カソードルミネッセンスの発光強度の 電界による変化

東京電機大学 藤 中 正 治

電子線で刺激された蛍光体に電界を重畳すると、カソードルミネッセンスの発生強度が、発光中心の種類により enhance したり、quench したりする。本研究では、ZnS; Mn, Cl や (Zn, Cd) S; Mn, Cl 蛍光材料を用い、Mn 中心および自己活性中心による発光の電界効果を実験的に研究し、また、この効果を利用して試料の色変化を試みた。

1. ま え が き

蛍光体が、光、電気、加速粒子、機械的な外力などの刺激エネルギーを吸収すると、各種のルミネッセンスを発生する。一般的なものには、蛍光体を加速した電子線で刺激して、可視光に変換するカソードルミネッセンスや、強電界からエネルギーを吸収して蛍光体を発光させるエレクトロルミネッセンスなどがある。

そこで、本研究は、加速された電子線と電界で蛍光体を同時に刺激したときの発光現象を取扱った。工学的には次のように表現される。ブラウン管を例にとると、加速電子線で刺激した蛍光体からの発光強度の制御は、刺激電子線のエネルギー量、すなわち加速電圧や電流密度などを変えて行なう。しかし、本研究では、この電子線の刺激エネルギー量を一定にして、これに重畳した強電界によって発光体の光量を変化させようとするものである。これらの現象は図1のように関係づけられる。また、蛍光体の発光波長は発光中心の種類により異なるので、われわれの色感覚は、蛍光体のもつ発光中心に応じて、異なった刺激を受ける。そこで、本研究では、このカソードルミネッセンスの発光中心の種類に依存した電

界効果を利用して、蛍光の色変化を試みた。

本研究では試料に ZnS を母体とした ZnS; Cl, ZnS; Mn, Cl¹⁾, ZnS; Co, Cl²⁾ 蛍光体や、また ZnS と CdS の混晶を母体とした (Zn, Cd) S; Mn, Cl³⁾⁻⁵⁾ 蛍光体などを使用して、分散形の構造で実験を行なった。

さて、これら各種蛍光体のうち、ZnS; Cu, Mn のようにエレクトロルミネッセンスもカソードルミネッセンスも示す材料では、加速電子線と電界の二重刺激を試みると、カソードルミネッセンスとエレクトロルミネッセンスの独立の発光強度が加算された状態になる。そこで、本研究においては、電界のみでも発光する ZnS; Cu, Mn のような蛍光材料は用いず、電界のみではなら発光を呈しない ZnS; Mn, Cl や (Zn, Cd) S; Mn, Cl などの粉状の蛍光材料を使用した。

過去においては、Gobrecht⁶⁾ らにより、電子線刺激によって発光している蛍光体に電圧を加えて、発光の enhancement effect を期待した実験はすでに試みられたし、その後、Cusano⁷⁾ によって気相付着法蛍光体について、また Yoffe⁸⁾ によって分散形蛍光体について同種の実験がなされた。しかし現象の解析は完全なものではなく、また engineering の立場からの利用は研究されなかった。

一方、二重刺激という考え方で、紫外線やX線で刺激されている蛍光体に、さらに電界を重畳し、光増幅を期待した photoelectroluminescence などの現象は、過去に多く報告されている。また、残光状態にある蛍光物質に赤外線などの長波光を照射すると、輝尽や消尽 (Gud-den and Pohl effect) が起こる現象も、蛍光物性のうでやはり同種のものと考えられる。

図1 エネルギーの吸収とルミネッセンス
The absorption of energy and the luminescence.

"Variation of Light Intensity of Cathodoluminescence by Electric Field" by Masaharu Fujinaka (Tokyo Electrical Engineering College, Tokyo)

2. 試料と測定回路

本研究に用いた試料の組成やセルの構造などについては、カソードルミネッセンスやエレクトロルミネッセンスの研究結果を参考にした。すなわち、セルは蛍光材料を樹脂に埋め込んだ構造であり、試料の組成は ZnS を母体とし、次のように不純物の添加量が変わえられた。

- (i) ZnS; Mn, Cl (Mn 量 $1, 10^{-1}, 10^{-2}$ 重量%)
- (ii) ZnS; Co, Cl (Co 量 $10^{-3}, 5 \times 10^{-4}, 10^{-4}$ 重量%)
- (iii) (Zn, Cd) S; Mn, Cl (ZnS と CdS を重量比で 75 : 25 のものと 60 : 40 のものに Mn 量 $1, 10^{-1}, 10^{-2}$ 重量%)

これらの蛍光体は、加える電界強度と耐圧を上げるために、樹脂 (1000 Hz で誘電率 15, 興国人絹 KK) に埋め込んで透明導電性ガラスに塗布し、乾燥後、アルミニウムの蒸着膜電極を施した。

この際、蛍光体と樹脂の割合は重量比で 4 : 5、セルの膜厚は $50 \sim 60 \mu$ である。このように作られたセルを、電子銃とともに真空装置のベルジャ内に入れ、真空にし、セルを普通のブラウン管の蛍光面のように薄膜アルミニウム面の方向から加速電子線で刺激した。そして、透明導電性ガラスと薄膜アルミニウム電極間に電圧を加えた。この実験に用いた測定回路の略図を図 2 に示した。なお、光電子増倍管は東芝 PM 50, S 10 である。

図 2 測定回路の略図
Schematic diagram for measurement.

3. 実験結果

3.1 ZnS; Mn, Cl

(1) 重畳した電圧に対する依存性

この試料の電子線刺激のみによる発光の分光スペクトル分布を、加速電圧 10 kV, 電流密度 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の刺激条件で測定すると、図 3 のようになる。Mn を 1% 添

図 3 カソードルミネッセンスのスペクトル分布
Spectral distributions of cathodoluminescence.

加した ZnS; (1%) Mn, Cl 蛍光体では Mn 中心の発光を、 $10^{-2}\%$ 添加した ZnS; ($10^{-2}\%$) Mn, Cl 蛍光体では、Mn 量が少ないため Mn 中心の発光をせず、自己活性中心による発光をした。そして、 $10^{-1}\%$ 添加した ZnS; ($10^{-1}\%$) Mn, Cl 蛍光体では両者の発光が共存した。

そこで、電流密度 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 流通時間 5 ms の電子線の電流パルスを 10 kV の電圧で加速して、試料を刺激し、さらに、この試料に 200 Vp-p の電圧を重ねた。その結果、カソードルミネッセンスの発光強度が、加えた電界により、発光中心の種類にしたがって、以下述べるように種々の影響を受けた。この様子を写真 1 に示した。ただし、印加電圧は DC パルスの場合はパルス幅 2 ms, 正弦波の場合は周波数 500 Hz である。

写真 1 から、Mn 中心の発光は透明電極がアルミニウム電極に対して正電圧になると enhance するが、自己活性中心による発光では、正電圧になった瞬間に、瞬間的な quenching, そして、負電圧になると瞬間的な enhancement を起こすことがわかる。いずれの場合でも、電界効果による発光強度の変化は、カソードルミネッセンスの発光強度に対して 20~30% である。

そこで、両発光中心を含む ZnS; ($10^{-1}\%$) Mn, Cl 蛍光体に特に注目して、パルスまたは正弦波電圧をこの蛍光体に加え、東芝色ガラスフィルター、V-O 53 と V-V 44 を使って 2 つの発光中心からの発光を分離すると、上述の各発光中心特有の発光波形が観察された。この様子を写真 2 に示した。

(2) 重畳するパルス電圧波形を変えたときの現象

試料に重畳するパルス電圧波形を変化して、カソードルミネッセンスの発光強度の変化分を観察すると、次のようになった。Mn 中心の発光では、写真 3 の上部に示すように、パルス電圧の立上りにのみ追従する enhance-

写真 1 ZnS; Mn, Cl のカソードルミネッセンスの電界効果
Electric field effects of ZnS; Mn, Cl with different Mn concentrations.

写真 2 ZnS; (10⁻¹%) Mn, Cl の
各発光中心の電界効果
Electric field effects of different
luminescence centers.

写真 3 重畳する電圧波形を変えた
ときの電界効果
Electric field effects of different
wave forms.

1. ZnS; (10⁻²%) Mn, Cl
2. (75 Zn, 25 Cd) S; (10⁻²%) Mn, Cl
3. (60 Zn, 40 Cd) S; (10⁻²%) Mn, Cl

図 4 立下り時の enhancement のパルス幅による影響
Enhancement effects of cutting off pulsed voltage for different pulse widths.

ment が、自己活性中心による発光では、重畳したパルス電圧の立上り、立下りの時定数に応じて、写真 3 の下部に示すように発光強度が顕著に変化した。

(3) 重畳するパルス電圧幅を変えたときの現象

試料に重畳するパルス電圧の幅を変化すると、電界効果の波形が次のように変化する。Mn 中心の発光をする試料では (2) と同様に、電界効果は重畳電圧の立上り時において、電圧波形に追従する。しかし、自己活性中心の発光では、重畳したパルス電圧の幅が小さくなるほど立下り部分の電界効果が変化し、enhancement の割合が減少した。この様子をプロットしたのが図 4 である。これによると、ZnS; (10⁻²%) Mn, Cl 蛍光体では、重畳したパルス電圧幅が 1 ms で立下り時の電界効果がみられなくなり quenching のみの現象となる。

(4) 重畳した交流電圧の周波数に対する依存性

電子線で刺激された蛍光体に正弦波の電圧を重畳したときの電界効果はすでに示した。本項では、電子線で刺激された蛍光体に 200 Vp-p の正弦波電圧を重畳し、その電界効果の周波数依存性を 500 Hz~100 kHz の範囲にわたって測定した結果を示す(写真 4 参照)、写真 4 に

ZnS; (1%) Mn, Cl の Mn 中心による電界効果

ZnS; (10⁻²%) Mn, Cl の自己活性中心による電界効果

写真 4 電界効果の周波数に対する依存性
Frequency characteristics of electric field effect.

よると、重畳電圧の電界効果による発光の追従性は、Mn 中心では 10 kHz 以上になると悪くなる。そして、電圧を重畳した期間中、カソードルミネッセンスの enhance を起こす。一方、自己活性中心による発光の周波数に対する追従性は、Mn 中心に比較して良好である。そして、かなり高い周波数の下では、Mn 中心とは逆に、電圧を重畳している期間中、カソードルミネッセンスの quenching を起こすようになる。

3.2 ZnS; Co, Cl

前述のように、自己活性中心による発光は、重畳する電圧波形、周波数を適当に変化させると、カソードルミネッセンスの quenching 作用を起こす。そこで著者は、この quenching 作用を起こさせる不純物について実験を試みた。

ZnS; Mn, Ga 蛍光体を電子線や紫外線で刺激して、電界を重畳すると、quenching 作用のあることが過去に報告されている。そこで、著者も Ga を $10^{-1} \sim 10^{-2}\%$ 添加した ZnS; Mn, Ga 蛍光体で追試を行なったが、さきの報告のような quenching は観察されなかった。そこで、蛍光体にとって、一般に Killer 剤といわれている Co を添加した ZnS; Co, Cl 蛍光体で実験を行なったところ、充分な quenching 作用とはいえないが、写真 5 に示すような結果を得ることができた。既知の現象であるが、Co は添加しすぎると電子線に対する発光効率が低下する。これにより、できるだけ少量の添加が quenching 作用にきくように思われる。

3.3 (Zn, Cd) S; Mn, Cl

試料 ZnS; Mn, Cl 蛍光体について、Mn 中心や自己活性中心における電界効果を 3.1 節で述べた。そこで、

本節では ZnS; Mn, Cl の母体自身の状態を変化させて、電界効果を観察した。

まず、ZnS; Mn, Cl 蛍光体の母体状態を変化させると、カソードルミネッセンスのスペクトル分布が次のように変化する。すなわち、既知の現象であるが ZnS に CdS を混晶すると、CdS の割合にしたがって母体の禁止帯幅が減少するため、一般に発光波長は長波長側に移動する。そのため、Mn 量を $10^{-2}\%$ 含む (Zn, Cd) S ($10^{-2}\%$) Mn, Cl 蛍光体では、Mn 量が少ないために Mn 中心の発光はせず、自己活性発光をし、その発光は CdS 量にしたがって長波長側に移動した。Mn 不純物を 1% 含む (Zn, Cd) S; (1%) Mn, Cl 蛍光体では、CdS の量に関係なく、発光はすべて Mn 中心の発光になった。そして、(Zn, Cd) S; ($10^{-1}\%$) Mn, Cl 蛍光体では、Mn 中心と自己活性中心の発光が共存した。

このように、スペクトル分布が変化する現象は、後述の電界効果を利用した色変化を期待した実験において適用される。

(1) 試料の電界効果

以上のようなカソードルミネッセンスを示す (Zn, Cd) S; Mn, Cl 蛍光体に電界を重畳すると、次のように電界効果の変化が観察された。

ZnS に CdS を混晶すると、電界効果の波形の様子は ZnS; Mn, Cl と同じであるが、カソードルミネッセンスに対する電界効果の割合が増加した。しかし、それだけカソードルミネッセンスの効率が低下し、発光のスペクトル分布も前述のように変化した。写真 6 が透明導電性ガラス側が正に 300 V のパルス電圧を重畳したときの実験結果である。また、重畳したパルス電圧の幅を変化

写真 5 ZnS; Co, Cl のパルス幅を変えたときの電界効果 (電子線密度 $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Electric field effects for ZnS; Co, Cl of different pulse width.
(Electron beam density: $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)

写真 6 (60 Zn, 40 Cd) S; Mn, Cl の電界効果

(a) 電子線密度 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, (b) 電子線密度 $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

Electric field effects of (60 Zn, 40 Cd) S; Mn, Cl with different Mn concentrations.

Electron beam density: (a) $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, (b) $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

したときのパルスの立下り時の電界効果の変化を図 4 に記した。

(2) 加速電子線による影響

(Zn, Cd) S; Mn, Cl 蛍光体で顕著な電界効果があることがわかった。そこで、刺激する加速電子線の電流密度を変化させたら、電界効果の割合が変化した。すなわち、電子線密度を減少させると、カソードルミネッセンスの発光強度に対して電界効果がきわめて増加した。写真 6 (a) は、電流密度 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、写真 6 (b) は電流密度 $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のときである。また、電子線の加速電圧でも影響をうけ、この電圧が高いほど電界効果が上昇する。本研究では 8~15 kV の範囲で実験を行なったが、本論文では、すべて加速電圧 10 kV の場合のデータのみを記した。

4. 電界効果を利用した興味ある現象

以上の実験結果をもとにして、次のように電界によるカソードルミネッセンスのスペクトル分布の変化の可能

性が考えられた。

(A) ZnS; $(10^{-1}\%)$ Mn, Cl 蛍光体のように、Mn 中心と自己活性中心の両者の電界効果が共存する蛍光体では、写真 2 からわかるように、重畳した電圧によって、ある時間において、Mn 中心の発光 ($6000 \text{ \AA}$) が enhance され、自己活性中心による発光 ($4500 \text{ \AA}$) が quench される。このことは、蛍光体自身からの発光の分光スペクトル分布が電界により変化することを意味している。しかし、以上の ZnS; Mn, Cl 蛍光体の電界効果は、光電子増倍管で観察できる程度のきわめて微少な現象である。

(B) ZnS に CdS を混晶させた (Zn, Cd) S; Mn, Cl 蛍光体になると、写真 6 に示したように、電子線密度を低くした場合、カソードルミネッセンスの電界効果による発光の flash などは、肉眼でも観察できるようになる。そこで、図 5 に示すように、電界効果の相反する粉状蛍光体を 2 種類混合したセルを作り、電界効果の実験を行なうと、肉眼でも認められる程度の発光スペクトル分布の変化が観察される。ここでは図 5 の L_0 蛍光物

図 5 カソードルミネッセンスの色変化を試みるための略図
Diagram for color variation of cathodoluminescence.

写真 7 (60 Zn, 40 Cd) S; (1%) Mn, Cl の enhancement な現象と ZnS; (10⁻²%) Mn, Cl の quenching な現象

Enhancement phenomenon for (60 Zn, 40 Cd) S; (1%) Mn, Cl and quenching phenomenon for ZnS; (10⁻²%) Mn, Cl

質に Mn 中心の発光 (橙色) をする (60 Zn, 40 Cd) S; (1%) Mn, Cl を, L_b 蛍光物質に自己活性中心の発光 (青色) をする ZnS; (10⁻²%) Mn, Cl を使った. パルス幅 1 ms の電圧を重畳したときの 2 蛍光体に対する独立の電界効果を写真 7 に示した. この 2 蛍光体

を混合したセルは, 刺激する電子線密度が大きいと, カソードルミネッセンスが強すぎて, 電界効果が薄れる. そこで, 3.3 節 (2) で述べたように, 刺激する電子線密度を小さくして, 幅 1 ms, 繰返し 300 Hz のパルス電圧を加えると, パルスの印加がないときは, セルからの発光は青色であるが, パルス電圧が加えられると発光は橙色に色変化する. しかし, 青色が完全に quench できないので, 青色がかなり強く存在する.

5. む す び

電子線で刺激された ZnS; Mn, Cl や (Zn, Cd) S; Mn, Cl 蛍光体に電界を重畳したときの発光強度の変化を観察した. この電界効果は, 発光中心の種類に依存している.

以上の電界効果の理論的な解析は, まだなされていない. そこで, 本論文は engineering な立場で実験を行なったが, 今後は以上の現象を理論的に追研し, 電界効果をよりいっそう高めるパラメーターを分離したい.

終りに, 研究中, ご指導を賜わった東京電機大学 中野道夫教授, ならびに蛍光体材料をご提供下さった大日本塗料の坂本藤氏に心からの謝意を表する.

(昭和 44 年 3 月 14 日 受 付)
(昭和 44 年 7 月 28 日 再受付)

〔参 考 文 献〕

- 1) 藤中: 昭 40 年信学全大予 (オプト・エレクトロニクス・シンポジウム) S8-6
- 2) 藤中: 昭 41 年信学会全大予, 594
- 3) 藤中: カソードルミネッセンスの電場効果, テレビ誌, 20, 6 (1966) 411-413
- 4) 藤中: Electric Field Effects on Phosphors Excited by Cathode Rays, Proc. IEEE, 55, 9 (1967) 1635-1637
- 5) 藤中: テレビ全大予, 9-1 (1968)
- 6) H. Gobrecht: Kathodo-Elektrolumineszenzerscheinungen bei Zinksulfid-Phosphoren, Z. Physik, 149 (1959)
- 7) D. A. Cusano: Luminescence of Organic and Inorganic Materials, Wiley, New York (1962) 494-521
- 8) P. M. Joffe: Cathodoelectroluminescence, J. Electrochem. Soc., 106 (1959) 667