

酸化マグネシウム部分固溶型酸化亜鉛粉末の化学的作製と 紫外線励起による発光特性

井上幸司* , 村山正樹* , 庄山昌志* , 河合 真*

Chemical preparation and photoluminescence of partially MgO-substituted ZnO powders

Koji INOUE, Masaki MURAYAMA, Masashi SHOYAMA and Makoto KAWAI

Recently, the development of new nonsulfide phosphors with high efficiency is urgently needed for VFDs and FEDs. The fabrication for hexagonal $Zn_{1-x}Mg_xO$ ($0.0 < x < 0.15$) solid solution and the effect of partially substituted MgO on the photoluminescence (PL) were investigated in this research. A limited range of $(Zn_{1-x}Mg_x)O$ solid solution was prepared using the thermal decomposition of complex Zn-Mg oxalate. The solubility of Mg in ZnO was estimated to be ca. 15 mol%. In the samples annealed at 1373 K for 2 h in a reduced atmosphere, green to blue photoluminescence was observed. It is evident that the partial substitution of MgO results in the shift of green emission band at short wavelength side. The PL material is expected as a low-cost and blue light-emitting phosphor for low-voltage luminescence in flat panel displays.

Key words : ZnO, MgO, Phosphor, Photoluminescence, Flat Panel Display

1. はじめに

近年, ZnO は, 室温で 3.37eV の幅広いバンドギャップを持っており, 六方晶ウルツ鉱型構造の結晶構造をしており, 注目されており, 特に VFD や FED のような平面パネルディスプレイで低電圧発光する, 有望な緑の光を放出する蛍光体として使用されている. その緑色発光は亜鉛イオンの格子間欠陥¹⁾や酸素欠陥のような格子欠陥^{2),3)}によるものである. それらのうち, 酸素欠陥は再結合によるものであり, 言い換えれば, 自由電子と捕獲正孔が, または非局在化した正孔と捕獲された電子が酸素欠陥において再結合すると言える.

そして, 青色蛍光体として, 硫化亜鉛(例えば ZnS に Ag, Cl を加えたもの)や 酸化ガリウムのスピネルである $ZnGa_2O_4$ が青色で発光することが良く知られている. 前者の硫化物は, 比較的効率

のよい蛍光体であるが, 真空, 高温下で不安定であり, 有害元素(S)を含んでいる. 一方, 後者の酸化物スピネルはカソードルミネッセンスで低効率という不利な点があり, また Ga は高価な原料である. 現在, 低価格で効率の良い青色陰極蛍光体の開発の要求が求められており, ナノサイズの半導体では粒径を小さくすると, バンドギャップは大きくなることで, ナノサイズの量子効果により, 半導体の発する波長が短くなることを利用して, 緑色蛍光体として利用されている ZnO を青色蛍光体として応用できると期待されている. しかしながら, ナノサイズの粉末は製造工程で扱いづらい等, 諸問題を抱えている. そこで, 青色発光機構として, Mg を六方晶の ZnO にドーピングさせる方法に着目した. これは, ZnO に絶縁体である MgO(およそ 8eV)を一部置換するとバンドギャップエネルギーが大きくなることで, 発光の短波長化(緑 青)が期待できる. また, フォトルミネ

* 電子・機械研究課

ルミネッセンスを応用する際、ZnO に Mg をドーブした微粉末を用意することは重要である。従来のセラミック作製方法は、均質性、純度、反応性が大きくなることから、蛍光体の合成方法としてシュウ酸塩共沈が比較的低価格で加工でき、それは魅力的な粉末作製方法であると考えられる。この技術は、Mn-Ni-Fe スピネルのサーミスタ⁴⁾、(Ba,Pb)TiO₃ の誘電体⁵⁾、そして BaPbO₃ の熱電材料⁶⁾のような、多成分電子セラミックスの粉末製造に適用されている。

本研究では、光ルミネッセンス(PL)において六方晶 Zn_{1-x}Mg_xO(0.0 ≤ x ≤ 0.2)固溶体を作製し、MgO を部分固溶させた ZnO 固溶体の発光特性について調査した。

2. 実験方法

PL 粉末である(Zn_{1-x}Mg_x)O 固溶体は Zn-Mg 共沈シュウ酸塩の熱分解によって調製した。出発原料は高純度亜鉛とマグネシウム塩化物である。過剰なシュウ酸アンモニウム溶液に理想的な分子比率の塩化物溶液をゆっくりと滴下した。得られたスラリー溶液を 2 時間攪拌して、一晩安静にした。それからスラリー溶液の pH をおよそ 6.5 に調整した。1 時間攪拌した後、共沈させたシュウ酸塩の攪拌されたスラリー溶液 (pH7.5) に、3 倍に薄めたアンモニア水をゆっくりと滴下した。白い沈殿物をろ過し、数時間冷水で洗い、そして 80℃ で乾燥し、所定条件で焼成した。得られた生成物を粉末エックス線回折法(XRD)により Cu K 線を用いて 60kV, 40mA において分析した。六方晶格子定数は 99.999%の純度のシリコンを基準として(100)面と(002)面の反射により決定された。反射は毎分(1/8)°の走査速度で測定された。PL スペクトルは室温で蛍光分光計を使用し、Xe ランプによる 320nm の励起光源で測定された。

3. 結果と考察

3.1 固溶体の結晶構造解析

図 1 は、初期の溶液のモル比が Zn:Mg=0.9:0.1 で調製された Zn-Mg 共沈シュウ酸塩の TG-DTA 曲線である。

加熱速度は毎分 10℃ である。110℃ ~ 150℃ と 350℃ ~ 370℃ で 2 段階の質量減少が見られた。

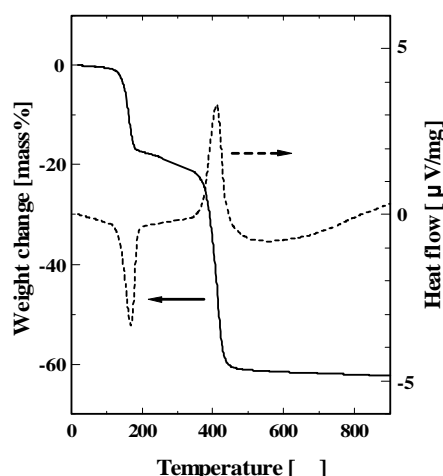


図 1 Zn-Mg シュウ酸化物(Zn : Mg=0.9 : 0.1)の TG-DTA カーブ

この 2 つの質量減少はそれぞれ、シュウ酸塩の脱水と無水シュウ酸塩の分解に一致している。一方で、166℃ で吸熱ピークが現われ、それに続き 410℃ で鋭い発熱ピークが現われる。共沈シュウ酸塩のモル比が Zn:Mg=1.0:0.0, Zn:Mg=0.8:0.2, Zn:Mg=0.0:1.0 の場合でも、熱分解温度の違いを除いて、同じような TG-DTA 曲線が見られた。吸熱ピークと発熱ピークはそれぞれ Zn:Mg=1.0:0.0 の場合 152℃ と 401℃, Zn:Mg=0.8:0.2 の場合 177℃ と 424℃, Zn:Mg=0.0:1.0 の場合 223℃ と 483℃ となっている。共沈シュウ酸塩は単一相として存在している。これは、亜鉛とマグネシウムのイオンは固溶体に $(Zn,Mg)(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ の状態で共沈していること、低温で Zn-Mg シュウ酸塩は六方晶構造の $(Zn_{1-x}Mg_x)O$ 固溶体に熱分解するためと考えられる⁷⁾。

図 2 に $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})O(x=0.2)$ の大気中で 2 時間でのさまざまな温度で焼成した生成物の XRD パターンの典型例を示す。500℃ で焼成した時、XRD パターンにウルツ鉱型構造の特徴が見られる。600℃ 以上の高温で焼結した時には X 線反射は強く鋭くなっている。

しかし、XRD パターンより少量の岩塩型 MgO 相()が存在していることが分かる。全ての X 線反射の で示されているのは、六方晶ウルツ鉱型単相が明瞭に現われたところである。 $(Zn_{1-x}Mg_x)O$ の $x = 0.12$ の場合には XRD パターンから岩塩型 MgO 相は観測されなかった。

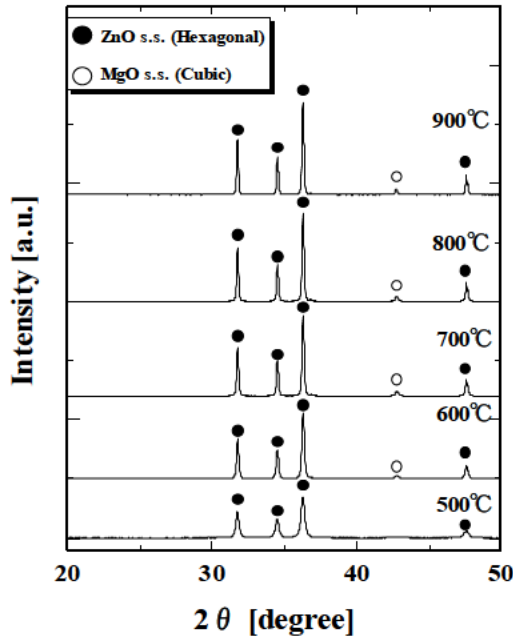


図 2 大気雰囲気中、各温度で 2 時間焼成した $(\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{O}$ 固溶体の粉末 XRD パターン

図 3 は、800°C で 3 時間保持した時の $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$ 固溶体沈殿の格子定数の変化を示したものである。a 軸はほとんど変化は見られない。一方 c 軸は MgO の濃度(x)が高くなるにつれて小さくなっていった。MgO の六方晶 ZnO に対する固溶度は $x=0.12$ と見積もることが出来る。この数値は、高温での ZnO-MgO 系の相平衡⁷⁾の報告(およそ 2mol%)と比較すると比較的大きい値となっている。この高い数字の固溶度は、粉末が複合シュウ酸塩から直接分解した為だと考えられる。

図 4 に大気中 700°C で 2 時間保持し、分解したときの走査電子顕微鏡写真を示す。約 2 μm の粒子が凝集している。このようにシュウ酸塩共沈法は、低温で微細な蛍光体を作ることにおいて効果的である。

3. 2 固溶体の発光特性

図 5 は、 H_2 を 5% 混合した還元雰囲気中、900°C で 3 時間アニールした時の ZnO と $(\text{Zn}_{0.92}\text{Mg}_{0.08})\text{O}$ ($x=0.08$) の粉末の PL スペクトルである。ZnO は 500nm 周辺で強い緑色発光バンドのピークが見られた。およそ 400nm のバンド端付近で弱い発光が見られた。これは励起子発光であると考えられる。可視光域、近紫外域での発光は従来のスペクトルデータに一致する^{2),3)}。一方、 $(\text{Zn}_{0.92}\text{Mg}_{0.08})\text{O}$ は同様に発光バンドが 370nm と 476nm 周辺で最大となり、各々のピーク強度

は ZnO で見られたものよりも強くなっていることが分かる。

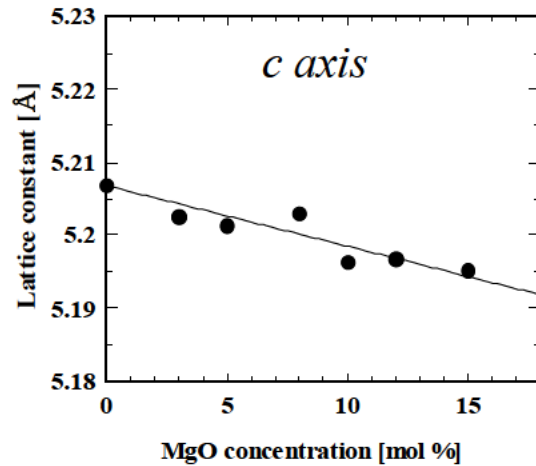
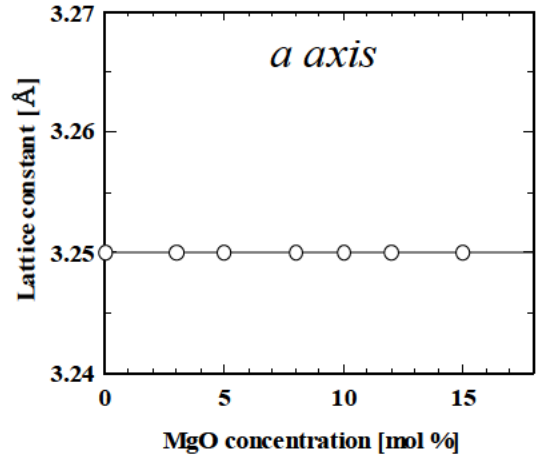


図 3 大気雰囲気中、800°C 3 時間焼成した $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$ 固溶体粉末の格子定数変化

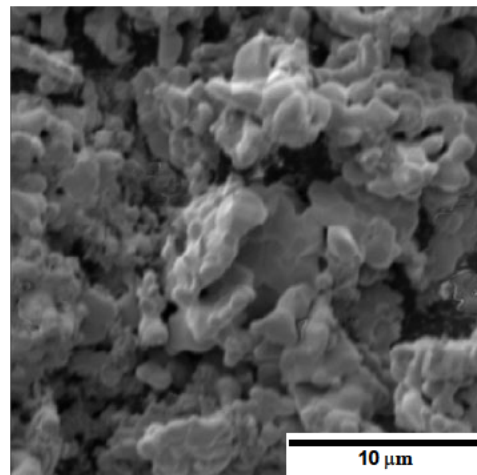


図 4 大気雰囲気中、700°C 2 時間焼成した $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$ 固溶体粉末の SEM 写真

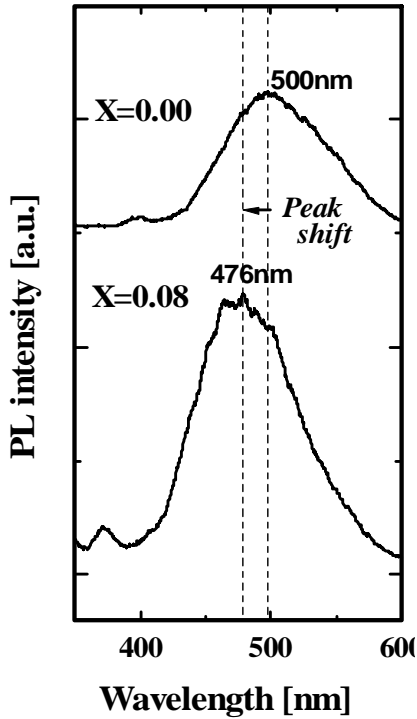


図5 還元雰囲気中、900 3時間焼成した $(\text{Zn}_{0.92}\text{Mg}_{0.08})\text{O}$ 固溶体粉末のPLスペクトル

図6により、最大の可視光の発光バンドが MgO の存在比率によって短波長側に移動することが分かる。これは、緑から青の発光は ZnO 粉末の一部を MgO に置換して酸素欠陥が減少したことに起因すると考えられる。K.Vannheusden らによる緑色 PL 発光機構の報告²⁾によれば、酸素欠陥を占有する一価のドナー電子と価電子帯にある光励起正孔が再結合する特性が見られるということが、今回のデータから明らかになった。

また、 ZnO に一部 MgO を置換することで ZnO 半導体よりバンドギャップが大きくなる結果となった。実際、バンド端付近の発光バンドは短波長側に移動していることが図5の結果から分かる。それ故に、ドナー電位と価電子帯のエネルギー差は大きくなる。なぜなら、酸素欠陥によるドナー電位は、バンドギャップの変化と比べると、変化せずにそのままの状態であるからだと考えられる。結果として、 ZnO の MgO 粒子置換は青から緑の光ルミネッセンスを起こすことが可能と考えられる。

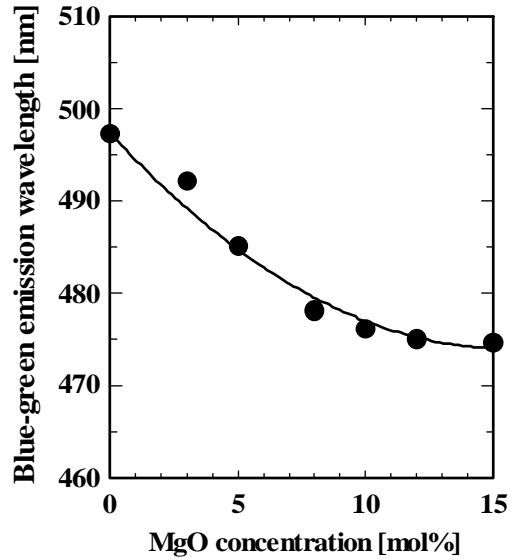


図6 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$ 固溶体粉末の青色発光における青緑ピーク波長の変化

4. まとめ

Zn と Mg との割合を調製された Zn-Mg シュウ酸塩複合体を合成し熱分解することで、 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$ 固溶体を作製できた。 Mg の ZnO に対する固溶はおよそ 12 mol% であると見積もることが出来た。 H_2 を 5% 混合した還元ガス雰囲気中、900 で 3 時間アニールした時、緑から青のフォトルミネッセンスが確認された。 MgO 部分固溶置換により緑色発光バンドが短波長側に移動したことは明らかである。PL 材料は低価格で平面パネルディスプレイの低電圧発光用の青色発光蛍光体として期待できる。

参考文献

- 1) S.A.M. Lima et al. : "Luminescent Properties and Lattice Defects Correlation on Zinc Oxide". Int'l. J. Inorg. Mater., 3, p749-751 (2001)
- 2) K.Vannheusden et al. : "Mechanisms Behind Green Photoluminescence in ZnO Phosphor powders". J. Appl. Phys. 79 (10), p7983-7990 (1996)
- 3) A.V. Dijken et al. : "Identification of Transition Responsible for the Visible Emission in ZnO Using Quantum Size Effects". J. Lumin., 90, p123-128 (2000)

- 4) Y. Torii et al. : “Chemical Processing and Characterization of Spinel-type Thermistor Powder in the Mn-Ni-Fe Oxide System”. J. Mater. Sci., 31, p2603-2607 (1996)
 - 5) B.H. Choi et al. : “A Study on the Synthesis and Properties of (Ba,Pb)TiO₃ powder by Modified Oxalate Process”. J. Korean Ceram. Soc., 33, p743-754(1996)
 - 6) Y. Kodama et al : “Chemical Preparation and Properties of Semi-metal BaPbO₃ Ceramics”. J. Mater. Sci. Lett., 17, p1999-2001(1998)
 - 7) E.R. SEGNET and A.E. HOLLAND, : “The System MgO-ZnO-SiO₂”. J. Am. Ceram. Soc. 48, p409-413 (1965)
- (本研究は法人県民税の超過課税を財源としています)