

研究種目：学術創成研究費

研究期間：2007～2011

課題番号：19GS1209

研究課題名（和文） 希土類元素添加の精密制御による物性・機能性の開拓

研究課題名（英文） Development of Properties and Functionalities
by Precise Control of Rare-Earth Doping

研究代表者

藤原 康文 (FUJIWARA YASUFUMI)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10181421

研究代表者の専門分野：電子材料学、結晶成長工学、光物性、半導体デバイス工学
科研費の分科・細目：電気電子工学・電気・電子材料工学
キーワード：希土類元素、オプトロニクス、スピントロニクス

1. 研究計画の概要

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。ここでは、いずれも発光機能、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、これまでの希土類材料研究は経験に基づく試行錯誤の形態であり、希土類添加に関する精密制御（添加サイトや周辺局所構造）やエネルギー伝達機構の理解によるマテリアルデザインの思考が欠落しており、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。

本研究では、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。また、それを活用した新機能デバイスの創出可能性を明らかにする。一方、そこで得られたマテリアルデザインの知見を基にして、安定で高効率な希土類添加窒化物半導体からなる新規蛍光体の創製を目指す。

2. 研究の進捗状況

(1) Er 周辺局所構造と発光機能：Er,O 共添加 GaAs (GaAs:Er,O)における電子スピン共鳴 (ESR) の解析より、Er 同士が酸素を介して反強磁性的交換相互作用で結ばれた Er-2O 局所構造モデルを新たに提唱した。また、Er-2O 発光への強磁場印加効果を解析し、Er-2O センターへの最近接 As サイトの歪み効果を明らかにした。

(2) Er の励起・緩和機構の解明：GaAs:Er,O のポンプ・プローブ光反射率測定において、

Er 濃度に依存してピコ秒の時間スケールで発現する特徴的な光励起キャリアの緩和プロセスを見出した。また、その超高速なキャリア緩和を最大限に活用し、GaAs:Er,O 表面からの THz 波放射の観測に初めて成功した。

(3) 光利得の評価：Variable Stripe Length (VSL)法により、GaAs:Er,O における光利得の存在を確認するとともに、光励起下において、1.5 μ m 帯透過光の増大現象を初めて観測した。

(4) ダブル励起機構を有する発光デバイスの作製と Er 発光の評価：GaAs:Er,O を光ガイド層とした GaInAs 量子井戸レーザダイオードを作製し、GaInAs 量子井戸準位と Er イオンとの共鳴励起現象を初めて観測した。

(5) Eu 添加 GaN の OMVPE 成長とそれを活性層とした赤色 LED の作製：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可能な赤色発光を得ることに世界で初めて成功した。

(6) 低温成長・Si 同時ドーピングによる磁化特性の向上：低温 MBE 成長により、2次相のない Gd 濃度 13% の GaGdN 強磁性半導体の成長に成功し、飽和磁化の大幅な増大を確認した。さらに、Si の同時ドーピングにより更なる飽和磁化の増大を観測し、キャリア誘起強磁性の実験的検証に成功した。

(7) 磁性層を含む多重量子井戸構造での発光・磁気機能の評価：GaGdN/AlGaIn 多重量子井戸構造において、キャリア誘起強磁性が促進され、単層の GaGdN より大きな磁化が確認された。さらに、磁場中において発光ピークの大きなレッドシフトが観測された。

(8) 新しい希土類添加強磁性半導体の開発：

Dy 添加 GaN において、Dy に起因した PL 発光、室温強磁性、磁気円二色性(MCD)信号の増加を観測し、強磁性半導体としての有望性を確認した。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)

[発光機能に関して] OMVPE 成長した GaAs:Er,O において、(1)Er 同士が酸素を介して反強磁性的交換相互作用で結ばれた Er-2O モデルの新たな提唱、(2)Er 濃度に依存してピコ秒の時間スケールで発現する特徴的な緩和プロセスの観測、(3)Er イオンの InGaAs 量子井戸準位を介した共鳴励起の観測、(4)Er の関与した光利得と透過光の増大現象の観測など、当初の研究目的に向けて順調に研究は進展しており、予定どおりの成果が見込まれる。また、最近では添加母体を GaN に拡張し、(5) GaN:Eu 層を活性層とした発光ダイオードの作製と室温・電流注入下での Eu に起因する赤色発光の観測に世界に先駆けて成功している。

[磁気機能に関して]MBE 成長した希土類添加 GaN 系半導体を取り上げ、(1)低温成長・Si 同時ドーピングによる磁化特性の向上、(2)キャリア誘起強磁性の実験的検証、(3)磁性層を含む多重量子井戸構造での新規な磁場発光特性、(4)希土類に起因した発光と磁気円二色性信号の増大、(5)新磁性半導体としての希土類添加 InGaN の創製、(6)磁性層を含む量子ナノディスク構造の創製、(7)スピン関与の新デバイス創製に向けた基礎検討など、当初の研究目的に向けて順調に研究は進展しており、予定どおりの成果が見込まれる。

4. 今後の研究の推進方策

OMVPE 成長した GaAs:Er,O に関しては、電流励起による光利得の観測および、それらを踏まえたデバイス構造の設計を行い、Er 発光準位で誘導放出を示す新規半導体レーザ実現可能性を明らかにする。さらに、Eu 添加 GaN 赤色 LED の高輝度化を目的に、結晶成長条件の精密な制御による Eu ドーピング効率の向上と添加サイトの単一化、およびエネルギー伝達機構の解明を目指す。一方、一連の知見を基にして、高輝度・高効率窒化物蛍光体の創製に本格的に取り組む。MBE 成長した希土類添加 GaN 系半導体に関しては、局所構造の制御による発光・磁化特性の更なる向上を図るとともに、磁性層を含む量子ナノ構造においては更なる新物性・新機能の探索を行う。これと並行して、スピン関与新機能デバイス創出の可能性を明らかにする。

5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計 45 件)

- ① 藤原康文、西川敦、寺井慶和: “希土類添加半導体の現状と将来展望”, 応用物理 **79**, pp.25-31 (2010). [査読有]
- ② A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai, and Y. Fujiwara: "Room-temperature red emission from a p-type/europium-doped/n-type gallium nitride light-emitting diode under current injection", Appl. Phys. Exp. **2**, pp. 071004/1-3 (2009). [査読有]
- ③ Y.K. Zhou, S.W. Choi, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi: "Large magnetization in high Gd concentration GaGdN and Si-doped GaGdN grown at low temperatures", Appl. Phys. Lett. **92**, pp. 6062505/1-3 (2008). [査読有]

[国際会議・学会発表] (計 228 件)

- ① Y. Fujiwara, A. Nishikawa, and Y. Terai: "Rare-earth-doped semiconductor-based light-emitting diodes operating at room temperature", 4th International Conference on LED and Solid State Lighting (LED2010), **W-II-2**, Seoul, Korea, February 3-5 (2010). [招待講演]
- ② H. Ohta, M. Fujisawa, M. Yoshida, and Y. Fujiwara: "Electron spin resonance study on Er,O-codoped GaAs", 2008 Materials Research Society Fall Meeting, Boston, USA, D1.1, December 1-5 (2008). [招待講演]

[図書] (計 3 件)

- ① V. Dierolf, Y. Fujiwara, U. Hommerich, P. Ruterana, and J. M. Zavada: *Materials Research Society Symposium Proceedings, Rare-Earth Doping of Advanced Materials for Photonic Applications*, Vol. 1111 (Materials Research Society, Pennsylvania, 2009). [査読有]

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

- ① 名称: 赤色発光素子および赤色発光素子の製造方法
発明者: 西川敦、藤原康文、寺井慶和、川崎隆志、古川直樹
権利者: 大阪大学
種類: 特許
番号: 特願 2009-112535
出願年月日: 2009 年 5 月 7 日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ

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