

EuGa₂S₄ ターゲットを用いたスパッタ膜の形成と発光

Thin Film Formation by rf Sputtering with EuGa₂S₄ Target and Photoluminescence of the prepared Films

土肥 稔*
Minoru DOHI

Abstract: Thin films were deposited on Si and fused quartz plate substrates by rf sputtering with an EuGa₂S₄ target, which was prepared by annealing of a mixture of EuS and Ga₂S₃ powders. The deposited films were annealed in the mixed atmosphere of S and Ar (or He). The films prepared under rf power of 300-400 W showed photoluminescence characteristic to Eu²⁺ ion. The films on the quartz substrate have grain-like region with the longest size of 50 μm and surface roughness of less than 0.3 μm, i.e. sufficient condition for small surface laser construction. Rough estimation shows that the necessary film thickness assuming 90 % reflectivity of the two surfaces is 1.2 μm under complete population inversion at room temperature using actually measured quantum efficiency value of 17 %.

1. はじめに

希土類元素 Eu を含むチオガレート化合物である Eu_xCa_{1-x}Ga₂S₄ は、緑～黄色領域に高い発光量子効率を持つ蛍光体として注目を集めており、長岡技術科学大学のグループによって CaGa₂S₄・Eu 粉末および単結晶が作製され、その性質が詳しく調べられている¹⁾。この系では Eu 濃度が増加しても濃度消光の割合が小さく、発光量子効率は極端には低下しない。そのため、Ca が全て Eu に置き換わった化学量論組成比化合物 EuGa₂S₄ は、高い発光量子効率を維持したまま高い Eu 発光中心濃度を持つことができる。また、この物質は十分な発光再結合確率をも合わせ持つことから、レーザ応用への議論が展開されており、特に、フォノンが関与した幅の広い発光スペクトルを示すことから、波長可変性を持つ固体レーザの材料として注目されている^{2,3)}。

現在、発振波長が可変な固体レーザとしては、アレキサンドライト (Cr³⁺:BeAl₂O₄) レーザ (発振波長 701~826 nm) やチタンサファイア (Ti³⁺:Al₂O₃) レーザ (635~1115 nm) などが知られている。しかし、これらの不純物中心のフォノンが関与する遷移を利用したレーザは、波長可変性は得られるものの、母体の光学遷移を利用していないため光学利得が小さくなる傾向にある。これらのレーザに対して、EuGa₂S₄ は母体そのものに発光中心を持ち、高い光学利得が期待される。また、現在、短波長領域の波長可変固体レーザは存在せず、EuGa₂S₄ レーザができれば、緑～黄色の領域をカバーできるとともに、多波長光記録への応用など、情報記録の高密度化も期待できる。さらに、スペクトルに黄色領域を含むため、青色レーザと組み合わせることにより、白色レーザ素子への応用の可能性もある。

EuGa₂S₄ の高い発光中心濃度は薄膜でも十分な光学利得、レーザ発振が期待される。したがって、薄膜化できれば広い面積を持った面発光形のレーザ作製の可能性もある⁴⁾。今回、我々は EuGa₂S₄ をターゲットに用いたスパッタ法により EuGa₂S₄ 薄膜の作製を試み、そのレーザ適用の可能性について検討をした。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

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) (ともに高純度化学研究所製) 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、0.5 atm の He または Ar 雰囲気中 955 °C で 5 時間アニールした。固まった化合物をメノウの乳鉢で粉末状にし、外径 90 mm、高さ 20 mm の透明石英ガラス製シャーレに入れ、エタノールで溶くことにより均一にし、エタノールを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。このスパッタ装置は基板を上部にセットし、ターゲットを下部に置くタイプであるため、粉末材料をターゲットとするのにも適している。スパッタ雰囲気ガスは Ar を使い、ガスの流量を 8.0 sccm、圧力 1-2 Pa とした。スパッタ時の rf パワーは 100-400 W、スパッタ時間は 30-60 分とした。基板は Si(100)ウエハー、熔融石英板を用い、サイズは 10×10×0.5 mm とした。作製した試料は、S の蒸発や酸化を防ぐために、S とともに石英製シリンダーに挿入し、約 10⁻³ Pa の真空に引いた後、Ar ガスを 0.9 atm 封入し、850~955 °C でアニールした。

2010年3月5日受理

* 理工学部 電気電子工学科

2.2 試料の評価

作製した膜の膜厚(および表面荒さ), X線回折(XRD), エネルギー分散形X線分析(EDS)は, それぞれ, 超深度カラー3D形状測定顕微鏡(KEYENCE, VK-9500), XRD装置(Rigaku, Mini Flex), EDS装置(JEOL, JED-2200)を用いて測定した。また, 発光スペクトル, 発光量子効率 は絶対PL量子収率測定装置(浜松ホトニクスC9920-02)を用いて測定した。

3. 実験結果

スパッタ時に入射したrfパワーに対する試料の膜厚を Fig. 1 に示す。図より, 膜厚は, ほぼrfパワーに比例していることがわかる。rfパワー400 W, 30分間のスパッタで, 膜厚2.2 μ mの膜が得られた。

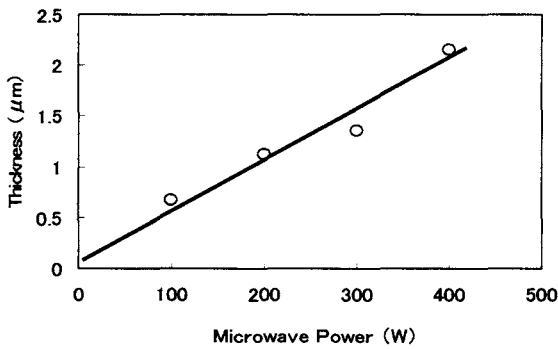


Fig. 1. Film thickness vs. input microwave power.

スパッタ後にアニールした膜のEDSによる組成比測定の結果を Fig.2 に示す。照射電子線のエネルギーは15 keVとした。図から, 低いrfパワーで作製した試料は, S, Ga が少なく, また, Oの含有量が多いことがわかる。

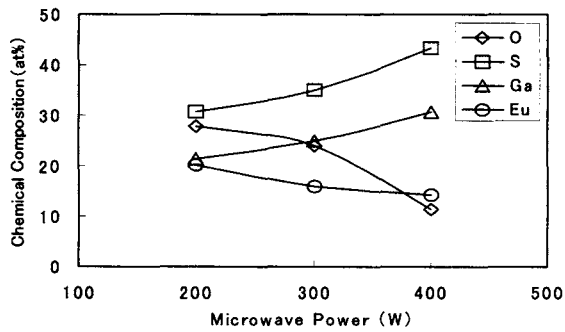


Fig. 2. Atomic compositions of annealed films.

ただし, 200 Wの試料のみに若干のSiが含まれていたことから, 200 Wの試料には基板表面のOがカウントされた可能性がある。400 Wの試料のEuの組成比は約14%であり, 化学量論的組成とほぼ一致している。ただし, 組成的にはSの一部がOに置き換わっている可能性がある。透過率測定からも, この値に矛盾しない程度の強いEu²⁺の吸収を観測している。

400 Wで作製した膜のXRDを Fig. 3 に示す。アニール前の試料からはピークは観察されておらず (Fig. 3 (a)), 膜はアモルファスであると考えられる。アニール後には, Fig. 3 (b)のようなピークが観察された。これらのピークはすべて, 報告されているEuGa₂S₄のものに対応している。熔融石英基板を用いた膜や200~300 Wで作製した膜からも, 同様なピークが得られた。

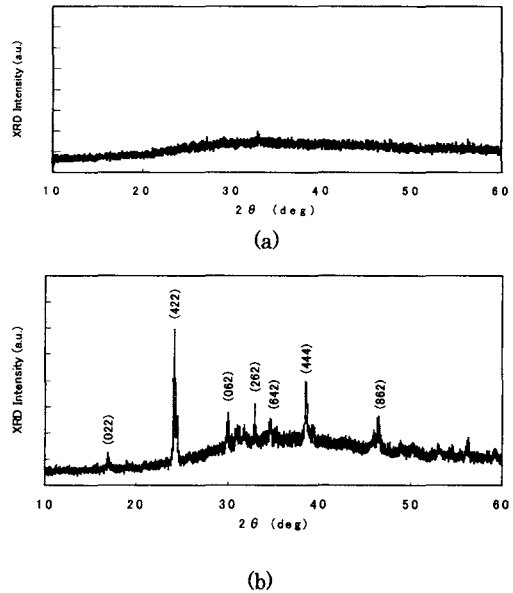


Fig. 3. X-ray diffractions of the films, (a) before annealing (b) after annealing.

試料に紫外線を照射したところ, スパッタ直後の試料では発光は見られなかった。また, アニール後, 100~200 Wで作製した試料では発光は見られなかったが, 300~400 Wで作製した試料ではEu²⁺によると思われる発光が観察された。ターゲット, および, 400 Wの試料の発光スペクトル(分光感度補正済み)を Fig. 4 に示す。

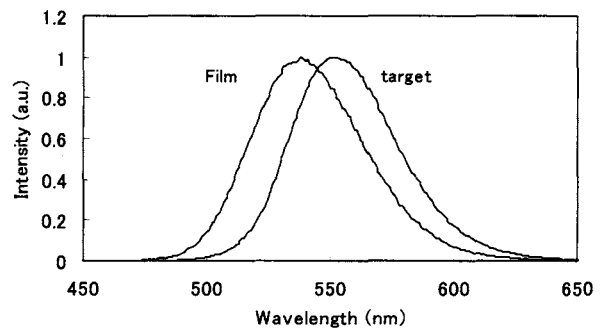


Fig. 4. Emission spectra.

ターゲットの発光のピークは551 nmで, 文献2)に報告されている値とほぼ等しいのに対して, 試料の方は534 nmと短波長側にシフトしていた。短波長側にシフトした原因の一つに, 上記で述べたOのSサイトへの置換が考えられる。また, 発光スペクトルの半値幅は51 nmで, 文献2)の半値幅43 nmと比べて, 広がっている。熔融石

石英基板を用いた膜からも、同様なスペクトルが得られた。

400 W で石英基板上に作製しアニールした膜の顕微鏡写真と表面粗さを Fig. 5 に示す。膜は 20~50 μm 程度のドメイン的な領域からできている。写真では最大 1 μm 程度の凹凸は存在するが、ドメイン内では 0.2~0.3 μm 程度の表面荒さであり、微小領域を励起する面発光レーザーには十分に利用可能であると思われる。

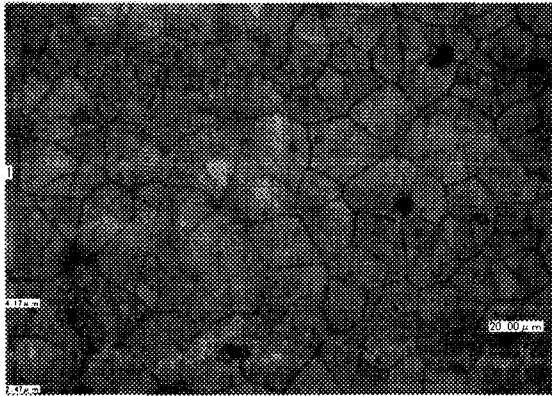


Fig. 5. Optical microscope picture of a film and surface roughness.

400 W で熔融石英上に成膜しアニールした試料の発光量子効率を、17 % であった。文献 2) で報告されている EuGa₂S₄ の発光量子効率が 21 % であることから、今回作製した膜の発光量子効率は同程度かやや低い値であるといえる。

以下に半値幅とブルーシフトの影響を無視して、文献 2) の数値を用いてレーザー発振に必要な膜厚を大ざっぱに見積もってみる。励起状態にある発光中心の割合を 10 % とする。スペクトルのピーク位置での光学利得は、室温では実測の量子効率 17 % を考慮すると 91 cm⁻¹、77 K では文献 2) と同様、量子効率 100 % を仮定すると 760 cm⁻¹ となる。ここで、表面での散乱などによる光の損失は 0 としている。膜両面の光共振器反射率をそれぞれ R₁、R₂ とすると、レーザー発振に必要なこれらの利得値に対応する膜厚 L は

$$L = \frac{1}{2G} \ln \left(\frac{1}{R_1 R_2} \right) \quad (1)$$

と表される。ここで、G は光学利得である。R₁、R₂ を 98 % と仮定すれば、レーザー発振に必要なこれらの利得値に対応する膜厚は室温で 2.2 μm、77 K で 0.27 μm となる。さらに完全な反転分布 (100 % 励起状態に分布) 状態の下では、反射率 90 % を仮定しても室温で 1.2 μm の厚さで発振が可能と推定されることになる。

4. レーザへの応用と透過率

作製した膜をレーザーへ応用する場合について考える。薄膜レーザーの場合、通常の固体レーザーのように側面からの励起が困難であるため、レーザー放出面とは反対の面から励起光を入射する必要がある。励起光を効率よく入射するため

にも、また、増幅した光の損失を抑えるためにも、膜の表面は平坦で、高い透過率を持つ必要がある。しかし、Fig. 5 のように実際の膜は平坦ではなく、散乱による損失が 0 ではないため、透過した光の強度は減少する。多重反射と膜による散乱を考慮した透過のモデルを Fig. 6 に示す。ただし、散乱は膜表面でのみ起こるものと仮定する。波長 λ の光が入射したときの散乱 S₁ は、

$$S_1 = S_0 + \frac{K}{\lambda^4} \quad (2)$$

であると仮定する。ここで、第一項は波長依存性の無い項であり、第二項はレイリー散乱に関する項である。この散乱と多重反射を考慮した膜の透過率 T₁ は、

$$T_1 = \frac{(1 - R_1 - S_1)(1 - R_2) \exp(-\alpha L)}{1 - R_1 R_2 (1 - S_1) \exp(-2\alpha L)} \quad (3)$$

で表すことができる。ここで、α は吸収係数、L は膜厚である。

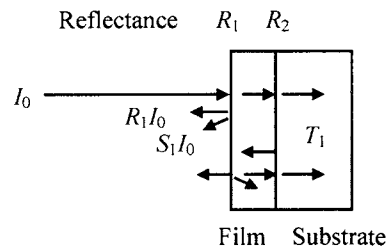


Fig. 6 Reflection R₁ and scattering S₁ at film surface, and reflection R₂ at interface.

膜表面での散乱が(2)式で仮定できることを、ジヨードメタン(CH₂I₂、屈折率 1.74) を用いた実験結果より示す。実験は、膜表面の散乱の影響を調べるために、900 °C でアニールした試料を用いて、膜の透過率と、透明熔融石英基板を用いて膜表面にジヨードメタンを入れた場合の透過率とを、可視紫外分光光度計 (日本分光, Ubest-55) で測定し、それぞれの透過率を比較した。

Fig. 7 は、ジヨードメタンを透明熔融石英板と試料で挟んだときの透過率 T₂ のモデルである。ここで、S₂ はジヨードメタンと膜との界面での散乱である。

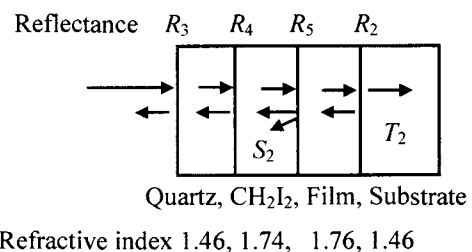


Fig. 7 Transmittance of a film covered with CH₂I₂.

簡単のため、多重反射を考慮しない場合の T_1 と T_2 の比を求めると

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{(1-R_1-S_1)(1-R_2)\exp(-\alpha L)}{(1-R_3)(1-R_4)(1-R_5-S_2)(1-R_2)\exp(-\alpha L)} \quad (4)$$

となる。ここで、ジヨードメタンと膜の屈折率が近いことから $S_2=0$ を仮定し、屈折率から求めた反射率を代入し S_1 を求めると、

$$S_1 = 0.925 - 0.958 \frac{T_1}{T_2} \quad (5)$$

となる。

ここで実際に、膜の透過率 T_1 とジヨードメタンを挟んだときの透過率 T_2 を測定した結果について、Fig.8 に示す。図から、ジヨードメタンを挟んだ場合、透過率が増加しているのがわかる。これは表面での散乱による光の損失がおさえられた効果と、ジヨードメタンを挟んだことによる反射損失の低下の効果（無反射皮膜の効果）によるためであると考えられる。

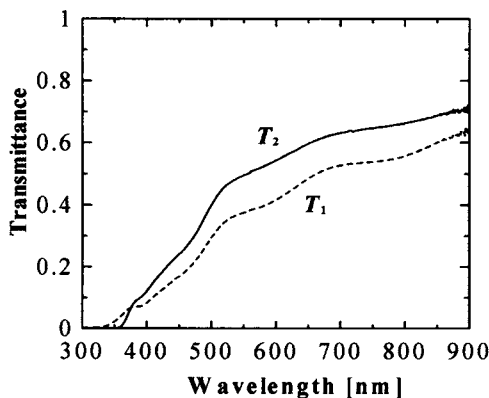


Fig.8 Transmittance T_1 without CH_2I_2 and T_2 with CH_2I_2 .

Fig.9 は、(5) 式と Fig.8 で示した T_1 、 T_2 の測定値から求めた S_1 と、(2)式から計算した S_1 とを比較したものである。(2)式の S_0 と K の値を正確に求める場合には、(3)式を用いて透過率の測定結果とフィッティングさせる必要がある。(3)式には S_1 と吸収係数 α の2つの未知数が含まれるため、さらに膜の光音響スペクトル (PAS) 等の測定結果とのフィッティングにより α を求め、その α を使って S_1 を導き出すことになる。その詳細については、文献5)を参照して頂きたい。Fig.9 から、測定結果と計算結果が非常によく一致していることが分かる。ただし、400 nm 以下での不一致はジヨードメタンによる吸収のためである。この結果から、膜による散乱には波長依存性の無いものと、波長依存性があるもののが含まれることが分かる。また、この散乱は膜表面によるものが支配的であると考えると良いことも分かる。

今後の課題としては、①平坦な膜の作製、および、面に垂直な方向の結晶性の制御、②ピークシフトの原因究明、③発光量子効率の向上、④レーザ作製のための透明基板の

選定、などが挙げられる。また、実際に面発光レーザを作製する場合、誘電体多層膜ミラーの作製も必要である。このミラーには、励起光である青色の光を透過し、緑色の光を高い反射率で反射することが要求される。現在、本研究室ではこれらのミラー作製についても取り組んでいる。

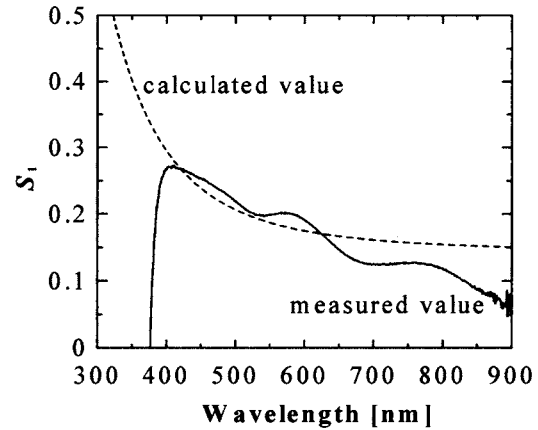


Fig.9 Comparison of S_1 between the measured value from eq. (5) and the calculated value obtained from the fitting of eq. (2).

5. まとめ

今回、我々は EuGa_2S_4 をターゲットに用いたスパッタ法により EuGa_2S_4 薄膜を作製し、その光学的特性を評価して、レーザ適用の可能性について検討した。また、ジヨードメタンを挟んだ試料の透過率を測定し、膜表面での散乱の効果について検討した。

参考文献

- 1) A. Kato, S. Iida, M. Yamazaki, E. Yamagishi, C. Hidaka and T. Takizawa, "Optical gain due to the Eu transition in the alloy of $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ ", J. Phys. Chem. Solids **66** (2005), 2076-2078.
- 2) A. Kato, M. Tanaka, H. Najafov and S. Iida, "Phonon spectra of stoichiometric rare-earth compound of EuGa_2S_4 ", J. Phys. Chem. Solids **66** (2005), 2072-2075.
- 3) S. Iida, A. Kato, M. Tanaka, H. Najafov and H. Ikuno, "Photoluminescence Characterization of Rare-Earth Stoichiometric Compound of EuGa_2S_4 ", J. Phys. Chem. Solids **64**(2003), 1815-1819.
- 4) M. Dohi, A. Kato, M. Sumitani, S. Iida, "Thin film formation by rf sputtering with EuGa_2S_4 target and photoluminescence of the prepared films", physica status solidi (c) **3** (2006), 2734-2738.
- 5) 土肥稔, 上原正裕, 矢木正和, 飯田誠之: 発光励起, 光音響, 吸収スペクトルの相互比較によるスパッタ EuGa_2S_4 薄膜の評価, 応用物理学会多元系機能材料研究会平成 19 年度成果報告集(2008),23-26.