

学位論文審査の結果の要旨

氏 名	弓達 新治
審査委員	主査 白方 祥 副査 下村 哲 副査 寺迫 智昭

論 文 名
ユーロピウム添加窒化ガリウム薄膜の結晶成長と赤色発光素子応用

審査結果の要旨(2,000字以内)

本研究は、赤色発光素子応用に関し、不純物としてユーロピウム(Eu)を添加した窒化ガリウム薄膜(GaN:Eu)の結晶成長と評価を行ったものである。Eu不純物はブラウン管用の赤色蛍光体における発光中心として用いられてきた。3価のEuイオン(Eu^{3+})の内殻遷移による発光は、f-f遷移による強く鋭いスペクトルを特徴とし、特に温度特性に優れている。

青色GaN系発光ダイオード(LED)は、2014年のノーベル物理学賞により注目されている。しかし、窒化物半導体での赤色発光は非常に難しい。発光層にGaN:Euを用いたLEDは、 Eu^{3+} による強い赤色を示すことが期待され、研究レベルで実現された。しかし実用化には、発光効率向上が必要とされ、その為には発光過程の解明と不純物の制御が必要とされている。本論文では、GaN:Eu薄膜を、低コスト大面積の成膜法であり産業に広く用いられている高周波(RF)マグネトロンスパッタ法及び、超高真空中で原子レベルでの結晶成長の制御が可能な分子線エピタキシャル成長法(MBE法)により作製し、薄膜の構造および発光特性を詳細に評価した結果が述べられている。

本論文では、まず、RFマグネトロンスパッタ法によるGaN:Eu薄膜の作製と発光の評価が述べられている。スパッタ法による希土類添加GaN薄膜に対する報告例は無く、イオン注入法、MBE法、MOCVD法による報告で主であった。本論文では前半で、スパッタ法により作製したGaN:Eu $^{3+}$ における強く鋭い赤色発光が研究されている。スパッタ法では原料として高品質なGaNターゲットが必要であるが、本研究では高温でのGaとアンモニアの反応による高純度のGaN原料の作製法が開発されている。この高純度GaNを原料として種々の条件でサファイア(Al_2O_3)基板上にGaN:Eu薄膜の作製が行われた。GaN粉末の高品質化、バッファ層の利用、基板としてGaN/ Al_2O_3 (0001)テンプレートの利用の試みにより波長622nmの Eu^{3+} による赤色発光の強度が大きく改善された。

次に、スパッタ法で作製した試料の発光特性に関して、光励起蛍光(フォトルミネッセンス:PL)スペクトルの測定が行われた。

PL測定において励起波長を連続的に変えることにより、 Eu^{3+} の多重項電子準位である ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_1$ 間の遷移の直接内殻励起が可能な電子準位が明らかになった、またPLの時間分解測定および温度依存性の測定と解析により、GaNにおいてEu不純物のつくる捕獲中心のエネルギーおよびGaNのバンド間励起により生成された電子が Eu^{3+} 発光中心へ伝達されるエネルギー伝達過程を明らかにした。スパッタ法で作製された試料では、2通りの励起過程及び発光過程が存在すること、 Eu^{3+} の発光強度の輻射遷移確率およびエネルギー輸送効率依存性を明らかにした。

本論文では後半ではMBE法によるGaN:Euエピタキシャル薄膜の作製と評価が述べられている。

原料に高純度の GaN 化合物を用いた MBE 法 (CS-MBE) により作製を行った。これまで、CS-MBE 法による希土類添加窒化物半導体の報告はない。最初に、無添加高品質 GaN 薄膜作製を行いその後、NGaN:Eu の成長を試みた。

GaN 薄膜作製に際し窒素が欠損するために、GaN 化合物の蒸着と同時に微量のアンモニアあるいはラジカル窒素の供給を行った。

高速反射電子線回折 (RHEED) 観察によりストリークパターンが得られ、平坦に結晶が成長していることが示された。またサファイア (Al_2O_3) 基板上に成長した場合、六方晶 GaN が得られた。これに対し、GaAs (100) 基板上に作製した場合、立方晶 GaN が得られた。これらの結果より、CS-MBE 法において、高品質な GaN 薄膜作製が可能であることが示された。Eu を添加した GaN では、作製条件の最適化により Eu^{3+} による赤色発光を得ることができた。

Eu イオンは Ga サイトを置換し、 Eu^{3+} の鋭い発光線は Eu イオンの周囲の局所的な原子配置から生じる結晶場により分裂する。したがって六方晶と立方晶の GaN では Eu は異なる結晶場を感じることを期待される。実際、 Eu^{3+} の ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$ 遷移による発光が、六方晶 GaN に添加した場合と立方晶 GaN に添加した場合で異なることが示された。従って Eu^{3+} による発光が、結晶の対称性を反映していることが明らかにされた。

禁制帯幅を大きくし発光効率を上げる為に Al を含む (Al, Ga)N 混晶半導体に Eu の添加を行った。その結果、PL 積分強度の増加が確認されたが、 Eu^{3+} の発光はブロードであり、Eu の第二近接位置に Al と Ga がランダムに配位することから生じる結晶場のゆらぎを Eu イオンが受けていることを示された。

以上より、低コスト、大面積を目指したスパッタ法により Eu^{3+} による強く鋭い赤色発光を示す薄膜の作製が可能であることおよび、発光特性の詳細が示された。また MBE 法においても結晶性に優れた Eu^{3+} による赤色発光を示す薄膜が作製可能であることが示された。最後に、立方晶 GaN に Eu を添加した場合に、六方晶 GaN とは異なる PL スペクトルが得られ、 Eu^{3+} による発光が結晶の対称性の影響を受けていることが示された。

本論文の公聴会は平成 27 年 2 月 16 日に工学部講義棟 EL21 講義室において行われ、論文の発表と質疑応答が行われた。続いて、同じ工学部講義棟 EL21 講義室において学位論文審査会を開き、本論文が優れた発想に基づいた学術的に価値の高いものであることを確認した。