

氏名	菊間 勲
授与学位	工学博士
学位授与年月日	昭和61年3月12日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第2項
最終学歴	昭和40年3月 電気通信大学電気通信学部電波通信学科卒業
学位論文題目	ZnSe単結晶の育成
論文審査委員	東北大学教授 西澤 潤一 東北大学教授 小野 昭一 東北大学教授 宮本 信雄 東北大学助教授 針生 尚

論文内容要旨

ZnSeは、禁制帯幅が2.7 eVの直接遷移型のバンド構造をもつため、青色発光ダイオード用材料として注目されている。特に、従来困難とされていた低抵抗率のp形バルク結晶が蒸気圧制御温度差法で得られ、さらにそのp形ZnSe結晶を使ってpn接合も形成されるようになったため、効率のよい青色発光ダイオード用材料としてZnSeに期待がよせられている。

高い効率の発光ダイオードを作製するためには、非発光性の再結合中心となる格子欠陥のない高品質の結晶が要求される。一般に、溶液成長法や気相成長法は、低い温度で結晶を成長できるので、完全性の良い結晶を得るには適しているが、成長速度が小さく、大きな結晶が得にくい。一方、融液成長法は、成長温度が高いため欠陥や不純物が入りやすいが、短時間に大きな結晶を育成できる利点を持っている。そこで、完全性の高い結晶を量産性良く成長させるために、融液成長法による基板結晶の上に、低温でエピタキシャル成長させる方法が広く採用されている。しかしながらZnSeに関しては、エピタキシャル成長法の研究にくらべ、大型結晶を育成しやすい融液成長法に関する研究は少ない。

その理由は、ZnSeの融点が1520℃と高く、また融点での蒸気圧が1.8 atmと比較的高いため、結晶を融液から成長させるためには、何らかの方法でつぼからの原料の損失を抑えなければならない。高圧のアルゴンガスなどで原料の損失を低減させる高圧溶融法では、成分元素の蒸発速度の差によって組成がずれるが、大型の結晶を安定に育成できる利点がある。しかし、高圧溶融法

による ZnSe 単結晶の育成条件を支配する因子が必ずしも明確でなく、完全性の良い結晶を再現性良く育成するまでには至っていなかった。特に、成長軸方向に長く発達した小傾角粒界は、他の成長法による ZnSe 結晶にはみられない欠陥のため、高圧溶融法に対する評価を低くしていた。

本研究では、大型単結晶の育成に適している高圧溶融法に注目して、単結晶育成条件および巨視的欠陥のない結晶を育成する条件を明らかにするとともに、電気的特性を制御する方法を提案し、特性の制御された大型 ZnSe 単結晶の育成方法を検討することを目的とする。

本論文は 6 章から成り、第 1 章では、研究の背景について述べ、バルク結晶の成長法を概観しながら問題点を明らかにし、ひき続き研究の目的を述べる。

第 2 章では、高圧溶融ブリッジマン法において単結晶が育成される条件を、融点での炉内温度勾配 G_f とるつば降下速度 R をそれぞれ $30 \sim 100^\circ\text{C}/\text{cm}$ および $2.5 \sim 18.5 \text{ mm}/\text{h}$ の範囲で変えて実験的に求め、育成条件を支配している育成因子を明らかにしている。

温度勾配 G_f を一定としたとき、るつば降下速度が小さいときは単結晶になりやすいが、るつば降下速度が大きいと多結晶となり、単結晶となるるつば降下速度には上限 R_{max} がある。この R_{max} は温度勾配 G_f に依存するが、結晶化するとき解放される潜熱の輸送では説明できない。高圧アルゴンガス中の ZnSe 融液は Se 過剰になることが知られていたが、急冷した ZnSe 融液の組成を分析した結果、融液の組成は温度に依存することがわかった。融液の過剰 Se 濃度と単結晶育成条件から求めた G_f/R_{max} との関係から、単結晶になる R_{max} は、温度勾配と融液中の過剰 Se によって支配されていることが明らかとなった。

第 3 章では、高圧溶融ブリッジマン法で成長させた結晶中に見られる巨視的欠陥であるボイドや小傾角粒界の発生を実験的に検討し、これらの欠陥のない ZnSe 単結晶の育成条件を見出している。

るつば降下速度を $0.8 \sim 10 \text{ mm}/\text{h}$ の範囲で変えて結晶を育成し、ボイドの結晶内分布とボイド密度の依存性から、ボイドのない結晶を育成する条件を求めている。るつば降下速度を $3 \text{ mm}/\text{h}$ 以下にすると、 100 atm の高圧アルゴンガス中でもボイドのない結晶が得られる。また、成長開始前に長時間融液に保持すれば、 $10 \text{ mm}/\text{h}$ のるつば降下速度でもボイドのない結晶を育成できる。ボイドは、ZnSe 粉末が融解するとき融液に取り込まれたアルゴンガスによって形成されたものと考えられる。

融液から成長させた ZnSe 結晶には、成長軸方向に長く発達した小傾角粒界が形成されやすい。融点での温度勾配を $35^\circ\text{C}/\text{cm}$ とするつば降下速度を $0.8 \sim 10 \text{ mm}/\text{h}$ の間で変えて育成実験を行った結果、小傾角粒界の発生はるつば降下速度には依存せず、成長方位に依存することがわかった。成長方位を、 $\{111\}$ 双晶軸と成長軸とのなす角 θ で表したとき、 θ が 75° 以下に成長した結晶には小傾角粒界は形成されないが、 $75^\circ < \theta < 90^\circ$ に成長した結晶には小傾角粒界が形成される。温度勾配を $12 \sim 22^\circ\text{C}/\text{cm}$ と小さくすれば、任意の方位に成長しても小傾角粒界は形成されなくなる。温度勾配が小さいときは、いずれの方位に成長しても転位密度が小さくなるため小傾角粒界を形成するにはいたらないものと考えられる。

高圧アルゴンガス中の ZnSe 融液は 180°C もの大きな過冷却状態になりうることを、熱分析によって見出した。過冷却の大きさは融液の組成のずれによるものと推定している。温度勾配の小さい

条件では、この過冷却の大きさを十分考慮してつぼを設計しなければならない。また、温度勾配を小さくすると、過剰Seによる組成的過冷却が形成されやすくなるので、つぼ降下速度を小さくしなければならない。本研究の結果、温度勾配を $12\sim 22^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ としたとき、つぼ降下速度を $3\text{mm}/\text{h}$ 以下にすれば、ポイドや小傾角粒界のないZnSe単結晶を再現性良く育成できることがわかった。

第4章では、ZnSeの結晶構造を高温X線回折によって調べ、結晶成長に必要な知見を提供している。ZnSeは通常せん垂鉛鉱型構造を示すが、示差熱分析によって見出されていた 1425°C の相転移点より高温での安定な結晶構造は決定されていなかった。試作した試料加熱装置を使って、結晶振動法による高温X線回折をZnSeの融点近傍まで行い、相転移点以上ではウルツ鉱型構造がより安定となることを直接確認することができた。また、ウルツ鉱型構造からせん垂鉛鉱型構造に変化するとき、もとの(0001)面に平行な(111)双晶が形成されることも観察できた。しかしながら、融液から成長した結晶には、結晶構造の変化によらない双晶もみられる。成長方位の制御された結晶に対して双晶形成を検討する必要があると考えられる。

第5章では、成長している結晶のまわりの融液および溶液の組成を制御することによって、抵抗率の小さいn形ZnSe結晶を育成する方法を述べている。

高圧アルゴンガス中のZnSe融液はSe過剰となり、それから成長する結晶は通常高い抵抗率を示す。気密性の材料を使って原料の損失を少なくできる構造のつぼを使うなら、高圧溶融ブリッジマン法でも組成の制御は可能である。原料ZnSe粉末とともにZnをつぼに充填して、融液をZn過剰にすると、 $0.1\sim 10\Omega\text{cm}$ のn形結晶を育成することが出来る。成長させた結晶のホール効果とフォトルミネッセンスの測定から結晶の評価を行い成長条件との関係を述べている。つぼに石英ガラスを用いると、結晶が石英に密着し結晶にクラックが入り、結晶性が悪い。通常の黒鉛つぼでは融液をZn過剰の状態に保持することはできないが、黒鉛つぼに気密な熱分解黒鉛を被覆すると、成長中融液をZn過剰にできる。このつぼを使うとクラックのない約 $0.1\Omega\text{cm}$ のn形単結晶を育成できる。石英つぼを使った結晶にくらべ、熱分解黒鉛を被覆した黒鉛つぼで育成した結晶は成長軸方向にほぼ様な電気的特性を持つ。電子密度は $(1\sim 2)\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ で、 $7\sim 15\text{meV}$ と浅いドナーレベルを示す。室温の移動度は $250\sim 380\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ である。これら抵抗率の小さい結晶は、室温のフォトルミネッセンスにおいて、 461nm のバンド端近くの発光を示し、融液の組成を制御すれば高圧溶融法においても高品位の結晶を育成しうることがわかった。

章の後半では、ZnSe結晶の電気的特性を制御する研究の一環として、In-Zn溶液からZnSeの結晶成長を行っている。ここでは、まずIn-Zn溶媒へのZnSeの溶解度を測定し結晶成長の基礎資料を提供している。得られる結晶の電気的特性はIn-Zn溶媒のZn濃度に依存し、溶媒のZn濃度が $0\sim 20\%$ では高い抵抗率を示すが、 $50\sim 80\%$ のZn濃度の溶液からは約 $1\Omega\text{cm}$ のn形結晶が得られる。さらにZn濃度を多くすると溶解度が小さくなるため、電気的特性を測定できるほどの大きさには成長しにくくなる。また、成長条件の他に、成長後の冷却条件が結晶の特性に大きな影響を及ぼすことを明らかにしている。

第6章では、この研究で得られた成果を要約し、今後この研究を進めるためには、種子結晶による成長方位の制御法および結晶組成の精密な制御法が重要な課題となることを述べている。

審査結果の要旨

発光ダイオードの用途が拡大するにつれ、これまで赤、緑に比して非常に効率、輝度の低いものしか得られていない青色発光ダイオードの高性能化が強く望まれている。ZnSeは、禁制帯幅が2.7 eVで直接遷移型のバンド構造をもち、最近になってようやくp型結晶も得られるようになったので青色発光ダイオード用の有望な材料として注目を集めているが、その実現には欠陥の少ない基板結晶が必要である。本論文は、高压熔融ブリッジマン法によるZnSe単結晶の育成技術の確立を目的とし、結晶の不完全性と育成条件の関係に関する研究の結果をまとめたもので全文6章よりなる。

第1章は序論である。第2章では、単結晶成長を可能にするつば降下速度の上限の成長部分の温度勾配に対する変化がこれまでの理論では説明できず、融液組成が変化して過冷却状態が異なるためであると考え、融液組成の変化を化学分析によって確かめている。すなわち、単結晶の育成条件が融液の化学量論的組成からのずれに支配されるという重要な知見を得ている。

第3章では、ポイドや小傾角粒界などの巨視的欠陥の発生とるつば降下速度、融点での温度勾配および成長方位の関係について調べた結果、融点での温度勾配が大きいときには小傾角粒界の発生が〔111〕双晶軸と成長軸のなす角度に依存するが、それが小さいときには依存性がなくなるので炉内の温度勾配を小さくし、るつば降下速度を小さくすることによってポイドや小傾角粒界のない単結晶を再現性よく育成できるとしている。また、熱分析によって、融液組成により融点や相転移転はほとんど変化しないが、凝固温度が大きく変化する。すなわち、過冷却状態が変化することを実測し、第1章の推論に裏づけを与えると同時に、巨視的欠陥の発生に影響を与える要因となることを示している。

第4章では、1450℃程度までの高温X線回折ができる装置を製作し、1425℃におけるせん亜鉛鋳型構造からウルツ鋳型構造への相転移を初めて直接に確認し、双晶形成に関する基礎的知見を与えている。

第5章では、Zn過剰な融液を用いて0.1~10 Ωcmの低抵抗率単結晶を育成し、青色発光ダイオードへの応用に展望を開いている。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、青色発光ダイオードの製作に必要な欠陥の少ないZnSeバルク単結晶の育成条件を検討し、従来、経験的手法に依存していた高压熔融法に対して多くの知見を加えたもので、結晶工学および半導体工学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。