

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | ユウロピウム添加窒化ガリウムにおけるユウロピウムイオンの励起機構に関する研究  |
| Author(s)    | 若松, 龍太  |
| Citation     | 大阪大学, 2014, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/34419">https://hdl.handle.net/11094/34419</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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。 |

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

## 論文内容の要旨

氏名 ( 若松 龍太 )

論文題名 ユウロピウム添加窒化ガリウムにおけるユウロピウムイオンの励起機構に関する研究

## 論文内容の要旨

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が実現出来れば、光の三原色が同一材料で集積可能になり、高精細フルカラーディスプレイへの応用が期待される。近年、希土類元素であるEu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が実現している。しかしながら、その輝度は実用化可能な水準に至っていない。そこでGaN:Euの赤色LEDの高輝度化への指針を立てるために、GaN:EuのEu発光特性評価を通じて、Eu発光強度を決める要因を特定することを目指した。

本論文は、以下の全8章から構成されている。

第1章では、序論として研究の背景と目的について述べた。

第2章では、希土類添加半導体の特徴とその発光機構について述べた。

第3章では、Eu発光強度が著しく改善した大気圧成長GaN:Euを取り上げ、減圧成長GaN:Euと比較してEu発光特性の評価を行った。これらのGaN:Euの発光強度を比較すると、10 Kにおいて大気圧成長GaN:Euの方が減圧成長GaN:Euよりも3倍高い発光強度を示した。Eu発光強度の成長圧力依存性はCombined excitation-emission spectroscopy (CEES) 測定によって求めたEu発光中心の存在比率の変化や時間分解PL(TR-PL)測定によって求めたEu発光の発光寿命からも説明することができなかった。そのため、大気圧成長と減圧成長GaN:Euの発光強度の差は、GaN母体の結晶品質の改善によるGaN母体での非輻射再結合の減少と、それによるEuイオンに輸送される総エネルギーの増加に起因していることを明らかにした。

第4章では、第3章での結果を踏まえて、GaN母体での結晶品質をさらに向上させるために、自立GaN基板上にGaN:Euの成長を行った。自立GaN基板を用いることで、GaN母体における非輻射再結合を軽減できたものの、Euからの発光強度は予想とは異なり減少した。自立GaN基板上GaN:EuからはGaN母体からの発光が顕著に観測された。このことは自立GaN基板上GaN:EuのEuイオンの励起効率がサファイア上GaN:Euよりも低いことを示唆しており、Eu発光強度の励起強度依存性からも、これを支持する結果が得られた。そのため、GaN:Euのさらなる高輝度化には、GaN母体からEuイオンへのエネルギー輸送効率向上が必要不可欠であるとの結論に至った。

第5章では、第3章で見出した、発光強度が温度の増加と共に一度増加し、最大値をとった後に減少するという、特異な温度依存性を示すEu発光中心OMVPE 8に対して、TR-PL測定と、レート方程式による解析を行った。TR-PL測定から、OMVPE 8は残光特性を示すことが分かり、TR-PL測定の励起強度依存性と温度依存性の評価を行うことで、OMVPE 8にはキャリアを蓄積する準位が存在し、それにより発光強度の特異な温度依存性と残光特性を説明できることを明らかにした。

第6章では、第4章での結果を踏まえて、発光効率の高いEu発光中心を同定するために、各Eu発光中心の定量評価を行った。我々がOMVPE 4と呼んでいるEu発光中心が主たる発光中心であることがわかった。しかしながら、OMVPE 4の励起効率は低く、存在比率の低いEu発光中心であるOMVPE 7の励起効率が最も高いことが分かった。そのため、Eu発光強度の増大には、OMVPE 7を選択的に形成する必要があることを明らかにした。

第7章では、Euイオンの直接励起を用いることでEu発光中心間での相互エネルギー輸送を評価した。CEES測定によりGaN:Euには相互にエネルギーを輸送しあう発光中心が存在することが示唆され、それぞれOMVPE  $\alpha, \beta$ と定義した。OMVPE  $\alpha$ を励起した際のTR-PL測定より、OMVPE  $\alpha$ からOMVPE  $\beta$ へのエネルギー輸送が存在することを直接観測することに成功した。

第8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 ( 若 松 龍 太 )   |     |           |
|---|-----|-----------|
|   | (職) | 氏 名       |
| 論文審査担当者   | 主 査 | 教 授 藤原 康文 |
|   | 副 査 | 教 授 掛下 知行 |
|   | 副 査 | 教 授 山下 弘巳 |
| 論文審査の結果の要旨  |     |           |
| <p>可視光発光ダイオード(LED)の材料として青色及び緑色は <math>\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}</math> 系材料、赤色は <math>(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}</math> 系材料が用いられている。GaN を用いて赤色 LED が実現出来れば、光の三原色が同一材料で集積可能となり、高精細小型フルカラーディスプレイへの応用が期待される。近年、希土類元素である Eu の 4f 殻内遷移を用いた Eu 添加 GaN (<math>\text{GaN:Eu}</math>) を活性層とする 赤色 LED が実現している。しかしながら、その光出力は実用化可能な水準には至っていない。本論文では、<math>\text{GaN:Eu}</math> の赤色 LED の高出力化への指針を得ることを目的として、Eu イオンの励起機構について調べた結果を纏めたものであり、以下の知見を得ている。</p> <p>(1) Eu 発光強度が室温で著しく改善された大気圧成長 <math>\text{GaN:Eu}</math> の発光特性を、減圧成長 <math>\text{GaN:Eu}</math> のものと比較して評価している。10 K における大気圧成長 <math>\text{GaN:Eu}</math> の Eu 発光強度が減圧成長 <math>\text{GaN:Eu}</math> よりも 3 倍程度高いことを明らかにしている。この Eu 発光強度の増大は combined excitation-emission spectroscopy (CEES)測定より明らかにした複数の Eu 発光中心 (OMVPE 1~8) の存在比率や時間分解 PL (TR-PL)測定より求めた Eu 発光の発光寿命からは説明することができず、GaN 母体の結晶品質の改善による非輻射再結合の減少と、それによる Eu イオンに輸送される総エネルギーの増加に因っていることを見出している。</p> <p>(2) GaN 母体での結晶品質をさらに向上させるために、自立 GaN 基板上に <math>\text{GaN:Eu}</math> の成長を行っている。自立 GaN 基板を用いることで、GaN 母体における非輻射再結合を軽減できるものの、Eu 発光強度は予想とは異なり減少することを見出している。このことは自立 GaN 基板上では Eu イオンの励起効率がサファイア上に比べて低いことを意味しており、自立 GaN 基板上 <math>\text{GaN:Eu}</math> における GaN 母体からの高輝度発光の観測や Eu 発光強度の励起強度依存性より検証している。<math>\text{GaN:Eu}</math> における Eu 発光のさらなる高輝度化には、GaN 母体から Eu イオンへのエネルギー輸送効率の向上が必要不可欠であることを明らかにしている。</p> <p>(3) 発光強度が測定温度の増加とともに一度増加し、最大値をとった後に減少するという、特異な温度依存性を示す Eu 発光中心(OMVPE 8)に対して、その機構を解析している。TR-PL 測定から、OMVPE 8 は残光特性を示すことを明らかにしており、その励起強度や測定温度に対する依存性より、OMVPE 8 にはキャリアを蓄積する特異な準位が関係することを見出している。</p> <p>(4) 発光効率の高い Eu 発光中心を同定するために、各種 Eu 発光中心を選択的に励起し、その発光特性を評価している。OMVPE 4 と呼ばれる Eu 発光中心が主たる発光中心であることを見出している。しかしながら、OMVPE 4 の励起効率は低く、存在比率の低い Eu 発光中心である OMVPE 7 の励起効率が最も高いことを明らかにしている。そのため、Eu 発光強度の増大には OMVPE 7 を選択的に形成する必要があることを見出している。</p> <p>(5) Eu イオンの直接励起により Eu 発光中心間の相互エネルギー輸送を評価している。CEES 測定により <math>\text{GaN:Eu}</math> には相互にエネルギーを輸送し合う発光中心が存在することを明らかにしており、それらを新たに OMVPE<math>\alpha</math>、<math>\beta</math> と定義している。OMVPE <math>\alpha</math> を励起した際の TR-PL 測定より、OMVPE <math>\alpha</math> から OMVPE <math>\beta</math> へのエネルギー輸送時間が 150<math>\mu\text{s}</math> 程度であることを明らかにしている。</p> <p>以上のように、本論文は <math>\text{GaN:Eu}</math> における Eu 発光中心の励起機構について、GaN 母体から Eu イオンへ、あるいは Eu イオン間でのエネルギー輸送機構を系統的に明らかにするとともに、その制御可能性を提案する等、<math>\text{GaN:Eu}</math> を用いた赤色 LED の高出力化に向けた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。</p> |     |           |