

電位差滴定法による ZnS:Cu, Cl 蛍光体のフェルミ準位深さの推定

Estimation of Fermi Level Potential of ZnS:Cu,Cl Phosphor by Potentiometric Titration Method

タツモ (株) 和 迩 浩一

TAZMO CO.,LTD. Koichi Wani E-mail: koichi.wani@tazmo.co.jp

はじめに 分散型無機 EL に用いられる ZnS:Cu,Cl は代表的な DA ペア型の蛍光体である。その研究開発、最適化のためには Cu および Cl の添加によるアクセプタ準位、ドナー準位の形成状態を評価できることが望まれる。本研究では ZnS 蛍光体粉末の電解液中における帯電状態を電位差滴定法で評価することによってフェルミ準位の深さの推定を試みた。

実験方法と結果 電界液中に蛍光体粉末を投入すると、蛍光体のフェルミ準位 V_f と電解液の酸化還元電位 V_{orp} (固体のフェルミ準位に相当) の関係によって ZnS のバンドが湾曲し、蛍光体粉末は正 ($V_f < V_{orp}$ の時) または負 ($V_f > V_{orp}$ の時) に帯電する。電解液として pH を 1~12 に調整した水を用いると、その V_{orp} は標準水素電極電位 (SHE) で理論上 0.8~0V の間で変化する。SHE は真空準位に対して +4.44V の差があるので¹⁾、ZnS のエネルギー準位と水の V_{orp} の関係は図 1 のようになる。ZnS 蛍光体がアクセプタ準位を持ちそのフェルミ準位が価電子帯近傍にあると、蛍光体粉末は負に帯電する。またドナー準位の存在によってフェルミ準位が導電帯近傍にあると、 V_{orp} の値によって蛍光体粉末は正または負に帯電すると予想される。図 2 は Cu を 500ppm 添加、焼成する前後の ZnS 粉末の帯電状態を電位差滴定法²⁾で測定した結果である。サンプル粉末 (0.2g) を pH=2 の HCl 水溶液 20g 中投入し、0.1mol/L の KOH を滴下した。Cu を添加したサンプルでは添加前よりも少量の KOH 滴下量で pH~7 に達している。これはフェルミ準位が Cu 添加前よりも深い位置にあり、より高い V_{orp} で ZnS の帯電状態が正から負に変化した結果、液中の H⁺イオンが ZnS に引き付けられて枯渇したためと考えられる。ただし負の帯電が起こったときの酸化還元電位は Cu 添加前後で 0.15V 程度の変化しもなく、アクセプタ準位はまだ十分に作られていない。

- 参考文献** (1) S. Trasatti : Pure & Appl Chem., 58 (7), pp. 955-966, (1986).
 (2) 田里伊佐雄 : HORIBA Technical Reports, 8-3、堀場製作所 (March, 1994).

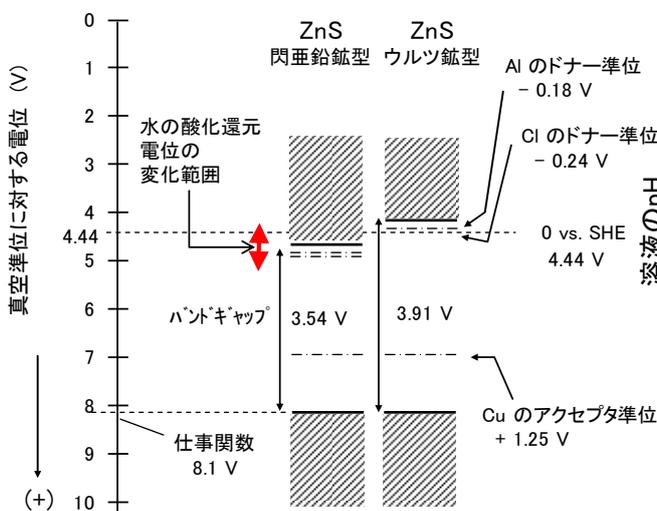


図 1 ZnS のエネルギー準位と酸化還元電位

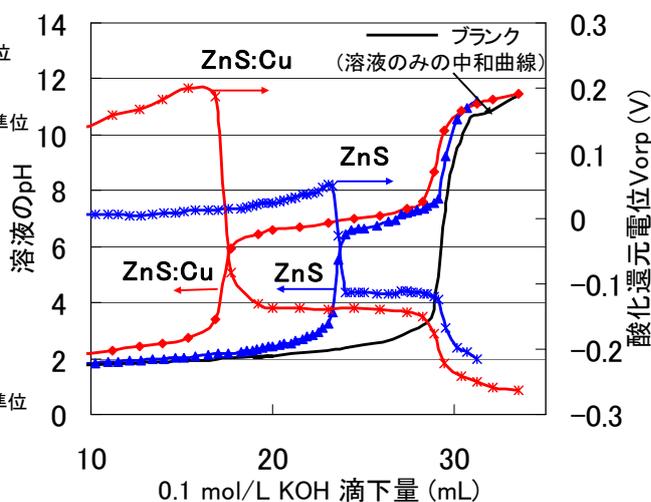


図 2 電位差滴定による pH と V_{orp} の変化