

CuAlS₂:Mn 蛍光体薄膜における Si 添加による発光特性の改善 Improvement of Luminescent Characteristics by Si doping for CuAlS₂:Mn Phosphor Thin Films

鳥取大学大学院 工学研究科¹, TEDREC²○川口 英紀¹, 大島 祐樹¹, 大観 光徳^{1,2}○Hideki Kawaguchi¹, Yuki Oshima¹, and Koutoku Ohmi^{1,2}

Tel: (0857)31-6700 E-mail: ohmi@ele.tottori-u.ac.jp

【背景】

我々は白色 LED 用 CuAlS₂:Mn 赤色蛍光体の研究を行ってきた。この蛍光体は CuAlS₂ 母体から Mn²⁺へ効率よくエネルギーが伝達され、Si と Mg を共添加した試料ではバンド端励起で外部量子効率として約 64 % を得ている。この優れた CuAlS₂:Mn 粉末蛍光体を活用した発光デバイスの開発を目指し、電子線蒸着法により蛍光体薄膜の作製を検討してきた。これまでに、導電性を有し比較的強い PL 発光を示す薄膜の作製に成功している。[1] しかし内部量子効率は約 3% と低く、更なる改善が必要である。本研究では、粉末試料で発光特性の改善効果が確認されている Si に着目し、Si を添加した CuAlS₂:Mn 薄膜の作製を検討した。[2]

【素子作製方法】

蒸着源ペレットに用いる CuAlS₂:Mn 粉末蛍光体は、原材料 Cu₂S, Al₂S₃, MnS, S, Si を組成比 Cu_{0.75}Al_{0.95}(Si_{0.05})S_{2.1}:Mn_{0.05}に基づいて秤量・混合し、Ar 雰囲気中で 1100 °C、1 時間の焼成を行うことにより作製した。焼成後に同粉末蛍光体を加圧成型することにより蒸着用ペレットを得た。このペレットを用い電子線蒸着法により石英基板上に CuAlS₂:Mn 薄膜を 300 nm 堆積させた。成膜時の基板温度を 600 °C とした。

【実験結果と考察】

Figure 1 に作製した試料の X 線回折パターンを示す。29° 付近に強い回折ピークが確認され、これは CuAlS₂ の ICSD パターン(112)面に一致する。また半値幅は 0.18° と小さく、優れた結晶性を得た。

Figure 2 に同試料のフォトルミネッセンス(PL)、PL 励起(PLE)スペクトルを示す。図より、340 nm 励起で 600 nm 付近にピークを持つ橙黄色発光を示すことが分かる。これは Mn を Cu サイトに置換させた粉末蛍光体の発光特性に類似しており、大部分の Mn は Cu サイトに置換していると考えられる。Si 無添加の薄膜と比較して発光強度が増加している。PLE スペクトルでは、375 nm 付近に CuAlS₂ 母体のバンド端励起に対応した急峻な立ち上がりが見られる。挿入図に 400-500 nm を拡大した PLE スペクトルを示す。475 nm 付近のピークは Mn²⁺の 3d⁵-3d⁵遷移 (⁶A₁ → ⁴A₁, ⁴E) による直接励起帯であり、Si を添加することで Mn の付活が促進されたと考えられる。Si は格子歪を緩和する効果が粉末試料において確認されており、薄膜においても同様の効果が生じたと考えられる。[2] Si を添加した薄膜での内部量子効率は 9% であり、無添加薄膜の 3% に比べ大幅に向上している。Si や Mn の添加量を見直すことで、更なる量子効率の向上が期待される。

Figure 3 に同試料の透過スペクトルを示す。375 nm 付近に CuAlS₂ 母体の吸収による吸収端が見られ、これは PLE スペクトルとも対応している。可視波長域の透過率は約 70-80% である。400-500 nm には母体欠陥によると思われる吸収が見られ、更なる結晶性の改善を要する。Cu(Al,Ga)S₂ 混晶とすることにより吸収端の長波長化も可能である。そのため今後、量子効率や透過率が改善されれば、太陽電池パネル用の波長変換膜としての応用も期待できる。

[1] 大島 他、第 60 回応用物理学会春季学術講演会 29a-G5-10

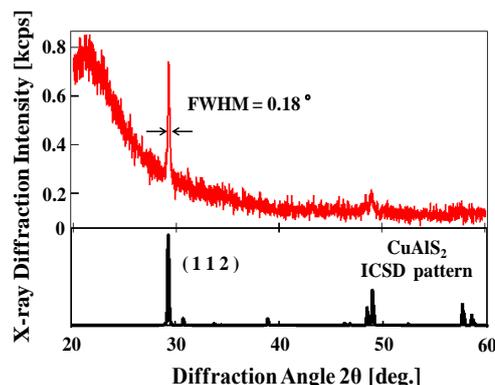
[2] Y. Miyamoto, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50** (2011) 102401.

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Si-doped CuAlS₂:Mn thin film.

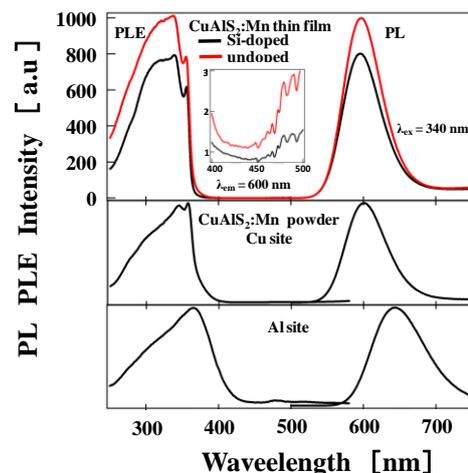


Fig. 2 PL, PLE spectra of undoped and Si-doped CuAlS₂:Mn thin films.

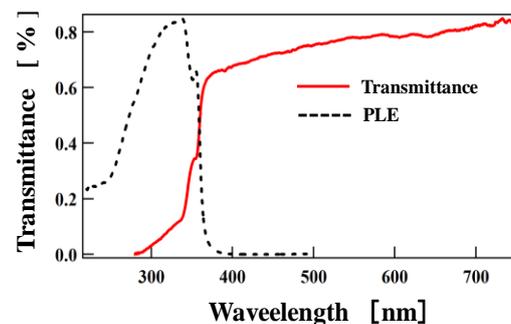


Fig. 3 Transmittance spectrum of Si-doped CuAlS₂:Mn thin film.