜厚比で約 80%程度に低下する。

(2) SrTiO₃:Pr,Al 蛍光特性は、薄膜作製時でほぼその特性は決定されている。初期の結晶性や作製後の熱処理による結晶構造の変化には依存しない。 また、ターゲットのプラセオジム濃度は結晶時の 0.2 mol%よりも高い0.4mol%のときが蛍光強度は 最も高くなる。

(3) CaTiO₃:Pr 蛍光薄膜は結晶性・結晶構造に依存 性が観測された。薄膜化すると吸収波長ピークが 短波長側にシフトし結晶性の向上に伴って結晶体 の吸収波長ピーク位置に戻る傾向にある。

(4) 再現性よい非晶質蛍光薄膜の作製条件を検討 し、発光条件は製膜段階でほぼ決定すると考えら れる。製膜段階でエネルギを吸収し発光中心であ るプラセオジムにチャージトランスファーが起き るような構造を形成することが重要だと考えられ る。これには、チャージのバランスのみならずイ オン半径を揃えることも重要である。

謝辞

本研究は双葉電子工業株式会社の支援を受け行われた。心より感謝を申しあげたい。

「参考文献」

- Shinji Okamoto, Shosaku Tanaka, Hajime Yamamoto: Journal of Luminescence 87-89 (2000) 577-579
- Hajime Yamamoto, Shinji Okamoto, and Hiroshi Kobayashi: Journal of Luminescence 100 (2002) 325-332
- 大橋拓也,清水耕作:スッパッタリング法を用いた SrTiO₃:Pr,Al 薄膜の作製,第 57 回応用物理学関係連合講演会 18a-TN-6
- (1) 大橋拓也,清水耕作: スッパッタリング法を用 いたSrTiO₃:Pr,Al薄膜の作製(II),第71回応用物 理学会学術講演会 16p-ZB-10
- 5) 大橋拓也,清水耕作:スッパッタリング法を用いた SrTiO₃:Pr,Al 薄膜の作製,第7回研究集会 in 奈良薄膜デバイスの理解と解析」(薄膜材料デバイス研究会),アブストラクト集 pp158-160(6P24)