

X線吸収微細構造測定による減圧 OMVPE 成長した 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 Grown with Low-pressure Organometallic Vapor Phase Epitaxy Studied by X-ray Absorption Fine Structure

藤原 康文^a, 小泉 淳^a, 松田 将明^a, 李 東建^a, 大淵 博宣^b, 本間 徹生^b
Yasufumi Fujiwara^a, Atsushi Koizumi^a, Masaaki Matsuda^a, Dong-gun Lee^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
^a Osaka University, ^b JASRI/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 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、新規有機 Eu 原料の $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ とともに微量の酸素ガスを供給することでフォトルミネッセンススペクトルの単純化とともに発光強度が増大することを見出した。Eu と酸素が結合して GaN 中に取り込まれることが期待されたものの、予想されるよりも 1 桁程度も酸素添加量は少なく、発光に寄与しない Eu が多数を占めていると考えられた。また、Eu 濃度は酸素供給量とともに減少した。Eu 濃度の減少や酸素が取り込まれない理由として気相反応が考えられ、減圧成長による Eu と酸素の添加量増大を試み、Eu イオン周辺局所構造の変化を XAFS により調べた。

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 InGaIn 混晶系のバンドギャップを小さくするために InGaIn の高 In 組成化を目指してきた。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 (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 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、バブリングによる Eu の安定供給を目的として、使用温度にて液体の有機 Eu 原料 $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ を使用した Eu 添加 GaN の作製を試みている。これまでに、Eu 原料とともに極微量の酸素 (O_2) ガスを意図的に添加することによって、発光強度の著しい増大が観察された。この発光強度の増

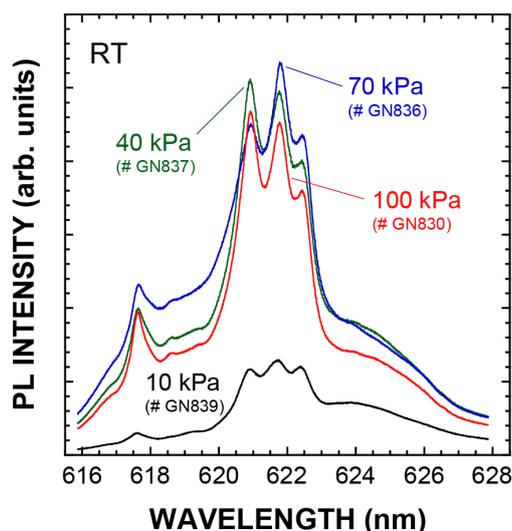


図1. 成長圧力を変化させて作製した GaN:Eu,O 試料の PL スペクトル

大は、O の結晶中への取り込みによると考えられた。しかしながら、二次イオン質量分析(SIMS)により測定された GaN:Eu,O 試料の O 濃度は、Eu 濃度よりも 1 桁以上低いことがわかった。このことは、発光している Eu と O の複合体により形成される発光中心が少なく、添加された Eu のほとんどが発光に寄与していないことを示唆している。O 濃度の低い原因として、気相反応による O₂ の消費(アダクト反応)が考えられる。そこで、気相反応が抑制される減圧条件にて GaN:Eu,O を作製することで Eu と O を含む複合体の増加を試み、減圧条件にて添加される O 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：

Eu 原料の EuCp^{mm}₂ とともに O₂ 共添加した GaN:Eu,O 試料について、成長圧力に対する依存性を調べた。試料は、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 GaN:Eu,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, 70, 40, 10 kPa とした。試料の発光特性はフォトルミネッセンス(PL)測定により

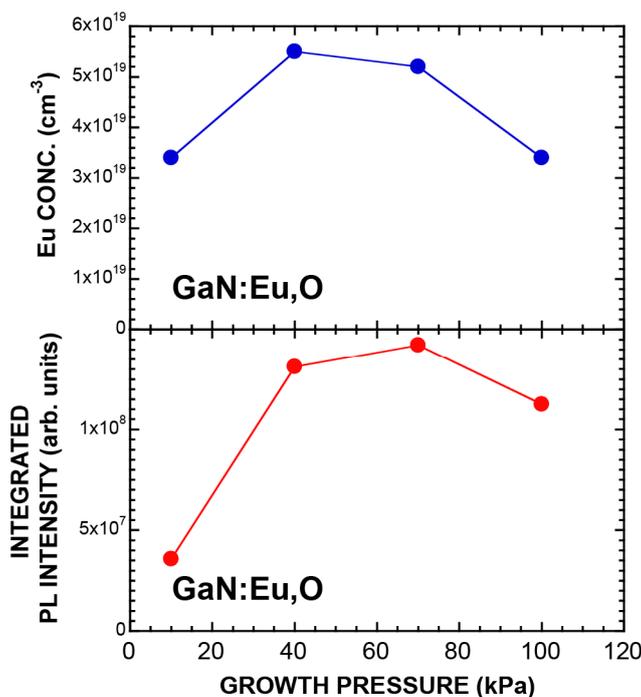


図2. GaN:Eu,O 試料における Eu 濃度と PL 積分強度の成長圧力依存性

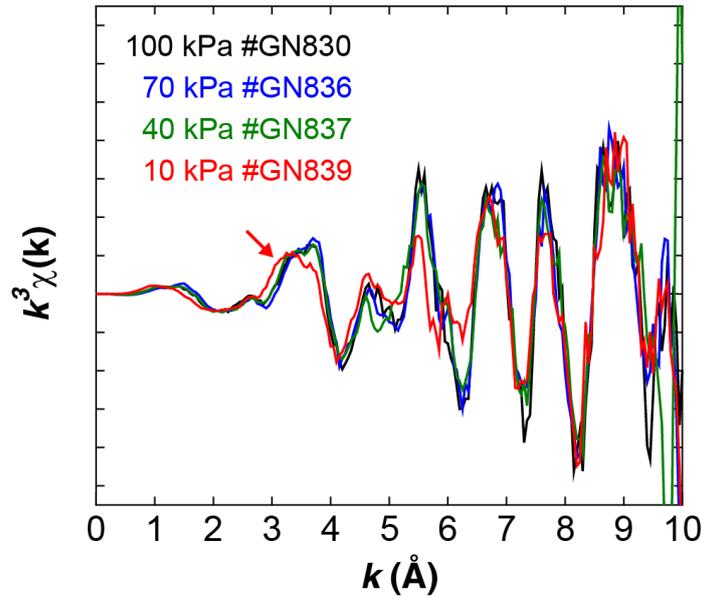


図 3. GaN:Eu,O 試料の Eu L_{III} 吸収端における EXAFS 振動関数 $k^3\chi(k)$ の成長圧力依存性

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：

GaN:Eu,O を成長する際に成長圧力を変化させた試料の PL スペクトルを図 1 に示す。100 kPa から圧力を下げると、70 kPa において 621.8 nm 付近のピーク (OMVPE 4 [6]) で最大強度が得られた。また、特にピークの短波長側においてブロードな発光スペクトルが観察された。さらに圧力を下げた 40 kPa においては、620.9 nm 付近のピーク (OMVPE 7 [6]) が最大となった。一方、PL 積分強度は 70 kPa において最大となり、40 kPa や 10 kPa では、成長圧力の減少とともに PL 積分強度は減少した。図 2 に示すように、PL 積分強度の成長圧力に対する変化は、蛍光 X 線強度測定から求めた Eu 濃度の変化とよく似た依存性を示した。Eu 濃度に対する発光強度では、常圧成長において発光に寄与する Eu の割合が最も高い結果が得られた。以上より、減圧成長することで EuCp^{pm}₂ を供給して成長する場合に生じる気相中での寄生反応が減少し、40~70 kPa 付近までは Eu の GaN 中への取り込みが増加したと考えられる。さらに減圧状態での成長では Eu 濃度が減少することから、Eu が取り込まれにくくなることが分かった。

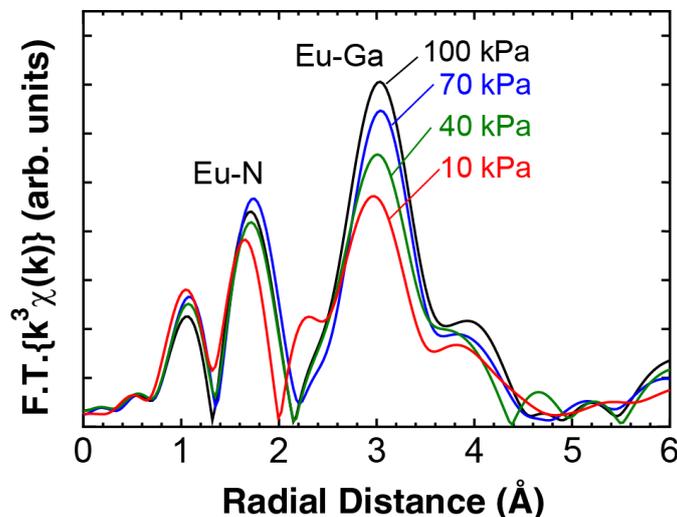


図 4. GaN:Eu,O 試料における動径構造関数の成長圧力依存性

GaN:Eu,O 試料の XANES スペクトルからは、成長圧力に対する依存性はほとんどなく、同様なスペクトル形状が観察された。一方、図 3 に示す Eu L_{III} 吸収端における EXAFS 振動関数 $k^3\chi(k)$ では、10 kPa にて成長した GaN:Eu,O における $k=3\sim 4$ Å 付近の振動周期が他の試料とは異なることから、Eu イオン周辺局所構造の異なる構造が混在していることがわかる。その PL 発光強度は、Eu 濃度の減少よりもさらに減少した。PL スペクトルでは、イエロールミネッセンスも観察された。これらのことから、EXAFS スペクトルにて観察された構造の変化は、GaN 母体を励起したエネルギーが Eu イオンに移る効率が低く、発光にはあまり寄与しない Eu イオンの周辺局所構造を反映しているものと考えられる。

EXAFS スペクトルから得られた動径構造関数(図 4)においては、第 2 近接のピーク強度が成長圧力の低下とともに小さくなることがわかった。このような第 2 近接のピーク強度の減少は、これまでの測定から Eu 周辺局所構造の乱れに対応している可能性が高く、PL スペクトルに現れるブロードな発光スペクトルが増加してしまう原因であると考えられる。

今後の課題：

新規有機 Eu 材料 EuCp^{pm}₂ を用いて O 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し、供給条件の最適化により発光強度は半分程度まで増加した。更なる発光強度増大を目指して、Eu 原料だけではなく、酸素の添加材料についても検討する。

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).
- [6] N. Woodward, et al., *Optical Mater.* **33**, 1050 (2011).