

CuAlS₂ 系蛍光体の基礎特性と成膜技術

Fundamental properties of CuAlS₂ based phosphors and their thin-film fabrication technique

鳥取大工¹ °大観 光徳¹, 石垣 雅¹

Tottori Univ.¹ °Koutoku Ohmi¹, Tadashi Ishigaki¹

E-mail: ohmi@eecs.tottori-u.ac.jp

I-III-VI 化合物の中で最大のバンドギャップを持つ CuAlS₂ に、発光中心として Mn²⁺ を付活した蛍光体の基礎特性、とりわけ Mn²⁺ の置換サイトによる発光特性の違い、また発光効率向上の取り組みについて紹介する。Figure 1 に Cu サイトに Mn を置換した蛍光体試料 ([Mn]_{Cu}) と Al サイト置換 ([Mn]_{Al}) 試料の PL, PL 励起スペクトルを示す。CuS, Al₂S₃, MnS 原料粉末を混合し、窒素雰囲気中で 1100℃、1 時間焼成することにより各試料を作製した。[1] また Cu/Al 比を変えることにより置換サイトを制御した。[2] いずれの試料とも、Mn²⁺ イオンの 3d-3d 内殻遷移に起因するブロードな発光を示すが、[Mn]_{Al} の発光スペクトルは [Mn]_{Cu} に比べ 40 nm ほど長波長側にシフトしている。また励起スペクトルにも明らかな違いが見られ、[Mn]_{Al} はバンド端の低エネルギー側に裾を引き、更に Mn²⁺ 直接励起帯が強まる。Figure 2 に同試料の時間分解スペクトルを示す。両試料とも時間経過によるスペクトル形状の変化はなく、D-A ペア発光ではないと判断される。また減衰時定数は [Mn]_{Cu} が約 1 ms であるのに対し、[Mn]_{Al} は 100 μs となる。EXAFS 測定により両サイトの Mn 局所構造を解析したが、[Mn]_{Al} の特異な発光特性の原因を見い出せていない。しかし [Mn]_{Al} では明らかに禁制遷移則が緩められており、格子欠陥と Mn²⁺ による複合中心の形成や、3d (Mn) と 3p (S) による混成軌道の形成等が示唆される。

発光効率としては、Si と Mg を共添加した [Mn]_{Al} で外部量子効率 64% (室温・バンド端励起) を得ている。多結晶にも関わらず比較的高い値であるので、母体バンドから Mn²⁺ 中心への高いエネルギー伝達パスの存在が示唆される。この特性を活かした薄膜発光デバイスの開発も進めている。蛍光体試料をペレットに用い電子線蒸着により作製した多結晶薄膜試料において外部量子効率 9% を得ている。[3]

【参考文献】

- [1] K. Tsuji, et al., J. Light & Vis. Env., **32**, p. 85 (2008).
- [2] Y. Miyamoto, et al., J. Jpn. Appl. Phys., **50**, 102401 (2011).
- [3] H. Kawaguchi, et al., Phys. Status Solidi C, **12**, p. 793 (2015).

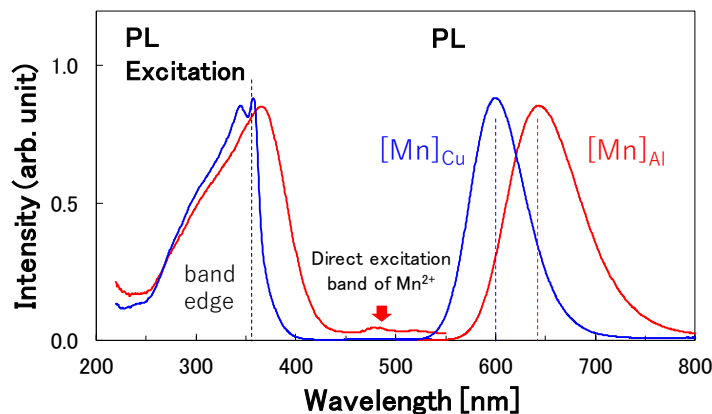


Fig. 1 PL and PL excitation spectra of [Mn]_{Cu} and [Mn]_{Al} doped CuAlS₂:Mn phosphors.

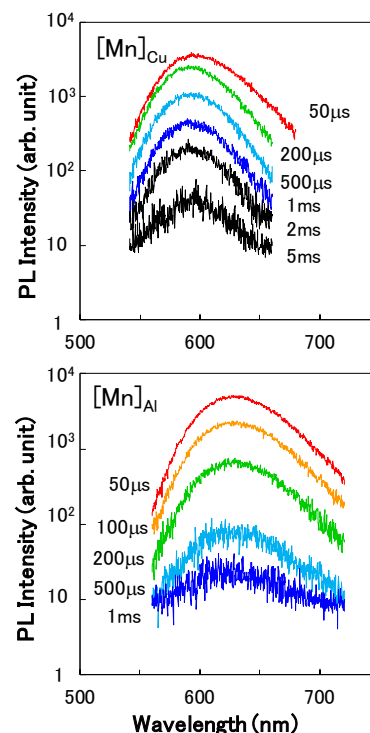


Fig. 2 Time-resolved PL spectra of [Mn]_{Cu} and [Mn]_{Al} doped samples.