

平成 27 年度

博士論文

白色LED用バナジン酸塩および $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$
蛍光体の作製と光学評価に関する研究

2016 年 5 月 6 日

埼玉大学大学院 理工学研究科 博士後期課程

(指導教官 鎌田 憲彦)

12DS052 李 廷廷

目次

1. 序論	1
2. 原理	3
2-1. 蛍光体の基礎	3
2-1-1. ルミネッセンスの基礎	3
2-1-2. 不純物原子の光吸収と発光	5
2-2. バンド間光学遷移率と光学遷移	8
2-2-1. 電磁場と電子の相互作用ハミルトニアン	8
2-2-2. 遷移の行列要素と選択則	8
2-2-3. 遷移確率	9
2-2-4. 基礎吸収、直接遷移と間接遷移	10
2-3. 半導体の不純物とルミネッセンス	13
2-3-1. 不純物に束縛された励起子の発光	13
2-3-2. 等電子トラップによる発光	14
2-3-3. ドナー・アクセプタペアの発光	14
2-4. 深い準位	16
2-4-1. 格子欠陥	16
2-4-2. 深い準位のキャリア統計	17
2-4-3. 深い準位の評価	18
2-5. 蛍光体の合成法と応用技術	20
2-5-1. 固相反応法（セラミックス法）	20
2-5-2. ゴル-ゲル法	21
3. 測定系	23
3-1. 結晶相 XRD の測定	23

3-2.	表面均一性 SEM の測定	24
3-3.	発光・励起スペクトルの測定.....	26
3-4.	PL 量子効率の測定.....	28
3-5.	熱ルミネッセンス (TL) の測定.....	29
3-6.	二波長励起フォトルミネッセンス (TWEPL) の測定	31
3-7.	時間分解フォトルミネッセンスの測定.....	33
4.	バナジン酸塩蛍光体	34
4-1.	Zn ₃ V ₂ O ₈ 、CsVO ₃ と Cs ₃ VO ₄ 蛍光体の概要.....	34
4-2.	実験手法.....	35
4-3.	結晶相、表面及び発光特性の評価.....	37
4-3-1.	Zn ₃ V ₂ O ₈ 、CsVO ₃ 、Cs ₃ VO ₄ 蛍光体の比較	37
4-3-2.	CsVO ₃ 、Cs ₃ VO ₄ 蛍光体.....	41
4-4.	Cs-V-O 系の熱ルミネッセンスの評価	48
4-4-1.	測定系	48
4-4-2.	考察.....	49
4-5.	Cs-V-O 系の二波長励起フォトルミネッセンスの評価.....	52
4-5-1.	測定系	52
4-5-2.	AGE 強度依存性.....	53
4-5-3.	BGE エネルギー依存性	54
4-5-4.	BGE 励起強度依存性.....	57
4-5-5.	考察.....	60
5.	Ba ₃ Si ₆ O ₁₂ N ₂ :Eu ²⁺ (BSON) 蛍光体	61
5-1.	実験手法.....	61
5-1-1.	BSON 蛍光体の作製	61
5-2.	結晶相、表面及び発光特性の評価.....	62

5-2-1. 結晶構造.....	62
5-2-2. 結晶相 XRD.....	63
5-2-3. 表面均一性 SEM.....	64
5-2-4. 発光特性 PL と PLE.....	65
5-2-5. PL 強度の温度依存性.....	67
5-3. 熱ルミネッセンスの評価.....	69
5-3-1. 測定系.....	69
5-3-2. 考察 (熱ルミネッセンスの結果).....	70
5-4. 二波長励起フォトルミネッセンスの評価.....	82
5-4-1. 測定系.....	82
5-4-2. 考察.....	84
5-4-2-1 AGE 励起光源 5.59eV と 3.31eV を用いて非発光再結合準位の評価.....	84
5-4-2-2 室温でサンプル A と B の TWEPL 結果と比較.....	85
5-4-2-3 10K と室温時のサンプル B の TWEPL 結果と比較.....	99
5-4-2-4 10K と室温時のサンプル A の AGE 照射時間依存性の検討.....	105
5-4-2-5 時分解 PL 測定.....	107
6. 結論.....	110
6-1. バナジン酸塩蛍光体.....	110
6-2. BSON 蛍光体.....	111
謝辞.....	112
参考文献.....	113
研究業績.....	116
付録.....	118
補足結果.....	120

1. 序論

白色 LED ランプは従来の光源と比較して、小型・軽量、長寿命で手間がかからず低ランニングコスト、水銀を使用しないため環境にやさしいといった利点を持つ。このため白熱電球に変わり低消費電力、長寿命を実現する照明として急速に普及しており、蛍光体を青色 LED で励起するタイプの白色 LED ランプは今後も主流となると考えられる。LED 用の蛍光体では、長期信頼性、演色性の向上が実用化へ向けた重要な課題となっている。

本研究では、高効率、高信頼な上に比較的低温で作製可能であり、幅広い発光スペクトルのセシウムバナジウム酸塩白色蛍光体と、青色 LED で励起可能、狭帯域の緑色で高効率発光、優れた温度特性、高信頼性の $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ (BSON)緑蛍光体の 2 材料系に着目し、結晶成長時に生じる欠陥準位に対して主に二波長励起フォトルミネッセンス (TWEPL) による評価を行ってきた。

TWEPL 法は通常の励起 (AGE: Above-Gap Excitation) 光に加えて、バンドギャップより低いエネルギーの励起 (BGE: Below-Gap Excitation) 光を同時に照射したときの PL 強度の変化を測定する方法である。BGE 光は結晶内に生じた非発光再結合準位を励起し、バンド間の発光過程に影響を及ぼす。すなわち、BGE 光による PL 強度の変化を測定することで、バンド間に存在する欠陥を評価できる。光を利用するため、試料構造によらず非破壊・非接触でのエネルギー分布測定、ウエハからデバイスまでの一貫評価が可能である。

研究内容は 2 部分に大別され、まず第一部分は、 $\text{ZnO}-\text{NH}_4\text{VO}_3$ 系に続き、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3-\text{NH}_4\text{VO}_3$ 系から高温で酸化物を溶かす溶融法、および金属可溶性塩もしくは無機物を加水分解または縮重合反応させるゾル-ゲル法という二つの作製方法で目標の Cs_3VO_4 、 CsVO_3 蛍光体を作製した。

得られた試料を X 線回折 (XRD)、フォトルミネッセンス (PL)、PL 励起スペクトル (PLE)、PL 量子収率測定装置、SEM により評価し、その作製プロセス依存性を調べた。また、熱ルミネッセンスで捕獲準位を検出することにより、熱エネルギーを計算した。最後に二波長フォトルミネッセンス法で非発光再結合準位を調べた。

第一部分の研究結果として、まず、それぞれの単純な結晶相の最適な作製条件を明解に示した。約 300nm の発光波長範囲、75%、90%を超えた量子効率の結果から、作製した Cs-V-O 系の CsVO_3 、 Cs_3VO_4 蛍光体が LED 照明用に利用できる可能性が得られた。又は、 CsVO_3 、 Cs_3VO_4 の TL が現れ、 Cs_3VO_4 は CsVO_3 より捕獲準位が少なく、それぞれの活性化エネルギーが低かった。この傾向は内部量子効率の結果に一致することがわかった。両方とも、BGE 効果が現れませんでした。このことから、バナジウム酸塩系の蛍光体について、発光効率への影響因子が結晶中の非発光再結合準位ではない、捕獲準位、作製条件などと結論した。

第二部分では、三菱化学開発グループとの共同研究であり、 BaCO_3 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O 原料を粉碎混合し、固相反応法で空気中と還元雰囲気下で焼結した $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ (BSON) 蛍光体の二つのサンプルを A (内部量子効率 83.4%)、B (内部量子効率 78.3%) として用い

た。熱ルミネッセンス法で、少なくとも四つの捕獲準位を検出し、それぞれに対応した熱活性化エネルギーを算出した。

これらサンプル A、B にバンドギャップよりも高エネルギーの励起光 (AGE, $h\nu_A > E_g$) と共に低エネルギーの励起光 (BGE, $h\nu_B < E_g$) を断続照射し、得られる PL 強度の変化 (BGE 効果) を観測した。BSON 蛍光体の BGE 効果は定常的な成分と過渡的な成分とに分けられ、非発光再結合準位の密度が 1.77eV (700nm) に分布していることがわかった。BSON 母体励起できる 5.59eV のエキシマランプと Eu^{2+} 励起できる 3.31eV の紫外 LED を、BGE 光源として波長 650~1000nm のハロゲン分光出力を利用させ、BGE 効果が主にトラップ準位と非発光再結合 (NRR) 準位により発生され、そしてこれらの欠陥準位が主に 3.31eV と 5.59eV 間に存在していることがわかった。次に、5.59eV の AGE 光源の照射時間依存性 (室温と 10K) の結果により、明らかに検出された定常成分の BGE 効果がトラップ準位より非発光再結合準位からの影響が大きい、一方で、過渡成分の BGE 効果が主にトラップ準位に決められることがわかった。以上より、初めて、二波長励起フォトルミネッセンス法で BSON 蛍光体の欠陥準位 (トラップ準位と NRR 準位) を検出して、定量評価ができた。

2. 原理

2-1. 蛍光体の基礎

蛍光体という言葉はルミネッセンスを示す物質の意味であるが、実際には粉末状あるいは薄膜状のもので、応用を目的として研究開発されたものを意味して使われることが多い。普通は光をあてると発光することを指すが、従来は光を取り去ると直ちに消滅するものを蛍光、発光がそのまま持続するものを燐光と言う。

2-1-1. ルミネッセンスの基礎^[1-4]

(1) 結晶の光吸収と反射

蛍光体の多くは、母体である透明な微結晶中に付活剤と呼ばれる微量な不純物が分散している。母体となる物質（結晶）の大部分は、ほぼ透明な絶縁物であり、非磁性的である。このような媒質の光吸収や反射は、その光学定数を使って表現できる。

(a) 光学定数

光学定数等方性の媒質中を伝わる光を平面電磁波で表すと、その電界の強さ E と磁界の強さ H 波次式で表される。

$$\left. \begin{aligned} E &= E_0 \exp\{i(\omega t - \kappa \cdot r)\} \\ H &= H_0 \exp\{i(\omega t - \kappa \cdot r)\} \end{aligned} \right\} \quad (2.1-1)$$

ただし、 ω は角周波数であり、振動数を ν とすると $\omega = 2\pi\nu$ である。 κ は波数ベクトル、 r は位置ベクトルである。この時、光の速さ \bar{v} と波長 λ は

$$\bar{v} = \frac{\omega}{|\kappa|}, \lambda = \frac{2\pi}{|\kappa|} \quad (2.1-2)$$

である。

一方、媒質の誘電率を ϵ 、透磁率を μ 、電気伝導度を σ とすると、Maxwell の式から次の関係が得られる。

$$\left. \begin{aligned} \nabla^2 E &= \sigma\mu\dot{E} + \epsilon\mu\ddot{E} \\ \nabla^2 H &= \sigma\mu\dot{H} + \epsilon\mu\ddot{H} \end{aligned} \right\} \quad (2.1-3)$$

式 (2.1-1) から式 (2.1-3) を満足するためには

$$|\kappa| = \left(\epsilon - \frac{i\sigma}{\omega}\right)^{1/2} \mu^{1/2} \omega = (\bar{\epsilon}\mu)^{1/2} \omega \quad (2.1-4)$$

でなければならない、ここに

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_1 - i\epsilon_2 = \epsilon - i\frac{\sigma}{\omega} \quad (2.1-5)$$

は複素誘電率と呼ばれる。

同様に、複素屈折率 \bar{n} を

$$\bar{n} = n - i\chi = \frac{c_0}{\bar{v}} \quad (2.1-6)$$

と定義すると、式 (2.1.4)、(2.1.2) から次の関係式が成立する。

$$\bar{v} = \frac{c_0}{\bar{n}} = (\bar{\epsilon}\mu)^{-1/2} \quad (2.1-7)$$

従って、真空中 ($\bar{n} = 1$) の光速は $c_0 = (\epsilon_0\mu_0)^{-1/2}$ である。 $\sigma = 0$ の場合、式 (2.1-5)、(2.1-6)、(2.1-7) により、 $\bar{\epsilon}$ 、 \bar{n} はそれぞれ実数の誘電率 ϵ と幾何光学における屈折率 (refractive index) n に等しく、それらの間には

$$n = \frac{c_0}{v} = \left(\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0} \right)^{1/2} = (x_e x_m)^{1/2} \quad (2.1-8)$$

の関係が成り立つ。ただし、 $x_e (= \epsilon/\epsilon_0)$ 、 $x_m (= \mu/\mu_0)$ はそれぞれの比誘電率、比透磁率である。

光学定数は n 、 κ ともに光の振動数 ω の関数であり、この関係を分散 (dispersion) と呼んでいる。物質の分散を求めるには、広い波長範囲にわたって、その物質の反射率または透過率を測定し、これに Kramers-Kronig 解析法を適用する。

(2) 吸収係数

媒質中を伝搬する光の強度 I が吸収によって減衰する様子は Lambert (Lambert-Beer) の法則によって次式で表される。

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (2.1-9)$$

ただし、 x は通過距離、 $\alpha [\text{cm}^{-1}]$ は吸収係数である。

吸収強度の表現法には次のように種々のものがある。

- ① 吸収係数 (absorption coefficient) : $\alpha = -(1/x) \log_e (I/I_0)$ [cm^{-1}]
- ② 吸収率 (absorptivity) : $100 \times (I_0 - I)/I_0$ [%]
- ③ 吸光度 (absorbance) : $A = -\log_{10} (I/I_0)$
- ④ 光学密度 (optical density, absorbance) : $\beta = \alpha/C$ 、 C は溶質のモル濃度
- ⑤ 吸収断面積 (absorption cross-section) : $\sigma = \frac{\alpha}{N}$ [cm^2]、 N は吸収中心の濃度個 [cm^{-3}]

(3) 反射率と透過率

平滑な結晶の表面に垂直に光が入射する時。入射する光と表面で反射される光の強度の割合を与える垂直反射率 R_0 は、その結晶の光学定数 n 、 x を用いると、次の式で表される。

$$R_0 = \frac{(n-1)^2 + x^2}{(n+1)^2 + x^2} \quad (2.1-10)$$

2-1-2. 不純物原子の光吸収と発光^[1, 5-8]

固体の発光現象には温度輻射とルミネッセンスがある。前者が高温に熱励起された物質全体の発光であるのに対し、ルミネッセンスでは物質そのものは低い温度にあり、その中の不純物原子や格子欠陥を中心とする局所的な一部分だけ励起状態となり、これが緩和する際に発光する。この時、その発光に関係する局所的部分を発光中心と呼ぶ。蛍光体では、付活剤として故意に添加した微量の不純物原子が効率の高い発光中心を形成していることが多い。

このような不純物原子による発光や光吸収について述べる。

(1) 調和振動子

原子内の電子系による光の吸収やルミネッセンスを考えるのに最も単純なモデルは調和振動子である。Fig. 2-2-1 に示したように、固定した電荷 (+e) の核を中心にして、クーロン力によって束縛されながら x 軸上を単振動している 1 個の電子を考える。

古典力学では、この振動子の双極子モーメントは、その固有角周波数を ω_0 として

$$M = ex = M_0 \exp(i\omega_0 t) \quad (2.2-1)$$

である。一方、電磁気学によれば、このような振動する電気双極子は電磁波を放射し、毎秒当りの放射エネルギーは $(\omega_0^4 / 12\pi\epsilon_0 c^3) M_0^2$ である。したがって、この振動子は毎秒当りに

$$A_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{2e^2\omega_0^2}{3mc^3} \quad (2.2-2)$$

の割合でそのエネルギーを失う。波長 600nm ($\epsilon_0 = 3 \times 10^{15} \text{s}^{-1}$) の光を放射する振動子について上式から輻射寿命を求めると、 $\tau \approx 10^{-8} \text{s}$ である。また、この双極子放射の方位分布は Fig. 2.1.2-1 のようになる。

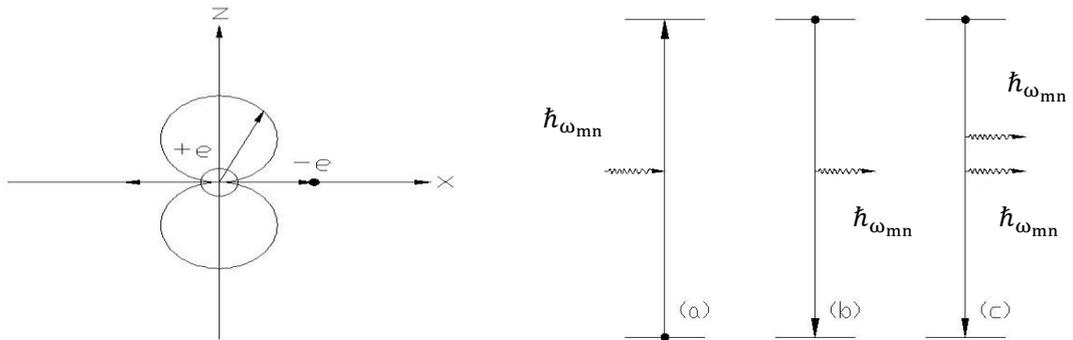


Fig. 2-1-2-1 調和振動子による双極子放射の方位分布 (左)

Fig. 2-1-2-2 吸収(a)、自然放出(b)、誘導放出(c) (右)

(2) 電子遷移

量子力学によれば、原子や分子などのなかに局在化した状態にある電子が持っているエネルギーは Fig. 2.1.2-2 に示したように離散的な値である。したがって、原子や分子の光吸収、光放出の過程は、その中の二つの電子状態 m と n の間の瞬間的な遷移とみなされる。その遷移 $m \leftrightarrow n$ に際して吸収あるいは放出される光子は、次式のエネルギーを持つ。

$$\hbar\omega_{mn} = E_m - E_n \quad (2.2-3)$$

ただし、 E_m 、 E_n ($E_m > E_n$) は遷移の初状態と終状態のエネルギーであり、 ω_{mn} ($= 2\pi\nu_{mn}$) は光の角周波数である。

光放出の過程には、Fig. 2-1-2-2 に示した二つ機構 (b)、(b) があり、それぞれ自然放出、誘導放出と呼ばれる。誘導放出は光吸収 (a) と同じく入射光によって遷移が誘起される光放出であり、レーザーはこれを利用したものである。

光吸収、光放出の強度は毎秒原子 1 個あたりに遷移が起こる確率によって表される。

(3) 光放出、光放出の強度

光の強度は、通常その進行方向に直交する面積を毎秒当り通過するエネルギーで表す。したがって、自然放出による発光強度、すなわち単位時間あたりに 1 個の原子が放出する光強度は次式で与えられる。

$$I(\omega_{mn}) = \hbar\omega_{mn}A_{m \rightarrow n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{4\omega_{mn}^4}{3c^3} |M_{nm}|^2 \quad (2.2-4)$$

ここで、 M_{nm} は遷移 (双極子) モーメントである。

個々の原子の発光や吸収の強さを表すには、光強度や遷移確率よりも、観測値と直接に関係づけることのできる輻射寿命や吸収断面積等を用いることが多い。

(4) 結晶中の原子

原子が不純物中心として媒質中にある時には、原子に作用する光の電場は媒質を構成している原子の分極の効果により真空中とは異なったものとなり、光速も真空中の $1/n$ となる、この媒質の分極効果により原子の輻射寿命や断面積は真空中に孤立している時と異なる。例えば、立方晶の結晶が媒質である場合、輻射寿命や吸収断面積は次のように表される。

$$\tau_{mn}^{-1} = \frac{n(n^2+2)^2}{9} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{2e^2\omega_{mn}^2}{mc^3} f_{mn} \quad (2.2-5)$$

$$\sigma_{nm} = \frac{(n^2+2)^2}{9n} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{2\pi^2e^2}{mc} f_{mn} \quad (2.2-6)$$

ここで f_{mn} は振動子強度 (oscillator strength) である。

(5) 禁制遷移

遷移の始状態 n と終状態 m の組合せによっては双極子遷移モーメント M_{nm} がゼロとなる。電気双極子 (E_1) 遷移の確率がこのような場合、その 2 準位間は禁制遷移であるといわれる。遷移金属元素の d 電子準位間の遷移 ($d-d$ 遷移) や希土類元素の f 電子準位間の遷移 ($f-f$) は禁制遷移である。しかしながら、禁制遷移と言ってもそれらの状態間に光吸収や放出が全く起こらないということではなく、双極子より高次の相互作用、遷移 (例えば磁気双極子遷移、電子四重極子遷移等) は可能である。

実際の結晶中の不純物原子の禁制遷移による吸収や発光は、結晶場の影響によってある程度許容されるようになった電気双極子や磁気双極子遷移によるものであって、四重極子遷移 (E_2) による例は知られていない。 E_1 遷移による輻射寿命は $\sim 10^{-3}$ s のオーダーである。

2-2. バンド間光学遷移率と光学遷移^[1, 5, 9-11]

価電子帯にある電子は光子のエネルギーを得て伝導帯の空き準位へ遷移することができる。このような遷移をバンド間光学遷移と呼ぶ。バンド間光学遷移は光吸収や発光などが関与する半導体の光機能を支配する重要な現象である。また、吸収係数などの観測量から光学遷移を詳細に解析することにより半導体のバンド構造についての情報を得ることができる。バンド間光学遷移の確率はフェルミの黄金律から計算され、そこから遷移確率とともに選択則も読み取ることができる。また、バンド間光学遷移には、同じ波数をもつ状態間で遷移が起こる直接遷移と、始状態と終状態の波数が異なる間接遷移がある。

2-2-1. 電磁場と電子の相互作用ハミルトニアン

バンド間光学遷移の確率は摂動論に基づいて与えられる。ここではまず摂動計算に用いられる光と電子の相互作用ハミルトニアンを与える。電磁場が存在する場合の一電子のハミルトニアンは

$$H = (1/m) [p + (e/c)A]^2 + V(r) \quad (2.2-1)$$

と表される。ただし、 p は電子の運動量演算子、 A は電磁場のベクトルポテンシャル、 $V(r)$ は結晶のポテンシャルである。Coulomb ゲージを採用すれば $\nabla \cdot A = 0$ であるため、 $A \cdot p = p \cdot A$ が成立する。この場合、電磁場と電子の相互作用ハミルトニアンは

$$H_{em} = (e/mc)A \cdot p = -(i\hbar e/mc)A \cdot \nabla \quad (2.2-2)$$

となる。電磁場

$$A = (1/2)\{A_0 \cdot e \cdot \exp(ik \cdot r - i\omega t) + c.c.\} \quad (2.2-3)$$

のように平面波 t すると、

$$H_{em} = -(ie\hbar/2mc)A_0\{\exp(iK \cdot r - i\omega t) + \exp(-iK \cdot r + i\omega t)\}e \cdot \nabla \quad (2.2-4)$$

と書くことができる。ただし、 A_0 はベクトルポテンシャルの振幅、 e は電界の方向を持つ単位ベクトル、 K は電磁場の波数ベクトルである。

2-2-2. 遷移の行列要素と選択則

式 (2.2-3) を摂動とすると波数 k' の価電子から波数 k'' の伝導電子への遷移の行列要素波次のように書ける。

$$\int \varphi_c^* H_{em} \varphi_v d\tau = -(ie\hbar A_0/2mc) \int \mu_c^*(k'', r) \{e \cdot \nabla \mu_v(k') + ie \cdot k' \mu_v(k', r)\} \exp(ik \cdot r - k' \cdot r + k'' \cdot r) \cdot r d\tau \quad (2.2-5)$$

ただし、価電子帯、伝導帯のバンド状態の波動関数 $\varphi_v(k, r)$ 、 $\varphi_c(k, r)$ をそれぞれ、

$$\begin{cases} \varphi_v(k, r) = \mu_v(k, r) \exp(ik \cdot r) \\ \varphi_c(k, r) = \mu_c(k, r) \exp(ik \cdot r) \end{cases} \quad (2.2-6)$$

なるブロッホ関数とした。式 2.2-6 に含まれる関数 $\mu_v(k, r)$ 、 $\mu_c(k, r)$ が結晶格子の周期性を持ち、また光の波長が格子間隔に比べ十分長いことに注意すれば、式 2.2-5 の積分から遷移が起きるための条件が

$$k' - k'' = k \quad (2.2-7)$$

であることがわかる。これは価電子帯の電子が光吸収することによって光の波数分だけ結晶運動量が増した状態へ遷移すること意味している。しかし通常、光の波数 k は電子の波数に比べ数桁小さく、式 2.2-7 の関係はほとんど

$$k' - k'' = 0 \quad (2.2-8)$$

であると考えてよい。すなわち、光吸収により価電子帯の電子は同じ結晶運動量をもつ伝導帯の状態に遷移する。このような遷移を直接遷移と呼ぶ。この条件を式 2.2-5 に当てはめると積分の第二項目は $k=0$ の条件では $\mu_v(k, r)$ 、 $\mu_c(k, r)$ の直交性より 0 となることがわかる。通常、積分の第一項目は $\mu_v(k, r)$ と $\mu_c(k, r)$ 異なる偶奇性をもつ時に有意な値をもち、この場合の遷移を許容遷移と呼ぶ。一方、これらの関数が同じ偶奇性を持つ場合には値をもたない。その場合、有限の波数状態におけるわずかな偶奇性のずれから生じる寄与や第二項目の寄与が問題になり、これらを直接禁制遷移と呼ぶ。

2-2-3. 遷移確率

一般に状態間の単位時間当たりの遷移確率は時間に依存した摂動理論によりフェルミの黄金律として与えられる。式(2.2-4)を摂動項とすると、入射電磁波によりバンド間の特定の準位の間で遷移が起こる単位時間当たりの確率はフェルミの黄金律により次のように与えられる。

$$W_{cv} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left(\frac{eA_0}{2mc} \right)^2 \left| \int \varphi_c^*(k', r) \exp(ik \cdot r) e \cdot p \varphi_v(k'', r) d\tau \right|^2 \delta(E_c(k') - E_v(k'') - \hbar\omega) \quad (2.2-9)$$

これに上で説明した選択則を当てはめると、

$$W_{cv} = (\pi e^2 A_0^2 / 2m^2 \hbar^2 c^2) |e p_{cv}|^2 \delta(E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega) \quad (2.2-10)$$

と書ける。ただし、

$$P_{cv} = -i\hbar \int \mu_c^*(k, r) \cdot \nabla \mu_v(k, r) d\tau \quad (2.2-11)$$

であり、積分は単位内で行うことを意味している。この表式は特定の二つの状態間の遷移確率を表しているが、観測量が反映する量は、同じエネルギー保存則を満たす、許されるあらゆる波数での遷移を加え合わせたものになる。このような全遷移割合は k 空間での単位体積当たりの状態密度を考慮して

$$W_{cv}^{all} = (\pi e^2 A_0^2 / 2m^2 \hbar^2 c^2) \int \frac{d^3k}{4\pi^3} |e \cdot p_{cv}|^2 \delta(E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega) \quad (2.2-12)$$

と表される。この量から観測量である吸収係数 α を導くことができる。 W_{cv}^{all} は単位体積当たりの遷移の割合を表すので、結晶面に垂直に光が入射した場合、距離 d の間に単位時間、単位面積当たり吸収される光子のエネルギーは $\hbar\omega_{cv} W_{cv}^{all}$ となる。ただし、 $\hbar\omega_{cv}$ は遷移に対応する光のエネルギーである。この量がエネルギー密度 $\epsilon E^2 / 4\pi$ に αd をかけたものに等しくなることから、

$$\alpha = 4\pi \hbar \omega_{cv} W_{cv}^{all} / \epsilon E^2 \quad (2.2-13)$$

の関係を得ることができる。ただし、 E は電場の振幅であり、 A_0 と関係つけられている。

2-2-4. 基礎吸収、直接遷移と間接遷移

結晶に光を照射すると、この光は透過したり、反射したり、結晶中で吸収されたりする。光が吸収されるのは、光子がエネルギーを結晶中の電子や格子に与えて消滅するからである。ところで、電子がエネルギーを光子からもらおうと、さらに高いエネルギー準位に上がるが、その確率はその結晶のエネルギー準位の状態に依存する。また、励起された電子は、光や格子振動の形でエネルギーを放出してもとの準位に戻る。

基礎吸収とは、結晶に入射した光が、価電子バンドの電子を伝導バンドに上げる過程をいう。簡単には、入射光のエネルギーが禁制バンドの幅（バンドキャップ）より小さいときは吸収が起こらずに透過するが、バンドキャップに達すると電子の励起が可能になり、さらにエネルギーが増加すると下式 (2.2-14) に従って増加する。すなわち、光子のエネルギーが $\hbar\omega_{cv} W_{cv}^{all}$ であるときの吸収係数 $\alpha(h\nu)$ は、電子が初めの状態にある電子密度を n_i 、移った後の状態の密度を n_f 、その間の遷移確率を p_{if} とすると

$$\alpha = A \sum p_{if} n_i n_f \quad (2.2-14)$$

で表される。またこのとき光子の運動量は格子の運動量に比べて非常に小さく、吸収にあたっては運動量の変化はないとみなせる。

さて、Fig. 2.2-1 に示すように、運動量 k の価電子バンドの電子が全て直上へ垂直に遷移する場合は直接遷移と呼ばれる。このとき吸収係数は

$$\alpha(\hbar\nu) = A^*(\hbar\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.2-15)$$

となる。ここで、 A^* は電子、正孔の有効質量などに関する定数である。これに対して、Fig 2.2-2 のようにエネルギーと運動量がともに変化する遷移を間接遷移と言う。光子は運動量を電子に与えることができないので、格子振動のエネルギー量子（フォノン）を放出または吸収する過程が同時に起こり、フォノンと電子の間に運動量のやり取りが起こることが必要である。したがって、その遷移確率は両過程の積で小さくなり、フォノンの吸収過程に対応する吸収係数は

$$\alpha_\alpha(\hbar\nu) = A(\hbar\nu - E_g + E_p)^2 \left(\exp \frac{E_p}{\kappa T} - 1 \right)^{-1} \quad (2.2-16)$$

で与えられる。

また、フォノンを放出する遷移での吸収係数は

$$\alpha_l(\hbar\nu) = A(\hbar\nu - E_g - E_p) \left\{ 1 - \exp \left(\frac{-E_p}{\kappa T} \right) \right\}^{-1} \quad (2.2-17)$$

となる。ここで、 E_p はフォノンのエネルギーである。

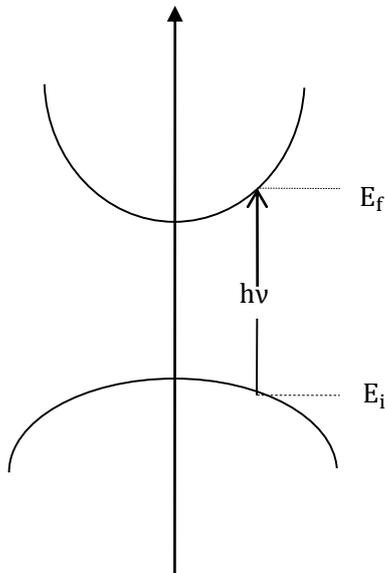


Fig. 2.2-1 直接遷移による光吸収

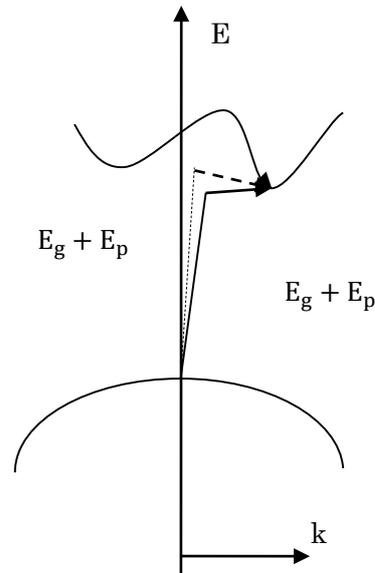


Fig. 2.2-2 間接遷移による光吸収

前節では価電子帯の電子が光を吸収して同じ波数をもつ伝導帯の準位へ遷移する直接光学遷移について説明した。その中でも式(2.2-11)に現れる行列要素 p_{cv} を通した遷移は双極子許容遷移と呼ばれる。許容遷移における吸収係数への寄与は通常、価電子帯と伝導帯の結合状態密度から評価される。遷移にかかわる状態の対称性が同等のものであるときにはこの行列要素が0に近い値をとり、この場合、式(2.2-5)の積分における第二項の寄与が問題になる。これは光の波数を0としたときには関数の直交性により0となるが、実際には光子は小さな波数をもつので厳密に0になるわけではない。この遷移は直接禁制遷移と呼ばれている。

一方、直接遷移の低エネルギー側に弱い吸収が現れることがある。このような吸収はフォノンが介在することにより波数 k の異なる状態への遷移が起こっていると考えると説明がつく。このような遷移は間接遷移と呼ばれ、通常電子と光の相互作用だけでなく、電子とフォノンの相互作用も加えた2次摂動により説明される。次は、結合状態密度を基礎にした直接遷移の解析と、2次摂動による間接遷移の理論を概説する。

式 (2.2-13) に式 (2.2-14) を代入し、 k 空間での体積積分を面積分に書きかえることにより間接遷移による吸収係数を次のように書き表すことができる。

$$\alpha = (4\pi^2 e^2 / \epsilon m^2 \hbar \omega) |e \cdot P_{cv}|^2 J_{cv} \quad (2.2-18)$$

ただし

$$J_{cv} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{S(E)} \frac{dS}{|\nabla_k \{E_c(k) - E_v(k)\}|} \quad (2.2-19)$$

である。式(2.2-19)は価電子帯と伝導帯の状態密度を同時に考えた量で、結合状態密度と呼ばれ、吸収係数をこの関数の特異点により解析することでバンドの情報を得ることができる。

2-3. 半導体の不純物とルミネッセンス^[1, 12-16]

半導体において、結晶格子中に不純物原子が入り込むと格子が歪み、結晶のエネルギー状態に変化が生じる。例えば、IV族の Si 中に As のような V 族の原子が置き換わると、この場合は最外殻にある電子が Si より一つ多いので、その余分の電子を放出しやすくなる。このような状態を作る不純物をドナーと言う。これに対し、Ga のようなIV族の原子が格子点に入った場合は最外殻にある電子が Si より少ないので、電子を取り込む傾向がある。このような状態を作る不純物をアクセプターという。さらに、ZnS、GaAs のような化合物半導体では、その構成原子の比が厳密に 1:1 にならない場合が多い、このとき、陽イオンが多いときには陰イオン空位がドナー、陰イオンが多いときには陽イオン空位がアクセプタとなる。

ドナーに捕れられている電子は比較的小さいエネルギーでドナー原子核の束縛から解放され、自由に動ける電子となる。すなわち、エネルギー状態では、伝導バンドのすぐ下の禁制バンド中にドナーのエネルギー準位ができると考えられる。同様に、アクセプタ準位については、価電子バンドのすぐ上にそのエネルギー準位ができる。半導体が n 形か p 形かによって、伝導バンドとアクセプタ準位間の遷移が強いのか、ドナーと価電子バンド間の発光が強いなどが分かる。

以下、不純物が関与する発光の中で重要なものを説明する。

2-3-1. 不純物に束縛された励起子の発光

励起子が不純物に束縛された状態は自由励起子を H 形とすると、励起子が中性ドナーやアクセプタに捕まった状態は H^+ 形の複合状態となる。これらの場合の束縛エネルギーは、電子と正孔の有効質量に依存するがドナーやアクセプタ準位のイオン化エネルギーの 1~3 割程度のエネルギーである。したがって、それらが再結合するときには自由励起子の発光に比べて低いエネルギーで発光し、しかもスペクトル幅が狭い。

束縛励起子は、状態密度が小さいために吸収や反射スペクトルで観測されることはほとんどなく、発光スペクトルにおいて明確に観測される。束縛励起子発光は、自由励起子発光よりも束縛エネルギーだけ低いエネルギー位置に観測される。結晶性がよくない場合は、束縛励起子発光の強度が、自由励起子発光の強度よりも圧倒的に大きくなる。なお、束縛励起子発光は、極低温で顕著に観測され、温度上昇にともなって束縛状態の解離が生じて発光が消光する。Fig. 2.3-1 に、MOVPE 成長 GaN 薄膜の発光スペクトルの温度依存性を示している。ここで、 X_A が A 自由励起子発光、 X_B が B 自由励起子発光であり（温度上昇にともない、熱分布により出現する） X_A の低エネルギー側に観測される D_0X と A_0X が束縛励起子発光である。図から、束縛励起子発光は、60K 近傍で熱的解離のために消失していることが分かる。

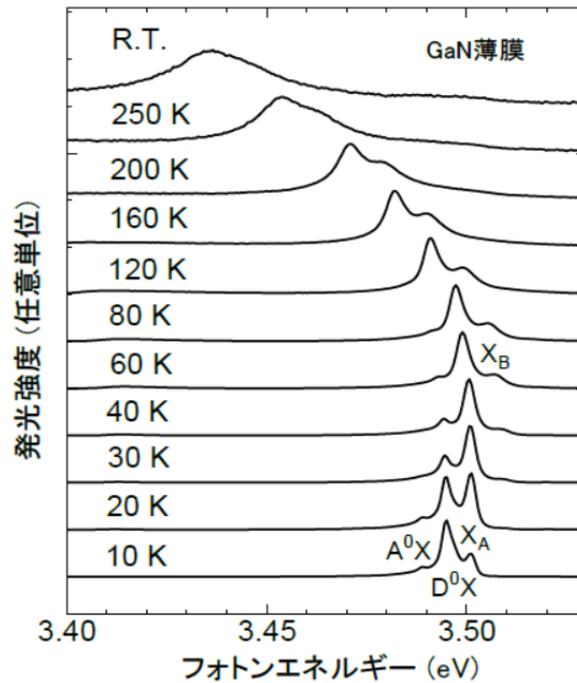


Fig. 2.3-1 MOVPE成長Ga_N薄膜の発光スペクトルの温度依存性

2-3-2. 等電子トラップによる発光

半導体結晶中にその構成元素と同じ電子配置を持つ元素を少量ドーピングして格子点を置換させると、母体元素との電子親和力の相違のために電子または正孔を引き付ける。これを等電子トラップと呼んでいる。

このような等電子トラップに電子がトラップされると、次いでクーロン力により正孔が引き付けられ、等電子トラップに束縛される。ドナーやアクセプタは遠距離形のクーロン力で電子や正孔を引き付けるのに対して、等電子トラップは電子親和力の差という短距離形力で電子または正孔を引き付ける。したがって、トラップされた電子や正孔の波動関数は空間では極めて局在化しているが、 k 空間では大きな広がりを持っている。等電子トラップによる発光は、発光の減衰中に発光ピークのシフトが見られない。この理由としては、やはり電子が電荷を持たない等電子トラップに捕えられており、クーロン力の影響が極めて少ないと改訳されている。

2-3-3. ドナー・アクセプタペアの発光

ドナーに捕えられた電子とアクセプタに捕えられた正孔との波動関数の重なり合いがあるとき、両者の輻射再結合によりドナー・アクセプタペア発光が見られ、この発光も特色のある性質を示す。このようなペアでは、電子と正孔はいろいろの距離を隔てて対を作るので、その再結合の際の発光エネルギー及び遷移確率はその距離 r に依存し、Fig. 2.3-2 のようになる。

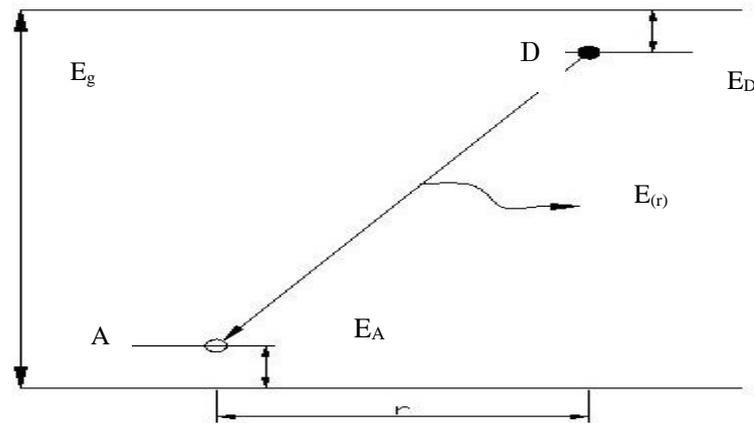


Fig. 2.3-2 ドナー・アクセプタペアの発光エネルギー

Fig. 2.3-2 に示すように、発光が始まる状態では電子はドナーD に、正孔はアクセプタ A にある。その状態のエネルギーは A の準位の位置を原点にとって表すと、 $E_i = E_g - (E_D + E_A)$ となる。E_D、E_Aは孤立した中性のドナー、アクセプタ準位の深さである。発光が終わった状態では、D には電子がなくなって+1 の有効電荷が残され、A には-1 の有効電荷が残される。両者間にはクーロン力が働くから、終状態のエネルギーは $E_f = -e^2/\epsilon_0 r$ と安定化される。ε₀は結晶の静的誘導電率である。従って、放出される発光のエネルギーE_(r)は

$$\begin{aligned} E_{(r)} &= E_i - E_f \\ &= E_g - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{\epsilon_0 r} \end{aligned} \quad (2.3-1)$$

となる。Rの取りうる値はとびとびであるので、低温でrが小さいときは発光線が分離でき、一連の鋭い発光線群として観測される。温度上昇ときに各発光線幅は広がって分離されなくなり、幅広い発光帯となる。

次に発光の遷移確率についてであるが、これは波動関数の重なりあいの2乗に比例する。水素類似のドナー、アクセプタの波動関数は、rの大きいところでは指数関数的に減衰する。したがってどちらかの波動関数の広がり他方に比べて大きいときにはそのボーア半径をr_Bとすると、遷移確率W_(r)は

$$W_{(r)} = W_0 \exp \frac{-2r}{r_B} \quad (2.3-2)$$

と表される。ここで、W₀は物質固有の定数である。

以上のことから、ドナー-アクセプタ間の距離rが小さいほど発光波長は短波長側になり、またその遷移確率は大きく、したがって減衰は早い、上述の分離されていない多数の発光線からなる幅広い発光体に対して、減衰中の時間分解スペクトルをとると、短波長側の発光が早く減衰ので、発光のピークは時間とともに長波長側にシフトする。一方、励起強度を増していくと、長波長側の発光の強度がしだいに飽和していくので、この場合は発光帯のピークは短波長側に移動する。

2-4. 深い準位^[17-20]

結晶内の欠陥や不純物の中には大きいイオン化エネルギーを持つ深い局在準位を作るものがある。このような深い準位では、一般に電子 - 格子相互作用が強く働き、これらは非発光中心となって発光効率を低下させ、欠陥の移動や増殖が起きて発光素子の劣化の原因となると考えられている。

2-4-1. 格子欠陥

結晶とは、原子または分子が規則正しく配列したものである。しかし、実際の結晶では、原子配列に必要な原子が不足したり、余計な原子が侵入したり、またずれが生じたりする。このように、原子配列に不完全な部分が生じることを欠陥準位という。

電気材料または電子材料においてその電気的特性を制御するために利用される。例えば高純度シリコン結晶に不純物としてヒ素を添加すると、ヒ素原子がシリコン原子を置き換えて異種原子となり、さらに伝導電子を放出して荷電要素となる。このような状態が n 型半導体である。またイオン結晶中の点欠陥は色中心になる。半導体中の格子欠陥は、捕獲準位や電子 - 正孔ペアの再結合中心になる。

格子欠陥の種類は以下のように分けられる。

(1) 点欠陥

点欠陥は空間的な繰り返しパターンを含まない格子欠陥である。点欠陥はそれぞれ熱平衡濃度を持っており、点欠陥を全く含まない結晶は存在しない。一般的に点欠陥には格子間原子、原子空孔、異種原子と電氣的欠陥であり、次のように結成される。

(a) 侵入形欠陥

格子点(原子が位置する点)ではないところに原子が入り込むことをいう。入り込んだ原子を格子間原子という(Fig. 2.4-1)。格子間原子は、格子点の隙間に割り込むので、原子半径の大きい原子は入りにくい。

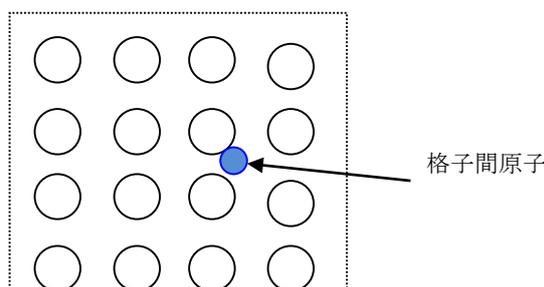


Fig. 2.4-1 侵入形欠陥

(b) 置換形欠陥

結晶のもととなる原子と異なる原子が、もとの原子の位置と置き換わってできることをいう。Fig. 2.4-2 の場合、二種類の原子からできている結晶内で、本来の格子点に位置する原子が片方の格子点の原子と置き換わった状態である。

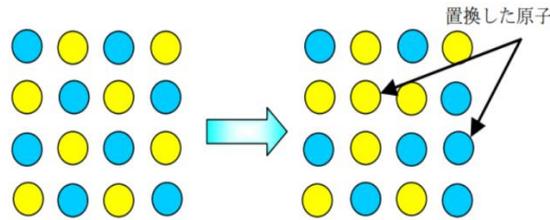


Fig. 2.4-2 置換形欠陥

(c) 空孔による欠陥

格子点の原子が欠けている場合、原子の欠けた格子点を空孔という。

- * アレンケル欠陥：格子点を抜けた原子が格子間原子となって、格子点ではないところに入り込む。この時、空孔と格子間原子とペアを作ることができる欠陥。
- * ショットキー欠陥：原子が格子点を離れ結晶表面に移動し、結晶内には空孔だけが存在してできる欠陥。

(2) 線欠陥：点欠陥が一次元的連続して配置したものである。

転位による欠陥：

結晶格子の原子配列のずれが線状になっている欠陥のことを、転位という。転位には刃状転位とせん転位の2種類がある。結晶に外力を加えると結晶は変形するが、外力がある値以上になると、外力を取り去っても元に戻らずに変形した状態が残る(塑性変形)。転位はこの塑性変形によって生じる。

(3) 面欠陥：点欠陥が二次元的に連続して配置したものである。

積層欠陥：

面心立方格子の場合、(111)面の重なり方がABCとなっている。このとき、ABC ABC ABC…の順序で積み重なって空間格子をつくっている。ABC BAB CAB…のように、順序が乱れることが生じる。このような面欠陥を積層欠陥という。

2-4-2. 深い準位のキャリア統計

深い準位はデバイスの特性を悪化させる。そのため、その振る舞いを定量的に把握する必要がある。一般にこうした深い準位の振る舞いはW. Shockley、W. T. Read、R. N. Hallらにより現象的に扱われている。これはSRH統計として知られる。

禁制帯内に一つの深い準位があり(そのエネルギー位置を E_t とする)、それが自由電子、正孔と相互作用している場合を考える。簡単に議論を進めるためこの準位は電子を一つ捕らえているか否かの二つの状態のみを考えることにする。そうすると、この深い準位、電子、正孔の相互作用は下に示すような4つの過程(a~d)に分離することができる。

- (a) 深い準位が空でありそこに伝導帯から電子が捕獲される。
- (b) 深い準位が電子で占有されておりその電子が伝導帯へ放出される。
- (c) 深い準位が電子で占有されておりその電子が価電子帯へ放出される。(価電子帯から

正孔が捕獲される。)

(d) 深い準位が空でありそこに価電子帯から電子が捕獲される。(準位が正孔で占有されておりその正孔が価電子帯へ放出される。)

以上4つの過程を以下のように定量的に表わす。過程(a)が起これば、伝導帯の電子密度 n は減少する。この電子密度の時間あたりの減少は、過程(a)の起こりやすさに比例する。その過程(a)の起こりやすさは、パウリの排他原理を考慮すれば注目する準位のうち空になるものの密度と伝導帯の密度に比例する。準位の密度を N_t 、電子占有関数を f_t 、 C_n を比例定数(電子の捕獲確率)とすれば、伝導帯電子密度 n の時間あたりの減少は次式で表わされる

$$-\frac{d}{dt}n = n \cdot C_n \cdot N_t \cdot (1 - f_t) \quad (2.4-1)$$

過程(b)は n を増加させる。その変化の割合は準位に捕獲されている電子密度に比例し、比例定数を e_n (電子の放出割合) とすれば、伝導帯電子密度 n の時間あたりの減少は次式で表わされる。

$$-\frac{d}{dt}n = \underbrace{n C_n N_t (1 - f_t)}_{\text{過程 (a)}} - \underbrace{e_n N_t f_t}_{\text{過程 (b)}} \quad (2.4-2)$$

過程(c)(d)は価電子帯の正孔密度 p の増減に影響を及ぼす。 C_p を正孔の捕獲確率、 e_p を正孔の放出割合とし、先と同様に正孔濃度 p の時間あたりの変化は次式となる。

$$-\frac{d}{dt}p = \underbrace{p C_p N_t f_t}_{\text{過程 (c)}} - \underbrace{e_p N_t (1 - f_t)}_{\text{過程 (d)}} \quad (2.4-3)$$

(3.1.2) (3.1.3) より、電子占有関数 f_t の時間変化は次のようになる

$$N_t \frac{d}{dt} f_t = -\frac{d}{dt}n + \frac{d}{dt}p \quad (2.4-4)$$

以上(2.4-2) (2.4-3) (2.4-4) の式をレート方程式と呼ぶ。 N_t 、 C_n 、 C_p 、 e_n 、 e_p は考えている準位固有の量である。この5つのパラメータが与えられれば、準位の性質は統計現象論的に記述される。また深い準位のエネルギー E_t も重要なパラメータである。

2-4-3. 深い準位の評価

深い準位が、①トラップ中心、②再結合中心、③発光中心と光吸収の中心、④補償中心として働く場合は、これを定量的に評価する必要がある。しかし、深い準位は一般的に局在状態に近く、電子-格子相互作用が強く働いており、深い準位に束縛されている電子や正孔は、熱的に励起されにくく、通常の伝導現象の測定を利用することができない。したがって、深

い準位の電氣的・光学的性質に評価には、電界、磁界、光照射、熱などの外力を加え、キャリアの捕獲・放出を引き起こし、これに伴う変化を測定することが基本となる。

深い準位の評価方法は、①中性領域を用いる方法と②pn 接合や Shottky 接合の空乏層を用いる接合法に大別される。①の方法は、光照射や加熱などによるキャリア密度の過渡的变化、または熱平衡状態からのずれを測定するもので、光導電効果 (Photoconductivity)、熱刺激電流 (Thermal Stimulated Current)、ホール効果、光ホール効果などがこれにあたる。しかし、半導体では熱平衡状態のキャリア密度が高いため、検出感度が低く、動的パラメータの測定制度には限界がある。

一方、②の接合法は空乏層の空間電荷を何らかの外部パラメータに対し変化させて測定するもので、この変化を接合容量や接合電流の変化として測定する方法 (接合容量法や接合電流法) である。これらの方法は、深い準位の濃度、エネルギー準位、キャリア捕獲断面積、光イオン化断面積などの値を正確に求めることができ、現在までに広く用いられている。中でも、フォトキャパシタンス法や DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) 法は深い準位の情報を豊富に得ることができ、代表的な測定法となっている。

一般に、深い準位は再結合パラメータにより評価される。このほか、深い準位の空間的な分布を知ることが評価の主目的と成ることがある。たとえば、エピタキシャル成長において基板の結晶からの欠陥や不純物原子の伝播、イオン注入後の熱処理に際しては不純物原子の外報散乱や表面からの汚染の程度が問題となる。このように、欠陥や不純物原子の深さ方向の濃度分布を知るには、ステップエッチングを行いながら深い準位測定を繰り返すのが一般的な方法である。しかし、この場合は試料を破壊することになる。

また、深い準位の origin の同定はその準位の光学的・電氣的評価と同じくらい重要である。しかし、一般に欠陥の origin を知るのは容易ではなく、その方法も、評価する結晶の素性をよく知った上で様々なパラメータを変えることによりデータを積み重ねていくしかない。

2-5. 蛍光体の合成法と応用技術

蛍光体は極わずかの例外を除き固相反応法及びゾル-ゲル法を含む焼結処理により合成されてきた。

2-5-1. 固相反応法（セラミックス法）^[21-22]

固相反応法は、酸化物、炭酸塩、硝酸塩などの粉末原料を所定の組成となるように秤量、混合した後、熱処理を行って原料を合成する方法である（Fig. 2.5-1）。生成物は一般にかなり焼結しているのので、適当な方法で粉碎し、さらに粗大粒子や微粒子を除くための分級を行う。通常市販されている数 μm の粒径をもつ粉末試薬を原料として用いる。

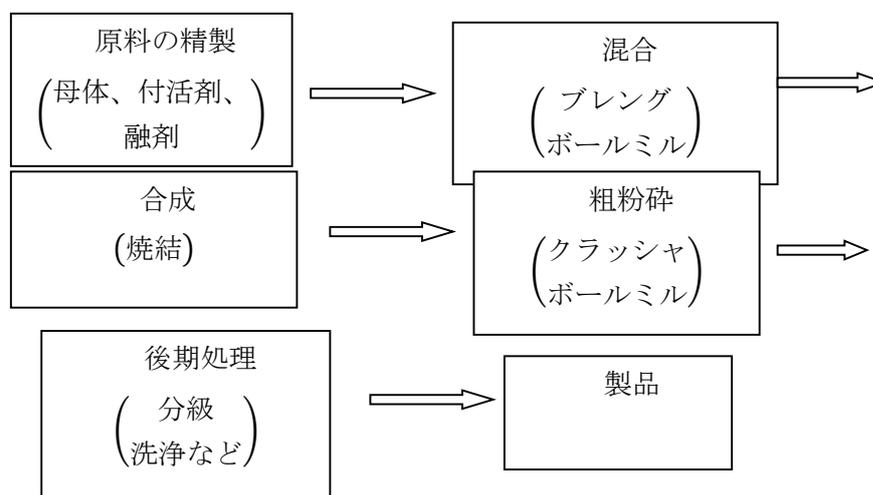


Fig. 2.5-1 固体反応法の主過程

原料には、大気中で安定であり、かつ熱処理によって容易に酸化物になるものを用いる。おもに単純酸化物を原料として用いることが多いが、アルカリ金属系のように空気中では酸化物が不安定な元素については、空気中で安定な炭酸塩や硝酸塩が原料として用いられる。また、希土類酸化物のように空気中の水蒸気を吸いやすいものなどは秤量前に試薬を熱処理しておく必要がある。

所定の組成となるように試料を秤量した後、乳鉢あるいはボールミルを用いて原料が十分に均質になるように混合します。一般的に混合は乾式、湿式法があるが混合性が良好な湿式混合を行うことが望ましいとされている。この混合された原料を一軸プレスあるいは静水圧プレスを用いて圧粉し、粉末同士の密着性をあげて成型体を作製する。この成型体を焼結して試料の合成を行う。

実験室では磁製るつぼが使用されることもあるが、工業的には石英るつぼまたは炭化ケ

イ素るつぼが用いられる。また、アルミン酸塩蛍光体のように特に高温で焼結されるものにはアルミナるつぼが必要である。

使用される炉は少量生産については箱形、また大量生産品についてはトンネル形連続炉である。

焼成は空気中で行える場合と還元を必要とする場合とがある。還元ガスとしては通常 H_2 を数%含む N_2 が使用される。 ZnS 系蛍光体では、母体である ZnS が空気中では、母体である ZnS が空気中では多少酸化されるので、少量の硫黄を加え、密着性の良いふたをかぶせて焼成する。また、共付活剤として Al を含む場合には、 Al が酸素と結合して Al_2O_3 にならないように弱還元性雰囲気にする必要がある。

焼結温度は母体により異なり、リン酸塩では $900\sim 1200^\circ C$ 、ケイ酸塩では $1000\sim 1300^\circ C$ 程度だが、アルミン酸塩では $1200\sim 1500^\circ C$ の高温を必要とする。また、相転移がある蛍光体 (ZnS 系、アルカリ土類オルソリン酸塩など) の場合は、高温形と低温形のいずれが要求されるかにより焼成温度が決定される。

一方固相反応の欠点としては、一般に高温を必要とすることである。これは大量のエネルギーの投入を必要し、さらに目的とする相化合物自体自体がそのような高温では不安定ないし分解する恐れがある。また、固相反応の際に小さな粒子の均一な混合を達成するには、反応物の徹底的な粉碎が必要である。最後、生成物の組成が均一でない場合が多いことである。

2-5-2. ゼル - ゲル法^[21, 23-25]

ゼル-ゲル法は、金属の有機および無機化合物の溶液をゲルとして固化し、ゲルの加熱によって酸化物の固体を合成する方法である。

ゼル-ゲル法 (Fig. 2.5-2) では、金属の有機および無機化合物の溶液から出発し、溶液中での化合物の加水分解・重合によって、溶液から金属酸化物または水酸化物の微粒子が溶解したゼルが形成される。さらに反応を進ませてゲル化し、形成された多孔質のゲルを加熱することで非晶質化 (ガラス) する。多結晶体を作製する場合も、初めに形成されるゲルは多くの場合は非晶質である。この非晶質を熱処理することによって多結晶体を作製できる。ゼル-ゲル法には次に示すように4つの特徴がある。

① 低温合成

ガラスを熔融法で形成する方法に比べて低温で合成できる。この利点は高温に弱い機能性有機分子をシリカガラス中に導入させることを可能にする。

② 高い均質性

溶液から出発するので、多成分系で原料が分子レベル、原子レベルで混合し、ガラスでは全体の均質性が向上する。そのため、全ての粒子で所望の組成を有するようになる。

③ 微粒子セラミックスの合成

微粒子で単分散性の原料をつくることができるので、粒径の揃った高性能な焼結体を作

製できる。

④ 生産効率の向上

機能性材料の合成に使用されている化学気相蒸着法やスパッタリングなどと比較して生産効率を高くできる。気相法では気相の微粒子がすべて成膜されることはなく、多くの微粒子が担体ガスとともに失われる。液相ではすべての原料が固体生成物となる可能性があるため、効率の向上が期待できる。

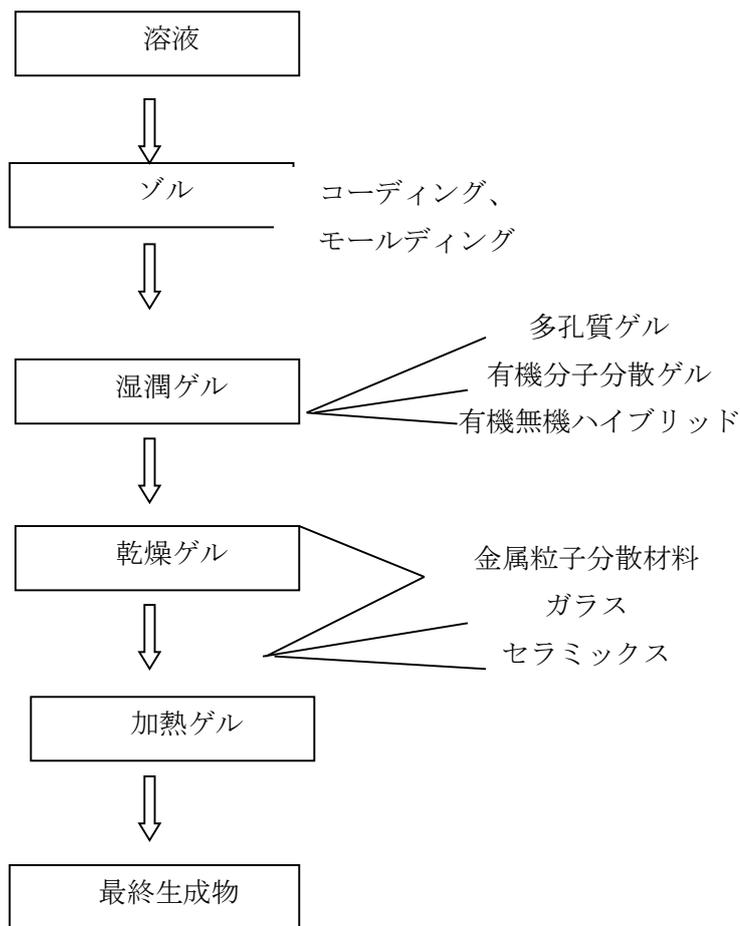


Fig. 2.5-2 ゼルーゲル過程

一方短所としてはコストが高い、所要時間が長い、そして、ゲルの中に大量の微孔が存在しているため、乾燥のとき、ガスや有機物が外に出やすい、さらに結晶表面も収縮し、亀裂が入りやすいといった点が挙げられる。

3. 測定系^[20, 26-27]

3-1. 結晶相 XRD の測定

作製試料の X 線回折測定にはリガク社製の Rigaku Rint Ultima を使用した。X 線は波の性質を持っている。波の性質で代表的なものに回折現象がある。回折は、波が物体の後ろ側に回り込む性質で、この装置は X 線の回折現象を利用した装置である。

原子が規則的に並んだ結晶に X 線が入射すると、特定の方向で強い X 線が観察される、回折現象を生じる。それは、A、B それぞれの位置で散乱される X 線の光路差が、X 線の波長の整数倍になっていると、波の位相が一致するため、波の振幅が大きくなることで説明される。

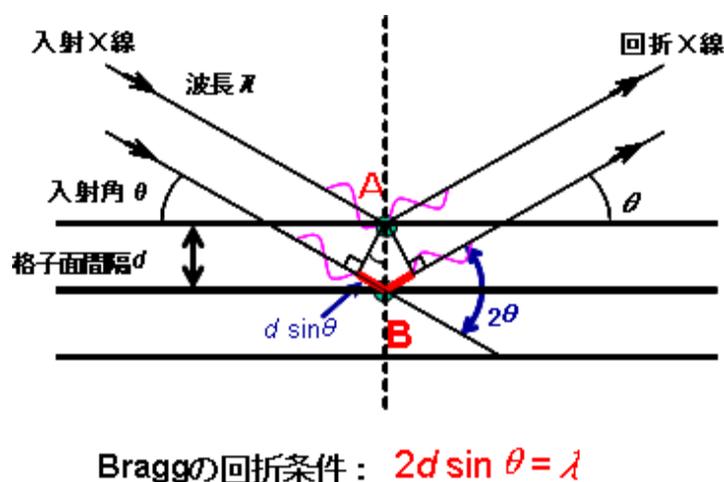


Fig 3.1-1 X 線回折原理

Fig 3.1-1 からわかるように、第 1 格子面で散乱される X 線と第 2 格子面で散乱される X 線の行路差は、 $2d \sin \theta$ になるため (d は格子面間隔)、この行路差が入射 X 線の波長 (λ) の整数 (n) 倍のときに波の位相が一致し、強い回折 X 線となる。 θ はブラッグ角 (Bragg angle)、 2θ (入射 X 線方向と回折 X 線方向とのなす角度) は回折角 (diffraction angle) という。即ち、 $2d \sin \theta = n\lambda$ これをブラッグの公式という。この公式からわかるように、既知波長 λ の入射 X 線を物質に入射し、回折角 2θ とその X 線強度を測定することによって、X 線回折プロファイル図形を得ることができ、回折ピークの角度 (2θ) から、物質の格子面間隔 d を知ることができる。物質はそれぞれに特有な規則性を持つ結晶をつくることから、X 線回折では化合物の種類を調べることができる。また、結晶の大きさ (結晶の秩序性)、材料中に存在する結晶の方位の分布状態 (結晶配向)、結晶に掛かる残留応力の評価を行うこともできる。

3-2. 表面均一性 SEM の測定

作製試料の表面構造を調べるために日立サイエンスシステムズ製の SEM (S-2400) を使用した。Fig 3.2-1 は装置概略図を示す。物質を見るときには、物質から反射してくる信号や試料を透過した信号を見る。顕微鏡には物質を見るために光を使う光学顕微鏡と、電子を使う電子顕微鏡がある。光よりも電子の方が試料に当てるビームを細かく絞ることができるので、電子顕微鏡は光学顕微鏡よりも細かく見ることができる。電顕微鏡は試料に電子を細かく絞ったビームを当てて試料を透過した電子や、反射した電子などを検出することで、試料表面の様子を調べる。

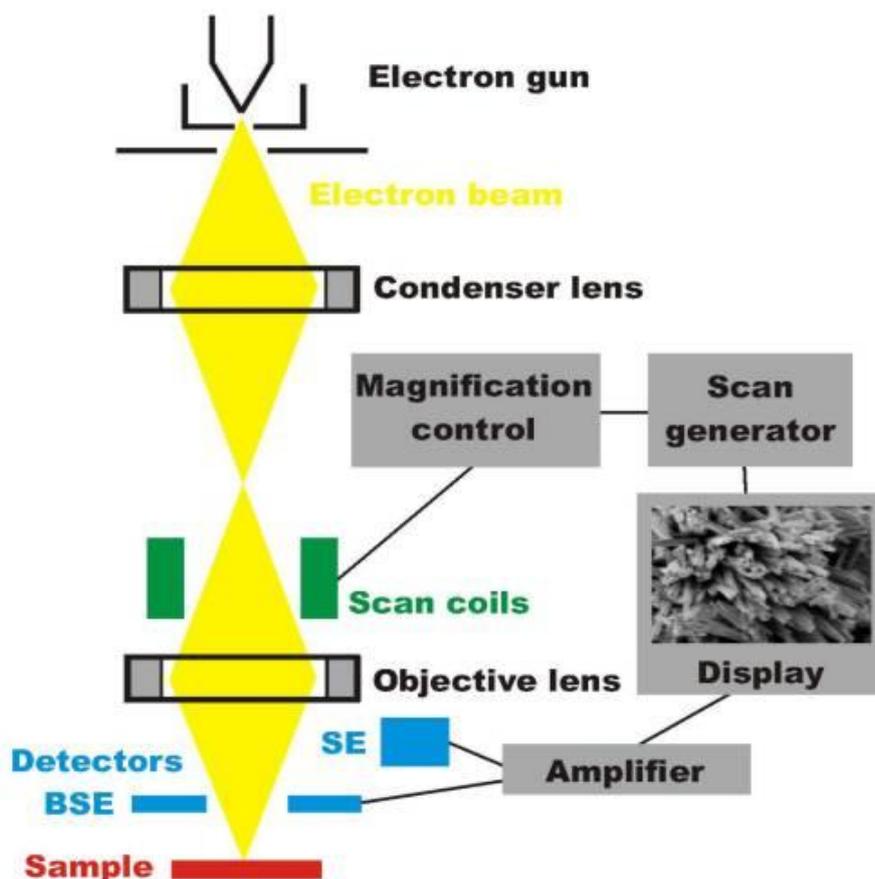


Fig 3.2-1 SEM の概略図

通常、SEM 観察においては電子線照射によって試料表面で発生した 2 次電子を検出するが、この 2 次電子増倍においてコントラストが発生することがある。2 次電子像のコントラスト発生の一因としては、試料表面の凹凸によるものがあげられる。これは m エッジ効果と呼ばれる現象によるものであり、試料表面の凹凸によって 2 次電子の放射効率が異なることによる。

試料表面の凹凸や組成以外にも二次電子像のコントラストを形成する要因が存在する。その一つが、試料表面の電位差に依存するものであり、所謂チャージアップによるもので

ある。例えば、有機材料や生体試料などの非電導性試料を観察するときに、照射された電子が蓄積し、試料表面が帯電する例などがあげられる。これが、試料からの二次電子の放出に影響を与え、異常なコントラストを示すことがある。これを避けるためには、試料表面に金属やカーボンなどの電導物質をコーティングするか、加速電圧を低くして試料が帯電しにくいようにする必要がある。ただし、半導体デバイスなどでは m 逆にこの電位差コントラストを利用して、デバイスの診断が行われる場合もある。

3-3. 発光・励起スペクトルの測定

発光 (Photoluminescence; PL)、励起 (Photoluminescence Excitation; PLE) スペクトル測定は蛍光分光光度計 (Horiba Jobin Yvon 社製 FluoroMax®-3) で行った。

測定の基本は励起光源により試料を励起し、試料の発光を分光器で分光し、適当な受光器で各波長に対応する光強度を求めることである。励起源のエネルギー分布を一定にして置き、試料の発光を波長走査して分光した結果を発光スペクトルという。逆に、発光スペクトルのある特定波長における光強度に着目し、その励起エネルギー依存性を観測したものが励起スペクトルである。測定系を Fig 3.3-1 に示す、150W キセノンアークランプを光源側分光器で半値幅 2.0nm に分光したものを励起光として用い、試料からの発光は分解能 1.0nm で分光後、光電子増倍管で検出した。

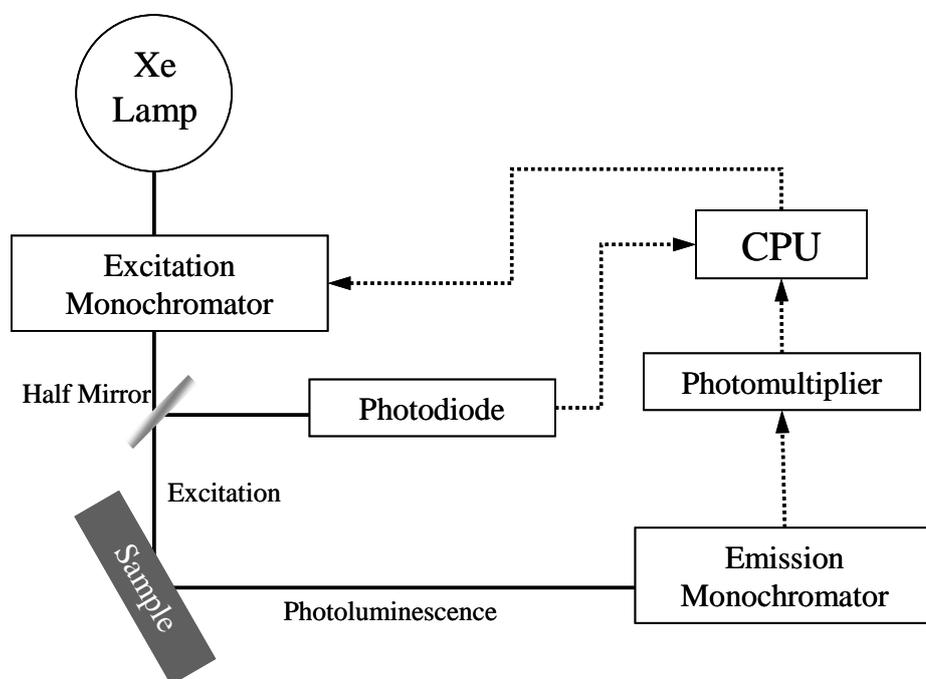


Fig 3.3-1 発光・励起スペクトルの測定系

この装置には励起側および発光側モノクロメーターに Czerny-Turner モノクロメーターが使用されている。この Czerny-Turner モノクロメーターは全体のスペクトル域で高い分解能を維持するため、また球面収差を最小限に抑えるために全反射光学系を使用している。モノクロメーターに必要な不可欠な部分として反射回折格子がある。回折格子の縦溝によって入射光は分光される。スペクトルは回折格子の回転によって得られ、それぞれの波長における強度値が記録される。

モノクロメーターそれぞれの入口と出口には、DataMax により制御された調節可能なスリットがある。励起側モノクロメーターのスリット幅は試料に当たる入射光線幅と定義さ

れている。発光側モノクロメーターのスリットは信号検出器によって記録された蛍光信号の強度を制御する。スリット幅を設定の違いにより、信号対スペクトル波長分解能の強度が変化する。スリット幅が大きくなれば、多くの光が試料と検出器に達するが分解能は低下してしまう。スリット幅が小さくなれば、高い波長分解能を得ることができるが信号強度が低下 S/N 比は劣化する。よって信号強度や必要な波長分解能に応じてスリットを設定することが重要になってくる。スリットはバンドパス単位（物理的スリット幅（mm））で設定されている。バンドパスは次式のように定義されている。

$$\text{Band-pass (nm)} = \text{slit width (mm)} \times \text{dispersion (nm / mm)} \quad (4.2-1)$$

この装置のモノクロメーターにおける分散数は 4.25nm mm^{-1} である。したがって、スリット幅が 5.0mm であればバンドパスは 21.25nm となる。

そして、この装置には2つの検出器がある。

- ・信号検出器

信号検出器は光子計数検出器である。この検出器は R928P 光電子増倍管であり、信号を光子計数モジュールに送る。この検出器は $180\text{-}850\text{nm}$ の範囲で反応する。

- ・参照検出器

ランプの発する光の波長依存性、および時間依存性が正確であるか確かめるために、参照検出器はキセノンランプをモニターしている。この検出器は UV に強いシリコン製の光ダイオードで、試料室手前にある。外部バイアスの必要がなく $190\text{-}980\text{nm}$ の範囲で反応する。

3-4. PL 量子効率の測定

発光の内部量子効率とは、被測定質に吸収された光子がどれだけの効率で発光の光子に変換されたかを示す割合の数である。フォトルミネッセンス（PL）分光法においては、右図 Fig 3.4-1 のように励起光と発光のスペクトルの面積を用いて、吸収された光子数 A に対する放出された光子数 B の割合を求める。

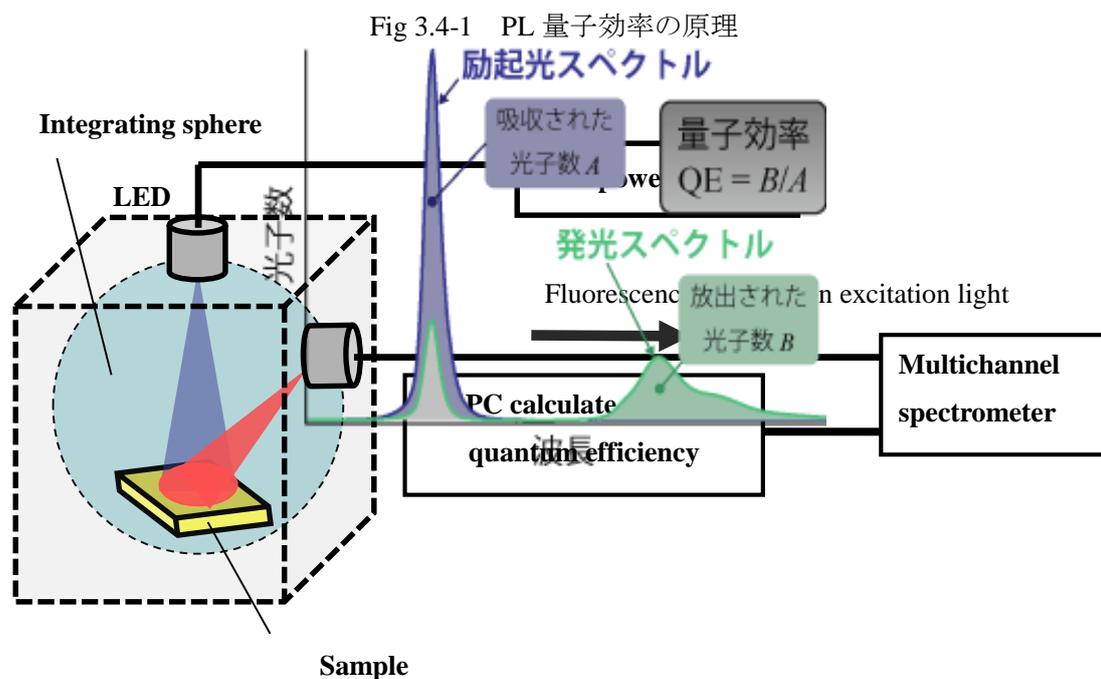


Fig 3.4-2 PL 量子効率測定系装置

サンプルの PL 量子効率はシステムズエンジニアリング社製の発光量子効率測定装置 QEMS-2000 を用いて測定した。Fig. 3.4-2 に概要図を示す。この測定では、発光材料が吸収する光の光子数に対する発光により放出される光の光子数の割合である発光量子効率を、フォトルミネッセンス法により求めることができる。光源として用いたのは、LED の波長 375nm、発光出力は 20mW (80mA) である。積分球はラプスフェア社製スペクトラロン積分球でありスペクトラロンと呼ばれる非常に反射率の高い材料を使用したものである。受光器には、Maya2000Pro を用いた (Ocean Optics 社製)。この装置によって試料が吸収する励起光の光子数に対して、発光の光子数がどの程度の割合であったか (内部量子効率) を求めることができる。フォトルミネッセンス分光法により高精度に測定でき、試料の発光パターンのバラツキの影響が比較的少ない。

3-5. 熱ルミネッセンス (TL) の測定

トラップ準位を有する蛍光体は、刺激を停止した後に温度が上昇すると、トラップに捕らえられていた電子や正孔が解放されて、発光中心でふく射再結合することにより、再び発光する。この発光は熱刺激ルミネッセンス (Thermally stimulated luminescence) あるいは熱ルミネッセンス (Thermoluminescence) と呼ばれる。一定の温度上昇率のもとで熱ルミネッセンス強度を測定し、温度の関数として表したものはグロー曲線 (glow curve) と呼ばれ、トラップの深さ、すなわち活性化エネルギーを調べるのに有効な手段である。

グロー曲線の一般的な測定法を以下に述べる。

- ① 液体窒素などを用いて真空した試料を低温 (約 -180°C) まで冷却する。
- ② 紫外光などの照射によって試料を十分に刺激し、捕獲準位を電子あるいは正孔で満たす。
- ③ 励起光を止めて、一定の時間に待つ。
- ④ 一定の昇温速度で試料を加熱し、熱ルミネッセンスが生じる (グロー曲線)

グロー曲線は次に述べる理論に基づいて解析される：

簡単に、1種類の電子トラップと発光中心とがあり、さらに一次反応形の減衰曲線で残光が表される場合を仮定する。熱的に解放されて電子がトラップから伝導帯に出てゆく確率は $a = s \exp(-\varepsilon / kT)$ で与えられる。また、一次反応形の残光では、一度解放された電子が再びトラップに戻ることはないを仮定している。したがって、トラップに捕らわれている電子数 n_T の変化は次式で与えられる。

$$\frac{dn_T}{dt} = -n_T s \exp \frac{-\varepsilon}{kT} \quad (3-2)$$

ただし、 k はボルツマン定数であり、 s は振動数因子 (frequency factor) と呼ばれている。 $dT = \beta dt$ により変数を変換して積分すると、温度 T に到達したとき、トラップに残っている電子数は

$$n_T(T) = n_{T_0} \exp \left(- \int_{T_0}^T s \exp \frac{-\varepsilon}{kT} \cdot \frac{dT}{\beta} \right) \quad (3-3)$$

となる。ただし、 n_{T_0} は刺激を行った温度 T_0 においてトラップに捕らえられていた電子数である。発光強度を $I \propto dn_T/dt$ と近似すると

$$I(T) \propto n_{T_0} s \exp \frac{-\varepsilon}{kT} \exp \left[- \int_{T_0}^T s \exp \frac{-\varepsilon}{kT} \cdot \frac{dT}{\beta} \right] \quad (3-4)$$

となり、これが理論的なグロー曲線の形状を表す。

グロー曲線からトラップの深さ (活性化エネルギー) ε を求めるには、次に述べるいくつ

かの方法がある。

(1) グロー曲線のピークの温度を T_m とする。これは $dI(T)/dt=0$ から得られる次の関数を満たす。

$$\frac{\beta\varepsilon}{kT_m^2} = s \exp \frac{-\varepsilon}{kT_m} \quad (3-5)$$

したがって、なんらかの方法で振動数因子 s が決まれば、 T_m から ε を求めることができる。ただし、昇温速度 β は厳密に一定に保つ必要がある。

(2) Randall and Wilkins の数値計算によれば、式 (3-6) は 1% 以内の精度を次式で近似することができる。

$$\varepsilon = \frac{T_m - T_0 \left(\frac{\beta}{s} \right)}{K \left(\frac{\beta}{s} \right)} \quad (3-6)$$

ここで、 T_0 と K は β/s に依存する定数である。

式(3-5)と式(3-6)のいずれを解析に用いるとしても、一つのグロー曲線から ε を求めるには、 s を仮定するか他の方法によってこれを求めなければならない。しかし、異なった二つの昇温速度 β_1 、 β_2 を用いて、グロー曲線の測定を行い、それぞれのピーク温度 T_{m1} 、 T_{m2} が得られれば、式(2.5.4)から s を消去した次式によって ε を求めることができる。

(3)

$$\frac{\varepsilon}{k} \left(\frac{1}{T_{m2}} - \frac{1}{T_{m1}} \right) = \ln \left(\frac{\beta_1 \cdot T_{m2}^2}{\beta_2 \cdot T_{m1}^2} \right) \quad (3-7)$$

これをさらに進めた方法が Hoogenstraaten の方法と呼ばれるものである。多数の昇温速度 β_i を用いてグロー曲線を測定し、それぞれのピーク温度 T_{mi} に対して、 $1/T_{mi}$ と $\ln(T_{mi}^2/\beta_i)$ との関係グラフ上にプロットする。式(3-7)によれば、それらの点を結ぶ直線のこう配はトラップの深さ ε/k を与える。

以上なグロー曲線の解析法を数値計算によって比較した結果では、Hoogenstraaten の方法がいちばん正確な ε の値が得られることになっている。

3-6. 二波長励起フォトルミネッセンス (TWEPL) の測定

浅い準位を同定する測定法として非常に優れているフォトルミネッセンス (PL) 法は非発光再結合中心として働く深い準位の位置を測定することはできない。しかし、非発光過程の影響を受けたバンド間発光再結合を測定することができ、それによって深い準位の評価をすることができる。この方法を応用した評価法の一つに TWEPL 法がある。

TWEPL 法は通常の励起光 ($h\nu_A > E_g$, AGE: Above-Gap Excitation) に加えて、バンドギャップよりも低いエネルギーを持つ励起光 ($h\nu_B < E_g$, BGE: Below-Gap Excitation) を同時に照射した時の PL 強度の変化 (規格化 PL 強度) を測定する方法である。結晶成長時に生じる欠陥等の深い準位が存在する場合、BGE 光はその準位に直接作用し、バンド間の発光過程に影響を及ぼす。光を利用するため、試料構造やデバイスプロセスの段階によらず非破壊・非接触での測定が可能であり、禁制帯内準位のエネルギー位置による制約がない。このような特徴は通常の電氣的な測定では実現が困難であり、ウエハからデバイスまでを一貫評価できる本手法のような光学的な欠陥評価手法の確立が望まれている。

BGE 光照射によりバンド間発光強度が増加する場合と減少する場合、2 つのモデルで説明が可能である。Fig. 3-6-1 は深い準位を一つ含んだ半導体のモデル図である。まず、これに AGE 光を照射するとバンド間励起により、バンド間発光再結合が生じる。この強度は、伝導帯の電子密度 n と価電子帯の正孔密度 p の積に比例する。ここで、AGE 光に加え BGE 光を照射すると、深い準位に捕獲されていた電子が伝導帯に励起、または価電子帯の電子が深い準位に励起される。そのため伝導帯の電子、または伝導帯の正孔がそれぞれ増加し結果的にバンド間発光再結合 Bnp が増加する。

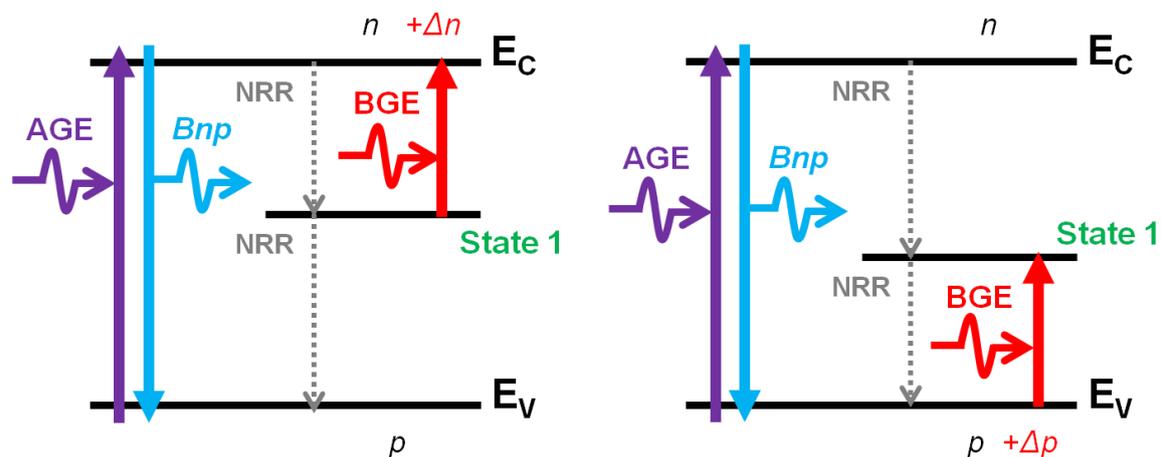


Fig. 3-6-1 電子が増加する(左)と正孔が増加する(右)一準位モデル

BGE 効果によって発光強度が減少する場合、それぞれ性質の異なる非発光再結合準位が二つある二準位モデル (Fig. 3.6-2) で説明することができる。準位 2 は伝導帯と結びつきが弱く、価電子帯と結びつきが強い正孔トラップとして働く準位とする。そのため、AGE 光を照射した場合には電子の移動に影響を与えず、BGE 光照射により準位 2 に電子が入ると

すぐに価電子帯の正孔と再結合を起こすとす。準位 1 は一準位モデルで説明した深い準位と等価であり、準位 2 と比べると電子の寿命が十分長いとする。二準位モデルに BGE 光を照射すると、準位 1 に捕獲されていた電子は準位 2 に励起される。この電子は準位 2 の性質によりすぐに価電子帯の正孔と非発光再結合し p を減少させる。また準位 1 において電子が BGE 光により抜けていくために占有関数が減少し、より伝導帯から電子を捕獲しようとするために n も減少する。結果的にバンド間発光再結合 B_{np} が減少する。

以上のように、BGE 効果によるバンド間発光再結合の変化を測定し、深い準位の評価を試みるのが二波長励起 PL 法である。

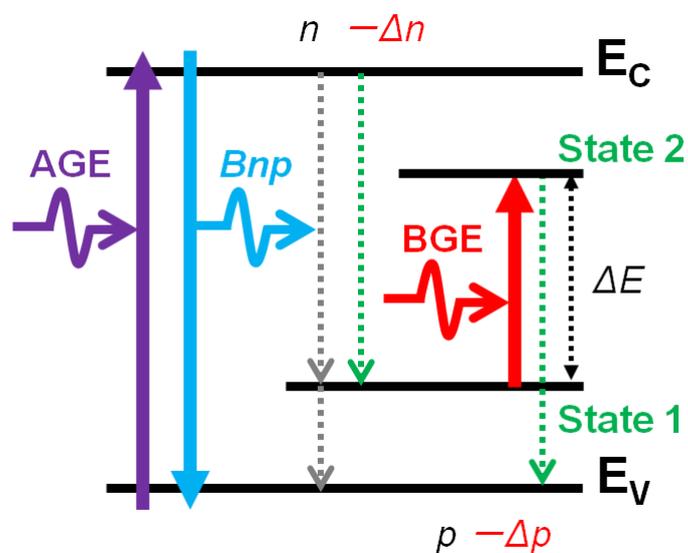


Fig. 3.6-2 二準位モデル

ここで、式 3-8 に示したように、一般的に BGE 照射による PL 強度の変化を、AGE 光のみを照射したとき計数した PL 強度の平均 (I_{AGE}) と、AGE 光と BGE 光を照射したとき計数した PL 強度の平均 ($I_{AGE+BGE}$) の規格化した強度 I_N ($I_{AGE+BGE}/I_{AGE}$) として算出している。

$$I_N = I_{AGE+BGE} / I_{AGE} \quad (3-8)$$

3-7. 時間分解フォトルミネッセンスの測定

時間分解フォトルミネッセンス (Time-Resolved Photoluminescence : TRPL) 法とは、時間分解分光法の 1 つである。時間分解 PL 法による測定では、蛍光体や半導体などの発光材料に発光時間よりも十分に短い時間幅 (フェムト秒～ピコ秒) のパルス光を照射し、生じた PL 強度の経時変化を測定する。これにより、発光材料中のキャリアダイナミクスやキャリア再結合寿命を算出することができる。実際には、時間分解 PL 強度の減衰曲線からキャリア再結合寿命などのパラメータを算出することができる。キャリア再結合寿命は残留キャリア濃度や欠陥密度などに依存するため、時間分解 PL 法は結晶品質の評価に適している。特に、キャリア再結合寿命は発光再結合寿命と非発光再結合寿命で構成されており、その 2 つを求めて内部量子効率を算出することで発光効率の評価を行うことができる。Fig. 3.7-1 に照射した励起パルス光及びそれに伴う PL 強度の経時変化の概略を示す。

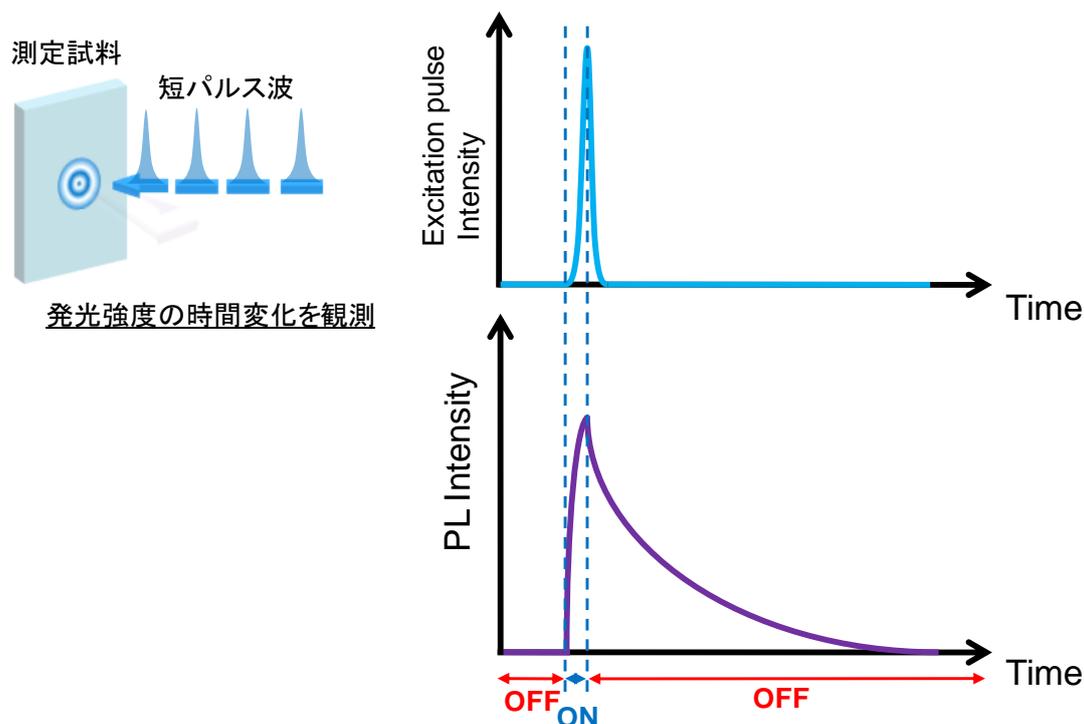


Fig. 3.7-1 励起パルス光及びそれに伴う PL 強度の経時変化

4. バナジン酸塩蛍光体

4-1. $Zn_3V_2O_8$ 、 $CsVO_3$ と Cs_3VO_4 蛍光体の概要^[28-40]

バナジン酸塩蛍光体は Fig. 4.1-1 と 2 に示すように発光中心の四面体構造を含む斜方晶系の結晶である。発光中心 VO_4 が主に 3T_2 、 3T_1 軌道から 1A_1 状態への電荷遷移 (Charge transfer、CT) により (Fig. 4.1-3)、ルミネッセンスを発生することができる。

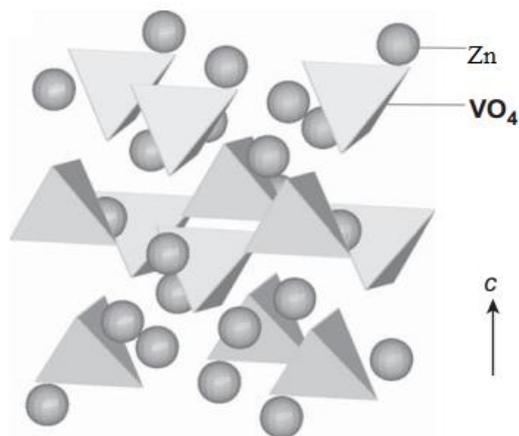


Fig. 4.1-1 $Zn_3V_2O_8$ の結晶構造モデル

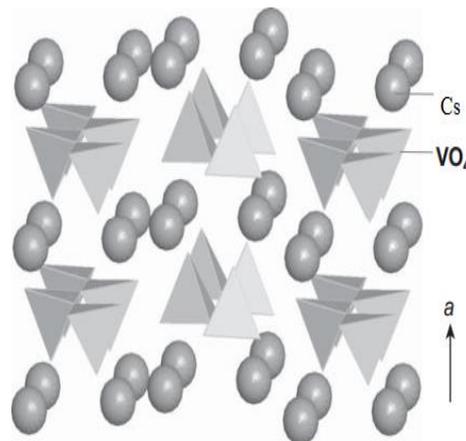


Fig. 4.1-2 $CsVO_3$ の結晶構造モデル

近年報告されたバナジン酸塩蛍光体の研究により、330-380nm 付近の励起波長で励起した発光範囲はおおよそ 430nm-750nm までの広範囲に及ぶことがわかっている。CIE 色度座標では Zn ($x=0.432$, $y=0.478$)、Cs-V-O ($x=0.306$, $y=0.418$) が報告されている (Fig. 4.1-4)。現在利用されている YAG:Ce により赤成分が強くなり、高い演色性が現れた。 $M_3V_2O_8$ ($M=Mg$ 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn) の M-V 間の結合距離は非常に短い、Zn の場合は V-V 間の結合距離が他の元素より広がった。このため、この V-V 間結合距離を減少させれば、量子効率を上げる可能性が示唆される。

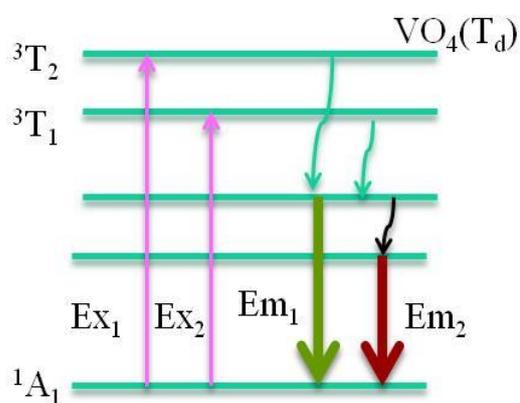


Fig. 4.1-3 バナジン酸塩の発光中心(VO_4)

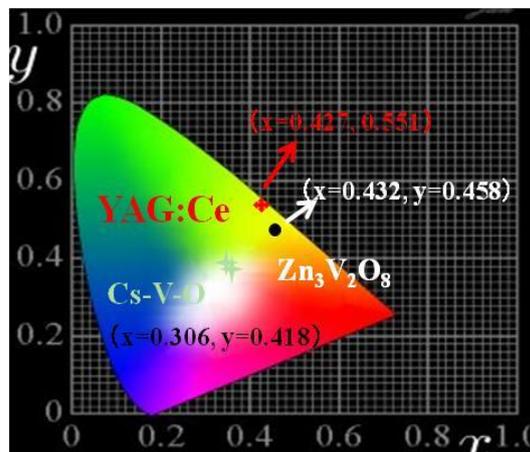


Fig. 4.1-4 バナジン酸塩の CIE 色度座標

4-2. 実験手法

本研究ではゾル-ゲル法及び固相反応法で以上のサンプルを作って発光特性などを検討した。詳しく作製手順はまずゾル-ゲル法を Fig. 4.2-1 のように示した。

まず、式 4-1-4-3 に示したように、必要な原料を計量し、セシウム原料が吸湿やすいのでここでエタノール中に入れ 80 度 300rpm でエタノール完全に蒸発までに攪拌し、その後電気炉で熱処理することにより目標サンプルが得られた。ジンの場合はまずアンモニア水中に溶解し、アンモニア水蒸発を防ぎながら、イオン状態で反応を十分進めるため、先ず、室温、2h、250rpm で攪拌し、その後温度を 80 度に上げ、半透明ゲルとなるまで 250rpm で攪拌した。得られたゲルを 120 度で 4h 乾燥し、24h 電気炉で焼結し、均一結晶相を得るために焼結後再度エタノール中に入れて、セシウム作製過程のように行い、以上より $Zn_3V_2O_8$ を得た。

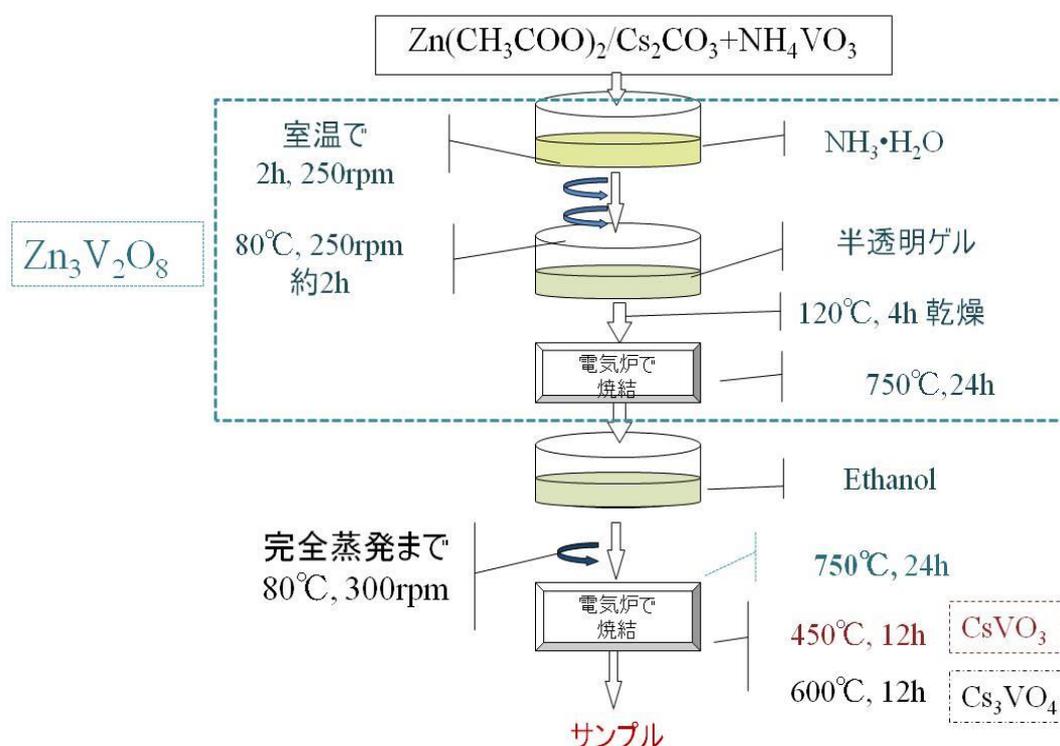
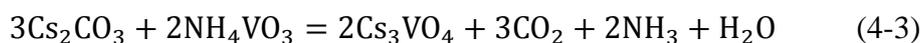
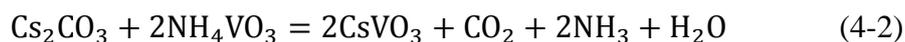
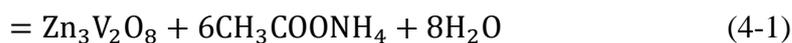
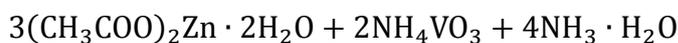


Fig. 4.2-1 バナジン酸塩蛍光体のゾル-ゲル法作製手順

同じように固相反応法の作製手順を Fig. 4-2-1 に示すように、まず反応式により必要な量を計量し、乳鉢中で 30 分間粉碎した。次に、これをるつぼに入れ、焼結ステップを設定した電気炉中で一定の時間焼結した。目標の時間に達したら、室温に冷却して試料を取り出し、測定に測る。

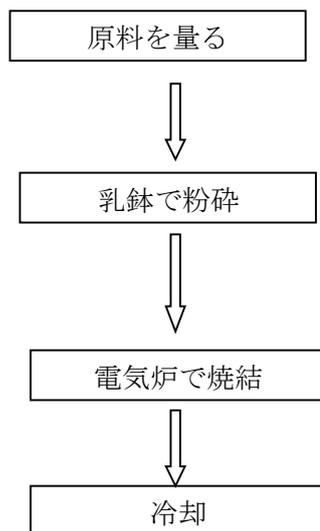


Fig. 4.2-2 バナジン酸塩の固体反応法の作製手順

4-3. 結晶相、表面及び発光特性の評価

4-3-1. $Zn_3V_2O_8$ 、 $CsVO_3$ 、 Cs_3VO_4 蛍光体の比較

(1) XRD の結果

測定した XRD パターン (Fig. 4-3-1) から、 $Zn_3V_2O_8$ 、 $CsVO_3$ はとそれぞれのデータベースに一致することが分かった。そして、 $Zn_3V_2O_8$ の斜方結晶と間群 Abam64、 $CsVO_3$ の斜方結晶、空間群 Pbcm57 であり、 $CsVO_3$ と Cs_3VO_4 の結晶回折パターンが異なることが確認した。しかし、 Cs_3VO_4 蛍光体はデータベースが無く面心立方との報告 1 例あるのみ見つかった。確認のため、ここで市販されている Alfa からの薬品と対照した。

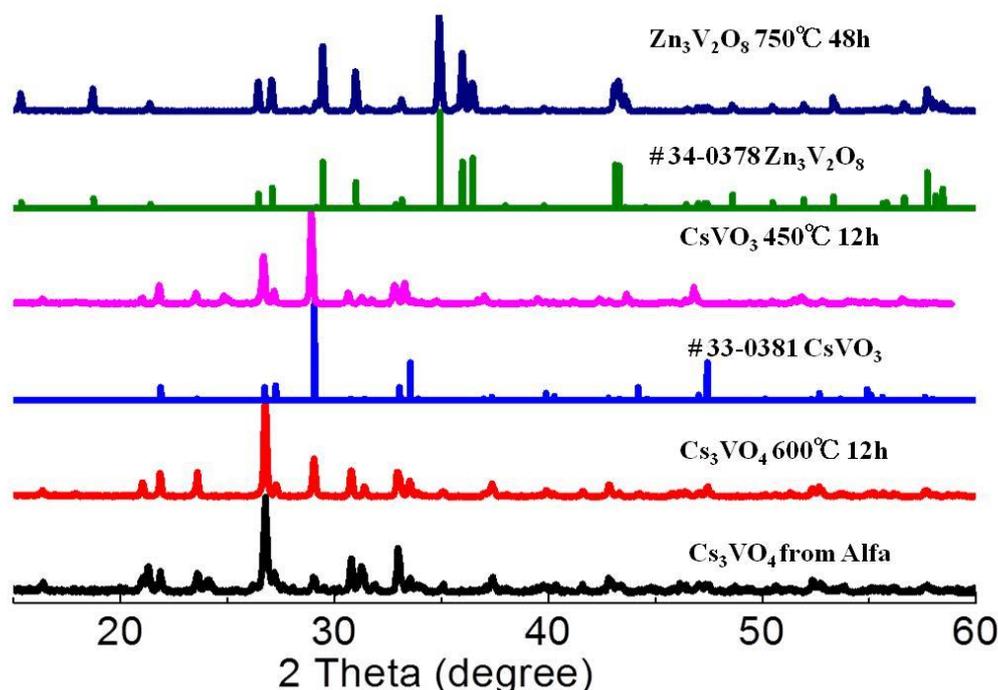


Fig. 4.3-1 $Zn_3V_2O_8$ 、 $CsVO_3$ 、 Cs_3VO_4 蛍光体の XRD パターン

(2) SEM の結果

SEM でサンプル結晶表面の表面形状を検討した。Fig. 4.3-2 から 4-3-5 までに三つ蛍光体の最適な作製条件：750°C, 48h ($Zn_3V_2O_8$)、450°C, 12h ($CsVO_3$)、450°C, 12h (Cs_3VO_4)、600°C, 12h (Cs_3VO_4) の SEM 像を示した。グラフから、 $Zn_3V_2O_8$ の場合、粒子サイズが 7 μm から 9 μm までの大きさが多く均一な結晶になった。450°C, 12h の時、 $CsVO_3$ は微量のブラック粒子以外に樹状の結晶になった。一方で、 Cs_3VO_4 は 450°C では結晶が始まり、600°C で粒子サイズが段々大きくなり、約 1-2 μm の均一な粒子サイズが観察された。

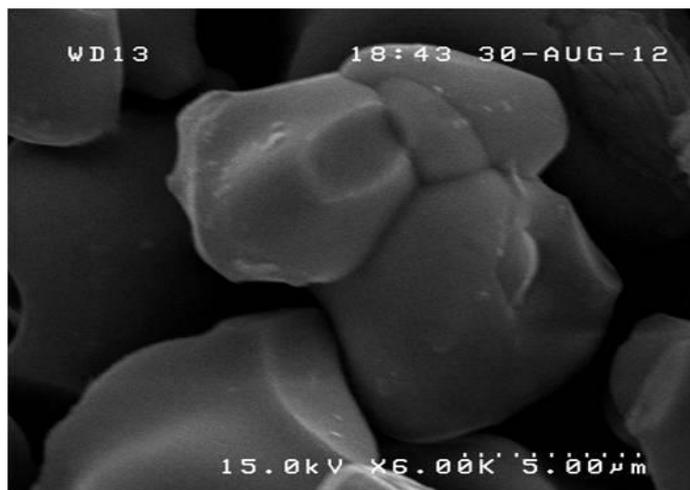


Fig. 4-3-2 750°C, 48h 時 Zn₃V₂O₈ 蛍光体の SEM イメージ

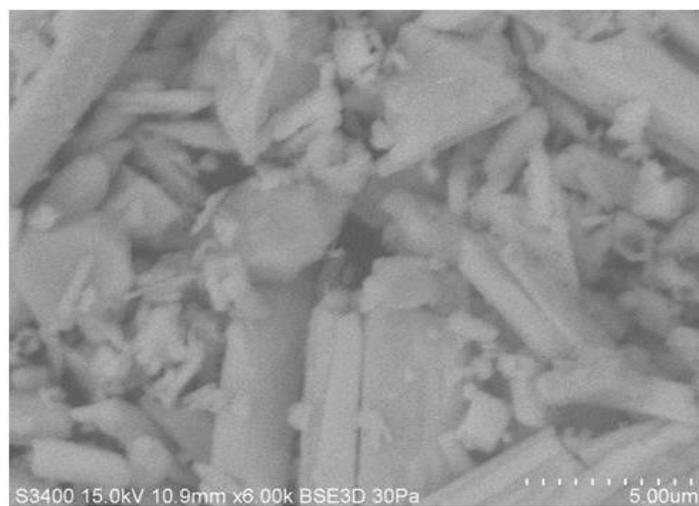


Fig. 4-3-3 450°C, 12h 時 CsVO₃ 蛍光体の SEM イメージ

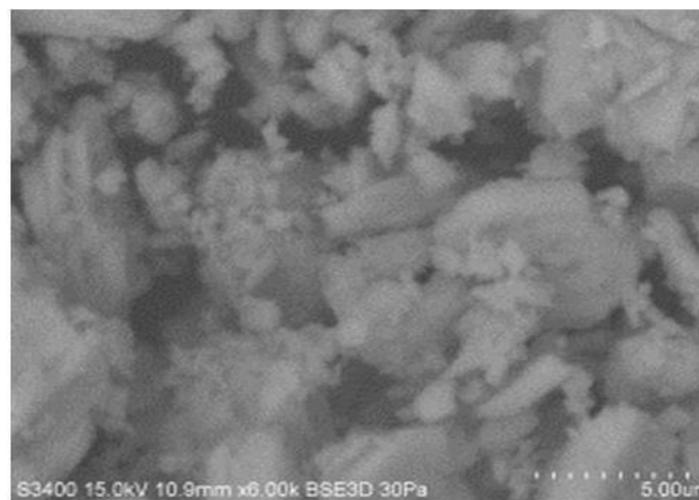


Fig. 4-3-4 450°C, 12h 時 Cs₃VO₄ 蛍光体の SEM イメージ

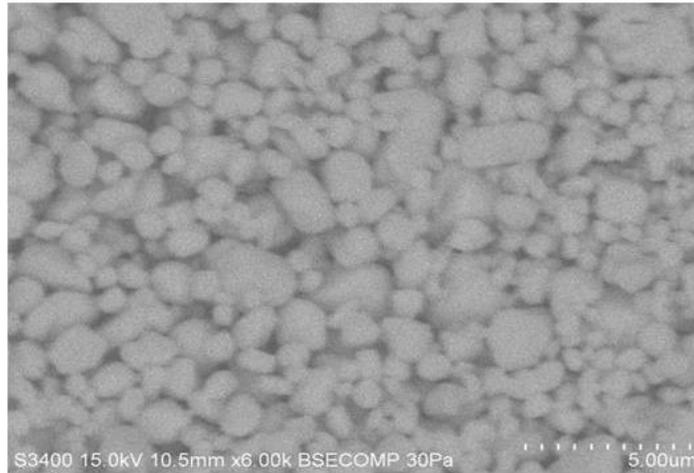


Fig. 4-3-5 600°C, 12h 時 Cs_3VO_4 蛍光体の SEM イメージ

(3) PL 及び PLE の結果

発光特性 PL 及び PLE のスペクトルをそれぞれ Fig. 4-3-6 と Fig. 4-3-7 に載せた。それぞれ 580nm、540nm と 518nm の観測波長で CsVO_3 と Cs_3VO_4 蛍光体の PLE ピークが $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 蛍光体の 348nm からおよそ 18nm、25nm 長波長側シフトした。また、それぞれの PLE ピーク波長を励起波長として利用すると、 CsVO_3 と Cs_3VO_4 蛍光体の PL ピークが $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 蛍光体の 580nm からおよそ 40nm と 62nm 短波長側シフトすることが分かった。

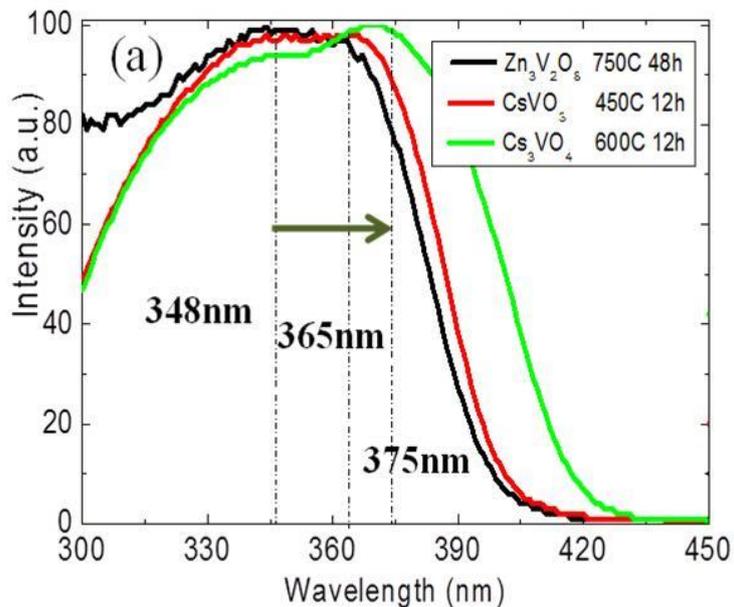


Fig. 4-3-6 $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$, CsVO_3 , Cs_3VO_4 蛍光体の PLE スペクトル

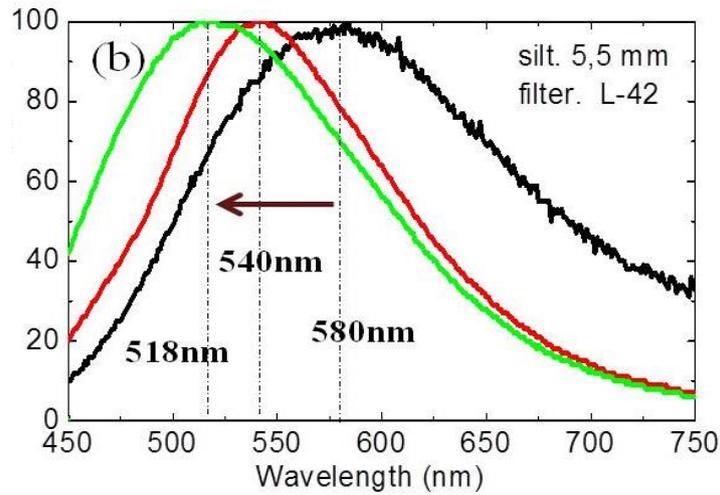


Fig. 4-3-7 $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$, CsVO_3 , Cs_3VO_4 蛍光体の PL スペクトル

(4) 蛍光寿命と内部量子効率

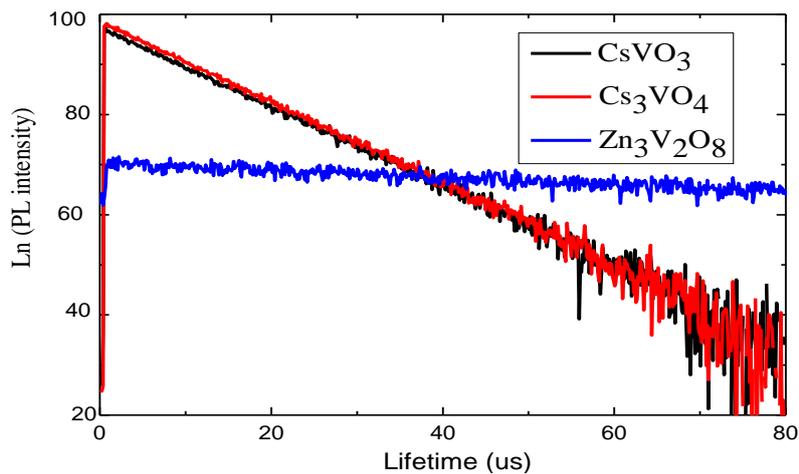


Fig. 4-3-8 $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$, CsVO_3 , Cs_3VO_4 蛍光体の蛍光寿命

Fig. 4-3-8 の $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$, CsVO_3 , Cs_3VO_4 蛍光体の蛍光寿命スペクトルにより、それぞれの蛍光寿命を 148、15 と 13 μs で計算した。そして、それぞれの内部量子効率を表 4-1 に示したように測った。表 4-1 から、高効率なバナジウム酸塩蛍光体は特にセシウムバナジウム酸塩蛍光体が近紫外 LED 励起による高効率白色蛍光体として有望であることが分かった。

Table 4-1 $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$, CsVO_3 , Cs_3VO_4 蛍光体の蛍光寿命と内部量子効率

サンプル	再結合寿命 (μs)	内部量子効率 (%)
$\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$	148	52
CsVO_3	13	78
Cs_3VO_4	15	90

4-3-2. CsVO₃、Cs₃VO₄ 蛍光体

(1) CsVO₃, Cs₃VO₄ 蛍光体の PL 強度の温度依存性

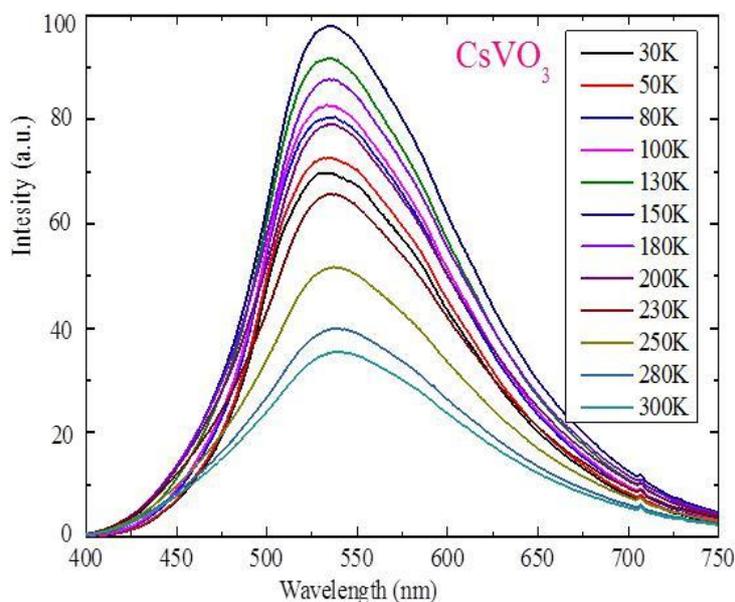


Fig. 4-3-9 CsVO₃ 蛍光体の PL 強度の温度依存性

30K から 300K まで、二つサンプルの PL 強度の温度依存性を測定した (Fig. 4-3-9 と Fig. 4-3-10)。また計算した積分 PL 強度の温度依存性の結果から (Fig. 4-3-11)、両方とも、150K の付近に発光ピークがあり、これは、Cs-V-O 系蛍光体内部存在しているトラップ準位が 150K の時、もらった励起エネルギーとトラップ準位必要な活性化エネルギーと一致になり、すると、発光再結合の割合が増加することにより、ピーク由来の理由と考えられる。さらに、積分したグラフから、Cs-V-O 系蛍光体は 30K から室温までおよそ 50% の発光強度を維持して、これは他の蛍光体により、温度安定性が高いことが示された。

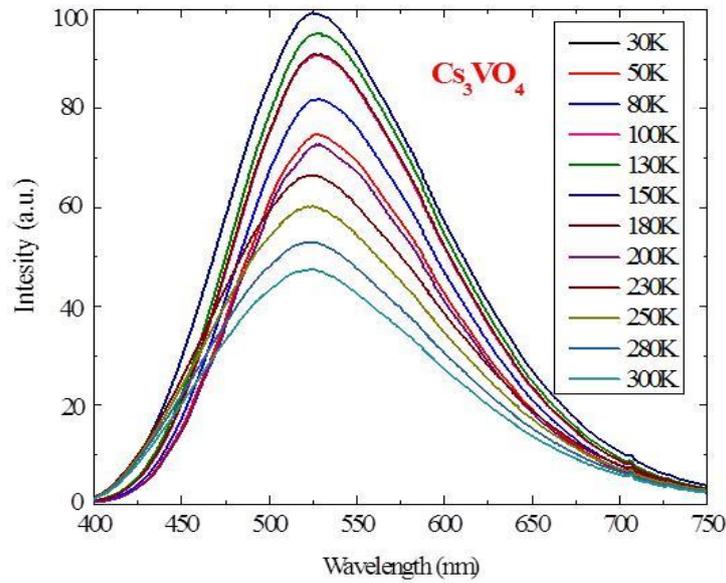


Fig. 4-3-10 Cs_3VO_4 蛍光体の PL 強度の温度依存性

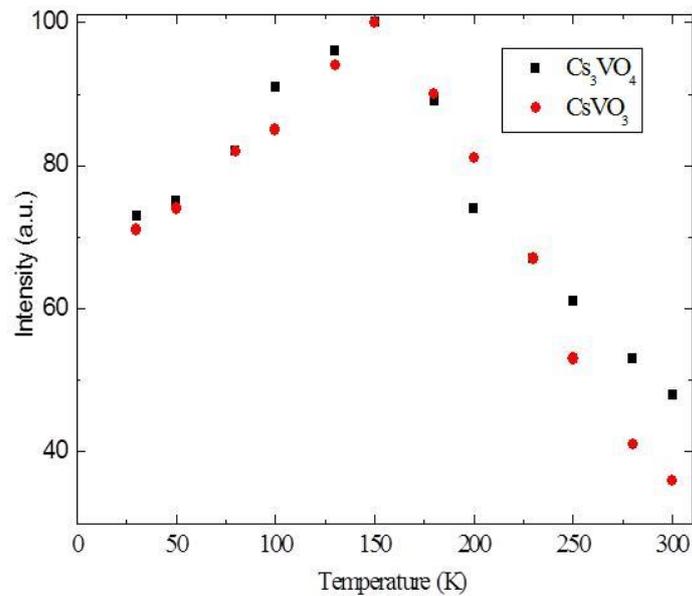


Fig. 4-3-11 セシウムバナジウム酸塩蛍光体における積分 PL 強度の温度依存性

(2) CsVO_3 蛍光体の作製条件の比較

三つ蛍光体の作製条件から、作製条件一番容易な CsVO_3 を選択し (450°C、12h)、作製条件の依存性および再現性を検討した。

[A] 焼結温度依存性の検討

焼結温度依存性の結晶相 XRD パターン (Fig. 4-3-12) に示したように 100°C から結晶が現れ始まり、そして、回折主ピークが 26.8°C と 29.1°C で二カ所があり、そのあと、400°C まで、

温度の増加により、29.1°Cところのピークが徐々に弱くなり、JCPDS (#33-0382) により他相の CsVO₃ が形成された。450°Cの時、急に 29.1°Cのところではピーク強度が強くなり、回折主ピークになった。これが目標の結晶相 (#33-0381) と一致になった。

XRD パターンに対応するサンプルの PL 及び PLE の特性を Fig. 4-3-13 に示した。450°Cの時発光強度が最大になり、そして、他相の CsVO₃ の PL ピークが長波長側シフトすることが分かった。

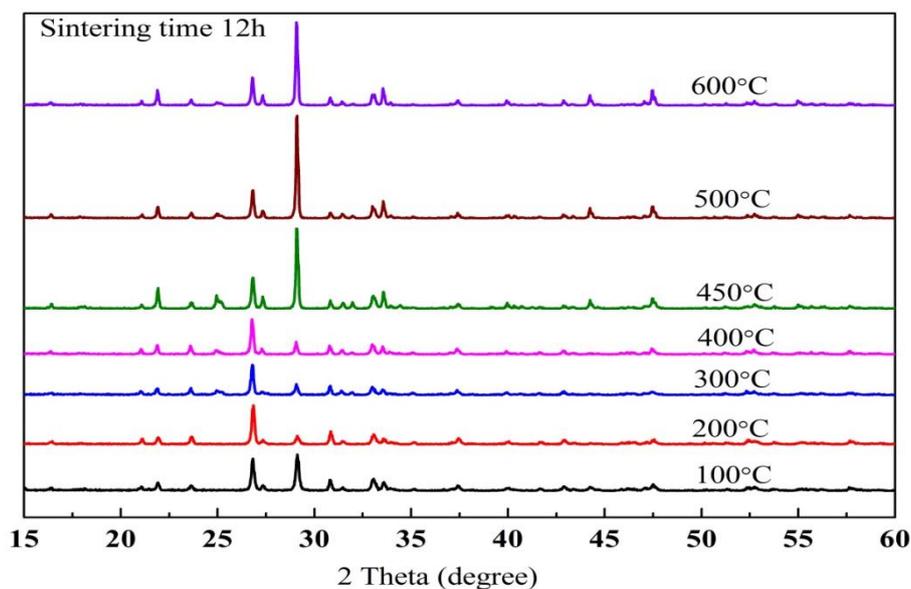


Fig. 4-3-12 CsVO₃ 蛍光体の焼結温度依存性における XRD パターン

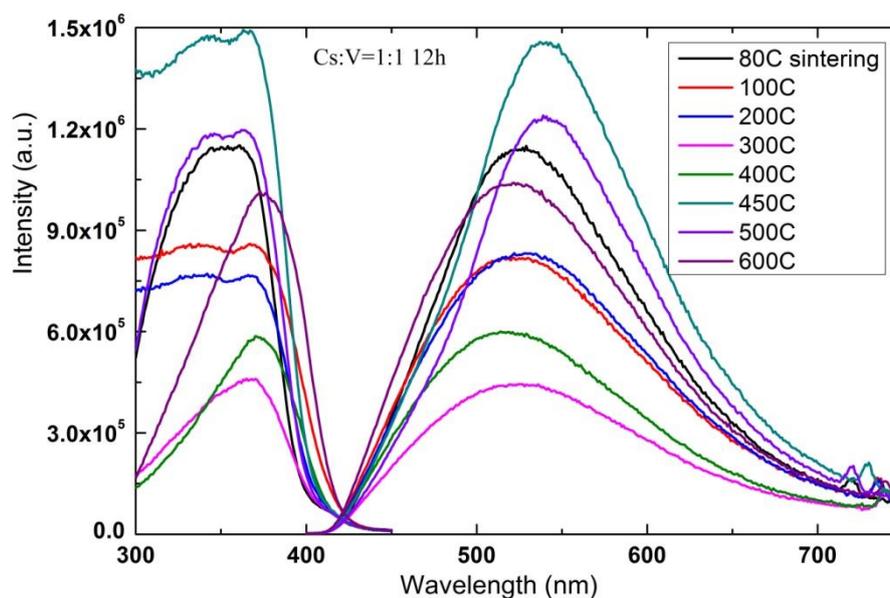


Fig. 4-3-13 CsVO₃ 蛍光体の焼結温度依存性における PL 及び PLE スペクトル

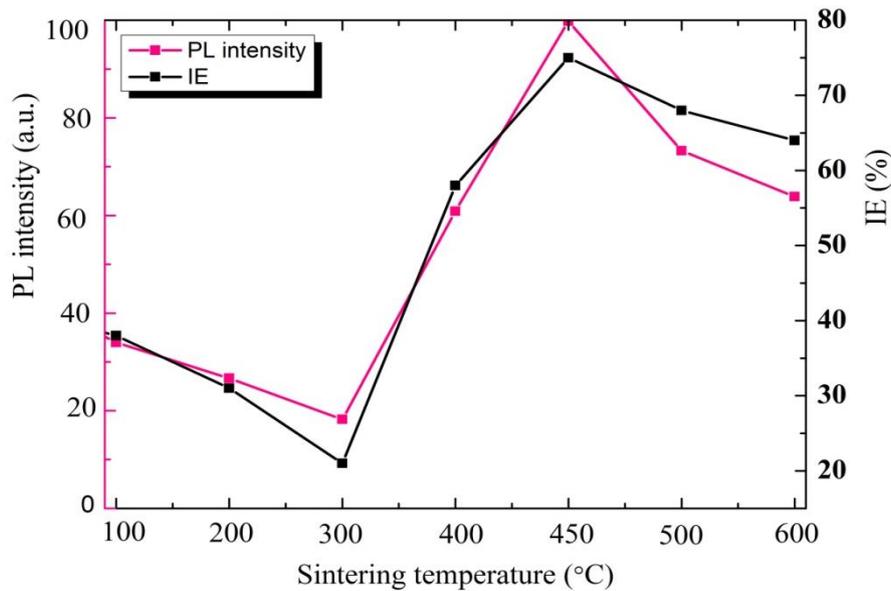


Fig. 4-3-14 CsVO₃ 焼結温度依存性における内部量子効率と発光強度の相関関係

最後に、焼結温度依存性における内部量子効率と発光強度の相関関係をプロットした。グラフから、二者間強い正相関関係が現れた。

[B] 焼結雰囲気の影響の検討

焼結雰囲気の結果を Fig. 4-3-15 と Fig. 4-3-16 に示した。雰囲気の異なることから結晶相状態、内部量子効率と発光特性の異なることがわかった。酸素雰囲気下 450°C 5h も目標結晶相になり、IQE が 60% に達成した。一方で、窒素の場合は 600°C 5h の時均一な結晶相になった、しかし、IQE の値が減少した。

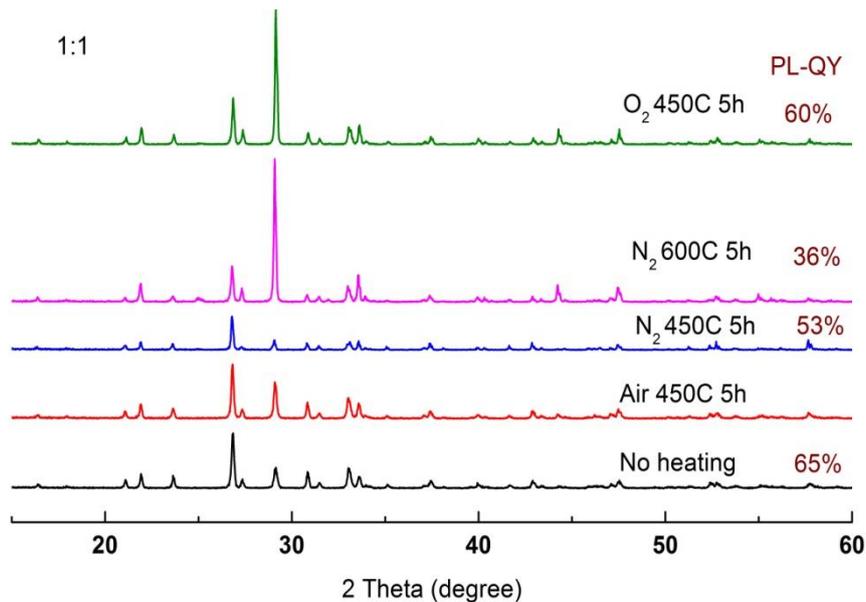


Fig. 4-3-15 CsVO₃ 蛍光体の焼結雰囲気における XRD パターン

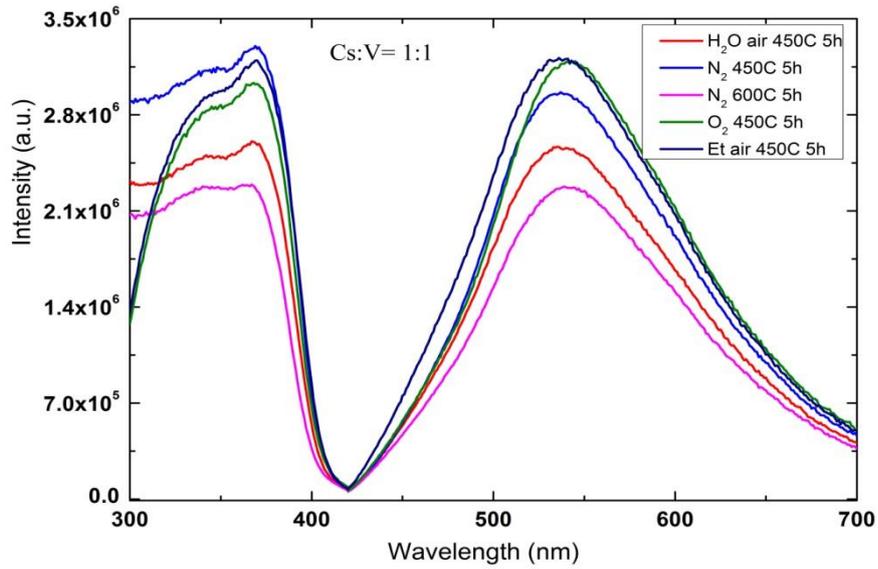


Fig. 4-3-16 CsVO₃ 蛍光体の焼結雰囲気における PL 及び PLE スペクトル

(3) Cs₃VO₄ 蛍光体の再現性

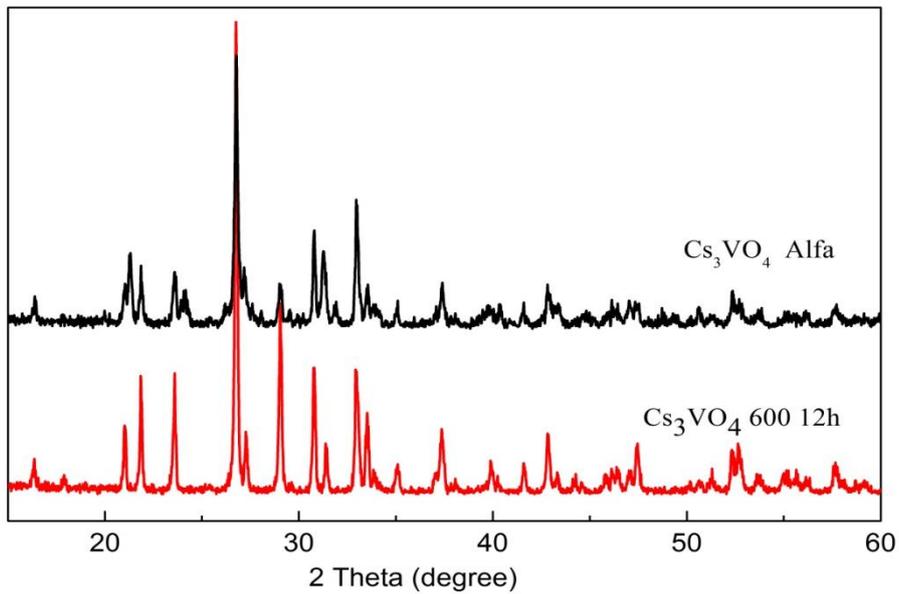


Fig. 4-3-17 作製した Cs₃VO₄ サンプルと市販されている薬品の XRD パターン

Cs₃VO₄ 蛍光体のデータベースが無いので、市販されている薬品と比較した。Fig. 4-3-17 に示したように、作製した 600°C、12h 時の Cs₃VO₄ サンプルは Alfa からの薬品より回折パターンが綺麗になることがわかった。

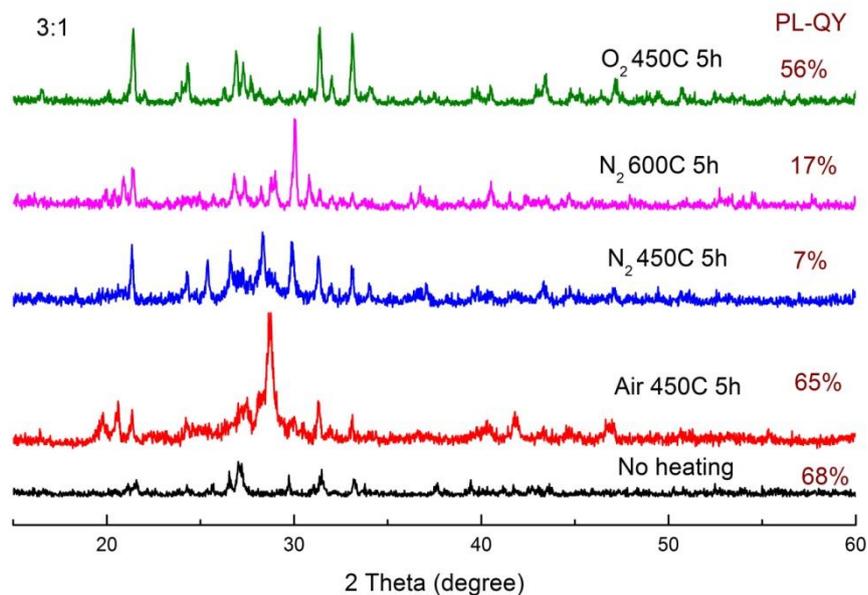


Fig. 4-3-18 Cs₃VO₄ 蛍光体の焼結雰囲気における XRD パターン

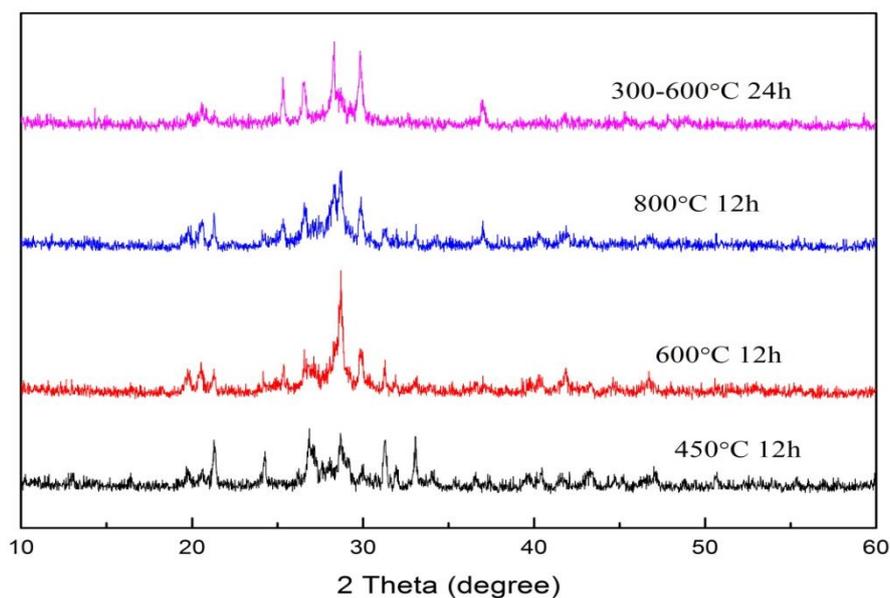


Fig. 4-3-19 Cs₃VO₄ 蛍光体の焼結温度依存性における XRD パターン

しかし、そのあと、再現性を検討のため、数回繰り返し作製したが（雰囲気依存性、温度依存性など）、現れなかった。理由として、Cs 原子は強アルカリ金属なので、吸水しやすいと考えている。

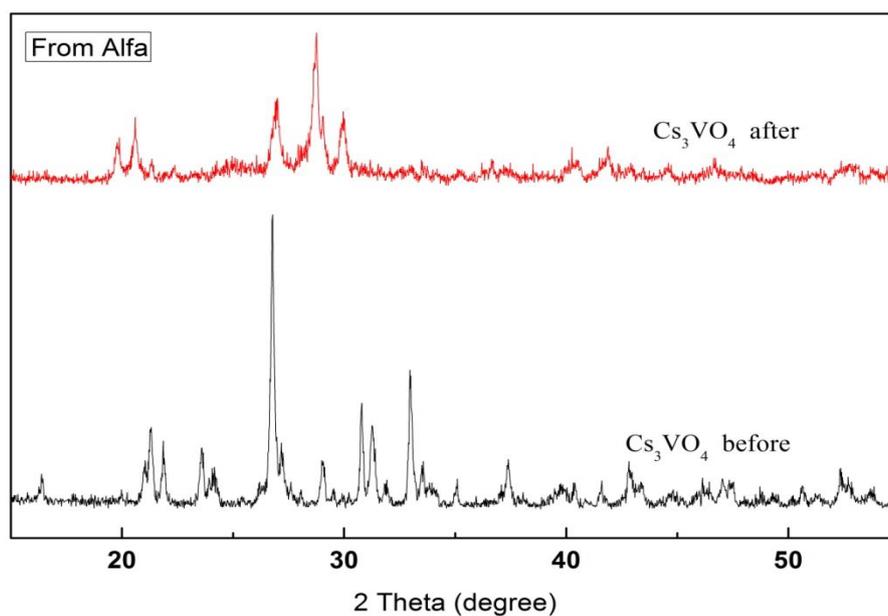


Fig. 4-3-20 Cs_3VO_4 蛍光体 XRD パターン前後の比較

Fig. 4-3-20 に Cs_3VO_4 蛍光体の安定性を確認した。市販された薬品の XRD パターン前後（二ヶ月間隔）の比較をすると、不安定蛍光体だと考えている。論文などの調べることにより、 Cs_3VO_4 蛍光体は強活性化触媒なので[40]、室温で不安定になると考える。

バナジウム酸塩の結果により、表 4-1 に載せたようにまとめた。

Table 4-1 バナジウム酸塩蛍光体発光特性のまとめ

Sample	加熱温度 ($^{\circ}\text{C}$)	加熱時間 (h)	FWHM (nm)	PLE (nm)	PL (nm)	PL-QY (%)	Lifetime (μs)
$\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$	750	48	180	348	580	52	148
CsVO_3	450	12	110	365	540	81	13
Cs_3VO_4	600	12	120	374	518	90	15

4-4. Cs-V-O系の熱ルミネッセンスの評価

4-4-1. 測定系

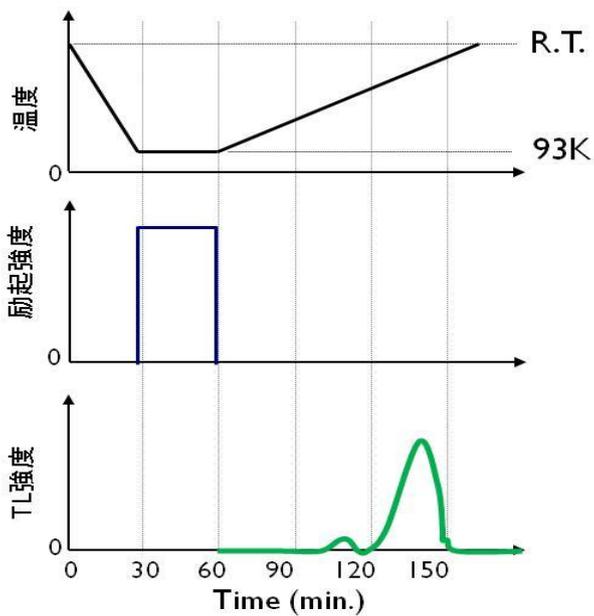


Fig. 4-4-1 熱ルミネッセンスの原理

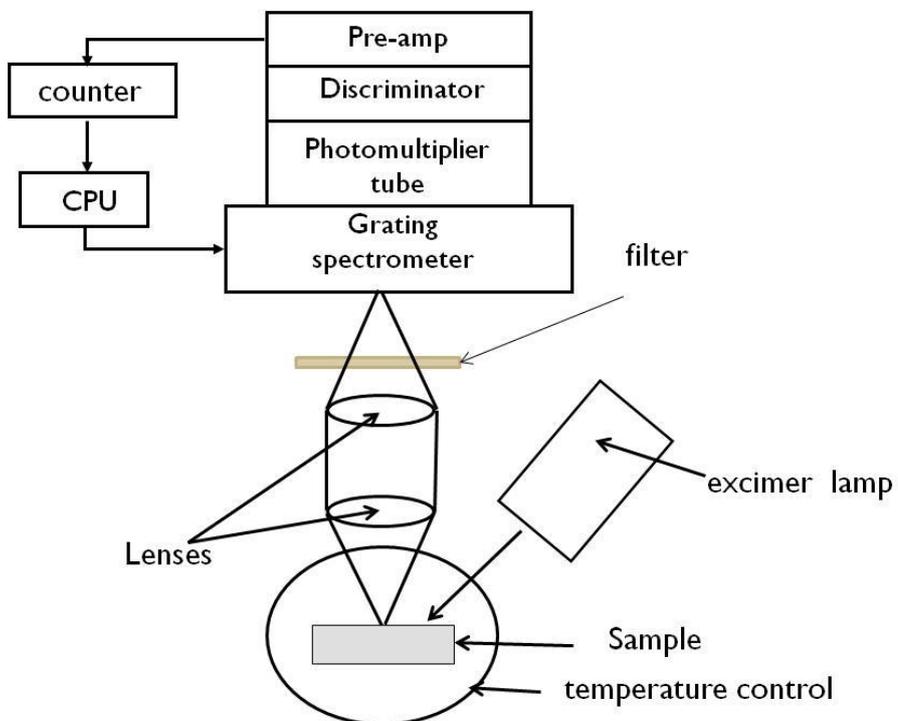


Fig. 4-4-2 熱ルミネッセンスの測定装置

熱ルミネッセンスの原理を Fig. 4-4-1 に示したように試料室温度を下げたところで、ある光源で一定の時間で励起し、そのあと励起光を止め、10 分間に放置、そのあと、一定の昇温速度で温度を上げ、すると、トラップ準位に捕獲されたキャリアが熱励起で再び発光再結合過程により発光する、この時観測されたグロー曲線を熱ルミネッセンスと言える。実際時の測定装置は Fig. 4-4-2 で示した。

4-4-2. 考察

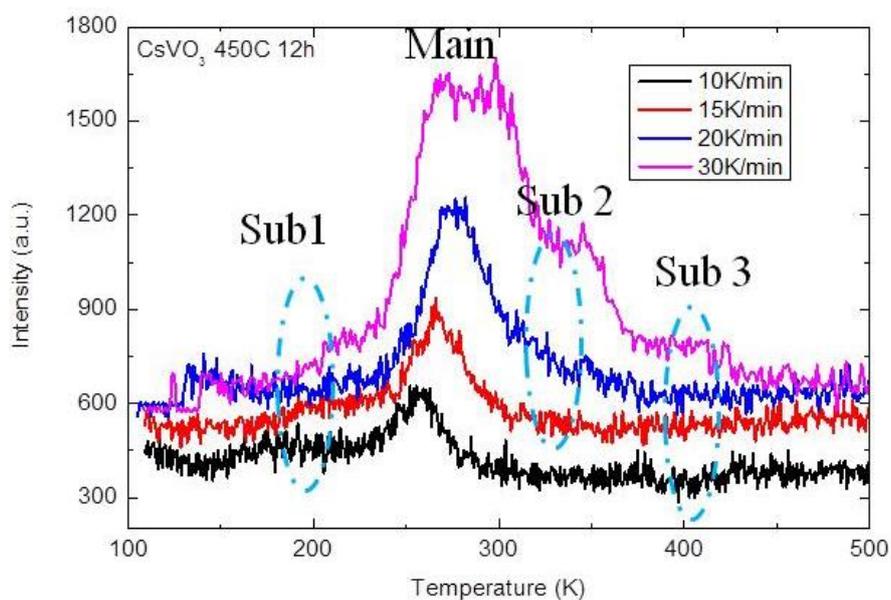


Fig. 4-4-3 CsVO₃ の熱ルミネッセンスのスペクトル

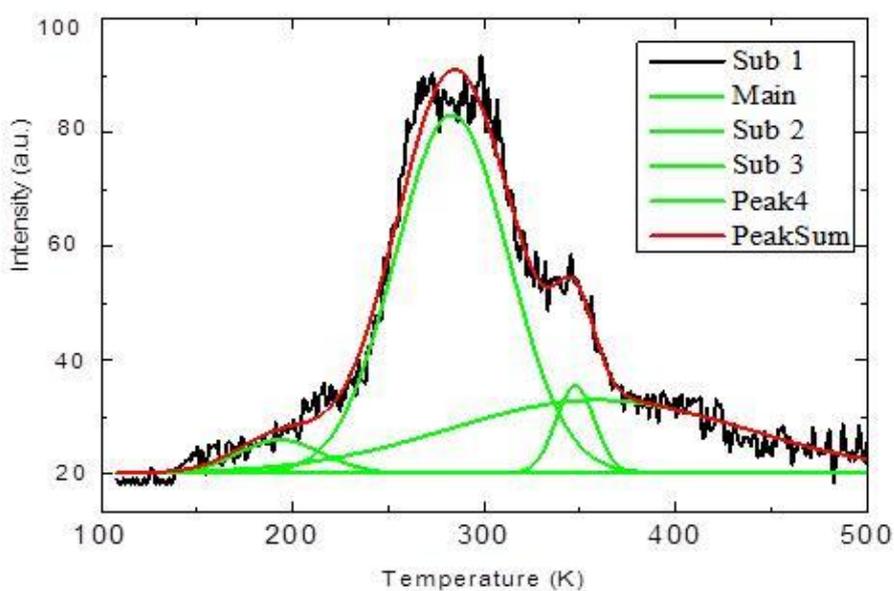


Fig. 4-4-4 CsVO₃ の熱ルミネッセンススペクトルのフィッティング

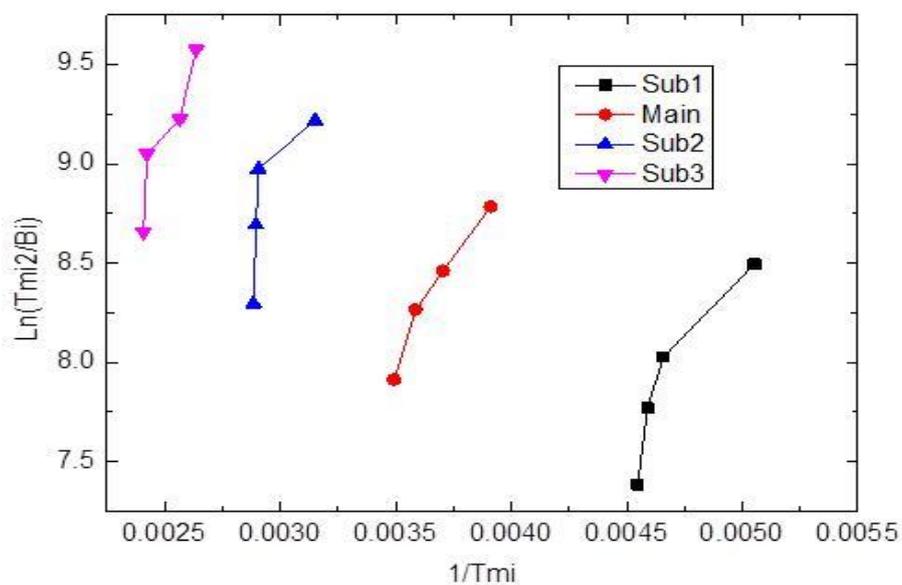


Fig. 4-4-5 CsVO₃の $1/T_{mi}$ と $\ln(T_{mi}^2/\beta_i)$ の関係

Table 4-2 CsVO₃の活性化エネルギー値

Peak	Sub 1	Main	Sun2	Sun3
$\Delta\varepsilon$ (eV)	0.26	0.30	0.33	0.39

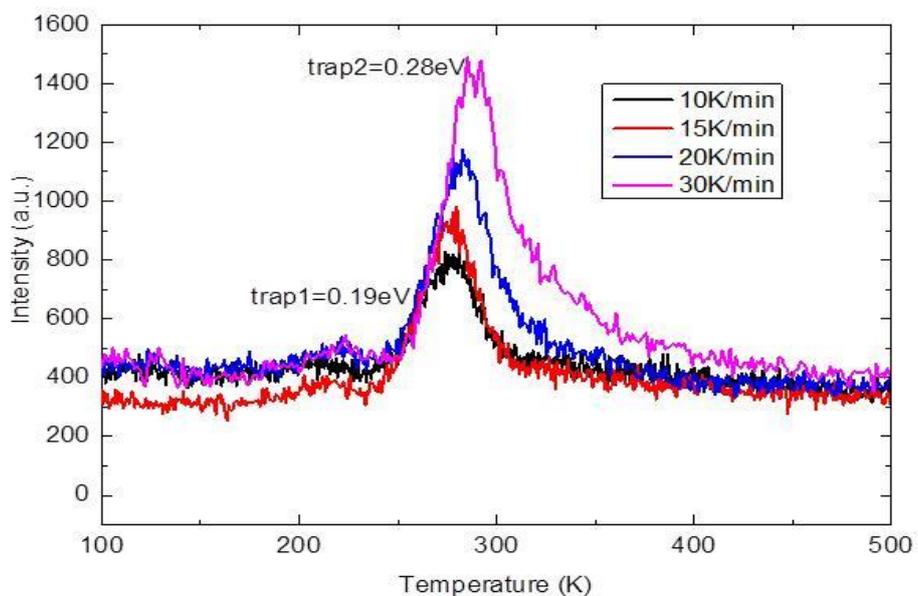


Fig. 4-4-6 Cs₃VO₄の熱ルミネッセンスのスペクトル

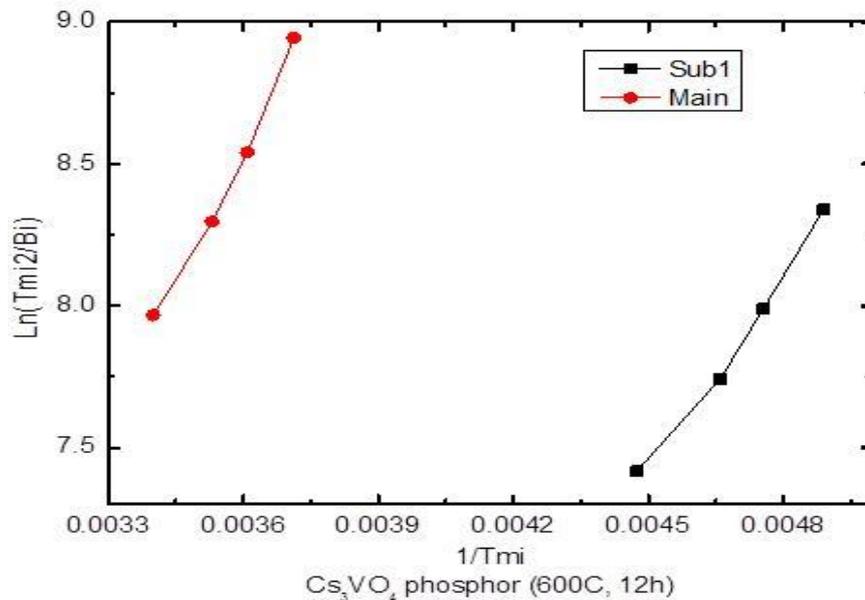


Fig. 4-4-7 Cs₃VO₄ の 1/T_{mi} と ln(T_{mi}²/β_i) の関係

今度使用した励起光源は 222nm のエキシマランプ、照射時間 30min で 10min に放置、その後、5K/min、10K/min、15K/min と 20K/min の昇温速度で昇温して観測した。Fig. 4-4-3 と Fig. 4-4-6 は CsVO₃ と Cs₃VO₄ 蛍光体それぞれの熱ルミネッセンススペクトル。グラフから、CsVO₃ の場合は少なくとも 4 つの捕獲準位が存在、また Cs₃VO₄ の場合は少なくとも 2 つの捕獲準位存在することがわかった。両方の熱ルミネッセンス強度が弱いことから、両方とも捕獲準位の密度が低いことが考えられる。

Fig. 4-4-4 のように、フィッティングして、それぞれのピーク温度を取った。続いて、Hoogenstraaten 方法で 1/T_{mi} と ln(T_{mi}²/β_i) をプロットした後 (Fig. 4-4-5 と Fig. 4-4-7)、傾きを利用してそれぞれの熱活性化エネルギーを算出した。CsVO₃ の熱活性化エネルギーは表 4-2 に載せたように、0.26eV、0.30eV、0.33eV と 0.39eV になった。一方で、Cs₃VO₄ の場合は、0.19eV と 0.28eV になった。

4-5. Cs-V-O 系の二波長励起フォトルミネッセンスの評価

4-5-1. 測定系

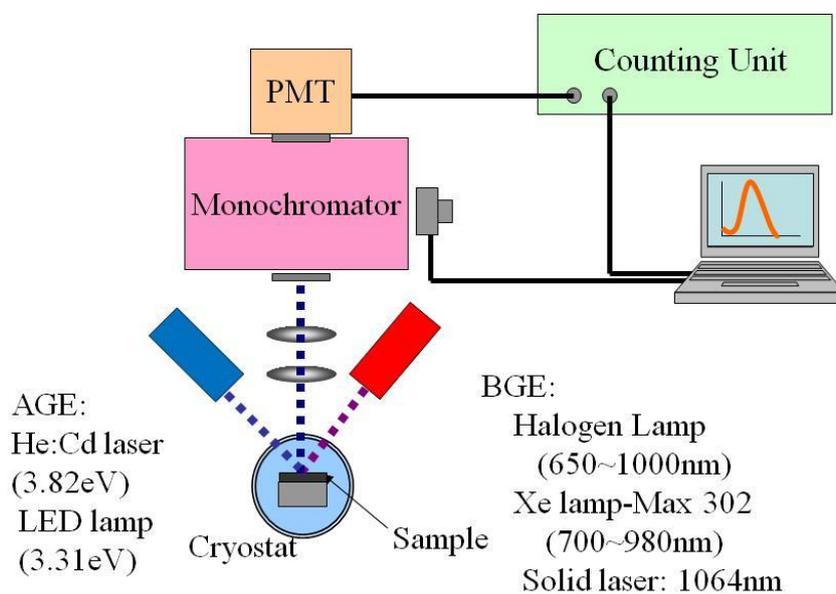


Fig. 4-5-1 Cs-V-O 系蛍光体二波長励起フォトルミネッセンス測定装置

Cs-V-O 系蛍光体二波長励起フォトルミネッセンス測定装置の組み合わせを Fig. 4-5-1 のように示した。AGE 光源は 3.82 eV の He: Cd レーザー及び 3.31 eV の LED ランプを、また、BGE 光源は 1.24~1.91 eV のハロゲンランプ、バンドパスフィルターが付いている Xe ランプ (1.27~1.77 eV) 及び 1064 nm の固体レーザーを用いた。

4-5-2. AGE 強度依存性

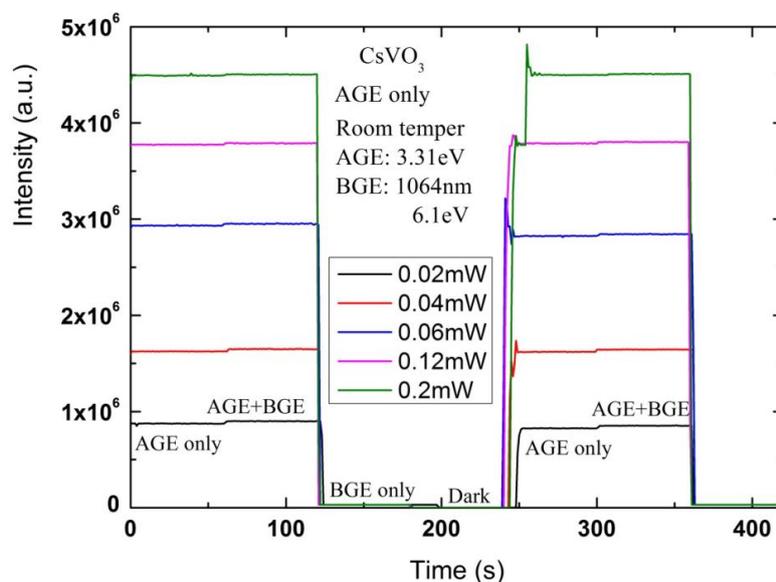


Fig. 4-5-2 AGE 強度依存性における CsVO₃ 蛍光体の TWEPL スペクトル (時間スキャン)

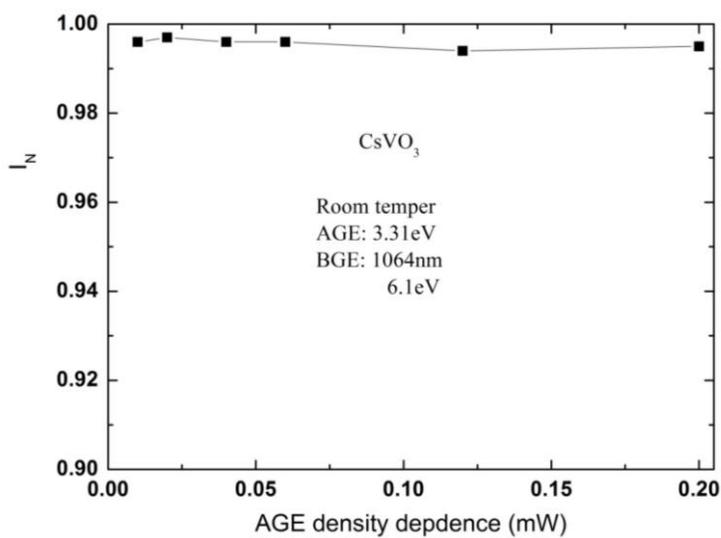


Fig. 4-5-3 AGE 強度依存性における CsVO₃ 蛍光体の I_N

室温で AGE 励起強度依存性における CsVO₃ 蛍光体の二波長励起フォトルミネッセンスの結果を Fig. 4-5-2 と Fig. 4-5-3 に示した。規格化 PL 強度の結果から値がほぼ 1 の付近になり、BGE 効果が無いもしくは密度が低すぎ測られないと推測された。

4-5-3. BGE エネルギー依存性

室温で BGE エネルギー依存性において、 CsVO_3 と Cs_3VO_4 蛍光体の TWEPL を検討した。今度の BGE 光源はハロゲンランプ (650nm-1200nm) を 10.2mW に、また、Max-302-Xe ランプを 7.8mW に固定した。

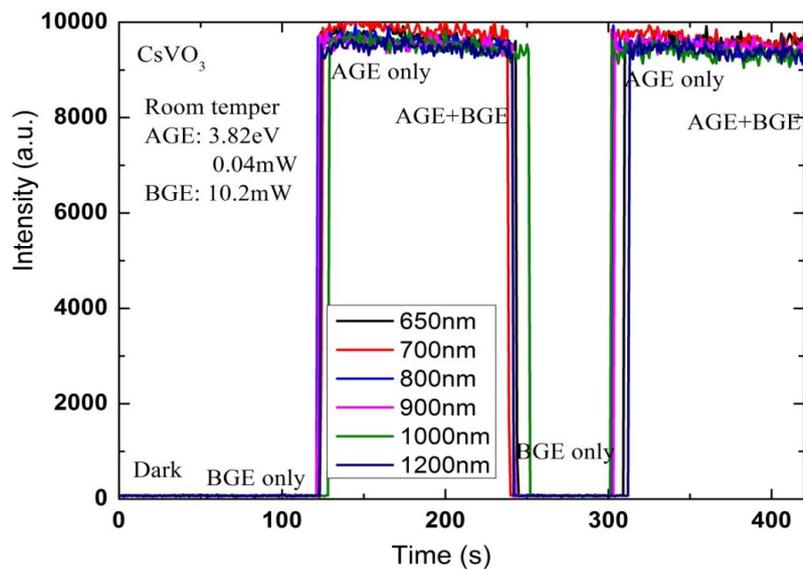


Fig. 4-5-4 BGE エネルギー依存性における CsVO_3 蛍光体の TWEPL (時間スキャン)

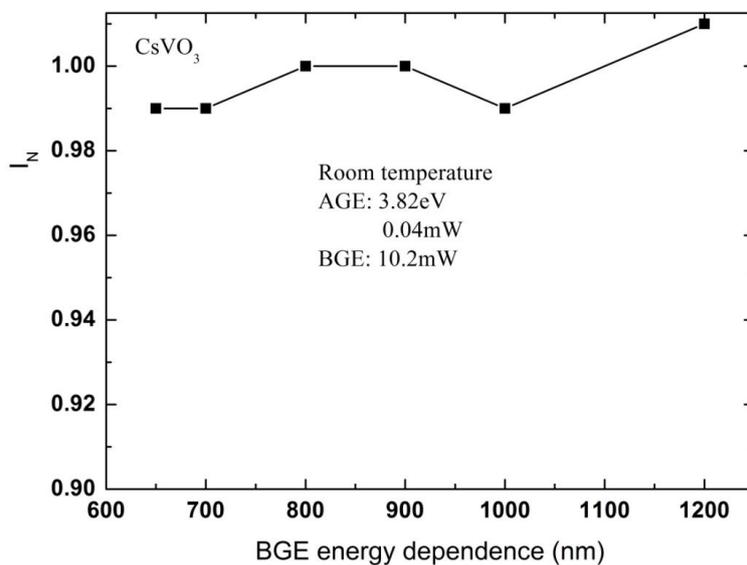


Fig. 4-5-5 BGE エネルギー依存性における CsVO_3 蛍光体の I_N

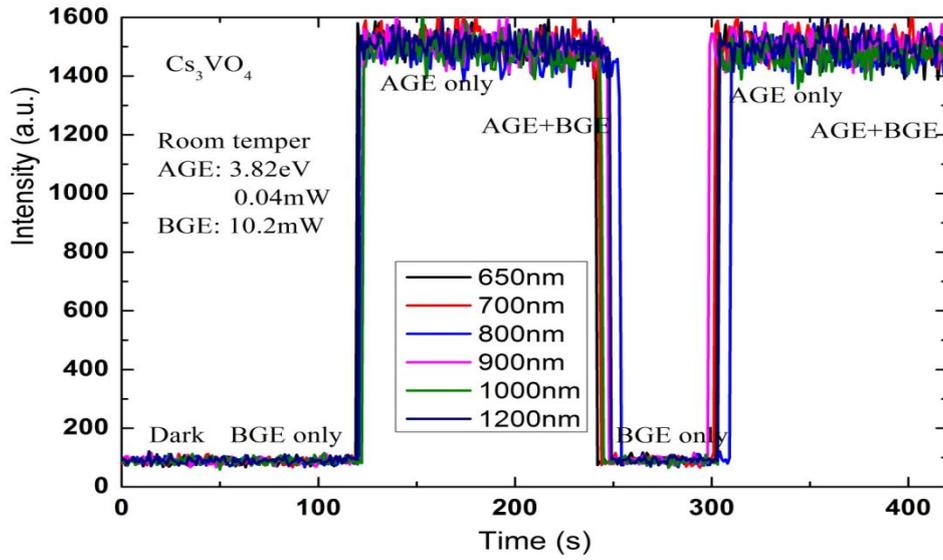


Fig. 4-5-6 BGE エネルギー依存性における Cs_3VO_4 蛍光体の TWEPL (時間スキャン)

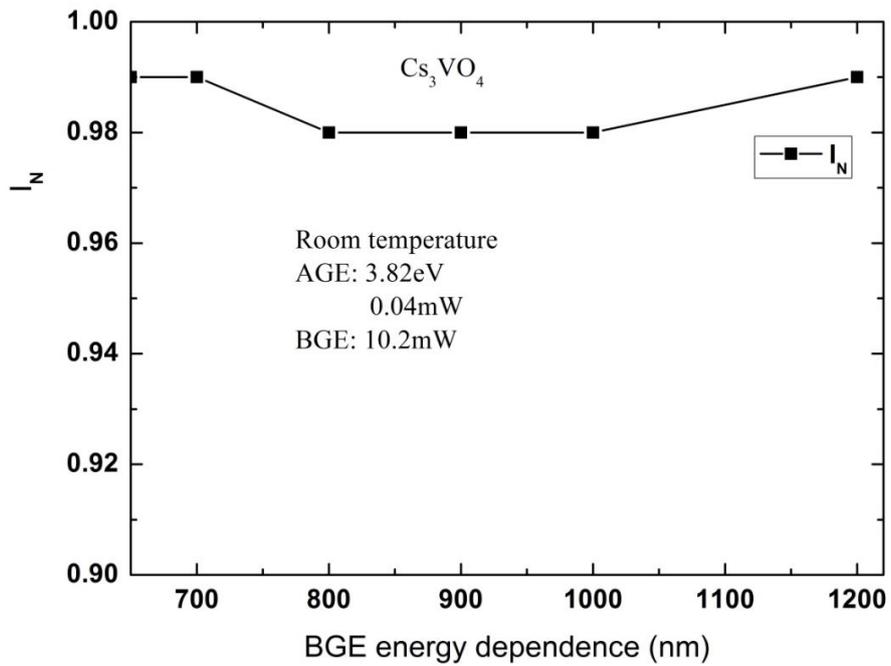


Fig. 4-5-7 BGE エネルギー依存性における Cs_3VO_4 蛍光体の I_N

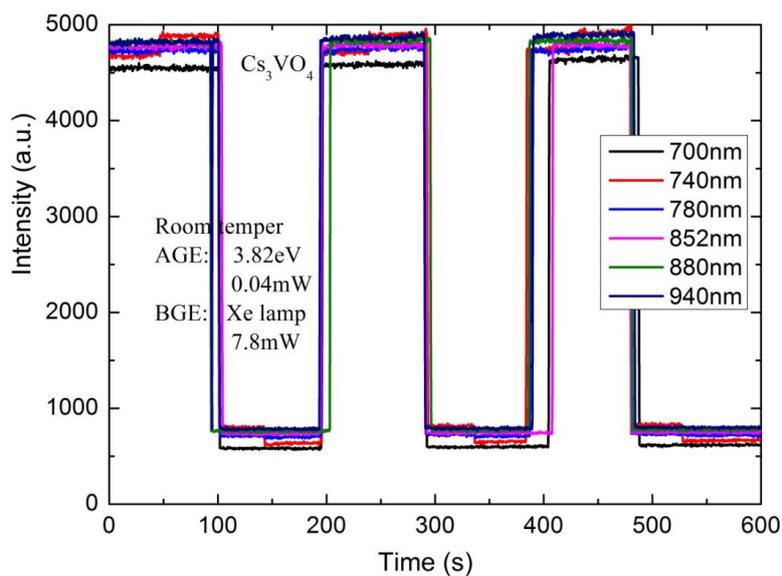


Fig. 4-5-8 BGE エネルギーに依存性における Cs_3VO_4 蛍光体の TWEPL (時間スキャン)

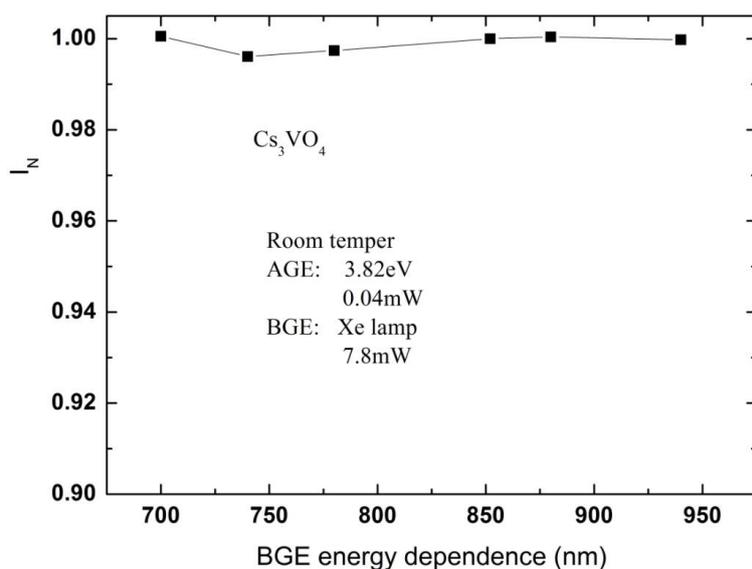


Fig. 4-5-9 BGE エネルギー依存性における Cs_3VO_4 蛍光体の I_N (Max-302 Xe lamp)

結果について、全ての規格化 PL 強度の変化値はほぼ 1% 以下になり、これが誤差範囲か、BGE 光源励起強度が足りないか、またはこちらの Cs-V-O 系蛍光体は内部量子効率が高いので禁止帯内非発光再結合準位が超少ないか、三つの原因を考えた。

4-5-4. BGE 励起強度依存性

今度は、AGE 光源を 3.82eV、0.04mW を、BEG 光源を出力が高い 1.17eV の固体レーザーを用いて、室温と低温で両方を検討した。

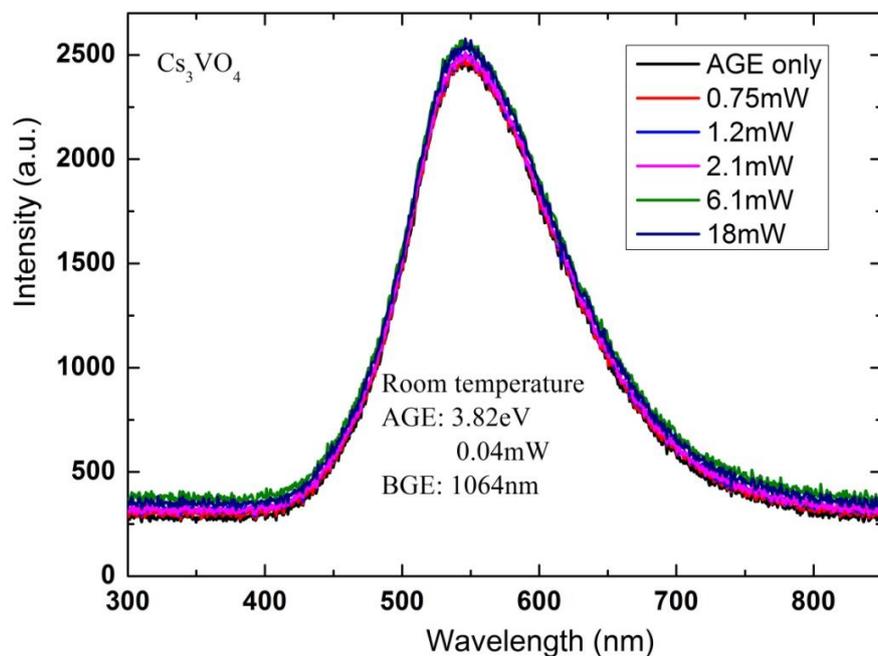


Fig. 4-5-10 BGE 励起強度依存性における Cs₃VO₄ 蛍光体の TWEPL (波長スキャン)

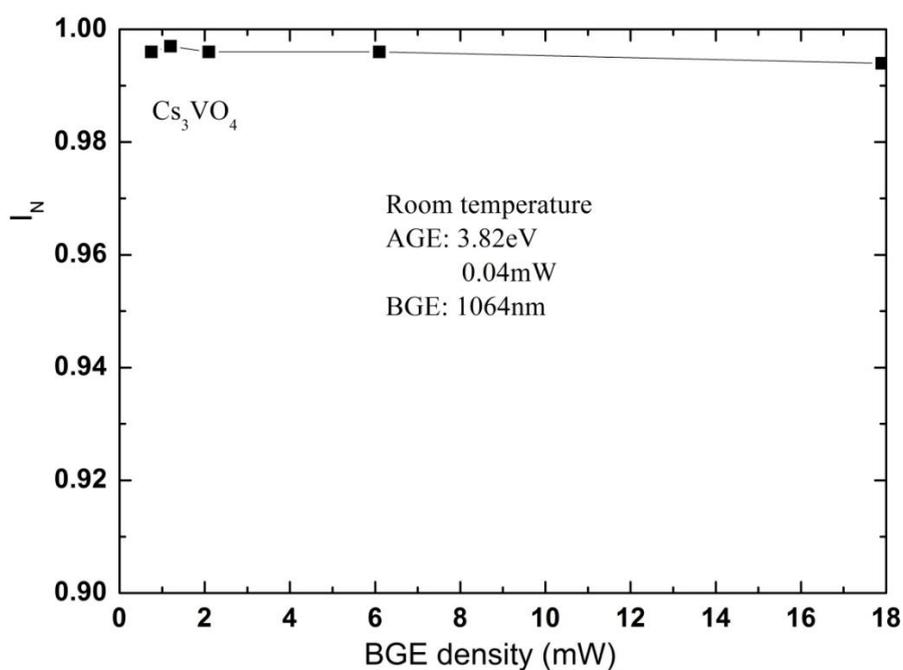


Fig. 4-5-11 BGE 励起強度依存性における Cs₃VO₄ 蛍光体の I_N

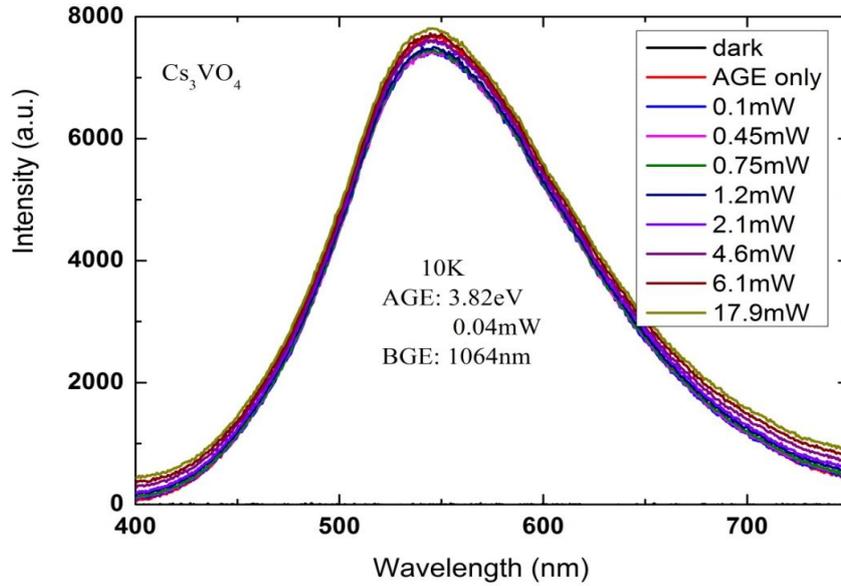


Fig. 4-5-12 BGE 励起強度依存性における Cs_3VO_4 蛍光体の TWEPL (波長スキャン)

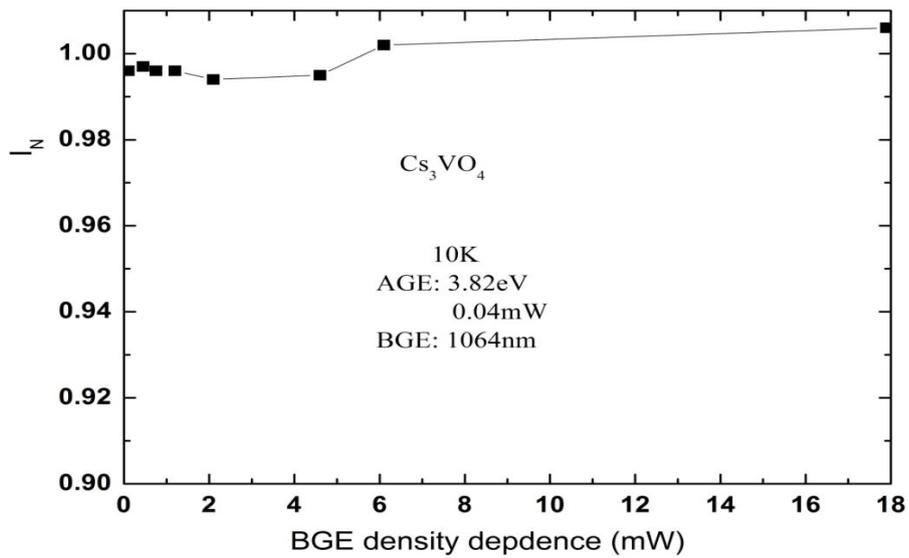


Fig. 4-5-13 BGE 励起強度依存性における Cs_3VO_4 蛍光体の I_N

しかし、 Cs_3VO_4 蛍光体の場合の結果は前面と同じように BGE 効果が 0.01 ぐらいの変化しか現れなかった。

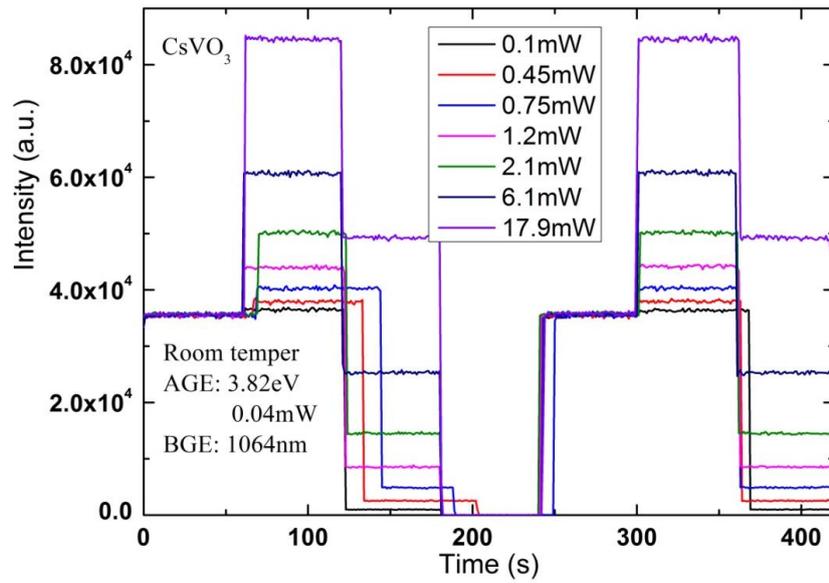


Fig. 4-5-14 BGE 励起強度依存性における CsVO₃ 蛍光体の TWEPL (時間スキャン)

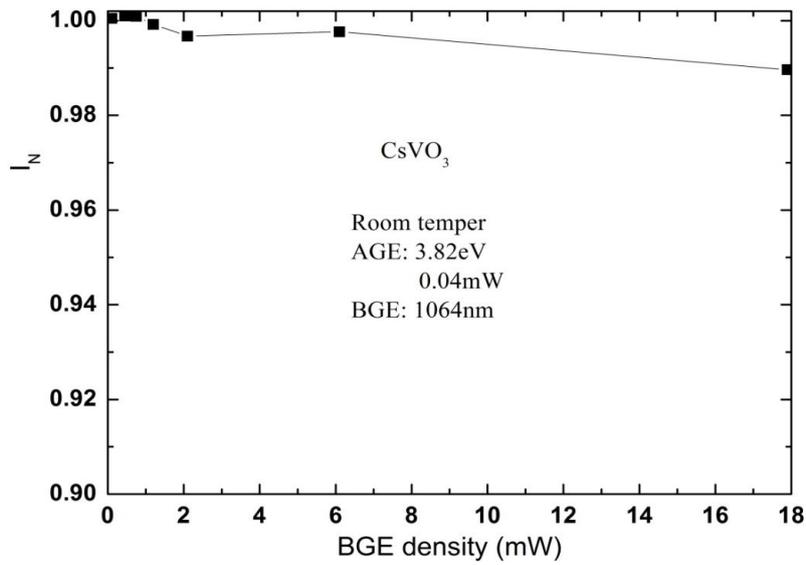


Fig. 4-5-15 BGE 励起強度依存性における CsVO₃ 蛍光体の I_z

Fig. 4-5-14 と 15 に示したように、BGE 励起強度依存性による CsVO₃ 蛍光体の BGE 効果が現れなかった。

4-5-5. 考察

BGE 効果が現れなかったことにより、Cs-V-O 系蛍光体は内部量子効率が高いので、禁止帯内欠陥準位特に非発光再結合準位が少ないと考えられる。使用した BGE 光源のエネルギーが足りなければ、緊密性がないことにより BGE 効果が現れにくい、当研究室にある BGE 光源の範囲内に Cs-V-O 系蛍光体の非発光再結合準位が存在しない、また、複数準位の影響によって見かけ上 BGE 効果が相殺される可能性もあると考えられる。

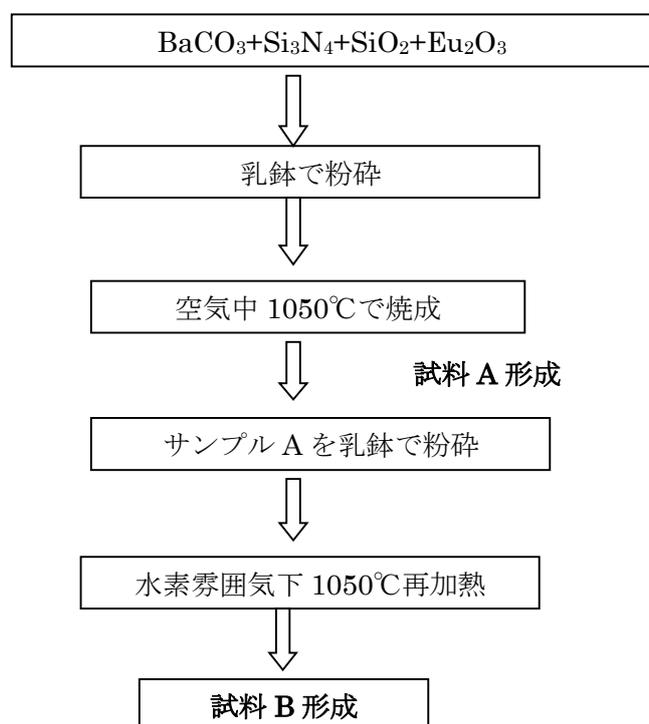
5. Ba₃Si₆O₁₂N₂:Eu²⁺ (BSON)蛍光体

高効率、高信頼な蛍光体材料の探索が続けられている。ピーク波長 525nm 付近で、250nm から 450nm までの励起可能な BSON 蛍光体は、紫外～青色 LED との組み合わせに適した候補の一つであり、たくさんの研究者に研究されている[41-51]。BSON 蛍光体の結晶構造、高演色性、狭幅の高発光強度または優れた温度安定性などの特徴が相次いで報告されている。内部欠陥準位の減少により発光効率の向上できる可能性がある、しかし、ここまでの研究がまだ報告されていない。その一方で、BSON 蛍光体を含め、一般に高効率蛍光体材料からは、熱ルミネッセンス測定により複数のキャリア捕獲準位が検出されているが[52-56]、キャリア捕獲準位 (trap center) と非発光再結合準位 (nonradiative recombination center, NRR) との関係はまだ明確ではない、これは、内部量子効率の高い蛍光体において、微量の NRR 準位を検出することが困難なためと考えられる。本研究では、これを着目して研究を行った。

5-1. 実験手法

5-1-1. BSON 蛍光体の作製

本研究で比較検討するために二つの試料を固相反応法で Fig. 4-1-1 に示すように用意した。



焼成したサンプル A、B の内部量子効率はそれぞれ 83.4%、78.3%だった。

5-2. 結晶相、表面及び発光特性の評価

5-2-1. 結晶構造

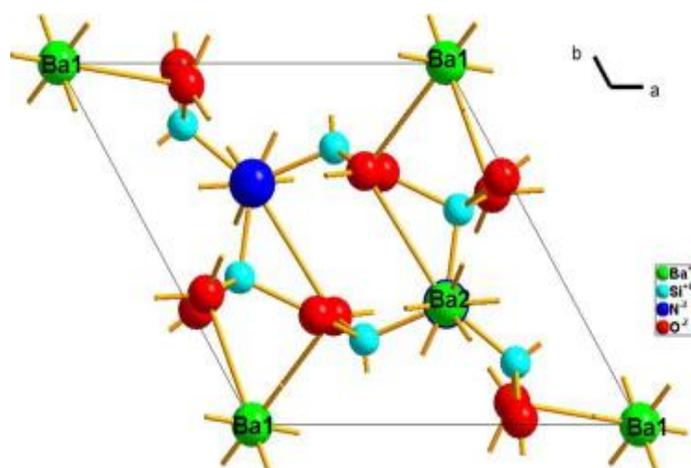


Fig 5.2-1 BSON 母体の結晶構造

BSON 母体の結晶構造は Fig 5.2-1 に示したように三方晶系の構造で、格子数 $a = 7.5046 \text{ \AA}$ 、 $c = 6.4703 \text{ \AA}$ であることがわかった。熱消光は現在利用されている $(\text{Ba, Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体よりよくなった。Stokes shift は 2790 cm^{-1} と報告された。

5-2-2. 結晶相 XRD

Fig 5.2-2 に示したように両方とも、単一な結晶になり、微量の Eu^{2+} の添加なので、 Eu^{2+} の回折ピークが現れなかった。試料 A、B 両方ともデータベースの ICSD-#421322 に一致することがわかった。

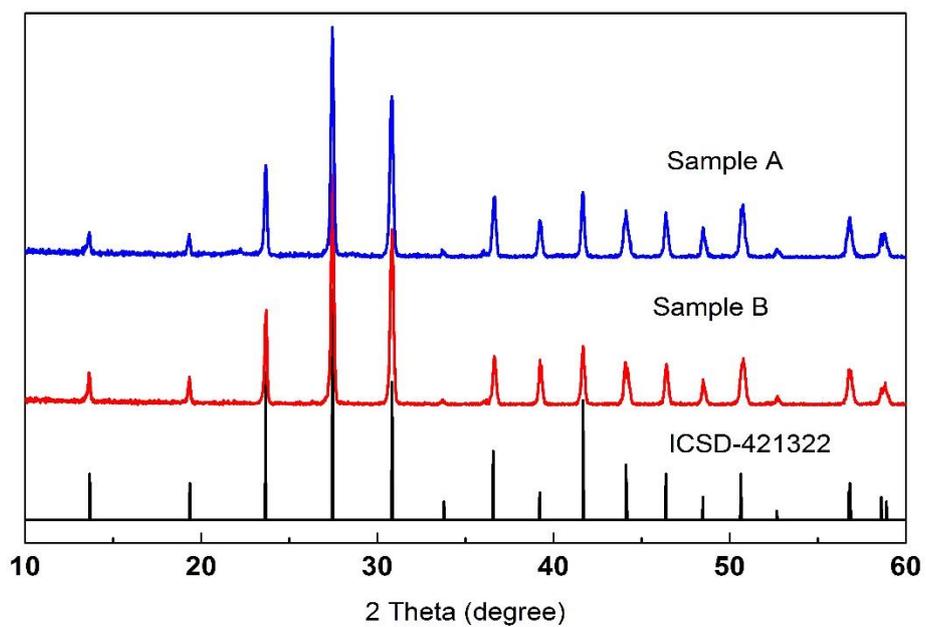
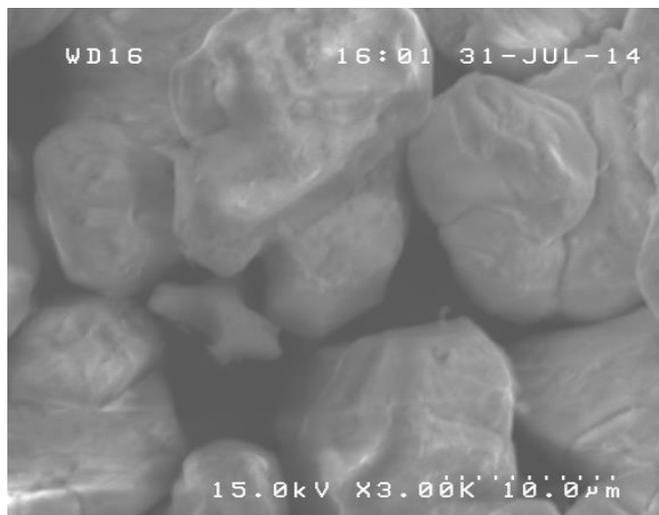


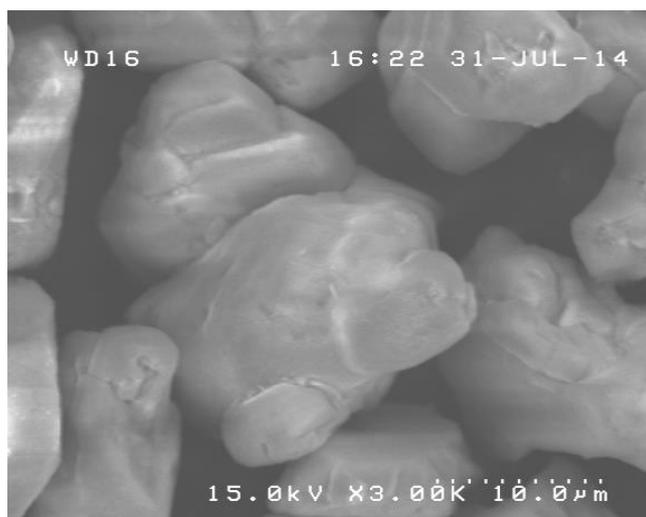
Fig 5.2-2 サンプル A と B の XRD 回折パターン

5-2-3. 表面均一性 SEM

二つサンプルの表面状態を Fig 5.2-3 に示した。サンプル A と B 両方とも十数 μm のサイズになり、高均一な結晶が現れた。



試料 A



試料 B

Fig 5.2-3 BSON サンプル A と B の SEM イメージ

5-2-4. 発光特性 PL と PLE

PL、PLE 測結果を Fig. 5.2-4 に示した。両方とも狭幅で非常に強い緑色の単色光を発生し、526nm にピーク波長を持ち、半値幅 70nm になることがわかった。熱処理により、PL スペクトルによる差が見られなかった。PLE スペクトルは、Eu²⁺イオンの基底状態 4f⁷ から励起状態 4f⁶5d¹ までの遷移により、250nm (DUV 領域) ~450nm 付近までの幅広い励起帯を持ち、紫外~青色 LED などの組み合わせに適していることがわかった。サンプル B (再加熱後) 370nm 付近から若干増加していることがわかった。

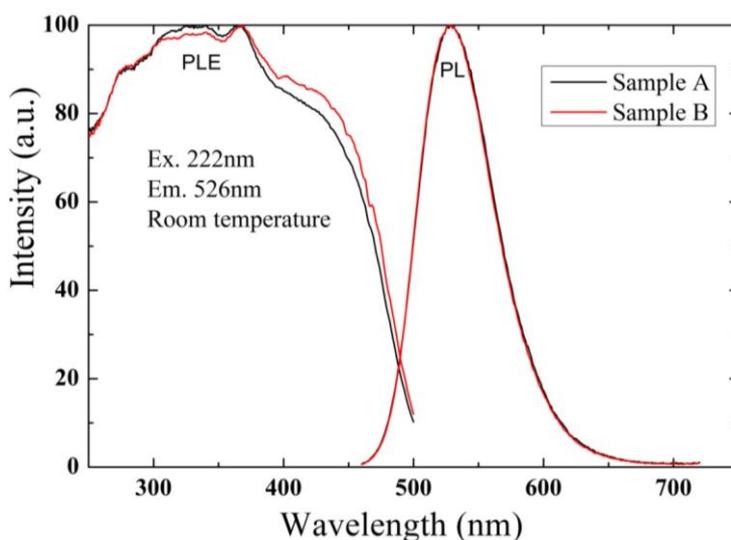


Fig. 5.2-4 室温における二つ BSON 蛍光体の PL 及び PLE スペクトル

報告された BSON 蛍光体のバンド構造モデルと吸収スペクトルを Fig. 5.2-5 と Fig. 5.2-6 に示した[45, 57-58]。BSON 蛍光体は図に示したように光子エネルギーが 2-6eV まで五つの吸収ピーク 2.50eV, 3.05eV, 3.33eV, 3.64eV と 4.77eV (α , β , γ , δ , σ) が現れた。2.50eV 付近の α 吸収が Eu 4f - Ba 6s5d の遷移、 β , γ , δ の吸収が Eu²⁺の 4f - 5d の遷移により発生、また σ が母体励起: Si の 3p, O の 2p, N の 2p から Ba の 6s5d と Si の 3s3p 軌道の内部遷移による発生された。また、三菱化学の三上の報告と P. Dorenbos のモデルにより、BSON 蛍光体のバンドギャップエネルギーが 6.79eV になり、Eu-5d 準位以上 Eu-N 配位と Eu-O クラスターが伝導帯までに混合存在している。以上の報告から、本研究は励起エネルギー5.0eV 以上の場合を母体励起、2.3eV から 5.0eV まで Eu 励起と定義した。

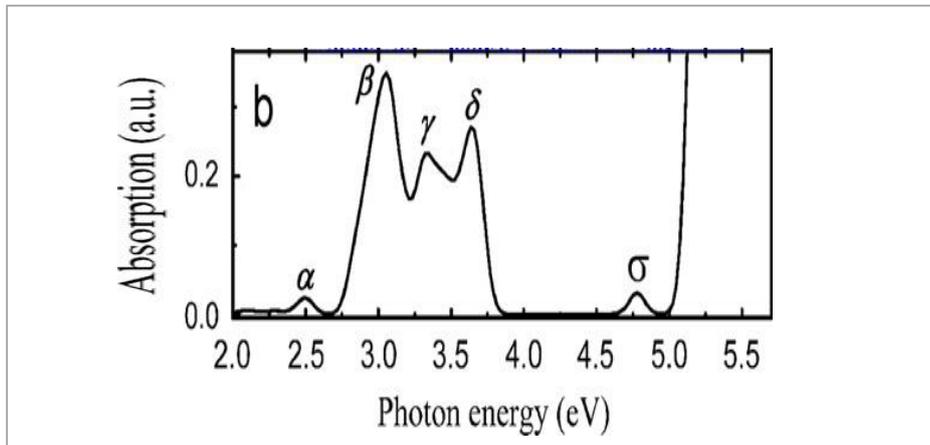
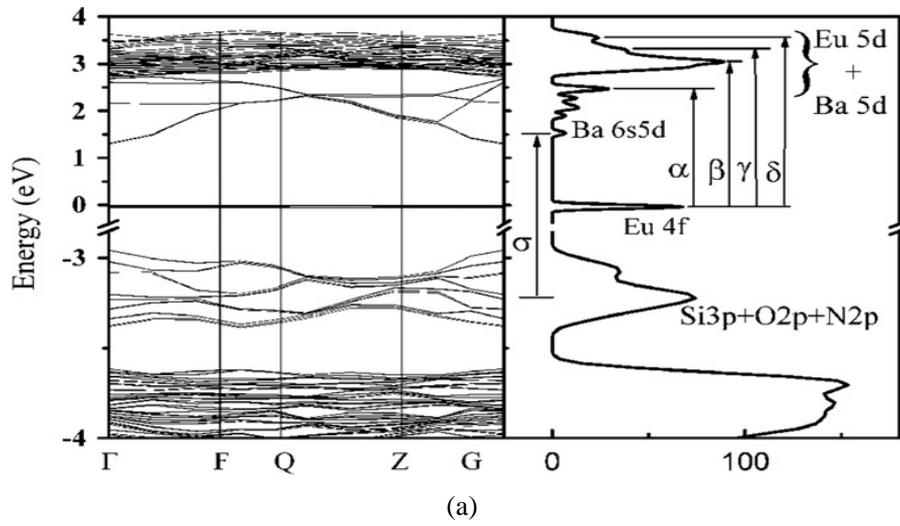


Fig. 5.2-5 ref [55]における BSON 蛍光体のバンド構造モデル(a)と吸収スペクトル(b)

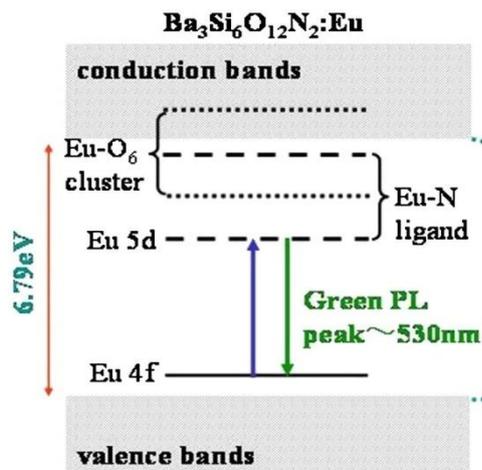


Fig. 5.2-6 三上氏における BSON 蛍光体のバンド構造図

5-2-5. PL 強度の温度依存性

二つサンプルの PL 強度の温度依存性を Fig. 5.2-7、及び各ピーク温度を利用してプロットしたグラフを Fig. 5.2-8 に示した。4K から室温まで、サンプル A、B ともに温度上昇することによる発光強度の減少は同程度で、300K では低温時の約 55% となった。この結果より、熱処理によって非発光再結合するキャリアの割合が大きく減少していないことが分かった。一方で、報告された他のシリコン酸素系蛍光体と比べて、BSON 蛍光体の温度安定性が高いことが分かった。

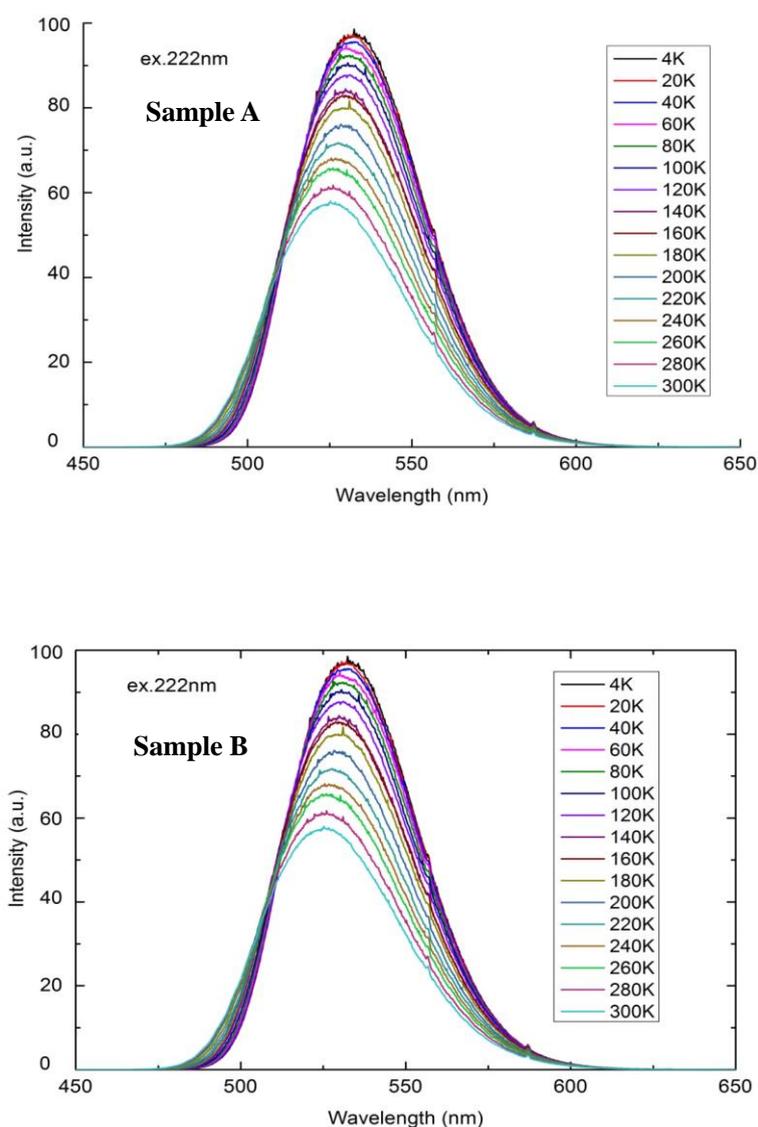


Fig. 5.2-7 サンプル A と B の PL 強度温度依存性

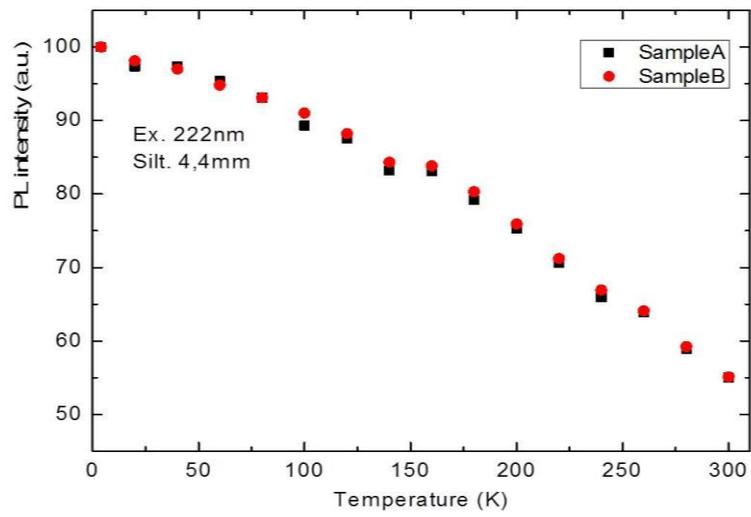


Fig. 5.2-8 規格化 PL ピーク強度の温度依存性

5-3. 熱ルミネセンスの評価

BSON 蛍光体の吸収スペクトルにより母体励起と Eu 励起の区別があった。本研究ではそれぞれ励起範囲の光源を使って、BSON 蛍光体内部の捕獲準位の分布を検討し、及び熱活性化エネルギーを計算した。

5-3-1. 測定系

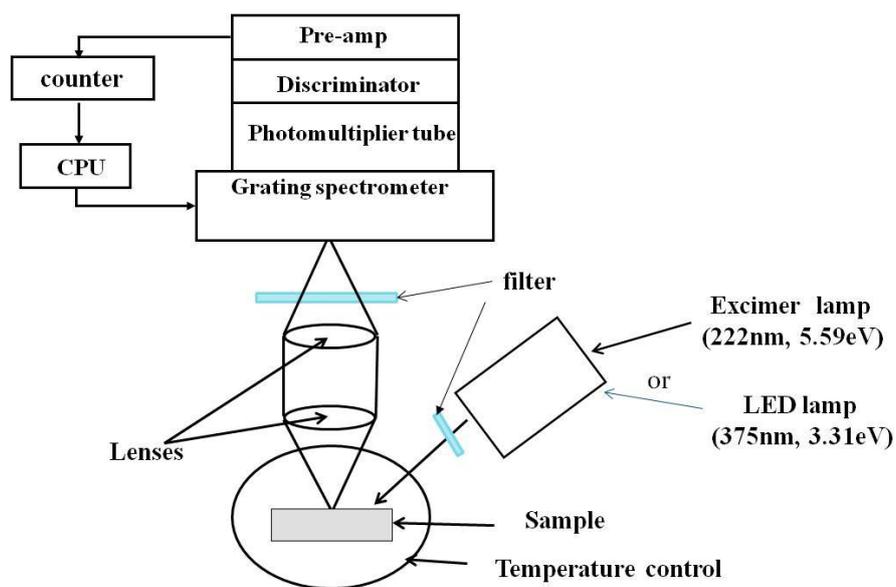


Fig. 5.3-1 BSON 蛍光体の熱ルミネセンスの測定系

熱ルミネッセンスの測定系を図の示すように、試料は光学測定用クライオスタット内において液窒素で -180°C で冷却した。その後 5.59eV と 3.31eV の励起光源でそれぞれを 30 分間で照射し、時間に達成した後光源を下げ、10 分間に放置した。後で $5\text{K}/\text{min}$ 、 $10\text{K}/\text{min}$ 、 $15\text{K}/\text{min}$ 、 $20\text{K}/\text{min}$ で温度を上げて、熱ルミネッセンスを観測した。

5-3-2. 考察 (熱ルミネッセンスの結果)

TL 測定結果を Fig. 5.3-2～Fig. 5.3-27 に示す。また算出された活性化エネルギーと昇温速度 20K/min.でのメインピークとサブピークの TL 強度比の関係を Table 5.3-1～Table 5.3-3 に示す。

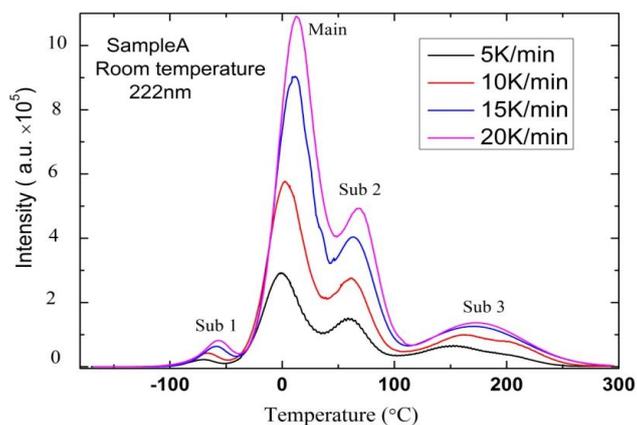


Fig. 5.3-2 5.59eV 光源で励起した後サンプル A の熱ルミネッセンス

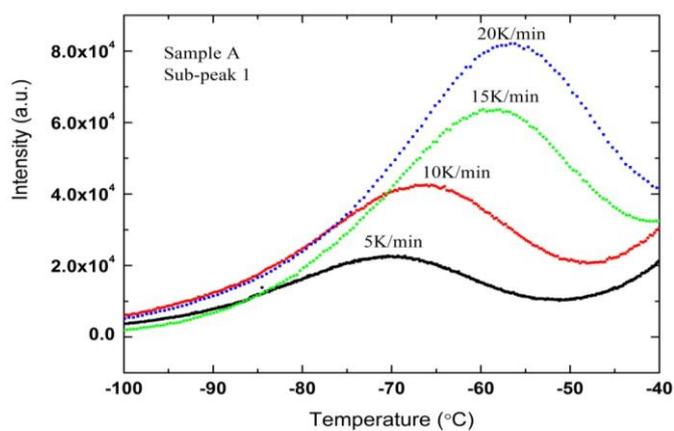


Fig. 5.3-3 5.59eV でサンプル A の TL ピーク強度の昇温速度依存性(Sub1)

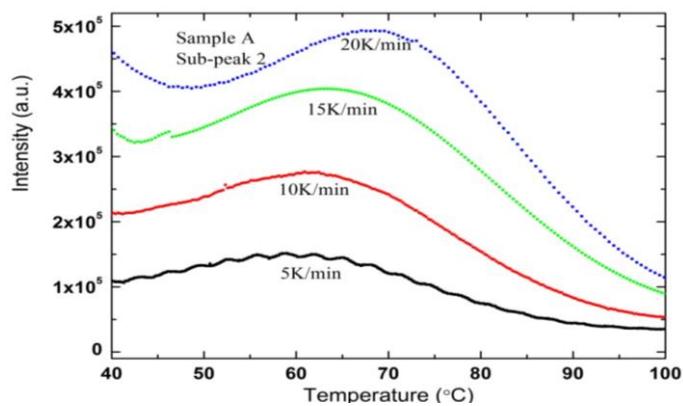


Fig. 5.3-4 5.59eV でサンプル A の TL ピーク強度の昇温速度依存性(Sub2)

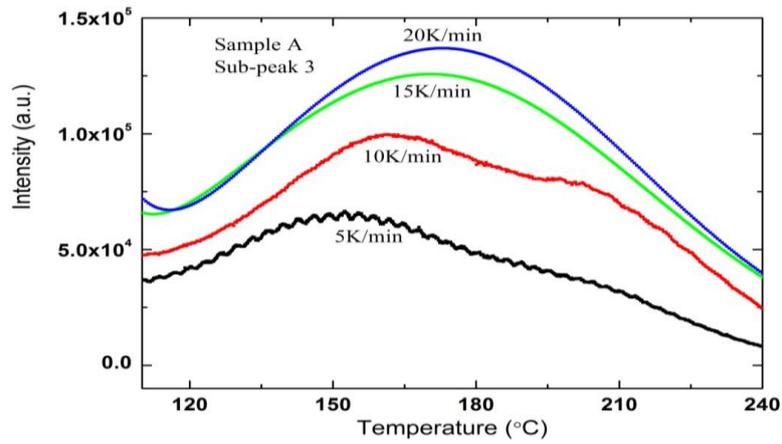


Fig. 5.3-5 5.59eV でサンプル A の TL ピーク強度の昇温速度依存性(Sub3)

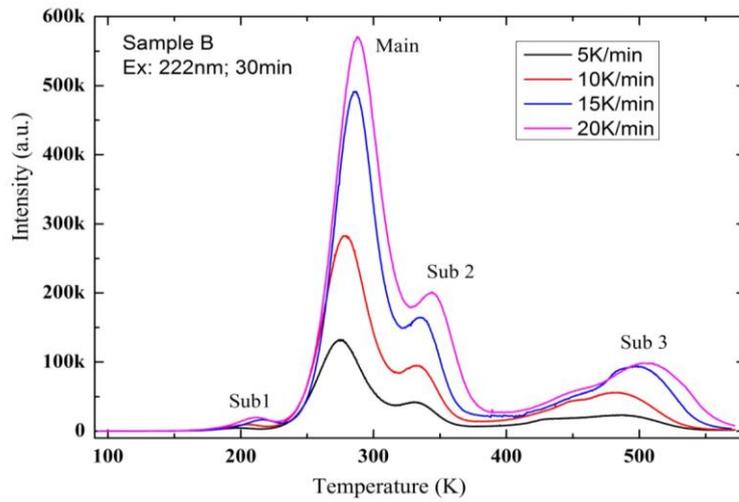


Fig. 5.3-6 5.59eV 光源で励起した後サンプル A の熱ルミネセンス

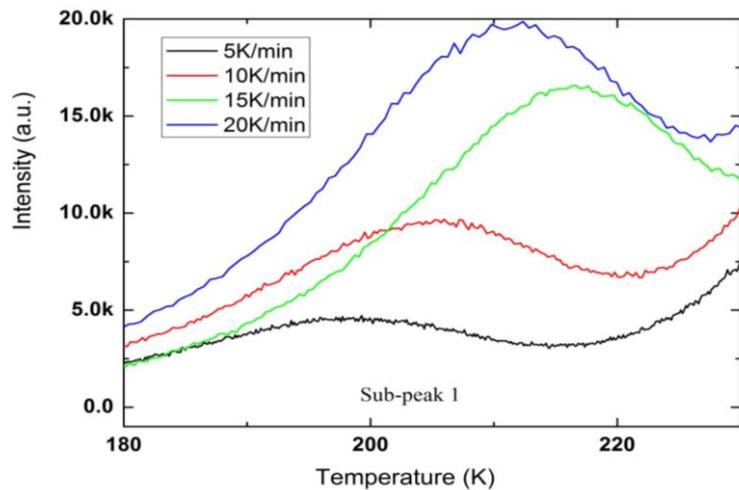


Fig. 5.3-7 5.59eV でサンプル B の TL ピーク強度の昇温速度依存性(Sub1)

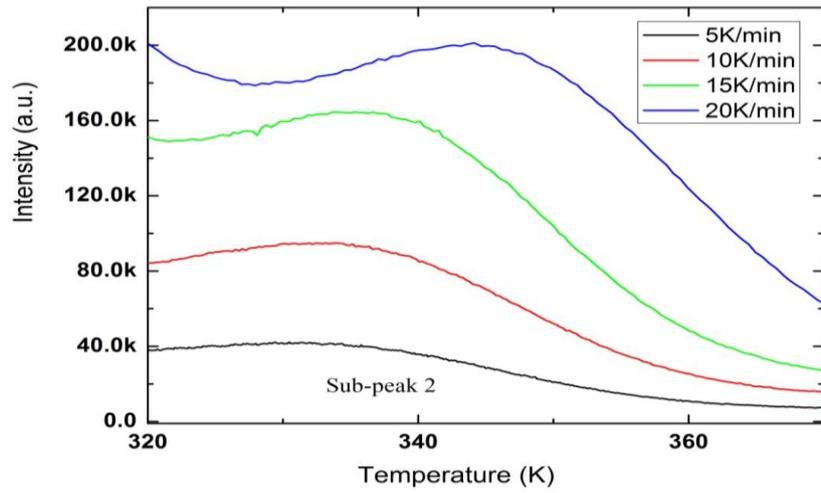


Fig. 5.3-8 5.59eV でサンプル B の TL ピーク強度の昇温速度依存性(Sub2)

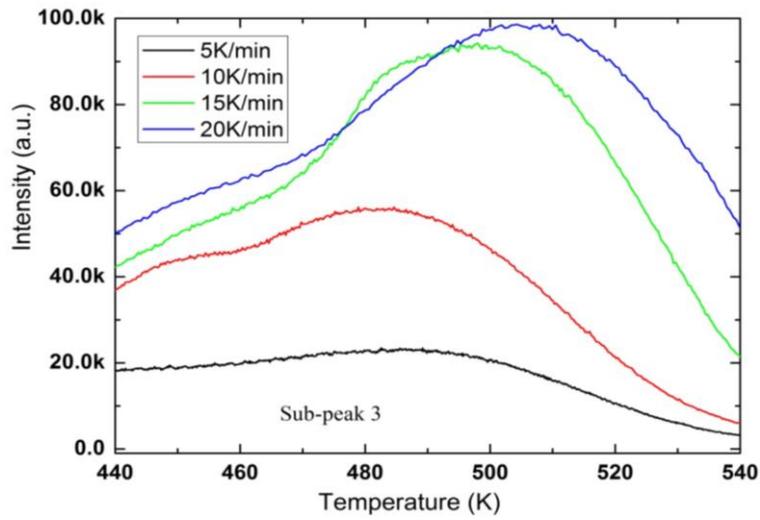


Fig. 5.3-9 5.59eV でサンプル B の TL ピーク強度の昇温速度依存性(Sub3)

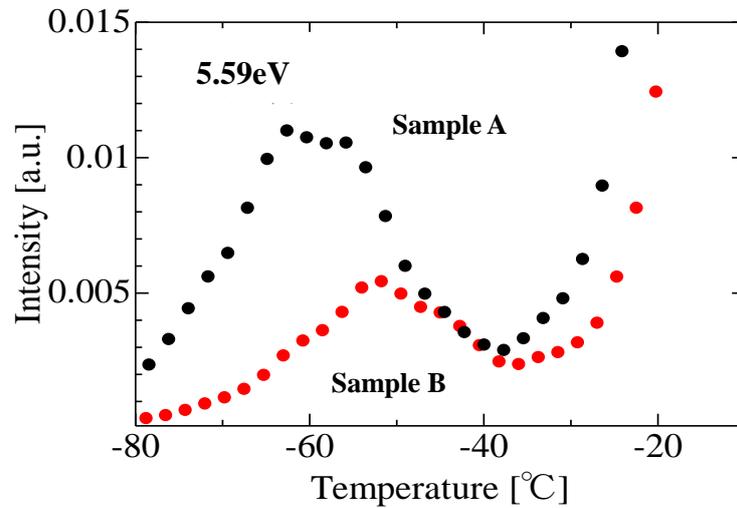


Fig. 5.3-10 メインピークに対するサブピーク 1 の相対 TL 強度比 (20K/min)

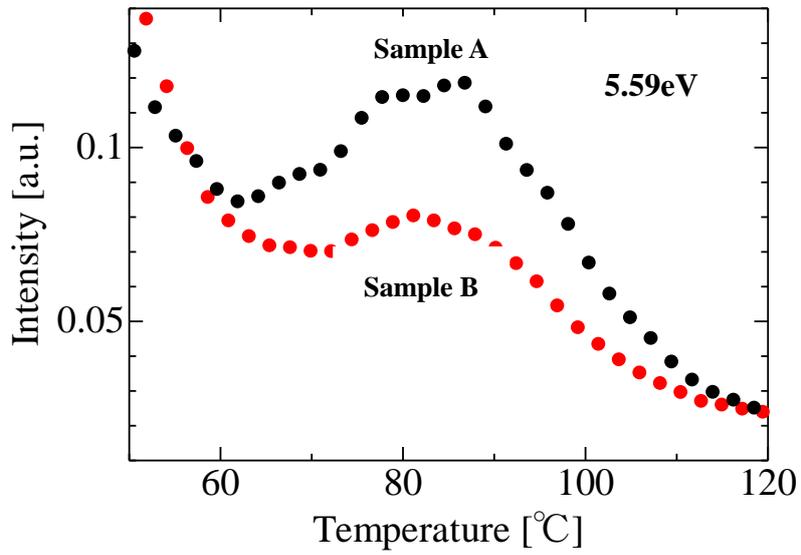


Fig. 5.3-11 メインピークに対するサブピーク 2 の相対 TL 強度比 (20K/min)

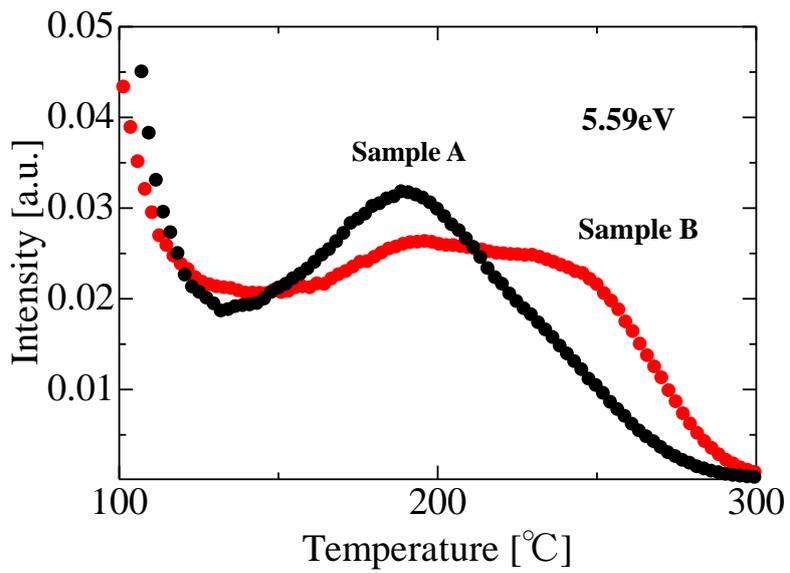


Fig. 5.3-12 メインピークに対するサブピーク 3 の相対 TL 強度比 (20K/min)

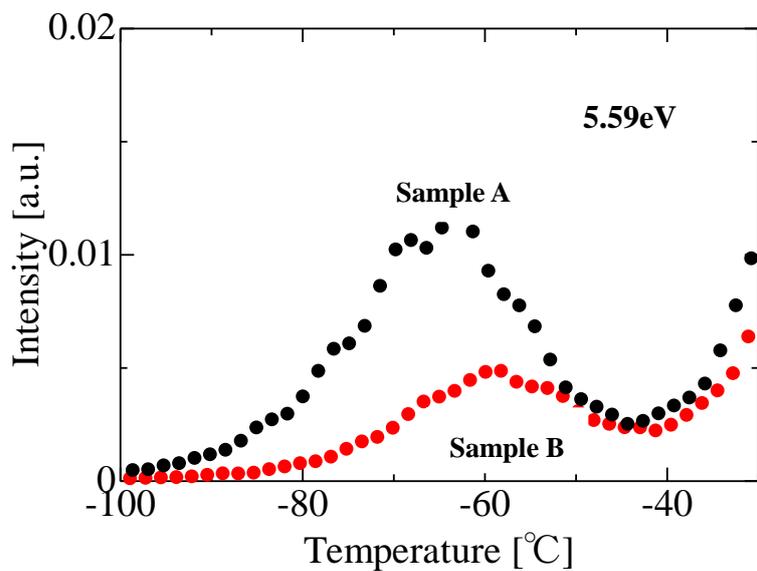


Fig. 5.3-13 メインピークに対するサブピーク 1 の相対 TL 強度比 (15K/min)

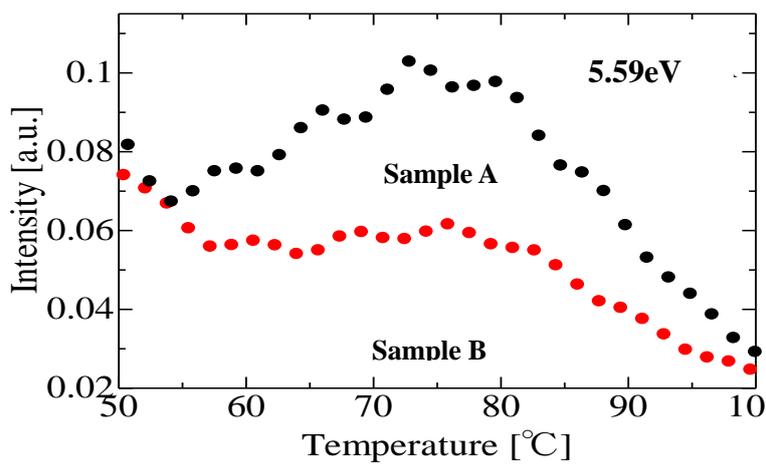


Fig. 5.3-14 メインピークに対するサブピーク 2 の相対 TL 強度比 (15K/min)

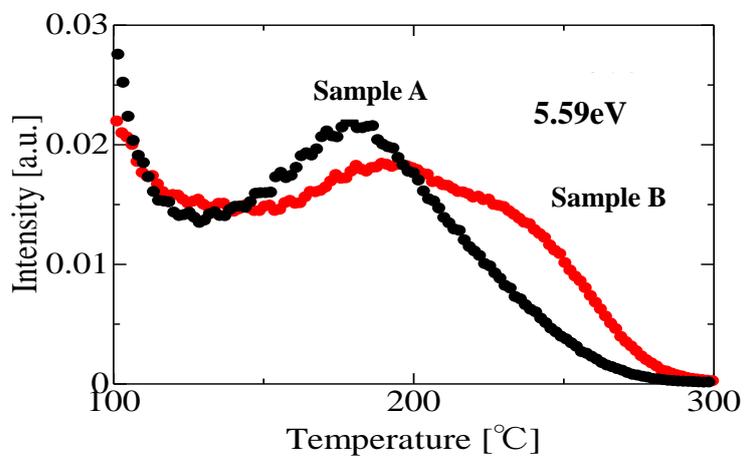


Fig. 5.3-15 メインピークに対するサブピーク 3 の相対 TL 強度比 (15K/min)

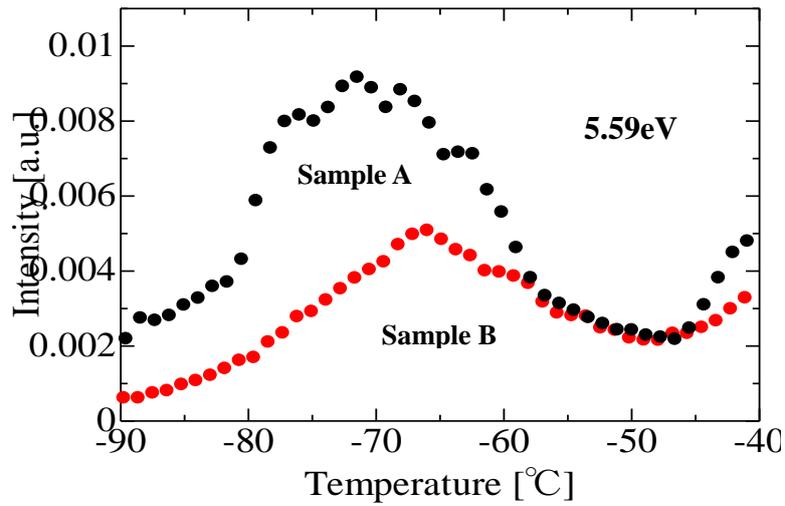


Fig. 5.3-16 メインピークに対するサブピーク 1 の相対 TL 強度比 (10K/min)

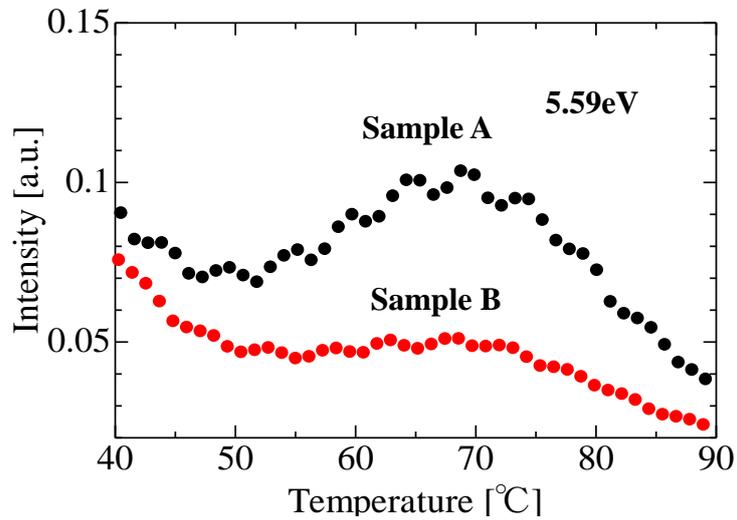


Fig. 5.3-17 メインピークに対するサブピーク 2 の相対 TL 強度比 (10K/min)

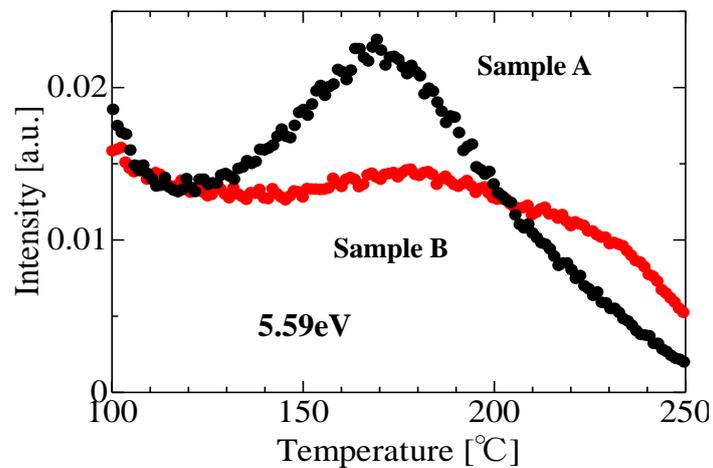


Fig. 5.3-18 メインピークに対するサブピーク 3 の相対 TL 強度比 (10K/min)

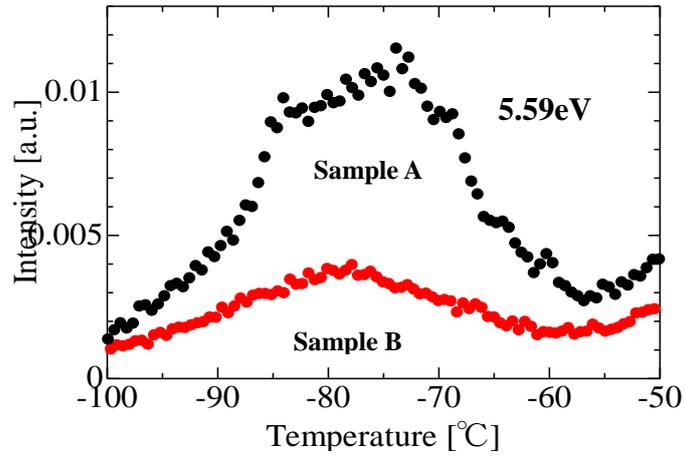


Fig. 5.3-19 メインピークに対するサブピーク 1 の相対 TL 強度比 (5K/min)

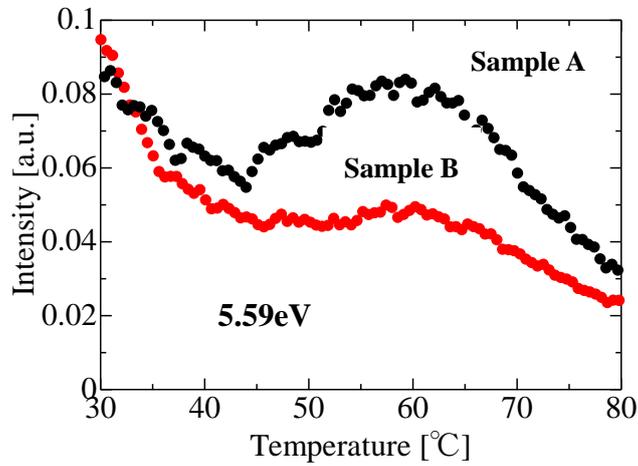


Fig. 5.3-20 メインピークに対するサブピーク 2 の相対 TL 強度比 (5K/min)

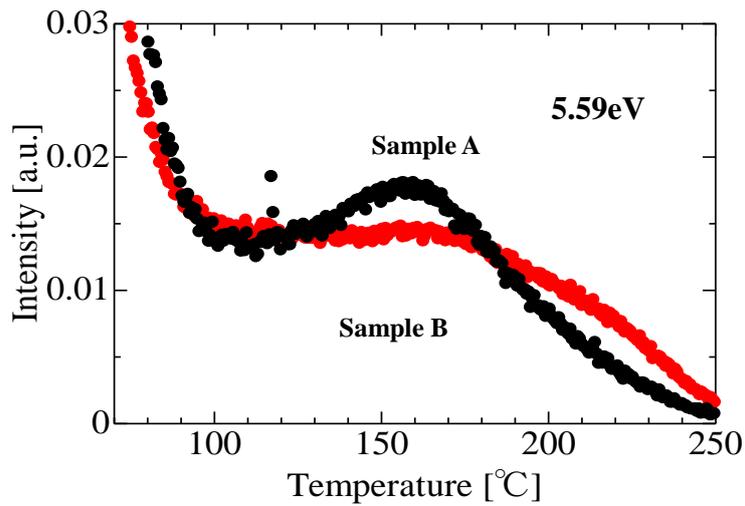


Fig. 5.3-21 メインピークに対するサブピーク 3 の相対 TL 強度比 (5K/min)

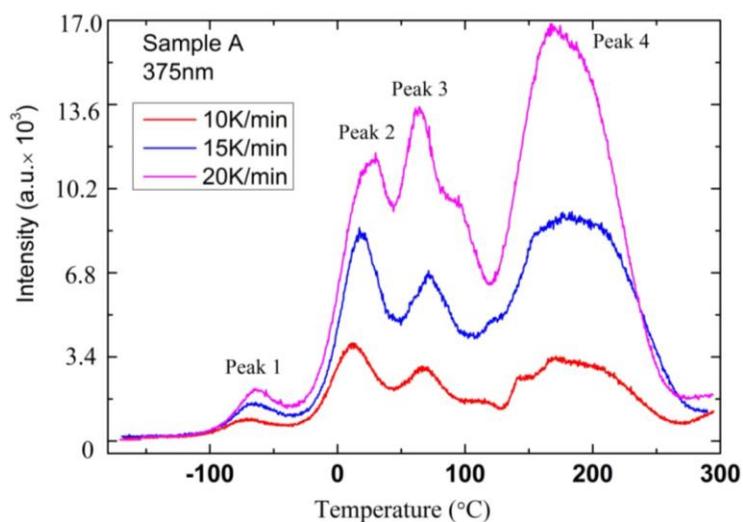


Fig. 5.3-22 3.31eV 光源で励起した後サンプル A の熱ルミネセンス

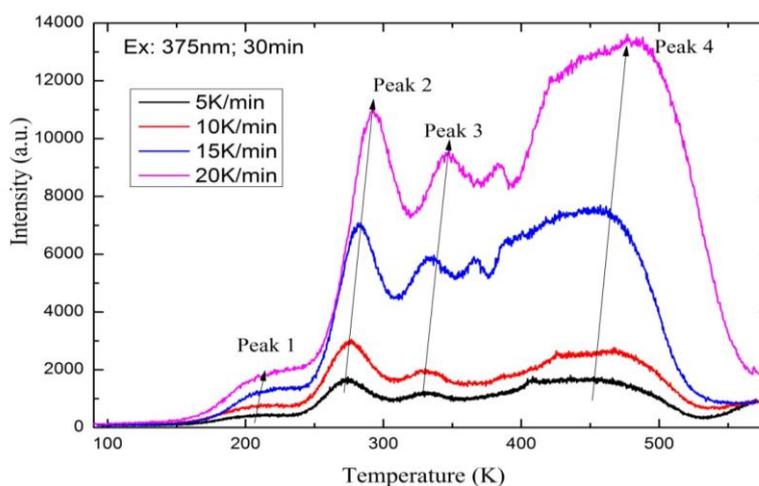


Fig. 5.3-23 3.31eV 光源で励起した後サンプル B の熱ルミネセンス

(2) 熱活性化エネルギーの計算

それぞれ励起光源の熱ルミネセンススペクトルを Fig. 5.3-24 と 5.3-25 に示したようにフィッティングし、ピーク温度を取った。続いて、Hoogenstraaten 方法でピーク温度と昇温率を利用し、 $1/T_{mi}$ と $\ln(T_{mi}^2/\beta_i)$ をプロットし、線形を近似して傾きを撮った。これらの傾きを利用してそれぞれの熱活性化エネルギーを算出した。

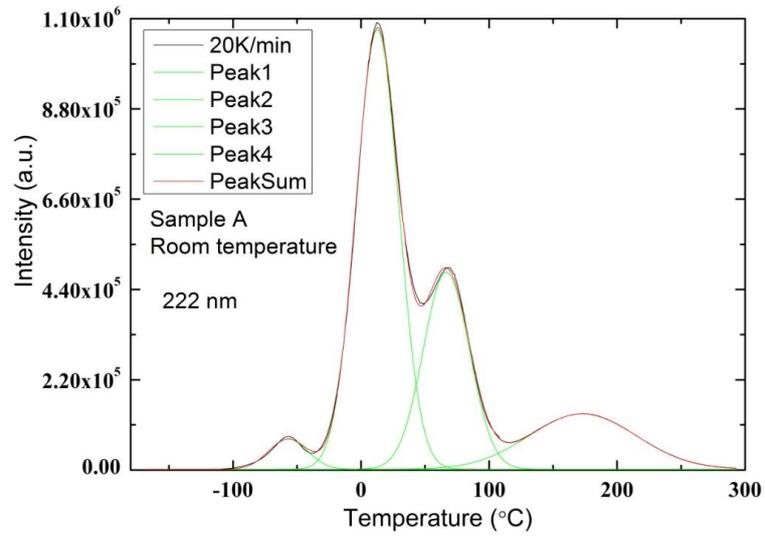


Fig. 5.3-24 5.59eV 光源で励起した熱ルミネセンスのフィッティング

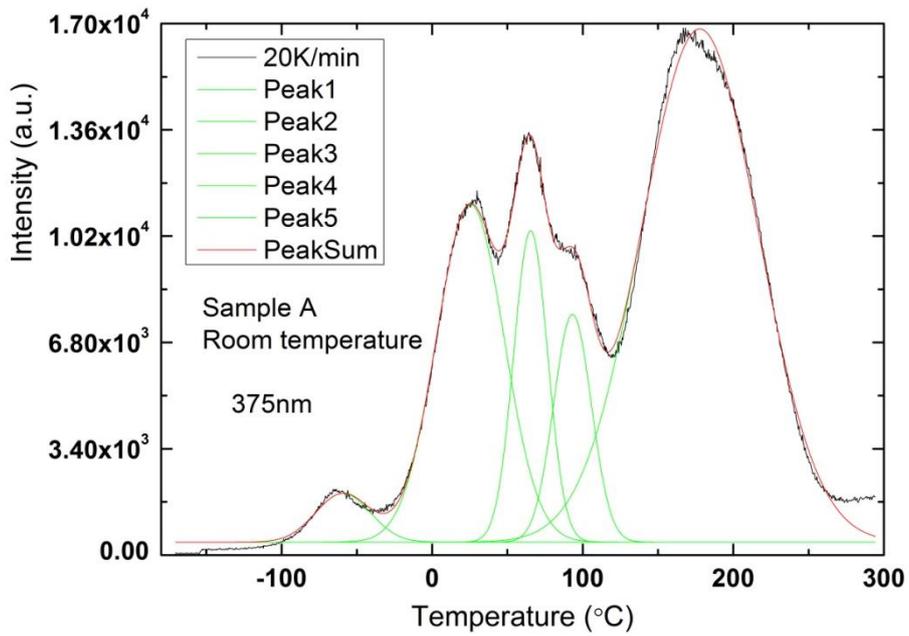


Fig. 5.3-25 3.31eV 光源で励起した熱ルミネセンスのフィッティング

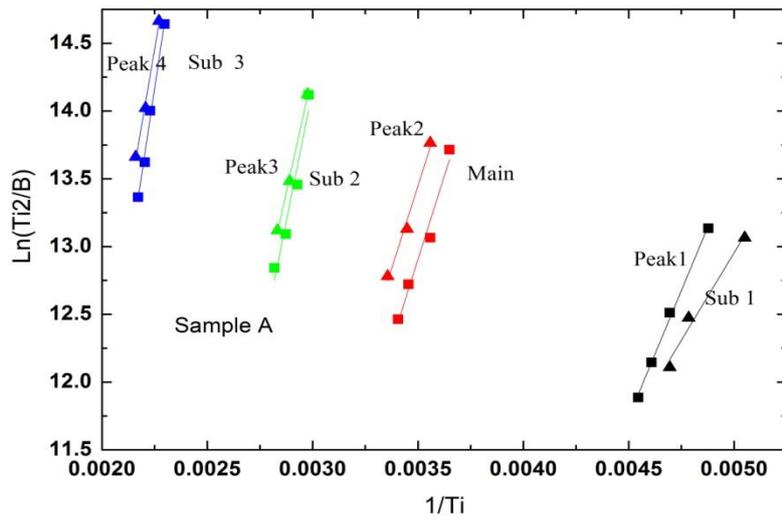


Fig. 5.3-26 サンプル A の $1/T_{mi}$ と $\ln(T_{mi}^2/\beta_i)$ の関係

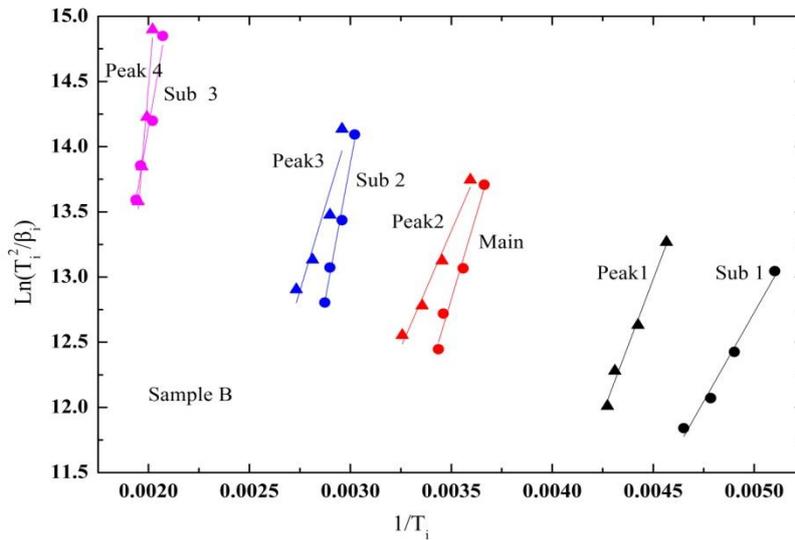


Fig. 5.3-27 サンプル B の $1/T_{mi}$ と $\ln(T_{mi}^2/\beta_i)$ の関係

Table 5.3-1 熱活性化エネルギー($\Delta\epsilon$) (励起光源 5.59eV)

$\Delta\epsilon$ (eV)	Sub1	Main	Sub 2	Sub 3
試料 A	0.32	0.42	0.67	0.90
試料 B	0.23	0.45	0.73	0.77

Table 5.3-2 熱活性化エネルギー($\Delta\epsilon$) (励起光源 3.31eV)

$\Delta\epsilon$ (eV)	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4
試料 A	0.22	0.42	0.61	0.69
試料 B	0.31	0.33	0.45	0.84

Table 5.3-3 サンプル A の相対 TL 強度比

試料 A	Sub1	Sub2	Sub3
20K/min.	0.011	0.095	0.031
15K/min.	0.015	0.082	0.024
10K/min.	0.017	0.076	0.022
5K/min.	0.018	0.077	0.024

Table 5.3-4 サンプル B の相対 TL 強度比

試料 B	Sub1	Sub2	Sub3
20K/min.	0.005	0.080	0.026
15K/min.	0.005	0.062	0.018
10K/min.	0.005	0.051	0.015
5K/min.	0.004	0.050	0.015

(3) 討論

TL 測定では、5.59eV の母体励起光源により、メインピークと 3 つのサブピークを持つ TL スペクトルが得られた (Fig. 5.3-2~Fig. 5.3-9)。この結果から、少なくとも 4 つのキャリア捕獲準位が存在していると考えられる。それぞれ、メインピークから算出される熱活性化エネルギーが 0.42eV と 0.45eV とどちらの試料でも数千 meV 程度の結果が得られた。また、メインピークの影響を考慮してサブピークの熱活性化エネルギーも算出したところ、0.22~0.90eV という結果となった。サブピークの熱活性化エネルギーに差がみられ、これと対応する準位が熱処理による影響があると推測される。この熱活性化エネルギーを利用し、不純物準位の原因を特定することによって、非発光再結合中心として働く禁制帯内準位を低減し、より高効率な蛍光体の作製につながると考えられる。

一方で、Eu 励起範囲の 3.31eV の励起光源により、明らかに四つ以上のキャリア捕獲準位が存在していると考えられる (Fig. 5.3-22 と Fig. 5.3-23)。熱活性化エネルギーの計算のうちに、母体励起により検出された捕獲準位と違うことだと考えている。また、両方の熱ルミネッセンススペクトルピーク強度の数十倍差から、Eu 励起バンド間の捕獲準位密度が低いと考えられる。詳しくは Fig. 5.3-28 に示した。

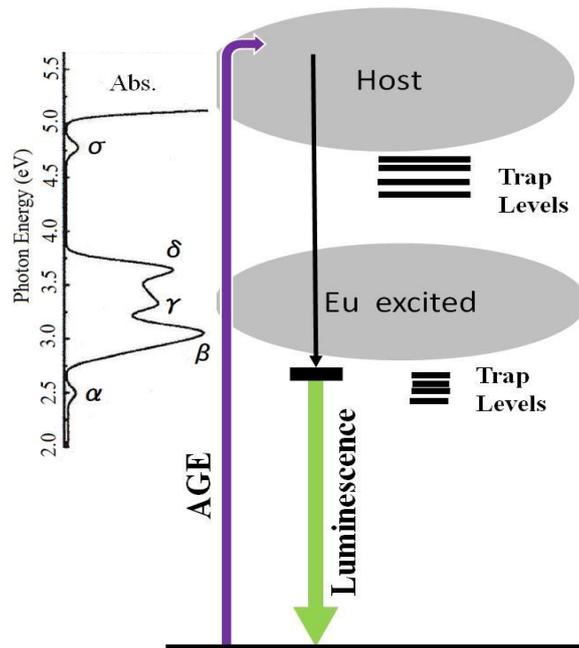


Fig. 5.3-28 計算された BSON 蛍光体の捕獲準バンド図

相対 TL 強度比 (石岡さんの先行研究から[59]) :

昇温速度 20K/min.における TL スペクトルと、メインピークに対するサブピークの相対強度比からは、熱処理を行うことでサブピークの TL 強度が相対的に減少したことがわかった。特にサブピーク 1 が顕著に減少していて、熱活性化エネルギーと何らかの関係があると思われる。BSON 蛍光体はこれまでの研究で、水素雰囲気下での熱処理でメインピークより低温側のサブピークに由来するキャリア捕獲準位が減少することが報告されている。TL メインピークに由来するキャリア捕獲準位の濃度は試料の位置や光軸が完全に同一な状態とは言い切れないので単純には比較できないが、これらの濃度が各試料で等しいと仮定すると、サブピークに由来するキャリア捕獲準位の濃度が小さければ、温度上昇に伴う、非輻射再結合するキャリアの割合を減少させることができると考えられる。

5-4. 二波長励起フォトルミネッセンスの評価

熱ルミネッセンスの捕獲準位分布の検討結果により、非発光再結合準位の分布を検討のために二波長励起フォトルミネッセンスを行った。

5-4-1. 測定系

BSON 蛍光体における二波長励起 PL の測定系を Fig. 5.4-1 BSON 蛍光体の TWEPL 測定装置系に示す。AGE 光に 3.31eV の白色 LED ランプ (波長 375nm)、5.59eV のエキシマーランプ (波長 222nm) を用い、ND フィルターを用いて強度を最適化させた。BGE 光には分光器を用いることで波長選択の可能なハロゲンランプ (650nm-1000nm) と、バンドパスフィルターがつけている Max 302 Xe ランプ (700nm、740nm、780nm、852nm、940nm) を使用した。BGE 光源からの高次光を取り除くために、ハイパスフィルターの R 系を用いた。

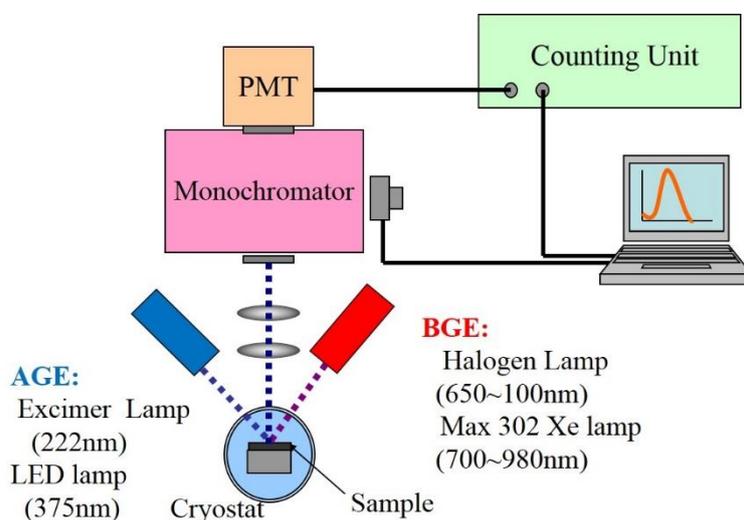


Fig. 5.4-1 BSON 蛍光体の TWEPL 測定装置系

通常の TWEPL イメージを Fig. 5.4-2 に示した。バンドエネルギーより大きい光源 AGE 連続の照射により、普通の発光 (PL) が検出できる、そのあとバンドエネルギーより低い光源 BGE をある時間で断続照射すると、発光強度が変われる。ここで、BGE 照射前後の PL 強度の変化を規格化 PL 強度といい。この方法により非発光再結合準位のエネルギーと再結合定数が評価可能になった。

しかし、AGE、BGE 光源の同時照射により、BSON 蛍光体の TWEPL が Fig. 5.4-3 に示したように通常の増加以外、BGE 光を添加した瞬間非常に強い過渡成分が現れた。本研究では、規格化 PL 強度を下式 (5-1) に示したように定義した。

$$I_N = \frac{(I_{A+B} - I_B)}{(I_A - I_D)} \quad (5-1)$$

- AGE、BGE どちらも照射していないときも光子はわずかながらカウントされるため、それを測定する。その計数の平均を I_D とする。
- BGE のみを照射しているときの PL 強度を測定する。その計数の平均を I_B とする。
- AGE のみを照射しているときの PL 強度を測定する。その計数の平均を I_A とする。
- AGE、BGE を同時に照射しているときの PL 強度を測定する。その係数の平均を I_{A+B} とする。
- 測定結果より、規格化 PL 強度 I_N を算出する。

本研究で過渡成分の BGE 効果を I_{N-1} と定常成分の BGE 効果を I_{N-2} に分けられた。

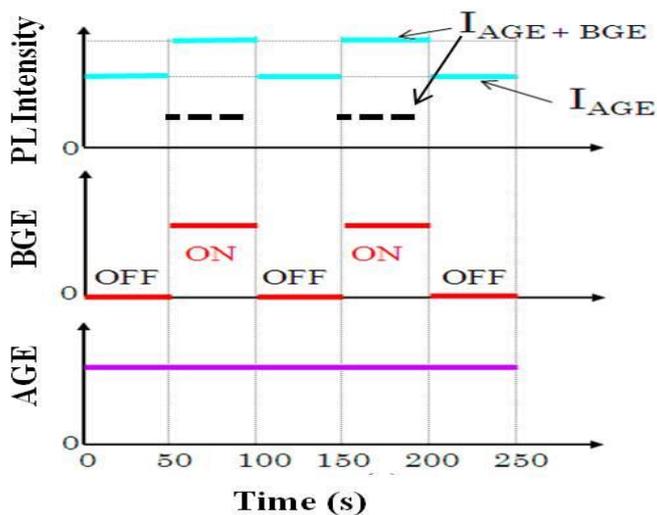


Fig. 5.4-2 通常の TWEPL イメージ

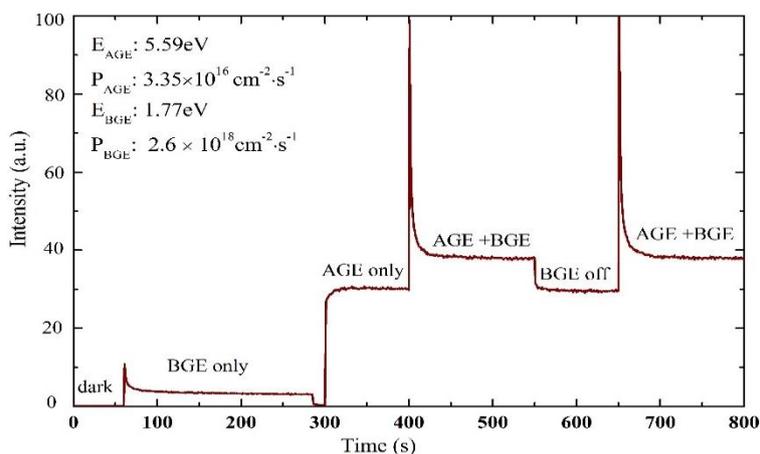


Fig. 5.4-3 実際時 BSON 蛍光体の TWEPL

5-4-2. 考察

5-4-2-1 AGE 励起光源 5.59eV と 3.31eV を用いて非発光再結合準位の評価

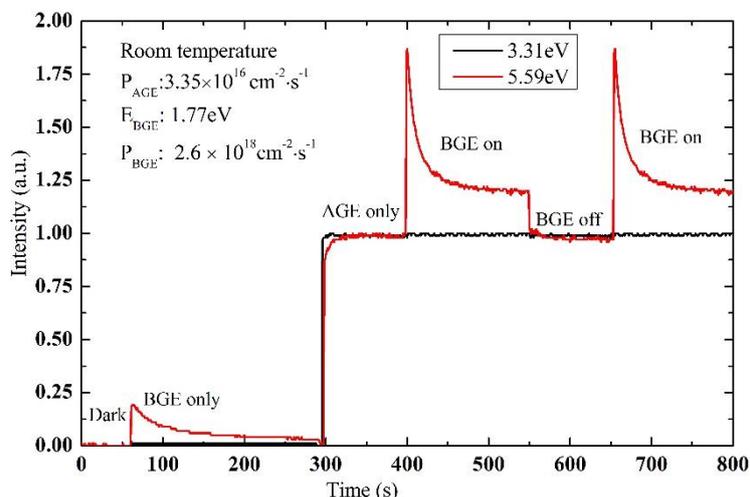


Fig. 5.4-4 3.31eV と 5.59eV の AGE 光源励起した TWEPL スペクトル

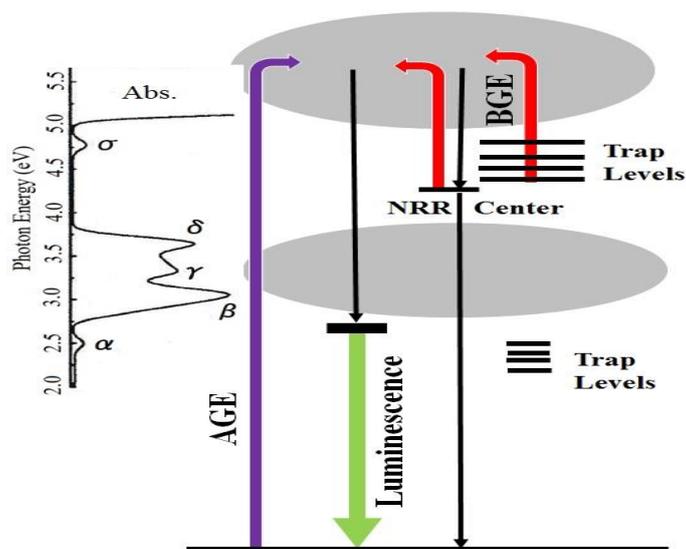


Fig. 5.4-5 BSON 蛍光体内部欠陥準位の分布図

BSON 蛍光体の熱ルミネッセンス結果に参考して、先に同じような母体励起と Eu 励起範囲間の 5.59eV と 3.31eV の二つ光源を AGE 光源として利用した。両方とも、フォトン数密度を $3.35 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、BGE 光源をハロゲンランプの 700nm (1.77eV)、 $2.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ に決めた。

Fig. 5.4-4 に示したように、AGE 光が 5.59eV の場合は、BGE 光の重畳照射により PL 強度が増加し、その変化は過渡成分と定常成分に分けられることがわかる。一方、AGE 光 3.31eV の場合は、BGE 効果が現れなかった。以上の結果より、BSON 蛍光体内部の欠陥準位を Fig.

5.4-5 に示したように先に決められる。検出された非発光再結合準位は 3.31eV 以上 5.59eV 以下の母体または Eu^{2+} 準位からキャリアを捕獲・再結合することがわかった。

5-4-2-2 室温でサンプル A と B の TWEPL 結果と比較

(1) BGE フォトンエネルギーの依存性

室温で試料 A、B の光子エネルギー依存性の結果を図 5.4-6~5.4-9 に示した。AGE 光源は励起光子数密度 $3.35 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、5.59eV のエキシマーランプ、BGE 光源がハロゲンランプの 650nm (1.91eV)、700nm (1.77eV)、740nm (1.68eV)、800nm (1.55eV)、900nm (1.38eV) と 1000nm (1.24eV) を用いた。全ての BGE 光源の励起光子数密度が $2.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ に固定した。

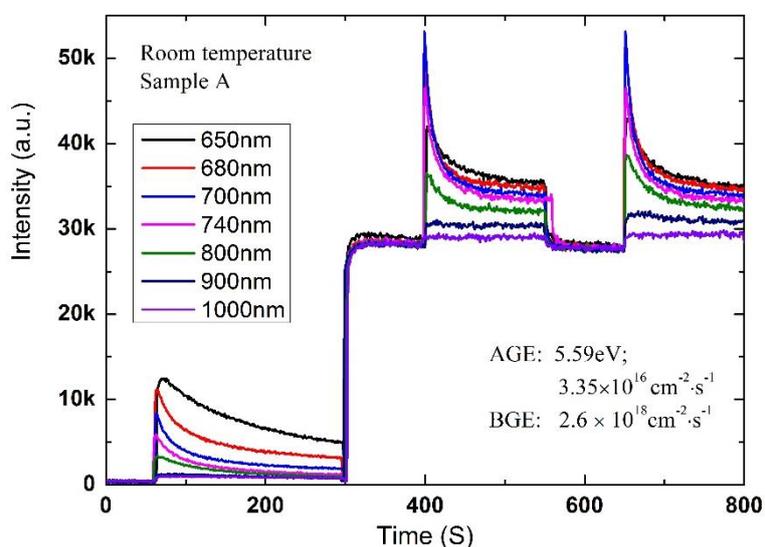


Fig. 5.4-6 試料 A の BGE 波長依存性

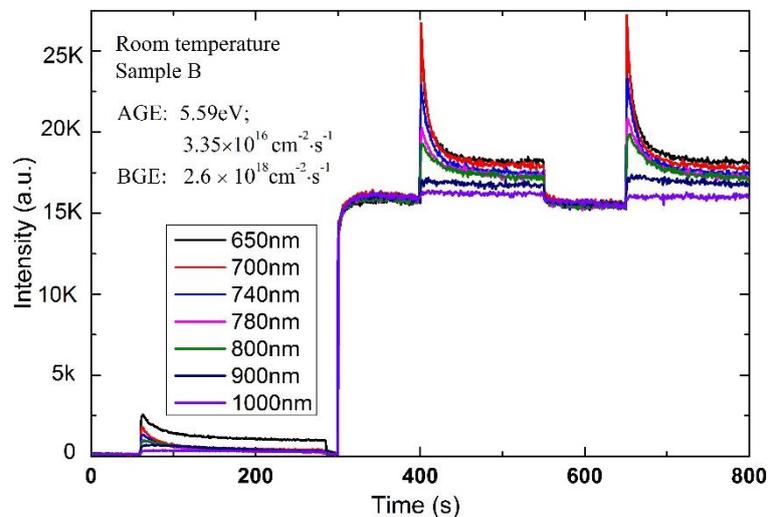


Fig. 5.4-7 試料 B の BGE 波長依存性

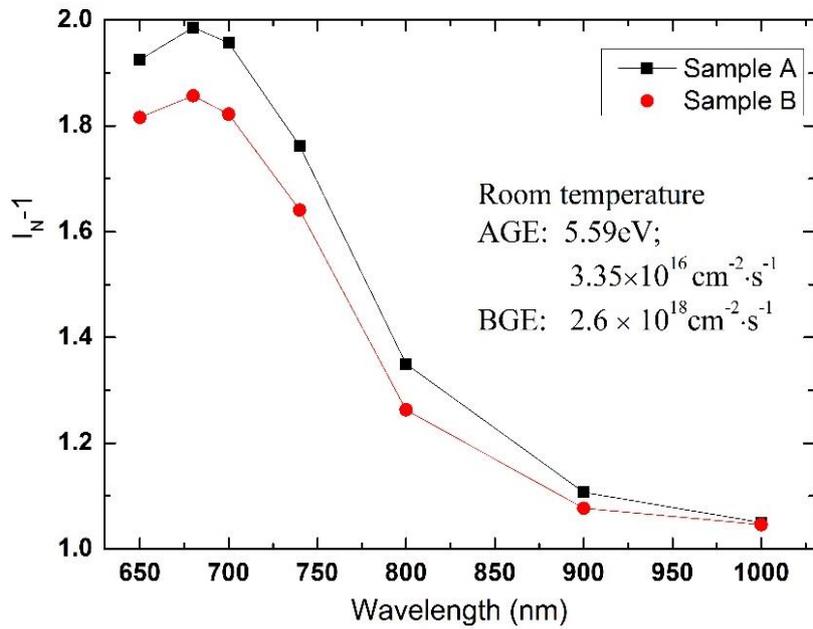


Fig. 5.4-8 BGE 波長依存性により試料 A と B の過渡成分の規格化 PL 強度

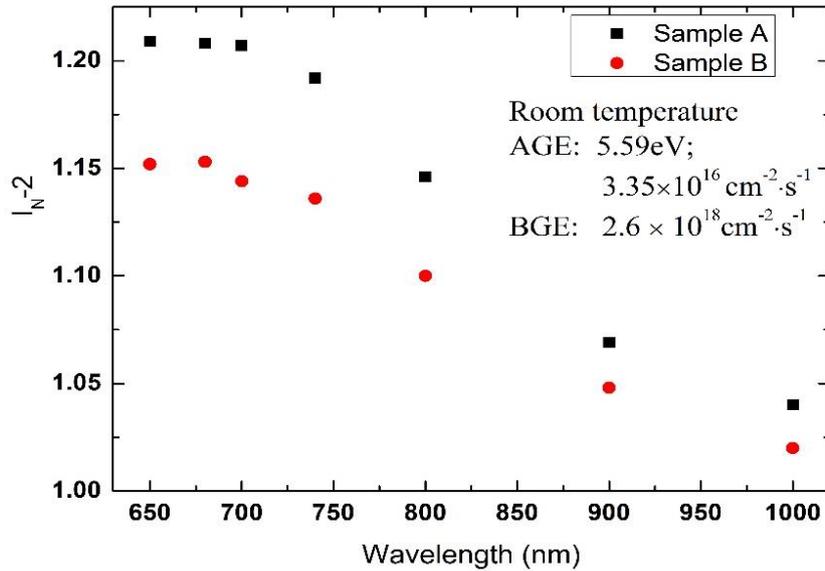


Fig. 5.4-9 BGE 波長依存性により試料 A と B の定常成分の規格化 PL 強度

結果から、過渡成分、定常成分両方とも BGE 光源フォトンエネルギーのかわりに変わっていった。過渡成分の規格化 PL 強度と定常成分の規格化 PL 強度は共に 1.77eV の付近でピークが現れた。一方で、内部量子効率が高い試料 A の BGE 効果が試料 B より高いことから、計算された規格化 PL 強度が非発光再結合準位の影響のみならず、別の欠陥準位（捕獲準位）にも影響があると推測された。

(2) BGE フォトン数密度の依存性

試料 A、B の光子数密度依存性の結果を図 5.4-10~5.4-44 に示した。AGE 光源は励起光子数密度 $3.35 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、5.59eV のエキシマーランプ、BGE 光源がハロゲンランプの 650nm (1.91eV)、700nm (1.77eV)、740nm (1.68eV)、800nm (1.55eV)、900nm (1.38eV) と 1000nm (1.24eV) を用いてそれぞれの励起光子数密度依存性を測定した。

過渡成分と定常成分の発生理由を分かれるために、今度の結果について、各 BGE 光源励起下の過渡成分の BGE 効果と定常成分の BGE 効果を分かれ、 I_{N-1} と I_{N-2} で計算した。

1.91eV の結果を例として説明する。過渡成分の BGE 効果と定常成分の BGE 効果両方とも、光子数密度の強度の増加にしたがって BGE 効果が増えていた。そしてそのあと、徐々に飽和になり、これが前節で提出した trapping-effect で説明できる。試料 A、B の比較から、試料 B により試料 A の過渡成分と定常成分両方の BGE 効果が全部高くなった。これと BGE 波長依存性の結果に一致することが分かった。

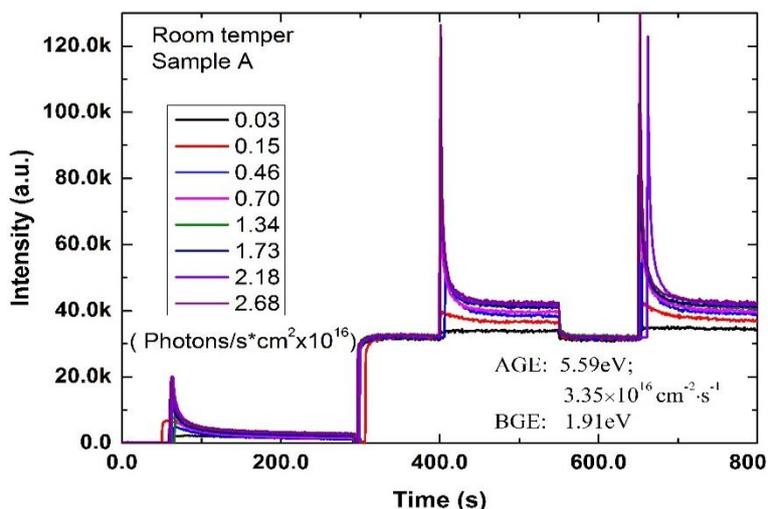


Fig. 5.4-10 BGE 光源 1.91eV 時試料 A の光子数密度依存性

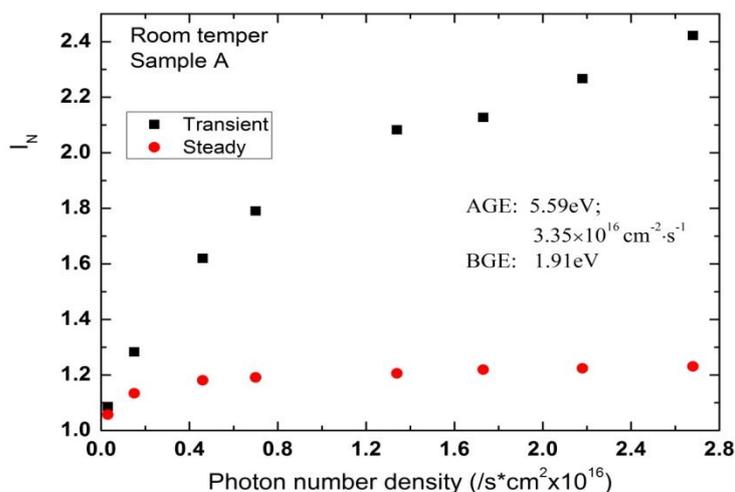


Fig. 5.4-11 1.91eV 時試料 A の光子数密度依存性の規格化 PL 強度

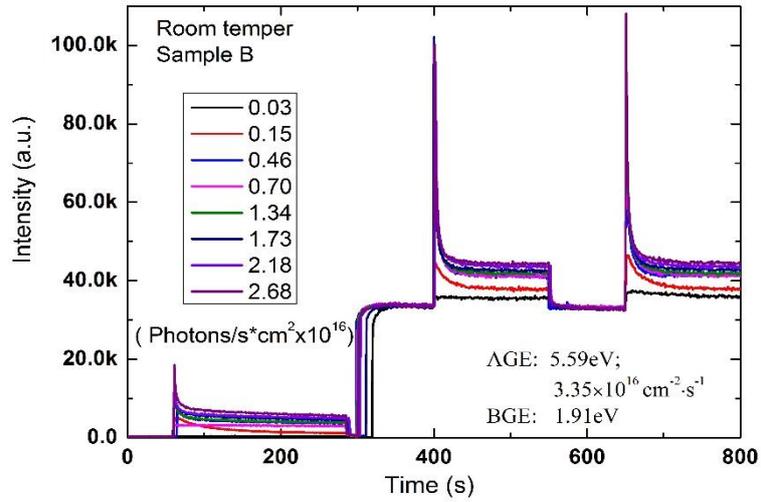


Fig. 5.4-12 BGE 光源 1.91eV 時試料 B の光子数密度依存性

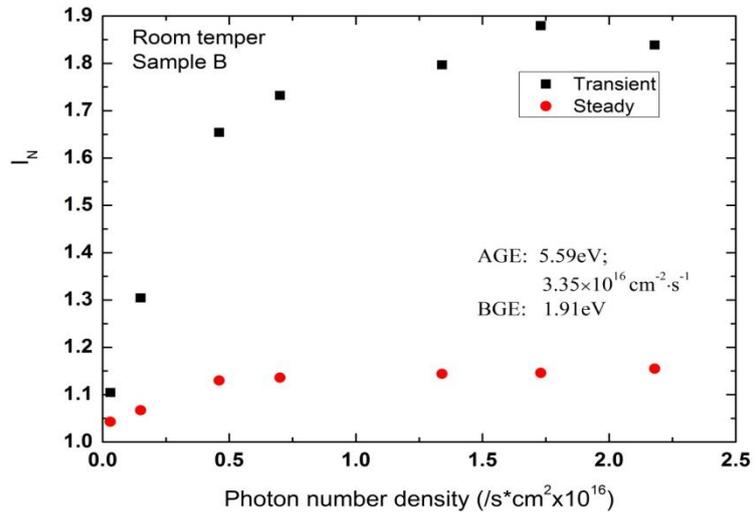


Fig. 5.4-13 1.91eV 時試料 B の光子数密度依存性の規格化 PL 強度

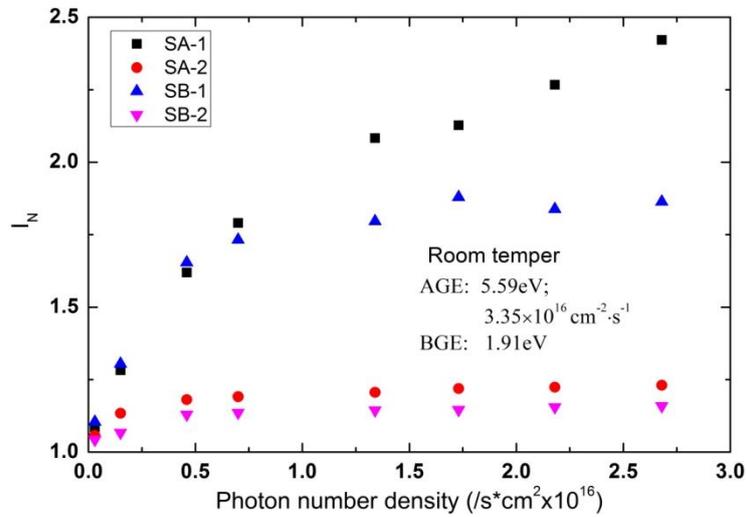


Fig. 5.4-14 1.91eV 時試料 A, B の光子数密度依存性の規格化 PL 強度総合

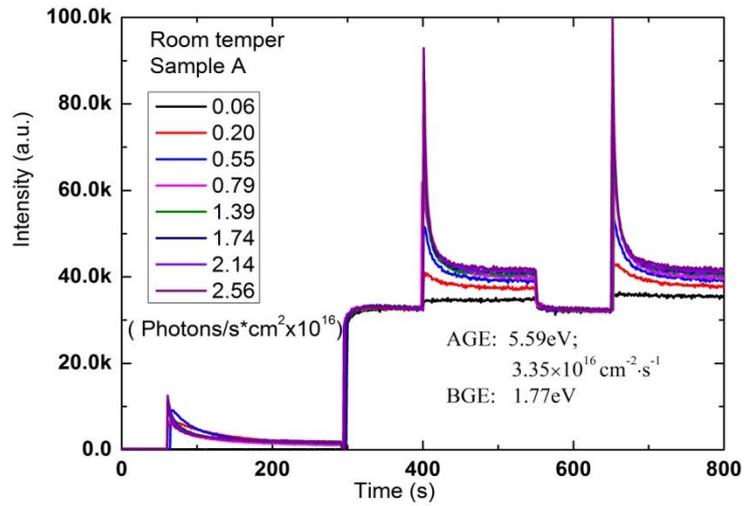


Fig. 5.4-15 BGE 光源 1.77eV 時試料 A の光子数密度依存性

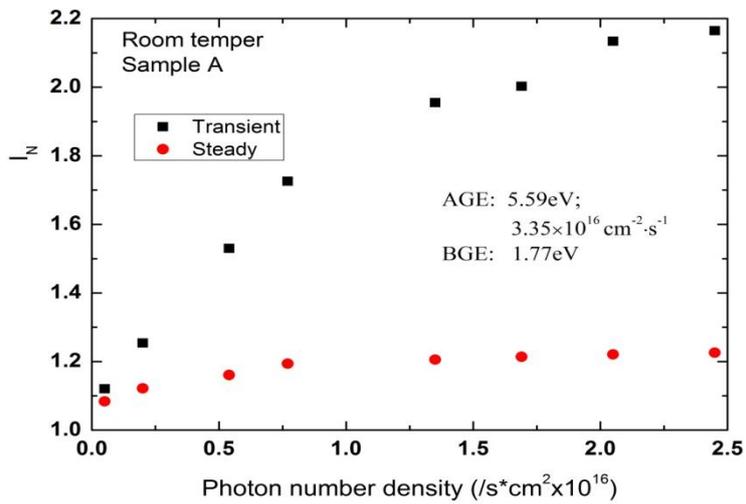


Fig. 5.4-16 1.77eV 時試料 A の光子数密度依存性の規格化 PL 強度

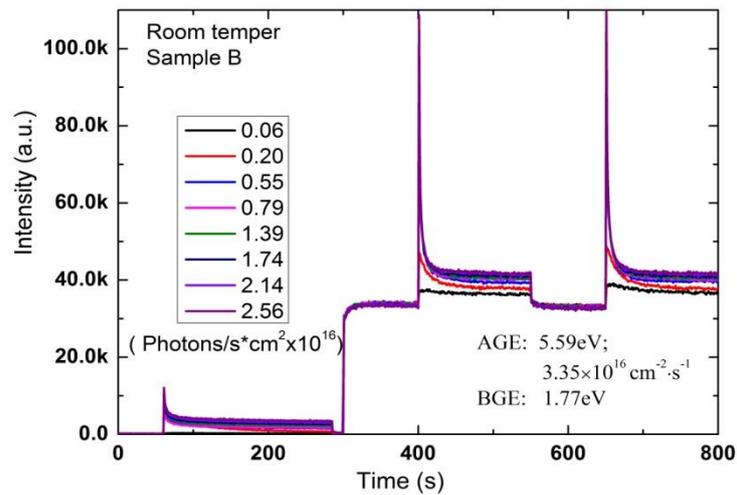


Fig. 5.4-17 BGE 光源 1.77eV 時試料 B の光子数密度依存性

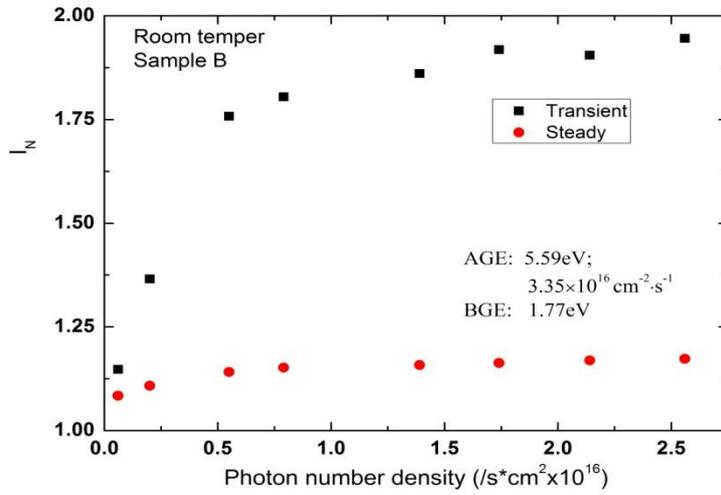


Fig. 5.4-18 1.77eV 時試料 B の光子数密度依存性の規格化 PL 強度

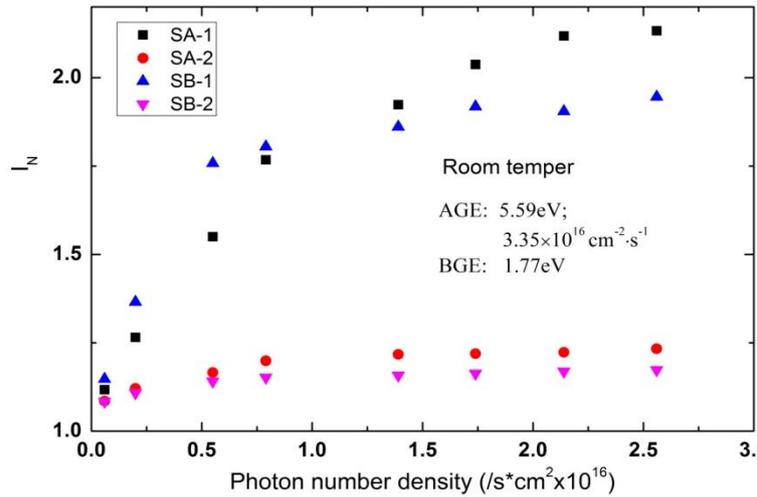


Fig. 5.4-19 1.77eV 時試料 A, B の光子数密度依存性の規格化 PL 強度総合

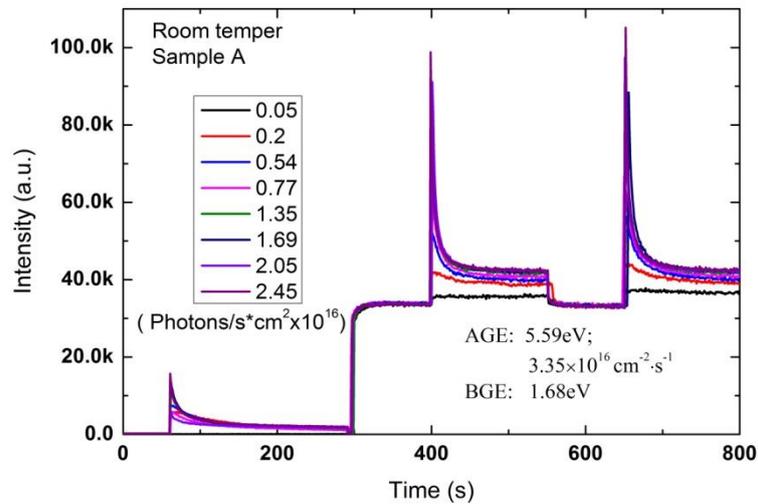


Fig. 5.4-20 BGE 光源 1.68eV 時試料 A の光子数密度依存性

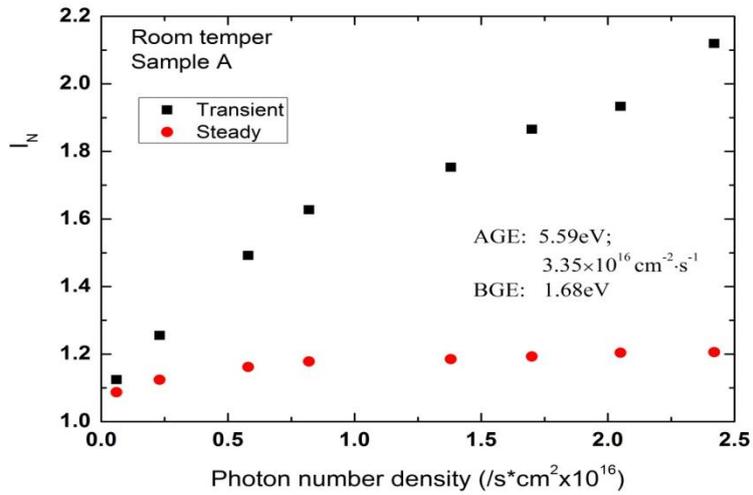


Fig. 5.4-21 1.68eV 時試料 A の光子数密度依存性の規格化 PL 強度

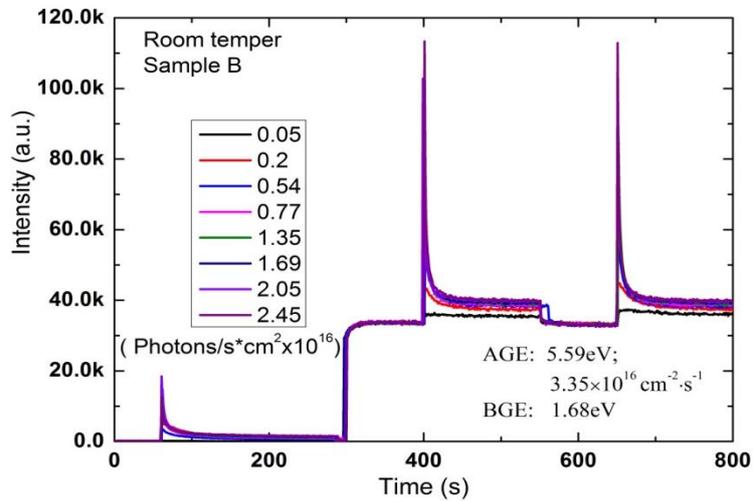


Fig. 5.4-22 BGE 光源 1.68eV 時試料 B の光子数密度依存性

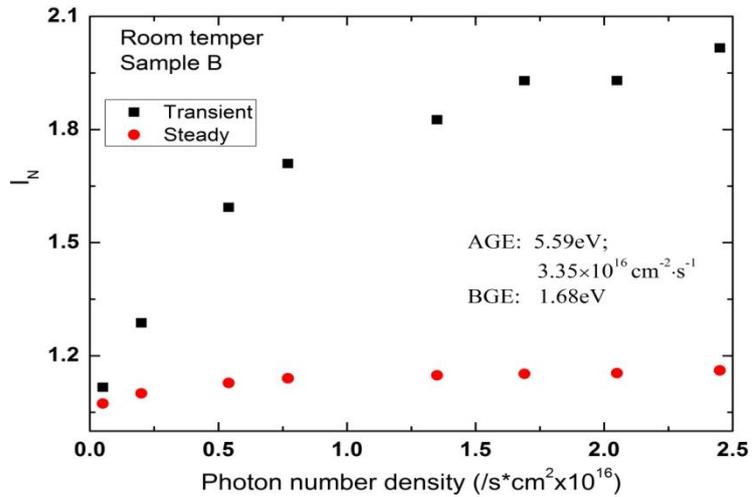


Fig. 5.4-23 1.68eV 時試料 B の光子数密度依存性の規格化 PL 強度

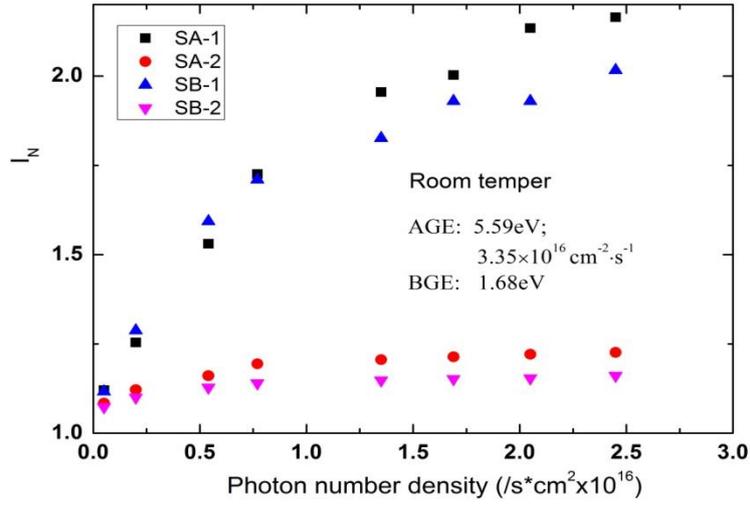


Fig. 5.4-24 1.68eV 時試料 A, B の光子数密度依存性の規格化 PL 強度総合

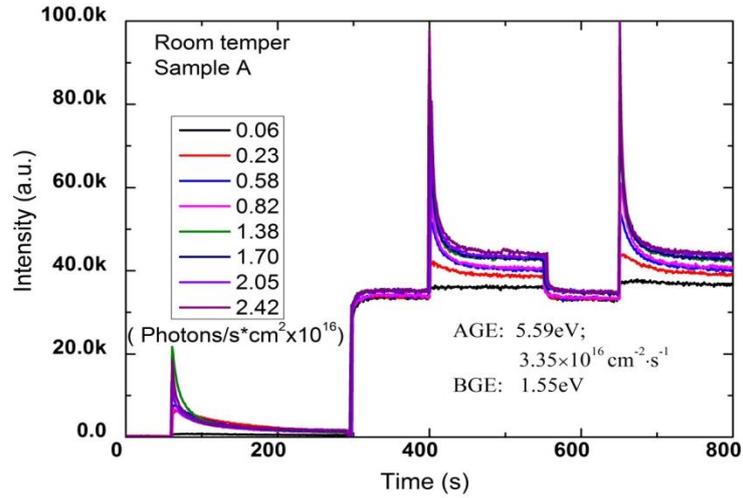


Fig. 5.4-25 BGE 光源 1.55eV 時試料 A の光子数密度依存性

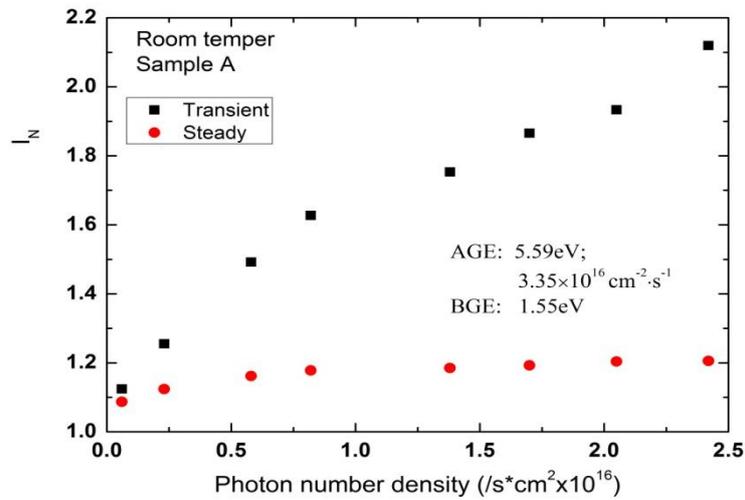


Fig. 5.4-26 1.55eV 時試料 A の光子数密度依存性の規格化 PL 強度

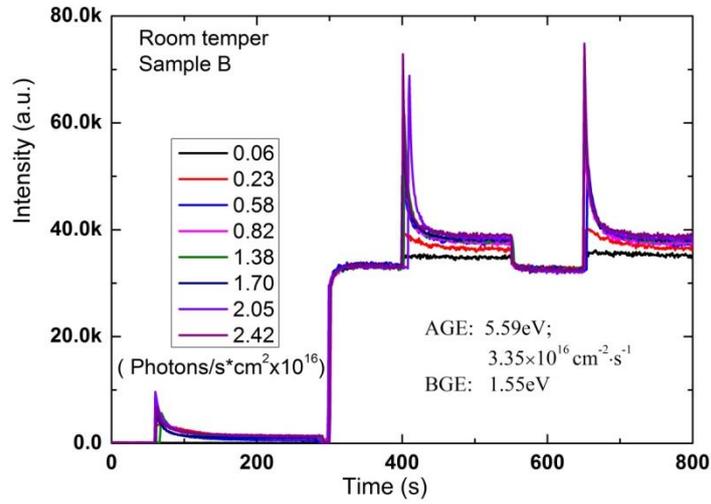


Fig. 5.4-27 BGE 光源 1.55eV 時試料 B の光子数密度依存性

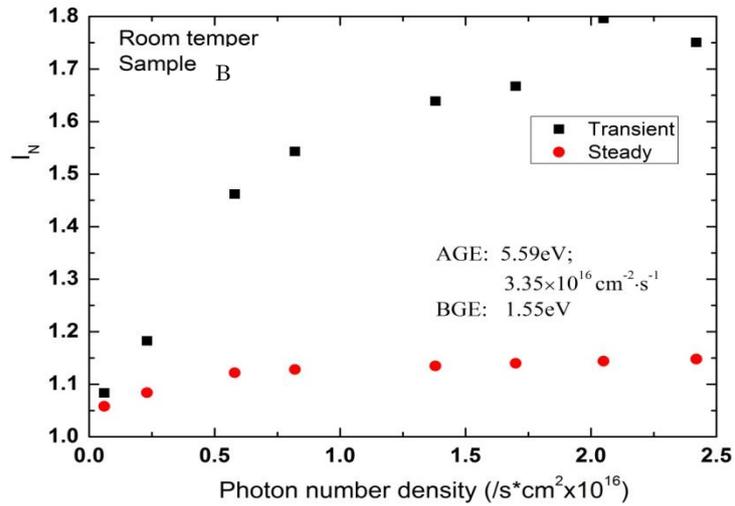


Fig. 5.4-28 1.55eV 時試料 B の光子数密度依存性の規格化 PL 強度

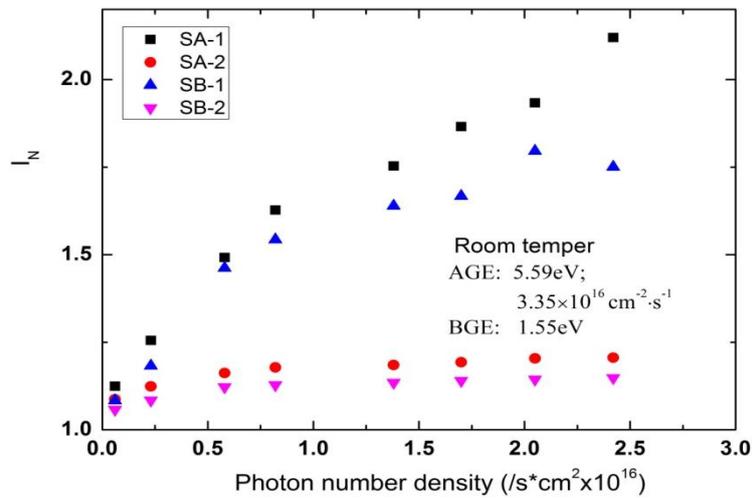


Fig. 5.4-29 1.55eV 時試料 A, B の光子数密度依存性の規格化 PL 強度総合

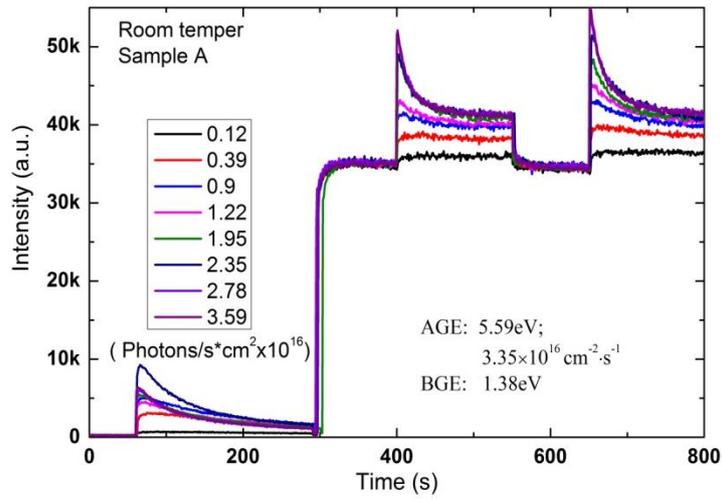


Fig. 5.4-30 BGE 光源 1.38eV 時試料 A の光子数密度依存性

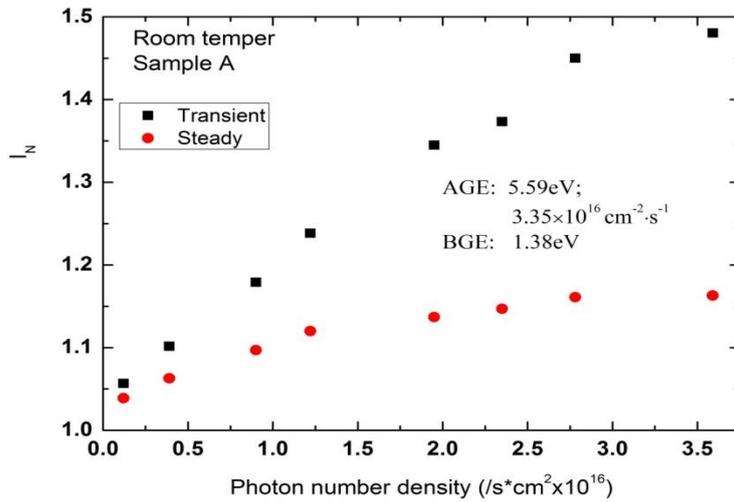


Fig. 5.4-31 1.38eV 時試料 A の光子数密度依存性の規格化 PL 強度

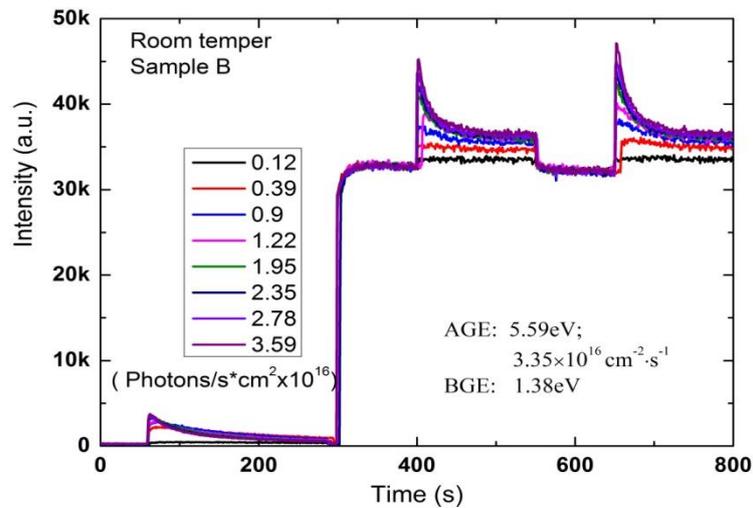


Fig. 5.4-32 BGE 光源 1.38eV 時試料 B の光子数密度依存性

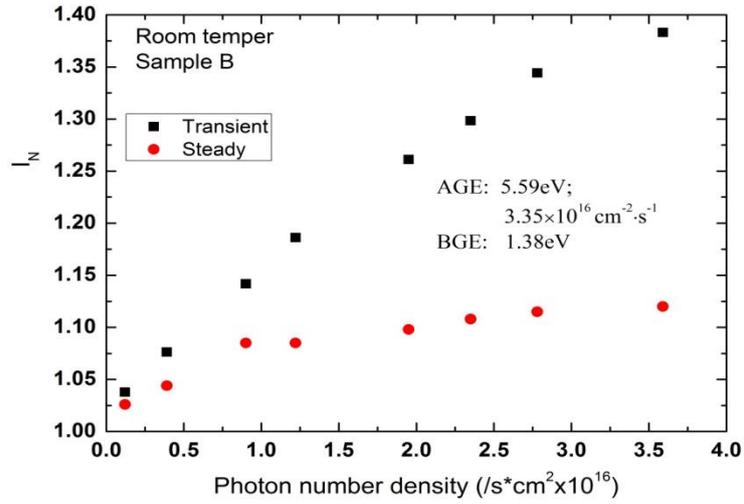


Fig. 5.4-33 1.38eV 時試料 B の光子数密度依存性の規格化 PL 強度

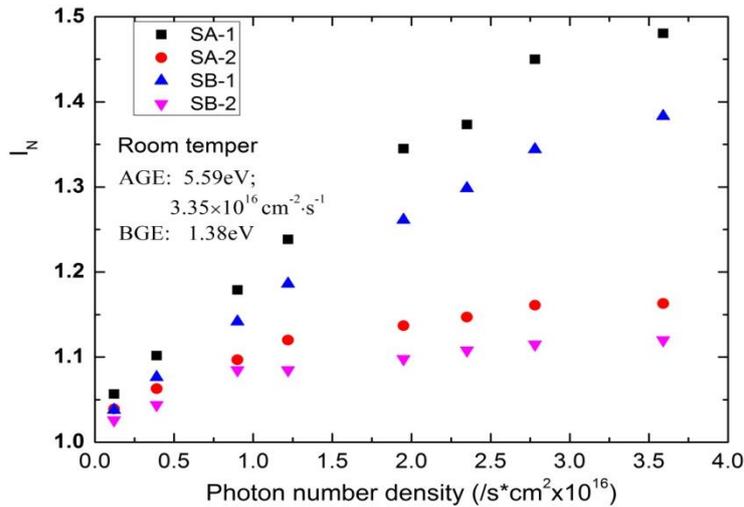


Fig. 5.4-34 1.38eV 時試料 A, B の光子数密度依存性の規格化 PL 強度総合

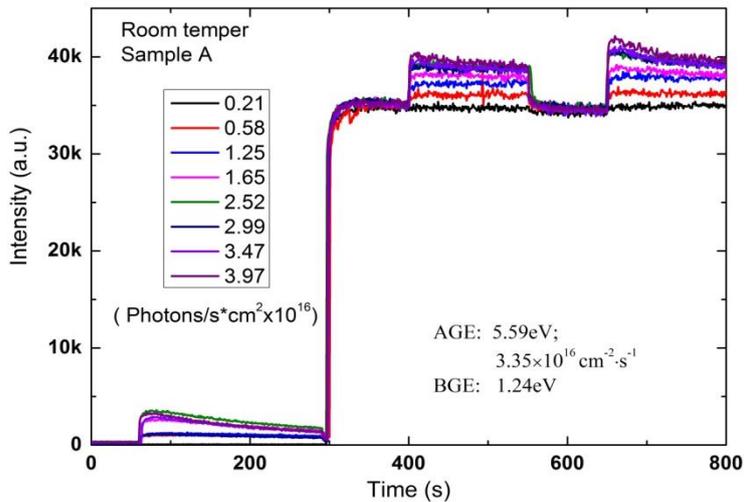


Fig. 5.4-35 BGE 光源 1.24eV 時試料 A の光子数密度依存性

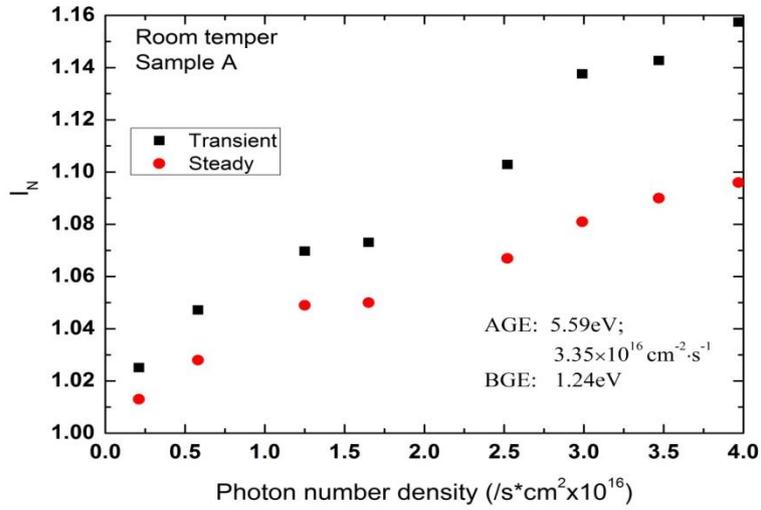


Fig. 5.4-36 1.24eV 時試料 A の光子数密度依存性の規格化 PL 強度

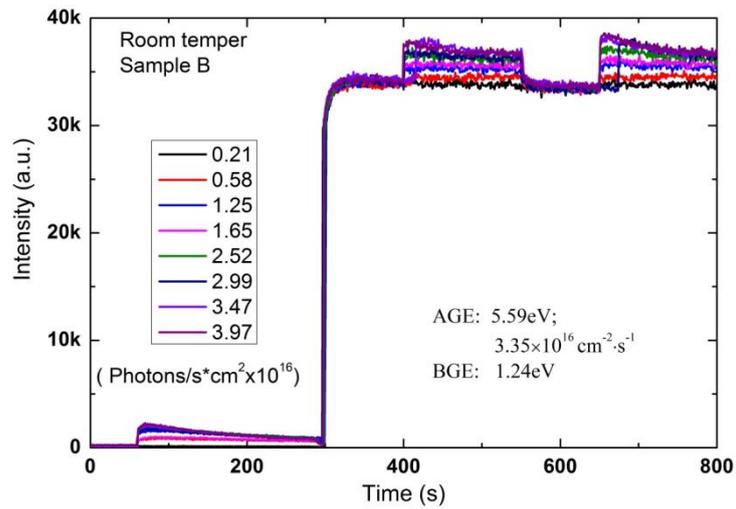


Fig. 5.4-37 BGE 光源 1.24eV 時試料 B の光子数密度依存性

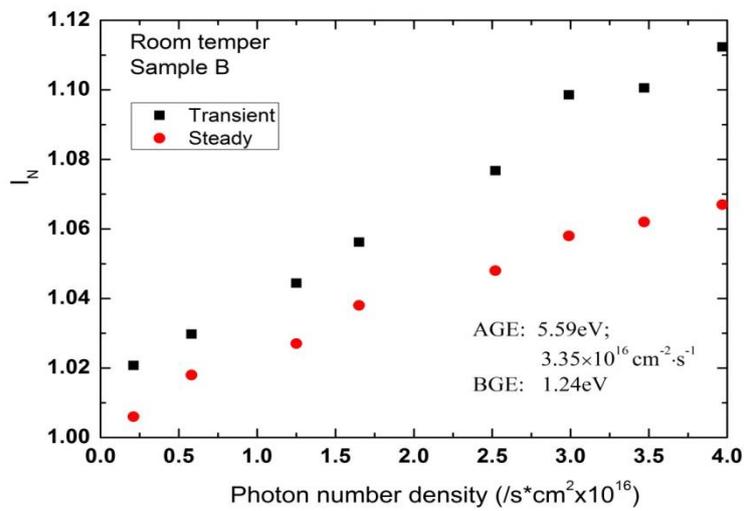


Fig. 5.4-38 1.24eV 時試料 B の光子数密度依存性の規格化 PL 強度

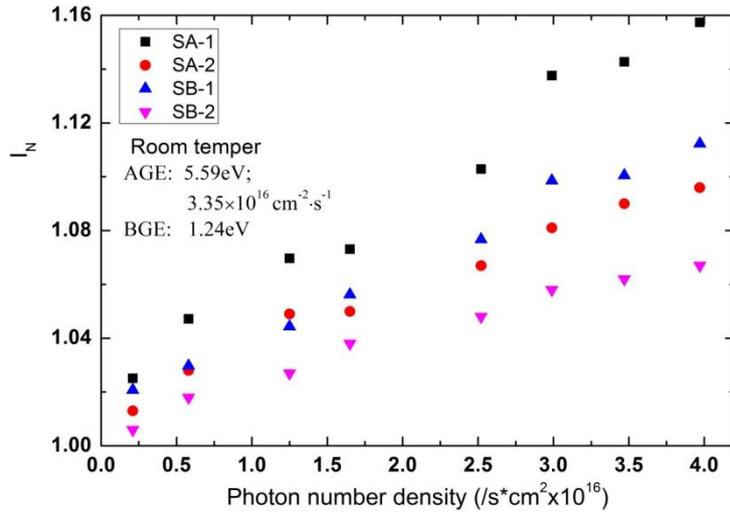


Fig. 5.4-39 1.24eV 時試料 A, B の光子数密度依存性の規格化 PL 強度総合

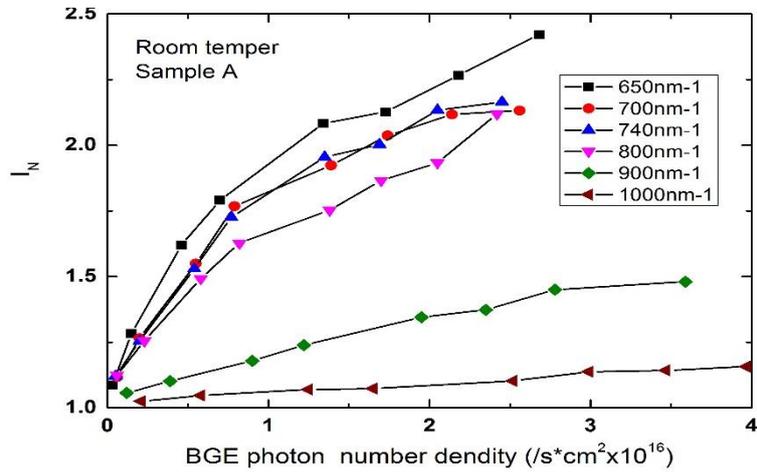


Fig. 5.4-40 BGE フォトン数密度依存性により試料 A 過渡成分の BGE 効果

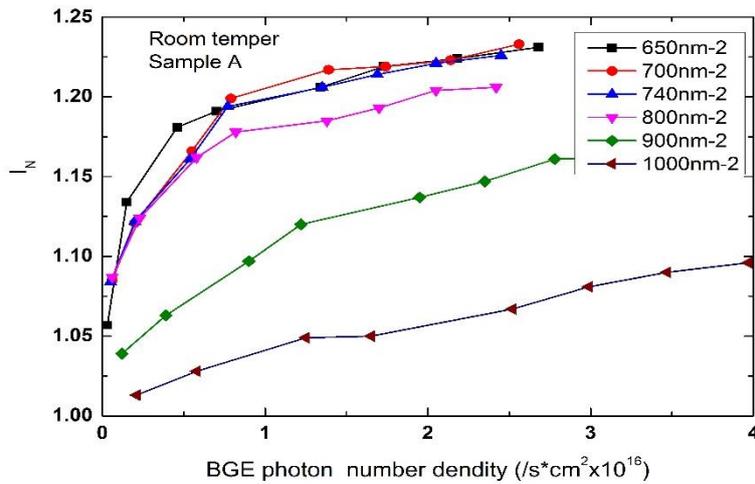


Fig. 5.4-41 BGE フォトン数密度依存性により試料 A 定常成分の BGE 効果

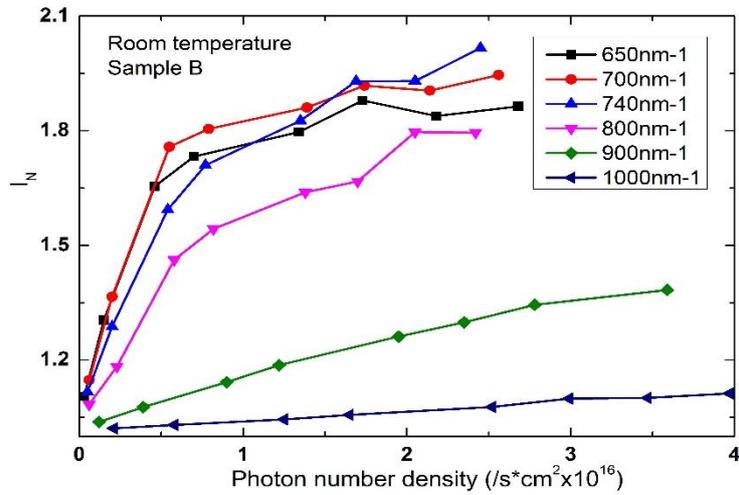


Fig. 5.4-42 BGE フォトン数密度依存性により試料 B 過渡成分の BGE 効果

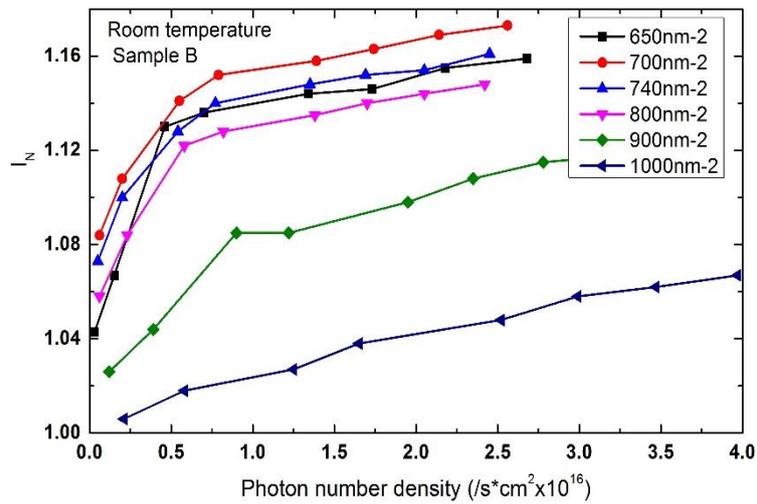


Fig. 5.4-43 BGE フォトン数密度依存性により試料 B 定常成分の BGE 効果

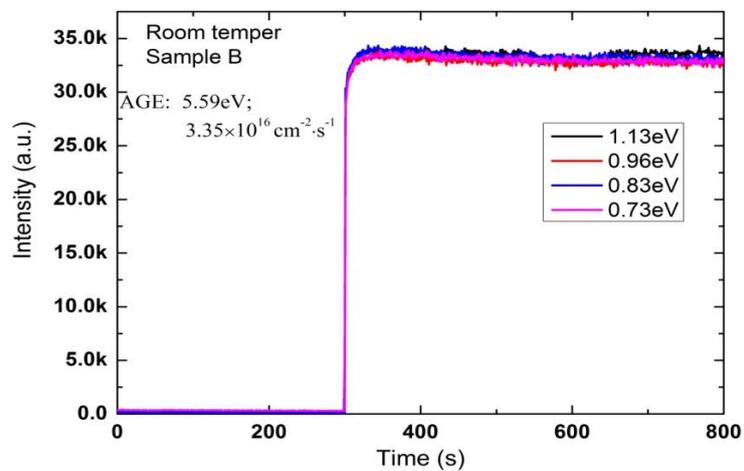


Fig. 5.4-44 0.73~1.13eV まで試料 B の TWEPL スペクトル

Fig. 5.4-30 から 5.4-39 までのグラフから、両方の BGE 効果、特に過渡成分の BGE 効果の飽和傾向が弱くなり、これが BGE 光源の励起強度が足りないと考えた。Fig. 5.4-40~43 のグラフから、二つサンプルの欠陥準位は同じのバンドエネルギー1.77eV の付近に分布密度が高いことが分かった。そして、試料 A は試料 B より 650nm~800nm 間に欠陥準位の分布がもっと集中になった。これ以外に Fig. 5.4-44 に示したように 0.73~1.13eV までサンプルの BGE 効果が現れなかった。

5-4-2-3 10K と室温時のサンプル B の TWEPL 結果と比較

次の段階は試料 B を目指して低温と室温時の規格化 PL 強度を検討した。

(1) AGE 照射強度の依存性

測定条件：AGE:5.59eV、BGE: 1.78eV; $2.6 \times 10^{18} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ と固定した。

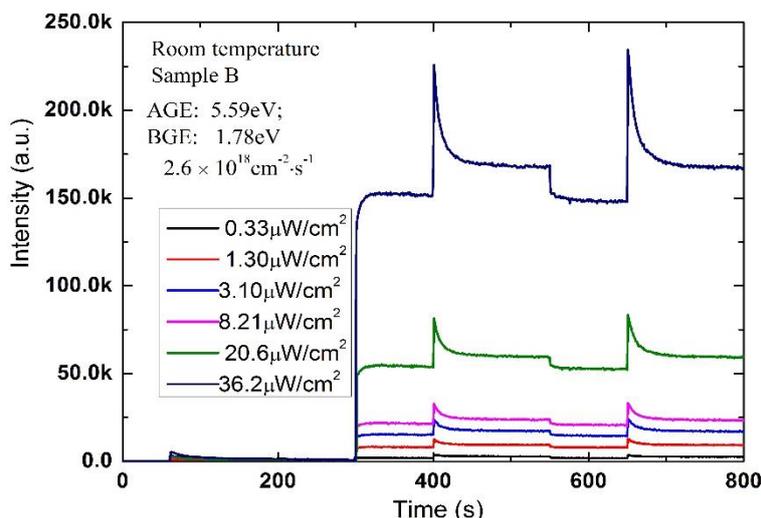


Fig. 5.4-45 室温で AGE 照射強度依存性により TWEPL スペクトル

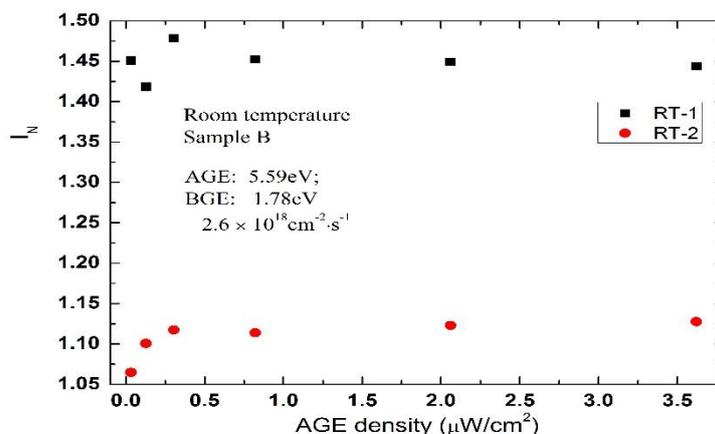


Fig. 5.4-46 室温で AGE 照射強度依存性により BGE 効果

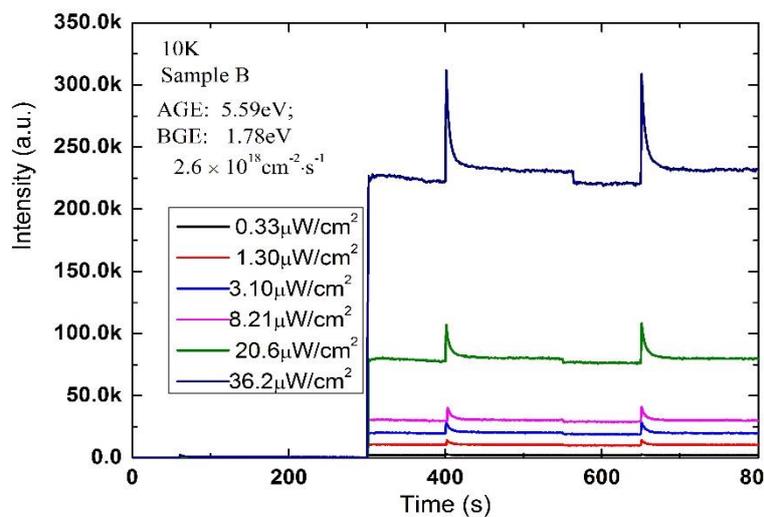


Fig. 5.4-47 10K で AGE 照射強度依存性により TWEPL スペクトル

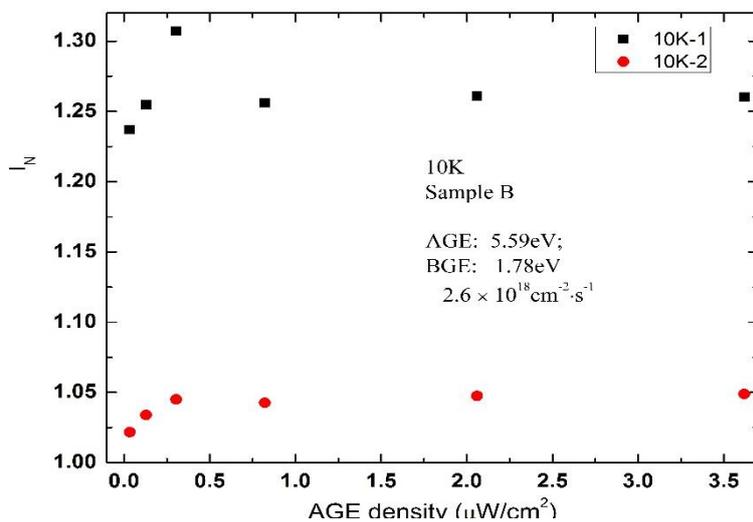


Fig. 5.4-48 10K で AGE 照射強度依存性により BGE 効果

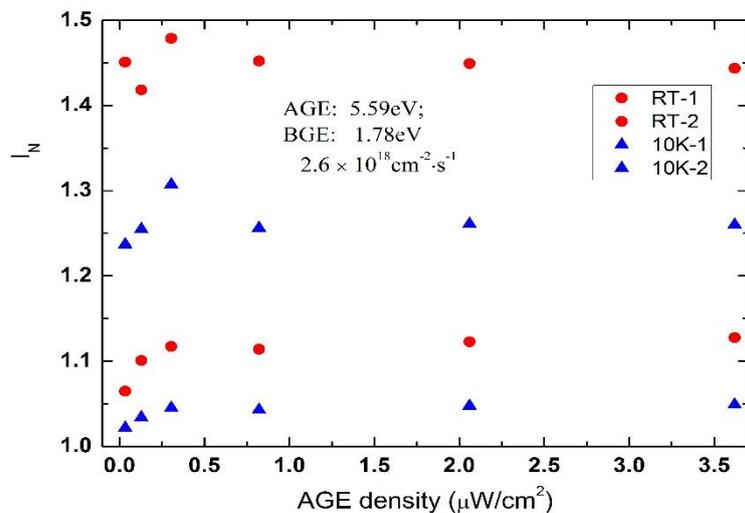


Fig. 5.4-49 10K および室温時 AGE 強度依存性により BGE 効果の総合

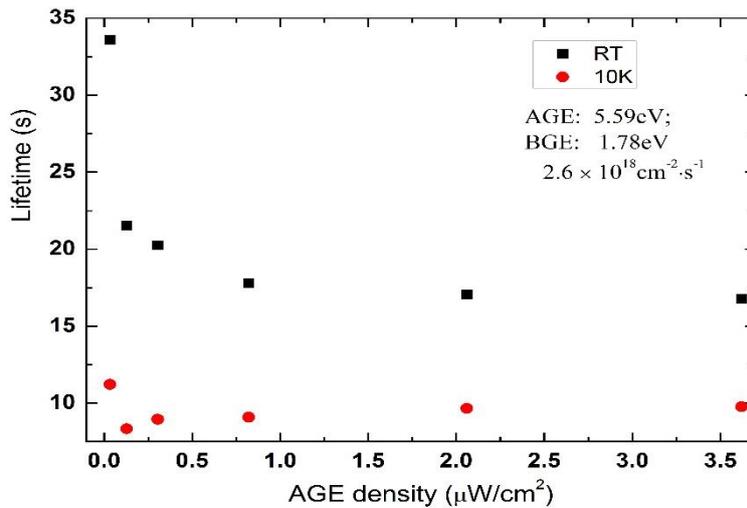


Fig. 5.4-50 10K と室温時 AGE 照射強度依存性により試料 B の Lifetime

一般的な一準位モデルデバイスの AGE 照射強度依存性の BGE 効果と異なり、BSON 蛍光体の AGE 照射強度依存性の BGE 効果が AGE 照射強度の増加により増加となった。これに対応して、検出された BSON 蛍光体の欠陥準位は非発光再結合準位だけじゃなくて捕獲準位の影響もあることが分かった。そして、室温時の過渡成分および定常成分の BGE 効果が低温時により大きくなり、特に定常成分の BGE 効果の差が大きくなった。この原因は、低温の時、非発光再結合準位がキャリアの捕獲と放出しにくいと思ひ、すると、定常成分の BGE 効果が主に非発光再結合準位の影響からと推測され。Fig. 5.4-50 は 10K と室温時 AGE 照射強度依存性により試料 B の過渡成分発光寿命を示した。室温時、低照射強度時の 30s 以上の寿命から、励起強度の増加により、徐々に飽和 (15s) になった。低温の時、全部ほぼ 10s 程度の寿命が現れた。これについて、まず、室温より、低温の時、捕獲準がキャリアを捕獲しにくいので、また、室温、低強度の時、AGE により励起されたキャリアが捕獲準位に捕獲された確率が大きくなり、BGE 光源を加えると、一時に捕獲準位に捕獲されたキャリアが発光再結合する過程により過渡成分の鋭いピーク発生の理由だと先仮定した。

(2) 温度依存性の TWEPL 結果

温度依存性の TWEPL 結果を Fig. 5.4-51~53 に示した。温度の増加により PL 強度の増加が大きくなり (ΔPL)、150K から熱励起で熱ルミネッセンスの影響が入れた。熱の影響が強いので、今度の規格化 PL 強度などの計算がしなかった。

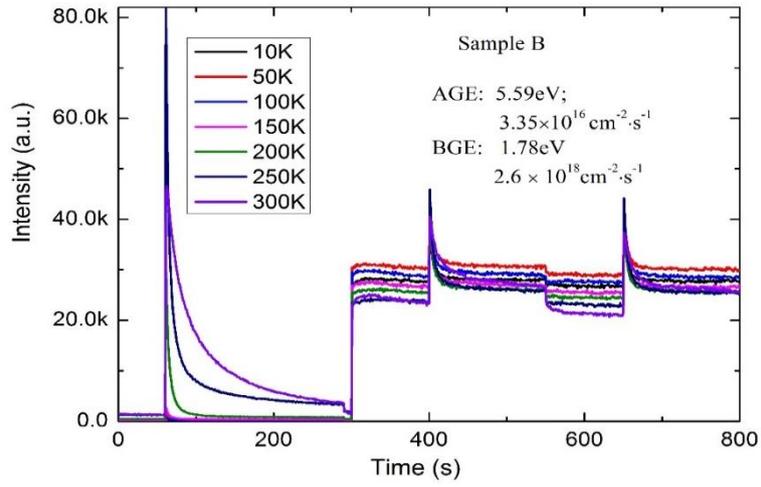


Fig. 5.4-51 試料 B の温度依存性の TWEPL スペクトル

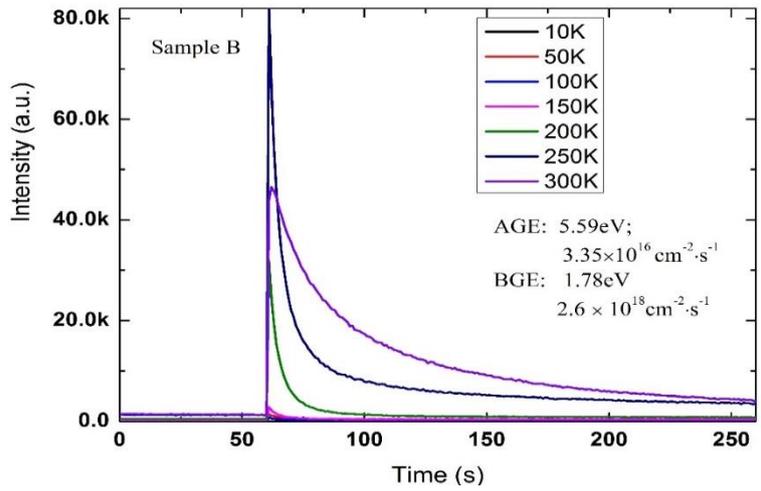


Fig. 5.4-52 温度により BGE のみ時の部分

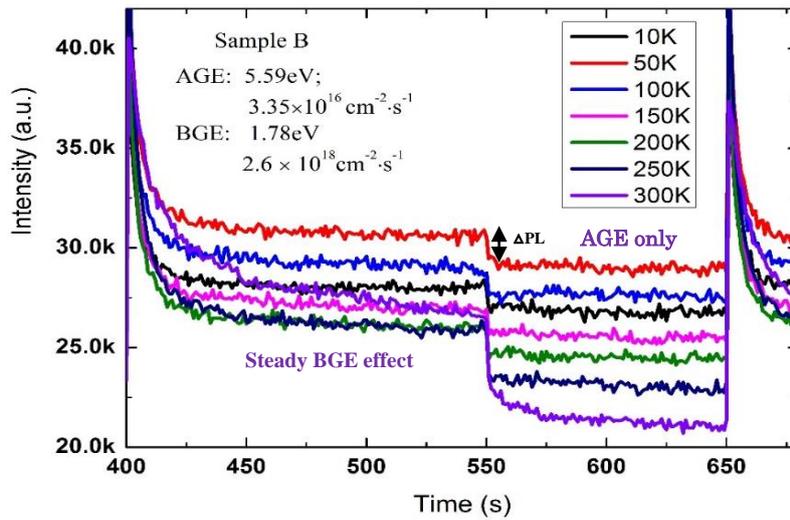


Fig. 5.4-53 温度により BGE 光源 On と off 時の PL 強度差

(3) 室温と 10K 時のサンプル B の TWEPL 結果

比較のため、今度室温と 10K 時の TWEPL 結果だけ載せた。AGE 光源: 5.59eV, $3.35 \times 10^{16} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; BGE 光源: $1.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ と固定した。室温と 10K 時の BGE フォトンエネルギー依存性の結果を Fig. 5.4-55~58 に示した。

室温の時、両方の規格化 PL 強度が 1.77eV 付近にピークが現れ、発光寿命が二十数秒から六十数秒までになり、過渡成分の PL 強度と相反関係が分かった。一方で、10K の時、過渡成分の規格化 PL 強度が微量に小さくなったが定常成分の規格化 PL 強度がほぼ 1 の付近になった。以上より、今まで検出された定常成分の規格化 PL 強度が主に非発光再結合準位により発生することが明らかになった。

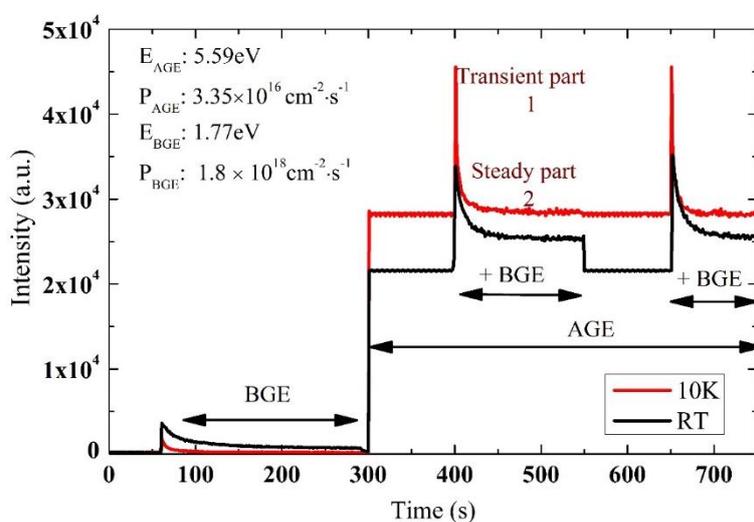


Fig. 5.4-54 室温と 10K 時の TWEPL スペクトル

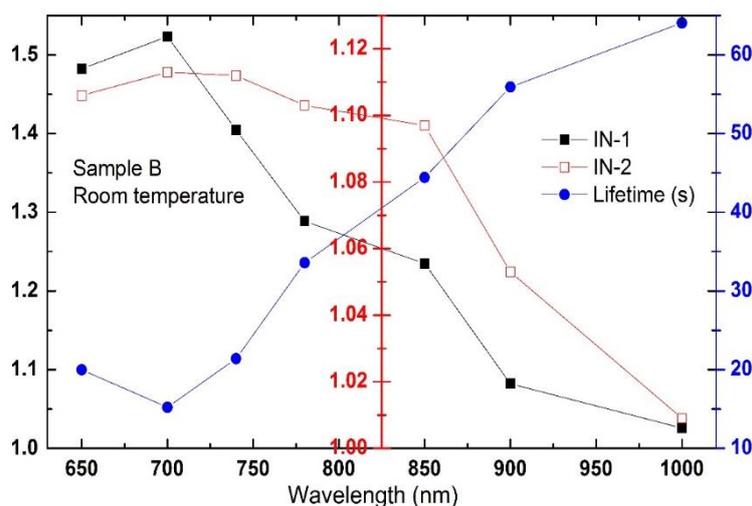


Fig. 5.4-55 室温時の規格化 PL 強度 (I_{N-1} と I_{N-2}) と発光寿命

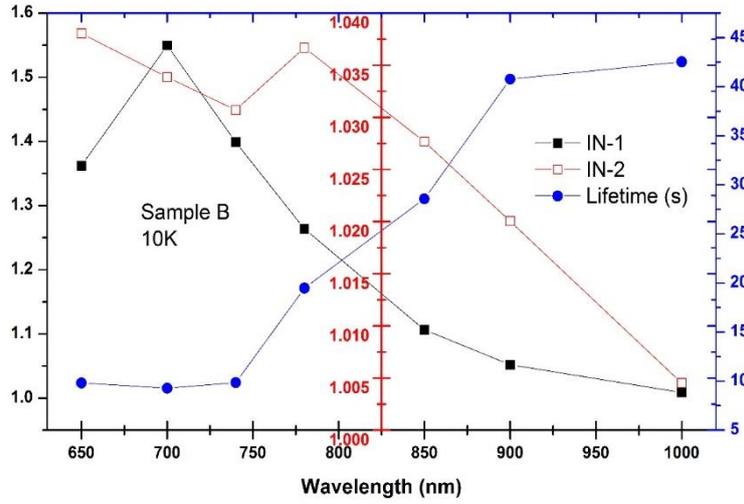


Fig. 5.4-56 10K 時の規格化 PL 強度 (I_{N-1} と I_{N-2}) と発光寿命

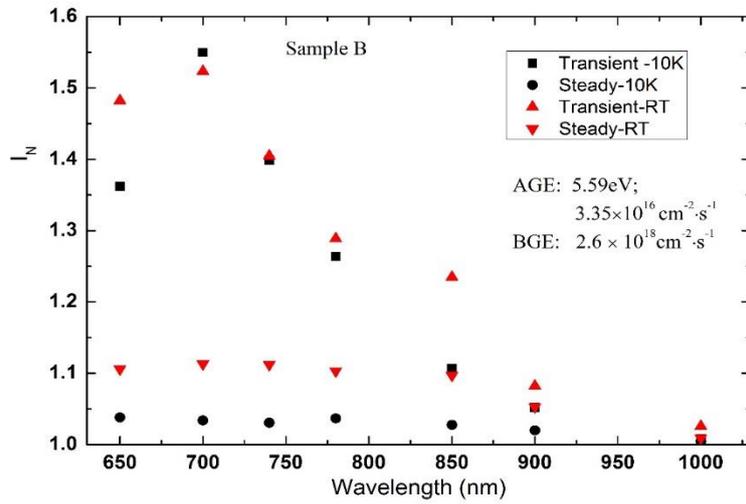


Fig. 5.4-57 室温と 10K 時の規格化 PL 強度

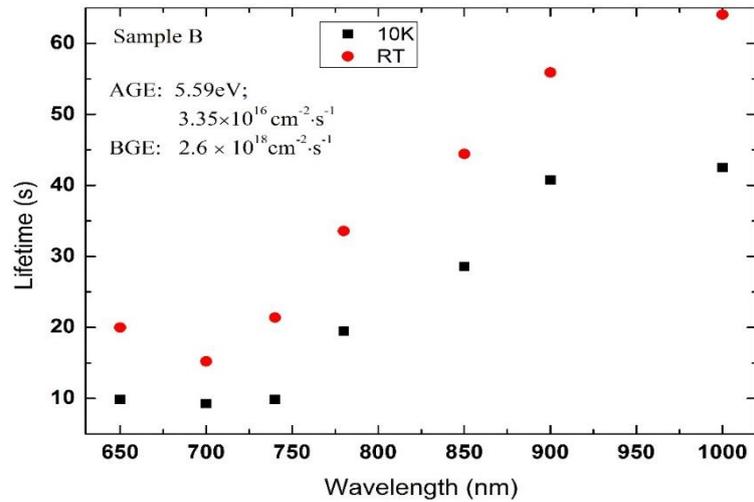


Fig. 5.4-58 室温と 10K 時の発光寿命

5-4-2-4 10K と室温時のサンプル A の AGE 照射時間依存性の検討

過渡成分を検討のため、今度 Fig. 5.4-59 に示したように AGE 光源の照射時間 Δt_A を検討した。グラフに示したように、AGE 光源の照射時間の増加により室温と 10K の過渡成分の PL 強度が線形増加のように増加した。Fig. 5.4-62 の Max-intensity のデータから、室温の場合、60min から飽和になり、10K の方は 120min まで線形になり、飽和しなかった。これは AGE 前照射時間増加に伴い捕獲準位に捕えらる電子数が増加するためであると考えられる。また、過渡成分の蛍光寿命も増加している。これも捕獲準位に捕えられている電子数の増加に起因していると考えられる。電子数が増加すればそれだけ減少するのに時間を要するからである。

室温と 10K において過渡成分の規格化 PL 強度を比較すると、10K の方が約 2 倍大きい。これは、捕獲準位と非発光再結合準位の電子放出率の温度依存性に起因していると考えられる。電子放出率は温度の増加と共に減少すると仮定すると、室温のときより 10K のときの方が捕獲準位、非発光再結合準位からより多く電子が放出される。

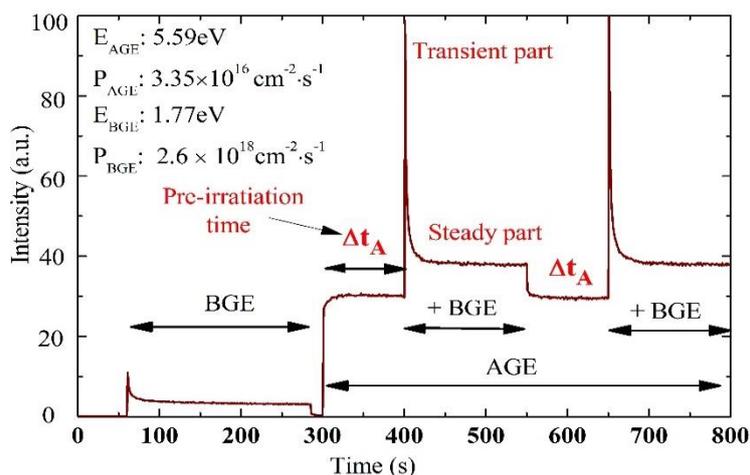


Fig. 5.4-59 試料 A の TWEPL スペクトル

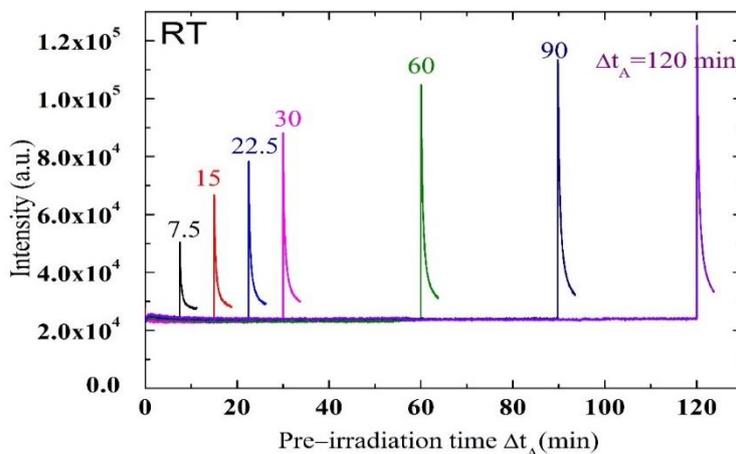


Fig. 5.4-60 室温時の AGE 照射時間依存性

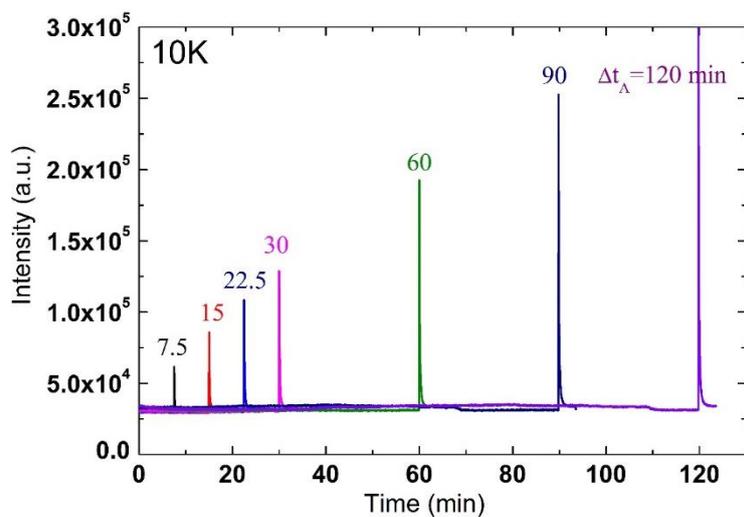


Fig. 5.4-61 10K 時の AGE 照射時間依存性

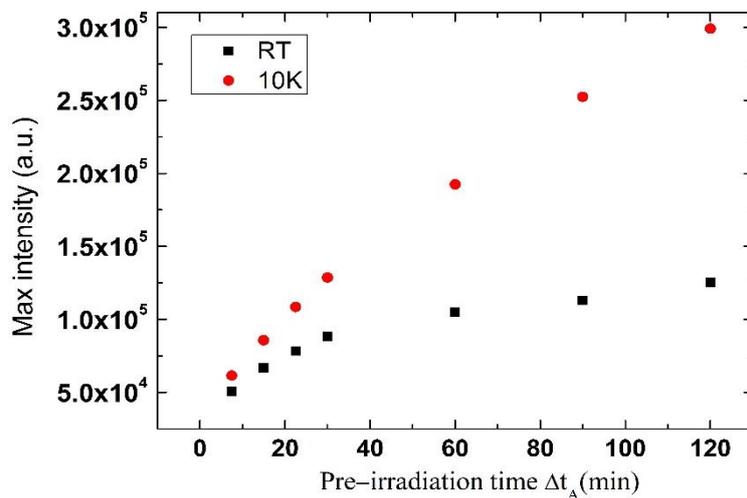


Fig. 5.4-62 AGE 照射時間により過渡成分の PL 強度

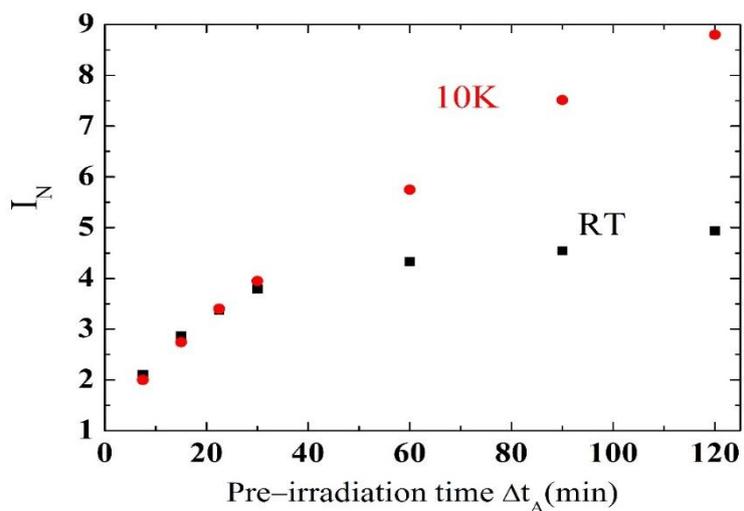


Fig. 5.4-63 AGE 照射時間により過渡成分の規格化 PL 強度

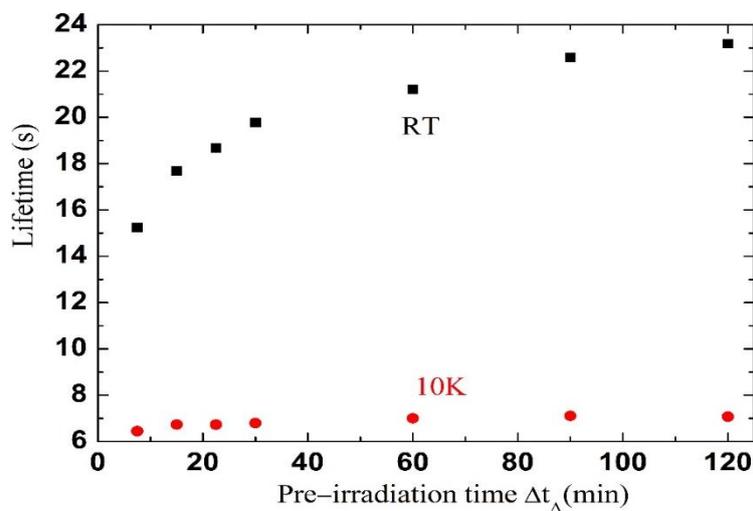


Fig. 5.4-64 AGE 照射時間により過渡成分の発光寿命

5-4-2-5 時分解 PL 測定

室温において行った時分解 PL 測定の測定結果とそれより算出した蛍光寿命を以下に示した。試料 A,B どちらも励起光強度増加に伴い蛍光寿命は減少し、すぐ飽和し、平均 $1.2\mu\text{s}$ になった。これは、励起光照射により生成されるキャリアが増加するため、単位時間に発光再結合する割合が増加し、蛍光寿命の低下につながっていると考えられる[60]。ただし、励起光が最も弱いときのみ大きい値を示しているが、これは測定値がゼロレベルであり、計算結果に誤差が出やすいと考えている。又は、平均 $1.2\mu\text{s}$ の蛍光寿命を考えると、通常の蛍光体より長い、その理由は、 Eu^{2+} の $4f^65d^1$ 状態にはスピン六重項と八重項があり、 $4f^7$ の基底状態 ($8S$) は八重項なので、 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 遷移にスピン禁止の特性があるためと説明ができる。

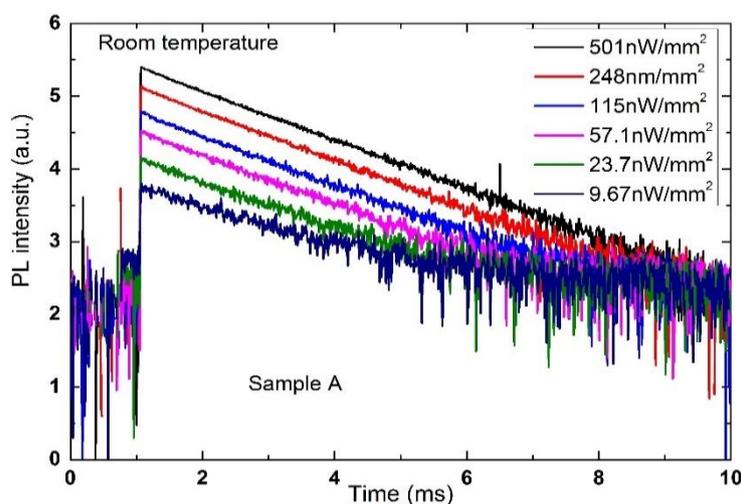


Fig. 5.4-65 試料 A の時分解 PL スペクトル

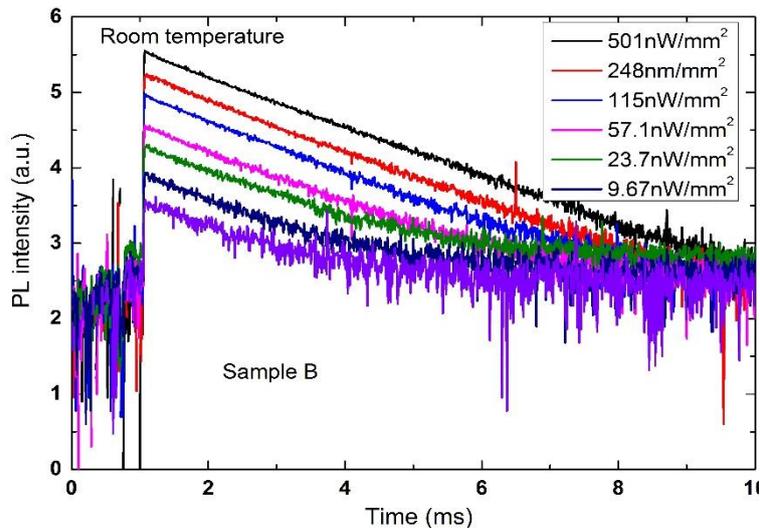


Fig. 5.4-66 試料 B の時分解 PL スペクトル

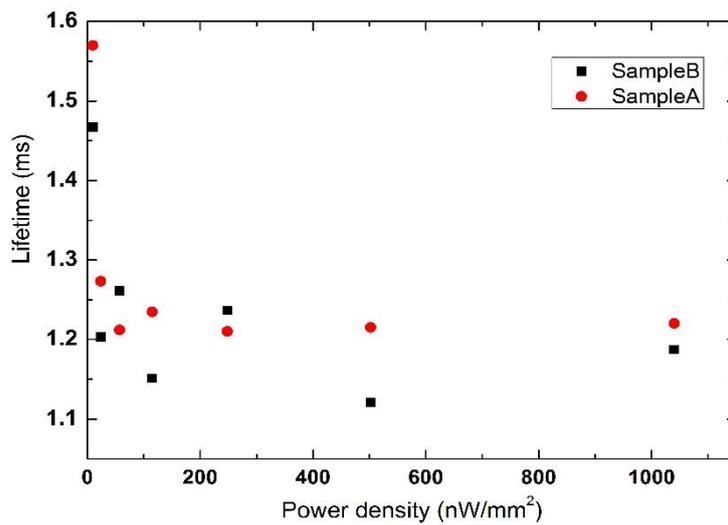


Fig. 5.4-67 試料 A、B の蛍光寿命

以上の実験結果により、BSON 蛍光体のバンド構造モデル図が Fig. 5.4-68 のように得られた。BSON 蛍光体のバンドエネルギーは 6.79eV で報告された。本研究では、AGE (5.59eV) で母体の励起状態に励起された後 Eu^{2+} にエネルギーが伝わる。 Eu の f-d 遷移により Bnp 発光する。これが一般的な PL である。一方、 Eu^{2+} の 5d 状態に到達する前に捕獲準位や非発光再結合準位に捕えられる過程もある。BSON 蛍光体の量子効率が高いため非発光再結合準位は少なく、AGE 照射時間に従って、多くのキャリアが主に捕獲準位に捕えられると考えられる。そのため、それぞれの電子占有率 f_t と f_n をすると $f_t > f_n$ となる。ここに BGE を照射すると、主に捕獲準位に捕えられた電子が放出する。この電子らも Eu^{2+} 5d 励起状態に到達後発光に参与することができるため、過渡成分の PL 強度増加になる。熱ルミネッセンスの測定により、こちらの捕獲準位が主に伝導帯から 0.79eV に分布することが分かった。そし

て、パラメータである捕獲準位の密度 N_t が大きく、温度増加と共に電子の捕獲率 c_t は増加し電子放出率 e_t は減少するとすれば実験結果を説明できる。一方で、励起されたキャリアが一部に非発光性結合準位に捕獲され、BGE 光の励起により、非発光再結合する、これより、定常成分の PL 強度が増加になった。この PL 強度増加させる一準位が 1.4~1.8eV 間主に 1.77eV の付近に分布していることが分かった。

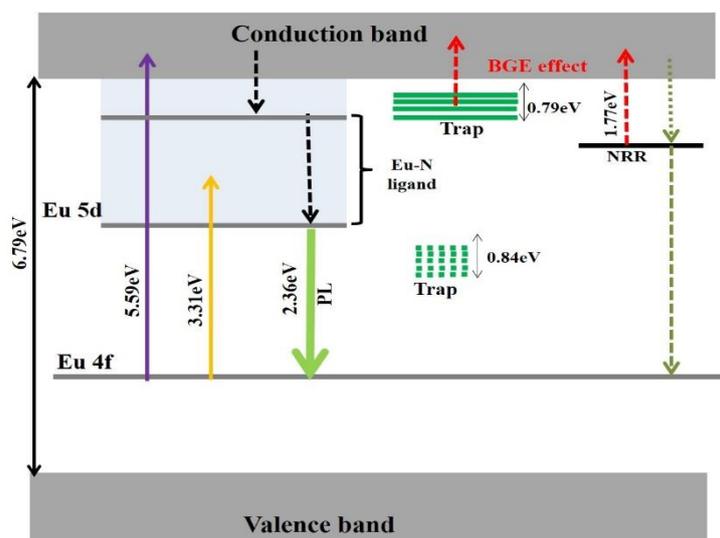


Fig. 5.4-68 BSON 蛍光体のバンド構造

6. 結論

6-1. バナジン酸塩蛍光体

- (1) $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 、 CsVO_3 、 Cs_3VO_4 蛍光体をゾル-ゲル法、固相反応法により作製し、それぞれの最適な作製条件を見出した。個々の作製条件により、粒子サイズ、均一性、発光特性が異なることがわかった。しかし、 Cs_3VO_4 蛍光体は不安定なため、再現性が現れなかった。
- (2) $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 蛍光体は広スペクトル幅、 CsVO_3 、 Cs_3VO_4 蛍光体は高効率である。特に報告例の少ない Cs_3VO_4 と低温作製できる CsVO_3 蛍光体は近紫外 LED 励起による高効率白色蛍光体として有望である。
- (3) の TL を観測した。 Cs_3VO_4 は CsVO_3 より捕獲準位が少なく、それぞれの活性化エネルギーが低かった。この傾向は内部量子効率の結果に一致することがわかった。
- (4) CsVO_3 、 Cs_3VO_4 蛍光体では BGE 効果が現れなかった。BGE 光源の改善と共に、複数準位の影響によって見かけ上 BGE 効果が相殺される可能性もあると考えられる。

6-2. BSON 蛍光体

- (1) BSON 蛍光体の捕獲準位を TL で検出し、母体励起と Eu 励起を分けて利用することにより、母体励起バンド間の捕獲準位密度高いことが分かった。また両方の活性化エネルギーを算出した。
- (2) 二波長励起 PL 法で初めて BSON 蛍光体の捕獲準位と非発光再結合準位を検出した。
- (3) BSON 蛍光体中の捕獲準位、非発光再結合準位の異なるキャリア捕獲・放出時定数の影響によって、二波長励起 PL の BGE 効果として、定常成分以外に過渡成分が観測され、また AGE 強度依存性が従来とは異なることがわかった。
- (4) BGE 効果の BGE エネルギー依存性から、検出された非発光再結合準位は主に 1.77eV の付近に密度が高いことが分かった。BGE 効果の AGE エネルギー依存性から、検出された非発光再結合準位は 3.31eV 以上 5.59eV 以下の Eu^{2+} 準位または母体からキャリアを捕獲・再結合すること、内部量子効率の主要因ではないことがわかった。
- (5) BGE 効果の AGE 前照射時間依存性より、AGE 前照射時間の増加に伴い BGE 照射直後の過渡成分が増加した。過渡成分が捕獲準位に捕えられている電子数に起因していることを考慮すると、捕獲準位の電子占有率が大きいことが示された。
- (6) BGE 効果の AGE 前照射時間依存性の室温と 10K の測定結果において、過渡成分の規格化 PL 強度は室温の値より 10K の値の方が大きかった。したがって、電子放出率は温度減少と共に増加すると分かった。二波長励起 PL 測定の温度依存性より、電子捕獲率は温度増加と共に増加すると確認できた。

二波長励起 PL 法で BSON 蛍光体の欠陥準位による BGE 効果を初めて観測した。本手法によって低効率な試料における非発光再結合準位の評価のみならず高効率な蛍光体等の試料における捕獲準位の評価も可能であることがここに示された。

謝辞

本論文を執筆するにあたり、終始研究室でご指導ご助言をいただきました 鎌田憲彦教授、本多善太郎準教授、福田武司助教、本学酒井政道教授、柿崎浩一准教授に厚く御礼申し上げます。

また、BSON 蛍光体試料を提供して下さった三菱化学科学技術研究センター 上田恭太博士、来島友幸様に厚く御礼申し上げます。

最後に、本研究を進めるにあたり様々な助言やご協力して頂いた高塚洋右院生を始めとする、充実した研究生生活を支えて下さった本学鎌田研究室の卒業及び在学の皆様に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] 蛍光体同学会, 蛍光体ハンドブック, オーム社(1987).
- [2] 塩谷, 豊沢, 国府田, 柗元(編): 光物性ハンドブック, 朝倉書店 (1984).
- [3] D. Curie: *Luminescence in Crystals*, John Wiley & Sons Inc. (1962)
- [4] 古川静二郎, 半導体デバイス, コロナ社 (1982).
- [5] 中澤叡一郎, 鎌田憲彦, 光物性デバイス光学の基礎, 培風館 (1999).
- [6] フレンチ・テイラー書著, 平松惇監訳, MIT 物理量子力学入門(I・II), 培風館(1993).
- [7] 上村, 菅野, 田辺, 配位子場理論とその応用, 裳華房(1969).
- [8] C.W.Litton et al. *Phys.Rev.Lett.*, 25, 1619, (1970).
- [9] 石原 一, 電子情報通信学会「知識の森」9群-3編-1章(2010).
- [10] 工藤, 光物性の基礎(改訂2版), オーム社(1990).
- [11] Peter Y. Yu and Manuel Cardona, “Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties”, Springer-Verlag (1996).
- [12] C.W. Litton et al. *Phys. Rev. Letter.*, 25, 1619 (1970).
- [13] 中山 正昭, 電子情報通信学会「知識の森」9群-3編-1章(2010).
- [14] O. Madelung, “Semiconductors: Data Handbook,” Springer, Berlin (2004).
- [15] R.j. Elliott, “Intensity of optical absorption by excitons,” *Phys. Rev.* 108, 1384-1389 (1957).
- [16] C.F. Kligshirn, “Semiconductor optics 3rd edition”, Springer, Berlin, p. 243 and p. 351 (2007).
- [17] www.osakac.ac.jp/labs/matsuura/japanese/lecture/.../ka006.pdf.
- [18] <http://ja.wikipedia.org/wiki/%E6%A0%BC%E5%AD%90%E6%AC%A0%E9%99%A5>
- [19] 山口 朋彦: “InGa_N および HEMT 用 InGaAs の二波長励起フォトルミネッセンス評価”, 修士論文, 埼玉大学 (2008)
- [20] 村越 尚輝: “Ga_N 系紫外域発光材料の二波長励起フォトルミネッセンス評価”, 修士論文, 埼玉大学(2014)
- [21] L. Smart・E. Moore, 河本, 平尾 (訳), 入門 固体化学、化学同人 (1996).
- [22] A. Wold, K. Dwight, “Solid State Chemistry: Synthesis,” *Structure and Properties of Selected Oxides and Sulfides*, Chapter 6 (1993).
- [23] 作花 済夫, ゼル-ゲル法のあらまし: ゼル-ゲル技術とその応用, 表面技術, 390-396 (2005).
- [24] C.D.E. lakeman, D. A. Payne, Sole-gel processing of electrical and magnetic ceramics, *Mater. Chem. Phy.*, 38, 305 (1994).
- [25] 作花 済夫等, ゼル - ゲル技術の最新動向, シーエムシー (2010).
- [26] 李 廷廷, “LED 用 Zn-V-O 系蛍光体材料の作製と光学的評価,” 修士論文, 埼玉大学 (2012).

- [27] 秋山 真之介, “ソルボサーマル法を用いた InP/ZnS コアシェル型量子ドット蛍光体に関する研究”, 修士論文, 埼玉大学 (2013).
- [28] T.Nakajima, M.Isobe, T.tsuchiya, Y.Ueda, T.Manabe, J, Phys, Chem. C, 114, 5160-5167 (2010).
- [29] M.Kurzawa and M.Bosacka, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 64, 1081-1085 (2001).
- [30] S. Yasyerli. Chemical Engineering and Processing 47, 577-584 (2008).
- [31] H.Hng, K.Y.Tse, Ceramics International 34, 1153-1157 (2008).
- [32] M.Kurzawa, I. Rychlowska-Himmel, M.bosacka, A.Blonska-tabero, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 64, 1113-1119 (2001).
- [33] M.M.Abd El-Latif, M.F.Elkady, Desalination.271, 41-54 (2011).
- [34] H.H.Hng and K.M.Knowles, Journal of the European Ceramic Society 19, 721-726 (1999).
- [35] T.Nakajima, T.Tsuchiya, T.Manabe, Appl Phys A 98:885-888, (2010).
- [36] S.B.Ni, X.H.Wang, G.Zhou, F.Yang, J.M.wang, D.Y.He, Journal of Alloys and Compounds 491 378-381 (2010).
- [37] T. Nakajima, M. Isobe, T. Tsuchiya, Y. Ueda and T. Kumagai, J. Lumin., 129 (2009) 1598-1601.
- [38] T. Li, J. Luo, Z. Honda, T. Fukuda and N. Kamata, *Advances in Materials Physics and Chemistry* 2, 173-177 (2012).
- [39] T. Li, Z. Honda, T. Fukuda, J. Luo, and N. Kamata, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 66 (2), 225-230 (2013).
- [40] D. Fino, N. Russo, G. Saracco and V. Specchia, Topics in Catalysis 30/31, Nos 1-4, 251-255 (2004).
- [41] Y. H. Song, M.O. Kim, M.K. Jung, K. Senthil, T.Masaki, K.Toda, Mater Lett 77, 121-124 (2012).
- [42] G. Chen, W. Zhuang, R. Liu, Y. Liu, Y. Hu, H. He, Journal of Rare Earths 31(10), 944-949 (2012).
- [43] R. Zhang, T. Maeda, R. Maruta, S.Kusaka B. Ding, K. Murai, T. Moriga, J. Solid State Chem 183, 620-623 (2010).
- [44] C. Li, H. Chen, Y. Hua, L. Yu, Q. Jiang, D. Deng, S. Zhao, H. Ma, S. Xu, Optics Communications 295, 129-133 (2013).
- [45] C. Li, H. Chen, S. Xu, Optik 126, 499-502 (2015).
- [46] G. Denis, P. Deniard, X. Rocquefelte, M. Benabdesselam, S. Jobic, Optic Mater 32, 941-945 (2010).
- [47] J.Y. Tang, J. Chen, L. Hao, X. Xu, W. X, Q. Li, J. Lumine 131, 1101-1106 (2011).
- [48] C. Braun, M. Seibald, W. Schnick et al. Chem. Eur. J. 16, 9646-9657 (2010).
- [49] H. Kim, E. Kang, B. Kim, S. Hong, Optic Mater 35, 1279-1282 (2013).
- [50] M. Mikami, Optic Mater 35, 1958-1961 (2013).
- [51] H. Tanno, S. Zhang, T. Shinoda, H. Kajiyama, J. Lumine 130, 82-86 (2010).
- [52] T. Li, Y. Kotsuka, T. Fukuda, T. Kurushima, N. Kamata, *Materials Letters* 145, (2015) 158-161.

- [53] T. Li, Y. Kotsuka, N. Kamata, T. Fukuda and T. Kurushima, *Optics express*, peer-review.
- [54] T. Li, R. Ishioka, T. Fukuda, T. Kurushima, and N. Kamata, Asia Communications and Photonics Conference (ACP), No 40, (2013), China.
- [55] T. Li, N. Kamata T. Fukuda, T. Kurushima, and Z. Honda, The 14th International Symposium on the Science and Technology of Lighting (LS-14), NO. 49, (2014) Italy.
- [56] T. Li, Y. Koutsuka, N. Kamata, T. Fukuda, Z. Honda and T. Kurushima, 28th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-2015), (2015), Helsinki.
- [57] P. Dorenbos, *J. Alloys and compounds* 341, 156-159 (2002).
- [58] M. Mikami, *ECS J. Solid state science and technology* 2 (2), R3048-R3058 (2013).
- [59] 石岡 亮, “ $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の熱ルミネッセンス評価に関する研究”, 卒業論文, 埼玉大学(2011).
- [60] 高塚 洋右, “ $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の二波長励起フォトルミネッセンス評価”, 卒業論文, 埼玉大学(2015).

研究業績

[Original papers]

- (1) T. Li, J. Luo, Z. Honda, T. Fukuda and N. Kamata, “Sintering Condition and Optical Properties of $Zn_3V_2O_8$ Phosphor”, *Advances in Materials Physics and Chemistry* **2**, 173-177 (2012).
- (2) T. Li, Z. Honda, T. Fukuda, J. Luo, and N. Kamata, “Fabrication and characterization of $Zn_3V_2O_8$ phosphor by sol-gel process”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **66** (2), 225-230 (2013).
- (3) T. Li, Y. Kotsuka, T. Fukuda, T. Kurushima, N. Kamata, “Nonradiative centers in $Ba_3Si_6O_{12}N_2$ - Eu^{2+} phosphor observed by the below-gap excitation method”, *Materials Letters* **145**, 158-161 (2015).
- (4) T. Li, Y. Kotsuka, N. Kamata, T. Fukuda and T. Kurushima, “Trap and Nonradiative Centers in $Ba_3Si_6O_{12}N_2:Eu^{2+}$ Phosphors Observed by Thermoluminescence and Two-wavelength Excited Photoluminescence Methods”, *Optics express*, Manuscript ID: 235646, in-press.
- (5) T. Li, Y. Kotsuka, N. Kamata, T. Fukuda and T. Kurushima, “Characterization of Trap and Nonradiative centers in $Ba_3Si_6O_{12}N_2:Eu^{2+}$ green phosphor by Below Gap Excitation”, *Materials letters*, peer review

[Proceedings]

International conference:

- (1) T. Li, R. Ishioka, T. Fukuda, T. Kurushima, and N. Kamata, “Thermoluminescence (TL) and two-wavelength excited photoluminescence (TWEPL) of $Ba_3Si_6O_{12}N_2:Eu^{2+}$ phosphor”, Asia Communications and Photonics Conference (ACP), No 40, China, (2013).
- (2) T. Li, Z. Honda, T. Fukuda, J. Luo, and N. Kamata, “Photoluminescence Characterization of Zn- and Cs-Vanadate Phosphors”, International Conference on Photonics, Optics and Laser Technology (PHOTOPTICS 2014), NO.22, Portugal, (2014).
- (3) T. Li, N. Kamata T. Fukuda, T. Kurushima, and Z. Honda, “Nonradiative and Trap Centers in $Ba_3Si_6O_{12}N_2:Eu^{2+}$ Phosphors Observed by Thermal and Below-Gap Excitation”, The 14th International Symposium on the Science and Technology of Lighting (LS-14), NO. 49, Italy, (2014).
- (4) T. Li, Y. Koutsuka, N. Kamata, T. Fukuda, Z. Honda and T. Kurushima, “Photostimulated-luminescence and Trap levels in $Ba_3Si_6O_{12}N_2:Eu^{2+}$ Phosphor Revealed by Below Gap Excitation”,

28th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-2015), NO. 270, Helsinki, (2015).

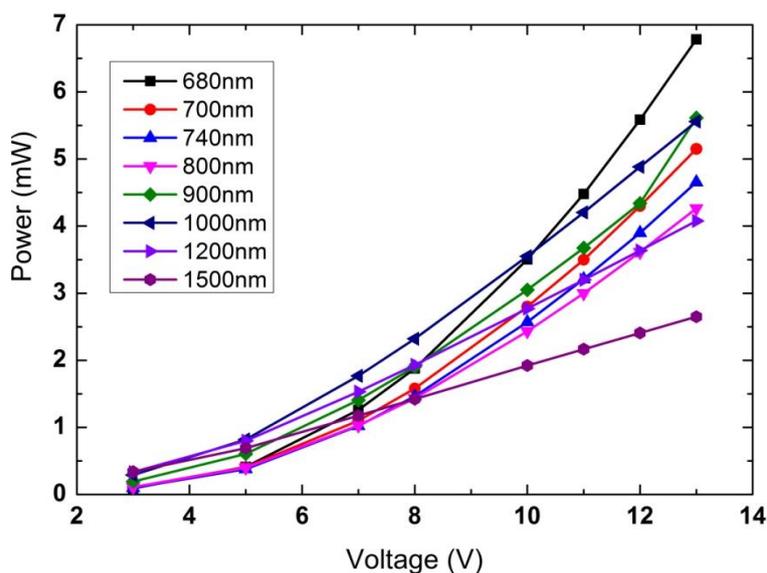
Conference in Japan:

- (1) T. Li, Z. Honda, T. Fukuda, J. Luo, and N. Kamata, “Synthesis and photoluminescence Characterization of $(\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{V}_2\text{O}_8$ phosphors (M=Mn, Co)”, Electronic Information Displays Technical Report, Shizuoka University, 2013-01.
- (2) T. Li, Z. Honda, T. Fukuda, J. Luo, and N. Kamata, “Synthesis and Photoluminescence Characterization of Vanadates (Zn, Cs) phosphor”, The 46th IEIJ meeting, Nagoya University, 2013-09.
- (3) T. Li, T. Fukuda, T. Kurushima, Z. Honda, and N. Kamata, “Two Wavelength Excited photoluminescence of $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor”, The 47th IEIJ meeting, Saitama University, 2014-09.
- (4) T. Li, T. Fukuda, T. Kurushima, Z. Honda, and N. Kamata, “Characterization of non-radiative recombination centers in $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor by two-wavelength excited photoluminescence”, The 75th JSAP Autumn Meeting, Hokkaido University, 2014-09.
- (5) Y. Kotsuka, T. Li, T. Fukuda, Z. Honda, N. Kamata and T. Kurushima, “Two- wavelength Excited Photoluminescence in $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor –Dependence on AGE Pre Irradiation Time-”, The 62nd JSAP spring Meeting, Tokai University, 2015-03.

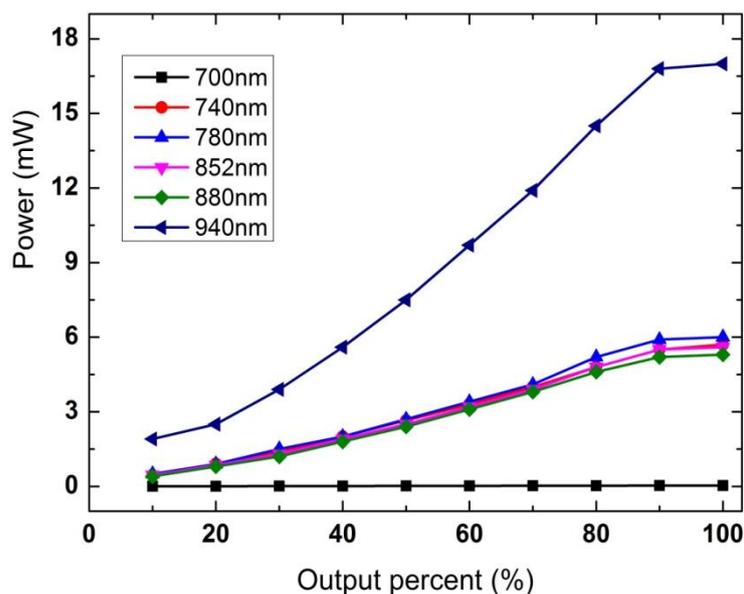
付録

使用した BGE 光源の出力特性：

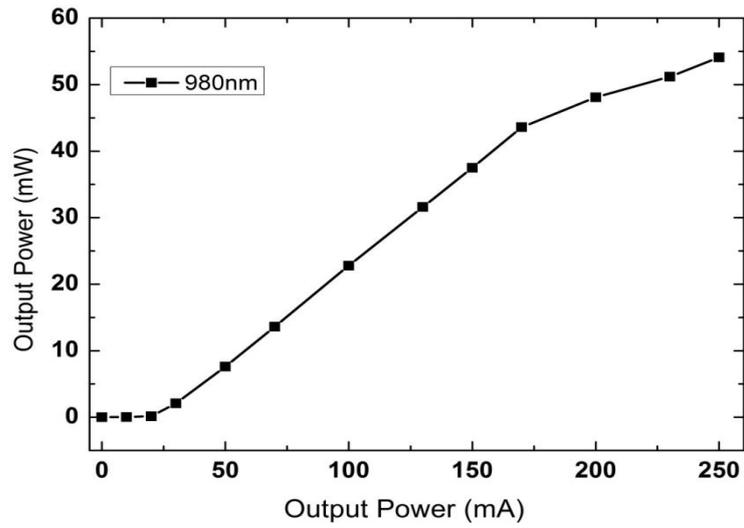
本研究の二波長励起 PL 測定で使用した 5 種類の BGE 光源はハロゲンランプ (680nm-1500nm)、Max-302 の Xe ランプ (700nm, 740nm, 780nm, 852nm, 880nm と 940nm)、固体レーザー980nm、Nd:YAG レーザー(1064nm)と 1550nm の出力特性を S-Fig. 1-5 に示した。各種光源は、全てとサンプル表面に同場所、同角度で測った。これらの値を用いて本文に載せられている励起密度を算出した。Max-302 ランプの場合、700nm の時、バンドパスフィルターのせいで出力がほぼないとなった。



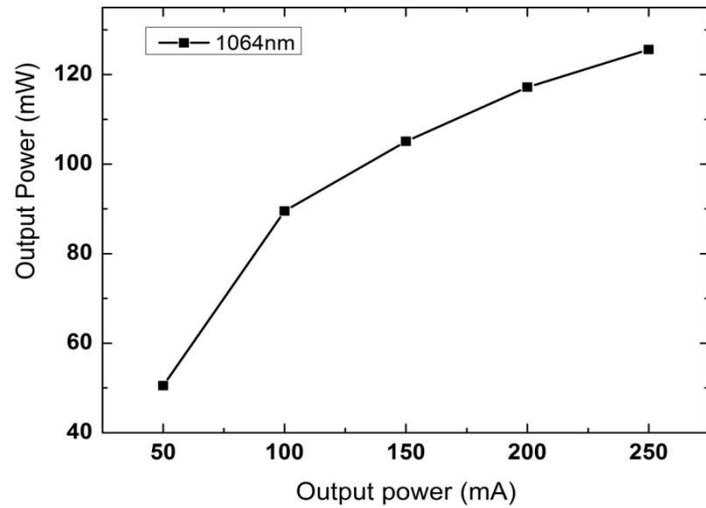
S-Fig. 1 ハロゲンランプの出力依存性



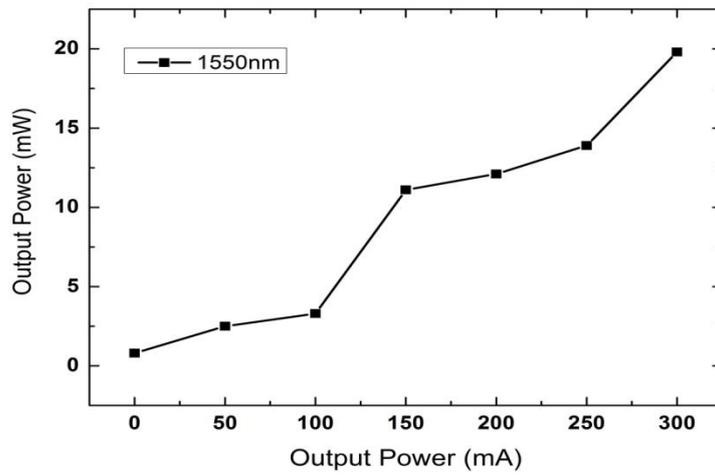
S-Fig. 2 Max-302 Xe ランプの出力特性



S-Fig. 3 固体レーザー980nm の出力依存性



S-Fig. 4 固体レーザーYAG:Ce 1064nm の出力依存性



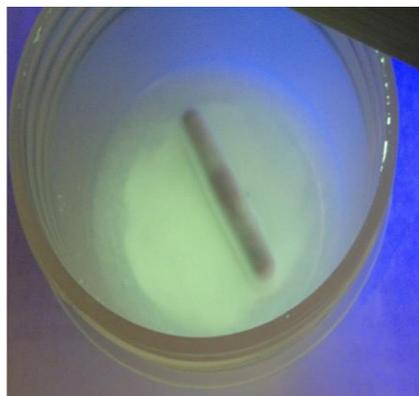
S-Fig. 5 固体レーザー1550nm の出力依存性

補足結果

(1) ゼル-ゲル法で Cs-V-O 系試料の作製時間による反応様子：
364nm の UV lamp の照射により：



10min 後



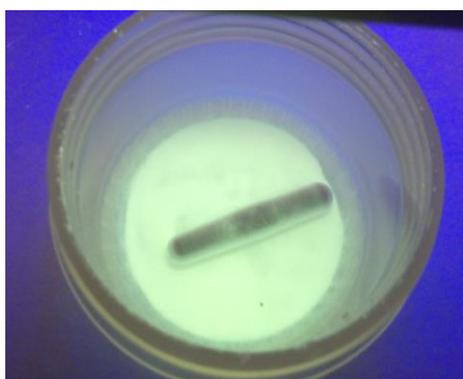
20min 後



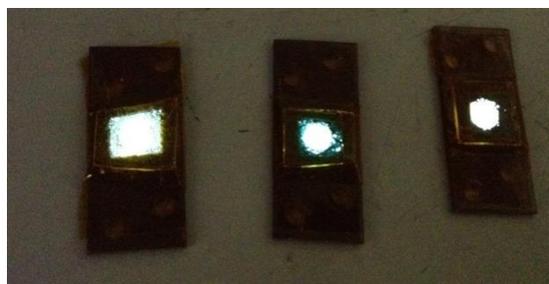
30min 後



1h 後



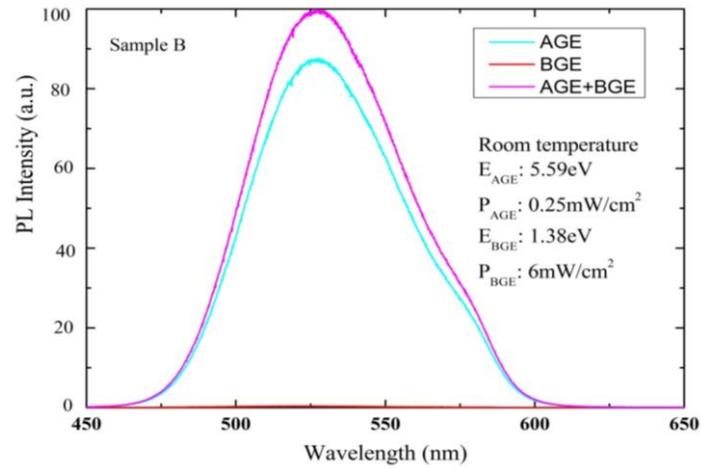
2h 後



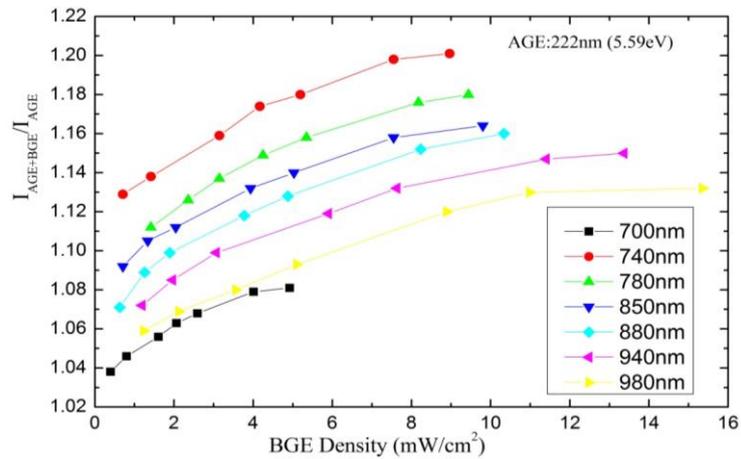
得られた試料の実際発光の様子

S-Fig. 6 時間による Cs-V-O 系の反応様子

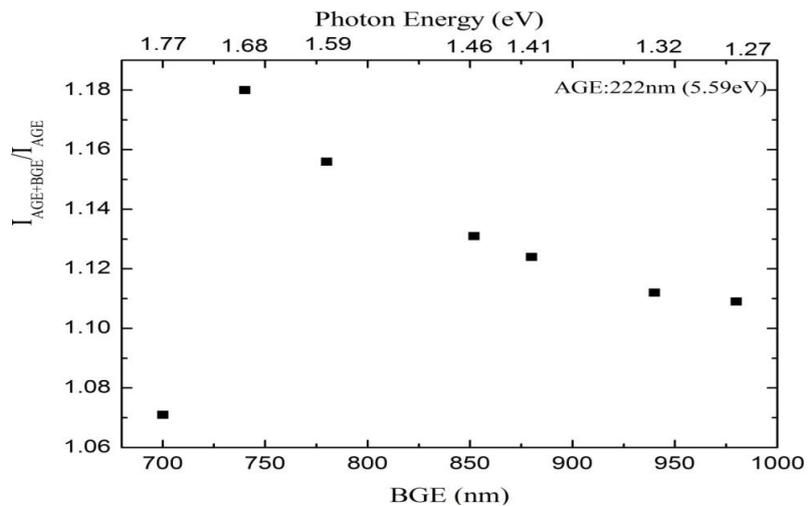
Max-302 Xe ランプの光源を BGE として用いた実験結果：



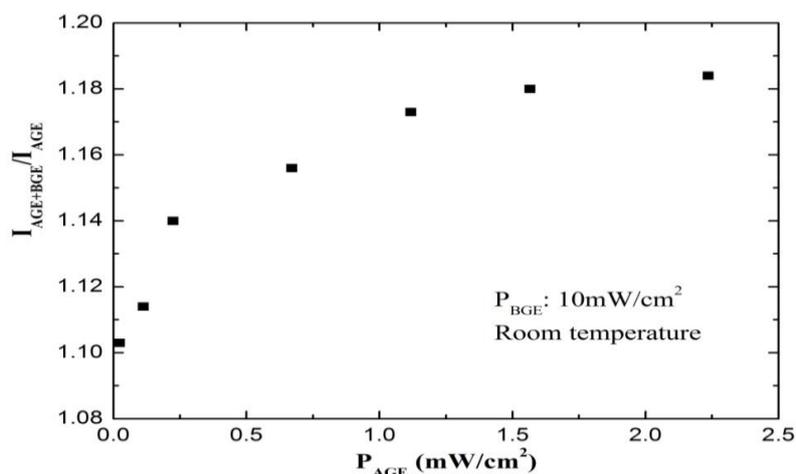
S-Fig. 7 1.38eV の BGE 加えた後試料 B の TWEPL (波長スキャン)



S-Fig. 8 試料 B の BGE 励起エネルギー依存性



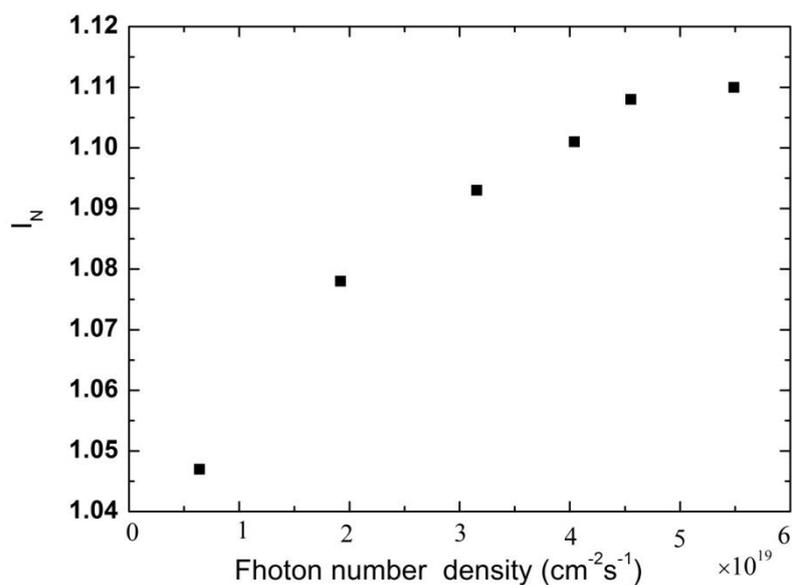
S-Fig. 9 同じ励起強度で BGE の光子エネルギー依存性



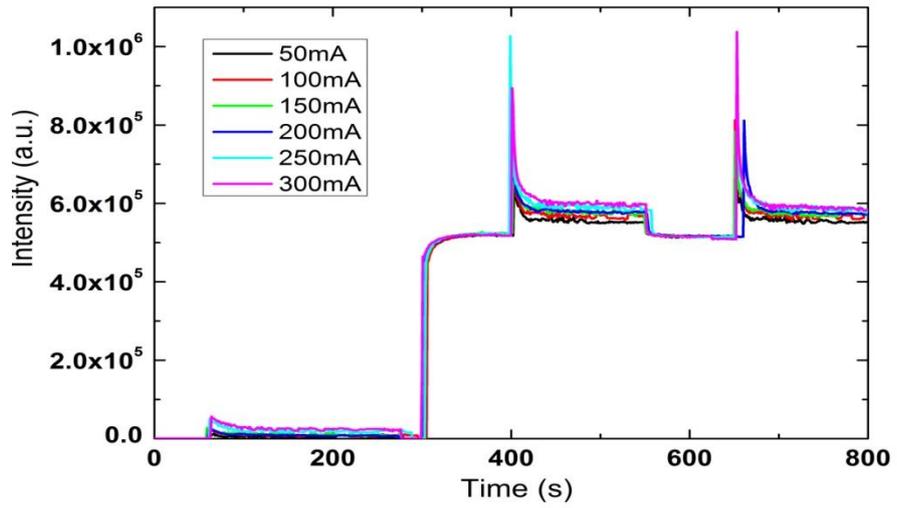
S-Fig. 10 試料 B の AGE 励起強度依存性

S-Fig. 7-10 に示したように、Max-302 Xe ランプを BGE 光源として用いた TWEPL 結果は再現性があり、そして、ハロゲンランプを用いた結果と同じように BGE フォトンエネルギーの飽和依存性、異なる AGE 励起強度依存性が現れた。一方で、700nm の時、ランプ自身の問題なので BGE 効果が非常に低下した。

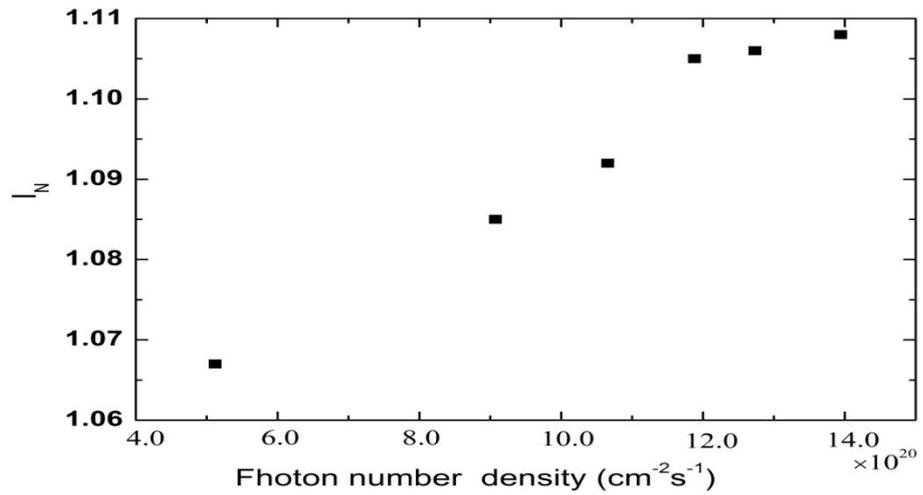
固体レーザー (980nm, 1064nm and 1550nm) を BGE 光源として用いた TWEPL 結果 :



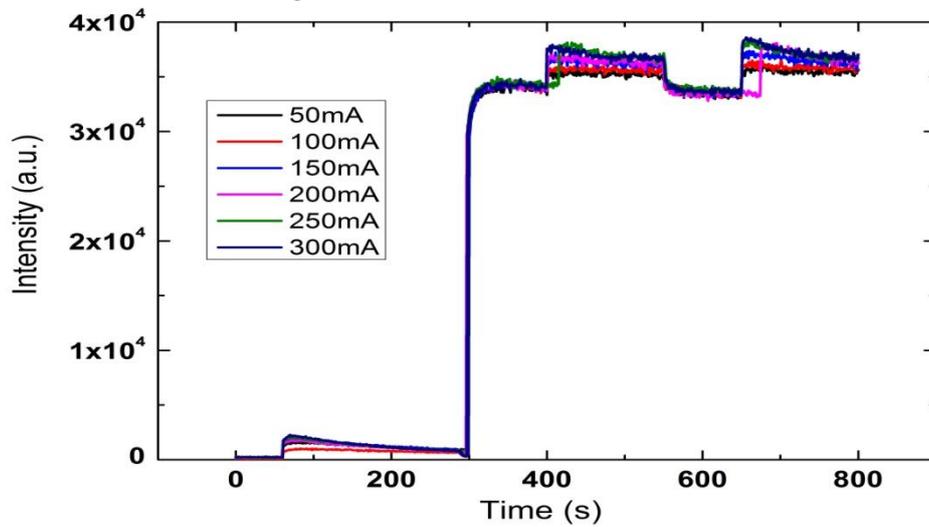
S-Fig. 11 980nm(1.27eV)時の BGE 効果



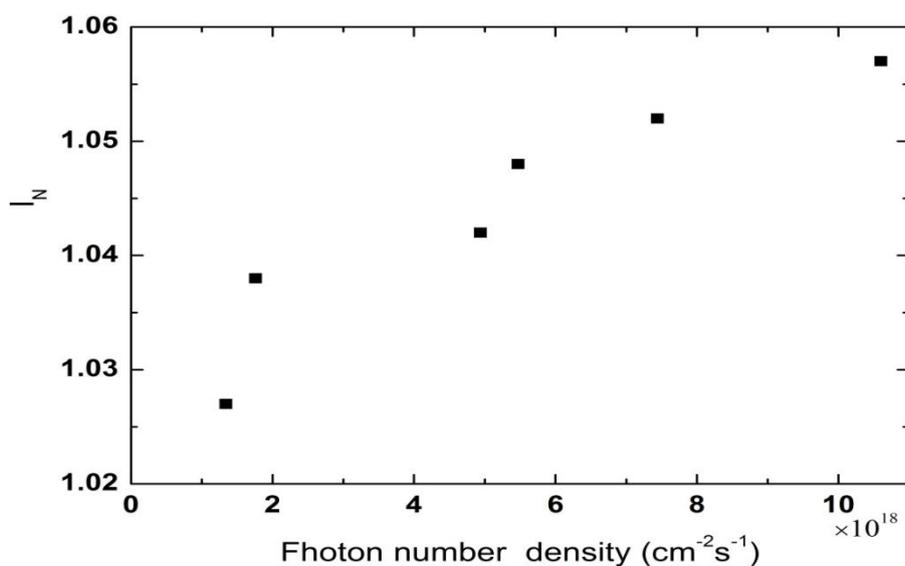
S-Fig. 12 1064nm (1.17eV) 時の TWEPL



S-Fig. 13 1064nm 時の規格 BGE 効果



S-Fig. 14 1550nm (0.80eV) 時の TWEPL



S-Fig. 14 1550nm 時の BGE 効果

固体レーザー (1.27eV, 1.17eV, 0.80eV) BGE 効果の結果から、BGE の励起フォトン数密度の増加により、規格化 PL 強度が増加になり、最後飽和になった。この傾向は trapping-effect 効果で説明することができる。これら低フォトンエネルギーの励起フォトン数密度はハロゲンランプの励起フォトン数により大きくしたけど、BGE 効果でも低かった。これは、前文検出されたトラップ準位と非発光再結合準位が主に 1.40-1.77eV 付近に集中分布していることに一致した。

