

Title	希土類添加酸化亜鉛の発光機構に関する研究
Author(s)	辻, 堯宏
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27527
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	辻 堯 宏
博士の専攻分野の名称	博士 (工学)
学位記番号	第 26196 号
学位授与年月日	平成25年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科マテリアル生産科学専攻
学位論文名	希土類添加酸化亜鉛の発光機構に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 藤原 康文 (副査) 教授 掛下 知行 教授 山下 弘巳 鹿児島大学大学院理工学研究科准教授 寺井 慶和

論文内容の要旨

希土類添加酸化亜鉛 (ZnO:RE) は、希土類元素と ZnO の両者の優れた特徴を有した新材料であり、次世代の発光材料として期待されている。しかしながら、その作製および発光機構に関する研究は少なく、応用を目指した基礎的研究が必要不可欠である。本研究では ZnO:RE における発光機構に着目し、エネルギー輸送機構や発光中心の形成メカニズムなどを系統的に調べることで、発光機構の解明と高輝度化に向けた研究を行った。

本論文は、以下に示す全7章から構成されている。

第1章では、序論として研究の背景と目的について述べた。

第2章では、ZnO:REの発光特性を評価するにあたり、これまでの希土類添加半導体の報告例やその特徴、希土類イオンの発光機構について述べた。

第3章では、まず従来報告されている ZnO:RE の結晶品質に問題があることを指摘した。そこで、この問題を解決するため、本研究ではスパッタリング併用有機金属堆積(MOCVD)法という独自の手法により ZnO:RE の成長を行った。作製した試料の構造評価を通じて、*c*軸配向性の高い、高品質な ZnO:RE 薄膜が得られていることを明らかにした。

第4章では、赤色発光を示すユロピウム (Eu) イオンを添加した Eu 添加 ZnO (ZnO:Eu) における発光機構の評価を行った。その結果、熱処理を行った試料において、ZnO 母体から Eu³⁺ イオンへのエネルギー輸送による Eu³⁺ 発光が観測された。また、酸素中熱処理により導入される侵入型酸素と Eu³⁺ イオンとの複合欠陥により、Eu³⁺ 発光中心が形成されることを示した。形成された発光中心は少なくとも12種類あり、そのうちの僅かな発光中心がエネルギー輸送に関与していることを明らかにした。発光特性の Eu 濃度依存性を検討し、高濃度領域においては ZnO 母体と Eu³⁺ イオンの両方で非輻射遷移が生じ、発光強度の減少が生じることを明らかにした。

第5章では、Eu 発光強度の高輝度化に向けて、ZnO:Eu に対する不純物共添加効果について検討した。共添加元素には金 (Au) を選択し、Au 共添加時の Eu 発光特性の変化について評価を行った。その結果、Au を共添加することにより、Eu³⁺ イオンの周辺構造は変化せず、形成された欠陥準位を介した新たなエネルギー輸送機構が生じることを明らかにした。

第6章では、ZnO:Eu にて明らかになった発光機構が ZnO:Eu に特有のものを判断するために、Sm 添加 ZnO (ZnO:Sm)、Yb 添加 ZnO (ZnO:Yb) を作製し、その発光特性について評価を行った。いずれの試料においても、酸素中熱処理により発光中心が形成されること、高添加濃度では発光強度が減少することから、ZnO:Eu で見出し

た発光機構は ZnO:RE に共通のものであることを明らかにした。

第7章では、本研究で得られた知見を総括した。

論文審査の結果の要旨

希土類添加酸化亜鉛 (ZnO:RE) は、希土類元素と ZnO の両者の優れた特徴を有した新材料であり、次世代の発光材料として期待されている。しかしながら、その作製および希土類発光機構に関する研究は少なく、応用を目指した基礎的研究が必要不可欠である。本論文は、希土類発光の機構解明と高輝度化を目的に、ZnO:RE における ZnO 母体から希土類イオンへのエネルギー輸送過程や希土類発光中心の形成メカニズムについて纏めたものであり、以下の知見を得ている。

- (1) 既に報告されている ZnO:RE の結晶品質に問題があることを指摘し、この問題を解決するため、スパッタリング併用有機金属堆積(SA-MOCVD)法という独自の手法により ZnO:RE の成長を行っている。作製した試料の構造評価を通じて、*c*軸配向性の高い、高品質な ZnO:RE 薄膜が得られることを明らかにしている。
- (2) 赤色発光を示す Eu イオンを添加した Eu 添加 ZnO (ZnO:Eu) における発光特性の評価を行っている。その結果、熱処理を施した試料において、ZnO 母体から Eu³⁺ イオンへのエネルギー輸送による Eu³⁺ 発光を観測している。また、酸素中熱処理により導入される侵入型酸素と Eu³⁺ イオンとの複合欠陥により、Eu³⁺ 発光中心が形成されることを明らかにしている。形成された発光中心は少なくとも12種類あり、そのいくつかはエネルギー輸送に関与していることを見出している。発光特性の Eu 濃度依存性を検討し、Eu 高濃度領域においては ZnO 母体と Eu³⁺ イオンの両方で非輻射過程が生じ、発光強度が減少することを明らかにしている。
- (3) Eu 発光強度の高輝度化に向けて、ZnO:Eu に対する不純物共添加効果について検討している。共添加元素には Au を選択し、Au 共添加時の Eu 発光特性の変化について評価している。その結果、Au を共添加することにより、Eu³⁺ イオンの周辺構造は変化せず、形成された欠陥準位を介した新たなエネルギー輸送過程が生じることを明らかにしている。
- (4) ZnO:Eu において明らかになった発光機構が ZnO:Eu に特有のものを検証するために、Sm 添加 ZnO (ZnO:Sm)、Yb 添加 ZnO (ZnO:Yb) を作製し、その発光特性について評価している。その結果、いずれの試料においても、酸素中熱処理により発光中心が形成されること、高添加濃度では発光強度が減少することから、ZnO:Eu で見出した発光機構は ZnO:RE に共通のものであることを明らかにしている。

以上のように、本論文は次世代発光材料の一つである ZnO:RE において、特徴的な ZnO 母体から希土類イオンへのエネルギー輸送過程を明らかにするとともに、希土類発光の高輝度化に向けて不純物共添加によるその制御可能性を示す等、新しい知見を与えていることから、材料工学分野に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。