



Title	Effects of codoping on Eu luminescence properties in Eu-doped GaN
Author(s)	Lee, Dong-Gun
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/26253">https://hdl.handle.net/11094/26253</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

〔題 名〕 Effects of codoping on Eu luminescence properties in Eu-doped GaN  
(ユウロピウム添加窒化ガリウムにおけるユウロピウム発光特性への  
共添加効果)

学位申請者

李 東建

可視光発光ダイオード(LED)の材料として、青色及び緑色は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 系材料、赤色は $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ 系材料が用いられている。もし、GaNを用いて赤色LEDが実現できれば、光の三原色が集積可能となり、小型高精細フルカラーLEDディスプレイへの応用が期待できる。我々の研究グループでは、近年、希土類元素である $\text{Eu}^{3+}$ イオンの4f殻内遷移を用いた、Eu添加GaN (GaN:Eu)を活性層とする赤色LEDを、世界に先駆けて実現している。その発光輝度は年々、増大しており、あと一桁で実用化を視野に入れることが可能となりつつある。本論文は、GaN:Eu赤色LEDの高輝度化を目的に、Eu発光特性への不純物共添加効果について纏めたものであり、以下に示す6章から構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景および目的と意義について述べた。

第2章では、本研究の研究対象である希土類添加半導体について、その特徴と発光機構について述べた。

第3章では、高輝度化のためのアプローチとして、Mgを共添加したEu,Mg共添加GaN (GaN:Eu,Mg)を有機金属気相エピタキシャル成長法により作製した。GaN:Eu,MgではMg共添加によって、Euの近傍にMgが配置した、新しいEu発光中心の形成が観測されるとともに、Eu単独添加GaN (GaN:Eu)と比べて5倍程度、発光強度が増大することを見出した。 $\text{Eu}^{3+}$ イオンの4f殻内準位間を共鳴的に励起する直接励起を用いたEu発光特性評価により、形成された新しい発光中心は4種類あり、その内の1種類がGaN母体励起(間接励起)により効率的に発光に寄与することを明らかにした。また、そのEu発光強度は、GaN:Euで観測されるEu発光とは異なる温度依存性を示すことから、深い欠陥準位が関与した熱活性型エネルギー輸送プロセスが存在することを明らかにした。GaN系LEDの作製過程において、窒素雰囲気での熱処理は必須の工程である。GaN:Eu,Mgを窒素雰囲気中で熱処理することにより、Eu,Mgに起因したEu発光強度が消光し、その消光はアンモニア雰囲気での熱処理により回復することを見出した。その振る舞いと、直接励起により選択的に消光する現象を踏まえて、Eu、Mg、水素が複合体(Eu-Mg-H発光中心)を形成していること、水素を除去されて活性化したMgアクセプタが非発光プロセスに関与していることを明らかにした。

第4章では、第3章で明らかにしたMgアクセプタの活性化による消光を防ぐために、Mgと同時にSiをさらに共添加することを検討した。MgとSiを共添加したGaN (GaN:Eu,Mg,Si)において、Eu-Mg-H発光中心をEu、Mg、Siからなる複合体(Eu-Mg-Si発光中心)に置き換えることに成功した。また、この発光中心は窒素雰囲気での熱処理に対しても安定であることを見出した。さらに、この発光中心はGaN:EuにおけるEu発光より小さな温度消光を示すことから、Eu-Mg-Si発光中心を効果的に形成することにより、さらなる発光強度の増大が期待されることを明らかにした。

第5章では、酸素共添加GaN (GaN:Eu,O)を作製し、その発光特性を調べた。酸素共添加により、表面形状が劇的に改善されるとともに、発光強度の増大および発光中心の単純化に効果的であることを見出した。しかしながら、酸素共添加は発光特性に大きな影響を与えるにも関わらず、添加された酸素の濃度はEu濃度に比べて、2.5%程度であることを明らかにした。このことは、発光特性の変化は酸素共添加によるEu周辺局所構造の変化に起因するのではなく、成長表面におけるEu取り込みの変化に起因すると考えられる。

第6章では、本研究で得られた知見を総括した。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 李 東 建 )			
論文審査担当者	(職) 氏 名		
	主 査	教 授	藤原 康文
	副 査	教 授	掛下 知行
	副 査	教 授	中谷 亮一

## 論文審査の結果の要旨

可視域発光ダイオード(LED)用半導体として、青色及び緑色は  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  系材料、赤色は  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$  系材料が用いられている。GaN を用いて赤色 LED が実現できれば、光の三原色が集積可能となり、小型高精細フルカラーLEDディスプレイへの応用が期待できる。申請者の研究グループでは、近年、希土類元素である  $\text{Eu}^{3+}$  イオンの 4f 殻内遷移を用いた、Eu 添加 GaN ( $\text{GaN:Eu}$ ) を活性層とする赤色 LED を世界に先駆けて実現している。その発光輝度は年々、増大しており、あと一桁で実用化を視野に入れることが可能となりつつある。本論文は、 $\text{GaN:Eu}$  赤色 LED の高輝度化を目的に、Eu 発光特性への不純物共添加効果について纏めたものであり、以下の知見を得ている。

- (1) 高輝度化のためのアプローチとして、Mg を共添加した Eu, Mg 共添加 GaN ( $\text{GaN:Eu, Mg}$ ) を有機金属気相エピタキシャル成長法により作製している。 $\text{GaN:Eu, Mg}$  では Mg 共添加によって、Eu の近傍に Mg が配置した、新しい Eu 発光中心の形成が観測されるとともに、 $\text{GaN:Eu}$  と比べて 5 倍程度、発光強度が増大することを見出している。 $\text{Eu}^{3+}$  イオンの 4f 殻内準位間を共鳴的に励起する直接励起を用いた Eu 発光特性評価により、形成された新しい発光中心は 4 種類あり、その内の 1 種類が GaN 母体励起 (間接励起) により効率的に発光に寄与することを明らかにしている。また、その Eu 発光強度は、 $\text{GaN:Eu}$  で観測される Eu 発光とは異なる温度依存性を示すことから、深い欠陥準位が関与した熱活性型エネルギー輸送機構が存在することを明らかにしている。
- (2) GaN 系 LED の作製過程において、窒素雰囲気での熱処理は必須の工程である。 $\text{GaN:Eu, Mg}$  を窒素雰囲気中で熱処理することにより、Eu, Mg に起因した Eu 発光強度が消光し、その消光はアンモニア雰囲気での熱処理により回復することを見出している。その振る舞いと、直接励起により選択的に消光する現象を踏まえて、Eu、Mg、水素が複合体 (Eu-Mg-H 発光中心) を形成していること、水素を除去されて活性化した Mg アクセプタが非発光プロセスに関与していることを明らかにしている。
- (3)  $\text{GaN:Eu, Mg}$  における Mg アクセプタの活性化による消光を防ぐために、Mg と同時に Si をさらに共添加することを検討している。Mg と Si を共添加した GaN ( $\text{GaN:Eu, Mg, Si}$ ) において、Eu-Mg-H 発光中心を Eu、Mg、Si からなる複合体 (Eu-Mg-Si 発光中心) に置き換えることに成功している。また、この発光中心は窒素雰囲気での熱処理に対して安定であることを見出している。さらに、この発光中心は  $\text{GaN:Eu}$  における Eu 発光より小さな温度消光を示すことから、Eu-Mg-Si 発光中心を効果的に形成することにより、さらなる発光強度の増大が期待されることを明らかにしている。
- (4) 酸素共添加 GaN ( $\text{GaN:Eu, O}$ ) を作製し、その発光特性を調べている。酸素共添加により表面形状が劇的に改善されるとともに、酸素共添加が発光強度の増大および発光中心の単純化に効果的であることを見出している。一方、酸素共添加は発光特性に大きな影響を与えるにも関わらず、添加された酸素の濃度は Eu 濃度に比べて、2.5% 程度であることを明らかにしている。このことから、発光特性の変化は酸素共添加による Eu 周辺局所構造の変化ではなく、成長表面における Eu 取り込みの変化に起因すると考察している。

以上のように、本論文は  $\text{GaN:Eu}$  赤色 LED の高輝度化を目的に、Eu 発光特性への不純物共添加効果について、実験的に明らかにするとともに、キーとなる GaN 母体から Eu イオンへのエネルギー輸送機構に関しても新しい知見を与えていることから、材料工学分野に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。