

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

藤原 康文^a, 西川 敦^a, 李 東建^a, 川瀬 昂佑^a, 大淵 博宣^b, 本間 徹生^b
Yasufumi Fujiwara^a, Atsushi Nishikawa^a, Dongun Lee^a, Kosuke Kawabata^a,
Hironori 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 Eu 流量を変化させることによる Eu イオン周辺局所構造との相関を明らかにした。添加された Eu は三価の状態 Ga サイトを置換しているが、とくに成長温度を低下させると第二近接原子である Ga によるピーク強度が単調に減少し、配置の乱れが明らかとなった。フォトルミネセンス(PL)測定結果と合わせて考察すると、発光ピークのブロード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 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。試料の成長温度を 1050, 1000, 950, 900°C と変化させた試料、および Eu 濃度を 1.3×10^{19} から $8.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 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、成長温度が 1000°C より低くなると発光ピークがブロード化しており、また、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。これらの PL 測定結果と周辺局所構造の関係を明らかにするため、XAFS 測定を行った。尚、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。成長温度 950°C において作製した試料の XAFS 測定結果が今回得られたデータである。添加された Eu イオンは Ga サイトを三価の状態で置換しており、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 2.22 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。成長温度が 1000°C より減少するに従い、第二近接原子である Ga のピークが減少しており、これは Debye-Waller 因子の増大を示す。フィッティングにより得られた Debye-Waller 因子は成長温度の減少に伴い単調増加することがわかり、950°C の試料を測定することにより、上述した変化が温度に対して系統的な変化であることがわかった。これにより、PL 測定で観測された成長温度低下による発光ピークのブロード化が周辺局所構造の変化として説明できることが明らかとなった。

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 供給方法の最適化により $8.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ まで Eu 濃度を増加させた試料について XAFS 測定を行った。Eu 流量の増大に伴い、PL 強度の増大が観測されているが、動径構造関数からは原子間距離及びピーク強度には変化が見られなかった。これは $8.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ まで Eu 濃度を増大しても、依然として添加された Eu 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、Eu 濃度を高濃度化することにより更なる高輝度化が可能であることがわかった。

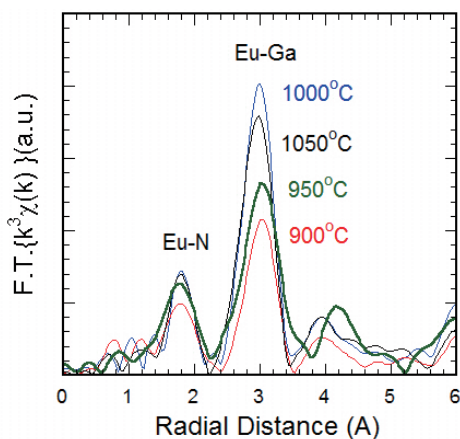


図 1. 成長温度を変化させた Eu 添加 GaN における Eu L_{III} 吸収端の動径構造関数

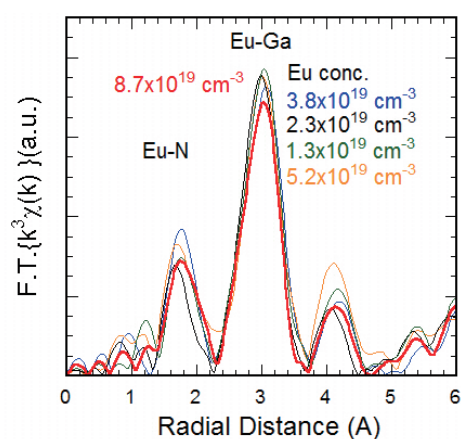


図 2. Eu 濃度を変化させた Eu 添加 GaN における Eu L_{III} 吸収端の動径構造関数

さらに、SIMS 測定により Eu 濃度を同定した試料(4 試料)を標準試料として放射光蛍光 X 線測定を行った。図 3 に蛍光 X 線スペクトルを示す。図 3 挿入図に示すように EuL α ピークと Eu 濃度には比例関係があり、各 Eu 濃度によって得られた蛍光 X 線強度を検量線とし、Eu 濃度が未知の試料について濃度の同定を行うことが可能である。放射光を用いた蛍光 X 線測定を行うことにより、添加濃度が 10^{19} cm^{-3} オーダーと GaN 中に微量に添加した Eu においても、 $\pm 5\%$ の精度で濃度の同定が可能であることがわかった。

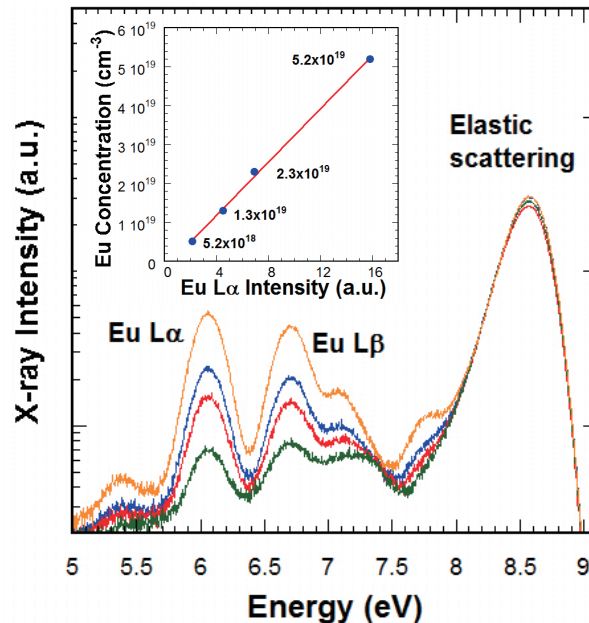


図 3. Eu 添加 GaN における蛍光 X 線スペクトル (挿入図として、EuL α ピークと SIMS 測定によって同定した Eu 濃度の関係を示す)

今後の課題：

今回の測定結果により、成長温度が Eu イオンの周辺局所構造に与える影響を系統的に調べることができた。とくに発光ピーク線幅の制御には、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ことがわかった。また、高濃度化した試料についても依然として添加 Eu 間の相互作用は小さく、局所構造には影響を与えないことがわかった。この結果より、更なる Eu 濃度増大が発光の高輝度化に有効であるため、母体の結晶性を良好に保ちつつ、Eu イオンの高濃度添加を両立させた成長条件を探索することが必要である。

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).