電気ルミネセンスとその応用† (その1)

G. Destriau*

H. F. Ivey**

専門会員 中村純之助*** 紹介

1. 紹介者序

わが国においても電気ルミネセンスに関する論文はぼつぼつ現われるようになったが、外国においては論文の発表さるべく多く、この研究が非常に重視され、研究が極めて盛んであることがうかがわれる。わが国においても遠からずこの種光源が用いられることであろうし、学会として注視しておくべきものと思われるので、浅学非才をも顧みず、あえて紹介の筆をとった次第である。なお本紹介は Proceedings of the I. R. E Vol. 43, No. 12, 1955 Dec. に掲載された G. Destriau & H. F. Ivey 両氏の論文によつたものであり、原著者にはあらかじめ紹介の内諾を得ていることを念のために附記しておく。

〔I〕概 説

一般に電気ルミネセンスとは電界印加によるけい光体の発光現象をいう。この種現象の1つに電解作用で発光する Galvanoluminescence なる現象もあるが、こゝでは触れない。1923年に露人 Lossev 氏は SiC 単結晶に電極を接し発光する現象を発見し、Dechene は 1938 年に電極間に挿入したけい光体の残光について、Coustal はそれが無声放電の作用で弱まることを報じた。

誘電体の中に埋入したけい光体に電圧を印加したときの発光と紫外線照射との関係については 1920 年の Gudden と Pohl 両氏の研究がある。1936 年には G. Destriau 氏が誘電体中に埋入したけい光体の連続発光を報じたが、このとき以来電気ルミネセンスに関する多くの現象が続々と発見されて来た。

以下それらについて次の項目に分けて詳説する。

(i) Intrinsic electroluminescence (Destriau 効果)

誘電体中に適当なけい光体を埋入し、交番電圧を印加すると発光する現象で、以下真性電気ルミネセンスと呼ぶことにする。

(ii) Carrier-injection electroluminescence

けい光体に電極を直接々触させ、通電すると発光するもので、直流でも発光する。以下これを Carrier 注入型

電気ルミネセンスと呼ぶことにする。

(iii) Electrophotoluminescence

電圧印加のほかに電圧と同時にあるいはそれ以前に放射線を照射するとき発光する現象で、例えば Gudden, Pohl 効果として知られた放射線照射後電圧を印加するとその瞬時発光する現象とか、放射線照射中電圧印加すると発光に盛衰の起る現象等がこれに属する。

(iv) 電気ルミネセンスおよび電気放射ルミネセンスの応用

〔II〕真性電気ルミネセンス

(1) 緒 言

電気ルミネセントセルとか電気ルミネセントコンデンサというものは第1図に示すように2枚の電極間に固体

第1図 電気ルミネセントセル

(合成樹脂あるいは磁器)または液体の絶縁物薄層を挿み、この中にけい光体を埋入したもので、少くとも一方の電極は導電ガラスとなっている。他の電極は導電ガラスでもよいが、金属の蒸着膜となっているのが普通。電源は交流あるいはパルス電圧である。時には誘電体の代りに真空あるいは空気とすることもあるが、これは直流でも発光するから、この場合は真性電気ルミネセンスというよりは carrier 注入型電気ルミネセンスという方が適切である。以下電気ルミネセンスを便宜上 EL と略称することとする。

高電界をけい光体に印加するには EL の厚さを薄くする。発光を均一にするにはけい光体の粒子に比べて厚さを大にしなければならぬが、実用的には厚さ 25~100 μ で、静電容量は 100pF/cm²、動作電圧は 100~600V で

† Electroluminescence and Related Topics

* Consultant of Westinghouse Elec. Corp.

Université de Paris à la Sorbonne

** Westinghouse Elec. Corp.

*** 日立中央研究所

ある。

この場合、導電ガラスの抵抗が大きすぎるとこのガラスに沿って電圧降下と位相差が生じる。例えば直径150mmの円形ELの場合、抵抗が $10^4\Omega$ もあると周波数5000c/sでは円中心の電圧は周辺部の95%、位相差は $\pi/7$ となる。発光は印加電圧に関係し、電圧との間に位相差も存在するので、そのためかゝる抵抗は問題となるわけであるが、100~200 Ω 、透過率80%以上であれば差支えない。

誘電体中にけい光体を均一に懸濁させた場合、けい光体にかゝる電界 E_1 は

$$E_1 = E_0 \left(\frac{3K_2}{2K_2 + K_1 - V(K_1 - K_2)} \right)$$

となる。こゝに E_0 は平均電界、 K_1 および K_2 はそれぞれけい光体および誘電体の誘電率、 V はけい光体と全体との体積比である。本式は誘電率の大きい誘電体を用いるほどけい光体には高電界が印加されることを示している。この式は液体中にけい光体を懸濁させた場合には適用できない。けい光体が電界によって移動して電極間を橋絡するからである。

直流では光らない。たゞ印加瞬時とこの電圧を除去する瞬間にのみ光る。場合によっては電圧除去のときのみ光るものもある。発光を続けるには交流でないといふ不可で、直流でも電界中を廻転させれば光る。交流の場合でも電界内で廻転させると光を増すものがある。

発光状態を顕微鏡で観察すると長形の結晶の端とか結晶の接触点で光っている。前者では電界が長目の方向のとき輝き最大で、後者では接触面に垂直のとき最大である。

ELは電界の直接作用によって光るもので、中間現象は介在しない。Herwelly氏がこの点に疑問を持って実験し、紫外線照射とか無声放電等の介在しないことを確かめている。

(2) EL 用けい光体

一般に陰極線とかX線によって光るけい光体は紫外線に励起されるけい光体より多いが、EL用けい光体は放射ルミネセントけい光体よりさらに少い。活性体密度の適量は異なるが、EL現象を呈するけい光体は光量子によつても発光する。EL用けい光体は Zn_2SiO_4 、 ZnS 、 GdS 、 $ZnSe$ 、 ZnO などの多くの主体結晶格子に多いが、すべて表面処理が重要である。

Zalm氏らは放射ルミネセンス用けい光体 ZnS について主体結晶格子中の Zn に当り 10^{-5} ~ $10^{-4}Cu$ の割合で CuS を表面添加するとか、 Cu を真空蒸着するとEL用けい光体となしうるといふ、Waymouth氏らも高電圧部分を作るとよいと称している。

Gumlich氏らは表面を僅か酸化するとよいといふ ZnS を再加熱して酸化する実例を挙げている。一方Homer氏らは ZnO を添加して後 O を除去した後 Pb を添加した。これは表面に導電物質の生成をもたらすことになろうと述べている。

Destriau氏らは非常に多量の Cu を含有する表面層がよいが過量の Cu では不可であるといふ、Froelich氏も同様の結果を示した。またFroelich氏は Mn の黄発輝帯には少量の Cu を添加するとよいと報告している。

結晶中の Cu 含有量と厚さの関係も研究されている。 Cu 含有量と発光開始電圧との関係を肉眼で測定した実験がある。表面の酸化の有無で結果は異なる。 Cu 含有量は表面より内部の方が少いが、表面を著しく酸化したものは Cu 含有量最大の部分は表面近くに存在し、表面を削つて行くに従い、発光は次第に増加し、極大となり、後次第に減少する。

表面についてはThorington氏が真空中で電圧印加して調べ、ELを発しない物質も真空中ではEL現象を呈し、空気を入れると発光を停止し、油や合成樹脂を入れるとけい光体に印加される電圧は増加するにかゝわらず、発光の低下または停止が見られると報じている。放射ルミネセンスでは真空中、空气中、油中で同じである。彼はこの事実を表面状態の変化かEL励起機構への影響と結論した。Howard氏はこの現象は Ge とか Si の表面膜層に及ぼす雰囲気の影響と類似の現象とした。

有機物にもEL現象は起る。セロファンや薄紙の膜をアクリジン誘導体のけい光溶液に浸し、乾燥後、パラフィンに埋め込み、両側に電極を設けるとELコンデンサとなる。

(3) 印加電圧と輝き

こゝでは正弦波交番電圧の場合についてのみ記す。電圧を増すと急激に輝きは増すが、次第に飽和する傾向がある。真の発光開始電圧はないが、見掛け上の発光開始電圧は測定装置の精度によって左右される。Destriau氏は非常に弱い輝きまで測定してみても発光開始電圧のないことを確かめたが、Piper氏、Williams氏は ZnS の単結晶でこの存在を認めており、Waymouth氏とBitter氏は各粒子単体にそれが存在すると報告している。

けい光体の中には $3kV/cm$ で発光を認めうるものもあるが、 $20\sim40kV/cm$ ないと十分な輝きは得られない。代表的な電圧——輝き特性を第3(a)図に示す。

研究の初期においては実験結果から

$$B = a \exp(b - V) \quad \dots\dots\dots(1)$$

a, b は定数

が得られ、この関係は大まかな理論で説明し得たが、

$$B = aV^n \exp(-b/V) \quad \dots\dots\dots(2)$$

第 3 図 輝きと電圧との関係

とすると、さらによく実験結果とあう。本式は a, b の他に n なる定数を含むが、この値は 1~3 で、2 が典型的な値である。有機けい光体の場合もこの式はよくあう。本式の理論的考察は後述する。

最近多くの簡便式が提案され、

$B = aV^n \dots\dots\dots (3)$

$B = c(V - V_0) \dots\dots\dots (4)$

$B = aV \exp[-b/(V + V_0)] \dots\dots\dots (5)$

等がある。(5)式は第 3 (b) 図に示すように電圧の広範囲によく合う。最近の研究によれば V を非常に大きくすると輝きは一定値に近づくことがわかつているので、この点から見ると(2)(3)(4)(5)式より(1)式がよい。この他理論的に導かれた多くの式が提案されている。

(4) 輝き波形

輝き波形は第 4 図の如くであって、印加電圧の 2 倍の

第 4 図 輝き波形

周波数で変動する。この波形には第 1 の山の他に肩曲点とか小さい第 2 の山が見られる。(両者を区別する必要のないときは一括して第 2 の山を総称する) この山の位相は第 1 の山より遅れているが、進んでいる場合もある。輝きの最大すなわち第 1 の山は印加電圧と同相では

なく、しかも他の半周期の第 1 の山と高さが異っている。波形は (i) 輝き波形と電圧波形との位相のずれ ϕ と (ii) 第 2 の山 M, M' における輝き B_2, B_2' と (iii) 第 1 の山の輝き B_1, B_1' との差によって特性づけられる。今

$$m = 2 \frac{B_1 - B_1'}{B_1 + B_1'} \dots\dots\dots (7)$$

を変調比と称し、

$$\left. \begin{aligned} d &= B_2/B_1 \\ \text{および } d' &= B_2'/B_1' \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (8)$$

を乱れ比と称することになると、輝き波形は ϕ, m, d で特性づけられ、この値は

(i) けい光体部分の平均の厚さ a と誘電体部分の平均の厚さ b との比 a/b

(ii) a (v) 周波数

(iii) 印加電圧 (vi) 温度

(iv) 電極の金属

によって左右される。

結晶に印加される電圧はその周囲の誘電体に印加される電圧との間には位相差 ψ があるもので、 K_1 を結晶の誘電率、 ρ を固有抵抗、 f を周波数とすると

$\tan \psi = 2/(K_1 \rho f) \dots\dots\dots (9)$

位相の遅れ ϕ は

$\tan \phi = \tan \psi / (1 + kx) \dots\dots\dots (10)$

ここに $k = K_2/K_1, \quad x = a/b$

で表わされ、位相の遅れ ϕ は a/b の函数となる。

薄いけい光体層を雲母または導電ガラスの間に挟んだ対称電極の場合には波形は対称で、第 2 の山はなく、各半周期の第 1 の山の高さの差も僅かである。 a を大きくすると上述の対称電極の場合でも第 2 の山が現われる。このことは結晶内の接触点に起因することが明かである。Zalm 氏らは第 2 の山は捕獲中心に捕えられた電子と正孔に印加されている電界の作用と考えた。

波形は電圧に関係する。電圧を高めると ϕ は増す。これは高電界がかかると結晶内の導電率がわずかに増すからである。普通この変化は僅かであるが、最近変化の著しい例 (ZnS:Cu 緑色けい光体、電極は Pd) が発見され、電圧によって m も d も著しく変化する。また電圧を上げると第 2 の山の位相が第 1 の山に対し遅れから進みへと変化し、かつ最高の第 1 の山が透明電極負の位相から正の位相に変わるという実験もある。(ZnS:Cu 青色けい光体)

電極がけい光体と接しているか、離れていてもその絶縁層が薄い場合には波形は電極金属によつて変わる。 ϕ, m, d は金属の仕事函数に関係する。仕事函数が小さいと ϕ は小さく、 d, m の変化はけい光体でまちまちであ

る。例えば $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 青色けい光体で第1表の如くである。

第1表 電極による
乱れ比の変化

電極	仕事函数 (V)	乱れ比 d
雲母	—	0.06
Pd	4.9	0.09
Al	4.0	0.17
Li	2.4	0.24

上述の結果は単一賦活けい光体の場合である。多重賦活けい光体の場合には各活性体のみの場合の変化が重畳されて来る。有機けい光体の場合は無機の場合より規則的で、第2の山は現われなし、 ϕ も小さいが、厚さの影響や、電極の影響についての実験はない。

その他の原因として考えられることはけい光体粒子間の分極が起れば輝き波形に影響が現われるのは当然で、分極についての研究もある。また状態によっては電極から carrier の注入も起り、起れば波形の変化は当然である。本節で述べた現象の中にも carrier の注入に基因するものもあるはずである。

(5) 電源周波数と輝き

厳密にいうと周波数と輝きとの関係はけい光体によって異なるが、一般的には単一賦活けい光体では周波数の低いうちは周波数に対して直線的関係にあり、周波数が高くなると飽和の傾向を示すか、ものによっては極大を示す。代表例を第9図に示した。Fe, Co, Ni などの有害

物質を添加したけい光体では前記法則は適用されず、周波数に対する輝きの変化は直線関係より大きい。これらの物質の photo-luminescence の励起の強さと輝きとの間には同様な超直線性がある。場合によっては誘電体の特性もまた周波数と輝きの関係

第9図 周波数と輝き

に影響を与える。

多重賦活けい光体では各活性体による発光がおのおの異なる割合で変化するため、周波数とともに色が変わる。 $\text{ZnS}:\text{Cu}$, Pb は緑と青の二つの発輝帯を有する。青の方は周波数に対し直線的に増加するが、緑の方はすぐ飽和する。ゆえに低周波では緑が強いが、周波数を上げると青が勝ってくる。同様なことが $\text{ZnS}:\text{Cu}$, Mn でも起る。周波数が高くなると Mn の黄から Cu の青へと変化

する。このように周波数が変わると色が変わるために周波数と輝きとの関係は複雑な関係となる。

輝き波形において基礎部分の幅を B_0 、脈動部分の幅を $B_1 - B_0$ とすると周波数を上げると B_0 は増し、 $B - B_0$ は最初増加するが、極大を経て減少する。(第11図、第12図) 輝きの積分値も同図に示すが、 B_0 の傾向と合致している。

(a) $f = 50 \text{ c/s}$ (b) $f = 500 \text{ c/s}$ (c) $f = 5000 \text{ c/s}$

第11図 輝き波形と周波数

第12図 周波数と B_0 , $B_1 - B_0$ との関係

第13図 励起中心の寿命と $\frac{B_1 - B_0}{B_0}$ との関係

この2成分は活性中心の励起の寿命に関係する。第13図にこの寿命と $(B_1 - B_0)/B_0$ との関係を図示した。寿命の短いものは脈動成分が大きい。寿命があるために周波数が上ると寿命時間は電源周期に対して無視できなくな

り、周波数増大とともに ϕ は減り、ある周波数で $\phi=0$ となり、さらに高い周波数では進相となる。一方周波数が増すと輝き波形の歪はなくなってくる。

(6) 輝きと温度

Mattler 氏は $-155 \sim 155^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で厳密な実験をし、温度の影響はけい光体によって異なることを調べ、 ZnS:Cu , ZnS:Ag , ZnS:Cu , Pb では温度が上がると輝きが増し、極大点に達して後減少する。 ZnS , ZnO:Cu , ZnS , ZnSe , ZnO:Cu においては温度上昇に対して輝きは増すと述べている。またこの間に極大点が2点以上あるという実験も他の研究者が求めている。また熱ルミネセンスと EL の温度特性との間に関連性のあること——いずれの現象においても電子の捕捉が問題になる——を多くの研究者が報告している。

多重賦活けい光体の場合には加熱または冷却によって変色する。Mattler 氏は ZnS:Cu では低温で青、高温で緑が勝ることを観測している。 ZnS:Cu,Mn では低温時青あるいは緑の Cu の発輝帯の方が Mn の黄より強い。単一賦活けい光体においてもスペクトル分布が変動することがあり、これについては後述する。輝き波形は温度で変わる。Mattler 氏と Haake 氏は低温にすると第2の山は第1の山のすそから次の半周期の第1の山の方へと移動すると述べている。

(7) 電圧、周波数、温度のスペクトル分布に及ぼす影響

スペクトル分布の変化を分類すると2種になる。1は多重賦活けい光体の場合で、各発輝体の相対的变化で、各発輝体は同一位相で発光していないから、スペクトルは電源周波数の2倍の周波数で変動する。2は単一賦活けい光体の場合で、これは1に比べれば変化は小さい。

まず1の場合を述べる。異なる活性体の発輝帯、あるいは同一活性体から出る異なる発輝帯の受ける影響は光量子励起に対するものと EL に対するものとで異なる。ゆえに励起の方法で発輝帯は異なるわけで、青と緑の発輝帯を有する ZnS:Cu は光量子で励起されれば緑青色を呈するが、EL で励起すれば青色となる。

周波数を上げたときの色の变化は温度を下げたときの变化に同じ。電圧についてはこのような法則はない。 ZnS:Cu,Mn だけは例外で、電圧を上げるに従い、青または緑の Cu の発光より、Mn の黄色が勝ってくる。この結果は電圧を上げたとき ZnS:Mn の輝きの方が ZnS:Cu より急激に増すという結果と一致する。つまり二重賦活けい光体においては各活性体の特性を併有していることになる。Waymouth 氏と Bitter 氏の研究によれば電圧印加時の発光スペクトルと除去時のそれとは異なるという。

各活性体の特性スペクトルの発光位相は同じではない。低い周波数では輝き波形は電圧波形より進んでいるが、この位相角は活性体によってちがう。例えば Cu の方が Mn より大きいから、 ZnS:Cu,Mn では Cu 発輝帯の極大点は Mn の黄発輝帯の極大点より短時間進んだ位置に存在する。(50c/s のとき 10^{-3}s)。この短い時間に色は各周期繰り返し、繰り返し青から黄に変っているわけである。単一賦活けい光体でさえも異なる発輝帯を時間的にずれた位置に有するものがあり、この場合には輝き波形は色によって異なる。

次に2の場合を述べる。温度による変化は放射ルミネセンスの場合と同様である。周波数との関係についてはいまだ研究結果はなく、電圧に対しては発輝帯の極大点が多短波長の方にずれるか (ZnS:Cu)、逆方向にずれるか (ZnS:Mn) である。

(8) 磁界の影響

電界方向に電子の動く距離が EL に関係するとすれば磁界によって EL の発光を停止できるわけであるが、Ince 氏は 130,000 Oersteds の磁界で実験したが、輝きの強さと波形には何の変化も見られなかった。

互に直角な電界磁界のもとで運動する電子の軌道はサイクロイドであり、この曲線の極大点で電子は最大エネルギーをもつことになるが、その値 W_m は

$$W_m = 2m(E/\mu H)^2 \dots\dots\dots(12)$$

m : 電子質量
 E : 電界の強さ H : 磁界の強さ
 μ : 導磁率

ZnS においては発光中心の深さは 3eV であるから、 W_m がこの値になると発光が起ると考えると上式から $H=20,000$, $E=10,000$ において発光が停止するはずである。前述の実験では H はこの6倍の値であるのに何の変化も起らなかったということは局部的に大きい電界のある堰層の所で発光が行われていると解される。

上述の計算では電子の自由行程を考慮にとっていないが、これを考えてみよう。磁界があるときの自由行程 l は

$$l = l_0 \left(1 - \frac{e}{m} \frac{l_0 \mu^2 H^2}{8E} \right) \dots\dots\dots(14)$$

で表わされる。ここに l_0 は磁界がないとき電界方向に電子の動く距離である。

加速電子による発光中心の電離によって EL が起ると仮定して計算すると(2)式に相当する場合の

$$B = aE^2 \exp(-b/E) \dots\dots\dots(15)$$

において b は
 $b = b_0 + qH^2 = b_0 + (0.0220 W/b_0 E)/H^2 \dots\dots\dots(16)$
 W : 電離さるべき発光中心のエネルギー

b_0 : 磁界ないときの b の値

で与えられる。いま、 $W = 3eV$, $E = 12,500 V/cm$,
 $b_0 = 5 \times 10^4 V/cm$ として求めると、 $H = 10,000$ Oersteds
 で輝きは 4% 減る勘定となる。式から電界が小さくなる
 ほど磁界の影響は大きくなることがわかる。

Rupp 氏は 50,000 Oersteds で燐光輝きが瞬時的に増
 したことを報じているが、Mattler 氏らは 60,000 Oers-
 teads で多くのけい光体について実験したが、こういう
 事実を認め得なかった。

(9) 輝きの時間的变化

電圧印加後数分の間に輝きは徐々に増加する。Vigean
 氏の ZnS:Cu に関する実験では 5sec と 10min との間で
 20%増加している。

輝き波形も同様、変化があり、ZnS:Mn とか ZnS:Cu
 では 0 から始まって次第に増加し、ZnS:Pb とか ZnS:
 Cu の緑色発輝帯は最初からある大きさを有する。

Frankl 氏は ZnS に半波整流電圧を印加すると平衡時間
 が短くなると報じている。

誘電体やけい光体の疲労機械的变化および化学的の変
 化等については応用の項で述べる。

(10) 単結晶の真性電氣ルミネセンス

単結晶 ZnS の研究報告も若干あるが、それらの実験に
 においては電極が直接けい光体に接しており、carrier 注
 入型 EL の可能性もあるが、輝き波形には半周期に別個
 の山が 2 箇存在し、これは電圧波形に対し、 90° の位相差
 があり、他は同相となっており、同相波形は carrier 注
 入型 EL、異相成分は真性 EL と本質的に同じと考えら
 れている。この考えは Piper, Williams 両氏の説である
 が、異説もあり、Frankl 氏は両者の励起は同時に起っ
 ているが、電界消失後、原位置に戻る電子によって異相
 波形が生ずるものと考えている。印加電圧を上昇した場合
 の波形の増大は同相成分の方が遙かに大きい。ゆえに
 低圧では異相成分が大きく、高圧になると同相成分が大
 きくなる。Frankl 氏によれば両者のスペクトルは同じ
 であるというが、Watson 氏らの結果では異っているよ
 うである。

格子欠陥構造と不純物のために ZnS 単結晶の観察は
 複雑となる。内部に整流堰層のある結晶に印加される電
 圧は不均一となる。Piper, Williams 両氏は各サイクル
 の波形は両電極に関係し、その電極が陰極になると発光
 することを発見した。Waymouth 氏他数氏も同結論を
 得ているが、Watson 氏らの実験では発光は結晶内部か
 ら起り、電圧の極性にはよらない。Frankl 氏は局部的
 に発光する結晶を屈折率の大きい液体中に埋入すると発
 光は均一となるから、局部的に発光しているように見え
 るのは光学的散乱と結晶内の捕獲効果によるためとして

いる。

発光と電圧との関係については Pider, Williams 両氏
 は直線的であるといひ、Frankl 氏は同相成分は電流に比
 例し、異相成分は直線よりはなだらかに増加するとい
 う。

GdS 単結晶の発光も報告されているが、carrier 注入
 によって発光しているように見える。

単結晶に関しては量的データ少く、十分な検討を行う
 時期に到ってはいない。

(11) 真性電氣ルミネセンスの理論

同一けい光体を真性電氣ルミネセンスで光らせても放
 射ミネセンスで光らせてもその発輝帯のスペクトル分布
 は同じである。このことから発光に関係する活性中心は
 同じで、励起機構が異なるといえる。Destriau 氏は電圧と
 輝きとの関係は堰層に高電界が印加された状態に類似し
 ているとし、内部電界放射説を考えた。充満帯の電子が
 導電帯へ直接移動する、いわゆる Zener 効果があるとす
 ると、可視光線については禁止帯のエネルギー巾は $2eV$
 以上であるから、EL では $10^7 V/cm$ の計算となる。この
 値は実験値よりは大きく、したがって直接電界励起説で
 説明するには困難である。

D. Curie 氏は (i) まず電界、温度によってドーナ準
 位の電子が導電帯に上る。(ii) この電子が電界で加速さ
 れ、電子なだれを発生し、(iii)これが発光中心を励起ま
 たは電離するとか、基体結晶格子と衝突して正孔を作
 る。という 3 段階励起説を出した。第 1 段階は電圧—輝き関
 係式にあまり関係せず、第 2 段階が (2) 式の指数項に関係
 するという。指数項は加速電子の自由行程から導き出さ
 れる。すなわち電子が電界 E の下で l 動いて $W \geq h\nu$ の
 エネルギーを持つに到ると発光すると考えると平均自由
 行程が l の場合 l 以上運動する電子の割合は $\exp(-l/\bar{l})$
 であるから両者を組合せて

$$B \propto \exp(-W/e\bar{l}E) = \exp(-b/E) \quad \cdots \cdots (9)$$

が得られる。 aV^n の項については Curie 氏は単に加速電
 子数に比例すると考え、初電子の発生箇所は堰層、励起
 の起る領域はけい光体結晶内としている。

Piper, Williams 両氏の説も同様であるが、量的取扱
 いは Curie 氏と異なる。表面堰層を考え、浅いドーナ準位
 の電離によって初電子が発生するとした。けい光体では
 導電帯下 $0.5V$ という深いところにドーナ準位がある
 と考えられる。深いドーナ濃度は浅いドーナ濃度より遙
 かに小さいと考えられるから、浅いドーナによって堰層
 部の電圧分布が決まり、印加電圧の大部分はこの部分に
 印加されるから、中位の電界によっても深いドーナの電
 離が可能となろうし、それに続く加速と衝突によって発
 光する。(第 18 図参照)両氏は電界が

$$E_C = 2.4 \times 10^6 \varepsilon^2 V/cm \dots\dots\dots (20)$$

第18図 発光機構

なる値以上になるとドーナが完全に電離し、これ以下では電離は皆無であると考えた。ドーナのエネルギー分布に2~3の仮定を置いて計算したが、直線的分布

すなわち

$$n(\varepsilon)d\varepsilon = n_0 \varepsilon d\varepsilon \dots\dots\dots (21)$$

の単結晶の場合には実験とよく合った。さらに導電帯中の電子の電離確率が

$$n = c[E_C^2(\varepsilon) - E_t^2] \dots\dots\dots (22)$$

E_t は導電帯中の電子の加速開始電圧

であるとして印加電圧1周期中の輝き

$$B = a \left[1 + 3 \left(\frac{V_t}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \left[1 - \left(\frac{V_t}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^3 V^2 \dots\dots (23)$$

V_t は E_t に相当する電圧

を求めたが、この式は実験とあまりよくは合わない。

この説に従って多くの人が検討を加えているが、

Howard 氏は電界によるドーナ準位の電離割合に Franz の式

$$p = aE \exp(-b\varepsilon_g^{\frac{1}{2}}\varepsilon^{\frac{3}{2}}/E) \dots\dots\dots (24)$$

ε_g : 禁止帯の幅

p : emptying process の rate

a, b : 定数

さらに実験にあうように (i) ドーナは導電帯下同一深さにあって、その密度は堰層の位置に無関係である。

(ii) 電離確率は加速電子エネルギー (印加電圧) に無関係。という仮定を用い、近似式として

$$B = aV \left(1 - \frac{3}{c} V^{\frac{1}{2}} \right) \exp\left(-\frac{c}{\sqrt{V}}\right) \dots\dots (25)$$

a, c : 定数

を得た。

本式と実験値との比較を第19図に示した。5桁の範囲によく合っている。第19図の実験は誘電体にけい光体を埋入したものについて得られたもの。このような場合には電圧が低いうちは数輝点が見られるのみで、電圧を高めるに従い輝点数もふえ、電圧が高くなると各輝点の輝きはすべて等しくなる。この理由から集合体と個体の場合とは同一視することはできないわけである。事実、Waymouth, Bitter 両氏の実験では相違している。しかし一方、Zalm 氏らの報告では両者一致している。がとにかく 25式は単結晶について行った Piper, William 氏

第19図 輝きの理論値と実験値との比較

の実験ともよく合っている。

Howards 氏の計算は電圧の正弦変化を無視している。しかし大部分の発光は電圧の高いところで起っているので、最大値あるいは実効値に基いた計算で実験的には差支えない。Waymouth, Bitter 両氏の実験でもパルス電圧印加の場合の発光量は最大電圧値にのみ関係して、上昇時間には無関係とあり、Piper, William 両氏の三角波形電圧の場合においても輝きは電圧最大値に関係するが幅は無関係とある。Nadelman, Matosi 両氏の矩形波電圧でのデータは $n=2$ と置いた(2)式とよく合っている。上述の説はすべて励起は弱く、電界により空になるドーナ数は印加電圧の周期中で変化するとしているので輝きの電圧に対する飽和性を説明するために用いることはできない。

Piper-Williams 説の修正論がいくつかある。Taylor, Alfred 両氏は電離確率25式を19式類似の形にして

$$B = aV^{7/4} \exp(-b/\sqrt{V}) \dots\dots\dots (26)$$

を得、さらに $7/4$ を n と置いて一般化した。が、 $n=1$ と置くと Piper, Williams の実験とよく合う。 $n=1$ の場合は Schweitz 氏らによって実験的に求められている。また Taylor, Alfred 両氏はドーナの熱解離を考慮にとつた説を立て

$$B = a \exp(-b/\sqrt{V}) \dots\dots\dots (27)$$

を導いた。Zalm 氏も同様の式を導いている。この式は7桁以上にわたり実験値とあい、かつ飽和もする。

堰層が EL 機構に密接な関係を有するという考えは表面状態や表面処理が EL の発光に関するという前述の実験結果と符合する。前述表面処理において表面にある局

部分的電子準位が堰層の高さの決定や電子源供給に影響を及ぼす。O'Neill は表面状態は発光過程そのものに関連すると述べているが難点がある。堰層の機構については不明の点は多い。

周波数特性の解明はいまだ不十分である。物質が異なりと互に矛盾した様相を呈するのでますます混乱する。Howard 氏は電圧は同一であっても表面堰層にかかる電圧は周波数によって異なるとした。堰層を静電容量、内部を抵抗と考えてけい光体を等価回路で表わすと

$$V' = V \frac{1}{2} [V + g f^x (1 + g f^x / V)^{1/2}]^{-1/2} \quad \dots\dots (29)$$

V' : 堰層に印加される電圧

V : 印加電圧

f : 周波数

g, x : 定数

となる。この結果は堰層の一定電圧に対して輝きは周波数に比例するとする前述仮定と合せ考えると多くの場合実験結果とよく合致する。Zalm 氏らも等価回路的に取扱っている。

第20図 ZnS の発光色の变化機構

周波数による輝きと色の変化は励起された発光中心の寿命を考えねばならないことは明かである。Schön-

Klasen 説によるとけい光体の充満帯中の正孔の振舞によるという。Zalm 氏は第20図で ZnS:Cu が周波数によって緑から青へと変色する機構を説明した。電子が移動するに十分な時間とエネルギーとがあると緑の発光中心にある電子が空の青色発光中心を満たすので、導電帯からの電子が緑の発光中心に落ちて緑の発光が見られるが、周波数を高めたり、温度を下げるとこの過程が行われなくなるので、導電帯中の電子が空の青色発光中心に

落ちる過程が多くなるので青色発光が行われるようになる。またこの模型で緑より青の方が減衰の早い理由が説明される。また分極とか捕獲も温度、周波数の輝きに及ぼす影響に関係を有するものと考えられる。

D. Curie 氏は bimolecular law による発光中心と電子との再結合を仮定し、周波数に関する説を立てた。この説は硫化物系けい光体にはよくあつた。この結果は

$$B = \frac{K n_0^2 \alpha}{1 + (n_0 \alpha / 2f)} \quad \dots\dots (30)$$

K : 比例係数

n_0 : 導電帯中の初電子数

α : 再結合係数

α が f に比べて大きいと輝きは f に比例する。 f 大きく $n_0 \alpha / 2f < 1$ であれば飽和する。という2点は実験とよくあう。

Taylor, Alfrey 両氏も温度、周波数に関する式を導いた。これは次式の如きもので、ZnS:Cu の単結晶の場合にはよくあつた。これは(30)式の a として

$$a = \gamma \exp(-\gamma / 4f) \quad \dots\dots (31)$$

γ : 捕獲中心から熱的に開放される速度

$$\gamma = S \exp(-E/kT) \quad \dots\dots (31a)$$

E : 導電帯と捕獲中心とのエネルギー差

S : "Attempt-to-escape" の頻度

(30)式は $\gamma V^{2\pi f e} > 1$ の場合のみ用いる。

Johnson 氏らは電子の捕獲と温度との関係について考察し、

$$B = 1 - c [1 - \exp(-\gamma_2 / 2f)] \exp(-\gamma_1 / 2f) \quad \dots\dots (32)$$

γ_2 : 電子が励起中心から離脱する割合

(温度の函数)

γ_1 : 電子が励起中心へ復帰する割合

(温度の函数)

こゝに γ_1, γ_2 も (31a) 類似式で与えられるを導いた。(30)式は温度に対し最大を示すが(32)式は最小を示す。いずれの説も電子の捕獲中心から導電帯への移行が重要であるとしている。Haake 氏はこの移行が輝き波形に影響を与えると論じている。

Goffaux は別の観点から EL 機構を論じ、電子温度が電界によって熱力学的温度以上の値になると考えたが、詳細は不明である。