

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

藤原 康文^a, 西川 敦^a, 李 東建^a, 松野 孝則^a, 長谷川 亮介^a, 大淵 博宣^b, 本間 徹生^b
Yasufumi Fujiwara^a, Atsushi Nishikawa^a, Dongun Lee^a, Takanori Matsuno^a, Ryosuke Hasegawa^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 試料の周辺局所構造を X線吸収微細構造(XAFS)測定により調べた。Eu 発光は Eu イオン添加サイトの対称性により発光遷移確率が大きく変化するため、Al 及び Mg を意図的に共添加し、Eu 添加サイトの対称性制御を行った。XAFS 測定の結果、母体材料の Al 組成を増大させるととくに二価の Eu に相当するピークが生じることがわかった。また、Mg 共添加では動径構造関数におけるピーク強度が減少しており、Mg を共添加することにより Eu イオンの周辺局所構造の均一性が低下していることがわかった。それぞれの試料について放射光蛍光 X線測定を行うことにより、0.1%オーダーと微量添加された Eu 濃度を高精度で同定することができた。

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)イオンは三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増減する。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 Al 及び Mg を共添加した Eu 添加 AlGa_xN_{1-x} 層及び Eu,Mg 共添加 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 AlGa_xN 層または Eu,Mg 共添加 GaN 層を 400 nm 積層したものである。AlGa_xN 層の Al 組成は 0%から 40%まで変化させており、Mg 共添加試料における Mg 濃度は $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である。フォトルミネセンス(PL)測定の結果より、Al 添加による発光強度の増大が Al 組成 24%まで観測されており、また Mg 共添加によって新規発光ピークが出現することがわかっている。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 Eu 添加 AlGa_xN における Eu L_{III} 吸収端の動径構造関数を示す。Al 組成を増大させると Eu イオンの第二近接原子である Ga と Al に対応するピークが観測された。これにより、Al を添加することによって Eu イオンの周辺局所構造に変化が生じていることがわかった。さらに図 2 に示すように Al 組成の増大に伴い、XANES 領域におけるスペクトルに特徴的な変化が観測され、二価の Eu に相当するピークが生じることが分かった。また、放射光蛍光 X 線測定を行い、Eu 濃度の同定を行った結果、Al 組成に関わらず Eu 濃度は約 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と一定であり、Eu の取り込みに Al 組成は影響を与えないことがわかった。一方、フォトルミネセンス測定では、Al 組成の増大に伴い Eu 発光強度の増大が観測されており、Al 組成 24%において最大値を示している。これらの結果より、二価の Eu イオンが生じ始める Al 組成と発光特性には相関があることがわかった。

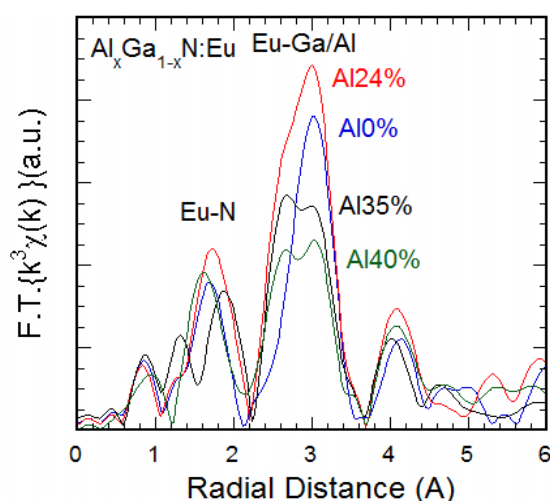


図 1. Eu 添加 AlGa_xN における Eu L_{III} 吸収端の動径構造関数

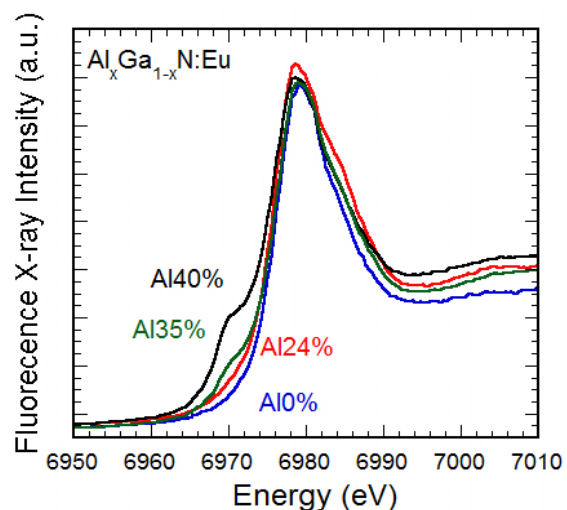


図 2. Eu 添加 AlGa_xN における蛍光 X 線強度曲線(XANES 領域)

図3にMgを共添加したEu添加GaNにおけるEu L_{III}吸収端の動径構造関数を示す。共添加したMg濃度は $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である。Mgを添加することにより、動径構造関数のピークが減少しており、Euイオン周辺局所構造の均一性が低下していることがわかった。フォトルミネセンス測定の結果では、MgとEuによる複合体起因と思われる新規発光ピークが観測されているが、動径構造関数の変化との対応はMg濃度またはEu濃度の異なる試料を測定するなど、今後更なる検討が必要である。

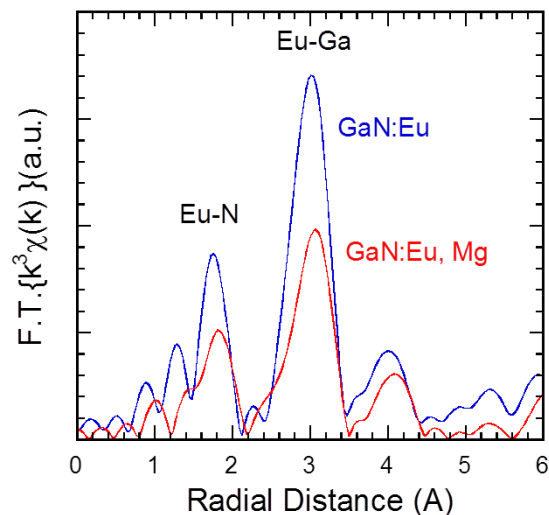


図3. Mgを共添加したEu添加GaNにおけるEu L_{III}吸収端の動径構造関数

今後の課題：

今回の測定結果により、Al及びMg不純物を共添加することによってEuイオンの添加サイトの対称性を変化させ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Al組成増大に伴い、二価のEuによる吸収が観測されており、希土類添加半導体における発光特性のみならず磁気特性を利用可能であることを示しており、大変興味深い結果を得ることができた。

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).