

X線吸収微細構造測定による Eu イオン価数制御した Eu 添加 GaN の評価

Eu-valency-controlled Eu-doped GaN Studied by X-ray Absorption Fine Structure

布川 拓未^a, 児島 貴徳^a, 高津 潤一^a, 朱 婉新^a, 東 慎太郎^b, 大淵 博宣^c, 藤原 康文^a
Takumi Nunokawa^a, Takanori Kojima^a, Junichi Takatsu^a, Wanxin Zhu^a,
Shintaro Higashi^b, Hironobu Ofuchi^c, Yasufumi Fujiwara^a

^a大阪大学, ^b(株)高純度化学研究所, ^c(公財)高輝度光科学研究センター,
^aOsaka Univ., ^bKojundo Chemical Laboratory CO.,LTD, ^cJASRI

Eu 添加窒化ガリウムおよび窒化アルミニウムに対して XAFS 測定を行い、吸収端近傍構造から Eu イオンの価数状態を調べた。ドナーの共添加によって Eu イオンの 2 価/3 価の価数状態を制御できることがわかり、特に O と Si の 2 種類のドナーを共添加した際には顕著に 2 価の Eu イオンが増加した。また、窒化ガリウムについて、極低温下でも Eu イオンの価数状態は室温と同様になることが分かった。

キーワード： 窒化ガリウム、窒化アルミニウム、ユウロピウム、XAFS、希土類、磁性

背景と研究目的：

希土類元素である Eu を添加した GaN 系材料は、これまで実現が困難であった GaN 系材料を用いた赤色発光デバイスの作製を可能とし、同一材料による光の三原色発光が揃うことで、半導体微細加工技術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期待される材料である。添加されている希土類元素に着目すると、蛍光体や磁石など、4f 電子に基づく物性を利用した希土類蛍光体や希土類磁石に用いられている。そのため、希土類元素を半導体へ添加することにより、半導体の電荷制御と希土類元素の持つ発光機能・磁気機能を融合した新機能が考えられる。その応用として、例えば希薄磁性半導体は、半導体の電気的な性質と磁性材料の磁性を融合することで、超高速・超低消費電力デバイスを利用するための極めて重要な技術である。これまでの磁性元素を添加した希薄磁性半導体では、磁性元素として遷移元素であるマンガンやコバルトなどを添加し、磁性元素に局在したスピンと伝導電子が相互作用することで強磁性が生じることを基本原理としている。一方、磁性元素に希土類元素を用いた研究では、これまでに Gd イオンを添加した GaGdN において、室温にて強磁性が示されている[1]。一方で、Eu イオンの価数が二価の場合、三価の Gd イオンと同じ電子配置になることから、磁性を持つようになる。これらの知見から、三価の Gd と同じ電子配置を持つ二価の Eu イオンを含む GdEuN についても室温強磁性を示すことが期待され、新たな産業基盤技術となり得る。

これまでに Eu 添加 GaN による GaN 系赤色 LED の作製と、その実用化に向けて発光強度の高輝度化を進めてきた。現在、その発光出力は 93 μ W と、当初と比較して 2 桁近く発光強度の増大を行ってきた[2, 3]。本課題では、同様な Eu 添加技術を用いて、Eu イオンの価数を二価に制御することによって、希薄磁性半導体の基礎となる材料の開発を行う。これまでの課題[4, 5]では、成長温度と O 添加、Si 添加に対して、二価の Eu イオンを示す XANES スペクトルのピーク強度を比較した。この結果、不純物添加の役割としてフェルミ準位の位置が重要であると分かっている。Si 共添加による価数制御が可能であるので、Eu イオンを二価の状態効果的に添加できるようになり、磁性を制御した希土類系希薄磁性半導体の基盤技術として利用できる。今回は、これまでの試料を上回る飽和磁化および Eu²⁺濃度を目指し、より多くの Eu を添加した試料および、Si,O を共添加した試料の測定を行う。加えて、極低温にて磁化[6]が測定されているが、このときのイオン価数状態が室温と比較してどのようになっているか調べるために、14 K における測定も行う。さらに、これまでに高温 (1030°C) で成長した Eu 添加 AlGaIn においても、Al 組成 24%の場合に二価の Eu イオンを示す XANES スペクトルがわずかに現れていた[7]ことから、AlN:Eu についても同様の測定を行う。

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 または AlN 層を 1.7 μm 成長、この上に Eu 添加 GaN (GaN:Eu) 層または Eu 添加 AlN (AlN:Eu) 層を成長した。このとき、GaN:Eu の成長温度を 700°C[2]、AlN:Eu の成長温度を 1030°C 付近とすることによって Eu^{2+} を得た。表面には Eu を含む化合物があり、XAFS 測定においてドーピングされた Eu の特性を測定するため、化学エッチング処理を行った。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)を用いて蛍光法により入射 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[8]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。

表 1. 試料名と活性層への不純物原料流量

試料名	母体材料	EuCP ^{pm} ₂ (μmol)	MMSi (μmol)	O ₂ (μmol)
GN1957	GaN	4.5	-	-
GN1958	GaN	6.5	-	-
GN1959	GaN	15.3	-	-
GN1961	GaN	21.8	-	-
GN1728	GaN	4.5	-	1.00
GN1729	GaN	4.5	0.34	1.00
GN1747	GaN	4.5	0.34	0.50
AN1720	AlN	4.5	-	-
AN1739	AlN	4.5	0.34	1.00

結果および考察：

XANES スペクトルの MMSi、O₂ 流量に対する依存性を図 1 に示す。これまでの測定[4, 5]における不純物共添加と同様に、不純物が 1 種類である GN1728 (GaN:Eu,O(1.00)) は図 2 の青色の直線上に位置している。このことから、ドナーの種類にかかわらず、フェルミ準位が二価の Eu イオンが形成を制御していることが分かる。また、不純物を 2 種類共添加した場合は更に二価の Eu イオンが形成されやすくなり、Si 原料流量を固定した場合には O₂ の流量によって直線的に制御されていることが分かる。

次に、図 3 より、14 K においても XANES スペクトルに変化がないことが分かる。このことから測定温度による Eu イオンの価数変化は起こっていないことが分かる。また、図 4 より、700°C で成長した場合の GaN:Eu における Eu 濃度の原料流量依存性が直線関係にあることが分かり、このことは今後の試料設計の際に Eu イオン濃度を推定できることを示している。

また、図 5 より AlN においても Eu^{2+} が出現し、GaN 中のものと同様に価数制御ができることが分かる。これは、窒化物半導体においてバンドギャップ幅と Eu^{2+} の量を同時に制御できることを示している。

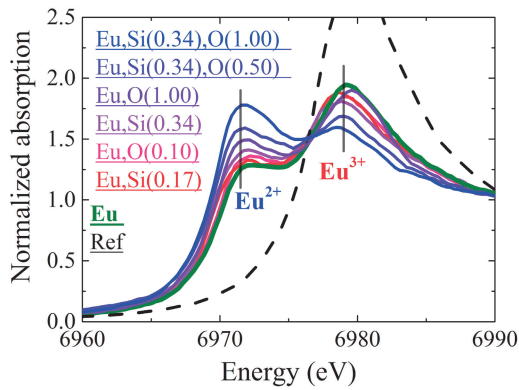


図 1. 700°C 成長 GaN:Eu の XANES スペクトル。括弧内の数値は不純物原料流量を示す。

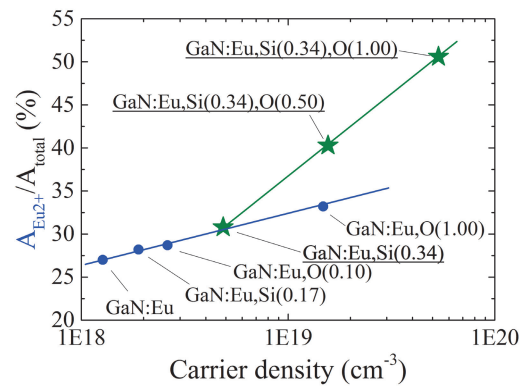


図 2. Eu^{2+} の XANES ピーク強度 ($A_{\text{Eu}^{2+}}$) の全ピーク強度比 ($A_{\text{total}} = A_{\text{Eu}^{2+}} + A_{\text{Eu}^{3+}}$) に占める割合とそのキャリア濃度依存性。

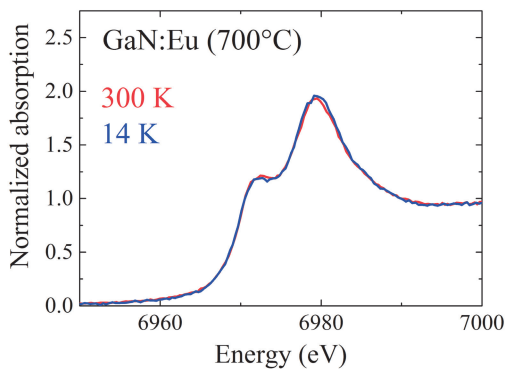


図 3. 700°C 成長 GaN:Eu の XANES スペクトルの温度依存性。

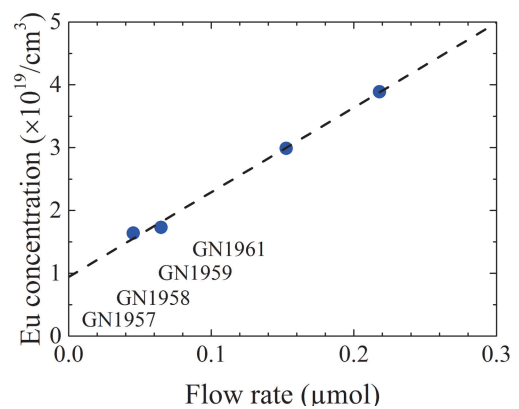


図 4. 700°C 成長 GaN:Eu における Eu 濃度の Eu 源流量依存性。

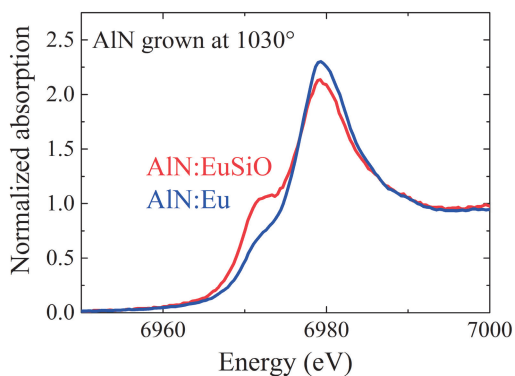


図 5. AlN:Eu の XANES スペクトル。

今後の課題：

成長条件による Eu イオン価数制御については十分な知見が得られたと考えている。今後は、成長後に電位や磁場によって価数をスイッチさせることや、強い室温強磁性の発現に注力していく。

参考文献：

- [1] N. Teraguchi et al., *Solid State Comm.*, **122**, 651 (2002).
- [2] A. Nishikawa et al., *Appl. Phys. Exp.*, **2**, 071004 (2009).
- [3] Y. Fujiwara, V. Dierolf, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 05FA13 (2014).
- [4] 小泉 淳 他、平成 27 年度 産業利用課題報告書 (2015A), pp. 2015A1716.
- [5] 小泉 淳 他、平成 27 年度 産業利用課題報告書 (2015B), pp. 2015B1639.
- [6] 布川拓未, 藤原康文 他、第 63 回 応用物理学会春期学術講演会, 20p-S223-12, (2016).
- [7] A. Koizumi et al., *Opt. Mat.*, **41**, 75 (2015).
- [8] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, **12**, 537 (2005).