

希土類添加窒化物半導体における赤色発光機構の解明／制御  
による高輝度発光素子の開発

Development of bright red light-emitting devices by  
elucidation and control of light-emitting mechanism in  
rare-earth-doped nitride semiconductors



課題番号：24226009

藤原 康文 (FUJIWARA YASUFUMI)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究の概要

我々は、従来の発光ダイオード(LED)とは全く発光原理が異なる、ユウロピウム(Eu)添加 GaN を用いた窒化物半導体赤色 LED の開発に、世界に先駆けて成功している。本研究では、究極のナノテクノロジーである、半導体への原子レベル制御 Eu 添加技術を基盤とし、計算機ナノマテリアルデザインとの強力な有機的連携のもとに、Eu 励起機構の解明と制御に立脚して、日本発オリジナルである「Eu 添加窒化物半導体を用いた赤色 LED」の高輝度化を達成する。

研究分野：電気電子工学、電気電子材料工学

キーワード：電気・電子材料、薄膜、発光機能制御

1. 研究開始当初の背景

発光ダイオード(LED)はディスプレイや照明等、地球規模の「省エネ」や「CO<sub>2</sub>削減」など環境対策に貢献する「エコデバイス」として脚光を浴びている。このような背景の中、窒化物半導体を用いた赤色 LED の開発が強く求められている。我々は、従来の LED とは全く発光原理が異なる、ユウロピウム(Eu)添加 GaN を用いた窒化物半導体赤色 LED の開発に、世界に先駆けて成功している。

(図1)

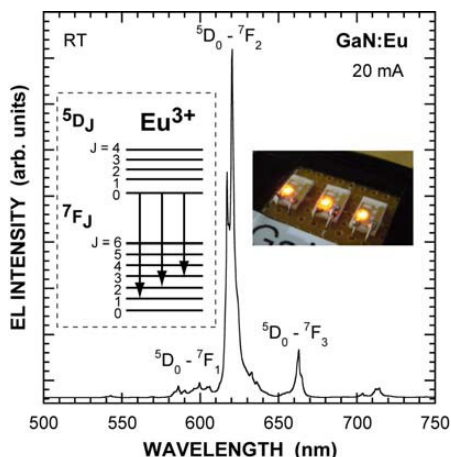


図1 室温で動作する Eu 添加 GaN 赤色 LED

2. 研究の目的

本研究では、Eu 添加窒化物半導体における Eu 励起機構の解明と制御に立脚して、人工制御によるナノ超構造や自己組織化ナノ超構造を積極的に利用した高輝度化を実現し、実用化レベルの光出力を示す「Eu 添加窒化物半導体を用いた赤色 LED」を実証することを目指す。

3. 研究の方法

本研究では、窒化物半導体へ添加された Eu を研究対象とし、Eu 特有の発光機能の究極を追求する。試料作製手法には原子層レベルでの結晶成長が可能な有機金属気相エピタキシャル(OMVPE)法を用いる。

具体的には、(1) Eu 原子周辺局所構造と発光機能との関連を明らかにし、原子レベルで制御された Eu 添加技術の更なる高度化を図る。また、励起・緩和に関わる、窒化物半導体母体から Eu イオンへのエネルギー輸送機構を定量的に明らかにする(課題1)。(2) Eu 特有の発光機能を最大限に発揮させるために、(1)で明らかにしたエネルギー輸送機構の制御を目指して、Eu と他の不純物の同時添加(課題2)や、トップダウンやボトムアップによるナノ超構造への Eu 添加(課題3・4)を行う。また、LED を設計・試作し、その高輝度化を実証する。

#### 4. これまでの成果

**【課題1】 GaN 母体から Eu へのエネルギー輸送機構の解明:** (1) GaN 母体から Eu へのエネルギー輸送効率が Eu 発光中心の局所構造に強く依存すること、(2) エネルギー輸送効率の高い Eu 発光中心には Eu の近傍にアクセプタとして働く点欠陥とドナーとして働く点欠陥が共存する必要があること、(3) エネルギー輸送効率が最も高い Eu 発光中心 (OMVPE7) は存在比率が数%であり、Eu 原子の最近接格子点に N 空孔が、第 2 近接格子点に O が存在すること、(4) 2 次元的な圧縮歪みが存在することにより、OMVPE7 の存在比率が向上するとともに、エネルギー輸送効率が増大すること、(5) 微小共振器内に配置することにより、OMVPE7 の発光強度が 20 倍程度増大すること、を明らかにした。

**【課題2】 Eu 添加 GaN への不純物添加効果の解明:** Mg 共添加について、(1) 新しく形成された Eu 発光中心として、Eu-Mg (第 2 近接格子点) に加えて N 空孔 (最近接格子点) と H が関係した 3 種類の配置が存在すること、(2) H の脱離により、非輻射プロセスが生じること、(3) 電子線照射により、結晶中で H が動き回り、それに応じて H の配置が異なる 3 種類の Eu 発光中心に対応する発光スペクトルが観測されること、(4) 理論的な予測として、Mg に加えて、ドナーとして働く O を共添加することにより、発光強度の更なる増大が期待されること、を明らかにした。一方、O 共添加について、(1) O を共添加することにより、Eu 周辺局所構造の揺らぎが激減し、発光スペクトルが先鋭化すること、(2) O 添加量と共に OMVPE7 の発光強度が増大すること、を明らかにした。

**【課題3】 人為的に形成されたナノ超構造への Eu 添加効果の解明:**  $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}/\text{Eu}$  添加 GaN 多重量子井戸構造において、(1) 単位膜厚あたりの Eu 発光強度は量子井戸層厚の低下と共に増大し、4.3 nm においてバルク試料に比べて、約 4 倍となること、(2) LED 特性において Eu 添加量で規格化した光出力がバルク構造 LED に比べて、約 3 倍増大すること、を明らかにした。Eu, O 共添加 GaN 超薄膜においては、(1) 単位膜厚あたりの Eu 発光強度は膜厚の減少とともに増大し、1 nm において 27 倍となること、(2) 3 nm 超薄膜積層構造 LED において、光出力が約 3 倍増大すること、を明らかにした。

#### 5. 今後の計画

これまでの研究成果を継続的に発展させながら、以下の研究課題に取り組む。(1) GaN 母体から Eu へのエネルギー輸送時間の実測: フェムト秒レーザを用いた Transient Induced Absorption 測定により、各 Eu 発光中心へのエネルギー輸送時間を直接的に実測する。(2) Eu に起因するトラップの同定:

Deep Level Transient Spectroscopy 測定により Eu 添加、さらには不純物共添加によりバンドギャップ内に形成されるトラップを同定する。(3) GaN 中に形成された高品質な  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  量子井戸への Eu 添加: 高品質な  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  量子井戸に添加された Eu 発光特性を明らかにする。(4) 高輝度な Eu 赤色発光を示す Eu 含有自己組織化ナノ超構造の形成 (課題 4): 自己組織化ナノ超構造とその創製法を予測する多階層連結量子シミュレーションと連携して、Eu 含有自己組織化ナノ超構造を作製し、その特性を明らかにする。(5) LED の高輝度化の実証: 当面の目標を「実用化レベル: 1 mW の達成」に設定し、本研究の成果を LED 特性として実証する。

#### 6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

- (1) T. Arai, D. Timmerman, R. Wakamatsu, D. Lee, A. Koizumi, and Y. Fujiwara, "Improvement of excitation efficiency of red luminescence in Eu-doped GaN/AlGaN multiple quantum well structures grown by organometallic vapor phase epitaxy," *J. Luminescence* **158**, 70-74 (2015).
- (2) A. Masago, T. Fukushima, K. Sato, and H. Katayama-Yoshida, "Efficient luminescent center by codoping (Eu, Mg, O) into GaN," *Appl. Phys. Express* **7**, 071005/1-3 (2014).
- (3) B. Mitchell, J. Poplawsky, D. Lee, A. Koizumi, Y. Fujiwara, and V. Dierolf, "The role of donor-acceptor pairs in the excitation mechanism of Eu-ions in GaN:Eu epitaxial layers," *J. Appl. Phys.* **115**, 204501/1-7 (2014).
- (4) B. Mitchell, D. Lee, D. Lee, A. Koizumi, J. Poplawsky, Y. Fujiwara, and V. Dierolf, "Electron-beam-induced migration of hydrogen in Mg-doped GaN using Eu as a probe," *Phys. Rev. B* **88**, 121202(R)/1-5 (2013).
- (5) R. Wakamatsu, D. Lee, A. Koizumi, V. Dierolf, and Y. Fujiwara, "Luminescence properties of Eu-doped GaN under resonant excitation and quantitative evaluation of luminescent sites," *J. Appl. Phys.* **114**, 043501/1-5 (2013).

他、発表論文 (査読有): 18 編

ホームページ等

<ホームページ>

<http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/mse6/kiban/>

<研究紹介ビデオ>

<http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/mse6/?video>