

Eu 添加 GaN 赤色発光ダイオードの 有機金属気相エピタキシャル成長と発光特性

研究ノート

藤原 康文^{*}, 西川 敦^{**}, 寺井 慶和^{***}Organometallic vapor phase epitaxial growth and luminescent properties
of Eu-doped GaN-based red light-emitting diodesKey Words : europium, gallium nitride, organometallic vapor phase epitaxy,
light-emitting diodes, red emission

1. はじめに

絶縁体や金属に添加された希土類元素の発光機能や磁気機能は良く知られており、蛍光体や希土類磁石として既に実用化されている。しかしながら、いずれの応用においても発光機能、磁気機能という独立した、単一の機能が用いられている。また、これまでの希土類研究は経験に基づく試行錯誤の形態であり、十分に希土類元素の特性を活用しているとは言い難いのが現状である。

我々は半導体へ原子レベルで制御して添加された希土類元素を研究対象とし、希土類元素特有の発光機能や磁気機能は勿論のこと、それらを融合した新機能性を開拓することを目指している。これまでに、有機金属気相エピタキシャル (OMVPE) 法によりエルビウム (Er) 発光中心が Er₂O₃ 配置 (Ga 格子点を置換した Er の最近接格子点に 2 つの O 原子を有する原子配置) に秩序制御された Er₂O₃ 共添加 GaAs を取り上げ、それを活性層とした電流注入型 1.5 μm 帯 Er 発光ダイオード (LED) の室温動作に世界に先駆けて成功している [1]。一方、希土類元素を添加した半導体において室温発光強磁性が報告されており [2]、希土類添加半導体を基盤とした、発光機能を兼ね備えた新しいスピントロニクスへの展開が期待されている。

本稿では、希土類添加半導体としてユロピウム (Eu) 添加 GaN を取り上げ、その OMVPE 成長と Eu 添加 GaN を活性層とした赤色 LED の室温動作 [3] について、最近の成果を紹介する。

2. Eu 添加 GaN の現状

GaN 系材料はワイドギャップを有し、青色や緑色 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。この際、赤色 LED には GaN 系以外の、GaAs 基板上に成長された AlGaInP が用いられている。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こととなり、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される。

既に実用化されている青色や緑色 LED では発光層に In_xGa_{1-x}N/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



* Yasufumi FUJIWARA

1959年2月生
大阪大学・大学院基礎工学研究科・物理系専攻(電気工学分野)・博士後期課程中退(1985年)
現在、大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 教授 工学博士 電子材料学
TEL : 06-6879-7498
FAX : 06-6879-7499
E-mail : fujiwara@mat.eng.osaka-u.ac.jp



** Atsushi NISHIKAWA

1977年4月生
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・物質系専攻・博士後期課程修了(2005年)
現在、大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 助教 工学博士(科学) 結晶成長工学
TEL : 06-6879-7524
FAX : 06-6879-7536
E-mail : nishikawa@mat.eng.osaka-u.ac.jp



*** Yoshikazu TERAJ

1972年10月生
筑波大学・大学院工学研究科・物質工学専攻・博士課程修了(2000年)
現在、大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 講師 工学博士(工学) 固体物性学
TEL : 06-6879-7548
FAX : 06-6879-7536
E-mail : y-terai@mat.eng.osaka-u.ac.jp

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。一方、Eu イオンは 3 価の状態では赤色発光領域に光学遷移を有するため、GaN を母体とした赤色発光材料の発光中心として注目されている。

GaN への Eu 添加は、これまでイオン注入法や分子線エピタキシャル (MBE) 法によって行われてきた [4-6]。これらの試料からは、紫外光励起による Eu 発光が 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赤色発光が実証されている。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、発光波長は環境温度に依存しない。また、Eu 添加 GaN において光ポンピングによるレーザ発振が報告されており [7]、希土類元素を用いたレーザ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「無機エレクトロルミネッセンス (EL)」として実現されるに留まっている [4,5]。低電圧動作が可能な LED 応用を実現するためには、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強く求められる。

3. 有機金属気相エピタキシャル成長とデバイス作製

本研究に用いた試料は OMVPE 法により 2 インチ c 面サファイア基板上に作製した。OMVPE 法は発光原料の一部、あるいは全てに有機金属化合物を用い、それらの熱分解反応および表面ガス反応により、薄膜を基板上に堆積させる気相成長法の一つであり、産業界において化合物半導体を用いた高周波トランジスタや半導体レーザ・LED 等の作製に広く使われている。本研究では、III 族原料、V 族原料、Eu 有機金属原料にはそれぞれトリメチルガリウム、アンモニア、 $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ ($(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3\text{Eu}$) を用いた。OMVPE 法による Eu 添加 GaN の作製には反応管への Eu 有機原料の供給が鍵を握る。Eu 有機原料は一般に飽和蒸気圧が低く、成長に十分な供給量を得るためには配管・バルブ類などを高温に維持する必

要がある。我々は Eu 有機原料のシリンダー温度を 135 °C に、配管温度を、原料の再凝縮を避けるために 145 °C に設定した。また成長温度、成長圧力はそれぞれ 1050 °C、10 kPa とした。Eu 添加特性を評価する試料として、無添加 GaN 層上に厚さ 400 nm の Eu 添加 GaN 層を成長した。一方、LED の作製においては、図 1 に示されるように、厚さ 300 nm の Eu 添加 GaN 層を p 型および n 型 GaN 層により挟み込む pin ダイオード構造を用いた。本構造は Eu 添加 GaN 活性層を除くと、青色・緑色 LED において一般に用いられているものと基本的に同じである。

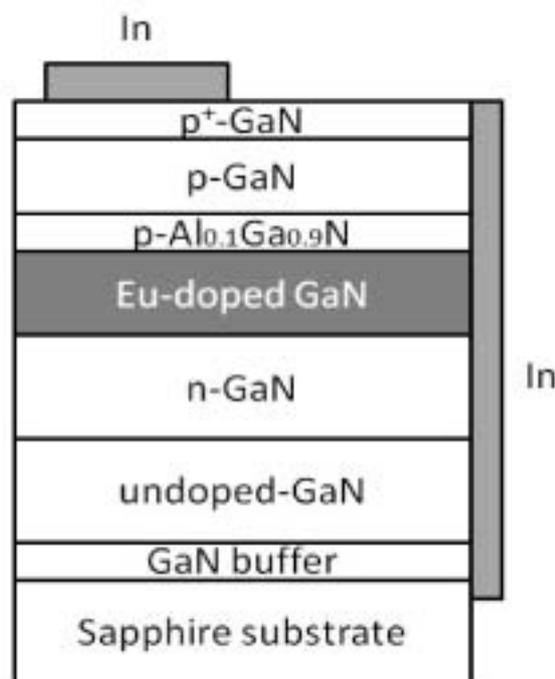


図 1 Eu 添加 GaN を活性層とした赤色 LED の構造

4. Eu 添加とフォトルミネッセンス特性

Eu 添加 GaN における室温でのフォトルミネッセンス (PL) スペクトルを図 2 に示す。2 次イオン質量分析 (SIMS) の結果、試料の Eu 添加濃度は $7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (0.08%) であり、Eu が深さ方向に均一に分布していることが明らかになっている。また、Eu 有機原料として $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ を用いているにも拘わらず、O の汚染は観測されなかった。PL スペクトルには複数の発光ピークが観測され、それらは Eu^{3+} イオンの 4f 殻内遷移に対応する。メインピークは 621 nm に観測され、室温において目視で高輝

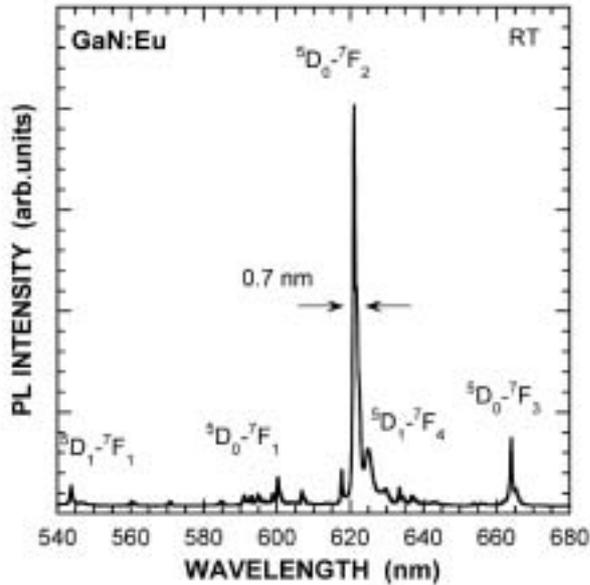


図2 Eu添加GaNにおけるEuの関与した室温PLスペクトル

度な赤色発光が観測された。メインピークの半値幅は0.7 nmと、室温においても非常に狭く、希土類元素特有の優れた発光特性がGaNを母体として実現されていることがわかる。また、無添加GaN試料において観測されるGaNバンド端近傍の発光は微弱であり、欠陥に起因するブロードな発光(イエローミネセンス)はEu添加試料において観測されなかった。これらの結果は、GaN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。

5. エレクトロルミネッセンス特性

図3に、Eu添加GaNを活性層としたLEDにおける室温でのELスペクトルの印加電圧依存性を示す。順方向バイアスの印加により室温・室内灯下で赤色発光が観測された。発光ピークはそれぞれEu³⁺イオンの4f殻内遷移に対応しており、活性層に注入された電子・正孔からEu³⁺イオンへのエネルギー輸送が生じていることを示唆している。動作電圧は3Vと低く、また、逆方向バイアスの印加では発光が観測されないことから、Eu添加GaNを用いた世界で初めてのLED動作が実現されている。20 mA動作時の赤色発光の光出力は1.3 μWであった。既に実用化されているGaN系青色・緑色LEDと比較して、光出力はまだ低いが、ごく最近、成長圧

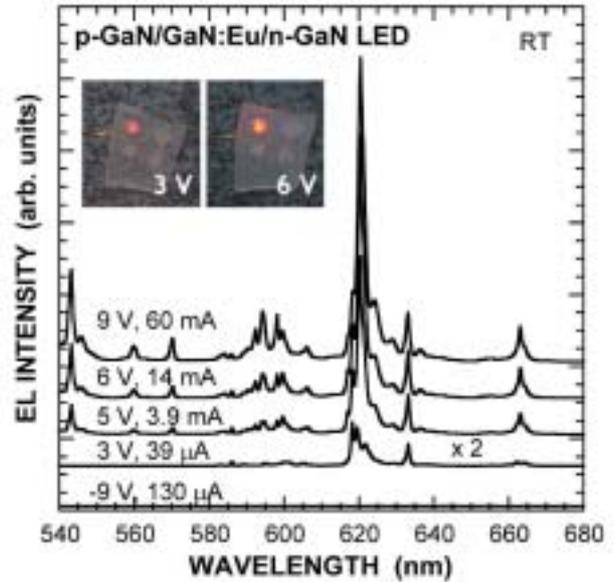


図3 Eu添加GaN LEDにおけるEuの関与した室温ELスペクトルの印加電圧依存性

力を常圧にすることにより、光出力17 μWが得られている[8]。今後、Eu添加GaN赤色LEDの実用化を念頭に、Eu添加条件の最適化やプロセス技術の向上、GaN母体からEuイオンへのエネルギー輸送機構の解明等を通じて、光出力の更なる増大を目指す予定である。

6. まとめ

我々は高品質Eu添加GaNを活性層としたLEDをOMVPE法により作製し、室温・室内灯下において目視で観測可能な赤色発光を得ることに成功した。動作電圧は3Vと低く、逆方向バイアスの印加では発光が観測されないことから、Eu添加GaNを用いた世界で初めてのLED動作が実証された。本研究の成果により、GaN系材料による光の三原色の実現可能性が示されたこととなり、モノリシック型高精細フルカラーディスプレイや照明用途への展開が期待される。

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)若手研究(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」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] N. Teraguchi, A. Suzuki, Y. Nanishi, Y. K. Zhou, M. Hashimoto, and H. Asahi, *Solid State Com.* **122**, 651 (2002).
- [3] A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai, and Y. Fujiwara, *Appl. Phys. Exp.* **2**, 071004 (2009).
- [4] J. Heikenfeld, M. Garter, D. S. Lee, R. Birkhahn, and A. J. Steckl, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1189 (1999).
- [5] S. Morishima, T. Maruyama, M. Tanaka, Y. Masumoto, and K. Akimoto, *Phys. Status Solidi A* **176**, 113 (1999).
- [6] H. J. Lozykowski, W. M. Jadwisienczak, J. Han, and I. G. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 767 (2000).
- [7] J. H. Park and A. J. Steckl, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4588 (2004).
- [8] A. Nishikawa, N. Furukawa, T. Kawasaki, Y. Terai, and Y. Fujiwara, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 05113 (2010).

