

ZnO:Eu薄膜からの発光：Si基板とSiO₂基板の特性比較

Photoluminescence of ZnO:Eu films: Comparison between Si and SiO₂ substrates

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Si基板上とサファイア基板上に成膜したZnO:Eu膜の発光特性を比較し、サファイア基板の場合にEu³⁺イオンの発光が増大することを報告している。サファイアの効果はエピ基板として結晶性を向上させることと、絶縁性が励起子の非輻射再結合を抑制することの両方の可能性がある。そこで今回、SiO₂基板を用い、Si基板との相違点を明らかにした。

【実験】ZnO:Eu (1 at.%)ターゲットとEu₂O₃ターゲットの同時スパッタにより、H₂OあるいはO₂を酸素源として、膜厚1 μmの熱酸化膜上にZnO:Eu膜を成膜した。試料は酸素ガスあるいは真空中でポストアニールした。He-Cdレーザー (325 nm)を励起光に用い、室温PLスペクトルを測定した。

【発光強度の基板依存】基板種類に依らず、Eu³⁺からの発光はH₂Oを酸素源とする成膜に限り観測された。左下図にPLスペクトル、右下図にEu³⁺の発光強度の真空アニール温度依存性を示す。Si基板上では500 count以下であるが、SiO₂基板では1000 count以上の発光が観測されている。同様に、ZnGa₂O₄ホスト結晶の場合においても、SiO₂上に成膜すると発光が増大する。Si基板では、1 at.%の最適条件を超えると濃度消光により急激に発光強度が低下するが、SiO₂では3 at.%といった高濃度で3000 countもの強いEu³⁺の発光が観測された。Eu³⁺イオンの濃度が高くなると薄膜中へ持ち込む酸素原子も増えてより酸化度が上がるため、最適アニール温度は高温側にシフトしている。

【結晶性とVegard則】アニール温度が低いとEu³⁺イオンがZnO結晶内部に保持され、Eu濃度に応じて結晶格子が伸びるVegard則が認められた。アニール温度の増加とともに本来のZnO格子長に近付いた。その場合、発光可能なEu³⁺イオンはZnO結晶子の表面に存在することを示唆している。濃度消光の効き方は、結晶性の違いを反映している。Si基板では、Eu濃度の増大に対して急速にZnO(002)ピークの強度が減少するが、SiO₂基板では結晶性の変化は緩慢であった。

【欠陥発光】PLスペクトルが示すように、Si基板上のZnO:Eu膜では、Eu³⁺の発光の背後に緩やかな発光が重畳しているが、SiO₂基板上では、535 nm、615 nm、及び700 nmより長波長に欠陥発光が観測されている。これらの欠陥発光の波長はプロセス条件に依存して変化する。例えばO₂成膜で過剰に酸化されたZnO:Eu膜においては非常に弱い。アニール温度400°Cでは、水素が脱離することで一旦全体の発光が弱まるが、500°C以上では、欠陥発光だけが観測された。SiO₂基板上での欠陥発光の趨勢は、非輻射遷移の抑制によるものと考えられる。

*NTT所属時に行われた研究結果が含まれています。

