

**X線吸収微細構造測定による新規有機 Eu 材料を用いた
Eu 添加 GaN における Eu イオン周辺局所構造の評価
Local Structures around Eu Ions in GaN Grown Using a New Eu Precursor
Studied by X-ray Absorption Fine Structure**

藤原 康文^a, 小泉 淳^a, 若松 龍太^a, 李 東建^a, 斎藤 泰久^a, 荒居 孝紀^a,
大淵 博宣^b, 本間 徹生^b

Yasufumi Fujiwara^a, Atsushi Koizumi^a, Ryuta Wakamatsu^a, Dong-gun Lee^a, Yasuhisa Saitoh^a,
Takanori Arai^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

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 原子周辺局所構造の制御技術の確立を目指している。本実験では、新規に合成した有機 Eu 材料 $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ を用いた有機金属気相エピタキシャル法により作製した Eu 添加 GaN (GaN:Eu) について、その添加条件に対する添加された Eu イオンの価数、及び、Eu イオン周辺局所構造の変化を X 線吸収微細構造測定により調べた。新規有機 Eu 材料 $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ は、その構造中では二価の価数であるにも関わらず、その原料を用いて GaN に添加された Eu は、三価の Eu イオンとして取り込まれることがわかった。また、従来の有機 Eu 材料である Eu(DPM)_3 を用いて作製した GaN:Eu のような Eu が Ga サイトを置換した構造以外の構造も新規有機 Eu 材料を用いて作製した GaN:Eu に含まれていることがわかった。

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、有機 Eu 原料

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 以外の、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。

こうした背景から、GaN 系材料による赤色 LED 実現に向けた研究は、青色・緑色 LED でも活性層として用いられている InGaN 混晶系のバンドギャップを小さくするために 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 系赤色 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、現状の数十 μW 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 イオンの価数や周辺局所構造による結晶場によって、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る。これまでに、 GaN:Eu 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になっていないものの、作製された試料における Eu 原子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。また、流量変調エピタキシャル (Flow-rate Modulation Epitaxial: FME) 法により、結晶中に取り込まれる Eu 濃度の増大と良好な表面モフォロジーの両立にも取り組んできた。さらに Eu 添加濃度を安定



図 1. 新規有機 Eu 材料を用いて作製した GaN:Eu の紫外線照射による発光の様子。

的に増大させる試みとして、Eu 添加に使用する有機 Eu 材料を変えて実験を行っている。

これまで、発光層となる GaN:Eu の成長では、有機 Eu 原料である Eu(DPM)_3 を用いてきた。この原料は、比較的蒸気圧が高いものの、融点が 188°C と高く、使用温度付近でも固体であるため、供給量の安定性にしばしば問題が生じていた。また、構造中に酸素を含むため、酸素による母体材料の劣化も考えられる。そこで、これらの問題を解決できる有機 Eu 材料を新たに合成し、Eu 添加 GaN の成長を試みた。新規有機 Eu 材料の $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ は、構造中に酸素を含まないため、酸素フリーの成膜が可能である。また、融点が 49°C と比較的低く、使用温度において液体であり、バブリングにより原料を安定的に供給できることから、有機金属気相エピタキシャル法で使用する有機原料に適した特性を備えている。しかしながら、Eu が赤色発光を示すためには三価のイオンとして添加される必要があるものの、新規有機 Eu 材料の分子中では二価の状態であるため、GaN に添加された Eu イオンの価数が問題となる。これまでに成長した試料では、図 1 に示すように紫外線照射により赤色発光を示すため、三価の Eu イオンとして添加されているものの、添加条件により、三価と二価がどの程度で混在するのか、混合した場合に Eu 周辺局所構造はどのように変化するのかを調べる必要がある。そこで、XAFS 測定により、原料供給条件と Eu イオンの価数、添加サイトおよびその周辺局所構造の関係を明らかにすることを目的とした。

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、サファイア基板上に無添加 GaN 層を $1.7\ \mu\text{m}$ 成長、その上に GaN:Eu を $300\ \text{nm}$ 、キャップ層として無添加 GaN を $20\ \text{nm}$ 成長した。GaN:Eu 成長時の成長温度は、 1030°C 、 1050°C 、 1070°C と変化させた。また、アンモニア流量には主に 4 SLM を使用した。成長圧力は、 $100\ \text{kPa}$ に固定して行った。有機 Eu 材料には、 $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ を用い、その保持温度を $95\text{--}125^\circ\text{C}$ の間で変化させることによって、 $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ 供給量の制御を試みた。これらの温度において $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ は液体であることから、 H_2 をキャリアガスとしてバブリングによる供給を行った。試料の発光特性をフォトルミネッセンス (PL) 測定、Eu 濃度を蛍光 X 線強度と標準試料との比較から求め、XANES 測定により標準試料である EuS (二価) と EuCl_3 (三価) との比較から Eu イオンの価数を評価した。さらに、Eu 周辺局所構造を EXAFS 測定により評価した。XAFS 測定には Eu の L_{III} 吸収端を用い、いずれの試料も蛍光法にて測定した。XAFS 解析には、XAFS 解析ソフト Athena、Artemis [4]、及び FEFF8.4 [5] を用いた。

結果および考察：

図 2 に新規有機 Eu 材料の $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ を用いて作製した GaN:Eu (成長温度 1030°C) の XANES スペクトルを標準試料の EuS (二価) と EuCl_3 (三価) のスペクトルとともに示す。図から、添加された Eu は、大部分が三価のイオンとして存在していることがわかった。また、二価の Eu イオンを示すピークは観察されなかった。この結果は、反応過程は不明であるものの、供給している原料の分子中では二価の Eu が、Eu が結晶中に取り込まれるまでに二価から三価に価数が変化する酸化反応が生じることを示している。

図 3 に成長温度 1030°C 、 1050°C 、 1070°C における XANES スペクトルとともに、従来の Eu(DPM)_3 にて作製した GaN:Eu 試料の XANES スペクトルを示す。図 2 と同様に、全ての試料で三価の Eu

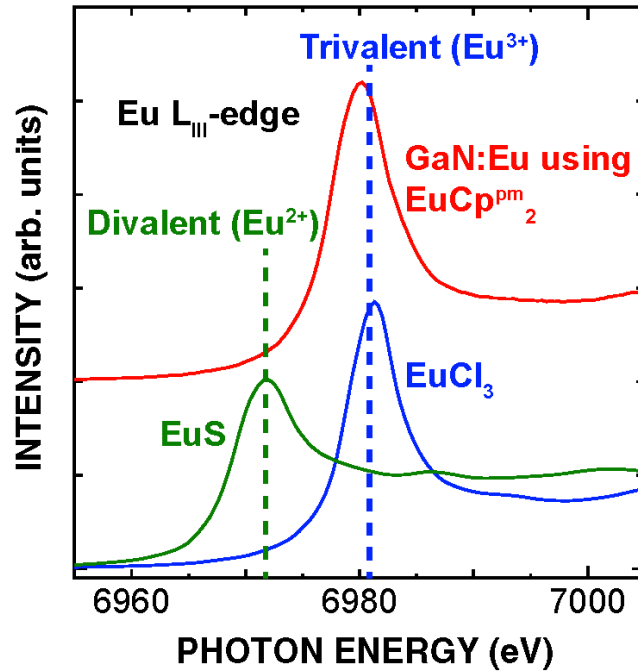


図 2. $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ を用いて成長した GaN:Eu の XANES スペクトル。
EuS(二価)と EuCl_3 (三価)のスペクトルとの比較から、添加された Eu イオンは、主に三価のイオンとして存在していることがわかる。

イオンが支配的であり、二価の存在を示すピークは観察されなかった。このことから、Eu イオンの価数は、作製した範囲での成長温度では三価で添加されることがわかった。

図 3 の XANES スペクトルを詳細に検討すると、 $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ を用いて作製した GaN:Eu のスペクトルは、従来の Eu(DPM)_3 によって作製した GaN:Eu 試料のスペクトルと比べて、ホワイトライン強度が増大し、高エネルギー側の肩が出ないという特徴を持つことがわかった。このことは、従来

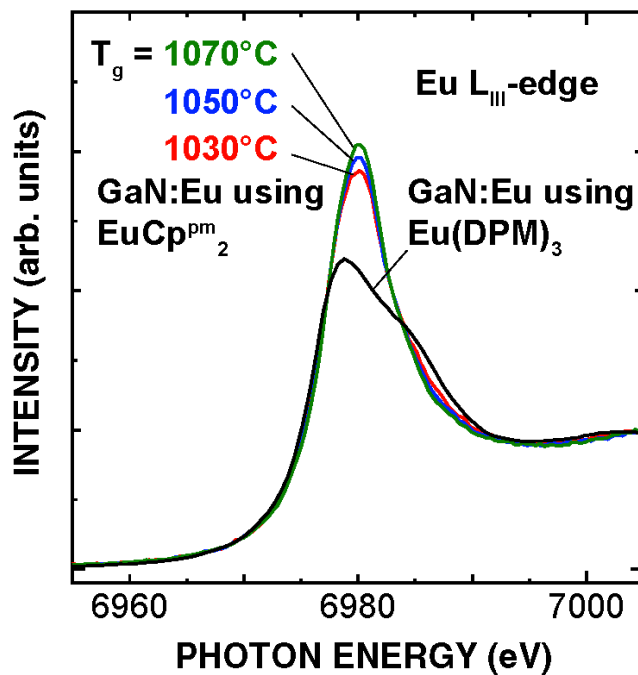


図 3. $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ を用いて成長した GaN:Eu(成長温度 1030°C、1050°C、1070°C)と Eu(DPM)_3 を用いて作製した GaN:Eu の XANES スペクトルの比較。

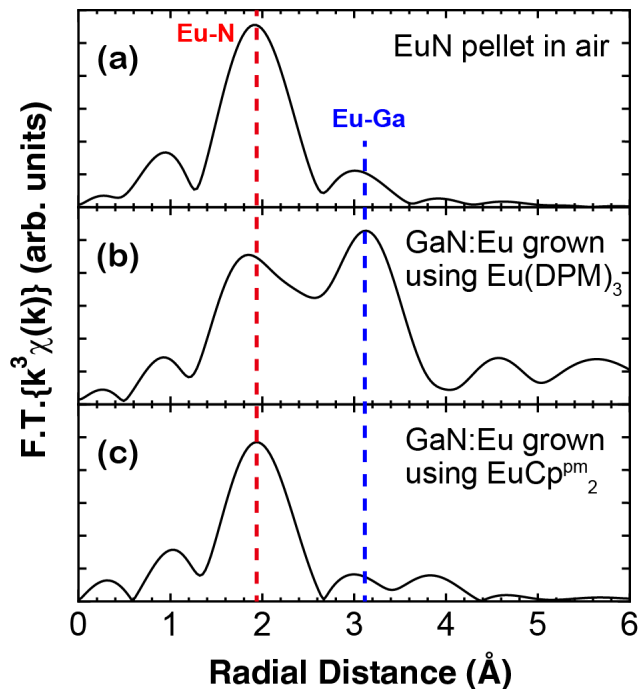


図4. (a)大気中に曝露したEuN、(b)Eu(DPM)₃を用いて成長したGaN:Eu、(c)EuCp^{pm}₂を用いて成長したGaN:Euの動径構造関数。

のEu(DPM)₃にて作製したGaN:Euと、新規有機Eu材料EuCp^{pm}₂によって作製したGaN:Euとは、Euイオン周辺における配位の対称性が異なることを示している。

図4に示すEXAFS測定から得られた動径構造関数もXANESスペクトルと同様に、従来のEu(DPM)₃によって作製したGaN:Eu試料のスペクトルとは全く異なり、第二近接のEu-Gaによるピークが弱く、第一近接のEu-Nによるピークが強い動径構造関数が得られた。これらの動径構造関数のピーク高さの違いがDebye-Waller因子の違いに起因するのであれば、図3に示したようなXANESスペクトルの形状は変化しない。このことから、得られた動径構造関数のピーク高さの違いは、Euイオン周辺局所構造に、従来の単純なGa置換型構造ではない別の局所構造を含むことを示唆していると考えられる。

今後の課題：

今回の実験で、新規有機Eu材料EuCp^{pm}₂を用いて作製したGaN:Eu中のEuイオン周辺局所構造は、従来のEu(DPM)₃を用いて作製されたGaN:Eu中のEuイオンとは異なる局所構造を有することがわかった。しかしながら、そのような局所構造ができる理由を説明するには至っていない。また、具体的な構造については、ラザフォード後方散乱や電子スピン共鳴、陽電子消滅法など、他の測定、及び、理論計算と組み合わせて検討する必要があり、今後の課題となっている。

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] B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **12**, 537 (2005).
- [5] A. L. Ankudinov, et al., *Phys. Rev. B* **58**, 7565 (1998).