

サファイア基板上ZnGa₂O₄:Euエピタキシャル膜の発光特性 Photoluminescence of ZnGa₂O₄:Eu films epitaxially grown on sapphire substrates

NTT デバイスイノベーションセンタ¹, 久留米高専² ○赤沢方省¹, 篠島弘幸^{2,*}

NTT Device Innovation Center.¹, Kurume NCT² ○Housei Akazawa¹, Hiroyuki Shinojima²

E-mail: akazawa.housei@lab.ntt.co.jp

【はじめに】我々はこれまで、Si、SiO₂基板上にスパッタ成膜したZnGa₂O₄:Eu膜の発光特性を調べ、基板の種類が結晶相と結晶性の違いを通して、Eu³⁺イオンの発光強度に影響することを報告してきた。今回、サファイア基板上へZnGa₂O₄宿主結晶をエピタキシャル成長させ、これまでの結果と比較して、Eu³⁺イオンの発光サイトに関する知見を得たので報告する。

【実験】Euを1 at.%含有するZnO:EuターゲットとGa₂O₃ターゲットの同時スパッタにより、C面サファイア基板上にZnGa₂O₄:Eu膜を成膜した。成膜中にH₂OあるいはO₂ガスを酸素源として添加した。室温PLスペクトルは、波長325 nmのHe-Cdレーザーにより励起して測定した。

【結晶構造】H₂Oガスを用いて室温成膜後、ポストアニールして結晶化させると、ランダム配向のZnGa₂O₄:Eu膜しか得られなかった。しかしO₂ガスを酸素源として加熱成膜した後にポストアニールすると、左下図のX線回折パターンに示す (111) シリーズのピークだけで構成されたエピタキシャル膜が得られた。ポストアニール温度250-300°Cにおいて、Ga₂O₃のピークが一部見えているが、400°Cを超えると、余分なGa₂O₃は脱離して、ZnGa₂O₄単相になった。

【発光特性】右下図にエピタキシャル膜とランダム配向したZnGa₂O₄:Eu膜のPLスペクトルを比較した。サファイア基板を使用したにも関わらず、SiやSiO₂基板上試料に比べて特段の発光強度の増大は認められなかった。発光強度はむしろプロセス条件（ガス流量や温度）に依存した。エピタキシャル成長すると結晶性が良好になって非輻射遷移が減る一方、結晶子サイズが大きくなり、Eu³⁺イオンを収納するサイトの数が減るためと考えられる。発光ピークの幅は、Si、SiO₂基板上との差異が見られない。このことは、ZnGa₂O₄宿主結晶がエピタキシャルであっても、Eu³⁺イオンの占有サイトの局所構造が共通であることを示している。則ち、発光するEu³⁺イオンの多くは、ZnGa₂O₄表面、基板との界面、あるいは結晶子の粒界に結合しているものと推測される。

【発光サイトの対称性】⁵D₀ → ⁷F₂の発光は、Eu³⁺の周りの中心対称性が破れた場合に出現するとされている。しかし右下図が示すように、結晶性に応じて⁵D₀ → ⁷F₄の発光が見えたり見なかったりする。⁷F₂の発光が表面界面サイトに対応し、⁷F₄の寄与が結晶の乱れに起因するサイトによるものと仮定して発光強度比、I(⁷F₄)/I(⁷F₂)を調べると、結晶性の乱れとの相関が明らかになった。

* NTT所属時に行われた研究結果が含まれています。

