

## 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(V)

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

藤原 康文<sup>a</sup>, 西川 敦<sup>a</sup>, 李 東建<sup>a</sup>, 川淵 昂佑<sup>a</sup>, 大淵 博宣<sup>b</sup>, 本間 徹生<sup>b</sup>  
Yasufumi Fujiwara<sup>a</sup>, Atsushi Nishikawa<sup>a</sup>, Dongun Lee<sup>a</sup>, Kosuke Kawabata<sup>a</sup>,  
Hironori Ofuchi<sup>b</sup>, Tetsuo Honma<sup>b</sup>

<sup>a</sup>大阪大学, <sup>b</sup>(財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Osaka University, <sup>b</sup>JASRI

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、成長圧力を変化させることにより Eu イオン周辺局所構造との相関を明らかにした。具体的には、成長圧力が減少することにより Eu イオンの第二近接原子である Ga の位置揺らぎが大きくなることが分かった。これら周辺局所構造の変化はフォトルミネセンス測定における発光ピークのブロード化と相関がある。この結果は V 族原料と III 族原料の供給比(V/III 比)を最適値より増加させて成長した Eu 添加 GaN 試料の傾向と同様であり、V/III 比の最適値は成長圧力によって変化することがわかった。

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。V/III 比 (III 族原料である TMGa に対する、V 族原料である NH<sub>3</sub> のモル比) を 6400 と固定し、Eu 添加 GaN 層成長時の成長圧力を 40, 70, 100 kPa 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、40 kPa にて成長した試料からは発光ピークのブロード化 (半値幅 3.60 nm、100 kPa 試料のものは 2.17 nm) 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 に成長圧力を 40, 70, 100 kPa と変化させて作製した Eu 添加 GaN における放射光蛍光 X 線測定結果を示す。蛍光 X 線強度は Eu 濃度に比例しており、成長圧力を低下させることによって Eu 濃度が増加することがわかった。SIMS 測定によって Eu 濃度が同定されている試料を標準試料として、今回作製した試料の Eu 濃度を計算すると成長圧力の減少により、 $5.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (100 kPa) から  $9.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (40 kPa) と Eu 濃度が増大していることがわかった。これは、減圧条件にて成長を行うことによって、Eu 有機原料の飽和蒸気圧が増大し、Eu 供給量が増大したためであると考えられる。

次に、上記 3 試料について XAFS 測定を行い、その動径構造関数を図 2 に示す。成長圧力を 40 kPa とすることにより第二近接原子である Ga のピークが顕著に減少した。カーブフィッティングの結果、成長圧力 40 kPa の試料の Debye-Waller 因子が約 0.10 Å と他の 2 試料の値約 0.08 Å に比べて増大しており、Ga の位置揺らぎが増大していることが分かった。PL 測定による発光スペクトルは 40 kPa では顕著なブロード化が見られることから、上述した Eu 周辺局所構造の変化が PL 特性に強く影響を与えていることがわかった。この関係は図 3 に示すように V/III 比を最適値(6400)より 9600 へ増加させたときにも同様に観測されているため、減圧条件における結晶成長では実効的な V/III 比が変化している可能性があり、成長圧力ごとに V/III 比を最適化する必要があることがわかった。

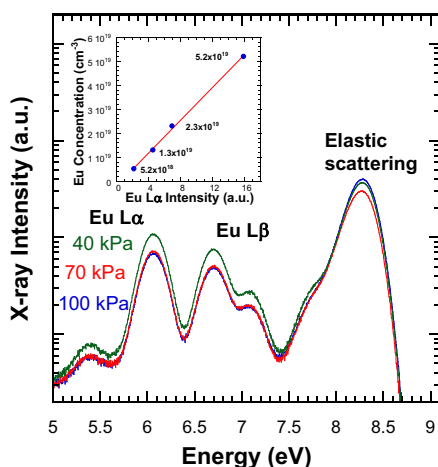


図 1. 放射光蛍光 X 線による Eu 濃度の成長圧力依存性 (挿入図：標準試料による校正曲線)

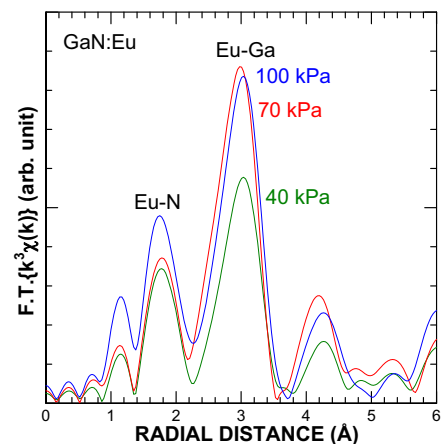


図 2. 40, 70, 100 kPa にて作製した Eu 添加 GaN における動径構造関数

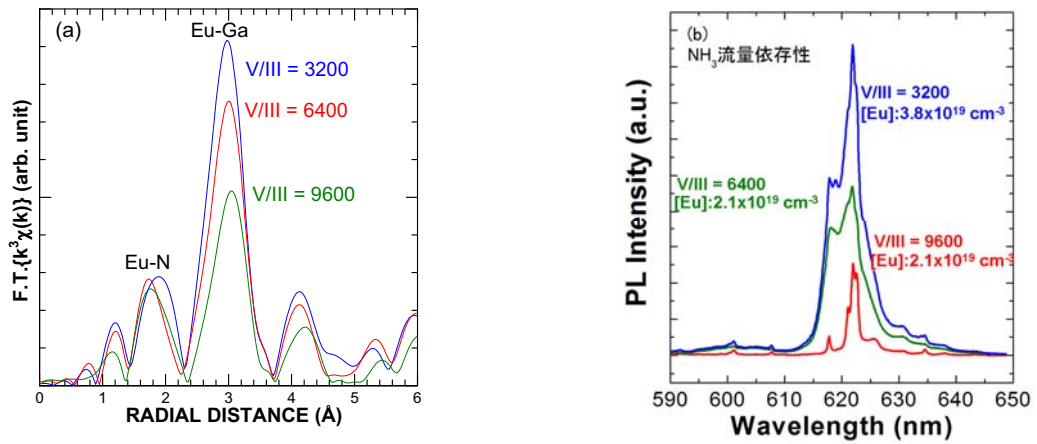


図 3. V/III 比を変化させた Eu 添加 GaN における  
(a)動径構造関数、(b)フォトルミネセンススペクトル

#### 今後の課題：

今回の測定結果により、成長圧力を減少させることにより Eu 濃度が増大し、第二近接原子である Ga の位置揺らぎが増大することが明らかとなった。また、この周辺局所構造の変化はフォトルミネセンスピーク幅に強く影響を与える。V/III 比を変化させた試料と合わせて考察すると、成長条件が変化したときの実効的な V/III 比が Eu 発光に強く影響することがわかるため、Eu イオンによる高輝度発光を実現するためには高 Eu 濃度が実現できる減圧条件において、さらなる V/III 比の最適化が重要である。

#### 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).