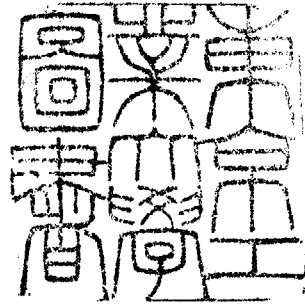


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ZnSの低抵抗化と表示素子への応用に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	小田俊理
Author(English)	SHUNRI ODA
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第1105号, 授与年月日:1979年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:柊元 宏
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: , Report number:甲第1105号, Conferred date:1979/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

ZnSの低抵抗化と表示素子への応用

に関する研究

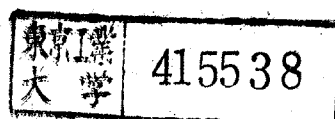


昭和54年1月

指導教官 柗元 宏助教授

東京工業大学 総合理工学研究科
博士課程 物理情報工学専攻

小 田 俊 理



論文目次

第1章	序論	1
1-1	本研究の背景 ----- 1	
1-2	本研究の目的と意義 ----- 3	
1-3	本研究の進め方 ----- 3	
1-4	本論文の構成 ----- 4	
第2章	低抵抗ZnS試料の作製	6
2-1	序 — II-VI族化合物の欠陥とその制御 ----- 6	
2-2	結晶成長 ----- 8	
2-3	低抵抗化処理 ----- 16	
2-4	ホミック電極の形成 ----- 18	
2-5	低抵抗試料の評価 ----- 22	
第3章	ZnS青色発光ダイオード (LED)	26
3-1	序 — 可視LEDの現状 ----- 26	
3-2	MIS接合LEDの理論と設計 ----- 40	
3-3	高効率青色LED ----- 47	
3-4	低電圧青色LED ----- 56	
3-5	高色純度青色LED ----- 64	
3-6	総括と今後の展望 ----- 66	
第4章	ZnSの低速電子線励起発光 (LCL)	70
4-1	序 — 新しい表示システムとLCL ----- 70	
4-2	LCLの原理とLCL材料の検討 ----- 74	

4-3	低抵抗 ZnS 単結晶の LCL	77
4-4	LCL の多色化	88
4-5	粉末燄光体の LCL	91
4-6	総括と今後の展望	94
第5章 接合容量分光法による ZnS の深い準位の評価		97
5-1	序 — 接合容量分光法	97
5-2	フォトキャパシタンス法による測定	108
5-3	DLTS 法による測定	114
5-4	ZnS の深いトラップ準位	122
第6章 フォトルミネッセンス法による ZnS の固有欠陥の解明 (SA 中心の燄光機構)		129
6-1	序 — SA 燄光研究の背景	129
6-2	試料と測定法	134
6-3	低エネルギー帯燄光	140
6-4	高エネルギー帯燄光	144
6-5	SA 燄光の統一的燄光遷移機構	151
6-6	低抵抗化処理と ZnS の燄光	154
6-7	励起子スペクトルと E_g の温度依存性	156
第7章 本研究の総括と将来の展望 — II-VI 族化合物デバイスの将来		163
文献		169
謝辞		181
本研究に関する発表		182

第1章 序論

情報化社会の発展に伴ない多様化するニーズに対応するため、各分野での技術革新が迫られている。本章では、II-VI族化合物の表示用材料としての研究を半導体電子工学の流れの中でとらえ、本研究の必要性と社会的意義を述べた。また、本研究を進める上での立場を、従来より蛍光体としての研究と半導体としての研究とが独立に行なわれてきたII-VI族化合物の研究に対して、これらを融合させた観点に位置づけられることを明らかにした。最後に本論文の構成を述べた。

1-1 本研究の背景

情報社会と呼ばれる現代でもっとも著しい技術革新を示した分野といわれる半導体電子工学は、トランジスタの発明以来 Ge, Si の基礎物性の研究と結晶工学の進歩に支えられて数々の素子を生みだし、ついに集積回路に代表される今日の半導体産業を構築するに至っている。その間、半導体素子の開発研究は、素子に対する要請 (needs) — 集積化, 高周波・高速度化, 高出力化, 低価格化, 高信頼度化など — に対応して、材料の基礎的物性の理解と、その物性を素子に応用する技術との両面から進められてきた。ところで最近、伝送素子の広帯域化あるいは表示素子の固体化などの要請から、光電変換材料の研究が盛んになっている。固体のエネルギー帯構造に関する知見* から、Ge や Si はこれらの素子に応用することが不適當であることがわかっており、代って化合物半導体の研究が精力的に行なわれるようになった。

これらの中でII-VI族化合物は、広いバンドギャップエネルギーと直接遷移型のバンド構造という特徴を有することから、固体内電子と光との相互作用を利

* 室温におけるバンドギャップエネルギーは、Geが0.67eV、Siが1.14eVである。これは赤外領域に相当し、これらの物質から可視光を発光させることは不可能である。また、いずれも間接遷移型であり、光学的遷移確率は小さいことがわかっていいる。

用した表示素子用材料として最適であることが、古くから知られていた。ところが、II-VI族化合物は一般にイオン性が強く固有欠陥による電荷補償効果によりその電気物性が支配されている。従って、半導体の長所である不純物添加によるフェルミ準位の制御が、II-VI族化合物では著るしく困難になる。この問題を解決することが、II-VI族化合物を半導体素子として利用するための懸案であった。

ZnSは代表的なII-VI族化合物であり、zincblende型の結晶構造をもち、室温で3.73eVという広いバンドギャップエネルギーを有する直接遷移型¹⁾の半導体である。ZnSは効率の高い蛍光体として古くから知られており、陰極線励起による発光はカラーブラウン管などに利用されている。また、エレクトロルミネッセンス(EL)現象も1936年にDestriau²⁾により見いだされて以来、壁面照明用光源や平面表示素子をめざして多くの研究がなされているが、これらはいずれも絶縁体に近い高抵抗のZnSを利用するものであり、高電場を必要とする素子である。これに対して、電子の移動を伴う半導体的な利用が可能であれば、ZnSの表示素子材料としての価値は飛躍的に増大することが期待される。

一方、新しい表示素子として開発が要請されているものは多々あるが、その一つは現在数字表示や小型表示ランプとして広く利用されている発光ダイオード(LED)に欠いている青色LEDを実現することである。ZnSは、バンドギャップが広いことと、よく知られているルミネッセンス特性に基づいて、青色LEDの有力候補材料の一つであるが、pn接合の形成が困難であることから、効率の高い素子は得られていない。また、平面画像表示素子(flat panel display devices)に対しては、さまざまな方式が検討されるが、効率、寿命などの点で問題があり、実用化へはあと一歩という観を呈している。このような中で低抵抗化されたZnSは独自の新しい方式として、あるいは既存の方式に偏入されて、平面画像表示素子に利用されることが期待される。他方、発光素子の開発研究にあたっては、半導体材料の電氣的・光学的特性を決定する固体内欠陥に対する理解が基礎になるが、ZnSに関してはそれが十分に行なわれているとはいえないの

が現状である。このような欠陥に対する基礎的研究のためにも、欠陥の制御された試料を作製する必要がある。

1-2 本研究の目的と意義

本研究の目的は次の通りである。

- (1) ZnSを電子の移動を伴う半導体的な新しい発光素子材料として利用するために、低抵抗化をはかると同時に、効率の高い発光中心を導入する技術確立すること。
- (2) 低抵抗 ZnSを素材とした新しい表示素子（青色LED, 低速電子線励起発光）の動作特性を解析し、応用への可能性を検討すること。
- (3) 発光材料としての ZnSの電気的特性, 発光特性を支配する要因である固有欠陥, および発光中心を基礎的に解明すること。

このような新しい表示素子の実現は、これまでの表示システムの応用範囲を大きく広げることに通じるものと期待される。一方、ZnSの低抵抗化によって接合形成を可能にすることは、接合容量分光法などの評価手段を用いて、II-VI族化合物の示す諸性質を半導体の欠陥物性の研究の場の中に持ち込んで検討できるようになることを意味している。

1-3 本研究の進め方

II-VI族化合物の研究は従来から高抵抗の蛍光体として発光中心の評価を行なうやりかた、半導体としての電荷輸送特性を研究の対象とする手法とが独立に進められてきた。本研究では表示用発光素子を目的としているため、これら

の両者を融合させる立場に位置付けられる。

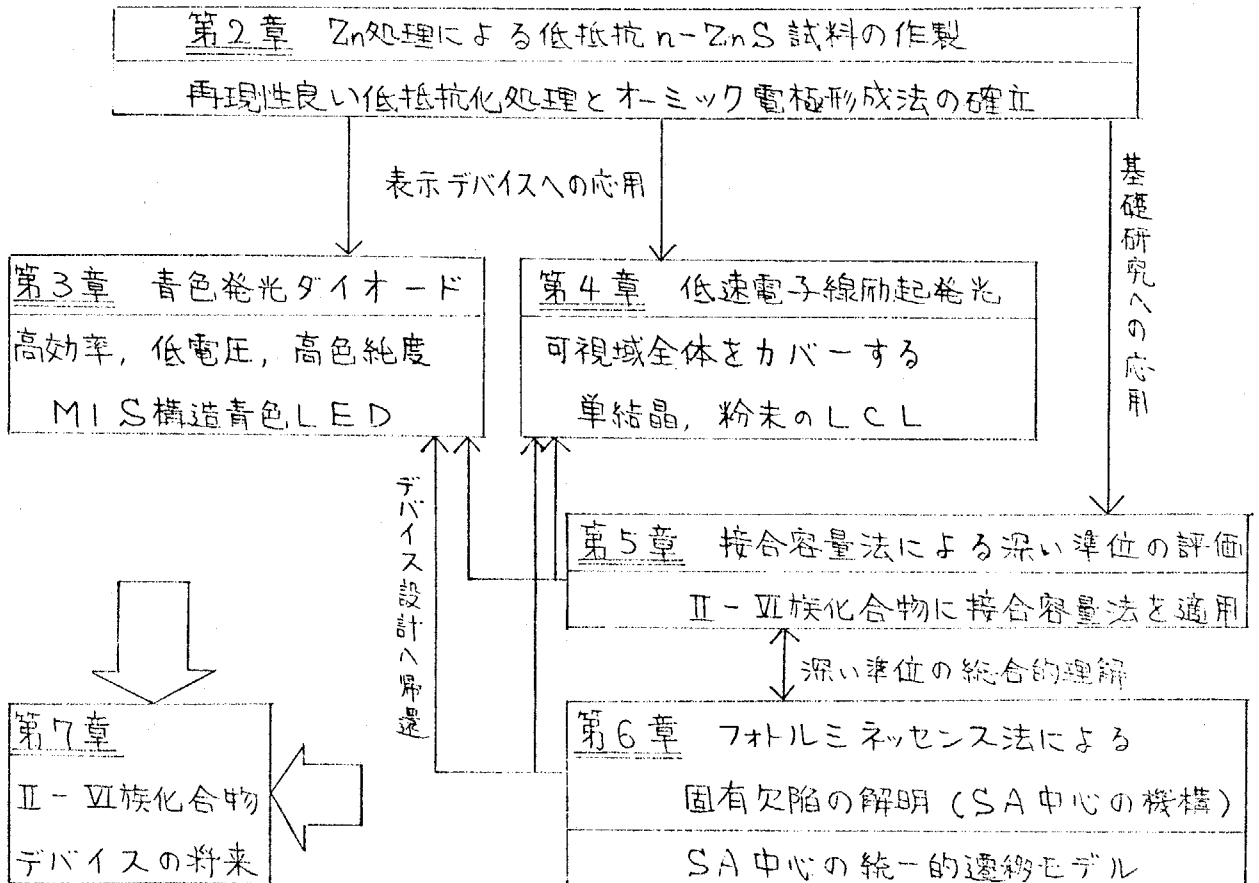
半導体材料の研究を進めるに当っては、素子の設計、試作、評価の三要素が調和することが必要であることに留意して、材料の選択、素子構造の設計、製作技術の決定を行ない、素子の動作特性だけでなく、接合容量分光法、フォトルミネッセンス法、あるいはオージェ電子分光法によって得られる材料の基礎的知見を素子の設計、作製法に還元するようにした。

1-4 本論文の構成

本論文は7章から構成されている。第2章では、 ZnS の電気物性を支配している要因について検討した後、低抵抗化のための Zn 処理と、オーミック電極の形成法を述べ、電気伝導度、接合容量、フォトルミネッセンスの測定などにより評価した結果を論じた。第3章では、低抵抗 ZnS 単結晶を素材としMIS接合ダイオードを形成し、高効率、低電圧、高色純度の青色LEDの作製法と動作特性について述べ、少数キャリアの生成過程と発光機構について考察した。第4章では、低速電子線励起発光への応用を検討した。低抵抗化された単結晶あるいは粉末蛍光体により可視光全域をカバーする低速電子線発光が得られることを述べ、オージェ電子分光法などにより表面状態の解析を行なった結果を論じた。第5章では、接合容量分光法を低抵抗 ZnS に適用し、II-VI族化合物の深い準位の新しい研究分野が開けることを示した。すなわち、フォトキャパシタンス法、およびDLTS法により深いトラップ準位のエネルギー深さ、濃度、捕獲断面積などの測定を行ない、これらの知見に基づいて ZnS のバンドギャップ内における電子状態と電子遷移について論じた。第6章では、フォトルミネッセンス法により ZnS の固有欠陥、特にSA中心に関する発光遷移機構の解明を行ないSA発光の統一的遷移モデルを提案した。第7章では、本論文の結論をまとめたのち、II-VI族化合物発光デバイスの将来を展望した。

本研究の流れと各章間の有機的脈絡を表1に示す。

表1 本研究の構成



第2章 低抵抗ZnS試料の作製

本章では古くから知られているZnSの物性を支配している因子が欠陥であることに着目し、それを制御することにより新しい発光素子材料とするために行なった低抵抗化処理と、得られた試料の評価について述べた。

2-1 序 — II-VI族化合物の欠陥とその制御

II-VI族化合物が、効率の良い蛍光体であるにも拘らず光半導体素子の材料として使用されている例が少ないのは、SiやIII-V族化合物の様に不純物の添加により任意の伝導型や電気伝導度に制御することが困難であることに基づいている。この様に材料の電気物性を制御しにくいということは、さらにイオン性の高い物質で顕著にみられる固有欠陥の生成を伴うドナーやアクセプターの“自己補償効果”に起因している。本節では、II-VI族化合物の電気物性を特徴づけている欠陥とその制御方法を考察した結果について述べる。

ZnSは、他の多くのII-VI族化合物やほとんどすべてのIII-V族化合物と同様に、cubic相のzincblende型構造をしており^{*}、1個の原子を4個の異種原子が正四面体の頂点の位置で包囲する配置をとっている。結晶中にはさまざまな種類の格子欠陥が含まれているが、一般に半導体の電気物性を支配するものとしては、置換原子、格子間原子、空孔(空格子点)などの点欠陥、およびこれらの複合した欠陥が主としてとり上げられている。

ZnSでドナー準位を形成する点欠陥には、Znを置換したIII族元素(Al, In, Ga), Sを置換したハロゲン元素(F, Cl, Br, I), S空孔(V_S)^{**}, 格子間位置を占めるZn(Zn_i), 格子間のI族元素(Li, Na)などがあり、アクセプター

* 高温では hexagonal 相の wurtzite 型構造である。高温で成長させ急冷することにより hex. 相の単結晶が得られる。

** 主記号により 原子あるいは空孔(v)を表わし、添字によりその欠陥の占める格子位置を表わす。(iは格子間位置を示す) 例えば Znを置換した Alの場合、 Al_{Zn} と表わされる。

準位を形成する点欠陥には、Znを置換したI族元素(Li, Na, Ag, Cu, Au), Sを置換したV族元素(P, As)の他にZn空孔(V_{Zn}), 格子間S(S_i), あるいは複合格子欠陥である($V_{Zn}-Cl_s$)や($V_{Zn}-Al_{2n}$)などがある。 V_{Zn} は1価と2価とにイオン化できるが, 2価の V_{Zn} と Cl_s または Al_{2n} とが会合して1価のアクセプターを形成することになる。

自己補償効果は, 一般に結合のイオン性が強い結晶でとくに顕著に現われる傾向が知られている。電氣的に活性な不純物が結晶内に入ると, 結晶内部の電氣的中性を保とうとしてその不純物と反対の電荷にイオン化した格子欠陥が発生する。このような不純物の導入と格子欠陥の発生によって生じた電子と正孔は再結合してエネルギー E_r を放出することによって, より安定なエネルギー状態が実現すると考える。もし, 格子欠陥生成エネルギー E_f が E_r に比べて十分に大きければ, 不純物の導入により格子欠陥が生成する割合は少なく, 自己補償効果の程度は小さいと考えてよい。これに対し E_r が E_f に比べて十分に大きいときには, 不純物は格子欠陥により完全に補償されることになり, 導電率や伝導型を不純物添加により制御することは困難になる。 E_r を半導体のバンドギャップ E_g で近似して考えると, 一般にバンドギャップ E_g が大きいイオン性物質では, E_r が大きく E_f が小さい為、自己補償の程度が著しいことが定性的に理解できる。

空孔の生成エンタルピーを ΔH_v とすると, $E_g/\Delta H_v$ は自己補償の程度を表わす目安になる。各種の化合物に対して, E_g を縦軸に $E_g/\Delta H_v$ を横軸にとったものを図2-1に示す。³⁾ $E_g/\Delta H_v \approx 0.75$ 付近にpn接合形成が可能かどうかの境界が存在するのに対し, ZnSでは $E_g/\Delta H_v \approx 1.23$ と大きく, 低抵抗n型ですら容易に作製できないことが図か

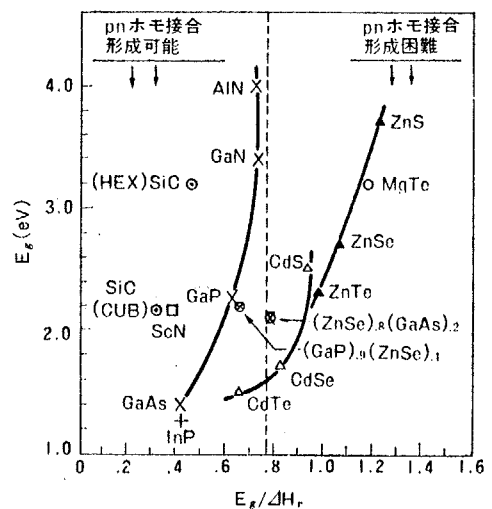


図2-1 各種化合物の E_g と $E_g/\Delta H_v$ の関係

ら予想される。

ZnSなど、一般にII-VI族化合物の固有欠陥では、格子間原子より空孔の方が形成され易く電荷補償の効果も空孔によって支配されると考えられている。Li, Na, Cu, Ag, Au, P, As, などのアクセプター不純物は V_S により補償され、Al, Ga, In, Cl, Br, Iなどのドナー不純物は V_{Zn} により補償される。^{4)~7)}アクセプター不純物をドーピングした場合には、 V_S による補償の効果の他に、Cu, Ag, Au, P, Asなどは深い準位を形成すること、⁸⁾またP, Asなどは結晶への溶解度が低いこと、⁹⁾更にLi, Naに至っては、Znを置換してアクセプターになると同時に格子間ドナーとしても働らき自分自身で補償してしまうこと、¹⁰⁾などのために電氣的に活性なp型伝導性を得ることは非常に困難である。これに対して、ドナー不純物のAlは、比較的浅い($\sim 100\text{meV}$)準位を形成し、高濃度に溶解する為、 V_{Zn} による補償をとり除くことができれば低抵抗n型伝導の試料を得ることが可能であると考えられる。

AvenとWoodbury¹¹⁾は、ZnまたはCd化合物をZnあるいはCd金属中で熱処理することにより、化合物中に含まれているCuやAgなどの不純物を抽出して化合物を精製することができることを示した。この方法を利用して V_{Zn} を抽出し(Znにより充填する)ドナー不純物の補償効果を減少する方法が期待される。このような状態を高温で実現し、室温でも同じ状態に保つ為には、急冷することによって、高温での欠陥原子状態を凍結すれば良いと考えられる。

2-2 結晶成長

一般に半導体材料は、デバイスへ応用されるようになって材料の精製技術や単結晶育成技術の著しい進展をみている。ところで、ZnSなどのII-VI族化合物の場合には、現在まで単結晶の形でデバイスに利用されている例は皆無であるにもかかわらず、基礎的研究の対象として、古くから単結晶成長技術が磨か

れてきた。すなわち、結晶構造解析、半導体としてのバンド構造解析、蛍光体として発光中心の偏光測定やESR測定などの研究にとって、十分な大きさの単結晶を必要とする為に、独特の結晶成長法の発展をみた。また、SiやIII-V族化合物の半導体デバイスの開発に伴って、薄膜単結晶のエピタキシャル成長技術が進んできたが、これらの技術もII-VI族化合物の結晶成長へ応用できる段階にある。ここでは、ZnSの結晶成長法として報告されている種々の方式を検討した後、本研究で行なった高圧溶融法ならびに自己封止型昇華法による単結晶の育成について述べる。

ZnSの結晶成長法

単結晶の育成法としては、大別して気相からの成長と液相からの成長との2種類がある。^{*}

気相からの成長法は更に何種類かの方法に分類されるが大別して、ZnSを原料としてこれを蒸発させる昇華法と、⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ ZnおよびSの蒸発源を別々に用意して反応させる気相反応法⁽¹⁵⁾とに分けられる。また、成長容器を封止する場合(静的方法)と、不活性気体あるいは反応性気体の気流中で成長させる場合(動的方法)とに分類される。気相成長の場合、成長温度は融点よりかなり低い1000~1200°Cが一般的であるが、成長速度が遅く、適当な大きさの単結晶を成長するまでに時間を要する。成長条件を支配する要素は、静的方法の場合、容器の形状、蒸発源温度、成長部温度、温度勾配、ZnまたはSの蒸気圧などであるが、動的方法の場合には、これにキャリアガスの流量が大きな因子として加わり、理想的な成長条件を見いだすための努力が必要である。しかし、一度条件を決定すれば成長の制御は比較的容易であり、再現性良い結果が得られやすいという特徴を有している。結晶形は、hexagonal相およびcubic相であり、その中に多くの積層欠陥を含んだものであることが多い。cubic相とhexagonal相との転移温度は1150°C⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾と報告されているが、これより十分低い温度で成長させることができれば、積層欠陥のない結晶が得られる。成長温度が低いと固相からの成長法も研究されているが、現在のところ特殊な分野に限られているのでここではとり扱わない。

成長速度は遅くなるので、化学反応により結晶成長を促進する方法がとられている。これは I_2 または HCl などのハロゲン気体を媒体 (transport agent) とする化学輸送法¹⁸⁾ であるが、媒体としてのハロゲン不純物が結晶内に残ってしまう欠点がある。本研究で用いた自己封止型昇華法は、後に述べるように開管式昇華法の変形である。

半導体デバイスを指向した単結晶薄膜を成長させる気相エピタキシャル (VPE) 法には、真空蒸着法¹⁹⁾、分子線エピタキシャル (MBE) 法²⁰⁾、近接法²¹⁾、有機金属分解 (OM-CVD) 法²²⁾ などの技術が、最近 ZnS はじめ II-VI 族化合物の結晶成長に利用されるようになってきた。これらのエピタキシャル成長はいずれも低温 (MBE 法の場合、基板温度は $350^\circ C$) で成長が行なわれるので、不純物や欠陥の少ない良質な単結晶膜が得られ、また蒸発源と基板とは熱平衡状態ではないことから、従来の方法では困難であった格子欠陥の制御された単結晶の作製が期待できる方法である。

液相からの成長も ZnS の融解液から出発して成長させる方法と、適当な溶媒に ZnS を溶解して析出させる方法とに分類できる。 ZnS は常圧では融解せず、 3.7 気圧で $1830^\circ C$ の融点²³⁾ をもつ。このため融液からの成長には高压高温炉が必要であるが、この方法では短時間 (数時間) のうちに大型の単結晶 ($10 \sim 20 g$) が得られるという長所がある。^{16) 24) 25)} * 低温で ZnS を溶解するためには、融剤 (flux) として KCl ²⁶⁾ や ZnF_2 ²⁷⁾ を用いる方法や、水熱合成法²⁸⁾ による成長が報告されているが、十分に大きな単結晶は作製されていない。

液相による薄膜単結晶 (LPE) を成長するために、種々の溶媒が検討されている。 Zn ,²⁹⁾ Bi ,³⁰⁾ Sn ,³¹⁾ Ga ,³²⁾ や Te ³³⁾ などに対する ZnS の溶解度曲線あるいは溶液成長の例が報告されているが、 ZnS に対して十分に大きな溶解度をもつ溶媒が見当たらないため、成長速度は小さいものにとどまっているのが実情である。

以上述べた様に、大型の単結晶を成長させる目的には高压溶融法が最適であ

* 実際にこの方法で成長された単結晶は Eagle Pitcher 社より市販されている。

り、気相成長法は一般に成長速度が遅いが、低温での成長が可能であり、欠陥の少ない良質な単結晶が得られる。本研究で用いた高压溶融法および自己封止型昇華法による単結晶の育成方法を以下に述べる。

高压溶融法

溶融法によるZnS単結晶の育成には、東京大学物性研究所のブリッジマン式高压溶融炉(図2-2)を利用した。黒鉛製のヒーターは12KWの容量をもち、最高温度2500°Cが得られる。Arガスボンベにより供給される高压雰囲気は、120気圧まで耐えられる構造をしている。“るっぽ”の支柱は外部の駆動部分と磁気的に結合して運動の伝達が行なわれ、15~1500 rpmの速さで回転させることができ、5~3000 mm/hrの速さで引下げることができる。炉内温度はW-WRe 26%熱電対により監視した。

原料粉末は大日本塗料製のZnS蛍光体A級である。蛍光体の製造工程で混入したClなどの不純物が残留して含まれているので、蒸留水($10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上)で煮沸洗浄を繰り返す。不純物をドーピングする場合には、この段階で添加する。Alは $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、ClはKCl、Cuは Cu_2SO_4 、Agは AgNO_3 の形態でそれぞれ添加し

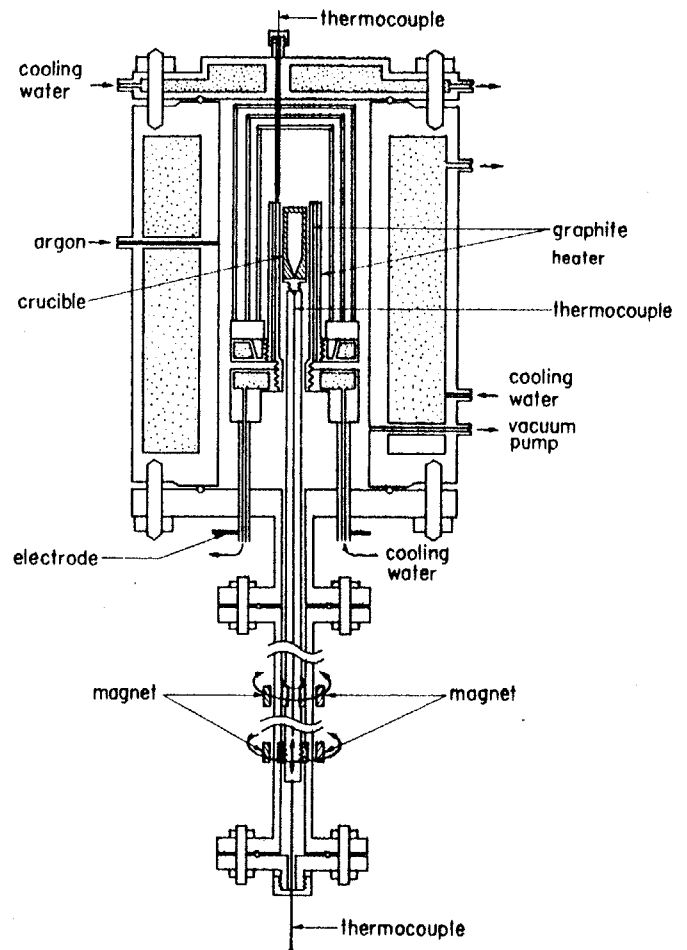


図2-2 Bridgman法による結晶育成高压炉の概形

た。これを H_2SO_4 の中で真空に排気して十分に乾燥させた後、 H_2S 気流中で（ただし Cl ドープの場合 Ar 気流中で）焼成を行なう。 H_2S は、酸化物あるいは S を置換した Cl の除去に効果的である。何もドープしない場合は、 900°C で 2 hr, 不純物のドーピングを行なう場合は 1050°C で 2 hr の焼成を行なった。焼成後の粉末は紫外線の照射により添加した不純物特有の発光を生じるようになる。

焼成を行なった粉末を入れる“るっぽ”は、B（ホウ素）などの不純物の少ない原子炉用 BFG 級黒鉛製である。加工時にバイトから入る Fe などの不純物を除去するため、 $1\text{HNO}_3 + 1\text{HF}$ の混合液に一昼夜以上浸けた後、蒸留水で十分に煮沸、洗浄を行なう。真空デシケーターで乾燥させた後、高圧溶融炉に装填し、ロータリーポンプで排気しながら温度を 1950°C に上げて 3 hr の空焼きを行なう。この処理により黒鉛“るっぽ”に使用されている接着剤に含まれる揮発性不純物が離脱する。以上の処理を行なっても更に残留している不純物は、“るっぽ”に仕込まれた試料蛍光体により吸収される。従って、結晶成長に使用した“るっぽ”は、それ以後全く洗浄を行なわないうで成長を繰り返す毎に不純物は少なくなり、古い“るっぽ”を使用する成長の時ほど純度の高い結晶が得られるようになる。

実際の結晶成長の手順は次の通りである。“るっぽ”には約 20g の粉末原料を仕込むことができる。初めに炉内を Ar ガスで置換した後、ロータリーポンプで排気して 200°C に加熱し、水蒸気などを除去する。次に高純度 Ar ガス (O_2 0.2ppm以下) を $60\sim 70\text{ kg/cm}^2$ 導入する。高圧 Ar 原子との散乱により“るっぽ”部分の ZnS の拡散は抑えられ、高い ZnS 蒸気圧を実現することにより融点を低くする効果があると考えられる。“るっぽ”部分の温度を 1850°C にして 15 min 程度 ZnS が溶融するのを待つ。この温度で Ar 圧は $80\sim 90\text{ kg/cm}^2$ になる。引き下げ速度は $25\sim 40\text{ mm/hr}$ が適当である。速すぎる場合には結晶性が悪くなり、遅すぎる場合には ZnS の蒸発により収率が悪くなる。“るっぽ”の長さは 10 cm であり、引き下げに要する時間は 3~4 hr である。

得られた結晶は、直径 12 mm, 長さ 30~40 mm (収率は 50~75%) で、均一

透明であり、Cuを添加したものは緑色に見えるが他は無色である。最上部は色が濃くなっており、C(炭素)や金属イオンの偏析が見られるが、この部分に不純物が集中している為、他の部分は純度の高い結晶になっている。結晶型は、cubicであるが、(111)面に平行に積層欠陥に依る細かい縞が多数入っているのが観察される。また、劈開により(110)面を容易に出すことができる。

単結晶によるフオルミネッセンスは、焼成後の原料蛍光体と全く同じ特性を示した。ただし、劈開面で観測すると高い屈折率(2.49)の為、発光が外部に出にくい。ざらざらした面では明るい発光が観測される。不純物を意図して添加しない試料(undoped)に最も混入し易く、発光特性に大きな影響を与える不純物はCuであるが、Cuの存在は紫外線の照射により緑色に発光することから容易に判別をつけられる。^{*}また、蛍光体原料粉末の作製に使用しているClの完全な除去も難しく、Clに特有な青色発光を全く示さない純粋な試料を作製することは非常に困難であるが、Alを添加した際に得られる青色発光帯とほとんど同じスペクトルをしており、Alを意図的に添加したデバイスにはCl不純物は問題にならない。

自己封止型昇華法

上述の高圧溶融法では、短時間に大きな単結晶を育成できるが、高温・高圧下での成長である為、高純度でかつ残留応力の少ない単結晶を得ることは容易ではない。気相法の一つであるパイパー法の変形ともいえる自己封止型昇華法によれば、簡便な装置と方法で、比較的短時間のうちにかなり大きな単結晶を育成することが可能である。しかも、結晶は容器と密着しないで成長するので、冷却時に歪が入りにくいこと、さらに、鏡面的な(111)面が広く成長する等の長所をもっている。このことは、エピタキシャル成長用基板結晶として適している他、表面状態に関する基礎物性の研究(励起子反射スペクトル、表面励起子ポラリトンなど)に対しても良好な試料を提供することになると考えられる。

自己封止型昇華法による結晶成長は、これまでに $\text{CdS}^{34)}$, $\text{CdSe}^{34)}$ および
^{*} この方法は現在のところ、ZnS中のCuの分析法としては最も感度の高い($\sim 0.1 \text{ ppm}$)方法であろう。

これらの混晶がソニー中研から報告されているが、本研究では、 ZnS ³⁵⁾、 $ZnSe$ ³⁶⁾ および、これらの混晶 $Zn(SSe)$ ^{35) 37) 38)} についても、この方法により成長できることを明らかにした。

原料の ZnS 粉末は高圧溶融法の項と同じ方法で処理したものをを用いた。 $ZnSe$ 粉末は G. E. 社製のものをを用いた。 $Al_2(SO_4)_3$ の形で Al をドーピングし、 $Zn(SSe)$ を育成する場合には、 ZnS 粉末と $ZnSe$ 粉末とを所定のモル比で混合したものを出発材料とした。 ZnS のモル分率が、0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, のものをを用いた。

使用した電気炉は、拡散炉として島津金属(株)より市販されている 2kW のカントル線を巻いたもので、炉心管にはムライト製の $H\beta$ 管 (50mm ϕ , 長さ1m) をを用いた。アンプルとして用いた透明石英管の前処理は、十分洗浄した後、希釈 HNO_3 と HF とで処理し、次いでロータリーポンプで排気しながら、1000 $^{\circ}C$, 10hr の空焼きを行なった。アンプルの形状は図2-3に示す様に、内径 16mm ϕ 石英管

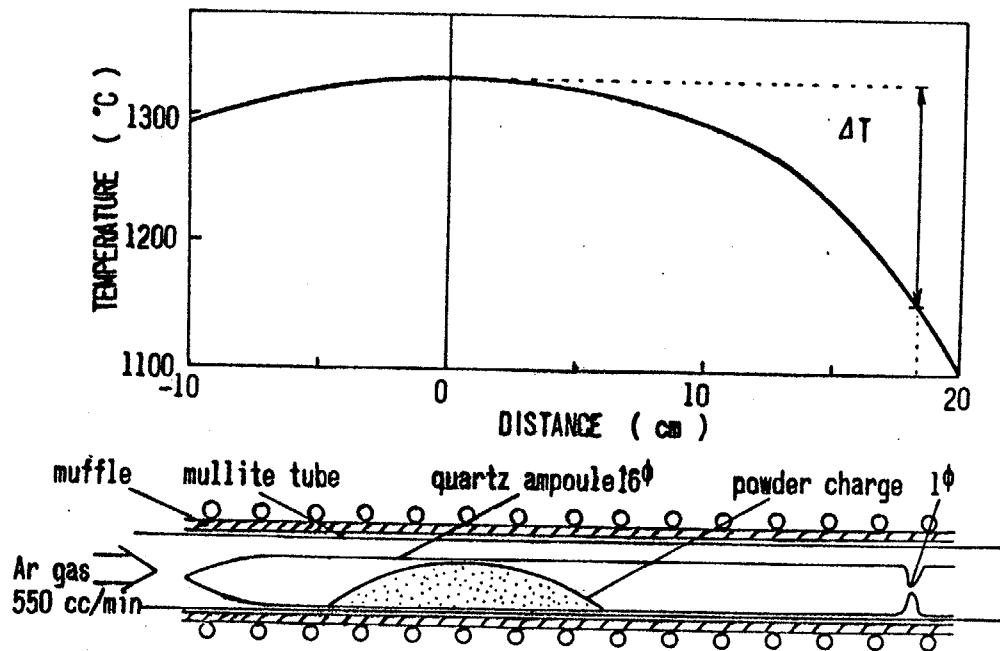


図2-3 自己封止型昇華法による結晶育成炉と炉内温度分布

の一端をゆるいテープで封じ、他端には約1mmφの小孔をもたせたものである。このアンプルの中央部に約30gの原料粉末を図の様に盛り、成長時の炉内温度分布において、中央部と小孔部の温度差 ΔT が150°Cになる様配置する。はじめ、炉内をArガスで置換した後、真空排気を行ない、200°Cまで昇温して水分を除去した後、高純度Arガスを550cc/minの割合で流してから、800°Cで2hr焼成を行ない、次いで1330°Cで30hr放置したのち、自然冷却を行なう。

成長後のアンプルは白く失透しており、小孔部は多結晶で封止されているが、完全に封止されていない場合もあることから、成長時に内部の圧力が適当になる様、自動的に調節する機能をもつのではないかと考えられる。中央部には、管壁から離れた状態で、鏡面的な成長面をもつ平板状単結晶が数多く見いだされる。一つの単結晶の大きさは、ZnSeでは10×10×3mmと大きなものが得られたが、一般にZnSのモル分率が増すに従って小さくなる傾向にあり、ZnSでは、10×3×1mm程度になる。これは、結晶成長温度が最適の条件から大きく外れてくることに基づくと考えられるが、現状では炉の最大到達温度で成長を行っており、これ以上の温度で結晶を成長させる為には、電気炉用ヒーター、炉心管、アンプルなどの装置を代えなくてはならない。アンプルの先端部にも単結晶が成長するが、管壁と密着している為、石英と結晶との熱膨張係数の違いにより、冷却時にクラックを生じ易い。

反射スペクトルまたはフォトルミネッセンス励起スペクトルに現われる励起子構造のエネルギーを測定することにより、育成されたZnSおよびZnSeはcubic相であり、X線背面ラウエ像およびエッチピット像の観察により、中央部に成長する単結晶の広い成長面は(111)面であり、双晶のないことが分かった。

以上述べてきた様に、2通りの方法で結晶成長を行なったが、ZnSの場合、高圧溶融法による方が、はるかに大型の単結晶が生産性良く得られ、またデバイスへの応用に十分な結晶性を有していることから、以後の処理には、溶融法による結晶だけを用いた。自己封止型昇華法による試料のルミネッセンス特性は

どについては第7章で述べる。

2-3 低抵抗化処理

2-1 節で検討した結果に基づいて、低抵抗 n -ZnS 試料を作製する為、Zn 融液中で熱処理を行なう。図2-4には、Zn処理に用いた試料容器の模式図を示した。Zn処理と同時にAlをドーピングする場合には、Alと石英管との反応を防ぐ為、図2-4(a)に示す様に、黒鉛"るっぽ"(外径20mm, 長さ60mm)の中に、ZnS単結晶およびZn, Al金属を入れ、内径22mmφの透明石英アンプル内に封入する。"るっぽ"の試料室を漏斗状に加工してあるのは、①Zn金属より比重の小さいZnSを、金属融液中に完全に浸ける為と、②処理後、炉全体を180°回転し試料を金属から分離する為の工夫である。あらかじめAlをドーピングしてある単結晶はZnだけで熱処理を行なえば良い。この場合、結晶内にドーピングされている微量のAlでは石英管との反応が問題にならないので、黒鉛"るっぽ"を使用する必要はない。また、漏斗状の細工の代わりに、図2-4(b)に示す様に中央に小孔を設けた石英製スペーサーを用いる。この方法によれば、黒鉛"るっぽ"から入る不純物

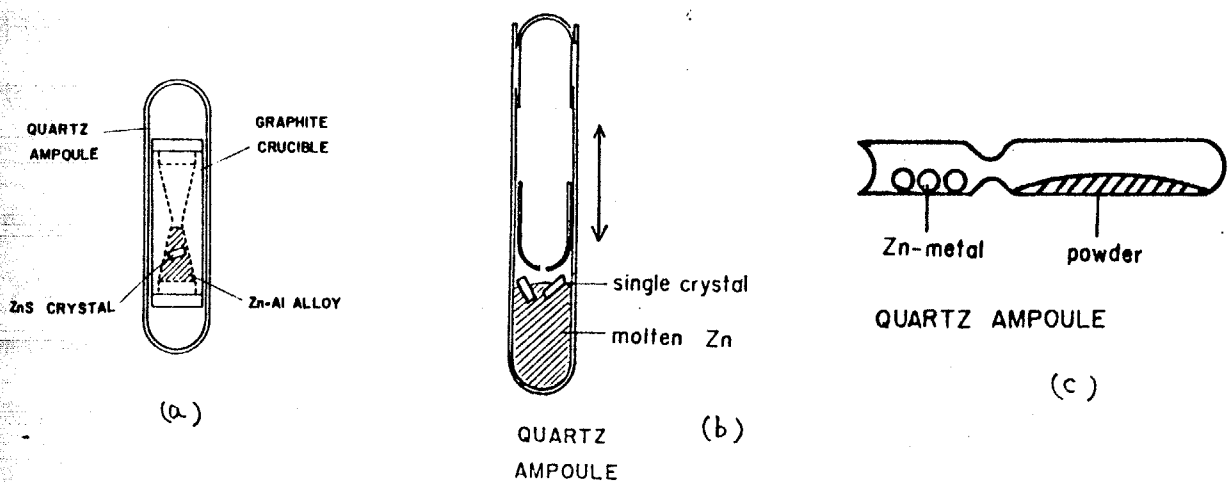


図2-4 Zn処理に使用した各種容器

の心配がなくなる。粉末試料を低抵抗化処理する場合には、単結晶の場合の様に金属融液中に浸けてしまうと処理後の試料の分離が困難である為、図2-4(c)の配置により、 Zn 蒸気中で熱処理を行なった。

Zn 処理に使用した試料、金属、容器の前処理は次の方法で行なった。高压溶融法により育成された ZnS 単結晶は、劈開とダイヤモンドカッターの操作により $2 \times 2 \times 5 \text{ mm}^3$ 程度の大きさにしておく。この場合、 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ の面が (110) 劈開面である。次に、沸騰した $NaOH$ (30%) 水溶液で 5 min のエッチング処理を行ない、^{*} 蒸留水でよく洗浄した後、アセトンで脱水した。 Zn は Cominco 社の 6 ナインの粒状のものを希 HNO_3 により室温で 30 sec のエッチング処理を行ない、蒸留水で洗浄後、アセトンで脱水した。 Al は 4 ナインの小片を、加熱した希 HNO_3 で 30 sec のエッチング処理を行ない、蒸留水で洗浄後、アセトンで脱水した。これらの単結晶及び金属は、石英管に封入する直前までアセトン中に浸けておき、空気に触れる機会を最小限に留めた。粉末 ZnS 試料としては、2-2 節で述べた方法で焼成したものをを用いた。

アンプルとして用いた透明石英管は、洗剤でよく磨いた後、濃 HF に数分間浸け、蒸留水で十分に洗浄した後、乾燥させ、ロータリーポンプで排気する真空中で $1050^\circ C$ で 6 hr 以上の空焼きを行なった。黒鉛"るっぽ"は、2-2 節で述べた高压溶融炉に用いたものと同じ材質(原子炉用 BFG 級)である。 $1 HNO_3 + 1 HF$ の混液に一昼夜以上浸けたものを、蒸留水で煮沸を数回くり返し、乾燥させたものを、真空中 $1050^\circ C$ で 6 hr の空焼きを行なった。

以上の前処理を経た ZnS 試料、金属を容器に入れ、 3×10^{-7} Torr の真空度で排気し $150^\circ C$ に加熱して水分を完全に除去した後、封止した。封止されたアンプルを 3KW のカンタル線ヒーターを持つ電気炉に装着し、 $1000^\circ C$ まで昇温した。4~80 hr 放置した後、炉を 180° 回転し、試料と金属とを分離してから、アンプルを水中に落とし急冷(quenching)した。粉末試料の場合は、試料と金属とが混ざらない様に注意を払いながら、処理中もアンプルの長方向を軸として回転させ、たえず新しい粉末が Zn 蒸気に曝されて、均一な処理が行なえる様にした。

* 以前は、クロム混酸で $95^\circ C$ 10分間の処理を行なっていたが、廃液処理の問題が生じた為、中止した。

急冷の際も、粉末中にZnが混入しない様にした。

2-4 オーミック電極の形成

低抵抗化処理された試料の電気物性の評価や、デバイスへの応用の際には、電子に対する障壁を形成することのない、直列抵抗の無視できる様なオーミック電極を形成する必要がある。本節では、はじめに結晶表面の研磨処理技術から述べることにする。

結晶表面の研磨処理

ダイヤモンドカッターなどで切断されたままの結晶の表面の部分は、機械的損傷を受けて荒れていたり、砥石の成分を含んでいたりする。また、空気中に放置していた結晶の表面は、さまざまな吸着物により汚染されている。このような表面に、オーミック電極、高抵抗膜、ショットキー電極などの接合を形成する場合に、結晶表面に対して機械的研磨（ラッピングまたはポリッシング）、あるいは化学的研磨（エッチング）を施す必要がある。^{*}しかし、劈開によって得られる面は、他のどんな方法により得られる面よりも平滑でかつ鏡面的である。ZnSの場合、結晶の(110)面が容易に劈開される性質を持っている。本研究では、低抵抗化処理を施す前に $2 \times 2 \text{ mm}^2$ の広い劈開面を利用できる様にカットしてあり、オーミック電極、高抵抗膜、ショットキー電極のいずれも新しく劈開した(110)面を用いるようにした。しかし、第6章で述べるフォトルミネッセンスの偏光特性の測定には(111)面を用いており、またデバイスの構造によっては他の面を使用する必要も生じてくる。このような場合、本研究では次の方法で、ラッピング及びエッチング処理を行なった。

ラッピングは、 Al_2O_3 粉末 (1μ と 0.3μ) で粗研磨した後、ペロンクロスの上でダイヤモンドペーストを用いて仕上げた。これだけの処理により結晶表面は、
 めここで述べる以外に、最近ではイオンビームを用いたスパッターリングによる研磨が行なわれている。本研究においても第4章で述べるオーミック電子分光法による測定の際に、この方法を用いた。

鏡面的に見えるが、表面は研磨による機械的損傷を受け、非晶質に近い表面層でおおわれている為、これらの損傷層を化学的研磨により除去する必要がある。

本研究で用いたエッチング液の処方は次の通りである。

- (1) 0.5M $K_2Cr_2O_7$ + 16N H_2SO_4 ³⁹⁾ 95°C 10min
- (2) 過マンガン酸カリ硫酸混液 ⁴⁰⁾ 室温
- (3) Brメタノール溶液 (1~2%) ^{41) 42)} 室温 5min
- (4) HCl ⁴³⁾ 沸騰中
- (5) $H_4P_2O_7$ ⁴⁴⁾ 150°C 10sec
- (6) H_2O_2 (30%) 300°C 1min
- (7) NaOH 水溶液 (30%) 沸騰中
- (8) CS_4 ⁴⁵⁾ 室温

このうち、鏡面仕上げに用いられる方法は(1)~(3)である。これらの方法でエッチングを進めると、表面にSのゴム状被膜を生じるので、(7)または(8)を用いてこれを除去する。(4)~(6)の方法はエッチング速度も速く、温度にもよるが表面は荒れてくる。(4)はエッチピットを発達させ、結晶学的な極性を判断する方法として利用される。本研究ではオーミック電極のInを付ける前に、結晶の劈開面を(5)で処理し、Inの"ぬれ"を良くしている。また、光学的測定の際には、(7)を用いて表面の汚染を除去している。

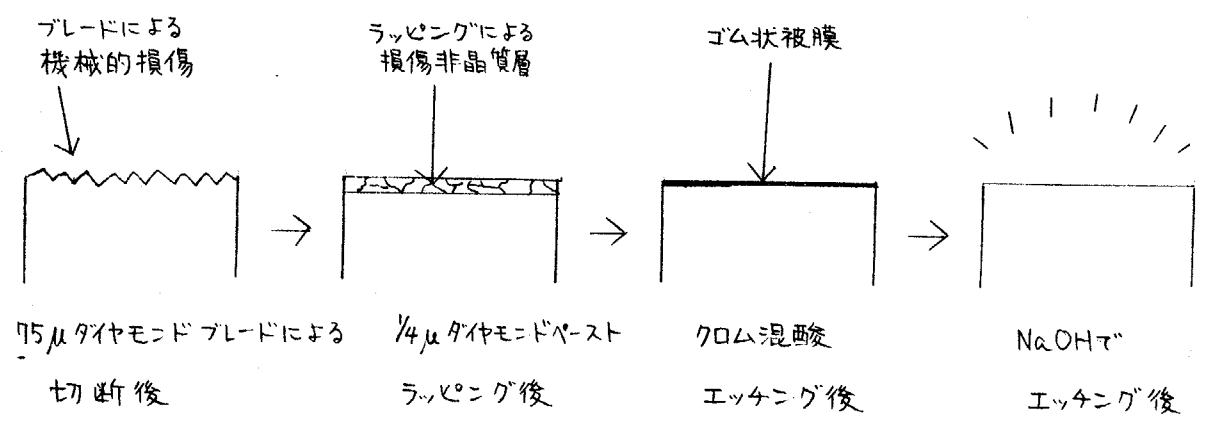


図2-5 鏡面仕上げの工程

オーミック電極の形成

オーミック電極は、非注入型で電流-電圧特性が両方向とも一致した直線性を有するのが、その名称の由来であるが、実際の半導体デバイスに適用する場合には、どちらの方向に電流を流してもデバイス全体にかかる電圧に対して電極部分の電圧降下が無視できる程小さい時、オーミックであると言って良い。従って印加電圧が小さい範囲では電流-電圧特性の直線性はそれ程重要ではなくなる。

オーミック電極を形成する為の一般原則は次の通りである。

- (1) 熱励起キャリアに対して障壁が小さくなる様なフェルミ準位をもつ金属を選ぶ。
- (2) 電極付近の半導体を高濃度にドーピングして障壁を通したトンネル電流が流れる様にする。

これらの条件からオーミック電極として適当な金属を選択する場合、(1)の範囲内で、金属が半導体中に拡散した時、多数キャリアとして働くもの(n型ZnSの場合にはドナーになるもの)が良く、金属をZnS中に拡散させる様に適当な熱処理を行えば尚効果的である。(1)の条件は、金属-半導体の障壁高さの式⁴⁶⁾として

$$\Delta\phi = \phi_m - \chi_s \quad (2-1)$$

但し、 ϕ_m : 金属仕事関数 χ_s : 半導体の電子親和力

と表わされるので、n型半導体では $\phi_m < \chi_s$ を満たす ϕ_m を持つ金属を選択すれば良い。Bardeen⁴⁷⁾によれば、界面準位が存在する場合には界面のフェルミ準位は固定(pin)されてしまい、 $\Delta\phi$ は ϕ_m には依存しなくなる。IV族およびIII-V族などの共有結合性物質はこの様な振舞をするが、ZnSはイオン結合性が強く、界面準位の状態密度は大きくないため、(2-1)式の様に、金属に対する依存性をもつ。AvenとMead⁴⁴⁾によれば、ZnSと金属の組合せによる障壁高さの関係を説明するためには、(2-1)式の ϕ_m を金属の電気陰性度 χ_m に置き換えた

$$\Delta\phi = \chi_m - \chi_s \quad (2-2)$$

の式を用いるべきである。 ϕ_m は、 χ_m による寄与と、表面の電子雲による変形から生じる電気二重層からの寄与とから成るが、後者は半導体表面と接合を作る場合には、真空における場合とは大きく異ってくる。従って、 χ_m の様に原子的な性質だけで記述した方が良い。以上の様な基準から、 n -ZnS へのオーミック電極として適当な金属には、Ⅲ族の Al, Ga, In が選ばれる。In 電極を付ける方法としては、真空蒸着法⁴⁸⁾による他、合金を形成して融点を下げる方法 (In-Hg,⁴⁹⁾ In-Ga,⁴⁹⁾ In-Cd⁵⁰⁾)などがとられている。また、透明電極として In_2O_3 -Sn⁵¹⁾ の例が報告されている。

Ga は融点(29.8°C)が低いためデバイスには不適であることから、本研究では、Al と In を用いてオーミック電極を形成した。いずれの場合でもかなり良い特性が得られ、特に Al を真空蒸着する方法は簡便であるので、3-3 節で述べる高効率青色発光ダイオードは、この方法でオーミック電極を形成している。しかしながら、最も再現性の良い処方は、次に示す In-Hg を用いて、適当な前処理とポストアニールを施す方法によるものである。

結晶の新しく劈開した面を、150°C に加熱した $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (ピロリン酸) で 10sec のエッチングを施す。熱濃ピロリン酸は、水やエタノールと激しく反応する為、室温のピロリン酸に浸けてエッチングを停止し、結晶を冷却する。次にエタノールでピロリン酸をよく落としてから蒸留水で洗浄した後、乾燥させる。この前処理により劈開面の光沢は失われ、細かいざらざらの面が現われて、In-Hg 金属液のぬれが良くなる。In の棒を Hg 中に浸けて先端を溶かし、これを結晶にこすりつける様にして塗布する。更に In の小片を追加して、フォーミングガス (H_2 15%, N_2 85%) の気流中、370°C, 5min の熱処理を行なう。この熱処理により、Hg (沸点 357°C) は完全に除去されてしまい、 H_2 により清浄化された表面に In が強固に付着する。更に In は結晶内に拡散していく。

このように In を用いることにより再現性の良いオーミック電極が形成される理由は、低温ですべての処理ができることに帰せられる。それは、共融合金を用いることができることと、ZnS 中の In の拡散速度が大きいことによる。Al を用

いた場合には、 In と同じ温度では十分な拡散が行なえず、より高温で熱処理を行なうと Al を補償するために表面に形成された V_{Zn} が Al より速く拡散してしまい、高抵抗層が形成されてしまう。従って、高抵抗層の形成を防いでオーミック電極をとる為には、 Zn 雰囲気中で熱処理するなどの方法をとる必要がある。⁵²⁾

2-5 低抵抗試料の評価

Zn 処理の効果を、電気抵抗、接合容量、フォトルミネッセンスの測定により評価した。⁵³⁾

測定法

電気抵抗は、 $2 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$ の低抵抗 ZnS チップの両面に、オーミック電極をつけた試料についての電流-電圧特性の測定により求めた。

同じ形の単結晶の片側にオーミック電極を反対側に Au 電極をつけたショットキー接合により接合容量特性を調べた。 Au 電極としては、新しく劈開した面に、イオンポンプとサブリメーションポンプによるオイルフリーの排気系を用いて、背圧 1×10^{-7} Torrで直径 0.8 mm の Au 膜を 5000 \AA 蒸着した。接合容量は 1 MHz で測定し、その電圧依存性から有効キャリア濃度を算出した。

フォトルミネッセンスの励起光源としては、バンド間励起が行なえることを考慮して、 N_2 レーザーまたは Xe ランプを用いた。

低抵抗化処理の効果

2-3節に述べた方法で、溶融 Zn , Al 中 1000°C で熱処理した場合の熱処理時間に対する、室温におけるフォトルミネッセンス(PL)強度、比抵抗、有効キャリア濃度を示したのが図2-6である。比抵抗は処理前(as-grown)の結晶が $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ であったのに対し、4hrの処理で $40 \Omega \cdot \text{cm}$ に下がる。処理時間の延長と共に

更に低下し、20hrの処理で $10 \Omega \cdot \text{cm}$ になる。これ以上処理時間を延長しても、比抵抗の減少率は僅かであり、しかも80hrの処理では結晶が脆くなってしまう。これはAlによる効果か、または hexagonal 相と cubic 相との間で相転移を繰り返すことにより積層欠陥が増大した結果であると考えられる。一方、有効キャリア濃度も比抵抗の減少に伴って増大し、 $10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の範囲をとる。このことから、電子移動度は、 $100 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ でほぼ一定であることがわかる。フォトルミネッセンス強度も処理時間と共に増大するが、このことは実用上非常に好都合である。これは、次のことから説明できる。

図2-7は低抵抗および高抵抗試料のフォトルミネッセンス強度の温度依存性を示す。低抵抗試料に対しては室温付近においても大きな温度消光が観察されず、高抵抗試料と較べて1~2桁の特性の向上が見られる。温度特性が低抵抗化処理により変化する理由については、発光の機構に関する詳細な検討と共に第6章で論じた。

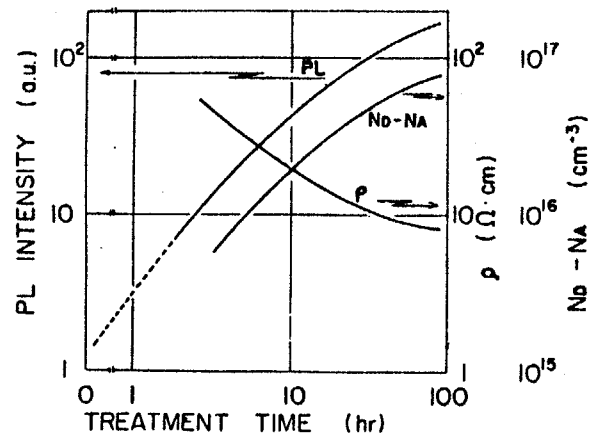


図2-6 Zn, Al 処理 (1000°Cにおける) の処理時間に対する青色PL強度、比抵抗、有効キャリア濃度の依存性。

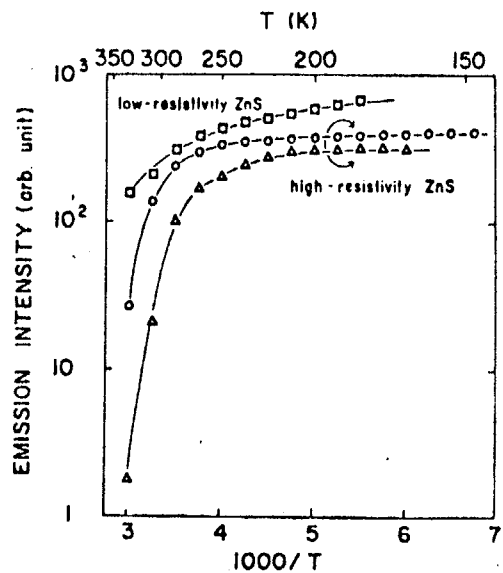


図2-7 低抵抗ZnSと高抵抗ZnSに対する青色PL強度の温度依存性の比較。

代表的な処理条件は処理温度が 1000°C であるが、これは実験技術上の実際的な理由から決定されたものである。Zn 処理により V_{Zn} の制御だけが目的であれば、Zn の圧力が 10^{-2}atm 程度で十分であるが⁵⁴⁾、種々のアクセプターやキラー中心の抽出まで行なう場合には、Zn 融液中に結晶を浸ける必要がある。熱平衡状態になる迄に要する時間は温度に反比例すると考えられる。従って、短時間で効果的な処理を行なう場合には、処理温度が高い程良いのであるが、 1200°C を越えると、透明石英管は軟化を起し、Zn 圧力も 10.3atm^* になることから、管の膨張、あるいは爆発の危険を生じる。また、 1150°C 付近が、ZnS の cubic 相と hexagonal 相の相転移点であり、頻繁な相転移は積層欠陥を多量に形成してしまう恐れがある。そこで、熱処理には、 1000°C を選んだ。この時、石英管内の Zn 圧は 2.41atm^* になる。

低抵抗化処理の爲には、Al の存在が不可欠であることが分かった。Al のドナー準位は 0.1eV であり、室温において十分の自由キャリアを供給することができるが、第5章で述べる様に、Cl は 0.24eV 、 V_{S} は 0.43eV であるから、これらの不純物が高濃度に含まれていても、室温での低抵抗は期待できない。実際、Zn 処理と同時に Al を添加しない場合には、低抵抗の試料は得られなかった。また、フォトルミネッセンス (PL) 強度に対する Al 濃度依存性も、図 2-8 に示す様に、Zn 融液中の Al 濃度の増加と共に PL 効率が增大することが分かった。しかし、Al の量が 20 モル% を越えると、結晶は非常に脆くなってしまふ。また、Al を入れない場合も as-grown と較べて PL 効率が増加しているのは、非発光中心を抽出した結果であると考えられる。

Cu や Ag などのアクセプター不純物を含む試料も同様に Zn 処理により低抵抗化を行なうことができた。⁵⁶⁾ アクセプター不純物を発光中心として含む試

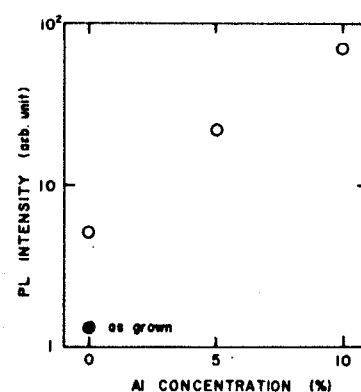


図 2-8 PL 強度と Zn 処理における Al 濃度 (モル%) の相関。

* 温度 T (K) における Zn 圧 P (Torr) は、⁵⁵⁾

$$\log_{10} P = - \frac{6.7895 \times 10^3}{T} - 1.051 \log T - 1.255 \times 10^{-4} T + 12.0181$$

より計算した。

料は、①ドナー不純物を補償するアクセプターが多量に存在するので低抵抗化はむずかしい、または、②低抵抗化には成功しても発光中心であるアクセプター不純物は完全に抽出されてしまう、のいずれかの点で不都合であることが予想されたが、実際には、発光素子用材料として十分に発光中心を残したまま、低抵抗化を実現することができた。CuとAl,あるいは、AgとAlをいずれも 10^{-3} atom/mole 添加したZnS および ZnSe単結晶は、図2-4(b)の石英管によりZn融液だけで 1000°C 24~25 hrの熱処理を施した後、急冷した。この処理により得られた低抵抗単結晶のキャリア濃度は、接合容量-電圧特性の測定から、 $1\sim 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ と見積ることができた。また、PL発光スペクトルは熱処理前のものと同様であり、発光強度の減少も認められなかった。以上のことから、Zn処理により、発光中心のアクセプター不純物の完全な抽出は行なわれず、 10^{16}cm^{-3} 程度を残したまま電荷補償比が変化して、低抵抗化が実現したものと考えられる。これらの試料を素材として、MIS接合LED(第3章)あるいは、低速電子線励起発光素子(第4章)の作製を行なうことができた。

粉末蛍光体試料に対する低抵抗化の評価は、単結晶試料と同様に電氣的測定を行なうことは困難であるが、第4章で述べる低速電子線励起発光が観測されることから、単結晶と同程度に低抵抗が進んでいることを確認することができた。

第3章 ZnS青色発光ダイオード(LED)

本章では低抵抗ZnSの表示素子への第一の応用として青色発光ダイオード(LED)について述べた。はじめに可視LEDの現状を分析し、青色LEDの実用化によりLEDの用途も多様化することを指摘した。次にZnSのMIS構造LEDの理論的検討を行なった。続いて、高効率青色LED、低電圧動作LED、高色純度LEDについてそれぞれの作製方法、動作特性を述べ、電流輸送過程および発光励起機構の考察を行なった。

3-1 序 — 可視LEDの現状

実用化されているLED

可視の発光ダイオード(LED)は、小型、軽量で堅牢であること、低価格、長寿命、高信頼性、低電圧駆動でIC回路との結合が良いこと、多色表示ができて希望の波長の光が得られること、更に発熱を伴わない冷光源であることなどの特長を基盤に、時計や電卓の数字表示用に、また計測器や民生電気製品、自動車運転台などの小型表示ランプとして広く用いられる様になっている。

LEDの性能を比較する為に用いられる性能指数 (figure of merit) としては、①入力電子数と出力光子数の比を百分率 (%) で表わす外部量子効率、②入力電気エネルギーに対する出力測光エネルギーの変換効率を、ルーメン (lm) / ワット (W) で表わすルーメン効率、③フットランバート (fL) を単位とする輝度などが使われている。このうち①はLEDにおける発光過程の物理的解明への手掛りを与えるものであり、②③は、測光法的 (photometric) な単位であり、人間の眼の分光感度特性や素子の構造などに依存する量であるが、表示素子として使用する際

表3-1 実用化されている可視LEDの現状

物質：発光中心	発光色，ピーク波長 (nm)		外部量子効率		ル-メン効率 (lm/w)	輝度効率 (fL/Acm ⁻²)
			市販品(%)	最高値(%)		
GaAs _{0.6} Po _{0.4}	赤	649	~0.2	0.5 ⁵⁸⁾	0.38	} 40-60
GaAs _{0.35} Po _{0.65} :N	橙	632	~0.2	0.5 ⁵⁸⁾	0.95	
GaAs _{0.15} Po _{0.85} :N	黄	589	~0.05	0.2 ⁵⁸⁾	0.90	
GaP:Zn, O	赤	699	~2-3	15.1 ⁵⁹⁾	3.0	900
GaP:N	緑	570	~0.1	0.7 ⁶⁰⁾	4.2	3000
GaP:NN	黄	590	~0.05	0.24 ⁶¹⁾	0.45	250

に便利である。

現在実用化されている可視LEDの代表的な特性を表3-1に掲げた。⁵⁷⁾使用されている半導体物質としては、GaAsPおよびGaPに限られており*、それぞれに適当な不純物をドーピングすることにより、赤色から、橙色、黄色、淡緑色**までの発光が得られている。

GaAs_xPi_{1-x}において、間接遷移型のバンド構造を有する $0 \leq x < 0.45$ の領域では、等電子トラップを導入することにより発光効率の改善がはかられている。⁶²⁾GaPの赤色発光用にはZnとOを、緑色発光用にはNをドーピングする。Nが多量に入ると黄色発光を示すようになる。GaAsPではエピタキシャル層の成長用基板結晶として従来のGaAsに替えてGaPを用いることにより効率の向上が実現されているが、⁶³⁾最も高い効率はGaPを用いたデバイスで得られており、赤色発光で15%、緑色発光では0.7%がチャンピオン・データであるが、市販されている製品ではそれぞれ2~4%と0.1%程度である。これらのLEDを更に高効率化、低価格化、大出力化する為、材料の評価、素子作製法、素子の意匠などを検討する研究が進められている。特に、発光素子の効率や寿命を支配

* 最近、GaAlAsを用いたLEDが市販される様になった。

** GaP:Nの緑色発光は人間の眼には淡緑色に見える。

する要因として、非発光中心のはたらきが最近注目されるようになり、接合容量法などを用いた深い準位の解明がおこなわれつつある。⁽⁴⁾

青色発光素子の研究動向

現在実用化されている緑色（淡緑色）より短波長のLEDを実現するというのも一つの研究課題である*。実際、LEDによるカラー画像ディスプレイは、コストの面で全く現実性に欠けるし、現在のLEDの使われ方から見れば、青色LEDは一見、重要でないようにも考えられる。しかし、青色や紫色のLEDが市場に出回る様になれば、LEDの用途は現在以上に多様化するであろうし、写真フィルムに対する分光感度特性の整合性から、カメラ内蔵などの特殊用途に対する需要も少なくないと考えられる。

さて、これらの短波長の発光を得るためには、先に述べたⅢ-Ⅴ族化合物混晶系では不可能であり、新しい材料を探索する必要がある。その候補物質は、2.6 eV以上のバンドギャップを有する必要がある。その様な物質を表3-2に示した。また他に、GaAs:Siからの赤外発光を希土類蛍光体で緑色あるいは青色に変換する、いわゆるアップコンバーターや、アントラセンなどの有機物を利用する方法が考えられる。バンドギャップの大きい物質は、一般に結晶成長に要する温度が高いために、十分な大きさを持ち、かつ純度の高い結晶が得られにくい。また、発光中心や自由キャリアとなる不純物の制御が容易でない。これらのうちで、SiC、GaN、Ⅱ-Ⅵ族化合物およびアップコンバーターが有力候補として多くの研究がなされてきた。また最近では、カルコパイライト型半導体の研究も着手されはじめている。

SiCは、pn接合の形成が可能であること、機械的・化学的に安定であること、他に、熱伝導度が高く高温で安定した動作が期待できることから、LED以外にもヒートシンクの不要な半導体デバイスとして研究されている。SiCには何種類かの結晶型が存在するが、青色発光を得るためには、室温で3.0 eVの

* 1978年11月にサンフランシスコで開かれたIEEE LED専門家会議では、全発表(23件)のうち1/4(6件)が青色LEDを扱ったものであった。

表3-2 青色発光候補材料のバンドギャップと伝導型

族	物質	バンドギャップ (eV)	伝導型	青色LED, ELが観測されている文献
IV	C (ダイヤモンド)	5.49	P. n	Halperin (イスラエル), ⁶⁵⁾ Wolfe ⁶⁶⁾
IV-IV	α -SiC	2.8~3.3	P. n	Brander (GEC), ⁶⁷⁾ Matsunami (京大) ⁶⁸⁾ , Siemens ⁶⁹⁾
III-V	BN	4~5	n	Larach ⁷⁰⁾
	AlN	5.8	n	Rutz (IBM) ⁷¹⁾
	GaN	3.5	n	Pankove (RCA) ⁷²⁾ , Shintani (日産) ⁷³⁾ , Jacob (LEP) ⁷⁴⁾
II-VI	ZnO	3.25	n	Thomas (Oxford 大) ⁷⁵⁾
	ZnS	3.7	n	本研究 (東工大) ⁷⁶⁾ , Walker (MIT) ⁷⁷⁾ , Woods (Durham 大) ⁷⁸⁾
	ZnSe	2.7	P. n	Yamaguchi (茨城通研) ⁷⁹⁾ , Robinson (Zenith) ⁸⁰⁾
	BeTe	2.7	P. n	
I-VII	CuCl	3.3		
	CuBr	3.0		
III-VI	GaS ₂	3.5		
	Ga ₂ S ₃	2.8		
	SnO ₂	3.6		
	In ₂ O ₃	2.8		
I-III-VI ₂	CuAlS ₂	3.5	P	
	CuAlSe ₂	2.7	P	
	AgGaS ₂	2.7	P. n	Guseinov (USSR) ⁸¹⁾
	アントラセン			D. F. Williams ⁸²⁾
	赤外可視変換素子			Johnson (Bell 研) ⁸³⁾

バンドギャップをもつ $6H-SiC$ などを用いる必要がある。1923年頃, Lossev^{84)*}により初めて注入型エレクトロ・ルミネッセンス(EL)が観測された物質が SiC であり, その後1960年代後半には米国GE社から SiC のpn接合による黄色LEDが市販されていた時期があったが, 効率は 5×10^{-5} と低く, やがて生産は中止された。⁸⁶⁾最近の青色LEDの研究としては, 英国GEC研究所のBrander等,⁶⁷⁾ 京都大学のMatsunami等,⁶⁸⁾ 西独Siemens社⁶⁹⁾等で続けられている。彼らが共通して用いている液相エピタキシャル(LPE)法によりpn接合を形成する方法は, III-V族化合物ですでに確立している技術であり, SiC が青色発光材料の中で優位にある所以であるが, 外部量子効率は 1×10^{-5} にとどまっている。結晶型の制御された良質な基板用バルク単結晶の育成と, 発光効率を改善する等電子トラップの導入の2点が今後の課題であると考えられる。

GaNはIII-V族化合物であるにもかかわらず, バンドギャップが大きいこと, 直接遷移型であること, 自己補償作用が強いためn型のものしか得られないことなど, むしろII-VI族に近い性質を持っている。GaNを用いた青色LEDの研究は, RCAのPankove⁷²⁾⁸⁷⁾⁸⁸⁾やStanford大のMaruska⁸⁹⁾等, 東京大学のAoki, 日立中研のShintani等⁷³⁾によって続けられてきており, 最近, フランスLEP(Philipsの研究所)のJacob等⁷⁴⁾は, 0.1%の外部量子効率をもつ青色発光を報告している。GaNはバルク単結晶の育成が困難であるため, サファイア基板上に気相エピタキシャル(VPE)成長させ, アクセプター不純物(Zn, Mgなど)により電荷補償された高抵抗膜を形成してMIS構造を作製している。pn接合の形成が困難である点と共に, サファイア基板**を用いることが, 実用化への大きな障壁であると考えられる。

赤外光を可視光に変換する, いわゆる up-converterも以前から関心もたれており,⁹⁰⁾ Bell研究所,⁸³⁾ RCA,⁹¹⁾ 日立⁹²⁾などからデバイスの試作が報告されている。これは効率の高い $GaAs:Si$ 発光ダイオードの赤外光を希土類蛍光体に吸収させ, 2段励起で赤色および緑色を, 3段励起で青色を発光させる方法である。青色発光の activator としては, Tm が用いられる。Bell研では, 蛍光体に
*) 実際にはエレクトロルミネッセンス現象を最初に発見したのは, 1907年 Round⁸⁵⁾によるものといわれている。

***) GaNとの格子不整合は 12%, 熱膨張係数は GaN の 2倍である。

Ba_{0.5}Yb_{0.499}Tm_{0.001}F₅ を用いて 0.03% のパワー変換効率を得ており、⁸³⁾これは GaAs=Si の LED の効率を 28% にすれば、0.3% にまで高められると展望されている。

II-VI 族化合物を用いた青色 LED

1936 年に Destriau が ZnS の真性 EL を発見して以来、²⁾ II-VI 族化合物、特に ZnS の EL に関する研究はおびただしい量にのぼっている。そのうち、粉末試料あるいは薄膜による真性 EL に関するものが大多数であるが、単結晶試料に DC 電界を加えたシステムについても極めて多くの報告がある。^{93)~99)}とくに最近は、III-V 族化合物で発展した LED デバイス技術を駆使できる段階にあるために、II-VI 族化合物を用いた LED の研究にも、新しい展開が予想される。II-VI 族化合物のうち、ここでは青色発光素子として有望視されている ZnS, ZnSe 系のみをとり扱う。ZnO においても EL が観測された例はあるが、結晶成長や不純物制御などが未熟な段階にあり、議論の観点が ZnS などとは異なるのでここでは除外する。^{*,**}

さて、ZnS-ZnSe 系の発光体は、①高圧溶融法により、比較的大きい単結晶が短時間のうちに得られる事、②従来から、効率の高い発光体として研究されており、発光特性がよく知られていること、更に③カラー TV のブラウン管や顔料などに実用されており、自然界にも豊富に資源として存在することから、低廉な材料であるなどの長所を有している反面 p 型形成が困難なため、高い注入効率が得られにくいことが、LED としての利用を阻んできた最大の障壁である。このため、研究の対象も注入効率を改善することに向けられており、その方法には大別して次の 3 通りがある。

- (1) 何らかの方法で p 型変換を実現させ pn ホモ接合を形成する。
- (2) 他の p 型半導体とのヘテロ接合を形成する。
- (3) MIS 接合を形成する。

*) 最近、表面波素子用の ZnO 結晶成長技術は急速に進歩しており、良質な単結晶薄膜が得られる様になった。これを利用した発光素子の研究も始められており、今後の展開が期待される。⁹⁹⁾

***) II-VI 族化合物は、通常、IIb 族と VIb 族の化合物を指し、BeTe (E_g ~ 2.1 eV) などは含まない。BeTe は直接遷移型であり、¹⁰⁰⁾かなり伝導性の良い p-n 両タイプの形成が可能であるが、不純物制御が容易ではなく、また、デバイス設計の観点から水分の存在に不安定であることは、ほぼ致命的とも言える。

第2章で議論した様に、II-VI族化合物の電気物性は、一般に固有欠陥と電荷の自己補償作用により支配されている。Bell研のHenry等¹⁰⁾は、種々のII-VI族化合物のp型形成の可能性を検討した結果、陰イオンを置換するアクセプターは深い準位をもつ(ZnSe で $\sim 0.5\text{eV}$, ZnS では $\sim 1\text{eV}$)ため、室温では十分にイオン化できず、一方、陽イオンを置換するアクセプターは、一般に $E_A \sim 0.1 \sim 0.2\text{eV}$ と浅いが、同時に格子間不純物となりドナーとして働いて電荷を補償してしまうことからpn接合の形成が困難であることを結論している。このような ZnS , ZnSe 系でp型伝導性にタイプ変換するためには、特殊な熱処理方法を必要とする。その一つの例は、ZenithのRobinsonらにより報告された ZnSe 及び $\text{Zn}_{0.45}\text{Se}_{0.55}$ でpnホモ接合を形成する方法である。⁸⁰⁾(効率0.5%のブロードな白色ELEDを観測している。)彼らは、Iを輸送媒体(transport agent)とした気相成長法で育成した結晶に、Ga, InまたはTlなどのIII族元素を拡散させ、 Zn 蒸気の雰囲気中で熱処理(drive-in)を施すことにより、p- ZnSe を得たと報告している。III族元素は、II族の Zn を置換してドナーとして働くことが予期されるが、この場合にはI価の不純物となり、アクセプターの役割りをしていると説明されている。しかしながら、これに対する疑問も多い。未知の新しい会合不純物状態を形成している可能性や、GaなどのIII族元素がSeを置換しているという説¹⁰¹⁾も出されている。いずれにしても“p層”の抵抗は高く、表面反転層との区別はつき難い。Se雰囲気中で熱処理したundoped ZnSe でp型が得られたとの報告¹⁰²⁾もあるが、これも抵抗は $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ と高い。このp型伝導に寄与するアクセプターは Zn 空孔であると説明されているが、 0.1eV という E_A を考えると Zn を置換したLiまたはNaによるアクセプターとする方が妥当であると考えられる。

イオン注入法は、Siのデバイステクノロジーの一つとしてすでに確立しているが、それは、高速イオンの衝撃によって生じた格子欠陥を熱処理によって回復させる技術が完成した事に基づいている。最近、化合物半導体にもこの方法が適用されるようになり、従来の方法では困難とされていた不純物のドーピングが可能となっている。イオン注入法を利用するメリットは主として2つあげられ

る。一つは、非熱平衡プロセスである為、不純物の拡散能や溶解度によらず、イオンのエネルギーとビーム電流に従ったドーピングが行なえる点であり、今一つは、低温プロセスである為、ドーパントを補償する格子欠陥の生成を誘発しにくいことである。しかし、その反面、溶解度を越えたドーピングは格子欠陥生成の原因となり、高速イオンの被爆による欠陥の回復には結局、高温のアニールが必要である。つまり化合物半導体では電荷補償の為に、別の欠陥が生じたり蒸気圧の高い陰イオンが空孔を形成してしまうなどの問題点も多い。いずれにしても ZnSe, ZnS などの系で p 型伝導性のものを形成する方式として、イオン注入法がよく利用されている。(表 3-3)

表 3-3 ZnSe, ZnS 系で報告されている p 型伝導

	不純物	エネルギー準位 (eV)	比抵抗 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	移動度 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	キャリア濃度 (cm^{-3})	E L	文献
ZnSe	Li	0.66	2×10^8	23	2.7×10^9		103)
	Li	0.114					104)
	Li*					緑色 (77K)	105)
	Na*	0.085-0.100	15	7	6×10^{17}	橙色 (RT) 青緑色 (77K)	106)
	Na	0.09					104)
	N*	0.136					106)
	P	0.68	1.2×10^8	24	4×10^9		107)
	P*	0.07	10	6	10^{17}	赤色 (RT) $\eta = 0.01\%$	108)
	V _{Zn} **	0.1	8×10^7	25	5×10^9		102)
	Ga, In	shallow	20	2.7	1.9×10^{17}		80)
Cu	0.072					109)	
ZnSSe	Ga, In, Tl				4×10^{17}	白色 $\eta \sim 1\%$	80)
ZnS	Ag*		$10^3 \sim 10^4$				110)
	?		10^7	0.1			19)

*イオン注入法による

** Na 又は Li の方が妥当である。

ところで、初期の文献では、イオン注入により形成した接合に対して、熱プローブ起電力、電流-電圧特性、光起電力特性などの実験事実だけから、 p 型変換が実現していることを結論している場合が多いが、注入層の様に薄い膜では、 p 型か、反転層かの区別をつけることはむずかしいため、これらの評価には慎重を要する。十分に抵抗の低い層で Hall 効果を測定し、アクセプターの活性化エネルギーが、光学的測定などの結果と符合すれば、 p 型形成を結論しても妥当である。この様な立場から表 3-3 を眺めると、Rosa 等による Na 注入の $\text{ZnSe}^{106)}$ と Park らによる P 注入の $\text{ZnSe}^{108)}$ だけが確実な p 型形成と言える。しかしながら、彼らの作製した LED はいずれも深い準位での発光しか観測されておらず、吸収端近傍の青色発光は得られていない。 ZnS では、Muravjeva¹⁹⁾ が真空蒸着法により、Georgobiani¹¹⁰⁾ が Ag のイオン注入法により、 p 型伝導性を報告しているが、 P 層の抵抗が高く評価は定まっていな

尚、これらの p 型形成の目的にではなく、 Al を ZnSe にイオン注入することにより縮退する程高濃度にドナーをドーピングする実験が Park により報告されている。¹¹¹⁾ この方法によれば、欠陥の生成も少ないことから、 ZnS の低抵抗化処理の一方法として適用することが考えられる。

他の p 型半導体とのヘテロ接合や混晶により pn 接合を形成する方法も盛んに行なわれている。(表 3-4) p 型半導体としては、III-V 族の GaAs , GaP , 同じ II-VI 族の ZnTe , カルコパイライト型化合物である、 AgGaS_2 や CuGaS_2 , あるいは Cu_2S , SnO_2 などが用いられる。 $\text{ZnSe}-\text{GaAs}$, $\text{ZnS}-\text{GaP}$ は格子整合がそれぞれ 0.26%, 0.76% であり、比較的良好な組合せである。しかし、効果的なキャリアの注入が期待できるのは、 E_g の小さい p 型 III-V 属層に対してであり、青色発光素子になりうるかどうかは疑わしい。むしろ、発光素子等の用途がふさわしいと考えられる。 $\text{ZnSe}-\text{ZnTe}$ の構造では 77K で青色発光が観測されるが、室温では赤色しか得られない。¹¹⁴⁾ ZnSexTe_{1-x} ¹²⁴⁾⁻¹²⁵⁾ は、GE の Aven らによって詳細な研究が行なわれていたが、室温での発光効率が低いこと、また、バンドギャップの懸垂 (混晶比に対して E_g は直線的な変化をとらず、 pn 両型の作成

表3-4 II-VI族を含むpnヘテロ接合の例

物質	バンドギャップ (eV)	格子定数 (Å)	格子整合 (%)	LED特性 発光ピーク波長(nm) 効率		文献
p-GaAs n-ZnSe	1.43 2.67	5.6534 5.668	0.26 *			
p-GaP n-ZnS	2.24 3.70	5.4505 5.409	0.76 *			
p-ZnTe n-ZnSe	2.26 2.67	6.103 5.668	7.1	620 460	5×10^{-5} (RT) 2×10^{-3} (177K)	Fujita ⁽¹¹²⁾⁽¹¹³⁾⁽¹¹⁴⁾
p-Cu ₂ S n-ZnS	0.6 3.70	5.57 5.409	2.9	470		Aven ⁽¹¹⁵⁾
p-CuInSe ₂ n-CdS	1.01 2.38	5.782 5.832	0.86	1393	10^{-4}	Wagner ⁽¹¹⁶⁾
p-CuGaS ₂ n-CdS	2.40 2.38	5.35 5.832	8.3	539	10^{-5}	Wagner ⁽¹¹⁷⁾⁽¹¹⁸⁾
p-CuGaS ₂ n-ZnS	2.40 3.70	5.35 5.409	1.1	452		Nelkowski ⁽¹¹⁹⁾
p-SnO ₂ n-ZnSe	3.6 2.67	4.737 5.668	16.4			Ikeda ⁽¹²⁰⁾⁽¹²¹⁾
p-ZnTe n-CdS	2.26 2.38	6.103 5.832	4.4			Aven ⁽¹²²⁾ Takahashi ⁽¹²³⁾

* ZnS_xSe_{1-x} の混晶を形成して GaP, GaAs との完全な格子整合を実現することから
 $ZnS_{0.84}Se_{0.16}$ の場合, 格子定数は 5.451 Å, $ZnS_{0.06}Se_{0.94}$ の場合, 5.653 Å に
なる。

可能な中間領域での E_g は, $ZnTe$ の E_g よりかえって小さくなる) の為, 青色発光はおろか, 緑色発光も期待できない。 (GaP) (ZnS)⁽¹²⁸⁾⁽¹³²⁾ の混晶系も検討されたが, II-VI族を5%以上含むと, 抵抗が下がらないのに対し, E_g はII-VI族を70%以上含まないと, GaP のそれと殆んど変わらないということから, 青色発光素子材料としての利用価値は認められない。

カルコパイライト型三元化合物は, II-IV-V₂ または I-III-V₂ の構造をしており, 図3-1に示す様に, それぞれIII-V族またはII-VI族化合物から派生した化合物として考えることができる。半導体としての電氣的・光学的性質もそれぞれの原型二元化合物とよく似た特徴をもつが, またカルコパイライト

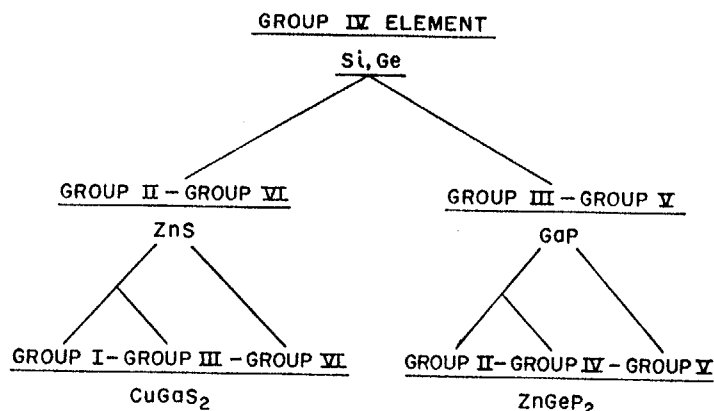


図3-1

カルコパイライト型
三元化合物の派生。

型固有の特色も備えている。青色発光デバイスへの応用という観点から眺めると, I-III-V₂型化合物のいくつかは, 十分に広い E_g を具え, 伝導型は p 型であるので, II-VI族化合物と組合せてヘテロ接合を形成するのに好都合である。カルコパイライト型三元化合物の中で, 室温での E_g が 2.6 eV を越えるものは, $CuAlS_2$ (3.5 eV), $CuAlSe_2$ (2.7 eV), $AgGaS_2$ (2.7 eV) の3種類が見ついているが (表3-2)⁽¹³³⁾, Al を含む化合物は結晶成長が容易でなく, 十分な研究がなされていないのが実情である。 $AgGaS_2$ については, PL⁽¹³⁴⁾⁻⁽¹³⁶⁾ や EL⁽⁸¹⁾ が観測されているが, デバイスに應用するためには電気伝導度を十分に高くすることが今後の課題である。カルコパイライト型半導体とII-VI族化合物との混晶に

関しても研究がなされており、GEのApple¹³⁷⁾はすでに1958年に、 CuGaS_2 & AgGaS_2 と ZnS との系で報告しており、その後 Robbins と Miksovsky¹³⁸⁾ によって詳細な検討がなされている。LEDを作製した例は Bell 研の Wagner らによって、 $\text{CuInSe}_2 - \text{CdS}$ ¹¹⁶⁾、 $\text{CuGaS}_2 - \text{CdS}$ ^{117) 118)} などのヘテロ接合ダイオードが報告されているが、ごく最近、ベルリンの Nelkowski ら¹¹⁹⁾ は、 $\text{CuGaS}_2 - \text{ZnS}$ 系の pn ヘテロ接合ダイオードで、青色発光を観測したことを発表している。彼らは、 ZnS 基板の上に Sn 溶液からの LPE により CuGaS_2 を成長させている。格子定数の整合 (1.1%) はかなり良好であり、 CuGaS_2 と ZnS とは混晶を形成する為、¹³⁷⁾ 良質な接合が形成されているものと考えられる。

Cu_2S と ZnS または ZnSe とのヘテロ接合は GE の Aven によって作製され、注入型の EL が観測されたとの報告がある。¹¹⁵⁾ 室温では ZnS の SA 青色発光を、77K では ZnSe により吸収端近傍の青色帯を含む発光を得ているが、効率は 77K で 2×10^{-5} 程度であり、通電中の Cu の移動が劣化の原因になるなどの問題を含んでいる。

pn 接合の形成が困難な材料を用いて LED を作製するための代替策には、MIS 接合* を形成する方法がとられている。MIS 接合が pn 接合と同様に少数キャリアの効率的な供給源になることは、多くの論文で取り上げられてきており、** 実験的な証明も多くの物質で報告されている。(表 3-5) 母体半導体として、 pn 接合形成の困難な II-VI 族 (ZnS ⁷⁶⁾⁻⁷⁸⁾、 ZnSe ^{79) 141)}、 ZnTe ^{145) 146)}、 CdS ¹⁴²⁾⁻¹⁴⁴⁾ や GaN ⁷⁷⁾ が調べられているのは当然であるが、 Si ^{139) 140)} や GaP ¹⁴¹⁾、 GaAs ¹⁴²⁾ などに対しても MIS 接合を試み、 pn 接合との比較を検討している例もある。I 層の形成法としては、① 酸化物やアルカリハライドなどの絶縁体 (SiO_2 ^{141) 143) 144)}、 Al_2O_3 ¹⁴²⁾、 NaI ⁷⁷⁾ など) を半導体と金属の間に deposition する方法、② 酸化され易い物質 (Si 、 ZnSe など) に対しては、酸化剤 (Br -メタノール¹⁴¹⁾ や H_2O_2 ⁷⁹⁾ などのエッチング液) を用いて酸化膜 (SiO_2 、 ZnO) を表面に形成する方法、および③ 基板半導体の表面だけを高抵抗にする方法などがあり、③の方法としては、高速 (50-400 keV) のプロトンで衝撃する方法¹⁴⁵⁾、アクセプター不純物 (GaN に

*) Metal - Insulator - Semiconductor Junction

***) 3-2 節で、MIS 接合に関する少数キャリアの注入の原理を述べる。

表3-5 MIS接合の形成法とLED特性の例

母体	高抵抗層		LED特性		文献
			発光色	効率	
Si	SiO ₂	熱酸化			Card 5 (1971) ¹³⁹⁾
	SiO ₂	熱酸化/スパッタリング			Card 5 (1973) ¹⁴⁰⁾
GaAs	Al ₂ O ₃	電子ビーム蒸着	赤外	3×10^{-5} (4.2K)	Clark 5 (1976) ¹⁴²⁾
GaP	SiO ₂	TEOS熱分解	緑	10^{-5}	Card 5 (1971) ¹⁴¹⁾
GaN	i-GaN	Zn, Mgで補償	青	2×10^{-4}	Pankove (1973) ⁸⁷⁾
CdS	Al ₂ O ₃	電子ビーム蒸着	緑	10^{-5} (4.2K)	Clark 5 (1976) ¹⁴²⁾
	SiO _x		青緑	(77K)	Yee 5 (1968) ¹⁴³⁾
	Collodion/SiO _x		青緑	4×10^{-6}	Wheeler 5 (1973) ¹⁴⁴⁾
ZnTe	i-ZnTe	Proton照射	緑	2×10^{-4}	Donnelly 5 (1970) ¹⁴⁵⁾
	i-ZnTe	Al拡散	緑	2×10^{-3}	Gu 5 (1973) ¹⁴⁶⁾
ZnSe	ZnO	Br-メタールで酸化	青	10^{-6}	Allen 5 (1973) ¹⁴⁷⁾
	ZnO	H ₂ O ₂ で酸化	青	10^{-5}	Yamaguchi 5 (1978) ⁷⁹⁾
ZnS	i-ZnS	V _{Zn} で補償	SA青	5×10^{-4}	Present Work (1975) ⁷⁶⁾
	NaI	真空蒸着	SA青	1.1×10^{-5}	Walker 5 (1976) ⁷⁷⁾
	i-ZnS	真空蒸着	SA青	10^{-5}	Woods 5 (1978) ⁷⁸⁾

対してはZn, Mg, ZnSに対してはV_{Zn}など)による電荷補償された高抵抗層を成長させる方法⁸⁷⁾⁷⁶⁾などが報告されている。

ZnSeは室温におけるE_gが2.7 eVであり、青色発光は吸収端近傍の発光*により得られる。従って、他の発光や非発光再結合の原因となる深い準位が存在しない格子欠陥や不純物原子の少ない試料を作製する必要があり、現在までに室温青色E₁発光の報告されている例は僅かにすぎない。⁷⁹⁾¹⁴⁷⁾¹⁴⁹⁾深い準位の除去には、Zn融液中での熱処理が最も有効な手段であるが、更に結晶性を高め¹⁴⁸⁾発光機構は、ドナー電子と価電子帯正孔との再結合と説明されている。

る為には、MBE法^{150)*}、近接法¹⁵¹⁾あるいは、有機金属分解法(OM-CVD^{**})^{22) 152)}などを含めた結晶成長の段階での再検討が必要であると考えられる。

最後に、ZnSを用いた青色EL発光の研究動向を本研究の成果を含めて概観する。(表3-6) ZnSで青色発光中心となるものは、いわゆるSA中心とAgとの2種類であるが^{***}、このうちLEDとしてはSA発光がもっぱら用いられている。その理由は、SA中心を形成するⅢ族あるいはⅣ族元素は、ドナー不純物として働らく為、発光中心とドナーの両方を同時に導入できるのに対し、Agはアクセプターとして働らく為、ドナーを電荷補償してしまい、抵抗の低い試料が得られないと予期されていたからである。本研究では、AgやCuなどのアクセプター不純物を含む試料においても発光中心を抽出してしまうことなく、低抵抗化することができることを見い出しており⁵⁶⁾、Agを発光中心とする青色EL

表3-6 MIS構造ZnS青色LEDの研究動向

研究者 / 研究場所	外部発光量子効率	発光開始電圧(V)	発光輝度 (fL)	文献
Georgobiani / Lebedev (1967)		2.2		153)
Williams / Delaware大 (1969)	$10^{-11} \sim 10^{-9}$	1.6		154)
Aven / GE (1973)	10^{-5}			98)
Park / Aero Space研 (1973)			130	155)
本研究 / 東工大				
{ 高抵抗LED (1975)	5×10^{-4}	< 5	210	76) 156)
{ 低電圧LED (1978)		1.35		157)
Walker / MIT (1976)	1.1×10^{-5}	< 4.5		77)
Lukyanchikova / Kiev (1977)	1×10^{-3}	1.8		158)
Woods / Durham大 (1978)	1×10^{-5}	1.8		78)

*) Molecular Beam Epitaxy

**) Organometallic chemical vapor deposition

***) 発光機構に関しては、第6章で議論ある。

発光を観測している。さて、ZnSのDCELの研究は長い歴史をもつが、デバイスを指向した低電圧動作のEL発光が可能になったのは、Avenらによる低抵抗処理法が発表されて以来である¹¹⁾。研究は主として米国で行なわれ、GE社⁹⁸⁾、Wright-Patterson空軍研究所¹⁵⁵⁾、およびDelaware大¹⁵⁴⁾などが中心であったが、効率の高い発光の報告はなかった。本研究の高効率(室温で0.05%)MIS構造青色LEDが発表されて以来¹⁶⁾、各地からZnSを用いたMIS構造LEDの報告が相次いだ。¹¹¹⁾¹¹⁸⁾¹⁵⁸⁾母体結晶の抵抗、オーミック電極の作製法などはいずれも大同小異であるが、I層の形成法には、各方法それぞれ特色がある。本研究では、¹⁶⁾低抵抗処理を施した単結晶試料の表面を熱処理により自然の高抵抗層に還元する(表面近傍にZnの空孔が生成し、拡散すると考えられる)方法をとっているが、MIT¹¹¹⁾では、NaIの薄膜(100Å以下)を真空蒸着しており、イギリスのDurham大¹¹⁸⁾では、undopedのZnS薄膜を電子ビーム蒸着法により形成している。ソ連のKiev¹⁵⁸⁾からの報告には高抵抗層について特に述べられていないが、自然に形成された表面高抵抗層が重要な役割りをしていると考えられる*。(彼らは、0.1%の効率が得られたことを報告している。)この系のLEDの効率を高め、再現性を向上するための鍵は、このI層が握っている。本研究でもひきつづいて、種々のI層形成法を検討しており、その過程で、1.35Vから青色発光が観測される低電圧動作LEDを実現している。¹⁵⁷⁾

3-2 MIS接合LEDの理論と設計

ショットキー障壁(MS接合)とMIS接合

半導体表面に金属を接触させると、ショットキー障壁(MS接合)**を形成する。図3-2はn型半導体と金属によるショットキー障壁のバンドダイヤグラムである。***表面準位による反転層(表面の電荷により、母体と反対の伝導性を生じる

*) Wheelerによれば、空気中にさらしCdS単結晶を用いてショットキー接合を形成すると、再現性は悪いがEL発光が観測される。同様な現象はZnSeでも見られる。ZnSはこれらに較べて表面は安定であるが、Auger分析の結果によれば、空気中にさらした結晶表面には必ず、O(酸素)やC(炭素)から成る層が数十Å程度付着している様子が観測されている。

***) Metal-Semiconductor Junction

****) 以下の議論はすべてn型半導体に対するとり扱いである。

状態)を形成するとき、表面近傍にpn接合が存在している場合と同じ状態になり、少数キャリアの注入が可能となる。ところが半導体表面が金属と密着している場合には、外部から電圧を印加することによって金属のフェルミ準位と半導体のエネルギーバンドとの相対関係を変化させることが困難であるため、少数キャリアに対するポテンシャル障壁を制御することは不可能である。一方、多数キャリアに対する障壁は小さいので、少数キャリア正孔の注入効率 γ は非常に小さくなり、実用的な値を得ることはむずかしい。ただし、 γ は次式で与えられる。

$$\gamma = J_p / (J_p + J_n) \quad (3-1)$$

ここに J_p は正孔電流， J_n は電子電流を表わす。

金属と半導体との中間に絶縁体を置くことにより、MIS接合を形成することが出来る。(図3-3)MIS構造の利点は、印加電圧を変えることにより、少数キャリア正孔に対する障壁を制御できることである。その結果、少数キャリア正孔の注入効率 γ を高くすることが可能になる。MIS接合において少数キャリアの注入効率 γ を決定する主な要因は、絶縁体の厚さ δ と、電子、正孔に対する絶縁体の障壁、 χ_e, χ_h である。 χ_e, χ_h は、半導体の電子親和力 χ_s 、絶縁体の電子親和力 χ_i 、バンドギャップ E_g および金属の仕事関数 ϕ_m より決定される。適当な半導体、絶縁体、金属の組合せにより、 χ_h を障壁 χ_e に比べて小さくすることができる。 δ を 100 \AA 以下程度にうすくすれば、電子は障壁をトンネリングすることができる。¹⁵⁹⁾以下では、 δ, χ_e, χ_h により、 γ がどのように記述できるかを検討する。

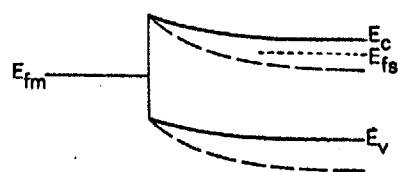


図3-2 金属-n型半導体、Schottky接合のエネルギーバンド図。
破線は $V=0$ 、実線は $V>0$

少数キャリアの注入効率

(1) 多数キャリア(電子)電流

図3-3(a)の構造をもつMIS接合ダイオードに、順方向電圧V(金属側が正)を印加した際(図3-3(b))の多数キャリア(電子)電流 J_n は、1次元トンネリングモデルより次の式で表わされる。¹³⁹⁾

$$J_n \approx A \exp(-\chi_e \frac{1}{2} \delta) \exp(-qV_{bo}/kT) \exp(qV/nekT) \quad (3-2)$$

ここに、 χ_e は半導体の伝導帯電子が金属側へトンネリングする際の絶縁層の障壁高さの平均値で、一般にVの関数である。 δ を絶縁層の厚さとする、第一のexponential項はトンネリングの確率を表わす。 V_{bo} は金属と半導体の障壁高さである。 ne は電子に対するダイオード電流のideality factorを示す。^{*}

また、 $A = 4\pi m_{te} q (kT)^2 / h^3$ において、 m_{te} は障壁に対して横方向成分の運動量をもつ電子の有効質量である。

(3-2)式は逆方向電流(金属中の電子が半導体へトンネリングする分)を無視している為、 $V \geq 3kT/q$ の範囲で有効である。更に、(3-2)式を導びく際に以下の仮定を用いている。

(i) 絶縁層の電子に対する透過能は、印加電圧に依らず一定である。

(ii) 順方向電流に対して、少数キャリアの注入による寄与は無視する。即ち、少数キャリア注入効率 γ の小さい範囲で有効である。

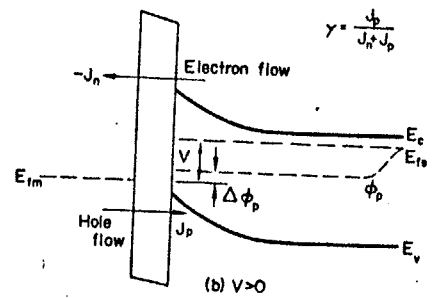
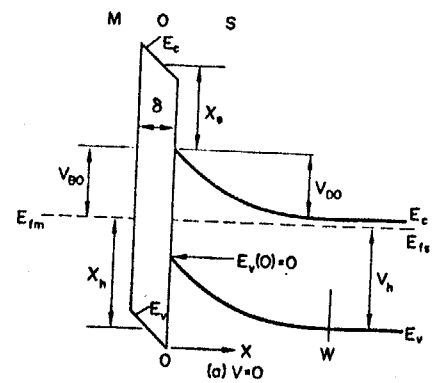


図3-3 n型半導体の場合のMIS接合のエネルギーバンド図。

* 半導体中でバンドが平坦になる程度の電圧が与えられる時、 ne は非常に大きくなり、 $\exp(qV/nekT) \rightarrow 1$ となる。

- (iii) 鏡像力の効果による障壁高さの低下は無視する。
- (iv) 半導体内部でのトンネリングは起こらないとする。
- (v) 界面準位は、半導体と絶縁体の境界だけに存在し、絶縁体内には存在しないとする。

(2) 少数キャリア(正孔)電流

少数キャリア電流 J_p を記述する式は、印加順方向電圧 V によって異なってくる。そこで、 V の範囲を3区間に分けて考えることにする。

(i) $V < V_h$ V_h は母体のフェルミ準位と価電子帯とのエネルギー差である。この場合には金属フェルミ準位が価電子帯よりも下方に下がることはない。また、 V が小さい領域では、 V の大部分は空乏層にかかる(絶縁層ではなく)ため、 $V < V_{b0}$ では、半導体側の褶曲していたバンドは平坦に回復し始め、 $V > V_{b0}$ では、完全に平坦になった後では(図3-4(1)に示されている状態)金属フェルミ準位 E_{fm} を価電子帯 E_v へ近づける為 V が消費されるようになり、 $V = V_h$ で $E_{fm} = E_v$ となる。(図3-4(2)) このため、

$V < V_h$ では $E_{fm} > E_v(0)$ である。但し $E_v(0)$ は、半導体・絶縁体の境界($x=0$)での E_v を示す。この場合、 J_p を支配するのはトンネリング確率より、むしろpn接合の場合と同様にキャリアの拡散能である。従って J_p は次式で与えられる。

$$J_p \approx (qD_p N_v / L_p) \exp(-qV_h/kT) (\exp(qV/nkT) - 1) \quad (3-3)$$

ここに、 D_p, L_p はそれぞれ中性領域での正孔の拡散係数および拡散距離、 N_v は

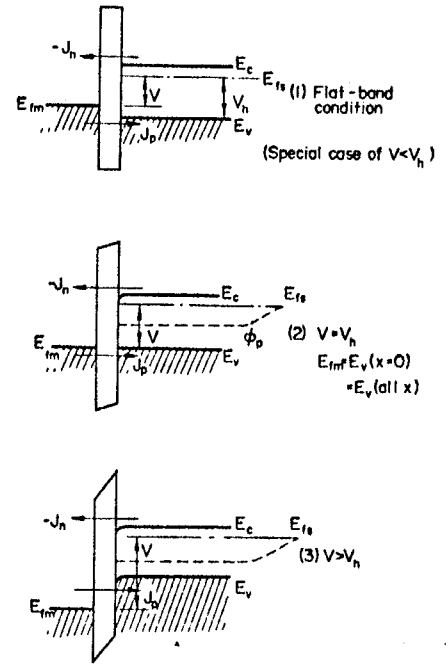


図3-4 MIS接合エネルギーバンド状態の印加電圧条件による変化。

価電子帯の有効状態密度を表わす。 n_h は正孔に対する n 値であり、 $\Delta\phi_p^*$ の V 依存性により決定される量である。

(ii) $V \approx V_h$ すでに指摘したように、 $V \approx V_h$ では $E_{fm} \approx E_v(0)$ である。このことは、 J_p の式を導出する際に、(i)の場合の様にボルツマン近似を用いることはできず、フェルミ関数を用いる必要があることを意味している。絶縁層の透過能(トンネリング確率)は、 J_n の場合と同様に $\exp(-\chi_h^{1/2}\delta)$ で表わされる。正孔に対する平均障壁高さ χ_h は、印加電圧 V により絶縁体内に生じるポテンシャルに依存する。従って J_p は次式で与えられる。

$$J_p \approx \left(4\pi m_{th} q (kT)^2 / h^3\right) \exp(-\chi_h^{1/2}\delta) F_1(q(V-V_h)/kT) \quad (3-4)$$

$$F_1(\eta) = \int_0^\infty e / (1 + \exp(e - \eta)) de$$

$$e = E/kT$$

(iii) $V > V_h$ V が十分に大きい場合、図3-4(3)に示す様に金属フェルミ準位 E_{fm} は、接合における価電子帯 $E_v(0)$ よりも十分下方にある。正孔の注入電流は、ほとんどが $E_{fm} < E < E_v(0)$ の範囲にある価電子帯電子の金属へのトンネリングにより支配される。この場合には、絶対零度に対するフェルミ関数で近似できる為、 J_p を表わす式は次のように簡単な形で与えられる。

$$J_p \approx (2\pi m_{th} q^3 / h^3) \exp(-\chi_h^{1/2}\delta) (V-V_h)^2 \quad (3-5)$$

(3-4)式も $V > V_h$ で成り立つが、(3-5)式の方が簡単である。

(3) 少数キャリア注入効率

少数キャリア注入効率 γ は、(3-1)式で与えられる。ここで $J_p \ll J_n$ (従って $\gamma \ll 1$)を仮定して、 γ を求める。

(i) $V < V_h$ (3-1)(3-2)(3-3)式より、 γ は次式で与えられる。

* 図3-3(b)参照、正孔が金属から絶縁層をトンネリングしてくるdriving forceの目安を与えるもの。

$$\gamma \approx (qD_p N_v / L_p A) \exp(\chi_e^{1/2} \delta) \exp(q(V_{b0} - V_h) / kT) \exp(qV(\frac{1}{n_h} - \frac{1}{n_e}) / kT) \quad (3-6)$$

(ii) $V \approx V_h$ この場合には、図3-4(2)のように半導体のバンドは平坦になるので、(3-2)式で n_e は非常に大きくなり、 $\exp(qV/n_e kT) \approx 1$ とおくことができる。したがって、(3-1)(3-2)(3-4)式より、 γ は次式で与えられる。

$$\gamma \approx (m_{th} / m_{te}) \exp((\chi_e^{1/2} - \chi_h^{1/2}) \delta) \exp(qV_{b0} / kT) F_1(q(V - V_h) / kT) \quad (3-7)$$

(iii) $V > V_h$ (3-1)(3-2)(3-5)式より、 γ は次式で表わされる。

$$\gamma \approx (m_{th} / 2m_{te}) (q/kT)^2 \exp(\chi_e^{1/2} \delta_e - \chi_h^{1/2} \delta_h) \exp(qV_{b0} / kT) (V - V_h)^2 \quad (3-8)$$

ここに、 δ_e , δ_h はそれぞれ電子、正孔に対する絶縁層の有効厚さである。 V の大きな領域では、絶縁障壁層の形は電場により大きく変わるため(図3-4(c)) δ_e および δ_h はもはや同じ δ を用いることはできない。

(4) 絶縁層の厚さ δ と少数キャリア注入効率 γ の関係

MIS接合の作製に当たって、半導体、金属、絶縁体の組合せが決まったら、絶縁層をどの位の厚さにすればよいかということが問題になる。これに対して何らかの指標があれば便利である。 $Au-SiO_2-Si^{(140)}$ あるいは $Au-SiO_2-GaP^{(141)}$ の組合せでの実験によれば、 SiO_2 の厚さ δ を零から大きくしていくと、はじめ注入効率 γ は増加するが、ある所で γ は極大となり、それ以上の δ では γ は減少する。 γ の極大を与える δ は、 Si , GaP の場合、それぞれ $30\text{\AA}^{(140)}$, $40\text{\AA}^{(141)}$ であると報告されている。また、 SiO_2 を付けずに $Au-Si$ のショットキー接合を形成した場合でも、 10\AA 程度の酸化膜が自然に存在していることも注意を要するところである。 γ の δ 依存性については、前項(3)の結果から議論することができる。

$V < V_h$ の場合, δ が薄い領域での増加に伴い γ が増加する傾向は, (3-6)式で $\chi_e^{1/2} \delta$ の増加に依る効果が主であるが, その物理的意味は次のように説明できる。 δ が薄い時, J_n はトンネリングの過程で支配される。絶縁膜が存在しなくて, ショットキー電流が生じている場合ですら, J_n は障壁により制限されている。これに対し, J_p は, トンネリング過程によってではなく, 半導体中への拡散の割合によって制限されている。このため, δ を増加すると, J_n は減少するのに対し, J_p は δ の影響を受けない。その結果, γ は増加する。 δ が更に増大すると, J_p もトンネリング過程で支配され始める。 δ の増大に伴い, V_{bo} が減少し, $\chi_e^{1/2}$, n_e および n_h が増加する。このうち, $\chi_e^{1/2}$ と n_e の増加は, γ を増加させ, V_{bo} の減少と n_h の増加は, γ を減少させる。これらの量のかね合いにより, γ はある δ の値にて極大を示し, それ以上 δ を増大すると減少する傾向を示す。

$V > V_h$ の場合, γ の δ 依存性は, (3-8)式により主として V_{bo} およびトンネリングの項 ($\chi_e^{1/2} \delta_e - \chi_h^{1/2} \delta_h$) により決定される。これらの量のかね合いが γ の極大を形成するが, δ が大きくなると絶縁層の電場による変形も大きくなり, 正孔のトンネリングに較べて電子のトンネリングの割合が起り易くなり, γ は減少する。また, V を増加することにより ($\chi_e^{1/2} \delta_e - \chi_h^{1/2} \delta_h$) が減少し, これが $(V - V_h)^2$ による増加分を補償するため, V の増加に対して γ は飽和する現象を生じる。

MIS 接合の設計

以上の理論より, 高い注入効率を得るためには, χ_e を大きく, χ_h を小さくするように絶縁体と金属を選択し, 絶縁膜の厚さ δ を最適になるように作製すれば良いことがわかる。同じ絶縁体を用いた時, χ_h を小さくするためには, 金属-半導体障壁の高さ V_{bo} を大きくすればよい。それには仕事関数 ϕ_m の大きい金属を選ぶ必要があり, したがって, Au が最も適している。¹⁶⁰⁾ 半導体, 絶縁体の電子親和力を χ_s, χ_i で表わすと, $\chi_e = \chi_s - \chi_i$ であるから, χ_i が小さい程 χ_e

は大きくなる。 χ_i の小さな物質はイオン性の強いものであり、アルカリハライドはいずれも $\chi_i \sim 0.4 \text{ eV}$ ¹⁶¹⁾と推定される。 ZnS の χ_s を 3.9 eV とすると、 $\chi_e = 3.5 \text{ eV}$ になり、 Au-ZnS 接合において $V_{\text{bo}} = 2.2 \text{ eV}$ とすれば、 $\chi_e \leq \chi_h$ を満たす為には、アルカリハライドのバンドギャップ E_g は 9.2 eV 以下であることが条件である。中でも NaI は $E_g \sim 5.8 \text{ eV}$ ¹⁶²⁾であるから $\chi_h \approx 0.1 \text{ eV}$ となり、大きな注入効率が期待される。しかし、アルカリハライドは一般に吸湿性が強い為、環境の水分から保護するために特別の注意が必要である。一方、絶縁層を SiO_2 とすると、 $\chi_e = 3.0 \text{ eV}$ 、 $\chi_h = 3.8 \text{ eV}$ になり、 MgF_2 の場合には、 $\chi_e = 3.4 \text{ eV}$ 、 $\chi_h = 5.4 \text{ eV}$ であり、いずれも $\chi_e > \chi_h$ である為、高い注入効率は期待できないと考えられる。^{*}

3-3 高効率青色LED

MIS構造ダイオードの作製¹⁶¹⁾

前節で述べたMIS接合の理論は、半導体表面にバンドギャップの大きい絶縁体を薄くのせ、その上から金属を接触させる方法に基づいていたが、この種の接合を実際に作製するに当っては高度の技術が要求される。 100 \AA 以下という薄さで、かつピンホールのない均一な絶縁膜を形成することが条件であり、基板半導体の前処理も試料の再現性に大きな影響を与えることになる。一方、 ZnS は本来高抵抗になり易い性質を持っているため、低抵抗化処理を施した単結晶の表面だけを高抵抗層に戻すことにより、形成された反転層を利用して少数キャリアの注入を行わせることが期待される。実際、3-1節で述べた様に GaN ではこの方法によりMIS接合を形成し、青色発光を得ている。⁸⁷⁾

表面高抵抗層は以下の処方により形成した。第2章で述べた方法で低抵抗化された ZnS 単結晶(比抵抗 $\rho \sim 1 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$)を $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ の寸法に切断(劈開)する。サイコロ状(die)の一方の面は、劈開面(110)である。これを 10^{-5} Torr の SiO_2 $\chi_i = 0.9 \text{ eV}$, $E_g = 9 \text{ eV}$, MgF_2 $\chi_i = 0.5 \text{ eV}$, $E_g = 11 \text{ eV}$ を用いた。^{162) 163)}

の真空中で、 400°C で1分間熱処理を行なう。表面が高抵抗化する機構は次のように考えられる。 Zn -低抵抗化処理により、結晶中に入っていた Zn が熱処理により真空中に追い出され、したがって逆に Zn 空孔が表面から結晶中へ拡散していく。 Zn 空孔が表面近傍の有効キャリアを補償することにより、高抵抗層が得られる。

表面を高抵抗 ZnS の殻で覆われた単結晶を2つに劈開すると、新しい劈開面は低抵抗のままである。この面に、オーミック電極として Al を真空蒸着し、高抵抗層の上には Au を真空蒸着した。 Au 電極の面積は約 0.7mm^2 である。このダイオードチップ(サイズは $2\times 2\times 1\text{mm}^3$)を TO-5 または TO-18 型ダイオードシステムにマウントし、透明エポキシ樹脂でコーティングした。図3-5には、ダイオードの模式図を示す。

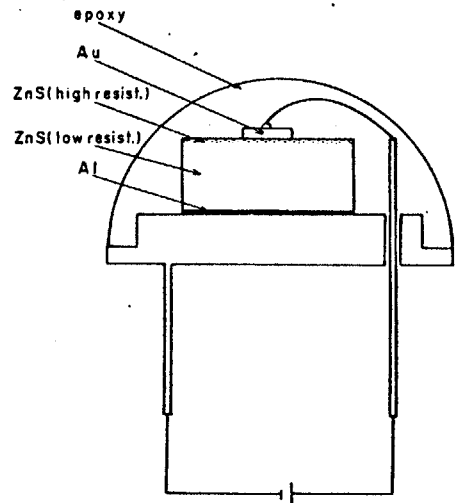


図3-5 ZnS MIS 接合ダイオードの構造

電流・電圧特性

ダイオードに直流電圧を印加して、電流-電圧特性を室温で測定した結果を図3-6に示す。図の奥線は、前述の方法で作製されたMIS接合ダイオードに対する特性である。この構造のダイオードをここではタイプ-Iと呼ぶ。一方、MIS接合ダイオードの製作過程で高抵抗層の形成を省略したMS接合ダイオードも作製して、比較のために用いた。これをタイプ-IIと呼ぶ。(+)および(-)は、 Au 電極側に印加する電圧の符号を表わし、(+)の場合、順方向電

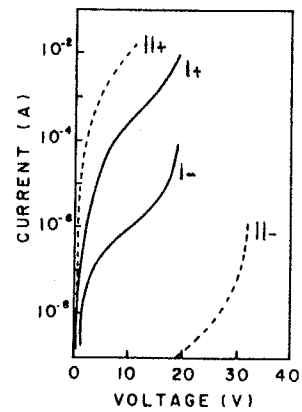


図3-6 ZnS MIS接合(I),MS接合(II)の室温における電流-電圧特性。

流が流れ、(-)の場合、逆方向電流が流れる。タイプ-I, -IIのいずれも良い整流性を示す。

タイプ-Iのダイオードに5V以上の順方向電圧を印加すると、Au電極のすぐ下から一様で安定した青色発光が肉眼で観察される。逆方向電圧では、20V付近でブレークダウンを起し、弱く青色発光を示すが、電圧をかけ続けていると1分以内に消失してしまふ。タイプ-IIのダイオードは、タイプ-Iより遙かに整流性が良いにもかかわらず、順方向、逆方向電圧とも発光は全く観測されなかつた。

タイプ-Iと-IIのダイオードの違いは、低抵抗ZnSとAu電極の界面に高抵抗層が存在するか、否かだけであるから、高抵抗層が青色発光に本質的な役割りを果していることが分かる。

タイプ-Iのダイオードを77Kに冷却して測定した電流-電圧特性を図3-7に示す。順方向に65V以上印加すると、25V付近の電流値にスイッチングを起し、発光輝度が2桁近く増大し非常に明るい発光を呈する。現在のところ、この奇妙な振舞いについての十分な解釈はついてないが、スイッチングを起すまでは接合の状態が正常ではなく、別の過程で電流が制限されているものと考えられ

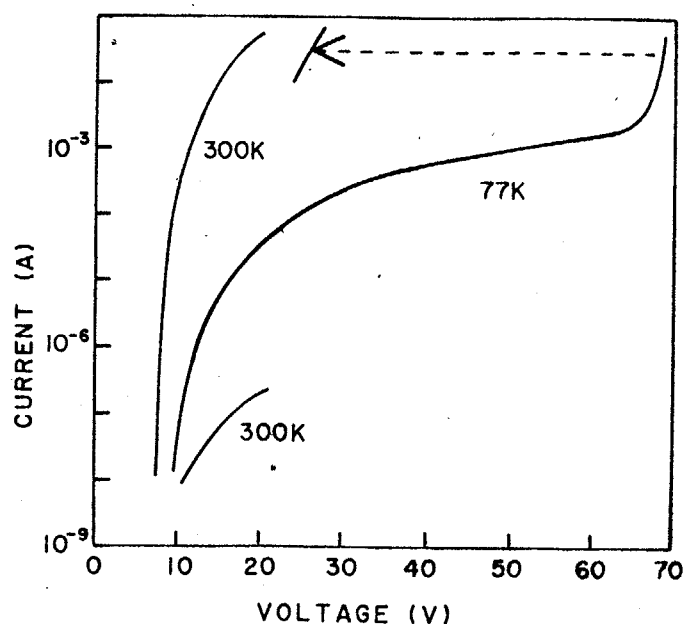


図3-7
ZnS 青色LEDの
77Kと300Kにおける
電流-電圧特性。

る。恐らくオーミック電極が原因であると思われるが詳細は不明である。

接合容量特性

接合容量の測定は、接合空気層の電子状態を知る手がかりとして有効な方法である。逆方向電圧に対する接合容量の振舞いから、接合界面近傍の有効ドナー濃度、拡散ポテンシャル、空気層の拡がりなどの知見を得ることができる。容量の測定には、

Boonton の 72 A 型 C メータ または YHP 4271 B 型 LCR メータを用いて室温で行なった。測定周波数は、1 MHz である。図 3-8 は横軸を逆方向電圧、縦軸を C^{-2} にプロットしたものである。タイ

プ-II のダイオードは一直線上に乗っており、界面より一定の有効ドナー濃度 ($5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) であることを示している。一方、タイプ-I のダイオードの $C^{-2}-V$ 特性は直線上に乗らず、0V 付近で褶曲している。この曲線の各点で引いた接線の勾配が、対応する空気層幅 (すなわち接合界面からの距離) における有効ドナー濃度の逆数に比例することから、* タイプ-I のダイオードでは、接合界面付近で有効ドナー濃度 ($N_D - N_A$) が減少していることがわかる。これは、アクセプターとして働らく Zn 空孔 (実際には、Zn 空孔と Al との会合欠陥) が、ドナー (会合していない Al) を電氣的に補償している結果をよく反映している。

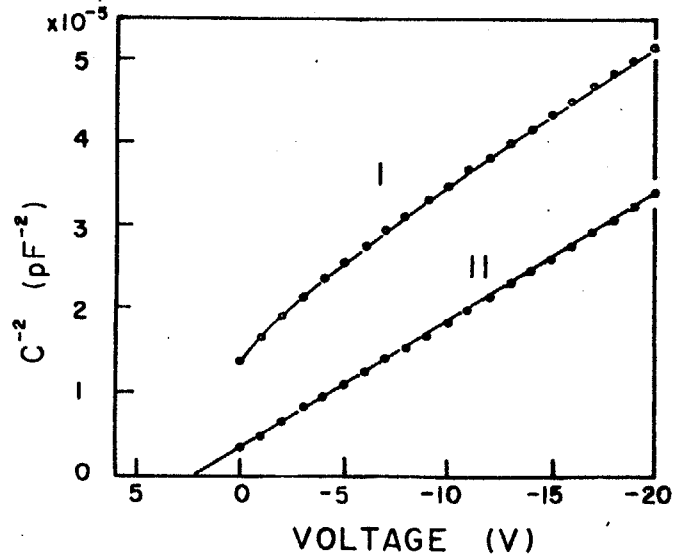


図 3-8

ZnS MIS 接合(I), MS 接合(II)の室温における容量-電圧特性。

* 任意の不純物分布に対し

$$N_D - N_A = \frac{2}{q \epsilon \epsilon_0} \cdot \frac{1}{d(\frac{1}{C^2})/dV}$$

の關係が成立する。¹⁶⁴⁾ ただし、 ϵ : 半導体の比誘電率
 ϵ_0 : 真空の誘電率

発光スペクトル

図3-9は、ダイオードに10mAの直流順方向電流を流した際に得られるELスペクトルを300K, 200K, 77Kについて示したものである。比較のため、室温におけるフォトルミネッセンス(PL)スペクトルを破線で示した。測定には、ニコン分光器G250を通してHTV-R374光電子増倍管にて検出し、それぞれの分光感度を補正してスペクトルを得た。室温におけるELピーク波長は465nm(2.67eV)

の青色領域にあり、スペクトル半値幅は0.70eVと広く低エネルギー側に裾をひいている。低温にすると、ピーク位置は高エネルギー側にシフトする。77Kでは445nm(2.79eV)にピークを持ち、半値幅は0.40eVになる。低エネルギー側に裾をひいているのは、緑色の発光帯が含まれているためである。なお、印加電圧を増大してもピーク位置のシフトは認められなかった。

青色発光の機構については、第6章で議論するが、ダイオード発光の主要なバンドは、 Zn 空孔と Al 不純物との会合中心であるいわゆるSA中心が関与したものである。SA発光は、SA中心をアクセプターとし、孤立 Al をドナーとするドナー・アクセプター・ペア(DAペア)型の発光であることが知られている。¹⁶⁵⁾室温でのELとPLのスペクトルを比較して、ELのピークが高エネルギー側に観測されるのは、本研究(第6章)で提案している新しいSA発光帯(高エネルギー帯)の存在を示している。高エネルギーバンドの寄与は、低温になるほど増大する。青色発光をもたらす発光中心として、他にCu不純物あるいはAg不純物によるものが知られているが、¹⁶⁶⁾これらの発光でダイオード発光を説明するのは不適當である。まず、Cuによる青色発光は高濃度のCuの存在によって得られるものであり、例えばCuが混入したとしても(事実、微量のCuは混入しており、

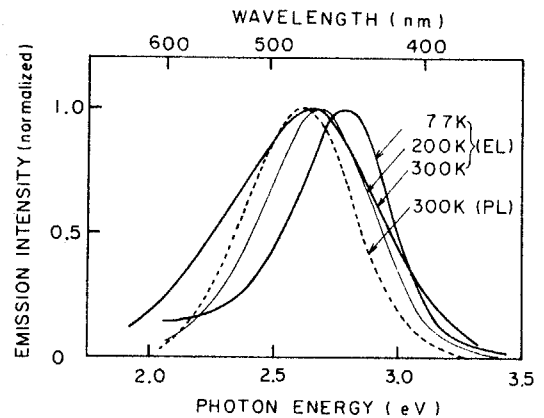


図3-9 ZnS 青色LEDのELスペクトル(実線)とPLスペクトル(破線)。

発光帯の低エネルギー部の裾の緑色発光を生じている。)青色発光を起すには至らない。次に、Agによる青色発光*は、実際に観測されるスペクトルよりも高エネルギー側に位置する筈であるし、また試料作製の過程でのAg不純物の混入は考えられないのでAgによる青色発光の可能性は全く除外される。

発光強度 - 電流特性

図3-10は、縦軸にフットランバート(fL)の単位で発光強度(輝度)を、横軸にダイオード電流をプロットしたものである。50mAで輝度が210fLに達し飽和が始まるまで、3桁の電流範囲にわたって傾き1の直線にフィットし、輝度が電流に比例することが分かる。このことは、発光の励起過程がこの電流域で変わらないことを示している。高電流領域では、ジュール熱の発生による試料温度の上昇が原因で発光効率が低下し、輝度の飽和が現われると考えられる。

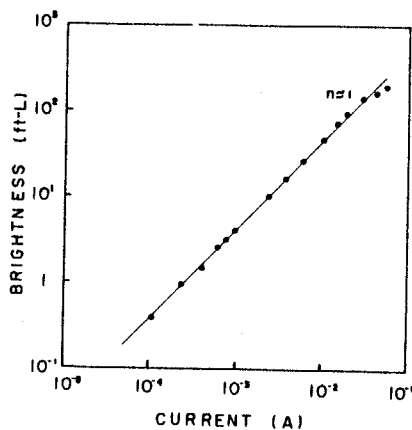


図3-10 ZnS青色LEDの室温における発光強度-電流特性

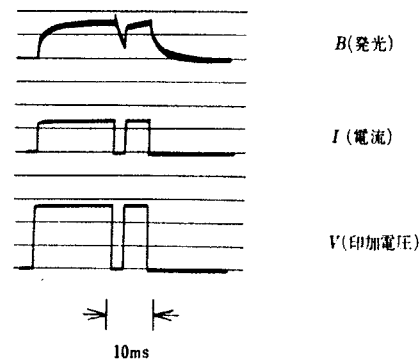


図3-11 ZnS青色LEDの過渡応答特性

発光の過渡特性

図3-11は、ダイオードにダブルパルスの電圧(V)を印加した際の電流(I)と発光(B)の応答特性をオシロスコープ上に表示したものである。以前から知り図3-24にAgをドーピングしたZnSのEL発光とSiの発光とを比較して示した。

られていた粉末や薄膜の高電場による発光は、電圧が変化した時だけあるいは位相遅れを生じて発光するいわゆる AC 型であるが、この図では、本研究の青色 LED が DC 型の同位相発光であることを示している。発光の応答時間が遅いように見えるが、これは発光回路の時定数（負荷抵抗 $1\text{M}\Omega$ 、回路の容量 100pF として $\tau \sim 100\mu\text{s}$ ）で制限されているためである。負荷抵抗 50Ω の測定結果より実際の応答は、発光の立ち上り時間が 10ns 以下、減衰時間が $3\mu\text{s}$ 程度であることが分かっている。

発光効率

発光の外部量子効率 η_{ext} は次の形で定義される。

$$\eta_{\text{ext}} = (\text{出力光子数}) / (\text{入力電子数})$$

η_{ext} の測定は、ダイオードを積分球（内面は MgO で被われている）に入れて行なった。較正された既知の発光効率をもつ GaP LED を標準として用いたが、その際、光電管の分光感度特性、電極面積の補正を行なった。10mA の電流レベルで、室温での η_{ext} は 0.05%、200K では 0.15% が得られた。これらの値は、青色 LED としてはチャンピオンデータの一つであり、* MIS 接合ダイオードとしては高い注入効率が得られていることを示している。

エネルギー変換効率（パワー効率 η_{power} ）は、入力エネルギーに対する出力エネルギーの比である。外部量子効率 η_{ext} が既知であるので、これに発光の光子エネルギーと印加電圧の比（今の場合、発光ピークが 2.65eV 、印加電圧は $5\sim 10\text{V}$ であるから、ファクターは約 0.3）を乗じることによって、室温での値は約 0.02% が得られた。

高効率青色 LED の励起機構

絶縁体を流れる電流が電子のトンネリングによって支配される場合、電流は次の Fowler - Nordheim の式で記述される。¹⁶⁷⁾

*最近、ZnS および GaN を用いた青色 LED で 0.1% という値が報告されている。

$$J_n = E^2 \exp \left\{ -8\pi (2m^*)^{1/2} (q\phi_B)^{3/2} / (3qhE) \right\} \quad (3-9)$$

ここに、 J_n は電流密度、 E は障壁領域における電場、 m^* は電子有効質量、 q は電子電荷、 h はプランクの定数、 ϕ_B は障壁高さである。三角形のポテンシャル障壁における E と電圧 V との関係は、

$$E = (8\pi Nq/\epsilon)^{1/2} V^{1/2} \quad (3-10)$$

と書くことができる。ただし N は有効キャリア密度、 ϵ は誘電率である。これを(3-9)式に入れると次の関係を得る。

$$J_n \sim V \exp \left\{ -(V_0/V)^{1/2} \right\} \quad (3-11)$$

$$V_0 = 16\pi m^* \epsilon \phi_B / (qh^2 N)$$

図3-6の電流-電圧特性のデータを書き直して、縦軸に対数目盛で I/V を、横軸に $V^{-1/2}$ をプロットしたのが、図3-12である。実際に発光が観測される電圧領域において、2桁以上の電流範囲で $\ln I/V$ は $V^{-1/2}K$ に対して直線関係になり、(3-11)式を満たしていることがわかる。したがって、ダイオードを流れる電流は、三角形のポテンシャル障壁をトンネリングする過程により支配されていると考えることができる。

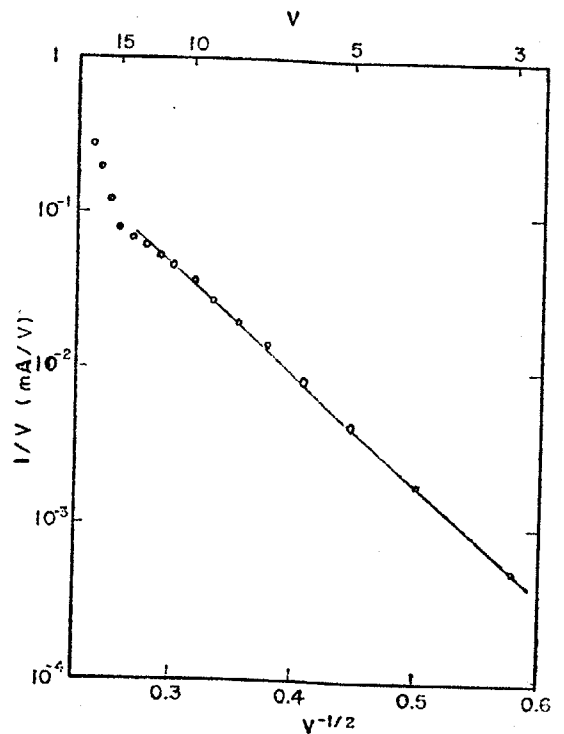


図3-12

$I-V$ 特性の Fowler-Nordheim プロット.

本節で述べた高効率青色LEDに関して得られた特性をまとめると以下のようになる。

- (i) 発光は順方向電圧の下で起り、Au電極のすぐ下より観察される。
- (ii) 発光開始電圧は約5Vである。
- (iii) 外部量子効率、室温で0.05%である。
- (iv) 発光の電圧パルスに対する応答は同位相型である。
- (v) 青色発光は、SA中心が関与したDAペア型発光である。
- (vi) 接合界面には、Zn空孔により補償された高抵抗層が存在する。
- (vii) 電子のトンネリングにより電荷輸送機構が制限されている。

これらの実験事実を矛盾なく説明する

発光の励起機構のバンドモデルを図3-13に示す。図の(a)は、熱平衡状態($V=0$)を表わす。Auとの接合界面にはZn空孔が高濃度に分布している為、表面反転層が形成されている。順方向電圧 V を印加すると(図3-13(b))高抵抗層に電圧は集中し、大きなポテンシャルを生じる。そこに形成されたポテンシャル障壁を電子がトンネリングすることにより電流 J_n が流れる。一方、金属フェルミ準位から半導体価電子帯へ高抵抗層の障壁をトンネリングにより正孔注入される(J_p)。SA中心に補獲された正孔は、ドナー準位の電子と輻射再結合を起し青色発光を生じる。高抵抗層による障壁は、正孔に対してより電子に対して強く働きます、高い少数キャリアの注入効率が得られる。

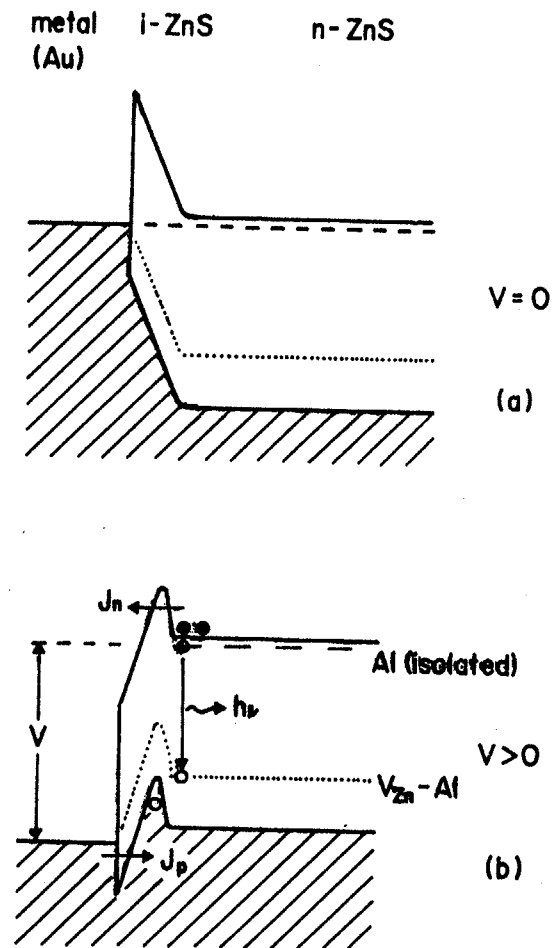


図3-13

ZnS MIS構造LEDのエネルギーバンド図。

3-4 低電圧青色LED

前節では室温での外部量子効率 0.05% , 発光開始電圧 5V , 平均動作電圧 10V などの特性をもつ青色LED について述べた。このLED を実用化するためには、発光効率 ~1% , 動作電圧 1.5~2V , 寿命 1万時間以上の特性が歩留り良く得られる必要がある。母体結晶の低抵抗化とオーミック電極作製の再現性については、第2章で述べたように、ほぼ満足のできる結果が得られているが、注入効率を支配する有効な表面高抵抗層の再現性のよい作製が依然として残された問題である。本研究では、3-3節で述べた真空中熱処理によるZn空孔の拡散法の代替策として、以下の方法を試みた。

- (i) MgF_2 の電子ビーム蒸着
- (ii) SiO_2 膜塗布
- (iii) Ag 不純物の熱拡散
- (iv) N または P のイオン注入

これらの方法により、MIS 接合LED を試作する過程で、効率は低いが発光開始電圧の著しく低い素子を得ることができた。本節では、 MgF_2 の蒸着膜を用いたLED を中心に述べる。Ag 拡散法によるものは3-5節に、イオン注入によるものについては3-6節に記述する。

低電圧LED の特性

M302 は、低抵抗ZnS の劈開面に MgF_2 を電子ビーム蒸着法により 200\AA つけた上に、Au (直径 0.8mm) を真空蒸着して作製したダイオードである。図3-14に、M302 試料の電圧に対する電流-発光強度の特性を室温で測定したものを示した。横軸の電圧には、実際の印加電圧から母体のシリーズ抵抗による消費分を差し引いて求めた、接合部分の有効電圧をプロットしてある。電流の立上りは 0.7V から始まり、3.6V 付近で明らかに折れ曲っている。発光の立上りは 1.65V 付近にあり、3.6V 以下では発光強度は電流より早い割合で増加す

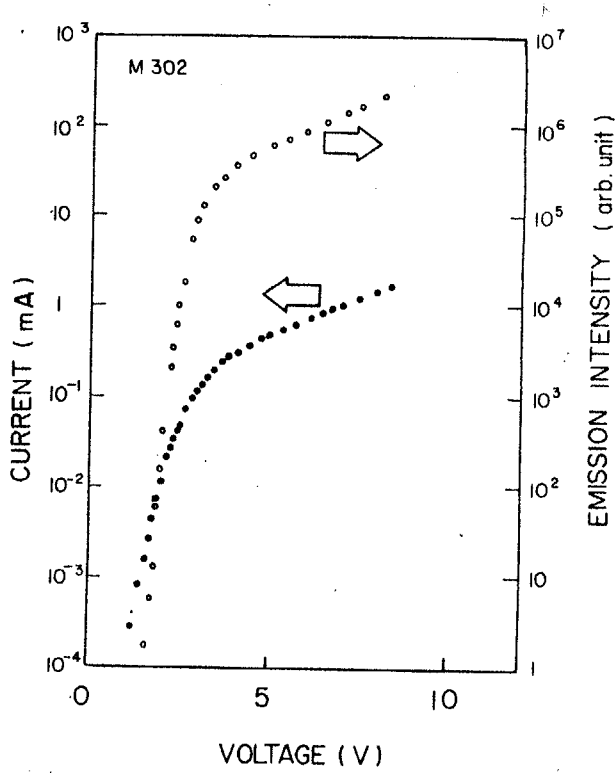


図3-14 ZnS青色LED (M302)の電流、発光強度の電圧依存性 (室温).

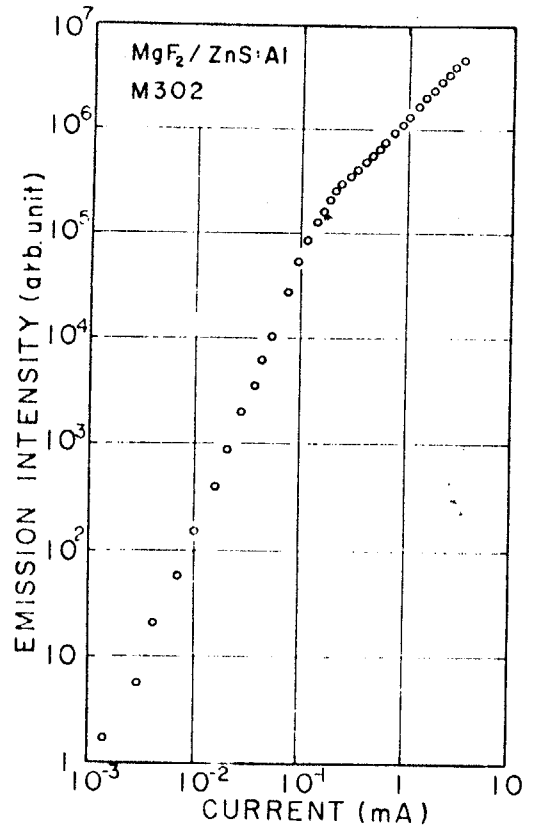


図3-15 ZnS青色LED (M302)の電流-発光強度特性 (室温).

るが、それ以上では電流の変化に追従して折れ曲る。この間の事情は、図3-15にプロットし直した電流-発光強度の関係でみるとより明瞭となる。すなわち、 $200\mu\text{A}$ 以下の低電流領域では、発光強度は電流の3乗に比例するが、それ以上の高電流領域(従って 3.6V 以上)では、指数は1になる。

図3-16には接合容量の逆方向電圧依存性を示す。 $1/C^2$ と V のプロットから、接合界面近傍で有効キャリア濃度が補償されて高抵抗になっている様子が分かる。

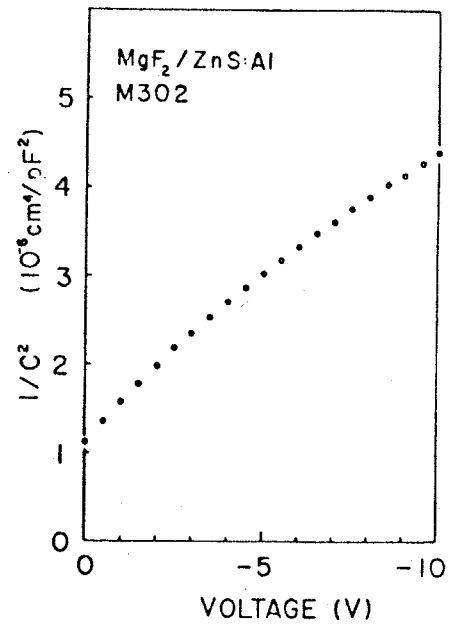


図3-16 接合容量-電圧特性.

発光スペクトル

図3-17には、M302試料からの室温におけるELスペクトルを示す。3段階の電圧レベルに対する各スペクトルは、ピーク値で規格化してある。2.5V, 39 μ Aという低電流で、レコーダーにスペクトルが記録できることは注目すべきである。発光効率の測定は行なっていないが、3-3節で述べたタイプと同程度の高さはあるものと予想される。スペクトルのピーク位置は、図3-9に示したスペクトルより高エネルギー側に位置しており、2.5Vで450nm(2.76eV)であり、電圧レベルの増加に伴い高エネルギー側にシフトする傾向をもち、4.0Vでは440nm(2.82eV)に観測される。このことは、SA発光がDAペア型であることから定性的には説明がつくように見えるが、定量的なエネルギー位置を検討すると、SA高エネルギー帯(第6章)による発光を考える必要がある。

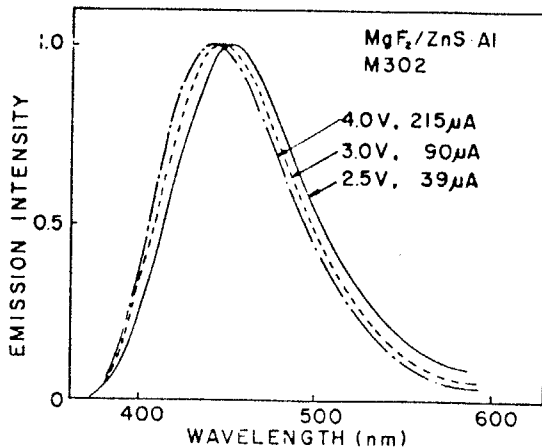


図3-17

ZnS青色LED(M302)の
室温におけるELスペクトルの
順方向電圧依存性。

2.76eVの青色発光が1.65Vの電圧で始まっていることは、興味深いことである。1.65Vのエネルギーを持つ電子1コでは、2.76eVの発光を励起するのに十分ではなく、複数の電子が励起にあずかった発光である。このような発光をantistokes発光と呼ぶ。

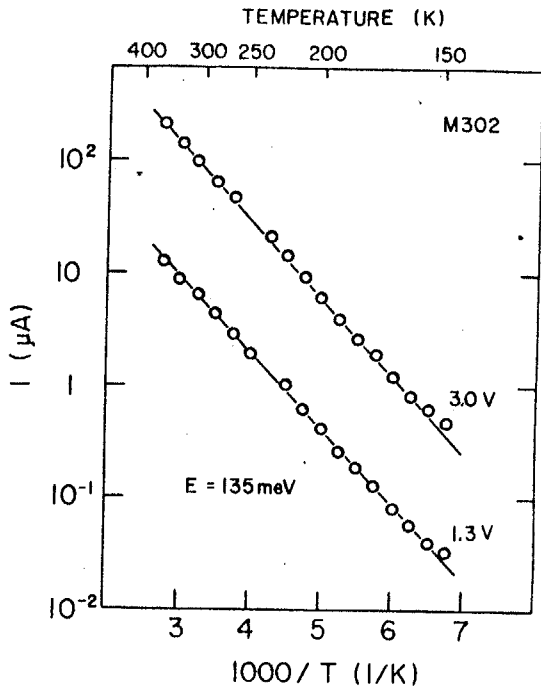


図3-18
ZnS青色LED(M302)に対する
試料電流の温度依存性.

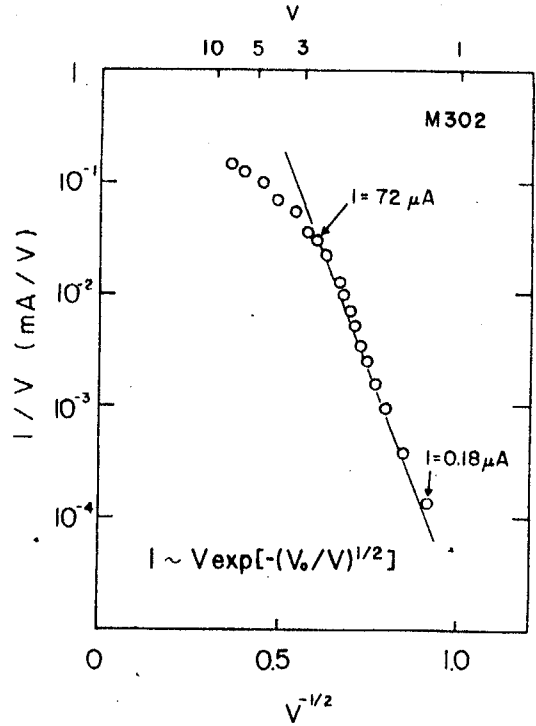


図3-19
電流-電圧特性(図3-14)の
Fowler-Nordheim プロット.

電荷輸送機構

図3-18には、一定電圧を印加した際に得られるダイオード電流の温度依存性を描いた。電圧レベルが1.3V(非発光)、3.0V(発光)の場合、いずれも温度の逆数に対して電流は直線的に変化し、その活性化エネルギー(135meV)は電圧に依存しない。

図3-19は、図3-14の電流-電圧特性をFowler-Nordheimプロットしたものである。発光する領域を含む桁にわたる電流範囲で、直線関係がみられる。

絶縁体を流れる基本的な伝導過程は、次の6通りである。¹⁶⁹⁾(表3-7)

- (i) Schottky 放出 金属と絶縁体、または絶縁体と半導体の界面障壁を熱励起された電子が越える過程。

表3-7 絶縁体中の基本的な伝導過程

伝導過程	JのV, T依存性
Schottky放出	$J \sim T^2 \exp(+a\sqrt{V}/T)$
Frenkel-Poole放出	$J \sim V \exp(+2a\sqrt{V}/T)$
Tunnel or 電場放出	$J \sim V^2 \exp(-b/V)$ or $J \sim V \exp(-b/\sqrt{V})$
空間電荷制限電流	$J \sim V^2$
オーミック	$J \sim V \exp(-c/T)$
イオン伝導	$J \sim \frac{V}{T} \exp(-d/T)$

- (ii) Frenkel-Poole放出 トラップされた電子が伝導帯に電場誘起熱励起される過程。中性でないトラップの場合、電流-電圧特性はSchottky放出と同じ表現になる。
- (iii) トンネリング(電場放出) トラップから伝導帯への電場励起または金属フェルミ準位から伝導帯へのトンネリングによる過程。電場には強く依存するが、温度には本質的に依存しない。
- (iv) 空間電荷制限電流 絶縁体にキャリアを補償する電荷が存在しない時に流れる。
- (v) オーミック 低電圧で高温の場合に起こる。孤立した準位を次々にホッピングしていく過程。
- (vi) イオン伝導 電場の影響でイオンが拡散する過程。

図3-14に示した電流-電圧特性が、6つの基本的な電流の表式のうち、いずれに従うかを調べてみた。定常電圧を印加した際、電流の劣下現象は見られないことから、イオン伝導は除外される。電流-電圧特性(図3-14)は、当然オーミックとは異なる。図3-18で活性化エネルギーの電場依存性がないことか

ら、Schottky放出およびFrenkel-Poole放出の可能性も排除される。図3-14の電流-電圧特性を両対数目盛にプロットすると、 $J \sim V^n$ で $7 < n < 9$ の n の値をもつことになる。空間電荷制限電流だとすれば、トラップが分布している状態でもたかだか $2 < n < 3$ の筈であり、この場合には該当しない。残るのはトンネリング過程であり、実際に図3-19は、電流-電圧特性がトンネリングの表式に従うことを示している。単純なトンネリング過程だけでは、図3-18の温度依存性は出てこないが、この活性化エネルギーはドナー準位から電子が熱励起されるエネルギーに相当するものと考えれば妥当である。

低電圧青色LEDの励起機構

図3-20は、図3-14に示した発光強度-電圧特性が、衝突励起の関係式¹⁶⁹⁾

$$L = L_0 \exp\left(-\left(V_0/V\right)^{1/2}\right) \quad (3-12)$$

により説明できることを示している。このことは、発光強度が電流の3乗に比例すること(図3-15)と共に、低電圧青色LEDが、3-3節で述べた高効率LEDとは異なる励起機構に基づくことを意味している。

MgF₂の膜は非常に薄いため、ピンホールのない完全な膜になっているかどうかは疑わしい。接合容量特性(図3-16)も表面に電荷補償された反転層が存在することを示している。この電荷補償層は、MgF₂を蒸着する際、真空中で高温になったことが原因であると考えられることができる。特にFの存在で、Zn空孔が表面に高密度に分布し易

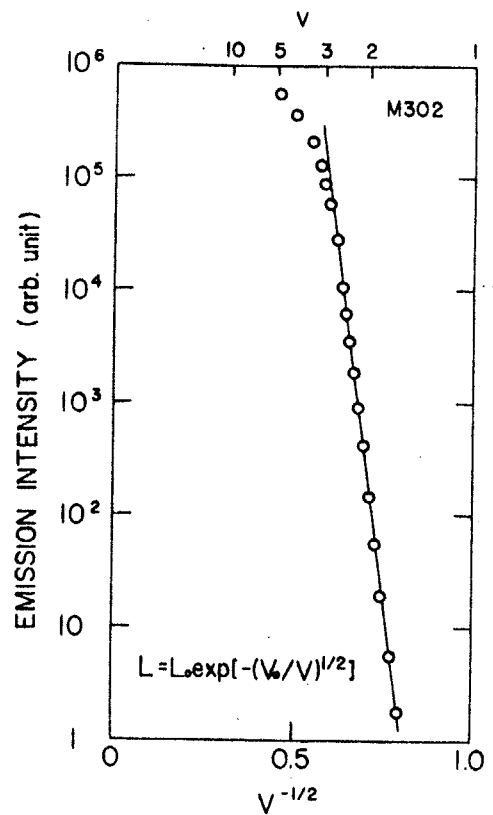


図3-20 発光強度-電圧特性

い環境に置かれていたことにも注意すべきである。

これらのことから、MZO 2 低電圧青色LEDの励起過程は、 MgF_2 層より、むしろ反転層により支配されていると考えられる。したがって、キャリア励起過程を示すバンドモデル(図3-21)からは、 MgF_2 膜は除外されている。

図3-21は、 $V < E_g/q$ の順方向電圧を印加した状態を表わしている。表面高抵抗層はフェルミ準位が急激に変化しているモデルで描かれており、印加電圧はこの部分に集中している。高抵抗層は非常にうすいため、大きなポテンシャルの変化が存在し、障壁をトンネリングした電子はこの領域で加速されてSA中心を満たしている電子を衝突励起して正孔を残す。

SA中心にいる電子を、1個の電子で伝導帯まで励起するにはエネルギーが不十分であるから、2個の電子が同時に衝突励起にあずかると考えられる。このよう

な過程は、遷移確率が非常に小さいと考えられるが、運動量保存の有利性が、低い遷移確率を補償して、最終的には高い効率が得られることが期待される。

Pankove^{88) 170)}は、これと同様な機構で0.02%の η_{ext} をもつGaIn青色LEDの励起過程を説明している。このモデルによれば、発光強度が電流の3乗に従う実験事実(図3-15)を合理的に説明することができる。すなわち、SA中心の正孔の数は電流の2乗に比例し、一方、ドナーに捕えらる電子の数は電流に比例することから、発光再結合の確率は、これらの積に比例して電流の3乗に依存することになる。

図3-19のFowler-Nordheimプロットも、図3-20の衝突励起の式のプロットも、3V以上の印加電圧では直線から逸脱する。発光強度も電流に対して3乗

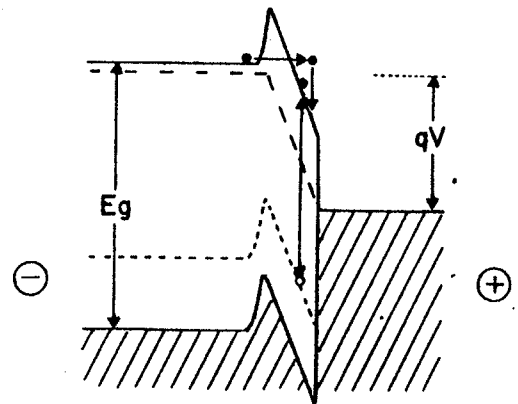


図3-21 低電圧(anti-Stokes)発光を説明するエネルギーバンド図。

から1乗に比例する様になる。したがってこの領域では、もはや図3-21のモデルは適用できなくなる。図3-14で電流-電圧特性が折れ曲って平坦になるのは、ダイオード特性の n 値(ideality factor)が大きくなることに対応して、電流が空気層ではなくて MgF_2 の絶縁層で制限されるようになることで説明できる。同時に発光再結合過程にも変化がみられ、DA β 型^{*}のSA低エネルギー帯発光から、SA中心内遷移の高エネルギー帯が支配的な発光となる。

Au-SiO₂-ZnS 低電圧青色LED

SiO₂は、Si や GaP などの MOS デバイスの絶縁層として良く用いられる材料である。SiO₂膜は、スパッター蒸着によっても作製することができるが、ここでは簡便なシリカフィルム^{*}による膜形成を行った。用いたシリカフィルムは有機溶媒にSiO₂を分散させたものである。フォトリジストの処方と同様に、スピナーで回転させたラエハー上にスポイトでシリカフィルム液を一滴落とし、乾燥炉で200°C 30分の熱処理を行った。薄い膜を形成するためには、酢酸ブチルで5倍に希釈し、スピナーの回転数を高く(8000rpm)して行った。SiO₂膜の上にAuを蒸着して形成したLEDの中には、図3-22のように1.35Vという低い電圧で発光する試料も得られたが、MZOと較べて発光強度は弱く、白色がかった青色発光が得られた。

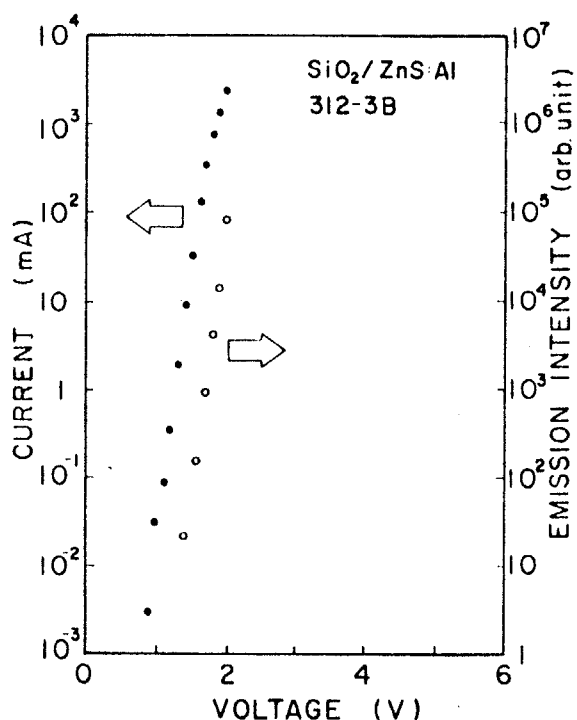


図3-22 ZnS LEDの電流、発光強度の電圧依存性(室温)。

^{*}高純度化学研究所製

3-5 高色純度青色LED

ZnSの室温における青色発光には、SA発光の他に、Agとcoactivatorをドープして得られるAg-blue発光がある。Ag-blue発光は、Cu-green発光と発光機構の似たDAペア型であり、温度消光特性も秀れており、適当なドープを行えばSA発光よりも明るい青色発光が期待される。更に、Ag-blue発光のスペクトルはSA-blueのスペクトルより高エネルギー側に現れるため、緑色LEDとの識別も明瞭であり、周囲光の中でのコントラストも大きいので、色純度の純度としては秀れている。このような観点から、AgをドープしたZnSを用いた青色LEDへの期待は少なくない。しかし、AgはZnS中でアクセプターとして働くので、低抵抗化処理によってAg不純物がすべて抽出されてしまうか、あるいは、Agを多量に含む結晶では低抵抗化が不可能ではないかと当初考えられていた。ところが、実際には第2章で述べたように、低抵抗化処理を施したZnS:Ag単結晶は、依然として明るい青色フォトルミネッセンスを呈するばかりか、有効キャリア濃度も $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ と高いものが得られた。したがって、低抵抗のZnS:Agは、青色発光LEDはもちろん、低速電子線励起発光(第4章)にも有望な材料としてとり上げることが可能となった。

ダイオードの作製

基板単結晶は、Zn融液中で(AIを含まない)低抵抗化処理(1000°C 25hr)されたZnS:Ag, AI (Ag: 10^{-3} モル, AI: 10^{-3} モル)であり、有効キャリア濃度が $1.8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ のものを用いた。新しく劈開した面に、Agを3000Å真空蒸着(1×10^{-7} Torr)した。ダイオードヘッダーにマウントした後、200°Cで適当な時間の熱処理を施してAgを拡散(drive-in)させた。

Ag拡散LEDの特性

200°Cで90minの熱拡散処理を施したダイオード電圧に対する電流、発光強度

の特性を図3-23に示す。電圧はAg電極を正に印加している。電流の立上りは0.9Vに、発光の立上りは1.5Vにある。

図3-24には、ダイオード発光のスペクトルを示す。通常のSA青色発光帯よりも高エネルギー側にZnS:Ag, Alの発光帯が現われる。発光帯のピークおよび半値幅より、この発光帯が従来から知られているAg-blueの発光であることを確かめた。

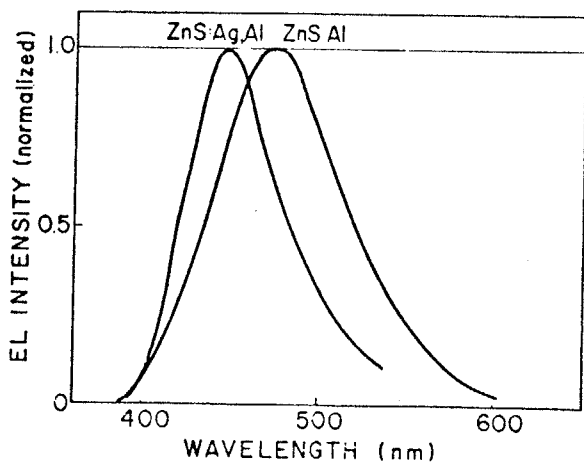


図3-24 ZnS:Ag, Al と ZnS:Al (SA発光) のELスペクトル。

図3-25には、電流と発光強度の相関を示す。1mA以下では発光強度は電流の3乗に比例するが、それ以上では2乗に比例する。このことから、3-4節

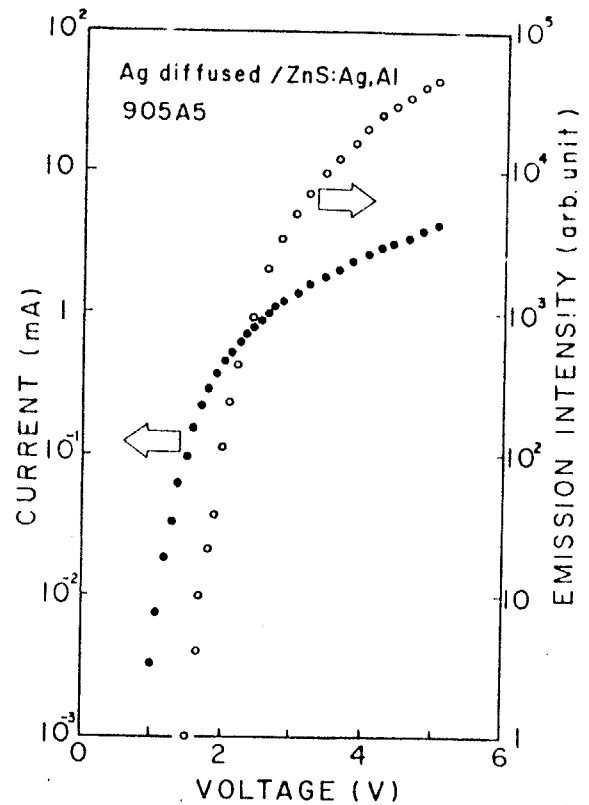


図3-23 ZnS:Ag, Al LEDの電圧-電流、発光強度特性。

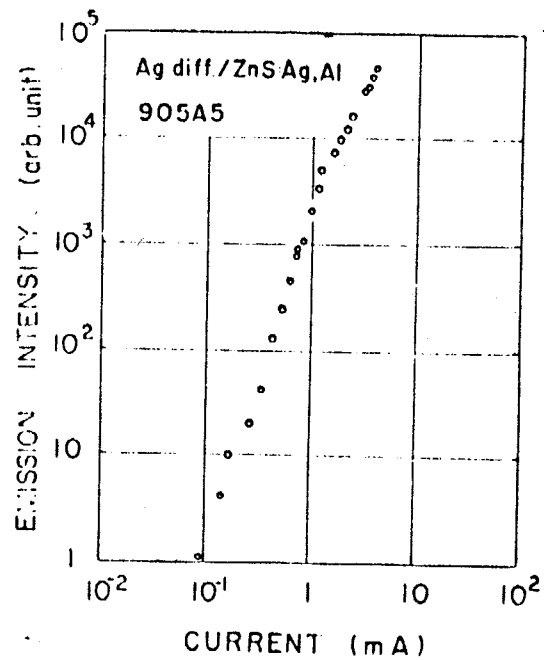


図3-25 ZnS:Ag, Al LEDの電流-発光強度特性。

のM3O2の場合と同様な発光機構が考えられる。即ち、励起過程は衝突励起によるものであり、発光はAg-Al間のDAペア型であるから、antistokes発光領域での3乗依存性、それ以上の電流領域での2乗依存性を良く説明することができる。

図3-26は、熱処理時間の増加が、電流-電圧特性、接合容量-電圧特性に与える影響を調べたものである。この実験に用いた試料は、ZnS:Alを母体とし、外部からAgを拡散することによって高低抗層を形成したものである。熱処理温度を一定(200°C)として処理時間を増加していくにつれて、接合空乏層が広がっていく様子がはっきり現れている。

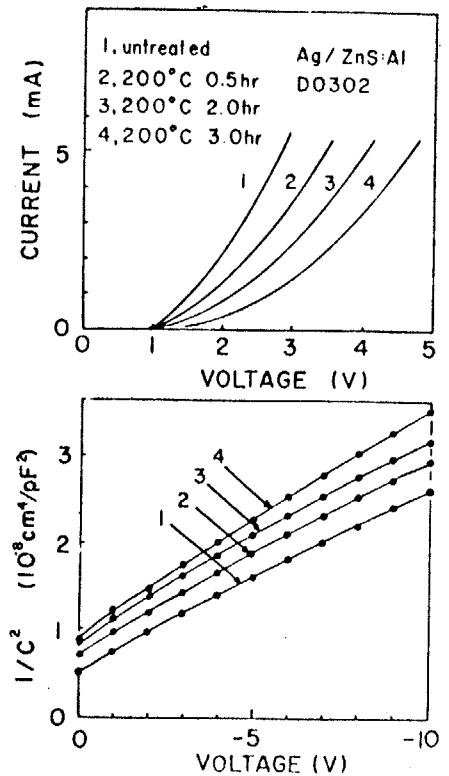


図3-26 Ag拡散処理に対するダイオード特性の変化。

3-6 総括と今後の展望

本章では、低抵抗ZnSを母体結晶としたMIS構造ダイオードを作製し、その電気的特性ならびにEL発光特性について研究した。その結果、つぎのような事柄が明らかになった。

- (1) 低抵抗ZnS単結晶を真空中で熱処理する方法により、結晶表面にZn空孔の電荷補償効果による高抵抗層が形成されることを明らかにした。作製されたダイオードがMIS構造になっていることを接合容量特性により示した。
- (2) 室温において、金属側を順方向にバイアスした際、5V付近から青色発光を観測することができた。この発光は、Zn空孔が関与したSA発光であ

ることがわかった。

- (3) 青色ELEDの外部量子効率³は、室温において 5×10^{-4} 、77Kにおいて 1.5×10^{-3} の値が得られた。これは、従来まで報告されている青色ELEDとしては、最高値である。
- (4) 電流-電圧特性、発光強度-電流特性、発光の空間的分布、過渡特性、発光開始電圧、発光効率などの実験事実から、発光の励起過程は、少数キャリアのトンネリング注入モデルにより定性的に説明できることを示した。
- (5) オミック電極の処方を確立し、種々の高抵抗層を検討した結果、発光開始電圧が 1.35V ~ 1.5V の青色LEDが得られた。この場合、入力電子のエネルギーが発光エネルギーより小さい antistokes 発光が実現しており、その励起過程は加速された電子による衝突電離を伴うものであることが明らかになった。
- (6) AgをドーパしたZnS単結晶を用いてMIS構造LEDを作製し、SA発光より短波長側にピークを持つ純度の良い青色ELEDが観測されることを示した。

高抵抗層の形成法は大別して、結晶表面より内部に接合を形成する方法と、表面上に deposition する方法の2通りがある。前者の例は、Zn空孔や Agなどのアクセプター不純物を拡散させ、ドナー不純物を補償する方法であり、後者の例は、 SiO_2 や MgF_2 、アルカリハライドなどを蒸着する方法である。高抵抗層の組成や膜厚の制御性などの観点からは、後者の方法が優れている。しかし、通常の単結晶表面には、10~50Åの表面層が形成されている* ため、後者の場合には、これらの膜を接合に含めて考慮する必要があるが、前者のように接合が内部に存在する場合には、その影響は少ないと考えられる。後者の方法で高抵抗層を形成する際にこの問題を解決するには、Arイオンで結晶表面をスパッターエッチして清浄表面を出してから、高抵抗膜を deposition する方法がとられている。¹⁴²⁾

いずれの方法にしても、Au電極の蒸着の際にも同様の注意が必要であり、高抵

* 第4章で述べたように、Auger分光法によれば、表面から数+Åには、OやCから成る分子が吸着している層が観察される。

抗層の形成と同じ真空装置内で直ちに蒸着することが望ましい。

イオン注入法は、不純物を局所的に分布させる方法として確かに有望ではあるが、注入処理が低温で行なえるにもかかわらず、高速イオンの衝撃によって生じた欠陥の回復のために高温のアニールが必要であるという問題がある。本研究においてもイオン注入の試験を試みた。^{*}表3-8に注入イオン、加速電圧、ドーズ量、注入イオンの分布(平均射影飛程、射影標準偏差)を示した。注入イオン分布は Gibbons⁽¹⁷⁾による。イオン注入によってMIS接合を形成させた素子のうちのいくつかは青色発光を示すが、高抵抗層の形成は、注入されたイオン(N⁺, P⁺)の電荷補償によるものか、あるいは、イオン衝撃により生じた欠陥によるものかの区別をつけることは難しい。

表3-8 ZnSへのイオン注入条件

	加速エネルギー (keV)	平均射影飛程 (Å)	射影標準偏差 (Å)	平均不純物濃度 (1/cm ³)	
				ドーズ量 (ions/cm ²) 10 ¹³	10 ¹⁴
N ⁺	100	1980	802	5 × 10 ¹⁷	5 × 10 ¹⁸
	200	3910	1222	3.3 × 10 ¹⁷	3.3 × 10 ¹⁸
P ⁺	100	876	396	1 × 10 ¹⁸	1 × 10 ¹⁹
	200	1798	683	6 × 10 ¹⁷	6 × 10 ¹⁸

MIS接合発光素子の場合、金属電極(Auなど)の直下より発光が起るため、図3-4の構造ではAu電極に遮られてしまい、発光を有効にとり出すことができない。ZnSの青色発光の場合、深い準位からの発光であるため、格子による緩和が大きく、発光しているエネルギー位置に吸収帯が存在しないので、結晶による発光の自己吸収効果は小さい。その結果、発光は四角からとり出すこと

^{*} 本学 古川研究室の200keVのイオン注入装置 (Accelerator Inc.) を使用させて頂いた。

ができるが、より効果的に発光を収集するためには、結晶の配置を逆にして、Au電極側をヘッダーにマウントする構造をとる必要がある*。

半導体工業の見地からII-VI族化合物を取り扱うことを考えれば、まず結晶成長の段階からの検討が必要であると考えられる。すでにIII-V族発光素子で確立しているエピタキシャル成長技術の導入は時間の問題であろう。分子線エピタキシャル(MBE)法は、固有欠陥の制御をも含めた完全結晶に近い薄膜単結晶の育成を可能にするものとして注目される。低温で成長が行なえるので、不純物や欠陥の混入する割合は少ないことが期待されるが、II-VI族化合物のようにイオン性が高い物質では、分子線量の制御より、基板上で化合物自身が配列してしまう傾向が強いため、化学量論比の制御は困難であるとも考えられる。また、超高真空を必要とするため、研究室での試作には適しているが、量産には向かない。II-VI族化合物が実用化されるためには、材料が低廉であるという特長を製造工程で相殺してしまっなくてはならず、蛍光表示管の ZnO や太陽電池の CdS のようにスクリーン印刷法を利用するなどの量産技術が生かされるかどうかのポイントであると思われる。

* GaAsの吸収端近傍の発光を観測する場合では、Al電極の反射、吸収による効果で発光の 1.5×10^{-4} しか外にとり出せない。¹⁴²⁾

第4章 ZnSの低速電子線励起発光 (LCL)*

画像表示の多様化に伴い、平面表示素子への要請が高まっている。本章では、低抵抗化されたZnS・ZnSeの低速電子線励起発光を新しい型の表示素子に应用できることを述べた。はじめに、各種の平面表示素子に対する研究動向を概観し、低速電子線励起発光(LCL)のはたす役割りの重要性を指摘した。次いで、LCLの原理およびLCL材料としての要件を検討した後、低抵抗ZnS、ZnSeの単結晶ならびに粉末試料により、可視光全域をカバーするLCLが観測されることを述べた。更に、オージェ電子分光法などにより、LCL試料の表面状態の解析を行なった結果を論じた。

4-1 序 — 新しい画像表示システムとLCL

情報社会といわれる現代において、その情報機能を一般社会生活に最も身近に感じさせる機会はおそらくテレビ放送の受信であろう。近い将来、電話にも映像伝送を併用して機能性を増そうとする試みもある。これらの情報機能と人間との媒介をする役割りをこなしているのが表示システムであり、現在、最も一般的に使用されている画像表示システムには、ブラウン管(CRT)**がある。CRTの優れている特徴は以下の点である。

- ①カラー表示 ②中間調の表示が容易にできる。通常の目的に必要な③レスポンス ④解像度 ⑤画面サイズ ⑥明るさを容易に採ることができる。
- ⑦量産性に富み、低コスト化が可能である。

CRTの基本構造は、1897年にブラウンにより発明されて以来変わっていないし、カラー管も1950年代にすでに完成しており、以後、電子銃の改良、シャドウマスクの採用、広角化、クイックスタート化、希土類蛍光体の採用による赤色の高

*) Low-voltage Cathodoluminescence

***) Cathodo Ray Tube

純度化、顔料入り蛍光体によるコントラストの改良など、性能向上への追求が続けられてきた。⁽¹¹²⁾しかし、CRTには電子銃偏向方式、蛍光体などの部分的な改良だけでは克服することの不可能な本質的な欠点がある。それは、次のようなものである。

- ① 奥行き法を小さくすることができないので場所をとる。
- ② 30型以上の大画面または9型以下の小画面は困難である。
- ③ 高電圧を必要とすることは、特別な電源が必要であることその他、危険であり、X線発生の問題もある。更に全IC駆動化の障害になる。
- ④ Xメモリー機能がない。
- ⑤ 電子ビームスポットのアドレス精度に限界がある。

これらの問題点に対応するため、新しい原理に基づく表示システムの開発が、各地で精力的に進められている。特に上述の①の問題に対する要請が強いため、平面表示システム (flat panel display) を目指した研究がさかんに行なわれているが、ほとんどのシステムが他の問題 (②~⑤) に対しても同時に解決を与えようとする方向で開発が進められている。

現在までに検討されている方式には次の種類がある。

- ① プラズマディスプレイ (PD)
- ② 発光ダイオード (LED)
- ③ エレクトロルミネッセンス (EL)
- ④ 液晶 (LC)
- ⑤ エレクトロクロミズム (EC)

更に、発光表示管として数字ディスプレイに使われており、本研究で、その多色化による改良を進めている

- ⑥ 低速電子線励起蛍光体 (LCL)

を加えて、各方式の性能を比較したものが、表4-1である。

プラズマディスプレイパネル (PDP) には、AC駆動型 (イリノイ型) と DC駆動型 (バローズ型) とが発表されており、他の方式より一歩リードして

表4-1 種々の平面表示方式の性能比較

	P D P	L E D	E L L	L C D	E C D	L C L
大型画面サイズ	◎	×	◎	○	◎	◎
精細度	○	◎	○	○	○	○
コントラスト	○	◎	◎	○	○	○
最大輝度	○	◎	◎	◎	○	○
エネルギー効率	△	○	○	△	△	○
輝度のばらつき	○	○	○	○	○	○
立ち上り応答時間	○	◎	○	△	△	◎
色彩画像	◎	△	△	△	◎	○
周辺回路	◎	◎	◎	◎	◎	◎
寿命	○	◎	○	◎	△	○

いる観があるが、効率が低い点が最大の欠点である。カラー化は、放電に伴い発生する紫外線または低速電子線により蛍光体を励起するものであるから、これらの蛍光体の改良が一つのポイントである。放電も負グローを用いるものと、陽光柱を用いるものがあり、前者は大きな画面サイズが得られる反面、効率が悪く、後者は、逆に効率は良いが大画面化が困難である。

発光ダイオードを用いる方式は、前章で述べた青色発光素子が実用化されると、色彩画像の表示が可能になるが、単結晶を用いる以上、大画面では価格の面で不利であり、超小型画像などの目的に限定されてしまう。

真性ELは、1936年に Destriau²⁾ によって発見されたが、デバイスとして研究の対象にされたのは、1952年に Sylvania の技術者たちによって分散型の EL パネルが発表されてからである。それ以来、壁面照明光源として注目を集め、

1950年代に活発な研究が続けられたが、効率や寿命の点で問題があることが明らかにされ、やがて一旦すたれてしまった。しかし、材料科学や電子工学などの周辺分野の発展に助けられて、1970年代に入ると、表示素子への応用としてDC型EIL⁽¹⁷³⁾や、絶縁体によるサンドウィッチ構造の薄膜AC型EIL⁽¹⁷⁴⁾が報告され、とくに後者の高輝度、長寿命の特性に加えてメモリー作用を有する点で注目を浴び、応用上非常に興味深い話題を提供している。しかしながら、現在のところ、ZnS:Mnによるオレンジ色発光が得られているのみであるので、カラー表示は将来の課題とされている。

液晶を表示素子に利用するアイデアは、1968年 Heilmeyer⁽¹⁷⁵⁾によってもたらされたのが始まりであり、それ以来、低電圧動作、低消費電圧の特徴を生かして多くの研究が推進され、腕時計や電卓の数字表示素子として、単色表示は実用されている。液晶は passive display device であるため、別の光源を必要とするので、これらに要する電力も考慮して、効率を議論する必要がある。色彩表示には、液晶の複屈折性を利用するなど種々の方式が提案されているが、①応答時間が遅い ②視覚が狭い ③コントラストが十分でない ④偏光装置が必要 ⑤温度特性が悪い ⑥寿命が短いなどの問題をかかえている。⁽¹⁷⁶⁾⁽¹⁷⁷⁾

エレクトロクロミズムを示す物質は固体から液体まで多岐にわたるが、固体のWO₃、液体のビオロゲン系などが代表的であり、表示素子を指向した研究も多くなってきた。しかし、応答速度や寿命、あるいは湿度などの雰囲気に対する安定性などの点に改善の余地があると言われている。⁽¹⁷⁸⁾⁽¹⁷⁹⁾

蛍光表示管は、日本で発明された表示素子である。⁽¹⁸⁰⁾ フィラメント状の陰極から放射した熱電子を、数十Vの電圧で加速し、低抵抗のZnO:Zn 蛍光体を励起する構造である。消費電力も小さく、長寿命であることから、電卓や、自動車の運転台などに広く利用されている。現在のところ、緑色発光のZnOだけが実用化されているが、色彩表示を行なうために、他の蛍光体の開発が期待されている。

本研究では、蛍光表示管に用いられているZnO:Znと同様に、低抵抗化処理されたZnS:Alによっても、低速電子線発光が得られる可能性に着目し、これ

を試みる実験を行なった。まず、Agをドーピングした低抵抗単結晶にオーミック電極を付けた試料について調べたが、期待通り低電圧で明るい発光が得られた。次に、Ag, Cuなどのアクセプターを含むZnS単結晶およびZnSe単結晶についても同様の試験を行ない、更に、粉末試料を低抵抗化処理したものについても、LCLを観測した。この結果、蛍光表示管の多色化が可能となり、このデバイスの利用価値が増大したばかりでなく、現在のCRTに対しても懸案であった低電圧化が可能になり、ひいては壁かけテレビの実現へ一歩前進できることになった。一方、プラズマディスプレイパネルに対しても、紫外線と低速電子線との両方に励起帯をもつ蛍光体を用いることにより、その効率向上が期待されるものであり、新しいディスプレイの分野への波及効果が少なくないことが明らかにされた。

4-2 LCLの原理とLCL材料の検討

蛍光体に入射する電子線のふるまい

蛍光体表面に、加速された電子が衝突すると、その一部は弾性的な後方散乱を起こすが、大部分は蛍光体内に入り、自由電子や束縛電子と非弾性的な散乱によりエネルギーを失って行く。その際に、2次電子を放出するか、あるいは、カソードルミネッセンスの励起を行なうかする。電子ビームがどの程度結晶内に入り込むかについては多くの実験に基づく経験則がたてられているが、ZnSに入射する高速の電子線の場合には、電子の侵入深さを R (nm)、加速電圧を E (kV)として、次式で与えられる。^{181)*}

$$R = 6.3 \times E^{2.4} \quad (4-1)$$

例えば、 $E = 10 \text{ keV}$ のとき、 $R = 1 \mu\text{m}$ 、 $E = 1 \text{ keV}$ のとき、 $R = 6.3 \text{ nm}$ を得る。

* (4-1)式は、1~10 keVのEに対して有効である。

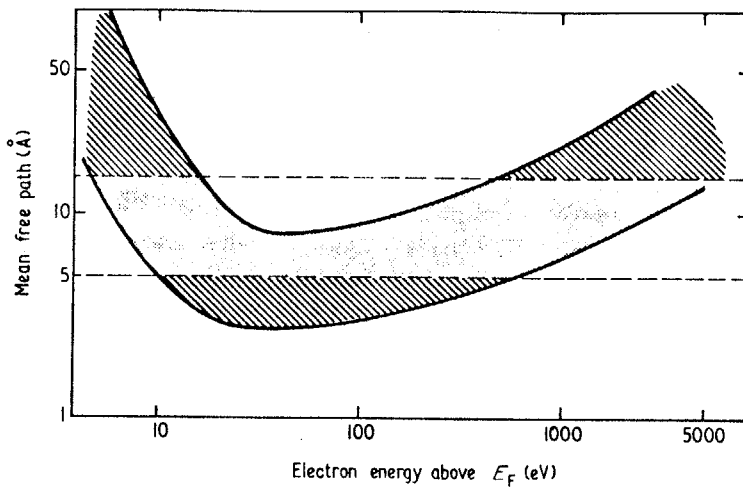


図4-1

電子のエネルギーと
固体内侵入深さとの関係。

一方、低速電子線の場合は、電子のエネルギーと侵入深さとの関係は図4-1のように分布する。¹⁸²⁾ 通常の物質は、中央の帯(5 Å ~ 12 Å)の内に入る。下端および上端の斜線部は、それぞれ吸収の大きい場合(金属)と吸収の小さい場合(絶縁体)の極限を示している。ZnSの場合、 $E = 50V$ 付近に R の極小を持ち、これは5 Å程度である。 $E = 100V$ の場合に対しても $R = 10Å$ 以内である。¹⁸³⁾

蛍光体の電気抵抗が高い場合には、入射した電子は動けない為、蛍光面には負の電荷が帯電して電位が低下する傾向をもつ。一方、入射電子は結晶内の電子にエネルギーを与え二次電子として放出させる結果、電位が上昇する傾向をも有しており、実際の電位を決定するのは、このどちらの傾向がより強いのか、すなわち、蛍光面の二次電子放出比 δ_e に依る。 δ_e は入射1次電子数に対する放出二次電子数の比で、入射電子のエネルギーによって図4-2の様な変化を示す。 $\delta_e = 1$ の線をカーブが横切る電圧 V_{cr1} 、 V_{cr2} は、それぞれ第1交差電圧、第2交差電圧と呼ばれる。一般に、 $V_{cr1} \approx 100V$ 、¹⁸⁴⁾ $3keV < V_{cr2} < 10keV$ である。

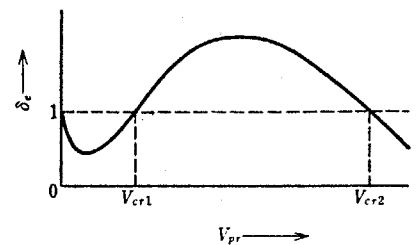


図4-2

蛍光体の二次電子放出と
一次電子加速電圧との関係。

蛍光体のルミネッセンスを励起するためには、

ただかそのバンドギャップエネルギーに相当する加速電圧を電子に与えれば十分な筈*であるが、実際には導電性の $ZnO:Zn$ などを除けば 100 eV 以上のエネルギーが必要である。その理由は、 $V < V_{cr1}$ では蛍光体面が負電位に帯電して電子ビームが射突できなくなることで説明できる。

$V > V_{cr2}$ の領域でも再び $\delta < 1$ になり、 V_{cr2} 以上の電圧を加えても、蛍光面の電位は変わらない。このため、実際の CRT では、蛍光体面上に Al 膜を被覆する、いわゆるメタルバック処理を行なっている。10 keV 以上の高速電子線ではメタルバックが有効であるが、 $V < V_{cr1}$ の低速電子線では、Al 膜を透過することができないため、この方法をとることはできない。

LCI 材料としての要件

低速電子線の簡便な定義は、上述の V_{cr1} 以下のエネルギーをもつ電子線とすることができる。この領域の電子線で、カソードルミネッセンスを得るために材料に要求される性質は、今までの議論から明らかなように、高い導電性を有することである。現在までの所、 ZnO を Zn 雰囲気で処理した $ZnO:Zn$ だけが高い導電性をもつ蛍光体であり、¹⁸⁶⁾ これを用いた緑色蛍光素子が実用化されている。緑色以外を低速電子線で得るために、種々の蛍光体に、 ZnO や In_2O_3 などの導電性粉末を混合したり、 $ZnGa_2O_4$ などの新しい材料を探索する試みが報告されているが、¹⁸⁷⁾ 本研究では、第 2 章で述べた方法で作製された低抵抗 ZnS を用いて低速電子線励起発光を得ようとするものである。^{188) - 190)}

現在、CRT に利用されている蛍光体が 20 ~ 30 keV という高エネルギーを必要とする理由は、先に述べた負電荷の帯電だけではなく、表面近傍の非発光層 (dead layer) を通過するために大きなエネルギーを失う事にもよる。¹⁸⁴⁾ Zn 処理により ZnS 中の欠陥を抽出することは、このような dead layer をとり除くことに対しても効果的であると考えられる。

* エネルギーを全くもたない電子でも、電子親和力により運動エネルギーをうけとり、電子は蛍光体に侵入することができる。 ZnS の場合、電子親和力 (3.9 eV) のみが、蛍光体を励起するために必要なエネルギー (く 3.7 eV) より大きいので、原理的には 0V でも発光させることができることになる。¹⁸⁵⁾

4-3 低抵抗 ZnS 単結晶の LCL

測定用装置の構造

LCL の観測および諸特性を測定するための装置は 2 通り用意した。一つのタイプは、真空ガラス管に封入した 2 極管形式のものであり、今一つは、イオンポンプで排気する真空装置内に、電子銃、または熱陰極フィラメントとベーキング用の加熱装置を備え、同時に何種類かの試料を測定できるデマウントブル (demountable) 装置である。図 4-3 にそれぞれの構造を示した。

2 極管形式のデバイス (図 4-3 (a)) は、蛍光体試料の前面に酸化物でコートされた W-フィラメントを張り、フィラメントと試料の間に電圧を印加 (試料側を正) するものである。フィラメントの電流は $60\text{mA} \sim 80\text{mA}$ の間で用いた。これらの装置全体をガラス管に入れ、真空排気し、 10^{-6} Torr 程度で管全体をベーキング (350°C 30 min) 処理後封止する。管にはゲッター用 T_i のフィラメントを備えており*、これに電流 (5 A 程度) を流すことにより、 T_i を活性化し、更に高真空を得ることができる。

蛍光体単結晶試料は、第 2 章で述べた方法により低抵抗化を処した $\text{ZnS}:\text{Al}$ の背面にオーミック電極をつけ、セラミック製のステムにマウントしたものである。ステムの大きさは通常の TO-18 ヘッダーと同程度であるが、 Au 側のステムを用いると電子ビームのコレクターとして働いてしまうため、ここではセラミック製のものを用いた。電子ビームの照射を受ける面は、新しく劈開した面を用いた。必要に応じて、この面の一部に Au の薄膜を蒸着し、リード接続のチェックあるいはテスト期間中のエージング特性を接合容量法などにより測定できるようにした。

デマウントブル装置は、主として、4-5 節で述べる粉末試料の LCL 観測に用いた。イオンポンプにより 10^{-8} Torr 以上の高真空

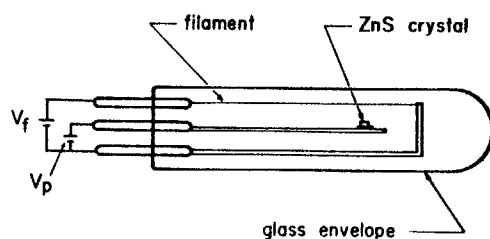


図 4-3 (a)

2 極管構造の LCL 測定装置。

* 図 4-3 (a) には省略されている。

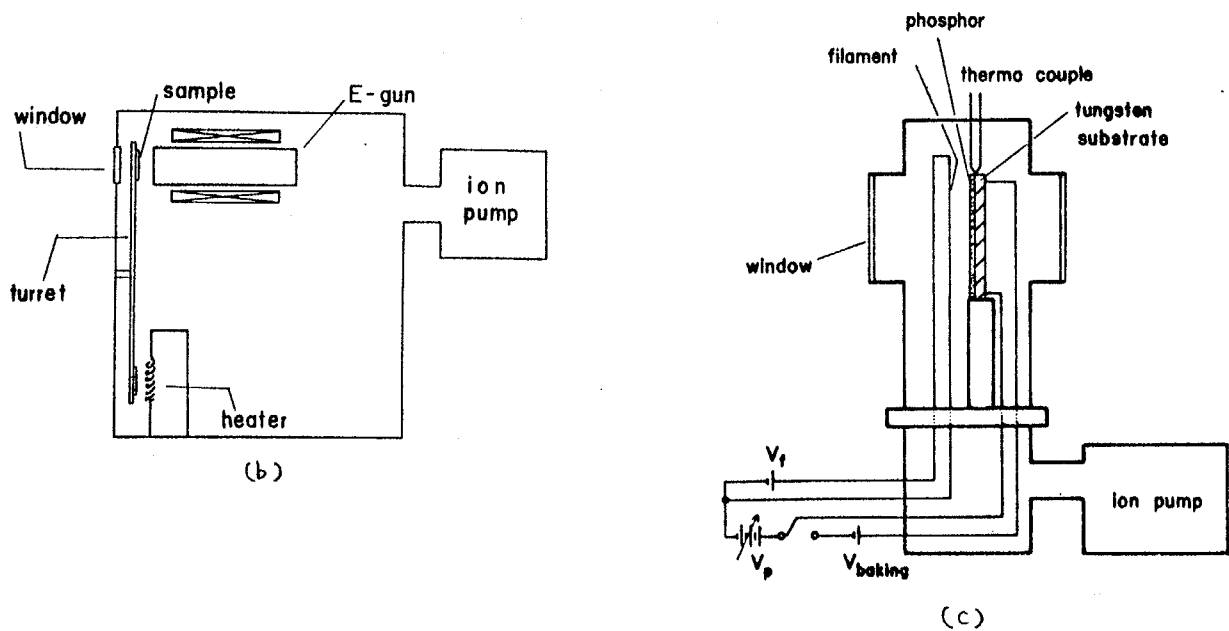


図4-3 LCL測定用デマントブル装置 (b) 傍熱型 (c) W基板直熱型ベーキング用ヒーター

が得られる排気装置の中に、電子ビーム源として、Siビジコンを改造した電子銃（ビームの焦光や掃引が可能）（図4-3(b)）または、酸化物をコートしてあるW-フィラメント（図4-3(c)）を備えている。

LC Lを再現性良く観測するためのポイントは、試料のベーキング処理にある。これは、高真空中で試料を350℃に加熱して30分以上行なう。この処理により、試料表面に吸着していた O_2 や CO_2 その他の気体分子が離脱する効果があると考えられる。粉末試料の場合、全表面積が大きいので、とくに注意深くベーキングを施す必要がある。デマントブル装置では、初期には、ネサ板の上に沈降付着させた粉末蛍光体試料を、側面からヒーターで加熱する方法（傍熱型、図4-3(b)）でベーキングしていたが、より効果的にベーキングを行なうため、W*の基板に試料を沈降させ、これに直接通電して加熱する方法（直熱型、図4-3(c)）に改良した。

これらの装置を用いて測定された $ZnS:Al$ 単結晶のLCL特性を以下に述べ

*）タングステン

る。また、CuやAgなどの activator をドーピングした ZnS や $ZnSe$ 単結晶、あるいは粉末試料における特性は次節以下に述べる。

電流・電圧特性

2極管構造の装置において、フィラメントに 60 mA 流し、試料とフィラメント間に dc 電圧 V_p を加えた際に試料を流れる電流 I_p の変化を図4-4に示す。試料の面積は $2 \times 2\text{ mm}$ である。尚、この章に関する測定はすべて室温で行なったものである。カーブ(4)は比較的高抵抗の試料に対する電流-電圧特性であるが、一方、低抵抗化された試料における典型的な曲線の例がカーブ(2)(3)である。電流に対する立上り電圧は、(4)にくらべて大幅に下がり、電流の伸び方も大きい。この特性の向上は、試料の低抵抗化に帰する事ができる。"empty"と書かれた奥線のカーブは、この装置から ZnS 単結晶だけを取り除いた際の電流-電圧特性を示したものである。この曲線は、デバイスにおけるビーム・インピーダンス*の目安を与えるものである。カーブ(1)は、いくつか作製されたデバイスの中でも特に秀れた特性を示すものであるが、"empty"のカーブにほとんど一致していることがわかる。このことから、このデバイスでは、 ZnS 試料において電流を支配する要因はすべてとり除かれた——いい替れば、十分な導電性を持ち、dead layer のない理想的な試料が実現したことを理解することができる。カーブ(2)(3)の試料では、表面近傍の dead layer によって、また、カーブ(4)の試料では、高抵抗による帯電と dead layer の両方によって、電流が制限されていると考えられる。

* 2極真空管の用語でいえばパービアンス。

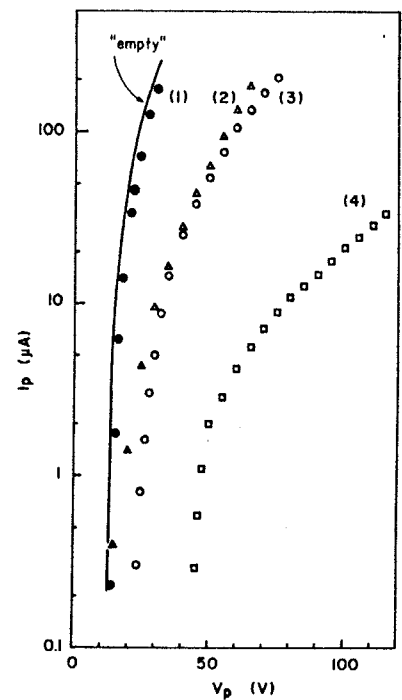


図4-4 2極管構造の装置による試料電流-電圧特性。

電流-電圧特性を両対数目盛にプロットし直したのが、図4-5であるが、"empty"のカーブにおいても Langmuir の $\frac{1}{2}$ 乗則にはフィットしていない。これは、フィラメント(カソード)および試料面(プレート)の形状および配置によるものと考えられる。

発光出力と電圧・電流との関係

LCLの発光強度をフートランバート(fL)の単位として測光するため、スポット輝度計を用いた。^{*}これは、 2° の視角をもつ望遠鏡を通して測光し、標準比視感度曲線に合わせた分光感度特性をもつ検出器で測定できるようにした装置である。また、3種類のフィルターを備えており、各フィルターを通して測定した結果より、後述の色度座標を算出することができる。

上述のデバイスにおける発光輝度(fL)の電圧依存性をプロットしたものが、図4-6である。図中のカーブの番号は、図4-4と同じ番号の試料を示している。電流に対する立上り電圧よりやや高めの電圧から発光を観測することができる。50Vで40fLの輝度を得られているが、現在のカラーCRTの輝度が通常この程度であることを考えると、このデバイスが十分実用化しうるものであることを示している。

電圧の上昇に従って、曲線はわずかに飽和の傾向を示すが、これは、図4-4で示したような電

^{*} 東京光学機械(株) BM-2形

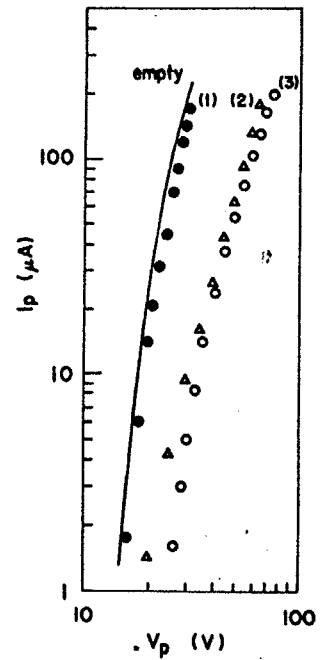


図4-5
両対数目盛にプロットした
電流-電圧特性。

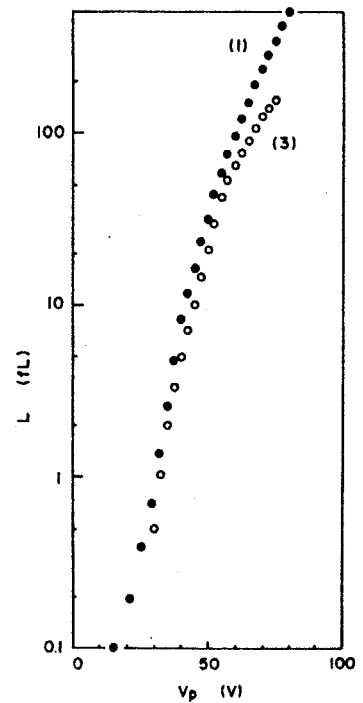


図4-6
LCL発光強度と
加速電圧との関係。

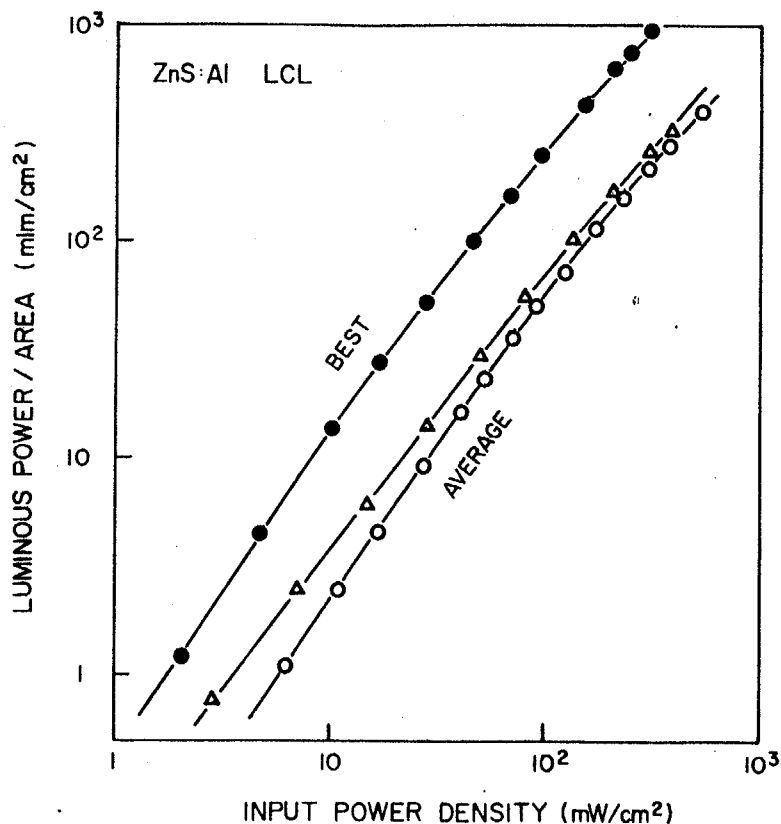


図4-7 2極管構造LCL測定装置における低抵抗ZnS:Al単結晶の場合の単位面積あたり発光出力対入力電圧密度の特性。

流の飽和に伴うもので、輝度は電流に対してスーパーリニアに増加し、この領域では飽和は見られない。

単位面積あたりの光度パワ－出力を、入力電力密度の関数としてプロットしたものが図4-7である。縦軸は、発光体のランバート性を仮定すると、ランバート(L)を単位として表わした輝度に等しい。各点はルーメン効率(lm/w)を表わしている。ルーメン効率は、平均 0.8 lm/w 、最高 3.4 lm/w になり、かなり良い値を得ている。^{*}

発光スペクトル

ZnS:Alの代表的なLCL発光スペクトルを、3段階の電流レベルに対して

* GaPの緑色LEDに匹敵する値である。(表3-1)

描いたものが図4-8である。試料は、図4-4、および図4-6の同一番号に対応している。発光強度は、電流に対してではなく、電流と電圧の積すなわち入力パワーに対して比例する。発光のスペクトル分布は、ピーク波長が460 nmの青の領域にガウス形に広がっているものである。この発光は、青色LEDの場合と同じく、Alドナーと、 Zn 空孔によるSA発光である。

別の試料から得られたLCL発光スペクトルを図4-9に示す。全体の特徴は、図4-8と同じであるが、緑色発光の成分が混入しており*、非常に幅広いスペクトルである。とくに、低電流レベルにおいては、緑色発光帯が顕著であるが、電流レベルを増加すると、青色発光帯が強くなる。注意深く見ると、図4-8のスペクトルにもわずかに緑色成分が認められ、高電流レベルでピークが短波長側にシフトしている様子がわかる。この試料の発光特性の詳細を調べる目的で、500 WのXeランプと分光器を用いてフォトルミネッセンス(PL)を測定した結果を、図4-10に示す。PLの励起波長を340 nm および 360 nm に選択すると、図の如く発光スペクトルの半値幅が変化する。この図には、図4-9に描かれたLCLスペクトルも合わせて示す。それぞれのスペクトルの違いは、各々の励起深さに対応している。すなわち、 ZnS の吸収係数から判断して、360 nm, 340 nm の光および 70 eV の電子線に対する侵入深さは、近似

* Cu 不純物による発光である。

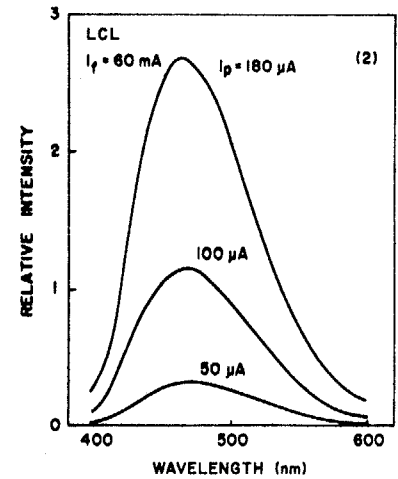


図4-8 試料(2)のLCLスペクトル。

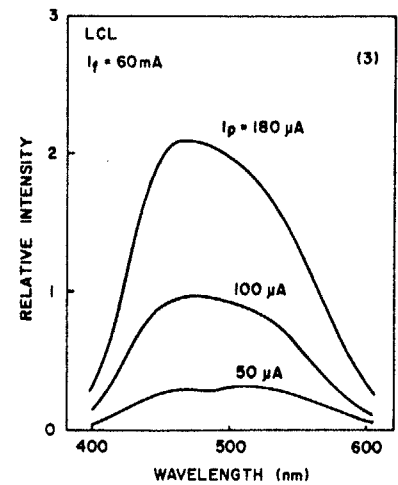


図4-9 試料(3)のLCLスペクトル。

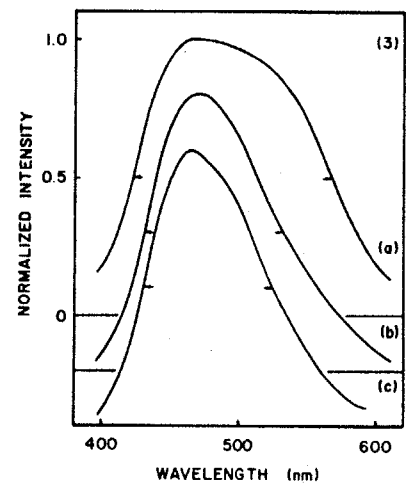


図4-10

各種励起法に対する発光スペクトルの変化。励起源は(a) 70 eV 電子線, (b) 340 nm, (c) 360 nm 紫外光。

的にそれぞれ 10μ , 1000\AA , 10\AA と見積ることができる。励起が浅い場合にスペクトルが幅広くなるということは、表面近傍に、例えば Cu 等の不純物が分布している可能性を示唆している。また、このことから、LCL の場合には表面の状態に大きく影響され易いことが分かる。

オージェ電子分光法(AES)による表面状態の評価

固体表面分析に対する有力な実験手段として、オージェ電子分光法(AES*)はすでに確立した方法である。ところが、II-VI族化合物、とくに ZnS に関しては、ほとんど報告がない。本研究では、低速電子線励起蛍光体において本質的な役割りを演じている表面の状態をAESにより調べた。この種の測定が可能になったのも一つには、 ZnS が低抵抗化された結果である。はじめにAESの原理と装置の構成を簡単に述べる。

KLLオージェ過程を例にとり、AESの原理を述べる。図4-11において、原子内の内殻準位Kに空孔ができた場合、その上の準位、たとえばLにある電子がその空孔に落ちこむが、その際にその差に相当するエネルギーが直接電磁波として放射される(特性X線)かわりに、他のレベル、例えば L_{23} に与えられる時、励起されて真空中にとびだし、観測される電子をオージェ電子と呼ぶ。そのエネルギー E_A は、 $E_A \approx E_1 - E_2 - E_3$ で与えられるが、これはほぼ原子固有の値であり、これを用いて原子を同定することができる。

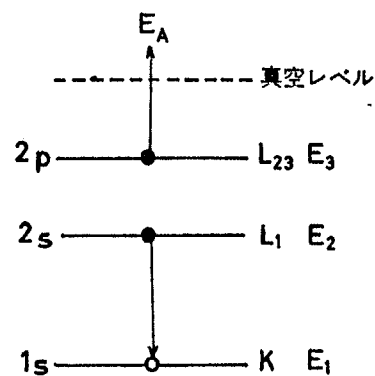


図4-11

KLLオージェ遷移

AESは、原理的にHおよびHeは測定できないが、軽元素から重元素まで感度差が小さいので、半定量分析が可能である。また、オージェ電子の脱出深さは表面から 10\AA 程度であることが知られており、表面に限られた情報を得ることができる。装置は、 $10^{-8} \sim 10^{-11}$ Torrの高真空排気装置に $4 \sim 10$ keVの電

* Auger Electron Spectroscopy

子銃を備えている。オージェ電子のモニターとしては、LEED^{*}型とCMA^{**}型の2通りがあるが、本研究では後者を用いた。CMAの方が、大きい立体角がとれ、ロックインアンプを用いてオージェ信号の微分 $dN(E)/dE$ をとることにより、高い S/N が得られる。その結果、CMAの早い掃引が可能である。また、Arスパッターにより試料をエッチングして、深さ方向の元素分布を調べることも可能である。

被測定試料は、低抵抗化されたZnS単結晶の劈開面で、背面にはオーミック電極としてInを付けた。装置は日電バリアン社製で、真空度は 6×10^{-8} Torr、1次電子は 4.1 keV とした。

図4-12には、劈開したZnSの(110)面の典型的なオージェスペクトル(上)と、Arイオンで50Åスパッターエッチした後のオージェスペクトル(下)を、それぞれ微分したものを示す。Ar⁺イオン清浄化以前の表面(real面)は一般に、CとOとで汚染されている。^{***}50Å剥離した後でも、Cのシグナルは完全に消えるがOの方は残っている。Oの信号の減少に伴って、Sの信号が鋭くなり、Znの信号は変化しないことから、Oの一部は、ZnOの状態で存在していることが考えられる。清浄後の試料をいったん空気中にさらすと、再びCおよびOが吸着する。

比較のため、ZnSe単結晶試料も用意して、その表面状態を調べたところ、ZnSとは大分様相の異なる結果が得られた。自己封止型昇華法により育成され、Alをドーブ

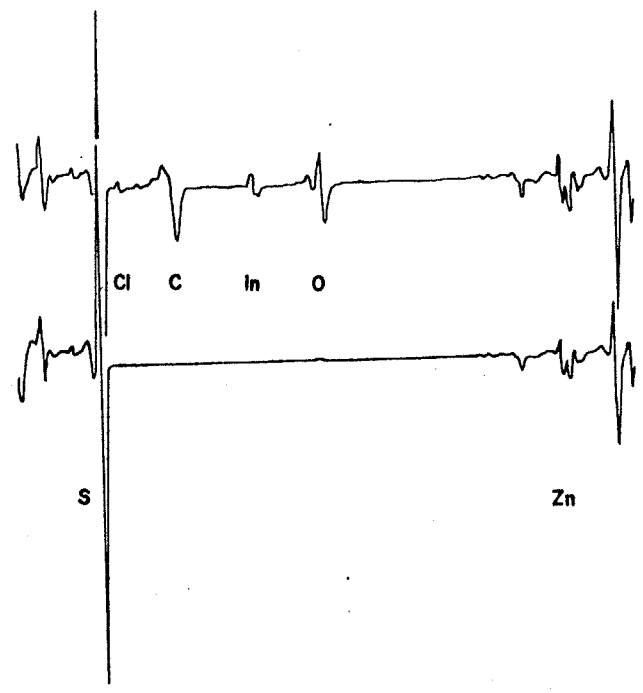


図4-12 ZnSのオージェスペクトル
Arスパッター前(上)と後(F)の比較。

*) Low Energy Electron Diffraction

**) Cylindrical Mirror Analyzer

***) Inの信号が検出されたのは、オーミック電極に用いたInの一部が表面に付着したものと考えられる。



図4-13

ZnSeのオージェスペクトル
Arスパッター前(上)と
後(下)の比較。

してZn処理を施した低抵抗結晶の(111)自然成長面および(110)劈開面を測定した。典型的な(111)面のオージェスペクトルを図4-13に示す。Ar⁺清浄化以前(上)とくらべて、スパッター後(下)測定してもCの信号は減るがOの信号は減らない。そこで、Ar⁺スパッターにより剝離を行なうと同時にオージェ信号を測定すると、図4-14に示す結果が得られる。図の横軸は時間経過を表わし、縦軸には、Zn(994eV)、O(514eV)、Se(1309eV)の信号のピーク間の大きさを記す。スパッター開始前には、ZnとOの信号が大きく、Seの信号はこれらの半分以下である。Ar⁺スパッターを開始すると、Oの信号は次第に減少し、これに代ってSeの信号が増加していく。スパッターレートは、大体50Å/minであるが、1分後にはOの信号はほとんど消え、ZnとSeの信号が支配的になる*。ところが、一度Ar⁺スパッターを停止すると、Oの信号が急激に増えて、1分後にはSeの信号と交代してしまう。先

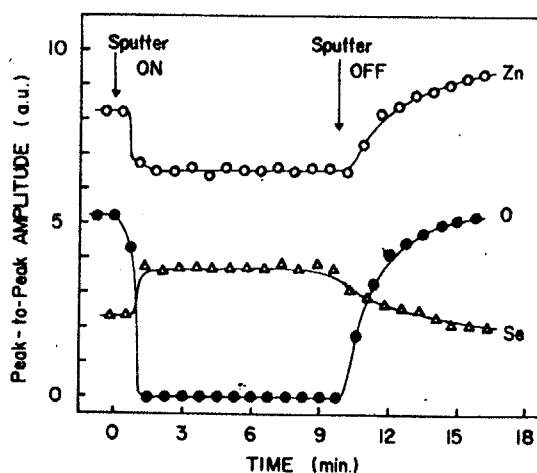


図4-14

ZnSe表面におけるオージェ信号の時間的变化。

* Arスパッター中にZnの信号も減少しているのは、Arのスパッターにより真空度が落ちてきているためとも考えられるが、詳細は不明である。

の、図4-13の説明で、 Ar^+ スパッター後もOの信号が消えなかったのは、この実験で明らかになったOの再吸着によるものである。オージェスペクトルの掃引に、この測定では15分かかけているので、その間に(1分間で)Oは再吸着してしまっていたのである。この装置での真空度は 6×10^{-8} Torrであるが、 ZnSe へのOの再吸着を防ぐためには、 1×10^{-9} Torr以上の真空度でなければ不可能であるとの報告もある。⁽⁹¹⁾また、 ZnSe の(110)面についても同様の結果が得られた。

AESの装置を用いて、低速電子エネルギー損失分光(EELS*)の測定を行なうことができる。⁽⁹²⁾この分野の研究は、まだスタートして間もないが、半導体表面の電子状態を調べる手段として非常に有力であると期待されており、デバイスには直接関係はしないが、表面に関する基礎研究や理論計算に対して貢献度の高いデータが得られるため、ここで簡単にふれておく。

EELSの原理は、100eV程度の電子を試料表面に当て、表面近傍で種々の励起を起し、そのエネルギーの一部を失って戻ってくる電子のエネルギー分布を測定する事により、試料表面近傍で起る電子遷移等の励起のスペクトルを得るものである。一般にEELSには、内殻準位からの遷移によるバルク性のもの、dangling bondなどの表面準位、バルクまたは表面プラズモン励起による構造などが現われる。これらの信号を区別するためには、光電子放出や反射スペクトルなどの他の実験から

* Electron - energy Loss Spectroscopy

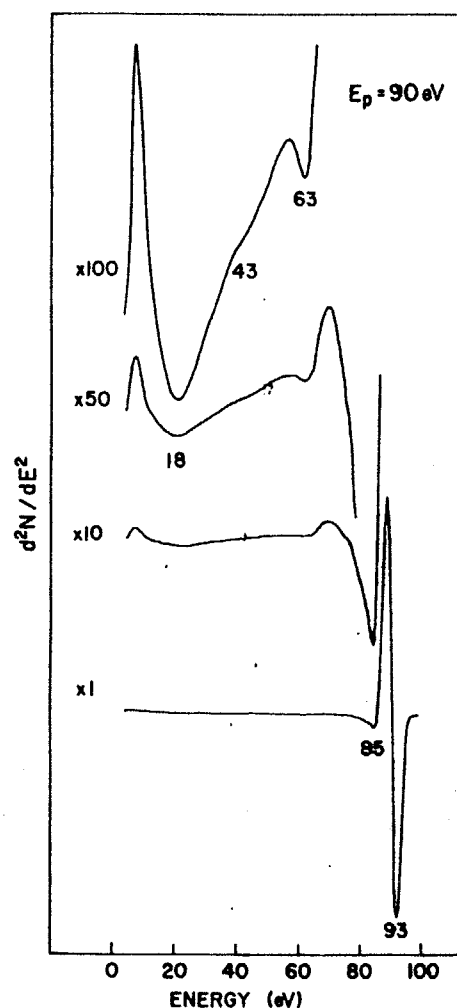


図4-15.

ZnS のエネルギー損失スペクトル

得られるデータと照合したり、1次電子のエネルギー E_p を変えて測定し励起深さによる違いを比較したり、またはO吸着などにより表面状態を変化させたりして測定を行なう*。図4-15に、 $ZnS:Al$ 単結晶の(110)劈開面についてのELSの一例を示す。ELSのエネルギーは、 d^2N/dE^2 のカーブにおいてディップで読むことになっており、 E_p は90eVであるが、93eVの位置に1次電子の弾性散乱による信号がディップを形成している。10eV付近のピークは、2次電子に依るものである。途中にいくつかの構造が見られる。ディップの位置は、85, 63, 43, 18eVに読みとれるが、93eVからこれらを差し引くことにより、8, 30, 50, 75eVに相当するエネルギー損失が観測される。これらの損失についてのアサインメントを現段階で行なうことは困難であるが、このような研究が、基礎データの欠如しているII-VI族化合物、とくに ZnS に対する基礎物性的理解に曙光を与えるであろう事は疑いない**。

ELSの測定に関連して、LCLを用いて新しいスペクトロスコピーが可能になることを最後に述べよう。LCL発光をモニターしながら印加電圧を変えていくと、特定の電子遷移に対応する電圧でルミネッセンスの効率が変わるため、輝度-電圧曲線に微細構造が観測される筈である。それはELSにより観測される遷移と同様の意味をもっている。検出には、光電子増倍管を使用するので感度を高く測定する事ができる。検出粒子がELSの場合の電子とは違いLCL分光法では光子であるので、結晶の観測される部位は、表面からやや深くなる***。この結果、表面構造敏感性が弱まり、ELSの場合のように、真空劈開やMBE法によりはじめて得られる超清浄表面を準備する必要がなく、粉末試料ですら測定の対象になるが、その反面、表面の極く狭い領域に限定した測定は不可能である。また、プローブ電子のエネルギーを掃引すると電子の侵入深さが変化するので、観測している場所がそれに応じて異なることには留意する必要がある。これらの問題を含んでいるにせよ、第6章で述べる励起子構造

*) 表面準位によるロスは、 E_p の小さい場合顕著に現われ、また表面の状態に敏感であるので、 E_p や表面状態を変化させて測定することにより、バルク性のロスと区別することができる。

**) II-VI族化合物に関するELSの研究は、 ZnO , $ZnSe$ ^{(193), (194)} に対しては行なわれているが、著者の知る限り、 ZnS に関しての報告は現在のところみあたらない。(197)

***) ELSの場合、低速電子が固体内を往復するが、LCL分光では低速電子は往路だけで帰路は光子である。

の観測と共に、ルミネッセンスを利用した励起スペクトルの測定は固体の電子状態研究に新しい有力な測定手段を提供するものと考えられる。

4-4 LC Lの多色化

LC Lデバイスによってカラー画像表示を行なうためには、すでに述べた青色発光蛍光体の他に、少なくとも他の原色——緑色、赤色が必要である。また、バランスの良いカラー表示を行なうために、SA発光より色純度の良い青色が望ましい。更に、単体ランプや数字表示素子として用いる際にも上記の色に加えて黄色などが加われれば、多様な表示が可能になる。このような蛍光体を探索するに当たって、現在実用されているカラーCRT用蛍光体P22（青 $ZnS:Ag, Al$, 緑 $(ZnCd)S:Cu, Al$, 赤 $Y_2O_3:Eu$ ）を低抵抗化する方法が自然である。本研究では、このうち青、緑については、 $ZnS:Ag, Al$, $ZnS:Cu, Al$ を用いた*。赤については、 SnO_2 などの低抵抗の母体に希土類をドーピングしてLC Lを観測した報告があるが¹⁹⁸⁾、発光強度の点で十分とは言えない。本研究では、赤色発光用として $ZnSe:Cu, Al^{**}$ を用いており、II-VI族化合物のドナー・アクセプターペア発光だけですべての原色を発光させることを試みた。

activator不純物(Ag, Cu)をドーピングした ZnS および $ZnSe$ 単結晶の低抵抗試料は、第2章で述べた方法で作製した。典型的な処理条件を表4-2にまとめて示す。すでに述べたように、Ag, Cuなどのactivatorは完全に抽出されてはならず、発光中心を残したまま低抵抗化が実現している。これらの試料を用いて、前節で述べた方法によりLC Lデバイスを作製し、その動作特性を評価した。図4-16から図4-18までに $ZnS:Ag, Al$, $ZnS:Cu, Al$, $ZnSe:Cu, Al$ に対する電流-電圧特性およびLC L発光強度-電圧特性を掲げた。電流に対する立上り電圧が約2Vと、4-2節で述べたSA発光デバイスよりも低い値が得られているが、これは個々のデバイスにより電極の形状が多少異なるため

* Al の代りにcoactivatorとして Cd を用いた試みは失敗であった。 Zn 処理の際に Cd が抜けてしまい、発光効率が落ちてしまう。

** ZnS を母体としても、Cu, InあるいはPbなどの不純物で、赤色フォトルミネッセンスが観測されているが、温度特性、発光効率などに問題があり、実用的ではない。¹⁶⁶⁾

表4-2 ZnS, ZnSe の低抵抗化とLCL特性

物質	青		緑	赤
	ZnS:Al	ZnS:Ag,Al	ZnS:Cu,Al	ZnSe:Cu,Al
activator 濃度* (atom/mole)		10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}
coactivator 濃度* (atom/mole)	飽和	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}
Zn-処理	1000°C 24hr	1000°C 25hr	1000°C 25hr	1000°C 24hr
比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	10			8-20
有効キャリア濃度 (cm^{-3})	10^{17}	$0.6 \sim 4.1 \times 10^{17}$	$0.8 \sim 4.5 \times 10^{17}$	$1 \sim 5 \times 10^{17}$
発光ピーク波長 (nm)	470	445	525	630
電流に対する立上り電圧 (V)	10	2	25	2
発光に対する立上り電圧 (V)	15	15	25	15
50Vにおける輝度 (fL)	40	20	130	4

*) 仕込み量

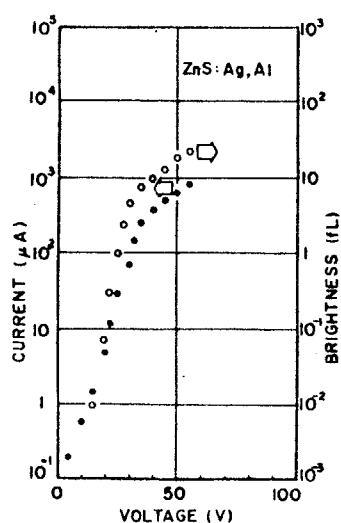


図4-16

ZnS:Ag, Al 単結晶の
電圧-電流-輝度特性.

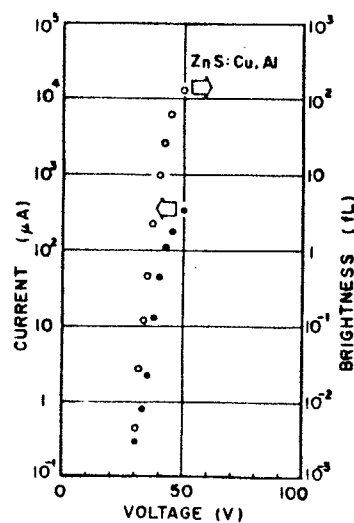


図4-17

ZnS:Cu, Al 単結晶の
電圧-電流-輝度特性.

と考えられる。印加電圧を50Vにした場合の輝度は、青、緑、赤でそれぞれ、20fL、130fL、4fLである。緑色発光のスペクトルは、標準比視感度曲線にかなり良く一致するため、高い輝度が得られているが、この関数を考慮すると、それぞれの発光量子効率は、ほぼ一定であると考えて良い。これらのLCL発光スペクトルを図4-19に示す。いずれの蛍光体もよく知られたフォトルミネッセンスと同様のスペクトルを呈し、その発光機構は、すでに確立しているCu または Ag と Al とのドナー・アクセプターペア (DAペア) 発光である。¹⁶⁾

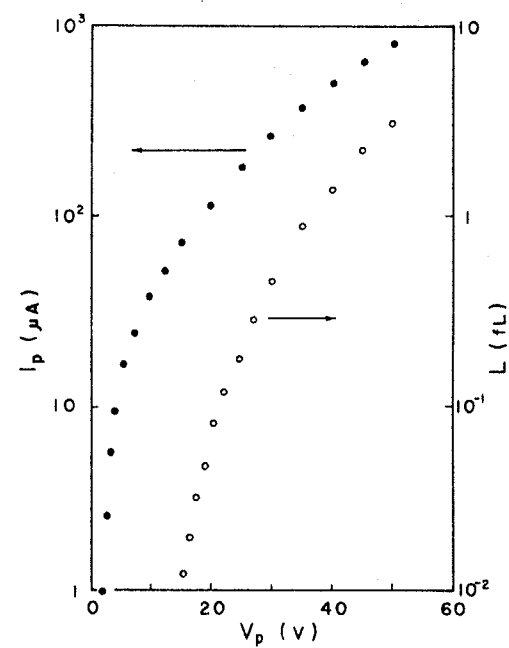


図4-18 ZnSe:Cu, Al 単結晶の電圧-電流-輝度特性.

発光スペクトルから発光色を知ることができるが、色彩の実用的な表現法は、色度座標による方法である。これは国際照明委員会 (CIE) が制定した標準比視感度曲線を持つ観測者が、特定の視角である物体の色彩を観測したものを X-Y 座標に記述するものである。測定には専用の色彩輝度計が用意されており、黄、シアン、マゼンタの三色のフィルター

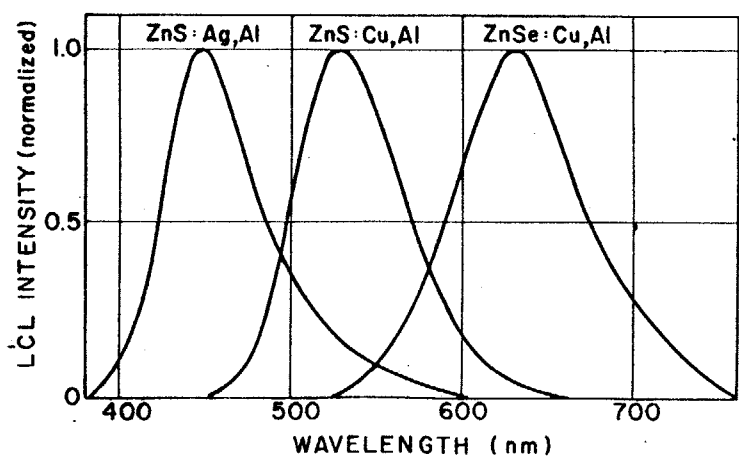


図4-19 アクセプター不純物を含む低抵抗ZnS, ZnSe単結晶によるLCLスペクトル.

を通して順次測定された輝度を用いて計算された座標値より、色彩度を知ることができる。本研究で得られたLCL蛍光体の色度座標表示を図4-20に掲げる。カラーTVのブラウン管に奥用されているP22蛍光体も合わせて示す。青色と緑色の $ZnS:Ag,Al$, $ZnS:Cu,Al$ は、P22と同一物質であるから、一致するのは当然であるが、* 赤色の $ZnSe:Cu,Al$ もP22と一致している。三原色を結んだ三角形の内部が、表現できる色彩を示している。青色については、SA発光よりAgをドーピングした蛍光体の方がはるかに色彩表現度が高いことが分かる。

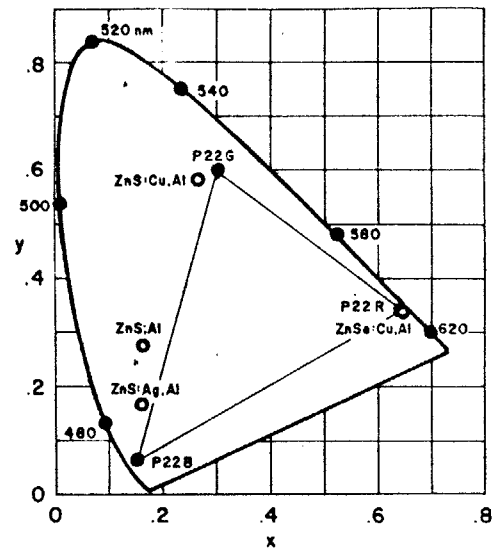


図4-20 LCL蛍光体の色度座標表示.

これらのデバイスの劣化特性を調べたところ、青色、緑色のデバイスには、ほとんど劣化が見られず安定したデータが得られるが、赤色発光の $ZnSe:Cu,Al$ に関しては著しい劣化が観測された。このデバイスでは、電圧を増加しても輝度は飽和してしまう。これらの現象は、前節で述べたオージェ分析の結果で説明することができる。すなわち、 10^{-8} Torr程度の真空度では、残留しているOやCなどの気体分子が電子線照射に伴い $ZnSe$ 表面に吸着していくものと考えられる。**

4-5 粉末蛍光体のLCL

前節までは、LCLの基礎的動作特性と試料の物性との相関を調べる目的で、単結晶の蛍光体試料を用いた結果について述べた。単結晶試料は、青色LEDに用いる試料と同様な低抵抗化処理を施したものをそのまま使えた上、電気伝

* 多少ずれているのは、青の場合、結晶型の差違によるもので、緑の場合は、P22が若干のCdSを含んでいるためである。

** 赤色発光は、 $ZnSe:Cu,Al$ のかわりに、 $CdS:Ag,Al$ を用いた方が良く考えられる。

導度，接合容量あるいは表面状態の観察などが容易に行なえる利点を持つていたためである。一方，大面積フラットパネルディスプレイという応用上の見地からは，粉末蛍光体を用いることが，構造の上でもコストの点でも不可欠であると考えられる。

低抵抗粉末蛍光体は，第2章で述べた方法により作製した。測定用装置は，図4-3(b)(c)に示したデマンタブル装置である。粉末蛍光体（粒径 $5\sim 10\mu\text{m}\phi$ ）は，ネサ板またはW基板の上に，沈降法により塗布した。エタノール中に粉末を分散させ，一昼夜かけて沈降させた後，エタノールは自然乾燥させた。水ガラスなどのバインダーは用いない。真空装置に入れた後，電子線照射に先立って，ベーキングをする。この処理が不十分であると，測定の再現性は悪く，発光も直ちに劣下してしまう。4-3節で述べたように，W-基板を直接加熱することにより，ベーキングを効果的に行なうことができる。

粉末蛍光体 $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Al}$ ， $\text{ZnS}:\text{Al}$ ， $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Al}$ ， $\text{ZnS}:\text{Mn}$ ， $\text{ZnSe}:\text{Cu}, \text{Al}$ の低抵抗化試料を用いたLCLデバイスについての電圧に対する電流，輝度の特性を，図4-21から図4-25までに示す。図4-21のAgドープZnSについては，低抵抗化処理前の試料と，基板だけの場合の特性もプロットしてある。単結晶デバイスと同様に，50V以下の電圧でLCL発光が観測されるが，最大輝度は単結晶の場合より一桁程度低くなっている。しかしながら，これらのLCL特性は，試料のベーキング処理や真空度などの条件に

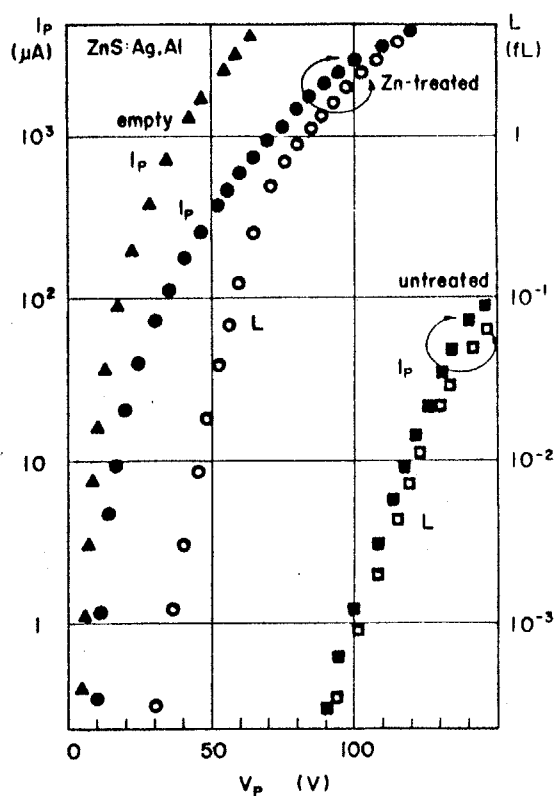


図4-21

低抵抗 $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Al}$ 粉末による
LCL, 電圧-電流-輝度特性.

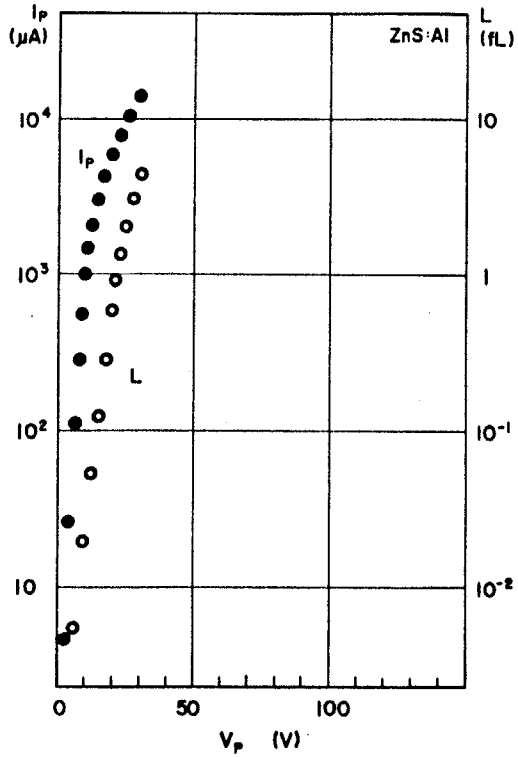


図4-22 ZnS:Alの V_p - I_p -L特性.

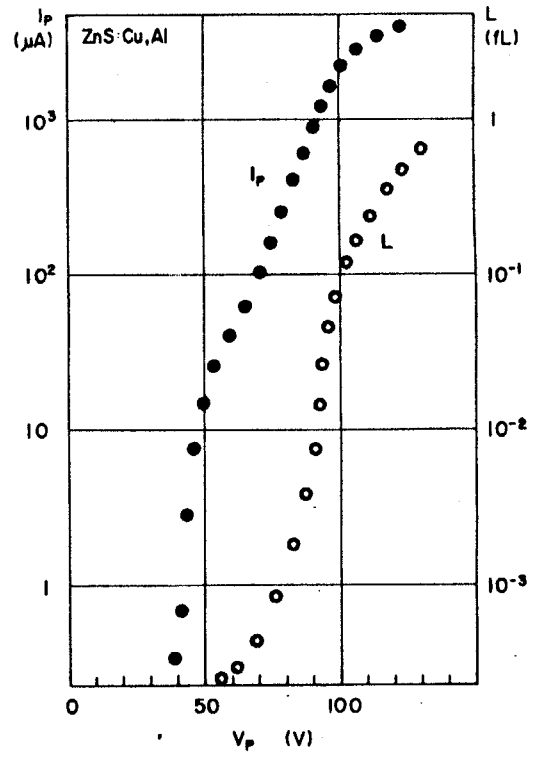


図4-23 ZnS:Cu,Alの V_p - I_p -L特性.

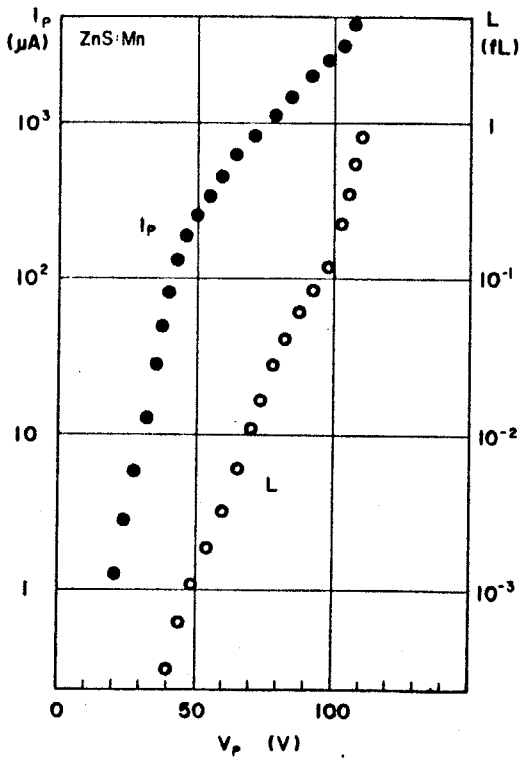


図4-24 ZnS:Mnの V_p - I_p -L特性.

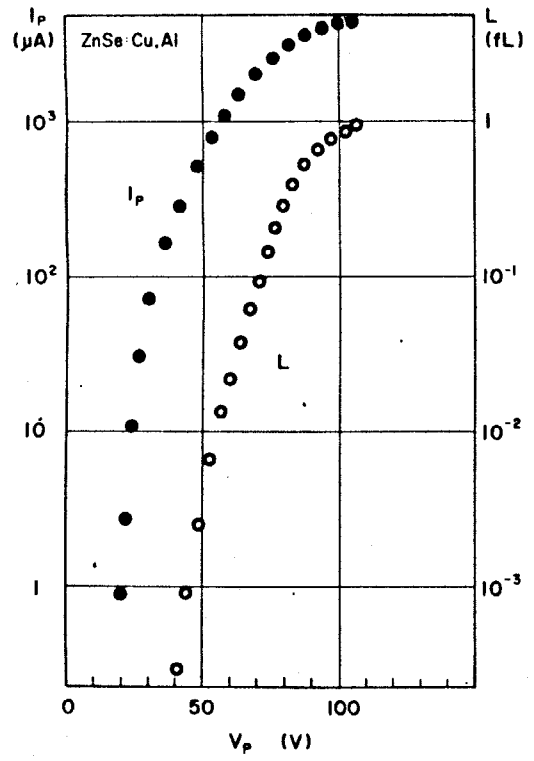


図4-25 ZnSe:Cu,Alの V_p - I_p -L特性.

大きく依存するので、これらの材料の特性をそのまま反映していると考えるべきではない。実際には、測定装置の構造により、電流が制限されていると考えられる。

粉末試料の場合には、電気伝導度等の測定が困難であり、2-5節で単結晶に対して行なったようなZn処理の効果を評価する方法は限られるが、LCL発光が観測されることから、低抵抗化の効果を確認することができる。

粉末蛍光体によるLCL発光スペクトルを図4-26に示す。粉末の場合にも単結晶からのLCL発光スペクトル(図4-8, 図4-19)と一致している。単結晶のデータがないZnS:Mnの場合もPLから予想される通りの発光を示し、これはMn原子内の遷移であることが知られている。

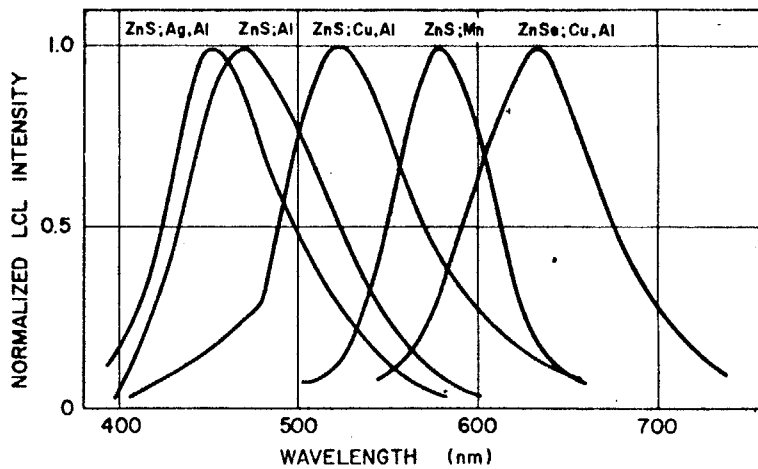


図4-26 各種粉末蛍光体によるLCLスペクトル。

4-6 総括と今後の展望

本章では、低抵抗化処理されたZnS試料が低速電子線励起により明るい発光を示すことを述べた。本章の主な成果を以下にまとめる。

- (1) 種々の発光中心となる不純物をドーピングした低抵抗ZnS単結晶について、

- 100V以下の低速電子線励起により奥用レベルの輝度をもつ発光が観測された。
- (2) 粉末蛍光体試料においても同様の低速電子線発光が観測され、短時間で効果的な低抵抗化が実現していることを明らかにした。
 - (3) LCLスペクトルをPLスペクトルと比較したところ良い一致を見たことから、発光機構は従来から良く知られているものに帰属することが分かった。また、低抵抗化処理による発光中心の抽出は起っていないことが分かった。
 - (4) LCL蛍光体で非常に重要な役割りを果たす表面状態について、オージエ電子分光法により解析を行なった。その結果、LCL特性と表面状態とは大きな相関があることがわかった。 $ZnSe$ は ZnS にくらべて酸化され易いことを明らかにした。デバイス製作に当たっては、高真空が条件であることその他に、試料のベーキングにより、表面に吸着している気体分子を十分に離脱させておく必要があることを指摘した。
 - (5) II-VI族化合物だけを用いて、バランスの良いカラー表示が行なえることを、色度図を用いて示した。

LCLの応用としては、次の用途が考えられる。

- (1) 陰極線管の低電圧化、とくに100V以下で動作する表示デバイスが作製可能である。
- (2) プラズマディスプレイパネルの高効率化 — プラズマ放電に伴って発生する紫外線と低速電子線を有効に利用する。^{(99) (200)}この方式による壁かけテレビの方が(1)の方式より実現は早いと考えられる。
- (3) 蛍光表示管の夕色化
- (4) LCL分光法 — 固体表面の研究に新しい評価手段を提供できる。

低抵抗粉末蛍光体の場合には、数字表示用などに実用化されている蛍光表示

管の製造工程にこのままの形で組み入れることが可能である。実際に、蛍光表示管のメーカーに依頼して実装試験を行なったところ、単結晶の特性をもとまわる結果が得られ、エージング試験に対しても実用化への支障がないものであることが分かった。

平面表示システムへ応用する場合には、試料表面に吸着した気体分子などにLCL特性が敏感であることに留意したシステムの設計を検討する必要があると考えられる。

第5章 接合容量分光法によるZnSの深い準位の評価

接合容量法は半導体の深い準位に関する知見を得るための有力な手段として最近注目を集めている。低抵抗化されたZnSを用いて接合容量法による測定が可能になり、非発光過程をも含めた深い準位の電子状態を議論することができるようになった。本章では、はじめに半導体の深い準位に関するパラメーターが接合容量法により測定される原理について述べた後、フォトキャパシタンス法、ならびにDLTS法の測定により得られた知見に基づいてZnSの深い準位に対して考察した結果を述べた。

5-1 序 — 接合容量分光法

半導体中における欠陥準位

格子欠陥または不純物の存在が母体物質の結合状態に擾動を加えることにより半導体禁制帯内に生じた電子エネルギー状態を欠陥準位と呼んでいる。これらの欠陥準位は、バンドに自由キャリアを供給したり、キャリアを捕獲したり、あるいは、光学的電子遷移の確率を増加させたりすることから、半導体の電氣的、光学的性質を特徴づける極めて重要な働きをする。また、これらの興味深い性質を利用した種々のデバイスが作製されている。欠陥準位は、そのイオン化エネルギーの大きさにより、浅い準位と深い準位の2つに分類して議論することができる。

(1) 浅い準位 エネルギー状態図においてバンド端近くに位置する欠陥準位を浅い準位と呼んでいる。浅い準位のイオン化エネルギーは水素原子モデル(有効質量近似)により次式で与えられる。²⁰⁾

$$E_i = \frac{m^*}{m\epsilon} \cdot \frac{13.6}{n^2} \text{ (eV)} \quad (5-1)$$

ここに m^* はキャリア有効質量, m は自由電子質量, ϵ は母体物質の比誘電率を表わす。一方, ボーア半径は同様な近似により, 次式で与えられる。

$$R = \frac{m\epsilon}{m^*} \cdot 0.53 n^2 \text{ (Å)} \quad (5-2)$$

不純物の化学種による差異 (電気陰性度の違いにより記述される) は, (5-1) 式から得られるエネルギーに較べてずっと小さい。²⁰²⁾ ドナー準位かアクセプター準位かの差違は, m^* に含まれる。しかしながら, (5-1) 式で一番大きな比重を占めているのは 2 乗の形で入っている母体半導体の比誘電率 ϵ である。物質のイオン性が強くなると, ϵ は小さくなるため, イオン化エネルギーは大きくなる。ZnS の場合, 電子, 正孔に対する有効質量をそれぞれ $0.34 m$, $0.58 m$, $\epsilon = 8.32$ ²⁰⁴⁾ とすれば, $E_D = 0.066 \text{ eV}$, $E_A = 0.112 \text{ eV}$ が得られる。この E_D の値は, 赤外吸収の測定から得られた Al ドナーの熱的深さ $E_D = 0.074 \text{ eV}$ ²⁵⁾ に近いことから, Al の場合には有効質量近似で扱える程度の浅い準位を形成していることがわかる。

浅い準位のキャリアは容易にイオン化して半導体の電気伝導に寄与する。しかも, 浅い準位を形成する不純物は母体に大きな擾動を与えないことから, 大きな溶解度を持ち, 自由キャリア濃度を広い範囲で制御することができる。

(2) 深い準位 常温でイオン化しない準位, すなわち, イオン化エネルギーが数 kT 以上の準位を深い準位と呼んでいる。イオン化エネルギーが大きいため, キャリヤは欠陥準位に局在しているが, このことは, 運動量空間で広がりをもっていることを意味している。その結果, さまざまな運動量をもつフォノンと相互作用を起し非発光再結合中心になり易いのが, 深い準位の特徴である。

深い準位はダイオードのスイッチング速度や発光素子の効率を支配する要因と

してよく知られていたが、最近では素子の劣化現象に関連して注目を浴びている。II-VI族化合物の場合、すでに第2章で指摘したように、その電気物性を支配しているのは固有欠陥であり、それは同時に発光中心にもあざかっていることから、深い準位が非常に重要な役割を果たしているということが出来る。また、アルカリハライド中の色中心の理論として発展してきた欠陥準位の研究を半導体の手法を用いて解明しようとする試みが固体物理の分野で活発に行なわれるようになってきた。

深い準位の性質は、Shockley - Read - Hall 統計により記述されるが、それに必要なパラメーターは、バンドからのエネルギー深さ、電子、正孔に対する捕獲断面積および濃度である。したがって、深い準位の研究を進める際には、まずこれらの値を測定することから始まる。

深い準位の測定法

半導体のバンドギャップ内の電子状態（とくに深い準位）の測定法には、次のようなものがある。

- (i) 光導電率の温度依存性、分光特性
- (ii) 暗電流の温度依存性、熱刺激電流
- (iii) 高温でのホール効果、光ホール効果
- (iv) 光吸収
- (v) フォトルミネッセンス、熱ルミネッセンス
- (vi) ESR, 光ESR
- (vii) 接合法

これらの測定法のうち、(i)~(vi) は絶縁性試料に対しても適用できることから、II-VI族化合物に関しても多くの研究がなされている。バンドギャップの大きいII-VI族化合物は、深い準位を介した電子遷移が可視光の領域にあり、(iv) (v)の光学的測定がさかんに行なわれてきた。また、会合中心などの複合欠陥準位の解明にはESRの研究が重要な役割をしてきた。ところが、これらの測定

法では、特に複数の準位が存在する場合、エネルギー深さを正確に測定したり、濃度を定量的に測定することは困難であった。

深い準位ではフォノンとの相互作用が強く、格子緩和の影響が大きいことにより、発光帯の幅が広くなり、かつ非発光中心になり易いことから、フォトルミネッセンス法による測定は非常に不利である。一方、接合法によれば、先に述べた深い準位の性質を記述するための知見を感度良く測定することができる。その上、pn接合、またはSchottky接合を用いるので実際の素子に近い形で深い準位の観測を行なうことができるのが大きな特長である。ZnSなどのII-VI族化合物に対しては、従来この種の測定は行なわれていなかったが、低抵抗化処理により接合の形成が可能になったことは、深い準位に関する測定手段が飛躍的に増大したことを意味している。以下、接合法による測定がどのような原理に基づき、どのような方法で行なわれるかについて述べる。

深い準位の分類

Shockley - Read - Hall 統計²⁰⁵⁾²⁰⁶⁾によれば、深い準位と伝導帯、価電子帯との相互作用は、電子の捕獲、放出、正孔の捕獲、放出の4つの素過程で表わすこと

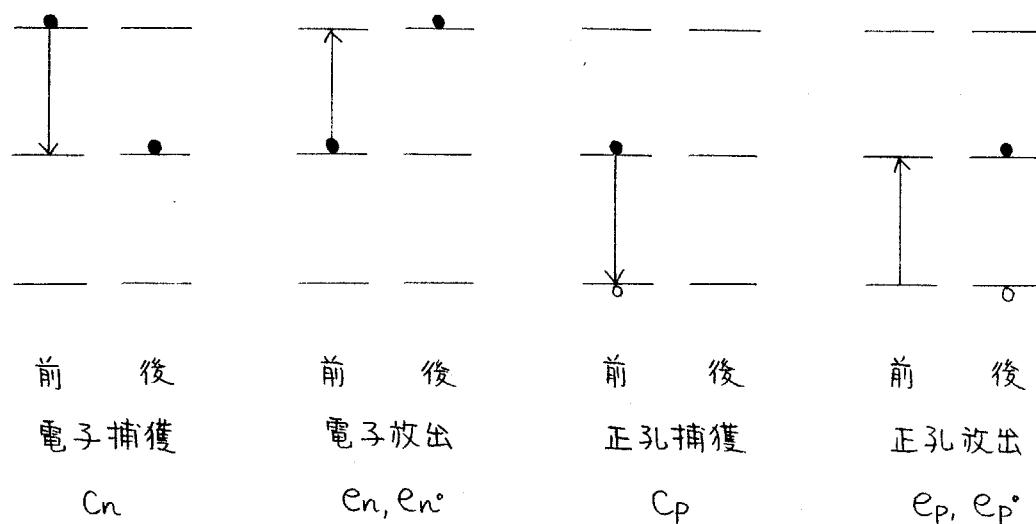


図5-1 深い準位を介した電子遷移の素過程

ができる。(図5-1) 電子, 正孔の捕獲確率を C_n, C_p , 電子, 正孔の熱放出確率を e_n, e_p , 電子, 正孔の光放出確率を e_n^*, e_p^* と書くことにする。キャリアの捕獲確率は, 中性領域に対して適用できるものであり, 一方, キャリアの熱放出確率は接合空乏層内の欠陥に対して適用できるものである。電子, 正孔トラップおよび再結合中心は次のようにキャリアの捕獲確率を用いて定義することができる。

$$(i) \text{ 電子トラップ } \quad C_n \gg C_p$$

$$(ii) \text{ 再結合中心 } \quad C_n \sim C_p$$

$$(iii) \text{ 正孔トラップ } \quad C_n \ll C_p$$

トラップと再結合中心との間には明確な区別はなく, ドーピング濃度や温度などの条件により同一の欠陥準位がトラップになったり, 再結合中心になったりする。そこで, 欠陥準位に関して固有な性質は, 電子および正孔に対する捕獲断面積, σ_n, σ_p により記述される。捕獲断面積と捕獲確率との間には次の関係が成立する。

$$C_n = \sigma_n \langle v_n \rangle n \quad (5-3)$$

$$C_p = \sigma_p \langle v_p \rangle p \quad (5-4)$$

ここに, n, p は電子, 正孔濃度を表わす。また, $\langle v_n \rangle$ は電子の平均熱速度であり,

$$\langle v_n \rangle = \sqrt{\langle v_n^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m_e^*}} \quad (5-5)$$

で与えられる。正孔に対しても同様である。空乏層内では, $n \approx p \approx 0$ であるので, C_n, C_p に基づいて議論することはできなくなる。また再結合はおこらなくなるので, 接合容量法で測定される欠陥準位は通常“トラップ”と呼ばれる。

空乏層内の欠陥準位は熱放出確率で記述することが出来る。 e_n と e_p の大きさの比較から、電子トラップ($e_n \gg e_p$)、正孔トラップ($e_p \gg e_n$)の2種類に分けられるが、接合容量法において便利なのは、多数キャリアトラップ($e_{maj} \gg e_{min}$)と少数キャリアトラップ($e_{min} \gg e_{maj}$)とに分類することである*。

熱放出確率 e_n は詳細平衡の原理より次式で与えられる。

$$e_n = \frac{g_n \langle V_n \rangle N_c}{g} \exp(-\Delta E/kT) \quad (5-6)$$

ここに、 N_c は伝導帯の有効状態密度、 ΔE はトラップ深さ、 g は縮退度を表わす。

トラップにおける電子、正孔の分布を支配するレート方程式は、図5-1の記号を用いて、

$$\frac{dN}{dt} = (C_n + e_p + e_p^o)(N_T - N) - (C_p + e_n + e_n^o)N \quad (5-7)$$

で与えられる。ここに N_T は全トラップ濃度、 N は電子により満たされているトラップの濃度である。

フォトキャパシタンス法の解析には、 e_n^o 、 e_p^o が大きな比重を占める。一方、熱的な放出や捕獲を考える場合、6つの素過程のうち1つだけが支配的であることが多く、(5-7)式は単純化される。例えば、始め空のトラップに電子がトラップされる過程は C_n だけで記述できるので、(5-7)式の解は、

$$N(t) = N_T (1 - e^{-C_n t}) \quad (5-8)$$

という形になる。また、満たされたトラップから放出される過程は次のように表わされる。

$$N(t) = N_T e^{-e_n t} \quad (5-9)$$

* n型半導体では電子トラップが多数キャリアトラップになり、正孔トラップが少数キャリアトラップである。

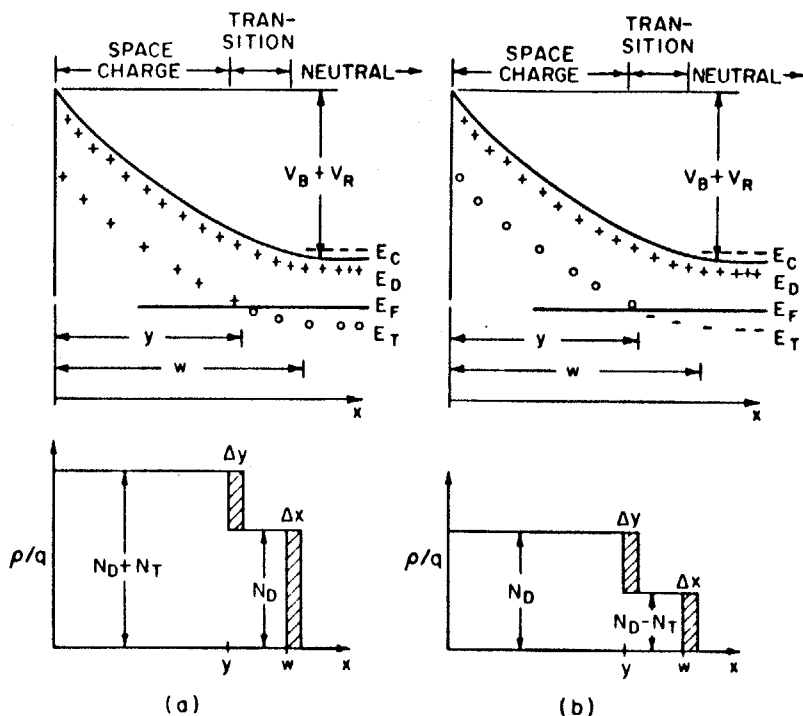


図5-2

逆バイアスされた金属-n型半導体接合に一つの深いトラップ準位が存在する場合の電子構造。

- (a) ドナートラップ°
- (b) アクセプタートラップ°

半導体接合における深い準位

半導体接合を逆バイアスした状態は可動な自由キャリアの空乏した層であり、イオン化した不純物による空間電荷の占める領域である*。n型半導体の場合、正の空間電荷が形成されるが、一種類の深い準位が存在するときは、図5-2のような電子構造になる。遷移領域 ($y < x < w$) では生成-再結合過程が活発に起り平衡状態を形成している。空間電荷領域 ($x < y$) では可動キャリアは完全に空乏しており、準位への電子の分布はキャリア放出過程だけで制御される。中性領域 ($x > w$) では、イオン化した不純物による空間電荷は自由キャリアにより完全に補償されている。空間電荷の様子は図5-2に示したようにステップ関数で近似することができる。²⁰⁾

接合容量の測定

容量の測定は、小信号交流電圧 ΔV_{osc} が重畳されたある一定の電圧 V のもとで行なわれるが、その間、空乏層幅 W は一定であると考えてよい。接合容量(

*) ここでは金属-n型半導体の Schottky 接合を与える。

$C = \Delta Q / \Delta V$) は, ΔV_{osc} により誘起された電流を測定することによって得る。

ΔV_{osc} が加わると, 図5-2で w の位置の自由キャリアはただちに掃き出されてしまう。 y の位置では, 電子はトラップから伝導帯へ放出された後, 電場により掃き出される。

ΔV_{osc} の周波数が遅いとき, y の位置のトラップ N_T のキャリアを捕獲したり放出したりする過程は ΔV_{osc} の変化に追従することができる。アクセプター的なトラップの場合(図5-2(b)), w における $N_D - N_T$ と y における N_D が両方ともたがわずかわることになり, 容量は主として N_D を反映する。この条件は, $e_n > \omega(\Delta V_{osc})$ で与えられる。ただし, $\omega(\Delta V_{osc})$ は測定周波数, e_n は(5-6)式で与えられるトラップ E_T からの電子の熱放出確率である。

一方, 測定周波数が十分に大きく, $\omega(\Delta V_{osc}) > e_n$ であるとき, w におけるトラップされていない電荷だけが追従することになるので, 容量は $N_D - N_T$ を反映することになる。

接合容量の過渡特性

空間電荷領域における電子遷移はすべて放出過程によるので, 十分に逆バイアスされて, 空間電荷領域が遷移領域よりずっと大きな体積を占めるようにすれば, 接合容量の過渡応答は(5-6)式により記述することができるようになる。キャリアの分布は, 図5-3に示したように接合印加電圧にパルスを重ねさせることにより行なう。

始状態(図5-3①)では, 逆バイアスが印加されており, トラップは空である。“多数キャリアパルス”(バイアスを零に戻すパルス)により, 空乏層は瞬間的に押しつぶされ, トラップには多数キャリアが分布する。(図5-3②) パルスが OFF になり, 再び逆バイアス状態に戻った時, 空間電荷層には多数キャリアがトラップされているため, 接合容量は始めより減少している。(図5-3③) トラップされていた電荷は順次伝導帯へ励起され, 接合ポテンシャルにより空間電荷領域から掃き出されていき, 接合容量は元の状態に戻っていく。(図5-3④)

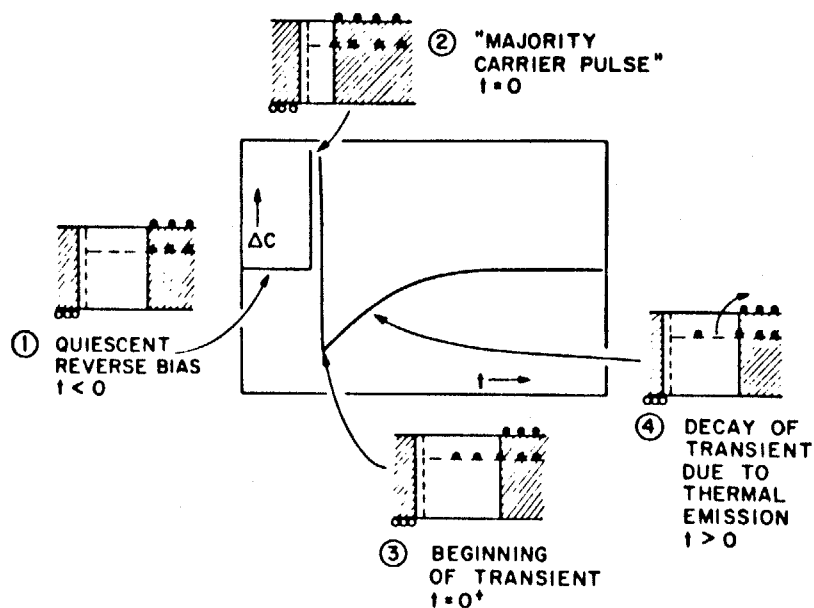


図5-3 多数キャリアトラップの存在による容量の過渡変化。挿入図(①~④)は各時点でのトラップの帯電状態と空乏層幅を表わす。

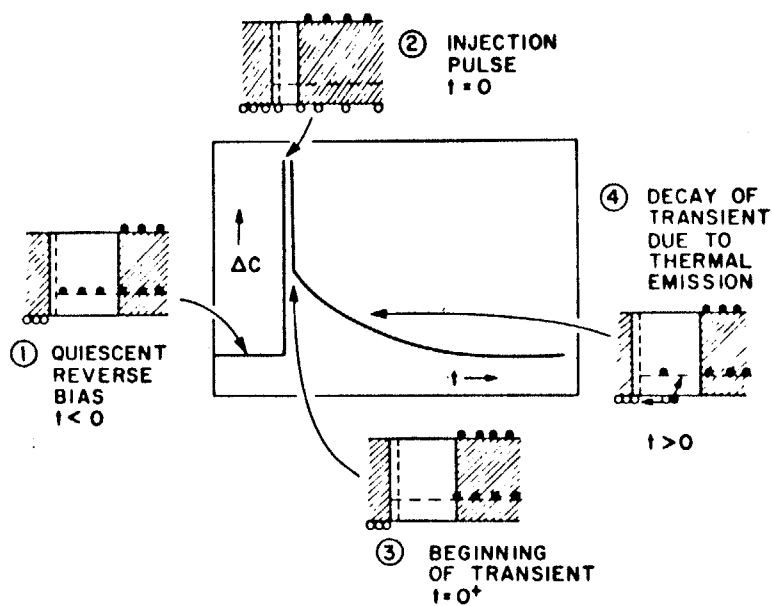


図5-4 少数キャリアトラップの存在による容量の過渡変化。挿入図(①~④)は各時点でのトラップの帯電状態と空乏層幅を表わす。

“注入パルス”を用いると、少数キャリアトラップを観測することができる。(図5-4) p-n接合の場合は、順方向電圧パルスを加えることにより少数キャリアの注入を行うが、Schottky接合の場合には光パルス($h\nu > E_g$)を用いる。注入パルスの場合には、少数キャリアトラップと同時に多数キャリアトラップをも分布させてしまうことに注意する必要がある。

パルスによって満たされた準位は、バンドへ移るために十分なエネルギーが熱または光により与えられたとき、始状態に戻ることができる。図5-3あるいは図5-4の④の部分で示された過渡変化における時定数は、(5-6)式の τ_n を与える。また、低温における光励起スペクトルのしきい値エネルギーは、光学的深さを与える。これらの接合容量を用いる測定の優れている点は、複数の欠陥準位が存在する場合でも、各々の準位は個々の深さ、捕獲断面積、光吸収断面積をもつので、それぞれを独立に測定できることである。

接合容量法による欠陥準位の諸パラメータの測定

(i) 捕獲断面積

$\Delta C \ll C$ の場合、多数キャリアパルスまたは注入パルスの印加されている間に、キャリアの捕獲は(5-8)式に従って指数関数的にすすむ。そこで、パルス幅を変化させて、接合容量を測定すれば、 $\log(C_\infty - C(\tau))$ 対 τ のプロットの傾きから、捕獲確率 C_n , C_p を得る。ただし、 τ はパルス幅を、 C_∞ は τ が十分に大きい場合の容量を表わす。零バイアスパルスの場合、(5-3)(5-4)式から直ちに σ_n , σ_p が求まる。少数キャリアトラップの場合、注入パルスを印加した時の少数キャリア濃度を知る必要があり、かなり複雑になる。

(ii) トラップ濃度

$\Delta C \ll C$ で、空間的に一様なドーピングが行なわれている場合、n型物質において、トラップを完全に満たした際の容量変化を ΔC とすると、濃度 N_T は、次式で与えられる。

$$N_T \approx 2(N_D - N_A) \frac{\Delta C}{C}$$

(5-10)

(iii) トラップ深さ

熱放出確率 e_n の測定から、トラップのエネルギー深さを求めるには、温度を変えて e_n を測定し、Arrhenius プロット ($\log e_n$ 対 $1/T$) の傾きから、活性化エネルギーを見積るようによればよい。しかし、この方法で得られる熱的深さは、(5-6) 式の ΔE あるいはフォトキャパシタンス法において励起光のしきい値エネルギーから求まる光学的深さとは必ずしも一致しない。

Arrhenius プロットの傾きから得た活性化エネルギーから (5-6) 式の ΔE を求めるためには、(5-6) 式の前置因子 ($\sigma_n \langle V_n \rangle N_c$) の温度依存性を補正する必要がある。このうち、 $\langle V_n \rangle N_c$ は T^2 に依存することが知られており、Arrhenius プロットの中点の温度を T とするとき、 $2kT$ を測定された活性化エネルギーから差引くことにより補正を行なうことができる。しかしながら、 σ の温度依存性についてあまり良く知られておらず、これまでは無視されてきた。温度依存性を与えるような σ の機構としては、カスケード過程と多フォノン放出 (MPE*) 過程とが知られている。カスケード過程は、²⁰²⁾ クーロンポテンシャルをもつ準位の励起状態による捕獲であり、低温で顕著になる。一方、MPE は室温以上の高温で支配的になる捕獲過程であり、²⁰⁹⁾²⁰⁹⁾ 次のような温度依存性をもつ。

$$\sigma = \sigma_\infty \exp(-E_\infty/kT) \quad (5-11)$$

GaAs や GaP 中の電子捕獲には、MPE モデルで説明できるような特性が多く見いだされている。

次に、熱放出確率 e_n の測定から求まるトラップ深さ E_{th} と、光学的測定から得られる深さ E_{op} との関係を考える。熱力学的な考察に依れば、 E_{th} がエンタルピー H に相当するのに対し、 E_{op} は自由エネルギー G を与える。両者の間には $H = G + TS$ の関係式が成り立ち、 $T=0$ で $E_{th} = E_{op}$ になる。しかし、

*) Multi Phonon Emission

熱力学の問題を別にしても、局在格子緩和による Stokes shift のため、 E_{th} と E_{op} とは大きな差を生じる。零フォノン線が測定できるとしたら、それは(5-6)式の ΔE に相当するものである。格子緩和が大きくない場合、低温におけるフォトキャパシタンスのしきい値エネルギーは零フォノン線を与える。²¹⁰⁾

以上、半導体接合の空気層内における電子遷移を観測することにより深い準位に関する諸パラメーターを決定する方法について述べてきた。実際の測定法には、接合容量法の他に、空間電荷層の電荷の変化を電流としてとらえる接合電流法もあり、また、外部から光を照射することにより空気層中のトラップを充放電させるフォトキャパシタンス (PHCAP^{*}) 法²¹¹⁾、フォトカレント (PHC^{**}) 法²¹²⁾、あるいは温度を変化させ電荷の充放電を見る熱刺激容量 (TSCAP^{***}) 法²¹³⁾、熱刺激電流 (TSC^{****}) 法^{214) 215)} などがある。また、接合容量の過渡応答を測定する DLTS 法^{***** 216)} は複数のトラップが存在する場合でも、独立に濃度、捕獲断面積、エネルギー深さなどを精度良く測定できる画期的な方法である。本研究では、 n -ZnS の Schottky 接合を試料として、PHCAP 法(5-2 節)、DLTS 法(5-3 節)の測定を行なった。

5-2 フォトキャパシタンス法による測定

接合容量が光に対して変化することは、すでに 1966 年に Williams²¹⁷⁾ により見出されていたが、単色光のエネルギーを掃引してトラップ準位の観測をしたのは Furukawa²¹⁸⁾ が最初である。その後、Sah²¹⁹⁾ のグループが Si に対してこの方法を適用し、Kukimoto ら^{219) - 221)} は GaP 中の Oドナーについて測定し詳細な検討を行なっている。PHCAP 法は、トラップ準位の ①濃度、②エネルギー深さ、③キャリア捕獲断面積、④キャリアの熱放出確率の他に⑤光吸収断面積のスペクトル

*) Photocapacitance

**) Photo Current

***) Thermally Stimulated Capacitance

****) Thermally Stimulated Current

*****) Deep Level Transient Spectroscopy

などの光学的性質を測定することができるため、とくに発光素子材料あるいは発光素子そのものの評価を行なうのに適した方法である。

実験方法

図5-5は、金属-n型半導体接合に対するPHCAP測定において、電圧パルスによるトラップへの充電、光照射によるトラップの放電過程にともなう電子構造の変化と、接合容量の応答を示したものである。逆バイアスされた接合はある厚さの空間電荷層を形成する。試料は十分に冷却して*、測定しようとする準位の電子に対する熱放出確率 e_n が無視できるようにする。5Vの順方向電圧パルスにより、トラップは電子により満たされる。トラップが完全に満たされたところで逆バイアスに戻す(-15V)。トラップされている電子により、イオン化ドナーの正電荷は補償されるので、空乏層幅は初期値より広がっており、その分だけ接合容量の値は小さくなっている。比較的浅いトラップからの熱放出により、容量はやや増加するが、やがて定常値に落ち着く。

分光器を通したW-ランプの光を長波長側(1.1 μm)からゆっくりと掃引しながら、接合容量を連続して測定する。 $h\nu_1$ の波長ではそのエネルギーに相当する

深さのトラップからの電子放出がはじまり、容量は増加しはじめる。

$h\nu_2 = E_g - h\nu_1$ の波長になると、価電子帯電子がトラップに励起される(正孔の放出)ようになり、電子の放出との競合によりやがてある定常値に落ちつく。 $h\nu_3$ のエネルギーになると、別の準位からの電子の放出がはじまり、容量は再び増加する。このように、低エネルギー側より単色光を掃引した時

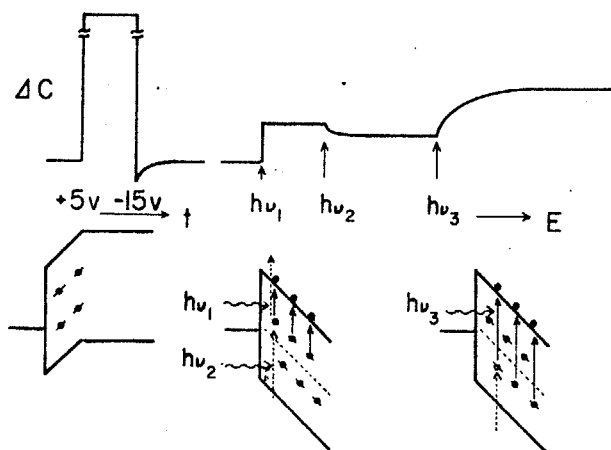


図5-5 PHCAPの測定法。

*) 本研究では室温で測定を行なった。

の容量変化のスペクトルから、トラップの深さが求まり、容量の高さから濃度を
得る。更に適当な波長の光を ON, OFF して、光照射時間に対する容量変化の
測定を行えば、光吸収断面積を知ることができる。

試料は第2章で述べた方法により低抵抗化された $ZnS:Al$ 単結晶を母体と
して、Au電極(面積約 0.7 mm^2)を真空蒸着した Schottky 接合である。Au電
極の厚さは 3000 \AA 程度であり光は通さない。したがって、励起光は電極の周
囲や結晶の側面からまわり込む構造であるが、 ZnS は無色透明であり、測定し
ている波長範囲では問題にならない。

励起光源には 250 W のハロゲン-Wランプを 250 mm 回析格子分光器により
単色化して用いた。光源と回析格子にはそれぞれ個有の分光特性があるが、試
料に当たる光の強度(フォトン数)を波長に対して平坦になるように工夫した。
すなわち、試料に入る光の一部をハーフミラーで分岐し、その強度を検出する。
その信号の強さに応じて、光源の出力を調節するように帰還をかける回路と装
置を用意した。²²⁾ 光の検出器には Si 太陽電池を用いるが、これは分光特性を
もっている。これを補償するために、プログラム式温度設定器を改造して Si
太陽電池の分光特性に対応した電圧信号が時間の関数として発生するようにし、
これを分光器の波長掃引と同期させた。光強度に対して線型に応答する現象を
測定する場合、励起光強度の分光特性の補正は測定後に行なうことができるが、
線型でない場合には、その方法をとることはできない。光源の分光強度特性を
平坦にする装置を用いることにより、従来 point-by-point で測定していた
光吸収断面積のスペクトルを一回の波長掃引で測定できるようになった。

接合容量の測定には Boonton 72A型の容量ブリッジを用いた。PHCの測定の
際には、容量ブリッジのかわりに、東亜電波製の pA メーターを接続した。

PHCAPスペクトル

図5-6には、逆バイアスされた $Au-n-ZnS:Al$ 接合における PHCAP
スペクトルの代表例を示す。接合容量の立上りは、 1.4 eV 付近と 2.6 eV に観測

された。3.3eV以上で容量が下がっているのは、光子数を一定にする制御の範囲を越え光源の強度が弱くなるためである。

同じスペクトルを図5-7のように対数目盛でプロットすると、容量の変化が明瞭になる。縦軸には、(5-10)式より求めたトラップ濃度を示す。ここで注意を要するのは、(5-10)式より求まる濃度は、始めトラップを完全に電子が満しており、その電子がすべて放出され

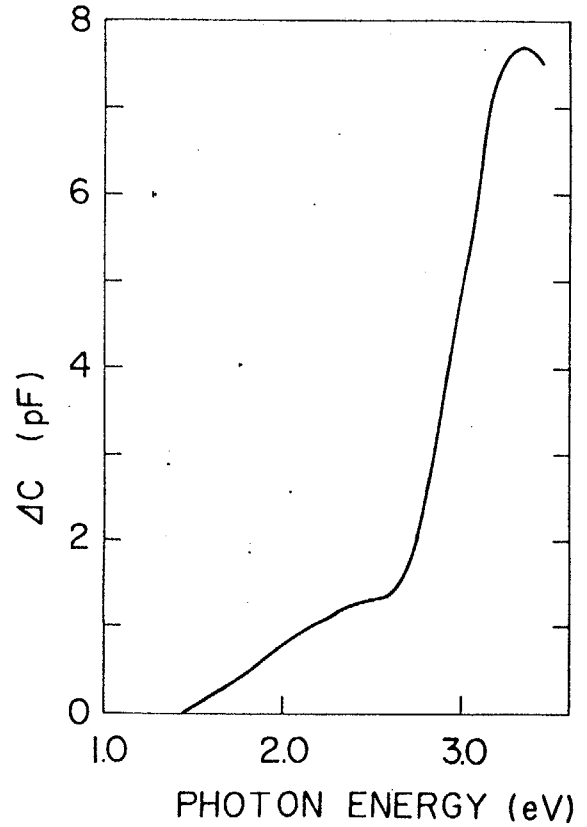


図5-6 Au-ZnS:Al 接合による室温におけるPHCAPスペクトル。

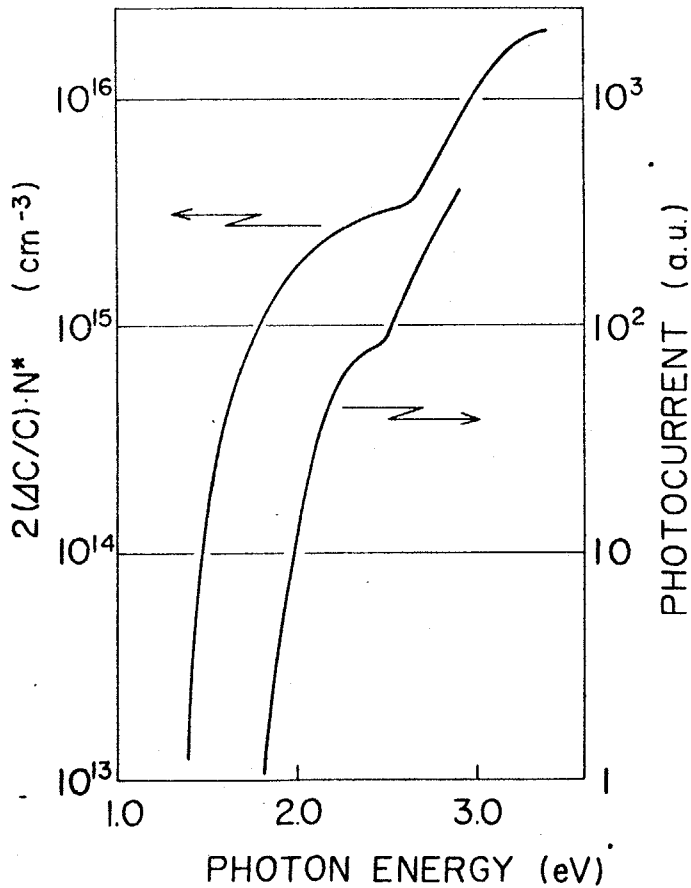


図5-7 対数目盛にプロットしたAu-ZnS:Al 接合によるPHCAPスペクトルおよびPHCスペクトル。

た場合にのみ正しいということである。実際には、 $h\nu > E_g/2$ では必ず電子の放出と捕獲とが競合しており、トラップにおける分布の割合はある定常値におさまっている筈であり、それは光の強さにも依存する。しかし、PHCAPスペクトルの形状、試料間で比較する相対濃度には影響を与えないと考えることができる。

図5-7にはPHCのスペクトルも併せて示す。1.8eVの立上りはAu-ZnSの障壁高さに対応し、2.5eVの立上りはPHCAPにおける2.6eVの準位と関係があるものと考えられる。

PHCAPとPHCとを比較する際には、それぞれの測定の対象が異なることに留意する必要がある。PHCの場合には、逆バイアスが加わっていないので、空間電荷領域は十分に到達してはおらず、遷移領域(図5-2)での電子遷移に基づくものである。また、接合容量法のように、電荷の動きが電子によるものか、正孔によるものかの区別をつけることは出来ない。PHCやTSCなど接合電流を測定する方法の利点は、電荷の動きを直接検出できることである。光または熱により誘起された電流増加分を時間積分すればトラップされていた電荷の総量がわかり、接合容量法の場合のように(5-10)式を使って濃度を求める必要はない。また、PHCは高抵抗試料に対しても適用することができるが、pA程度の微小電流を測定しなければならず、1/4ノイズや素子DC漏洩電流の影響を受け易いため、感度を上げることはできず、測定に時間がかかり、得られた結果の解析が難しいという欠点がある。

有効キャリア濃度とトラップ濃度との相関

有効キャリア濃度($N^* = N_D - N_A$)の異なるいくつかの試料について測定したPHCAPスペクトルを図5-8に示す。どの試料からも、1.2~1.4eVの立上りと、2.6eV付近での立上りからなる2種類のトラップが観測された。2.6eVの準位は、Zn空孔が関与した、自由キャリアの補償に係っているアクセプターと考えることができる。有効キャリア濃度の高い試料ほど、アクセプター濃度($N_A \cong 2(4\%)N^*$)

も増加している。

図5-9には、縦軸に N_A/N_D を、横軸に $N_D - N_A$ をプロットしたものを示す。 N_A/N_D は電荷補償比と考えることができる。有効キャリア濃度と電荷補償比の間には明らかに負の相関が見られる。このことから、Zn処理を進めると、 N_A の増加は押えられる一方、 N_D が増加するため、低抵抗化が実現していることが分かる。²⁹³⁾

2.6 eV のトラップ準位の原因については、現段階で結論を出すことはできない。しかし、図5-9に示すように有効キャリア濃度との明らかな相関が見られることから、Zn空孔 (V_{Zn}) または、($V_{Zn} - Al$) の複合欠陥、あるいはそれ

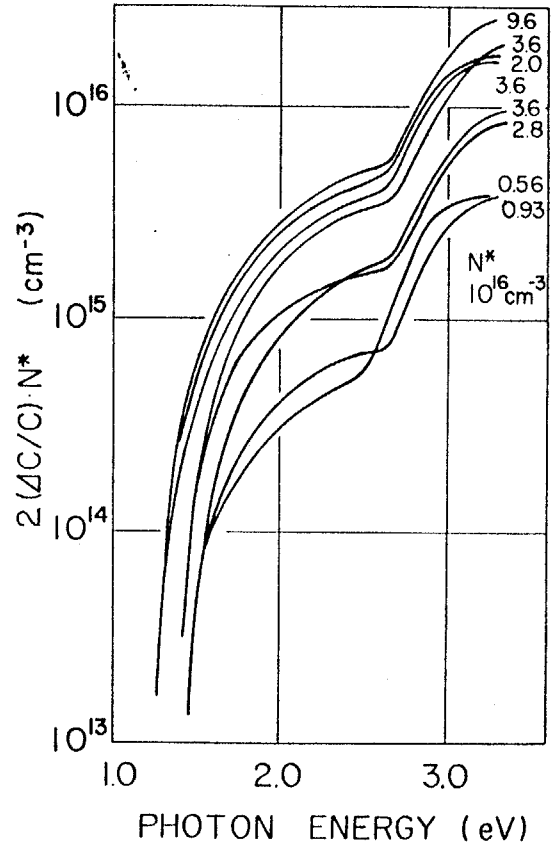


図5-8 PHCAPスペクトルの有効キャリア濃度に対する変化。

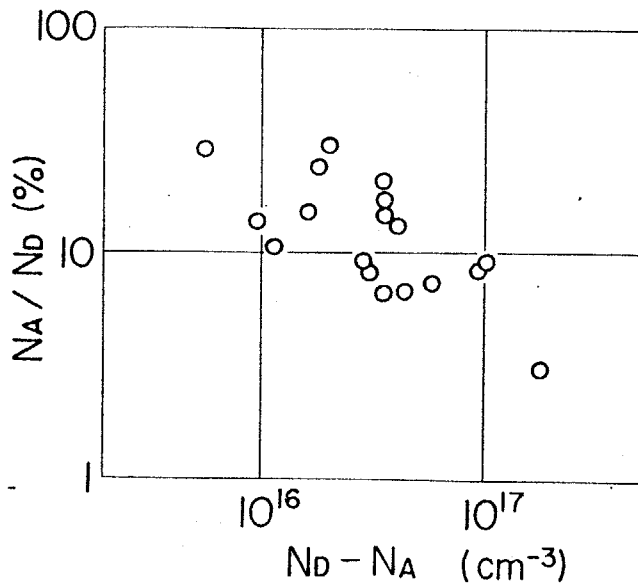


図5-9 有効キャリア濃度 ($N_D - N_A$) と電荷補償比 (N_A/N_D) との相関。

らのイオン化した準位と考えることができる。Cuによるアクセプター準位も1.2eVであることが報告されており、²²⁴⁾伝導帯から測ったトラップ深さは2.6eV程度になるが、Cu不純物による緑色発光強度と2.6eVのトラップ濃度との相関は見いだされないことから、Cuの可能性は除外することができる。

トラップ準位の濃度プロファイル

実際の接合では空気層内のトラップの分布は一様ではない。Kukimotoら²²⁵⁾はGaPの0ドナーに対して逆バイアスを変化させてPHCAPを測定することにより接合面に対して垂直方向の濃度プロファイルを求めている。

本研究においても、同様な方法でZnS中のトラップ濃度の分布を測定した。(図5-10) 1.4eVと2.6eVのトラップ準位に対して、それぞれ2.0eV、3.0eVの励起光を用いた。横軸にプロットした接合からの距離は、接合容量-電圧特性から求めた。距離が大きくなるに従って、トラップ濃度(特に2.6eVのアクセプター準位)が増加していることは、表面と内部とでは電荷補償比が異なることを示していると考えられるが、その原因を解明するためには、より詳細な実験の蓄積が必要である。

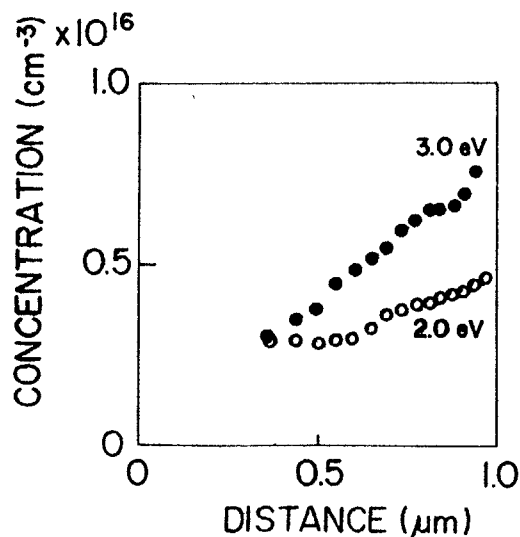


図5-10 ZnS中のトラップ濃度分布。

5-3 DLTS法による測定

DLTS法は、²¹⁶⁾半導体の深い準位に関する測定法としては従来のどの方法よ

りも、感度よく、短時間で測定が行なえて、データの解析が容易であり、複数の準位が共存する場合にもスペクトロスコピックに分離して測定できるという特長を備えている。各々のトラップは、温度の関数として描かれた曲線上のピークを形成する。ピークの高さはトラップ濃度を表わし、ピークの符号は少数キャリアトラップか多数キャリアトラップかを弁別する。ピーク的位置はトラップの熱放出過程を反映している。本研究ではこれらの測定により、 ZnS の深いトラップ準位の熱放出確率、深さ、濃度および捕獲確率などを求めた。²²⁵⁾

rate window

図5-3, 図5-4に示した方法によりパルスを用いてトラップにキャリアを満たしてから、逆バイアス状態に戻した後、トラップされていたキャリアは熱放出確率 e_n, e_p の割合でバンドに励起され、それに併い容量信号も始状態に戻ろうとする。 e_n, e_p は(5-6)式で与えられるが、 e_n, e_p と温度との関係を rate window の考え方で測定する方法がDLTS法である。

rate window の概念は図5-11に表わされている。²¹⁶⁾ あらかじめ設定された rate window 内の時定数をもつ信号が入ったときにだけ応答するような信号処理系を用いる。逆バイアスされた接合で、容量の過渡的变化を繰り返して測定しながら試料の温度をゆくり掃引すると(従って e_n を変える), e_n が rate window の中を通過するような温度 T_m において、温度-出力曲線にピークを生じる。これをDLTSスペクトルと呼ぶ。図5-11は、2種類のトラップが存在する場合の典型的な Arrhenius プロットである。設定

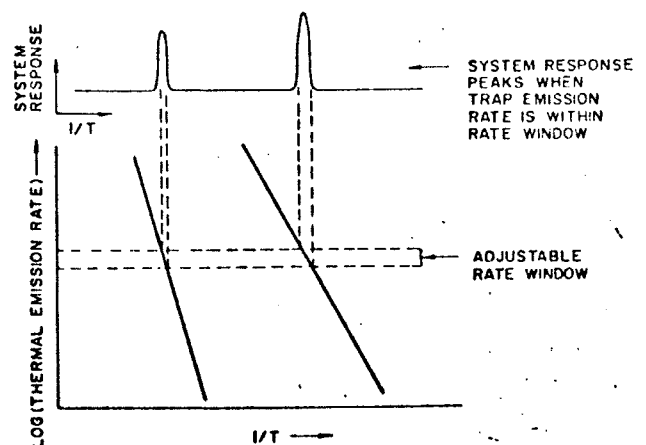


図5-11 rate window の概念。

された rate window の範囲内だけで系が応答しピークを形成することにより、2種類のトラップを温度の関数として分離できることを示している。

実際に rate window を設定して、DLTS を測定する際には、2つのサンプリングゲートを持つ信号処理系を用いる。図5-12は、少数キャリアトラップの場合の温度に対する容量過渡特性のふるまいを左側に示したものである。容量の過渡的信号は、 t_1 , t_2 にゲートを設定されたボックスカー積分器に供給され、 t_1 , t_2 における容量の差 $C(t_1) - C(t_2)$ を測定すると、低温

では時定数が大きく、高温では時定数が小さいので、いずれの場合においても $C(t_1) - C(t_2) = 0$ であるが、ある温度 T_m で設定された rate window に対応する時定数になり、 $C(t_1) - C(t_2)$ は最大値をとる。 t_1 , t_2 を変えて rate window * と T_m との関係を探ることによりトラップ深さを求めることができる。

DLTS測定による深い準位に関する諸パラメーターの決定

5-1節では、接合容量法を用いて深い準位に関する諸パラメーターが測定される原理について述べた。ここではDLTS測定から、トラップ深さ、濃度、捕獲断面積を求める方法を具体的に述べる。

はじめに、 $(C(t_1) - C(t_2))$ 対 T の曲線で最大値を与える時定数とゲート位置 t_1 , t_2 との関係を探る。(5-9)式より、時間 t_1 , t_2 においてトラップに存在す

る t_1 , t_2 の組合せで決まる rate window の設定範囲は、容量の測定系によるが、本研究室で作製された RFブリッジでは 10^4sec^{-1} まで可能である。市販のCメーターでは応答が制限されてしまい、 10^2sec^{-1} 程度である。原理的に下限は存在しないが、實際上測定に長時間を要しないためには 1sec^{-1} 程度が限界である。

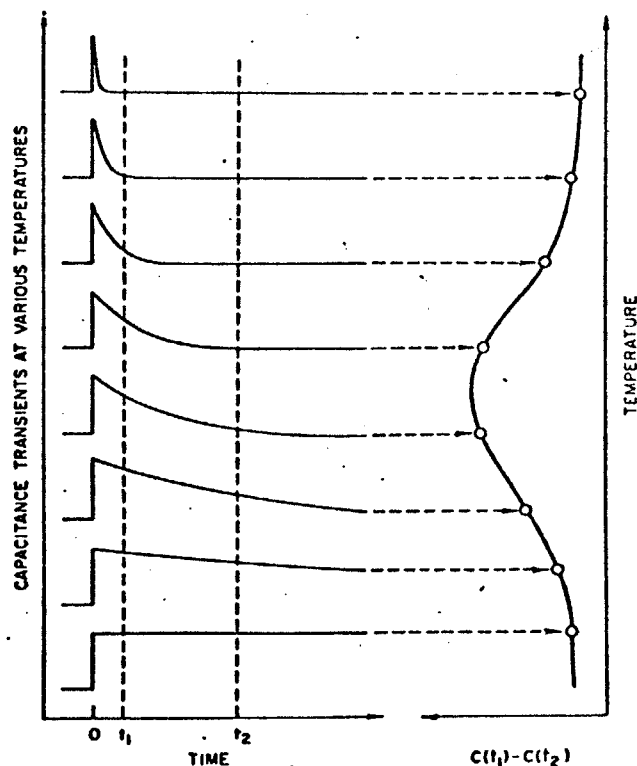


図5-12 ボックスカー積分器を使用する場合のDLTS測定法。
 t_1 , t_2 でサンプリングした容量の差を右側に温度の関数として描く。

る電子数の差は,

$$N(t_1) - N(t_2) = N_T (e^{-ent_1} - e^{-ent_2}) \quad (5-12)$$

と表わすことができる。一方, (5-10)式は一般的に

$$\frac{\Delta C}{C} = -\frac{\Delta W}{W} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta N}{N^*} \quad (5-13)$$

と書くことができるので, $\{C(t_1) - C(t_2)\} \ll C$ のとき,

$$C(t_1) - C(t_2) = -\frac{C}{2N^*} (N(t_1) - N(t_2)) \quad (5-14)$$

が成立する。この式を温度 T で微分して, (5-12)式を用いると次式を得る。

$$\frac{d}{dT} \{C(t_1) - C(t_2)\} = \frac{C}{2N^*} N_T (t_1 e^{-ent_1} - t_2 e^{-ent_2}) \frac{den}{dT} \quad (5-15)$$

$\{C(t_1) - C(t_2)\}$ 対 T の曲線がピークを形成する温度 T_m では, 左辺 = 0 であり, (5-6)式より $den/dT > 0$ であるので

$$t_1 e^{-ent_1} - t_2 e^{-ent_2} = 0 \quad (5-16)$$

が成立する。この式を e_n について書き直すと

$$e_n(T=T_m) = \frac{\ln(t_1/t_2)}{t_1 - t_2} = \tau_m^{-1} \quad (5-17)$$

が得られる。 τ_m^{-1} が rate window の定義である。この式は, T_m における e_n が, t_1, t_2 によって与えられ, 図5-11の Arrhenius プロットを描くことができ

ることを示している。実際の手順としては、DLTS曲線の最大値から温度 T_m を読み、(5-17)式より τ_m^{-1} を計算して $\log e_n$ 対 $1000/T$ のグラフにプロットする。 t_1 と t_2 の組合せを変えてDLTS曲線を描かせることにより別の T_m と τ_m^{-1} によるプロットを得る。こうして得られたプロットを結んだ直線の傾きがトラップの活性化エネルギー ΔE_{meas} を与える。5-1節で議論したように、(5-6)式の前置因子 $(\sigma_n \langle v_n \rangle N_c)$ の温度依存性を考慮すると、 ΔE_{meas} と ΔE との関係は次式で与えられる。

$$\Delta E_{meas} = \Delta E + E_\infty + 2kT \quad (5-18)$$

ここに、 E_∞ は σ_n の温度依存性に多フォノン放出過程を仮定した場合(5-11)式より得られる。一般に接合法により測定可能なトラップ深さの下限は、自由キャリアを供給している浅い準位に相当するエネルギーになる。というのは、浅い準位にキャリアが凍結してしまうと、接合は絶縁体と同じ状態になり、準位への電子の授受を電氣的に観測することは不可能になるからである。 ΔE が大きいと高温に T_m が現われるようになるので、測定可能なトラップ深さの上限は、試料が耐えられる温度で決まる。rate window や捕獲断面積にも依るが一般的には1.5eV程度が限界である。

トラップ濃度は、DLTS曲線のピークの高さより求めることができる。すなわち、(5-12)(5-14)式より次式で与えられる。

$$N_T = \frac{2N^*}{C} \left| \frac{C(t_1) - C(t_2)}{e^{-t_1/\tau_m} - e^{-t_2/\tau_m}} \right| \quad (5-19)$$

この式は、注入パルスまたは多数キャリアパルスが十分に大きい高さと同時間幅を持ちトラップを完全に満たしている場合に限り有効である。この条件に合致していることを確かめるため、パルスの大きさを変えてDLTS測定をくり返し行

ない、ピークの高さが変わらないことをチェックした。

捕獲確率 C_n , C_p は、5-1節で述べたように DLTS 曲線のピーク高さを注入パルスまたは多数キャリアパルスの時間幅の関数としてプロットした直線の傾きから得られる。捕獲断面積 σ_n , σ_p は、(5-3)(5-4)式より求めることができる。

測定装置

DLTS法の測定系は、過渡応答特性のすぐれた容量測定装置、接合にバイアスをかけてトラップにキャリアを充放電させるためのパルス発生器、2ゲートの積分器、X-Yレコーダー、および温度可変クライオスタットから構成されている。本研究では、パルス発生器、信号処理系を含めた容量測定系を次の2通り用いた。

(i) 高速過渡容量測定装置 (fast capacitance transient apparatus) ²²⁶⁾

Bell 研の Lang ²²⁷⁾ により考案された高周波 ($\sim 20\text{MHz}$) の RFブリッジにより容量過渡信号の速い成分を測定できるようにした装置である。回路構成は市販の Cメーターと似ているが、過渡応答特性を向上するため広帯域増幅器や高周波用の

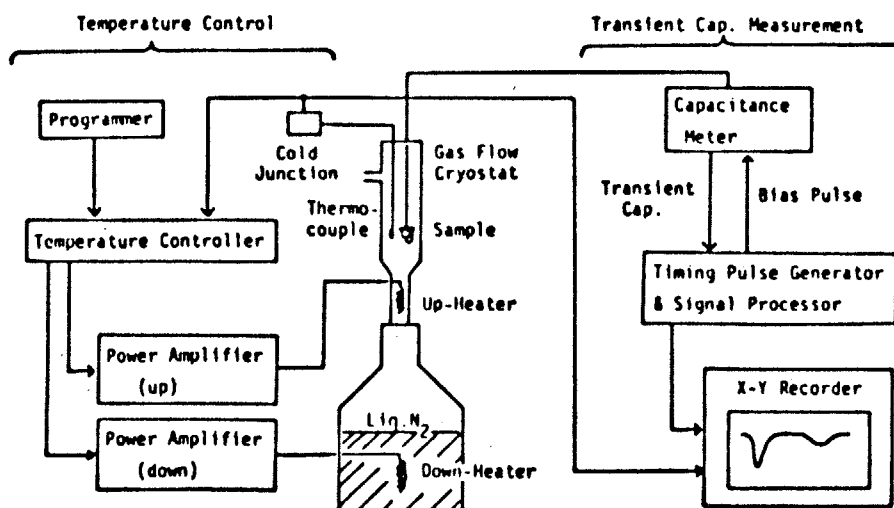


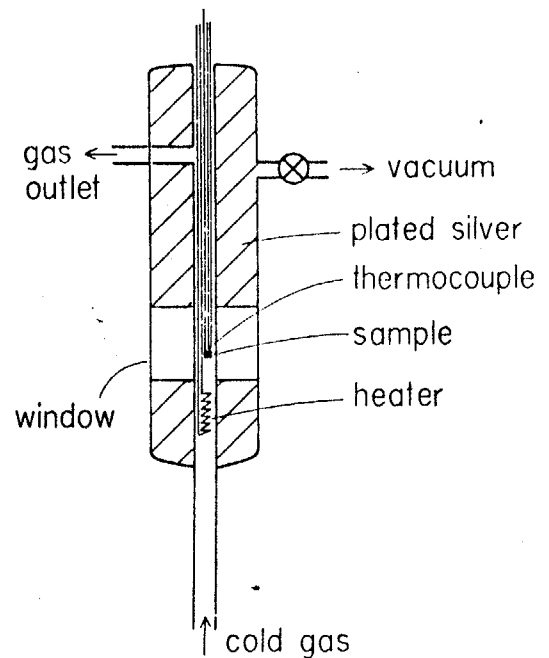
図5-13 DLTS測定のブロックダイアグラム ²²²⁾

素子, ケーブルを用いている。この系で rate window は $10^4 \sim 10 \text{ sec}^{-1}$ の範囲が得られる。

(ii) 市販の Cメーターと自作のパルス発生器, 信号処理系の組合せ²²²⁾

市販の Cメーターを用いる場合, 容量過渡信号の速い成分の測定は不可能であるが, DLTS測定を簡便に行なうことができる。この系では $10^2 \sim 4 \text{ sec}^{-1}$ の範囲で rate window を変えることができる。この系を用いた場合の DLTS 測定の構成図を図5-13に示す。測定された容量 $(C(t_1) - C(t_2))$ は X-Yレコーダーの Y入力に供給される。

図5-13の左半分に描かれている温度可変フロー型クライオスタットは本体(図5-14, 熔融石英製で内部は真空の2重管構造であり, 光学測定用の窓を除いて Agメッキを施してある。)を液体 N_2 の貯蔵容器に取り付け, 液体 N_2 に浸けたヒーターを加熱することにより蒸発する N_2 ガスを用いて試料を冷却する方法である。試料の近傍に別の昇温用ヒーターを備えており, 2つのヒーターに供給する電力を調節することにより温度制御を行なう。試料のダイオードヘッダーに直接とり付けられた Cu-コンスタンタン熱電対^{*}を用いて検知された温度は X-Yレコーダーの X入力に供給される一方, あらかじめ設定された温度と比較され, 偏差を小さくするような指令が各ヒーターの電源に入る構成である。(この装置では 100 K から 470 K までを 15 min で掃引することができるようにした。)^{**}



FLOW TYPE CRYOSTAT

図5-14

フロー型クライオスタット本体

* 基準接点は 0°C である。

** DLTS測定では, TSC や TSCAP とは異なり スペクトルの形状, 位置が温度掃引速度に無関係であるばかりか, 昇温か降温かをも問わないのが特長である。昇温時と降温時とで得られるスペクトルに差があるとせば, 温度測定が適正に行なわれていないか, 積分器の時定数が過大である場合である。従って, 温度掃引を往復させることによりこれらの状態が適当かどうかのチェックを行なう機能をもっている。

実験結果

低抵抗 $n\text{-ZnS:Al}$ と Au との Schottky 接合を用いて測定した代表的な DLTS スペクトルを図5-15に示す。図は X-Y レコーダーのチャート紙をそのまま写したものであるが、平坦な baseline の上に 2 つの電子トラップに相当する負のピークが形成されている。この図の測定系は市販の C-メーターを使用しているが、高速過渡容量測定装置を用いた場合も同様のスペクトルが得られた。図では、サンプリングゲートの位置 t_1, t_2 の組合せを変えて 4 種類の rate window に対して測定した結果を示している。本研究では、すべて t_1/t_2 の比を一定にして rate window を変化させた。それは、(5-19)式から明らかな様に、 t_1/t_2 が一定であれば、同じトラップに対して T_m におけるピークの高さ $(C(t_1) - C(t_2))$ は一定であることと、(5-17)式を用いて rate window を計算するのが容易に行なえるという理由からである。 t_1/t_2 が $5\text{m sec}/50\text{m sec}$ のとき rate window は 5sec^{-1} 、 $70\text{msec}/700\text{msec}$ のとき 3.7sec^{-1} である。rate window を増大すると、ピークを形成する温度 T_m は高温側にシフトする。 T_m および rate window

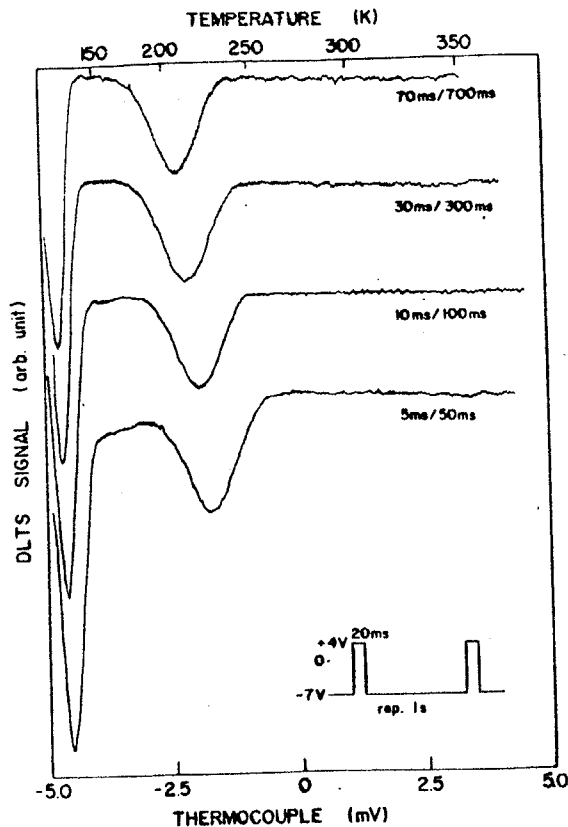


図5-15 Au-ZnS:Al接合による DLTSスペクトル。

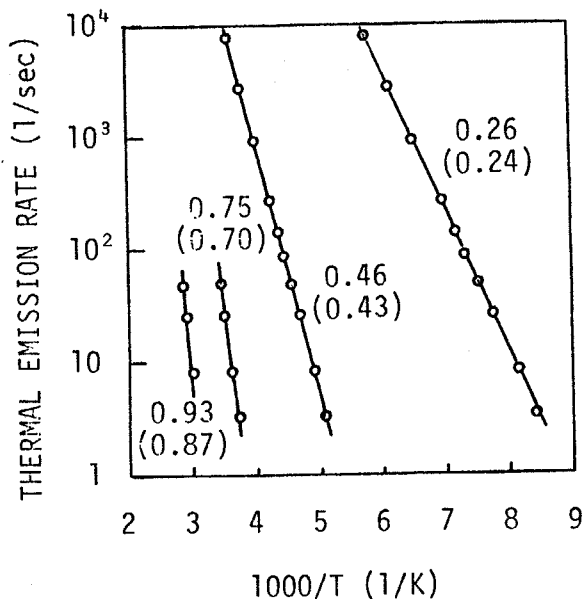


図5-16 DLTSピークの Arrhenius プロット。

を Arrhenius プロットした図 5-16 より低温側, 高温側の電子トラップの活性化エネルギーは, それぞれ 0.26 eV, 0.46 eV である。2kT を差し引くとそれぞれ 0.24 eV, 0.43 eV が得られる。いずれのピークも室温よりかなり低い温度に現われるので, 捕獲断面積の温度依存性は無視することができる。別の試料からは, これらの電子トラップの他に 0.75 eV (0.70 eV), 0.93 eV (0.87 eV) の活性化エネルギーをもつ電子トラップが観測されている。ただし, 括弧内は 2kT を差引いた値である。表面反転層をもつ M I S 接合ダイオードに注入パルスを加えた場合に, 正孔トラップによる正のピークが D L T S スペクトル上に得られたが, 現在のところ詳細な検討は進んでいない。

トラップ濃度は試料によって多少異なるが, 0.24 eV のトラップはほとんどの試料で $1 \sim 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の濃度であった。0.43 eV のトラップは $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の範囲にあり, 0.70 eV, 0.87 eV のトラップは $10^{12} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 程度であった。接合容量法によるトラップ濃度の測定感度は $N_t/N^* \approx 10^{-4}$ であるので, 0.70 eV, 0.87 eV のトラップを検出するためには, N^* の低い試料を用いて測定する必要がある。

0.43 eV のトラップについて捕獲速度および捕獲断面積の温度依存性を測定した。多数キャリアパルスの時間幅を 10 nsec から 100 μ sec まで変化させて D L T S ピーク高さを測定した結果, $C_n \approx 5 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$ が得られた。このとき, $n \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $\langle v_n \rangle \approx 2 \times 10^7 \text{ cm/sec}$ を用いて, $\sigma \approx 3 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, $\sigma_\infty \approx 10^{-16} \sim 10^{-17} \text{ cm}^2$ の値を見積ることができた。225 K \sim 270 K の範囲で捕獲速度の Arrhenius プロットより (5-11) 式の E_∞ は 0.044 eV と求められた。これらの値は, GaP 中の O 準位の 1 電子状態の σ_p , 2 電子状態の σ_n , あるいは GaAs 中の B 準位の σ_n の値に近いものである。²⁰⁹⁾

5-4 ZnS の深いトラップ準位

ZnS の深いトラップ準位に関する研究は, 従来から主としてルミネッセンス法に

より進められてきた。発光中心になる深い不純物準位は、特有のPLを呈することから、PL発光スペクトル、励起スペクトルが観測されているが、これらの深い準位は格子との相互作用が強いため、零フォノン線は非常に弱くなり、幅の広いスペクトルしか得られていない。従って、これらのスペクトルから準位のエネルギー深さ、濃度、捕獲断面積などの知見を得ることは困難である。

熱ルミネッセンス(TL)法は、低温で紫外線励起をした蛍光体に対して、励起を停止した後、一定温度で昇温すると、トラップに捕獲されていたキャリアがバンドに熱解離されてから、発光中心を介して再結合する過程を観測する方法である。昇温速度で決まるある温度から発光が始まり、ピークを形成した後に消えてゆく。このスペクトルをグロー曲線という。この方法に依れば、発光中心以外のトラップを観測することが可能であり、昇温速度を変えてグロー曲線を調べることによりトラップ深さ、放出確率などを求めることができる筈であるので、古くから研究されていた。

ZnSに対するTLの研究は、はじめGarlickとGibson²²⁸⁾によって議論されたが、その後、オランダのPhilips研究所でさまざまなドーピング条件に対して系統的な研究が行われ、²²⁹⁾²³⁰⁾Hoogenstraaten²³¹⁾により集大成された。BryantとHamid²³²⁾²³³⁾およびMatsuuraとTsurumi²³⁴⁾は、ZnまたはSの雰囲気中における熱処理のTLに及ぼす効果を調べ、トラップと固有欠陥の相関を議論している。Hook IIIとDrickamer²³⁵⁾は高圧下でのTL測定を行っており、他に、ArbellとHalperin²³⁶⁾、SamelsonとLempicki²³⁷⁾、LiemとSviszt²³⁸⁾らの報告があるが、グローピークの位置は試料の作製条件や実験条件により異なり、データの解釈法もまちまちである。KellyとBräunlichはTLやTSCの実験から深い準位に関する諸パラメーターを決定することは不可能であることを理論的な計算より結論している。²³⁹⁾²⁴⁰⁾

一方、AvenとMead⁴⁴⁾はZn処理された低抵抗ZnSの電気特性を測定し、ドナーのイオン化エネルギー、移動度などを求めており、Blountら²⁴¹⁾は高抵抗試料のZn処理、S処理の効果を電気伝導度、TSCの測定により調べている。また、

Kukimotoら²⁵⁾は赤外吸収の実験により AQドナーの熱的深さを 74 meV, 光学的深さを 100 meVと見積っている。以上の文献に報告されている主なドナーおよびトラップ準位を図5-17にまとめて掲げる。

本研究のDLTS測定により得られた電子トラップ準位のうち 0.24 eVについては、以前の報告との比較から、Clによるものと推定することができる。Clは本研究で意図的にドーピングした不純物ではないが、原料粉末の製造工程でClを使用しているために不可避免的に混入しており、完全に除去することが困難な不純物である。従って、本研究で使用したほとんどすべての試料にClが存在し他の多くの研究者の報告の中に普遍的に存在しているても不思議ではない。

<i>Kröger (1956)</i>	<i>Hoogenstraaten (1958)</i>	<i>Arbell & Halperin (1960)</i>	<i>Samelson & Lempicki (1962)</i>	<i>Aven & Mead (1965)</i>	<i>Blount et al (1967)</i>	<i>Kukimoto et al (1968)</i>	<i>Bryant & Hamid (1970)</i>	<i>Liem & Swiszt (1974)</i>	<i>Present Work</i>
			0.014 I			0.074 Al			
		<u>0.16</u> <u>0.20</u>	<u>0.17</u> <u>0.22</u>	<u>0.18</u> Al	<u>0.16</u>	<u>0.14</u> <u>0.20</u>		<u>0.135</u>	
<u>0.24</u> Cl	<u>0.25</u> Cl		<u>0.30</u>		<u>0.27</u> Cl		<u>0.26</u> <u>0.33</u>	<u>0.24</u>	
					<u>0.38</u> V _S	V _S ^{-Y} <u>0.37</u> V _{Zn} ^{-X} <u>0.42</u>			<u>0.43</u>
				<u>0.58</u>			<u>0.63</u>		

図5-17 ZnSの電子トラップとして報告されている例。

図5-17に掲げた報告で CQ によると考えられるものの T_Lピーク温度は、156K から 183K にまで分布しており、エネルギー深さは 0.20 eV から 0.27 eV と見積もられている。本研究で用いた試料で T_L を測定したところ、160 K 付近にピークをもつ青色発光が得られており、従来の報告と同一のトラップを議論していることは確実であると考えられる。

0.43 eV のトラップ準位は固有欠陥が原因であると考えられるが、 Zn 処理を施した試料において得られていることから、S 空孔による欠陥準位と思われる。高エネルギー電子線の照射により損傷を与えた試料を用いて、Brayant と Hamid²³²⁾²³³⁾ は T_L により 0.37 eV と 0.42 eV の深さにトラップ準位を見いだしており、それぞれ S 空孔、 Zn 空孔の関与した複合欠陥準位であると結論している。Blount²⁴⁾ も TSC の実験から 0.37 eV のトラップを観測しており、このトラップによる信号が Zn 処理により増加し、S 処理により減少することを報告している。本研究により得られたトラップ深さは、実際に 5-3 節で述べた捕獲断面積の温度依存性を仮定すると 0.38 eV になり、彼らの報告している値と良く符合する。以上のことから、0.43 eV の準位は S 空孔によるものと考えられる。

DLTS 法により観測された他のトラップ準位 (0.70 eV, 0.87 eV) および PHCAP 法により見いだされた 1.3 eV の電子トラップ* に関しては、従来報告されていなかったものであり、どのような欠陥に由来しているかは現在のところ不明である。このように新しいトラップ準位を観測し得たのは、接合容量法により高感度の測定ができるようになった結果であると考えられる。

従来多くの研究がなされてきたにもかかわらずあまりよく知られていなかった ZnS の深い欠陥準位に対して、本研究ではじめて接合容量法を適用したことによって、この分野の研究も新しい展開を迎えたといえることができる。これまで、T_L 法によりトラップ深さだけが求められていた準位に対しては、DLTS 法により捕獲速度、濃度などの詳細な知見が得られるようになった。また、DLTS 法は短時間で測定ができ、複雑な解析も不用であることから、生産ラインの品質検査にも適用できる方法であり、試料の作製条件とトラップの現われが DLTS 法によっても 1.3 eV 付近の電子トラップを観測している。

方との相関を調べることによりトラップの原因を解明することが今後期待される。一方、PHCAP法は、発光素子材料を評価する上で重要なパラメーターである光吸収断面積など深い準位の光学的性質を調べるのに適している。本研究では1.1~3.3 eVの範囲の測定しか行なわなかったが、赤外光を用いることにより、測定範囲を広げることができる。また、パルス発振の色素レーザーを使用して光DLTSの測定を行えば、少数キャリアトラップの観測も容易になり、DLTSの長所を生かしたまま光吸収断面積などの知見も得られるようになる。

本研究で接合容量法により観測されたトラップ準位をバンドダイアグラム上に記したのが図5-18である。AQのドナー準位については3-4節で青色LEDの特性の一つとして述べた電流の温度依存性から135 meVの活性化エネルギーが得られているが、キャリア移動度などの温度依存性を考慮する必要があり、この値がそのまま深さを与えると考えるべきではない。赤外吸収の実験²⁵⁾からもAQのドナー準位として0.1 eV程度であることが報告されている。PHCAPスペクトルにより観測された2.6 eVの準位は、第6章で述べるSA中心($V_{Zn}-AQ$ の会合中心)に関係したものと考えることができる。LEDや低速電子線発光で

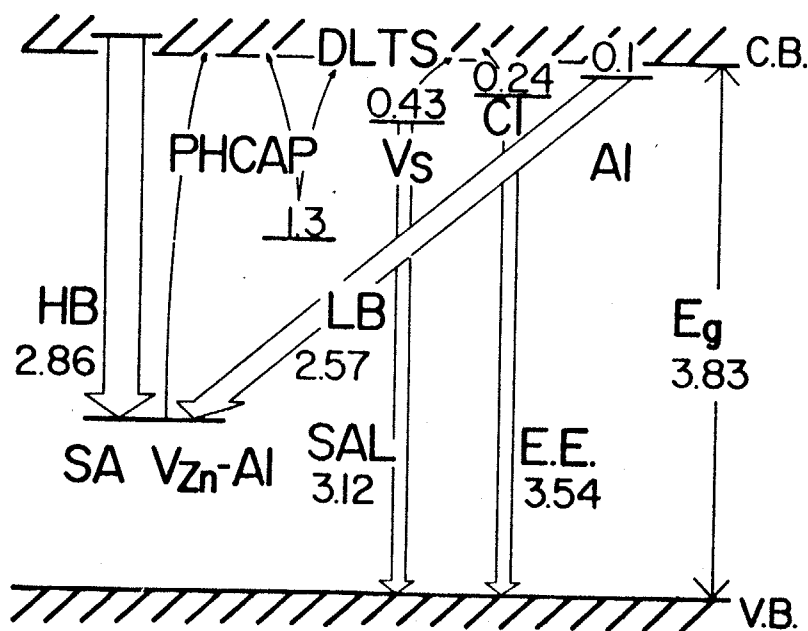


図5-18

本研究で観測された
 ZnS の深い準位と電子
遷移のエネルギーバンド図。

観測されるSA発光は、AlドナーからSA中心への遷移(LB)とSA中心内遷移(HB)とから構成されている。(6-5節) 0.24eVのCLによる準位もSを置換したCLであればSA発光に寄与することが考えられるが、SA発光やCu-green発光のTLに現われることから電子トラップとして働らく傾向が強いものと考えられる。Zn処理を十分に施してSA中心を抽出した試料で観測される吸収端近傍の発光(E. E. 図6-20)は、CLあるいはAlドナーに捕えられた電子と、価電子帯正孔または浅いアクセプター準位に捕えられた正孔との輻射再結合によるものと考えられる。0.43eVのS空孔は、AlやCLなどのドナー不純物やZn空孔の少ない試料で生じるSAL発光(6-1節)に関与するといわれている。²⁴²⁾

図5-19には、SA青色発光とSAL発光のPLスペクトルを示す。SAL発光は幅の広いスペクトルを呈し、格子との相互作用が強いことがわかる。ピークは3.12eVにあるが、零フォノン線は高エネルギー側の裾である3.4eV付近にあるものと考えられ、伝導帯より0.43eVの準位から価電子帯への遷移をSAL発光とするモデルはエネルギー的考察からも矛盾するものではない。

GaPやGaAs_xP_{1-x}などのIII-V族化合物発光素子では、深い不純物準位が

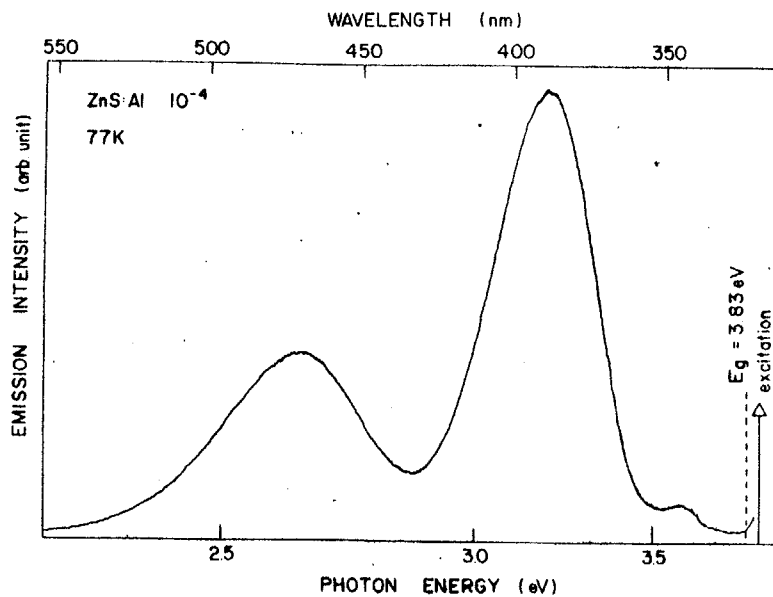


図5-19

ZnS:Al (10⁻⁴ atom/mole) の SA発光 (blue) と SAL発光 (UV).

キラ中心として働らき発光効率を制限していることが知られている。ZnSの深い準位を形成するものの中にもキラ中心として働らくものが存在しても不思議ではない。実際、ZnS中のFe, Niなどの遷移金属は、非発光中心として知られている。しかし、SA中心自体も深い準位であり、それに対して強かに競合する過程が少ないことがZnSをはじめII-VI族化合物の発光素子材料としての強みであると考えられる。^{*243)}

* 同じII-VI族化合物で青色発光素子として研究されているZnSeは、吸収端近傍の発光を利用するためSA中心をも含めた深い準位をすべて抽出する処理が必要である。

第6章 フォトルミネッセンス法によるZnSの固有欠陥の解明(SA中心の発光機構)

本研究でとり扱っている青色LEDや低速電子線発光で得られるAlを添加したZnSからの発光は、SA発光と呼ばれる。その発光中心は固有欠陥(Zn空孔)が関与したものであることが良く知られているが、発光遷移機構としては、SA中心内遷移モデルとドナー・アクセプター対モデルの2説が唱えられていた。本研究では、フォトルミネッセンス(PL)法によりSA発光に関する実験をしている過程で、従来報告されていなかった新しい発光帯(高エネルギー帯)を見だし、その発光の試料依存性、過渡特性、時間分解スペクトル、偏光特性、励起スペクトルなどの測定から、この発光がSA中心内遷移の発光であるとの結論を得て、従来から知られているSA発光(低エネルギー帯)と合わせてSA発光を統一的に解釈できることを明らかにした。以下、本章では、SA発光に関する研究の歴史的沿革と現在までに知られている事実を概観し、本研究で用いたPL測定系について述べた後、SA発光の低エネルギー帯ならびに新しい発光帯(高エネルギー帯)に関する実験事実を述べ、SA発光の統一的遷移モデルを展開する。続いて、低抵抗化処理とZnSの発光との相関について明らかにし、最後にPL励起スペクトルに含まれる励起子構造の測定から、 E_g の温度依存性について得られた結果を述べる。

6-1 序 — SA発光研究の背景

ZnS中のⅢ_b族元素(Al, Ga, In)はZnを置換して、また、ハロゲン元素(Cl, Br, I)はSを置換していずれもドナーになる。これらの不純物はZnSの

ような螢光物質では, coactivator と呼ばれる。それは, Cu や Ag などの不純物が螢光物質の発光を起こさせるために必要なもの (activator) であるのに対して, これらの不純物が同時に含まれると特有のルミネッセンスを生じるのに役立つと考えられてきたからである。activator を含まずに coactivator だけをドーピングすると青色発光を呈するようになり, これを自己付活 (self-activated) 発光 — 略して SA 発光 — と称している。^(166) 243)

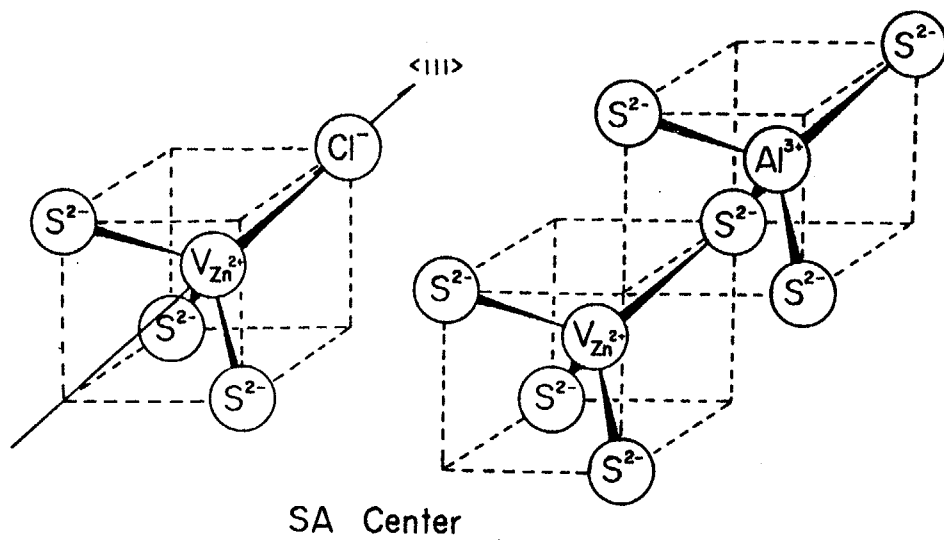


図 6-1

SA 中心の
原子モデル.

SA 発光の発光中心が, Zn 空孔と最近接 coactivator との会合中心であることは, 初め Prener と Williams²⁴⁴⁾ によって提案され, その後の EPR^{245) 246)} やルミネッセンスの偏光測定²⁴⁷⁾ から実験的に証明されている。図 6-1 には, SA 中心の原子モデルを示す。ハロゲン元素 (Cl) の場合と III 族元素 (Al) の場合とでは Zn 空孔に対する格子点の位置が異なる。ハロゲン元素は, Zn 空孔のまわりの最近接の 4 個の S のうちのいずれかの格子点を置換する。したがって [111] を対称軸にもつ。一方, III 族元素は, Zn 空孔のまわりの 12 個の Zn 格子点に入る。したがって, 対称軸はより複雑になる。

一方, SA 発光の電子遷移機構に関しては, 会合中心内遷移モデルが当初唱

えられたが^{247) 248)}、その後、時間分解スペクトルの測定や発光スペクトルの励起強度依存性の測定などから、ドナー・アクセプター(DA)ペア間遷移のモデルが提案された。¹⁶⁵⁾ DAペア説を支持する実験事実としては、他に $^{35}\text{S} \rightarrow ^{35}\text{Cl}$ の放射性崩壊の実験から、SA発光には、孤立Clドナーが本質的な働きをしているという事実²⁴⁹⁾、赤外刺激ルミネッセンス²⁵⁰⁾、光検出磁気共鳴²⁵¹⁾などを挙げることで、最近ではDAペアモデルが定説となってきているのが現状である。

DAペア発光

一對のドナーとアクセプターを考えると、ドナーに捕えられた電子とアクセプターに捕えられた正孔との波動関数に重なり合いがあれば、両者の輻射再結合により発光を生じることができる。結晶中には、いろいろな距離 r をへだてたドナー・アクセプター対(DAペア)が考えられるので、各ペアにおける発光のエネルギーおよび遷移確率が r に依存するという独特の性質をもった発光が期待される。このDAペア発光のモデルは、はじめWilliamsら²⁵²⁾によって提案され、Hopfieldら²⁵³⁾やThomasら²⁵⁴⁾によりGaPの吸収端発光において実験的に検証されている。

距離 r のDAペアの発光エネルギー $E(r)$ は、クーロン相互作用による r に反比例する付加項を入れて

$$E(r) = E_g - (E_D + E_A) + e^2/\epsilon r \quad (6-1)$$

と表わされる。²⁵⁵⁾ E_D , E_A はそれぞれドナー・アクセプターの束縛エネルギー、 ϵ は母体の誘電率である。 r のとり得る値は結晶内では不連続であるから、各ペアからの発光線が分離できれば多数の鋭い線から成るスペクトルが得られるはずであり、事実GaPにおけるDAペア発光ではそれが観測されている。しかし、 ZnS のSA中心のように、関与しているドナーあるいはアクセプター準位

が深い場合には、電子・フォノン相互作用が強くなるためにそれぞれの発光線が分離されずに幅の広いスペクトルが得られる。

DAペアの距離 r が遠くなると、電子が輻射再結合するために、ドナーよりアクセプターへトンネリングする確率が小さくなる。たとえば、ドナー、アクセプターのいずれか一方の波動関数の広がりが他方に比べてずっと大きい場合には、広がった波動関数をもつ準位のボーア半径を r_B として、遷移確率は、

$$W(r) = W_{\max} \exp(-2r/r_B) \quad (6-2)$$

と表わされる。²⁵⁶⁾

以上のように、DAペア発光の特徴は、ペア間の距離 r が小さい程（あるいは大きい程）発光は短波長側（長波長側）に現われ、その遷移確率が大きく（小さく）、したがって発光の減衰が速い（遅い）ことになる。ブロードバンドの時間分解スペクトルを測定すると、 r が小さく短波長側にある発光線ほど速く消失するので、発光バンドのピーク位置は、時間と共に見かけ上長波長側（低エネルギー側）にシフトするはずである。また、 r が大きく、したがって長波長側にある発光線の強度は、遷移確率が小さいために、励起強度を強くしてゆくと飽和するが、 r が小さい短波長側の発光線の強度は飽和しない。したがって励起強度の増大につれて発光帯のピーク位置は、見かけ上短波長側（高エネルギー側）にシフトすることになる。

SA発光スペクトルの試料・温度依存性

Alをドーピングしたcubic ZnSを室温において高圧水銀灯の365 nm 輝線により励起した際に得られる、フォトルミネッセンススペクトルのピークは、470 nm (2.64 eV)付近にある。GaやInなど同じⅢ族元素がcoactivatorの場合には、ピーク位置はほぼ同じ波長にあるが、Cl, Brなどのハロゲン元素の場合には、発光ピーク位置は10 nm程度短波長側にシフトする。また、ZnSの結晶型

が hexagonal 相の場合には, cubic 相の場合よりいずれも 10 nm 程度短波長側に現われる傾向がある。Ⅲ族元素とハロゲン元素の違いは, 図 6-1 に示したように, ハロゲン元素が Z_n 空孔に対して最隣接格子点 (S 格子点) を占めるのに対し, Ⅲ族元素は第二隣接格子点 (Z_n 格子点) を占めることで説明がつけられている。²⁴³⁾ すなわち, イオン化した Z_n 空孔 (負帯電) に正孔が捕えられることを考えると, coactivator の有効正電荷の位置がそれに近い程, 正孔の束縛エネルギーは小さくなる。したがって, $(V_{Zn} - Cl_s)$ は $(V_{Zn} - Al_s)$ より浅いアクセプター準位を形成するため, (6-1) 式から発光エネルギーは大きくなる。また, 結晶型による発光エネルギーの違いは, バンドギャップエネルギー E_g の違いに帰することが出来る。

試料を液体 N_2 で冷却してフォトルミネッセンスを測定すると, ピーク波長は, 10 nm 程度長波長側にシフトし, 半値幅は, 室温の 0.4 eV から, 77 K では 0.29 eV に狭くなる。ピーク位置の変化は, E_g の温度依存性から期待されるものと方向が逆であるが, SA 発光のように深い不純物準位による発光には電子-フォノン相互作用が強く働らくことから, ピーク位置, 半値幅の温度依存性は, 配位座標モデルを用いて良く説明できる。²⁵⁷⁾

SAL 発光

coactivator だけをドーピングした ZnS 試料では, 上述の SA 発光以外にも, 特に低温において顕著な発光が観測されており, これを SAL 発光と呼ぶ。この発光は hexagonal 試料では 380 nm に, cubic 試料では 392 nm に現われる。^{*} 最初, Kröger²⁵⁸⁾ により報告された際には, Cl と同時に添加した Na が発光中心であるとされていたが, 後に Rothschild²⁵⁹⁾ によって否定され, Z_n 空孔と会合していない孤立した coactivator から価電子帯への遷移によるものと説明された。また, Uchida²⁴²⁾ は, Zn および S 雰囲気での熱処理の実験から, S 空孔が関与した発光中心による発光であると結論している。一方, Lempicki²³⁷⁾ は, cubic 相の単結晶 ZnS を用いて, 発光ピーク位置が 415 nm であるが, ドナー

* 図 5-19 に SAL 発光のスペクトルを掲げた。

と会合していないZn空孔による発光であると推論している。これらの報告に共通なSAL発光の性質は、①低温で強く発光すること、②coactivatorが低濃度の場合に現われること、③超高圧水銀灯の365nmでは励起できず、313nmの輝線によるバンド間励起が必要なこと、などである。

6-2 試料と測定法

PL測定用試料

本研究でPLの測定に用いたZnS試料は、高圧溶融法により成長させた単結晶(cubic相)で、Zn処理前のもの、Znだけで処理したもの、Alを添加してZn処理を施した単結晶(LEDやLCDに用いた試料)の他に、cubic相または、hexagonal相の結晶型で、Al濃度を変えて作製した何種類かの粉末蛍光体^{*}および粉末をZn処理した試料などである。

表面の汚染された層をとり除くため、単結晶試料は、測定の直前に沸騰しているNaOH(30%)水溶液で5分間エッチングをする。試料を冷却する場合には、試料をホルダーに固定する際、熱膨張係数の違いにより試料に応力がかかってスペクトルが変形しないように注意を要する。本研究では、ラバーセメント(自転車タイヤ修理用のゴムのり)を用いて良好な結果を得た。

粉末試料をホルダーに固定する方法は、5mmφ程度の小孔を穿った金属板を用意し、粉末を小孔部に充填する。冷却のため、寒剤中に浸ける場合には、セメダインCをアセトンで希釈した溶液をスポイトで落とし、粉末を固着させた。セメダインCは、紫外線の励起により蛍光を生じないので、この目的には好都合であることがわかった。

PLの測定系

PL測定の基本的構成を図6-2に示す。試料温度を設定するクライオスタットはソニー中研、星名氏に提供していただいた。

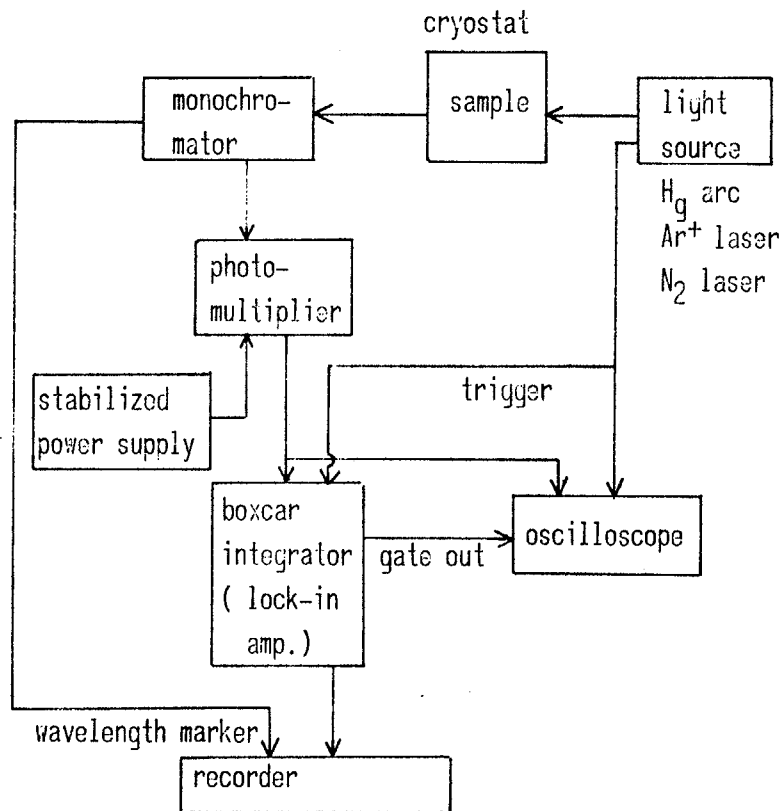


図 6-2
PL 測定
ブロックダイヤグラム。

に装填された試料に、励起光を入射し、発光は分光器を通して光電子増倍管で検出する。光電子増倍管の出力は、必要に応じてボックスカー積分器または、ロックイン増幅器に供給され、適当な信号処理を経て記録計に入力される。分光器の対応する波長もマーカーにより記録計に入力される。以下では、個々の構成装置について述べる。

励起光源

PL測定には、超高圧 Hg ランプ、Xe ランプ、Ar⁺ レーザー、N₂ レーザー、色素レーザーの 5 種類を励起光源として用いた。以下に各光源の仕様、ならびに波長を示す。

- (i) 超高圧 Hg ランプ (ウシオ電機製, 100W) 365.0 nm
- (ii) Xe ランプ (ウシオ電機製, 500W) 250 ~ 800 nm

(iii) Ar^+ レーザー (Coherent Radiation 製, CR-3 型, 150 mW UV)

351.1 nm, 363.8 nm

(iv) N_2 レーザー (Avco 製, C2000 型, 25 kW, 500 pps, 10 ns) 337.1 nm

(v) 色素レーザー (Avco 製, N_2 レーザー 励起, 10 pps) 350 nm ~ 370 nm

Xe ランプは連続スペクトルであるので, 分光器を介して単色化を行なった。レーザーは非常に単色性の良い光源であるが, レーザー線に随伴して含まれる自然発光線が, PL を観測している青色領域に存在するので, これをとり除くため必要に応じて分光器と併用した。cubic ZnS の 4.2 K における E_g は, 3.83 eV (324 nm) であるから, バンド間より高いエネルギーで励起ができるのは Xe ランプだけであるが, N_2 レーザーは高出力であるため, バンドの裾を励起しても十分有効なバンド間励起が行なえる。 N_2 レーザー (色素レーザーも含む) は, パルス発振であるので, ボックスカー積分器を用いて信号処理を行ない, DC 出力信号を得た。色素レーザーには, グチル PBD を使用した。²⁶⁰⁾

分光器

2 種類のいずれも Zerny - Turner 型の回折格子分光器を使用した。両者の仕様は次の通りである。

(i) 250 mm (日本光学製) 刻線 600 本/mm, グレーズ波長 500 nm,
逆分散 6 nm/mm

(ii) 1000 mm (ナルニ商会製) 刻線 1200 本/mm, グレーズ波長 500 nm,
逆分散 0.83 nm/mm

ZnS の SA 青色発光はブロードバンドであるので, 250 mm の分解能での測定で十分であるが, 6-7 節で述べる励起子構造の観測には 1000 mm の高分解能が必要である。通常の測定には, 励起光源の単色化に 250 mm を用い, 発光スペクトルの測定に 1000 mm 分光器を用いた。

受光器

PLの検出には、光電子増倍管（浜松テレビ製，R374，R453）を用いた。光電面はマルチアルカリであり， $185\text{ nm} \sim 850\text{ nm}$ の波長範囲に感度を有し， 420 nm に最大感度をもつ。

レンズおよびフィルター

励起光は，2枚の溶融水晶レンズ（ $f = 100 \sim 200\text{ mm}$ ）を用いて試料表面に集光した。 N_2 レーザーの場合には円筒型レンズを用いた。PL光も2枚のレンズ（ $f = 250 \sim 400\text{ mm}$ ）を用いて，分光器の入射スリットに集光した。各光源に含まれる所用の励起波長以外の輝線または自然放出光の除去には，分光器または，UVD2，UVD25，UVD1Bなどの紫外線透過フィルターを用いた。また，PL光に混入した励起光を除去するためには，UV35またはUV39フィルターを分光器の直前に挿入した。

PL出力信号の処理と記録

N_2 レーザー励起によるPLのパルス信号は，ボックスカー積分器（PAR製，162型）により処理した。サンプリングゲート幅は，最小 10 ns （ N_2 レーザーの発振パルス幅に等しい）である。内蔵している遅延回路を用いて容易に時間分解スペクトルを測定できる。必要に応じて，広帯域前置増幅器（PAR製，115型， $\text{DC} \sim 70\text{ MHz}$ ，10倍，100倍）を併用した。

DC励起による測定の場合，光電子増倍管の出力はそのまま記録計に供給すれば良いが，SN比を向上させる必要がある時には，ロックイン増幅器を用いた。これは，雑音に埋れる程の微弱な信号や，寒剤に試料を浸した際に発生する気泡による雑音を除去する場合に特に効果的であった。

光電子増倍管の負荷抵抗は通常 $100\text{ K}\Omega$ を用いている。この場合，同軸ケーブルの容量を 100 pF とすると，過渡応答の時定数は $10\text{ }\mu\text{s}$ であり，DC測定には問題はなかった。しかし，早い応答速度を必要とする時間分解スペクトル

の測定の際には、負荷抵抗を 50Ω に変えて時定数が 5ns になるようにして測定した。

記録計は、分光器の波長掃引と同期して作動し、一定波長間隔で分光器よりマーカー信号を入れることができるようにした。波長の較正には低圧 Hg ランプの輝線スペクトルを用いた。

発光スペクトルは記録紙上に一定波長間隔に対して描かれることになるが、スペクトルの解析には光子エネルギーを横軸にとった方が好都合であるので、 $hc = 1239.77 (\text{nm} \cdot \text{eV})$ を用いて、光子エネルギーの単位に変換した。この際、分光器のスリット幅は一定で測定しているのので、単位波長幅当りの光量を単位エネルギー幅当りの光量に変換するファクターとして、全波長領域で λ^2 を乗じて補正を行なった。

PL 発光スペクトルに対しては、光電子増倍管の分光感度特性および分光器回折格子の分散特性を NBS 検定標準電球を用いて較正した。²⁶¹⁾ PL 励起スペクトルに対しては、励起光強度の分光特性を補正するため、試料のかわりにローダミン B の入った石英セルをおき、 650nm でモニターした出力を補正曲線とした。ローダミン B は、発光効率が波長に対して平坦であるので、励起光強度の分光特性を反映したスペクトルが得られることに基づいている。²⁶²⁾

試料冷却装置

PL 測定の際、試料を冷却する事がしばしば行なわれるが、それは (i) 発光中心からキャリアの熱解離が少なくなるため、発光強度が増大する、(ii) 格子との相互作用が弱くなるのでスペクトル幅が狭くなり、その結果、複数の発光帯の分離が明瞭になる、(iii) 発光エネルギー、半値幅、発光強度などの温度依存性の測定から発光中心の性質に関する知見を得る、などの理由に基づく。

冷却用寒剤としては、液体 He (4.2K)、液体 N_2 (77K)、ドライアイス (195K) を用いた。捨弧内は沸点であり、試料を直接寒剤の中に浸した場合に得られる試料温度である。本研究で用いたクライオスタットは、(i) 液体 He 用直

浸型ガラス製クライオスタット, (ii)液体 N₂ 用直浸型ガラス製クライオスタット, (iii)液体 N₂ 用間接型金属製クライオスタット, (iv)フロー型, の4種類である。

液体 He 用ガラス製クライオスタット (図6-3) は, 2個のデュワー瓶から構成されており, 内側の容器に液体 He を, 外側の容器に液体 N₂ を入れる。各デュワー瓶は, 内部が真空の2重ガラス構造で, 光学測定用の窓と液面検査用の側線を除いて Ag ヌッキが施してあり熱輻射を防いでいる。試料はステンレス棒により吊り下げられ, 液体 He 中に直接浸けられる。光学測定用の窓の周囲は熔融石英製である。試料部分の内デュワーには布製のバンドが巻かれているが, これは光学測定の際に障害となる N₂ の気泡を防ぐための工夫である。光学測定窓は N₂ 蒸気で充満され, 液体 N₂ の液面を下方に押す。一方, N₂ の気泡は後方のバイパスを通り抜ける仕組みである。内デュワーの He の気泡は, 非常に細かいので光学的測定の障害にはならないが, 油回転ポンプを用いて減圧すると, 超流動状態になり, 気泡は完全に消え温度は 1.6 K になる。このデュワーには約 1.5 l の液体 He を汲むことができ, 14 時間以上の測定が

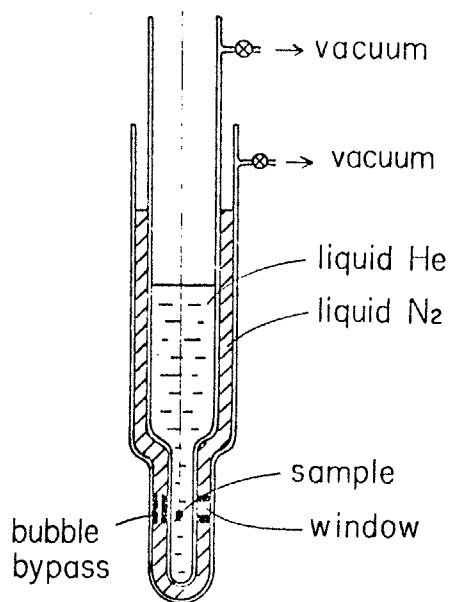


図6-3 液体 He 用クライオスタット

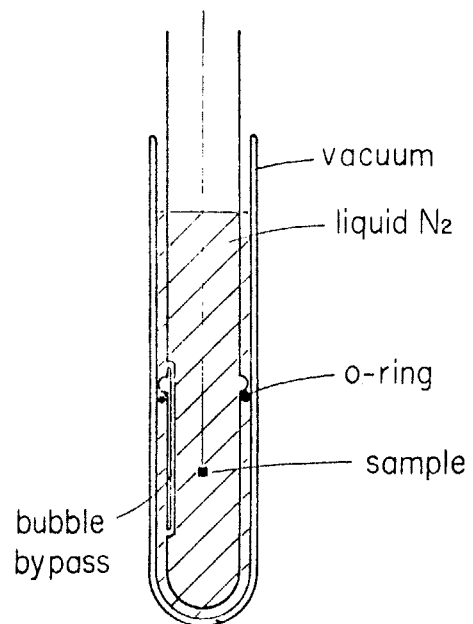


図6-4 液体 N₂ 用クライオスタット

可能である。

液体 N_2 用直浸型ガラス製クライオスタット (図6-4) は, $77K$ での測定を簡便に行なうための装置である。石英製のデュワー瓶は, 内部が真空に引かれており, 光学測定窓を除いて Ag メッキが施されている。内側のガラス細工と O -リングは, N_2 の気泡が試料の後方だけを抜けるようにした仕掛けである。

液体 N_2 用間接型金属製クライオスタットは, 試料を固定する Cu フィンガーを介しての熱伝導による間接的な冷却法であり, 試料温度は $90K$ 程度である。偏光測定に用いるため, 光学測定窓には2枚の平行な石英板が配置されている。

フロー型クライオスタットについては, 第5章で述べた。これを液体 He と共に使用することも可能であるが, 設定温度を低くすると, He の消費量は著しく, ただちに蒸発してしまう。そこで, 温度変化の測定には (非常に時間がかかるが) 液体 He 用ガラス製クライオスタットの液体 He がなくなった後の自然温度上昇を利用した。

6-3 SA低エネルギー発光帯

従来, SA発光のPLは, 主として Hg ランプまたは Xe ランプなどの励起により研究されてきた。6-1節で述べた時間分解スペクトルや励起強度依存性などの実験でも, このような従来の励起光源を用いている。レーザーやボックスカー積分器などの近代的な実験機器を駆使できる現在, これらの実験は, はるかに簡便にかつ精密に行なうことができるようになった。本節では, このような新しい光源と信号処理系を用いて, SA発光帯の振舞を確認した。

PLの温度依存性と励起波長依存性

図6-5は, as-grown (低抵抗化処理を施していない試料) 単結晶を Ar^+ レーザーで励起した際に得られるPLの $300K$, $77K$, $4.2K$ におけるスペク

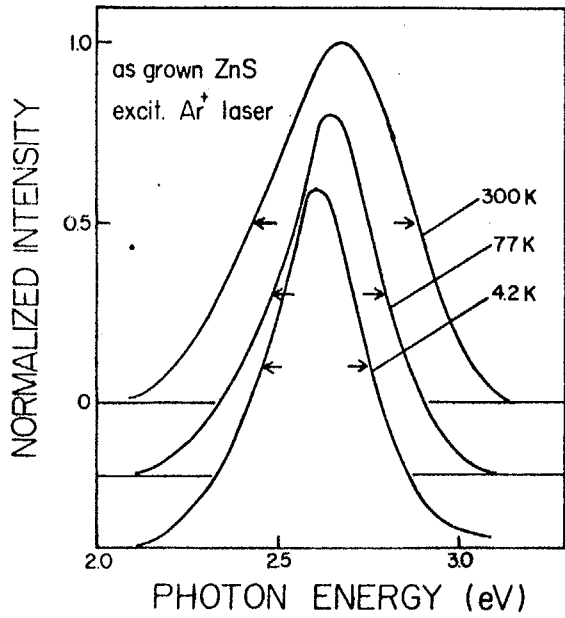


図6-5 as-grown ZnSの Ar⁺レーザー励起による PLスペクトルの温度依存性.

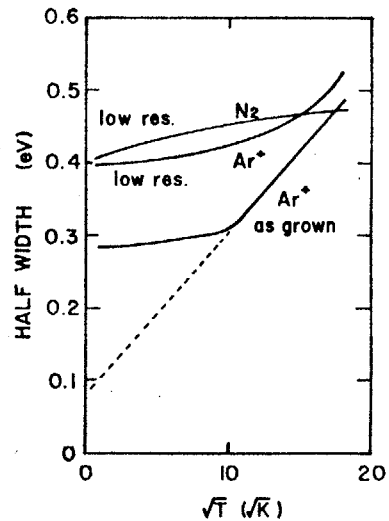
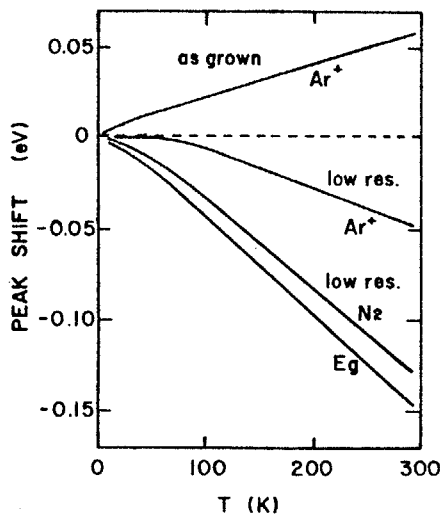


図6-6 PLスペクトルピーク および半値幅の温度依存性.

トルである。スペクトルのピークシフト，半値幅の温度依存性（図6-6）は，従来から配位座標モデルに従うSA青色発光として知られていた特性に一致する。²⁵⁷⁾これは，Ar⁺レーザーの波長363.8 nmがHgランプの365 nmにほとんど一致することに由来している。

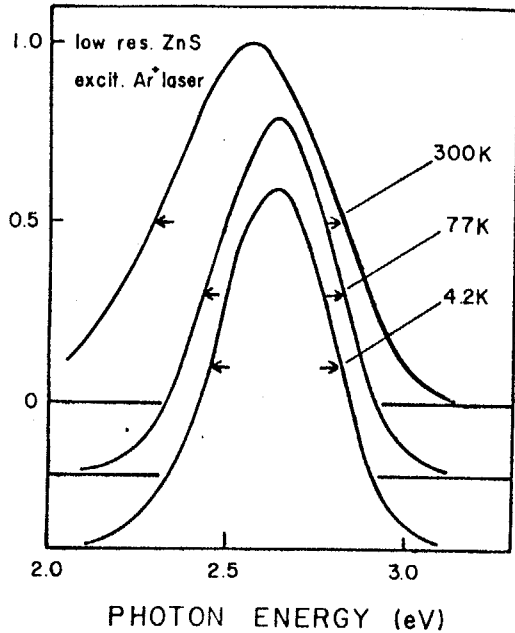


図6-7 低抵抗 ZnS の Ar⁺レーザー励起による PL スペクトルの温度依存性。

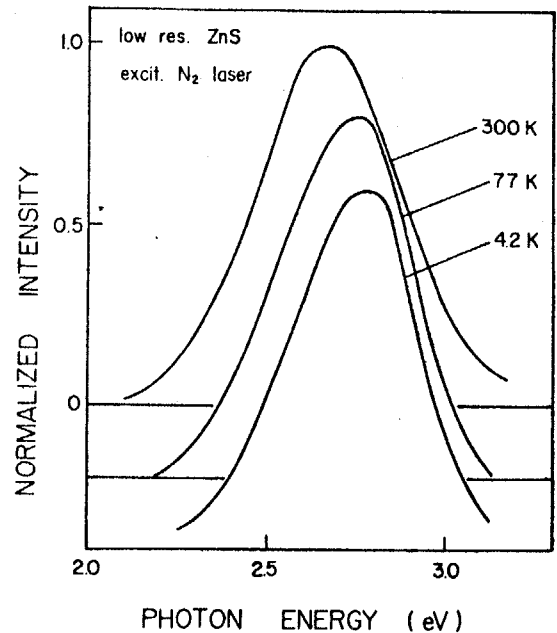


図6-8 低抵抗 ZnS の N₂レーザー励起による PL スペクトルの温度依存性。

図6-7は、低抵抗化処理を施した試料の Ar⁺レーザー励起 PL スペクトルである。ピークシフトの方向が as-grown の場合と異なるが、この試料の場合、室温では、緑色発光帯*の影響を受けており、温度依存性の評価には注意を要する。ただし、4.2K におけるスペクトルは、as-grown とほとんど一致しており、緑色発光帯の影響はないと考えられる。

図6-8は、低抵抗化処理を施した試料の N₂レーザー励起による PL スペクトルである。スペクトルの位置は、Ar⁺レーザー励起によるものと大きく異なり、本研究で新しく見いだされた高エネルギー帯の発光が支配的である。N₂レーザー励起により高エネルギー帯が強く発光する理由は6-4節で述べるが、低エネルギー帯発光の性質を調べるためには、その特性励起帯(365nm)を選択的に励起する必要がある。本研究では、Hg ランプ、Ar⁺レーザー、または色素レーザーを用いて測定した。

* 試料処理中に混入した Cu 不純物による発光である。

励起強度依存性と時間分解スペクトル

図6-9は、4.2Kにおいて低抵抗ZnSをAr⁺レーザーにより励起した際に得られたPLスペクトルである。励起強度を増加すると、ピークは高エネルギー側にシフトする傾向が明らかにわかる。

図6-10は、色素レーザー(ブチルPBD, 363nm)により励起を行なった低抵抗ZnSの時間分解スペクトルである。パルス励起停止後の時間経過に従い、スペクトルが低エネルギー側にシフトしている様子が明瞭であり、前述の励起強度依存性の実験事実と合わせて、この発光がDAペア型であることの確証を得た。

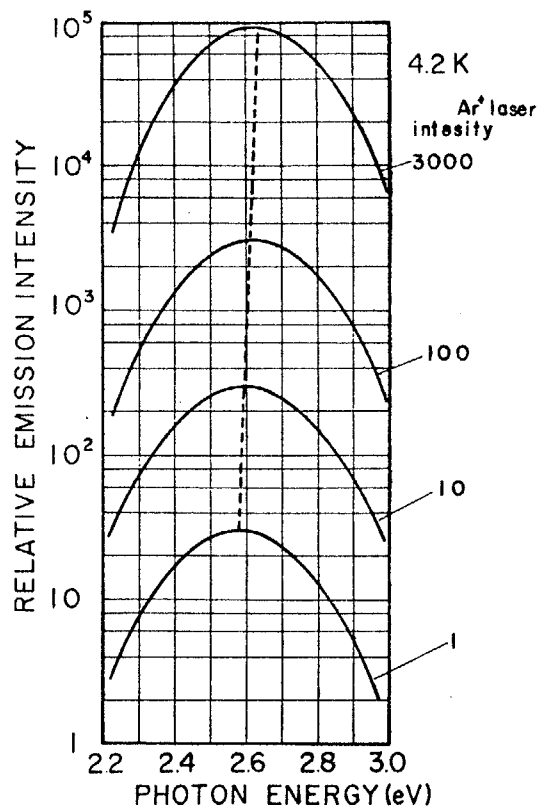


図6-9 PLスペクトルの励起強度依存性.

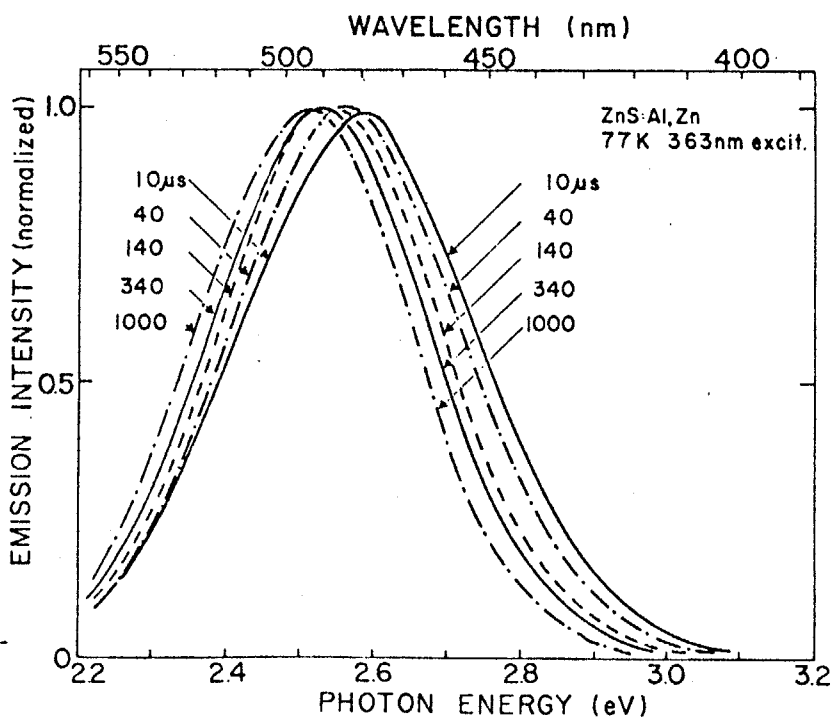


図6-10
色素レーザー(ブチル-PBD,
363nm)励起による
時間分解スペクトル.

6-4 SA高エネルギー発光帯

試料作製条件と高エネルギー発光帯

以下では、本研究により新しく見いだされた高エネルギー発光帯をHB、従来からSA発光として知られていた低エネルギー帯をLBと呼ぶことにする。PL測定用試料として本研究では、ClおよびAlをドーピングしたZnS単結晶、粉末およびこれらを低抵抗処理したものを、cubic相およびhexagonal相の両結晶型について調べたが、試料作製条件の如何を問わず、LBを生ずる試料からは必ずHBを発光させることができた。図6-11にClをドーピングした粉末試料の、図6-12にAlをドーピングしてZn処理を施した低抵抗単結晶の、それぞれN₂レーザー励起によるPLスペクトルを示す。いずれのスペクトルもピーク値で規格化を行っているが、HBはLBと比較して早く減衰する（したがって遷移確率が高い）ために、励起直後のスペクトルを支配しており、励起停止してから長時間経過後には消失してしまいLBだけが残る。各発光帯の減衰時間を測定したところ、HBの300nsに対してLBは3 μ sであった。77KにおけるHBの発光スペクトルピークは、Clドーピングの試料が410nm (3.02 eV)、Alドーピング

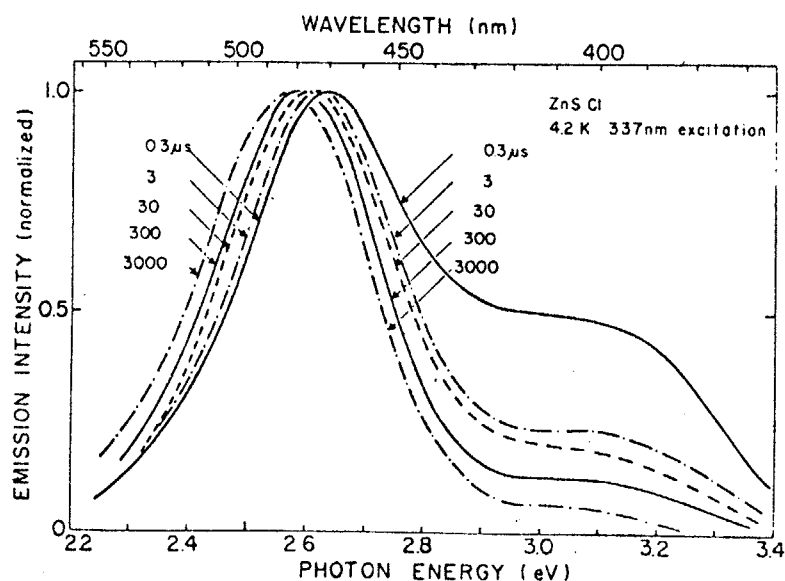


図6-11

ZnS:ClのN₂レーザー励起による時間分解スペクトル (4.2 K).

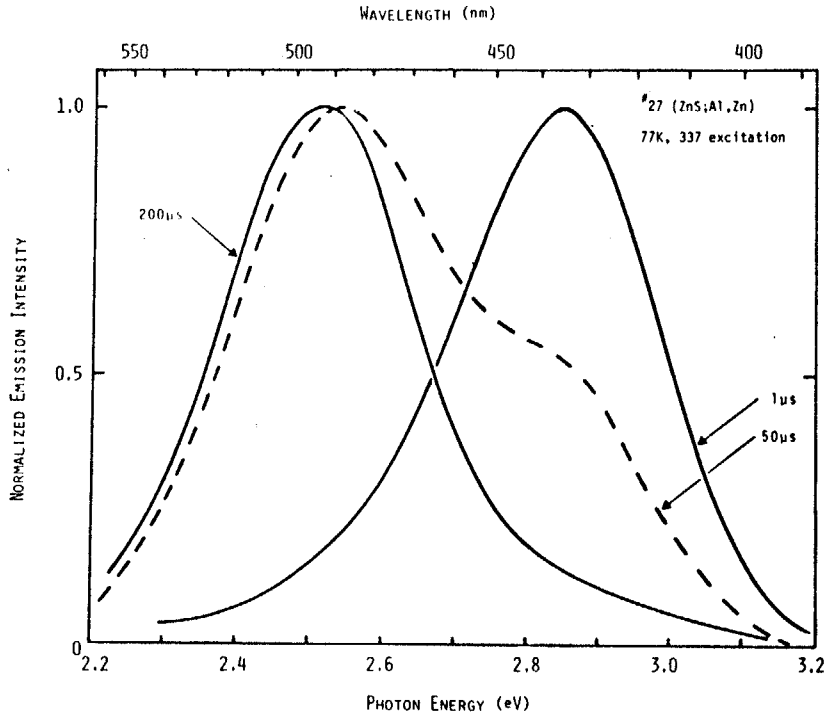


図6-12

ZnS:AlのN₂レーザー励起による時間分解スペクトル(77K).

の試料が430nm(2.88eV)に観測される。結晶構造(cubic相またはhexagonal相),形態(粉末または単結晶),あるいはZn処理の有無などによって,発光ピーク位置が変化することは認められない。

coactivatorとしてのAl濃度を变化させた何種類かの試料について,HBとLBの現われ方を調べた。図6-13は,Al濃度を 1×10^{-4} atom/mole から 1×10^{-3} atom/mole まで变化させた場合の

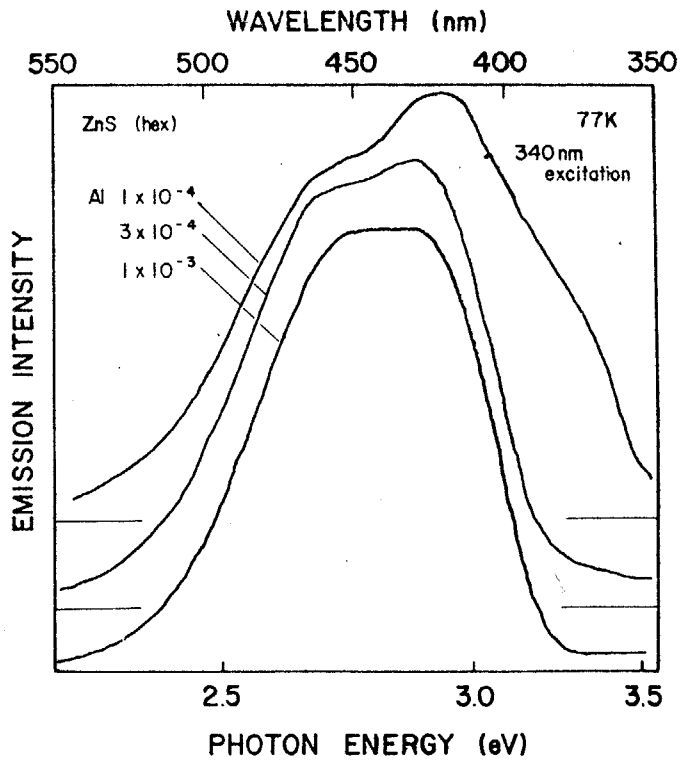


図6-13

SA発光PLスペクトルのAl濃度依存性。

PLスペクトルである。HBとLBが重畳したスペクトルであるが、それぞれの成分の比は各濃度でほぼ等しい。Al濃度が低い程HBが増加する傾向がわずかにみられるが、 1×10^{-4} Alでは、更に短波長側に現れるSAL発光帯の影響を受けているものと考えられる。 1×10^{-5} Alでは、スペクトルの全体をSAL発光が支配するが、HBとLBとの比に大きな変化は認められない。また、 1×10^{-2} Alの試料でもほぼ同様の比であった。

以上の様に、LBと同様な試料作製条件（不純物の種類、濃度、 Zn 空孔などの欠陥濃度）でHBが生じることが結論できる。

時間分解スペクトル

図6-10, 図6-11および図6-12に示したようにLBに対する時間分解スペクトルでは、パルス励起停止後の時間経過に従いピークが低エネルギー側へシフトしていた。図6-14には、77Kにおいて N_2 レーザーの337.1nmにより励起を行なった、HBに対する時間分解スペクトルを示す。50nsから400 μ sまで4桁にわたる時間経過にもかかわらず、ピークのシフトは認められない。このことは、HBの発光機構がDAペア型とは異なるものであることを示唆している。

励起スペクトル

図6-15は、500WのXeランプ励

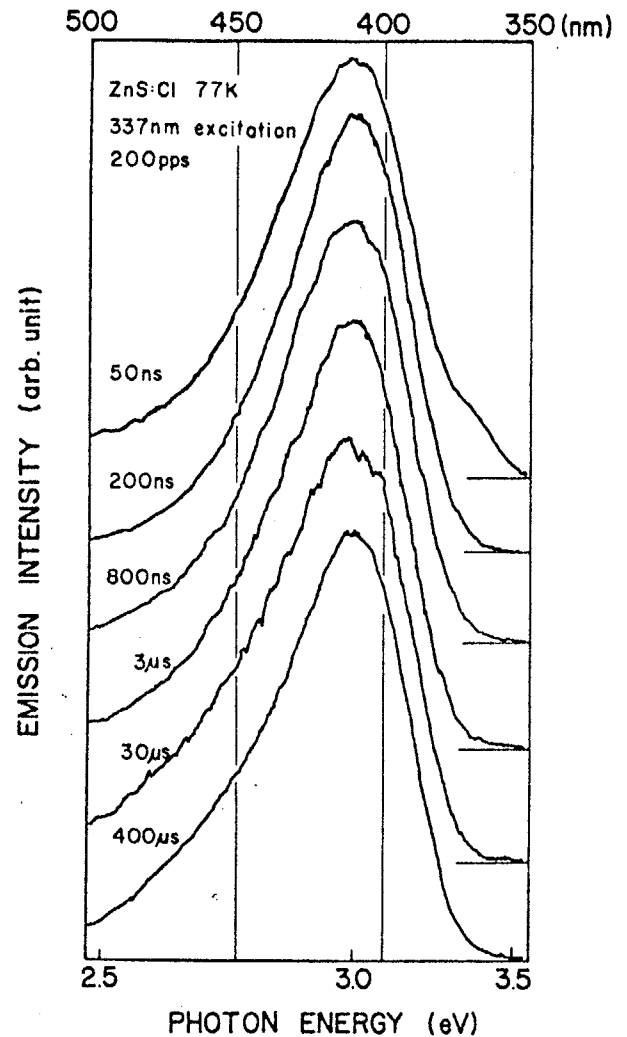


図6-14

HBに対する時間分解スペクトル

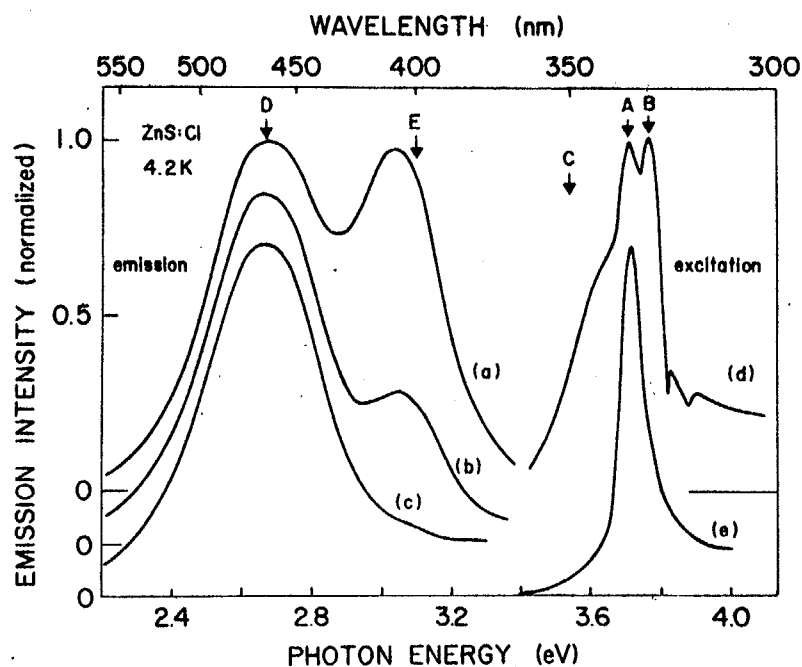


図 6-15
SA 発光 LB (D), HB (E) に対する発光スペクトル (a) (b) (c), および励起スペクトル (d) (e).

起による 4.2 K における発光スペクトル (a) (b) (c) および励起スペクトル (d) (e) である。矢印 D の波長でモニターした LB に対する励起スペクトル (d) は、特性励起帯 C, 固有励起に対応するみかけのピーク B, およびシャープな励起帯 A, の 3 本のバンドから構成されている。一方、矢印 E の波長でモニターした HB に対する励起スペクトル (e) には、励起帯 A だけが現われる。逆に、矢印 A, B, C の波長の光で励起した発光スペクトルをそれぞれ (a) (b) (c) で示す。(a) には HB が強く現れるが、(b) では弱くなり、(c) では HB は励起されない。先の図 6-10 で LB だけを分離して測定できたのは、図 6-15 を用いて理解することができる。色素レーザーの 363 nm では HB は励起されないが、LB に対しては特性励起帯が存在するため強く現われる。(Ar⁺レーザー, Hg ランプにより HB が励起できないのも同様である。)一方、HB に対する特性励起帯は、丁度 N₂ レーザーの発振波長 337.1 nm に一致している為、HB を効率的に励起することができる。HB は遷移確率が高いので、高密度励起でも飽和する事なく、強く現われる。したがって、図 6-14 には HB だけが現われ、LB は埋れてしまっている。

図6-15の励起スペクトル(d)において、固有励起Bより高エネルギー側に2ヶ所のディップ(矢印)が見られるが、これは自由励起子の吸収に対応する。この問題に関しては、6-7節で議論する。

偏光スペクトル

発光中心の対称性を調べる目的でPLの偏光特性を測定した。

測定はすべてQをドーパした単結晶の(111)面に対して垂直に偏光入射光を当て、反対面より観測した。(111)面を用いた理由は、母体結晶の対称性の影響を受けないこと、および偏光ベクトルの角度依存性を持たないことである。²⁴⁾ Cubic相の結晶には光学的異方性がないので母体による対称性は考慮しなくても良いが、実際のZnS単結晶には積層欠陥が多く含まれており、母体の対称性を低くしている。積層欠陥は(111)面に平行に入るために、この面で測定する限り、母体結晶による影響を受けないと考えることができる。また、図6-1に示したように、Qと会合したZn空孔によるSA中心は(111)軸に関して対称であることから、(111)面で測定を行う場合には偏光ベクトルの角度依存性は生じない。

ZnS単結晶の(111)面を出すことは、X線回折装置などを用いなくても容易に行なえる。(111)軸は(110)劈開面に含まれる。結晶を注意深く観察すると、積層欠陥による縞が見えるので、これと平行に切断した。このようにして粗く(111)面を出した結晶を2枚のポラロイドシートによるクロスニコルの中に入れ、透過光を観察しながら複屈折がなくなる迄、アルミナ粉で研磨して仕上げた。

ZnSは屈折率が高いので、結晶内で発光した光は何回も反射や屈折を繰り返して出て来ると考えられるが、このことにより発光中心の本来の対称性以外の成分が混入して観測されてしまう恐れがある。これを防ぐために、内部に双晶や肉眼で観察される欠陥を含まない結晶を選択すると同時に、(111)面以外の結晶の端面は黒く塗装した。

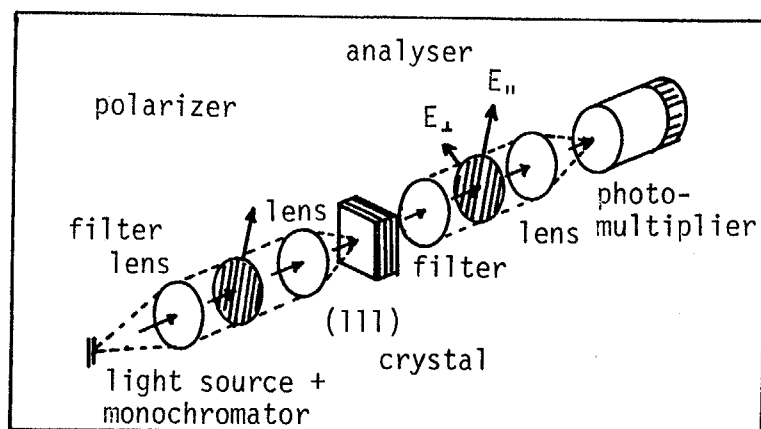


図6-16
PL偏光測定系の
模式図。

励起光は、紫外光を透過する特性をもったポラロイドフィルム(HNP'B)により直線偏光にし、結晶の(111)面に対して垂直に入射した。結晶の反対面からの発光をポラロイドフィルム(HN38)を通して観測した。光電子増倍管R374型はヘッドオン型である。光学系の配置により光学的異方性を生じないように、すべてを一直線上に配置した。(図6-16)

完全偏光している励起光をPL光から除去するためには、干渉フィルターと色ガラスフィルターを何枚か組合せて用いたが、励起光を完全に除去できていることをフィルターの変換により入念にチェックした。

PLの偏光度 P は、次のように定義される。

$$P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp}) \quad (6-3)$$

ここで、 I_{\parallel} , I_{\perp} は発光の偏りが、励起光の偏りとそれぞれ平行、垂直な場合のPL強度である。完全偏光している励起光だけを観測すると、 $I_{\perp} = 0$ であるから $P = 1$ になり、母体励起の場合には対称性がないので $I_{\parallel} = I_{\perp}$ であり、 $P = 0$ になる。励起光と発光とが完全に 180° の位相のずれを生ずる場合、 $I_{\parallel} = 0$ であり、 $P = -1$ になる。このように、 P の値は $-1 \leq P \leq 1$ をとり得る。

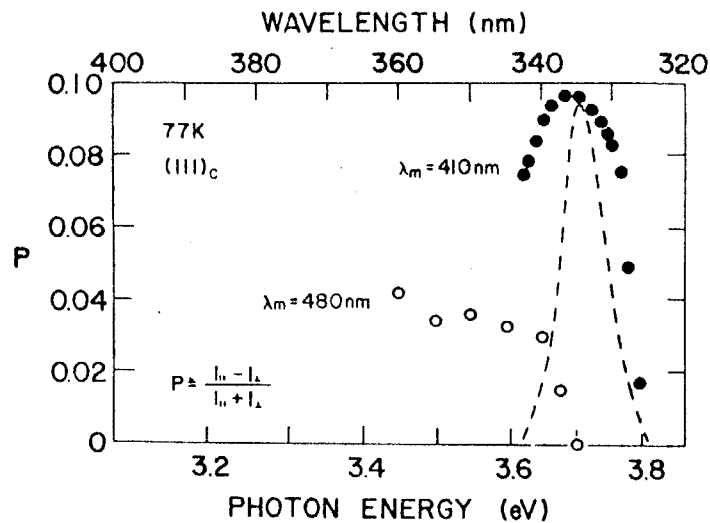


図6-17 SA発光 HB(410nm) および LB(480nm) に対する偏光スペクトル。

図6-17には、410nmでモニターしたHBに対するものと、480nmでモニターしたLBに対する偏光スペクトルを示した。LBに対する測定をKodaらの報告²⁴⁾と比較すると、Pの値は多少低いが生体スペクトルの形は類似しており、SA中心に関する対称性を確認した。尚、Kodaらにより観測された負のPは、本研究では得られていないが、試料の欠陥、測定系の精度に由来するものであると考えられる。

HBに対する励起スペクトル(図6-15(e))を点線で示したが、偏光スペクトルと一致することから、LBに対する議論と同様に、HBに関する発光中心の対称性は母体のそれよりも低いことが分かる。正確な対称性の決定は、他の面に対する測定や、角度依存性の測定によらねばならない。しかし、励起光の偏りを90°回転させて測定した実験結果より、角度依存性はLBと同様であり、(111)軸に関して対称であると結論して妥当であると考えられる。

6-5 SA発光の統一的発光遷移機構

SA発光に関する実験事実

従来より知られていたLBに関する性質は次の通りである。

- (i) 発光遷移過程はDAペア型であり，ドナーは孤立 coactivator，アクセプターは Zn 空孔と coactivator の会合したSA中心である。
 - (ii) LB発光の励起帯は，365nmにピークを持つブロードな特性励起帯，バンド間励起，335nmにピークを持つシャープな励起帯である。
- 一方，本研究により明らかにされたHBに関する知見を以下にまとめる。
- (i) coactivator の種類によらず，すべての試料に共通して現われる。
 - (ii) LBと同じ coactivator の濃度範囲で現われる。
 - (iii) ピーク位置の時間シフトが観測されない。
 - (iv) LBよりも減衰が速い。
 - (v) LBと同様に発光中心は母体結晶より低い対称性を有する。
 - (vi) 励起帯は335nmにピークを持つシャープな特性励起帯だけが顕著である。

HBに関する実験事実の(i)(ii)(v)は，HBがSA中心による発光であることを強く支持するものである。(iii)は，HBがDAペア発光とは異なること，(iv)は，HBがLBより高い遷移確率をもつことを意味する。(vi)は，HBの励起状態が伝導帯と弱い相互作用しか持たないこと，あるいは，伝導帯より高いエネルギー準位を持つ，ていることを示している。

SA発光の統一的遷移機構モデル

以上の議論を踏まえて，これらの実験事実を矛盾なく説明するSA発光の統一的遷移機構モデルが図6-18に示されている。3本の励起遷移A, B, Cは，図6-15の同じ符号の励起帯に対応しており，それぞれ，(A)SA中心の基底状

Transition Model

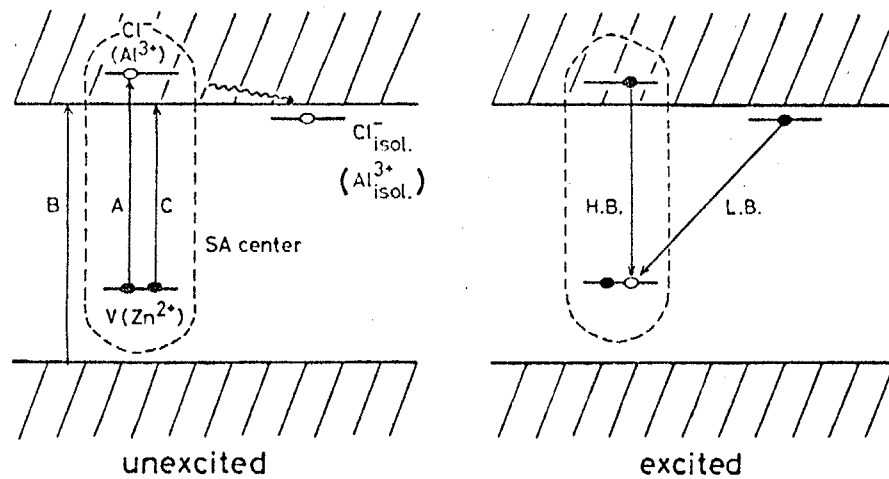


図 6-18

SA発光の
統一的遷移モデル。

態から励起状態へ、(B)価電子帯から伝導帯へ、(C)SA基底状態から伝導帯への電子遷移による励起過程を表わしている。

一方、発光過程に関しては、HBはSA中心内での輻射再結合であり、LBは孤立ドナーを介してのDAペア型の発光であると結論することができる。²⁶³⁾

HBの発光機構に関して、上記以外のモデルはいずれも妥当でない。すなわち、孤立ドナーから価電子帯への遷移、あるいは伝導帯から孤立Zn空孔への遷移とするモデルでは、実験事実(v)の発光中心の対称性を説明できない。1個のZn空孔に2個のcoactivatorが会合した中心や、DAペアの特別な場合である近接ペアによる発光とするモデルでは、coactivatorの増加と共にHB強度がLBに比べて増加するはずであり、実験事実(ii)に反する。伝導帯からSA中心の基底状態への遷移である可能性は、HBの特性励起帯がバンド励起とは異なることから排除される。更に、S空孔とアクセプターとの会合中心による発光とするモデルは、Zn処理による変化が認められないことから否定することができる。

HBがSAL発光と異なることは明らかである。SALが強く現われるのは、

coactivator 濃度が低い場合 (1×10^{-5} atom/mole) であり, SAL はバンド励起により生じるといふ性質からも HB にはあてはまらないが, その上, 図 6-13 の様に HB と SAL とが同一のスペクトル上に別々の発光帯として観測されるという決定的証拠がある。但し, Samelson と Lempicki²³⁾ により報告されている発光* とは同一である可能性が強い。

ここで, HB 発光が SALB 青色発光を示す試料であれば必ず生ずる程普遍的な発光でありながら, 現在まで報告されていなかった理由を考察してみよう。従来の PL 測定は主として Hg ランプまたは Xe ランプによる励起であったが, 最近, N₂ レーザーによる励起が行なえるようになったことが HB 発光帯の発見をもたらしたものと考えられる。N₂ レーザーの発振波長が, 都合良く HB 発光の励起帯と一致していることと, 高密度パルス励起を行なえることが, HB を LB から分離して測定することを可能にしたのであった。Xe ランプでも HB の励起帯を励起するエネルギーが得られるが, HB の励起帯は非常に鋭く, 十分に単色化した Xe 光でなければ, 図 6-15 のように HB 発光帯を LB から分離して測定することはむずかしかつたのである。

青色 LED の発光機構

図 3-9 に掲げた青色 LED の発光スペクトルからピーク位置を温度に対してプロットすると, 図 6-19 の点線のようになる。N₂ レーザーの励起直後, および遅延時間経過後, Ar⁺ レーザーの強励起および弱励起の場合のスペクトルのピーク位置を併せて記入してある。N₂ レーザーの励起直後は HB に, N₂ レーザーの 200 μs 後, および Ar⁺ レーザーによる PL は LB に対応する。EL のピークは明らかに HB に一致する。ただし, EL スペクトルでは低エネルギー側に大きく裾を引いていることから, LB による寄与も大きいと考えられる。また, 図 3-17 に示した低電圧青色 LED (M302) のスペクトルでは, HB が支配的である。電流の増加に対して高エネルギー側にシフトする現象は, 高励起密

* 彼らは SALB バンドであると仮定しているが, 発光スペクトルは本研究の HB に近い。しかし, 彼らは 313nm の波長による励起を行っており, 本研究とは条件が異なる。

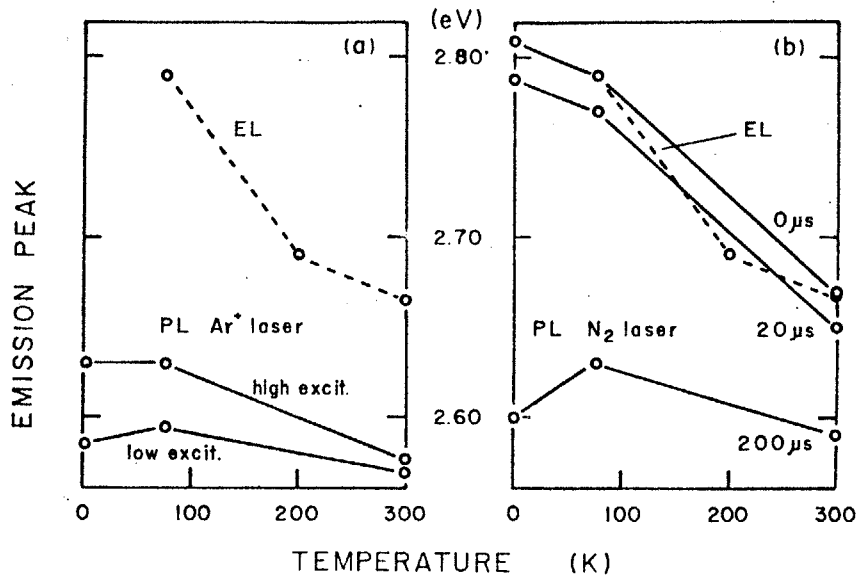


図6-19

ELおよびPLスペクトルピークの温度依存性.

度の状態でLBが飽和するのに対し、遷移確率の高いHBは飽和せず、実用上好都合な特性であることを示している。

6-6 低抵抗化処理とZnSの発光

温度消光特性

第2章で述べたように、Zn, Al処理を施したZnS単結晶は、低抵抗化されると同時に明るい青色発光を呈するようになる。これは、①発光中心が大量に導入されること、②非発光中心となる遷移金属や会合していないZn空孔などの深い準位を形成する不純物が抽出されたことと、③温度消光特性の向上を考えることにより説明される。

低抵抗化には、Alの存在が不可欠である。Al以外のドナー準位(Cd, V_sなど)は第5章で述べたように、イオン化エネルギーが大きく自由キャリアを供給することができない。Alを結晶成長時から添加した試料でもZn熱処理を施さなければ、AlはZn空孔により完全に補償されている。Zn, Al処理前の試料による青色

発光はCLによるものであるが、図2-7において as-grown 試料の室温付近における温度消光は、($V_{Zn} - CL$)型のSA中心の熱解離によると考えられる。²⁴⁷⁾ 低抵抗化処理後のALによるSA発光の場合には、6-1節で述べたように、($V_{Zn} - AL$)型のSA中心の準位は($V_{Zn} - CL$)型の場合よりも深いので、室温付近では温度消光が始まらないものと考えられる。

Zn処理と深い準位の発光

ZnSeでは、Zn雰囲気中で熱処理を施すとSA発光やCuによる発光など深い準位に関する発光が消失し吸収端近傍の鋭い青色発光が支配的になる。¹⁴⁹⁾ これはZn処理により深い準位を形成する不純物(Cu, Ag や V_{Zn} など)を完全に抽出して、純度が高く欠陥の少ない結晶を得ることができていることを示している。

本研究においても、 ZnS , $ZnSe$, ZnS_xSe_{1-x} に対してZn処理と深い準位、および吸収端近傍の発光の消長の関係をしらべた。第7章で述べる様に、ZnSeあるいはSのモル分率の少ない ZnS_xSe_{1-x} では、Zn処理により深い準位による発光を抑え、吸収端近傍の発光を強くすることが可能であるが、Sのモル分率が増加するに従い吸収端近傍の発光は生じにくくなる傾向にある。

ZnS の吸収端近傍の発光があまり知られていない一因は、効果的な励起手段を持たないことにある。^{*} 高出力の N_2 レーザーもバンド間励起には不十分な励起エネルギーである。HgランプやXeランプの4eV付近の出力は非常に微弱であり、測定光学系の透過特性も低い領域である。このような中で、例外的に測定できたのが図6-20に示すスペクトルである。 10^{-2} atom/mole のALを含む粉末試料は明るいSA青色発光を呈するが、Zn蒸気中で熱処理を施し効果的にSA中心が抽出された結果、350 nmにピークを持つ鋭い発光帯が支配的になった。励起にはXeランプを単色化した4.0eVの光を用いた。このような紫外の発光は表示素子としては応用できないが、 ZnS においても不純物欠陥をほぼ完全に抽出できることを示している。

²⁶⁴⁾ マカソードルミネッセンスにより吸収端近傍の発光が調べられているが、詳細な検討はなされていない。

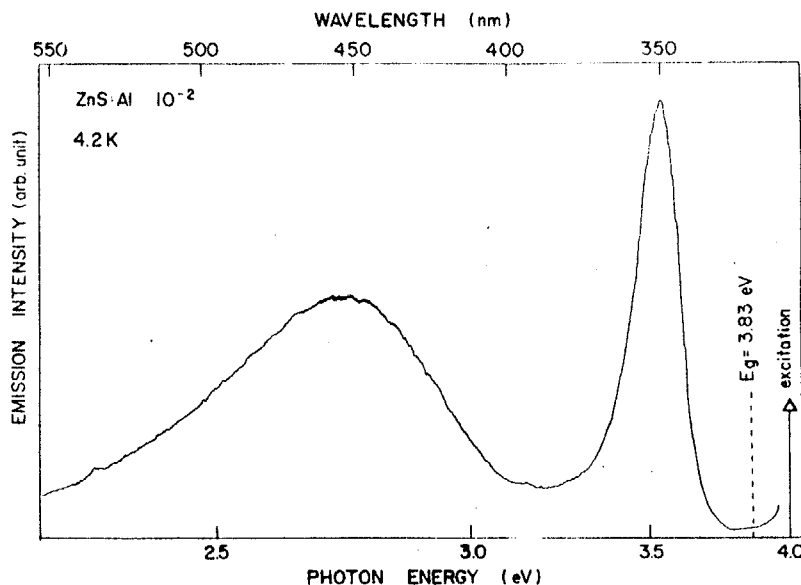


図6-20

ZnSの吸収端近傍の紫外発光。

6-7 励起子スペクトルと E_g の温度依存性

cubic ZnS単結晶を用いてSA発光のPL励起スペクトルに現われる励起子構造を4.2Kから室温まで測定し、 E_g の温度依存性を求めた。さらに、発光機構と励起子構造生成過程との相関を議論した。

ZnSの E_g の測定

バンドギャップエネルギー E_g の測定およびその温度依存性を調べることは、半導体の研究上、最も基本的な要請であり、その測定手段も光吸収、反射、発光あるいは光伝導度の測定などさまざまな方法が知られているが、信頼できる値は励起子の観測によって始めて得ることが出来る。ZnSに関しては1959年にPiperら²⁶⁵⁾がhexagonal試料の吸収スペクトルに励起子構造を観測して以来、Lempickiら²⁶⁷⁾がcubic試料で、WheelerとMiklosz²⁶⁸⁾がhexagonal試料で反射測定により E_g の値を報告している。Ryskinら²⁶⁹⁾は、積層欠陥を含む単結晶を用いてcubic相からhexagonal相までの試料の励起子エネルギーと共に励起子束縛エネルギーを求めている。これらはいずれも低温での測定であるが、Grossも独立に同様の観測を行なっている。²⁶⁶⁾

Camasselら²¹⁰⁾はピエゾ変調反射分光法により E_g の温度変化を求め、Wagnerら²¹¹⁾は反射法により ZnS_xSe_{1-x} の混晶比に対する E_g の変化を測定しているが、室温付近では励起子構造はかなりブロードになり、精度は悪くなっている。

一方、CdSの光伝導度やPLの励起スペクトルに励起子構造が観測されることはすでに1961年にGrossとNovikov²¹²⁾によって指摘されていたが、最近、KawaiとHoshina²¹³⁾は種々の不純物をドーピングしたcubic相およびhexagonal相のZnS粉末を用いてPL励起スペクトル中の励起子構造を観測し E_g の測定に有効であることを示した。さらに彼らは、Mnをドーピングした試料だけが励起子の吸収によりピークを形成し、他のDAペア型の発光を生じる試料ではディップを形成することから、励起子構造の生成過程と発光機構との相関を指摘している。

本研究では、cubic ZnS単結晶のSA発光PL励起スペクトルに現われる励起子構造(ディップ)を4.2Kから室温まで拡張して測定を行ない、室温でも十分に鋭い励起子構造を観測できることを示した。²¹⁴⁾この方法の特長は試料に対する制約が少なく簡便に測定が行なえる点である。反射スペクトルに励起子構造を観測するためには、清浄で平滑な結晶表面を用いる必要があるが、この方法ではPLを生じる試料であれば粉末試料でも励起子構造が得られ、変調分光法のように試料に電極をつける必要もなく、また、電場による影響もなく、しかも正確な測定を簡単に行なうことができる。

試料と測定系

測定に用いた試料は、高圧溶融法により育成されたcubic相の単結晶である。鋭い励起子構造を観測するためには高濃度にドーピングされた試料は不適当であり、何もドーピングしない試料に残留しているClによるSA発光を利用した場合に一番良好な結果を得た。高濃度にAlをドーピングした低抵抗結晶や、液相成長法による試料(溶媒のGaを大量に含んでいる)、あるいは自己封止型昇華法による結晶(Alをドーピングしている)でも、低温で励起子構造が観測されたが、 E_g の

温度依存性の測定には用いなかった。

結晶には積層欠陥が多数含まれており、厳密には cubic 相からはずれていると考えられるが、Ryskinら²⁶⁹⁾のデータとの比較により、hexagonal度は0.1以下であり、 E_g の値には影響を与えないことを確認した。また、Cd、Seなどの不純物はZnSと混晶を形成して、 E_g の値を変化させるが、分析の結果これらの不純物は検出されなかった。

測定には6-2節で述べた装置を用いた。PL励起スペクトルを測定するための配置は、500WのXeランプを1000mm分光器(分解能0.16nm)で単色化した光を励起源とし、発光は250mm分光器(モニター波長: 480nm \pm 12nm)を通して光電子増倍管(HTV-R374)で検出した。励起側の光学系には溶融石英製のレンズを使用している。励起光強度の分光特性はローダミンBを用いて補正した。温度の測定は試料に直接とり付けられた熱電対(Cu-コンスタantan)により行なった。

励起子スペクトル

図6-21は、PL励起スペクトルを種々の温度について測定したものである。4.2Kにおけるスペクトルは図6-15(d)と同一である。SA中心内の特性励起帯(335nm)は4.2Kだけで顕著である。LBに対する特性励起帯と、バンド励起に対応する見かけのピーク(矢印)の大きさは温度により異なる依存性を示す。励起子構造は矢印より高エネルギー側に

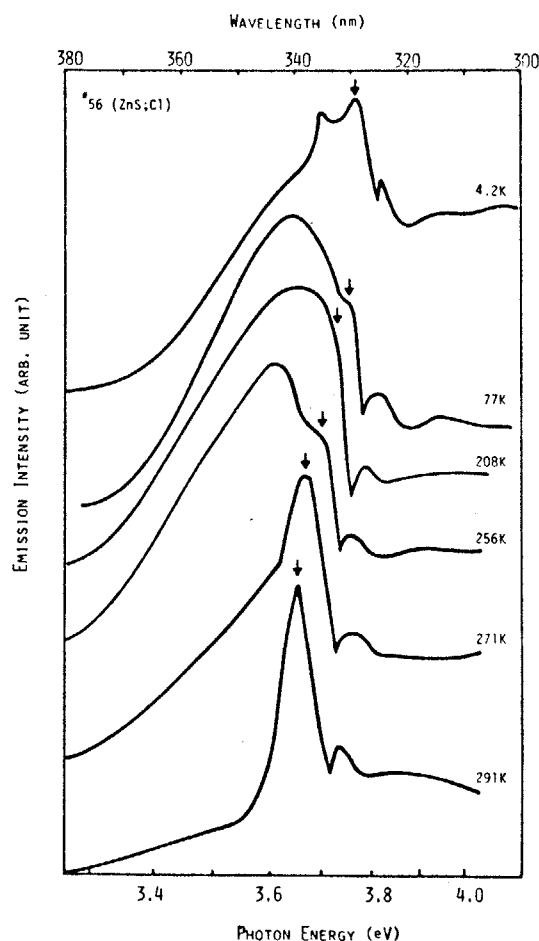


図6-21

SA発光のPL励起スペクトルの温度依存性。

現われるが、この部分を拡大したものが図6-22である。

ZnSのエネルギーバンド構造において最小ギャップを示すのはΓ点である。価電子帯(Γ₁₅)は、スピン-軌道相互作用により縮退がとけてΓ₇とΓ₈とに分裂している。励起子はΓ₇, Γ₈の正孔と伝導帯(Γ₆)の電子により生成される。¹⁾ A₁, C₁の矢印で示

したディップは、Γ₈-Γ₆, Γ₇-Γ₆の各遷移によるもので励起子基底状態のエネルギーに対応する。A₂をA励起子の第一励起状態と考えると、A₁とのエネルギー差は39meVであるから、水素原子近似の励起子束縛エネルギーは52meVと求めることができるが、これはRyskinらの報告値31meVとは符合しない。²⁶⁹⁾ 39meVはLOフォノンエネルギーに近いことから、²³⁷⁾ フォノンによる振動構造とも考えられる。

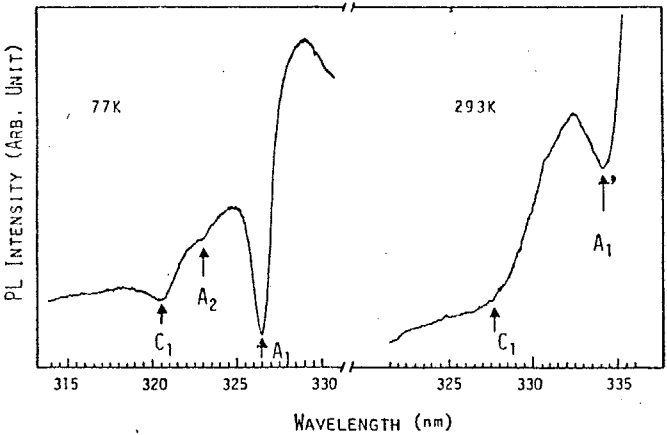


図6-22 ZnSのPL励起スペクトルにおける励起子構造。

る。室温ではC₁はかなり幅の広い構造になるが、A₁は十分に鋭いスペクトルが得られる。

室温における励起子スペクトルの形状がCamasselら²⁷⁰⁾により発表されているが、彼らのスペクトルと比較して本研究でははるかに鋭いスペクトルが得られており(図6-23)、PL励起スペクトル法によれば高い精度でE_gを測定できることを示している。

本研究で測定されたA₁, C₁の値

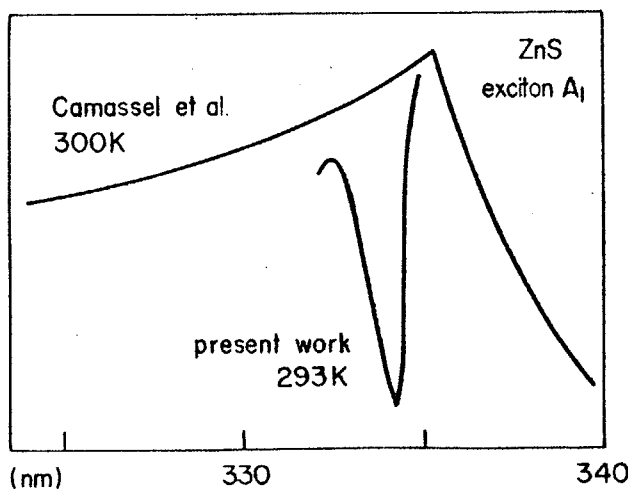


図6-23

室温における励起子スペクトル幅、本研究とピエゾ変調反射分光法との比較。

表6-1 cubic ZnSの励起子エネルギー A_1 , C_1 の報告されている値.

		A_1	C_1
Lempicki et al.(1960)	14K	3.799	3.871
Ryskin et al.(1972)	4.2K	3.802	3.867
	77K	3.796	
Present work	4.2K	3.8060 ± 0.0001	3.8769 ± 0.0002
	77K	3.7981 ± 0.0003	
	293K	3.710 ± 0.001	

をすでに報告されている値とあわせて表6-1に示す。

E_g の温度依存性

A_1 および C_1 のエネルギーの温度依存性を図6-24に示す。励起子束縛エネルギーは 31meV で温度に対して不変²⁶⁹⁾と考えられるので、これは E_g の温度依存性を反映しているとすることができる。

E_g の温度依存性を生じる原因には主として電子-フォノン相互作用と格子の膨

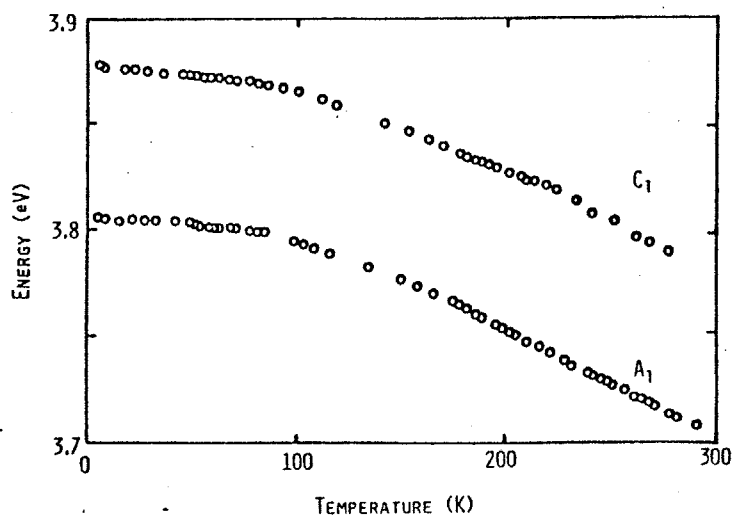


図6-24

ZnSの励起子エネルギーの温度依存性.

表6-2 dE_g/dT の実験値および計算値.

	experimental (10^{-4} eV/K)	theoretical (10^{-4} eV/K)
Tsay et al.(1970)		-6.2
Camassel & Auvergne(1975)	-4.7	-7.1
Present work(1978)	-5.0	

張の効果がある。²¹⁵⁾低温では後者が、高温では前者が支配的である。図6-24の高温部での直線の傾きは -5.0×10^{-4} eV/K であるが、格子の膨張による効果は -0.6×10^{-4} eV/K 程度に見積られている²¹⁶⁾ので、電子-フォノン相互作用による項は -4.4×10^{-4} eV/K であり、この値は、バンドの状態を記述する上に必要な変形ポテンシャル形状因子の評価に役立てることができる。他に報告されている (dE_g/dT) の実験値および計算値を表6-2に示す。^{216) 217)}

励起子構造の生成過程と発光機構の相関

PL励起スペクトルに現われる励起子構造は、PLの種類により励起子の吸収が発光効率を増加させたり(ピーク)減少させたり(ディップ)する特徴的な振舞いをする。MnやSAL中心は励起子を捕獲するポテンシャルを持ち、励起子の再結合エネルギーはこれらの発光に伝達される²¹⁸⁾ので、励起子構造はピークを形成する。一方、DAペア型の発光には励起子は捕獲されずに、別の非発光中心にエネルギーを伝達して再結合してしまう。FukushimaとShionoyaによれば、²¹⁹⁾CdSの浅いDAペアに励起子が捕獲されるための条件は、DAペアの距離が励起子ボア半径の2.8倍以内に限ると報告されており、一般にDAペア型の発光は励起子の吸収により発光効率が増加する効果は期待できない。励起子に対する母体結晶による吸収は非常に大きいので、励起子は結晶内へ深く侵入することができず表面近傍に限られてしまう。したがって、励起子は有効にDAペア型の発光中心を励起できずに、競合する非発光中心を励起する結

果, PL励起スペクトル上の励起子構造はデブプを形成することになると考えられる。

第7章 本研究の総括と将来の展望 — II-VI族化合物デバイスの将来

本章では本論文の総括としてまず得られた成果を要約し、ついで ZnS を代表とする II-VI 族化合物を用いるディスプレイデバイスの将来について素子の設計および作製法を含めて論じた。

本研究では、まず II-VI 族化合物半導体の代表として ZnS をとりあげ、これらの物質を新しい表示素子用の材料として生かすためには、低抵抗の発光材料とすることが不可欠であることに着目し、材料の物性の制御に留意した低抵抗化処理法に関する研究を行なった。次いで、これらの低抵抗 ZnS 発光材料を素材とした表示素子の可能性を検討するために MIS 構造発光ダイオードならびに低速電子線励起発光の 2 種類の発光素子を試作し、その動作特性を解析した。さらに、接合容量分光法ならびに フォトルミネッセンス法により、 ZnS の電氣的、光学的性質を支配している深い欠陥準位について論じた。その結果、新しい発光素子としての用途に ZnS は有望な材料であり、その実用化の可能性は大きいことを指摘した。

本研究により得られた主な成果を要約すると次のようになる。

- (1) ZnS の電氣物性を支配している要因である固有欠陥を熱処理により抽出し、 $n-ZnS$ を低抵抗化すると同時に効率的な発光中心を導入することに成功した。
 - (i) 高圧溶融法により育成された cubic 相 ZnS 単結晶は、黒鉛製るっぽを用いて、 Zn , Al (15 mole %) 金属融液中、 $1000^{\circ}C$ で 24 hr の熱処理により $10\Omega\cdot cm$ の比抵抗を得ることができた。また、 $In-Hg$ を適当に熱処理することにより、再現性の良いオーミック電極が形成できることを示した。
 - (ii) Cu , Ag などのアクセプター不純物を含む ZnS 発光体単結晶に対しても発光中心を十分に残したまま、低抵抗材料とすることに成功した。
 - (iii) 種々の発光中心を含む粉末発光体試料に対しても Zn 蒸気中で熱処理を施

すことにより低抵抗化を行なうことができた。

(2) 低抵抗化された ZnS 単結晶を用いて, MIS構造ダイオードを作製し, その電気的特性およびエレクトロルミネッセンスに関する研究を行なった。

(i) 低抵抗 ZnS 単結晶の表面に電荷補償された高抵抗層を形成する方法で作製された MIS 接合に順方向電圧を印加して, 室温における外部発光量子効率 0.05% の青色発光を観測することができた。発光の励起機構は少数キャリアのトンネリング注入によるものであることを示した。発光再結合過程は固有欠陥の関与した SA 発光であることを明らかにした。

(ii) オーミック電極の処方が確立し, 種々の高抵抗層形成法が検討された結果, $1.35 \sim 1.6 V$ の順方向印加電圧に対して青色発光 ($2.7 eV$) が得られる anti-stokes 発光を観測した。発光の励起機構は, 加速された電子による衝突電離による 2 段励起過程であることを示した。

(iii) Ag をドーピングした低抵抗 ZnS 単結晶を用いて MIS 接合ダイオードを作製し, 高色純度の青色発光を得ることを示した。

(3) 低抵抗化された ZnS , $ZnSe$ の単結晶, ならびに粉末蛍光体により低速電子線励起発光に関する研究を行なった。

(i) 各種不純物を添加した試料で可視光全域をカバーする発光が $100 eV$ 以下の低速電子線による励起で得られることを示した。更に, この材料が平面画像表示素子への応用上有用であることを明らかにすると共に, 粉末試料は, 蛍光表示管の多色化へ向けて直ちに実用化できる段階にあることを指摘した。

(ii) オージェ電子分光法により ZnS , $ZnSe$ 単結晶の表面状態を解析した結果, 低速電子線励起発光の特性を再現性良くするためには, 十分なベーキング処理が必要であることを明らかにした。

(4) フォトキャパシタンス法ならびに DLTS 法により, ZnS の深いトラップ準位に関する研究を行なった。 ZnS にはじめて接合容量分光法を適用した結果, 種々のトラップ準位に対して, エネルギー深さ, 捕獲断面積, 濃度などの詳細な知見が得られることを示した。

(5) フォトルミネッセンス法により、古くから固有欠陥が関与していることで知られているSA青色発光中心に関する研究を行なった。その結果、従来から知られていたSA発光の高エネルギー側に新しい発光帯を見だし、発光の試料依存性、過渡特性、時間分解スペクトル、偏光特性、励起スペクトルなどの測定から、この発光がSA中心内遷移の発光であるとの結論を得て、従来から知られていた発光帯と併せてSA発光を統一的に解釈するモデルを確立した。

(6) フォトルミネッセンス励起スペクトル中の励起子構造より、ZnSのバンドギャップエネルギーの温度依存性を4.2Kから室温まで精密測定し、基礎研究ならびに応用研究上必要な知見を得ることができた。

次に、本研究により得られた低抵抗ZnSに関する成果に基づいて、II-VI族化合物の新しい表示素子材料としての今後の課題および展望について述べる。

発光材料としてII-VI族化合物を位置づけるならば、欠陥濃度が少なくとも 10^{16}cm^{-3} はあるにもかかわらず、フォトルミネッセンスやカソードルミネッセンスの効率が80~100%と非常に高いことが大きな特徴である。これは、II-VI族化合物では深い準位による発光を利用しているため、格子による緩和が大きく、母体結晶による発光の再吸収効果が少ないことと、競合する非発光過程が少ないことに由来するものと考えられる。これに対して、III-V族化合物では、バンド間遷移あるいはエキシトンによる発光を利用するため、内部発光効率は高くても発光の多くは母体結晶に再吸収されてしまい外部量子効率を下げている。また、ZnSの場合には、ZnもSも資源的には豊富に埋蔵されており、半導体材料としてはSiの次に低廉な材料であるという利点もある。したがって、II-VI族化合物半導体を利用して、現在使用化されている素子に匹敵する特性のものが作製される可能性は十分に存在すると考えられる。

適当な不純物をドーピングすることにより、青、緑、橙、赤などZnSだけで可視光全域をカバーして発光させることが可能であるが、デバイスとして必要

な電気的特性と室温での高効率発光を具備させるために、長波長領域ではCdSあるいはZnSeとの混晶を形成する方法により本研究を拡張することが考えられる。

ZnS_xSe_{1-x} に関しては $0 < x < 1$ にわたって混晶を形成することが知られており、混晶比とバンドギャップ E_g とはほぼ直線関係になることが分かっている。^{27) 28)} 本研究では、自己封止型昇華法により ZnS_xSe_{1-x} 単結晶 ($0 \leq x \leq 1$) を育成し、Zn処理による低抵抗化とルミネッセンス特性との相関を調べた。その結果、混晶比の変化に対して以下に示す傾向が認められた。^{35) 37) 38) 281)}

- (1) 自己封止型昇華法による結晶成長では、ZnSeのモル分率が大きい程、大きな単結晶が得られた。
- (2) ZnSeのモル分率が大きい程、Zn処理による低抵抗化が容易であり、同一条件でZnSとZnSeとを比較すると、ZnSeの方が2桁程低い抵抗率が得られた。
- (3) ZnSeのモル分率が大きくなるに従って、図7-1に示すように、ZnSで青色のSA発光は長波長側にシフトする。また、吸収端近傍の発光も同様なシフトを示す。
- (4) ZnSeのモル分率が大きい場合、低抵抗化に伴い深い準位の発光が消失し、吸収端近傍の発光が強くなる。一方、ZnSのモル分率が大きい場合、低抵抗化により明るいSA発光を呈するようになる。

図7-2に、ZnS_xSe_{1-x} の E_g の変化と発光の分布をまとめて示す。吸収端近傍および深い準位による発光を利用

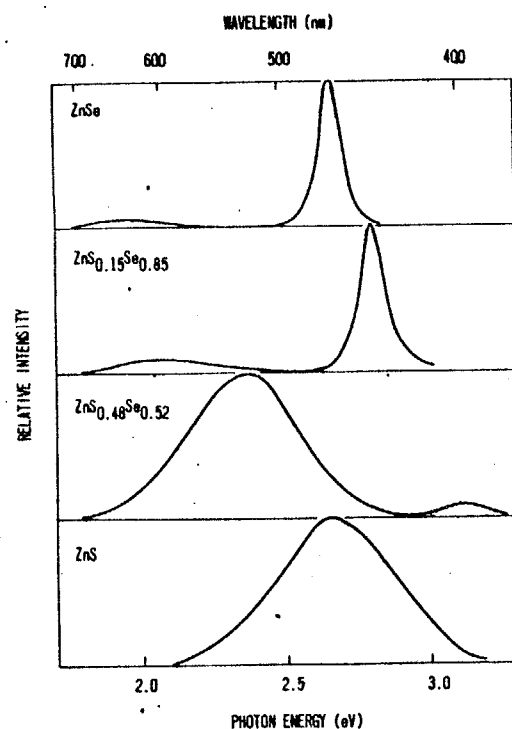


図7-1 低抵抗ZnS_xSe_{1-x}:Alの混晶比xに対するPLスペクトルの変化。

して可視光全域をカバーする発光が得られることがわかる。青色発光素子を作製するためには、ZnSのSA発光を利用する以外に、ZnSeの吸収端近傍の発光を利用する方法が考えられる。ZnSeの吸収端近傍の発光は、母体結晶による自己吸収の効果が大きく、発光が拡がらないため、光の分離特性（空間的分解能）が優れており、また半導体レーザーを作製するのに適している反面、効率は低くおさえられてしまう。

混晶を形成することの意義はこのような多種の発光を利用すること以上に、任意のバンドギャップ、屈折率、格子定数をもつ材料を創造できることである*。この特徴を生かして、光やキャリアのとじ込め効果を利用した素子や、格子整合のとれたヘテロ接合を形成する方法など、すでにⅢ-Ⅴ族化合物で確立している3元あるいは4元化合物混晶のヘテロ接合技術をⅡ-Ⅵ族化合物においても積極的に利用することが今後の一つの方向であると考えられる。

最後に素子作製法についていえば、青色LEDのように単結晶の形態を利用する素子の場合、素子としての信頼性を向上するためにも、また、基礎的研究を推進するためにも、不純物と固有欠陥の制御された完全結晶を育成することが今後の課題である。実際の素子としてはエピタキシャル成長法などの薄膜技術を利用する方向で研究が進められており、分子線エピタキシャル法は有望な方法であると考えられる。しかしながら、大面積の表示素子として利用する場合、低コスト材料であることが望ましく、粉末あるいは薄膜の形態の素子を作製する必要がある。従って、スクリーンEP刷法や蒸着法などの技術を利用できるようにすることが今後の課題であると思われる。

半導体電子工学の歴史において、基礎的な材料物性の理解と、技術的な進歩

* 屈折率はZnSの2.49からZnSeの2.61まで変化する。格子定数は、ZnSの5.409 ÅからZnSeの5.668 Åまで Vegard 則に従って直線的に変化することが知られている。^{292) 293)}

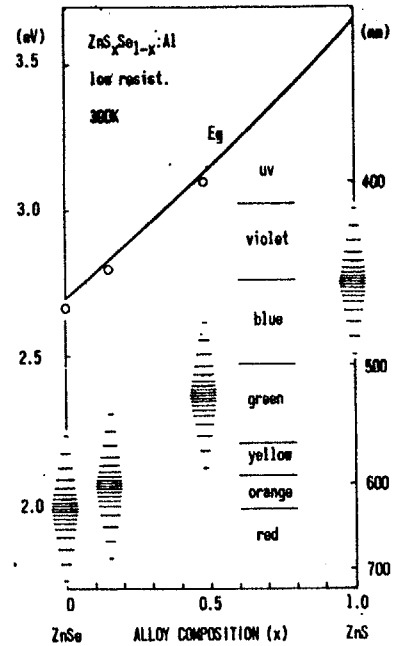


図7-2 ZnS_xSe_{1-x}のE_gの変化と発光の分布.

とが車の両輪の如く相たずをえて発展してきたことを考える時、Ⅱ-Ⅳ族化合物の現状は、この両者のからみ合いが今一つ十分ではないことが明らかである。したがってこれまで以上に、試料の育成、加工、特性の評価などの基礎的研究の蓄積が必要であると考えられる。

文 献

- 1) B.Segall: Physics and Chemistry of II-VI Compounds, ed. M.Aven & J.S.Prener, North-Holland, Amsterdam, (1967) 51.
- 2) G.Destriau: J. Chem. Phys. 33(1936) 620.
- 3) J.P.Dismukes, W.M.Yim, J.J.Tietjen & R.E.Novak: RCA Rev. 31(1971) 680.
- 4) G.Mandel: Phys. Rev. 134(1964) A1073.
- 5) R.S.Title, G.Mandel & F.F.Morehead: Phys. Rev. 136(1964) A300.
- 6) G.Mandel, F.F.Morehead & R.P.Wagner: Phys. Rev. 136(1964) A826.
- 7) F.F.Morehead & G.Mandel: Phys. Rev. 137(1965) A924.
- 8) M.Aven: Ext. Abstracts, Meet. Electrochem. Soc. 11(1962) 46.
- 9) F.A.Kröger: The Chemistry of Imperfect Crystals, North-Holland, Amsterdam, (1964).
- 10) C.H.Henry, K.Nassau & J.W.Shiever: Phys.Rev. B4(1971) 2453.
- 11) M.Aven & H.H.Woodbury: Appl. Phys. Letters, 1(1962) 53.
- 12) D.C.Reynolds & S.J.Czyzak: Phys. Rev. 79(1950) 543.
- 13) L.C.Greene, D.C.Reynolds, S.J.Czyzak & W.M.Baker: J. Chem. Phys. 29 (1958) 1375.
- 14) W.W.Piper & S.J.Polich: J. Appl. Phys. 32(1961) 1278.
- 15) J.Krumbiegel: Z. Naturforsch. 9a(1954) 903.
- 16) A.Addamiano & M.Aven: J. Appl. Phys. 31(1960) 36.
- 17) M.Sakaguchi, M.Ohta, M.Satho & T.Hirabayashi: J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 550.
- 18) R.Nitsche: J. Phys. Chem. Solids, 17(1960) 163.
- 19) K.K.Muravjeva, I.P.Kalinkin, V.B.Aleskovsky & N.S.Bogomolov: Thin Solid Films, 5(1970) 7.
- 20) 世良哲也, 岩崎容三, 八百隆文, 牧田雄之助, 前川綱: 応用物理学会 (1978) 秋 4a-F8
- 21) 北川雅彦, 更家淳司, 田中哲郎: 応用物理学会 (1977) 秋 13a-S3
- 22) H.M.Manasevil & W.I.Simpson: J. Electrochem. Soc. 118(1971) 644.

- 23) A.Addamiano & P.A.Dell: J. Phys. Chem. 61(1957) 1020.
- 24) A.G.Fischer: Z. Naturforsch. 13a(1958) 105.
- 25) H.Kukimoto, S.Shionoya, T.Koda & R.Hioki: J. Phys. Chem. Solids, 29 (1968) 935.
- 26) Y.Mita: J. Phys. Soc. Japan, 17(1962) 784.
- 27) R.C.Linares: Met. Soc. Conf. 19(1963) 329.
- 28) A.Kremheller & A.K.Levine: The Sylvania Technologist, 10(1957) 67.
- 29) M.Rubenstein: J. Crystal Growth, 41(1977) 311.
- 30) M.Rubenstein: J. Electrochem. Soc. 113(1966) 623.
- 31) M.Rubenstein: J. Crystal Growth, 3/4(1968) 309.
- 32) I.Bertóti, E.Lendvay, M.Farkas-Jahnke, M.Harsy & P.Kovács: Phys. Stat. Sol. 12(1965) K1.
- 33) 青木昌治, 鷺山昌子, 佐藤健一: 応用物理学会(1978)春 29p - K13
- 34) K.Morigaki & T.Hoshina: J. Phys. Soc. Japan, 24(1968) 120.
- 35) 小田俊理:(1977) 未発表
- 36) 富永信也, 水田正志, 柘元宏: 応用物理学会(1975)春 3a-H3
- 37) 寺尾和男, 柘元宏: 応用物理学会(1976)秋 1p-C3
- 38) 寺尾和男, 小田俊理, 柘元宏: 日本學術振興会 第125 光電相互変換委員会 第81回研究会 (1977) 資料 307号1
- 39) Y.Ichimiya, T.Niimi, K.Mizuma, O.Mikami, Y.Kamiya & K.Ono: Solid State Physics in Electronics and Telecommunications, Academic Press, New York, (1960) 845.
- 40) J.E.Rowe & R.A.Forman: Solid State Communications, 6(1968) 1917.
- 41) W.H.Strehlow: J. Appl. Phys. 40(1969) 2928.
- 42) A.Sagar, W.Lehmann & J.W.Faust Jr: J. Appl. Phys. 39(1968) 5336.
- 43) M.V.Sullivan & W.B.Bracht: J. Electrochem. Soc. 114(1967) 295.
- 44) M.Aven & C.A.Mead: Appl. Phys. Letters, 7(1965) 8.
- 45) G.E.Hite, D.T.F.Marple, M.Aven & B.Segall: Phys. Rev. 156(1967) 850.
- 46) N.F.Mott & R.W.Gurney: Electric Processes in Ionic Crystals, Oxford University Press, New York, (1940)

- 47) J.Bardeen: Phys. Rev. 71(1947) 717.
- 48) G.F.Alfrey & I.Cooke: Proc. Phys. Soc. London, sect.B 70(1957) 1096.
- 49) G.H.Blount, M.W.Fisher, R.G.Morrison & R.H.Bube: J. Electrochem. Soc. 113(1966) 690.
- 50) L.G.Walker & G.W.Pratt Jr: J. Appl. Phys. 47(1976) 2129.
- 51) V.A.Williams: J. Electrochem. Soc. 113(1966) 234.
- 52) R.K.Swank, M.Aven & J.Z.Devine: J. Appl. Phys. 40(1969) 89.
- 53) S.Oda & H.Kukimoto: IEEE Trans. Electron Devices, ED-24(1977) 956.
- 54) A.K.Ray & F.A.Kröger: J. Electrochem. Soc. 125(1978) 1348.
- 55) C.G.Mayer: US Bur. Mines. Bulletin (1930) 324.
- 56) 土井敬一郎, 小田俊理, 松元宏: 応用物理学会 (1978) 春 28a-N7
- 57) R.N.Bhargava: IEEE Trans.Electron Devices, ED-22(1975) 691.
- 58) M.G.Craford & D.L.Keune: Solid State Tech. (1974) 39.
- 59) S.Solomon & D.De Fevere: Appl. Phys. Letters, 21(1972) 257.
- 60) I.Ladany & H.Kressel: RCA Rev. 33(1972) 517.
- 61) B.W.Wessels: J. Electrochem. Soc. 122(1975) 402.
- 62) M.G.Craford & W.O.Groves: Proc. IEEE, 61(1973) 862.
- 63) H.Sorensen: Optoelectronic Applications Seminar Handbook, Hewlett-Packard Palo Alto, Ca. (1974).
- 64) P.J.Dean: Electroluminescence, ed. J.I.Pankove, Springer-verlag, Berlin, (1977) 63.
- 65) A.Halperin & J.Nahum: J. Phys.Chem. Solids, 18(1961) 297.
- 66) R.Wolfe & J.Woods: Phys. Rev. 105(1957) 921.
- 67) R.W.Brandner & R.P.Sutton: J. Phys. D, 2(1969) 309.
- 68) A.Suzuki, M.Ikeda, N.Nagao, H.Matsunami & T.Tanaka: J. Appl. Phys. 47 (1976) 4546.
- 69) W.v Mlnch & W. Kurzinger: Solid State Electronics, 21(1978) 1129.
- 70) S.Larach & R.E,Shrader: Phys. Rev. 102(1956) 582.
- 71) R.F.Rutz: Appl. Phys. Letters, 28(1976) 379.

- 72) J.I.Pankove, E.A.Miller & J.E.Berkeyheiser: J. Luminescence, 5(1972) 84.
- 73) A.Shintani & S.Minagawa: J. Electrochem. Soc. 123(1976) 1725.
- 74) G.Jacob & D.Bois: Appl. Phys. Letters, 30(1977) 412.
- 75) B.W.Thomas & D.Walsh: Electronics Letters, 9(1973) 362.
- 76) H.Katayama, S.Oda & H.Kukimoto: Appl. Phys. Letters, 27(1975) 697.
- 77) L.G.Walker & G.W.Pratt Jr: J. Appl. Phys. 47(1976) 2129.
- 78) C.Lawther & J.Woods: J. Luminescence, 18/19(1979) to be published.
- 79) M.Yamaguchi, A.Yamamoto & M.Kondo: J. Appl. Phys. 48(1977) 196.
- 80) R.J.Robinson & Z.K.Kun: Appl. Phys. Letters, 27(1975) 74.
- 81) G.D.Guseinov, S.G.Abdullae, I.G.Aksyanov, T.K.Kasumov & R.K.Nani: Mat. Res. Bull. 12(1977) 557.
- 82) D.F.Williams & M.Schadt: Proc. IEEE, 58(1970) 476.
- 83) L.F.Johnson, H.J.Guggenheim, T.C.Rich & F.W.Ostermeyer: J. Appl. Phys. 43(1972) 1125.
- 84) O.W.Lossev: Telegraphia i Telephonia, 18(1923) 61, 26(1924) 403.
- 85) H.J.Round: Electl. Wld. 19(1907) 309.
- 86) R.M.Potter, J.M.Blank & A.Addamiano: J. Appl. Phys. 40(1969) 2253.
- 87) J.I.Pankove: J. Luminescence, 7(1973) 114.
- 88) J.I.Pankove: IEEE Trans. Electron Devices, ED-22(1975) 721.
- 89) H.P.Maruska & D.A.Stevenson: Solid State Electronics, 17(1974) 1171.
- 90) A.A.Bergh & P.J.Dean: Light Emitting Diode, Clarendon Press, Oxford, (1976) 343.
- 91) J.P.Wittke, I.Ladany & P.N.Yokom: Proc. IEEE, 58(1970) 1283.
- 92) T.Kano, H.Yamamoto & Y.Otomo: Proc. Meet. Electrochem. Soc. (1972) 218.
- 93) A.G.Fischer: Luminescence of Inorganic Solids, ed. P.Goldberg, Academic Press, New York, (1966) 541.
- 94) M.Aven: II-VI Semiconducting Compounds, ed. D.G.Thomas, Benjamin, New York, (1967) 1232.
- 95) F.F.Morehead: Physics and Chemistry of II-VI Compounds, ed. M.Aven & J.S.Prener, North-Holland, Amsterdam, (1967) 611.

- 96) A.G.Fischer: Solid State Electronics, 2(1961) 232.
- 97) A.G.Fischer: J. Electrochem. Soc. 118(1971) 139C.
- 98) M.Aven & J.Z.Devine: J. Luminescence, 7(1973) 195.
- 99) A.Shimizu, M.Kambara, M.Hada & M.Kasuga: Jap. J. Appl. Phys. 17(1978) 1435.
- 100) Y.M.Yim, J.P.Dismukes, E.J.Stofko & R.J.Paff: J. Phys. Chem. Solids, 33(1972) 501.
- 101) A.K.Ray & F.A.Kröger: J. Electrochem. Soc. 125(1978) 1355.
- 102) P.W.Yu & Y.S.Park: Appl. Phys. Letters, 22(1973) 345.
- 103) Y.S.Park, P.M.Hemenger & C.H.Chung: Appl. Phys. Letters, 18(1971) 45.
- 104) J.L.Merz, K.Nassau & J.W.Shiever: Phys. Rev. B8(1973) 1444.
- 105) Y.S.Park & C.H.Chung: Appl. Phys. Letters, 18(1971) 99.
- 106) A.J.Rosa & B.G.Streetman: J. Luminescence, 10(1975) 211.
- 107) A.R.Reinberg, W.C.Holton, M.de Wit & R.K.Watts: Phys. Rev. B3(1971) 410.
- 108) Y.S.Park & B.K.Shin: J. Appl. Phys. 45(1974) 1444.
- 109) G.B.Stringfellow & R.H.Bube: Phys. Rev. 171(1968) 903.
- 110) A.N.Georgobiani, M.B.Kotljarevsky, V.N.Zlobin, P.A.Todual, Yu.P.Generalov & B.P.Dement'ev: Mat. Res. Bull. 8(1973) 893.
- 111) B.K.Shin, Y.S.Park & D.C.Look: Appl. Phys. Letters, 24(1974) 435.
- 112) S.Fujita, S.Arai, K.Itoh, F.Moriai & T.Sakaguchi: Appl. Phys. Letters, 20(1972) 317.
- 113) S.Fujita, S.Arai, F.Moriai & T.Sakaguchi: Jap. J. Appl. Phys. 12(1973) 1094.
- 114) S.Fujita, S.Arai, K.Itoh & T.Sakaguchi: J. Appl. Phys. 46(1975) 3070.
- 115) M.Aven & D.Cusano: J. Appl. Phys. 35(1964) 606.
- 116) S.Wagner, J.L.Shay & H.M.Kasper: J. Phys. (Paris) 36(1975) C3-101.
- 117) S.Wagner, J.L.Shay, B.Tell & H.M.Kasper: Appl. Phys. Letters, 22(1973) 351.
- 118) S.Wagner: J. Appl. Phys. 45(1974) 246.
- 119) H.Nelkowski & K.Petermann: J. Luminescence, 18/19(1979) to be published.

- 120) K.Ikeda, K.Uchida, Y.Hamakawa, H.Kimura, H.Komiya & S.Ibuki: Luminescence of Crystals, Molecules and Solutions, ed. F.Williams, Plenum Press, New York, (1973) 245.
- 121) K.Ikeda, K.Uchida & Y.Hamakawa: J. Phys. Chem. Solids, 34(1973) 1985.
- 122) M.Aven & W.Garwachi: J. Electrochem. Soc. 110(1963) 401.
- 123) T.Ota, K.Kobayashi & K.Takahashi: Solid State Electronics, 13(1970) 516.
- 124) M.Aven: Appl. Phys. Letters, 7(1965) 146.
- 125) S.Fujiwara & M.Fukai: J. Phys. Soc. Japan, 21(1966) 1463.
- 126) M.Aven & W.Garwachi: J. Appl. Phys. 38(1967) 2312.
- 127) M.Aven, J.Devine, R.Bolon & G.W.Ludwig: J. Appl. Phys. 43(1972) 4136.
- 128) W.M.Yim, J.P.Dismukes & H.Kressel: RCA Rev. 31(1970) 662.
- 129) M.Hársy & I.Bertóti: Phys. Stat. Sol. 11(1965) K135.
- 130) P.W.Yu & M.Glicksman: J. Appl. Phys. 43(1972) 4153.
- 131) R.J.Robinson & Z.K.Kun: Appl. Phys. Letters, 15(1969) 371.
- 132) Z.K.Kun, R.J.Robinson & A.Catano: J. Appl. Phys. 48(1977) 5352.
- 133) J.L.Shay & J.H.Wernick: Ternary Chalcopyrite Semiconductors; Growth, Electronic Properties, and Applications, Pergamon Press, Oxford, (1975) 118.
- 134) B.Tell & H.M.Kasper: Phys. Rev. B4(1971) 4455.
- 135) J.P.Noblanc, J.Loudette, G.Durafiong & O.S.Robertson: Appl. Phys. Letters, 20(1972) 257.
- 136) J.L.Shay, B.Tell & H.M.Kasper: Appl. Phys. Letters, 19(1971) 366.
- 137) E.F.Apple: J. Electrochem. Soc. 105(1958) 251.
- 138) M.Robbins & M.Miksovsky: J. Solid State Chem. 5(1972) 462.
- 139) H.C.Card & E.H.Rhoderick: J. Phys. D, 4(1971) 1589.
- 140) H.C.Card & E.H.Rhoderick: Solid State Electronics, 16(1973) 365.
- 141) H.C.Card & B.L.Smith: J. Appl. Phys. 42(1971) 5863.
- 142) M.D.Clark, S.Baidyaroy, F.Ryan & J.M.Ballantyne: Appl. Phys. Letters, 28(1976) 36.

- 143) J.H.Yee & G.A.Condas: Solid State Electronics, 11(1968) 419.
- 144) D.J.Wheeler & D.Haneman: Solid State Electronics, 16(1973) 875.
- 145) J.P.Donnely, A.G.Foyt, W.T.Lindley & G.W.Iseler: Solid State Electronics 13(1970) 755.
- 146) J.Gu, K.Tonomura, N.Yoshikawa T.Sakaguchi: J. Appl. Phys. 44(1973) 4692.
- 147) A.W.Livingstone, K.Turvey & J.W.Allen: Solid State Electronics, 16(1973) 351.
- 148) 白川康博, 松元宏: 応用物理学会(1978)春 29p-N2
- 149) J.C.Bouley, P.Blanconnier, A.Herman, Ph.Ged. P.Henoc & J.P.Noblanc: J. Appl. Phys. 46(1975) 3549.
- 150) 八百隆文, 三好洋一, 牧田雄之助, 前川綱: 応用物理学会(1979)春 26p-K8
- 151) N.Mutsukura & Y.Machi: Jap. J. Appl. Phys. 17(1978) 1123.
- 152) W.Stutius: Appl. Phys. Letters, 33(1978) 656.
- 153) A.N.Georgobiani & V.I.Steblin: Phys. Stat. Sol. 21(1967) K49.
- 154) W.J.Biter, Indradev. F.Williams: J. Phys. Chem. Solids, 30(1969) 503.
- 155) Y.S.Park: private communication.
- 156) H.Kukimoto, S.Oda & H.Katayama: J. Luminescence, 12/13(1976) 923.
- 157) M.Sakatani, S.Oda & H.Kukimoto: IEEE Specialist Conf. Tech. LED, (1978).
- 158) N.B.Lukyanchikova, G.S.Pekar, N.N.Tkachenko, H.M.Shin & M.K.Sheinkman: Phys. Stat. Sol. (a) 41(1977) 299.
- 159) I.Giaever: Phys. Rev. Letters, 5(1960) 147.
- 160) C.A.Mead: Solid State Electronics, 9(1966) 1023.
- 161) M.A.Gilleo: Phys. Rev. 91(1953) 534.
- 162) American Institute of Physics Handbook, McGraw-Hill, New York, (1957) Chap.9-22.
- 163) R.Williams: Phys. Rev. 140(1965) A569.
- 164) A.S.Grove: Physics and Technology of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, New York, (1967) 171.
- 165) K.Era, S.Shionoya & Y.Washizawa: J. Phys. Chem. Solids, 29(1968) 1827,1843.
- 166) S.Shionoya: Luminescence of Inorganic Solids, ed. P.Goldberg, Academic Press, New York, (1966) 206.

- 167) R.H.Fowler & L.W.Nordheim: Proc. Roy. Soc. London, 119(1928) 173.
- 168) S.M.Sze: Physics of Semiconductor Devices, Wiley-Interscience, New York, (1969) 496.
- 169) A.Vecht & N.J.Werring: J. Phys. D, 3(1970) 105.
- 170) J.I.Pankove: Phys.Rev. Letters, 34(1975) 809.
- 171) J.F.Gibbons, W.S.Johnson & S.Mylrois: Projected Range Statistics, 2nd Ed Halsted Press/John-Wiley, New York, (1975).
- 172) 大石 徹, 小島 健博: テレビジョン学会誌 31 (1977) 312
- 173) A.Vecht: J. Vac. Sci. Tech. 10(1973) 789.
- 174) T.Inoguchi, M.Takeda, Y.Kakihara, Y.Nakata & M.Yoshida: SID Intern. Symp. Digest. (1974) 84.
- 175) G.Heilmair, L.A.Zanori & L.Barton: Proc. IEEE, 56(1968) 1162.
- 176) 和田 正信, 内田 龍男: 応用物理 45 (1976) 1153
- 177) 小林 駿介: 応用物理 47 (1978) 964
- 178) 山本元種, 山名 昌男: 応用物理 45 (1976) 786
- 179) 清水 勇, 井上 英一: 応用物理 47 (1978) 972
- 180) 伊勢電子: (1956)
- 181) C.F.Feldman: Phys. Rev. 117(1960) 455.
- 182) B.Feuerbacher & R.F.Willis: J. Phys. C, 9(1976) 169.
- 183) E.G.McRae & H.D.Hagstrum: Treatise on Solid State Chemistry, ed. H.B.Hannay, Plenum Press, London, (1976) 57.
- 184) L.R.Koller: J. Electrochem. Soc. 103(1956) 214.
- 185) D.Curie: Luminescence in Crystals, Methuen, London, (1963) 292.
- 186) R.E.Shrader & S.F.Kaisel: J. Opt. Soc. Am. 44(1954) 135.
- 187) M.Hiraki, A.Kagami, T.Hase, K.Narita & Y.Mimura: J. Luminescence, 12/13 (1976) 941.
- 188) S.Oda, K.Akagi, H.Kukimoto & T.Nakayama: J. Luminescence, 16(1978) 323.
- 189) K.Akagi, H.Kukimoto & T.Nakayama: J. Luminescence, 17(1978) 237.
- 190) H.Kukimoto, S.Oda & T.Nakayama: J. Luminescence, 18/19(1979) in press.

- 191) A.Ebina: private communication.
- 192) R.Ludeke & A.Koma: Phys. Rev. B13(1976) 241.
- 193) R.L.Hengehold & F.L.Pedrotti: J. Appl. Phys. 47(1976) 287.
- 194) R. Dorn & H.Luth: J. Appl. Phys. 47(1976) 5097.
- 195) R.Ludeke: Solid State Communications, 24(1977) 725.
- 196) A.Ebina & T.Takahashi: Phys. Rev. (to be published).
- 197) C.G.Scott & C.E.Reed: Surface Physics of Phosphors and Semiconductors, Academic Press, London, (1975) 487.
- 198) 松岡富造, 笠原征夫, 土屋満春, 新田恒治 : 応用物理学会 (1977) 秋 14p-L9
- 199) B.Kazan & W.B.Pennebaker: Proc. IEEE, 59(1971) 1130.
- 200) W.B.Pennebaker & J.F.O'Hanlon: J. Appl. Phys. 45(1974) 1315.
- 201) W.Kohn: Solid State Physics 5, ed. F.Seitz & D.Turnbull, Academic Press, New York, (1957) 257.
- 202) M.Lax: Phys. Rev. 119(1960) 1502.
- 203) J.C.Miklotz & R.G.Wheeler: Phys. Rev. 153(1967) 913.
- 204) D.Berlincourt, H.Jaffe & L.R.Shiozawa: Phys. Rev. 129(1963) 1009.
- 205) W.Shokley & W.T.Read: Phys. Rev. 87(1952) 835.
- 206) R.N.Hall: Phys. Rev. 87(1952) 387.
- 207) C.T.Sah & V.G.K.Reddi: IEEE Trans. Electron Devices, ED-11(1964) 395.
- 208) D.V.Lang & C.H.Henry: Phys. Rev. Letters, 35(1975) 1525.
- 209) C.H.Henry & D.V.Lang: Phys. Rev. B15(1977) 989.
- 210) G.L.Miller, D.V.Lang & L.C.Kimmerling: Ann. Rev. Mater. Sci. (1977) 377.
- 211) C.T.Sah, L.Forbes, L.L.Rosier & A.F.Tasch Jr: Solid State Electronics, 13(1970) 759.
- 212) R.H.Bube: Photoconductivity of Solids, Wiley, New York, (1960) 56.
- 213) C.T.Sah, W.W.Chen, H.S.Fu & J.W.Walker: Appl. Phys. Letters, 20(1972) 193.
- 214) L.R.Weisberg & H.Schade: J. Appl. Phys. 39(1968) 5149.
- 215) A.G.Milnes: Deep Impurities in Semiconductors, Wiley, New York, (1973) 226.

- 216) D.V.Lang: J. Appl. Phys. 45(1974) 3023.
- 217) R.Williams: J. Appl. Phys. 37(1966) 3411.
- 218) Y. Furukawa: Jap. J. Appl. Phys. 6(1967) 675.
- 219) H.Kukimoto, C.H.Henry & G.L.Miller: Appl. Phys. Letters, 21(1972) 251.
- 220) H.Kukimoto, C.H.Henry & F.R.Merritt: Phys. Rev. B7(1973) 2486.
- 221) C.H.Henry, H.Kukimoto, G.L.Miller & F.R.Merritt: Phys. Rev. B7(1973) 2499.
- 222) 片山貴雄 : 東京工業大学修士論文 (1978)
- 223) 小田俊理, 柁元宏 : 応用物理学会 (1977)春 26a-K6
- 224) M.Aven: Ext. Abstr. Meet. Electrochem. Soc. 11(1962) 46.
- 225) 小田俊理, 片山貴雄, 水田正志, 柁元宏 : 応用物理学会 (1978)春 29a-N4
- 226) 水田正志 : 未発表
- 227) D.V.Lang: J. Appl. Phys. 45(1974) 3014.
- 228) G.F.J.Garlick & A.F.Gibson: Proc. Phys. Soc. London, A60(1948) 574.
- 229) W.Hoogenstraaten: J. Electrochem. Soc. 100(1953) 536.
- 230) F.A.Kröger: Physica, 22(1956) 637.
- 231) W.Hoogenstraaten: Philips Res. Rept. 13(1958) 515.
- 232) F.J.Bryant & S.A.Hamid: Phys. Rev. Letters, 23(1969) 304.
- 233) F.J.Bryant & S.A.Hamid: Phys. Stat. Sol. A2(1970) 597, 607.
- 234) K.Matsuura & I.Tsurumi: J. Phys. Soc. Japan, 39(1975) 383.
- 235) J.W.Hook III & H.G.Drickamer: J. Appl. Phys. 49(1978) 2503.
- 236) H.Arbell & A.Halperin: Phys. Rev. 117(1960) 45.
- 237) H.Samelson & A.Lempicki: Phys. Rev. 125(1962) 901.
- 238) P.Liem & P.Sviszt: J. Luminescence, 9(1974) 32.
- 239) P.Kelly & P.Bräunlich: Phys. Rev. B1(1970) 1587.
- 240) P.Kelly, M.J.Laubitz & P.Bräunlich: Phys. Rev. B4(1971) 1960.
- 241) G.H.Blount, A.C.Sanderson & R.H.Bube: J. Appl. Phys. 38(1967) 4409.
- 242) I.Uchida: J. Phys. Soc. Japan, 19(1964) 670.

- 243) D.Curie & J.S.Prener: Physics and Chemistry of II-VI Compounds, ed. M.Aven & J.S.Prener, North-Holland, Amsterdam, (1967) 435.
- 244) J.S.Prener & F.E.Williams: J. Chem. Phys. 25(1956) 361.
- 245) P.H.Kasai & Y.Otomo: Phys. Rev. Letters, 7(1961) 17.
- 246) P.H.Kasai & Y.Otomo: J. Chem. Phys. 37(1962) 1263.
- 247) T.Koda & S.Shionoya: Phys. Rev. 136(1964) A541.
- 248) G.D.Watkins: Solid State Communications, 12(1973) 589.
- 249) G.H.Blount, P.B.P.Phipps & R.H.Bube: J. Appl. Phys. 38(1967) 4550.
- 250) J.W.Allen: Phys. Rev. B9(1974) 1564.
- 251) J.R.James, J.E.Nicholls, B.C.Cavenett, J.J.Davies & D.J.Dunstan: Solid State Communications, 17(1975) 969.
- 252) J.S.Prener & F.E.Williams: J. Electrochem. Soc. 103(1956) 342.
- 253) J.J.Hopfield, D.G.Thomas & M.Gershenson: Phys. Rev. Letters, 10(1963) 162.
- 254) D.G.Thomas, M.Gershenson & F.A.Trumbore: Phys. Rev. 133(1964) A269.
- 255) F.E.Williams: J. Phys. Chem. Solids, 12(1960) 265.
- 256) D.G.Thomas, J.J.Hopfield & W.M.Augustyniak: Phys. Rev. 140(1965) A202.
- 257) S.Shionoya, T.Koda, K.Era & H.Fujiwara: J. Phys. Soc. Japan, 19(1964) 1157.
- 258) F.A.Kröger: J. Opt. Soc. Am. 39(1949) 670.
- 259) S. Rothchild: J. Electrochem. Soc. 110(1963) 28.
- 260) F.B.Dunning & R.F.Stebbins: Optics Communications, 11(1974) 112.
- 261) R.Stair, R.G.Johnson & E.W.Halbach: J. Research NBS, 64A(1960) 291.
- 262) W.H.Melnhish: J. Opt. Soc. Am. 52(1962) 1256.
- 263) S.Oda & H.Kukimoto: J. Luminescence, 18/19(1979) in press.
- 264) N.K.Morozova: Opt. Spectrosc. 42(1977) 648.
- 265) W.W.Piper, P.D.Johnson & D.T.F.Marple: J. Phys. Chem. Solids, 8(1959) 457.
- 266) E.F.Gross & L.G.Suslina: Opt. Spectrosc. 6(1959) 115.
- 267) A.Lempicki, J.Birman, H.Samelson & G.Newmark: Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys., Czechoslovak Academy of Science, Prague, (1960) 768.

- 268) R.G.Wheeler & J.C.Miklosz: Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys. ed. H.Hulin, Dunod, Paris, (1964) 873.
- 269) A.I.Ryskin, L.G.Suslina, G.I.Khilko & E.B.Shadrin: Phys. Stat. Sol. (b)49(1972) 875.
- 270) J.Camassel, D.Auvergne & H.Mathieu: J. Phys. Colloque, C3, 35(1974) 67.
- 271) T.S.Wagner, G.H.Heckelmann & H.Nelkowski: Phys. Stat. Sol. (b) 65(1974) K75.
- 272) E.F.Gross & B.V.Novikov: J. Phys. Chem. Solids, 22(1961) 87.
- 273) H.Kawai & T.Hoshina: Solid State Communications, 22(1977) 391.
- 274) 小田俊理, 松元宏: 応用物理学会 (1978)春 29p - N3
- 275) H.Y.Fan: Phys. Rev. 82(1951) 900.
- 276) J. Camassel & D.Auvergne: Phys. Rev. B12(1975) 3258.
- 277) Y.F.Tsay, S.S.Mitra & J.F.Vetelino: J. Phys. Chem. Solids, 34(1973) 2167.
- 278) H.Kawai & T.Hoshina: J. Luminescence, 18/19(1979) to be published.
- 279) T.Fukushima & S.Shionoya: J. Phys. Soc. Japan, 38(1975) 797.
- 280) A.Ebina, E.Fukunaga & T.Takahashi: Phys. Rev. B10(1974) 2495.
- 281) 小田俊理, 寺尾和男, 松元宏: 応用物理学会 (1976)秋 1p - C4
- 282) H.Hartmann: Forsch. Mineral, 38(1960) 185.
- 283) A.G.Fischer & R.J.Paff: J. Phys. Chem. Solids, 23(1962) 1479.

謝 辞

本研究を遂行するにあたり懇切なる御指導と御鞭撻を賜わった東京工業大学工学部 柘元宏助教授に心から感謝致します。著者がⅡ-Ⅵ族化合物半導体の発光素子材料に関する研究に興味を持ち、ここに博士論文としてまとめることができたのは、ひとえに先生の暖かく、辛抱強い御激励のおかげであり、厚く御礼申し上げます。

本研究をまとめるにあたり、東京工業大学工学部 井上英一教授、小門宏教授、清水勇助教授、ならびに綜合理工学研究科 古川静二郎教授には暖かい御指導と貴重な御助言を賜わり、さらに伊賀健一助教授、石原宏助教授、松村英樹助手、水田正志助手には終始有益な御討論、御助言を賜わった。ここに深く感謝致します。

本研究の進展に際し、暖かい御助言と有益な御討論を賜わった東京大学物性研究所 塩谷繁雄教授、東京大学工学部 国府田隆夫教授、無機材料研究所 江良皓氏、ならびに米国 Delaware 大学 Professor Ferd Williams, ZnS 粉末試料の一部を提供していただき有益な御討論を受けたソニー中央研究所 星名輝彦氏に深く謝意を表します。

本研究を進めるにあたり、共同研究者として多大の御協力、御援助を受けたキャノン製品技術研究所 片山宏彦氏、NHK基礎研究所 中山忠久氏に深謝致します。

さらに、柘元研究室の多くの方々、藤牧勝技官、白川康博氏、寺尾和男氏、赤木謙之氏、片山貴雄氏、土井敬一郎氏、酒谷貢郎氏、ならびに吉野淳二氏には実験を進めるにあたって御協力を得た。

本研究は以上のように多くの方々の御助力と御協力によって完成できたものであり、ここに深く感謝致します。

- 11) 佐藤, 塩谷, 小田, 柁元 「ZnSの自己付着発光 (Ⅲ)」 1978年3月
- 12) 小田, 柁元 「ZnSの励起子スペクトルの温度依存性」 "
- 13) 小田, 片山, 水田, 柁元 「ZnSの深い準位 — DLTSと発光過程」 "
- 14) 酒谷, 小田, 柁元 「ZnSMIS発光ダイオードの高抵抗層の作製と評価」 "
- 15) 土井, 小田, 柁元 「Cu, Agを含むZnS, ZnSe蛍光体単結晶の低抵抗化」 "

II) 国内研究会報告

- 1) 柁元, 小田, 片山 「ZnS青色発光ダイオード」 蛍光体同学会 1975年4月
- 2) 片山, 小田, 柁元 「 " 」 電子通信学会光量エレ研究会 1975年11月
- 3) 小田, 片山, 柁元 「 " 」 学振光電相互変換第125委員会 1976年1月
- 4) 寺尾, 小田, 柁元 「自己封止型昇華法によるZnS, ZnSeの結晶成長と光物性」
学振光電相互変換第125委員会 1977年1月
- 5) 小田 「ZnSの自己付着発光 — 特に新しい発光帯とその遷移機構」
蛍光体同学会 1978年6月

III) 国際会議発表

- 1) H. Kukimoto, S. Oda and H. Katayama, "Blue emission from forward-biased ZnS diodes," International Conference on Luminescence, Tokyo, 1975年9月
- 2) S. Oda and H. Kukimoto, "Preparation and characterization of low-resistivity ZnS for blue-LED's," IEEE Specialist Conference on the Technology of Electroluminescent Diodes, Nemuro-Sato, 1976年9月
- 3) S. Oda and H. Kukimoto, "A new emission band in self-activated ZnS," International Conference on Luminescence, Paris, 1978年7月
- 4) H. Kukimoto, S. Oda and T. Nakayama, "Preparation and characterization of low-voltage-cathodoluminescent ZnS," International Conference on Luminescence, Paris, 1978年7月
- 5) M. Sakatani, S. Oda and H. Kukimoto, "Formation of insulating layers for MIS ZnS blue LED's," IEEE Specialist Conference on the Technology of Electroluminescent Diodes, San Francisco, 1978年11月