

研究課題名 複合アニオン化合物における発光材料探索

研究代表者名
東京大学・工学系研究科・荻野拓

1. はじめに

複数のアニオンを含む層状化合物（複合アニオン化合物）は、酸窒化物・酸硫化物蛍光体などが知られているものの、従来は特定の窒化物や酸化物を出発点として酸化・硫化などをする方法が主流で、複数のアニオンを同時に含む特異性に着目した研究は行われていない。一方このような化合物は、特定の条件を満たした場合に特徴的な層状構造を形成する。申請者はこれまでにこのような化合物の物質設計に関する多くの知見を見出し、その結果鉄系超伝導体初のペロブスカイト類縁ブロック層を有する $\text{Sr}_2\text{ScFePO}_3$ [1]や、ホモロガス相を形成する一連の化合物 $\text{Ca}_{n+1}(\text{Sc,Ti})_n\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_{3n+1}$ [2]など様々な鉄系超伝導体を発見した。一方単純な半導体ではなく有機絶縁体—無機半導体層を積層させることで、量子閉じ込め効果により室温で励起子発光する化合物が報告されており、同様の構造を無機化合物で実現できれば既存シンチレータに対する大きな優位性を有することが期待できる。申請者は複合アニオン化合物において、超伝導層が数 nm の非常に厚い絶縁層で隔てられた化合物が生成することを発見している[3]。この特異な層状構造を利用して絶縁体—半導体層が積層した化合物を合成し、層状無機シンチレータとしての可能性を探ることを企図した。申請者らは複合アニオン化合物合成で得られた知見を半導体—絶縁体層となる系に適用した結果、半導体—絶縁体層が積層した構造を有する新規化合物 $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 及び $\text{Sr}_2\text{ScCuSO}_3$ を発見し、この化合物が室温で励起子発光を示す化合物であること、結晶構造により特性を制御できることを明らかにした[3]。そこで本研究では、同様に半導体層—絶縁体層が積層した化合物の探索を進め、CuSe 層、AgSe 層等とペロブスカイト型酸化物層が積層した化合物を探索し、光学特性を明らかにすることを目的とした。

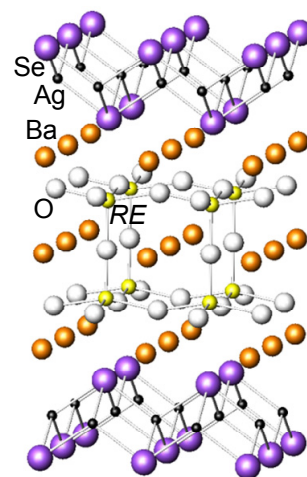


図1. $\text{Ba}_3\text{RE}_2\text{Ag}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ の結晶構造

2. 研究経過

昨年度までの研究により、 $\text{Ba}_3\text{RE}_2\text{Ag}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ ($\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Sm} \sim \text{Lu}$)の組成式を持つ新規化合物の合成に成功した。これらの化合物は図1に示すように Ag_2Se_2 層と $\text{Ba}_3\text{RE}_2\text{O}_5$ 層が積層した構造を有しており、絶縁体層と半導体層が積層した自然超格子とみなすことができる。そのため $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_5$ や $\text{Sr}_2\text{ScCuSO}_3$ と同様に、層間の量子閉じ込め効果に由来した励起子発光が期待できる。またこれらの化合物の希土類元素はペロブスカイト層のいわゆる B サイトを占有し、酸素 5 原子と Se1 原子が配位した特殊な配位環境を有している。単純ペロブスカイト酸化物において RE^{3+} イオンが 6 配位サイトを完全に占める例はないが、本化合物中ではペロブスカイト層が Ag_2Se_2 層と積層することで、12 配位の金属サイトにイオン半径の大きい Ba^{2+} を用いることができるため完全な占有が可能となっている。また RE の種類により、格子定数は $a = 4.22, c = 28.66 \text{ \AA}$ ($\text{RE} = \text{Sc}$)から $a = 4.49, c = 28.53 \text{ \AA}$ ($\text{RE} = \text{Sm}$)まで変化した。 $\text{Ba}_3\text{RE}_2\text{Ag}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ は $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_5$ と結晶構造はほぼ同一だが半導体層の構成元素が異なることから、発光特性も異なることが期待できる。そこで今年度は、これらの化合物について光学特性の評価を行った。

3. 研究成果

$\text{Ba}_3\text{RE}_2\text{Ag}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ 試料は、Ag, Se, Ba, BaO_2 , RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Sm} \sim \text{Lu}$)等の原料を化学量論比となるよう秤量し、固相反応法にて $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ で 24 h 焼成することで多結晶試料を合成した。合成した $\text{Ba}_3\text{RE}_2\text{Ag}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ の拡散反射率測定を行ったところ、図2にケルカム変換後の Tauc プロットを示すように、 $\text{RE} = \text{Y}, \text{Lu}$ いずれの場合もバンドギャップは約 2.5 eV の光学バンドギャップを持つことが分かった。また $(h\nu\alpha)^n = A(h\nu - E_g)^n$ の $n = 2$ であったことから、直接遷移型半導体であると考えられる。 $\text{Ba}_3\text{RE}_2\text{Ag}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ の Ag_2Se_2 層は二元化合物 Ag_2Se と同じ部分構造を有しているが、 $\text{Ba}_3\text{RE}_2\text{Ag}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ のバンドギャップは Ag_2Se のバンドギャップとして報告されている値 ($E_g = 0.15 \text{ eV}$ [5]) よりもかな

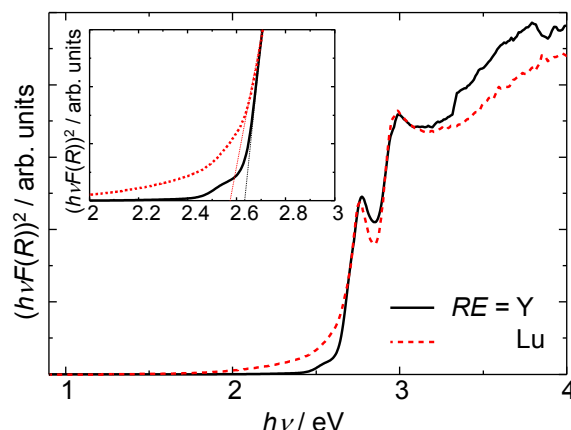


図2 $\text{Ba}_3\text{RE}_2\text{Ag}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Lu}$)のケルカム変換後の Tauc プロット

り大きいことになる。これは Ag_2Se_2 層が $\text{Ba}_3\text{RE}_2\text{O}_5$ 層により空間的に隔てられたことにより、量子サイズ効果が働いたためと考えることができる。またバンド端に二本の吸収ピークが見られた。このような吸収ピークは LaCuSeO [6]などでも低温下で報告されており、励起子吸収ピークに帰属されている。本物質でも同様のピークが室温で観測されたものと考えられる。

そこで紫外光励起による $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{Ag}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ の発光スペクトルを測定した。290 nm Ti:sapphire THG レーザー励起で発光を測定したところ、図 3 のように、拡散反射スペクトルのバンド端と対応する 2.55, 2.68 eV(462, 486 nm)に発光ピークが観測された。拡散反射スペクトルの吸収ピークと同様に、発光も 2 つのピークが存在した。またどちらのピークも温度上昇と共にほぼ同じ割合で減衰した。発光波長は $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_5$ の約 380 nm より長波長で、半導体層のバンドギャップにより発光波長を制御できることが分かった。図 4 のようにこの発光蛍光寿命は非常に早く、4.2 K で約 20 ps と非常に高速で、温度上昇と共に更に短寿命化した。

4. まとめ

半導体層と絶縁体層が積層した新規化合物 $\text{Ba}_3\text{RE}_2\text{Ag}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Lu}$) を合成し、発光特性を評価した。これらの化合物は約 2.5 eV のバンドギャップを持ち、またバンド端近傍に励起子吸収ピークとみられる二本のピークが観測された。発光スペクトルでもバンドギャップ近傍に二本の発光ピークが観測され、10-20 ps と非常に早い蛍光寿命を持つことが分かった。他の化合物の例なども合わせると、これらは $\text{Ba}_3\text{RE}_2\text{Ag}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ の自然超格子構造に由来する励起子発光と考えられる。

このように、複合アニオン化合物では自然超格子構造を持つ複数の物質で励起子発光を示すこと、構成元素や結晶構造により発光波長や発光強度などの発光特性を制御できることが分かった。

Reference

- [1] H. Ogino *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **22** (2009) 075008.
- [2] H. Ogino *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **97** (2010) 72506.
- [3] H. Ogino *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **24** (2011) 085020.
- [4] H. Ogino *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 191901.
- [5] P. Junod *et al.*, *J.: Philos. Mag.* **36** (1977) 941.
- [6] K. Ueda *et al.*, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 155305.

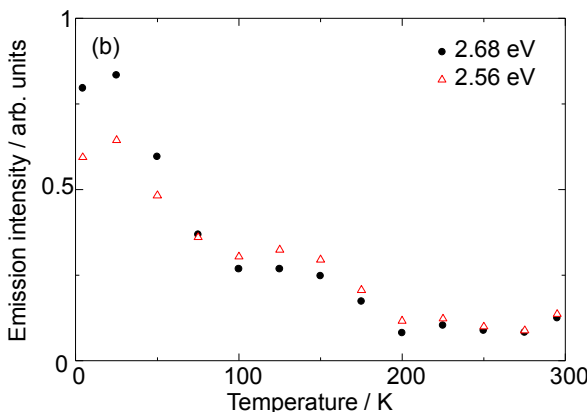
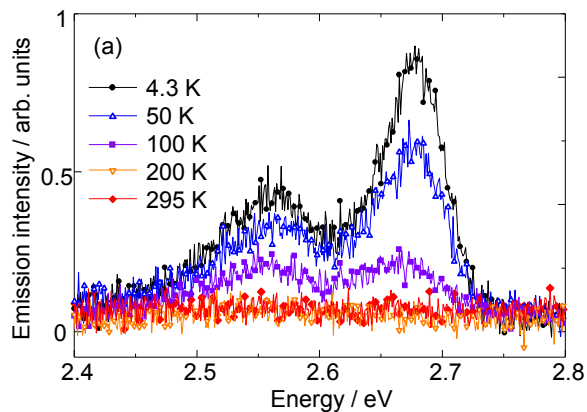


図 3. (a)各測定温度での $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{Ag}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ の発光スペクトル (290 nm Ti:sapphire THG レーザー励起)
(b) 2.56, 2.68 eV 発光の発光強度の温度依存性

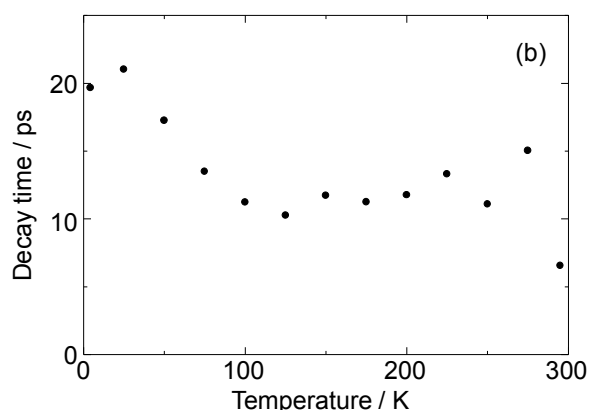
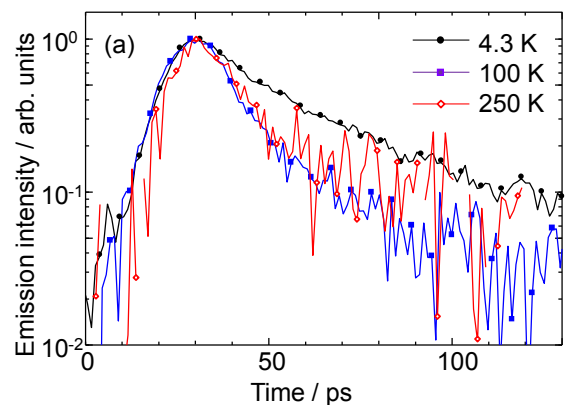


図 4. (a) 各温度での $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{Ag}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ の蛍光寿命 (290 nm Ti:sapphire THG レーザー励起)
(b) 蛍光寿命の温度依存性