

**XAFS による深紫外光用 Gd 添加 AlN 薄膜の Gd の局所構造に及ぼす
バッファ層形成温度の影響の解明**
**Analysis of the Formation Temperature Effect of the Buffer Layer
Affecting Local Structure Around Gd of AlN:Gd Films for Deep
Ultraviolet Light by XAFS**

小林 幹弘^a, 石原 嗣生^b, 泉 宏和^b, 西本 哲朗^a,
田中 寛之^a, 喜多 隆^c, 來山 真也^c, 市井 邦之^c
Mikihiro Kobayashi^a, Tsuguo Ishihara^b, Hirokazu Izumi^b, Tetsurou Nishimoto^a,
Hiroyuki Tanaka^a, Takashi Kita^c, Shinya Kitayama^c, Kuniyuki Ichii^c

^a(株)ユメックス, ^b兵庫県立工業技術センター, ^c神戸大学
^aYUMEX Inc., ^bHyogo Prefectural Institute of Technology, ^cKobe University

我々は紫外光用蛍光体として有望な Gd 添加 AlN 薄膜の高輝度化に関する研究を進めた結果、薄膜と基板の間にバッファ層を設けると薄膜の結晶性が向上し、発光強度が増大する事を見出した。今回、バッファ層の形成温度が Gd の局所構造に与える影響について調べるため、放射光 X 線を用いた局所構造解析を行った。しかしながら、Gd 添加濃度が 0.1mol%程度の低濃度試料では蛍光 X 線強度が小さいため、k 値が大きくなるに従い XAFS 振動と測定ノイズとの分離が困難になり、第 2 配位に関する信頼性の高いデータが得られなかった。

キーワード： Gd 添加 AlN、深紫外光源、XAFS

背景と研究目的：

我々は水銀ランプの代替利用を目的に窒化アルミニウム(AlN)を母体として希土類元素ガドリニウム(Gd)を添加し、Gd の f-f 電子遷移を利用した水銀フリー深紫外光源用 Gd 添加 AlN 薄膜の開発を進めている[1][2]。反応性高周波マグネトロンスパッタリング法により、500°C以下の低い温度で石英ガラス基板上に作製した Gd 添加 AlN 薄膜は、X 線回折測定の結果、(0001)方向に優先配向した結晶性の優れたものが得られており、バッファ層の成膜温度を高くするに伴って薄膜の優先配向が向上することを見出している。

これまでの XAFS 測定から、第 2 配位のピーク強度の増加がカソードルミネッセンス(CL)強度の増加に寄与する事を確認しており、XAFS 解析により Gd の局所構造を調べることで、CL 強度の増加に繋がる因子を解明することが可能になると考えている。前回の測定では、バッファ層の形成が Gd-Al または Gd-Gd の結合距離の均一性を向上させて濃度消光を抑制し、CL 強度の増大に繋がっている事を見出した[3]。

本研究では、XAFS 測定により Gd 添加 AlN 薄膜の Gd 局所構造に及ぼすバッファ層形成温度の影響について解明する事を目的とした。

実験：

測定試料である Gd 添加 AlN 薄膜は、アルゴンと窒素の混合ガス中、反応性高周波マグネトロンスパッタリング法により作製した。バッファ層の形成には 4N 金属 Al ターゲットを用い、Gd 添加 AlN 薄膜は Al ターゲット上に 3N 金属 Gd チップを配置した同時スパッタリング法で、形成した。AlN バッファ層は 200°Cと 500°Cの成膜温度で石英ガラス基板上に形成し、続けて Gd 添加 AlN 薄膜の発光層を 200°Cの成膜温度で成膜した。なお、バッファ層を 500°Cで形成した試料は、基板温度が 200°Cに下がった後、発光層の成膜を行った。XAFS 測定は BL14B2 を使い、準備した Gd 添加 AlN 薄膜の Gd-L3 吸収端のスペクトルは室温で 19 素子 SSD を用いた蛍光 XAFS 法により測定を行った。

結果および考察：

図 1 にバッファ層を 200℃、及び 500℃で成膜した Gd 添加濃度 6mol% の Gd 添加 AlN 薄膜の XRD 測定結果を示す。バッファ層形成温度が 200℃よりも 500℃の試料の方が、AlN(0002)回折ピークの強度が大きい事が分かる。

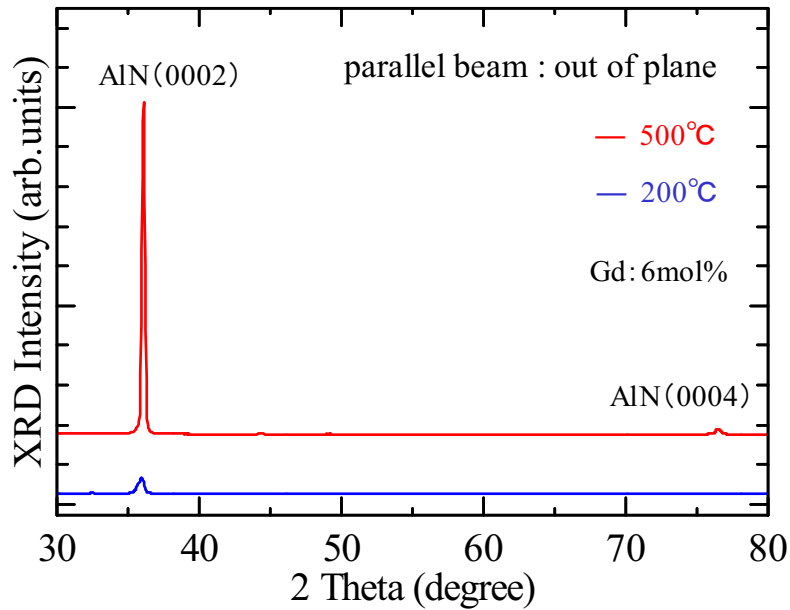


図 1. バッファ層を 200℃及び 500℃で形成した Gd 添加 AlN 薄膜の XRD 測定結果

図 2 にバッファ層を 200℃及び 500℃で 80 分形成した上に発光層を 200℃で 60 分成膜した Gd 添加濃度 6mol% の試料について、約 1 時間の測定により得られた Gd-L₃ 吸収端の動径構造関数を示す。200℃と 500℃の試料では、第 2 配位ピーク強度がほとんど同じ結果が得られた。これより XRD 回折強度の違いは大部分バッファ層の結晶性によるものであり、Gd 局所構造に大きな違いは現れていない事が分かる。

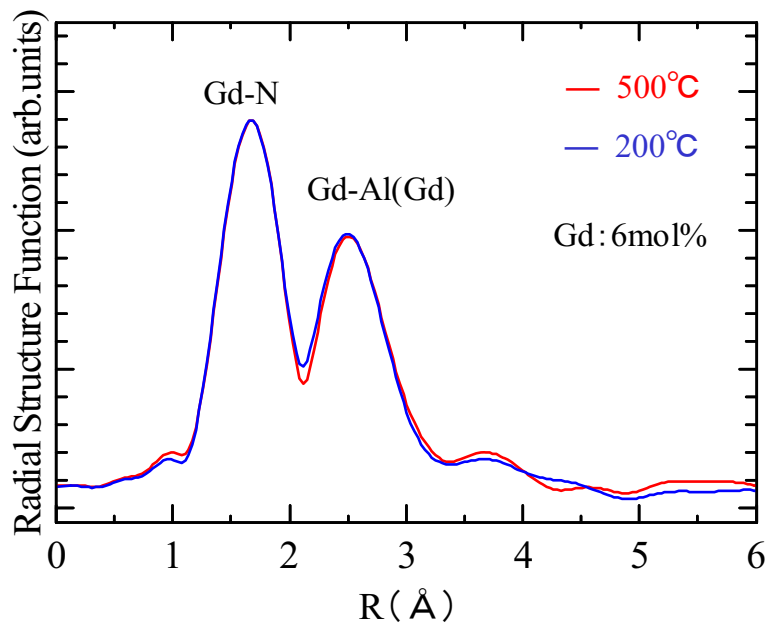


図 2. バッファ層形成温度による Gd-L₃ 吸収端の動径構造関数の変化

図3にバッファ層を200°Cで80分形成した上に発光層を200°Cで60分成膜したGd添加濃度0.1、1、および6mol%の試料について、測定により得られたGd-L₃吸収端のXAFS振動データを示す。薄膜試料であるため、Gd濃度が1および6mol%の試料の測定には約1時間を要し、さらに希薄な0.1mol%の試料の測定には、8回積算を行い、約9時間をかけた。しかしながら、蛍光X線強度が小さいため、図3に示すように、k値が大きくなるに従いXAFS振動と測定ノイズとの分離が困難になり、第2配位に関する信頼性の高いデータが得られなかった。バッファ層を500°Cで成膜した試料でも同様に、Gd添加濃度が0.1mol%の低濃度試料は信号強度が弱いため、信頼性の高いデータが得られなかった。

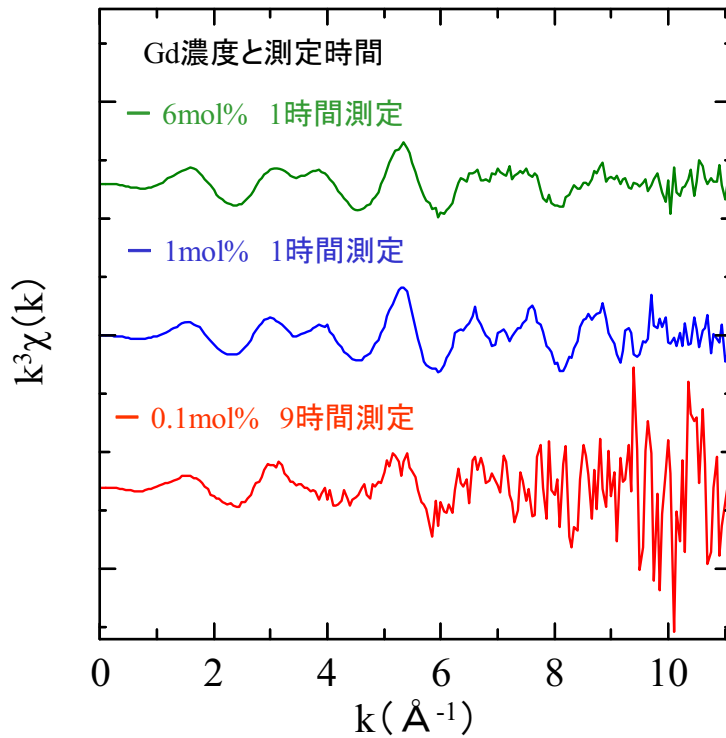


図3. Gd-L₃吸収端のXAFS振動データ
(バッファ層：200°C、発光層：200°C)

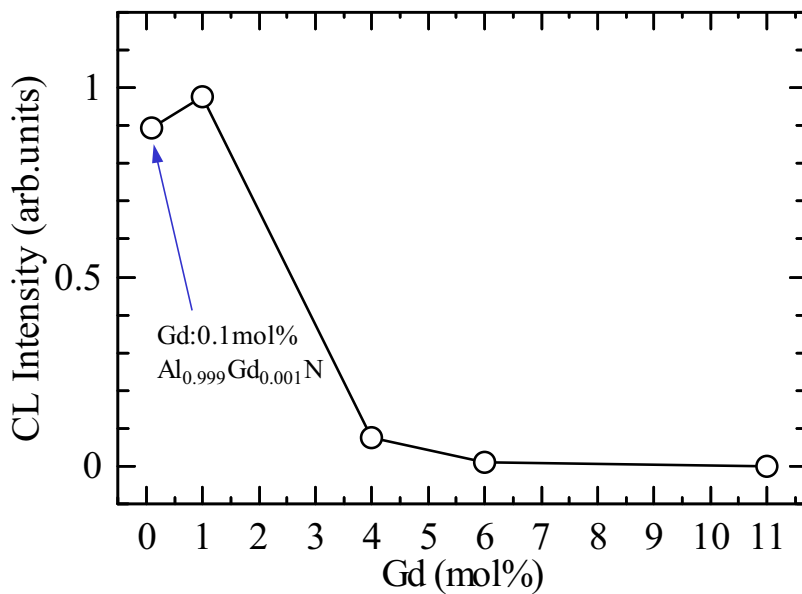


図4. 種々の濃度のGdを添加したAlN薄膜のCL強度変化

図 4 に基板温度 200°C でバッファ層なしの発光層のみ成膜した種々の濃度の Gd を添加した AlN 薄膜の CL 強度を示す。Gd 添加濃度が薄いほど、特に、0.1~1mol% において、CL 強度が最大値を示していることから、今後、1mol% 以下の試料の測定および詳細な解析が必要である。

今後の課題：

今回の測定では Gd 添加濃度が 0.1~1mol% 間の低濃度試料についても測定データが得られるように、Gd 添加濃度が 0.2、および 0.5mol% の試料も準備し、積算回数を増やし測定時間を長くして測定を行い、低濃度 Gd 添加 AlN 薄膜の Gd 局所構造に及ぼすバッファ層形成温度の影響を解明する。

参考文献：

- [1] T. Kita et al., *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 21190, (2008).
- [2] S. Kitayama et al., *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **1**, 012001, (2009).
- [3] 小林幹弘 他, 平成 22 年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書, (2010A1711).