

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

藤原 康文^a, 李 東建^a, 川瀬 昂佑^a, 松野 孝則^a, 長谷川 亮介^a,
西川 敦^a, 大淵 博宣^b, 本間 徹生^b

Yasufumi Fujiwara^a, Dong-gun Lee^a, Kosuke Kawabata^a, Takanori Matsuno^a, Ryosuke Hasegawa^a,
Atsushi Nishikawa^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。発光強度増大のために Mg および、Mg と Si を共添加した試料に対して XAFS 測定を行った結果、Mg 共添加によって Ga または Mg の位置揺らぎが増大することがわかった。一方、さらに Si を共添加すると Mg のみ共添加した場合に比べて、より揺らぎの少ない Eu 周辺局所構造が得られることがわかった。

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,Mg 共添加および Eu,Mg,Si 共添加 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した。不純物共添加条件および Eu 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 Eu 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。Eu を $3\sim 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 添加した Eu 添加 GaN 層(GaN:Eu)と、さらに Mg を $2.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 共添加した試料(GaN:Eu,Mg)を比較した。また、Mg を $2.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 共添加した Eu 添加 GaN 試料にさらに Si をその量を変えながら共添加し局所構造変化を調べた(GaN:Eu,Mg,Si)。それぞれの試料に対してフォトルミネセンス(PL)測定を行った結果、Mg 共添加により新しい Eu 発光中心の形成が観測された。一方、Mg に加えてさらに Si を共添加すると、Si 添加量の増加とともに、Mg 共添加に起因する新しい発光ピーク強度が減少した。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に XAFS 測定を行った。尚、XAFS 測定には Eu の L_{III} 吸収端を用い、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 GaN:Eu,Mg における Eu 発光強度の増大と熱処理による消光を示す。Mg 共添加によって新しい発光中心が形成され高い発光強度を示すが、窒素雰囲気中で $800^\circ\text{C} \cdot 10$ 分間の熱処理によって発光強度が 1 割程度に減少する。この熱処理によって消光した試料をアンモニア雰囲気中で $800^\circ\text{C} \cdot 10$ 分間の熱処理を施すと発光強度が as-grown 試料の 7~8 割まで回復する。この現象は Mg 添加 GaN で一般的に知られている Mg-H 複合体が原因であると考えられる。Mg 添加 GaN において、Mg は Mg-H 複合体を形成するため、窒素雰囲気での熱処理により水素が脱離するが、アンモニア雰囲気での熱処理では水素が供給され、元に戻る現象がある。水素の存在によって発光強度が劇的に変わることから Eu イオンの周りに Mg-H complex が存在し、Eu イオンの局所構造に影響を与えていると考えられる。

それらの試料で得られた動径構造関数を図 2 に示す。Mg を共添加することによって第二近接原子である Ga または Mg のピークが顕著に減少した。これは Ga または Mg の位置揺らぎが増大していることを意味し、新しい発光中心の局所構造自体を反映するよりはむしろ、Mg 共添加によってさまざまな局所構造を有する Eu が形成されたことを示唆している。したがって、新しく形成された発光中心は強い発光強度を示すが、Eu イオンの直接励起を目的に励起波長を連続的に変化させながら Eu 発光スペクトルを測定する Combined Excitation-Emission Spectroscopy(CEES)法より周辺局所構造の異なる複数の Eu イオンが共存することも明らかになっており、その数は全体の Eu イオンに比べてごく一部にすぎないと考えられる。

一方、GaN:Eu,Mg にさらに Si を共添加した GaN:Eu,Mg,Si の PL スペクトルを、GaN:Eu および GaN:Eu,Mg のものと比較して図 3 に示す。Si 共添加によってさらに新しい発光が観察され、Si 流量を増やすに従い Mg 共添加による特有のピークが減少し、消失することがわかる(図 4)。これは Eu-Mg 複合体が Eu-Mg-Si 複合体に変わっていくことを意味している。それに従い、図 5 で

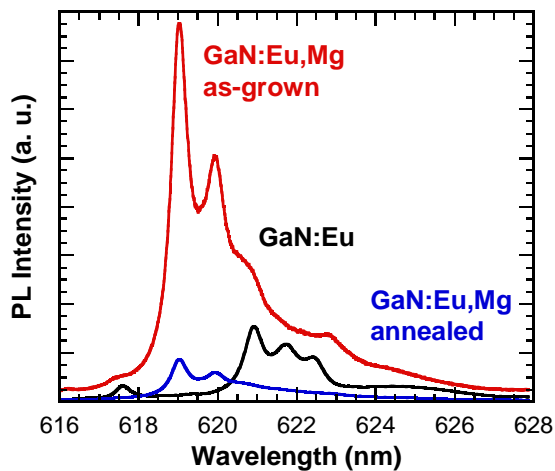


図 1. GaN:Eu,Mg で観測される室温 PL スペクトルへの熱処理効果。GaN:Eu のものと比較して示す。

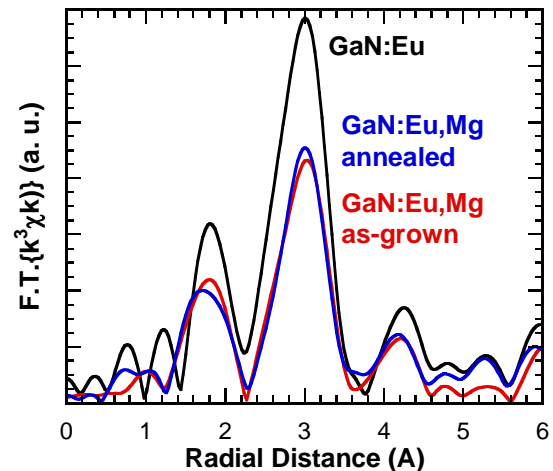


図 2. GaN:Eu,Mg で得られる動径構造関数への熱処理効果。GaN:Eu のものと比較して示す。測定には Eu- L_{III} 吸収端を用いた。

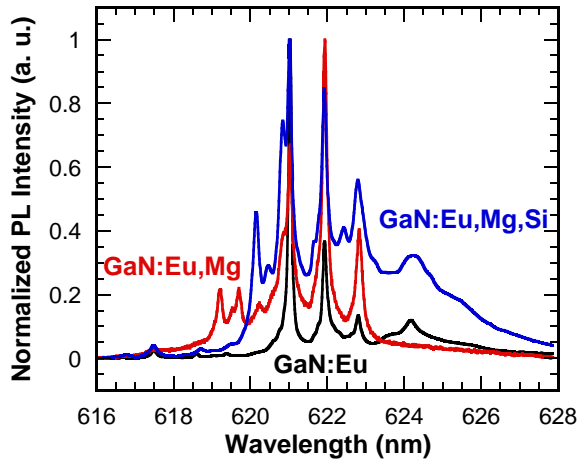


図 3. GaN:Eu, GaN:Eu,Mg, GaN:Eu,Mg,Si で観測される低温 PL スペクトル

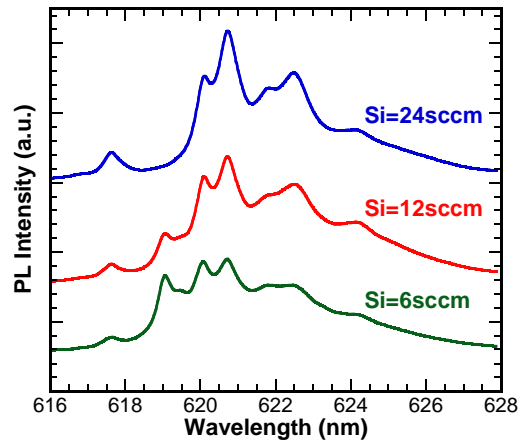


図 4. GaN:Eu,Mg,Si で観測される室温 PL スペクトルの Si 添加量依存性

示すように第二近接原子に起因するピーク強度が増大する。この振る舞いは Debye-Waller 因子の減少($\sigma^2 = 0.011 \text{ \AA}^2 \rightarrow 0.006 \text{ \AA}^2$)に対応しており、GaN:Eu,Mg,Si では Mg のみ共添加した場合に比べて、Eu イオン周辺構造の揺らぎが減少したことを示唆している。

今後の課題：

GaN:Eu において、Mg 共添加により第二近接原子の位置揺らぎが増大した。一方、さらに Si を共添加すると、第二近接原子の位置揺らぎが減少することが明らかとなった。この周辺局所構造の変化を考慮すると、発光中心の局所構造制御のために Mg のみを共添加するよりは Si とともに共添加した方が GaN 母体の結晶性劣化を抑えながら対称性が低い Eu 発光中心を多量に形成できると考えられる。今後、Eu,Mg,Si 複合発光中心の最適濃度を検討し、発光素子の光出力増大を試みる予定である。

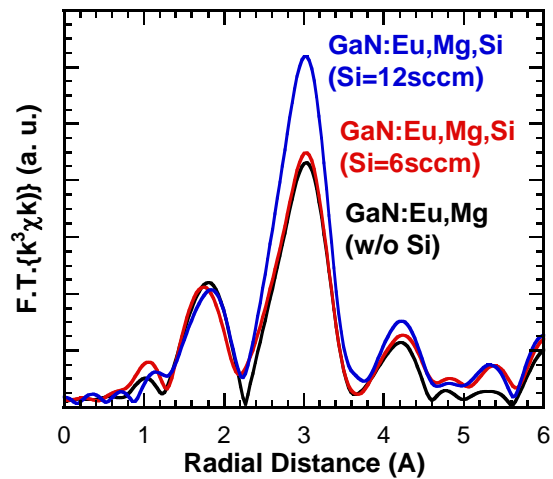


図 5. GaN:Eu,Mg,Si で得られる動径構造関数の Si 添加量依存性。測定には Eu-L_{III} 吸収端を用いた。

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).