

平成25年度 修士論文

機能性材料を添加したタンタル酸化物薄膜の作製と評価に関する研究

指導教員 三浦 健太 教授

群馬大学大学院工学研究科
電気電子工学専攻

大澤 拓視

目次

第 1 章	諸言	- 1 -
1-1	研究背景	- 1 -
1-2	研究概要と目的	- 2 -
1-3	本論文の構成	- 3 -
第 2 章	Eu 添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価	- 4 -
2-1	はじめに	- 4 -
2-2	タンタル酸化物薄膜の作製	- 4 -
2-2-1	RF マグネトロンスパッタリング法	- 4 -
2-2-2	アニール	- 6 -
2-3	作製した試料の評価	- 7 -
2-3-1	発光特性の評価	- 7 -
2-3-2	結晶性の評価	- 8 -
2-3-3	組成分析	- 9 -
2-4	Eu 添加タンタル酸化物薄膜の作製	- 11 -
2-5	Eu 添加タンタル酸化物薄膜の評価	- 13 -
2-5-1	PL 測定結果	- 13 -
2-5-2	EPMA による組成分析	- 28 -
2-5-3	XRD による結晶構造解析	- 29 -
2-6	まとめ	- 31 -
第 3 章	Y, Ce, Tm 添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価	- 32 -
3-1	はじめに	- 32 -
3-2	Ce 添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価	- 32 -
3-3	Tm 添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価	- 34 -
3-4	Y 添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価	- 37 -
3-5	まとめ	- 42 -
第 4 章	複数の希土類共添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価	- 43 -
4-1	はじめに	- 43 -
4-2	Er と Eu 共添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価	- 43 -
4-3	Ce と Er 共添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価	- 45 -
4-4	Ce と Eu 共添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価	- 48 -
4-5	Ce と Tm 共添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価	- 51 -
4-6	Ce,Er と Eu 共添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価	- 54 -
4-7	まとめ	- 56 -
第 5 章	Cr,Cu 添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価	- 57 -

5-1	はじめに.....	- 57 -
5-2	Cr 添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価	- 57 -
5-3	Cu 添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価.....	- 60 -
5-4	まとめ	- 65 -
第 6 章	結言	- 66 -
	謝辞.....	- 68 -
	参考文献	- 69 -

第1章 諸言

1-1 研究背景

現代社会では情報通信工学の発展が著しく、その発展を支えてきた光工学による恩恵は非常に大きい。一昔前までは一般家庭の通信環境はメタル線によるものだったが、今では光ファイバーを用いた高速大容量の通信環境が容易に整備できるまでに至った。これにより、インターネットを介した動画配信サービスや遠隔地との鮮明なテレビ電話会議など、今までに無かったサービスが可能となった。また、インターネット接続サービスを提供している業者にとっても長距離の大容量通信が安定して行える光通信は全ての通信の下支えにもなっている。その他、光工学の発展は情報通信分野だけでなく、光ディスクの大容量化や発光効率の改善による省エネルギー技術への応用など多岐に渡っている。光ディスクに関しては、主に音楽を収録して販売されている CD(コンパクトディスク)や映像を収録している DVD(デジタルバーサタイルディスク)、BD(ブルーレイディスク)などが挙げられる。先の例の中では中期に登場した DVD に対して、最新の BD は容量が約 5.3 倍となっている。比較的初期に登場した CD と比べると約 38 倍と格段の進歩をしている。また、従来の白熱電球に比べて高効率な LED などの発光デバイスを用いることで、明るさを損なわずに消費電力を 1/10 にまで下げることが可能となり [1-1]、省エネルギー化による温暖化対策の一環にもなっている。その他、発光デバイスを波長変換デバイスとして応用することで、太陽光をより吸収し易い波長に変換する手法で太陽光発電の効率向上を目指す研究も行われている。 [1-2]

これらの光デバイスの発展には青色発光ダイオードに代表される新規発光デバイスの開発によるものが大きい。これまで例に挙げてきたように発光デバイスは身近なところで様々な使われ方をしている。そのため、発光デバイスには発光特性だけでなく様々な優れた特性が求められる。コストを低減できなければ開発しても普及はせず無駄になってしまう。また、人間や環境へ害を及ぼさないことも重要になってくる。現在の発光デバイスは材料としてガリウムヒ素(GaAs)やリン化ガリウム(GaP)などの人体に有害な物質を使っている。しかし、これらの物質を使うことで優秀な発光特性を得ていることも事実である。

近年の研究で、熱処理を施したタンタル酸化物薄膜より赤色の発光が確認された [1-3]。これにより、従来工学フィルタ等のパッシブ素子として使われてきたタンタル(Ta)に新しく発光デバイスというアクティブ素子としての活用が見込めるようになった。タンタル(Ta)はヒ素(As)やリン(P)のような毒性を持たないので人間や環境への影響を最小限に抑えることができる。

当研究室では、スパッタリング法にて作製したタンタル酸化物薄膜より、ややブロードなスペクトルを持つ青色の発光が確認された [1-4]。また、希土類を添加することで特定の波長にピークを持つことも確認している [1-5][1-6]。希土類を添加したタンタル酸化物

薄膜の発光特性と作製条件を調べることで、新たな発光デバイスへと応用ができることが期待される。

1-2研究概要と目的

何も添加していないタンタル酸化物薄膜はブロードな発光特性をもっており、作製条件によってピーク波長が安易に変わってしまい安定していない。当研究室で過去にタンタル酸化物薄膜を作製し実験を行った結果では、波長 600nm 付近にピークを持つ発光と波長 480nm 付近にピークを持つ発光が確認された[1-4]。

タンタル酸化物薄膜に目的に応じた希土類を添加することで、特定の波長に鋭いピークを持つことも当研究室で確認している[1-4][1-5][1-6]。例えば、エルビウム(Er)を添加したタンタル酸化物薄膜からは波長 550nm にピークを持つ緑色の発光があった。また、イッテルビウム(Yb)を添加することで波長 980nm にピークを持つ発光も確認している。どちらも添加なしのタンタル酸化物薄膜に比べて非常に鋭く、かつ、強いピークを持っており、作製条件に影響されるのは発光強度のみと安定した発光特性をもっている。

作製方法としてスパッタリング法を用いる。スパッタリング法を用いる利点として、①高融点材料でも堆積が可能なこと、②ターゲット分子の運動エネルギーが高く基板への付着力が強い膜の作製が可能なこと、③ターゲットの組成比をほぼ保ったまま膜の作製が可能なこと、④時間制御だけで簡単に膜厚を制御することが可能、といったことが挙げられる。そしてこれらの利点は普及に欠かせない低コスト化に繋がると考えている。また、母材に使用するタンタル酸化物はフォノンエネルギーが低く、熱緩和による影響を受け難いため高効率の発光が期待できる素材でもある。[1-7]

作製した薄膜からの発光スペクトルの確認だけではなく、発光デバイスとしての利用を考え、発光特性と作製条件の依存性を探り発光強度の向上及び発光ピークの狭窄化を目的としている。そのためにスパッタの条件・アニールの条件について検討する。また、幅広く応用ができるよう、青、緑、赤の光の三原色を揃えることに加え、希土類の代替となる可能性を持つ材料を探すことを目標とする。そのため、タンタル(Ta)と添加する機能性材料の組み合わせを変え、どのような発光波長が得られるか調査を行う。

1-3 本論文の構成

第 1 章は諸言である。

第 2 章は $\text{Eu}:\text{TaO}_x$ 薄膜の発光特性、及び薄膜表面と組成の解析結果について述べる。

第 3 章は $\text{Ce}, \text{Tm}, \text{Y}$ を添加した TaO_x 薄膜の発光特性、及び薄膜表面と組成の解析結果について述べる。

第 4 章は複数種類の希土類を添加した TaO_x 薄膜の発光特性、及び薄膜表面と組成の解析結果について述べる。

第 5 章は Cr, Cu を添加した TaO_x 薄膜の発光特性、及び薄膜表面と組成の解析結果について述べる。

第 6 章は結言である。

第2章 Eu 添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価

2-1 はじめに

当研究室での過去の研究[1-4][1-5][1-6]により、タンタル酸化物薄膜にエルビウム(Er)を添加することで波長 550nm を中心とした鋭いピークを持つタンタル酸化物薄膜の作製に成功している。本章ではユウロピウム(Eu)を使用することで、赤色に発光する鋭いピークを持つタンタル酸化物薄膜の作製を目指し、発光特性と作製条件の関係について検討を行う。

2-2 タンタル酸化物薄膜の作製

熔融石英(SiO_2)基板上に RF マグネトロンスパッタリング法を用いて薄膜を作製し、アニールを行った。また全ての試料をアニール前にワイヤーソーで4分割している。これはアニールする条件を変えて比較をするとき、スパッタリング時の個体差が無いようにするためである。また、4分割することで1度のスパッタでより多くの試料を作製することを目的としている。尚、本論文内の試料作製手順は全て共通とする。

2-2-1 RF マグネトロンスパッタリング法

スパッタリング法は、真空にしたチャンバ内にアルゴン(Ar)ガスなどの希ガスを用いることでターゲット近傍にプラズマを生成し、ターゲット表面の原子をたたき出して上部に設置した基板に導いて膜を成長させる作製方法である。RF(Radio Frequency : 高周波)スパッタリング法は電源に高周波の交流を用いることで SiO_2 のような絶縁性ターゲットにも使用できるようにしたもので、最も広く用いられている。マグネトロンスパッタリング法は、ターゲット下に永久磁石を設置することで磁場を作用させ、電極近傍に高密度のプラズマを生成し、成膜速度の向上や放電の安定化を図る方法である。今回使用する RF マグネトロンスパッタリング法は、これらを組み合わせた方法となる。スパッタリング法の特徴として、融点の高い材料でも薄膜の形成が比較的低温で実現できることが挙げられる。以下にスパッタリングのイメージ(図 2-1)を示す。[2-1][2-2]

本研究では機能性材料添加タンタル酸化物薄膜の作製に、先に述べた RF マグネトロンスパッタリング法を用いた。スパッタリング装置は当研究室所有の装置 (ULVAC: SH350-SE) を使用した。装置概略図を図 2-2 に示す。成膜は $19.5\text{mm} \times 19.5\text{mm} \times 1\text{mm}$ の熔融石英(SiO_2)基板上に行い、ターゲットは直径 100mm の Ta_2O_5 プレートを用いた。

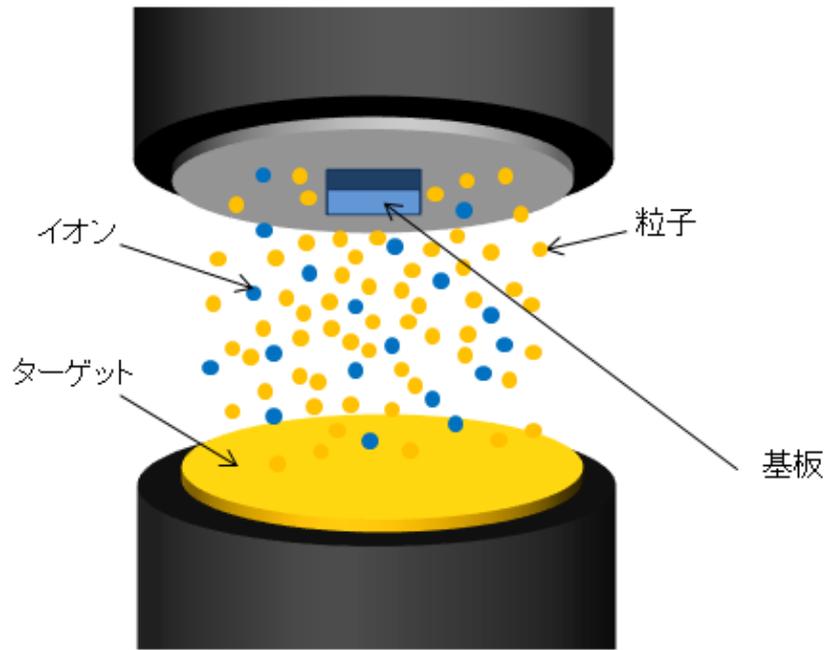


図 2-1 スパッタリングイメージ

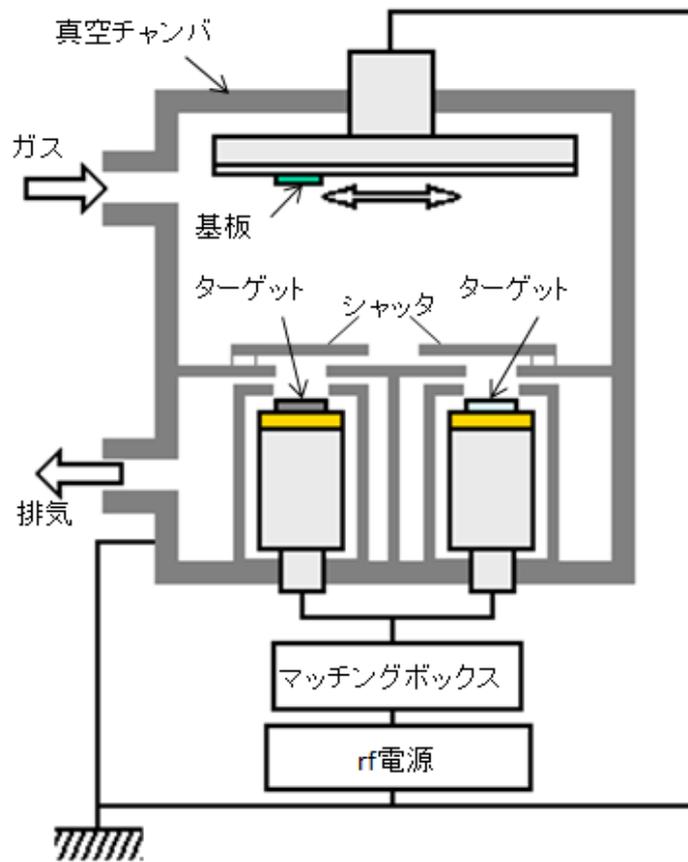


図 2-2 スパッタ装置概略図

また、機能性材料を添加するため、スパッタを行う際は、タブレット状に加工された機能性材料をターゲット上部に置いてスパッタを行う、共スパッタリング法を用いた。その時の配置例(タブレット 3 枚使用時)を図 2-3 に示す。添加する材料がターゲットと同様にスパッタされるよう円状に、かつ等間隔になるよう配置している。

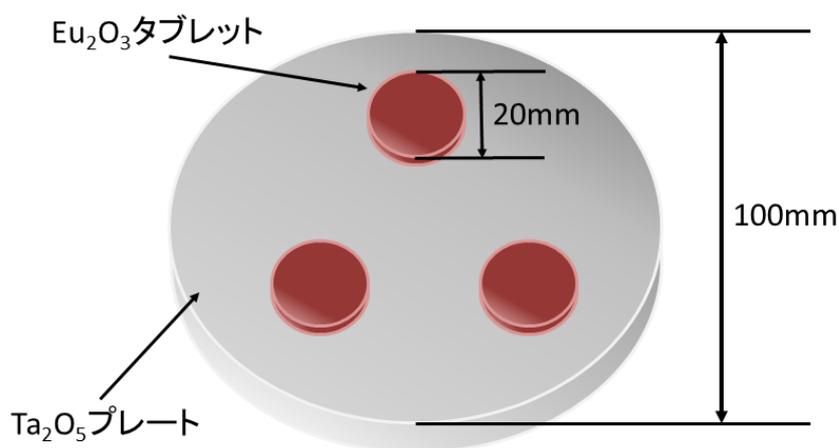


図 2-3 共スパッタリング時のタブレット配置例

2-2-2 アニール

成膜後は図 2-4 に示すようにワイヤーソーを用いて 4 分割にし、マuffle 炉にて空气中又は窒素中アニールを行った。尚、図中のアニール温度は一例である。4 分割した試料を個別にアニールすることで、スパッタ条件が同じ試料を 4 つ用意でき、スパッタリング時の個体差を無くすことが可能となる。マuffle 炉は当研究室所有の装置(デンケン:KDF-S70)を使用した。

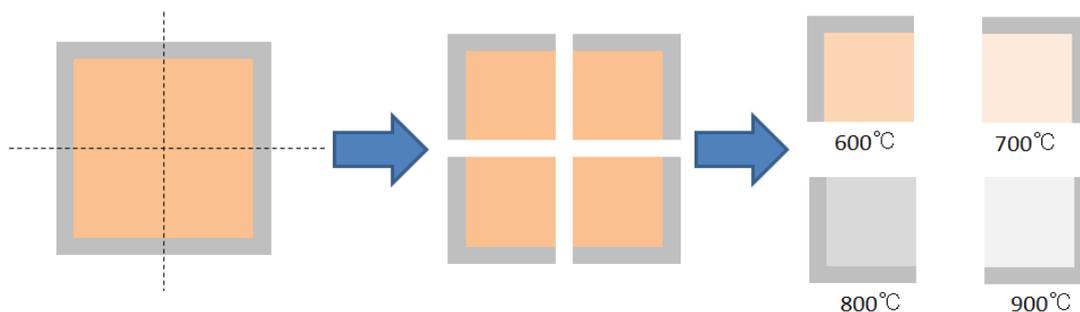


図 2-4 成膜後の試料カット

2-3 作製した試料の評価

発光特性の評価としてフォトルミネッセンス(PL)測定法を用いた。また、薄膜の状態を調べるため、結晶性の評価として X 線回折(XRD)法を使い、組成分析に電子線マイクロアナライザ(EPMA)を用いて定性分析を行い評価をした。

2-3-1 発光特性の評価

本研究では作製した薄膜の評価にフォトルミネッセンス(PL)測定法を用いた。一般的に物質にエネルギーを与えると吸収が起こり、その後様々な形で放出される。その際に発光という形でエネルギーを放出することをルミネッセンスと言い、この時、光によってエネルギーを与えられた場合をフォトルミネッセンス (Photoluminescence : PL) と呼ぶ。図 2-5 に使用した測定系模式図を示す。

励起光源として波長 325nm の He-Cd レーザ (金門光波 : IK3251R-F) を用いた。レーザー光はレンズにて集光させ試料に照射する。得られた発光をレンズで集光し波長 325nm の励起光をカットするためのフィルタを介し、分光器 (日本ローパー : SpectraPro2150i) にて分光を行い、極微弱用 CCD 検知器 (日本ローパー : PIXIS100B) を用いて検出を行った。

スペクトルの測定は CCD 検知器を用いて行われるため、波長域ごとの感度の影響を考慮する必要がある。また、試料から発せられる光のみを観測するために PL 測定時にレーザーを照射していない状態でのバックグラウンドの測定を行い、レーザー照射時とレーザーを照射していない時の差を取ることにした。よって、本論文内での PL スペクトルのグラフはそれらを考慮して補正したものを測定データとしている。

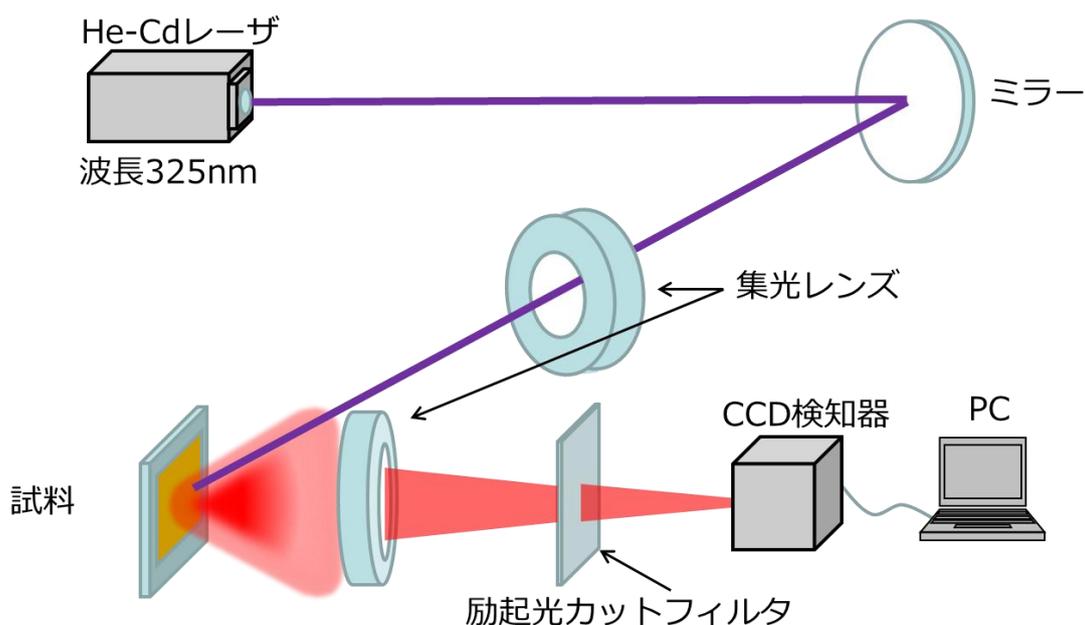


図 2-5 フォトルミネッセンス測定系

2-3-2 結晶性の評価

X線回折法（X-ray Diffraction : XRD）は結晶構造を持つ物質にX線をあて、その回折の結果を解析して試料表面の物質の結晶構造を知る手法である。過去の研究[1-4][1-5][1-6]より、アニール条件によって薄膜の結晶度に違いがあることがわかっている。それらは発光強度にも深くかかわっていると考え、本論文でも測定を行うことにした。

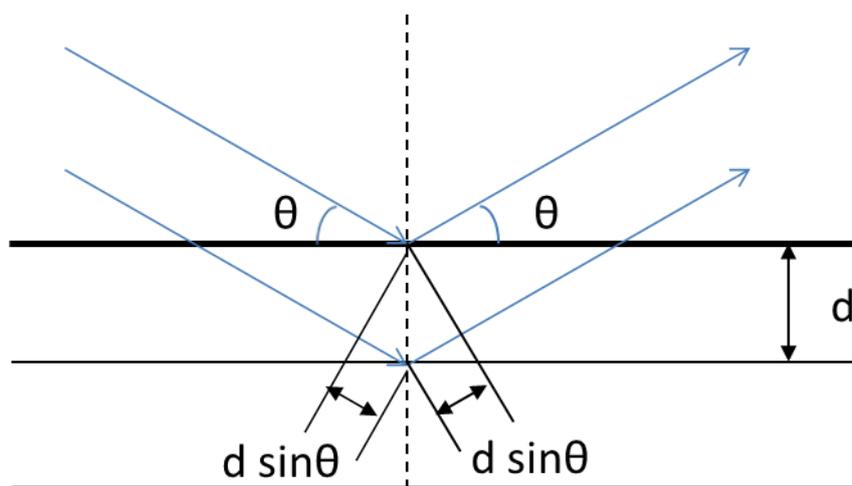


図 2-6 XRD 原理図[7]

物質が結晶構造を持っている場合、原子網面と呼ばれる規則的に複数の原子が作る面が存在する。図 2-6 に示すように 2 つの面で反射した 2 つの X 線には伝搬距離が生じる。2 つの面の距離を d 、入射する X 線の視斜角を θ とすると、図 2-14 よりその 2 つの距離の差は $2d \sin \theta$ となる。この差が X 線の波長の整数倍になるとき ($n\lambda = 2d \sin \theta$ 、 n : 整数、 λ : 波長) 干渉によって強め合うことになる。これを観測することによって面間距離である d がわかる (θ と λ は既知である)。この面間距離を知ることによって物質内の結晶構造を調べることができる。観測できない場合は結晶構造ができておらず、非結晶であるとわかる。

この測定結果の X 線の強度の大きさから結晶化の度合いの判断、ピークの位置から格子定数、ピークの半値幅から格子の歪みや結晶の大きさが判断できる。[2-3]

2-3-3 組成分析

電子線マイクロアナライザ (Electron Probe Micro Analyzer : EPMA) は加速した電子線を試料に照射することにより励起させ、図 2-7 のように複数の反応を得る。これらのうち、特性 X 線の波長と強度から電子線により励起されている微小領域における構成元素の検出と各構成元素の比率 (濃度) を分析する装置であり、固体試料の分析をほぼ完全に非破壊で分析できるという利点を持つ。

EPMA は 1 測定点あたりの分析領域が非常に微小であるが、コンピュータの性能向上による制御や測定データの処理が進歩したことで、単純な元素の定性・定量分析以外にもカラーマップと呼ばれる面分析が可能になっている。

基本構成は走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) と同じため、二次電子像などの SEM としての機能も使うことができる。[2-4]

本研究では、共スパッタリング法を用いて作製した薄膜に、どの程度の機能性材料が含まれているか調べるために定性分析を行い、薄膜中濃度の違いが発光特性にどのような影響を与えるか考察をする。

・定性分析

定性分析とは、分析対象の試料がどのような元素によって構成されているかを調べる操作である。EPMA による定性分析は下記の手順に基づきコンピュータによる自動処理を行う。

- (1) 加速電圧・ビーム電流が一定の電子線を試料に照射し、発生した特性 X 線スペクトルの測定を行う。
- (2) 測定の終わったスペクトルについて、コンピュータによりピーク位置の検出を行う。(ピーク位置は波長及びエネルギーに相当)
- (3) 検出されたピーク位置とデータベースに記録されている既知の特性 X 線データとの照合を行う。
- (4) 照合の結果、複数のピーク位置が一致する元素を試料に存在する元素として同定する。

定性分析の結果は図 2-8 のように表示される。EPMA では電子線プローブにより生じた特性 X 線を LIF、RAP などの結晶を用いて検知し、結晶ごとのピークを表す。その結果から導き出された試料の任意の領域内に含まれる元素の割合がグラフ下の表に示される。

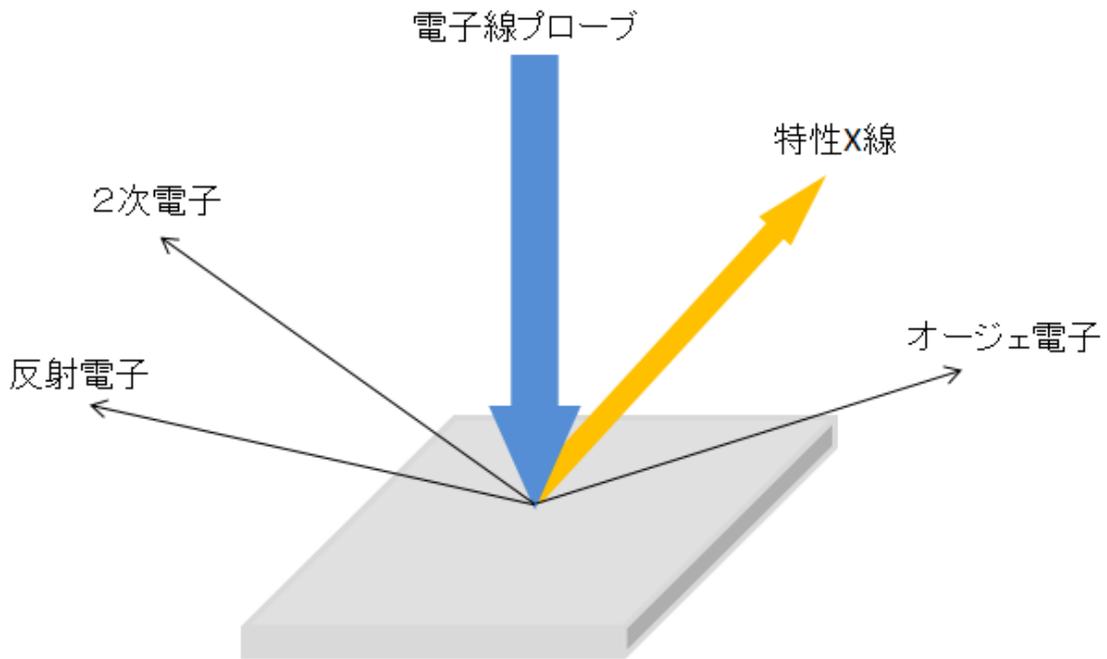
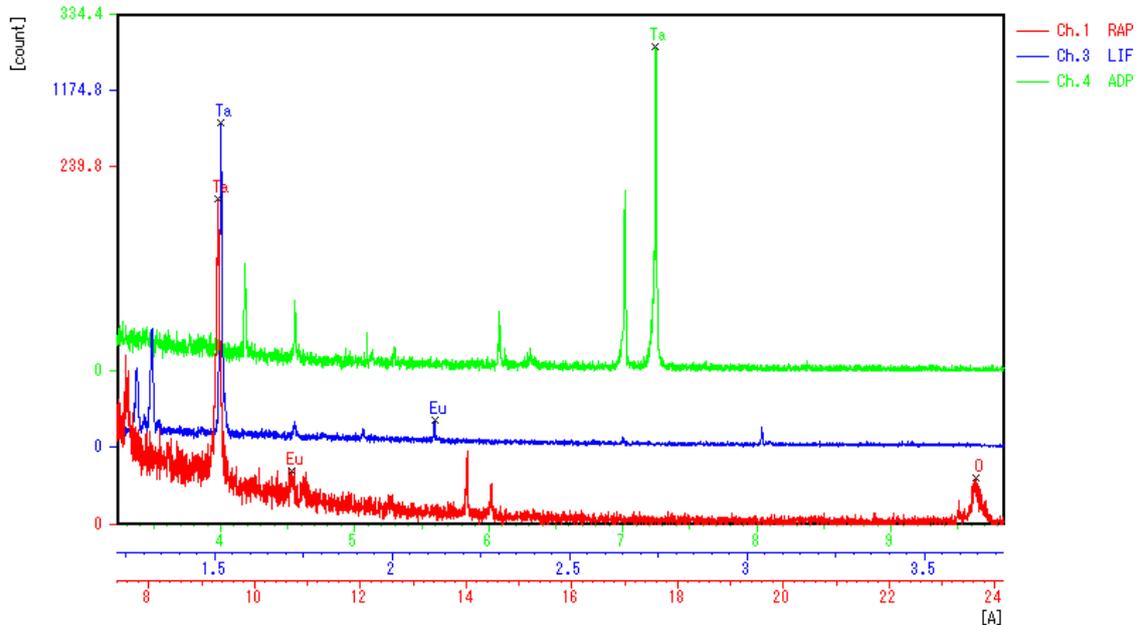


図 2-7 電子線照射により得られる反応

File Name : TaR2_700
 File Comment : hanaizumi_miura_suzuki
 Position Comment :
 Acc.V(kV) = 15.0, Beam Size(um) = 1, B.C.(uA) = 0.0994, S.C.(uA) = 0.0485



No	ELE.	Crystal	W.L.(A)	PKI-BGI	STD(I)	I-Ratio	WT(%)	ELE.
1	Ta	La	1.5220	1032.33	216.64	4.7652	85.357	Ta
2	O	Ka	23.6200	24.38	41.81	0.5833	10.448	O
3	Eu	La	2.1209	73.83	315.27	0.2342	4.195	Eu
TOTAL							100.000	

図 2-8 定性分析結果の例

2-4 Eu 添加タンタル酸化物薄膜の作製

本節ではユウロピウム(Eu)添加タンタル酸化物(Eu:TaOx)薄膜の作製について述べる。

当研究室では過去の研究で、エルビウム(Er)添加タンタル酸化物(Er:TaOx)より波長 550nm の発光が確認され、イッテルビウム(Yb)添加タンタル酸化物(Yb:TaOx)薄膜からは波長 980nm の発光が確認されている[1-4][1-5]。Er、Yb ともに d 軌道、f 軌道を持つ遷移金属であり、多くの遷移電子を持っている。このように、任意の希土類を添加することで目的に応じた波長を得ることがある程度可能であることがわかっている。

今回使用した Eu_2O_3 タブレットは 3 価のイオン(Eu^{3+})であり、図 2-9 のようなエネルギー準位を有する。この図 2-9 より、 Eu^{3+} を添加したタンタル酸化物薄膜からは赤色発光が期待できる。次節では Er、Yb のように多くの遷移電子を持つ Eu を添加したタンタル酸化物薄膜の作製条件の発光特性への影響、及び作製条件によって薄膜がどのように変化するのか詳しく調査を行った。

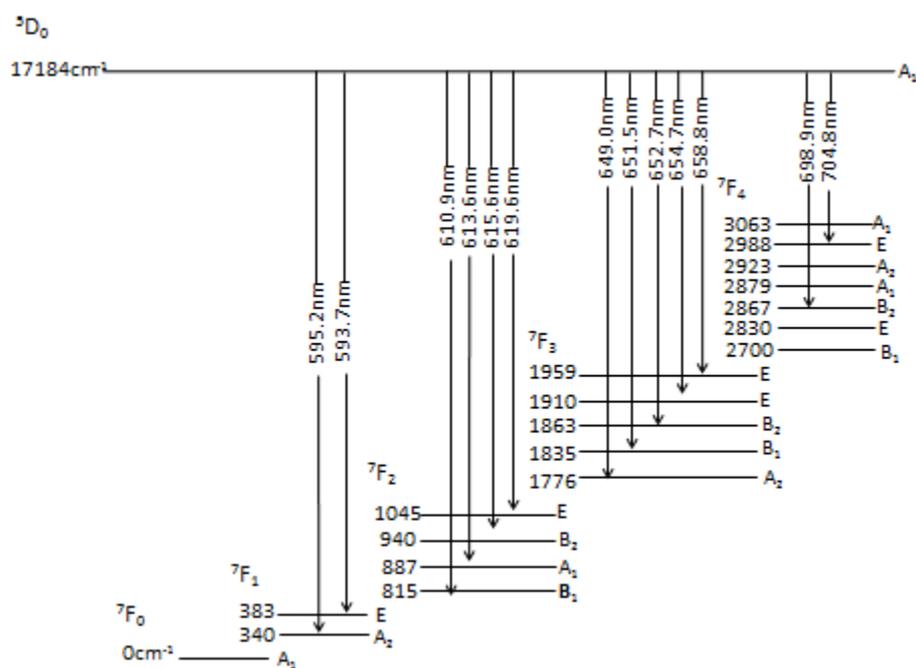


図 2-9 Eu^{3+} のエネルギー準位図[2-5][2-6][2-7]

作製は本章第2節で述べたRFマグネトロンスパッタリング法とアニーリングを用いた。作製条件は表2-1のように様々な条件を変えて作製した。スパッタ条件はタブレットの枚数、RF電力、ガス流量を変化させ、アニール条件は温度を変えて作製を行っている。これらの作製条件の変更が発光強度にどのような影響を与えるか調査を行った。また、タブレット枚数を変えることで実際にEu:TaO_x薄膜内のEu濃度が変化しているか調査するため、EPMAにて定性分析を行った。同時に、アニール温度の変更によって薄膜の状態に影響を与えているかXRDを用いて調査を行った。

スパッタ条件	Eu ₂ O ₃ タブレット枚数 [枚]	1, 2, 3, 4, 5
	RF電力 [W]	100, 200, 300
	Arガス流量 [sccm]	15, 20
アニール条件	時間 [min]	20
	温度 [°C]	600, 700, 800, 900
	雰囲気	空气中, 窒素中

表 2-1 Eu:TaO_x薄膜の作製条件

作製条件は複数あるが、測定結果を比較するため、一つの条件を変化させるときはその他の条件は固定している。

尚、成膜時チャンバ内の圧力はAr:20 [sccm]のとき0.72 [mTorr]、Ar:15 [sccm]のとき0.54 [mTorr]であった。

2-5 Eu 添加タンタル酸化物薄膜の評価

2-5-1 PL 測定結果

表 2-2 の条件で作製した Eu:TaO_x 薄膜の PL 測定を行い、その結果を図 2-10 にまとめた。この試料ではアニール温度を 600~900°C の間で 100°C ずつ変化させたものを測定した。この結果より、Eu:TaO_x 薄膜から、赤色に対応する波長 600nm、620nm、650nm、700nm 付近に 4 つのピークを確認できた。また、肉眼でも確認できるほどに強い赤色発光であった。アニール温度によって発光強度が変化することも確認し、この試料では 900[°C] でアニールした試料が最も強い発光強度を示している。なかでも、波長 620nm 付近の発光は他のピーク波長と比較しても群を抜いて強いことがわかる。尚、本章内で用いる Eu:TaO_x 薄膜の発光強度の基準は、この試料群で最も強い 900°C の試料とする。

スパッタ条件	Eu ₂ O ₃ タブレット枚数 [枚]	3
	RF 電力 [W]	300
	Ar ガス流量 [sccm]	15
アニール条件	時間 [min]	20
	温度 [°C]	600, 700, 800, 900
	雰囲気	空气中

表 2-2 Eu:TaO_x 薄膜の作製条件

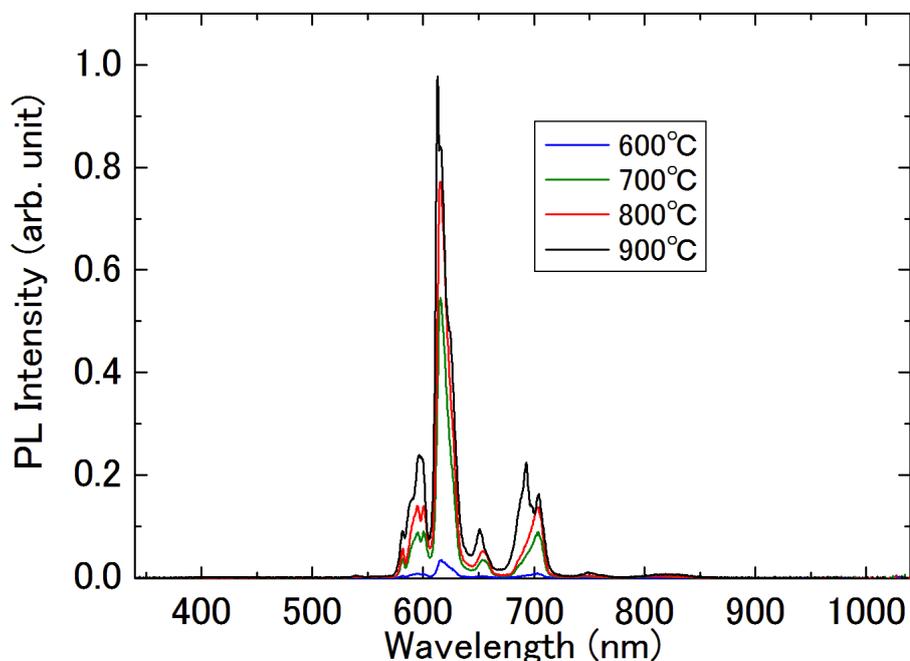


図 2-10 Eu:TaO_x 薄膜の PL 測定結果(表 2-2 の試料)

図 2-11 に波長 600nm、620nm、650nm、700nm 付近のそれぞれのピーク強度を抜き出し、アニール温度との依存性についてまとめた。この図からもアニール温度が上がるにつれ 4 つのピーク強度が上昇していることがわかる。また、強度の上がり方に着目すると波長 600nm、650nm、700nm と波長 620nm の 2 つのグループに分けることができる。最も強度の強い波長 620nm を残し、他の 3 つのピークを作製条件の変更で抑えることが可能となれば、620nm の波長ただ一つを有する単色の光源としての活用が期待できる。

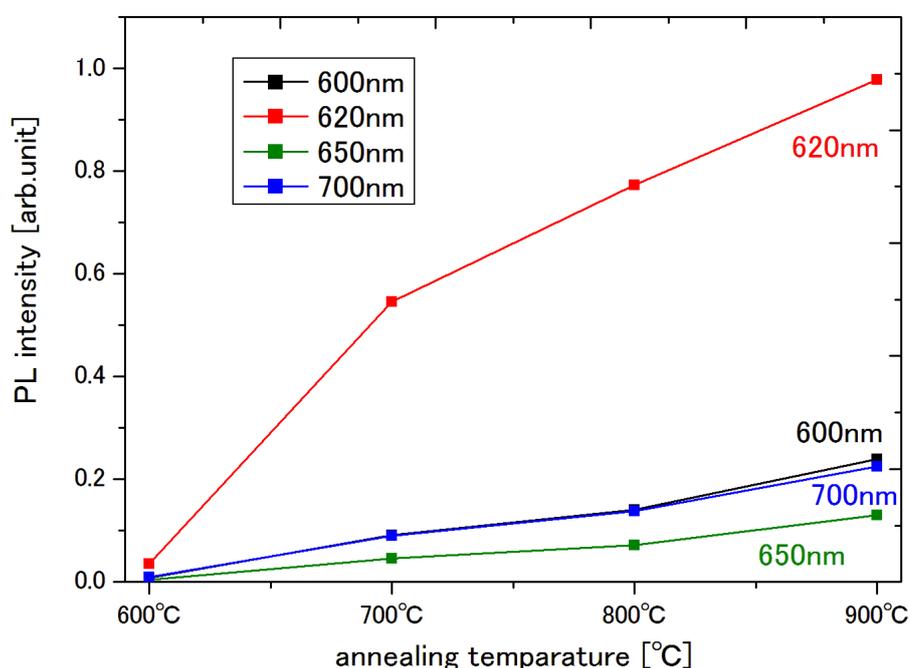


図 2-11 各ピーク波長とアニール温度依存性

また、この測定結果から得られた発光が Eu イオン由来によるものか検討した。図 2-9 には電子軌道の他、エネルギーとそれに対応する波長が書かれている。それらを参考に今回の結果と重ねると図 2-12 のようになる。Eu³⁺の持ち得るエネルギー準位と今回の PL 測定結果はすべて一致した。このことから、Eu³⁺由来の発光と言えるだろう。

次に Eu₂O₃ タブレットの枚数を 1 枚、2 枚、3 枚、4 枚、5 枚と変えて作製した試料の PL 測定の結果をアニール温度別に図 2-13、図 2-14、図 2-15、図 2-16 に示す。タブレット枚数を変えることで、Eu:TaO_x 薄膜内の Eu 濃度を変化させ、その変化が発光特性にどのような影響を与えるか解明することが目的である。作製条件は、表 2-3 に従って作製した。

スパッタ条件	Eu ₂ O ₃ タブレット枚数 [枚]	1, 2, 3, 4, 5
	RF 電力 [W]	300
	Ar ガス流量 [sccm]	15
アニール条件	時間 [min]	20
	温度 [°C]	600, 700, 800, 900
	雰囲気	空气中

表 2-3 Eu:TaO_x 薄膜の作製条件(タブレット枚数別)

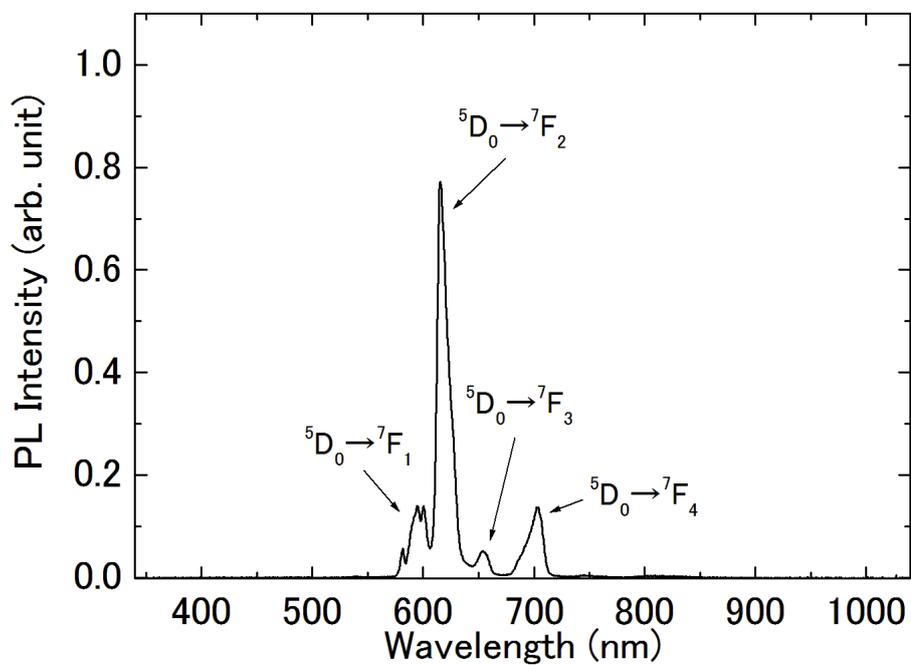


図 2-12 各ピーク波長とそれに対応する電子遷移

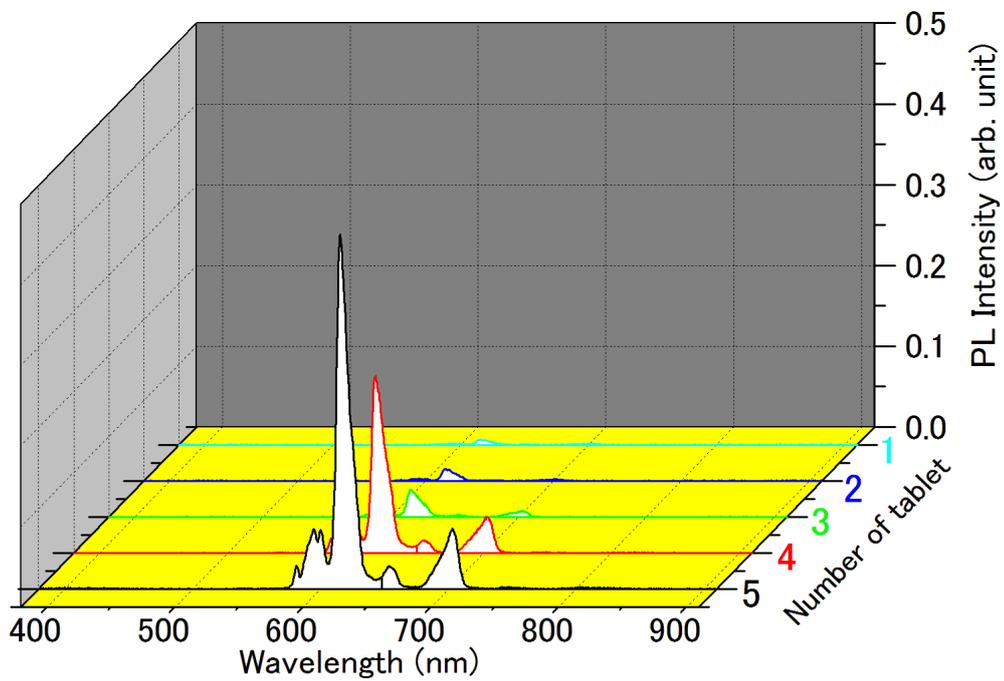


図 2-13 タブレット枚数別 PL 測定結果(アニール温度 600℃)

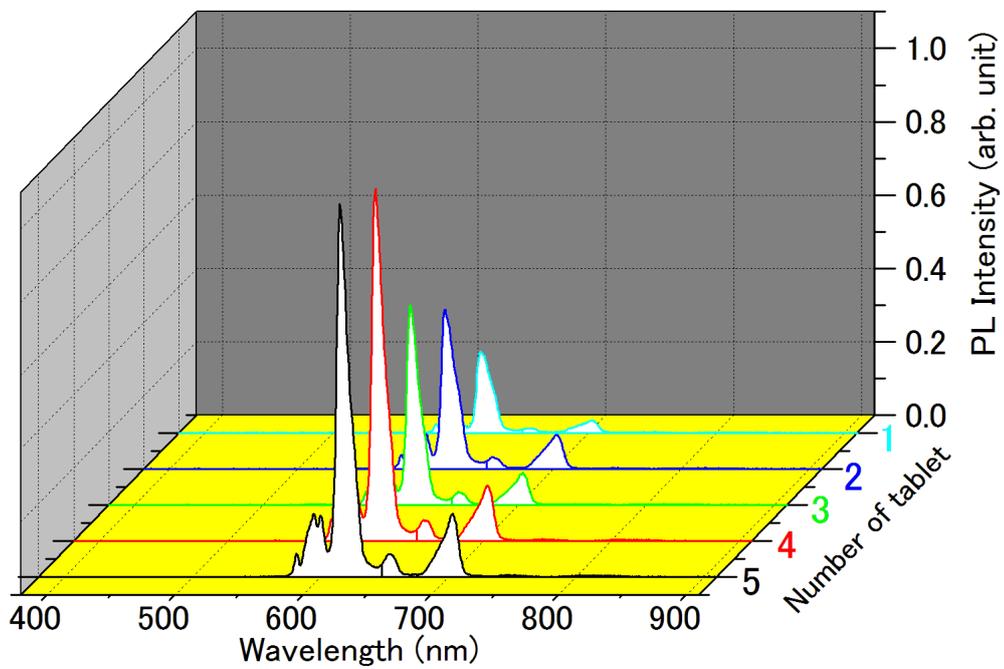


図 2-14 タブレット枚数別 PL 測定結果(アニール温度 700℃)

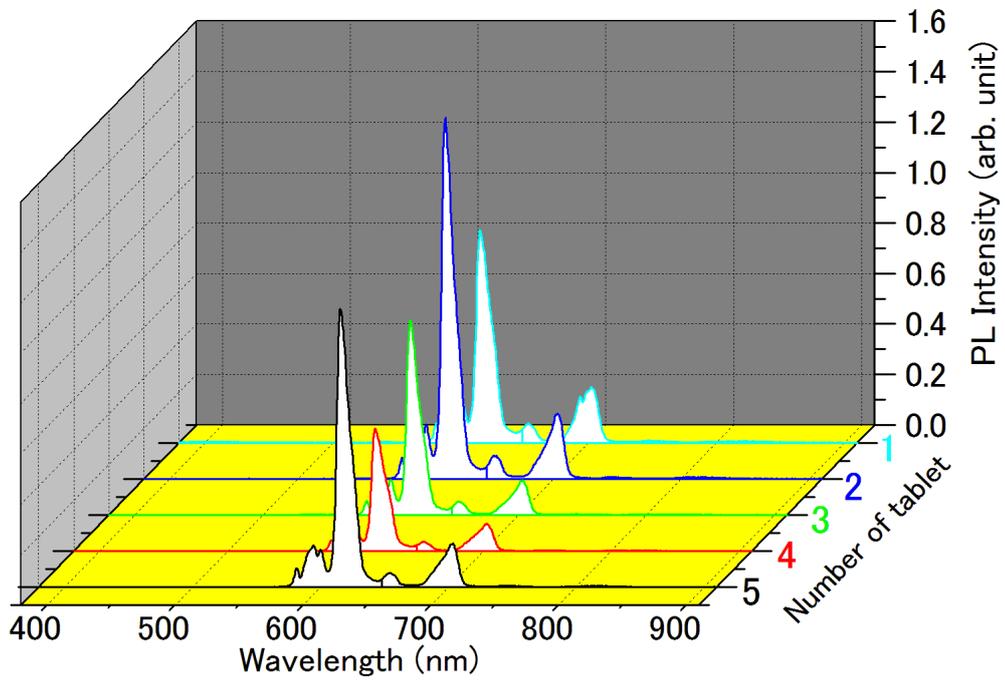


図 2-15 タブレット枚数別 PL 測定結果(アニール温度 800°C)

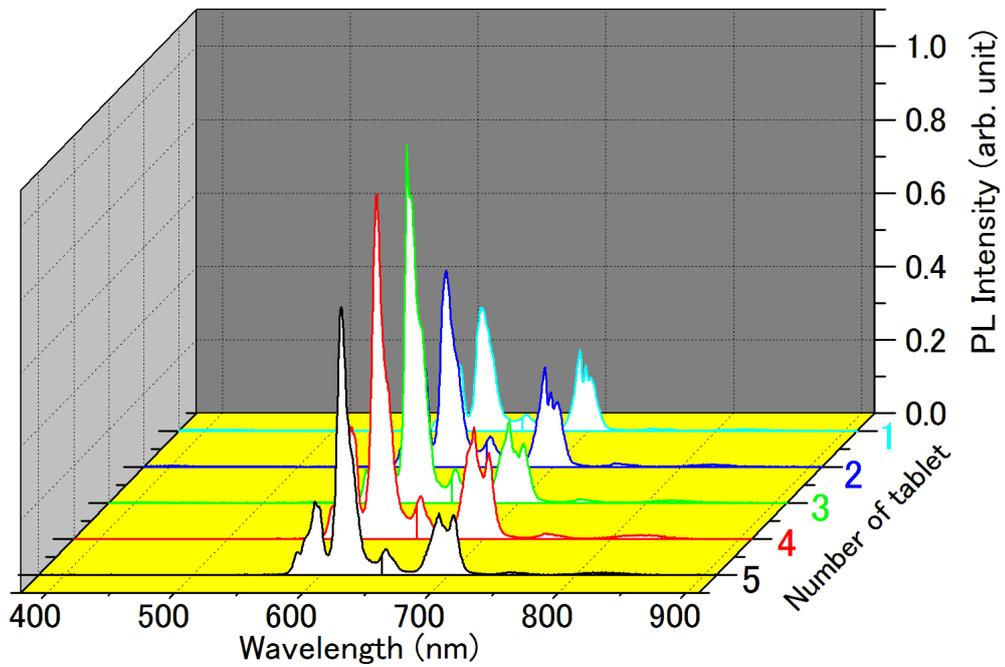


図 2-16 タブレット枚数別 PL 測定結果(アニール温度 900°C)

図 2-13、図 2-14 の比較的アニール温度が低い試料(600°C、700°C)では、 Eu_2O_3 タブレットの枚数を多くすると発光強度も増加する傾向にあることが確認された。また、アニール温度 600°C(図 2-13)のタブレット 3 枚以下の試料では発光がとても弱く、ほぼ無いことがわかった。一方、アニール温度 800°C(図 2-15)の試料では、タブレット 2 枚の時に最も強いピークを記録し、次に強いのはタブレット 5 枚の試料であった。この図からはタブレット枚数への依存性は確認できない。しかし、アニール温度 900°Cの試料では Eu_2O_3 タブレット枚数が多くなるにつれ発光強度が増し、3 枚の試料で最も強いピークを記録した。その後、枚数が多くなるにつれて強度が下がってきている。これら図 2-13、図 2-14、図 2-16 からタブレット枚数の依存性があると言える。

また、各ピークの発光強度がアニール温度でどのように変化するかを調べるため、タブレット枚数ごとにアニール温度依存性について図 2-17、図 2-18、図 2-19、図 2-20 にまとめた。尚、タブレットを 3 枚使用した試料については、図 2-11 と同じとなるため、ここでは省略する。これらの図より、単純にアニール温度を上げることで発光強度が増すわけではないことがわかる。タブレットを 1 枚、2 枚、5 枚使用した試料の PL 測定結果である図 2-17、図 2-18、図 2-20 ではアニール温度 800°Cのときに波長 620nm の発光強度が最大となり、900°Cでは強度が落ちている。一方、タブレットを 3 枚、4 枚使用した試料の PL 測定結果である図 2-11、図 2-19 ではより温度の高い 900°Cのときにピークとなっている。また、図 2-19 では 700°Cから 800°Cで強度が下がっていながら、900°Cではまた強度が上がっている。この条件に限っては、アニール温度に依存性があるとは言えない。

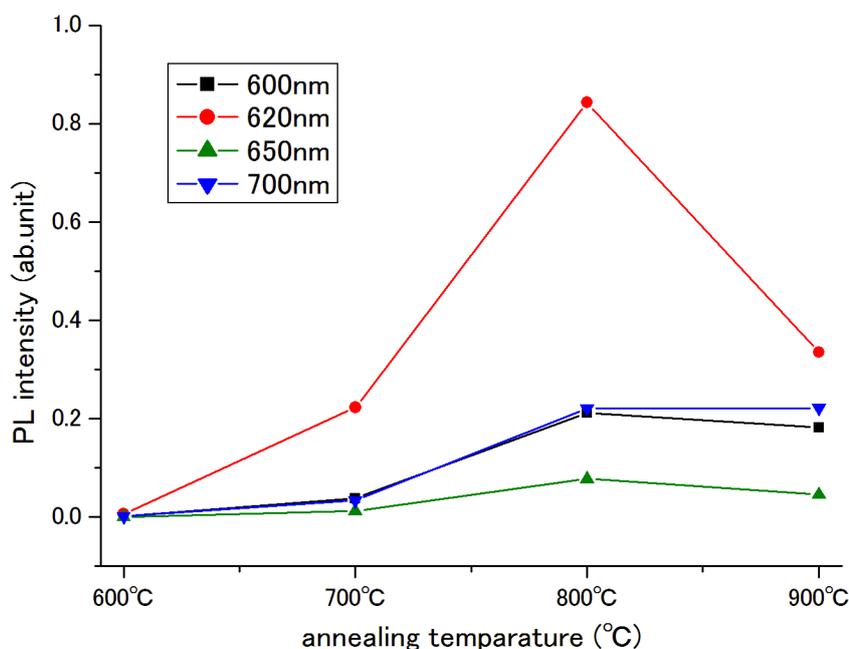


図 2-17 タブレット 1 枚使用した試料の各波長のアニール温度依存性

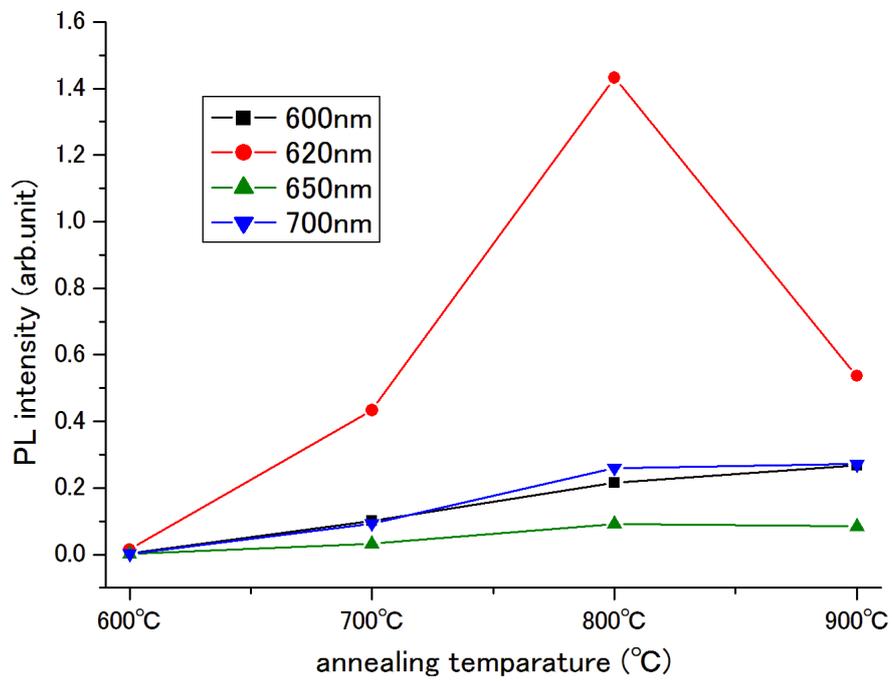


図 2-18 タブレット 2 枚使用した試料の各波長のアニール温度依存性

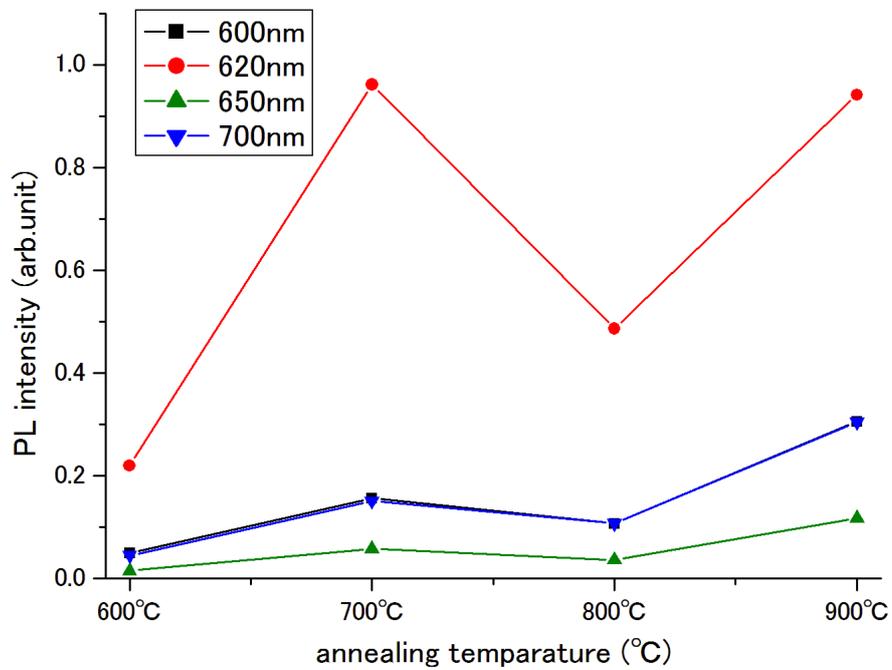


図 2-19 タブレット 4 枚使用した試料の各波長のアニール温度依存性

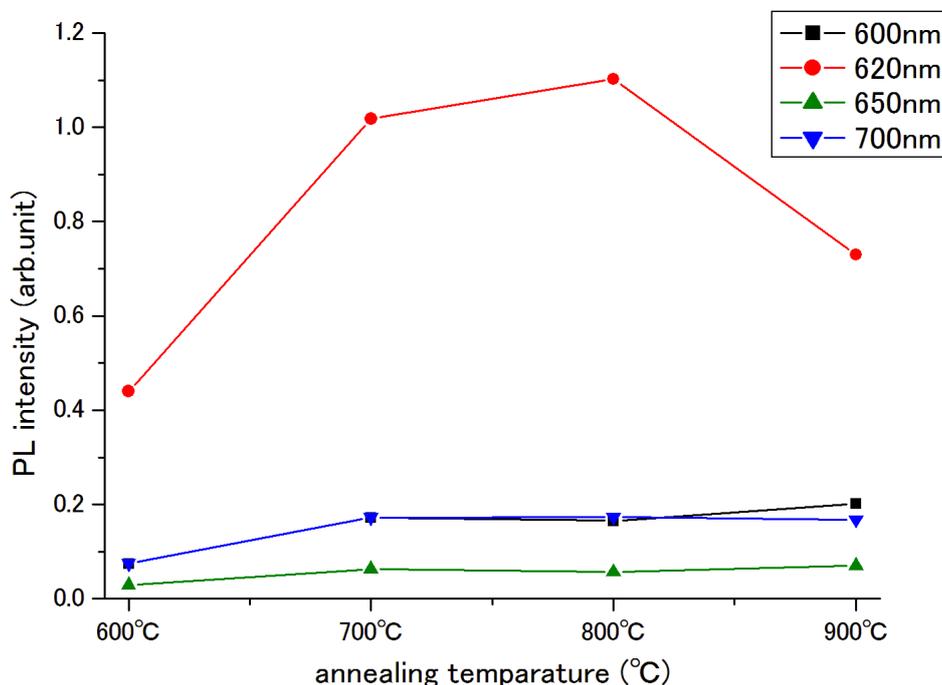


図 2-20 タブレット 5 枚使用した試料の各波長のアニール温度依存性

これらの結果より、Eu:TaO_x 薄膜においては、Eu₂O₃ タブレットを 2 枚使用する条件が最も発光強度が強いことが分かった。Eu 濃度によって発光強度が変化する理由として、母材の TaO_x が励起光を吸収し、Eu にエネルギーが移動することで発光すると仮定した場合、薄膜内の Eu 濃度が高すぎると母材である TaO_x の割合が減ってしまい励起光を十分に吸収できないこと、更に Eu 元素周辺に TaO_x の存在が少なくなったことでエネルギー移動が上手くいかないのではないかと考えた。逆に Eu 濃度が低いと TaO_x が吸収したエネルギーが余ることになり、結果的にエネルギーが発光に生かせず発光強度が下がってしまうのではないかと推測した。

次にスパッタ条件の RF 電力を変更し、発光特性への影響を探った。RF 電力を操作することで、ターゲットを叩き出す粒子の加速エネルギーを変えることができる。RF 電力を高くすると、基板への付着力は強くなり、堆積する粒子も大きくなると予想される。反対に RF 電力を低くすることで、付着力は弱くなるが、堆積する粒子を細かくできると予想している。粒子の大きさや基板への付着力が Eu:TaO_x 薄膜ではどのように発光特性に影響がでるのか探った。図 2-21、図 2-22、図 2-23、図 2-24 はアニール温度別にまとめた PL 測定の結果である。作製条件は表 2-4 に従い作製した。

スパッタ条件	Eu ₂ O ₃ タブレット枚数 [枚]	3
	RF 電力 [W]	100, 200, 300
	Ar ガス流量 [sccm]	15
アニール条件	時間 [min]	20
	温度 [°C]	600, 700, 800, 900
	雰囲気	空気中

表 2-4 Eu:TaO_x 薄膜の作製条件(RF 電力別)

これらの図より、アニール温度 600°C から 800°C では RF 電力 200W が最も発光強度が強い。一方、最高温度の 900°C でアニールした試料では 100W が強くなっており、RF 電力の発光特性への影響はあると言える。RF 電力及び、アニール温度によって発光強度が変化することから、基板に堆積する粒子の大きさがアニール後の薄膜内の構造へ影響するのではないかと考えた。

また、図 2-25、図 2-26 は各ピーク波長がアニール温度によってどのように変化するかを RF 電力別にまとめたものである。尚、RF 電力 300W の図については、図 2-11 と同じため省略する。図 2-11、図 2-21 より、アニール温度が高くなるにつれ、各波長も強くなるのがわかる。一方、図 2-22 では 800°C でピークを記録し、900°C では低下している。タブレット枚数を変えた試料の PL 測定結果と同じように、それぞれの作製条件の組み合わせなどが影響したために、このような結果となったのではないかと考えられる。

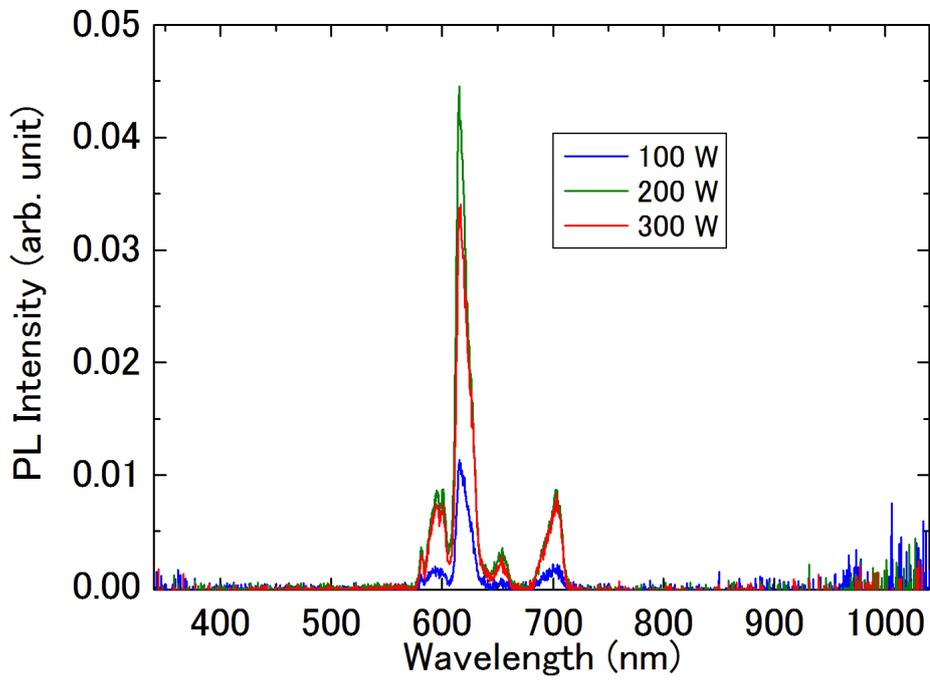


図 2-17 RF 電力別 PL 測定結果(アニール温度 600°C)

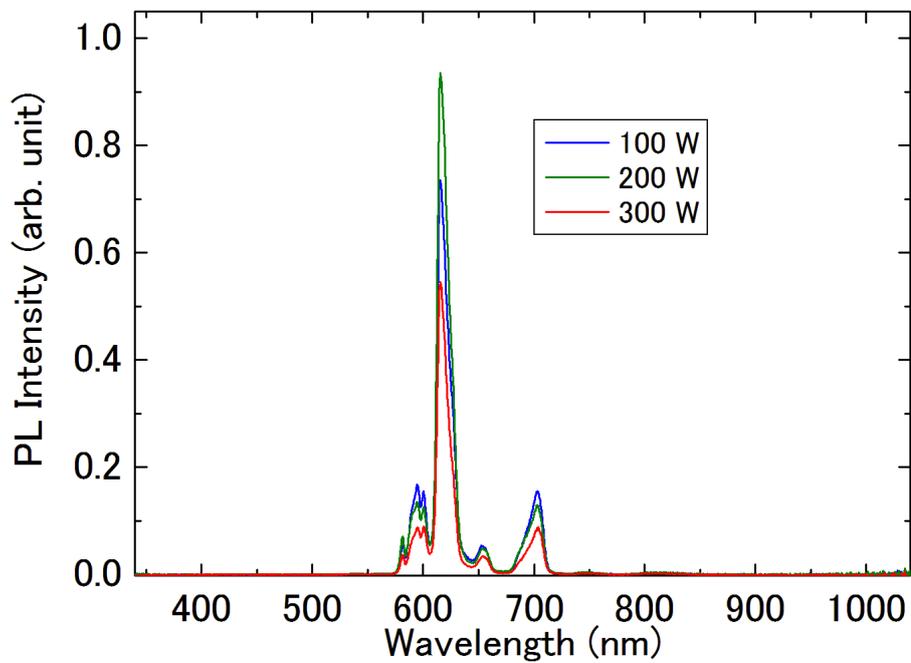


図 2-18 RF 電力別 PL 測定結果(アニール温度 700°C)

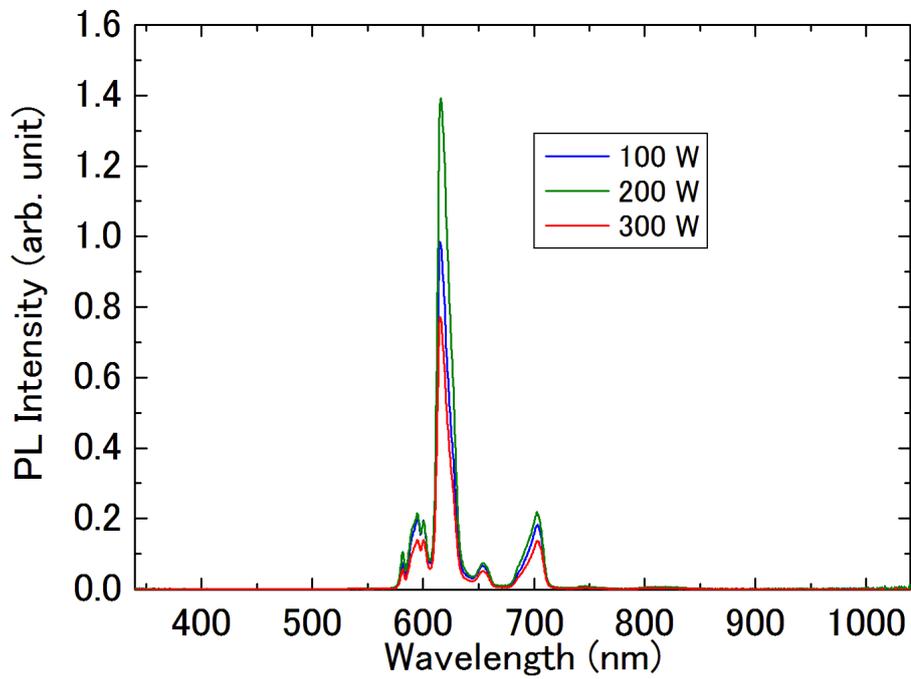


図 2-19 RF 電力別 PL 測定結果(アニール温度 800°C)

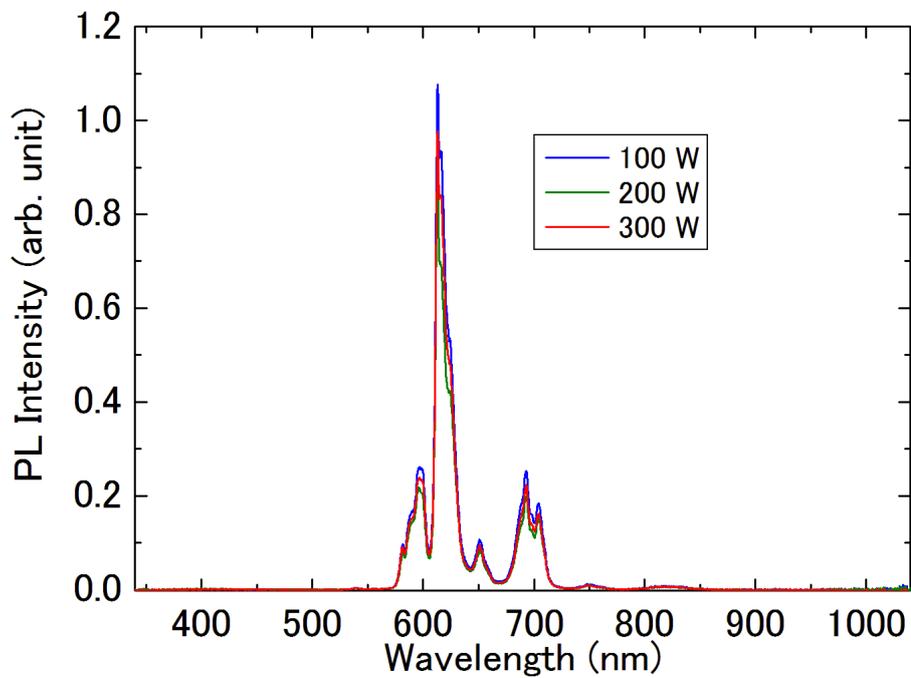


図 2-20 RF 電力別 PL 測定結果(アニール温度 900°C)

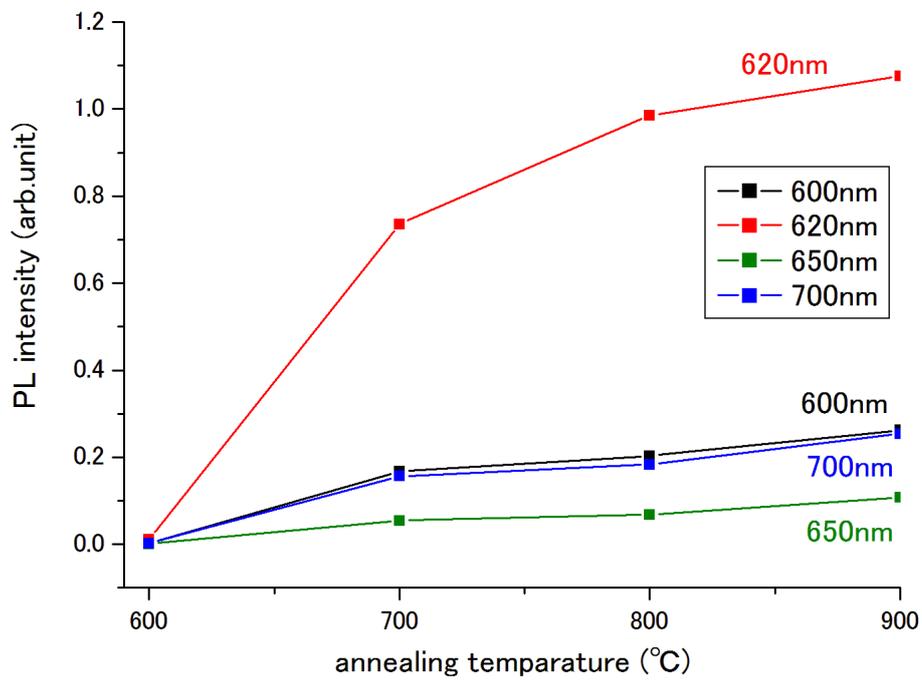


図 2-21 RF100[W]で作製した試料の各ピーク波長のアニール温度依存性

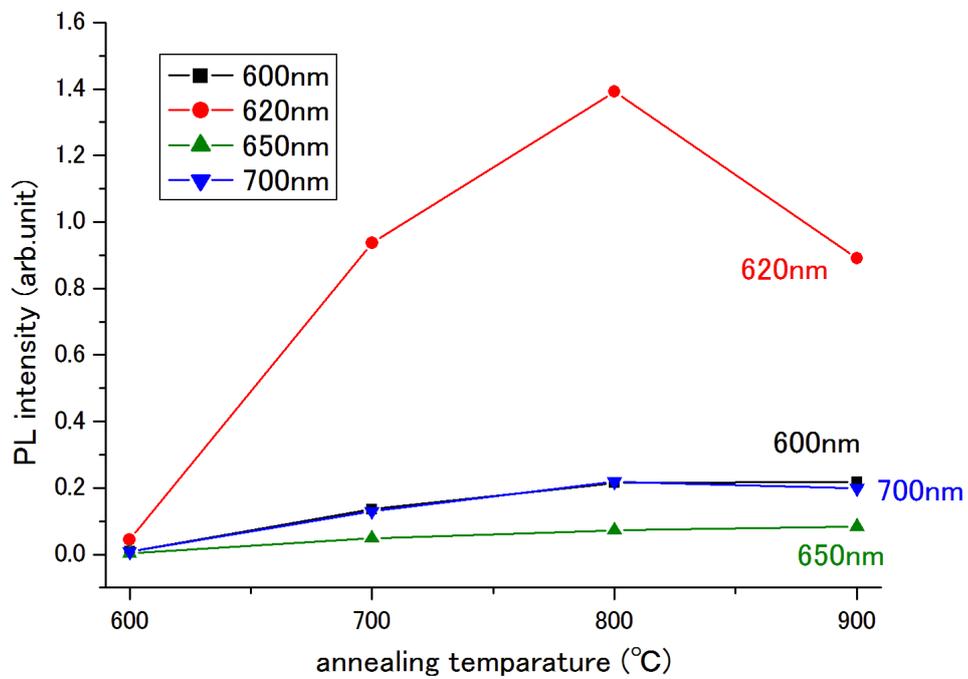


図 2-22 RF200[W]で作製した試料の各ピーク波長のアニール温度依存性

次に、スパッタリング時の導入ガス流量を変更した試料の作製と PL 測定を行った。ガス流量を多くすることで、成膜時、ターゲット近傍にできるプラズマの密度が上がると予想される。その結果、堆積スピードが上がり、より速く薄膜の作製ができる。更に短時間で作製することが可能となれば、実用化において利点になると思われる。ガス流量が変化したとき、発光特性にどのような影響があるか調査を行った。作製条件は表 2-5 を基本にアルゴン(Ar)ガス流量を 20[sccm]に増やして行った。尚、ガス流量 15[sccm]未満ではプラズマが生成できなかったため、試料作製は行わなかった。

スパッタ条件	Eu ₂ O ₃ タブレット枚数 [枚]	3
	RF 電力 [W]	300
	Ar ガス流量 [sccm]	15, 20
アニール条件	時間 [min]	20
	温度 [°C]	600, 700, 800, 900
	雰囲気	空气中

表 2-5 Eu:TaO_x 薄膜の作製条件(ガス流量別)

図 2-23 は PL 測定の結果である。また、図 2-24 は各波長のアニール温度別に変化をまとめたものとなる。ガス流量 15[sccm]の測定結果については図 2-10、図 2-11 と同じであるため、省略する。これらの図より、発光強度の最大値はガス流量 15[sccm]の試料に比べて下がっている。しかし、アニール温度別に各ピーク波長を見ると、変化が見て取れる。図 2-11 では、アニール温度 900°Cが最大となっているが、図 2-24 では 800°Cが最大となっている。ガス流量を増やしたことで堆積される粒子と、それによってアニール後の結晶構造に影響があり、このような発光特性となったと見られる。

次に温度以外のアニール条件を変更して試料の作製を行った。これまでは空气中でアニールを行ったが、今回はマッフル炉内に窒素(N₂)を導入してアニールをした。アニール時に空气中の酸素と反応することで酸化が進み、薄膜の構造に影響が出ると考えている。窒素アニールを行うことで、薄膜中の酸素濃度が変わり、薄膜の構造だけでなく発光特性にも影響が出ると予想される。

窒素中でアニールした試料の PL 測定結果と各波長の変化をそれぞれ図 2-25、図 2-26 に示す。作製条件は表 2-6 に従った。

図 2-26 より、空气中アニールと違い、800°Cで最大発光強度が出ている。また、波長 600nm、650nm、700nm の変化が他の条件と異なり、温度とともに強度も増している。単一波長の光源の活用からは遠ざかってしまったが、アニール時のガスを変えることで薄膜の構造などに影響を与えたのではないかと推測する。

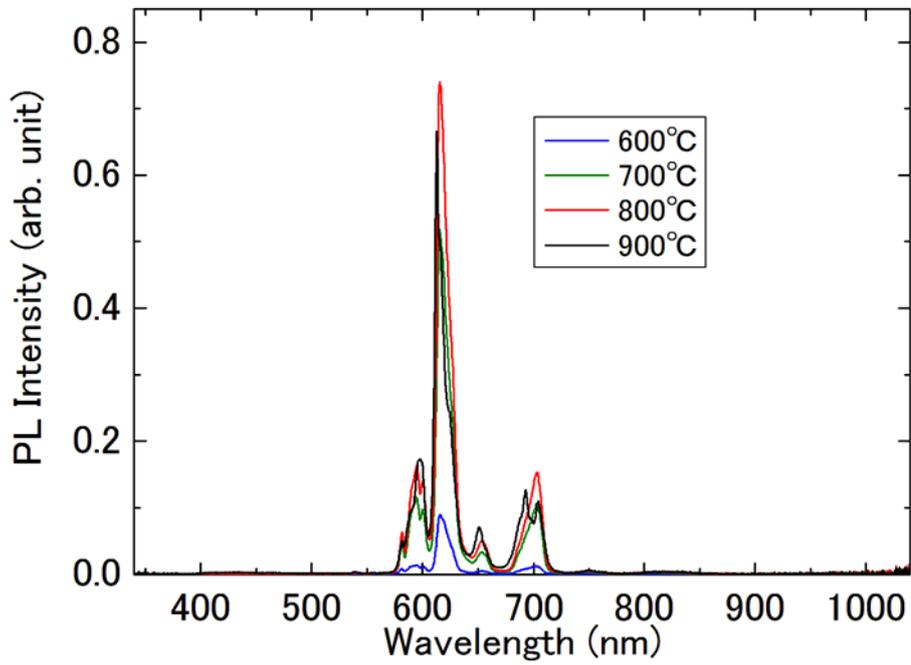


図 2-23 Ar ガス 20[sccm]導入時の PL 測定結果

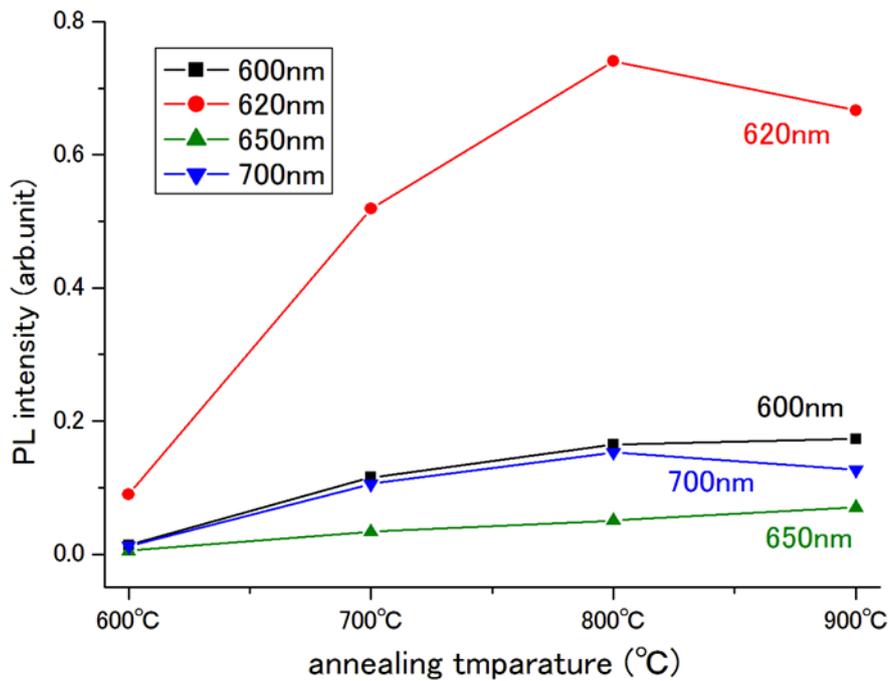


図 2-24 ガス導入量を変えた試料の各ピーク波長のアニール温度依存性

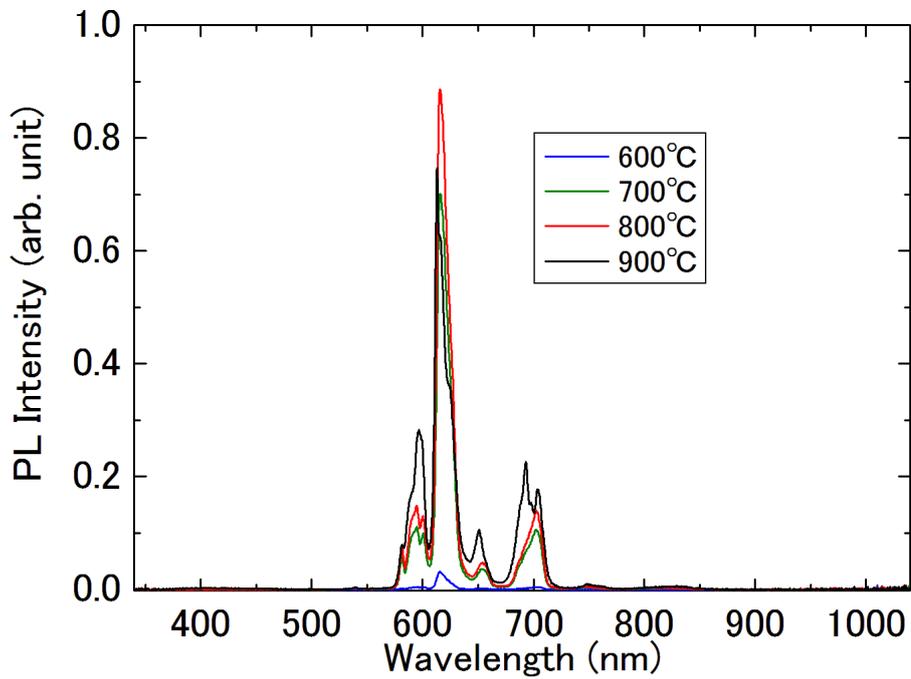


図 2-25 窒素中アニールを行った試料の PL 測定結果

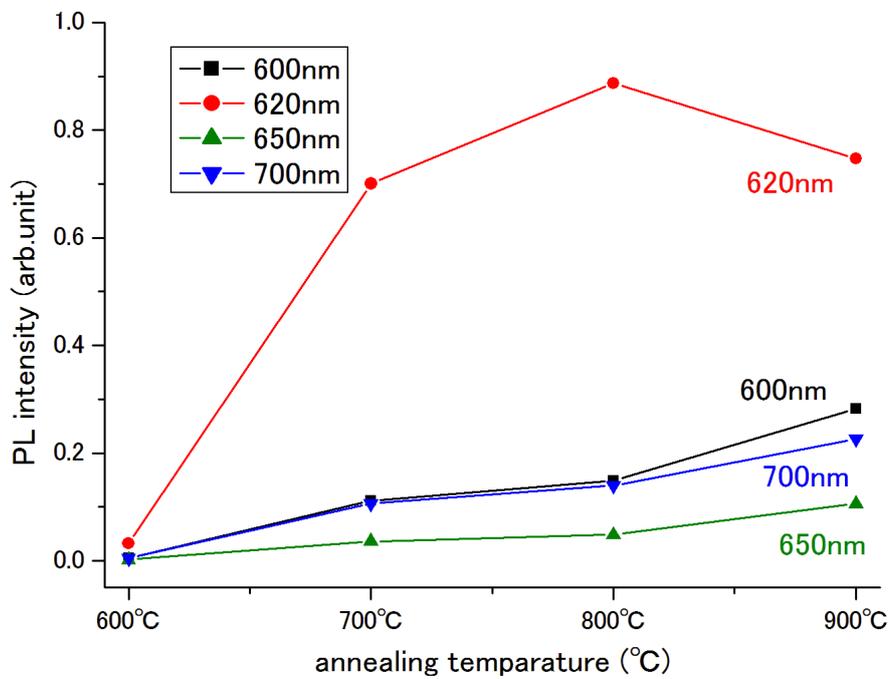


図 2-26 窒素アニールをした Eu:TaO_x 薄膜のアニール温度依存性

2-5-2 EPMA による組成分析

スパッタリング法にて作製した試料に含まれる Eu の量がタブレットの枚数に応じてどのように変化しているのか EPMA を使用して分析を行った。その結果をまとめたものが図 2-27 となる。

図 2-27 より、タブレットの使用枚数に応じて試料中の Eu 濃度が変化していることがわかる。このことから、タブレットの枚数を変えることで薄膜中の添加物質の量を操作することが可能であると言える。Eu:TaO_x 薄膜では上記の PL 測定の結果から Eu₂O₃ タブレットを 2 枚使用したもので最も強い発光が確認されている。図 2-27 より、薄膜中の Eu 濃度は約 2.5mol% が最適値と言える。

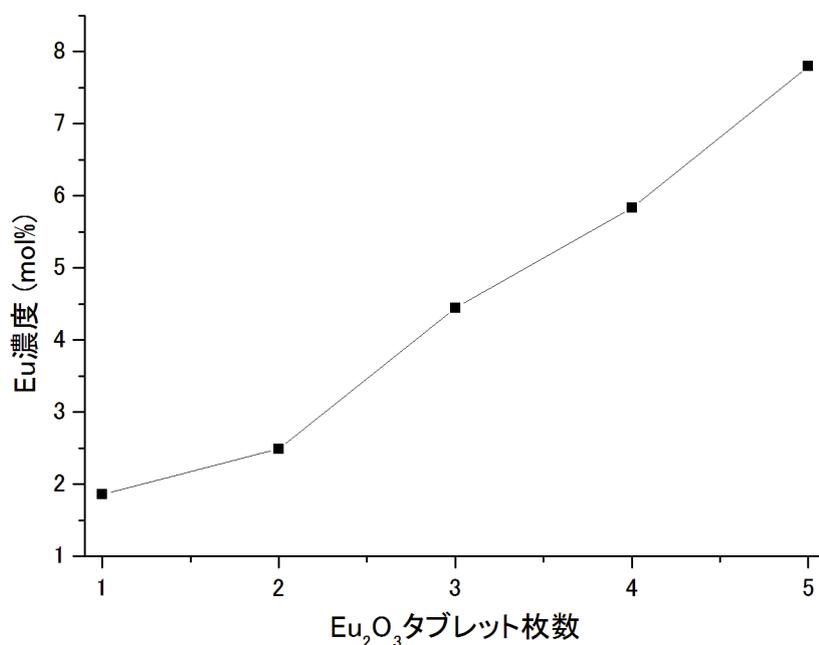


図 2-27 タブレット枚数別の薄膜中 Eu 濃度変化

2-5-3 XRD による結晶構造解析

アニール温度によって発光強度が変化していることから、薄膜の状態に影響を受けているのではないかと推測した。そこで、薄膜の結晶状態を調べるために XRD を用いて結晶構造解析を行った。図 2-28 は表 2-2 の条件で作製した試料の結晶構造解析の結果である。600°C から 800°C では目立ったピークは無く、非結晶と考えられる。900°C ではピークが確認できたため、データベースにて各ピークを照らし合わせた。その結果、六方晶の Ta_2O_5 と一致することが分かった[2-8]。このことから、900°C でアニールした試料では Ta_2O_5 の結晶性があることが判明した。また、タブレットを 5 枚使用し、Eu 濃度が約 7.8mol% あった試料の結晶性も確認した。図 2-29 がその結果である。図 2-28 と違い、900°C でアニールした試料では斜方晶の $\text{Eu}_{0.3}\text{TaO}_3$ と一致する結果が出た[2-9]。図 2-28 と図 2-29 より、アニール温度だけでなく、Eu 濃度によっても薄膜の結晶構造が変わることがわかった。また、結晶性が発光特性に直接影響を与えないことも判明した。

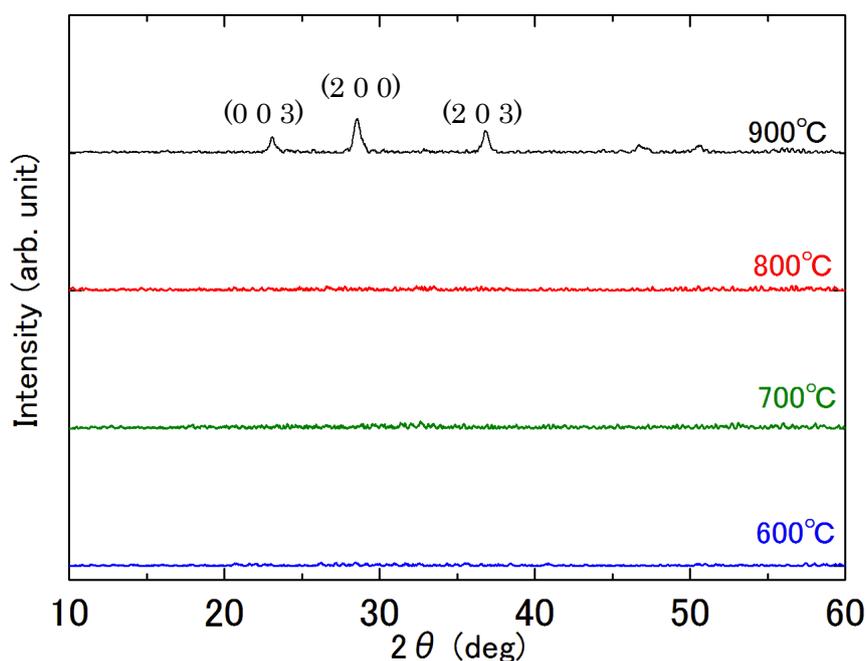


図 2-28 タブレット 3 枚使用した試料の XRD 結果

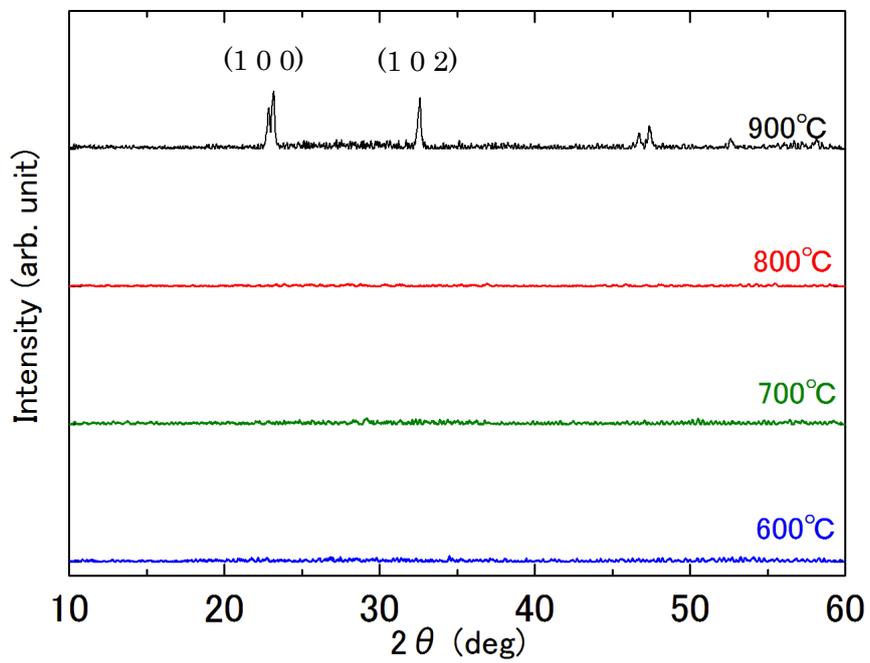


図 2-29 タブレット 5 枚使用した試料の XRD 結果

2-6 まとめ

母材の Ta_2O_5 に Eu_2O_3 タブレットを添加して作製した試料からは、波長 600nm、620nm、650nm、700nm の発光が確認された。この波長は肉眼では赤に見える発光であり、この研究によって Ta_2O_5 を母材に光の三原色である青、緑、赤がそれぞれ揃ったことになる。今回は 4 つのピークが確認されたが、特に波長 620nm の発光が強く、今後の研究によっては単色性の光源としての応用も期待できる。

アニールの条件によって発光特性も変化することが判明した。ほぼ全ての試料で 800°C、または 900°C でアニールした試料が最も強い発光強度を示したことから、アニールの温度で発光強度が変化することがわかった。そこで結晶性と発光強度に関係があると見て XRD にて結晶性の確認を行った。アニール温度 900°C の試料からは結晶性が確認されたが、アニール温度 800°C 以下の試料は非結晶であると判明した。また、結晶性が確認された試料も、Eu 濃度によっても結晶構造が変化することがわかった。これらのことから、結晶性と発光特性には直接の関係がないと思われる。

スパッタ条件も発光特性に影響を与えることがわかった。 Eu_2O_3 タブレットの使用枚数を変化させて作製した試料を比較した実験では、 Eu_2O_3 タブレットを 2 枚使用した試料が最も強い発光を示した。また、RF 電力を変化させた実験では 200[W] で作製した試料が最も強い結果を示している。

今回の研究によって得られた赤色発光材料としての $\text{Eu}:\text{TaO}_x$ 薄膜の最適な作製条件は、Eu 濃度が約 2.5[mol%]、RF 電力 200[W]、導入ガス流量 $\text{Ar}/15[\text{sccm}]$ 、アニール温度 800°C であった。

第3章 Y, Ce, Tm 添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価

3-1 はじめに

第2章では Eu を使用して赤色に発光する薄膜の研究を行った。過去の研究ではエルビウム(Er)を添加した試料より、緑色に相当する 550nm に鋭いピークをもつ発光が確認されている[1-4][1-5]。これにより、光の三原色である青、緑、赤が揃った。しかし、青色発光は無添加タンタル酸化物薄膜を熱処理した試料から確認されたもので、他の機能性材料を添加した試料からは青色の発光が確認できていない。共添加で白色発光を得るにはタンタル酸化物以外の元素を発光中心とした青色発光が必要になる。そこで本章は希土類の、セリウム(Ce)、ツリウム(Tm)、イットリウム(Y)を添加したタンタル酸化物薄膜を作製した。Ce は 4 価で安定する元素で、3 価で安定する元素の多い希土類では珍しい元素であり、二酸化セリウム(CeO₂)からは 380nm 付近にピークを持つ青色発光が確認されている[3-1]。また、Tm からは 480nm 付近にピークを持つ発光が期待できる[2-7]。Y では正方晶の Y₂O₃ より 435nm から 510nm にブロードな波長を持つ発光が確認されている[3-2]。本章では、青色発光を目標に Eu 以外の物質をタンタル酸化物に添加したとき、どのような発光特性が得られるか研究を行った。

3-2 Ce 添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価

Ce 添加タンタル酸化物(Ce:TaO_x)薄膜の作製には CeO₂ タブレットを使用した。スパッタ条件は表 3-1 に示す。成膜後、600°C から 900°C まで 100°C 刻みで 20 分間のアニールを行った。図 3-1 は作製した試料の PL 測定の結果である。

図 3-1 より、Ce:TaO_x 薄膜からは発光が確認できなかった。CeO₂ を添加することで、Ce は 4 価の陽イオンになると考えられる。他の希土類と違い、Ce⁴⁺には f 軌道に電子が存在しないため、発光に関わる電子遷移が起こらず、発光しなかったと推測した。

成膜時に Ce が薄膜に添加されたか確認するために、EPMA にて定性分析を行った。表 3-2 がその結果である。表 3-2 より今回作製した Ce:TaO_x 薄膜には約 4mol% の Ce が含まれていることが確認できた。また、XRD にて結晶性の確認も行った。結果は図 3-2 に示す。900°C でアニールした試料からは六方晶の Ta₂O₅ に一致するピークが確認できた[2-8]。しかし、800°C 以下でアニールした試料は結晶性が認められなかった。

スパッタ条件	CeO ₂ タブレット枚数 [枚]	3
	RF 電力 [W]	200
	Ar ガス流量 [sccm]	15
アニール条件	時間 [min]	20
	温度 [°C]	600, 700, 800, 900
	雰囲気	空气中

表 3-1 Ce:TaO_x 薄膜の作製条件

	Ce 濃度
薄膜中の濃度 (mol%)	3.977

表 3-2 Ce:TaO_x 薄膜の定性分析結果

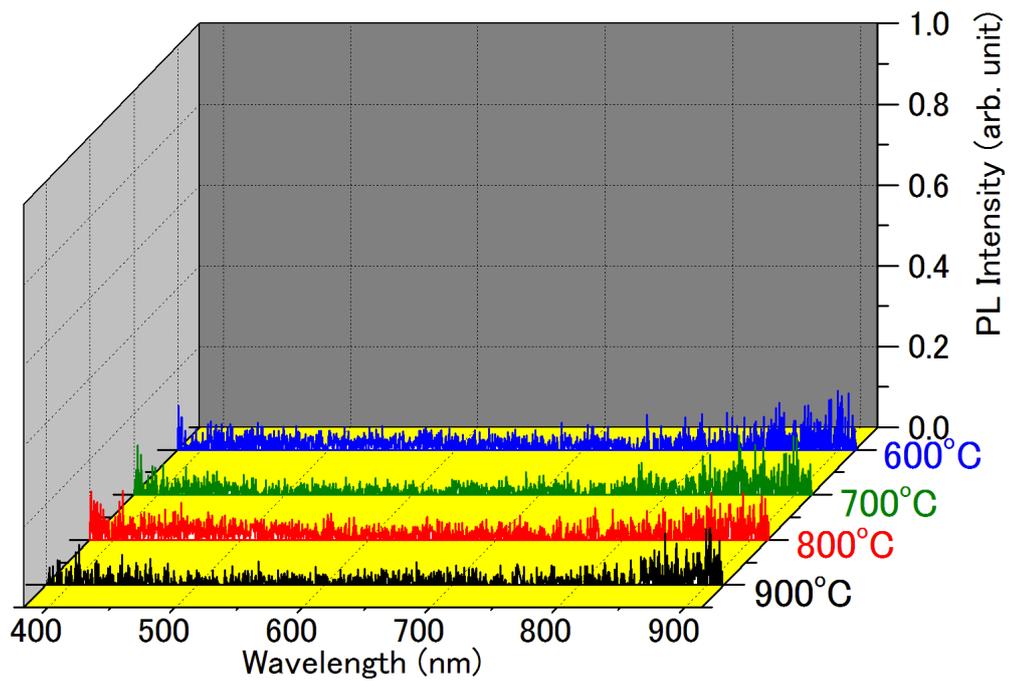


図 3-1 Ce:TaO_x 薄膜の PL 測定結果

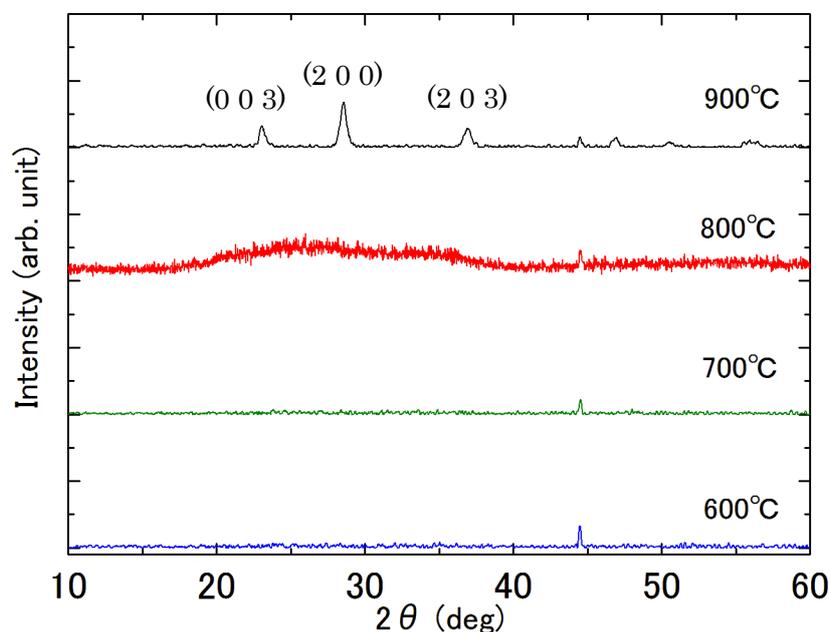


図 3-2 Ce:TaO_x 薄膜の XRD 結果

3-3 Tm 添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価

ツリウム添加タンタル酸化物(Tm:TaO_x)薄膜の作製には Tm₂O₃ タブレットを使用した。作製条件は表 3-3 に示すとおりである。成膜後、600°C から 900°C まで 100°C 刻みで 20 分間のアニールを行った。

図 3-3 は作製した試料の PL 測定の結果である。作製前に予想していた 480nm 付近からの発光[2-7]は確認できなかった。その代わりに、900°C でアニールした試料から 800nm 付近にややブロードな発光が確認できた。これは Tm³⁺ の ³F₄ → ³H₆ (図 3-4) の遷移による発光と見られる。

薄膜中に Tm が含まれていることを確認するために EPMA にて定性分析を行った。表 3-4 がその結果である。薄膜に Tm が約 2.3mol% 含まれていることが確認できた。薄膜中に Tm が存在することからも、波長 800nm 付近の発光は Tm³⁺ 由来と考えている。

今回作製した Tm:TaO_x 薄膜からの発光は 900°C でアニールした試料からのみ確認できた。結晶性が関係している可能性が高いため、XRD にて測定を行った。図 3-5 にその結果を示す。図 3-5 より、900°C でアニールした試料から斜方晶の Ta₂O₅ と一致するピークが確認できた[3-3]。800°C 以下でアニールした試料も一部にピークが確認できるが、結晶性はほぼ無いと見られる。

スパッタ条件	Tm ₂ O ₃ タブレット枚数 [枚]	3
	RF 電力 [W]	200
	Ar ガス流量 [sccm]	15
アニール条件	時間 [min]	20
	温度 [°C]	600, 700, 800, 900
	雰囲気	空气中

表 3-2 Tm:TaO_x 薄膜の作製条件

	Tm 濃度
薄膜中の濃度 (mol%)	2.340

表 3-3 Tm:TaO_x 薄膜の定性分析結果

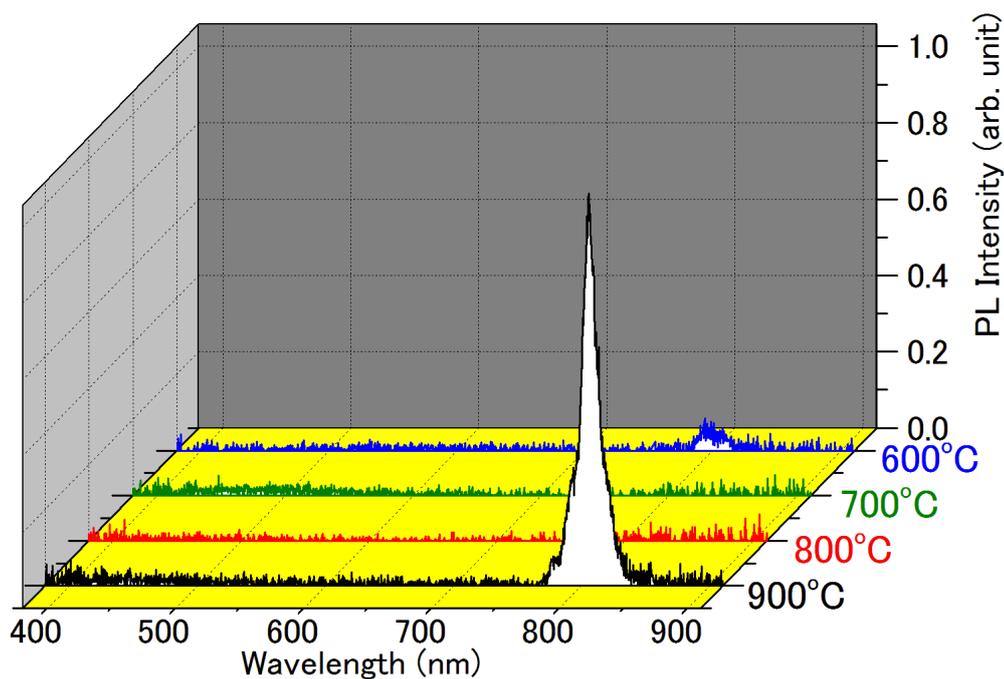


図 3-4 Tm:TaO_x 薄膜の PL 測定結果

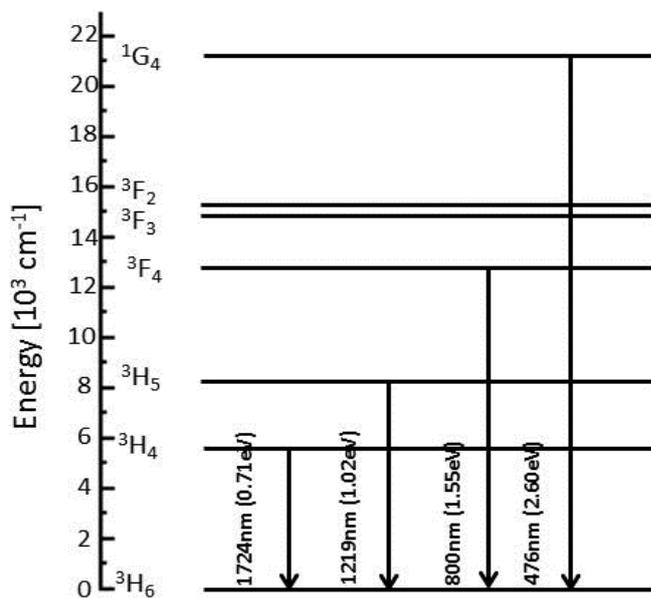


図 3-4 Tm^{3+} エネルギー順位図[2-7]

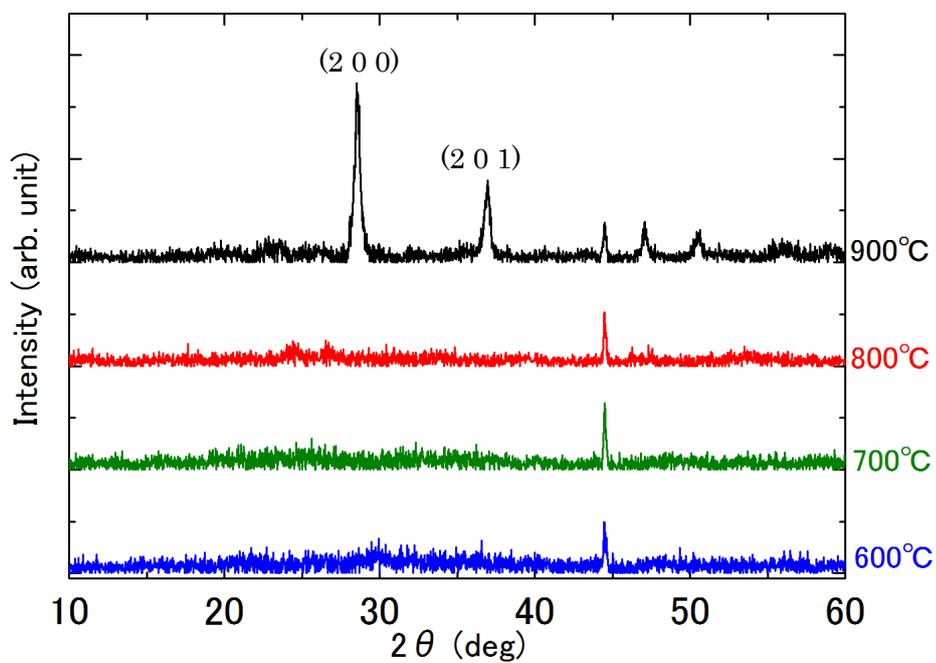


図 3-5 $Tm:TaO_x$ 薄膜の XRD 測定結果

3-4 Y 添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価

イットリウム添加タンタル酸化物(Y:TaO_x)薄膜の作製には Y₂O₃ タブレットを使用した。スパッタ条件は表 3-4 に示す通りである。成膜後、700℃から 1000℃まで 100℃刻みで 20 分間のアニールを行った。

図 3-6、図 3-7、図 3-8 は作製した試料の PL 測定の結果である。700℃でアニールした試料より、380nm から 800nm に波長を持ち、500nm にピークがあるブロードな発光を確認した。予想した発光波長域[2-6]を含んではいるが、過去の Ta₂O₅ 薄膜の PL 測定結果と似ていることから[1-4]、これは Y を添加したことで、新たなエネルギー準位が TaO_x 薄膜内にできたためではないかと考えている。今まで発光が確認された希土類添加 TaO_x では、希土類イオンを発光中心としていたが、Y 添加の場合は Y を中心とした発光ではないと見られる。図 3-9 に 700℃でアニールした各試料を比較できるようにまとめた。また、この図にそれぞれの波形のピーク波長と強度を比較するための補助線を引いた。その結果、Y₂O₃ タブレットを増やすことで、ピーク波長が短波長側にシフトすることが判明した。また、それに伴い最大強度も低下していることがわかった。図 3-9 から判明したことを表 3-5 にまとめる。

また、アニール温度を変更したときの変化を調べるために、表 3-6 の条件に従った試料を作製した。この試料の PL 測定結果は図 3-10 になる。これまで作製した Y:TaO_x 薄膜は 700℃でアニールした試料から発光が確認できたので、アニール温度をより下げて調査を行った。図 3-10 より、アニール温度が下がるにつれ、発光強度が落ちている。しかし、ピーク波長は変わらないことが判明した。その他、アニール温度 500, 550, 600℃の試料では滑らかな山を描いているが、650℃では複数のピークによって波のある山を描いている。これはアニール温度を上げたことで Y:TaO_x 内のエネルギー準位に影響が出ているためだと思われる。

スパッタ条件	Y ₂ O ₃ タブレット枚数 [枚]	2, 3, 4
	RF 電力 [W]	200
	Ar ガス流量 [sccm]	15
アニール条件	時間 [min]	20
	温度 [°C]	700, 800, 900, 1000
	雰囲気	空気中

表 3-4 Y:TaO_x 薄膜の作製条件

Y ₂ O ₃ タブレット枚数	ピーク波長	ピーク強度
2 枚	511nm	1.00
3 枚	495nm	0.93
4 枚	462nm	0.74

表 3-5 ピーク波長と強度のタブレット枚数依存性

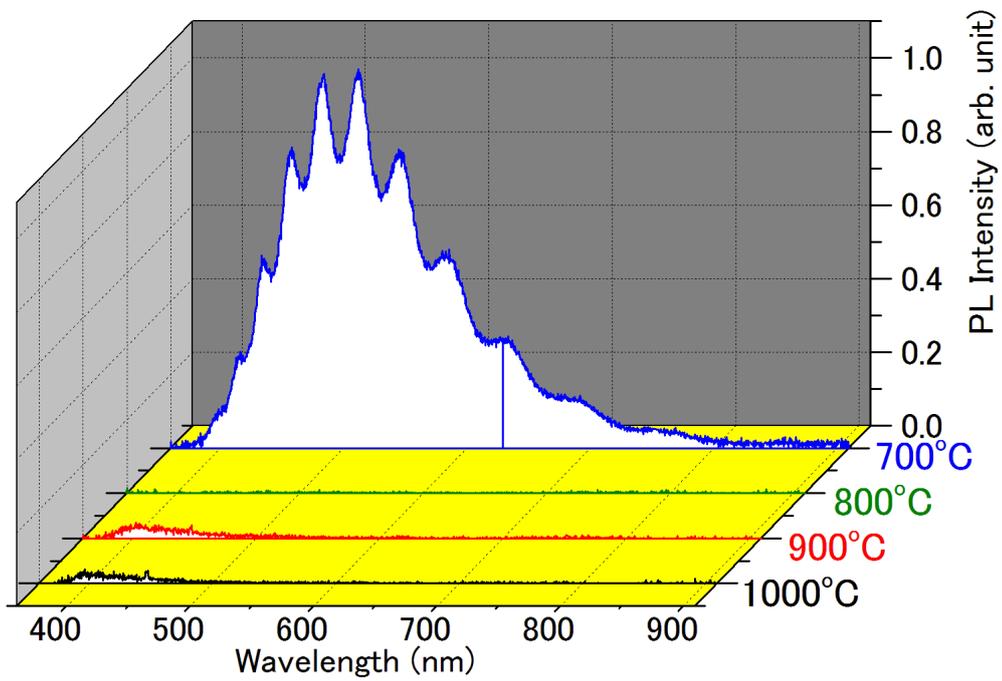


図 3-6 Y:TaO_x 薄膜の PL 測定結果(Y₂O₃ タブレット 2 枚使用)

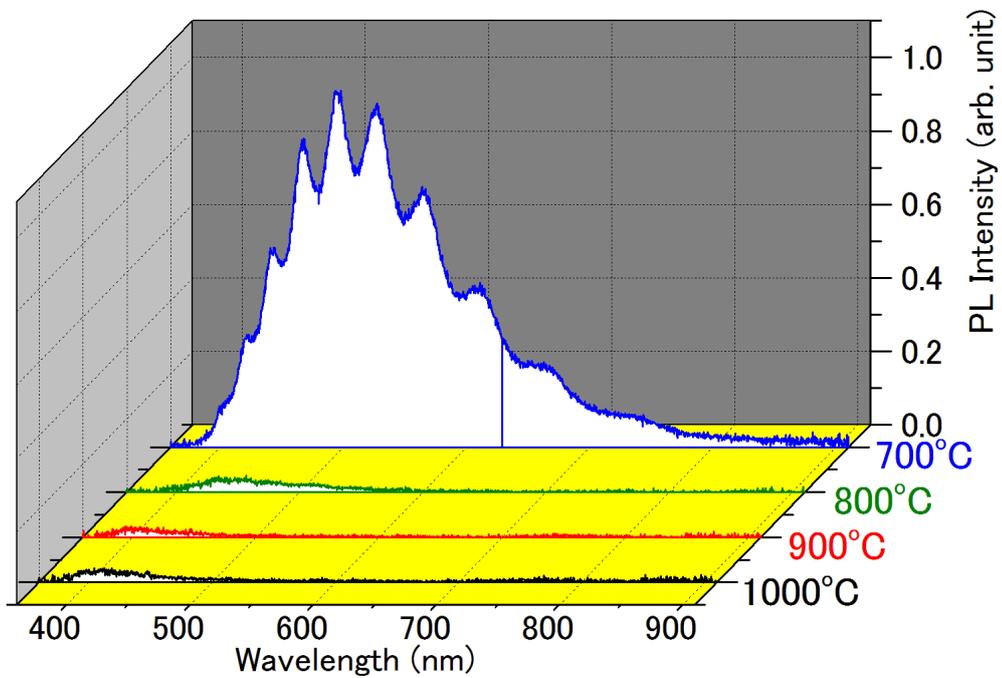


図 3-7 Y:TaO_x 薄膜の PL 測定結果(Y₂O₃ タブレット 3 枚使用)

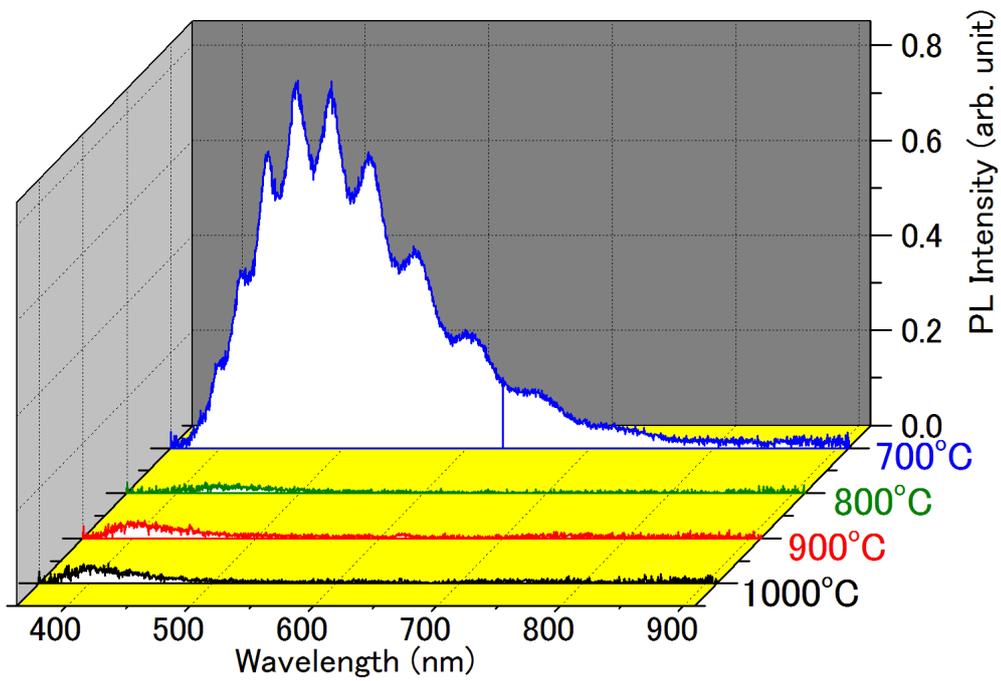


図 3-8 Y:TaO_x 薄膜の PL 測定結果(Y₂O₃ タブレット 4 枚使用)

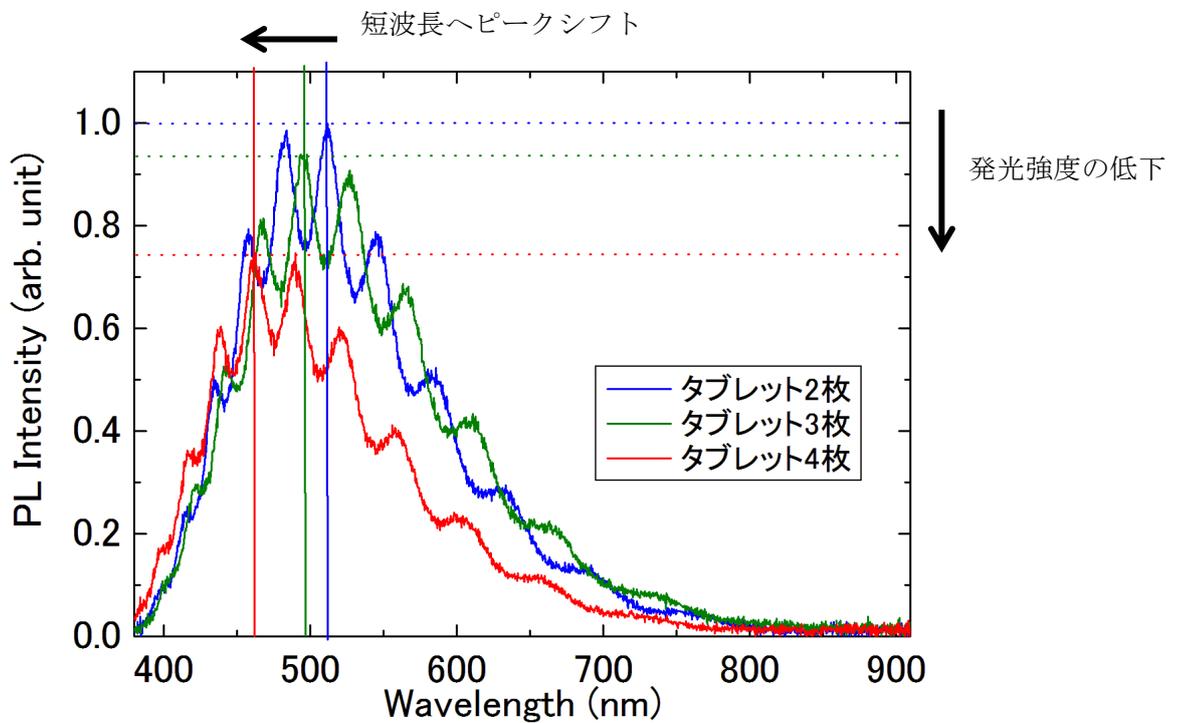


図 3-9 ピーク波長と強度のタブレット枚数依存性

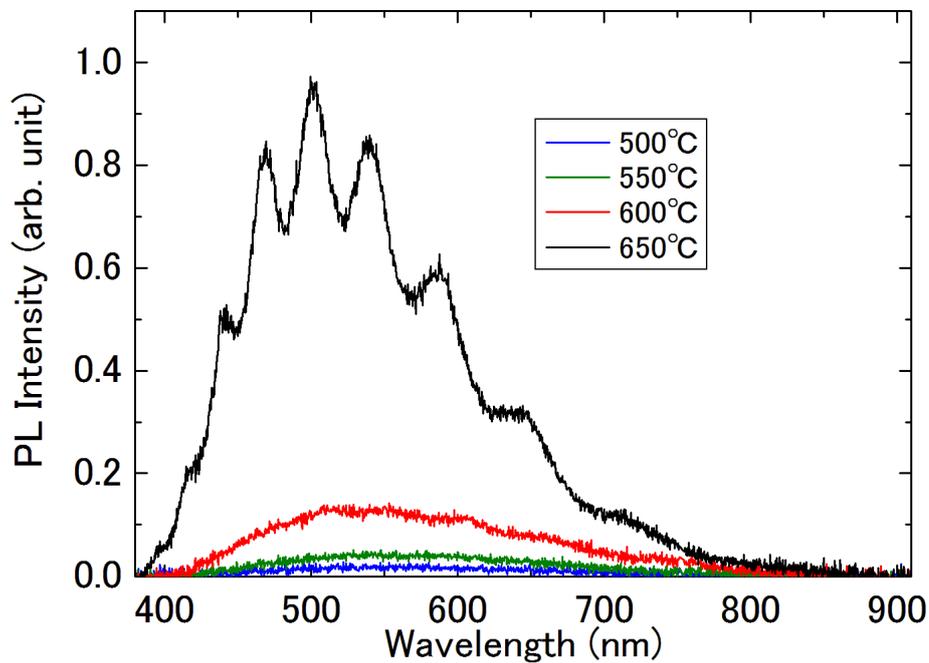


図 3-10 Y:TaO_x 薄膜のアニール温度依存性

スパッタ条件	Y ₂ O ₃ タブレット枚数 [枚]	4
	RF 電力 [W]	200
	Ar ガス流量 [sccm]	15
アニール条件	時間 [min]	20
	温度 [°C]	500, 550, 600, 650
	雰囲気	空气中

表 3-6 図 3-10 の試料作製条件

薄膜に Y が添加されているか確認するため、EPMA にて定性分析を行った。その結果が表 3-7 である。分析した結果、Y は薄膜中に約 1.3mol% から約 3.5mol% 含まれており、TaO_x に Y が添加されたことが確認できた。

Y ₂ O ₃ タブレット枚数 [枚]	Y 濃度 [mol %]
2	1.285
3	2.395
4	3.469

表 3-7 Y:TaO_x 薄膜の定性分析結果

さらに発光由来を確認するため、XRDにて結晶性の確認を行った。 Y_2O_3 タブレットを2枚使用した試料の結果が図3-11、同じく4枚使用して作製した試料の結果が図3-12になる。どちらの結果も、900℃以上でアニールした試料から強いピークが複数確認できた。また、データベースと照らし合わせた結果、図3-11のピークは六方晶の Ta_2O_5 と一致することがわかった[3-3]。また、図3-12では、ピークに変化が見られることからタブレット枚数を変えたことで結晶構造にも変化が出ていると見られる。こちらも同様に照らし合わせた結果、斜方晶の Ta_2O_5 であることがわかった[3-4]。

発光と結晶性の関連性が見られないこと、過去の研究にて発光が確認された TaO_x 薄膜の作製条件と発光波長域が似ていることから、これまでの希土類添加 TaO_x 薄膜の様な希土類元素イオンによる発光ではなく、Y添加によって TaO_x に生じたエネルギー準位からの発光ではないかと思われる。

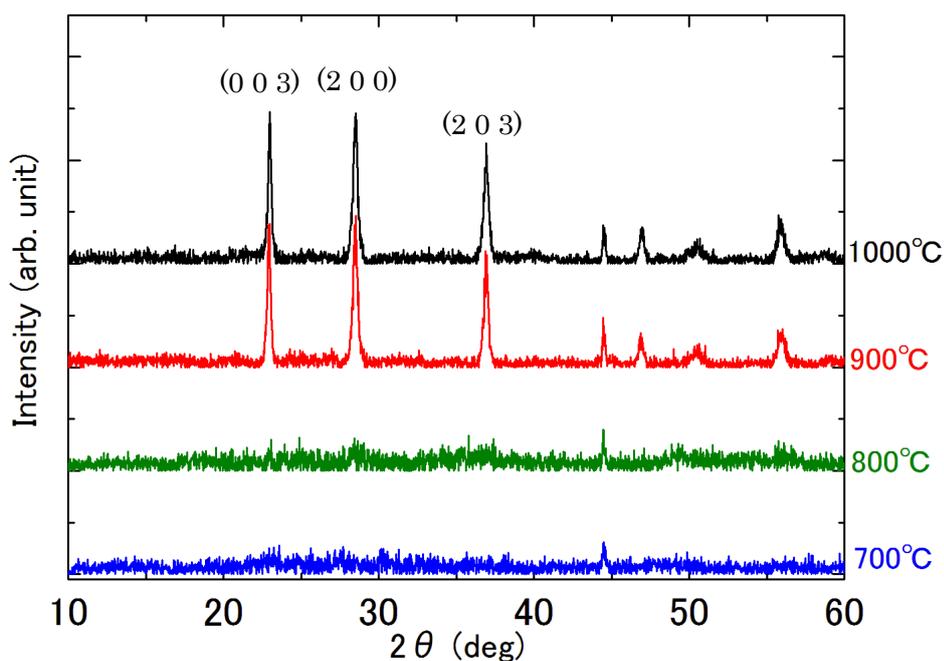


図 3-11 Y:TaO_x 薄膜の結晶性評価(Y_2O_3 タブレット 2 枚使用)

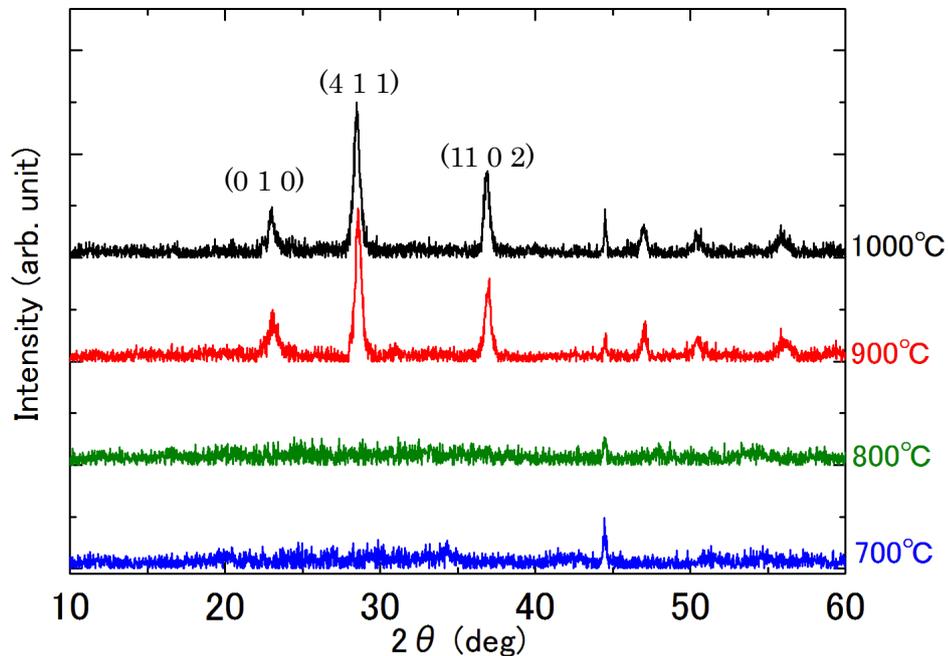


図 3-12 Y:TaO_x 薄膜の結晶性評価(Y₂O₃ タブレット 4 枚使用)

3-5まとめ

Ce、Tm、Y からは期待した青色発光は確認できなかった。過去の RF マグネトロンスパッタリング法にて作製した TaO_x 薄膜は 380nm から 700nm にかけての可視波長域で発光が確認されており、吸収波長域と発光波長域を考えると発光材料の母材としては十分活用が見込める。今回の研究で予想していたような発光が確認できなかったのは、希土類を添加したことで TaO_x の構造が変化し、その結果 TaO_x のエネルギー準位を始めとした各特性が変化したためではないかと考えた。

Tm からは 800nm にピークを持つ発光が確認できた。当初の予定である波長 480nm の青色発光とは違いながらも今後の応用が期待できる。また、Y:TaO_x 薄膜からの発光はこれまでの希土類添加 TaO_x 薄膜のような希土類イオンを中心とした発光ではないようであった。しかし、波形にピークがいくつか出ているのが確認できた。Y を添加する量に応じてピークシフトが起きていることも確認した。Y を添加したことで薄膜内のエネルギー準位に影響が出たことが原因ではないかと思われる。

第4章 複数の希土類共添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価

4-1 はじめに

本章では2種類以上の希土類を同時に共添加した希土類添加 TaO_x 薄膜の作製を行った。光の三原色を有する薄膜をそれぞれ作製し、それらを混ぜて白色発光する素材の研究を行う足掛かりとするべく、まずは現在発光が確認できている Er と Eu を同時に共添加した TaO_x 薄膜の作製を行った。また、 Er と Eu 以外の組み合わせも試し、両方の希土類による発光、または今までに確認できなかった発光があるか確認するために発光特性を探った。

4-2 Er と Eu 共添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価

過去の研究で緑色の発光が確認された Er と、赤色発光が確認された Eu を同時に共添加したエルビウム・ユウロピウム添加タンタル酸化物($\text{Er}:\text{Eu}:\text{TaO}_x$)薄膜の作製を行った。 $\text{Er}:\text{TaO}_x$ は波長 550nm にピークを持ち、 $\text{Eu}:\text{TaO}_x$ は波長 620nm にピークを持つ発光を有しており、両方の希土類の発光があれば目視で黄色の発光が確認できるはずである。作製は表 4-1 の条件で行った。

図 4-1 が PL 測定結果である。波長 550nm と 620nm にそれぞれ Er^{3+} 、 Eu^{3+} 由来の発光が確認できた。しかし、620nm の発光強度が波長 550nm の発光強度に比べて強いため、目視では赤色の発光となった。また、波長 620nm の発光も第 2 章の $\text{Eu}:\text{TaO}_x$ 薄膜に比べて非常に弱くなっていた。これは 2 種類のタブレットを計 4 枚入れたことで薄膜中の添加材料が増えたことに加え、2 種類の希土類によって欠損準位などの発光に寄与しない準位が増えたことが原因ではないかと推測した。

次に EPMA での定性分析と XRD での結晶性の評価を行った。定性分析の結果が表 4-2、XRD での測定の結果が図 4-2 になる。定性分析の結果より、第 2 章の同様の結果と比較しても、薄膜中の希土類の量が多くなっていることが判明した。よって、全体の発光強度が下がっているのは希土類の過剰添加による濃度消光が原因ではないかと考えている。

図 4-2 より、900°Cでアニールした試料からは複数のピークが確認できた一方、800°C以下でアニールした試料には 900°Cに比べてピークが少なかった。これらのピークをデータベースと照らし合わせた結果、六方晶の Ta_2O_5 と確認できた[3-3]。 Eu は第 2 章で結晶性が発光強度に寄与しないことが判明している。また、 Er は斜方晶と六方晶の Ta_2O_5 が発光において関わりがあると過去の研究で判明している[1-4]。図 4-1 より、 Er^{3+} 由来と思われる波長 550nm は 900°Cでアニールした試料からのみ出ていることから、結晶化したことで Er^{3+} と Eu^{3+} 由来の 2 つピークを持つ発光につながったと考えられる。

スパッタ条件	Er ₂ O ₃ タブレット枚数 [枚]	3
	Eu ₂ O ₃ タブレット枚数 [枚]	1
	RF 電力 [W]	200
	Ar ガス流量 [sccm]	15
アニール条件	時間 [min]	20
	温度 [°C]	700, 800, 900, 1000
	雰囲気	空气中

表 4-1 Er:Eu:TaO_x 薄膜の作製条件

	Er 濃度	Eu 濃度
薄膜中の濃度 (mol%)	5.980	2.659

表 4-2 Er:Eu:TaO_x 薄膜中の Er, Eu 濃度

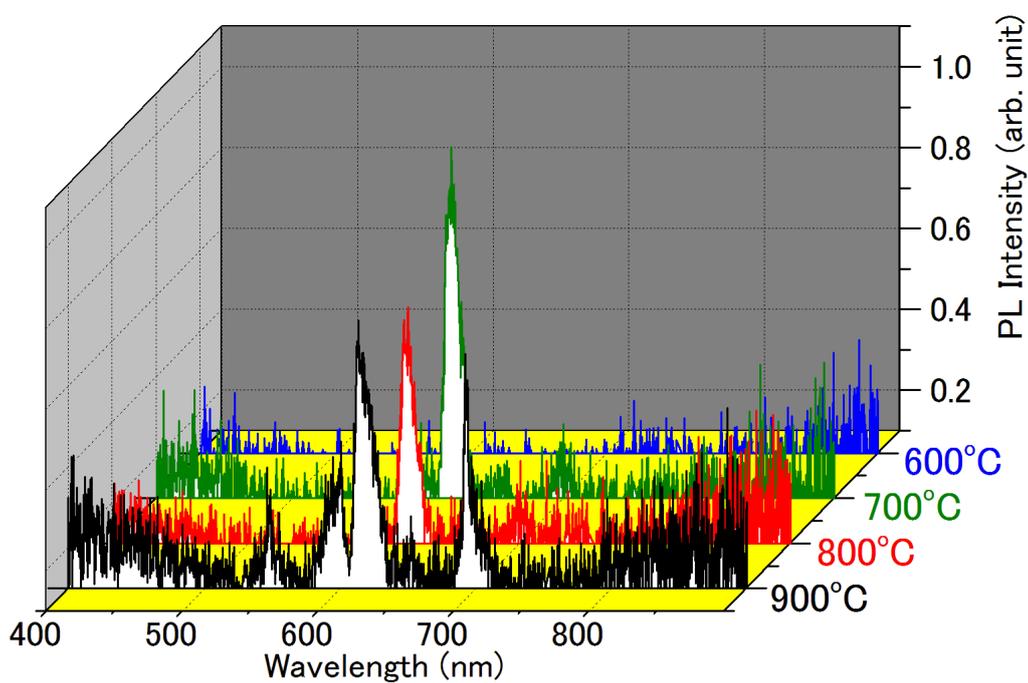


図 4-1 Er:Eu:TaO_x 薄膜の PL 測定結果

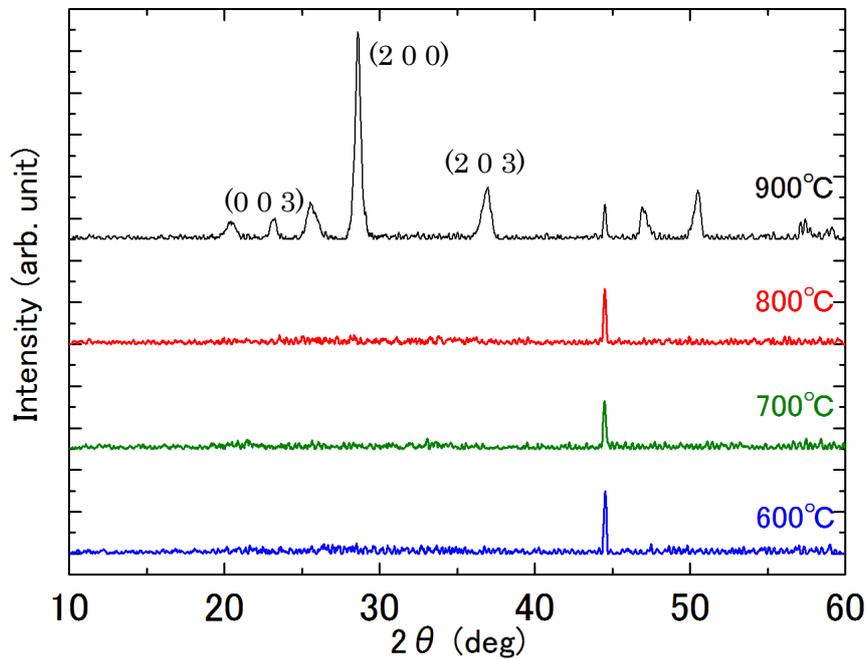


図 4-2 Er:Eu:TaO_x 薄膜の XRD 測定結果

4-3 Ce と Er 共添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価

本節では発光が確認できた Er とできなかった Ce を共添加した試料の作製を行い、評価を行った。Ce はテルビウム(Tb)と組み合わせることで、ピーク波長の長波長側へのシフトに加え、発光強度を増加させる増感剤としての役割を果たす報告がされている[4-1]。Ce が他の元素、又は母材との組み合わせでも同じように働くのか確かめるために実験を行った。作製は表 4-3 の条件に従う。

図 4-3 が PL 測定結果になる。900°C でアニールした試料からのみ、550nm、670nm、850nm 付近にピークが出ていることが確認できた。また、最も大きい 550nm 付近のピークも Er:TaO_x 薄膜に比べて、約 30 倍と非常に大きいピークとなっていた。その比較を図 4-4 に示す。比較用の Er:TaO_x 薄膜は表 4-4 の条件にて作製を行った。ピークシフトは起きなかったが、期待していた増感剤としての役割を Ce イオンが果たしていると考えられる。

発光強度が強くなった原因を探るため、XRD にて結晶性の評価を行った。その結果を図 4-5 に示す。900°C でアニールした試料より複数のピークが確認できた。PL 測定で発光が確認された試料も 900°C でアニールした試料であったことから、発光と結晶性に関係があると言えるだろう。データベースに照らし合わせた結果、六方晶の Ta₂O₅ であると思われる[4-2]。この結果より、Ce:Er:TaO_x 薄膜ではタンタルの結晶性が重要だと言える。また、Ce:Er:TaO_x

薄膜の定性分析を行い、結果を表 4-5 にまとめた。Ce,Er の 2 種類の希土類が薄膜に添加していることが確認できた。Er:TaO_x に Ce を加えることは発光強度の増大に有効だと言える。

スパッタ条件	CeO ₂ タブレット枚数 [枚]	1
	Er ₂ O ₃ タブレット枚数 [枚]	2
	RF 電力 [W]	200
	Ar ガス流量 [sccm]	15
アニール条件	時間 [min]	20
	温度 [°C]	600, 700, 800, 900
	雰囲気	空气中

表 4-3 Ce:Er:TaO_x 薄膜の作製条件

スパッタ条件	Er ₂ O ₃ タブレット枚数 [枚]	3
	RF 電力 [W]	200
	Ar ガス流量 [sccm]	15
アニール条件	時間 [min]	20
	温度 [°C]	900
	雰囲気	空气中

表 4-4 Er:TaO_x 薄膜の作製条件

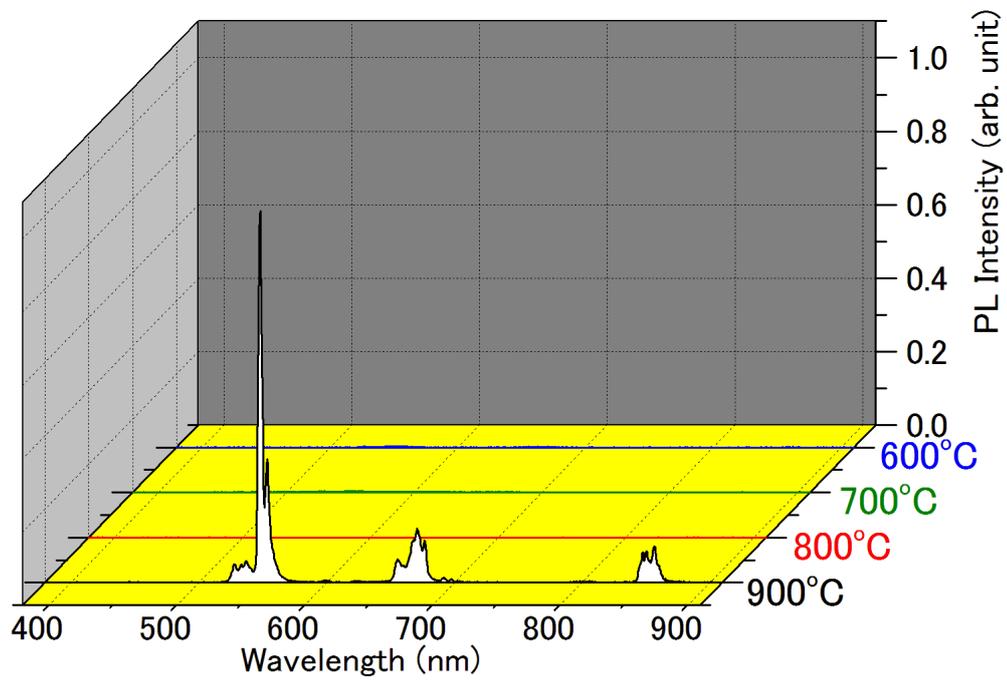


図 4-3 Ce:Er:TaO_x 薄膜の PL 測定結果

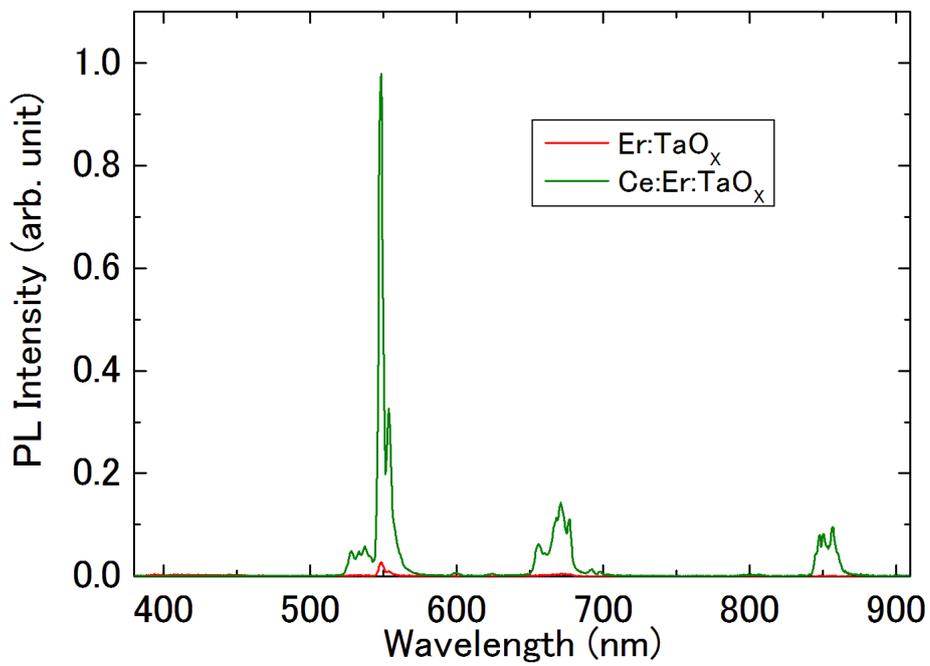


図 4-4 発光強度の比較

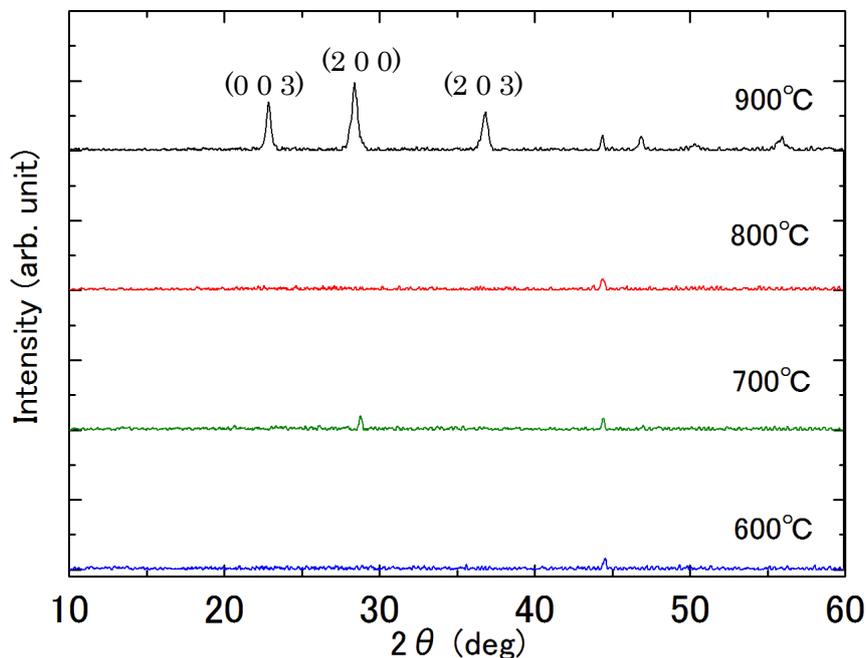


図 4-5 Ce:Er:TaO_x 薄膜の XRD 測定結果

	Ce 濃度	Er 濃度
薄膜中の濃度 (mol%)	3.350	1.607

表 4-5 Ce:Er:TaO_x 薄膜の定性分析結果

4-4 Ce と Eu 共添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価

Er と Ce を共添加した Ce:Er:TaO_x 薄膜で Er³⁺由来の発光が Ce イオンによって増大することがわかった。その結果を受け、本節では Er 以外の希土類と組み合わせたときに同じように発光が増大するのか確認するため、第 2 章で発光が確認されている Eu:TaO_x 薄膜に Ce を加え確かめることにした。試料作製条件は表 4-6 の通りである。

初めに PL 測定にて発光特性の評価を行った。図 4-6 がその結果である。900°C でアニールした試料より、波長 600, 620, 700nm 付近にピークが確認できた。第 2 章の結果と比較すると、Eu³⁺由来の発光と思われる。第 2 章の Eu:TaO_x 薄膜では波長 620nm 付近の発光強度が最も強かった。しかし、今回の Ce:Eu:TaO_x 薄膜では波長 700nm 付近の発光強度が最も強い結果となっている。その比較図を図 4-7 にまとめた。比較用の試料は図 2-10 より、900°C でアニールした試料を使用した。第 2 章の Eu:TaO_x に比べると全体の発光強度は大幅に低下していることが見て取れる。発光強度の低下は Eu³⁺ のもつエネルギー準位が交差

緩和を起こしやすいこと[4-1]が影響したこと、また Ce イオンによるエネルギー移動によって、熱緩和が増えたのではないかと考えた。また、Ce を共添加したことでピーク波長が 620nm から 700nm にシフトしている。つまり、Ce と Eu を共添加すると前節の Ce:Er:TaO_x 薄膜とは違い波長にも影響することが判明した。また、第 2 章 Eu:TaO_x 薄膜では発光強度の大小はあったものの、アニール温度に関わらず全ての試料から発光が確認できた。一方、Ce:Eu:TaO_x 薄膜では 900°C でアニールした試料でのみ発光していた。

今回も前節と同様に発光と結晶性が関係しているのではないかと考え、XRD にて結晶性の評価を行った。その結果が図 4-8 である。900°C でアニールした試料から複数のピークが確認された。データベースと照らし合わせた結果、六方晶の Ta₂O₅ ではないかと思われる [4-2]。一方、800°C 以下でアニールした試料はほぼピークが無く、結晶性は確認できなかった。第 2 章の Eu:TaO_x 薄膜では発光と結晶性は結び付けられなかったが、今回の結果では結晶性と発光に関係があると考えられる。このことから、Ce イオンを仲介した共鳴エネルギー移動が起きているのではないかとと思われる。前節と合わせ、Ce を共添加することは薄膜に大きな影響を与えることが伺える。

表 4-7 に Ce:Eu:TaO_x 薄膜の定性分析の結果をまとめた。表 4-7 より、薄膜中に Ce と Eu が添加されていることが確認できた。この結果からも薄膜中の Ce の存在が発光特性に影響を与えていると考えられる。

スパッタ条件	CeO ₂ タブレット枚数 [枚]	2
	Eu ₂ O ₃ タブレット枚数 [枚]	1
	RF 電力 [W]	200
	Ar ガス流量 [sccm]	15
アニール条件	時間 [min]	20
	温度 [°C]	600, 700, 800, 900
	雰囲気	空気中

表 4-6 Ce:Eu:TaO_x 薄膜の作製条件

	Ce 濃度	Eu 濃度
薄膜中の濃度 (mol%)	2.808	1.533

表 4-7 Ce:Eu:TaO_x 薄膜の定性分析結果

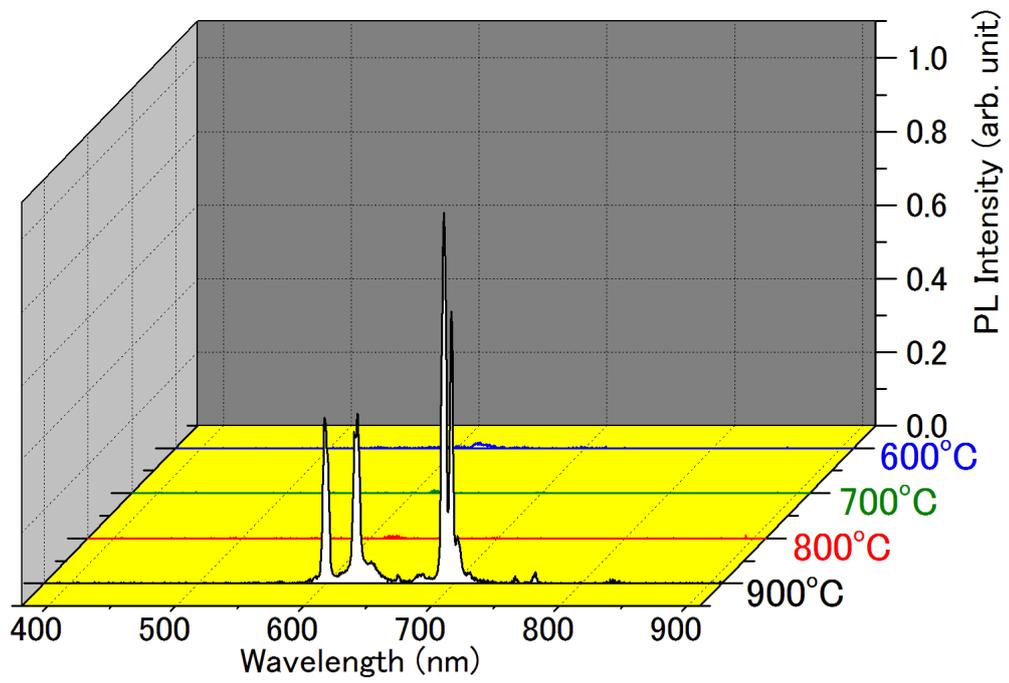


図 4-6 Ce:Eu:TaO_x 薄膜の PL 測定結果

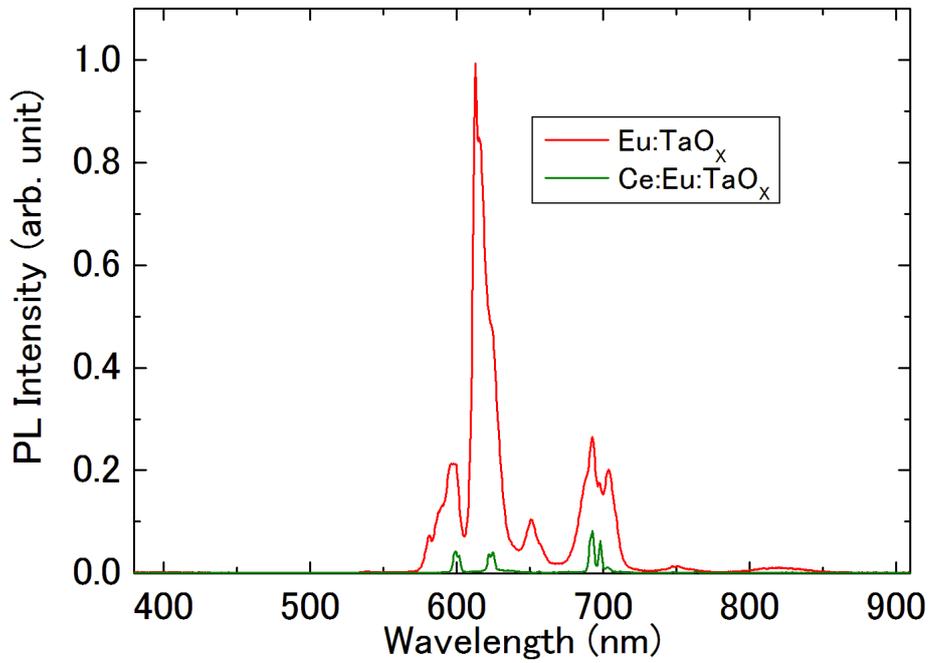


図 4-7 発光強度の比較

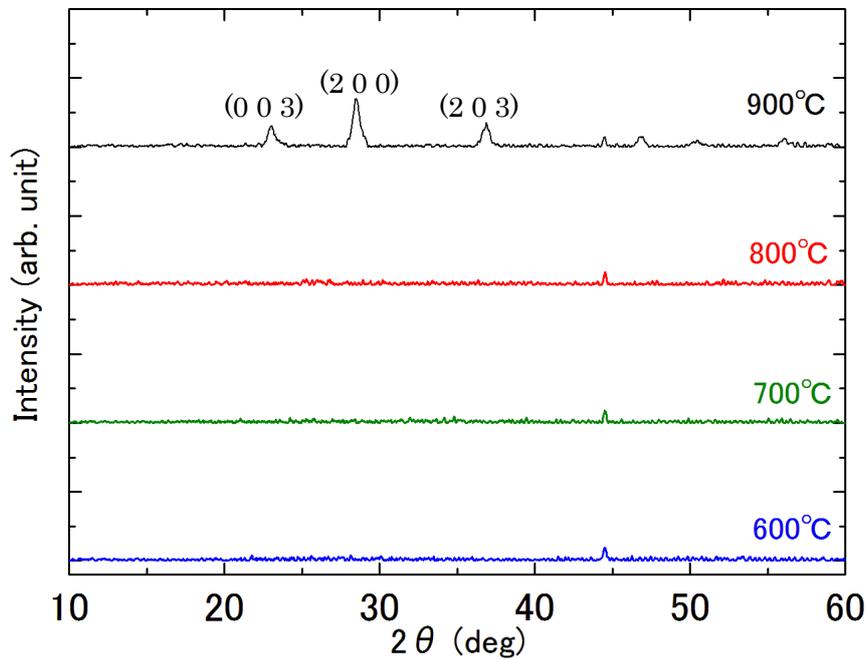


図 4-8 Ce:Eu:TaO_x 薄膜の XRD 測定結果

4-5 Ce と Tm 共添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価

前節では Ce を添加したことで発光強度が下がってしまった。しかし、Ce:Er:TaO_x のように組み合わせ次第では有利に働く場合もある。本節ではさらにその可能性を探るため、Ce と Tm を共添加したタンタル酸化物(Ce:Tm:TaO_x)薄膜を作製し、評価を行った。表 4-8 の条件に従い作製した。

作製した試料の PL 測定を行い、図 4-9 にまとめた。測定結果より、900°C 以上でアニールした試料から、波長 800nm 付近にピークが確認できた。第 3 章図 3-4 より、Tm³⁺由来の発光と思われる。一方、800°C 以下でアニールした試料からは発光が確認できなかった。図 4-10 に Tm:TaO_x 薄膜との比較を載せた。尚、比較に使用した Tm:TaO_x 薄膜は第 3 章の表 3-2 のアニール温度 900°C の試料である。図 4-10 より、Tm:TaO_x 薄膜に比べ、Ce:Tm:TaO_x 薄膜の発光強度は約 40 倍に増大している。今回の結果も Ce:Er:TaO_x 薄膜と同じように Ce イオンの増感剤としての効果によるものと思われる。

試料の結晶構造を調べるために XRD による測定を行った。図 4-11 にその結果を示す。この結果より、アニール温度 800°C 以下の試料では非結晶であると考えられる。一方、PL 測定で発光が確認されたアニール温度 900°C 以上の試料では斜方晶の Ta₂O₅ と思われるピークが確認された[4-3]。この結果より、発光には TaO_x の結晶性が関わっていると考えられる。また、薄膜中の希土類の濃度を調べるために定性分析を行った。その結果を表 4-9 に示

す。薄膜中に Ce,Tm が共に含まれることが確認できた。このことから波長 800nm 付近の発光は Tm³⁺由来と言えるだろう。また、Ce イオンによって強度が増大していることも同じく言えるだろう。

スパッタ条件	CeO ₂ タブレット枚数 [枚]	1
	Tm ₂ O ₃ タブレット枚数 [枚]	1
	RF 電力 [W]	200
	Ar ガス流量 [sccm]	15
アニール条件	時間 [min]	20
	温度 [°C]	700, 800, 900, 1000
	雰囲気	空气中

表 4-8 Ce:Tm:TaO_x 薄膜の作製条件

	Ce 濃度	Tm 濃度
薄膜中の濃度 (mol%)	1.263	1.020

表 4-9 Ce:Tm:TaO_x 薄膜の定性分析結果

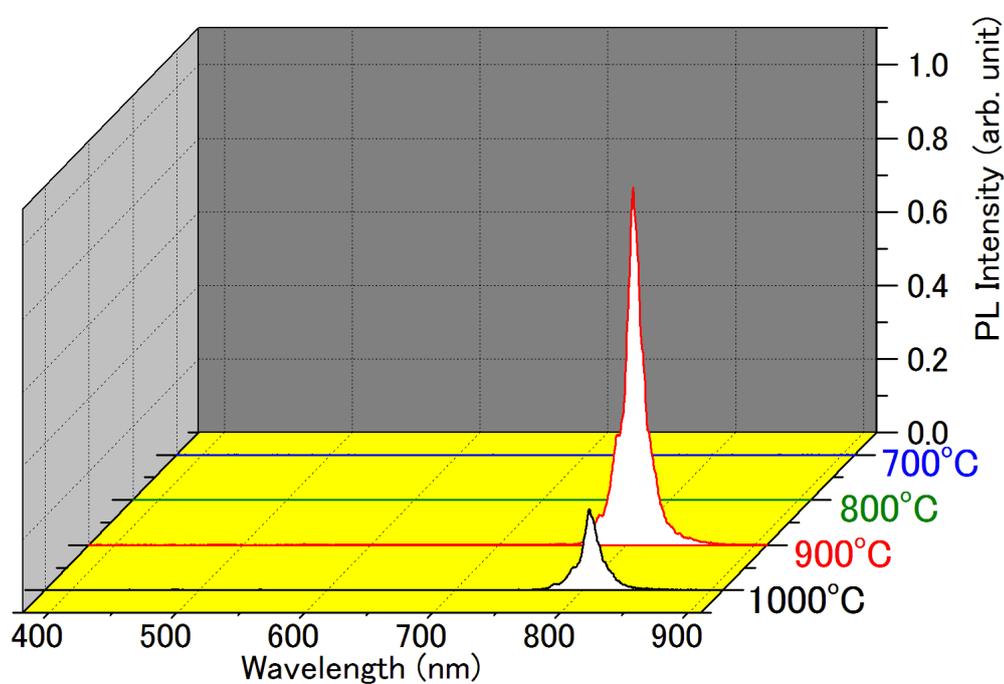


図 4-9 Ce:Tm:TaO_x 薄膜の PL 測定結果

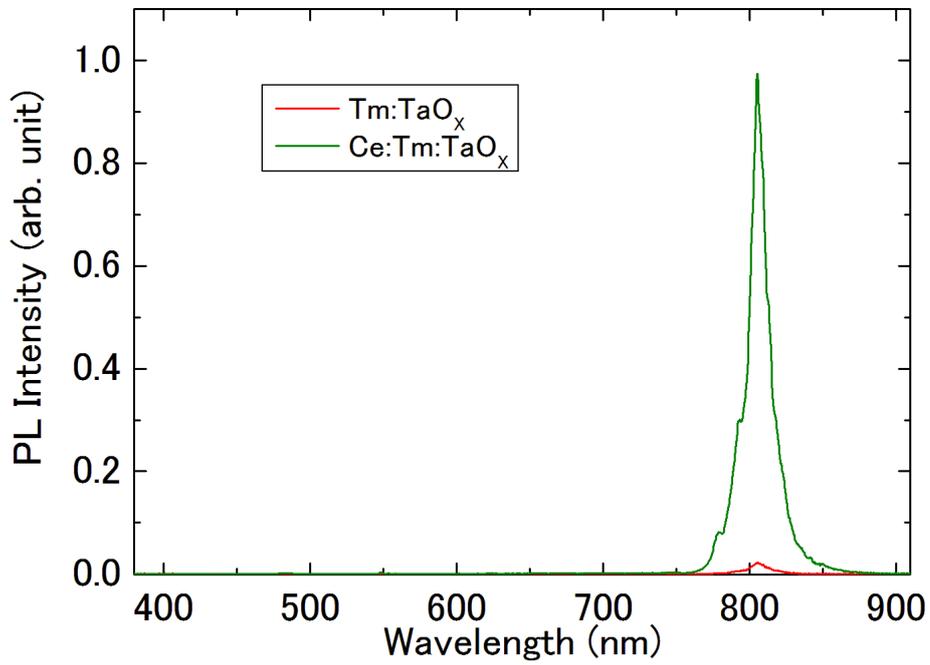


図 4-10 発光強度比較

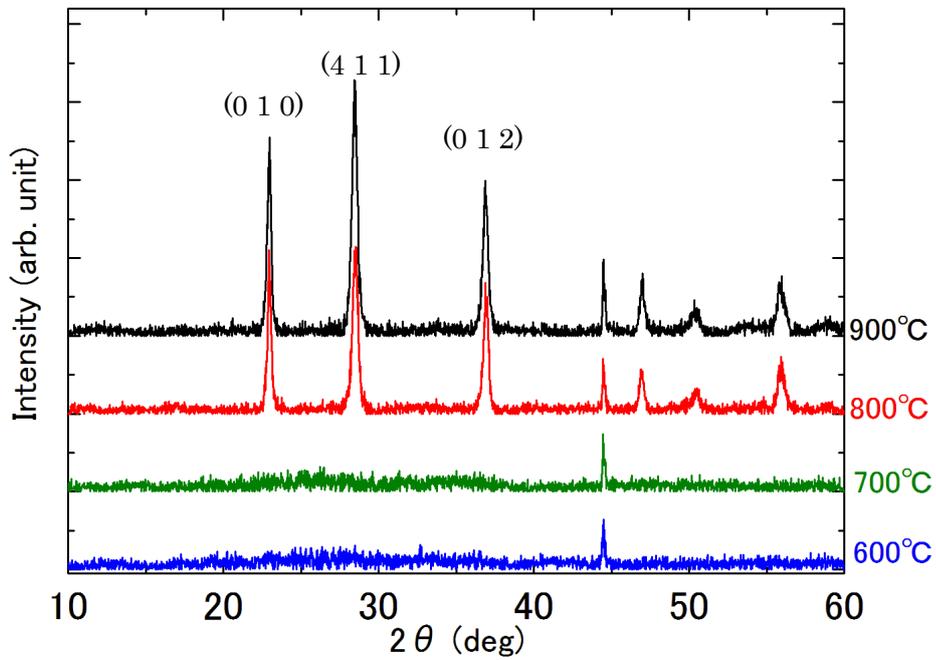


図 4-11 Ce:Tm:TaO_x 薄膜の XRD 測定結果

4-6 Ce,Er と Eu 共添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価

本章 4-2 にて、Er と Eu の 2 種類を共添加し、黄色に発光する試料の作製を試みた。しかし、Eu³⁺由来の赤色発光が Er³⁺由来の緑色発光に比べて強かったため、期待していた黄色発光は得られなかった。本章 4-3 にて Ce を加えた試料から Er³⁺由来の波長 550nm の緑色発光が増大されたことを確認した。また、4-4 では Ce を加えたことで逆に Eu³⁺由来の発光が弱くなることが判明した。これらの結果より、緑色発光の強度を改善し、黄色発光の試料が作製できるのではないかと考え、Ce と Er と Eu の 3 種類の希土類を同時に添加したセリウム・エルビウム・ユウロピウム添加タンタル酸化物(Ce:Er:Eu:TaO_x)薄膜の作製と評価を行った。

試料は表 4-10 の条件に従い作製した。PL 測定の結果を図 4-12 にまとめた。Er:Eu:TaO_x 薄膜の測定結果である図 4-1 に比べて波長 550nm 付近のピークが改善しているのがわかる。図 4-1 では波長 620nm 付近の発光が最も強かったが、図 4-12 では波長 550nm 付近のピークが最も強くなっている。また、肉眼でも黄色の発光を確認した。アニール温度依存性はこれまで同様、アニール温度 800°C 以下の試料では発光が確認できなかった。しかし、1000°C でアニールした試料からはアニール温度 900°C に比べて非常に弱いピークしか確認できなかった。この結果の検証を行うべく XRD にて結晶性の評価を行い、図 4-13 にまとめた。アニール温度 800°C 以下の試料にはピークがほぼなく、非結晶だと思われる。アニール温度 900°C 以上の試料からは複数のピークが確認できた。最も発光強度が強かった 900°C の試料では六方晶の Ta₂O₅ が確認された[4-2]。また、1000°C の試料では六方晶の CeTa₇O₁₉ が確認された[4-4]。Ce が結晶化した 1000°C の試料では発光強度が弱くなっていることから、発光には六方晶または斜方晶の Ta₂O₅ が必須と思われるが、Ce を結晶化させないのが大切と見られる。Ce が結晶化することでイオン化し難くなり、エネルギー移動効率が低下して発光強度の低下に繋がるのではないかと考えた。

表 4-11 に定性分析の結果をまとめた。Ce,Er,Eu の 3 種類の希土類は薄膜中に含まれていることが確認できた。

スパッタ条件	CeO ₂ タブレット枚数 [枚]	1
	Er ₂ O ₃ タブレット枚数 [枚]	1
	Eu ₂ O ₃ タブレット枚数 [枚]	1
	RF 電力 [W]	200
	Ar ガス流量 [sccm]	15
アニール条件	時間 [min]	20
	温度 [°C]	700, 800, 900, 1000
	雰囲気	空气中

表 4-10 Ce:Er:Eu:TaO_x 薄膜の作製条件

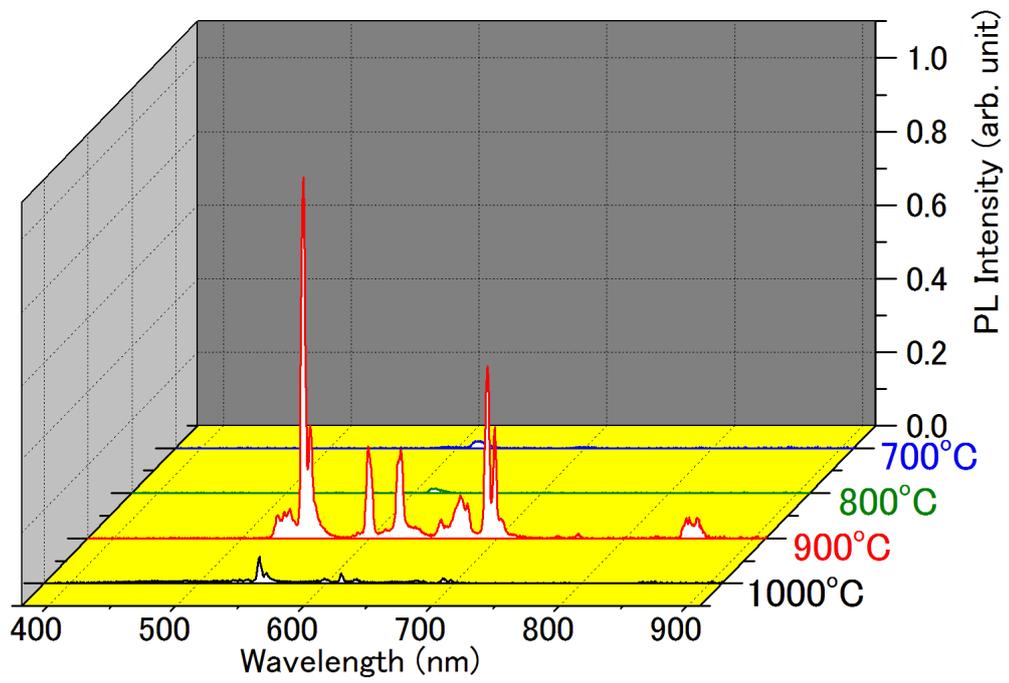


図 4-12 Ce:Er:Eu:TaO_x 薄膜の PL 測定結果

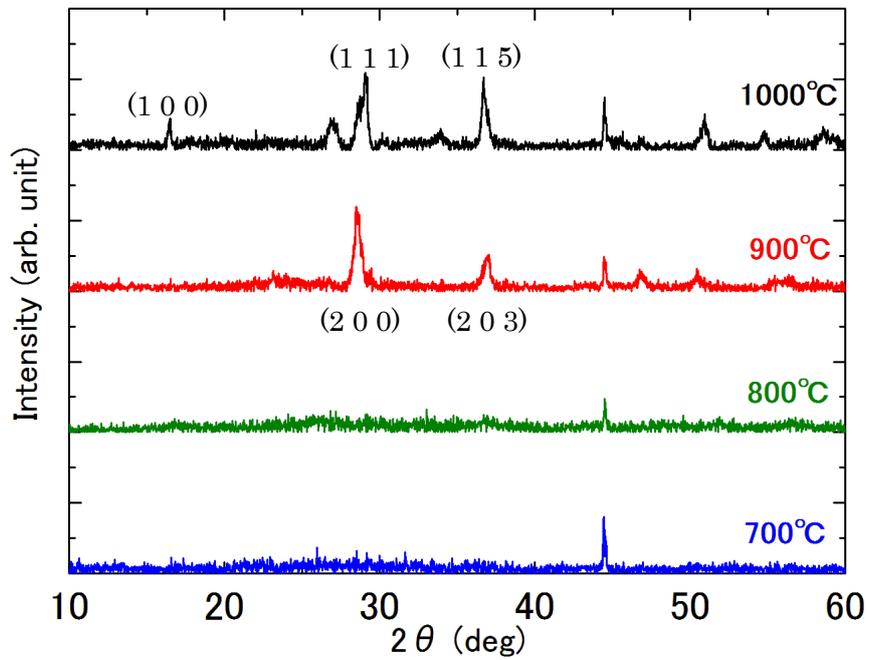


図 4-13 Ce:Er:Eu:TaO_x 薄膜の XRD 測定結果

	Ce 濃度	Er 濃度	Eu 濃度
薄膜中の濃度 (mol%)	1.541	0.886	1.505

表 4-11 Ce:Er:Eu:TaO_x 薄膜の定性分析結果

4-7 まとめ

本章では主に Ce と他の希土類を組み合わせることで薄膜を作製し評価を行った。Ce:TaO_x では発光が確認できなかったが、組み合わせるとどのように変化するのか着目して実験を行った。

Ce:Er:TaO_x では Er:TaO_x に比べて、Er³⁺由来の波長 550nm の発光ピークを大幅に増やすことができた。また、Ce:Tm:TaO_x も Tm³⁺由来の波長 800nm 付近の発光ピークが飛躍的に増大することが判明した。

一方、Ce:Eu:TaO_x では発光強度の増大は起きなかったが、各波長の強度比が変化することがわかった。特に波長 700nm の強度は 620nm の倍になった。

また、Ce を添加した試料全てで、アニール温度 800°C 以下の試料では発光が確認できなかった。最も発光強度が強かったのはアニール温度 900°C の試料で、これも全ての試料に共通していた。

XRD にて 800°C と 900°C を境に結晶が形成されることがわかった。結晶性がない試料では発光せず、結晶性がある試料では発光が確認できた。特に、斜方晶、六方晶の Ta₂O₅ が重要であると見ている。アニール温度が 1000°C を超えるとタンタル酸化物の結晶に加え、CeTa₇O₁₉ の結晶が形成される。そのため Ce イオンの活動が低下して発光強度が下がってしまったと考えている。参考文献[4-1]より、Ce は増感剤として用いられており、共鳴エネルギー移動によって他の希土類の発光を引き起こすことされている。今回、Ce を共添加することで発光強度の増大が確認されたのは、Ce イオンによる共鳴エネルギー移動、または CeO₂ が Ta₂O₅ と同様に母材としての役割を補強しているためではないかと思われる。

第5章 Cr,Cu 添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価

5-1 はじめに

これまでは希土類を添加して発光特性を探ってきた。本章では希土類以外の遷移元素であるクロム(Cr)、銅(Cu)を添加した TaO_x 薄膜の作製と評価を行った。希土類元素以外にも TaO_x に添加することで発光するならば、TaO_x の発光材料としての更なる活用が期待できる。

Cr はルビーレーザーの発光元素として利用されており、波長 694nm 付近の赤色発光が期待できる。また、使用する材料と作製する条件によっては波長 720nm 付近にピークを持つブロードな発光も確認されている[5-1]。Cu は波長 550, 600nm 付近での発光が報告されており[5-2]、青色か緑色の発光が期待できる。

5-2 Cr 添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価

Cr 添加タンタル酸化物(Cr:TaO_x)薄膜の作製には Cr₂O₃ タブレットを使用し、表 5-1 の条件に従って試料の作製を行った。成膜後、700°C から 1000°C まで 100°C 刻みで 20 分間のアニールを行った。

図 5-1、図 5-2、図 5-3 は Cr:TaO_x 薄膜の PL 測定結果になる。期待していた波長 694nm 付近に発光は確認できなかった。また、それ以外の波長域でも発光は確認できなかった。

発光が確認できなかった原因を探るため、薄膜中に狙った通りに Cr が添加されているか EPMA にて定性分析を行い確認した。表 5-2 にその結果をまとめた。表 5-2 より薄膜中に Cr が含まれていることは確認できた。しかし、前章までの希土類と比較してとても濃度が高く、最低でも約 5.1mol% 含まれていた。PL 測定で発光が確認できなかったのは Cr 濃度の高さによるのも一因ではないかと思われる。

次に XRD にて結晶性の評価を行い、図 5-4 にまとめた。800°C 以上でアニールした試料からピークが確認できた。また、アニール温度 900°C 以上の試料ではよりピークの数が多くなっている。これらのピークと一致するものをデータベースと照らし合わせた。その結果、800°C でアニールした試料のピークと六方晶の Ta₂O₅ のピークが一致した[4-2]。また、900°C 以上の試料は正方晶の CrTaO₄ とピークが一致する [5-3]。このことから、900°C 以上でアニールすると薄膜中の Cr が母材の TaO_x と結びついて結晶化することがわかった。

Cr を発光起源とするルビー(Cr:Al₂O₃)では Cr の濃度は 0.05wt% で結晶化している[5-4]。今回作製した試料は Cr の濃度は高いが、900°C 以上でアニールすることで Cr と TaO_x の結晶化に成功している。母材によって最適値は異なると予想されるため、Cr の濃度を変更して探索することで今後発光が得られる可能性があると考えられる。

スパッタ条件	Cr ₂ O ₃ タブレット枚数 [枚]	2, 3, 4
	RF 電力 [W]	200
	Ar ガス流量 [sccm]	15
アニール条件	時間 [min]	20
	温度 [°C]	700, 800, 900, 1000
	雰囲気	空气中

表 5-1 Cr:TaO_x 薄膜の作製条件

Cr ₂ O ₃ タブレット枚数 [枚]	Cr 濃度 [mol %]
2	5.127
3	11.533
4	17.227

表 5-2 Cr:TaO_x 薄膜の定性分析結果

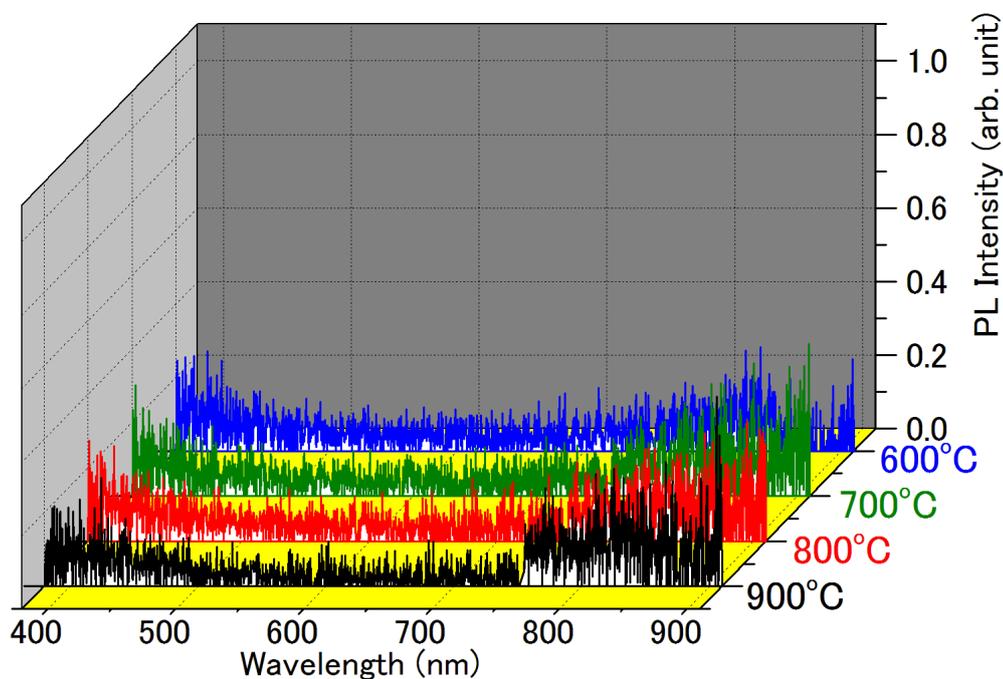


図 5-1 Cr:TaO_x 薄膜の PL 測定結果(Cr₂O₃タブレット 2 枚使用)

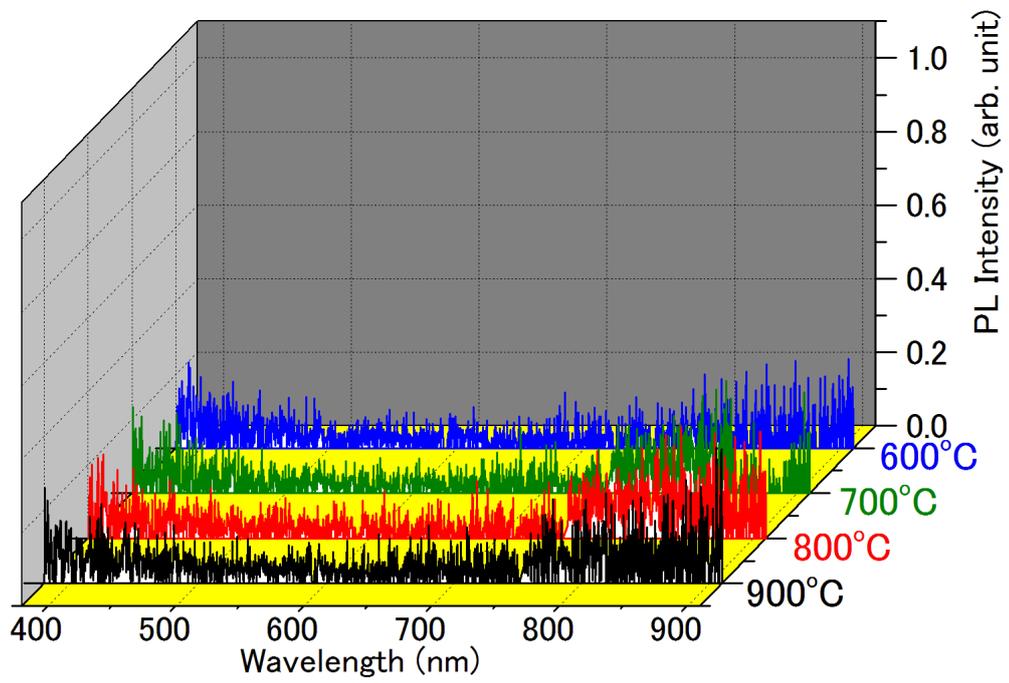


図 5-2 Cr:TaO_x 薄膜の PL 測定結果(Cr₂O₃ タブレット 3 枚使用)

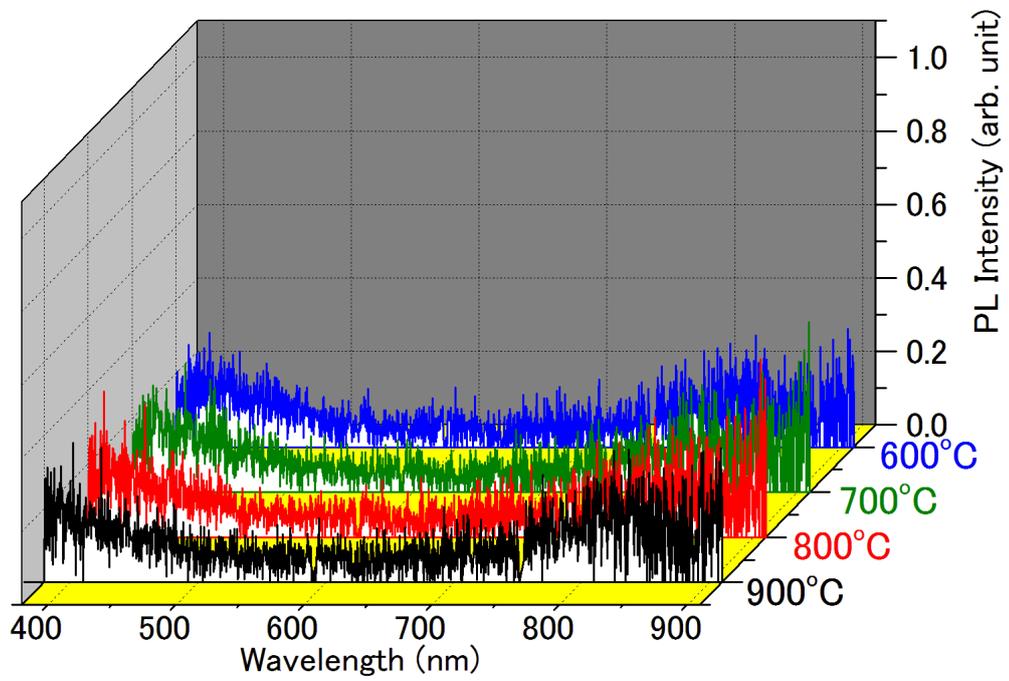


図 5-3 Cr:TaO_x 薄膜の PL 測定結果(Cr₂O₃ タブレット 4 枚使用)

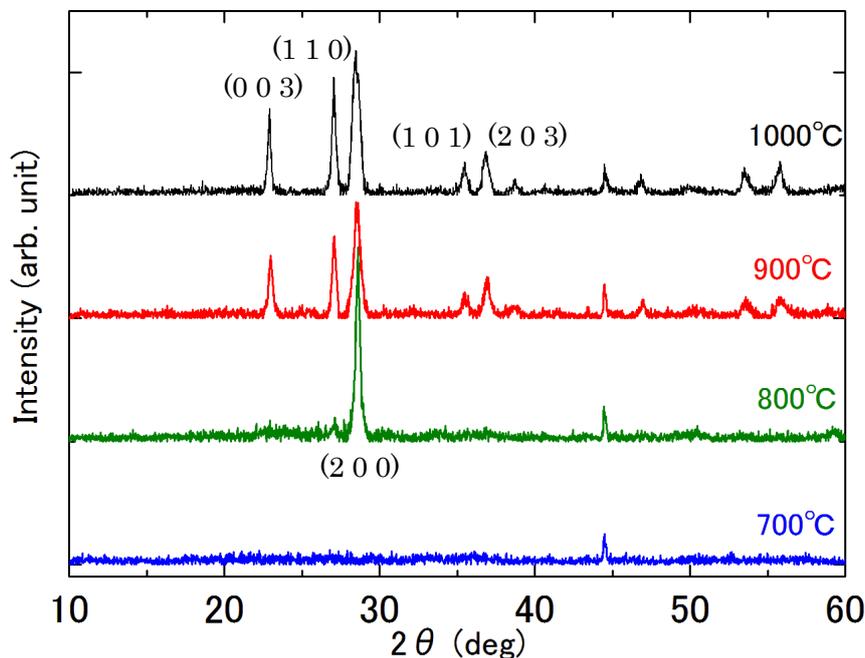


図 5-4 Cr:TaO_x 薄膜の XRD 測定結果

5-3 Cu 添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価

銅添加タンタル酸化物(Cu:TaO_x)薄膜の作製には CuO タブレットを使用し、表 5-3 の条件に従い作製をした。成膜後、600°Cから 900°Cまで 100°C刻みで 20 分間のアニールを行った。しかし、CuO タブレットを 2 枚以上使用した試料は 900°Cを除き、アニールの段階で剥がれたため測定ができなかった。そのため、図 5-5 は CuO タブレットを 1 枚使用した試料の PL 測定結果となる。その後、900°C以上の温度でアニールを行うと剥がれなくなると判明したため、表 5-4 の条件で新たに作り直した。しかしそれでも、CuO タブレットを 4 枚使用した試料はアニール温度 1100°C未滿で剥がれてしまった。そのため、こちらでも剥がれていない試料のみで PL 測定をおこなった。その結果が図 5-6、図 5-7 である。波長 450nm 付近に強いピークがあることが確認できた。また、それ以外にも波長 550nm、590nm、710nm 付近にもピークが存在している。これらの発光由来について考察を行った。六方晶の Ta₂O₅ のバンドギャップエネルギーは約 3.9eV である[5-7]。今回得られた各波長のエネルギーは、波長 550nm が約 2.76eV、540nm が約 2.23eV、590nm が約 2.10eV、710nm が約 1.75eV に相当する。全て六方晶の Ta₂O₅ のバンドギャップエネルギーを下回っていることから、Cu 添加によってタンタル酸化物のエネルギー準位に影響が出ていると見られる。また、過去の研究[1-4]ではタンタル酸化物薄膜より、波長 400nm から 700nm の間で波長

が確認されていることから、薄膜の作製法による影響も受けていると考えられる。これらのことから、波長 450nm は母材のバンド間遷移、540nm は Cu ドナー(0.53eV)と価電子帯間遷移、590nm は Cu アクセプタ(0.66eV)と伝導帯間遷移によるものではないかと推測する[5-8]。Cu ドナーとアクセプター間遷移は波長 790nm(1.57eV)を有すると思われるが、確認された波長 710nm とは離れているため、波長 710nm の発光起源は特定できなかった。

定性分析を行い、薄膜中の銅の濃度を調べた。表 5-5 が結果のまとめとなる。前章までの定性分析の結果に比べると、とても濃度が高いことがわかる。ZnS に Cu を添加した例 [5-2][5-4]では 0.2wt%から 0.6wt%の添加量となっている。Cu:TaO_x 薄膜はすでに発光を得ているため、先行研究を参考に Cu 添加量を変化させることでより強度の高い発光が得られると思われる。

XRD による結晶性の評価を行った。測定には PL 測定結果の図 5-5 と図 5-7 の試料を使用した。その結果を図 5-8、図 5-9 に示す。図 5-8 では、600℃では結晶性が確認できないが、700℃以上の試料から、正方晶の CuTa₂O₆ とピークが一致する結果となった[5-5]。また、図 5-9 では 1000℃以上の試料のピークが、斜方晶の Cu_{2.1}(Ta₄O₁₂)のピークと一致している[5-6]。非結晶の 600℃と結晶化している 900℃以上の試料から発光が確認されていることも合わせると、この結果ではまだ結晶と発光特性に直接の関係性があるかわからない。しかし、他の添加タンタル酸化物と比べると、Cu:TaO_x 薄膜では 700℃と比較的低温で Cu と Ta の酸化と結晶化が可能と判明した。

スパッタ条件	Cu タブレット枚数 [枚]	1, 2, 3
	RF 電力 [W]	200
	Ar ガス流量 [sccm]	15
アニール条件	時間 [min]	20
	温度 [°C]	600, 700, 800, 900
	雰囲気	空気中

表 5-3 Cu:TaO_x 薄膜の作製条件

スパッタ条件	Cu タブレット枚数 [枚]	2, 3, 4
	RF 電力 [W]	200
	Ar ガス流量 [sccm]	15
アニール条件	時間 [min]	20
	温度 [°C]	900, 1000, 1100
	雰囲気	空気中

表 5-4 Cu:TaO_x 薄膜の作製条件(高温アニール)

CuO タブレット枚数 [枚]	Cu 濃度 [mol %]
2	8.918
3	11.14
4	13.107

表 5-5 Cu:TaO_x 薄膜の定性分析結果

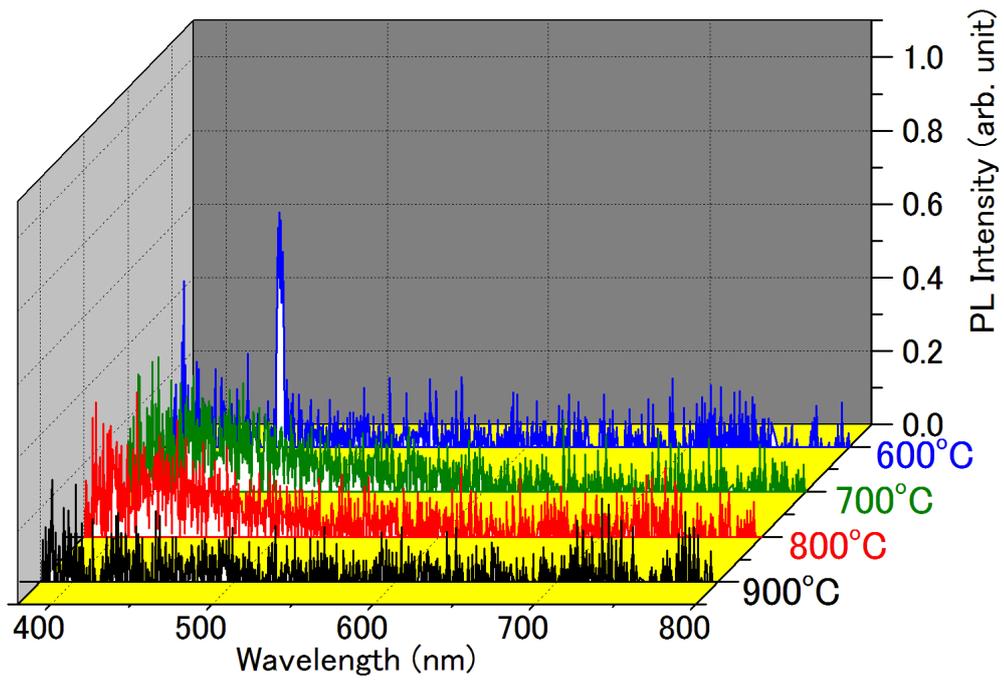


図 5-5 Cu:TaO_x 薄膜の PL 測定結果(CuO タブレット 1 枚使用)

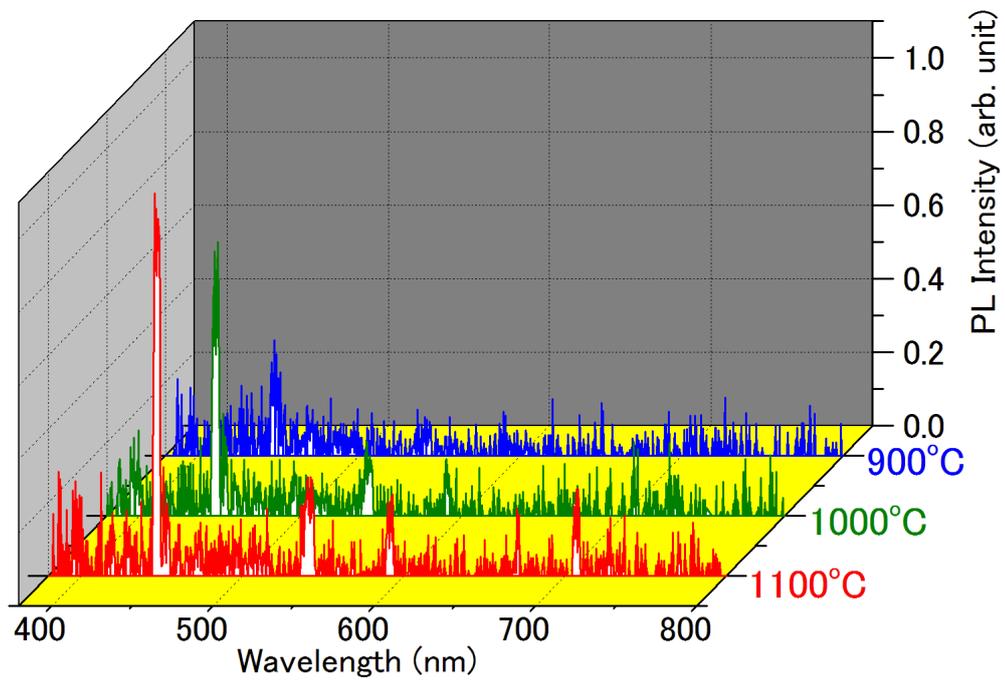


図 5-6 Cu:TaO_x 薄膜の PL 測定結果(CuO タブレット 2 枚使用)

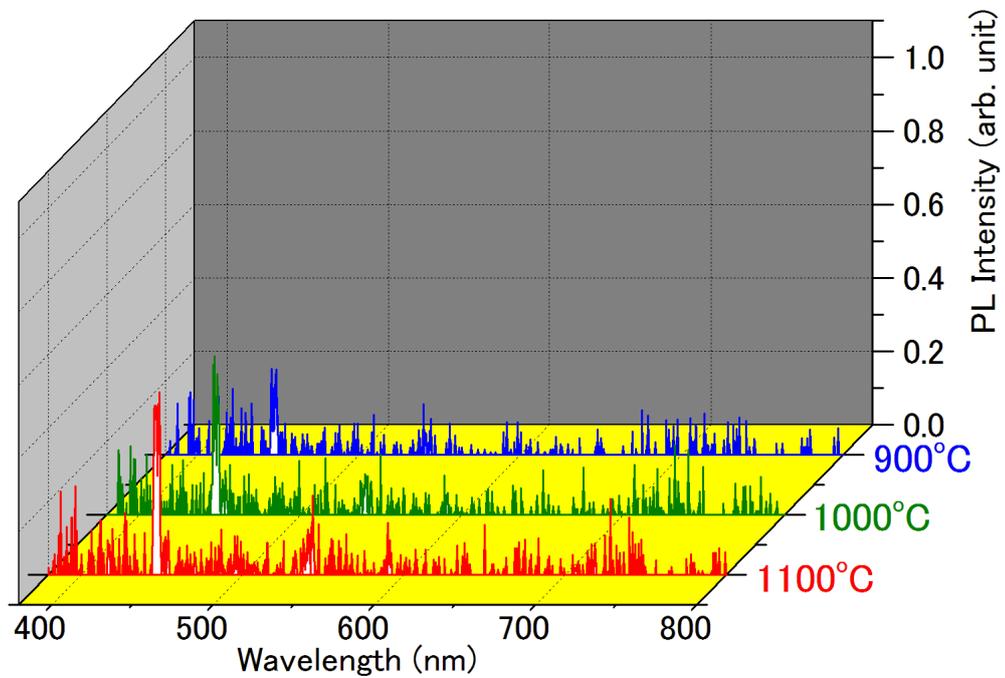


図 5-7 Cu:TaO_x 薄膜の PL 測定結果(CuO タブレット 3 枚使用)

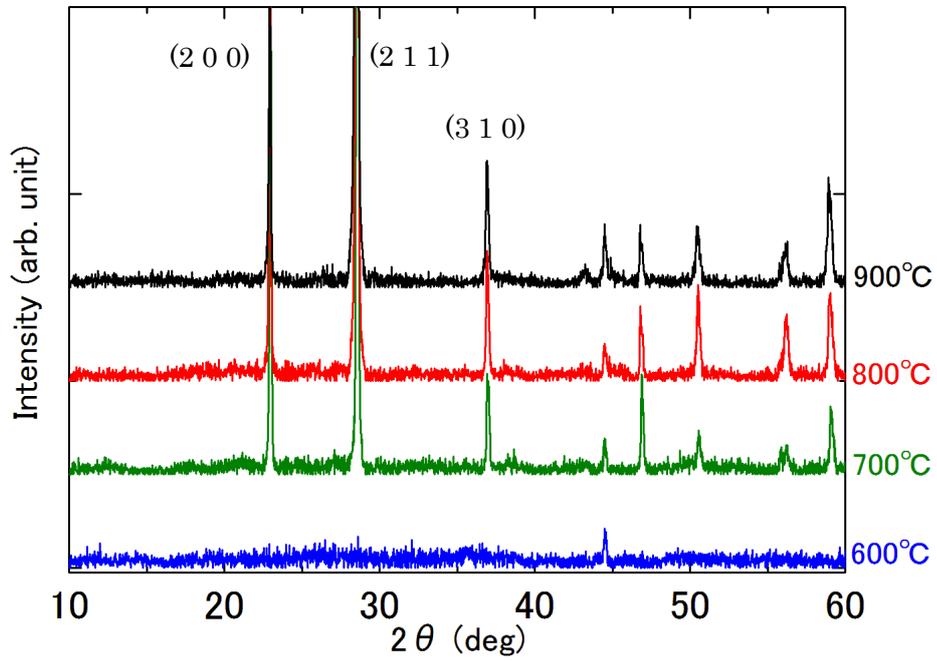


図 5-8 Cu:TaO_x 薄膜の XRD による結晶性評価(CuO タブレット 1 枚使用)

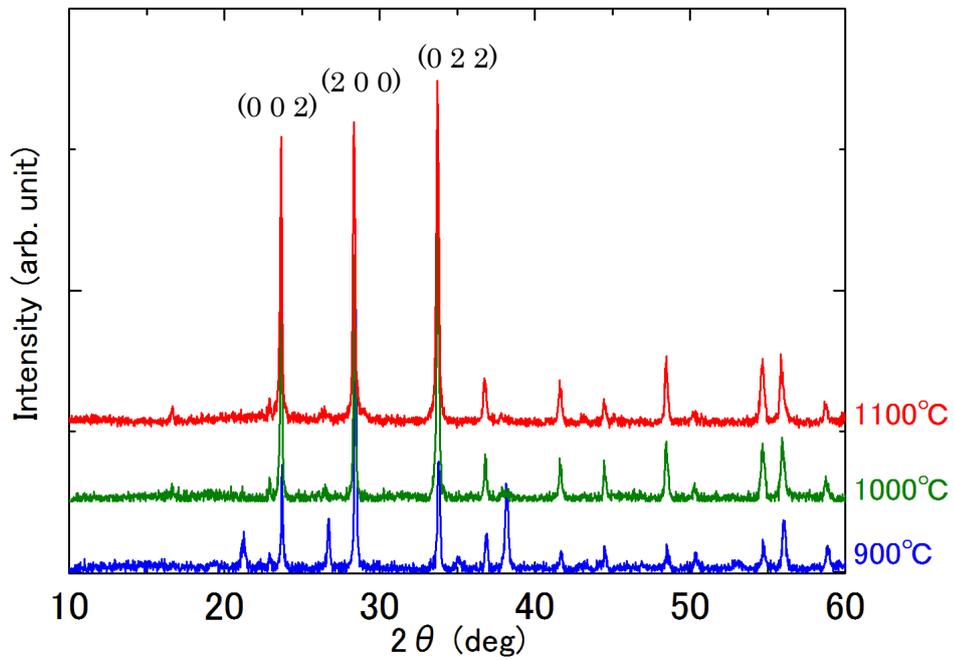


図 5-9 Cu:TaO_x 薄膜の XRD による結晶性評価(CuO タブレット 3 枚使用)

5-4 まとめ

Cr:TaO_x 薄膜から発光は確認できなかった。また、前章まで使用していた希土類などと比べて薄膜中の濃度が高くなりやすいことがわかった。参考文献より[5-4]、更にタブレット枚数を操作し薄膜中の Cr 濃度の探索が必要となるだろう。XRD で測定した結晶性も前章までの希土類を添加した試料とは異なり、アニール温度が比較的低温でも結晶化していることが判明した。現段階では結晶と発光強度に明確な関係は確認できないが、今後、研究を進めるにつれ結晶構造について新たに判明するのではないかと思われる。

Cu:TaO_x 薄膜はアニール時に薄膜が剥離する現象が起きたが、アニール温度を高温にすることで剥がれることは無くなった。成膜が成功した試料について PL 測定を行った結果、波長 450nm、550nm、590nm、710nm 付近にピークが見られた。無添加の TaO_x 薄膜からはこのようなピークを確認していないことから、母材及び Cu イオンによって形成されたエネルギー準位からの発光と言えるのではないかと考える。しかし、第 4 章までのような希土類を使用した TaO_x 薄膜と比較すると強度は低い。Cr:TaO_x 薄膜と同様、Cu 濃度がとても高いことが影響しているのではないかと思われる。こちらの試料も作製条件、特に Cu 濃度を詰める必要があるだろう。また、結晶性も Cr:TaO_x 薄膜と同様に低温でのアニールでも結晶性が確認できる。結晶性と発光の関係性は現段階では明確にはわからないが、今後条件を詰めていく過程で結晶構造の影響が出てくる可能性があるのではないかと考えている。

第6章 結言

第1章では研究背景と目的について述べた。

第2章では TaO_x 薄膜の作製方法と評価方法について述べた。また、Eu:TaO_x 薄膜のスパッタ条件とアニール条件を変えて作製と評価を行った。スパッタ時の条件として、使用する Eu₂O₃ タブレットの枚数・RF 電力・ガス流量を変えて作製と評価を行った。まず、タブレット枚数を変更することで発光強度が大きく変化したことを確認した。また、アニール温度の影響を受けやすいと見られ、600°Cでアニールした試料では特に変化が大きかった。この条件の変更では、タブレットを2枚使用し、800°Cでアニールした試料が最も発光強度が強かった。RF 電力の変更でも発光強度に影響し、800°C以下でアニールした試料は200[W]のときが最も強いことがわかった。ガス流量を変化させたことも発光強度に影響し、流量の増加で強度が低下した。特にアニール温度600°Cの試料の差が大きく最も影響を受けていた。アニール条件も発光強度に影響した。アニール温度を600から900°Cで変化させたとき、ほとんどの試料で800°C、900°Cでアニールしたものが最も強い発光強度を示した。また、アニール時の雰囲気も影響し、窒素中に比べて空気中のほうが発光強度は強い傾向があることがわかった。

タブレット枚数を変えたときの薄膜中の Eu 濃度を調べた。タブレット枚数の増加に応じて、薄膜中の Eu 濃度も高くなっていることが確認できた。最も発光強度が強かったのはタブレットを2枚使用した試料で、Eu 濃度は約2.5mol%だった。

XRD にて結晶性を調べ、発光強度との関係性の検証を行った。アニール温度800°Cと900°Cの試料を境に、六方晶の Ta₂O₅ が生成されることがわかった。そして発光強度に結晶性が関係しないことも判明した。

第3章では Ce, Tm, Y を添加した TaO_x 薄膜を作製し、その発光特性を探った。

青色の発光を目指した Ce:TaO_x 薄膜では発光が確認できなかった。同じく、青色発光を目指した Tm:TaO_x 薄膜からは900°Cでアニールした試料の波長800nm付近にピークがあるのを確認した。XRDでの結晶性評価では800°C以下でアニールした試料からピークは確認できず、非結晶と判断した。また、波長800nm付近にピークを確認した試料では斜方晶の Ta₂O₅ が生成されていることから、Tm:TaO_x 薄膜では TaO_x の結晶性が発光に結びついていると言えるだろう。

Y:TaO_x 薄膜からは700°Cでアニールした試料より、波長500nm付近にピークを持つブロードな発光が確認できた。しかし、800°C以上でアニールした試料からは発光がなかった。XRDでの結晶性評価では900°C以上でアニールした試料のピークが六方晶の Ta₂O₅ と一致したことから、900°C以上でタンタルの結晶化が進むことがわかった。また、800°C以下の試料は非結晶であった。しかし、800°Cでアニールした試料からは発光がなかったことから、

結晶性と発光には直接の関係性がないのではないかとと思われる。

第4章では複数の希土類を組み合わせ、 TaO_x 薄膜に添加した試料を作製した。

Er:Eu:TaO_x 薄膜の作製では、波長 550nm 付近にピークを持つ Er:TaO_x 薄膜と、波長 620nm 付近にピークを持つ Eu:TaO_x 薄膜を組み合わせるときの、どのような発光特性を示すのか探った。900°Cでアニールした試料から波長 550nm と 620nm にピークを確認した。しかし、波長 550nm 付近のピークは 620nm 付近のピークと大きな差があることがわかった。また、波長 620nm 付近のピークも Eu:TaO_x 薄膜のピークに比べると低くなっていた。XRD での結晶性評価では 900°C以上でピークが確認されていることから、Er と Eu を組み合わせても結晶成長に大きな影響を与えないことがわかった。

Ce と Er を共添加した Ce:Er:TaO_x 薄膜では、 Er^{3+} 由来と思われる波長 550nm 付近に強いピークを確認し、Er のみの試料と比べると約 30 倍の発光強度を得ることができた。

一方、Ce と Eu を共添加した Ce:Eu:TaO_x 薄膜では Eu のみの試料と比べて発光強度が低下した。しかし、波長 700nm 付近のピークが 620nm 付近のピークよりも強くなっており、長波長側へのピークシフトが起きることが判明した。

Ce と Tm を共添加した Ce:Tm:TaO_x 薄膜では Tm^{3+} 由来と思われる波長 800nm 付近に強いピークが見られた。Ce を添加していない Tm:TaO_x 薄膜と比較してみると約 40 倍の発光強度を得ることができた。

更に複数の希土類を組み合わせることで、どのような発光特性を示すのか探るべく、Ce と Er と Eu を共添加した Ce:Er:Eu:TaO_x 薄膜の作製をした。900°C以上の温度でアニールした試料から Er^{3+} 由来と思われる波長 550nm と Eu^{3+} 由来と思われる波長 620nm にピークを確認した。確認できる発光波長は Er:Eu:TaO_x 薄膜と同じであったが、波長 550nm 付近のピークは改善されており、波長 620nm 以上の発光強度を記録した。また、肉眼でも 2 つの波長が組み合わさったことで黄色に発光している様子が観察できた。

これらの試料を XRD にて結晶性の評価を行ったところ、Ce を組み合わせた試料はどれも結晶性を有している 900°C以上の試料にて強い発光があることがわかった。このことから、結晶性と発光に強い関係があると考えられる。

第5章では希土類以外を添加したことで、どのような発光特性を示すのか探った。

Cr:TaO_x 薄膜では発光が確認できなかった。XRD にて結晶性評価を行ったところ、結晶性が確認できるのは 800°C以上の試料で、希土類添加 TaO_x に比べ低温で結晶性が表れていた。先行研究を参考に Cr 添加量の調整を行うことで、発光が期待できる。

Cu:TaO_x 薄膜では 600°Cと低い温度でアニールした試料と、900°C以上でアニールした試料から波長 450nm 付近に強い発光が確認できた。XRD の結果では 700°C以上で結晶性が表れているが、薄膜の結晶化を問わず発光が確認できている現段階では関係性については不明である。今後、更に条件を詰めた上での実験が必要となるだろう。

謝辞

本修士論文を作成するにあたり、この3年間の研究に取り組む中で数多くの方のお力添えを頂きました。この場を借りてお礼申し上げます。

指導教員の三浦健太准教授にはこの様な興味深く素晴らしいテーマを与えて頂いたこと、また研究を行う上で必要な設備の提供と共に助言をして下さったことに心より感謝を申し上げます。

花泉修教授には実験を行う際の注意点、結果からわかることや課題・問題点など丁寧で的確な対応で研究を充実したものにして頂き誠にありがとうございます。

宮崎卓幸准教授には、お忙しい中本論文の審査をして頂き誠にありがとうございました。

野口克也技術専門職員には持ち前の幅広い知識をもって研究室の様々な設備において丁寧かつ的確なサポートをして頂き、研究を円滑に進めることができたことに大変感謝しております。

加田渉助教には大所帯の研究室をまとめて頂いた上に、生活面まで支えて頂き大変感謝しております。

修士1年の横田佑也氏、学部4年のホセイン・ゾバエ氏には、研究に際して真摯に取り組むだけでなく、様々な意見を交わし研究に励むことができたこと、そして研究室での生活においても親身に接して頂き楽しい日々を送ることができたことに大変感謝しております。特に横田氏には、私が不在の際の研究を進めてくれたこと、また、研究内容についてより深い議論ができたことに深く感謝しております。

修士2年の方々には些細なことでも相談に乗って下さり、お互いを励ましあうことで充実した研究生活を過ごせたことに感謝しております。また、修士1年生と学部4年生の方々も親しく接して頂き楽しく日々を送ることができたことに大変感謝しております。

最後に、私を支えて下さった両親と皆様にもう一度感謝の意を表し謝辞とさせていただきます。

参考文献

- [1-1] LED 照明の基礎知識 (<http://saijiki.sakura.ne.jp/denki3/led.html>)
- [1-2] 光劣化しない革新的アモルファスシリコン太陽電池の作製をめざして
(http://windofweef.web.fc2.com/library/energy/sola_panel/news/tr_110102.html)
- [1-3] M.Zhu, Z.Zhang, and W.Miao, “Intense photoluminescence from amorphous tantalum oxide films,” “Appl. Phys. Lett, vol.89, 021915, July 2006”
- [1-4] 狩野一総, “タンタル酸化物を用いた光学薄膜の形成と評価に関する研究”, 群馬大学修士学論文, 2011 年 3 月
- [1-5] 新井勇輝, “タンタル酸化物薄膜の発光に関する研究”, 群馬大学卒業論文, 2011 年 3 月
- [1-6] 小林洋志, “発光の物理”, 朝倉書店出版, 2000 年 7 月
- [1-7] 角野広平, “非酸化物ガラス中の希土類イオンの発光とその応用”, NEW GLASS Vol.21 No.42006
- [2-1] 菊池正典, 頼金雅春, 春日壽夫, “使い方でわかる 半導体装置”, 日本実業出版社
- [2-2] 菊池雅紀, “入門ビジュアルテクノロジー 半導体のすべて”, 日本実業出版社
- [2-3] 桜井敏雄, “X 線結晶解析の手引き”, 株式会社裳華房
- [2-4] 福島, “電子線マイクロアナリシス—走査電子顕微鏡、X 線マイクロアナライザ分析法”, 日刊工業新聞社, pp3-28
- [2-5] “近紫外線を赤色および緑色に波長変換するナノ蛍光体の作製と特性評価”, 慶応義塾大学大学院理工学研究科博士学位論文, 2010 年度
- [2-6] C.Hsu, R.C.Powell, “Energy Transfer in Europium Doped Ytterium Vanadate Crystals”, J.Lumin., 10(5), 273-293(1975)
- [2-7] G.H.Dieke, H.M.Crosswhite, “The Spectra of Doubly and Triply Ionized Rare Earths”, APPLIED OPTICS/Vol.2, No.7/July 1963
- [2-8] JCPDS No.00-025-0922, PDF, International center for Diffraction data:Newton square, PA.
- [2-9] JCPDS No.01-084-2091, PDF, International center for Diffraction data:Newton square, PA.
- [3-1] A.A.Ansari, S.P.Singh, B.J.Malhotra, “Optical and structural properties of nanostructured CeO₂:Tb³⁺ films” Journal of Alloys and Compounds 509(2011)262-265.
- [3-2] V.V.Osipov, A.V.Rasuleva, V.I.Solomonov, “Luminescence of Yttrium Oxide”, TECHNICAL Vol.53 No.11 2008
- [3-3] JCPDS No.00-018-1304, PDF, International center for Diffraction data:Newton square, PA.

- [3-4] JCPDS No.01-079-1375, PDF, International center for Diffraction data:Newton square, PA.
- [4-1] 足立吟也, “希土類の化学”, (株)化学同人, pp154-162, pp782
- [4-2] JCPDS No.00-018-1304, PDF, International center for Diffraction data:Newton square, PA.
- [4-3] JCPDS No.01-089-2843, PDF, International center for Diffraction data:Newton square, PA.
- [4-4] JCPDS No.01-088-2381, PDF, International center for Diffraction data:Newton square, PA.
- [5-1] Temperature Dependence of the Lifetime of Cr³⁺ Luminescence in Garnet Crystals
- [5-2] ZnS nanoparticles doped with Cu(I) by controlling coordination and precipitation in aqueous solution
- [5-3] JCPDS No.00-039-1428, PDF, International center for Diffraction data:Newton square, PA
- [5-4] AgeethA.Bol, Joke Ferwerda, Jaap A.Bergwerff, Andries Meijerink, “Luminescence of nanocrystalline ZnS:Cu²⁺”, Journal of Luminescence 99 (2002) 325-334
- [5-5] JCPDS No.00-024-0380, PDF, International center for Diffraction data:Newton square, PA
- [5-6] JCPDS No.01-076-7904, PDF, International center for Diffraction data:Newton square, PA
- [5-7] Wang-Jae Chun, "Conduction and Valence Band Positions of Ta₂O₅, TaON, and Ta₃N₅ by UPS and Electrochemical Methods", The Journal of Physical Chemistry B 003, 107, pp1798-1803
- [5-8] 竹野下寛, 瀧川健, “化合物半導体 ZnSe の不純物準位”, 長崎大学教育学部紀要.教育科学.vol.62, pp57-64