

# ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup>蛍光体薄膜の発光特性と光電流特性

## Luminescence and photocurrent properties

### of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup> phosphor thin films

鳥取大学<sup>1</sup> ◯蓮葉良太<sup>1</sup>, 谷口明輝<sup>1</sup>, 山崎彰久<sup>1</sup>, 大観光徳<sup>1</sup>

Tottori Univ.<sup>1</sup> ◯Ryota Hourai<sup>1</sup>, Haruki Taniguchi<sup>1</sup>, Akihisa Yamasaki<sup>1</sup>, Koutoku Ohmi<sup>1</sup>

E-mail: ohmi@tottori-u.ac.jp

#### 【背景】

導電性多結晶無機蛍光体薄膜を用いた大面積発光デバイスの実現に向けて、スピネル構造を持つ安定な材料である ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup>蛍光体に着目をした。母体材料の ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は、バンドギャップ約 5.0eV を有し、O 空孔に起因する n 型ワイドバンドギャップ半導体として知られている<sup>(1)</sup>。また近年、Zn 空孔による p 型特性も得られている<sup>(2)</sup>。また発光中心 Cr<sup>3+</sup> は、700nm 付近で発光を示すことにより、植物の光受容体の一種であるフィトクロムの Pfr 型に作用し発芽や子葉展開が促進されることから、植物育成用照明としての利用が期待できる。本研究では電子線蒸着法にて作製した ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup> 薄膜に N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> 混合ガスによる還元雰囲気下でのラピッドサーマルアニール(RTA)を施し、発光特性と導電性特性の両立を目指した。

#### 【実験方法】

ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup> 蛍光体粉末を固相反応法により作製した原材料 ZnO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 1 : 0.99 : 0.01 の組成比でアセトン溶媒にて湿式混合を行った。得られた試料を 20MPa, 5 分間で加圧形成を行い、ペレット状にした。作製したペレットを用いて電子線蒸着装置で ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup> 蛍光体薄膜を作製した。蒸着の条件として、無加熱、成膜速度 0.2Å/s, 10 分間で蒸着を行った。基板として、合成石英ガラス基板を用いた。作製後の蛍光体薄膜を開放型電気炉にて N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> 混合ガスによる還元雰囲気下で焼成温度を 600°C に固定して、焼成時間を 5~8 分と 1 分ずつ変更して、ラピッドサーマルアニール(RTA)処理を行った。

#### 【結果と考察】

Figure 1 に X 線回折(XRD)パターン測定結果を示す。全ての試料で ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の ICSD には見られない不純物ピークが確認でき、ZnO のピークと同定される。また、発光特性が発現した 7 分、8 分焼成した試料は 5 分、6 分焼成した試料と比較して(2,2,0)面と(2,2,2)面が著しく増加しており、結晶化が進んでいることがわかる。

Figure 2 に発光が確認された 7 分、8 分間焼成した薄膜試料の PL・PL 励起(PLE)スペクトルを示す。240nm 励起下で 700 nm 付近に Cr<sup>3+</sup> イオンの 3d-3d 内殻遷移 (<sup>2</sup>E→<sup>2</sup>A<sub>2</sub>) に起因する遠赤色発光が確認される。8 分の試料は 7 分に比べて発光強度が約 1.9 倍に増加しており、僅か 1 分の間で Cr<sup>3+</sup> 付活が進んでいることが確認できる。

Figure 3 に電圧-電流特性の測定結果を示す。暗室で光照射なしの条件に加えて、UV (368 nm) LED、青色 (458 nm) LED、赤色(633 nm)LED を照射した際の測定結果を示す。測定条件として、薄膜表面に電極 (電極間距離: 約 5 mm) 接触させ、電極間に LED 光を照射した。フォトン数は約 6×10<sup>18</sup> 個/sec に統一した。測定

結果より、いずれの I-V カーブともに、原点を通り印加電圧とともに電流が直線的に増加しており、オーミック特性を示している。また LED 光を短波長にするほど、電流が増加していることが確認でき、短波長側の光、すなわち外部からのエネルギー量に比例して電流値が向上していることが分かる。以上のことから、光照射によりバンド内のやや深い欠陥準位から伝導帯への励起が、光導電性の起源と考えられる。欠陥の種類に関しては酸素欠陥や Cr の欠陥、Ga と Zn の相互置換などが考えられるが詳細は不明である。

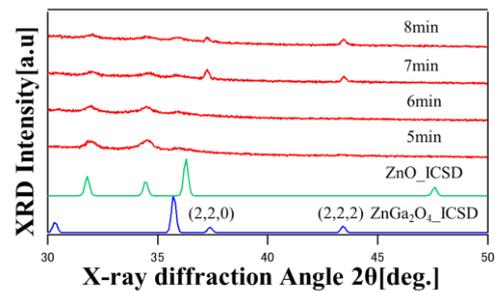


Fig.1 X-ray diffraction patterns.

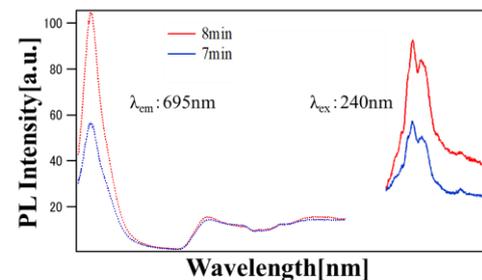


Fig.2 PL and PL excitation spectra.

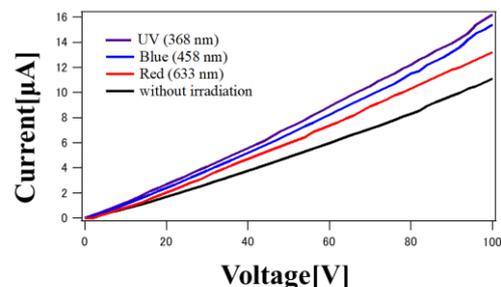


Fig.3 I-V characteristics with UV, blue, red irradiation.

#### 【参考文献】

- (1) T. Oshima et al, J. Cryst. Growth., **386**, 190 (2014).
- (2) E. Chikoidze et al., J. Cryst. Growth Des., **20**, 2535 (2020).