



昇華法によるZnSe単結晶の真性格子欠陥の光物性に関する研究

岸田, 悟

(Degree)

博士 (学術)

(Date of Degree)

1989-09-22

(Date of Publication)

2015-04-06

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙1324

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2001324>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



神戸大学博士論文

昇華法による ZnSe 単結晶の
真性格子欠陥の光物性に関する研究

平成元年 8 月

岸 田 悟

目 次

第1章 序 論	1
1-1 序 言	1
1-2 ZnSeの物性研究の現状	1
1-3 研究目的と本論文の構成	3
参考文献	5
第2章 実験原理	9
2-1 格子欠陥	9
2-1-1 序 言	9
2-1-2 照射損傷による欠陥	9
2-1-3 非化学量論的欠陥	11
2-2 配位座標モデル	12
2-3 発光スペクトル	14
2-4 光吸収スペクトル	19
2-5 等時と等温焼鈍回復過程の解析	21
参考文献	25
第3章 ZnSe単結晶の成長	27
3-1 序 言	27
3-2 結晶成長	27
3-3 結晶性の評価	31
3-3-1 発光及び光吸収スペクトル測定方法	31
3-3-2 結果と検討	34
3-4 結 言	36
参考文献	38
第4章 中性子線照射したZnSeの格子欠陥	39
4-1 序 言	39
4-2 実験方法	39
4-2-1 中性子線照射試料の作製	39
4-2-2 フォトセンシティブ光吸収スペクトル測定	40
4-3 実験結果と検討	40
4-3-1 光吸収スペクトル	40
4-3-2 光吸収スペクトルの光照射効果	43
4-3-3 フォトセンシティブ光吸収帯の温度依存性	46
4-3-4 フォトセンシティブ光吸収帯の線量依存性	48
4-3-5 発光スペクトル	48
4-4 結 言	50
参考文献	51

第5章 Zn処理したZnSeの格子欠陥	53
5-1 序 言	53
5-2 実験方法	53
5-2-1 Zn処理試料の作製	53
5-2-2 等時焼鈍及び等温焼鈍回復実験	54
5-3 実験結果と検討	55
5-3-1 フォトセンシティブ光吸収帯	55
5-3-2 フォトセンシティブ光吸収帯の光照射効果	58
5-3-3 フォトセンシティブ光吸収帯の温度依存性	61
5-3-4 フォトセンシティブ光吸収帯の焼鈍回復	63
5-3-5 発光スペクトル	68
5-4 結 言	69
参考文献	71
第6章 Se処理したZnSeの格子欠陥	72
6-1 序 言	72
6-2 実験方法	73
6-2-1 励起スペクトル測定	73
6-2-2 発光帯の過渡特性測定	74
6-3 実験結果と検討	75
6-3-1 比較的低温におけるZnSeの熱処理効果	75
6-3-2 2.5eV発光帯の温度依存性	77
6-3-3 2.5eV発光帯の励起強度依存性と時間分解スペクトル	84
6-3-4 2.5eV発光帯の時間減衰スペクトル	86
6-3-5 2.5eV発光帯のエネルギーダイヤグラム	88
6-4 結 言	90
参考文献	91
第7章 結 論	94
謝辞	96

1-1 序 言

周期律表のIIとVI族元素からなる化合物半導体は、イオン性結合であるI-VII族化合物（アルカリハライド）と、共有性結合であるIII-V族化合物の中間にあるため、イオン性と共有性結合の両方の性質を持っている。このため、II-VI族化合物の研究は理論や実験においてこれら両方の立場から行われてきた。材料の応用という面においては、GaAsやGaPなどのIII-V族化合物半導体の研究はII-VI族化合物よりも進んでいるし、真性格子欠陥（点欠陥）に関する基礎物性面においては、I-VII族化合物の研究はII-VI族化合物よりも進んでいる。このような状態の中でII-VI族化合物の物性研究は、電気的な性質やデバイス作製などを考えた応用面からアプローチする方法と基礎的な面からアプローチする方法の両方が混在して進められてきた。

II-VI族化合物であるZnSeは、この化合物の中でもZnSについて幅広いエネルギーギャップを持っている。すなわち、ZnSeは室温で2.67eVのエネルギーギャップを持ち、このエネルギーを波長に換算するとほぼ460nmであり、可視領域の青色光に相当する。エネルギーギャップが青色の可視光に相当すること及びこの材料が直接遷移型の半導体であることから、青色発光ダイオードや短波長レーザなどのオプトエレクトロニクス材料として注目され、研究が行われつつある。

現在、発光ダイオードとして実用化されているものに赤色のGaAlAsや緑色のGaPがあるが、これらは高効率なpn接合型の発光ダイオードである。よって、カラー表示するためには高効率な青色発光ダイオードの開発が必要である。青色発光素子として現在実用化されているものはSiCやZnS及びZnSeのショットキー型の発光ダイオードがあるものの¹⁾、赤色や緑色の発光ダイオードに比較して効率や輝度が低く、高効率を実現できる可能性の高いpn接合型のZnSe発光ダイオードが望まれている。さらに、現在実用化されているレーザは赤色の波長までであるが、高度情報化社会に向けてより多くの情報伝送するためには、より短波長レーザの開発が望まれている。これらの発光ダイオードや短波長レーザをZnSeによって実用化するためには、解決しなければならない多くの基礎的な問題が残されている。これらの基礎的な問題の中には、直接的にあるいは間接的に、結晶中に存在する真性格子欠陥がある。したがって、ZnSeの電気的及び光学的性質に重要な影響を与える真性格子欠陥の研究を行うことは、基礎的な物性ばかりでなく応用面においても益々必要になってくると考えられる。

1-2 ZnSeの物性研究の現状

1950年代後半からZnSeの研究が本格的に行われ²⁾、現在ではこの材料が青色発光ダイオードや短波長レーザなどのオプトエレクトロニクス材料として注目されている。しかしながら、この材料を実用化するためには、これらの電気伝導型（p型か、n型）や伝導度を制御する必要があるが、現在のところ十分ではない。p型のZnSeを作製するための不純物として、Zn位置に置換したLiやNaなどのI族元素³⁾及びSe位置に置換したN⁴⁻⁸⁾、P⁹⁾やAs¹⁰⁾のV族元素がある。また、n型の試料を作製するためには、Zn位置に置換したAl、GaやIn¹¹⁾のIII族元素及びSe位置に置換したF^{11,12)}やCl^{11,13-18)}のVII族元素がある。一方、真性格子欠陥によるアクセプターとしては、Zn空孔やSe格子間原子が考えられ、ドナーとしてはSe空孔やZn格子間原子が考えられる。これらの真性格子欠陥によるドナーやアクセプターは、固体の熱力学から類推することができるが¹⁹⁾、不純物²⁸⁻³²⁾や真性格子欠陥²⁰⁻²⁷⁾による補償効果のために、この材料の電気伝導型や伝導度が制御できないと考えられてきた。

一般に、低抵抗率p型ZnSeの作製は困難であるけれども、特殊な方法で作製されたpn接合型発光ダイオードの報告がいくつか行われており³³⁻³⁷⁾、低温結晶成長法により作製されたZnSeでは電気伝導型や伝導度が制御できるとの報告がある^{8,38,39)}。これらの結果はZnSe結晶中の真性格子欠陥の抑制が電気伝導型や伝導度の制御に大きく関係することを示している。しかし、この材料の真性格子欠陥に関する研究は現状では非常に少なく不明な点は多い。

ZnSeの真性格子欠陥の研究を行う場合、結晶中に含まれる不純物濃度を抑制する必要があり、その結果材料の抵

抗率が高くなり、電氣的性質を調べるのが非常に困難になる。したがって、真性格子欠陥の研究手段として、主に光学的手法が用いられてきた。

ZnSe結晶中に存在する孤立したZn空孔 (V_{Zn}) の研究は、DetweilerとKulp^{40,41)}やWatkins⁴²⁻⁴⁶⁾によって行われてきた。彼等はZnSeのV-中心のESR (electron spin resonance) 信号は異方性のあるg値を持ち、Se⁷⁷ (核スピンI = 1/2、存在比7.6%)の超微細相互作用を持っていることをみだし^{42,43)}、さらに、V-中心に関係した光吸収帯及び発光帯⁴⁴⁻⁴⁶⁾やV-中心の焼鈍回復⁴⁷⁾についても報告している。Watkinsは、ZnSeのZn空孔に関係した格子欠陥について多くの重要な結果を報告した。特に、室温で、孤立したZn空孔が安定に存在すること、及びこれらのESR信号を観測し、ZnSeにおいて真性格子欠陥が存在するという重要な実験結果を報告した。

V_{Zn} と不純物の複合中心は、自己活性化中心すなわちSA (self-activated) 中心と呼ばれ、古くから研究されてきた^{45,46,48-62)}。また、この欠陥中心は正孔を1個捕獲しているので、ESR信号が観測できる。このことから、発光スペクトルとESRの研究を結び付けたODMR (optically detected magnetic resonance) の研究が可能であり、種々のSA中心とこれらの欠陥中心に関係した発光帯が報告されている^{46,52,55,57)}。ZnSeのSA中心による発光帯は2.0eV付近に観測され、現在ではSA中心によるアクセプターとドナー不純物によるDA (donor-acceptor) ペア発光であると考えられている。このようにZnSeのSA発光帯は現在のところ2.0eV付近の発光帯だけが報告されているが、同じII-VI族化合物であるZnSにおいては3種類のSA発光帯が提案されている^{63,64)}。この中で、もっとも低エネルギー位置に観測されるSA-LB (SA-low energy band) 発光帯はZnS_xSe_{1-x}混晶を用いた研究から、ZnSeの2.0eV発光帯に対応することが報告されている⁶⁵⁻⁶⁸⁾。しかしながら、ZnSのSA-HB (SA-high energy band) やSAL (SA-luminescence) 発光帯に対応したZnSeの発光帯は現在のところ観測されていない。

ZnSeのSe空孔に関する報告はZn空孔に比較すると非常に少なく不明な点が多い。DetweilerとKulp^{40,41)}は546と610 nmにピークを持つ発光帯を観測し、これらの発光帯がSe空孔やSe格子間原子に関係した発光帯であることを報告し、BryantとManning⁶⁹⁾は830と970nmにピークを持つ発光帯がSe空孔に関係していると提案した。

非化学量論的欠陥生成法により生成されたSe空孔やそれらを含む複合欠陥の場合もいくつかの報告がある。SatohとIgaki⁷⁰⁾は浅いドナーがZn過剰欠陥に、ShirakawaとKukimoto⁷¹⁾は伝導帯の底から0.3eVの位置にある電子トラップ中心が陰イオンに⁷²⁾、TaguchiとYao⁷³⁾は中性ドナーに束縛された励起子発光I₂がSe空孔と不純物の複合中心に、Bhargavaら²⁹⁾はZnSeのRシリーズと呼ばれている浅いDAペア発光帯のドナーがLiの格子間原子あるいはZn位置に置換したLiとSe空孔の複合中心に、ScottとWilliams⁷⁴⁾は460と550nmにピークを持つ発光帯がZn過剰欠陥に関係していると報告した。しかしながら、ZnSeのSe空孔に関係した光吸収帯の報告はなく、Se空孔の光学的性質については明らかでない。

同じII-VI族化合物であるZnSやZnOでは、陰イオン空孔に関係した光吸収帯が報告されている。Zn処理^{75,77-81,87,88)}、電子線照射^{80,83)}及び中性子線照射^{76,77,80,82)}したZnSでは、F⁺中心による2.9と2.3eV光吸収帯、やF⁺中心のESR信号⁸⁴⁻⁸⁶⁾の報告がある。また、ZnOでZn過剰欠陥^{89,90)}の焼鈍回復⁸⁹⁾やMgOでF⁺中心^{91,92)}の報告もある。

中性子線照射したZnSeの格子欠陥の研究は現在のところほとんどない。しかし、ZnSでは中性子線照射することにより陰イオン空孔が生成されているので、ZnSeにも中性子線を照射することによって、ZnSと同様な格子欠陥、すなわち、陰イオン空孔であるSe空孔を導入することができると考えられる。ZnSe結晶中にSe空孔が生成されたならば、ZnSeのSe空孔に関係した光吸収帯やそれらの光学的性質についてのより詳しい情報を得ることができる。

光吸収法は、I-VII族化合物の真性格子欠陥の研究に使用され、多くの成果がある。しかし、ZnSeの格子欠陥の研究に光吸収法を使用した例は少ない。現在までのZnSeの光吸収に関する研究は、V-中心による光吸収帯を除けば、Mn⁹³⁾、Pb⁹⁴⁾、Co⁹⁵⁻⁹⁷⁾、Cu⁶²⁾、P⁹⁾、Cr⁹⁹⁾、Al¹⁰⁰⁾やNi¹⁰¹⁾などの遷移金属を中心にした不純物を添加した試料に限定されている。

ZnSeはオプトエレクトロニクス材料として期待されているため、薄膜結晶の研究が盛んに行われている。MOCVD^{38,102-117)}やMBE¹¹⁸⁻¹²²⁾法は、高品質の結晶作製が可能であると考えられ、これらの方法で作製されたZnSeの

発光スペクトルが報告されている。これらによれば、従来の結晶成長法で観測されなかった発光帯、たとえば、 Y_0 ^{106,107,121,124,125}、 S_0 ^{61,106-108,121}や Z ^{98,124}発光帯などが観測されている。しかしながら、これらの発光帯に関係した格子欠陥やそれらの光学的性質は十分に明らかではない。さらに、比較的低温(低温結晶成長が行われている温度で400°Cから500°Cぐらい)におけるZnSeの不純物や真性格子欠陥の振舞いを知ることが重要である。しかしながら、この温度領域でのZnSeの真性格子欠陥の研究はほとんどない。このため、比較的低温でのZnSeの熱処理効果を調べることは非常に重要な問題でありかつ興味深い。というのは、ZnSeで常に問題にされる自己補償効果がどれくらいの温度から形成されるかあるいはこれらの光学的性質は高温で生成された場合と同じか否かなどが明らかになるからである。

現在の薄膜結晶は、GaAs基板上に作製されているので、基板とZnSeの格子定数の違いによる格子不整合、基板からの不純物の拡散、及び基板とZnSeの熱膨張係数の違いによる格子歪などの問題点がある¹¹⁸⁾。このため、ZnSeの真性格子欠陥の研究を行うためには、バルク結晶を使用することが先決である。

1-3 研究目的と本論文の構成

ZnSeのZn空孔、Se空孔及びそれらの複合中心を真性格子欠陥として扱うが、これらの真性格子欠陥はZnSeの電気的性質や光学的性質に重要な影響を与える。ZnSeのZn空孔やそれらの複合中心に関する多くの研究があるが、それらの性質は十分には明らかにされていない。

また、ZnSeのSe空孔やそれらの複合中心に関する研究ではSe空孔が室温で安定に存在するかどうかについてさえも明らかではない。しかしながら、これらの真性格子欠陥による自己補償効果などを例にとってみても、これらの格子欠陥が果たす役割は重要である。本論文では、中性子線による照射損傷やZn及びSe処理による非化学量論的欠陥をZnSe単結晶中に導入し、これらの光吸収や発光スペクトルの測定を行うことにより、真性格子欠陥の光学的性質を明らかにすることを目的とした。以下に各章の目的と本研究で得られた結果について簡単に述べる。

第2章では、本論文で使用した欠陥生成法と必要な実験原理を記述した。まず、第1節では照射損傷による欠陥生成の原理と熱処理による非化学量論的欠陥生成法について記述した。第2節では、局在中心に適用される簡単な配位座標モデルについて記述し、本論文で述べる真性格子欠陥の光学的性質はこの配位座標モデルによって解析され、よく説明されることがわかった。第3、4節では、発光スペクトルと光吸収スペクトルの原理について、第5節では焼鈍回復過程の解析に使用されたMeehanとBrinkmanの方法について記述した。

第3章において、本研究を行うために大きくかつ品質のよいZnSe単結晶の結晶成長の結果を記述した。現在までに昇華法により大口径のZnSe単結晶を成長した例はなく、単結晶成長の律速過程や作製の最適条件は不明であった。ここでは、昇華法により大きな単結晶を得るための最適な作製条件を明らかにし、さらに作製した単結晶の光学的測定を行い、結晶性を評価した。第2節では、石英管の中央部を細くしたアンプルを使用した昇華法によって単結晶の成長を行った結果について、第3節では、作製した単結晶の発光と光吸収スペクトルの測定結果について記述した。

第4章では、中性子線照射によってZnSe結晶中に格子欠陥を導入し、これらの光吸収と発光スペクトルを測定した結果を記述した。これまで中性子線照射したZnSeの光学的性質についての報告はなく、中性子線照射によって生成される格子欠陥やそれらの光学的性質は不明であった。この章では、中性子線照射によってZnSeに生成される格子欠陥の種類やそれらの光学的性質を明らかにした。第2節では、中性子線照射試料の作製とフォトセンシティブ光吸収スペクトルの測定方法について述べ、第3節では、中性子線照射した試料の実験結果及びそれらを検討した結果について記述した。中性子線照射したZnSeでは、Se空孔に関係した光吸収帯が観測された。この光吸収帯の光照射効果や温度依存性の結果から、Se空孔の光学的性質を明らかにした。

第5章では、Zn処理によってZnSe結晶中に格子欠陥を導入し、光吸収と発光スペクトルを測定した結果を記述した。Zn処理によりZn過剰欠陥の生成が期待されるが、これらの格子欠陥に関係した光吸収帯の報告は現在のところほとんどなく、Zn過剰欠陥の光学的性質も不明である。この章では、試料をZn処理することにより、フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯が観測された。この光吸収帯がSe空孔に関係していることを提案し、この光吸収帯の光照射効果、温

度依存性や焼鈍回復を調べることによって、Se空孔の光学的性質を明らかにした。第2節では、Zn処理試料の作製と焼鈍回復の実験方法について、第3節では、実験結果とそれらを検討した結果について記述した。これより、Zn処理した試料ではSe空孔が生成されていること及びZnSeのSe空孔は300°Cの温度まで安定に存在することが明らかになった。

第6章において、Se処理によってZnSe結晶中に格子欠陥を導入し、それらの発光スペクトルを測定した結果を記述した。薄膜結晶の成長が行われる温度(400°C付近)でのZnSeの熱処理効果に関する研究はほとんどなく、これらの温度での真性格子欠陥の研究は必要かつ重要であると考えられる。この章では、従来の熱処理温度(1000°C付近)と比較して低温での熱処理により生成された真性格子欠陥とそれらの光学的性質を明らかにした。これらの温度でのSe処理によって、2.5eV発光帯が生成された。第2節では、発光帯の励起スペクトルと過渡特性の測定方法について、第3節では、2.5eV発光帯の熱処理効果、温度依存性、励起強度依存性と時間分解スペクトル及び時間減衰曲線の実験結果とそれらを検討した結果について記述した。これより、2.5eV発光帯がSA中心に関係していることやこの発光帯の発光機構などを明らかにした。

第7章では、以上の実験結果及びその解析より導き出された結論をまとめて記述した。

第1章 参考文献

- (1) 塩谷繁雄、豊沢豊、国府田隆夫、柁元宏編集、光物性ハンドブック (朝倉書店、東京、1984年) p.539.
- (2) M.Aven and J.S.Prener, *Physics and Chemistry of II-VI Compounds* (North-Holland Publish Company, Amsterdam, 1967) Chapter 9.
- (3) J.L. Merz, K.Nassau and J.W.Schiever, *Phys.Rev.B* 8(1973)1444.
- (4) W.Stutius, *Appl.Phys.Lett.* 40(1982)246.
- (5) M.Okajima, M.Kawachi, T.Sato, K.Kirahara, A.Kamata and T.Beppu, Extended Abstract the 18th Conf. on Solid State Devices and Materials, Tokyo (Business Center for Academic Societies Japan, Tokyo, 1986) p.647.
- (6) Y.Kawakyu, M.Sasaki, T.Uemoto and T.Beppu, Extended Abstract the 19th Conf. on Solid State Devices and Materials, Tokyo (Business Center for Academic Societies Japan, Tokyo, 1987) p.259.
- (7) A.Yoshikawa, S.Muto, S.Yamaga and H.Kosai, *Jpn.J.Appl.Phys.* 27(1988)992.
- (8) A.Ohki, N.Shibata and S.Zenbutsu, *Jpn.J.Appl.Phys.* 27(1988)L909.
- (9) S.Adachi and Y.Machii, *Jpn.J.Appl.Phys.* 15(1976)1513.
- (10) A.R.Reinberg, W.C.Holton, M.De Wilt and R.K.Wett, *Phys.Rev.B* 3(1971)410.
- (11) P.J.Dean, D.C.Herbert, C.J.Werkhoven, B.J.Fitzpatrick and N.Bhargava, *Phys.Rev.B* 23(1981)4888.
- (12) S.Adachi and Y.Machii, *Jpn.J.Appl.Phys.* 17(1978)125.
- (13) T.Yao, Y.Makita and S.Maekawa, *Jpn.J.Appl.Phys.* 20(1981)L741.
- (14) S.Satoh and K.Igaki, *Jpn.J.Appl.Phys.* 20(1981)1889.
- (15) D.Etienne, J.Allegre, J.Cherrier and G.Bougnot, *phys.stat.sol. (a)* 32(1975)279.
- (16) P.J.Dean, *Phys.Rev.B* 178(1969)1310.
- (17) B.Semage, *Phys.Rev.B* 15(1976)3935.
- (18) A.Kasuda, Y.Nishina and T.Goto, *J.Phys.Soc.Japan* 51(1982)922.
- (19) 上原邦雄他共訳、固体の熱力学 (コロナ社、東京、1975年) 第15章、p.285 : R.A.Swalin, *Thermodynamics of Solid*, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962) Chapter 15.
- (20) G.Mandel, *Phys.Rev.A* 134(1964)1073.
- (21) R.S.Title, G.Mandel and F.F.Morehead, *Phys.Rev.A* 136(1964)300.
- (22) G.Mandel, F.F.Morehead and P.R.Wagner, *Phys.Rev.A* 136(1964)826.
- (23) F.A.Kröger, *J.Phys. & Chem. Solids* 26(1965)1707.
- (24) F.A.Kröger, *J.Phys. & Chem. Solids* 26(1965)1717.
- (25) 北川文孝、高橋清、*材料科学* 12(1975)206.
- (26) H.Sato, *J.Phys.Soc.Japan*, 21(1966)1481.
- (27) J.C.Phillip, *Bond and Bands in Semiconductors* (Academic Press, New York and London, 1973) Chapter 9, p.244.
- (28) P.J.Dean, *J.Luminescence* 18/19(1979)755.
- (29) R.N.Bhargava, R.J.Seymour, B.J.Fitzpatrick and S.P.Herko, *Phys.Rev.B* 20(1979)2407.
- (30) K.Kosai, H.G.Grimeiss, B.J.Fitzpatrick, R.N.Bhargava and G.F.Newmark, *Appl.Phys.Lett.* 35(1979)194.
- (31) Z.K.Kun, *J.Appl.Phys.* 53(1982)1248.
- (32) 井垣謙三、*固体物理* 17(1982)29.

- (33) A.N.Georgobiani, Z.P.Ilyukhina, B.N.Levonvich and N.V.Serdyuk, Soviet Phys. Semiconductors 18 (1984)256.
- (34) T.Nakau, T.Fujiwara, S.Yoshitake, H.Takenoshita and N.Itoh, J.Crystal Growth 59(1982)196.
- (35) J.Nishizawa, K.Itoh, Y.Okura and F.Sakurai, J.Appl.Phys.57(1985)2210.
- (36) J.Nishizawa and R.Susuki, J.Appl.Phys.59(1986)2256.
- (37) R.J.Robinson and Z.K.Kun, Appl.Phys.Lett.27(1975)74.
- (38) N.Shibata, A.Ohki and S.Zembutsu, Jpn.J.Appl.Phys.27(1988)L251.
- (39) T.Yasuda, I.Mitsuishi and H.Kukimoto, Appl.Phys.Lett.52(1988)57.
- (40) B.A.Kulp and R.M.Detweiler, Phys.Rev.129(1963)2422.
- (41) R.M.Detweiler and B.A.Kulp, Phys.Rev.146(1968)513.
- (42) G.D.Watkins, Bull.Am.Phys.Soc.14(II)(1969)312.
- (43) G.D.Watkins, Bull.Am.Phys.Soc.15(II)(1970)290.
- (44) G.D.Watkins, Radiation Effects in Semiconductors,ed J.W.Corbett and G.D.Watkins(Gorden and Breach, New York, 1971)p.301.
- (45) G.D.Watkins, Inst.Phys.Conf.Ser.,No.31(1977)Chapter 1,p.95.
- (46) K.M.Lee,Le Si Dang and G.D.Watkins, Inst.Phys.Conf.Ser.,No.59(1981) Chapter 7,p.353.
- (47) G.D.Watkins, Phys.Rev.Lett.33(1974)223.
- (48) F.J.Bryant and P.S.Manning, J.Phys.Chem.Solids 35(1974)97.
- (49) G.Jones and J.Woods, J.Luminescence 9(1974)389.
- (50) W.Lehmann, Phys.Rev.113(1966)449.
- (51) G.Hitier, D.Curie and R.Viscokokas, J.Physique 42(1981)479.
- (52) M.Godlewski, W.E.Lamb and B.C.Cavenett, Solid State Commun.39(1981)595.
- (53) W.Stutius, Appl.Phys.Lett.38(1981)352.
- (54) D.J.Dunstan, J.E.Nicholls, B.C.Cavenett and J.J.Davies, J.Phys.C.13(1980)352.
- (55) D.J.Dunstan, J.E.Nicholls, B.C.Cavenett, J.J.Devies and K.V.Reddy, Solid State Commun.24(1977) 677.
- (56) M.Yamaguchi, A.Yamamoto and H.Condou, J.Appl.Phys.48(1977)5237.
- (57) K.M.Lee, Le Si Dang and G.D.Watkins, Solid State Commun.35(1980)527.
- (58) G.Jones and J.Woods, J.Appl.Phys.6(1973)1640.
- (59) J.C.Bouley, P.Blanconnier, A.Herman, Ph.Ged, P.Hence and J.P.Noblance, J.Appl.Phys.46(1975) 3549.
- (60) B.C.Cavenett, J.Luminescence 18/19(1979)846.
- (61) S.Iida, J.Phys.Soc.Japan 25(1968)177.
- (62) G.B.Stringfellow and R.H.Bube, Phys.Rev.171(1968)903.
- (63) 小田哲治、柊元宏、固体物理 15(1980)535.
- (64) T.Oda and H.Kukimoto, J.Luminescence 18/19(1979)829.
- (65) J.E.Nicholls, J.J.Davies, N.R.J.Poolton, R.Mach and G.O.Muller, J.Phys.C 18(1985)455.
- (66) H.G.Grimmeiss and E.Meijer, J.Appl.Phys.56(1984)2768.
- (67) M.Aven and J.S.Prener, Physics and Chemistry of II-VI Compounds (North-Holland Publish Company, Amsterdam, 1967) Chapter 9, p.447.
- (68) J.Zhou, H.Goto, N.Sawaki and I.Akasaki, Jpn.J.Appl.Phys.27(1988)229.

- (69) F.J.Bryant and P.S.Manning, *J.Phys.Chem.* **5**(1972)513.
- (70) K.Igaki and S.Satoh, *Jpn.J.Appl.Phys.* **18**(1979)1965.
- (71) Y.Shirakawa and H.Kukimoto, *Solid State Commun.* **34**(1980)359.
- (72) K.Yoneda, Y.Hishida and H.Ishii, *Appl.Phys.Lett.* **47**(1985)702.
- (73) T.Taguchi and T.Yao, *J.Appl.Phys.* **56**(1984)3002.
- (74) M.D.Scott and J.O.Williams, *J.Crystal Growth* **51**(1981)267.
- (75) K.Leutwein, A.Räuber and J.Schneider, *Solid State Commun.* **5**(1967)783.
- (76) T.Yoshida, T.Seiyama, Y.Shono and M.Kitagawa, *Appl.Phys.Lett.* **9**(1966)26.
- (77) K.Matsuura, I.Tsurumi and F.Takeda, *phys.stat.sol. (a)* **28**(1975)379.
- (78) S.Kishida, N.Kawaguchi, K.Matsuura and I.Tsurumi, *Rep.Fac. Eng.Tottori Univ.* **9**(1978)340.
- (79) K.Matsuura, S.Teratani, S.Kishida and I.Tsurumi, *phys.stat.sol. (a)* **35**(1976)K57.
- (80) 松浦興一、岸田悟、鶴見一郎、電子情報通信学会 **SSD79-113**(1980)73.
- (81) K.Matsuura, S.Kishida and I.Tsurumi, *phys.stat.sol. (b)* **143**(1987)275.
- (82) T.Seiyama, *J.Phys.Soc.Japan* **23**(1967)525.
- (83) K.Matsuura, S.Kishida and I.Tsurumi, *phys.stat.sol. (b)* **140**(1987)347.
- (84) J.Schneider and A.Räuber, *Solid State Commun.* **5**(1967)779.
- (85) Y.Shono, *J.Phys.Soc.Japan* **47**(1979)590.
- (86) K.P.Lott, *phys.stat.sol. (a)* **9**(1972)K43.
- (87) K.Matsuura, S.Teratani, S.Kishida and I.Tsurumi, *Inst.Phys.Conf.Ser.*, No.31 (1977) p.418.
- (88) K.Matsuura, S.Teratani, S.Kishida, I.Tsurumi and M.Kitagawa, *phys.stat.sol. (b)* **142**(1987)K79.
- (89) J.M.Simith and W.E.Vehse, *Phys.Lett.* **A31**(1970)147.
- (90) G.Gonzalez, D.Galland and A.Herve, *phys.stat.sol. (b)* **72**(1975)309.
- (91) Y.Chen, R.T.Williams and W.A.Sibley, *Phys.Rev.* **182**(1969)960.
- (92) W.E.Vehse, W.A.Sibley, F.J.Keller and Y.Chen, *Phys.Rev.* **167**(1968)828.
- (93) D.W.Langer and H.J.Richter, *Phys.Rev.* **146**(1966)554.
- (94) A.Scharmann, D.Schwabe and D.Weyland, *J.Luminescence* **18/19**(1979)833.
- (95) A.P.Radbinski, *phys.stat.sol. (b)* **86**(1978)41.
- (96) J.M.Noras, H.R.Szawelska and J.W.Allen, *J.Phys.C* **14**(1980)6537.
- (97) D.J.Robbins and P.J.Dean, *Solid State Commun.* **36**(1980)61.
- (98) K.Ohmi, I.Suemura, T.Kanda, Y.Kan and M.Yamanishi, *Jpn.J.Appl. Phys.* **26**(1987)L2072.
- (99) M.Godlewski and M.Kaminska, *J.Phys.C* **13**(1980)6537.
- (100) M.P.Kulakov and I.B.Savtchenka, *J.Crystal Growth* **52**(1981)609.
- (100) J.M.Noras and J.W.Allen, *J.Phys.C* **13**(1980)3511.
- (102) M.Sekoguchi, T.Taguchi and A.Hirai, *Jpn.J.Appl.Phys.* **27**(1988)L669.
- (103) N.Shibata, A.Ohki, S.Zembutsu and A.Katsui, *Jpn.J.Appl.Phys.* **27**(1988) L441.
- (104) R.M.Park, H.A.Mor and N.M.Slansky, *J.Vac.Sci.Technol.* **B3**(1985)676.
- (105) P.Blanconnier, J.F.Hogrel, A.M.Jean-Louis and B.Sermage, *J.Appl.Phys.* **53**(1981)6895.
- (106) W.Stutius, *J.Crystal Growth* **59**(1982)1.
- (107) P.J.Dean, A.D.Pitt, P.J.Wright, M.L.Young and B.Cockayne, *J.Physica* **116B**(1985)508.
- (108) S.Fujita, T.Yodo, Y.Matsuda and A.Sasaki, *J.Crystal Growth* **71**(1985)169.
- (109) S.Fujita, Y.Matsuda and A.Sasaki, *Appl.Phys.Lett.* **47**(1985)955.

- (10) P.J.Dean, *phys.stat.sol. (a)* **81**(1984)625.
- (11) A.Yoshikawa, S.Muto, S.Yamaga and H.Kasai, *Jpn.J.Appl.Phys.* **23**(1984)L424.
- (12) W.Stutius, *J.Appl.Phys.* **53**(1982)284.
- (13) K.Okamoto, N.Itoh, H.Ogawa, T.Kawabata and S.Koike, *Jpn.J.Appl.Phys.* **27**(1988)L756.
- (14) A.Yoshikawa, S.Muto, S.Yamaga and H.Kasai, *Jpn.J.Appl.Phys.* **27**(1988)L260.
- (15) T.Yodo and K.Yamashita, *Jpn.J.Appl.Phys.* **27**(1988)L903.
- (16) N.Shibata, A.Ohki, S.Zembutsu and A.Katsui, *Jpn.J.Appl.Phys.* **27**(1988) L487.
- (17) Y.Tonami, T.Nishino, Y.Hamakawa, T.Sakamoto and S.Fujita, *Jpn.J.Appl. Phys.* **27**(1988)L506.
- (18) 松村信男、更家淳司、*応用物理* **57**(1988)1368.
- (19) G.D.Studtman, R.L.Gunshor, L.A.Kolodziejski, M.R.Meloch, J.A.Cooper, Jr., R.F.Pienet, D.P. Munich, C.Choi and N.Otsuda, *Appl.Phys.Lett.* **52**(1988)1249.
- (20) T.Yao, *J.Crystal Growth* **72**(1985)31.
- (21) P.Blanconnier, M.Cercllet, P.Henco and A.M.Jean-Louis, *Thin Solid Films* **55**(1978)375.
- (22) K.Yoneda, Y.Hishida, T.Toda, H.Ishii and T.Niina, *Appl.Phys.Lett.* **45**(1984)1300.
- (23) 田口常正、*応用物理* **54**(1985)28.
- (24) S.M.Hang, Y.Nozone and K.Igaki, *Jpn.J.Appl.Phys.* **22**(1983)L420.
- (25) P.Lilley, H.R.Czerniak and J.E.Nicholls, *phys.stat.sol. (a)* **85**(1984)235.

第2章 実 験 原 理

2-1 格子欠陥

2-1-1 序 言

固体の物性を構成原子の性質から説明しようとする試みは、ここ数十年にわたって理論物理学者によりなされてきた。現在ではほとんどすべての固体現象は定性的に説明されるが、なお現代の固体理論ではある原子の集合体の性質を前もって予言するところまでにはいたっていない。このためには複雑な多体問題を満足のいく理論によって解いて、構成原子の性質から機械的、熱的、電気的、磁氣的性質並びに結晶型をも推論しなければならない。

現実の固体には、簡単な熱力学的理由から有限の温度では空格子点及び格子間原子が熱平衡状態で存在することが示される。格子欠陥としては静的な欠陥と動的な欠陥に大別される。静的な欠陥は、

- (1) 点欠陥
- (2) 線欠陥
- (3) 面欠陥

に分類される。点欠陥は正規の原子配列からずれた乱れがいずれの方向にもわずかしか存在しない場合であり、代表的な例として原子空孔 (atomic vacancy)、格子間原子 (interstitial atom) や不純物原子 (impurity atom) があり、これらの点欠陥が結合されることによって形成される複合中心 (complex center) も含んでいる。さらにII-VI族化合物ではこれらの点欠陥が中性、あるいは1価または2価の異なる価電子状態を形成する。異なる価電子状態の点欠陥は禁止帯内に異なるエネルギー準位を形成し、材料の電気的及び光学的性質に重要な影響を与える。線欠陥は正規の原子配列からずれた乱れが一方向に広がっている場合で代表的な例として転位 (dislocation) がある。面欠陥は正規の原子配列からずれた乱れが二方向に広がっている場合であり、いくつかの縦に並んだ刃状転位による結晶粒界 (crystal grain boundary) や結晶表面 (crystal surface) などがある。

動的な欠陥としてはいくつかの素励起即ち電子-正孔対である励起子(エキシトンexcitonとも呼ぶ)、格子振動を量子化したフォノン (phonon)、結晶中の伝導電子とそのまわりの結晶格子の変形による状態をあらわすポーラロン (polaron) などがある。

本論文では、点欠陥のなかで化合物の構成原子が関係した真性格子欠陥 (intrinsic lattice defect) に注目した。これらの欠陥に対して不純物原子による欠陥を外因性欠陥 (extrinsic lattice defect) と呼ぶ。第3、4章ではSe空孔 (Se原子の原子空孔) 及び第5章ではZn空孔 (Zn原子の原子空孔) と不純物の複合中心について述べる。また、本章第2節では照射損傷による格子欠陥、第3節では非化学量論的欠陥について詳しく述べる。動的な欠陥については結晶の評価のために用いられるので第4節で述べることにする。

2-1-2 照射損傷による格子欠陥

高エネルギー粒子の照射による欠陥の生成は入射粒子の性質とエネルギーに依存するばかりでなく、照射される固体の結合と結晶構造にも関係する。入射粒子は固体中の原子とそのエネルギーを分け合い、その正常な格子点から原子を放出させ、結晶に原子空孔を残す。このように照射により、格子間原子と原子空孔が同時に生成される。このような方法による結果、原子を変位させるのに必要なエネルギーは原子が格子点に結合している力に関係する。このエネルギーを原子変位エネルギーと呼び、変位エネルギー E_d は隣の原子との結合をこわすのに必要なエネルギー、変位した原子が移動するために格子の反発に打ち勝つのに必要なエネルギー及び原子がどこかの格子点で止まり結合を作るために必要なエネルギーとの和である。したがって、衝突された原子に移行するエネルギーがこれよりも小さければ原子はその格子点から変位しないで衝突の時のエネルギーを格子振動運動により消散する。高エネルギー粒子の照射により固体の原子が受け取るエネルギーについて古典論による弾性衝突の場合を簡単なモデルで考えてみる¹⁾。

Fig. 2-1 に示しているように、静止している粒子B（質量： m_2 ）に速度 u_1 で動いている粒子A（質量： m_1 ）が衝突する場合を考える。衝突の前後においてエネルギー及び運動量の保存の法則が成り立つので、

$$\frac{1}{2}m_1u_1^2 = \frac{1}{2}m_1u_1'^2 + \frac{1}{2}m_2u_2'^2 \quad (2-1)$$

$$m_1u_1 = m_1u_1'\cos\theta + m_2u_2'\cos\phi \quad (2-2)$$

および

$$0 = m_1u_1'\sin\theta - m_2u_2'\sin\phi \quad (2-3)$$

が得られる。(2-2)と(2-3)式を変形して、 $\sin\theta$ と $\cos\theta$ を求め、 $\sin^2\theta + \cos^2\theta = 1$ に代入し、 u_2' を求める。粒子Aの運動エネルギー E は、 $\frac{1}{2}m_1u_1^2$ であり、粒子Bに与えることができるエネルギー T は、 $\frac{1}{2}m_2u_2'^2$ であることから(章末を参照)、

$$T = \frac{4m_1m_2 \cdot E \cdot \cos^2\phi}{(m_1+m_2)^2} \quad (2-4)$$

で表される。粒子Bに与えることができる最大のエネルギー T_m は、 $\phi = 0$ の時 $\frac{4m_1m_2 \cdot E}{(m_1+m_2)^2}$ となる。

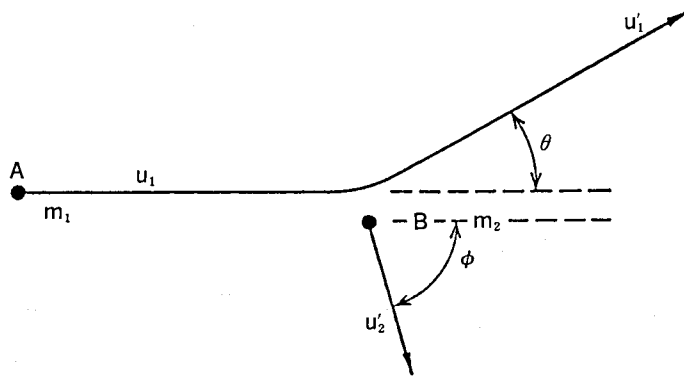


Fig. 2-1 実験室系における弾性衝突のモデル

変位した原子は1次ノックオン (primary knock-on) と呼ばれ、しきい値エネルギー (threshold energy) よりも大きなエネルギーが与えられたとき、理想的には原子変位を起こす衝突の確率は1であり、逆にしきい値エネルギーよりも小さいときは0である。入射粒子 (電子) のエネルギーは原子に与えるエネルギーでもあるが、横軸にこのエネルギーをとり、縦軸に原子の変位確率 P をとると、 P は増加する入射エネルギーに対してあるしきい値エネルギーのところでステップ状に立ち上がる。原子の変位確率 P は照射により生成される欠陥の濃度に比例するので検出する物理量に対応している。実際には、原子変位エネルギーは温度と結晶の対称性の両者の関数となる。1次ノックオンはしばしば非常に高いエネルギーであるので、格子中を動くにしたがいさらに衝突変位を起こす。

固体中に欠陥を生じさせる高エネルギー粒子としては、中性子、陽子、電子あるいはイオンなどがあげられる。さらに、アルカリハライドなどの陰イオン空孔生成には10eVの紫外線、10~100keVのX線や1.25MeVの γ 線などが使用される。これは、通常の弾性衝突とは異なるのでイオン化照射と呼ばれている。

本論文で用いた高エネルギー粒子である中性子と原子核が衝突するとき、エネルギーの一部は原子核を励起状態に遷移するのに費やす場合、すなわち非弾性衝突も考える必要がある。この場合、(2-1)式のエネルギー保存則は、

$$\frac{1}{2}m_1u_1^2 = \frac{1}{2}m_1u_1'^2 + \frac{1}{2}m_2u_2'^2 + E_1 \quad (2-5)$$

で表される。ただし、 E_1 は非弾性衝突に費やされるエネルギーである。前述したように、同じ方法で u_2 を求め、原子に与えるエネルギー T を計算すると（章末を参照）、

$$T = \frac{2m_1m_2}{(m_1+m_2)^2} \cdot E \cdot \cos^2\phi \times \left[1 - \frac{2(m_1+m_2)}{m_2 \cdot \cos^2\phi} \cdot \frac{E_1}{E} + \sqrt{1 - \frac{4(m_1+m_2) \cdot E_1}{m_2 \cdot E \cdot \cos^2\phi}} \right] \quad (2-6)$$

となる。中性子線照射では通常、高速中性子によって格子欠陥が生成される。ZnSeでは無視できるが、同じII-VI族化合物であるCdTeやCdSにおいては熱中性子の影響も無視できない。非弾性衝突のエネルギーは原子核反応を引き起こすが、Table 2-1にZnSeに中性子線照射した時に生じる主な原子核反応と生成される不純物の種類及び濃度を示している。本実験で使用される光吸収法の感度から考えてこれらの不純物の影響は無視できる。

Table 2-1 中性子線照射したZnSeで生じる主な原子核反応と生成される不純物の種類及び濃度

impurity	nuclear reaction	concentration
As	$^{77}\text{Se}(n,p)^{77}\text{As}$	1.5×10^{12}
Cu	$^{64}\text{Zn}(n,p)^{64}\text{Cu}$	1.1×10^{14}

2-1-3 非化学量論的欠陥

実在の結晶では熱平衡状態でボルツマン因子 $\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$ により決定される濃度の真性格子欠陥が存在する。したがって点欠陥濃度は温度が増加するにつれて急激に増加する。結晶を高温からゆっくり冷却すると点欠陥は熱平衡状態を保つため点欠陥の消滅する格子点に移動するが、高温から急冷するとこの過程を止めるので過飽和の原子空孔が低温でも存在することになる。一般に、原子空孔を生成するために必要なエネルギーは格子間原子を生成するのに必要なエネルギーよりも小さいので、急冷処理による欠陥の生成は格子間原子よりもむしろ原子空孔に適した方法である。

ZnSeをZn処理した場合の非化学量論的欠陥について考えてみる²⁾。ZnSeを過剰なZn蒸気中で熱処理を行うことによってSe空孔 (V_{Se}) が形成される。この反応は、



で表される。ただし、 $\delta \ll 1$ とする。ここで、(s) と (g) は固相と気相を表し、 V_{Se} はSe空孔を表している。これらの反応に質量作用の法則を適用すると、

$$K = \frac{\{[(1 + \delta)\text{ZnSe}]_{(s)}\} [\delta V_{\text{Se}}]}{\{[\text{ZnSe}]_{(s)}\} [\delta\text{Zn}_{(g)}]} \quad (2-8)$$

となる。ただし、 K は熱平衡定数を表している。 $[]$ は $[]$ に示された物質の活動度 (activity) を表している。これらの活動度は、

$$\left. \begin{aligned} [\delta V_{\text{Se}}] &= \gamma n, \quad [\delta\text{Zn}_{(g)}] = \frac{P_{\text{Zn}}}{P_{\text{Zn}}^0}, \\ [\text{ZnSe}_{(s)}] &\cong \{[(1 + \delta)\text{ZnSe}]_{(s)}\} \cong 1 \end{aligned} \right\} \quad (2-9)$$

となる。ただし、 γ は活動度係数、 n はSe空孔の濃度、 P_{Zn}^0 は純粋なZnの飽和蒸気圧、 P_{Zn} は熱処理中のZn蒸気圧を表している。したがって、(2-8)式に(2-9)式を代入することによって、

$$K = \frac{\gamma \cdot P_{\text{Zn}}^0 \cdot n}{P_{\text{Zn}}} \quad (2-10)$$

となる。また、熱平衡定数 K は、

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (2-11)$$

で表される。ただし、 ΔG は (2-7) 式の反応におけるギブスの自由エネルギーの変化である。(2-10) と (2-11) 式を用いて、Se 空孔の濃度 n は、

$$n = A \cdot P_{Zn} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (2-12)$$

で表される。ただし、 $A = \frac{1}{\gamma \cdot P_{Zn}^0}$ である。ここで ΔS はこれらの反応のエントロピーを、 ΔH はエンタルピーである。い
いかえれば、 ΔH は (2-7) 式の反応により Se 空孔が形成されるのに必要なエネルギー、すなわち Se 空孔の形成エ
ネルギーを表している。

同様にして、Zn 蒸気中で熱処理を行うことにより Zn の格子間原子は生成される。

Se 蒸気中で熱処理を行うことにより、Zn 空孔 (V_{Zn}) が生成される反応は、



で表される。ここで、Se 蒸気は Se_2, Se_3, Se_4 などの分子状態で存在するが、 Se_2 の状態が大部分であることが知られて
いる。(2-13) 式の反応に質量作用の法則を適用すると、

$$K = \frac{[(1 + \delta)ZnSe]_{(s)} [\delta V_{Zn}]}{[ZnSe]_{(s)} [\delta\left\{\frac{1}{2}Se_{2(g)}\right\}]} \quad (2-14)$$

となる。ただし、 $[]$ は、 $[]$ 内の物質による活動度、 V_{Zn} は Zn 空孔を表し、 $[\delta V_{Zn}]$ は Zn 空孔の濃度を表してい
る。そこで $[]$ の物質の活動度は以下の式で与えられる。

$$[\delta V_{Zn}] = \gamma' n', \quad [\delta\left\{\frac{1}{2}Se_{2(g)}\right\}] = \frac{P_{Se_2}^{\frac{1}{2}}}{[P_{Se_2}^0]^{\frac{1}{2}}},$$

$$[ZnSe_{(s)}] \cong [(1 + \delta)ZnSe]_{(s)} \cong 1. \quad (2-15)$$

故に、Zn 過剰な場合と同様にして

$$n' = A' \cdot P_{Se_2}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S'}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H'}{kT}\right) \quad (2-16)$$

で表される。ただし、 $A' = \frac{1}{\gamma'(P_{Se_2}^0)^{\frac{1}{2}}}$ 、 $\Delta S'$ はこれらの反応のエントロピーの変化を表し、 $\Delta H'$ は反応のエンタルピーを
表している。同様にして Se 蒸気中で熱処理を行うことにより、Se の格子間原子が生成される。

この節の最初に述べたように熱処理では、空孔の生成エネルギーは格子間原子の生成エネルギーよりも小さいので、
熱処理によって空孔は生成されやすい。現在のところ、ZnSe において熱処理によって Zn や Se の格子間原子が生成され
たという報告はない。さらに熱処理によって生じる反応の電気的中性条件など詳しく解析することにより、反応によっ
て生じる欠陥濃度と Zn あるいは Se 蒸気圧依存性が求められる。これらの実験を行い、欠陥の種類ばかりでなく荷電状
態についても考察することができる。

このようにして ZnSe を Zn あるいは Se 蒸気中で熱処理することにより、非化学量論的欠陥を結晶中に生成するこ
とができる。これらの真性格子欠陥は原子の電気陰性度から類推すると、Zn 空孔はアクセプターで、Se 空孔はドナーを
形成する。また、Se 格子間原子はアクセプターを、Zn 格子間原子はドナーを形成する³⁾。しかしながら、これらの結果
は固体の熱力学からの類推であり、Zn 空孔やそれと結合した不純物の複合中心が深いアクセプターを形成することを
除いては、これらの結果を実験的に確かめた報告はほとんどないように思われる。

2-2 配位座標モデル

光吸収あるいは発光過程を結晶内に存在する欠陥によって形成される局在中心について考えてみる⁴⁾。光吸収過程
により、電子は基底状態から欠陥の束縛された励起状態に上げられる。それから、電子は基底状態にもどる。この時、

は $n = 0$ の状態についての調和振動子波動関数である。 $|\psi_n(Q)|^2$ の最大値は $Q = 0$ の平衡位置で生じる。また、この点からの遷移は 0 K での光吸収帯のピークを表している。この温度でのピークの幅は $n = 0$ での線の空間的極限により定義される。温度が上昇するにつれて、異なる確率分布関数を持つ異なる振動準位が電子によって占められる。詳細に考えると、確率関数、つまり形状は $Q = 0$ でガウス分布をとることが示される。ガウス分布のバンドの幅は $n > 0$ についての振動状態の統計的母集団にしたがって温度とともに変化する。このモデルによると、半値幅 W_T は温度と次のような関係にある。

$$W_T^2 = W_0^2 \cdot \coth\left(\frac{h\nu}{2kT}\right) \quad (2-17)$$

$$W_0^2 = 5.6(h\nu)^2 \cdot S \quad (2-18)$$

ここで、 S は Huang-Rhys 因子と呼ばれ、格子欠陥の電子-格子相互作用の強さを表している。励起状態の直後に配置は光吸収帯内への遷移により行われ、格子はある数のフォノンを放出し、 $m = 0$ 振動準位に緩和する。その時、励起状態から基底状態へ放射減衰が起こり、このピーク位置は $Q = \Delta$ で $m = 0$ 状態における最大確率に対応する。Fig. 2-2 において $E_a > E_e$ であるので、光吸収帯と光子放出による発光帯の相対位置のシフト(ストークス・シフト)が存在することが明らかである。Fig. 2-2 は遷移中に放出されるフォノンの数が多くなるほどストークス・シフトが大きくなることを示している。さらに、その結果連成が弱くなると(フォノンの数が少なければ少ないほど)最低の振動状態の重なり量は多い。もし波動関数 $\psi_n(Q)$ と $\psi_m(Q)$ の重なりがかなりあればエネルギー E_0 での遷移を励起させることができる。このエネルギーでは最終状態の $m = 0$ 状態はフォノンを放出することなしに得られる。任意の準位間の遷移確率は、

$$P_{nm} = f |\langle \psi_m | \psi_n \rangle|^2$$

であたえられる。ここで f は遷移の振動子強度で、 $\langle \psi_m | \psi_n \rangle$ は二つの振動準位の間重なり積分を表している。0 K で励起される S フォノンを含む遷移は、

$$P_{0m} = \frac{e^{-S} \cdot S^m}{m!} \quad (2-19)$$

である。 S が小さい時、ゼロ・フォノン遷移を観測する確率が最大である。 S が増加するにつれてゼロ・フォノン遷移の代わりにフォノン・サイド・バンドの強さが増加する。 S が非常に大きい時には形状はガウス分布に近くなり、バンドのピークは $S = m$ で起こる。さらに、基底状態の振動数 ν_g と励起状態の振動数 ν_e が等しいと仮定することにより、上述のストークス・シフト・エネルギーは、

$$E_a - E_e = 2S \cdot h\nu \quad (2-20)$$

で表される。ただし、 $\nu = \nu_g = \nu_e$ である。

II-VI 族化合物において深い欠陥中心による発光帯及び光吸収帯はほとんど S が大きく、それらの形状はガウス分布をしている。しかし、浅いドナー・アクセプター再結合発光⁹⁾や中性アクセプターに束縛された励起子発光⁹⁾などではゼロ・フォノン線やフォノン・サイド・バンドが生じる。また、ZnTe の Te 位置に置換した酸素原子による発光帯や光吸収帯では深い準位にあるにもかかわらずゼロ・フォノン線が観測されている⁷⁾。

2-3 発光スペクトル

ZnSe の発光スペクトルを結晶評価に使用する場合は通常 4.2K から 77K の低温で測定され、オプトエレクトロニクスなどの応用の目的の場合は室温で測定される。試料の測定温度により、観測される発光帯の性質も異なっている。ZnSe の発光スペクトルは放射される光子のエネルギーにより、

- (1) 励起子の再結合による発光 (2.82~2.70eV 付近まで)
- (2) 浅いドナー・アクセプター再結合発光 (浅い DA ペア発光) (2.70~2.60eV 付近まで)
- (3) 深い発光中心が関係した幅広い発光 (2.60~1.3eV 付近まで)

のように分類することができる。もちろん、遷移金属の内殻遷移によるNi⁸⁾、Mn⁹⁾、Pb¹⁰⁾及びCo¹¹⁾発光や、最近報告されたY₀発光¹²⁻¹⁵⁾、S₀発光^{12,13,15,16)}及びZ発光^{16,17)}と呼ばれている発光などはこの分類において例外的な発光である。

励起子の再結合による発光は放射される光子のエネルギーによってさらに細かく分類される。高エネルギー側から、自由励起子の再結合発光 (E_x : 2.802eV)、中性ドナーに束縛された励起子の励起状態からの再結合発光 (I₂^{*})、中性ドナーに束縛された励起子の再結合発光 (I₂)、イオン化されたドナーに束縛された励起子の再結合発光 (I₃)、中性アクセプターに束縛された励起子の再結合発光 (I₁)、深い中性アクセプターに束縛された励起子の再結合発光 (I₁^{deep}) や中性ドナーの関与した二電子遷移による発光 (TET : two electron transition) などがある。半導体中の中性ドナーの基底状態の束縛エネルギーは、有効質量近似¹⁸⁾を用いて、

$$E_d = \frac{13.6m_e^*}{m \cdot \epsilon_s^2} \quad (2-21)$$

で表される。ただし、ε_sは低周波誘電定数、 $\frac{m_e^*}{m}$ は電子の有効質量比である。励起子の質量は換算質量μを用い、

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (2-22)$$

で表される。ただし、m_h^{*}は正孔の有効質量である。

そこで、励起子の束縛エネルギーGは、(2-22)式を(2-21)式に代入して

$$G = \frac{13.6\mu}{m \cdot \epsilon_s^2 \cdot n^2} \quad (2-23)$$

で表される。ただし、nは1以上の整数でn=1は自由励起子の基底状態を表している。励起子の束縛エネルギーと励起子の生成エネルギーの和はZnSeのエネルギーギャップに等しい。同様に、中性ドナーに束縛された励起子の場合では、ドナーに束縛された電子と電子-正孔対について考え、中性アクセプターに束縛された励起子の場合では、アクセプターに束縛された正孔と電子-正孔対について考えることになる。これらの場合では、多体問題として扱うので複雑であり、一般には実験的な経験則により束縛された励起子の束縛エネルギーなどの評価を行っているが、ここでは省略する。中性ドナーの励起状態に束縛された励起子の再結合発光 (I₂^{*}) は、ドナーの基底状態に束縛された励起子の再結合発光 (I₂) よりもドナーの励起状態と基底状態のエネルギー差だけ高エネルギー側に生じる。また、二電子遷移の発光 (TET) は、励起子が再結合すると同時にドナーに束縛されている電子をドナーの励起状態に励起する。すなわち励起子の再結合により、励起子の電子とドナーの電子の二つ電子が遷移する。この結果として、ドナーの基底状態と励起状態のエネルギー差だけTET発光は、I₂発光に比較して低エネルギー側にシフトする。後で述べるようにI₂発光は、非常に狭いエネルギー範囲に多くの種類のドナーによる発光が生じるので、I₂発光のエネルギー位置から結晶中に含まれるドナーの種類を同定することは極めて困難である。しかし、結晶中にドナー不純物が含まれているとき、結晶性がよくなるとTET発光を用いてドナー不純物の種類を発光帯のピークエネルギーから決定することは比較的容易である。また、これらの励起子再結合の領域に生じる発光は非常に半値幅が狭く、発光の磁場による効果や応力効果などを調べるのが可能であり、これらの結果は結晶中に含まれる欠陥の同定に大きな役割を果たしている。

励起子が関係した発光の中で、E_x、I₁やI₁^{deep}発光はフォノン・レプリカを伴う。このような光学遷移において、(n+1)番目のフォノンによる発光の発光強度I_nは、

$$I_n = \frac{I_0 \cdot \tilde{N}^n}{n!} \quad (2-24)$$

で表される。ただし、I₀はゼロ・フォノン発光の発光強度であり、 \tilde{N} は光学的縦波によるフォノンの平均の数に相当し、この発光が関係する欠陥の電子-格子相互作用の強さを表している。

浅いDAペア発光は、比較的容易に解析される。水素原子的なドナーやアクセプターの波動関数はドナーとアクセプター間の距離とともに指数関数的に減少する。Heitler-London近似において、遷移確率はドナーとアクセプターの波動関数の重なり²に比例するので、遷移確率 $W(r)$ は、

$$W(r) = W_{\max} \cdot \exp\left(-\frac{r}{R_0}\right) \quad (2-25)$$

で表される。ただし、 r はドナーとアクセプター間の距離(Å)で、 R_0 は定数であり、 $R_0 \approx \frac{1}{2}a_0$ 、ただし a_0 はボーア半径(Bohr radius)である。また、発光の光子エネルギー E_e は、

$$E_e(r) = E_g - (E_a + E_d) + \frac{e^2}{\epsilon \cdot r} + f(r) \quad (2-26)$$

で表される。ただし、 E_g はエネルギーギャップ、 E_a はアクセプターのイオン化エネルギー、 E_d はドナーのイオン化エネルギーである。また、 $\frac{e^2}{\epsilon \cdot r}$ はドナーとアクセプターのクーロン力によるエネルギーであり、 $f(r)$ は簡単な相互作用(クーロン力)に対する補正項を示している。ZnSeの浅いDAペア¹⁹⁾は、P、QとRシリーズと呼ばれ、これらの発光遷移のモデルをFig. 2-3に示している。PシリーズのDAペア発光は、ドナーとしてZn位置に置換したAl(Al_{Zn})、アクセプターとしてZn位置に置換したNa(Na_{Zn})による発光であり、Qシリーズのそれはドナーとして Al_{Zn} 、アクセプターとしてZn位置に置換したLi(Li_{Zn})による発光であり、RシリーズのものはドナーとしてLi格子間原子あるいはSe空孔と Li_{Zn} の複合中心、アクセプターとして Li_{Zn} による発光であることが報告されている¹⁹⁾。

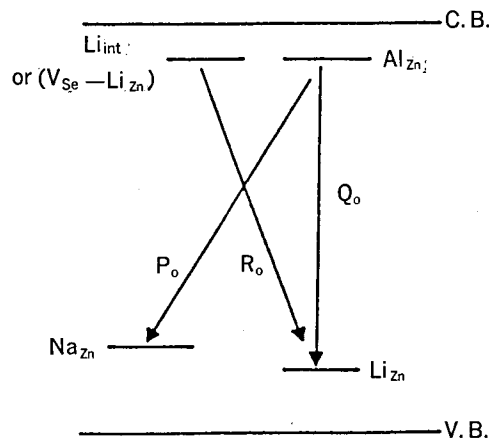


Fig. 2-3 ZnSeのDAペア発光のモデル

深い発光中心が関係した幅広い発光帯は、励起子の再結合による発光や、浅いDAペア発光における発光の半値幅が狭く発光ラインと呼ばれるのに対して電子-格子相互作用が強い。一般には、この領域の発光帯の形状はガウス分布で表される。したがって、放出された光子のエネルギーの関数である発光強度 $I(h\nu)$ は、

$$I(h\nu) = \frac{1}{\sqrt{\sigma \cdot 2\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{(h\nu - h\nu_0)^2}{2\sigma}\right]$$

$$W^2 = \sigma \cdot 8 \ln 2 \quad (2-27)$$

で表される。ただし、 σ は分散を、 $h\nu_0$ は発光帯の中心のエネルギーを、 W は発光帯の半値幅を表している。また、発光強度 $I(h\nu)$ は、

$$I(h\nu) = \frac{64\pi^4 \cdot \nu^4}{3c^3} \sum_{m,n} \sum_{n} \exp\left(-\frac{nh\nu_e}{kT}\right) |\mu_{eg}^{nm}|^2 \times \delta(E_e^n - E_g^m - h\nu) \quad (2-28)$$

で表される。ただし、 $|\mu_{eg}^{nm}|$ は電気的雙極子モーメントの行列要素である。この領域の発光機構をFig. 2-4に示

している。幅広い発光帯を発光機構で大きく分けると、free-bound-transitionによる発光、深いDAペア発光と局在中心内の励起状態から基底状態への遷移による発光とがある。これらの中で局在中心内の励起状態から基底状態への遷移による発光については第2節で述べた。free-bound-transitionによる発光は伝導帯の自由電子とアクセプターに束縛された正孔あるいは価電子帯の自由正孔とドナーに束縛された電子との再結合発光がある。DAペア発光はドナーに束縛された電子とアクセプターに束縛された正孔の再結合による発光である。ZnSeのドナーはZn原子位置に置換したIII族不純物とSe原子位置に置換したVII族不純物が考えられるが、これらのドナーのイオン化エネルギーはほぼ30meVぐらいである。したがって、DAペア発光のピークエネルギーはアクセプター不純物に依存する。ZnSeのアクセプターはZn原子位置に置換したI族不純物とSe原子位置に置換したV族不純物がある。しかし、多くの場合に、幅広い発光帯に関与するアクセプターは限られており、現在、知られているアクセプター不純物は、Zn位置に置換したCuあるいはAgである。Li、NaやN不純物は浅いアクセプター準位を形成するので浅いDAペア発光に関係している。Table 2-2 にZnSeの幅広い発光帯と発光機構について現在までに知られている例を示している。

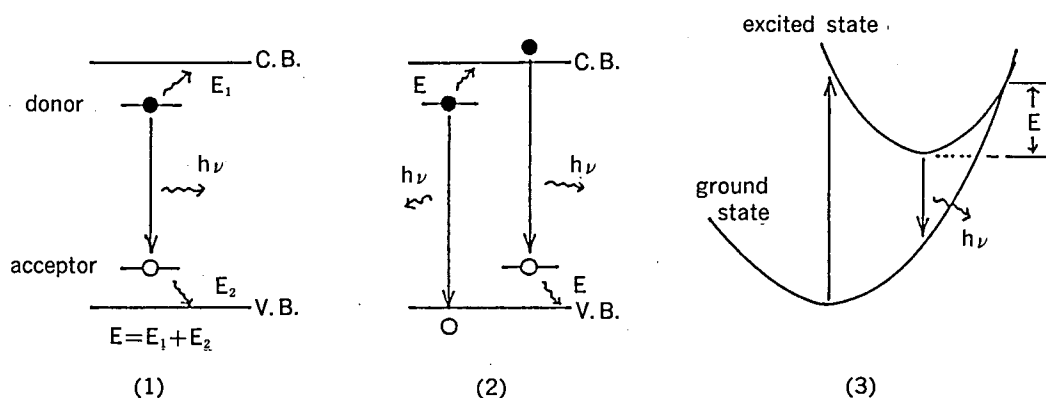


Fig. 2-4 深い発光中心が関係した幅広い発光帯の発光機構

- (1) 深いエネルギー準位を持つドナー・アクセプター再結合発光
- (2) 価電子帯の正孔（伝導帯の電子）とドナーに束縛された電子（アクセプターに束縛された正孔）の再結合発光
- (3) 局在中心内の励起状態から基底状態への電子遷移による発光

Table 2-2 ZnSeの幅広い発光帯

emission band	peak energy(eV)	origin, mechanism etc	references
Cu-Green	2.30~2.34	$\text{Cu}_{\text{Zn}} \cdot \text{I}_{\text{Cu}}$ or Cu_{Zn}	20~25
Cu-Yellow	2.2	Cu_{Zn} , DA pair	24
Cu-Red	1.95~2.0	Cu_{Zn} , DA pair	20~34
Ag-high energy	2.60	Ag_{Zn}	20
Ag-low energy	2.25	Ag_{Zn}	20
SA-HB	2.50	$\text{V}_{\text{Zn}} \cdot \text{Impurity}$	49
SA-LB	1.95~2.0	$\text{V}_{\text{Zn}} \cdot \text{Impurity}$, DA pair	22, 23, 25, 28, 32, 34, 35~45

ZnSeの発光スペクトルは結晶に含まれる不純物の濃度、不純物の同定、あるいは結晶の品質の評価などに使用される。一般に、光励起により自由電子、自由正孔や電子-正孔対（励起子）などが生成される。それらが、不純物によって形成された禁止帯内のエネルギー準位に捕獲される。その後、不純物により固有の光を放出し再結合するので、発光帯のピークエネルギーから結晶中に含まれる不純物を同定することができる。

結晶中の不純物の同定には先に述べたほとんどの発光帯が用いられる。特に、重要な発光は励起子が関係した発光と浅いDAペア発光である。これらの発光のピークエネルギーと関係した不純物の種類をTable 2-3と2-4に示している。ZnSe結晶中のドナー不純物を同定するときには中性ドナーに束縛された励起子の再結合による発光 (I_2) が使用され、アクセプター不純物を同定するときには、中性アクセプターに束縛された励起子の再結合による発光 (I_1 や I_1^{deep}) や浅いDAペア発光 (P、QやRシリーズ) が使用される。ZnSe結晶中のドナー不純物を同定する場合にはTable 2-3に示したように多くの不純物は非常に狭いエネルギー範囲に存在する。したがって、ドナー不純物の同定には I_2 発光ばかりでなく中性ドナーの励起状態に束縛された励起子の再結合による発光 (I_2^*) やドナー不純物が関係した二電子遷移 (TET) 発光なども併用して調べることが必要である。 I_1^{deep} 発光は中性アクセプターがZn原子位置に置換したCu(Cu_{Zn})とZn空孔の場合が報告されているが、それらのピークエネルギーは非常に近くほとんど区別できないように思われる。幅広い発光帯もまたZnSe結晶中の不純物の同定に使用されるが、ドナーのイオン化エネルギーはTable 2-3に示したように非常に近いので幅広い発光帯のピークエネルギーからドナー不純物を区別することは困難である。しかし、限られたアクセプター不純物においてのみZnSe結晶中の不純物の同定に使用できると考えられる。

Table 2-3 励起子が関係したZnSeの発光帯のピークエネルギーと不純物の種類⁴⁵⁾

emission band	peak energy(eV)	emission band	peak energy(eV)
I_1^{deep}	2.78293, 2.78314	I_{2a}^{Ga}	2.79823
I_1^{Li}	2.79219	I_{2b}^{Ga}	2.80024
I_1^{Na}	2.79306	I_{2c}^{Ga}	2.80123
I_3^{In}	2.79413, 2.79452	I_{2d}^{Ga}	2.80151
I_3^{Cl}	2.79598~2.79655	I_{2a}^{Al}	2.79839
I_{20}^{F}	2.79705	I_{2b}^{Al}	2.80021
I_{20}^{In}	2.79722	I_{2c}^{Al}	2.80111
I_{20}^{Ga}	2.79751	I_{2d}^{Al}	2.80138
I_{20}^{Cl}	2.79770	I_{2a}^{Cl}	2.79836
I_{20}^{Al}	2.79776	I_{2b}^{Cl}	2.80023
I_{α}^0	2.79821	I_{2a}^{In}	2.79805
TET(Al)	2.77840	I_{2b}^{In}	2.80010
TET(Cl)	2.77779	I_{2d}^{In}	2.80140
TET(Ga)	2.77646	I_{20}^*	2.8142
TET(In)	2.77528	$I_{2c,2d}^*$	2.8167

Table 2-4 ZnSeの浅いドナー・アクセプター再結合発光帯

emission band	zero-phonon peak energy	donor	acceptor
P-series	2.678~2.683 (eV)	Al_{Zn}	Na_{Zn}
Q-series	2.687~2.700	Al_{Zn}	Li_{Zn}
R-series	2.702~2.716	I_{L1} or V_{Se} · Li_{Zn}	Li_{Zn}

* peak energy⁴⁶⁾, donor & acceptor¹⁹⁾.

発光スペクトルは結晶中に含まれる不純物の種類を決定することができるが、濃度の定量的な考察は困難である。しかし発光スペクトルは非常に感度がよく、多分現在使用されている半導体の不純物分析の測定手段の中でも最も優れ

た方法の一つであると考えられる。したがって、結晶中に含まれる不純物濃度の定性的な評価として用いられている。たとえば、浅いDAペア発光 (P、QやRシリーズ) が生じる試料では比較的不純物が多いと考えてよい。定性的には結晶中の不純物濃度が減少するにつれて、下に示した(1)から(7)の順番に発光スペクトルが変化する傾向にあると考えられる。

- (1) 幅広い発光帯だけが生じる。
- (2) 浅いDAペア発光 (P、QやRシリーズ) が生じる。
- (3) 励起子による発光が生じる。
- (4) 励起子による発光が支配的である。
- (5) 励起子による発光の半値幅が狭くなる。
- (6) I_2 発光が不純物の種類により分離する。
- (7) E_x 発光が支配的になる。

しかし、上述の提案は実験的に十分な確証があるわけではなく、あくまで経験的なものである。また、結晶の発光スペクトルは結晶性の評価にも使用される。結晶性が悪くなると、励起子に関連した発光帯の発光強度が弱くなったり、その半値幅が増加する傾向があることも知られている。

2-4 光吸収スペクトル

一般に光吸収は試料に入射した光強度と試料を透過した光強度を波長の関数として測定する。

試料の光吸収係数 α (1/cm) は、

$$\alpha = \frac{2.303 \cdot \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)}{t} \quad (2-29)$$

で表される。ここで t (cm) は試料の厚さを表している。この光吸収係数 α は結晶中の格子欠陥の濃度 N と関係づけられ、

$$\int \alpha(E) dE = \frac{2 \pi^2 e^2 \hbar}{n m c^2} \cdot \left(\frac{E_0}{E_{eff}} \right)^2 \cdot N \cdot f \quad (2-30)$$

で表される⁴⁾。ただし、 E_0 は媒質中の光の平均電場、 E_{eff} は欠陥での有効電場、 N は欠陥の体積濃度、 f は遷移の確率を与える振動子強度、 n は屈折率、 e は電子の電荷、 \hbar はプランク定数である。

(2-30)式はスマクラ (Sumakura)⁴⁾によって解かれ、

$$N \cdot f = \frac{K \cdot 10^{17} \cdot \mu_m \cdot W \cdot n}{(n^2 + 2)^2} \quad (2-31)$$

となる。ただし、 n は屈折率、 μ_m は光吸収帯のピークでの光吸収係数、 W はピークの高さの半分の光吸収帯の幅、 K は光吸収帯の形状に関係した定数である。 K の値はローレンツバンド型で1.29、ガウス型で0.87である。したがって、遷移の振動子強度がわかると、光吸収係数から光吸収帯に関係した格子欠陥の濃度を評価することができる。

Fig. 2-5に一般的な半導体による光吸収スペクトルを示している⁴⁷⁾。固体中の光吸収は、光の波長(あるいはエネルギー)の関数として表される。図に示した番号にしたがって、説明する。

(1)は、半導体の価電子帯からより高い伝導帯への電子の遷移による光吸収を表している。この場合の光吸収係数 α は $\sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$ である。光吸収係数が減少しはじめるエネルギーはほぼ半導体のエネルギーギャップに相当している。厳密に半導体のエネルギーギャップを評価するには、このエネルギー付近の光吸収係数にUrbach's Rule⁵⁰⁾を適用すればよい。

(2)は、電子-正孔対(励起子)形成による光吸収を表している。この時の光吸収係数 α は $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ である。水素原子モデルを仮定すると、光吸収のエネルギーは、

$$E_n = -\frac{\mu \cdot e^4}{\epsilon_f^2 \epsilon_0^2 \cdot 8 n^2 h^2 \cdot m} \quad (2-32)$$

$$\mu = \frac{m_e^* \cdot m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$$

で表される。ただし、 ϵ_f は高周波誘電定数、 e は静電荷、 μ は実効換算質量、 n は整数 ($n=1, 2, 3 \dots$) である。

(3)は、価電子帯から伝導帯への遷移による光吸収を表している。

(4)は、禁止帯内に存在するエネルギー準位から伝導帯へ、価電子帯から禁止帯内に存在するエネルギー準位へあるいは局在中心の基底状態から励起状態への遷移による光吸収（ただし、この遷移エネルギーが半導体のエネルギーギャップ以下のエネルギーに相当する場合）を表している。禁止帯内に存在するエネルギー準位は主に半導体中の不純物や真性格子欠陥によって形成される。

(5)は、価電子帯や伝導帯内の自由キャリアがより高いエネルギー状態への遷移することによる光吸収を表している。

(6)は、格子振動（光学的横波モード）のReststrahlenモードによる光吸収⁴⁷⁾を表している。

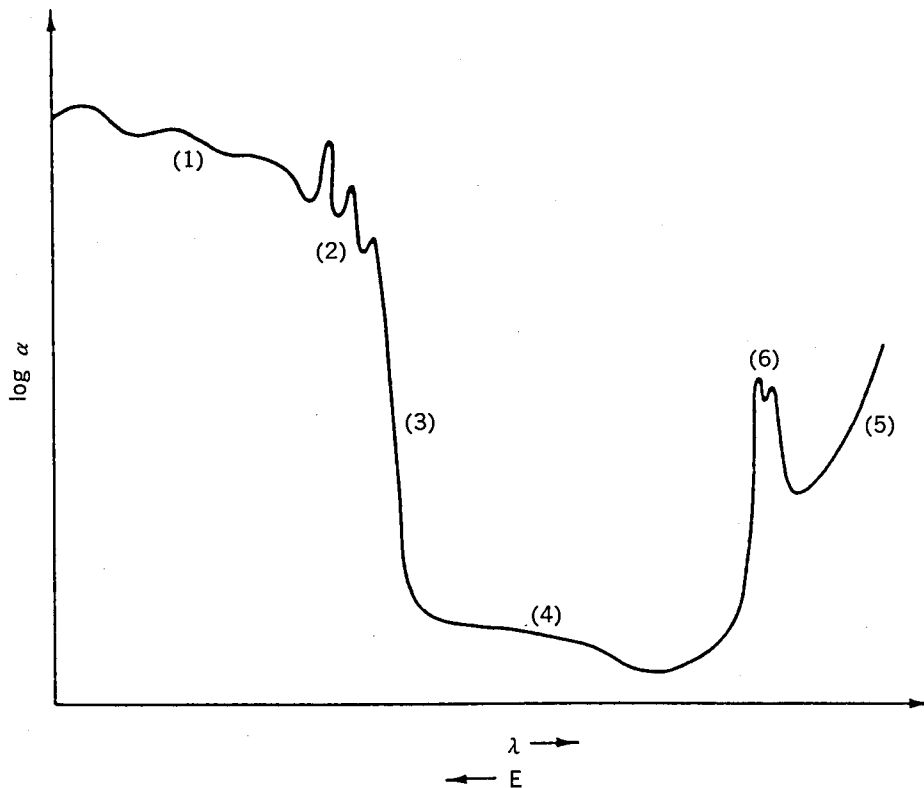


Fig. 2-5 半導体の光吸収スペクトル

- (1) エネルギーギャップよりも大きいエネルギーを持つバンドへの遷移による光吸収
- (2) 励起子による光吸収
- (3) 価電子帯から伝導帯への遷移による基礎吸収端
- (4) 不純物や真性格子欠陥による光吸収
- (5) 自由キャリアによる光吸収
- (6) Reststrahlenモードによる光吸収

2-5 等時と等温焼鈍回復過程の解析

ここでは、MeechanとBrinkman⁴⁹⁾によって提案された焼鈍回復過程の解析方法について述べる。

焼鈍処理による固体中の物理量（ここでは、フォトセンシティブ光吸収係数）の回復についての速度方程式は、

$$\frac{dp}{dt} = F(p, q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2-33)$$

で表される。ただし、 p は測定される物理量、 t は時間、 T は絶対温度、 k はボルツマン定数、 E は回復過程の活性化エネルギー、 q は t と T に依存しない他の変数である。最初の状態の格子欠陥の濃度を n とすると、

$$\frac{dn}{dt} = f(n, q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2-34)$$

と表される。 p と n の関係は t や T に依存しない単調増加あるいは単調減少であるとする、

$$p = g(n)$$

となる。一般に(2-33)式を積分すると、

$$\int_{p_0}^p \frac{1}{F(p, q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)} dp = \int_0^t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot dt \equiv \theta \quad (2-35)$$

となる。 θ は温度補償された時間であり、理想的な試料では、 q を考慮する必要はなく、

$$p = p(\theta) \quad (2-36)$$

となる。初期状態が等しい理想的な試料を考えると、最初の試料を等しい時間で連続的に温度をあげていくとき、物理量 p は温度パルスの終了後測定される。もし、 p の温度係数が無視できるか、正確に知られているなら、測定はそれぞれのパルスの温度で行われなければならない。もし、そうでなければ、パルス終了後、もとの測定される温度まで急冷され、その時回復速度は無視される。パルス中温度は一定に維持されなければならない。 i 番目のパルス中の試料の温度を T_i とすると、 i 番目のパルス後、測定された p の値を p_i 、(2-36)式による θ の値を θ_i 、 i 番目のパルスの最後において全部の時間を t_i とする。与えられたパルスに対して

$$\Delta\theta_i \equiv \theta_i - \theta_{i-1} = \Delta t \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT_i}\right) \quad (2-37)$$

で表される。回復が単一の活性化エネルギーで特徴づけられる時、物理量の焼鈍回復過程は、(2-33)式に従う。ここでは、

$$\Delta t_i \equiv t_i - t_{i-1} = \text{const.} \quad (2-38)$$

である。(2-38)式を(2-37)式に代入することによって、

$$\ln\Delta\theta_i = C' - \frac{E}{kT_i} \quad (2-39)$$

$$C' \equiv \ln\Delta t$$

が求められる。第二の試料は、焼鈍時間の関数として一定の温度しかも同じ温度で焼鈍される。この時、焼鈍回復の温度 T_a 、焼鈍時間を τ とすると、 τ に対する物理量は(2-39)式の $\Delta\theta_i$ を決定するために使用される。(2-35)式から

$$\tau = \theta \cdot \exp\left(\frac{E}{kT_a}\right) \quad (2-40)$$

$$\Delta\tau_i \equiv \tau_i - \tau_{i-1} = \Delta\theta_i \cdot \exp\left(\frac{E}{kT_a}\right) \quad (2-41)$$

$$\ln\Delta\tau_i = \ln\Delta\theta_i + C'' \quad (2-42)$$

である。(2-42)式を(2-39)式に代入すると、

$$\ln\Delta\tau_i = C - \frac{E}{kT_i} \quad (2-43)$$

となる。また、化学的な速度方程式が次式に従う時、理想的な試料の履歴は必要なく、最初の状態が異なっても成り立つ。

$$\frac{dn}{dt} = -\nu \cdot n^\gamma \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2-44)$$

この方法は回復の量が少ない時でも活性化エネルギーを精度よく決定することができる。

次に、焼鈍回復過程の反応次数について考える。物理量 p が欠陥濃度 n に比例する場合、

$$p = R_D \cdot n \quad (2-45)$$

で表される。ただし、 R_D は単位欠陥濃度と結びつけられる物理量の変化を表している。

(2-44)式に(2-45)式を代入すると、

$$\frac{dp}{p^\gamma} = -K dt \quad (2-46)$$

ただし、

$$K \equiv \nu \cdot R_D^{1-\gamma} \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2-47)$$

となる。 $\gamma \neq 1$ ならば

$$p^{1-\gamma} = C(t+M) \quad (2-48)$$

で表される。化学速度方程式が厳密であるならば $\ln(t+M)$ に対する $\ln p$ の曲線が直線になるので、 M は正の値を持つ。

(2-48)式から反応次数 γ はこの直線の傾きから決定される。 M は焼鈍温度 T において、最初の物理量が p_0 になるのに必要な時間を表している。

APPENDIX

(2-4) 式の導出

$$\frac{1}{2}m_1u_1^2 = \frac{1}{2}m_1u_1'^2 + \frac{1}{2}m_2u_2'^2 \quad (1)$$

$$m_1u_1 = m_1u_1'\cos\theta + m_2u_2'\cos\phi \quad (2)$$

$$0 = m_1u_1'\sin\theta - m_2u_2'\sin\phi \quad (3)$$

(2)式から、

$$\cos\theta = \frac{m_1u_1 - m_2u_2'\cos\phi}{m_1u_1'} ,$$

$$\cos^2\theta = \frac{(m_1u_1)^2 + (m_2u_2'\cos\phi)^2 - 2m_1u_1 \cdot m_2u_2'\cos\phi}{(m_1u_1')^2} . \quad (4)$$

(3)式から、

$$\sin^2\theta = \frac{(m_2u_2'\sin\phi)^2}{(m_1u_1')^2} . \quad (5)$$

$\cos^2\theta + \sin^2\theta = 1$ に(4)と(5)式を代入すると、

$$1 = \frac{1}{(m_1u_1')^2} \left\{ (m_1u_1)^2 + m_2^2u_2'^2\cos^2\phi + m_2^2u_2'^2\sin^2\phi - 2m_1u_1m_2u_2'\cos\phi \right\}$$

$$m_1^2u_1'^2 = m_1^2u_1^2 + m_2^2u_2'^2 - 2m_1u_1m_2u_2'\cos\phi . \quad (6)$$

(1)式から、

$$m_1u_1^2 = m_1u_1'^2 + m_2u_2'^2 . \quad (7)$$

m_1 をかけると、

$$m_1^2u_1^2 = m_1^2u_1'^2 + m_1m_2u_2'^2 , \quad (8)$$

$$m_1^2u_1'^2 = m_1^2u_1^2 - m_1m_2u_2'^2 .$$

(6)と(8)式から、

$$m_1^2u_1^2 - m_1m_2u_2'^2 = m_1^2u_1'^2 + m_2^2u_2'^2 - 2m_1u_1m_2u_2'\cos\phi$$

$$2m_1u_1m_2u_2'\cos\phi = u_1'^2(m_1 + m_2)m_2$$

$$2m_1u_1\cos\phi = u_2'(m_1 + m_2)$$

$$u_2' = \frac{2m_1u_1}{(m_1 + m_2)}\cos\phi$$

$$u_2'^2 = \frac{\cos^2\phi}{(m_1 + m_2)^2} \cdot 4m_1^2u_1^2 .$$

したがって、

$$T = \frac{1}{2}m_2u_2'^2 = \frac{\cos^2\phi}{(m_1 + m_2)^2} \cdot 4m_1m_2 \cdot \frac{1}{2}m_1u_1^2$$

$$T = \frac{4m_1m_2 \cdot E}{(m_1 + m_2)^2} \cdot \cos^2\phi .$$

(以上)

(2-6) 式の導出

$\sin^2\theta + \cos^2\theta = 1$ を用いて、

$$m_1^2u_1'^2 = m_1^2u_1^2 - 2m_1m_2u_1u_2'\cos\phi + m_2^2u_2'^2 , \quad (9)$$

$$m_1u_1^2 = m_1u_1'^2 + m_2u_2'^2 + 2E_1 . \quad (10)$$

(9)と(10)式から、 u_1' を消去する。まず(10)式を用いて、

$$\begin{aligned} m_1 u_1'^2 &= m_1 u_1^2 - m_2 u_2'^2 - 2E_1, \\ m_1^2 u_1'^2 &= m_1^2 u_1^2 - m_1 m_2 u_2'^2 - 2m_1 E_1. \end{aligned} \quad (11)$$

(9)と(11)式から、

$$\begin{aligned} m_1^2 u_1^2 - m_1 m_2 u_2'^2 - 2m_1 E_1 &= m_1^2 u_1^2 - 2m_1 m_2 u_1 u_2' \cos \phi + m_2^2 u_2'^2 \\ (m_1 m_2 + m_2^2) u_2'^2 - 2m_1 m_2 u_1 u_2' \cos \phi + 2m_1 E_1 &= 0. \end{aligned} \quad (12)$$

2次方程式の根の公式を用いて、さらに $E = \frac{1}{2} m_1 u_1^2$ を考慮して、

$$\begin{aligned} u_2' &= \frac{1}{2(m_1 m_2 + m_2^2)} \left[2m_1 m_2 u_1 \cos \phi \pm \sqrt{(2m_1 m_2 u_1 \cos \phi)^2 - 4 \cdot (m_1 m_2 + m_2^2) \cdot 2m_1 E_1} \right] \\ &= \frac{2(m_1 m_2 u_1 \cos \phi)}{2(m_1 m_2 + m_2^2)} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4(m_1 m_2 + m_2^2) \cdot 2m_1 E_1}{4m_1^2 m_2^2 u_1^2 \cos^2 \phi}} \right] \\ &= \frac{m_1 u_1 \cos \phi}{m_1 + m_2} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{(m_1 + m_2) \cdot 2E_1}{m_1 m_2 u_1^2 \cos^2 \phi}} \right] \\ &= u_1 \frac{m_1 \cos \phi}{m_1 + m_2} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{(m_1 + m_2) \cdot 4E_1}{m_2 \cdot E \cdot \cos^2 \phi}} \right]. \end{aligned} \quad (13)$$

したがって、

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} m_2 u_2'^2 \\ &= \frac{1}{2} \cdot m_2 \frac{m_1^2 \cos^2 \phi}{(m_1 + m_2)^2} u_1^2 \left[1 + 1 - \frac{(m_1 + m_2) \cdot 4E_1}{m_2 \cdot E \cdot \cos^2 \phi} + 2 \sqrt{1 - \frac{(m_1 + m_2) \cdot 4E_1}{m_2 E \cos^2 \phi}} \right] \\ &= \left(\frac{1}{2} m_1 u_1^2 \right) \frac{m_1 m_2 \cdot \cos^2 \phi}{(m_1 + m_2)^2} \left[2 - \frac{(m_1 + m_2) \cdot 4E_1}{m_2 \cdot E \cdot \cos^2 \phi} + 2 \sqrt{1 - \frac{(m_1 + m_2) \cdot 4E_1}{m_2 E \cos^2 \phi}} \right] \\ &= \frac{2m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \cdot E \cdot \cos^2 \phi \times \left[1 - \frac{(m_1 + m_2) \cdot E_1}{2m_2 \cos^2 \phi} \cdot \frac{1}{E} + \sqrt{1 - \frac{4(m_1 + m_2) \cdot E_1}{m_2 \cdot E \cdot \cos^2 \phi}} \right]. \end{aligned} \quad (\text{以上})$$

第2章 参考文献

- (1) 伊藤憲昭、放射線物性 I (森北出版株式会社、東京、1981年)。
- (2) S.Kishida, N.Kawaguchi, K.Matsuura and I.Tsurumi, Rep.Fac.Eng.Tottori Univ.**11**(1980)84.
- (3) 上原邦雄他共訳、固体の熱力学 (コロナ社、東京、1975年) 第15章、p.285 : R.A.Swalin, Thermodynamics of Solid (Jhon Wiley & Sons, Inc. New York, 1963) Chapter 15.
- (4) B.Henderson, Defects in Crystalline Solids (Edward Arnold Ltd., Great Britain, 1972) p.42.
- (5) J.L.Merz, K.Nassau and J.W.Shiever, Phys.Rev.**B8**(1973)1444.
- (6) P.J.Dean, Phys.Rev.**B178**(1969)1310.
- (7) J.J.Hopfield, D.G.Thomas and R.T.Lynch, Phys.Rev.Lett.**17**(1966)312.
- (8) S.G.Bishop, D.J.Robbins and P.J.Dean, Solid State Commun.**33**(1980)119.
- (9) D.W.Langer and H.J.Richter, Phys.Rev.**146**(1966)554.
- (10) A.Scharmm, D.Schwabe and D.Weyland, J.Luminescence **18/19**(1979)833.
- (11) A.P.Radlinski, phys.stat.sol. (b)**86**(1978)41.
- (12) P.Blanconier, J.F.Hogrel, A.M.Jean-Louis and B.Sermage, J.Appl.Phys.**52**(1981)6895.
- (13) W.Stutius, J.Crystal Growth **59**(1982)1.
- (14) P.Lilley, M.R.Czerniak and J.E.Nickolls, phys.stat.sol. (a)**85**(1984)235.
- (15) S.M. Hang, Y.Nozone and K.Igaki, Jpn.J.Appl.Phys.**22**(1983)L420.
- (16) P.J.Dean, J.Physica **116B**(1983)508.
- (17) 田口常正、応用物理 **54**(1985)28.
- (18) M.Aven and J.S.Prener, Physics and Chemistry of II-VI Compounds (North-Holland Publish Company, Amsterdam, 1967) Chapter 8, p.389.
- (19) R.N.Bhargava, R.J.Seymour, B.J.Fitzpatrick and S.P.Herko, Phys.Rev.**B20**(1979)2407.
- (20) R.E.Halsted, M.Aven and H.D.Coghil, J.Electrochem.Soc.**112**(1965)177.
- (21) G.B.Stringfellow and R.H.Bube, Phys.Rev.**171**(1968)903.
- (22) F.J.Bryant and P.S.Manning, J.Phys.Chem.Solids **35**(1974)97.
- (23) S.Iida, J.Phys.Soc.Japan **25**(1969)1140.
- (24) G.Jones and J.Woods, J.Luminescence **9**(1974)389.
- (25) M.Yamaguchi and Y.Machii, Jpn.J.Appl.Phys.**17**(1978)135.
- (26) T.Yao, Y.Makita and S.Maekawa, Appl.Phys.Lett.**35**(1979)97.
- (27) W.Lehmann, Phys.Rev.**113**(1966)449.
- (27) F.F.Morehead, J.Phys.Chem.Solids **24**(1962)37.
- (28) P.J.Dean, Inst.Phys.Conf.Ser., No.46(1978) Chapter 1, p.100.
- (30) M.Akagi and H.Kukimoto, J.Luminescence **17**(1978)237.
- (31) G.Hitier, D.Curie and R.Viscokas, J.Physique **42**(1981)479.
- (32) V.A.Brodovoi, N.Z.Deriket, B.R.Kiyak, G.P.Reka and A.I.Proskura, phys. stat.sol. (a)**37**(1976)363.
- (33) M.Godlewski, W.E.Lamb and B.C.Cavenett, Solid State Commun. **39**(1981)595.
- (34) S.Iida, J.Phys.Soc.Japan **25**(1968)177.
- (35) G.D.Watkins, Inst.Phys.Conf.Ser., No.31(1977) Chapter 1, p.95.
- (36) D.J.Dunstan, J.E.Nicholls, B.C.Cavenett, J.J.Devies and K.V.Reddy, Solid State Commun. **24**(1977)677.

- (37) M. Yamaguchi, A. Yamamoto and H. Condou, *J. Appl. Phys.* **48**(1977)5237.
- (38) K.M. Lee, Le Si Dang and G.D. Watkins, *Solid State Commun.* **35**(1980)527.
- (39) G. Jones and J. Woods, *J. Appl. Phys.* **6**(1973)1640.
- (40) J.C. Bouley, P. Blanconnier, A. Herman, Ph. Ged, P. Hence and J.P. Noblance, *J. Appl. Phys.* **46**(1975) 3549.
- (41) B.C. Cavenett, *J. Luminescence* **18/19**(1979)846.
- (42) G.D. Watkins, *Phys. Rev. Lett.* **33**(1974)223.
- (43) W. Stutius, *Appl. Phys. Lett.* **38**(1981)352.
- (44) D.J. Dunstan, J.E. Nicholls, B.C. Cavenett and J.J. Davies, *J. Phys. C.* **13**(1980)352.
- (45) J.L. Merz, H. Kukimoto, K. Nassau and J.W. Shiever, *Phys. Rev. B* **6**(1972)545.
- (46) G. Hitier, B. Canny and J.F. Rommeleure, *J. Physique* **41**(1980)981.
- (47) R.H. Bube, *Electronic Properties of Crystalline Solids* (Academic Press, New York and London, 1974) Chapter 11, p.402.
- (48) C.J. Meechan and J.A. Brinkman, *Phys. Rev.* **103**(1956)1193.
- (49) S. Kishida, K. Matsuura, H. Mori, T. Yanagawa, I. Tsurumi and C. Hamaguchi, *phys. stat. sol. (a)* **106** (1988)283.
- (50) F. Urbach, *Phys. Rev.* **92**(1953)1324.

第3章 ZnSe 単結晶の成長

3-1 序 言

物質の特性を評価するうえで最も重要なことは構造的にも化学的にも純粋な結晶を準備することである。たとえばSiやGeの性質を理解することに成功した理由はほとんど完全な単結晶を作製することができたことによる。実際、多くの厳密な測定は物質の単結晶についてのみ行うことが出来ると考えられる。

II-VI族化合物の初期の研究はほとんど粉末試料で行われた^{1,2)}。これらの研究により、この化合物の物性を理解するための基礎となる多くの結果が得られた。しかし、現在の多くの知識は単結晶を用いた研究を行うことによって得られたものである。さらに研究を推し進めるためには、化学的及び構造的に純度のよい結晶を作製することである。

II-VI族化合物の合成はSiやGeの単元素半導体に使用されているチョクラルスキー法などの方法を適用することができない。これは、化合物の合成が各々の化合物を構成する材料の物理的及び化学的性質に非常に依存するからである。したがって、この化合物の合成に適用できる結晶成長法を見つける必要がある。さらに、二元であることから単元素半導体に比較して自由度が付け加えられる。この自由度はII-VI族化合物に適用できる成長法にきわめて厳密な制限を与えてきた。たとえば、ZnSeやZnSを構成する材料は非常に蒸気圧が高いので、熔融からの結晶成長法をこの材料に適用するには、非常に大規模の装置が必要になる。また、気相法による成長においては、化学量論的組成を持つ材料の融点近くの蒸気圧が重要パラメータとなる。気相法は純度、結晶の大きさ及び結晶成長速度が低いことなどの理由から結晶成長が困難であると考えられている。

以下では、比較的簡単でかつ安価な方法である昇華法を用いてZnSe単結晶の成長を行った結果及び作製したZnSe単結晶の結晶性評価について述べる。

3-2 結晶成長

Fig. 3-1にZnSe単結晶の結晶成長に用いた水平炉の概略図を示している。本実験で使用された成長法はアンプルを移動しないで電気炉内の温度勾配を利用して結晶成長を行う方法である。通常の市販の電気炉では、温度分布の平坦な部分の長さが短いので使用できない。このため、炉心管にカンタル・アルミ線 (Kanthal-Al wire) を巻付けて電気炉の製作を行った。カンタル・アルミ線は電気炉の中心部で巻線の間隔が広く、電気炉の両端に行くにしたがって巻線の間隔が狭くなるように巻き付けられた。これにより、結晶成長に必要である平坦な温度分布を持つ電気炉を製作することができた。

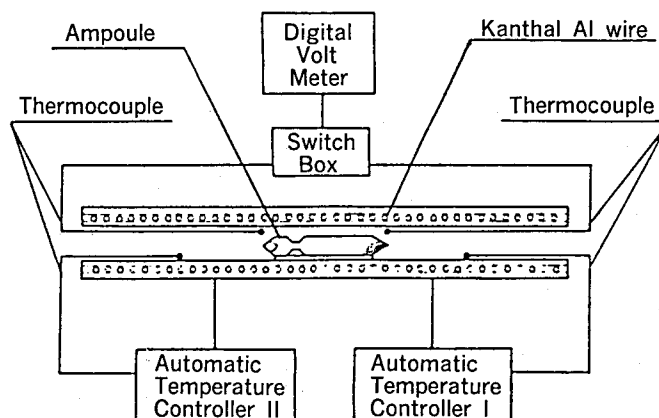


Fig. 3-1 ZnSe単結晶の成長に用いた水平な電気炉の概略図

製作した電気炉のヒーターの長さは全長60cmである。Fig. 3-1に示したように電気炉は二つのヒーターからなり、これらのヒーターは独立な二つの温度制御装置により制御され、電気炉内を結晶成長に必要な任意の温度分布に制御することができる。温度制御装置はPID (Proportional Integrated Differential) 制御方式¹⁸⁾により結晶成長に使用する温度範囲 (1000~1200°C) において、 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内の温度制御が可能である。また、各々のヒーター部分には2個ずつの白金-白金ロジウム (Pt/Pt:Rh13%) の熱電対を取り付け、各々のゾーンの温度をモニターした。

結晶成長に使用した石英アンプルの形状と使用した電気炉の温度分布をFig. 3-2に示している。外径12mmの透明石英管をガラス細工することにより、成長アンプル (長さ: 85~100mm) を作製した。結晶成長には通常の透明石英管と比較してCuの含有量の少ないCu-free仕様の石英管を使用した。これにより、作製した結晶が成長中に石英アンプルから汚染されることを防ぐことができる。購入した石英管をガラス細工した後、 $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ (1:1) の混合液で満たすことによって石英管壁に付着した不純物などを取り除いた。その後、蒸留水で洗浄し、 HF-HNO_3 (1:1) の混合液で10分間石英管内壁をエッチングし、さらに蒸留水で洗浄し乾燥させた。その後、石英管内を 10^{-6} Torrの真空にし、 1050°C で12時間ベイクングを行った。これらの処理をした後、原材料を石英管内に入れて結晶成長を行った。

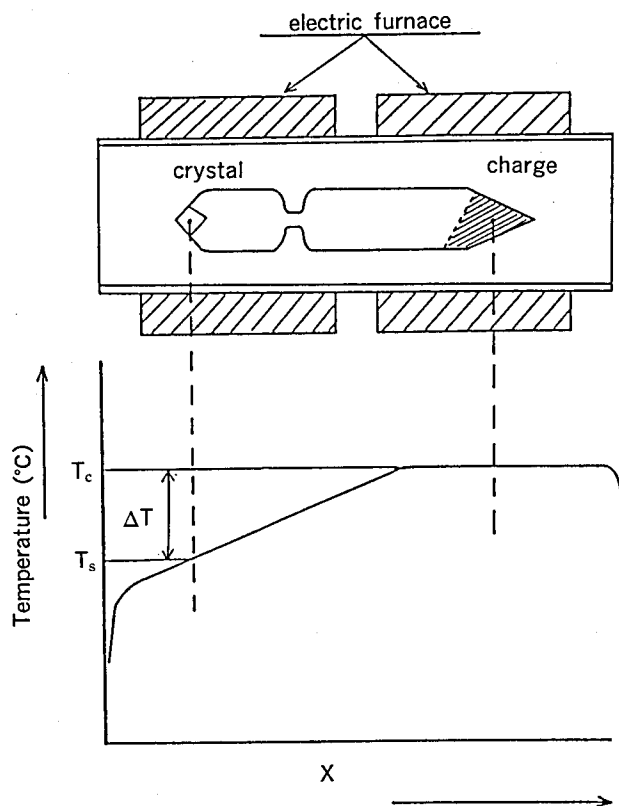


Fig. 3-2 ZnSe単結晶の成長に用いた水平な電気炉と温度分布

使用した原材料として、Semi-Element社製の5N(99.999%)のZnSeを用いた。Table 3-1にこの原材料に含まれている不純物の種類と濃度を示している。この原材料を一方が開いた石英管内に入れて 10^{-6} Torrの真空にした後、 300°C の温度で12時間、熱処理を行った。この処理を行った原材料を焼結体と呼ぶことにするが、この処理は通常購入時の原材料にはその表面に吸着した不純物や化学量論組成からずれた過剰なZnやSeが含まれているので、これらを取り除くために行われた。ZnSeの結晶成長は清浄化した石英管と前処理をした原材料を用いて行われた。

Table 3-1 原材料のZnSeに含まれる不純物の種類と濃度

impurity	concentration
Al	2 ppm
Ca	1 ppm
Cu	10 ppm
Fe	8 ppm
Mn	4 ppm
Ni	10 ppm
Si	10 ppm

まず、室温で成長用アンブル（ただし、一方は開いている石英管）にZnSe焼結体を入れた。このアンブル内を 10^{-6} Torrの真空中に排気した後、高純度Arガスをアンブル内に1 Torr封入し、封じきって成長用のアンブルを作製した。成長用アンブルはFig. 3-2に示した水平な電気炉内にセットされている。結晶成長時、焼結体の温度 (T_c) と結晶成長部の温度 (T_s) 及び過冷却温度 ($\Delta T = T_c - T_s$) を変化させた。結晶成長部の温度 (T_s) が焼結体の温度 (T_c) よりも過冷却温度 ΔT だけ低いことにより、焼結体から蒸発したZnSeの蒸気が結晶成長部へ輸送されることによってZnSe単結晶の結晶成長が行われる。

結晶成長過程をFig. 3-3に示している。図の縦軸は過冷却温度 $\Delta T (= T_c - T_s)$ を表し、横軸は時間を表している。結晶成長は大きく三つの過程に分けられる。

- (1) 逆輸送過程 (reverse transport process)
- (2) 核生成過程 (nucleation process)
- (3) 成長過程 (growth process)

逆輸送過程では、 $\Delta T = T_c - T_s < 0$ であるから、成長部の温度は焼結体の温度よりも 100°C 程度高く設定されている。 T_s は 1140°C であり、 T_c は 1040°C である。これらの温度で12時間程度保持される。この過程は焼結体を成長アンブルに入れる時などに結晶成長部に付着したZnSeの微粒子を蒸発させ、焼結体側に移動させるために行われる。これによって成長部の微粒子は完全に取り除かれる。成長部に付着したZnSe微粒子は結晶成長中に種結晶の役割を果たす。このため、多結晶が生成され、大きな単結晶を作製することができない。

核生成過程では、逆輸送過程終了後、焼結体部の温度を上昇させて過冷却温度 ΔT を 3°C 程度に設定する。この過程は結晶成長部に単一の核を生成するために行う過程である。単一の核生成が行われたことは、電気炉の結晶成長部側から成長アンブルを見て確認する。この時、成長アンブルに数個の核形成が行われている場合は、電気炉の温度は再び逆輸送過程の温度分布に設定され、アンブルの結晶成長部に生成された数個の核を再蒸発させる。再蒸発させた後、再び核生成過程の温度分布に電気炉の温度を設定し、アンブルの結晶成長部に単一の核生成を試みる。2~3回の試みにより単一の核生成を行うことができる。Fig. 3-2に示したように、中央部を細くしたアンブルを使用することにより単一の核生成は可能となった。単一の核が生成されたことを確認した後、 $\Delta T = 3^\circ\text{C}$ で10時間電気炉の温度を維持する。

成長過程は単一の核から単結晶を育成するために行われる過程である。この過程の典型的な焼結体部の温度 T_c は 1150°C に、過冷却温度 ΔT は $12\sim 13^\circ\text{C}$ に設定され、7~17日間程度維持される。この過程で過冷却温度 ΔT を大きくすることにより、結晶成長速度をあげることができる。ZnSe単結晶成長が終了すると、 $100^\circ\text{C}/\text{時間}$ の速度で温度制御しながら室温付近まで温度を下げた。

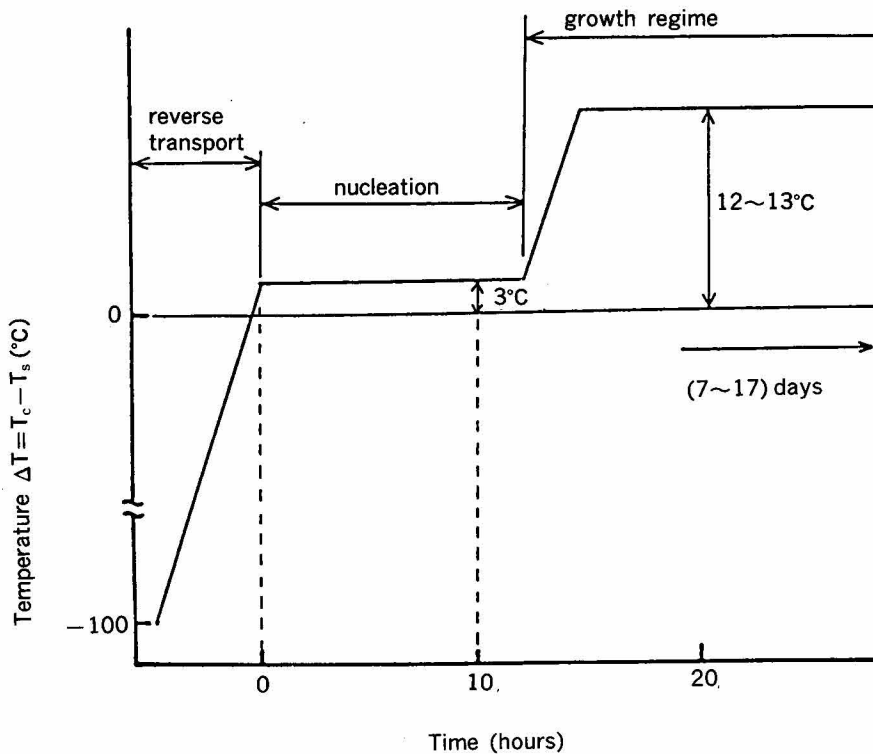


Fig. 3-3 ZnSe単結晶の結晶成長過程

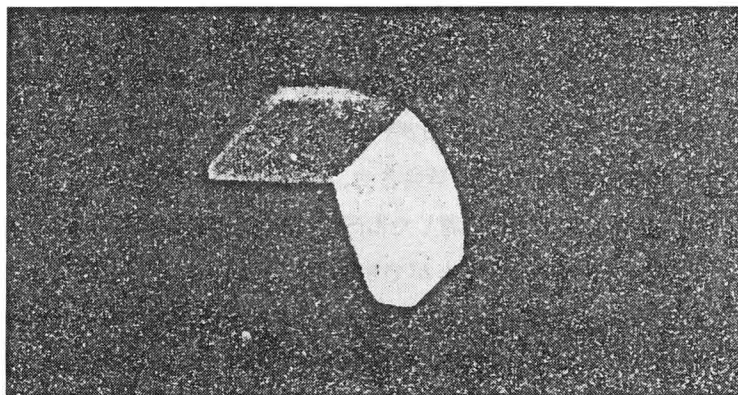


Fig. 3-4 昇華法により成長したZnSe単結晶の写真

(110) 成長面を持つ $7 \times 7 \times 7 \text{ mm}^3$ の大きさの単結晶でこの時の成長条件は以下の通りである。
 焼結体温度：1150°C、過冷却温度：12°C、Arガス圧：1 Torr。

Fig. 3-4 に結晶成長したZnSe単結晶の写真を示している。このZnSe単結晶の大きさは $7 \times 7 \times 7 \text{ mm}^3$ であるが、結晶成長条件を最適化することによって $9 \times 9 \times 9 \text{ mm}^3$ の大きさの単結晶を作製することもできた³⁾。この時の結晶成長条件をTable 3-2 に示している。この単結晶の大きさは、使用した成長アンプルの内径により決っている。したがって、内径の大きな結晶成長アンプルを使用することによりさらに大きなZnSe単結晶を作製することができると考えられる。作製した単結晶は自然面を持っており、試料の色は淡黄色あるいは黄緑色であった。作製した単結晶の自然面は結晶成長面であり、(110) 面であった。これらの成長面の面指数や作製した試料が単結晶であることをX線背面ラウエ法により確認した。

Table 3-2 ZnSe単結晶の典型的な結晶成長条件

T_c	1150°C
$\Delta T = T_c - T_s$	12°C
Ar gas pressure	1 Torr
growth speed	15 mm/day
size	9 × 9 × 9 mm ³

結晶成長の実験は10回以上行われ、その結果、中央部を細くしたアンプルを使用した場合の結晶成長速度は、 $\sim 1 \times 10^{-8}$ mole/cm²・secであった。一方、このアンプルで使用した時の同じ結晶成長条件で中央部を細くしていないアンプルを使用した場合の成長速度は、 $\sim 2 \times 10^{-8}$ mole/cm²・secであった。さらに、結晶成長過程が終了した後のアンプルには成長しないで残ったZnSeの焼結体や成長アンプルの内壁には0.3mm程度の直径を持つ2～3個の小さなZnSeの粒子が付着していた。これらの結果は、結晶成長速度が成長に用いた焼結体の化学量論組成からのずれによって制限されていることを示している。このことは、Hartmann⁴⁾やParadopoulos⁵⁾らによって報告されたように化学量論比の制御が結晶成長過程において重要であるという提案と一致している。また、Faktorは気相法に関する安定成長の理論^{6,7)}により成長アンプル内にArガスを導入することにより結晶の安定成長する領域が広がることを述べている。我々の研究において(110)面を持つ9 × 9 × 9 mm³のZnSe単結晶が作製されたけれども、ZnSeの単結晶成長に及ぼすArガス圧の効果は必ずしも明確ではない。この理由は、結晶成長中の成長アンプル内の圧力が封入したArガス圧と焼結体の化学量論比からのずれによる構成原子の蒸気圧に関係しているためであると考えられる。

3-3 結晶性の評価

3-3-1 発光及び光吸収スペクトル測定方法

ここでは、発光と光吸収スペクトル測定に用いた試料の処理方法、クライオスタット、低温測定と温度制御、発光と光吸収スペクトル測定システムなどについて述べる。

[試料の処理方法]

昇華法で作製した試料を典型的な大きさが $5 \times 3 \times 0.5$ mm³になるようにスライスした後、0.03 μ mの粒径のアルミナを用いて試料表面を研磨し、鏡面仕上げを行った。その後、以下の処理をした後、試料の光吸収及び発光スペクトルを測定した。

- (1) 蒸留水で5分間超音波洗浄
- (2) 90°Cの10規定のNaOH溶液で2分間表面エッチング（ただし、光吸収スペクトル測定の場合はこの過程を省くことがある。）
- (3) 蒸留水で5分間超音波洗浄
- (4) アセトンで5分間洗浄

ZnSeのエッチング溶液にはNaOH溶液を用いた。一般に吸収端近傍の発光帯の発光強度がエッチング溶液の濃度やエッチング時間に依存しているため、エッチング溶液の濃度や時間を固定し、発光スペクトルの結果が試料の表面処理方法に依存しないように注意した。反面、試料の光吸収スペクトルにおいて、エッチングの影響は生じなかったため、特に熱処理後の試料表面に付着物などが無いときにはこの過程を省略した。

[クライオスタット]

試料の冷却には黄銅製の金属クライオスタットを使用した。冷媒に液体窒素を使用することにより、77Kでの光吸収及び発光スペクトルを測定することができる。また、15Kから300Kの温度範囲の光吸収や発光スペクトル測定には、クライオミニ冷凍機を装備したクライオスタットを使用した。いずれのクライオスタットも同じ構造をしている。Fig. 3-5に実験に使用したクライオスタットの概略図を示している。

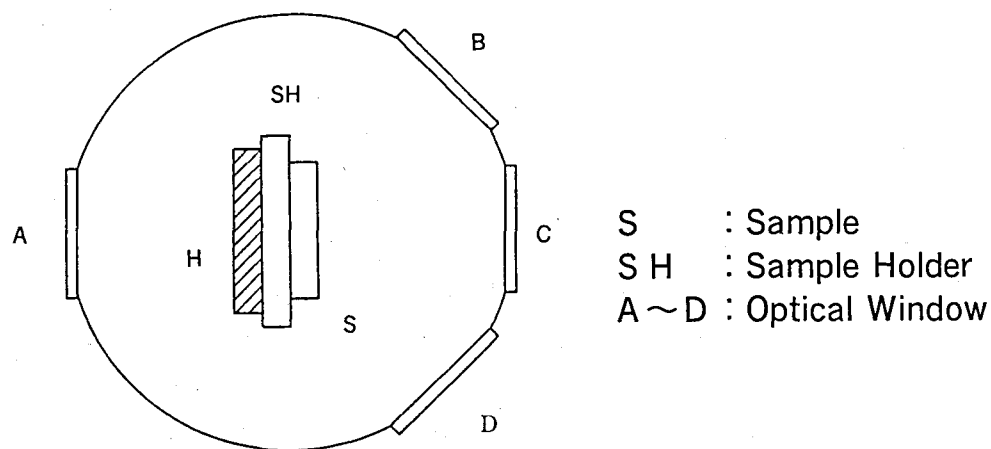


Fig. 3-5 実験に使用したクライオスタットの概略図

[低温測定と温度制御]

77Kでの発光と光吸収スペクトル測定には、黄銅製の金属クライオスタットを使用し、温度のモニターには銅-コンスタンタン熱電対を使用した。また、15Kの測定には、クライオミニ冷凍機を装備した金属クライオスタットを使用し、試料の温度モニターには金・鉄-クロメル熱電対を使用した。いずれの金属クライオスタットにもヒータが取り付けられており、試料の温度を上げることができる。これらのクライオスタットに取り付けられた熱電対の出力はA/D変換器でデジタル信号に変換された後、パーソナル・コンピュータに取り込まれる。さらに、パーソナル・コンピュータの出力はD/A変換器でアナログ信号に変換され、ヒータの供給電源に接続されている。このシステムにより、試料の温度は、パーソナル・コンピュータのプログラムによりPID制御方式で温度制御された。これにより、15Kから300Kの温度範囲に試料の温度を設定することができる。

[発光スペクトル測定システム]

発光スペクトルの測定システムをFig. 3-6に示している。励起用の光源として超高圧水銀灯を用い、励起光はUVD-33Sフィルターと硫酸銅溶液フィルターを通した後、試料に照射された。UVD-33Sフィルターは超高圧水銀灯の光からZnSeのエネルギーギャップ以上のエネルギーの光だけを取り出すために使用されたが、このフィルターは近赤外領域の光も透過する。このため、近赤外領域の発光スペクトルの測定には励起光の影響が無視できない。硫酸銅溶液フィルターは近赤外領域の光をカットするために使用された。試料からの発光は分光器を通して分光された後、光電子増倍管の光電面に入射される。この光は光電子増倍管により電気信号に変換された後、ロックインアンプで増幅され、レコーダで記録された。使用した分光器、励起光源及び光電子増倍管は測定する発光スペクトルの波長領域により異なる。Table 3-3に測定波長領域と測定装置を示している。4.2Kの発光スペクトルの測定には液体ヘリウム用のガラスクライオスタットを用い、励起光源として Kr^{+} レーザ（クリプトンイオン・ $KrIII$ ）を使用した。本論文では特に断わらない限り、試料の励起には超高圧水銀灯が用いられた。

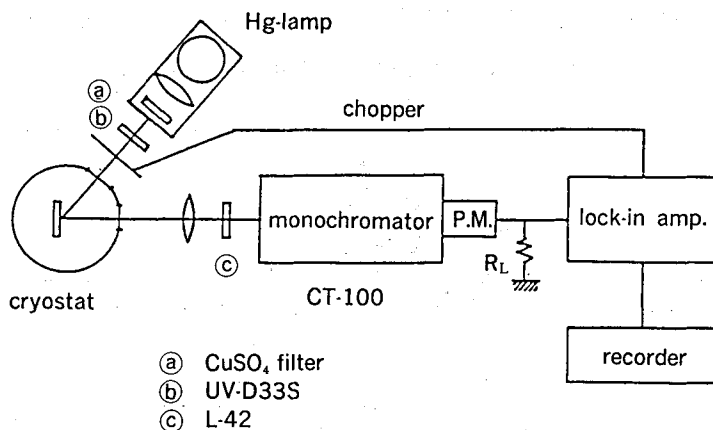


Fig. 3-6 発光スペクトルの測定システム

Table 3-3 発光スペクトル測定に使用した装置

励起光源	分光器					測定波長範囲 (nm)	光電子増倍管
	励起波長 (nm)	出力 (mW)	機種	ブレース波長 (nm)	逆分散 (nm/mm)		
超高圧水銀灯	365.0	数10	CT-100	500	0.8	400-700	R592
			MC-30NW	1600	5.4	700-1200	7102
Ar レーザ	458.8	70	MC-30NW	1600	5.4	700-1200	7102
Kr レーザ	413.3	700	SPEX1402	500	0.49	400-700	R592

発光スペクトルの発光強度が弱いので、光電子増倍管の出力電圧は微小である。そのため交流微小信号増幅器であるロックインアンプが使用された⁸⁾。試料に照射する励起光はメカニカルチョッパーでオン・オフ信号にする。これにより、試料からの発光は交流信号になる。このメカニカルチョッパーの周波数は8あるいは18Hzである。

通常、測定された発光スペクトルの発光強度 $I(E)$ は、

$$I(E) = I_s(E) \cdot S(E) \cdot D(E) \cdot R(E) \quad (3-1)$$

で表される。ただし、 $I_s(E)$ は試料からの発光強度、 $S(E)$ は分光器の分光感度、 $D(E)$ は検出器の分光感度及び $R(E)$ は励起光の光強度を表している。これらの分光感度係数はエネルギー（波長）の関数である。したがって、真の試料の発光スペクトル $I_s(E)$ は、

$$I_s(E) = \frac{I(E)}{S(E) \cdot D(E) \cdot R(E)} \quad (3-2)$$

である。ただし、発光スペクトル測定では励起光の波長が一定であるので、 $R(E)$ は一定である。励起スペクトルの測定では、 $R(E)$ はエネルギーに依存する。本論文で示した発光スペクトルは前もって測定されたこれらの分光感度係数で補正された結果を示している。

[光吸収スペクトル測定システム]

光吸収測定システムをFig. 3-7に示している。UV-200S分光光度計（島津製）はダブルビーム方式の光吸収測定装置である。この装置では光源としてタングステンランプを使用している。光源からの光は回折格子で分光された後、試料と参照信号に分けられ、試料に照射される。試料を透過した光と参照信号の光は交互に検出器に入射される。これらの信号は透過率あるいは対数回路を通じた光学密度（オプティカル・デンシティ）で出力された後、X-Yレコーダに記録され、同時にA/D変換器を通してパーソナル・コンピュータに取り込まれ、データ処理が行われる。この

測定システムでは200nmから900nmの波長範囲で光吸収スペクトルを測定することができる。さらに長波長の2000nmまでの光吸収スペクトルの測定にはMPS-50L型分光光度計（島津製）を使用した。

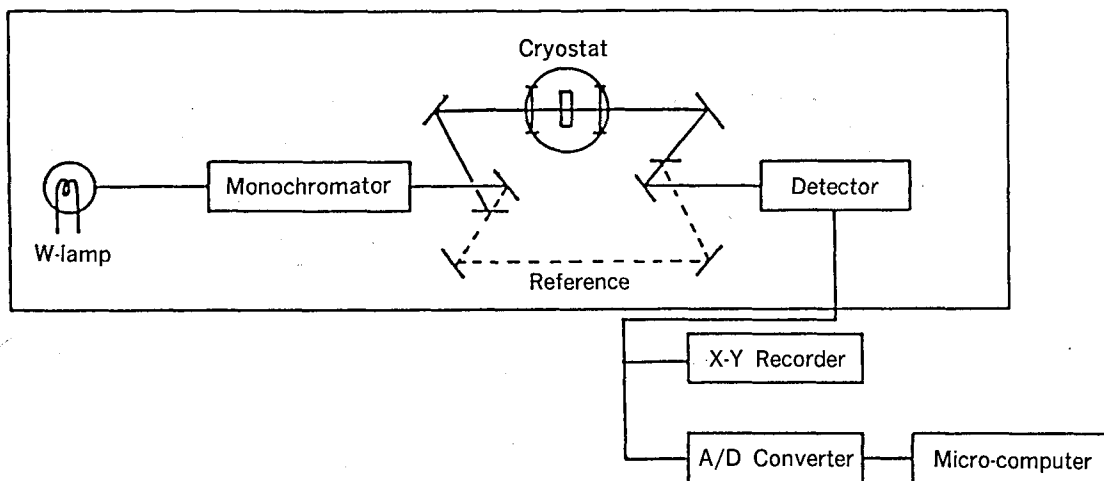


Fig. 3-7 光吸収スペクトルの測定システム

3-3-2 結果と検討

Fig. 3-8に未処理の試料の4.2Kにおける発光スペクトルを示している。また、Table 3-4には4.2Kの発光スペクトルにおいて観測された発光帯のピークエネルギーと同定した結果を示している。ZnSeの吸収端近傍の発光帯の同定には発光帯のピークエネルギーが使用された。つまり、このエネルギー領域に観測される発光帯の半値幅は狭いので、発光帯のピークエネルギーから発光帯を区別することができる。高エネルギー側から、 E_x 、 $I_{2d}^{In,Al}$ 、 I_{20}^{Al} 、 I_3^Cl 、 I_3^{In} のエネルギーにショルダーやピークが観測された⁹⁾。さらに、低いエネルギー領域には I_1^{deep} 及びそのフォノン・レプリカが観測された。このフォノン・レプリカは4 LO（縦波光学的振動）まで観測された。また2.7568、2.7459と2.7250eVに観測されたピークは起源が不明である。これらのエネルギー位置にあるZnSeの発光帯は我々の報告が最初である。

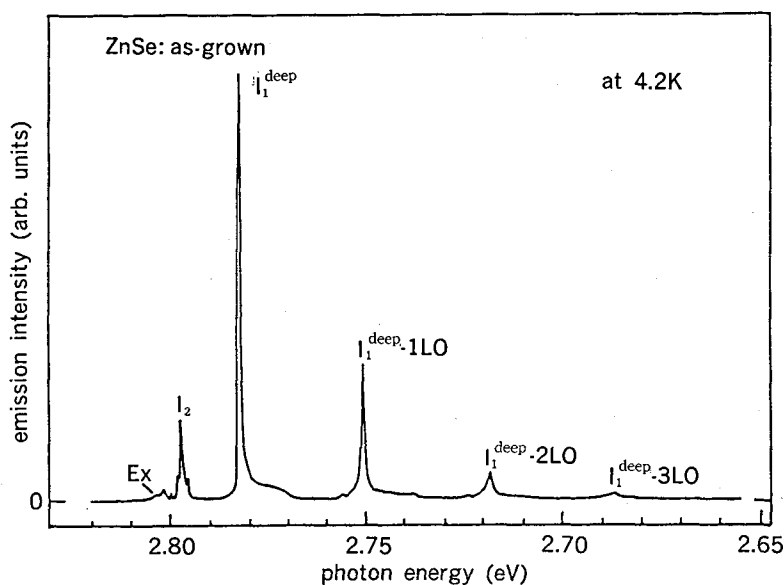


Fig. 3-8 4.2Kにおける未処理のZnSeの励起子に関係した吸収端近傍の発光スペクトル

Table 3-4 未処理の試料で観測された吸収端近傍の発光帯
4.2Kにおける測定結果を示している。

peak energy(eV)	assignment	peak energy(eV)	assignment
2.8017	E_x	2.7568	?
—	$I_{2d}^{In,Al}$	2.7515	$I_1^{deep} + 1 LO$
2.7977	I_{20}^{Al}, I_{20}^{Cl}	2.7459	?
2.7972	I_{20}^{In}	2.7250	?
2.7960	I_3^{Cl}	2.7219	$I_1^{deep} + 2 LO$
2.7941	I_3^{In}	2.688	$I_1^{deep} + 3 LO$
2.7831	I_1^{deep}	2.656	$I_1^{deep} + 4 LO$

Fig. 3-9 に同じ試料について2.7~2.4eV付近のエネルギー領域の発光スペクトルを示している。2.601eVに Y_0 発光帯が、2.5eV付近には微細構造をもつ S_0 発光帯が観測された。 Y_0 発光帯はHとSe空孔の複合中心あるいは小さな転位ループに非弾性衝突した自由励起子による発光¹⁰⁻¹³⁾、 S_0 発光帯はZn位置に置換したAg不純物によるアクセプターとドナーの再結合発光¹⁰⁻¹⁴⁾であると報告されている。

4.2Kの発光スペクトルでは、以下のことが分かった。

- (1) I_2 発光帯に微細構造が観測された。この微細構造は起源の異なるドナー不純物による発光帯の重なりにより生じる。
- (2) イオン化したドナーに束縛された励起子発光 I_3 や中性ドナーの励起状態に束縛された励起子発光 I_2^* が観測された。
- (3) 深い中性アクセプターに束縛された励起子発光帯 I_1^{deep} の半値幅は非常に狭かった。
- (4) 起源が不明な2.7568、2.7459と2.7250eVにピークを持つ発光帯が観測された。

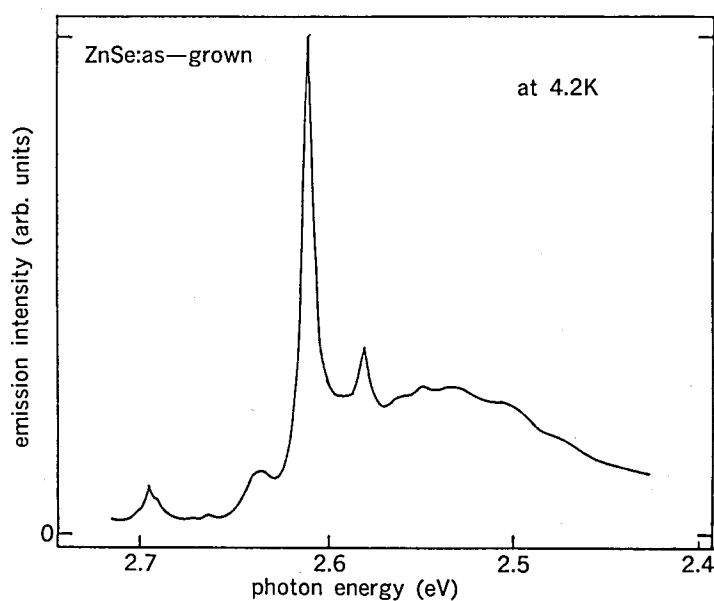


Fig. 3-9 4.2Kにおける未処理のZnSeの2.7~2.4eVの発光スペクトル

図には示していないが、同じ試料の4.2と15Kの発光スペクトルを比較することにより、以下のことがわかった。

- (1) 励起子発光帯の発光強度は深い発光中心が関係した幅広い発光帯の発光強度よりも強い。これらの発光帯の発光強度比すなわち励起子発光帯に対する幅広い発光帯の強度比は小さくなるほど不純物の少ない高品質の結晶であることが知られている。一般に、MBEやMOCVDなどの成長法により作製した試料では、この強度比は0.1から0.01の値を持っている。昇華法により作製した試料では0.1から0.02の値であるので、作製した試料が比較的不純物の少ない高品質の結晶であることがわかった。
- (2) 深い中性アクセプターに束縛された励起子発光 I_1^{deep} の半値幅は4.2Kにおいて約0.5meVであった。一般に、励起子発光の強度及び半値幅は試料の結晶性や不純物濃度を反映している。4.2Kにおける I_1^{deep} 発光の半値幅は、Blanconnierら¹⁵⁾によればバルク結晶で1.2meV、初期のMOCVD法により作製した薄膜結晶で4 meVの値を持っていた。この試料の半値幅はDean¹⁶⁾がMOCVD法により作製した高品質なZnSe結晶薄膜で観測された I_1^{deep} の半値幅とほぼ同じ値である。このことは、作製した試料は比較的結晶性がよく不純物が少ない結晶であることを示していると考えられる。
- (3) 浅いDAペア発光は観測されなかった。このことは、試料に含まれている不純物が比較的少ないことを示している。
- (4) 試料の発光スペクトルにおいて Y_0 や S_0 発光帯が観測された。MBEやMOCVD法の低温成長技術や原材料の純度がよくなるにつれて Y_0 や S_0 発光帯は観測されるようになった。このことは、これらの発光帯が試料の純度や品質がよくならなければ生じないことを示していると考えられる。したがって、測定した試料は Y_0 や S_0 発光帯が生じているので比較的品質がよく不純物も少ないことを表している。

未処理の試料の300Kにおける光吸収スペクトルを測定した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 昇華法により作製した試料のエネルギーギャップは通常不純物をドーピングしていないZnSeの結果¹⁷⁾とほぼ一致した。試料に不純物をドーピングした場合、試料のエネルギーギャップは低エネルギー側にシフトすることが知られている。したがって、作製した結晶に含まれている不純物は非常に少ないと考えられる。
- (2) 試料の光吸収スペクトルにおいてバンド間遷移による光吸収以外に顕著な光吸収帯が存在しなかった。試料のエネルギーギャップより低いエネルギー領域には真性格子欠陥や不純物による準位に関係した光吸収帯を生じるが、これらの欠陥による光吸収帯が存在しないことは光吸収測定の検出感度の範囲において結晶中に格子欠陥が存在していないことを示している。

以上の結果から、昇華法により作製した試料は不純物や真性格子欠陥が少ないことがわかった。このことは、作製した試料を真性格子欠陥の光物性の研究に使用することができることを示している。

3-4 結 言

中央部を細くしたアンブルを用いた昇華法により、ZnSeの単結晶を作製した。これらの結晶について発光スペクトルと光吸収スペクトルを測定し、作製した結晶の評価を行った。これらの結果から以下のことが明らかになった。

昇華法によるZnSe単結晶の作製については、

- (1) 大きなZnSe単結晶の作製に最も重要なことは、最初の核生成期において注意深く単一の核を生成させることである。これを容易に実現するためには、中央部を細くしたアンブル (Fig. 3-2を参照) を結晶成長に使用する必要がある。
- (2) このアンブルを用いた場合の結晶成長速度は、中央部を細くしていないアンブルを使用した場合と比較して半分くらい小さくなった。

(3) この方法により得られた単結晶は最大で $9 \times 9 \times 9 \text{ mm}^3$ であり、3つの結晶成長面 (110) を持っていた。

作製した結晶の評価については、

- (1) 4.2Kと15Kの発光スペクトルにおいて、励起子発光の発光強度に対する幅広い発光帯の強度比が小さいこと、 I_1^{deep} の半値幅が非常に狭いこと、 Y_0 や S_0 発光帯が生じていること及び浅いDAペア発光が観測されなかったことから、作製したZnSe単結晶は比較的結晶性のよい不純物が少ない結晶であると考えられる。
- (2) 300Kの光吸収スペクトルにおいて、光吸収係数が増加するエネルギーがZnSeのエネルギーギャップとほぼ一致していること及び吸収端以下のエネルギーにおいて顕著な光吸収帯が観測されなかったことから、この結晶は光学的に透明であり、光吸収の検出感度の範囲で不純物や真性格子欠陥が含まれていないと考えられる。

以上のことから、昇華法により作製したZnSe単結晶は真性格子欠陥の光物性の研究に十分たえるものである。

第3章 参考文献

- (1) F.F. Morehead, *J. Phys. Chem. Solids* **24**(1962)37.
- (2) M. Aven and J.S. Prener, *Physics and Chemistry of II-VI Compounds* (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1967) Chapter 2, p.98.
- (3) F. Takeda, A. Masuda, S. Kishida, K. Matsuura and I. Tsurumi, *Rep. Fac. Eng. Tottori Univ.* **13**(1982) 56.
- (4) H. Hartmann, *J. Crystal Growth* **42**(1977)144.
- (5) A.C. Papadopoulos, A.M. Jean-Louis and J. Charil, *J. Crystal Growth* **44**(1978)587.
- (6) M.M. Faktor, R. Heckingbottom and I. Garret, *J. Chem. Soc. (A)* (1970)2657.
- (7) M.M. Faktor, R. Heckingbottom and I. Garret, *J. Chem. Soc. (A)* (1971)1.
- (8) 岸田悟、松浦興一、柳川剛憲、原賢治、鶴見一郎、鳥取大学工学部報告 **17**(1986)47.
- (9) J.L. Merz, H. Kukimoto, K. Nassau and J.W. Shiever, *Phys. Rev. B* **6**(1972)545.
- (10) P. Blanconnier, J.F. Hogrel, A.M. Jean-Louis and B. Sermage, *J. Appl. Phys.* **53**(1981)6895.
- (11) W. Stutius, *J. Crystal Growth* **59**(1982)1.
- (12) P. Lilley, H.R. Czerniak and J.E. Nicholls, *phys. stat. sol. (a)* **85**(1984) 235.
- (13) S.M. Hang, Y. Nozue and K. Igaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**(1983)L420.
- (14) P.J. Dean, A.D. Pitt, P.J. Wright, M.L. Young and B. Cockayne, *J. Physica* **116B**(1985)508.
- (15) P. Blanconnier, M. Cercllet, P. Henoc and A.M. Jean-Louis, *Thin Solid Films* **55**(1978)375.
- (16) P.J. Dean, D.C. Herbert, C.J. Werkhoven, B.J. Fitzpatrick and N. Bhargava, *Phys. Rev. B* **32**(1981)4888.
- (17) R.H. Bube, *Phys. Rev.* **98**(1955)431.
- (18) 電気学会編、電気工学ハンドブック (電気学会、東京、1978年) pp.396.

第4章 中性子線照射したZnSeの格子欠陥

4-1 序 言

ZnSeに高エネルギー粒子を照射して格子欠陥を結晶中に導入する試みは古くから行われてきた。しかし、用いられてきた高エネルギー粒子は中性子線ではなく電子線であった¹⁻³⁾。DetweilerとKulp^{1,2)}は640nm発光帯がZn空孔あるいはZn格子間原子に関係した発光帯であり、546と610nm発光帯がSe空孔あるいはSe格子間原子に関係した発光帯であることを報告した。BryantとManning³⁾は830と970nm発光帯がSe空孔に関係していること及びこれらの発光帯が135Kで焼鈍回復することを報告した。1.5MeVの電子線を照射したZnSeにおいてはV⁻中心すなわちZn空孔に正孔が1個捕獲された欠陥中心(格子欠陥)が導入されることが報告されている⁴⁻⁹⁾。これらの報告はZnSe結晶中に孤立したZn空孔が存在していること及び室温でも孤立したZn空孔が安定に存在することを明らかにした点で重要であると考えられる。このようにZnSeのSe空孔に関する報告はZn空孔よりも少なく、しかもSe空孔の光学的性質には不明な点が多い。

ZnSeの中性子線照射効果に関する報告はほとんどない。しかし、同じII-VI族化合物半導体として知られているZnSでは、中性子線照射することにより結晶中に陰イオン空孔が導入される。この陰イオン空孔と関係した光吸収帯^{10,11)}やESR信号¹²⁻¹⁵⁾そして発光帯^{12,16)}については、種々の報告がある。これらの陰イオン空孔は中性子線照射ばかりではなく、電子線照射やZn処理することによっても生成されている^{10,12,14,16,18-21)}。さらに、ZnSの中性子線照射では他の欠陥生成法よりも高濃度の陰イオン空孔が生成されることや中性子線照射により生成された陰イオン空孔の焼鈍回復温度が電子線照射により生成された陰イオン空孔の場合よりも高いことが報告されている。したがって、ZnSeにおいても中性子線照射することにより、高濃度の陰イオン空孔(Se空孔)が生成されることや生成されたSe空孔が室温でも安定に存在することが期待される。

本章では中性子線照射によりZnSe結晶中に真性格子欠陥を導入し、生成された格子欠陥の光物性の研究を行った結果について述べる。ZnSeの中性子線照射の研究は本研究が初めてである。しかしながら、同じII-VI族化合物で幅広いエネルギーギャップを持つZnSの中性子線照射効果の結果から類推すると、ZnSeの中性子線照射では結晶中に真性格子欠陥である陰イオン空孔、すなわち、Se空孔が導入されることが期待される。本章では、第2節で中性子線照射試料の作製やフォトセンシティブ光吸収スペクトルの測定方法について述べる。第3節では中性子線照射により生じた光吸収帯及びフォトセンシティブ光吸収帯の光照射効果や温度依存性の結果について述べる。さらに中性子線照射により生成された格子欠陥の種類とその光学的性質について検討した。そして、第5節でこの章の結言を記述した。

4-2 実験方法

4-2-1 中性子線照射試料の作製

第3章で述べたように、昇華法により作製したZnSe単結晶は塊状をしている。これをダイヤモンドカッターでスライスした。試料の典型的な大きさは $3 \times 5 \times 0.5 \text{mm}^3$ である。この試料を粒径 $0.03 \mu\text{m}$ のアルミナを用いて機械的に研磨した。これらの試料を未処理の試料と呼ぶ。中性子線照射効果を調べるためには、未処理の試料の光吸収スペクトル及び発光スペクトルを測定しておく必要がある。また、種々の履歴を持つ試料の中性子線照射効果を調べるために、中性子線照射前の試料をZn処理あるいはSe処理した。これらの処理については、第5章と第6章で詳細に述べるのでここでは省略する。

ZnSeの中性子線照射は京都大学原子炉実験所の水圧輸送管(Hydroraulic)と圧気輸送管(PN)を用いて行われた。第2章で述べたように、ZnSeの中性子線照射による欠陥生成は高速中性子の線量のみを考えればよい。水圧輸送管を用いた中性子線の線量は $1.4 \times 10^{18} \text{fast neutrons/cm}^2$ で、圧気輸送管の場合は $1.0 \times 10^{16} \text{fast neutrons/cm}^2$ であった。中性子線照射した試料で観測されるフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の線量依存性の実験に圧気輸送管を使用した。

これ以外はすべての中性子線照射の実験に水圧輸送管を使用した。

照射する試料は一方の開いた石英管に入れて、管内を 10^{-3} Torrの真空中に排気した後、ガスバーナで封じきった。これは、中性子線照射中に試料が酸化や汚染しないために行われたものである。さらに、試料の入った石英アンプルをアルミニウムの水圧輸送管照射用カプセルの中に蒸留水とともに入れた後、中性子線照射を行った。本実験では残念ながら照射中の試料の温度は実測できなかったが、照射中の試料の温度が 300°C 程度になっていると考えられる。

中性子線照射は、弾性衝突による欠陥生成以外に原子励起による非弾性衝突も生じる。この非弾性衝突は原子核反応を生じさせ、ZnSe中に不純物を生成する。これらの反応の中で中性子線照射した後、測定までの時間経過に対して重要と考えられる不純物の種類と濃度をTable 2-1に示した。典型的な大きさの試料に含まれる不純物の濃度は中性子線照射線量などから計算した。中性子線照射した試料の発光スペクトルや光吸収スペクトルの測定では、主な不純物であるCuやAsが存在する結果は得られなかった。したがって、本論文で使用した測定法においては、これらの不純物を無視することができる程度の濃度であると考えられる。

4-2-2 フォトセンシティブ光吸収スペクトル測定

光吸収スペクトルの測定には、Fig. 3-7に示した光吸収スペクトル測定システムを用いたが、ここでは、フォトセンシティブ光吸収スペクトルの測定方法について述べる。

試料に照射する励起光の光源には、500Wのキセノンランプを使用した。青色光照射の実験では、V-42フィルターと CuSO_4 溶液フィルターを通した光を試料に照射し、赤色光照射の場合には、VR-69フィルターと CuSO_4 溶液フィルターを通した光を試料に照射した。また、フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の励起スペクトルの測定では、種々の単色光を照射するが、この場合には、上述のフィルターの代わりに干渉フィルターを用いた。

試料を金属クライオスタットに取り付け冷却した後、光吸収スペクトルを測定した。この時の試料の光吸収係数を $\alpha_0(E)$ とする。試料に励起光を照射した後、光吸収スペクトルを測定し、この時の光吸収係数を $\alpha_e(E)$ とする。さらに、試料に光退色用の光を照射して、光吸収スペクトルを測定した。この時の光吸収係数を $\alpha_b(E)$ とする。フォトセンシティブ光吸収係数は、 $(\alpha_e(E) - \alpha_0(E))$ あるいは $(\alpha_e(E) - \alpha_b(E))$ によって表される。 $\alpha_0(E)$ と $\alpha_b(E)$ の値は、中性子線照射した試料の光吸収スペクトルでは異なるが、Zn処理した試料の場合は同じであった。

フォトセンシティブ光吸収スペクトルは、試料に励起光と退色光を照射した後の光吸収スペクトルの差を表している。最初に、試料に種々の単色光を照射して光吸収スペクトルを測定した。その後、光退色のための種々の波長の光を照射して測定する。それらの光吸収スペクトルの差をとることにより、フォトセンシティブ光吸収スペクトルが得られる。通常的光吸収スペクトルには試料からの反射光、迷光などによるバックグラウンドが含まれているが、フォトセンシティブ光吸収スペクトルでは光吸収スペクトルの差をとるのでバックグラウンドが取り除かれる。このため、より感度よくかつ厳密に試料の光吸収係数を測定することができる。

4-3 実験結果と検討

4-3-1 光吸収スペクトル

Fig. 4-1に未処理と中性子線照射した試料の83Kでの光吸収スペクトルを示している。未処理の試料では、エネルギーギャップから1.0eV付近まで顕著な光吸収帯は観測されなかった。この試料を中性子線照射すると、エネルギーギャップ付近の光吸収係数が増加し、2.5eV付近のショルダーと2.0eV付近にピークを持つ光吸収帯が観測された。2.0eV付近にピークを持つ光吸収帯(以後、この光吸収帯を2.0eV光吸収帯と呼ぶ)は83Kで0.54eVの半値幅を持っている。

そのため、これらの中性子線照射効果が試料の履歴に依存するかどうかを調べた。未処理、Zn処理及びSe処理した試料を中性子線照射した後、83Kで光吸収スペクトルを測定した。これらの結果から、試料の履歴に関係なく中性子線

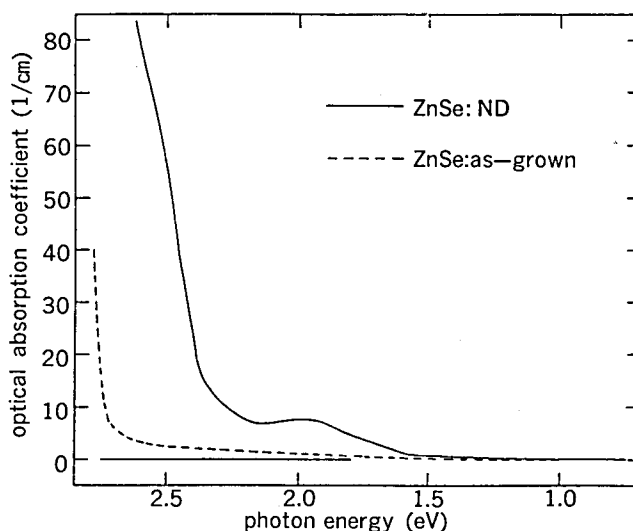


Fig. 4-1 未処理と中性子線照射した試料の83Kにおける光吸収スペクトル
点線と実線はそれぞれ未処理と中性子線照射した試料の結果を示している。

を照射することにより、2.0eV光吸収帯が生じることが明らかになった。さらに、中性子線照射した試料の光吸収スペクトルの温度依存性を測定した結果、40Kで2.0eV光吸収帯が顕著であるけれど、温度が増加するとこの光吸収帯の半値幅は広がり、光吸収係数は減少することがわかった。

Fig. 4-2に中性子線照射したZnSe、 $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ とZnSの83Kにおける光吸収スペクトルを示している²²⁾。中性子線照射したZnSの試料は、Eagle Picher社製で、熔融法により作製された高純度のものである。 $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ の試料は高压熔融法により作製した結晶を用いた。中性子線照射したZnSでは2.3と2.9eVにピークを持つ光吸収帯が観測された。2.3と2.9eV光吸収帯のピークエネルギーと半値幅は、Matsuuraら¹⁴⁾によって報告されている F^+ 中心による光吸収帯と一致した。したがって、中性子線照射したZnSでは F^+ 中心が生成されている。 F^+ 中心とは陰イオン空孔（ZnSの場合ではS空孔）に電子が一個捕獲された中心である。中性子線照射した $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ では2.2eV付近にピークを持つ光吸収帯が観測され、中性子線照射したZnSeでは2.0eV光吸収帯が生じた。

中性子線照射したZnSeで生じる2.0eV光吸収帯の起源について考えてみる。ZnSeの中性子線照射は非弾性衝突により原子核反応を生じる。Table 2-1に示したように、中性子線照射したZnSeにおいて、原子核反応によって生成される主な不純物はCuとAsである。CuをドーブしたZnSeにおいて300Kで2.3と0.93eVにピークを持つ光吸収帯が生じることが報告されている²³⁾。Fig. 4-1に示されるように、中性子線照射したZnSeではこれらのCuによる光吸収帯は観測されなかった。このことから中性子線照射したZnSeで生じる2.0eV光吸収帯はCu不純物に関係していないと考えられる。また、As不純物については、Reinbergら²⁴⁾によってAsを添加したZnSeの発光スペクトルが報告されている。彼らは、2Kで1.05eVにピークを持ち、その半値幅が0.14eVである発光帯がAsに関係していることを報告している。後の節で中性子線照射した試料の発光スペクトルについて述べるが、この場合As不純物に関係した1.05eV発光帯は観測されなかった。このことは、中性子線照射によりZnSe結晶中に生成されたAs不純物は濃度が低く、ZnSeの光学的測定においてほとんど影響しないことを示している。もちろん、2.0eV光吸収帯が中性子線照射中の汚染による不純物や未処理の結晶中に存在し、照射により光学的に活性化された不純物などに関係している可能性が全く除外されたわけではない。しかしながら、異なるZnSe試料や前処理した試料などの異なる履歴を持つ試料においても中性子線照射を行うことにより、いつも再現性よく2.0eV光吸収帯が生じた。これらの結果から、中性子線照射したZnSeで生じる2.0eV光吸収帯は中性子の弾性衝突により生成された格子欠陥、すなわち、真性格子欠陥に関係していると考えられる。

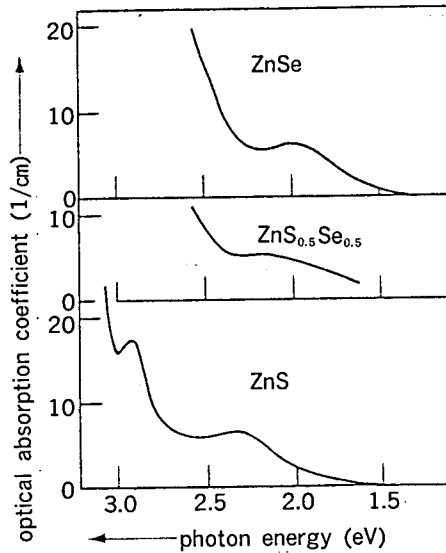


Fig. 4-2 中性子線照射したZnS、ZnS_{0.5}Se_{0.5}とZnSeの83Kにおける光吸収スペクトル

中性子線照射したZnS_{1-x}Se_x混晶で生じた光吸収帯のピークエネルギーの組成比xの依存性をFig. 4-3に示している。図中には、Fig. 4-2の結果を再プロットした結果とZnS_{1-x}Se_x混晶のCu-B(copper-blue)とCu-G(copper-green)発光帯のピークエネルギーの組成比依存性も示されている²⁵⁾。Cu-B発光帯はZn原子位置に置換したCu(Cu_{Zn})不純物によるアクセプターと伝導帯の自由電子の再結合による発光³⁶⁾、Cu_{Zn}不純物とCu格子間原子の複合中心の励起状態から基底状態への電子の遷移による発光³⁶⁾あるいはCu_{Zn}不純物のアクセプターに束縛された正孔と不純物のドナーに束縛された電子によるDA(donor-acceptor)ペア発光に関係していること^{26,27)}が提案されている。また、Cu-G発光帯はCu_{Zn}不純物によるアクセプターの正孔とZn原子位置に置換したIII族不純物、あるいはSe原子位置に置換したVII族不純物によるドナーの電子によるDAペア発光であることが報告されている²⁷⁾。Cu-BやCu-G発光帯のピークエネルギーはZnS_{1-x}Se_x混晶の組成比xの増加とともに低エネルギー側にシフトした。このことは、ZnS_{1-x}Se_x混晶にお

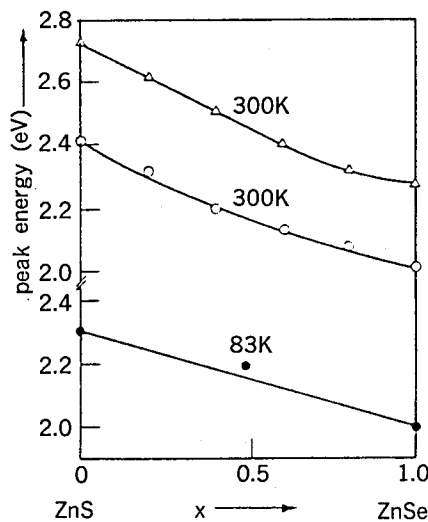


Fig. 4-3 中性子線照射したZnS_{1-x}Se_xで生じる光吸収帯のピークエネルギーの組成比の依存性

- ：中性子線照射した試料で生じる光吸収帯のピークエネルギー
- ：ZnS_{1-x}Se_xのCu-G発光帯のピークエネルギー
- △：ZnS_{1-x}Se_xのCu-B発光帯のピークエネルギー

いて同じ発光中心でかつ同じ発光機構を持つ発光帯のピークエネルギーが混晶の組成比の増加とともに減少することを示している。照射した $ZnS_{1-x}Se_x$ 混晶で生じる光吸収帯のピークエネルギーもまた混晶の組成比の増加とともに低エネルギー側にシフトした。これらのことから、中性子線照射した $ZnSe$ で生じる光吸収帯は中性子線照射した ZnS で生じる光吸収帯と同じ格子欠陥に関係していると考えられる。すなわち、中性子線照射した ZnS で生じる2.3eV光吸収帯が陰イオン空孔に関係しているため、同じく中性子線照射した $ZnSe$ で生じる2.0eV光吸収帯も陰イオン空孔に関係していると考えられる。

4-3-2 光吸収スペクトルの光照射効果

$ZnSe$ を中性子線照射することによってSe空孔によるものと思われる2.0eV光吸収帯が観測されたことはすでに述べた。中性子線照射によって ZnS の陰イオン空孔による2.3eV光吸収帯が生じるが、この光吸収帯の光吸収係数は紫外領域の光照射によって増加し、可視領域の光照射によって減少することが知られている。このように光照射によって光吸収係数が増加及び減少する光吸収帯をフォトセンシティブ光吸収帯と呼んでいる。中性子線照射した $ZnSe$ で生じる2.0eV光吸収帯もまた ZnS の陰イオン空孔による2.3eV光吸収帯と同様な光照射効果が期待できると考えられる。そこで、中性子線照射により生じる光吸収帯について光照射効果を調べた。

Fig. 4-4 に中性子線照射した $ZnSe$ の83Kにおける光吸収スペクトルを示している。(a)に中性子線照射した試料に青色光と赤色光を照射した後の光吸収スペクトルを、(b)に青色光と赤色光を照射した後の光吸収スペクトルの差、即ち、フォトセンシティブ光吸収スペクトルを示している。これらの結果、2.2、1.9と1.6eV付近にピークを持つ光吸収帯が観測された。フォトセンシティブ光吸収スペクトルにおいて1.9eV光吸収帯が支配的であり、83Kで0.35eVの半値幅を持っている。また、この光吸収帯以外にフォトセンシティブ2.2eV光吸収帯や1.6eV光吸収帯も観測されたが、1.6eV光吸収帯の光吸収係数は試料依存性がある。また、試料に赤色及び青色光照射した後の光吸収スペクトルは、83Kの測定温度で何度光照射を繰り返しても再現性よく生じた。このことは中性子線照射した試料で生じるフォトセンシティブ光吸収帯が赤色と青色光照射に対して可逆的であることを示している。

フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の半値幅は0.35eVであった。先に述べた中性子線照射した試料で生じる2.0eV

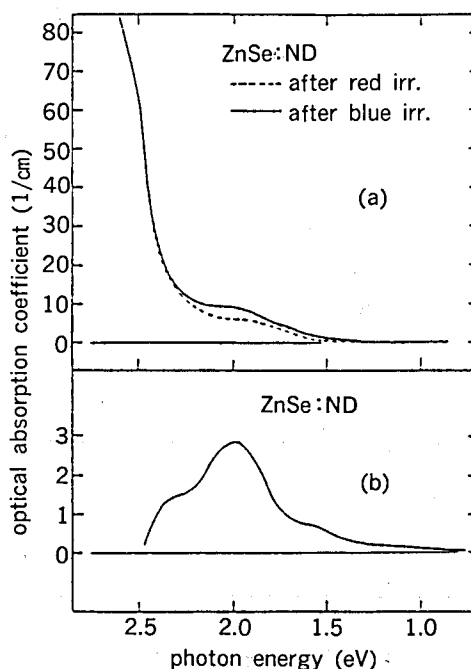


Fig. 4-4 中性子線照射した試料の83Kにおける光吸収スペクトル
 (a) 赤色 (点線)、青色 (実線) 光照射した後の光吸収スペクトル
 (b) フォトセンシティブ光吸収スペクトル

光吸収帯の半値幅は0.56eVであった。この理由として、中性子線照射した試料で生じる2.0eV光吸収帯はフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯のほかに中性子線照射により生成された光に敏感でないフォトインセンシティブ (photo-insensitive) 光吸収帯も含んでいる。そして、これらの結果として2.0eV光吸収帯のピークエネルギーはフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯のピークエネルギーよりも高エネルギー側にシフトし、2.0eV光吸収帯の半値幅はフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の半値幅よりも広がっていると考えられる。したがって中性子線照射により生じるフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯も2.0eV光吸収帯と同様にSe空孔に関係していると考えてよい。

フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の性質をより明らかにするため、この光吸収帯の励起帯や光退色スペクトルを調べた。このためには、試料に照射する光は青色や赤色光のように広い波長範囲の光ではなく、種々の単色光照射を行って照射光の波長依存性を調べる必要がある。よって中性子線照射した試料の光吸収スペクトルが変化しなくなるまで603nm光を試料に照射した後、種々の単色光を照射した。得られたフォトセンシティブ光吸収スペクトルをFig. 4-5に示している。種々の単色光による励起の効果をより明らかにするため、励起光を照射する前に試料に603nm光を十分に照射した。これは、前もってフォトセンシティブ光吸収帯を十分に減少させるため及び試料を同じ状態にして励起光の効果を明確にするために行った。1.9eV光吸収帯の光吸収係数ばかりでなく、光吸収帯の形状も照射した単色光の波長に依存している。1.9eV付近の光吸収係数の照射光の波長依存性をFig. 4-6に示している。これらの結果は、Fig. 4-5の結果を再プロットしたものである。図の縦軸は1.9eV光吸収帯の光吸収係数を種々の波長の光の強度で補正し規格化した値を示している。図から明らかなように、フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯は83Kで2.6と2.4eV付近にピークを持つ励起帯によっている。

中性子線照射した試料に428nm光を照射した後、種々の波長の光を照射した。これらの結果をFig. 4-7に示している。試料に退色光を照射する前に428nm光照射することによって、上述と同様に試料を同じ状態にして光退色の効果を明確にすることができる。1.9eV光吸収帯の光吸収係数や形状は、明らかに照射した単色光の波長に依存している。Fig. 4-8には1.9eV付近の光吸収係数の照射光の波長依存性を示している。これらは、Fig. 4-7の結果を再プロットしたものである。図の縦軸は1.9eV光吸収帯の光吸収係数を照射した光の強度で補正し規格化した値を示している。フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯は2.0と1.7eV付近にピークを持つ光退色帯を持っていることがわかる。中性子線照射した試料で生じるフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯は2.6と2.4eV励起帯と2.0と1.7eV光退色帯を持っているが、これらの機構については、のちにZn処理した試料の結果と比較して述べることにする。

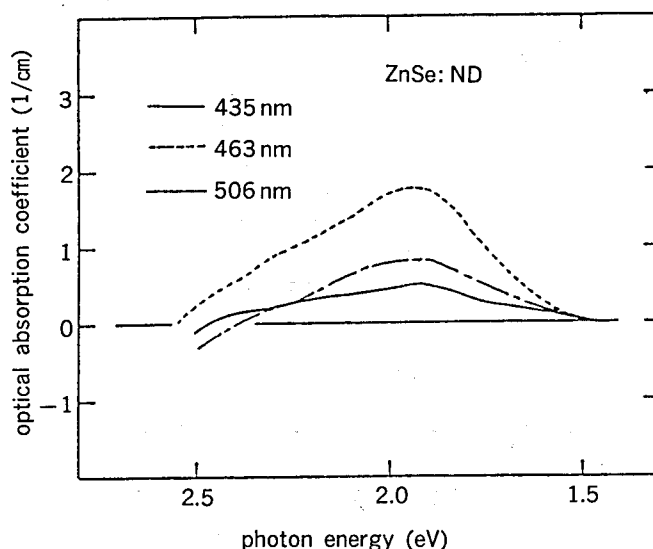


Fig. 4-5 中性子線照射した試料の83Kにおけるフォトセンシティブ光吸収スペクトル
603nm光を照射した後、435、463と506nm光照射した時のフォトセンシティブ光吸収スペクトルを示している。

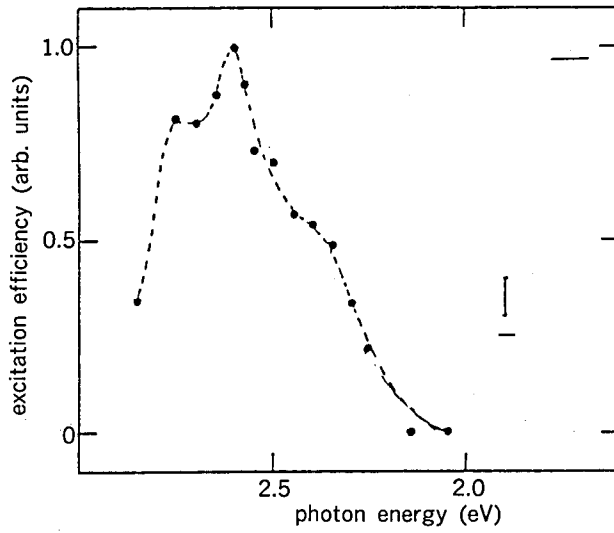


Fig. 4-6 中性子線照射した試料で生じるフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の83Kにおける励起スペクトル

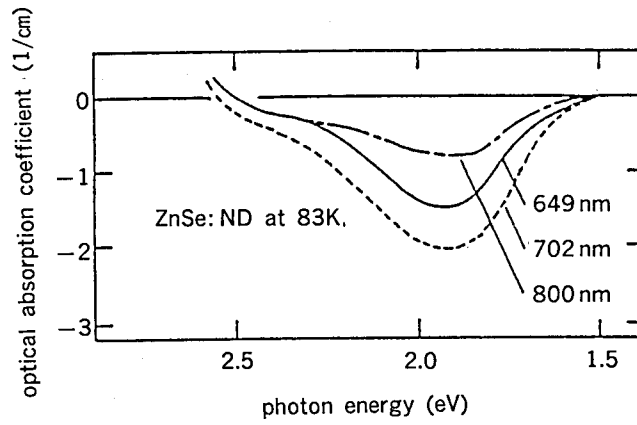


Fig. 4-7 中性子線照射した試料の83Kにおけるフォトセンシティブ光吸収スペクトル
428nm光を照射した後、649、702と800nm光照射した時のフォトセンシティブ光吸収スペクトルを示している。

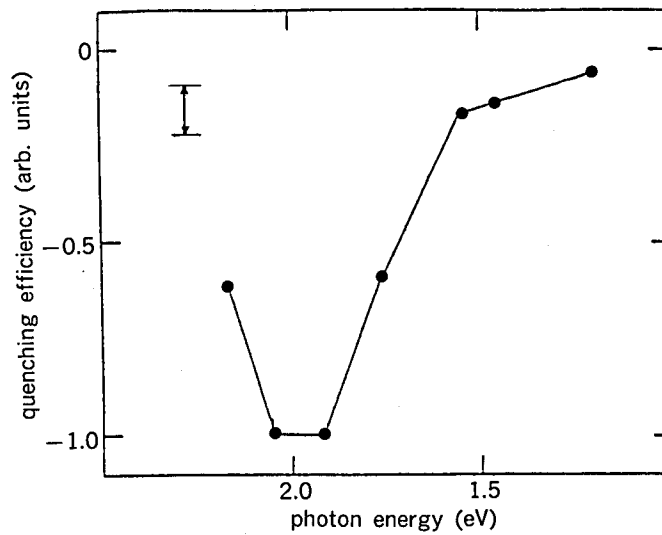


Fig. 4-8 中性子線照射した試料で生じるフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の83Kにおける光退色スペクトル

中性子線照射した試料ではフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の他に2.2や2.5eV光吸収帯も生じる。これらの光吸収帯についてもフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯と同様に光照射効果を調べた。その結果、2.2eV光吸収帯は2.6と2.4eV付近にピークを持つ励起帯で励起されることがわかった。また、2.5eV光吸収帯はZnSeのエネルギーギャップ付近のエネルギーでのみ励起され、2.5eV付近の光で光退色された。2.5eV光吸収帯の励起及び退色スペクトルは1.9や2.2eV光吸収帯の場合とは異なっていた。

中性子線照射したZnSeではSe空孔によるフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯は生じたが、Zn空孔による光吸収帯は観測されなかった。常温で中性子線照射を行ったが、照射中の試料の温度は測定できなかった。同じ照射システムを用いて中性子線照射したZnSでは、陰イオン空孔が生成されるが、この陰イオン空孔による光吸収帯の等時焼鈍回復の実験において300°C付近で逆焼鈍回復(等時焼鈍回復の温度が増加した時、光吸収帯の光吸収係数が減少しないで逆に増加すること)が生じることが報告されている¹⁸⁾。このことは、照射中に生成された格子欠陥が照射による試料の温度上昇のため、この温度で焼鈍回復したことによると考えられる。したがって、中性子線照射中の試料の温度は、300°C程度になっていると類推される。Watkins⁷⁾によりZnSeのZn空孔は200°C付近でアニールすることが報告されている。したがって、中性子線照射により生成されたZn空孔は照射中に試料の温度が上昇することにより焼鈍回復し、その結果、Zn空孔による光吸収帯⁶⁾や発光帯⁶⁾が観測されなかったものと考えられる。

4-3-3 フォトセンシティブ光吸収帯の温度依存性

中性子線照射したZnSeで生じるフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯がSe空孔に関係していることを述べた。ここでは、中性子線照射した試料に455nm光を照射した後の光吸収スペクトルと、さらに572nm光を照射した後の光吸収スペクトルの差をとることによってフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯を生成し、この光吸収帯の温度依存性を詳細に調べた。

Fig. 4-9に中性子線照射した試料のフォトセンシティブ光吸収スペクトルの温度依存性を示している。25Kのフォトセンシティブ光吸収スペクトルはいくつかの光吸収帯からなっていることがわかる。温度が増加すると、1.9eV光吸収帯が支配的になり、他の光吸収帯としては2.5や2.2eV光吸収帯が存在することがわかる。

そこで、83Kでのフォトセンシティブ光吸収スペクトルは1.9eV光吸収帯が支配的であることから、83K以下の温度ではこの光吸収帯の半値幅やピークエネルギーが変化しないと考えられる。これにより、フォトセンシティブ光吸収スペクトルを非線形最小二乗法によりいくつかの光吸収帯に分離した。分離の計算において光吸収帯がガウス分布であることを仮定した。図には示していないが、これらの結果から、25Kの複雑なフォトセンシティブ光吸収スペクトルも

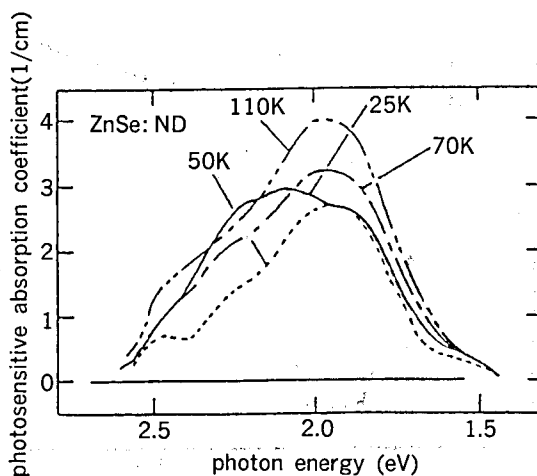


Fig 4-9 中性子線照射した試料で生じるフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の温度依存性

1.9、2.2と2.5eV光吸収帯からなっていることがわかった。中性子線照射した試料で生じる25Kから220Kの光吸収スペクトルについても同様な計算を行った。これらの計算によって得られたフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の半値幅は25Kから100Kまでの温度で一定であるが、それ以上の温度では温度の増加とともに広がった。また、2.2eV光吸収帯の半値幅の温度依存性は、1.9eV光吸収帯の場合とほぼ同様な傾向を示した。これらの結果については第5章でより詳細に検討する。

つぎにフォトセンシティブ2.2eV光吸収帯と1.9eV光吸収帯の関係について述べる。2.2と1.9eV光吸収帯の半値幅の温度依存性はほぼ同じであった。しかも2.2と1.9eV光吸収帯は常に観測されている。一方、ZnSのF⁺中心によるフォトセンシティブ光吸収スペクトルでは2.3eV光吸収帯以外に高エネルギー側に2.9eV光吸収帯が存在することが知られている。これらの光吸収帯では2.3eV光吸収帯が基底状態(1s状態)から最初の励起状態(2p状態)への遷移で、2.9eV光吸収帯が基底状態(1s状態)からより高い励起状態(3p状態かそれ以上の励起状態)への遷移によるものとされている¹²⁾。よってZnSeの陰イオン空孔であるSe空孔による光吸収帯もまたZnSのF⁺中心による光吸収帯と同様なことが期待できる。すなわち、1.9と2.2eV光吸収帯はそれぞれSe空孔の基底状態から最初の励起状態への遷移と基底状態からより高い励起状態への遷移によると考えられる。しかしながら、中性子線照射したZnSeで生じる光吸収帯は定性的には上の仮定で説明することができるけれども、定量的には一致しない。つまり、1.9と2.2eV光吸収帯が同じ基底状態から励起状態への遷移であるとき、1.9eV光吸収帯に対する2.2eV光吸収帯の光吸収係数の比が一定であることが必要である。しかしながら、Fig. 4-9に示したように明らかに1.9eVに対する2.2eV光吸収帯の光吸収係数の比は異なっている。そこで、1.9eVに対する2.2eV光吸収帯の光吸収係数の比を各温度についてプロットした。これらの結果をFig. 4-10に示している。1.9eVに対する2.2eV光吸収帯の光吸収係数の比は明らかに低温から徐々に減少し、80K付近で最小となり、80K以上の温度では一定となった。このことは80K以下の温度で存在する2.2eV光吸収帯と80K以上で存在する2.2eV光吸収帯は異なる格子欠陥に関係していることを示している。そして2.2と1.9eV光吸収帯の半値幅の温度依存性が一致することから、80K以上で存在する2.2eV光吸収帯は1.9eV光吸収帯と同一な格子欠陥すなわちSe空孔に関係していると考えられる。80K以上のこれらの光吸収係数の比は第5章で述べるようにZn処理したZnSeで生じる1.9と2.2eV光吸収帯の光吸収係数の比とほぼ一致した。したがって、中性子線照射した試料ではSe空孔に関係した2.2eV光吸収帯とこれらの光吸収帯以外に中性子線照射により生成される欠陥による2.2eV光吸収帯がある

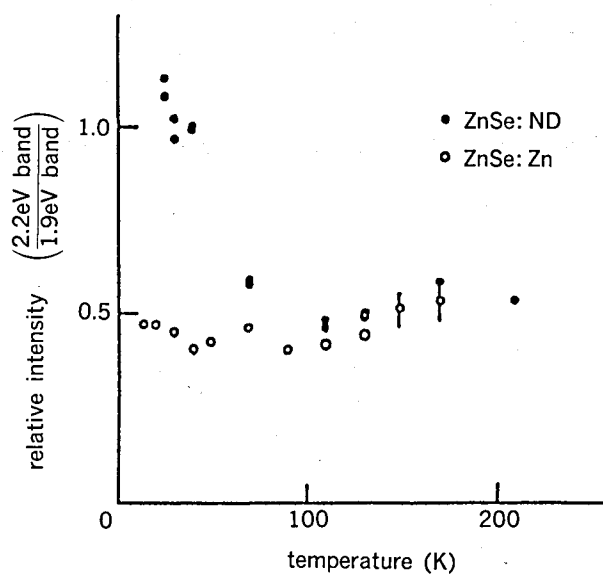


Fig. 4-10 中性子線照射した試料で生じるフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯に対する2.2eV光吸収帯の光吸収係数の比の温度依存性

と考えられる。このことは、すでに中性子線照射したZnSにおいて、異なる格子欠陥に関連した二種類の2.9eV光吸収帯が存在していることが報告されているが¹³⁾、この結果と類似しているように思われる。

4-3-4 フォトセンシティブ光吸収帯の線量依存性

Fig. 4-11に 1×10^{16} fast neutrons/cm²と 1.4×10^{18} fast neutrons/cm²の中性子線照射した試料のフォトセンシティブ光吸収スペクトルを示している。照射前の1.9eV光吸収帯の光吸収係数は零であるが、中性子線量を増加すると光吸収帯の光吸収係数が増加した。1.9eV光吸収帯の光吸収係数を中性子線量に対してプロットした結果をFig. 4-12に示している。十分に高いエネルギーを持つ中性子線照射はたぶんZnSeの構成原子と衝突し、さらに多重的に第2、第3ノックオンを伴ってエネルギーを失うと考えられるが、詳細については不明である。しかし、1.9eV光吸収帯の光吸収係数が線量の増加とともに増加することから、この光吸収帯が中性子線照射によって生成された真性格子欠陥に関係していると考えられる。

4-3-5 発光スペクトル

Fig. 4-13に中性子線照射した試料の30Kの発光スペクトルを示している。(a)に未処理の試料とそれに中性子線照射した結果とを示している。未処理の試料では2.61eVの鋭い発光帯と2.5eV付近、2.2eV付近及び1.78eV付近にピーク

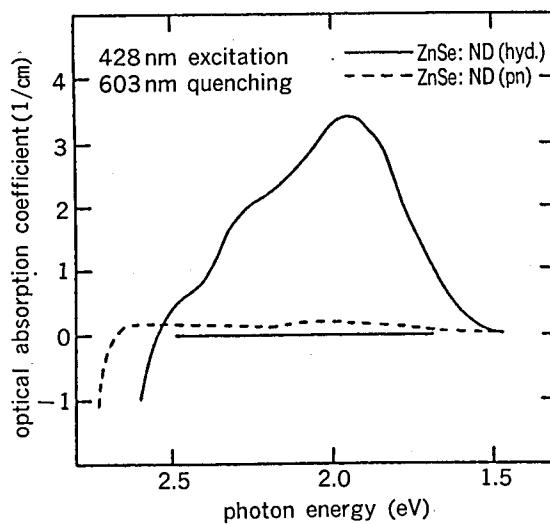


Fig 4-11 中性子線照射した試料で生じるフォトセンシティブ光吸収スペクトル

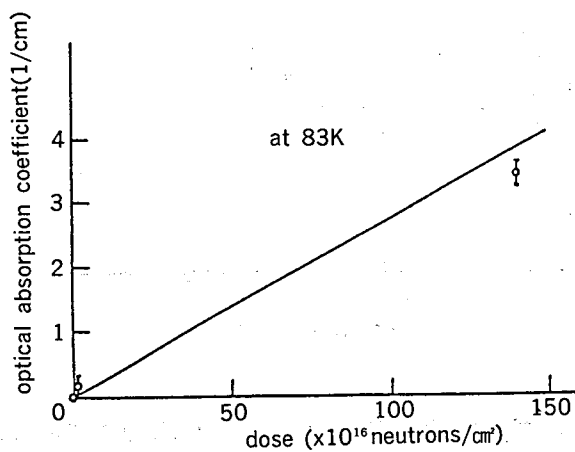


Fig 4-12 フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の光吸収係数の線量依存性

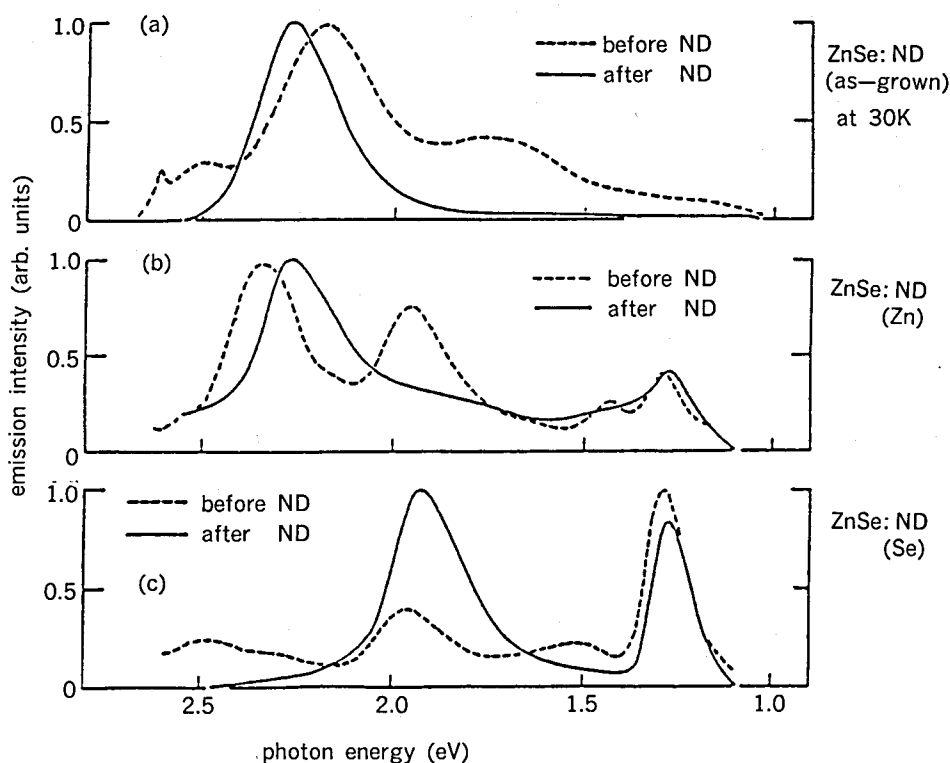


Fig. 4-13 未処理、Zn処理とSe処理した試料及びそれらの中性子線照射した試料の発光スペクトル () は照射前の処理を示す。

を持つ発光帯が観測された。未処理の試料で観測された発光帯は以下のように同定された。2.61eV発光帯は、水素とSe空孔の複合中心 ($H \cdot V_{Se}$) あるいは小さな転位ループに非弾性衝突した自由励起子が関係した Y_0 発光である²⁸⁻³²。2.5eV付近の発光帯は、Zn位置に置換したAg(Ag_{Zn})が関係したDAペア発光 (S_0 発光) である^{28,29}。2.2 eV発光帯は、Agが関係した低エネルギーの発光帯³⁴か、あるいはZn位置に置換したCu(Cu_{Zn})が関係したDAペア発光帯^{33,35}のどちらかの発光帯である。また、1.78eV発光帯についてはこのエネルギー付近の発光帯に関する報告はなく、詳細は不明である。

この試料を中性子線照射すると、2.28eV付近にピークを持つ発光帯が支配的になった。この発光帯のピークエネルギーは、ZnSeのCu-G発光帯と比較して低エネルギー側にある。この発光帯の発光強度の温度依存性から、温度消光エネルギーはほぼ30meVであった。この値はZnSeのCu-G発光の結果とは異なっている。したがって、2.28eV発光帯はCu不純物ではなく中性子線照射により生成された真性格子欠陥に関係しているものと考えられる。

(b)にZn処理した試料とそれを中性子線照射した試料の発光スペクトルを示している。照射前の試料の発光スペクトルでは、2.34、1.96、1.45及び1.29eVにピークを持つ発光帯が観測された。2.34eV発光帯はすでに報告されている種々の実験結果のCu-G発光^{23,34-36}のピークエネルギーと半値幅が一致することからCu-G発光そのものであると考えてよい。1.96eV発光帯は、ピークエネルギーと半値幅から、Cu-R (copper-red) 発光^{23,27,36-43}あるいはSA (self-activated) 発光^{36,44-51}のいずれかであると考えられる。1.45と1.29eV発光帯はCu_{Zn}²⁷やSe空孔²⁶が関係している可能性があるが、詳細は第5章で記述する。この試料を中性子線照射すると、2.28と1.29eVにピークを持つ発光帯が観測された。2.28eV発光帯は未処理の試料に照射した試料で観測された2.28eV発光帯と同じ格子欠陥に関係している可能性があるが、発光強度が弱くより詳細な議論は困難である。また、1.29eV発光帯の発光強度が弱く、中性子線照射前に観測された1.29eV発光帯と同じであるかどうか明らかでない。

(c)にSe処理した試料とそれを中性子線照射した試料の発光スペクトルを示している。照射前の試料の発光スペクトルでは、2.0eV付近と1.3eV付近にピークを持つ発光帯が観測された。これらの発光帯の発光強度は弱く、詳細には議論する

ことはできないが、2.0eV発光帯はSe処理した試料で生じることから、ZnSeのSA発光^{35,45-51)}であると考えられる。

中性子線照射することにより、1.92と1.29eVにピークを持つ発光帯が観測された。1.92eV発光帯の発光強度の温度依存性から、発光帯の温度消光エネルギーはほぼ50meVであった。現在までにこのような発光帯は報告されていない。したがって、1.92eV発光帯は中性子線照射により生成された格子欠陥が関係していると考えられる。また、中性子線照射したすべての試料において、発光の検出感度を上げたにもかかわらずZnSeのエネルギーギャップ近傍の発光帯を観測することができなかった。

中性子線照射した試料の発光スペクトルはFig. 4-13に示したように試料の履歴に大きく依存していることが明らかになった。このことは、中性子線照射した試料の光吸収スペクトルの結果とは異なっている。ゆえに、中性子線照射した試料で観測された発光帯が照射により生成された格子欠陥に関連するかどうかは十分には明らかではない。未処理とZn処理した試料を照射したとき観測された2.28eV発光帯と、Se処理した試料に中性子線を照射したとき観測された1.92eV発光帯は、このエネルギー付近にピークを持つ発光帯に関する多くの報告があるにもかかわらず、この発光帯の半値幅や発光強度の温度依存性と一致する報告がない。したがって、これらの発光帯は、中性子線照射により生成された照射固有の格子欠陥の可能性があると考えられる。

また、中性子線照射した試料で観測された発光帯の発光強度は照射前の結果よりも弱かった。これは、中性子線照射により試料中に発光帯の強度を減少させる欠陥中心が導入されたことや発光帯の励起強度が減少したことなどによると考えられる。

4-4 結 言

ZnSeに中性子線照射することにより、2.0eV付近にピークを持つ光吸収帯が観測された。中性子線照射した $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ 混晶において組成比 x と照射により生じる光吸収帯のピークエネルギーの関係から、中性子線照射により生じた2.0eV光吸収帯はSe空孔によると考えられる。この光吸収帯は83Kで0.56eVの半値幅を持っている。さらに、中性子線照射した試料では青色光照射すると光吸収係数が増加し、赤色光照射すると光吸収係数が減少するフォトセンシティブ光吸収帯が観測された。フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯は83Kで0.36eVの半値幅を持っている。Se空孔による2.0eV光吸収帯はフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯に比較して高エネルギー側にあり、半値幅も広い。このことから、Se空孔による2.0eV光吸収帯は、Se空孔によるフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯と中性子線照射により生成される格子欠陥によるフォトインセンシティブ光吸収帯からなっていると考えられる。

フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯は2.6と2.4eV励起帯によりその光吸収係数が増加し、1.9と1.7eV光退色帯により減少した。

中性子線照射した試料で生じたフォトセンシティブ2.2eV光吸収帯はSe空孔に関係した光吸収帯と中性子線照射により生成された他の格子欠陥による光吸収帯からなっている。前者は80K以上の温度で支配的であり、Se空孔の基底状態から1.9eV光吸収帯よりも高いエネルギーの励起状態への遷移によると考えられる。後者は低温で支配的であり、温度が増加すると減少した。

中性子線照射した試料で観測された発光帯の発光強度は弱かった。これは照射により発光強度を減少させる格子欠陥が生成されることや吸収端近傍の光吸収係数の増加により励起効率が減少したことによると考えられる。また、観測された発光帯は試料の履歴に依存していることが明らかになった。さらに、現在までに報告されていない2.28と1.92eV発光帯が観測された。これらについて厳密に議論することは困難であるが、中性子線照射固有の格子欠陥による可能性があると考えられる。

第4章 参 考 文 献

- (1) B.A.Kulp and R.M.Detweiler, *Phys. Rev.* **129**(1963)2422.
- (2) R.M.Detweiler and B.A.Kulp, *Phys. Rev.* **146**(1968)513.
- (3) F.J.Bryant and P.S.Manning, *J. Phys. Chem.* **5**(1972)513.
- (4) G.D.Watkins : *Bull. Am. Phys. Soc.* **14**(II) (1969) 312.
- (5) G.D.Watkins : *Bull. Am. Phys. Soc.* **15**(II) (1970) 290.
- (6) G.D.Watkins : *Radiation Effects in Semiconductors*, ed J.W.Corbett and G.D.Watkins(Gorden and Breach, New York, 1971)p.301.
- (7) G.D.Watkins : *Inst. Phys. Conf. Ser.*, No.31(1977)Chapter 1, p.95.
- (8) K.M.Lee, Le Si Dang and G.D.Watkins : *Inst. Phys. Conf. Ser.*, No.59(1981) Chapter 7, p.353.
- (9) G.D.Watkins : *Phys. Rev. Lett.* **33**(1974)223.
- (10) J.Schneider and A.Räuber : *Solid State Commun.* **5**(1967)779.
- (11) Y.Yoshida, T.Seiyama, Y.Shono and M.Kitagawa : *Appl. Phys. Lett.* **9**(1966)26.
- (12) K.Leutwein, A.Räuber and J.Schneider : *Solid State Commun.* **5**(1967)783.
- (13) T.Seiyama : *J. Phys. Soc. Japan* **23**(1967)525.
- (14) K.Matsuura, I.Tsurumi and F.Takeda : *phys. stat. sol. (a)* **28**(1975)379.
- (15) K.Matsuura, S.Teratani, S.Kishida and I.Tsurumi : *phys. stat. sol. (a)* **35**(1976)K57.
- (16) K.Matsuura, S.Teratani, S.Kishida and I.Tsurumi : *Inst. Phys. Conf. Ser.*, No.31(1977)p.418.
- (17) K.P.Lott : *phys. stat. sol. (a)* **9**(1972)K43.
- (18) K.Matsuura, S.Kishida and I.Tsurumi, *phys. stat. sol. (b)* **140**(1987)347.
- (19) K.Matsuura, S.Kishida and I.Tsurumi, *phys. stat. sol. (b)* **143**(1987)275.
- (20) K.Matsuura, S.Kishida, K.Yoshida and I.Tsurumi, *phys. stat. sol. (b)* **142**(1987)617.
- (21) K.Matsuura, S.Kishida, I.Tsurumi and M.Kitagawa, *phys. stat. sol. (b)* **142**(1987)K79.
- (22) S.Kishida, K.Matsuura, H.Hukuma, F.Takeda and I.Tsurumi, *phys. stat. sol. (b)* **113**(1982)K31.
- (23) G.B.Stringfellow and R.H.Bube, *Phys. Rev.* **171**(1968)903.
- (24) A.R.Reinberg, W.C.Holton, M.De.Wilt and R.K.Wett, *Phys. Rev.* **B3**(1971)410.
- (25) F.F.Morehead, *J. Phys. Chem. Solids* **24**(1963)37.
- (26) D.J.Dunstan, J.E.Nicholls, B.C.Cavenett and J.J.Davies, *J. Phys. C.* **13**(1980)352.
- (27) M.Godlewski, W.E.Lamb and B.C.Cavenett, *Solid State Commun.* **39**(1981)595.
- (28) P.J.Dean, *J. Physica* **116B**(1983)508.
- (29) S.M.Hang, Y.Nozone and K.Igaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**(1983)L420.
- (30) P.Blanconnier, J.F.Hogrel, A.M.Jean-Louis and B.Sermage, *J. Appl. Phys.* **53**(1981)6895.
- (31) W.Stutius, *J. Crystal Growth* **59**(1982)1.
- (32) 田口常正、*応用物理* **54**(1985)28.
- (33) G.Jones and J.Woods, *J. Luminescence* **9**(1974)389.
- (34) R.E.Halsted, M.Aven and H.D.Coghill, *J. Electrochem. Soc.* **112**(1965)177.
- (35) S.Iida, *J. Phys. Soc. Japan* **25**(1969)1140.
- (36) F.J.Bryant and P.S.Manning, *J. Phys. Chem. Solids* **35**(1974)97.
- (37) M.Yamaguchi and Y.Machii, *Jpn. J. Appl. Phys.* **17**(1978)135.
- (38) T.Yao, Y.Makita and S.Maekawa, *Appl. Phys. Lett.* **35**(1979)97.

- (39) W. Lehmann, Phys. Rev. **113**(1966) 449.
- (40) V. A. Brodovoi, N. Z. Deriket, B. R. Kiyak, G. P. Reka and A. I. Proskura, phys. stat. sol. (a) **37**(1976) 363.
- (41) P. J. Dean, Inst. Phys. Conf. Ser., No. 46(1978) Chapter 1, p. 100.
- (42) M. Akagi and H. Kukimoto, J. Luminescence **17**(1978) 237.
- (43) G. Hitier, D. Curie and R. Viscocokas, J. Physique **42**(1981) 479.
- (44) W. Stutius, Appl. Phys. Lett. **38**(1981) 352.
- (45) S. Iida, J. Phys. Soc. Japan **25**(1968) 177.
- (46) B. C. Cavenett, J. Luminescence **18/19**(1979) 846.
- (47) D. J. Dunstan, J. E. Nicholls, B. C. Cavenett, J. J. Devies and K. V. Reddy, Solid State Commun. **24**(1977) 677.
- (48) M. Yamaguchi, A. Yamamoto and H. Condou, J. Appl. Phys. **48**(1977) 5237.
- (49) K. M. Lee, Le Si Dang and G. D. Watkins, Solid State Commun. **35**(1980) 527.
- (50) G. Jones and J. Woods, J. Appl. Phys. **6**(1973) 1640.
- (51) J. C. Bouley, P. Blanconnier, A. Herman, Ph. Ged, P. Hence and J. P. Noblance, J. Appl. Phys. **46**(1975) 3549.

第5章 Zn処理したZnSeの格子欠陥

5-1 序 言

Zn処理はZn過剰欠陥すなわちSe空孔やZn格子間原子を結晶中に導入するために行う処理である。IgakiとSatoh¹⁾はZn処理した試料で生じる浅いドナーがZn過剰欠陥によることを、ShirakawaとKukimoto²⁾は伝導帯の底から0.3eVにある電子トラップ中心が陰イオン空孔に関係していることを、TaguchiとYao³⁾は中性ドナーに束縛された励起子の再結合発光であるI₂発光線がSe空孔と不純物を含む複合中心に関係していることを提案した。さらにBhargavaら⁴⁾はRシリーズと呼ばれている浅いDA (donor-acceptor) ペア発光帯のドナーがLi_{Zn} (Zn位置に置換したLi不純物) とSe空孔の複合中心あるいはLi格子間原子に関係していることを、ScottとWilliams⁵⁾はVPE (vapor phase epitaxy) により作製されたZnSeにおいて460と550nm発光帯がZn過剰な雰囲気で生じることを報告した。

ZnSeの真性格子欠陥の焼鈍回復に関する研究は、主に電子線照射した試料について行われてきた。DetweilerとKulp^{6,7)}は、4.2Kで240keVのエネルギーの電子線を試料に照射し、観測された種々の発光帯の等時焼鈍回復の実験から、60、90と135Kにおいて焼鈍回復過程が存在することを報告し、これらの回復過程をMeechanとBrinkmanの方法⁸⁾を用いて解析した。彼らは、60Kの回復過程が0.35eVの活性化エネルギーでSe空孔が拡散することによって生じ、135Kの回復過程が0.4eVの活性化エネルギーでSe原子変位によって生成された格子欠陥が分解することによって生じることを報告した。また、BryantとManning⁹⁾はSe空孔に関係している830と970nmにピークを持つ発光帯が135Kで回復することを報告した。ほぼ同じエネルギーの電子線を照射した試料で生成されるSe空孔の135Kの焼鈍回復過程の物理的解釈は、BryantとManningの場合とDetweilerとKulpの場合では異なっている。田口¹⁰⁾は照射により生成される格子欠陥の焼鈍回復の研究において、Se空孔とSe格子間原子(240keVのエネルギーで電子線照射した場合)のうちどちらかの格子欠陥が移動し、回復過程が生じるか明らかにできないことを指摘している。ZnSeでは、現在のところ熱処理によって生成されたSe空孔の焼鈍回復についての報告はない。他のII-VI族化合物の陰イオン空孔の結果については、中性子線照射したZnS^{11,12)}、電子線照射とZn処理したZnS¹²⁾、電子線照射とZn処理したZnO^{13,14)}などがある。これらの報告で興味深いことは、同じ陰イオン空孔であるにもかかわらず、中性子線照射、電子線照射及びZn処理などの欠陥生成方法が異なることにより、ZnSとZnOの陰イオン空孔の焼鈍回復温度が異なっていることである。したがって、ZnSeにおいても熱処理によって生成されたSe空孔の焼鈍回復過程についての研究が必要である。

この章では、ZnSeをZn処理することによって生成されるSe空孔が関係しているフォトセンシティブ光吸収帯について述べる。この光吸収帯は中性子線照射した試料で観測された光吸収帯と同じ形状を持っている。Zn処理によって生じる光吸収帯の温度依存性からSe空孔の電子論的な性質を、照射効果からSe空孔のエネルギー準位を明らかにした。さらに、この光吸収帯の焼鈍回復の結果から、Zn処理によって生成されたSe空孔の回復過程や、反応次数や活性化エネルギーが記述される。

5-2 実験方法

5-2-1 Zn処理試料の作製

試料をアセトンで超音波洗浄した後、Zn金属とともに熱処理用石英管の中に入れて、管内を10⁻⁶Torrの真空まで排気する。排気された石英管をガスバーナーを用いて封じきり、Zn処理用アンプルを作製した。熱処理中のアンプルからの汚染(不純物の混入)を極力抑制するために、アンプルに使用した石英管に前もって以下の処理を行った。

- (1) 石英管内に王水(HCl:HNO₃=3:1)を入れて24時間程度放置する。
- (2) 蒸留水で洗浄し乾燥させる。
- (3) ベイキングすなわち石英管内を10⁻⁶Torrの真空に保ちながら、1100°Cで10時間加熱する。

また、Zn処理するZnSe結晶を蒸留水及びアセトンで5分間、超音波洗浄した。熱処理には純度が6N(99.9999%)の

Zn金属を使用した。作製した熱処理用アンプルを必要な温度と時間だけ加熱した。Zn処理に用いたアンプルは中央部が絞られている。これは、熱処理中及び急冷時に試料とZn金属を確実に分離するために行なった。これにより、熱処理用アンプルを高温から急冷した時、Zn金属の付着による試料の破損を防ぐことができる。試料を急冷するための材料として水や、オイルや液体窒素などがあるが、予備実験の結果、水が試料を急冷するのに最適な材料であることがわかった。急冷された熱処理用アンプルの真空をやぶり、アセトンで洗浄した後、光吸収測定を行った。Zn処理はすべてZn飽和蒸気圧のもとで行われた。Znの飽和蒸気圧は、熱処理を行った1250°Cの温度では3.5気圧ぐらいであると見積られる。

5-2-2 等時焼鈍及び等温焼鈍回復実験

大きな試料をZn処理した後、この試料をほぼ半分に分断した。それぞれの試料を等時及び等温焼鈍回復の実験に用いた。焼鈍回復の実験では、試料を入れる石英管は一方を閉じ、一方は封じきらないで油回転ポンプにより 10^{-3} Torrの真空になるまで排気された。その後、石英管を焼鈍回復温度に設定されている電気炉に入れた。等時及び等温焼鈍が終了した後、石英管を電気炉から取り出すことによって空气中で冷却した。その後、試料をクライオスタットに取り付け、光吸収の測定を行った。励起光として428nm光を、光退色光として649nm光を照射し、フォトセンシティブ光吸収スペクトルを測定した。

Fig. 5-1 に等時焼鈍回復の実験手順を示している。等時焼鈍回復は焼鈍時間を一定にして、焼鈍温度を T_1 から T_4 まで徐々に増加することによって物理量の変化を測定する方法である。試料を温度 T_1 で焼鈍した後、83Kで試料の光吸収スペクトルを測定した。さらに、 T_2 , T_3 , ..., T_4 の温度で焼鈍した後、同様に試料の光吸収スペクトルを測定した。上述の実験手順で測定された試料の物理量（ここでは、フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の光吸収係数である）

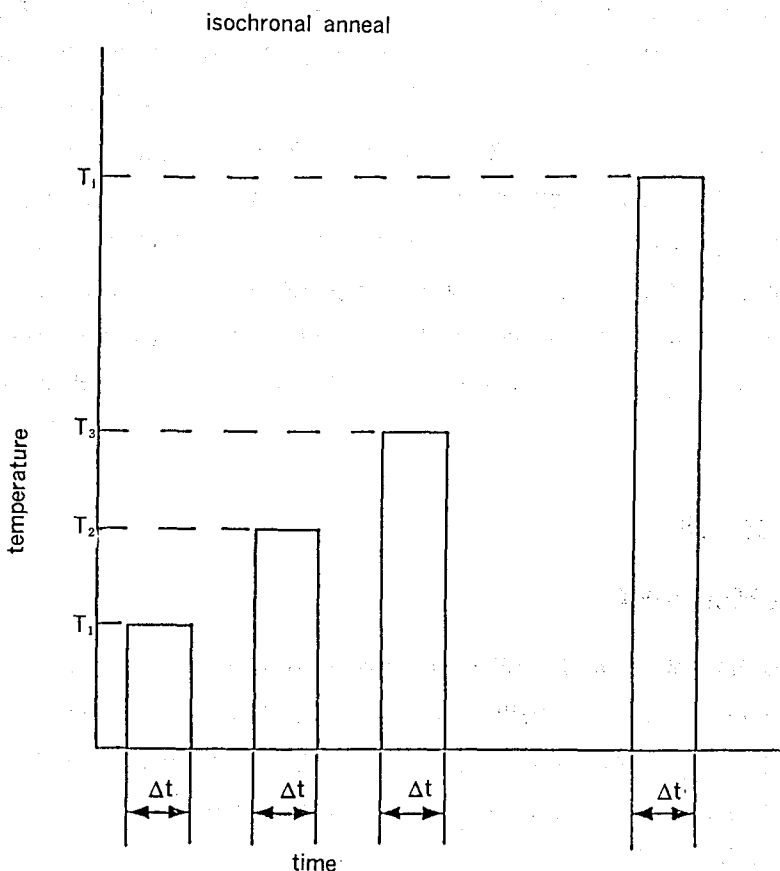


Fig. 5-1 等時焼鈍回復の実験方法

の変化が検出できなくなるまで行った。等時焼鈍回復の実験では焼鈍時間を5分間に固定し、試料の焼鈍温度を室温から600°Cまでの範囲で変化させた。また、ここには示していないが、等温焼鈍回復の実験では試料の焼鈍温度 $T_1 = T_2 = \dots = T_1$ で一定にし、焼鈍時間 Δt_1 を変化させた。等温焼鈍回復の実験では焼鈍温度を300°Cに固定し、試料の焼鈍時間を0から5000分まで変化させた。

5-3 実験結果と検討

5-3-1 フォトセンシティブ光吸収帯

未処理とZn処理した試料の83Kにおける光吸収スペクトルをFig. 5-2 (a)に示している。試料のZn処理は1250°C、0.5時間、Zn飽和蒸気圧 (ほぼ3.5気圧) で行った。図中の一点鎖線と実線と破線はそれぞれ未処理の試料、Zn処理した試料の青色光照射前と後の光吸収スペクトルを示している。また、(b)にZn処理した試料の青色光照射前後の光吸収スペクトルの差を示している。未処理の試料の光吸収スペクトルでは、光吸収係数は1.8eV付近からエネルギーが増加するにつれて徐々に増加し、ZnSeのエネルギーギャップ付近で急激に増加した。しかし、未処理の試料では、エネルギーギャップ以下のエネルギー領域に顕著な光吸収帯は観測されなかった。この試料をZn処理すると、1.5eV付近から光吸収係数は徐々に増加したが、顕著な光吸収帯は観測されなかった。Fig. 5-2 (b)に示したように、Zn処理した試料に青色光を照射することによって、1.9と2.2eV付近の光吸収係数が増加し、光吸収帯が生じた。この光吸収帯をフォトセンシティブ光吸収帯と呼び、青色光照射前後の光吸収スペクトルの差をフォトセンシティブ光吸収スペクトルと呼ぶことにする。Zn処理した試料で生じるフォトセンシティブ光吸収帯は試料に赤色光を照射することにより、

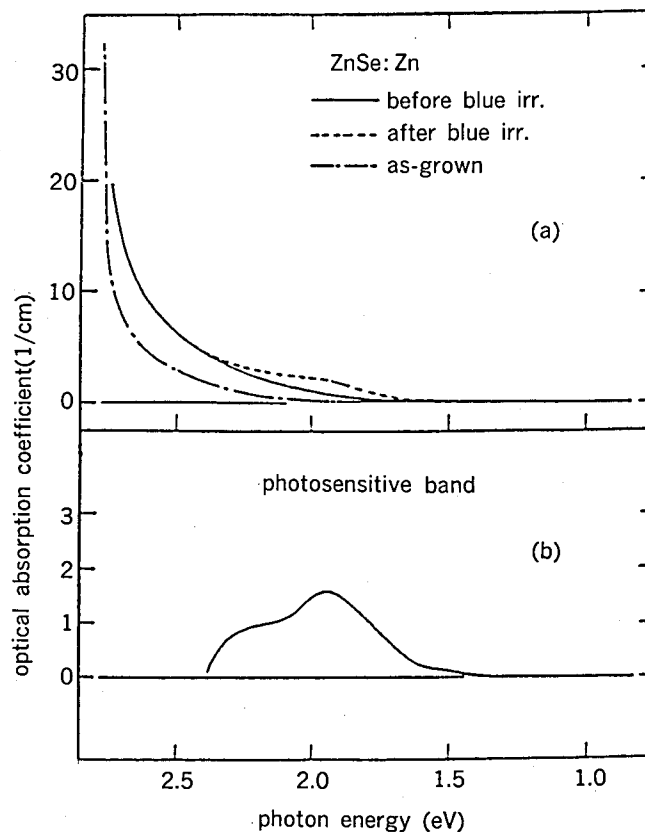


Fig. 5-2 未処理とZn処理した試料の光吸収スペクトル

- (a) 未処理の試料 (一点鎖線) とZn処理した試料の青色光照射前 (実線) と照射後 (点線) の83Kにおける光吸収スペクトル
- (b) フォトセンシティブ光吸収スペクトル

その光吸収係数が減少した。Zn処理した試料において、赤色光照射した後の光吸収スペクトルは青色光照射前の光吸収スペクトルとほぼ一致した。この点において中性子線照射した試料で観測されたフォトセンシティブ光吸収帯とは異なっている。これは、中性子線照射とZn処理した試料で観測されたフォトセンシティブ光吸収帯の光照射効果が異なっていることによると考えられるが、次の照射効果で詳細に述べる。しかし、Zn処理した試料で観測されたフォトセンシティブ光吸収スペクトルは、中性子線照射した試料の場合と同様に、青色や赤色光照射に対して可逆的に振舞う。

Zn処理した試料で生じたフォトセンシティブ光吸収帯が、真性格子欠陥によるかどうかを明らかにするため、熱処理に対するフォトセンシティブ光吸収帯の可逆性について調べた。まず、未処理の試料を1300°C、0.5時間、Zn蒸気中で熱処理し、この試料を1150°C、0.5時間、Se処理した。さらに、引きつづいて、1300°C、1時間、Zn処理を行った。それぞれの熱処理後の試料について、83Kでフォトセンシティブ光吸収スペクトルを測定した。これらの結果をFig. 5-3に示している。Zn処理によって生じたフォトセンシティブ光吸収帯はSe処理によって減少し、Zn処理することによって再び生じることがわかった。これらの結果から、Zn処理によって生じる光吸収帯はZnとSe処理によって可逆的に振舞うことがわかった。したがって、これらの光吸収帯は真性格子欠陥に関係していると考えられる。

1.9eVのエネルギー位置でのフォトセンシティブ光吸収係数のZn処理時間依存性をFig. 5-4に示している。Zn処理時間が増加するにしたがって、1.9eV光吸収帯の光吸収係数が増加した。このことは、この光吸収帯がZn処理によって生成されたことを示している。2時間のZn処理でこの光吸収帯の光吸収係数は飽和した。(2-12)式によれば、ある温度Tでの熱平衡状態での欠陥濃度nは、

$$n = A \cdot P_{Zn} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right)$$

で表される。一定温度の熱処理では、 P_{Zn} はZnの飽和蒸気圧で一定である。 ΔS は反応のエントロピーの変化であり、 ΔH は欠陥の生成エネルギーであるので、格子欠陥の種類によって異なるが、同じ格子欠陥では等しい値である。熱処理の時間が増加すると、熱処理温度Tで生成される格子欠陥の濃度は、(2-12)式で与えられるように一定になり飽和すると考えられる。Zn処理したZnSにおいて一定温度ではZn処理時間が増加するとF⁺中心に関係した2.3eV光

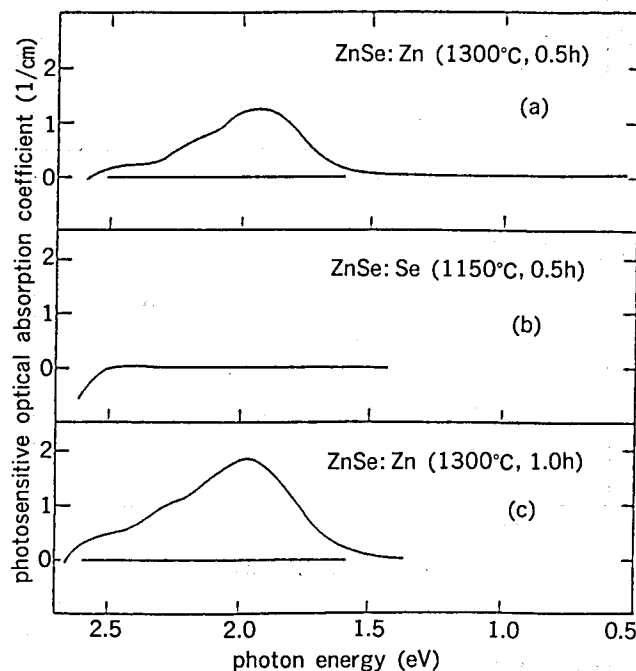


Fig. 5-3 ZnとSe処理した試料のフォトセンシティブ光吸収スペクトル
(a)、(b)と(c)は、それぞれZn処理、Se処理を連続的に行った試料の結果を示している。

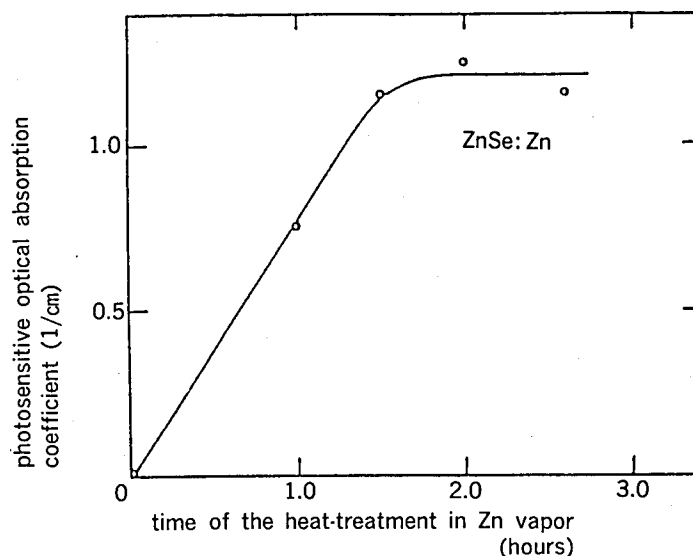


Fig. 5-4 フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の光吸収係数のZn処理時間依存性

吸収帯の光吸収係数が飽和するとの報告がある¹⁵⁾。これより、ZnSeのフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の光吸収係数が時間の増加とともに飽和したと考えられる。このことは、1300°C、2時間の熱処理により熱平衡状態になることを示している。

フォトセンシティブ光吸収帯がZn処理によって生成された真性格子欠陥に関係していることを確かめるために、種々の母結晶から切り出した未処理の試料、種々の熱処理あるいはCuやAl不純物を添加した試料について、同様の実験を行った。ここには示していないが、これらの試料では、フォトセンシティブ光吸収帯は観測されなかった。したがって、Zn処理した試料で生じたフォトセンシティブ光吸収帯は、Zn処理によってのみ生じることが明らかになった。つまり、Zn過剰欠陥に関係していることを示していると考えられる。Zn過剰欠陥には、Se空孔、Zn格子間原子あるいはそれらの欠陥を含む複合欠陥が考えられる。しかし、第2章で述べたように、熱処理は一般に格子間原子よりも空孔を生成しやすいことから、フォトセンシティブ光吸収帯はSe空孔に関係していると考えられる。

第4章ですでに中性子線照射した試料で生じるフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯がSe空孔に関係していることを示してきた。中性子線照射とZn処理した試料の83Kにおけるフォトセンシティブ光吸収スペクトルをFig. 5-5に示している。図の縦軸はそれぞれの試料で生じたフォトセンシティブ光吸収スペクトルのピークの光吸収係数で規格化した値を示している。この結果から、中性子線照射した試料で観測された1.9eV光吸収帯は、Zn処理した試料で観測された1.9eV光吸収帯とほぼ一致している。ただし、1.6eV付近では中性子線照射した試料とZn処理した試料で異なっている。この違いは、中性子線照射した試料では照射固有の格子欠陥に関係した他のフォトセンシティブ光吸収帯の影響によると考えられる。また、2.2eV付近のフォトセンシティブ光吸収スペクトルはZn処理と中性子線照射した試料でわずかに異なっている。この違いは先に述べたように、中性子線照射した試料ではSe空孔に関係した2.2eV光吸収帯と中性子線照射により生成された照射固有の格子欠陥による2.2eV光吸収帯が共存していることによると考えられる。しかし、フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯は、中性子線照射とZn処理した試料において生じ、同一の光吸収帯であることがわかる。

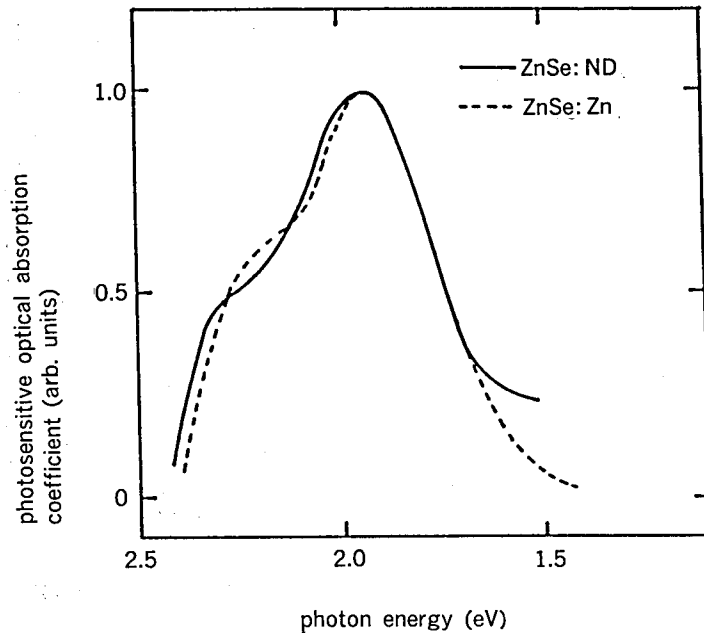


Fig. 5-5 Zn処理と中性子線照射した試料の83Kにおけるフォトセンシティブ光吸収スペクトル
それぞれの結果は最大値で規格化されている。

5-3-2 フォトセンシティブ光吸収帯の光照射効果

試料に青色光を照射した場合に光吸収係数が増加するフォトセンシティブ光吸収帯はZn処理や中性子線照射した試料でも生じることを述べた。ここでは、Zn処理した試料で生じるフォトセンシティブ光吸収帯が、どの波長の光で励起され、どの波長の光で光退色されるかについて調べた。これらの結果から、フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯に関係したSe空孔の電子遷移過程に関する性質を明らかにすることができる。

Zn処理した試料にその光吸収係数が変化しなくなるまで603nmの光を照射した後、439、459と501nmの単色光を照射した。これらの結果をFig. 5-6に示している。603nmの光照射を行った意味は、フォトセンシティブ光吸収帯を十分に光退色しておいた後、励起の効果をより顕著にするために行ったものである。試料に459nm光照射すると、フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の光吸収係数が増加した。439nm光照射により増加した光吸収係数は、459nm光照射の場合よりも少なかった。しかし、これらの光照射により2.5eV付近のエネルギーを除いてほぼ同じ形状をもつ光吸収スペクトルが観測された。よって、これらの波長の光照射により同じフォトセンシティブ光吸収帯が生じていると考えられる。また、ZnSeのエネルギーギャップに相当している439nm光照射により、2.5eV付近にも光吸収帯が生じた。

Fig. 5-7にZn処理した試料で生じるフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の励起スペクトルを示している。図の縦軸は、励起光により増加した1.9eV光吸収帯の光吸収係数を励起光の光強度によって補正した後、最大値で規格化した値を示している。比較のために、中性子線照射した試料で生じる1.9eV光吸収帯の結果も合わせて示している。Zn処理した試料で生じる1.9eV光吸収帯はZnSeのエネルギーギャップ付近の2.7と2.4eV付近の光で励起される、つまり1.9eV光吸収帯の励起帯は、2.4eV付近にピークを持っている。中性子線照射した試料で生じる1.9eV光吸収帯は2.6と2.4eV付近にピークを持つ励起帯の光で励起される。2.6eV励起帯は中性子線照射した試料で顕著に現れ、2.4eV励起帯がZn処理と中性子線照射した試料の両方で観測された。したがって、2.6eV励起帯は中性子線照射により生成された照射固有の欠陥に関係しており、2.4eV励起帯はSe空孔かZn格子間原子に関係していると考えられる。この光吸収帯に関係したキャリアが電子であるとすると、2.4eVのエネルギー位置はアクセプターになる。しかし、1.9eV光吸収帯の励起帯に関係した格子欠陥の構造についてのより詳細な議論は現在のところできない。

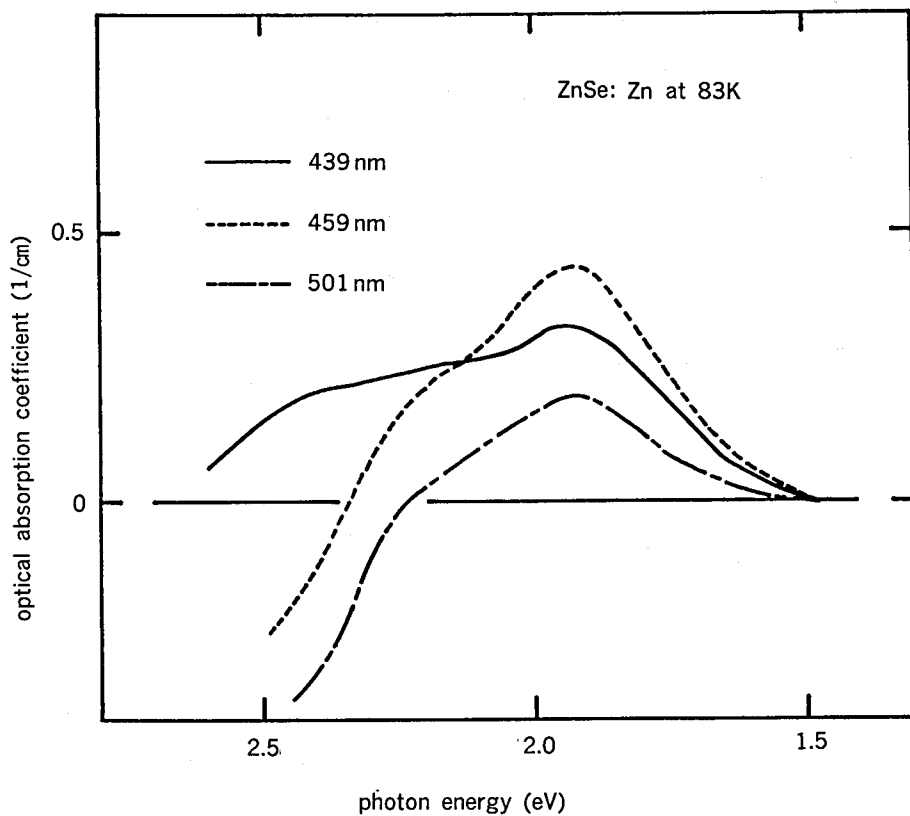


Fig. 5-6 Zn処理した試料のフォトセンシティブ光吸収スペクトル
649nm照射した後、439、459と501nm照射した結果を示している。

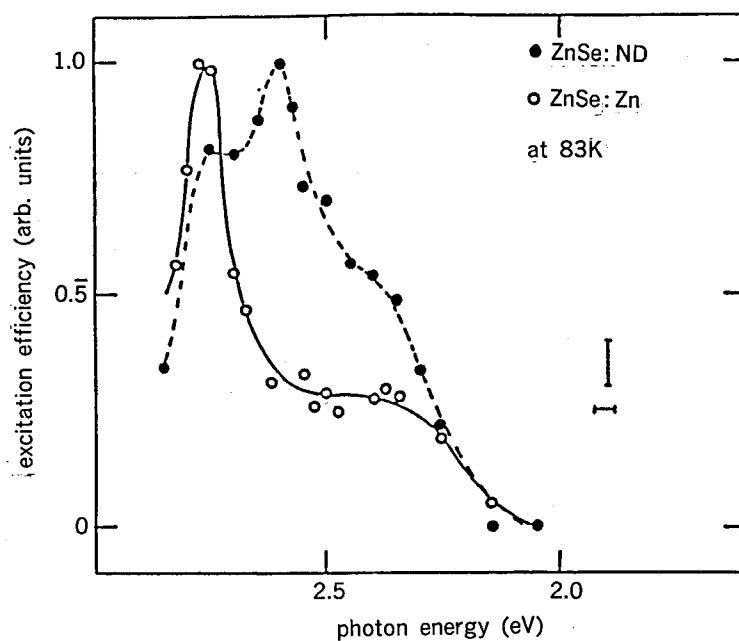


Fig. 5-7 フォトセンシティブ1.9eV吸収帯の励起スペクトル
○と●印は、それぞれZn処理と中性子線照射した試料の結果を示している。

次に、1.9eV光吸収帯の光退色について述べる。Fig. 5-8 にZn処理した試料において428nm照射した後、649、702と800nm照射を行った場合のフォトセンシティブ光吸収スペクトルを示している。649nmの照射はフォトセン

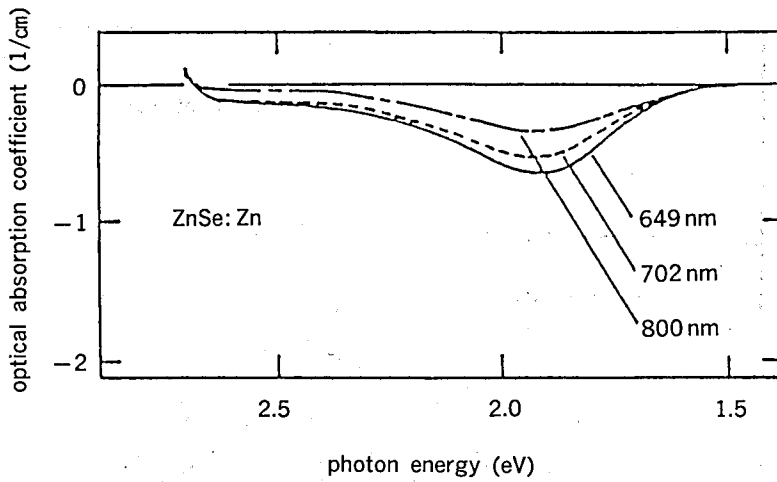


Fig. 5-8 Zn処理した試料のフォトセンシティブ光吸収スペクトル
428nm光照射した後、649、702と800nm光照射した結果を示している。

シティブ1.9eV光吸収帯の光吸収係数を支配的に減少させた。この1.9eV光吸収帯の光退色の実験を他の波長の光についても行った。

Fig. 5-9 にZn処理と中性子線照射した試料で生じたフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の光退色スペクトルを示している。図の横軸は1.9eV光吸収帯の光退色に使用した照射光のエネルギーを示している。また、縦軸は、1.9eV光吸収帯のピークでの光吸収係数を光強度で補正した後、最大値で規格化した結果を示している。Zn処理した試料で生じた光吸収帯は2.0eV付近にピークを持つ退色帯によって退色される。この退色帯の半値幅はおよそフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の半値幅に等しい。したがって、この退色帯はフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯と一致している。中性子線照射した試料では、明らかに1.9eV付近の退色帯の半値幅はZn処理の場合と比較して広い。このことより、中性子線照射した試料で生じる1.9eV光吸収帯の退色帯は1.9eV退色帯以外に1.7eV付近に光退色帯が存在すると考えられる。1.7eV光退色帯は明確なピークやショルダーを示していないが、1.9eV光退色帯の半値幅の広がりから類

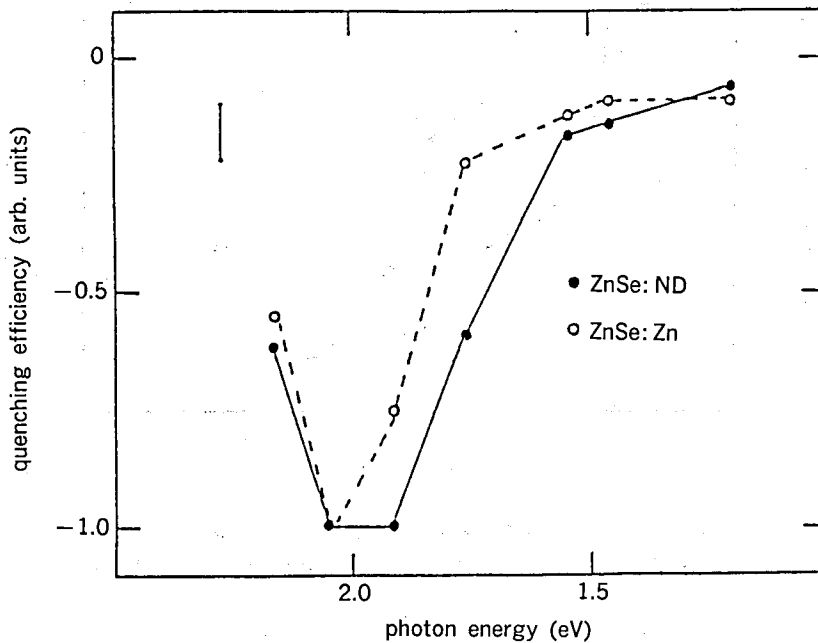


Fig. 5-9 フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の光退色スペクトル
○と●印は、それぞれZn処理と中性子線照射した試料の結果を示している。

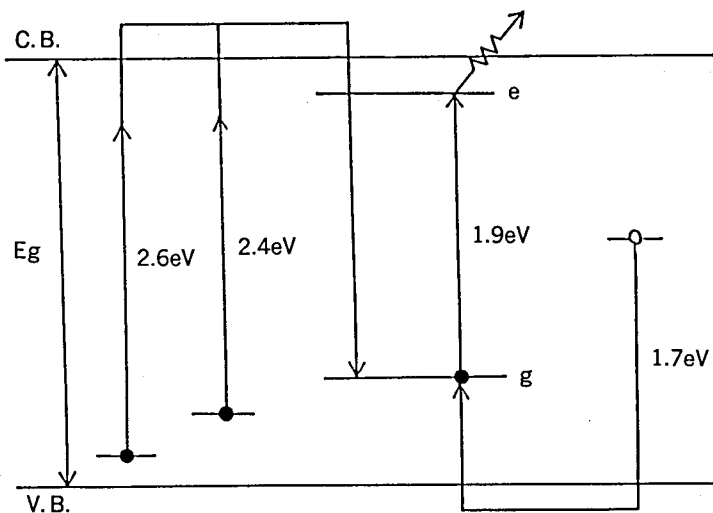


Fig. 5-10 フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯のエネルギーダイアグラム

推することができる。この光退色帯の起源は、中性子線照射した試料で観測されることから、照射によってのみ生成される固有の欠陥に関係していると考えられる。

フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の励起および光退色スペクトルの結果から、提案されるモデルをFig. 5-10に示している。Zn処理と中性子線照射した試料で生じた1.9eV光吸収帯はSe空孔によると考えられるので、キャリアとして電子を考慮したものである。フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の光吸収係数はこの光吸収帯に関係した格子欠陥の基底状態の電子の濃度に比例する。この光吸収帯は2.4と2.6eV励起帯によって励起される。これらの励起帯は、フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯に関係した格子欠陥の基底状態に電子を供給する。また、フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯は1.9と1.7eV光退色帯によって退色された。この1.9eV光退色帯はフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯と同じ半値幅を持っていることから、両者は同じ性質をもつものであると考えられる。このことから、フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の光退色過程はこの光吸収帯に関係した格子欠陥の基底状態の電子が励起状態に励起された後、さらに熱的に伝導帯へ励起されることを示していると考えられる。

最後に、Zn処理した試料で生じるフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯は2.4eV光照射によって増加するが、これは、2.4eV光照射によってこの光吸収帯に関係した格子欠陥に電子が捕獲されることによって生じたものであると考えられる。しかし、中性子線照射した試料で生じるフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯は光照射する前に既に存在しているので、熱平衡状態において、この光吸収帯に関係した格子欠陥に既に電子が捕獲されていることによるものと考えられる。

5-3-3 フォトセンシティブ光吸収帯の温度依存性

フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯に関係した格子欠陥、すなわち、Se空孔の電子論的な性質を更に深く調べるために、この光吸収帯の温度依存性を測定した。現在までに、これらのフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の温度依存性についての報告はなく電子論的な性質に関する報告もほとんどない。

Fig. 5-11にZn処理した試料で生じるフォトセンシティブ光吸収スペクトルの温度依存性を示している。測定は17Kから170Kまでの温度範囲で行われた。Zn処理した試料で生じるフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の光吸収係数は、17Kから温度が増加するにしたがって増加し、110Kで最大値を示した。それ以上の温度では、この光吸収帯の光吸収係数が減少した。フォトセンシティブ2.2eV光吸収帯の光吸収係数もまた温度が増加するにしたがって1.9eV光吸収帯の場合と同様の結果を示した。しかしながら、フォトセンシティブ2.5eV光吸収帯は温度の増加に対して明らかに1.9と2.2eV光吸収帯の場合と異なる結果を示した。

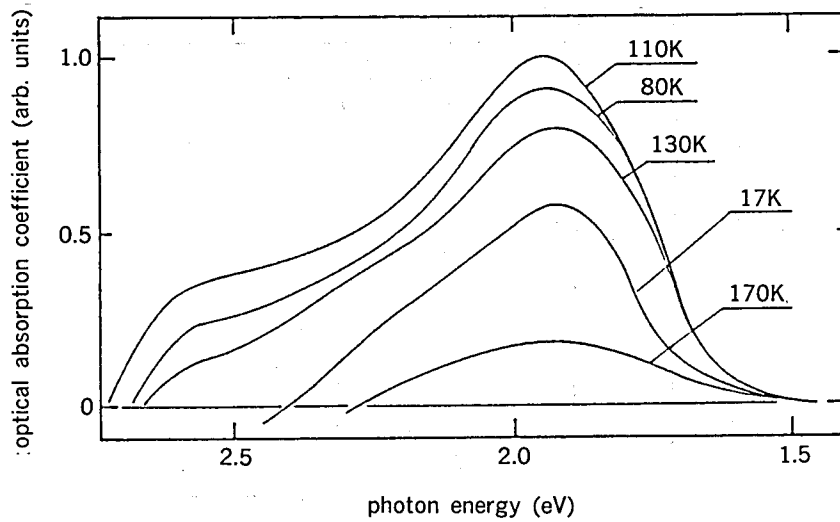


Fig. 5-11 Zn処理した試料で生じるフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の温度依存性

Zn処理した試料のフォトセンシティブ光吸収スペクトルにおいて、1.9eVのエネルギー付近の光吸収係数は2.2eV光吸収帯の影響がほとんどない。よって、1.9eV光吸収帯の半値幅を求める時、低エネルギー側のスペクトル形状から半値幅を求めた。また、同様な手続きをZn処理した試料の17Kから170Kのフォトセンシティブ光吸収スペクトルについて行った。得られた1.9eV光吸収帯の半値幅の温度依存性をFig. 5-12に示している。Fig. 5-11において80Kのフォトセンシティブ光吸収スペクトルでは、1.9、2.2と2.5eVにピークを持つ3つの光吸収帯が存在することがわかっている。80Kにおけるフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の半値幅は0.35eVであり、2.2eV光吸収帯の半値幅は0.31eVで、2.5eV光吸収帯の半値幅は0.28eVであった。Zn処理した試料で生じるフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の半値幅は、先に述べたように中性子線照射した試料で生じる1.9eV光吸収帯の半値幅とほぼ一致している。1.9eV光吸収帯の半値幅は50K以下では一定であるが、50K以上の温度では、温度が増加するにしたがって増加した。

第2-2節で述べたように、局在中心が関係した光吸収帯の半値幅 W_T の温度依存性は、

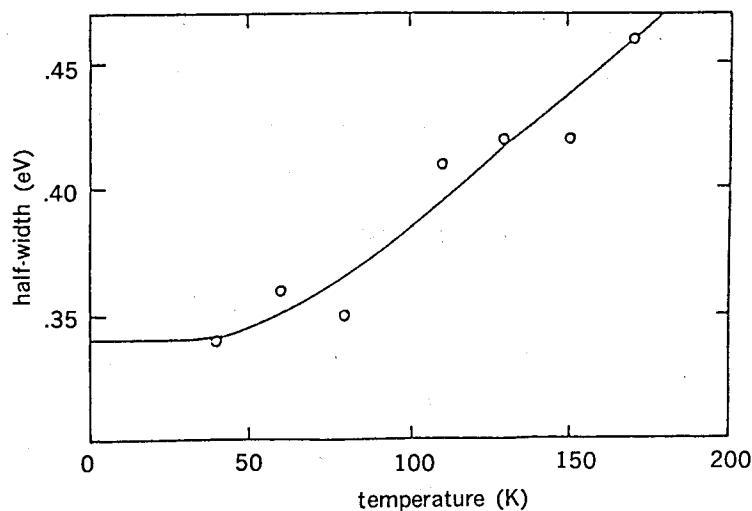


Fig. 5-12 Zn処理した試料で生じるフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の半値幅の温度依存性
 $W_0=0.34\text{eV}$ と $h\nu=18\text{meV}$ を用いて、(2-17)式を使用して計算した結果を実線で示す。

$$W_T^2 = W_0^2 \cdot \coth\left(\frac{h\nu}{2kT}\right)$$

で表される。ただし、 W_0 、 $h\nu$ は、それぞれ0 Kでの半値幅と光吸収帯が関係した格子欠陥の振動エネルギーである。フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の半値幅の温度依存性にこの式を適用した。実験結果によく合うように、 W_0 と $h\nu$ の値を最小二乗法を用いて計算した。この結果、 $W_0=0.34\text{eV}$ と $h\nu=18\text{meV}$ の値が得られた。さらに、(2-18)式に示したように、Huang-Rhys因子 $S^{19)}$ (第2章、14頁を参照)は W_0 と $h\nu$ を用いて、

$$W_0^2 = 5.6 \cdot (h\nu)^2 \cdot S$$

で表される。この式に W_0 と $h\nu$ の値を代入することにより、 $S=64$ の値が得られた。これらの結果をTable 5-1に示している。この表には、 $\text{ZnS}^{16)}$ や MgO の F^+ 中心¹⁹⁾(陰イオン空孔に1個の電子が捕獲された欠陥中心)の報告結果も比較のために示している。さらに、中性子線照射した試料で生じたフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の結果も示している。1.9eV光吸収帯に關係した格子欠陥の振動エネルギーは18meVであり、ZnSeの縦波光学的振動エネルギー31.5meVよりも小さい。このことは、フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯に關係した格子欠陥が空孔型の欠陥であることを示している。さらに、これらの結果から得られた $S=64$ の値はこの光吸収帯に關係した格子欠陥の電子-格子相互作用がかなり強いことを示している。また、(2-20)式を用いると、この光吸収帯のピークエネルギー E_a と、この光吸収帯に關係した発光帯のピークエネルギー E_e 及び S の關係は、

$$E_a - E_e = 2 \cdot S \cdot h\nu$$

で表される。ここで、 E_a は光吸収帯のピークエネルギーで1.9eVである。この時、この光吸収帯に關係した発光帯、すなわち陰イオン空孔の励起状態から基底状態への遷移による発光帯のピークエネルギーは、 $S=64$ 、 $h\nu=18\text{meV}$ を用いて、0.75eVになる。この値は発光帯が近赤外領域に生じることを示している。また、 $\text{MgO}^{19)}$ 及び ZnS の F^+ 中心¹⁶⁾の結果と比較すると、フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯に關係した格子欠陥の振動エネルギーや電子-格子相互作用の強さを表すHuang-Rhys因子などの値はほぼ妥当な値であることがわかる。このことは、フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の半値幅の温度依存性に簡単な配位座標モデルを適用し解析したことが妥当であることを示している。さらに、得られた $S=64$ の値は、Se空孔に關係した光吸収が十分に局在した準位間の電子の遷移によることを示していると考えられる。

Table 5-1 MgOとZnSの F^+ 中心及びZnSeのフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯に關係した格子欠陥の光学パラメータ

specimen	$E_a(\text{eV})$	$E_e(\text{eV})$	$\nu_a(\text{Hz})$	$h\nu_a(\text{meV})$	$h\nu_o(\text{meV})$	S	ref.
MgO	4.95	3.13	0.78×10^{13}	28.9	84.8	39	19
			1.38×10^{13}	57.0		29	
ZnS	2.3	1.1	0.57×10^{13}	23.5	45.5	41	16
ZnSe	1.9		0.44×10^{13}	18	31.5	64	18

Fig. 5-13にZnSの F^+ 中心の配位座標モデルを示している。今までに記述した多くの結果は、ZnSeのフォトセンシティブ1.9と2.2eV光吸収帯がZnSの F^+ 中心による2.3と2.9eV光吸収帯の關係に非常によく似ているように思われる。ただZnSeの F^+ 中心による発光帯は観測されていないが、ZnSeのフォトセンシティブ1.9と2.2eV光吸収帯の配位座標モデルとしてFig. 5-13のようなモデルを考えることは妥当なことであろう。

5-3-4 フォトセンシティブ光吸収帯の焼鈍回復

この節では、Se空孔の回復特性を明らかにするためにZn処理した試料で観測されるフォトセンシティブ1.9eV光吸

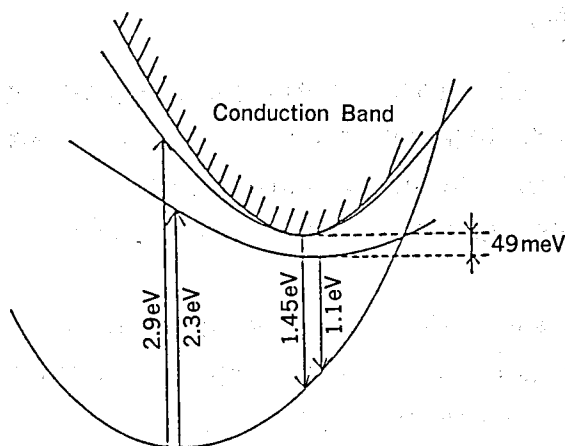


Fig. 5-13 ZnSのF⁺中心の配位座標モデル

収帯の焼鈍回復の結果について述べる。照射損傷により生成されたZnSeのSe空孔に関する焼鈍回復の研究^{6,7,9)}は既に報告されているが、熱処理することによって生成されたSe空孔の焼鈍回復の実験はこの研究が初めてである。MgO、ZnOやZnSでは、陰イオン空孔の焼鈍回復温度が欠陥生成の方法によって異なっている。したがって、熱処理により生成されたZnSeのSe空孔の焼鈍回復の実験は重要であると考えられる。

Zn処理した試料を室温 (~20°C)、370、420と440°Cの温度で等時焼鈍回復した。これらの試料の83Kにおけるフォトセンシティブ光吸収スペクトルをFig. 5-14に示している。この光吸収スペクトルは428nm光を照射した後、649nm光を照射した場合の結果を示している。Zn処理した試料を等時焼鈍すると、焼鈍温度が増加するにつれて1.9eV光吸収帯及び2.2eV光吸収帯の光吸収係数が減少した。種々の温度で焼鈍した試料のフォトセンシティブ光吸収スペクトルにおいて、2.2と1.9eV光吸収帯の光吸収係数の比はほとんど同じであった。このことは、2.2eV光吸収帯が1.9eV光吸収帯と同じ焼鈍回復過程で回復することを示している。したがって、2.2eV光吸収帯に関係した格子欠陥は1.9eV光

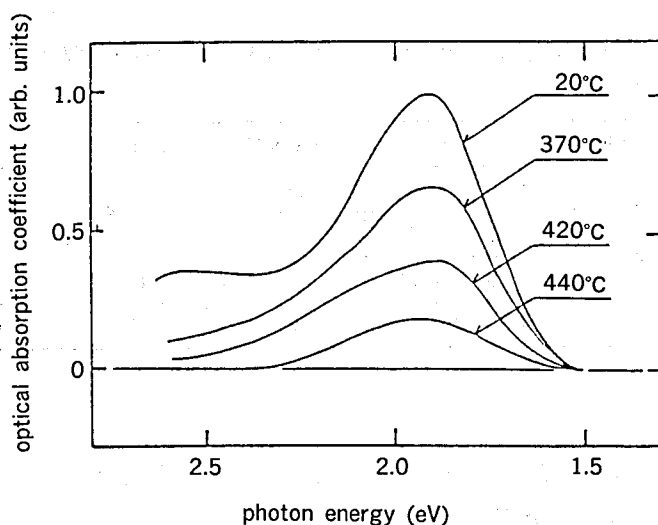


Fig. 5-14 種々の温度で等時焼鈍した試料のフォトセンシティブ光吸収スペクトル
図中の温度は焼鈍温度を示している。

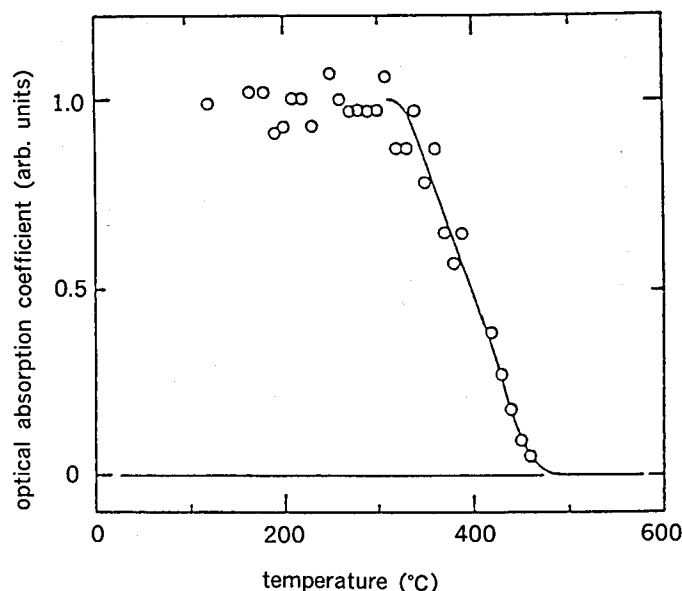


Fig. 5-15 Zn処理により生じるフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の焼鈍温度依存性
○印は実験結果を、実線は解析に使用した曲線を示している。

吸収帯の格子欠陥と同じであり、Se空孔に関係していると考えられる。中性子線照射した試料ではSe空孔と他の格子欠陥に関係した二種類の2.2eV光吸収帯が存在したが、Zn処理した試料ではSe空孔に関係した2.2eV光吸収帯のみが観測された。これらの光吸収帯が同じ格子欠陥に関係しているの、1.9eV光吸収帯はSe空孔の基底状態 (F^+ 中心によれば、水素原子近似による1s状態に相当するエネルギー) から最も低いエネルギーの励起状態 (2p状態) への電子遷移であり、2.2eV光吸収帯はSe空孔の基底状態からさらに高いエネルギーの励起状態 (3p状態かsp混成軌道による励起状態) への電子遷移によると考えられる。

一方、2.5eV付近に生じる光吸収帯は等時焼鈍回復の実験前には存在しているけれども、370、420°Cと温度が増加するにつれて急激に減少した。明らかに、2.5eV光吸収帯は種々の焼鈍温度に対して1.9eV光吸収帯と異なる振舞いを示した。このことは、2.5eV光吸収帯に関係した格子欠陥が1.9eV光吸収帯に関係した格子欠陥と異なることを示している。

Fig. 5-15に各焼鈍温度に対するフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の光吸収係数を示している。ここでは、Fig. 5-14の結果を再プロットした結果と他の3個のZn処理した試料で同様な等時焼鈍回復の実験を行った結果がプロットされている。これらの結果から、フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯はほぼ300°Cの焼鈍温度から回復し始め、500°Cでほぼ完全に焼鈍回復した。さらに、試料が異なっても、Zn処理したフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の等時焼鈍回復の結果がほぼ同じであることが明らかになった。

Zn処理した試料を300°Cで等温焼鈍回復を行った。これらの試料のフォトセンシティブ光吸収スペクトルをFig. 5-16に示している。このフォトセンシティブ光吸収スペクトルは428nmの波長の光で励起し、649nmの波長の光で光退色した結果を示している。フォトセンシティブ2.5eVと2.2eVと1.9eV光吸収帯は等温焼鈍の回復時間が増加するにしたがって、これらの光吸収帯の光吸収係数が減少した。しかしながら、2.2eVと1.9eV光吸収帯は等温焼鈍の回復時間に対してほぼ同じように減少したが、2.5eV光吸収帯の振舞いはこれらの光吸収帯の場合とは異なっている。これらの結果は、Fig. 5-14に示した等時焼鈍回復で得られた結果と一致している。

Fig. 5-17にフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の光吸収係数の等温焼鈍時間依存性を示している。これらの結果はFig. 5-16の結果を再プロットしたものである。300°Cの焼鈍温度では、フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の光吸収係数が40分ぐらいから減少し始めた。第2-5節で述べたように、等時と等温焼鈍回復の実験結果から、Meechan

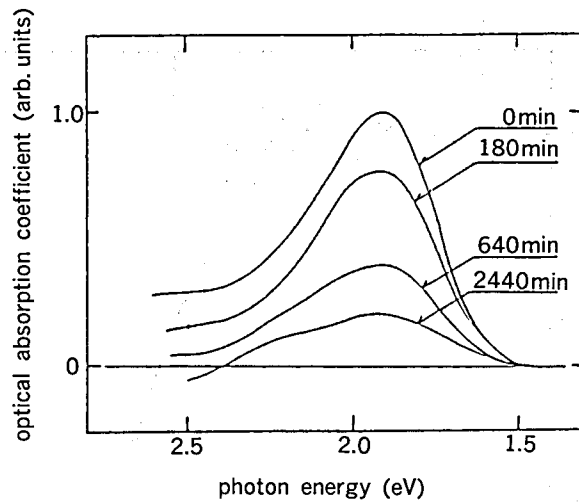


Fig. 5-16 種々の時間で等温焼鈍した試料のフォトセンシティブ光吸収スペクトル

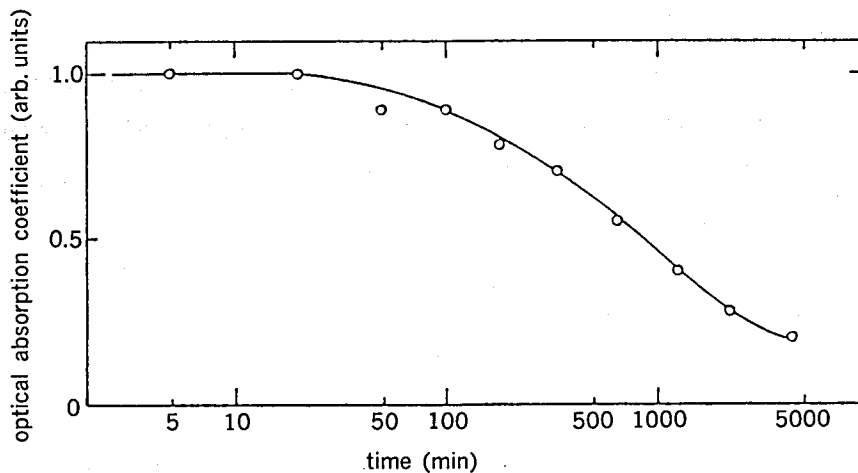


Fig. 5-17 Zn処理により生じるフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の焼鈍時間依存性
○印は実験結果を、実線は解析に使用した曲線を示している。

-Brinkmanの方法⁹⁾を用いてフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の焼鈍回復の結果を解析した。

Fig. 5-18に1.9eV光吸収帯の焼鈍回復の活性化エネルギーを決定するためのMeechan-Brinkmanプロットを示している。ただし、これらの結果はFig. 5-15の等時焼鈍の結果とFig. 5-17の等温焼鈍の結果を再プロットしたものである。(2-43)式を用いると、この図の直線の傾きは、1.9eV光吸収帯に関係した格子欠陥の活性化エネルギーを与え、1.0eVの値を得た。

Fig. 5-19にMeechan-Brinkmanの方法による焼鈍過程の反応次数を決定するプロットを示した。(2-48)式を用いると、等温焼鈍回復の結果から回復過程の反応次数を決定することができる。実験結果からMは1000分で、直線の傾きは2であった。すなわち、1.9eV光吸収帯の焼鈍回復過程の反応次数は2である。このことは、1.9eV光吸収帯の焼鈍回復過程が分子型反応であることを示している。

Table 5-2にZn処理した試料で生じたフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の焼鈍回復の実験で得られた結果と既に報告されているZnSやZnSeの焼鈍回復の結果を示している。Zn処理で生じたフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯は

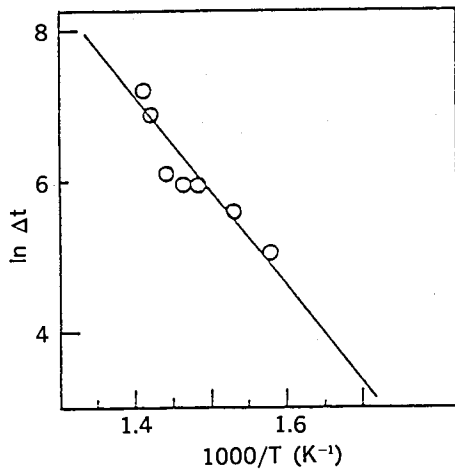


Fig. 5-18
Zn処理により生じるフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の活性化エネルギーを決定するためのMeechan-Brinkmanプロット
○印は実験結果を、実線は活性化エネルギー1.0eVの直線を示している。

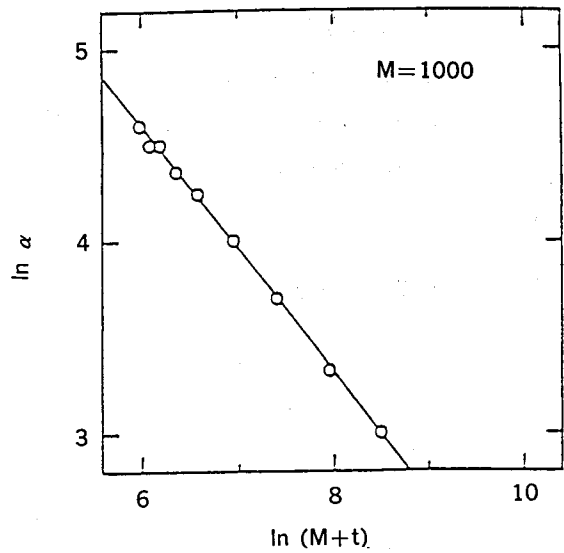


Fig. 5-19
Zn処理により生じるフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の反応次数を決定するためのMeechan-Brinkmanプロット
○印は実験結果を、実線は焼鈍過程の次数が2である直線を示している。

Se空孔によることを提案したが、このSe空孔の焼鈍回復過程が320°Cから500°Cの温度で観測された。DetweilerとKulp⁷⁾は、4.2Kの低温で電子線照射したZnSeの等時焼鈍回復において観測される60Kの焼鈍温度がSe空孔の拡散により、135Kの焼鈍温度がSe変位による格子欠陥の分解によることを報告した。BryantとManning⁹⁾は電子線照射した試料においてSe空孔による830と970nmの発光帯の焼鈍回復温度が135Kであることを報告している。ZnSeの同じ格子欠陥であるSe空孔が焼鈍回復するけれども、我々の結果は報告されている結果と焼鈍回復する温度が異なっている。しかしながら、これらの結果は必ずしも不合理ではない。というのは、Zn処理によって導入される格子欠陥は電子線照射によって導入される格子欠陥とは一般に異なっているため、Se空孔の焼鈍回復過程において主な役割を果たす格子欠陥が異なっていると考えられるからである。このような同じ格子欠陥の焼鈍回復過程において、熱処理 (Zn処理) と照射損傷による試料では焼鈍回復温度が異なっていることは、ZnOのF⁺中心¹³⁾、MgOのF⁺中心¹⁷⁾やZnSのF⁺中心¹²⁾においても観測されている。

Table 5-2 ZnSeとZnSで生じる陰イオン空孔とそれらの焼鈍回復特性

crystal	defect	activation energy	reaction order	references	
ZnS : ND	F ⁺	2.2(eV)	573K	2	12
ZnS : Zn	F ⁺	1.4	873K	2	12
ZnS : ED	F ⁺	1.04	423K		12
ZnSe : ED	V _{Zn}	1.26	430K		20
ZnSe : ED	V _{Zn}	0.15	60K	2	7
	V _{Se}	0.35	135K	2	7
ZnSe : ED	V _{Se}		135K		9
ZnSe : Zn	V _{Se}	1.0	600K	2	18

* ただし、中性子線照射 (ND)、電子線照射 (ED)、Zn処理 (Zn)。

Table 5-2 に示した1.0eVの活性化エネルギーはZnSeのSe空孔の移動エネルギーに相当していると考えられる。この考えはたとえば、ZnSのS空孔の移動エネルギーが1.4eVであることから、妥当な値であると考えられる。さらに、この焼鈍回復過程の反応次数が2であることから、焼鈍回復過程が分子型の反応で回復することを示している。このことから、たとえばSe空孔が移動し他のSe空孔と結合することによってSe空孔対を形成し焼鈍回復するモデルが考えられる。

5-3-5 発光スペクトル

Zn処理した試料の発光スペクトルにおいて、500°C以下の温度で処理した結果は第6章で述べるので、ここでは、1000°C以上の温度で処理した結果について述べる。Zn処理した試料ではSe空孔が生成されたことを既に述べたが、Se空孔に関係した発光帯を調べるために、発光スペクトルを測定した。ZnSの陰イオン空孔による発光帯は1.1と1.45eVにピークを持つことが報告されている²¹⁾。またSe空孔による1.9eV光吸収帯の半値幅の温度依存性から近赤外領域にSe空孔による発光帯が存在することが期待される。以上のことから、本実験では近赤外領域についての測定結果を重視した。

Fig. 5-20は1200°C、0.5時間でZn処理した試料の発光スペクトルを示している。ここでは、1.3と1.45 eVにピークを持つ発光帯が観測された。この波長以外の領域の発光スペクトルにおいて、400から470nmの波長領域で観測される鋭い発光帯や500nm以上の波長領域で観測される幅広いCu-G (copper-green) 発光帯及びCu-R (copper-red) あるいはSA (self-activated) 発光帯が観測されたが、Zn処理による固有の発光帯は観測されなかった。Zn処理した試料で生じる1.3と2.0eV発光帯の発光機構を明らかにするため、Arイオンレーザ励起により種々の励起強度で励起した場合の発光スペクトルを測定した。これらの結果をFig. 5-21に示している。励起強度が増加するにしたがって、1.3eV発光帯の発光強度は減少したが、この発光帯のピークエネルギーは変化しなかった。励起強度の変化した範囲が少ないけれども、1.3eV発光帯はDAペア発光ではないと考えられる。BryantとManning⁹⁾は、240keVのエネルギーを持つ電子線で照射した試料において830nm (1.50eV) と970nm (1.28eV) にピークを持つ発光帯が生じ、これらの発光帯がSe空孔に関係していると報告した。一方、Halstedら²²⁾は、Cuに関係した1.25eV発光帯と同定できていない1.45eV発光帯を報告し、Godlewskiら²³⁾は、ODMR (optically detected magnetic resonance) の研究から1.28と1.42eV発光帯がCu不純物に関係していることを報告した。しかしながら、Zn処理した試料で観測された1.3と1.45eV発光帯の発光強度が弱いことから、他の実験を厳密に行うことができなかった。このため、Zn処理した試料で生じる発光帯を上述に報告されている発光帯と比較することができず、より詳細な検討をすることができなかった。

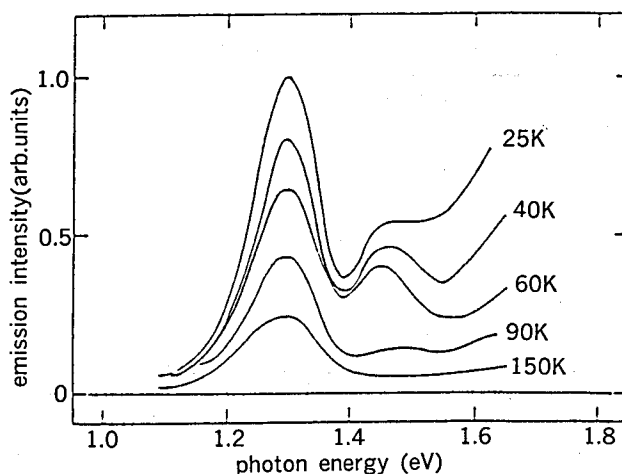


Fig. 5-20 Zn処理した試料の発光スペクトルの温度依存性

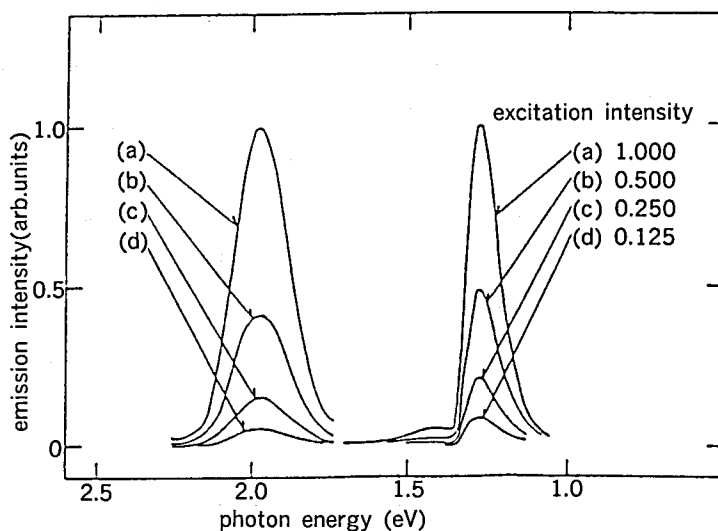


Fig. 5-21 Zn処理した試料で観測される2.0と1.3eV発光帯の励起強度依存性

5-4 結 言

Zn処理したZnSeでは、フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯が観測された。この光吸収帯はZnとSe処理に対して可逆性があり、Zn処理時間が増加するとこの光吸収帯の光吸収係数も増加した。また、異なる母結晶から切りだした未処理の試料やZnSeの残留不純物として重要なCuやAl不純物を添加した試料においては、この光吸収帯を観測することができなかった。これらの結果から、Zn処理した試料で生じるフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯はZn過剰欠陥に関係していると考えられる。このZn処理により生じた1.9eV光吸収帯は中性子線照射した試料で生じる1.9eV光吸収帯とほぼ同じ半値幅とピークエネルギーを持ち、ほぼ同じ形状であることがわかった。このことから、Zn処理によって生じた1.9eV光吸収帯は中性子線照射した光吸収帯と同じであり、同じ格子欠陥に関係していると考えられる。したがって、Zn処理した試料で生じるフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯はSe空孔に関係している。

Zn処理によって生じたフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯は2.4eV励起帯と1.9eV光退色帯を持っているが、中性子線照射した場合は2.4及び2.6eV励起帯と1.9及び1.7eV光退色帯を持っていた。フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯を励起する2.4eV励起帯はZn処理と中性子線照射の両方の処理によって生じることから、Zn過剰欠陥によることが考えられる。さらに、フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の光退色帯の半値幅はこの光吸収帯の半値幅とほぼ一致している。このことは、フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の光退色がSe空孔の基底状態から励起状態に励起された電子が熱的に伝導帯へ励起されることによって生じることを示していると考えられる。1.9eV光吸収帯の2.6eV励起帯や1.7eV光退色帯は中性子線照射した試料で生じることから、照射固有の格子欠陥、たとえば空孔対などによると考えられる。また、Zn処理と中性子線照射した試料において同じSe空孔による光吸収帯が生じるにもかかわらず、光吸収帯の光照射効果が異なっているのは、それぞれの処理によって生じる励起帯や光退色帯が異なっていることによると考えられる。

Zn処理によって生じるフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の半値幅の温度依存性から、この光吸収帯に関係した格子欠陥の振動エネルギーを求めた。この値は、18meVであり、ZnSeの縦波光学的振動の振動エネルギーよりも小さい。このことは、フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯に関係した格子欠陥が空孔型であることを示している。さらに、この光吸収帯のHuang-Rhys因子は64であった。このことは、フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯に関係した格子欠陥の電子-格子相互作用が強く、この格子欠陥の関与した光吸収が局在した準位間の電子遷移によることを示している。また、中性子線照射した試料で生じた1.9eV光吸収帯の半値幅の温度依存性はZn処理した試料で生じた光吸収帯とほぼ一致した。このことは、Zn処理と中性子線照射した試料で生じる1.9eV光吸収帯が同じ格子欠陥に関係していると

いう提案を強く支持している。

Zn処理した試料で生じる1.9eV光吸収帯の焼鈍回復の結果から、この光吸収帯に関係したSe空孔は300°Cから1.0eVの活性化エネルギーで焼鈍回復した。さらにSe空孔の300°Cの焼鈍回復過程の反応次数が2であり、分子型反応によって焼鈍回復する。このことは、Se空孔が移動しSe空孔対などの格子欠陥を形成することによって焼鈍回復することを示している。Zn処理によって生成されたSe空孔は300°Cまで安定に存在することがわかった。また、Zn処理した試料の焼鈍回復の結果から、Zn処理した試料で生じる2.2eV光吸収帯はSe空孔に関係しており、2.5eV光吸収帯はSe空孔でないZn過剰欠陥に関係している可能性があると考えられる。

第5章 参 考 文 献

- (1) K.Igaki and S.Satoh, *Jpn.J.Appl.Phys.* **18**(1979)1965.
- (2) Y.Shirakawa and H.Kukimoto, *Solid State Commun.* **34**(1980)359.
- (3) T.Taguchi and T.Yao, *J.Appl.Phys.* **56**(1984)3002.
- (4) R.N.Bhargava, R.J.Seymor, B.J.Fitzpatrick and S.D.Herko, *Phys.Rev.* **B20**(1979)2407.
- (5) M.D.Scott and J.O.Williams, *J.Crystal Growth* **51**(1981)267.
- (6) B.A.Kulp and R.M.Detweiler, *Phys.Rev.* **129**(1963)2422.
- (7) R.M.Detweiler and B.A.Kulp, *Phys.Rev.* **146**(1966)513.
- (8) C.J.Meechan and J.A.Brinkman, *Phys.Rev.* **103**(1956)1193.
- (9) F.J.Bryant and P.S.Manning, *J.Phys.Chem.* **5**(1972)513.
- (10) 田口常正、応用物理 **54**(1985)28.
- (11) T.Seiyama, *J.Phys.Soc.Japan* **23**(1967)525.
- (12) K.Matsuura, S.Kishida and I.Tsurumi, *phys.stat.sol. (b)* **140**(1987)347.
- (13) W.E.Vehse, W.A.Sibley, F.J.Keller and Y.Chen, *Phys.Rev.* **167**(1968)828.
- (14) W.Maenhout, Van der Vorst and F.Van Craeynest, *phys.stat.sol. (b)* **9**(1965)749.
- (15) S.Kishida, N.Kawaguchi, K.Matsuura and I.Tsurumi, *Rep.Fac.Eng.Tottori Univ.* **9**(1978)340.
- (16) K.Matsuura, S.Teratani, S.Kishida and I.Tsurumi, *phys.stat.sol. (a)* **35**(1976)K57.
- (17) Y.Chen, R.T.William and W.A.Sibley, *Phys.Rev.* **182**(1969)960.
- (18) S.Kishida, K.Matsuura, H.Nagase and I.Tsurumi, *phys. stat. sol. (a)* **103**(1987)613.
- (19) A.E.Hughes and B.Henderson, *Point Defects in Solids*, ed. J.H.Crawford, Jr. and L.M.Slifkin (Plenum Press, New York, 1972)p.381.
- (20) G.D.Watkins, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, No.31(1977) Chapter 1, p.95.
- (21) K.Matsuura, S.Teratani, S.Kishida and I.Tsurumi, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, No.31(1977)p.418.
- (22) R.E.Halsted, M.Aven and H.D.Coghill, *J.Electrochem. Soc.* **112**(1965)177.
- (23) M.Godlewski, W.E.Lamb and B.C.Cavenett, *Solid State Commun.* **39**(1981)595.

第6章 Se処理したZnSeの格子欠陥

6-1 序 言

DetweilerとKulp^{1,2)}はZn原子変位に関係した640nm発光帯について報告した。Watkinsは、n型ZnSeに1.5MeVのエネルギーを持つ電子線を室温で照射することにより、V-中心つまり、Zn空孔に1個の正孔が捕獲された中心が生成されること及びこの中心が関係した720nm発光帯を報告した³⁻⁷⁾。また、SA (self-activated) 中心が関係した発光帯 (SA発光帯)⁸⁻²²⁾は古くから研究されてきた。現在までの結論として、Zn位置に置換したIII族元素不純物やSe位置に置換したVII族元素不純物によるドナーとSA中心によるアクセプターのDA (doner-acceptor) ペア発光であると考えられている。

同じII-VI族化合物半導体で幅広いエネルギーギャップをもつZnSでは、Table 6-1に示されるように高エネルギーのSA発光帯 (SA-HB: SA high-energy band) や低エネルギーのSA発光帯 (SA-LB: SA low-energy band) やSAL (SA luminescence) などが報告されている^{23,24)}。SA-HB発光帯はSA中心内の励起状態から基底状態への遷移による発光帯であることが報告されている。SA-LB発光帯はZn位置に置換したIII族元素不純物あるいはSe位置に置換したVII族元素不純物によるドナーとSA中心によるアクセプターのDAペア発光であることが報告されている。SAL発光帯についてはDAペア発光ではないことが報告されているが、起源について明らかではない。ZnS_xSe_{1-x}混晶を用いた研究により、ZnSのSA-LB発光帯がZnSeのSA発光帯に対応することが報告されている²⁷⁻³⁰⁾。Zhouら³⁰⁾は、GaAs基板上ZnS_xSe_{1-x}混晶 (x>0.4) をVPE (vapor phase epitaxy) 法でエピタキシャル成長し、これらの試料でSA-HB発光が観測されることを報告した。しかしながら、ZnSのSA-HBやSAL発光帯に対応したZnSeの発光帯は現在のところ観測されていない。

Table 6-1 ZnSのSA発光帯とそれらの諸特性

	SA-LB band		SA-HB band	SAL band
peak	2.58eV (480nm)	2.64eV (470nm)	2.82eV (440nm)	3.26eV (380nm)
impurity	III _b	VII	III _b ,VII	III _b ,VII
	10 ⁻² -10 ⁻⁴ atom/mol		10 ⁻² -10 ⁻⁴ atom/mol	10 ⁻⁵ atom/mol
TRS	shift		no shift	
decay time	3000nsec		300nsec	
excitation	E _g 335nm(sharp) 365nm(broad)		335nm(sharp)	313nm(sharp)
model	DA pair emission donor; III _b ,VII acceptor; V _{Zn} ²⁺ -Cl ⁻ or V _{Zn} ²⁺ -Al ³⁺		V _{Zn} ²⁺ -Cl ⁻ or V _{Zn} ²⁺ -Al ³⁺	?
remark	77 to 300K peak energy; low to high			free to bound 1) C.B.-SA center 2) C.B.-Al _{Zn} ·V _{Zn} 3) donor-V.B.

最近、MOCVD³¹⁻⁴⁸⁾やMBE⁴⁹⁻⁵⁴⁾などの薄膜結晶成長が低温で行なえる技術がZnSeの結晶成長に適用され、これらの

方法により作製された試料の発光スペクトルが報告されてきている。これらの中で特徴的なことは、従来のバルク成長による試料で観測されなかった新しい発光帯つまり Y_0 ^{31-33,55-58)}、 S_0 ^{31-33,36,55)} や Z 発光帯^{33,59)} が観測されるようになったことである。 Y_0 発光帯は、HとSe空孔の複合中心が関係しているかあるいは小さな転位ループに非弾性衝突した自由励起子による発光であることが提案されている。 S_0 発光帯はZn位置に置換したAgに関係したDAペア発光であるが、Z 発光帯のオリジンは現在のところ明らかではない。これらの発光帯の性質をTable 6-2に示している。また、 Y_0 や S_0 発光帯はZnSeの原材料の純化が行われたことによって、従来のバルク成長法である昇華法で作製した試料においても観測されるようになった。低温成長法であるMOCVDやMBEはバルク成長法と比較して成長温度が低い。MOCVDでZnSeを作製する場合は、200°Cから500°Cの範囲である。この低い結晶成長温度によって成長時の不純物の混入や自己補償効果が抑制されると考えられている。これらの低温成長したZnSeでは特に新しい Y_0 、 S_0 や Z 発光帯が生じやすい。よって、ZnSeの低温成長温度付近での熱処理効果を明らかにすることは、ZnSeの真性格子欠陥の研究ばかりでなく応用面においてますます重要になると考えられる。

Table 6-2 ZnSeの Y_0 、 S_0 とZ発光帯とそれらの諸特性

発光帯	エネルギー：eV (波長：nm)	S	減衰定数	時間分解 スペクトル	起 源	参考文献
Y_0	2.6008 (476.60)	0.15	4.0nsec	シフトしない	$H \cdot V_{Se}$ 或は小さな転位ループに非弾性衝突した自由励起子が関与した発光	33
S_0	2.525 (490.91)	2			Ag_{Zn} に関係したDAペア発光	33
Z	2.45 (505.94)	0.02	1.1nsec	シフトしない		59
2.5eV発光帯	2.50 (495)	5	90nsec	シフトしない	V_{Zn} ・不純物の複合中心	25、26、72

この章では、昇華法によって作製したZnSeを用いて上述の低温成長が行なわれる温度付近での熱処理効果を記述する。ここで、バルク試料を使用することによって、薄膜で生じる基板からの不純物の混入や基板と結晶薄膜との格子定数の違いによる格子不整合、さらに基板と結晶薄膜との熱膨張係数の違いによる格子歪の効果^{47,60)}を取り除くことができる。その結果、Se処理した試料においてSe過剰欠陥によると考えられる2.5eV発光帯を観測した。また、この2.5eV発光帯の熱処理効果や光学的性質についても述べる。第2節で実験方法を、第3節では2.5eV発光帯の熱処理効果、温度依存性や過渡特性などの実験結果について検討し、第4節ではこれらの結果をまとめる。

6-2 実験方法

6-2-1 励起スペクトル測定

発光帯の励起スペクトル測定システムは、基本的には発光スペクトル測定システムと同じである。励起光の波長を変化させて、発光検出用の分光器の波長を一定にし、試料からの発光を検出した。第3-3節で述べたように、クライオミニ冷凍機付きの金属クライオスタットに試料を取り付け、冷却した。発光スペクトル測定で励起光（水銀ランプ）の位置にハロゲンランプとCT-25型分光器（日本分光(株)製）をセットし、分光器の波長を変化させることによって励起光の波長を変化させた。試料からの発光の検出には、R592型光電子増倍管（浜松ホトニクス社製）を用い、この電気信号はロックインアンプで増幅され、その出力はレコーダに記録された。この場合、レコーダの横軸（波長）は、励起光の波長である。検出した発光強度 $I_s(E)$ は、(3-2)式によって

$$I_s(E) = \frac{I(E)}{S(E) \cdot D(E) \cdot R(E)}$$

と表される。この式において、励起スペクトルの測定ではS(E)とD(E)は一定の波長なので定数となる。したがって、R(E)の光強度で補正することによって試料の発光強度が求められる。得られた結果はすべてこの補正が行われている。

6-2-2 発光帯の過渡特性測定

Fig. 6-1 に発光減衰測定システムのブロック・ダイアグラムを示している。クライオスタットに取り付けられた試料にN₂レーザ光を照射した。試料からの発光を単色光でモニターし、検出に使用される光電子増倍管は3 nsecぐらいの立ち上がり時間を持っている。この検出器によって、試料の発光はsingle photon eventsとして測定される。これらの光パルスは、MPC (multi-photon counter) を使用して測定され、A/D変換器でデジタル信号に変換され、パーソナル・コンピュータに収集された。また、このシステムでは測定中にN₂レーザ光の強度をも測定することができる。これにより、N₂レーザ光強度が変化することによる励起光強度の変化に対して試料の発光強度を補正することができる。

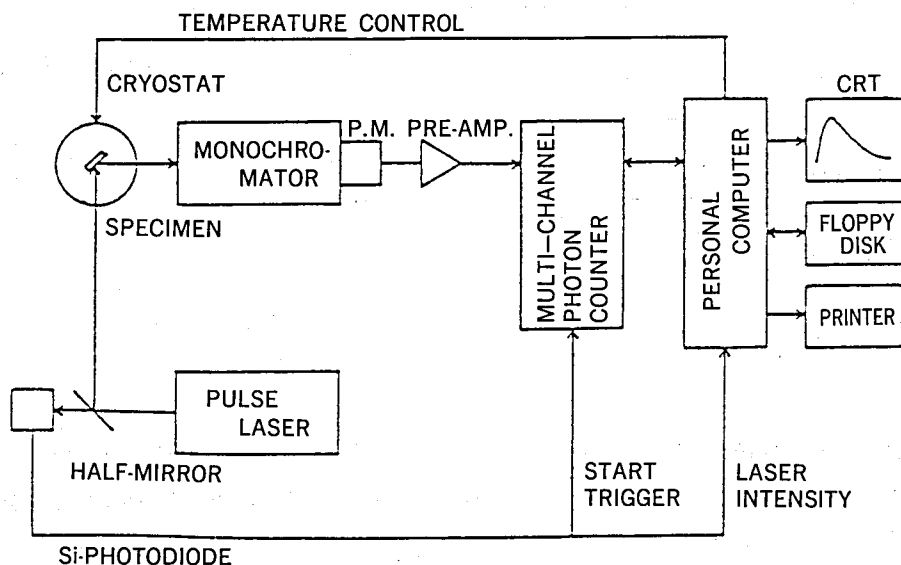


Fig. 6-1 発光減衰測定システムのブロックダイアグラム

発光帯の過渡特性を測定するために、簡単なマルチチャンネル光子計数装置を設計した。この装置はECLを用いた回路で構成される⁶¹⁾。

Se処理した試料で観測される2.5eV発光帯の時間減衰曲線は、Fig. 6-1 に示した発光減衰測定システムを用いて、16Kから150Kの温度範囲で測定された。試料の時間分解スペクトル（種々の遅延時間に対する発光スペクトル）は検出する波長を変化させ、時間減衰曲線を測定し、ある遅延時間に対する発光強度の波長依存性をプロットすることにより得た。この装置を用いて、5 nsecから135nsecの遅延時間の時間分解スペクトルを測定した。また、0.4μsecから200 μsecの遅延時間の時間分解スペクトルはボックスカー積分器を用いて得られた。

6-3 実験結果と検討

6-3-1 比較的低温におけるZnSeの熱処理効果

Fig. 6-2 に未処理の試料を、11分間と30分間、450°CでSe処理した試料の発光スペクトルを示している。挿入図は、未処理のZnSeの4.2Kの発光スペクトルを示している。4.2Kの試料の発光スペクトルの測定には、励起光源としてKrイオンレーザー (413.13nm) を使い、16Kの場合には、超高圧水銀灯 (365nm) を用いた。未処理の試料の4.2Kの発光スペクトルは既に第3-3節で述べたので詳細は省略するが、自由励起子の再結合による発光 (E_x) や、いくつかの中性ドナーに束縛された励起子発光 (I_2)、深い中性アクセプターに束縛された励起子発光 (I_1^{deep}) とそのフォノン・レプリカが観測された。さらに、中性ドナーの励起状態に束縛された励起子発光 (I_2^*) やイオン化されたドナーに束縛された励起子発光 (I_3) も観測された。未処理の試料の16Kの発光スペクトルでは、 I_1^{deep} 発光とそのフォノン・レプリカ、さらに、小さな転位ループに非弾性衝突した自由励起子が関与した Y_0 発光^{31-33,55-58}、Zn位置に置換したAgが関係したDAペア発光である S_0 発光^{31-33,36,55}、2.2eV付近にピークを持つ幅広い発光帯が観測された。これらの観測された発光帯の同定には、既に報告されている発光帯のピークエネルギーとの比較により行った。この試料を11分間と(11+19)分間、Se処理を行うと、2.5eV付近にピークを持つ幅広い発光帯が生じ、この発光帯の発光強度はSe処理時間が増加するにつれて増加した。吸収端近傍のエネルギー領域で支配的である I_1^{deep} 発光の発光強度はSe処理の時間が増加するにつれて減少した。しかし、Se処理時間が増加しても浅いDAペア発光やよく知られている不純物による幅広い発光帯の発光強度の増加は観測されなかった。これらのことは、試料のSe処理中に石英管などからの不純物の混入がないことを示している。

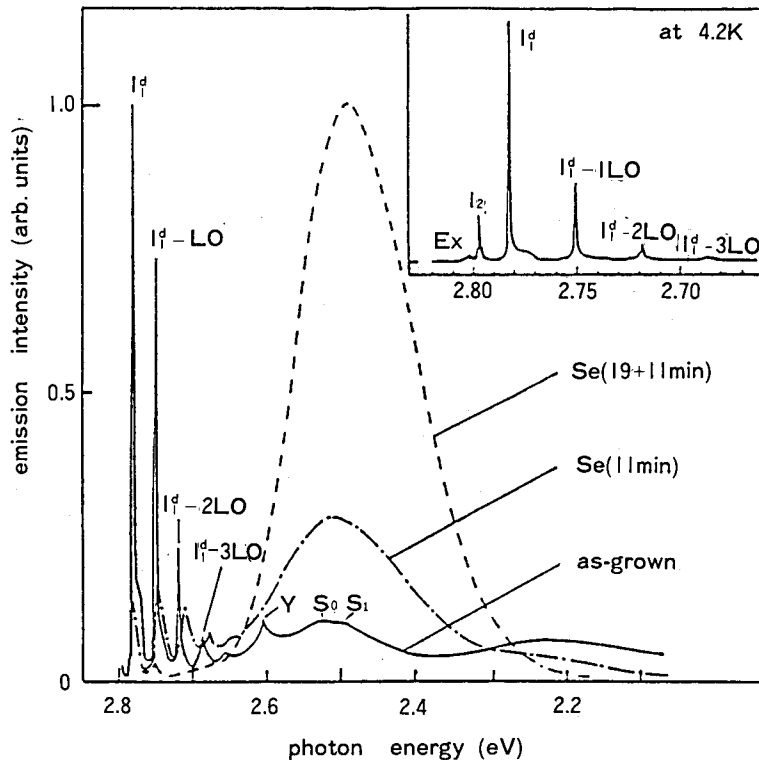


Fig. 6-2 未処理とSe処理した試料の16Kにおける発光スペクトル
 実線、一点鎖線と点線はそれぞれ未処理の試料、それらを11分間Se処理した試料と(11+19)分間Se処理した試料の結果を示している。挿入図は未処理の試料の4.2Kの発光スペクトルを示している。

異なる母結晶から切りだした試料を含めて10数個の試料について、400°Cから500°Cの熱処理温度で、0.5時間、Se処理を行った。これらの結果、すべての試料で2.5eV付近にピークを持つ発光帯が観測された。この発光帯を2.5eV発光帯と呼ぶことにする。この発光帯は、400°C以下の温度でSe処理を行ったけれども観測されなかった。また、500°Cから660°Cの温度でSe処理を行うと、2.5eV発光帯の発光強度は400°Cから500°Cの温度で処理した試料で生じる2.5eV発光帯の発光強度と比較してむしろ減少した。さらに、1100°Cまでの温度範囲についてSe処理を行ったが、2.5eV発光帯は観測されなかった。したがって、Se処理で生じる2.5eV発光帯はSe処理の温度に敏感であり、比較的低温の400°Cから500°Cでのみ生じることが明らかになった。400°C以下の温度でSe処理した試料において、この発光帯が生じなかった理由として、400°C以下の低温の熱平衡状態の欠陥濃度が発光測定システムで検出可能な格子欠陥濃度に到達しなかったことなどが考えられる。一方、660°C以上の高温のSe処理では、試料の色が黒ずみ、すべての発光帯の発光強度は減少した。この温度でSe処理した試料の光吸収スペクトルにおいて、吸収端近傍の光吸収係数が増加した。この結果から、高温での熱処理により2.5eV発光帯が観測されなかった理由として、試料の励起光が試料表面で吸収され、励起光強度が減少すること、試料の発光が試料自身の吸収（自己吸収）のために発光強度が減少すること、試料に高温でのSe処理によって発光を減少させる再結合中心（ルミネッセンス・キラー）が導入されたことなどが考えられる。また、のちにこの発光帯の起源がZn空孔と不純物の複合中心であることを述べるが、Watkins⁹⁾はこの複合中心が650°Cぐらいの温度で焼鈍回復すること報告している。500°C以上の温度でのSe処理により2.5eV発光帯の発光強度が減少する理由の一つとして、これらの格子欠陥が高温になると安定に存在しなくなることも考えられる。

Se処理した試料で生じた2.5eV発光帯はSe処理温度が400°Cから500°Cの範囲の時、常に再現性よく生じた。このことは、2.5eV発光帯が試料の履歴に依存していないことを示している。未処理の試料を500°CでZn処理あるいは500°Cで真空中熱処理しても、この発光帯は観測されなかった。2.5eV発光帯はSe処理によって生じるけれども、この発光帯が熱処理中の汚染により混入する不純物あるいは未処理の試料中に存在していた不純物が熱処理温度によって光学的に活性化された可能性も考えられるが、同じ温度でSe処理以外の熱処理をした試料ではこの発光帯が観測されなかったことにより、不純物による可能性は少ない。

未処理の試料を500°C、0.5時間、Se蒸気中で熱処理した後、500°C、0.5時間、Zn蒸気中で熱処理した。さらに、この試料を500°C、0.5時間、真空中で熱処理した。これらの熱処理後、16Kで試料の発光スペクトルを測定した。これらの結果をFig. 6-3に示している。2.5eV発光帯の発光強度は、図に示した数値（これは、発光スペクトルの倍率を表している。大きな数値は発光強度が小さいことを示している。）からわかるように、Zn処理することによって減少し、Se処理することによって再び増加した。さらに、この試料を真空中で熱処理すると、2.5eV発光帯が減少した。このことから、2.5eV発光帯は、SeとZn処理の熱処理に対して可逆的に振舞うことが明らかになった。

Se処理によって生じる2.5eV発光帯はSe過剰欠陥、あるいはSe金属中に含まれている不純物に関係している可能性もあるので、3N（純度99.9%）と6N（純度99.9999%）のSe金属を用いて、500°C、0.5時間、Se処理を行った。これらの試料の発光スペクトルを16Kで測定した。これらの結果、3NのSe金属を用いてSe処理した試料の発光スペクトルにおいても、2.5eV発光帯が生じ、この発光帯のピークエネルギーや、半値幅や発光強度は6NのSe金属を用いた場合とほぼ同じであった。このことから、Se金属の純度が3Nから6Nの範囲では、2.5eV発光帯はSe金属の純度に依存しないことがわかった。これらのことは2.5eV発光帯がSe過剰欠陥に関係していることを示していると考えてよい。

Se処理によって生じる2.5eV発光帯がSe過剰欠陥に関係していることをのべたが、具体的な起源について考えてみる。Se過剰欠陥は、

- (1) Se格子間原子
- (2) Se格子間原子を含む複合中心
- (3) Zn空孔
- (4) Zn空孔を含む複合中心

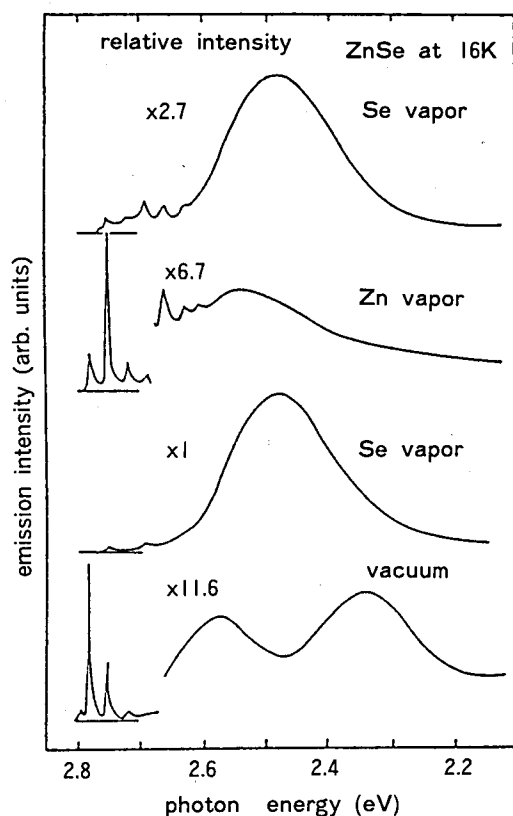


Fig. 6-3 連続的にSe処理、Zn処理、Se処理と真空中の熱処理した試料の16Kにおける発光スペクトル

などがある。Se格子間原子は、熱処理による欠陥生成法では空孔に比較して生成しにくいこと、Se原子のイオン半径が大きいこと及びSe格子間原子に関する報告が現在までにほとんどないことなどから、2.5eV発光帯がSe格子間原子やそれを含む複合中心に関係する可能性は少ないと考えられる。つぎに、孤立したZn空孔について Watkins^{5,62)}は、電子線照射した試料で生じる720nm発光帯が孤立したZn空孔とドナー不純物によるDAペア発光であると報告した。実験に使用した試料では、Fig. 6-2に示したようにI₂発光が観測されている。これは、試料中にドナー不純物(Zn位置に置換したIII族不純物あるいはSe位置に置換したVII族不純物)が含まれていることを示している。にもかかわらず、Se処理した試料では孤立したZn空孔による720nm発光帯は観測されなかった。このことは、Se処理した試料では孤立したZn空孔が存在しないことを示している。電子線照射した試料では孤立したZn空孔が450Kでアニールすることから、400°Cから500°CのSe処理では孤立したZn空孔は安定に存在しないと考えられる。したがって、Se処理で生じた2.5eV発光帯はZn空孔と不純物の複合中心(SA中心と呼ばれている)に関係していると考えられる。これらのことは、2.5eV発光帯の光学的性質が明らかになったあと詳しく議論する。

6-3-2 2.5eV発光帯の温度依存性

Zn空孔と不純物による複合中心(SA中心)に関係した2.5eV発光帯はSe処理によって生じる。ここでは、2.5eV発光帯の温度依存性について述べる。以下に示したSe処理は、450°C、0.5時間の条件で行った試料の結果を示している。

Fig. 6-4にSe処理した試料の16Kから150Kの発光スペクトルを示している。Se処理によって生じる2.5eV発光帯は温度が増加するにつれて、この発光帯の発光強度は減少し、ピークエネルギーは16Kから200Kの温度範囲で2.5eVから2.3eVにシフトした。また、この発光帯の半値幅は16Kと131Kと150Kでそれぞれ0.18eV、0.30eV、0.22eVであった。131Kにおける2.5eV発光帯の半値幅は16Kや150Kの場合と比較して幅広くなった。

Fig. 6-5に未処理の試料で生じる146Kの発光スペクトルとSe処理した試料で生じる150Kの発光スペクトルの

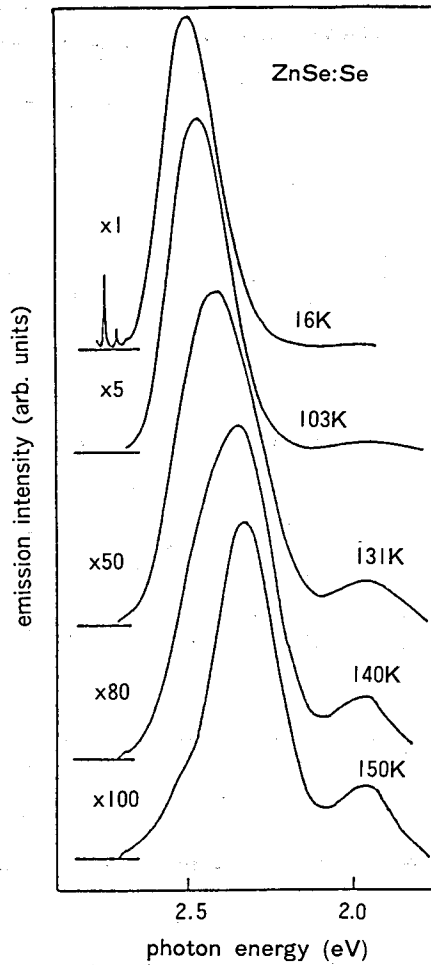


Fig. 6-4 Se処理した試料の発光スペクトルの温度依存性

2.3eV付近のものについて示している。Se処理した試料で生じる2.3eV付近の発光帯の半値幅とピークエネルギーは、未処理の試料において146Kで観測される2.3eV付近の発光帯の場合とほぼ一致した。未処理の試料において146Kで観測される2.3eV付近の発光帯は、16Kでは2.35eVにピークを持ち、その半値幅は0.20eVであった。また、この発光帯の16Kにおける半値幅とピークエネルギーはZnSeのCu-G (copper-green) 発光の結果と一致した。したがって、未

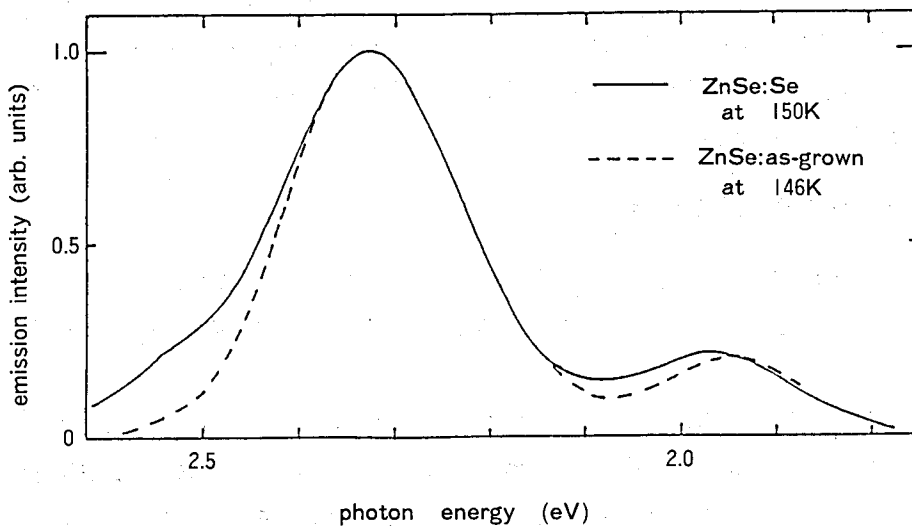


Fig. 6-5 未処理とSe処理した試料の発光スペクトル
点線と実線はそれぞれ未処理とSe処理した試料の結果を示している。

処理の試料において146Kで観測された2.3eV付近の発光帯がCu-G発光であるので、Se処理した試料において150Kで観測された2.3eV付近の発光帯もCu-G発光である。しかし、Se処理した試料において16Kで観測される2.5eV発光帯はZnSeのCu-G発光帯と異なる。16KではSA中心が関係した2.5eV発光帯が支配的であり、150KではZnSeのCu-G発光帯が支配的であることがわかった。これより、131Kでの発光帯の半値幅が16Kや150Kの場合よりも幅広いことは、2.5eV発光帯とCu-G発光帯が重なっていることによると考えられる。したがって、Se処理した試料で生じる2.5eV発光帯の温度依存性を詳しく調べるためには、Se処理した試料の各温度における発光スペクトルにおいて2.5eV発光帯の成分だけを分離する必要がある。よって、Cu-G発光帯のピークエネルギーと半値幅の温度依存性を知る必要がある。

ZnSeのCu-G発光帯はZn位置に置換したCu(Cu_{Zn})と伝導帯の自由電子との再結合発光⁹⁾、 Cu_{Zn} とCuの格子間原子による複合中心内の励起状態から基底状態への遷移による発光あるいは Cu_{Zn} とドナー不純物によるDAペア発光¹³⁾などのモデルが提案されている。ZnSeで生じる2.3eV付近の発光帯はほとんどCu-G発光帯であるが⁶⁴⁻⁷⁰⁾、Cu-G発光帯の半値幅の温度依存性についての報告はない。

未処理のZnSeの中から比較的Cu-G発光帯の発光強度が強いものを選んで温度依存性を調べた。未処理の試料で観測された発光スペクトルについて、それぞれの温度の結果を非線形最小二乗法により解析し、観測された発光帯の半値幅とピークエネルギーを求めた。それらの結果をFig. 6-6に示している。(a)は、Cu-G発光帯のピークエネルギーの温度依存性を示している。丸印は実験値で、点線は実験結果に適合する曲線を示している。Cu-G発光帯のピークエネルギーは、16Kで2.35eVであり、温度の増加とともにほぼ直線的に低エネルギー側にシフトした。(b)はCu-G発

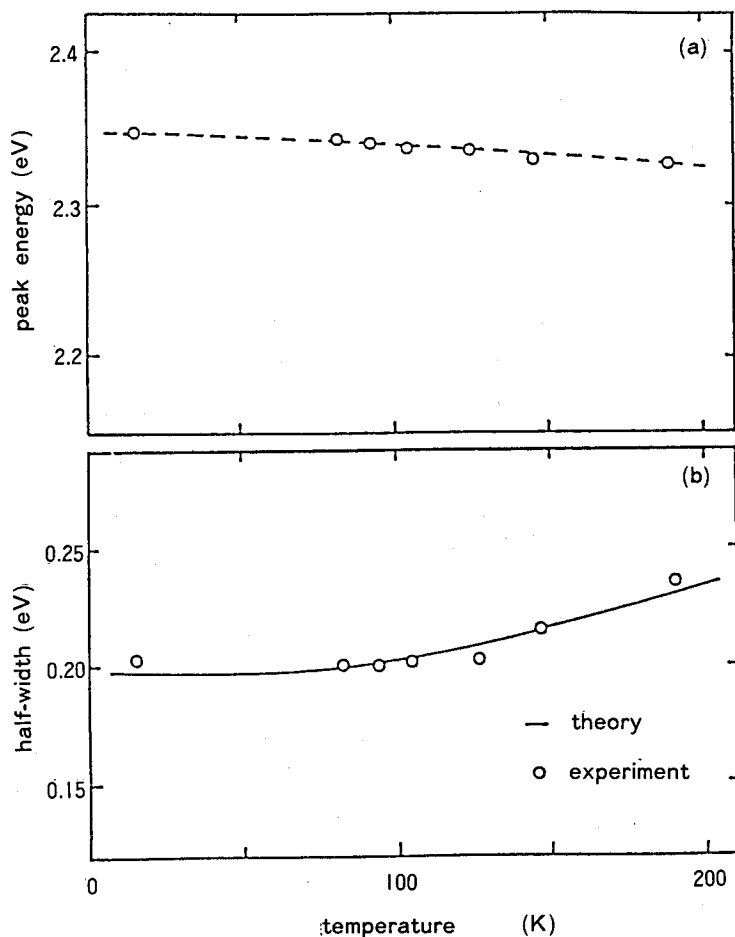


Fig. 6-6 ZnSeのCu-G発光帯のピークエネルギーと半値幅の温度依存性
(a)と(b)はそれぞれCu-G発光帯のピークエネルギーと半値幅の温度依存性の結果を表している。

光帯の半値幅の温度依存性を示している。丸印は実験結果を、実線は計算結果を示している。局在中心の励起状態から基底状態へ遷移する時、その遷移に関係した発光帯の半値幅の温度依存性は、(2-17)式で示したように、

$$W_T^2 = W_0^2 \cdot \coth\left(\frac{h\nu}{2kT}\right)$$

で表される。この式を用いて、Cu-G発光帯の実験結果を解析した。つまり、発光帯の半値幅の温度依存性の結果によく合うように、 W_0 と $h\nu$ を求めた。その結果は $W_0=0.197\text{eV}$ で $h\nu=31.1\text{meV}$ であった。これらの値を用いて、計算した結果をFig. 6-6(b)に実線で示している。実験結果と計算結果はよく一致している。このことは、ZnSeのCu-G発光帯が局在した中心内の遷移であることを示している。したがって、ZnSeのCu-G発光帯が Cu_{Zn} とCu格子間原子の複合中心の励起状態から基底状態への遷移に関係しているというモデルを支持しているかもしれない。

もちろん、同じ発光帯であれば異なる結晶においてもピークエネルギーや半値幅の温度依存性は同じであると考えられる。しかし、同じ発光帯であっても、不純物の濃度が異なれば、JonesとWoods¹⁰⁾によって報告されているようにZnSeのCu-GやCu-R発光帯の半値幅やピークエネルギーは異なる。ここでは、Se処理した試料において150Kで観測された発光帯の半値幅とピークエネルギーが未処理の試料で観測されたCu-G発光帯の結果と一致していることから、Cu-G発光帯の半値幅の温度依存性をSe処理した試料の発光スペクトルの解析に使用することに問題はないと考えられる。

よって、ZnSeのCu-G発光帯のピークエネルギーと半値幅の温度依存性を用いてSe処理した試料で観測された発光スペクトルの分離を試みた。Se処理した試料の発光スペクトルが2.5eVとCu-G発光帯からなること及びこれらの発光帯がガウス分布であることを仮定した。

Fig. 6-7にSe処理した試料の131Kの発光スペクトルを分離した結果を示している。131Kの発光スペクトルは2.5eV発光帯とCu-G発光帯によって分離できる。Se処理した試料で観測される16Kから150Kの発光スペクトルを同様な方法で計算し分離した。

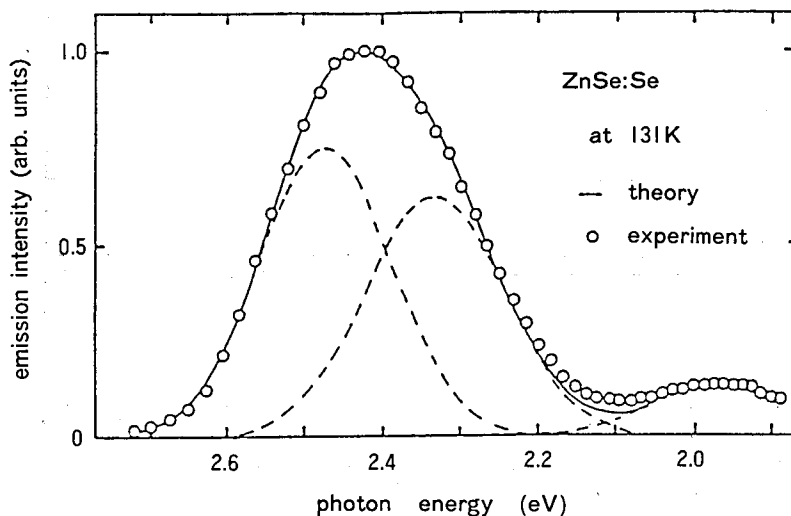


Fig. 6-7 Se処理した試料の131Kにおける発光スペクトル

○印、点線と実線はそれぞれ実験結果、分離に用いた発光帯とこれらを重ねた計算結果を表している。

Fig. 6-8にSe処理した試料で生じた2.5eV発光帯のピークエネルギーと半値幅の温度依存性を示している。Fig. 6-8(a)に2.5eV発光帯のピークエネルギーの温度依存性を示しているが、2.5eV発光帯のピークエネルギーは60Kまでの温度ではほぼ一定であるが、60K以上の温度では温度が増加するにしたがって低エネルギー側にシフトした。

一般に、発光帯のピークエネルギーの温度依存性から、発光帯の発光機構を検討することができる。局在中心の励起状態から基底状態への遷移による発光帯の場合では、発光帯のピークエネルギーは、

$$E_{em}(T) - E_{em}(0) = \left[\frac{\nu_g^2 - \nu_e^2}{\nu_e^2} + \frac{8\nu_g^4}{\nu_e^2(\nu_g^2 + \nu_e^2)} \times \frac{E_{ab}(0) - E_{em}(0)}{E_{em}(0)} \right] \cdot kT \quad (6-1)$$

で表される⁶³⁾。ただし、 $E_{em}(0)$ と $E_{em}(T)$ は、それぞれ0とTKの発光帯のピークエネルギーを、 ν_e と ν_g はそれぞれ局在中心の励起状態と基底状態の振動数を、 $E_{ab}(0)$ は0Kの局在中心の基底状態から励起状態への遷移エネルギーを表している。この場合では、温度が増加すると $E_{em}(T) - E_{em}(0) > 0$ となるので、発光帯のピークエネルギーは高エネルギー側にシフトする。したがって、局在中心に関係した発光帯のピークエネルギーは温度が増加するにつれて高エネルギー側にシフトすると考えられる。また、伝導帯の自由電子（あるいは価電子帯の正孔）と価電子帯の近くの準位に捕獲された正孔（あるいは伝導帯の近くの準位に捕獲された電子）の再結合による発光帯では、発光帯のピークエネルギーは、

$$\Delta E_{em} = \Delta E_g - \Delta E_i + \left\{ 1.13kT - \frac{5.35(kT)^2}{\left(\frac{m_v^*}{m_c^*}\right) \cdot E_i + 5.75kT} \right\} \quad (6-2)$$

で与えられる⁶³⁾。ただし、 ΔE_{em} は発光帯のピークエネルギーの温度シフトを、 ΔE_g はエネルギーギャップの温度シフトを、 ΔE_i は E_i 準位の温度シフトを表している。さらに、 m_v^* と m_c^* は価電子帯と伝導帯内の電子の有効質量であり、 E_i はイオン化エネルギーを表している。 $\left(\frac{m_v^*}{m_c^*}\right) E_i = 1 \text{ eV}$ の時、 $\left\{ \right\}$ の項は室温で0.015eVになる。この値は、 $(\Delta E_g -$

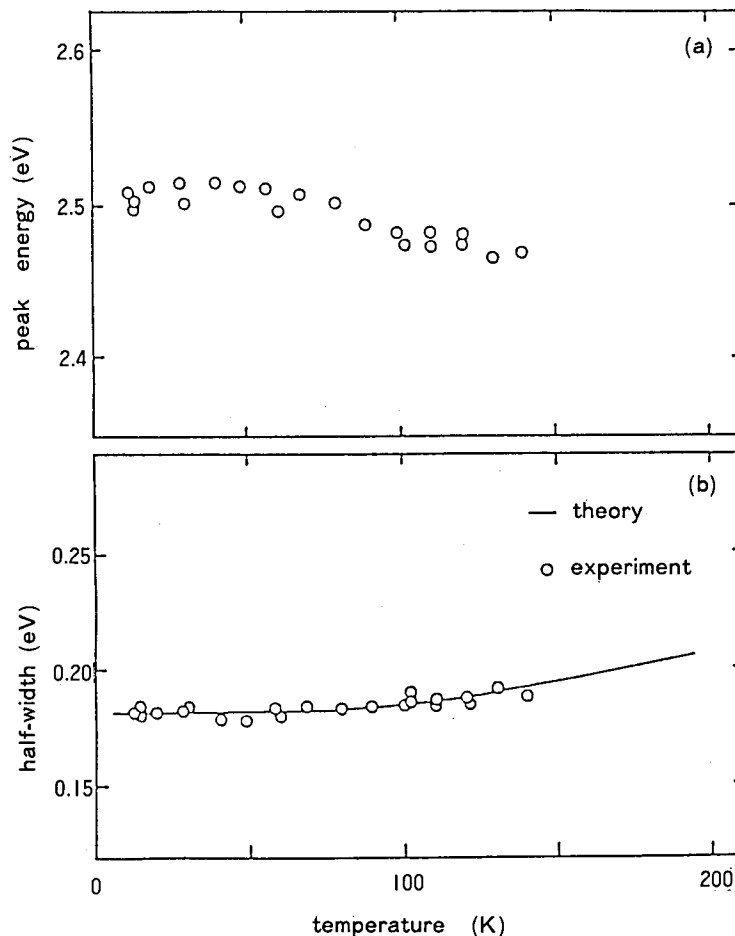


Fig. 6-8 Se処理による生じる2.5eV発光帯の(a)ピークエネルギーと(b)半値幅の温度依存性
○印は実験結果で、実線は(2-17)式を用い $W_0=0.182\text{eV}$ と $h\nu=35\text{meV}$ を使用した計算結果を表している。

ΔE_i) よりも小さい。したがって、発光帯のピークエネルギーは温度の増加とともに低エネルギー側にシフトする。DAペア発光帯の場合はドナーとアクセプターの幾何学的配置などが関係してくるため、詳細な議論は困難であるが、一般には、試料のエネルギーギャップの温度依存性と同様に温度が増加すると低エネルギー側にシフトすることが予想される。

2.5eV発光帯のピークエネルギーの温度依存性はこれらの簡単なモデルで予想される結果と異なっていた。すなわち、温度が増加すると、この発光帯のピークエネルギーは低エネルギー側にシフトするが、変化はエネルギーギャップ (E_g) の温度依存性のように直線的でなくしかもその傾きは E_g の温度依存性よりも小さい。したがって、2.5eV発光帯のピークエネルギーの温度依存性から、この発光帯の発光機構を議論することは困難であると考えられる。

Fig. 6-8(b)に示したように、2.5eV発光帯の半値幅は70Kぐらいまで一定であるが、70K以上の温度では温度の増加とともに徐々に大きくなる。これらの結果に局在中心が関係した発光帯の半値幅の温度依存性を表す(2-17)式を適用した。発光帯の半値幅の温度依存性の実験結果に適合するように0Kの発光帯の半値幅 W_0 と発光帯に参与した格子欠陥の振動エネルギー $h\nu$ を求めた。この結果、実験値に最もよく合う W_0 と $h\nu$ はそれぞれ0.182eVと35meVであった。これらの値を(2-17)式に代入して計算した結果をFig. 6-8(b)に実線で示している。さらに(2-18)式を用いて電子-格子相互作用の強さを表すHuang-Rhys因子 S (第2章、14頁を参照) を求めると、 $S = 5 \pm 1$ であった。 $S = 5$ の値を用いて、0Kにおける遷移確率を表す(2-19)式を使用して2.5eV発光帯の0Kにおける遷移確率を計算した。これらの計算結果とSe処理した試料の16Kにおける発光スペクトルをFig. 6-9に示している。

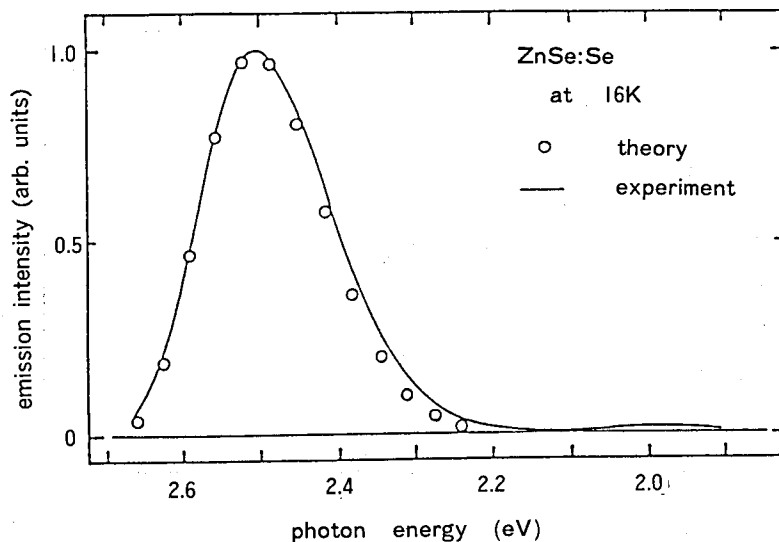


Fig. 6-9 Se処理した試料の16Kにおける発光スペクトル
 実線は実験結果で、○印は(2-19)式を用い、 $S = 5$ を使用して、計算した結果を表している。

$S = 5$ を用いて計算した結果は2.3eV付近を除いて16Kの発光スペクトルとよく一致している。2.3eV付近の不一致は、16KにおいてもGu-G発光帯がわずかに存在することによるものと考えられる。計算した結果と2.5eV発光帯の実験結果が一致していることから、Se処理した試料の発光スペクトルに行った解析方法(すなわち、Se処理した試料の発光スペクトルをCu-G発光帯と2.5eV発光帯から成っていること及びこれらの発光帯がガウス分布をしており、Cu-G発光帯の半値幅とピークエネルギーの温度依存性を用いて発光スペクトルを分離したこと)が合理的であると考えられる。さらに、得られたZnSeのSA中心の振動エネルギー35meVの値はZnSeの縦波光学的振動の振動エネルギー31.5meVとほぼ同じ値であった。このこともまた上述の結論を強く支持していると考えられる。そして、これらの結果から、Se処理で生じた2.5eV発光帯の半値幅の温度依存性は簡単な配位座標モデルで表されることが明らかになった。

2.5eV発光帯のHuang-Rhys因子Sは5であった。ZnSeにおいて2.5eVのエネルギー付近の発光帯として、2.601eVに生じるY₀発光帯³³⁾、2.525eVに生じるS₀発光帯³³⁾及び2.47eVに生じるZ発光帯⁵⁹⁾が報告されているが、これらの発光帯のSはそれぞれ0.2、2及び0.02である。Se処理で生じた2.5 eV 発光帯のSが5であることから、この発光帯に関係した格子欠陥の電子-格子相互作用はほぼ同じエネルギー領域で観測されるY₀、S₀やZ発光帯と比較して強いことを示している。

Huang-Rhys因子Sから、2.5eV発光帯に関係した励起帯を推論できる。つまり、Sとhνの値によりストークス・シフト（局在中心の励起状態から基底状態への遷移エネルギーと遷移に伴って励起されるフォノンの関係を表し、局在中心内の光吸収帯と発光帯のピークエネルギーのエネルギー差を示す）を計算することにより、2.5eV発光帯に関係した格子欠陥による光吸収帯つまり2.5eV発光帯の固有の励起帯がわかる。E_eは発光帯のピークエネルギー、E_aは発光帯に関係した光吸収帯のピークエネルギー、hνはこの発光帯に関係した格子欠陥の振動エネルギーとするとこの間の関係は、

$$E_a - E_e = 2 \cdot S \cdot h\nu$$

と表される。ただし、この式では、格子欠陥による局在した中心の励起と基底状態に関係した格子振動のエネルギーが同じであることを仮定している。E_e=2.5eV、S=5、hν=35meVの値を用いることにより、2.5eV発光帯の励起帯のピークエネルギーが2.85eVであることが計算される。この値はZnSeのエネルギーギャップ2.81eV（4.2Kの場合）よりも大きい。したがって、2.5eV発光帯の励起スペクトルを測定してもこの発光帯固有の励起帯を同定でき

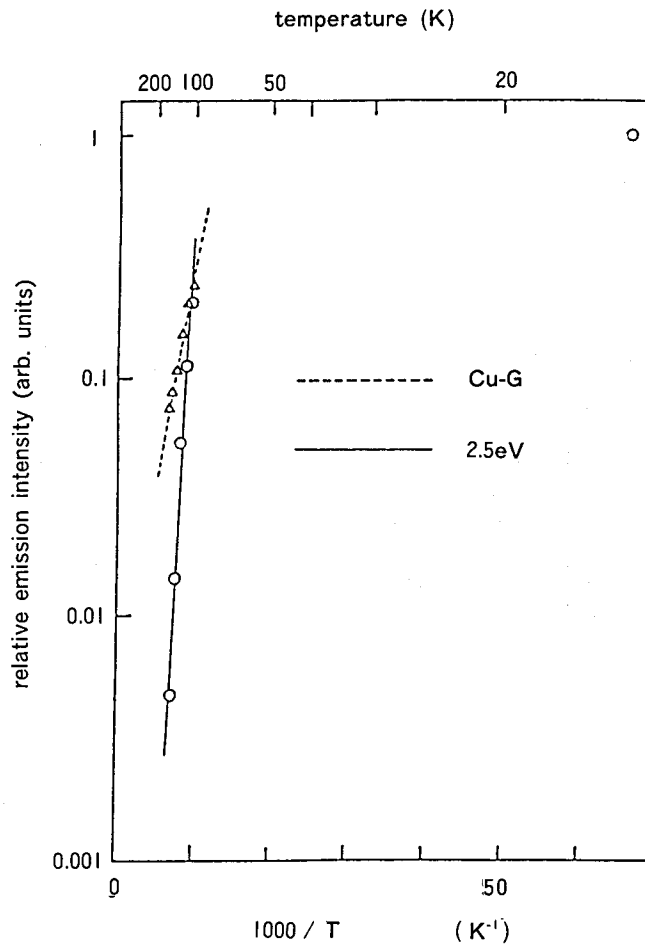


Fig. 6-10 ZnSeのCu-G発光帯とSe処理により生じる2.5eV発光帯の発光強度の温度依存性
実線と点線はそれぞれ2.5eV発光帯とCu-G発光帯の結果を示している。

ない。

Fig. 6—10に2.5eV発光帯とCu—G発光帯の発光強度の温度依存性を示している。2.5eV発光帯の発光強度は温度が増加するにつれて減少した。この発光帯の温度消光過程が発光帯に関係した格子欠陥の濃度に比例する単純な場合を仮定すると、発光強度の温度消光は指数的に減少する。高温での発光強度の温度依存性から、2.5eV発光帯及びCu—G発光帯の温度消光エネルギーを評価した。この結果、2.5eV発光帯とCu—G発光帯の温度消光エネルギーはそれぞれ 132 ± 6 meVと40meVであった。2.5eV発光帯の温度消光エネルギーはどのような発光遷移過程によるかについては、後で詳しく述べることにする。

6—3—3 2.5eV発光帯の励起強度依存性と時間分解スペクトル

Se処理で生じる2.5eV発光帯はSA中心に関係していることを述べたが、ここではこの発光帯の発光機構を明らかにするため、励起強度依存性と時間分解スペクトルを測定した。

Se処理した試料に種々の光強度を持つ光を照射した場合の16Kにおける発光スペクトルをFig. 6—11に示している。励起光の光強度は減光器によって減光された。何も入れてない時の励起光強度を100%として、相対的な光強度で表すと、励起強度が減少するにしたがって9.1%、0.3%となる。図中の数値は試料の発光強度の倍率を表しており、発光強度が減少するにしたがって、大きな値となる。図から明らかなように、励起強度が減少するにしたがって、2.5eV発光帯の発光強度は減少した。100%の励起強度で観測された2.5eV発光帯の発光強度を1とすると、0.3%の場合には230分の1の発光強度に減少した。励起強度が100から0.3%まで変化させても、Se処理した試料の発光スペクトルの形状はほとんど変化せず、2.5eV発光帯が支配的であることがわかった。さらに、2.5eV発光帯のピークエネルギーはこの励起強度の範囲及び測定装置の分解能などによる波長精度の範囲において（波長で2 nm以内、500nmでは0.01eV以内）一定であった。

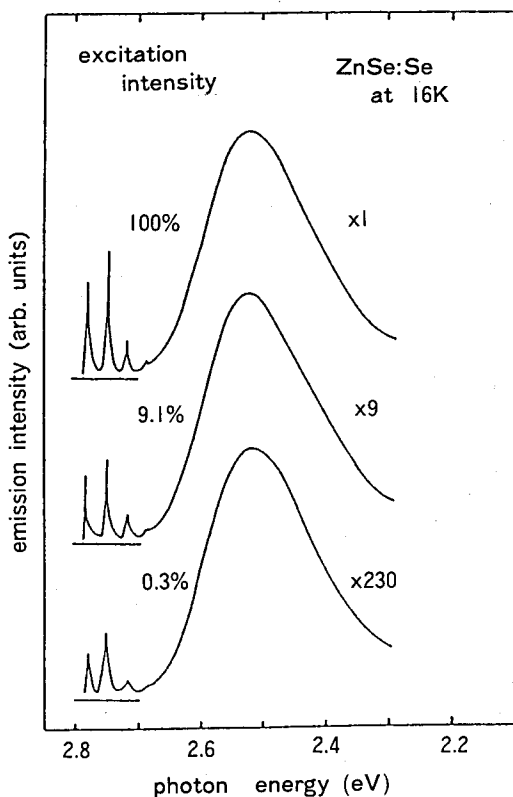


Fig. 6—11 Se処理した試料の種々の励起強度に対する発光スペクトル
0.3、9.1と100%は、相対励起強度を表している。

Fig. 6-12に5 nsecから135nsecの遅延時間に対するSe処理した試料の16Kにおける発光スペクトルを示している。さらに、Fig. 6-13に0.4 μ secから200 μ secの遅延時間に対するSe処理した試料の16Kの発光スペクトルを示している。遅延時間が5、35、65、135nsecと増加するにしたがって2.5eV発光帯の発光強度は減少したが、発光帯のピーク

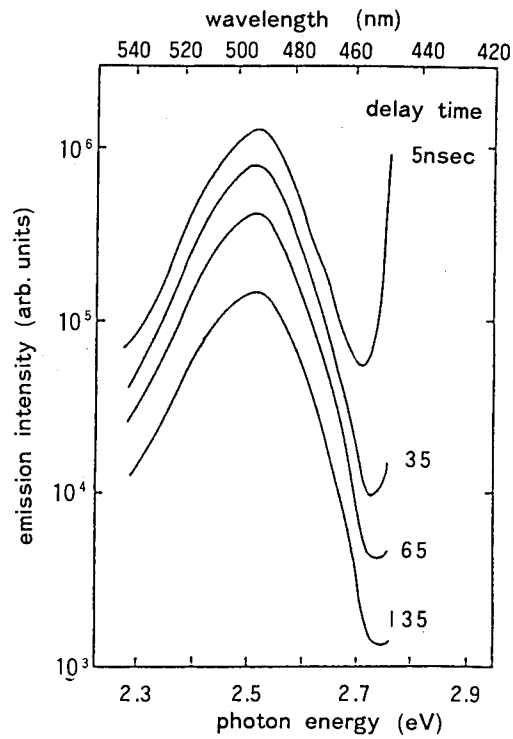


Fig. 6-12 Se処理した試料の5 nsecから135nsecの遅延時間に対する発光スペクトル

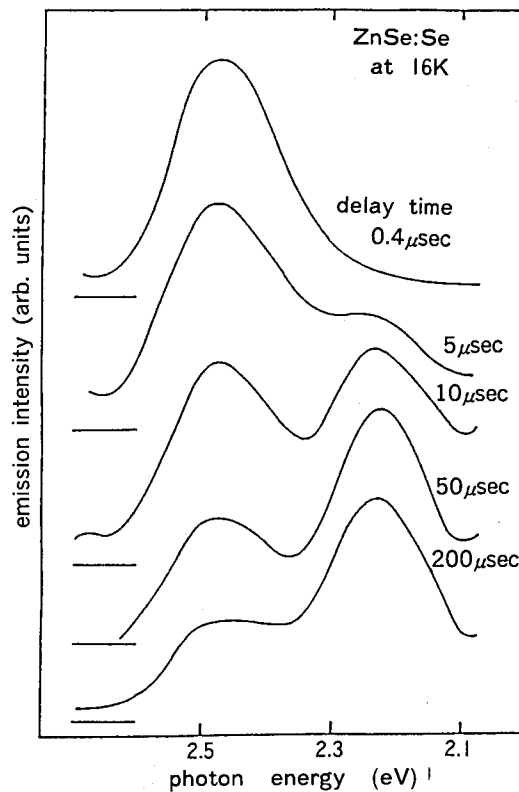


Fig. 6-13 Se処理した試料の0.4 μ secから200 μ secの遅延時間に対する発光スペクトル

エネルギーはほとんど変化しなかった。さらにこれらの遅延時間の範囲では、2.5eV発光帯が支配的であることがわかった。また、2.7eVよりも高エネルギー側において、試料の発光強度が増加した。このエネルギー付近の発光帯は励起光源としてN₂レーザーなどを用いた場合に観測され、高密度励起によって生じるZnSeの電子-励起子相互作用による発光帯である⁷⁵⁾と考えられる。

Fig. 6-13に示したように、0.4 μ secから200 μ secの遅延時間の発光スペクトルにおいて、5 μ secまでの遅延時間の発光スペクトルでは2.5eV発光帯が支配的であるが、それ以上の遅延時間の発光スペクトルでは2.3eV付近にピークを持つ発光帯が優勢になった。しかし、0.4 μ secから200 μ secの遅延時間の範囲において、2.5eV発光帯のピークエネルギーは遅延時間が増加しても変化しなかった。また、5 nsecから200 μ secの遅延時間の範囲では、2.5eV発光帯の発光強度は5 nsecの発光帯の発光強度を1とすると、200 μ secでの発光帯の発光強度は10⁻⁶から10⁻⁷であった。このことは、時間分解スペクトルが測定された範囲では2.5eV発光帯の発光強度が十分に広い範囲で変化していることを示している。一般に、時間分解スペクトルで発光帯の発光機構を議論する場合、発光帯の発光強度が十分に広い範囲で変化していることが必要である。

以上の結果を整理すると、励起強度を3桁にわたって変化させた時、励起強度が増加しても2.5eV発光帯のピークエネルギーは測定装置の波長精度の範囲内で変化しなかった。さらに5 nsecから200 μ secの遅延時間の発光スペクトルから、遅延時間が増加しても、2.5eV発光帯のピークエネルギーは変化しなかった。これらの結果はSe処理によって生じる2.5eV発光帯がDAペア発光ではないことを示していると考えられる。

6-3-4 2.5eV発光帯の時間減衰スペクトル

5 nsecから5 μ secの遅延時間の範囲の発光スペクトルでは、2.5eV発光帯が支配的であった。ここでは、2.5eV発光帯の過渡特性を明らかにするため、Se処理した試料で観測された2.5eV発光帯の時間減衰曲線を測定した。

Fig. 6-14に495nm (2.5eV)における発光強度の時間減衰曲線を示している。図の縦軸は発光強度を対数で、横軸は減衰時間を表している。この図において直線は、減衰時間に対して指数関数を意味する。結果から明らかなように、495nmにおける発光強度は、ほぼ指数関数的に減衰した。温度が増加すると、発光強度の減衰曲線の傾きはゆるやかに

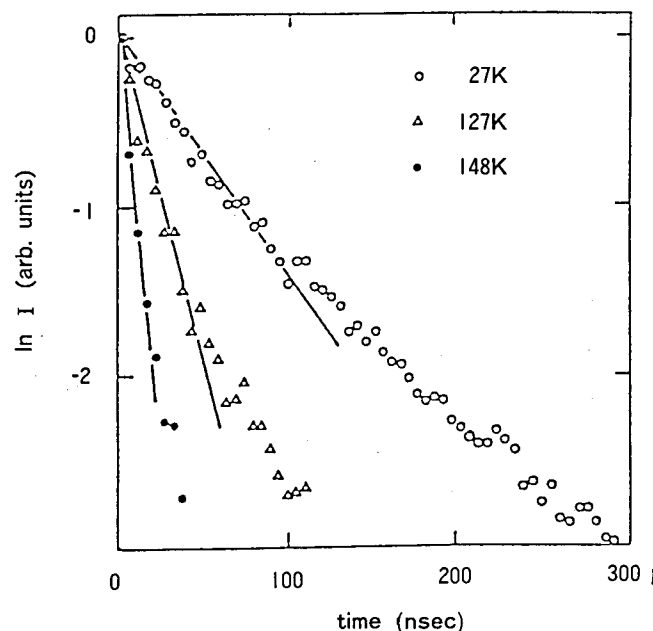


Fig. 6-14 2.5eVでの発光強度の時間減衰曲線
○、△と●印はそれぞれ27、127と148Kの結果を示している。

なった。これらの直線の傾きから発光強度の時間減衰定数を求めることができる。実験値に適合する直線の傾きから、27Kと127Kと148Kにおける495nmの発光強度の時間減衰定数はそれぞれ76nsec、27nsec、12nsecであった。5 nsecから135nsecの時間分解スペクトルにおいて、Fig. 6-12に示したように2.5eV発光帯が支配的であることから、495nmにおける発光強度の時間減衰定数はSe処理で生じる2.5eV発光帯の時間減衰定数に相当している。

Fig. 6-15に2.5eV発光帯の時間減衰定数の温度依存性を示している。図中の点線は、2.5eV発光帯の発光強度の温度依存性を表している。2.5eV発光帯の時間減衰定数の温度依存性から、減衰定数は100K以下では一定であり、100K付近から温度が増加するにつれて急激に減少した。一般に、発光帯の発光強度の減衰定数は、

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{non}} \quad (6-3)$$

で表される⁷⁴⁾。ただし、 τ_r と τ_{non} はそれぞれ輻射遷移と非輻射遷移による発光帯の発光強度の減衰における寿命時間(lifetime)を表している。非輻射遷移による寿命時間は、温度が増加すると減少する。 τ_{non} の温度依存性は、

$$\frac{1}{\tau_{non}} = \nu \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (6-4)$$

で表される。ただし、 ν はこの発光帯に関係した格子欠陥固有の振動数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 E は非輻射遷移を生じる活性化エネルギーを表している。また、発光帯の輻射遷移の寿命時間 τ_r は温度に依存しないで一定であり、低温における発光帯の減衰定数は発光帯の輻射遷移の寿命時間 τ_r にほとんど等しい。したがって、Fig. 6-15で示されるように、2.5eV発光帯の寿命時間は低温での減衰定数と等しいので、ほぼ90nsecであることがわかった。この発光帯の寿命時間の値から、2.5eV発光帯が電気双極子遷移の許容遷移^{71,73)}によると思われる。

100K以上の2.5eV発光帯の時間減衰定数の温度依存性は、この発光帯の発光強度の結果とほぼ一致しており、この発光帯の時間減衰定数がほぼ130meVの温度消光エネルギーで減少していることがわかった。これより、100K以上における2.5eV発光帯の発光強度の減少は、この発光帯の非輻射遷移の増加に関係していると考えられる。また、100K以下の温度では、2.5eV発光帯の発光強度は温度が増加すると減少したが、この発光帯の減衰定数は温度が増加しても一定であった。この違いは2.5eV発光帯の発光強度の減少は温度が増加することによって励起光の励起効率の減少に

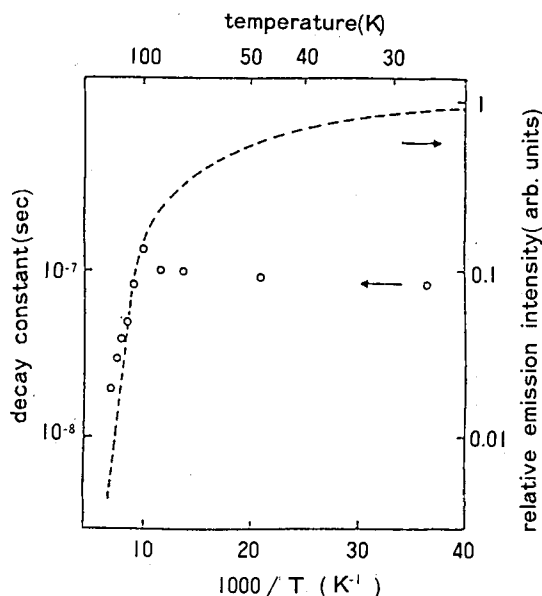


Fig. 6-15 Se処理により生じる2.5eV発光帯の時間減衰定数の温度依存性
○印と点線は、それぞれ2.5eV発光帯の減衰定数と発光強度を表している。

よることなどが考えられるが、現在のところ明らかではない。

6-3-5 2.5eV発光帯のエネルギーダイアグラム

2.5eV発光帯の発光機構は、この発光帯の時間分解スペクトル及び励起強度依存性から、DAペア発光ではないことを述べた。この発光帯の半値幅の温度依存性から、格子緩和エネルギー $Sh\nu$ が0.175eVであり、この発光帯の発光強度の温度依存性から、温度消光エネルギーが0.13eVであった。この発光帯のピークエネルギーは2.5eVで、ZnSeのエネルギーギャップは4.2Kで 2.82 ± 0.01 eVである。これらの結果を考慮して、2.5eV発光帯のエネルギーダイアグラムをFig. 6-16に示している。このモデルから、2.5eV発光帯の温度消光エネルギーは、発光中心(格子欠陥)の励起状態から伝導帯へ電子が熱的に解放されるのに必要なエネルギーを表している。

さらに、2.5eV発光帯による固有の励起帯は伝導帯の中に深く励起される。故に、2.5eV発光帯の励起帯は、観測することができないのではないかと考えられる。2.5eV発光帯の励起スペクトルを測定した結果、発光帯はZnSeのエネルギーギャップ付近のエネルギーを持つ光で励起されるが、エネルギーギャップ以下のエネルギーの光では励起されないことがわかった。これまでに得られた2.5eV発光帯の結果を整理し、Table 6-3に示している。この表には、比較のためZnSeのCu-G発光帯の結果も示している。また、Table 6-4には、ZnSeで報告されている2.5eV付近にピークを持つ発光帯についてまとめたものである。

Se処理した試料で生じる2.5eV発光帯の起源について考えてみる。既に、2.5eV発光帯がSA中心であることを述べた。S₀発光帯は、MBE³²⁾やMOCVD^{36,76)}法で作製した薄膜ばかりでなく、昇華法により作製したバルク結晶⁵⁵⁾においても報告されている。Dean³⁶⁾は、この発光帯が深いアクセプターであるAg₂Zn不純物に関係しているDAペア発光帯であることを提案したが、Se処理した試料で観測された2.5eV発光帯はS₀発光帯とは異なっていると考えられる。2.45eV付近に生じるZ発光帯^{33,59)}は起源が不明であるが、SeやZn雰囲気に関係なくわずかな温度上昇で減少すると報告されている。したがって、Z発光帯もまたSe処理で生じる2.5eV発光帯とは異なっていると考えられる。

この他に、ZnSeの2.5eV付近の発光帯としては、Halstedら⁶⁹⁾による起源不明の発光帯、Etienneら⁷⁷⁾によるSe融液中の処理で生じる発光帯、Pをイオンインプランテーションした試料で生じる発光帯⁶⁴⁾などの報告がある。Etienneら⁷⁷⁾の600°CでのSe融液中の処理はSe過剰欠陥を生成する可能性がある。また、イオンインプランテーション

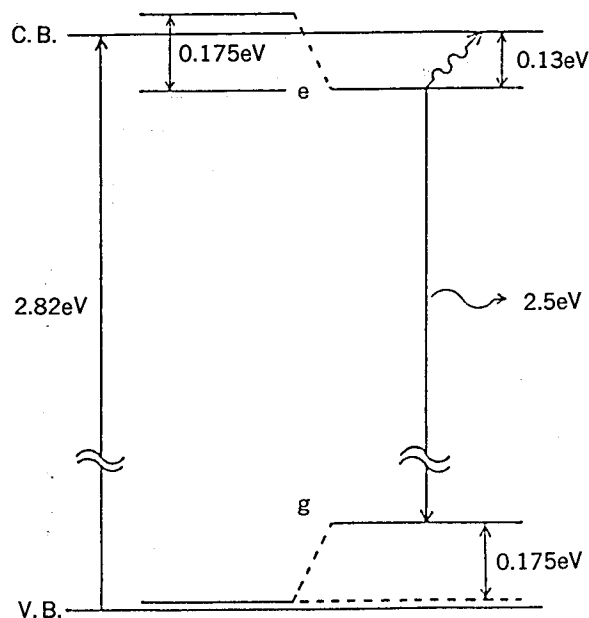


Fig. 6-16 Se処理により生じる2.5eV発光帯のエネルギーダイアグラム

Table 6-3 2.5eVと2.3eV発光帯の諸特性

	2.5eV emission band	2.3eV emission band
peak energy (at 16K)	2.50(eV)	2.34(eV)
half-width	0.182(eV)	0.197(eV)
Thermal Energy	132(meV)	40(meV)
W_0	0.182(eV)	0.197(eV)
$h\nu$	35(meV)	31.1(meV)
S	5	7
$2Sh\nu$	0.35(eV)	0.435(eV)
E_a	2.85(eV)	2.775(eV)
origin	SA	localized center of $Cu_{Zn}-In_{Cu}$
remark	TRS: no shift decay time : 約90nsec	thermal quench >50K

Table 6-4 ZnSeで観測されている2.5eV付近の発光帯

peak energy	defect	characterization	references
2.63(eV)		thermal energy $E=81meV$	69
2.61	Ag	H.W.=0.16eV (at 25K)	69
2.601		Y_0 emission	31-33, 55-58
2.53	P	H.W.=0.20eV (at 77K)	64
2.525	Ag	S_0 emission	37, 50
2.51		H.W.=0.15eV (at 25K)	69
2.504			51
2.50	SA	H.W.=0.18eV (at 16K)	25, 26, 72
2.48~2.53		Se-dip (600°C, 6 hrs)	77
2.45		Z emission	37, 59

した試料⁶⁴⁾では、打ち込みのイオンによる照射損傷のために、試料中にZn空孔が生成される可能性もある。これらの2.5eV付近の発光帯がSe処理により生じる2.5eV発光帯と同じであることも考えられる。しかし、これらの発光帯の起源や光学的性質などについては明らかにされていない。したがって、Se処理で生じる2.5eV発光帯の結果とこれらの発光帯を十分に比較し、検討することはできない。

Se処理した試料で生じる2.5eV発光帯はSA中心が関係していることやDAペア発光でないことを述べた。したがって、同じSA中心が関係しているにもかかわらず、2.5eV発光帯は、2.0eV発光帯とは異なっている。同じII-VI族化合物半導体であるZnSでは、SA中心が関係した発光帯が3種類あることが報告されている^{23,24)}。ZnSのSA発光帯にはそれらのピークエネルギーの低い側からSA-LB、SA-HBとSAL発光と名付けられている。ZnSのSA-LB発光帯は、 $ZnS_{1-x}Se_x$ 混晶の研究から、ZnSeの2.0eV発光帯に相当することが報告されている²⁷⁻³⁰⁾。しかし、現在までにZnSのSA-HBやSAL発光帯に対応したZnSeの発光帯は報告されていない。ZnSのSA-HB発光帯はSA中心の励起状態から基底状態への遷移による発光であり、DAペア発光ではない。SAL発光帯は起源が不明である。ZnSeの2.5eV発光帯はSA中心が関係していることやDAペア発光ではないことから、ZnSのSA-HB発光と性質が非常によく似ている。さらに、SA-HB発光帯はSA-LB発光帯よりも高エネルギー側に観測されることから、ZnSeのSA-HB発光帯は

ZnSeのSA—LB発光である2.0eV発光帯よりも高エネルギーに生じることが期待される。以上のことから、Se処理した試料で生じる2.5eV発光帯は、ZnSのSA—HB発光帯に相当したZnSeの発光帯であると考えられる。

6—4 結 言

昇華法により作製したZnSeを薄膜結晶成長が行われる温度（比較的低温）に相当する400°Cから500°CでSe処理した場合、2.5eV付近にピークを持つ発光帯が観測された。この発光帯は、この温度でのZn処理や真空中での熱処理した試料では観測されなかった。さらに、2.5eV発光帯はZn処理や真空中での熱処理によって減少するが、この試料を再びSe処理することによってこの発光帯が生じることを見いだした。これより、2.5eV発光帯は試料の履歴に関係なく、400°Cから500°Cの熱処理に対して可逆的であることが明らかになった。Se金属の純度が3 Nから6 Nの範囲では、2.5eV発光帯の発光強度や形状がSe金属の純度に依存しない。この結果から、Se処理によって生じる2.5eV発光帯はSe過剰欠陥に関係していると考えられる。

Se処理した試料の発光スペクトルは、Se過剰欠陥による2.5eV発光帯とZnSeのCu—G発光帯からなっており、16K付近の温度では2.5eV発光帯が支配的であり、150K付近の温度ではCu—G発光帯が支配的であり、130K付近の温度では、両方の発光帯がほぼ同じ強度で混在していると考えられる。Cu—G発光帯の影響を考慮して、Se処理した試料の発光スペクトルを解析した。これより、2.5eV発光帯のピークエネルギーは温度が増加するとやや低エネルギー側にシフトし、その半値幅は70K付近から増加した。この発光帯の発光強度は100K付近から130meVの温度消光エネルギーで急激に減少した。さらに、この発光帯の半値幅の温度依存性を簡単な配位座標モデルで解析することによって、0 Kでの半値幅が0.18eV、この発光帯に関係した格子欠陥の振動エネルギーが35meV、Huang-Rhys因子が5、格子緩和エネルギーが0.175eV、この発光帯に関係した光吸収帯のピークエネルギーが2.85eVであることが明らかになった。

励起強度が増加すると2.5eV発光帯の発光強度が減少したが、この発光帯のピークエネルギーはシフトしなかった。また、5 nsecから200 μ secの遅延時間の発光スペクトルの結果から、遅延時間が増加すると、この発光帯の発光強度は減少したが、ピークエネルギーはシフトしなかった。これらの結果は、Se処理した試料で生じる2.5eV発光帯がDAペア発光ではないことを示している。また、この発光帯の時間減衰曲線の結果から、この発光帯の寿命時間は約90nsecであった。この値から、この発光帯が電気双極子遷移の許容遷移によるものと考えられる。

熱処理による欠陥生成においては、格子間原子よりも空孔が生成されやすいこと、熱処理したZnSeの格子欠陥では格子間原子に関する報告はほとんどないこと及びSe原子のイオン半径が大きいのでSe原子の格子間原子の安定な存在は考えにくいことなどから、2.5eV発光帯は、Zn空孔に関係していると考えられる。しかし、孤立したZn空孔によるアクセプターとドナー不純物のDAペア発光である720nm発光帯は観測されなかった。したがって、Se処理した試料には孤立したZn空孔が存在していないことから、2.5eV発光帯の起源はZn空孔を含む複合中心(SA中心)であると考えられる。ZnSのSA—HB発光帯はSA—LB発光帯よりも高エネルギー側で観測され、この発光帯はDAペア発光ではなく、SA中心の局在準位（励起と基底状態）間の遷移に関係している。Se処理により生じる2.5eV発光帯の性質はZnSのSA—HB発光とよく似ている。したがって、Se処理した試料で生じる2.5eV発光帯は、ZnSのSA—HB発光帯に対応するZnSeの発光帯であると考えられる。

第6章 参 考 文 献

- (1) B.A.Kulp and R.M.Detweiler, *Phys.Rev.* **129**(1963)2422.
- (2) R.M.Detweiler and B.A.Kulp, *Phys.Rev.* **146**(1966)513.
- (3) G.D.Watkins, *Bull.Am.Phys.Soc.* **14**(II) (1969)312.
- (4) G.D.Watkins, *Bull.Am.Phys.Soc.* **15**(II) (1970)290.
- (5) G.D.Watkins, *Radiation Effects in Semiconductors*, ed J.W.Corbett and G.D.Watkins (Gorden and Breach, New York, 1971) p.301.
- (6) G.D.Watkins, *Inst.Phys.Conf.Ser.*, No.31 (1977) Chapter 1, p.95.
- (7) G.D.Watkins, *Phys.Rev.Lett.* **33**(1974)223.
- (8) G.B.Stringfellow and R.H.Bube, *Phys.Rev.* **171**(1968)903.
- (9) F.J.Bryant and P.S.Manning, *J.Phys.Chem.Solids* **35**(1974)97.
- (10) G.Jones and J.Woods, *J.Luminescence* **9**(1974)389.
- (11) W.Lehmann, *Phys.Rev.* **113**(1966)449.
- (12) G.Hitier, D.Curie and R.Viscokokas, *J.Physique* **42**(1981)479.
- (13) M.Godlewski, W.E.Lamb and B.C.Cavenett, *Solid State Commun.* **39**(1981)595.
- (14) S.Iida, *J.Phys.Soc.Japan* **25**(1968)177.
- (15) D.J.Dunstan, J.E.Nicholls, B.C.Cavenett and J.J.Davies, *J.Phys.C.* **13**(1980)595.
- (16) D.J.Dunstan, J.E.Nicholls, B.C.Cavenett, J.J.Devies and K.V.Reddy, *Solid State Commun.* **24**(1977) 677.
- (17) M.Yamaguchi, A.Yamamoto and H.Condou, *J.Appl.Phys.* **48**(1977)5237.
- (18) K.M.Lee, Le Si Dang and G.D.Watkins, *Solid State Commun.* **35**(1980)527.
- (19) G.Jones and J.Woods, *J.Appl.Phys.* **6**(1973)1640.
- (20) J.C.Bouley, P.Blanconnier, A.Herman, Ph.Ged, P.Hence and J.P.Noblance, *J.Appl.Phys.* **46**(1975) 3549.
- (21) B.C.Cavenett, *J.Luminescence* **18/19**(1979)846.
- (22) W.Stutius, *Appl.Phys.Lett.* **38**(1981)352.
- (23) 小田哲治、柊元宏、固体物理 **15**(1980)535.
- (24) T.Oda and H.Kukimoto, *J.Luminescence* **18/19**(1979)829.
- (25) S.Kishida, K.Matsuura, H.Mori, T.Yanagawa, I.Tsurumi and C.Hamaguchi, *phys.stat.sol. (a)* **106**(1988) 283.
- (26) S.Kishida, K.Matsuura, A.Matsuoka and I.Tsurumi, *phys.stat.sol. (a)* **105**(1988)K5.
- (27) J.E.Nicholls, J.J.Davies, N.R.J.Poolton, R.Mach and G.O.Muller, *J.Phys.C* **18**(1985)455.
- (28) H.G.Grimmeiss and E.Meijer, *J.Appl.Phys.* **56**(1984)2768.
- (29) M.Aven and J.S.Prener, *Physics and Chemistry of II-VI Compounds* (North-Holland Publish Company, Amsterdam, 1967) Chapter 9, p.447.
- (30) J.Zhou, H.Goto, N.Sasaki and I.Akasaki, *Jpn.J.Appl.Phys.* **27**(1988)229.
- (31) P.Blanconnier, J.F.Hogrel, A.M.Jean-Louis and B.Sermage, *J.Appl.Phys.* **53**(1981)6895.
- (32) W.Stutius, *J.Crystal Growth* **59**(1982)1.
- (33) P.J.Dean, A.D.Pitt, P.J.Wright, M.L.Young and B.Cockayne, *J.Physica* **116B**(1985)508.
- (34) S.Fujita, T.Yodo, Y.Matsuda and A.Sasaki, *J.Crystal Growth* **71**(1985)169.

- (35) S. Fujita, Y. Matsuda and A. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.* **47**(1985)955.
- (36) P. J. Dean, *phys. stat. sol. (a)* **81**(1984)625.
- (37) P. J. Dean, A. D. Pitt, M. S. Skolnick, P. J. Wright and B. Cockayne, *J. Crystal Growth* **59**(1982)301.
- (38) A. Yoshikawa, S. Muto, S. Yamaga and H. Kasai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**(1988)992.
- (39) W. Stutius, *Appl. Phys. Lett.* **40**(1982)246.
- (40) A. Yoshikawa, S. Muto, S. Yamaga and H. Kasai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**(1984)L424.
- (41) K. Okamoto, N. Itoh, H. Ogawa, T. Kawabata and S. Koike, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**(1988)L756.
- (42) A. Yoshikawa, S. Muto, S. Yamaga and H. Kasai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**(1988)L260.
- (43) T. Yodo and K. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**(1988)L903.
- (44) N. Shibata, A. Ohki, S. Zembutsu and A. Katsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**(1988) L487.
- (45) Y. Tonami, T. Nishino, Y. Hamakawa, T. Sakamoto and S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**(1988)L506.
- (46) M. Sekoguchi, T. Taguchi and A. Hiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**(1988)L669.
- (47) N. Shibata, A. Ohki, S. Zembutsu and A. Katsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**(1988) L441.
- (48) N. Shibata, A. Ohki and S. Zembutsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**(1988)L251.
- (49) T. Yao, *J. Crystal Growth* **72**(1985)31.
- (50) R. M. Park, H. A. Mor and N. M. Slansky, *J. Vac. Sci. Technol.* **B3**(1985)676.
- (51) K. Yoneda, Y. Hishida, T. Toda, H. Ishii and T. Niina, *Appl. Phys. Lett.* **45**(1984)1300.
- (52) K. Yoneda, Y. Hishida and H. Ishii, *Appl. Phys. Lett.* **47**(1985)702.
- (53) T. Taguchi and T. Yao, *J. Appl. Phys.* **56**(1984)3002.
- (54) G. D. Studtman, R. L. Gunshor, L. A. Kolodziejski, M. R. Meloch, J. A. Cooper, Jr., R. F. Pienet, D. P. Munich, C. Choi and N. Otsuda, *Appl. Phys. Lett.* **52**(1988)1249.
- (55) M. Isshiki, T. Yoshida, K. Igaki, W. Uchida and S. Satoh, *J. Crystal Growth* **72**(1985)164.
- (56) P. Lilley, H. R. Czerniak and J. E. Nicholls, *phys. stat. sol. (a)* **85**(1984)235.
- (57) S. M. Hang, Y. Nozue and K. Igaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**(1983)L420.
- (58) S. Myhajlenko, J. L. Batstone, H. J. Hutchinson and J. W. Steeds, *J. Phys. C* **17**(1984)6477.
- (59) 田口常正、応用物理 **54**(1985)28.
- (60) K. Ohmi, I. Suemura, T. Kanda, Y. Kan and M. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**(1987)L2072.
- (61) K. Matsuura, K. Fukushima, K. Suzuki, S. Otsuka, S. Kishida and I. Tsurumi, *J. Spectrosc. Soc. Japan* **35**(1986)470.
- (62) K. M. Lee, Le. Si. Dang and G. D. Watkins, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, No. 59 (1981) Chapter 7, p. 353.
- (63) S. Shionoya, T. Oda, K. Era and H. Fujiwara, *J. Phys. Soc. Japan* **19**(1964)1157.
- (64) S. Adachi and Y. Machii, *Jpn. J. Appl. Phys.* **15**(1976)1513.
- (65) M. Yamaguchi and T. Schigematu, *Jpn. J. App. Phys.* **17**(1978)335.
- (66) A. J. Rosa and B. G. Streetmann, *J. Luminescence* **8**(1973)176.
- (67) M. Aven and J. S. Prener, *Physics and Chemistry of II-VI Compounds* (North-Holland Publish Company, Amsterdam, 1967) Chapter 9, p. 472.
- (68) J. L. Patel, J. J. Davies and J. E. Nicholls, *J. Phys. C* **14**(1981)5545.
- (69) R. E. Halsted, M. Aven and H. D. Coghill, *J. Electrochem. Soc.* **112**(1965)177.
- (70) F. F. Morehead, *J. Phys. Chem. Solids* **24**(1966)37.
- (71) C. C. Klick, *Point Defects in Solids*, ed. T. H. Crawford and L. M. Slifkin (Plenum Press, New York, London, 1977) p. 301.

- (72) S.Kishida, K.Matsuura, H.Mori, Y.Mizuguchi and I.Tsurumi, *phys.stat.sol. (a)***109**(1988)617.
- (73) N.F.Mott and R.W.Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals* (Oxford University Press, New York, 1940) p.136.
- (74) B.Henderson, *Defects in Crystalline Solids* (Edward Arnold Ltd., Great Britain, 1972).
- (75) M.Itoh, Y.Nozone, T.Itoh, M.Ueta, S.Satoh and K.Igaki, *J.Luminescence***18/19**(1979)568.
- (76) P.J.Dean, *Czech.J.Phys.***B30**(1980)272.
- (77) D.Etienne, *phys.stat.sol. (a)***32**(1975)279.

第7章 結 論

昇華法によりZnSe単結晶の育成を行い、照射損傷と非化学量論的欠陥を結晶中に導入し、それらの光物性についての研究を行った。以下に本研究で得られた成果について述べる。

ZnSeの真性格子欠陥の光学的性質を明らかにするためには、大口径で高品質の単結晶が必要である。このために、昇華法によってZnSe単結晶の作製を行った。ZnSe単結晶の作製に関する研究から、以下のことが明らかになった。

- (1) 大きなZnSe単結晶の作製に最も重要なことは、最初の核生成期において注意深く単一の核を生成させることである。これを容易に実現するためには、結晶成長に中央部を細くしたアンプルを使用することが必要である。
- (2) このアンプルを用いた結晶成長において、成長速度は中央部を細くしていないアンプルを使用した場合と比較して半分くらい小さくなった。
- (3) この方法により得られた単結晶は最大で $9 \times 9 \times 9 \text{ mm}^3$ であり、3つの結晶成長面(110)を持っていた。この単結晶の大きさは使用した成長アンプルの内径の大きさにより制限されており、より大きな成長アンプルを使用することにより、大型の単結晶の成長が可能であると考えられる。したがって、この方法は、大口径のZnSe単結晶を得るための成長法としても有効であると考えられる。

作製した結晶の発光や光吸収スペクトルを測定し、単結晶の結晶性の評価を行った。4.2Kと16Kの発光スペクトルにおいて、励起子発光に対する幅広い発光帯の発光強度の比が小さいこと、 I_1^{deep} の半値幅が非常に狭いこと、 Y_0 や S_0 発光帯が観測されていること及び浅いドナー・アクセプター再結合発光が観測されなかったことから、作製した結晶は比較的結晶性のよい不純物が少ない結晶であると考えられる。したがって、作製したZnSe単結晶は真性格子欠陥の光物性の研究に十分使用できると考えられる。

中性子線照射あるいはZn処理したZnSe単結晶では、青色光照射により光吸収係数が増加し、赤色光照射により光吸収係数が減少する光吸収帯、すなわちフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯が観測された。この光吸収帯がSe空孔に関係していることを明らかにした。この光吸収帯の温度依存性からこの光吸収帯に関係した格子欠陥の振動エネルギーが18meVであり、Huang-Rhys因子(第2章、14頁を参照)が64であることがわかった。この振動エネルギーの値がZnSeのLOフォノンの振動エネルギーよりも小さいことから、この光吸収帯に関係した格子欠陥が空孔型であると考えられる。この結論はフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯がSe空孔に関係しているという提案を支持している。また、Huang-Rhys因子の値から、この光吸収帯に関係した格子欠陥は電子-格子相互作用が強く、非常に局在していると考えられる。

フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯の光照射効果により、中性子線照射した試料で生じる1.9eV光吸収帯は、2.6と2.4eV励起帯及び1.9と1.7eV光退色帯を持ち、Zn処理した試料では2.4eV励起帯と1.9eV光退色帯を持っている。さらに、Se空孔の基底状態は伝導帯の下約2.0eVにあることが明らかにされた。

Zn処理により生じるSe空孔は300°Cから1.0eVの活性化エネルギーで焼鈍回復した。この回復過程は反応次数が2であり、ランダムな分子型反応であった。この反応次数から、たとえばSe空孔が拡散して、Se空孔対などを形成することによって回復するモデルが考えられる。

このように、中性子線照射やZn処理によってZnSe結晶中にSe空孔を導入し、これらの試料を光吸収法を用いて測定した。中性子線照射したZnSeの格子欠陥の研究は、現在までに報告例はなく、さらにこの材料の真性格子欠陥の研究に光吸収法を用いた例はほとんどない。また、得られた結果を配位座標モデルを用いて解析した報告は、この材料に関して本論文がはじめてである。これによって、ZnSeのSe空孔が中性子線照射やZn処理によって生成されることや室温においてもSe空孔が安定に存在することなどの多くの重要な結果が得られた。さらに、ZnSeのSe空孔に関する多くの基礎的な光学パラメータや光学的性質が明らかにされたことは、ZnSeはもとより他のII-VI族化合物の基礎物性の研究に大きく貢献すると考えられる。

薄膜結晶成長が行われる低い温度領域に相当する400°Cから500°CでSe処理することによって、Zn空孔と不純物の複

合中心 (SA中心) に関係した2.5eV発光帯が観測された。この発光帯の温度依存性から、ピークエネルギーは温度が増加すると低エネルギー側にシフトし、発光強度は100K付近から0.13eVの温度消光エネルギーで減少した。この発光帯の半値幅の温度依存性は簡単な配位座標モデルで表され、この発光帯に関係した格子欠陥の振動エネルギーは35meVで、Huang-Rhys因子は5、格子緩和エネルギーは0.175eVであった。この発光帯に関係した光吸収帯は2.85eVであり、この値はZnSeのエネルギーギャップよりも大きく、励起スペクトルでは観測されないことが予想されるが、このことはこの発光帯の励起スペクトルの測定結果と一致している。この発光帯の励起強度依存性及び時間分解スペクトルから、2.5eV発光帯はDAペア発光ではないことが明らかにされた。また、この発光帯の寿命時間は約90 nsecであり、この値から発光帯が電気双極子遷移の許容遷移によると考えられる。以上の結果から、2.5eV発光帯はSA中心に関係しており、ZnSのSA-HB発光帯に相当するZnSeの発光帯であると考えられる。

バルク単結晶を用いて400°C付近の低温での熱処理効果を調べた結果、SA中心の局在中心内の遷移による2.5eV発光帯が観測された。従来、このような発光帯は報告されておらず、この研究においてはじめて明らかにされた。さらに、このような低温でもZnSeの電氣的補償効果に重要な役割を果たすSA中心が生成されることが明らかにされたことは、基礎物性あるいは応用面においても非常に重要であると考えられる。また、低温での熱処理効果の研究は、この材料が古くから研究されているにもかかわらずほとんどない。したがって、本研究で得られたZnSeの低温での熱処理効果の結果は、この材料において低温での研究がさらに必要であることを示唆している点においても重要であると考えられる。

謝 辞

本研究は、著者が昭和51年4月に鳥取大学工学部電子工学科電子回路学研究室に勤務して以来現在までの研究成果の一部をまとめたものである。本研究に関して種々の懇切な御指導及び御助言を頂いた鶴見一郎教授（元電子回路学研究室 教授、定年退官後 福岡工業大学電気工学科 教授）に深く感謝の意を表します。また、本論文をまとめるにあたり、御指導並びに御配慮を賜った鳥取大学工学部電子工学科電子応用工学研究室の徳高平蔵教授にあらためて深く感謝いたします。

本論文をまとめるにあたり、懇切な御指導並びに御助言を頂きました神戸大学自然科学研究科物質科学専攻の山本恵一教授に心から厚く御礼申し上げます。

本論文の内容について有意義な議論と懇切丁寧な御指導頂きました神戸大学自然科学研究科物質科学専攻の正井満夫教授並びに西野種夫教授に深く感謝致します。さらに、本論文を作成するにあたり御指導頂きました神戸大学自然科学研究科システム科学専攻の峯本工教授に心から感謝致します。

また、本論文をまとめるにあたり、有益な御助言と温かい励ましを頂きました鳥取大学工学部電子工学科の笹倉博並びに小林洋志教授に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、著者が勤務して以来終始懇切かつ適切な御指導と御助言を頂きました鳥取大学工学部電子工学科電子回路学研究室の松浦興一助教授に心から厚く御礼申し上げます。また、実験を行うにあたり、御援助並びに有益な御助言を頂いた同講座の武田文憲技官に深く感謝いたします。

その他実験を遂行する上で、液体ヘリウム温度での発光スペクトル測定に御協力を頂きました大阪大学工学部の浜口智尋教授、 $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ 混晶を提供して頂きました岡山理科大学の大森健三並びに大石正和先生に深く感謝いたします。また、クライオスタットの製作などに御協力を頂きました鳥取大学工学部の実習工場の皆様にあらためて感謝いたします。さらに、実験に御協力頂いた鳥取大学工学部電子工学科電子回路学研究室の修士及び学部の方々に深く感謝いたします。

著者は一昨年（1987年）10月に鳥取大学工学部電子工学科電子応用工学研究室に移り本論文を作成しました。本論文をまとめるにあたり、電子応用工学研究室の西守克己助教授並びに石原永伯技官さらに修士及び学生の方々に御協力頂いたことを深く感謝いたします。また、平素種々の有益な御助言と温かい励ましを頂きました電子工学科の教職員の皆様に深く感謝いたします。最後に、電気工学科の教職員の皆様をはじめとして多くの鳥取大学学内及び学外の諸先生並びに諸兄の皆様にあらためて深く感謝いたします。

論文業績リスト

- 1) K. MATSUURA, S. TERATANI, S. KISHIDA and I. TSURUMI :
“Temperature Dependence of the Half-Width of the 2.3eV Optical Absorption Band in Neutron-Irradiated ZnS”
phys. stat. sol. (a)35 (1976) K57.
- 2) K. MATSUURA, S. TERATANI, S. KISHIDA and I. TSURUMI :
“Near-infrared emissions in additively coloured or neutron-irradiated ZnS”
Inst. Phys. Conf. Ser. No. 31, 1977, pp. 418.
- 3) S. KISHIDA, K. MATSUURA, H. HUKUMA, F. TAKEDA and I. TSURUMI :
“Optical Absorption Bands in Neutron-Irradiated ZnSe and ZnS_{0.5}Se_{0.5} Crystals”
phys. stat. sol. (b)113 (1982) K31.
- 4) 松浦興一、由谷哲夫、中島利博、岸田悟、鶴見一郎、山田敏夫 :
“パーソナルコンピュータによる分光計測・制御装置”
分光研究 34 (1985) 371.
- 5) 松浦興一、福島淳、大塚尚司、佐伯正康、岸田悟、鶴見一郎 :
“パーソナルコンピュータ割り込み入力 of 拡張”
分光研究 35 (1985) 236.
- 6) S. KISHIDA, K. MATSUURA, H. NAGASE, M. MORI, F. TAKEDA and I. TSURUMI :
“The Photosensitive Optical Absorption Bands in Zn-Treated and Neutron-Irradiated ZnSe Single Crystals”
phys. stat. sol. (a)95 (1986) 155.
- 7) F. TAKEDA, K. MATSUURA, S. KISHIDA, I. TSURUMI and C. HAMAGUCHI :
“A Hole Trap Center Related to the 2.36eV Bound Exciton Emission in ZnTe Single Crystals”
Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) 910.
- 8) K. MATSUURA, K. FUKUSHIMA, K. SUZUKI, S. OTSUKA, S. KISHIDA and I. TSURUMI :
“A 5ns-64 Channel Photon Counter”
J. Spectrosc. Soc. Japan 35 (1986) 470.
- 9) K. MATSUURA, T. YAMASAKI, S. KISHIDA, H. TAKI and I. TSURUMI :
“A circuit for extension of an interrupt input of personal computer PC8001mkII”
Rev. Sci. Instrum. 58 (1987) 142.
- 10) K. MATSUURA, S. KISHIDA and I. TSURUMI :
“Annealing of the F⁺-EPR Centers and 2.3 and 2.9eV Optical Absorption Bands in Zinc Sulfide Crystals”
phys. stat. sol. (b)140 (1987) 347.
- 11) K. MATSUURA, S. KISHIDA, Y. FUKATA and I. TSURUMI :
“Correlation between the 1.1 and 1.45eV Emission Bands and the F⁺ Optical Absorption Bands in ZnS Crystals”
phys. stat. sol. (b)143 (1987) 275.
- 12) K. MATSUURA, S. KISHIDA, K. YOSHIDA and I. TSURUMI :
“Optical Bleaching of the F⁺ Optical Bands in ZnS Crystals”
phys. stat. sol. (b)142 (1987) 617.
- 13) K. MATSUURA, S. KISHIDA, I. TSURUMI and M. KITAGAWA :

- “Electron-Irradiation Effects on the F^+ Bands and the Near-Infrared Emissions ZnS Crystals”
 phys. stat. sol. (b)142 (1987) K79.
- 14) S. KISHIDA, K. MATSUURA, H. NAGASE and I. TSURUMI :
 “Annealing Characteristics and Temperature Dependence of the Photosensitive 1.9eV Absorption Bands in the Zn-Treated ZnSe Crystals”
 phys. stat. sol. (a)103 (1987) 613.
- 15) S. KISHIDA, K. MATSUURA, H. MORI, T. YANAGAWA, I. TSURUMI and C. HAMAGUCHI :
 “The 2.5eV Emission Band in the Se-Treated ZnSe Crystals”
 phys. stat. sol. (a)106 (1988) 283.
- 16) S. KISHIDA, K. MATSUURA, A. MATSUOKA and I. TSURUMI :
 “The Transient Behaviors of the 2.5eV Emission Band in the Se-Treated ZnSe Crystals”
 phys. stat. sol. (a)105 (1988) K2.
- 17) S. KISHIDA, K. MATSUURA, H. MORI, Y. MIZUGUCHI and I. TSURUMI :
 “Temperature Dependence of the 2.5eV Emission Band in Se-Treated ZnSe Crystals”
 phys. stat. sol. (a)109 (1988) 617.
- 18) S. KISHIDA, H. TOKUTAKA, K. NISHIMORI, N. ISHIHARA, Y. WATANABE and Y. NOISHIKI :
 “Effects of Preparation Conditions and Mechanical Polishings on the Superconducting Behavior of High-Tc Oxide $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ ”
 Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L325.
- 19) S. KISHIDA, H. TOKUTAKA, K. NISHIMORI, N. ISHIHARA, Y. WATANABE, Y. NOISHIKI and T. YAMAMOTO :
 “Effects of Water on the Resistance-Temperature Characteristics of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ Oxides”
 Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L1616.
- 20) H. TOKUTAKA, S. KISHIDA, K. NISHIMORI, N. ISHIHARA, Y. WATANABE, Y. NOISHIKI and T. KAWAI :
 “Surface Analysis of $YBa_2Cu_3O_x$ and Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductors by Auger Electron Spectroscopy”
 Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L222.
- 21) S. KISHIDA, H. TOKUTAKA, S. NAKANISHI, K. NISHIMORI, N. ISHIHARA, H. FUJIMOTO :
 “LEED-AES and XPS Studies of Bi-Sr-Ca-Cu-O Single Crystal Surfaces”
 Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L406.
- 22) 中西秀一、徳高平蔵、岸田 悟、西守克己、石原永伯 :
 “高温超伝導材料用試料冷却装置による in-situ 表面分析”
 真空 32 (1989) 127.
- 23) S. KISHIDA, H. TOKUTAKA, S. NAKANISHI, Y. WATANABE, H. FUJIMOTO, K. NISHIMORI, N. ISHIHARA, W. FUTO, S. TORIGOE and H. HARADA :
 “XPS Studies of Bi-Sr-Ca-Cu-O Single Crystal and Ceramics Surfaces”
 Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L949.

研 究 報 告 リ ス ト

- 1) S. KISHIDA, N. KAWAGUCHI, K. MATSUURA and I. TSURUMI :
“Formation Energy of the Sulfur Vacancy”
Rep. Fac. Eng. Tottori Univ. 9 (1978) 277.
- 2) 松浦興一、岸田悟、鶴見一郎 :
“色中心による吸収帯の総和則”
鳥取大学工学部報告 9 (1978) 340.
- 3) 松浦興一、岸田悟、鶴見一郎 :
“ZnSの格子欠陥”
電子情報通信学会 SSD79-113 (1980) 73.
- 4) 岸田悟、武田文憲、松浦興一、鶴見一郎 :
“昇華法による ZnS_xSe_{1-x} 結晶の光学的性質”
鳥取大学工学部報告 11 (1980) 84.
- 5) 岸田悟、福間宏之、武田文憲、松浦興一、鶴見一郎 :
“ZnSeの発光帯”
鳥取大学工学部報告 12 (1981) 118.
- 6) 岸田悟、福間宏之、武田文憲、松浦興一、鶴見一郎 :
“ZnSeの中性子線照射と熱処理効果”
電子情報通信学会 SSD81-110 (1982) 77.
- 7) F. TAKEDA, A. MASUDA, S. KISHIDA, K. MATSUURA and I. TSURUMI :
“Growth of ZnSe Single Crystals by Sublimation Method Using Necked Ampoules”
Rep. Fac. Eng. Tottori Univ. 13 (1982) 56.
- 8) 松浦興一、岸田悟、山崎辰雄、瀧弘之、信方浩美、鶴見一郎、神崎吉晴 :
“パーソナルコンピュータによる多目的・計測システムとローカルエリアネットワーク”
鳥取大学工学部報告 17 (1986) 35.
- 9) 岸田悟、松浦興一、柳川剛憲、原賢治、鶴見一郎 :
“自動同調二相ロックインアンプ”
鳥取大学工学部報告 17 (1986) 47.
- 10) 岸田悟、松浦興一、信方浩美、鶴見一郎 :
“SeあるいはTe処理したZnSeの発光スペクトルと時間分解スペクトル”
電子情報通信学会 SSD86-164 (1987) 51.
- 11) F. TAKEDA, K. MATSUURA, M. MINAKI, S. KISHIDA and I. TSURUMI :
“Cross-Section for Atomic Displacement in II-VI Compounds by Gamma Particles”
Rep. Fac. Eng. Tottori Univ. 18 (1987) 47.