

ZnO: Eu³⁺, Er³⁺共ドープ膜の発光特性

Photoluminescence properties of ZnO: Eu³⁺, Er³⁺ films

NTTデバイスイノベーションセンター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ZnO結晶薄膜中へドープしたEu³⁺、Er³⁺イオンの発光特性について報告してきた。Zn²⁺サイトに価数が異なる3価イオンを置換することは本来無理があり、イオン半径の違いを考慮すると、c軸配向したZnO膜の結晶性を損なうことなく導入できる希土類イオンの数には限界があると予想される。そこでEu³⁺、Er³⁺イオンを共ドープした場合の発光特性について調べ、この仮説の検証を行った。可視発光のピークは、Eu³⁺が612 nm、Er³⁺が665 nmと近い波長にあり、バンド間励起後どちらのイオンが励起されるかに関する知見を得た。

【実験】Eu 1 at.% ZnOターゲットのECRスパッタとEr₂O₃ターゲットのRFマグネトロンスパッタを同時に行い、Si(100)、SiO₂、サファイアC面基板上へZnO:Eu³⁺、Er³⁺膜を成膜した。Eu濃度一定で、Er濃度だけを変化させた。PLはHe-Cdレーザーで励起して室温スペクトルを取得した。

【Eu³⁺とEr³⁺の発光条件】Eu³⁺の発光を確保するため、H₂Oガスにより成膜した。Erをわずかに0.3 at.%加えた場合、Eu³⁺の発光は観測されるが、Erを含まない場合に比べて、その強度は半減した。左下図には、Er濃度1.1 at.%の試料を順次温度を上げながら真空アニールした場合のPLスペクトルの変化を示す。アニール温度350°Cまで⁵D₀ → ⁷F₂遷移のEu³⁺の発光が見えているが、400°C以上のアニールで水素が脱離するとEu³⁺の発光は消え、Er³⁺の⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}遷移の微弱な発光が665 nmに出現している。Er濃度が2.8 at.%になるとEu³⁺の発光は消滅したが、高温アニールにおいて、Er³⁺イオンからの発光が観測された。これはH⁺/OH⁻の存在がEu³⁺の発光に不可欠である一方、Er³⁺の発光に対して阻害要因として働き、Eu³⁺とEr³⁺の発光が両立しないことを示唆している。

【濃度消光特性】右下図はEuだけをドープした場合のEu濃度、及びEu 1 at.%とErを共ドープした場合のEu+Er濃度に対してEu³⁺発光強度をプロットしたものである。Eu³⁺イオン間のエネルギーマイグレーションによる濃度消光よりも、Erを加えたことによるEu³⁺の発光強度の減少の方が大きい。これはどうせ濃度消光するのなら、相手がEu³⁺どうしの方が、発光に参加するEu³⁺の数が全体として多いので有利なためと解釈できる。Eu³⁺についてはH₂Oで成膜することで、H⁺やOH⁻などがPaulingの局所電荷中和原理を満たすためのCodopantとして有効に働くのに対し、価数が同じEu³⁺、Er³⁺イオンは発光サイト奪い合って、発光に悪影響を及ぼすことが結論づけられる。

*NTT所属時に行われた研究結果が含まれています。

