

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月28日現在

機関番号：14401

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

研究成果の概要（和文）： 原子レベルで制御可能な超精密結晶成長技術を用いて III-V 族半導体への希土類元素添加を行い、発現する発光機能や磁気機能について調べた。発光機能に関しては、半導体母体を介した超高速なエネルギー伝達機構を明らかにするとともに、電流注入による新しい窒化物半導体赤色発光デバイスを世界に先駆けて開発した。一方、磁気機能に関しては、キャリア誘起室温強磁性を実証するとともに、光・磁気融合デバイスの実現可能性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）： We have doped rare-earth (RE) elements to III-V semiconductors using atomically-controlled crystal-growth techniques and investigated luminescent and magnetic properties due to RE ions. Ultrafast energy transfer from the host to RE ions was revealed in the materials. The first demonstration of red emission was succeeded in a nitride-based light-emitting diode with Eu-doped GaN. The room-temperature ferromagnetism was proved to be induced by carriers. The feasibility to develop new opto-magnetic devices was also confirmed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	89,300,000	26,790,000	116,090,000
2008年度	85,400,000	25,620,000	111,020,000
2009年度	89,400,000	26,820,000	116,220,000
2010年度	89,300,000	26,790,000	116,090,000
2011年度	51,600,000	15,480,000	67,080,000
総計	405,000,000	121,500,000	526,500,000

研究分野：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. 研究開始当初の背景

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的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。

## 2. 研究の目的

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。

### 3. 研究の方法

本研究では、希土類元素の添加母体として、物性がよく調べられており、原子層レベルでの結晶成長が可能なIII-V族半導体(GaAs, GaN系)を取り上げる。希土類元素の添加手法として有機金属気相エピタキシャル(OMVPE)法と分子線エピタキシャル(MBE)法を用い、3つの課題に取り組む。

(1) 原子レベルで制御された希土類ドーピング技術の構築や励起・緩和に係わるエネルギー伝達機構の解明を行い、波長超安定新規半導体光源といった新機能光デバイスの創出を目指す。

(2) 磁気機能にも着目し、発光機能と磁気機能を有する新しいスピントロニクス材料としての可能性を明らかにし、円偏光発光ダイオード(LED)/レーザ、スピントランジスタやトンネル磁気抵抗デバイス等の創出を目指す。

(3) ここで得られた希土類精密添加技術とエネルギー伝達機構を基にして、ディスプレイや照明に適用可能な新規窒化物蛍光体の創製を目指す。

### 4. 研究成果

(1) **Er 周辺局所構造と発光機能**：Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共添加GaAs(GaAs:Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)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。さらに、Er濃度依存性測定より、濃度の高い試料の線幅の増大が、磁気双極子相互作用だけでは説明できないことが明らかとなり、前述のモデルを支持する結果となった。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(図1)。

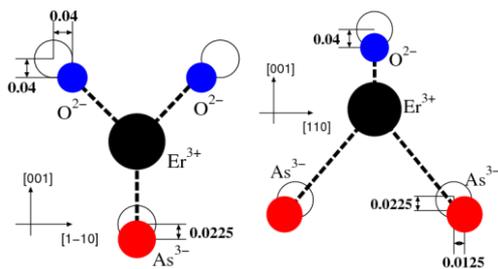


図1 Er-2Oセンターへの最近接Asサイトの歪み効果

(2) **Erの励起・緩和機構の解明**：GaAs:Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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、その超高速な緩和プロセスはGaAs:Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を活性層としたGaInP/GaAs:Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaInPダブルヘテロ構造レーザにおいても確認された。一方、その超高速なキャリア緩和を最大限に活用し、GaAs:Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>における光利得の存在を確認するとともに、Er発光強度と正の相関を示すことを明らかにした。また、光励起下において、1.5μm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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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た。光励起下において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**：OMVPE法を用いて、高品質なEu添加GaN(GaN:Eu)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(図2)。

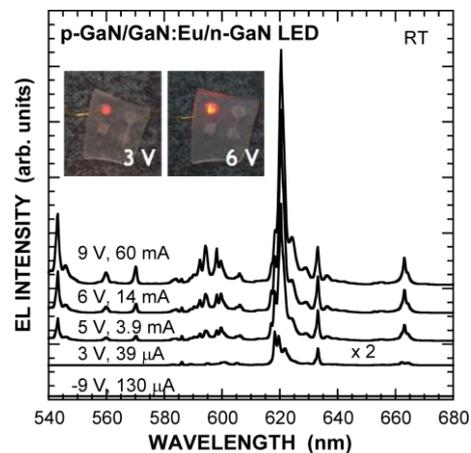


図2 Eu添加GaNを活性層とした赤色LEDにおけるEu発光スペクトルの印加電圧依存性

(6) **Eu添加GaN赤色LEDの高輝度化**：OMVPE成長条件がEu発光強度に大きな影響を与えることを見出した。特に、反応管圧力の効果は甚大で、大気圧とすることによりEu発光強度は一桁、増大し、LED光出力として17μW(外部量子効率:0.04%)を実現した。また、デバイス構造においてGaN:Eu活性層厚を増大させることにより、光出力50μW(0.13%)を達成した。現在、光出力は

93  $\mu\text{W}$  (0.23 %) に達しており、もう一桁の増大で実用化の目処が立つ段階に達している (図3)。

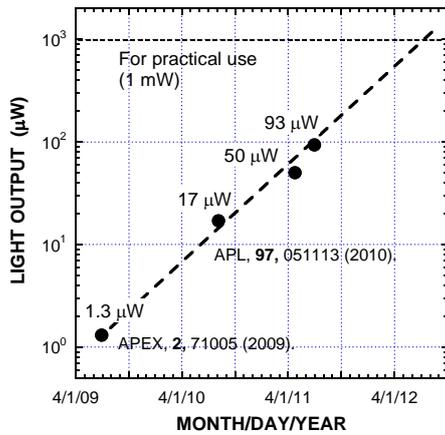


図3 Eu 添加 GaN LED 光出力増大の推移

(7) GaN における Eu 発光中心の直接的評価と不純物共添加効果の解明：励起波長を連続的に変化させ Eu イオンを直接励起する Combined Excitation-Emission Spectroscopy (CEES)法により、GaN:Eu には局所構造の異なる、少なくとも 8 種類の Eu 発光中心が共存すること (図4)、そのいくつかは GaN 母体励起ではエネルギー伝達効率が悪く、発光に寄与しない Eu 中心であること、OMVPE 成長条件により、それらの相対比率を変化させることができることを明らかにした。一方、Mg を共添加することにより、Eu-Mg 複合発光中心が形成されること、その発光強度は従来の Eu 発光中心より増大することを見出した。

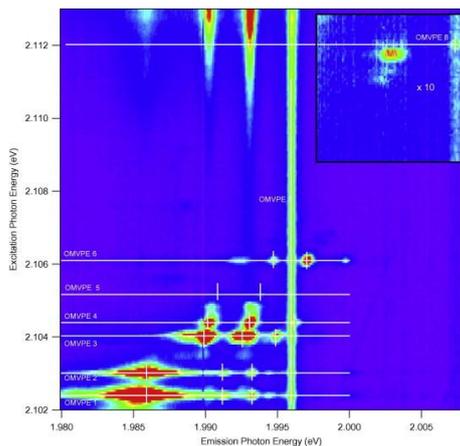


図4 Eu 添加 GaN における CEES プロット

(8) 低温成長・Si 同時ドーピングによる磁気特性の向上：300°Cの低温成長により、2次相のない Gd 濃度 13% の GaGdN 強磁性半導体の成長が可能であることを明らかにした。これにより飽和磁化の大幅な増大を確認した (図5)。また、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た。XAFS 測定により低温成長 GaGdN では磁性不純物 Gd は Ga サイトを置換していることを明らかにした。

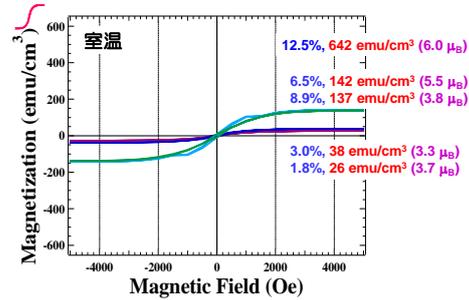
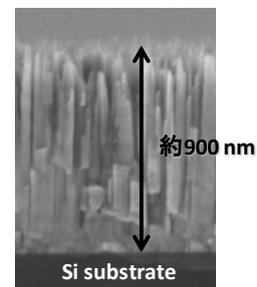


図5 低温成長した GaGdN の磁化-磁場依存性

(9) 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(MQW)構造では、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、磁性原子による有効内部磁場のためにフォトルミネッセンス(PL)ピークは磁場中において大きなレッドシフトを示した。

(10) ナノロッド構造による形状磁気異方性の実現：GaGdN/GaN 多層構造成長によりアスペクト比の大きなナノロッド構造を形成することで、形状磁気異方性による成長面に垂直方向磁化の増大を実現した (図6)。



	Gd BEP [Torr]	Gd [%]	アスペクト比 (H/D)	Mr/Ms (⊥) Mr/Ms (//)
A	$1 \times 10^{-9}$	1.2	20:1	0.97
B	$2 \times 10^{-9}$	2.2	8:1	0.94
C	$3 \times 10^{-9}$	8.7	5:1	0.28

アスペクト比(H/D)の増加⇒残留磁化比の増加

図6 GaGdN ナノロッド構造におけるアスペクト比と残留磁化の垂直/水平方向比の関係

(11) 可視光発光室温強磁性の実現：希土類 Gd 添加 InGaIn について検討し、最適成長条件を明らかにした。成長した InGaGdN において、In 組成に対応した波長での PL 発光を観測するとともに、室温強磁性を確認した。InGaGdN/GaN MQW 構造において、InGaGdN

単層膜より磁化が増大した (図7)。GaN 層からキャリアが InGaGdN 層に流れ込むことによるキャリア誘起強磁性と理解される。GaN 層に Si を添加した場合には更に磁化が増加することが確認された。一方、InGaN/GaGdN MQW 構造を成長し、室温 PL 発光を観測した。キャリア誘起強磁性が抑制される構造のため、磁化の低下が確認された。InGaGdN/GaN 多重量子ディスク構造の成長に成功した。また、InGaGdN/GaN MQW 層を活性層とした円偏光発光デバイス構造を成長し、PL 発光を観測した (図8)。

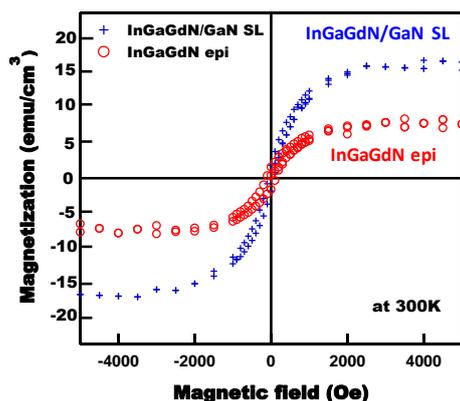


図7 InGaGdN/GaN MQW 構造と InGaGaN 単層に対する磁化-磁場依存性

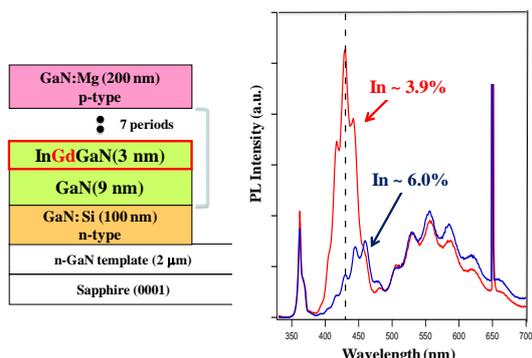


図8 InGaGdN/GaN MQW 層を活性層とした LED 構造と PL 発光スペクトル

(12) 新しい希土類添加強磁性半導体の開発：Dy 添加 GaN を成長し、Dy に起因した PL 発光、室温強磁性、MCD 信号の増加を観測し、強磁性半導体として GaDyN が有望であることを確認した。GaDyN/AlGaIn MQW 構造において、室温強磁性、PL 発光を観測するとともに、GaDyN 単層より強い飽和磁化を観測した。トンネル磁気抵抗効果素子用 GaDyN/GaN 二重障壁構造を成長し、各層の厚さと磁性の間に相関があることを明らかにした。

(13) GdN 薄膜の強磁性評価：本プロジェクトで導入された SQUID 磁気測定装置で、GdN 薄膜の強磁性に関する磁気測定結果を、磁性分野では常識である Arott プロットで解析す

ることを初めて行い、正確に強磁性転移温度を見積もることに成功した。また、GdN 薄膜の低温における強磁性共鳴の観測および詳細な角度依存性測定を行い、その分子場による解析から磁気異方性に関する情報を得ることに成功した。

##### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 87 件)

- ① D. Lee, A. Nishikawa, Y. Terai, and Y. Fujiwara: "Eu luminescence center created by Mg codoping in Eu-doped GaN," Applied Physics Letters **100**, pp. 171904/1-3 (2012). [査読あり] DOI: 10.1063/1.4704920
- ② H. Yoshitomi, S. Kitayama, T. Kita, O. Wada, M. Fujisawa, H. Ohta, and T. Sakurai: "Optical and magnetic properties in epitaxial GdN thin film," Physical Reviews B **83**, pp. 155202/1-7 (2011). [査読あり] DOI: 10.1103/PhysRevB.83.155202
- ③ M. Fujisawa, A. Asakura, F. Elmasry, S. Okubo, H. Ohta, and Y. Fujiwara: "ESR study of photoluminescent material GaAs:Er,O -Er concentration effect-," Journal of Applied Physics **109**, pp. 053910/1-5 (2011). [査読あり] DOI: 10.1063/1.3556453
- ④ H. Katsuno, H. Ohta, O. Portugall, N. S. Ubrig, M. Fujisawa, F. Elmasry, S. Okubo, and Y. Fujiwara: "Energy structure of Er-2O center in GaAs:Er,O studied by high magnetic field photoluminescence measurement," Journal of Luminescence **131**, pp. 2294-2298 (2011). [査読あり] DOI: 10.1016/j.jlumin.2011.05.034
- ⑤ N. Woodward, J. Poplawsky, B. Mitchell, A. Nishikawa, Y. Fujiwara, and V. Dierolf: "Excitation of Eu<sup>3+</sup> in gallium nitride epitaxial layers: Majority versus trap defect center," Applied Physics Letters **98**, pp. 011102/1-3 (2011). [査読あり] DOI: 10.1063/1.35
- ⑥ K. Lorenz, E. Alves, I. S. Roqan, K. P. O'Donnell, A. Nishikawa, Y. Fujiwara, and M. Bockowski: "Lattice site location of optical centres in GaN:Eu LED material grown by organometallic vapor phase epitaxy," Applied Physics Letters **97**, pp. 111911/1-3 (2010). [査読あり] DOI: 10.1063/1.3489103
- ⑦ A. Nishikawa, N. Furukawa, T. Kawasaki, Y. Terai, and Y. Fujiwara: "Improved luminescence properties of Eu-doped GaN light-emitting diodes grown by atmospheric-pressure organometallic vapor

- phase epitaxy," *Applied Physics Letters* **97**, pp. 051113/1-3 (2010). [査読あり]  
DOI: 10.1063/1.3478011
- ⑧ 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* [査読あり] **79**, pp.25-31 (2010).
- ⑨ 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," *Applied Physics Express* **2**, pp. 071004/1-3 (2009). [査読あり] DOI: 10.1143/APEX.2.071004
- ⑩ Y. Terai, K. Hidaka, K. Fujii, S. Takemoto, M. Tonouchi, and Y. Fujiwara: "Ultrafast carrier-capturing in GaInP/Er,O-codoped GaAs/GaN laser diodes grown by organometallic vapor phase epitaxy," *Applied Physics Letters* **93**, pp. 231117/1-3 (2008). [査読あり]  
DOI: 10.1063/1.3046784
- ⑪ 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," *Applied Physics Letters* **92**, pp. 062505/1-3 (2008). [査読あり]  
DOI: 10.1063/1.2841657
- ⑫ K. Shimada, Y. Terai, S. Takemoto, K. Hidaka, Y. Fujiwara, M. Suzuki, and M. Tonouchi: "Terahertz radiation from Er,O-codoped GaAs surface grown by organometallic vapor phase epitaxy," *Applied Physics Letters* **92**, pp. 111115/1-3 (2008). [査読あり] DOI: 10.1063/1.2901025
- ⑬ Y. Fujiwara, S. Takemoto, K. Nakamura, K. Shimada, M. Suzuki, K. Hidaka, Y. Terai, and M. Tonouchi: "Ultrafast carrier-trapping in Er-doped and Er,O-codoped GaAs revealed by pump and probe technique," *Physica B* **401-402**, pp. 234-237 (2007). [査読あり]  
DOI: 10.1016/j.physb.2007.08.155
- [学会発表] (計 434 件 : 内、招待講演 55 件)
- ① Y. Fujiwara, A. Nishikawa, and Y. Terai: "Recent Progress in Red LEDs with Eu-doped GaN," *Optical Society of America Topical Meeting on Advances in Optical Materials (AIOM), ITh5B.4*, San Diego, USA, February 2 (2012). (招待講演)
- ② H. Asahi, S. Hasegawa, Y. K. Zhou, and S. Emura: "Rare-earth doped III-nitride semiconductors for semiconductor spintronics," 2011 European Materials Research Society Fall Meeting (E-MRS2011\_Fall), **IX3**, Warsaw, Poland, September 19 (2011). (招待講演)
- ③ S. Hasegawa, Y. K. Zhou, S. Emura, and H. Asahi: "Growth and characterization of GaN-based dilute magnetic semiconductors and their nanostructures," 2011 Villa Conference on Interactions Among Nanostructures, Red Rock Casino, Resort and Spa, Las Vegas, Nevada, USA, April 21 (2011). (招待講演)
- ④ Y. Fujiwara, A. Nishikawa, and Y. Terai: "Red light-emitting diodes with Eu-doped GaN grown by organometallic vapor phase epitaxy," 15th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2010 International Conference on the Science and Technology of Emissive Displays and Lighting & XVIII Advanced Display Technologies International Symposium, St. Petersburg, Russia, October 1 (2010). (招待講演)
- ⑤ Y. Fujiwara, A. Nishikawa, and Y. Terai: "Organometallic vapor phase epitaxial growth of Eu-doped GaN and its application to red light-emitting diodes operating at room temperature," 3rd International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN3), **WE4-2**, Montpellier, France, July 7 (2010). (招待講演)
- ⑥ H. Ohta, M. Fujisawa, M. Yoshida, and Y. Fujiwara: "Electron spin resonance study on Er,O-codoped GaAs," 2008 Materials Research Society Fall Meeting (MRS2008\_Fall), **D1.1**, Boston, USA, December 1 (2008). (招待講演)
- ⑦ Y. Fujiwara: "Injection-type 1.5  $\mu\text{m}$  light-emitting diodes with Er,O-codoped GaAs exhibiting extremely temperature-stable emission wavelength," 3rd International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications, Edmonton, Canada, July 23 (2008). (招待講演)
- ⑧ Y. Fujiwara, S. Takemoto, M. Suzuki, K. Shimada, K. Hidaka, Y. Terai, and M. Tonouchi: "Ultrafast carrier-trapping in Er-doped and Er,O-codoped GaAs revealed by pump and probe transmission technique," 24th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS24), **T04-4**, Albuquerque, USA, July 24 (2007). (招待講演)
- [図書] (計 7 件)
- ① V. Dierolf, Y. Fujiwara, T. Gregorkiewicz, and W. M. Jadwisnienczak: (編著) *Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 1342, Rare-Earth Doping of Advanced Materials for Photonic Applications* (Cambridge University Press, New York, 2012). (総ページ数 119)
- ② V. Dierolf, Y. Fujiwara, U. Hommerich, P. Ruterana, and J. M. Zavada: (編著) *Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 1111, Rare-Earth Doping of Advanced Materials for Photonic Applications*

(Materials Research Society, Pennsylvania, 2009). (総ページ数 297)

[産業財産権]

○出願状況 (計 6 件)

- ① 名称：赤色発光半導体素子とその製造方法

発明者：藤原康文、西川敦、寺井慶和

権利者：大阪大学

種類：特許

番号：特願 2011-268143

出願年月日：2011 年 12 月 7 日

国内外の別：国内

- ② 名称：赤色発光半導体素子とその製造方法

発明者：藤原康文、西川敦、寺井慶和

権利者：大阪大学

種類：特許

番号：特願 2011-268141

出願年月日：2011 年 12 月 7 日

国内外の別：国内

- ③ 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

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

(1) 受賞 (計 13 件)

- ①藤原康文：平成 23 年国立大学法人大阪大学功績賞 (研究部門) (大阪大学)、2011 年 8 月 1 日

- ②朝日一：平成 23 年国立大学法人大阪大学功績賞 (研究部門) (大阪大学)、2011 年 8 月 1 日

- ③西川敦、川崎隆司、古川直樹、寺井慶和、藤原康文：第 32 回応用物理学会優秀論文賞 (応用物理学会)、2010 年 9 月 14 日

- ④H. Asahi: IPRM Award (IEEE Photonics Society)、2010 年 6 月 1 日

- ⑤藤原康文：平成 21 年度国立大学法人大阪大学教育・研究功績賞 (大阪大学)、2010 年 2 月 16 日

- ⑥H. Ohta: 2008 International EPR Society Silver Medal for Instrumentation (International EPR Society)、2008 年 7 月 16 日

(2) 新聞報道 (計 6 件)

- ①「光るレアアース 赤色 LED 見えた」、読売新聞朝刊 (科学欄)、2011 年 10 月 24 日

- ②「世界で初、新型赤色 LED」、朝日小学生新聞、2009 年 7 月 4 日

- ③「毒性ない赤色 LED 阪大作製、世界で初成功」、毎日新聞、2009 年 7 月 1 日

- ④「世界初 赤色 LED 成功 阪大教授ら 窒化ガリウムから」、読売新聞、2009 年 7 月 1 日

- ⑤「赤色 LED 青・緑と同材料で試作 阪大チーム 既存の技術利用」、日経産業新聞、2009 年 7 月 1 日

- ⑥「阪大、赤色 LED 作製 3 ボルトの電圧で発光 窒化物半導体を使用」、日刊工業新聞、2009 年 7 月 1 日

(3) ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

寺井 慶和 (TERAI YOSHIKAZU)

大阪大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：90360049

西川 敦 (NISHIKAWA ATSUSHI)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：60417095

市田 秀樹 (ICHIDA HIDEKI)

大阪大学・先端科学イノベーションセンター・助教

研究者番号：50379129

朝日 一 (ASAHI HAJIME)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：90192947

長谷川 繁彦

(HASEGAWA SHIGEHICO)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：50189528

江村 修一 (EMURA SHUICHI)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：90127192

周 逸凱 (ZHOU IKAI)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：60346179

太田 仁 (OHTA HITOSHI)

神戸大学・自然科学研究系先端融合研究環

分子フォトサイエンス研究センター・教授

研究者番号：70194173

大久保 晋 (OHKUBO SUSUMU)

神戸大学・自然科学研究系先端融合研究環

分子フォトサイエンス研究センター・助教

研究者番号：80283901