

2011B1966

BL14B2

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(VII)

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

藤原 康文^a, 李 東建^a, 若松 龍太^a, 松野 孝則^a, 瀬野 裕三^a
大淵 博宣^b, 本間 徹生^b

Yasufumi Fujiwara^a, Dong-gun Lee^a, Ryuta Wakamatsu^a, Takanori Matsuno^a, Yuzo Seno^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

有機金属気相エピタキシャル法により作製した Eu,Mg 共添加 GaN および Eu,Mg,Si 共添加 GaN について X 線吸収微細構造(XAFS)測定を行った。Eu,Mg 共添加の場合、フォトルミネッセンス測定では Mg 共添加により新しい Eu 発光中心が形成され、Eu 発光強度の増大が観測された。XAFS 測定では Eu は基本的に Ga サイトに置換するが、Eu 周辺局所構造の揺らぎが増大することが明らかになった。一方、Eu,Mg,Si 共添加の場合、フォトルミネッセンス測定では Si を共添加することにより新たな発光が観測されるが、Eu-Mg 特有の発光中心は減少、消滅する。対応する XAFS 測定では、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明らかになった。

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 基板上に成長した 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(以下、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 (GaN:Eu)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およ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 GaN:Eu」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 GaN:Eu 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]。現状では、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。我々は局所構造の制御のために不純物共添加を用いた。GaN:Eu に Mg を共添加することにより Eu 発光強度が増大したが、まだそのメカニズムが明らかになっていない^[3]。不純物の共添加が Eu 周辺局所構造を変化させ、Eu 発光強度が増大したと考えられる。そのため、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。本研究では、有機金属気相エピタキシャル法により作製した Eu,Mg 共添加 GaN (GaN:Eu,Mg)および

Eu,Mg,Si 共添加 GaN (GaN:Eu,Mg,Si)について X 線吸収微細構造(XAFS)測定を行った。

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(以下、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。XAFS 解析には、XAFS 解析ソフト Athena、Artemis^[4]、および FEFF8.4^[5]を用いた。

結果および考察：

XAFS 測定において、GaN:Eu に Mg を添加すると、Debye-Waller 因子が大きくなり、Eu の周辺局所構造の揺らぎが大きくなることは既に明らかにしている^[6]。この GaN:Eu,Mg では、Eu 原料を通過する H_2 キャリア流量を変化させた場合、観測される Eu 発光強度が Eu のキャリア流量と比例して変化しなかった。各試料について蛍光 X 線強度により Eu 濃度を求めたところ、Eu 発光強度は Eu 濃度と比例することが明らかになった。また、キャリア流量を 0.1 slm (standard liter/min)から 1.9 slm まで変化させたにも関わらず、Eu 濃度は $3.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ から $1.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ までの変化であった。一方、図 1 で示すように Mg 共添加によって Eu は GaN 中に取り込まれやすくなっている。

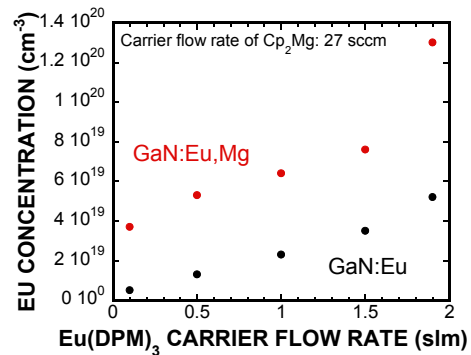


図 1. Mg 共添加による Eu 濃度の Eu(DPM)₃ キャリア流量依存性

図 2 に GaN:Eu,Mg における Eu 添加濃度に対する PL スペクトル変化を示す。Eu 添加量の増加に対して Mg 共添加により現れた Eu-Mg 発光中心による発光強度(619 nm ~ 620 nm)は変化せず、

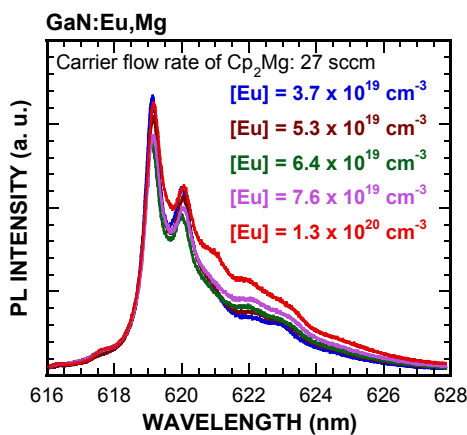


図 2. GaN:Eu,Mg で観測される PL スペクトルの Eu 添加濃度依存性

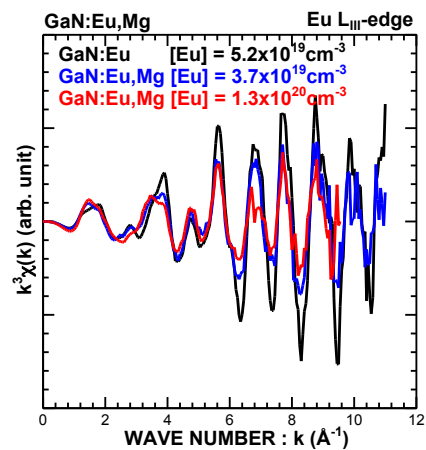


図 3. GaN:Eu および GaN:Eu,Mg ([Eu] = $3.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $1.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, [Mg] = $2.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) で得られた規格化 EXAFS の Eu 添加濃度依存性

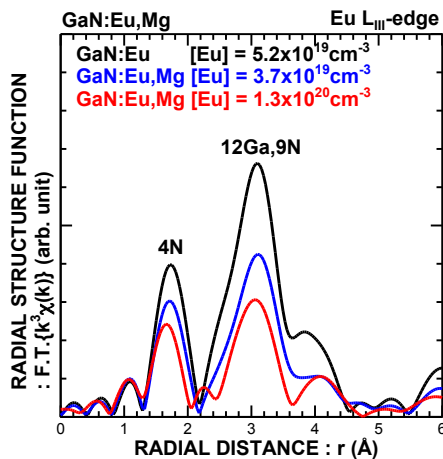


図4. GaN:Eu および GaN:Eu,Mg ($[Eu] = 3.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $1.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $[Mg] = 2.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) で得られた動径構造関数の Eu 添加濃度依存性 (フーリエ変換範囲: $k = 2.0 \sim 9.0 \text{ \AA}^{-1}$)

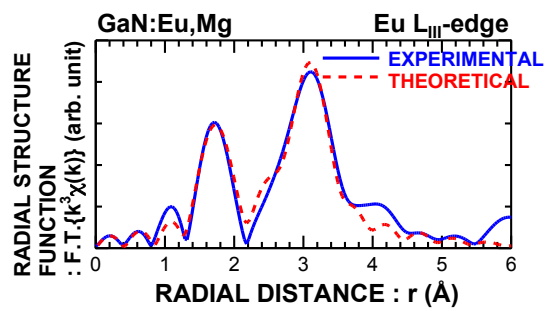


図5. GaN:Eu,Mg ($[Eu] = 3.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $[Mg] = 2.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) のカーブフィッティング結果 (カーブフィッティング範囲: $r = 1.3 \sim 3.6 \text{ \AA}$)

他の発光が増えることがわかる。この PL スペクトルの変化が Eu 周辺局所構造にどのように反映されるかを確認するために EXAFS 測定を行った。図3に各試料の規格化 EXAFS を示す。各試料のスペクトルを比較すると、EXAFS 振動の周期に大きな違いは見られないが、振幅の高波数での減衰が Mg 無添加試料に比べて Mg 添加試料の方が大きいことが分かった。次に、図3の規格化 EXAFS をフーリエ変換した後には得られる動径構造関数を図4に示す。いずれの試料においても 1.7 Å、3.0 Å 付近に明瞭なピークが現れている。Mg 添加の有無、および Eu 濃度の違いに対してピーク位置に変化は見られなかった。しかしながら、Mg の添加、および GaN:Eu,Mg 試料での Eu 濃度の増加に対し、ピーク高さが低くなっていることが分かった。

各試料の構造パラメータを得るために図4の動径構造関数に対しカーブフィッティングを行った。図5にカーブフィッティング結果の一例を示す。カーブフィッティングの結果、今回測定した GaN:Eu 試料および GaN:Eu,Mg 試料のいずれに対しても Ga サイト置換型モデルが最もよくフィットした。この際、配位数を固定(第一近接 N : 4、第二近接 Ga : 12、第三近接 N : 9)してフィッティングを行った。このため、Eu 濃度 $1.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の GaN:Eu,Mg の試料でも添加された Eu は基本的に Ga サイトを置換していると考えられる。カーブフィッティングで得られた GaN:Eu,Mg の第二近接 Ga 原子の Debye-Waller 因子を比較すると、Eu 濃度 $3.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ および $1.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の試料ではそれぞれ $\sigma_{Eu-Ga}^2 = 0.013 \pm 0.002 \text{ \AA}^2$ 、 $0.015 \pm 0.002 \text{ \AA}^2$ となった。GaN:Eu 試料の第二近接 Ga 原子の Debye-Waller 因子 $\sigma_{Eu-Ga}^2 = 0.009 \pm 0.001 \text{ \AA}^2$ より大きい値を示すものの、Eu 濃度に対する有意な違いは見られなかった。この結果から、Eu 濃度の増加に対して GaN:Eu,Mg 試料中の Eu の第二近接 Ga の位置揺らぎは有意な違いは生じていないと考えられる。

一方、GaN:Eu,Mg にさらに Si を共添加した GaN:Eu,Mg,Si において Si 添加量を 0 から 24 sccm (sccm: standard cc/min) まで変化させた時の PL スペクトルを図6に示す。これらのサンプルの Eu 濃度は 10^{19} cm^{-3} 中半から 10^{20} cm^{-3} 前半程度であり、Mg 濃度は 10^{19} cm^{-3} 程度であると考えられる。Si 共添加によって、さらに新しい発光が観察され、Si 流量の増大に伴い Mg 共添加により形成された Eu-Mg 発光中心に起因する特有のピーク (619 nm ~ 620 nm) が減少し、消失することがわかる。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。それに伴い、図7で示すように Si 流量 12 sccm の場合、第二近接原子に起因するピーク強度が増大する。この振る舞いは第二近接 Ga 原子の Debye-Waller 因子の減少 ($\sigma_{Eu-Ga}^2 = 0.011 \pm 0.002 \text{ \AA}^2 \rightarrow 0.006 \pm 0.001 \text{ \AA}^2$) 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。さらに Si 流量を 24 sccm まで増やすと、発光スペクトルの変化に比べて Eu 周辺局所構造の顕著な変化が現れなかった。このことは Si 添加量の増加に伴い、Eu-Mg-Si 複合体を形成しない Si が存在し始めることを意味している。Si のみを共添加した

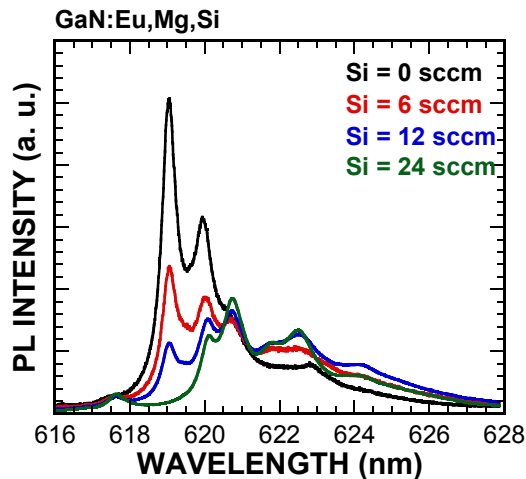


図 6. GaN:Eu,Mg,Si で観測される室温 PL スペクトルの Si 添加量依存性

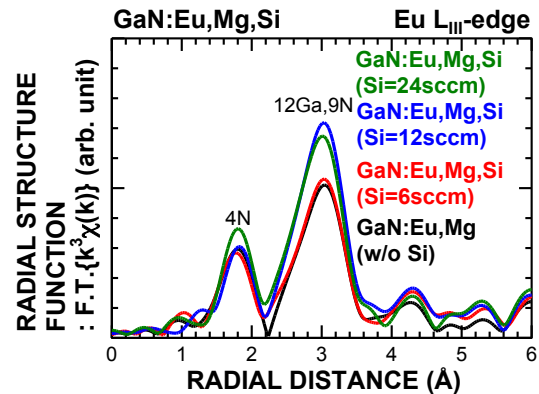


図 7. GaN:Eu,Mg,Si で観測される動径構造関数の Si 添加量依存性(フーリエ変換範囲: $r = 2.0 \sim 10.5 \text{ \AA}$)

GaN:Eu,Si では Eu 発光強度が激減することがわかっているため、共添加する Mg と Si の割合を制御することが今後の課題である。

まとめと今後の予定 :

GaN:Eu,Mg において、Eu と Mg の添加量が Eu 周辺局所構造に及ぼす影響を調べた。Mg 共添加により Eu の取り込みメカニズムが変化し、Eu 原料のキャリア流量を変えても添加される Eu 濃度は大きく変わらなかった。また、XAFS 測定では、Eu は基本的に Ga サイトに置換し、Eu のみの添加に比べ、Eu の第二近接原子の位置揺らぎは増大するが、Eu 添加濃度の増大に対し有意な違いは見られなかった。一方、GaN:Eu,Mg,Si においては、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が、過剰に Si を共添加しても Eu 周辺局所構造に大きな変化が現れなかったことから、最適な Si 濃度を明らかにする必要がある。今後、Mg と Si の供給比を最適化すること、FME (flow-rate modulation epitaxy)等を適用して、添加した不純物が Eu 周辺局所構造制御にのみ機能させることを目指す予定である。

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, 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] 藤原康文, 李東建, 川津昂佑, 松野孝則, 長谷川亮介, 西川敦, 大淵博宣, 本間徹生, 重点産業利用課題実施報告書(課題番号 2011B1809).

© JASRI

(Received: May 8, 2012; Accepted: March 8, 2013; Published: June 28, 2013)