

一般セッション(ポスター講演) | 13 半導体：13.8 光物性・発光デバイス

■ 2023年9月22日(金) 16:00 ~ 18:00 | 会場 P10 (熊本城ホール)

■ [22p-P10-1~18] 13.8 光物性・発光デバイス

[22p-P10-1] デバイス応用に向けたTiO₂:Sm薄膜の発光特性とキャリア濃度の評価○石澤 飛鳥¹、村山 真理子^{1,2}、相沢 宏明³、加来 慎一郎¹、宮野 和人¹、趙 新為¹ (1.東理大理、2.東洋大工技研、3.東洋大理工)

[22p-P10-2] デバイス応用に向けたNiO:Li薄膜の物性評価

○加来 慎一郎¹、村山 真理子^{1,2}、石澤 飛鳥¹、宮野 和人¹、趙 新為¹ (1.東理大理、2.東洋大工技研)[22p-P10-3] アニール温度によるAlN:Eu薄膜中のEu²⁺、Eu³⁺濃度比の制御と発光特性の評価○宮野 和人¹、千 英達¹、村山 真理子^{1,2}、石澤 飛鳥¹、加来 慎一郎¹、趙 新為¹ (1.東理大理、2.東洋大工技研)

[22p-P10-4] 櫛形電極と電界分布：無機ELデバイスにおける解析

○佐藤 健人¹、窪田 柚希¹、藁科 圭吾¹、佐藤 修一¹ (1.東京電機大)

[22p-P10-5] 微小LEDディスプレイを指向する新規希土類配位蛍光体の光物性

○中西 貴之¹、許 健¹、高橋 向星¹、広崎 尚登¹、武田 隆史¹ (1.物材機構)[22p-P10-6] Sr_(3-x)Ca_x(PO₄)₂:Eu²⁺の発光特性に対するEu置換サイトの原子濃度依存性○入倉 愛梨¹、薦 将哉²、加藤 有行³、島宗 洋介¹ (1.長岡高専、2.木更津高専、3.長岡技科大工)[22p-P10-7] Y₄Si₂O₇N₂:Eu³⁺赤色蛍光体に対するO₃雰囲気中での低温アニール○(M1)篠田 裕喜¹、古家 廉太郎¹、大舘 大舘¹、國本 崇² (1.鳥大、2.徳文大)[22p-P10-8] TiO₂-ZnO:Yb³⁺/Ho³⁺の緑色アップコンバージョンにおけるYb共添加剤の影響○野中 俊宏¹、比嘉 蒼¹、真田 響¹、山本 伸一² (1.豊田高専、2.龍谷大理工)[22p-P10-9] Gd₂SiO₅:Yb³⁺、Er³⁺のアップコンバージョン特性に対する第三イオンの添加効果○柳橋 和輝¹、田中 義久¹、佐俣 博章¹ (1.神戸大海事)[22p-P10-10] Sr_{2-x-y}Ba_xCa_yZn₂Ga₂O₇:Bi³⁺の蛍光特性○津田 海¹、花登 瞭¹、御澤 悠希¹ (1.神戸大海事)[22p-P10-11] 近赤外蛍光結晶化ガラスCr₂O₃-CaO-GeO₂に対するNb₂O₅添加の影響○七井 靖¹、佐竹 優太郎¹、北沢 信章¹ (1.防衛大)

[22p-P10-12] 半導体超格子バリアを有する量子ドットスピン偏極発光ダイオードの作製

○沈 承赫¹、江藤 亘平¹、樋浦 諭志¹、高山 純一¹、スバギョ アグス¹、末岡 和久¹、村山 明宏¹ (1.北大院情報科学)

[22p-P10-13] 半導体量子ドットと超格子バリアを用いたスピン受光ダイオードの円偏光受光特性

○矢野 龍弥¹、日置 拓実¹、江藤 亘平¹、樋浦 諭志¹、高山 純一¹、スバギョ アグス¹、末岡 和久¹、村山 明宏¹ (1.北大院情報科学)

[22p-P10-14] ドット間結合を目指すCdSe量子ドット集積膜の作製

○(M2)樋口 翔¹、葛谷 俊博²、武田 圭生²、渡邊 厚介³、濱中 泰¹ (1.名工大院、2.室工大、3.九大理工)

[22p-P10-15] RF-MBE 法で成長した AlGaAsN のフォトルミネッセンス発光

○(M2)南 奈津¹、井上 洸¹、塚崎 貴司¹、藤田 美樹²、牧本 俊樹¹ (1.早大理工、2.一関高専)

[22p-P10-16] AlGaAs/GaAs超格子太陽電池のPL法による評価

○梅木 蒼生¹、有田 晴香¹、塚崎 貴司¹、藤田 実樹²、牧本 俊樹¹ (1.早大理工、2.一関高専)

[22p-P10-17] ナノコラムLEDにおける連続的なITO電極形成技術

○進藤 隆太¹、赤川 広海¹、山口 智広¹、尾沼 猛儀¹、野村 一郎^{2,3}、本田 徹¹、富樫 理恵^{2,3}、岸野 克巳² (1.工学院大、2.上智大ナノテク、3.上智大理工)

[22p-P10-18] 臭化鉛ペロブスカイト物質における励起子-励起子散乱の観測と励起子物性の評価

○熊本 瑞貴¹、下迫 直樹²、劉 子豪³、五月女 真人⁴、近藤 高志^{3,4}、樺田 英之¹、江馬 一弘¹ (1.上智大理工、2.静岡大、3.東大工、4.東大先端研)

デバイス応用に向けた TiO₂:Sm 薄膜の発光特性とキャリア濃度の評価

Characterization of Optical Property and Carrier Density of Sm³⁺Ions Doped TiO₂ Thin Films for Device Applications

東理大理¹, 東洋大工技研², 東洋大理工³, 石澤 飛鳥¹, 村山 真理子^{1,2}, 相沢 宏明³, 加来 慎一郎¹, 宮野 和人¹, 趙 新為¹

Tokyo Univ. of Sci.¹, Toyo Univ. Research Institute of Industrial Technology², Toyo Univ.³

[○]A. Ishizawa¹, M. Murayama^{1,2}, H. Aizawa³, S. Kaku¹, K Miyano¹, X. Zhao¹

E-mail: xwzhao@rs.tus.ac.jp

【はじめに】

希土類イオンを添加した TiO₂は発光材料、光触媒、太陽電池、磁性材料、誘電材料など幅広い分野で注目を集めている。希土類イオンの *f-f* 遷移由来の発光は鋭い発光スペクトルと長い蛍光減衰寿命を持つ。希土類は母材経由の励起によって発光し、ワイドバンドギャップ半導体である TiO₂は希土類イオンの発光の母材として利用されている。しかしながら、TiO₂は通常絶縁体に近いため、電流注入発光 (EL) は難しいと考えられてきた。その一方で、先行研究から TiO₂は Sm を添加することによって十分なキャリア濃度を持つことも分かってきている。[1]

本研究では、発光デバイスへの応用を目指し、Sm 添加 TiO₂ (TiO₂:Sm) 薄膜を SrTiO₃:Nb 基板上に作製し、発光特性及び電気的特性を評価した。

【実験】

TiO₂:Sm 薄膜は、SrTiO₃:Nb (100) 基板上に PLD 法で作製した。レーザーに YAG-Laser の第三高調波 (355 nm,10 Hz),ターゲットに TiO₂:Sm₂O₃ (0 wt%, 1 wt%) を用いて、酸素雰囲気中 (1×10⁻² Torr) で成膜した。次に 500 °C~1100 °C,10 分間,O₂flow でアニール処理を施した。その後、ショットキー電極に RuO₂,オーミック電極に ITO を PLD 法で積層した。XRD 測定で TiO₂:Sm 薄膜の結晶性を評価し、PL 測定で光学特性を評価した。さらに、C-V 測定によりキャリア濃度の見積もりを行った。

【実験結果】

Fig1 は Sm 添加濃度 1 wt%で作成した Anatase 型の試料のアニール温度別の PL スペクトルである。アニール温度が 700°Cで発光強度はピークに達した。TiO₂と TiO₂:Sm (1 wt%) の C-V 測定から見積もったキャリア濃度を Fig.2 に示す。PL の発光強度の推移と同様の結果が得られた。このことは、Sm からの発光強度が高い条件と、キャリア濃度が高い条件が共通することを示唆している。詳細については当日報告する。

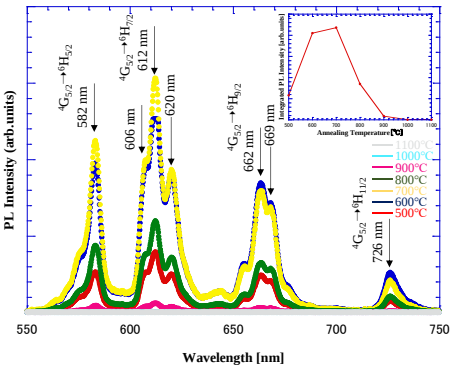


Fig.1 PL spectra of TiO₂:Sm samples annealed at different temperatures. The inset is the integrated PL intensity for each spectrum.

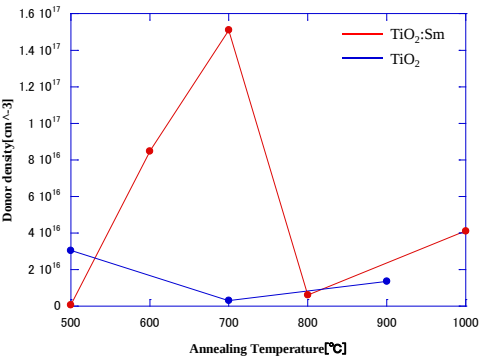


Fig.2 Donor density of TiO₂:Sm and undoped TiO₂ thin films.

[1] Mariko Murayama, Optical, electrical and local fine structural characterization of Rare-Earth doped TiO₂ thin films for application as luminescent phosphors in LEDs, PhD Thesis, 2021

デバイス応用に向けた NiO:Li 薄膜の物性評価

Physical Properties of NiO:Li Thin Films for Device Applications

東理大理¹, 東洋大工技研², °加来 慎一郎¹, 村山 真理子^{1,2}, 石澤 飛鳥¹, 宮野 和人¹, 趙 新為¹

Tokyo Univ. of Science¹, Toyo Univ. Research Institute of Industrial Technology²

°Shinichiro Kaku¹, Mariko Murayama^{1,2}, Asuka Ishizawa¹, Kazuto Miyano¹, Xinwei Zhao¹

E-mail: xwzhao@rs.tus.ac.jp

【はじめに】

我々は、発光層に n 型半導体であるサマリウム添加酸化チタン (TiO₂:Sm) を用いた、発光デバイスの開発を行ってきた。p 層に酸化ニッケル (NiO) を選択し、pn 接合を施し、発光デバイスの作製を試みてきた。

p 層と n 層の、キャリア濃度の調整は、発光効率の向上や、空乏層幅の制御において、重要である。先行研究から、TiO₂:Sm (1wt%) は、キャリア濃度が 10¹⁸/cm³ 程度あると報告されている。[1] そのため、NiO もキャリア濃度が 10¹⁸/cm³ 以上あることが望ましい。しかし、NiO のキャリア濃度は 10¹⁸/cm³ より低くなることが多い。そこで、NiO にリチウム (Li) を添加した NiO:Li を使用することにした。

本研究では、デバイス応用に向け、NiO:Li を RF マグネトロンスパッタ法で、条件を変化させて成膜し、電気的特性、透過率、結晶性を評価した。

【実験方法】

NiO:Li 薄膜は、RF マグネトロンスパッタ法で成膜した。ターゲットに NiO:Li (95.7 : 4.3 wt%) を用いて、石英基板上に、RF power: 150W、圧力: 1 Pa、基板加熱: 500°C の条件で、Ar + O₂ ガスを使用し、酸素の割合を 10%~50% の範囲で 10% ずつ変化させて成膜した。その後、真空蒸着法により、電極として Al を成膜した。作成した試料で、ホール測定を行い、抵抗率、

キャリア濃度、移動度を評価した。また、透過率、結晶性の評価も行った。

【実験結果】

Fig.1 は、成膜に使用した Ar + O₂ ガスの酸素割合別の抵抗率である。酸素の割合が 30% で、抵抗率が最も低くなっている。ホール測定で評価したキャリア濃度の結果を Fig.2 に示す。キャリア濃度は、全ての条件で、10¹⁸/cm³ 以上になった。その他、実験の詳細は、当日発表する。

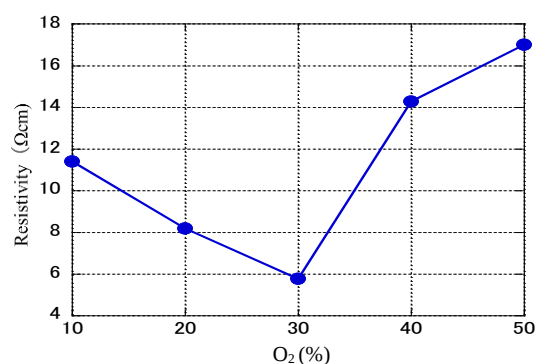


Fig.1 Resistivity of NiO:Li with different oxygen proportions

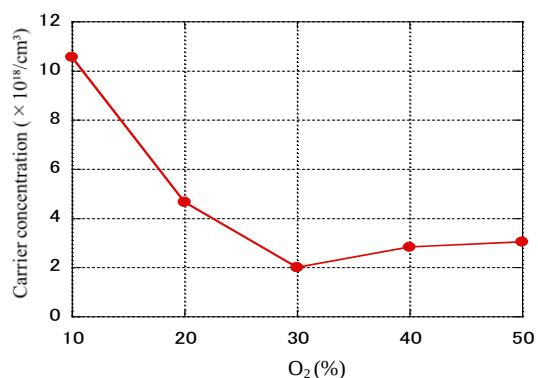


Fig.2 Carrier concentration in NiO:Li with different oxygen proportions

[1] Mariko Murayama, Optical, electrical and local fine structural characterisation of Rare-Earth doped TiO₂ thin films for application as luminescent phosphors in LEDs, PhD Thesis, 2021

アニール温度による AlN:Eu 薄膜中の Eu^{2+} , Eu^{3+} 濃度比の制御と発光特性の評価

Density ratio control of Eu^{2+} and Eu^{3+} ions in AlN:Eu thin films by annealing temperature and their evaluation of luminescence properties

東理大理¹, 東洋大工技研² °宮野 和人¹, 千 英達¹, 村山 真理子^{1,2}, 石澤 飛鳥¹, 加来 慎一郎¹, 趙 新為¹

Tokyo Univ. of Sci.¹, Toyo Univ. Research Institute of Industrial Technology²

°Kazuto Miyano¹, Yingda Qian¹, Mariko Murayama^{1,2}, Asuka Ishizawa¹, Shinichiro Kaku¹, Xinwei Zhao¹

E-mail: xwzhao@rs.tus.ac.jp

【研究背景・目的】LED で白色光を作るにはさまざまな方式があるが、その多くは複数の LED や蛍光体材料を組み合わせる必要がある。そのため、発光強度の調節が不可欠であることや、エネルギーの変換が非効率であるなどの問題が生じている。そこで、我々は 1 枚の薄膜のみで白色発光を可能とする AlN:Eu 薄膜の開発を目標とした。母材である AlN は欠陥由来の青色発光を示し、 Eu^{2+} は結晶構造の操作により制御可能な緑色発光を、 Eu^{3+} は常に赤色発光を示す。また、 Eu^{2+} 発光は Eu^{3+} に比べ、結晶場の影響を受けやすく発光スペクトルの幅が広い。本研究では AlN:Eu 薄膜の白色発光に向け、アニール温度を変化させることで、 Eu^{2+} と Eu^{3+} の発光の制御を試みた。

【実験方法】Si (111) 基板上に PLD 法を用いて AlN:Eu 薄膜を作成した。ターゲットには AlN (1:1 mol ratio) - Eu_2O_3 (5 wt%) を使用し、レーザーに YAG-Laser の第三高調波 (355 nm) を用いて窒素雰囲気中 (5.0×10^{-3} Torr) で 500 nm 成膜した。その後、作成したそれぞれの試料に対し、300 ~ 900 °C の範囲において、100 °C ずつ異なる温度でアニール処理を施した。発光特性の評価は PL 測定で行い、 Eu^{2+} と Eu^{3+} の価数の評価と周囲の配位子との関係の確認は XAFS 測定により行った。

【実験結果】Fig.1 に AlN:Eu の PL 測定 (励起波長 260 nm) の結果を示す。900 °C の試料は 525 nm の Eu^{2+} によるピークが最も強く観測でき、611 nm に見られる Eu^{3+} 由来のピークは、高温でアニールした試料ほど小さくなる傾向が読み取れる。Fig.2 に XAFS 測定の結果を示す。 Eu^{2+} と Eu^{3+} のピークは、それぞれ 6972 eV と 6980 eV に位置する。アニール温度の上昇に伴い、 Eu^{2+} のピークが大きくなっていることがわかる。また、 Eu^{2+} の発光強度が最も強い 900 °C の試料では、 Eu^{2+} の XANES スペクトルも同様に最も大きくなっている。以上のことは、アニールを行うことで AlN:Eu 薄膜中の Eu イオンの価数を変化させることができ、それにより Eu^{2+} の発光強度を高めることが可能であることを示唆している。

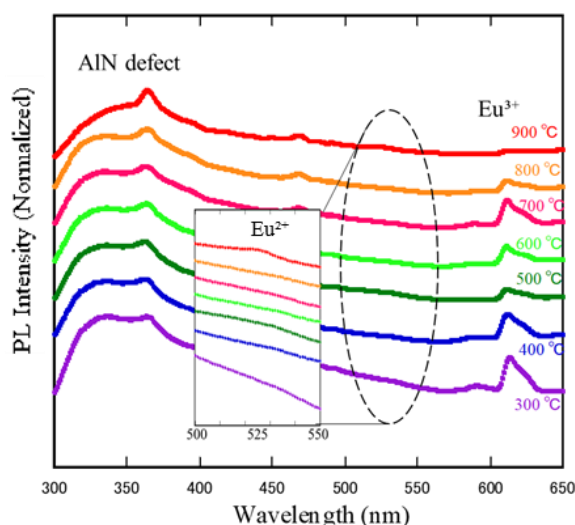


Fig.1 PL spectra of AlN:Eu annealed at different temperatures. The inset shows PL peaks from Eu^{2+} for AlN:Eu samples.

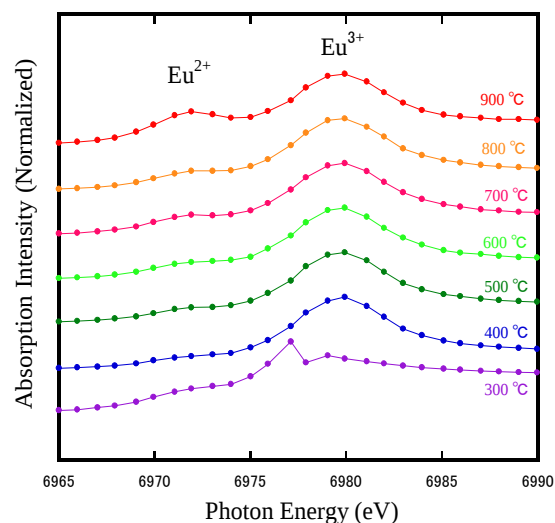


Fig.2 XANES spectra of AlN:Eu sample series.

楕形電極と電界分布：無機 EL デバイスにおける解析

Comb-Shaped Electrodes and Electric Field Distribution

: An Analysis in Inorganic EL Devices

東京電機大 [○]佐藤 健人, 窪田 柚希, 藁科 圭吾, 佐藤 修一

Tokyo Denki Univ., [○]Taketo Sato, Yuzuki Tsuruta, Keigo Warashina, Shuichi Sato

E-mail: s.sato@mail.dendai.ac.jp

はじめに

無機 EL は、その発光のために高電界が必要となり、さらに輝度が不足しているといった点を理由に、用途が限定されているが環境安定性の高い材料を用い、作製が安価で行える面発光源として活用が期待される。当研究グループでは、無機 EL の輝度向上の手段の一つとして、無機 EL の電極およびデバイス構造に着目し、様々な材質の楕形電極を用いた両面から発光を得られる無機 EL の発光特性について、その電界分布を含めて研究を行った。

実験

作製したデバイスの構造を Fig.1 に示す。従来の分散型無機 EL は、ITO ガラス上に、蛍光体(ZnS;Cu,Cl 50 μm)、誘電体(BaTiO₃ 100 μm)、背面電極(C 50 μm)を塗布法にて積層構造として作製した。楕形無機 EL は、3 種の楕形電極(ITO、Au、Pt)上に、蛍光体(ZnS;Cu,Cl 50 μm)を同じく塗布法にて作製した。

それぞれのデバイスについて、光学特性、電気特性を評価した。また、JMAG Simulator を使い、それぞれのデバイスに印加される電界を仮想的に可視化した。

結果

実験結果の一例として、Fig.2 に輝度特性を示す。楕形電極を使用したデバイスからは両面発光が得られた。特に楕形の中でも、電極の透明度により、基板側と塗工側で輝度が異なっているデバイスが確認された。このデバイス設計により、電極層付近で蛍光体に高電界が印加されるようになり、誘電体を使用せずに蛍光体が発光することが明らかとなった。

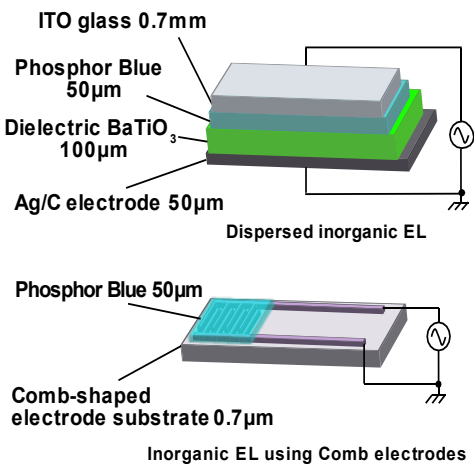


Fig. 1. The structure of the dispersed inorganic EL device and EL using Comb electrodes.

		Dispersed EL (ITO)		Comb electrodes (ITO)		Comb electrodes (Au)		Comb electrodes (Pt)	
Glass Side	Coating Side								
Luminance (cd/m ²)		120.3 ± 5.3	-	63.4 ± 2.2	57.8 ± 2.6	28.7 ± 0.8	60.1 ± 1.1	24.8 ± 3.2	60.6 ± 0.4

Fig. 2. Luminescence photographs of various inorganic EL devices in both coating and glass sides.

微小 LED ディスプレイを指向する新規希土類配位蛍光体の光物性

Photophysical properties of lanthanide coordination phosphors for micro-LED displays

物材機構¹ ○中西 貴之¹, 許 健¹, 高橋 向星¹, 広崎 尚登¹, 武田 隆史¹

NIMS¹ ○Takayuki Nakanishi¹, Jian Xu¹, Kohsei Takahashi¹, Takashi Takeda¹, Naoto Hirosaki¹

E-mail: NAKANISHI.Takayuki@nims.go.jp

【背景】 希土類と強い光吸収能力を有する共役配位子で構成される『希土類配位蛍光体』は線幅 10 nm を切るピュアな色純度と光増感による強発光を達成できるナノ蛍光体である。本発表では近年、量子ドットやペロブスカイトが主流となった液晶バックライト蛍光シートや液晶レスの次世代 microLED に対する新規蛍光体候補として実用安定性に特化して設計した希土類配位蛍光体 [1] の光機能を議論する。前報告では LED 蛍光体として熱耐久を有する [Eu-(hfa)₃(Fdpbp)]₂ の光物性報告を行なった。当該発表では強い極性のフッ素ベースの有機配位子を用いて 330℃ の高い熱耐久機能と $T_{1/2PL-intensity}=180^{\circ}\text{C}$ の発光特性を報告した。またその Eu³⁺ 発光はセラミックス格子では発現しにくい非対称幾何学配置(*i.e.*, C.N.8-Trigonal dodecahedron)による電子遷移許容化で、電気双極子遷移: ⁵D₀-⁷F₂ が支配的に 1 本に先鋭化した発光(at 617nm, FWHM = 8nm)と、蛍光寿命 0.7 ms (*I.Q.E.* = 75%)を示している。本発表では上記の配位蛍光体を用いた具体的な物質設計とその光機能の解析、今回は特に実用検証として Eu と Tb の配位蛍光体 LED 実装時の光機能を議論する。

【実験・結果】 [Eu, or Tb-(hfa)₃(Fdpbp)]₂ は有機配位子と希土類塩を用いた配位反応で合成した[1]。得られた物質は分子性の結晶粉体であり、そこから結晶粒子をピックアップすることで単結晶構造解析(Fig. 1(a))を行なった。粉体全体は pXRD および元素分析にて同定し均質な結晶粉体であることを確認し、その PL-PLE、IQE/EQE 励起波長依存、蛍光寿命、発光温度特性の分光データ取得と解析を行なった。またこの結晶を用いて近紫外 LED への実装(5 wt% for silicone resin)を行いより実装に近い形で光物性を検討した。代表例として Fig. 2 に液晶/フィルタレスな microLED ディスプレイを想定した、パルス駆動時(リフレッシュレート:60Hz)の LED 光強度-時間変化を示す。市販赤色蛍光体 CaAlSiN₃:Eu²⁺($\tau = 800\text{ns}$)や KSF:Mn⁴⁺($\tau = 8\text{ms}$)を用いてパルス駆動時の特性比較を示す。ナノ秒の光駆動制御が可能な励起 LED に対し蛍光体の蛍光寿命の長さは大きな課題である。一般に YVO₄や Y₂O₂S の Eu³⁺ 蛍光寿命は 4-7ms であり KSF:Mn⁴⁺と同じオーダーである。元来、Eu³⁺ は図中の緑線 KSF と同じく輝度飽和に到達することができないが、上記の配位蛍光体においては遷移許容化と振動構造により寿命は 0.7ms と短く、60~120 Hz であれば ON/OFF に追従したパルス駆動制御ができることがわかった。

【参考文献】 [1] 特許 7274134 号

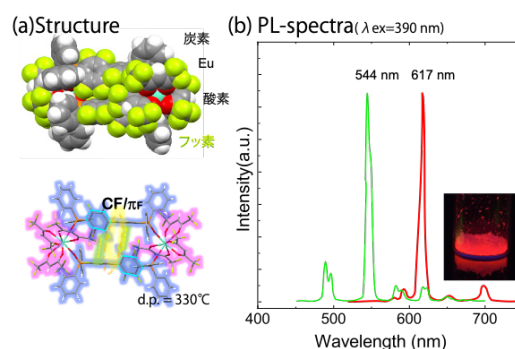


Fig. 1 (a) Structure of [Eu(hfa)₃(Fdpbp)]₂, b) PL spectra of Eu-, and Tb-LEDs

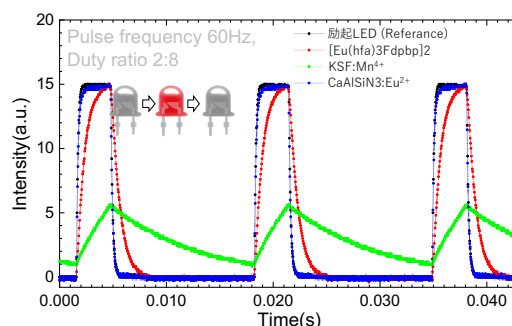


Fig. 2. Time behavior of light intensity of pulsed LED(60Hz, duty ratio 2:8) using typical red

Sr_(3-x)Ca_x(PO₄)₂:Eu²⁺の発光特性に対する Eu 置換サイトの原子濃度依存性 **Atomic concentration dependence of Eu substitution sites**

on the luminescence properties of Sr_(3-x)Ca_x(PO₄)₂:Eu²⁺

長岡高専¹, 木更津高専², 長岡技科大工³・入倉 愛梨¹, 薦 将哉², 加藤 有行³, 島宗 洋介¹

NIT, Nagaoka College¹, NIT, Kisarazu College², Nagaoka Univ. Tech.³

° Eri Irikura¹, Masaya Tsuta², Ariyuki Kato³, Yosuke Shimamune¹

E-mail: ac35803x@nagaoka-ct.ac.jp

【はじめに】

Eu²⁺イオンを発光中心として添加した蛍光体はブロードなスペクトルで多彩な発光色を示すことから、照明用デバイスである白色LEDへの応用が期待されている。それらはEu²⁺イオンが置換する原子サイトやその周囲の環境に依存して変化するため、これを適切に制御することがEu蛍光体応用の発展のためには非常に重要になる。しかしながら、Eu²⁺イオンが置換する原子サイトの選択性については経験則に基づいて予測されていることが多い。そこで本研究では、複数のEu置換原子サイトを有するSr_(3-x)Ca_x(PO₄)₂母体結晶にEu²⁺イオンを添加した系を合成し、SrとCaの原子濃度の変化がEu²⁺イオンの発光特性に及ぼす影響について調査した。

【実験方法】

SrCO₃、CaCO₃、(NH₄)₂HPO₄、Eu₂O₃を出発原料として化学両論比に従って調製し、固相反応法と錯体重合法の二つの手法を用いて目的の材料を合成した。Eu濃度は0.5%とし、SrとCa濃度はx = 0.75, 1.5, 2.25と変化させた。なお、Euイオンの還元のために、H₂/N₂ガス(H₂: 3%)雰囲気下で還元処理を行った。合成後はXRD測定により目的の材料が合成できていることを確かめ、325 nmのHe-Cdレーザーを励起源としたPL測定により発光特性を評価した。

【実験結果】

Fig.1にSr_(3-x)Ca_x(PO₄)₂:Eu²⁺のPLスペクトルを示す。この結果は、x = 2.25でPLスペクトルに新たな発光バンドが出現し、さらにスペクトルがより長波長側に広がっていることを示している。これは、Eu²⁺イオンが複数の原子サイトを占有していることを示唆している。一方で、x = 0.75, 1.5ではPLスペクトルの形状にあまり変化は見られていない。これらの結果から、本研究で合成した系では、Eu²⁺イオンはSrサイトを優先的に置換していくが、Caサイトの割合を増加させることによりEu²⁺イオンがそのサイトを置換する確率も増加していくことが示唆された。当日は、これらの結果に加えて、合成手法の違いによる比較とより詳細な結晶構造の評価をした解析結果を踏まえて、Eu²⁺イオンが置換し得る原子サイトの選択性についての見解も発表をする予定である。

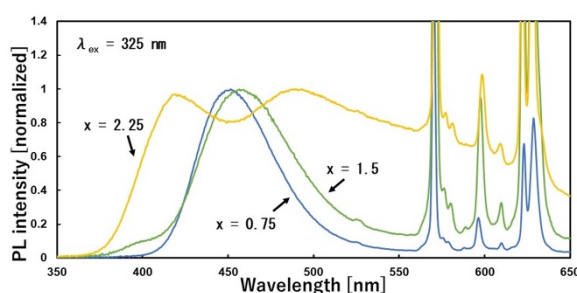


Fig.1 PL spectra of Sr_(3-x)Ca_x(PO₄)₂:Eu²⁺
(x = 0.75, 1.5, 2.25)

$\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2:\text{Eu}^{3+}$ 赤色蛍光体に対する O_3 雰囲気中での低温アニール

Low-temperature annealing for $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2:\text{Eu}^{3+}$

red phosphors in O_3 atmosphere

鳥取大¹, 徳島文理大² ○(M1) 篠田 裕喜¹, 古家 廉太郎¹, 大観 光徳¹, 國本 崇²

Tottori Univ.¹, Tokushima Bunri Univ.², ○Hiroki Shinoda¹, Rentaro Furuie¹,

Koutoku Ohmi¹, Takashi Kunimoto²

E-mail: m23j4023m@edu.tottori-u.ac.jp

1. 研究の目的

電子ディスプレイのバックライト用白色 LED に対し、近年、8K 映像フォーマット Rec. ITU-BT.2100 が提唱され[1]、それを満たす RGB 蛍光体の開発が求められている。赤色蛍光体については、色純度の優れた赤色で発光することや青色領域のみに励起帯を持つことなどが要求されている。我々は以上の条件を満たす Eu^{3+} 付活蛍光体材料の探索を行ってきた。共有結合性の強い母体結晶に Eu^{3+} を付活することで、 Eu^{3+} の電荷移動状態 (CTS) 励起帯の青色 LED 励起による赤色発光が期待される[2]。そこで O/N 比で共有結合性の強さを調整することが可能と考え、Si-O-N 系酸窒化物に着目している。一般に酸窒化物は N_2 や NH_3 雰囲気中で焼成するため、 Eu^{2+} を付活した報告は多数あるが、 Eu^{3+} の報告例は多くない[3,4]。我々はこれまでに 1350°C の NH_3 雰囲気焼成により作製した $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2:\text{Eu}$ 蛍光体において、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ の CTS エネルギー (3.75 eV) より低い 3.65 eV を得ているが、その強度は弱い[3]。本研究では、酸素より酸化力の強い O_3 雰囲気下でアニールを行い、残存する Eu^{2+} を強制酸化させることで、 Eu^{3+} 付活の促進を検討した。

2. 実験方法

$\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体試料は固相反応法より作製した。出発材料として Y_2O_3 、 SiO_2 、 Si_3N_4 、 Eu_2O_3 、 YF_3 (flux) を用い、粉末原料を化学量論比で秤量し混合した。Eu の濃度は $1\text{ mol}\%$ である。混合粉末を NH_3 雰囲気中で 1350°C 、 3 h 焼成した。さらに O_3 雰囲気中で 435°C 、 5 h のアニールを行った。

3. 実験結果

Figure 1 に、 O_3 アニールした試料 (O_3) と無アニール試料 (unannealed) の PL、PL 励起 (PLE) スペクトルを示す。両試料ともに Eu^{3+} 中心の $4f^6-4f^6$ 内殻遷移による赤色発光ピークが見られる。また PLE スペクトルでは、約 250 nm に母体励起、 330 nm に CTS 励起によるピークとする 2 つの幅広い励起帯、 460 nm に $4f^6-4f^6$ の直接励起による鋭いピークが観測される。これらスペクトルの形状はほぼ同じであり、アニールによる Eu^{3+} の付活サイトに変化はないと推測される。PL 強度は O_3 アニールによって約 2.7 倍に増加している。

Figure 2 に同試料の PL 強度の温度依存性を示す。低温域において O_3 アニールにより発光強度が増加することが分かる。無アニール試料においては、 270 K から消光が見られる。一方 O_3 アニール試料では、励起波長 335 nm では 150 K 以下から消光が始まっているが、 380 nm 励起では 220 K までは全く消光していない。アニール温度が 435°C の低温であるため、 O_3 による Eu^{3+} 酸化は主に粉末粒子の表面近傍で生じると考えられる。 335 nm 励起に見られる低温域での温度消光は、表面欠陥による影響が考えられる。

4. 参考文献

- [1] H. J. Kim, et al., Opt Express, 25, 10724 (2017).
- [2] P. Dorenbos, et al., J. Lumin., 111, 89 (2005).
- [3] 中本他, 信学技報, Vol.118, No.422 EID2018-16, (2020).
- [4] Y. Kitagawa, et al., Optical Materials, 83, 111 (2018).

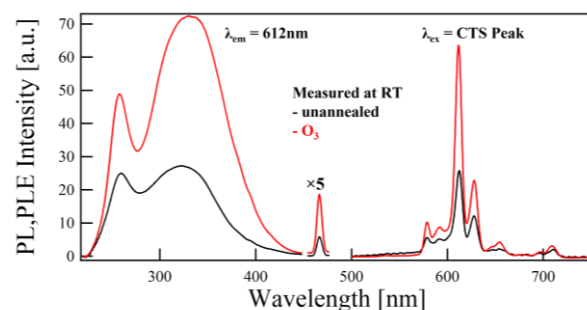


Fig. 2 PL, PLE spectra.

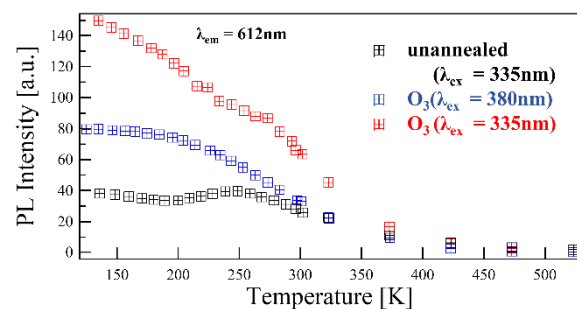


Fig. 1 Temperature dependences of PL intensity.

TiO₂-ZnO:Yb³⁺/Ho³⁺の緑色アップコンバージョンにおける Yb 共添加剤の影響

The Effect of a Yb Co-Dopant on the Green Upconversion of TiO₂-ZnO: Yb³⁺/Ho³⁺

豊田高専¹, 龍谷大理工², [○]野中 俊宏¹, 比嘉 蒼¹, 真田 響¹, 山本 伸一²
NIT Toyota College¹, Ryukoku Univ.², [○]T. Nonaka¹, A. Higa¹, H. Sanada¹, and S.-I. Yamamoto²

E-mail: t-nonaka@toyota-ct.ac.jp

1. はじめに

アップコンバージョン(UC)は長波長の電磁波を短波長に変換する技術である。UC 蛍光体は、太陽電池の高効率化や光温度計測などに応用可能であるため注目を集めている。しかしながら、UC 蛍光体のホスト材料として頻繁に採用される NaYF₄ などのフッ化物は化学的安定性が低く、UC 蛍光体を実用化する際の課題となっている。そこで本研究では、化学的安定性に優れた TiO₂-ZnO のホスト材料へ Yb³⁺ と Ho³⁺ をドーピングして UC 蛍光体を合成した。そして、Yb³⁺ のドーピング濃度を変化させ、TiO₂-ZnO:Yb³⁺/Ho³⁺ の高変換メカニズムを考察することを目的とした。

2. 実験方法

株式会社高純度化学研究所が販売する TiO₂、ZnO、Yb₂O₃、及び Ho₂O₃ の粉末を用いて、固相反応法で UC 蛍光体を合成した。TiO₂ と ZnO は、Ti:Zn = 1:1 のモル比になるように混合した。また、Yb₂O₃ と Ho₂O₃ は、Yb = x mol% (x = 6, 7, 8, 9, 10)、Ho = 0.1 mol% のモル分率になるように混合した。そして、混合された粉末をペレット状に加圧形成し、1150℃で 4 時間焼成することで UC 蛍光体を合成した。評価方法として、X 線回折装置(XRD)による結晶構造の解析、およびフォトルミネセンス(PL)特性の解析を行った。PL 測定の励起光源には、波長 980 nm、出力 200 mW の近赤外線レーザを用いた。

3. 実験結果

結晶構造の解析結果を Fig. 1 に示す。グラフの下部にデータベースから得られた Zn₂TiO₄ のデータを示している。解析の結果、各試料は主に Zn₂TiO₄ から構成されていることが判明した。

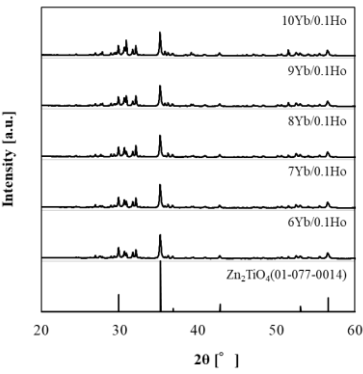


Fig. 1 XRD patterns of TiO₂-ZnO:Yb³⁺/Ho³⁺ UC phosphors with differing concentrations of Yb³⁺ dopant.

PL 特性の解析結果を Fig. 2 に示す。539 nm (⁵F₄, ⁵S₂ → ⁵I₈)、669 nm (⁵F₅ → ⁵I₈)、755 nm (⁵F₄, ⁵S₂ → ⁵I₇)の波長においてピークが観測された。

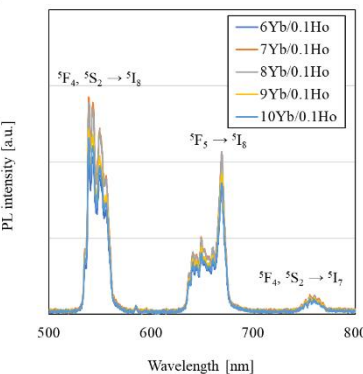


Fig. 2 The PL spectra of TiO₂-ZnO:Yb³⁺/Ho³⁺ at 980 nm excitation.

Gd₂SiO₅:Yb³⁺, Er³⁺のアップコンバージョン特性に対する 第三イオンの添加効果

Effect of addition of third ions on up-conversion properties of Gd₂SiO₅: Yb³⁺, Er³⁺

神戸大海事 ○(M2) 柳橋 和輝, (M1) 田中 義久, 佐俣 博章

Kobe Univ., °Kazuki Yanagibashi, Yoshihisa Tanaka, Hiroaki Samata

E-mail: samata@maritime.kobe-u.ac.jp

太陽光発電においては、各材料系で必要とされる波長域の光を多く含むように波長変換材料を用いて太陽光の波長チューニングを行うことで、発電効率の向上が期待できる。この波長変換において、長波長光を短波長光に変換するアップコンバージョン(UC)は、その変換効率が著しく低いため、より高い変換効率を持つ新材料の開発が求められている。ある種の化合物においては、増感剤や発光中心とは異なる第三イオンを添加することで、その発光強度が大幅に増大することが報告されている。例えば、Cheng らは NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ に第三イオンとして Li⁺ を添加した際、緑色領域の発光強度が約 47 倍に増大したと報告している¹⁾。

本研究では、赤外光を可視光に変換する UC 蛍光体のホストとしての利用が報告されている珪酸塩化合物 Gd₂SiO₅ を用い²⁾、増感剤として Yb³⁺、発光中心として Er³⁺、第三イオンとして Zn²⁺ 等を添加した試料を合成し、赤外光励起下の発光特性を評価した。

試料として Gd₂SiO₅: Yb³⁺, Er³⁺, Zn²⁺ を、Gd₂O₃, Yb₂O₃, Er₂O₃, Si(OC₂H₅)₄, ZnO を原料としてゾル-ゲル法を用いて、大気中で 1000°C, 24 時間で熱処理することで合成した。

得られた試料の結晶構造は、粉末 X 線回折のデータを用いた Rietveld 法により解析した。また、蛍光特性は、波長 980 nm の赤外光レーザーを光源として用いて分光器により評価した。

Fig. 1 は、Zn²⁺ を添加していない試料と、Zn²⁺ の添加量を Gd に対し 3 at %とした Gd₂SiO₅: Yb³⁺, Er³⁺, Zn²⁺ の Rietveld 解析結果である。その粉末 X 線回折パターンは、いずれも Fig. 1 に示した結晶構造を基に算出した回折パターンと一致し、目的の単相試料の合成に成功したと判断した。

これらの試料に対し、波長 980 nm の赤外光を照射した際の蛍光スペクトルを Fig. 2 に示す。合成した試料は、520-570 nm, 645-690 nm の範囲で UC による発光を示し、その発光強度は Zn²⁺ の添加量が 3 at %の時に最大となり、Zn²⁺ を添加していない試料と比較して赤色領域の発光強度が 20 倍以上となった。発表では、Li⁺ を第三イオンとした試料を含め、UC 蛍光体に対する第三イオンの添加効果について詳しく報告する。

参考文献

- 1) Q. Cheng *et al.*, *Nanoscale.*, **4** (2012) 779
- 2) X. Xu *et al.*, *Phys. Status Solidi.*, **207** (2010) 432

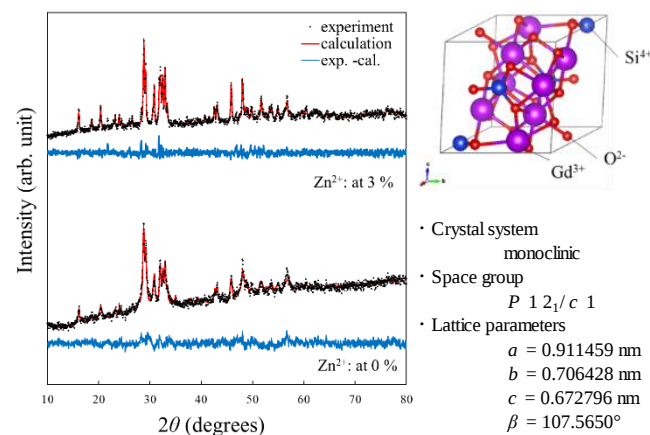


Fig. 1 Powder X-ray diffraction data of Gd₂SiO₅: Yb³⁺, Er³⁺, Zn²⁺ and results of refinement by the Rietveld method.

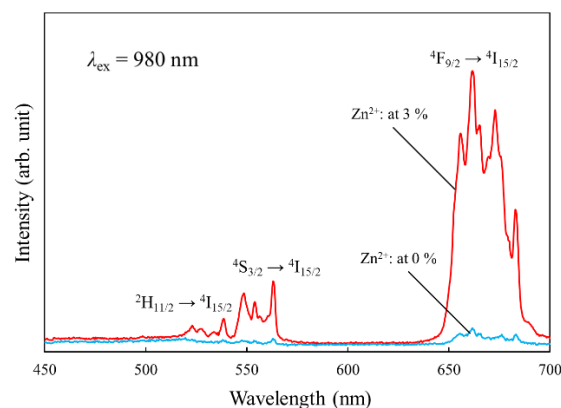


Fig. 2 Emission spectra of Gd₂SiO₅: Yb³⁺, Er³⁺, Zn²⁺ under 980 nm irradiation.

$\text{Sr}_{2-x-y}\text{Ba}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7: \text{Bi}^{3+}$ の蛍光特性

Fluorescent properties of $\text{Sr}_{2-x-y}\text{Ba}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7: \text{Bi}^{3+}$

神戸大海事[○](M2)津田 海, (M1)花登 瞭, (B4)御澤 悠希, 佐俣 博章

Kobe Univ.,[○]Kai Tsuda, Ryo Hanato, Yuki Misawa, Hiroaki Samata

E-mail: samata@maritime.kobe-u.ac.jp

残光材料は、光吸収により内部の励起状態が変化し、この励起状態が時間の経過に伴い解消されることで、低照度環境下でも可視光発光が可能となる。そのため、暗闇での視認性を向上させる目的で様々な応用がされており、より特性の優れた材料の開発が求められている。

$\text{R}_2\text{Zn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}$, Sr) は、 Bi^{3+} を添加することで残光を示すことが報告されており¹⁾、アルカリ土類金属の組み合わせによってその特性が大きく異なる。本系においては、その残光発現機構や Bi^{3+} の機能が必ずしも明らかになっていない。

そこで、本研究では $\text{Sr}_{2-x-y}\text{Ba}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1.0$, $0 \leq y \leq 0.6$) に Bi^{3+} 等を添加した試料を合成し、その物性評価を行った。

試料は、 CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 , ZnO , Ga_2O_3 , Bi_2O_3 , Gd_2O_3 を原料とした固相反応法を用いて、1150 °C, 12 時間、大気中で熱処理することで合成した。

得られた試料の結晶構造は、粉末 X 線回折データを用いた Rietveld 法によって評価し、蛍光特性は、波長 365 nm の UV ランプを光源として用いて分光器により評価した。

Fig. 1 は、直方晶($\text{Pna}2_1$)を仮定した $\text{Sr}_{2-x-y}\text{Ba}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7: \text{Bi}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.4$, $0 \leq y \leq 0.4$) の Rietveld 解析の結果である。実験値と計算値がよく一致していることから目的物質の単相試料が得られたと判断した。

Fig. 2 は、 $\text{Sr}_{2-x-y}\text{Ba}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7: \text{Bi}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.4$, $0 \leq y \leq 0.4$) に波長 365 nm の紫外光を照射した際の DS 発光スペクトルである。 Ca^{2+} の置換量の増大に伴い発光強度が増大し、 $x=0$, $y=0.4$ ($\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Zn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7: \text{Bi}^{3+}$) において発光強度と残光時間が最大となった。これは、母体のバンドギャップの変化に伴う、 Bi^{3+} の電子トラップ準位の深さの変化によるものと考えられる。発表では、本系における残光現象のメカニズム、 Bi^{3+} の機能、アルカリ土類金属の比率の蛍光特性への影響について詳細に報告する。

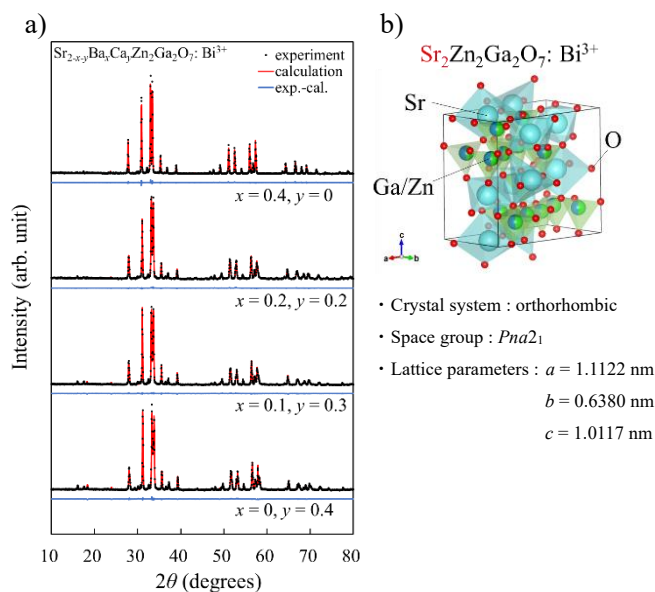


Fig. 1 (a) Powder X-ray diffraction data of $\text{Sr}_{2-x-y}\text{Ba}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7: \text{Bi}^{3+}$ and Results of refinement by the Rietveld method.

(b) Crystal structure of $\text{Sr}_2\text{Zn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7: \text{Bi}^{3+}$

参考文献

- 1) D. Liu et al., Chem. Mater., 32 (2020) 3065

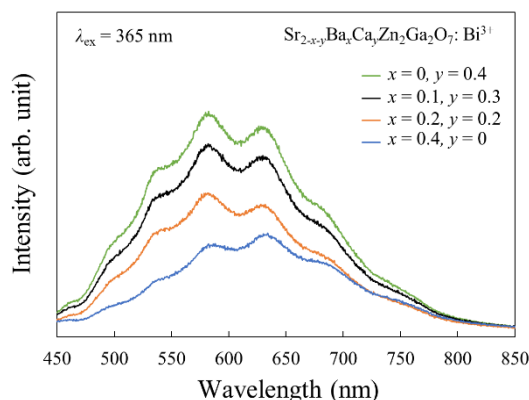


Fig. 2 Emission spectra of $\text{Sr}_{2-x-y}\text{Ba}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7: \text{Bi}^{3+}$ under 365 nm irradiation

近赤外蛍光結晶化ガラス $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaO-GeO}_2$ に対する Nb_2O_5 添加の影響

Doping Effects of Nb_2O_5 on $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaO-GeO}_2$ NIR Glass Ceramics Phosphors

防衛大 [○]七井 靖, 佐竹 優太郎, 北沢 信章

National Defense Academy, [○]Yasushi Nanai, Yutaro Satake, and Nobuaki Kitazawa

E-mail: nanai@nda.ac.jp

食品や木材の成分分析や、人体の生体情報取得を非破壊かつ非接触で行うために近赤外広帯域光源が利用されている。我々は LED ベースの近赤外広帯域光源の実現のために透光性を有する Cr^{3+} 添加ゲルマン酸系結晶化ガラスを開発してきた。前回 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaO-GeO}_2$ 系結晶化ガラス中での $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{18}$ の析出と Cr^{3+} に起因した 700-1200 nm の広帯域発光を報告したが、課題の 1 つとして発光特性向上に向けた Cr イオンの価数制御が挙げられる[1]。今回は $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaO-GeO}_2$ 系結晶化ガラスに電荷補償剤になり得る Nb_2O_5 を添加し、結晶化挙動や発光特性に与える影響を調査した。

Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , CaCO_3 , GeO_2 を $0.1\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}25\text{CaO-}75\text{GeO}_2$ ($x = 0 - 1$) [mol%, 設計値]の比率となるように混合し、アルミナるつぼに充填した。1250°C で 1h 熔融後、ステンレス型内でプレス急冷した。650°C で 3h 歪み除去を行った後、800°C で 3h 熱処理し、試料を得た。

Fig.1 は試料の粉末 X 線回折パターンである。 Nb_2O_5 を添加することで $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ に起因する回折ピーク幅が増大した。これは Nb_2O_5 添加による結晶子サイズの低下を示唆している。また、 $x = 0.5$ では $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ が [001] 方向に配向成長していると考えられる。

Fig.2 は試料の発光 (PL) および励起 (PLE) スペクトルである。いずれも Cr^{3+} の電子遷移に起因した発光および励起帯が観察された。それらのピークシフトは確認されないが、発光スペクトルについて 650-950 nm の範囲で量子収率の最大値を見積もると、 $x = 0$ では 0.19、 $x = 0.5$ では 0.29 であった。 $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ 遷移の蛍光寿命測定や拡散反射スペクトル測定の結果は、 Nb_2O_5 の添加による Cr^{3+} の非輻射遷移確率の低下や Cr^{3+} に対する Cr^{4+} の光吸収ピーク強度の変化を示唆していた。

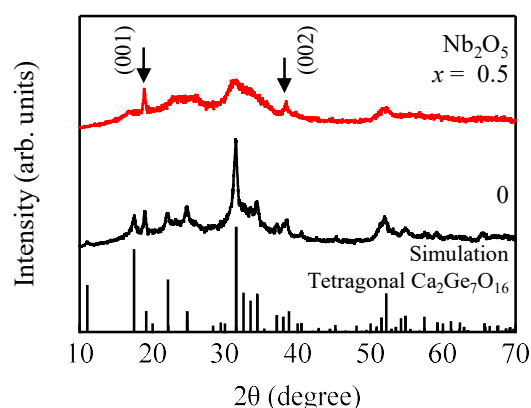


Fig.1 XRD patterns of samples annealing at 800°C.

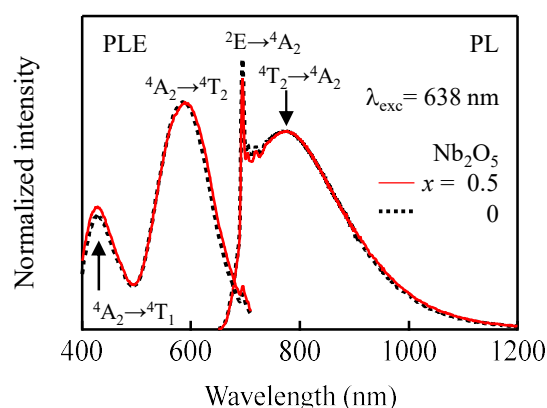


Fig.2 Normalized PL and PLE spectra of samples.

[1] 七井 靖, 佐竹 優太郎, 北沢 信章, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 22p-P15-4, (2022).

本研究は JSPS 科研費 21K14412 の助成を受けて実施した。

半導体超格子バリアを有する量子ドットスピン偏極発光ダイオードの作製 Fabrication of quantum dot spin-polarized light-emitting diode with semiconductor superlattice barrier

北大院情報科学 ○沈承赫, 江藤亘平, 樋浦諭志, 高山純一, スバギョ アグス,
末岡和久, 村山明宏

Faculty of Information Science and Technology, Hokkaido Univ.

○S. Sim, K. Etou, S. Hiura, J. Takayama, A. Subagyo, K. Sueoka, and A. Murayama

E-mail: sizu@eis.hokudai.ac.jp

スピンは電子の磁氣的性質であり、超低消費電力で動作可能な半導体デバイスへの応用が研究されている。III-V 族半導体量子ドット(QD)は強い量子効果によりスピン状態を発光再結合中に保持できるため、電子スピン偏極を円偏光に変換するスピン偏極発光ダイオード(Spin-LED)の活性層に有望である。GaAs 量子井戸の光ポンピング[1]や GaAs レーザー素子への電流スピン注入[2]により室温でも純粋な円偏光特性が得られている。一方、一般的な LED 構造では電界によるバリア中の電子のドリフト輸送中にスピン緩和が促進され、スピン偏極が低下する[3]。GaAs 半導体超格子バリアのミニバンド中の量子波を用いることによりスピン偏極を保存した電子輸送が可能であるが[4]、超格子バリアをスピン輸送層に用いた Spin-LED は研究されていない。本研究では、活性層に $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ QD、電子スピン輸送層に $n\text{-Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}$ 超格子バリアを用いた Spin-LED を作製し、QD からの円偏光電流注入発光(EL)特性を評価した。

図 1 に作製した Spin-LED の模式図を示す。 $p\text{-GaAs}(100)$ 基板上に $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ QD を含む LED 構造と $n\text{-Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ (5 nm)/GaAs (10 nm)超格子バリアを分子線エピタキシーで成長した。次に、MgO トンネルバリア及び強磁性体 Fe と Au の電極層を電子ビームにより蒸着した。測定温度は 4 K とし、印加磁場は面直方向に最大 5 T とした。5 T の磁場のもと 8.2 A/cm^2 で得られた EL スペクトルとその円偏光度(Circular Polarization Degree: CPD)を図 2 に示す。ここで、QD の発光準位における電子スピン偏極率を反映する CPD は円偏光 EL 強度 $I_{\sigma\pm}$ を用いて $\text{CPD} = [(I_{\sigma+} - I_{\sigma-}) / (I_{\sigma+} + I_{\sigma-})]$ と定義した。QD 基底準位のスペクトルの低エネルギー側において -5% の負の CPD が観測されている。低温では正孔の注入が不足し、QD にはスピンが保持された残留電子が存在することで、低温ではスピン偏極荷電励起子が生成される。この場合、基底状態の低エネルギー側にスピン極性が反転した発光が生じることが報告されており[5]、本結果を説明することができる。

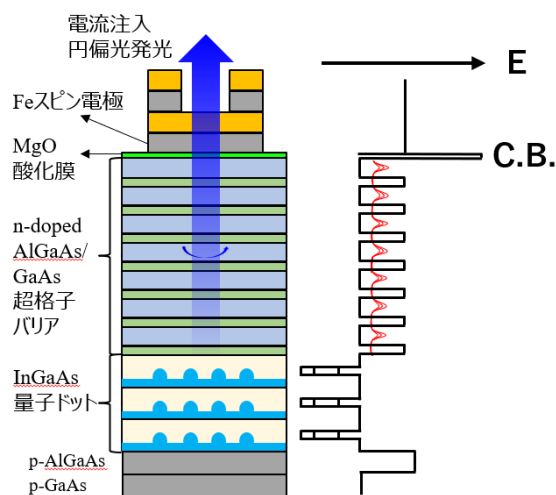


Fig. 1 Schematic illustration of quantum dot spin-polarized emitting diode using semiconductor superlattice barrier.

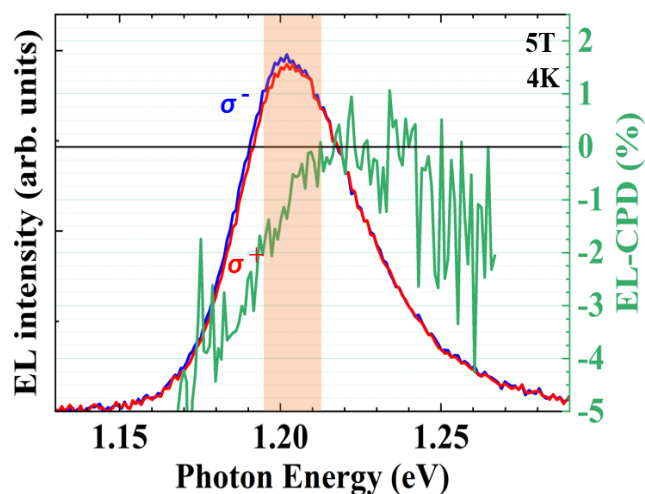


Fig.2 Circularly polarized EL spectra and corresponding CPD measured at 4 K.

References:

- [1] S. Iba et al., Appl. Phys. Lett. **98**, 081113 (2011).
- [2] N. Nishizawa et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **114**, 1783 (2017).
- [3] K. Etou et. al., Phys. Rev. Appl. **16**, 014034 (2021).
- [4] S. Hiura et al., Appl. Phys. Lett. **114**, 072406 (2019).
- [5] M. W. Taylor et al., Appl. Phys. Lett. **106**, 122404 (2015).

半導体量子ドットと超格子バリアを用いたスピン受光ダイオードの円偏光受光特性

Circularly polarized light detection characteristics of spin photodiode using semiconductor quantum

dots and superlattice barrier

北大院情報科学 ○矢野 龍弥, 日置 拓実, 江藤 亘平, 樋浦 諭志, 高山 純一,

スバギョ アグス, 末岡 和久, 村山 明宏

Faculty of Information Science and Technology, Hokkaido Univ.

○T. Yano, T. Hioki, K. Etou, S. Hiura, J. Takayama, A. Subagyo, K. Sueoka, and A. Murayama

E-mail: yano.tatsuya.u9@elms.hokudai.ac.jp

不揮発性の情報キャリアである電子スピンと、その光電変換により得られる光のスピン状態である円偏光を活用する光電融合情報技術が注目されている。そのため、電子のスピン偏極情報を持つ円偏光を受光して電気信号に変換するスピン受光ダイオード(スピン PD)が研究されている[1-3]。スピン PD の課題として、半導体光学活性層で生成されたスピン偏極電子をバリア中で輸送する際に生じるスピン緩和(スピン偏極の損失)がある。本研究ではこの課題を解決するために、伝導帯ミニバンド中の電子の量子波を用いたスピン保存輸送が可能な超格子バリア[4]と、発光再結合チャネルとして働き伝導電子のスピン偏極率を向上させる量子ドット捕獲層[5]を用いたスピン PD を作製し、円偏光受光によるスピン選択フォトカレント特性を評価した。

作製したスピン PD の試料構造を図 1 に示す。InGaAs 量子ドットと $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}$ 超格子バリアを含む半導体層を分子線エピタキシー法により作製し、MgO トンネルバリア及び Fe と Au から成る電極層を電子ビーム蒸着法により作製した。光チョッパーと光弾性変調器を用いて光強度と円偏光を変調したレーザー光をスピン PD に入射させ、右回り(左回り)円偏光受光時の光電流 $i_{\sigma+}$ ($i_{\sigma-}$) をロックイン検出した。左右円偏光受光時の光電流の変化率を PSA (Photocurrent Spin Asymmetry) として $(i_{\sigma+} - i_{\sigma-}) / (i_{\sigma+} + i_{\sigma-})$ で定義した。図 2 に GaAs バリア励起の PSA の磁場依存性を示す。Fe の磁化が垂直配向する ± 2.2 T までは磁場の増加とともに PSA が増加し、 ± 2.2 T 以上で飽和した。以上により、量子ドットにおける発光再結合と超格子バリアによるスピン保存輸送の寄与について議論する。

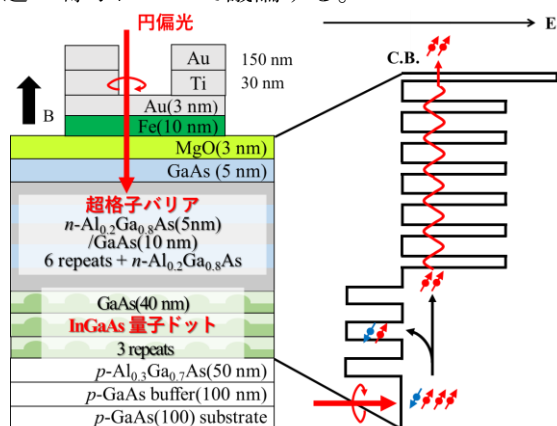


Fig. 1 Schematic illustration of spin photodiode using InGaAs quantum dots and an $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}$ superlattice barrier.

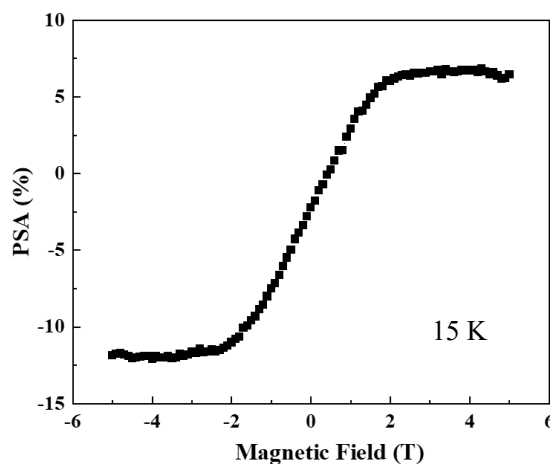


Fig. 2 PSA as a function of magnetic field with a bias voltage of +0.6 V at 15 K.

References:

- [1] R. C. Roca et al., Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 04CN05 (2017), *ibid.*, J. Appl. Phys. **123**, 213903 (2018).
- [2] L. Zhu et al., Phys. Rev. Appl. **8**, 064022 (2017).
- [3] V. I. Safarov et al., Phys. Rev. Lett. **128**, 057701 (2022).
- [4] S. Hiura et al., Appl. Phys. Lett. **114**, 072406 (2019).
- [5] F. Cadiz et al., Phys. Rev. Mater. **4**, 124603 (2020).

ドット間結合を目指す CdSe 量子ドット集積膜の作製

Fabrication of CdSe quantum dots film with dot-to-dot coupling

名工大¹、室工大²、九大院工³、[○](M2)樋口 翔¹、葛谷 俊博²、武田 圭生²、渡邊 厚介³、濱中 泰¹

Nagoya Inst. Tech.¹, Muroran Inst. Tech.², Kyushu Univ.³

[○]S.Higuchi¹, T.Kuzuya², K.Takeda², K.Watanabe³, Y.Hamanaka¹

E-mail: s.higuchi.699 @stn.nitech.ac.jp

【背景】半導体量子ドット(QD)は、次世代のディスプレイや太陽電池を実現する材料の有力な候補である。デバイス応用に際して、QD は高密度に集積化して用いる[1]。QD が高密度に周期配列した超格子を形成すると、量子共鳴などドット間結合に基づく、単独のQD とは異なる特性が発現する[2]。これまでに QD 超格子の報告は多いが、超格子特有の光物性の報告は少ない。我々は、QD 超格子特有の光物性の観測を目標に、CdSe QD を用いた高密度集積膜を作製した。

【実験方法】液相法によって粒径約 3 nm で、表面にヘキサデシルアミン配位子が結合した CdSe QD を合成した。ディップコート法によりガラス基板上に堆積させて QD 集積膜を作製した。集積膜中の QD 配列構造は斜入射小角 X 線散乱(GISAXS)により解析した。また、ドット間結合の有無を分光学的に調べた。

【結果と考察】Fig.1 に、GISAXS パターンと全方位角の散乱強度を積分して得た回折パターンを示す。リング状の回折線の中に規則的なスポットが見られるため、QD が周期的に配列していると考えられる。FCC 構造を想定して、回折ピーク位置から QD の表面間距離を見積もると 2.19nm であった。表面配位子の長さが約 2nm であることから、配位子をバリアとして最密充填されていると考えられる。Fig.2 に、溶液と集積膜の発光・吸収スペクトル、挿入図に発光ピークとその高低両エネルギーで測定した集積膜の発光減衰曲線を示す。溶液と比較して集積膜の第一吸収ピークが約 10meV レッドシフトしていた。QD の波動関数が結合した可能性がある。また、集積により発光ピークは約 50meV レッドシフトした。発光寿命は高エネルギー側が短かった。これは小さい QD から大きい QD への励起エネルギー移動を示唆している。今後は QD の表面配位子の種類を変えて集積膜中の QD 間距離を減少させ、QD 間相互作用を増強させる計画である。

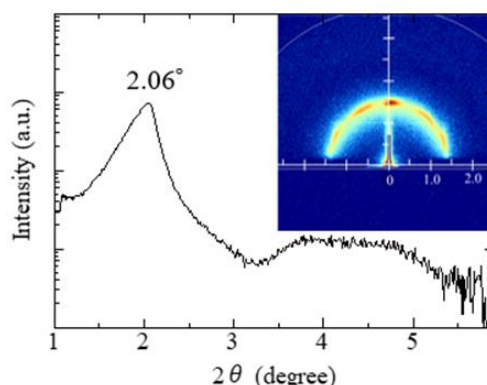


Fig. 1 GISAXS pattern of a densely-packed QD film.

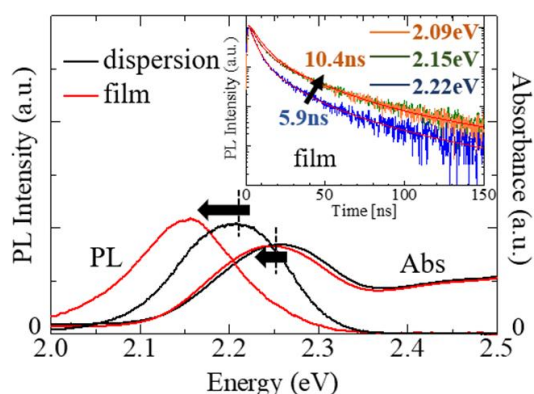


Fig. 2 Absorption and photoluminescence spectra of CdSe QDs dispersed in toluene and a QD film.

[1] D. V. Talapin et al., *Chem. Rev.* 110, 389 (2010).

[2] D. Kim et al., *Nano Lett.* 15, 4343 (2015).

RF-MBE 法で成長した AlGaAsN のフォトルミネッセンス発光

Photoluminescence characteristics of AlGaAsN grown by RF-MBE

○南 奈津¹, 井上 洸¹, 塚崎 貴司¹, 藤田 実樹², 牧本 俊樹¹ (1. 早大理工, 2. 一関高専)

○N. Minami, K. Inoue, T. Tsukasaki, M. Fujita and T. Makimoto (1. Waseda Univ., 2. NIT, Ichinoseki College)

E-mail:natsu_8672@toki.waseda.jp

はじめに N 組成の低い([N] < 3 %)GaAsN は、1.0 eV 以下のバンドギャップエネルギー帯を持つ太陽電池への応用に期待されている。しかしながら、GaAs と N は混和性が低いため、GaAsN 混晶中における局在準位などの欠陥が増加し、高品質な GaAsN の成長が困難になるという課題がある。^[1]一方で、化学線エピタキシー(CBE)法を用いて成長した Al 組成の低い AlGaAsN においては、As 位置への N の配置が促進されて N の取り込み効率が向上することから、AlGaAsN 中の N 分布が均一化するという報告例がある。^[2]このような AlGaAsN における構造特性が報告されているのに対して、発光特性に関しては、未だ明らかになっていない。そこで、本研究では、プラズマ分子線エピタキシー(RF-MBE)法を用いて成長した AlGaAsN において、フォトルミネッセンス(PL)発光を観測したので、その結果について報告する。

実験方法 RF-MBE 法を用いて、Be ドープ AlGaAsN を 580℃で成長した。Al 組成は約 5 %である。7 K から 90 K の範囲で PL 測定を行なった。

結果と考察 Be ドープ AlGaAsN における XRD スペクトルを Fig. 1 に示す。Fig. 1 より、AlGaAsN 由来の先鋭なピークが観測された。本研究では、低い濃度の Al を添加しているため、Al による XRD スペクトルへの影響を無視できるので、N 組成は 0.34 %と見積もることができる。CBE 法で成長した AlGaAsN は 420℃を超えると結晶性が劣化する^[2]のに対して、RF-MBE 法では、580℃でも高品質な AlGaAsN を成長できることがわかった。次に、Be ドープ AlGaAsN における PL スペクトルの測定温度依存性を Fig. 2 に示す。Fig. 2 より、7 K から 90 K の範囲で PL 発光を観測できた。また、この温度範囲においては、測定温度が上昇するにつれて、PL ピークエネルギーが単調に減少していることがわかった。

参考文献 [1] M. S. Nordin, *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys., 54 (2021) 245105.

[2] G. Kolhatkar, *et al.*, J. Appl. Phys., 115 (2016) 163513.

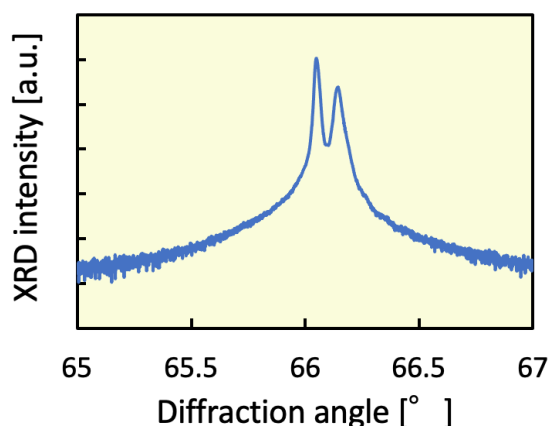


Fig. 1 : XRD spectrum of Be-doped AlGaAsN grown by RF-MBE at 580°C.

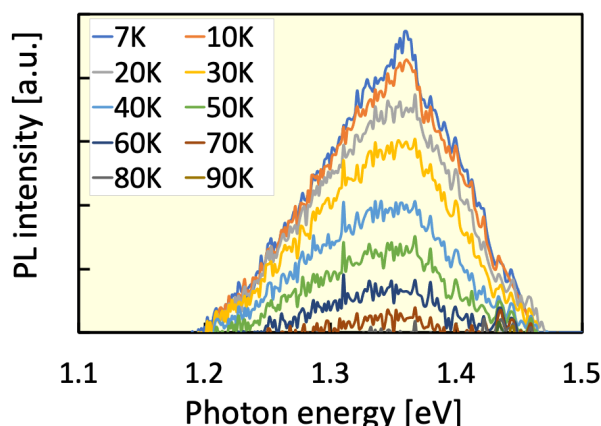


Fig. 2 : Temperature dependence of PL spectra of Be-doped AlGaAsN.

AlGaAs/GaAs 超格子太陽電池の PL 法による評価
Photoluminescence Characteristics of AlGaAs/GaAs Superlattice Solar Cells

○梅木 蒼生¹, 有田 晴香¹, 塚崎 貴司¹, 藤田 実樹², 牧本 俊樹¹

(1. 早大理工, 2. 一関高専)

○A. Umeki¹, H. Arita¹, T. Tsukasaki¹, M. Fujita², T. Makimoto¹

(1. Waseda Univ., 2. NIT, Ichinoseki College)

E-mail: framboise4915@akane.waseda.jp

はじめに 近年、太陽電池は再生可能エネルギーを利用するデバイスとして注目されている。この太陽電池では、活性層の薄膜化と高効率化が課題であり、これらを同時に実現するためには励起子による光吸収の増大が必要である。我々の研究室では、AlGaAs/GaAs 超格子構造に励起子閉じ込め効果があり、室温で励起子が安定に存在することを明らかにした^[1]。そこで、本研究では、フォトルミネッセンス(PL)法を用いて AlGaAs/GaAs 超格子太陽電池を評価したので、その結果について報告する。

実験方法 MBE 法によって AlGaAs/GaAs 超格子太陽電池を成長した。AlGaAs/GaAs 超格子中の一周期あたりの GaAs 井戸層を 5 nm で固定し、AlGaAs 障壁層を 0.5 nm から 3 nm の範囲で変化させた。活性層厚は約 2 μm である。成長した太陽電池の構造を Fig. 1 に示す。PL 法の励起光源は He-Ne レーザー、励起光強度は 9 mW であり、測定温度は 10 K から 300 K の範囲で変化させた。

結果と考察 300 K での AlGaAs/GaAs 超格子太陽電池の PL スペクトルを Fig. 2 に示す。図中の厚さは、超格子中の一周期あたりの AlGaAs 障壁層厚である。AlGaAs 障壁層が 0.5 nm の超格子太陽電池では、PL 強度が急激に減少していることが分かる。ここで、室温における AlGaAs/GaAs 超格子太陽電池の外部量子効率スペクトルでは、AlGaAs 障壁層が 0.5 nm において励起子の閉じ込め効果が弱くなっていることが報告されている^[1]。したがって、Fig. 2 における PL 強度の減少も、励起子の閉じ込め効果が弱くなったことにより、励起子が安定に存在できなくなったためであると考えられる。以上のことから、分光感度測定を用いずとも、非破壊測定が可能な PL 測定を行うことにより、励起子の閉じ込めに関する情報を得られることを明らかにした。

参考文献 [1] M. Kuramoto *et al.*, J. Crystal Growth, 425, 333-336 (2015).

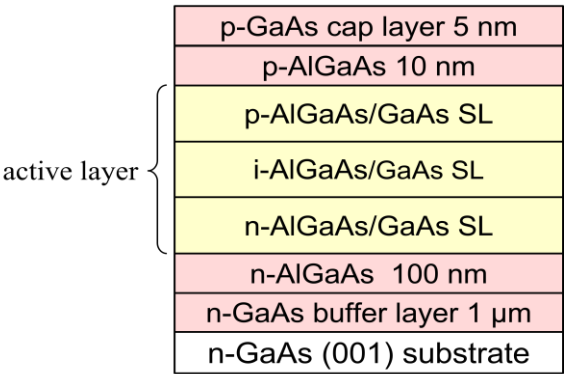


Fig. 1 : Structure of AlGaAs/GaAs superlattice (SL) solar cells.

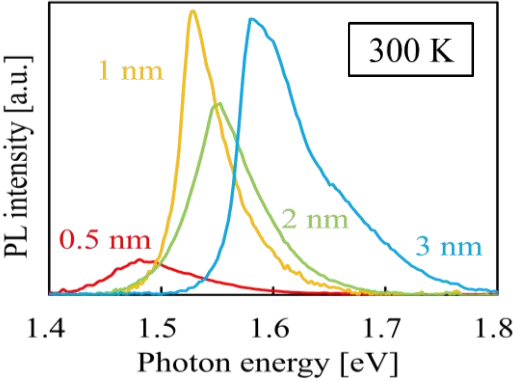


Fig. 2 : PL spectra of AlGaAs/GaAs superlattice (SL) solar cells.

ナノコラム LED における連続的な ITO 電極形成技術

Sequential ITO electrode formation technology in nanocolumn LEDs

工学院大¹, 上智大ナノテク², 上智大理工³ °(M1) 進藤 隆太¹, 赤川 広海¹
 山口 智広¹, 尾沼 猛儀¹, 野村 一郎^{2,3}, 本田 徹¹, 富樫 理恵^{2,3}, 岸野 克巳²
 Kogakuin Univ.¹, Sophia nanotech.², Sophia Univ.³
 °(M1) Ryuta Shindo¹, (M2) Hiromi Akagawa¹, Tomohiro Yamaguchi¹,
 Takeyoshi Onuma¹, Ichirou Nomura^{2,3}, Toru Honda¹, Rie Togashi^{2,3}, Katsumi Kishino²,
 E-mail: cm23040@ns.kogakuin.ac.jp

はじめに 近年, マイクロ LED の研究が精力的に進んでいる. InGaN 系材料を用いた同一材料系による三原色 LED のモノリシック集積化への期待が高まっているが, 現状としては赤色領域 InGaN 系の高効率化が課題となっており, 効率低下の一つとして考えられているのが連続的な電極形成の困難さである. 我々は高 In 組成の InGaN 系ナノコラムの高性能化に尽力しており[1], 今回, ナノコラム結晶をデバイス化した際に ITO 電極間を SiO₂ で充填させながら電極形成したところ連続的な電極形成が観測され, さらに電流注入により赤色領域の発光も観測されたのでそれらを報告する.

実験及び結果 RF-MBE による Ti マスク選択成長法を用いて規則配列 InGaN 系ナノコラム結晶を成長した. この結晶上に ITO 電極形成プロセスを行って発光系:5 μm のナノコラム LED を製作した. ITO 電極はスパッタリング装置を用いて成膜を行うが, スパッタ成膜の挙動として ITO はそれぞれのコラムトップ上に積まれていくため連続的な膜形成が得にくく, これを解決する必要があった. 今回のデバイス化において, まずナノコラム間を Al₂O₃ で充填させて Ni+ITO 電極を形成し, それでも残留するコラム間隙を SiO₂ で充填させることで平坦化を促進し, その上に ITO 成膜を行って, 連続的な ITO 電極形成を試みた. Fig. 1 は今回成膜した ITO 電極の FE-SEM による表面写真であり, この電極プロセスの採用によって ITO 電極はコラム間をブリッジしながら成膜されていた. Fig. 2 に SiO₂ 層を用いずに成膜した ITO 電極の一例を示す. ITO 成膜内容はどちらも 300 nm となっており, これは十分な膜厚を与えることによって連続的な電極形成を促すためである. 上記二つを比べると, 同様の成膜内容でも電極の連続性に差があることがわかる. Fig. 3 は EL スペクトルと観測された発光像であり, 赤色領域の LED 発光が得られた. 電流密度 100 A/cm² での発光波長は 623.9 nm で, 300 A/cm² まで増加させても発光波長は 623.6 nm で, 赤色発光が維持された. 電極構造及び電流注入特性の詳細は当日述べる.

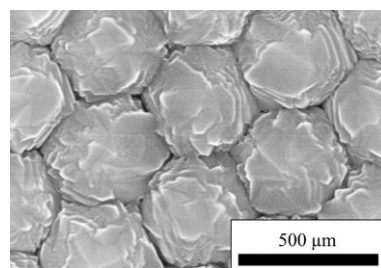
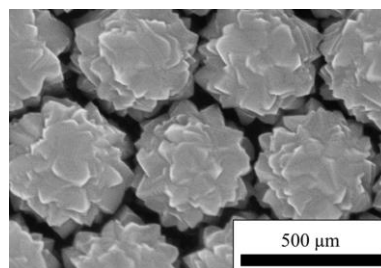
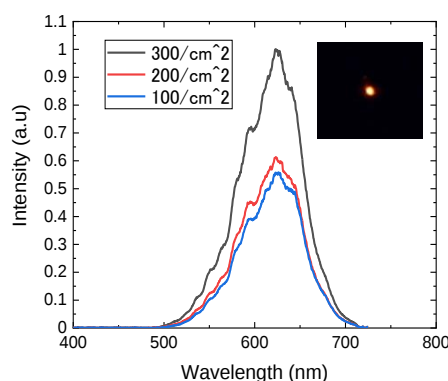
Fig.1 ITO electrode with SiO₂ layerFig.2 ITO electrode without SiO₂ layer

Fig.3 Red emission spectra and emission image

参考文献

[1] K.Kishino et al., Appl. Phys. Express 13, 2020,014003(5pp)

謝辞 本研究の一部は, 科研費・基盤研究(C)(#20K05348)の援助を受けて行われた.

臭化鉛ペロブスカイト物質における励起子-励起子散乱の観測と 励起子物性の評価

Observation of exciton-exciton scattering in lead-halide perovskites and evaluation of excitonic property

上智大¹, 静岡大², 東大工³, 東大先端研⁴

○(M2) 熊本 瑞貴¹, 下迫 直樹², 劉 子豪³, 五月女 真人⁴, 近藤 高志^{3,4},
樺田 英之¹, 江馬 一弘¹

Sophia Univ.¹, Shizuoka Univ.², School of Eng., Univ. of Tokyo³, RCAST, Univ. of Tokyo⁴

M. Kumamoto¹, N. Shimosako², Z. Liu³, M. Sotome⁴, T. Kondo^{3,4}, H. Kunugita¹, K. Ema¹

E-mail: m-kumamoto-7h4@eagle.sophia.ac.jp

1. 研究背景

ハロゲン化鉛ペロブスカイト物質は、可視光領域で発光波長を制御できることや、高い発光効率を持つことから、近年次世代太陽電池材料のみでなく様々な光学デバイスへの応用可能性が示されている。特に発光デバイスや非線形デバイスでは、励起子の役割が大きくなるが、2次元物質で励起子の研究が盛んであった一方、3次元物質の励起子物性研究は未だに不十分である。本研究は、3次元臭化鉛ペロブスカイト物質における低温での励起子-励起子散乱(P発光)を観測し、それに付随する群速度分散を反映した発光の解析などから、いくつかの励起子パラメータの導出や励起子多体効果を含む励起子物性の深い理解を目的としている。

2. 実験及び結果、考察

APbBr₃ (A: CH₃NH₃, Cs)単結晶試料を 400 nm(パルス幅 200fs)のレーザーで励起し、試料表面の発光スペクトル(PL)と反射スペクトル、発光時間分解(TRPL)スペクトルを測定した。Fig.1 には CsPbBr₃ を強励起した際の低温における TRPL スペクトルを示す。(a)で 2.29 eV 付近にみられる非常に緩和の速い発光は励起子-励起子散乱に起因する P 発光だと考えられる。P 発光には大きな利得が存在する可能性がある。また、P 発光の下方(100ps~)に見られる発光は、P 発光が試料内の裏面や界面で反射した光である。この発光は試料の群速度分散を反映しており、(b)のように試料裏面でも測定できること

から励起子共鳴近傍での分散曲線を決定することができる。P 発光の解析、および白色のパルスレーザーの透過実験などから、励起子の分散を含めた様々な励起子物性について検討する。

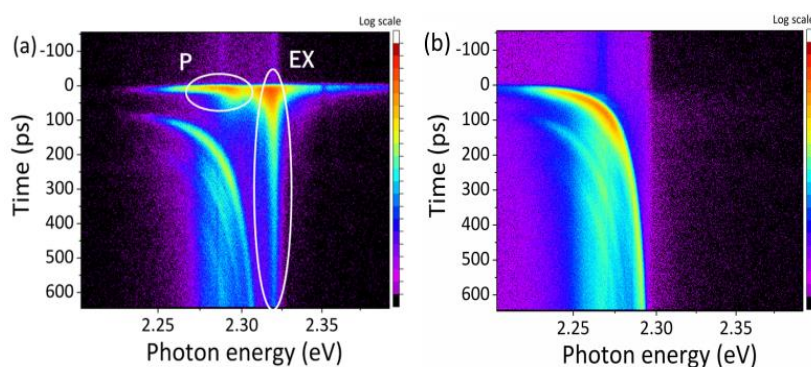


Fig.1 Time-resolved PL spectra of CsPbBr₃
from (a) front surface and (b) back surface.