

# Eu 添加 GaN エピタキシャル薄膜における 発光励起スペクトルの特異性

中村聡志、竹内日出雄、小泉淳<sup>A</sup>、藤原康文<sup>A</sup>、中山正昭  
大阪市立大学大学院工学研究科 電子情報系専攻  
大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻<sup>A</sup>

## Extraordinary properties of photoluminescence excitation spectra in a Eu-doped GaN epitaxial film

*Graduate School of Engineering, Osaka City University,  
Graduate School of Engineering, Osaka University<sup>A</sup>*

S. Nakamura, H. Takeuchi, A. Koizumi<sup>A</sup>, Y. Fujiwara<sup>A</sup>, M. Nakayama

We have investigated the temperature dependence of photoluminescence-excitation (PLE) spectra of Eu<sup>3+</sup> luminescence in a Eu-doped GaN epitaxial film grown on a (0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate by metal-organic vapor phase epitaxy from the viewpoint of the energy transfer process from the host GaN to Eu<sup>3+</sup> ions. It was found that the excitonic structures of the PLE spectra disappear in a low temperature region from 10 to ~180 K, while those become remarkable in a high temperature region above ~220 K. This fact indicates that carriers originating from the thermal dissociation of excitons contribute to the Eu<sup>3+</sup> luminescence. In addition, the PLE spectrum at 295 K exhibits oscillatory structures resulting from LO-phonon emission in the hot carrier relaxation process.

### 1. はじめに

ワイドギャップ半導体である GaN に希土類元素である Eu をドーブした系では、Eu<sup>3+</sup> の 4f-4f 内殻遷移に起因する高効率な赤色発光が室温で得られ[1-3]、光の 3 原色を GaN 系のみで実現できるという将来性において大きな注目を集めている。この発光過程では、GaN 母体結晶から Eu<sup>3+</sup> へのエネルギー移動効率が最も発光に寄与することが、発光ダイナミクスの観点から示されている[4]。しかしながら、その詳細は十分には明らかにされていない。

本研究では、Eu ドープ GaN(GaN:Eu) エピタキシャル薄膜におけるエネルギー移動過程の観点から、Eu<sup>3+</sup> 発光の発光励起スペクトルの温度依存性の詳細な測定を行った。その結果、通常の励起子発光の発光励起

スペクトル温度依存性と大きく異なり、低温領域では励起子起因の信号が観測されず、高温領域(220K~295K)において、明確に観測されることが明らかとなった。このことは、高温領域において、母体である GaN の励起子の熱的解離によるキャリア生成が Eu<sup>3+</sup> 発光に寄与することを示している。さらに、295K での発光励起スペクトルにおいて、ホットキャリア緩和に起因する LO フォノン構造を観測した。

### 2. 試料と実験方法

本研究で用いた試料は、有機金属気相エピタキシー法により(0001)面方位 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板の上に、MOVPE 法により成長した GaN:Eu エピタキシャル薄膜構造であり、GaN 低温バッファ層(30nm)、GaN 層(1.5μm)、GaN:Eu 層

(300nm)、GaN キャップ層(20nm)から構成されている。GaN:Eu 層での Eu ドーピング濃度は、 $3.8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  である。また、参照試料として、ノドープ GaN エピタキシャル薄膜を用いた。

光学実験において、発光測定に用いた励起光源は、He-Cdレーザー(325nm)、発光励起測定では、Xe ランプを 32cm シングル分光器(分解能:0.3nm)で単色化したものを用いた。発光スペクトルは、冷却 CCD 検出器付き 32cm シングル分光器(分解能:0.2nm)で、発光励起スペクトルは、25cm ダブル分光器(分解能:0.5nm)で受光し、光子計数法により測定した。反射スペクトルの測定には、入射光に Xe ランプを用い、反射光を冷却 CCD 検出器付き 32cm シングル分光器(分解能:0.2nm)で測定した。

### 3. 実験結果と考察

図 1 は、10K(実線)と 295K(破線)における GaN:Eu エピタキシャル薄膜の  $\text{Eu}^{3+}$  発光スペクトルを示している。1.98eV から 2.01eV にかけて  $\text{Eu}^{3+}$  の  $4f-4f$  遷移特有の鋭い  ${}^5D_0-{}^7F_2$

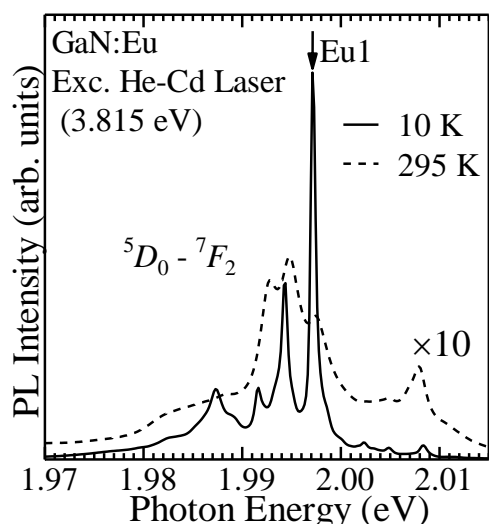


図 1: 10K(実線)、295K(破線)における GaN:Eu エピタキシャル薄膜の  $\text{Eu}^{3+}$  発光スペクトル。

遷移発光バンドが観測されている。ここで、10K において最も発光強度の高い 1.997eV の発光バンドを Eu1 とラベルする(矢印)。295K の  ${}^5D_0-{}^7F_2$  遷移発光バンドの積分発光強度は、10K の積分発光強度と比較して約 1/5 程度であり、母体結晶である GaN の励起子発光と比べて熱的消光が 2 桁程度小さい。この小さい熱的消光は、発光デバイス応用において大きな意義がある。

図 2 は、10K における GaN:Eu エピタキシャル薄膜とノドープ GaN エピタキシャル薄膜の反射スペクトル、及び、励起子エネルギーを見積もるためにノドープ GaN エピタキシャル薄膜の束縛励起子 ( $\text{D}^0\text{X}$ ) 発光で受光した発光励起スペクトルを示している。図 2 の反射スペクトルの比較から、GaN:Eu エピタキシャル薄膜の励起子構造がブロードであり、このことは、Eu ドーピングによって結晶性が低下していることを反映している。

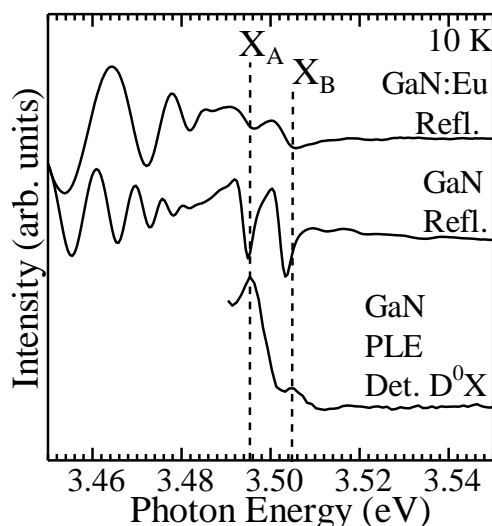


図 2: 10K における GaN:Eu エピタキシャル薄膜とノドープ GaN エピタキシャル薄膜の反射スペクトル、および、ノドープ GaN エピタキシャル薄膜の発光励起スペクトル。点線の  $X_A$  は A 励起子エネルギー、 $X_B$  は B 励起子エネルギーを示している。

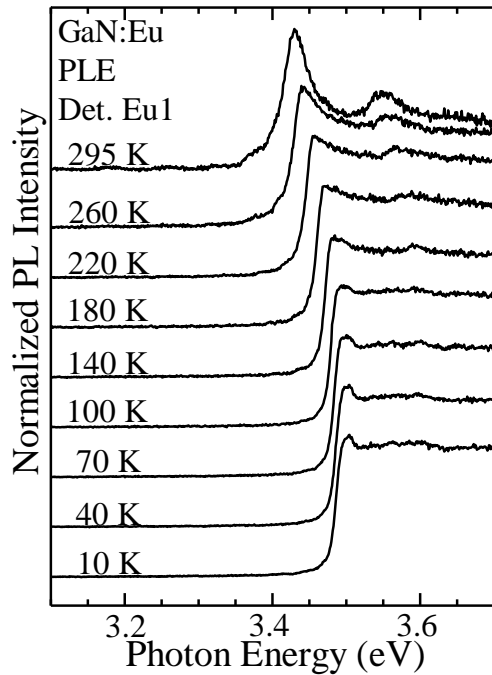


図 3: GaN:Eu エピタキシャル薄膜の発光励起スペクトル温度依存性 (10K から 295K)。

図 3 は、10K から 295K における Eu1 発光バンドで受光した発光励起スペクトルの温度依存性を示している。低温領域(10K ~ 180K)の発光励起スペクトルに着目すると、励起子構造が明確に観測されないことが明らかである。即ち、Eu<sup>3+</sup> 発光への励起子の寄与は無視できるほど小さい。一方、220K 以上の高温領域では、温度の上昇に伴って励起子構造(A 励起子と B 励起子が熱的ブロードニングによって重なっている)が出現し、295K では、明確に観測される。GaN の励起子束縛エネルギーは 28meV であり[5]、室温の熱エネルギーは 26meV である。すなわち、この結果は、室温近傍では、GaN 母体結晶の励起子の熱的不安定性 (電子・正孔への解離)によって生じたキャリアが、Eu<sup>3+</sup> にエネルギー移動していることを示している。これまで、光励起による GaN:Eu のエネルギー移動過程において、励起子の関与は一切報告されていない。本研究が GaN:Eu 系

における励起子熱解離効果の初めての明確な結果である。

さらに、図 3 の 295K における発光励起スペクトルでは、励起子エネルギーのピーク位置よりも高エネルギー側に信号が観測される。図 4 は、この信号について詳細に調べるために、3.30eV から 3.85eV までの広いエネルギー領域において測定した発光励起スペクトルを示している。 $E_g$  は、図 2 の 10K における A 励起子エネルギーから励起子束縛エネルギーと、下記(1)式の Varshni 則を用いて計算した 295K における GaN のバンドギャップエネルギーである。GaN の Varshni 則パラメータは、 $\alpha=0.832$  (meV/K)、 $\beta=835$  (K)とした[6]。

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1)$$

図 4 において、励起子ピーク構造以外に、3つのピークによる振動構造が明確に観測される。 $E_g$  を基準にすると、ピーク間のエネルギー間隔は、101meV, 114meV, 107meV と見

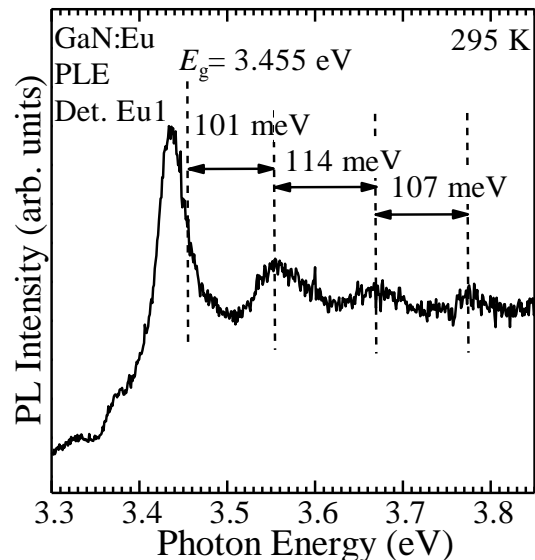


図 4: 295K における GaN:Eu エピタキシャル薄膜の発光励起スペクトル。 $E_g$  は 295K における GaN のバンドギャップエネルギー。

積まれる。GaN の LO フォノンエネルギーは  $E_{LO} = 91.2 \text{ meV}$  であるので[7]、上記のエネルギー間隔と一致しない。即ち、通常の励起子発光の LO フォノンサイドバンドと異なる。これを解釈するために、ホットキャリア緩和を仮定する。ホットキャリア緩和とは、励起子分散における緩和ではなく、非熱平衡状態の電子と正孔のバンド内緩和に相当し、緩和過程において LO フォノンと強く相互作用する[8]。その発光エネルギーは、放物線バンド近似において、以下の式で与えられる。

$$\hbar\nu = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (2)$$

ここで、 $m_e^*$  が電子の有効質量、 $m_h^*$  が正孔の有効質量である。 $\hbar^2 k^2 / (2m_e^*) = nE_{LO}$  として量子化すると、(2)式を以下のように変形できる。

$$\hbar\nu = E_g + nE_{LO}(1 + m_e^*/m_h^*) \quad (3)$$

GaN の電子の有効質量は  $m_e^* = 0.2m_0$ [9]、正孔の有効質量は  $m_h^* = 1.0m_0$ [10]であり、LO フォノン散乱による発光励起スペクトルの振動間隔は  $E_{LO}(1 + m_e^*/m_h^*) = 109 \text{ meV}$  となる。これは、図 4 の実験結果とほぼ一致している。以上の結果は、高温領域における GaN 母体結晶から  $\text{Eu}^{3+}$  へのエネルギー移動過程では、ホットキャリアの振る舞いが重要であることを示している。

#### 4. まとめ

本研究では、GaN:Eu エピタキシャル薄膜を対象として、 $\text{Eu}^{3+}$  発光の発光励起スペクトルの温度依存性の詳細な測定を行った。その結果、高温領域(約 220K 以上)において、励起子の熱的解離により生成したキャリア

が  $\text{Eu}^{3+}$  発光に寄与することが明らかとなった。さらに、295K での発光励起スペクトルにおいて振動構造を観測し、ホットキャリア緩和に起因する LO フォノン構造であることを示した。このことは、非熱平衡キャリアの緩和過程が、 $\text{Eu}^{3+}$  へのエネルギー移動過程において重要な役割を担っていることを示している。

#### 参考文献

- [1] A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai, and Y. Fujiwara: Appl. Phys. Express **2**, 071004 (2009).
- [2] R. Wakamatsu, D. Lee, A. Koizumi, V. Dierolf, and Y. Fujiwara, J. Appl. Phys. **114**, 043501 (2013).
- [3] Y. Fujiwara and V. Dierolf, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 05FA13 (2014).
- [4] C. W. Lee, H. O. Everitt, D. S. Lee, A. J. Steckl, and J. M. Zavada, J. Appl. Phys. **95**, 7717 (2004)
- [5] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, J. Appl. Phys. **94**, 3675 (2003)
- [6] W. Shan, T. Schmidt, X. H. Yang, J. J. Song, and B. Goldenberg, J. Appl. Phys. **79**, 3691 (1996)
- [7] O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook*, 3rd ed. (Springer, Berlin, 2004)
- [8] S. Permogorov, Phys. Status Solodi B, **68**, 9 (1975)
- [9] M. Drechsler, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, T. Detchprohm, H. Amano, and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L1178 (1995)
- [10] M. Steube, K. Reimann, D. Frölich, and S. J. Clarle, Appl. Phys. Lett. **71**, 948 (1997)