YAIO3単結晶中のEu3+からのフォトルミネセンスの原因



Cause of Photoluminescence from Eu³⁺ in YAlO₃ Single Crystal

O森本 貴明¹, 大木 義路^{1,2} (早大 ¹先進理工 · ²材研)

°Takaaki Morimoto¹, Yoshimichi Ohki^{1,2} (¹GSASE and ²RIMST of Waseda Univ.)

E-mail: takaaki.morimoto@aoni.waseda.jp

半導体ゲート絶縁膜やシンチレーターの材料として期待されるペロブスカイト $YAIO_3(YAP)$ 単結晶板のフォトルミネセンス(PL)スペクトルを、シンクロトロン放射光を光源に用いて10Kで測定した。

図1は、測定に用いた励起光のエネルギーを縦軸、検出エネルギーを横軸にとり、強度を色で示した図である。図1においてA、Bと記した鋭いPLは、それぞれ不純物として含まれる Er^{3+} と Cr^{3+} に起因し、C、D、Eと記したPLはそれぞれ、酸素空孔、自己束縛励起子、アンチサイト欠陥に起因することを、我々は既に報告した(1)。

一方、7.7eVの励起光により、 Eu^{3+} に起因すると考えられる $PL^{(2)}$ が2eV付近に検出される(図1でFと表記)。図2に、このPLを横方向にスライスしたPLスペクトルを示す。PL Fは、1.79、1.89、2.01、2.10eVのピーク(i)~(iv)からなる。このうちピーク(iv)は Eu^{3+} の4f電子の 5D_0 から 7F_1 準位への磁気双極子遷移、ピーク(iii)は 5D_0 から 7F_2 準位への電気双極子遷移に起因する。

Judd-Ofeltの理論(3)によると、電気双極子遷移によるピ

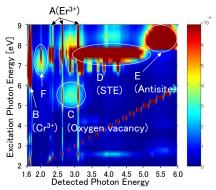


Fig. 1. PL mapping image obtained at 10K.

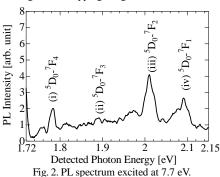


Table I. Tolerance factors of YAlO₃ and Y_{0.9}Eu_{0.1}AlO₃.

Composition	Average ionic radius [Å]			Tolerance
	Y ³⁺ and Eu ³⁺	Al ³⁺	O ²⁻	factor
YAlO ₃	1.075	0.535	1.40	0.904
Y _{0.9} Eu _{0.1} AlO ₃	1.080	0.535	1.40	0.906

一ク(iii)は Eu^3 +周囲の配位子場が反転対称性を有すると禁制、有さないと許容となる。一方、磁気双極子遷移によるピーク(iv)は対称性に関係なく許容となる。ここで、 Eu^3 +が存在する Y^3 +サイトは反転対称性を持つ12配位子場であるため、ピーク(iii)は本来出現しない筈である。そこで、ペロブスカイト構造の立方晶への近さの度合いを示す許容因子 $t^{(4.5)}$ を、 $YAlO_3$ と $Y_{0.9}Eu_{0.1}AlO_3$ について計算した。表Iに示すように、 $YAlO_3$ が $Y_{0.9}Eu_{0.1}AlO_3$ になるとtは僅かに上昇する。ゆえに、元来斜方晶であるYAP単結晶において、 Eu^3 +の置換サイトのみ対称性の高い立方晶に近づく。したがって、tの値は直接的にはピーク(iii)の出現を説明できない。そこで、立方晶に近づいた Eu^3 +置換サイトと周囲の斜方晶格子との間で生じる歪みが、PLピーク(iii)を出現させるという可能性が考えられる。しかし、断定には、さらなる検討が必要である。

⁽¹⁾ T. Morimoto et al.: Nucl. Instrum. Meth. B **366**, 198 (2016). (2) H. Gao et al.: Mater. Res. Bull. **42**, 921 (2007).

⁽³⁾ Baldassare Di Bartolo *et al.*: "Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing", (Springer, 2006), p.403.

⁽⁴⁾ T. Ishihara et al.: "Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells", Springer (2009), p.47. (5) S. Kato et al, JCS-Japan 107, 633 (1999).