

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 10 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420271

研究課題名(和文)窒化物半導体中の希土類イオンの局所構造制御と発光デバイス応用に関する研究

研究課題名(英文)Control of Localized Structure around Eu Ion in Nitride Semiconductor and its Application to Optical Device

研究代表者

関口 寛人 (SEKIGUCHI, HIROTO)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00580599

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：Eu添加GaNは超狭線幅・発光波長の温度安定性の特徴を有する発光デバイスへの応用が期待できる。本研究では、本材料の発光効率の改善に向けて、(1)母材の検討、(2)Mg共添加による発光強度増大メカニズムの解明、(3)高濃度Eu添加GaNナノコラム結晶の成長、(4)ナノコラムLEDの作製、(5)規則配列InGaN:Eu/GaN QWナノコラムの作製に取り組んだ。我々は励起断面積の高い発光サイトの優先的形成、窒素源選択の重要性を明らかにし、またAlGaNによる光学的活性化、ナノコラムによる濃度消光の抑制、ナノコラムLEDからのシャープな発光の観測、形状制御による発光特性制御に成功した。

研究成果の概要(英文)：Eu doped GaN-based semiconductor can be applied to a superior optical device utilizing the great features such as sharp line spectrum and temperature stability of emission wavelength. In this study, to improve the emission efficiency of this material, (1) Selection of host material, (2) emission enhancement mechanism by Mg codoping, (3) growth of high-concentration Eu doped GaN nanocolumn, (4) Fabrication of nanocolumn LED with Eu doped GaN active layer, and (5) fabrication of regularly arranged InGaN:Eu/GaN quantum well nanocolumn were investigated. We successfully achieved the optically activation of Eu ions by widegap-AlGaN, the suppression of concentration quenching by nanocolumn crystals, the sharp emission from nanocolumn LED by current injection, and optical site control by structural control of nanocolumn shape and clarified the preferential formation of specific optical site with high excitation cross section by Mg codoping, the importance of selection of nitrogen source.

研究分野：半導体工学，結晶成長

キーワード：GaN Euイオン 希土類元素 発光サイト 窒化物半導体 LED

1. 研究開始当初の背景

希土類(Eu)イオンを添加した GaN は波長純度が高く、環境温度・注入電流に対して高い波長安定性を示す新たな半導体材料であり、従来の発光デバイスよりも高機能な赤色発光デバイスを実現できる。本材料を用いた明るい発光デバイスを実現するには、発光中心として働く Eu イオンを光学的に活性な状態でかつ高濃度に半導体中に取り込む必要がある。半導体中の Eu イオンを高効率に発光に寄与させるために Eu イオン周囲の局所構造制御を行う必要がある。これまでにその手法として、成長条件の最適化やシャッターシーケンス法を活用した成長技術の開発、希土類を添加する母材の選択、アニール処理、異なる元素の添加技術が提案され、その有効性について報告されてきたが、根本的な解決策は見出されていない。また高効率な発光を実現したままの状態を高濃度に Eu イオンを添加する手法は見い出されていない。

2. 研究の目的

Eu 添加窒化物半導体材料を用いた発光デバイスの実現に向けて材料の発光効率を向上させるため、これまでに研究者が開発してきた Mg 共添加による発光増大効果を最大限活用するための母材の検討やメカニズムの理解を進める。また高濃度においても高い結晶品質・高い発光効率を得るために、結晶中に貫通転位を含まず側面による歪み緩和効果が得られる直径 100nm 程度の自己組織的に形成されるナノコラム結晶に注目して成長技術の開発およびデバイス化の検討を行う。

3. 研究の方法

材料の発光効率の改善に向けて、薄膜結晶におけるアプローチでは、(1) AlGaIn 母材における Mg 共添加効果、(2) Mg 共添加 GaN の発光サイト評価、(3) 窒素源の違いによる Mg 共添加効果の 3 つの課題の検討を行う。ナノコラム結晶におけるアプローチでは、(4) Eu 添加 GaN ナノコラムの成長、(5) Eu 添加 GaN ナノコラム LED の作製、(6) 規則配列 InGaIn:Eu/GaN 量子井戸ナノコラムの作製の 3 つの課題に取り組む。

4. 研究成果

(1) AlGaIn 母材における Mg 共添加効果

温度消光の抑制が期待できる AlGaIn を母材として、Mg 共添加効果と組み合わせることで相乗効果が得られるか調べた。AlGaIn 母材においても Mg 共添加効果による発光強度の増大が観測され、温度消光比が 7% から 60% へと改善した。また Al 組成の増大に伴って低温での発光強度が増加し光学的に活性な Eu イオンの増大を示唆する結果を得たが、発光サイトが制御されず温度消光比の低下が観測された。母材とし

ての有効性が示されたので AlGaIn における発光サイト制御法を見出せば高い発光効率が期待できる。

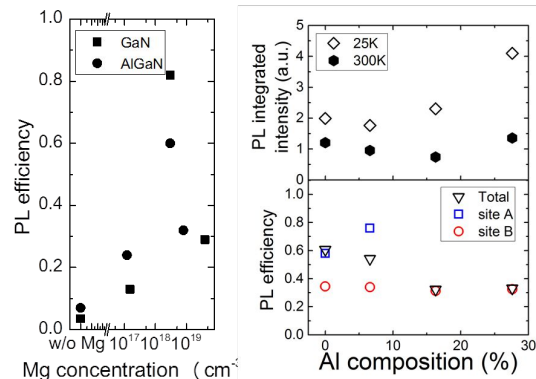


図 1. AlGaIn への Mg 共添加による発光効率の改善と Al 組成依存性

(2) Mg 共添加 GaN の発光サイト評価

発光スペクトル/励起スペクトルマッピング法を用いることで Mg 共添加された試料の発光サイト評価を行った。直接励起により観測される 2 つの主要な発光サイトに加えて、4 つ以上のマイナーな発光サイトが結晶中に含まれていることが明らかとなった。また大きい励起断面積を有する光学的活性化率の高い発光サイトが全体の 22% 存在していることが明らかとなり、この値は他の成長方法で得られた割合に比べて数倍以上大きく、MBE 法における Mg 共添加法の有効性が高いことが示唆された。

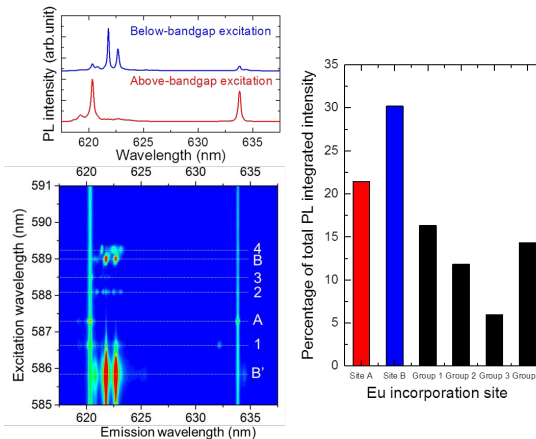


図 2. Eu, Mg 共添加 GaN の発光サイト評価

(3) 窒素源の違いによる Mg 共添加効果

窒素源(窒素プラズマおよびアンモニア)と Mg 共添加による発光強度増大効果の関係を調べたところ、Eu 濃度 0.5% の試料においてアンモニアを窒素源とした場合には 20 倍程度の増大が観測されたのに対して、窒素プラズマ源を窒素源とした場合には発光強度の増大は観測されなかった。発光スペクトル/励起スペクトルマッピング法を用いて発光サイトを評価したところ、窒素

源の違いにより発光サイトの形成が大きく異なっていることが分かり、原料の選択が発光効率の改善には極めて重要であることを明らかにした。

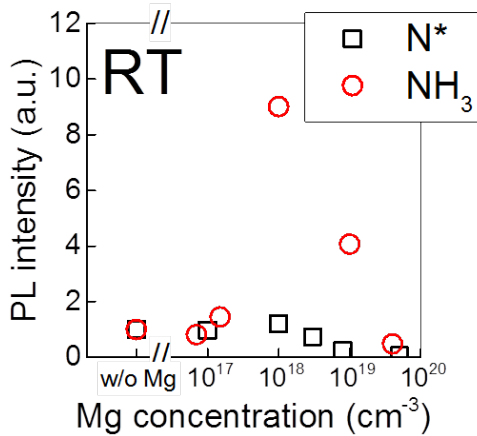


図3. 窒素源の違いによる PL 強度の Mg 濃度依存性

(4) Eu 添加 GaN ナノコラムの成長

高濃度高品質結晶を得るために、直径 100nm 程度の自己形成によるナノコラム結晶を用いることを提案し、Eu 添加 GaN ナノコラム結晶を作製することを試みた。自己形成 GaN ナノコラム上への Eu 添加 GaN ナノコラムの成長に成功し、図示するようなきれいに並んだ Eu 添加 GaN ナノコラム結晶が得られた。Eu 濃度に伴う発光効率の関係性について調べたところ、薄膜では Eu 組成 3% 以上において急激な発光効率の添加が観測されたものの、ナノコラムでは Eu 組成 3% 以上における発光効率の急激な低下が大きく低減されることが明らかとなり、Eu 添加 GaN という新たな材料においてもナノコラム結晶が有効な手段となりうることを示された。

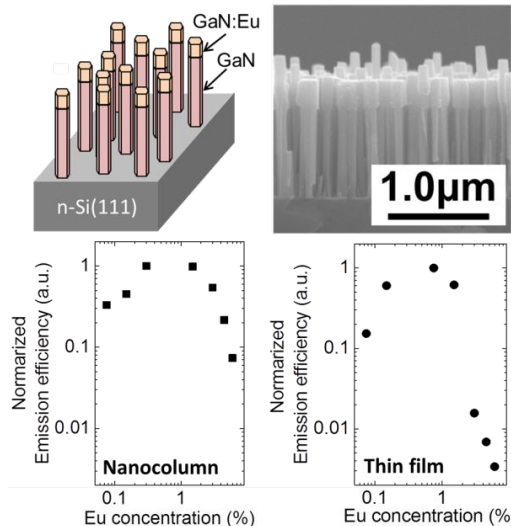


図4 Eu 添加 GaN ナノコラムの作製およびナノコラムと薄膜における発光効率の Eu 組成依存性

(5) Eu 添加 GaN ナノコラム LED の作製

ナノコラム結晶を用いた発光デバイスの可能性を示すため、LED 構造の作製を行った。n 型 Si 基板の上に n 型 GaN ナノコラムを成長し、Eu 添加 GaN 活性層を作製したのち、p 型 GaN を成長させた。p-GaN の低温成長と Mg ドープメントにより横方向成長が促進し、表面において連続膜化した結晶が得られた。ITO を上部電極とすることで電流電圧特性を調べたところ、立ち上がり電圧 3.6V の整流特性が観測された。また Eu イオンを起因としたピーク波長 620nm、半値幅 7nm のシャープなスペクトルが室温において観測された。電流増加に伴う波長シフト量は 0.2nm と、InGaN 系材料と比較し極めて小さな値であり、波長安定性の高い新たな発光デバイスとなりうることを示した。

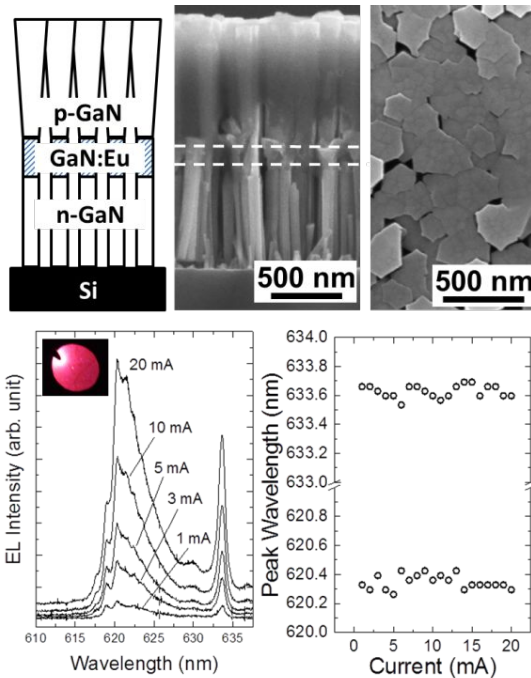


図5. Eu 添加 GaN ナノコラム LED の作製

(6) 規則配列 InGaN:Eu/GaN 量子井戸ナノコラムの作製

ナノコラム結晶において Eu イオンの発光サイトを制御するには形状の均一化は必要不可欠である。研究者が過去に見出した Ti マスク選択成長法を用いることにより規則的に配列した GaN ナノコラム結晶を得たのちに、InGaN:Eu/GaN 量子井戸を 10 ペア成長させた。自己形成 Eu 添加 GaN ナノコラムよりも明るい発光が室温において得られた。また発光効率はナノコラム直径に依存することが観察され、ナノコラム直径を制御することがより高い発光効率を得る手法となりうることを示した。

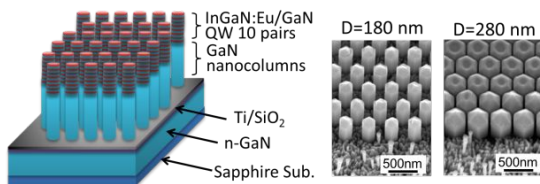


図6. 規則配列 InGaN:Eu/GaN 量子井戸ナノコラム

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4件)

- 1) H. Sekiguchi, T. Imanishi, R. Matsuzaki, K. Ozaki, K. Yamane, H. Okada, K. Kishino, A. Wakahara, “Stable-wavelength operation of europium-doped GaN nanocolumn light-emitting diodes grown by rf-plasma-assisted molecular beam epitaxy”, *Electron. Lett.*, **53**, pp. 666-668 (2017).
doi: 10.1049/el.2017.0447
- 2) H. Sekiguchi, M. Sakai, T. Kamada, H. Tateishi, A. Syouji, A. Wakahara, “Optical sites in Eu- and Mg-codoped GaN grown by NH₃-source molecular beam epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.*, **109**, pp. 151106-1-4 (2016).
doi: 10.1063/1.4964519
- 3) H. Sekiguchi, S. Nishikawa, T. Imanishi, K. Ozaki, K. Yamane, H. Okada, K. Kishino, A. Wakahara, “Structural and optical properties of Eu-doped GaN nanocolumns on (111) Si substrates grown by RF-plasma-assisted molecular beam epitaxy”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, pp. 05FG07-1-4 (2016).
doi: 10.7567/JJAP.55.05FG07
- 4) M. Kanemoto, H. Sekiguchi, K. Yamane, H. Okada, A. Wakahara, “Eu³⁺ luminescence properties of Eu- and Mg-codoped AlGaIn”, *J. Lumin.*, **166**, pp. 60-66 (2015).
doi: 10.1016/j.jlumin.2015.04.036

[学会発表](計28件)

- 1) A. Wakahara, H. Sekiguchi, M. Sakai, “Stable luminous Eu site with high excitation efficiency in NH₃-MBE grown GaN co-doped with Mg”, 2016 Material Research Society (MRS) fall meeting, EM2.9.04, Boston, USA, Nov. 27-Dec. 2, 2016. **(Invited)**
- 2) H. Sekiguchi, H. Tateishi, T. Imanishi, K. Yamane, H. Okada, K. Kishino, A. Wakahara, “Growth of Eu doped GaN thin film and nanocolumns grown by molecular beam epitaxy”, *Energy*

Materials Nanotechnology (EMN) meeting on Epitaxy, A11, Budapest, Hungary, Sep. 4-8, 2016. **(Invited)**

- 3) T. Imanishi, H. Sekiguchi, K. Ozaki, K. Yamane, H. Okada, K. Kishino, A. Wakahara, “Eu concentration dependence of Eu doped GaN nanocolumns grown by RF-plasma-assisted molecular beam epitaxy”, the 43rd Int. Symp. On Compound Semiconductors (ISCS2013), Toyama, Japan, Jul. 26-30, 2016.
- 4) S. Nishikawa, H. Sekiguchi, T. Imanishi, K. Yamane, H. Okada, K. Kishino, A. Wakahara, “Growth of Eu doped GaN nanocolumns grown by rf-plasma-assisted molecular beam epitaxy”, The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides, Tu-B24, 2015, Nov. 8-13, Poster, Act City Hamamatsu, Hamamatsu, Japan.
- 5) H. Tahara, H. Sekiguchi, K. Yamane, H. Okada, A. Wakahara, “Eu incorporation mechanism of Eu doped GaN grown by rf-plasma-assisted molecular-beam epitaxy”, The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides, Tu-B25, 2015, Nov. 8-13, Poster, Act City Hamamatsu, Hamamatsu, Japan.
- 6) H. Sekiguchi, M. Kanemoto, K. Yamane, H. Okada, A. Wakahara, “Sharp red light-emitting diodes using optical site selected Eu doped GaN active layer”, *Materials Challenges in Alternative & Renewable Energy*, SO10-7, p.136, Jeju, Korea, February 24-27, 2015. **(Invited)**
- 7) H. Sekiguchi, R. Matsumura, M. Kanemoto, T. Kamada, M. Sakai, A. Syouji, A. Wakahara, “Optical site control of Eu doped GaN by Mg codoping”, P86, 18th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Flagstaff, Arizona, USA, September 7-12, 2014.

以上、国際会議における発表7件。他、国内会議における発表21件。計28件。

[雑誌](計2件)

- 1) 関口寛人, “希土類添加窒化物半導体による赤色発光素子の開発”, *OPTRONICS*, **411**, 120 (2016).
- 2) 関口寛人, 若原昭浩, “希土類元素添加窒化物半導体結晶の成長”, *化学工業*, **66**, 683 (2015).

[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 (HIROTO SEKIGUCHI)

豊橋技術科学大学 大学院工学研究科

電気・電子情報工学系 准教授

研究者番号：00580599