

2014A1594

BL14B2

X線吸収微細構造測定による表面エッチング処理を施した
Eu,O 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,O-codoped GaN with Surface
Treatment 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, 児島 貴徳^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, Takanori Kojima^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/SPRING-8

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。新規有機 Eu 原料 EuCp^{pm}₂ を用いて Eu,O 共添加 GaN を作製した場合、表面に明らかな析出物が観察されない場合であっても、O 共添加しない場合と同様、XANES スペクトルに Eu を含む表面析出物の存在を示す高い強度のホワイトラインピークが現れていた。試料を塩酸エッチングすることで、ホワイトライン強度の減少が観察され、標準試料としている Eu(DPM)₃ により作製した GaN:Eu とほぼ同じ XANES スペクトルが得られた。また、成長中断を行うことで NH₃ ガスによる Eu を含む析出物の除去を試みたものの、Eu-N-O 化合物の形成が促進されることを示唆する結果が得られ、逆効果であることがわかった。

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

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 (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]。現状では、GaN 系赤色 LED の実現に向けて、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。

現在は、更なる発光強度増大を目指して、安定的に Eu 原料を供給できる液体 Eu 原料 EuCp^{pm}₂ による Eu 添加を行っている。作製した GaN:Eu 試料の XAFS 測定において、Eu は GaN に三価のイオンとして添加されることは確認されたものの、Eu(DPM)₃ を用いて作製した GaN:Eu のような Ga 置換型で添加されている Eu の他、大気に晒した EuN と同様な構造が混在することがわかった。これらの試料を熱リン酸に浸漬して表面層を除去したところ、XAFS スペクトルが大きく変化し、Eu(DPM)₃ を用いて作製した GaN:Eu とよく似たスペクトルが得られた。また、塩酸により表面処理を施しても同様な効果が得られた。このことは、有機金属気相成長法により作製した GaN:Eu の表面に Eu を含む化合物が析出することを示すものである。さらに、O 共添加した場合でも、表面形状からはわからなかったものの、Eu を含む析出物のある場合と同様な XANES スペクトルが

観察されていた。そこで、発光に寄与する Eu 周辺局所構造の評価を表面処理した後の試料により再度評価した。

実験：

Eu,O 共添加 GaN (GaN:Eu,O) 試料は、有機金属気相エピタキシャル法により作製した。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 層を 300 nm 成長した。成長条件は、成長温度を 1030°C とし、成長圧力は 100 kPa を用いた。Eu 原料には、酸素を含まない $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ を用いた。O 原料には、Ar 希釈 O_2 ガス (10 ppm) を用いた。成長後に塩酸で 10 分間の表面処理を施した後に、XAFS 測定を行った。また、 NH_3 ガス 4 slm と 10 ppm O_2 ガス 200 sccm を流して成長中断時間を設けることによって、 NH_3 ガスによるエッチングの効果を調べた。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、XAFS 解析ソフト Athena を用いた。

結果および考察：

新規 Eu 原料の $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ を用いて作製した GaN:Eu,O の表面は、GaN:Eu と異なり、見た目では Eu を含む析出物は観察されなかったものの、XANES スペクトルでは、大気に晒した EuN と同様な特徴であるホワイトライン強度の大きなピークが現れた。塩酸エッチングを 10 分間行うことによって、GaN:Eu と同様に、表面の Eu を含む析出物を除去できたと考えられる。図 1 に塩酸エッチング前後、および、Eu(DPM)₃ により作製した GaN:Eu 標準試料の比較を示す。図 1(a), (b) では、共添加した 10 ppm O_2 ガス供給流量がそれぞれ 200 sccm、300 sccm と異なる。図 1(a) では、塩酸エッチングすることによって、ホワイトライン強度の減少が観察された。しかしながら、XANES スペクトルの形状は、標準試料 GaN:Eu よりもホワイトライン強度がわずかに大きく、 $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ を用いて作製した GaN:Eu と同様な形状であった。それに対して、図 1(b) に示したように、10 ppm O_2 ガス流量を 300 sccm とすることによって、標準試料とほぼ同じ XANES スペクトルが得られた。

Eu を含む析出物を反応管の中で NH_3 エッチングにより除去する可能性を検討するために、成長中断を行って作製した GaN:Eu,O の成長中断時間に対する XANES スペクトルの変化を図 2 に示す。図 2 より、成長中断時間 30 秒の場合には、大気に晒した EuN と同様な Eu-N-O を含む析出物の存在を示す強いホワイトライン強度の大きなピークが観察された。このことは、成長中断を行うことによって Eu-N-O 化合物の形成が促進されることを示唆する結果であり、狙いとは逆の効果が生じていることがわかった。

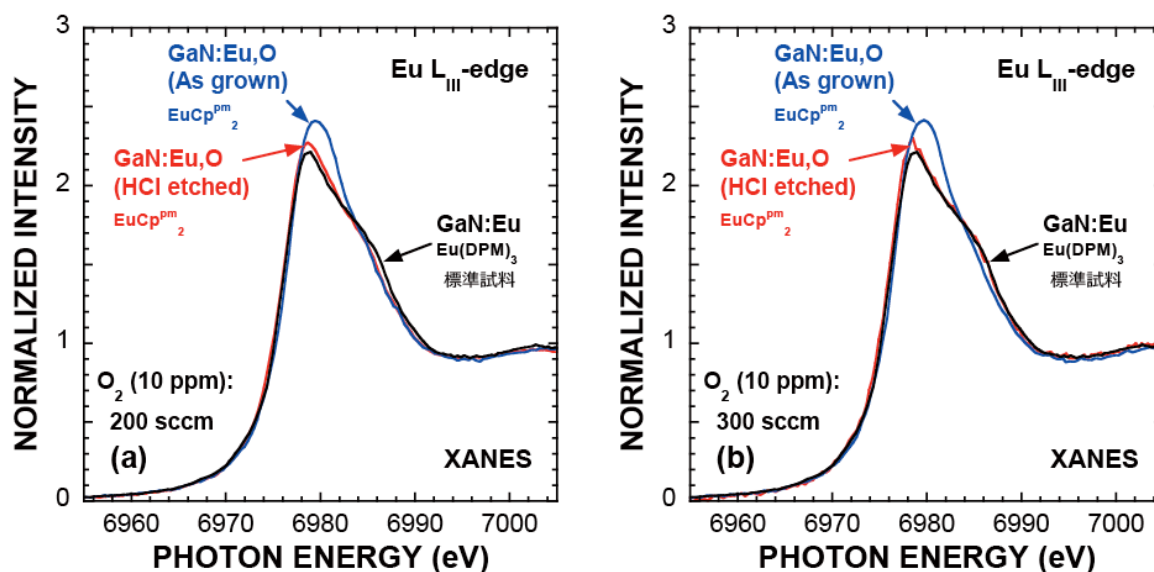


図 1 塩酸エッチング前後における $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ を用いて作製した GaN:Eu,O の XANES スペクトル。(a) 10 ppm O_2 ガス流量 200 sccm (左図)、(b) 10 ppm O_2 ガス流量 300 sccm (右図)。

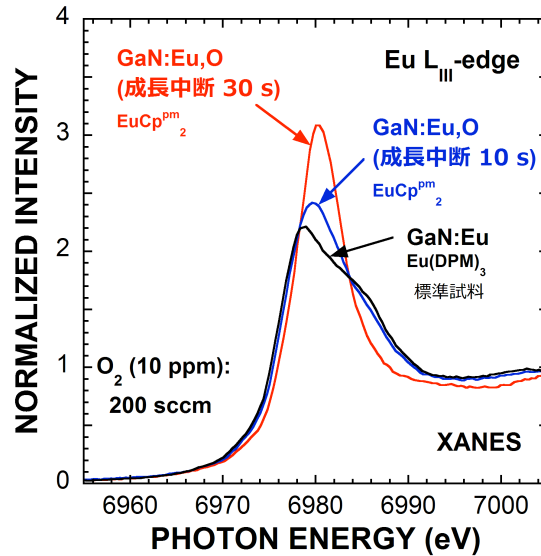


図2 NH₃ ガス雰囲気における成長中断時間に対する XANES スペクトルの変化。

今後の課題：

表面の Eu を含む析出物を塩酸により除去することで、XAFS 測定による GaN に添加された Eu イオンの評価が可能となった。また、酸素添加量を増加させた試料において、EuCp^m₂ を用いて作製しても、従来の Eu(DPM)₃ を用いて作製した GaN:Eu と同様な XANES スペクトルが得られた。最近、低温成長により新たな発光中心が形成され、発光強度が増加することがわかった。発光強度の増加は、窒素空孔やガリウム空孔と Eu の複合欠陥形成によると考えられる。そこで、これらの試料に対して Eu イオン周辺局所構造の解析を行い、発光特性との関係を調べる。

謝辞：

本研究の一部は、JSPS 科研費 24226009, 26820113 の助成を受けたものです。

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 and V. Dierolf, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 05FA13 (2014).

©JASRI

(Received: December 1, 2014; Early edition: March 25, 2015; Accepted: June 29, 2015;
Published: July 21, 2015)