ゾルーゲル合成 $ZnGa_2O_4$ 膜の発光特性に前駆体の pH が及ぼす影響

Effect of precursor pH on luminescence properties of sol-gel synthesized $ZnGa_2O_4$ films

電機大理工 [1]，物材機構 [2]
○(B)相場 康平 [1]，深作 和寿 [1]，中根 茂行 [2]，大越 康晴 [1]，名嘉 節 [2]，石井 聡 [1]
Tokyo Denki Univ. [1], NIMS[2]
°Kouhei Aiba[1], Kazutoshi Fukasaku[1], Takayuki Nakane[2], Yasuharu Ohgoe[1],
Takashi Naka[2], Satoshi Ishii[1], E-mail: s.ishii@mail.dendai.ac.jp

【はじめに】　スピネル型酸化物 $ZnGa_2O_4$（以下，ZGO）は 4.8 eV 以上のワイドバンドギャップを有することから，ソーラーブラインド光を対象とした光電子デバイスへの応用が期待されている．これまでに我々のグループでは，水熱合成した ZGO ナノ粒子において，使用する前駆体水溶液の pH を低減すると原子欠損量が増加することを確認している [1]．こうした原子欠損は発光中心としてはたらくことから，本研究では pH を変化させた前駆体ゲルを用いてゾルーゲル法で ZGO 膜を作製し，発光特性を調査したので報告する．

【実験と結果】　実験では，はじめに原料として 5 mmol の $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ と $Ga_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ を 100 ml のエタノールに混合し 70 ℃で 2 時間撹拌した．続いて，これに 10 ml のエチレングリコールを混合し，さらに 2 時間撹拌することで前駆体ゲルを作製した．ゲルに NH_3 水溶液を滴下し，pH 値を 4.9，7.2，9.2 に調整した後，それぞれアセトンと IPA で超音波洗浄した合成石英基板の表面にスピンコートした（1000 rpm, 15 sec）．最後に電気管状炉を使用し，大気中で基板を熱処理（700 ℃，1h）することで ZGO 膜を形成した．得られた ZGO 膜において，構造特性を X 線回折（XRD），また発光特性をフォトルミネッセンス（PL）で評価した．

Fig. 1 に XRD スペクトルを示したように，全ての pH について ZGO のピークに加えて，ZnO ピークの一部を確認した．また，Fig. 2 に PL スペクトルを示したように，500 nm 付近の緑色領域に原子欠損に由来するブロードなピーク（Peak 1）と，700 nm 付近の赤色領域には遷移金属などの不純物イオンに由来する分裂したピーク（Peak 2）を観測した [2]．尚，ZnO からの発光は確認されなかった．前駆体の pH を高くすると Peak 1 は小さくなる一方で，逆に Peak 2 は大きくなった．この原因として高 pH で原子欠損は減少することから，励起エネルギーが不純物イオンに移動した可能性が考えられる [1,2]．本結果から，前駆体ゲルの pH 調整を介して ZGO 膜の発光色を制御することが期待できる．

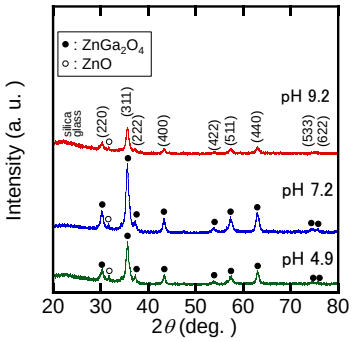

Fig. 1 XRD spectra of $ZnGa_2O_4$ films.

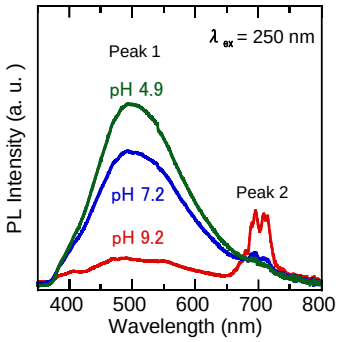

Fig. 2 PL emission spectra of $ZnGa_2O_4$ films.

[1] S. Ishii *et al.*, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **33** 15254 (2022).
[2] M. N. Silva *et al.*, ACS Appl. Nano Mater. **2** 6918 (2019).

謝辞：本研究の一部は東京電機大学総合研究所研究 Q21K-04 として実施された．