

**X線吸収微細構造測定による
Eu変調ドーピング GaN の Eu イオン周辺局所構造評価
Local Structures around Eu Ions in Eu Modulation Doped GaN
Studied by X-ray Absorption Fine Structure**

小泉 淳^a, 藤原 康文^a, 朱 婉新^a, 松田 将明^a, 稲葉 智宏^a,
高野 翔太^a, 山中 柊平^a, 大淵 博宣^b, 本間 徹生^b
Atsushi Koizumi^a, Yasufumi Fujiwara^a, Wanxin Zhu^a, Masaaki Matsuda^a, Tomohiro Inaba^a,
Shota Takano^a, Shuhei Yamanaka^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(GaN:Eu)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 イオン周辺局所構造の制御技術の確立を目指している。従来は、有機金属気相エピタキシャル(OMVPE)法により GaN:Eu を連続的に作製してきた。今回、薄膜 GaN:Eu と無添加 GaN 層の交互成長を行ったところ、フォトルミネッセンス(PL)スペクトルにおいてブロードな発光が弱くなり、鋭い発光スペクトルの強度が増大した。試料の表面モフォロジーは平坦であったにも関わらず、XANES スペクトルのホワイトライン強度が強くなり、Eu を含む析出物が表面に存在していることが明らかとなった。エッチング前後の平均 Eu 濃度比較から、Eu は表面偏析を起していると考えられる。

キーワード： ユロピウム、窒化ガリウム、変調ドーピング、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 の実現に向けた研究は、青色・緑色 LED において活性層として用いられている InGaN の高 In 組成化が行われている。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、現状ではサブ 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きている。

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]。その発光強度が増大する理由は、励起効率が向上するためであり、添加した不純物が Eu イオンの近くにトラップ準位を形成し、キャリアを捕獲するためと考えられる[5]。GaN に添加された Eu イオンは、Ga サイトを置換して導入されるため、異なる発光中心は、Eu が Ga 空孔や N 空孔などの点欠陥と複合欠陥を形成していると考えられる。従来は、GaN:Eu を OMVPE 法により連続的に作製してきた。この場合は、Eu イオンと複合欠陥を作る Ga 空孔や N 空孔の密度は限られているため、Eu-Ga 空孔などを形成出来ない Eu により、さまざまな Eu イオン周辺局所構造が形成され、ブロードなスペクトルの原因と考えられる。薄膜 GaN:Eu と

無添加 GaN 層の交互成長を行ったところ、フォトルミネッセンススペクトルにおいてブロードな発光が弱くなり、鋭い発光スペクトルの強度が増大した。そこで、Eu-Ga 空孔ペアによる Eu イオン周辺局所構造の変化を XAFS 測定によって調べた。

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 層と無添加 GaN 層を交互に成長することによって Ga 空孔供給層を作製した。この際、GaN:Eu 層厚を 1, 2, 10 nm と変化させて Ga 空孔と複合欠陥を形成する Eu イオン数を変化させた。このときの無添加 GaN 層厚は 10 nm とした。さらに、GaN:Eu 層厚を 3 nm とし、無添加 GaN 層厚を 5, 7, 10 nm と変化させた試料も作製した。なお、作製に用いた有機 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、成長後の試料表面には Eu を含む析出物が形成され、添加された Eu 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 分間の表面処理を施し、析出物を

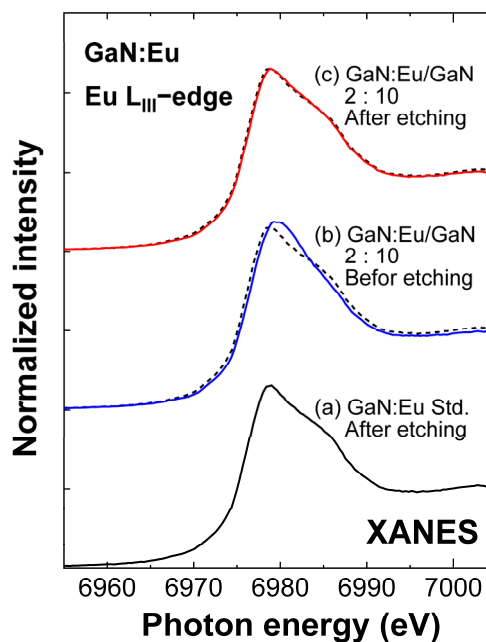


図 1. XANES スペクトル。(a) GaN:Eu 連続成長、(b) GaN:Eu/GaN 交互成長(エッチング前)、(c) GaN:Eu/GaN 交互成長(エッチング後)。比較のため、(a)の GaN:Eu 連続成長を点線で示した。

表 1. GaN:Eu/GaN 交互成長試料のエッチング前後の平均 Eu 濃度

試料番号	GaN:Eu 膜厚 (nm)	GaN 膜厚 (nm)	平均 Eu 濃度 (cm^{-3})	
			塩酸処理前	塩酸処理後
GN1272	1	10	2.5×10^{19}	1.7×10^{19}
GN1271	2	10	5.1×10^{19}	3.9×10^{19}
GN1291	10	10	9.7×10^{19}	6.9×10^{19}
GN1290	3	5	7.8×10^{19}	6.6×10^{19}
GN1289	3	7	7.1×10^{19}	5.7×10^{19}
GN1288	3	10	7.1×10^{19}	5.0×10^{19}

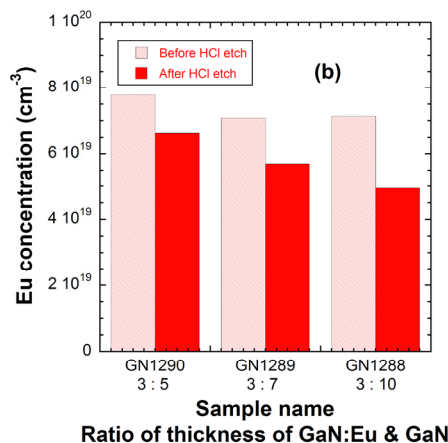
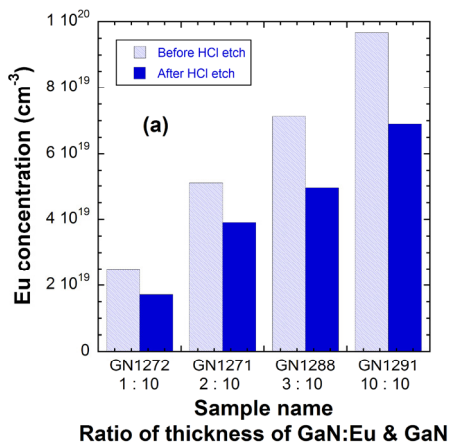


図 2. GaN:Eu/GaN 交互成長試料の Eu 濃度。(a) GaN:Eu 膜厚依存性、(b) GaN 膜厚依存性。

取り除いた後に XAFS 測定を行った。XAFS 測定は、BL14B2 にて Eu の L_{III} 吸収端に対して行い、19 素子 Ge 半導体検出器(19SSD)を用いて蛍光法にて入射 X 線と試料面の間の角度が 3° 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：

連続成長で GaN:Eu を成長した試料では、表面に Eu を含む析出物が現れ、XANES スペクトルにおいてホワイトライン強度の強いスペクトルが観測される。これまでの研究により、Eu を含む析出物は塩酸による表面処理により取り除くことができることがわかっている。今回の Eu 変調ドープした試料では、表面モフォロジーは平坦であったものの、塩酸による表面処理を行っていない試料において Eu を含む析出物が存在する場合と同様に、点線で示した塩酸処理した連続成長 GaN:Eu 試料よりもホワイトライン強度の高い XANES スペクトルが観測された(図 1(b))。蛍光 X 線強度から求めた試料中の平均 Eu 濃度は、全ての試料で塩酸処理を行うと減少した(表 1)。このことから、GaN:Eu/GaN 交互成長試料であっても、表面モフォロジーに関係なく、Eu を含む析出物が表面に存在していることが明らかとなった。GaN:Eu 膜厚の異なる試料では、塩酸処理前、塩酸処理後のどちらも GaN:Eu 膜厚の増加とともに平均 Eu 濃度の増加が観測された(図 2(a))。一方、GaN 膜厚の異なる試料では、塩酸処理前は GaN 膜厚に対して大きくは変化せず、塩酸処理を行った後では平均 Eu 濃度の減少が観測された(図 2(b))。X 線の進入深さを考慮すると、XRF 測定では GaN:Eu/GaN 成長領域を測定していると考えられ、GaN 膜厚を増加させているにもかかわらず塩酸処理前の平均 Eu 濃度が同程度であることは、Eu が表面偏析を起こして表面に浮き上がるためと考えられる。

これらの試料の XAFS 測定については、XANES 範囲にスペクトルの違いは観測されなかった。EXAFS スペクトルについては、取り直しを重ねたにもかかわらず、全てのスペクトルに回折の影響が入り、よいスペクトルが得られなかった。

今後の課題：

薄膜 GaN:Eu と無添加 GaN 層の交互成長した試料は、PL スペクトルにおいてブロードな発光が弱く、鋭い発光スペクトルの強度が増大している。このことは、Eu イオン周辺局所構造が揃うことに対応し、XAFS 測定による構造評価が容易になると考えられる。共添加などの成長条件を変化させた試料を交互成長により作製し、XAFS 測定により Eu イオン周辺局所構造評価を行うことで、発光強度の増大に寄与する Eu イオン周辺局所構造を特定する。

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] B. Mitchell et al., *J. Appl. Phys.* **115**, 204501 (2014).
- [6] 藤原康文 他、SPring-8 利用研究成果集, 2013B1579.
- [7] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **12**, 537 (2005).