ZnS (Cu, Mn, Cl) 蒸着膜の EL と PEL*

長谷川秀雄**・中川 修三**・高木 邦雄**

(昭和49年1月23日受理)

EL and PEL in ZnS (Cu, Mn, Cl) Thin Films

Hideo HASEGAWA, Shuso NAKAGAWA and Kunio TAKAGI

(Department of Electrical Engineering, Defense Academy, Yokosuka)

(Received January 23, 1974)

ZnS (Cu, Mn, Cl) films were prepared by varying the source temperature at the opening and closing of a deposition under a fixed schedule of raising the source temperature. Series of data with electroluminescent (EL), photoluminescent (PL), photo-electroluminescent (PEL) and photovoltaic effect are presented as a function of the source temperature. From these experiments, it was cleared that there is an optimum opening and closing time for efficient EL and PEL emission as the applied voltage on counter electrode Al is negative. From the change of photovoltage and PL spectrum with successive deposition, the type of n or p of a layer constituting the films and the behavior of impurity diffusion during deposition are discussed. It is supposed that the EL emission may be originated in n-p barrier formed in an inner part of the films and that the PEL effect may be caused by the barrier and photoconductive layer near the barrier. Comparison of properties with other films prepared in different other conditions, which emit EL light by the application of positive voltage on counter electrode, is also described.

1. まえがき

ZnS (Cu, Mn, Cl) 蒸着膜のエレクトロルミネセンス (EL) 特性については、既に多くの報告がなされている¹⁾。しかし、蒸着膜の製作条件と EL 特性との関係についての研究はほとんどなされていない。筆者らは、EL 発光機構を究明していくためには、この関係を明らかにする必要があると考え、その観点から実験を進めてきた。SnO₂-ZnS (Cu, Mn, Cl)-Al サンドイッチ構造の直流 EL 素子について、Al 電極にマイナス電圧を印加 (Al⊖ 印加と記す) して橙色発光する素子とプラス電圧を印加 (Al⊕ 印加と記す) して橙色発光する素子の製作条件、およびこれらの素子の EL とホトルミネセンス (PL), V-I 特性、光起電力特性等の関係については既に報告した^{2)~7)}。しかし、これまでの実験では素子の製作過程において、初期に蒸着された層、あるいは後から蒸着された層がいかなる特性の膜であるか、などについては明らかでない点が多かった。これらの点を明らかにする目的で本実験では、蒸着の開始、終了時期を順次変えて一連の膜を作り、それぞれについて上記諸特性を調

べ、それらの結果より膜中の活性剤の分布、障壁の位置などについて検討を行なった。膜の製作条件とホトルミネセンス (PEL) 効果との関係についても報告する。本文では主として Al⊖ 印加で橙色 EL 発光する素子に関連した実験について述べるが、以上の他に Al⊕ 印加で橙色 EL 発光する 3 種類の素子、および ZnS のみ蒸着した膜の諸特性と先の各膜の諸特性との比較検討も行なった。

2. 実験方法

ZnS (Cu, Mn, Cl) 膜の製作は、ZnS (Cu 8×10^{-3} , Mn 8×10^{-3} , Cl 2×10^{-3} , mol/mol ZnS) 粉末を透明石英のつぼ中に 0.9 g 入れ、モリブデン線ヒーターで加熱蒸発させ、あらかじめ 230°C に加熱したネサガラス (SnO₂ 電極) および透明石英基板上に蒸着させて行なった。透明石英基板上に蒸着した膜は PL の測定に用いた。蒸着時の真空度は $1 \sim 2 \times 10^{-6}$ Torr の範囲であった。サンドイッチ素子の外部電極として Al 真空蒸着膜を用いた。Al 電極は、その電極を通しての PEL 特性、光起電力特性等を調べる目的で半透明膜とした。蒸着の開始、終了時期を変えての各膜の製作は、蒸発源温度を Fig. 1 のカーブに沿って上昇させ、(1) 蒸着開始時の蒸発

* 昭和47年9月29日 第33回応用物理学学会講演会で講演

** 防衛大学校、電気工学教室 (神奈川県横浜須賀町走水)

Fig. 1 Schedule of temperature rise of evaporation source.

源温度（蒸着開始温度と呼ぶ）を1,040℃一定とし、蒸着終了時の蒸発源温度（蒸着終了温度と呼ぶ）を変えた場合と(2)蒸着終了温度を1,300℃一定とし、蒸着開始温度を変えた場合の2つのグループについて行なった。以上の製作条件で作った膜はAl $\oplus$ 印加では橙色のEL発光は示さない。Al $\oplus$ 印加で橙色発光する素子の製作については3.2で述べる。EL, PL および PEL の測定は日立分光光度計 203形を用いた。発光強度の値は浜松テレビ製 R 106 形光電子増倍管で読んだ。測定に際して迷光を避けるため光源側に UVIRC フィルターを、受光部側に UV39 と VY42 フィルターを用いた。本文で PEL 効果が現われたというのは、PEL 発光強度が EL および PL の発光強度の和より大きいときのことを表わすものとする。

3. 実験結果と考察

3.1 Al $\ominus$ 印加橙色 EL 発光素子

各蒸着膜の詳しい EL および PEL 特性は次の小節で述べることにし、まず各蒸着膜の蒸着開始および蒸着終了温度と EL 発光, PEL 効果との関係の概要を述べる。その結果を Table 1 (a), (b) に示す。

Table 1 (a) は蒸着開始温度を 1,040℃ (Fig. 1 の A 点) 一定として、蒸着終了温度を変えて製作した膜についての関係である。EL については、Al $\ominus$ 印加のとき、1,180℃で蒸着を終了した膜 (Table 1 の Sample No. C-1: 以下“前半膜”と呼ぶ) は青緑色 (Table 1 の B 記号) 発光を示し、その温度より高い蒸着終了温度の膜

Table 1 Summary of EL and PEL in ZnS (Cu, Mn, Cl) films prepared by varying the source temperature (a) at the closing of deposition under a fixed source temperature at the opening and (b) its vice versa.

B: bluish green EL emission. O: orange EL emission. Δ : weak orange EL emission. ∞ : high electric resistance and no EL emission.

The values in bracket denote that the deposition were added for 2~6 minutes, before the source temperature is raised from 1,040℃, or after the temperature reached to 1,300℃, (cf. Fig. 1).

(a)

Sample No.	Source temp. (°C)	EL		PEL	
		Al $\ominus$	Al $\oplus$	Al $\ominus$	Al $\oplus$
C-1	1,040→1,180	B	B	NO	NO
C-2	1,040→1,200	BO	B	NO	NO
C-3	1,040→1,220	O	B	YES	NO
C-4	1,040→1,240	O	B	YES	NO
C-5	1,040→1,260	O	B	YES	NO
C-6	1,040→1,280	O	∞	YES	NO
C-7	1,040→1,300	O	∞	YES	NO
C-8	1,040→1,300 (2 m)	O	∞	YES	NO
C-9	1,040→1,300 (4 m)	Δ	∞	YES	NO
C-10	1,040→1,300 (6 m)	∞	∞	NO	NO

(b)

Sample No.	Source temp (°C)	EL		PEL	
		Al $\ominus$	Al $\oplus$	Al $\ominus$	Al $\oplus$
O-1	1,040 (4 m)→1,300	O	∞	YES	NO
O-2	1,040 (2 m)→1,300	O	∞	YES	NO
O-3	1,040→1,300	O	∞	YES	NO
O-4	1,060→1,300	O	B	YES	NO
O-5	1,080→1,300	O	B	YES	NO
O-6	1,100→1,300	O	B	YES	NO
O-7	1,120→1,300	O	B	YES	NO
O-8	1,140→1,300	Δ	∞	YES	NO
O-9	1,160→1,300	∞	∞	YES	NO
O-10	1,180→1,300	∞	∞	YES	NO

(C-2~7) は橙色 (Table 1 の O 記号) 発光を呈するようになった。蒸着開始温度 1,040℃, 終了温度 1,300℃ (Fig. 1 の A-B 間蒸着) とした膜 (C-7) を“標準膜”と呼ぶことにする。1,300℃一定で更に 2~6 分間蒸着を続けた膜 {1,300 (2 m)~1,300 (6 m) と記す: C-8~10} になると、しだいに絶縁的になり発光しなくなった。Al $\oplus$ 印加では、蒸着終了温度が低いとき (C-1~5) は青緑色 EL 発光を示したが、蒸

Fig. 2(a) (b). Peak values of PL brightness at 450 mμ, 520 mμ and 575 mμ wave length vs. source temperature during deposition.
 back: excitation by 313 mμ UV through the substrate.
 front: excitation by 313 mμ UV through the outer surface.

着終了温度 1,280 °C以上の膜 (C-6 ~ 10) になると絶縁破壊を起こして発光しなくなった。PEL 効果は、Al ⊖印加で蒸着終了温度 1,220 °C ~ 1,300 °C (4 m) の膜 (C-3 ~ 9) に観察された。Al ⊕印加では、どの膜

も PEL 効果は現われなかった。

Table 1 (b) は蒸着終了温度を 1,300 °C 一定として、蒸着開始温度を変えて製作した膜についての関係である。表中 1,040 (2 m) ~ 1,040 (4 m) とあるのは Fig.

1の温度スケジュールで、A点に達する以前に1,040℃で2~4分間蒸着を行なったことを示す。蒸着開始温度1,120℃以下の膜(O-7~7)では、Al⁺印加において橙色EL発光が見られた。蒸着開始温度1,140℃以上の膜(O-8~10,特に蒸着開始温度1,180℃の膜を“後半膜”と呼ぶ)になると絶縁的になり発光しなくなった。PEL効果は、Al⁺印加では全ての膜に見られたが、蒸着開始温度の高い膜になると、その効果は弱くなった。Al⁺印加ではどの膜もPEL効果は現われなかった。

3.1.1 PL特性

各膜のPLスペクトルの測定は、ZnS薄膜の吸収端波長340 mμより短い313 mμの紫外線で石英基板側(裏側と呼ぶ)および膜面側(表側と呼ぶ)を励起して行なった。313 mμの紫外線は膜のごく表面を励起していることになる。蒸着膜のPLスペクトルには450 mμ(青色)、520 mμ(緑色)(両波長を一括してB波長と呼ぶことにする)および575 mμ(橙色)の3つのピーク波長が観測された。

Fig. 2 (a)にTable 1 (a)各膜の蒸着時の蒸発源温度と膜の各PLピーク強度の関係を示す。表側励起のB波長のPL(左図および中図のfront曲線)は、前半膜(蒸着終了温度1,180℃)に強く現われ、蒸着終了温度の高い膜になると弱くなった。これはB波長成分の蒸着量が減少し

Fig. 3 PL spectra of pure ZnS films, (1) deposited under the substrate temperature of 150°C; (2) under 230°C; (3) after post firing the film 2 at 450°C for 30 min.

ていったこと表わしている。B波長ピークはZnS中にCu, Clが存在するときのスペクトルと一致する⁸⁾。しかし、分光分析でCuが検知されない程度に純粋なZnS粉末を蒸着してもFig. 3に示すように450 mμと520 mμの2ピーク波長が観測されたので、これらのピークがCuによるものとは断定できない。ZnSのみ蒸着した膜がこのようなスペクトルを持つ原因は明らかでないが、ZnSのみ蒸着した膜と前半膜とは次に述べるようにいくつかの点で類似の特性を示した。両膜のPLはB波長のみであること、両膜を熱処理すると共に520 mμのPLが強くなること、前半膜は後述の光起電力特性からn形膜になると考えられ、ZnSのみ蒸着した膜⁹⁾もn形の性質を示したこと等の点があげられる。もし、前半膜にCuが含まれていればp形膜になって良い。以上の点から、前半膜には活性剤(Cu, Mn)はほとんど含まれていないと考えられる。裏側励起のB波長のPL(左図および中図のback曲線)は、蒸着終了温度1,280℃の膜まではほぼ一定の強度を示し、それ以上蒸着を続けた膜では減少した。蒸着開始温度を一定としたから、初期に蒸着された層(基板寄りの層)は同じPLスペクトルを示すはずであるのに、このような減少が見られたのは蒸着中に活性剤分布の変化が起ったことを示している。活性剤Mnによる575 mμ波長¹⁰⁾のPLは、Fig. 2 (a)右図の表側励起の曲線に見られるように前半膜では現われず、蒸着終了温度1,200℃の膜に現われ、蒸着終了温度1,300℃(2 m)の膜で最高値に達した。この結果よりMnの蒸着は1,200℃付近から始まるものと考えられる。蒸着終了温度1,300℃(4 m), 1,300℃(6 m)の膜になるとそのPLは減少した。この減少は、蒸発源温度が高温になったため、蒸発物の組成が変化し、最終蒸着層に575 mμ発光の弱い層が蒸着されたためと考えられる。裏側励起の575 mμ波長のPLは、蒸着終了温度1,260℃の膜で現われ、以後蒸着を続けた膜はその発光が強くなり、蒸着終了温度1,300℃(4 m), 1,300℃(6 m)の膜では表側励起の値より強い発光を示した。これは蒸着終了温度1,260℃以上の膜になると、基板寄りの蒸着層にMnが拡散していったことを表わしている。

Fig. 2 (b)はTable 1 (b)各膜の蒸着時の蒸発源温度と膜の各PLピーク強度との関係である。表側励起のB波長PL(左図および中図)は、図のように標準膜が最大発光強度となり、その右側と左側の膜では減少していった。蒸着終了温度を一定としたから、このピーク強度は一定になると考えられるのに、このように標準膜付近の膜の発光が強くなったのは、基板寄りの蒸着層にあるB波長成分が表側へ拡散していったことを表わしてい

る。また、左側の膜でそのPLが減少していたのは、575 m μ の発光がB波長の発光中心と入れ換って増加したためと思われるが、はっきりした原因はわからない。裏側励起のB波長のPLは、各膜とも表側励起の値より強く、蒸着開始温度を上げた膜になるとしだいに減少した。これは先述したように、B波長成分は比較的低温で蒸発してしまい、蒸着開始温度の上昇とともにその成分の蒸着量が減少していったためと考えられる。575 m μ のPLは、裏側および表側励起の特性共、蒸着開始温度の高い膜ほど発光が弱く、その温度により1けた以上の違いが観察された。これは蒸着の後半において、PLの弱い層が蒸着されたことを表わしている。この層の組成は、るつぽに残ったかす多くのMnが含まんでいたこと²⁾から、ZnSを主成分としたものではなく、Mn (Zn, Cu)-Sになっているものと想像している。蒸着時間の長い膜では、後半の蒸着成分がZnS母体に拡散しPLを示す膜になったと考えている。

3.1.2 EL 特性

Table 1 (a), 1 (b) において概説した Al $\ominus$ 印加でEL発光を示す膜のスペクトルにはPLスペクトルと同様450 m μ , 520 m μ および 575 m μ 波長のピークが観察された。これらのピークの強度比は蒸着開始および終了温度によって異なった値になった。そのうち520 m μ と575 m μ の発光強度比 (575/520) と蒸発源温度との関係を示したのが Fig. 4 (a), (b) である。Table 1 (a) 各膜では、蒸着終了温度の高い膜になるとその比が大きくなり (標準膜で約70), 575 m μ 発光が強くなった (Fig.

4 (a)) Table 1 (b) 各膜では、その比が30~70の範囲になった (Fig. 4 (b))。各膜の印加電圧を変えたときの575 m μ EL発光強度をそれぞれの印加電圧と消費電流の積で割り、その値の最大値 (最大発光効率) と蒸着時の蒸発源温度との関係を示したのが Fig. 5 (a)(b) である。Table 1-(a) 各膜においては、蒸着終了温度の高い膜になるにしたがって、EL発光効率が高くなり、蒸着終了温度1,280°C, 1,300°C, 1,300°C (2 m) の膜で飽和し、1,300°C (4 m) の膜では効率は急激に下った。蒸着終了温度1,200°Cの膜の値と飽和値とは2けたの差が現わ

Fig. 4(a), (b) EL brightness ratio of 575 m μ to 520 m μ peak wave length by the application of negative voltage on Al electrode vs. source temperature during deposition.

Fig. 5(a), 5(b). EL efficiency of 575 m μ peak wave length per unit power (V $\times$ I) by the application of negative voltage on Al electrode vs. source temperature during deposition.

れた (Fig. 5 (a)). Table 1 (b) 各膜においては, 蒸着開始温度の低い膜ほど EL 発光効率の高い値を示した (Fig. 5 (b)). V-I 特性の測定から, Table 1 (a) 各膜においては, 蒸着終了温度の低い膜ほど低抵抗の膜になること, Table 1 (b) 各膜においては, 蒸着開始温度 1, 100 °C の膜までは低抵抗の膜になるが, 1, 120 °C 以上の膜は高抵抗を示し絶縁的な膜になることがわかった. その代表的な V-I 特性 (前半膜, 標準膜, 後半膜) を Fig. 6 に示す.

Fig. 6 Typical V-I characteristics. C-1, C-7 and O-10 denote the number of sample in Table 1 (a), 1(b).

Fig. 7 PEL brightness, EL brightness and PEL gain $\left(\frac{\text{PEL}}{\text{PL}+\text{EL}}\right)$ vs. applied voltages.

Fig. 8(a), (b). Maximum PEL gain of 575 mμ emission by the application of negative voltage on Al electrode vs. source temperature during deposition.

back 313, 365: excitation by 313 mμ UV and 365 mμ UV through NESA electrode respectively.
front 313, 365: excitation by 313 mμ UV and 365 mμ UV through Al electrode respectively.

3.1.3 PEL 特性

紫外線と電圧の重畳による 575 m μ 発光の光増幅度 (PEL 効果) と印加電圧との関係の一例が Fig. 7 である。紫外線強度は一定である。Al $\ominus$ 印加において、EL 発光の起らない低い電圧 (図では 14 V 以下) で、PL 発光の減少する特性 (図の PEL Al $\ominus$ 曲線)、いわゆる Dechene 効果¹¹⁾ が観察された。この減少の度合は蒸着終了温度の低い膜ほど大きく、蒸着開始温度の高い膜ほど小さくなる傾向を示した。EL 発光 (図の EL Al $\ominus$ 曲線) の始まる付近の電圧 (図では 17 V) 以上で、増幅度が 1 以上になった。増幅度は $PEL/(PL+EL)$ の値を用いた。増幅度は低電圧では電圧に比例して増加し、ある電圧値 (図では 24 V) で最大値を示す傾向が観察された。Al $\oplus$ 印加 (図の PEL Al $\oplus$ 曲線) のときは、橙色 EL 発光は見られず、Dchne 効果による発光の減少が観察された。なお 450 m μ と 520 m μ 波長の発光はどの膜もほとんど光増幅されなかった。

Table 1 (a) 各膜に 313 m μ および 365 m μ の紫外線を膜の表側 (Al 電極側) および裏側 (ネサ電極側) に照射したときの、それぞれの場合の 575 m μ 発光の最大増幅度と蒸着時の蒸発源温度との関係が Fig. 8 (a) である。365 m μ の紫外線を表側 (図の曲線 3) または裏側 (図の曲線 1) に照射したときの増幅度は、蒸着終了温度の高い膜ほど高増幅度になり、標準膜付近で最高の増幅度を示し、裏側照射のほうが表側照射より各膜で高増幅度 (標準膜で約 30) になった。313 m μ の紫外線を裏側 (図の曲線 2) に照射したときは、各膜とも表側

Fig. 9 The ratio of photocurrent (I_p) to dark current (I_d) by the application of negative voltage on Al electrode for each film shown in Table 1 (a), 1 (b).

365 m μ 照射の値より大きな増幅度を示した。313 m μ の紫外線を表側 (図の曲線 4) に照射したときは、他のどの励起よりも増幅度が低く、蒸着終了温度 1,280 $^{\circ}$ C の膜で最大値を示し、1,300 $^{\circ}$ C (4 m), 1,300 $^{\circ}$ C (6 m) の膜では光増幅がなかった。これらの特性から、増幅感度の高い領域は裏側 (基板側) に近い蒸着層、すなわち初期に蒸着された層にあると考えられる。1300 $^{\circ}$ C 一定で蒸着を行なった層は光増幅作用を低下させることがわかった。Fig. 8 (b) は Table 1 (b) 各膜の 575 m μ 発光の最大増幅度と蒸着時の蒸発源温度との関係である。どの励起の値も蒸着開始温度の高い膜ほど増幅度は低下した。この傾向からも低い温度から蒸着開始した層の存在が増幅の必要条件になっていることがわかる。

各膜の暗電流 (I_d) と裏側から 313 m μ の紫外線を照射させたときの光電流 (I_p) との比 (I_p/I_d)、すなわち光導電効果特性が Fig. 9 である。蒸着終了温度の高い膜 (C-1 $\rightarrow$ C-7) ほど電流増加量が大きく、暗電流が小さくなる傾向を示した。これらの特性は蒸着終了温度の高い膜には、膜中に光導電層が存在することを表わしている。後半膜 (図の曲線 O-10) では、暗電流は小さかったが、電流増加はほとんど見られなかった。Fig. 8 (a) の特性の中で、前半膜では PEL 効果は観察されなかった。しかし、蒸着終了温度の高い膜になると裏側 313 m μ の曲線に見られるように基板寄りの蒸着層が高い PEL 効果を示すようになった。このことは基板寄りの蒸着層が蒸着中に活性剤の拡散によって、光導電層に変ったことを表わしていると思われる。

Table 1 (a), (b) 各膜においては、B 波長の光増幅はほとんど観察されなかったが、蒸着時の基板温度を 200 $^{\circ}$ C に下げて蒸着を行なった膜では、B 波長の光増幅が 3 $\sim$ 7 倍の範囲で得られた。このときの膜の電気抵抗は、B 波長 PL 発光の強い前半膜より高抵抗で光導電効果も大きかった。B 波長も蒸着条件により増幅することがわかった。

3.1.4 光起電力特性

Table 1 (a) 各膜の紫外線 (365 m μ および 313 m μ) 照射による光起電力と蒸着時の蒸発源温度との関係が Fig. 10 (a) である。裏側 (ネサ電極側) 365 m μ 励起の光起電力 (図の曲線 1) は、蒸着終了温度の低いときの膜では Al 電極にマイナスの大きな起電力値 (500 mV 前後) を示し、蒸着終了温度 1,220 $^{\circ}$ C 以上の膜になると減少し、蒸着終了温度 1,280 $^{\circ}$ C 以上の膜からはプラスの起電力に変った。この起電力特性の変化は、蒸着終了温度 1,200 $^{\circ}$ C までは n 形層が蒸着され、1,220 $^{\circ}$ C 以上では p 形層が蒸着されて、n-p 接合が形成されていったことを表わしていると考えられる。p 形層を形成する不純物としては

Fig. 10(a), (b). Photovoltage vs. source temperature during deposition.

活性剤 Cu が考えられる。裏側 313 mμ 励起の光起電力 (図の曲線 2) は、蒸着終了温度 1260°C までの膜では裏側 365 mμ 励起の値よりわずかに低い起電力値を示した。この結果は、接合の位置が膜の裏側近くに存在することを示唆している。表側 365 mμ 励起の特性 (図の曲線 1) と起電力の極性は同一になったが、値は $\frac{1}{2}$ 以下とかなり小さく出た。発側 313 mμ 励起の光起電力 (図の曲線 3) は、裏側 365 mμ 励起の光起電力 (図の曲線 4) は、ほとんど観察されなかったが、蒸着終了温度 1,280°C 以上の膜でわずかに (10 mV 以下) プラス向きに出た。Fig. 10 (b), Table 1 (b) 各膜の光起電力と蒸着時の蒸発源温度との関係である。Table 1 (b) のどの膜も p 形層が蒸着されているはずであるが、蒸着開始温度 1,060~1,120°C の膜では、表側および裏側 365 mμ 励起の光起電力はマイナスの向きになり、プラス向きにならなかった。このような結果を示したのは、標準膜の製作のような蒸着時間の長い膜と比べると活性剤のうち特に Cu の拡散が十分に行なわれず、n 形が優勢だったためと思われる。

3.2 Al⊕印加橙色発光素子

Al⊕印加で E L 発光する 3 種の素子の製作方法についてはすでに発表した³⁾⁶⁾⁷⁾。本文では各素子の EL と PEL の関係を述べる。その結果を Table 2 に示す。

(a)の素子は⁶⁾、蒸着時の基板温度を 250 °C 以上とした以外は標準膜と同一の蒸着条件で製作し、更にその膜を 400°C、数十分間熱処理した素子である。光増幅度は Al⊕

Table 2 Summary of EL and PEL in ZnS (Cu, Mn, Cl) films prepared by three different methods a, b and c, which emit orange EL emission as the applied voltage on Al electrode is positive.

×: low electric resistance and no EL emission.

(a): prepared by depositing on high temperature substrate (above 250°C) and then post firing.

(b): prepared by a vacuum deposition of MgF₂ film on ZnS (Cu, Mn, Cl) film of a sample No. C-7 in Table 1 (a).

(c): prepared by doping of Cu, Mn and Cl into pure ZnS film. The value in bracket is PEL gain.

Sample	EL		PEL	
	Al⊖	Al⊕	Al⊖	Al⊕
(a) film-H	×	O	NO	YES (7~10)
(b) ZnSMgF ₂	O	O	YES (4~7)	YES (4~7)
(c) doped-film	×	O	NO	NO

印加で 575 mμ 波長のみ、7~10 倍の範囲で観察された、(b)の素子⁸⁾は、標準膜上に MgF₂ (厚さ 1,000~1,500 Å) を蒸着した素子である。MgF₂ を挿入する以前は Al⊕印加で絶縁破壊を起こしていたが、この素子では 70 V 付近で E L 発光と PEL 効果 (4~7 倍) が観察された。(c)の素子⁶⁾⁷⁾は、最初に ZnS のみの蒸着膜を作り、その膜に ZnS (Cu, Mn, Cl) 粉末を用いて Cu, Mn, Cl を十分に拡散させた素子である。この素子は、E L 発光とし

ては Al $\oplus$ 印加でかなり高輝度になり有望であるが、PEL 効果および光導電効果は得られなかった。いずれの素子も Al 電極と p 形 ZnS との間に接合が存在することをすでに報告した⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁹⁾。(c)の素子では接合が存在しても PEL 効果がなかったことから推察して、本文の Al $\ominus$ 印加および Al $\oplus$ 印加の各素子の PEL 効果には接合とともに 3.1.3 でも述べたように光導電層の存在が必要条件になっていると思われる。

4. 結 論

ZnS (Cu, Mn, Cl) 粉末を一定の温度上昇スケジュールの下で蒸発させ、蒸着開始時の蒸発源温度 (蒸着開始温度) および蒸着終了時の蒸発源温度 (蒸着終了温度) の一方を固定し他方を変化させて蒸着を行ない、得られた 2 つのグループの膜について、PL, EL, PEL, 光導電効果、光起電力、V—I 特性を調べた。更にこれらの結果より、膜の活性剤の分布、障壁の位置などについての検討を行なった。結果を要約すると次のようになる。

1. 本文の Fig. 5 (a), (b), Fig. 8 (a), (b) に示したように、蒸着開始および終了温度と膜の EL, PEL との関係が明らかになった。蒸着開始 1,040°C, 終了 1,180°C とした膜 (前半膜) は低抵抗で青緑色の EL 発光を示し、光導電性は非常に弱く、PEL 増幅度は 1 以下であり、また蒸着開始 1,180°C, 終了 1,300°C とした膜 (後半膜) は高抵抗で EL 発光せず絶縁破壊を起こし、光導電性、PEL 増幅度は小さかった。蒸着開始 1,040°C, 終了 1,300°C とした膜 (標準膜) は Al $\ominus$ 電圧印加で明るい橙色 (575 m μ) EL 発光を示し、光導電性、PEL 増幅度とも大きな値になった。この製作条件からずれると、EL, 光導電性、PEL 増幅度はほぼ比例して減少していった。

2. 上記 2 グループの膜の PL および光起電力の測定より、蒸着中に母体と活性剤が分離して蒸着する過程が推定された。蒸着開始 1,040°C としたとき、蒸着終了温度 1,180°C 以下とした膜は、ZnS のみ蒸着した膜と類似した諸特性の n 形の膜になり、1,200°C 以上まで蒸着を継続すると Mn の発光中心に相当する PL 575 m μ 発光ピークを持った膜となった。また蒸着終了温度と PL および光起電力との関係より、Cu の蒸着は Mn とほぼ同時期に始まり p 形膜の形成にあずかることが推定された。蒸着終了温度を高くすると基板側層の PL に変化が生ずることから、活性剤の初期に蒸着された層中への拡散の度合いが明らかになった。この段階で基板側寄りに n-p 接合および光導電層が形成され効率の良い EL, PEL 膜が形成されるものと考えられる。蒸着終了温度を 1,300

°C 一定とし、蒸着開始温度を高くしていった場合に、表面側層の PL に変化が生じたことから、初期に蒸着された層からの青緑色成分の拡散が起ることを推定した。このときの EL 発光効率、PEL 増幅度はしだいに低下していった。これは前述のような拡散過程が進行しないことおよび蒸着末期に形成された膜が高抵抗になることに原因していると考えられる。

3. Al $\ominus$ 印加で橙色発光する素子の EL の 450 m μ および 520 m μ の発光波長は紫外線照射により光増幅されなかった。

4. Al $\oplus$ 印加で橙色 EL 発光する素子では、高温基板温度で蒸着し熱処理した膜および標準膜に MgF₂ 膜を蒸着した膜には、PEL 効果が見られたが、ZnS のみ蒸着した膜に Cu, Mn, Cl を十分ドーブした膜では、PEL 増幅度は 1 以下で光導電性もなかった。

以上は主として蒸着開始時の基板温度を 230°C とし、Al $\ominus$ 印加で橙色の EL 発光を示す素子に関連した事柄について述べたが、これらの膜の諸特性は基板温度によっても大きく変化することが考えられる。この基板温度との関係については更に実験を行なう予定である。

文 献

- 1) W. A. Thornton: J. appl. Phys. **30** (1959) 123. P. Goldberg and J. W. Nickerson: J. appl. Phys. **34** (1963) 1601.
難波進: 応用物理, **32** (1963) 609, Vecht: Electrochem. Abst. (Toronto, Meeting) **13** (1964) 76.
- 2) 宮田豊夫, 中川修三, 平山鳳介: 応用物理, **33** (1964) 444.
- 3) 宮田豊夫, 中川修三, 平山鳳介, 長谷川秀雄: 照明学会誌, **49** (1965) 44.
- 4) 宮田豊夫, 中川修三, 平山鳳介, 長谷川秀雄: 防大理工学研究報告, **3** (1965) 19.
- 5) S. Nakagawa: Memoirs of Defense Academy **8** (1968) 73.
- 6) T. Miyata, S. Nakagawa, H. Hirayama, H. Hasegawa and M. Korenaga: Japan. J. appl. Phys. **9** (1970) 615.
- 7) H. Hasegawa, S. Nakagawa and K. Takagi: Japan. J. appl. Phys. **12** (1973) 153.
- 8) R. Bowers and N. T. Melamed: Phys. Rev. **99** (1955) 1781.
- 9) 長谷川秀雄, 中川修三, 宮田豊夫, 平山鳳介: 電気四学会連合大会, (1967) 1762.
- 10) H. C. Froelich: J. Opt. Soc. Amer. **43** (1953) 32.
- 11) G. Dechene: J. Phys. Radium **9** (1938) 109.