

赤色発光する Eu 添加 GaN の共添加による局所構造制御と励起機構の解明

Control of local structures around Eu ions in Eu-doped GaN using codoping technique and study of the excitation mechanism

大阪大学大学院工学研究科附属高度人材育成センター 助教 小泉 淳
Graduate School of Engineering, Osaka University, **Atsushi Koizumi**

要旨

Eu 添加 GaN は、GaN 系赤色発光ダイオード (LED) を実現するための活性層として注目されている。Eu 添加 GaN において高い発光効率を得るためには、Eu イオン周辺の原子配置を制御することが重要である。本研究では、不純物共添加による Eu イオン周辺局所構造の制御を目指し、Eu に加えて Zn と O を共添加することで、新たな発光中心を形成した。さらに、Eu がバンド構造に形成する欠陥準位をラプラス DLTS (deep-level transient spectroscopy) 法により評価することで、具体的な周辺局所構造を検討できる可能性を示した。

1 はじめに

窒化物半導体はワイドギャップを有し、青色や緑色発光ダイオード (LED) を構成する半導体材料として実用化され、街頭で見かけられるような大画面フルカラー LED ディスプレイなどに応用されている。この窒化物半導体を用いて、さらに赤色 LED が実現すれば、同一材料による光の三原色発光が揃うため、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できる。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、In 組成を増加させてバンドギャップを小さくすることで、物性としては赤色 LED も可能である。しかしながら、高い In 組成とすることで下地層となる GaN 層との格子定数差が増大し、ミスフィット転位や相分離が生じる [1,2]。また、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ は圧縮歪みを受けるため、構成元素のイオン性に起因した分極が相殺されず、ピエゾ分極に由来する内部電界が発生する。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 量子井戸内では、その内部電界により電子と正孔が空間的に分離され、その結果として、発光再結合確率が低く

なる [3]。

これに対して、本研究では GaN 中に添加された希土類イオンによる発光色の制御を提案している [4]。絶縁体に不純物として添加された希土類元素の発光特性はよく知られており、母体材料の種類に大きく左右されず、各元素に特有の波長で、鋭くかつ温度依存性の極めて小さな $4f$ 殻内遷移に起因する発光スペクトルを示す [5]。これは、 $4f$ 殻電子が $5s$ および $5p$ 殻電子により遮蔽されていることに起因する。このような希土類元素特有の発光特性を絶縁体ではなく半導体を母体として電流注入により実現することは、実用上極めて魅力的である。赤色発光の実現には、ブラウン管タイプのカラーテレビの赤色蛍光体にも使われてきた 3 価のユウロピウム (Eu) イオンが有用である。GaN に Eu を添加することで、半導体のバンド端遷移とは一線を画する半値幅の狭いスペクトルを、電流注入により簡便に得られる [6]。

GaN に添加された Eu の発光は、Eu イオン周辺の原子配置 (周辺局所構造) による結晶場の影響を受け、そのエネルギー準位がわずかに変化する。そのため、Eu イオンが窒素空孔な

どの点欠陥との複合体を形成することによって、さまざまな発光中心が形成される。本研究では、GaNに添加したEu³⁺イオンの励起・発光効率を増大させるため、Euイオン周りの局所構造を不純物添加により意図的に形成すること、局所構造が形成されることによってできるトラップ準位を電氣的に評価することを目的とした。本報告では、Eu,Zn共添加GaNによる新たな発光中心の形成と、ラプラスDLTS (deep-level transient spectroscopy) 法による電氣的特性評価について述べる。

2 実験方法

試料は、有機金属気相エピタキシャル装置(太陽日酸製SR-2000)によりc面サファイア基板上に成長した。III族原料、V族原料、Zn原料には、それぞれトリメチルガリウム(TMGa)、アンモニア(NH₃)、ジエチルジルク(DEZn)を用いた。Eu原料には、(株)高純度化学研究所製のビスノルマルプロピルシクロペンタジエニルユウロピウム(EuCp^{pm2})を用いた。この原料は、分子中に酸素を含まないため、意図的に酸素共添加の影響を調べることができる。意図的な酸素添加には、Ar希釈O₂ガスを用いた。作製した試料構造は、サファイア基板上に低温GaNバッファ層を30nm、無添加GaN層を1.7μm成長した後、Euを含むGaN活性層を300nm程度成長した。

発光特性評価として、フォトルミネッセンス(PL)測定を行った。Eu濃度は、SPring-8の放射光を利用して測定した蛍光X線強度を二次イオン質量分析(SIMS)測定した標準試料と比較して求めた。発光中心の種類は、CEES(combined excitation-emission spectroscopy)測定[7]により調べた。トラップ準位の電氣的測定には、ラプラスDLTS法[8]により行った。

3 実験結果

3.1 Eu,Zn共添加GaNの新しい発光中心

Eu添加GaNでは、Eu原子の局所構造の違いから、異なる8つの発光中心(OMVPE1-8)

が存在することが知られている[7]。その中でも、母体材料のGaNからのエネルギー輸送効率が比較的低い発光中心であるOMVPE4が最も量が多い。Mgなどの不純物共添加により、新たな発光中心の形成・発光強度の増大は可能であるものの、GaN系LEDのp型層を活性化するために必要なN₂雰囲気アニールを行うとEu-Mg発光中心に由来した発光が消光してしまう[9,10]。そこで、新たな発光中心の形成を目的として、GaNにZnとOの共添加を行った。

図1にEu添加GaN、Eu,O共添加GaN、Eu,Zn共添加GaN、及びEu,Zn,O共添加GaNのPLスペクトルを示す。PLスペクトルより、Znに加えてOを共添加した場合にのみ1.998eVと2.003eV付近に新たな発光ピークが観察された。これらのピークが新しいEu発光中心に起因することをCEES測定により調べた。

CEES測定では、色素レーザー(Spectra-Physics製MattisseDRH-W)を用いて励起光

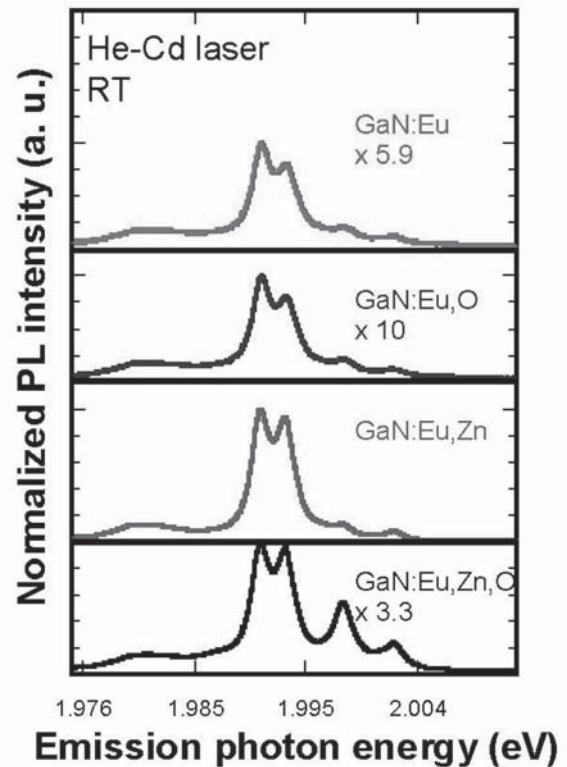


図1：共添加元素の異なるEu添加GaN試料のPLスペクトル。

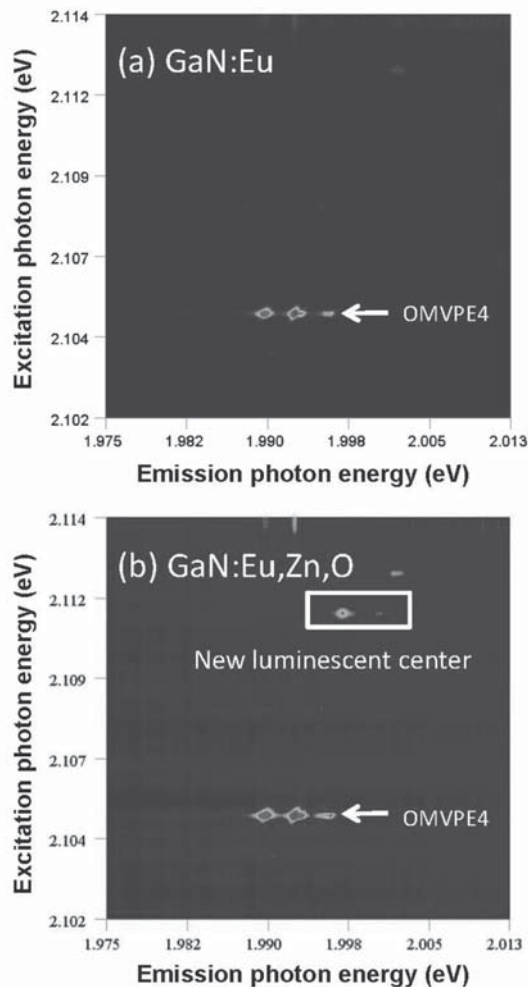


図2：CEES測定により得られた2次元マッピング。(a) Eu添加 GaN (GaN:Eu)、(b) Eu, Zn, O 共添加 GaN (GaN:Eu,Zn,O)。

エネルギーを変化させながら発光スペクトルを測定することで、 Eu^{3+} イオンの ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 遷移に相当する光エネルギーで Eu 発光中心が励起され、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 遷移による発光スペクトルを観測することによって励起-発光スペクトルの2次元マッピングを得る。このとき、 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 遷移は結晶場により分裂しないため、励起エネルギーが異なれば、異なる発光中心であることがわかる。図2に Eu 添加 GaN と Eu, Zn, O 共添加 GaN の CEES 測定により得られた2次元マッピングを示す。図2 (b) に示すように、PL ピークと同様な発光エネルギー位置に、GaN:Eu では観察されない発光を示していることから、新たな発光中心が形成されていることがわかる。

Eu, Zn, O 共添加 GaN において新たに形成さ

れた発光中心による発光は、図1に示したように Eu, Zn 共添加 GaN では観測されていない。このことから、酸素を意図的に導入することで Eu-O-Zn 発光中心が効率よく形成されることが示唆された。この構造は、ドナーとアクセプタのペアが Eu の周辺に配置されていることから、比較的高率のよい発光中心である可能性が高いと考えられる。CEES 測定により観察される直接励起による発光特性と、HeCd レーザーによる母体 GaN を介した発光特性から、他の発光中心との相対的な励起効率がわかる [11]。その結果、従来の発光中心である OMVPE4 と同程度の励起効率を持つ発光中心を新たに形成することができた。

3.2 ラプラス DLTS 測定による Eu 添加 GaN の電気的評価

GaN 中の Eu イオンの励起メカニズムは、トラップ準位を介したエネルギー輸送であると考えられている。Eu 添加 GaN 中の Eu に関連するトラップ準位からは、複数の準位からなるブロードな DLTS スペクトルが観測されている。これらの準位を高分解能な DLTS 測定法であるラプラス DLTS 測定により分離した。ラプラス DLTS 法は、指数関数の和で表されるキャパシタンス過渡応答の測定データをラプラス逆変換することで、複数のトラップ準位からのキャリア放出レートをトラップ準位の数を仮定することなく求める手法である。ラプラス逆変換は、非適切性を持つ逆問題である。本研究では、数値ラプラス逆変換を CONTIN [12,13] により行った。

図3に 165 K におけるラプラス DLTS スペクトルを示す。DLTS 測定では、この温度領域付近において Eu 関連トラップ準位のピークが現れる。ラプラス DLTS 測定により観測されていた Eu 発光中心である OMVPE4 に関連したトラップ準位を、非常に近い放出レートを持つ3つの準位に分離することに成功した。温度変化による放出レートの変化から活性化エネルギーを調べたところ、放出レートの大きいピークから順に、それぞれ 0.13, 0.18, 0.077 eV と

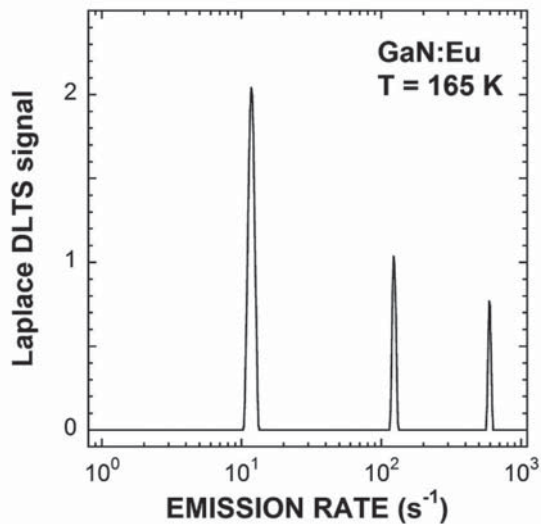


図3：Eu 添加 GaN の 165 K におけるラプラス DLTS スペクトル。

なった。ラプラス DLTS スペクトルが明確なピークを示すことから、トラップ準位を形成している OMVPE4 は、発光スペクトルからも予想されるように、比較的単純な欠陥準位を形成する Eu 周辺局所構造であると考えられる。

観測されているピークの数 that 3 つであること、その強度比がおおよそ 1 : 1 : 2 であること、それぞれの欠陥形成確率が同じであると仮定し、さらに点欠陥として窒素空孔 (V_N) とガリウム空孔 (V_{Ga}) が含まれていること [14] を考慮すると、図4に示すような Eu- V_N - V_{Ga} 複合欠陥を形成している可能性が示唆された。

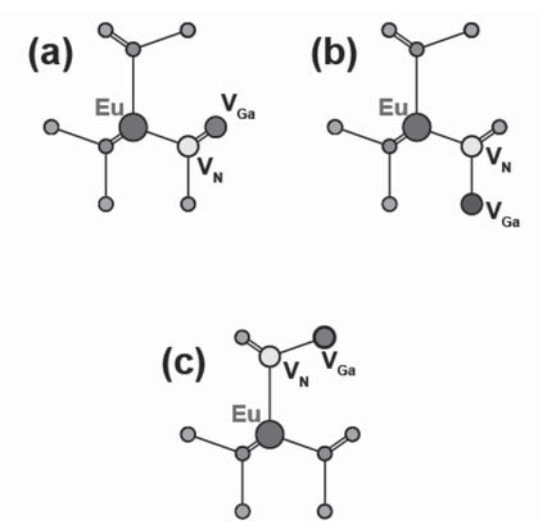


図4：ラプラス DLTS スペクトルから考えられるトラップ準位の構造。

4 まとめ

不純物共添加により、これまでに観測されていない新たな発光中心を形成することができた。また、ラプラス DLTS 測定によりトラップ準位からの DLTS 信号のピーク分離を行い、具体的な発光中心の構造について検討できる可能性を示した。

謝辞

本研究は、大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻の藤原康文教授との共同研究によるものです。蛍光 X 線による Eu 濃度の同定は、JASRI/SPring-8 の課題番号 2015A1716, 2015B1639 により行われました。また、本研究を援助していただいた公益財団法人京都技術科学センターに感謝致します。

参考文献

- [1] M. D. McCluskey, L. T. Romano, B. S. Krusor, D. P. Bour, N. M. Johnson, and S. Brennan, *Applied Physics Letters* **72**, 1730 (1998).
- [2] T. Mukai, M. Yamada, and S. Nakamura, *Japanese Journal of Applied Physics* **38**, 3976 (1999).
- [3] J. H. Son and J.-L. Lee, *Optics Express* **18**, 5466 (2010).
- [4] A. Koizumi, B. Mitchell, V. Dierolf, and Y. Fujiwara, in *Rare Earth and Transition Metal Doping of Semiconductor Materials, Synthesis, Magnetic Properties and Room Temperature Spintronics*, ed. V. Dierolf, I. Ferguson and J. M. Zavada, Chapter 7, to be published.
- [5] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Wiley-Interscience, New York, 1968.
- [6] A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai, and Y. Fujiwara, *Applied Physics Express* **2**, 071004 (2009).
- [7] N. Woodward, A. Nishikawa, Y. Fujiwara, and V. Dierolf, *Optical Materials* **33**, 1050

(2011).

- [8] L. Dobaczewski, A. R. Peaker, and K. B. Nielsen, *Journal of Applied Physics* **96**, 4689 (2004).
- [9] D. Lee, A. Nishikawa, Y. Terai, and Y. Fujiwara, *Applied Physics Letters* **100**, 171904 (2012).
- [10] D. Lee, R. Wakamatsu, A. Koizumi, Y. Terai, J. D. Poplawsky, V. Dierolf, and Y. Fujiwara, *Applied Physics Letters* **102**, 141904 (2013).
- [11] R. Wakamatsu, D. Lee, A. Koizumi, V. Dierolf, and Y. Fujiwara, *Journal of Applied Physics* **114**, 043501 (2013).
- [12] S.W. Provencher, *Computer Physics Communications* **27**, 229 (1982).
- [13] <http://s-provencher.com>
- [14] B. Mitchell, J. Poplawsky, D. Lee, A. Koizumi, Y. Fujiwara, and V. Dierolf, *Journal of Applied Physics* **115**, 204501

(2014).

研究成果発表

- 1) A. Koizumi, Y. Maruyama, K. Okada, T. Shigemune, T. Kojima, and Y. Fujiwara, “Electrical properties of trapping level related to the excitation of Eu luminescent center in Eu-doped GaN investigated by thermally stimulated current”, 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides, Tu-B23, Hamamatsu, Shizuoka, Japan, November 8-13, 2015.
- 2) 重宗翼, 小泉 淳, 藤原康文, “ラプラス DLTS 測定による Eu 添加 GaN における Eu 関連トラップ準位の分離”, 日本材料学会 平成 27 年第 3 回半導体エレクトロニクス部門委員会第 2 回研究会, 5, 京都大学桂キャンパス, 京都府京都市, 2015 年 11 月 21 日.