

2013B1579

BL14B2

X線吸収微細構造測定による新規 Eu 原料  $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$  により作製した  
Eu 析出物のない Eu 添加 GaN の Eu イオン周辺局所構造の評価  
Local Structures around Eu Ions in Eu-Doped GaN Grown Using  $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$   
without Eu Precipitation Studied by X-ray Absorption Fine Structure

藤原 康文<sup>a</sup>, 小泉 淳<sup>a</sup>, 朱 婉新<sup>a</sup>, 荒居 孝紀<sup>a</sup>, 松田 将明<sup>a</sup>, 稲葉 智宏<sup>a</sup>, 大淵 博宣<sup>b</sup>, 本間 徹生<sup>b</sup>  
Yasufumi Fujiwara<sup>a</sup>, Atsushi Koizumi<sup>a</sup>, Wanxin Zhu<sup>a</sup>, Takanori Arai<sup>a</sup>, Masaaki Matsuda<sup>a</sup>, Tomohiro Inaba<sup>a</sup>,  
Hironori Ofuchi<sup>b</sup>, Tetsuo Honma<sup>b</sup>

<sup>a</sup>大阪大学, <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>Osaka University, <sup>b</sup>JASRI/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。有機 Eu 原料  $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$  を用いて作製した Eu 添加 GaN では、高濃度に Eu を添加するために原料の供給量を増加させると Eu を含む析出物が試料表面にて観察された。これらの Eu を含む表面析出物は、熱リン酸や塩酸により取り除くことができた。また、Eu を含む表面析出物を取り除くことで、 $\text{Eu(DPM)}_3$  を用いて作製した Eu 添加 GaN と同様な XANES スペクトルが得られたものの、ホワイトラインピーク強度は若干大きく、異なる構造も含まれていることが示された。

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

#### 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 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 (以下、Eu) イオンは、3 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<sup>[1,2]</sup>。現状では、GaN 系赤色 LED の実現に向けて、数十  $\mu\text{W}$  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 発光強度が増加することを見いだしている<sup>[3]</sup>。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 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、Eu 原料供給量の安定化を目的として、液体状態で使用可能な新規 Eu 原料であるノルマルプロピルテトラメチルシクロペンタジエニルユウロピウム ( $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ , 分子式:  $\text{Eu}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})_2$ ) (図 1(a)) を用いて Eu 添加 GaN を作製した。作製した Eu 添加 GaN に対して EDS 分析を行ったところ、高濃度に Eu を添加した場合は、Eu を含む析出物が試料表面に形成されることが分かった (図 2)。そのため、表面に Eu 析出物が存在することで XAFS 測定によって知りたい GaN にドーピングされた Eu イオンの周辺局所構造を反映した XAFS スペクトルが得られていない可能性が考えられた。そこで

本実験では、試料表面の Eu を含む析出物を取り除き、酸素を含まない新規 Eu 原料  $\text{EuCp}^{\text{pm}_2}$  を用いて作製した Eu 添加 GaN の XAFS 測定を行い、酸素を含む Eu 原料トリスジピバロイルメタナトエウロピウム ( $\text{Eu(DPM)}_3$ 、化学式： $\text{Eu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ ) (図 1(b)) により作製した Eu 添加 GaN と XANES スペクトルを比較することを目的とした。

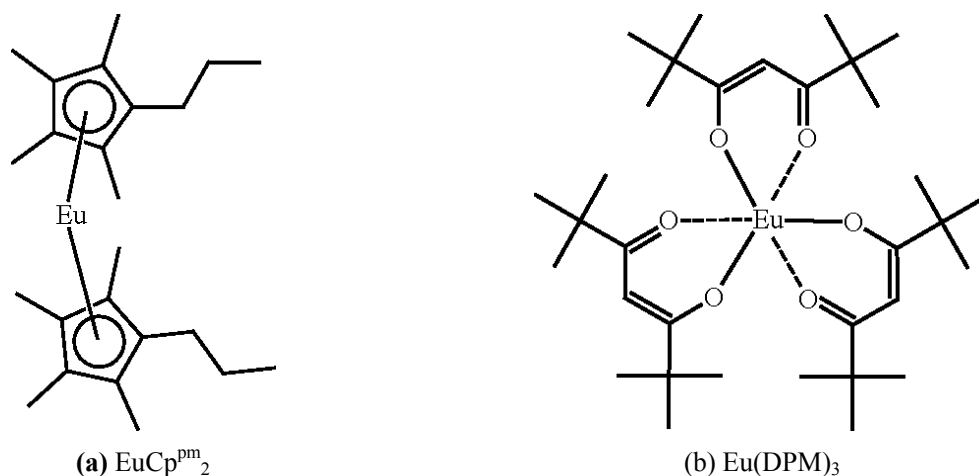


図 1. 酸素を含まない Eu 原料  $\text{EuCp}^{\text{pm}_2}$  と酸素を含む Eu 原料  $\text{Eu(DPM)}_3$  の分子構造

#### 実験：

Eu 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  $\text{EuCp}^{\text{pm}_2}$  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、さらに成長温度を  $1030^\circ\text{C}$  として Eu 添加 GaN 層を 300 nm、キャップ層を 30 nm 成長した。Eu 原料とアンモニアガスとの副反応の抑制を意図して、成長圧力を 100, 70, 40, 10 kPa と減圧方向に変化させた試料を作製した。Eu 添加 GaN 試料の成長後、成長したままの As grown 試料と、酸による表面処理を施した試料について XAFS 測定を行った。表面処理は、 $150^\circ\text{C}$  に加熱した熱リン酸に 3 分間浸漬して GaN 層ごと Eu 析出物をエッチングする方法と、塩酸中に浸漬して GaN 層をほとんどエッチングしない方法の二種類の処理方法で行った。塩酸によるエッチングでは、エッチング時間を 1 分、6 分、10 分と変化させ、エッチング時間依存性について調べた。成長圧力を変化させた試料は、熱リン酸または塩酸でエッチングした試料について XAFS スペクトルの比較を行った。作製した試料の Eu 濃度は、蛍光 X 線強度を標準試料と比較することによって求めた。XAFS 測定は、BL14B2 にて Eu  $L_{\text{III}}$  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  $3^\circ$  の条件にて測定した。XAFS 解析には、XAFS 解析ソフト Athena を用いた。

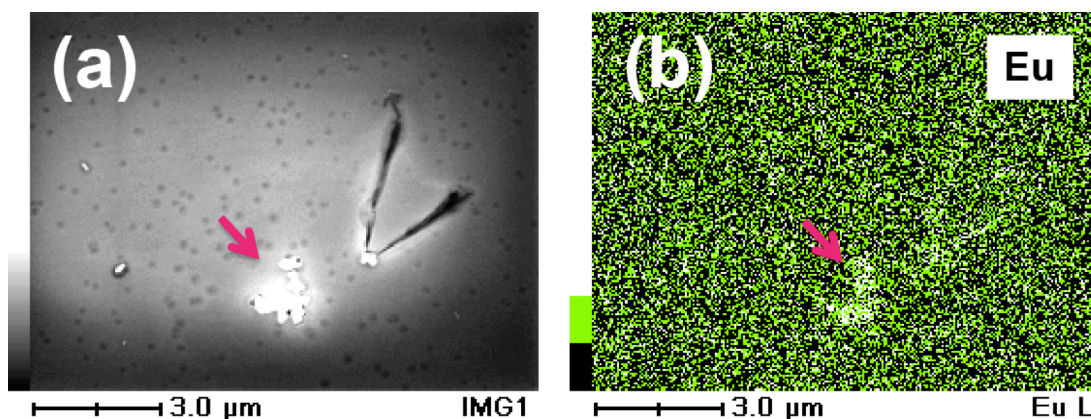


図 2.  $\text{EuCp}^{\text{pm}_2}$  を用いて作製した Eu 添加 GaN 表面に存在する析出物の (a) SEM 像、および (b) EDS 面分析像。SEM 像で観察される析出物が Eu を含むことが分かる。

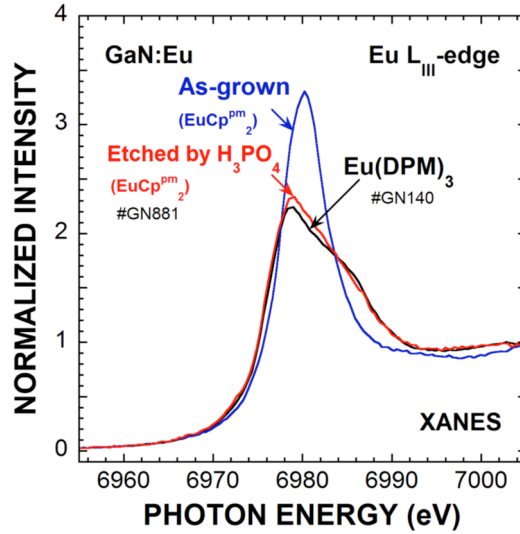


図 3.  $\text{EuCp}^{\text{m}2}$  を用いて作製した Eu 添加 GaN (成長圧力: 40 kPa) における熱リン酸処理前後の  $\text{Eu L}_{\text{III}}$  吸収端 XANES スペクトル。熱リン酸処理なし (As grown) と  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  を用いて作製した Eu 添加 GaN の XANES スペクトルも示した。

結果および考察:

新規 Eu 原料の  $\text{EuCp}^{\text{m}2}$  を用いて作製した Eu 添加 GaN は、高濃度に Eu を添加するために Eu 原料供給量を増加させた場合、図 2(a) の SEM (走査型電子顕微鏡) 像で示した表面析出物が観察された。EDS 分析を行ったところ、析出物と同じ位置で Eu 濃度の高い部分が観察された (図 2(b))。このことから、析出物は Eu を高濃度に含む化合物であることがわかった。これらの試料の XANES スペクトルは、図 3 に示すように  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  を用いて作製した Eu 添加 GaN と比較してホワイトライン強度が高く、さらに高エネルギー側のスペクトル形状が異なっていた。このような形状は、大気に晒した  $\text{EuN}$  の XANES スペクトルと同じ傾向であり、単純な Ga 置換型構造ではない別の局所構造を含むことが示唆され、表面の Eu を含む析出物による XAFS スペクトルである可能性が考えられた。そこで、Eu を含む析出物の熱リン酸または塩酸による除去を試みた。表 1 にエッチング前後における蛍光 X 線強度を標準試料と比較して求めた Eu 濃度を示す。どちらのエッチング液でも蛍光 X 線強度から求めた Eu 濃度が大幅に減少した。この結果は、As grown 試料の表面に Eu 濃度の高い析出物が存在し、エッチングによって取り除かれたことを示していると考えられる。

表 1. Eu 添加 GaN 試料におけるエッチング前後の Eu 濃度比較

	#GN881 (Eu 添加 GaN)	#GN1033 (Eu 添加 GaN)
エッチング液	熱リン酸	塩酸
Eu 濃度 (エッチング前)	$6.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$3.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Eu 濃度 (エッチング後)	$1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$6.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

熱リン酸によるエッチング処理では、表面析出物の下地である Eu 添加 GaN 層ごとエッチングされるため、Eu を含む析出物は完全に除去されたと考えられる。熱リン酸処理前後、および  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  を用いて作製した Eu 添加 GaN の XANES スペクトルを図 3 に示す。図 3 より、熱リン酸処理をすることによって、ホワイトライン強度が減少し、 $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  を用いて作製した Eu 添加 GaN と同様なホワイトラインの高エネルギー側の裾に肩を持つ特徴的なスペクトルが得られた。また、ホワイトライン強度には若干の違いが観察され、添加された Eu イオン周辺局所構造の違いを反映しているものと考えられる。

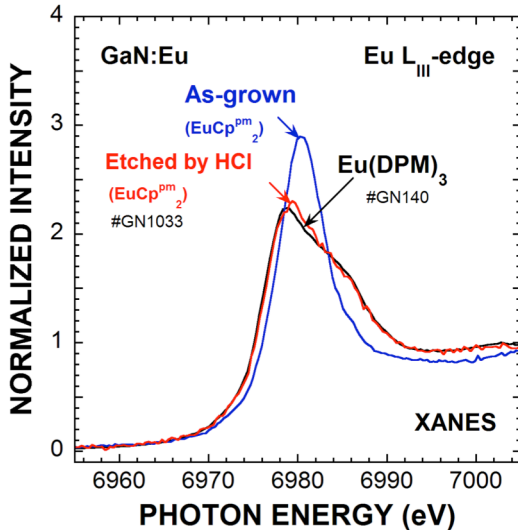


図 4.  $\text{EuCp}^{\text{pm}_2}$  を用いて作製した Eu 添加 GaN (成長圧力: 70 kPa) における塩酸処理前後の  $\text{Eu L}_{\text{III}}$  吸収端 XANES スペクトル。塩酸処理なし (As grown) と  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  を用いて作製した Eu 添加 GaN の XANES スペクトルも示した。

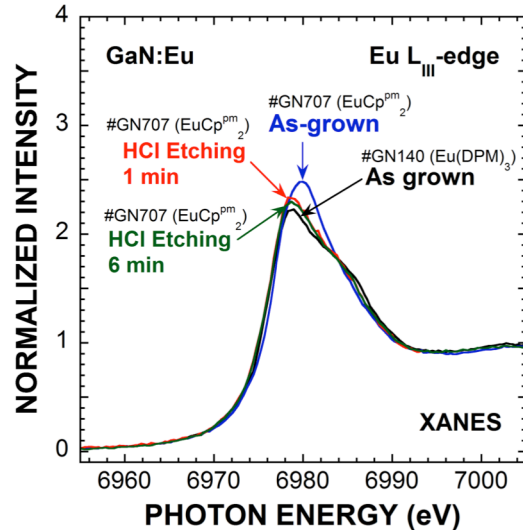


図 5.  $\text{EuCp}^{\text{pm}_2}$  を用いて作製した Eu 添加 GaN (成長圧力: 100 kPa) における  $\text{Eu L}_{\text{III}}$  吸収端 XANES スペクトルの塩酸処理時間依存性。塩酸処理なし (As grown) と  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  を用いて作製した Eu 添加 GaN の XANES スペクトルも示した。

塩酸によるエッチング処理は、室温で可能なため、熱リン酸よりも手軽であり、活性層となる Eu 添加 GaN 層は、ほとんどエッチングされないという利点がある。図 4 に塩酸処理前後、および  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  を用いて作製した Eu 添加 GaN の XANES スペクトルを示す。熱リン酸処理と同様に、ホワイトライン強度の減少や、ホワイトラインの高エネルギー側の裾に肩を持つ特徴的なスペクトルも得られた。このことから、塩酸処理によっても Eu を含む表面析出物を効果的に取り除くことができることが分かった。塩酸処理時間に対する XANES スペクトルの依存性を図 5 に示す。ホワイトラインピーク強度を比較すると、塩酸処理が 1 分間であっても As grown 試料と比較して低くなり、塩酸処理 6 分間と同様なスペクトルが得られることが分かった。

Eu を含む表面析出物を取り除いた Eu 添加 GaN について、XANES スペクトルの成長圧力依存性を図 6 に示す。ホワイトラインピーク強度は、成長圧力 10 kPa の試料を除いて、実線で示した  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  を用いて作製した Eu 添加 GaN 試料よりもわずかに高かった。このことは、試料表面の Eu 析出物だけでなく、結晶中に取り込まれた Eu の周辺局所構造も  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  を用いて作製した Eu 添加 GaN 試料とは異なる構造を含むことを示している。また、成長圧力 10 kPa では、実線で示した  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  を用いて作製した Eu 添加 GaN 試料と同様な XANES スペクトルが観察され、期待していたアンモニア

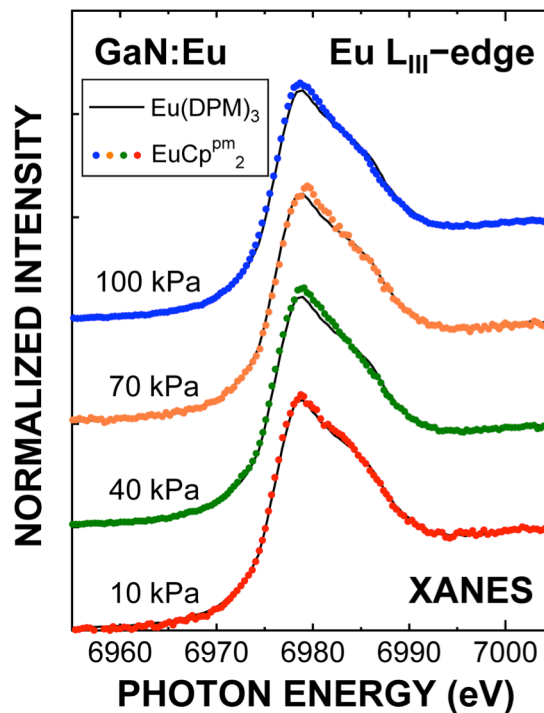


図 6.  $\text{EuCp}^{\text{pm}_2}$  を用いて作製した Eu 添加 GaN における  $\text{Eu L}_{\text{III}}$  吸収端 XANES スペクトルの成長圧力依存性。

ガスと  $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$  との反応抑制が示唆される結果となった。

**今後の課題：**

これまでの新規 Eu 原料の  $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$  を用いて作製した Eu 添加 GaN の XAFS 測定では、エッチング処理を行っていない試料を用いてきた。これらの試料では、明らかな析出物が観察されない場合でもホワイトライン強度が強くなることから、試料表面には Eu を含む化合物が形成されていたと考えられる。塩酸によるエッチングは、Eu を含む表面析出物の除去に有効であった。また、結晶中に取り込まれた Eu についても、異なる Eu イオン周辺局所構造が含まれることが分かった。異なる Eu イオン周辺局所構造の抑制は今後の課題であり、現在、不純物共添加による添加サイトの制御を試みている。

**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).

©JASRI

---

(Received: April 28, 2014; Early edition: October 31, 2014; Accepted: January 16, 2015;  
Published: February 10, 2015)