

## XAFS による高濃度 Gd 添加 AlN 深紫外光源用薄膜の局所構造 に及ぼすバッファ層の効果の解明

### The Evaluation of the Effect of the Buffer Layer which gives to Local Structure of AlN:Gd Film by XAFS

小林 幹弘<sup>a</sup>, 石原 嗣生<sup>b</sup>, 泉 宏和<sup>b</sup>, 西本 哲朗<sup>a</sup>, 田中 寛之<sup>a</sup>, 來山 真也<sup>c</sup>, 喜多 隆<sup>c</sup>  
Mikihiro Kobayashi<sup>a</sup>, Tsuguo Ishihara<sup>b</sup>, Hirokazu Izumi<sup>b</sup>,  
Tetsurou Nishimoto<sup>a</sup>, Hiroyuki Tanaka<sup>a</sup>, Shinya Kitayama<sup>c</sup>, Takashi Kita<sup>c</sup>

<sup>a</sup>(株)ユメックス, <sup>b</sup>兵庫県立工業技術センター, <sup>c</sup>神戸大学  
<sup>a</sup>YUMEX Inc., <sup>b</sup>Hyogo Prefectural Institute of Technology, <sup>c</sup>Kobe 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 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。バッファ層の膜厚が、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、バッファ層の膜厚が増加するに従い、第 2 配位に相当するピークの強度が増大した。これは Gd 添加 AlN 薄膜の結晶性が向上し、Gd の凝集が抑制され、結晶中に Gd が均一に分散することで、近接 Gd 原子の発光再吸収が抑制されたことによると考えられる。

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、窒化アルミニウム(AlN)を母体として希土類元素のガドリニウム(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の開発を行ってきた[1]。これまでの研究において、高輝度化を図るために反応性スパッタリング法により作製した Gd 添加 AlN 薄膜の膜厚を増加したところ、成膜時間が 2 時間までは単調にカソードルミネッセンス(CL)強度が増加し、5 時間では逆に減少した。これは石英ガラス基板上に直接、高濃度 Gd 添加 AlN 薄膜を形成したため、優先配向が悪くなると共に結晶性が低下している事が原因であると判明し、結晶性の向上を目指して母体の AlN バッファ層の形成を検討した。バッファ層を形成した試料の CL 測定を行った結果、バッファ層の膜厚が増加するに従い、発光強度が増加することを見いだした。本研究の目的は Gd の局所構造に及ぼすバッファ層の効果を明らかにし、発光の高輝度化に繋がる因子を解明する事である。

#### 実験：

測定試料である Gd 添加 AlN 薄膜は、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で形成した。アルゴン窒素混合ガス中、200°C で石英ガラス基板(10×10×0.5mm)上に成膜を行った。AlN バッファ層を 0、20、40、80 分成膜した後、Gd 濃度 1 モル%および 6 モル%の Al<sub>(1-X)</sub>Gd<sub>X</sub>N(X=0.01, 0.06)薄膜発光層を 60 分成膜した。

図 1 に典型的な CL スペクトルを示す。波長 317nm に半値幅約 1nm の鋭い発光スペクトルと、波長 312nm に第 2 励起準位からの発光スペクトルを示し、これらの深紫外以外の発光は見られない。試料の破断面の SEM 観察結果を図 2 に示す。AlN バッファ層上に柱状の Gd 添加 AlN が密に成長していることが分かる。

測定は BL14B2 を用い、参照試料として準備した Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>94</sub>Gd<sub>6</sub> の Gd-L<sub>3</sub> 吸収端のスペクトルは透過法により測定した。測定試料の Gd 添加 AlN 薄膜の Gd-L<sub>3</sub> 吸収端のスペクトルは、Gd 濃度が低いことから、室温で 19 素子 SSD を用いた蛍光 XAFS 法により測定を行った。

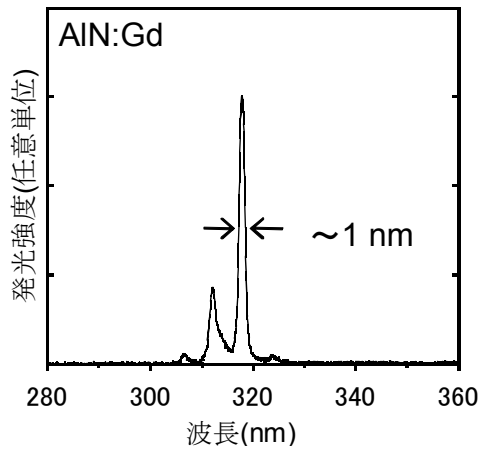


図 1. Gd 添加 AlN 薄膜の CL スペクトル

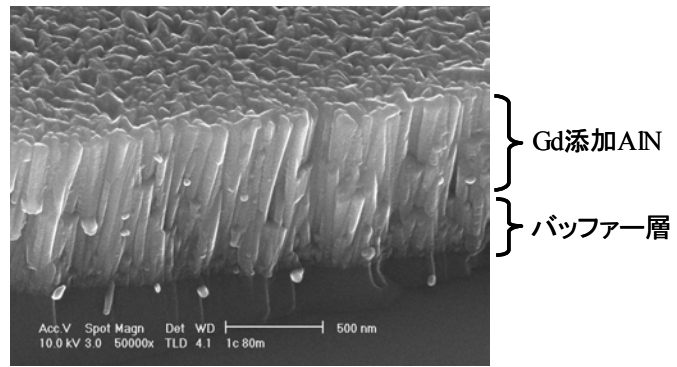


図 2. 薄膜の SEM 観察結果

### 結果および考察：

図 3 に石英ガラス基板上に基板温度 200°C で AlN バッファ層を 0、20、40、80 分成膜した後、Gd 濃度 6 モル%の  $\text{Al}_{0.94}\text{Gd}_{0.06}\text{N}$  発光層を 60 分成膜した試料の Gd-L<sub>3</sub> 吸収端の動径構造関数を示す。発光層とバッファ層を含めた試料の膜厚は、バッファ層の成膜時間が 0、20、40、80 分の条件で各々 980、1430、1750、2150 nm であった。バッファ層の膜厚が増加するに従い、第 2 配位に相当するピークの強度が増加していく傾向が見られる。これは Gd の第 2 近接原子における Gd-Al、または Gd-Gd の結合距離のバラツキが小さくなったことによるものと考えられる。

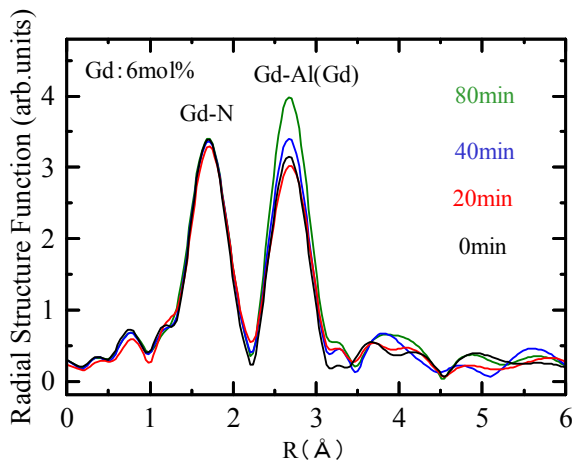


図 3. Gd 添加 AlN 薄膜(Gd : 6mol%)のバッファ層の膜厚による動径構造関数の変化

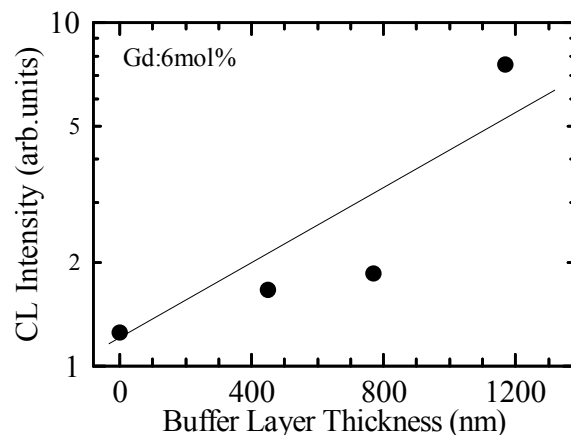


図 4. バッファ層の膜厚と CL 強度の関係

図 4 にバッファ層の膜厚と CL 強度の関係を示す。成膜時間が長くなりバッファ層の膜厚が増大するに従って、CL 強度が増加していることが分かる。これは Gd 周辺の結合距離のバラツキが減少することにより、結晶中に均一に Gd が分散して、Gd-Gd 間の発光再吸収効果が抑制され、発光強度が増大したと考えられる。

図 5 に Gd 濃度 1 モル%の  $\text{Al}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{N}$  薄膜のバッファ層の成膜時間による Gd-L<sub>3</sub> 吸収端の動径構造関数の変化を示す。Gd 濃度 6 モル%の試料と同様に、バッファ層の成膜時間が増加するに従い、第 2 配位に相当するピークの強度が増加した。これは第 2 配位に相当する Gd-Al、または Gd-Gd における結合距離のバラツキが小さくなったことによるものと考えられる。Gd 周辺の結合距離のバラツキが減少することにより Gd 凝集が抑制され、結晶中に Gd が均一に分散することで濃度消光が抑制され、強い発光を実現したと考えられる。バッファ層を導入することにより Gd 凝集による局所格子歪が抑制され、結合距離のバラツキを減少させ、近接 Gd による発光再吸収効果が抑制された。

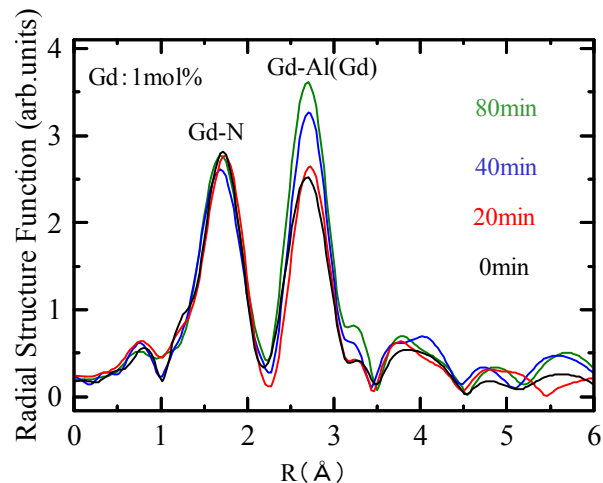


図 5. Gd 添加 AlN 薄膜(Gd : 1mol%)のバッファ層の膜厚による動径構造関数の変化

図 3(Gd 濃度 6 モル%)と図 5(Gd 濃度 1 モル%)の Gd-L<sub>3</sub> 吸収端の動径構造関数を比較すると、Gd 濃度が低い方が最近接配位に相当するピーク強度に対して、第 2 配位に相当するピークの強度が大きい。これらの試料の CL 強度を比較すると Gd 濃度 1 モル%の方が Gd 濃度 6 モル%に比べて発光強度が大きい結果が得られている。発光強度と XAFS 解析の結果より、第 2 配位のピーク強度の増大が発光強度の向上に大きく関係していることが分かった。バッファ層の膜厚が増加するに従い、第 2 配位に相当するピークの強度が増大した。AlN バッファ層の形成が、Gd 添加 AlN 薄膜の結晶性を向上させて発光強度の増大に繋がっていると考えられる。AlN バッファ層の膜厚を厚くすることで AlN の結晶粒が大きく成長し、発光層中の Gd 原子が Al サイトに均一に配置されることで、近接 Gd 原子の発光再吸収が抑制され、発光強度が向上したと考えられる。

#### 今後の課題：

XAFS 解析より第 2 配位に相当するピーク強度の増大が、発光強度の向上に大きく関係していることが分かった。今後、さらに詳細な解析が行い、発光強度と Gd 局所構造の関係を調べる。今回の測定により Gd 添加 AlN 薄膜の発光強度に与えるバッファ層の膜厚の効果が明らかになったが、最近、バッファ層の形成温度が、CL 強度に影響することを見いだしており、次回の測定において、バッファ層の形成温度が与える影響について検討する。

#### 参考文献：

- [1] “Narrow-band deep-ultraviolet light emitting device using Al<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>N”; T. Kita et al., *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 21190 (2008).