

平成 21 年 5 月 20 日現在

研究種目：特別研究促進費

研究期間：2007～2008

課題番号：20900123

研究課題名（和文） 希土類添加半導体の秩序制御と高次発光機能の発現

研究課題名（英文） Development of advanced luminescent functionality by control of atomic configuration in rare-earth doped semiconductors

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：有機金属気相エピタキシャル(OMVPE)法により Er, 0 共添加 GaAs (GaAs:Er, 0) を作製した。Er-20 発光強度の測定温度依存性において、低温域で発現する新奇な発光挙動を観測し、C の関与したオージェ過程によることを明らかにした。また、エレクトロルミネッセンス (EL) 測定において希土類添加半導体を母体として初めて電流注入下で GaAs バンド端レーザ発振を観測し、Er 発光との関わりを明らかにした。さらに、980nm 近傍に量子準位を有する InGaAs 量子井戸を GaAs:Er, 0 光ガイド層へ埋め込んだ量子井戸レーザを作製し、Er 発光強度の増大を観測した。GaAs:Er, 0 のテラヘルツ (THz) 波デバイスとしての新たな応用可能性についても検討した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,900,000	0	1,900,000
2008 年度	1,900,000	0	1,900,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,800,000	0	3,800,000

研究分野：電子材料工学

科研費の分科・細目：希土類形態制御

キーワード：秩序制御、高次発光機能、発光ダイナミクス、局所構造、希土類元素

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 現在の半導体レーザ技術は根本的な問題を数多く内包している。たとえば、発振波長の温度特性に着目すると、周辺環境温度に対して大きく変動する（実用化されている DFB 型 GaInAsP/InP レーザでは 0.1nm/K）。これは発振原理に伝導帯・価電子帯間での電子遷移を利用していることに起因しており、大容量光通信のための波長多重化技術（波長間隔：0.4nm）においては

環境温度の安定性（ $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ）が強く求められるなど、永年の懸案事項となっている。

(2) 本研究では希土類元素特有の発光特性に着目し、「希土類添加 III-V 族半導体」を次世代半導体光デバイスの基幹材料の一つとして位置づける。希土類元素特有の発光特性（たとえば、希土類元素発光はバンド間遷移発光に比べて極めて高い波長温度安定性（0.001nm/K）を示す）を III-V 族半導体を母

体として電流注入により実現することは実用上極めて魅力的であり、現在の半導体レーザの有する発振原理の本質からくる様々な欠点を補う高いポテンシャルを有している。

(3) 半導体に添加された希土類元素特有の発光特性を物性的観点から調べようとする研究は Er を中心として国内外で精力的に行われている。しかしながら、この分野の研究者が取り扱う試料はイオン注入法により「荒っぽく」作製されたものであり、多くの注入欠陥を内包している。そのため、真の物理を抽出し、それを積極的に利用することが困難であった。

(4) 我々は過去数年間に渡り、『原子レベルでの結晶成長・不純物添加技術 (OMVPE 法)』と『マイクロ構造の直接的評価技術 (放射光を用いた蛍光 EXAFS 法や X 線 CTR 散乱法)』との連携を基盤として、半導体中に希土類元素を原子のレベルで精密配置することにより、新しい物性・機能を効果的に発現させることを目指している。具体的には、添加母体として GaAs を、希土類元素として光情報通信域にあたる  $1.5\mu\text{m}$  域で発光を示す Er を主に取り上げ、OMVPE 法により Er 原子周辺局所構造の秩序制御と発光デバイス応用に取り組んでいる。これまでの研究成果として、成長時に O (酸素) を Er とともに共添加することにより、Er 原子周辺局所構造が Er-20 配置に秩序化され、Er 発光強度が 100 倍程度増大することを明らかにしている。また、GaAs:Er, O を活性層とした GaInP/GaAs:Er, O/GaInP ダブルヘテロ (DH) 構造からなる発光デバイスを作製し、室温において電流注入により Er 発光を観測することに世界に先駆けて成功している。さらに、Er 励起断面積が Er 添加光ファイバ増幅器に比べて約 5~6 桁高いことを見出している。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究では「電流注入による希土類発光準位を介する誘導放出」を用いた波長超安定新規半導体レーザ実現の可能性を探ることに最終目標を設定する。

(2) 本研究期間では「フェイズ 2」と位置づけ、研究対象を実デバイス構造試料へ移し、[1]電流注入による Er の励起・緩和機構の解明を行い、それを基に[2]デバイス構造下でのより高次の発光機能 (高励起・発光効率、等) の発現可能性を明らかにする。

(3) また、[3]GaAs:Er, O のテラヘルツ (THz) 波デバイスとしての新たな応用可能性について検討する。

## 3. 研究の方法

(1) フォトルミネッセンス (PL) あるいは THz 波放射特性評価用 GaAs:Er, O 試料は OMVPE 法により半絶縁性 GaAs (001) 基板上に成長した。有機 Er 原料として  $\text{Er}(\text{DPM})_3$  や  $\text{Er}(i\text{-PrCp})_3$  を用い、原料シリンダーに流す  $\text{H}_2$  流量 (Er 流量) により Er 添加濃度を変化させた。成長雰囲気と共に添加する酸素の濃度は 0.6 ppm に固定した。

(2) EL 特性評価用試料として、 $n^+$ -あるいは  $p^+$ -GaAs (001) 基板上に、GaAs に格子整合した  $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$  をクラッド層としたレーザ構造を作製した。

## 4. 研究成果

(1) すべての GaAs:Er, O 試料の PL 測定において、GaAs バンド端発光と Er-20 発光がともに観測された。Er-20 発光強度の測定温度依存性において、室温から 190 K の温度領域では測定温度の減少とともに、発光強度は増大した (図 1)。これは温度低下による非輻射過程の減少に対応している。また、中温領域 (190 K から 30 K) では、Er への電子・正孔の捕獲確率の低下に対応して発光強度が減少した。一方、30 K から 4 K の低温領域では、発光強度が再び増加する現象が観測された。同温度領域において GaAs バンド端発光を調べたところ、C に起因する発光強度が測定温度の減少とともに増大することから、低温域で観測される新奇な Er-20 発光挙動が C の活性化に起因するオージェ過程によることを明らかにした。

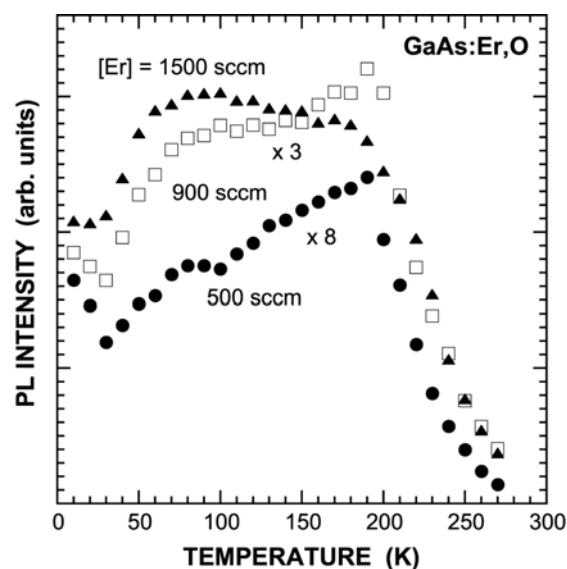


図 1 Er, O 共添加 GaAs において観測される Er-20 発光強度の測定温度依存性

(2) Er 流量 500 SCCM と 1500 SCCM の GaAs:Er,0 を活性層に用いたレーザ構造を作製した。すべての試料において GaAs バンド端でのレーザ発振が初めて観測され、そのしきい値電流密度は Er 流量とともに増加した (図 2)。また、しきい値電流密度は共振器長の逆数に対して線形的に変化し、その傾きは Er 流量とともに増大した。その振る舞いは Er 添加によるキャリア寿命の減少に起因している。

GaAs:Er,0 を活性層に用いたレーザ構造においてバンド端レーザ発振と Er 発光特性との関わりを調べた。自然放出条件下では Er 発光強度が注入電流密度とともに徐々に減少する一方、S の関与した複合欠陥発光の強度が相補的に増加した。活性層の S 汚染を解消するために、成長用基板を p<sup>+</sup>-GaAs(001) 基板に変更し、成長する層の順番を逆にしてデバイスを作製した。得られた p 型基板上でのデバイスにおいてもやはり GaAs バンド端でのレーザ発振が観測された。また、EL スペクトル測定より、n 型基板上のデバイスで観測された S 複合欠陥発光がほぼ完全に消滅することが明らかになった。しかしながら、Er-20 発光強度は注入電流量の増加とともにわずかに減少した。この Er-20 発光強度のわずかな減少は励起された Er イオンのエネルギーが注入キャリアへ移動するオージェ過程によるものと考えられる。一方、誘導放出条件下では、Er-20 発光強度は注入電流密度に依存せず、ほぼ一定であった。このことは注入されたキャリアの Er による超高速な緩和に起因している。

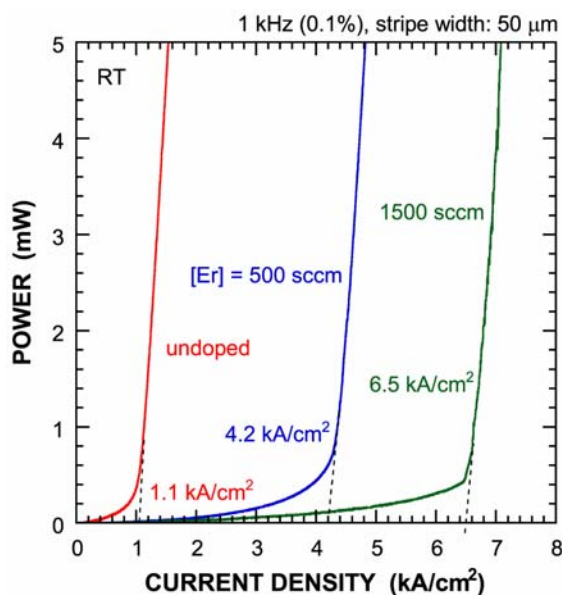


図 2 Er,0 共添加 GaAs を活性層としたレーザダイオードの GaAs バンド端レーザ発振特性。無添加 GaAs レーザ特性と比較して示す

(3) レーザ発振エネルギーを、基底状態 (<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) - 第 2 励起状態間エネルギー (<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>) に一致させるために、GaAs:Er,0 光ガイド層に InGaAs 歪み量子井戸を 2 層、埋め込んだ SCH 構造を p 型基板上に作製した。ここで、InGaAs 歪み量子井戸の In 組成と量子井戸厚はそれぞれ 0.24、8 nm であり、その間隔を 20 nm とした。GaAs:Er,0 を光ガイド層としたレーザにおいて、無添加のものに比べてレーザ発振しきい値電流密度が高いものの、InGaAs 量子準位を介したレーザ発振が初めて観測された。また、この Er 添加レーザの素子温度を変化させ、レーザ発振波長が基底状態 (<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) - 第 2 励起状態間エネルギー (<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>) である 980 nm に一致させることにより、Er 発光強度が増大することを明らかにした。

(4) GaAs:Er,0 表面にフェムト秒光パルスを照射することにより THz 波放射を得ることに成功した。また、Er 濃度の増加に伴って THz 波ピーク強度が減少した。この振る舞いは、イオン半径の大きな Er (0.88 Å) が Ga サイト (0.62 Å) を置換することにより結晶中に発生する局所的な歪みに起因したキャリア移動度の低下により説明される。一方、GaAs:Er,0 では無添加 GaAs に比べてスクリーニング効果による THz ピーク強度の飽和が低減された。このことは GaAs:Er,0 における光励起キャリアの超高速なキャリア緩和に関連しており、GaAs:Er,0 が THz 波デバイスに応用可能な材料であることを明らかにした。

### 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 11 件)

- ① Y. Terai, T. Tokuno, H. Ichida, Y. Kanematsu, and Y. Fujiwara, "Electroluminescence properties of GaInP/GaAs:Er,0/GaInP double heterostructure light-emitting diodes at low temperature," *Opt. Mater.* (2009). [印刷中] (査読有)
- ② 藤原康文, "希土類添加 GaAs 結晶の原子レベル制御成長と新規発光デバイスへの応用" *オプトロニクス*, 第 27 巻, 第 315 号, pp. 157-163 (2008). (査読無)
- ③ Y. Ota, K. Fujii, Y. Ito, T. Kawasaki, K. Noguchi, T. Tsuji, Y. Terai, and Y. Fujiwara, "Optical properties of GaInP/GaAs:Er,0/GaInP laser diodes grown on p-type GaAs substrates by organometallic vapor phase epitaxy," *IOP Conf. Seri. Mater. Sci. Eng.* **1**, pp. 012022/1-4 (2009). (査読有)

- ④ Y. Terai, K. Hidaka, T. Hiramatsu, and Y. Fujiwara, “Organometallic vapor phase epitaxy of Er,0-codoped GaAs using trisdipivaloylmethanatoerbium,” *J. Phys.: Conf. Ser.* **106**, pp. 012007/1-4 (2008). (査読有)
- ⑤ A. Fujita, T. Tokuno, K. Hidaka, K. Fujii, K. Tachibana, H. Ichida, Y. Terai, Y. Kanematsu, and Y. Fujiwara, “Nonradiative processes at low temperature in Er,0-codoped GaAs grown by organometallic vapor phase epitaxy,” *Physica Status Solidi (c)* **5(9)**, pp. 2864-2866 (2008). (査読有)
- ⑥ K. Shimada, S. Takemoto, K. Hidaka, Y. Terai, M. Tonouchi, and Y. Fujiwara, “Ultrafast photoexcited carrier dynamics in GaAs:Er,0 by pump and probe transmission spectroscopy,” *Physica Status Solidi (c)* **5(9)**, pp. 2861-2863 (2008). (査読有)
- ⑦ K. Fujii, K. Hidaka, D. Yamamoto, Y. Terai, and Y. Fujiwara, “GaAs emission from GaInP/Er,0-Co doped GaAs/GaInP laser diodes grown by organometallic vapor phase epitaxy,” *Physica Status Solidi (c)* **5(9)**, pp. 2716-2718 (2008). (査読有)
- ⑧ Y. Terai, K. Hidaka, K. Fujii, S. Takemoto, M. Tonouchi and Y. Fujiwara, “Ultrafast carrier-capturing in GaInP/Er,0-codoped GaAs/GaInP laser diodes grown by organometallic vapor phase epitaxy” *Appl. Phys. Lett.* **93(23)**, pp. 231117/1-3 (2008). (査読有)
- ⑨ K. Shimada, Y. Terai, S. Takemoto, K. Hidaka, Y. Fujiwara, M. Suzuki, and M. Tonouchi, “Terahertz radiation from Er,0-codoped GaAs surface grown by organometallic vapor phase epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.* **92(11)**, pp. 111115/1-3 (2008). (査読有)
- ⑩ Y. Fujiwara, S. Takemoto, T. Tokuno, K. Hidaka, H. Ichida, M. Suzuki, Y. Terai, Y. Kanematsu, and M. Tonouchi, “Mechanism of excitation and relaxation in Er,0-codoped GaAs for 1.5  $\mu$ m light-emitting devices with extremely stable wavelength,” *Physica Status Solidi (a)*, **205**, pp. 64-67 (2008). (査読有)
- ⑪ 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,0-Codoped GaAs Revealed by Pump and Probe Technique,” *Physica B*, **401/402**, pp. 234-237 (2007). (査読有)

[学会発表] (計 10 件)

- ① 藤原康文, “希土類添加半導体の新展開：秩序制御と高次量子機能の発現,” 「科学技術による地域活性化戦略」ワークショップ「希土類グリーンテクノロジーが拓く環境適応社会」(2009.2.21, 神戸). 【招待講演】
- ② H. Ohta, M. Fujisawa, M. Yoshida, and Y. Fujiwara, “Electron spin resonance study on Er,0-codoped GaAs,” *2008 Materials Research Society Fall Meeting, Boston* (2008.12.1, USA). 【招待講演】
- ③ Y. Fujiwara, “Injection-type 1.5 $\mu$ m light-emitting diodes with Er,0-codoped GaAs exhibiting extremely temperature-stable emission wavelength,” *3rd International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications* (2008.7.23, Canada). 【招待講演】
- ④ Y. Fujiwara, “Quantum properties revealed by precise control of atomic configuration in rare-earth doped semiconductors,” *MRS International Materials Research Conference* (2008.6.11, China). 【招待講演】
- ⑤ 藤原康文, “希土類添加半導体の新展開：秩序制御と量子機能,” 第2回ポリスケールテクノロジーワークショップ (2008.3.7, 野田). 【招待講演】
- ⑥ 藤原康文, “ボトムアップ型機能制御による新規量子機能材料の創製とデバイス応用,” 平成19年度大阪市立大学重点研究「ヒューマンアダプティブ・マテリアルの開拓」第3回シンポジウム (2008.2.5, 大阪). 【招待講演】
- ⑦ Y. Fujiwara, “New development in rare-earth doped semiconductors: quantum properties revealed by control of atomic configuration,” 第12回「半導体スピン工学の基礎と応用」研究会 (2007.12.21, 大阪). 【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,0-codoped GaAs revealed by pump and probe transmission technique,” *24th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS24)* (2007.7.24, USA). 【招待講演】
- ⑨ Y. Fujiwara, “Injection-type light-emitting devices fabricated by atomically controlled doping of Er to

GaAs,” *2nd Workshop on Photoluminescence in Rare Earths: Photonic Materials and Devices (PRE’ 07)* (2007. 6. 1, Italy). 【招待講演】

- ⑩ Y. Fujiwara, “New approach to Er, O-codoped GaAs based light-emitting devices with extremely stable wavelength,” *2007 European Materials Research Society Spring Meeting (E-MRS2007)* (2007. 5. 29, France). 【招待講演】

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

名称：テラヘルツ光伝導基板、並びに、それを用いたテラヘルツ光検出装置、テラヘルツ光発生装置、およびテラヘルツ光測定装置  
発明者：藤原康文，寺井慶和，斗内政吉，川山巖，島田和哉，柴田雅史  
権利者：大阪大学  
種類：特許  
番号：特願 2008-081158  
出願年月日：2008 年 3 月 26 日  
国内外の別：国内

名称：発光ダイオード  
発明者：笠井仁，中畑成二，中西文毅，三浦祥紀，藤原康文  
権利者：住友電気工業 (株)  
種類：特許  
番号：特願 2008-53944  
出願年月日：2008 年 3 月 4 日  
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/mse6/MSE6-HomeJ.htm>

## 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・助教  
研究者番号：90360049  
斗内 政吉 (TONOUCHI MASAYOSHI)  
大阪大学・レーザーエネルギー学研究中心  
研究者番号：40207593  
市田 秀樹 (ICHIDA HIDEKI)  
大阪大学・先端科学イノベーションセンタ

一・助教  
研究者番号：50379129  
(3) 連携研究者  
なし