

Euを添加したY₂O₃,
Y₂O₃S薄膜の作製とエレクトロルミネセンスの研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学大学院電子科学研究科 公開日: 2008-04-17 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 曾和, 國容 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/1709

氏名・(本籍)	曾 和 國 容 (三重県)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	工博甲第 82 号
学位授与の日付	平成 5 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・ 専攻の名称	電子科学研究科 電子応用工学専攻
学位論文題目	Eu を添加した Y_2O_3 , Y_2O_2S 薄膜の作製とエレクトロ ルミネセンスの研究

論文審査委員	(委員長)		
	教授	藤 安 洋	
	教授	金子 正 治	教授 畑 中 義 式
	助教授	中 西 洋 一 郎	

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は色純度と発光効率の良い赤色蛍光体として知られる $Y_2O_3:Eu$, $Y_2O_2S:Eu$ 薄膜の作製とエレクトロルミネセンス (Electroluminescence = EL) に関するものである。 $Y_2O_3:Eu$ は立方晶形、 $Y_2O_2S:Eu$ は六方晶形で、発光は Eu^{3+} イオンの内殻遷移によるものである。これら 2 つの蛍光体はイオンを取り囲む結晶場の対称性の違いによって発光スペクトルが異なり、 $Y_2O_2S:Eu$ の方が色純度が良い。また、 $Y_2O_3:Eu$ は立方晶形ではあるが、酸素空孔を伴う複雑な原子配置を取るのに対して、 $Y_2O_2S:Eu$ は単位格子内に 5 個の原子を有する規則的な原子配置の六方晶形となる。

$Y_2O_3:Eu$ 薄膜は電子ビーム加熱 (EB) 蒸着法とマグネトロンスパッタ (MSP) 法により作成した。酸素を 20% 含むアルゴン雰囲気中での MSP 法で作成した薄膜は (100) 面が基板に平行に配向した六方晶形となり、純アルゴン中では (111) 面が配向した立方晶形の薄膜になる。また、立方晶形の薄膜からは $Y_2O_3:Eu$ 蛍光体の、六方晶形の薄膜から $Y_2O_2S:Eu$ 蛍光体の発光スペクトルに近いフォトルミネセンス (PL) が観測された。EB 蒸着法では立方晶形の薄膜が得られ、同じ基板温度では MSP 法で作成されたものよりも半値幅の小さい X 線回折ピークが得られることがわかった。

$Y_2O_2S:Eu$ 薄膜は硫黄を過剰に添加した $Y_2O_2S:Eu$ 粉末をターゲットとする MSP 法と $Y_2O_3:Eu$ をターゲットとして硫化水素を含むアルゴン雰囲気中での反応性 MSP 法によって作成した。反応性 MSP 法による $Y_2O_2S:Eu$ 薄膜の作成では、膜の配向性はスパッタ雰囲気中の圧力に依存して、圧力が低い場合は (110) 面が表面に平行され、高くなると (101) 面に配向する傾向が見出された。

得られた $Y_2O_3 : Eu$ 薄膜の結晶形は薄膜中の硫黄濃度に依存し、薄膜中の硫黄濃度がイットリウムに対する硫黄の原子比で 0.24 以下では立方晶形、0.40 以上では六方晶形の薄膜となるという結果が得られた。

$Y_2O_3 : Eu$ 、 $Y_2O_2S : Eu$ 薄膜を発光層とする薄膜 EL を作成し、その特性と発光機構を検討した。素子の構造は、ZnS 薄膜の両側の前記薄膜発光層で挟んだ $Y_2O_3 : Eu / ZnS / Y_2O_3 : Eu$ および $Y_2O_2S : Eu / ZnS / Y_2O_2S : Eu$ 構造で HCI (Hot-Carrier-Injection type) - EL と名付けた。この素子では ZnS 中で加速されたキャリアが発光層に注入され、発光層中の発光中心を衝突励起するものと考えられる。それぞれの素子からは $Y_2O_3 : Eu$ 、 $Y_2O_2S : Eu$ 蛍光体とほぼ同じ発光スペクトルが得られ、 $Y_2O_3 : Eu$ を発光層とするもので約 $10 \text{ cd} / \text{m}^2$ の輝度が得られた。 $Y_2O_2S : Eu$ を発光層とするものでは、調波長側にピークを持つ純度の高い赤色発光が得られたが、輝度は約 $2 \text{ cd} / \text{m}^2$ であった。

HCI-EL 素子内でのキャリアの動きを検討するため、発光層の一方を発光中心のない絶縁層とした $Y_2O_3 / ZnS / Y_2O_2S : Eu$ 及び $Y_2O_3 / ZnS / Y_2O_2S : Eu$ 構造の素子を作成して発光特性を調べた。この構造の素子では ZnS 中の電子が、発光中心の入っていない層に向かって加速される方向に電界が加わった場合にも Eu^{3+} イオンからの発光が観測された。この現象は二重絶縁構造の EL の発光機構として知られている電子の移動だけでは説明できず、電界で加速された正孔が関与していると考えられる。この正孔はホットエレクトロンが ZnS の価電子帯へ衝突することによって生成されたものと考えられる。

また、ZnS 層と発光層の間に非発光層を挿入した $Ta_2O_5 / ZnS / Y_2O_2S / Y_2O_2S : Eu$ 構造 EL 素子の発光強度と非発光層の厚さの関係から、EL 発光の約 90% は ZnS 界面から 13nm 程度の厚さの発光層から得られることがわかった。

更に、ZnS の中にも発光中心となる Tm^{3+} イオンを入れた $Y_2O_3 : Eu / ZnS : TmF_3 / Y_2O_3 : Eu$ 構造の素子によりキャリアの移動を検討した。この素子は Tm^{3+} イオンを発光中心とする二重絶縁層構造 EL としても、 Eu^{3+} イオンを発光中心とする HCI-EL としても動作すると考えられるので Tm^{3+} イオンの発光 (青色) と Eu^{3+} イオンの発光 (赤色) からそれぞれの膜中での励起に関する情報が得られる。この発光特性を検討した結果、 $Y_2O_3 : Eu$ 中へのキャリアの浸入深さは印加電圧に依存する事が示された。これは、スレッショールド電圧以上で、ZnS 層に加わる電圧がクランプすることによって、印加電圧の増加分が全て Y_2O_3 層中の電界の増加となるためである。即ち、 $Y_2O_3 : Eu$ 層に注入されたキャリアは、増加した電界に助けられて、より深くまで浸入できるようになるためと考えられる。

論文審査結果の要旨

本研究は発光効率と色純度の良い赤色蛍光体として知られる $Y_2O_3:Eu$ 及び $Y_2O_2S:Eu$ の薄膜作成とエレクトロルミネッセンス (EL) に関するものである。

本論文は全6章からなり、第1章序論では、EL発光素子の歴史的背景と材料開発の経緯を系統的に述べ、過去には ZnS 等 II b-VI 族を主とした母材に発光中心を導入する蛍光体を中心であったのに対し、最近 II a-VI 族を母材とする EL用蛍光体が開発されてきた。特に本論文では酸化物の系統の蛍光体に着目し、Eu を発光中心とする赤色発光用蛍光体薄膜の有用性を確認するため行った研究の動機及びその目的について述べている。

第2章では EL の理論的背景が述べられ、本論文記述の基礎的事項が与えられている。

第3章では $Y_2O_3:Eu$ 薄膜をマグネトロンスパッタ (MSP) 法により作製するときの条件を基礎とし、 $Y_2O_3:Eu$ をターゲットとし、Ar ガス雰囲気中 H_2S ガスの添加による反応性スパッタリングにより $Y_2O_2S:Eu$ 薄膜を得る条件を確立した。得られた $Y_2O_2S:Eu$ 薄膜の結晶形は薄膜中の硫黄濃度に依存し、薄膜中の硫黄濃度がイットリウムに対する硫黄の原子比で 0.24 以下では立方晶形、0.4 以上では六方晶形の薄膜となるという結果を X線回折から確認し、またそのフォトルミネッセンスの特性はそれぞれ立方晶では Y_2O_3 形の発光であり、六方晶では Y_2O_2S 形の発光であることを確認した。

第4章では上記薄膜を用いて作製した EL デバイスの実験的結果が述べられている。これらの薄膜は従来の二重絶縁構造のように絶縁層で上記蛍光体を挟んだ構造では発光しないが、本論文で提案する構造、即ち上記蛍光体層で ZnS 層を挟んだ構造とする新しい試みにより赤色発光の EL 素子を実現出来ることを示した。また ZnS 層に青色の発光中心を入れ、青色と赤色同時に発光する EL デバイスを実現出来ることも示している。

第5章では本 EL 素子構造における発光機構を調べるために両側の蛍光体のうち片方のみ発光中心を入れた構造のデバイスの発光特性から、電子の注入衝突のみからは説明出来ない正孔の関与した発光過程も存在することを主張している。また、 ZnS 層から蛍光体層への電子の注入浸入の深さについての測定を行い 10nm 程度であることの実験値を示している。

最後に、第6章では全体のまとめと結論が与えられている。

以上要するに、この研究では Eu を添加した Y_2O_3 薄膜及びこれまで薄膜化の困難であった Y_2O_2S 薄膜を作製し、これらを使用した EL 構造を試作検討した。素子構造の新しい工夫により従来 EL 発光が困難とされてきた絶縁性蛍光材料による薄膜 EL 発光を実現した。更に励起機構の検討から従来の EL 素子では検証出来なかった EL 発光への正孔の関与を明らかにした。これらは博士の学位を授与するに十分な内容であることを認める。