

**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(II)**  
**Local Structures around Eu Ions in GaN Studied  
by X-ray Absorption Fine Structure(II)**

藤原 康文<sup>a</sup>, 西川 敦<sup>a</sup>, 古川 直樹<sup>a</sup>, 川淵 昂佑<sup>a</sup>, 松野 孝則<sup>a</sup>, 大淵 博宣<sup>b</sup>, 本間 徹生<sup>b</sup>  
Yasufumi Fujiwara<sup>a</sup>, Atsushi Nishikawa<sup>a</sup>, Naoki Furukawa<sup>a</sup>, Kosuke Kawabata<sup>a</sup>, Takanori Matsuno<sup>a</sup>,  
Hironobu Ofuchi<sup>b</sup>, Tetsuo Honma<sup>b</sup>

<sup>a</sup>大阪大学, <sup>b</sup>(財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Osaka University, <sup>b</sup>JASRI

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、アンモニア流量および Eu 流量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。添加された Eu は三価の状態 Ga サイトを置換しているが、とくにアンモニア流量の変化により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た。フォトルミネセンス(PL)測定など他の測定結果と合わせて考察すると、発光ピークの先鋭化と周辺局所構造の変化が対応しており、結晶成長条件を制御することによって、GaN 中に添加した Eu イオンによる発光を制御することが可能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μW 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上に低温 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。試料のアンモニア流量を 2, 4, 6 SLM(V/III 比 3200, 6400, 9600)と変化させた試料、および Eu 流量を 0.5, 1.0, 1.5, 1.9 sccm(Eu 濃度  $1.3 \times 10^{19}$ ,  $2.3 \times 10^{19}$ ,  $3.8 \times 10^{19}$ ,  $5.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )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、アンモニア流量が減少するにつれて発光ピークが先鋭化しており、Eu 濃度の増大に伴い発光強度が増大していくことが観測されている。XAFS 測定はいずれの試料も蛍光法にて行った。

### 結果および考察：

図 1 にアンモニア流量を変化させた Eu 添加 GaN における Eu  $L_{III}$  吸収端の動径構造関数を示す。添加された Eu イオンは Ga サイトを置換しており、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。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、アンモニア流量による原子間距離の違いは見られなかった。しかし、アンモニア流量が減少するに従い、第二近接原子である Ga のピークが増大しており、これは Debye-Waller 因子が小さくなっていることを示す。このため、Eu イオンの近接原子の置換サイトの揺らぎが小さく、均一性の良好な結晶となっていることがわかった。PL 測定の結果からアンモニア流量の減少に従い、発光ピークの先鋭化が観測されているため、均一性の良好な結晶になるほど、ピークが先鋭化することがわかった。

図 2 に Eu 流量を変化させた Eu 添加 GaN における Eu  $L_{III}$  吸収端の動径構造関数を示す。Eu 流量が増大することによる PL 発光強度の増大が観測されているが、動径構造関数からは上記のアンモニア流量依存性のようなピーク強度の有意な変化は見られなかった。これは今回測定した試料の Eu 濃度範囲( $< 5.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )では添加された Eu イオンが互いに影響を与えず独立に Ga サイトを置換していることを示しており、同様の周辺局所構造を有する Eu 濃度が増大していることがわかった。このため、高輝度発光には更なる Eu 濃度の増大が有効であることが示された。

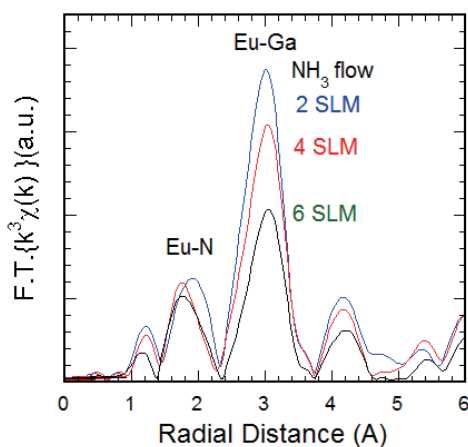


図 1. アンモニア流量を変化させた Eu 添加 GaN における Eu  $L_{III}$  吸収端の動径構造関数

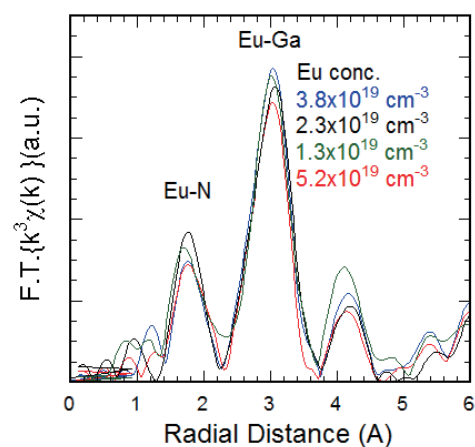


図 2. Eu 濃度を変化させた Eu 添加 GaN における Eu  $L_{III}$  吸収端の動径構造関数

#### 今後の課題：

今回の結果により、アンモニア流量が 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。とくに発光ピークの先鋭化には、GaN に添加された Eu イオンの周辺局所構造の制御が必須である。また、今回の実験を行った Eu 濃度範囲では、置換サイト及び周辺局所構造には添加された Eu イオン間の相互作用は小さく、更なる Eu 濃度増大が発光の高輝度化に有効であることがわかった。

#### 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).