

化合物半導体 ZnSe への In 拡散－ 1

竹野下 寛

長崎大学教育学部技術教育講座

(平成11年3月15日受理)

In Diffusion in Compound Semiconductor of ZnSe－ 1

Hiroshi TAKENOSHITA

Department of Technology, Faculty of Education,

Nagasaki University, Nagasaki 852-8521

(Received March 15, 1999)

Abstract

II－VI属化合物半導体 ZnSe($E_g=2.68$ eV) の結晶評価の一環として In 不純物の熱拡散を行い、カソードルミネセンス(CL)法を使って不純物準位測定を試みた。

In 拡散源には InCl_3 (3 N) と In (6 N) の2種を用い、ZnSe 単結晶基板 (6 N), ドーパント In を石英アンブルに真空封入して熱拡散を行った。また、比較用に Zn (6 N) 雰囲気中で熱処理した試料も準備した。電子線源には走査型電子顕微鏡を用い、電子線の加速電圧=25 kV, 吸収電流= $1 \sim 6 \times 10^{-9}$ A, 試料への照射電子線径は約 $1 \mu\text{m}^2$ である。拡散済み ZnSe 基板は劈開し、劈開断面に電子線を照射して In 拡散が行われた場所 (記号 S) と中心部の未拡散場所 (記号 C) について2.5 nm ステップで400～800 nm の波長範囲を室温で測定した。

ドーパントに InCl_3 を用いた場合、CL 発光強度は弱く、拡散層は厚く、不純物の拡散速度が速い (600°C , $4 \sim 8 \times 10^{-8}$ cm/sec)。CL 発光は、①: 462.5 nm (バンド間遷移), ②: 547.5 nm (Cu ドナー－充滿帯間遷移, (Cu-Green)), ③: 615.0 nm (伝導帯-Cu アクセプタ間遷移, (Cu-Red)), ④: ~ 680 nm (V_{Zn} (0.1 eV) - I_{Se} (0.65 eV) または Cl (0.19～0.21 eV) - Cu (0.65 eV) 間遷移) が観察された。これは、使用したドーパント InCl_3 (3 N) の純度が不足し、残留不純物としての Cu の効果が大きいことが分かった。

ドーパント In (6 N) 場合は、CL 発光強度は全体に強く、拡散層は薄い。拡散速度は 600°C で $3 \sim 4 \times 10^{-10}$ cm/sec である。CL スペクトルから、前者と同様に①, ②, ③, ④が観察された。純度 6 N でも基板の残留不純物や拡散用容器などからの Cu 汚染があることを示している。

測定波長範囲が400~800 nm, 室温(約25 meV)測定という制約もあり, 測定全体の CL スペクトルから明確な In 不純物準位を介した発光は見つからなかった。しかし, (a)Zn 熱処理試料と試料中心部の未拡散場所(C)と, (b)In(6 N)拡散(S)の①発光部分のスペクトル分布を比較してみると, 中心波長は同じであるが, (a)の場合のスペクトル分布は短波長側に, (b)の場合は長波長側に広がっている。スペクトルの半値幅から求めた中心波長は(a)では461.4 nm(2.686 eV)はバンド間遷移, (b)は464.4 nm(2.669 eV)で, 両者の差は17 meVである。室温(約25 meV)測定であることを考慮すれば, 後者は In ドナー(28 meV)¹⁻²と充満帯間遷移の発光であることが分かった。

1. はじめに

II-VI 属化合物半導体 ZnSe は禁制帯幅=2.68 eV のワイドギャップ半導体材料の一つで, 青色から赤色までの可視光領域の発光が得られることで知られている。しかし, 高純度で大型の単結晶が得にくいこと, 補償効果により高電導度が得にくい, 伝導形の制御が困難なことなどのため有用性を秘めながら未だに実用化されていない物質である。

ZnSe に In をドーブすると, 浅いドナー準位(D:28 meV)^{1, 2)}を作ると報告されている。浅い準位を持つ不純物をドーブすることで, 高電導度の ZnSe 試料が得られると期待出来る。そこで, ZnSe 単結晶基板に In を熱拡散させた試料を製作し, カソードルミネセンス(CL)法を使って In 不純物準位の評価を試みた。

試料 ZnSe は純度(99.9999%-6 N)の Zn と Se 元素を用いて加熱合成した後, Piper-Polish 法³⁾により単結晶を成長させた。育成した ZnSe 単結晶塊から(110)面劈開して薄板(~3×5×0.5mm³)を取り出し試料基板に用いた。In 拡散源には InCl₃(99.95%-3 N)と In(99.9999%-6 N)の2種を用いて熱拡散を行った。

また, 比較用に Zn(99.9999%-6 N)雰囲気で熱処理した試料も準備し測定した。Zn 雰囲気処理を実施することで, 抽出効果により ZnSe 基板純度の向上を図っている。

ドーパントに InCl₃(3 N)を用いた場合, 拡散層は厚く, 拡散速度は非常に速い(600℃で, 4~8×10⁻⁸cm/sec)。しかし, CL 発光強度は全体に弱い。ブロードな発光ピークは, 弱い①青色:462.5 nm, ②:緑色(Cu-Green)547.5 nm(2.26 eV)[Cuドナー(0.4 eV)-充満帯間遷移]と③:赤色(Cu-Red)615.0 nm(2.02 eV)[伝導帯-Cuアクセプタ(0.65 eV)間遷移], ④:~680nm[Zn空孔(V_{Zn}, 0.1 eV)-格子間 Se(I_{Se}, 0.65 eV)間遷移]または Cl(0.19-0.21 eV)-Cu(0.65 eV)間遷移]が観察された。検出された Cu はドーパント InCl₃(3 N)の純度が低く, ドーパント InCl₃に含まれる不純物によることが分かった。

ドーパントに In(6 N)を用いた場合, 拡散層は薄く, 拡散速度(600℃, 3~4×10⁻¹⁰cm/sec)と遅い。しかし, CL 発光強度は強い。CL スペクトルは①, ②, ③, ④のピーク波長が観察され, ドーパント InCl₃(3 N)の場合に同じである。ドーパントの違い, In 拡散条件の違いにより発光ピーク波長位置は変化しないで, その発光強度の相互関係が変化している。本実験は室温での測定であることも関係して, In 不純物による発光ピーク波長の移動の効果は顕著に見いだされなかった。

①:青色発光ピーク波長値462.5 nm は全ての試料で同じ波長である。しかし, 430~

500 nm の波長間を拡大してグラフを描く（第 5 図参照）と、未拡散部分（C）と Zn 雰囲気処理試料からの CL スペクトル分布は短波長側に広がり、In 拡散部分（S）からの CL スペクトル分布は長波長側に広がっていることが分った。

そこで、第 5 図の CL プロファイルの半値幅からピーク波長を求めると、未拡散部分では 461.4 nm (2.686 eV)、拡散部分では 464.5 nm (2.669 eV) が得られる。前者 461.4 nm (2.686 eV) がバンド間遷移であるとする、後者 (2.669 eV) は In ドナーと充満帯間の遷移と考えられ、両者のエネルギー差は 17 meV である。室温測定であるから、室温が約 25 meV であることの広がりを考慮すれば、拡散部分からの測定値（記号 S）は In ドナー準位 28 meV を介した CL 発光と考えられる。

ここで使用している Zn, Se, In などの元素は純度 6 N, InCl₃ は 3 N である。これは現在市販されている材料としては最高純度の商品である。ZnSe 単結晶基板のスタート元素の純度は 6 N で、ノンドープ試料の場合でも CL 測定から Cu 不純物による CL スペクトルが観察されていた。⁴⁻⁶⁾ InCl₃ (3 N) をドーパントに用いた場合は In 拡散の効果よりも、残留不純物 Cu の効果が大きかった。ドーパントに In (6 N) を用いた場合は In の効果と Cu の効果が観察された。これらのことは純度 6 N 程度では半導体の純度としては十分なものでないことを示している。

2. 実験方法

2-1. ドーパント In

In 拡散源には InCl₃ (3 N) と In (6 N) の 2 種で行った。

(a) In 金属のクリーニングは容易ではない。そこで、簡単に取扱いえるということから、InCl₃ (99.95% - 3 N) を用いた。まず、InCl₃ のアセトン 10% 溶液を準備する。ZnSe 基板をこの溶液に浸した後、ひきあげて乾燥させた後に石英アンブルに真空封入した。

InCl₃ は最高純度 3 N のものしか市販されていない。CL 測定結果に見られるように、In の効果よりも Cu の効果が大きく、InCl₃ の純度不足と考えられ拡散源として適切な選択ではなかった。

(b) In (6 N) はエッチングの後、In: ~300mg と ZnSe 基板 (~50mg) とを石英アンブルに真空封入した。エッチングは ZnCl₂ のグリセリン溶液 (~150°C) で行っている。

2-2. In 拡散 ZnSe 試料

II-VI 族化合物半導体 ZnSe は、純度 6 N の Zn と Se の元素金属を化学等量比に混合して加熱合成する。加熱合成した ZnSe 粉末を、Piper-Polish 法²⁾ により単結晶を成長させた。製作した単結晶塊から (110) 劈開して約 3 × 5 × 0.5 mm³ の単結晶板を取りだして使用した。ZnSe 基板のエッチングには NaOH (50°C) 水溶液で行い、エッチング後は十分に純水で洗浄する。

ZnSe 基板、ドーパント材料は洗浄し計量した後、直ちに石英管にチャージして排気を開始し、真空度 = 4 × 10⁻⁵ Torr で真空封入した。真空封入した石英アンブルは 600°C に安定化した電気炉にセットして、拡散温度を 600°C で固定し拡散時間を変数にして熱拡散

を行った（第1表参照）。

石英管は1：2に純水で薄めた王水に約半年浸す方法を採用した。CL測定結果から、容器の石英管からCu不純物が供給された形跡があった。石英管の品質にも依存するが半年間のクリーニングでは不足であることを示唆している。

熱処理条件は、第1表に示すような範囲で行い、所定時間経過後に炉から取り出し急冷する。サンプルから取り出した拡散済みZnSeウェハは基板平面に垂直に劈開して、電子線を劈開断面に照射出来るように上に向けて試料ホルダに導電性ペーストで貼りつけた。

2-3. CL測定

電子線源には走査型電子顕微鏡（SEM）の機能を使い、電子線の加速電圧=25 kV, 吸収電流=1~6×10⁻⁹ Aの条件で実施した。観察用試料をSEMにセットして、SEM機能を使って劈開断面のCL測定場所を選択する。次に選択場所の1点（直径1μm）に電子線を照射（走査停止）してCLスペクトルを測定した。

In拡散が行われた場所（基板表面側、データ記号S）と未拡散場所（基板中心部、データ記号C）について異なる場所の数ヶ所を任意に選択して、それぞれの場所毎にCLスペクトルを測定した。CLスペクトルは2.5 nmステップで400~800 nmの波長範囲を室温（295 K）で測定した

直径約1μmのCL発光点からの光は分光器で分光し、ホトマルチプライヤで電気信号に変換した後、ロックインアンプで増幅し、GPIBインターフェースを介してパソコンに

第1表 熱処理条件

Dopeant	Heat Treatment		Lot No.
	Temperature(°C)	Time(h)	
InCl ₃ (3 N)	600	20	DCI-04
	600	40	DCI-01
	600	70	DCI-02
	600	100	DCI-03
	600	160	DCI-05
In(6 N)	600	6	DCI-19
	600	20	DCI-12
	600	45	DCI-13
	600	60	DCI-15
	600	91	DCI-14
	600	123	DCI-13
	600	240	DCI-11
	600	430	DCI-18
Zn(6 N)	600	71	DCI-20

取り込んだ。

分光器は回折格子型（ブレイズ波長：500 nm）を使用し分解能は0.25 nm である。ホトマルチプライヤは S-20 光電面を用いた。

測定する光波長と共に、回折格子型モノクロメータとホトマルチプライヤの光感度が変化するために、検出・増幅した CL 発光強度は感度補正を施し正規化して作図する。補正值は光波長400~850 nm の範囲で用意している。500 nm では補正係数は約1であるが600 nm 以上の長波長範囲になると分光系の感度低下から補正值が急増し、700 nm では補正係数は約100となっている。このため、長波長側ではグラフ曲線が変動しているが、測定値の変動が補正值倍されてグラフ化されるためである。

これら測定装置、測定条件は既報に同じである。⁴⁻⁶⁾

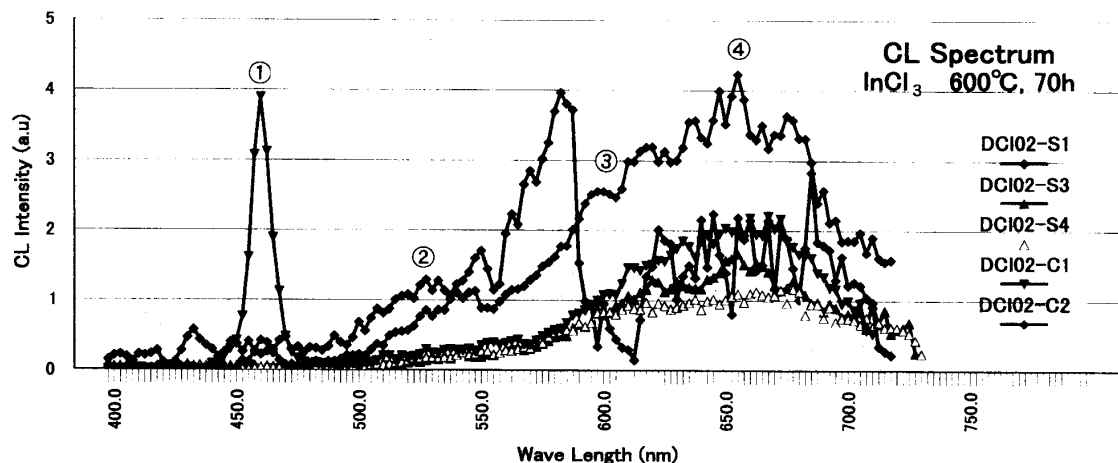
2-4. 熱処理条件

第1表に示すように拡散温度を600℃に固定し、拡散時間を変化させた。600℃より高温では石英アンプルなどの容器からの汚染が考えられ、他方、低温では拡散速度が遅くなるためである。

比較のため、Zn(6N) で熱処理し、抽出効果により純化した ZnSe 基板も用意した。

3. 実験結果

第1表に示した拡散条件を施した ZnSe 基板は、各試料ごとに数箇所ずつ拡散層（記号 S）と未拡散層である中心部（記号 C）とを測定している。試料に電子線を照射すると、拡散層（S）は赤色発光し、未拡散部分（C）は緑色に発光しているため拡散層は容易に検出・区別できる。



第1図 CL スペクトル - 1

熱処理条件：ドーパント：InCl₃ (3N), 600℃, 70 h

S: 拡散層（表面）の CL 測定, C: 未拡散部（中心部）の CL 測定

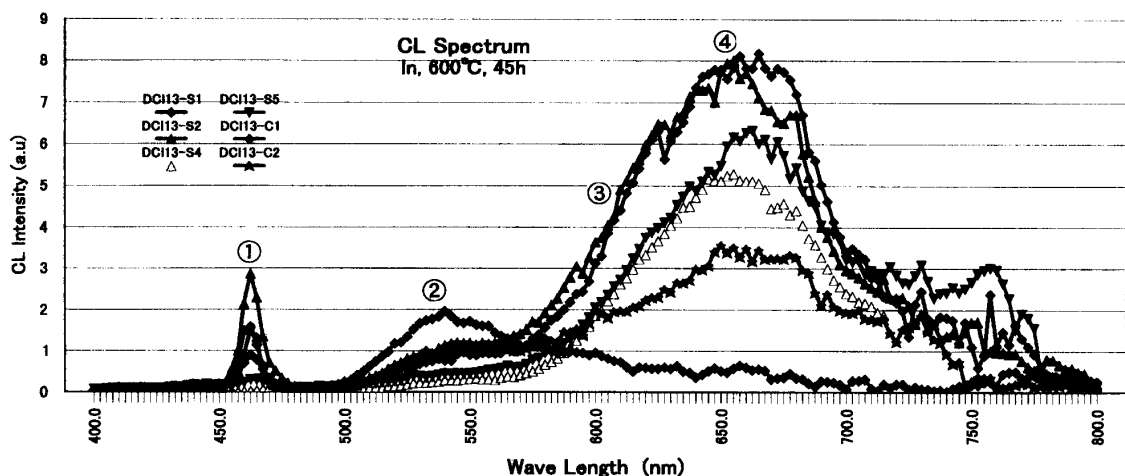
①: 462.5 nm (バンド間遷移), ②: 547.5 nm (Cu(0.4 eV) ドナー (D) - 充満帯間遷移 (Cu-Green)), ③: 615.0 nm (伝導帯 - Cu(0.65eV) アクセプタ (A) 間遷移 (Cu-Red)), ④: ~680 nm (V_{Zn} - I_{Se} または In - I_{Se} 間遷移)

ドーパントに InCl_3 (3 N) を用いた場合、全体に CL 発光強度は小さく、拡散層は大変に厚い。代表的な CL スペクトルグラフを第 1 図に示す。発光ピークは①：462.5 nm (バンド間遷移), ②：547.5 nm (Cu(0.4 eV) ドナー (D)–充満帯間遷移, (Cu–Green)), ③：615.0 nm (伝導帯–Cu(0.65 eV) アクセプタ (A) 間遷移, (Cu–Red)), ④：~680 nm [Zn 空孔 (V_{Zn} , 0.1 eV)–格子間 Se (I_{Se} , 0.65 eV) 間遷移] または Cl(0.19–0.21 eV)–Cu(0.65 eV) 間遷移] が観察される。④はブロードな発光であり、いずれの遷移であるか定めにくい。また、拡散層厚さから計算した拡散速度は600℃で、 $4 \sim 8 \times 10^{-8}$ cm/sec である。このような早い拡散速度を持つ不純物は Cu 以外にはない。以上の結果、 InCl_3 (3 N) ドーパントでは Cu の拡散効果が検出された。検出された Cu 不純物準位は、ドーパントの純度不足による残留不純物 Cu に起因する。

ドーパントに In (6 N) を用いた場合、発光強度は全体に強く、拡散層は薄い。拡散速度は600℃、 $3 \sim 4 \times 10^{-10}$ cm/secであって In 拡散によると考えられる。代表的な熱処理時間45 h と240 h の場合の CL スペクトルグラフをそれぞれ第 2, 3 図に示した。いずれの場合も発光ピークは①：462.5 nm (バンド間遷移), ②：547.5 nm (Cu–Green), ③：615.0 nm (Cu–Red), ④：~680 nm [Zn 空孔 (V_{Zn} , 0.1 eV)–格子間 Se (I_{Se} , 0.65 eV) 間遷移] または Cl(0.19–0.21 eV)–Cu(0.65 eV) 間遷移] が観察される。

このように、In (6 N) ドーパントの場合も全熱処理条件の試料を通じて In が関与したと考えられる明確な発光は見いだせなかった。

そこで、In ドープの効果を見るため、各熱処理条件から、代表的な1つの CL スペクトル測定値を選択し、Zn 雰囲気熱処理 (71 h) したスペクトルを追加して描いたグラフが第 4 図である。このグラフからも、発光ピークは①：462.5 nm (バンド間遷移), ②：547.5 nm (Cu–Green), ③：615.0 nm (Cu–Red), ④：~680 nm が観察される。熱処

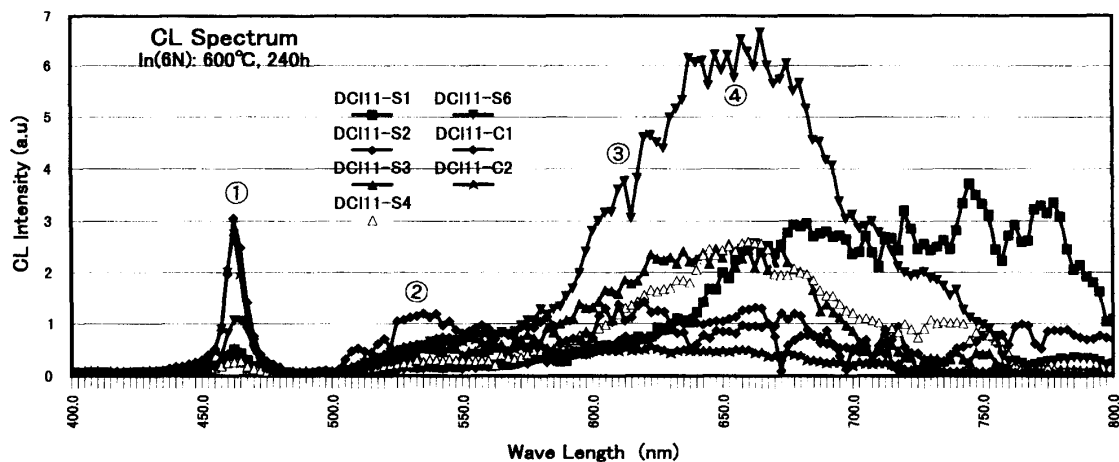


第 2 図 CL スペクトル-2

熱処理条件：ドーパント：In (6 N), 600℃, 45 h

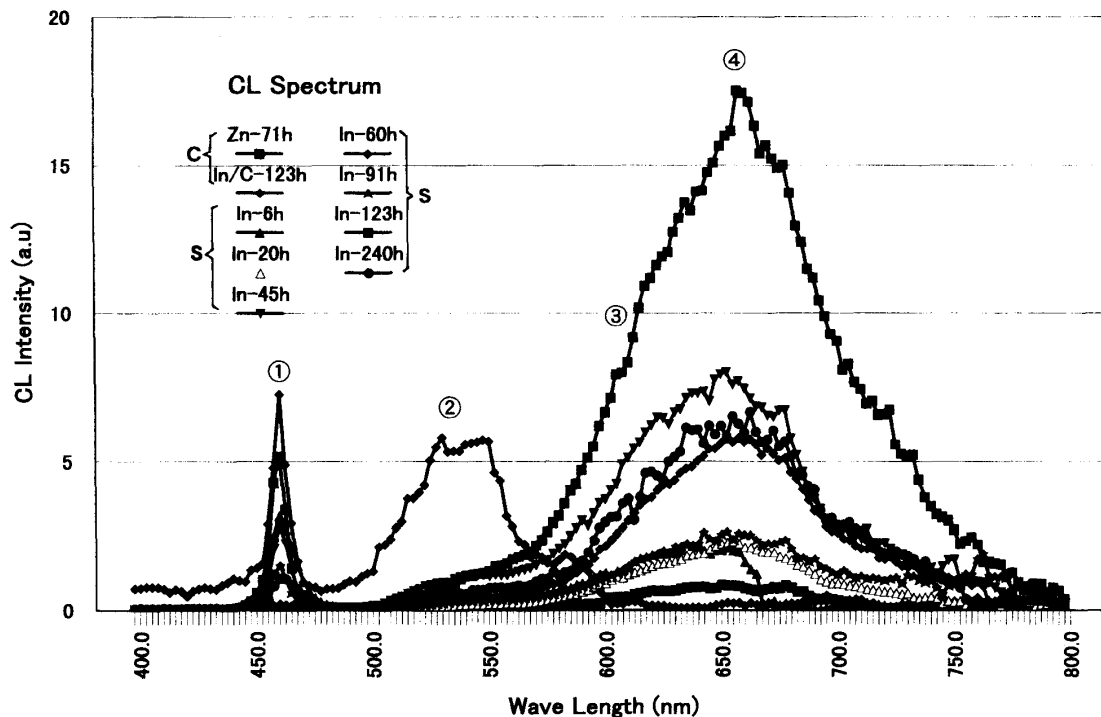
S: 拡散層の CL 測定データ, C: 未拡散部の CL 測定データ

①：462.5 nm (バンド間遷移), ②：547.5 nm (Cu(0.4 eV) ドナー (D)–充満帯間遷移 (Cu–Green)), ③：615.0 nm (伝導帯–Cu(0.65 eV) アクセプタ (A) 間遷移 (Cu–Red)), ④：~680 nm ($V_{\text{Zn}}-I_{\text{Se}}$ または $\text{In}-I_{\text{Se}}$ 間遷移)



第3図 CL スペクトル-3

熱処理条件：ドーパント：In(6N), 600°C, 240 h
 S: 拡散層の CL 測定データ, C: 未拡散部の CL 測定データ
 ①, ②, ③, ④は第2図に同じ。



第4図 CL スペクトル-4

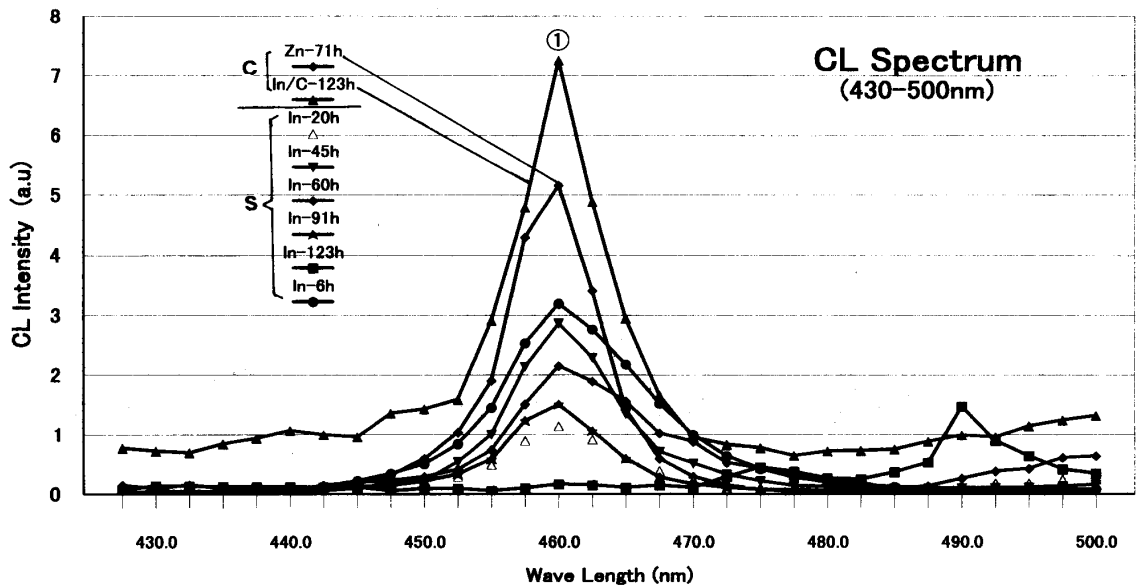
各種熱処理条件 CL スペクトルの比較
 S: 熱処理条件：ドーパント：In(6N), 600°C, 熱処理時間：6, 20, 45, 91, 123, 240 hからの代表的な CL スペクトル
 C: 熱処理条件：Zn(6N) 熱処理 (71 h), 及び, 未拡散場所からの代表的な CL スペクトル①, ②, ③, ④は第2図に同じ。

理条件の違いによって4つの発光ピーク位置は同じで相互の強度の違いが生じている。

特に Zn 熱処理試料の CL スペクトルのピーク値は、バンド間遷移①が非常に強く、Cu 不純物による②, ③, ④の発光は共に小さい。これは、抽出効果により基板内の native impurity が抽出されて ZnSe 基板の純度が向上していることを示している。他方、未拡散部分 (C) からの CL スペクトルでは②, ③, ④が観察されている。①のピーク値は小さいものの、Zn 雰囲気処理の場合と全く同じ波長位置にある。このように、Zn 処理、未拡散層 (C) 共に、①のピーク波長は462.5 nm で同一である。

そこで、第4図の拡散部分 (S)、及び Zn 熱処理と未拡散部分 (C) のスペクトル測定値を使って、波長430~500 nm の範囲だけを拡大して描いたグラフが第5図である。25 nm 間隔での測定のため、グラフはなめらかでは無く、第2~4図と同様に測定値のピーク波長は462.5 nm と同一である。しかし、Zn 熱処理と未拡散部分 (C) のスペクトル分布は短波長側に広がっており、In 拡散層からのスペクトル分布は長波長側に広がった2グループに分けられる。このスペクトル分布の半値幅から求めたピーク波長は、未拡散部分 (C) では261.4 nm (2.686 eV)、拡散部分 (S) では464.5 nm (2.669 eV) が得られる。

未拡散部分 (C) の発光波長261.4 nm (2.686 eV) はバンド間遷移、拡散部分 (S) の発光波長464.5 nm (2.669 eV) はInドナーと充満帯間の遷移と考えると、両者のエネルギー差は17 meV なる。室温測定であるから、室温が約25 meV に相当することを考慮すれば、In拡散部分 (S) からの CL スペクトルは長波長側へシフトしており、464.5 nm (2.669 eV) の発光は In ドナー準位28 meV と充満帯間の遷移によるものである。



第5図 CL スペクトルー5

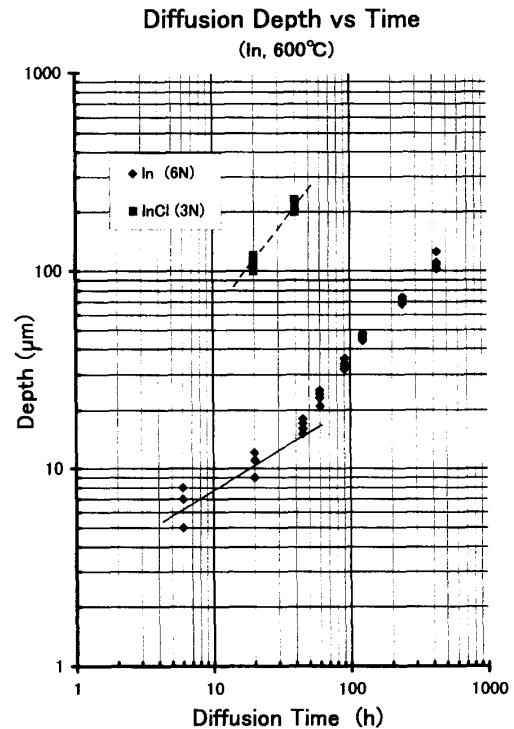
Zn 熱処理及び未拡散場所 (C) と In 拡散部分 (S) の CL スペクトルの比較

波長範囲430~500 nm の拡大図。Zn 熱処理及び未拡散部分 (C) のスペクトル分布は短波長側に、In 拡散部 (S) からのスペクトル分布は長波長側にシフトしている。

全熱処理条件の各試料の拡散深さを第6図に示した。ドーパントに InCl_3 を用いた場合と、 $\text{In}(6\text{N})$ を用いた場合との拡散速度を比較すると、 InCl_3 では拡散速度 $4 \sim 8 \times 10^{-8} \text{ cm/sec}$ に達し長時間熱処理試料では全体にCu拡散し未拡散部分が見いだせなかった。この拡散速度はCu(第6図点線)によるものであり、 $\text{InCl}_3(3\text{N})$ はドーパントとして不適切である。

$\text{In}(6\text{N})$ ドーパントの場合では、6hと20hの短時間の拡散条件の場合には、拡散速度 $= 3 \sim 4 \times 10^{-10} \text{ cm/sec}(600^\circ\text{C})$ (第6図直線)と算出される。しかし、熱処理時間が長くなるほど指数関数的に拡散速度は上昇し熱処理時間100h以上では拡散速度 $= 2 \sim 3 \times 10^{-9} \text{ cm/sec}(600^\circ\text{C})$ になっている。

これは、熱処理時間の比較的短い2点(6, 20h)の速度がInの持つ本来の拡散速度と考えられる。長時間熱処理すると、拡散速度の速いCuがより内部にまで拡散するためにCuの拡散速度に漸近していく課程にあると考えられる。Cu供給源は拡散用容器-石英管-からの汚染と推定している。



第6図

4. 検 討

第1~4図における①発光は波長462.5 nmで観察されるピーク値のエネルギーは2.68 eVである。これは、ZnSeのバンド間遷移に相当する。Zn熱処理試料で最も顕著に検出され、未拡散場所(C)のピーク位置と同じである。第5図に示した拡大スペクトルの半値幅から求めたピーク波長は261.4 nm(2.686 eV)で、ZnSeのバンド間遷移による発光である。他方、In拡散層から検出される発光は①に非常に接近しており、その半値幅から求めたピーク値は464.5 nm(2.669 eV)である。両者のエネルギー差は17 meVである。Inドナー準位は28 meV^{1, 2)}と報告されている。引用した文献^{1, 2)}には測定温度が明記されていないが77 Kでの値と推定される。本実験は室温であり、室温のエネルギーは約25 meVであることを考慮すると、我々が室温測定(279 K)で得た17 meVの差はIn不純物準位(28 meV:D)-充満帯間の遷移による発光と考えて差し支えない。CL測定を室温から液体窒素(77 K)温度に冷却して測定すれば、この点は明快になるであろう。

基板ZnSeをZnで熱処理した後にCu拡散を行うとCuの拡散速度は約1/100に低下することが報告されている。^{1, 6)}本実験において、容器からの微量のCuがZnSe基板内に拡散するには、(a)In拡散層を通過しなければならない(Cuの拡散速度が本来の早さの1/100までに低下)、(b)容器からのCu供給量が少なく、多量にあるドーパントIn

に希釈される。拡散速度が熱処理時間とともに上昇するのは、原因 (a) で Cu の拡散速度が小さくなっているが、熱処理時間とともに、拡散速度の速い Cu が支配的になるものの、容器からの Cu 供給量が少ない—原因 (b)—のために本来の Cu 拡散速度よりも小さく観察されることになる。更なる長時間熱処理を実施すれば InCl_3 の場合の曲線 (第 6 図点線) に漸近するものと考えられる。

④: $\sim 680 \text{ nm}$ の幅広い発光は (V_{Zn} , 0.1 eV)—格子間 $\text{Se}(I_{\text{Se}}$, 0.65 eV) 間遷移] または $\text{Cl}(0.19-0.21 \text{ eV})-\text{Cu}(0.65 \text{ eV})$ 間遷移が該当する。しかし、グラフでは最大のブロードなピークを形成しているものの、光検出系の感度低下による補正の結果である。測定値そのものは①, ②の値が大きい。

基板中に存在すると予測される $V_{\text{Zn}}(D:0.1 \text{ eV})$, $I_{\text{Se}}(A:0.65 \text{ eV})$ の存在も明確ではない。In ドープに当たって、 InCl_3 化合物を用いた場合の CL スペクトルからは、 CuCl_2 ドーパントを用いた前報⁷⁾ と同じく、Cl 元素 ($D:0.19-0.21 \text{ eV}$) の関与した準位についての知見は明確ではない。

波長 700 nm 以上の長波長側では、CL 測定の値そのものはほとんど変化しないが、モノクロメータ、ホトマルチプライヤの感度低下に伴う補正係数が急増する。そのため、正規化することで値が補正係数倍されて変動が大きくなる。それ故、ピーク値の信頼性は低い。

Cu 不純物による D-A ペア発光では 1.62 eV (波長 765 nm) である。この波長は測定範囲ではあるが、波長 700 nm 以上の測定値自体は小さく不安定で、光学系の感度補正により大きく変動しており信頼性は低いためにピークの存在は考えにくい。これら長波長発光についての解析は、低温での測定結果を待って報告することにする。

5. 結 論

カソードルミネセンス (CL) 法を使って、II-VI 属化合物半導体 ZnSe の In 不純物準位の評価を行った。電子線の加速電圧 = 25 kV , 吸収電流 = $1 \sim 6 \times 10^{-9} \text{ A}$, 試料に照射している電子線面積は約 $1 \mu\text{m}^2$ である。拡散済み ZnSe ウエハは劈開し、その断面に電子線を照射して In 拡散が行われた場所と中心部の未拡散場所について数箇所ずつ測定した。CL スペクトルは 25 nm ステップで $400 \sim 800 \text{ nm}$ の波長範囲を室温で測定した。

CL スペクトルから、いずれの拡散条件の試料からも①: 462.5 nm (バンド間遷移), ②: 547.5 nm ($\text{Cu}(0.4 \text{ eV})$ ドナー (D)—充満帯間遷移, (Cu-Green), ③: 615.0 nm (伝導帯— $\text{Cu}(0.65)$ アクセプタ (A) 間遷移, (Cu-Red)), ④: $\sim 680 \text{ nm}$ [Zn 空孔 (V_{Zn} , 0.1 eV)—格子間 $\text{Se}(I_{\text{Se}}$, 0.65 eV) 間遷移] または $\text{Cl}(D:0.19-0.21 \text{ eV})-\text{Cu}(A:0.65 \text{ eV})$ 間遷移] が観察された。

特にドーパントに InCl_3 を用いた場合は、全試料で CL 発光強度が弱く、拡散速度が速い (600°C , $4 \sim 8 \times 10^{-8} \text{ cm/sec}$)。ドーパント InCl_3 (3 N) は純度が低く、残留不純物として Cu が含まれていることが分かり、ドーパントとして不適切である。

ドーパント In (6 N) を使用した場合、CL 発光強度は強く拡散速度は遅い (600°C , $3 \sim 4 \times 10^{-10} \text{ cm/sec}$)。いずれの拡散条件の試料からも②: Cu-Green , ③: Cu-Red が観察され、純度 6 N の材料でも残留不純物が存在し、拡散用容器などからの汚染があることが分かった。

しかし、(a)Zn 熱処理と試料中心部の未拡散場所 (C) と、(b)In(6 N) 拡散層 (S) の青色発光①のスペクトル分布を比較してみると、(a)、(b) 両者ともピーク波長は642.5 nm であるが、(a) の場合はスペクトル分布は短波長側に広がり、スペクトルの半値幅から求めた中心波長は (a) では641.4 nm(2.686 eV) がえられ、これはバンド間遷移である。(b) の場合は長波長側に広がり、同様に半値幅から求めたピーク波長は644.4 nm (2.669 eV) である。両者の差は17 meV である。室温測定 (約25 meV) であることを考慮すれば、(b) は In ドナー準位 (28 meV) と充満帯間遷移の発光である。

《引用文献》

- 1) M. Aven and J. S. Prener: *Physic and Chemistry of II - VI Compounds* (North-Holland, Amsterdam, 1967)
- 2) 塩谷繁雄, 豊沢豊, 国府田隆夫, 柊元宏: 光物性ハンドブック (朝倉出版, 東京, 1984)
- 3) W. W. Piper and S. J. Polish: *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 1278.
- 4) H. Takenoshita, T. Nakau and I. Nakao: *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**. (1980) suppl. 19-1. p. 33.
- 5) H. Takenoshita, K. Kido and K. Sawai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **25** (1986) 1610.
- 6) H. Takenoshita: *Solar Cells* 16 (1986) 65.
- 7) 竹野下寛・滝川健: 長崎大学教育学部紀要-自然科学-No. 60 (1999. 3) 18.