

2013B1857

BL14B2

**X 線吸収微細構造測定による EuCp^m₂ を用いて成長した
Eu,Si 共添加 GaN の Eu イオン周辺局所構造の評価
Local Structures around Eu Ions in Eu,Si-codoped GaN
Grown Using EuCp^m₂ by Organometallic Vapor Phase Epitaxy
Studied by X-ray Absorption Fine Structure**

藤原康文^a, 小泉 淳^a, 栗田宗一郎^a, 朱 婉新^a, 高野翔太^a, 児島貴徳^a, 大淵博宣^b, 本間徹生^b
Yasufumi Fujiwara^a, Atsushi Koizumi^a, Souichirou Kuwata^a, Wanxin Zhu^a, Shouta Takano^a,
Takanori Kojima^a, Hironori Ofuchi^a, Tetsuo Honma^a

^a大阪大学, ^b(公財) 高輝度光科学研究センター

^aOsaka University, ^bJASRI/SPRING-8

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 イオン周辺局所構造の制御技術の確立を目指している。これまでに、酸素を共添加することで、Eu 添加 GaN の発光ピーク強度が増大し、X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定においてスペクトルの変化も観察された。ところが、二次イオン質量分析により酸素濃度と Eu 濃度を比較したところ、添加された酸素濃度は Eu に対して数%程度であったことから、XAFS 測定にて観察された構造変化を Eu と酸素の複合体の形成だけでは説明できないことが分かった。新たなモデルとして、酸素がドナーとして働くことにより導入される欠陥の濃度が変化することで、励起されやすい Eu イオン周辺局所構造が形成されることが考えられた。そこで、GaN 中でドナーとなる Si を導入し、酸素共添加と同様な発光スペクトルの変化と Eu イオン周辺局所構造の変化が生じるのかを調べた。X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定の結果、これまでの Eu 原料 (Eu(DPM)₃) を用いて作製した Eu 添加 GaN と似たスペクトルが現れた。Si 原料であるモノメチルシラン (MMSi) 流量を一定として、Eu 濃度に対する依存性の評価においても、差はほとんど生じないことが分かった。

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、XAFS、Si 共添加

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 系材料ではなく 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。

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 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]。現状では、GaN 系赤色 LED の実現に向けて、数十 μ W の光出力を 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、Eu 添加 GaN 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となっていないものの、作製された試料における Eu イオン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。

近年、酸素を共添加することで、Eu 添加 GaN の発光ピーク強度が増大し、X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定においてスペクトルの変化も観察された。ところが、二次イオン質量分析により酸素濃度と Eu 濃度を比較したところ、添加された酸素濃度は Eu に対して数%程度であったことから、XAFS 測定にて観察された構造変化を Eu と酸素の複合体の形成だけでは説明できないことが分かった。新たなモデルとして、酸素がドナーとして働くことにより導入される欠陥の濃度が変化することで、励起されやすい Eu イオン周辺局所構造が形成されることが考えられた。そこで、GaN 中でドナーとなる Si を導入した Eu,Si 共添加 GaN の発光スペクトルと Eu イオン周辺局所構造に生じる変化を Eu,O 共添加 GaN と比較することを目的とした。

実験：

Eu,Si 添加 GaN 試料は、有機金属気相エピタキシャル法により GaN を成長する際、新規に合成された酸素を含まない Eu 原料である $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ とモノメチルシラン (MMSi) を供給することによって作製した。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 Eu,Si 添加 GaN 層を 500 nm 程度成長した。成長条件は、成長温度を 1080°C とし、成長圧力は 100 kPa とした。Si と Eu の添加条件は、MMSi 供給量を一定として、 $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ キャリアガス流量を 0.2、0.3、0.5 l min^{-1} と変化させた。容量-電圧 (CV) 測定により求めたドナー密度は、どの試料もおよそ $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度であった。なお、Si 濃度についても変化させる予定であったものの、試料作製が測定日程に間に合わなかった。成長直後の Eu 添加 GaN 試料は、課題番号 2013B1579 の実験により、Eu を含む化合物が表面に析出することが分かっている。そこで、Eu,Si 共添加 GaN 試料においても同様な析出物が考えられることから、150°C に加熱した熱リン酸によって 1 分間のエッチング処理を施すことで、表面に析出した Eu を含む化合物を下地の Eu,Si 共添加 GaN 層の一部とともに除去した。エッチング処理後、蛍光 X 線強度を標準試料と比較して求めた Eu 濃度は、 $0.4 \sim 1.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。XAFS 測定は、BL14B2 にて Eu 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、XAFS 解析ソフト Demeter を用いた。

結果および考察：

Eu,Si 共添加 GaN 試料のフォトルミネッセンス (PL) スペクトルは、MMSi の添加により Eu 発光中心の一つである OMVPE 7 発光中心が支配的となった (図 1)。このような特定の発光中心による発光強度の増大は、Eu,O 共添加 GaN における OMVPE7 発光中心が酸素供給量の増加とともに増大する様子とよく似ている。ただし、この OMVPE7 は、母体からのエネルギー輸送効率の高い発光中心であるため、発光スペクトルでは支配的となるものの、含まれる発光中心の密度については、光直接励起による測定[4,5]から、Eu,O 共添加 GaN 試料と同様に OMVPE4 発光中心が最

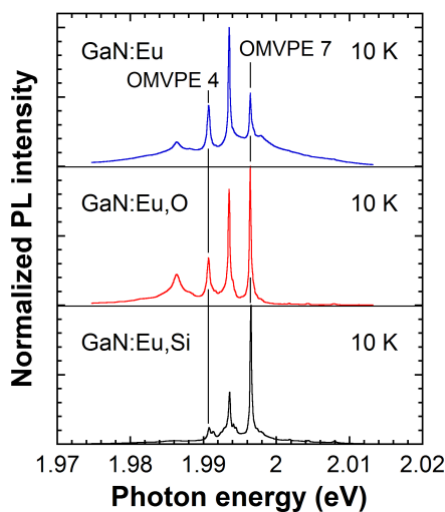


図 1：有機金属気相エピタキシャル法により作製した GaN:Eu、GaN:Eu,O、GaN:Eu,Si の PL スペクトル。酸素共添加と同様に、Si 共添加でも OMVPE 7 の相対ピーク強度が増加している。

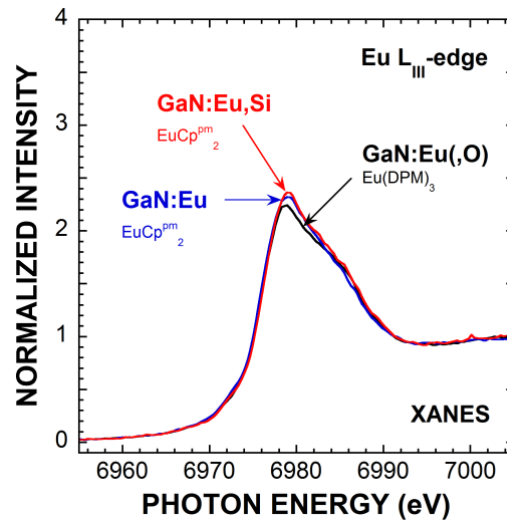


図 2 : Eu,Si 共添加 GaN、Eu 添加 GaN、Eu(DPM)₃ を用いて作製した GaN:Eu(O)の XANES スペクトル。

も多い。

Eu,Si 共添加 GaN (10 ppm MMSi 流量 0.17 ml min⁻¹)、Eu 添加 GaN、Eu(DPM)₃ を用いて作製した Eu 添加 GaN の XANES スペクトルを図 2 に示す。酸素を含む Eu 原料である Eu(DPM)₃ を用いて作製した Eu 添加 GaN と比較して、酸素を含まない原料である EuCp^{pm}₂ を用いて作製した Eu 添加 GaN と Eu,Si 共添加 GaN は、Si 共添加の有無に関係なく、ホワイトライン強度のわずかな増加が観察された。このことから、Si 共添加による Eu イオン周辺構造の対称性に関する変化は小さ

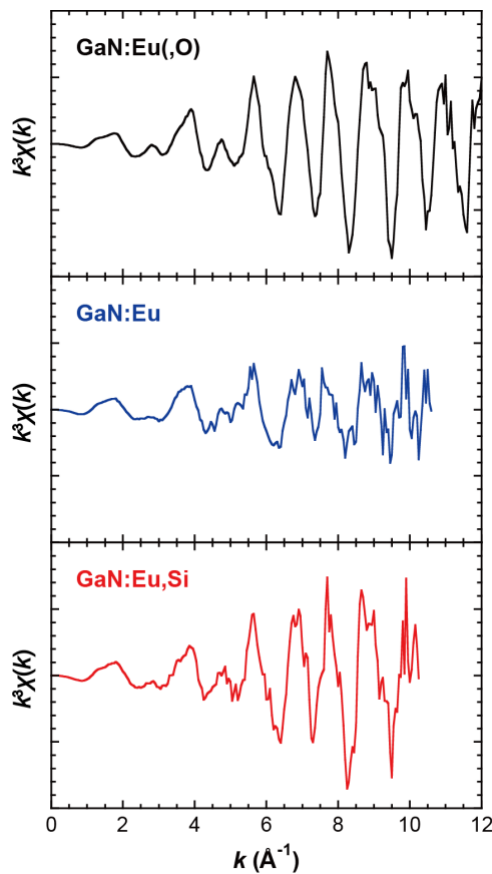


図 3 : GaN:Eu,Si、GaN:Eu、GaN:Eu(O)の EXAFS 振動関数。

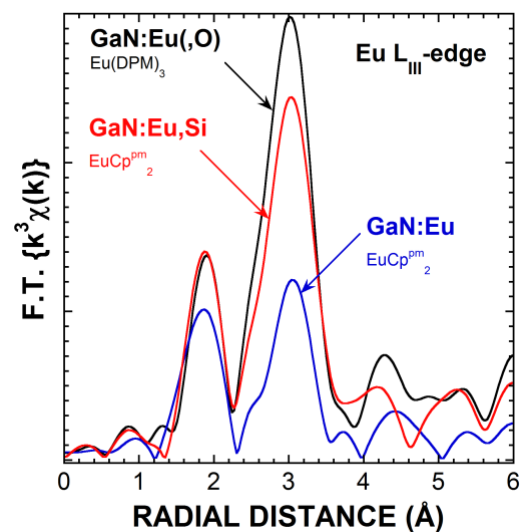


図 4 : GaN:Eu,Si、GaN:Eu、GaN:Eu(O)の動径構造関数。

いことがわかった。これらの試料の EXAFS 振動関数を図 3 に、動径構造関数（フーリエ変換の波数範囲 k : 3.0~10.0 Å⁻¹) を図 4 に示す。Eu,Si 共添加 GaN 試料は、Eu 添加 GaN 試料と比べて、第二近接のピーク強度が増加した。これまでの実験結果により、第二近接の強度は Eu イオン周辺局所構造の乱れが生じることでピーク強度の減少が観察されている[6]。フィッティングにより求めたパラメータを表 1 に示す。減衰因子 S_0 は、標準試料 EuN から見積もった値を Eu 添加 GaN のデータに適用した。Eu,Si 添加 GaN の Debye-Waller 因子は、Eu 添加 GaN と比較して小さい。このことは、Eu イオン周辺局所構造が Si 添加によって揃う傾向にあることを示し、PL 測定における OMVPE7 の増加に関わっていると考えられる。

表 1：フィッティングにより得られた各構造パラメータ(フィッティング範囲：1.4~3.6 Å (GaN:Eu), 1.4~4.0 Å (EuN))、R：原子間距離、N：配位数、 σ^2 ：Debye-Waller 因子、 ΔE_0 ：吸収端エネルギー、 S_0 ：減衰因子、下線パラメータはフィッティング時に固定)

Sample	Bond type	R (Å)	N	σ^2 (Å)	ΔE_0 (eV)	S_0	R-factor
EuN	Eu-N	2.478(25)	<u>6</u>	0.010(4)	7.4(17)	0.85(19)	0.0405
	Eu-Eu	3.569(14)	<u>12</u>	0.006(2)			
GaN:Eu(O)	Eu-N	2.234(5)	<u>4</u>	0.0018(5)	10.8(8)	<u>0.85</u>	0.0005
	Eu-Ga	3.279(4)	<u>12</u>	0.0048(2)			
	Eu-N	3.758(22)	<u>9</u>	0.0034(14)			
GaN:Eu	Eu-N	2.235(18)	<u>4</u>	0.0034(13)	7.6(24)	<u>0.85</u>	0.0144
	Eu-Ga	3.299(14)	<u>12</u>	0.0136(18)			
	Eu-N	3.667(39)	<u>9</u>	0.0056(64)			
GaN:Eu,Si	Eu-N	2.228(11)	<u>4</u>	0.0002(10)	9.8(17)	<u>0.85</u>	0.0042
	Eu-Ga	3.283(11)	<u>12</u>	0.0069(7)			
	Eu-N	3.731(40)	<u>9</u>	0.0013(29)			

今後の課題：

熱リン酸により Eu,Si 共添加 GaN 試料をエッチングすることにより、表面に偏析した Eu を含む化合物の影響を取り除くことができたものの、GaN に添加されていた Eu 濃度が低すぎたため、今回のビームタイムでは、XAFS 解析できる Eu 濃度依存性のデータを得ることができなかった。今後は、Eu 濃度が 10¹⁹ cm⁻³ 台かつ Si 濃度を变化させた試料を測定することで、Eu イオン周辺局所構造の解析を行う。

謝辞：

本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究（S）No. 24226009）の援助によって行われた。

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] N. Woodward *et al.*, *Optical Materials* **33**, 1050 (2011).
- [5] R. Wakamatsu *et al.*, *J. Appl. Phys.* **114**, 043501 (2013).
- [6] H. Ofuchi *et al.*, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **9**, 51 (2011).

©JASRI

(Received: April 28, 2014; Accepted: December 18, 2017; Published: August 16, 2018)