

EuGa₂S₄ スパッタ膜の発光と透過率

Photoluminescence and transmittance of sputtered EuGa₂S₄ films

静岡理科大学 理工学部 電気電子工学科
土肥稔

Minoru Dohi

Department of Electrical and Electronic Engineering
Shizuoka Institute of Science and Technology,

Abstract The sputtered EuGa₂S₄ films deposited on the substrates heated at 550-640 °C had the surfaces smoother than that of films post-annealed at 800-900 °C. The Eu₃Ga₅O₁₂ films deposited on the substrates heated at 660-800 °C were transparent and colourless, and had smooth surfaces. The films were deposited on the cooled substrate for 30 min and sequentially deposited on the substrate heated at 640-700 °C for 10-30 min. The films had high transmittances and exhibited yellow green emission.

1. はじめに

化学量論組成比化合物である EuGa₂S₄ は、Eu 発光中心濃度が高く、発光量子効率や発光再結合確率も高いことから、レーザへの応用が期待されている^{1,2)}。高い発光中心濃度は高い光学利得につながることから、EuGa₂S₄ を薄膜化することにより、面発光レーザの作製の可能性が考えられる³⁾。薄膜化の方法の一つにスパッタリングが挙げられるが、基板を冷却して作製した EuGa₂S₄ スパッタ膜は、スパッタしたままでは発光を示さず、800~950 °C でアニールすることではじめて発光が観察できる。しかし、アニールの過程で表面が荒れるため、これがレーザ応用への妨げとなる⁴⁾。今回、我々は、基板を加熱した状態でスパッタ膜を作製し、アニール無しで発光を観察するとともに、表面の荒れを抑えることを試みた。

2. 実験

ターゲットの原料としては、粉末 EuS (純度 3N) および粉末 Ga₂S₃ (純度 4N) をモル比で 1:1、合計 8.4 g 混ぜ合わせた。原料を石英製シリンダーに入れて、約 10⁻³ Pa の真空に引いた後、0.9 atm の Ar 雰囲気中 955 °C で 5 時間アニールした。そして、メノウの乳鉢で粉末状にし、エタノールとともに外径 90 mm、高さ 20 mm の透明石英ガラス製シャーレに入れて均一にし、エタノールを自然蒸発させてターゲットとした。

膜の作製には rf マグネトロンスパッタ装置 (ANELVA, FP-21) を使用した。スパッタ雰囲気ガスは Ar を用い、ガスの流量を 8.0 sccm、圧力 8 Pa とした。スパッタ時の rf パワーは 400 W、スパッタ時間は 30 分とした。基板は熔融石英ガラス板 (10×10×0.5 mm) を用い、基板を冷却 (水冷) して成膜、または、セラミックヒーターで加熱し、スパッタ時の基板温度 550~800 °C で成膜を行った。基板を冷却して作製

した膜は、Ar 雰囲気中、800~900 °Cでアニールした。

膜厚は表面荒さ測定装置 (Kosaka Laboratory, SE-30D)、表面形状は超深度カラー3D形状測定顕微鏡(KEYENCE, VK-9500)、組成は蛍光 X 線分析装置 (Rigaku, ZSX Primus II)、X 線回折は簡易 X 線回折装置 (Rigaku, Mini Flex)、発光スペクトルは分光蛍光光度計 (Hitachi F2000)、量子効率・絶対 PL 量子収率測定装置 (Hamamatsu, C9920-02)、透過率はマルチチャンネル分光器 (Hamamatsu, PMA-12)で測定し、膜の評価を行った。

3. 結果および考察

冷却した基板、および、550-640 °Cで加熱した基板上に作製した膜の膜厚は 2.0 μmであった。また、660-800 °Cで加熱した基板上に作製した膜の膜厚は 0.40 μmであった。スパッタ時間はすべて 30 分であるので、660 °C以上の基板で作製した膜の成長速度は 640 °C以下で作製した場合の 1/5 であることが分かる。冷却した基板、および、550-640 °Cで加熱した基板で作製した膜の色は黄色であったが、660 °C以上の基板で作製した膜は無色透明であった。

膜の表面状態を Fig.1 に示す。冷却した基板上に作製した膜は平坦で滑らかであったが、850 °Cでアニールすると、Fig.1(a)のように膜は荒れ、ざらついた表面になった。610 °Cで加熱した基板上に作製した膜の表面は Fig.1(b)のように(a)に比べて滑らかになっている。また、Fig.1(c)および(d)は、それぞれ 700 °C、800 °Cで加熱した基板上に作製した膜であるが、グレインライクな領域が見られ、膜自体は平坦であった。

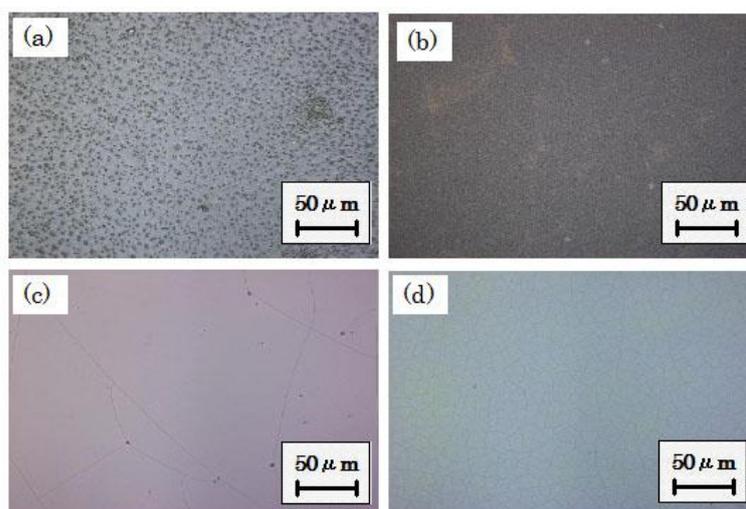


Fig. 1. Photomicrographs of the films deposited on the cooled substrate and post-annealed at 850 °C (a), and deposited on the substrate heated at 610 °C (b), 700 °C (c) and 800 °C (d).

冷却した基板上に作製した膜の X 線回折では、特徴的なピークは現れず、膜はアモルファスであると考えられる。この膜をアニールした後の X 線回折を Fig.2(a)に示す。800 °C以上のアニールにより、EuGa₂S₄ のピークが観察された。これらのピークは、アニール温度が高いほど、鋭くなっており、結晶化が進んでいることが分かる。Fig.2(b)および(c)は、それぞれ、580 °C、780 °Cで加熱した基板上に作製した膜の X 線回折である。580 °Cで加熱した基板上に作製した膜は、成膜後のアニール無しで EuGa₂S₄ のピークが観察された。また、780 °Cで作製した膜の X 線回折からは Eu₃Ga₅O₁₂ のピークが観察され、EuGa₂S₄ のピークは観察されなかった。700-800 °Cで作製した膜か

らも同様なピークが得られ、膜は $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ であることが分かった。

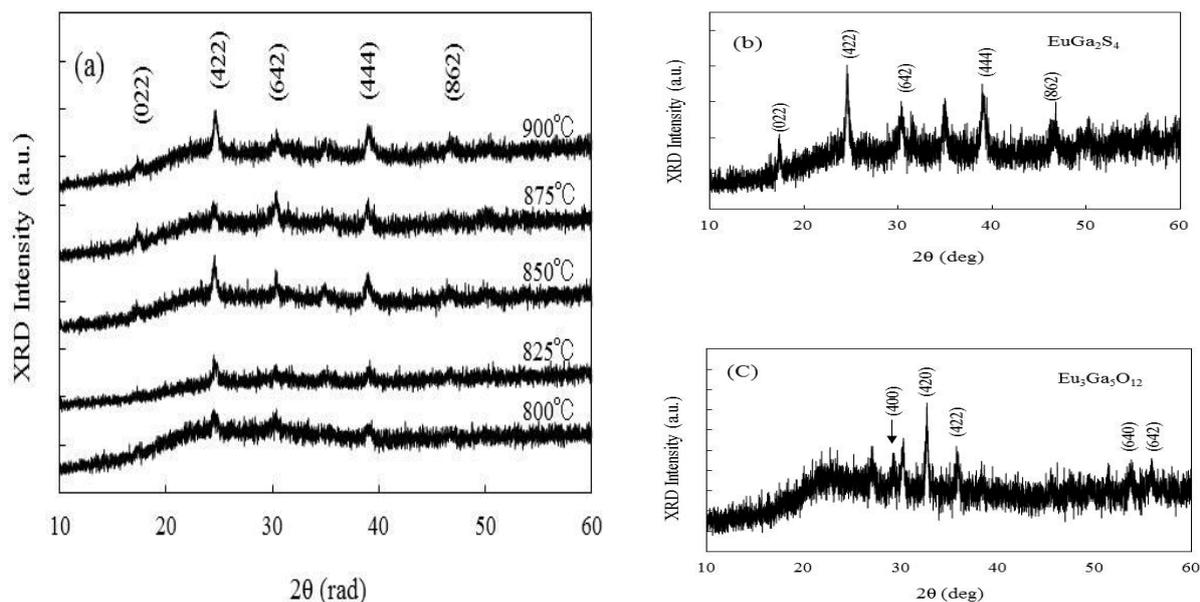


Fig. 2. XRD patterns of the films deposited on the cooled substrate and post-annealed at 800-900 °C (a), and deposited on the substrate heated at 580 °C (b) and 780 °C (c).

冷却した基板の上に作製した膜の組成は、 EuGa_2S_4 の化学量論的組成であった。これに対して、550 °Cで加熱した基板の上に作製した膜の組成は、 $\text{Eu}:\text{Ga}:\text{S}:\text{O}=1:2.4:12.5:2.6$ となり、若干酸化されているとともに、Sが多く含まれることが分かった。この過剰なSが膜のどこに堆積しているのかは分かっていない。780 °Cで加熱した基板の上に作製した膜の組成は $\text{Eu}:\text{Ga}:\text{S}:\text{O}=1:0.71:2.9:20$ であった。この膜は、X線回折の結果から、 $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ であると考えられるが、Gaの含有量が少なく、Oが過剰である。また、Sも含まれていることが分かった。

冷却した基板で作製した膜は、スパッタした直後は発光を示さず、アニール後にはじめて発光を示した。波長400 nm（光源はキセノンランプ）で励起した発光スペクトルを Fig.3 に示す。図から、850 °C以上のアニールで強い発光が観測されるのが分かる。ピーク波長は533 nmで、アニール温度850~900 °Cの量子効率は、17~22%であった。一方、550~610 °Cで加熱した基板の上に作製した膜は、アニール無しで発光を示した。量子効率は約7%と、やや低目の値であった。

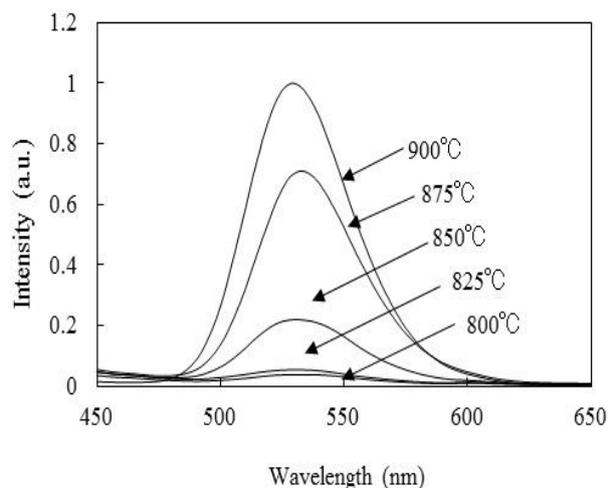


Fig. 3. Photoluminescence spectra of the films deposited on the cooled substrate and post-annealed at 800-900 °C.

膜の透過率を Fig.4 に示す。冷却した基板の上に作製し、850 °Cでアニールした膜の透過率は 20 %以下であった。この低い透過率は、アニールの過程で表面が荒れ、表面での散乱が生じたためである。これに対して、610 °Cで加熱した基板の上に作製した膜の透過率は、2 倍以上に改善された。また、XDRの結果から $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 膜であることが分かった 640 °C以上で加熱した基板の上に作製した膜は、無色透明であり、全可視域で 70~90 %の高い透過率を示した。

この $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 膜を利用し高い透過率を示す EuGa_2S_4 膜の作製を試みた。冷却した基板の上に EuGa_2S_4 を 30 分間スパッタし、引き続き、640~700 °Cで基板を加熱し、 $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 膜を 10~30 分間スパッタした。膜の透過率を Fig.5 に示す。 EuGa_2S_4 膜に $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 膜を基板温度 640- 700 °Cで 10 分間積んだ膜の透過率はほぼ同様であった。図から、670 °C、30 分積んだ膜の透過率が最も高くなることが分かる。 $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ の屈折率は $n=2.0$ で⁵⁾ EuGa_2S_4 の屈折率 $n=2.3$ より¹⁾わずかに小さいことから、レーザに応用する場合、光閉じ込めの効果も期待できる。作製した膜は、アニール無しで発光したが、レーザとして利用するための十分な発光強度を得るためには、さらなる改善が必要である。

参考文献

- 1) S. Iida et al.: J. Phys. Chem. Solids **64**(2003) 1815.
- 2) A. Kato et al.: J. Phys. Chem. Solids **66**(2005) 2076 .
- 3) A. Kato et al.: J. Phys. Chem. Solids **66** (2005) 2072.
- 4) M. Dohi et al.: physica status solidi (c) **3** (2006) 2734.
- 5) P.K. Tien: J. Vac. Sci. & Technol.**12** (1975) 892.

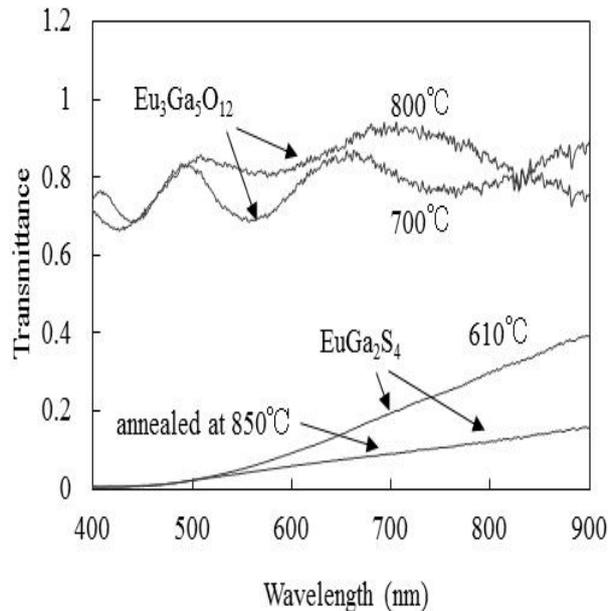


Fig. 4. Transmittances of the films deposited on the cooled substrate and post-annealed at 850 °C, and deposited on the substrates heated at 610-800 °C.

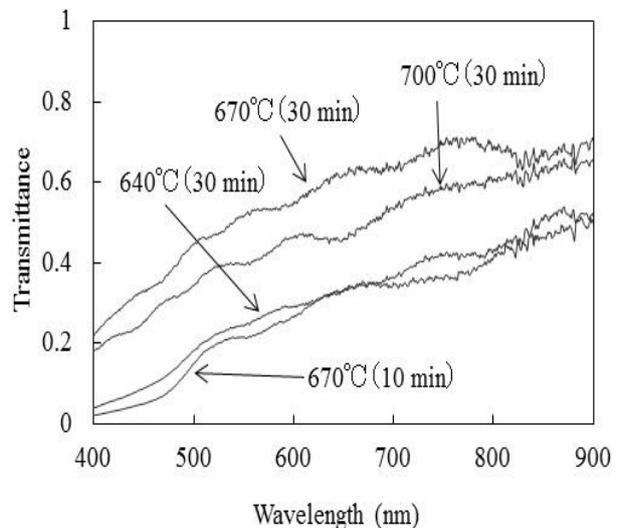


Fig. 5. Transmittances of the films which consist of two layers, EuGa_2S_4 and $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$.