

# ヨウ素を用いた化学輸送反応法によるZnSe 結晶の

## フォトルミネセンス (第一報)

肥後 悟・岡茂八郎\*・沼田 正・青木昌治\*\*

(受理 昭和54年5月31日)

### PHOTOLUMINESCENCES OF ZnSe CRYSTALS GROWN BY CHEMICAL TRANSPORT METHOD WITH IODINE (REPORT 1)

Satoru HIGO, Mohachirō OKA, Tadasi NUMATA and Masaharu AOKI

ZnSe crystals were grown by a chemical transport method with iodine. These crystals obtained above method, were zincblended (cubic) structure.

These crystals were heated in molten zinc at 1000°C for four and eight hours to decrease the resistivities of ZnSe crystals, and then diffused tellurium at 1000°C for two hours to investigate the effect of tellurium diffusion on photoluminescence properties.

As the results of heat treatment and diffusion treatment; we certified that the resistivities of ZnSe crystals decreased from  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  to  $20 \Omega \cdot \text{cm}$  after heat treatment in molten zinc for eight hours, and that a peak position of photoluminescence spectrum of ZnSe crystal diffused tellurium, shifted to a short wave length range at 77 K and 4.2 K.

## 1. ま え が き

II-VI族化合物半導体であるZnSeは、大きいエネルギーバンドギャップ(室温で $2.715\text{eV}^{11}$ )を有するため、GaN, SiC, ZnSなどととも青色発光可能な半導体材料<sup>9)</sup>の一つである。しかしエネルギーバンドギャップの大きい半導体は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ある。

最近、これらの問題解決のための研究がなされていて、たとえば、ZnSeへのLi<sup>3)</sup>、N<sup>4)5)</sup>、P<sup>7)8)</sup>などのイオン注入によるp形層の形成、またGa, In, Tlなどの熱拡散によるp形ZnSeの形成、ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>pn接合ダイオードの作成<sup>9)10)</sup>などの報告がある。

われわれは青色発光ダイオードの作成研究の第一歩として、結晶成長が比較的低温でも容易であるI<sub>2</sub>を輸

送媒体とする化学輸送反応法<sup>11)</sup>を用いてZnSe結晶を育成し、この結晶の熔融Zn中での熱処理およびTeの熱拡散処理がZnSe結晶の抵抗率およびフォトルミネセンス(PL)スペクトルにおよぼす効果を調べたので報告する。

## 2. 実験方法および実験結果

### 2.1 I<sub>2</sub>を輸送媒体とする化学輸送反応法によるZnSe結晶の育成

ZnSe(融点1515°C)はZnS, CdSなどと同様、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。

本実験で用いたI<sub>2</sub>を輸送媒体とする化学輸送反応法は比較的低温(約900°C)で格子欠陥の少ない良質の結晶の育成が可能である。

原料として使用したZnSe粉末(純度99.999%)は多量の水分を吸着し、遊離したZn, SeおよびZnOを含んでいる。これらを除去するため、真空中(真空度 $10^{-6}$ Torr)1000°Cで5時間の昇華処理を行った。

原料封入用アンプルの材質は透明石英ガラスである。

\*鹿児島大学大学院電子工学専攻

\*\*東京大学工学部電子工学科

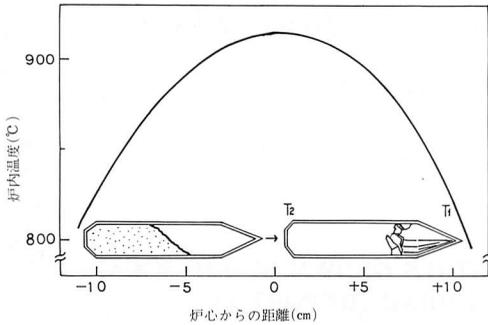
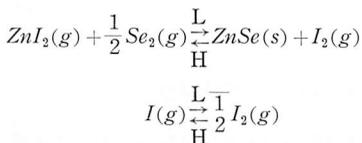


図1 横型電気炉の温度分布

アンブルは不純物混入の最大の源と考えられることから、 $\text{HF} + 5\text{HNO}_3$  混合液で洗浄、水洗ののち、真空中（真空度  $10^{-6}$  Torr）， $1100^\circ\text{C}$  で5時間の空焼きにより浄化した。

ZnSe 結晶の育成は、上記の昇華処理をした ZnSe 粉末25gと  $\text{I}_2$ （純度 99.999%）100mg とをアンブル（直径 2cmφ，長さ 10cm）に真空封入（真空度  $10^{-6}$  Torr）し、図1の温度分布をもつ横型電気炉に入れ、最初、結晶成長部に付着した微量の原料を除去し、この部分を清浄にするために、結晶成長部温度  $T_1$  を  $915^\circ\text{C}$  に原料注入部温度  $T_2$  を  $820^\circ\text{C}$ （温度差  $\Delta T$  を約  $95^\circ\text{C}$  に保ち、逆輸送反応を2日間行った。つぎに炉内のアンブルを移動して  $T_1$ 、 $T_2$  の温度分布を変えて、順輸送反応を5日間行って結晶成長させたのち、アンブル温度を冷却速度  $60^\circ\text{C}/\text{H}$  で室温まで降下させた。

ZnSe の結晶成長は次の反応式により行われる。



ここで (g) は化合物のその温度でのガス状態を、(s)



図2  $\text{I}_2$  を輸送媒体とする化学輸送反応法で育成した ZnSe 結晶

は固体の状態を意味する。

結晶成長部温度が原料注入部温度より低い状態では右向きの反応が起り、ZnSe 結晶が成長する。逆の温度分布のばあいは左向きの反応が起る。

結晶成長部に育成した結晶は閃亜鉛鉱構造の黄色の ZnSe 結晶であった。図2に育成した結晶の一例を示す。

## 2.2 ZnSe 結晶の溶融 Zn 中での熱処理

育成した as-grown の ZnSe 結晶は室温で抵抗率  $9.5 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  の高抵抗を示した。これは主に、結晶成長時に生じた Zn 空孔と Se 空孔による自己補償効果のためと考えられる。

Zn 空孔を減少させ、低抵抗にするとともに発光に対して有害な不純物や格子欠陥をとり除くために、つぎのような溶融 Zn 中での熱処理を行った。

まず as-grown の ZnSe 結晶をへき開面（110面）に沿って切りだし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ （ $0.3 \mu\text{m}$ ）で研磨し、大きさ  $2 \times 3 \times 1.5 \text{ mm}$  にしたのち、30% NaOH 煮沸溶液で10分間エッチングした。つぎに10gの金属 Zn（純度99.999%）とともに上記 ZnSe 結晶をアンブル中に真空封入し、 $1000^\circ\text{C}$  で4～8時間の熱処理を行った。

## 2.3 ZnSe 結晶への Te の拡散

ZnSe 結晶への Te の拡散はつぎの方法で行った。前述の溶融 Zn 中、8時間熱処理低抵抗化した ZnSe 結晶と金属 Te（純度 99.999%）とを真空封入したアンブルを電気炉に入れ、炉温度を  $1000^\circ\text{C}$  まで上昇し、この温度を2時間保持し Te の熱拡散を行った。

そののち、冷却速度  $20^\circ\text{C}/\text{H}$  で  $500^\circ\text{C}$  まで徐冷した。ZnSe 結晶を金属 Te と分離するためにアンブルの一端を炉の低温部（温度  $300^\circ\text{C}$ ）に置き、金属 Te が分離したのち、アンブルを炉から引き出し室温まで急冷した。なお、ZnSe 結晶表面に付着した金属 Te は  $500^\circ\text{C}$  で30分間真空排気して除去した。

## 2.4 ZnSe 結晶の発光特性の測定

ZnSe 結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ミネセンス (PL) スペクトルの測定はきわめて有効である。

PL スペクトルの測定に使用した装置を図3に示す。励起光には He-Cd レーザー光の  $325\text{nm}$  の波長を用いた。発光スペクトルは回折格子形分光器と光電子増

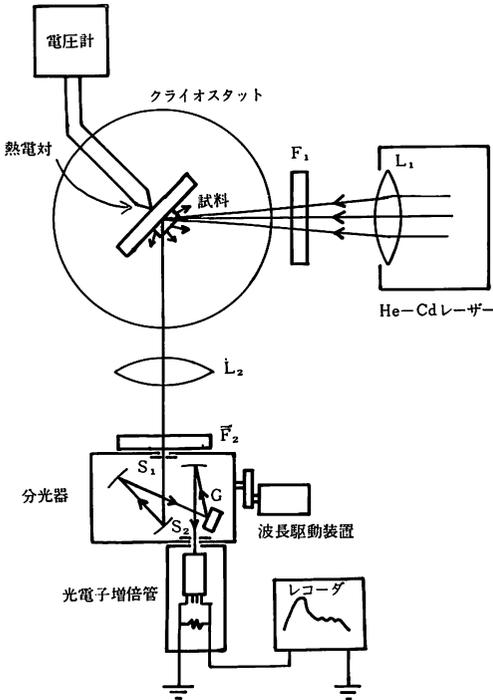


図3 発光スペクトル測定装置

$L_1, L_2$ : レンズ,  $F_1, F_2$ : フィルタ,  $S_1, S_2$ : スリット,  $G$ : 回折格子

倍管を用いて as-grown 結晶, 熔融 Zn 中で熱処理した結晶 (ZnSe: Zn) および Te を熱拡散した結晶 (ZnSe: Te) について 4.2K, 77K および 300K の各温度で測定した。

図4に as-grown 結晶と ZnSe: Zn 結晶の室温での PL スペクトルを示す。

as-grown 結晶では波長 663 nm (光子エネルギー

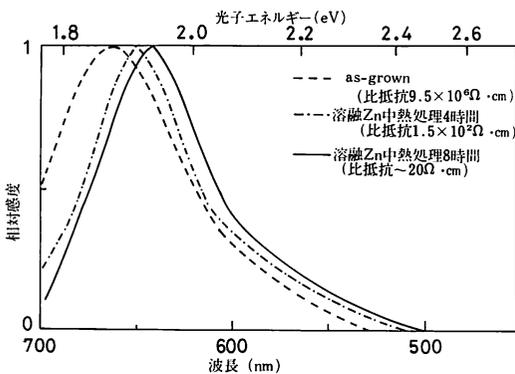


図4 ZnSe: Zn 結晶のフォトルミネセンススペクトル (室温)

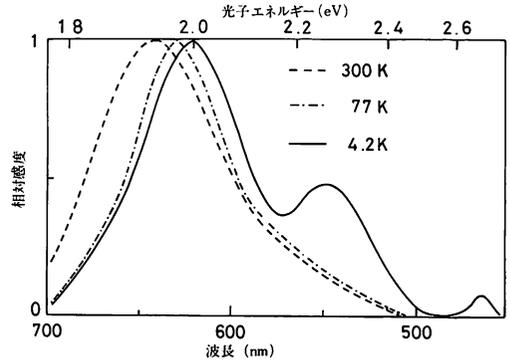


図5 ZnSe: Zn 結晶のフォトルミネセンススペクトル

1.87eV) にピークをもつブロードな発光が観測された。この as-grown 結晶を熔融 Zn 中で1000°C, 4時間および8時間熱処理することにより, 発光ピークはそれぞれ 650nm (1.91eV), 640nm (1.93eV) に移動した。

図5に ZnSe: Zn 結晶の 4.2K, 77K および 300 K の各温度での PL スペクトルを示す。

77K および 300K ではそれぞれ波長 630nm (1.93 eV), 642nm (1.97eV) にピークをもつブロードな発光が観測された。

4.2K では, 波長 620nm (2.00eV) に最大ピークをもつ発光が, 波長 550nm (2.25eV) に第二の発光がさらに波長 464nm (2.67eV) に第三の発光がわずかに観測された。

図6に ZnSe: Te 結晶の 4.2K, 77K および 300 K の各温度での PL スペクトルを示す。

300K では波長 652nm (1.9eV) にピークをもつブ

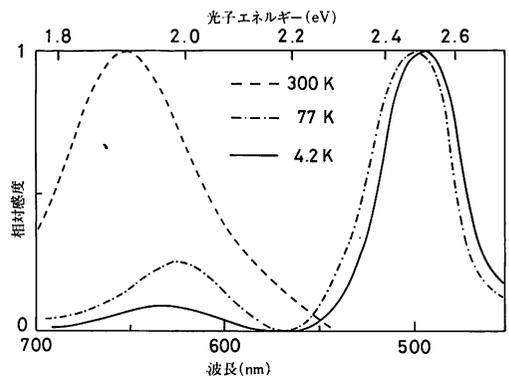


図6 ZnSe: Te 結晶のフォトルミネセンススペクトル

ロードな発光が観測されたが 77K および 4.2K では、この波長の発光は減少し、波長 495nm (2.50eV) 付近にピークをもつ発光が観測された。

### 3. 実験結果の考察

#### 3.1 熔融 Zn 中での熱処理の効果

ZnSe の as-grown 結晶 (抵抗率  $9.5 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ ) を熔融 Zn 中で 1000°C で 4 時間および 8 時間熱処理した結果、ZnSe 結晶の抵抗率はそれぞれ  $1.5 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $20 \Omega \cdot \text{cm}$  に低下した。このことから Zn 空孔はかなり減少したことが推測される。

#### 3.2 ZnSe 結晶への Te の熱拡散の効果

ZnSe: Zn 結晶に Te を熱拡散した試料の X 線マイクロアナライザーの分析の結果、Te の拡散距離は Zn Se 表面から 500Å 以内で拡散濃度は約 0.5atm% であった。

後述するように Te を熱拡散することにより PL スペクトルのピークは低温において、短波長 (高光子エネルギー) 側へずれることが確認された。

#### 3.3 ZnSe 結晶の発光特性

図 4 の 663nm, 650nm および 640nm にそれぞれピークをもつ発光は、いずれも Cu をアクセプタとするドナーアクセプタ再結合による、いわゆる Cu-Red のブロードな発光である。(ドナ単位は Al などの不純物によるものである。)

したがって熔融 Zn 中での熱処理は前述した低抵抗化にはかなりの効果があったが、発光に有害な不純物などの減少にはあまり効果がなかった。このことはむしろ原料粉末中に含まれている不純物あるいは結晶成長、熱処理などの過程で導入された不純物や格子欠陥が光学的に活性な不純物中心として作用したものと考えられる。

図 5 の 77K および 300K では同じく Cu-Red の発光が主である。

4.2K での波長 550nm の発光は Cu をアクセプタとするドナーアクセプタ再結合による、いわゆる Cu-Green の発光で、波長 464nm の発光は自由電子とアクセプタに捕えられた正孔との再結合による FB (free to band recombination) の発光である。この FB の発光強度は温度の上昇とともに低下し、室温では観測

されない<sup>6)</sup>。

図 6 の 4.2K および 77K での波長 495nm 付近の発光は Se 原子と置換した Te 原子対による電子-正孔再結合の発光である<sup>12)</sup>。

### 4. ま と め

I<sub>2</sub> を輸送媒体とする化学輸送反応法で育成した Zn Se 結晶の熔融 Zn 中での熱処理および Te の熱拡散が ZnSe 結晶の抵抗率およびフォトミルネセンスにおよぼす効果について調べた。その結果、熔融 Zn 中で熱処理することにより、ZnSe 結晶の抵抗率は 100 万分の 1 に減少し、低抵抗化の効果があった。しかし発光特性はさほど改善されていない。この原因は ZnSe 結晶の育成、熱処理などの過程での不純物の混入に起因しているものと考えられる。

Te を熱拡散することにより発光特性が低温で高エネルギー側へずれることが確認できた。以上の結果より今後の課題としてはより良質の ZnSe 結晶を育成することおよび ZnTe 基板に ZnSe 結晶をエピタキシャル成長させ、ヘテロ接合を作成して正孔の注入を増加させ、発光強度を大きくすることである。

### 5. お わ り に

X 線アナライザー分析では教養部根建助教授にお世話になりました。

### 文 献

- 1) 青木・佐野・蟹江・荻野: 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) J. C. Bouley, P. Blanconnier, A. Herman, Ph. Ged, P. Henoc and J. P. Noblanc.: Luminescence in Highly Conductive n-type ZnSe, L. Appl. Phys., 46, No. 8, p. 3549, 1975.
- 3) Y. S. Park and C. H. Chung: Type Conversion and p-n Junction Formation in Lithium-Ion-Implanted ZnSe, Appl. Phys. Lett., 18, No. 3, p. 99, 1971.
- 4) C. H. Chung, H. W. Yoon, H. S. Kang and C. H. Tai: N-Ion Implantation into ZnSe, Ion Implantation in Semiconductors, ed. S. Namba, p. 253, 1975, Plenum Press, New York.
- 5) M. Yamaguchi and A. Yamamoto: Blue

- Electroluminescence from a ZnSe MIS Structure, Japanese J. Appl. Phys. 16, No. 1, 1977 p. 77.
- 6) 安達・町・中野: ZnSe: N<sup>+</sup> のアニーリング効果, 第23回応用物理学会連合講演会予稿集2, p. 19, 1976.
  - 7) Y. S. Park and B. K. Shin: Injection Electroluminescence in Phosphorous-Ion-Implanted ZnSe p-n Junction Diodes, J. Appl. Phys., 45, No. 3, p. 1444, 1974.
  - 8) S. Adachi and Y. Machi: Energy Level Study of Phosphorous-Ion-Implanted ZnSe, J. J. Appl. Phys., 14, No. 10, p. 1599, 1975.
  - 9) R. J. Robinson and Z. K. Kun: p-n Junction Zinc Sulfo-Selenide and Zinc Selenide Light-Emitting Diodes, Appl. Phys. Lett., 27, No. 2, p. 74, 1975.
  - 10) Z. K. Kun and R. J. Robinson: Some Characteristics of the Formation of High Conductive layers in ZnSe and ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>, J. Electron. Mat., 5, p. 23, 1976.
  - 11) S. G. Parker and J. E. Pinnell: Growth and Properties of ZnSe Crystals by Chemical Transport, Trans. of the Metallurgical Society of AIME 245, March, 1969.
  - 12) M. Aoki, M. Washiyama and K. Sato: SOLUTION GROWTH OF ZnS, ZnSe, CdS AND THEIR MIXED CRYSTALS PHOTO-LUMINESCENCE OF SOLUTION GROWN ZnS:Te, ZnSe:Te AND CdS:Te. Tech. Rep. No. 318/125th Committee (Conversion Light and Electricity) Japan Soc. for Promotion of Science.
-