

XAFS による高濃度 Gd 添加 AlN 深紫外光源用薄膜の局所構造解析 Analysis of Local Structure of AlN:Gd Film for Deep Ultraviolet Light Source Containing a High Concentration of Gd 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, 來山 真也^c
Mikihiro Kobayashi^a, Tsuguo Ishihara^b, Hirokazu Izumi^b,
Tetsurou Nishimoto^a, Hiroyuki Tanaka^a, Shinya Kitayama^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.

水銀フリー深紫外光源用蛍光体として開発を進めてきた高濃度 Gd 添加 AlN 薄膜について、放射光 X 線を用いた局所構造解析を行った。添加した発光中心である Gd イオンの添加濃度が、Gd の局所構造に及ぼす影響を XAFS 測定により調べ、カソードルミネッセンス強度との因果関係を調べた。その結果、Gd 濃度が高くなるに従い、第 2 配位に相当するピークの強度が減少した。これは AlN の Al サイトを置換した Gd の周囲の構造が大きく歪んだためであると考えられる。そのためカソードルミネッセンス強度は Gd 濃度 6mol% で最大を示し、11mol% では強度が大きく低下したと考えられる。

キーワード： Gd 添加 AlN、深紫外光源、XAFS

背景と研究目的：

欧州の WEEE&RoHS 指令など環境有害物質に関する規制は益々厳しくなっている。我々は水銀ランプの代替利用を目的に、AlN を母体として希土類元素(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の開発を行ってきた[1]。Gd 添加 AlN 薄膜のカソードルミネッセンス強度は Gd 濃度 6mol% で最大を示すが、カソードルミネッセンス強度の減少原因と Gd 局所構造との関係は解明されていない。本研究の目的は反応性スパッタリング法により作製した Gd 添加 AlN 薄膜の成膜温度、Gd 添加濃度が Gd の局所構造に及ぼす影響を XAFS 測定により詳細に調べ、発光の高輝度化に繋がる因子を解明する事である。そして、さらに Gd の存在サイト(①Al サイトに置換、②GdN クラスタが形成、③格子間サイトに存在)を明らかにすると共に、配位構造の対称性も検討する。

実験：

測定試料である Gd 添加 AlN 薄膜は、反応性スパッタリング法により 500℃以下の温度条件で石英ガラス基板(10mm×15mm×0.5mm)上に作製した。

図 1 に測定試料の外観写真を示す。干渉色のある透明な薄膜が形成されているのが分かる。測定は BL14B2 を用い、参照試料として準備した Gd₂O₃、GdF₃、Al₉₄Gd₆ 合金の Gd-L₃ 吸収端のスペクトルは透過法により、Gd 添加 AlN 薄膜、及び参照試料として作製した GdN 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。

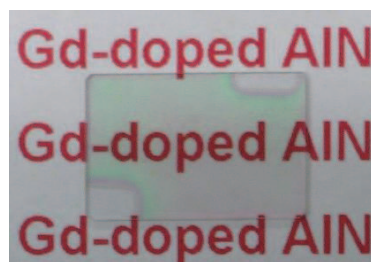


図 1. 石英ガラス基板上にスパッタリング成長した Gd 添加 AlN 薄膜

結果および考察：

図 2 に 500℃で 2 時間スパッタ成長した Al_(1-x)Gd_xN(X=0.04,0.06,0.11)薄膜について、測定より得られた Gd-L₃ 吸収端の動径分布関数を示す。何れの試料も参照試料の GdN 薄膜とは異なるパターンを示していることより、添加した Gd は GdN クラスタを形成するのではなく、AlN の Al サイトに置換していると考えられる。Gd 濃度が高くなるに従い、第 1 配位に相当する 1.7 Å 付近に見

られるピークが長距離側にシフトしており、Gd-N の結合距離が伸びていることを示している。また、 $\text{Al}_{0.89}\text{Gd}_{0.11}\text{N}$ の試料においては、第 2 配位に相当するピークの強度が減少しており、対称性が悪くなっていることを示している。我々が検討している母体材料の AlN はウルツ鉱型構造をとり、 Al^{3+} のイオン半径(0.039nm : 4 配位)と発光中心である Gd^{3+} のイオン半径(0.0938nm : 6 配位)から考えると、Gd 濃度が高くなるにしたがい、AlN の Al サイトを置換した Gd の周囲の構造が大きく歪んでいると考えられる。このことは、X 線回折測定で、Gd 濃度の増加に従い AlN の結晶性および配向性が低下することと良く一致している。そのため図 3 に示すように、Gd 添加 AlN 薄膜のカソードルミネッセンス強度は Gd 濃度 6mol% で最大を示し、Gd 濃度 11mol% では強度が大きく低下したと考えられる[1]。

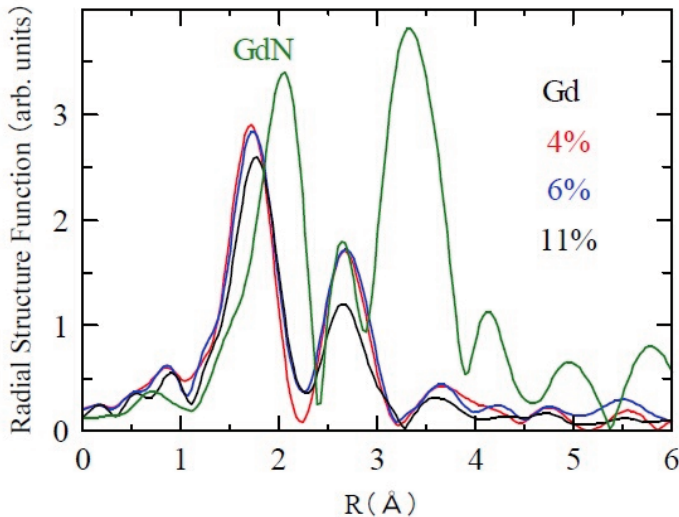


図 2. Gd-L₃ 吸収端の動径分布関数 (Gd 濃度 : 4%, 6%, 11%)

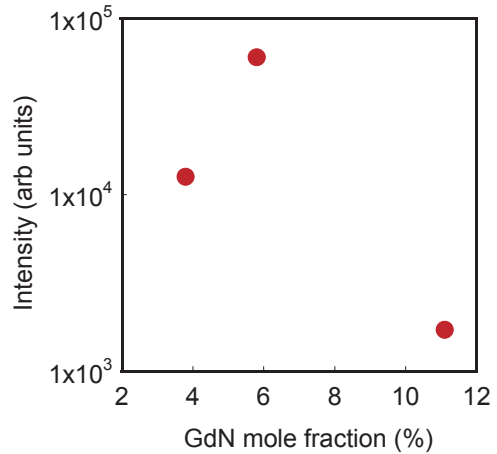


図 3. Gd 濃度と発光強度の関係

典型的なデバイスからの発光スペクトルを図 4 に示す。波長 317nm に半値幅 1nm(分光器の分解能限界)の鋭い発光ピークと波長 312nm に第 2 励起準位からの発光スペクトルを確認した。図 5 にスパッタ成長温度と発光強度の関係を示す。我々はこれまでに結晶成長温度を下げることによる発光強度の増強を見いだしている。

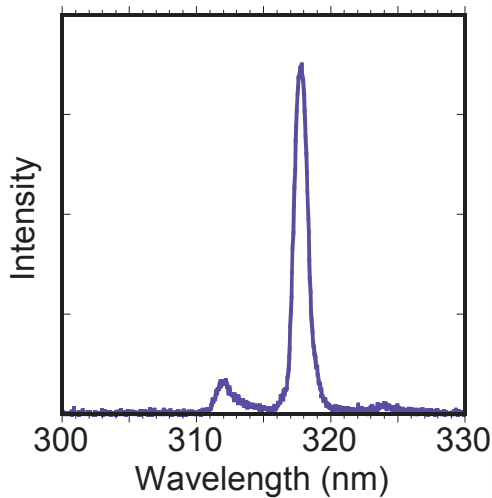


図 4. デバイスからの発光スペクトル

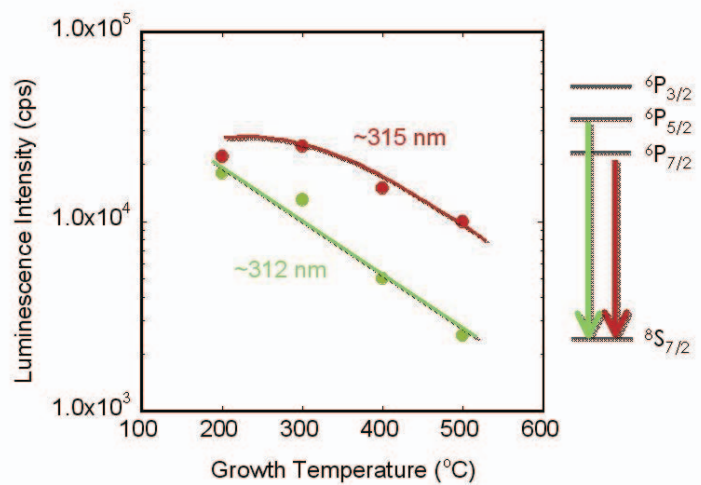


図 5. 結晶成長温度と発光強度の関係

図 6 に 30 分スパッタ成長した $\text{Al}_{0.94}\text{Gd}_{0.06}\text{N}$ 薄膜(成膜温度 : 100°C 、 300°C 、 500°C)について、測定より得られた Gd-L_3 吸収端の動径分布関数を示す。第 1 配位に相当する 1.8\AA 付近に見られるピークにほとんど変化が見られないことから、 Gd-N の配位状態に変化がないと考えられる。一方、成長温度が低いほど第 2 配位に相当する 2.7\AA 付近に見られるピークは、ピーク位置に変化が見られないが、ピーク強度は大きくなる。このことは成長温度が低いほど、ウルツ鉱型構造をとる AlN 中で、第 2 配位をとると考えられる Gd-Al または Gd-Gd の対称性が向上していることを示唆している。発光効率の向上は Gd の局所構造の配位対称性が向上していることを示唆している。

Gd の周囲の構造の対称性の向上がカソードルミネッセンス強度の増加につながると考えられるが、X 線回折測定で成長温度が低くなるにしたがい、母体である AlN の結晶性が低下するのは逆の傾向を示しており、今後詳細な解析が必要である[2]。

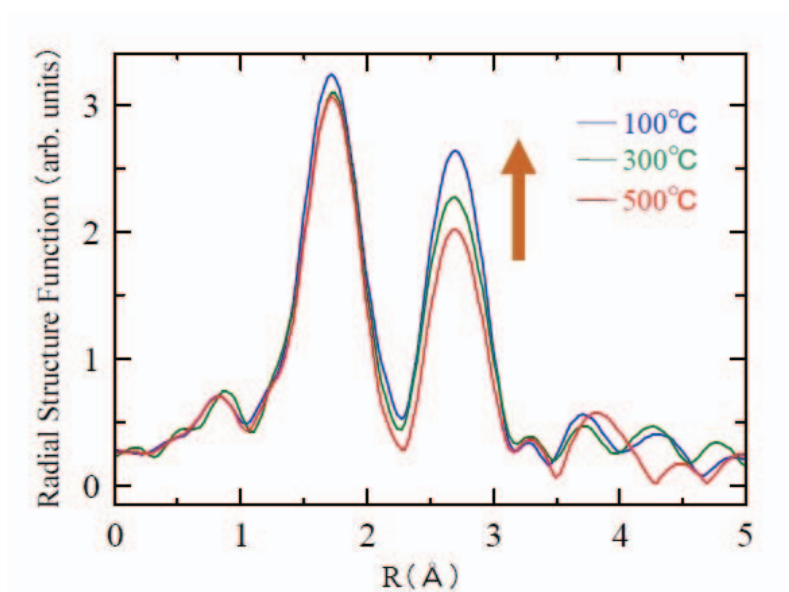


図 6. Gd-L_3 吸収端の動径分布関数
(成膜温度 : 100°C 、 300°C 、 500°C)

今後の課題 :

高濃度 Gd 添加 AlN 薄膜の局所構造に及ぼすバッファー層と膜厚の効果を明らかにし、X 線回折測定による構造解析ならびに発光特性の評価結果をあわせて、発光の高輝度化に繋がる因子を解明し、成膜プロセスの改良による Gd サイトの精密制御と高濃度 Gd 添加 AlN 薄膜の高品質化により、発光効率が增大した高輝度発光材料の開発に繋げる。

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).