

## X線吸収微細構造測定による Eu,Mg 共添加 AlGaN における Eu イオンの 周辺局所構造

### Local Structures around Eu Ions in Eu,Mg Codoped AlGaN Studied by X-ray Absorption Fine Structure

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

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

<sup>a</sup>大阪大学, <sup>b</sup>(公財)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(OMVPE)法により作製した Eu,Mg 共添加 AlGaN について X 線吸収微細構造(XAFS)測定を行った。Eu,Mg 共添加 GaN にて現れる熱処理による消光を防ぐために母体にバンドギャップを増加できる AlGaInP を用いた。フォトルミネッセンス(PL)測定では母体の Al 組成の増加に従い Mg 共添加により形成された新しい Eu 発光中心が消えてしまうものの、熱処理による消光もなくなった。XAFS 測定の解析は、Mg 共添加により、動径構造関数の第一近接ピーク位置の高結合長側へのシフトと三価の Eu の増加を示し、III 族サイト置換型とは異なる構造が混在していることが示唆された。

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。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 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 $\mu$ 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[3]、窒素雰囲気での熱処理により消光する現象が観察された[4]。この熱処理による消光を防ぐために、母体である GaN に Al を添加し、母体のバンドギャップを増やすことによって Mg アクセプタの活性化を抑制することを試みた。その結果、発光スペクトルは Mg 共添加の効果よりも母体の Al 組成の効果が支配的であった。しかし、発光スペクトルだけで

は、実際 Mg が AlGa<sub>x</sub>N 中の Eu 周辺局所構造に影響しているのか断定できない。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 AlGa<sub>x</sub>N(AlGa<sub>x</sub>N:Eu, Mg) について X 線吸収微細構造(XAFS)測定を行い、Eu 添加 AlGa<sub>x</sub>N(AlGa<sub>x</sub>N:Eu) との結果を比較することによって Mg 共添加の効果を評価した。

### 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, Mg 共添加 Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 層を 300 nm 積層したものである。Eu と Mg をそれぞれ 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> 前半添加した Eu, Mg 共添加 Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N:Eu, Mg) 試料と、Mg を共添加していない Eu 添加 Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N:Eu) 試料を比較した。また、Al 組成  $x$  を 0, 0.24, 0.4 に変えながら熱処理による消光の度合いを評価した。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、Al 組成 0 以外の AlGa<sub>x</sub>N:Eu, Mg では Mg 共添加に起因する発光ピークが非常に弱くなった。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ビームライン BL14B2 にて XAFS 測定を行った。尚、XAFS 測定には Eu の L<sub>III</sub> 吸収端を用い、いずれの試料も蛍光法にて行った。検出器は 19SSD を用い、X 線入射角は 3 度とした。XAFS 解析には、XAFS 解析ソフト Athena, Artemis[5]、及び FEFF8.4[6]を用いた。

### 結果および考察：

これまでの GaN:Eu, Mg では、Mg の添加効果により新しい Eu 発光中心(Eu-Mg 発光中心)が形成されて高い発光強度を示すものの、窒素雰囲気にて 800°C・10 分間の熱処理を施すことにより、その発光強度は 1 割程度に減少した。この窒素雰囲気中の熱処理によって消光した試料に対して、アンモニア雰囲気にて 800°C・10 分間の熱処理を施すことにより、発光強度は as-grown 試料の 7~8 割まで回復した。このような熱処理により Eu-Mg 発光中心が消光・回復する原因は、アクセプタである Mg の活性化・不活性化がそれぞれ関係していると考えられる。そこで、窒素雰囲気中の熱処理によって Mg アクセプタを活性化させないための試みとして、母体材料を GaN から AlGa<sub>x</sub>N に変えた試料を作製した。AlGa<sub>x</sub>N 中の Mg アクセプタは、Al 組成が高くなるほど活性化しにくいことから、窒素雰囲気中の熱処理による消光の抑制が期待できる。作製した AlGa<sub>x</sub>N:Eu, Mg 試料に対して窒素雰囲気中の熱処理を施したところ、最も Al 組成の高い Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>N:Eu, Mg において期待通りに Eu 発光の熱処理による消光が抑制された。Al 組成 24% ( $x=0.24$ ) と 40% ( $x=0.4$ ) の AlGa<sub>x</sub>N:Eu, Mg に対して熱処理前後の PL スペクトルを図 1 に示す。

しかしながら、AlGa<sub>x</sub>N:Eu, Mg では、Mg 共添加による発光強度増大効果が表れないことがわかった。そこで、XAFS 測定により Eu, Mg 共添加 AlGa<sub>x</sub>N が Eu 周辺局所構造に及ぼしている影響を Al 組成 0, 0.24, 0.4 に対して調べた。

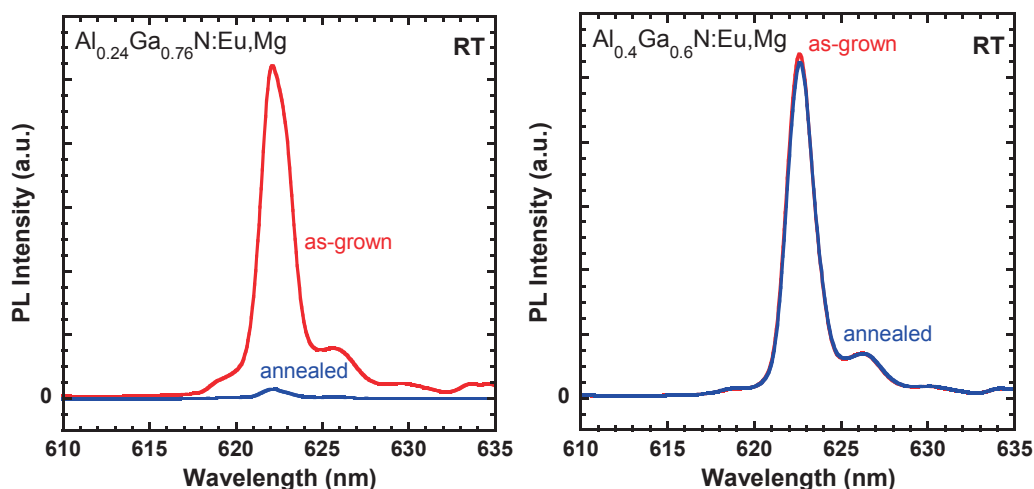


図 1. Al 組成 24%(左)と 40%(右)の AlGa<sub>x</sub>N:Eu, Mg における熱処理による Eu 発光の消光

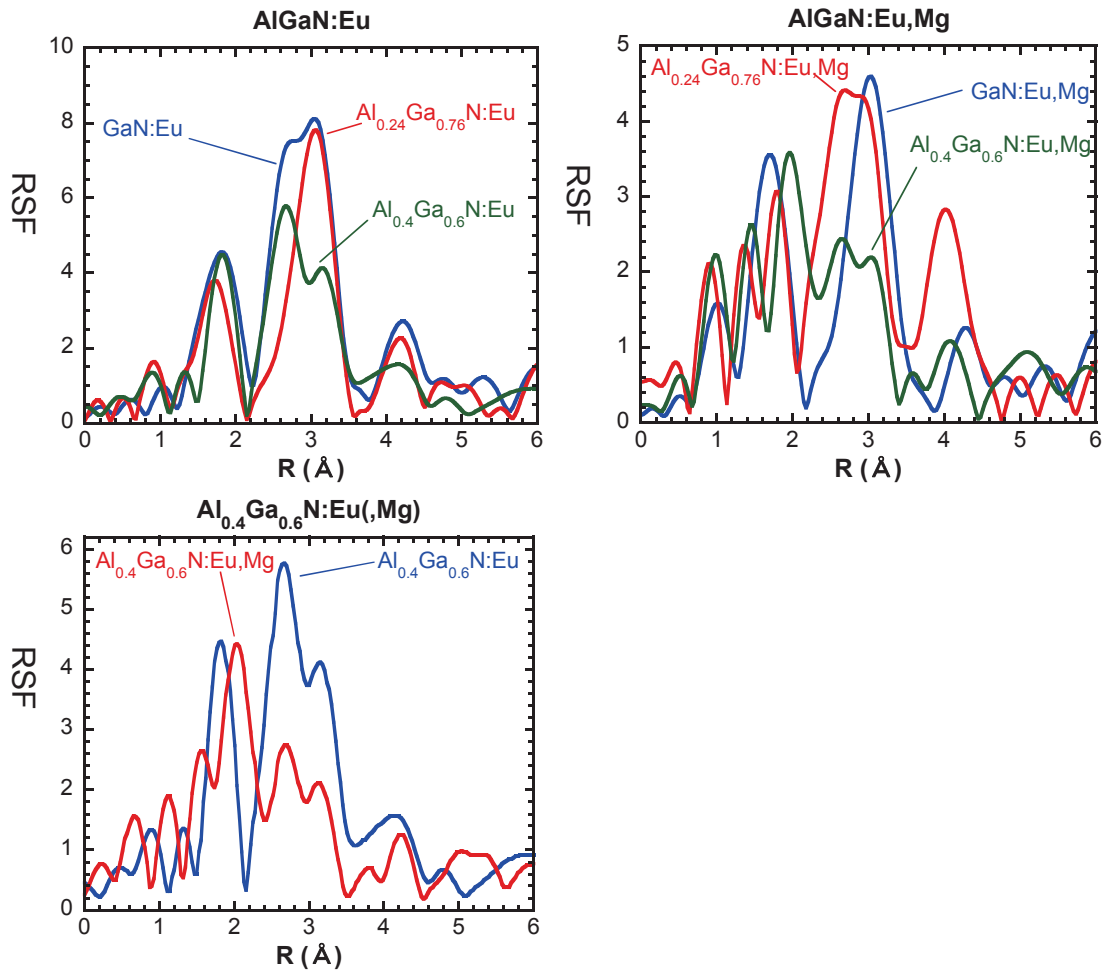


図 2.  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Eu}$ (左上)と  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Eu},\text{Mg}$ (右上)、 $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}:\text{Eu},\text{Mg}$ (左下)の動径構造関数 (Radial Structure Function :RSF) (XAFS 測定は Eu の  $L_{III}$  吸収端を用いた)。

XAFS 測定から得られた動径分布を図 2 に示す。Al 組成 0.4 の試料では、他の Al 組成の試料と比較して Mg 添加の有無にかかわらず、Al 組成の低い試料よりも動径分布の第一近接ピーク位置が高結合長側にシフトしていることがわかった。カーブフィッティングの結果、Al 組成の低い試料の Eu-N の結合長が約 2.2 Å であるのに対し、Al 組成 0.4 の Mg 無添加  $\text{AlGaIn}:\text{Eu}$  において結合長は約 2.25 Å と長いことがわかった。さらに Mg 共添加  $\text{AlGaIn}:\text{Eu}$  試料では、Mg 無添加の試料と比べて結合長が約 2.4 Å と長くなることがわかった。

Eu 添加  $\text{AlGaIn}$  では、XANES スペクトルから二価の Eu の存在が観察されていた。ところが、Eu,Mg 共添加  $\text{AlGaIn}$  では、図 3 に示すように XANES スペクトルにおいて二価の Eu を示すホワイトラインの強度は弱く、三価の Eu によるピークが強くなった。これらのことから、Al 組成 0.4 の Eu 添加  $\text{AlGaIn}$  試料において第一近接原子間距離が長くなる理由は、イオン半径が三価よりも大きな二価の Eu 形成によるものではなく、III 族サイト置換型とは異なる構造が混在しているためであることが示唆された。形成されている構造については、結合長の変化が観察される試料が少ないために断定するまでには至らず、今後の課題である。

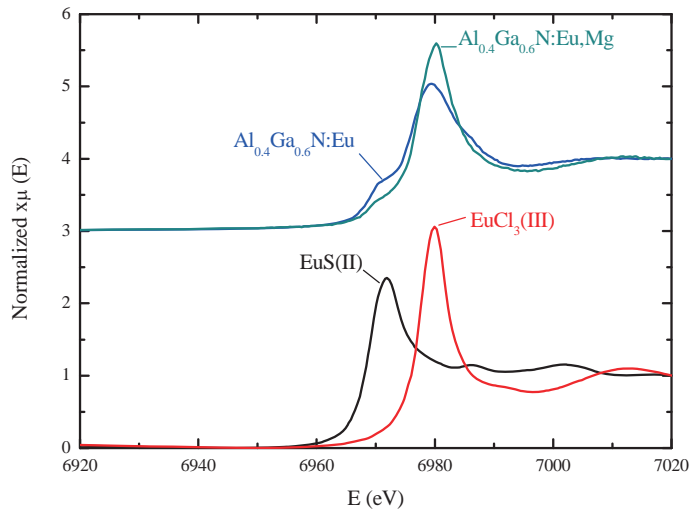


図 3.  $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}:\text{Eu},\text{Mg}$  と  $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}:\text{Eu}$  の XANES スペクトル

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] D. Lee, R. Wakamatu, A. Koizumi, Y. Terai, J. Poplawsky, V. Dierolf, and Y. Fujiwara (to be submitted).
- [5] B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **12**, 537 (2005).
- [6] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson, *Phys. Rev. B* **58**, 7565 (1998).