

**X線吸収微細構造測定による EuCp<sup>pm2</sup>を用いて成長した Eu 添加 GaN の成長温度に対する Eu イオン周辺局所構造の依存性評価**  
**Growth Temperature Dependence of Local Structures around Eu Ions in Eu-doped GaN Grown Using EuCp<sup>pm2</sup> Studied by X-Ray Absorption Fine Structure**

小泉 淳<sup>a</sup>, 藤原 康文<sup>a</sup>, 朱 婉新<sup>a</sup>, 松田 将明<sup>a</sup>, 稲葉 智宏<sup>a</sup>,  
児島 貴徳<sup>a</sup>, 山中 柊平<sup>a</sup>, 大淵 博宣<sup>b</sup>, 本間 徹生<sup>b</sup>  
Atsushi Koizumi<sup>a</sup>, Yasufumi Fujiwara<sup>a</sup>, Wanxin Zhu<sup>a</sup>, Masaaki Matsuda<sup>a</sup>, Tomohiro Inaba<sup>a</sup>,  
Takanori Kojima<sup>a</sup>, Shuhei Yamanaka<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

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。近年、高濃度 Eu 添加を行うために新規開発した Eu 原料(EuCp<sup>pm2</sup>)を用いて成長温度を 1000°C 以下に抑えることで、表面モフォロジーが劇的に改善され、さらに PL 強度が増大することがわかった。低温成長した GaN は、空孔欠陥や意図しない酸素の混入が知られている。これらの結晶欠陥は、Eu の近くに存在することで発光に寄与する Eu イオン周辺局所構造を形成する可能性がある。蛍光 X 線強度測定から、980°C 以下でほぼ一定の Eu 濃度となることがわかった。また、成長温度 850°C の試料において、2 価の Eu が存在することを示す XANES スペクトルが現れることがわかった。

**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。現在の赤色 LED には、GaN 系材料ではなく、GaAs 基板上に成長した AlGaInP が用いられている。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、半導体微細加工を活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 InGaIn の高 In 組成化が行われている。しかしながら、InGaIn/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]。GaN 系赤色 LED の実現に向けて、現状ではサブ 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。

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出している[4]。その発光強度が増大する理由は、励起効率が向上するためであり、添加した不純物が Eu イオンの近くにトラップ準位を形成し、キャリアを捕獲するためと考えられる[5]。近年、Eu イオンと点欠陥からなる複合欠陥の形成を意図して、GaN 母体の点欠陥を増加させるために Eu 添加 GaN を低温成長したところ、フォトルミネッセンス(PL)スペクトルの形状が変化し、PL 強度の増大が観測された[6]。そこで、Eu が点欠陥を形成した場合の Eu イオン周辺局所構造の変化を XAFS 測定によって調べた。

### 実験：

Eu,O 共添加 GaN 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 Eu,O 共添加 GaN 層を 300 nm 成長した。試料の膜厚制御や成長温度の管理は、成長装置に取り付けた LayTec EpiTT によるその場観察により行った。試料の成長条件は、成長圧力を 100 kPa に固定して、成長温度を 1030、980、960、900、850°C と変化させた。有機 Eu 原料には、分子構造中に酸素を含まない  $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$  を用いた。O 原料には、Ar 希釈  $\text{O}_2$  ガスを用いた。これまでの XAFS 測定の結果から、成長後の試料表面には Eu を含む析出物が形成され、添加された Eu のスペクトルが得られない [4][5]。そのため、成長後に塩酸で 10 分間の表面処理を施し、析出物を取り除いた後に XAFS 測定を行った。XAFS 測定は、BL14B2 にて Eu の  $L_{\text{III}}$  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 線と試料面との角度が 3° の条件にて測定した。XAFS 解析には、IFEFFIT ライブラリを基にした XAS(X-ray Absorption Spectroscopy)データ処理・解析パッケージ Demeter [7]を用いた。Eu 濃度は、SIMS 測定により求めた Eu 濃度が既知の標準試料と蛍光 X 線強度を比較することで測定した。

### 結果および考察：

成長温度を 1030°C から 960°C に変化させた試料の蛍光 X 線強度測定により求めた Eu 濃度と室温 PL 積分強度の変化を図 1 に示す。図 1(a)より、成長温度 900~960°C 付近において PL 積分強度が高くなっていることがわかる。図 1(b)より、Eu 濃度は、成長温度 1030°C から 980°C の間で 2 倍程度の変化が観察された。さらに低温での成長では、Eu 濃度が  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  にやや減少した。低温成長で高い Eu 濃度となる理由は、低温成長であることから、カイネティックな制限による Eu イオンの表面偏析抑制や再蒸発が抑制されるためと考えられる。これらの結果から、Eu 濃度あたりの PL 積分強度は、900°C~960°C において高くなることがわかった。

図 2 に成長温度 850、900、960、980、1030°C にて作製した Eu 添加 GaN の XANES スペクトルを示す。この成長温度範囲では、Eu イオン周辺局所構造の対称性に大きな変化は観察されていない。しかしながら、成長温度 850°C の試料において、2 価の Eu が存在することを示す XANES スペクトルが現れることが分かった。この成長温度では、Eu 濃度あたりの PL 発光強度が低くなることから、意図しない不純物濃度の増加により、GaN 母体における非発光再結合が増加したと考えられる。

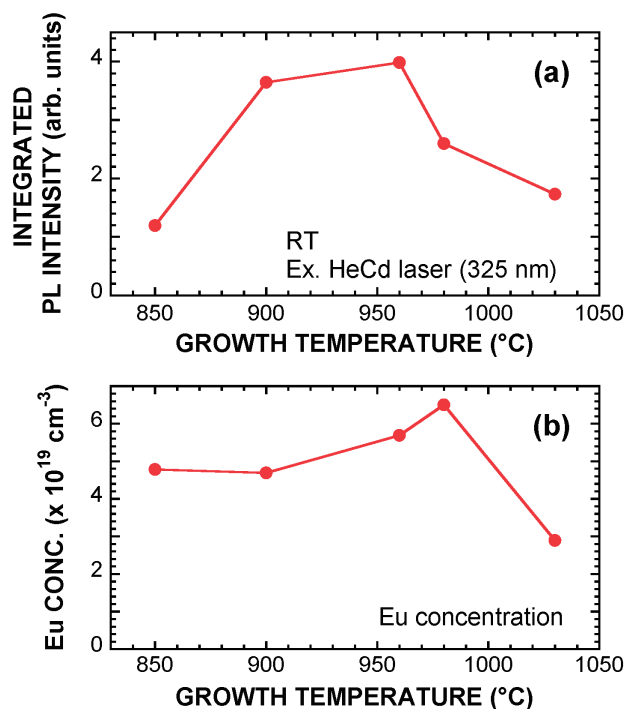


図 1. Eu 添加 GaN の(a) PL 積分強度の成長温度依存性、及び(b) Eu 濃度の成長温度依存性。

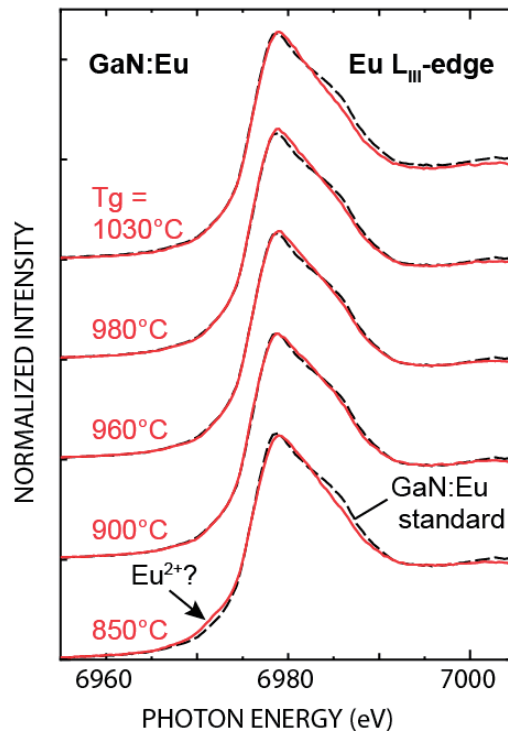


図 2. 成長温度の異なる Eu 添加 GaN の XANES スペクトル。破線は、従来の条件にて作製した Eu 添加 GaN 標準試料の XANES スペクトルを示している。

今後の課題：

Eu 添加 GaN を低温成長することで、赤色発光に寄与しない 2 価の Eu イオンができることから、母体そのものの電気的特性も変化している可能性が考えられる。Eu<sup>3+</sup>からの強い赤色発光を得るためには、成長温度 900～1000°C で Eu 添加方法の検討が必要である。

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] Y. Fujiwara and V. Dierolf, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 05FA13 (2014).
- [4] D. Lee et al., *Appl. Phys. Lett.* **100**, 171904 (2012).
- [5] B. Mitchell et al., *J. Appl. Phys.* **115**, 204501 (2014).
- [6] 朱 婉新 他、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 18a-A24-2, 北大, 9 月 17-20 日 (2014).
- [7] B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **12**, 537 (2005).