

# ZnSe の 発 光 帯

岸田 悟・福間宏之・武田文憲・松浦興一・鶴見一郎

(1981年5月30日受理)

## The Emission Bands in ZnSe Crystals

Satoru KISHIDA, Hiroyuki FUKUMA, Fuminori TAKEDA,  
Koichi MATSUURA and Ichiro TSURUMI

(Received May 30, 1981)

### Abstract

Two host crystals, named A and B respectively, were grown by the modified Piper method and the specimens cut out of these crystals were fired in a zinc or selenium vapor, annealed in a zinc liquid or zinc vapor, or fired in a barium selenide vapor. Measurements are made on photoluminescence spectra of these specimens. These firings or annealing produce many emission bands. From the results of the temperature dependence and the effects of these firings on many emission bands, lattice defects related to these emission bands are discussed.

### 1. は じ め に

II-VI族化合物中 比較的大きなバンドギャップエネルギーを持つ ZnSe は、可視領域でのオプトエレクトロニクス材料として有用であり、その光学的及び電気的性質は、結晶中に存在する不純物や真性格子欠陥の性質に強く依存する。

室温で 2.67 eV のバンドギャップエネルギーを持つ ZnSe は、青色の発光素子が期待され 古くから数多くの研究報告がなされた。1953年 S.Larach<sup>1)</sup>が、発光スペクトルの報告をして以来 種々の不純物を熱処理あるいはイオンインプランテーションなどにより 結晶内に導入した試料の発光スペクトルに関する報告がある。これらの報告を導入した不純物により分類すると、II族の Cu<sup>2-9)</sup> や Mn<sup>10)</sup>, III族あるいはVII族の不純物<sup>5-8,11-14,20)</sup>, V族の P<sup>15)</sup> や N<sup>16)</sup>, I族の Li<sup>17)</sup>や Na<sup>11,12)</sup> などがある。特に最近では、D.J.Dunstanら<sup>7)</sup>や K.M.Lee<sup>14)</sup>らにより ODMR(Optically Detected Magnetic

Resonance)を用いて発光帯に関与する発光中心についてのより詳細な報告が行なわれた。K.M.Lee<sup>3)</sup>は、ZnSeの SA 発光中心には、III族の Al と Zn 空孔の複合中心とVII族の Cl と Zn 空孔の複合中心の場合があり、前者は、632 nm (1.96 eV)、後者は、620 nm (2.00 eV)の発光帯を生じること、さらにアクセプターとして SA 中心でなく孤立した Zn 空孔の場合には、720 nm (1.72 eV)の発光帯を生じることを提案している<sup>19)</sup>。しかし 既に報告されている種々の発光帯は、その発光帯を生じる結晶に含まれている不純物は、明らかであるが 不純物と発光中心の関係とか 発光帯の発光メカニズムについて、いまだ不十分な点が多く、今後より詳細な研究が心要である。我々も既に昇華法により成長した ZnSeの発光スペクトルを報告した<sup>18)</sup>。これによれば、未処理の試料では、ZnSeの SA 発光、Zn 処理では、Cuに関連した 2.34 eV と 1.96 eV 発光帯が生じること、さらに SA 発光帯と 2.34 eV 発光帯の温度依存性について報告しているが、その場合の試料

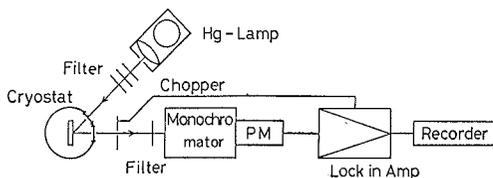
を本論文では、Cシリーズの結晶と呼ぶことにする。

本論文では、昇華法で成長した3つの異なる母結晶A, B, Cシリーズの結晶に種々の熱処理を行ない、生じる種々の発光帯の温度依存性及び熱処理効果を調べることにし、それらの発光帯に関与する欠陥について明らかにすることを目的とする。

## 2. 実験

実験に使用した結晶は、昇華法の一つである modified Piper法により成長した。成長した3つの異なる母結晶をA, B, Cシリーズと呼び、いずれも、成長温度1100°C, 引張り速度10 mm/dayで結晶成長を行なった。A, B, Cシリーズは、いずれも原材料として、フルウチ化学(KK)の5 NのZnSe粉末で同一規格であるが、A, BシリーズとCシリーズでは、購入時期が異なっている。Aシリーズは、H<sub>2</sub>Sガス中、0.5 Torrで、Bシリーズは、 $1 \times 10^{-6}$  Torrの真空中で、Cシリーズは、H<sub>2</sub>ガス中で成長した。成長した試料をスライスし、加工した。典型的な大きさは、 $5 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ である。さらにアルミナを用いて鏡面仕上げをして、熱処理をした。結晶中にZn過剰の欠陥を導入するため得られた結晶をZn処理し、Seの過剰の欠陥を導入するためSe処理を行なった。また、結晶中に含まれる不純物を取り除くために、Zn液体中でのアニールを、Zn液体中でのアニールの効果を確認すること及びZn処理の効果を明確にするためにZn蒸気中でのアニール処理を行なった。結晶中にBa不純物を導入し発光スペクトルのBa不純物効果を調らべるために、BaSe中で熱処理を行なった。

未処理あるいは種々の熱処理した試料は、鏡面仕上げをし、測定した。90°CでNaOH水溶液でエッチングを行なって発光スペクトルを測定した場合もあるが、測定結果に変化は、観測されなかった。発光スペクトルの測定は、25°Kから90°Kの温度領域で、400 nmから1200 nm



Measurement system of emission spectrum

Fig. 1 Measurement system of the emission spectrum.

の波長領域で行なった。励起光源として超高圧水銀灯を用い、UV-25, UV-D 33 S及び硫酸銅溶液フィルターを通して試料に紫外線を照射した。得られた発光スペクトルの結果は、分光器及び検出器の波長感度で補正した。発光スペクトルの測定系をFig. 1に示す。

## 3. 実験結果

### 3. 1. Aシリーズ

Fig. 2には、Aシリーズの試料の典型的な発光スペクトルを示す。Fig. 2 (a)は、Aシリーズの未処理の試料の25°Kにおける発光スペクトルである。比較のためCシリーズの未処理の試料の発光スペクトルも点線で示しているが、これは、既に報告<sup>18)</sup>したようにZnSeのSA発光帯である。未処理の試料では、2.61 eV, 2.30 eV, と1.96 eVをピークとする発光帯が生じている。これらの3つの発光帯は、25°Kで、それぞれ0.16 eV, 0.20 eVと0.20 eVの半値幅を持っている。また、この試料では、近赤外領域に、1.20 eVをピークに持つ発光帯が生じ、25°Kでの半値幅は、0.28 eVである。Fig. 2 (b)に、Zn蒸気中、1000°C, 0.5時間熱処理した試料の発光スペクトルを示す。Zn処理を行なうと2.61 eV, 2.34 eVと1.96 eV付近にピークを持つ発光帯が生じる。2.61 eV発光帯の半値幅は、正確には決定できないが、2.34 eVと1.96 eV発光帯の半値幅は、25°Kで、0.20 eVと0.21 eVである。さらに、近赤外領域には、1.43 eVと1.29 eVにピークを持つ発光帯が生じ、25°Kでの半値幅は、ともに、0.12 eVである。Fig. 2 (c)には、Se蒸気中、950°C, 2時間熱処理した試料の発光スペクトルを示す。Se処理すると、可視領域に2.30 eVと1.95 eV付近にピークを持つ発光帯が生じ、近赤外領域には1.52 eVと1.29 eV付近にピークを持つ発光帯が生じる。2.30 eVと1.45 eV発光帯は、発光強度が弱いので、半値幅を正確には決定できない。1.95 eVと1.29 eV発光帯の半値幅は、それぞれ、0.20 eVと0.12 eVである。また、可視領域の2つの発光帯は、900°CのSe処理温度においても生じるが、2.30 eVと1.95 eVの発光帯の相対的発光強度は、900°CのSe処理の場合ほぼ1:1あるのに対し、950°Cの場合にはほぼ1:5である。したがってSe処理の熱処理温度が高温になるにしたがい、1.95 eV発光帯は、2.30 eV発光帯よりも優勢になると考えられる。Fig. 2 (d)には、900°C, 66時間、Zn液体中でアニールした試料の発光スペクトルを点線で、900°C, 18時間、Zn蒸気中でアニールした試料の発光スペクトルを実線で示す。Zn液体中でのアニール

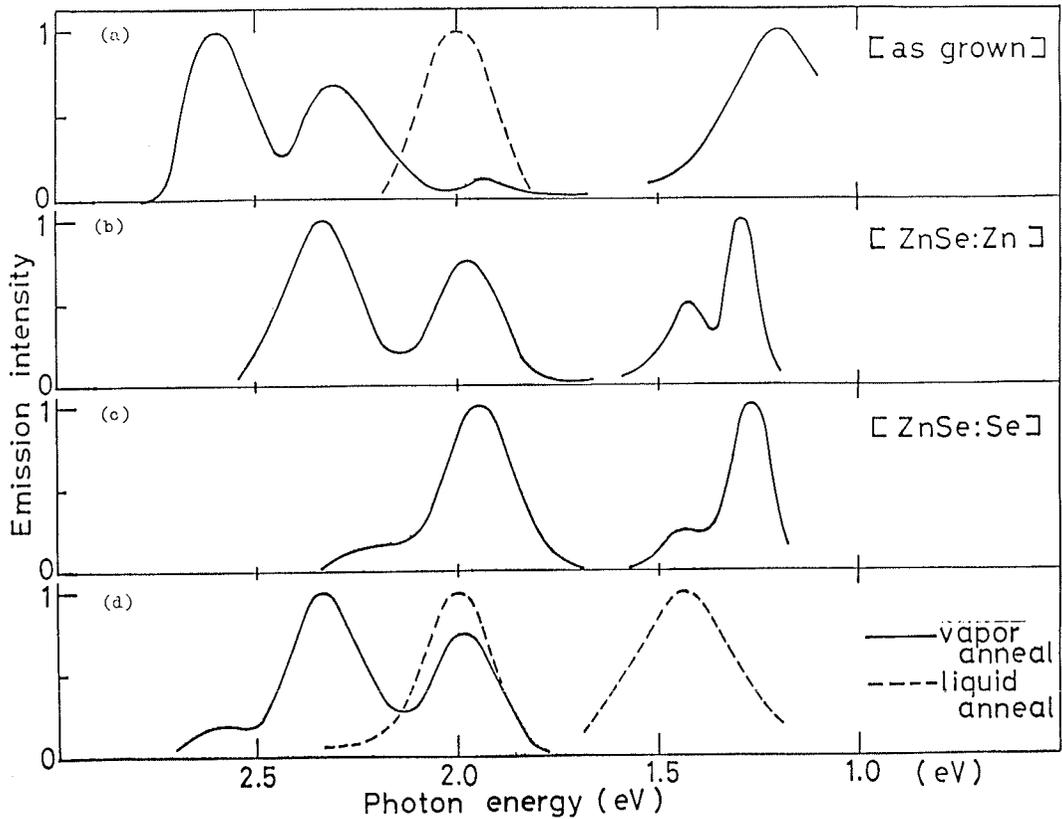


Fig. 2 Photoluminescence spectra of the A series at 25K

(a) Photoluminescence spectra of the as-grown specimens.

The solid line represents the photoluminescence spectra of the A series and the broken line those of the C series.

(b) Photoluminescence spectra of the Zn-treated specimens.

(c) Photoluminescence spectra of the Se-treated specimens.

(d) Photoluminescence spectra of the Zn vapor and liquid annealed specimens.

The solid line represents the photoluminescence spectra of the Zn vapor annealed specimens and the broken line those of the Zn liquid annealed specimens.

は、1.99 eV と 1.44 eV にピークを持つ発光帯が生じ、これらの 25°K での半値幅は、それぞれ 0.22 eV と 0.29 eV である。また、Zn 蒸気中でのアニールは、2.61 eV、2.34 eV と 1.97 eV にピークを持つ発光帯を生じる。2.16 eV 発光帯の半値幅は、発光強度が弱く正確には決定できない。2.34 eV と 1.97 eV 発光帯の半値幅は、0.20 eV と 0.21 eV である。

Fig. 3 には、Fig. 2 (a) に示した A シリーズの未処理の試料の発光スペクトルの温度依存性を示す。2.61 eV 発光帯のピークエネルギーは、この温度範囲でほとんど変化しないこと、さらに、発光強度は 温度上昇とともに

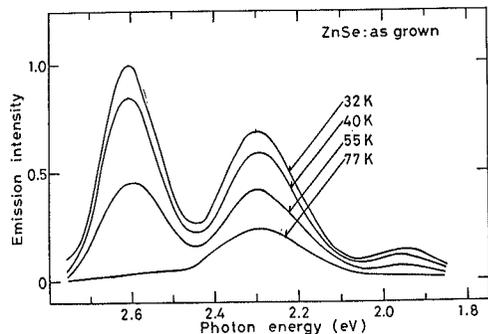


Fig. 3 Temperature dependence of the as-grown specimens in the A series.

減少し、77°Kでほとんど温度消光する。また、2.30 eV 発光帯のピークエネルギーもほとんど変化せず、発光強度は温度上昇とともに減少し、発光強度は、77°Kでは32°Kの場合の30%ぐらいに減少する。1.96 eV 発光帯のピークエネルギーの変化は、発光強度が小さいため正確にはもとめられないが、発光強度は、77°Kでほとんど温度消光している。Fig. 4は、Fig. 3に示してある発光ス

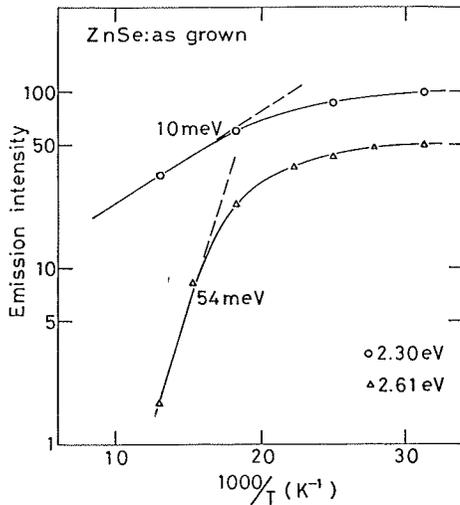


Fig. 4 Temperature dependence of the emission intensities of the 2.30 eV band and the 2.61 eV band produced by the as grown specimens in the A series. Circles and triangles represent the temperature dependence of the emission intensities of the 2.30 eV band and the 2.61 eV band respectively.

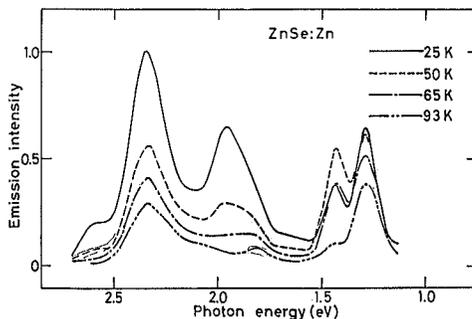


Fig. 5 Temperature dependence of the photoluminescence spectra of the Zn-treated specimens in the A series.

ペクトルのピーク値の温度依存性を再プロットしたものである。これより2.61 eVと2.30 eV 発光帯の温度消光エネルギーは、それぞれ54 meVと10 meVである。

Fig. 5には、Fig. 2(b)のZn処理した試料で生じる発光スペクトルの温度依存性を示す。2.61 eV 発光帯の発光強度は温度上昇とともに減少し、95°Kで完全に温度消光する。2.34 eV 発光帯のピークエネルギーは変化せず、発光強度は温度上昇とともに減少する。1.96 eV 発光帯は温度上昇とともに減少し、93°Kではほとんど温度消光するが、このエネルギー領域には、1.96 eV 発光帯が減少するにつれて、他の発光帯と思われるピークが生じる。1.43 eV 発光帯の発光強度は、50°K付近の温度で最大となり、その後温度上昇とともに減少する。1.43 eV 発光帯のピークエネルギーは、温度に依存せず一定である。1.29 eV 発光帯は、温度上昇とともに発光強度が減少しそのピークエネルギーは、変化しない。

Fig. 6には、Fig. 2(c)で示したSe処理の25°Kと85°Kの発光スペクトルを示す。1.95 eV 発光帯のピークエネルギーは、25°Kと85°Kでは変化せず、発光強度は、85°Kでは25°Kの場合の60%ぐらいに減少する。1.29 eV 発光帯も、25°Kと85°Kではピークエネルギーは変化しないが、発光強度はわずかに減少する。Fig. 7には、Fig. 2(d)の点線で示したZn液体中でアニールした試料の25°Kと85°Kの発光スペクトルを示す。1.98 eV 発光帯は、25°Kと85°Kでは発光強度はわずかに減少し、ピークエネルギーは高エネルギー側にシフトし、発光帯の半値幅は広がる。85°Kの1.98 eV 発光帯のピークエネ

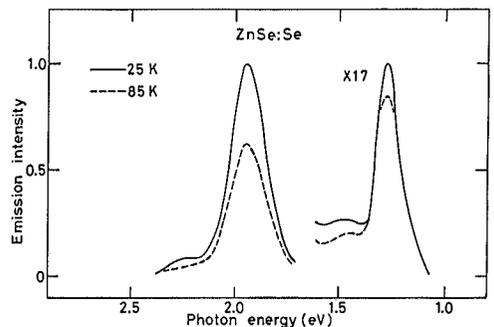


Fig. 6 Photoluminescence spectra of Se-treated specimens in the A series at 25 K and 85 K. The solid line and the broken line represent photoluminescence spectra at 25 K and 85 K respectively.

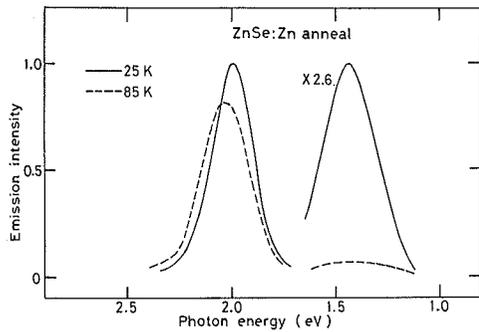


Fig. 7 Photoluminescence spectra of the Zn liquid annealed specimens in the A series at 25 K and 85 K. The solid line and the broken line represent photoluminescence spectra at 25 K and 85 K respectively.

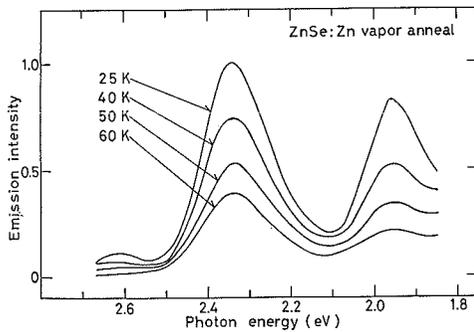


Fig. 8 Temperature dependence of photoluminescence spectra of the Zn vapor annealed specimens in the A series.

ルギーと半値幅は 2.03 eV と 0.27 eV である。また、近赤外領域に生じる 1.44 eV 発光帯は、85°K でほとんど温度消光する。Fig. 8 には、Fig. 2 (d) の実線で示した Zn 蒸気中でアニールした試料の発光スペクトルの温度依存性を示す。2.61 eV 発光帯は、温度上昇とともに発光強度は減少し、60°K で完全に温度消光する。2.34 eV 発光帯は、温度上昇とともに発光強度は減少し、ピークエネルギーは変化しない。1.97 eV 発光帯も、2.61 eV 発光帯と同様に 60°K でほとんど温度消光する。Fig. 9 は、Fig. 8 に示してある 2.34 eV と 1.97 eV 発光帯のピーク値の温度依存性を再プロットしたものである。これより、2.34 eV と 1.97 eV 発光帯の温度消光エネルギー

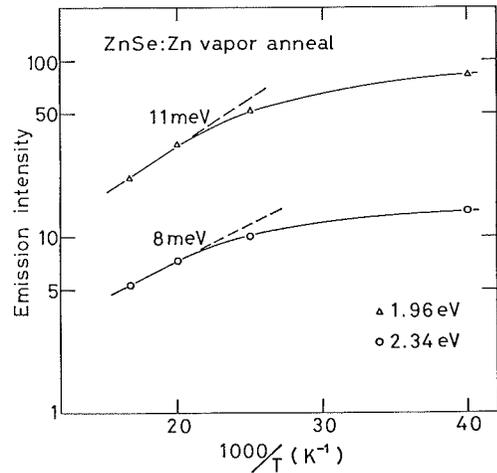


Fig. 9 Temperature dependence of the emission intensities of the 2.34 eV band and the 1.96 eV band produced by the Zn vapor annealed specimens in the A series. Circles and triangles represent the emission intensities of the 2.34 eV band and the 1.96 eV band respectively.

はそれぞれ、8 meV と 11 meV である。

### 3. 2. B シリーズ

Fig. 10 には B シリーズの典型的な発光スペクトルを示す。Fig. 10 (a) には、25°K における未処理の試料の発光スペクトルを示す。2.54 eV、2.23 eV と 1.98 eV にピークを持つ発光帯が生じる。2.54 eV と 1.98 eV 発光帯の半値幅は、それらの発光強度が弱いため、正確には決定できないが、2.23 eV 発光帯の半値幅は 0.19 eV である。ここには示していないけれども 2.54 eV と 1.98 eV 発光帯は、温度上昇とともに減少し 87°K で完全に消光する。2.23 eV 発光帯の発光強度は、87°K では 25°K の場合の 50% ぐらいに減少し、そのピークエネルギーはわずかに高エネルギー側にシフトする。また、近赤外領域では 1.29 eV 付近にショルダーを生じる。このショルダーは、87°K ではほとんど温度消光する。Fig. 10 (b) には、Zn 蒸気中 1050°C 3 時間熱処理した試料の発光スペクトルを示す。B シリーズの試料に、同条件で Zn 処理を行なったにもかかわらず、試料ごと異なる発光スペクトルを生じる。これらを実線と点線で Fig. 10 (b) に示す。実線で示される発光スペクトルにおいては、2.61 eV、2.26 eV と 1.97 eV にピークを持つ発光帯が生じる。

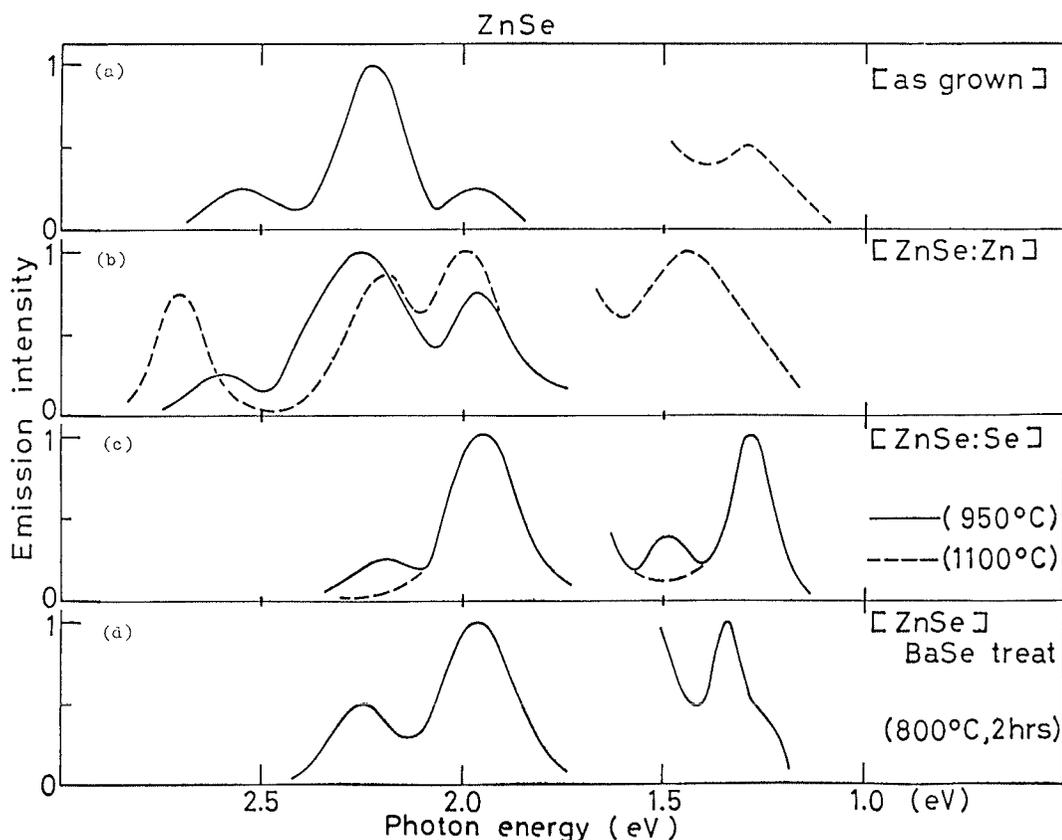


Fig. 10 Photoluminescence spectra of the B series at 25 K.

- (a) Photoluminescence spectra of the as-grown specimens in the B series.  
The solid line and the broken line represent photoluminescence spectra of two different specimens in the B series.
- (b) Photoluminescence spectra of the Zn-treated specimens in the B series.  
The solid line and the broken line represent photoluminescence spectra of two different specimens in the B series fired in a Zn vapor at 1050°C.
- (c) Photoluminescence spectra of the Se-treated specimens in the B series.  
The solid line and the broken line represent photoluminescence spectra of the specimens fired in a Se vapor at 950°C and 1100°C respectively.
- (d) Photoluminescence spectra of the specimens fired in a vapor of BaSe.

25°Kにおける 2.26 eV と 1.97 eV 発光帯の半値幅は、0.29 eV と 0.21 eV である。また点線で示される発光スペクトルにおいては、2.70 eV、2.20 eV、2.00 eV と 1.43 eV にピークを持つ発光帯が生じる。2.20 eV と 2.00 eV 発光帯は互いに重なり合っているため、それらの半値幅は、正確には決定できない。2.70 eV と 1.43 eV 発光帯の半値幅は、それぞれ 0.14 eV と 0.34 eV である。また 2.70 eV と 1.43 eV 発光帯の発光強度は、温度上昇とともに減少し 88°K ではほとんどが消光する。Fig. 10(c) には、

Se 蒸気中 950°C 2 時間熱処理した試料と、その後同じ試料を Se 蒸気中 1100°C 4 時間熱処理した試料の発光スペクトルをそれぞれ実線と点線で示す。950°C の Se 処理の場合には、2.20 eV、1.95 eV、1.49 eV と 1.29 eV 付近にピークを持つ発光帯が生じる。これらの発光帯の半値幅は、それぞれ 0.19 eV、0.20 eV、0.17 eV と 0.13 eV である。1100°C の Se 処理の場合には、1.95 eV 発光帯に比して 2.20 eV 発光帯の相対強度は減少し 1.29 eV 発光帯に比して 1.49 eV 発光帯の相対強度も減少する。

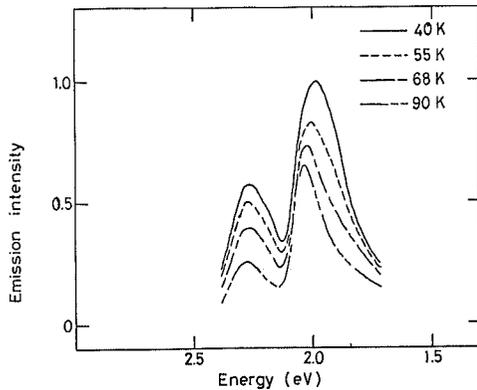


Fig. 11 Temperature dependence of photoluminescence spectra of the specimens fired in a vapor of BaSe.

1.95 eVと1.29 eV発光帯の半値幅は 0.21eVと0.12eVである。Fig. 10(d)には、BaSe中 800°C 2時間熱処理した試料の発光スペクトルを示す。この処理では、2.26 eV, 1.97 eVと1.34 eVにピークを持つ発光帯が生じ、半値幅はそれぞれ0.20 eV, 0.22 eVと0.11 eVである。Fig. 11には、Fig. 10(d)で示したBaSe処理の試料の発光ス

ペクトルの温度依存性を示す。2.26 eV発光帯は、温度が上昇すると発光強度は減少するが、ピークエネルギーは変化しない。1.97 eV発光帯は、温度が上昇するとピークエネルギーは高エネルギー側にシフトして、90°Kでは 2.03 eVになる。

#### 4. 考 察

##### 4. 1. 未処理の試料

Table Iには、Fig. 2に示した幅広い発光帯と高エネルギー側の鋭い発光帯の各パラメータを処理別に示した。また、Table IIには Fig. 10に示した幅広い発光帯と高エネルギー側の鋭い発光帯の各パラメータを処理別に示した。2.65 eVより高エネルギーの発光ラインは、Aシリーズの未処理の試料では 2.805 eV, 2.787 eV, 2.754 eVに生じる。既に報告されている発光ラインのピークエネルギーから、2.787 eVと2.754 eVの発光ラインをZn空孔に束縛されたエキシトンによる発光とその1 LOと考えられるが、2.805 eVの発光ラインについては明らかではない。これらの発光ラインは、Zn蒸気中でアニール処理しても変わらなかった。Bシリーズではこのエネルギー領域で多くの発光ラインが生じ

Table. I. Emission bands in the specimens of the A, series

Specimen (treatment)	Edge	Visible		Near-infrared	
	P.E. (eV)	P.E. (eV)	H.W. (eV)	P.E. (eV)	H.W. (eV)
as grown	2.805	2.61	0.16	1.20	0.28
	2.787	2.30	0.20		
	2.754	1.96	0.20		
Zn liquid anneal *900°C 66h		1.99	0.22	1.44	0.29
Zn vapor anneal *900°C 18h	2.807	2.61	0.20		
	2.787	2.34			
	2.756	1.97			
	2.723				
Zn treatment *1000°C 0.5h		2.61	0.20	1.43	0.12
		2.34			
		1.96			
Se treatment *950°C 2h		2.30	0.20	1.45	0.13
		1.95			

Table. II Emission bands in the specimens of the B series

Specimen (treatment)	Edge	Visible		Near-infrared	
	P.E. (eV)	P.E. (eV)	H.W. (eV)	P.E. (eV)	H.W. (eV)
as grown	2.813 2.791 2.759 2.751 2.719 2.690 2.661	2.53 2.23 1.98	0.19	1.29	
Zn treatment *1050°C		2.61 2.26 1.97	0.29 0.21		
*1050°C 3h		2.70 2.20 2.00	0.14	1.43	0.34
Se treatment *950°C 2h		2.20 1.95	0.19 0.20	1.49 1.29	0.17 0.13
*950°C 10h 1000°C 6h		1.95	0.21	1.29	0.12
BaSe treatment *800°C 6h	2.768 2.702 2.667	2.26 1.97	0.20 0.22	1.34	0.11
experimental error	0.002	0.01	0.02	0.01	0.02

るが、2.719 eV、2.690 eV と 2.661 eV の発光ラインは、Na を含む浅い DA ペア発光の 0, 1, と 2 LO であると考えられる。残りの発光ラインについては、不明である。さらに、BaSe 中の処理により生じる発光ラインに關与する欠陥は、明らかではない。

A シリーズの未処理の試料で生じる 2.61 eV 発光帯は、25°K におけるピーク位置及び半値幅が、R.E.Halsted ら<sup>2)</sup>の報告している Ag に關連した発光帯 (Ag high energy band) と一致することから、この発光帯は Ag に關連した発光帯であると考えられる。このことは、A シリーズの未処理の結晶中に Ag が含まれていることを示している。我々の知るかぎり、2.61 eV 発光帯ご温度依存性の報告は

ないが、本研究により 2.61 eV 発光帯が温度消光エネルギー 54 meV で減少し、77°K でほとんど温度消光するということが明らかになった。2.61 eV 発光帯は、Zn 処理あるいは Zn 蒸気中でのアニール処理では、1.97 eV 発光帯に対する相対発光強度が減少し、Se 処理と Zn 液体中でのアニールで完全に消滅する。Aven ら<sup>20)</sup>は ZnSe を Zn 液体中でアニールすることにより結晶中に存在する不純物 Ag や Cu が取り除かれることを報告している。2.61 eV 発光帯が、Zn 液体中のアニール処理により消滅するという我々の実験結果は、2.61 eV 発光帯が Ag に關連しているという結論を支持すると考えられる。また、C シリーズの未処理の結晶の発光スペクトルにおいて SA 発

光帯のみが生じ、2.61 eV 発光帯は生じないことから、結晶に含まれている不純物 Ag は、結晶成長中よりもむしろ原材料に含まれている可能性があると考えられる。A シリーズの未処理の試料で生じる 2.30 eV 発光帯は、Zn 処理あるいは Zn 蒸気中でのアニールした試料で生じる 2.34 eV 発光帯と非常に近いピークエネルギーとほぼ同じ半値幅を持っている。さらに、2.30 eV と 2.34 eV 発光帯は、それぞれ 10 meV と 8 meV の温度消光エネルギーで減少し、両者の温度消光エネルギーも非常に近い値を持っている。G. Jones ら<sup>9)</sup>により、Cu に関連した 2.32 eV 発光帯は、85°K では、結晶中の Cu 濃度が 15 ppm から 90 ppm に増加すると、発光帯のピークエネルギーが、2.28 eV から 2.34 eV まで変化することが報告されている。したがって Zn 処理することにより生じる発光帯が、2.30 eV 発光帯から 2.34 eV 発光帯に変化する理由として 2.30 eV と 2.34 eV 発光帯に関与する発光中心が異なるか、あるいは、上述の G. Jones らの報告のように Cu に関連した同じ発光中心であるが、結晶中に含まれている Cu 濃度の変化によりピークエネルギーが異なる場合が考えられる。既に報告したように<sup>10)</sup>C シリーズの試料を Zn 処理すると、Cu に関連した発光帯が生じることから、Zn 処理により結晶中に Cu が導入されることが考えられ、後者の可能性があると思われる。しかし、後者の場合、2.30 eV のピークエネルギーは、結晶中に 15~90 ppm の Cu を含むことを意味するが、使用した原材料の規格から考えるとこの可能性は、きわめて少ないと思われ、前者の可能性もまた考えられる。このエネルギー付近にピークを持つ発光帯について、M. Yamaguchi ら<sup>9)</sup>による Cu-Ga 不純物による DA ベア発光、C.H. Chung ら<sup>10)</sup>による free to bound 遷移で、アクセプターとして Zn 空孔あるいは Zn 空孔を含む複合中心などの多くの報告<sup>2,3,4,17)</sup>がある。しかし報告されている発光帯について我々の観測した 2.30 eV 発光帯のピークエネルギーや半値幅さらに、それらの温度依存性などのような報告はなく、報告された発光帯と 2.30 eV 発光帯の間の比較が十分に出来ない。2.30 eV 発光帯に関与する発光中心を明らかにすることができない。また、2.30 eV 発光帯は Zn 処理、Zn 液体中と蒸気中のアニールで消滅し、900°C の Se 処理した試料で同じピークエネルギーとほぼ同じ半値幅を持つ発光帯が生じる。未処理と 900°C の Se 処理で生じる 2.30 eV 発光帯は、同一のものであり、同じ発光中心に関連すると考えられる。2.30 eV 発光帯は Se 処理で生じるが、より高温での Se 処理で減少するので Se 過剰の

欠陥と結びつけられず、Zn 処理で消滅するので Zn 過剰の欠陥とも結びつけられない。したがって 2.30 eV 発光帯に関連する欠陥は、不純物であると考えられるかもしれない。1.96 eV 発光帯は、後で述べるが、その温度依存性から Cu に関連した発光帯であると考えられる。1.20 eV 発光帯は、関与する欠陥について不明である。1.20 eV 発光帯は、すべての熱処理で消滅し、B、C シリーズの試料においても生じなかった。

B シリーズの未処理の結晶で生じる 2.53 eV 発光帯は、発光強度が小さいため、正確には半値幅を求められず、他の報告と比較することができないので、関与する欠陥について不明である。また 2.53 eV 発光帯は、B シリーズの試料のすべての熱処理で消滅し、A、C シリーズの試料においても生じない。2.23 eV 発光帯は、このエネルギー付近にピークを持つ発光帯の報告<sup>2,3,7,8)</sup>があるけれど、これらの報告と比較するより詳しい実験結果がないので不明である。未処理の試料で生じるこの発光帯は、Zn 処理で消滅し、Se と BaSe 処理した試料で生じる 2.20 eV と 2.26 eV 発光帯と同じ発光帯であるかどうか区別できない。また 2.23 eV 発光帯は、他のシリーズでは生じない。1.98 eV 発光帯は、A シリーズの 1.96 eV 発光帯と同様に温度依存性から Cu に関連した発光帯と考えられる。1.29 eV 発光帯は、ショルダーであり、半値幅は、求められず、関与する欠陥は、明らかではない。この未処理の試料で生じる 1.29 eV 発光帯は、88°K で完全に消光するが、B シリーズの Se 処理及び A シリーズの Zn あるいは Se 処理で生じる 1.29 eV 発光帯は、88°K でも十分に観測される。これより 2 つの 1.29 eV 発光帯は、それぞれ異なる発光中心に関連すると考えられる。B シリーズの未処理で生じる 1.29 eV 発光帯は B シリーズの試料のすべての熱処理で消滅し、A と C シリーズにおいて生じないが、関与する欠陥については不明である。

#### 4. 2. Zn 処理した試料

A シリーズの Zn 処理した試料で生じる 2.61 eV 発光帯は、正確には、半値幅が求められなかったが、発光帯のピークエネルギーと発光強度の温度依存性から Ag に関連した発光帯であると考えられる。この発光帯の熱処理効果については既に述べた。A シリーズの Zn 処理で生じる 2.34 eV と 1.96 eV 発光帯は、Bryant ら<sup>9)</sup>によって報告されている Cu に関連した発光帯のピークエネルギー及び半値幅が一致する。これより 2.34 eV と 1.96 eV 発光帯は、それぞれ ZnS の Cu-B 発光と Cu-G 発光と等価な発光帯であると考えられる。A シリーズの Zn 処理で生じる

2.34 eV 発光帯は Zn 蒸気中のアニールで、1.96 eV 発光帯は未処理と Zn 蒸気中のアニールで生じるが、両方の発光帯は、ともに液体 Zn 中のアニールや Se 処理では生じない。2.34 eV と 1.96 eV 発光帯は、Zn 蒸気中でのアニールで生じることから Zn 過剰な欠陥に関連しないと考えられ、さらに Zn 液体中でのアニールで消滅することから不純物に関連すると考えられる。このことは 2.34 eV と 1.96 eV 発光帯が Cu に関連するという上述の結論を支持していると思われる。また、2.34 eV 発光帯は、C シリーズの Zn 処理した試料で生じ、1.96 eV 発光帯は C シリーズの Zn 処理と B シリーズの未処理で Zn 処理で生じることがわかる。A シリーズの Zn 処理で生じる 1.43 eV と 1.29 eV は B.J. Bryant<sup>24)</sup>により Se 空孔による発光と提案されている発光帯とピークエネルギー及び半値幅が一致しているが、1.28 eV 発光帯は、Se 処理した試料でも生じる。このことは我々が観測した 1.29 eV 発光帯が、B.J. Bryant により報告されている 1.29 eV 発光帯と異なっているか、あるいは同じで彼らの提案が正しくない場合と考えられる。しかし、1.29 eV 発光帯は、C シリーズの Zn 処理や B シリーズの Se 処理においても観測され、Se 処理した試料でも生じることから不純物に関連すると思われる。Zn 処理で生じる 1.43 eV 発光帯は、Se 処理で生じる 1.45 eV 発光帯の半値幅がもとめられないので、1.43 eV の熱処理効果は、明らかではない。また 1.43 eV 発光帯は、B と C シリーズの Zn 処理においても生じるが、関与する欠陥は、不明である。さらに、A シリーズの Zn 処理した試料では、Fig. 5 からわかるように、ピークエネルギーや半値幅が不明確な発光帯が生じていると考えられる。

B シリーズの Zn 処理で生じる 2.61 eV 発光帯は、Ag に関連している。2.26 eV 発光帯は、相当する報告はなく明らかではない。この 2.26 eV 発光帯は、他の処理した試料では、観測されず、A や C シリーズの試料でも観測されなかった。1.97 eV 発光帯は、発光強度の温度依存性から Cu に関連していると考えられ、処理効果は既に述べた。また、B シリーズの Zn 処理した試料で生じる 2.70 eV 発光帯は、起因する欠陥について不明であり、他の処理では生じない。2.20 eV と 2.00 eV 発光帯は、重なりのため半値幅が正確にはもとめられなく議論できない。B シリーズの Zn 処理で生じる 1.43 eV 発光帯は、相当する報告もなく起因する発光帯について明らかでない。

#### 4. 3. Se 処理した試料

A, B, C シリーズのいずれの場合にも Se 処理するこ

とにより 1.95 eV 発光帯が生じる。1.95 eV 発光帯は、Zn 処理した A と C シリーズの試料で生じる 1.96 eV 発光帯とほぼ同じ半値幅を持っている。1.96 eV 発光帯は、Cu に関連した発光帯であり、発光強度は、温度上昇とともに減少し 60°K でほとんど温度消光する。一方、1.95 eV 発光帯の場合には、発光強度は、85°K では、25°K の半分以上あり、発光帯のピークエネルギーは、ほとんど変化しない。また、C シリーズの未処理の試料であられる、SA 発光によると提案されている 1.98 eV 発光帯もまた上述の 2 つの発光帯とよく似た半値幅を持っているが、温度上昇とともに発光帯のピークエネルギーが高エネルギー側にシフトし、発光強度は 220°K においてさえも、25°K の半分以上であることが報告されている<sup>18,19)</sup>。これらの発光帯はほぼ同じ半値幅を持つけれどピークエネルギー及び発光強度の温度依存性が異なることがわかる。既に 1.96 eV と 1.98 eV 発光帯は、それぞれ ZnS の Cu-G 発光と等価な発光帯と SA 発光帯であると考えた。1.95 eV 発光帯は、Se 処理で生じることから Se 過剰な欠陥に関連していると考えられる。D.J. Dunstan<sup>7)</sup>らは、ODMR の結果から 1.96 eV 発光帯は、アクセプターとして Zn 空孔を含む DA ペア発光であると提案し、K.M. Lee<sup>19)</sup>も ODMR の結果から 2.00 eV 発光帯は、Cl を含む SA 中心すなわち Cl と Zn 空孔の複合中心をアクセプターとする DA ペア発光であり、D.J. Dunstan<sup>7)</sup>らの提案している 1.96 eV 発光帯は、Al を含む SA 中心をアクセプターとする DA ペア発光であり、アクセプターとして孤立した Zn 空孔を含む DA ペア発光は、1.72 eV 発光帯であることを提案している。我々の観測した 1.95 eV 発光帯は Se 過剰欠陥であることから Zn 空孔あるいは Zn 空孔と不純物の複合中心と結びつけられるかもしれない。したがって Se 処理で生じる 1.95 eV 発光帯ら、D.J. Dunstan<sup>7)</sup>の報告している 1.96 eV 発光帯と非常にピークエネルギーが近いアクセプターとして Zn 空孔を含む DA ペア発光かアクセプターとして Al を含む SA 中心を持つ DA ペア発光による発光帯であると考えられる。また、C シリーズの未処理で生じる 1.98 eV 発光帯は、ピークエネルギーからアクセプターとして Cl を含む SA 中心を持つ DA ペア発光であると考えられる。

A シリーズの Se 処理した試料で生じる 2.30 eV 発光帯は、900°C と 950°C の Se 処理温度で処理した試料で生じるが、900°C の場合に生じる 2.30 eV 発光帯は、その半値幅が A シリーズの未処理の試料で生じる 2.30 eV 発光帯と同じであることから、A シリーズの未処理で生じる 2.30 eV

発光帯は同じであると考えられる。一方、950°Cの Se 処理の試料で生じる 2.30 eV 発光帯は、正確には半値幅が決められないので、他の処理で生じる発光帯と比較し議論することはできない。A シリーズの Se 処理で生じる 1.28 eV 発光帯は、Zn 処理で生じる 1.29 eV 発光帯とほぼ同じピークエネルギーと半値幅を持つことから、同じ発光帯であると考えられる。B シリーズの Se 処理で生じる 2.20 eV 発光帯は、Fig. 10(c) の発光スペクトルにおいて 1.95 eV 発光帯の影響を取り除くとやや高エネルギー側にシフトするのでこの発光帯は、未処理で生じる 2.23 eV 発光帯とピークエネルギー及び半値幅が一致する。未処理と Se 処理で生じる 2.23 と 2.20 eV 発光帯は、同じであると考えられる。また、A シリーズの Se 処理で生じる 1.45 eV 発光帯と B シリーズの Se 処理で生じる 1.49 eV 発光帯は、いずれも関与する欠陥について明らかでなく、他の処理において観測されなかった。

#### 4. 4. その他の熱処理した試料

A シリーズの Zn 液体中でアニール処理した試料で生じる 1.99 eV 発光帯は、温度上昇とともにピークエネルギーが、高エネルギー側にシフトすることから、Cl を含む SA 中心をアクセプターとする DA ペア発光であると考えられる。この発光帯は、C シリーズの未処理の試料や同じ B シリーズの BaSe 処理においても生じることがわかる。A シリーズの蒸気中でアニール処理した試料で生じる 2.61 eV, 2.34 eV と 1.97 eV 発光帯は、既に述べたように、Ag に関連した発光帯、ZnS の Cu-B 発光と等価な発光帯と ZnS の Cu-G 発光と等価な発光帯であると考えられる。A シリーズの Zn 液体中のアニール処理により生じる 1.43 eV 発光帯は、関与する欠陥について明らかではなく、他の処理においても生じない。B シリーズの BaSe 中での処理により生じる 1.34 eV 発光帯は、他の処理においても、さらに他のシリーズの試料でも生じない。このことから、1.34 eV 発光帯に関与する欠陥として Ba の可能性があるが今後さらに詳しい実験を行ない、検討する必要がある。

## 5. 結 論

A シリーズの未処理の試料は、2.61 eV, 2.30 eV と 1.96 eV の発光帯を生じ B シリーズの未処理の試料では、2.53 eV, 2.23 eV と 1.98 eV 発光帯を生じる。2.61 eV 発光帯は、Ag に関連した発光帯 (Ag high energy band) であり、1.96 eV と 1.98 eV 発光帯は、同じであり、ZnS の Cu-G 発光に等価な発光帯であると考えられる。2.30 eV と 2.23 eV 発光帯に関与する欠陥については、明らかで

はない。Zn 処理を行なうと、A, C シリーズでは、Cu に関連する 2.34 eV と 1.97 eV 発光帯が生じ、B シリーズでは、試料に依存し、種々の発光帯を生じる。Cu に関する 2.34 eV と 1.97 eV 発光帯は Zn 蒸気中でのアニールした A シリーズの試料でも生じるので、Zn 処理により、Zn 過剰な欠陥による発光帯は、生じていないと考えられる。Se 処理すると A, B シリーズでは、1.95 eV 発光帯が生じ、この発光帯は、Al を含む SA 中心をアクセプターとする DA ペア発光によると考えられる。Zn 液体中でのアニールは Cu や Ag に関する 1.96 eV 発光帯を消滅し、1.99 eV 発光帯を生じ、この発光帯は、Cl を含む SA 中心をアクセプターとする DA ペア発光によると考えられる。

種々の熱処理をした試料で生じる多くの発光帯を司視及び近赤外領域に観測したが、これらの発光帯の中には、関与する発光中心について明らかにされていない発光帯があり、今後さらに詳しい実験を行なうことにより、種々の発光帯に起因する発光中心や発光メカニズムを明らかにする必要があると思われる。

## Reference

- (1) S.Larach ; J.phys.Chem. , 21 (1953) 756.
- (2) R.E.Halsted, M.A ven and H.D.Coghill ; J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 177.
- (3) S.Iida ; J.Phys. Soc. Japan, 25 (1969) 1140.
- (4) F.J.Bryant and P.S.Manning ; J. Phys. Chem. Solids, 35 (1974) 97.
- (5) G.Jones and J.Woods ; J. Luminescence, 9 (1974) 389.
- (6) H.G.Grimmeiss and C.Overn ; J. appl. Phys., 48 (1977) 5122.
- (7) D.J.Dunstan, J.E.Nicholls, B.C.Cavenett, J.J.Davies and K.V.Reddy ; Solid State Commun., 24 (1977) 677.
- (8) M.Yamaguchi, A.Yamamoto and M.Condo ; J. appl. Phys., 48 (1977) 5237.
- (9) T.Yao, Y.Makita and S.Maekawa ; Appl. Phys. Letters, 35 (1979) 97.
- (10) G.Jones and J.Woods ; Appl. Phys., 6 (1973) 1640.
- (11) Rallab K.Chatterjee, A.T.Rosa and B.G. Streetman ; J. Luminescence, 8 (1973) 176.
- (12) J.C.Bouley, P.Blanconier, A.Herman.Ph.Bed.,

- P. Hence and J.P. Noblance ; J. appl. Phys.,  
46(1975) 3549.
- (13) S.Adachi and Y.Machii ; Japan. J.appl. Phys.,  
17(1978) 135.
- (14) K.M.Lee, Le Si Dang and G.D.Watkins ; Solid  
State Commun., 35(1980) 527.
- (15) S.Adachi and Y.Machii ; Japan. J. appl.  
Phys., 15(1976) 1513.
- (16) C.H.Chung and C.H.Tai ; J.Luminescence,  
12/13(1976) 917.
- (17) Y.S.Perk and C.H.Chung ; Appl. Phys. Letters,  
18(1971) 99.
- (18) S.Kishida, F.Takeda, K.Matsuura and  
I. Tsurumi ; Reports of the Faculty of  
Engineering, Tottori University, 11(1980) 84.
- (19) S.Iida ; J.Phys. Soc. Japan, 25(1968) 177.
- (20) M.Aven and H.H.Woodbury ; Appl. Phys. Letters,  
1 (1962) 53.
- (21) F.J.Bryant and P.S.Manning ; J.Phys.Chem.Solids,  
5 (1972) 1914.