18p-E11-6

スパッタリング併用 MOCVD 法による Tm 添加 ZnO 薄膜の作製と Tm 発光特性の評価

Sputtering-assisted MOCVD and luminescence properties of Tm-doped ZnO

阪大院工　○岸本 大希，岡田 竜太朗，立山 侑佐，小泉 淳，藤原 康文

Osaka Univ.　°D. Kishimoto, R. Okada, Y. Tateyama, A. Koizumi, and Y. Fujiwara

E-mail: daiki.kishimoto@mat.eng.osaka-u.ac.jp

【はじめに】Tm^{3+}と Yb^{3+}を共添加した絶縁体は Tm^{3+}イオンの 4*f* 殻内励起による波長 980 nm への Down Conversion (DC)機能を有するため、Si 太陽電池のエネルギー変換効率向上のための波長変換材料として注目されている[1]。希土類添加 ZnO では、希土類イオンの励起が ZnO 母体から希土類元素へのエネルギー輸送により生じるため[2]、波長変換効率の向上が期待される。我々は、ZnO に Tm^{3+}と Yb^{3+}を添加した新規波長変換材料の開発を目標としている。その第一段階として、スパッタリング併用 MOCVD 法(SA-MOCVD)により Yb 添加 ZnO (ZnO:Yb)を作製し、その Yb 添加特性や発光特性について報告してきた [3]。本報告では、その第二段階として、Tm 添加 ZnO (ZnO:Tm)を作製し、その発光特性について調べた。

【実験】ZnO:Tm 試料は、ジエチルジンク（DEZn）と O_2 を原料とした SA-MOCVD 法により、Al_2O_3 (0001)基板上に作製した。MOCVD 法による ZnO 成長中に、基板上部で Tm_2O_3 ターゲットを RF スパッタリングすることにより Tm を添加した。また、RF 電力を 30~60 W の間で変化させ、Tm 濃度の異なる ZnO:Tm を作製した。成長後、O_2 雰囲気下にて 600℃、30 分間の熱処理を施した試料に対して室温 PL 測定を行った。励起光源に Nd:YAG レーザーの第 4 高調波（波長 266 nm）を使用し、Si-CCD 検出器により発光スペクトルを測定した。

【結果】最も強い Tm^{3+}発光が観測された、RF 電力 50W で作製した ZnO:Tm の室温（RT）における PL スペクトルを Fig. 1 に示す。as-grown 試料では、バンド端発光（378 nm）とブロードな欠陥発光のみが観測され、Tm^{3+}に起因する発光は観測されなかった。一方、O_2 雰囲気下でアニールを施した試料では、これらの発光強度が増加するとともに、Tm^{3+}イオンの 4*f* 準位間遷移に起因すると考えられる 795 nm 付近の発光が観測された。このことから、Eu 添加 ZnO [2]や ZnO:Yb [3]と同様に、O_2 アニールによって Tm^{3+}発光中心が形成されることが分かった。また、励起波長 266 nm は Tm^{3+}の共鳴励起波長ではなく、Tm^{3+}を直接励起できないため、ZnO から Tm^{3+}へのエネルギー輸送により Tm^{3+}の発光が生じることが明らかとなった。

しかしながら、795 nm 近傍以外に Tm^{3+}イオンに起因する発光は観測されず、バンド端発光が強く観測された。このため、励起エネルギーの多くは ZnO 母体で消費されており、Tm^{3+}へのエネルギー輸送効率は低いと考えられる。

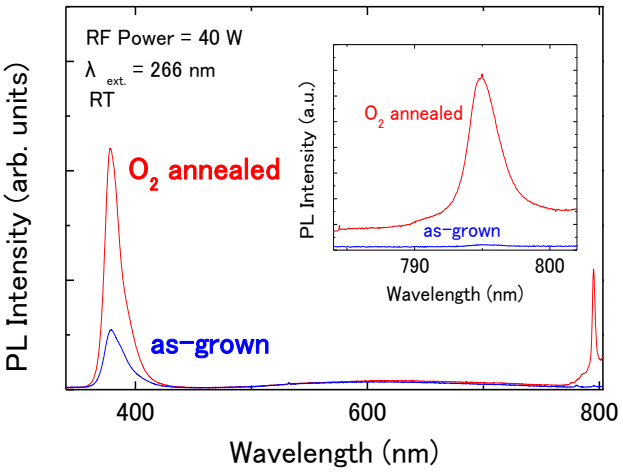

Fig. 1　PL spectra of ZnO:Tm at RT. The inset shows the effect of O_2 annealing on Tm-related emission spectra.

[1] L. Xie *et al.*, Appl. Phys. Lett. **94**, (2009) 061905.
[2] T. Tsuji *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **52** (2013) 111101.
[3] R. Okada *et al.*, Phys. Stat. Sol. (c). (*in press*)

© 2014 年　応用物理学会