研 究

Na フラックス法を用いた Eu ドープ GaN の合成および光学特性評価

南部 洋志, 山田 高広, 山根 久典

東北大学 多元物質科学研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1.

Synthesis of Eu-doped GaN by the Na Flux Method and Characterization

Hiroshi Nanbu, Takahiro Yamada and Hisanori Yamane

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan.

Received October 2, 2006

SYNOPSIS

Eu-doped GaN crystals were synthesized at 600–750 °C and N₂ pressure of 5 MPa from 1 mol% Eu-added Na–Ga melts. The yield and morphology of crystals varied with temperature and Na mole fraction, $r_{\text{Na}} = \text{Na}/(\text{Na} + \text{Ga})$ in the melts. Colorless transparent columnar crystals of Eu-doped GaN were obtained as crusts formed on the Na–Ga melt surface at $r_{\text{Na}} = 0.67$ and 650 or 700 °C. Under an ultraviolet light, the crusts glowed red. A strong emission peak concerned with the intra-4f transition of Eu³⁺ from ⁵D₀ to ⁷F₂ was observed at 621 nm in the photoluminescence (PL) spectrum. The maximum PL intensity was observed in the sample prepared at $r_{\text{Na}} = 0.67$ and 650 °C.

KEY WORDS

GaN, Eu-doped, Na flux method, photoluminescence

1 緒 言

3.4 eV付近にバンドギャップを持つGaN半導体をベースとした薄膜デバイスは、短波長の発光ダイオード(LED)やレーザーダイオード(LD)などとして既に実用化されている。こうしたデバイス応用とは別に、GaNの大きなバンドギャップと熱的・化学的安定性を生かした蛍光発光材料としての応用も検討されている。既に、GaNにSm・Pr・Eu(赤)¹⁻³⁾、Tb・Er(緑)^{4,5)}、Tm・Zn(青)^{6,7)}などの希土類元素やZnのドーピングによる発光が報告されたが、その多くは分子線エピタキシー(MBE)⁸⁾、有機金属化学蒸着(MOCVD)⁹⁾、イオンプランテーション¹⁰⁾等で作製されたGaN薄膜からのものである。GaN粉体への希土類元素やZnなどの発光中心となる元素のドーピングに関しては、気相成長法¹¹⁾、前駆体法^{12,13)}などによる研究が数例あるが、バルク単結晶へのドーピングを行った研究例はなかった。

Naフラックス法は、600～800 °C、N₂ガス圧約5 MPaの条件でNa–Ga混合融液から高品質GaN粉体やバルク単結晶を合成する手法である¹⁴⁻¹⁶⁾。以前の研究でNaモル分率や合成温度を変えることや、融液へのLiや遷移金属元素の添加により、生成する結晶の形態が大きく異なることが明らかにされた¹⁶⁻¹⁸⁾。

最近、我々は希土類元素の中でも発光効率の高い元素のひとつであるEuをNa–Ga融液に添加することによりNaフラックス法でEuドーピングGaNの合成を行い、その発光特性を報告した¹⁹⁾。しかしながら、温度、融液組成などの合成条件とGaN結晶の収率や形態および発光特性との関係については、明らかにされていなかった。本研究では、これらの関係の詳細を調べた結果を報告する。

2 実験方法

高純度Ar雰囲気グローブボックス内で、Ga(ラサ工業、99.99995%)を15 mmolと、Naのモル分率($r_{\text{Na}} = \text{Na}/(\text{Na} + \text{Ga})$)が0.50, 0.67, 0.80となるようにNa(日本曹達、99.95%)30～60 mmolを秤量し、さらにGaに対して約1 mol%のEu(レアメタリック、99.9%)を加え、これらをBNルツボ内に入れた。ルツボをステンレススチール製の容器¹⁵⁾に封入し、電気炉を用いて温度650～750 °C、200 h、N₂圧力5 MPaの条件で結晶の合成を行った。200 hの加熱後、試料を室温まで炉冷した。試料を容器から取り出し、ルツボ内のNaをエタノールで、Na–Ga金属間化合物を王水で除去した。EuドーピングGaNの収率は、原料のGaに対する生成したGaN量(GaN/Ga mol%)より求めた。

得られたEuドーピングGaNの結晶形態を、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡(SEM: Hitachi S3500N)を用いて観察した。また、エネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDX: Horiba EMAX-500)を用いて結晶中のEu濃度を分析した。

EuドーピングGaNの試料はメノウ乳鉢で粉碎し、粉末X線回折(粉末XRD)装置(Rigaku RINT 2200, Cu-K α)と分光蛍光光度計(Hitachi F-4500)を用いて、粉末X線回折パターンと励起・発光スペクトルを測定した。

3 実験結果および考察

加熱温度とNa-Ga融液中のNa分率(r_{Na})の各条件下でBNルツボ内に生成した試料形状の模式図とEuドーピングGaNの収率をFig.1に示す。 $r_{\text{Na}}=0.50$ では、600から750°Cと加熱温度が高くなるとともに、収率が5%から16%に増加した。これらの試料の大部分はNa-Ga金属間化合物で構成され、少量のGaNの黒色微結晶がルツボ壁面と融液表面付近に生成した。

$r_{\text{Na}}=0.67$ と0.80においても600°Cの加熱温度では、GaNの収率はそれぞれ21、27%で、 $r_{\text{Na}}=0.50$ での合成と同様な試料の生成が観察された。650°C以上では収率は100%近くに増加し、Na-Ga融液表面であった部分に厚さ1.5~2.0 mmのGaN結晶の集合体が生成した。Fig.2に $r_{\text{Na}}=0.67$ 、650°Cで合成された試料の融液表面に生成したGaNの光学顕微鏡写真(a)とSEM写真(b)を示す。幅約0.1 mm、長さ1.0~1.5 mmの柱状結晶が気相側に、幅約0.2 mm、長さ約0.3 mmの角錐状の結晶が融液側に成長している様子が観察された。気相側に成長した柱状結晶は、融液から気相側への成長に伴い、結晶の色

は黒色から褐色そして無色透明へと変化した。液相側に成長した角錐状の結晶は黒色で、この角錐状結晶と柱状結晶の境界付近に微細で粒状のGaNが観察された。

これらの結晶にUVランプ(365 nm)を照射したところ、気相側に成長した柱状結晶の透明な部分にEu³⁺に起因する赤色発光が見られた。これらの結晶についてEDXによりEuの元素分析を行ったところ、柱状結晶と角錐状結晶部分からはEuは検出されず、粒状結晶からはEuの特性X線ピークが検出された。このEuのピーク強度は非常に弱く正確な定量は難しいが、ピークフィティングによるピーク強度を求め、ZAF法による半定量分析を行った結果、Eu含有量は0.1%であった。融液と結晶間のEuの分配係数などに関するデータはないが、粒状結晶は結晶成長開始初期に多くのEuが結晶中に取り込まれ、その後、この上下で液相側と気相側にEDXでの検出限界(約0.05%)以下の低濃度Euがドーピングされた結晶が析出したものと推測される。

$r_{\text{Na}}=0.67$ 、650°Cで合成された試料から、融液表面に生成したGaNを取り出し、粉末にした試料についてフォトルミネッセンス測定を室温で行った。Fig.3に測定された励起および発光スペクトルを示す。発光スペクトルにみられる600 nm、621 nm、663 nmの各ピークは、それぞれEu³⁺の4f軌道内における⁵D₀→⁷F₁、⁵D₀→⁷F₂、および⁵D₀→⁷F₃遷移によるもので、621

Fig.1 Schematic illustration of morphology and synthetic condition of Eu-doped GaN by the Na flux method. The % number in the figure shows the yield of Eu-doped GaN.

Fig.2 Optical (a) and scanning electron (b) micrographs of the Eu-doped GaN synthesized by the Na flux method at 650°C and 5 MPa of N₂ for 200 h with $r_{\text{Na}}=0.67$.

Fig.3 Excitation and emission spectra of the powdered Eu-doped GaN prepared by the Na flux method at 650°C and 5 MPa of N₂ for 200 h with $r_{\text{Na}}=0.67$.

nmのピークが最大強度を示した。また、この発光ピーク強度は、励起光の波長が390 nmのとき最も大きくなった。

その他の合成条件で生成した試料に関しても励起・発光スペクトルを測定し、各試料の621 nmの発光ピークの相対強度をTable 1に示す。 $r_{\text{Na}}=0.67$, 650と700°Cで合成された透明結晶を含む試料が、他の試料と比べて発光スペクトル強度が大きく、 $r_{\text{Na}}=0.67$, 650°Cで合成された試料が最大強度を示した。

Bangらは、MBEによって成長されたEuドーパGaN薄膜における(0002)回折ピークを測定し、 c 軸長がアンドープGaNに比べ0.5%増加したことを報告している²⁰⁾。そこで、本研究で発光強度が最大であった $r_{\text{Na}}=0.67$, 650°Cで合成された試料と、発光が観測されなかった $r_{\text{Na}}=0.80$, 700°Cで得られた試料についてXRDパターンを測定し、GaNの格子定数を求めた。その結果、 $r_{\text{Na}}=0.67$, 650°Cの試料でのGaNの格子定数は六方晶系 $a=3.1893(2)$ Å, $c=5.1857(4)$ Å, $r_{\text{Na}}=0.80$, 700°Cの試料では $a=3.1906(2)$ Å, $c=5.1875(3)$ Åとなった。これらの c 軸長は、Naフラックス法を用いて合成されたアンドープGaNの格子定数($a=3.1893(1)$ Å, $c=5.1845(2)$ Å)に比べ、それぞれ0.02%と0.04%増加した。また、 $r_{\text{Na}}=0.80$, 700°Cで生成したGaNの a 軸長は0.4%増加していた。これらの結果は、両試料ともにEuがドーパされた試料であることを示唆している。発光が観測されなかった試料の方が、より高濃度のEuがドーパされている可能性があり、濃度消光による発光の強度低下や消失が起こったことが考えられる。

4 ま と め

Naフラックス法においてEuを添加した出発融液中のNa分率(r_{Na})および加熱温度と、生成するEuドーパGaNの収率や形態、および発光特性との関係を調べた。200 hの加熱で生成したEuドーパGaNの収率は、加熱温度が高いほど増加した。特に $r_{\text{Na}}=0.67$ と0.80では、650°C以上で急激に収率が増加し、その値はほぼ100%となった。GaNは、坩堝内壁および気液界面付近で生成した。 $r_{\text{Na}}=0.67$, 650または700°Cで合成された試料では、融液表面から柱状結晶が成長し、気相側に向かうにつれて結晶の色が黒色から茶褐色、無色へと変化した。Eu³⁺の4f軌道内遷移による赤色発光が観察され、最大強度の波長621 nmの発光ピークは、励起波長が390 nmのとき最も強くなった。この発光スペクトル強度は、 $r_{\text{Na}}=0.67$, 650°Cで合成された試料が最も強かった。EDXによる元素分析では、Eu濃度を定量できなかったが、EuのドーパによりGaNの格子定数の値が大きくなる傾向を観察した。

謝 辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金 若手研究(B) 1776056と東北大学学際科学国際高等研究センターの支援のもとに行われた。

文 献

- 1) H.J.Lozykowski, W.M.Jadwisieniczak and I.Brown: "Cathodoluminescence of GaN Doped with Sm and Ho", Solid State Commun., 110(1999)253-258.
- 2) R.Birkhann, M.Garter and A.J.Steckl: "Red Light Emission by Photoluminescence and Electroluminescence from Pr-doped GaN on Si Substrates", Appl. Phys. Lett., 74(1999)2161-2163.
- 3) J.Heikenfeld, M.Garter, D.S.Lee, R.Birkahn and A.J.Steckl: "Red Light by Emission by Photoluminescence and Electroluminescence from Eu-Doped GaN", Appl. Phys. Lett., 75(1999)1189-1191.
- 4) K.Hara, N.Ohtake and K.Ishii: "Green Emission from Tb-Doped GaN Grown by MOVPE", Phys. Stat. Sol. (b), 216(1999)625-628.
- 5) A.J.Steckl and R.Birkhann: "Visible Emission from Er-Doped GaN Grown by Solid Source Molecular Beam Epitaxy", Appl. Phys. Lett., 73(1998)1700-1702.
- 6) A.J.Steckl, M.Garter, D.S.Lee, J.Heikenfeld and R.Birkhan: "Blue Emission from Tm-Doped GaN Electroluminescent

Table 1 Relative intensity (%) of 621 nm emission for Eu-doped GaN.

$r_{\text{Na}} = \text{Na}/(\text{Na}+\text{Ga})$	600°C	650°C	700°C	750°C
0.50	0%	1%	1%	1%
0.67	2%	100%	33%	2%
0.80	5%	5%	0%	2%

- Devices", *Appl. Phys. Lett.*, **75**(1999)2184-2186.
- 7) J.I.Pankove and J.A.Hutchby: "Photoluminescence of Ion-Implanted GaN", *J. Appl. Phys.*, **47**(1976)5387-5390.
 - 8) E.E.Nyein, U.Hömmrich, J.Heikenfeld, D.S.Lee, A.J.Steckl and J.M.Zavada: "Spectral and Time-Resolved Photoluminescence Studies of Eu-Doped GaN", *Appl. Phys. Lett.*, **82**(2003)1655-1657.
 - 9) M.Pan and A.J.Steckl: "Red Emission from Eu-Doped GaN Luminescent Films Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition", *Appl. Phys. Lett.*, **83**(2003)9-11.
 - 10) Y.Nakanishi, A.Wakahara, H.Okada, A.Yoshida, T.Oshima, H.Itoh, S.Nakano, K.Saito and Y.T.Kim: "Effect of Implantation Condition on the Luminescence Properties of Eu-Doped GaN", *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B206**(2003)1033-1036.
 - 11) K.Hara: "Synthesis of GaN powder and doping with luminescent impurities by the two-stage vapor-phase method", *Oyobuturi*, **73**(2004)373-377.
 - 12) G.A.Hirata, F.Ramos, R.Garcia, E.J.Bosze, J.Mckittrick, O.Contreras and F.A.Ponce: "A New Combustion Synthesis Method for GaN:Eu³⁺ and Ga₂O₃:Eu³⁺ Luminescent Powders", *Phys. Stat. Sol.*, **188**(2001)179-182.
 - 13) A.Himiri, D.Pérez-Coll, P.Núñez, I.R.Matín, V.Lavín and V.Rodríguez: "Preparation and Optical Spectroscopy of Eu³⁺-Doped GaN Luminescent Semiconductor from Freeze-Dried Precursors", *J. Sol. Stat. Chem.*, **177**(2004)4213-4420.
 - 14) H.Yamane, M.Shimada, T.Sekiguchi and F.J.DiSalvo: "Morphology and Characterization of GaN Single Crystals Grown in a Na Flux", *J. Cryst. Growth.*, **186**(1998)8-12.
 - 15) H.Yamane, M.Aoki, T.Yamada, M.Shimada, H.Goto, H.Makino, T.Yao, S.Sarayama, H.Iwata and F.J.DiSalvo: "Time Dependence of the Growth Morphology of GaN Single Crystals Prepared in a Na-Ga Melt", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**(2005)3157-3160.
 - 16) M.Aoki, H.Yamane, M.Shimada, T.Sekiguchi, T.Hanada, T.Yao, S.Sarayama and F.J.DiSalvo: "Growth of GaN Single Crystals from a Na-Ga Melt at 750 °C and 5MPa of N₂", *J. Cryst. Growth*, **218**(2000)7-12.
 - 17) H.Yamane, D.Kinno, M.Shimada, T.Sekiguchi and F.J.DiSalvo: "GaN Single Crystal Growth from a Na-Ga Melt", *J. Mater. Sci.*, **35**(2000)801-808.
 - 18) M.Aoki, H.Yamane, M.Shimada, S.Sarayama, H.Iwata and F.J.DiSalvo: "Influence of 3d-Transition-Metal Additives on Single Crystal Growth of GaN by the Na Flux Method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**(2003)5445-5449.
 - 19) T.Yamada, H.Nanbu, H.Yamane, K.Kohiro and Y.Tsuchida: "Europium-Doped Gallium Nitride Prepared by Na Flux Method", *Jpn. Appl. Phys.*, **45**(2006)194-196.
 - 20) H.Bang, S.Morishima, Z.Li, K.Akimoto, M.Nomura and E.Yagi: "MBE Growth of Eu- or Tb- Doped GaN and its Optical Properties", *J. Cryst. Growth*, **237**(2002)1027-1031.