

## X線吸収微細構造測定による低温成長 Eu 添加 GaN の Eu イオン価数評価 Eu Valency in Eu-Doped GaN Grown at Low Temperature Studied by X-ray Absorption Fine Structure

小泉 淳<sup>a</sup>, 布川 巧未<sup>a</sup>, 朱 婉新<sup>a</sup>, 重宗 翼<sup>a</sup>, 高野 翔太<sup>a</sup>,  
児島 貴徳<sup>a</sup>, 東 慎太郎<sup>b</sup>, 大淵 博宣<sup>c</sup>, 本間 徹生<sup>c</sup>, 藤原 康文<sup>a</sup>  
Atsushi Koizumi<sup>a</sup>, Takumi Nunokawa<sup>a</sup>, Wanxin Zhu<sup>a</sup>, Tasuku Shigemune<sup>a</sup>, Shouta Takano<sup>a</sup>,  
Takanori Kojima<sup>a</sup>, Shintaro Higashi<sup>b</sup>, Hironori Ofuchi<sup>c</sup>, Tetsuo Honma<sup>c</sup>, Yasufumi Fujiwara<sup>a</sup>

<sup>a</sup>大阪大学, <sup>b</sup>(株)高純度化学研究所, <sup>c</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Osaka University, <sup>b</sup>Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd., <sup>c</sup>JASRI

低温成長 Eu 添加 GaN(GaN:Eu)において、添加された Eu イオンの価数を X 線吸収端近傍構造 (XANES)測定により調べた。成長温度を 700~800°C とすることで、二価の Eu イオンの存在を示す信号強度が最大となり、さらに低い温度で成長すると、二価の Eu イオンの割合が低下することがわかった。また、同時に添加した不純物の種類によっても変化することを見出した。これらの結果は、Eu イオンの価数を二価や三価に制御できる可能性を示唆しており、Eu イオンの価数制御による発光色変化などの利用が期待できる。

**キーワード：** 希土類添加半導体、窒化ガリウム、ユウロピウム、価数、XAFS

### 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。現在の赤色 LED には、GaN 系材料ではなく、GaAs 基板上に成長した AlGaInP が用いられている。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、半導体微細加工を活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。

GaN 系材料による赤色 LED の実現に向けて、青色や緑色 LED において活性層に用いられている InGaN の高 In 組成化の研究が行われている。しかしながら、InGaN/GaN 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、GaN:Eu を活性層とした GaN 系 LED の室温動作を世界に先駆けて実現している[1][2]。GaN 系赤色 LED の実現に向けて、現状はサブ mW の光出力[3]を mW 程度まで増大させることに課題が絞られている。

Eu 発光は、添加された Eu イオンの価数やその周辺局所構造に起因する結晶場によって、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っている。これまでに、GaN:Eu に Mg などの不純物を意図的に添加することで、Eu 発光強度が増大することを見出している[4]。最近、窒素中でアニールすることで消光する Eu,Mg 共添加 GaN に替わり[5]、Zn 共添加を行うために 700°C 程度の低温で GaN:Eu を作製したところ、三価の Eu イオンに起因する赤色領域の他、これまで観測されていなかった青色領域で発光を示すことがわかった。二価の Eu イオンは青色領域に光学遷移を有することから、二価の Eu イオンの形成は、三価の Eu イオンによる赤色領域の発光に大きな影響を与える。そこで、低温成長による Eu 添加条件に対する Eu イオンの価数変化を XAFS 測定により明らかにすることを目的とした。

### 実験：

試料は、OMVPE 法により作製した。試料構造は、サファイア基板上に低温 GaN バッファ層を成長し、続いて無添加 GaN バッファ層、さらに、GaN:Eu 層を 300 nm 成長し、最後に無添加 GaN

キャップ層を 30 nm 成長した。Eu 原料には、分子構造中に酸素を含まない  $\text{EuCp}^{\text{pm}_2}$  を用いた。これまでの XAFS 測定の結果から、成長後の表面には Eu を含む析出物が形成され、GaN 中に添加された Eu イオンのスペクトルが得られない[6]。そのため、成長後に塩酸で 10 分間の表面処理を実施し、Eu を含む析出物を取り除いた試料について XAFS 測定を行った。XAFS 測定は、BL14B2 にて Eu の  $L_{\text{III}}$  吸収端に対して行い、19 素子 Ge 半導体検出器(19SSD)を用いて蛍光法により入射 X 線と試料面の間の角度が  $3^\circ$  の条件にて測定した。XAFS 解析には、XAS(X-ray absorption spectroscopy)データ処理・解析パッケージ Demeter[7]を用いた。Eu 濃度は、SIMS 測定により求めた Eu 濃度が既知の標準試料と蛍光 X 線強度を比較することで測定した。

### 結果および考察：

作製した試料の Eu 濃度を、表 1、表 2 に示す。Eu 濃度は、成長温度の低下と共に減少する傾向が観察された。一方、共添加不純物に対しては、顕著な依存性は観察されなかった。

図 1 に GaN:Eu 試料の成長温度に対する XANES スペクトルの依存性を示す。これまでの測定において、 $960^\circ\text{C}$  付近で成長した GaN:Eu では、二価のピークが観察されるエネルギー位置でごくわずかに信号強度の増加が観察されたのみであった。それに対して、今回測定した成長温度  $650\sim 800^\circ\text{C}$  の GaN:Eu 試料では、すべての試料において二価のピーク強度の明瞭な増大が観察された。これらの成長温度依存性は、低温成長によって、意図的には添加していない酸素(O)が GaN:Eu 中に不純物として添加されたためと考えられる。二価の Eu イオンを示す信号強度は、成長温度  $700\sim 800^\circ\text{C}$  付近で最大となり、さらに成長温度を低下させると減少した。このことは、低温成長によりアクセプタとして働く炭素(C)や Ga 空孔、または深い欠陥準位が導入され、キャリア補償によって二価の Eu イオンが形成されにくくなったためと考えられる。

図 2 に XANES スペクトルの共添加した不純物に対する依存性を示す。二価の Eu イオンを示すピーク強度に着目すると、GaN:Eu,Zn が最も強度が低く、GaN:Eu,Zn,O、GaN:Eu、GaN:Eu,O の順に強度が高くなった。GaN において、Zn はアクセプタ、O はドナーとして働くことから、試料ごとにフェルミ準位の位置が異なることが原因と考えられる。このため、ドナーである O を添加することでフェルミ準位が伝導帯に近くなることで、二価の Eu イオンが形成されやすくなったことを示唆している。

表 1. 成長温度依存性シリーズの Eu 濃度

Sample number	Growth temperature ( $^\circ\text{C}$ )	Eu concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )
GN1562	650	$1.4 \times 10^{19}$
GN1564	700	$1.3 \times 10^{19}$
GN1565	750	$2.1 \times 10^{19}$
GN1561	800	$2.6 \times 10^{19}$

表 2. 共添加不純物依存性シリーズの Eu 濃度

Sample number	Material	Eu concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )
GN1213	GaN:Eu,Zn	$5.0 \times 10^{19}$
GN1220	GaN:Eu,Zn,O	$4.9 \times 10^{19}$
GN1223	GaN:Eu	$3.9 \times 10^{19}$
GN1224	GaN:Eu,O	$4.0 \times 10^{19}$

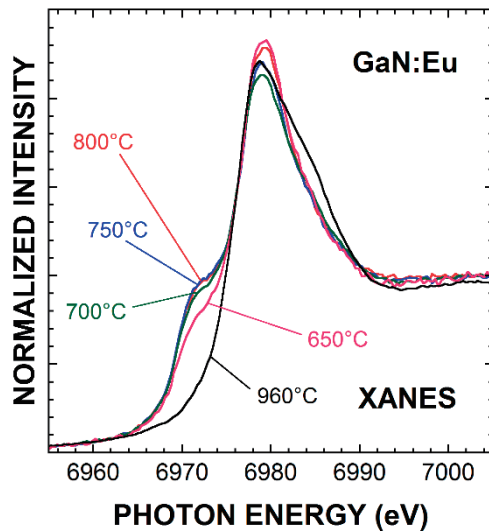


図 1. 低温成長 GaN:Eu における XAFS スペクトルの成長温度依存性

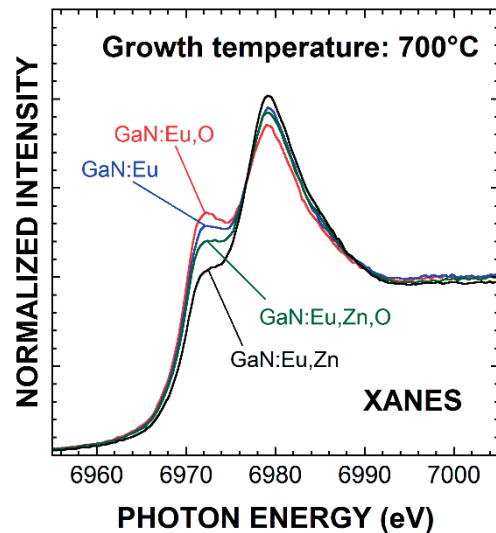


図 2. 低温成長 GaN:Eu における XAFS スペクトルの共添加不純物に対する依存性

#### 今後の課題：

これまでの三価の Eu イオンによる赤色発光を利用した新しいタイプの LED を開発する中で、二価の Eu イオンができる条件として、GaN:Eu の低温成長を見出した。また、Zn や O 不純物を添加することで、二価の Eu イオンの割合を変化させることができることがわかった。さらに、GaN において一般的に用いられる Si 添加、Mg 添加により Eu イオンの価数制御ができれば、Eu イオンの価数制御による発光色変化など、GaN:Eu 系新たな利用方法が期待される。

#### 参考文献：

- [1] A. Nishikawa et al., *Appl. Phys. Exp.*, **2**, 071004 (2009).
- [2] A. Nishikawa et al., *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 051113 (2010).
- [3] Y. Fujiwara, V. Dierolf, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 05FA13 (2014).
- [4] D. Lee et al., *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 171904 (2012).
- [5] D. Lee et al., *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 141904 (2013).
- [6] 藤原康文 他、SPring-8 利用研究成果集 Vol.3 No.1 B, 2013B1579.
- [7] B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, **12**, 537 (2005).