

緑色蛍光体 β -SiAlON:Eu²⁺ の欠陥発光と Eu²⁺ の影響

Luminescence from defects of β -SiAlON:Eu²⁺ and effects of Eu²⁺

東京工科大¹, EBL², 香川大³, 物材機構⁴

○須田 順子¹, 神垣 良昭², 宮川 勇人³, 武田 隆史⁴, 高橋 向星⁴, 広崎 尚登⁴

Tokyo Univ. of Tech.¹, EBL², Kagawa Univ.³, NIMS⁴

°Yoriko Suda¹, Yoshiaki Kamigaki², Hayato Miyagawa³, Takashi Takeda⁴, Kohsei Takahashi⁴, Naoto Hirotsaki⁴

E-mail: h57924d8@edu.teu.ac.jp

β -SiAlON:Eu²⁺ は、白色 LED 用緑色蛍光体としてよく知られている材料である。この緑色発光は青色光(456 nm)で励起したときは直線的に減衰するが、UV(274 nm)で励起すると曲線状に減衰する (Fig. 1)。これは欠陥を経由した発光に特有の減衰曲線だが、一般に欠陥を検出するために測定する ESR 法や熱ルミネッセンス(TL)法で調べるとほとんど欠陥が検出できなかった[1]。そこで、時間分解蛍光スペクトル(TR-F)測定により、発光のメカニズムを詳しく調べた。

Eu イオンをドーピングしない Si_{6-z}Al_zO₂N_{8-z} (β -SiAlON) z=0.03 は 460 nm にブロードな発光があり、欠陥性の曲線状の減衰をした[2]。減衰時定数は励起から 10 ms 後には 5~6 ms となった。これは Si₃N₄ 薄膜などで知られている $\sigma^*_{\text{Si-Si}}$ と K⁰ センター間の遷移による発光と考えられる。これらは窒素欠陥により、周囲の電子状態や結合が変わったために生成した準位である。

この母体結晶に Eu イオンをドーピングすると、460 nm 発光が減少して 530 nm 発光が増加した (Fig. 2)。この緑色発光は、励起停止直後には Eu²⁺ の 4f⁶5d¹-4f⁷ 遷移(時定数 0.8 μ s)により減衰するが、10 ms 後には 5~6 ms の傾きで減衰した[1]。これは、欠陥準位にトラップされた電子による残光であると考えられる。Fig. 3 に ESR による窒素欠陥による Si ダングリングボンドのシグナル強度を示す。 β -SiAlON ではガウシアンだった波形が、Eu ドーピングによりローレンツィアンになり信号強度が急激に増加し、Eu 濃度が高くなると減少した。一方、TL では Eu ドーピングによりグローピーク強度が急減し、Eu 濃度が高くなるとさらに減少した。以上の結果から β -SiAlON:Eu²⁺ の発光には欠陥準位が関係しており、窒素欠陥と Eu イオンとの間には相互作用があることがわかった。Eu イオンは窒素欠陥が電子トラップとして働きにくくする作用があると考えられる。

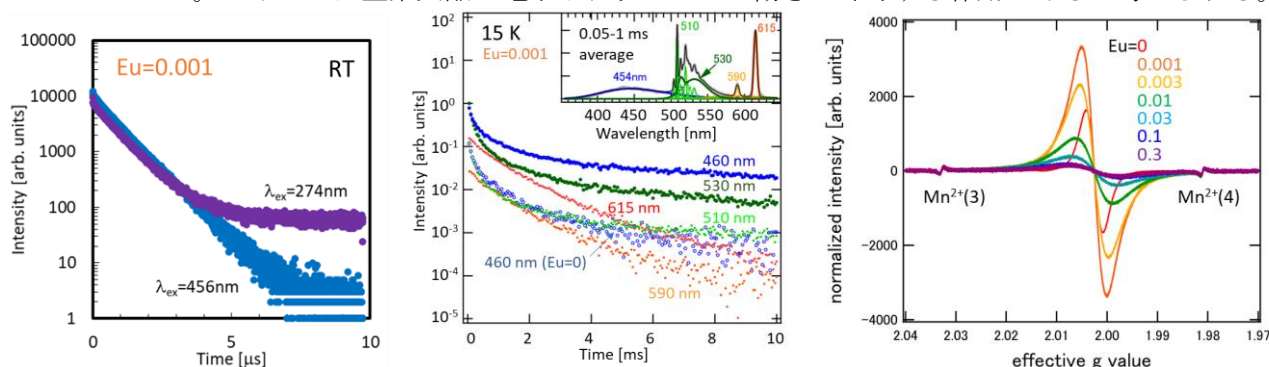


Fig. 1 Decay curves Fig. 2 Decay curves and TR-F spectrum. Fig. 3 ESR spectra of 337 $\pm$ 10 mT.

[1] *J. Phys. D: Applied Physics* 54(6)2021, 065102. [2] *J. Phys. D: Applied Physics* 53(16)2020, 165108.