青色発光材料のためのZnカルコゲナイド結晶の作製とその光学的特性

正員 荒木 宏之 (東京理科大学)

正員 蟹江 壽 (東京理科大学)

Preparation and Optical Properties of Zinc-Chalcogenide Crystals for Blue-Light Emitting Materials
Hiroyuki Araki, Member, Hisashi Kanie, Member (Science University of Tokyo)

Te-doped ZnS crystals were prepared by solution growth using Sb-Te or Sb_2Te_3 - Sb_2S_3 as solvent. The grown crystals showed the blue emission bands due to the Te_1 and Te_2 isoelectronic traps. As the Te concentration in the grown crystal increased, the relative intensity of the Te_2 band to the Te_1 increased. Vacuum fluorescent display using the grown ZnS:Te crystals as a phosphor emitted the blue light peaking at 460 nm.

Te-doped $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ crystals were grown from ZnSe - ZnSe - Sb_2S_3 - Sb_2Se_3 - Sb_2Te_3 solutions. The Se composition x in the grown crystal was varied through the fraction $[\text{Se}] / ([\text{S}] + [\text{Se}])$ in the starting materials. The Te concentration in the grown crystal depended on the fraction $[\text{Te}] / ([\text{S}] + [\text{Se}] + [\text{Te}])$ in the starting materials. The grown crystals showed the emission band due to Te_1 and Te_2 . As the Se composition x increased, the peak position decreased and the band width became narrow for the Te_1 band. We believe that this tendency is available to improve the color purity of the luminescence from the phosphor.

キーワード：硫化亜鉛 (ZnS), 硫化セレン化亜鉛 ($\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$), テルル (Te), 青色発光, 溶液成長, 色度座標

1. はじめに

II-VI族化合物半導体であるZnSおよびZnSeは、室温における禁制帯幅がそれぞれ3.7および2.7eVであり、光の波長に換算すると近紫外および青に対応するので、青色発光材料として有望視され、いまなお研究が続けられている。

Te添加のZnS (ZnS:Te) は、低温において光励起により3.1および2.7eVにピークを持つ発光帯を示し、それぞれ孤立Te (Te_1) および最近接Te-Teペア (Te_2) 等電子トラップに束縛された励起子の消滅にともなう発光と同定されている⁽¹⁾。それらの発光帯のピーク位置は結晶中のTe濃度にかかわらずほぼ一定であるが、 Te_1 帯に対する Te_2 帯の発光強度比 (I_2/I_1) はTe濃度が高くなるにつれ大きくなる。また、 I_2/I_1 は温度上昇とともに大きくなり、室温においては Te_2 発光のみが観測される。Te添加のZnSeは低温で2.7eVにピークを持つTe等電子トラップ発光が観測されるが、温度上昇とともに消滅する⁽²⁾。Te添加 $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ もまた、低温にて Te_1 および Te_2 の等電子トラップ発光を示す⁽³⁾。それらの発光帯のピーク位置はそれぞれ3.0および2.7eV付近にあり、混晶比 x に対してほとんど変化しない。

Sb_2S_3 や Sb_2Se_3 のようなSbカルコゲナイドは、蒸気圧が低く、Znカルコゲナイドの溶解度が高いので、溶液成長用の溶媒に適した材料であるといえる。すでに、Sbカルコゲナイド溶媒からのZnS⁽⁴⁾およびZnSe⁽⁵⁾結晶の成長が報告されて

いる。また、我々は ZnSe - Sb_2S_3 - Sb_2Se_3 溶液からの $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ 結晶の成長について報告しており、溶液中の全VI族に対するSeの原子数比 $[\text{Se}] / ([\text{S}] + [\text{Se}])$ により成長結晶の混晶比 x をほぼ全領域にわたって変えられることを見いだしている⁽⁶⁾。ここで $[M]$ は、元素 M の原子濃度を表している。 Sb_2Te_3 を溶媒に用いることで、成長結晶にTeを添加できることも見いだしている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。1000℃で成長させたZnS結晶のTe濃度は0.2 at.%である⁽⁷⁾が、ZnSe結晶のTe濃度は9.4 at.%であり⁽⁸⁾、ZnSeとの混晶を作製することでZnSのときよりも高濃度のTeが添加できると考えられる。

本論文では、まず第2章で溶液成長法によるZnS:Teの作製および成長結晶の光学的特性について述べる。溶媒組成に対する成長結晶のTe濃度の関係、Te濃度に対する発光スペクトルの関係を調べた。成長結晶を用いて発光素子を試作し、その光学的特性を調べた。第3章では、溶液成長法による $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$:Teの作製および成長結晶の光学的特性について述べる。溶液構成比に対する成長結晶の混晶比およびTe濃度の関係、混晶比に対する発光スペクトルの関係について調べ、 $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$:Teの青色発光材料としての有用性を考察する。

2. 溶液成長法によるZnS:Te結晶の作製とその光学的特性

〈2・1〉 試料の作製 Sb-Teもしくは Sb_2Te_3 - Sb_2S_3 を溶媒に、ZnSを溶質に用い、ZnS:Te結晶を溶液成長させた。原料

図 1 電気炉の温度分布および成長アンプルの配置
Fig. 1. The temperature profile in the furnace and the position of the growth ampoule.

を石英アンプルに真空封入し、そのアンプルを図1のように配置した。成長条件は、成長部の温度 1000℃、原料部と成長部の温度差 15℃、成長時間 300時間である。成長方法の詳細は、文献7に記載されている。いずれの溶媒からも3mm×3mm×1mm程度の平板状の結晶が得られた。

成長結晶中のTe濃度を電子線マイクロアナライザ(EPMA)にて測定した。表1に、溶媒の組成と成長結晶中のTe濃度との関係を示す。成長結晶中のSb濃度は、EPMAの検出感度(<0.01 at.%)以下であった。Te溶媒よりもSbが入った溶媒の方が、成長結晶中のTe濃度は高い。また、0.4Sb-0.6Te溶媒よりも0.7Sb-0.3Te溶媒の方が、Te濃度は高い。これは、Sbが含まれることによる溶液の蒸気圧の減少

表 1 成長ZnS:Te結晶のTe濃度
Table 1. The Te concentrations of the grown ZnS:Te crystals.

Sample	Solvent composition			Te concentration (at.%)
	Sb	Te	S	
T100	-	1	-	0.03
ST46	0.4	0.6	-	0.07
ST73	0.7	0.3	-	0.18
T301	0.4	0.52	0.08	0.02
T302	0.4	0.44	0.16	(<0.01)*

*: under the detection level

が関係しているものと思われる。Sb-Te-S溶媒からの成長においては、溶媒中のSの割合が大きくなるほど、成長結晶中のTe濃度が減少している。

〈2・2〉 フォトルミネッセンス (PL) 図2は、試料T301、ST46およびST73の77KにおけるPLスペクトルである。励起光源としてHe-Cdレーザの325nm線を用いている。390nmおよび460nmにピークを持つ発光帯がみられ、以下に示す観測結果からそれぞれTe₁およびTe₂等電子トラップ束縛励起子発光⁽¹⁾と同定される。発光強度比I₂/I₁は、Te濃度とともに大きくなっている。

図 2 成長ZnS:Te結晶の77KにおけるPLスペクトル
Fig.2. The PL spectra at 77K in the grown ZnS:Te.

図3 (a) および (b) は、試料ST46において、励起光源としてXeランプを用いて励起光の波長を変化させたときに、380nmおよび460nmでモニタしたPL発光強度がどのように変化するかを示した励起スペクトルである。励起波長を選ぶことにより、Te₂発光の相対強度を増加させることができる。図3 (c) および (d) は、それぞれ320nmおよび360nmの光で励起したときの発光スペクトルである。励起波長360nmでは、Te₂発光が顕著にみられる。文献1において報告されている方法で、図3 (a) と (c) からTe₁等電子トラップの、図3 (b) と (d) からTe₂等電子トラップの光学的深さを求めると、それぞれ0.42eVおよび0.72eVとなった。これらの値は、Teのみを添加したZnSの等電子トラップの深さとよく一致している。Sbを含む溶媒からの成長の場合、試料へのSbの混入が考えられたが、Sbが関与する発光は図3ではみられなかった。

図3 試料ST46の77KにおけるPLスペクトル
(a) (b) 励起スペクトル, (c) (d) 発光スペクトル
Fig.3. The PL excitation and emission spectra at 77K
in sample ST46.

〈2・3〉 試作した蛍光表示管の特性 蛍光表示管 (Vacuum Fluorescent Display: VFD) は、熱電子を数10Vの電位差を加えたグリッドで加速し、陽極に塗布した蛍光体を励起発光させる、三極管構造をもった素子である。成長 ZnS:Te結晶を用いて、VFDを試作した。図4は、試料ST46およびST73を用いたVFDの発光スペクトルである。いずれも460nmにピークを持ち、390nmから600nmにわたって広がるブロードな発光を示す。PLスペクトル(図2) との比較から、この発光は、Te₂によるものと考えられる。

試作VFDの発光のCIE色度座標、色純度および輝度を表2に示す。試料ST73のVFDの発光輝度は試料ST46のものより高く、色純度は若干劣っている。試料ST73のTe濃度はST46に比べて高く、このことが発光輝度の違いに大きく関与していると考えられる。試料ST73のVFDの発光輝度は、実用

図4 試作VFDの発光スペクトル
Fig.4. The emission spectra from the VFD
using grown ZnS:Te crystals as a phosphor.

表2 試作VFDの発光特性
Table 2. The luminescent properties of the VFDs
prepared in the present work.

Phosphor (solvent)	Chromaticity coordinate		Color purity (%)	Luminance * (cd/m ²)
	x	y		
ST46 (0.4Sb-0.6Te)	0.15	0.14	80	550
ST73 (0.7Sb-0.3Te)	0.16	0.16	77	1220

*: anode voltage 100V, grid voltage 12V and filament voltage 1.7V

化されている青色VFDのものと同程度である。実用化されている青色VFDにおける色度座標は(0.15, 0.06)程度であり、本研究のVFDでは色度座標のxはそれとほぼ同程度、yは大きい。これは、本研究で試作したVFDでは発光スペクトルが600nm付近までのびているためであり、視感度を考慮する輝度値では有利にはたっていない。Sb-Te溶媒から成長させたZnS結晶の抵抗率は10⁵Ωcm程度であり⁽⁷⁾、ZnS:Agの抵抗率よりも低いため、In₂O₃などの導電物質の混合なしで素子化できるという利点がある。

3. 溶液成長ZnS_{1-x}Se_x:Te結晶の光学的特性

〈3・1〉 試料の作製 ZnSe-Sb₂S₃-Sb₂Se₃-Sb₂Te₃溶液からZnS_{1-x}Se_x:Te結晶を成長させた。溶液中のVI族元素の原子数分率 [Se]/([S]+[Se]) および [Te]/([S]+[Se]+[Te]) を変化させた。文献6に記述した手順と同様に、1000℃から700℃まで毎時9℃で降温して結晶を析出させた。成長結晶は2mm×

2mm×0.1mm程度の平板状であり、溶液中の[Se]/([S]+[Se])が増加するとともに黄色みをおびていった。

図5 (a) および (b) は、それぞれ溶液中の [Se]/([S]+[Se]) に対する成長結晶の混晶比 x およびTe濃度の変化を、溶液中の [Te]/([S]+[Se]+[Te]) をパラメータとして示したものである。成長結晶の組成はEPMAにて測定した。混晶比 x は、成長結晶中の [Se]/([S]+[Se]) で定義されている。溶液中の [Se]/([S]+[Se]) によって、混晶比 x をほぼ全域にわたって変化できる。 $x = 1$ を除く領域で、混晶比 x は溶液中の [Se]/([S]+[Se]) より小さくなっている。この傾向は、ZnSe-Sb₂S₃-Sb₂Se₃溶液からのZnS_{1-x}Se_x結晶の成長⁽⁶⁾の場合と同様である。溶液中の [Te]/([S]+[Se]+[Te]) が一定のとき、成長結晶中のTe濃度は、溶液中の [Se]/([S]+[Se]) とともに増加している。すなわち、Se濃度が高い結晶にはTeを添加しやすいといえる。溶液中の [Se]/([S]+[Se]) が同じであれば、溶液中の [Te]/([S]+[Se]+[Te]) が大きいほど、成長結晶中のTe

図5 溶液中の原子数分率[Se]/([S]+[Se])に対する
(a) 混晶比 x , および (b) Te濃度の変化
Fig.5. (a) The Se composition x , and (b) the Te concentration in the grown crystal versus the atomic fraction [Se]/([S]+[Se]) in the starting materials.

濃度も高くなっている。図5 (b) において、成長結晶中のTe濃度が0の位置に打点されているものは、そのTe濃度がEPMAの検出感度(0.01at.%)以下であることを示しているが、このような結晶においても次節に記述するようなTeによる発光がみられている。結晶中のSb濃度はいずれの結晶もEPMAの検出感度(0.01at.%)以下であった。

〈3・2〉ルミネッセンス 図6は、0.05at.%のTeを含むZnS_{1-x}Se_x結晶($x = 0.02, 0.35$ および 0.56)の4.2KにおけるPLスペクトルである。励起光源として、Xeランプを用いている。いずれの結晶においても、図3と同様に2つの発光帯がみられる。短波長側(400nm付近)および長波長側(470nm付近)の発光帯は、それぞれTe₁およびTe₂等電子トラップ⁽³⁾によるものと同定される。Te₁帯においては、混晶比 x が増加するとともに、そのピーク波長は若干長波長側にシフトし、半値幅は狭くなっている。Te₂帯のピーク位置およびスペクトル形状は、混晶比に対してほとんど変化していない。図中の矢印は、Teを含まないZnS_{1-x}Se_x結晶における禁制帯幅の位置⁽⁶⁾を示している。混晶比 x による禁制帯幅の変化に比べると、Te₁およびTe₂帯のピーク波長の変化は小さい。

図7は、加速電圧15kVの電子線で励起したときの室温でのカソードルミネッセンス(CL)スペクトルである。図中の矢印は、室温における禁制帯幅の位置⁽⁹⁾を示している。混晶比 $x=0.02$ および 0.35 の結晶では、それぞれ420および430nmにピークをもつTe₁発光帯がみられる。 $x=0.56$ の結晶では417nmにピークをもつ鋭い発光がみられるが、禁制帯幅の位置とほぼ同じことから、band-to-band発光であると考えられる。室温でTeに関連する発光を得るには、ある程

図6 成長ZnS_{1-x}Se_x:Te結晶の4.2KにおけるPLスペクトル
Fig.6. The PL spectra at 4.2 K in the ZnS_{1-x}Se_x:Te crystals.

図7 成長 $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x\text{:Te}$ 結晶の室温におけるCLスペクトル
Fig. 7. The CL spectra at room temperature
in the $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x\text{:Te}$ crystals.

度ZnSに近い組成でなければならないといえる。

加速電圧に違いがあるものの、注入電子によって励起するという点で、CLの発光特性はVFDのそれに近いと思われる。結晶中のTe濃度が0.05 at.%程度ならば、 Te_1 発光を利用して発光素子をつくることも可能であるといえる。図6に示した混晶比増加に対する Te_1 帯の変化は、色度図上において色純度が向上することに相応する。 Te_2 帯を利用した場合には発光素子の色純度はZnS:Teのものと同程度になることが予想されるが、 Te_1 帯を利用した場合には色純度の改善が期待できる。

4. むすび

Sb-Teまたは $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ を溶媒に用いて、ZnS:Te結晶を溶液成長させた。成長結晶中のTe濃度は、溶媒中のSb:Te比または $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{:Sb}_2\text{S}_3$ 比によって変化した。本研究においてTe濃度のもっとも高かった成長結晶は、0.7Sb-0.3Te溶媒から成長させたものであり、その濃度は0.18 at.%であった。成長ZnS:Te結晶は、低温において Te_1 および Te_2 等電子トラップによるPL発光を示した。Te濃度が増加すると、 Te_1 帯に対する Te_2 帯の発光強度比が増加した。成長ZnS:Te結晶を用いて試作したVFDは、ピーク波長460 nmの青色発光を示した。これは、 Te_2 発光帯に対応するものである。試作VFDの発光輝度は、実用化されている青色VFDと同程度であった。使用した成長結晶のTe濃度が高いほど、色純度は若干低下したが輝度は向上した。

ZnSe-Sb₂S₃-Sb₂Se₃-Sb₂Te₃溶液から $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x\text{:Te}$ 結晶を成

長させた。成長結晶の混晶比 x は、Teを含まない $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ 結晶の成長のときと同様、溶液中の原子数分率 $[\text{Se}]/([\text{S}]+[\text{Se}])$ によってほぼ全域にわたって変化した。成長結晶のTe濃度は、溶液中の $[\text{Te}]/([\text{S}]+[\text{Se}]+[\text{Te}])$ によって変化した。溶液中の $[\text{Te}]/([\text{S}]+[\text{Se}]+[\text{Te}])$ が一定であっても、混晶比 x が大きいほど、成長結晶中のTe濃度は増加した。成長 $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x\text{:Te}$ 結晶は、 Te_1 および Te_2 等電子トラップによるPL発光を示した。これらの発光帯のピーク波長の混晶比 x による変化量は、母体結晶の禁制帯幅の変化量より小さい。 Te_1 帯に関しては、混晶比 x が増加すると、ピーク波長がわずかに長波長側にシフトするとともに、半値幅が狭くなった。 Te_2 帯に関しては、ピーク波長およびスペクトル形状は混晶比 x に対してほとんど変化しなかった。 Te_1 帯のスペクトルの変化は、色度図上での色純度の向上に相応する。 $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x\text{:Te}$ を発光材料として用いた場合、 Te_1 発光帯を利用することで色純度を改善することができると思われる。

VFDの作製およびその発光スペクトル・輝度の測定に際して、双葉電子工業株式会社に深く感謝いたします。本研究の一部は、文部省科学研究費重点領域研究の援助によるものです。

(平成6年3月22日受付)

文 献

- (1) T. Fukushima and S. Shionoya: "Luminescence of Bound Excitons in Tellurium-Doped Zinc Sulfide Crystals", Jpn. J. Appl. Phys., **12**, 4, 549~556 (1973-4)
- (2) D. Lee, A. Mysyrowicz, A. V. Nurmikko, and B. J. Fitzpatrick: "Exciton Self-Trapping in ZnSe-ZnTe Alloy", Phys. Rev. Lett., **58**, 14, 1475~1478 (1987-4)
- (3) G. W. Iseler and A. J. Strauss: "Photoluminescence Due to Isoelectronic Oxygen and Tellurium Traps in II-VI Alloys", J. Lumin., **3**, 1~17 (1970)
- (4) M. Nagano, H. Kanie, I. Yoshida, M. Sano and M. Aoki: "Photoluminescence in Sb-Doped ZnS", Jpn. J. Appl. Phys., **30**, 9A, 1915~1918 (1991-9)
- (5) H. Nakamura, S. Kojima, M. Washiyama and M. Aoki: "Liquid-Phase Epitaxial Growth of ZnSe Using $\text{Sb}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ as Solvent", Jpn. J. Appl. Phys., **23**, 8, L617~L619 (1984-8)
- (6) H. Araki, H. Kanie and M. Sano: "Growth of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ Crystals from ZnSe-Sb₂S₃-Sb₂Se₃ Solutions", Jpn. J. Appl. Phys., **33**, 1A, 235~239 (1994-1)
- (7) M. Nagano, H. Kanie, I. Yoshida, M. Sano and M. Aoki: "Electrical and Optical Properties of ZnS:Sb,Te Grown from $\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ Solution", Jpn. J. Appl. Phys., **31**, 4B, L446~L448 (1992-4)
- (8) H. Araki, H. Kanie, I. Yoshida, M. Sano and M. Aoki: "Photoluminescence in ZnSe:Te Prepared by Solution Growth", Jpn. J. Appl. Phys., **30**, 9A, 1919~1923 (1991-9)

- (9) A. Ebina, E. Fukunaga and T. Takahashi: "Variation with composition of the E_0 and $E_0+\Delta_0$ gaps in $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ alloys", Phys. Rev., **B10**, 6, 2495~2500 (1974)

荒木 宏之 (正員) 1964年12月20日生まれ。1989年3月

東京理科大学大学院工学研究科電気工学専攻修士課程修了。同年東京理科大学基礎工学部助手。青色発光素子を目指したワイドギャップ化合物半導体の作製および特性評価に関する研究に従事。応用物理学会, 電子情報通信学会, 各会員。

蟹江 壽 (正員) 1950年12月17日生まれ。1978年3月

東京大学大学院工学研究科電気・電子工学専攻博士課程修了。ワイドギャップ化合物半導体の作製および特性評価に関する研究に従事。現在, 東京理科大学基礎工学部電子応用工学科助教授。工学博士。応用物理学会, 電子情報通信学会, 各会員。