

**X線吸収微細構造測定による流量変調エピタキシャル成長した
Eu 添加 GaN における Eu イオンの周辺局所構造の評価
Local Structures around Eu Ions in GaN Grown using
Flow-Rate Modulation Epitaxy Studied by X-ray Absorption Fine Structure**

藤原 康文^a, 小泉 淳^a, 松野 孝則^a, 李 東建^a, 若松 龍太^a, 長谷川 亮介^a,
大淵 博宣^b, 本間 徹生^b
Yasufumi Fujiwara^a, Atsushi Koizumi^a, Takanori Matsuno^a, Dong-gun Lee^a, Ryuta Wakamatsu^a,
Ryosuke Hasegawa^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

Eu 添加 GaN による赤色発光ダイオードの高輝度化を目的として、高濃度 Eu 添加と Eu 原子周辺局所構造の制御技術の確立を目指している。本実験では、高濃度 Eu 添加と良好な表面モフォロジーを両立できる可能性を見いだした、成長と成長中断を交互に繰り返す流量変調エピタキシーを施した試料について、その成長中断時間の長さが GaN に添加された Eu 濃度や表面モフォロジー、Eu 周辺局所構造に与える影響を調べた。Eu L_{III} 吸収端近傍の XAFS 測定から求めた動径構造関数は、成長中断時間が長くなるにつれて、Eu の第二近接原子である Ga に対応するピークの強度が減少する傾向が観察された。このような第二近接におけるピーク強度の減少は、これまでの測定結果から Eu 原子周辺局所構造として様々な構造を含む乱れた構造であることを示していると考えられ、NH₃ 流量を増加させた場合と同様な Eu 周辺局所構造の変化が生じていることがわかった。

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、流量変調エピタキシャル成長

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 InGaN 混晶系のバンドギャップを小さくするために InGaN の高 In 組成化を目指してきた。しかしながら、InGaN/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いだしている[3]。その発光強度が増大する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 原子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。意図的な不純物添加の他に、GaN(0001)面とは異なる面方位を使用して結晶表面の結合手の違いを利用した手法や、流量変調エピタキシャル(Flow-rate Modulation Epitaxial: FME)法により、成長条件を大きく変えることによって、結晶中に取り込まれる Eu 濃度の増大と良好な表面モフォロジーの両

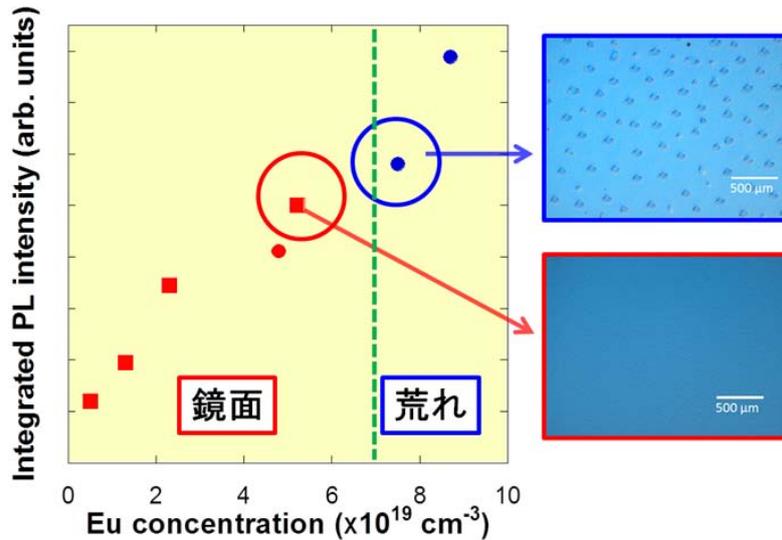


図 1. 連続成長 GaN:Eu における Eu 濃度と発光強度、表面モフォロジの関係。

立、導入される欠陥を利用した Eu 原子周辺局所構造の制御に取り組んでいる。

これまでの連続成長による高濃度 Eu 添加 GaN では、Eu 濃度の増加とともに発光強度の増大が観察されるものの、表面モフォロジの悪化が観察されている(図 1)。これに対して、FME 成長を行うことによって、表面モフォロジの良好な高濃度 Eu 添加 GaN を作製できる範囲を広げること成功している。フォトルミネッセンス(Photoluminescence: PL)測定においても、発光強度の増大が観察されているものの、成長中断時間を変化させることによって、PL スペクトルの形状変化が観察されている。このことは、支配的な発光センターの制御に応用できる可能性があり、Eu 濃度の増加に加えて、さらなる発光強度の増大が期待できる。そこで、FME 成長した Eu 添加 GaN の成長中断時間を変化させた試料について、Eu 原子周辺局所構造を XAFS 測定により調べた。

実験：

本実験では、有機金属気相エピタキシャル成長装置を用いて、サファイア基板に無添加 GaN 層を 1.7 μm 成長、その上に Eu 添加 GaN を作製する際に、NH₃ 流量を 2 SLM に固定し、Ga と Eu それぞれの有機金属原料である TMGa と Eu(DPM)₃ の流量をバルブの切替により変調した FME 成長を行った。Eu(DPM)₃ を供給している間の流量は 1.5 SLM として、TMGa と Eu(DPM)₃ を供給する時間を 10 秒に固定し、有機金属原料を供給しない成長中断時間を 0, 5, 10, 20 秒(0 秒は通常の

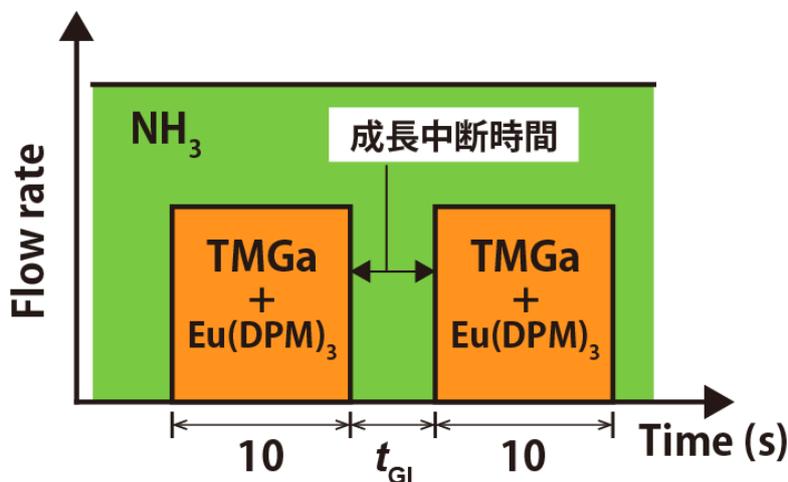


図 2. FME 成長時における Eu 添加 GaN の成長ガスシーケンス。

連続成長)と変化させた試料を作製した。成長と成長中断のサイクルは 180 回として、有機金属原料の総供給量を固定した。FME 成長時の成長ガスシーケンスを図 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 濃度を蛍光 X 線強度と標準試料との比較から求め、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：

Eu 添加 GaN の成長において、FME 成長を使用することで、通常の連続成長では表面平坦性の維持が困難な Eu 濃度である $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度の試料を表面平坦性を維持して作製可能となった。

FME 成長にて成長中断時間を変化させて作製した Eu 添加 GaN と、連続成長にて作製した Eu 添加 GaN の PL スペクトルを図3に示す。成長中断時間 10 秒の試料は、連続成長した Eu 添加 GaN 試料と比較して、積分強度で約 2 倍の発光強度が観察された。PL スペクトルの形状は、成長中断時間が長くなるにつれて、ブロードな発光を示した。このような PL スペクトルに現れるブロードな発光は、Eu がおかれる結晶場の異なるサイトを形成してしまうことを意味している。また、ブロードな発光は、これまでの実験において、 NH_3 流量を増加させた試料と $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ 流量を増加させた試料とで観察されている。

図 4 に FME 成長試料と連続成長試料の Eu L_{III} 吸収端の動径構造関数を示す。成長中断時間 0~10 秒の試料において、Eu と散乱原子の距離は同じであった。また、成長中断時間が長くなるにつれて、Eu の第二近接原子である Ga に対応する FT スペクトルのピーク強度が減少する傾向が見られた。このような傾向は乱れた構造の増加が考えられ、 NH_3 流量を増加させたときにも観察されている[6]。しかしながら、これまでに $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ 流量を増加させた試料では顕著な構造の乱れは観察されていないことから、FME 試料においては、成長中断時間を長くすることにより、Eu 周辺局所構造は NH_3 流量を増加させた場合と同様に構造が乱れていくことが分かった。

成長中断時間 20 秒の試料では、第一近接の Eu-N ピークに、やや短い側へのシフトが観察された。図 5 に示した XANES スペクトルは、成長中断時間 20 秒の試料において、他の試料よりもわずかに強いホワイトライン強度が観察され、高エネルギー側の肩がなくなっている。このことは、成長中断時間 20 秒の試料では、Ga 置換型構造の他に Eu イオン周辺の対称性の異なる構造がわずかに混在していることがわかる。図 6 に示すように EuN を大気に晒した試料(EuN air)と Eu_2O_3 において、成長中断時間 20 秒の試料と同様にホワイトライン強度の増加と高エネルギー側の肩の消失が観察されることから、これらがわずかに混在している構造の候補として挙げられる。また、EuN を大気に晒した試料において、図 6 のように EuN と Eu_2O_3 の等吸収点と一致しないことから、

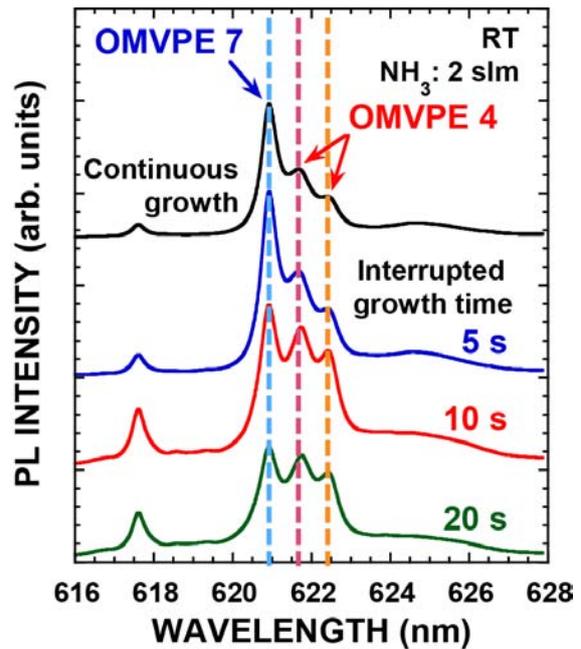


図 3. FME 成長 Eu 添加 GaN の PL スペクトルの成長中断時間依存性。

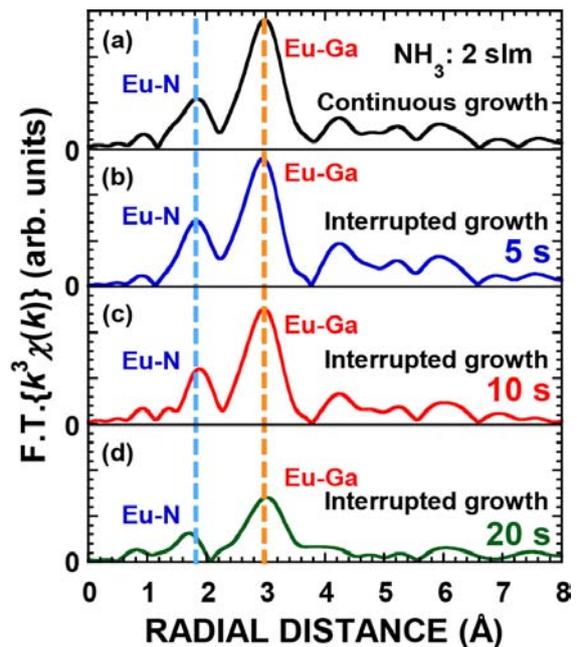


図 4. FME 成長の成長中断時間を変化させた Eu 添加 GaN の EXAFS $k^3\chi(k)$ スペクトル。

これら二つとは異なる構造であることがわかる。これがどのような構造であるかの決定は、X線回折などによる評価が必要であり、今後の課題となっている。

以上より、FME 成長を行うことによって高濃度 Eu 添加 GaN を比較的平坦に作製することに成功した。また、高濃度 Eu 添加であっても、主な Eu 原子周辺局所構造は連続成長の場合とほとんど変化しないものの、Eu 周辺局所構造の乱れの増加が観察された。さらに、成長中断時間 20 秒の試料において、Ga 置換型構造の他に、大気中に晒した EuN(ただし、EuN でも Eu_2O_3 でもない構造)又は Eu_2O_3 が混在している可能性が示された。

今後の課題：

今回の実験では、主に FME 成長を平坦性の向上に着目して実験を行ったものの、Eu の添加サイトの選択制御という視点で見れば、これまでにやってきた Si や Mg などの不純物添加との組み合わせにより、Eu とは無関係に添加されてしまう発光に寄与しない不純物を減少させることができる可能性が考えられる。発光に寄与するサイトが多数を占めれば、XAFS 測定により発光するサイトの情報をより引き出すことができるようになると期待される。

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] D. Lee, et al., *Appl. Phys. Lett.* **100**, 171904 (2012).
- [4] B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **12**, 537 (2005).
- [5] A. L. Ankudinov, et al., *Phys. Rev. B* **58**, 7565 (1998).
- [6] H. Ofuchi, et al., *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **9**, 51 (2011).

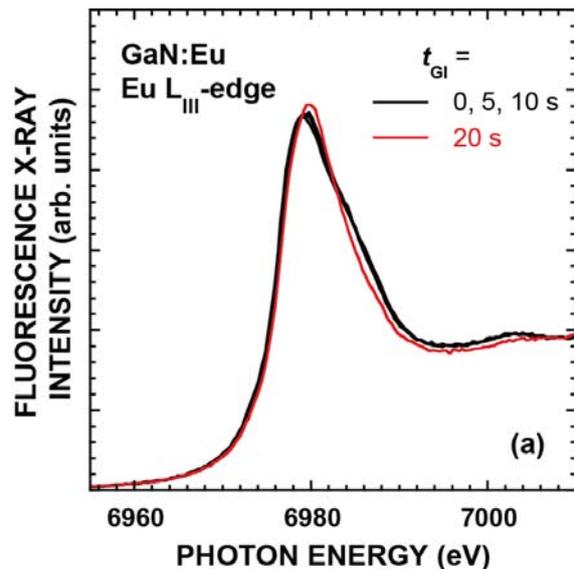


図 5. FME 成長の成長中断時間を变化させた Eu 添加 GaN の XANES スペクトル。

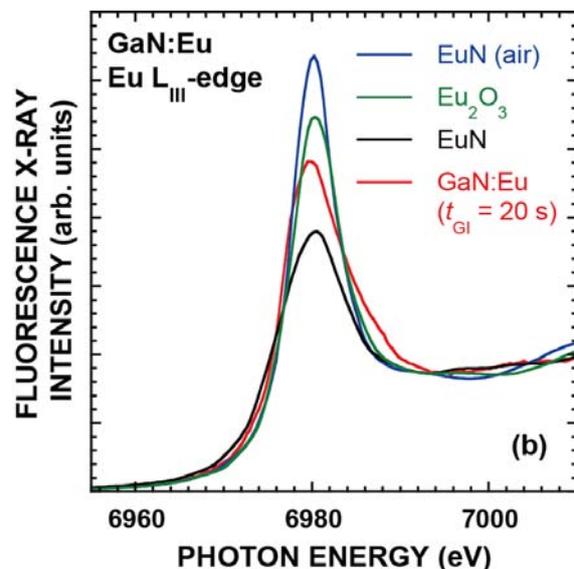


図 6. FME 成長 Eu 添加 GaN と大気中に晒した EuN、 Eu_2O_3 、EuN の XANES スペクトル。