「材料」(Journal of the Society of Materials Science, Japan), Vol. 59, No. 9, pp. 671-674, Sep. 2010
論　文

有機金属気相エピタキシャル法による ユウロピウム添加窒化ガリウムの成長温度依存性†

西川　敦* 川崎隆志* 古川直樹*
寺井慶和* 藤原康文**

Growth Temperature Dependence of Eu-Doped GaN Grown by Organometallic Vapor Phase Epitaxy

by

Atsushi NISHIKAWA*, Takashi KAWASAKI*, Naoki FURUKAWA*,
Yoshikazu TERAI* and Yasufumi FUJIWARA**

We investigated the growth temperature dependence of luminescence properties in Eu-doped GaN layers grown by organometallic vapor phase epitaxy (OMVPE). The dominant photoluminescence (PL) peak intensity at 621 nm, due to the intra-4f shell transitions of $^5D_0$–$^7F_2$ in Eu^{3+} ions, became the highest when the sample was grown at 1000℃. Above 1000℃, the PL peak intensity decreased because of the lower Eu concentration associated with the surface desorption of Eu ions. On the other hand, although the Eu concentration of the layer grown at 900℃ was only half of the layer grown at 1000℃, the pronounced decline in the PL peak intensity was observed with decreasing growth temperature from 1000℃ to 900℃, which results from the modification of the local structure around Eu ions. These results indicate that the growth temperature strongly influences the Eu concentration and the local structure around Eu ions. Therefore, an optimized growth temperature exists for strong Eu-related luminescence from Eu-doped GaN layer grown by OMVPE.

Key words **:** Semiconductor, Europium, Gallium nitride, Organometallic vapor phase epitaxy, Photoluminescence

1　緒　　言

1・1　GaN 系赤色発光材料

GaN 系材料はワイドギャップを有し，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，街頭で見かけられ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．この GaN 系材料を用いて，さらに赤色 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期待できる.[1)~3)]

一般に GaN 系材料を用いた発光色制御には $In_xGa_{1-x}N$ 混晶の In 組成を制御する手法が試みられてきた．赤色発光を実現するためには，高 In 組成を有する $In_xGa_{1-x}N$ 混晶の作製が必要となるが，下地層となる GaN 層との格子不整合度が増大するため，$In_xGa_{1-x}N$ 混晶の結晶性劣化および相分離が生じ，さらにピエゾ電界効果によって電子とホールの発光再結合確率が低下するため，発光効率が低下するという問題に直面している．これに対し，我々は可視光を透過可能であるという GaN のワイドギャップに着目し，GaN 中に添加された希土類イオンによる発光色の制御を提案している．特に，ユウロピウム（Eu）イオンは 3 価の状態で赤色発光領域に励起準位を有するため，GaN を用いた赤色発光材料の発光中心として有望である．

1・2　Eu 添加 GaN 研究の現状

GaN への Eu 添加の手法として，これまでの研究の多くはイオン注入法や分子線エピタキシャル法（MBE 法）によって行われてきた.[4)~6)]これらの試料からは紫外光照射によるフォトルミネッセンスが 621 nm 付近に得られており，GaN 母体材料から Eu イオンへのエネルギー輸送による発光が可能であることが実証されている．Eu イオンからの発光は 4f 殻内遷移に起因するため，発光線は鋭く，発光波長は温度にほぼ依存しない．また，光ポンピングによるレーザー発振が報告されており,[7)]希土類元素を用いたレーザー光源への期待が高まっている．しかしながら，GaN に添加された Eu^{3+} イオンからの赤色発光は主に紫外光や電子線の照射による光励起，または数十ボルトの高電圧印加による衝突励起機構を利用した「無機 EL」として確認されるに留まっていた.[4),5)]

1・3　有機金属気相エピタキシャル法による作製

Eu 添加 GaN をモノリシック型 LED ディスプレイや LED 照明に応用するためには，Eu 添加 GaN を活性層と

†　原稿受理　平成 22 年 1 月 15 日　Received Jan. 15, 2010 ©2010 The Society of Materials Science, Japan
*　大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻　〒565-0871　吹田市山田丘，Division of Materials and Manufacturing Sci., Graduate School of Eng., Osaka Univ., Yamadaoka, Suita, 565-0871
**　正 会 員　大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻　〒565-0871　吹田市山田丘，Division of Materials and Manufacturing Sci., Graduate School of Eng., Osaka Univ., Yamadaoka, Suita, 565-0871

する電流注入型デバイスの実現が必須である．上記のイオン注入法やMBE法ではEu添加GaNの基礎的な物性を明らかにすることは可能であったが，デバイス化が困難であった．希土類添加窒化物半導体のデバイス応用には，窒化物半導体のpn伝導型制御などのデバイス構造作製技術と希土類添加技術の融合が必須である．そこで，我々は青色や緑色LEDデバイス応用に広く用いられている有機金属気相エピタキシャル法（OMVPE法）によるGaNへのEu添加を試みた．Eu有機原料の飽和蒸気圧は一般に低く，OMVPE法によるGaNへの添加は非常に困難であるが，我々はEu有機原料の供給方法および結晶成長条件を最適化することで，高品質なEu添加GaN層のOMVPE成長を実現し，Eu添加GaN層を活性層とする発光ダイオードの室温発光にまで成功した.[8] しかし，発光効率は青色および緑色LEDと比較して低く，更なる発光効率の増大にはEu添加GaNの成長特性を明らかにすることが不可欠である．そこで，我々はEu添加GaNの発光特性の成長温度依存性を調べた．

2　実　験　方　法

2・1　成長方法

試料の作製はOMVPE法によりc面サファイア基板上に行った．III族原料，V族原料，Eu有機原料にはそれぞれトリメチルガリウム（TMG），アンモニア（NH_3），Eu $(DPM)_3$ = $[(C_{11}H_{19}O_2)_3Eu]$を用いた．TMG，NH_3供給量はそれぞれ25.5 μmol/min，8.1 mmol/minである．ここで，V/III比はEu発光強度を増大させるため，無添加GaN作製時の最適条件よりも低い，320としている.[8] さらに，我々は供給配管ラインを耐熱仕様とすることで，Eu有機原料を135℃，配管を145℃に昇温可能とし，十分なEu供給量を確保し，配管途中でのEu原料の凝縮を抑制した．また，一般に飽和蒸気圧は減圧ほど増大するため，成長圧力を10 kPaとした．Eu添加GaNの発光特性に対する成長温度依存性を調べるため，成長温度を900℃から1100℃まで変化させて試料を作製した．作製した試料構造をFig. 1に示す．サファイア基板上に低温GaNバッファ層を30 nm，無添加GaN層を4 μm積層したのち，Eu添加GaN層を400 nm積層し，無添加GaNキャップ層を10 nm積層した．

2・2　評価方法

発光特性評価として室温および77 Kにおけるフォトルミネセンススペクトル（PL）測定を行なった．励起光源としてHe-Cdレーザー（励起波長325 nm）を用い，CCDを用いて検出した．Eu濃度の同定には二次イオン質量分析（SIMS）測定を行なった．

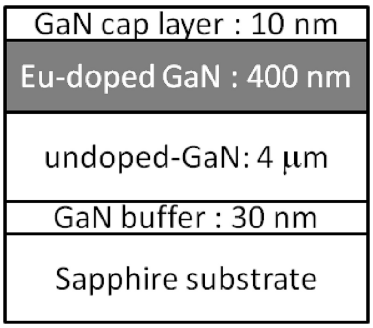

Fig. 1　Schematic drawing of sample structure.

3　実験結果および考察

3・1　PLスペクトル

Eu添加GaNの光学特性に対する成長温度依存性を議論する前に，まず典型的なPLスペクトルとして，Fig. 2に1050℃において作製したEu添加GaNのPLスペクトルを示す．測定温度は室温および77 Kである．He-Cdレーザーを用いて，Eu添加GaN層の母体材料であるGaNを励起することによって，Euイオンからの発光が観測される．発光色は赤色であり，室温・室内灯下においても目視で観測できる発光強度を有する．PLスペクトルには複数の発光ピークが観測され，これらはEuイオンの4f殻内遷移に起因する．最も発光強度の強い621 nmに観測されるピークはEuイオンの$^5D_0$準位から$^7F_2$準位への遷移に対応する．無添加GaNについてPLスペクトル測定を行なうと紫外域にGaNバンド端近傍の鋭い発光が観測され，540 nm付近にブロードなイエローバンドが観測されるが，Eu添加を行なうことにより，これらの発光強度は顕著に減少する．これは，母体材料を励起したエネルギーが効率的にEuイオンに輸送されていることを示唆している．77 KにおけるPLスペクトルは室温と比較して，発光ピークがさらに鋭くなり，メインピークが鋭い3つのピークから構成されていることがわかった．発光特性の成長温度依存性をより詳細に調べるためには，ここで測定した77 KのPLスペクトルの比較を行なう．

Fig. 3に900℃から1100℃まで成長温度を変化させて作製したEu添加GaNのPLスペクトルを示す．Fig. 3から明らかなように，発光ピーク強度が成長温度によって大きく変化する．成長温度1000℃にて作製した試料において，621 nmに観測されるメインピーク強度が最大

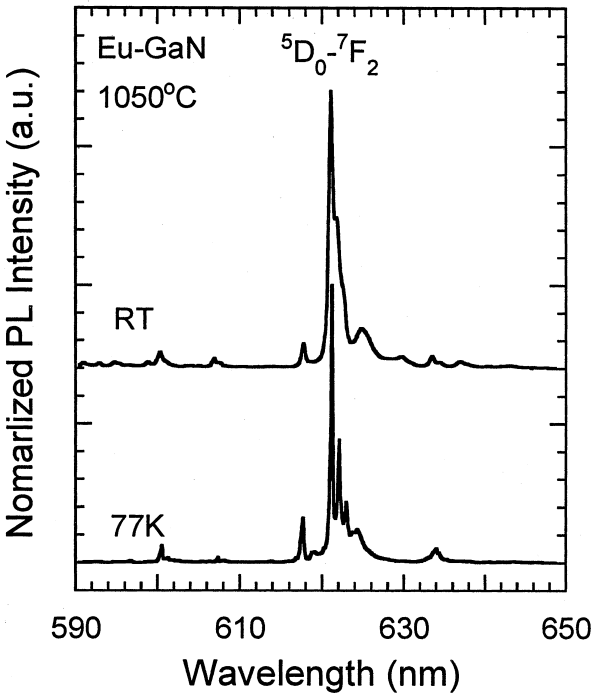

Fig. 2　PL spectra of the Eu-doped GaN layer grown at 1050℃, which are measured at 77K and RT.

となり，1100℃では発光ピークは観測されなかった．また，低温成長になるにつれて，PL スペクトル形状にも変化が見られ，観測された複数のピーク間でピーク強度の減衰幅が異なることがわかった．例えば，900℃にて作製した試料の PL スペクトルにおいて，625 nm および 634 nm の発光ピークの相対強度が増大する．これらの発光ピークの相対強度の変化は，低温成長を行なうことによって周辺局所構造が異なる Eu イオンが増加している可能性を示唆している．

3・2 SIMS 測定による Eu 濃度の同定

Fig. 3 において示した発光特性の変化を議論するためには，まずそれぞれの試料について Eu 濃度を同定する必要がある．そこで，作製した試料について SIMS 測定を行なった．SIMS 測定によって得られた Eu 濃度の深さ方向プロファイルを Fig. 4 に示す．Fig. 3 において発光ピークが観測されなかった 1100℃にて作製した試料における Eu 濃度は SIMS 測定検出限界以下であった．これは高温で OMVPE 成長を行なうことにより結晶成長表面に吸着した Eu イオンが脱離することが考えられ，結果として GaN 膜中の Eu 濃度が減少する．一方，1000℃，900℃において作製した試料では深さ方向に均一に Eu が添加されている．本研究において得られた Eu 濃度の最高値は 1000℃において作製した試料であり，1×10^{20} cm^{-3} であった．また，Eu 有機原料として，我々は酸素を含む原料 $[(C_{11}H_{19}O_2)_3Eu]$ を用いているため，GaN 母体材料中への酸素の混入が懸念される．しかし，SIMS 測定を行なった結果，酸素濃度は SIMS 測定検出限界以下であり，発光特性には影響を与えないことがわかった．

3・3 Eu 濃度と発光ピーク強度の関係

得られた Eu 濃度と発光ピーク強度の関係を Fig. 5 に示す．Eu 濃度が最大となった成長温度 1000℃において，発光ピーク強度が最大となっており，1000℃より成長温度を上昇させると Eu イオン数の減少に伴い，発光ピーク強度の減少が見られた．よって，この成長温度範囲では Eu イオンからの発光ピーク強度は膜中の Eu イオンの絶対量に依存することがわかった．一方，成長温度を 1000℃より減少させると Eu 濃度が緩やかに減少するのに対し，発光ピーク強度が著しく減少することがわかった．例えば，成長温度 900℃における Eu 濃度は成長温度 1000℃で作製した試料と比較して 1/2 にも関わらず，発光ピーク強度では 1/100 となっている．この結果は，低温成長を行なうことによって発光に寄与しない Eu イオンの割合が増加していることを示す．このような発光に寄与しない Eu イオンが増加する要因として，(1) Eu イオンの周辺局所構造の変化，(2) 母体材料である GaN の結晶性劣化が挙げられる．

一般に希土類イオンの発光特性は添加された母体材料

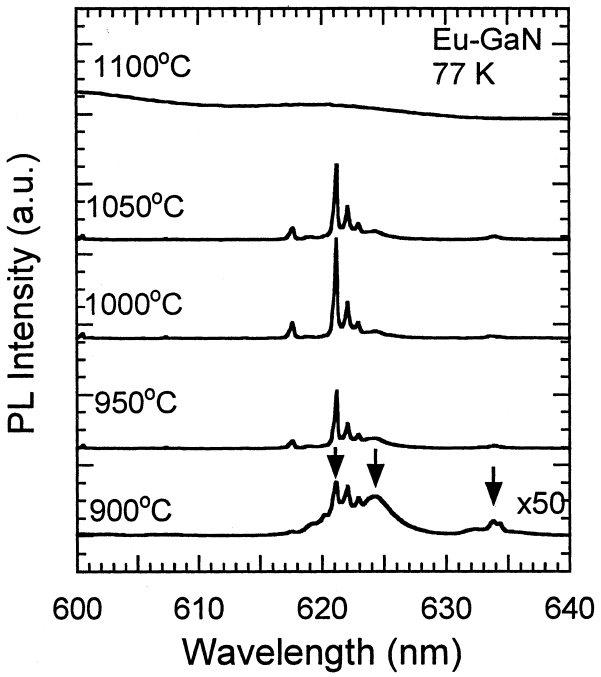

Fig. 3 PL spectra of the Eu-doped GaN layers grown at different temperatures.

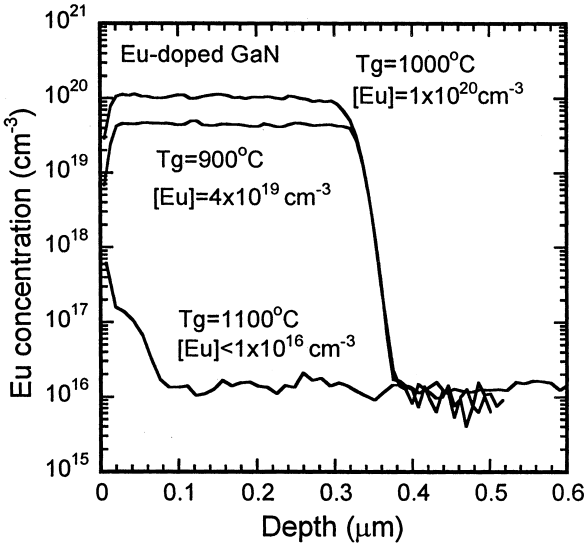

Fig. 4 SIMS depth profiles of Eu-doped GaN grown at different temperatures.

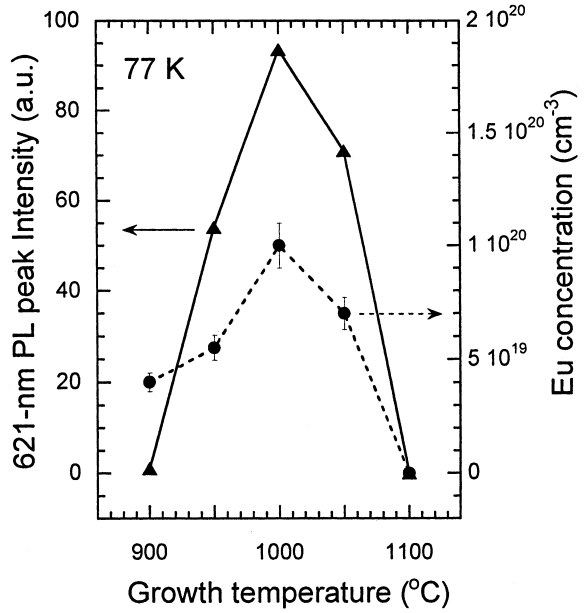

Fig. 5 PL intensity at 621 nm and Eu concentration as a function of the growth temperature.

の結晶場の影響を強く受ける．GaN に添加された Eu イオンには複数の添加サイトが存在することが報告されており，[9), 10)]添加サイトによって励起および発光効率が異なる．このため，1000℃以下の低温成長において，Eu イオンが存在するにも関わらず発光ピーク強度の顕著な減少が観測された結果を考慮すると，低温成長では Eu イオンの周辺局所構造が変化し，発光効率の低い添加サイトに Eu イオンが配置されていると考えられる．

次に GaN 母体材料の結晶性劣化について検討するため，同成長温度範囲において無添加 GaN 試料を作製した．PL スペクトル測定を行なった結果，GaN バンド端近傍の発光強度およびイエローバンド発光も含めた PL 積分強度ともに成長温度の低下に伴い減少することがわかった．[11)]これは，成長温度が低下することにより，非発光再結合中心が増加していることを示す．OMVPE 法によって作製した無添加 GaN の最適成長温度は 1000℃から 1050℃であるため，1000℃より低温で成長を行なうことによって，母体材料の結晶性が劣化していると言える．よって，低温成長では，GaN 母体材料から Eu イオンへのエネルギー輸送効率が低下するため，Eu イオンからの発光強度が減少すると考えられる．

以上の考察から，Eu 添加 GaN の OMVPE 成長温度が及ぼす影響として，GaN 膜中の Eu 濃度，Eu イオンの周辺局所構造，GaN 母体材料の結晶性が挙げられる．Eu 添加 GaN を活性層とする GaN 系赤色 LED の発光効率増大のためには，Eu 添加 GaN 層自体の発光強度を増大させる必要があり，まずは Eu 濃度を増大させ，発光中心の絶対量を増加させることが重要である．さらに Eu 濃度の絶対量を増大させるだけではなく，発光に寄与する Eu イオンの割合を増加させ，母体材料の結晶性を向上させることが重要である．これらのパラメーターは OMVPE 成長温度によって制御することが可能であることが本研究によって示された．

4　結　　言

本研究では，OMVPE 法により作製した Eu 添加 GaN の成長温度が発光特性に与える影響について調べた．Eu 濃度は成長温度を最適化することによって 1×10^{20} cm^{-3} の Eu 添加が可能であることを示した．最適成長温度よりもさらに成長温度を増大させると Eu イオンの結晶成長表面からの脱離により Eu 濃度が減少し，1100℃では Eu 添加を行なうことができないことがわかった．一方，成長温度を 1000℃より低下させると，Eu 濃度は緩やかに減少するにも関わらず，PL 発光強度は顕著な減少を示した．これは成長温度によって，発光に寄与しない Eu イオンが増加していることを示し，周辺局所構造の異なる Eu イオンの割合が増加していること，および母体材料の結晶性が劣化することにより Eu イオンへのエネルギー輸送効率が低下していることを示唆している．結果として，Eu 添加 GaN の発光強度増大のためには，Eu イオンを高濃度に添加可能であり，かつ，発光に寄与する Eu イオンの割合を増やすことが重要であることがわかった．本研究により OMVPE 成長温度によって，上記のパラメーターを制御できることが明らかとなったため，OMVPE 成長温度の精密制御が Eu 添加 GaN の発光強度増大には重要であることがわかった．

本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金（学術創成研究費 No. 19 GS1209），（若手 (B) No. 21760007），グローバル COE プログラム「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」による助成の下で遂行された．

参　考　文　献

1）A. J. Steckl, J. C. Heikenfeld, D.-S. Lee, M. J. Garter, C. C. Baker, Y. Wang and R. Jones, “Rare-Earth-Doped GaN : Growth, Properties, and Fabrication of Electroluminescent Devices”, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron., Vol.8, No.4, pp.749-766 (2002).

2）A. J. Steck, J. H. Park and J. M. Zavada, “Prospects for rare earth doped GaN lasers on Si”, Mater. Today, Vol.10, No.7-8. pp.20-27 (2007).

3）Y. Fujiwara, Y. Terai and A. Nishikawa, “Present status and prospects of rare-earth-doped semiconductors”, OYO BUTURI, Vol.79, No.1, pp.25-31 (2010).

4）J. Heikenfeld, M. Garter, D. S. Lee, R. Birkhahn and A. J. Steckl, “Red light emission by photoluminescence and electroluminescence from Eu-doped GaN”, Appl. Phys. Lett., Vol.75, No.9, pp.1189-1191 (1999).

5）S. Morishima, T. Maruyama, M. Tanaka, Y. Masumoto and K. Akimoto, “Growth of Eu doped GaN and electroluminescence from MIS structure”, Phys. Status Solidi A, Vol.176, pp.113-117 (1999).

6）H. J. Lozykowski, W. M. Jadwisienczak, J. Han and I. G. Brown, “Luminescence properties of GaN and $Al_{0.14}Ga_{0.86}N$/GaN superlattice doped with europium”, Appl. Phys. Lett., Vol.77, No.6, pp.767-769 (2000).

7）J. H. Park and A. J. Steckl, “Laser action in Eu-doped GaN thin-film cavity at room temperature”, Appl. Phys. Lett., Vol.85, No.20, pp.4588-4590 (2004).

8）A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai and Y. Fujiwara, “Room-temperature red emission from a p-type/europium-doped/n-type gallium nitride light-emitting diode under current injection”, Appl. Phys. Express, Vol.2, No.7, pp.071004 (2009).

9）S. T. Penn, Z. Fleischman and V. Dierolf, “Site-specific excitation of Eu ions in GaN”, Phys. Status Solidi A, Vol.205, No.1, pp.30-33 (2008).

10）Z. Fleischman, C. Munasinghe, A. J. Steckl, A. Wakahara, J. Zavada and V. Dierolf, “Excitation pathways and efficiency of Eu ions in GaN by site-selective spectroscopy”, Appl. Phys. B, Vol.97, pp.607-618 (2009).

11）T. Kawasaki, A. Nishikawa, N. Furukawa, Y. Terai and Y. Fujiwara, “Effect of growth temperature on Eu-doped GaN grown by organometallic vapor phase epitaxy”, Physica Status Solidi, in press.