# ZnO:Eu有機ハイブリットの光学特性

和田 智雄<sup>1</sup>、市田 正夫<sup>1,2</sup>、加地 雅広<sup>3</sup>、
坂本 渉<sup>3</sup>、余語 利信<sup>3</sup>、安藤 弘明<sup>1,2</sup>
甲南大学大学院自然科学研究科<sup>1</sup>
甲南大学量子ナノテクノロジー研究所<sup>2</sup>
名古屋大学エコトピア科学研究所<sup>3</sup>

**Optical properties of Eu-doped ZnO nanocrystals/polymer hybrid** Tomoo Wada<sup>1</sup>, M. Ichida<sup>1,2</sup>, M. kachi<sup>3</sup>, W. Sakamoto<sup>3</sup>, T. Yogo<sup>3</sup>, and H. Ando<sup>1,2</sup> <sup>1</sup>Faculty of Science and Engineering, Konan University

<sup>2</sup>Quantum Nano-Technology Laboratory, Konan University

<sup>3</sup>EcoTopia Science Institute, Nagoya University

We report on photoluminescence(PL) properties in the new type of Eu doped ZnO nanocrystals, nanocrystals/polymer hybrid structure, in which ZnO nanocrystals is covered and chemically bonded by organic polymer. The hybrid samples exhibit strong exciton PL band of ZnO, and weak defect PL. These results suggest that the polymer efficiently suppresses carrier recombination at the nanocrystal surface, preventing formation of defect centers.

#### 1. はじめに

半導体ナノ粒子は高い発光効率や大きな 光非線形性など新しい光デバイスの材料とし て注目され、多くの研究がなされている[1]。 さらに半導体ナノ粒子はシャープな発光を示 す希土類元素をドープする母体としても期待さ れている。希土類元素を半導体ナノ粒子にド ープすることで、室温でも高い発光効率を示 す。例えば、ZnO は室温で 3.37eV にバンドギ ャップを持つので、そのナノ粒子はいろいろな 発光波長を持つ希土類元素をドープする母体 になり、ナノ蛍光体材料などへの応用が期待 できる[2,3]。しかし、一般に半導体ナノ粒子で は、その表面にある欠陥により、発光効率が低 下することが知られている。またナノ粒子同士 が凝集して、大きなかたまりになりやすく、蛍光 体材料として用いる場合、均一な分散が難しい。

本研究では、表面欠陥の低減と均一分散の 実現を目指して、Euをドープした ZnO ナノ結 晶の周りを高分子で覆った構造の ZnO:Eu 有 機ハイブリットを作製し、そのナノ粒子の形状・ サイズを評価するとともに発光特性を調べた。

## 2. 試料と実験方法

本研究では試料として Eu をドープした ZnO ナノ結晶の周りを有機ポリマーが化学 結合して覆っている ZnO:Eu 有機ハイブリ ッドを使用した。その合成過程は以下のと おりである。①Zinc acrylate(ZA)と Eu(OAc)<sub>3</sub>を65<sup>°</sup>Cのメタノール中で24時 間攪拌する。②混合溶液を加水分解し、 (CH<sub>3</sub>)HNNH<sub>2</sub>と H<sub>2</sub>O を混ぜ65<sup>°</sup>Cで24時 間還流する。③反応混合物を蒸散させて





ZnO:Eu 有機ハイブリッドを生成する[4]。 まず、生成物の確認として I Rスペクトル、 吸収スペクトルおよびX R Dを測定した。 次に、生成物の光学特性を調べるために発 光・励起スペクトルを測定した。また、ZnO ナノ結晶の形状とサイズを TEM により観 測した。

### 3. 実験結果と考察

## 3-1:ZnO:Eu 有機ハイブリッドの構造

生成物のXRDを図1(a)に示す。ブロー ドなバックグラウンドの上に、鋭い回折ピ ークがいくつか観測される。これらはすべ て六方晶型の ZnO 結晶に対応している。し たがって、生成物中には ZnO ナノ結晶が存 在しているといえる。このXRDにはZnO の回折ピークしか入っていないためEuは ZnO の結晶格子中にドープされていると考 えられる。 生成物の TEM 画像を図 1 (b)に 示す。卵のようなナノ結晶が観測できる。 平均的なサイズは長軸方向で約30nm、短 軸方向で約 20nm である。図 2 (a)は原料で あるZAのIRスペクトルを示している。 1590~1533cm<sup>-1</sup> に数本、1445、1373 cm<sup>-1</sup> のシャープな吸収は Zn に2座配位してい るカルボキシル基のものである。図 2(b)に 生成物のIRスペクトルを示す。1589、

1395 cm<sup>-1</sup> の幅広い吸収はカルボキシル基 のシャープな吸収が有機マトリックスの重 合とカルボキシル基の ZnO 粒子への配位 により変化したものだと考えられる。

図 3 に、エタノール中に分散した生成物 の吸収スペクトルを示す。3.3eV にはっき りとした吸収端が観測される。ZnO のバン ドギャップエネルギーと励起子結合エネル ギーは常温でそれぞれ 3.37eV と 60meV で あるので、吸収端は ZnO の励起子遷移と一 致する[5]。







図3:ZnO:Eu 有機ハイブリットの吸収スペクトル 以上の結果より、生成物は Eu がドープ された ZnO ナノ結晶が存在し、その周りを 有機ポリマーが覆っている ZnO:Eu 有機ハ イブリッドであると考えられる。

#### 3-2:ZnO:Eu 有機ハイブリッドの光学特性

図 4(a)~(c)に異なるエネルギーで励起を 行った時の ZnO:Eu 有機ハイブリッドの発 光スペクトルと検出エネルギー2.02eV の 励起スペクトル(破線)を示す。ZnO のバン ドギャップ以上のエネルギーで励起した場 合(図4(a)実線)、2.3~2.7eV に幅広い発光 帯が、1.77、2.02 と 2.10eV に小さな発光 ピークが、3.3eV に大きな発光ピークが観 測される。図3の吸収端エネルギーと比較

すると3.3eVの発光ピークはZnOナノ結晶 の励起子遷移だと考えられる[6]。これに対 して ZnO のバンドギャップエネルギー以 下で励起した場合(図 4(b)、(c))、それぞれ 2.3~2.7eV(図 4(b))、2.2~2.5eV(図 4(c))に幅 広い発光帯が観測される。これらの幅広い 発光帯は有機ポリマーの発光スペクトルと 一致するので有機ポリマーによる発光だと 考えられる。1.77、2.02、2.10eVの小さく 鋭い発光ピークの強度は励起エネルギーに 依存する。これらの強度は 2.67eV の励起の 時、強くなっていることがわかる。2.67eV の励起エネルギーは Eu<sup>3+</sup>イオンの  $^{7}F_{0}$ -5 $D_{2}$ 遷移と、1.77、2.02、2.10eVの発光ピーク はそれぞれ Eu<sup>3+</sup>イオンの <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>4</sub>、<sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub>、  $^{5}D_{0}$ - $^{7}F_{1}$ に一致する[7]。これらより小さな発 光ピークはドープされた Eu<sup>3+</sup>イオンの遷移 によるものだと考えられる。

これらの遷移を確認するために、励起ス ペクトルを測定した。図 4(a)の破線に検出 エネルギーを 2.02eV(<sup>5</sup>D<sub>0</sub>-7F<sub>2</sub> の遷移)にし て励起スペクトルを示す。2.15、2.35、2.67、 3.00、3.14eV に鋭い励起ピークが幅広い励



図4:励起エネルギー(a)4.13、(b)3.37、(c)2.67eVのZnO:Eu有機ハイブリットの発光スペクトル、 と励起エネルギー(d)4.13、(e)3.37、(f)2.67eVの有機を除去したZnO:Euの発光スペクトル、 (a)と(d)の破線は検出エネルギー2.02eVの励起スペクトル.

起帯の上に観測できる。この幅広い励起帯 は有機ポリマーからの励起だと考えられる。 鋭い励起ピークはそれぞれ Eu<sup>3+</sup>イオン 2.15 eV(<sup>7</sup>F<sub>0</sub>-<sup>5</sup>D<sub>0</sub>)、2.35 eV(<sup>7</sup>F<sub>0</sub>-<sup>5</sup>D<sub>1</sub>)、2.67 eV (<sup>7</sup>F<sub>0</sub>-<sup>5</sup>D<sub>2</sub>)、3.00eV(<sup>7</sup>F<sub>0</sub>-<sup>5</sup>D<sub>3</sub>)、3.14eV(<sup>7</sup>F<sub>0</sub>-<sup>5</sup>D<sub>4</sub>) の光学遷移に一致する[8]。

図 4(a)に見られる ZnO:Eu 有機ハイブリ ッドの発光スペクトルには ZnO や希土類 ドープ型の ZnO に観測されるナノ結晶の 表面でキャリアが再結合することによって 生じる欠陥発光が見られない[2,9]。この結 果は ZnO を有機ポリマーが化学結合で周 りを覆っているために表面欠陥が軽減され たためと示唆される。このことを確認する ために、ZnO:Eu 有機ハイブリッドを空気 中で 600℃、1時間熱処理して有機ポリマ ーを除去した試料を用意した。図 4(d)-(f)の 実線は ZnO:Eu 有機ハイブリッドと同じ条 件の ZnO:Eu の発光スペクトルを示す。図 4(f)を見ると、2.67eV(7F0-5D2)以下で励起し た時Eu<sup>3+</sup>イオンの光学遷移の鋭く強い発光 ピークが観測される[7]。2.67eVの励起エネ ルギーは励起スペクトル(図 4(d)実線)でも Eu<sup>3+</sup>イオンの励起であることを示している。 4.13eV で励起した発光スペクトル(図 4(d) 実線)は ZnO の励起子発光帯が弱いこと、 1.9eV あたりの発光帯が強く Eu<sup>3+</sup>ピークが つぶれていることが観測される。この 1.9eV あたりの幅広い発光帯は Eu<sup>3+</sup>イオン をドープする事によって生じる ZnO の欠 陥発光と考えられる[2]。3.37eV で励起した 発光スペクトル(図 4(e))では ZnO の欠陥に よる発光帯が 2.5~2.8eV に観測される[9]。 以上の結果は ZnO:Eu を有機ポリマーで覆 うことによって ZnO ナノ結晶の結晶性を 向上し、表面および結晶全体で欠陥が減少

することを示している。

## 4. まとめ

今回の研究では ZnO:Eu 有機ハイブリッ ドを対象として光学特性を調べた。その結 果、励起子の発光帯は常温でも 3.3eV に観 測された。Eu<sup>3+</sup>イオンの遷移と一致する鋭 い発光ピークは可視光の範囲で観測された。 有機ポリマーで覆うことによって結晶性が 向上して、ZnO 励起子による発光が増強さ れることがわかった。

#### 参考文献

 W. M. Kwok, A. B. Djurisic, Y. H. Leung, W. K. Chen, and D. L. Phillips, Appl. Phys. Lett. 87, 093108 (2005).

[2] A. Ishizumi and Y. Kanemitu, Appl. Phys. Lett. 86, 25106 (2005).

[3] X. Ahao, S. Komura, H. Isshiki, Y. Aoyagi, and T. Sugano, J. Lumin. 87-89, 1254 (2000).

[4] T. Yogo, T. Nakafuku, W. Sakamoto, and S. Hirano, J. Mater. Res. 19, 651 (2004).

[5] C. Klingshirn, Phys. Status Solidi B71, 547 (1975)

[6] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C.W. Litton, T. C. Collins, W. Harsch, G.Cantwell, Phys. Rev. B 57, 12151 (1988).

[7] A. Ishizumi, Y. Taguchi, A. Yamamoto, and Y. Kanemitu, Thin Solid Films 486, 50 (2005).

[8] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, Appl. Opt. 2, 675 (1963).

[9] Y-j. Lin, C-L, Tsai, Y-M. Lu, and C-J.Liu, J. Appl. Phys. 99, 093501 (2006).