

令和 4 年 5 月 26 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04492

研究課題名（和文）希土類ドーブワイドギャップ酸化物半導体の発光機構の解明と高効率化

研究課題名（英文）Study on high efficiency light emitting based on rare earth doped widegap oxide semiconductors

研究代表者

郭 其新 (GUO, QIXIN)

佐賀大学・シンクロトロン光応用研究センター・教授

研究者番号：60243995

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、発光波長が環境温度に依存しない高輝度発光デバイスの実現を目指し、希土類元素ドーブ酸化物半導体混晶薄膜の成長と希土類元素の励起機構の解明を目的とした。パルスレーザー堆積法を用いて、希土類元素Erのドーブ量を一定とし、異なる組成を持つ酸化物半導体混晶薄膜の成長を行い、X線光電子分光法、フォトルミネッセンス法等により評価した結果、薄膜のバンドギャップを大きくすることにより、薄膜の発光効率が改善されることが分かった。また、希土類元素Tm、Er、Euドーブ酸化物多層膜を作製し、得られた薄膜の結晶性と光学特性等を調べた。これらのデータを基に、演色性に優れた白色発光ダイオードの作製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

パルスレーザー堆積法を用いて高品質の希土類ドーブ酸化物薄膜を作製し、薄膜の組成を変化させることにより、バンドギャップの制御に成功し、希土類元素の励起機構の解明に関する知見が得られたことは学術的に大きな意義がある。これにより、発光波長が環境温度に依存しない演色性に優れた白色発光ダイオードが実現され、照明やディスプレイ等に適用し、地球規模の省エネルギー化に貢献でき、社会的意義が極めて大きいと思われる。

研究成果の概要（英文）：We investigated the growth of rare earth doped oxide semiconductors and the excitation mechanism of the rare earth elements in order to realize high efficiency light emitting device whose emission wavelength does not depend on the environmental temperature. The Er doped oxide semiconductor films with different compositions were grown by pulsed laser deposition. The doping amount of Er was kept constant. The compositions and optical properties of the films were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy and photoluminescence method. We found that light emission efficiency of the films increases with the increase of the bandgap. We also studied the crystal quality and optical properties of the Tm, Er, and Eu doped oxide multilayers, and demonstrated a white light emitting diode with excellent color rendering properties.

研究分野：電子材料

キーワード：化合物半導体 希土類元素 発光特性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 半導体材料を用いた発光デバイスとして光の三原色である赤色、緑色、青色発光ダイオード(LED)が既に実用化されており、LEDは照明やディスプレイ等、地球規模の省エネルギー化やCO₂削減などの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。しかし、従来のpn接合型LEDの発光波長は、使われている半導体材料のバンドギャップの大きさに依存し、温度上昇に伴ってバンドギャップが小さくなるため、長波長側へシフトしていく問題がある。

(2) 希土類元素は4f殻内の遷移に起因したその元素固有の波長において温度に依存しない発光を示すことが知られている。希土類元素からの発光効率は、母体材料となる半導体のバンドギャップが大きいほど高くなることが報告されており、これまで用いられてきた半導体材料よりも大きなバンドギャップを持つ材料を用いれば、より高効率な発光デバイスの実現が期待される。酸化ガリウム(Ga₂O₃)は、直接遷移型の大きなバンドギャップ4.9eVを有することから、希土類元素の母体材料として有望である。我々はパルスレーザー堆積法を用いて、p型シリコン基板上にエルビウム(Er)をドーブしたGa₂O₃結晶膜を成長させ、ヘテロ構造の発光デバイスを試作することで、548nmを中心とした強い緑色発光を観測し、GaNやZnOを希土類元素の母体材料として作製された発光デバイスよりも優れた性能を有していることを実証した所である。

2. 研究の目的

(1) パルスレーザー堆積法を用いて高品質希土類元素ドーブ(AIGa)₂O₃混晶膜の成長技術確立し、希土類原子の結合状態、局所構造を解明するとともに、発光強度と母体材料として用いられる半導体のバンドギャップの大きさとの関係を明らかにする。

(2) 発光効率を増加させるため、共ドーブGa₂O₃結晶膜の作製を試み、希土類元素ドーブ発光のエネルギー輸送機構を解明し、発光波長が環境温度に依存しない高輝度発光デバイスの実現につなげていくことが本研究の目的である。

3. 研究の方法

(1) パルスレーザー堆積法により、サファイア基板上に希土類元素Erドーブした(AIGa)₂O₃薄膜を作製する。具体的には基板温度、ガス圧、希土類元素Erのドーブ量を一定とし、異なるAl含有量のターゲットを用いて薄膜を作製し、X線光電子分光法等を用いて得られた薄膜の組成とターゲット中のAl含有量との関係を明らかにする。

(2) X線回折法、ラマン分光法、フォトルミネッセンス法等を用いて、得られた(AIGa)₂O₃薄膜のフォトルミネッセンス強度の変化を定量的に調べ、発光強度のバンドギャップ依存性を明らかにし、薄膜の結晶性、ドーブされた希土類原子の結合状態及び局所構造等の影響を解明する。

(3) パルスレーザー堆積法によりGaAs基板上に成長させたTm、Er、EuドーブのGa₂O₃多層膜を用いて、発光ダイオードを作製する。得られたダイオードの電流電圧特性及び発光特性を測定し、発光スペクトルと希土類元素のドーブ量との関係を明らかにする。

4. 研究成果

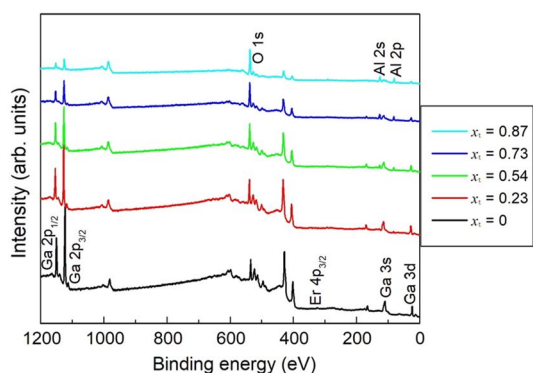


図1 Erドーブの(AI_xGa_{1-x})₂O₃薄膜のX線光電子分光スペクトル

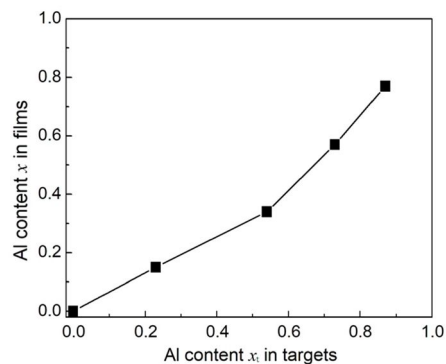


図2 (AI_xGa_{1-x})₂O₃薄膜中のAl組成のターゲット中のAl含有量に対する依存性

(1) 図1に異なる Al 濃度のターゲットを用いて作製された Er ドープの $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 薄膜の X 線光電子分光スペクトルを示す。Al, Ga, O 及び Er のピークが観測された。図2は $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 薄膜中の Al 組成のターゲット中の Al 含有量に対する依存性であり、Al 組成がターゲット中の Al 濃度の増加と共に増えていることから、 $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 薄膜中の Al 組成の制御が可能であることが分かった。

(2) 図3に室温で測定された $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 薄膜のフォトルミネッセンススペクトルを示す。550nm 付近に強い発光が観測され、この発光強度は、図4のように $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 薄膜中の Al 組成が大きくなるにつれ、増加した後減少していることが分かった。透過率測定により求められた薄膜のバンドギャップ及び X 線回折法等により評価された薄膜の結晶性とドープされた Er 原子の局所構造等を解析した結果、 $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 薄膜の発光強度は母体材料のバンドギャップと結晶性などに強く依存していることが解明された。また、Er ドープ $(AlGa)_2O_3$ 薄膜の Er イオンの $^2H_{11/2}$ 及び $^4S_{3/2}$ から $^4I_{15/2}$ への遷移に起因するフォトルミネッセンスピークの強度比の温度特性について調べた結果、検出されたピークの強度比を用いることにより、環境温度の測定に応用できる可能性を見出した。さらに $(AlGa)_2O_3$ 薄膜中の Al 含有量の増加に伴い、温度検出特性が改善されることが判明された。

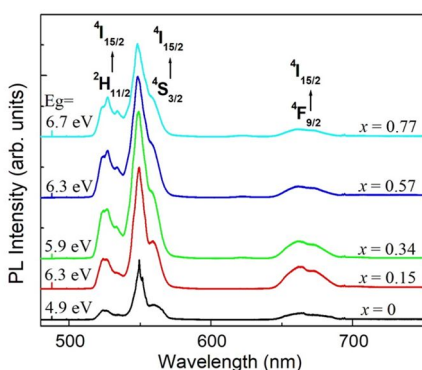


図3 $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 薄膜のフォトルミネッセンススペクトル

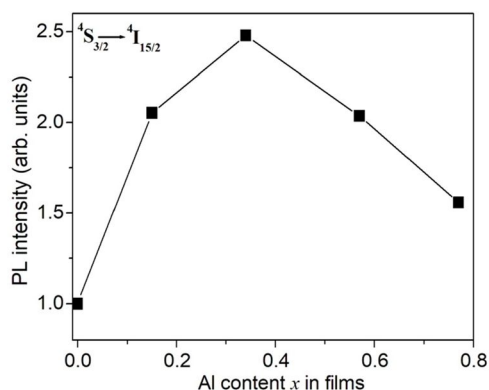


図4 フォトルミネッセンス強度の薄膜中の Al 組成依存性

(3) GaAs 基板上に成長させた Tm, Er, Eu 共ドープした $(AlGa)_2O_3$ 薄膜を用いて作製された発光ダイオードの I - V 特性を図5に示す。典型的なダイオード特性が現れ、印加電圧が 8.8 V を超えると、電流が急激に増加し、図中の写真のような白色光が観測された。

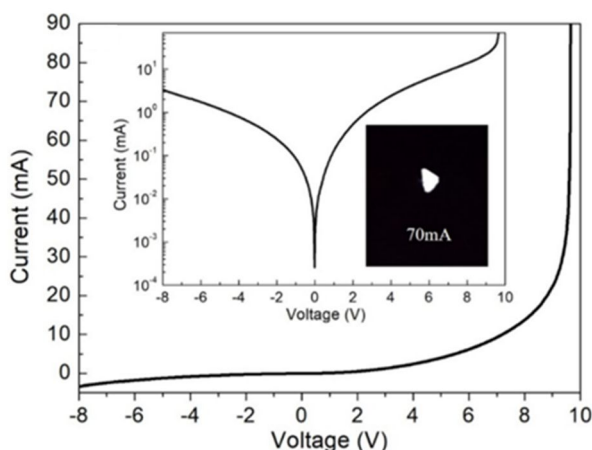


図5 作製された発光ダイオードの I - V 特性及び 70 mA 発光時の写真

(4) 図6に作製されたダイオードの発光スペクトルを示す。461、475 nmに観測されたピークはTmの $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ 、 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 電子遷移による発光であり、529、550、656 nmでの発光はErの $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 電子遷移に起因しており、590、615、712 nmのピークはEuの $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 電子遷移に伴う発光であることが分かった。また、これらの発光ピークの強度は、図7のように電流を変化させることにより、制御できることが実証された。さらにTm、Er、Euのドーパ量を制御することにより、青、緑、赤の発光強度が調節できることから、演色性に優れた白色発光ダイオードの実現が可能であることが明らかとなった。

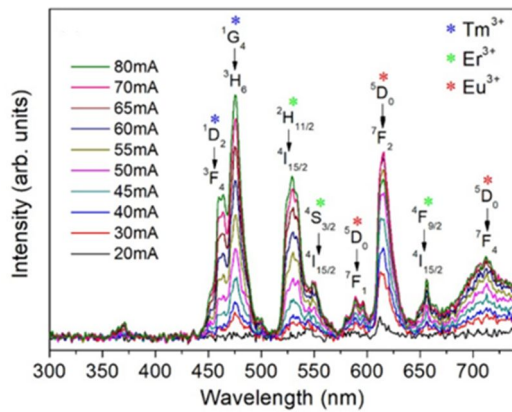


図6 作製されたダイオードの発光スペクトル

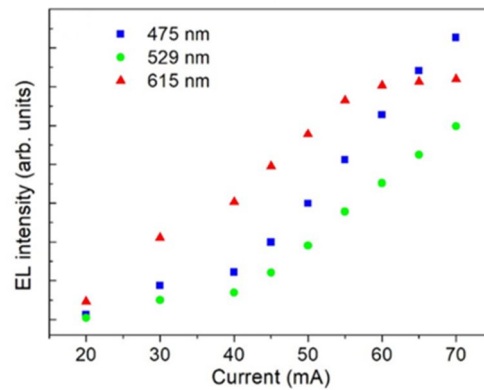


図7 発光強度の電流依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 15件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Zewei Chen, Katsuhiko Saito, Tooru Tanaka, Qixin Guo	4. 巻 245
2. 論文標題 Near-infrared light-emitting diodes based on Tm-doped Ga203	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Luminescence	6. 最初と最後の頁 118773
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jlumin.2022.118773	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yafei Huang, Katsuhiko Saito, Tooru Tanaka, Qixin Guo	4. 巻 246
2. 論文標題 Strong enhancement of red photoluminescence from Eu doped Ga203 films by thermal annealing	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Luminescence	6. 最初と最後の頁 118858
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jlumin.2022.118858	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Gaofeng Deng, Katsuhiko Saito, Tooru Tanaka, Makoto Arita, Qixin Guo	4. 巻 119
2. 論文標題 Pulsed laser deposition growth of ultra-wide bandgap GeO2 film and its optical properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 182101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0071918	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yafei Huang, Katsuhiko Saito, Tooru Tanaka, Qixin Guo	4. 巻 119
2. 論文標題 Strategy toward white LEDs based on vertically integrated rare earth doped Ga203 films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 62107
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0060066	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Zewei Chen, Katsuhiko Saito, Tooru Tanaka, Qixin Guo	4. 巻 14
2. 論文標題 Low threshold voltage blue light emitting diodes based on thulium doped gallium oxides	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 81002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Gaofeng Deng, Katsuhiko Saito, Tooru Tanaka, Qixin Guo	4. 巻 116
2. 論文標題 Low driven voltage green electroluminescent device based on Er: Ga ₂ O ₃ /GaAs heterojunction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Optical Materials	6. 最初と最後の頁 111078
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.optmat.2021.111078	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chengyu Pan, Katsuhiko Saito, Tooru Tanaka, Qixin Guo	4. 巻 60
2. 論文標題 Low temperature growth of In ₂ O ₃ films via pulsed laser deposition with oxygen plasma	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 55505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Deng Gaofeng, Huang Yafei, Chen Zewei, Pan Chengyu, Saito Katsuhiko, Tanaka Tooru, Guo Qixin	4. 巻 235
2. 論文標題 Yellow emission from vertically integrated Ga ₂ O ₃ doped with Er and Eu electroluminescent film	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Luminescence	6. 最初と最後の頁 118051 ~ 118051
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jlumin.2021.118051	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chen Zewei, Arita Makoto, Saito Katsuhiko, Tanaka Tooru, Guo Qixin	4. 巻 11
2. 論文標題 Epitaxial growth of (Al _x Ga _{1-x}) ₂ O ₃ thin films on sapphire substrates by plasma assisted pulsed laser deposition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 035319 ~ 035319
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0046237	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Deng Gaofeng, Saito Katsuhiko, Tanaka Tooru, Guo Qixin	4. 巻 232
2. 論文標題 Improvement of sensing sensitivity based on green emissions from Er-doped (AlGa) ₂ O ₃ films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Luminescence	6. 最初と最後の頁 117879 ~ 117879
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jlumin.2020.117879	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Huang Yafei, Saito Katsuhiko, Tanaka Tooru, Guo Qixin	4. 巻 150
2. 論文標題 Realization of red electroluminescence from Ga ₂ O ₃ :Eu/Si based light-emitting diodes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Superlattices and Microstructures	6. 最初と最後の頁 106814 ~ 106814
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.spmi.2021.106814	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Deng Gaofeng, Saito Katsuhiko, Tanaka Tooru, Guo Qixin	4. 巻 10
2. 論文標題 Efficient temperature sensor based on green emissions from Er-doped -Ga ₂ O ₃ thin film	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 105227 ~ 105227
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0020200	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Gaofeng Deng, Fabi Zhang, Katsuhiko Saito, Tooru Tanaka, Makoto Arita, and Qixin Guo	4. 巻 59
2. 論文標題 Enhanced green emission from Er-doped (AlGa)203 films grown by pulsed laser deposition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 051007 ~ 051007
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Congyu Hu, Fabi Zhang, Katsuhiko Saito, Tooru Tanaka, and Qixin Guo	4. 巻 9
2. 論文標題 Low temperature growth of Ga203 films on sapphire substrates by plasma assisted pulsed laser deposition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 085022-1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5118700	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Fabi Zhang, Congyu Hu, Makoto Arita, Katsuhiko Saito, Tooru Tanaka and Qixin Guo	4. 巻 22
2. 論文標題 Low temperature growth of (AlGa)203 films by oxygen radical assisted pulsed laser deposition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 142-146
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9ce01541h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Qixin GUO
2. 発表標題 Efficient Color-tunable Emission from Rare Earth Doped Gallium Oxide Films
3. 学会等名 The 10th Global Conference on Material Science and Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Qixin GUO
2. 発表標題 Low Temperature Growth and Characterization of Ultrawide Bandgap Gallium Oxide Based Semiconductors
3. 学会等名 2020 International Forum on Wide Bandgap Semiconductors (IFWS 2020) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Qixin GUO
2. 発表標題 Low Temperature Growth of Gallium Oxide Based Ultrawide Bandgap Semiconductors
3. 学会等名 The 9th Global Conference on Materials Science and Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Qixin GUO
2. 発表標題 Epitaxial Growth and Characteristics of Gallium Oxide Based Ultrawide Bandgap Semiconductors
3. 学会等名 The 10th International Conference on Electronics, Communications and Networks (CECNet 2020) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Qixin GUO, Shunsuke MOTOMURA, Katsuhiko SAITO, Tooru TANAKA
2. 発表標題 Growth and Characterization of Tm Doped Gallium Oxide Films
3. 学会等名 MATERIALS RESEARCH MEETING 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Qixin GUO
2. 発表標題 Characteristics of gallium oxide based wide bandgap semiconductors
3. 学会等名 The 8th IEEE International Symposium on Next-Generation Electronics (ISNE 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Qixin GUO
2. 発表標題 Growth and Characterization of Ultra-Wide Bandgap Oxide Semiconductors
3. 学会等名 2019 International Forum on Wide Bandgap Semiconductors (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関