The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	希土類添加酸化亜鉛の発光機構に関する研究
Author(s)	辻, 尭宏
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27527
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

工甲 16410

博士学位論文

希土類添加酸化亜鉛の発光機構に関する研究

辻　尭宏

2012 年　12 月

大阪大学大学院工学研究科

博士学位論文

希土類添加酸化亜鉛の発光機構に関する研究

辻　尭宏

2012 年　12 月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第 1 章　序論 1

1-1　はじめに 1

1-2　酸化亜鉛の特徴 2

1-3　希土類添加酸化亜鉛の可能性 6

1-4　本研究の内容 7

第 2 章　希土類添加半導体の特長とその発光原理 10

2-1　はじめに 10

2-2　希土類元素を用いた材料における研究と現状 10

2-3　希土類添加半導体の発光原理と特性 15

2-3-1　希土類添加半導体の発光原理 15

2-3-2　III-V 族半導体を母体とした希土類添加半導体 16

2-3-3　II-VI 族半導体を母体とした希土類添加半導体 17

2-4　まとめ 18

第 3 章　スパッタリング併用 MOCVD 法による試料の作製とその構造評価 20

3-1　はじめに 20

3-2　半導体の成長方法について 20

3-3　スパッタリング併用 MOCVD 法と成長装置について 22

3-4　希土類添加酸化亜鉛の作製条件 25

3-5　希土類添加半導体における構造評価 26

3-5-1　ZnO:Eu の構造評価 26

3-5-2　Eu,Au 共添加 ZnO の構造評価 28

3-5-3　Sm 添加 ZnO の構造評価 31

3-5-4　Yb 添加 ZnO の構造評価 33

3-6　まとめ 35

第 4 章　Eu 添加 ZnO における Eu^{3+} 発光特性の評価 38

4-1　はじめに 38

4-2　ZnO:Eu における間接励起機構の証明 39
4-3　ZnO:Eu におけるアニール条件依存性 41
4-3-1　Eu^{3+}発光スペクトルのアニール雰囲気依存性 42
4-3-2　Eu^{3+}発光特性のアニール温度依存性 42
4-3-3　抵抗率のアニール温度依存性 45
4-4　Eu^{3+}発光特性の Eu 濃度依存性 46
4-5　CEES 測定による発光中心数の検証 48
4-5-1　CEES 測定を用いる理由 48
4-5-2　ZnO:Eu における CEES マッピングと発光中心の同定 50
4-6　考察 53
4-7　まとめ 56

第 5 章　Eu 添加 ZnO の Eu^{3+}発光に対する不純物共添加効果 59
5-1　はじめに 59
5-2　Eu^{3+}発光特性の共添加元素依存性 61
5-3　Eu 添加 ZnO における Au 共添加の効果 65
5-4　考察 69
5-5　まとめ 70

第 6 章　ZnO 中における希土類発光の元素種依存性 72
6-1　はじめに 72
6-2　Sm 添加 ZnO における Sm^{3+}発光特性評価 73
6-3　Yb 添加 ZnO における Yb^{3+}発光特性評価 76
6-4　考察 79
6-5　まとめ 80

第 7 章　結言 82

謝辞 85

研究業績リスト 86

第 1 章　序論

1-1　はじめに

近年、地球温暖化や環境汚染などの地球環境問題や、石油エネルギー・インジウム（indium : In）などの希少資源における枯渇問題が、大きな話題となっている。これら問題の解決に向けて、企業や大学、研究機関でグリーンテクノロジーは盛んに研究開発されている。例えばエネルギー問題では、太陽電池や風力発電、地熱発電などが低コスト、高効率を目指して日々研究されている。なかでも太陽電池は、電力の高額買取り制度が制定されるなど注目されている。また省エネという観点では、照明の分野では発光ダイオード（Light emitting diode : LED）がエネルギーの高効率利用を目的に注目を浴びている。特にテレビと照明は、全電気使用量の約 20%を占めており[1]、大きな省エネ効果が期待される。そしてこのようなデバイスは有害物質や希少金属を使用せず、環境調和型の材料で作られるように研究開発が進んでおり、新材料での新しい技術革新が進んでいる。

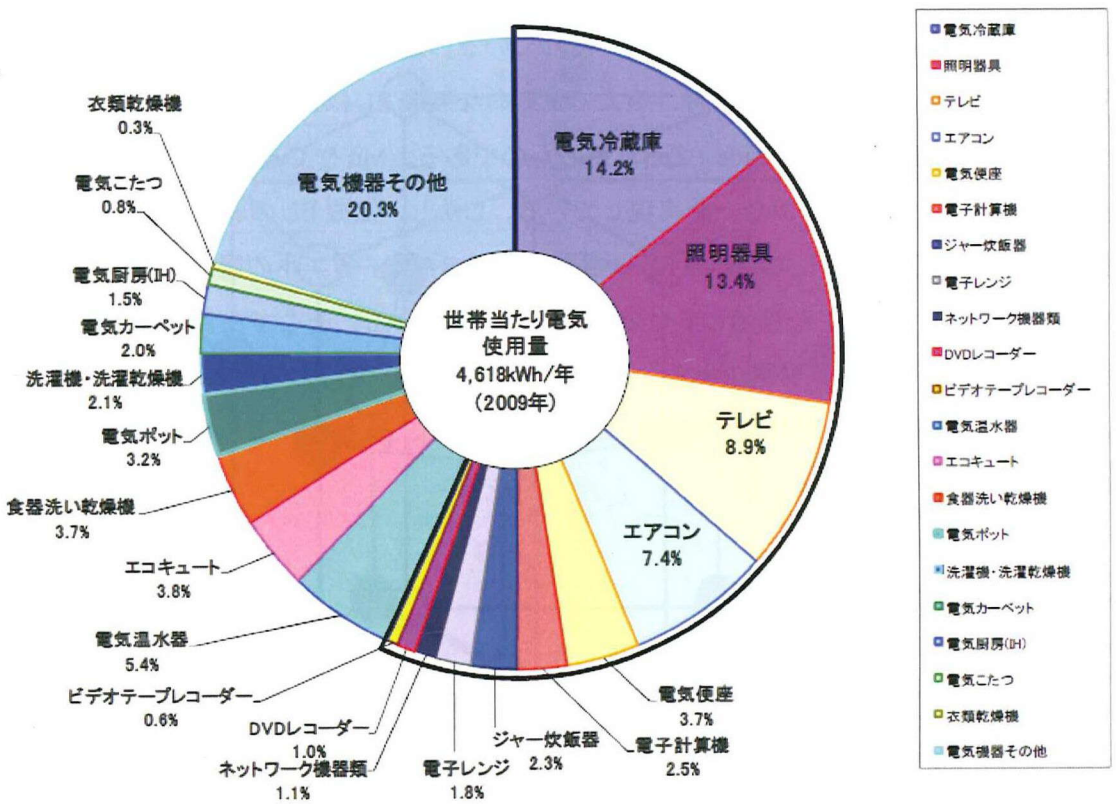

図 1-1　2009 年家庭部門世帯あたり電気使用量の内訳[1]

我々はこのグリーンテクノロジーにおいて、発光デバイスの分野に注目した。近年、レーザや LED、蛍光体といった発光デバイスは、光学ドライブや照明、ディスプレイなど一般家庭への普及も広がりを見せている。こういった発光デバイスに求められている要素として、高輝度・高効率・長寿命・色合い・低コストがあり、環境問題の観点からも、最近では省エネ・資源・人体や環境への無害である点が求められている。これらの要素に、さらに透明であることやフレキシブルであることといった特徴を加えることで高付加価値製品へと結びつくこととなる。さてグリーンテクノロジーから考えた発光デバイスとして、LED がある[2]。白熱灯や蛍光灯と比べて、LED は消費電力が低く、長寿命、そして非常にコンパクトであると言った特長がある。そのため近年非常に注目されているデバイスである。しかし光の 3 原色を発色する際に、赤や緑色は環境負荷の高い砒化ガリウム（gallium arsenide : GaAs）系材料が用いられている。赤や緑は蛍光体を用いたとしても、青色や白色を発光するためには、製造コストが高い窒化ガリウム（gallium nitride : GaN）系材料を使用しなくてはならず、高コストになっているのが問題である。また LED は点光源であるため、照明として利用する際には、複数個の使用や、散乱板やカバーによる拡散が必要である。そこでもう一つ注目される発光デバイスとして無機 EL（inorganic electroluminescence）が挙げられる。EL は LED と比べて、生産コストが低く、また面光源として発光可能であるため、照明やディスプレイのバックライトとして優れている。近年 EL では、有機 EL が注目を浴びているが、照明として考えた場合、頑丈で長寿命な無機 EL は適している。無機 EL で一般的なのは硫化亜鉛（zinc sulfide : ZnS）系のものである。Mn や Cu、希土類元素を発光中心として単色、またはフルカラーを実現している。しかし、無機 EL の弱点として、LED が電流注入型であるのに対して、無機 EL は電界励起型である。省エネの観点からは少しでも必要電圧を挙げ、電流注入型としての面発光素子が望まれる。そこで注目されるのが酸化亜鉛（zinc oxide : ZnO）系材料である。ZnS では p 型半導体の作製が非常に困難とされているが、ZnO ではすでに p 型作製に成功した報告があり[3]、pn 接合による電流注入型としての高輝度発光の可能性がある[4]。

1-2 酸化亜鉛の特徴

ZnO は、発光材料及び電極材料として機能し、基板に依存せず高配向膜が成長可能である。また、ZnO は GaN と非常に似た性質を持っている。表 1-1 には ZnO の基本物性データを示す。結晶構造が GaN と同じウルツ鉱構造を持ち、格子定数もほぼ同じ（ZnO : a=3.250,

c=5.204 [5], GaN : a=3.189, c=5.185 [6]）である。図 1-2 に ZnO の結晶構造モデルを示す。また、化学結合の強さの指標となる凝縮エネルギーも同程度であり、格子欠陥が形成しにくく、デバイス素子材料として好ましい物性である。

表 1-1　ZnO の基本物性データ

モル質量	81.39	線熱膨張率	2.92×10^{-6} K^{-1} (a‖c、300 K) 4.75×10^{-6} K^{-1} (a⊥c、300 K)
結晶構造	六方晶ウルツ鉱型	密度	5.676×10^{-3} kg m^{-3}　(X線)
融点	1973℃（加圧）、1800℃	比誘電率	8.15 (298 K、赤外)
昇華温度	1100℃	モース硬度	4～5
蒸気圧	1600 Pa (1773 K) 1.0×10^{5} Pa (2223 K)	屈折率	1.9～2.0 (赤外,可視)
比熱容量	40.3 $JK^{-1}mol^{-1}$ (298 K)	溶解度	25.2×10^{-4} ((g/100g・H_2O), 93℃)
熱伝導率	54 $KW^{-1}m^{-1}$　(300 K)		

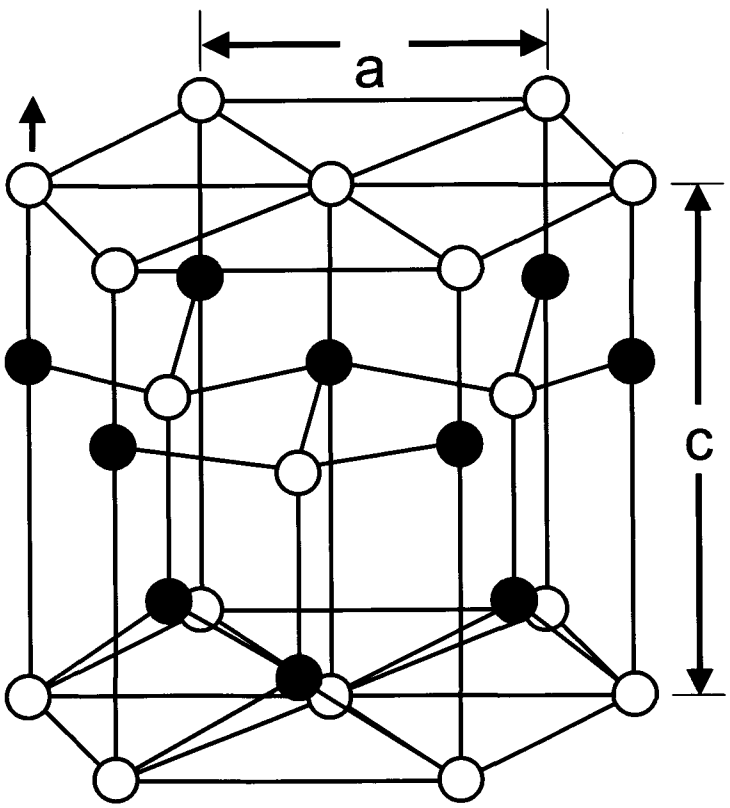

図 1-2　ZnO の結晶構造モデル

光材料としては、バンドギャップが 3.3 eV の直接遷移型の透明な半導体であるため、短波長の発光デバイス材料として注目されている[3]。励起子結合エネルギーは 60 meV であり、室温での熱エネルギー（約 26 meV）よりも大きい[7]。ZnO は人間や環境にやさしい材料であるため、従来日焼け止め顔料や医療品などに使用されてきたが、現在は上に挙げた特長に加えコストが他の半導体材料と比べて低いことから、太陽電池や透明導電膜（indium tin oxide : ITO）の代替材料として研究・開発されており、グリーンテクノロジーに大きく貢献している。発光材料としては、大きな励起子束縛エネルギーを持つため、理論上励起子発光により従来の LED よりも 10 倍明るく、コストは 1/10 に抑えることが可能であると考えられている。そのため、p 型 ZnO、バンドギャップエンジニアリングといった研究が盛んに行われている。

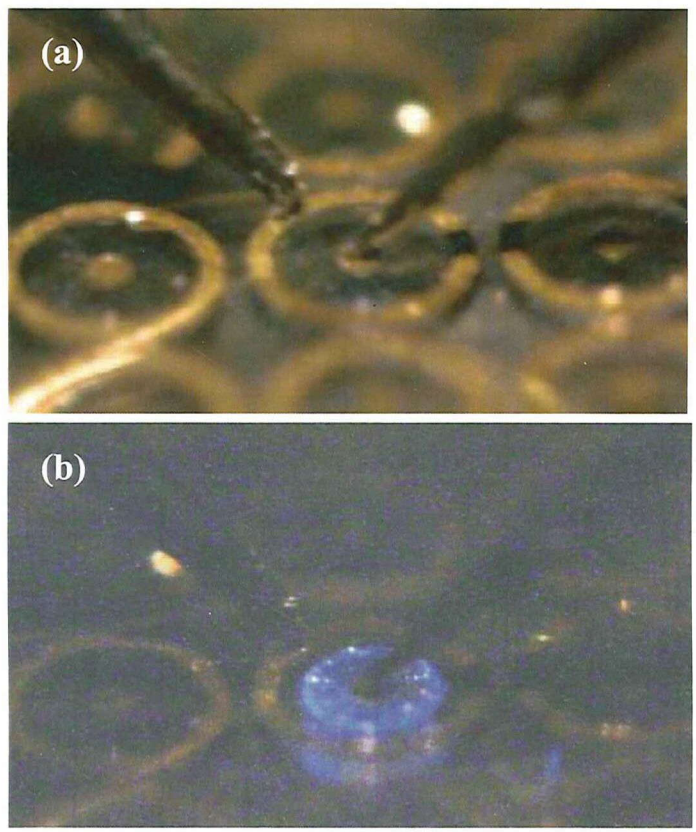

図 1-3　ZnO ベースの LED における(a)照明下と(b)消灯下での発光時の写真 [4]

p 型 ZnO は、これまでに多くの研究グループが作製を行っているが、他研究室による追試や再現が困難となっている。p 型ドーパントとして考えられている元素としては、I 族である Li、V 族である N、P、As がある。その中で、Tsukazaki らのグループでは、N をドー

パントとして p 型 ZnO の成長に成功しており、それを用いた ZnO ベース p-i-n 構造による室温での EL に成功している[3, 4]。図 1-3 にはその時の写真を示す。バンドギャップエンジニアリングでは、Zn の一部を Mg や Cd で置換した混晶にすることで、バンドギャップエネルギーを変化させる。$Mg_xZn_{1-x}O$ や $Cd_yZn_{1-y}O$ は、パルスレーザー堆積（pulsed-laser deposition : PLD）法による $ScAlMgO_4$ 基板上への成長では[8]、Mg 濃度比率 x=0.33 でバンドギャップ E_g=4.0 eV、Cd 濃度比率 y=0.07 でバンドギャップ E_g=3.0 eV を取ることがわかっている。またこのときの結晶構造はすべてウルツ鉱型を示している。図 1-4 には Cd、Mg の濃度比率とその時の格子定数とバンドギャップエネルギーを示す[8]。これを見るとすでにバンドギャップエンジニアリングが行われている InGaN や AlGaN に比べて、格子定数の変化量が極めて少ないことがわかる。つまり GaN をベースとするよりも、ZnO または $Cd_yZn_{1-y}O$ を井戸層、$Mg_xZn_{1-x}O$ を障壁層とする量子井戸構造を作ることが結晶工学的に安定であり、発光デバイスとしての可能性が広がる。

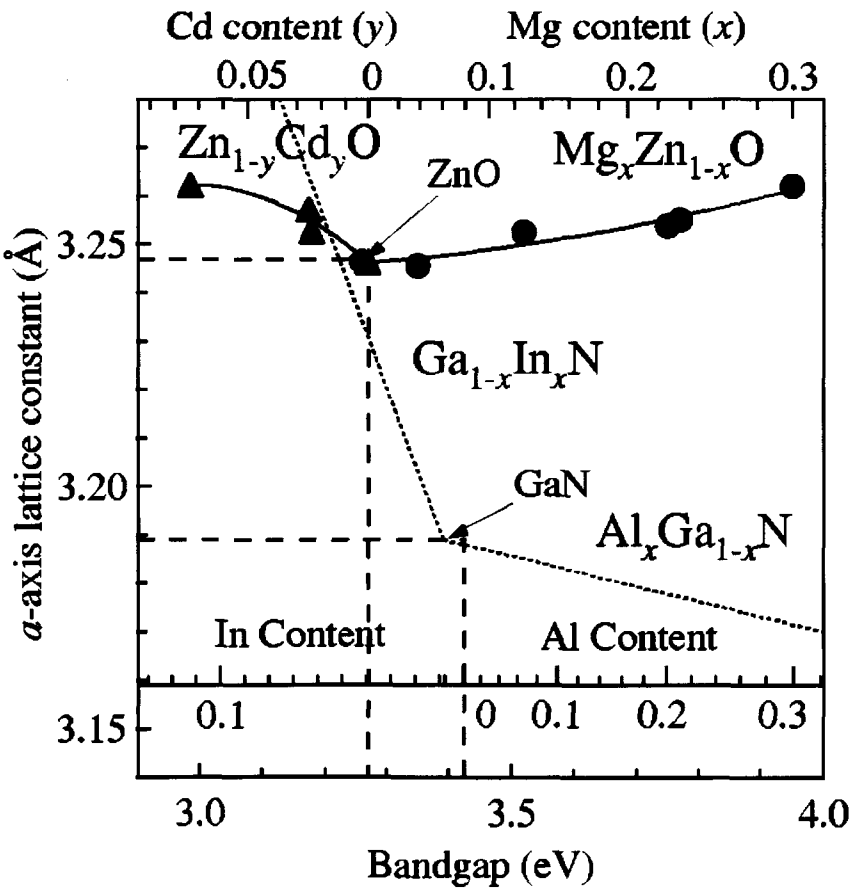

図 1-4　$Cd_yZn_{1-y}O$, $Mg_xZn_{1-x}O$ におけるバンドギャップエネルギーと格子定数[7]

以上のようにこれまでに記した ZnO の特長から、ポスト GaN として注目される高機能な材料であり、環境低負荷 ZnO モノシリックディスプレイの開発が可能であると期待される。

発光材料として優れた特徴を持つ ZnO を母体とした電流注入型発光素子には光の 3 原色が求められる。半導体からの発光として 3 原色を実現する手法として 2 つ考えられる。一つはバンド端での発光である。発光色は半導体のバンドギャップに依存するため、バンドギャップエンジニアリングにより、バンドギャップエネルギーの大きさを変化させればよい。ZnO はバンドギャップが 3.3 eV の近紫外領域にあるため、Cd 添加によりバンドギャップエネルギーを小さくすることで、青、緑、赤と発光させることが可能であると推測される。実際 $Cd_yZn_{1-y}O$ において、最大で y=0.7 までウルツ鉱構造を持ち、室温でのバンドギャップが 1.9 eV まで小さくなることが確認されており[9]、赤色発光までカバーできると考えられる。しかし、環境にやさしい材料として使用される ZnO に、毒性の強い Cd を添加することは望ましくない。そこで、もう一つの手法である発光中心の利用がある。発光中心とは、母体材料中に添加されている不純物ドーパントの内、発光に寄与するものをいう。元来 ZnO は、バンド端発光である 380 nm 近傍に発光を示すと同時に、欠陥に起因する緑色で発光を示す。この発光は実際にデバイスで用いられている。この緑色発光の起源には、侵入型 Zn や O 欠陥[10, 11]、または Cu[12]という報告がある。このどれが起源となっているかはっきりとしていないが、いずれも緑色発光を示すため、緑色の発光中心として機能しているといえる。一般的な発光中心としては、ZnS を例に挙げると橙色を示す Mn や青緑色を示す Cu が発光中心として有名である。しかし ZnO において報告例は存在するが、高輝度発光を示す発光中心は分かっていない。そこで我々は発光中心として、希土類元素に注目した。

1-3 希土類添加酸化亜鉛の可能性

希土類元素は 4f 殻内の遷移に起因したその元素固有の波長においてフォトルミネッセンスを示すことが知られている。これは、希土類元素の 4f 殻電子が 5s および 5p 殻電子により遮蔽され、外部からの影響を受けないためである。そのため、希土類元素は元素ごとに固有の色で発光し、元素を選択することで発光色を選択することが可能であり、これまでに様々な分野で使用されている蛍光材料である。赤色であれば、ブラウン管などにも使われているユウロピウム（europium : Eu）が有名で、サマリウム（samarium : Sm）、プラセオジム（praseodymium : Pr）などがある。希土類元素を発光中心として用いた材料は数多く存

在するが、母体材料が半導体の場合として希土類添加半導体が挙げられる。例として、Er,O 共添加 GaAs（Er,O co-doped gallium arsenide : GaAs;Er,O）や Eu 添加 GaN（Eu-doped gallium nitride : GaN;Eu）などである。これら希土類元素を添加した半導体では、活性層として LED が作製され、電流注入による希土類の発光が観測されている[13]。これら III-V 族を母体とした希土類添加半導体では、一貫して間接励起機構が観測されており、そのため希土類元素の高輝度発光が実現している。

一方で希土類元素を発光中心とした、希土類添加 ZnO の報告例は数が少ない。報告されている例として Eu 添加 ZnO（Eu-doped ZnO : ZnO:Eu）がある。母体材料は GaN と非常に性質が類似しているにもかかわらず、光学特性においては希土類添加半導体の特長である間接励起機構が観測されないなど、ZnO:Eu と GaN:Eu は報告されている性質が大きく異なっている。これは実験に用いられている試料がナノ結晶やナノロッドなどといった、GaN:Eu と違って結晶性の悪い試料を用いていることが理由として考えられる。そこで本研究では、結晶性の良い高品質 ZnO:Eu 薄膜を成長し、ZnO:Eu の発光特性について検討を行う。GaN:Eu の性質を念頭に置き、実験結果より希土類元素を発光中心とした希土類添加 ZnO（rare-earth doped ZnO : ZnO:RE）の発光材料としての可能性を検証する。すでに述べた ZnO や希土類元素の特長により、安価で環境にやさしい 3 原色発光 LED の作製が期待される。

1-4 本研究の内容

本研究は、赤色の蛍光体として有名な Eu を発光中心として選択し、ZnO:Eu を作製、光学特性を評価した。ZnO:Eu はスパッタリング併用有機金属化学気相成長（sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition : SA-MOCVD）法を用いて成長を行った。ZnO:Eu における Eu^{3+}発光強度の高輝度化に向けて、図 1-5 に示すような ZnO 母体中における Eu^{3+}発光メカニズムについて研究を行っている。Eu^{3+}発光メカニズムを理解するために、Eu 添加濃度、アニール条件を変化させ Eu^{3+}発光特性を評価した。そこから判明した欠陥準位と Eu^{3+}発光について詳細に考察を行うために、異なる希土類元素を添加した場合、不純物を添加した場合について評価を行った。

本論文は全 7 章で構成されている。第 2 章では、希土類材料の性質の根拠となる希土類元素の特性と希土類添加半導体について述べる。第 3 章では、半導体薄膜の成長方法と今回用いるスパッタリング併用有機金属化学気相成長の説明、ZnO:Eu の成長とその構造評価により、発光機構を解明するのに適した試料であるかについて述べる。第 4 章では、ZnO:Eu

における Eu^{3+}発光特性について評価を行い、発光メカニズムについて考察を行う。第 5 章では、ZnO:Eu に他元素を不純物として共添加し、Eu^{3+}発光に対する不純物共添加効果について考察する。第 6 章では、Eu 以外の希土類元素を ZnO に添加し、ZnO:RE における発光メカニズムの解明を行う。第 7 章では、本研究についてまとめた。

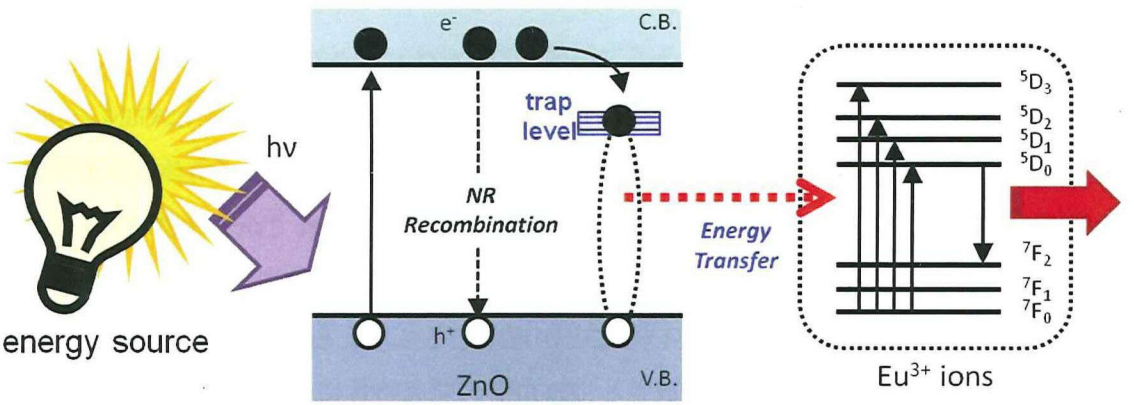

図 1-5　ZnO:Eu におけるエネルギー輸送を介した Eu^{3+}発光モデル

参考文献

[1] 平成 22 年度省エネルギー政策分析調査事業「家庭におけるエネルギー消費実態について」.

[2] 金光義彦, 発光材料の基礎と新しい展開, オーム社, (2008).

[3] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, Nature Materials **4**, 42 (2005).

[4] A. Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S. F. Chichibu, and M. Kawasaki, J. Appl. Phys. **44**, 643 (2005).

[5] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, and M. P. Pasternak, Phys. Rev. B **53**, 11425 (1996).

[6] H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, J. Appl. Phys. **76**, 1363 (1994).

[7] S. F. Chichibu, T. Sota, G. Cantwell, D. B. Eason, and C. W. Litton, J. Appl. Phys. **93**, 756 (2003).

[8] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda, and H. Koinuma, Appl. Phys. Lett. **78**, 1237 (2001).

[9] A. Nakamura, J. Ishihara, S. Shigemori, K. Yamamoto, T. Aoki, H. Gotoh, and J. Temmyo, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 1452 (2004).

[10] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, and H. Morkoç, Solid State Commun. **101**, 643 (1997).

[11] S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, J. Appl. Phys. **84**, 2287 (1998).

[12] R. Dingle, Phys. Rev. Lett. **23**, 579 (1969).

[13] Y. Fujiwara, S. Takemoto, K. Nakamura, K. Shimada, M. Suzuki, K. Hidaka, Y. Terai, M. Tonouchi, Physica B **401**, 234 (2007).

第 2 章　希土類添加半導体の特長とその発光原理

2-1　はじめに

本章では、希土類添加半導体の歴史とその発光特性について記述する。第 1 章にて記述したように希土類添加半導体には大きな可能性が秘められている。そもそも、希土類添加半導体は希土類を用いた材料の内の一分野である。希土類材料は表には出ないが、生活の至るところで様々な分野で利用されている。現在のハイブリッドカーや光通信、テレビなど現在の便利な生活は、希土類を用いた材料に支えられている。これは希土類元素がその他の元素に比べて、特徴的な、そして優れた特性を持っているためである。希土類添加半導体は、この希土類の特性を十分に生かしながら、半導体としての特長を兼ねそろえた材料であり、その可能性を応用するためにこれまでに様々な材料にいて研究がされてきた。希土類添加半導体の中で、本研究のテーマとして選択した ZnO:Eu の現状と問題点を考えるために、希土類添加半導体の歴史とその優れた特性についてまとめる。

2-2　希土類元素を用いた材料における研究と現状

希土類元素の特徴は、その独特な電子配置に起因する。希土類元素は完全充填の Xe 類似殻の中に不完全充填の 4f 軌道が存在する。希土類元素は、最外側の $5d^16s^2$ の電子が失われることで 3 価のイオンとなりやすい。そのため、イオンとして存在する結晶中では最外側の $5d^16s^2$ の電子が失われてしまうが、$5s^25p^6$ の電子殻が 4f 軌道の外側に存在し外部場の影響を弱めることができる。弱まった外場の影響を受けるため、4f 軌道中の電子のエネルギー状態は少し変化するが、他の軌道にある電子ほどの変化はなく、4f 軌道に起因する特徴は性質やイオン半径などが類似している。つまり希土類を添加した場合の結晶性の大きな変化は無いと考えられる。

不完全な 4f 軌道による特性として磁気特性、光学特性が挙げられる。磁気特性を用いた材料としては、永久磁石が最も有名である。サマリウムを用いたサマリウムコバルト磁石や、ネオジム磁石である。ネオジム磁石にはネオジム（neodymium : Nd）とジスプロシウム（dysprosium : Dy）が使用されている。特にネオジム磁石は、ハイブリッドカーのモーターなどに使用されており、今後需要が大きく伸びると予想される。一方光学特性を用いた材料は数多くある。蛍光灯や液晶ディスプレイなどに使用されている蛍光体や、光通信に用

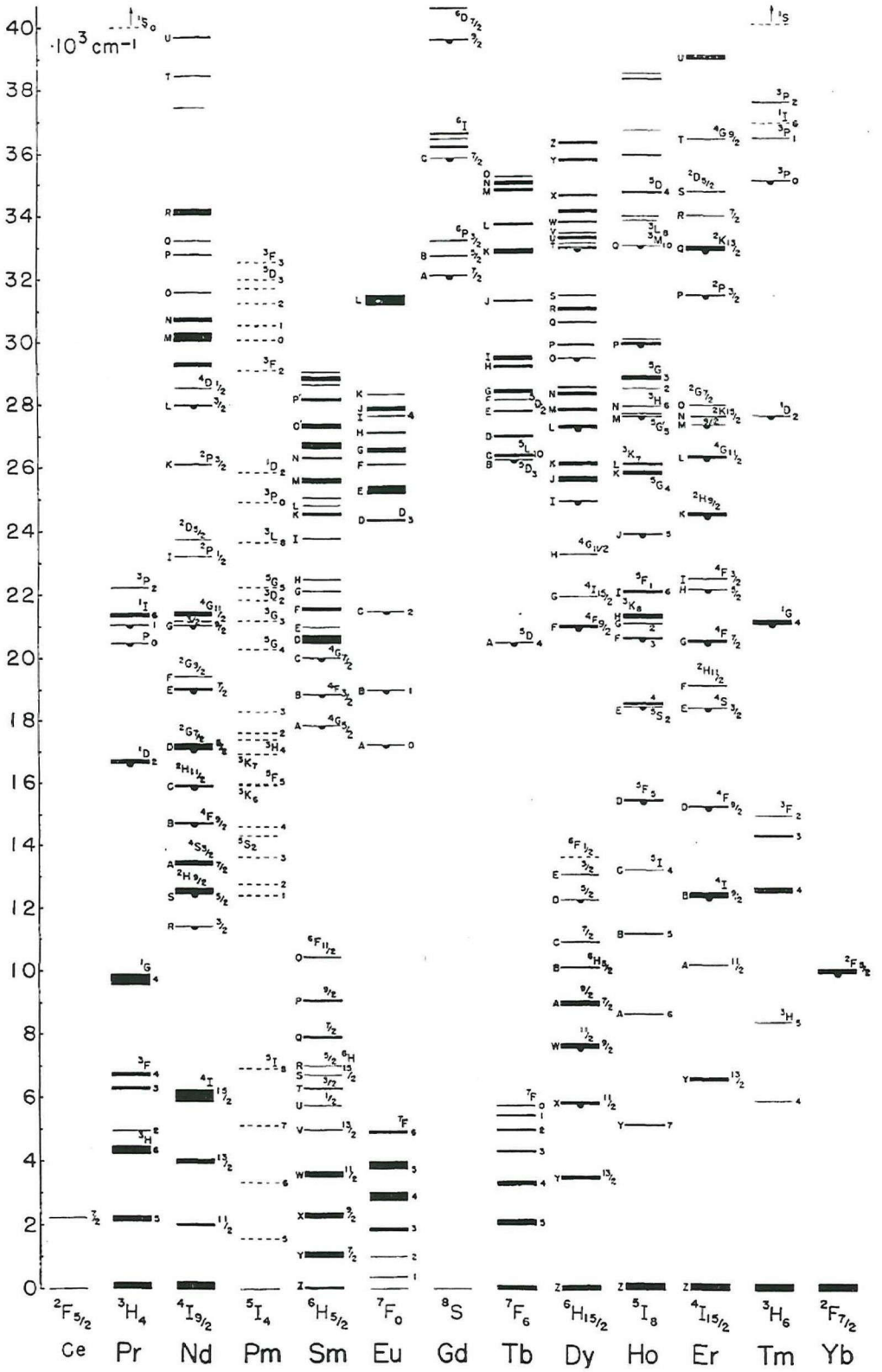

図 2-1　$LaCl_3$ 中の 3 価希土類イオンのエネルギー準位図[3]

いられる光ファイバ増幅器、レーザなどが挙げられる。蛍光体では、赤色材料としてユウロピウム（europium : Eu）、緑色材料ではテルビウム（terbium : Tb）、光増幅器にはエルビウム（erbium : Er）が有名である。このように希土類材料は我々生活の身近に多く存在しており、生活に欠かせないものである。

希土類元素における光学特性は、4f 軌道に存在する電子のエネルギー状態によって決定される[1, 2]。先ほど述べたように、4f 軌道は $5s^2 5p^6$ の電子殻によって守られており、結晶場の影響は僅かである。しかしそのわずかな力によって、電子のエネルギー状態は変化している。まず 4f 殻内の電子は合計 14 個存在することが可能である。4f 軌道に存在する電子の個数、またそれぞれの軌道角運動量やスピン角運動量によって全軌道角運動量、全スピン角運動量が決定され、そのベクトル和が全角運動量となるラッセルサンダース結合がなされる。それにより希土類元素のスペクトル項が決定される。図 2-1 に Dieke によって求められた各希土類元素のスペクトル項を示す[3]。このスペクトル項は 4f 軌道の遮蔽効果により、あらゆる母体材料においてほぼ有効である。この 4f 軌道の電子のエネルギー準位は、

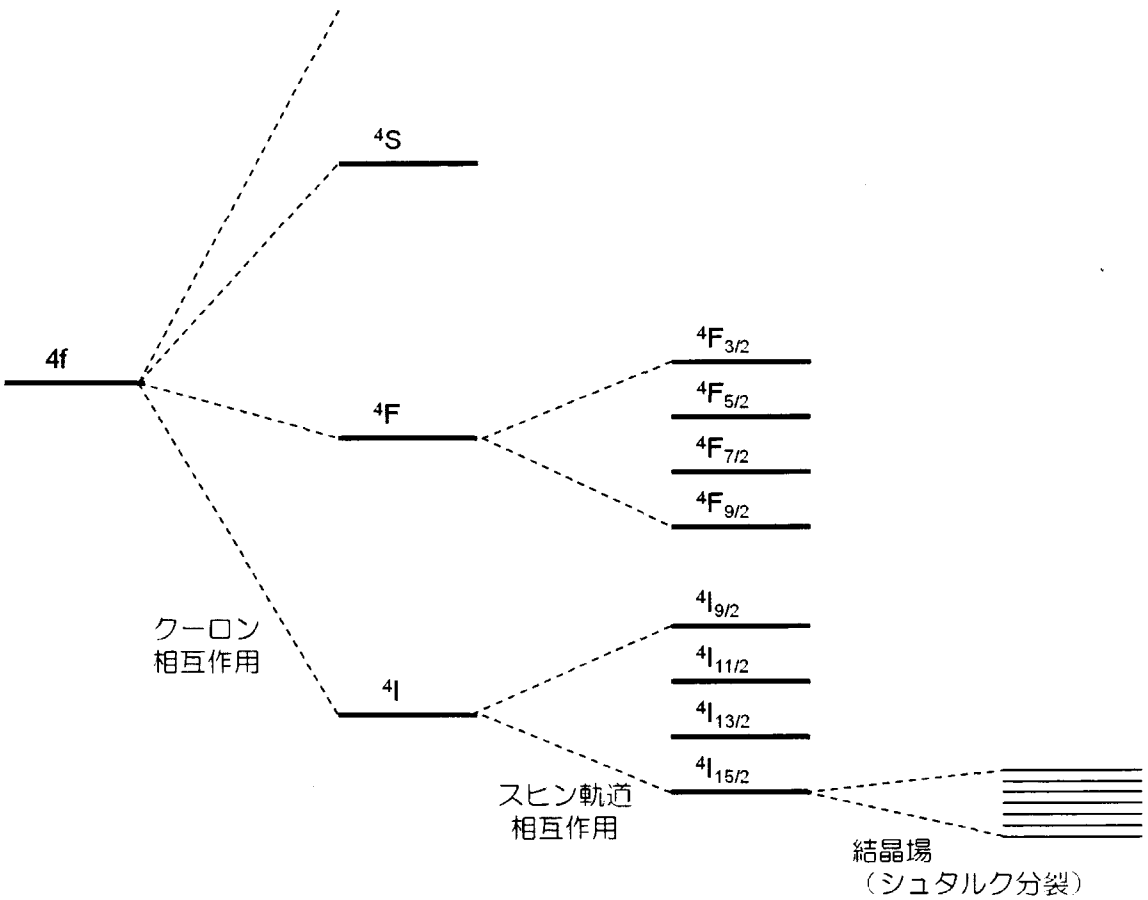

図 2-2　希土類イオンにおけるエネルギー準位の成り立ち[4]

母体材料が異なる場合に僅かな結晶場の影響により分裂する。分裂数は結晶場の対称性から決定され、結晶場の対称性が低い程分裂数は増える。そのため、発光スペクトルにおいて同じ準位間の遷移であっても、スペクトルが複数現れ、分裂が観測される。このような希土類の 4f 電子エネルギー準位は次のハミルトン演算子により記述できる[4, 5]。

$$H = H_c + H_{LS} + H_{so} + H_{ch}$$

ここで H_c は全電子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギー、H_{LS} は電子間クーロン相互作用、H_{so} はスピン相互作用、そして H_{ch} は結晶場を表している。この式において、それぞれの項が希土類イオンに与える影響を表したのが図 2-2 である。モデルは Er^{3+} イオンである。

希土類元素の 4f 殻内遷移における発光には対称性が重要となる。この対称性とは、対象となる希土類イオンの周辺において空間的に周りの原子がどのような対称構造を持っているかということを示す。希土類イオンの 4f 軌道電子のエネルギー状態を決定する結晶場は、希土類イオンの周辺にある電荷から受ける静電場であるので、この対称性によって結晶場は変化する。図 2-3 には希土類イオンが完全孤立もしくは正四面体構造に取り込まれている場合のモデル図を示している。まず、希土類イオンが完全孤立で存在している場合 (a) は、

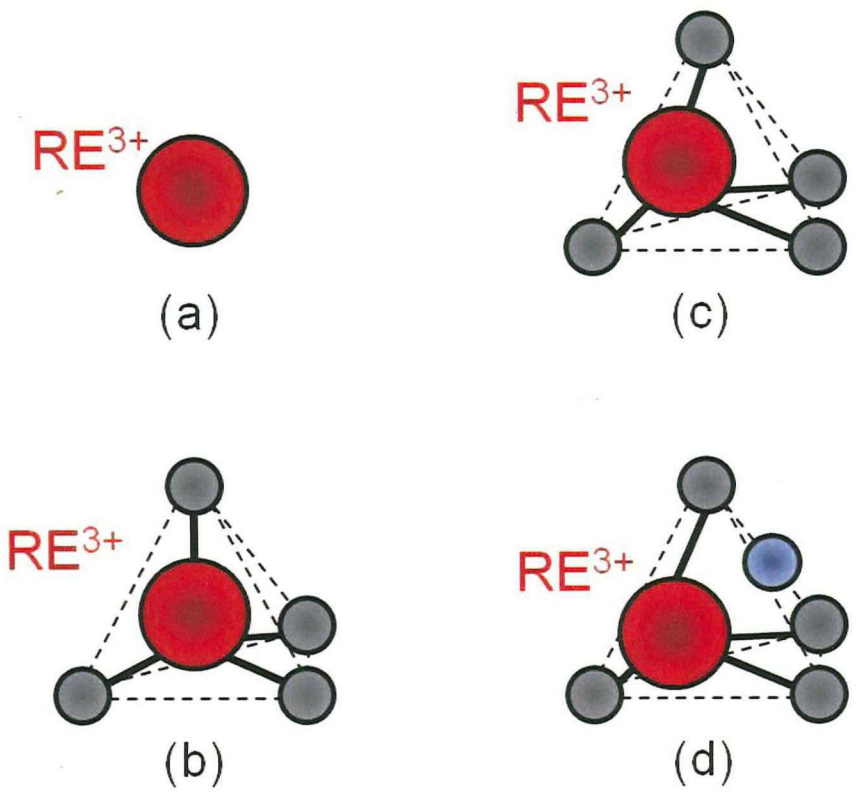

図 2-3　希土類イオンの周辺構造の例

希土類イオン以外にイオンや電子は存在しないため、希土類イオンの 4f 電子に働く静電場は希土類イオンの中心からの静電場のみである。このとき反転対称性のある場となる。この場合、4f 電子は完全な奇なパリティを持つこと（電子の波動関数が奇関数）になる。よって 4f 電子間の光学遷移では、主となる電気双極子遷移はパリティが奇となり禁制遷移となる。次に希土類イオン周辺のイオンが正四面体構造を持つ場合（b）、希土類イオンにはこのイオンより結晶場を受けることとなるが、正四面体構造では反転対称性を持つため、やはり 4f 電子は奇のパリティを持つ。そのため、完全孤立や反転対称性を持った構造の中では 4f 電子間遷移は禁制となる。一方、反転対称性を持たない場合を考える。例として（b）の状態から希土類イオンがずれた位置に存在する場合（c）は、対称中心を持たず完全な奇のパリティを持った状態ではなくなり、つまり偶のパリティが混ざる。これにより 4f 電子の電気双極子遷移においても遷移が可能となり、禁制が解かれた状態となる。つまり、希土類イオンが受ける結晶場の違いによってエネルギー準位間の差や遷移確率が変化する。これにより、希土類イオンを添加する母体によって、僅かに発光特性が変化する。

ここに、母体を構成する原子や希土類イオン以外の原子やイオンが混入した場合を考える。（d）には正四面体構造に入っている希土類イオンの近くに異なる原子が存在した場合であるが、その他にも第一近接の原子の置換などが考えられる。こういった場合には、希土類イオンと近接原子との結合状態や結合している原子が変化する。これにより結晶場の対称性やその強度が変化する。その結果、従来の状態よりも希土類イオンのシュタルク準位間のエネルギー間隔や遷移確率が変化する。これを応用し、能動的な不純物の共添加により希土類イオンの発光強度や発光波長が望める。

希土類元素の鉱床は世界各地に存在し、日本においても鉱床が確認されており、偏在しているわけではない。また埋蔵量自体も豊富であり、資源としては膨大に存在している[6]。しかし、この鉱床を採掘し、そこから希土類金属のみを抽出する際に、莫大なコストが掛かってしまう。このコストの問題により、希土類金属の生産量はほぼ中国が独占している。またそういった生産国の経済発展により資源消費国に変化していること、環境問題やエネルギー問題が顕著化している背景もあり、輸出量の制限による近年の希土類金属の高騰などを招いている。そういった現状により、日本では希土類元素の回収技術や代替技術の開発が進められている[1]。しかし、希土類特有の性質を他の材料により発現させることは困難であり、これからも希土類元素は重要な材料である。そのため、希土類元素の使用量の削減が重要である。そのためには希土類材料の特性、その原理を解明することにより、より強く、より効率的に効果を得ることが可能になれば、必然的に希土類元素の使用量は削

減できる。

2-3　希土類添加半導体の発光原理と特性

2-3-1　希土類添加半導体の発光原理

希土類添加半導体は希土類材料の一つであり、半導体材料を母体とし希土類元素を添加した材料である。希土類元素をガラスなどの絶縁体に添加する材料は古くから研究されているが、Si や GaAs などの半導体中に添加する技術は 1980 年代になってから研究されるようになった[7-9]。これまでの希土類材料と同様に、磁気特性、光学特性に特徴的な性質を持っているが、ここでは光学特性について記述する。一般的な希土類材料では、希土類イオンを直接励起することにより発光を得る。一方希土類添加半導体では、同様に希土類イオンの直接励起により希土類を発光させることは可能であると共に、母体である半導体材料の励起によっても希土類イオンからの発光が得られる。このときの希土類添加半導体における発光原理は、Taguchi らによって次のように述べられている[10]。図 2-4 には希土類添加半導体における発光モデルを示す。光、もしくは電流などによりエネルギーを受けた半

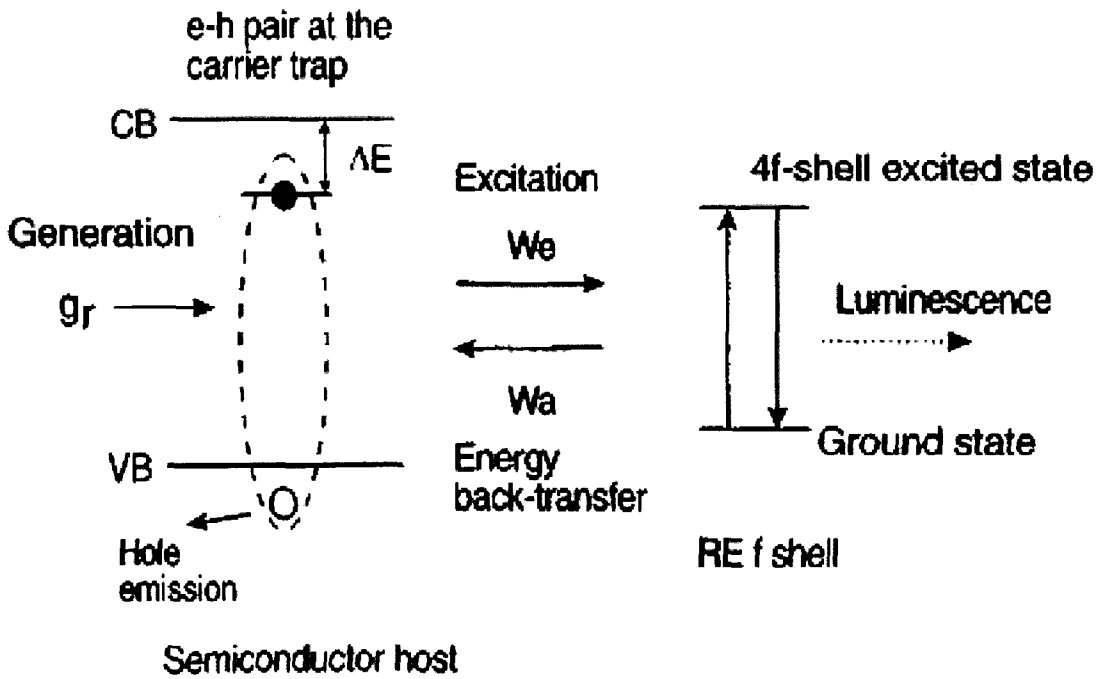

図 2-4　希土類添加半導体におけるエネルギー輸送による発光機構[10]

導体では、価電子帯にある電子が励起され伝導帯へと移る。励起された電子は正孔とクーロン力により結びつき電子正孔対を形成し、いずれ再結合しエネルギーを放出する。このエネルギーが添加された希土類イオンに輸送され、4f 殻内電子が励起され、緩和する際に希土類イオン特有の発光示す。

希土類添加半導体では、図 2-4 のようなモデルが提唱されているが、理論式を用いた解析は行われていない。半導体母体を介さない直接励起では、希土類イオン内のエネルギー遷移に限定できるために、理論的な蛍光寿命や発光確率、また異なる準位への遷移する際の分岐比などを求めることができる。これは希土類イオンの吸収測定の実験結果を用いることにより、レート方程式や Judd-Ofelt 解析（J-O 解析）により算出する。この方法により例えばガラス中に添加された Er^{3+}の自然放出率や分岐比は図に細かく求められている[4, 11]。ただし実験値を用いずにシミュレーションなどによる理論計算は、完全孤立などでは可能かもしれないが、半導体などの結晶に入った場合は非常に困難となる。一方間接励起の場合は、Taguchi らが図 2-4 モデルにより実験値のフィッティング計算によりエネルギー輸送効率などを求めようとしている[10]。間接励起の場合は直接励起と比べて半導体母体中での励起、緩和、また希土類イオンへのエネルギー輸送など複数の遷移過程が存在する。そのため理論式からの解析はまだ報告されておらず、今後の課題である。

2-3-2 III-V 族半導体を母体とした希土類添加半導体

これまでに希土類添加半導体としては、様々な種類が存在するが、本章では Er,O 共添加 GaAs（GaAs:Er,O）と Eu 添加 GaN（GaN:Eu）について紹介する。GaAs:Er,O は GaAs 母体に Er と酸素を共添加した希土類添加半導体である。Er は 1.5 μm 帯で温度に対して波長が変化しないで発光を示す。これは光通信にて使用されている石英系光ファイバの最低損失波長に一致するため、光通信デバイスの材料として用いられている。例えば長距離通信の際に中継アンプとして EDFA（Er-doped fiber amplifier）が有名である。このデバイスは、ファイバの中に Er が存在し、信号が通過する際に外部よりレーザを用いて Er を励起し、誘導放出により光信号の回復を行う。そのため、デバイスが大型化し、消費エネルギーも大きくなることが問題であった。そういった問題を解決する材料として Er 添加半導体がある。母体が半導体であるため pn 接合により、電流注入による動作が可能になると考えられ、消費エネルギーを抑えることが可能となる。またデバイス自体も小型化が可能となるため、現在使用されている EDFA の弱点を克服できると期待される。なかでも GaAs:Er,O は、結晶

成長中に Er と酸素を共添加することにより、Ga を置換した Er の最近接格子点に 2 つの酸素原子が配置した構造を取り、Er 発光中心が単一化され発光強度が増加することが報告されている[12-14]。また、GaAs:Er,O では Eliseev らによって 1.583 μm での光利得が観測されており[15]、実際に、EDFA のような光増幅・レーザ発振に向けて光学利得が測定された[16]。光励起の条件下において大きな光学利得係数が得られており、またレーザ発振に向けて研究が進められている。

GaN:Eu は次世代型ディスプレイの発光材料として注目されている。現在、照明や発光デバイスにおいて広く使用されている GaN であるが、光の 3 原色を実現するためには In によるバンドギャップエンジニアリングが重要となる。しかし、実現できているのは青、緑であって、赤色は実現できていない。そのため、赤色には GaAs 系材料、白色には蛍光体が一般的に用いられている。赤色が GaN 系材料で実現することにより、同一基板上での成長、加工が可能となり、超緻密な発光デバイスが実現できると期待されている。そこで赤色発光を示す Eu を添加した GaN が赤色発光 GaN 系材料として研究が行われている。これまでに、分子線エピタキシー（molecular beam epitaxy : MBE）法により作製した GaN:Eu において、光励起による Eu^{3+}発光のレーザ発振が確認されている[17]。また MOCVD 法により GaN:Eu の成長に成功しており、電流注入による赤色発光が確認されている[18]。GaN:Eu では、母体である GaN の励起により Eu^{3+}発光が観測される間接励起機構が観測されている。また Fleischman によって、GaN 中における Eu^{3+}発光中心が同定されており、GaN 母体から Eu^{3+}イオンへのエネルギー輸送についてモデルが提唱されている[19]。どちらの材料においても、間接励起機構が確認されており、その発光強度は直接希土類イオンを励起した場合よりも数桁強い。このように、間接励起では高効率発光が特徴である。

2-3-3 II-VI 族半導体を母体とした希土類添加半導体

ZnO:Eu は希土類添加 II-VI 族半導体の一つである。母体材料である ZnO は、第 1 章で述べたように環境、コスト、性能の面で優れた次世代材料であり、半導体材料として主流になりつつある GaN の代価材料としても注目を浴びている。ZnO のようなワイドバンドギャップ半導体に希土類元素を添加すると、希土類固有の色を発光し、温度上昇に伴う消光を抑制することが可能となり、室温における動作が期待できる。ここ 10 年ほど、半導体としての ZnO が注目されると同時に、ZnO:Eu に関する報告は増えている。Ishizumi らの報告では、ZnO:Eu において、直接励起による Eu^{3+}発光が観測されている[20]。また Lima の報告で

も、直接励起において Eu^{3+}発光が観測されているが、間接励起、つまり母体励起においては Eu^{3+}イオンからの発光は観測されていない[21]。これらの原因には、母体材料の結晶性が考えられる。ZnO は、元来 *c* 軸配向しやすい性質を持っている。そのため、ガラスなども含めた様々な基板上に容易に成長することが可能である。そのため ZnO:Eu の報告のほとんどは、ゾルゲル法などによる簡易な化学的な方法が多く用いられている。この手法では、容易に低コストで作製が可能であるが、ナノ結晶やナノ粒子などの欠陥や転移を多く含んだ ZnO 母体になってしまう。欠陥が多い場合、非輻射遷移が増加する。非輻射遷移とは、半導体中において電子正孔対の再結合エネルギーが、光以外に変換され放出される過程のことであり、フォノンを介した熱や格子振動、伝導帯の電子や価電子帯の正孔を励起するオージェ過程、また希土類添加半導体では希土類イオンから母体中の電子へエネルギー輸送されるエネルギーバックトランスファーも非輻射遷移過程である。つまり、非輻射遷移が増加することにより、ZnO 母体から Eu^{3+}イオンへのエネルギー輸送量が減少し、結果的に Eu^{3+}発光強度が減少、もしくは消光してしまう。

ZnO:Eu の発光特性、原理を解明するためには、発光中心の形成メカニズムやエネルギー輸送機構を検討する必要がある。しかし、エネルギー輸送は直接観測できるものではないため、非輻射遷移課程が多く存在した場合、エネルギー輸送機構の同定が非常に困難である。そのため、これまでの ZnO:Eu における報告では、Eu^{3+}発光が観測されてはいるが、発光機構については詳細に言及されておらず、また母体励起による Eu^{3+}発光は観測されていなかった。そこでエネルギー輸送機構の解明に向けて、欠陥の少ない高品質な ZnO 母体に Eu^{3+}イオンを添加する成長方法が必要となる。

2-4 まとめ

本章では、希土類添加半導体の特長の根源である希土類元素の特性、そして希土類添加半導体の発光原理について述べた。従来の希土類材料に比べ、希土類イオンの励起効率が高いため、総じて高効率な発光を示すことが可能となる。また母体が半導体であるため、半導体デバイスの特長も受け継いでいる。希土類添加半導体では、Si や III-V 族半導体を母体にすることが多く、たくさんの研究が行われてきた。しかし、II-VI 族半導体である ZnO では、その報告例は乏しく、まだその性質が正しく判明していない。その原因として実験に用いられている試料の結晶性の悪さが考えられる。そこで本研究では結晶性の優れた ZnO:Eu 薄膜を作製することで、詳細な発光特性の解明を行うことを目的とする。

参考文献

[1] 足立吟也, 希土類の材料技術ハンドブック, NTS, 2008.

[2] 金光義彦, 発光材料の基礎と新しい展開, オーム社, 2008.

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

[4] 須藤昭一, エルビウム添加光ファイバ増幅器, オプトロニクス社, 2009.

[5] 今野豊彦, 物質の対称性と群論, 共立出版, 2001

[6] 「これからの最先端技術に欠かせないレアメタルレアアース」, Newton, (2011).

[7] F. Bantien, E. Bauser, and J. Weber, J. Appl. Phys. **61**, 2803 (1987).

[8] K. Uwai, H. Nakagome, and K. takahei, Appl. Phys. Lett. **50**, 977 (1987).

[9] R. S. Smith, H. D. Müller, H. Ennen, P. Wennekers, and M. Maier, Appl. Phys. Lett. **50**, 49 (1987).

[10] A Taguchi and K Takahei, J. Appl. Phys. **79**, 4330 (1996).

[11] M. D. Shinn, W. A. Sibley, M. G. Drexhage and R. N. Brown, Phys. Rev. B 27, 6635 (1983).

[12] K. Takahei and A. Taguchi, J. Appl. Phys., **74**, 1979 (1993).

[13] K. Takahei, A, Taguchi, Y. Horikoshi, and J. Nakata, J. Appl. Phys., **76**, 4332 (1994).

[14] H. Ofuchi, T. Kubo, M. Tabuchi, K. Takahei, and Y. Takeda : Microelectron. Eng. **51**, 715 (2000).

[15] P. G. Eliseev, Quantum Electronics **31** 11 962 (2001).

[16] 辻尭宏, 「Er,O 共添加 GaAs 固体光増幅器実現に向けた光学利得の評価」, 大阪大学工学研究科マテリアル生産科学専攻, 修士論文

[17] J.H. Park, and A.J. Steckl , Opt. Mater. **28**, 859 (2006).

[18] A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai, and Y. Fujiwara, Appl. Phys. Express **2**, 71004 (2009).

[19] Z. Fleischman, C. Munasinghe, A.J. Steckl, A.Wakahara, J. Zavada, and V. Dierolf, Appl. Phys. B **97**, 607 (2009).

[20] A. Ishizumi and Y. Kanemitsu, Appl. Phys. Lett. **86**, 253106 (2005).

[21] S. A. M. Lima, M. R. Davolos, W. G. Quirino, C. Legnani, and M. Cremona, Appl. Phys. Lett. 90, 023503 (2007).

第3章　スパッタリング併用MOCVD法による試料の作製とその構造評価

3-1　はじめに

本章では、スパッタリング併用有機金属化学気相成長（sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition : SA-MOCVD）法の説明と、Eu 添加 ZnO（Eu-doped ZnO : ZnO:Eu）の成長方法、その構造評価結果について述べる。半導体薄膜に関する成長方法は、これまでに多くの研究がなされており、その応用分野に応じて様々な成長方法が用いられている。SA-MOCVD 法は今回の研究を行うにあたり、新たに設計した成長方法である。これまでに報告されている ZnO:Eu では、Eu^{3+}発光の発光原理やエネルギー輸送機構について議論する際に、ZnO 母体の結晶性の悪さが問題となっていた。本研究は ZnO:Eu のエネルギー輸送機構について議論するに当たり、この問題を新たな成長方法を確立することで解決している。本章後半では、実際に SA-MOCVD 法にて作製した希土類添加酸化亜鉛薄膜が、これまでの報告例と異なり、結晶性に優れ、エネルギー輸送機構を検証する試料として適しているか考察を行う。

3-2　半導体の成長方法について

半導体結晶の成長方法は目的や利点ごとに数多く存在する。例えば、FZ（Float-zone）法や CZ（Czochrzlski）法は、工業的に使用されているシリコン単結晶の成長方法として有名である[1]。II-VI 族や III-V 族化合物半導体は電子工業の分野において重要であり、現在もなお結晶成長法が研究開発されている。主な成長方法として Si の CZ 法同様の引き上げ成長法やボート成長法が使用されている。

LED や半導体レーザのような半導体材料が用いられたデバイスは、成長した基板結晶上に薄膜成長技術を用いて成長される。薄膜成長法として、液相エピタキシー法（liquid phase epitaxy : LPE）や分子線エピタキシー法（molecular beam epitaxy : MBE）、有機金属気相成長法（metal organic chemical vapor deposition : MOCVD）が存在する[2]。こういった成長法は、不純物を除去し結晶として品質が非常に良い薄膜を成長することが可能となり、工業的に多く用いられている。これら以外にも、蒸着法や気相成長法、スパッタ法などがある[3]。

このように薄膜成長法には様々な種類が存在し、成長する薄膜に求められる性質に応じて、成長方法が選択される。

今回用いる SA-MOCVD 法は、MOCVD 法とスパッタ法が基礎となっている。MOCVD 法は、原子レベルで膜厚を制御することが可能であり、高速成長が可能であること、超高真空が必要でないことから装置の大型化、つまり大量生産が可能となるため、半導体レーザといった光デバイスの作成時に広く使われている成長方法である。原料には有機金属原料を用いており、原料ガスの組み合わせ、混合比によって多元系の材料が成長可能であり、幅広い半導体材料の作製行われている。成長メカニズムとしては、成長室内はある程度の圧力に設定され、気化された有機原料は加熱された基板に運ばれる。原料ガスは基板上で化学反応を起こし分解され、基板表面上を拡散しながら結晶中に構成原子として取り込まれていく。結晶に取り込まれない成分は、表面から脱離し排出される。そのため、気体の流れや化学反応を知ることにより、MOCVD 成長を制御することが可能である[2]。以上のように半導体薄膜成長に優れた手法であるが、希土類添加半導体という分野になると問題点が生じる。原料は有機金属原料を用いるが、希土類元素の有機原料が非常に数少ない点である。そのため、MOCVD 法による希土類添加半導体の成長では、限られた希土類元素しか扱うことができず、幅広い材料探索が困難である。

スパッタ法は、成長室内は真空に保たれ、ターゲット表面にプラズマを発生させる。プラズマ中のイオンがターゲット表面にぶつかることで、ターゲットを構成している表面の原子がはね飛ばされ、ターゲットの近くに設置された基板上に付いて、薄膜が成長される[3]。ターゲットの面積が広いため、一般的には基板上に一様な厚さで成長する。またターゲットの温度を上げる必要が無い。原理が単純であるため、近年では薄膜技術の発展により、半導体回路や液晶など高度な部品が大量生産可能になっているなど利点が多い。成長する薄膜はターゲットと同じ材質であると考えられる。プラズマを発生させる方法として高電圧をかけるが、直流（二極スパッタ法）や交流（RF スパッタ法）、また磁場を加える（マグネトロンスパッタ法）など様々な方式があり、ターゲットの材質や目的によって選択される。ターゲットとして使用できる酸化物や金属は数多く存在し、その材質の薄膜が成長可能であることは利点であるが、しかし本研究の目的の一つである材料探索という点では、濃度制御や組成を変化させようとした場合に、それだけのターゲットを用意しなければならない。また薄膜の成長速度の観点でも、MOCVD 法には劣る。

報告されている ZnO:Eu は、多くがゾルゲル（Sol-Gel）法のような Zn や Eu などの無機塩や有機原料を混合し、基板上にコーティングし、ホットプレートなどで焼成して ZnO:Eu

を作製しているものが多くを占めている。ゾルゲル法では、原料溶液の段階で均一な混合が可能であり、組成変動が少ない。また低温での成長が可能であるため、製造エネルギーが小さい。しかしその反面、OH 基、炭素基などの不純物が残留しやすく、また薄膜でも単結晶とならずに、ナノ粒子や多結晶体となる。そのため欠陥や転位、表界面、不純物といった、光学特性において非輻射遷移の原因となる要素を多く含んでしまい、ZnO:Eu において深い発光原理についての議論がなされない原因となっている。

半導体結晶の成長法には様々な種類があり、その中でも有名なものを挙げたが、それぞれに特長と欠点を持っている。そこで本研究遂行のために、新たな薄膜成長法を構築した。それが SA-MOCVD 法である。

3-3　スパッタリング併用 MOCVD 法と成長装置について

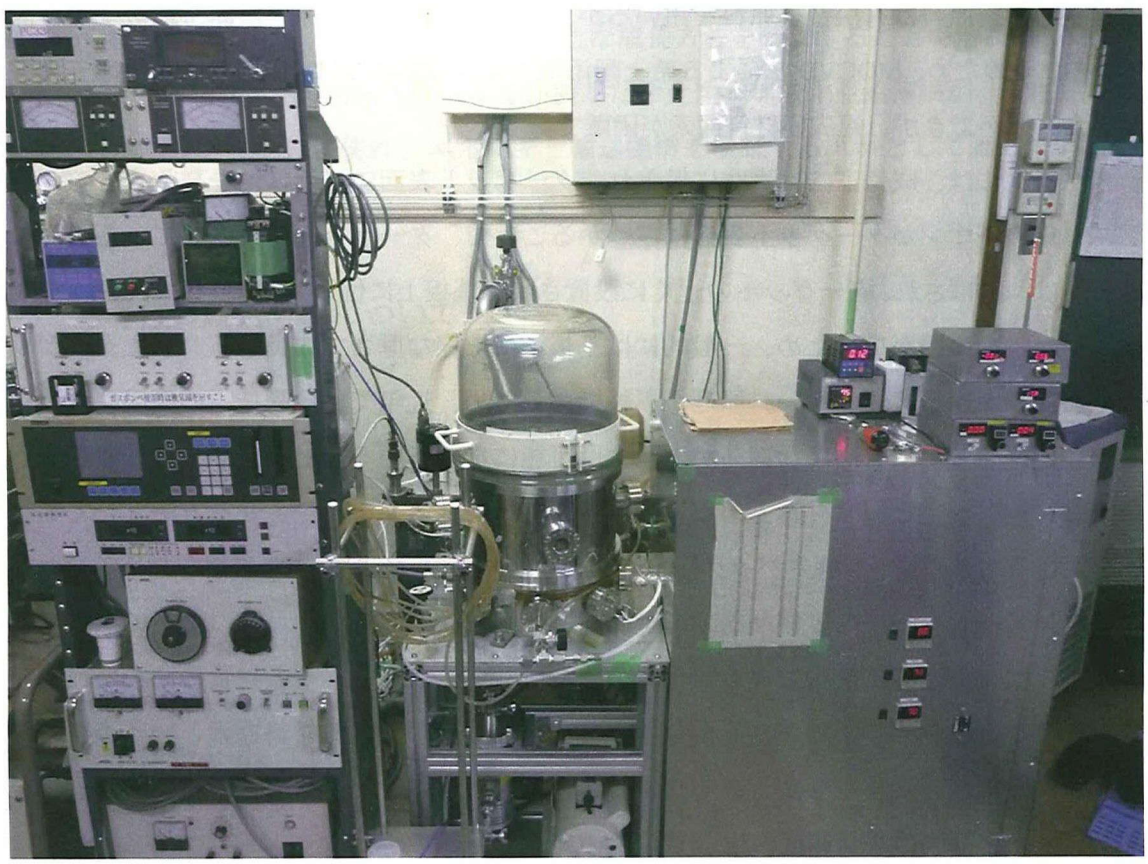

図 3-1　SA-MOCVD 成長装置の写真

本研究では、ZnO:Eu の成長を SA-MOCVD 法を用いて成長を行った。SA-MOCVD 法では、MOCVD 法による高品質 ZnO 母体の成長と同時に、希土類酸化物ターゲットのスパッタにより希土類元素の添加を行っている。そのため、ZnO:Eu の成長において一般的なゾルゲル法などに比べて、欠陥や転位、希土類以外の不純物が少ない高品質な結晶性を持った ZnO 母体の成長可能である点、またスパッタでは添加物のみ行うため、一つのターゲット（例えば Eu_2O_3 焼結体）で濃度を任意に制御した添加技術が可能となる。添加元素についてもターゲットの交換により容易に行える。つまり、これまでの ZnO:Eu の報告において問題となっていた非輻射遷移を極力抑制することが可能となり、ZnO:Eu におけるエネルギー輸送機構について、議論することが可能となると期待される。また成長方法の特徴より、Eu 以外の希土類元素やその他の共添加元素が容易に添加可能であるため、ZnO:Eu だけではなく、希土類添加半導体という広い視野で発光原理について研究が行うことが期待される。

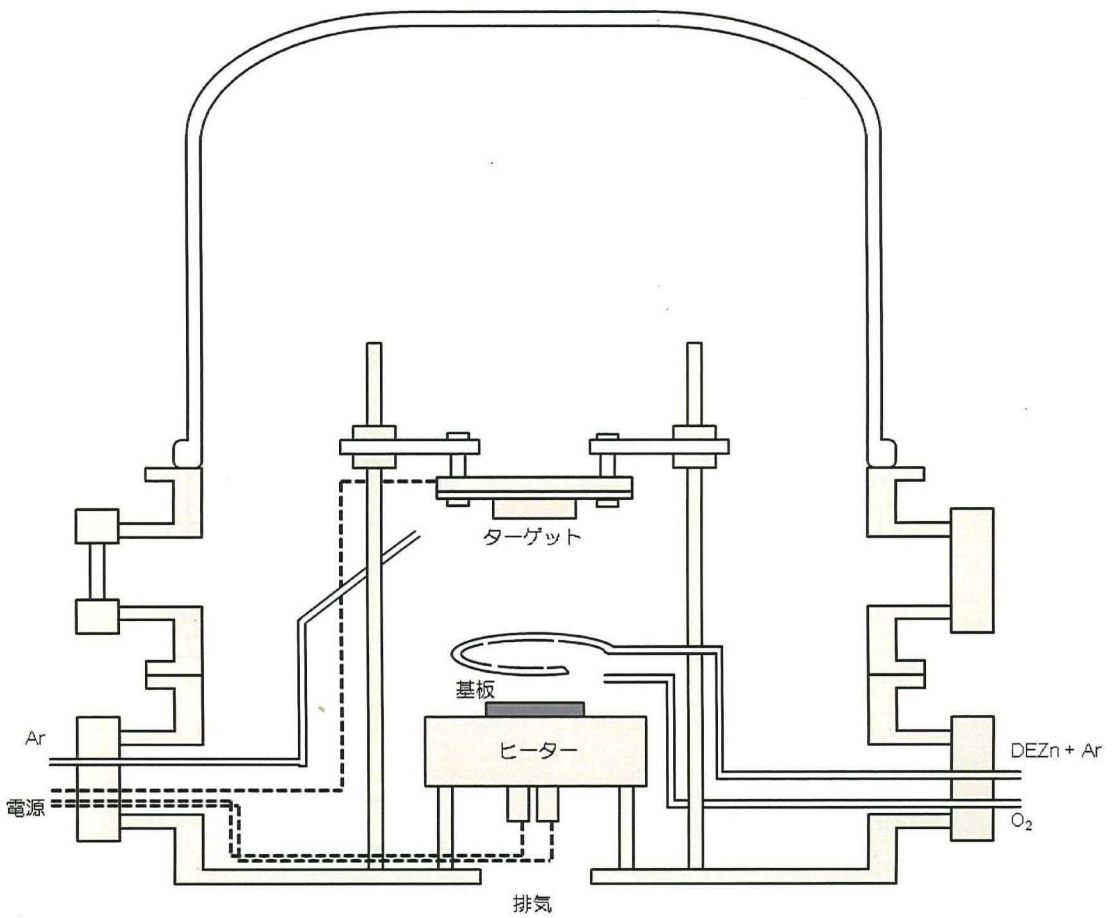

図 3-2　SA-MOCVD 成長装置内部概略図

図 3-1 には SA-MOCVD 装置の外見、図 3-2 には SA-MOCVD 法を行う成長装置内部の概略図である。成長室内には、下部に ZnO 母体成長用にランプヒーターが設置しており、その上部に土台となるインコネル板が置かれている。そのインコネル板に向けてガスノズルが伸びており、外部から酸素およびジエチルジンク（diethylzinc : DEZn）が導入される。DEZn のキャリアガスにはアルゴンを用いている。ヒーターの横にはポールが伸びており、インコネル板の上部にスパッタリング用のターゲットが設置される。スパッタリングガスにはアルゴンガスが用いられている。成長室内は最下部の排気口より吸引され、適度な真空度に保たれている。排気には一段目排気としてのロータリーポンプ（rotary pump : RP）とメカニカルブースターポンプ（mechanical booster pump : MBP）を用いている。用いるガスは、マスフローコントローラー（mass flow controller : MFC）やフローコントロールシステム（flow control system : FCS）によってコントロールされる。図 3-3 には SA-MOCVD 成長装置における成長ガスの流れを示す。

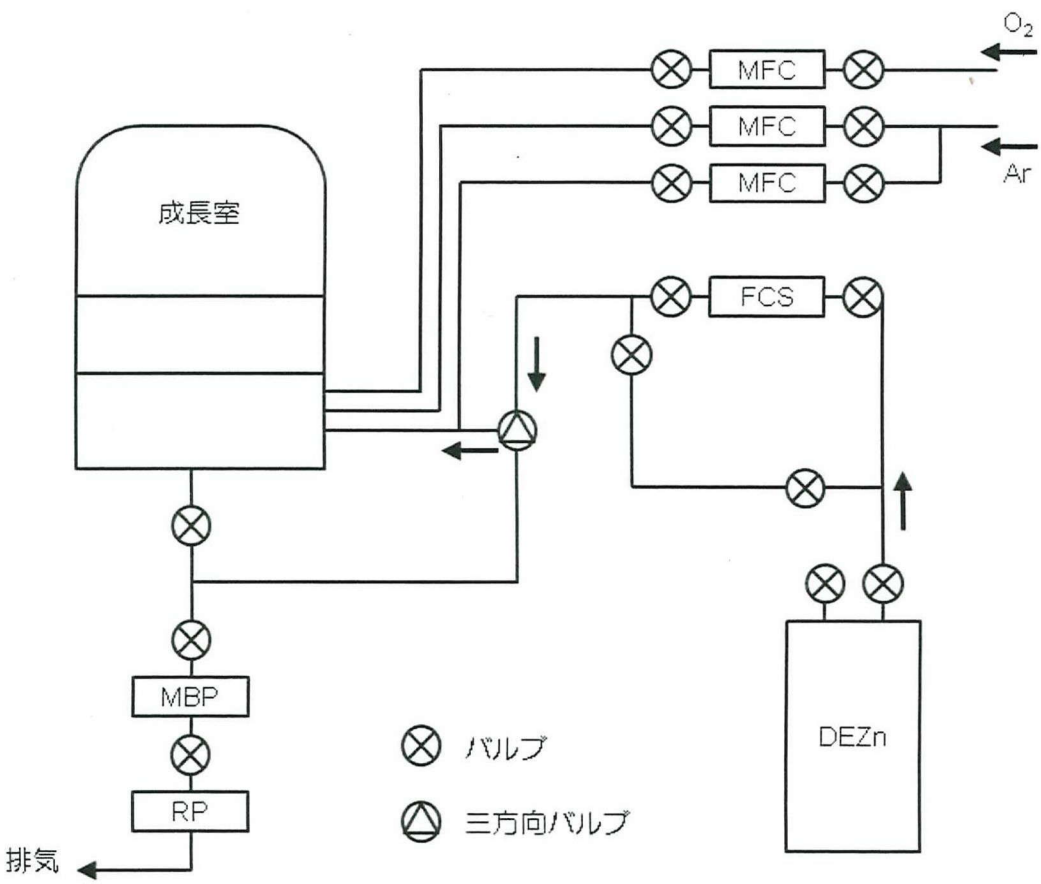

図 3-3　SA-MOCVD 成長装置における成長ガスの流れ

3-4　希土類添加酸化亜鉛の作製条件

希土類添加酸化亜鉛試料は SA-MOCVD 法により作製した。原料にはジエチルジンク（DEZn）を 0.3 sccm、酸素を 10 sccm 用いている。ただし不純物共添加 ZnO:Eu と Yb 添加 ZnO 試料においては、DEZn を 1.0 sccm、酸素を 24 sccm 用いている。基板には Al_2O_3(0001) 基板を用いて、Eu 濃度の異なる ZnO:Eu 試料では基板温度を 400 °C、その他の試料では 550 °C とした。成長時間を 180 分として設定膜厚は 700 nm である。元素の添加には酸化物または金属ターゲットの RF マグネトロンスパッタリングにより行い、その際の RF 電力を 20-60 W、またターゲットと基板の距離を 50, 75, 100 mm とした。Eu 添加には Eu_2O_3 焼結体、Sm 添加には Sm_2O_3 焼結体、Yb 添加には Yb_2O_3 焼結体を用い、共添加には、目的の金属板を Eu_2O_3 ターゲットに着磁させ、スパッタリングを同時に行った。図 3-4 にはスパッタリングに用いた希土類酸化物および金属ターゲットを示す。金属板には Al、Ti、Au、Ag、Cu を選択した。その後、アニール処理温度を 600 °C、酸素雰囲気下で 30 分のアニール処理を行った。Eu^{3+}発光特性に対するアニール効果については、異なる条件にてアニール処理を行った。測定には RF 電力 30 W で作製した Eu 濃度 0.1 at.%試料を使用した。アニール処理温度は 200 - 800 °C、アニール雰囲気は酸素、または真空中で 30 分のアニール処理を行った。

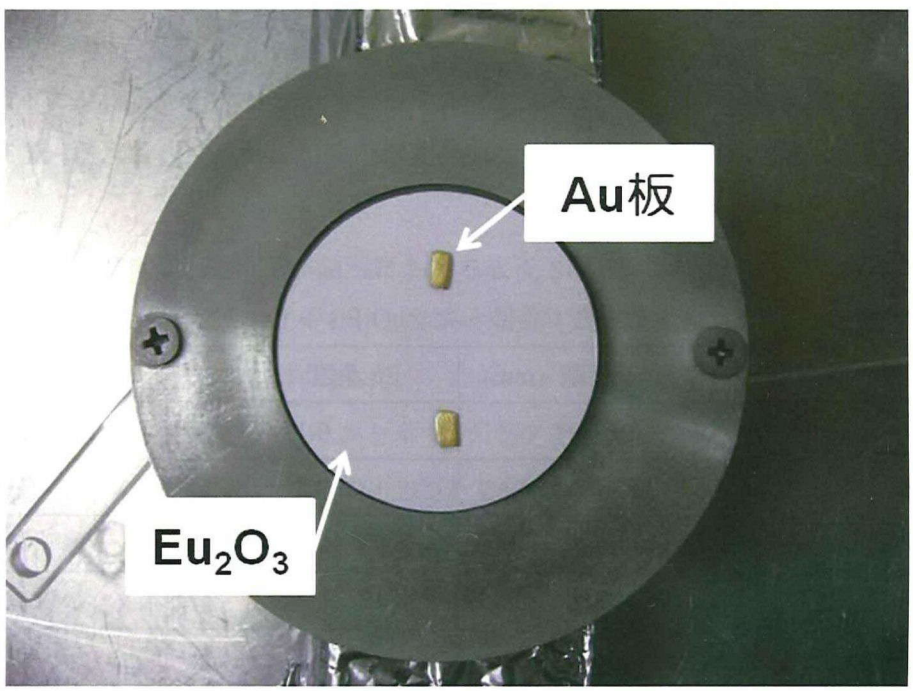

図 3-4　スパッタリングに用いるターゲット

3-5　希土類添加半導体における構造評価

3-5-1　ZnO:Eu の構造評価

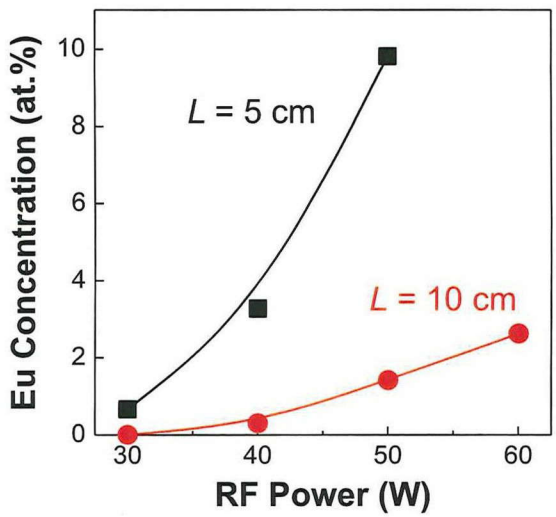

図 3-5　EDX より求めた Eu 濃度と RF 電力

初めに、各成長条件で作製した ZnO:Eu における Eu 添加濃度の評価を EDX 測定により行った。図 3-5 に成長時の各 RF 電力における Eu 濃度を示す。ターゲット・基板間距離が 5, 10 cm ともに、RF 電力の増加に従い、Eu 濃度が増加していることが分かる。よって RF 電力、及びターゲット距離により希土類元素の添加濃度の制御に成功したと言える。表 3-1 には求まった Eu 濃度と膜厚についてまとめる。

表 3-1　各 RF 電力で作製した ZnO:Eu の Eu 濃度と膜厚

RF 電力 (W)	ターゲット距離 (mm)	Eu 濃度 (at.%)	膜厚 (nm)
30	100	0.1	750
40	100	0.3	720
30	50	0.7	700
50	100	1.4	650
60	100	2.6	620
40	50	3.3	720

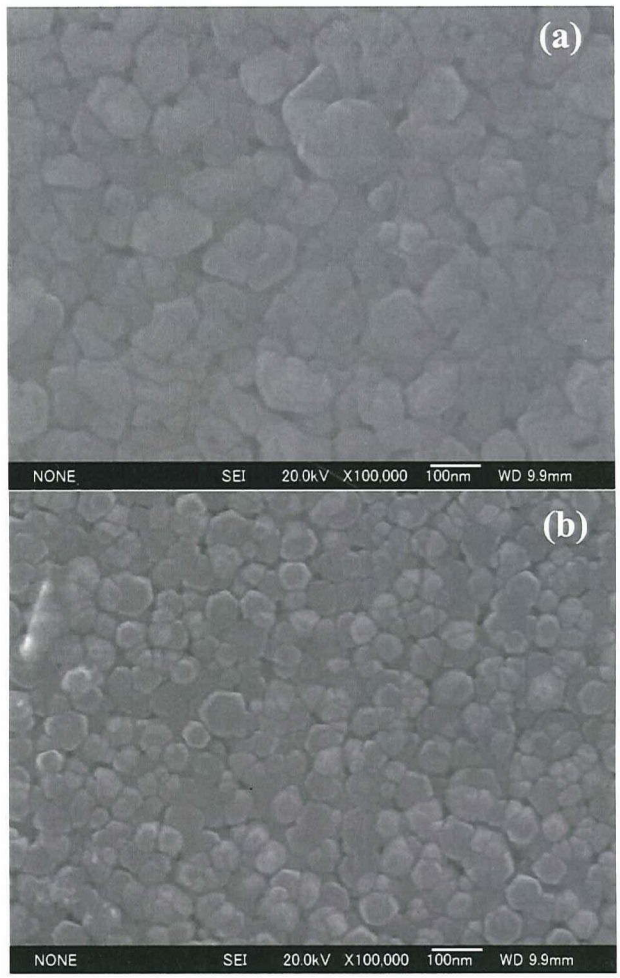

図 3-6　Eu 濃度(a)0.1 at.%、(b)2.6 at.%における表面 SEM 画像

図 3-6 には Eu 濃度 0.1 at.%、2.6 at.%における表面 SEM 画像を示す。粒界サイズが 20 nm から 100 nm サイズの六角形をした柱が詰まって成長しているのがわかる。Eu 濃度が増加すると、粒界は小さくなる傾向が判明した。

図 3-7 には ZnO:Eu の XRD パターンを示す。グラフ上の試料は Eu 濃度が[Eu] = 0.1, 2.6, 9.8 at.%である。全ての試料において ZnO(0002)と ZnO(0004)の回折ピークが観測されており、その他の回折ピーク（Eu_2O_3 など）は観測されなかった。ZnO(10-11)回折ピークを観測した極点図測定では、2 種類の 6 回回転対称を示している。これらはそれぞれ、ZnO[1-210] ‖ sapphire[1-100]と ZnO[10-10] ‖ sapphire[11-20]に起因しており、*c* 面サファイア基板上に成長した ZnO における典型的な成長である[4]。これらの結果より、サファイア基板上に *c* 軸配向した ZnO:Eu の成長に成功したとことが分かる。今回観測された ZnO(0004)の回折ピーク

は、Eu 濃度の増加に従い低角度側にシフトしている。これは ZnO 母体結晶の *c* 軸長が伸長していることを意味している。図 3-8 には ZnO(0002)ピーク位置より換算した *c* 軸長を示す。*c* 軸長は無添加 ZnO では 5.207 Å であったのに対し、Eu 濃度 2.6 at.%の試料では、*c* 軸長が 5.214 Å にまで伸長している。また半値幅（full width at half maximum : FWHM）が増加している。つまり、イオン半径の大きな Eu^{3+}イオンが Zn^{2+}イオンを置換して存在しており、そのため ZnO 母体の結晶性が悪化していることがわかる。

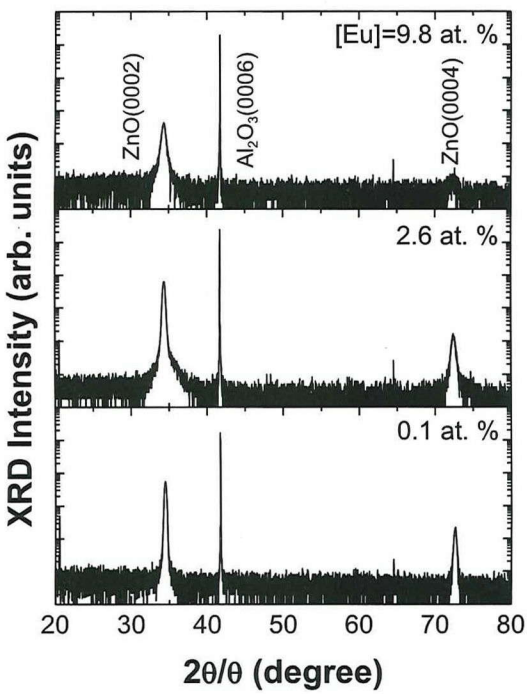

図 3-7　各 Eu 濃度における ZnO:Eu の XRD パターン

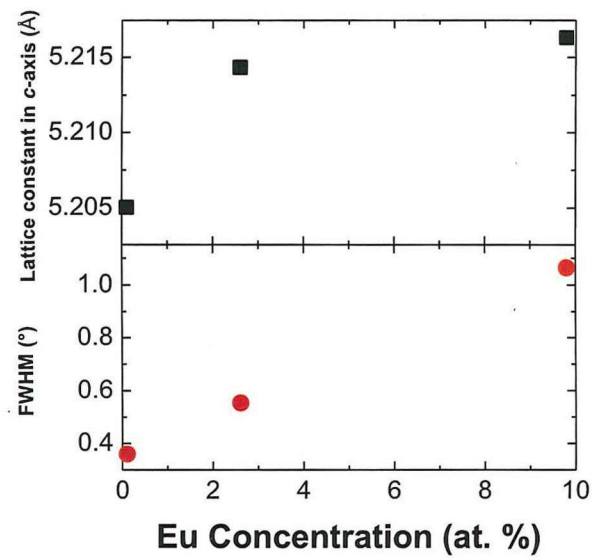

図 3-8　*c* 軸長と ZnO(0002)における半値幅の Eu 濃度依存性

3-5-2　Eu,Au 共添加 ZnO の構造評価

図 3-9 には RF 電力毎の Eu 及び Au の添加濃度を示す。RF 電力の増加と共に Eu 濃度の制御と共に、金属ターゲットの着磁のみで共添加元素の添加濃度制御にも成功したことがわかる。ここで一点注意したいこととして、添加された Au 濃度は Eu と比較して、およそ一桁多い。表 3-2 には求まった Eu 濃度と膜厚についてまとめる。図 3-10 には ZnO:Eu と ZnO:Eu,Au の XRD パターンを示す。全ての試料において ZnO(0002)と ZnO(0004)の回折ピークが観測されており、サファイア基板上に *c* 軸配向した ZnO:Eu,Au の成長に成功したと

ことが分かる。Eu_2O_3 などの回折ピークは観測されなかったが、50 W で作製した Au 濃度 1.6 at.%の試料では、僅かに ZnO(100), (101), Au(202)の回折ピークが観測されており、1.6 at.%濃度では ZnO 母体の結晶性が悪化し、*c* 軸以外の面が観測されると共に Au の結晶が析出していることが判明した。図 3-11 には ZnO:Eu,Au における成長時の RF 電力 30 W と 50 W の試料の SEM 像を示す。図 3-6 の ZnO:Eu と比較すると、結晶粒の大きさ、形のばらつきが大きなっている。特に 50 W では結晶流の表面がでこぼこしている。Au を共添加することにより、不純物が入るため、結晶性が悪化していると考えられる。

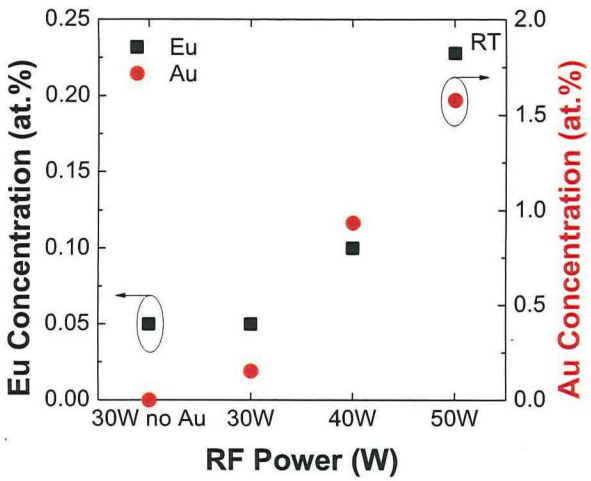

図 3-9　EDX より求めた Eu 濃度、Au 濃度と RF 電力

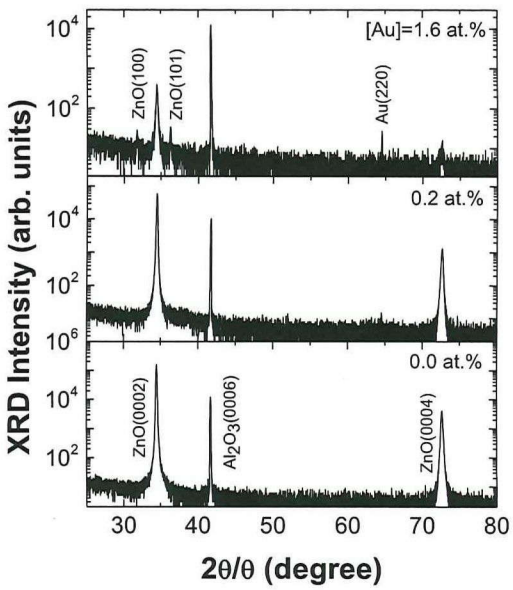

図 3-10　各 Au 濃度における ZnO:Eu,Au の XRD パターン

表 3-2　各 RF 電力で作製した ZnO:Eu,Au の Eu と Au の濃度と膜厚

RF 電力 (W)	ターゲット距離 (mm)	Eu 濃度 (at.%)	Au 濃度 (at.%)	膜厚 (nm)
30	100	0.1>	-	850
30		0.1>	0.1	850
40		0.1	1.2	925
50		0.2	1.9	900

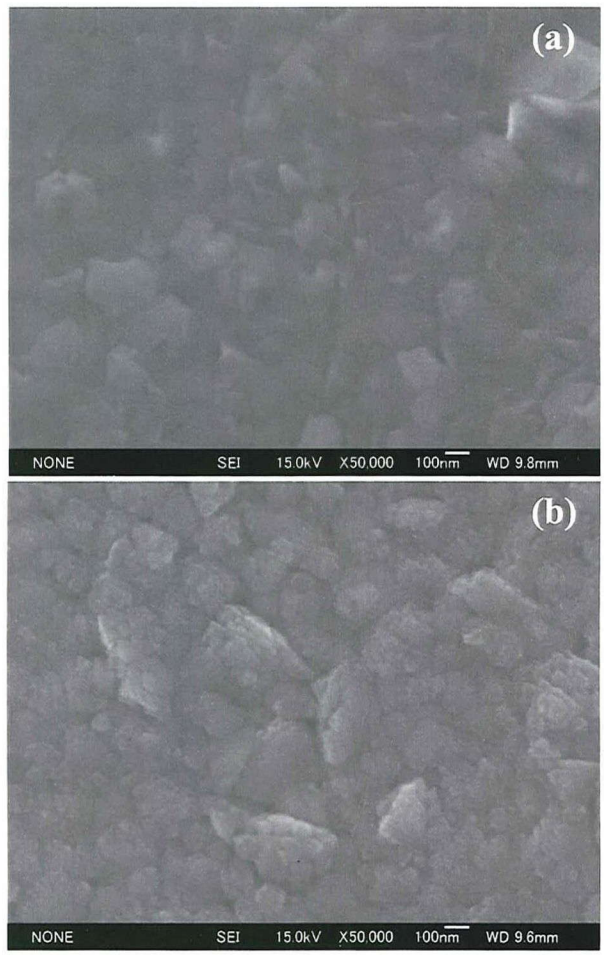

図 3-11　ZnO:Eu,Au における SEM 像、RF 電力(a)30 W 成長と(b)50 W 成長

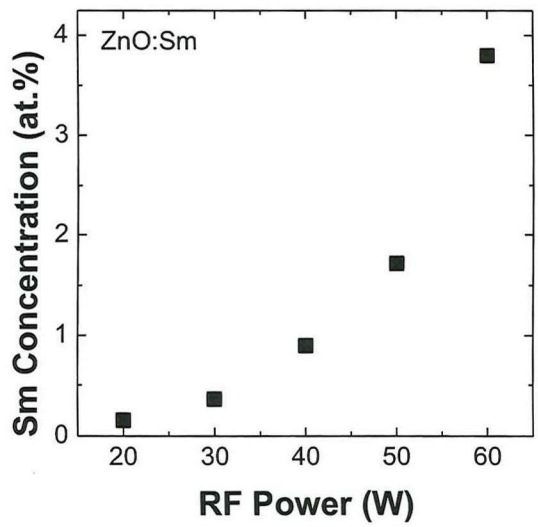

図 3-12　EDX より求めた Sm 濃度と RF 電力

3-5-3　Sm 添加 ZnO の構造評価

図 3-12 には EDX 測定により求めた、各成長条件における Sm 添加濃度を RF 電力毎に示した。RF 電力の増加に従って Sm 濃度が増加しており、ZnO:Eu のときと同様に RF 電力により添加濃度の制御に成功した。表 3-3 には求まった Sm 濃度と膜厚についてまとめる。

表 3-3　各 RF 電力で作製した ZnO:Sm の Sm 濃度と膜厚

RF 電力 (W)	ターゲット距離 (mm)	Sm 濃度 (at.%)	膜厚 (nm)
20	100	0.2	800
30		0.4	665
40		1.0	800
50		1.8	700
60		3.8	710

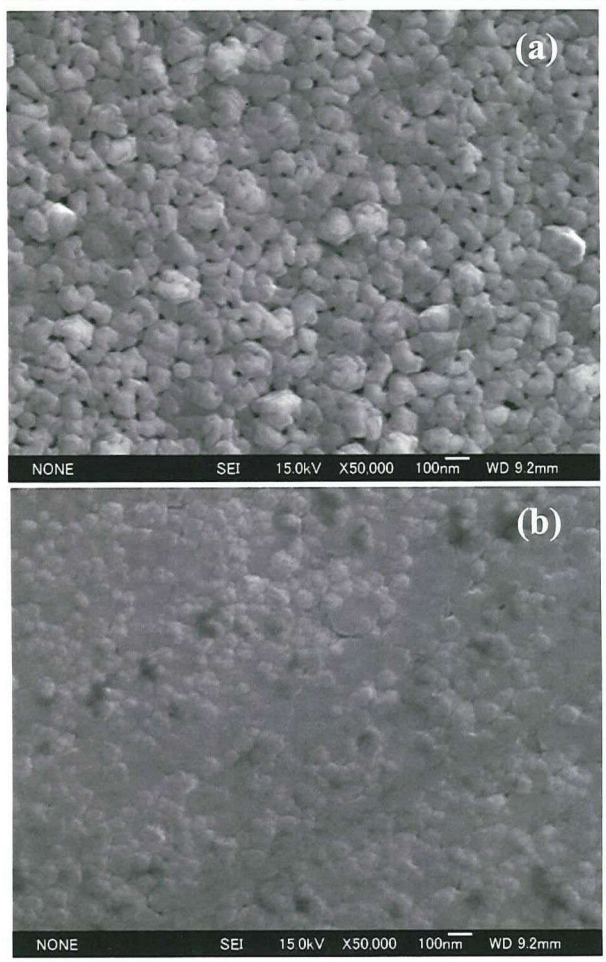

図 3-13　ZnO:Sm における SEM 像、Sm 濃度(a)0.4 at.%、(b)3.8 at.%

図 3-13 には Sm 濃度 0.4 at.%、3.8 at.%の試料における SEM 像を示す。結晶粒はおよそ 100 nm 程の大きさをしており、Sm 濃度が増加するとその粒径は減少する。3.8 at.%では大きな結晶粒のすきまに小さな結晶が成長していることがわかる。

図 3-14 には ZnO:Sm 試料の XRD パターンを示す。ZnO:Sm 試料はすべて ZnO(0002)、(0004)の回折ピークが強く観測された。このとき、Sm_2O_3 などその他のピークは観測されなかった。ZnO(10-11)回折ピークを観測した極点図測定では、2 種類の 6 回回転対称を示している。第 3 章で記したように、*c* 面サファイア基板上に成長した ZnO における典型的な成長をしており、サファイア基板上に *c* 軸配向した ZnO:Eu の成長に成功したとことが分かる。ZnO(0004)の回折ピークは、Sm 濃度の増加に従って低角度側にシフトしている。図 3-15 には Sm 濃度と *c* 軸長の関係を示す。無添加 ZnO では 5.207 Å であったのに対し、Sm 濃度 3.8 at.%の試料では、*c* 軸長が 5.219 Å にまで伸長している。よってイオン半径の大きい Sm^{3+}イオンが Zn^{2+}サイトを置換して存在している。そのため、Sm^{3+}イオンは ZnO 中において Eu^{3+}と同様にドナーとして機能している。事実、無添加 ZnO では抵抗率がおよそ 2000 Ω·cm であるのに対し、ZnO:Sm では 2.0 Ω·cm と 3 桁も小さくなっている。また FWHM が増加している。そのため ZnO 母体の結晶性が悪化していると考えられる。

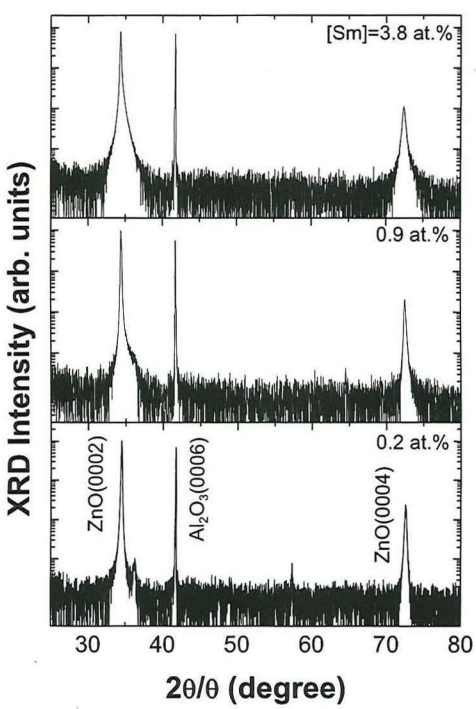

図 3-14　各 Sm 濃度における ZnO:Sm の XRD パターン

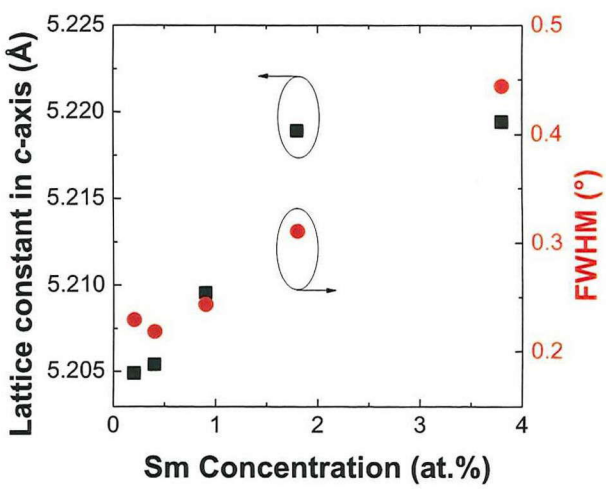

図 3-15　*c* 軸長と ZnO(0002)における半値幅の Sm 濃度依存性

3-5-4　Yb 添加 ZnO の構造評価

図 3-16 には EDX 測定により求めた、各成長条件における Yb 添加濃度を RF 電力毎に示した。ターゲット距離 5 cm, 10 cm のどちらにおいても、RF 電力の増加に従って Yb 濃度が増加しており、ZnO:Eu と同様に RF 電力により添加濃度の制御に成功した。表 3-4 には求まった Eu 濃度と膜厚についてまとめる。

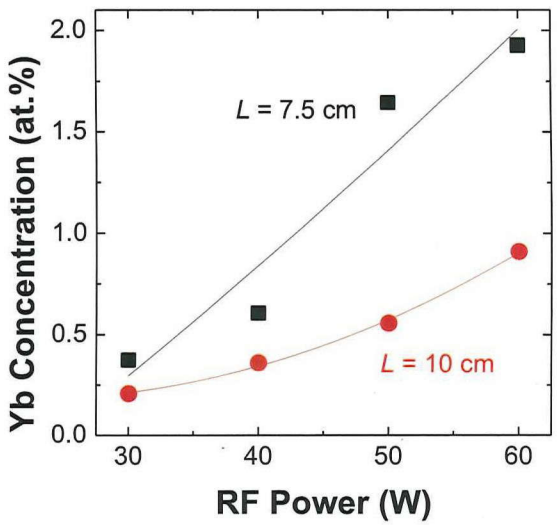

図 3-16　EDX より求めた Yb 濃度と RF 電力

表 3-4　各 RF 電力で作製した ZnO:Yb の Yb 濃度と膜厚

RF 電力 (W)	ターゲット距離 (mm)	Yb 濃度 (at.%)	膜厚 (nm)
30	100	0.21	950
40		0.36	725
30	75	0.37	750
50	100	0.56	900
40	75	0.61	800
60	100	0.91	875
50	75	1.64	700
60		1.93	750

図 3-17 には ZnO:Yb における Yb 濃度 0.37 at.%、1.93 at.%の SEM 像である。結晶粒径はおよそ 200 nm から 100 nm 程で六角形の形を基本に成長している。ZnO:Eu や ZnO:Sm と比較して結晶粒が大きくなっているのは、母体である ZnO の成長条件が異なっているためである。しかしやはり Yb 添加濃度が増加するに従って、結晶粒は小さくなっている。

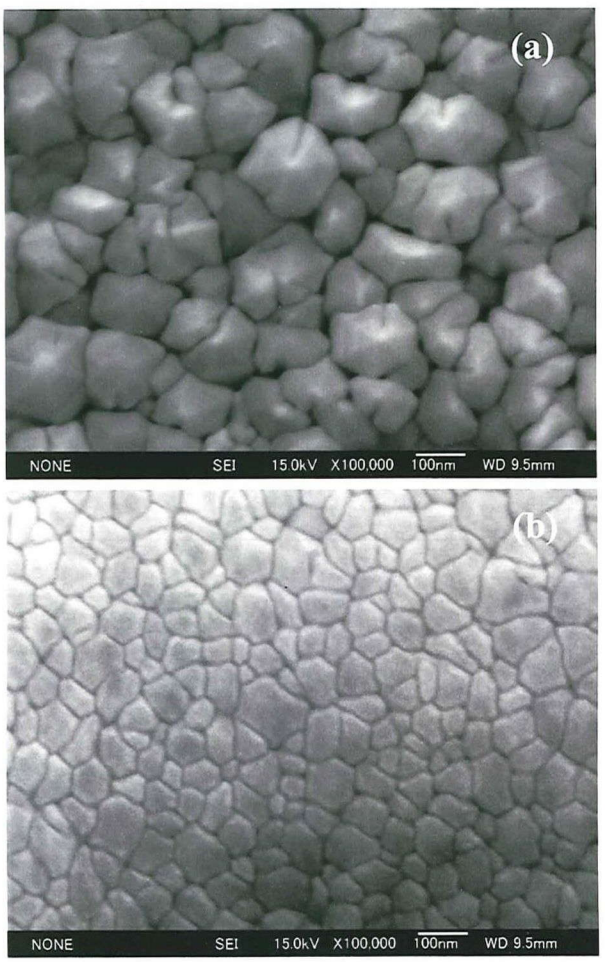

図 3-17　ZnO:Yb における SEM 像、Yb 濃度(a)0.37 at.%, (b)1.93 at.%

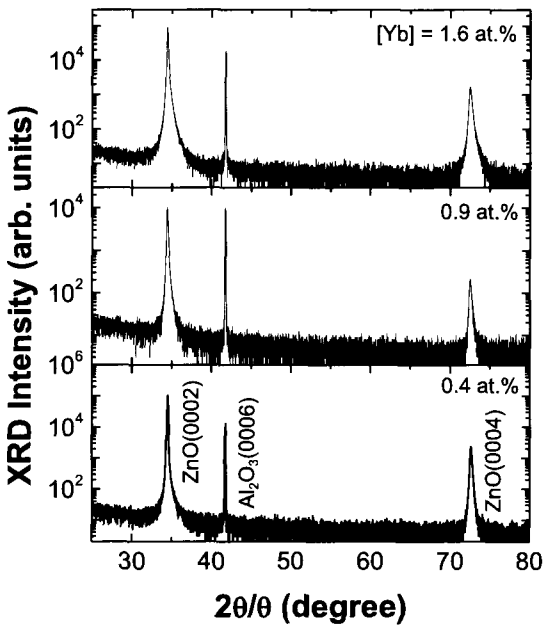

図 3-18　各 Yb 濃度における ZnO:Yb の XRD パターン

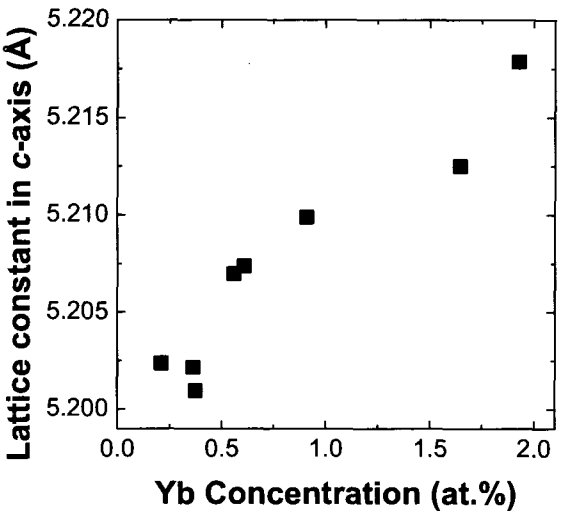

図 3-19　*c* 軸長の Yb 濃度依存性

図 3-18 には ZnO:Yb 試料の XRD パターンを示す。ZnO:Yb 試料は Yb 濃度 0.0 - 2.0 at.%の間で、ZnO(0002)、(0004)の回折ピークが強く観測された。このとき、Yb_2O_3 などその他のピークは観測されなかった。図 3-19 は ZnO(0004)の回折ピーク位置より求めた *c* 軸長の Yb 濃度依存性を示す。Yb 濃度増加に従って、*c* 軸長が伸長していることがわかる。ZnO:Eu と同様に、イオン半径の大きい Yb^{3+}イオンが Zn^{2+}サイトを置換して存在している。Yb は ZnO 中に固溶していることが示唆される。また FWHM が増加している。そのため ZnO 母体の結晶性が悪化していると考えられる。

3-6　まとめ

本章では、研究を行う上で試料の作製方法について述べた。希土類添加 ZnO に対する報告例は数が少なく、そのほとんどがゾルゲル法などによるナノ結晶がであった。そのため、詳細な発光特性の評価が行われていなかった。そこで、結晶性が高い希土類添加 ZnO の作製を目指し、新たな成長技術を完成させた。これまで半導体薄膜を作製する方法はいくつかあるが、それぞれが長所と短所を持っている。本研究では異なる成長法の長所を組み合

わせた SA-MOCVD 法を構築し、希土類添加 ZnO の成長を行った。成長した試料は、すべて ZnO(0002), (0004)の回折ピークのみが観測されており、報告されている希土類添加 ZnO よりも結晶性の優れている試料が作製できたと考えられる。また全ての元素で添加濃度の制御にも成功しており、SA-MOCVD 法による材料探索が容易であることが判明した。

次章からは、SA-MOCVD 法にて作製した結晶性の優れた試料を用いて、希土類添加半導体の発光特性について検証を行う。

参考文献

[1] 千川圭吾, バルク結晶成長技術, 培風館 (1994).

[2] 中嶋一雄, エピタキシャル成長のメカニズム, 共立出版株式会社 (2002).

[3] 麻蒔立男, 薄膜作成の基礎, 日刊工業新聞社 (1977).

[4] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. –J. Cho, and H. Morkoc, J. Appl. Phys. **98**, 41301 (2005).

第 4 章　Eu 添加 ZnO における Eu^{3+}発光特性の評価

4-1　はじめに

第 1 章および第 2 章で述べたように、希土類添加半導体は磁気特性や特に発光特性について研究がされてきた。GaN:Eu では母体である GaN を励起することにより、添加した Eu^{3+}イオンが発光する間接励起機構が報告されている。また GaAs:Er,O では酸素を共添加することにより、発光ピークが単一化される。そのため、GaAs:Er とは異なる PL スペクトル形状を示し、ピーク強度は強くなる。このように希土類添加半導体では、母体材料ごとに発光特性が異なりながらも、魅力のある特長を示している。一方 ZnO:Eu は、近年新たな赤色発光材料として注目を浴び、研究が世界中で行われているが、その発光強度の高輝度化には至っていない。多くの報告例では、Eu^{3+}発光は直接励起でのみ観測されており、母体励起による間接励起の条件下における Eu^{3+}発光の報告はほとんど無い。僅かに間接励起が観測されている報告では、ZnO 母体から Eu^{3+}イオンへのエネルギー輸送が存在していると報告しているが、このエネルギー輸送効率が低いことが一つの原因であると考えられる。しかし、実際にそのエネルギー輸送を実証しているわけではなく、このエネルギー輸送については良く分かっておらず、そのことが現状に繋がっていると思われる。つまり、ZnO:Eu における Eu^{3+}発光の高輝度化には、ZnO 母体から Eu^{3+}イオンへのエネルギー輸送を含んだ、ZnO:Eu の発光機構について検討する必要がある。

本章では SA-MOCVD 法にて作製した、ZnO:Eu における Eu^{3+}発光特性について評価を行い、Eu^{3+}発光の高輝度化に向けた取り組みについて考察を行う。本研究では、まず初めに SA-MOCVD 法にて作製した ZnO:Eu において、母体励起を介した Eu^{3+}発光、つまり間接励起機構が成り立っているのかについて検証を行う。この間接励起発光が観測された試料は全て酸素雰囲気中で熱処理を行った試料であったため、次に Eu^{3+}発光中心の形成メカニズムについてアニール条件依存性について検証を行う。また、高輝度化のためには発光個数の増加や発光効率の向上が挙げられる。そこで発光個数の増加の際に生じる濃度消光や非輻射遷移の増加など、Eu 濃度に対する Eu^{3+}発光特性について検証を行う。最後に CEES 測定により、発光に寄与する Eu^{3+}イオンの存在を確認し、高輝度化への手法を考察することを目的とする。

4-2　ZnO:Eu における間接励起機構の証明

図 4-1 には第 3 章 3-5-1 にて作製した as-grown と annealed の試料における PL スペクトルを示す。熱処理条件は酸素雰囲気中 600 °C、30 分である。試料は Eu 濃度 0.1 at.%で、測定条件は室温（room temperature : RT）で励起波長は 266 nm である。as-grown 試料では、バンド端発光のみが 380 nm 近傍に観測された。一方 annealed 試料では、バンド端発光に加えてシャープな発光線と 500 – 750 nm にわたるブロードな発光が同時に観測された。観測されたシャープな発光線は、Eu^{3+}イオンの 4f 殻内遷移である $^5D_0$-$^7F_2$、$^5D_0$-$^7F_3$ 遷移に起因する発光である[1]。以上の結果は、酸素アニール処理によって Eu^{3+}発光中心が形成したことが推測される。また同時に観測されたブロードな発光は、アニール条件や発光ピーク波長より、侵入型酸素（interstitial oxygen : O_i）に起因した欠陥発光であると予想される[2-4]。

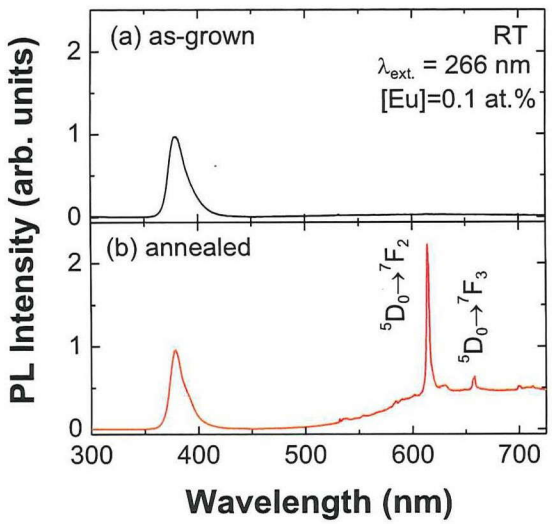

図 4-1　ZnO:Eu（[Eu]=0.1 at.%）(a)as-grown と(b)annealed 試料の PL スペクトル

次に ZnO:Eu と同じ装置にて作製した Eu_2O_3 試料における PL スペクトルを図 4-2 に示す。Eu_2O_3 試料を ZnO:Eu 試料と比較すると、Eu_2O_3 は 622 nm のピークが強いのに対して、ZnO:Eu では 615 nm のピークが強く発光している。以上のことから Eu_2O_3 と ZnO:Eu では Eu^{3+}イオンの周辺局所構造が異なっている。ZnO:Eu では、Eu 濃度の増加に従い、615 nm のピークはブロード化している。このブロード化は、Eu^{3+}イオンの周辺構造にばらつきがあることを意味している。図 4-3 にはバンド端発光（a）及び Eu^{3+}発光（b）の Eu 濃度依存性を示す。今回の解析では、バンド端発光強度は 350 – 420 nm、Eu^{3+}発光強度が 600 – 640 nm 間での積

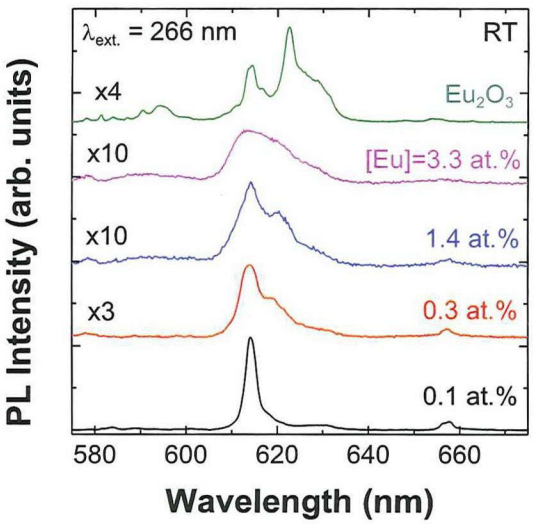

図 4-2　ZnO:Eu における PL スペクトルの Eu 濃度依存性

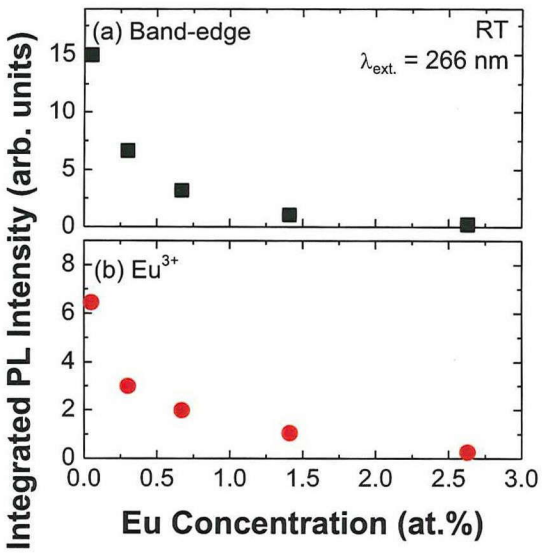

図 4-3　バンド端発光と Eu^{3+}発光強度の Eu 濃度依存性

分強度を用いている。Eu 濃度の増加に伴い、バンド端発光も Eu^{3+}発光も減少している。　ここで、最低濃度である 0.1 at.%試料は、添加に用いているスパッタリングの RF 電力は 30 W を用いている。その RF 電力以下で作製した場合、Eu 発光はほとんど観測されなかった。そこで本研究では Eu 濃度 0.1 at.%を最適濃度として、以降の実験には Eu 濃度 0.1 at.%試料を用いて検証を行う。

図 4-4 には、77 K における発光寿命と時間分解測定を行った PL スペクトルを示す。測定ゲートと遅延時間はそれぞれ 10 μs である。シャープな Eu^{3+}発光は減衰が緩やかであるが、ブロードな発光は瞬時に減衰している。このブロードな発光の時間減衰が早いことから、ブロードな発光は ZnO 母体における欠陥発光であるとわかる[5]。挿入図は Eu^{3+}発光の減衰曲線である。発光強度は、図中の"Ind."領域の積分強度としている。発光寿命は 20 μs 以降のフィッティングにより求めた。挿入図中の実線がフィッティング結果である。発光寿命は 3 つの成分が観測され、それぞれ τ_0=33 μs、τ_1=153 μs、τ_2=642 μs であった。

ZnO には様々な欠陥が存在している。例えば空孔（V_{Zn}、V_O）や侵入型原子（Zn_i、O_i）、置換型原子（Zn_O、O_{Zn}）がある[6, 7]。これらいくつかの欠陥は、固有の波長で発光を示す[6, 8, 9]。今回、観測された欠陥発光の波長と、酸素雰囲気中でアニール処理を行った試料のみ観測されたことから、欠陥発光は O_i に起因していると推測される。

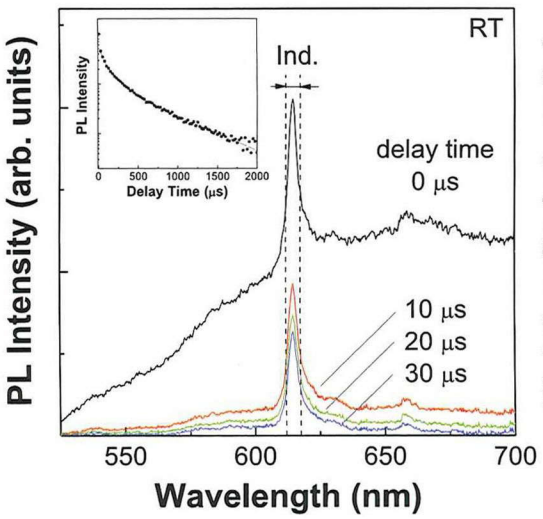

図 4-4　各遅延時間での Eu^{3+}発光スペクトル。挿入図は Ind.領域の decay 曲線

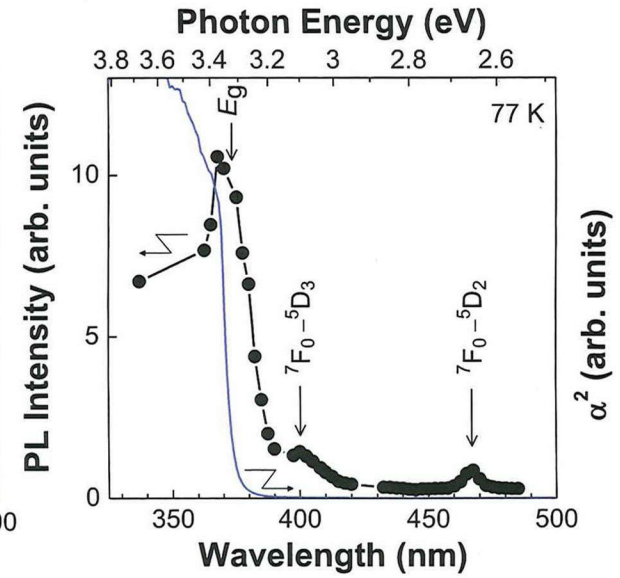

図 4-5　ZnO:Eu（[Eu]=0.1 at.%）における PLE スペクトル

図 4-5 には 77 K における PLE スペクトルと吸収スペクトルを示す。Eu^{3+}発光は 370 nm よりも短い波長で大きな発光強度の増加が観測されている。吸収測定より ZnO 母体のバンドギャップが 3.32 eV（373 nm）であるとわかる。また Eu^{3+}発光は、402 nm、465 nm にも小さな発光が観測された。これらの波長は Eu^{3+}イオンの $^7F_0$-$^5D_3$（410 nm）、$^7F_0$-$^5D_2$（464 nm）遷移に起因していることが分かる[10]。以上の結果より、SA-MOCVD 法にて作製した ZnO:Eu には間接励起機構が成り立っており、ZnO 母体から Eu^{3+}イオンへエネルギー輸送が存在していることが証明された。また Eu^{3+}発光は直接励起よりも間接励起の方が強められていることが判明した。

4-3　ZnO:Eu におけるアニール条件依存性

ZnO:Eu には間接励起光が存在することが判明した。しかし Eu^{3+}発光が観測されるのは熱処理を行った試料でおいてのみであった。これまでに報告されている GaAs:Er,O や GaN:Eu では、間接励起発光に熱処理は必要とされておらず、ZnO:Eu は従来の希土類添加半導体と異なる傾向を示した。ZnO:Eu において熱処理の効果が「ZnO 母体から Eu^{3+}イオンへのエネ

ルギー輸送の効率」と関係しているのか、「Eu^{3+}発光中心の形成」に関係しているのかわかっていない。そこで熱処理雰囲気、熱処理温度と Eu^{3+}発光を調べることにより、まずは発光中心の形成メカニズムについて検討を行う。

4-3-1　Eu^{3+}発光スペクトルのアニール雰囲気依存性

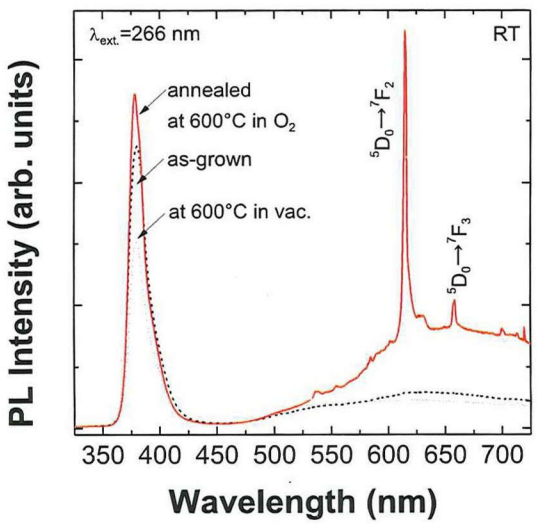

図 4-6　ZnO:Eu（[Eu]=0.1 at.%）における Eu^{3+}発光スペクトルのアニール雰囲気依存性

図 4-6 には異なる雰囲気中でアニール処理を行った ZnO:Eu における、RT での PL スペクトルを示す。アニール温度は 600 °C である。真空中アニール試料では、380 nm に強い ZnO のバンド端発光が観測された。一方、酸素中でアニール処理を行うと、バンド端発光と共に、Eu^{3+}イオンの $^5D_0$-$^7F_2$、$^5D_0$-$^7F_3$ 遷移に起因するシャープな発光を観測した。また、この発光と共に黄色領域にブロードな発光が観測された。よって、高温での酸素アニール処理により Eu^{3+}発光中心が形成されていることが判明した。

4-3-2　Eu^{3+}発光特性のアニール温度依存性

図 4-7 には、77 K における酸素雰囲気下でアニール処理を行った ZnO:Eu の間接励起における PL スペクトルを各アニール温度で示す。アニール温度が 400 °C 以下では、Eu^{3+}発光は観測されなかった。一方、500 °C 以上のアニール処理を行うと、Eu^{3+}発光が出現した。図よ

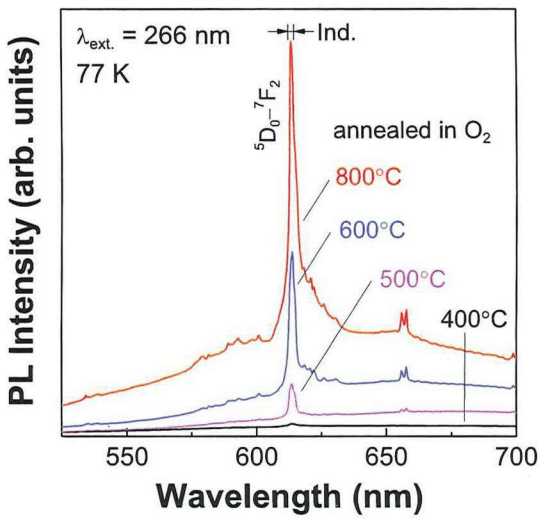

図 4-7　間接励起下における Eu^{3+}発光スペクトルのアニール温度依存性

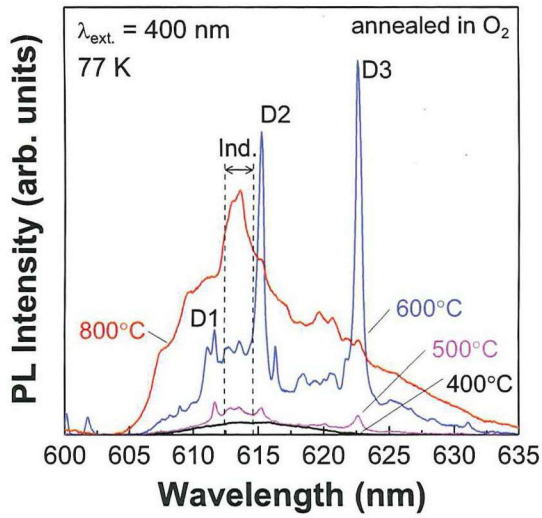

図 4-8　直接励起下における Eu^{3+}発光スペクトルのアニール温度依存性

りアニール温度の上昇に従って、Eu^{3+}発光強度と欠陥発光強度は増加している。

図 4-8 には、77 K における酸素雰囲気下でアニール処理を行った ZnO:Eu の直接励起における PL スペクトルを各アニール温度で示す。間接励起と同様に、500 °C 以上のアニール処理により、Eu^{3+}発光が観測された。600 °C アニール試料を観察すると、間接励起とは異なり、"Ind."以外の発光ピークが強く観測されている。つまり ZnO:Eu 中には間接励起では非活性な Eu^{3+}イオンが存在している。特徴的な発光ピークを D1、D2、D3 とする[11]。800 °C アニールを行うとこれらのピークはブロードとなり、"Ind."が最も強い発光ピークとなった。特に D3 発光は、600 °C から 800 °C にアニール温度を上げると発光強度が減少している。直接励起下では、発光波長が Eu^{3+}イオンの結晶場の影響を直接受けるため、こういった Eu^{3+}PL スペクトルの変化は、高温アニールにより ZnO 母体中の Eu^{3+}イオンの周辺局所構造が変化していることを表している[12, 13]。

図 4-9 には Eu^{3+}発光強度（図 4-7 における Ind.領域）とブロードな欠陥発光強度、そして ZnO バンド端発光強度の熱処理温度依存性を示す。Eu^{3+}発光と O_i に起因する欠陥発光は 500 °C 以上から増加しているのが明確にわかる。一方、バンド端発光強度は 600 °C までは変化せず 800 °C 以上で急激に増加した。これは高温で熱処理を行うことにより、ZnO 母体結晶のマイグレーションにより結晶性が向上したためであると考えられる。以上の結果より、Eu^{3+}発光の最適熱処理温度は 600 °C であるが、ZnO 母体の結晶性やバンド端発光の最

適温度は 800 °C であることが判明した。また Eu^{3+}発光と O_i 欠陥発光の熱処理温度依存性には相関があり、バンド端発光には依存しないことが判明した。

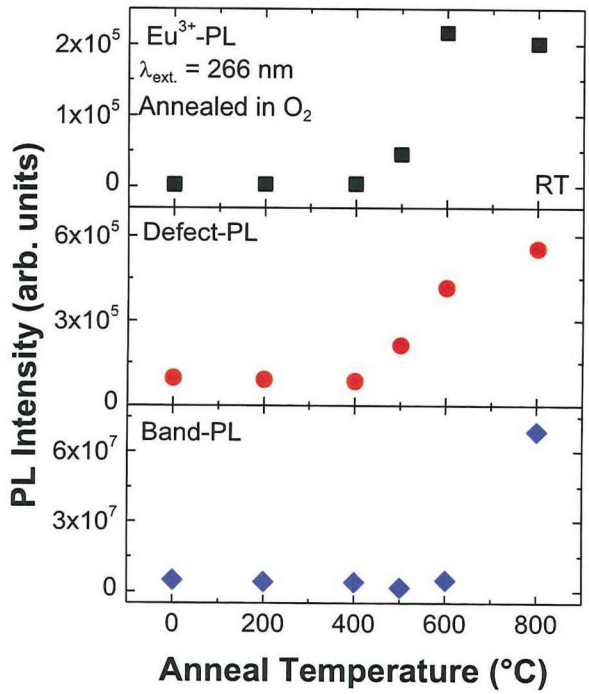

図 4-9　Eu^{3+}発光、O_i 欠陥発光、バンド端発光強度のアニール温度依存性

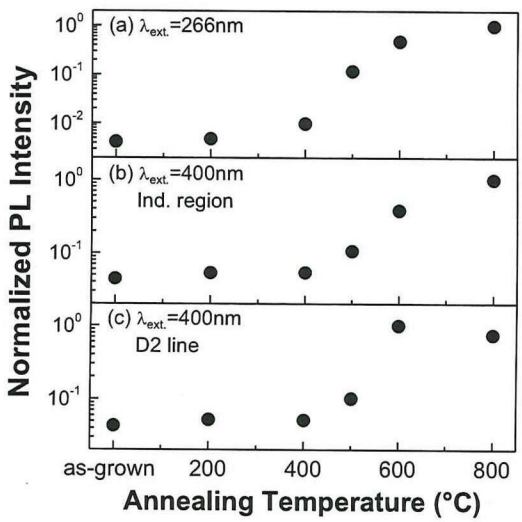

図 4-10　Eu^{3+}発光強度のアニール温度依存性

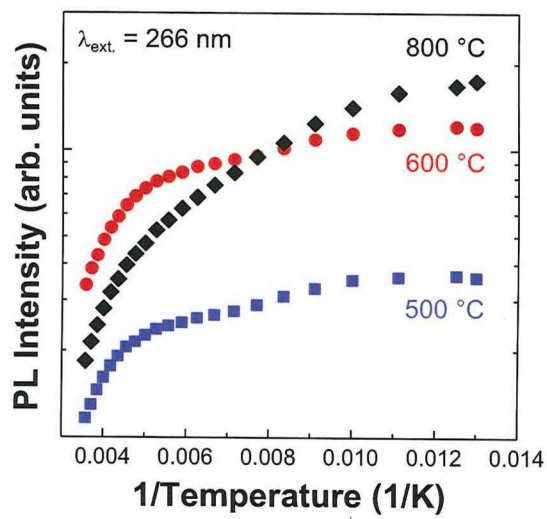

図 4-11　Eu^{3+}発光強度の温度依存性

図 4-10 には直接励起と間接励起における Eu^{3+}発光強度のアニール温度依存性を示す。直接励起では"Ind."領域と D2 発光ピークについて示している。励起方法や Eu^{3+}発光中心の種類にかかわらず、Eu^{3+}発光はアニール温度 500 °C 以上にて観測されることが分かる。

図 4-11 には間接励起における Eu^{3+}発光強度の温度依存性を示す。77 K では、600 °C アニール処理を行った試料が、500 °C アニール試料よりも強い Eu^{3+}発光強度を示している。しかし、この二つの試料では、温度消光による減少率（I(RT) / I(77 K)）は同じであった。これらの結果からは、アニール温度を 500 °C から 600 °C に上げた際の発光強度の増加は、ZnO 母体から Eu^{3+}イオンへのエネルギー輸送の増加ではなく、発光中心数が増加したためであることを示している。800 °C アニール試料は 77 K では発光強度が最大となるが、温度消光も大きくなっており、室温では発光強度が最小となった。以上の結果より、室温では 600 °C アニール試料が発光強度は最大となった。

4-3-3　抵抗率のアニール温度依存性

アニール処理を行った試料のホール測定を行うことで、Eu イオン周辺の電荷の変化を検討した。　図 4-12 には抵抗率（ρ）と電子キャリア密度（n）のアニール温度依存性を示す。SA-MOCVD 法にて作製した無添加 ZnO の抵抗率と電子キャリア密度が、それぞれ 3×10^{3} Ω·cm 、5×10^{15} cm^{-3} なのに対して、as-grown 試料では、0.3 Ω·cm という低い抵抗率と 2×10^{19} cm^{-3} という高いキャリア密度を示した。このキャリア密度の増加は、as-grown 試料中では添

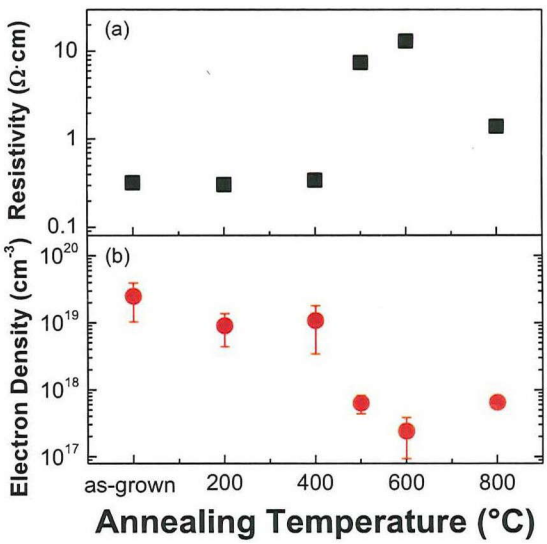

図 4-12　抵抗率とキャリア密度のアニール温度依存性

加したEuイオンがドナーとして機能していることを示している。次にアニール温度を増加させると、500 °C以上で抵抗率が増加し、キャリア密度が減少した。ZnO:Euにおいて、電気特性のアニール温度依存性は、図4-10に示したEu^{3+}発光強度のアニール温度依存性と非常によく似た傾向を示すことが分かった。キャリア密度の減少は、ドナーとして機能していたEuイオンが、アニール処理によって変化したことを示している。

4-4 Eu^{3+}発光特性のEu濃度依存性

希土類添加半導体において、希土類発光の高輝度化を目指した場合、主に2つの方法が考えられる。一つは母体から希土類イオンへのエネルギー輸送効率を改善すること、もう一つは、発光する希土類イオンの個体数を増やすことである。これら改善策を考える上で、濃度消光は重要な問題である。例えば、図4-13に示すように、GaAs:Er,OではEr濃度が10^{18} cm^{-3}以上になるとErイオン一個当たりの発光効率が低下する[14]。また図4-14では、GaN:Euにおいても Eu濃度3%以上では最大発光強度が減少することが報告されている[15]。これらの原因として非輻射遷移の増加が報告されており、非輻射遷移過程がエネルギー輸送と密接に関係していることが判明している。しかしZnO:Euでは、特に薄膜における報告が無い。そこで本研究では、ZnO:EuおけるEu濃度依存性を検討し、エネルギー輸送における非輻射遷移を考察する。

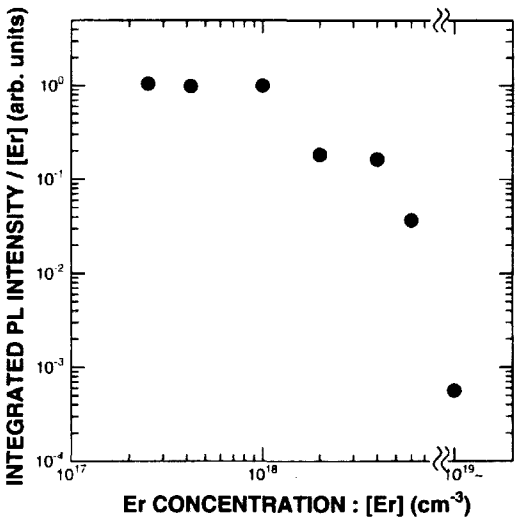

図4-13 GaAs:Er,Oにおける Erイオン一個当たりの発光強度のEr濃度依存性[14]

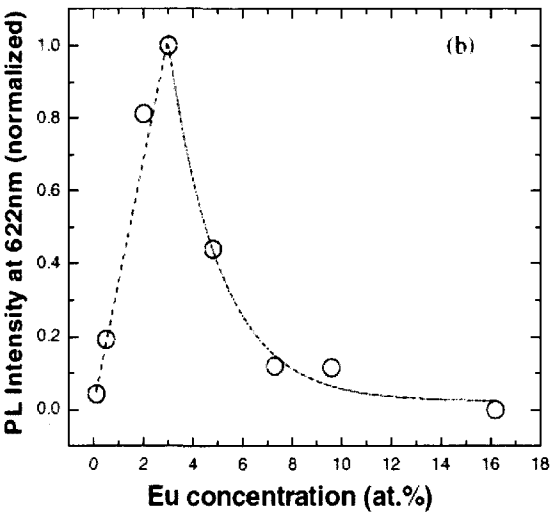

図4-14 GaN:EuにおけるEu^{3+}発光強度のEu濃度依存性[15]

図 4-15 には Eu^{3+}発光効率の温度依存性を示している。Eu 濃度の異なる 3 種類の試料について測定を行い、縦軸は発光強度を Eu 濃度で割っており、Eu^{3+}イオン一個当たりの発光強度、つまり発光効率を示している。7 K では、Eu 濃度 0.1 at.%において発光強度が最大となり、温度消光も最も抑えられていた。温度消光は、Eu 濃度の増加に従って大きくなる。これらの結果より、非輻射遷移（nonradiative process : NR process）は、Eu 濃度と共に増加していることを意味している。

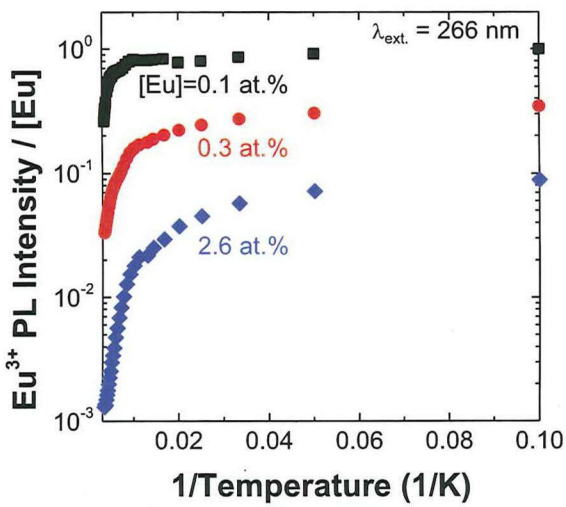

図 4-15　Eu^{3+}発光強度の温度依存性

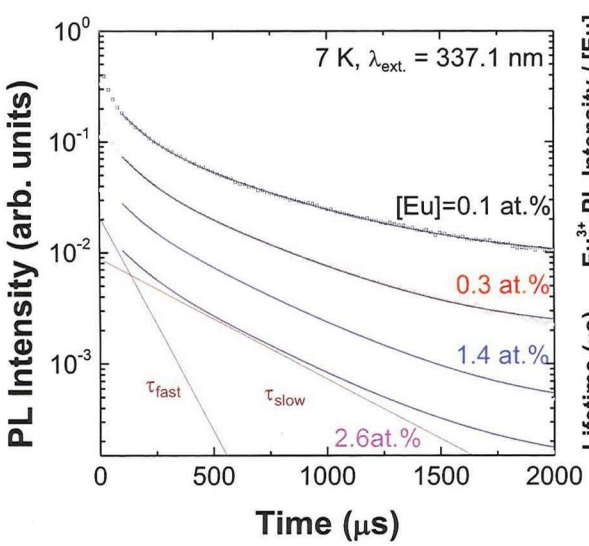

図 4-16　各 Eu 濃度における Eu^{3+}発光寿命

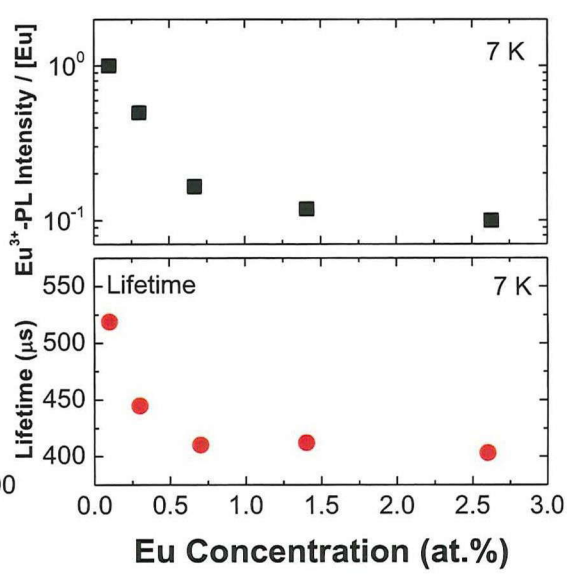

図 4-17　Eu^{3+}発光寿命の Eu 濃度依存性

図 4-16 には、非輻射遷移を考察するために、7 K における Eu^{3+}発光寿命を示す。図は発光強度の変化を見やすくするために、0 μs の強度をシフトさせている。0 – 100 μs の領域では、どの試料においても発光強度が急速に減少している。これは、発光寿命が非常に短い欠陥発光[5]が支配的になっているためである。そのため、Eu^{3+}発光寿命同定のためのフィッティングは、100 μs 以降の値を用いている。図 4-16 における実線がフィッティング曲線である。フィッティング結果より早い寿命 τ_{fast} と遅い寿命 τ_{slow} の 2 成分があることが判明した。図 4-17 には、Eu^{3+}発光効率と発光寿命の Eu 濃度依存性を示す。Eu^{3+}発光効率は、Eu 濃度の増加と共に減少している。また、発光寿命の遅い成分 τ_{slow} は Eu 濃度の増加に従って短くなっている。この結果は、たとえ温度消光がほぼ抑制されている 7 K であっても、Eu 濃度の増加により非輻射遷移プロセスが増加していることを意味している。

4-5　CEES 測定による発光中心数の検証

4-5-1　CEES 測定を用いる理由

これまでに、ZnO:Eu では PLE 測定により、ZnO 母体から Eu^{3+}イオンへのエネルギー輸送が存在していることが判明している。図 4-5 で示した ZnO:Eu（[Eu]=0.1 at.%）の PLE スペクトルを見ると、400 nm と 465 nm に Eu^{3+}イオンの 4f 殻直接励起による発光が観測されている。そして、バンドギャップ以上のエネルギーでは、強い Eu^{3+}発光が観測された。つまり間接励起では、直接励起よりも効率よく強い Eu^{3+}発光を示すことがわかる。ここで、直

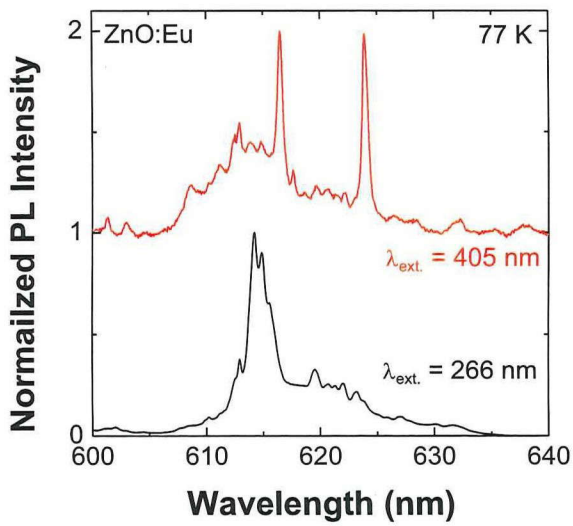

図 4-18　ZnO:Eu（[Eu]=0.1 at.%）における Eu^{3+}発光の直接励起下と間接励起下の比較

接励起（励起波長（$\lambda_{ext.}$）=405 nm）と間接励起（$\lambda_{ext.}$=266 nm）での Eu^{3+}-PL スペクトルを比較する。図 4-18 には、77 K における直接励起と間接励起での PL スペクトルを示す。励起方法が異なると PL スペクトル形状が変化している。つまり間接励起では発光していない Eu イオンが存在していることがわかる。Eu^{3+}発光強度の改善には、これら光っていない Eu イオンを間接励起で発光するようにする必要がある。そのため Eu^{3+}イオンへのエネルギー輸送機構を詳細に検証する必要がある。そこで本項目では、CEES 測定を用いて Eu^{3+}発光ピークの励起メカニズムを調査した。

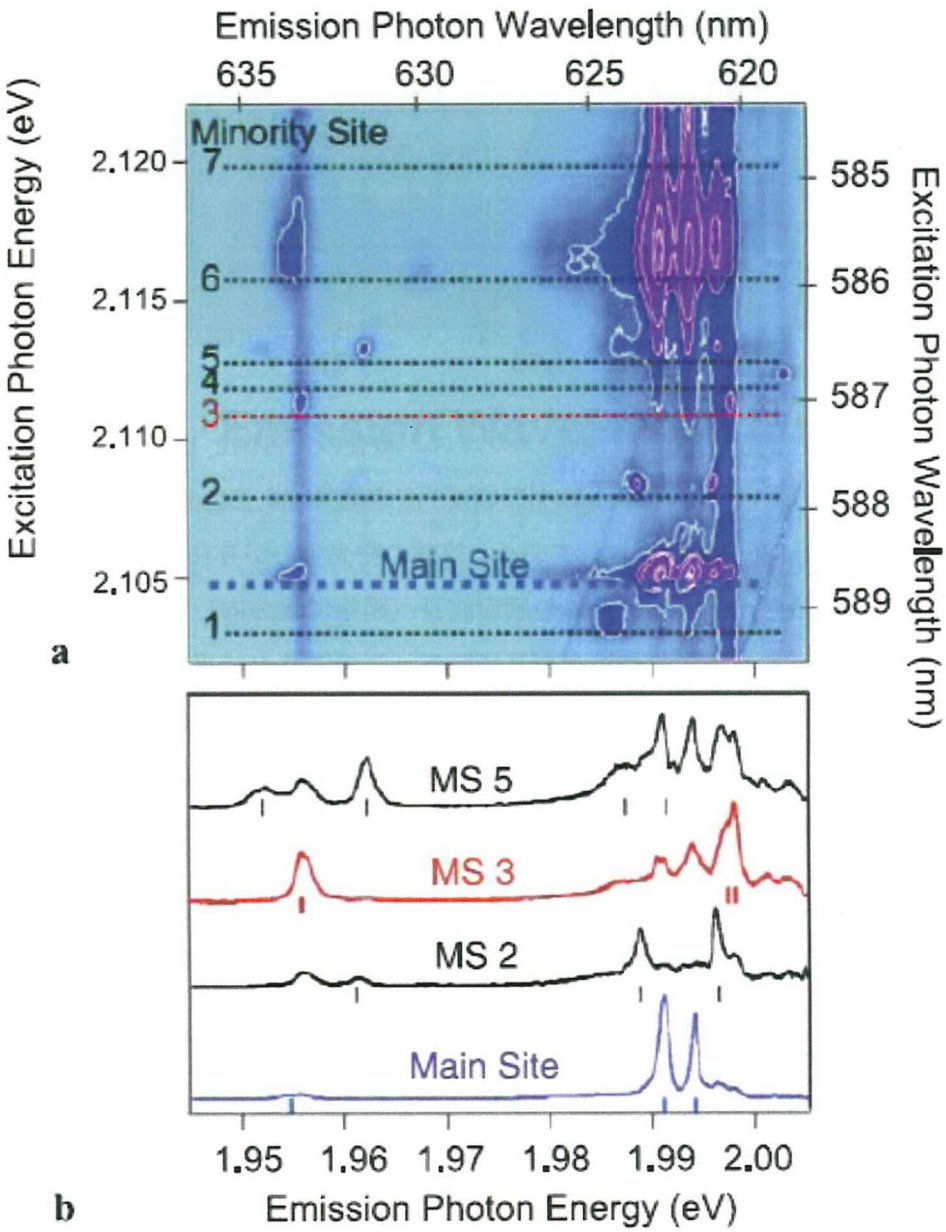

図 4-19　GaN:Eu における CEES 測定結果[16]

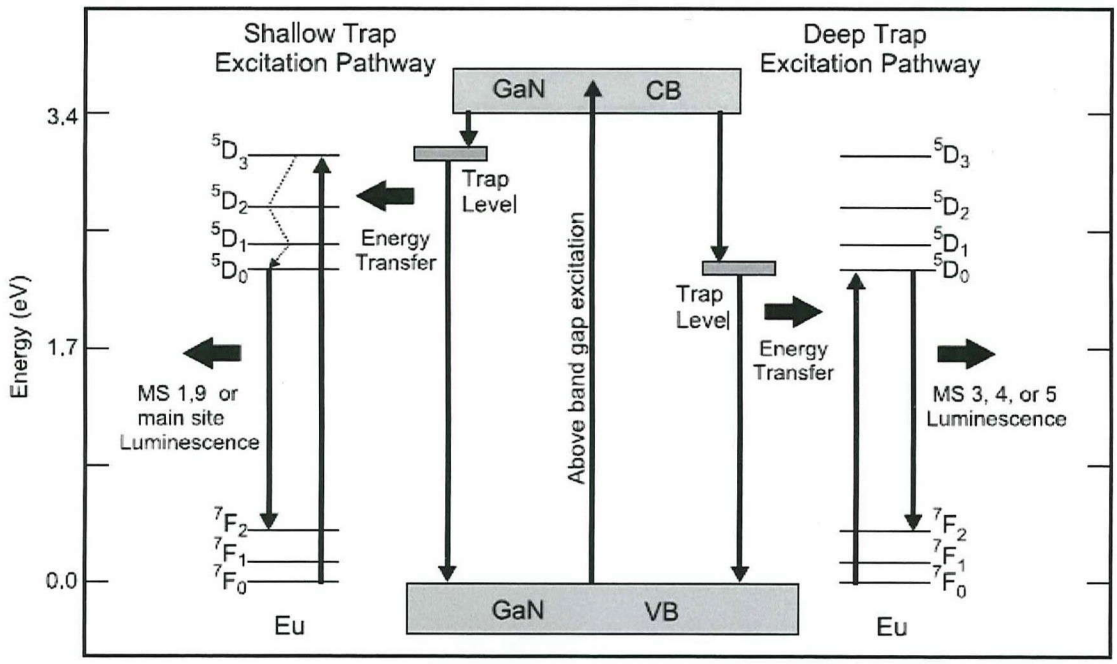

図 4-20　GaN:Eu において提唱されているエネルギー輸送モデル[16]

CEES 測定を用いた発光ピークの励起メカニズム調査の報告例として、GaN:Eu がある。図 4-19 は報告されている GaN:Eu における CEES 測定結果である[16]。この報告では、異なる励起波長ごとに Eu 発光が観測されており、複数の発光中心が存在していることが判明している。また一部の発光中心は、全ての励起波長（図中で縦方向）で発光を示しており、非共鳴波長でも発光する発光中心が存在している。このような結果より議論されている、GaN:Eu の間接励起におけるエネルギー輸送経路を図 4-20 に示す。エネルギー輸送経路には、浅い欠陥準位を介して $^5D_3$ 準位を励起するもの、深い準位を介して $^5D_0$ 準位を励起するもの、また間接励起では発光しないものがあると推測されている[16]。以上の手法で ZnO:Eu においても、Eu^{3+}発光ピークの励起メカニズムの調査が可能であると考えられる。

4-5-2　ZnO:Eu における CEES マッピングと発光中心の同定

図 4-21 には ZnO:Eu における CEES マッピングを示す。複数の発光波長で Eu^{3+}発光が観測され、4f 準位間エネルギーの異なる Eu^{3+}イオンが複数存在していることが判明した。

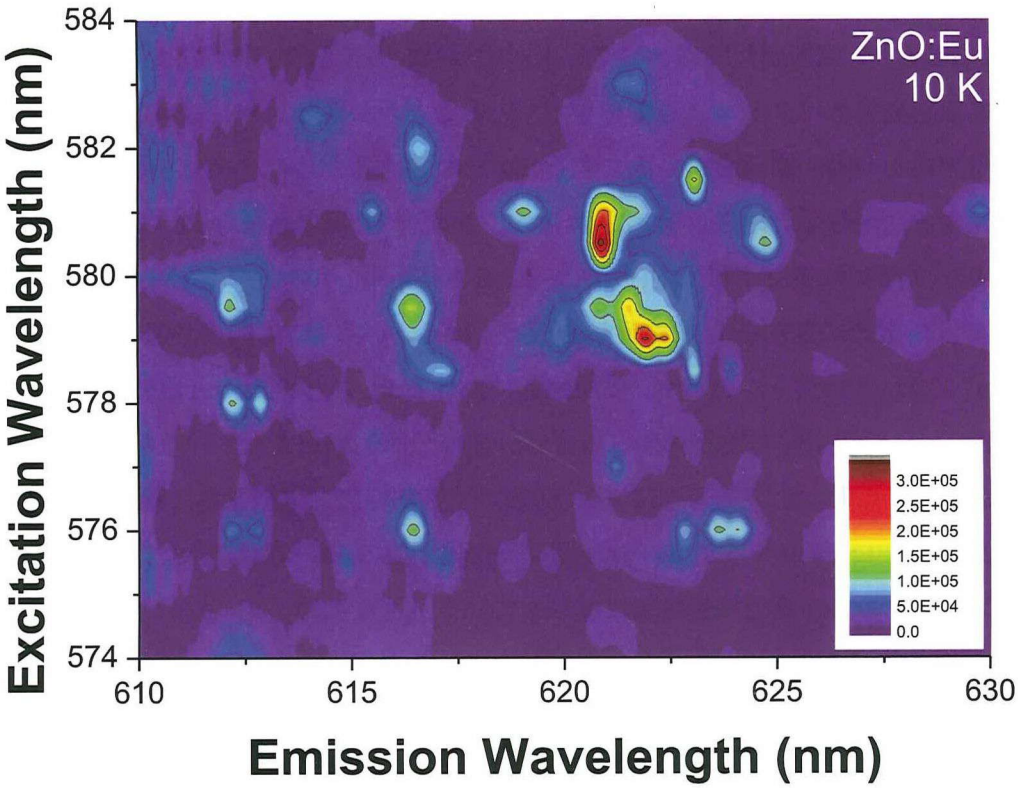

図 4-21　ZnO:Eu における CEES マッピング

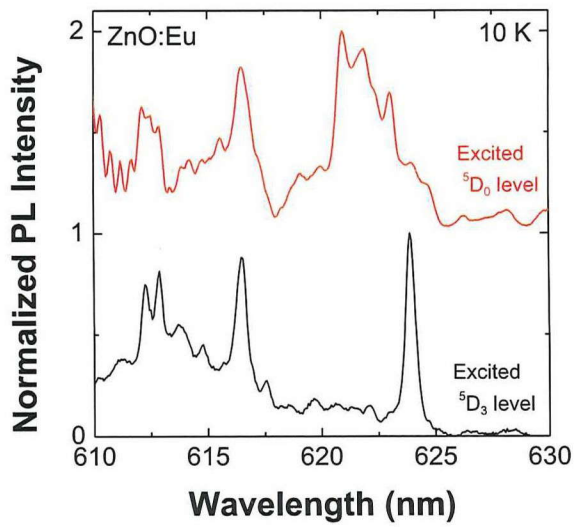

図 4-22　ZnO:Eu における $^5D_0$ 準位直接励起と $^5D_3$ 準位直接励起下での

Eu^{3+}発光スペクトル比較

図 4-22 は $^5D_3$ 直接励起（$\lambda_{ext.}$=405 nm）と $^5D_0$ 直接励起（$\lambda_{ext.}$=574-584 nm）における Eu^{3+}PL スペクトルの比較である。$^5D_0$ 直接励起は図 4-21 において発光波長を積分した値としている。$^5D_0$ 直接励起と $^5D_3$ 直接励起ではスペクトル形状が異なっており、Eu^{3+}イオンの 4f 準位間での緩和過程も発光スペクトルに影響を与えていることがわかる。次に図 4-21 において、複数ある発光中心の内、間接励起で発光する Eu を特定するために、発光中心の区別を行う。励起波長ごとに区分した結果を図 4-23 に示す。およそ 12 種の異なる PL スペクトルが観測されており、今回の CEES 測定に限っては、12 個の発光中心が存在していると推測される。図 4-23 では断定的に Eu1-Eu12 まで番号を振っている。図 4-24 には間接励起と発光中心 Eu2、Eu4、Eu7 の PL スペクトルを示す。間接励起における PL スペクトルと比較すると、Eu2 と Eu4 において、間接励起で観測される発光ピークの一部が観測されているが、Eu7 では発光ピークが一致しない。この結果は図 4-23 においても同様で、間接励起で観測された発光ピーク波長は、CEES プロットではほとんど一致せず、他の Eu は間接励起では発光を示していない事が判明した。また間接励起に関与している発光中心は、$^5D_0$ 直接励起では、発光強度が他の発光中心に比べて弱い。以上の結果より、間接励起に関与している Eu^{3+}イオンの数は非常に少ないことがわかる。

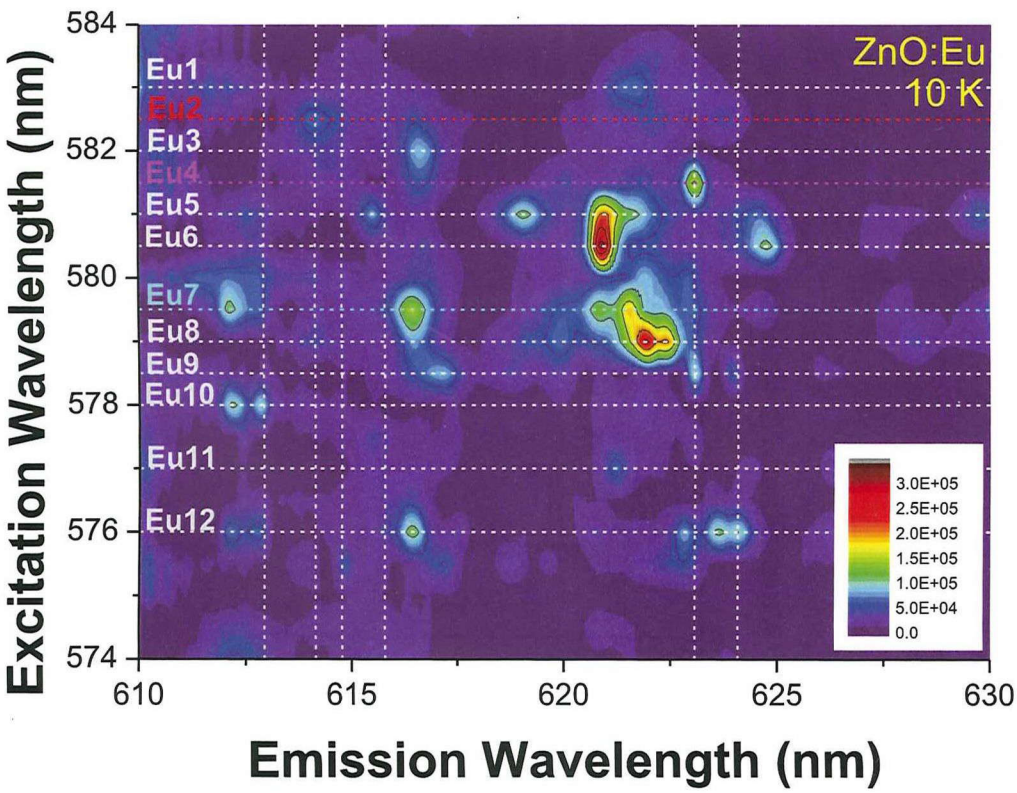

図 4-23　CEES マッピングを用いた Eu^{3+}発光中心の同定

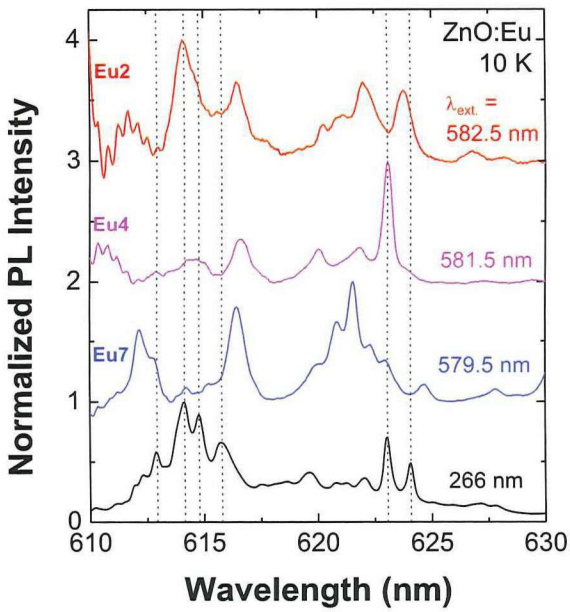

図 4-24　各 Eu^{3+}発光中心のスペクトル

4-6　考察

まず、ZnO:Eu における間接励起機構の有無について考察する。母体励起による Eu^{3+}発光は、熱処理を行った試料においてのみ観測された。その発光は、発光寿命より Eu^{3+}イオンからの発光であると考えられる。また励起 PL 測定でその発光を観測すると、Eu^{3+}イオンの励起準位に相当する波長において発光が観測され、Eu^{3+}発光であることが断定された。またこの発光は、ZnO のバンドギャップ以上の波長においても観測された。このときの発光強度は、共鳴励起時の発光強度よりも強い。よって ZnO:Eu には間接励起機構が存在していることが判明し、また従来の希土類添加半導体の様に、直接励起よりも間接励起において高効率な発光を示すことが判明した。

次に Eu^{3+}発光のアニール条件依存性について考察する。まず as-grown 試料において、ZnO:Eu はサファイア基板上に *c* 軸配向したウルツ鉱構造をしていることが、XRD 測定結果より判明している。また、Eu 濃度の増加に伴い *c* 軸長が伸長していることから、添加した Eu は主に ZnO 中の Zn サイトを置換していると考えられる。これまでの報告例では、3 価の Eu イオンはドナーとして機能していると報告されている[17-20]。事実、as-grown の

ZnO:Eu では、キャリア密度が 2×10^{19} cm^{-3} という高い値を示しており、添加した Eu が 3 価となりドナーとして機能している。しかし、Zn サイトを置換した Eu^{3+}イオンは、間接励起でも直接励起で発光中心として機能していない。この理由は明らかではないが、Eu^{3+}イオンの周辺局所構造がポイントとなると推測される。一般的に単独のイオンとして存在している場合、4f 殻内遷移は禁制であるが、周辺構造の対称性が崩れると、4f 殻内遷移による発光を示すことが知られている[21, 22]。つまり、希土類イオンの周辺構造の対称性の崩れ具合が、発光強度に関わってくる。この理論に則れば、as-grown の ZnO:Eu では、Eu^{3+}イオンの周辺局所構造の非対称性が、発光中心として機能するためには不十分であったと考えられる。

一方、アニール処理を行った試料に目を向けると、酸素雰囲気中の 500 °C でアニール処理を行うことで、非発光な Eu^{3+}イオンが発光中心に変化していることがわかる。また直接励起における PL スペクトルを観測すると、明らかに形状が変化しており、酸素アニール処理により Eu^{3+}イオンの周辺局所構造が変化していることがわかる。前述したとおり、Eu^{3+}発光が生じている条件では、O_i が導入されている。つまり、Eu^{3+}イオンの周辺局所構造の変化には O_i が重要である。おそらく、Eu^{3+}イオンと O_i による複合欠陥が酸素アニールにより形成され、Eu^{3+}イオン周辺局所構造の対称性を崩していると推測され、そのために、Eu^{3+}イオンの 4f 殻内遷移による発光が観測された。この Eu^{3+}-O_i 複合欠陥が形成されると、その形成エネルギー分だけドナー準位深くなる。そのため活性化するドナーの数が減少し、結果的に電子キャリア密度が減少した。このようにして、酸素雰囲気中 500 °C 以上のアニール処理を行うと、Eu^{3+}-O_i 複合欠陥の形成により電子キャリア密度が減少し、Eu^{3+}発光が観測されるようになったと説明できる。

ZnO:Eu において発光中心の形成メカニズムが判明したため、Eu^{3+}発光の詳細な特性評価を行った。Eu^{3+}発光特性の Eu 濃度依存性について考察する。希土類添加半導体において、半導体母体から希土類イオンへのエネルギー輸送についてはモデルが報告されている[23]。提唱されているモデルでは、母体中において電子と正孔の再結合エネルギーは、希土類元素添加により生じたバンドギャップ中のトラップ準位を介して、希土類イオンの 4f 殻へ輸送される。このような ZnO 母体から Eu^{3+}イオンへのエネルギー輸送は、いくつかの非輻射プロセスと同時に生じている。母体の半導体中で生じる非輻射プロセスとは、希土類添加により生じた欠陥を介した電子正孔の再結合や、オージェ過程による再結合がある。また励起された希土類イオンから母体へのエネルギーバックトランスファーや、不純物によるフリーキャリアへのオージェ過程は、希土類イオン中での非輻射プロセスとして重要であ

る[24, 25]。室温において、ZnO:Eu のバンド端発光強度は、Eu 濃度の増加に従って減少している。バンド端発光の減少は、Eu^{3+}イオンへのエネルギー輸送や、欠陥による非輻射遷移により生じる。つまり、Eu 高濃度試料において結晶性が悪化するという結果からも、Eu 添加により多くの欠陥が導入されていることを示している。よってバンド端発光の消光は、ZnO 中での欠陥による非輻射遷移が主な原因である。同じように室温における Eu^{3+}発光強度の濃度消光は、ZnO 母体中の非輻射遷移によるエネルギー輸送の減少が原因である。

7 K における発光寿命測定では、Eu 濃度が高くなると Eu^{3+}発光効率は低くなり、発光寿命は短くなる。7 K では ZnO 母体での非輻射遷移はほぼ凍結しているので、これらの結果は、7 K においても Eu^{3+}イオン中での非輻射遷移が存在していることを示している[26]。ワイドバンドギャップ中の希土類元素は、エネルギーバックトランスファーの抑制により、温度消光を抑制することがわかっている[27]。ZnO:Eu では、[Eu]=0.1 at.%において、わずかな温度消光が観測されたが、高 Eu 濃度では温度消光が増加した。温度消光の増加と短い発光寿命から、高 Eu 濃度試料ではエネルギーバックトランスファーが増加していることがわかった。

以上の結果から、Eu 濃度の増加に伴い、ZnO 母体における非輻射遷移、及び Eu^{3+}イオンでの非輻射遷移がそれぞれ増加していることが判明した。また最適 Eu 濃度は 0.1 at.%であることがわった。つまりこの結果は、Eu 濃度の増加による Eu^{3+}発光強度の改善は見込めない事を意味している。

最後に Eu^{3+}発光中心へのエネルギー輸送メカニズムについて考察する。得られた結果を、GaN:Eu において報告されている結果との比較よりエネルギー輸送メカニズムについて考察する。ZnO:Eu では、非共鳴波長では全く Eu^{3+}発光は観測されなかった。非共鳴波長で Eu^{3+}が発光するのは、Eu^{3+}イオンの $^5D_0$ 準位にエネルギー輸送することが可能な欠陥準位が母体中に存在するためである。つまり ZnO:Eu では、少なくとも $^5D_0$ 準位にエネルギー輸送する欠陥準位は存在していない、または存在していても非常に輸送効率が悪いと考えられる。CEES マッピングにより複数の Eu^{3+}発光中心が観測されたが、その多くが間接励起では、発光していない。GaN:Eu では、欠陥準位を介して Eu^{3+}イオンの 4f 殻へエネルギーを輸送していると述べられていることから、やはりエネルギー輸送を可能とする準位が ZnO バンドギャップ中に存在していない、または効率が非常に悪いと考えられる。また、間接励起で発光を示している可能性のある Eu2 や Eu4 の直接励起における発光強度が弱いことから、これらの発光中心の数が少ないことがわかる。以上の実験結果より、ZnO:Eu において Eu^{3+}発光強度の高輝度化には、GaN:Eu にて報告されているような「Eu^{3+}イオンへエネルギーを輸

送する欠陥準位」を形成する必要があることが判明した。また、数あるEu発光中心を、「間接励起にて発光するEu2、Eu4」に集約し数を増やすことが必要である。

4-7 まとめ

本章では、SA-MOCVD法にて作製したZnO:Euにおいて、Eu^{3+}発光特性について評価を行った。Eu^{3+}発光特性のEu濃度依存性を検証することにより、Eu濃度の増加に伴い、ZnO母体における非輻射遷移、及びEu^{3+}イオンでの非輻射遷移がそれぞれ増加していることが判明し、最適Eu濃度は0.1 at.%であることがわった。Eu濃度の増加によるEu^{3+}発光強度の改善は見込めず、その他の手法が必要である。また、Eu^{3+}発光特性のアニール条件依存性を検証することにより、酸素雰囲気中500 °C以上のアニール処理を行うと、Eu^{3+}-O_i複合欠陥の形成により電子キャリア密度が減少し、Eu^{3+}発光中心が形成されることが説明できた。またCEES測定を用いることで、アニール処理により形成するEu発光中心は複数の種類が存在することが判明した。そしてZnO:EuにおいてEu^{3+}発光強度の高輝度化には、GaN:Euにて報告されているような「Eu^{3+}イオンへエネルギーを輸送する欠陥準位」を形成する必要があることが判明した。また、数あるEu発光中心を、「間接励起にて発光するEu2、Eu4」に集約し数を増やすことが必要であることが判明した。

参考文献

[1] A. Ishizumi, and Y. Kanemitsu Appl. Phys. Lett. **86**, 253106 (2005).

[2] Y. Liu, W. Luo, R. Li, G. Liu, M. R. Antonio, and X. Chen, J. Phys. Chem. C **112**, 686 (2008).

[3] S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, J. Appl. Phys. **84**, 2287 (1998).

[4] J. Petersen, C. Brimont, M. Gallart, O. Crégut, G. Schmerber, P. Gilliot, B. Hönerlage, C. Ulhaq-Bouillet, J. L. Rehspringer, C. Leuvrey, S. Colis, A. Slaoui, and A. Dinia, Microelectronics Journal **40**, 239 (2009).

[5] A. van Dijken, E. A. Meulenkamp, D. Vanmaekelbergh, and A. Meijerink, J. Lumin. **87**, 454 (2000).

[6] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. –J. Cho, and H. Morkoc, J. Appl. Phys. **98**, 41301 (2005).

[7] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and Chris G. Van de Walle, Phys. Rev. B **61**, 15019 (2000).

[8] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, and H. Morkoç, Solid State Commun. **101**, 643 (1997).

[9] S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, J. Appl. Phys. **84**, 2287 (1998).

[10] W. Chen, J. O. Malm, V. Zwiller, Y. Huang, S. Liu, R. Wallenberg, J. O. Bovin, and L. Samuelson, Phys. Rev. B **61**, 11021 (2000).

[11] Y. Terai, K. Yoshida, M. H. Kamarudin, and Y. Fujiwara, Phys. Stat. Sol. C **8**, 519 (2011).

[12] E. E. Nyein, U. Hömmerich, J. Heikenfeld, D. S. Lee, A. J. Steckl, and J. M. Zavada, Appl. Phys, Lett. **82**, 1655 (2003).

[13] K. Wang, R. W. Martin, K. P. O'Donnell, V. Katchkanov, E. Nogales, K. Lorenz, E. Alves, S. Ruffenach, and O. Briot, Appl. Phys. Lett. **87**, 112107 (2005).

[14] H. Ofuchi, T. Kubo, M. Tabuchi, K. Takahei and Y. Takeda, Microelectronic Engineering **51**, 715 (2000).

[15] H. Bang, S. Morishima, T. Tsukamoto, Z. Li, J. Sawahata, J. Seo, M. Takiguchi, Y. Bando, and K. Akimoto, Phys. Stat. Sol. B **241**, 2708 (2004).

[16] Z. Fleischman, C. Munasinghe, A.J. Steckl, A.Wakahara, J. Zavada, and V. Dierolf, Appl. Phys. B **97**, 607 (2009).

[17] S. Bhushan, B. R. Kaza, and A. N. Pandey, Pramana **11**, 67 (1978).

[18] K. Löbe, R. Boyn, and H. Zimmermann, J. Phys. Condens. Matter **5**, 6335 (1993).

[19] S. Bachir, C. Sandouly, J. Kossanyi, and J. C. Ronfard-haret, J. Phys. Chem Solids **57**, 1869

(1996).

[20] H. Zimmermann, and R. Boyn, Phys. Stat. Sol. B **139**, 533 (1987).

[21] B. R. Judd, Phys. Rev. **127**, 750 (1962).

[22] G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. **37**, 511 (1962).

[23] J. Palm, F. Gan, B. Zheng, J. Michel, and L. C. Kimerling, Phys. Rev. B **54**, 17603 (1996).

[24] A. Taguchi, K. Takahei, and Y. Horikoshi, J. Appl. Phys. **76**, 7288 (1994).

[25] A. Taguchi, and K. Takahei, J. Appl. Phys. **79**, 4330 (1996).

[26] F. Priolo, G. Franzò, S. Coffa, and A. Carnera, Phys. Rev. B **57**, 4443 (1998).

[27] P. N. Favennec, H. L' Haridon, M. Salvi, D. Moutonnet, and Y. Le Guillou, Electron. Lett. **25**, 718 (1989).

第 5 章　Eu 添加 ZnO の Eu^{3+}発光に対する不純物共添加効果

5-1　はじめに

第 4 章では、ZnO:Eu において Eu^{3+}発光強度の高輝度化に向けて、Eu^{3+}発光特性と発光中心の形成メカニズムについて考察を行った。Eu 濃度に対する Eu^{3+}発光の振る舞いより、Eu 濃度を上げても発光強度は今以上増加しない事が判明し、現状の濃度にて高輝度化の手法を考えなくてはならない。そこで、まずは添加した Eu が発光する原理について考察した。アニール条件に対する Eu 発光の振る舞いより、as-grown の Zn サイトを置換した状態の Eu イオンは発光中心として機能しない事がわかった。そこに酸素アニール処理を行うことで、Eu^{3+}イオンと O_i が複合欠陥を形成し、周辺局所構造の変化により Eu^{3+}は発光した。よって、Eu^{3+}発光にはイオン周辺の局所構造変化が重要である。また CEES 測定により、高輝度希土類発光を示す GaN:Eu との比較により、ZnO 母体から Eu^{3+}イオンへの高効率エネルギー輸送を助ける欠陥準位が欠如していることが判明した。

以上のように ZnO:Eu における光学特性が判明したが、Eu^{3+}発光強度は弱いものであった。図 5-1 には SA-MOCVD 法にて作製した ZnO:Eu と大阪大学藤原研究室にて作製された GaN:Eu の PL スペクトルの比較である。それぞれの縦軸の縮尺は同じではない。GaN:Eu では、間接励起により高輝度な Eu^{3+}発光のみが観測されている。よって、GaN 母体に注入されたエネルギーが効率よく Eu^{3+}イオンへ輸送されていることがわかる。一方 ZnO:Eu では

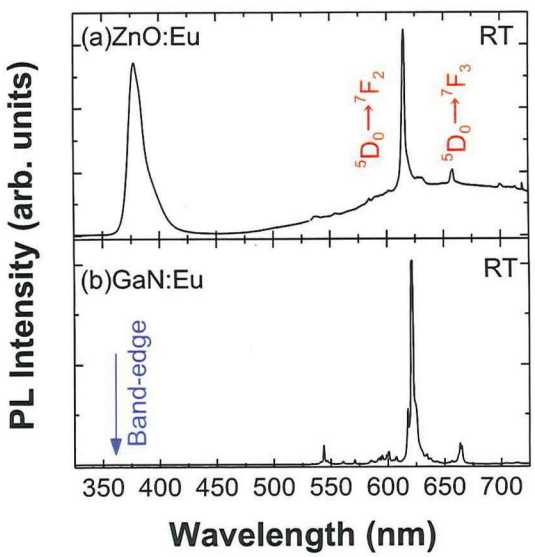

図 5-1　ZnO:Eu と GaN:Eu の PL スペクトル比較

Eu^{3+}発光が観測されると共に、バンド端発光と欠陥発光が観測されている。バンド端の発光寿命は非常に短いこと（< 1 ns）を考慮すると、ZnO 母体へ注入したエネルギーの多くがバンド端での再結合で消費してしまっていると考えられる。そのため、Eu^{3+}イオンへのエネルギー輸送効率が低い。この原因としてトラップ準位が挙げられる。図 5-2 には GaN:Eu において考察されているエネルギー輸送モデル[1]を示す。このエネルギー輸送モデルでは、GaN に Eu を添加することにより、GaN バンドギャップ中に深さ 0.29 eV の欠陥準位が生じる。GaN 中のキャリアはバンド端にて再結合する前に、この準位に捕獲され、再結合する。その再結合エネルギーがこの準位を介して、Eu^{3+}イオンへエネルギー輸送されていると報告されている。これをトラップ準位と呼んでいる。つまり、エネルギー輸送効率の悪い ZnO:Eu

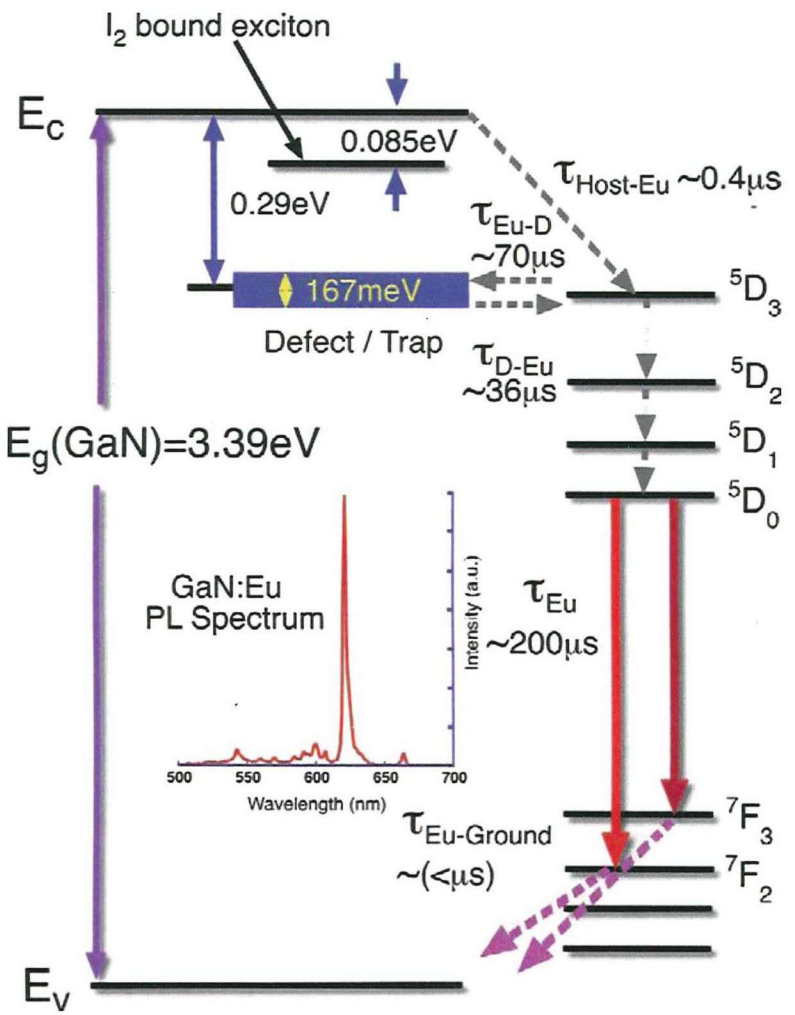

図 5-2　GaN:Eu におけるエネルギー輸送モデル[1]

では、このトラップ準位に相当するものが無いと考えられる。そこで、ZnO:Eu における Eu^{3+} 発光の高輝度化に向けて、トラップ準位の能動的形成を行う。

本章では、不純物共添加による Eu^{3+}発光の高輝度化に向けた取り組みを行った。半導体中に母体材料を構成する元素以外を添加すると、転移や欠陥による結晶の歪みやバンドギャップ中に準位が生じる。このことを利用し、不純物添加により意図的に歪みと欠陥準位を形成し、その歪みによる Eu^{3+}イオン周辺局所構造の変化や欠陥準位がエネルギー輸送に影響を与えることを目的とする。

5-2 Eu^{3+}発光特性の共添加元素依存性

ZnO:Eu に不純物を共添加することにより、Eu^{3+}イオンの周辺局所構造の変化や欠陥準位の形成を目指す。今回選択肢として選んだ元素は、Al、Ti、Au、Ag、Cu である。それぞれの元素は準位形成や周辺局所構造変化に対して以下の点が期待できる。

表 5-1　各元素における ZnO に添加した場合の効果

添加元素	準位形成	周辺局所構造の変化
Al	ドナー準位（Zn サイト置換）	イオン半径の違い 酸素との結合エネルギーの違い
Ti	ドナー準位（Zn サイト置換）	イオン半径の違い 酸素との結合エネルギーの違い
Au	アクセプタ準位（Zn サイト置換） 0.19, 0.45 eV（PL）[3] 0.55 eV（第一原理計算）[4]	Surface Plasmon によるエネルギー輸送 [6]
Ag	アクセプタ準位（Zn サイト置換） 0.2 eV（PL）[3] 0.43 eV（第一原理計算）[4] 0.319 eV（DLTS）[5]	XRD において ZnO(0002)ピーク位置のシフト[2]
Cu	アクセプタ準位（Zn サイト置換） 0.1, 0.38 eV（PL）[3] 0.65 eV（第一原理計算）[4]	イオン半径の違い 酸素との結合エネルギーの違い

以上の報告を踏まえ、共添加試料の評価を行った。表 5-2 には不純物共添加を行った ZnO:Eu の as-grown 試料における抵抗率を示す。

表 5-2　各共添加元素ごとの抵抗率

共添加元素	抵抗率 (Ω·cm)
None	0.97
Ti	4.17
Al	0.27
Au	91
Ag	790
Cu	1650

一般的に、ZnO は n 型伝導性を示しやすく、また SA-MOCVD 法にて作製した ZnO:Eu も n 型伝導を示す。表 5-1 で報告されているように Ti、Al が n 型、Au, Ag, Cu は p 型ドーパントとして考えられている。今回作製した共添加試料では Al では抵抗率が ZnO:Eu よりもさらに低下し、一方 Au, Ag, Cu では抵抗率が上昇した。以上の結果より、共添加を行った元素は ZnO 母体中の Zn サイトを置換し、Al はドナーとして、Au, Ag, Cu はアクセプタとして機能していると推測される。

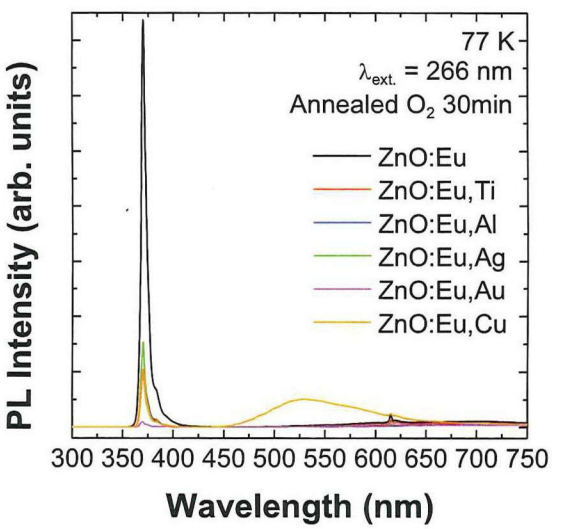

図 5-3　77 K における ZnO:Eu および不純物共添加 ZnO:Eu の PL スペクトル

図 5-3 には 77 K における ZnO:Eu および不純物共添加 ZnO:Eu の PL スペクトルである。ZnO:Eu に比べ不純物を共添加した試料は、バンド端発光強度が減少し、Cu 共添加試料では 530 nm を中心にこれまでとは異なる欠陥発光が観測された。次にバンド端発光、Eu^{3+}発光を詳細に検証するためにそれぞれの PL スペクトルを拡大する。

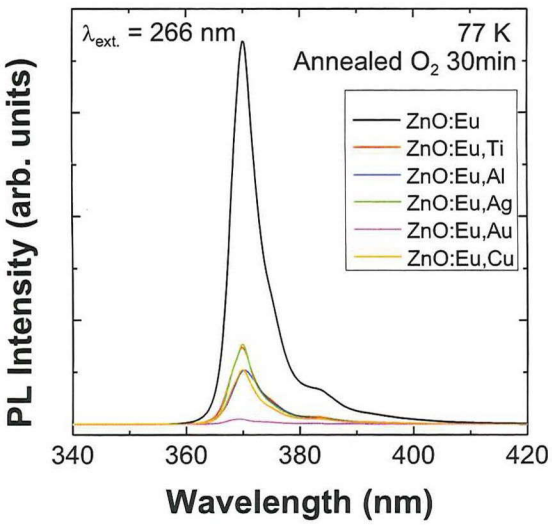

図 5-4　ZnO:Eu および不純物共添加 ZnO:Eu のバンド端発光スペクトル

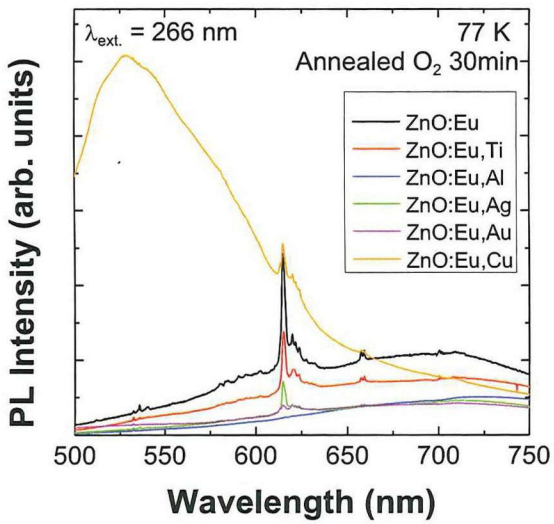

図 5-5　ZnO:Eu および不純物共添加 ZnO:Eu の Eu 発光スペクトル

図 5-4 には 77 K における ZnO:Eu および不純物共添加 ZnO:Eu のバンド端発光の PL スペクトル、図 5-5 には 77 K における ZnO:Eu および不純物共添加 ZnO:Eu の Eu^{3+}発光 PL スペクトルを示す。バンド端発光では、不純物を共添加した試料は、発光強度が大きく減少していることがわかる。特に Au を共添加した試料では、スペクトル形状が確認できない程減少した。Eu^{3+}発光では、全ての試料で Eu^{3+}発光は観測された。発光強度は O_i 欠陥発光も同時に変化している。中でも Cu 共添加試料は先ほど述べたように 530 nm をピークとしたブロード発光が強く観測されている。この発光は Cu^{2+}による発光である[7]。欠陥発光を除いた Eu^{3+}PL スペクトルを図 5-6 に示す。不純物を共添加することにより Eu^{3+}発光強度は減少している。特に Al を共添加した試料では、スペクトル形状が確認できない程減少した。また、添加する元素によっては PL スペクトル形状が変化していることがわかる。希土類発光は第 4 章で述べたように、イオンの周辺局所構造に大きく依存している。PL スペクトル形状も同様で、その形状が変化していることから、不純物共添加により Eu^{3+}イオン周辺局所

構造の変化が生じていることがわかる。図 5-7 にはバンド端発光と Eu^{3+}発光の積分強度を示す。バンド端発光と Eu^{3+}発光は、ZnO:Eu に比べて不純物を共添加することにより、発光強度がおよそ半分程度に減少している。しかし元素によってはその傾向は変わっており、Au はバンド端発光がほぼ消失しており、Al では Eu^{3+}発光がほぼ消失している。

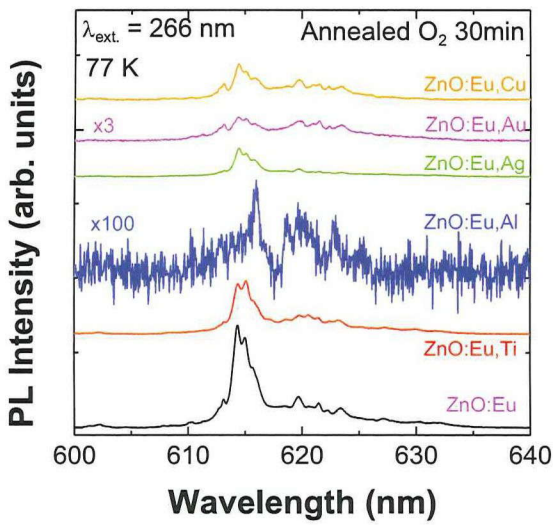

図 5-6　欠陥発光を除いた Eu 発光スペクトル

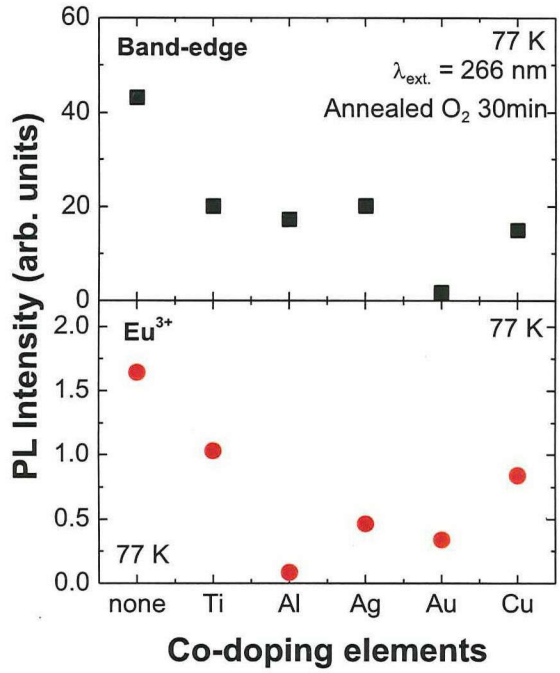

図 5-7　ZnO:Eu および不純物共添加 ZnO:Eu のバンド端及び Eu^{3+}発光積分強度

以上の結果より、最適な共添加元素を選択する。共添加により Eu^{3+}発光強度は半減しており、現成長条件では Eu^{3+}発光は向上していない。これは共添加元素の添加濃度が高すぎるため、結晶性の悪化により非輻射遷移が増加し、共添加効果を打ち消してしまったためであると考えられる。現添加濃度にて考察すると、Al は Eu^{3+}発光強度が消失しているため、非発光中心として機能する可能性が高い。残りの添加元素は、バンド端発光も Eu^{3+}発光も半減しているが、一方 Au は Eu^{3+}発光強度は半減し、バンド端発光強度がほぼ消失している。本来、Eu^{3+}発光が目的であるのに対して、バンド端発光は注入したエネルギーがバンド端に手消費していることを意味している。つまりバンド端発光は極力抑えるのが望ましい。よって Au 共添加によりバンド端発光が抑制されてことは Eu^{3+}発光にとって望ましい結果である。以上の点より、Au を共添加元素として、その共添加効果について詳細に検討する。

5-3　Eu 添加 ZnO における Au 共添加の効果

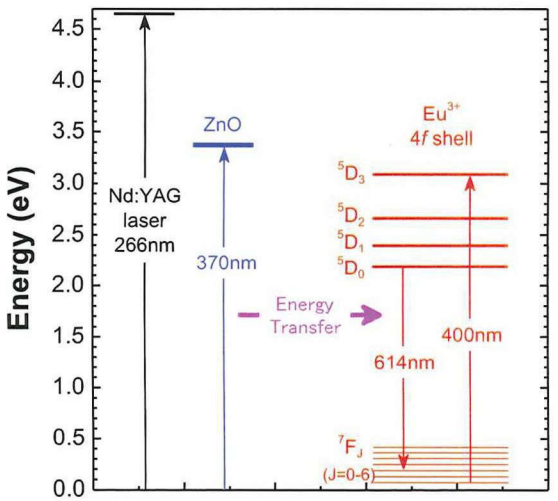

図 5-8　ZnO:Eu におけるエネルギーダイヤグラム

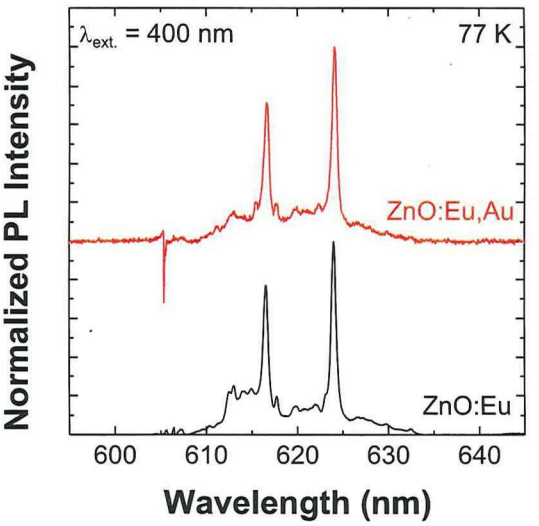

図 5-9　ZnO:Eu および ZnO:Eu,Au の直接励起下における PL スペクトル

図 5-8 には ZnO のバンドギャップと Eu^{3+}イオンの 4f 殻内準位のエネルギーダイヤグラムを示す。間接励起は母体である ZnO を励起し、生じた電子と正孔の再結合時のエネルギーにより Eu^{3+}イオンを励起するが、直接励起の場合は ZnO 母体からのエネルギー輸送を介さずに Eu^{3+}イオンを励起するため、発光中心の Eu を検証することが可能となる。図 5-9 には 77 K における直接励起下での ZnO:Eu と ZnO;Eu,Au の PL スペクトルを示す。ZnO:Eu と ZnO:Eu,Au は複数の発光ピークが出現しているが、直接励起下での PL スペクトル形状に変化は観測されなかった。よって Au 共添加により Eu^{3+}イオンの周辺局所構造は変化していない事がわかる。

図 5-10, 11 には室温における間接励起下での ZnO:Eu と ZnO;Eu,Au のバンド端発光と Eu^{3+}発光の PL スペクトルを示す。バンド端発光は Au 共添加濃度の増加と共に減少していることがわかる。また Eu^{3+}発光は Au を共添加した全ての試料で観測された。このときの積分強度を図 5-12, 13 に示す。バンド端発光強度が Au 共添加濃度の増加に伴い減少しているのに対して、Eu^{3+}発光強度は Au 濃度 0.2 at.%の試料では若干増加するが、さらに Au 濃度が増加すると発光強度は減少した。

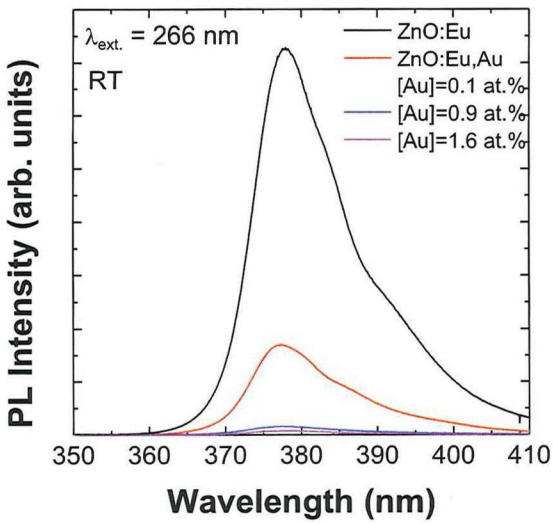

図 5-10　ZnO:Eu および ZnO:Eu,Au のバンド端発光スペクトル

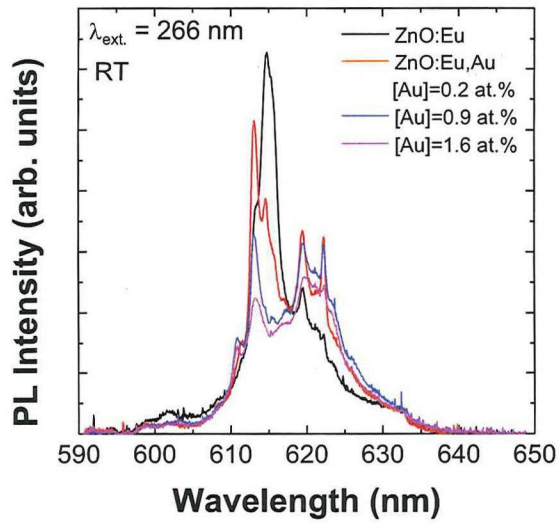

図 5-11　ZnO:Eu および ZnO:Eu,Au の Eu^{3+} 発光スペクトル

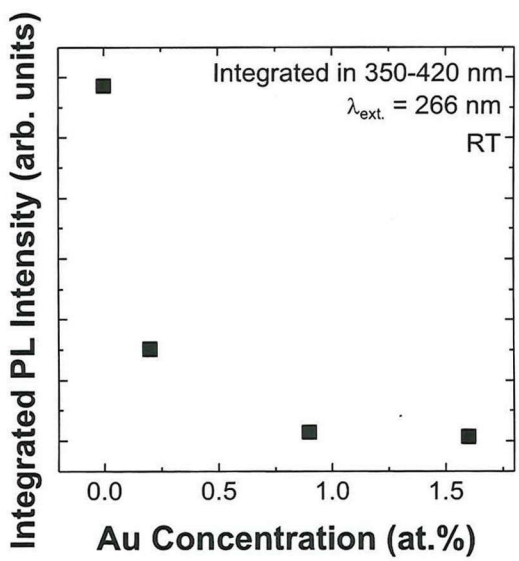

図 5-12　ZnO:Eu および ZnO:Eu,Au のバンド端発光積分強度

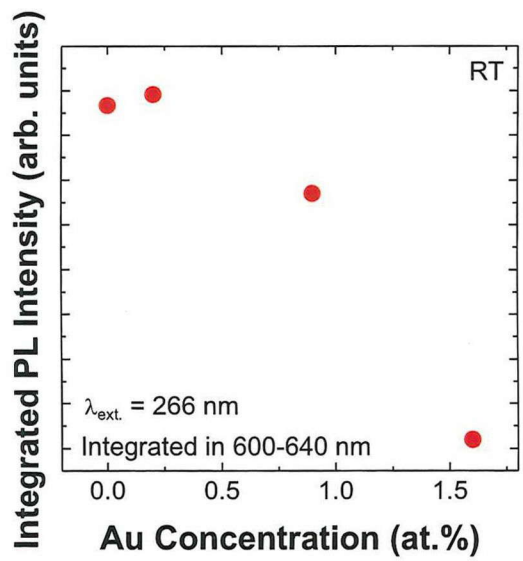

図 5-13　ZnO:Eu および ZnO:Eu,Au の Eu^{3+} 発光積分強度

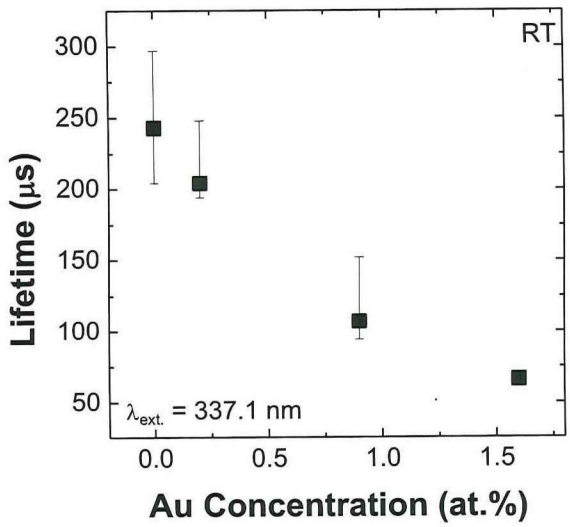

図 5-14　ZnO:Eu および ZnO:Eu,Au の Eu^{3+}発光寿命

図 5-14 では室温における ZnO:Eu と ZnO;Eu,Au の発光寿命を示す。Au 添加濃度の増加に従い、Eu^{3+}発光寿命は短くなっている。これは Au を添加したことにより、欠陥による非輻射遷移の増加によるものであると考えられる。以上の結果より、Au を高濃度添加した試料ではバンド端発光、Eu^{3+}発光が共に減少しており、また発光寿命も短くなっている。これは Au を共添加することによるプラスの効果よりも非輻射遷移の増加による効果が大きくなってしまったためである。よって、Au 共添加効果については Au 濃度 0.2 at.%の試料において考察する。

図 5-15 には ZnO:Eu と ZnO:Eu,Au（[Au]=0.2 at.%）の室温における Eu^{3+}発光スペクトルの比較を示す。Eu^{3+}発光には Au 共添加による新たなピークは観測されなかった。しかし Au を共添加することにより、青丸（●）で記した 613 nm 及び 620 nm 付近のピーク強度が増加し、ZnO:Eu においてメインピークであった緑四角（■）で示した 614 nm のピーク強度が減少した。図 5-16 は Eu^{3+}PL スペクトルの Au 濃度依存性である。Au 濃度の増加に従って、613 nm 及び 620 nm 付近のピーク（●）が相対的に増加している。図 5-17 には Eu^{3+}PL スペクトルにおける各発光ピークの温度依存性を示す。ZnO:Eu では各発光ピークの温度依存性に違いは無い。一方 ZnO:Eu,Au では全ての発光ピークで温度消光が抑制されているのが確認された。特に 613 nm 及び 620 nm 付近のピーク（●）の温度消光抑制が顕著である。

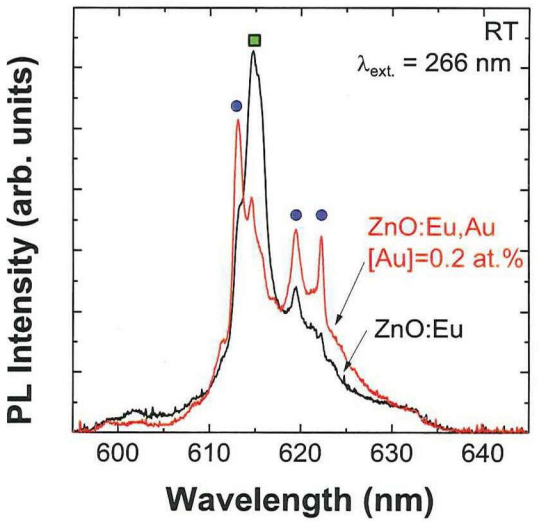

図 5-15　ZnO:Eu および ZnO:Eu,Au（[Au]=0.2 at.%）の Eu^{3+}発光スペクトル比較

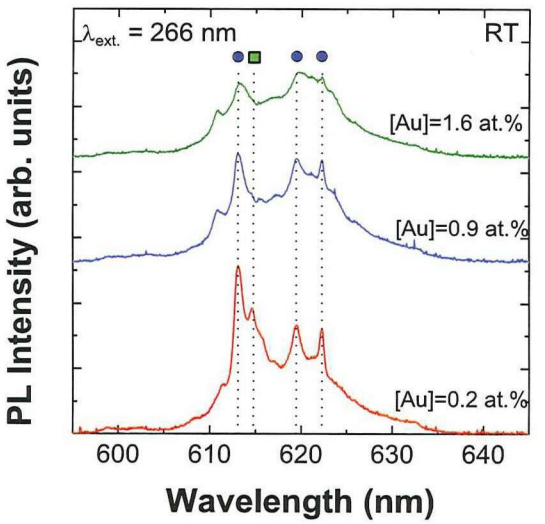

図 5-16　ZnO:Eu,Au の Eu^{3+}スペクトルにおける Au 濃度依存性

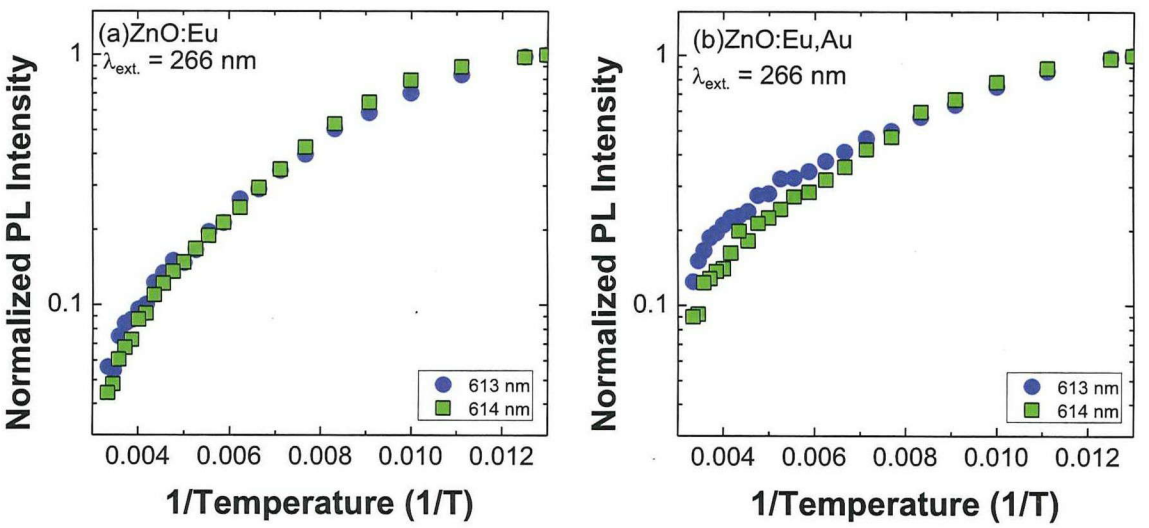

図 5-17　(a)ZnO:Eu および(b)ZnO:Eu,Au（[Au]=0.2 at.%）の Eu^{3+}発光ピークにおける温度依存性

5-4 考察

Au 共添加による Eu^{3+}発光特性への影響について考察する。まず Ti、Al、Ag、Cu と比較して、ZnO バンド端発光に対する Eu^{3+}発光が最も大きい。このことから他の元素に比べて、ZnO 母体が吸収したエネルギーを効率よく Eu^{3+}イオンへ輸送しているためであると考えられる。そこで実際に ZnO:Eu と ZnO:Eu,Au の比較を行った。直接励起による PL スペクトルの観測を行ったが、ZnO:Eu,Au では ZnO:Eu とスペクトル形状が変化していなかった。直接励起下における Eu^{3+}PL スペクトルは、Eu^{3+}イオンの周辺局所構造の変化を顕著に示すため、スペクトル形状に変化が全く見られなかったことから、Au 共添加による Eu^{3+}周辺局所構造の変化はできていない事がわかる。このとき用いた試料の Eu 及び Au 濃度はそれぞれ最大で、0.23 at.%、1.6 at.%であるため、共添加した Au 原子が Eu^{3+}イオンに近接しなかった可能性が高い。両元素の濃度を増加すれば近接した場合の効果が検証できるかもしれないが、Au を高濃度共添加した場合では、バンド端発光・Eu^{3+}発光強度、さらに Eu^{3+}発光寿命も短くなっていた。Au 共添加による良い効果よりも、非輻射遷移の増加による効果が大きく、結果として Eu^{3+}発光強度が減少したと考えられる。以上のことから、Au 高濃度添加により Eu^{3+}イオンに近接した場合の効果は観測が困難であり、かつ高輝度化には至らないと考えられる。一方添加濃度が低い場合、間接励起下において Eu^{3+}-PL スペクトル形状が変化した。また Eu^{3+}発光は Au 共添加により温度消光が抑制されていた。特にこの効果は、Au 共添加により顕著になった 613 nm 及び 620 nm 付近のピーク（●）において顕著であった。以上のことより Au 共添加によるエネルギー輸送プロセスに対する効果について考察する。図 5-18 には ZnO:Eu,Au におけるエネルギー輸送機構のモデル図を示す。ZnO:Eu では直接励起において複数の異なる発光線が観測されており、周辺局所構造の異なる Eu^{3+}イオンが複数存在している。これらの Eu^{3+}イオンに対して、間接励起下における ZnO 母体から Eu^{3+}イオンへのエネルギー輸送機構では、614 nm のピーク（■）で発光する Eu^{3+}イオンへ優先的にエネルギーが輸送されている。そこへ Au を共添加すると、ZnO 母体のバンドギャップ中に Au 由来の欠陥準位が形成される。ZnO 母体がエネルギーを吸収し電子と正孔が生じた際、正孔が準位に捕獲され、その準位において電子正孔再結合が生じる。その時のエネルギーは 614 nm のピーク（■）で発光する Eu^{3+}イオンではなく、613 nm 及び 620 nm 付近のピーク（●）で発光する Eu^{3+}イオンへ優先的に輸送されるため、間接励起下では PL スペクトル形状が変化した。またエネルギー輸送過程が異なるため、エネルギーバックトランスファーなどの非輻射遷移が異なり、結果として温度消光が抑制されたと考えられる。

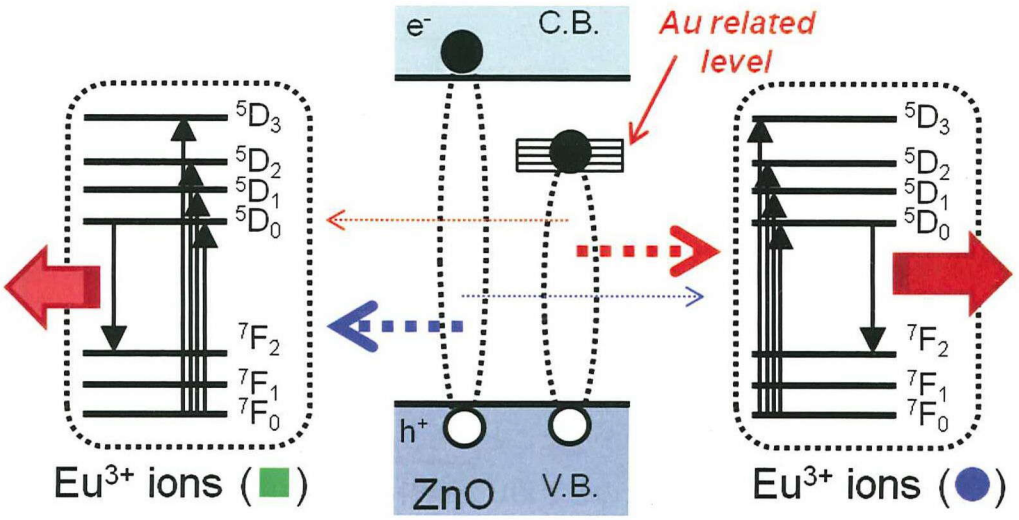

図 5-18　ZnO:Eu,Au（[Au]=0.2 at.%）のエネルギー輸送モデル

5-5　まとめ

本章では、不純物共添加による Eu^{3+}発光の高輝度化に向けた取り組みについて述べた。不純物共添加により Eu^{3+}イオン周辺局所構造の変化や欠陥準位がエネルギー輸送への効果を期待した。共添加元素には Ti、Al、Au、Ag、Cu の中から最適元素を選択した。Al では Eu^{3+}発光強度が消失し、Au ではバンド端発光強度が消失した。その他の元素ではバンド端発光強度も Eu^{3+}発光強度も ZnO:Eu と比較して半減していた。しかし、バンド端発光強度と Eu^{3+}発光強度の比率は、Au 共添加時に他の元素と比べて明らかに増加していた。以上の点から、Au を共添加し濃度を変化させた試料において、Au 共添加効果について検討した。Au を低濃度添加した場合、間接励起において Eu^{3+}PL スペクトル形状が変化した。また温度消光が抑制される効果が観測された。これは Au 共添加により ZnO バンドギャップ中に欠陥準位が形成され、新たなエネルギー輸送プロセスが形成されたためであると考察した。以上の結果より、現段階では、ZnO:Eu よりも Eu^{3+}発光強度の増加はわずかであるが、添加元素や添加量の最適化により、不純物共添加による Eu^{3+}発光の高輝度化は可能である。

参考文献

[1] A. J. Steckl, J. H. Park, and J. M. Zavada, Material Today **10**, 20 (2007).

[2] Y. Jin, Q. Cui, K. Wang, J. Hao, Q. Wang, and J. Zhang, J. Appl. Phys. **109**, 53521 (2011).

[3] A. N. Gruzintsev, V. T. Volkov, I. I. Khodos, T. V. Nikiforova, and M. N. Koval'chuk, Russian Microelectronics **31**, 200 (2002).

[4] O. Volnianska, P. Boguslawski, J. Kaczkowski, P. Jakubas, A. Jezierski, and E. Kaminska, Phys. Rev. B **80**, 245212 (2009).

[5] J. Chai, R. J. Mendelsberg, R. J. Reeves, J. Kennedy, H. von Wenckstern, M. Schmidt, M. Grundmann, K. Doyle, T. H. Myers, and S. M. Durbin, Journal of Electronic Materials **39**, 577 (2010).

[6] L. R. P. Kassab, D. S. da Silva, R. de Almeida, and C. B. de Araújo, Appl. Phys. Lett. **94**, 101912 (2009).

[7] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. –J. Cho, and H. Morkoc, J. Appl. Phys. **98**, 041301 (2005).

第 6 章　ZnO 中における希土類発光の元素種依存性

6-1　はじめに

第 4 章では、ZnO:Eu において Eu^{3+}発光強度の高輝度化に向けて、Eu^{3+}発光特性と発光中心の形成メカニズムについて考察を行った。判明したこととして、ZnO:Eu には添加濃度の上限が存在、酸素アニール処理により発光中心が形成することである。また第 5 章では高輝度化に向けた取り組みとして、不純物共添加により欠陥準位の形成による Eu^{3+}発光強度の高輝度化の可能性が示唆された。このように、これまでは Eu^{3+}イオンの周辺について考察してきた。しかし、これまでに判明した特性は ZnO:Eu 固有のものである可能性があり、その他の希土類元素で同じことが生じるとは言えない。例えば希土類添加硫化亜鉛（rare-earth doped zinc sulfide : ZnS:RE）では、添加元素が Eu か Sm かによって発光特性が大きく異なる報告がある[1]。この報告では図 6-1 に示すように、Eu 添加 ZnS（Eu-doped zinc sulfide : ZnS:Eu）では間接励起が観測されていないが、Sm 添加 ZnS（Sm-doped zinc sulfide : ZnS:Sm）で間接励起により Sm^{3+}発光が観測されている。これは ZnS バンドギャップ中に、Sm 添加に由来する欠陥準位が形成されて、この準位を介して Sm^{3+}イオンへエネルギーが輸送されるためであると報告されていた。ZnS では Eu 添加により、このような準位がバンドギャップ中に形成されていないため、間接励起が観測されていないと考えられる。ZnO に

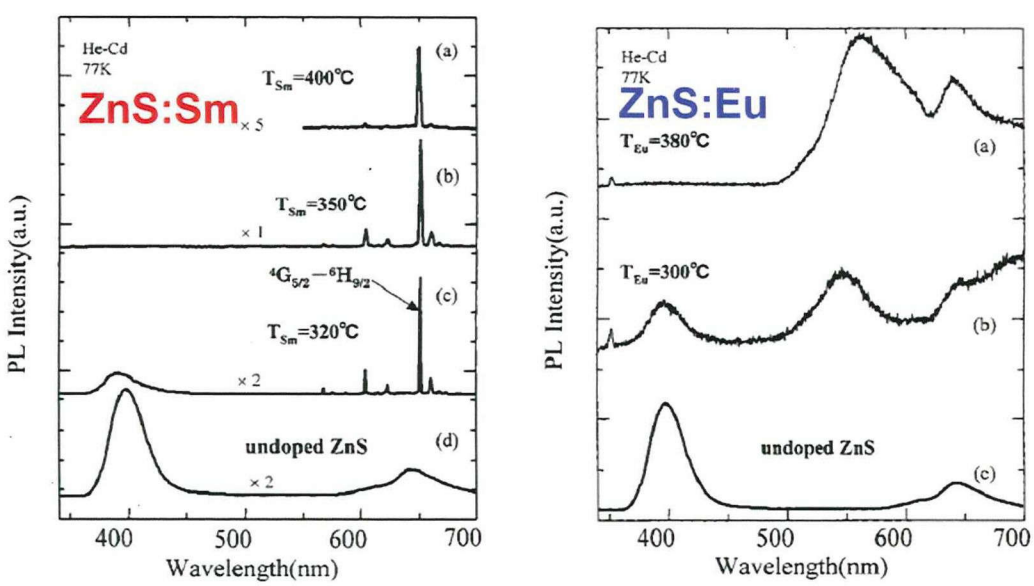

図 6-1　ZnS:Sm と ZnS:Eu における PL スペクトルの報告例[1]

おいても、このようにエネルギー輸送に寄与する準位の形成が、希土類元素種に依存している可能性が考えられる。

もうひとつ異なる希土類元素としてイッテルビウム（ytterbium : Yb）を選択する。Yb^{3+}イオンは、4f 殻内準位の電子が 14 個の電子が詰まっており、取り得る準位は 2 つ（$^2F_{5/2}$、$^2F_{7/2}$）しか存在しない。そのため、その準位間の遷移のみを考察すればよいため、希土類添加半導体における研究が行いやすい元素である。これまでに Taguchi らが InP に Yb を添加した材料において、半導体母体から希土類イオンへのエネルギー輸送の検討を行っている[2]。

本章では希土類イオンの内部での発光特性について考察していく。Eu と同じく赤色発光を示す希土類元素には Sm や Pr がある。これらの元素はおよそ 2.0 eV 前後のエネルギー幅のある準位を 4f 殻内に持っているが、その他の準位は異なっている。また、イッテルビウム（ytterbium : Yb）は Eu などと異なり、準位が 2 つしか存在せず、発光に寄与しない準位が存在しない。そこで Sm と Yb をそれぞれ添加した ZnO 試料において、発光特性を調査することにより、希土類添加 ZnO の元素種依存性を検討し、ZnO 中における希土類元素の発光メカニズムについて考察することを目的とする。

6-2 Sm 添加 ZnO における Sm^{3+}発光特性評価

図 6-2 には室温における間接励起下での PL スペクトルを示す。Sm 濃度は 0.4 at.%である。as-grown の試料では、370 nm に ZnO のバンド端発光とブロードな黄色発光が観測されている。このブロードな発光は欠陥による発光である[3, 4]。一方酸素雰囲気中で 600 ˚C、30 分アニール処理を行った試料では、発光強度の増加した欠陥発光上にシャープな発光線が出現した。図 6-3 には図 6-2 における 550－700 nm の領域において、欠陥発光を取り除いた場合の PL スペクトルである。シャープな発光線は Sm^{3+}イオンにおける $^4G_{5/2}$-^6H_J(J=5/2, 7/2, 9/2)遷移による発光であることがわかる[5, 6]。以上の結果より、アニール処理を行うことで Sm^{3+}イオンが赤色領域において発光中心として機能することが判明した。また観測された発光線はそれぞれの遷移において複数のピークに分裂しており、Sm^{3+}イオンの周辺局所構造が非対称であることがわかる。欠陥発光は as-grown 試料に比べて、アニール処理後に発光強度が増加している。酸素雰囲気中、600 ˚C で ZnO のアニール処理を行うと、侵入型酸素は容易に形成される[3]。つまり ZnO:Sm において侵入型酸素が増加したために、欠陥発光が増加したと考えられる。図 6-4 には 77 K における直接励起($\lambda_{ext.}$=420 nm)と間接励起($\lambda_{ext.}$=337

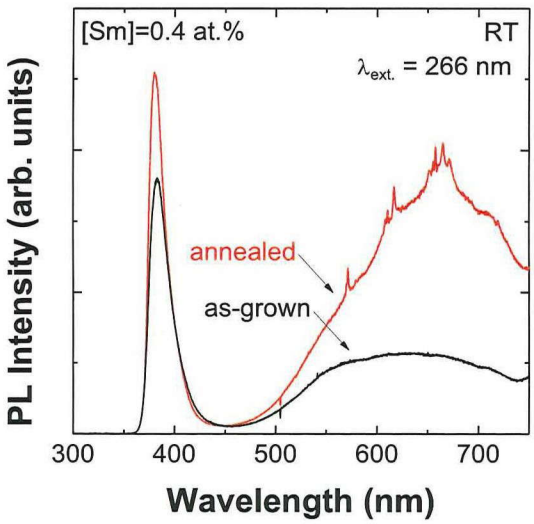

図 6-2　ZnO:Sm の as-grown, annealed 試料での間接励起下における PL スペクトル

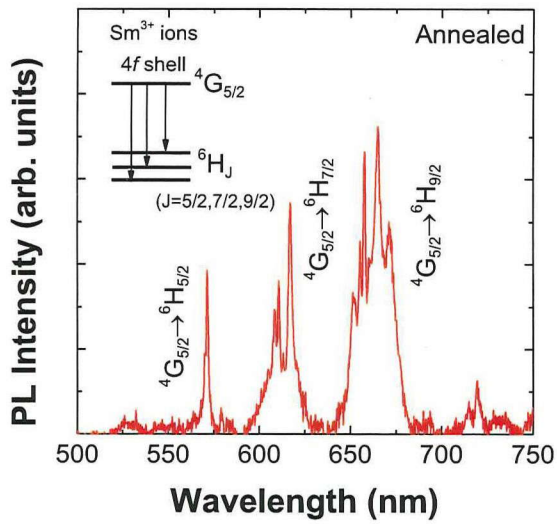

図 6-3　図 6-2 における波長 500-750 nm 領域の拡大図

nm）における Sm^{3+}発光スペクトルを示す。間接励起では Sm^{3+}イオンの 4f 殻内遷移による発光が観測されているのに対して、直接励起では発光が観測されなかった。これは直接励起における励起効率が非常に低いためである。つまり、間接励起による ZnO 母体から Sm^{3+}イオンへのエネルギー輸送により効率よく Sm^{3+}イオンが発光していることが示された。図 6-5 には 77 K における間接励起下でのバンド端発光強度と Sm^{3+}発光強度の Sm 濃度依存性を示す。ZnO バンド端発光強度は、Sm 濃度の増加に従って減少している。一方 Sm^{3+}発光は、Sm 濃度 0.4 at.%で発光強度が最大となった。

図 6-6 には各 Sm 濃度試料における、Sm^{3+}発光の時間波形を示す。時間波形のはじめの 25 μs までは、欠陥発光が支配的であるため、急速に発光強度が減衰している。図中の実線はフィッティング結果である。フィッティングにより求まった Sm^{3+}発光寿命の Sm 濃度依存性を図 6-7 に示す。フィッティングでは τ_{fast}、τ_{middle}、τ_{slow} の種類の寿命が得られた。発光寿命は Sm 濃度 0.4 at.%以上では、濃度の増加に従って寿命が短くなっている。つまり、Sm 濃度の増加に従って非輻射遷移が増加していることがわかる。

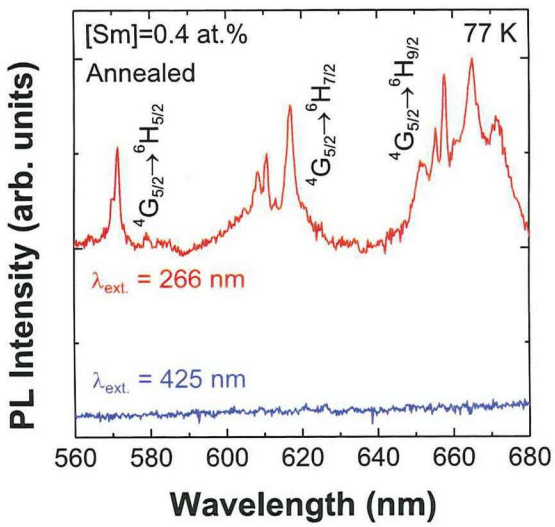

図 6-4　ZnO:Sm [Sm]=0.4 at.%における直接励起と間接励起の PL スペクトル比較

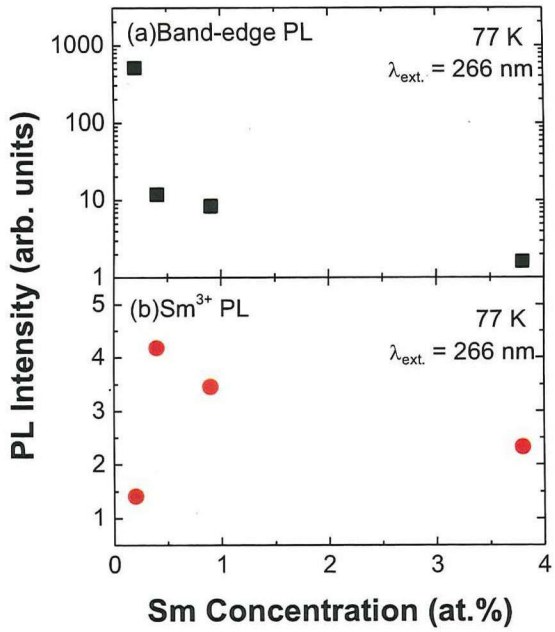

図 6-5　バンド端発光強度と Sm^{3+}発光強度の Sm 濃度依存性

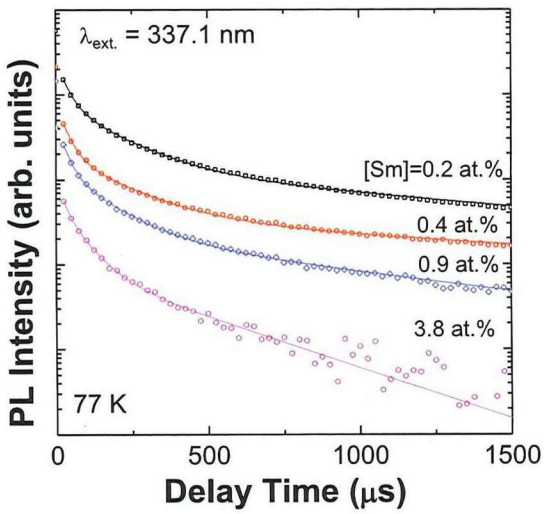

図 6-6　Sm^{3+}発光強度の decay 曲線

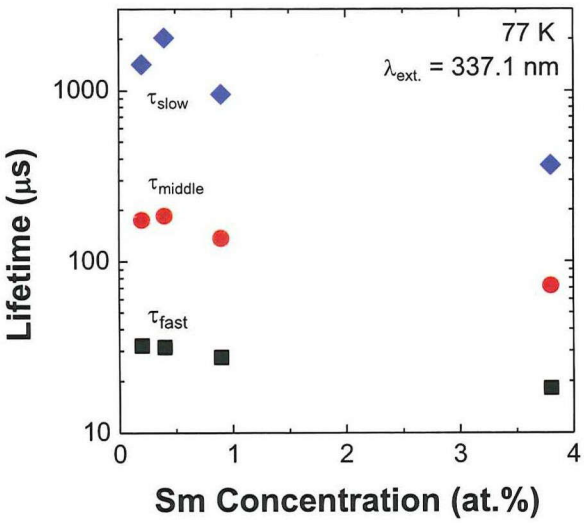

図 6-7　Sm^{3+}発光寿命

6-3　Yb 添加 ZnO における Yb^{3+}発光特性評価

図 6-8 には室温における間接励起下での PL スペクトルを示す。Yb 濃度は 0.9 at.%である。as-grown 試料では ZnO バンド端発光と僅かな欠陥発光のみが観測された。一方、酸素雰囲気中でアニール処理を行うと、バンド端発光強度が増加し、また 980 nm 近傍に大きな発光が観測された。図 6-9 は 980 nm 近傍を拡大した PL スペクトルである。アニール試料である Yb^{3+}イオンの 4f 殻内遷移である $^2F_{5/2}$-$^2F_{7/2}$ 遷移による発光が観測されている。以上の結果より、酸素アニール処理を行うことで、ZnO 母体の結晶性が改善し、また Yb^{3+}発光中心が形成された。

図 6-10 には各 Yb 濃度におけるバンド端 PL スペクトルを示す。全ての試料において ZnO バンド端発光は観測された。図 6-11 は 350-410 nm の領域を積分したバンド端発光強度の Yb 濃度依存性である。Yb 濃度の増加に従って、バンド端発光強度は減少している。Yb 添加により ZnO 母体での非輻射遷移が増加したためである。図 6-12 には間接励起下における、各 Yb 濃度での Yb^{3+}PL スペクトルを示す。図 6-13 には 970-990 nm の領域を積分した Yb^{3+}発光強度の Yb 濃度依存性である。低濃度領域（Yb 濃度 0.2-0.9 at.%）では、Yb 濃度の増加に従って発光ピークが顕著になり、発光強度も増加している。しかし高濃度領域（Yb 濃度 > 0.9 at.%）では、Yb 濃度の増加に従って発光ピークはブロード化し、発光強度も減少に転じている。

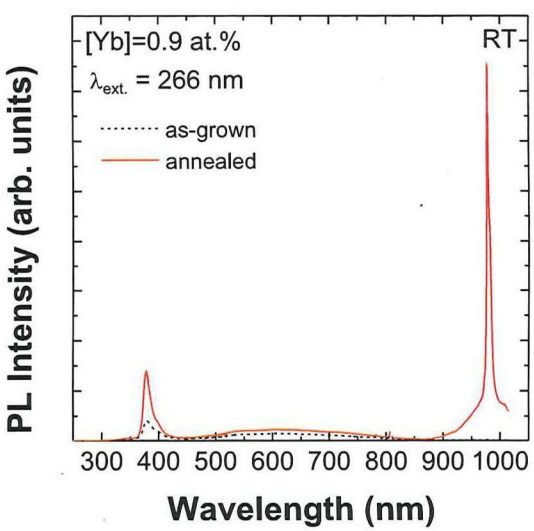

図 6-8　ZnO:Yb の as-grown, annealed 試料での間接励起下における PL スペクトル

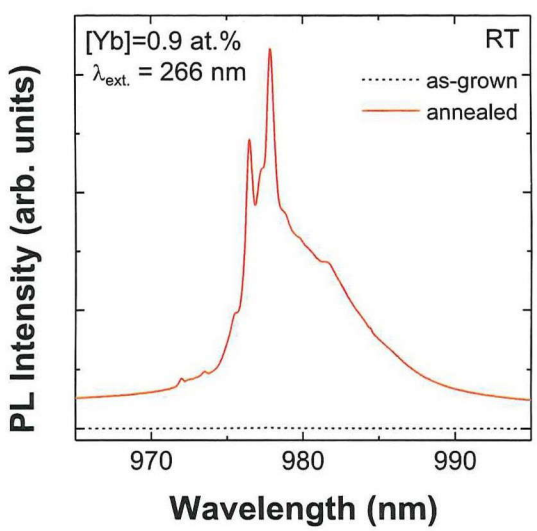

図 6-9　図 6-8 における波長 960-1000 nm 領域の拡大図

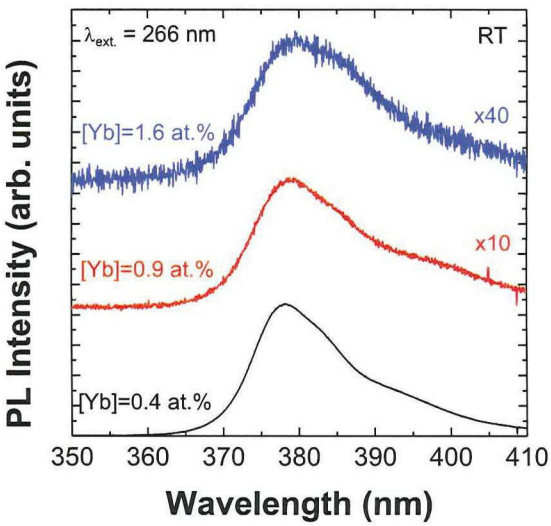

図 6-10　各 Yb 濃度におけるバンド端発光スペクトル

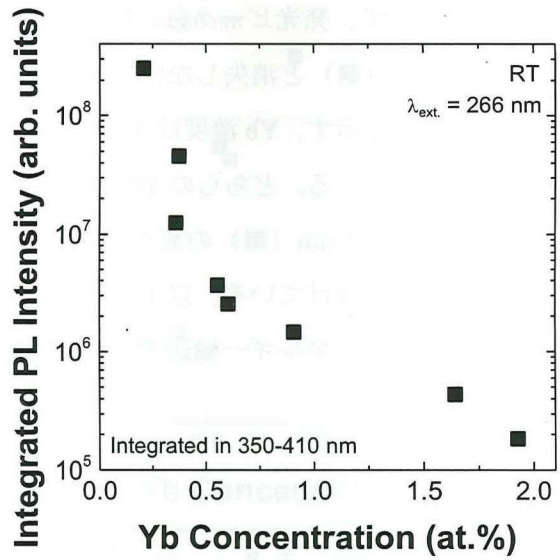

図 6-11　バンド端発光強度の Yb 濃度依存性

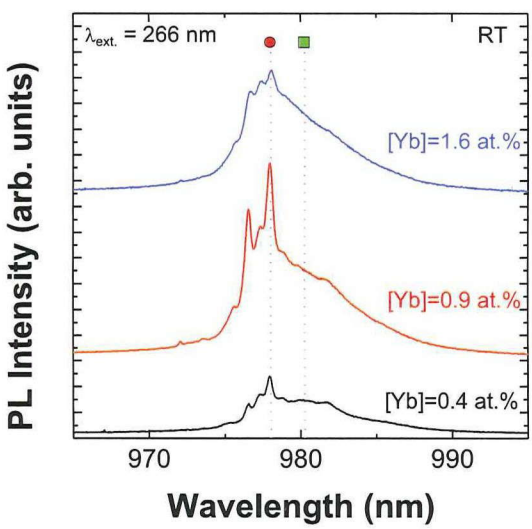

図 6-12　各 Yb 濃度における Yb^{3+}発光スペクトル

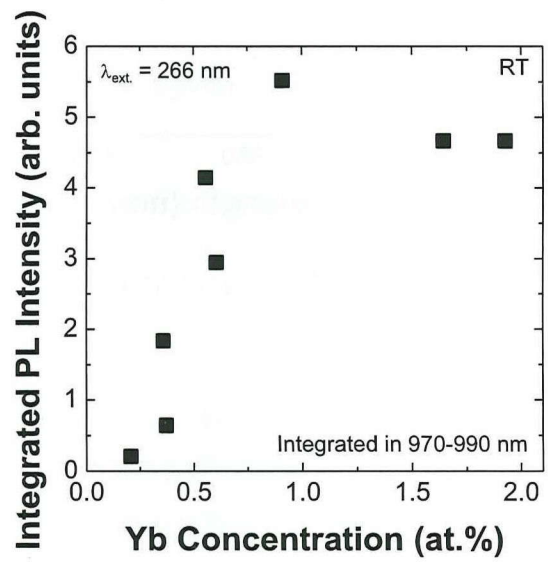

図 6-13　Yb^{3+}発光強度の Yb 濃度依存性

図 6-14 には Yb^{3+}発光の室温と 77 K における PL スペクトルを示す。2 つのスペクトルを比較すると、77 K においては複数のピークが観測されているが、室温では数本しかピークが残っておらず、発光ピーク毎に傾向が異なっていることがわかる。そこで、室温では消失するピーク（■）と消失しないピーク（●）に注目する。図 6-15 は Yb^{3+}発光ピーク強度の温度依存性を示す。Yb 濃度は 0.4 at.%と 1.6 at.%である。発光ピーク毎に温度消光が異なる傾向を示している。どちらの Yb 濃度においても、978 nm（●）の発光ピークは温度消光が小さいが、980 nm（■）の発光ピークは Yb 濃度によって傾向が異なっており、Yb 濃度に大きく影響を受けている。以上の結果より Yb^{3+}発光中心には複数の発光中心が存在しており、それぞれエネルギー輸送プロセスが異なっていると考えられる。

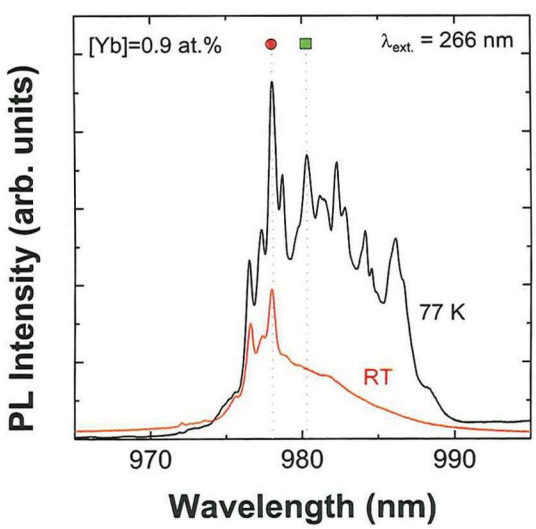

図 6-14　室温と 77 K における Yb^{3+}発光スペクトル

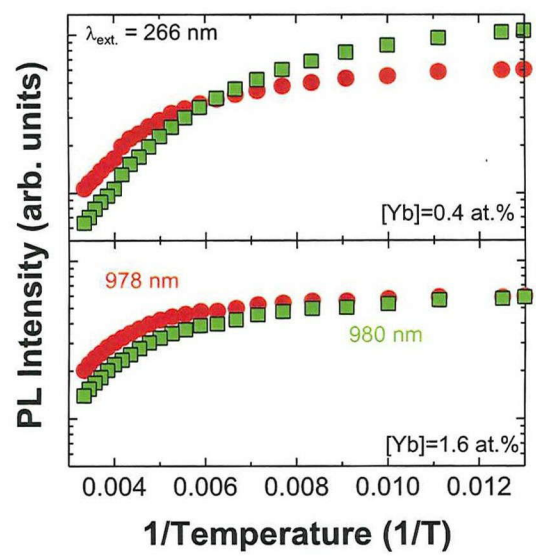

図 6-15　各発光ピーク強度の温度依存性

図 6-16 は 77 K における間接励起下での各 Yb 濃度での Yb^{3+}-PL スペクトルを示す。980 nm（■）の発光ピークは Yb 濃度の増加に従って、強度が減少している。図 6-17 は 978 nm（●）と 980 nm（■）の発光ピーク強度の比率の Yb 濃度依存性である。Yb 濃度の増加に従って、978 nm の比率が増加しており、低濃度では 980 nm（■）が、高濃度では 978 nm（●）が支配的であることがわかる。よって Yb^{3+}発光中心数の比は Yb 濃度に依存している。

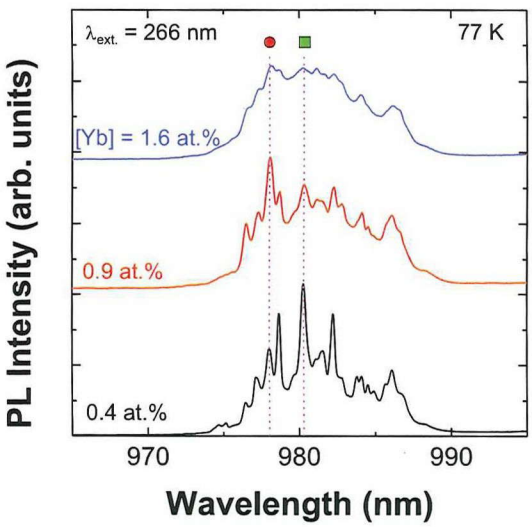

図6-16　77Kにおける各Yb濃度でのYb^{3+}発光スペクトル

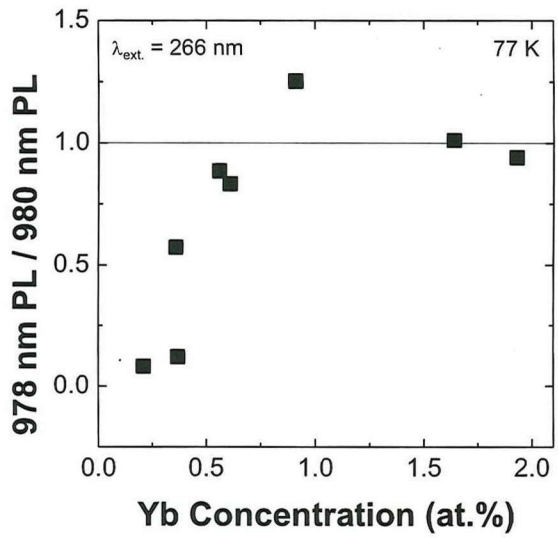

図6-17　発光ピーク978 nm(●)と980 nm(■)の発光強度比率

6-4　考察

ZnO:Sm では、これまでに多結晶ペレット[7, 8]や微細結晶粒[9]の直接励起やホットエレクトロンによる報告例は存在したが、ZnO 母体から Sm^{3+}イオンへのエネルギー輸送に対する報告は無かった。しかし、今回の研究結果では ZnO 母体励起による Sm^{3+}発光の観測に成功し、ZnO:Sm におけるエネルギー輸送の存在を確認できた。過去の報告における試料は、結晶粒界や欠陥などの結晶性に問題があり、非輻射遷移が非常に大きい。しかし我々の試料では *c* 軸配向した高品質な結晶の成長が可能となったため、エネルギー輸送を観測できたと考えられる。ZnO:Sm において、Sm^{3+}発光中心は as-grown では観測されず、酸素雰囲気中・600 ˚C・30 分のアニール処理を行うことで出現した。また、Sm^{3+}発光特性は 0.4 at.%を境として、Sm 濃度の増加に従って発光強度は減少し、発光寿命は短くなった。よって、0.1 at.%以上で濃度消光が生じた ZnO:Eu よりもわずかに濃度消光を抑制されている。

ZnO:Yb では、as-grown 試料において Yb^{3+}発光は観測されず、バンド端発光のみが観測された。一方、酸素雰囲気中にてアニール処理を行うことで、バンド端発光が改善すると共に Yb^{3+}発光が出現した。このように、酸素雰囲気中アニール処理により希土類発光が観測

されるは ZnO:Eu や ZnO:Sm と同様であり、Yb^{3+}発光中心は熱処理により形成されたと考えられる。これはアニール処理により Yb が安定した発光サイトに落ち着くためである。間接励起において複数の発光ピークが観測された。その中で温度消光の傾向が異なる複数の発光ピークが存在した。温度消光の大きい 980 nm のピーク（■）に注目すると、Yb 濃度の増加に従って温度消光が増強しており、Yb 濃度の影響を大きく受けている。以上の結果より、ZnO 中には複数の Yb^{3+}発光中心が存在しており、その発光中心毎に ZnO からのエネルギー輸送機構が異なることが考えられる。またアニール処理により出現する Yb^{3+}発光は、発光ピークの強度比が Yb 濃度に依存していたことから、発光中心となる安定したサイトは、Yb 濃度によって変化していると考えられる。

6-5 まとめ

本章では、エネルギー輸送を助けるトラップ準位が添加する希土類元素の種類に起因しているかどうか検討を行った。添加希土類元素には Sm と Yb を用いた。SA-MOCVD 法にて作製された ZnO:Sm と ZnO:Yb は酸素雰囲気中でアニールした試料のみ希土類発光が観測された。このときの発光はバンドギャップ以上の波長で励起した場合に観測されており、ZnO:Sm、ZnO:Yb において間接励起機構が成り立っていることがわかった。しかし、ZnO:Eu と同様に、バンド端発光が同時に観測されており、エネルギー輸送効率が悪いことがわかった。よって ZnO 母体においては、添加希土類元素によってトラップ準位の形成には関係が無いことが判明した。ただし、ZnO:Yb においてはバンド端発光、欠陥発光が観測されながらも、Yb^{3+}発光強度が強い。これは Yb^{3+}イオンの 4f 殻内準位が 2 準位しか存在せず、4f 準位内での非輻射が少ないなどの点があるためであると考えられる。

参考文献

[1] Y. Abiko, N. Nakayama, K. Akimoto, and T. Yao, Phys. Stat. Sol. B **229**, 339 (2002).

[2] A. Taguchi, M. Taniguchi, and K. Takahei, Appl. Phys. Lett. **60**, 965 (1992).

[3] S.A. Studenikin, N. Golego, and M. Cociverab, J. Appl. Phys. **84**,2287 (1998).

[4] J. Petersen, C. Brimont, M. Gallart, O. Crégut, G. Schmerber, P. Gilliot, B. Hönerlage, C. Ulhaq-Bouillet, J. L. Rehspringer, C. Leuvrey, S. Colis, A. Slaoui, and A. Dinia, Microelectronics Journal, **40**, 239 (2009).

[5] C.K. Jayasankar, and E. Rukmini, Optical Materials **8**, 193 (1997).

[6] A.R. Zanatta, C. T. M. Ribeiro, and U. Jahn, Appl. Phys. Lett. **79**, 488 (2001).

[7] J.-C. Ronfard-Haret, D. Kouyate, and J. Kossanyi, Solid State Communications **79**, 85 (1991).

[8] T. Ohtake, S. Hijii, N. Sonoyama, and T. Sakata, Applied Surface Science **253**, 1753 (2006).

[9] X. Zeng, J. Yuan, and L. Zhang, J. Phys. Chem. C, **112**, 3503 (2008).

第7章　結言

本章では、本学位論文のまとめを行う。本研究では、赤色の蛍光体として有名なEuを発光中心として選択し、ZnO:EuをSA-MOCVD法を用いて作製、光学特性を評価した。ZnO:EuにおけるEu^{3+}発光強度の高輝度化に向けて、Eu^{3+}発光メカニズムについて研究を行っている。行った研究は以下の通りである。

1、エネルギー輸送機構の検証のために、高品質ZnO:Euの作製とその構造評価
2、作製したZnO:Euにおける間接励起機構の証明
3、Eu^{3+}発光中心の形成メカニズムの検討に向けた、アニール条件とEu^{3+}発光特性を評価
4、Eu^{3+}発光メカニズムの理解に向けた、Eu^{3+}発光特性におけるEu添加濃度依存性の評価
5、形成されたEu^{3+}発光中心へのエネルギー輸送モデルの検討に向けた、CEES測定によるEu^{3+}発光中心の同定
6、ZnO中における希土類発光の高輝度化に向けた、不純物共添加による欠陥準位とEu^{3+}発光の特性
7、ZnO中における希土類発光の高輝度化に向けた、ZnO中における希土類元素種の発光特性の違いの検討

各章における実験内容と研究成果は以下に記す。

第3章では、研究に用いる試料の作製方法とその構造評価について述べた。これまでに希土類添加ZnOに対する報告例は数が少なく、そのほとんどがゾルゲル法などによるナノ結晶であった。そのため、詳細な発光特性の評価が行われていなかった。そこで、結晶性が高い希土類添加ZnOの作製を目指し、新たな成長技術を完成させた。本研究では異なる成長法の長所を組み合わせたSA-MOCVD法を構築し、希土類添加ZnOの成長を行った。成長した試料は、すべてZnO(0002), (0004)の回折ピークのみが観測されており、報告されている希土類添加ZnOよりも結晶性の優れている試料が作製できたと考えられる。また今回用いた全ての添加元素において添加濃度の制御にも成功しており、SA-MOCVD法による材料作製が容易であることを実証した。

第4章では、SA-MOCVD法にて作製したZnO:Euにおいて、Eu^{3+}発光特性について評価を行った。初めに作製したZnO:Euにおいて、間接励起機構の確認を行った。励起PL測定

により、ZnO のバンドギャップ以上の励起エネルギーにおいて Eu^{3+}発光が観測され、間接励起機構の存在が証明された。Eu^{3+}発光特性のアニール条件依存性を検証することにより、酸素雰囲気中 500 °C 以上のアニール処理を行うと、Eu^{3+}-O_i複合欠陥の形成により電子キャリア密度が減少し、Eu^{3+}発光中心が形成されることが説明できた。Eu^{3+}発光特性の Eu 濃度依存性を検証することにより、Eu 濃度の増加に伴い、ZnO 母体における非輻射遷移、及びEu^{3+}イオンでの非輻射遷移がそれぞれ増加していることが判明し、最適 Eu 濃度は 0.1 at.% であることがわかった。Eu 濃度の増加による Eu^{3+}発光強度の改善は見込めず、その他の手法が必要である。また CEES 測定を用いることで、アニール処理により形成する Eu 発光中心は複数の種類が存在することが判明した。そして ZnO:Eu において Eu^{3+}発光強度の高輝度化には、GaN:Eu にて報告されているような「Eu^{3+}イオンへエネルギーを輸送する欠陥準位」を形成する必要があることが判明した。また多様な Eu 発光中心を、「間接励起にて発光する Eu2、Eu4」に集約し、数を増やすことが必要であることが判明した。

第 5 章では、不純物共添加による Eu^{3+}発光の高輝度化に向けた取り組みについて述べた。不純物共添加により Eu^{3+}イオン周辺局所構造の変化や欠陥準位がエネルギー輸送への効果を期待した。共添加元素には Ti、Al、Au、Ag、Cu の中から最適元素を選択した。Al では Eu^{3+}発光強度が消失し、Au ではバンド端発光強度が消失した。その他の元素ではバンド端発光強度も Eu^{3+}発光強度も ZnO:Eu と比較して半減していた。以上の点から、Au を共添加し濃度を変化させた試料において、Au 共添加効果について検討した。Au を低濃度添加した場合、間接励起において Eu^{3+}PL スペクトル形状が変化した。また温度消光が抑制される効果が観測された。これは Au 共添加により ZnO バンドギャップ中に欠陥準位が形成され、新たなエネルギー輸送プロセスが形成されたためであると考察した。以上の結果より、現段階では、ZnO:Eu よりも Eu^{3+}発光強度の増加はわずかであるが、添加元素や添加量の最適化により、不純物共添加による Eu^{3+}発光の高輝度化は可能であることが判明した。

第 6 章では、エネルギー輸送を助けるトラップ準位が添加する希土類元素の種類に起因しているかどうか検討を行った。添加希土類元素には Sm と Yb を用いた。SA-MOCVD 法にて作製された ZnO:Sm と ZnO:Yb は酸素雰囲気中でアニールした試料のみ希土類発光が観測された。このときの発光はバンドギャップ以上の波長で励起した場合に観測されており、ZnO:Sm、ZnO:Yb において間接励起機構が成り立っていることがわかった。しかし、ZnO:Eu と同様に、バンド端発光が同時に観測されており、エネルギー輸送効率が悪いことが判明

した。よって ZnO 母体においては、添加希土類元素によってトラップ準位の形成には関係が無いことが判明した。ただし、ZnO:Yb においてはバンド端発光、欠陥発光が観測されながらも、Yb^{3+}発光強度が強い。これは Yb^{3+}イオンの 4f 殻内準位が 2 準位しか存在せず、4f 準位内での非輻射が少ないなどの点があるためであると考えられる。

以上より、本研究では SA-MOCVD 法を用いることにより、報告されている ZnO:Eu に比べて、結晶性に優れ、高品質な *c* 軸配向膜が成長することが可能となり、ZnO:Eu において間接励起下における発光、つまりエネルギー輸送機構の存在を確認することに成功した。また Eu^{3+}発光中心の形成メカニズムの検討では、II-VI 族の ZnO に 3 価の Eu^{3+}イオンを添加しているため、III-V 族半導体とは異なり電荷補償が必要となり、酸素アニールによる O_i との複合欠陥で、発光中心が形成されることが推測された。形成された Eu^{3+}発光中心は、12 個の種類が存在しており、エネルギー輸送により発光可能な発光中心は僅か 2 種類のみであった。そこで Eu^{3+}発光の高輝度化に向けて、エネルギー輸送の肝となるトラップ準位に着目し、不純物共添加による能動的形成を行った。Au を共添加した場合に形成される欠陥準位が、これまでのエネルギー輸送機構を変化させる効果があることがわかった。ZnO:Eu において、トラップ準位を自己形成しない理由に関して、異なる希土類元素である Sm と Yb を添加した試料を作製し、添加希土類元素種依存性について検討した。その結果、エネルギー輸送モデルには大きな相違は無く、希土類添加酸化亜鉛固有の特長であると考えられることが判明した。

今後の課題

本研究により、希土類添加酸化亜鉛におけるエネルギー輸送機構に関する見識を広げることが可能となった。しかし、応用面で考えるとその発光強度は乏しく、希土類発光の高輝度化が必要である。本研究により、高輝度化に向けた不純物共添加には一定の効果が判明したが、大きなブレイクスルーとはなっていない。しかしより詳細な研究と材料探索により、希土類発光の高輝度化は可能であると思われる。今後の研究の進歩を願い、本論文の閉めとさせていただく。

謝辞

本論文を作製するにあたり、懇切なご指導、研究者としてのご助言を賜りました主査の大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 藤原康文 教授に心から感謝致します。

副査の大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 掛下知行 教授、大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 山下弘巳 教授、大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 寺井慶和 講師の先生方には、本論文を纏めるにあたり、懇切なご検討とご指導を賜りまして、深く感謝しております。

大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 寺井慶和 講師には、副査として本論文の作製にあたり、何度もご討論して頂くだけでなく、様々な問題解決にご尽力・的確なご助言頂きましたことを心から感謝致します。6年間先生の下で過ごすことができた事は大きな財産であり、また無駄にせぬよう今後も精進して参りたいと思います。研究だけでなく研究室での生活など多くのことについて貴重な時間を割いて有意義なご助言を頂いた西川敦氏に深く感謝致します。研究のご助言をいただきました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 小泉淳 助教に感謝します。円滑な研究活動が行えるようご尽力して頂いた、藤原研究室の秘書を務めて頂いている榎原美智恵氏に感謝いたします。

大阪大学産学連携本部サイエンス・テクノロジー・アントレプレナーシップ・ラボラトリー 兼松泰男 教授には、研究について貴重なご意見を頂き感謝致します。大阪大学産学連携本部サイエンス・テクノロジー・アントレプレナーシップ・ラボラトリー 市田秀樹 助教には、丁寧なご助言を頂き、特に実験・解析に関して多大なるご指導を賜り、感謝しても感謝しきれません。その他、大阪大学産学連携本部サイエンス・テクノロジー・アントレプレナーシップ・ラボラトリーの方々には様々な面でお世話になり、心から感謝致します。

本研究の遂行にあたりご援助いただきました、グローバルCOEプログラム「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」および、その関係者の皆様には感謝しております。

共に協力し研究を進めさせて頂いた藤原研究室の研究メンバーの皆様には、研究生活を共にした仲間として心より感謝いたします。最後に私事ではありますが、精神的に支え、多くの援助を頂き、数々の自由を許していただいた家族に感謝いたします。

平成24年12月27日

辻　尭宏

平成 25 年 2 月現在

研究業績リスト

本論文を構成する論文

[1] **T. Tsuji**, Y. Terai, M. H. Kamarudin, and Y. Fujiwara:
"Formation of Eu^{3+} luminescent centers in Eu-doped ZnO grown by sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition"
submitted to Journal of Luminescence.

[2] **T. Tsuji**, Y. Terai, M. H. Kamarudin, K. Yoshida, and Y. Fujiwara:
"Concentration quenching in Eu-doped ZnO grown by sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition,"
Journal of Luminescence **132**, 3125-3128 (2012).

[3] **T. Tsuji**, Y. Terai, M. H. Kamarudin, M. Kawabata, and Y. Fujiwara:
"Photoluminescence properties of Sm-doped ZnO grown by sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition,"
Journal of Non-Crystalline Solids **358**, 2443-2445 (2012).

[4] Y. Terai, K. Yamaoka, K. Yoshida, **T. Tsuji** and Y. Fujiwara,
"Photoluminescence properties of Eu-doped ZnO films grown by sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition",
Physica E: **42**, 2834-2836 (2010).

その他の論文

[1] Y. Terai, **T. Tsuji**, K. Noda, and Y. Fujiwara:
"Photoluminescence properties of Er-doped β–$FeSi_2$ grown by ion beam synthesis methods,"
Physica E **42**, 2846-2848 (2010).

[2] Y. Fujiwara, K. Fujii, A. Fujita, Y. Ota, Y. Ito, T. Kawasaki, K. Noguchi, **T. Tsuji**, A. Nishikawa, and Y. Terai:
"Luminescence properties in Er,O-codoped GaAs light-emitting devices with double excitation mechanism,"

Materials Research Society Symposium Proceedings, Rare-Earth Doping of Advanced Materials for Photonic Applications, Vol. 1111, edited by V. Dierolf, Y. Fujiwara, U. Hommerich, P. Ruterana, and J. M. Zavada (Materials Research Society, Pennsylvania, 2009) pp. 143-148.

[3] Y. Ota, K. Fujii, Y. Ito, T. Kawasaki, K. Noguchi, **T. Tsuji**, Y. Terai, and Y. Fujiwara:
"Optical properties of GaInP/GaAs:Er,O/GaInP laser diodes grown on p-type GaAs substrates by organometallic vapor phase epitaxy,"
IOP Conference Series: Materials Science and Engineering **1**, 012022/1-4 (2009).

国際学会発表

[1] **T. Tsuji**, Y. Terai, M. H. Kamarudin, and Y. Fujiwara:
"Growth of rare-earth doped ZnO by sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition,"
International Symposium on Materials Science and Innovation for Sustainable Society -Eco-Materials and Eco-Innovation for Global Sustainability- (ECO-MATES 2011), **PT3-16**, Hotel Hankyu Expo Park, Osaka, Japan, November 28-30 (2011).

[2] **T. Tsuji**, Y. Terai, M. H. Kamarudin, and Y. Fujiwara:
"Effects of Cu co-doping on photoluminescence properties in Eu-doped ZnO,"
7th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, **PH-21**, Icho-Kaikan, Osaka University, Osaka, Japan, November 10-11 (2011).

[3] **T. Tsuji**, Y. Terai, M. H. Kamarudin, K. Yoshida, and Y. Fujiwara:
"Eu concentration dependence of Eu^{3+} emission in Eu-doped ZnO grown by sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition,"
2011 European Materials Research Society Fall Meeting (E-MRS2011), **VIII3**, Warsaw, Poland, September 18-23 (2011).

[4] **T. Tsuji**, Y. Terai, M. H. Kamarudin, M. Kawabata, and Y. Fujiwara:
"Photoluminescence properties of Sm-doped ZnO grown by sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition,"
24th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS24), **1B2-3**, Nara, Japan, August 21-26 (2011).

[5] Y. Terai, **T. Tsuji**, M. H. Kamarudin, and Y. Fujiwara: **[Invited talk]**

"Luminescence properties of Eu-doped ZnO grown by sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition, "
2011 Materials Research Society Spring Meeting, **V2.1**, San Francisco, USA, April 28-29 (2011).

[6] **T. Tsuji**, Y. Terai, M. Kamarudin, K. Yoshida, and Y. Fujiwara:
"Formation of Eu^{3+}-Luminescent Centers in Eu-Doped ZnO by Thermal Annealing,"
3nd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2011), **P4-012A**, Nagoya, Japan, March 6-9 (2011).

[7] Y. Fujiwara, K. Noguchi, **T. Tsuji**, T. Kawasaki, A. Nishikawa, and Y. Terai:
"1.5 μm Er-2O electroluminescence in laser diodes with Er,O-codoped GaAs,"
3rd Workshop of Impurity Based Electroluminescent Devices and Materials, **06**, Tossa de Mar, Spain, September 30-October 3 (2009).

[8] A.Nishikawa, K. Noguchi, **T. Tsuji**, R. Wakamatsu, Y. Ota, Y. Terai, and Y. Fujiwara:
"Electroluminescence properties of GaInAs/Er,O-codoped GaAs/GaInP double quantum well laser diodes,"
5th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, **P1-52**, Icho-Kaikan, Osaka University, Suita, Osaka, September 1-3 (2009).

[9] **T. Tsuji**, T. Mahara, H. Ichida, A. Nishikawa, Y. Terai, Y. Kanematsu, and Y. Fujiwara:
"Optical gain in Er,O-codoped GaAs,"
5th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, **P1-35**, Icho-Kaikan, Osaka University, Suita, Osaka, September 1-3 (2009).

[10] Y. Terai, **T. Tsuji**, K. Noda, and Y. Fujiwara:
"Photoluminescence properties of Er-doped β–$FeSi_2$ grown by ion beam synthesis methods,"
14th International Conference on Modulated Semiconductor structures (MSS-14), **Mo-mP18**, Kobe, Japan, July 19-24 (2009).

[11] Y. Fujiwara, Y. Ota, Y. Ito, K. Noguchi, **T. Tsuji**, T. Kawasaki, A. Nishikawa, and Y. Terai:
"Electroluminescence properties of 1.5 μm light-emitting devices with Er,O-codoped GaAs,"
25th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS25), **Mon-2.3po**, St. Petersburg, Russia, July 20-24 (2009).

[12] Y. Ota, K. Fujii, Y. Ito, T. Kawasaki, K. Noguchi, **T. Tsuji**, Y. Terai, and Y. Fujiwara:

"Optical properties of GaInP/GaAs:Er,O/GaInP laser diodes grown on p-type GaAs substrates by organometallic vapor phase epitaxy,"
IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA2008), Nagoya Congress Center, Nagoya, December 9-13 (2008).

[13] Y. Fujiwara, K. Fujii, A. Fujita, Y. Ota, Y. Ito, T. Kawasaki, K. Noguchi, **T. Tsuji**, and Y. Terai:
"Luminescence properties in Er,O-codoped GaAs light-emitting devices with double excitation mechanism,"
2008 Materials Research Society Fall Meeting (MRS2008), **D1.2**, Boston, USA, December 1-5 (2008).

国内学会・研究会発表

[1] **辻 尭宏**, 寺井 慶和, 苗 偉, Dierolf Volkmar, 藤原 康文:
"Investigation of Eu^{3+} emission centers in Eu-doped ZnO by combined excitation emission spectroscopy"
第 73 回応用物理学会学術講演会, **13p-F1-1**, 愛媛大学城北地区・松山大学文京キャンパス, 愛媛県松山市, 9 月 11-14 日(2012). （口頭発表）

[2] **T. Tsuji**, Y. Terai, W. Miao, H. Hatagishi and Y. Fujiwara:
"PL properties of Eu^{3+} in Eu,Au-codoped ZnO grown by SA-MOCVD"
SA-MOCVD 法で成長した Eu,Au 共添加 ZnO における Eu^{3+}発光特性の評価
31st Electronic Materials Symposium, **Th1-22**, pp. 125-126, ラフォーレ修善寺、伊豆市、7 月 12 日(2012). （ポスター発表）

[3] **辻 尭宏**, 寺井 慶和, 苗 偉, 畑岸 幸浩, 藤原 康文：
"Eu,Au 共添加 ZnO における Eu^{3+}発光特性"
第 59 回応用物理学関係連合講演会、**17p-E2-7**. 早稲田大学、東京都新宿区、3 月 16 日 (2012).（口頭発表）

[4] **辻 尭宏**、寺井 慶和、ビン・カマルディン・ムハマド・ハキム、藤原 康文：
"Eu 添加 ZnO における不純物共添加効果の検証"
第 72 回応用物理学会学術講演会、**1p-P11-9**, 山形大学小白川キャンパス、山形市、9 月 1 日 (2011). （口頭発表）

[5] **T. Tsuji**, Y. Terai, M. H. Kamarudin, M. Kawabata, and Y. Fujiwara

"Growth of Sm-doped ZnO by sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition"
30th Electronic Materials Symposium, **Fr2-4**, pp. 291-292, ラフォーレ琵琶湖、守山市、7 月 1 日 (2011). （ポスター発表）

[6] **辻 尭宏**, 寺井 慶和, Muhammad Hakim Kamarudin, 川端 雅俊, 藤原 康文：
"SA-MOCVD 法による Sm 添加 ZnO の作製と発光特性評価"
第 58 回応用物理学関係連合講演会、**25p-BW-11**, 神奈川工科大学、厚木市、3 月 25 日 (2011).（口頭発表）

[7] **辻 尭宏**, Muhammad Hakim Kamarudin, 吉田 一樹, 寺井 慶和, 藤原 康文：
"SA-MOCVD 法により作製した Eu 添加 ZnO 薄膜における Eu^{3+}発光中心の形成メカニズムの検討"
日本材料学会半導体エレクトロニクス部門研究会、**B04**, 大阪府立大学、堺市、11 月 20 日 (2010).（口頭発表）

[8] **辻 尭宏**, Muhammad Hakim Kamarudin, 吉田 一樹, 寺井 慶和, 藤原 康文：
"Eu 添加 ZnO 薄膜における Eu^{3+}発光と抵抗率の相関"
第 71 回応用物理学会学術講演会、**14p-ZM-2**, 長崎大学、長崎市、9 月 14 日 (2010).（口頭発表）

[9] **T. Tsuji**, Y. Terai, K. Yoshida, M. H. Kamarudin, and Y. Fujiwara:
"Growth of Eu-doped ZnO by sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition"
29th Electronic Materials Symposium, **Th1-3**, pp. 69-70, ラフォーレ修善寺、伊豆市、7 月 15 日 (2010). （ポスター発表）

[10] **辻 尭宏**, 市田 秀樹, 西川 敦, 寺井 慶和, 兼松 泰男, 藤原 康文：
"Er,O 共添加 GaAs における光学利得の評価（II）"
第 70 回応用物理学会学術講演会、**10p-TD-11**, 富山大学、富山市、9 月 10 日 (2009). （口頭発表）

[11] **T. Tsuji**, T. Mahara, H. Ichida, A. Nishikawa, Y. Terai, Y. Kanematsu, and Y. Fujiwara：
"Optical gain in Er,O-codoped GaAs"
28th Electronic Materials Symposium, **A-13**, pp. 31-32, ラフォーレ琵琶湖、草津市、7 月 8 日 (2009). （ポスター発表）

[12] **辻 尭宏**, 馬原 隆徳, 市田 秀樹, 西川 敦, 寺井 慶和, 兼松 泰男, 藤原 康文：

"Er,O 共添加 GaAs における光学利得の評価"
第 56 回応用物理学関係連合講演会、**30a-P4-14**、筑波大学、つくば市、3 月 30 日 (2009).
（ポスター発表）

[13] **辻 尭宏**、馬原 隆徳、市田 秀樹、西川 敦、寺井 慶和、兼松 泰男、藤原 康文：
"Er,O 共添加 GaAs における光学利得の温度依存性"
日本材料学会半導体エレクトロニクス部門研究会、大阪大学、吹田市、3 月 17 日 (2009).
（口頭発表）

受賞

[1] International Symposium on Materials Science and Innovation for Sustainable Society (ECO-MATES 2011, Osaka, November 28-30)において、ECO-MATES 2011 Promotion Award を受賞

[2] 論文"Concentration quenching in Eu-doped ZnO grown by sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition"に対して、グローバル COE プログラム「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」より論文賞を受賞

[3] グローバル COE プログラム「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」の第 5 回シンポジウムのポスターセッションにて、優秀ポスター賞を受賞