

OMVPE 法による Eu 添加 GaN の大気圧成長と高輝度赤色発光ダイオードへの応用

大阪大学大学院工学研究科
 マテリアル生産科学専攻
 藤原研究室

古川直樹

【背景】 現在実用化されている青色および緑色発光ダイオード (LED) は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 量子井戸を用いた窒化物半導体によって実現されている。さらに窒化物半導体赤色 LED が実現すれば、窒化物半導体のみで光の三原色を実現でき、高精細ディスプレイや照明用途への応用が期待できる。この目標を実現するため、多くの研究グループは、従来の延長である $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 量子井戸の In 組成制御による発光波長の長波長化に注力しているが、その作製はピエゾ電界効果や In の偏析のため困難であった。一方、我々は窒化物半導体を母体材料とした希土類添加半導体、特に Eu 添加 GaN (GaN:Eu) に着目した。希土類元素である Eu は 4f 殻内遷移である $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 遷移によって赤色発光を示す。GaN:Eu においても、GaN 母体から Eu イオンへのエネルギー輸送により、光励起において赤色発光を示すことが知られているため、GaN:Eu による窒化物半導体赤色発光デバイスの実現が期待されている。このような中、我々は 2009 年に有機金属気相エピタキシャル (OMVPE) 法を用いて作製した GaN:Eu を活性層とする LED の室温動作を世界で初めて実現した (図 1)¹⁾。しかし、作製された LED は 20mA 動作時の光

出力が 1μW 程度であり、実用化に向け 1mW 程度の発光強度が必要であった。

そこで、本研究では光出力の増大を目指して、OMVPE 法による GaN:Eu の大気圧成長を行った。GaN:Eu に添加された Eu による発光は Eu 濃度に比例すると考えられるため、これまで GaN:Eu の作製には Eu 濃度の増大を目指し、減圧条件下にて結晶成長を行っていた。一方、大気圧条件下では良好な結晶性を有する GaN を成長可能であり、結晶性向上による非輻射遷移の低減によって、発光強度の増大が考えられる。そこで、GaN:Eu 層の成長条件を大気圧とした大気圧 GaN:Eu を作製し、減圧 GaN:Eu との比較を行った。

【実験方法】 試料はサファイア基板に無添加 GaN を成長後、GaN:Eu を 400nm 成長した。試料構造を図 2 に示す。Eu 層の成長条件は、成長温度が 1050°C、TMGa 供給量 25μmol/min、Eu 供給量 1500 sccm とした。成長圧力は減圧 GaN:Eu では 10kPa、大気圧 GaN:Eu では 100kPa とした。また、各成長圧力において Eu 発光が最大となる NH_3 流量が異なるため、減圧成長では NH_3 流量を 0.2slm、大気圧成長では 4 slm とし、各長圧力で Eu 発光が最大となる試料について比較を行った。

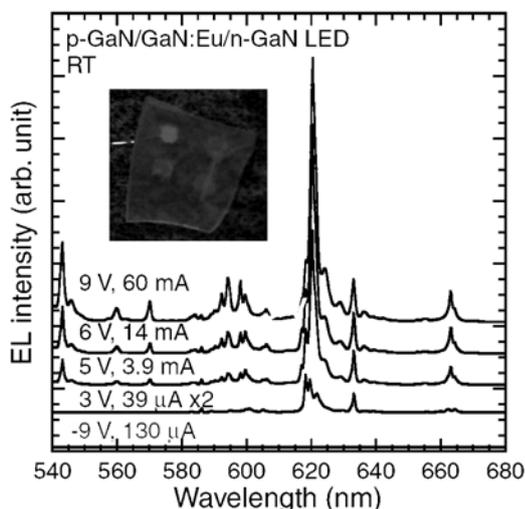


図 1 GaN:Eu LED からの発光スペクトルの印加電圧依存性

undoped-GaN	~10 nm
Eu-doped GaN	400 nm
undoped-GaN	2~3 μm
GaN buffer	30 nm
c-plane Sapphire	

図 2 GaN:Eu 薄膜の試料構造

【結果・考察】 図3に大気圧および減圧 GaN:Eu のフォトルミネッセンス (PL) スペクトルを示す。PL スペクトルには両方の試料において Eu^{3+} に起因する発光が観測された。大気圧にて成長を行うことにより減圧成長時と比較して発光強度が10倍程度増加することがわかった。発光強度は発光中心となる Eu 濃度が影響することから、二次イオン質量分析測定によって、それぞれの試料について Eu 濃度を同定した。結果、興味深いことに減圧 GaN:Eu では $7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、大気圧 GaN:Eu では $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ と、大気圧 GaN:Eu は発光強度が10倍増加しているにも関わらず、Eu 濃度が1/2程度となることがわかった。そこで、大気圧 GaN:Eu における発光強度増大のメカニズムを次に検討する。

減圧 GaN:Eu は層内に欠陥が多く含まれると予想されることから、大気圧 GaN:Eu の発光強度増大の要因として非輻射遷移の減少が考えられる。そこで、発光強度の温度依存性を調べた。図4に横軸を $1000/T$ 、縦軸を発光強度としたアレニウスプロットを示す。図4より、測定温度 10K から 30K では温度に対して一定の発光強度を示す。よって、10K 付近では非輻射遷移の影響が無いと言える。また、それぞれの測定温度を 10K から 300K に変化させると室温における発光強度は10Kの発光強度と比べて、大気圧 GaN:Eu では0.23倍、減圧 GaN:Eu では0.12倍となった。これは、大気圧 GaN:Eu の方が減圧 GaN:Eu より非輻射遷移が少ないことを示す。よって、大気圧 GaN:Eu の発光強度増大はこの非輻射遷移の減少によって生じると考えられる。しかし、非輻射遷移の影響が無い 10 K におい

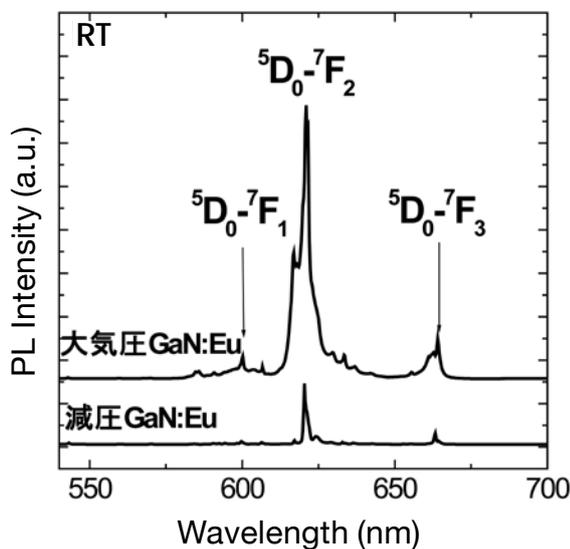


図3 大気圧および減圧 GaN:Eu における室温 PL スペクトル

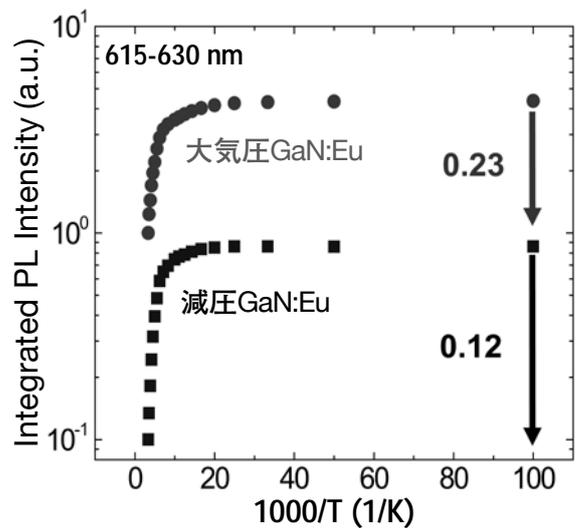


図4 大気圧および減圧 GaN:Eu における PL 強度の測定温度依存性

ても依然として大気圧 GaN:Eu は減圧 GaN:Eu と比べて発光強度が5倍高いため、大気圧 GaN:Eu の発光強度増大は非輻射遷移の影響だけではないことがわかった。

減圧 GaN:Eu ではエネルギー輸送効率が低く、 Eu^{3+} に十分なエネルギーが輸送されず発光強度が低いことが考えられる。そこで、非輻射遷移の影響がない 12 K において、PL 発光強度の励起強度依存性を評価した。その結果を図5に示す。両試料において Eu^{3+} 発光強度は励起強度の増加に対してほぼ飽和していることが分かる。つまり、励起強度が 40mW のとき、大気圧および減圧 GaN:Eu の発光に寄与する Eu^{3+} は、そのほとんどが発光していると考えられる。大気圧 GaN:Eu では非輻射遷移の影響が無く、さらに発光に寄与する Eu^{3+} のほとんどが発光している状態で発光

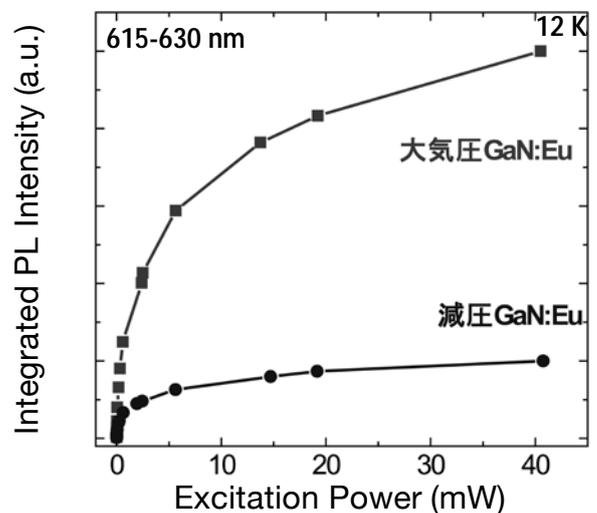


図5 大気圧および減圧 GaN:Eu における発光強度の励起強度依存性

強度が増大しているため、大気圧 GaN:Eu は発光に寄与する Eu^{3+} 数が増加していると考えられる。

そこで、発光に寄与する Eu^{3+} として、どの発光ピークが増加しているかを調べるため、非輻射遷移の影響が無い 10K において、各ピークごとに発光強度の増加率を調べた。ピーク分離を行った結果を図 6、各ピーク

の増加率を表 1 に示す。得られたスペクトルのメインピークを左から A, B, C と定義する。その結果、大気圧 GaN:Eu は全てのピークにおいて減圧 GaN:Eu と比べ、発光強度が増加していることが分かった。その中で特に B, C のピーク強度の増加が大きい。

また、それぞれのピークにおいて 10K から 300K ま

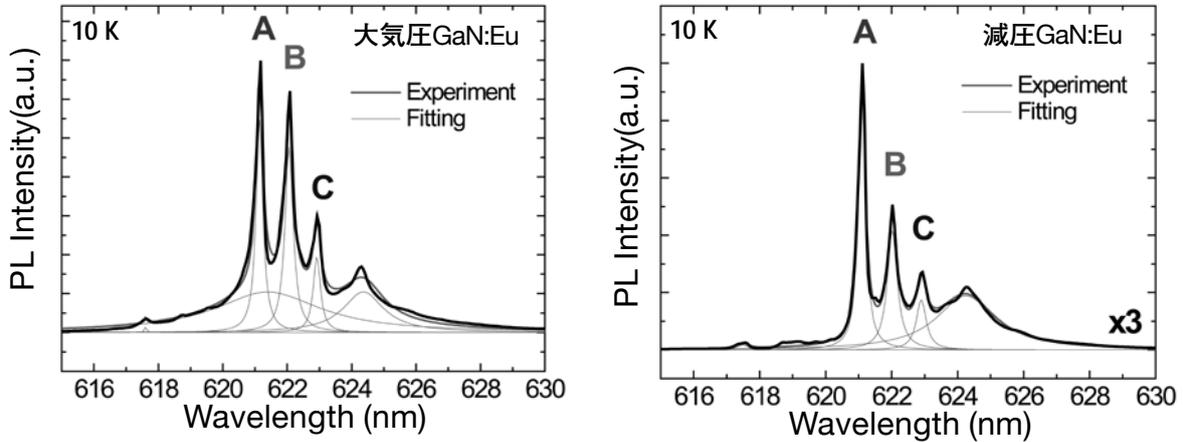


図 6 大気圧および減圧 GaN:Eu における PL スペクトルのピーク分離結果

で測定温度を変化させたときの発光強度低下率を図 7 および表 2 に示す。図 7 に示すように、両試料においてピーク B, C の温度消光はピーク A の温度消光より小さい。表 1 と比較すると、大気圧 GaN:Eu において、温度消光の小さな B, C の発光を示す Eu^{3+} 数が A のピークを示す Eu^{3+} 数より増加量が多いことが分かる。

ここでピーク B, C を示す Eu^{3+} 数がピーク A を示す Eu^{3+} 数より増加量が多い理由を考える。 Eu^{3+} は GaN 薄膜内において Ga サイトを置換するが、ピーク A は Ga サイトからわずかにずれた位置に存在する Eu^{3+} からの発光であると考えられている。一方、ピーク B, C は Eu^{3+} が Ga サイトを完全に置換していると考えられており、 ${}^7\text{F}_2$ 準位が分裂した結果生じた発光

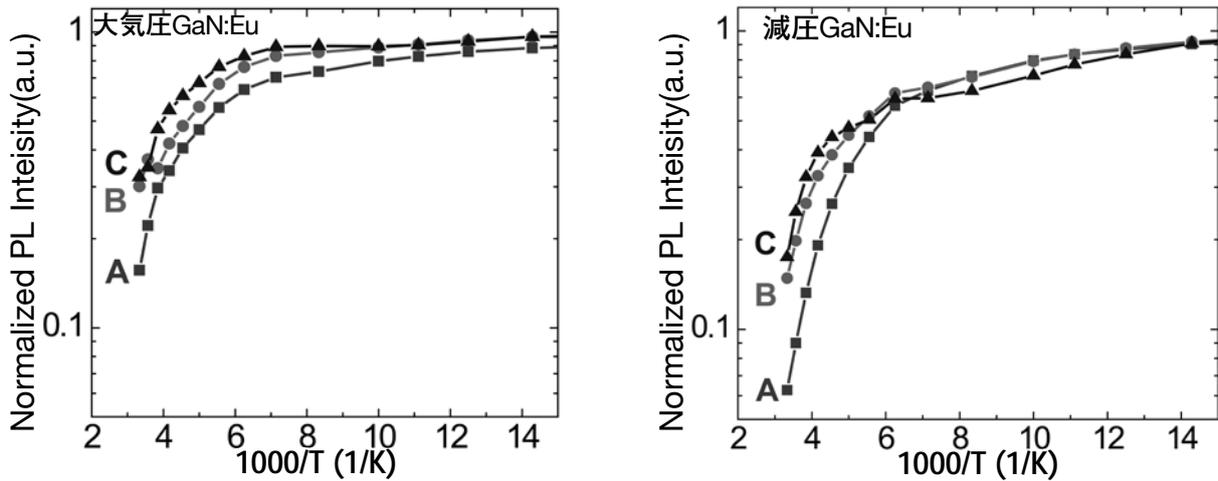


図 7 大気圧および減圧 GaN:Eu における各発光ピークの PL 発光強度の温度依存性

表 1 減圧 GaN:Eu に対する大気圧 GaN:Eu の各ピークの発光強度増加率

	A	B	C
$I_{\text{大気圧 GaN:Eu}}/I_{\text{減圧 GaN:Eu}}$	3.0	4.8	4.2

表 2 大気圧および減圧 GaN:Eu における各ピークの温度消光

	A	B	C
大気圧 GaN:Eu	0.16	0.30	0.32
減圧 GaN:Eu	0.062	0.15	0.18

である²⁾。よって、大気圧 GaN:Eu において B, C のピーク強度が増大した理由として、欠陥の少ない GaN へ Eu を添加することで、Eu³⁺ が Ga サイトからのずれがなく置換するためであると考えられる。次にピーク A がピーク B, C より温度消光が大きい理由について考える。図 8 は GaN:Eu における、GaN 母体から Eu³⁺ へのエネルギー輸送モデルを示している。ピーク

A は深い不純物準位を介した発光であり、ピーク B, C は浅い不純物準位を介して発光すると考えられている²⁾。そのため、A のサイトは深い準位へのエネルギーバックトランスファーによる非輻射遷移が多く、その結果ピーク A は温度消光が大きくなったと考えられる。

このようにして得られた大気圧 GaN:Eu を活性層と

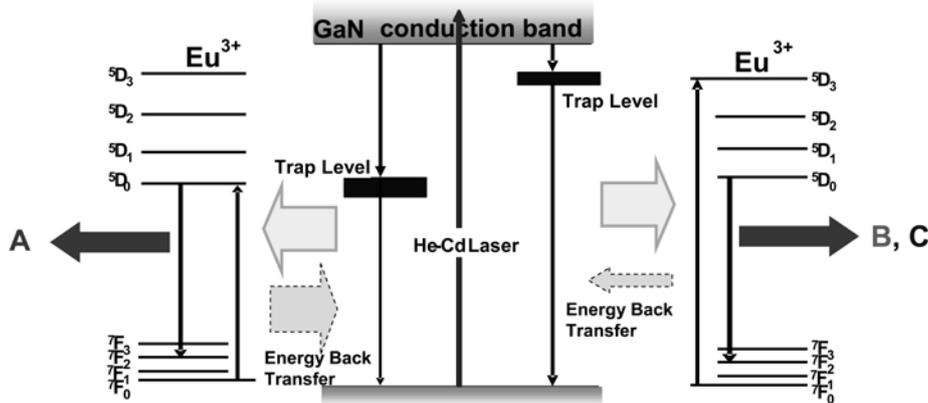


図 8 GaN 母体から GaN:Eu へのエネルギー輸送モデル

する LED の作製を行った。エレクトロルミネセンス (EL) 測定の結果を図 9 に示す。EL 測定においても大気圧 GaN:Eu は発光強度および量子効率が増加し、20mA 動作時の光出力が 17μW、外部量子効率が 0.04% となった。さらに、最近では活性層の膜厚を調整することで、光出力 50μW、外部量子効率 0.1% の発光強度まで達成している。

【結論】 本研究では GaN:Eu を大気圧により成長し、その Eu 発光特性を調べた。その結果、GaN 母体の結晶性の向上を反映して、非輻射遷移の減少および発光に寄与する Eu³⁺ の増大が生じ、発光強度の大幅な増大に成功した³⁾。特に本研究により、成長条件を変更することで発光に寄与する Eu³⁺ 数が変化することが分かった。このことから、その要因を解明することにより、GaN 系赤色 LED の実用化に向けて、今後更なる発光強度の増大が期待できる。

<参考文献>

- 1) A. Nishikawa, N. Furukawa, *et al.*, Appl. Phys. Express, 2, 071004 (2009) .
- 2) Z. Fleischman, *et al.*, Appl. Phys. B, 97, 607 (2009) .
- 3) N. Furukawa, *et al.*, Physica Status Solidi A, 208 445(2011).

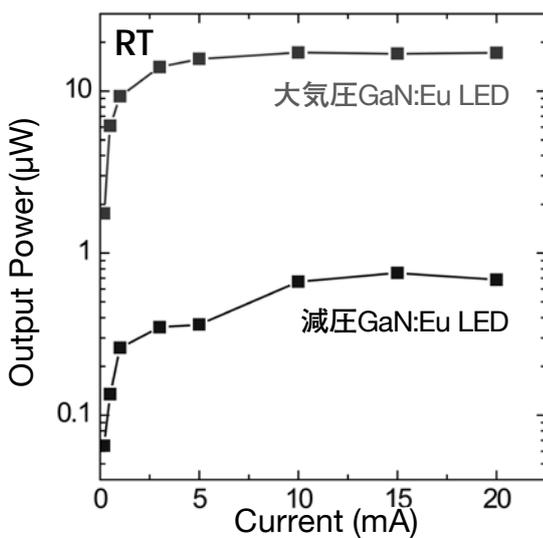


図 9 大気圧および減圧 GaN:Eu LED の発光強度の注入電流量依存性



株式会社ダイヘン
電力機器カンパニー
配電機器事業部
制御システム部において
配電システムの開発に従事

(マテ生産 平成 21 年卒 23 年前期)