

XAFSによる深紫外用低濃度 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

Clarification of Buffer Layer Formation Temperature Influence on Local Structure of Gd in Low Concentration Gd Addition AlN Thin 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, Tetsuro 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

Gd 添加濃度が 0.1mol% の AlN 薄膜試料において、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に XAFS 測定を行った。その結果、バッファ層の形成温度が高い方が動径構造関数の第 2 配位のピーク強度が減少していた。カーブフィッティングの結果より成膜温度の高い試料の方が Debye-Waller 因子の値が大きくなり Gd の周囲の配位構造が乱れている可能性が示唆され、そのことによりカソードルミネッセンス強度が減少したと推測した。

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]。カソードルミネッセンス(CL)強度が高い Gd 添加 AlN 薄膜を得るためには、AlN バッファ層の形成が必要であり、Gd 添加濃度だけでなく、バッファ層の形成温度によっても CL 強度が大きく異なることを見いだしている[3][4]。前回の重点産業利用課題 2010B1814 において、AlN バッファ層の形成温度が、Gd サイトの配位対称性に及ぼす影響について検討を行った[5]。しかしながら、Gd 濃度 0.1mol% の低濃度試料では、エッジジャンプが極端に小さく k 値が大きくなるに従い EXAFS 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結果が得られなかった。そこで本研究では、積算回数を増やして、第 2 配位に関する信頼性の高いデータを得ることを目的とした。また、同じ成膜条件でも CL 強度が大きく異なる石英基板上とサファイア基板上への成膜試料での Gd の局所構造の違いについても検討した。

実験方法：

試料は、反応性高周波マグネトロンスパッタリング法により、石英ガラス基板および c 面サファイア基板上に AlN バッファ層を 700 nm 形成した後、AlN に Gd を 0.1~11mol% 添加した発光層を 700 nm 成膜した。バッファ層および発光層は、いずれも 200~500℃ で形成した。Gd-L₃ 吸収端のスペクトル測定は、BL14B2 で行った。発光層の Gd 添加 AlN 薄膜は、Gd 量が少ないため、19 素子 SSD を用いた蛍光 XAFS 法により室温で測定した。試料および基板からの回折 X 線の影響を低減させるために試料を揺動させ、Gd 添加量が比較的多い 6 および 11mol% の試料では X 線入射角を 10° として、Gd 添加量が比較的少ない 0.1~1.8mol% の試料では X 線入射角を 4° として測定した。1 回の測定には約 1 時間を要し、Gd 添加量の少ない試料では、解析を行うのに十分な品質のデータを得るため 2~5 回の積算を行った。

実験結果および考察：

石英ガラス基板上にバッファ層を 200°C および 500°C で形成した後、Gd 添加量 0.1mol% の発光層を 200°C で形成した試料について、測定により得られた Gd-L₃ 吸収端の EXAFS 振動データを図 1 に、 $2\text{Å}^{-1} < k < 10.5\text{Å}^{-1}$ の範囲でフーリエ変換を行うことによって得た動径構造関数を図 2 に示す。Gd 添加量が 0.1mol% と希薄な場合においても、バッファ層の形成温度が 500°C と高い場合には、Gd-L₃ 吸収端の動径構造関数における第 2 配位に相当するピーク強度が弱くなっていた。これには 2 つの理由が考えられる。第 1 には、バッファ層を 500°C で形成した後、発光層を 200°C で成膜する際に、AlN バッファ層表面が酸化により変形して、発光層に影響を及ぼしていることが考えられる。薄膜中の酸素濃度を二次イオン質量分析法(SIMS)により測定した結果、バッファ層と発光層界面の酸素イオン濃度は、500°C で形成した方が $5 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ と 200°C で形成した場合よりも 1 桁高くなっており、形成温度が 500°C と高温の方が酸素を取り込み易いことが分かっている。第 2 には、500°C で形成した結晶性の良いバッファ層は、その上部に成膜される発光層に対しても緩和の小さな AlN 格子を形成するように働き、イオン半径の大きな Gd が AlN 格子内に分散することができなくなったものと考えられる。これらの要因が CL 強度の低下につながったと考えられる。

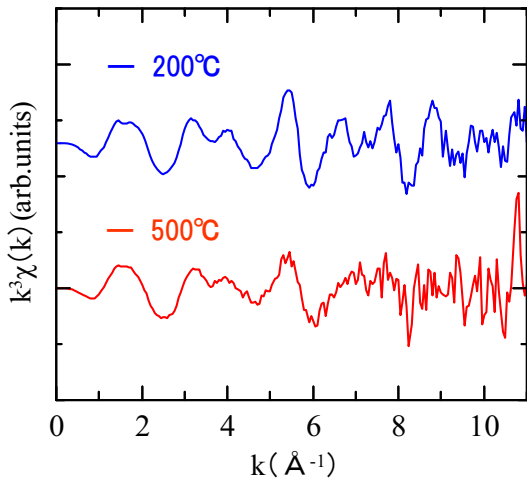


図1. Gd-L₃吸収端のEXAFS振動データ
(バッファ層の形成温度:200°C及び500°C)

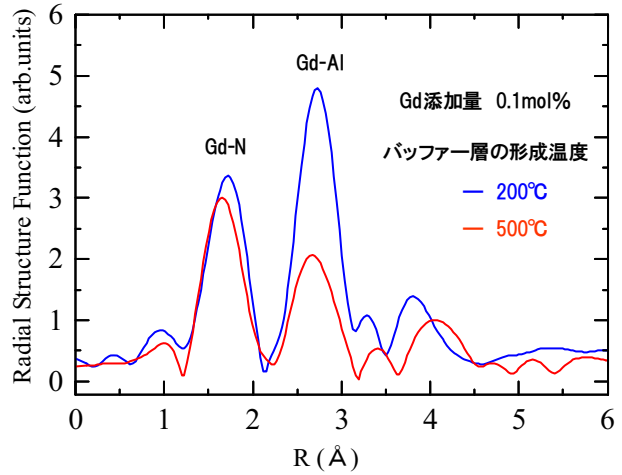


図2. Gd-L₃吸収端の動径構造関数
(バッファ層の形成温度:200°C及び500°C)

カーブフィッティングにより得られたパラメータを表 1 に示す。フィッティングは添加した Gd がウルツ鉱型 AlN の Al に置換した場合を仮定して、第 1 近接を 4 配位、第 2 近接を 12 配位に固定して行った。解析結果より、第 2 近接原子の Debye-Waller 因子の値は、形成温度 200°C の場合より 500°C の場合の方が大きくなっていった。動径構造関数における第 2 配位のピーク強度減少は、Debye-Waller 因子の値が大きくなり、Gd の周囲の局所構造が大きく乱れた事が原因であると考えられる。

表 1. カーブフィッティング結果

成膜温度(°C)		基板	結合種	配位数 N(個)	結合距離 R(Å)	Debye-Waller 因子 $\Delta\sigma^2(\text{Å}^2)$
バッファ層	発光層					
200	200	石英ガラス	Gd-N	4	2.28	0.0099
			Gd-Al	12	3.19	0.0133
500	200	石英ガラス	Gd-N	4	2.23	0.0124
			Gd-Al	12	3.22	0.0291

石英ガラス基板上に、バッファー層を 200°C で形成した後、Gd 添加量が 0.1~11mol% の発光層を 200°C で形成した試料について、測定により得られた Gd-L₃ 吸収端の EXAFS 振動データを図 3 に、 $2\text{\AA}^{-1} < k < 10.5\text{\AA}^{-1}$ の範囲でフーリエ変換を行うことによって得た動径構造関数を図 4 に示す。Gd 添加量が少なくなるに従って、第 1 近接に相当する Gd-N に基づくピークは、ほとんど変化しないのに対し、第 2 近接に相当する Gd-Al に基づくピークは、単調に強度が増加していく傾向が見られた。

Gd 濃度による Debye-Waller 因子の変化を図 5 に、また結合距離の変化を図 6 に示す。測定データを解析した結果、低濃度の試料ほど第 2 近接の Debye-Waller 因子の値が小さくなっていった。これは第 2 近接に相当する Gd-Al における結合距離のバラツキが小さくなったためと考えられる。Gd 添加量が 11mol% から 0.1mol% へ減少するにつれて Gd が結晶中で均一に分散し、Gd 周辺の結合距離のバラツキが減少することで Gd-Gd 間の発光再吸収効果が抑制され、CL 強度が向上したものと考えられる。

(石英ガラス基板上的試料の解析結果)

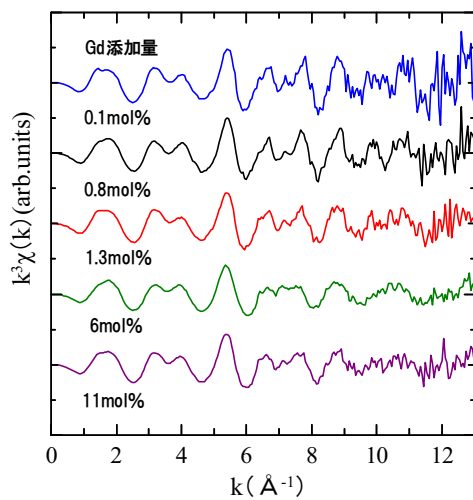


図 3. EXAFS 振動データ

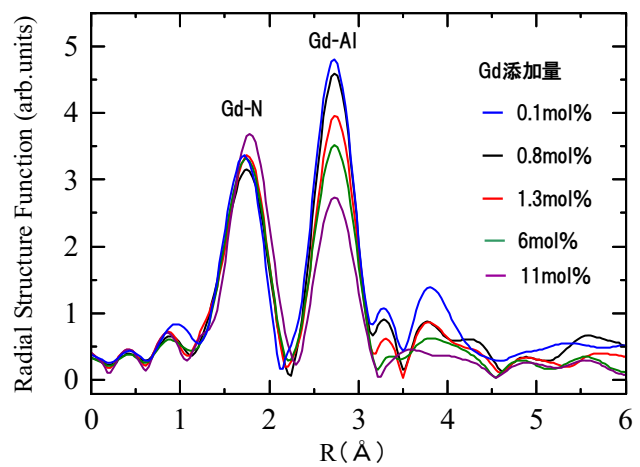


図 4. Gd-L₃ 吸収端の動径構造関数

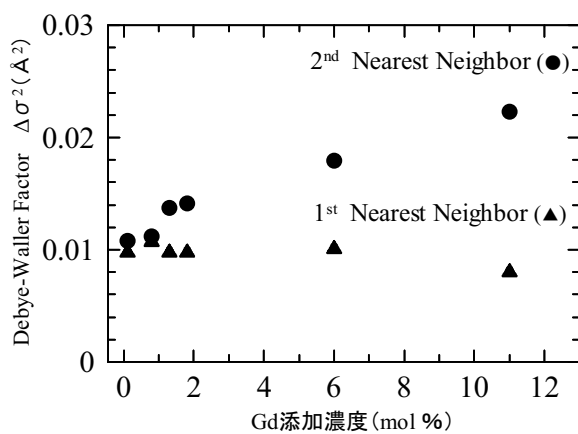


図 5. Gd 濃度による Debye-Waller 因子の変化

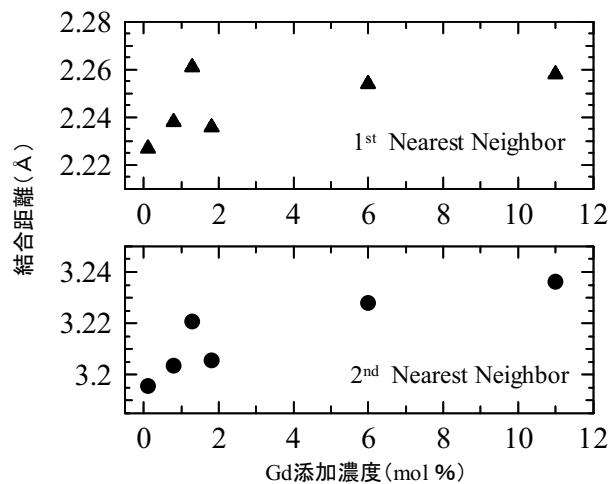


図 6. Gd 添加濃度による結合距離の変化

基板の影響を調べるために、c 面サファイア基板上で同様に作製した Gd 添加 AlN 薄膜についても測定を行った。測定により得られた Gd-L₃ 吸収端の EXAFS 振動データを図 7 に、 $2\text{\AA}^{-1} < k < 10.5\text{\AA}^{-1}$ の範囲でフーリエ変換を行うことによって得た動径構造関数を図 8 に示す。その結果、石英

ガラス基板の場合とは異なり、第1近接および第2近接に相当するピークの強度は、いずれもGd添加量が少なくなるほど強くなる傾向が見られた。また、図4の同じ形成温度200°Cの結果と比較すると、サファイア基板上に形成した低濃度Gd試料の方が、石英ガラス基板上に形成した試料よりも、第1近接に相当するピーク強度は強く、第2近接に相当するピークの強度は弱かった。これらの傾向の違いは、X線回折の結果から、石英ガラス基板上に形成した薄膜は001優先配向膜であるのに対して、サファイア基板上に形成した薄膜はエピタキシャル膜であり、そのためサファイア基板に大きく束縛された結晶構造をとっていることが要因であると考えられる。結晶の質の違いによるa軸方向の伸縮が、微小な変化もGdに大きな影響を与えていると考えている。サファイア基板上に形成した薄膜は、CL強度が石英ガラス基板とは異なる傾向を示しており、詳細は今後さらに調べる必要がある。

Gd濃度によるDebye-Waller因子の変化を図9に、また結合距離の変化を図10に示す。サファイア基板上でも石英ガラス基板の場合と同様に第1近接のDebye-Waller因子では大きな変化がないが、低濃度の試料ほど、第2近接のDebye-Waller因子の値が小さくなっていた。結合距離は第1近接、第2近接共にGd添加濃度が下がるにつれて小さくなる傾向が現れた。

(サファイア基板上の試料の解析結果)

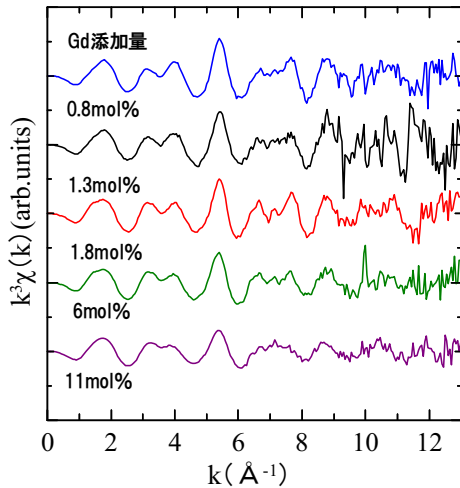


図7. EXAFS 振動データ

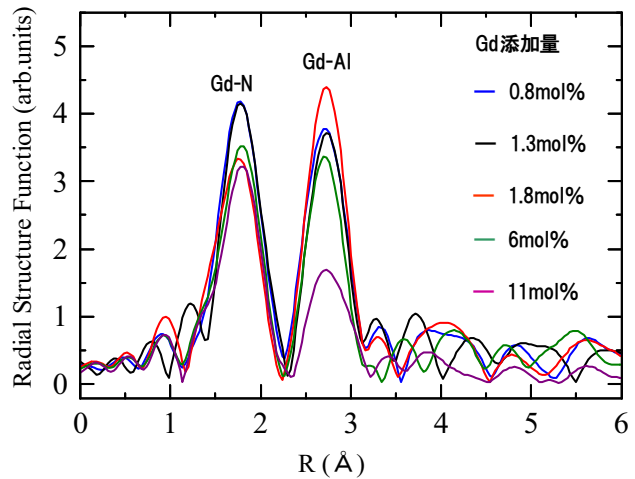


図8. Gd-L₃ 吸収端の動径構造関数

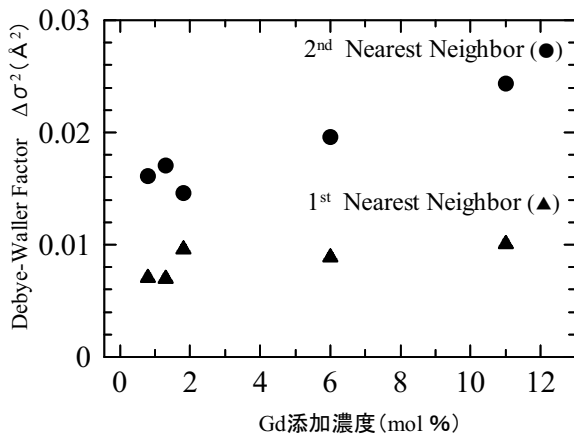


図9. Gd濃度によるDebye-Waller因子の変化

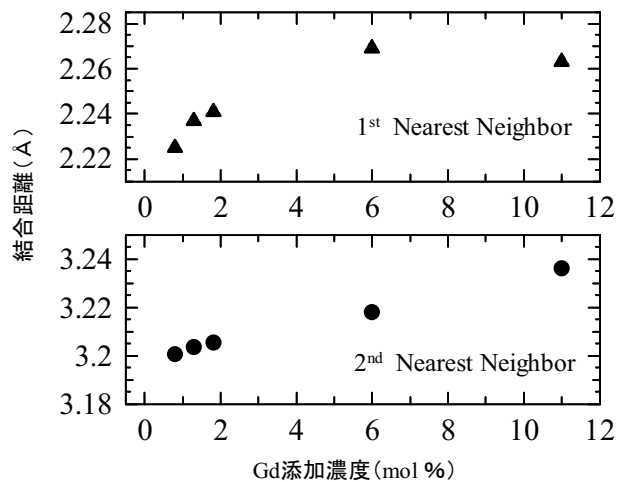


図10. Gd添加濃度による結合距離の変化

さらに、CL 強度が一番強い石英ガラス基板上に成膜した Gd 添加量 0.1mol% の試料で、基板温度の影響を検討したところ、基板温度が 200°C から 500°C へ高くなるに従い、第 1 近接に相当するピークと第 2 近接に相当するピークの強度がともに小さくなる傾向が観察された。X 線回折測定の結果から、基板温度が高くなるに従い AlN の結晶格子が c 軸方向に縮み、a 軸方向に伸びていることが分かっており、このことが Gd の局所構造にも影響を及ぼしており、そのため、CL 強度も基板温度が高くなるに従い単調に減少していると考えている。

今後の課題：

石英ガラス基板上および c 面サファイア基板上に形成した試料に関して、Gd 添加濃度の違いによる基板温度の影響を明らかにするために、結晶構造ならびに Gd の局所構造のさらなる解析を進め、CL 強度の関係について詳細に検討する。

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] 來山真也他, 2010 年秋季第 71 回応用物理学関係連合講演会 講演番号 16p-NB-1
- [4] 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, (2010).
- [5] 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 2010B1814, (2010).