

課題番号	Q21K-04
課題名 (和文)	マイクロ波水熱成長させた酸化物薄膜の伝導キャリア制御
課題名 (英文)	Control of conduction carriers in microwave-assisted hydrothermally grown oxide thin films
研究代表者	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 理工学部, 理学系, 准教授 氏名 石井 聡
共同研究者	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 物質・材料研究機構, 機能材料研究拠点, 微粒子工学グループ, 首席研究員 氏名 名嘉 節
	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 氏名
	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 氏名
	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 氏名

#### 研究成果の概要 (和文)

水熱合成した  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  のナノ粒子をバインダーに混合し、これを石英基板の表面にスピコートし 500 °C ~800 °C で熱処理することで厚さ 5  $\mu\text{m}$  の  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  薄膜を作製した。波長 254 nm の紫外線照射に対して発生する光電流は、熱処理温度を高くすると増大した。原因として、熱処理温度が高くなるとエネルギーギャップが減少し伝導キャリア数が増加するとともに、結晶粒界における伝導キャリアの散乱が抑制された可能性が考えられる。本成果から、光デバイス応用において熱処理温度を用いた伝導キャリア数の制御が期待できる。

#### 研究成果の概要 (英文)

The  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  thin-films with 5  $\mu\text{m}$  thick were fabricated on quartz substrates by spin coating the mixture of hydrothermally synthesized  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  nanoparticles and binder and annealing those at 500-800 °C. The photocurrent generated by UV irradiation at a wavelength of 254 nm increased with annealing temperature. This may be due to an increase in the number of conduction carriers by a decrease in the energy gap, as well as to suppression of the scattering of conduction carriers at grain boundaries, as the annealing temperature increases. From above, it is expected that the number of conduction carriers can be controlled by using the annealing temperature in future applications of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  to optical devices.

## 1. 研究開始当初の背景

PC やテレビ, スマートフォンといったあらゆる電子機器の操作パネルでは, カラーディスプレイは欠かせない要素のひとつとなっている. これまでに, 高精細・省電力を目的としたディスプレイ開発が進められ, 一部は実用化されている. しかし, 現行のディスプレイで使用されている白色 LED の発光方式は, 短波長 LED と蛍光体を組み合わせ合わせたシングルチップ方式や, 異なる色の LED で構成するマルチチップ方式が主流である. こうした従来の白色 LED では, 蛍光体と LED にそれぞれ別の母材量を用いているため, 素子構造が複雑化し, 製造工程で排出される CO<sub>2</sub> による環境負荷や高コスト化が問題となっている.

これに対して ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (以下, ZGO) は, ワイドバンドギャップを有する半導体であり, 紫外光源への応用が可能である. さらに, 最近になって Ti をドーピングした ZGO で紫外励起による白色蛍光が報告された (M. K. Lee *et al.*, 2018). したがって, 白色 LED の蛍光体と励起用 LED の両方で ZGO は母材量として利用が期待できることから, ZGO を用いた白色蛍光体の研究が積極的に進められている.

しかしながら, 一方で ZGO を用いた紫外 LED の開発は進められていない. その理由として, 既に GaN を用いた LED が市場に普及していることがあげられる. しかし, 上で述べたように LED を単独の母材量で作製できるメリットを考慮すれば, ZGO で白色蛍光体に加えて新たに紫外 LED も開発する意義は大きい.

## 2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ本研究の目的は, ZGO を用いた白色蛍光体励起用の紫外 LED の実現を目指し, “マイクロ波水熱法を利用して ZGO 薄膜を作製し, 伝導キャリア数を制御すること”とした. 白色蛍光体だけでなく励起用の LED にも ZGO を用いることで, 構造を簡略化できるうえに鮮明で

高い発光効率を有する白色 LED が実現できる. 将来的には低コスト・低環境負荷での高精細・省電力ディスプレイの生産へ展開する.

## 3. 研究の方法

はじめに, 硫酸亜鉛水和物, 硫酸ガリウム水和物及び水酸化ナトリウムを混合した前駆体水溶液を使用し, ZGO ナノ粒子を 200 °C, 10 時間, 内部圧力 1.2 MPa で水熱合成した. 続いて, 生成物から抽出した粉末状の ZGO ナノ粒子を  $\alpha$ -テルピネオーネとエチルセルロースを混合して作製したバインダーに添加し, これをスピコート (5000 rpm, 30 s) で石英基板の表面に塗布した. 最後に電気炉を使用し大気中で基板を熱処理 (500~800 °C) することで薄膜を形成した. ナノ粒子の構造は透過型電子顕微鏡 (TEM) で評価し, 薄膜の構造特性は走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び X 線回折 (XRD) で評価した. 光学特性は紫外可視分光法 (UV-Vis) で光学吸収端を評価した. ナノ粒子の UV-Vis は, 拡散反射スペクトルを測定し, クベルカ-ミュンク変換して吸収係数を得た. 薄膜は透過率スペクトルを測定し, 吸収係数に変換した. また, 電気特性は図 1 に構造を示すように表面にくし型の Au 電極を作製し, UV 照射 (254 nm) に対する光電流と暗電流の電流-電圧特性 ( $I$ - $V$  特性) を測定することで, キャリア濃度の変化を評価した.

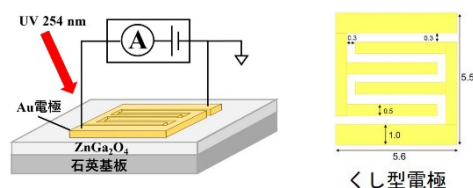


図 1 ZGO 薄膜の光電流測定とくし型電極.

#### 4. 研究成果

図 2 に水熱合成後に抽出した生成物の TEM 像を示した。直径が約 10 nm の微結晶状のナノ粒子が得られた。また、石英基板表面に作製した熱

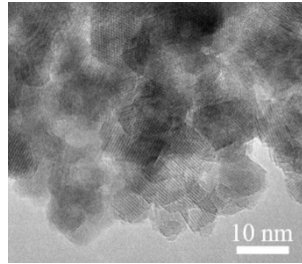


図 2 ZGO ナノ粒子の TEM 像。

処理後の薄膜の断面と表面の SEM 像をそれぞれ図 3 に示した。薄膜の膜厚は約 5 μm あり、熱処理温度が 500 °C と 800 °C の場合で表面構造に明確な違いはなく、ともにナノ粒子は凝集していることが分かった。

ナノ粒子と熱処理後の薄膜の XRD スペクトルを図 4 に示した。ナノ粒子と薄膜のスペクトルには ZGO のピークが観測されたことから、両方と

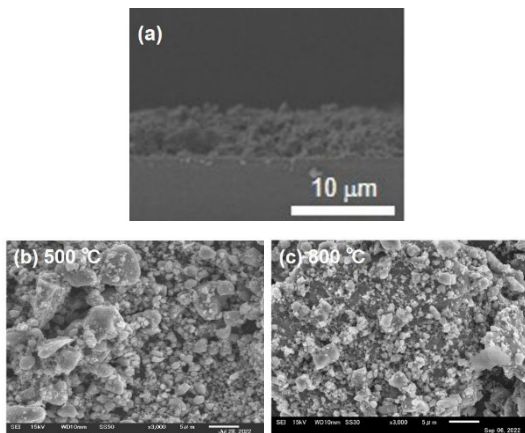


図 3 ZGO 薄膜の SEM 像。(a) 断面。(b) 500 °C の表面。(c) 800 °C の表面。

も ZGO であることを確認した。また、熱処理温度を上昇させていくと、薄膜は 800 °C まではナノ粒子の構造を維持するが、900 °C 以上になると ZnO が不純物相として析出した。そこで以下では、800 °C 以下で熱処理した単相の ZGO 薄膜について測定と解析を行った。XRD の(440)ピークから、下のシェラーの式

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

を用いて結晶子サイズを算出した。上式におい

て、 $t$  は結晶子サイズ、 $\lambda$  は X の波長 (1.5406 Å)、 $B$  は半値幅、 $\theta$  は回折角である。また、ブラッグの式

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2)$$

を用いて  $n = 1$  のときの格子面間隔  $d$  を求めた。その結果、図 5(a) に示すように結晶子サイズは熱処理温度が 500 °C から 800 °C に高くなると約 90 nm から約 170 nm に成長したのに対して、図 5 (b)

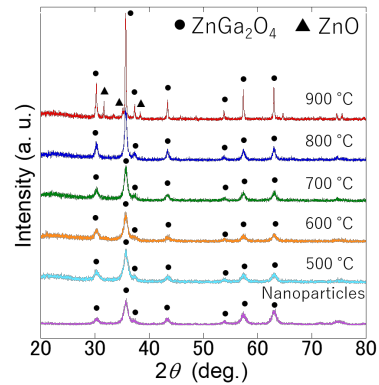


図 4 ZGO ナノ粒子と薄膜の XRD スペクトル。

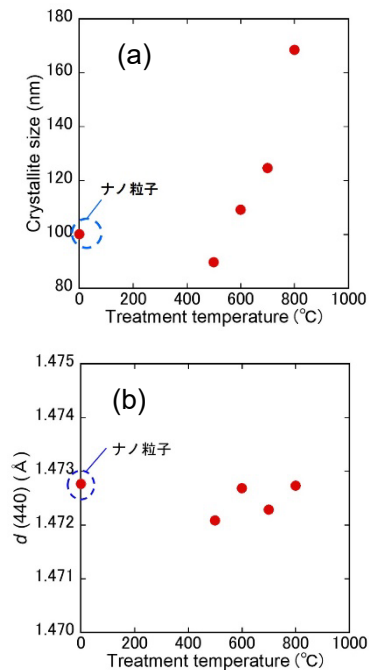


図 5 ZGO ナノ粒子と薄膜の(a) 結晶子サイズ、(b) (440)面の間隔。

に示したように面間隔はナノ粒子の状態から変化しなかった。このことから、熱処理で ZGO 薄膜のナノ粒子は粒成長するが、結晶構造は維持されることが分かった。

図 6 (a) に UV-Vis スペクトルから得た吸収係数を使用して Tauc プロットをした. 熱処理温度を上げていくと吸収端がナノ粒子のときからシフトすることを確認した. 挿入図に示すように, Tauc プロットの吸収端付近における外挿線とエネルギー軸との交点からエネルギーギャップ ( $E_g$ ) を求め, 図 6 (b) に熱処理温度に対してプロットし

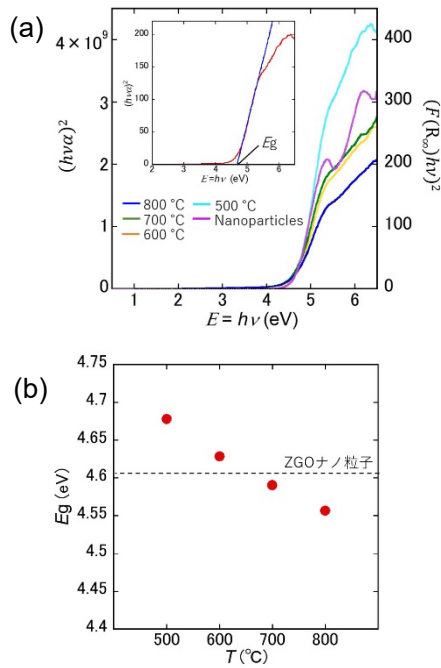


図 6 ZGO ナノ粒子と薄膜の(a) Tauc プロット, (b) エネルギーギャップ.

た. ナノ粒子と薄膜では吸収係数の算出方法が異なるため一概には比較できないが, 薄膜はおおよそナノ粒子の  $E_g$  を維持していると考えられる. 一方, 薄膜のみについて見れば, 熱処理で  $E_g$  は 500 °C の 4.67 eV から 800 °C では 4.55 eV へと減少することが分かった.

ZGO 薄膜の光電流 ( $I_p$ ) と暗電流 ( $I_D$ ) の  $I-V$  特性を図 7 (a) に示した. 254 nm の紫外線照射に対して暗電流と比較して大きな光電流が発生し, 紫外線励起による伝導キャリアの生成を確認した. 図 7(a) に光電流の暗電流に対する比 ( $I_p/I_D$ ) を示したように, 熱処理温度とともに  $I_p/I_D$  が増加した. この原因として, 熱処理温度を上げると  $E_g$  が減少するために [図 6 (b)], 励起キャリアの数が増加したことが考えられる. また, 薄膜において粒成長により結晶粒界が減少し, 粒界でのキャ

リア捕獲や散乱が抑制されたことが考えられる.

以上より, 本研究では水熱合成 ZGO ナノ粒子特有の大きな  $E_g$  を維持した薄膜の作製を実証できた. また, 薄膜化における熱処理温度により,  $E_g$  の変化を介して伝導キャリア数を増加できることが分かった. さらに, 結晶粒のサイズを調整することでも効果的に光電流の大きさが制御できる可能性を見出した. これらの成果は, 今後, 高効率な LED 材料の開発だけでなく, 波長が 250 nm 以下の短波長紫外線であるソーラーブラインド光を対象とした光センサへも応用展開が期待ができる.

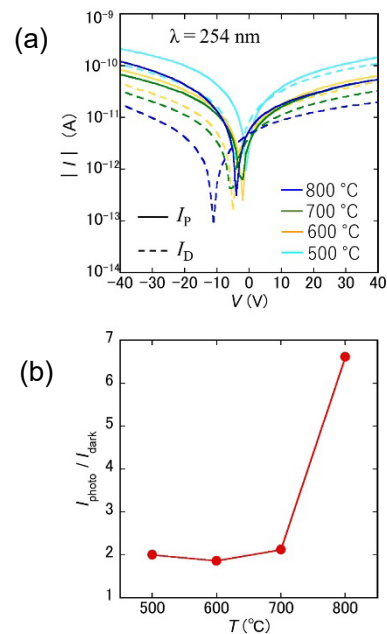


図 7 ZGO 薄膜の(a) 紫外線照射に対する  $I-V$  特性, (b)  $I_p/I_D$  と熱処理温度の関係.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① [S. Ishii](#), [S. Suzuki](#), [C. Kang](#), [M. Yoshida](#), [T. Nakane](#), [M. Nakayama](#), and [T. Naka](#) "Structural and optical properties of Zn-deficient  $ZnGa_2O_4$  nanoparticles hydrothermally synthesized at low temperature by rapid heating using microwaves" *J. Mater. Sci.: Mater. Electron* **33** 15254 (2022). 査読有

- ② T. Naka, T. Nakane, J. Valenta, H. Mamiya, S. Ishii, M. Nakayama, H. Abe, T. Togashi and T. Uchikoshi “Slow spin dynamics in a  $\text{CoM}_2\text{O}_4$  A-site spinel (M=Al, Ga, and Rh)” J. Phys. Commun. **6** 055001 (2022). 査読有

[学会発表] (計 5件)

- ① 深作 和寿, 相場 康平, 大越 康晴, 吉田 道之, 中根 茂行, 名嘉 節, 石井 聡 “水熱合成  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ナノ粒子を用いた薄膜の作製と評価”, 第70回応用物理学会春季学術講演会, 2022年, 3月, 上智大学.
- ② 相場 康平, 深作 和寿, 大越 康晴, 中根 茂行, 名嘉 節, 石井 聡 “ゾルーゲル合成  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  膜の発光特性に前駆体の pH が及ぼす影響”, 第70回応用物理学会春季学術講演会, 2022年, 3月, 上智大学.
- ③ Satoshi Ishii ”Effects on oxygen vacancies on physical properties in Zn-Ga spinel-type oxides”, The 2<sup>nd</sup> SLRI-TDU Symposium, November, 2022, Remote.
- ④ S. Ishii, K. Aiba, K. Fukasaku, Y. Ohgoe, T. Nakane, T. Naka “Synthesis and characteristics of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  polycrystalline films by sol-gel method using rapid heating”, Future Materials 2022, October, 2022, Remote.
- ⑤ 相場 康平, 深作 和寿, 中根 茂行, 名嘉 節, 石井 聡 “多結晶  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  膜のゾルーゲル法による作製と評価”, 第83回応用物理学会秋季学術講演会, 2022年, 9月, 東北大学.