

**X 線吸収微細構造測定による選択成長 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 Selective Area Grown GaN
Studied by X-ray Absorption Fine Structure**

藤原 康文^a, 小泉 淳^a, 長谷川 亮介^a, 李 東建^a, 若松 龍太^a, 松野 孝則^a,
大淵 博宣^b, 本間 徹生^b

Yasufumi Fujiwara^a, Atsushi Koizumi^a, Ryosuke Hasegawa^a, Dong-gun Lee^a, Ryuta Wakamatsu^a,
Takanori Matsuno^a, Hironori Ofuchi^b, Tetsuo Honma^b

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

選択成長 GaN の立体構造や面方位の違いが、その上に成長した Eu 添加 GaN の Eu 周辺局所構造に与える影響を明らかにすることを目的として、X 線吸収端近傍構造(XANES)測定と広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)測定を行った。SiO₂ マスクが GaN により完全に覆われた「完全被覆試料」と、覆われていない「不完全被覆試料」を作製し、XANES スペクトルの比較を行った結果、不完全被覆試料の XANES スペクトルでは、赤色発光を示す三価の Eu イオンがわずかに含まれているものの、ほとんどが二価の状態で添加されている。これはマスク材料 SiO₂ の Si の添加が原因と推測される。一方、完全被覆試料においては、二価の Eu イオンは検出されず、三価の Eu イオンのみが観察された。また、完全被覆試料は、成長温度を低くすることにより GaN:Eu は立体構造の形状を保ったまま成長し、EXAFS 測定において Eu の第二近接に対応するピークが若干小さくなる傾向が観察された。カソードルミネッセンス(CL)測定では、(0001)面にて観察される対称性の良い Eu の発光ピークが側面の{2201}面において弱くなるものの、(0001)面が広がるため、XAFS 測定では Eu 周辺局所構造の乱れを示す Debye-Waller 因子に顕著な違いとして現れなかったと考えられる。

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、選択成長

背景と研究目的：

GaN 系材料は、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 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 実現に向けた研究は、青色・緑色 LED でも活性層として用いられている InGaIn 混晶系のバンドギャップを小さくするために InGaIn の高 In 組成化を目指してきた。しかしながら、InGaIn/GaN 間の格子不整合に起因する結晶品質の劣化により発光効率が著しく低下するという問題に直面している。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。我々の研究グループでは、Eu 添加 GaN(GaN:Eu)を活性層とした 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]。現状では、GaN 系赤色 LED の実現に向けて、現状の数 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 イオンの価数や周辺局所構造による結晶場によって、発光波長や発光効率が変化する。そのため、発光効率の高い局所構造への制御が課題解決へ向けた鍵となる。これまでに、GaN:Eu に Mg などの不純物を添加することにより Eu 発光強度が増大することを見だしている[3]。そのメカニズムについては明らかになっていないものの、作製された試料にお

ける Eu 周辺局所構造の作る結晶場が関係していると考えられる。不純物添加の他に、これまでの GaN(0001)面とは異なる面方位を使用することによって、成長温度やガス流量などの成長条件が同じであっても、結晶表面の結合手の違いにより成長速度や結晶中に取り込まれる不純物の種類・濃度が変わる。このため、GaN($\bar{1}\bar{1}01$)面上に成長した GaN:Eu では、従来の GaN(0001)面上に成長した GaN:Eu では困難な Eu 発光センターについても支配的な発光センターに制御できる可能性があり、発光強度の増大が期待できる。そこで、異なる面方位への GaN:Eu 成長方法として、選択成長による GaN($\bar{1}\bar{1}01$)面の形成と、作製した結晶面上への GaN:Eu 成長を試み、その Eu 発光特性と Eu イオンの周辺局所構造を調べた。

実験：

試料は、サファイアを基板とした GaN テンプレート上に、テンプレート層の GaN に対して $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に平行なストライプ状の開口部を有する SiO₂ マスクを形成し、有機金属気相エピタキシャル(OMVPE)法により無添加 GaN を選択成長した立体構造と、その上に GaN:Eu を成長して作製した。図 1 に試料の模式図を示す。Eu は、通常の平坦基板上で $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度の添加量となる条件を用いた。ストライプのマスク部と開口部の幅は、どちらも 5 μm とした。このとき、ストライプ構造の開口部とマスク部の幅や、成長条件、成長時間を変えることにより、選択成長 GaN により SiO₂ マスク部が覆われていない「不完全被覆試料」と、GaN により完全に覆われた「完全被覆試料」を作製した。完全被覆試料では、成長温度 940°C(GN638)、960°C(GN623)、980°C(GN637)、1030°C(GN616)にて GaN:Eu を作製した。また、不完全被覆試料では、GaN:Eu を



図 1. 選択成長 GaN 上に成長した Eu 添加 GaN の模式図

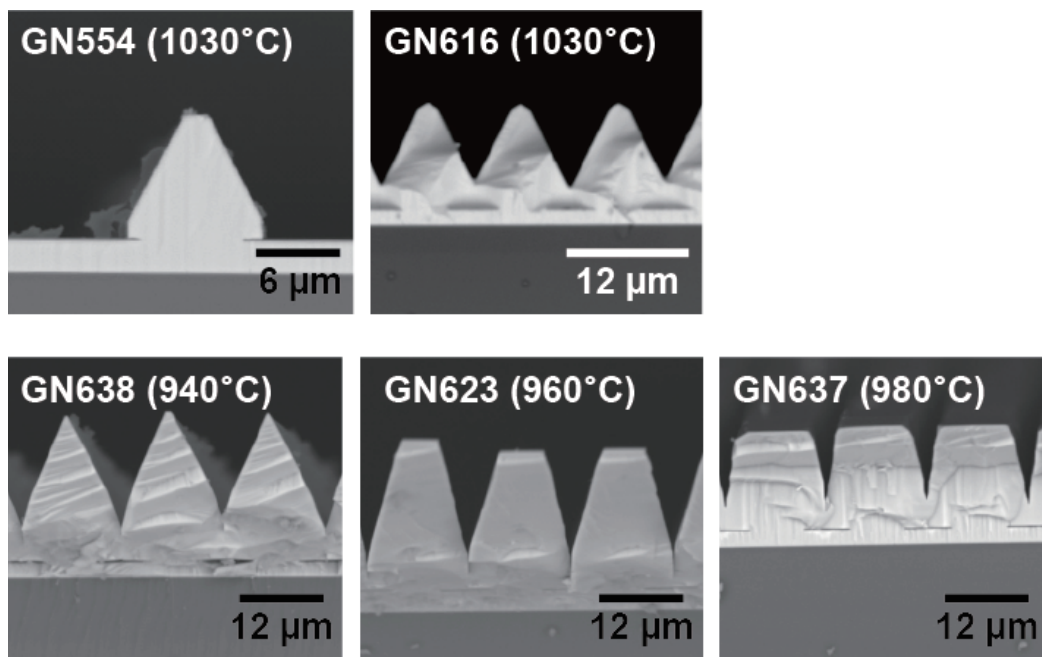


図 2. 選択成長 GaN 上に GaN:Eu を成長した試料の断面 SEM 像。GN554 は、SiO₂ の一部が露出した不完全被覆試料である。一方、GN616, GN638, GN623, GN637 は、SiO₂ が選択成長 GaN により覆われた完全被覆試料である。

成長温度 1030°C(GN554)にて成長した。無添加 GaN と GaN:Eu を作製する際の圧力は、70 kPa とした。これらの断面 SEM 像を図 2 に示す。試料は、発光特性をフォトルミネッセンス(PL)測定、Eu イオンの価数を XANES 測定、Eu 周辺局所構造を EXAFS 測定により評価した。なお、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測定した。XAFS 解析には、XAFS 解析ソフト Athena、Artemis [4]、及び FEFF8.4 [5]を用いた。

結果及び考察：

図 3 に不完全被覆試料の GaN 上に成長した GaN:Eu(GN554)と完全被覆試料の GaN 上に成長した GaN:Eu(GN616)の XANES スペクトルを示す。二価の Eu イオンを含む EuS や三価の Eu イオンを含む $EuCl_3$ の XANES スペクトルとの比較から、不完全被覆試料では、三価の Eu イオンも観察されるものの、二価の Eu イオンが支配的であることがわかる。また、完全被覆試料では、三価の Eu イオンの存在を示すピークのみが観察され、二価の Eu イオンによるピークは観察されなかった。これらの結果は、PL 測定において、赤色発光を示さない二価の Eu イオンが支配的な不完全被覆試料において、Eu の赤色発光が非常に弱いこと、さらに、三価の Eu イオンが支配的な完全被覆試料において、強い Eu の赤色発光が観察されることと良く一致している。このように、添加された Eu イオンの価数が選択成長した GaN が SiO_2 マスクを被覆したかどうかで大きく変わる理由は、マスク材料の SiO_2 から n 型ドーパントとなる Si が GaN:Eu に添加されてしまうことに起因すると考えられる。これまでに、Eu と Si が同時に添加されることで Eu が GaN に二価のイオンとして添加されるとの理論計算も報告[6]されていることから、今回の結果をよく説明できることがわかった。

図 4 に完全被覆試料における GaN 上に成長温度を変えて作製した GaN:Eu 試料のうち、成長温度 940°C、960°C、980°C の試料の Eu L_{III} 吸収端の動径構造関数を示す。いずれの試料も 1.8 Å 付近と 3.0 Å 付近にピークが現れており、これまでに測定した Eu が Ga サイトを置換した GaN:Eu のスペクトルと類似する[7]。これらの試料は、XANES スペクトルで明らかとなったように、完

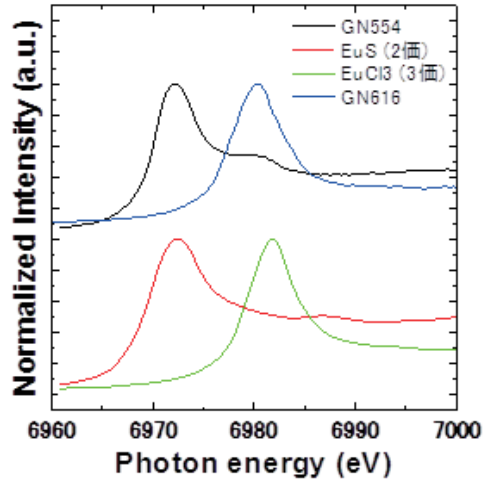


図 3. 不完全被覆試料(GN554)と完全被覆試料 (GN616)における Eu L_{III} 吸収端の XANES スペクトル。

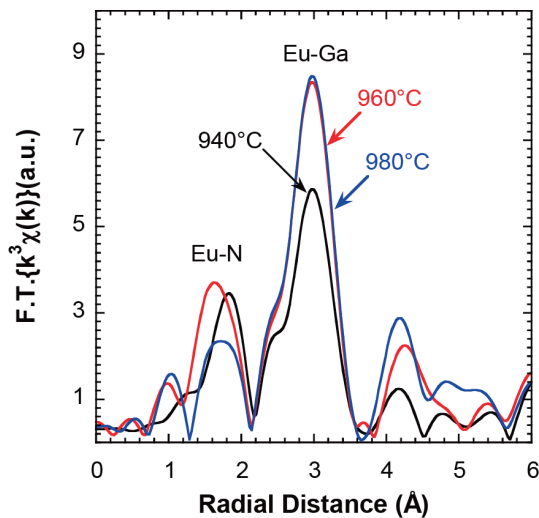


図 4. 成長温度を変化させた選択成長 GaN 上 Eu 添加 GaN における Eu L_{III} 吸収端の動径構造関数。

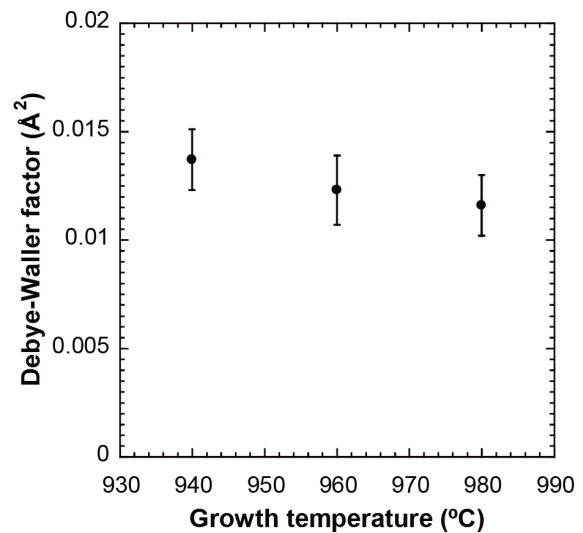


図 5. フィッティングから得られた第二近接ピークにおける Debye-Waller 因子の成長温度依存性。

全被覆試料であるため三価の Eu イオンが支配的であり、すべての試料において Eu イオンに起因する赤色発光が観察された。しかしながら、立体構造が保たれる 940°C の試料は、他の試料と比較して PL 強度が 5 分の 1 程度と弱い。図 4 に示した動径構造関数では、成長温度 940°C の試料の 3.0 Å 付近のピーク高さが他の試料よりも低くなっている。これまでの EXAFS 測定の結果から、Eu 周辺局所構造が乱れの度合いが大きくなると図 4 と同様にピーク高さが低くなることが分かっている [7]。このため、成長温度 940°C の試料では、Eu 周辺局所構造の乱れの度合いが大きくなっている可能性が示唆される。図 5 に、フィッティングから得られた第二近接 Eu-Ga ピークにおける Debye-Waller 因子の GaN:Eu 成長温度依存性を示す。いずれの試料も Eu が Ga サイトを置換したモデルでよくフィットした。図 5 より、成長温度が低くなるに従って、Debye-Waller 因子はわずかに増加するものの、その変化はエラーの範囲内であることから、PL 強度の低下の原因が構造の乱れに起因するかどうかについては明らかになっていない。カソードルミネッセンス(CL)測定では(0001)面にて観察される対称性の良い Eu の発光ピークが、側面の {2201} において弱くなるものの、(0001)面が広がるため、Eu 周辺局所構造の乱れを示す Debye-Waller 因子に顕著な違いとして現れなかったと考えられる。

選択成長 GaN 上に 1030°C にて成長した Eu 添加 GaN(GN616)は、PL 強度が他の完全被覆試料よりも弱く、その原因がはっきりとはわかっていなかった。そこで、GN616 と EuN ペレット、GN623 における EXAFS $k^3\chi(k)$ スペクトル(図 6)を比較したところ、GN616 における振動周期は、GN623 等の完全被覆試料の周期よりも EuN ペレット(ただし、大気曝露しているため EuN の一部は酸化している)の周期に類似していることがわかった。このことから、GN616 の PL 強度が弱い原因の一つとして、EuN の形成を示す結果が得られた。

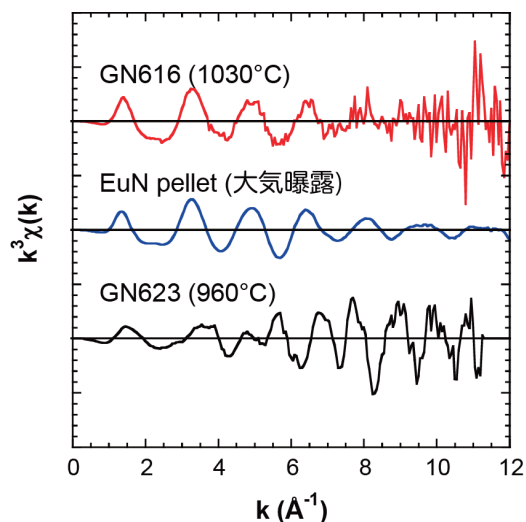


図 6. 選択成長 GaN 上に成長温度 1030°C (GN616) にて成長した Eu 添加 GaN、及び EuN ペレット(大気曝露)、960°C 成長試料(GN623)における EXAFS $k^3\chi(k)$ スペクトル。

今後の課題：

今回の測定結果により、SiO₂ マスクが選択成長 GaN に完全に覆われない場合には、その上に成長した Eu 添加 GaN の Eu イオンが二価の状態では追加されてしまうことがわかった。また、SiO₂ マスクを選択成長 GaN に完全に覆われれば、Eu は三価の状態では追加され、PL 発光にも寄与できることが明らかとなった。この結果より、選択成長により作製された GaN{1101}面上などの面に対して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, H. Furukawa, Y. Terai, and Y. Fujiwara, *Appl. Phys. Exp.* **2**, 071004 (2009).
- [2] A. Nishikawa, N. Furukawa, T. Kawasaki, Y. Terai, and Y. Fujiwara, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 051113 (2010).
- [3] D. Lee, A. Nishikawa, Y. Terai, and Y. Fujiwara, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 171904 (2012).
- [4] B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **12**, 537 (2005).
- [5] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson, *Phys. Rev. B* **58**, 7565 (1998).
- [6] A. V. B. Cruz, P. P. Shinde, V. Kumar, and J. M. Zavada, *Phys. Rev. B* **85**, 045203 (2012).
- [7] H. Ofuchi, T. Honma, A. Nishikawa, N. Furukawa, T. Kawasaki, and Y. Fujiwara, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **9**, 51 (2011).