Ti_{1-x}Al_xN 固溶体におけるバンドギャップの 構造化学的研究*

高橋 昌男**, 稲村 偉***, 延谷 宏治**, 金丸 文一**

Masao Takahashi, Suguru Inamura, Kohji Nobugai and Fumikazu Kanamaru:
Structural Chemical Study on Band Gap of Ti_{1-x}Al_xN Solid Solution.

A change of band gap for Ti_{1-x}Al_xN solid solution was discussed by means of their crystal structures and electronic structures. In the wurtzite phase an indirect transition contributes to the UV absorption process, in contrast to AlN which is known to a direct band gap material. It is found from the XPS analysis that electrons on Ti metal play an important role on energy band for the solid solution. The relation between the band gap change and Auger parameter is also discussed. (Received July 29, 1987)

I 緒 言

熱伝導性、絶縁性に優れている AlN は、電子デバイス等の有望な基板材料として期待されている。また AlN 膜はバンドギャップが 6.2 eV と大きい上に、その比抵抗、破壊電圧も高い¹⁾。一方、TiN は硬度が高く、熱伝導性にも優れ、良導電性の被膜材料として注目されている。我々は、これら性質の大きく異なる化合物を両端成分とした固溶体が発現する可能性に着目し、高周波スパッタ法を用いてこれを合成した。TiN-AlN 系固溶体についてはこれまでに二、三の研究例はあるが、いずれも広い領域にわたる固溶体についての報告ではない²⁻⁴⁾。これは、両端成分の結晶構造、特に配位状態が著しく異なる為である。すなわち AlN は六方晶ウルツ鉱型構造をとり、Al も N も 4 配位の位置を占めるが、TiN は立方晶岩塩型構造をとり、Ti も N も 6 配位の位置を占める。

我々は、高周波マグネトロンスパッタ法を用いて均質な気相状態からの高速急冷によって本固溶体薄膜および、複窒化物薄膜の合成並びに、特性評価を行ってきた⁵⁻⁸⁾。その生成結晶相は、 $0 < x \leq 0.6$ において岩塩型固溶体、 $0.8 \leq x < 1.0$ においてウルツ鉱型固溶体、そして $x \approx 0.7$ において新複窒化物であった。生成した薄膜は固溶組成によって著しく異なった色を呈した。端成分の TiN は金色であるが、AlN 成分を固溶した岩塩型相は黒緑色であった。もう一方の端成分である AlN は無色透明であるが、TiN 成分が固溶したウルツ鉱型相は TiN 成分の増加と共に淡黄色から褐色まで変化し、新複窒化物は暗褐色であった。本固溶体の特性評価の為に可視・紫外 (UV) スペクトルの測定結果から、ウルツ鉱型固溶体において光学的バンドギャップが固溶組成によって変化する事を見出した⁷⁾。また、本固溶体の耐酸化性が端成分 TiN よりも向上している事を見出し、この性質が X 線光電子スペクトル (XPS) から得られる電子状態の情報と相関がある事を報告した^{6,8)}。本報においては、

XPS から得られる電子状態の情報や結晶構造の情報を
用いて、固溶組成に伴うバンドギャップの変化について
考察を行う。

II 実験方法

窒化物薄膜の合成には高周波マグネトロンスパッタ装置 (日電アネルバ社製 SPF-210H) を用いた。端成分である TiN 薄膜の合成には Ti 板 (100 mmφ×3.0 mm) を、もう一方の端成分 AlN 薄膜の合成には Al 板 (100 mmφ×3.0 mm) をターゲット材とした。固溶体薄膜は、Al 板 (100 mmφ×3.0 mm) 上に Ti 小片 (5.0 mm×5.0 mm×0.1 mm) を配置した複合ターゲットを用いて合成し、Al と Ti の面積比により組成を制御した。これら合成条件を Table 1 に示した。2.7×10⁻⁵ Pa 以下の真空度になるまで予備排気を行った後アルゴンと窒素の等モル混合ガス中、1.3 Pa のガス圧下で、反応性スパッタを行った。プレススパッタは 0.5~1 時間行った。基板にはスライドガラス、熔融石英ガラス、Mo 板および Fe 板を用いた。スパッタ中の基板温度は基板表面に取り付けた CA 熱電対により測定した。生成膜の厚みはスパッタ

Table 1 Rf-magnetron sputtering conditions.

Target	Ti disk, Al disk, Ti chips on Al disk
Gas	Ar+Na (1:1)
Gas pressure	1.3 Pa
Substrate	Slide glass, Fused silica glass, Mo sheet, Fe sheet
Temperature of substrate	130~140°C
Rf-power	100 W
Rf-frequency	13.56 MHz
Magnetic field	100 gauss
Time	2~6 hrs

* 昭和62年6月本協会春季大会にて発表、昭和62年7月29日受理。

** 大阪大学産業科学研究所、〒567 茨木市美穂ヶ丘8-1。

*** 大阪府立工業技術研究所、〒550 大阪市西区江之子島2-1-53。

時間により制御し、ボール回転法で測定した。

生成膜の相同定および結晶学的データの収集には X 線回折法を用いた。また化学組成およびその均質性については分析電子顕微鏡を用いて調べた。UV スペクトルは、熔融石英ガラス上に成膜した試料について、UV 分光器（日立製自記光度分光計 EPS-2）により、220～900 nm の範囲で測定した。試料の大きさは 5×5 mm、膜厚は 1～2 μm であった。XPS 測定には島津製作所製 HIPS-70 を用いた。Mo 板若しくは Fe 板上に成膜した試料を 1 日大気中に放置後、測定した。これは試料の大気接触による表面酸化の時間依存を少なくする為である。測定はマイクロコンピュータ制御で行い、3～10 回繰り返し測定し積算した。繰り返し回数の差によるピーク位置、形の違いは観測されなかった。結合エネルギーは試料表面の汚染 Cls の結合エネルギーを 285.0 eV として校正した。

III 結果と考察

III-1 UV スペクトル

Fig. 1 にウルツ鉱型固溶体の UV スペクトルを示す。岩塩型固溶相については現在までのところ良好なデータが得られていないので、後節の岩塩型相のバンドギャップは電気伝導度測定⁹⁾ から得た値を用いる。無色透明で

Fig. 1 UV Spectra for some of Ti_{1-x}Al_xN solid solutions. (a) $x=1.0$, (b) $x=0.90$, and (c) $x=0.83$. The ordinate denotes transmittance, T .

ある AlN 薄膜に TiN 成分を固溶させる事により、固溶体は淡黄色から褐色に変化し新複窒化物では暗褐色になる事から、可視光領域において吸収帯の赤方偏移が予測される。実際に、Fig. 1 において TiN 成分の増加と共に吸収帯が高波長側へ移動している。またそれと共に、立ち上がりが緩やかになっている。この事はこれら固溶

Fig. 2 Plots of the one- γ -th power of absorption coefficient to photon energy for some of Ti_{1-x}Al_xN solid solutions. Notations are the same as in Fig. 1 except the ordinate. The ordinate is normalized on each figure.

体の吸収過程が異なったものである事を示唆しているのかもしれない。この図では縦軸が透過率 (T) であるので、

$$\alpha l = -\ln(T/100) \quad (1)$$

により吸収係数 α を求めた。ここに l は試料の厚さである。吸収端の高波長側の干渉パターンの現れる領域においては、振動の山と谷の midpoint を結んだ曲線が l に依存しない吸収曲線とみなせるので、これを用いて α を求めた。ここで、遷移の型に依存する値、 γ を用い、バンドギャップを E_g とすると E_g 近傍において α は $h\nu$ に対して、

$$\alpha \sim (h\nu - E_g)^\gamma \quad (2)$$

と表される¹⁰⁾。 $\gamma=1/2$ の時は許容直接遷移型、また $\gamma=2$ ならば間接遷移型である事が知られている¹¹⁾。 Fig. 2 に AlN と $x=0.90, 0.83$ の固溶体について $\alpha^{1/\gamma}$ を励起光エネルギー $h\nu$ に対してプロットした。

この図から光学的バンドギャップが求められるが、これまでに AlN の UV スペクトルに関して幾つかの報告がありバンドギャップが求められているので^{12~15)}、まずこれらを見ておく。 Yim ら¹²⁾ は、結晶構造が AlN と同じウルツ鉱型構造であり直接遷移型である GaN の α の $h\nu$ に対するプロットと、AlN のそれとの比較から、AlN が室温において 6.2 eV の直接遷移型のバンドギャップを持つ事を明らかにしている。また、この論文中の α の $h\nu$ に対するプロットにおいて見られる 3.5~5.7 eV の非指数関数的な立ち上がりは、試料の厚みに依存しており、歪のような外因的な要因であると提唱されている。この 5.7 eV 付近の立ち上がり部分について Xinjiao ら¹³⁾ は、アニール効果の考察から格子歪によるものと結論している。彼らは 5.9~6.0 eV に直接遷移型のバンドギャップを見出ししている。 GaN との比較による AlN のバンドギャップは Yamashita ら¹⁴⁾ によっても行われており、室温と液体窒素温度での測定から 6.2 eV 付近の UV 吸収は直接遷移型のものと、膜中の残余歪により生じた幅広い励起子吸収であると提唱している。 Perry と Rutz¹⁵⁾ は $h\nu$ に対する光学密度の値についてパラメータによる最適化を行い、室温においてバンドギャップが 6.2 eV, $\gamma=0.497$ である事を求め、これによりこの遷移が直接遷移型であると結論している。一方理論計算からは、 $\Gamma-\Gamma$ 点での直接遷移型のバンドギャップとして 4 eV 付近^{16,17)} から 6 eV 付近^{18,19)} の値が報告されている。これらを考慮して、以下に本固溶体のバンドギャップについて考察する。

III-2 Ti_{1-x}Al_xN 固溶体のバンドギャップ

Fig. 2a において、 $\gamma=1$ のプロットについて見てみると α は 3.5 eV 付近から立ち上がっており、 $\gamma=1/2$ の方が $\gamma=2$ よりも良好な直線を与える。また、前述の報告例を考慮すると AlN は直接遷移型であるので、 $\gamma=$

$1/2$ のプロットからバンドギャップを求めると 4.8 eV となる。この値はこれまでの報告値よりも小さいが、これは反射率の補正などを行っていない事や高周波スパッタ法で作成した薄膜内の歪等の為によるものであろう。

Fig. 2b と 2c はそれぞれ $x=0.90$ と 0.83 の固溶体についての $h\nu$ に対する $\alpha^{1/\gamma}$ のプロットである。 AlN と比較すると TiN 成分が増加する程、 $\gamma=1/2$ よりも $\gamma=2$ のプロットの方が良好な直線を与えるようである。 $\gamma=2$ ならば間接遷移型である事から、TiN 成分の増加と共に間接遷移の寄与が増加している可能性がある。固溶体においても AlN と同様に格子歪等の効果が考えられ、固溶体の場合には AlN 骨格に Ti が混ざってくる事で、より大きな歪が生じ、間接遷移を誘起しているのかも知れないと考えられる。しかしながら、 $\gamma=3/2$ であれば禁制直接遷移型であり¹⁰⁾、本固溶体の UV 吸収における遷移型が間接遷移型のみであると断定できないと考えられる。更に、AlN の非指数関数的な立ち上がり部分が式(2)ではうまくフィットできないという報告⁹⁾もあり、式(2)の γ の値のみで遷移型を議論する事は危険であろう。また、その遷移過程が本質的なものかどうかは、低温における UV スペクトルの測定等を行う必要がある。これらに関しては今後検討する予定である。

アモルファス・シリコンにおいては、吸収端のエネルギーが $h\nu - (\alpha h\nu)^2$ プロットから得られる直線の $\alpha h\nu = 0$ における外挿値から求められている²⁰⁾。そこで、本固溶体においても AlN について、Fig. 2 のプロットの代わりに $(\alpha h\nu)^2$ を $h\nu$ に対してプロットしてみると良好な直線が得られ、バンドギャップは 5.1 eV と求められた⁷⁾。本報においては、固溶体個々のバンドギャップの値そのものよりも固溶組成の変化に伴うバンドギャップの系統的变化に注目している。上述の方法は、固溶体のバンドギャップの変化を統一的な基準で議論するのに有用である。 AlN と同様の $h\nu - (\alpha h\nu)^2$ プロットから求めたバンドギャップの値を固溶組成に対してプロットしたのが Fig. 3 である。尚、先述したように岩塩型相の値は電気伝導度測定から求めたものである。 Fig. 3 には後述する XPS のデータも併せてプロットしてある。

Fig. 3 から固溶組成 x の減少と共にバンドギャップがなだらかに減少し、 $x=0.6$ 付近で急に減少している。以前に報告したように $x=0.7$ の新複窒化物の結晶構造は六方晶である²¹⁾。 AlN も六方晶であり、他方 TiN は立方晶である事から、この $x=0.6$ 付近におけるバンドギャップの大きな変化には結晶構造の違いが大きく寄与していると考えられる。

III-3 バンドギャップと XPS

バンドギャップの変化について電子状態から考察を加える為に、XPS 測定を行った。絶縁体試料の XPS においては、試料の帯電により放出電子の運動エネルギー

Fig. 3 Band gap, E_g , (Δ) the difference in binding energy, $\Delta BE (=E_B(Ti2p_{3/2})-E_B(N1s))$ ($\circ$), and the difference in Auger parameter for nitrogen $\Delta\alpha_N(=\alpha_N(Ti_{1-x}Al_xN)-\alpha_N(TiN))$ ($\square$) as a function of x in $Ti_{1-x}Al_xN$. E_g in the composition range $0 \leq x \leq 0.6$ is evaluated by electric conductivity and that $0.7 \leq x \leq 1.0$ is taken by UV absorption spectra, see text.

(KE) が変化してしまう。この為に、試料表面の汚染 Cls ピークや試料表面に蒸着した $Au4f_{7/2}$ ピークを基準とし、低速電子を試料表面に重畳照射して帯電を打ち消すなどして補正が行われている。多くの場合 Cls ピークによる補正が行われているが、完全に補正できたかどうか問題がないわけではない。本報においても Cls ピークを 285.0 eV とし結合エネルギー (BE) の較正を行った。本報における TiN と AlN の BE 値は、これまで報告されている値^{22~26)} とよく合っているが、前述の問題点があるのでここでは 2 つのピークの BE 差で議論を行う。Al2p のピーク位置は固溶組成が変化しても Ti2p と N1s に比べて大きな変化は見い出せなかった。そこで Fig. 3 には Ti2p と N1s のピークの BE 差がプロットしてある。 $0 < x < 0.7$ の岩塩型固溶体においては、BE 差は TiN に比べて x の増加と共に少しは増加するが、この固溶組成内ではほぼ一定であるとみなせる。ところが、 $x=0.7$ 付近で BE 差は急に大きな値をとり、 $0.7 \leq x \leq 0.9$ においては再びほぼ一定となり更に、 $x=0.95$ では減少している。これは TiN に AlN が固溶する事により、Ti-N 結合において TiN に比べて幾分か Ti の電荷が減少し、他方 N の電荷が増加した為と考えられる。そして $x=0.7$ において結晶構造が立方晶から六方晶に変化する事により電子構造も大きく変化し、BE 差に大きな変化が生じたものと考えられる。

ここで、BE 差には帯電の影響は入ってこないがそれでも、緩和エネルギーの影響が残っている。これについては後で考察する。

バンドギャップの固溶組成に伴う変化を XPS から得られる電子状態の情報を用いて解釈する為に、価電子帯の XPS 測定を行った。しかしながら現在までのところ、表面酸化物層の影響の為に良好なスペクトルが得られていない。そこで計算から求められた TiN と AlN の電子構造のデータと前述の BE の実測データからバンドギャップの系統的变化を考察してみる。TiN ではエネルギーバンドは主に Ti3d と N2s, 2p から構成されており、特にフェルミ近傍においては Ti の d 電子によって TiN の金属的な性質が生じている^{27,28)}。他方 AlN においては、エネルギーバンドは主に Al3s, 3p と N2s, 2p から構成され、N 原子については価電子が広がっているのに対して、Al 原子では局在化しており原子間の結合に関与する電子が明瞭には存在しない^{16,29)}。TiN に AlN が固溶すると、XPS データに表れているように Ti はより正電荷を帯びてくる。従って、Ti3d 電子のバンドへの寄与は減少し、次第にバンドギャップが生じていくと考えられる。そして $x=0.7$ 近傍において結晶構造の変化と共に電子状態も AlN 類似のものに近くなりバンドギャップも急に大きくなる。ウルツ鉱型相においては、TiN 成分の減少と共にエネルギーバンドへの Ti からの電子の寄与が更に減少する結果、バンドギャップが徐々に大きくなるのではないかと考えられる。

III-4 バンドギャップと Auger parameter

最後に、前述した XPS における緩和エネルギーについて考察する。i 軌道電子の BE は、

$$E_B(i) = -\epsilon_{HF}(i) - \Delta\epsilon - R_D^a(i) - R_D^s(i) - \phi \quad (3)$$

と表わされる。ここに、 $\epsilon_{HF}(i)$ は HF 法により求められる孤立原子中の i 軌道エネルギー、 $\Delta\epsilon$ は固体状態にある事による孤立原子状態からのポテンシャル変化、 $R_D^a(i)$ と $R_D^s(i)$ はそれぞれ原子内、原子外緩和エネルギーであり、 ϕ は試料の仕事関数である。ここで、原子内緩和エネルギーは原子内の他の電子の再配置エネルギーであり、原子外緩和エネルギーは隣接原子からの価電子、伝導電子の再分布エネルギーである。そこで 2 つの軌道の BE 差を議論すると、仕事関数を除く事はできても緩和エネルギーを除く事はできない。ところが XPS において X 線励起の Auger 電子の KE を求める事ができれば、原子外緩和エネルギーは Auger parameter³⁰⁾ を用いて実験的に求められる。この Auger parameter, α_i とは、i 軌道の光イオン化に伴う i 軌道電子の KE と続いて起こる (i, j, k) Auger 電子の KE によって、

$$\alpha_i = E_k(i, j, k) - E_k(i) \quad (4)$$

によって求める事ができる。そして i が K 殻であるならば、化合状態間の α_i 差 $\Delta\alpha_i$ は原子外緩和エネルギー

一の2倍と近似できる³⁰⁾。そこで、本報では N1s 電子放出に伴って起こる N kll Auger 電子の Auger parameter α_N について調べ、TiN を基準とした差、 $\Delta\alpha_N$ を Fig.3 にプロットした。 $\Delta\alpha_N$ は固溶組成 x の増加と共に減少している。これは、導電体である TiN から絶縁物へと変化する本固溶体の性質を反映しており、 x の増加と共に価電子帯の再分布が起こり難くなっている為であると考えられる。 $\Delta\alpha_N$ と BE 差には相関があるようには見えない。従って BE 差の変化に緩和エネルギーの影響はあるかもしれないが、先の議論の大勢には影響していないと考えられる。一方バンドギャップと比べると、ウルツ鉱型相において相関があるように見える。Auger parameter が価電子、伝導電子の状態を反映したものであるから、このバンドギャップの変化はまさに価電子帯、伝導帯の変化を反映したものである事が示されたものと考えられる。

IV 結 言

導電体と絶縁物という全く異なった結合状態の物質を両端成分とする $Ti_{1-x}Al_xN$ 固溶体において、その固溶組成によってバンドギャップを制御する事ができた。固溶組成の変化に伴うバンドギャップの変化を、結晶構造並びに電子状態から考察した。

吸収係数の励起光のエネルギーに対する変化から、端成分 AlN に比べて固溶体においては間接遷移の寄与が大きい事を見出した。これは価電子帯、伝導帯付近の電子構造の変化に起因すると考えられる。

XPS から求めた Ti2p と N1s の BE 差と、理論計算から求められている TiN, AlN の電子構造との比較から、岩塩型相においては固溶組成 x の増加に伴う Ti の電荷の減少によりバンドギャップが生じてくる。他方ウルツ鉱型相においては、AlN に TiN 成分が混ざるほどにエネルギーバンドへの Ti の電子の寄与が大きくなり、バンドギャップが減少したと考えられる。

ウルツ鉱型相におけるバンドギャップの変化と窒素の Auger parameter の変化との間に相関がある事を見出した。この事からバンドギャップの変化が価電子帯、伝導帯の電子状態の変化を反映したものである事が実験的に示された。

文 献

- 1) 佐藤：工業材料, **31** (1983), 55.
- 2) J. C. Schuster and J. Bauer: J. Solid State Chem., **53** (1984), 260.

- 3) G. Beensh-Marchwicka, L. Krol-Stepniewska and W. Posadowski: Thin Solid Films, **82** (1981), 313.
- 4) A. Michalski: J. Mater. Sci. Lett., **4** (1985), 251.
- 5) S. Inamura, K. Nobugai and F. Kanamaru: J. Solid State Chem., **68** (1987), 124.
- 6) 稲村, 高橋, 延谷, 金丸, 宮本: 材料, 投稿中.
- 7) S. Inamura, K. Nobugai, F. Kanamaru and S. Emura: Chem. Express, **2** (1987), 539.
- 8) 高橋, 稲村, 延谷, 金丸: 日本化学会, 第54春季年会, (1987) 3VIC28.
- 9) unpublished data.
- 10) R. A. Smith: *Semiconductors*, Cambridge Univ. Press, London (1968).
- 11) S. M. Sze: *Physics of Semiconductors*. John Wiley & Sons, New York (1981).
- 12) W. M. Yim, E. J. Stofko, P. J. Zanzucchi, J. I. Pankove, M. Ettenberg and S. L. Gilbert: J. Appl. Phys., **44** (1973), 292.
- 13) L. Xinjiao, X. Zechuan, H. Ziyu, C. Huazhe, S. Wuda, C. Zhongcai, Z. Feng and W. Enguang: Thin Solid Films, **139** (1986), 261.
- 14) H. Yamashita, K. Fukui, S. Misawa and S. Yoshida: J. Appl. Phys., **50** (1979), 896.
- 15) P. B. Perry and R. F. Rutz: Appl. Phys. Lett., **33** (1978), 319.
- 16) B. Hejda and K. Hauptmanova: Phys. Stat. Sol., **36** (1969), K95.
- 17) W. Y. Ching and B. N. Harmon: Phys. Rev. B, **34** (1986), 5305.
- 18) S. Bloom: J. Phys. Chem. Solids, **32** (1971), 2027.
- 19) M.-Z. Huang and W. Y. Ching: J. Phys. Chem. Solids, **46** (1985), 977.
- 20) 遠藤, 仁田, 嶋川, 伊藤: 真空, **22** (1979), 263.
- 21) 稲村, 高橋, 延谷, 金丸: 第25回窯業基礎討論会. (1987), 2D13.
- 22) L. Ramkvist, K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlman and C. Nordling: J. Phys. Chem. Solids, **30** (1969), 1835.
- 23) N. Kaufherr and D. Lichtman: J. Vac. Sci. Technol., **A3** (1985), 1969.
- 24) C. Ernsberger, J. Nickerson, A. E. Miller and J. Moulder: J. Vac. Sci. Technol., **A3** (1985), 2415.
- 25) 金子: 窯業協会誌, **87** (1979), 248.
- 26) J. A. Kovacich, J. Kasperkiewicz, D. Lichtman and C. R. Aita: J. Appl. Phys., **55** (1984), 2935.
- 27) Yu. N. Kucherenko, L. M. Sheludchenko, V. Z. Khrinovskiy and V. V. Nemoshkalenko: J. Phys. Chem. Solids, **45** (1984), 319.
- 28) A. Neckel, P. Rastl, R. Eibler, P. Weinberger and K. Schwarz: J. Phys. C; Solid State Phys., **9** (1976), 579.
- 29) A. Kobayashi, O. F. Sankey, S. M. Volz and J. D. Dow: Phys. Rev. B, **28** (1983), 935.
- 30) C. D. Wagner: Disc. Faraday Chem. Soc., **60** (1975), 291.