

スプレー熱分解硫化法により作製された SrGa₂S₄:Eu 薄膜の発光特性

Luminescence Properties of SrGa₂S₄:Eu Films
Prepared by Spray Pyrolysis Sulfurization Method

長岡技術科学大学 電気系

°谷祐太郎, 加藤有行

Yutaro Tani, Ariyuki Kato

Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology

Abstract SrGa₂S₄:Eu films were obtained by sulfurizing precursor films prepared by spray pyrolysis method. Preparing conditions such as temperatures of sulfurization and hotplate and concentrations of thiourea and Sr(NO₃)₂ in spraying solution were optimized. The double-insulated EL device employing the SrGa₂S₄:Eu film as luminescence layer was prepared by the spray pyrolysis sulfurization method.

1. はじめに

希土類添加チオガレート化合物は可視域での発光が高効率で得られるため、無機 EL 素子への応用が期待されている。無機 EL 素子は高い駆動電圧が必要なため、発光層の薄膜化や発光中心の高濃度化が検討されてきた。チオガレート化合物の中でも、高輝度な緑色発光を示す SrGa₂S₄:Eu は、Eu の高濃度添加による濃度消光が小さいことが報告されている[1]。そのため、発光中心である Eu の添加量を保ったまま薄膜化し、無機 EL 素子の発光層に用いることで、駆動電圧を減少させることが期待される。これまで SrGa₂S₄:Eu 薄膜は、rf スパッタリング等によって作製されているが、これらの手法では高真空プロセスが必要である[2]。近年、製膜技術としてスプレー熱分解法が注目されている。この手法は、非真空プロセスで大面積堆積可能であり、太陽電池(CIS)、透明導電膜(ITO)、蛍光体(ZnS)といった酸化物や硫化物薄膜の作製に用いられている[3-5]。しかし、硫化物蛍光体膜に関しては二元系硫化物の報告しかなく、我々の知る限りでは、チオガレート化合物のような三元系硫化物に関する報告はない。そこで、本研究では、スプレー熱分解法を用いて SrGa₂S₄:Eu 薄膜を作製し、高性能な無機 EL 素子の作製に応用することを目的とした。今回は、SrGa₂S₄:Eu 薄膜作製における硫化温度、スプレー中のホットプレートの設定温度、スプレー溶液中の Sr(NO₃)₂ とチオ尿素の濃度に対する依存性を調査したので報告する。

2. 実験方法

出発材料として Sr(NO₃)₂ (50~100 mM), Ga(NO₃)₃·8H₂O (100 mM), EuCl₃·6H₂O (0.5~1.0 mM), チオ尿素(200~1600 mM)を純水に溶解させてスプレー溶液を作製した。それぞれの組成比は Sr:Ga:Eu:S = 0.99~1.98:2:0.01:4~32 の範囲で変化させた。Fig.1 に示す自作のスプレーシステムによって、この溶液 10 ml を加熱された Mo 基板上にスプレーすることで前駆体薄膜を得た。基板加熱用ホットプレートの設定温度は 300~

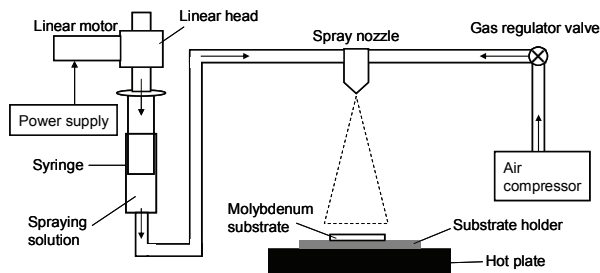


Fig.1 Schematic diagram of the spray apparatus.

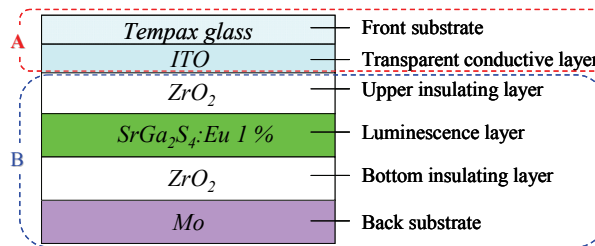


Fig.2 Structure of double-insulated inorganic EL device.

500 °C の範囲で 50 °C ずつ変化させた。スプレーは大気圧下で行い、キャリアガスとして圧縮空気を用いた。溶液流量とガス流量は、それぞれ 1 ml/min と 8 l/min とした。また、ノズル-基板間距離は 20 cm, スプレー時間は 10 分とした。前駆体薄膜を硫化水素雰囲気 (H₂S(5%)+N₂) で 3 時間硫化することで SrGa₂S₄:Eu 1 % 薄膜を得た。硫化温度は 600~1000 °C の範囲で 100 °C ずつ変化させた。

XRD による結晶構造, EDX による組成比, PL 測定による発光特性の評価を行った。PL 測定は励起光源として 325 nm の He-Cd レーザーを用いて室温で行った。

また、絶縁層に ZrO₂, 発光層に SrGa₂S₄:Eu を用いて、二重絶縁構造の無機 EL 素子を作製した(Fig.2)。テンパックスガラス上に ITO を作製したものを A, Mo 基板上に ZrO₂, SrGa₂S₄:Eu, ZrO₂ の順に積層したものを B とし, A と B を圧着させることで素子を作製した。これらの各層は全てスプレー熱分解法によって作製した。ZrO₂ では、純水 10 ml に ZrOCl₂·8H₂O(50 mM), ITO では 2-プロパノール 50 ml に InCl₃·4H₂O (20 mM), SnCl₂·2H₂O (5 wt%)を溶解させた溶液を用いて薄膜を作製した。

3. 実験結果及び考察

3.1. 硫化温度依存性

スプレー後に 600~1000 °C で硫化した試料の XRD パターンを Fig.3 に示す。これらの試料は、スプレー中のホットプレートの設定温度を 400 °C, スプレー溶液中の Sr(NO₃)₂ とチオ尿素の濃度をそれぞれ 50 mM, 200 mM に固定して作製した。全ての試料で SrGa₂S₄ のピークを確認できたが, Ga₂S₃ と Mo のピークが存在した。Mo のピークは、膜が薄い、または基板が膜で完全に覆われていないために発生したと考えられる。Table.1 に EDX によって得られた組成比を示す。全ての試料で Sr が化学量論比より少なかった。そのため, Fig.3 の Ga₂S₃ のピークは膜中の Sr 不足により生じたと考えられる。また、不完全な硫化による酸素の残留も少し存在した。Fig.4 に PL スペクトルを示す。全ての試料で 530 nm 付近にピークを持つ Eu²⁺ の 5d-4f 遷移によるブロードな発光が観測された。ピーク強度は硫化温度が 900 °C に至るまで温度上昇とともに増加し, 1000 °C で減少した。これらの結果から、硫化温度 900 °C が最適な硫化条件であることがわかった。

Table.1 Atomic composition of the films sulfurized at 600~1000°C.

sample	composition of elements (in at.%)				
	O	Ga	Sr	S	Eu
Stoichiometry	0	28.57	14.14	57.14	0.14
SSR	4.83	27.52	13.51	53.31	0.84
600 °C	30.06	27.47	4.85	37.05	0.56
700 °C	20.00	26.55	9.32	43.37	0.76
800 °C	7.43	27.06	9.05	55.69	0.76
900 °C	9.81	24.08	10.03	54.82	1.26
1000 °C	8.65	17.09	8.10	65.16	0.99

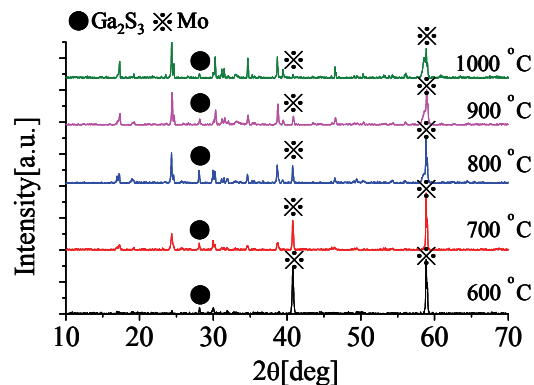


Fig.3 XRD patterns of the films sulfurized at 600~1000°C.

3.2. 基板温度依存性

スプレー中のホットプレートの設定温度を 300~500 °C に変化させて作製した試料の PL スペクトルを Fig.5 に示す。これらの試料は、硫化温度を 900 °C、スプレー溶液中の Sr(NO₃)₂ とチオ尿素の濃度をそれぞれ 50 mM, 200 mM に固定して作製した。PL ピーク強度は、設定温度の上昇とともに 400 °C に至るまで増加し、それ以上の温度で作製した試料では減少した。この結果から、ホットプレートの設定温度は 400 °C が最適であることがわかった。しかし、Fig.3, Table.1 と同様に、XRD パターンに異相として Ga₂S₃ と Mo のピークが存在し、薄膜試料の組成比から Sr の不足が確認された。

3.3. チオ尿素濃度依存性

Fig.6 に、スプレー溶液中のチオ尿素の濃度を 0~1600 mM に変化させて作製した試料の PL スペクトルを示す。これらの試料は、硫化温度を 900 °C、ホットプレートの設定温度を 400 °C、スプレー溶液中の Sr(NO₃)₂ の濃度を 50 mM に固定して作製した。PL ピーク強度は、濃度の上昇とともに 400 mM に至るまで増加し、400 mM を超えると減少した。この結果から、スプレー溶液中のチオ尿素の濃度は 400 mM が最適であることがわかった。しかし、チオ尿素の濃度を増やしても、薄膜試料中の O の残留は存在し、S の組成比は化学量論比よりも少なかった。

3.4. Sr(NO₃)₂ 濃度依存性

Fig.7 に、スプレー溶液中の Sr(NO₃)₂ の濃度を 50~100 mM に変化させて作製した試料の XRD パターンを示す。これらの試料は、硫化温度を 900 °C、ホットプレートの設定温度を 400 °C、スプレー溶液中のチオ尿素の濃度を 400 mM に固定して作製した。Sr(NO₃)₂ 濃度が 60 mM 以上になると、XRD パターンから Ga₂S₃ のピークがなくなり、SrGa₂S₄ と基板である Mo のピークのみになった。Table.2 に EDX によって得られた組成比を示す。スプレー溶液中の Sr(NO₃)₂ 濃度をあげることで薄膜試料の Sr の組成比も上昇し、100 mM の場合に最も化学量論比に近づいた。

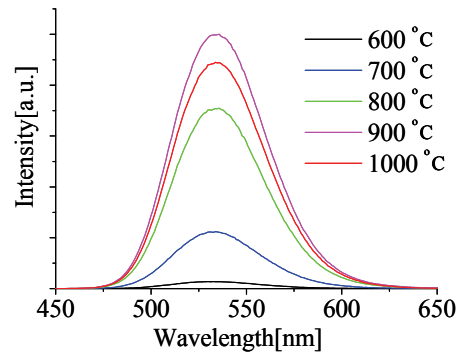


Fig.4 PL spectra of the films sulfurized at 600~1000°C.

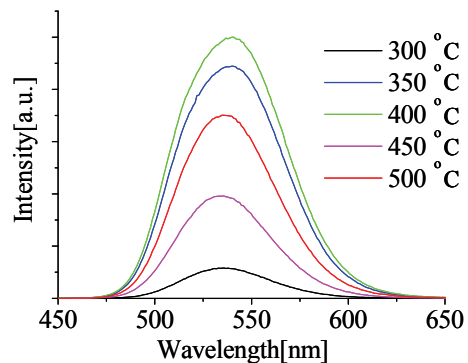


Fig.5 PL spectra of the films sprayed at 300~500°C.

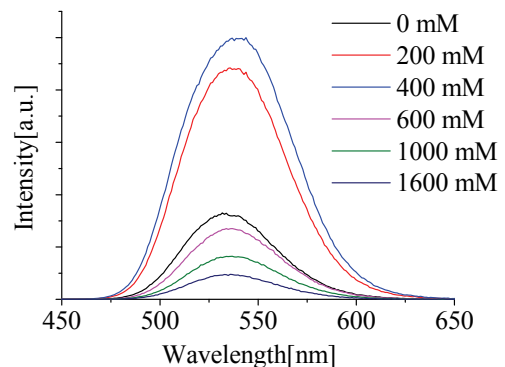


Fig.6 PL spectra of the films sprayed with various thiourea concentration solutions.

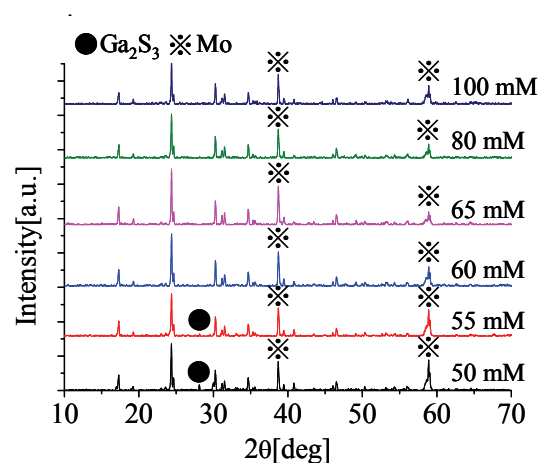


Fig.7 XRD patterns of the films sprayed with various Sr(NO₃)₂ concentration solutions.

Table.2 Atomic composition of the films sprayed with various $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ concentration

sample	composition of elements (in at.%)				
	O	Ga	Sr	S	Eu
Stoichiometry	0	28.57	14.14	57.14	0.14
SSR	4.83	27.52	13.51	53.31	0.84
50 mM	8.42	23.78	10.91	56.04	0.85
55 mM	9.92	26.05	10.93	52.15	0.95
60 mM	11.01	25.23	12.71	50.17	0.86
65 mM	7.27	24.72	12.26	54.50	1.24
80 mM	19.60	21.94	11.96	45.96	0.54
100 mM	27.79	18.39	14.51	38.69	0.62

しかし、同時に O の残留が増え、S の組成比が減少した。Fig.8 に PL スペクトルを示す。PL ピーク強度は、濃度の上昇とともに 60 mM に至るまで増加し、60 mM を超えると減少した。これは Table.2 より、薄膜試料中の O の残留が少なく、かつ Sr の組成比が化学量論比に近かったためであると考えられる。これらの結果から、スプレー溶液中の $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ の濃度は 60 mM が最適であることがわかった。今後は、さらに残留酸素を抑えるために、この濃度で再度硫化条件等を最適化する必要がある。

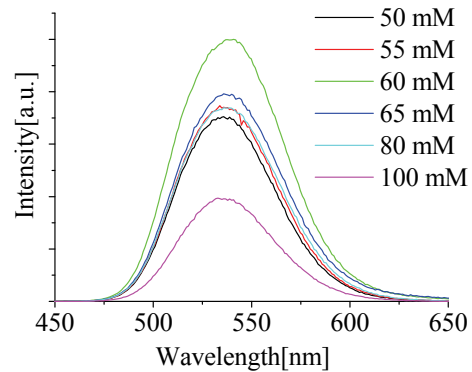


Fig.8 PL spectra of the films sprayed with various $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ concentration solutions.

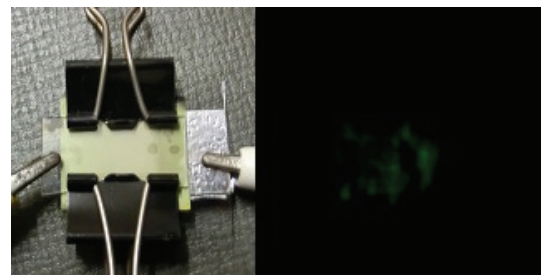


Fig.9 EL emission from double-insulated structure under a sine wave operation.

3.5. 無機 EL 素子

Fig.9 に、スプレー熱分解法によって作製した二重絶縁構造の無機 EL 素子の電圧印加前後の様子を示す。発光層である $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 薄膜は、各依存性で PL ピーク強度が最大となった最適条件で作製した。正弦波(1.0 kV, 1.0 kHz)を印加することで緑色の EL 発光をかすかながら確認できた。今後は、より強い EL 発光を得るために、膜質の向上および膜厚を薄くする必要がある。

4. 結論

スプレー熱分解法により $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 薄膜を作製した。作製した試料は、 SrGa_2S_4 の結晶相と一致し、530 nm 付近に PL ピークを持つ Eu^{2+} の 5d-4f 遷移によるブロードな発光を示した。硫化温度 900 °C、スプレー中のホットプレートの設定温度 400 °C、スプレー溶液中のチオ尿素と $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 濃度がそれぞれ 400 mM, 60 mM の場合が、XRD ピークに異相がなく、かつ最も強い PL 発光を得るための最適条件であった。

また、最適条件の試料を発光層に用いて二重絶縁構造の無機 EL 素子を作製し、EL 発光を確認した。このことから、スプレー熱分解法は、多元系硫化物を用いた無機 EL 素子作製に応用できることがわかった。

参考文献

- [1] A. Kato, et al., Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. **66**, pp. 2076-2078, (2005).
- [2] M. Dohi, et al., Physica Status Solidi (C), Vol. **3**, pp. 2734-2738, (2006).
- [3] T. Sebastian, et al., Solar Energy, Vol. **83**, pp. 1683-1688, (2009).
- [4] M. Ait Aouaj, et al., Materials Research Bulletin, Vol. **44**, pp. 1458-1461, (2009).
- [5] C. Falcony, et al., Journal of Applied Physics, Vol. **72**, pp. 1525-1527, (1992).