電気ルミネセンスとその応用 (続)[†]

G. Destriau*

H. F. Ivey**

専門会員 中村純之助***

〔Ⅱ〕 Carrier 注入型 EL

A 実験結果

カーボランダム (SiC) の Carrier 注入型 EL 特性を発見した Lossew 氏はラジオ検波器としての性質を研究していたもので、その後多くの人々がこれについて研究を行ったが、SiC は不完全結晶であり、不純物含有量も一定でないから、この研究は困難であった。また SiC には p 型と n 型とあり、整流作用を呈するなど公知のとおりである。

Lossew 氏は (1) 結晶に逆方向に電圧を印加すると電極との接触点が青緑色に局部的に光るルミネセンス (以下 EL という) I と (2) 結晶に順方向に電圧を印加すると電極全表面にわたって黄または黄赤に光る EL II との 2 種の EL があることを観測した。Claus 氏の実験結果では電極の極性が Lossew 氏の場合と逆に出たが、これは供試 SiC の電導型が逆であったためらしい。一般に EL I は陽極で発光し、EL II は陰極で起る。Lossew 氏は SiC EL の速応性についても論じている。

EL II は広く研究され、Lehovec 氏らは黄スペクトルには $550\text{m}\mu$ と $610\text{m}\mu$ に山をもつ 2 スペクトル帯が重畳されており、純粋な結晶では $475\text{m}\mu$ と $525\text{m}\mu$ に山を持つ緑スペクトルが現われる。緑スペクトルは温度に無関係であるが、黄スペクトルは温度を -150°C に下げると $550\text{m}\mu$ の山が $610\text{m}\mu$ の山より大きくなるように変化する。Szigeti 氏らは山は 490, 520, 540, 585, $610\text{m}\mu$ の 5 点にあることを示した。このようなスペクトルは非常に複雑な活性体に起因していると思われる。SiC 自身の吸収端は $427\text{m}\mu$ (2.9eV) である。Lossew 氏は電流によるスペクトルの変化は加熱効果によることを確かめたが、Lehovec 氏らはこの効果を認めていない。

また Lehovec 氏らは輝き B は電流 i に対して次の関係にあることを示した。

$$B = bi - a \quad (b, a \text{ は定数})$$

この式で a は堰層を廻る漏洩分路に相当する。1.8V という低圧でも発光する。室温では 10^6 箇の入射電子に

対し光量子は 1 箇出るに過ぎないが、温度を下げると効率は急激に上昇し、 80°K では効率は 100% という勘定となる。温度依存性は非放射過程の温度依存性で説明される。G. Curie, D. Curie 両氏は SiC より ZnS の方が輝き波形は単純であると述べている。

Ge や Si で順方向に電圧を印加したとき、p-n 接合を通過して少数 Carrier が注入されるために生ずる発光は Haynes 氏と Briggs 氏とによって初めて観測され、その後多くの人が研究している。発光の山は光の吸収と全く一致している。すなわち導電帯と充満帯間のエネルギー幅と一致している。ゆえに Ge, Si ではその放射線は不可視で、その山はそれぞれ 1.77μ (0.7eV), 1.12μ (1.10eV) である。薄い Ge では 1.5μ にも山がある。Haynes 氏はこの事実を複雑な光の吸収特性に関係づけた。発光は p-n 接合の所に局所化されており、点接触の場合でも発光する。光の強さは注入電流に比例する。Haynes, Briggs 両氏の実験で、特殊試料、特殊条件においては室温で少数 Carrier が 5000 箇注入されると光量子が 1 箇放射される。液体窒素の温度では効率は 5 倍となる。これらの物質は屈折率が大いから、光の捕獲は起り易く、したがって実際の光量子生成効率はさらに大きいはずである。同様の EL 現象を Wolff, Hebert 両氏が Ga の燐化物で認めているが、この場合は禁制帯の幅が大きいために放射は赤および近赤外部にある。発光は陰極近傍に見られるから、Carrier の注入は p-n 接合においてというよりむしろ接触堰層のところで起っているものと思われる。同様な Carrier 注入型 EL は他の型いわゆる III-V 型半導体にもあるものと予想される。

Si の p-n 接合に逆方向に電圧を印加すると別種の発光現象が起る。これは Newman 氏らが実験したが、色は黄白で、ときどき輝点が現われる。光は非常に弱く、 10^{-8}lm/W の程度。SiC の EL I に類似していることは明かで、順方向に電圧を印加すると赤外線放射があり、これは SiC の EL II に同じと考えられる。

ZnS 結晶の EL で Piper, Williams 両氏は同相光の大きさは金属極の性質に関係し、仕事函数の低い材料では発光開始電圧は低いことを認めた。Frankel 氏は同相光の効率は異相光のそれより小さいと報告、また電圧を上げると効率は急激に低下し、低電圧では電子約 5 箇で光量子 1 箇出るという結果を得ている。現在 p 型 ZnS は

[†] 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

存在しないことを附記する。

CdSの放射ルミネセンスの性質はZnSのそれと同様であるが、単結晶のEL特性は両者全く異っている。これは主にCdSの高導電性に起因する。Kröger氏は不純物添加によりCdSの電導度を高範囲に変えたが、p型に転換することはできなかった。CdSのELについては多くの測定結果があるが、矛盾が多い。その理由は供試CdSの電導度の相違のためである。

Böer氏はCdSを液体空気で冷し、 10^5 V/cmの電界を印加し、誘電体が絶縁破壊する寸前の状態では結晶全体が光ることを観測している。このときの色は放射ルミネセンスの場合と同色であった。Diemer氏はこの程度の電界において顕微鏡で観察し、電気的特性および外観は正規のガス放電と同様で、Townsend放電、Meakストリーマ、アークが電流の増加に応じて存在することを認めた。この場合色は黄赤で、生成消滅は遅く、明かに熱的性質を示した(600°C と測定された)。電極に緑の輝点がときどき出現したが、電極材料との関係はなかった。Smith氏はCdSには二つの型があることを報告している。1は電導度の非常に高い場合であって、 150 V/cmの電界で赤あるいは小麦色に光る。この電界は熱的破壊電圧に近く、この発光はDiemer氏の場合と同様である。2は電導度の低い場合で、 10^3 V/cmで緑光を発する。ELをよく発する結晶は電導度は低く、高電圧を印加してEL感度を上げる“forming”が必要である。この化成作用は明かに陽極で行われる。この緑光は結晶全体に拡っているが、陽極近傍で最も強く、スペクトルは帯間転移の際発光するCdSの“edge emission”と同様と思われる。緑光の強さは結晶を流れる電流に対し直線的に変化する。発光開始に先立ち、結晶は空間電荷制限状態となっており、結晶との接触はオーム的である。緑光の出る前、陽極には黄光が観測される。

ZnOの真性ELに関してはDestria氏の報告があるが、n型である。Carrier注入型ELを示すZnOにはLossew氏の報告がある。SiCより光は極めて弱い。Fischer氏は低電導度の焼結試料について点接触、逆方向電圧の場合の発光を報告、電圧は2.5Vで十分であったと述べている。

その他Carrier注入型ELを示すものとしては亜酸亜鉛、ZnS(Fischer氏)、 CaWO_4 、ルビー(不純な酸化アルミニウム、Güntherschulze)などがある。

B 理論的考察

前述のように真性ELにおいては活性中心は導電帯中の電子の衝突により空になる。Piper氏らによればZnS単結晶を直交電極で挟んだとき発する2種のELの相違は電子源にあり、励起と発光とは同じであるという。ゆ

えにこの場合の発光はいずれも衝突電離に起因する。この過程には高電界が必要で、この高電界によって電子は価層電位を得るなり、導電帯中で加速されるなりして数eVのエネルギーを得る。

Curie氏やLehovec氏一派はSiCのEL I に対して同様の衝突機構を考え、Fischer氏もZnOに対してこの機構を考えた。Newman氏らはSi接合に逆方向に電圧を印加して実験したが、この結果もEL I に似ている。Mckay氏らはSiの発光とこの種接合のなだれ破壊と関連づけた。これらの現象はすべて整流接合に逆方向に電圧が印加されると生じ、この電圧によって衝突過程が起る。

次にSiCのEL II の如き順方向に電圧を印加する場合を述べる。Lossew氏は電子が減速するときのエネルギーの損失から生ずると考えた。Claus氏もこの説である。しかしこの説はTetzner氏が指摘したように不合理である。現在支持されている説はLehovec氏の少数Carrierの注入による再結合説である。(第21図) この説

第21図 p-n 接合における Carrier 流入の説明

では電子は導電帯の底以上のエネルギーを得る必要はない。過剰の少数Carrierが注入されると多数Carrierと結合し、この際電界からエネルギー補給を必要としない。つまり、これは“再結合過程”であって前述の“衝突過程”と区別される。第21図では電子はp型物質の方へ、正孔はn型物質の方へと同時に注入する場合であるが、1種の少数Carrierの注入でこの過程が起ることも明かである。

少数Carrierと多数Carrierとの再結合には数種の過程がある。すなわち、(i) 非放射再結合、これは表面状態および不純物中心によって甚しく影響をうける。(ii) 放射再結合、これに(a) 帯間転移によるものと(b) 不純

物(発光活性体)を通じて行われるものとの2種がある。発光が主体結晶格子自体の特性である場合には発光が光学的吸収帯の端に存在しているのでこの過程は *edge emission* と考えられている。周知のように、2 箇の自由な *Carrier* の再結合は第3物体(表面とか不純物など)が存在するとずっと容易になる。この理由から活性中心から発する光の方が "*edge emission*" によるより強いものである。

スペクトル分布から考えて、*SiC* の *EL* の再結合は活性中心において起ると信ぜられる。*Szigeti* 氏はこの中心は過剰 *C* であるというが、正確には本体不明である。

Tetzner 氏によると非常に純粋な *SiC* は *EL* を発しない。*Schön* 氏は *Lehovec* 氏の提案に沿って *SiC* の *EL* を広範囲に論じた。*Ge*, *Si* の発光および *CdS* の緑光のスペクトルは既知の光学的吸収とよく一致している。ゆえにこの発光は少数 *Carrier* の注入に続く "*edge emission*" と考えるのが自然であり、*Haynes* 氏らや *Smith* 氏もこう説明している。*n* 型 *CdS* の場合には正孔の注入が陽極で起る。*Van Roosbroeck* 氏、*Schockley* 氏、*Newman* 氏は再結合放射説を唱えた。この過程の低効率(殊に室温では低い)は非放射転移に起因する。*Newman* 氏は 20,000 *Oerstead* の磁界をかけて *Ge* 表面から *Carrier* を偏倚させ、効率が 30% 増すこと、逆方向に磁界をかけて効率が 40% 減少することを観測した。*Aigrain* 氏は *Ge* において "*edge emission*" の他に 6μ 以上のところに山のある遠赤外線放射を観測したが、これは帯間転移よりはむしろ捕獲中心を経ての再結合によるものと考えた。

Smith 氏は *CdS* において緑光発光前に黄色の輝点が陽極に現われることを観察したが、この輝点は電界による発光と考えた。色の異なる理由は不明である。*Smith* 氏が高導電結晶で観測した黄赤光、*Diemer* 氏の観測した黄赤光においては結晶体中になだれおよび衝突過程が起きていることは明かであるが、*Diemer* 氏が指摘したように電氣的破壊に近接していることと高温のため、現象は非常に複雑となっている。このような状態の *EL* を "破壊" 過程に起因するということにする。

結局、以上の所論から *EL* には衝突、再結合、破壊の 3 機構があることになる。いずれの機構によって *EL* が起るかはその物質の抵抗、接触状況、電流の方向その他の因子に左右される。例えば *Si* や *SiC* 等では電流を逆方向に流すと衝突型 *EL* を発し、順方向に流すと再結合型 *EL* を発する。電導度の高い *CdS* では破壊型 *EL* であり、低電導度のものでは再結合型 *EL* となる。*CdS* に衝突型 *EL* の存在しない理由は不明である。一般に発光は活性体によるか "*edge emission*" によって起る。同一物質でも条件が異なれば発光機構は変わるから色は変わ

る。なお衝突過程は *Carrier* の注入はなくても起りうる。(真性 *EL*)

Carrier 注入型 *EL* は真性 *EL* 以前より知られてはいるが、その量的研究は遅れ、将来の研究として興味深い分野である。

■ Electrophotoluminescence

A 励起状態のけい光体に電界を印加した場所の瞬時発光 (*Gudden* と *Pohl* の効果)

1. 概 説

ZnS 系のようなけい光体を放射線(すみれ色の光、紫外線, *X* 線, α 線)で励起して後、この放射を停止したとき、電界を印加すると閃光が現われる。これらの物質は電気ルミネセンスを示さない。電圧を印加後、電圧を除去したとき、または何回も印加と除去の操作を繰返すときには閃光が現われる。この現象は電界が印加されると、内部電界を打消すように分極が生ずるために起る。外部電界を印加すると、内部電界(分極電界)が急に現われて後すぐ減少して 0 となる。

分極をなくすためには変置電界が使用される。この場合、電圧除去後すぐ印加するときは最初の印加時のみ閃光が現われる。電界方向を変えて印加すれば次の電圧印加時も閃光を発する。2 度目に印加した電界の方向が 1 度目の電界に対して 90° 廻転しているときに閃光は最も強く、 180° のときには閃光は現われない。

第 1 回の電圧印加後、適当時間を経てから再び電圧を印加すれば閃光は生じる。第 1 回と第 2 回との時間間隔を *T* とすると発光は *T* の函数で、*T*=0 では発光はなく、ある *T* の値で最大があり、それ以上に *T* を増すと再び 0 に近づく。

以上の閃光は照射除去後見られるのみならず、照射中にも見られる。しかしこの場合には抑制効果とか助長効果というような効果がある。同様な閃光は電界と照射を加えた後、電界を除去したときにも現われる。

2. 理論的考察

この現象は導電帯内の加速電子、あるいは捕獲中心にかかる電界の作用によって捕獲中心が空になるために起る現象と考えたと説明できる。すなわち熱ルミネセンスに似ている。けい光体のエネルギー構造に及ぼす電界の直接作用、主として不純物準位に及ぼすかく乱は後述のスペクトルの変化から想起される。これらの考えが正しいければ電界印加後の熱ルミネセンスは無電界の普通の熱ルミネセンスより弱くなるはずであり、事実この初期減少は観測され、*Destriau* 氏はあるけい光体について熱ルミネセンスの 2 曲線が交叉することを発見している。

第22図 あらかじめ電圧を印加した場合としない場合の熱ルミネセンスの相違
I 電圧なし, II 電圧印加

(第22図)

熱ルミネセンスや赤外線励起は電圧印加後に起りうるが、熱ルミネセンスや赤外線励起後に電圧を印加しても発光は起らないということは特記すべきことである。このことから電界は浅い捕獲中心にのみ影響すると結論しては誤りである。その理由は電界には方向性があるが、温度や赤外線には方向性がないからである。最初の方角と直角に電界を印加すると再び発光するということは電界に方向性のあることを示す。方向性効果については数説があるが、確固たるものはないから、ここでは触れない。同方向の電界でも時間を置いて印加すれば光るが、これは P. Curie 氏の統計的機構によって浅い捕獲中心と深い捕獲中心間に電子の交換が行われるものか異方向電界に應ずるように捕獲中心を越えて電子が再分布するためによるものである。

3. 電界、時間、先行励起と光量 (Light Sum) との関係

閃光の強さは発光エネルギーの総量 (Light Sum 以下光量と記す) で特性づけられる。照射後時間経過してから電圧を印加した場合の光量の方が照射直後のそれより少ない。ある種のけい光体—ZnS と CdS の混合物—では連続 2 回の同じ励起、同じ電圧で得た光量は同一ではなく、2 回目の方が低い。十分な時間を置いて行えば同じになる。光量は電圧を高くすれば大きくなる。

光量と励起放射線の吸収量 r との関係はさらに複雑で、 r とともにまず増加するが、 r_m で最大となり、その後は再び低下する。この関係は物体の厚さの測定に Electrophotoradiography として応用される。

4. 光量と温度

15~80°C の範囲の実験がある。最大の光量を与える照射量 r_m は温度上昇に対して直線的に下る。 $r=r_m$ に対する光量は 50°C までは温度とともに増すが、それ以上の温度では再び減少する。(第24図)

第24図 Gudden Pohl 効果における先行照射時間の光量に及ぼす影響
1—20°C, 2—36°C, 3—48°C, 4—52°C
5—51°C

電界印加の場合 (電界のないときは照射あり) と電界除去の場合 (電界あるとき照射あり) について上述と同様の観測がなされるが、最大となる温度は両者同一ではない。Krautz氏は液体窒素の温度で以上の実験を行っている。

5. 光量と電界の周波数

Nudelman 氏らは ZnS に紫外線を連続的に照射しておき、これに印加する電界の周波数を上げると電圧印加時に発する閃光は周波数とともに減るが、約 20kc/s に達するとそれから先は一定かまたは 100kc/s までは多少増加するという結果を得ている。電圧除去の際の閃光はこの範囲の周波数では周波数とともに増加する。

6. 長波長光で照射した場合の光量の減少

励起前またはその最中に赤外線を照射すると閃光は弱まる。Vigean 氏はこの問題を詳細に調べ、黄色い光が最も抑制作用を呈することを報告した。黄光照射のないときの光量を S_0 とし、Na 光で照射したときの光量を S_1 とすると $y = S_1/S_0$ なる比で黄光の抑制効果を現わしうる。

放射線 (X 線、紫外線) で励起する前に黄光を照射し、かつ励起後一定時に電圧が印加される場合は y は黄光照射の時 (数時間前でも) に無関係に一定 (y_1) である。黄光照射が励起後または励起中に行われると黄光照

射と電圧印加の間の時間が短いほど y は小さい。

長波長光のりん光に対する抑制作用はよく知られているが、閃光に及ぼす影響はそれ以上に大きい。時間、励起線の強さ、電界を同じとすれば黄光量 L , S_0 , S_1 との間には次の関係がある。

$$S_1 = S_0 \exp(-kL)$$

Vigean 氏らはこの抑制作用は次の 2 機構によると考えた。

(1) 発光中心近傍における硫黄原子の光かく乱 (Curie 氏と Garlick 氏ら)

(2) 電界が印加されると、これらかく乱された原子から出た電子が放射線を伴わずに空の発光中心を満たす。

また D. Curie 氏は Gudden Pohl 現象に対応する満ちた捕獲中心の黄光によって空になるという別の考え方も述べている。このような説明は紫外線励起が黄光照射に先行したときにいえることで、その逆のときには用いない。

7. 輝き波形

閃光波形を第25図に示す。発光時間は数サイクル、連

第25図 Gudden Pohl 効果における輝き波形

続する山の最大値は急激に減少している。真性 EL のときと同じく各半サイクルの山は最大電界の近くにあり、周波数の低いときには輝き波形の方が電圧波より進んでいるが、周波数が高くなると (2000 c/s) この関係は逆になる。

輝き波形と正弦波電圧とのずれは最初の山が最大で、次々と急激に減少している。これは自由電子数で決まるけい光体の電導度に原因しているに違いない。この電導度は最初の半サイクルで大きく、次第に小さくなっていく。

真性 EL の場合と同様、各半周期の山の高さが異なることがある。第26図に示すように同一半周期の山と他の半周期の山の減少状況が異っている。これは分極が起るためである。

第26図

Gudden-Pohl 効果

発光の極性効果

8. スペクトル

閃光のスペクトルはりん光のそれと異なる。閃光は短時間しか継続しないために精密な実験は行われていない。

B. 放射ルミネセンスにおける電界の抑制効果および助長効果

1. 概 説

けい光体に X 線または紫外線を照射したまま、電界を印加すると発光の抑制、助長が起ることがあり、これはけい光体の種類に関係する。この現象は G. Destriau 氏、

助 長 効 果

抑 制 効 果

第27図 助長ならびに抑制効果の説明図
 t_1 で電圧印加 t_2 で除去

M. Destriau 氏, Cusano 氏により始めて発見されたが, 第27図にその様相を示す. 電界がないと OAP と発光は増大するが, 電界を印加すると ODFQ となる. 今曲線 1 の平衡到達後の輝きを B_0 , 曲線のそれを B_1 とする. しかるとき抑制効果の場所は $Z = B_1/B_0$ は 1 より小であり, 助長効果のとき 1 より大となる.

図において t_1, t_2 間だけ電界を印加すると, t_1 で急に輝きは変化し, 曲線 2 の平衡状態へと向ってゆく. 電界を除去する t_2 でも急激な変化を生じ, ついで曲線 1 の平衡状態へと向って行く.

両者の場合, 電圧印加時および除去時に輝きの变化する過渡期がある. Gudden, Pohl 効果を同時に示すけい光体では t_1 と t_2 における短い過渡期に曲線にかく乱が生じる. 一方, 照射前に電圧を印加し, 照射する少し前に除去するときには僅かではあるが抑制効果が現われる.

2. 抑制率または助長率と電界との関係

初期の実験は粉状けい光体について行われ, Mn 活性体の硫化物その他を X 線照射または紫外線励起したりして測定したが, 抑制効果のみが見られた. けい光体を誘電体中に埋入するようになってからは交番電界で実験が行われ, 抑制効果を呈するものでは電界が増すと Z は増し, 助長効果を呈するものでは電界増加に対し, Z はまず最初増加するが, その後はそのまま一定に止まるもの, 最大値を経て一定値に近づくものなどがあつた. その値は助長効果の場合 4.5, 抑制効果の場合 0 のものがあつた.

第28図 各温度における $Z^{-1}-1$ と電界との関係

最近, 透明 ZnS : Mn Cl の薄板に電極を接した Cusano 氏の実験で助長率 $Z=90$ のものが現われた. 輝きの助長は励起の種類 (X 線, 紫外線) には無関係であつた. Z は励起の強さの平方根に逆比例する. 弱い励

起の場合は紫外線光子 1 箇当り 10 箇の可視光子が出る. したがって波長変換があるにもかかわらず, 放射エネルギーの増加, 真の増幅が行われるわけである. X 線励起の場合は入射エネルギーが大きいから, こういうわけにはならない. 発光開始電界 (約 1×10^4 V/cm) 以上では一定の励起強度に対する輝きは印加電圧 (1×10^5 V/cm まで) に対し, 直線的に変化する. これらの薄板は EL をほとんど発しない. 助長効果は分極効果を示す. 電界変化の時定数は ms の大きさであるが, 励起線の強さの変化は数 s の大きさである.

3. 抑制率, 助長率との関係

温度が上昇すると B_0 は減少する. 同時に電界が印加されているときには B_1 も同様に变化する. B_0, B_1 が变化するゆえ Z は温度によって变化する. 温度が上昇すると抑制率が激減するという実験があり, けい光体によっては 90°C 以上になると電圧印加時の輝きがほとんど 0 になる. $Z^{-1}-1$ は一定温度に対しては電界の函数であり, この曲線は縦軸の尺度を変えると重なることが実験的にわかっている.

助長効果は温度に (少くとも $20 \sim 60^\circ\text{C}$ の温度範囲では) 無関係である.

4. 抑制率, 助長率と周波数との関係

助長効果は交流電界の周波数に関係しないが, 抑制効果は周波数によって左右される.

周波数が増すと電圧印加時の光の減少は甚しくなる. 電界除去の第 2 の減少はこの逆で, 高い周波数では閃光が出ることもある (Matossi 氏, Nudelman 氏). Olson 氏も主として残光に及ぼす電界について調べ同様結果を得ている. すなわち電界除去の際の輝きが周波数とともに増加するように, 抑制率は周波数とともに増す. Miller 氏は 50 Mc/s まで抑制効果を調べたが, Z は 0.5 にまで下り, ある場合には 10 Mc/s 以上のところに最大値が存在した.

5. 抑制効果, 助長効果におけるスペクトル変化

電圧の影響による Z の変化がスペクトル範囲で異なる場合には電圧印加によってスペクトル変化が生ずる. あるけい光体では肉眼で判別しうほどの大きいスペクトル変化がある. 稀には電圧印加の際または除去の際強い赤い閃光を出すものがある. このようなものではあるスペクトル部分には抑制効果, 他のスペクトル部分には助長効果が現われることがある.

例えば Levy 氏が ZnS : Ag に Ni を添加して作ったけい光スクリーン用けい光体においては電界除去の際赤い閃光が出る. Ag, Mn で活性化した ZnS-CdS 混合体では電界印加の際強い永続性スペクトル変化が起る. この結果は単一発輝帯中のスペクトル変化によるものが二

つの重量発輝帯の感度が電界で変化するものか現在のところ明かになってはいない。

6. 電圧印加による輝き波形の過渡的变化

照射励起線の強さが一定しているか脈動しているかによって差がある。後者の場合には抑制効果を受けた波形は大きい変化を受ける。電圧が 0 を過ぎる位相の近くに第 2 の鋭い山が主として現われる。この鋭い山は電圧印加直後の数サイクルの間でまず増大し、ついで急激に減少する。この時間内に本体の山は最初低下するが、再び増大し、ある時間後安定して、変化を受けたままの形となる。(第 30 図)

第 30 図 電圧印加直後の輝き波形の変化

CdS ZnS : Mn の助長効果における過渡的变化は波形が数サイクル変化しているのみで、山は小さく、試料によっては起らないものもあり、したがって主体の山の増加が認められるのみである。

一定励起線照射の場合 (X 線管、紫外線管に直流電流を流した場合) はけい光体の光は一定強度である

が、これに交流電圧を印加すると光は電源周波数の 2 倍の周波数で変調される。この波形は電圧印加後数サイクル間は変化しているが、その後は一定となる。

Steinberger 氏らはこの変化を詳細に調べ、第 30 図における A 波形は透明電極が正のとき、B 波形は負のときに生ずるものと考えた。A はけい光体に関係せず、B は関係する。B の時間的変化曲線は電圧印加直後は A のそれより大きい、ある時間後は逆となって両曲線は交叉する。電界との関係は電界を上げるに従い、山の高さは先ず増加し、最大になって後は減少する。

7. 理論的考察

(1) 電界によって電子捕獲中心が空になる、(2) 電界による非放射転移に基づく電子の喪失という 2 つの作用を仮定して Matossi 氏は抑制作用を説明しようと試みた、後者の仮定は詳説されていないが、この考えによれば電界の作用によって表面へ電子が移行し、表面または不純物準位のところで非放射結合を起す可能性が生ずる。

この考えから出る結論は実験と一致するが、同一物質で紫外線照射をすると抑制効果、X 線照射をすると助長効果を示すという理由は説明できない。

Matossi 氏と Nudelman 氏は EL に紫外線照射を施した場合の輝き波形について研究した結果、抑制効果と EL 現象の原因は別物であることを明かにした。

Cusano 氏の光増幅効果の実験に対して Piper, Williams 両氏が理論づけをしたが、これは EL における両氏の理論と同様のものである。EL においてドーナ中心からの電子が電界によって加速されると同様、放射線照射によって自由になった電子は堰層に存在する電界で加速される。衝突励起、発光過程は両者同様である。分極効果は堰層の存在を示す。Cusano 氏は電界を強めると発光スペクトルは $10m\mu$ 短い方へずれることを観測しているが、これは堰層の高電界から起る一種の Stark 効果として説明される。Williams 氏は空間電荷の作用によって少数 Carrier 注入型 EL の増幅効果が起りうることと考えた。von Hippel 氏一派が指摘したように光によって自由になった Carrier によってできた空間電荷は電界放射によって電極から電子を放射させる可能性がある。このような機構で光増幅を行うことが可能になるかも知れない。

助長効果は Mn 活性体の硫化物けい光体のみ存在するということ是不可解な事項である。

C 赤外線による励起、抑制効果に及ぼす電界の影響

赤外線を照射すると抑制効果を示すけい光体は赤外線照射中交番電圧をかけると抑制効果が増大する。

(Destriau 氏の発見) 今励起後、残光のある期間中の t なる時における輝きを B_0 、赤外線を照射した瞬時 (励起も併存) の輝きを B_1 、励起中も残光期間中も電圧を印加した場合の t における輝きを B_2 、上述電圧に重畳して赤外線照射をした場合の t における輝きを B_3 とする。赤外線照射による抑制率 Z_{IR} は

$$Z_{IR} = B_1/B_0$$

電界による抑制率 Z_F は

$$Z_F = B_2/B_0$$

となるが、実験の結果によれば

$$B_3/B_0 < Z_F \cdot Z_{IR}$$

である。

2 重に賦活されたアルカリ土類金属硫化物の如き多くのけい光体は赤外線励起が可能である。まず紫外線で励起する。ついで励起源を除去すると発光は減少する、次に赤外線を照射すると発光が認められる。Low 氏らは SrS : Eu Sm 等のけい光体においてはこの発光は交流電界と紫外線とを同時に加えると増大することを示した。励起時電界の有無による初輝きの比は 1.5 の程度である。

この新現象の 1 にけい光体の記憶現象がある。電界と紫外線とで同時に励起して後数間経過後、赤外線励起して得られたルミネセンスは引き続き紫外線のみ照射した場合のルミネセンスより強い。このような記憶現象は

Gudden, Pohl 効果における赤外線または黄光による抑制効果について Vigeant 氏が指摘したが、これはすべての

赤外線のリミネセンスに及ぼす作用の特例と思われる。

IV 電気ルミネセンスと Electrophotoluminescenceの応用

A 電気ルミネセントランプ

ELは光源への応用として非常に興味深いものである。現在商品化されているルミネセンスを利用した光源はすべて中間過程を経て発光しているものであるが、ELには中間過程はなく、直接電界によって光が得られる。光源としての着想は Bay 氏および Szigeti 氏の Carrier 注入型 EL を利用しようというのが最初のもので、その後 Sherwood, Skinner 両氏も同様ランプを報告している。

真性 EL による光源は Destriau 氏で 1947 年、EL ランプの特長は大きい面光源の得られることで、寸法形状は自由になる。輝きを電圧で連続的に変更しうることも長所である。

一般光源としての条件は輝きの大きいこと、効率の高いこと、演色性のよいこと、劣化の少ないことである。EL の場合、色はけい光体の混合となる。ただし周波数で色は変わるから使用周波数に応じた混合をすることが必要である。現在輝きは 60e/s で $(2\sim3)\times 10^{-3}\text{sb}$ であるが、周波数を上げれば増大する。 4000e/s で約 $6\times 10^{-2}\text{sb}$ が得られたという報告もある。実験室では $20,000\text{e/s}$ で 0.6sb が得られよう。天井を EL で作れば周波数を上げて $3.5\times 10^{-2}\text{sb}$ として使用すればよい。

輝きは最初の数時間では増すが、その後は減少するという動程特性を呈する。合成樹脂にけい光体を埋入した型で、1000h における輝きは初期の 90%、4500h で 75% である。けい光放電管においては 100h で 95%、4000h で 85%、8000h で 82% である。輝きの維持率は埋入物質、ことにけい光体との反応で左右される。酸中和物を添加するとこの特性は改善される。(Mager 氏) 湿気は禁物で、EL を稀ガス中に入れておけば、3000h で 90% と改善される。(Jenkins 氏) けい光体をガラス、エポキシなどの無機物質内に埋入しても合成樹脂使用と同等の維持率である。(Rulon 氏) これらのランプは厚い金属で裏打ちされ、機械的には強く、複雑な形状でも製作可能である。ガラスに珪酸塩けい光体を埋入した EL ランプもある。(Bramley, Rosenthal 両氏)

EL ランプの効率は電圧を上げるに従い最初は増すが、後最大値を経て減少する。最大効率は緑色の場合 $4\sim 5\text{lm/W}$ と報ぜられている。最高効率を示す電圧で輝きが最大とはならない。上述の如くで、現在のところ EL は一般用ランプとしては用いられていないが、特殊用途—時計文字板、ラジオダイヤル、航空機計器照明、家屋番号、暗室照明—には用いられる。EL は容量性のえ、力

率は小さい。

EL ランプは 5 年前に作られたという幼年期にあり、今から将来を云々するには時期尚早である。ランプとしては真性 EL は使われず、Carrier 注入型 EL が用いられるかも知れない。最大欠点は低効率の点で、真性 EL としては不可避であるかも知れないが、一方 Carrier 注入型 EL では理論的に高効率が期待されるだけで、実験的証明はまだない。Lehovec 氏は二つの異物質からなる“graded Seal” p-n 接合を作り、“edge emission”による発光が、その物質を通っても吸収されないと報告した。もし発光が発光中心によって起るものとすれば、そのような自己吸収は問題にならない。Halsted, Koller 両氏は透明けい光膜を用いて EL を作った。こういう構造では埋入物質に関する問題はないわけだが、実用的データはない。

B その他の応用

応用例を列記してみる。

SiC EL の電圧に対する速応性を利用し、映画フィルムに出力を記録させるオシログラフ (Lossew 氏)。

Xerograph を併用したハーフトーンの再生 (Schwertz 氏)

フューズの指示 (Dielz 氏ら)

テレビ受像器 (Piper 氏) 輝きは十分である。最大難点は掃引方法である。

Gudden, Pohl 効果を利用した electrophotoradiography シンチレーション計数器に電界を印加して感度を増す放射線検出用 (Low 氏)

電圧が増すに従い EL の輝きが強くなる特性を利用した過電圧指示器 (Bramley 氏ら)

これに光導電体を EL に直列に挿入して、過電圧消失後も発光を継続させる lock in action (Bramley 氏ら)

RC 並列回路に直列に EL、光導電体を接続して、外部からの光のパルスに反応する bistable 回路 (Marshall 氏ら)

Digital 計算器における情報蓄積装置への応用 (Marshall 氏ら)

光の充電を阻止すれば EL と光導電体との結合とで光増幅が可能であり、この場合入射放射線は光導電体に感ずるものであればよいから入射放射線は可視光線とは限らない。このような要素を多数平面に配置すればイメージアンプリファイアが得られる。単体の場合輝きの利得 24 倍、多素子配列では利得 2 倍であった。(Orthuber, Ulley 両氏) 利得 50 倍の報告もある (Kazan, Nicoll 両氏)

Electrophotoluminescence に関しては

光増幅に利用可能。

X線増感紙けい光板への応用 (Destrian)。

Image Intensifier において透明けい光膜を使用すればテレビ等の受像器に多くの応用面がある。(Cusano 氏) この場合 0.2lm/W でも約 10^{-3}sb の輝きが得られる。

V 結 言

以上で電気ルミネセンスとその応用に関する紹介を終るが、トランジスタの如き固体装置が電気装置の増幅、制御の分野に大革命をもたらした如く、電界による光の発生ならびに制御がルミネセンス関係分野に革命をもたらすのも近い将来かも知れない。(完)