

## 酸化ジルコニウム薄膜の XAFS スペクトル XAFS spectra of zirconium oxynitride thin films

石野智也<sup>1</sup>, 相原悠大<sup>1</sup>, 関谷隆夫<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>横浜国立大学大学院 理工学府,<sup>2</sup>横浜国立大学大学院 工学研究院

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

Tomoya ISHINO<sup>1</sup>, Yudai AIHARA<sup>1</sup>, and Takao SEKIYA<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Graduate school of Engineering Science, <sup>2</sup>Faculty of Engineering, Yokohama National University

79-5 Tokiwadai, Hodogaya, Yokohama 240-8501, Japan

### 1 はじめに

反応性マグネトロンスパッタリング法により酸素-窒素量を変えて成膜した Zr-O-N 薄膜試料について、蛍光収量法により酸素と窒素の K 吸収端 XANES スペクトルを測定した。

### 2 実験

測定に用いた薄膜試料の構造は X 線回析法(XRD)を用いて評価した。酸素流量 0.0sccm で成膜した試料では ZrN、0.1~0.2sccm では Tetragonal 型の Zr<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>、0.3~0.5sccm では Tetragonal 型の Zr<sub>4</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> と Monoclinic 型の ZrO<sub>2</sub>、0.6~0.7sccm では Tetragonal 型の Zr<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> と Monoclinic 型の ZrO<sub>2</sub>、Trigonal 型の Zr<sub>7</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> の結晶相が確認された。XANES 測定には軟 X 線斜入射回折格子分光ステーション(高エネルギー加速器研究機構 BL-11A)を利用した。測定条件として、M2 角度は窒素の K 吸収端測定時 3.06deg、酸素の K 吸収端測定時 2.65deg、入射 X 線エネルギーは窒素の K 吸収端測定時 390~450eV、酸素の K 吸収端測定時 520~580eV、ステップ幅は共に 0.2eV、ステップ毎計測時間は窒素の K 吸収端測定時 16seconds、酸素の K 吸収端測定時 4seconds の条件で全電子収量法および蛍光収量法により測定した。

### 3 結果

蛍光収量法により測定した窒素の K 吸収端 XANES スペクトル測定結果を Fig.1 に示す。酸素流量 0.0~0.1sccm で成膜した試料で見られる 401.6eV のピークはスパッタリング中に膜に取り込まれてしまった N<sub>2</sub> 分子由来のピークと考えられる[1]。

酸素流量 0.1sccm から 0.6sccm の試料では、399.6eV、403.6eV、410.0eV にピークがみられた。0.0sccm の試料では N<sub>2</sub> 分子由来のピークで 399.6eV のピークが隠れてしまっている。399.6eV と 403.6eV のピークは N1s 軌道から N2p 軌道と Zr4d 軌道の混成軌道への電子遷移に帰属したものであり、399.6eV のピークは e<sub>g</sub> 軌道への遷移、403.6eV のピークは t<sub>2g</sub> 軌道への遷移を反映していると考えられる[2]。410.0eV のピークは N1s 軌道から N2p 軌道と Zr5sp 軌道の混成軌道への電子遷移に帰属すると考えられる[2]。酸素流量 0.7sccm で作成した試料では明確なピークは得られなかった。これは試料作成時の酸素流量の増加に伴

い結晶相が ZrN→Zr<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>→ZrO<sub>2</sub> と変化したことで、結晶中に存在する窒素が少なくなったためであると考えられる。e<sub>g</sub> 軌道と t<sub>2g</sub> 軌道の分裂幅は酸素流量の増加に伴い 4.0eV から 4.6eV へ変化した、これは窒素の配位構造の変化を反映していると考えている。

酸素の K 吸収端 XANES スペクトル測定結果では全ての試料で 533.2eV、536.8eV、543.0eV にピークが見られた。533.2eV と 536.8eV のピークは O1s 軌道から O2p 軌道と Zr4d 軌道の混成軌道への電子遷移に帰属したものであり、533.2eV のピークは e<sub>g</sub> 軌道への遷移、536.8eV のピークは t<sub>2g</sub> 軌道への遷移を反映している[2]。543.0eV のピークは N1s 軌道から N2p 軌道と Zr5sp 軌道の混成軌道への電子遷移に帰属できる[2]。

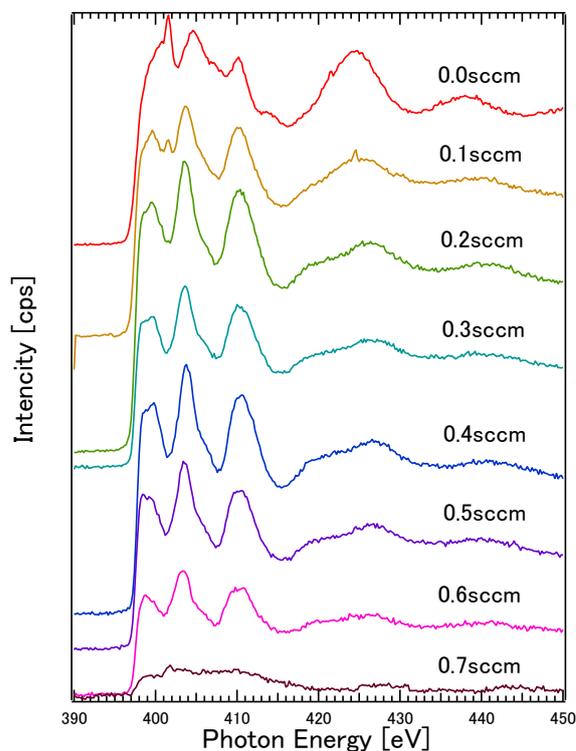


Fig.1 Zr-O-N 薄膜の N K-edge スペクトル(蛍光収量法)

### 参考文献

[1] N. Pandey, et al., J. Synchrotron Rad. (2021) **28**, 1504.

[2] A. Kikas, et al., J. Electron. Spectrosc. (2007) **156**, 303.

\* sekiya-takao-jx@ynu.ac.jp