

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

1. はじめに

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。SrGa₂S₄:Eu は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、発光中心の量を保ったまま薄膜化して、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、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の報告しかなく、我々の知っている限りでは、三元系に関する報告はない。したがって、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。スプレー熱分解法による前駆体薄膜形成後に、硫化することで SrGa₂S₄:Eu 薄膜を作製し、その際の硫化条件や基板温度等に関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 (0.005-0.01 M), Ga(NO₃)₃·8H₂O (0.01 M), EuCl₃·6H₂O (0.00005-0.0001 M), チオ尿素(0.02-0.16 M)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 300~500 °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 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。

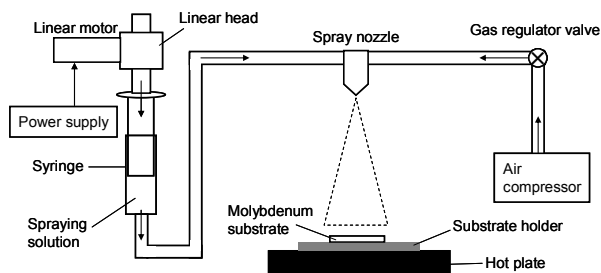


Fig.1 Schematic diagram of the spray apparatus.

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
Solid-state	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

3. 実験結果及び考察

スプレー後に600~1000 °Cで硫化した試料のXRDパターンをFig.2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 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ とチオ尿素濃度をそれぞれ0.005 M、0.02 Mに固定して作製した。全ての試料で SrGa_2S_4 のピークを確認できたが、 Ga_2S_3 とMoのピークが存在した。Moのピークは、膜が薄い、または基板が完全に覆われていないために発生したと考える。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濃度が化学量論量より少なかった。そのため、Fig.2の Ga_2S_3 のピークは、膜中のSr不足によって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.3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 Eu^{2+} 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、硫化温度とともに増加し、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。また、基板温度やスプレー溶液の組成比等を変化させた結果については当日報告する。

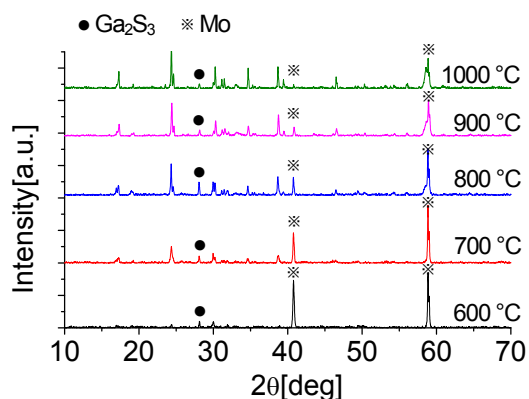


Fig.2 XRD patterns of the films sulfurized at 600~1000°C.

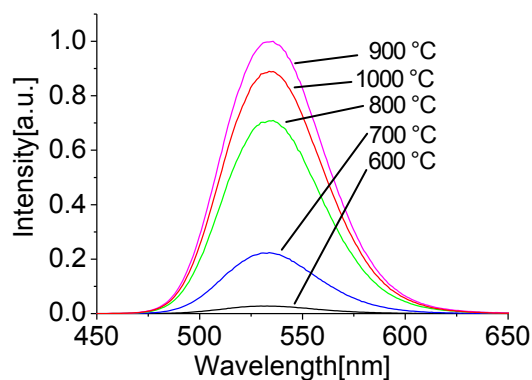


Fig.3 PL spectra of the films sulfurized at 600~1000°C.

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).

