

よう素を用いた化学輸送反応法による ZnS 結晶および ZnS_{0.5}Se_{0.5} 混晶のフォトルミネセンス (第2報)

肥後 悟・岡 茂八郎*・沼田 正・青木 昌治**

(受理 昭和55年5月30日)

PHOTOLUMINESCENCES OF ZnS AND ZnS_{0.5}Se_{0.5} CRYSTALS GROWN BY CHEMICAL TRANSPORT REACTION METHOD WITH IODINE (REPORT 2)

Satoru HIGO, Mohachiro OKA, Tadashi NUMATA and Masaharu AOKI

ZnS crystals and ZnS_{0.5}Se_{0.5} crystals were grown by chemical transport reaction method with iodine. These crystals have zincblended structures.

ZnS crystals were heated in vapor of zinc at 1020°C for 22 hours and ZnS_{0.5}Se_{0.5} crystals at 1035°C for 24 hours to investigate the effects of heat treatments on properties of photoluminescence. As the results of heat treatments in vapor of zinc, we confirmed that in both ZnS and ZnS_{0.5}Se_{0.5} crystals, the peak positions of photoluminescence spectra shifted to short wave length range at room temperature.

1. 結 言

これまでⅢ—Ⅴ族化合物を中心とする半導体の結晶成長、発光現象に関する研究の進展にともない可視光領域での発光ダイオードとして赤色から緑色領域までのものが実用化され、さらに青色の発光ダイオードの実現のために多くの研究がなされている。

青色発光可能な半導体材料としては、室温でその禁止帯幅が 2.6eV 以上の物質が必要である。この条件を満たす物質はⅡ—Ⅵ族化合物半導体では、ZnO(3.34eV)、ZnS(3.7eV)、ZnSe(2.72eV) などがある¹⁾。

ところで、禁止帯幅の広い半導体は一般に結晶成長が高温で行われるために、蒸気圧が高く、格子欠陥や不純物の制御が困難であること、また *p* 形、*n* 形両方の伝導形の結晶を得にくいために、*pn* 接合の形成が困難であることなど問題が多い。

これらの問題解決のため諸種の研究がおこなわれ、たとえば、Ga, In, Tl の熱拡散によって白色光で発光効率1~5%の ZnS_xSe_{1-x} の *pn* 接合ダイオードの作成^{2,3)}などが報告されている。

われわれは先に結晶作製が比較的低温でも容易である、よう素 (I₂) を輸送媒体とする化学輸送反応法を用いて ZnSe 結晶を作製し、この ZnSe 結晶のフォトルミネセンスに関する報告をおこなった。

今回は同じよう素輸送反応法を用いて作製した ZnS 結晶、ZnS_{0.5}Se_{0.5} 混晶の亜鉛蒸気中での熱処理がフォトルミネセンススペクトルにおよぼす効果について報告する。

2. 実験方法および実験結果

2.1. ZnS 結晶および ZnS_xSe_{1-x} 混晶の作製

ZnS (融点 1850°C) は ZnSe と同様、高温では蒸気圧が高く常圧下では溶融させることができない。

本実験で用いるよう素を輸送媒体とする化学輸送反応法では比較的低温 (約 1000°C) で格子欠陥の少ない良質の ZnS 結晶、ZnS_xSe_{1-x} 混晶の作製が可能である。

原料として使用する ZnS 粉末、ZnSe 粉末 (両方とも純度99.999%) は多量の水分を吸着し、遊離した Zn, S および ZnO を含んでいる。これらを除去するために、真空中 (真空度 $\sim 10^{-6}$ Torr.), 1200°C で5時間の熱処理をおこなった。原料封入用アンプルは透明

* 現在 大分県立津久見高等学校

** 東京大学工学部電子工学科

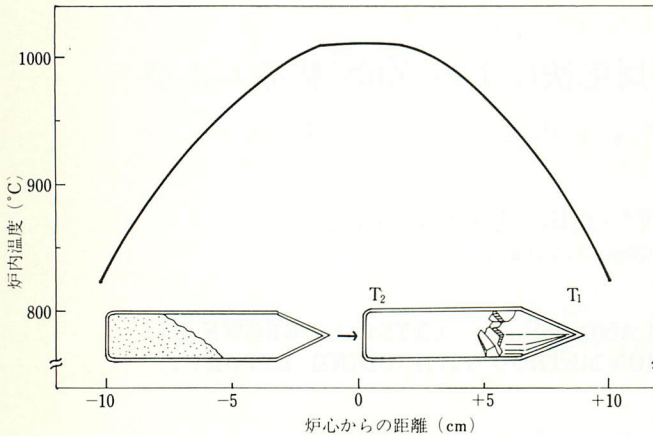


図1 横型電気炉の温度分布

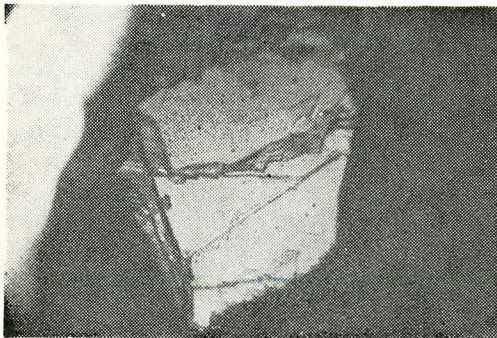
石英管を使用し、 $\text{HF}+5\text{HNO}_3$ 混合液で洗浄、水洗いののち、真空度 $\sim 10^{-6}$ Torr., 1200°C で5時間の空焼きにより浄化した。

2.1.1. ZnS 結晶の作製

ZnS 結晶の作製は、上記の熱処理した ZnS 粉末 10 g とよう素 I_2 (純度99.999%) 3mg/cc を石英アンブル (直径 2cm ϕ , 長さ 10cm) に真空封入 (真空度 4×10^{-6} Torr.) し、図1の温度分布をもつ模型電気炉に入れ、アンブルの結晶成長部に付着した微量の原料を除去し、この結晶成長部を清浄にするために、最初は結晶成長部温度 T_1 を 1010°C に、原料注入部温度 T_2 を 880°C (温度差 ΔT を 130°C) に保ち、逆輸送反応を24時間おこなった。つぎに電気炉内のアンブルを移動して T_1, T_2 の温度を逆にして順輸送反応を96時間おこなって結晶成長させたのち、アンブル温度を冷却速度 $50^\circ\text{C}/\text{H}$ で室温まで降下させた。

作製した ZnS 結晶を図2に示す。

X線回折の結果、この ZnS 結晶は格子定数 5.41\AA の閃亜鉛鋳型の β -ZnS 結晶であることが確かめられた。

図2 ZnS 結晶 30 \times

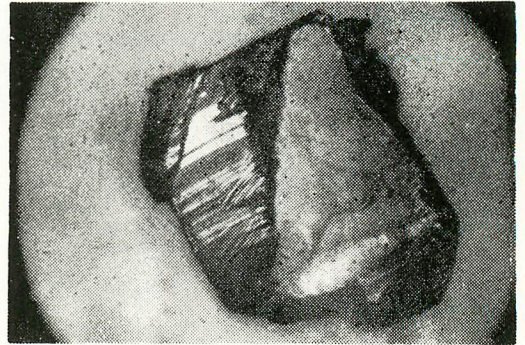
2.1.2. $\text{ZnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 混晶の作製

$\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ 混晶の作製は $x=0.5$ となるように ZnS 粉末 3.90g, ZnSe 粉末 8.66g およびよう素 I_2 3.7mg/cc をアンブルに真空封入 (真空度 4×10^{-6} Torr.) し、ZnS 結晶の作製と同様の結晶成長条件でおこなった。

X線マイクロ・アナライザー分析の結果、 x の値は 0.5 であった。

作製した $\text{ZnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 混晶を図3に示す。

X線回折の結果、 $\text{ZnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 混晶の格子定数は 5.57\AA であった。この値は閃亜鉛鋳型 ZnSe 結晶の格子定数 5.67\AA と β -ZnS 混晶の格子定数 5.41\AA の中間の値となり、作製した $\text{ZnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 混晶も閃亜鉛鋳型になっているものと思われる。

図3 $\text{ZnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 混晶 30 \times

2.1.3. ZnS 結晶および $\text{ZnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 混晶の亜鉛蒸気中での熱処理

一般に as-grown 結晶は発光に対して有害な不純物や格子欠陥を含んでいる。

これらの不純物や格子欠陥を除去するために、つぎのように亜鉛蒸気中での熱処理をおこなった。

まず、ZnS および $\text{ZnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ の as-grown 結晶を (110) 面に沿ってへき開し、 Al_2O_3 で研磨したのち、30% NaOH 溶液中で10分間煮払エッチングした。つぎに 10g の金属亜鉛 (純度 99.999%) と上記の処理をした ZnS および $\text{ZnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ の結晶をそれぞれアンブル中に真空封入 (真空度 3×10^{-6} Torr.) し、ZnS の結晶については 1020°C , 22時間, $\text{ZnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ の混晶については 1035°C , 24時間の熱処理をおこなった。

2.2. ZnS 結晶および ZnS_{0.5}Se_{0.5} 混晶のフォトルミネセンスの測定

ZnS 結晶および ZnS_{0.5}Se_{0.5} 混晶に含まれる発光中心の種類やその性質を知るうえでフォトルミネセンスの測定は有効な手段である。

フォトルミネセンスの測定に使用した装置の概略を図4に示す。

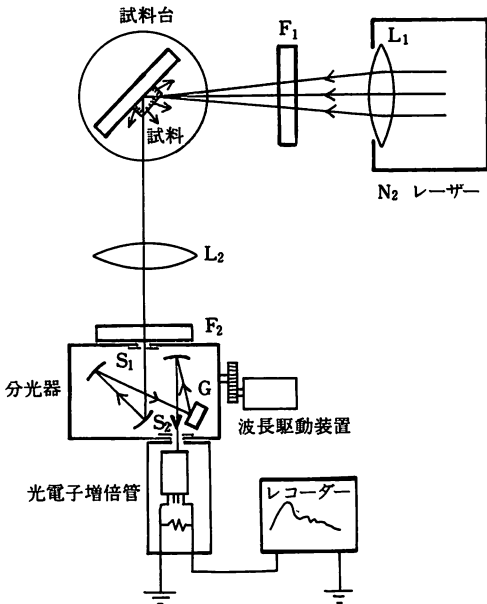


図4 フォトルミネセンススペクトル測定装置
 L₁, L₂: レンズ, F₁, F₂: フィルター,
 S₁, S₂: スリット, G: 回折格子

励起光としては N₂ レーザー (出力 1mW) の波長 337nm の光を用いた。

フォトルミネセンススペクトルはレーザー・ラマン分光器, 光電子増倍管, ロックインアンプ, レコーダーを用いて ZnS および ZnS_{0.5}Se_{0.5} の as-grown 結晶と熱処理した結晶について室温 (300K) でおこなった。

図5に ZnS の as-grown 結晶と亜鉛蒸気中で熱処理した結晶の室温でのフォトルミネセンススペクトルを示す。

as-grown 結晶では波長 469nm (光子エネルギー 2.64eV) にピークをもつ発光と波長 519nm (2.39eV) に弱い発光が観測された。

亜鉛蒸気中, 1020°C で22時間熱処理した結晶では

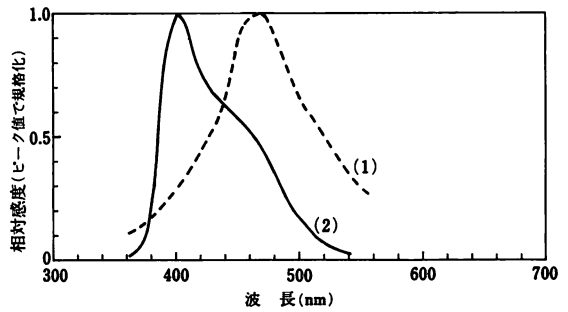


図5 ZnS 結晶のフォトルミネセンススペクトル (室温)
 (1) as-grown 結晶
 (2) 亜鉛蒸気中 1020°C, 22時間熱処理した結晶

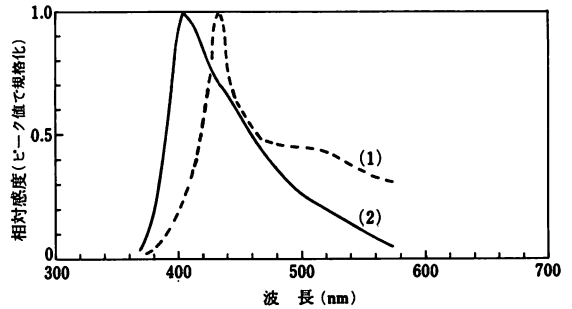


図6 ZnS_{0.5}Se_{0.5} 混晶のフォトルミネセンススペクトル (室温)
 (1) as-grown 混晶
 (2) 亜鉛蒸気中 1035°C, 24時間熱処理した結晶

波長 469nm (2.64eV), 519nm (2.39eV) の発光は減少し, 波長 403nm (3.07eV) にピークをもつ強い発光が観測された。

図6に ZnS_{0.5}Se_{0.5} の as-grown 混晶と亜鉛蒸気中で熱処理した混晶の室温でのフォトルミネセンススペクトルを示す。

as-grown 混晶では波長 433nm (2.86eV) にピークをもつ発光と波長 469nm (2.64eV), 519nm (2.39eV) に同程度の強さの発光が観測された。

亜鉛蒸気中, 1035°C で24時間熱処理した混晶では, 波長 433nm (2.86eV), 469nm (2.64eV), 519nm (2.39eV) の発光は減少し, 波長 403nm (3.07eV) にピークをもつ強い発光が観測された。

3. 実験結果の考察

3.1. ZnS 結晶のフォトルミネセンス特性

図5の ZnS の as-grown 結晶のフォトルミネセンススペクトル (1) において, 波長 469nm (2.64eV) に

ピークをもつ発光はハロゲン元素である I_2 と亜鉛空孔 (V_{Zn}) との $S-A$ 発光中心による青色発光^{5,6)}と考えられる。

波長 519nm (2.39eV) の弱い発光は Al がドナーとして働き, Cu がアクセプターとして働く $D-A$ ペアの Green-Cu による緑色発光^{5,6,7)}である。

図5のフォトルミネセンス, スペクトル(2)にみられるように亜鉛蒸気中で熱処理することにより, 波長 496nm (2.64eV) の $S-A$ 発光中心による発光と波長 519nm (2.39eV) の $D-A$ ペアによる発光はそれぞれ減少している。

これは亜鉛蒸気中で熱処理することにより, Al, Cu の不純物濃度と亜鉛空孔 (V_{Zn}) が減少したことによるものと思われる。

他方, 亜鉛蒸気中で熱処理することにより, as-grown 結晶では観測されなかった波長 403nm (3.07eV) にピークをもつ強い発光が観測されたが X線マイクロ・アナライザーによる質量分析の結果のみからでは, この発光はいかなる準位間の遷移による発光か判定できない。さらに分析精度の高いイオンマイクロ・アナライザー等による不純物の質量分析, それに基づく発光機構の解明が今後検討されなければならない。

3.2. $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ 混晶のフォトルミネセンス特性

図6の $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ の as-grown 混晶のフォトルミネセンススペクトル(1)で波長 433nm (2.86eV) にピークをもつ発光は Cu の関与した Blue-Cu による青色発光^{5,6)}と考えられる。

波長 469nm (2.64eV), 519nm (2.39eV) の発光は ZnS の as-grown 結晶のばあいと同じく, それぞれ $S-A$ 発光中心による青色発光, $D-A$ ペアによる Green-Cu 発光と考えられる。

図6のフォトルミネセンススペクトル(2)にみられるように亜鉛蒸気中で熱処理することにより, ZnS 結晶のばあいと同じく波長 433nm (2.86eV) の Blue-Cu の発光, 469nm (2.64eV) の $S-A$ の発光, 519nm (2.39eV) の Green-Cu の発光は減少している。

$ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ の亜鉛蒸気中で熱処理した混晶における波長 403nm (3.07eV) の発光の機構は ZnS 結晶のばあいと同じ理由で現在は不明である。

4. 結 言

よう素 (I_2) を輸送媒体とする化学輸送反応法で作製した ZnS 結晶と $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ 混晶の亜鉛蒸気中での熱処理のフォトルミネセンスにおよぼす効果を調べた。その結果, 亜鉛蒸気中で熱処理することにより, 青色発光領域でのフォトルミネセンススペクトルのピークが短波長 (高光子エネルギー) 側へずれ, 長波長 (低光子エネルギー) での発光強度が減少することが確かめられた。

熱処理後の結晶のフォトルミネセンススペクトルで波長 403nm (3.07eV) にピークをもつ発光は考察のところで述べたように現段階では不明の発光であり, 今後発光機構が解明されなければならない。

5. 謝 辞

本実験を進めるにあたり, X線回折, X線マイクロ・アナライザー分析, フォトルミネセンス測定でそれぞれお世話になった工学部共通講座の小原助手, 教養部地学教室の根建助教授, 上笹貫技官, 教養部化学教室の楠元助教授, 島山技官に感謝します。

文 献

- 1) 青木・佐野・蟹江・萩野: 青色発光素子用半導体, 応用物理学会結晶工学分科会第68回講演会資料, p. 1, 1976.
- 2) R.J. Robinson and Z.K. Kun: p-n Junction Zinc Sulfide Selenide and Zinc Selenide Light Emitting Diodes, Appl. Phys. Lett., 27, No. 2, p. 74, 1975.
- 3) Z.K. Kun and R.J. Robinson: Some Characteristics of the Formation of High Conductive p-layers in ZnSe and ZnS_xSe_{1-x} , J. Electron. Mat., 5, p. 23, 1976.
- 4) 肥後・岡・沼田・青木: 鹿児島大学工学部研究報告, 第21号, p. 167, 昭和54年
- 5) S. Shionoya, T. Koda, K. Era and H. Fujiwara: Nature of Luminescence Transitions in ZnS Crystals, J. Phys. Soc. Jap., 19, No. 7, 1964.
- 6) 塩谷: 半導体のルミネッセンスと不純物, 応用物理, 第41巻, 第8号, 1972.
- 7) M. Aoki, M. Washiyama and K. Sato: Photoluminescence of Solution Grown ZnS: Te, ZnSe: Te and CdS: Te, Tech. Rep. No. 318/125th Committee (Conversion Between Light and Electricity Jap. Soc. for the Promotion of Science.)