

機関番号：14401

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760007

研究課題名 (和文) 希土類添加による窒化物半導体赤色発光デバイスの作製と発光機構の解明

研究課題名 (英文) Fabrication of red light-emitting devices using the rare-earth doped nitride semiconductors and the elucidation of luminescence mechanism

研究代表者

西川 敦 (NISHIKAWA ATSUSHI)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：60417095

研究成果の概要 (和文)：

本研究では、従来困難であった窒化物半導体による赤色発光デバイスを活性層にユウロピウムを添加することにより実現した。ポイントは有機金属気相エピタキシャル成長における Eu 原料の供給方法にあり、原料温度、配管温度を最適化することにより、発光に十分な添加量のユウロピウム供給に成功した。さらに、成長温度、成長圧力が発光強度に与える影響を解明し、その結果、赤色発光ダイオードとして、光出力  $17 \mu\text{W}$  を実現した。

研究成果の概要 (英文)：

We have succeeded in the growth of Eu-doped GaN layer grown by organometallic vapor phase epitaxy and demonstrated the first operation of current-injected red emission from a Eu-doped GaN LED. We have found strong influence of growth temperature and pressure on Eu luminescence intensity. As a result, improved light output power of  $17 \mu\text{W}$  was achieved.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物性・結晶工学

キーワード：窒化物半導体、ユウロピウム、赤色発光ダイオード、OMVPE法

## 1. 研究開始当初の背景

窒化物半導体は青色発光デバイスを構成する材料として注目を集めている半導体材料である。近年では、窒化ガリウム (GaN) に In を高濃度添加することにより、緑色さらには赤色発光デバイスの実現が期待されているが、高 In 組成になるに従いピエゾ電界効果が顕著となるため、発光効率が著しく低下する問題が存在する。一方、絶縁体中に添加された希土類元素からの発光特性として、各元素特

有の波長において、鋭く、温度依存性の非常に小さい発光スペクトルを示すことが知られている。これら絶縁体中の希土類元素による発光は光励起もしくは電子線励起により得られているため、希土類元素特有の発光特性を半導体、特に良好なヘテロ構造が作製可能な III-V 族半導体を母体とし、電流注入により実現することが望まれている。そこで、ワイドギャップを有し、耐紫外線特性に優れた GaN を添加母体とし、希土類元素としてユウロピ

ウム:Eu (赤)、ツリウム:Tm (青)、エルビウム:Er (緑) をそれぞれ添加した希土類添加窒化物半導体を作製すると、光の三原色を窒化物半導体のみをベースにして実現できるため、希土類元素特有の発光特性を活かしたモノリシックフルカラーディスプレイやレーザーダイオードなど幅広い応用が期待されている。

しかしながら、窒化物半導体への希土類元素の添加には高度な結晶成長技術が必要となり、ドーピング技術の確立が大きな問題点となっている。このため、国内外の多くの研究はイオン注入法により希土類元素の添加を試みているが、イオン注入法では試料を損傷するため、良好な発光特性が得られていない。このような状況の中、結晶成長技術の向上により、Steckl ら (米国Cincinnati 大) は分子線エピタキシー (MBE) 法により作製したユウロピウム添加窒化ガリウムにおいて赤色発光を観測し、近年では光励起によるレーザー発振を報告している。しかし現状では、電流注入による発光の観測は未だ実現していない。

このように、希土類添加窒化物半導体は、その特有の物性により新規蛍光体材料として囑望されているが、希土類元素の原子レベルでの精密制御と窒化物半導体結晶成長に関する深い理解が不可欠であり、この分野の飛躍的な展開には両者を結合したブレイクスルーが要求されている。

## 2. 研究の目的

本研究は、有機金属気相成長 (OMVPE) 法を用いて窒化物半導体薄膜に希土類元素を添加し、結晶作製時の成長特性ならびに作製した試料の発光特性を明らかにすることを目的とする。具体的には(1)OMVPE 法を用いて、窒化ガリウム (GaN) 薄膜にユウロピウム (Eu) を添加するため、Eu 原料として適切な有機原料の検討から始め、結晶成長条件に対する Eu ドーピング効率などの成長特性を明らかにする。(2) 作製した試料について、フォトルミネッセンス法を用いて発光特性を評価し、ユウロピウム内の 4f 殻遷移に起因した鋭い発光を観測する。母体材料の励起波長を変化させることにより、母体材料から希土類元素へのエネルギー伝達機構を明らかにする。(3)窒化物半導体 pn 接合を用いて、Eu 添加 GaN 薄膜を活性層とするヘテロ構造を作製し、電流注入による窒化物半導体をベースとした赤色発光デバイスを実現する。

## 3. 研究の方法

試料の作製は c 面サファイア基板に行い、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<sub>3</sub>)、トリス・ジ・ピバロイル・メタナト・ユウロピウム (Eu (DPM)<sub>3</sub>) を用いた。とくに

Eu 有機原料は飽和蒸気圧が低く、原料の供給が非常に困難である。そこで、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°C、配管を 145°C に昇温可能とし、十分な Eu 供給量を確保し、かつ、配管途中での Eu 原料の凝縮を抑制した。発光特性評価としてフォトルミネッセンススペクトル (PL) 測定及びエレクトロルミネッセンス (EL) 測定を行なった。PL 測定では、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。

## 4. 研究成果

Eu 有機原料として Eu (DPM)<sub>3</sub> を用い、さらに減圧 (10 kPa) にて成長を行なうことによって、GaN へ最大で  $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  という高濃度 Eu ドーピングを OMVPE 法によって実現することに成功した。図 1 に室温及び 77K における Eu 添加 GaN の PL スペクトルを示す。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 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 準位から <sup>7</sup>F<sub>2</sub> 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

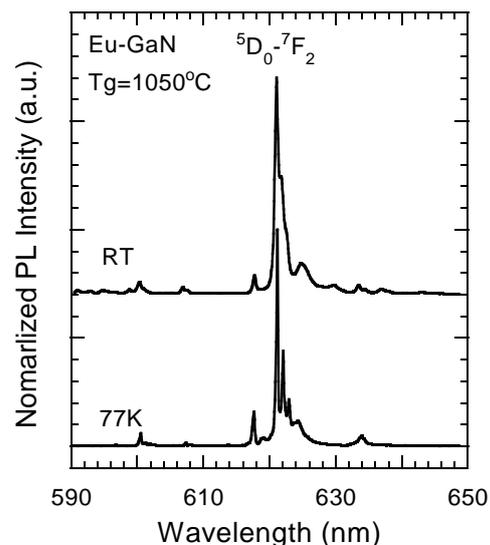


図 1 Eu 添加 GaN の室温および 77K におけるフォトルミネッセンススペクトル

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。以上の結果により、高品質 Eu 添加 GaN を OMVPE 法によって作製することに成功したと言える。

上述の実験では Eu 供給量を向上させるために減圧 (10 kPa) 下での結晶成長を行ったが、母体材料である GaN の結晶性を向上させるためには大気圧 (100 kPa) 下での結晶成長が有効である。そこで Eu 添加 GaN 大気圧成長を行い、発光特性を調べた。フォトルミネセンス測定の結果、発光積分強度が 10 倍向上することが分かった。興味深いことに添加 Eu 濃度自体は減少しており、添加した Eu のすべてが発光に寄与しているのではないことが明らかになった。さらに Eu 発光の測定温度依存性、励起強度依存性から詳細を調べると、Eu 発光強度の増大は大気圧成長による非輻射過程の抑制及び発光に寄与する Eu 数の増大、さらには温度消光の小さな発光ピークが主要因であることがわかった。

次に Eu 添加 GaN を活性層とした pn 接合ダイオード構造を作製した。活性層の厚さは 300 nm である。電流-電圧特性評価を行なうと、順方向バイアス印加において、3V より電流の増大が見られた。この動作電圧は従来の GaN 系青色・緑色 LED と同等であり、我々の目的とする同一基板上 LED を並列動作させる際に、この低電圧動作が重要となる。逆方向バイアス印加においては電流の増大は見られず、良質な Eu 添加 GaN 層を作製することにより良好な整流性が得られることがわかった。図2に各印加電圧における EL スペクトルを示す。順方向電圧 3V 近傍より室温・室内灯下で観測可能な赤色発光が得られ、電流の増大に伴い輝度は増大する。発光ピークはそれぞれ Eu<sup>3+</sup> イオンの 4f 殻内遷移に対応しており、逆方向電圧印加時には発光が見られないことから、活性層内に注入された電子・正孔から Eu<sup>3+</sup> 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。本結果により Eu 添加 GaN を用いた世界で初めての LED 動作が実現したことが示された。20 mA 動作時の 621 nm 付近の赤色発光による光出力は 1.3 μW であった。

さらに大気圧成長 Eu 添加 GaN を活性層とする赤色発光ダイオードの試作を行い、電流注入発光特性を調べた。その結果、大気圧成長による発光強度の増大がエレクトロルミネセンスにおいても観測され、電流-光出力測定から光出力が 17 μW と 10 倍超の発光強度増大が示された。外部量子効率 は 20 mA 動作時において 0.04% であった。しかし、光出力は電流増大により飽和するため、最大効率は 0.5 mA 動作時の 0.6% である。よって、活性層の作製条件を最適化することにより Eu 発光強度の更な

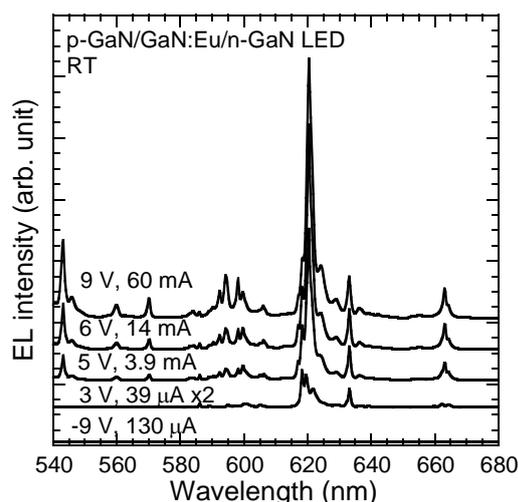


図2 各印加電圧における EL スペクトル

る高輝度化が可能であることを示した。現状では既に実用化されている GaN 系青色・緑色 LED と比較して、光出力は依然として低い値に留まってはいるが、Eu 添加 GaN 層の結晶成長特性、GaN 母体材料から Eu イオンへのエネルギー輸送機構などが明らかになればさらに増大させることが可能であると考えられる。また、電極構造および LED 構造などの作製プロセスにも最適化の余地が残されており、今後の研究の進展が期待される。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 14 件)  
(すべて査読有り)

1. **A. Nishikawa**, N. Furukawa, T. Kawasaki, Y. Terai, and Y. Fujiwara, "Room-temperature red emission from light-emitting diodes with Eu-doped GaN grown by organometallic vapour phase epitaxy", *Optical Materials*, **33**, 1071-1074 (2011).
2. N. Woodward, **A. Nishikawa**, Y. Fujiwara, and V. Dierolf, "Site and sample dependent electron-phonon coupling of Eu ions in epitaxial-grown GaN layers", *Optical Materials*, **33**, 1050-1054 (2011).
3. N. Woodward, J. Poplawsky, B. Mitchell, **A. Nishikawa**, Y. Fujiwara, and V. Dierolf, "Excitation of Eu<sup>3+</sup> in gallium nitride epitaxial layers: Majority versus trap defect center", *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 011102/1-3 (2011).

4. K. Lorenz and E. Alves, I. S. Roqan and K. P. O' Donnell, **A. Nishikawa**, and Y. Fujiwara, "Lattice site location of optical centres in GaN:Eu LED material grown by organometallic vapor phase epitaxy", *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 111911/1-3 (2010).
  5. N. Furukawa, **A. Nishikawa**, T. Kawasaki, Y. Terai and Y. Fujiwara, "Atmospheric pressure growth of Eu-doped GaN by organometallic vapor phase epitaxy", *Phys. Stat. Sol. A*, **208**, 445-448 (2010).
  6. **西川敦**、川崎隆志、古川直樹、寺井慶和、藤原康文, "有機金属気相エピタキシャル法によるユウロビウム添加窒化ガリウムの成長温度依存性", *材料*, **59**, 690-693 (2010).
  7. **A. Nishikawa**, N. Furukawa, T. Kawasaki, Y. Terai and Y. Fujiwara, "Improved luminescence properties of Eu-doped GaN light-emitting diodes grown by atmospheric-pressure organometallic vapor phase epitaxy", *Appl. Phys. Lett.* **97**, 051113/1-3 (2010).
  8. H. Kasai, **A. Nishikawa**, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai and Y. Fujiwara, "Improved Eu Luminescence Properties in Eu-Doped GaN Grown on GaN Substrates by Organometallic Vapor Phase Epitaxy", *Jpn. J. of Appl. Phys.*, **49**, 081004/1-2 (2010).
  9. 藤原康文、寺井慶和、**西川敦** "希土類添加半導体の現状と将来展望", *応用物理*, **79**, 25-31 (2010).
  10. T. Kawasaki, **A. Nishikawa**, N. Furukawa, Y. Terai and Y. Fujiwara, "Effect of Growth Temperature on Eu-Doped GaN Layers Grown by Organometallic Vapor Phase Epitaxy", *Phys. Stat. Sol. C*, **7**, 2040-2043 (2010).
  11. **A. Nishikawa**, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai and Y. Fujiwara. "Electroluminescence properties of Eu-doped GaN-based red light-emitting diode by OMVPE", *Phys. Stat. Sol. A*, **207**, 1397-1400 (2010).
  12. **A. Nishikawa**, H. Kasai, T. Kawasaki, Y. Terai, and Y. Fujiwara, "Optical properties of Eu-implanted GaN and related-alloy semiconductors", *Journal of Physics, Conference Series* **191**, 012028/1-4 (2009).
  13. **A. Nishikawa**, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai, and Y. Fujiwara, "Room-temperature red emission from p-type/europium-doped/n-type gallium nitride light-emitting diodes under current injection", *Applied Physics Express* **2**, 071004/1-3 (2009).
  14. H. Kasai, **A. Nishikawa**, Y. Terai and Y. Fujiwara, "Luminescence Properties of Eu-implanted GaN-based Semiconductors", *Journal of Physics, Conference Series* **165**, 012026/1-4 (2009).
- [学会発表] (計 30 件)
1. Y. Fujiwara, **A. Nishikawa**, and Y. Terai, "Red light-emitting diodes with Eu-doped GaN grown by organometallic vapor phase epitaxy", 15th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2010 International Conference on the Science and Technology of Emissive Displays and Lighting & XVIII Advanced Display Technologies International Symposium, St. Petersburg, Russia, September 27-October 1 (2010). (INVITED)
  2. **西川敦**、川崎隆志、古川直樹、寺井慶和、藤原康文、"Room-Temperature Red Emission from a p-Type/Europium-Doped/n-Type Gallium Nitride Light-Emitting Diode under Current Injection", 第 71 回応用物理学会学術講演会、長崎大学、2010 年 9 月 15 日 (招待講演)
  3. Y. Fujiwara, **A. Nishikawa**, and Y. Terai, "Organometallic vapor phase epitaxial growth of Eu-doped GaN and its application to red light-emitting diodes operating at room temperature", Third International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN3), **We4-2**, Montpellier, France, July 4-7 (2010). (INVITED)
  4. Y. Fujiwara, **A. Nishikawa**, and Y. Terai, "New development in rare-earth-doped semiconductors: room-temperature operation of light-emitting diodes exhibiting rare-earth emission under

- current injection”, 29th Electronic Materials Symposium, Izu, July 15 (2010). (INVITED)
5. N. Woodward, V. Dierolf, A. Nishikawa, and Y. Fujiwara, “Site selective excitation pathways of in-situ doped Eu:GaN grown by MOCVD”, 2010 European Materials Research Society Spring Meeting (E-MRS2010), **8.12**, Strasbourg, France, June 7-11 (2010).
  6. K. Lorenz, E. Alves, I. S. Roqan, K. P. O’ Donnell, A. Nishikawa, Y. Fujiwara, and M. Bockowski, “Europium incorporation in GaN grown by metal organic chemical vapour deposition”, 2010 European Materials Research Society Spring Meeting (E-MRS2010), **5.2**, Strasbourg, France, June 7-11 (2010).
  7. A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai and Y. Fujiwara, “Room-temperature red emission from light-emitting diodes with Eu-doped GaN grown by organometallic vapor phase epitaxy”, 2010 European Materials Research Society Spring Meeting (E-MRS2010), **5.1**, Strasbourg, France, June 7-11 (2010). (INVITED)
  8. N. Furukawa, A. Nishikawa, T. Kawasaki, S. Anada, Y. Terai, and Y. Fujiwara, “Atmospheric-pressure growth of Eu-doped GaN by organometallic vapor phase epitaxy”, 37th International Symposium on Compound Semiconductors, **FrD1-1**, Takamatsu Symbol Tower, Kagawa, Japan, May 31-June 4 (2010). (INVITED)
  9. Y. Fujiwara, A. Nishikawa, and Y. Terai, “Recent progress in rare-earth-doped semiconductors”, 2010 International Conference on Compound Semiconductor Manufacturing Technology (CS MANTECH), **12.4**, Portland, USA, May 17-20 (2010). (INVITED)
  10. 西川敦, 川崎隆志、古川直樹、寺井慶和、藤原康文、“p-GaN/Eu 添加 GaN/n-GaN 発光ダイオードによる室温電流注入赤色発光”, 第 57 回応用物理学関係連合講演会、東海大学、2010 年 3 月 17 日 (招待講演)
  11. Y. Fujiwara, A. Nishikawa, and Y. Terai, “Rare-earth-doped semiconductor-based light-emitting diodes operating at room temperature”, 4th International Conference on LED and Solid State Lighting (LED2010), **W-II-2**, Seoul, Korea, February 3-5 (2010). (INVITED)
  12. 西川敦, 寺井慶和、藤原康文、“有機金属気相成長法による Eu 添加 GaN の作製と LED デバイス応用”, 応用物理学会関西支部セミナー、大阪府立大学、2010 年 1 月 9 日 (招待講演)
  13. 西川敦 “有機金属気相成長エピタキシャル法によるユロピウム添加 GaN 赤色発光ダイオードの室温電流注入発光”, 第 39 回結晶成長国内会議 (NCCG-39)、名古屋大学、2009 年 11 月 13 日 (招待講演)
  14. A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai, Y. Fujiwara, “Low-voltage operation of current-injection red emission from p-GaN/Eu-doped GaN/n-GaN light-emitting diodes”, 8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-8), **ThP118**, Jeju Island, Korea, October 18-23 (2009).
  15. T. Kawasaki, N. Furukawa, A. Nishikawa, Y. Terai, and Y. Fujiwara, “Effect of growth temperature on Eu-doped GaN layers grown by organometallic vapor phase epitaxy”, 8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-8), **ThP18**, Jeju Island, Korea, October 18-23 (2009).
  16. 西川敦, 川崎隆志、古川直樹、寺井慶和、藤原康文、“有機金属気相エピタキシャル法による Eu 添加 GaN の作製と発光特性”, 第 70 回応用物理学会学術講演会、多元系機能材料研究会・結晶工学分科会 合同企画、富山大学、2009 年 9 月 10 日 (招待講演)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: 赤色発光半導体素子および赤色発光半導体素子の製造方法

発明者: 西川敦、藤原康文、寺井慶和、川崎隆志、古川直樹

権利者: 国立大学法人大阪大学

種類: 特許

番号: 特願 2009-112535

出願年月日: 平成 21 年 5 月 7 日

国内外の別: 国内

名称: 赤色発光半導体素子および赤色発光半導体素子の製造方法

発明者：西川敦、藤原康文、寺井慶和、川崎  
隆志、古川直樹  
権利者：国立大学法人大阪大学  
種類：特許  
番号：PCT/J P 2 0 1 0 / 5 7 5 9 9  
出願年月日：平成 22 年 4 月 28 日  
国内外の別：国外

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/mse6/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

西川 敦 (NISHIKAWA ATSUSHI)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：60417095