

Title	希土類添加半導体の新展開 : Eu添加GaNを用いた赤色発光ダイオードの作製と特性評価
Author(s)	藤原, 康文; 西川, 敦; 寺井, 慶和
Citation	大阪大学低温センターだより. 2010, 149, p. 15-20
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/7673">https://hdl.handle.net/11094/7673</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

# 「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」

拠点リーダー：掛下 知行（工学研究科）

## 事業推進者

氏名	所属・役職	GCOEでの役割
掛下 知行	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	拠点リーダー、先進材料に関する教育プロジェクト、研究プロジェクトの総括
荒木 秀樹	工学研究科付属原子分子イオン制御理工学センター・教授	教育企画・実施担当、原子分子レベルでの構造欠陥の物理的評価法の確立と信頼性向上のための最適材料設計
宇都宮 裕	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・准教授	広報企画・実施担当、加工プロセスによる材料の高機能化法確立
桐原 聡秀	接合科学研究所附属スマートプロセス研究センター・准教授	研究企画担当、光造形法によるフォトニッククリスタルおよびフラクタルの創製
白土 優	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・助教	広報企画・実施担当、磁性先進材料デザイン法の構築
節原 裕一	接合科学研究所（加工システム研究部門）・教授	運営企画担当、新しい加工エネルギー源ならびに高度プロセス制御法の開発、材料創製への応用と高機能化
田中 敏宏	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	教育企画・実施総括、環境調和型材料の開発とリサイクル・再資源化プロセスの構築
土谷 博昭	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・助教	教育企画・実施担当、構造・機能融合型表面創製に向けた電気化学ナノ加工プロセスの構築
寺井 智之	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・助教	自己点検・評価担当、先進磁性材料の高機能化
中嶋 英雄	産業科学研究所第2研究部門（材料・チーム科学系）・教授	研究企画担当、材料のポーラス化による高機能化
永瀬 文嗣	超高压電子顕微鏡センター・助教	自己点検・評価担当、超高压電子顕微鏡を用いた照射損傷に関する研究
中谷 亮一	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	教育企画・実施担当、高集積磁気記録用材料の設計・開発とデバイス化
中野 貴由	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	運営企画担当、ナノ組織制御による先進構造材料・生体再建用構造材料の開発と信頼性評価
平田 好則	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	自己点検・評価担当、プラズマ・レーザを用いた新規電子デバイスの創製
廣瀬 明夫	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	広報企画・実施総括、構造・機能先進材料の実用化プロセスの開発と高機能化
福田 隆	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・准教授	運営企画担当、相変態を用いた新規機能性材料・デバイスの創製
藤井 英俊	接合科学研究所（機能評価研究部門）・准教授	研究企画担当、構造・機能先進材料の摩擦攪拌接合技術の確立
藤本 慎司	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	運営企画総括、構造・機能材料の耐環境性評価と表面改質、生体再建用材料の生体適合性の電気化学的検討
藤原 康文	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	研究企画総括、光デバイス用材料の設計・開発とデバイス化
望月 正人	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	運営企画担当、溶接構造物・鉄鋼材料などの構造化デザインと破壊特性評価
森 博太郎	超高压電子顕微鏡センター・教授	自己点検・評価担当、超高压電子顕微鏡による格子欠陥の解析と超微細粒の物性評価
安田 秀幸	工学研究科（知能・機能創成工学専攻）・教授	自己点検・評価総括、磁場を用いた材料生産プロセスの構築
安田 弘行	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・准教授	教育企画・実施担当、電子線・磁場を用いた材料評価法の確立と信頼性評価

印：本号で紹介する研究者及び研究グループ関係者  
 太字：低温センターから支援を受けている事業推進者

# 希土類添加半導体の新展開：Eu添加GaNを用いた赤色発光ダイオードの作製と特性評価

工学研究科 藤原 康文（内線7498）

西川 敦（内線7524）

寺井 慶和（内線7548）

## 1. はじめに

絶縁体や金属に添加された希土類元素の発光機能や磁気機能は良く知られており、蛍光体や希土類磁石として既に実用化されている。しかしながら、いずれの応用においても発光機能、磁気機能という独立した、単一の機能が用いられている。また、これまでの希土類研究は経験に基づく試行錯誤の形態であり、十分に希土類元素の特性を活用しているとは言い難いのが現状である。

我々は半導体へ原子レベルで制御して添加された希土類元素を研究対象とし、希土類元素特有の発光機能や磁気機能は勿論のこと、それらを融合した新機能性を開拓することを目指している。これまでに、有機金属気相エピタキシャル（OMVPE）法によりエルビウム（Er）発光中心がEr-2O配置（Ga格子点を置換したErの最近接格子点に2つのO原子を有する原子配置）に秩序制御されたEr<sub>2</sub>O共添加GaAsを取り上げ、それを活性層とした電流注入型1.5 μm帯Er発光ダイオード（LED）の室温動作に世界に先駆けて成功している<sup>[1]</sup>。また、Er発光ダイナミクス測定から電流注入下でのEr励起断面積を見積り、 $1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ という巨大な値を得ている。これは既に実用化されているEr添加ファイバ増幅器（ $10^{-20} - 10^{-21} \text{ cm}^2$ ）に比べて、励起機構が異なるものの5～6桁程度高い。一方、希土類元素を添加した半導体において室温発光強磁性が報告されており、希土類添加半導体を基盤とした、発光機能を兼ね備えた新しいスピントロニクスへの展開が期待される<sup>[2]</sup>。

本稿では、希土類添加半導体としてユロピウム（Eu）添加GaNを取り上げ、そのOMVPE成長とEu添加GaNを活性層とした赤色LEDの室温動作<sup>[3]</sup>について、最近の成果を紹介する。

## 2. Eu添加GaNの現状

GaN系材料はワイドギャップを有し、青色や緑色LEDを構成する半導体材料として近年大きな注目を集めている。このGaN系材料を用いた赤色発光が実現すれば、同一材料による光の三原色発光が揃うこととなり、半導体微細加工技術を生かしたモノリシック型高精細LEDディスプレイなどへの応用が期待される。

既に実用化されている青色や緑色LEDでは発光層に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井戸構造が用いられ

ており、発光波長の更なる長波長化に向けてIn組成をより高くすることが試みられている。しかしながら、高In組成に起因する結晶性劣化やピエゾ電界効果による発光効率の低下が大きな問題となっている。一方、可視光を透過することが可能であるというGaNのワイドギャップ性に着目し、GaN中に添加された希土類イオンによる発光色の制御が提案されている。特に、Euイオンは3価の状態では赤色発光領域に励起準位を有するため、GaNを母体とした赤色発光材料の発光中心として有望である。

GaNへのEu添加は、これまでイオン注入法や分子線エピタキシャル(MBE)法によって行われてきた<sup>[4-6]</sup>。これらの試料からは、紫外光照射によるEu発光が621 nm付近に得られており、GaN母体材料からEuイオンへのエネルギー輸送による赤色発光が実証されている。Euイオンからの発光は4f殻内遷移に起因するため、発光線は鋭く、発光波長は環境温度に依存しない。また、Eu添加GaNにおいて光ポンピングによるレーザ発振が報告されており<sup>[7]</sup>、希土類元素を用いたレーザ光源への期待が高まっている。しかしながら、GaNに添加されたEu<sup>3+</sup>イオンからの赤色発光は主に紫外光や電子線の照射による光励起、または数十ボルトの高電圧印加による衝突励起機構を利用した「無機エレクトロルミネセンス(EL)」として実現されるに留まっている<sup>[4,5]</sup>。低電圧動作が可能なLED応用を実現するためには、窒化物半導体のpn伝導型制御などのデバイス構造作製技術と希土類添加技術の融合が強く求められる。

### 3. 有機金属気相エピタキシャル成長とデバイス作製

本研究に用いた試料はOMVPE法によりc面サファイア基板上に作製した。族原料、族原料、Eu有機金属原料にはそれぞれトリメチルガリウム、アンモニア、Eu(DPM)<sub>3</sub>((C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Eu)を用いた。OMVPE法によるEu添加GaNの作製には反応管へのEu有機原料の供給が鍵を握る。Eu有機原料は一般に飽和蒸気圧が低く、成長に十分な供給量を得るためには配管・バルブ類などを高温に維持する必要がある。我々はEu有機原料のシリンダー温度を135℃に、配管温度を、原料の再凝縮を避けるために145℃に設定した。成長温度、成長圧力はそれぞれ1050℃、10 kPaとした。Eu添加特性を評価する試料として、無添加GaN層上に厚さ400 nmのEu添加GaN層を成長した。一方、LEDの作製においては、図1に示されるように、厚さ300 nmのEu添加GaN層をp型およびn型GaN層により挟み込むpinダイオード構造を用いた。

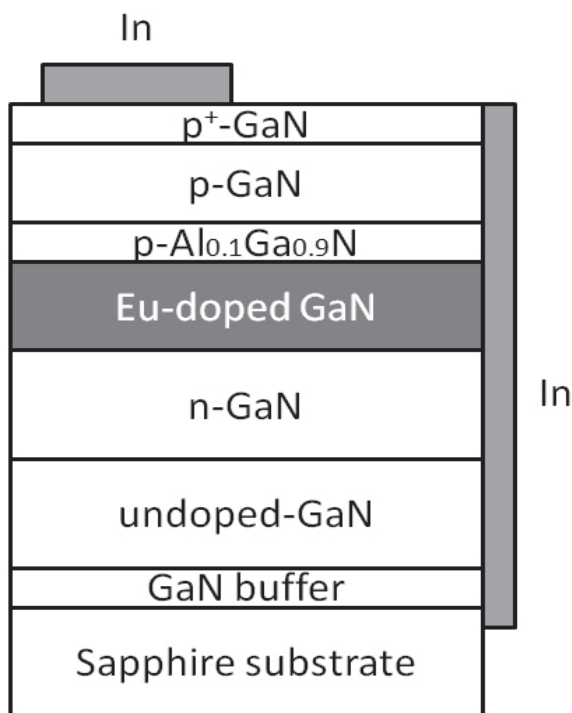


図1 Eu添加GaNを活性層とした赤色LEDの構造

#### 4 . Eu添加とフォトルミネッセンス特性

図2にEu添加GaNの2次イオン質量分析(SIMS)結果を示す。Eu添加濃度は $7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (0.16%)であり、Euが深さ方向に均一に分布していることがわかる。また、Eu有機原料としてEu(DPM)<sub>2</sub>を用いているにも拘わらず、Oの汚染は観測されなかった。

図3に室温でのフォトルミネッセンス(PL)スペクトルを示す。スペクトルには複数の発光ピークが観測され、それらはEu<sup>3+</sup>イオンの4f殻内遷移に対応する。メインピークは621 nmに観測され、室温において目視で赤色発光が観測された。メインピークの半値幅は0.7 nmと、室温においても非常に狭く、希土類元素特有の優れた発光特性がGaNを母体として実現されることがわかった。また、無添加GaN試料において観測されるGaNバンド端近傍の発光は微弱であり、欠陥に起因するブロードな発光(イエロールミネッセンス)はEu添加試料において観測されなかった。これらの結果は、GaNを励起したエネルギーが効率的にEuイオンに輸送されていることを示唆している。

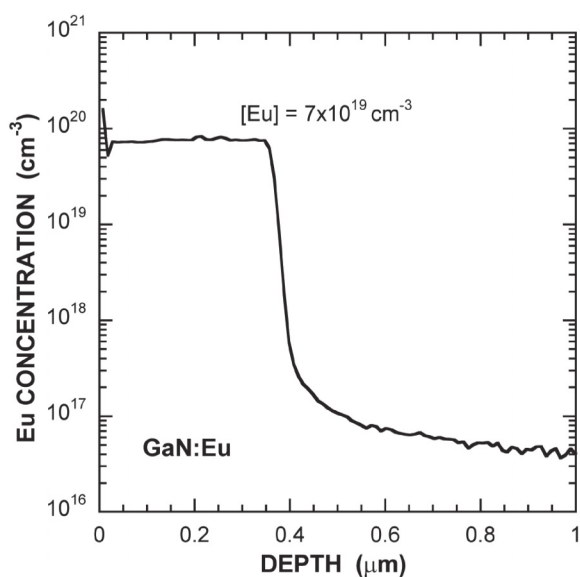


図2 Eu添加GaNにおけるEuの深さ方向分布

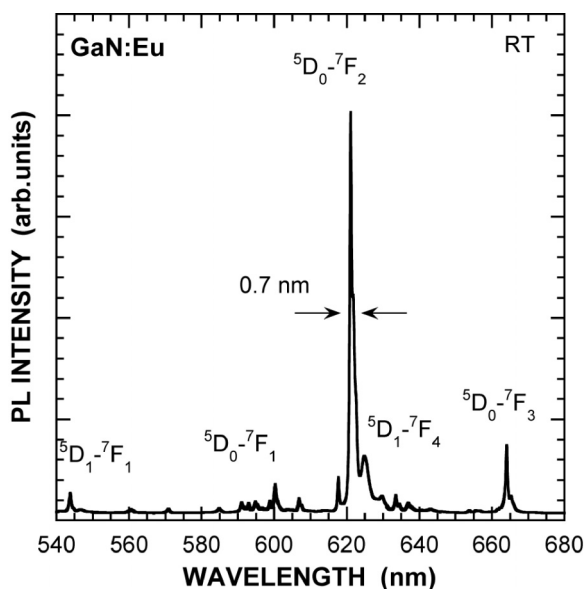


図3 Eu添加GaNにおけるEuの関与した室温PLスペクトル

#### 5 . エレクトロルミネッセンス特性

Eu添加GaN層を活性層としたpin接合ダイオードを作製した。その電圧・電流特性を図4に示す。逆方向バイアス時のリーク電流が少し大きいものの、順方向バイアスにおいて3 V近傍で良好な立ち上がりが観測される。

図5に室温におけるELスペクトルを示す。順方向バイアスの印加により室温・室内灯下で赤色発光が観測された。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、活性層に注入された電子・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。動作電圧は3 Vと低く、また、逆方向バイアスの印加では発光が観測されないことから、Eu添加GaNを用いた世界で初めてのLED動作が実現されている。20 mA動作時の赤色発光の光出力は1.3 μWであった。既に実用化されているGaN系青色・緑色LEDと比較して、光出力はまだ低いですが、今後、プロセ



ス技術の向上やGaN母体からEuイオンへのエネルギー輸送機構の解明等を通じて、光出力の増大を目指す予定である。

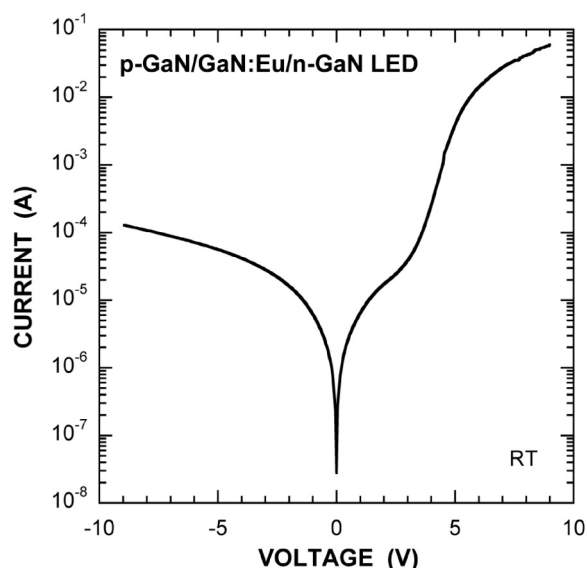


図4 Eu添加GaN LEDの電圧・電流特性

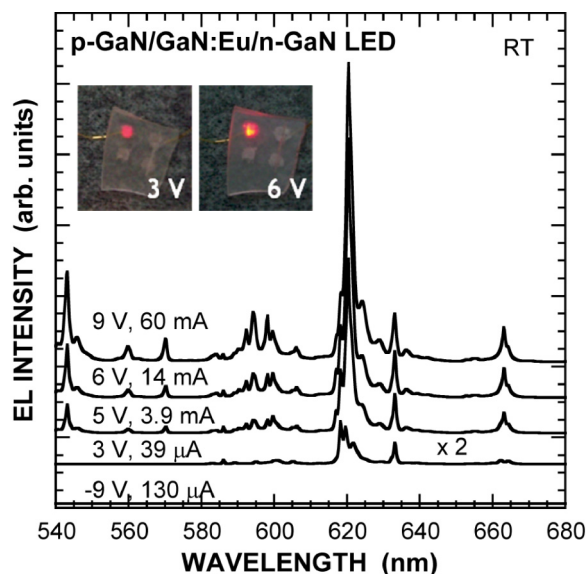


図5 Eu添加GaN LEDにおけるEuの関与した室温ELスペクトルの印加電圧依存性

## 6. まとめ

我々はEu有機金属原料の供給方法を工夫することにより、OMVPE法による高品質Eu添加GaNの作製に成功した。また、そのEu添加GaN層を活性層としたLEDを作製し、室温・室内灯下において目視で観測可能な赤色発光を得ることに成功した。動作電圧は3 Vと低く、逆方向バイアスの印加では発光が観測されないことから、Eu添加GaNを用いた世界で初めてのLED動作が実証された。本研究の成果により、GaN系材料による光の三原色の実現可能性が示されたこととなり、モノリシック型高精細フルカラーディスプレイや照明用途への展開が期待される。

## 謝辞

本研究の一部は、グローバルCOEプログラム「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」、科学研究費補助金（学術創成研究費（No. 19GS1209）、若手研究（B）（No. 21760007））の援助によって行なわれた。

## 参考文献

- [ 1 ] たとえば、一連の研究に関する解説として、藤原康文、小泉淳、竹田美和：応用物理 73, 224 (2004)、藤原康文、西川敦、寺井慶和：応用物理 79, 25 (2010)
- [ 2 ] N. Teraguchi, A. Suzuki, Y. Nanishi, Y. K. Zhou, M. Hashimoto, and H. Asahi, Solid State Com. 122, 651 (2002)
- [ 3 ] A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai, and Y. Fujiwara, Appl. Phys. Exp. 2, 071004

( 2009 ).

- [ 4 ] J. Heikenfeld, M. Garter, D. S. Lee, R. Birkhahn, and A. J. Steckl, Appl. Phys. Lett. 75, 1189 ( 1999 ).
- [ 5 ] S. Morishima, T. Maruyama, M. Tanaka, Y. Masumoto, and K. Akimoto, Phys. Status Solidi A 176, 113 ( 1999 ).
- [ 6 ] H. J. Lozykowski, W. M. Jadwisienczak, J. Han, and I. G. Brown, Appl. Phys. Lett. 77, 767 ( 2000 ).
- [ 7 ] J. H. Park and A. J. Steckl, Appl. Phys. Lett. 85, 4588 ( 2004 ).