

**X線吸収微細構造測定による Eu,O 共添加 GaN における
Eu イオン周辺局所構造の評価**
**Local Structures around Eu Ions in Eu,O-codoped GaN
Studied by X-ray Absorption Fine Structure**

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

Yasufumi Fujiwara^a, Atsushi Koizumi^a, Dong-gun Lee^a, Masaaki Matsuda^a, Ryuta Wakamatsu^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/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 原子周辺局所構造の制御技術の確立を目指している。近年、新たに合成した有機 Eu 原料 EuCp^{pm}₂ を用いて作製した Eu 添加 GaN (GaN:Eu) は、従来の原料により作製した GaN:Eu よりもブロードな発光スペクトルを示し、その XANES スペクトルの形状は大きく異なっていた。それに対して、酸素を共添加することで発光スペクトルが単純化することを見出した。XANES スペクトルは、ホワイトラインピークの高エネルギー側の形状が従来原料により作製した GaN:Eu と一致するものの、ホワイトライン強度は同程度にはならなかった。このことから、単純な置換型構造でない別の局所構造も混在していることが示唆された。

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、酸素共添加

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 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 InGa_xN 混晶系のバンドギャップを小さくするために InGa_xN の高 In 組成化を目指してきた。しかしながら、InGa_xN/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、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起因する結晶場によって、発光波長や発光効率に変化する。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 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。

従来、発光層となる Eu 添加 GaN の成長では、酸素を含む有機 Eu 原料の 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、使用温度付近で固体であるために供給量の安定性が問題であった。そこで、これらの問題を解決できる Eu 原料として、構造中に酸素を含まず、融

点が 49°C と比較的低温で、使用温度でバブリングにより原料供給可能な $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ を用いて GaN:Eu を作製したところ、従来原料を使用した場合よりもブロードな発光スペクトルが観察され、XANES スペクトルにおいてホワイトライン強度が増大し、高エネルギー側で大きく異なる形状が得られた。その原因として、新規 Eu 原料には含まれていない酸素が発光中心の形成に関わっていることが考えられた。そこで、 $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ を用いた GaN:Eu の成膜時に、極微量の酸素ガスを意図的に反応雰囲気へ供給した Eu_2O 共添加 $\text{GaN}(\text{GaN:Eu}_2\text{O})$ を作製したところ、フォトルミネッセンス (PL) スペクトルにおいてブロードな発光がなくなった。これは、ブロードな発光スペクトルを示していた様々な発光中心の形成が抑制されたためと考えられる。そこで、酸素添加が Eu イオン周辺局所構造に与える影響を X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定により調べた。

実験：

これまでの課題にて測定してきた $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ を用いて作製した GaN:Eu 試料および $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ を用いて作製した GaN:Eu 試料に加え、新たに $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ とともに酸素共添加した $\text{GaN:Eu}_2\text{O}$ 試料について、酸素流量と成長温度に対する依存性を調べた。これらの試料では、有機金属気相エピタキシャル装置を用いて、サファイア基板上の無添加 GaN バッファ層 1.7 μm の上に $\text{GaN:Eu}(\text{O})$ を 300 nm、キャップ層として無添加 GaN を 20 nm を成長した。成長圧力は、100 kPa に固定した。試料の発光特性はフォトルミネッセンス測定により行い、Eu 濃度は蛍光 X 線強度を標準試料と比較して求めた。XAFS 測定は BL14B2 にて Eu の L_{III} 吸収端に対して行い、多素子 SSD を用いて蛍光法により測定した。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：

新規に合成した有機 Eu 原料 $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ を用いて GaN:Eu を成長する際に希釈した酸素ガスを同時に添加することによって、様々な局所構造の存在を示すブロードな発光スペクトルの強度が減少し、特定の発光中心のピーク強度が増加した (図 1)。蛍光 X 線強度測定からは、酸素供給量の増加とともに Eu 添加濃度の減少が観察された (図 2)。

酸素供給量依存性において、XANES スペクトル (図 3) により、酸素を入れても Eu イオンの価数は大多数が三価であることがわかった。また、ホワイトライン強度は、 $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ を用いて作製した GaN:Eu よりも高くなった。図 3 に示した酸素を添加していない 2 つの試料 (# GN665, # GN759) では、試料の作製時期によってホワイトラインのピーク強度が異なるものの、どちらの試料でも高エネルギー側における蛍光強度が酸素添加試料や $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ により作製した試料よりもわずかに低く、ピークの肩が消失している。これらの結果は、大気に晒した EuN と同じ傾向であり、単純な Ga 置換型構造でない別の局所構造を含むことを示している。高エネルギー側で観察されるピークの肩は、酸素を共添加した全ての試料において $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ により作製した GaN:Eu と一致した。しかしながら、ホワイトライン強度が同程度にはなっていないことから、大気に晒した EuN に似た単純な Ga 置換型構造でない別の局所構造も含むことが示唆される。

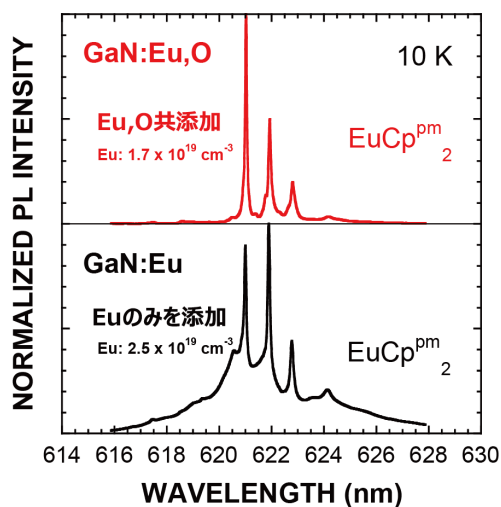


図 1. $\text{GaN:Eu}_2\text{O}$ と GaN:Eu の PL スペクトル

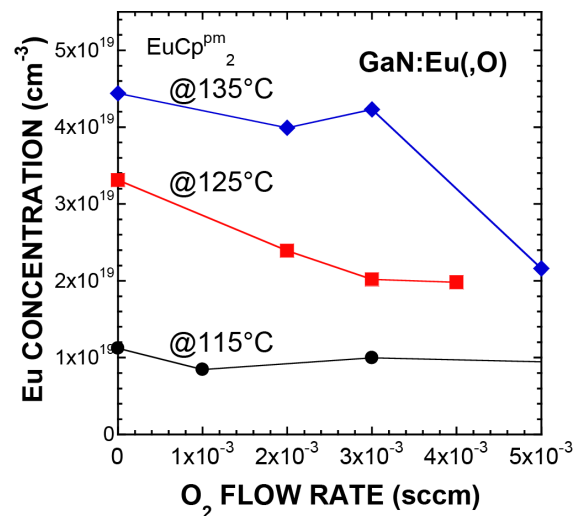


図 2. Eu 添加濃度の酸素供給量依存性

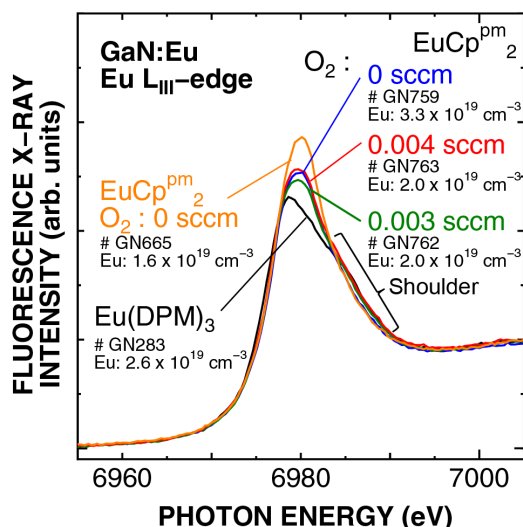


図3. Eu(DPM)₃を用いて作製した GaN:Eu および EuCp^{pm}₂とともに酸素を共添加した GaN:Eu の XANES スペクトル

成長温度依存性について、Eu(DPM)₃を用いた GaN:Eu では、成長温度が低下すると第二近接のピーク強度が減少し、Eu イオン周辺局所構造の乱れの指標となる Debye-Waller 因子の増加が観察されていた。EuCp^{pm}₂を用いて作製した GaN:Eu,O では、図4に示す XANES スペクトルは成長温度に対する変化はほとんど観察されなかったものの、ホワイトラインの低エネルギー側では、成長温度 950°C の試料において若干の強度増加が観察され、二価の Eu イオンも存在している可能性を示唆している。GaN:Eu,O の動径構造関数(図5)では、成長温度依存性がほとんど観察されなかった。PL スペクトル(図6)では、成長温度の低下とともに OMVPE 7 の相対強度が増加した。PL 積分強度については、成長温度 990°C と 1030°C とでは同程度、950°C では Eu 添加濃度の減少よりも大きく発光強度が低下した。このことは、GaN:Eu,O の成長温度 950~1030°C の範囲において、Eu イオン周辺局所構造が大きくは変化しないものの、ごく一部の Eu イオンにて励起効率の良い OMVPE 7 が形成されるものの[6]、成長温度を下げることで結晶性が悪くなり、PL 積分強度が低下してしまったと考えられる。

今後の課題：

新規有機 Eu 材料 EuCp^{pm}₂を用いて酸素共添加を行った GaN:Eu,O は、従来の Eu(DPM)₃を用いて作製された GaM:Eu と同様な発光スペクトル形状を示すものの、発光強度に関しては半分程度であった。また、XANES スペクトルにおけるホワイトラインの高エネルギー側に観察される肩の

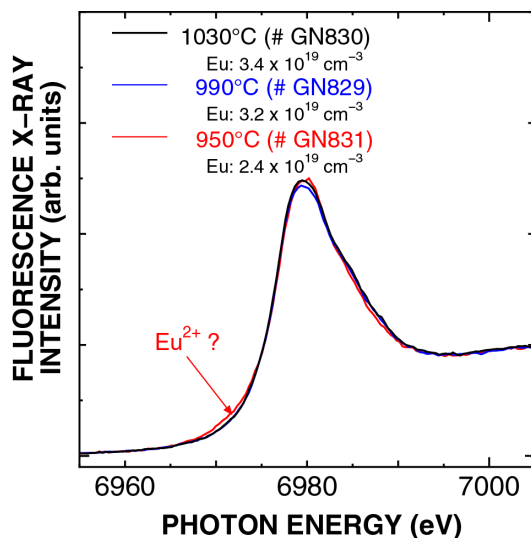


図4. EuCp^{pm}₂を用いて作製した GaN:Eu,Oにおける XANES スペクトルの成長温度依存性

形状は一致したものの、ホワイトライン強度は高いままであった。これらの結果は、発光に寄与しない Eu イオンが従来よりも多く存在することを示唆し、ホワイトライン強度が大きくなる原因の検討が今後の課題となっている。

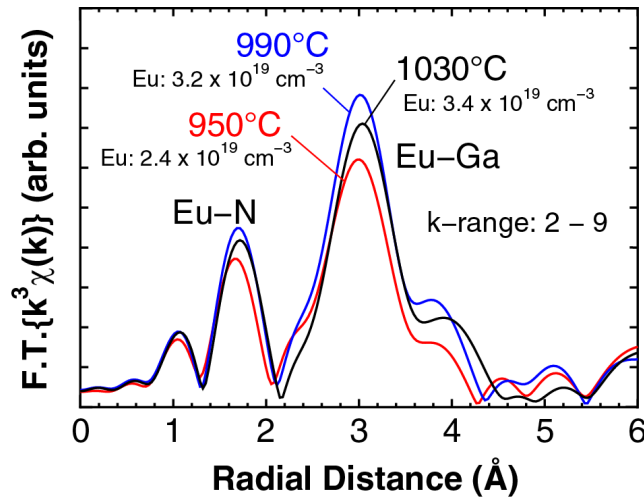


図 5. $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ を用いて作製した GaN:Eu,O における動径構造関数の成長温度依存性

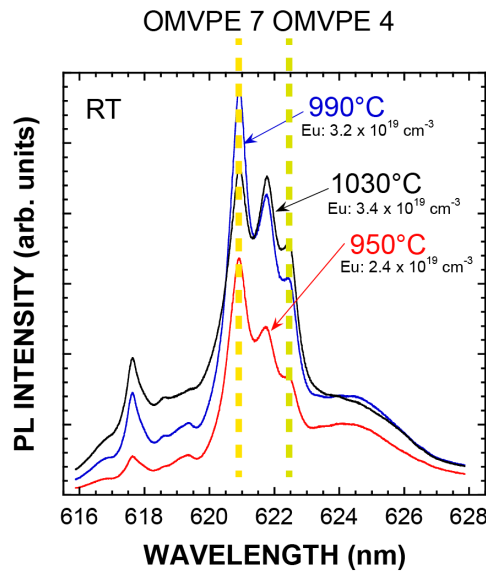


図 6. $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ を用いて作製した GaN:Eu,O における PL スペクトルの成長温度依存性

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).
- [6] N. Woodward, et al., *Appl. Phys. Lett.* **98**, 011102 (2011).