

昇華法による $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ 結晶の光学的性質

岸田 悟, 武田 文憲, 松浦 興一, 鶴見 一郎

(1980年5月31日受理)

Optical Properties of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ Crystals Grown by the Sublimation Method

Satoru KISHIDA, Fuminori TAKEDA, Koichi MATSUURA and Ichiro TSURUMI

(Received May 31, 1980)

Abstract

Using the modified Piper method which is one of sublimation methods, $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ crystals were grown with $x=1, 0.2, 0.83$ and 0.89 . Photoluminescence spectra of ZnSe crystal samples ($x=0$) are reported. The as-grown ZnSe crystals have an emission band to be identified as SA emission. By firing in Zn vapor, emission bands with peak energies at 2.34 eV and 1.96 eV are induced. They may correspond to Cu-B and Cu-G emission bands in ZnS crystal. No emission band is found on the sample fired in Se vapor.

1. はじめに

II-VI族化合物中比較的大きなバンドギャップを持つ ZnSe は、可視領域でのオプトエレクトロニクス材料として有用であるが、その光学的及び電気的性質は、結晶中に存在する不純物や真性格子欠陥の性質に強く依存する。しかし、これらの結晶中に含まれる真性格子欠陥の性質においてさえも不明な点が多い。

J. Schneider ら¹⁾ は、中性子照射あるいは Zn 処理した ZnS において F^+ 中心—陰イオン空孔に電子が1個トラップされた中心—による ESR 信号を観測し、ZnS 中に F^+ 中心が導入されていることを報告している。さらに Y. Schno ら²⁾ は、電子線照射した ZnS においても F^+ 中心による ESR 信号を観測した。

K. Matsuura ら^{3,4)} は、Zn 処理及び中性子照射した ZnS において、 F^+ 中心によると思われる光吸収帯が生じることを報告している。G. D. Watkins^{5,6)} は、電子線照射した n タイプの ZnSe において、 V^- 中心—陽イオン空孔にホールが1個トラップされた中心—による ESR 信号を観測し、電子線照射により ZnSe 中に V^- 中心

が導入されていることを報告している。このように、ZnS 及び ZnSe では、それぞれ F^+ 中心及び V^- 中心の存在が確認されているが、ZnS の V^- 中心や ZnSe の F^+ 中心が生成されたという明確な報告はないように思われる。また、F. Morehead ら⁷⁾ は、種々の組成比 x を持つ $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ のエネルギーギャップと可視領域に観測される2つの発光帯のピークエネルギーが、組成比 x の増加とともに増加することを報告している。さらに ZnS で古くから研究されている発光中心 SA, Cu-B, Cu-G 等に対応する発光中心も、ZnSe に存在することが明らかにされている⁸⁾。そこで ZnS で生じる F^+ 中心による ESR 信号、 F^+ 光吸収帯及び発光帯が、 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ 結晶の組成比 x 、とともにどのように変化するかを明らかにすることは、非常に興味深いように思われる。このためには、種々の $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ 結晶を作成する必要がある。今回、その中間報告として、昇華法により $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ 結晶の作成及び作応した $x=0$ の $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ すなわち ZnSe のフォトルミネッセンス (以下PLと略す) について報告する。また、Zn 過剰及

び Se 過剰の欠陥を ZnSe 結晶に導入するため、Zn 蒸気中で熱処理を行なった。それらの試料における PL スペクトルについても報告する。用いた結晶成長法は、昇華法の一つである modified Piper 法である。この方法は、生成過程に蒸留が含まれるので、純度の高い結晶を得ることができる。このことは、上述のように、結晶中の真性格子欠陥を研究する上で、重要である。

2. 実験

昇華法の一つである modified Piper 法により $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ 単結晶を作成した。使用した装置及びその温度分布の概略図を Fig. 1 に示す。焼結体を作成するため、純度 5 N の ZnS 及び ZnSe 粉末を H_2 ガス、 H_2S ガス中あるいは、真空中で処理し、それらを組成比 y

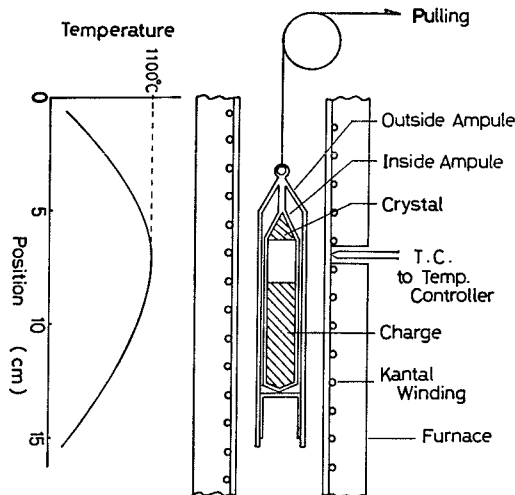


Fig. 1 Cross section and temperature profile of our furnace used for crystal growth.

で混合し、約 1000°C に 23 時間保った。これらの組成比 y なる焼結体を用いて $0.5\sim 1.0\text{cm/day}$ の引張り速度で、電気炉内の最高温度約 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ のもとで成長させた。

作成した結晶について X 線回折の実験を行ない、作成した結晶の結晶構造及び組成比 x を決定した。作成した結晶の組成比 x の評価は、まず作成した結晶についての X 線回折の結果から格子定数を決定し、つぎに、格子定数と組成比の関係をあらかず Vegard の法則に

より x を決定する方法を用いた。これより焼結体の組成比 y に対する作成した $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ の結晶の組成比 x の関係をもとめることが出来る。

作成した組成比 $x=0$ の $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ (以下 ZnSe と略す) 結晶に Zn 過剰の欠陥を導入するため、Zn 蒸気中、約 1000°C で 0.5 時間熱処理を行なった。また、ZnSe 結晶に Se 過剰の欠陥を導入するため、Se 蒸気中約 900°C で 3 時間熱処理を行なった。

次に、作成した ZnSe 及び熱処理した ZnSe について、 $400\sim 700\text{nm}$ の波長領域と $25\sim 300^\circ\text{K}$ の温度領域で PL スペクトルを測定した。未処理の ZnSe における PL の測定は、作成した結晶に含まれる不純物についての情報を得るために、熱処理した ZnSe では、熱処理によって光学的に活性化される不純物等についての情報を得るために行なった。励起光源として超高圧水銀灯を用い、すべての PL スペクトルは、検出器の波長感度で補正されている。

3. 実験結果と考察

3.1 作成した結晶の大きさ、結晶構造、組成比

種々の組成比 y を持つ焼結体 $\text{ZnS}_y\text{Se}_{1-y}$ を用いて、結晶を作成した。その結果を表 1 に示す。表 1 からわかるように焼結体の組成比 $y=0$ の ZnSe を除き大きな単結晶は、得られなかった。

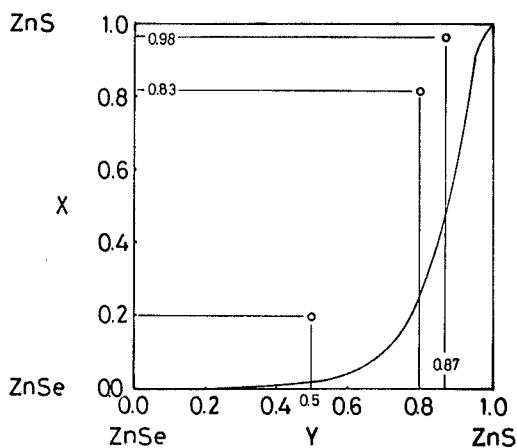
作成した結晶の結晶構造は、X 線回折の実験より、cubic であることが確かめられた。また、作成した結晶の組成比 x は、X 線回折実験より決定された。組成比 $x=0, 0.2, 0.83, 0.98$ の結晶が得られた。Fig. 2 に、焼結体の組成比 y に対する作成した結晶の組成比 x の関係を示した。

作成した $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ 結晶において大きな単結晶が得られなかった理由としては、結晶成長条件—たとえば引張り速度、電気炉の最高温度あるいは、アンプルの形状などが、最適条件でなかったことによると考えられる。今後、種々の成長条件を用いて実験を行ない、より大きな $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ の単結晶を得るための最適条件を明らかにする必要があると思われる。

次に、焼結体と作成した結晶の組成の関係を理論的に考える。E. T. Handelman ら³⁾ が $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 結晶に用いた方法を参考にして考察すると、混晶の組成比 x は、次式であたえられる。

Table. I. $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ crystals grown by the sublimation method.

Sample Composition of charge	ZnSe	$\text{ZnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$	$\text{ZnS}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$	$\text{ZnS}_{0.87}\text{Se}_{0.13}$
of crystal	ZnSe	$\text{ZnS}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$	$\text{ZnS}_{0.83}\text{Se}_{0.17}$	$\text{ZnS}_{0.98}\text{Se}_{0.02}$
Max. Temperature	1050°C	995°C	1100°C	1185°C
Pulling Rate	1 cm/day	0.4 cm/day	Keeping in a temperature gradient	keeping in a temperature gradient
Three Max. Dimensions (mm)	5×3×2	2×2×2	0.5×0.5×3 (needle)	0.5×0.5×3 (needle)

Fig. 2 The relation between compositions, x and y , of the charge and crystal respectively.

Circles are experimental values and the solid line is the calculated value.

$$x = \frac{X_{\text{ZnS}}}{X_{\text{ZnSe}}} = \left(\frac{K_{\text{ZnSe}}}{K_{\text{ZnS}}} \right) \left(\frac{P_{\text{S}_2}}{P_{\text{Se}_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \dots (1)$$

ただし、 K_{ZnSe} 及び K_{ZnS} は、それぞれ ZnSe 及び ZnS の平衡定数であり、次式で与えられる。

$$\log K_{\text{ZnSe}} = -36.53 \times 103/T + 18.53 \dots (2)$$

$$\log K_{\text{ZnS}} = -37.13 \times \frac{103}{T} + 18.27 \dots (3)$$

また、 P_{S_2} 及び P_{Se_2} は、S 及び Se の分圧をあらわしている。

これらの式を用いて計算した結果を Fig. 2 の実線で示す。Fig. 2 から実験結果は、計算した結果と大きく異なっていることがわかる。この理由の1つとして (1) 式において、ZnS と ZnSe の反応の相互作用を考慮しなかったことなどが考えられる。しかし、このくい違いの理由として、何が本質的なものであるか明らかではない。

以上、まとめると、昇華法により、 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ の結晶を作成した。作成した単結晶の大きさは、ZnSe の場合を除き、光学的測定には不十分である。結晶構造は、cubic であり、組成比 $x = 0, 0.2, 0.83, 0.98$ を持つ結晶が得られた。焼結体の組成比 y に対する作成した結晶の組成比 x の関係は、実験と理論において異なるけれども、焼結体の組成比 y によって成長結晶の組成比 x を制御することが出来ることが明らかになった。

3.2 フォトルミネッセンス スペクトル

3.2.1 未処理の ZnSe のフォトルミネッセンス スペクトル

Fig. 3 に、未処理の ZnSe の 25°K における PL スペクトルを示す。2.8eV~2.65eV のエネルギー領域には、鋭いラインを観測し、2.6eV 以下のエネルギー領域には、1.98eV をピークとする。半値幅 0.21eV の幅広い発光帯を観測した。Fig. 4 に、1.98eV をピークに持つ発光帯（以下、1.98eV 発光帯と略す）の温度依存性を示す。図より温度上昇とともに、1.98eV 発光帯の発光強度は、減少し、その半値幅は、広がることになる。さらに、この発光帯のピークエネルギーは、温

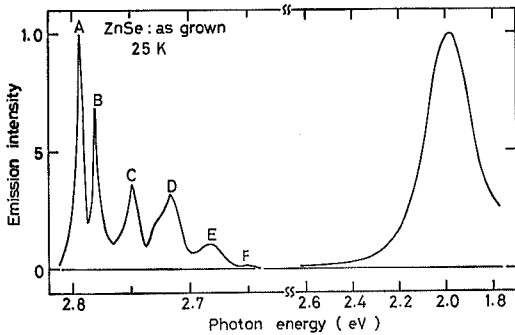


Fig. 3. Photoluminescence spectra in the as-grown ZnSe at 25 °K.

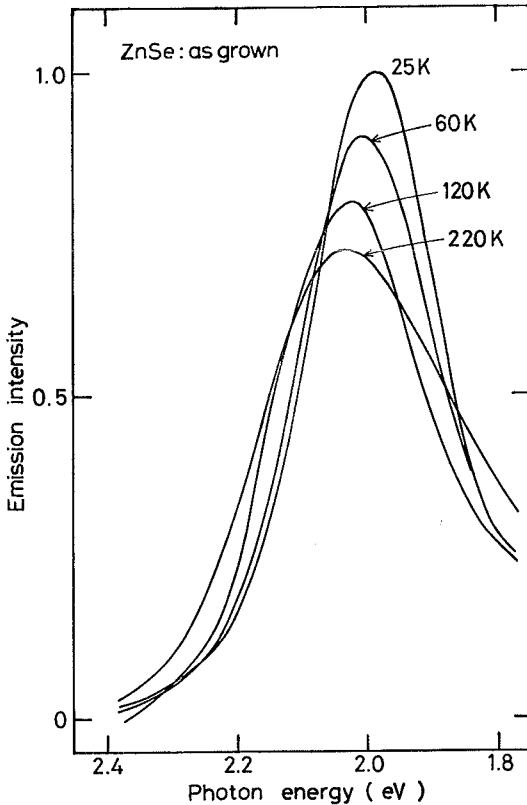


Fig. 4. Temperature dependence of the 1.98 eV emission band in the as-grown ZnSe.

度上昇とともに、高エネルギー側にシフトしていることがわかる。

まず、2.8eV~2.65eV の領域にある鋭いラインA、B、C、D、E、Fに注目する。これらのラインのピーク

ク位置を既に報告されている結果と比較することにより、これらのラインは、それぞれ次のように割りあてられる。Aは、浅い中性アクセプター（主に Zn 位置は置換された Li あるいは、Na）に束縛された励起子による発光、Bは、深いアクセプターとなる Zn の空孔に束縛された励起子による発光、Cは、Bラインの 1 LOフォノンサイドバンド、EとFは、浅いドナー・アクセプターペア再結合発光を示していると考えられ、Dについては、明らかではない。

未処理の ZnSe で生じる 1.98eV 発光帯のピーク・エネルギーと半値幅は、Iida¹⁰⁾ によって報告されている ZnSe の SA 発光帯のピークエネルギーと半値幅に一致している。さらに、1.98eV 発光帯とピーク・エネルギーの温度依存性—温度上昇とともに、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こと—は、ZnSe の SA 発光帯の温度依存性とよく一致している。以上の事より、我々が未処理の ZnSe で観測した 1.98eV 発光帯は、SA 発光であると考えられる。SA 発光は、VII b あるいは、III b 族の不純物と Zn の空孔と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り生じると考えられている。したがって、Se原子と置換する VII b 族の不純物—たとえば、Cl, I, Br など—あるいは、Zn 原子と置換する III b 族の不純物—たとえば Al, Ga など—が、未処理の ZnSe 結晶中に含まれていることを示している。

さらに、この発光帯について、より詳しく解析する。Fig. 5に、未処理の ZnSe で生じる 1.98eV 発光帯の

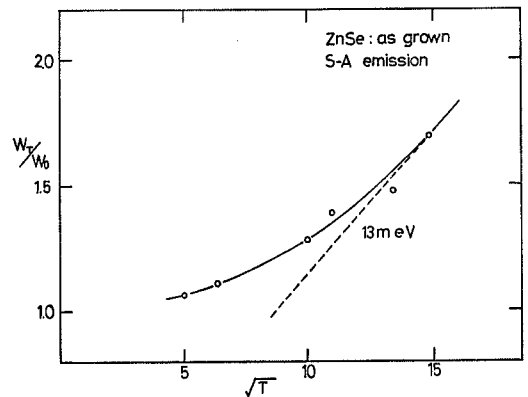


Fig. 5. Temperature dependence of the half-width of 1.98 eV emission band in the as-grown ZnSe.

Circles are experimental values and the solid line is the calculated value.

半値幅の温度依存性を示す。簡単な配座標モデルを用いると半値幅の温度依存性は、次式で与えられる。

$$W_T^2 = W_0^2 \coth \left(\frac{h\nu}{2kT} \right) \quad \dots\dots(4)$$

ただし、 W_T と W_0 は、それぞれ絶対温度 $T^\circ\text{K}$ と 0°K における半値幅、 $h\nu$ は、発光中心の基底状態の振動エネルギー、 k は、ボルツマン定数をあらわしている。

実験結果によく合うようにパラメーター W_0 及び $h\nu$ を決定すると、 $W_0 = 0.092\text{eV}$ 、 $h\nu = 0.013\text{eV}$ となる。これらの値を用いて計算した結果を Fig. 5 の実線で示す。さらに励起状態の振動エネルギーが同じであると仮定することにより、次式が与えられる。

$$E_a - E_e = 2Sh\nu \quad \dots\dots(5)$$

さらに発光帯が、ガウス分布であることを仮定すると

$$S \cdot h\nu = \frac{W_0}{8 \ln 2} \quad \dots\dots(6)$$

ただし、 S は、Huang—Rhys 因子をあらわし、電子の遷移にともない励起されるフォノンの数を示す。 E_a と E_e は0フォノン状態からの吸収と発光のエネルギーをあらわす。(5)と(6)式を用いて $S=39$ 、ストークス・シフト・エネルギー $2Sh\nu = 1.01\text{eV}$ 及び $E_a = 2.99\text{eV}$ の値を得る。

以上をまとめると、未処理の ZnSe で生じる発光帯は S A 発光であり、結晶中 III b あるいは、VIII b 族元素が含まれていることを示している。さらに、(5)、(6)式から $h\nu = 13\text{meV}$ 、 $S=39$ の値を得ることができた。

3.2.2. 熱処理した ZnSe のフォトルミネッセンススペクトル

Fig. 6 に Zn 処理した ZnSe の 25°K における PL スペクトルを示す。2.6eV 以上のエネルギー領域には、未処理の ZnSe の場合と同様に鋭いライン A'~G' を観測した。B'~F' のラインのピーク位置は、未処理の ZnSe の B~F ラインと一致している。また、新しく、A' と G' のラインを観測した。また、2.6eV 以下では、2つの幅広い発光帯を観測した。2つの発光帯は、 25°K でそれぞれ 2.34eV と 1.96eV にピークを持っている。(以後、これらの発光帯を 2.34eV 発光帯、1.96eV 発光帯と書く。) Fig. 7 に、2.34eV 発光帯の温度依存性を示す。また、Fig. 8 に 2.34eV と 1.96eV 発光帯のピーク・シフト・エネルギーの温度依

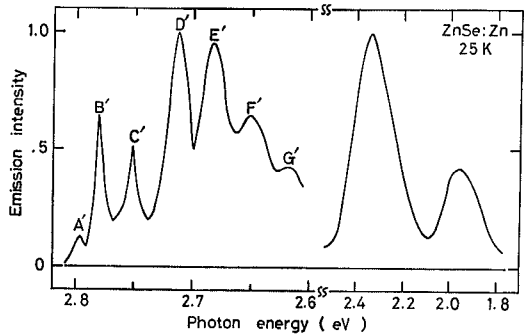


Fig. 6. Photoluminescence spectra in the Zn -treated ZnSe at 25°K .

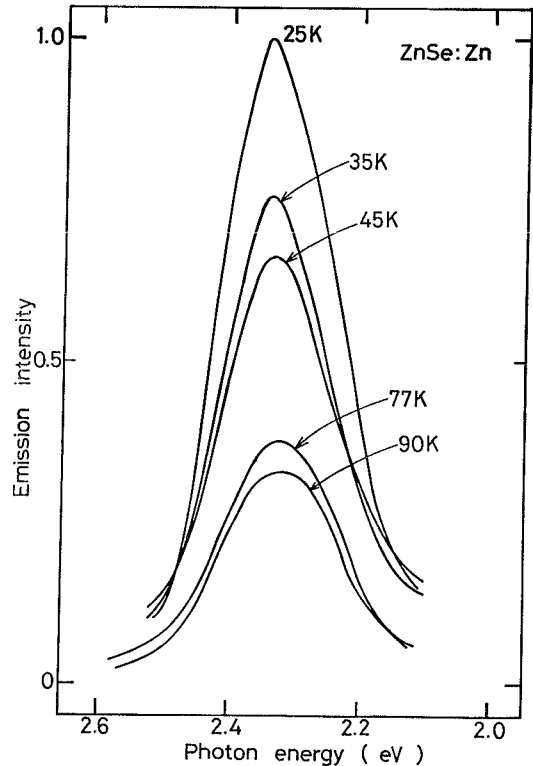


Fig. 7. Temperature dependence of 2.34 eV emission band in the Zn -treated ZnSe .

存性及び 2.34eV 発光帯の半値幅の温度依存性を示す。これより、2.34eV 発光帯の発光強度は、温度上昇とともに減少し、そのピークエネルギーは、低エネルギー側にシフトする。また 1.96eV 発光帯のピークエネルギーもまた、温度上昇とともに低エネルギー側にシフトす

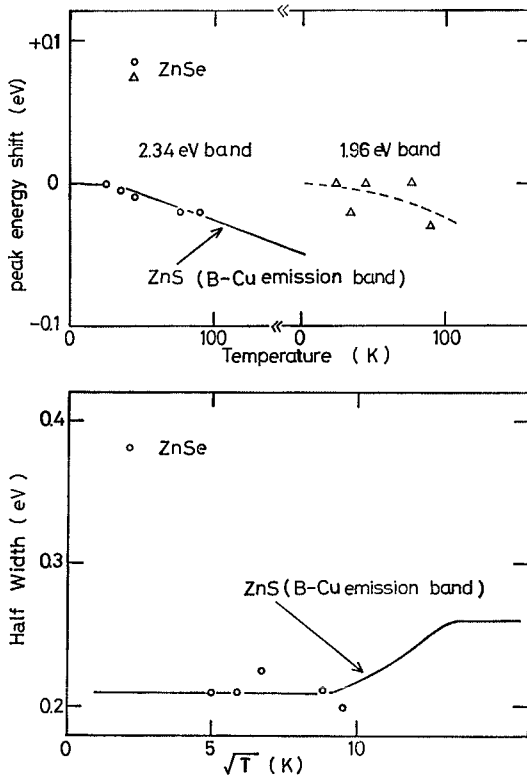


Fig. 8. Temperature dependence of energy shifts and half-width of emission bands in the Zn-treated ZnSe.

- (a) Circles and trigonals represent temperature dependence of peak energy shifts of 2.34 eV and 1.96 eV emission bands respectively.
 (b) Circles represent temperature dependences of the half-width of 2.34 eV emission band.

る傾向にあることがわかる。また、別の実験において、1.96eV 発光帯のピークエネルギーの励起強度依存性を調べると、励起強度が減少するにつれて、その発光帯のピーク位置が低エネルギー側にシフトすることがわかる。

B', C', E', F' ラインは、ピーク位置が、B, C, E, F ラインと一致していることから、B, C, D, F ラインに対応する発光であると考えられる。また、G' ラインは、E ラインと同様、浅いドナーアクセプターペア再結合発光のフォノンレプリカ、A' ラインは、そのピーク位置を既に報告されている結果と比較することにより、中性ドナーに束縛された励起子による発光であると

考えられる。

B. J. Bryant⁸⁾らは、ZnS の Cu-B 発光と等価な発光帯を報告している。この発光帯のピーク位置及び半値幅は、観測した 2.34eV 発光帯のそれらとよく一致している。このことは、2.34eV 発光帯は、ZnS の Cu-B 発光と等価な発光帯であることを示している。この発光は、 Cu_{Zn} (Zn位置に置換した Cu)と In_{Cu} (格子間原子位置の Cu)の複合中心における励起状態から基底状態への遷移によると考えられている。また B. J. Bryant らは、ZnS の Cu-G 発光と等価な発光帯も報告しているが、この発光帯のピーク位置と半値幅は、1.96eV 発光帯のそれと一致している。故に 1.96eV 発光帯は、ZnS の Cu-B と等価な発光帯であることを示している。この発光は、不純物によるドナーにトラップされた電子と Cu_{Zn} のアクセプターにトラップされたホールの再結合による発光であると考えられている。また、1.96eV 発光帯の励起強度依存性の結果は、1.96eV 発光帯が ZnS の Cu-G 発光と等価な発光帯であるという結論と矛盾しない。

2つの発光帯の発光メカニズムに関与する Cu について、Zn 処理中、結晶中に混入したか、あるいは、未処理の結晶中に存在し Zn 処理によって光学的に活性化されたなどの理由が考えられるが、現在のところ明らかではない。

また、Se 処理した ZnSe の PL スペクトルは、測定したが 400~700nm の波長領域では、発光を観測することが出来なかった。これらの理由として、Se 処理によって、ルミネッセンス、キラーとなる不純物が混入したか、あるいは、Se 処理によって導入された欠陥中心において非輻射遷移が優勢であるなど考えられるが、明らかではない。

以上、まとめると Zn 処理した ZnSe において2つの発光帯が生じた。これらの発光帯は、それぞれ ZnS の Cu-B と Cu-G 発光に等価な発光帯であった。これより、結晶中に、ドナーとなる不純物と Cu が含まれていることが明らかにされたが、処理中に混入したのか、あるいは、処理によって光学的に活性化されたのか、明らかではない。また Se 処理した ZnSe では発光は観測されなかった。

4. ま と め

昇華法の一つである modified Piper 法を用いて組成比 $x = 0, 0.2, 0.83, 0.98$ の $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ の結晶を

作成した。ZnS 及び ZnSe の結晶構造は、cubic であった。焼結体の組成比 y に対する作成した結晶の組成比 x の関係は、実験と理論で異なるが、焼結体の組成比 y によって成長結晶の組成比 x を制御することが出来ることが明らかになった。

また、未処理の ZnSe では、SA 発光が生じ作成した結晶中に VII b あるいは III b 族元素が含まれていることが明らかになった。Zn 処理した ZnSe では、ZnS の Cu-B と Cu-G 発光と等価な2つの発光が生じた。これより Zn 処理した ZnSe 結晶に Cu やドナーとなる不純物が含まれていることが明らかとなった。しかし、これらの不純物が、作成した結晶中に存在し、処理によって光学的に活性化されたのか、あるいは、Zn 処理中に混入したのか、現在のところ明らかではない。Se 処理した ZnSe では、発光は、観測されなかった。

参 考 文 献

- 1) J. Schneider, L. Leutwein and A. Räuber ; Solid State Commun. 5 (1967) 779.
- 2) Y. Schno and T. Yoshida ; Annual Report of the Radiation Center of Osaka, Prefecture, 10 (1974) 51.
- 3) K. Matsuura, I. Tsurumi, and F. Takeda ; phys. stat. sol. (a) 28 (1975) 379.
- 4) K. Matsuura, S. Teratani, S. Kishida and I. Tsurumi ; Inst. Phys. Conf. Ser. No. 31 (1977) 418.
- 5) G.D. Watkins ; Radiation Effects in Semiconductors, ed J. W. Corbett and G.D. Watkins , p 301, 1971.
- 6) G.D. Watkins ; Inst. Phys. Conf. Ser. No. 31 (1977) 95.
- 7) F. Morehead ; J. Phys. Chem. Solids , 24 (1963) 37.
- 8) F. J. Bryant and P. S. Manning ; J. Phys. Chem. Solids, 35 (1974) 97.
- 9) E. T. Handelman and W. Kaiser ; J. Appl. Phys. 35 (1964) 3519.
- 10) S. Iida ; J. Phys. Soc. Japan, 25 (1968) 177.