

P1209

コンビナトリアルレーザー MBE 法により成膜された高品質アナターゼ相酸化チタン薄膜および六方晶 ZnS 薄膜の光学的評価

理研 PDC、東工大応セラ研^a、東工大総理工^b、東工大フロンティア^c、無機材研コンビ研^d、科技団戦略研^e、牧野哲征、瀬川勇三郎、村上真^a、松本祐司^a、劉泳祚^a、福村知昭^b、川崎雅司^{bd}、鯉沼秀臣^{acde}

酸化チタンはアナターゼ、ルチル、ブルッカイトなど複数の結晶構造が知られている。特にアナターゼは、ルチルよりも光触媒活性が高いことが報告されており、精力的に研究が行われている。しかし、高温ではアナターゼからルチルへと結晶構造が変化してしまうため、結晶性の高いアナターゼ薄膜の作製は困難であった。我々は格子整合性 (0.2%) の良い LaAlO₃ 基板上にエピタキシャル条件で成膜されたアナターゼ薄膜における光学的性質について報告する。室温での吸収スペクトルを 1.8 ~ 6.2 eV の領域で測定した。3.9 eV 付近と 5.8 eV 付近に吸収ピークが観測された。これらの共鳴エネルギーは、酸素の 2p 軌道からなる価電子帯からチタンの 3d 軌道からなる伝導帯への帯間遷移に対応する。バルク単結晶における間接的に求められた吸収スペクトル [1] や、文献 [2] にある理論計算のスペクトルと定性的な一致が見られる。更に 5 K ではアナターゼ薄膜は緑色発光を示す。この 2.2 ~ 2.3 eV にピークを持つ幅の広い発光帯は、バルク単結晶に於いても観測され、自己束縛励起子の輻射再結合によると考えられる。

II-VI 族ワイドギャップ半導体 ZnS は、比較的大きな励起子束縛エネルギー (36 meV 以上) を有するが、ウルツ鉱構造と閃亜鉛鉱構造といった複数の結晶構造をとりうる。これまで MBE や VPE などの成膜法を用いて、GaAs や As 終端 Si 基板上に正方晶相 ZnS エピ膜の作製が試みられているが、膜・基板間の非晶質界面や結晶成長温度を高温に設定できないなどの問題があった。一方、ウルツ鉱型 ZnS 膜は作製例が殆どない。パルスレーザー堆積法 (PLD) を用いて sapphire 上に 800 °C 以上の高温で作製した六方晶相薄膜の光学特性について報告する。室温でも励起子による吸収ピークが観測された。励起子束縛エネルギーが室温の熱エネルギーよりも大きいことを反映している。またこのエピ膜の結晶性の良さ、均質性を示すものである。励起子・フォノン相互作用と結晶構造との相関について当日報告する予定である。

参考文献： [1] Hosaka *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) p. 877
[2] Asahi *et al.*, Phys. Rev. B **61** (2000) p. 7459

P1210

Poly(*p*-phenylene-co-*m*-phenylene)及び poly(*p*-pyridine-co-*m*-pyridine)の合成とコンビナトリアルな真空蒸着による青色発光材料の探索

^aCREST-JST, ^b東工大・資源研, ^c東工大・応セラ研 [○]村松 由季子^{ab}・山本 隆一^b・早川 知宏^c・鯉沼 秀臣^{ac}

【緒言】 青色発光を示すと報告されている π -共役高分子の多くは、最大発光波長が 450 nm を超える水色から青緑色の発光を示す高分子である。共役長の広がりやねじれや共役を切るユニットを導入することで故意的に切らなければ真に青色発光を望む事は難しい。そこで、今回我々は典型的な芳香族 π -共役高分子である poly(*p*-phenylene); PPP に *m*-phenylene; MP ユニットの導入した poly(*p*-phenylene-co-*m*-phenylene); ran. P(PP-co-MP) 及び pyridien 類似体である poly(*p*-pyridine-co-*m*-pyridine) ran. P(PPy-co-MPy) を様々な *p*-ユニット/*m*-ユニットの割合で合成し、薄膜化、積層化、膜厚の検討を行った。

【実験】 para/meta = 10/0, 8/2, 6/4, 5/5, 4/6, 2/8, 0/10 の仕込み比でランダムコポリマー ran. P(PP-co-MP) 及び ran. P(PPy-co-MPy) を有機金属錯体を用いた脱ハロゲン化重合により合成した。得られたコポリマーをスリットマスクを用いて x 軸方向に ran. P(PP-co-MP) を、y 軸方向に ran. P(PPy-co-MPy) を順次蒸着し、1 枚の基板上に 14 種類の単層膜と 49 種類の二層膜をコンビナトリアルに作製した。

【結果と考察】 薄膜ライブラリーの UV-Vis. スペクトルより、得られたコポリマーは ran. P(PP-co-MP)、ran. P(PPy-co-MPy) 共に para ユニットの増加により吸収波長の長波長シフトが観測される事から仕込み比を反映したコポリマーが合成されていると考えられる。Figure 1 に ran. P(PP-co-MP) 単層膜の蛍光スペクトルを示す。para/meta = 5/5 の phenylene copolymer; ran. P(PP5-co-MP5) が最大発光波長 435 nm に PPP の発光よりおよそ 7.6 倍の強度を有する青色発光を示した。ran. P(PP-co-MP) は、構造がより乱雑と考えられる para/meta = 5/5 の時、最も強い蛍光強度をしめしており、剛直な PPP に対して適度に meta ユニットの導入する事で、共役長を短くする効果の他に、励起子を閉じ込める効果が働いていると考えられる。また、ran. P(PPy-co-MPy) との積層膜エリアの蛍光スペクトルから ran. P(PPy0-co-MPy10) が吸収したエネルギーがそれ自身発光には利用されず、ran. P(PP-co-MP) の発光に寄与している事が分かった。ran. P(PPy0-co-MPy10)/ran. P(PP5-co-MP5) 積層膜に関する膜厚のコンビナトリアルな最適化により、PPP より 15 nm 程短波長に最大発光波長におよそ 22 倍の発光強度を有する薄膜の作製に成功した。また、PP と MP の交互共重合体 alt. P(PP-co-MP) との比較も併せて報告する。

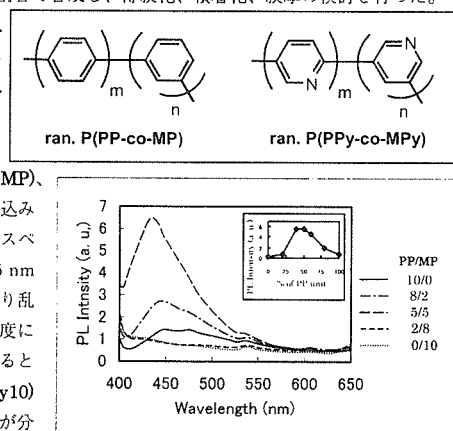


Figure 1 Photoluminescence spectra of ran. P(PP-co-MP)s.