

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 30 日現在

機関番号：13904

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23760281

研究課題名（和文）窒化物半導体への希土類元素サイトセレクトィブドーピング技術の開発

研究課題名（英文）Development of site-selective doping of rare-earth into nitride semiconductor

研究代表者

関口 寛人(SEKIGUCHI HIROTO)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：00580599

研究成果の概要（和文）：

Eu 添加窒化物半導体は電流注入により希土類イオンを励起できるため、希土類イオンの有する超狭線幅や発光波長の温度安定性を有する新たな概念のデバイスの実現が期待できる。しかしながら、結晶中に取り込まれたすべての Eu イオンが発光に寄与するわけではないため、発光効率の低下を引き起こす。これは Eu イオンが取り込まれた際に Eu イオン周囲の結晶構造が母体材料からのエネルギー輸送効率や発光効率に大きく影響を及ぼすためである。本研究では、Mg 共添加技術を見出し、Eu 周囲の局所構造を制御し発光効率の向上を実現した。Eu, Mg 共添加 GaN を PL 評価したところ、 5D_0 - 7F_2 遷移に対応した 3 つの発光ピークを観測した。Mg 増大に伴い発光ピークは 622.3nm から 620.3nm へとシフトし、最適な Mg 濃度において発光強度は Mg 無添加の試料に比べ 20 倍の強度が得られた。また最適化された試料において PL 温度特性から見積もられた発光効率は 77% であった。これらの結果から Mg 共添加は選択的に発光サイトを制御し、 5D_0 準位からの非発光成分を抑制する効果があることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：

Eu doped nitride semiconductor is a hopeful material for realizing a novel device with unique features, such as narrow spectra, and no temperature dependence of emission wavelength. However, not all Eu ions incorporated in GaN host are optically active, resulting in reduction of emission efficiency. This is due to that the local crystal structure around Eu ion strongly affects energy transfer and luminous efficiency. In this study, we found Mg codoping technology and succeeded to improve emission efficiency by controlling optical site. For PL measurement, three strong peaks corresponded to 5D_0 - 7F_2 transitions were observed. With increasing Mg concentration, the dominant peak wavelength changed from 622.3 to 620.3 nm. The PL integrated intensity of the sample with optimal Mg concentration was 20 times higher than that of the sample without Mg co-doping. For the optimal sample, the luminous efficiency was estimated to be 77%. These results indicated that Mg co-doping could control the optical sites in GaN and led to suppress the non-radiative component from 5D_0 level.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 電子・電気材料工学

キーワード：希土類添加半導体、窒化物半導体、ユーロピウム

1. 研究開始当初の背景

希土類元素はある特定の波長域で効率良く光増幅されるため、固体レーザーやカラーディ

スプレイの蛍光体、光ファイバ増幅器などへと応用され、光エレクトロニクス分野において重要な役割を担ってきた。しかしながら、

これらのデバイスは電流注入による直接励起ができないために小型化が困難であることから、最近では半導体への希土類元素添加技術が注目を集めている。

半導体中における希土類イオンからの発光は反転充填された外殻により外部から遮蔽されているために線上の狭い発光スペクトルを示し、その発光波長や発光線幅は母体材料に依存しない。しかしながら、希土類イオンによる発光の温度消光は母体材料のバンドギャップに強く依存し、大きなバンドギャップを有するほど小さくなる傾向を示すことから、母体の半導体材料としてワイドギャップ半導体である窒化物半導体に関心が寄せられている。

GaN 結晶中の Eu イオンからの発光は GaN ホスト層から Eu イオンへとエネルギートランスファーされ、Eu イオンの内殻電子を励起し、その後 5D_0 - 7F_2 遷移に対応した 620nm 付近の赤色の発光が観測される。通常 Eu 元素は III 族原子である Ga 原子と置換されるが、その周囲の結晶構造の違いは Eu イオンへのエネルギートランスファー効率や Eu イオンでの発光効率、発光波長に影響を与える。高効率な発光を実現するには高い発光効率を実現できる Eu イオン周囲の結晶構造を制御する技術が必要とされる。

2. 研究の目的

本研究は、アンモニアソース MBE 法により Eu 元素を窒化物半導体中への添加を行うが、その成長方法を検討し、高効率な発光を実現する特定の発光サイトへ選択的に希土類元素ドーピングするための技術開発を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

結晶成長にはアンモニアを V 族原料としたアンモニア分子線エピタキシー法により作製した。III 族原料源には通常の抵抗加熱式の分子線セルを用い、原料には高純度 Ga, Eu, Mg を使用した。基板には MOVPE 法により成長した GaN テンプレートを用いた。結晶中の Eu 濃度は X 線回折及び二次イオン質量分析法により調べた。またフォトルミネッセンス (PL) 測定には He-Cd レーザ (325nm) 及び InGaN レーザ (402nm)、分光器及び光電子増倍管を用い、時間分解 PL 測定には第 4 次高調波 YAG レーザ (266nm)、ストリークカメラを用いて測定を行った。

4. 研究成果

成長温度 825°C において Eu, Mg 共添加 GaN (GaN:Eu, Mg) を 1 時間成長した。NH₃ 流量は 2.5sccm と一定にした。Mg セル温度を 140°C から 280°C の範囲で変化させ、Mg 濃度の異なる 7 つのサンプルを作製した。結晶中の Mg

濃度を評価したところ、Mg 濃度は 7×10^{16} から $4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の範囲で制御されていた。また

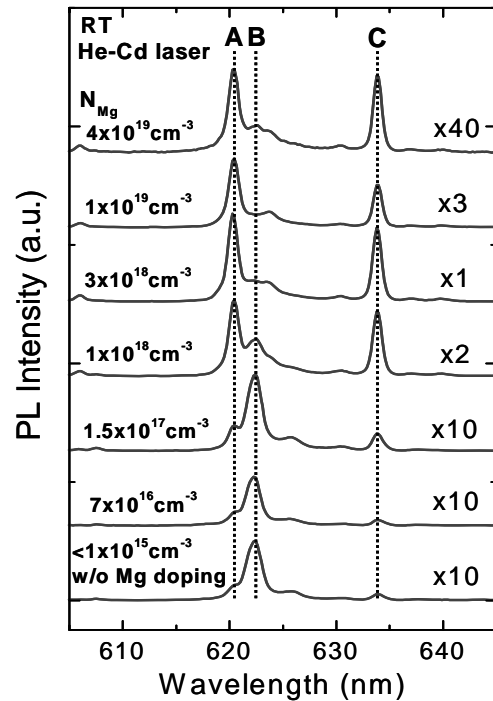


図 1. Mg 濃度の異なる GaN:Eu, Mg の PL スペクトル

Eu 濃度は Mg 濃度に変化せず全ての試料において、 $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ と一定であった。図 1 に Mg 濃度の異なる GaN:Eu, Mg の室温 PL スペクトルを示す。 5D_0 - 7F_2 遷移に対応する複数の発光ピークが発光波長 620nm 付近に観察された。特に 3 つの発光ピークが強く観測され、これらの発光波長はそれぞれ 620.3nm, 622.3nm, 633.8nm であった。それぞれのピークを便宜上、ピーク A, B, C と定義した。Mg 濃度の低い試料 ($N_{\text{Mg}} < 1.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) ではピーク B が支配的であったが、Mg 濃度が $N_{\text{Mg}} > 1.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の試料においてはピーク A 及びピーク C が支配的となった。つまり Mg 添加が Eu 発光サイトを選択的にサイト A, C に制御できる可能性を示唆している。またピーク A, C は同様の傾向を示すことから同一の発光サイトからの発光であると推測した。

PL 積分強度の Mg 濃度依存性を調べたところ、Mg 濃度の増大に伴い発光強度は増大し、Mg 濃度が $N_{\text{Mg}} = 3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の試料において発光強度は最大となり、Mg 添加していない試料と比較して約 20 倍となった。しかしながら、Mg 濃度が $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上になると発光強度は急激に減少した。これは過剰な Mg 添加により結晶欠陥が発生し非発光成分が増加したためだと考えられる。以上から、GaN:Eu への Mg 添加は発光特性の改善に対し有効な手法であると言える。

次に Mg 添加が発光サイトに与える影響について検討を行った。光学的に活性な発光サイトの総数は励起強度依存性の結果から推定することが可能である。Eu イオンの励起過程におけるレート方程式は式(1)のように表記できる。

$$\frac{dN_{RE}^*}{dt} = \sigma\phi_{ex}(N_{RE} - N_{RE}^*) - \frac{N_{RE}^*}{\tau_{RE}} \quad (1)$$

ここで、 N_{RE} は光学的に活性な Eu イオンのサイトの総数、 N_{RE}^* は励起された Eu イオンサイトの総数、 σ は励起断面積、 ϕ_{ex} はフォトンフラックス密度、 τ_{RE} は Eu イオンの 5D_0 準位における寿命である。定常状態においては式(2)のように変形できる。

$$I_{PL} \propto N_{RE}^* = \frac{N_{RE}}{1 + \frac{1}{\sigma\tau_{RE}\phi_{ex}}} \quad (2)$$

式(2)を用いて PL 積分強度の励起光強度依存性から光学的に活性なそれぞれの発光サイト数をフィッティングにより求めた。図2に光学的に活性な発光サイト数の Mg 濃度依存性を示す。結晶中に取り込まれた Eu 濃度は Mg 濃度に依らず $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ と一定であったにもかかわらず、全体の発光サイト数は Mg 濃度の増大に伴い増加し、Mg 濃度 $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ をピークに減少した。各サイトの総数に着目すると、サイト A, C は全体のサイト数の変化と同様な傾向を示したが、サイト B においては Mg 濃度が $1.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ までは増加したものの、それ以上の Mg 濃度では減少した。この結果から Mg 添加より Eu 発光サイトを選択的に制御できる可能性が示唆された。

次に室温における時間分解 PL を行った。 $N_{Mg} < 3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の範囲では Mg 濃度の増加に伴い発光寿命は $60 \mu\text{s}$ から $100 \mu\text{s}$ 程度まで増加する傾向を示した。室温における発光寿命の増加は 5D_0 準位からの非発光成分が減少した

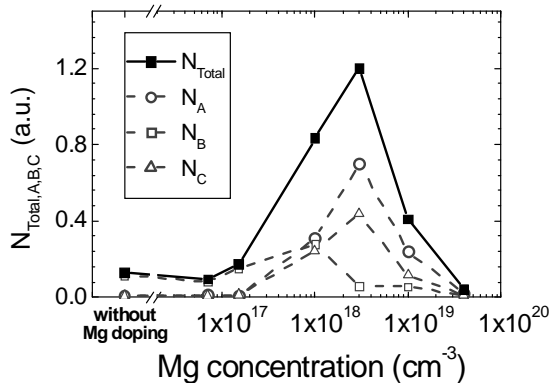


図2. 光学的に活性な発光サイト数の Mg 濃度依存性

ためである。また Mg 濃度が $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上

では急激に減少し、 $4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ において $40 \cdot \text{s}$ となった。これは過剰な Mg 添加により結晶欠陥が発生したためであると推測された。

図3に異なる Mg 濃度を添加した試料について PL 温度特性を評価し、PL 積分強度をアレニウスプロットしたものを示す。一般に低温において非発光成分による影響は十分に抑制されると考えられるため、ここでは低温と室温の比を発光効率 η_{PL} と定義した。 $N_{Mg} < 3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の範囲では、Mg 添加の増大に伴い η_{PL} は増加し最大で 77% となり、比較的高効率な発光が実現されていることが明らかとなった。これは、室温における時間分解 PL 測定から推測されたように非発光中心の数が減少したためであると考えられる。Mg 濃度を $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ よりも高濃度に Mg を添加した試料では、Mg 濃度の増大に伴い η_{PL} は減少した。

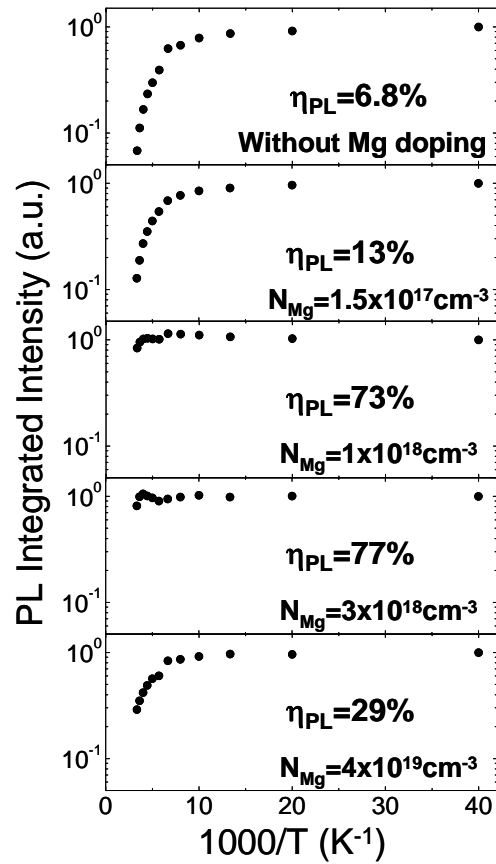


図3. 異なる Mg 濃度を添加した試料の PL 積分強度のアレニウスプロット

以上の結果より、Mg 共添加は Eu イオンの発光サイトを制御する技術として極めて有効であり、発光特性の飛躍的な向上に寄与することが明らかとなった。この技術を希土類添加半導体を用いた発光デバイスに応用すれば、デバイスにおける発光効率の

向上が期待できると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

(1) Hiroto Sekiguchi, Yasufumi Takagi, Tatsuki Otani, Ryota Matsumura, Hiroshi Okada, and Akihiro Wakahara, “Red Light-Emitting Diodes with Site Selective GaN:Eu Active Layer”, Japanese Journal of Applied Physics, **52** (2013) 08JH01.

(2) Hiroto Sekiguchi, Yasufumi Takagi, Tatsuki Otani, Hiroshi Okada, and Akihiro Wakahara, “Emission enhancement mechanism of GaN:Eu by Mg codoping”, Journal of Applied Physics, **113** (2013) 013105.

(3) Akihiro Wakahara, Hiroto Sekiguchi, Hiroshi Okada, and Yasufumi Takagi, “Current status for light-emitting diode with Eu-doped GaN active layer grown by MBE”, Journal of Luminescence **132** (2012) 3113.

[学会発表] (計13件)

(1) Hiroto Sekiguchi, Tatsuki Otani, Yasufumi Takagi, Hiroshi Okada, Akihiro Wakahara, “Red light-emitting diodes with site selective GaN:Eu active layer”, International Workshop on Nitride semiconductors 2012 (IWN 2012), OD5-2, Sapporo, Japan, October 14-19, 2012.

(2) Yasufumi Takagi, Tatsuki Otani, Hiroto Sekiguchi, Hiroshi Okada, Akihiro Wakahara, “Luminescence site control of Mg codoped GaN:Eu by NH₃-MBE”, International Workshop on Nitride semiconductors 2012 (IWN 2012), TuP-PR-37, Sapporo, Japan, October 14-19, 2012.

(3) Hiroto Sekiguchi, Tatsuki Otani, Yasufumi Takagi, Hiroshi Okada, Akihiro Wakahara, “Optical characteristics of Europium and Magnesium codoped GaN LEDs grown by NH₃-MBE”, 9th International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices 2012 (ISSLED 2012), 02B3, TU Berlin, Berlin Germany, July 22nd - 27th, 2012.

(4) 関口寛人, 高木康文, 大谷龍輝, 岡田浩, 若原昭浩, “Mg共添加GaN:Euによる赤色域での高効率発光”, 講演奨励賞受賞記念講演, 第73回応用物理学会学術講演会, 12p-H10-2, 愛媛・松山大学, 愛媛, 2012年9月.

(5) 松村亮太, 大谷龍輝, 関口寛人, 高木康文, 岡田浩, 若原昭浩, “Mg共添加GaN:Euを活性層としたLEDの発光出力向上”, 第60回応用物理学会春季学術講演会, 29p-G21-17, 神奈川工科大学, 神奈川, 2013年3月.

(6) 大谷龍輝, 関口寛人, 高木康文, 岡田浩, 若原昭浩, “Mg共添加GaN:Euを活性層とした赤色発光ダイオードの作製”, 電気情報通信学会, EP/CPM/LQE研究会, LQE2012-108, 大阪市立大学, 大阪, 2012年11月.

(7) 大谷龍輝, 関口寛人, 高木康文, 岡田浩, 若原昭浩, “NH₃-MBE法によるMg共添加GaN:Euの発光サイト制御”, 第73回応用物理学会学術講演会, 12p-H10-2, 愛媛・松山大学, 愛媛, 2012年9月.

(8) 大谷龍輝, 松村亮太, 関口寛人, 高木康文, 岡田浩, 若原昭浩, “Optical properties of Mg codoped GaN:Eu LED grown by NH₃-MBE”, 第31回電子材料シンポジウム, We2-24, 修善寺, 静岡, 2012年7月.

(9) 関口寛人, 大谷龍輝, 高木康文, 岡田浩, 若原昭浩, “Mg共添加によるGaN:Euの発光特性向上のメカニズム”, 第59回応用物理学関係連合講演会, 17a-F12-11, 早稲田大学, 東京, 2012年3月.

(10) 大谷龍輝, 松村亮太, 関口寛人, 高木康文, 岡田浩, 若原昭浩, “NH₃-MBE法によるGaN:Eu LEDの発光特性”, 第59回応用物理学関係連合講演会, 17a-F12-10, 早稲田大学, 東京, 2012年3月.

(11) 大谷龍輝, 関口寛人, 高木康文, 岡田浩, 若原昭浩, “Mg共添加GaN:Euの発光特性評価”, 応用物理学会結晶工学分科会2011年年末講演会, 東京, 2011年12月.

(12) 関口寛人, 高木康文, 大谷龍輝, 岡田浩, 若原昭浩, “GaN:EuへのMg共ドーピングによる発光特性への影響”, 電子情報通信学会, ED/CPM/LQE研究会, ED2011-91, 京都, 2011年11月.

(13) 関口寛人、高木康文、岡田浩、若原昭浩、” NH₃-MBE法によるEu添加GaNへのMgドーピング効果”、第72回応用物理学会学術講演会、30a-ZA-14、山形、2011年8月

[その他]

ホームページ等

<http://www.int.ee.tut.ac.jp/oeg/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

関口 寛人 (SEKIGUCHI HIROTO)

豊橋技術科学大学・工学部・

電気・電子情報工学系・助教

研究者番号：00580599