

希土類元素の精密ドーピングによる半導体光機能性の制御

藤原 康文、Dolf Timmerman、児島 貴徳、小泉 淳
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 2-1

Local Structure Dependence of Eu Luminescence Efficiency in Eu-doped GaN

Yasufumi FUJIWARA, Dolf TIMMERMAN, Takanori KOJIMA, and Atsushi KOIZUMI
Division of Materials Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University
2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

A new type of red light-emitting diode (LED) has been developed using Eu-doped GaN (GaN:Eu) as an active layer. The output light power of the LED has increased significantly up to sub-mW. For the more improved output light power, we have investigated Eu luminescence properties of GaN:Eu grown on a GaN substrate by organometallic vapor phase epitaxy (OMVPE). The site-selective excitation of Eu ions revealed that there were at least eight kinds of luminescent Eu sites (OMVPE1-8) with different local structures. The quantitative evaluation of the Eu luminescent sites showed that more than 80% of Eu ions were incorporated into a high-symmetry site (OMVPE4). However, the PL spectrum under indirect excitation using a He-Cd laser was markedly different from that under resonant excitation, indicating that OMVPE4 exhibits low-efficiency energy transfer from the GaN host to the luminescent site, while a minority site of OMVPE7 has high energy-transfer efficiency. Effects of impurity codoping were also discussed.

1. はじめに

窒化物半導体を用いた青色・緑色発光ダイオード(LED) ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 系) の画期的な発明により、従来の赤色 LED ($\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{P}/\text{GaAs}$ 系) と組み合わせた大画面フルカラーLED ディスプレイが開発され、屋外の至る所で見掛けられるのが現状である。一方、青色 LED を用いた白色 LED は超小型、超軽量、長寿命、容易駆動といった特徴を最大限に活かして、カラー液晶ディスプレイのバックライトに用いられている。また、最近では、白色 LED の高輝度化・高効率化に伴い、従来の白色電球や蛍光灯から LED 照明への置き換えが急速に進展している。

このような背景の中、窒化物半導体を用いた赤色 LED の開発が強く求められている。その理由として、(1) これまでの赤色 LED はデバイスとしての安定性に問題があること、(2) 同一材料による光の三原色発光が揃うと集積化が可能となり、高精細 LED ディスプレイや超高輝度次世代 LED 照明などへの応用が期待されること等、が挙げられる。既に実用化されている青色や緑色 LED では発光層に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井戸構造が用いられており、発光波長の更なる長波長化に向けて In 組成をより高くすることが精力的に進められている。しかしながら、高 In 組成に起因する結晶性劣化やピエゾ電界効果による発光効率の低下が大きな問題となっている。

我々は、有機金属気相エピタキシャル (OMVPE) 法を用いて、III-V 族半導体中で希土類元素を原子のレベルで操ることにより、新しい物性・機能を効果的に発現させるとともに、それらを有効に活用した新規デバイスを創出することを目指している[1]。これら一連の研究の過程で、我々は OMVPE 法により高品質な Eu 添加 GaN (GaN:Eu) を作製するとともに、それを活性層とした赤色 LED の室温動作を世界で初めて実証した[2]。その後、赤色 LED からの光出力は増大の一途を辿り、現在では 20 mA においてサブ mW に達している[3]。

本講演では、GaN:Eu 赤色 LED の高輝度化を目的に GaN に添加された Eu イオンの励起・緩和機構を調べる中で新たに見出された、Eu イオン局所構造に依存する GaN 母体から Eu イオンへのエネルギー輸送[4]について紹介する。

2. 半導体に添加された希土類イオンの励起・発光機構

半導体に添加された希土類イオンの励起・緩和機構は定量的に解明されていない。一般的に認知されているモデルを図 1 に示す。III-V 族半導体中に添加された希土類イオンは III 族サイトを置換し、等電子トラップとして作用すると考えられている。このトラップ準位は伝導帯の下もしくは価電子帯の上に位置し、それ自身は電子や正孔を放出しないが、伝導帯の電子もしくは価電子帯の正孔を捕獲する。

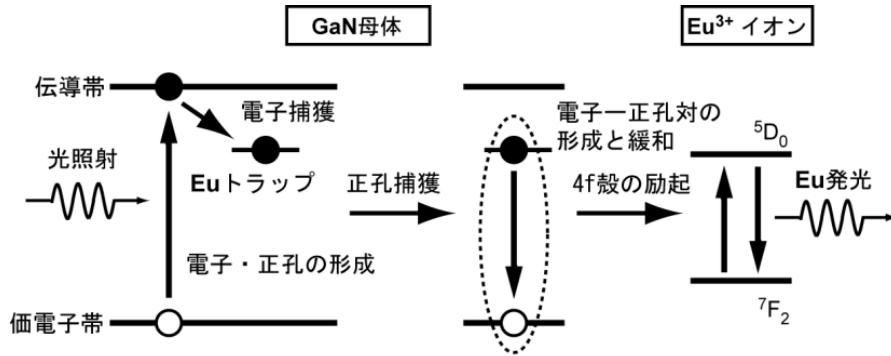


図1 GaN:EuにおけるEuイオンの励起・緩和モデル

光励起による、GaN中に添加されたEuイオンの励起・緩和過程は下記のように理解することができる。(1) 光照射により伝導帯に電子が、価電子帯に正孔が励起される。(2) 添加されたEuが形成するトラップ準位として電子トラップを仮定すると、その準位により光励起された電子が捕獲される。(3) Euトラップに捕獲された電子のクーロン力により、正孔が捕獲され、電子-正孔対(束縛励起子に類似した状態)が形成される。(4) その電子-正孔対の再結合エネルギーによりEu³⁺の4f殻内で電子遷移が生じ、Eu³⁺が励起状態(ここでは、⁵D₀)となる。この際、電子-正孔対の再結合エネルギーと4f殻内の遷移エネルギーの差分は、多フォノン放出により失われる。(5) ⁵D₀状態にあるEu³⁺は輻射再結合することにより、620nm近傍の赤色光を放出して基底状態(⁷F₂)へ緩和する。

Eu³⁺の4f殻電子系が電子-正孔対の再結合によって励起される過程は、一種のオージェ過程と考えることができる。通常のオージェ過程では再結合エネルギーが母体中のキャリアに

与えられるが、このモデルでは4f殻電子系に与えられる。このことはEuトラップに束縛された電子-正孔対がEu³⁺の近くに局在していることに関係しており、価電子系から4f殻電子系へのエネルギー輸送効率が高いと考えられる。

3. Combined Excitation-Emission Spectroscopy

図2にCombined Excitation-Emission Spectroscopy (CEES)マッピング結果を示す[4,5]。試料はOMVPE法によりGaN(0001)基板上に成長したものである。また、CEES測定は10Kで、連続発振波長可変色素レーザーの発振波長をEuの⁷F₀→⁵D₀遷移のエネルギーに相当する波長に調整することにより行った。本測定より少なくとも8つの共鳴フォトンエネルギーが観測されることから試料中には少なくとも8種類(OMVPE1~8)の、局所構造が異なる発光中心が共存することがわかる。また、各発光中心の発光強度に着目すると、OMVPE4の発光強度が最も高く、GaN:Euにおいて支配的な発光中心であると考えられる。

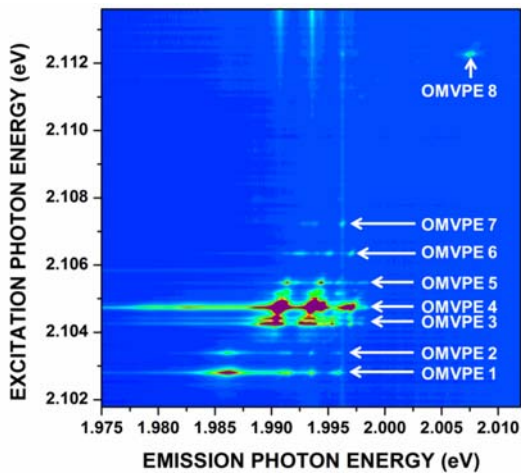


図2 GaN:EuのCEESプロット

4. 各Eu発光中心の濃度と励起効率

各Eu発光中心の濃度 $N_{Eu,i}$ は発光強度 I_i を用いて次式で与えられる。

$$N_{Eu,i} \propto \frac{\sigma_i \Phi \tau_{rad,i} + 1}{\sigma_i \Phi} I_i \quad (1)$$

ここで、 Φ はフォトンフラックスを表す。 σ_i は各Eu発光中心の励起断面積であり、 Φ に対する発光の立ち上がり時間と発光寿命の関係より求めた。一方、 $\tau_{rad,i}$ は輻射再結合寿命であり、10Kで測定した発光寿命を用いた。各発光中心の発光寿命と励起断面積を表Iにまとめる。

表 I 各 Eu 発光中心の励起光エネルギー、
発光寿命、励起断面積

発光中心	励起光 エネルギー (eV)	寿命 (μ s)	励起 断面積 (10^{-20} cm ²)
OMVPE 1	2.1028	236	14
OMVPE 2	2.1034	232	7.6
OMVPE 3	2.1078	253	12
	2.1044	283	7.2
OMVPE 4	2.1047	261	4.8
OMVPE 5	2.1055	265	11
OMVPE 6	2.1063	265	9.9
OMVPE 7	2.1072	242	2.5
OMVPE 8	2.1123	208	6.5

式(1)より Eu^{3+} 発光強度を Eu 発光中心の濃度に比例する値に変換することができ、その相対濃度から各発光中心の存在比率を求めた。図3に OMVPE 1~8 の各発光中心の存在比率をプロットした結果を示す。これより全体の 80 % 程度を占める発光中心は OMVPE 4 であり、他の発光中心の存在比率は 0.4~5.9 % であることがわかる。

各 Eu 発光中心が全て励起された場合の発光強度 $I_{T,i}$ は式(1)より以下のように表すことができる。

$$I_{T,i} \propto \frac{N_{\text{Eu},i}}{\tau_{\text{rad},i}} = \frac{\sigma_i \Phi \tau_{\text{rad},i} + 1}{\sigma_i \Phi \tau_{\text{rad},i}} I_i \quad (2)$$

この変換を各発光中心に対して行い、その和を全ての Eu 発光中心が完全に励起された場合のスペクトルとした。図4 (a)には式(2)を用いて求めた共鳴励起下でのスペクトル、(b)には He-Cd レーザ照射下の間接励起スペクトル、(c)にはこれらの比を示す。まず、(a)に示した共鳴励起スペクトルの形状は OMVPE 4 のものとよく一致しており、OMVPE 4 が主たる発光中心であることを反映している。一方、(b)に示した間接励起スペクトルと(a)の共鳴励起スペクトルを比較すると、各ピークの相対強度が大きく異なっている。このことは Eu 発光中心ごとに、GaN 母体励起による励起効率(エネルギー輸送効率)が異なることを意味している。(b)の間接励起スペクトルを(a)の共鳴励起スペクトルで割った(c)のスペクトルは、OMVPE 7 のメインピークに対応する 1.997 eV で最大値を示した。このことから OMVPE 7 が最もエネルギー輸送効率が高い発光中心であると考えられる。ここで、添加されている総 Eu 濃度が

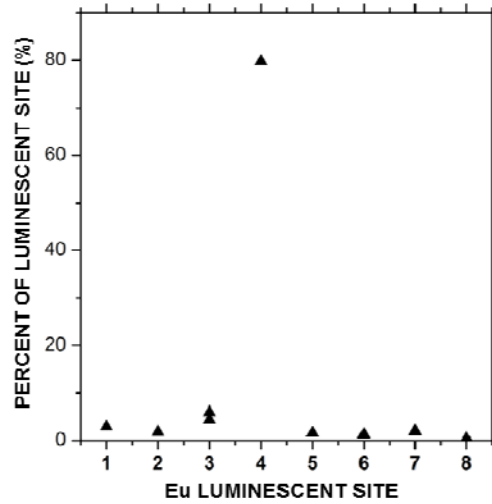


図3 各 Eu 発光中心の存在比率

10^{19} cm⁻³ 程度であることと、OMVPE 7 の存在比率が数%であることを考慮すると、間接励起においては添加された Eu の内、多く見積もっても 10 % 程度しか発光に寄与していないと考えられる。OMVPE 7 は OMVPE 4 と比較して、温度の増加による非輻射遷移確率が増加しや

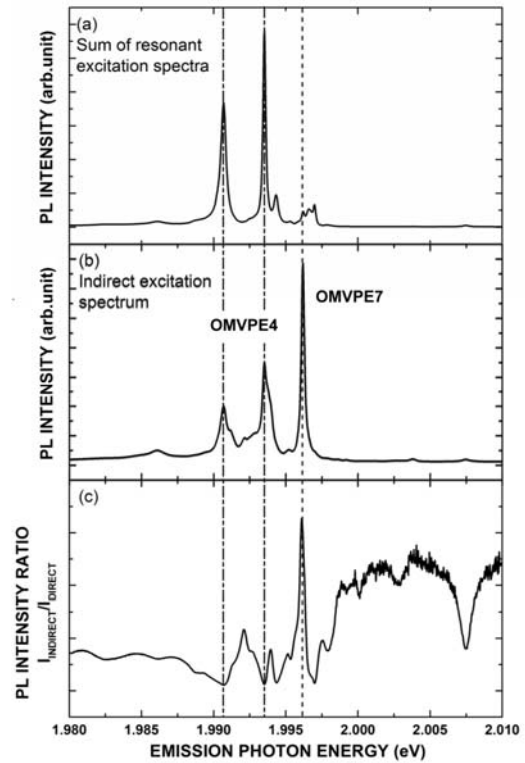


図4 GaN:Eu の(a)共鳴励起下での合成 PL スペクトル、(b)間接励起下での PL スペクトル、(c)(b)/(a)

すく、温度消光が大きいというデメリットが存在するものの、格段に高いエネルギー輸送効率を有するため、OMVPE 7 の存在比率を増加させることが GaN:Eu を用いた赤色 LED の発光効率向上につながるものと考えられる。

5. 不純物共添加効果

Eu 局所構造を操作し、エネルギー輸送効率を人為的に制御する手法として「不純物共添加」が考えられる。これまでに、Mg を Eu と共添加することにより、Eu-Mg 発光中心 (Eu イオンの近傍に Mg が配置したもの) に起因する新しい発光線が 619 nm (2.003 eV) 近傍に観測され、その積分発光強度がこれまでのものに比べて、8 倍程度、増大することが明らかになっている[6]。また、本試料において CEES 測定を行ったところ、Eu-Mg 発光中心に起因する新しいスポットが観測された。しかしながら、そのスポット強度は OMVPE 4 に比べて遙かに弱いことから、相対濃度としてさほど高くないと考えられる。しかしながら、PL 測定において、OMVPE 7 に比べて非常に高い発光強度が得られることから、Eu-Mg 発光中心は OMVPE 7 を凌ぐエネルギー輸送効率を有するものと推測される。LED の作製において、p 型 GaN として Mg 添加 GaN を用いるが、その電気的活性化には Mg に結合した水素を脱離させることが必要であり、高温、N₂ 雰囲気での熱処理が求められる。Eu, Mg 共添加 GaN に熱処理 (800°C、10 分) を施したところ、全ての Eu 発光中心からの発光強度が大きく減少した[7]。これは、Mg に結合した H の脱離により、非輻射プロセスが生じたことを示唆している[8,9]。一方、Si をさらに共添加した Eu, Mg, Si 共添加 GaN においては、Eu-Mg-Si 配置に起因する新たな発光中心の形成が観測され、N₂ 雰囲気中での熱処理に対して安定であることが明らかになっている[10]。このように不純物共添加は Eu 発光強度の増大に有効であることが明白であり、その理解と制御が今後の課題である。

6. まとめ

希土類添加半導体は希土類蛍光体と半導体のハイブリッド材料である。希土類蛍光体と半導体はともに数十年に及ぶ長い研究の歴史を有しているが、それらが合わさった希土類添加半導体は全く新しい材料として位置づけることができる。我々は OMVPE 法により作製した高品質 GaN:Eu を活性層とした LED において室温・室内灯下で明瞭な赤色発光を得ることに成功している。その光出力は年々、増大してお

り、あと 1 桁程度で実用化を視野に入れることが可能となりつつある。更なる高輝度化に向けて、CEES 法により GaN:Eu を調べた結果、周辺局所構造が異なる複数の Eu 発光中心が存在し、その周辺局所構造が GaN 母体から Eu イオンへのエネルギー輸送効率に大きな影響を与えることが明らかになった。今後、理論面からのアプローチと連携し、局所構造に依存するエネルギー輸送メカニズムを理解することは必須の研究課題である。その波及効果は大きく、これまで「勘と経験」に基づく試行錯誤的な手法によってきた希土類蛍光体の開発にナノマテリアルデザインに基づく設計指針を与えるものとして期待される。

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金 [学術創成研究費 (No. 19GS1209)、基盤研究(S) (No. 24226009)] の援助によって行なわれた。

参考文献

- [1] たとえば、一連の研究に関する解説として、藤原康文、小泉淳、竹田美和: 応用物理 **73**, 224 (2004)、藤原康文、西川敦、寺井慶和: 応用物理 **79**, 25 (2010)。
- [2] A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai, and Y. Fujiwara: Appl. Phys. Express **2**, 071004 (2009)。
- [3] Y. Fujiwara and V. Dierolf: Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 05FA13 (2014)。
- [4] R. Wakamatsu, D. Lee, A. Koizumi, V. Dierolf, and Y. Fujiwara: J. Appl. Phys. **114**, 043501 (2013)。
- [5] N. Woodward, J. Poplawsky, B. Mitchell, A. Nishikawa, Y. Fujiwara, and V. Dierolf: Appl. Phys. Lett. **98**, 011102 (2011)。
- [6] D. Lee, A. Nishikawa, Y. Terai, and Y. Fujiwara: Appl. Phys. Lett. **100**, 171904 (2012)。
- [7] D. Lee, R. Wakamatsu, A. Koizumi, Y. Terai, J. D. Poplawsky, V. Dierolf, and Y. Fujiwara: Appl. Phys. Lett. **102**, 141904 (2013)。
- [8] B. Mitchell, D. Lee, D. Lee, A. Koizumi, J. Poplawsky, Y. Fujiwara, and V. Dierolf: Phys. Rev. B **88**, 121205(R) (2013)。
- [9] D. Lee, B. Mitchell, Y. Fujiwara, and V. Dierolf: Phys. Rev. Lett. **112**, 205501 (2014)。
- [10] D. Lee, R. Wakamatsu, A. Koizumi, Y. Terai, and Y. Fujiwara: Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 08JM01 (2013)。