

X線吸収微細構造測定による Eu 添加 GaN における Eu イオンの周辺局所構造 Local Structures around Eu Ions in GaN Studied by X-ray Absorption Fine Structure

藤原 康文^a, 西川 敦^a, 古川 直樹^a, 大淵 博宣^b, 本間 徹生^b
Yasufumi Fujiwara^a, Atsushi Nishikawa^a, Naoki Furukawa^a, Hironobu Ofuchi^b, Tetsuo Honma^b

^a大阪大学, ^b(財)高輝度光科学研究センター
^aOsaka University, ^bJASRI

有機金属気相エピタキシャル法により作製した Eu 添加 GaN 試料の Eu イオン周辺局所構造を X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定により調べた。試料作製条件として、成長温度および成長圧力を変化させることで、Eu イオン周辺局所構造が変化することを明らかにした。とくに動径構造関数において第二近接原子である Ga によるピーク強度に顕著な違いが現れ、フォトルミネセンス測定など他の測定結果と合わせることによって、Eu イオンによる高輝度発光には成長温度及び成長圧力の制御が非常に重要であることがわかった。

キーワード： ユウロピウム、窒化ガリウム、赤色発光デバイス

背景と研究目的：

GaN 系材料はワイドギャップを有し、青色や緑色発光ダイオード (LED) を構成する半導体材料として実用化され、街頭で見かけられるような大画面フルカラーLED ディスプレイなどに応用されている。これまで、赤色 LED には GaN 系以外の、GaAs 基板上に成長された AlGaInP が用いられてきた。一方、GaN 系材料を用いて、赤色 LED が実現すれば、同一材料による光の三原色発光が揃うため、半導体微細加工技術を生かしたモノリシック型高精細 LED ディスプレイや LED 照明などへの応用が可能となる。このため、GaN 系材料を用いた赤色発光デバイスの実現は、産業的に極めて重要な研究課題となっている。

こうした背景から、GaN 系材料による赤色 LED 実現に向けて、青色・緑色 LED で活性層として用いられている InGaIn 混晶系の高 In 組成化を目指した研究が精力的に行われているが、InGaIn/GaN 間の格子不整合に起因する結晶品質の劣化が深刻な課題である。一方、ユウロピウム (Eu) イオンは 3 価の状態では赤色領域に光学遷移を有するため、GaN を用いた赤色発光材料の発光中心として注目されている。Eu 添加 GaN 作製方法として、イオン注入法と分子線エピタキシャル法及び我々の有機金属気相エピタキシャル法が存在するが、イオン注入法や分子線エピタキシャル法では「デバイス品質の Eu 添加 GaN」を作製することが困難であり、その作製手法自体の実用性にも大きな課題を抱えている。一方、我々は、有機金属気相エピタキシャル法を用いて 2 インチサイズのサファイア基板上に均一に Eu 添加 GaN を作製することに成功し、GaN 系赤色 LED の室温動作を世界に先駆けて実現している [1, 2]。よって、GaN 系赤色 LED の実用化に向けて、現状の数十 μ W の光出力を mW 程度まで増大させることに最後の課題が絞られてきている。Eu 発光は、添加された Eu イオン原子の周辺局所構造による結晶場によって発光効率が変化する。このため、Eu 発光強度の支配要因の解明には、GaN 中における Eu イオンの周辺局所構造を解析することが不可欠である。

本実験では、有機金属気相エピタキシャル法によって作製した Eu 添加 GaN において、X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定により Eu 添加サイトおよびその周辺局所構造を明らかにすることを目的とする。結晶成長条件および発光強度と Eu 原子の添加サイトおよびその周辺局所構造の関係を

解明し、有機金属気相エピタキシャル法によって添加サイトを精密に制御し、高輝度 Eu 発光の実現を目指す。

実験：

本実験では、有機金属気相エピタキシャル法により作製した Eu 添加 GaN 層を測定試料として用いた。試料構造はサファイア基板に低温 GaN バッファ層、無添加 GaN 層を積層し、Eu 添加 GaN 層を 400 nm 積層したものである。試料の成長温度を成長圧力 10 kPa において 900°C、1000°C、1050°C と変化させた試料、および成長圧力を成長温度 1050°C において 10 kPa および 100 kPa と変化させた試料を準備した。フォトルミネセンス (PL) 測定の結果より、成長温度依存性については 1000°C で最も発光強度が強く、成長圧力依存性については 100 kPa の方が発光強度が強くなることがわかっており [3, 4]、これらと周辺局所構造の関係を探るため、XAFS 測定を行った。

結果および考察：

図 1 に成長温度を変化させた Eu 添加 GaN における Eu L_{III} 吸収端の動径構造関数を示す。動径構造関数において Eu イオンの第一近接原子である N および第二近接原子である Ga によるピークがそれぞれ観測された。カーブフィッティングの結果、いずれの試料においても Eu が Ga サイトを置換したモデルでよくフィットすることが分かった。フィッティングにより得られた第一近接 Eu-N 原子間距離は約 2.24 Å、第二近接原子間距離 Eu-Ga は約 3.27 Å であり、成長温度による原子間距離の違いは見られなかった。また、900°C の試料では他の試料に比べて Debye-Waller 因子が大きいことが分かった。GaN の最適成長温度である 1000°C 付近より成長温度を低下させると、Eu 濃度の低下と比較して顕著な PL 発光強度の低下が観測されているが [3]、上記結果と合わせると PL 発光強度の低下は最適成長温度より低い温度で結晶成長を行うことによる結晶性の低下に加えて、Eu 発光中心の局所構造の乱れが原因となっていることを示唆している。

図 2 に成長圧力を変化させた Eu 添加 GaN における Eu L_{III} 吸収端の動径分布関数を示す。100 kPa にて作製した試料は PL 測定の結果、積分強度で 10 倍発光強度の増大が観測されているが [4]、XAFS 測定の結果からは、各ピーク強度が減少している。カーブフィッティングの結果、100 kPa にて作製した試料の Debye-Waller 因子は 10 kPa の試料に比べて大きくなっており、Eu イオンの周辺原子の置換サイトの揺らぎが大きくなることが明らかとなった。よって、100 kPa での発光強度増大は Eu 置換サイトが単一化したためではなく、GaN 母体の常圧成長により結晶性が向上し、Eu イオンへのエネルギー輸送効率の増大が寄与したためだと考えられ、常圧成長試料においては更なる発光効率の増大が期待できることがわかった。

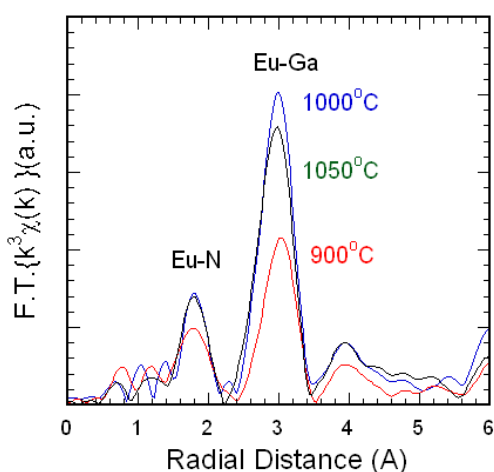


図 1. 成長温度を変化させた Eu 添加 GaN における Eu L_{III} 吸収端の動径構造関数

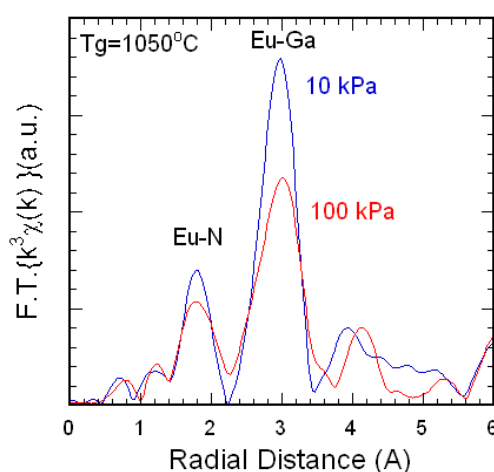


図 2. 成長圧力を変化させた Eu 添加 GaN における Eu L_{III} 吸収端の動径構造関数

今後の課題：

今回の結果により、成長温度および圧力が Eu イオンの周辺局所構造に大きな影響を与えることが明らかとなった。GaN に添加された Eu イオンによる発光の高輝度化には Eu イオンの周辺局所構造の制御が必須であり、発光強度の変化が観測された他の成長条件（例えばアンモニア流量依存性）についても同様に調べる必要がある。Eu 添加 GaN は結晶成長自体が困難であったため、成長条件と発光サイトの関連について未解明な部分が多く残っている。これらを丹念に解明していくことによって、統一的な知見を得ることが課題である。また、PL 測定の結果よりすべての Eu が発光に寄与しているわけではなく、今回測定している Eu イオンの置換サイトはあくまで平均化された情報である。そのため、発光する Eu イオンの周辺局所構造を調べることで、より詳細な議論が可能となると考えている。

参考文献：

- [1] A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai, and Y. Fujiwara, Appl. Phys. Exp. **2**, 071004 (2009).
- [2] A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai, and Y. Fujiwara, Phys. Status Solidi A **207**, 1938 (2010).
- [3] T. Kawasaki, A. Nishikawa, N. Furukawa, Y. Terai and Y. Fujiwara, Phys. Status Solidi C **7**, 2040 (2010).
- [4] A. Nishikawa, N. Furukawa, T. Kawasaki, Y. Terai, and Y. Fujiwara, Appl. Phys. Lett. **97**, 051113 (2010).