



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。



氏名・（本籍）	岸 田 悟	（鳥取県）
学位の種類	学 術 博 士	
学位記番号	学博ろ第20号	
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当	
学位授与の日付	平成元年9月22日	
学位論文題目	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	
審 査 委 員	主査 教授 山 本 恵 一	
	教授 正 井 満 夫	教授 西 野 種 夫
	教授 峯 本 工	

論 文 内 容 の 要 旨

II-VI族化合物であるZnSeは、室温で2.67eVのエネルギーギャップを持つ直接遷移型の化合物半導体であり、このエネルギーは青色に相当しているため高効率な青色発光ダイオードや短波長固体レーザー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。

ZnSeは1950年代後半から本格的に研究されてきたにもかかわらず、最も単純な構造を持つ点欠陥である真性格子欠陥に関してさえも不明な点が多い。また、この材料では、結晶中に存在する残留不純物や真性格子欠陥の電気的補償効果のために、低抵抗率のp型やn型の作製が困難であると考えられてきた。近年、分子線エピタキシャルや有機金属化学気相法などにより、低温での結晶作製が試みられているが、現状においてもこの材料の電気的性質を十分に制御するに至っていない。したがって、ZnSeの電気的及び光学的性質に重要な影響を及ぼす真性格子欠陥の研究は、基礎物性ばかりでなく応用面においても必要でありかつ重要であると考えられる。

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、それらの性質は十分には明らかにされていない。特に、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。本論文では、ZnSeの真性格子欠陥の光学的性質を明らかにするために、大きくかつ品質の良いZnSe単結晶を作製し、照射損傷と非化学量論的欠陥を結晶中に導入し、それらの光物性に関する研究を行った。以下に各章の目的と本論文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、その結晶性を評価した。第2節では、中央部を細くしたアンブ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、試料の光吸収と発光スペクトルを測定した結果を記述した。これまでに、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。中性子線照射した試料では、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、試料の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特性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。薄膜の結晶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、この温度での真性格子欠陥の研究は必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）に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。試料を低温でSe処理することによって、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。

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を得た。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を明らかにしたことは、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。また、バルク単結晶を用いて400°C付近の比較的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なった。さらに、このような低温でもZnSeの電気的性質に重要な役割を果たすSA中心が生成されることを明らかにしたことは、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きたにもかかわらずほとんどない。したがって、本論文で得られた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。

論文審査の結果の要旨

ZnSeは、高効率な青色発光ダイオードや短波長固体レーザーなどオプトエレクトロニクス材料として注目されている。本研究は、ZnSeの電気的及び光学的性質に重要な影響を及ぼす真性格子欠陥の光物性に関する基礎的な研究である。本論文は、7章からなり、それらの内容の要旨は以下の通りである。

第1章 ZnSeで低抵抗率のp型やn型の作製が困難である理由の一つに結晶中に存在する真性格子欠陥による電気的補償効果がある。真性格子欠陥の光学的性質を明らかにすることは基礎物性においても応用面においても非常に重要である。しかし、それらについて研究は非常に少なく、この材料の真性格子欠陥の光物性に関する研究が必要であることを述べている。

第2章 本研究で使用した欠陥生成法、測定の方法、及び実験結果の解析に用いた原理を記述している。

第3章 現在までに昇華法により大きなZnSe単結晶の結晶成長の例はなく、結晶成長の律速過程や作製の最適条件は明らかでない。ここでは、昇華法により大型の単結晶を得るための最適条件を明らかにし、中央部を細くした成長アンプルを使用することが重要であることを提案している。この結果、 $9 \times 9 \times 9 \text{ mm}^3$ の大きさを持つ単結晶を作製した。さらに、この単結晶の発光スペクトルの結果より、作製した単結晶が比較的不純物の少ない高品質の結晶であることも示している。

第4章 中性子線照射したZnSeの光学的性質についての報告は現在までになく、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る。ここでは、ZnSeを中性子線照射することによって、Se空孔を結晶中に導入し、これに関係したフォトセンシティブ1.9eV光吸収帯を観測し、この光吸収帯の光照射効果や温度依存性を調べている。これより、Se空孔の光学的性質に関する新しい結果を得ている。

第5章 Zn処理はZn過剰欠陥の生成が期待されるが、現状ではこれらの格子欠陥に関係した光吸収帯の報告はない。この章では、Zn処理することによって、フォトセンシティブ1.9eV光吸収帯が生じ、この光吸収帯が中性子線照射した試料で観測されたものと一致していることから、Se空孔に関係していることを示している。また、この光吸収帯の光照射効果から、Se空孔に関するエネルギーダイアグラムを提案している。この光吸収帯の温度依存性の結果から、Se空孔は電子-格子相互作用が強く、この光吸収帯が非常に局在している準位間の遷移に関係していることを明らかにした。さらに、1.9eV光吸収帯の焼鈍回復特性から、Se空孔が300°Cから1.0eVの活性化エネルギーで焼鈍回復することも示している。特に、Se空孔が300°Cの温度まで安定に存在することを始めて明らかにしたことは重要である。

第6章 400°C付近での熱処理効果に関するZnSeの研究はほとんどない。この温度でSe処理することによって、2.5eV発光帯が生じることを示した。この発光帯の熱処理効果を調べ、この発光帯がZn空孔と不純物の複合中心(SA中心)に関係していることを提案している。また、2.5eV発光帯の温度依存性、励起強度依存性や過渡特性の結果から、この発光帯がドナー・アクセプター発光ではなく局在中心の励起状態から基底状態への遷移により生じること、さらにSA中心に関するエネルギーダイアグラムを提案している。また、この欠陥は深いアクセプター準位を形成し、ZnSeの光学的性質や電気的性質に大きな影響を与えるが、この格子欠陥が400°Cの比較的低温でも生成されることを明らかにしたことは非常に重要である。

第7章 結論には、本研究の全体についてその内容と成果を総括し、今後行なうべき研究の方向が示されている。

このように本論文は、ZnSeの真性格子欠陥の光物性に関する基礎的な研究を行なったもので、ZnSeの光学的性質に関する新しくかつ重要な知見を得たものとして価値ある業績であると認める。

よって、学位申請者 岸田 悟 氏は、学術博士の学位を得る資格があると認める。