

高圧溶融法による ZnSe 単結晶の育成

大 嶋 忠 志*・大 森 健 三**

*岡山理科大学大学院理学研究科修士課程応用物理学専攻

**岡山理科大学理学部応用物理学科

(1993年9月30日 受理)

1. 要 旨

ZnSe 単結晶を高圧溶融ブリッジマン法で育成した。この方法では、短時間に大きな単結晶がえられるが、高温において育成するため双晶などの欠陥が発生しやすい。従って、高品質の大きな単結晶粒界がえられにくい。このため、使用するルツボやその降下速度及び炉内の雰囲気を検討した結果、直径12mmの比較的大きな結晶粒界をもつ結晶がえられた。その育成条件及びその結晶評価の結果を報告する。以前に報告した内容と重複しないように心掛けた¹⁾。

2. 序 論

半導体材料を使った発光素子は、通信・家電・自動車等多くの分野で利用されている。しかし、現在使用されている発光素子は赤から緑までが主である。もし、より短波長である青色の発光が実現できれば、赤(R)・緑(G)・青(B)の三原色がLED(Light Emitted Diode)で表示でき、フルカラー表示素子として多くの応用が考えられ、さらに半導体レーザーの開発にもつながる。そのため青色発光素子の開発が種々の半導体材料で行われている²⁾。

青色発光素子を実現するためには、2.6eV以上のバンド・ギャップが必要であるが、単元素半導体(Si, Ge等)では不可能で化合物半導体でなければならない。その中でもIV族元素同士の化合物半導体であるSiC、III-V族化合物半導体であるGaNが現在開発済みのものである。しかし、まだ発光強度が弱い等課題も残されている³⁾。

ZnSeはIIb族元素であるZnとVIb族元素であるSeから構成されるためII-VI族化合物半導体とよばれる。室温でおよそ2.67eVのバンドギャップを有し、直接遷移型材料であるため発光効率が非常に高いのが特長である。しかし、融点が1520℃と高温で、しかも成分元素の蒸気圧も高く結晶育成が難しい⁴⁾。このため結晶育成のためには高温を保持し、かつ圧力を加えて試料の蒸発を抑える必要がある。我々の使用する装置(Gakei Electric Works Co. Ltd.)は上述の条件を満たしており、高圧溶融ブリッジマン法として使用可能である。ブリッジマン法は試料を溶融するための炉にルツボを入れ、炉内に勾配の急な温度差をつけそれに沿ってルツボを移動させて結晶育成を行う方法であり、これに高圧に耐

えられるように改良を施したものである⁵⁾。この方法では比較的短時間に大きな結晶を育成することができるという利点がある一方、高圧で使用するため装置の稼動に十分に注意を払う必要がある。

3. 実 験

使用した装置の概要図を図1に示す。結晶育成はルツボを上下方向に移動させることによって行なった。また、育成中はO-リング・シールで高圧を維持しているため炉の周りの配管を通して冷却水を流し続ける必要がある。下方にある磁気センサでルツボ移動用シャフトについている磁石を感知してルツボの位置を測定した。熱電対 A, B は W5% Re-W 26% Re を使用し、熱電対 A はカーボンヒータの温度を、熱電対 B はルツボから 25 mm 下にあり、ルツボの温度をそれぞれ測定するためのものである。ルツボは移動用モータで駆動しその速度はギア比を変えることによって制御した⁸⁾。

図2, 3は育成に使用するルツボである。材質は BN である。図からわかるように試料を詰める部分が対称に分かれる構造になっている。これは以前使用していた PBN ルツボ^{7,8)} において育成した結晶の表面に多くの気泡ができたため、ルツボ内の不要なガスを外部に放出し気泡ができるのを防止するためである。上述のような構造からこのルツボを BN 2つ割れルツボ とよぶことにする。ルツボの大きさは直径 22 mm, 長さ(ネジの先まで) 130 mm である。また、同様の大きさで2つ割れでないルツボでも実験を行っており、このルツボを BN 一体型ルツボ とよぶことにする。ルツボに原料の ZnSe 粉末を詰めるときは、不純物並びに酸素の混入を防ぐため無菌ボックス内で行ない、雰囲気を N₂ とした。

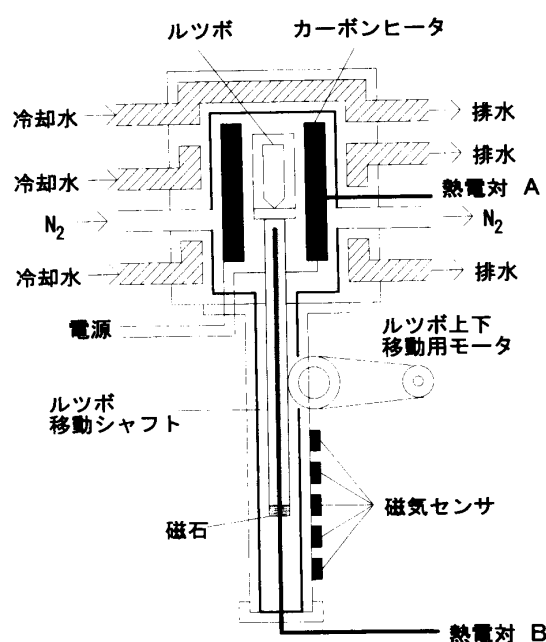


図1 高圧炉の概要図

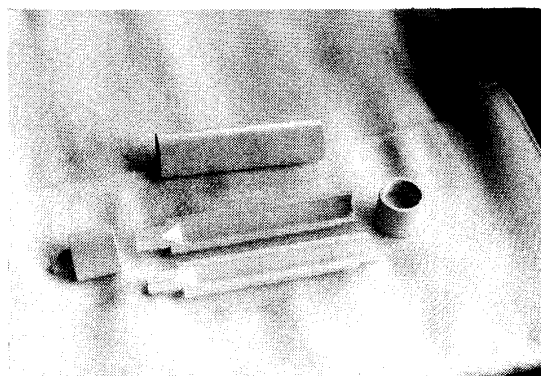


図2 BN 2つ割れルツボ 組立前

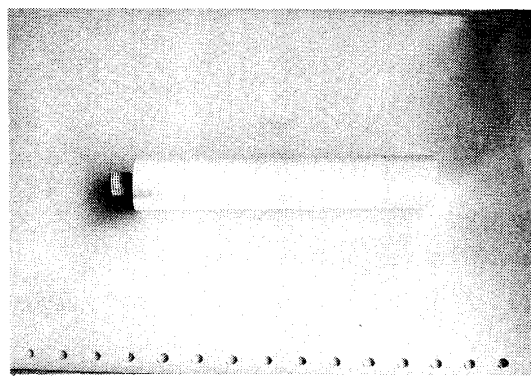


図3 BN 2つ割れルツボ 組立後

育成中の炉内雰囲気は、平成4年度まで Ar ガスを使用していたが、Ar ガスの結晶中への溶解に起因するらしい結晶表面の気泡を除去するため、より原子半径が小さくまたルツボの成分でもある N_2 ガスを使用した。

ルツボの降下速度は $2 \sim 7 \text{ mm/h}$ で行なった。

ルツボに詰める原材料は G.E. 社 (U.S.A) 製、5N の ZnSe 粉末を購入し、より純度を上げるため、これを水素雰囲気中で 1080°C で1時間、焼成して仕込み原料とした。

上記の条件下で育成した結晶に対して、その結晶性と不純物の混入状況をみるため以下のような分析を行なった。

- フォトルミネッセンス (不純物の混入)⁹⁾

励起光源として He-Cd レーザ (325 nm , 7 mW) を使用し、液体 He で 4.2 K に冷却して測定を行なった。as-grown と Zn-dip 熱処理をそれぞれ15時間、60時間施した試料を測定した。Zn-dip 熱処理は石英管に結晶と Zn を入れ真空中に封じ込め、 800°C で加熱した。Se-dip 熱処理も同様に石英管に封じ込め、 600°C で加熱した。

- IMA (Ion Micro Analyser) (不純物の混入)¹⁰⁾

一次イオン源元素を Ar、発生源の電圧を 15 kV 、電流を 100 nA として測定を行なった。as-grown と Zn-dip 熱処理、Se-dip 熱処理をそれぞれ15時間、60時間施した試料に対して行なった。

- エッチピット観察及び密度の測定 (結晶性)¹¹⁾

(110), (111) のそれぞれの面を沸騰した30%濃度の NaOH 水溶液で3分間腐食すると、各面に特有の腐食孔 (エッチピット) が現れるのでこれを金属顕微鏡で観察し写真撮影した。また、その密度を測定した。

4. 結果と考察

育成条件としてルツボに BN 2つ割れルツボを使用し、降下速度を 2 mm/h としたときが、もっとも良い結果が得られた。このときの育成時間は20時間であった。また、BN 一体

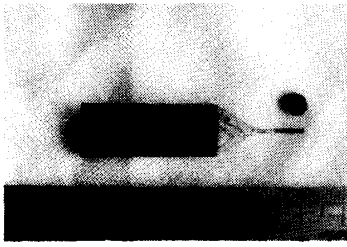


図4 ZnSe 結晶 (as-grown)

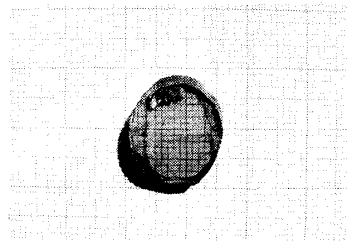


図5 ZnSe 結晶 (へき開面)



図6 ZnSe 結晶 (へき開面)

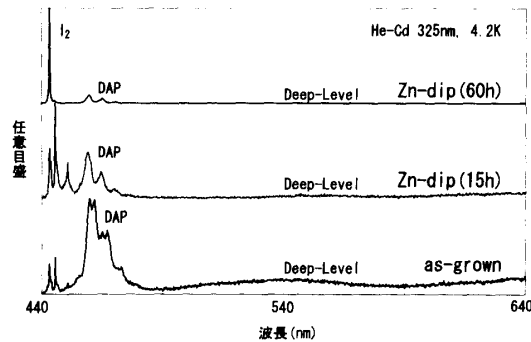


図7 フォトルミネッセンス as-grown と Zn-dip 熱処理との比較

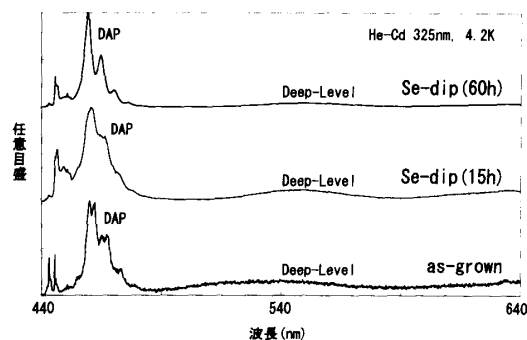


図8 フォトルミネッセンス as-grown と Se-dip 熱処理との比較

型ルツボは BN 2 つ割れルツボ に比べ結晶性は劣るが、密閉性がよいので大きな結晶が育成できた。充填した原料の質量に対する結晶の質量の割合は BN 2 つ割れルツボ で平均 80%，BN 一体型ルツボ で平均 92% であった。育成時間が長くなるとルツボの密閉性から yield が悪くなる。そのため 20 時間前後が最適である。

図 4 に BN 2 つ割れルツボ で育成した結晶を示す。大きさは長さ 39mm，質量 19.5g である。ZnSe のへき開面は (110) 面で、このへき開面でへき開したものが図 5，6 である。へき開は結晶表面にできる双晶縞に対して垂直に鋭利な刃（カッターナイフの刃など）を当て軽くハンマー等でたたくことで行なった。以下、分析・評価は図 4 にある結晶に対して行なった。

図 7 は as-grown と Zn-dip 熱処理を施した試料のフォトルミネッセンスを比較したもの

のである。処理時間の長さに対して DAP と Deep-Level の発光が弱くなり、60時間後ではほとんどなくなった。反対に中性ドナーに束縛された励起子による発光である I_2 は発光強度が強くなった。また、全体の発光強度も as-grown と比べて20倍以上強くなった。

図8は as-grown と Se-dip 熱処理を施した試料のフォトルミネッセンスを比較したものである。Zn-dip 熱処理を施した試料と同様、Deep-Level での発光の強度は減少したが、DAP 発光はほとんど変化しなかった。また、全体の発光強度は as-grown に対して10倍程度強くなった。

図9は as-grown と Zn-dip 熱処理後での不純物の同定を IMA によって行なった結果であるが IMA においては標準となる試料がないため定量的な分析はできておらず、測定結果は定性的なものである。その結果をよりわかりやすくするために as-grown の Se を1として相対的に表わした。これより熱処理時間の長さに応じて不純物が減少していることがわかった。これはフォトルミネッセンスの測定において不純物が関係している Deep-Level での発光が弱くなったことを裏付けるものである。また、Zn が増加しているがこれは Zn 空孔の減少や格子間原子の発生等の原因が考えられるが、確証できる実験はまだなされていない。図10は as-grown と Se-dip 熱処理後での不純物の同定を IMA によって行い、その結果を as-grown の Zn を1として相対的に表わした。図9と比較して、同じ熱処理時間でも Se-dip 熱処理の方が N, Al, Si といった元素が多く多っている。これらの元素が

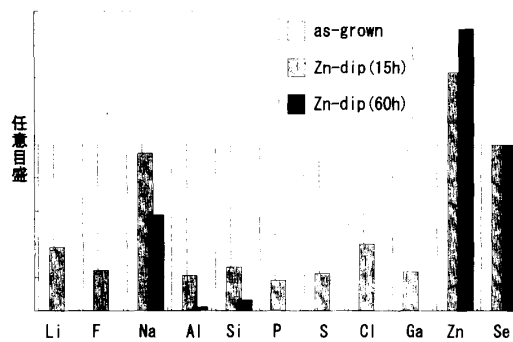


図9 IMAによる不純物の同定 as-grownでのSeを1とした相対比

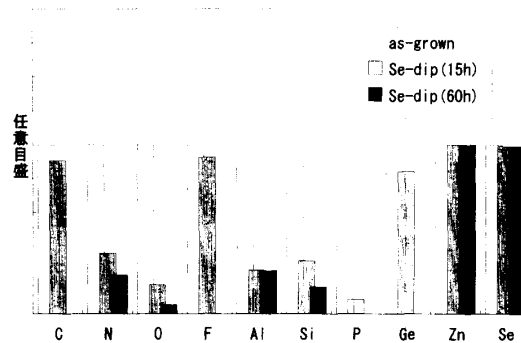


図10 IMAによる不純物の同定 as-grownでのZnを1とした相対比



図11 エッチピット (110) 面

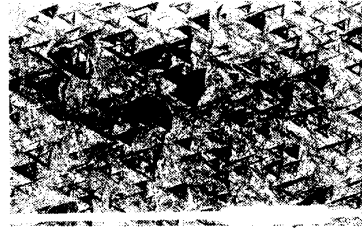


図12 エッチピット (111) 面

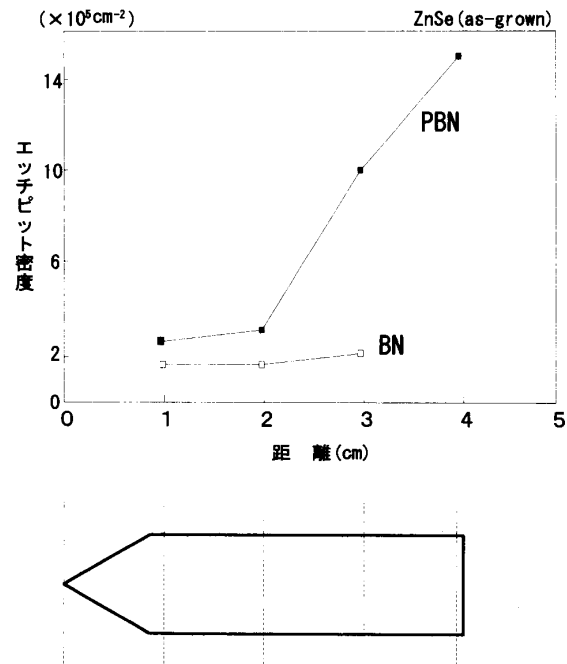


図13 (110) 面のエッチピット密度

図8のフォトルミネッセンスの結果にある DAP 発光に関係していると考えられるが、確証できる実験はまだ行われていない¹²⁾。

図11, 12は (110), (111) のそれぞれの面のエッチピット写真である。(110) 面では丸みを帯びた二等辺三角形, (111) 面では正三角形のエッチピットがえられた。図13は as-grown 結晶の (110) 面でのエッチピット密度の変化を表わし、平成4年度に PBN ルツボ で育成した結晶と比較した。これより PBN ルツボ で育成した結晶のエッチピット密度が 10^6 台であるのに対して、BN 2つ割れルツボ で育成した結晶では 10^5 台となっており、結晶性が向上したといえる。これは BN 2つ割れルツボ により、結晶育成中の内部応力や歪みが、緩和されているためと考えられる¹³⁾。

5. まとめと今後の課題

育成条件として BN 2つ割れルツボ で、降下速度 2 mm/h, 育成時間20時間が最適であった。しかし、まだ再現性において問題があり、そのためルツボの改良及び降下速度の再

検討を行なっていかなければならない。BN 一体型ルツボではまだ好結果がえられていないが、BN 2 つ割れルツボとの違いを検討し、最適条件を決定する必要がある。また、不純物の混入を抑え、yield を上げるため原料として粉末を使用せず、予め育成した結晶をある程度の大きさに粉砕したものを仕込み原料として用いることも必要であると思われる。

参考文献

- 1) T. Kuriki, M. Ohishi and K. Ohmori: 岡山理科大学紀要, 第10号 (1971) 111
- 2) N. Kamata エレクトロニクス『「青色 LED」への挑戦!! ZnSe もグッと身を乗り出した』オーム社 (1993. 3) 67
- 3) H. Amano, I. Akasaki エレクトロニクス『「青色 LED」への挑戦!! GaN はなぜ注目されるのか?』オーム社 (1993. 3) 63
- 4) H. Kimura, H. Komiya, S. Ibuki *Mitsubishi Tech. Rept.* **41** (1967) 1461 (*in Japanese*)
- 5) 高須新一郎: 『結晶育成基礎技術』, 東京大学出版会 (1990)
- 6) 平成 4 年度卒業論文 (1993)
- 7) A. Omino, T. Suzuki: *J. Crystal Growth* **117** (1992) 80
- 8) 住友, 大森: '93 秋季応用物理予稿集 11a-ZC-10
- 9) 国府田隆夫: 『光物性測定技術』, 東京大学出版会 (1991)
- 10) 染野 檀, 安盛岩雄: 『表面分析』, 講談社 (1981)
- 11) 日本物理学会編: 『結晶の加工と表面』, 日本物理学会 (1970)
- 12) R. N. Bhargava, R. J. Seymour, B. J. Fitzpatrick, S. P. Herko *phys. Rev.* **20** (1979) 2407

Growth of ZnSe Single Crystal by High-pressure Melting Method

Tadashi OHSHIMA and Kenzo OHMORI

Department of Applied physics.

Faculty of Science,

Okayama University of Science

Ridai-cho 1-1, Okayama 700, Japan

(Received September 30, 1993)

We have grown High-purity ZnSe Single crystals by the High-pressure melting method. This method has an advantage that be able to get a large single crystal in a short run, but it's difficult to obtain a high-quality single crystal grain boundaries because experiment makes in the Bridgman furnace. Therefore we have investigated the shape of crucibles, pull down speed and atmosphere. Then we obtained ZnSe crystals of 12mm in diameter that have large grain boundaries. In this paper, we described the growth condition and characterization of the grown crystals.