

氏名	ふるむらゆうじ 古村雄二
授与学位	工学博士
学位授与年月日	昭和54年3月27日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻
学位論文題目	ZnSe およびその混晶の単結晶成長と光学特性
指導教官	東北大学教授 高橋 正
論文審査委員	東北大学教授 高橋 正 東北大学教授 和田 正信 東北大学教授 吉田 重知 東北大学助教授 蝦名 惇子

論文内容要旨

第1章 序 論

ZnTe, ZnSe, ZnSはいずれも禁止帯幅が比較的広く、可視光領域の発光材料として注目されている。また、発光波長を連続的に変化させるという目的から、これらの化合物間の混晶 $ZnSe_xTe_{1-x}$, ZnS_xSe_{1-x} にも大きな関心が寄せられている。しかし、これらの化合物結晶の基礎的な性質に関するデータには、結晶成長方法や報告によって異なる点がいくつかみられる。この主な原因の1つとして、結晶成長の技術が未だ十分でないために不純物や格子欠陥などの制御が不十分で、母体結晶の真の特性がまだよく理解されていないことが考えられる。

以上のことから、母体結晶の性質をよく理解することが、これから応用と物性の両研究を進展させる上で重要であると考えられる。本研究では ZnTe, ZnSe, ZnS のほかこれらの化合物間の混晶 $ZnSe_xTe_{1-x}$, ZnS_xSe_{1-x} も研究の対象としてとりあげ、まずこれらの化合物の単結晶の成長を試み、次に得られた単結晶の光学特性を調べた。単結晶成長の方法としては、再現性よく高純度の単結晶が得られる種結晶を用いた昇華法（以下これを気相法とよぶ）を用いた。光学特性としては、特に励起子効果に注目し主に反射スペクトルの測定を行なったが、さらに構造のエネルギー位置を正確に決定するため波長変調反射スペクトルの測定も行なった。

第2章 ZnSe およびその混晶の単結晶成長

本研究で行なった単結晶成長の方法とその結果得られた結晶の外形やへき開性などについて述べた。結晶成長方法としてはYamamotoらの報告⁽¹⁾と類似の気相法を用いたが、再現性の向上を計り、また結晶になるべく歪が加わらないようにするために、種結晶の切り出し方と取り付けには独自に考案した方法を用いた。それをFig. 1に示す。種結晶は高圧溶融法で成長させたZnSeあるいはZnTe単結晶から切り出し、Fig. 1(a)に示した方法で成長管に取り付けたが、Xが0.7以上の $ZnS_x Se_{1-x}$ 系においてはZnSを種結晶に用い、Fig. 1(b)に示した方法で取り付けた。チャージとしては高圧溶融法で成長させた単結晶あるいは多結晶を用いた。混晶の場合にもチャージとしては、各構成化合物の原料粉末を所定の組成で調合したものを原料として用いて高圧溶融法で成長させた混晶を用いた。結晶成長における温度パラメータは結晶の種類によって適宜変化させたが、例えばZnSeにおいてはチャージの温度を1087°C、結晶成長部とチャージの温度差を10°Cとすると、約3日間の成長時間で4~5g程度の単結晶を成長させることができた。このような結晶成長方法を用いて、ZnTe、ZnSe、ZnSおよびほとんど全組成領域における $ZnSe_x Te_{1-x}$ 、 $ZnS_x Se_{1-x}$ の単結晶成長を行なうことができた。特に、ZnSeとこれに比較的近い組成の $ZnSe_x Te_{1-x}$ 、 $ZnS_x Se_{1-x}$ 混晶においては、非常によく発達した成長面で囲まれた六角柱状の単結晶を再現性よく成長させることができた。その成長面の大きさはZnSeでは大きいもので10×15mm²であった。成長させたZnSeとその混晶 $ZnSe_x Te_{1-x}$ 、 $ZnS_x Se_{1-x}$ の代表的な例をPhot. 1に示す。

第3章 試料結晶の結晶性

成長させた結晶の結晶構造を決定するために、ZnSeと $ZnS_x Se_{1-x}$ についてX線振動写真をとり解析を行なった。その結果、ZnSeはせん垂鉛鋳型であることが確認でき、またXが0.810の $ZnS_x Se_{1-x}$ は4H型Polytype構造で、Xが0.903の $ZnS_x Se_{1-x}$ は4H型Polytypeとせん垂鉛鋳型の混合した構造であることがわかった。

混晶の組成はベガードの法則を用いて決定したが、このため粉末法を用いて格子定数の測定を行なった。このとき、外挿法を用いてできるだけ正確に格子定数を求めた。またベガードの法則で十分正確に組成を決定できることを確認するために、 $ZnS_x Se_{1-x}$ 系について格子定数の組成依存性を調べた。その結果、 $ZnS_x Se_{1-x}$ 系では格子定数は組成Xに対して直線的に変化しベガードの法則に従うことが確認できたが、厳密にみると両端の組成領域において若干直線性からずれることが明らかになった。

結晶性を定性的に評価するために、ZnSeと $ZnS_x Se_{1-x}$ の化学腐食像の観察を行なった。気相法で成長させたZnSeの種結晶を含むへき開面の化学腐食像を観察すると、エッチピットの数は種結晶よりも成長層の方が少ないことから、高圧溶融法で成長させた種結晶よりもその上に気相法で成長させた結晶の方が結晶性の点でより優れていることがわかった。 $ZnS_x Se_{1-x}$ の化学腐食像の観察では、双晶界面の間隔はX=0のときすなわちZnSeでは長いもので7mm、平均では2~3mmであったが、ZnSの割合がふえXが大きくなると次第に短くなりXが約0.6では

20 μm 以下になることが明らかになった。

第 4 章 ZnSe およびその混晶の光学特性

高圧溶融法による結晶と本研究で開発した気相法で成長させた結晶の質を光学特性を用いて比較した。ZnSe を試料として吸収スペクトルの測定を行ない、また ZnSe と ZnTe を試料として低温で基礎吸収端における反射スペクトルの測定を行なった。その結果、高圧溶融法による結晶にくらべて気相法で成長させた結晶では、吸収端以下のエネルギー領域において光吸収が少なく、また低温において反射スペクトルの形は励起子遷移に特有なすどい分散型を示したことから、気相法による結晶は高圧溶融法による結晶よりも不純物や格子欠陥のより少ない良質な結晶であることが明らかになった。

反射スペクトルの形は結晶表面の清浄度にも依存するので、ZnSe を試料として 10^{-9} Torr 台の超高真空中で試料をへき開して清浄面を得、このへき開面について低温 (78°K) で反射スペクトルの測定を行なった。その結果、スペクトルの形は吸収端以上のエネルギーの光照射によって変化すること、また同試料を酸素中に露出させた後ではそのような挙動が見られなくなることなどの新しい知見を得た。

混晶における励起子スペクトルを調べるために、気相法で成長させた $ZnSe_xTe_{1-x}$ 、 ZnS_xSe_{1-x} を試料結晶として、低温で基礎吸収端における反射スペクトルを測定した。その結果、スペクトルの形は ZnS_xSe_{1-x} 系では X が 0 から約 0.1 までは ZnSe の場合と同様にすどい分散型を示したのに対して、 $ZnSe_xTe_{1-x}$ 系では X が約 0.99、すなわち ZnSe に ZnTe が約 1 モル % 含まれただけで、急激にブロードになることがわかった。これは ZnSe に S または Te を添加した場合、S または Te が励起子スペクトルに与える影響が全く異なることを示すものであるが、これについて詳しく解明するまでには至らなかった。

基礎吸収端だけでなく、さらに高エネルギー側のバンドギャップのエネルギー位置を求めるために、ZnTe、ZnSe、ZnS および混晶 $ZnSe_xTe_{1-x}$ 、 ZnS_xSe_{1-x} を試料結晶として基礎吸収端から約 6 eV までのエネルギー範囲で反射と波長変調反射スペクトルを測定した。バンドギャップの組成依存性の解析では、 ZnS_xSe_{1-x} 系において X が 0 から約 0.4 までは基礎吸収端 E_0 とそのスピン軌道分裂ギャップ $E_0 + \Delta_0$ のエネルギー値は、一般に報告されているように X の 2 次関数的に変化するとみるよりは、むしろ直線的に変化するとみる方が妥当であることがわかった。

基礎吸収端 E_0 ギャップとその高エネルギー側にある E_1 ギャップにおける励起子効果を明らかにするため、ZnTe を試料として 10 から 400 K までの温度範囲で反射と波長変調反射スペクトルを測定し、Kramers-Kronig 変換を用いて測定スペクトルより誘電関数の実数部と虚数部の微分スペクトル $d\varepsilon_1/dE$ 、 $d\varepsilon_2/dE$ を求め、理論的なり扱いと比較することにより励起子効果の解析を行なった。その結果、10 K などの低温では E_0 ギャップの低エネルギー側にすどい励起子遷移が現れ、また E_1 ギャップにおいても M_1 型励起子 (このほか、Saddle-Point 励起子あるいは Hyperbolic 励起子の呼び名がある) が現れるが、250 K 以上の高温においては E_0 と E_1 ギャップにおけるスペクトルの形は、それぞれの特異点において励起子効果が付加された形の $M_0 +$

励起子と M_1 + 励起子のモデルで説明できることが明らかとなった。

第5章 結 論

本研究で明らかになったことをまとめて述べた。

参 考 文 献

- (1) M. Yamamoto, A. Ebina and T. Takahashi : Japan. J. appl. Phys. 12 (1973) 232.

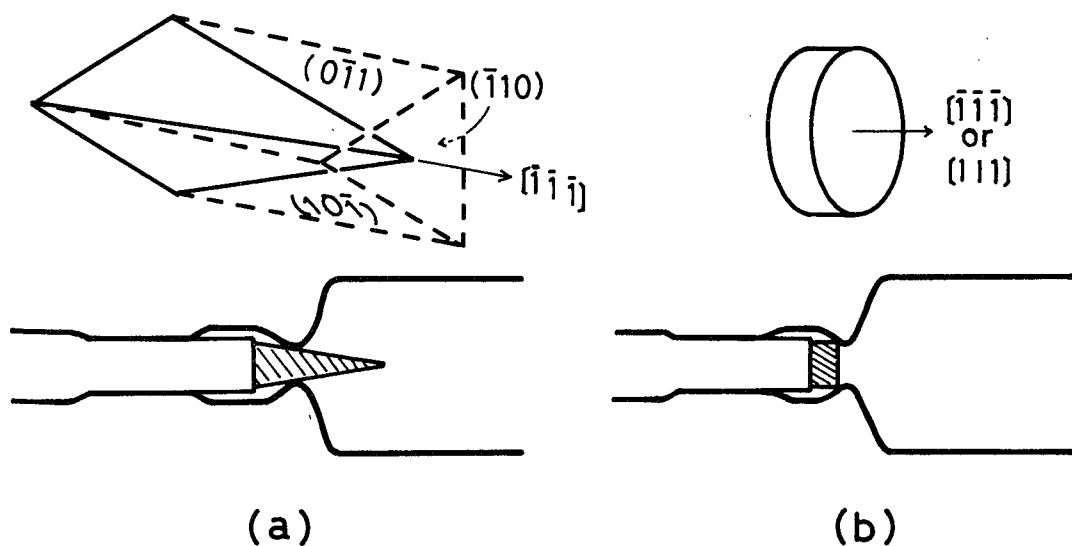
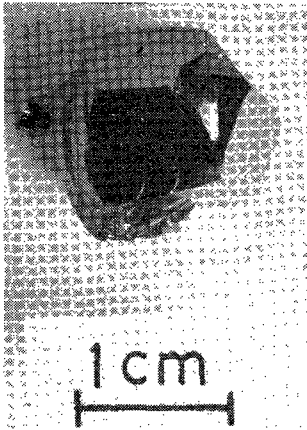
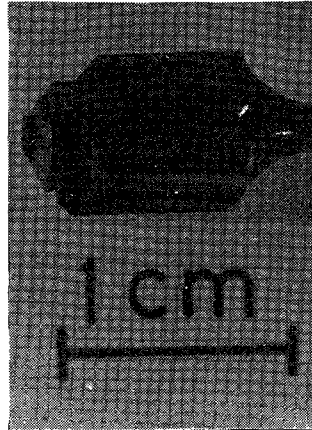


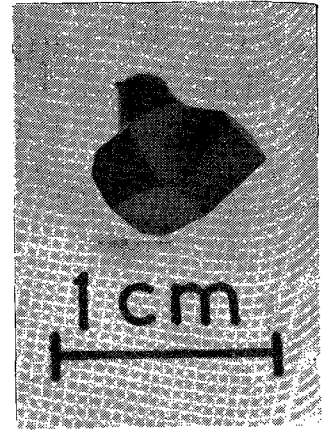
Fig. 1 種結晶の切り出しと取り付け方法。(a)は本結晶成長において一般的に用いた方法で、(b)は X が約0.7以上の ZnS_xSe_{1-x} に対して用いた方法である。



ZnSe



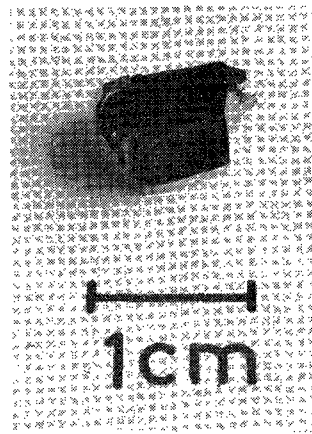
ZnSe_{0.987}Te_{0.013}



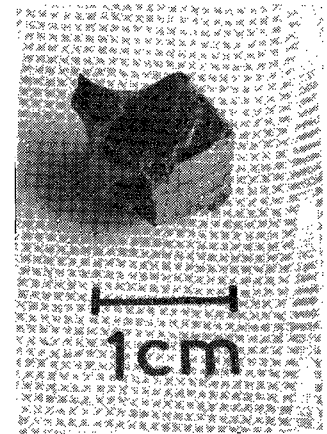
ZnSe_{0.941}Te_{0.059}



ZnSe



ZnS_{0.068}Se_{0.932}



ZnS_{0.105}Se_{0.895}

Phot. 1 気相法を用いて成長させた ZnSe とその混晶 ZnSe_xTe_{1-x}, ZnS_xSe_{1-x} の写真。

審査結果の要旨

ZnSeは発光ダイオードや非線形光学素子の材料として最近注目をあびるようになり、良質な単結晶の成長法の開発やその光学特性の解明がまたれている。本論文は、このような要求にこたえるために行われたZnSeおよびその混晶の単結晶成長法ならびにその光学特性の挙動の解析結果をまとめたもので、全文5章よりなる。

第1章は序論で、本研究の意義と目的について述べている。

第2章は本研究で用いた気相法による試料結晶の単結晶成長について述べたものである。自由空間での結晶成長のための種結晶の切り出し方と保持法に新しい考案を加え、さらにチャージの処理法などを検討し、ZnSeおよびその混晶である $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 、 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ のはほぼ全組成領域にわたる良質な単結晶の成長に成功している。特に混晶の組成を変えたときの単結晶成長条件の確立は、これらの混晶の単結晶成長技術にとって重要な知見である。

第3章では、得られた単結晶の結晶性について述べている。X線解析と化学腐蝕像の観察により、成長させたZnSeはつみ重ね不整の少ないせん亜鉛鋅型の結晶構造を示すが、ZnSはつみ重ね不整を多く含むせん亜鉛鋅型であり、SによるSeの置換量の増加につれて双晶の界面間隔の小さくなることを明らかにしている。これは非線形光学材料として興味ある特性である。ZnS_xSe_{1-x}でSの置換量の小さいところで、組成Xと格子定数の間の関係を調べ、僅ではあるがこの関係が直線性からはずれることを発見しており、今後の混晶形成機構の解明にとって重要な知見である。

第4章ではこれらの単結晶の光学特性について述べている。得られたZnSe単結晶の吸収端より長波長領域での吸収係数が 1cm^{-1} 以下であること、基礎吸収端の反射スペクトルが対称性のよい鋭い分散型であることから、本研究で用いた気相単結晶成長法がすぐれていることを示している。吸収端の反射スペクトルは、ZnS_xSe_{1-x}の場合Xが0から約0.1まで鋭い分散型を示すが、ZnSe_xTe_{1-x}ではXが約0.99でも急激にブロードになることを明らかにしており、これはSとTeでは励起子スペクトルに与える影響の全く異なることを示したもので重要な知見である。さらにZnSe_xTe_{1-x}の構成物質であるZnTeの波長変調反射分光特性の測定から、 E_1 ギャップにおいても励起子の効果のあることを明らかにしている。

第5章は結論である。

以上要するに、本論文はZnSeおよびその混晶の良質な単結晶の成長に成功し、混晶の結晶性、光学特性の特徴を明らかにしたもので、電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。