

科学研究費補助金（学術創成研究費）公表用資料
〔研究進捗評価用〕

平成19年度採択分

平成22年4月28日現在

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



推薦の観点：社会・経済の発展の基盤を形成する先見性・創造性に富む研究
研究の概要：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。

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がたいのが現状である。

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. これまでの成果

(1) **Er 周辺局所構造と発光機能**：Er, 0 共添加 GaAs (GaAs:Er, 0) 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-20 局所構造モデルを新たに提唱した。また、Er-20 発光への強磁場印加効果を解析し、Er-20 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, 0 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,0 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,0 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 μm 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,0 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 (図 1)。

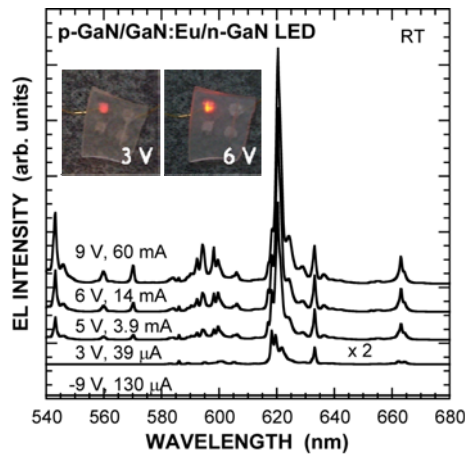


図 1 Eu 添加 GaN を活性層とした赤色 LED における Eu 発光スペクトルの印加電圧依存性

(6) 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 (図 2)。

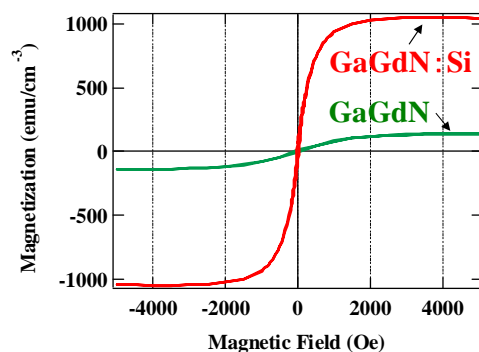


図 2 Si 添加の有無による GaGdN の室温での磁化-磁場特性

(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。

以上のように、当初の目的に向けて順調に研究が進展しており、予定どおりの成果が見込まれる。

5. 今後の計画

OMVPE 成長した GaAs:Er,0 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。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

(研究代表者は二重線、研究分担者は一重下線、連携研究者は点線)

- (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).
- (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).
- (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. 062505/1-3 (2008).

外 発表論文 40 編 (計 42 編)、解説 2 編 (計 3 編)、著書 3 冊、招待講演 26 件、国際会議発表 56 件、国内学会・研究会 172 件

ホームページ等

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