希土類元素発光中心の形成と 光デバイスへの展開

—結晶成長による原子配置の制御とデバイス作製—

竹 田 美 和* 藤 原 康 文**
田 淵 雅 夫*** 大 淵 博 宣****

1. は じ め に

希土類元素 Er(エルビウム)は、固体中でイオン化すると(Er^{3+}), 4f 殻内の電子遷移により 1.5 μm 帯に鋭い発光ピークを示すことが知られている⁽¹⁾。また, 4f 殻電子は 5s および 5p 殻電子により遮蔽されているため, この発光波長は結合状態や周辺原子の種類や配置に大きく影響されない。このことは, 温度変化によってもその波長が殆ど変化しないことを意味する。しかし, 発光スペクトルの半値幅が狭いため, 僅かな結晶場の変化でもピーク位置のシフトが観測される。GaAs に Er のみを添加した例(GaAs: Er)では, 図 1 の黒線のスペクトルのように, 多くの不揃いのピークが見られる。

ところが, ここに酸素を共に添加(GaAs: Er, O)すると, 図 1 の赤線のスペクトルのように見事に揃い, そのためピーク強度も数十倍から百倍程度増加する⁽²⁾⁽³⁾。いずれも低温におけるフォトルミネセンス測定である。

この劇的な変化の理由は何であろうか。Er の内殻遷移は結晶場の変化に大きく影響されないのであれば, この変化は Er のごく近傍の構造に由来する筈である。この構造をまず

図 1 GaAs に Er のみを添加すると不揃いで多くの弱い PL ピークが測定される(黒線)。Er と O を共添加するとピーク位置が揃い, 強度も数十倍増加する(赤線)。

* 名古屋大学教授; 工学研究科材料機能工学専攻(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)

** 大阪大学教授(2003年7月1日より); 工学研究科マテリアル科学専攻

*** 名古屋大学助教授; ペンチャービジネスラボラトリー

**** 名古屋大学助手; 工学研究科材料機能工学専攻

Formation of Radiative Center of Rare-earth Atom and Application to Optical Devices—Control of Atom Arrangements by Crystal Growth and Fabrication of Devices—; Yoshikazu Takeda*, Yasufumi Fujiwara**, Masao Tabuchi***, Hironori Ofuxhi****
(*,***)Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya. **Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita. ***Venture Business Laboratory, Nagoya University, Nagoya)

Keywords: extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), atom arrangements, local structure, epitaxial growth, optical properties, optical device

2004年1月13日受理

明らかにしたい。次いで、ここまで見事に揃って発光するのであれば、これを電流注入発光させたいと半導体屋は誰しも思うところである。

本稿では、Er 原子の周辺構造を EXAFS 法によって明らかにし、発光中心の構造と発光特性の関係を明らかにする。次に、有機金属気相成長法により、電流注入型発光デバイスを作製し、この発光中心による室温発光の実現について述べる。

2. 不純物周辺の局所構造

(1) 局所構造と EXAFS

物質に対する X 線の吸収特性を分解能よく測定すると、広いエネルギー範囲にわたって微細な振動構造が現れる。これを EXAFS (extended X-ray absorption fine structure: 広域 X 線吸収微細構造) と呼ぶ。このような構造は 1920 年代から知られていた⁽⁴⁾。これは X 線によって励起された光電子波が近接する原子間で干渉することによって由来することが理論的にも実験的にも分かったのは 1970 年代に入ってからである⁽⁵⁾。原理が分かると、様々な物質に対してこれが適用され、特に放射光という高輝度で連続 X 線スペクトルが得られる光源が利用できるようになったことが、その有用性を格段に増した⁽⁶⁾。

EXAFS については文献(7)に分かり易く解説してあるので、参照して頂きたい。また、専門書文献(16)~(18)については後でまとめてあるのでご覧頂ければ幸いである。

図 2 の挿入図に GaAs の X 線吸収スペクトルを示す。Ga K-吸収端と As K-吸収端のジャンプが明瞭に見られる。Ga

図 2 GaAs 結晶の X 線吸収スペクトル。挿入図は 10 keV から 13 keV までのスペクトルを示し、Ga K-吸収端のジャンプと EXAFS 振動(楕円で囲んだ部分)を拡大して本図に示す。測定温度は 100 K として格子振動を抑えてある。

K-吸収端付近(楕円で囲んである)を拡大したものが図 2 である。ジャンプ後の微細構造が EXAFS である。いずれも X 線透過率測定から求めた。測定方法や途中の解析は省略するが、図 2 から EXAFS 成分を取り出したものを図 3 (a) に、これのフーリエ変換により求めた動径分布を図 3 (b) に示す。図 3 (b) で最も高いピークが Ga 原子から見た最近接原子である 4 個の As によるもの、次いで第二近接原子である 12 個の Ga によるもの、更に第三近接原子 As によるものと続く。結晶性がよい GaAs を低温(100 K)で測定している(原子の熱振動が抑えられている)ため、多くの明瞭なピークが得られている。

EXAFS は光電子波が隣接する原子間と干渉することによって発生するので、特定原子に隣接する原子種、距離、配位数、デバイ・ワーラー因子などの局所構造を求めることが出来ることは想像して頂けよう。

(2) 不純物原子の EXAFS

では、ごく僅かしか存在しない原子の吸収端が X 線の透過率測定から求められるであろうか。例えば、結晶が薄板状であっても、その X 線透過測定では、母体原子の吸収端の情報しか得られず、不純物原子に関する情報は全く埋もれる。図 2 の K-吸収端のジャンプ高さは原子の数に比例するが、例えば千分の一の濃度しかない不純物原子の吸収端ジャンプが検出されるとは思えない。

また、図 4 に示すように、厚い基板の上に薄膜を成長し、しかもここだけに不純物原子が添加されている場合がしばしばある。加えて、ヘテロ構造を薄膜中に作り付けると、更に薄

図 3 図 2 の Ga K-吸収端の EXAFS 信号を取り出し (a) に示す。横軸は波数(単位[nm^{-1}])に変換してある。これをフーリエ変換すると(b)のように実空間の動径分布が得られる。最近接原子 As による主ピークから、第 8~9 近接原子(0.8 nm 付近のピーク)まで見える。

図4 厚い基板上の薄膜，更にはそこに添加された不純物原子，表面に集まっている原子などのEXAFS信号は透過法では測定できない．また，基板中に分布している希薄原子も透過法では測定できない．このような希薄極限の場合，励起X線を表面から入射し，EXAFS信号を表面側から検出する必要がある．

い層がここに埋め込まれる場合もよくある．そのヘテロ層が大きく歪みを受けている構造もある．このような場合に，X線の透過率を測定するため基板を一部除去したとすると，歪みを受けた構造そのものが変わってしまう．

基板が付いたままEXAFS測定をしようとする，励起X線を表面から入射し，信号を表面側から得る測定法を用いざるを得ない．

X線の透過率測定では不可能な不純物原子のEXAFSを測定可能にするための方法を紹介する．

(a) 蛍光X線収量とオージェ電子収量

図5に示すように，入射X線で励起されたW準位には，空の状態が生じる．左図のように，そこに上のX準位から電子が遷移すると2準位間のエネルギー差に相当する特性X線 $h\nu_f$ が発生する．この蛍光X線が発生する確率はW準位の空の数に比例する筈である．従って，この蛍光X線の強度を入射X線のエネルギーを変化させつつ測定すると，EXAFS信号が得られる筈である．蛍光X線は入射側が強く，また試料自身による減衰(自己吸収)を抑えられるため表面入射・表面検出の配置が適している．

図6に化合物半導体GaAs基板から得られた蛍光X線の例を示す．Ge-SSDで検出した．「Rh」はX線ミラーのコーティング金属から来たもので，「弾性散乱」は入射X線が試料によって弾性的に散乱され検出器に到達したものである．Erは約1 μm 厚の成長層に意図的に添加した不純物，Feは基板から，SiとCaは表面に付着した原子と思われる．「不純物」でもこの程度の強度の蛍光X線を発生すれば，「蛍光EXAFS」が測定可能である．

図5の右図のように，2準位間の差エネルギーがY準位の電子に吸収されるとオージェ電子を発生する．この発生確率も入射X線の吸収係数に比例する筈である．オージェ電子の脱出深さは極めて浅い(約0.5nm～数nm)ため，ごく表面付近の原子からの情報を得ることになる．表面に薄く付着した原子の局所構造を測定するためにしばしば用いられる．

図5 入射X線で励起されたW準位には空の状態が生じる．そこに上のX準位から電子が遷移すると2準位間のエネルギー差に相当する特性X線 $h\nu_f$ が発生する．この蛍光X線が発生する確率はW準位の空の数に比例する筈であり，従って，入射X線の吸収係数に比例する筈である．また，2準位間の差エネルギーをY準位の電子が吸収するとオージェ電子を発生する．この発生確率も入射X線の吸収係数に比例する筈．蛍光X線収量もオージェ電子収量もEXAFS信号を与えることが証明されている⁽⁶⁾．

図6 Erを添加したGaAs層および基板から得られるいろいろな元素の蛍光X線．SSDで検出．RhはX線ミラーのコーティング金属．弾性散乱は，入射X線が試料によって弾性散乱され検出器に到達したものである．他の元素は半導体中もしくは表面に存在する不純物である．

但し，表面から脱出した電子を検出するためには，超高真空を必要とする．

蛍光X線収量もオージェ電子収量もEXAFS信号を与えることが証明されている．また，蛍光X線は重い元素で，オージェ電子は軽い元素で発生し易く，原子番号30(Zn)がその境界と言われている⁽⁶⁾．

ここでは，Er(原子番号68)を対象としているので，専ら

蛍光 X 線収量法を用いている。また、Er は K-吸収端のエネルギーが高く (57.48 keV)，このエネルギーで測定するには SPring-8 などの放射光 X 線が必要である。L_{III}-吸収端は 8.36 keV なので、フォトンファクトリー (PF) で十分測定可能である。以下に述べる実験は、すべて PF で行った L_{III}-吸収端の蛍光 EXAFS (検出する蛍光 X 線は L α 線で、図 6 の Er のピーク) である。

3. Er, O 共添加 GaAs の周辺局所構造と発光デバイス

(1) Er と O の共添加 GaAs の成長

ここでの結晶成長法は、有機金属を原料とする気相成長法である。Ga 原料として (C₂H₅)₃Ga (TEGa, トリエチルガリウム), As 原料として TBAs (ターシャリ・ブチルアルシン) を使い、Er 原料には (MeCp)₃Er (トリス・メチルシクロペンタジエニール・エルビウム) を、O 原料には Ar で希釈した酸素を用いた。揃ったスペクトルを得るためには適切な成長温度範囲 (773~823 K 程度) があり、それより高いとピーク位置が乱れ始め、低いと母体の GaAs そのものの結晶性が低下するため、発光強度が落ちる⁽⁸⁾。

(2) 共添加 GaAs 中 Er の周辺局所構造

では、Er と酸素を共添加すると何故スペクトルが見事に揃うのであろうか。Er の 4f 殻電子のエネルギー準位が結晶場の変化で僅かにシフトするのであれば、Er と O を共添加すると Er のごく周辺が一定の構造を取ってスペクトルが揃うとしか考えられない。これがどのような構造であるかを測定するのに、EXAFS 法が活躍するのである⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。

試料の作製条件や EXAFS 測定法の詳細は省略するが⁽¹¹⁾、試料中には Er と O 以外に有意な不純物は検出されないことが SIMS (および EXAFS 測定) の蛍光 X 線 (そのもの) によって確認しており、また、Er と O は成長層にのみ均一に添加されていることも確認してある。EXAFS 測定は (2) で述べた Er L_{III}-吸収端の蛍光 X 線収量法である。

図 7 に Er 周辺の動径分布を示す。いずれも実験で得られたものである。GaAs に Er のみを添加した試料 (図 7(a), GaAs: Er) と、Er および O を共添加した試料 (図 7(b), GaAs: Er, O) では顕著に差があり、(図 7(b)) のダブル・ピークは極めて特徴的である。Er が酸化されると Er₂O₃ となるため Er₂O₃ パウダーの動径分布も (図 7(c)) に示した。

Er および O を共添加した GaAs 中では、Er が Ga 位置を置換し、かつ 2 個の As と 2 個の O が結合していると示唆する論文がある⁽³⁾。図 7(b) の解析にあたり、この構造を念頭におきつつ、As が N_{As} 個配位し、O が N_O 個配位しており、当然ながら Er-As 距離と Er-O 距離は異なるモデルを作り、プログラム FEFF により EXAFS 信号をシミュレートした⁽¹²⁾。これを元に実験結果と比較することにより、表 1 のような結果を得た。

表 1 では Er-O 結合、Er-As 結合と表しているが、EX-

図 7 GaAs に Er のみを添加した試料 (a), Er と O を共添加した試料 (b), Er₂O₃ パウダー (c) における Er 周辺の動径分布は顕著に異なる。SIMS 測定により GaAs 中にある有意の不純物 (10¹⁸~10¹⁹ cm⁻³) は Er と O であることが確認してある。Er の化合物としては Er₂O₃ が普通に存在する。

表 1 近接原子の EXAFS 信号と、O と As が Er 周辺に配位しているモデルの理論式 $\chi(k)$ の best-fitting から得られた結合距離 r [nm], 配位数 N , デバイ・ワラー因子 σ [nm]. Er の周辺に O が 2 個, As が 2 個あることが分かる。

Er-O 結合	$r_{\text{Er-O}}$ [nm]	0.214
	$N_{\text{Er-O}}$	2.44
	$\sigma_{\text{Er-O}}$ [nm]	0.010
Er-As 結合	$r_{\text{Er-As}}$ [nm]	0.279
	$N_{\text{Er-As}}$	2.00
	$\sigma_{\text{Er-As}}$ [nm]	0.010

AFS で分かるのは「距離」であって、実際に結合しているか、単にその距離にあるだけかは分からない。しかし、 $r_{\text{Er-As}}$ は 4 配位の Er の結合半径 (0.157 nm) と As の結合半径 (0.1225 nm) の和に非常に近い。表の $r_{\text{Er-O}}$ は Er₂O₃ 中の $r_{\text{Er-O}}$ (0.227 nm) に比べ大きく異なる。また、いずれの値も母体 GaAs の Ga-As 結合距離 0.2448 nm とは異なり、Er 原子周辺は大きく歪んでいることが分かる。デバイ・ワラー因子はいずれも通常得られる値である。配位数は整数になるべきではあるが、誤差の範囲を考えれば、いずれも 2 としよと判断した。

このようにして、Er が Ga 格子点を置換し、2 個の O と 2 個の As を配位するモデルを作り、これを Er-2O 中心と呼ぶことにした。図 8 にこのモデル図を示す。ここで、As と O が GaAs の As 位置にあるとして、表 1 の $r_{\text{Er-As}}$ と $r_{\text{Er-O}}$ から Er 原子の位置を算出すると、GaAs の Ga 格子点から [001] 方向に約 0.06 nm ずれている。この値は、RBS 測定か

ら求めた 0.09 nm に近い⁽¹³⁾。

図 8 では、As 原子が下側に 2 個、O 原子が上側に 2 個描いてあるが、これはどのように回転させても、Er から見た隣接原子(As と O)の位置は変わらない。つまり、GaAs 中に適切な方法で Er と O を共添加し、図 8 の配位を作りつけると、Er の周辺局所構造は一種類しかなく、従って Er が感じる結晶場は一義的に定まることを意味する。つまり、発光中心である Er 原子の 4f 殻は同じエネルギー準位を持ち、発光スペクトルが揃うのである。

(3) 発光デバイス

O と共添加することで Er の 4f 殻内電子遷移による発光スペクトルが揃い強度が大幅に増大することが、フォトルミネセンスから明らかにされ、その構造的理由も明らかとなった(Er-2O 中心の形成)。この発光を pn 接合における電流注入で実現するのが本節での目的である。

電子と正孔を閉じ込め効率よく再結合させるために、DH 構造を作製するのは常識である。ここでも、GaAs: Er, O を活性層とする DH 構造を作製するが、反応室へ酸素を導入

図 8 EXAFS 解析から図のような原子配置が求められた。得られた Er-O 結合長 (0.214 nm) と Er-As 結合長 (0.279 nm) から Er の位置が計算できる。Ga 位置から [001] 方向に約 0.06 nm ずれるが、この値は RBS のチャネリングから求めた値 (0.09 nm) に近い⁽¹³⁾。

することから、酸化の激しい Al を原料とする AlGaAs を障壁層として用いるのは避け、GaInP を選んだ。

GaAs: Er, O 層は、発光強度が最大となる成長温度範囲があり、ここでは 813 K を選んだ。一方、GaInP は我々の成長実験では 853 K が電氣的にも光学的にも最適である⁽¹⁴⁾。また、GaAs 母体の最適成長温度は 883 K である。成長の順としては、GaAs 基板 (n 型) 上に GaAs 緩衝層 (n 型)、GaInP 障壁層 (n 型)、GaAs: Er, O 活性層、GaInP 障壁層 (p 型)、GaAs キャップ層 (p 型) と積み上げていく。成長プロセスとして、各層の最適温度で成長していく事は不可能ではないが、様々な理由から、ここでは GaAs 緩衝層を 883 K で成長した後は、すべて 813 K で成長した。その成長シーケンスを図 9 に示す。成長法は同じく有機金属気相成長法である。

原料は 3 の (1) で述べたものに加え、In 原料として (CH₃)₃In (TMIn, トリメチルインジウム)、P 原料として TBP (ターシャリ・ブチルホスフィン)、n 型不純物 S の原料に H₂S を、p 型不純物 Zn の原料には (C₂H₅)₂Zn (DEZn, ディエチルジック) を、Er 原料としてここでは Er (DPM)₃ を用いた。

このようにして成長した多層構造の断面 SEM 像とその模式図を図 10 に示す。図間の数値は設計値である。右図の断面 SEM 像 (へき開表面の SEM 像) から、厚さの制御性が分かる。

電極として、n 側には Au-Ge を p 側には Au-Zn を用いた。

このデバイスの電流注入発光スペクトルを図 11 (a) に示す。併せて、フォトルミネセンス・スペクトル (b) を示す。いずれも室温である。両スペクトルは全く一致しており、電流注入により Er-2O 中心が励起され、発光していることが分かる。室温における電流注入発光は初めての観測である⁽¹⁵⁾。

4. ま と め

GaAs 中の希土類元素 Er を例にとり、不純物 EXAFS (希薄極限の EXAFS) によって、物質中の孤立した原子の周辺

図 9 GaAs/GaInP/GaAs: Er, O/GaInP/GaAs 多層構造の成長温度と原料供給シーケンス。

構造図

SEM像

図10 GaAs/GaInP/GaAs:Er,O/GaInP/GaAs 多層構造の断面 SEM 像 (右図)と模式図(左図). 両図の間の数値は設計値である.

図11 Er-2O 中心からの発光スペクトル. (a)が電流注入によるもので, (b)がフォトルミネセンスによるものである. 両者は完全に一致している.

局所構造を明らかにした. さらに, 酸素との共添加が及ぼす劇的な発光特性の変化と局所構造との相関を明瞭に示した.

Er と O を共添加した GaAs 層 (GaAs:Er,O) を活性層とする DH 構造を GaInP との組み合わせで実現し, 室温における電流注入発光を初めて得ることに成功した.

本研究の一部は科研費基盤研究(A)(2) #13305022によってなされた. EXAFS 測定は PF の共同利用実験 94G240, 95G221, 97G052 により行った. また, 21世紀 COE プロジェクト「自然に学ぶプロセス」の支援を得た.

文 献

- (1) G. H. Dieke: *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Wiley-Interscience, New York., (1968).
- (2) K. Takahei and A. Taguchi: J. Appl. Phys., **74**(1993), 1979-1982.
- (3) K. Takahei, A. Taguchi, Y. Horikoshi and J. Nakata: J. Appl. Phys., **76**(1994), 4332-433.
- (4) たとえば, H. Fricke: Phys. Rev., **16**(1920), 202-215.
- (5) たとえば, D. E. Sayers, F. W. Lytle and E. A. Stern: Adv. X-Ray Anal., **13**(1970), 248-271.
- (6) T. M. Hayes and J. B. Boyce: *Solid State Physics*, Vol. 37, ed. by H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York., (1982), 173-351.
- (7) 桜井健次: ふえらむ, **4**(1999), 32-38.
- (8) Y. Fujiwara, T. Kawamoto, T. Koide and Y. Takeda: Physica B, **273-274**(1999), 770-773.
- (9) 竹田美和: 日本結晶成長学会誌, **25**(1998), 2-15.
- (10) 竹田美和, 大淵博宣: 放射光, **12**(1999), 395-404.
- (11) Y. Fujiwara, H. Ofuchi, M. Tabuchi and Y. Takeda: *InP and Related Compounds-Materials, Applications and Devices*-, ed. by M. O. Manasreh, Gordon and Breach, Amsterdam., (2000),

251-311.

- (12) S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers and M. J. Eller: Phys. Rev. B, **52**(1995), 2995-3009.
- (13) J. Kaczanowski, Y. Yamamoto, Y. Kido: J. Nakata and K. Takahei: Nucl. Instrum. & Methods, **B117**(1997), 275-282.
- (14) A. Koizumi, N. Watanabe, K. Inoue, Y. Fujiwara and Y. Takeda: Physica B, **308-310**(2001), 891-894.
- (15) A. Koizumi, Y. Fujiwara, K. Inoue, A. Urakami, T. Yoshikane and Y. Takeda: Japan. J. Appl. Phys., **42**(2003), 2223-2225.

EXAFS に関する日本語のテキストとしては:

- (16) 宇田川康夫編著: X線吸収微細構造—XAFS の測定と解析一, 学会出版センター, 東京, (1993).
- (17) 石井忠男著: EXAFS の基礎—広域 X線吸収微細構造一, 裳華房, 東京, (1994).
- (18) 太田俊明編著: X線吸収分光方法—XAFS とその応用一, アイピーシー, 東京, (2002).

竹田美和

藤原康文

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

竹田美和

1977年 京都大学大学院工学研究科博士課程修了.
1977年~1991年 京都大学工学部助手, 講師, 助教授(電気工学)

1991年4月- 現職

専門分野: 半導体材料学, 半導体工学, 結晶工学
化合物半導体のエピタキシャル成長からデバイスまで.
原子レベルの構造評価と平行しながら新しい材料と構造を作り付け, それによる新物性とデバイス応用を行っている.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

田淵雅夫

大淵博宣