

化合物半導体の結晶成長に
おける輸送現象と結晶欠陥
低減に関する研究

2003

藤原伸介

謝辞

本論文をまとめるにあたり、終始、多大なるご指導と有益な助言を賜りました京都大学大学院工学研究科機械物理工学専攻 教授 木村健二博士に心から感謝申し上げます。また、ご多忙の中、本論文の内容を詳しくご検討頂き、有益な助言を賜りました京都大学国際融合創造センター 教授 藤田静雄博士および京都大学大学院工学研究科機械工学専攻 教授 小森悟博士に厚く感謝します。

本論文は、著者が所属している住友電気工業株式会社の基盤技術研究所および伊丹研究所において 1990 年から 2002 年の 10 年余にわたって行ってきた研究内容をまとめたものです。本研究遂行にあたり貴重な助言を賜った、学習院大学理学部物理学科 名誉教授小川智哉博士、同助手 津留俊英博士、東北大学金属材料研究所 助教授 米永一郎博士、大阪大学大学院理学研究科物理学専攻 教授 大山忠司博士、同助教授 中田博保博士、鳥取大学工学部電気電子工学科 教授 安東孝止博士、石巻専修大学理工学部情報電子工学科 教授 望月勝美博士に謹んでお礼申し上げます。更に、宇宙環境下での実験機会をご提供頂いた宇宙開発事業団の関係各位に大いに感謝します。

また、本研究の機会を与えると共に幅広く研究のご指導を賜り、また学位論文提出に際して激励を賜った住友電気工業株式会社 常務取締役 吉田健一博士、同社元取締役 赤井慎一博士、同社基盤技術研究所 元所長 多田紘二博士、白川二博士、同研究所半導体材料研究部 元部長 村井重夫博士、同社白色 LED 開発室 室長 飛岡正明氏、同社伊丹研究所 所長 龍見雅美博士、同研究所プロジェクト推進部 部長 山川晃博士に深く感謝します。

研究の遂行にあたり、多くの適切な助言を頂くとともに実りある議論を交わした、西根士郎博士、松本和久博士、武部敏彦博士、結石友宏博士、小谷敏弘氏、並川靖生博士、中村孝夫博士、荒木高志氏、森下博史氏、中西文毅氏、土井秀之氏、片山浩二氏、渡邊容子氏、入倉正登氏、弘田龍氏、松岡徹氏、安岡健一氏、山本武氏、若山義博氏、西田昌英氏、他多数の上司ならびに同僚の方々に心からお礼申し上げます。

最後に、著者の母 藤原仁子に本日に至る多事にたいして心から感謝します。また、本論文執筆にあたり著者を終始励まし続けた妻 麻紀に深く感謝します。

2003 年 3 月

藤原伸介

本論文を妻 麻紀と娘 希梨にささげる

目次

謝辞	i
1 章 序論	1
1-1. 序	2
1-2. 化合物半導体の特徴	2
1-3. 化合物半導体のバルク結晶の成長方法	4
1-3-1. III-V族化合物半導体の結晶成長方法	4
1-3-2. II-VI族化合物半導体の結晶成長方法	7
1-3-2-1. PVT 法による結晶成長	9
1-3-2-2. CVT 法による結晶成長	15
1-4. 本論文の構成	18
参考文献	20
2 章 PVT 法による ZnSe 結晶成長	23
2-1. 序	24
2-2. PVT 法による ZnSe 結晶成長におけるアンフル内のガス組成	26
2-2-1. PVT 法での物質輸送	26
2-2-2. 閉管アンフルを使用した PVT 法での輸送実験	28
2-2-3. 輸送実験の結果とアンフル内組成ずれに対する考察	32
2-2-4. まとめ	36
2-3. 擬開管 PVT 法による ZnSe 結晶成長	37
2-3-1. 擬開管法での成長室内ガス組成	37
2-3-2. 擬開管 PVT 法での物質輸送	43
2-3-3. 擬開管 PVT 法での輸送実験	44
2-3-4. 成長結果と PL 測定結果	47
2-3-5. 擬開管アンフル内の組成制御に関する考察	49
2-3-6. まとめ	51

2-4. 擬開管アンプルを使用した Markov 法での ZnSe 結晶成長	52
2-5. 2 章のまとめ	54
Appendix 2-A ステファン流	55
Appendix 2-B ガスの拡散係数	57
Appendix 2-C Markov 法	59
参考文献	61
3 章 CVT 法による ZnSe 結晶成長	63
3-1. 序	64
3-2. 自動移動式の対流抑止盤を使用した CVT 法での ZnSe 単結晶成長	67
3-2-1. 自動移動式対流抑止盤を使用した ZnSe 結晶成長実験	67
3-2-2. 結晶成長の結果	70
3-2-3. まとめ	73
3-3. 水平アンプルを回転することによるガス対流抑制	74
3-3-1. アンプル回転による対流抑制の原理	74
3-3-2. 数値計算のモデル	76
3-3-4. 計算結果と考察	80
3-3-4-1. 流速と温度分布	80
3-3-4-2. 成長速度	92
3-3-5. まとめ	97
3-3-6. 記号のリスト	98
3-4. 回転 CVT 法による ZnSe 結晶成長	100
3-4-1. 回転 CVT 法による成長実験の方法	100
3-4-2. 実験結果	102
3-4-3. 実験結果と計算結果の比較による考察	106
3-4-4. まとめ	108
3-5. 3 章のまとめ	109
Appendix 3-A 過冷却による成長界面モフォロジーの不安定化	110
Appendix 3-B 過飽和度の不均一による成長界面モフォロジーの不安定化	113

Appendix 3-C ステファン流を考慮した CVT 法での輸送速度の計算	117
参考文献	121
4 章 CVT 法による ZnSe 結晶成長における欠陥密度低減	123
4-1. 序	124
4-2. CVT 法による低転位密度の ZnSe 結晶の成長	126
4-3. 低転位密度の結晶成長の結果	127
4-4. 熱処理による諸特性の変化	132
4-4-1. 結晶学的な完全性の評価	132
4-4-2. 電気特性と光学特性の評価	138
4-5. SA センター形成に関する考察	141
4-6. 大型・低欠陥密度 ZnSe 結晶の成長	144
4-7. 4 章のまとめ	147
Appendix 4-A ZnSe 結晶中の n 型ドーパントの自己補償と高温・高 Zn 蒸気圧中での熱処理による活性化	148
参考文献	153
5 章 InGaAs 結晶成長における偏析の抑制	155
5-1. 序	156
5-2. InGaAs 結晶の成長実験	161
5-2-1. 成長条件の設定	161
5-2-2. 宇宙実験用のサンプル準備	163
5-2-3. 結晶成長	165
5-3. 結晶成長結果	166
5-3-1. 微小重力環境下での成長と HB 法による成長の結果	166
5-3-2. VB 法での結晶成長の結果	170
5-4. 対流による物質輸送と熱輸送に関する考察	172
5-5. 5 章のまとめ	178

Appendix 5-A	無対流環境下での一方向凝固における融液中の組成分布	179
Appendix 5-B	BPS理論による偏析の取り扱い	181
参考文献		183
6 章 結言		185
参考文献		190
論文一覧		191

1 章 序論

1 章 序論

1-1. 序

化合物半導体のバルク結晶成長に関わる研究成果を本論文にまとめる。対象とした材料は ZnSe 結晶と InGaAs 結晶であり、その存在は古くから知られた材料であるが、高品質なバルク結晶の成長は実現していなかった。そこで、その実現を目指して結晶成長技術の開発を進めてきた。その開発を進める中で、結晶成長時の輸送現象の理解とその制御が、最も主要な課題として認識されるようになった。従って、輸送現象に関わる記述が本論文の大部分を占めている。残りを、結晶欠陥低減に関する記述に割いている。

本章では、まず化合物半導体の応用と結晶成長に関わる化合物半導体の物性上の特徴を概説する。次に、一般的に実施されている化合物半導体のバルク結晶成長方法に関して、その特徴と限界を説明し、その上で本論文で取り扱う ZnSe 結晶と InGaAs 結晶の成長における課題を説明する。

1-2. 化合物半導体の特徴

20 世紀後半から急速な発展を遂げた半導体技術は“新しい産業革命”をあらゆる分野にもたらしつつある。その初期段階では Si や Ge の様な元素半導体をもとに発展を遂げてきたが、近年優れた発光特性と高周波特性を備える化合物半導体の役割が拡大しつつある。

主要な化合物半導体は、図 1-1 にあるように周期律表の III b 族元素と V b 族元素からなる III-V 族化合物半導体、II b 族元素と VI b 族元素からなる II-VI 族化合物半導体、2 種類の IV 族元素からなる IV-IV 族化合物半導体である。ここでは、III-V 族化合物半導体と II-VI 族化合物半導体を取り扱う。

結晶構造は II-VI 族化合物半導体の場合、閃亜鉛鉱 (zincblend) 型もしくはウルツ鉱 (wurtzite) 型をとり、III-V 族化合物半導体の多くは閃亜鉛鉱型である。一般に分子量が大きくなると格子定数が大きくなり、それに伴って融点や禁制帯幅が小さくなる。ただし元素半導体、III-V 族化合物半導体、II-VI 族化合物半導体の順に原子間の結合のイオン性が増加し、融点や禁制帯幅が増加する。

化合物半導体の重要な特徴は、その多くがバンド構造において波数 $K=0$ に価電子帯の極大と伝導帯の極小を持つ直接遷移型半導体であることである。 $K=0$ の極小では一般に電子の有効質量が小さく、そのため電子移動度が大きい。特に禁制帯幅が比較的小さくイオン散乱も小さい GaAs や InP では、電子移動度が特に高く高周波デバイスの作製に利用されている。また直接遷

II b	III b	IV b	V b	VI b
	5 B	6 C	7 N	
	13 Al	14 Si	15 P	16 S
30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	51 Te
80 Hg				

図 1-1 化合物半導体の構成元素。II-VI族化合物半導体は、II b 族元素と VI b 族元素の組み合わせによって構成され、III-V族化合物半導体は、III b 族元素と V b 族元素の組み合わせによって構成される。

移型半導体では電子-正孔対の再結合の際、フォノンが関与する必要がないので、間接遷移型半導体と比べると発光効率が極めて高い。また禁制帯幅を変えることが出来れば、発光波長を変えることが出来るので、化合物半導体は発光素子用材料として重要である。ここで重要な点は、化合物半導体の混晶を作製すれば、格子定数や禁制帯幅をかなり自由に变化させることが出来る点である。近年の化合物半導体薄膜形成技術の進展は、この特徴を利用し、基板上に種々のヘテロ接合構造を作製することによって、高性能の高周波デバイスや、任意の発光波長を持つ高輝度 LED (Light Emitting Diode) や LD (Laser Diode) の作製を可能にしてきた。ただし、基板上に優れた結晶性を持つ薄膜を成長させるためには、その格子定数が基板の格子定数とほぼ一致している必要がある。一般に使用できる化合物半導体基板は III-V 族では GaAs, InP, GaP 等に、II-VI 族では CdTe に限られることから、利用できる格子定数も不連続であり、これがデバイス設計上の制約となっている。

1-3. 化合物半導体のバルク結晶の成長方法

化合物半導体では、元素の組み合わせによってその物性が大きく変化するので、化合物半導体のバルク結晶成長には様々な成長方法が提案・実施されている。

1-3-1. III-V族化合物半導体の結晶成長方法

III-V族化合物半導体の結晶成長であるが、軽元素である B、Al、N を含む系では、融点が高く、また融点での乖離圧が極めて高いので、融液からのバルク結晶成長は行われていない。気相からの結晶成長も主に薄膜成長に限られ、バルク結晶成長はあまり行われていない。例外として、最近青色発光材料として注目されている GaN バルク結晶の成長が報告されている[1,2]。他の重元素（III族元素：Ga、In、V族元素：P、As、Sb）の組み合わせである化合物半導体のバルク結晶は、主に融液法によって成長されている。特に産業的に重要な GaAs と InP と GaP の成長技術開発には多くの努力が払われてきた。GaAs を例にとって、融液法での結晶成長方法に関して概説する。

III-V族化合物半導体は、融点付近の高温では、比較的高い乖離圧を持つので、融液法での結

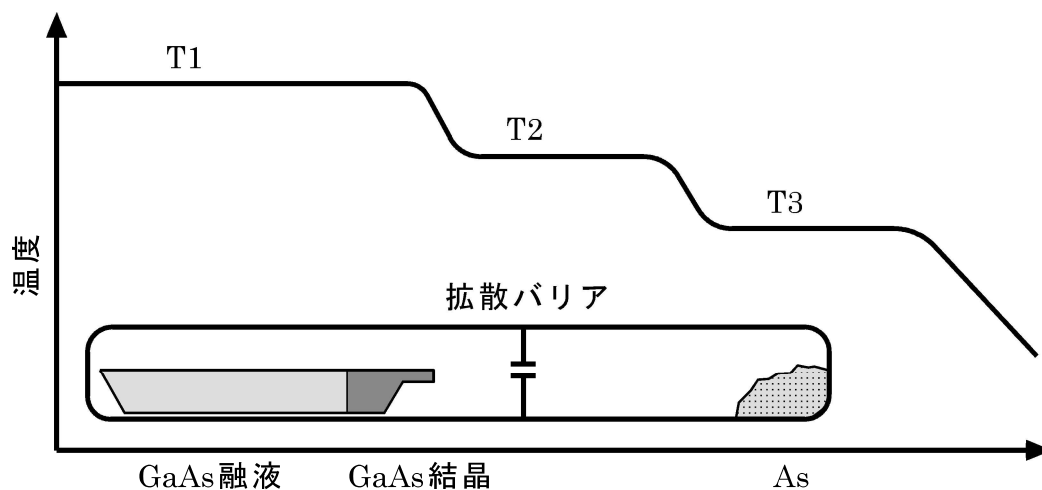


図 1-2 HB 法による GaAs 結晶成長の概略図。温度分布が右から左に移動することによって、種結晶側から融液が固化して GaAs 結晶が成長する。As は常に T_3 温度帯内に位置し、アンブル内に一定の As 蒸気圧を供給する。

晶成長には工夫が必要である。色々な成長方法が試されてきたが、工業的に現実的な成長方法としては水平ブリッジマン法 (Horizontal Bridgman (HB))、液体封止引き上げ法 (Liquid-Encapsulated Czochralski (LEC))、垂直ブリッジマン法 (Vertical Bridgman (VB)) の3成長方法が挙げられる。

1970年代まで、GaAs結晶は工業的にはHB法のみで生産されてきた。図1-2にHB法の典型的な配置を示す[3,4]。低温帯に配置されたAsが、適当なAs蒸気圧をアンブル内全体に供給し、融液や結晶からのAsの乖離を防止する。図に示すような温度分布を持った成長炉が右から左に移動することによって、種結晶側から結晶が固化する。通常<111>方向に結晶を成長させ、半円筒型の結晶が得られるので、D型の(100)ウエハが得られる。得られた結晶の結晶性は比較的良いとされているが、結晶成長に使用するボートやアンブルを構成する石英ガラスからのSi汚染が知られており[5]、また石英ガラスの強度の問題で大型結晶の成長に不利であると考えられている。

図1-3に液体封止剤として B_2O_3 を使用したLEC法の配置を示す[6-8]。 B_2O_3 がGaAs融液

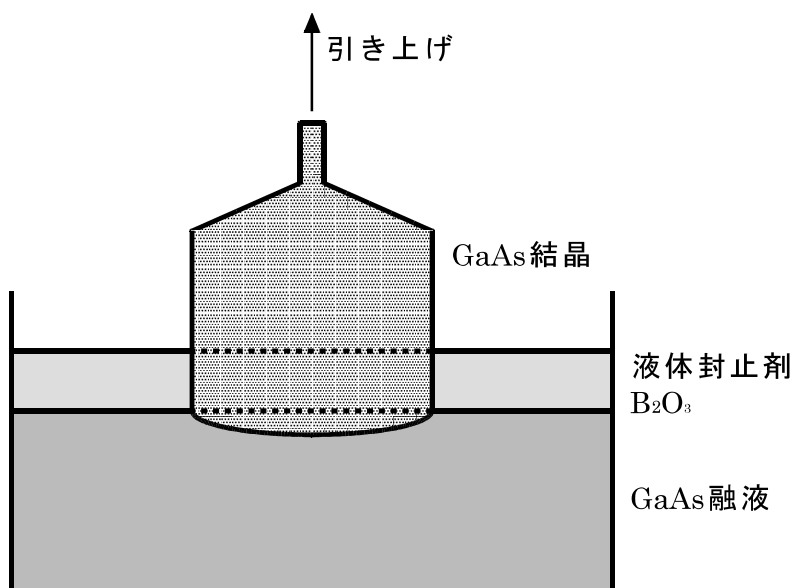


図1-3 LEC法でのGaAs結晶成長の概略図。結晶を引き上げることによって、円筒状の結晶が成長する。GaAs融液からのAsの乖離を防止するため、GaAs融液は液体封止剤で覆われている。GaAs結晶からのAsの乖離を防止するためには、液体封止剤の液面位置での結晶温度を十分に低く保たなければならない。

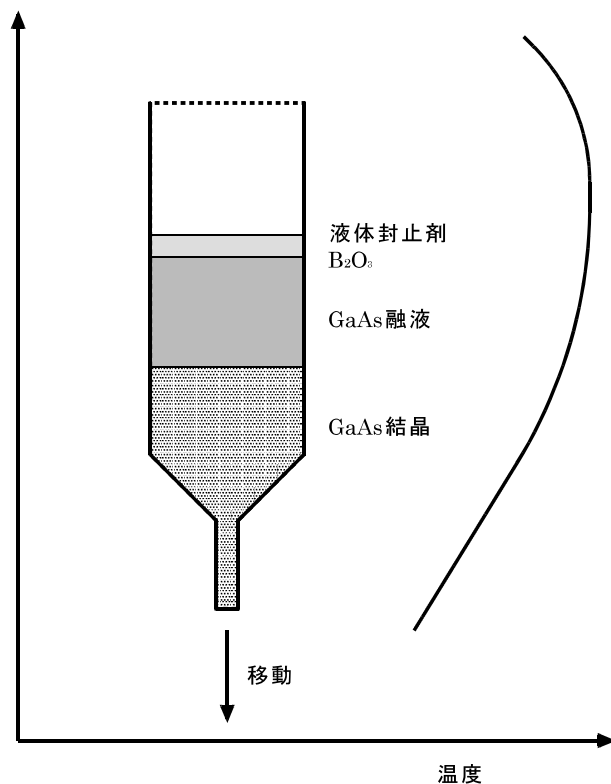
1 章 序論

の上面を覆い、融液からの As の乖離圧より高い圧力の不活性ガスを成長容器内に充填することによって、融液からの As の乖離を防止する。液体封止剤の液面から飛び出た GaAs 結晶には As 蒸気圧が印加されていないが、液体封止剤中の温度勾配を十分に大きくして、液体封止剤の液面での温度を十分に低くすれば、結晶からの As の乖離も防止できる。この方法では、 $\langle 100 \rangle$ 方向に成長させ円筒形の結晶が得られるので、円形の (100) ウェハを生産する上で有利である。LEC 法の欠点は、結晶性に優れた結晶の成長が困難なことである。その理由を簡単に説明する。GaAs 融液と液体封止剤と GaAs 結晶の熱伝導率が異なるので、結晶の成長界面近傍に径方向の温度勾配が生じてしまう。この径方向の温度勾配は、成長方向の温度勾配におおよそ比例して大きくなるが、LEC 法では成長方向温度勾配が大きいので、径方向温度勾配も大きくなってしまふ。弾性論から考えると成長方向温度勾配は熱応力を引き起こさないが、径方向温度勾配は熱応力を引き起こしてしまう。この熱応力が転位を増殖させるので、LEC 法では結晶性が悪化しやすいわけである [9]。結晶に加わる熱応力を減少させるため、いくつかの方法が試されてきた。例えば、成長容器内全体を As 雰囲気にし、成長方向の温度勾配を小さくして結晶を成長させる方法が報告されている [10-12]。

最近 GaAs 結晶成長において、図 1-4 に示すような VB 法による成長が占める割合が増加しつつある [6,13]。VB 法でも LEC 法と同様、 $\langle 100 \rangle$ 方向に結晶を成長させることが出来るので、(100) ウェハを効率よく生産することが出来る。また成長界面近傍の温度勾配を小さく設定することが出来るので、結晶に加わる熱応力が小さくなり、結晶性に優れた結晶の成長に有利である。

以上 GaAs 結晶の成長方法を概説したが、InP や GaP の成長においても、基本的な点は同じである。融点や乖離圧が高すぎなければ、他の III-V 族化合物半導体結晶の成長も、同様の方法で成長が可能である。ただし、3 元混晶系の化合物半導体結晶（例えば GaAs と InAs の混晶である InGaAs）の成長では、偏析現象のため一様な組成分布を持った混晶結晶の成長が困難であることに注意しなければならない。偏析現象は、平衡する液相（融液）の組成と固相（結晶）の組成が異なることに由来する。もう少し具体的に説明すると、ある組成を持った融液が固化する時、融液組成と異なる組成の結晶が固化する。そのため融液の組成が結晶の固化によって変化するので、固化する結晶の組成も連続的に変化してしまう現象である [14]。バルク結晶の工業的な利用には、一様な組成分布を持つことが必須であることから、3 元混晶系の化合物半導体ウェハの使用は進んでいない。

図 1-4 VB 法での GaAs 結晶成長の概略図。るつぼに充填した GaAs 融液を、下部から冷却・固化させて結晶を成長させる。GaAs 融液上部は液体封止剤に覆われている。ただし、As 蒸気圧を印加するのであれば、液体封止剤の存在は必須ではない。

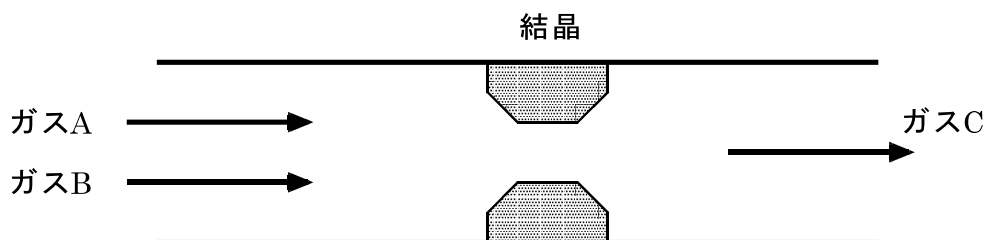


1-3-2. II-VI族化合物半導体の結晶成長方法

II-VI族化合物半導体は、III-V族化合物半導体よりも融点や融点での蒸気圧が高いので、融液法での成長に不向きである。ただし比較的低い融点を持つ CdTe 結晶に関しては、VB 法による成長が工業的に行われている [15]。他の結晶、特に融点以下の温度で相変態点を持つ ZnSe と ZnS は全く融液成長には適しておらず、低温成長が可能な気相法による結晶成長が主流である [16-18]。

気相法による結晶成長は、成長用アンプルとして開管構造のアンプルを使用する開管法と、閉じたアンプルを使用する閉管法に分類される。開管法は、外部からキャリアガスの流れに載せて原料ガス（例えば、ガス A とガス B）をアンプル内に導入し、アンプル内で反応させて結晶を成長させ、排ガス（ガス C）をアンプル外に排出する方法である（図 1-5-a）。それに対して閉管法では、その内部に原料多結晶を充填した閉アンプルを使用し、結晶成長中にはアンプル内部と外

(a)開管法



(b)閉管法

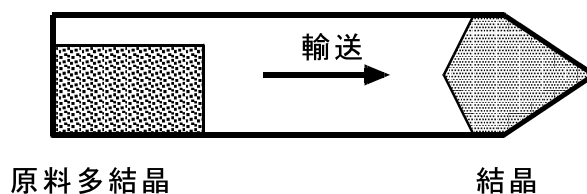


図 1-5 気相法による結晶成長の概略図。(a)の開管法ではアンフル外部から原料ガス A や原料ガス B を導入し、ガス C を外部に排出する。ここで原料ガスの導入のため、不活性なキャリアガスを利用する場合もある。(b)の閉管法ではアンフル内-外間で物質の移動はない。

部の間で物質の移動はない(図 1-5-b)。この場合、アンフル内の原料多結晶を高温にして原料ガスを生成し、この原料ガスがアンフル内の低温部に移動し、そこで固化することによって結晶が成長する。薄膜結晶成長では通常開管法を用いるが、開管法では、原料ガスに対する結晶の収量が少なく、すなわち原料ガスのロスが多く、また高純度の原料ガスが高価なことから、バルク結晶の成長には不経済であることが多い。ただし ZnSe や ZnS の多結晶合成方法としては工業的に実施されている[19]。バルク単結晶成長には閉管法の使用が一般的であるが、この方法は原料ガスの輸送を温度差による固-気の平衡定数の違いに頼る成長方法であり、輸送を外部から自由に制御できないことが欠点である。言い換えれば、閉管法による結晶成長では、輸送速度の制御が重要な課題である。

閉管法による結晶成長は PVT 法(Physical Vapor Transport、昇華法とも言う)と CVT 法(Cheical Vapor Transport ; 化学輸送法)に分類される。PVT 法では、原料多結晶が昇華することによって原料ガスが生成され、低温側でこの原料ガスが固化することによって結晶が成長する。CVT 法では、アンプル中に原料多結晶に加え、輸送材が充填され、この輸送材と原料多結晶が反応して原料ガスが生成される[16,20]。以下に PVT 法と CVT 法による II-VI 族化合物半導体結晶成長を概説する。

1-3-2-1. PVT 法による結晶成長

PVT 法による結晶成長は、以下の 3 ステップに分解される。

- (1) アンプル中の高温部に配置した原料多結晶からの原料ガスの蒸発。
- (2) 原料ガスの低温部への輸送。
- (3) アンプル中の低温部での、原料ガスの固化。

低温部に種結晶を配置して種結晶上に結晶を成長させる方法と、種結晶を使用せず自然核生成によって結晶成長を開始する方法がある。種結晶を使用する場合、アンプル中に種結晶温度より低い温度帯が存在すると、種結晶自体が昇華してなくなってしまう恐れがあるので、気相法では種結晶の使用には高度な技術を要する。(1)、(3)の固-気反応は、以下の反応式で表される[20]。



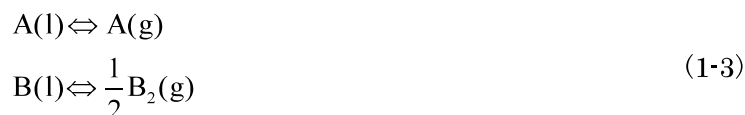
ここで、A は II 族元素(Cd、Zn)を表し、B は VI 族元素(S、Se、Te)を表す。この反応には以下の平衡条件が課せられる。

$$p_A^2 p_{B_2} = K \quad (1-2)$$

p は分圧を表し、 K は温度で決まる平衡定数である。ここで注意すべき点は、(1-2)式の平衡条件が、ガス A の分圧 p_A とガス B_2 の分圧 p_{B_2} を一意的に決定しないことである。そのため、分圧 p_A と分圧 p_{B_2} は、温度だけでは決まらず、後で説明するように種々の成長条件によって決まることになる。各ガスの分圧は温度条件だけでは決まらないが、平衡定数 K は温度が高くなると大

1章 序論

きくなるので、高温の原料多結晶表面で原料ガスの分圧が高くなり、低温の結晶成長界面で原料ガスの分圧が低くなることは間違いない。この分圧差に起因する拡散によって、ステップ(2)の原料ガスの輸送が行われる。この時、原料多結晶表面で(1-1)式の反応が左から右に進むことによって、原料ガスの原料多結晶側から結晶成長界面への移動が補償されて、(1-2)式の平衡が維持される。逆に結晶成長界面では、(1-1)式の反応が右から左に進むことによって、成長界面側に移動して来た原料ガスが消費されて、(1-2)式の平衡が維持されるわけである。結晶の成長速度を考えると、この3ステップのいずれかが律速することになるが、II-VI族化合物半導体結晶の成長の場合、ステップ(2)の輸送が律速すると考えられている。ここで、II族元素ガスや、VI族元素ガスが関与する反応として、



も存在する。この反応を無視して説明してきたが、その理由を説明する。図1-6[21,22]に示すように、(1-3)式で平衡に達するガスの蒸気圧と(1-1)式での蒸気圧を比べると、通常結晶成長条件では(1-1)式の蒸気圧の方が低い。そのため単体元素の液体が存在しなくなるので、(1-3)式の反応を考える必要が無いわけである。ここで通常結晶成長条件と断ったのは、(1-1)式の反応は、II族元素もしくはVI族元素のどちらかの分圧が極端に大きくなり、その代わり他方の分圧が極端に小さくなることを制限しないので、原理的にはII族元素もしくはVI族元素の融液との共存も可能であるからである。ただし、分圧が極端に小さくなったガスを考えると、原料多結晶と成長界面の間での分圧差が非常に小さくなってしまふ。そのため、そのガスはほとんど輸送されなくなり、その輸送が結晶の成長を律速するので、結晶が成長しなくなってしまう。従って、そのような条件で結晶成長を行うことはない。別の見方をすれば、II-VI族化合物半導体では、(1-3)式の反応の制限を受けることなく、ストイキオメトリ組成(化学量論組成)近辺の組成を持つガスからの成長を実施できるわけである。それに対して、III-V族化合物半導体の場合、III族元素の蒸気圧が非常に低いので、ストイキオメトリ組成近辺の組成を持つガスからの成長は不可能である。そこでIII族元素の分圧が低く、V族元素の分圧が高いガスからの成長が強いられることになるが、その場合III族元素ガスの輸送が成長を制限してしまふ。そのため、III-V族化合物

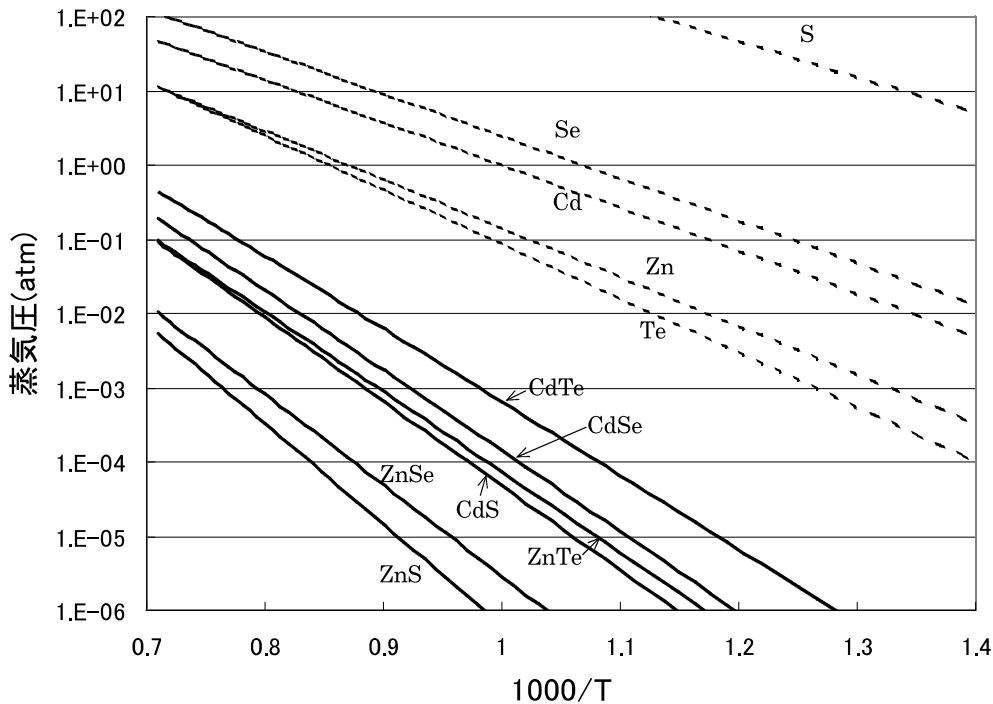


図 1-6 II-VI 族化合物半導体の蒸気圧[21]と II 族元素と VI 族元素の蒸気圧[22]。
 実線が II-VI 族化合物半導体の最低圧力条件での蒸気圧を示す。破線が II 族元素
 と VI 族元素の蒸気圧を示す。

半導体結晶を PVT 法で成長させることは困難である。

さて先に述べたように、PVT 法での結晶成長において、(1-1)式の反応に対する平衡条件である(1-2)式では、ガスの組成比は決まらない。では、何が組成比を決めるかであるが、図 1-5-(b)のような単純な閉アンブルを使用した時は、原料多結晶の組成ずれによって決定されることになる。化合物半導体では、その組成は必ずしもストイキオメトリ組成ではなく、通常ストイキオメトリ組成から多少ずれている。そのため原料多結晶からは、多少なりとも組成ずれしたガスが昇華することになる。この昇華ガスの組成と成長する結晶の組成が、わずかでも異なれば、その差は気相中に堆積してしまい、気相中の組成比に大きな影響を与えてしまう。ここで注意すべき点は、気相の密度が固相の密度より桁違いに小さいことから、固相の小さな組成ずれが、気相の組成に極めて大きな影響を与えかねないことである。従って組成制御が不十分な原料多結晶を

1章 序論

使用すると、ほとんど結晶が成長しない恐れもある。そのため、PVT法による結晶成長に関する研究では、気相の組成制御に重点が置かれてきた。以下に組成制御に関する過去の研究成果を紹介する。

まず、PiperとPolichは図1-7-(a)に示すようなアンプルを使用して、良好な結果を得た[23]。この方法では、アンプルは成長初期段階では封止されておらず、アンプル管と内管の間に隙間が設けられており、隙間は成長炉の低温部にまで伸びている。外管には1atmのArガスが充填されている。結晶成長の初期段階では、原料ガスは低温部に位置するアンプル管と内管の間の隙間で固化する。この固化が進行し、隙間が詰まると実質的に閉アンプルになる。この方法では、原料多結晶を昇温した時に放出される組成ずれしたガスが、アンプル外部に放出されるので、結晶が成長しないほど大きな組成ずれは防止される。この結晶成長方法はPiper-Polich法と呼ばれ、II-VI族化合物半導体の結晶成長の最も古典的な成功例である。この方法では、隙間が詰まった後に原料多結晶から放出される組成ずれはアンプル内の気相中に堆積してしまう。そのため、結晶が成長しないほど大きな組成ずれは防止されるが、厳密な組成制御は期待できない。従って精密な成長速度の制御は不可能である。

図1-7-(b)に示すように、アンプルの原料多結晶を配置する部分と結晶を成長させる部分の間に、小さな穴（小孔）をあけ、アンプルを収納した外管を排気する方法が提案されている[24-26]。この方法では、小孔がアンプルの高温部に設けられているので、穴が詰まることはない。そのため、常に原料ガスの一部がアンプルから排出され、結晶成長の開始時から終了時まで、組成ずれガスがアンプル内に堆積することはない。ただし、アンプルからの原料ガスの放出量の制御が難しいことが問題点として指摘されている[27]。

以上の2つの方法は、原料ガスの一部を外部に放出することによって、自動的にガス組成をストイキオメトリ組成に調整しようとするものであるが、図1-7-(c)に示すように、アンプルに組成制御用のリザーバーを取り付け、アンプル内ガスの組成を能動的に制御する方法が開発されている[28-31]。この方法では、リザーバーの先端にII族元素もしくはVI族元素を配置し、その温度を制御することによって、アンプル内ガス組成を自由に制御することが出来る。ここで注意すべき点は、アンプル成長室内のII族元素とVI族元素の分圧の合計、 $p_A + p_{B2}$ 、が、リザーバー内に収納した元素の蒸気圧（リザーバー圧力）と一致することである。成長室内の分圧の合計圧力は、 $p_A = 2p_{B2}$ の時に最低圧力

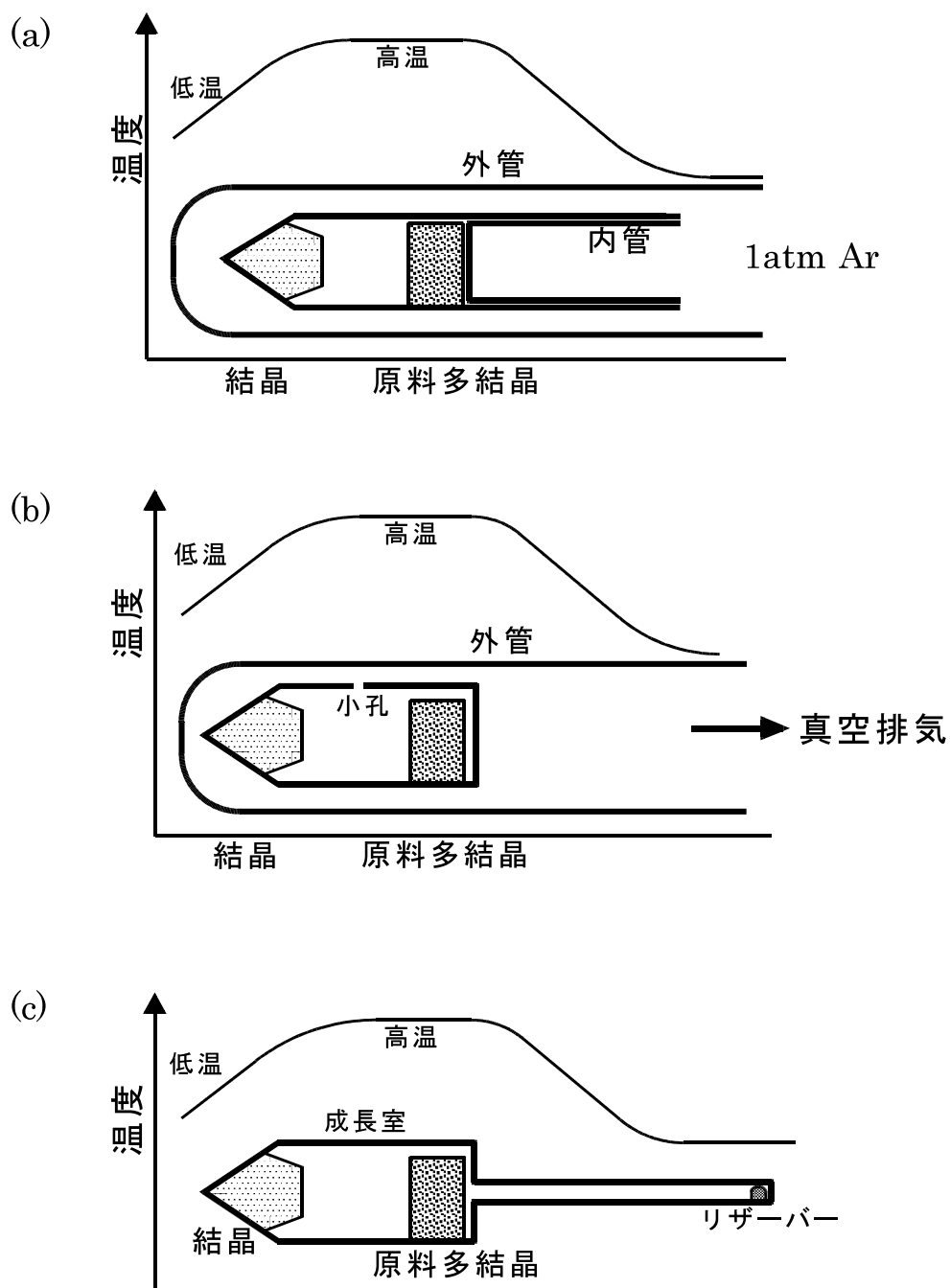


図 1-7 PVT 法でのアンブル内ガスの組成制御の各方式。(a) は Piper-Polich 法の配置を示す。この方法では、成長初期にはアンブルが外管に対して開放されているが、成長の経過に伴って隙間が詰まって、閉アンブルになる。(b) は擬開管アンブルの配置を示す。この方法では小孔が詰まることがないので、アンブルは常に外管に対して開放されている。(c) はリザーバーを使用する場合の配置を示す。リザーバーの先端に II 族元素もしくは VI 族元素を配置し、この温度を制御することによって、アンブル内ガスの組成を制御する。

$$p_{\min} = 3\sqrt[3]{\frac{K}{4}} \quad (1-4)$$

となるので、リザーバー圧力がこの圧力以上になるようにリザーバー温度を設定しないと、リザーバーとして機能しない。(1-4)式で表される最低圧力条件(p_{\min} -condition)で成長速度が最大になることが知られているが、最低圧力条件では、アンブル内の残留ガスの圧力や、原料多結晶の表面積や、蒸発熱の供給等の、その制御が難しい要素で成長速度が決まることから、成長速度がばらつきやすい。むしろ、リザーバー圧力を高くして、最低圧力条件からはずれた条件下での成長が、成長速度制御の観点からは好ましい。この場合、リザーバー圧力によって成長速度を制御することが出来る。例えばII族元素をリザーバーに充填した場合、成長速度はリザーバー圧力の3乗に反比例し、またVI族元素をリザーバーに充填した場合、成長速度はリザーバー圧力の1.5乗に反比例することが、理論上からも実験からも確かめられている。

アンブル内ガスの組成制御の方法として、原点に立ち返って原料多結晶の組成を厳密に制御する方法も試みられている。Wiedemeierらは、PVT法によるCdTe結晶の成長において、注意深く合成した組成ずれが小さな原料多結晶を使用して、結晶の高速成長(35mm/day)を実現した[32]。ただし、図1-6にあるようにII-VI族化合物半導体の中では、CdTeの蒸気圧が最も高いので、CdTe結晶成長は組成ずれの影響を受け難い。そのためCdTe結晶成長に有効であるこの方法が、他の結晶の成長にも同様に有効であるとの保証は無い。おそらく、他の結晶の成長では、組成ずれの影響がより大きくなるので、それだけ厳密な組成制御が求められると予想される。

以上の説明にあるように、アンブル内ガスの組成制御に様々な工夫が試され、大きな成果が得られているが、再現性の向上や結晶成長に関わる設備の簡素化やコスト削減を考えると、工夫の余地は残されている。

PVT法による結晶成長の特徴の1つとして、3元混晶結晶の成長が比較的容易であることが挙げられる。以下に3元混晶結晶の成長に関して簡単に解説する。PVT法では基本的に原料多結晶として3元混晶の原料多結晶を使用すれば、融液法のような偏析や組成的過冷却の問題が発生することなく3元混晶結晶の成長が可能である[33]。ただし、平衡条件(1-2)式の平衡定数が大きく異なる結晶を組み合わせた3元混晶結晶の成長は、あまり現実的ではない。これは、3元混晶結晶と平衡するガスの組成比に起因する。例えば、2種類のVI族元素(X、Y)を含む3元混晶

(AX-AY の混晶) を考えてみる。AX と AY の理想固溶体を仮定すると、 X_2 ガスと Y_2 ガスの分圧 p_{X_2} 、 p_{Y_2} は下式に支配される。

$$\frac{x_{AX}}{x_{AY}} = \frac{K_{AY}}{K_{AX}} \left(\frac{p_{X_2}}{p_{Y_2}} \right)^{1/2} \quad (1-5)$$

ここで x_{AX} と x_{AY} は、混晶中の AX と AY の組成比であり、 K_{AX} と K_{AY} はそれぞれ、AX 結晶と AY 結晶に対する (1-2) 式の平衡定数である。この式から分かるように、仮に $K_{AY} \gg K_{AX}$ であれば、 $p_{X_2} \ll p_{Y_2}$ となってしまう。そのため X_2 ガスの輸送が成長を制限してしまい、成長速度が低下してしまうわけである。図 1-6 から分かるように、ZnSe-ZnS、CdSe-CdS の組み合わせは比較的成長させ易いが、その他の組み合わせは成長させ難い。

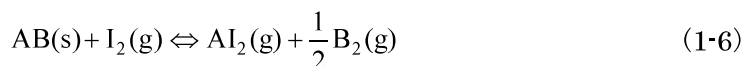
PVT 法による結晶成長の欠点は、ドーピングが難しいため、高い導電性を実現できないことである。逆に結晶中に混入する微量の不純物のため、高い比抵抗を持った結晶を成長することも出来ない。発光素子用の基板として使用するのであれば、電極形成のため高い導電性が求められるが、その実現は困難である。また、光や X 線の検出器に使用するのであれば、高い比抵抗が必要であるが、その実現も困難である。

1-3-2-2. CVT 法による結晶成長

次に CVT 法による II-VI 族化合物半導体結晶の成長を簡単に説明する。CVT 法も PVT 法と同様、以下の 3 ステップで結晶が成長する。

- (1) アンブル中の高温部に配置した原料多結晶からの原料ガスの生成。
- (2) 原料ガスの輸送。
- (3) アンブル中の低温部での、原料ガスの固化。

ただし(1)、(3)の固-気反応として、昇華ではなく輸送材との反応を考えなくてはならない。ここで輸送材としてはハロゲン(Cl、Br、I)やハロゲン化水素(HCl、HBr、HI)や塩化アンモニウム(NH₄Cl)等種々考えられるが[16,34]、ここでは、よく使用されるヨウ素を例にとって説明する。ヨウ素を輸送材として使用する場合、輸送材と原料多結晶や結晶との反応は次式で表される[20]。



ここで、A はII族元素(Cd、Zn)を表し、B はVI族元素(S、Se、Te)を表す。この反応には以下の平衡条件が課せられる。

$$\frac{p_{AI_2} p_{B_2}^{1/2}}{p_{I_2}} = K \quad (1-7)$$

PVT 法との大きな違いは、平衡条件が分数の形で与えられていることである。そのため、成長条件の選択において、 K が1に近くなければならぬとの制約が課せられる。 K が1よりずっと小さい場合、アンプル内のガスの大部分はヨウ素で占められ、 AI_2 ガスや B_2 ガスの分圧が小さくなってしまふ。そのため、原料多結晶側と成長界面側に大きな温度差を設け、原料多結晶側の K (S)と成長界面側の K (C)を比べ、 $K(S)/K(C)$ が1より十分に大きくなったとしても、原料多結晶側と成長界面側で AI_2 ガスや B_2 ガスの分圧がほとんど変わらなくなってしまう。そのような状況では、ステップ(2)の輸送が行われないので、結晶が成長しなくなる。また K が1よりずっと大きい時も、やはり分圧差が生じないので輸送が行われなくなってしまう。そのためCVT法による結晶成長では K が1に近くなる成長条件を選ばなければならない。輸送材としてヨウ素が選ばれる理由として、ClやBrでは反応性が強くなりすぎ、 K が1より大きくなりすぎる問題が挙げられる。もちろん成長温度を下げれば K を小さく出来るが、成長温度を低くしすぎると、単結晶成長しなくなってしまう。この様にCVT法による結晶成長では、適当な成長温度において、出来るだけ大きな輸送速度が確保できる輸送材を選択しなくてはならない。II-VI族化合物半導体の結晶成長ではヨウ素を使用する例が多いが、輸送材の選択に関して十分な検討がなされてきたとは言い難く、材料によってはヨウ素より優れた輸送材の選択が存在する可能性は十分に残されている。

図1-8に各種II-VI族化合物半導体に対する(1-7)式の K [21]と、論文に報告されている成長温度[35-50]を示す。全体的に K が1に近い条件で成長されているが、やや1から離れた条件で

成長されている結晶もある。

PVT 法では原料ガスの組成ずれによって成長速度がばらつくので、原料ガスの組成の制御が重要だと説明したが、CVT 法の場合、原料ガスの組成ずれによる成長速度のばらつきは発生しにくい。なぜなら、CVT 法では輸送材との反応を利用することから原料ガスの分圧が高くなるので、原料多結晶から組成ずれしたガスが多少放出されても、原料ガスの組成があまり変わらないからである。そのため CVT 法では、単純な閉アンプルを用いて成長が実施される。CVT 法では、あまり大きな結晶を成長させることは無く、直径 10mm 程度の小さな結晶が成長されているにすぎない。これ以上大きな結晶を成長させようとする、アンプル中のガス対流が強くなりすぎるため、単結晶が得られないと言われている[16,34,41,49-52]。

CVT 法でも、PVT 法と同様、3 元混晶の原料多結晶を使用すれば、3 元混晶結晶の成長が容易に実施できる。CVT 法では、閉アンプルでの成長が可能であることから、成長させた結晶の組成は、原料多結晶の組成と良く一致し、PVT 法による成長よりも均一な組成分布を持った 3

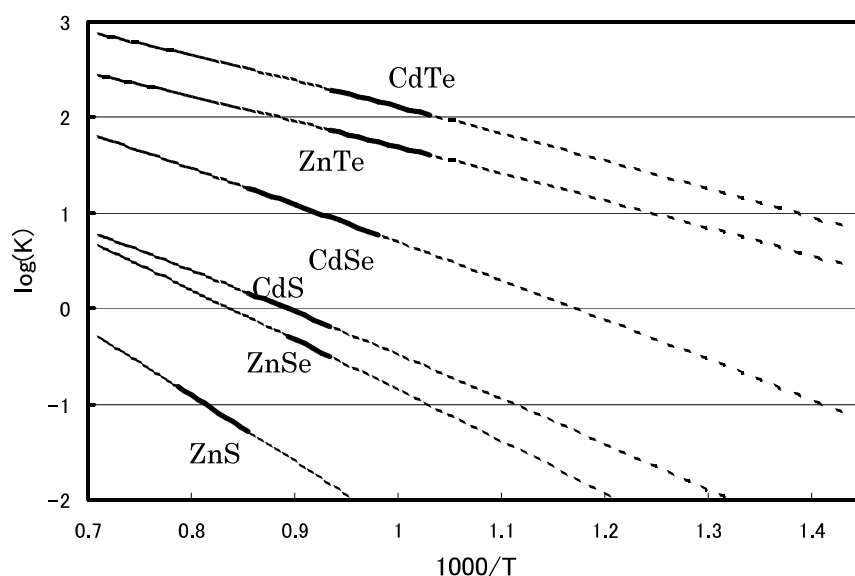


図 1-8 II-VI族化合物半導体に対する(1-7)式の平衡定数 K の温度依存性 [21]。ここで実線は文献で結晶成長に使用されている温度帯[35-50]を示す。

1 章 序論

元混晶結晶の成長が可能である。例えば Fujita や Catano は、均一な組成分布を持った ZnSSe 結晶の成長を報告している [38,40]。

CVT 法では輸送材が結晶中に混入してしまうので、高純度の結晶を成長することは出来ない。ただし、輸送材としてハロゲンを使用した時のハロゲンの混入は、n 型不純物のドーピングになる [16,34,35]。また、輸送材としてハロゲンを使用する場合、Ⅲ族元素をハロゲン化ガスとして輸送できるので、Ga や In や Al のドーピングも可能である [34]。従って、CVT 法では n 型の導電性を持つⅡ-Ⅵ族化合物半導体結晶を得ることが出来る。ただし、Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体では、n 型不純物はアクセプターとして振る舞うⅡ族元素の空孔によって補償されるので（自己補償） [53-56]、CVT 法によって成長させた結晶は、そのままでは高抵抗である。Ⅱ族元素空孔のアクセプター準位は深いので、PVT 法で成長させた結晶よりも高抵抗になる。導電性を得るためには、Ⅱ族元素雰囲気中で熱処理することが必要である [35,43]。

1-4. 本論文の構成

化合物半導体の結晶成長には種々の成長方法が実施されているが、共通した課題として輸送現象が挙げられる。PVT 法や CVT 法のような気相法では輸送現象が重要な役割を果たしていることは当然のことであるが、融液法においても 3 元混晶結晶の成長を考えると溶質の輸送が重要な役割を果たす。ただし輸送現象と言っても、結晶成長方法ごとに果たす役割は異なり、また課題も異なる。本論文では、結晶成長において輸送現象が関与する以下の 3 つの課題に関して研究を進めた結果をまとめる。

- (1) PVT 法による ZnSe 結晶成長における成長速度の再現性向上
- (2) CVT 法による ZnSe 結晶成長における対流物質輸送の抑制による成長の安定性向上
- (3) ブリッジマン法による InGaAs 結晶成長における偏析の抑制

2 章で(1)を、3 章で(2)を、5 章で(3)を取り扱う。ただし 2 章の後半では、輸送現象から離れるが、やはり結晶成長における重要な課題である結晶性向上に関する研究結果を示す。また 4 章でも、CVT 法による ZnSe 結晶成長において結晶性向上を試みた結果を示す。以下に各章で取り扱った課題と成果の概略を示す。

2 章では、PVT 法による ZnSe 結晶成長において、単純な閉アンブルを使用した成長での成長速度のばらつきの原因が、アンブル内ガスの組成ずれであることを、成長速度の温度依存性を測定することによって明らかにした。次に、組成ずれを解消し再現性に優れた成長を実現するため

に、Ar ガスを封止した擬開管アンプルの使用を提案し、成長実験によってその効果を実証した。この擬開管アンプルの構成に、Markov 法の手法[57]を取り入れて、低転位密度の ZnSe 結晶成長を実現した。

3 章では、CVT 法による ZnSe 結晶成長において、以下の 2 つの方法でのガス対流抑制を提案した。一つは、自動移動式の対流抑止盤を結晶成長用アンプル内に配置する方法であり、もう一つは、水平に配置したアンプルをその中心軸を中心に一定の回転数で回転させる方法である。どちらの方法でも、従来困難だと言われていた大口径（直径 1 インチ）結晶の安定成長が可能になることを実証した。

4 章では、3 章に引き続いて CVT 法による ZnSe 結晶成長を取り扱う。ここでは、低転位密度化を試み、その結果無転位部分を持つ ZnSe 結晶が得られたことを紹介する。

5 章では、InAs と GaAs の混晶である InGaAs 結晶をブリッジマン法で成長させた時に発生する偏析現象に関しての研究成果を紹介する。融液対流を極端に抑制して、対流による溶質輸送をなくせば、偏析が発生しなくなることが理論的に予測されていたので、スペースシャトルを使用した微小重力環境下で結晶成長を行った。その結果、微小重力環境下で結晶成長を行うことによって、偏析が緩和されることを実証した。

参考文献

1. S. Porowski and I. Grzegory, *J. Crystal Growth* **178** (1997) 174.
2. K. Motoki, T. Okahisa, N. Matsumoto, M. Matsushima, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, T. Hirano, M. Nakayama, S. Nakahata, M. Ueno, D. Hara, Y. Kumagai, A. Koukitu and H. Seki, *Jan. J. Appl. Phys.* **40** (2001) L140.
3. 鈴木隆、赤井慎一、物性 **12** (1971) 144.
4. 赤井慎一、藤田慶一郎、半導体結晶材料総合ハンドブック (フジ・テクノシステム 1986) pp98-111.
5. S. Akai, K. Fujita, M. Sasaki and K. Tada, *Gallium Arsenide and Related Compound* 1981. (*Inst. Phys. Conf. Ser.*, **No.63** (1982) 13).
6. F. Dupret and N. Van Den Bogaert, in *Handbook of Crystal Growth*, **vol. 2**, Ed. D.T.J. Hurle (North-Holland, Amsterdam, 1994), pp875-1010.
7. 福田承生、半導体結晶材料総合ハンドブック (フジ・テクノシステム、1986) pp112-128.
8. 中井龍資、小谷敏弘、川崎亮久、武部俊彦、嶋津充、竹中拡、岸正雄、水内勝美、村井重夫、多田紘二、山口剛司、住友電気、第 **122** 号 (1983) 143.
9. J. VOLKL, in *Handbook of Crystal Growth*, **vol. 2**, Ed. D.T.J. Hurle (North-Holland, Amsterdam, 1994), pp821-874.
10. K. Tomizawa, K. Sassa, Y. Shimanuki and J. Nishizawa, *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) 2394.
11. 川瀬智宏、龍見雅美、藤田慶一郎、日本結晶成長学会誌、**vol.22** (1995) 17.
12. T. Kawase, S. Fujiwara, K. Hashio, M. Tatsumi, T. Shirakawa, *Proc. of 19th Int. Symposium on GaAs and Related Compounds, Karuizawa, Japan*, *Inst. Phys. Ser.* **129** (1992) 13.
13. 川瀬智博、中井龍資、日本結晶成長学会誌、**vol.28** (2001) 322.
14. J. P. Grandet, J. J. Favier and D. Camel, in *Handbook of Crystal Growth*, **vol. 2**, Ed. D.T.J. Hurle (North-Holland, Amsterdam, 1994), pp659-708.
15. 朝日聰明、小山彰夫、谷口平光、小田修、日本結晶成長学会誌、**vol.22** (1995) 3.
16. H. Hartmann, R. Mach and B. Selle, in: *Curent Topics in Materials Science*, **vol. 9**, Ed. E. Kaldis (North-Holland, Amsterdam, 1982) pp252-290.

17. 藤田茂夫、半導体結晶材料総合ハンドブック (フジ・テクノシステム、1986) pp166-173.
18. 一色実、日本結晶成長学会誌、**vol.22** (1995) 25.
19. C. W. Manke and L. F. Donaghey, *J. Electrochem. Soc.*, **124** (1977) 561.
20. H. Hartmann, R. Mach and B. Selle, in: *Curent Topics in Materials Science*, **vol. 9**, Ed. E. Kaldis (North-Holland, Amsterdam, 1982) pp9-17.
21. H. Hartmann, R. Mach and B. Selle, in: *Curent Topics in Materials Science*, **vol. 9**, Ed. E. Kaldis (North-Holland, Amsterdam, 1982) pp373.
22. O. Kubaschewski and C. B. Alcock, in: *Matallurgical Thermochemistry*, 5th Ed., (Pregamon Press, 1979).
23. W. W. Piper and S. J. Polich, *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 1278.
24. M. M. Factor, R. Heckingbottom and J. Garrett, *J. Crystal Growth* **9** (1971) 3.
25. R. Lauck, G. Muller-Voigt and G. Wendle, *J. Crystal Growth* **74** (1986) 520.
26. F. Rosenberger and G. H. Westphal, *J. Crystal Growth* **43** (1978) 148.
27. H. Hartman and D. Siche, *J. Crystal Growth* **138** (1994) 260.
28. T. Kiyosawa, K. Igaki and N. Ohashi, *Trans. Japan Inst. Metals* **13** (1972) 248.
29. M. Toyama, *Japan. J. Appl. Phys.* **5** (1966) 1204.
30. K. Igaki and K. Mochizuki, *J. Crystal Growth* **24/25** (1974) 162.
31. J. R. Cutter and J. Woods, *J. Crystal Growth* **47** (1979) 405.
32. H. Wiedemeier, G. Wu, *J. Electron. Mater.* **22** (1993) 1121.
33. K. Mochizuki and K. Igaki, *J. Crystal Growth* **45** (1978) 218.
34. C. Paorici, in: *Crystal Growth in Science and Technology*, Ed. H. Arend and J. Hulliger (Plenum Press, New York, 1989) pp347-358.
35. Sidney G. Parker, *J. Crystal Growth* **9** (1971) 177.
36. H. Hartmann, *J. Crystal Growth* **42** (1977) 144.
37. F. Jona, *J. Phys. Chem. Solids* **23** (1962) 1719.
38. S. Fujita, H. Mimoto, H. Takebe and T. Noguchi, *J. Crystal Growth* **47** (1979) 326.
39. P. N. Dangle and B. J. Wuensch, *J. Crystal Growth* **19** (1973) 1.
40. A. Catano and Z. Kun, *J. Crystal Growth* **33** (1976) 324.
41. F. Jona and G. Mandel, *J. Phys. Chem. Solids* **25** (1964) 187.

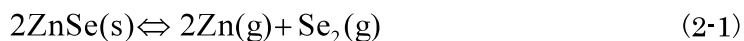
42. K. Kaldis, J. Phys. Chem. Solids **26** (1965) 1701.
43. R. Poindessaut, J. Electron. Mat. **8** (1979) 619.
44. K. Recker and R. Schoepe, J. Crystal Growth **9** (1971) 189.
45. E. Kaldis, J. Crystal Growth **5** (1969) 376.
46. R. Nitsche, J. Phys. Chem. Solids **21** (1961) 199.
47. R. Nitsche, Ber. Buns. Phys. Chem. **66** (1962) 709.
48. C. Paorici, J. Crystal Growth **46** (1979) 523.
49. C. Paorici and C. Pelosi, J. Crystal Growth **35** (1976) 65.
50. C. Paorici, C. Pelosi, G. Attolini and G. Zucalli, J. Crystal Growth **28** (1975) 358.
51. K. B ttcher and H. Hartmann, J. Crystal Growth **146** (1995) 53.
52. K. B ttcher, H. Hartmann and R. R stel, J. Crystal Growth **159** (1996) 161.
53. H. Hartmann, R. Mach and B. Selle, in: Curent Topics in Materials Science, **vol. 9**, Ed. E. Kaldis (North-Holland, Amsterdam, 1982) pp328-349.
54. G. Jones and J. Woods, J. Phys. D: Appl. Phys. **9** (1976) 799.
55. A. K. Ray and F. A. Kroger, J. Electrochem. Soc. **125** (1978) 1348.
56. 小林正和、小長井誠、半導体結晶材料総合ハンドブック (フジ・テクノシステム 1986) pp45-57.

2 章 PVT法によるZnSe結晶成長

PVT法(Physical Vapor Transport)によるZnSe結晶成長における、アンブル内ガス組成と原料ガス輸送の関係を調べた。その結果、アンブル内ガスの組成ずれが原料ガス輸送に大きな影響を及ぼし、結晶成長の再現性を損なっていることが判った。再現性を向上させるために、組成ずれを抑制する方法を考案し、実際の結晶成長実験によって、その効果を実証した。またMarkov法を取り入れることによって、優れた結晶性を持つ大型ZnSe結晶の成長を実現した。

2-1. 序

PVT法 (Physical Vapor Transport) による ZnSe 結晶成長は、1章で概説したように以下の反応を利用した結晶成長方法である。



原料多結晶を配置した高温部では反応が左から右へ進み、低温部で右から左へ反応が進むことによって、結晶が成長する。ここで成長用アンブルとして閉管アンブルを使用すると、成長ごとに成長速度が大きく変動することが知られている。例えば同じ成長条件での成長を試みても 10 倍程度成長速度が変動したとの報告もある [1,2]。この成長速度の変動は、アンブル内のガス (Zn ガスおよび Se_2 ガス) 組成がストイキオメトリー ($p_{\text{Zn}}:p_{\text{Se}_2}=2:1$) からずれることに由来すると説明されている [3,4] (上記の反応では、Zn ガスと Se_2 ガスの組成比に対する拘束条件が存在しないので、何らかの原因でアンブル中に過剰な Zn もしくは Se が混入すれば、ガス組成がストイキオメトリーからずれてしまう)。ただしアンブル内のガス組成が直接測定されたわけではなく、組成ずれの存在が直接確認されてはいない。本章の前半では (2-2 章)、成長温度と成長速度の関係を測定することによって、アンブル内のガス組成がストイキオメトリーからずれていることを実証する [5]。

アンブル内のガス組成を制御することを目的として、Zn や Se のリザーバーを設けたり [6-8]、擬開管アンブルの使用 [4,7,9] が試みられている。リザーバー法では、リザーバー温度に対する成長速度の変化が詳細に研究され、成長速度の制御が可能になることが示されている。擬開管アンブルを使用した結晶成長では、一カ所に小さな穴 (小孔) をあけた成長室を、真空排気した外管の中に配置して結晶成長を行う。この構造では成長室内の過剰なガスが小孔から排出され、成長室内のガス組成が自動的にストイキオメトリーに制御される。しかしながら Hartmann らが指摘するように、この方法ではガスの排出量のコントロールが難しいので、必ずしも再現性に優れた結晶成長方法ではない [7]。この章の後半では (2-3 章)、擬開管アンブル内に Ar ガスを封止することによって過剰ガスの排出を制御し、成長の再現性向上を試みた結果を記述する [10]。

結晶中の転位を増殖させるためには、臨界剪断応力 (Critical Resolved Sheer Stress; CRSS) を越える剪断応力が結晶に加わる必要があるとされる。転位密度が低く完全性の高い結晶を成長

させるためには、結晶成長中に CRSS より大きな応力が発生しないようにしなければならない。しかしながら、Si, GaAs, InP の様なIV族半導体やIII-V族化合物半導体の CRSS と比べると、ZnSe の CRSS は小さい[4 章]。そのため ZnSe 結晶成長では、成長中もしくは成長後の冷却中に結晶に加わる熱応力によって転位が増殖しやすい。従って低転位密度の ZnSe 結晶を得るためには、大きな熱応力が発生しないような結晶成長方法が必要とされる。Markov らは PVT 法のような気相からの結晶成長において、熱応力の発生を抑制する巧妙な方法を提案している[11]。2-4 章では、Ar を封止した擬開管アンプルに Markov 法を導入することによって、低転位密度の ZnSe 結晶成長を試みた結果を記述する[12]。

2-2. PVT 法による ZnSe 結晶成長におけるアンブル内のガス組成

閉管アンブルを使用した PVT 法による ZnSe 結晶成長において、成長温度と成長速度（輸送速度）の関係を測定することによって、PVT 法における物質輸送のメカニズムを調べた。輸送速度の測定に、その場測定を用いることによって、同一のアンブルを使用して成長温度を変化させたときの輸送速度の変化を測定した。その結果、閉管アンブル内でガス組成がストイキオメトリーからずれ、Zn 過剰になっていることが判明した。このストイキオメトリーからのずれは、ZnSe 多結晶原料の組成ずれに起因するが、その大きさの制御は難しい。結晶成長における輸送速度は、ストイキオメトリーからのずれの影響を強く受けるので、単純な閉管アンブルを用いた PVT 法では、再現性に優れた ZnSe 結晶成長の実現は困難である。

2-2-1. PVT 法での物質輸送

PVT 法では、高温の原料多結晶側で昇華した Zn ガスと Se₂ ガスが低温側に輸送され、この輸送速度が結晶の成長速度を決める。まず、このガスの輸送に関して考察を行う。この課題に対して、既に優れた報告がなされているが [3,4]、ここでは後の議論に便利な近似式を導出する。

PVT 法による ZnSe 結晶成長では、ZnSe は高温で昇華し、平衡定数 K の下で $2\text{Zn}(\text{g})$ と $\text{Se}_2(\text{g})$ に分解する。Zn ガスと Se₂ ガスはステファン流と拡散によって高温側から低温側に輸送され、低温部で固化し結晶が成長する。ステファン流に関しては Appendix 2-A で詳しく説明するが、全体として正味の物質輸送を可能にする流れであり、正味の物質輸送が存在するときは必ず存在する（拡散のみでは、双方向への物質輸送が存在するので、全体としての物質輸送は打ち消されてしまう）。しかしながら一方のガスの組成比が、他方のガスの組成比より圧倒的に小さいときには、組成比が小さい方のガスの輸送に関しては、組成比が大きいガス中の拡散でのみ輸送されると見なし、ステファン流による輸送の寄与を無視することが出来る [13,14]。アンブル中の気相が Zn ガスと Se₂ ガスで構成されているとすると、組成ずれは Zn 過剰もしくは Se 過剰に分類される。Zn 過剰の場合、輸送速度 $I(\text{g/s})$ は下式のように Se₂ ガスの Zn ガス中での拡散によって記述される。

$$I = \frac{w_1 S_1 D [p_{\text{Se}_2}(\text{S}) - p_{\text{Se}_2}(\text{C})]}{RTL_1} \quad (2-2)$$

2-2. PVT法によるZnSe結晶成長におけるアンブル内のガス組成

ここで w_1 は 1mol の Se_2 ガスから合成される ZnSe の重量(g/mol)、 S_1 はアンブルの断面積 (cm^2)、 L_1 はアンブルの長さ (cm)、 D は拡散係数 (cm^2/s)、 p_{Se_2} は Se_2 ガスの分圧 (atm) である。添え字 S と C は、それぞれ原料側と固化場所を表す。拡散係数 D は、下式のような温度依存性と圧力依存性を持つ (Appendix 2-B)。

$$D = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.5} / \left(\frac{p_T}{p_0} \right) \quad (2-3)$$

ここで T は温度 (K)、 p_T はアンブル内の全圧 (atm) であり、 $T_0=273\text{K}$ 、 $p_0=1\text{atm}$ である。十分に Zn 過剰であるとする、

$$p_T = p_{\text{Zn}} = n_{\text{Zn}} RT \quad (2-4)$$

と近似できる。ここで n_{Zn} は Zn ガスのモル密度 (mol/cm^3) を表す。下式で表される平衡条件

$$\left(\frac{p_{\text{Zn}}}{p_0} \right)^2 \left(\frac{p_{\text{Se}_2}}{p_0} \right) = K \quad (2-5)$$

を導入し、以下の条件を仮定する。

$$K(\text{S}) \gg K(\text{C}) \quad (2-6)$$

原料側と固化場所の温度差が十分に大きければ、この仮定は成立する。文献によると、 $\log K = -37067/T + 19.4$ であることから [15]、例えば原料温度が 1070°C 、固化場所の温度が 1000°C の時、 $K(\text{S}) = 6.3 \times 10^9$ 、 $K(\text{C}) = 1.9 \times 10^{10}$ となり、(2-6) 式の条件は成立する。(2-3)・(2-6) 式を (2-2) 式に代入することによって、以下の関係式が得られる。

$$IT^{2.5} = C_1 K(S), \quad (2-7)$$

$$C_1 = \frac{w_1 S_1 D_0 P_0}{R^4 L_1 T_0^{1.5} n_{Zn}^3}$$

同様に Se 過剰のとき、以下の関係式が得られる。

$$IT = C_2 K(S)^{0.5} \quad (2-8)$$

$$C_2 = \frac{w_2 S_1 D_0 P_0}{R^{2.5} L_1 T_0^{1.5} n_{Se_2}^{1.5}}$$

ここで w_2 は 1mol の Zn ガス から 合成 される ZnSe の 重量 (g/mol) 、 n_{Se_2} は Se_2 ガス の モル 密度 (mol/cm^3) を 表す。

輸送速度 I と 平衡定数 K と の 関係 が、(2-7) 式 と (2-8) 式 の どちら と 一致 する か を 調べる こと に よって、アンプル 中 に 過剰 な Zn ガス が 存在 する の か、過剰 な Se_2 ガス が 存在 する の か を 判別 する こと が 出来る。すなわち K の 指数 が 1 で あれば Zn 過剰 であり、指数 が 0.5 で あれば Se 過剰 であると 判定 される。組成比 の ストイキオメトリ から の ずれ が 小さ ければ、(2-7) 式 と (2-8) 式 の どちら に も 一致 しない は ず である。ここで 実験 から K の 指数 を 調べる ため に は、様々 な K に 対して I を 測定 して やれば よい。 K を 変える ため に は 温度 を 変え れば よい ので、様々 な 成長 温度 (原料 温度) に 対する 輸送 速度 を 測定 すれば 良い。

2-2-2. 閉管アンプルを使用した PVT 法での輸送実験

PVT 法 による 輸送 実験 を 実施 する ため に、図 2-1 に 示す 閉管 アンプル を 以下 の 手順 で 準備 した。光学 部品 用 に CVD 法 で 合成 した 純度 6N の ZnSe 多結晶 から、 $5 \times 5 \times 10 mm^3$ の ブロック を 切り 出す (ZnSe 多結晶 は、 CO_2 レーザ ー 用 の レンズ の 素材 と して 使用 され ている)。この ブロック を 沸騰 30w% NaOH 溶液 で エッチング し、エッチング 後 純水 中 で 超音波 洗浄 を 施した。この ZnSe 多結晶 を、石英 ガラス 製 の 片封じ 管 中 (内径 12mm、長さ 250mm) に 配置 し、管内 を 3×10^{-7} Torr に 排気 し ながら $150^\circ C$ で 2 時間 ベーキング した。その後、封入 蓋 の 部分 で 封着 して、アンプル 内 長さ L_1 が

2-2. PVT法によるZnSe結晶成長におけるアンブル内のガス組成

100mmの閉管アンブルを作製した。種結晶を使用していないので、単結晶の成長は期待できない。

PVT法での結晶成長において成長速度（輸送速度）を見積もる方法として、アンブルから取り出した結晶の重量を成長時間で割る方法が一般的である。従って温度が異なる成長条件での輸送速度を調べるには、それぞれ別個のアンブルで結晶成長を行う必要がある。しかしながら、先に述べたように、PVT法によるZnSe結晶成長では、同じ温度条件で成長させても成長ごとに輸送速度が大きく異なってしまふ。すなわちアンブル間の違いが輸送速度に大きな影響を及ぼしてしまふわけである。従って別個のアンブルを使用して、輸送速度の成長温度依存性を調べても、その依存性はアンブルの違いの影響に隠されてしまふ。輸送速度の成長温度依存性を正確に調べるには、同一のアンブルを用いて、様々な成長温度での輸送速度を測定する必要がある。そこで、今回PVT結晶成長に対する”その場輸送速度測定法”を開発した。この方法では、図2-2にあるように、アンブルを炉内に配置した支点1と炉外に配置した支点2で水平に支持する。支点2にかかる重量 W_2 の変化から、アンブル内の両端間すなわち L_1 の距離だけ輸送されたZnSeの重量 W_1 の変化を見積もることが可能である。輸送速度 I は下式を用いて算出される。

$$I = \frac{dW_1}{dt} = \frac{L_F}{L_1} \frac{dW_2}{dt} \quad (2-9)$$

ここで L_1 はアンブル内で ZnSe が輸送される距離、すなわちアンブル内の長さ（100mm）であり、 L_F は支点間の距離（240mm）である。



図 2-1 閉管アンブルの構造。ZnSe 多結晶原料が石英ガラス製の封管の中に充填されているだけの構造。輸送実験では、アンブル内の両端間の L_1 の距離だけ輸送される。

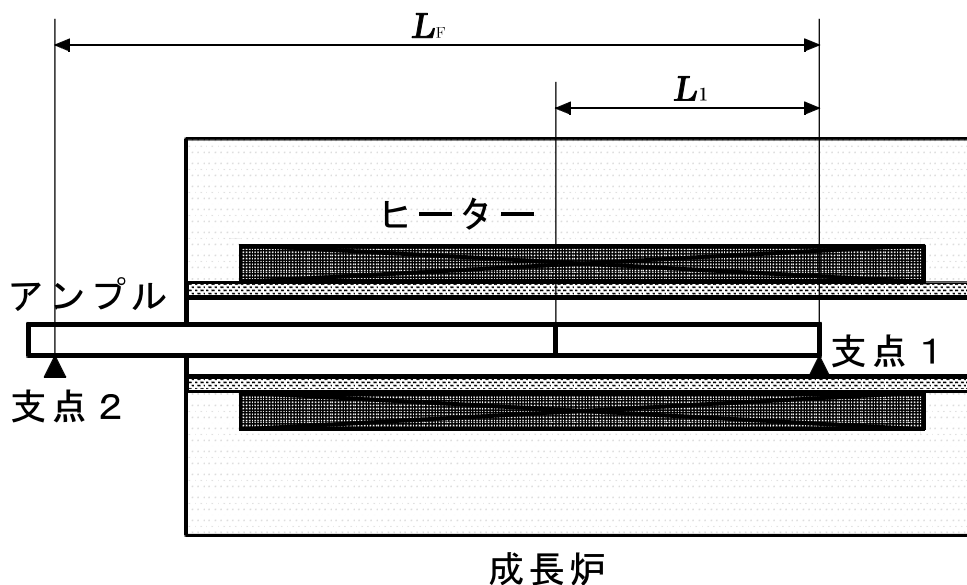


図 2-2 その場輸送速度測定を行うためのアンブル配置。アンブルは支点 1, 2 で支えられており、支点 2 の重量 W_2 の変化を測定することによって、原料の輸送量 W_1 を算出することが出来る。

以下に示す手順で輸送実験を実施した (図 2-3)。まずステップ 1 では、全ての原料多結晶をアンブルの右端に輸送させるため、アンブル右端の温度がアンブル内の最低温度になるようにした。この時アンブル右端の温度が $960 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ になるように、アンブル位置を調整した。次にステップ 2 でアンブル位置を動かして温度分布を逆転させ、ZnSe 多結晶をアンブル右側から左側に輸送させる。このとき輸送速度を測定する。ステップ 2 における原料温度を変えて、ステップ 1 とステップ 2 を繰り返せば、輸送速度の原料温度依存性を調べることが出来る。

アンブルの違いによる輸送速度のばらつきを調べるため、同一の方法で 2 本のアンブルを作製した。アンブル 1 に対しては 3 つの温度条件で、アンブル 2 に対しては 2 つの温度条件での輸送実験を行った。各輸送実験の温度条件を表 2-1 にまとめる。

2-2. PVT法によるZnSe結晶成長におけるアンプル内のガス組成

表 2-1 輸送実験での温度条件

アンプル	1			2	
実験 No.	1-A	1-B	1-C	2-A	2-B
原料温度 (°C)	1077	1056	1033	1072	1051
固化温度 (°C)	1002	987	964	970	948

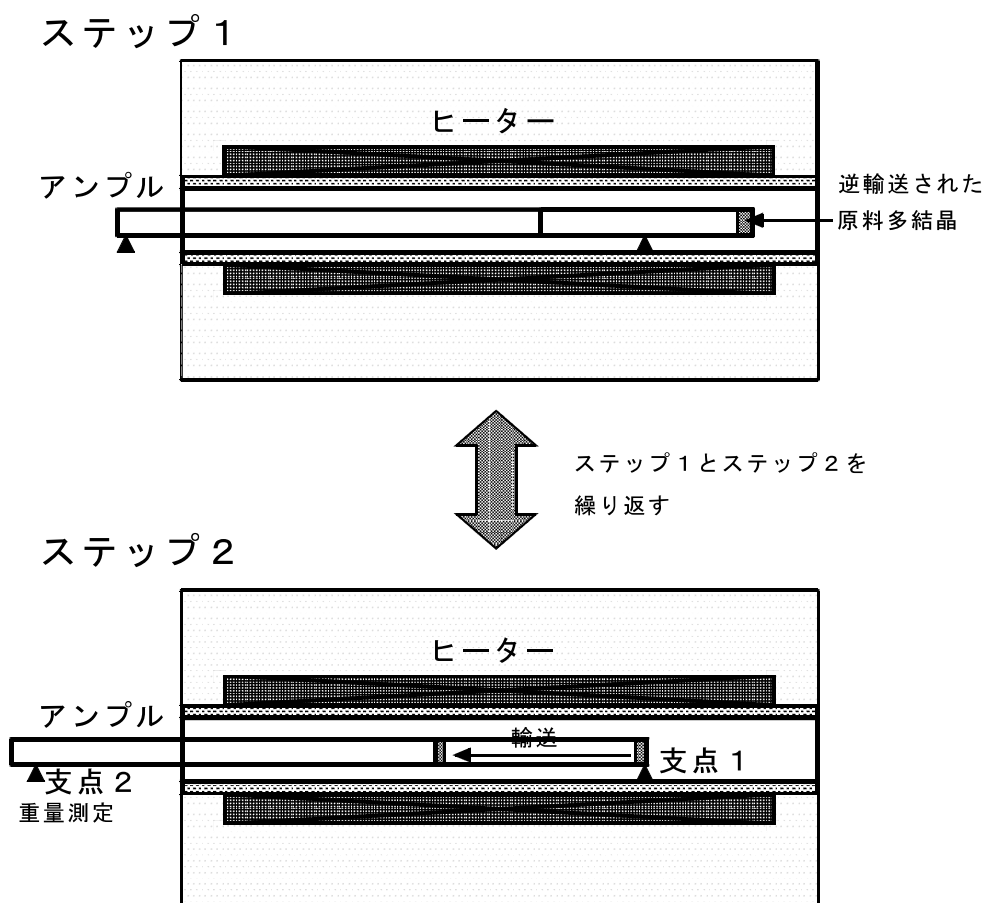


図2-3 輸送速度の原料温度依存性を測定するための実験手順。ステップ1とステップ2を繰り返すことによって、同一アンプルを用いて、複数の原料温度での輸送速度を測定することが出来る。

2-2-3. 輸送実験の結果とアンブル内組成ずれに対する考察

全ての輸送実験において、輸送された ZnSe 重量 W_1 が問題なく測定され、その増加から輸送速度を算出した。一例として、輸送実験 1-C (アンブル 1 使用、原料温度 1033 °C) での測定結果を、図 2-4 に示す。ここで黒丸は輸送された ZnSe 重量 W_1 を示し、実線は黒丸で示される実験結果を最小 2 乗フィティングして得られた直線であり、この傾きから輸送速度を算出した。各輸送実験での輸送速度を表 2-2 にまとめる。明らかに原料温度の増加に伴って輸送速度が増加している。またアンブル 2 を使用した方が、アンブル 1 を使用したときと比べ輸送速度が大きいようである。

(2-7)式および(2-8)式に従って K の指数を調べるため、表 2-2 の実験データを両対数グラフにプロットした(図 2-5)。ここで黒丸は輸送実験 1-A、1-B、1-C (アンブル 1 使用)、白丸は輸送実験 2-A、2-B (アンブル 2 使用) の結果を表し、実線は最小 2 乗フィッティングで得られた直

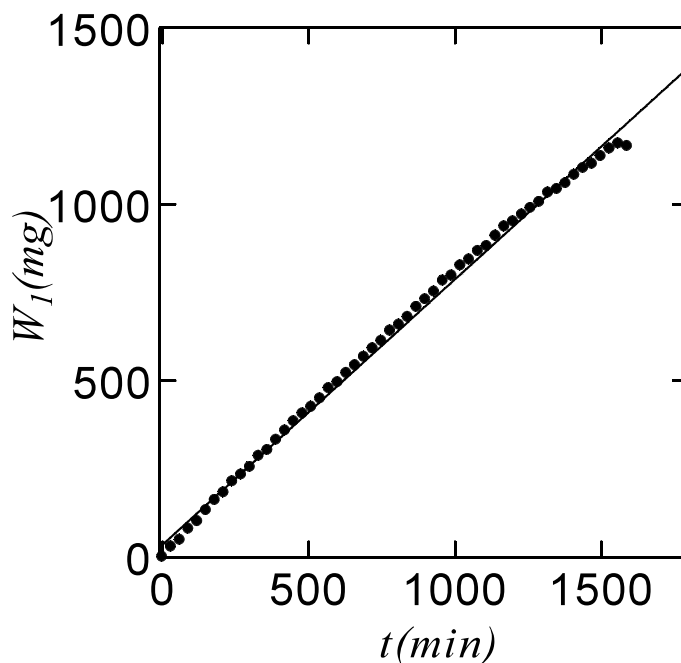


図2-4 輸送実験 (1-C)における時間 t の経過に伴う輸送された重量 W_1 の変化。実線は最小 2 乗フィティングして得られた直線であり、この傾きから輸送速度が算出される。

2-2. PVT法によるZnSe結晶成長におけるアンブル内のガス組成

表 2-2 各輸送実験での輸送速度

アンブル	1			2	
実験 No.	1-A	1-B	1-C	2-A	2-B
原料温度 (°C)	1077	1056	1033	1072	1051
固化温度 (°C)	1002	987	964	970	948
輸送速度 (mg/ min)	5.1	2.2	0.78	8.5	3.1

線で、この傾きが K の指数を表す。上図は(2-7)式に従ってプロットし、下図は(2-8)式に従ってプロットした結果であるが、どちらのアンブルを使用しても、上図では K の指数がおおよそ 1 である。それに対して下図では、 K の指数がやはり 1 程度と、0.5 とは異なった値になっている。従って、どちらのアンブルでも(2-7)式に一致していると判断され、アンブル内のガス組成が Zn 過剰になっていたと考えられる。

アンブル中ガスの Zn の絶対量を、図 2-5 の結果から(2-7)式を使用して見積もると、アンブル 1 に対して $2.3 \times 10^8 \text{ mol/cm}^3$ (全量で $1.7 \times 10^5 \text{ g}$)、アンブル 2 に対して $1.8 \times 10^8 \text{ mol/cm}^3$ (全量で $1.4 \times 10^5 \text{ g}$) となった。ここで D_0 として $0.051 \text{ cm}^2/\text{s}$ を使用した(Appendix 2-B)。Zn の量は非常に微量であり、アンブル 1 とアンブル 2 では、Zn 量がわずかに異なっている。アンブル 2 での輸送速度がアンブル 1 での輸送速度の 2 倍程度であるが(図 2-5)、Zn 量のわずかな違いが輸送速度の違いを引き起こしたわけである。ここで、(2-7)式から解るように、Zn 過剰の場合、輸送速度は Zn 量の 3 乗に反比例するので、Zn 量のわずかな違いが輸送速度を大きく変動させてしまうことを指摘しておく。十分に Zn 過剰の場合、Zn 量は過剰 Zn 量とほぼ等しくなるので、過剰 Zn 量のわずかな違いが輸送速度を大きく変動させてしまうと考えても良い。

過剰 Zn の起源として、アンブル中に充填した ZnSe 多結晶のマトリックス、表面、多結晶粒界からの Zn 放出が考えられる。マトリックスからの Zn 放出の機構として、温度上昇に伴う平衡 Zn 空孔密度の増加が挙げられる (アンドープ ZnSe 中には通常 Zn 空孔が過剰に存在する。Se 空孔過剰になるためには Zn 雰囲気中での熱処理が必要である。また Zn や Se の格子間原子は通常存在しない)。文献[16]によると、1000 °C 近辺での平衡 Zn 空孔濃度は $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度

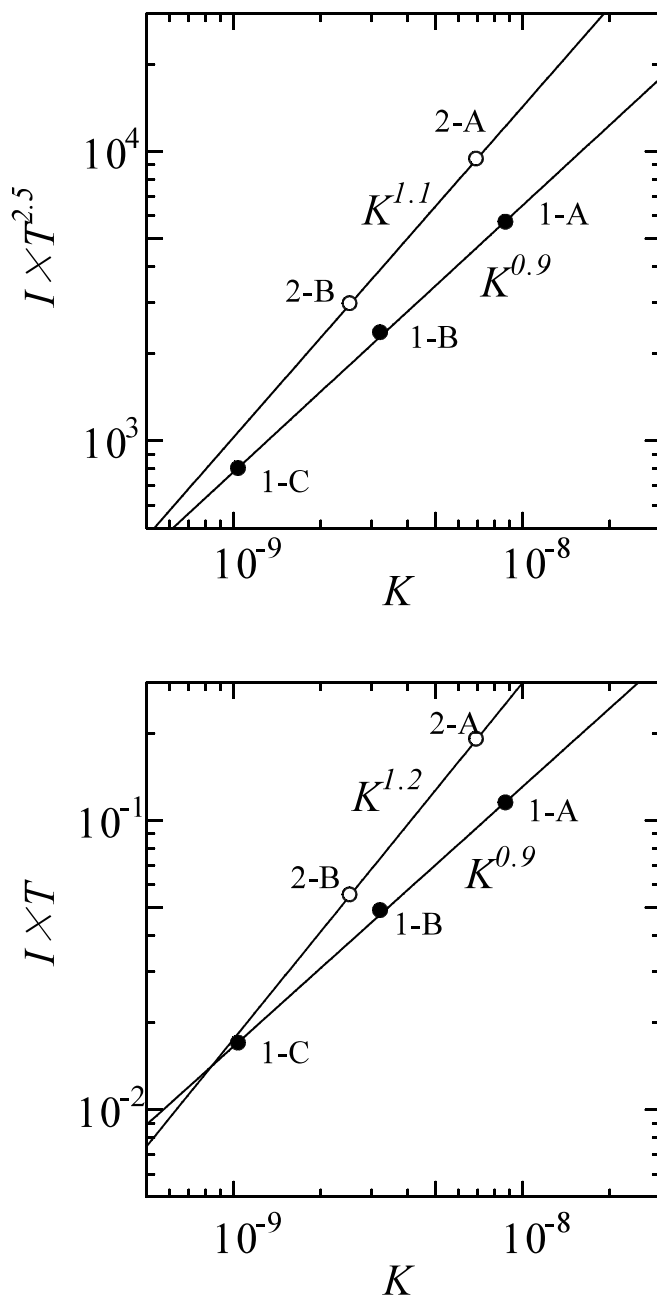


図2-5 輸送実験1(●)と輸送実験2 (○) での輸送速度の平衡定数 K 依存性。上図は(2-7)式に従ってプロットし、下図は(2-8)式に従ってプロットした結果である。各図中の勾配が K の指数を表すが、上図では K の指数が(2-7)式通り1になっている。それに対して下図では、 K の指数が(2-8)式の0.5になっていない。輸送速度の測定誤差は印の大きさ内に収まっている。

ここで $\log(K) = -\frac{37067}{T} + 19.4$ 。

2-2. PVT法によるZnSe結晶成長におけるアンブル内のガス組成

である。それに対して ZnSe 多結晶の合成は 500 °C 程度の低温でなされ、その温度での平衡 Zn 空孔濃度は $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 以下であることから、アンブル内に充填した 0.25cm^3 の ZnSe 多結晶のマトリックスから放出される Zn の量は、多くて $2.7 \times 10^{-7} \text{g}$ であると見積もられる。この量は、アンブル内の過剰 Zn 量と比べると桁違いに少ない。従って ZnSe マトリックスからの Zn 放出では、アンブル内の過剰 Zn を説明しきれない。次に ZnSe 多結晶の表面に関してであるが、ZnSe 多結晶はアンブル充填前に NaOH 溶液でエッチングされている。ここで、Se は酸性酸化物を形成しアルカリに良く解けるが、Zn は塩基性酸化物を形成しアルカリに溶けにくいことが知られている [17]。従って ZnSe 多結晶表面が Zn 過剰になっていたと考えられる。しかしながら表面の Zn で過剰 Zn を説明しようとするれば、表面に 100 層程度の Zn が存在しなくてはならない。これだけの Zn が表面に存在すれば、表面に金属光沢が認められるはずであるが、エッチング後の ZnSe 多結晶表面は黄色っぽい色を呈し金属光沢を示さない。従って表面 Zn だけでは、過剰 Zn を説明できない。次に多結晶粒界であるが、今回使用した ZnSe 多結晶の粒界の大きさは数十ミクロンであり、粒界の面積の合計は ZnSe 多結晶表面積の 1,000 倍以上と見積もられる。従ってこの粒界表面が Zn 原子に覆われていたとすれば、アンブル中の過剰 Zn を十分に説明できる。また粒界での Zn 析出の存在を仮定しても、過剰 Zn の説明は可能である。ただし粒界での過剰 Zn の存在に対する直接の証拠があるわけでは無いので、残念ながら想像の域を出ない。

いずれにしても過剰 Zn 量が制御されていないところで決まっていることから、閉管アンブルを使用した PVT 法では、再現性の高い成長の実現は困難だと考えられる。もちろん原料組成の精密制御による再現性向上の可能性は残されている。例えば ZnSe と同じ II-VI 族化合物半導体である CdTe 結晶の成長において、原料の組成を精密に制御することによって、結晶の高速成長を実現したと報告されている [18] ((2-7) 式や (2-8) 式から分かるように、過剰成分が少なくなり、すなわち組成ずれが小さくなると成長速度が増加する)。しかしながら ZnSe では、その蒸気圧が CdTe の蒸気圧より低く (1 章 図 1-6)、組成ずれの影響を受けやすいことが予想される。そのため ZnSe 結晶成長の場合、必要とされる組成制御の程度が高くなるので、原料準備だけで十分なガス組成制御が実現できるかどうかは疑わしい。2-3 章において、アンブル内ガスの組成制御に対する他の方法を提案する。

2-2-4. まとめ

閉管アンプルを使用したPVT法によるZnSe結晶成長において、輸送速度の原料温度依存性を測定することによって、アンプル内のガス組成を調べた。その結果以下の結果が得られた。

- ・輸送速度のその場測定を行うことによって、同一アンプルでの輸送速度の原料温度依存性を測定することが可能になった。
- ・アンプル内のガス組成がZn過剰になっている。
- ・アンプル間の成長速度のばらつきは、アンプル内に混入した過剰Zn量のばらつきに起因すると推定される。
- ・閉管アンプルを使用した場合、過剰Znの量を制御できないので、再現性のあるZnSe結晶成長を実現することは困難である。

2-3. 擬開管 PVT 法による ZnSe 結晶成長

2-2 章で述べたように、閉管アンプルを使用した PVT 法による ZnSe 結晶成長では、再現性に欠けるので、擬開管アンプルの使用を試みる。擬開管アンプルを使用した場合、原料多結晶から昇華した原料ガスの一部は成長室の外に放出される。従って原料多結晶から放出される過剰 Zn ガスもしくは過剰 Se₂ ガスの成長室内での堆積は防止され、成長室内のガス組成は自動的に制御される。ただし成長室外へのガス放出の不確かさが、この方法の欠点である。今回、この欠点を克服しガス放出の制御性を高めることを目的として、アンプル内に Ar ガスを導入した。

その場成長速度測定によって、成長速度の原料温度依存を調べた。その結果、期待通り原料ガスの組成が一定に制御され、Ar ガス中での原料ガスの拡散によって原料ガスが輸送されていることが判った。また成長速度の高い再現性が得られた。

2-3-1. 擬開管法での成長室内ガス組成

擬開管アンプルを使用して成長室中の原料ガスの一部を外部に放出することによって、成長室内のガス組成がどのように制御されるかを議論する。成長室外部を真空に排気したときのように、成長室外部の圧力が内部の圧力より低い場合、成長室からの原料ガスの放出が過大になってしまうが、ここでは成長室の内外に不活性ガスを充満させ、圧力の釣り合いが保たれていることを前提とする。原料多結晶からの組成のずれたガスの放出は、以下の 2 種類に分類される。

- (1) 小さな組成ずれを持つガスが、継続的に原料多結晶から放出される場合
 - (2) 大きな組成ずれを持つガスが、一時的に原料多結晶から放出される場合
- この両方の場合に分けて、成長室内のガス組成に関して議論する。

(1) 小さな組成ずれを持つガスが、継続的に原料多結晶から放出される場合

図 2-6 に擬開管アンプルでの物質輸送を模式的に示す。ここで $Q_0(\text{Zn})$ と $Q_0(\text{Se}_2)$ は、原料多結晶からの Zn ガスと Se₂ ガスの放出量を示し、 $Q_1(\text{Zn})$ と $Q_1(\text{Se}_2)$ は、Zn ガスと Se₂ ガスが成長界面上で固化する量を示し、 $Q_2(\text{Zn})$ と $Q_2(\text{Se}_2)$ は、Zn ガスと Se₂ ガスがオリフィスを通して成長室外に放出される量を示している。もし成長室内のガス組成が定常状態にあれば、

$$Q_0(\text{Zn}) = Q_1(\text{Zn}) + Q_2(\text{Zn}) \quad (2-10)$$

$$Q_2(\text{Zn})/Q_2(\text{Se}_2) = 2 + A(Q_0(\text{Se}_2)/Q_2(\text{Se}_2)) \quad (2-14)$$

が得られる。オリフィスからの Zn ガスと Se₂ ガスの放出が、分圧差に起因する拡散によるものとし（成長室内外に不活性ガスが充満して、成長室内外の圧力の釣り合いがとられているので、拡散によるものと考えることが出来る。）、またオリフィス外の Zn ガスと Se₂ ガスの分圧が、十分に低いとすると、

$$Q_2(\text{Zn})/Q_2(\text{Se}_2) = D_{\text{Zn}}p_{\text{Zn}}/D_{\text{Se}_2}p_{\text{Se}_2} \quad (2-15)$$

が得られる。ここで D_{Zn} と D_{Se_2} は Zn ガスと Se₂ ガスの不活性ガス中での拡散係数であり、 p_{Zn} と p_{Se_2} は成長室内での Zn ガスと Se₂ ガスの分圧である。(2-14)式と(2-15)式から、

$$p_{\text{Zn}}/p_{\text{Se}_2} = D_{\text{Se}_2}/D_{\text{Zn}}(2 + A(Q_0(\text{Se}_2)/Q_2(\text{Se}_2))) \quad (2-16)$$

が得られる。(2-16)式は、原料多結晶の組成ずれ A が $Q_0(\text{Se}_2)/Q_2(\text{Se}_2)$ だけ濃縮され、更に全体の組成が $D_{\text{Se}_2}/D_{\text{Zn}}$ 倍になることを表す。 $Q_0(\text{Se}_2)/Q_2(\text{Se}_2)$ は、オリフィスから放出される Se₂ ガスの量と、原料多結晶から放出される Se₂ ガスの量の比であり、1 よりずっと大きな値となるが、その大きさは成長室とオリフィスの形状によって制御可能である。 $D_{\text{Se}_2}/D_{\text{Zn}}$ は成長条件には依存しない。ここで、

$$2 \gg A(Q_0(\text{Se}_2)/Q_2(\text{Se}_2)) \quad (2-17)$$

が満足されていれば、成長室内の組成比は、

$$p_{\text{Zn}}/p_{\text{Se}_2} = 2D_{\text{Se}_2}/D_{\text{Zn}} \quad (2-18)$$

2章 PVT法によるZnSe結晶成長

となり、原料多結晶の組成ずれや成長室とオリフィスの形状にも依存しなくなる。 $D_{\text{Se}_2}/D_{\text{Zn}}$ の正確な値は分からないが、2原子分子である Se_2 は Zn より大きな衝突直径を持つので、 $D_{\text{Se}_2}/D_{\text{Zn}}$ は 1 より小さいと推定される(不活性ガスとして Ar を使用した場合、Appendix 2-B によると 0.65)。従って、擬開管アンプルを使用した PVT 法による ZnSe 結晶成長では、成長室内はやや Se 過剰に制御されると考えられる。

(2-17)式の条件が満たされるかどうかを判断するためには、原料の組成ずれ A の値が必要になる。この値は ZnSe 多結晶原料ごとに異なり、正確な値を見積もることは出来ないが、2-2 章では約 1.3g の ZnSe 多結晶から 1.7×10^{-5} g 程度の過剰 Zn が放出されているので、原料の組成ずれ A の値を 2×10^{-5} 程度だと仮定する。すると(2-17)式の条件が満たされるためには、 $Q_0(\text{Se}_2)/Q_2(\text{Se}_2)$ が 1,000 以下であれば十分であると考えられる。これは、原料多結晶から昇華した原料ガスの高々 1/1,000 を、成長室から漏洩させれば良いことを意味する。 $Q_0(\text{Se}_2)/Q_2(\text{Se}_2)$ に関してであるが、 $Q_0(\text{Se}_2) = Q_1(\text{Se}_2) + Q_2(\text{Se}_2)$ と $Q_1(\text{Se}_2) \gg Q_2(\text{Se}_2)$ であることを利用すると、成長室とオリフィスの形状によって下式のように表される。

$$Q_0(\text{Se}_2)/Q_2(\text{Se}_2) \approx Q_1(\text{Se}_2)/Q_2(\text{Se}_2) = C_3 \frac{S_1 L_2}{S_2 L_1} \quad (2-19)$$

ここで、 S_1 と L_1 は成長室の断面積と長さ、 S_2 と L_2 はオリフィスの断面積と長さである。オリフィスの出口ではガス分圧が十分低いが、成長室内の低温部でのガス分圧は高温部でのガス分圧と比べ十分に低いとは限らないので、 C_3 は 1 より小さな値をとる。(2-19)式から、 $2 \gg A(Q_0(\text{Se}_2)/Q_2(\text{Se}_2))$ が成立するための十分条件として、

$$\frac{S_1 L_2}{S_2 L_1} < 1000 \quad (2-20)$$

が得られる。 S_1 を 2cm、 L_1 を 20cm、 S_2 を 0.1cm、 L_2 を 5cm とすると、 $S_1 L_2 / S_2 L_1 = 100$ となるので、(2-20)式は十分に成立する。従ってオリフィスの直径が極端に細かったり、長さが極端に長くなければ、(2-20)式は成立し、成長室内の組成は $2D_{\text{Se}_2}/D_{\text{Zn}}$ に制御されると考えられる。

(2) 大きな組成ずれを持つガスが、一時的に原料多結晶から放出される場合

成長室内の **Zn** ガスの分圧 (p_{Zn}) と **Se₂** ガスの分圧 (p_{Se_2}) の時間変化は、以下の微分方程式によって記述される。

$$\frac{1}{RT} \frac{dp_{\text{Zn}}}{dt} S_1 L_1 = Q_0(\text{Zn}) - Q_1(\text{Zn}) - Q_2(\text{Zn}) \quad (2-21)$$

$$\frac{1}{RT} \frac{dp_{\text{Se}_2}}{dt} S_1 L_1 = Q_0(\text{Se}_2) - Q_1(\text{Se}_2) - Q_2(\text{Se}_2) \quad (2-22)$$

仮に原料多結晶から放出されるガスの組成と成長する結晶の組成がストイキオメトリーであるとするれば、

$$Q_0(\text{Zn}) = 2Q_0(\text{Se}_2) \quad (2-23)$$

$$Q_1(\text{Zn}) = 2Q_1(\text{Se}_2) \quad (2-24)$$

が成立する。またオリフィスからのガスの排出が拡散で行われ、オリフィス外部での分圧が成長室内部での分圧より十分に低いとすれば、

$$Q_2(\text{Zn}) = \frac{S_2 D}{RT} \frac{p_{\text{Zn}}}{L_2} \quad (2-25)$$

$$Q_2(\text{Se}_2) = \frac{S_2 D}{RT} \frac{p_{\text{Se}_2}}{L_2} \quad (2-26)$$

となる。ここで不活性ガス中の **Zn** の拡散係数と **Se₂** の拡散係数が共通の値 D をとると近似した。原料多結晶と **Zn** ガスと **Se₂** ガスの平衡条件から、

$$\left(\frac{p_{\text{Zn}}}{p_0} \right)^2 \left(\frac{p_{\text{Se}_2}}{p_0} \right) = K \quad (2-27)$$

2章 PVT法によるZnSe結晶成長

が課せられる。ここで K は平衡定数である。(2-27)式を微分することによって、

$$2p_{\text{Se}_2} \frac{dp_{\text{Zn}}}{dt} + p_{\text{Zn}} \frac{dp_{\text{Se}_2}}{dt} = 0 \quad (2-28)$$

が得られる。(2-21)～(2-26)式と(2-28)式を整理することによって、

$$\frac{dp_{\text{Zn}}}{dt} = \frac{S_2 D p_{\text{Zn}} (2p_{\text{Se}_2} - p_{\text{Zn}})}{S_1 L_1 L_2 (4p_{\text{Se}_2} + p_{\text{Zn}})} \quad (2-29)$$

$$\frac{dp_{\text{Se}_2}}{dt} = \frac{2S_2 D p_{\text{Se}_2} (p_{\text{Zn}} - 2p_{\text{Se}_2})}{S_1 L_1 L_2 (4p_{\text{Se}_2} + p_{\text{Zn}})} \quad (2-30)$$

が得られる。成長室内が一時的に Zn ガス過剰になった場合、すなわち $p_{\text{Zn}} \gg p_{\text{Se}_2}$ が成立する場合、

(2-29)式は、

$$\frac{dp_{\text{Zn}}}{dt} = -\frac{S_2 D}{S_1 L_1 L_2} p_{\text{Zn}} \quad (2-31)$$

と近似される。同様に成長室内が一時的に Se_2 ガス過剰になった場合、すなわち $p_{\text{Se}_2} \gg p_{\text{Zn}}$ が成立する場合、(2-30)式は、

$$\frac{dp_{\text{Se}_2}}{dt} = -\frac{S_2 D}{S_1 L_1 L_2} p_{\text{Se}_2} \quad (2-32)$$

と近似される。従って Zn ガスや Se_2 ガスの過剰は、以下の時定数 C で減衰する。

$$C = \frac{S_1 L_1 L_2}{S_2 D} \quad (2-33)$$

この時定数 C が結晶の成長時間と比べて十分に短ければ、結晶成長中に何らかの理由で組成ずれが発生したとしても、速やかに組成ずれが解消されると考えることが出来る。

次に、この時定数 C を見積もる。成長室の直径 S_1 を 2cm、長さ L_1 を 20cm、オリフィスの直径 S_2 を 0.1cm、長さ L_2 を 5cm とする。拡散係数に関しては、 D_0 を $0.1\text{cm}^2/\text{s}$ 、アンブル内の不活性ガスの圧力を 30Torr、温度を $1,045\text{ }^\circ\text{C}$ とすると、拡散係数 D は $27\text{cm}^2/\text{s}$ となる (Appendix 2-B 参照)。これらの値を (2-33) 式に代入すると、 $C=1,400\text{s}$ が得られる。それに対して、PVT 法による結晶成長では成長速度が遅いので、成長時間は通常 10 日間以上である。従って組成ずれの緩和に要する時定数 C は、成長時間と比べると十分に短いと結論できる。すなわち一時的に生じたガス組成のずれは速やかに消滅し、結晶成長にほとんど影響を与えないと考えても差し支えない。

以上示したように、不活性ガスを封止した擬開管アンブルを使用して成長室内のガスの一部を外部に放出し続ければ、ガス組成は $p_{\text{Zn}}/p_{\text{Se}_2} = D_{\text{Se}_2}/D_{\text{Zn}}(2 + A(Q_0(\text{Se}_2)/Q_2(\text{Se}_2)))$ に制御される。通常のアンブル構造では、 $2 \gg A(Q_0(\text{Se}_2)/Q_2(\text{Se}_2))$ が満たされるので、成長室内のガス組成は $2D_{\text{Se}_2}/D_{\text{Zn}}$ となり、成長条件に依存しなくなる。

実際に擬開管アンブルを使用して結晶成長を行う上で、注意すべき点は、オリフィス外部の Zn ガス分圧と Se_2 ガス分圧が、成長室内部と比べて十分に低くなければならないことである。さもないと、(2-15) 式が成り立たなくなり、成長室内の組成制御が十分に行われなくなってしまうからである。Zn や Se は単体では比較的大きな蒸気圧を持つので、成長室から放出された過剰 Zn や過剰 Se が外管中に堆積すると、そこで大きな蒸気圧を持ちかねない。そのような事態が発生しないように外管の最低温度を十分に低くしておく必要があるが、室温程度まで冷やせば十分である。

2-3-2. 擬開管 PVT 法での物質輸送

2-2 章では、アンブル内に Zn ガスと Se_2 ガスのみが存在する場合での物質輸送を議論したが、ここでは擬開管アンブル用に、アンブル内に存在する不活性ガス (Ar ガス) の影響を考慮して物質輸送の議論を行う。成長室内に Ar ガスが存在しても、Ar ガスは ZnSe と反応しないので、(2-5) 式で表される ZnSe と Zn ガスと Se_2 ガスの平衡条件は同様に成立する。Ar ガスの分圧が Zn ガスや Se_2 ガスの分圧より十分に大きいと仮定すると、原料多結晶側から成長界面側への物

2章 PVT法によるZnSe結晶成長

質輸送に対する、ステファン流の寄与は無視でき (Appendix 2-A)、Ar ガス中での Zn ガスや Se₂ ガスの拡散によって物質輸送が行われると近似することが出来る。従って輸送速度は下式で表される。

$$I = \frac{w_2 S_1 D_{Zn-Ar} [p_{Zn}(S) - p_{Zn}(C)]}{RTL_1} \quad (2-34)$$

ここで拡散係数 D_{Zn-Ar} は Ar ガス中の Zn ガスの拡散係数であり、以下のように近似される。

$$D_{Zn-Ar} = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.5} / \left(\frac{p_T}{p_0} \right) \quad (2-35)$$

$$p_T = p_{Ar} = n_{Ar} RT$$

$$p_{Zn} = \alpha p_{Se_2}$$

n_{Ar} は Ar ガスのモル密度 (mol/cm³)、 α は Se₂ ガスと Zn ガスの分圧比であり、Se 過剰であるので 2 より小さな値をとる。(2-35) 式を (2-34) 式に代入すると、

$$I = C_4 T^{-0.5} [K(S)^{1/3} - K(C)^{1/3}] \quad (2-36)$$

$$C_4 = \frac{w_2 S_1 D_0 p_0 \alpha^{1/3}}{R^2 L_1 T_0^{1.5} n_{Ar}} \quad (\alpha < 2)$$

が得られる。ここで、(2-36) 式中に現れる K の指数が、(2-7) 式や (2-8) 式での指数と異なることを指摘しておく。

2-3-3. 擬開管 PVT 法での輸送実験

アンブル内の Ar 圧を制御する方法として、次の 2 つ選択肢がある。1 つはアンブル外管に圧力計と Ar ガスの導入孔と排出孔を設け、結晶成長中に外管中の Ar 圧を直接制御する方法である。もう一つは、Ar ガスを導入したアンブル外管を封止する方法である。後の方法では、結晶

成長中の Ar 圧を直接測定することは出来ないが、実施が容易であるので、今回はこの方法を採用する。

成長実験では、同一アンプルを使用して成長温度を変えたときの成長速度の変化を測定し、その依存性が(2-36)式に一致するかどうかを調べた。また複数のアンプルを準備して同一の成長温度で結晶成長を行い、成長速度のばらつきを調べた。

図 2-7 に示す Ar ガスを封止した擬開管アンプルを準備した。アンプルは成長室、オリフィス、漏洩室から構成され、成長室中に原料多結晶と種結晶が配置されている。成長室の内径は 2cm、長さは 20cm とし、オリフィスの内径は 0.1cm、長さは 2cm もしくは 5cm とした。漏洩室の内径は 2cm とした。種結晶として、5mm 角一厚み 1mm の面方位(100)の ZnSe 単結晶を使用した。アンプル作製手順は 2-2 章での閉管アンプルの作製手順と類似しているが、種結晶を使用している点と、Ar ガスが封止されている点が異なるので、その部分を説明する。種結晶を準備するために、固相再結晶法[19]によって作製した ZnSe 単結晶から、ZnSe ウエハを切り取った。このウエハの片面をミラー研磨し、更に沸騰 30w%NaOH 溶液でエッチングし、引き続いて純水中で超音波洗浄を施し種結晶とした。アンプル内を 3×10^{-7} Torr まで排気した後、10Torr の Ar ガスを導入してからアンプルを溶着して、Ar ガスを封止したアンプルを完成させた。

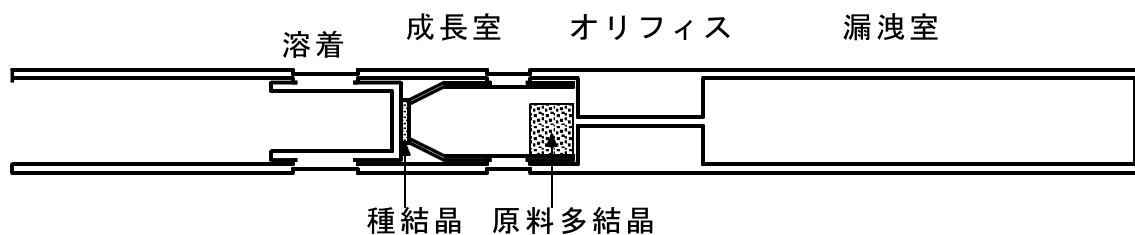


図 2-7 擬開管アンプルの構造。成長室、オリフィス、漏洩室から構成されている。成長室内に種結晶と原料多結晶が配置され、成長室内で結晶が成長する。アンプル内には Ar ガスが封止され、成長室内で生成した原料ガスの一部が漏洩室側に拡散し、漏洩室内の低温部で固化する。

2章 PVT法によるZnSe結晶成長

上記のアンブルを使用して結晶を成長させるため、図 2-8 に示すように横型管状炉内にアンブルを配置した。ここで注目すべき点は、アンブルの漏洩室の一端が炉外に突き出ている点である。このような配置をとることによって、漏洩室の最低温度をほぼ室温まで下げることが出来、漏洩室中での Zn ガスや Se₂ ガスの蒸気圧を十分に低く保つことが出来る。アンブルを2つの支点で支え、1つの支点に働く力の変化を測定することによって、2-2 章で行ったように、結晶の成長速度を測定した。

表 2-3 に成長条件をまとめる。3-A、3-B、3-C の 3 実験は、同一アンブルを用い途中で成長温度を変えることによって実施した。3-C、4、5、6 では、別個のアンブルを用いて同一の温度条件で結晶成長を実施した。ここで、各成長では、オリフィスの長さを除いて同構造のアンブルを使用した。オリフィスの長さは、アンブル 3、4 では 5cm とし、アンブル 5、6 では 2cm とした。また比較のため、閉管アンブルを用いた結晶成長も行った。閉管アンブルの構造は、擬開管アンブルからオリフィス、漏洩室を取り除いた構造であり、やはり 10Torr の Ar ガスを導入してある。

成長速度測定に加えて、フォトルミネセンス (photoluminescence; PL) のスペクトルを測定し

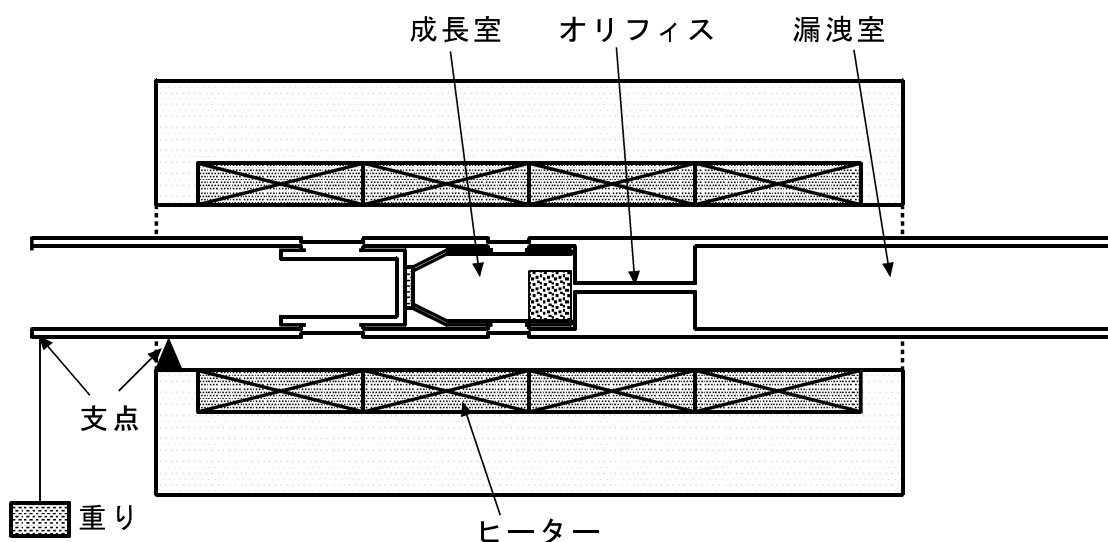


図 2-8 擬開管アンブルの横型成長炉中の配置。アンブルは2つの支点で支えられ、漏洩室の一端が炉外に突き出ている。

表 2-3 擬開管アンプルを使用した ZnSe 結晶成長実験での成長条件。
(3-A)、(3-B)、(3-C)は同一アンプルを使用して、成長途中で温度条件を変えて実施。

アンプル	3			4	5	6
実験 No.	3-A	3-B	3-C	4	5	6
原料温度 (°C)	960	990	1045	1045	1045	1045
種結晶温度 (°C)	940	970	1025	1025	1025	1025
オリフィス長(cm)	5	5	5	5	2	2

た。この測定のために、結晶を種結晶と平行にスライスして得られたウエハの表面をミラー研磨し、更に Br(0.2%)-メタノール溶液でエッチングして、試料を作製した。測定では励起光として He-Cd レーザー (325nm) を、分光器として HR-640S スペクトロメーター (分解能 1.2nm/mm) を、検出器として R943-02 を使用し、4.2K で測定を行った。

2-3-4. 成長結果と PL 測定結果

ZnSe 結晶は、種結晶上に加え漏洩室内の成長炉の炉口に近い部分に堆積していた。すなわち、期待通り成長室中の原料ガスの一部が漏洩室側に漏洩し、そこで固化したことになる。種結晶上に成長した ZnSe 結晶は塊状の結晶であるが、漏洩室内の ZnSe は黄色の薄い薄膜であった。 S_2L_1/S_1L_2 に対する“漏洩室に堆積した ZnSe の重量と種結晶上に成長した ZnSe の重量の比“の関係を図 2-9 に示す。漏洩した ZnSe の比率は、 S_2L_1/S_1L_2 におおよそ比例している。

成長実験 3-A、3-B、3-C での、成長時間の経過に伴う成長結晶の重量の変化を図 2-10 に示す。実線は各々の成長実験でのデータを最小 2 乗フィッティングして得られた直線であり、この直線の傾きから得られた成長速度も図中に示してある。この成長速度および成長実験 4, 5, 6 の成長速度と原料温度の関係を、図 2-11 に示す。明らかに原料温度の上昇と共に成長速度が増加している。また別々のアンプルを使用し、更にオリフィスの長さが異なっても、同じ温度で成長させれば、成長速度は 20%程度しか変動していない。2-2 章で閉管アンプルを使用したとき、輸送速度が 2 倍程度変動したことを考えると、擬開管アンプルを使用することによって成長速度が良く制御されていることが分かる。

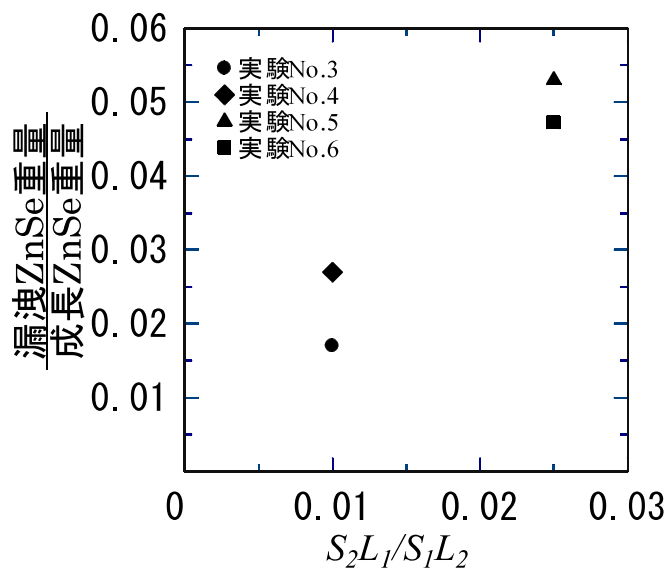


図 2-9 “種結晶上に成長した ZnSe 重量に対する漏洩室に漏洩した ZnSe 重量の比” とオリフィス形状 (S_2L_1/S_1L_2) の関係。 S_1 、 L_1 は成長室の断面積と長さ、 S_2 、 L_2 はオリフィスの断面積と長さ。

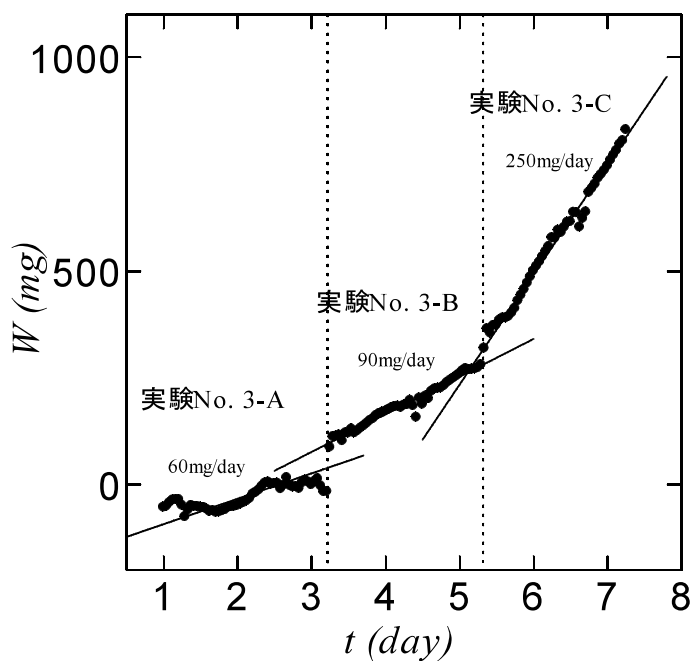


図 2-10 成長実験 3 (3-A、3-B、3-C) での、時間 t の経過に伴う成長重量 W の変化。途中で成長温度を 2 度変化させて 3 実験を行った。各々の実験での成長速度 I を図中に示す。

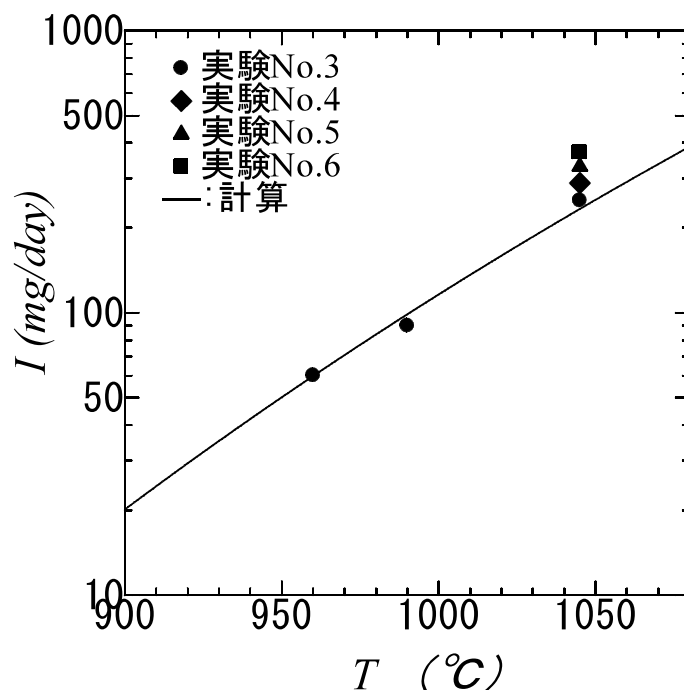


図 2-11 原料温度と成長速度の関係。実線は(2-36)式に基づいた計算結果

図 2-12 に PL スペクトルを示す。スペクトル(a)は擬開管アンプルを使用した結晶のスペクトル、スペクトル(b)は閉管アンプルを使用した結晶のスペクトルである。Ex 発光 (自由エキシトンに由来)、 I_2 発光 (中性ドナーに束縛されたエキシトンに由来)、 I_1^d 発光 (Zn 空孔等の深いアクセプターに束縛されたエキシトンに由来) とそのフォノンレプリカが観察されている (Dean らの報告[20]を基に同定)。スペクトル(a)とスペクトル(b)の特徴的な違いとして、スペクトル(a)の I_2 発光強度がスペクトル(b)の I_2 発光より弱いことと、反対にスペクトル(a)の I_1^d 発光強度がスペクトル(b)の I_1^d 発光より強いことが挙げられる。

2-3-5. 擬開管アンプル内の組成制御に関する考察

“漏洩室に堆積した ZnSe の重量”と“種結晶上に成長した ZnSe 結晶の重量の比”が、(2-19)式にあるように S_2L_1/S_1L_2 に比例している。また図 2-9 のデータから、(2-19)式中の C_3 を見積もると 0.5 程度であり、1 より小さな妥当な値になっている。これらの結果から、アンプル中に導入した Ar ガスが有効に機能し、成長室中のガスの一部が拡散によって漏洩室に排出されたと考えられる。

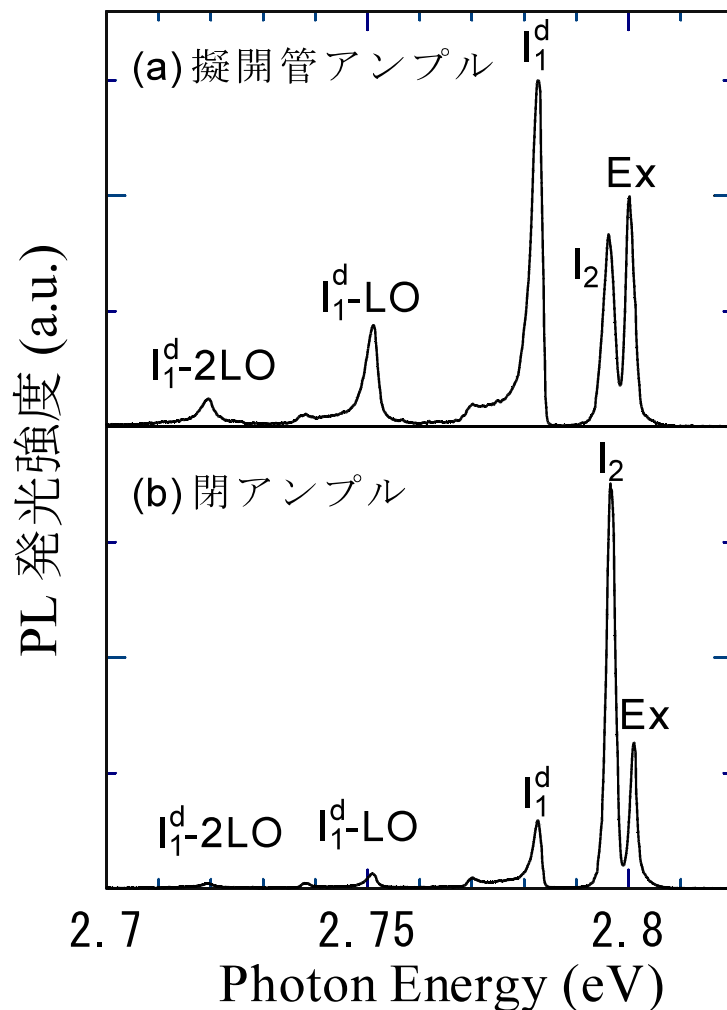


図 2-12 PL スペクトル。He-Cd レーザーで励起し 4.2K で測定。(a)は擬開管アンプルで作製した結晶のスペクトル。(b)は閉管アンプルで作製した結晶のスペクトル。

図 2-11 中の実線は(2-36)式による計算結果であるが、実験結果と非常に良く一致している(計算において C_1 をフィティングパラメータとして使用)。この結果は、成長温度やオリフィス形状が変わっても、アンプル内ガスの組成比 α が一定の値に制御されていたことを示す。今回使用したアンプル構造では、(2-17)式の条件が満たされているので、組成比 α は $2D_{\text{Se}_2} / D_{\text{Zn}}$ に制御されていると予想されるが、実験結果はこの予想と矛盾しない。

組成比 α が $2D_{\text{Se}_2} / D_{\text{Zn}}$ に制御されていたとすると、成長室内のガス組成がやや Se 過剰であっ

たことになる (Appendix 2-B によると $\alpha=1.3$)。それに対して、閉管アンブル内のガス組成は Zn 過剰であると推定されている (2-2 章)。この成長雰囲気の違いは、PL スペクトルにおける I_1^d 発光強度の違いを良く説明する。すなわち Zn 過剰雰囲気中で平衡状態に達した ZnSe 結晶と比べ、Se 過剰雰囲気中で平衡状態に達した ZnSe 結晶には、より多くの Zn 空孔が含まれるので、Zn 空孔に関与する I_1^d 発光の強度が強くなったと説明できる。

擬開管アンブル結晶の PL スペクトルにおける I_2 発光の減少は、ドナー性不純物の減少を示唆する。一色らは、Ex 発光強度で規格化した I_2 発光強度とドナー性不純物密度の関係を報告している [21]。そのデータを使用してドナー性不純物密度を見積もると、擬開管アンブルで成長させた結晶では $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、閉管アンブルで成長させた結晶では $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ となり、擬開管アンブルを使用することによって不純物密度が 1/4 に減少している。Cl のような揮発性の不純物が漏洩室側に拡散し成長室中での分圧が低下したためであると考えられる。

2-3-6. まとめ

PVT法でのZnSe結晶成長において成長室中のガス組成を制御するために、Arガスを封止した擬開管アンブルを使用した結晶成長を試みた。この方法では、成長室中で発生した過剰ガス成分はオリフィスを通じて拡散によって成長室から排出されるので、成長室中のガス組成が一定に保たれることが期待される。成長実験を行い以下の結果を得た。

- ・成長室からの原料ガスの漏洩が Ar ガス中の拡散によって行われるので、オリフィスの形状によって漏洩する原料ガスの量を制御することが出来る。
- ・成長速度の原料温度依存性が計算結果と良く一致することから、成長室内のガス組成が期待通り制御されたと推定される。
- ・成長速度の高い再現性が得られた。
- ・擬開管アンブルを使用することによって、結晶の純度が向上した。

2-4. 擬開管アンブルを使用した Markov 法での ZnSe 結晶成長

Markov 法(Appendix 2-C)は、気相法による結晶成長において、成長させた結晶とアンブル壁の接触をなくすことによって、結晶性の優れた結晶を成長させる方法である。この方法を 2-3 章の擬開管法に取り入れ、低転位密度の ZnSe 結晶成長を試みた。

図 2-13 に示すアンブル構造を用いた。成長室、オリフィス、漏洩室からなり、成長室中に種結晶と原料多結晶が配置されている点は、2-3 章のアンブル(図 2-7)と変わらないが、種結晶がペディスタル(石英ガラス製の無垢棒)上に置かれている点が異なる。このペディスタルの直径は、成長室の内径より若干小さくなっている。アンブル作製手順は 2-3 章での手順と全く同じである。結晶成長炉として縦型管状電気炉を使用し、アンブルの漏洩室の一端が炉の上端から飛び出すように、アンブルを配置した。結晶の成長条件を表 2-4 にまとめた。

図 2-14 に成長させた ZnSe 結晶の外観写真を示が、直径 30mm 長さ 24mm の砲弾型の形状を持ち、双晶欠陥やボイドをほとんど含まない結晶が得られた。この結晶の転位密度(Etch-Pit-Density; EPD)を評価するために面方位(100)のウエハを切り出し(大きさ

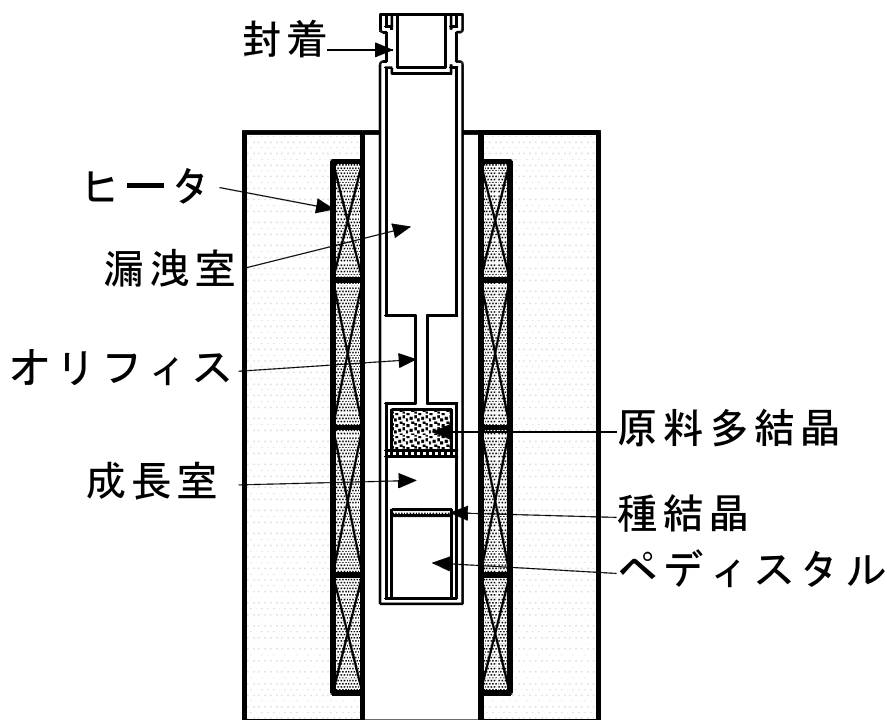


図2-13 Markov法を取り入れた擬開管アンブルの構造と縦型成長炉中の配置。
図2-7のアンブルと比べ、種結晶がペディスタル上に置かれていることが特徴。

2-4. 擬開管アンプルを使用したMarkov法でのZnSe結晶成長

表 2-4 Markov 法を取り入れた擬開管アンプルを使用した直径 30mm の ZnSe 結晶成長実験の成長条件

種結晶温度 (°C)	1050-1120
原料温度 (°C)	1070-1130
アンプル底温度 (°C)	1000-1100
不活性ガス	Ar
不活性ガス圧力 (Torr)	15-30 (室温)
種結晶面方位	(111)B
単結晶直径	30
原料と種結晶の距離(mm)	30-60

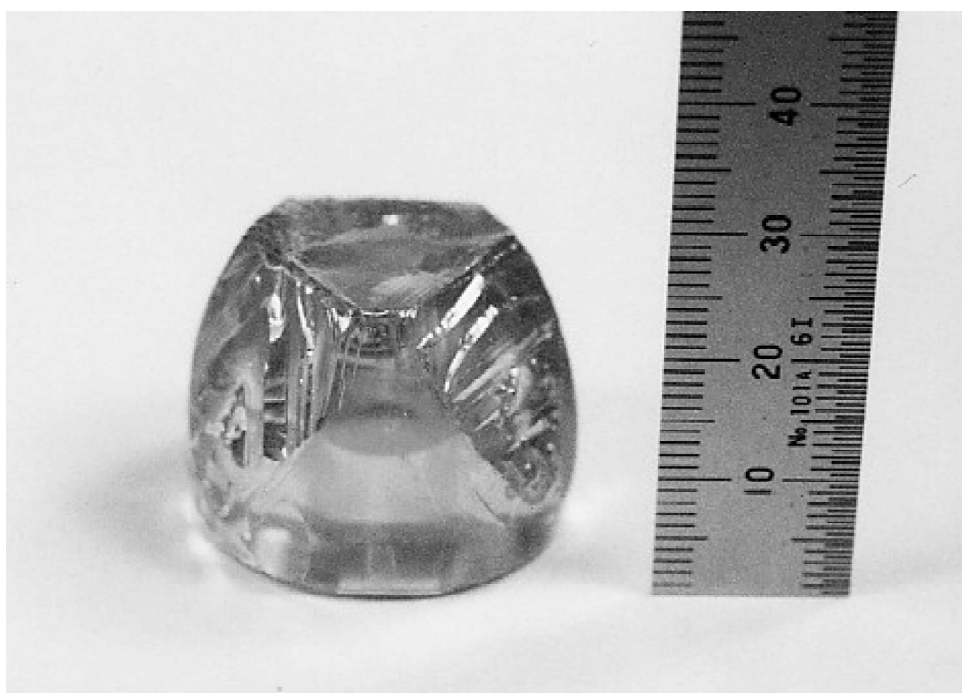


図 2-14 ZnSe 結晶の外観写真

28×20mm)、ミラー研磨後 Br(0.4%)–メタノール溶液で 1 分間エッチングした。エッチング後、ノマルスキー顕微鏡を使用して、楕円状のピットの密度を測定し EPD を評価した。その結果、ウエハ上の 90%以上の面積で EPD が $1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 以下であり、優れた結晶性を有していることが判明した。この様に擬開管アンプルを使用した Markov 法による ZnSe 結晶成長によって、結晶性に優れた大型結晶が作製できることが実証された。

2-5. 2章のまとめ

PVT法によるZnSe結晶成長において、原料ガスの輸送に焦点をあてた研究を行った。まず閉管アンプルを使用した結晶成長において、輸送速度と原料多結晶温度の関係を測定することによって、アンプル内のガス組成がZn過剰になっていることを証明した。この組成ずれの大きさは制御されていないので、閉管アンプルを使用した結晶成長は再現性に乏しい成長であると考えられる。

次に上記の問題を解決するために、Arガスを封止した擬開管アンプルを使用した結晶成長を提案した。この方法では、成長室中の原料ガスの一部が成長室から漏洩し続けるので、過剰成分が成長室に堆積しない。そのため成長室中のガス組成が一定に保たれるので、成長速度の再現性が向上する。実際の結晶成長実験において、成長速度の高い再現性を確認し擬開管アンプルの有効性を証明した。

最後に、擬開管アンプルを使用したMarkov法によるZnSe結晶成長において、結晶性に優れた大型結晶の成長が可能であることを示した。

Appendix 2-Aステファン流

気相からの結晶成長において、原料多結晶側で生成した原料ガス A が、成長界面側まで不活性ガス B 中を拡散して輸送される場合、ステファン流が発生しガス A の輸送を促進する。このステファン流は、ガス A が成長界面側に拡散する代わりに原料側に拡散するガス B を押し返すために発生するガス流である。

ステファン流によるガス A の輸送促進は、近似的に拡散係数の増加に組み込むことが出来る。この事情を説明する。ガス A の輸送は、下式に示すように拡散による輸送とステファン流による輸送の和によって表される。

$$J_A = -\frac{D}{RT} \frac{\Delta p_A}{L} + U \frac{p_A}{RT} \quad (2-37)$$

ここで、

J : 輸送速度 (mol/s/cm²),

D : 拡散係数 (cm²/s),

T : 温度 (K),

U : ステファン流の流速 (cm/s),

L : 輸送距離 (cm),

Δp_A : 原料側と成長界面でのガス A の分圧差 (atm)

(2-37) 式の右辺第 1 項が拡散による輸送を表し、第 2 項がステファン流による輸送を表している。

またガス B の輸送速度は 0 であるから、

$$0 = -\frac{D}{RT} \frac{\Delta p_B}{L} + U \frac{p_B}{RT} \quad (2-38)$$

が得られる。(2-38) 式を利用して (2-37) 式から U を消去し、また $\Delta p_B = -\Delta p_A$ であることから、

$$J_A = -\frac{1}{RT} D \left(1 + \frac{p_A}{p_B} \right) \frac{\Delta p_A}{L} \quad (2-39)$$

が得られる。従って、拡散係数が $(1+p_A/p_B)$ 倍になったと考えれば、単に拡散のみで輸送を記述することが出来る。また $p_A \ll p_B$ であれば、ガス A の輸送にステファン流の寄与がほとんど無いことがわかる。

上記の状況は 2-3 章中の Ar ガス中の Zn ガスもしくは Se_2 ガスの輸送を記述しているが、Ar ガスが存在せず、Zn ガスと Se_2 ガスが相互拡散とステファン流で輸送されている場合、若干状況が変わる。ガス A が Zn ガス、ガス B が Se_2 ガスであるとする、(2-38)式の代わりに

$$J_B = -\frac{D}{RT} \frac{\Delta p_B}{L} + U \frac{p_B}{RT} \quad (2-40)$$

$$J_A = 2J_B$$

として、(2-37)式と連立して解くと、

$$J_B = -\frac{1}{RT} D \left(\frac{1 + p_B/p_A}{1 - 2p_B/p_A} \right) \frac{\Delta p_B}{L} \quad (2-41)$$

が得られる。Zn 過剰であり $p_A \gg p_B$ であるとする、 Se_2 ガスの輸送に対するステファン流の寄与がほとんど無いことがわかる。

Appendix 2-Bガスの拡散係数

良く知られた Chapman-Enskog の公式によると、混合ガス（ガス A とガス B）中の相互拡散係数は下式で表される [22]。

$$D_{AB} = \frac{1.858 \times 10^{-3} T^{3/2}}{p \alpha_{AB}^2 \Omega_D} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \quad (2-42)$$

ここで、 D_{AB} は拡散係数 (cm²/s)、 T は温度 (K)、 M は分子量 (g/mol)、 p は圧力 (atm)、 σ_{AB} は衝突直径 (Å)、 Ω_D は無次元化衝突積分 (collision integral) である。 σ_{AB} は下式によって求められる [23]。

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (2-43)$$

σ_A と σ_B は、ガス A とガス B の構成分子の衝突直径である。 Ω_D は下式によって近似される [23]。

$$\Omega_D = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{F}{\exp(HT^*)} \quad (2-44)$$

ここで $T^* = kT/\varepsilon_{AB}$ 、 $A=1.06036$ 、 $B=0.15610$ 、 $C=0.19300$ 、 $D=0.47635$ 、 $E=1.03587$ 、 $F=1.52996$ 、 $G=1.76474$ 、 $H=3.89411$ である。 k はボルツマン定数であり、 ε_{AB} は下式によって求められる。

$$\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A \varepsilon_B)^{1/2} \quad (2-45)$$

ε_A と ε_B は、ガス A とガス B の構成分子のレナード・ジョーンズパラメーターである。衝突直径 σ とレナード・ジョーンズパラメーター ε/k に関する文献値を、表 2-5 にまとめる。ここで

2章 PVT法によるZnSe結晶成長

ε/k に関しては、以下の関係が知られており、

$$\begin{aligned}\varepsilon/k &\approx 1.15T_b \\ \varepsilon/k &\approx 1.92T_m\end{aligned}\tag{2-46}$$

(T_b は沸点、 T_m は融点) 沸点や融点から、見積もることが可能である。表 2-5 の物性値を用いて求めた拡散係数を、表 2-6 にまとめる。

表 2-5 ZnSe 結晶成長に関わるガスの
レナード・ジョーンズパラメーター

	M (g/mol)	ε/k (K)	σ (Å)	
Zn	65.37	1393	2.28	[24]
Se ₂	157.92	1130	3.58	[24]
ZnI ₂	318.18	1373	4.55	[25]
I ₂	253.81	474	5.16	[26]
Ar	39.95	121	3.42	[27]

表 2-6 ZnSe 結晶成長に関わる
ガスの拡散係数

A-B ($T=273K$)	D_{AB} (cm ² /s) ($p_T=1atm$)
Zn-Se ₂	0.051
Zn-Ar	0.12
Se ₂ -Ar	0.076
ZnI ₂ -I ₂	0.012

Appendix 2-C

Markov 法

ZnSe 結晶成長では、転位を増殖させるために必要とされる臨界剪断応力(Critical Resolved Sheer Stress; CRSS)が比較的小さく、結晶成長中や成長後の冷却中に発生する熱応力によって、転位が増殖しやすいと言われている。ここで議論の対象とする熱応力は、熱膨張係数が異なる物質が付着している状況下で、温度が変化したときに発生する応力である。通常、成長させる結晶とアンプルを構成する材質間で、熱膨張係数を一致させることは不可能であることから、両者が付着している限り熱応力の発生は避けられない。熱応力が発生したとき、結晶とアンプルを比べて弱い方が変形(転位増殖や割れ)することになるが、ZnSe 結晶の CRSS が小さいため、ZnSe 結晶の転位が増殖してしまう。

Markov らは、結晶とアンプル壁の付着を防止するため、図 2-15 に模式的に示す結晶成長方法、いわゆる Markov 法を考案した[11]。この方法では、原料多結晶の表面で生じた原料ガスの大部分は、ペディスタル上に置かれた種結晶上に到達し結晶化するが、アンプル壁に沿って拡散

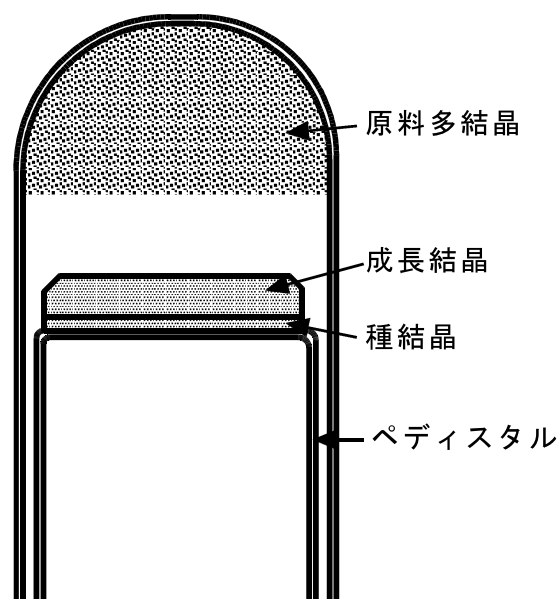


図 2-15 Markov 法に用いるアンプル構造。ペディスタルとアンプル管の間に隙間が設けられている。種結晶はペディスタル上に置かれ、アンプル壁と接触することなく結晶が成長する。

2章 PVT法によるZnSe結晶成長

してきた原料ガスは、種結晶上で結晶化することなく、ペディスタルとアンブル壁の隙間を通して更に下部の低温部に拡散し、そこで固化する。そのため、結晶はアンブル壁に接することなく成長することになり、結晶-アンブル壁界面での熱応力が発生しなくなる。近年このオリジナルの Markov 法に対して、“ペディスタルを無垢のガラスもしくはサファイアの棒で構成する”といった改良が加えられている[28]。無垢棒は赤外線をよく透過するので、種結晶および成長結晶を輻射によって冷却することが出来る。このような熱環境下では、結晶をペディスタルを介しての熱伝導によって冷却する必要が無いので、種結晶の温度をペディスタル上面の温度より低くすることが可能である。こういった状況においては、種結晶側からペディスタル側への物質輸送が発生しないので、種結晶とペディスタルは付着しない（もちろん種結晶はペディスタル上に置かれているので、接触はしている）。種結晶とペディスタルの付着は、結晶冷却時に熱応力を引き起こすので好ましくないが、この付着を防止できれば成長した結晶と他の材質との付着が全くなくなるので、熱応力による転位増殖を完全に防止することが出来る。

参考文献

1. H. Cheng and E. E. Anderson, *J. Crystal Growth* **96** (1989) 756.
2. T. Koyama, T. Yodo and K. Yamashita, *J. Crystal Growth* **94** (1989) 1.
3. D. W. G. Ballentyne, S. Wetwatana and E. A. D. White, *J. Crystal Growth* **7** (1970) 79.
4. M. M. Faktor, R. Heckingbottom and I. Garrett, *J. Chem. Soc.* (1970) A 2657.
5. S. Fujiwara, K. Matsumoto and T. Shirakawa, *J. Crystal Growth* **165** (1996) 169.
6. T. Kiyosawa, K. Igaki and N. Ohashi, *Trans. Japan Inst. Metals* **13** (1972) 248.
7. H. Hartmann and D. Siche, *J. Crystal Growth* **138** (1994) 260.
8. J. R. Cutter and J. Woods, *J. Crystal Growth* **47** (1979) 405.
9. R. Triboulet and Y. Marfaing, *J. Crystal Growth* **51** (1981) 89.
10. S. Fujiwara, T. Kotani, K. Matsumoto and T. Shirakawa, *J. Crystal Growth* **169** (1996) 660.
11. E. V. Markov, A. A. Davydov, *Inorg. Mater.* **7** (1971) 575.
12. Y. Namikawa, S. Fujiwara and T. Kotani, *J. Crystal Growth* **229** (2001) 92.
13. T. Arizumi and T. Nishinaga, *Jpn. J. Appl. Phys.* **4** (1965) 165.
14. Ching-Hua Su, *J. Crystal Growth* **80** (1987) 333.
15. P. Goldfinger and M. Jeunehomme, *Trans. Faraday Soc.*, **59** (1963) 2851.
16. H. Hartmann, R. Mach and B. Selle, in: *Curent Topics in Materials Science*, vol. **9**, Ed., E. Kaldis (North-Holland, Amsterdam, 1982) 334.
17. 小川智哉、高須新一郎、坂部知平、“結晶評価ハンドブック” (朝倉書店、1993) 493.
18. H. Wiedemeier, G. Wu, *J. Electron. Mater.* **22** (1993) 1121.
19. K. Terashima, M. Kawachi and M. Takena, *J. Crystal Growth* **102** (1990) 387.
20. P. J. Dean, D. C. Herbert, C. J. Werkhoven, B. J. Fitzpatrick and R. N. BhArgava, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 4888.
21. M. Isshiki, K. Katashi, W. Uchida and S. Satoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) 515.
22. S. Chapman and T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, 3rd. Ed. (Cambridge Univ. Press, 1970).
23. R. C. Reid, J. M. Prausnitz and T. K. Sherwood, *The Property of Gases and Liquid*, 3rd. Ed. (McGraw Hill, New Yprk, 1977).

24. R. A. Svehla, NASA Technical Report **R-132**, 1962.
25. Y. Noda, H. Yonekura, Y. Okunuki and S. Nakagawa, Mater. Trans. JIM **36** (1995) 1067.
26. S. Iida, J. Phys. Soc. Japan, **25** (1968) 177.
27. 丹生慶四郎、“ガス力学” (コロナ社 1974) 200.
28. E. Kaldis and M. Piechotka, in: Handbook of Crystal Growth, **vol. 2**, Ed. D. T. J. Hurle (North-Holland, Amsterdam, 1994) 613.

3 章 CVT法による ZnSe結晶成長

ヨウ素を輸送材として使用した化学輸送法(Chemical Vapor Transport Method; CVT 法)を利用して、直径1インチを超える大口徑 ZnSe 結晶の成長を試みた。結晶成長は石英ガラス製のアンプル内で行い、アンプル内に配置した ZnSe 多結晶を原料として、ZnSe 単結晶を種結晶として使用した。

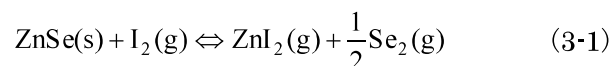
この開発におけるキーポイントは、原料多結晶側から成長界面側への原料ガスの輸送をいかに拡散支配にするかであった。すなわち、いかにして対流物質輸送を抑制して拡散物質輸送を支配的な輸送機構にするかであった。この課題に対して2つの方策を試みた。1つは垂直に配置したアンプル内に、自動移動式の対流抑止盤を導入する方法であり、もう1つは水平に配置したアンプルを、その中心軸を中心に回転させる方法(回転 CVT 法)である。

対流抑止盤を使用した ZnSe 結晶成長において、初めて直径1インチの大口徑 ZnSe 単結晶成長を実現した。それに対して対流抑止盤を使用することなく ZnSe 結晶を成長させた場合、成長界面モフォロジーが極端に悪化する結果を得た。これらの結果は、対流の抑制が結晶の安定成長に必須であることを示している。

回転 CVT 法に関しては、その実施に先立って物質輸送に関する数値計算を行い、その特性を詳しく調べた。その結果、回転数の増大に伴って容器内のガス対流が渦流から振動流に遷移し、輸送に対する対流の寄与が激減することが分かった。また、振動流に遷移する回転数(F_c)近辺の回転数で、成長速度の面内均一性が最も高くなるとの結果を得た。次に回転 CVT 法を直径1インチの ZnSe 結晶成長に適用した。得られた結果は数値計算と良く一致し、 F_c 近辺の回転数で最も成長界面モフォロジーに優れた結晶を得た。この結果は、結晶成長の不安定化が、物質輸送の面内不均一に起因することを示唆している。

3-1. 序

1960年代以降、CVT法(Chemical Vapor Transport)によるZnSe単結晶成長が試みられてきた[1,2]。この方法は1章でも概説したように、以下の反応を利用した結晶成長方法である。



原料多結晶を配置した高温部では反応が左から右へ進み、低温部に配置した種結晶上で右から左へ反応が進むことによって、結晶が成長する。この方法では、双晶欠陥を含まず転位密度が $1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 以下の良好な結晶性を持つことに加え、比抵抗が $0.1 \Omega \text{cm}$ 以下の導電性を持つZnSe単結晶が得られることが明らかになっている[2-7]。導電性は、微量のヨウ素が結晶中に取り込まれることに起因する。すなわち、VII族元素のヨウ素が結晶中のSe(VI族元素)を置換することによってn型不純物として振る舞い、導電性が得られる。通常、輸送材の混入はCVT法の欠点だと認識されているが、n型の導電性を得ると言った観点では好都合な現象である。ZnSe単結晶の成長方法としてはCVT法以外に固相再結晶法(Solid-Phase-Recrystallization method; SPR)[8]、縦型ブリッジマン法(Vertical Bridgman method; VB)[9]や昇華法(Physical Vapor Transport method; PVT)[2章]が挙げられるが、CVT法で得られているような優れた特性(高い結晶完全性と導電性の両立)は、他の結晶成長方法では実現されていない。具体的には、VB法では導電性の結晶が得られているが、通常多数の双晶欠陥を含む結晶しか得られない。固相再結晶法やPVT法では、結晶性はやや優れているものの、ドーピングが困難であり高い導電性を持つ結晶は得られていない。

CVT法の欠点は、大型の結晶を成長させることが困難なことである。この困難は以下に説明するように、ガス対流による物質輸送に起因する。CVT法のような気相からの結晶成長では、原料多結晶上で生成した原料ガスが結晶成長界面上に輸送され、そこで結晶が成長する。原料ガスの輸送は、基本的に原料多結晶-成長界面間での原料ガス分圧差に起因する拡散によってなされる。ここで原料ガス分圧差は、原料多結晶-成長界面間に設けた温度差によって生じるが、温度差はガス対流も引き起こしてしまう。このガス対流も原料ガスを輸送する。過去の様々な結晶成長実験の結果から判断すると、対流物質輸送が顕著になると多結晶化したり成長界面モフォロジーが悪化したりする傾向がある[10-18]。対流物質輸送が結晶成長に悪影響を及ぼす機構に関

しては、Appendix 3-A と Appendix 3-B で詳しく説明するが、成長界面前方に広がる過飽和の形成や[19]、成長界面上での過飽和度の不均一が考えられる[20]。CVT 法による ZnSe 結晶成長では、輸送材としてヨウ素をアンブル中に充填するため、PVT 法と比べアンブル内の内圧（ガス密度）が高くなってしまふ。内圧が高くなるとガス対流が強くなるので、CVT 法での結晶成長では、対流物質輸送に起因する問題は深刻である。ガス対流はアンブル径を大きくしても強くなるので、CVT 法で大口径結晶を成長することは困難である。CVT 法で作製された最も大型結晶の直径は高々 14mm であり[5]、それ以上の直径を持つ結晶の安定成長は困難だと言われている。仮に発光ダイオード（LED）やレーザダイオード（LD）用の基板として使用するのであれば、生産性の観点から基板のサイズは 2 ～ 3 インチ以上（最低でも 1 インチ以上）の大口径が求められる。そのため、CVT 法で成長した結晶の産業上の利用はほとんど進んでいない。

以上の説明から分かるように、CVT 法での大口径 ZnSe 単結晶成長を可能にするためのキーポイントは、いかに対流物質輸送を抑制するか、言い換えればガス対流を抑制するかである。ガス対流を抑制するには様々な方法が考えられる。まずガスの粘性を利用する、すなわち、固体表面からガスに加えられる粘性力を利用する方法が挙げられる。具体的には、アンブル内部に対流抑制用の固形構造物を設置する方法である。3-2 章において、この方法での成果を記述する[21]。

ガス対流抑制に有効な他の方法として、重力加速度の減少（究極的には 0g にする）が挙げられる。スペースシャトルやロケットを利用した微小重力環境下での結晶成長は非常に有効な手段であるが、産業上の利用を考えると現実的ではない。小型飛行機のパラボリックフライトや落下塔を利用すると、比較的容易に微小重力環境を得ることができるが、その持続時間は高々数十秒（落下塔の場合 10 秒程度）と短いので、バルク結晶成長には利用できない。本章では、水平に配置したアンブルをその中心軸を中心に回転させることによる、実効的な重力加速度の低減を提案する。この方法で得られる重力加速度低減の度合いはそれほど大きくはないが、長時間持続させることは容易である。実際の結晶成長に先立って実施した数値計算結果を 3-3 章で説明し[22]、数値計算結果に基づいて実施した結晶成長実験の結果を 3-4 章で記述する[23,24]。

最後に拡散物質輸送と対流物質輸送の大きさの見積もりに関して概説する。拡散物質輸送の大きさに関しては、熱力学データから両界面でのガス分圧を簡単に計算できるので、その見積もりは比較的容易である（ただし拡散係数の見積もりにはやや困難が伴う）。対流物質輸送の寄与の大きさは、アンブルの大きさや形状、アンブル内の温度差、ガスの密度、粘性係数や拡散係数によって決まるが、その見積もりにはやや困難を伴う。ガスの物性値が分かれば Klose と

3章 CVT法によるZnSe結晶成長

Ullersma によるいわゆる KU 理論[25]が指標として解析的に利用できるが、正確な情報を得るためには数値計算が必要である[15,26-28]。実際の結晶成長実験におけるガス対流の影響を議論する上で支障となるのは、どれだけの対流物質輸送があったかを直接測定できないことである。結晶成長中にガス対流の流速分布を測定することは極めて困難であり、また成長した結晶を評価しても、どれだけの対流物質輸送の寄与があったかを単純には見積もれないからである。そこで対流物質輸送の寄与の大きさを、拡散解からのずれ、KU 理論、数値計算等を利用して見積もらなくてはならない。本章では、対流抑制手段の有無による成長速度や成長界面の安定性の違いによって、対流物質輸送の抑制を評価する。

3-2. 自動移動式対流抑止盤を使用した CVT 法での ZnSe 単結晶成長

アンブル内のガス対流を抑制する方法として、原料多結晶と結晶成長界面の間にガス対流を阻害する構造物を設置する方法が考えられる。例えば、Jonaらはヨウ素を輸送材とする CVT 法での ZnS 結晶の成長において、アンブル内に多孔質のプラグを設置することによって成長速度が低下することを報告している[10]。また友村らは ZnSe 結晶成長において、アンブル内に石英ガラス製のメッシュを設置する方法を提案している[29]。しかしながら大口径アンブルを使用した場合、十分な対流抑制効果を得るためには、対流を抑制する構造物を種結晶に近接して設置する必要がある。従って、大口径一長尺結晶の成長は不可能であった。

この問題に対して、本章では成長界面の移動にあわせて移動する対流抑止盤を設置する方法を提案する。

3-2-1. 自動移動式対流抑止盤を使用した ZnSe 結晶成長実験

結晶成長には、図 3-1-(a)に示す石英ガラス製アンブルを使用した。石英ガラス製の対流抑止盤は、4本の支柱に支えられた2枚のメッシュ状の部品によって構成されている。この対流抑止盤を ZnSe 多結晶原料の上に置き、種結晶と対流抑止盤の上端の間隔が 5mm になるようにした。支柱が接する部分での ZnSe 多結晶原料のガス化が、他の部分より遅れることがないように、支柱の下部を円錐状に加工してある。この構造では、原料多結晶ガス化界面が平坦であり、また結晶成長界面と対流抑止盤のメッシュが平行であれば、結晶成長が進展しても、成長界面と対流抑止盤の間隔は一定に保たれる。図 3-1-(a)と(b)は、成長に伴う成長界面、ガス化界面と対流抑止盤の動きを模式的に示している。ここで成長界面と対流抑止盤の間隔を一定に保つためには、成長結晶と原料多結晶の直径がほぼ等しくなければならないことは言うまでもない。

アンブルの直胴部の内径を 31mm とし、直胴部から種結晶を保持する上端に向けて、30°の角度で 27mm まで内径を絞る構造を採用している。種結晶として、直径 30mm 面方位(111)B の ZnSe 単結晶を使用した。面方位(111)B と小さなテーパ角(30°)の選択は、安定な成長界面モフォロジーを持つ結晶が成長するための必須条件である[18]。また CVT 法による結晶成長では、(111)B 面が最も支配的なファセットを形成するので[4,18]、成長が進展しても成長界面が種結晶表面と平行に保たれる。従って、成長界面と対流抑止盤の間隔を一定に保つために必要とされる要件が満たされることになる。アンブル中には、アンブル内の内容積に対して 2.4mg/cm³ のヨ

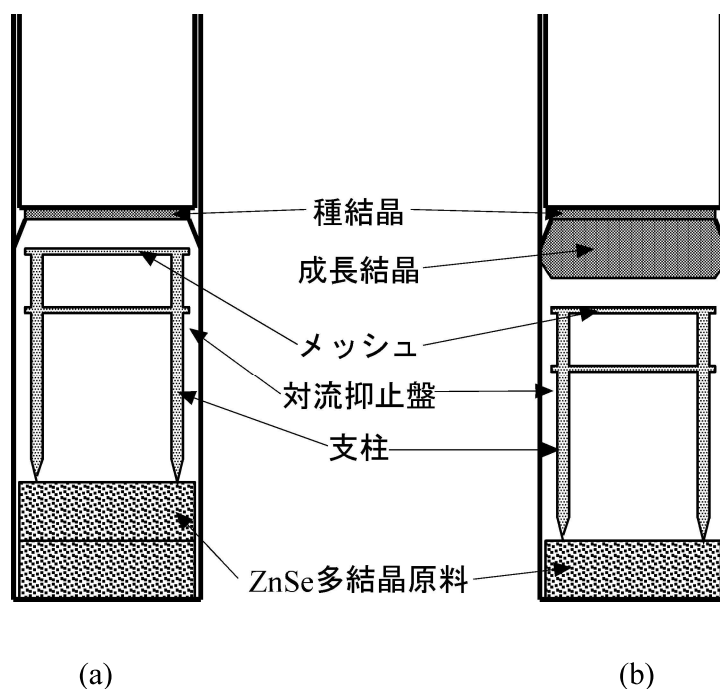


図 3-1 結晶成長用アンプルの模式図。結晶成長界面の移動に伴う対流抑止盤の移動が示されている。(a)は成長前の状況を、(b)は成長後の状況を表している。

ウ素を充填した。結晶成長中には、充填したヨウ素の全量がガス化し、輸送材として機能する。

上記の構造を持つアンプルの作製手順は、以下の通りである。必要な石英ガラス部品は、アンプル外管、封止用蓋、対流抑止盤、種結晶を固定する内管である。アンプル外管は、片封じ管の先端に細管を取り付けた構造を持つ。種結晶前方のテーパ角は内管によって構成される。原料多結晶として、直径 30mm 厚み 10mm の Chemical Vapor Deposition 法 (CVD 法) で合成した光学部品用の純度 6N の高純度 ZnSe 多結晶 2 個を使用した (米モートン社製)。この原料多結晶を有機溶剤で洗浄し、引き続き沸騰 30w%NaOH 溶液でエッチングした後、純水中で超音波洗浄を施した。種結晶として使用する面方位(111)B 直径 30mm 厚み 0.7mm の ZnSe 単結晶基板に関しては、ELMA 社 (ロシア) から購入した PVT 法で作製された ZnSe 単結晶から切り出して準備することにした。切り出した基板の(111)B 面側をミラー研磨し、研磨後原料多結晶と同様の洗浄・エッチングを施した。原料多結晶、種結晶および石英ガラス部品をアンプル外管に充填

3-2. 自動移動式の対流抑止盤を使用したCVT法でのZnSe単結晶成長

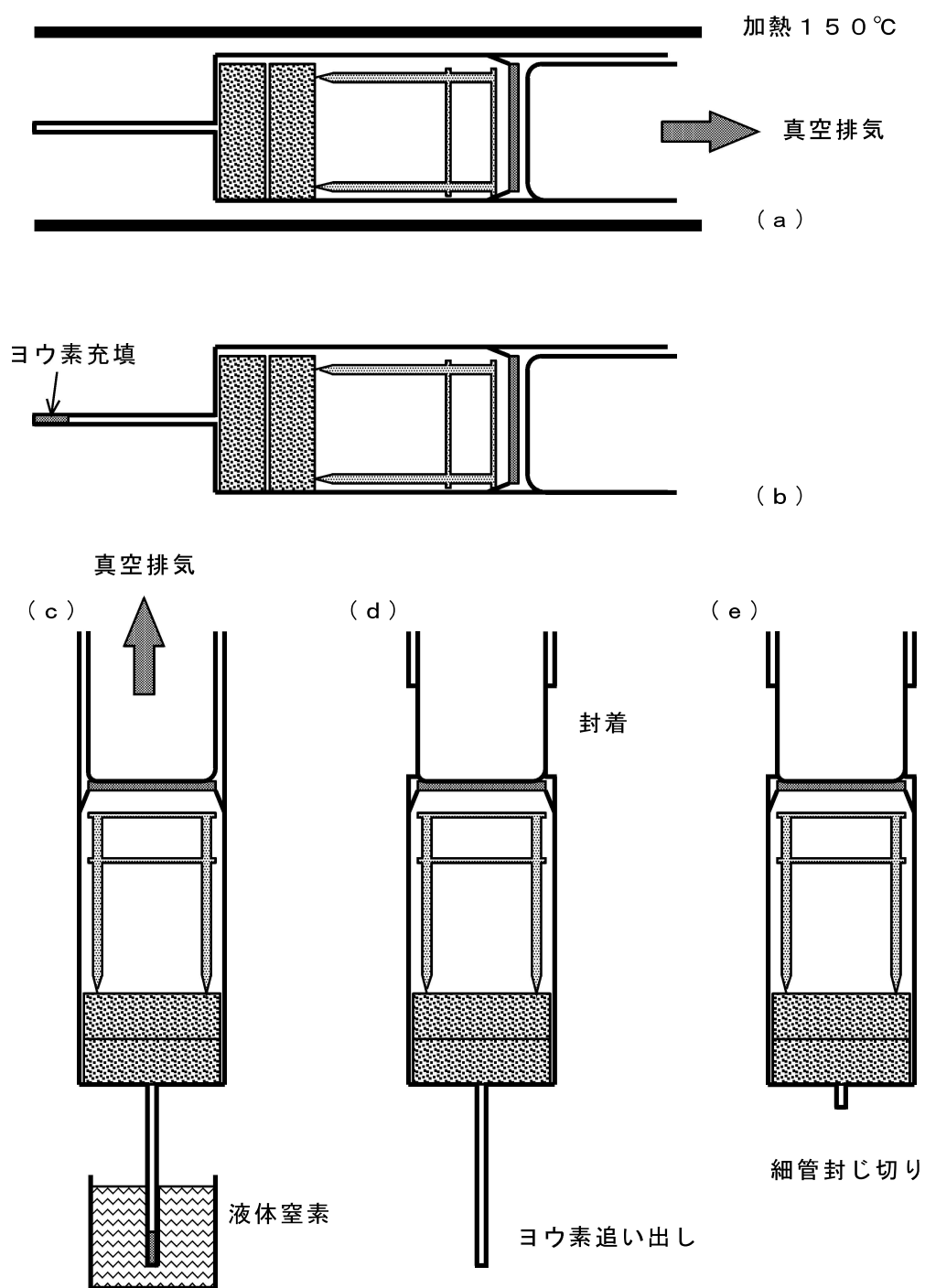


図 3-2 CVT アンプルの作製手順。(a) : ヨウ素以外の部品のベーキング。(b) : ヨウ素の充填 (窒素雰囲気中で実施)。(c) : 真空排気 (ヨウ素の蒸発防止のため、ヨウ素を液体窒素で冷却)。(d) : 封着と、封着後の細管からのヨウ素の追い出し。(e) : 細管封じ切り。

し、 3×10^{-7} Torr 以下の真空度に排気しながら、 150°C で2時間加熱した(図 3-2-(a))。加熱後、窒素ガス雰囲気グローブボックス中で、アンプル外管の細管の先端に所定の重量のヨウ素を充填した(図 3-2-(b))。その後、アンプル外管を再び 3×10^{-7} Torr 以下の真空度まで排気し(図 3-2-(c))、封止用蓋の部分に封着した(図 3-2-(d))。なお真空排気中は、ヨウ素が充填されている細管の先端部を液体窒素に浸して冷却し、ヨウ素の蒸発を抑制した。ヨウ素を加熱して細管から追い出した後、細管を根本の部分から封じ切って、アンプルを完成させた(図 3-2-(e))。

結晶成長炉として抵抗加熱式の4ゾーン連続ヒーターを備えた縦型管状炉を使用した。種結晶側が上方になるようにアンプルを成長炉内に設置した後、種結晶表面のクリーニングのため、種結晶側の温度が原料側の温度より 10°C 程度高くなるように保ちながら、種結晶温度を 850°C 程度に昇温した。3時間経過後、種結晶上への成長を開始させるため、種結晶温度を 850°C に原料多結晶温度を 900°C に変更した。なお種結晶表面は昇温に伴うヨウ素との反応によってもエッチングされるので、クリーニングの際の種結晶と原料多結晶の温度差は、成長結果にあまり影響を及ぼさないようである。

対流抑止盤の効果を調べるため、対流抑止盤を設置しないアンプルでの結晶成長も行った。結晶成長条件は、対流抑止盤の有無を除いて全て同じにした。

アンプルの長さを変えることなく、直径のみを大きくすることによって、直径2インチの結晶成長を試みた。もちろん種結晶、原料多結晶、対流抑止盤の直径もあわせて大きくした。成長時の温度分布としては、1インチ結晶成長時とほぼ同じ条件を採用したが、アンプル内に充填するヨウ素量は $0.6\text{mg}/\text{cm}^3$ とし、1インチ結晶成長時の $1/4$ とした。このヨウ素量の低減によって、アンプル直径増加によるガス対流が強くなる効果は補償されるので、1インチ結晶の成長時と同程度の対流発生が予想される。

3-2-2. 結晶成長の結果

図 3-3 に対流抑止盤を使用した場合(右)と、使用しなかった場合(左)の1インチ結晶の外観写真を示すが、対流抑止盤が成長界面のモフォロジー安定化に劇的な効果を持つことがよく分かる。対流抑止盤を使用した場合、成長面に(111)B ファセットを持ち、側面に3回対称の(100)ファセットを持つ直径1インチ厚み 8.5mm の単結晶が得られている。ファセットは平坦で巨視的な段差は観察されない。双晶欠陥も含まれておらず、ボイドも内包しない透明な単結晶である。結晶の色はオレンジがかった黄色であり、純粋な ZnSe 結晶の黄色から黄緑色とはやや

3-2. 自動移動式の対流抑止盤を使用したCVT法でのZnSe単結晶成長

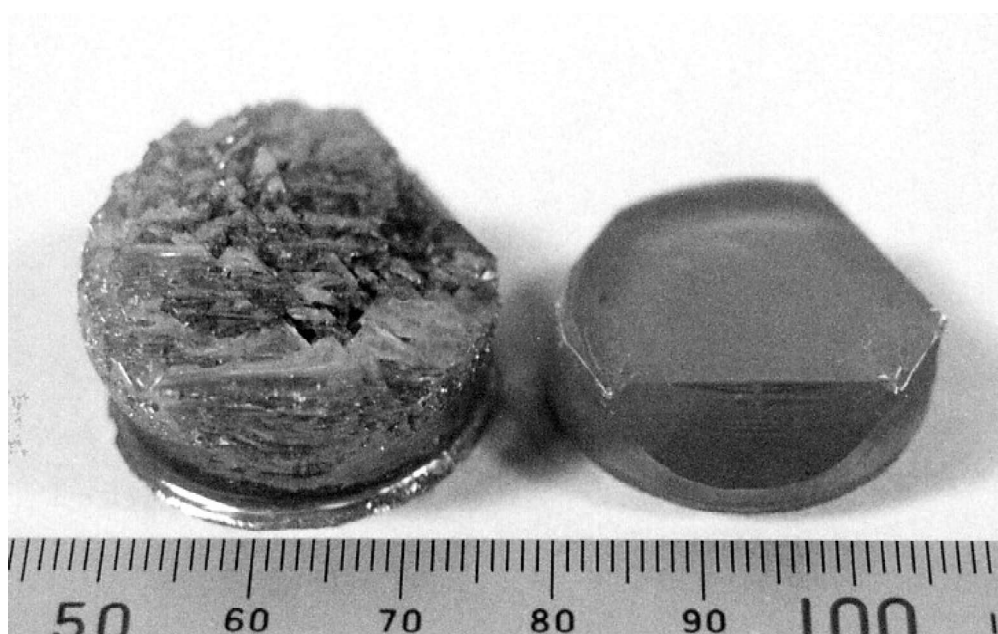


図 3-3 直径 1 インチの ZnSe 結晶の外観写真。右は対流抑止盤を使用した結晶、左は使用しなかったときの結晶。

異なる。これは結晶中に混入したヨウ素がオレンジ色の蛍光を示するためである[30]。結晶の成長速度は 1.5g/day (0.35mm/day) であった。それに対して対流抑止盤を使用しなかった場合、表面モフォロジーが不安定になり、大きなファセットが形成されることなく無数の細かい段差に覆われた結晶が得られた。その結果として、結晶内部には無数のボイドが含まれていた。結晶の外観だけでなく、成長速度にも違いが見られた。対流抑止盤を使用しなかった場合、結晶の成長速度は 3.6g/day と対流抑止盤を使用した場合の 1.5g/day の 2.5 倍になっている。この成長速度の増加は、顕著な対流物質輸送が発生した結果だと考えられる。この様な対流物質輸送は、成長界面前方に大きな過飽和を形成すると考えられ (Appendix 3-A)、成長界面モフォロジーの悪化も矛盾無く説明できる。従来から、CVT 法による大口径 ZnSe 単結晶成長の困難さは、対流物質輸送に起因すると説明されてきたが、今回の結果もその説明を支持する。

今回得られた結晶の厚み 8.5mm は、種結晶と対流抑止盤上端の間隔 (5mm) より大きい、言うまでもなく対流抑止盤が成長界面にあわせて移動したことによって可能になったと考えられる。



図 3-4 直径 2 インチ ZnSe 結晶の外観写真

同じように対流抑止盤を使用して成長させた直径 2 インチの ZnSe 結晶の外観写真を図 3-4 に示す。おおよそ安定な表面モフォロジーを持つ単結晶が得られているが、結晶前面の(111)B ファセットの外周部にいくらかの段差が形成されており、1 インチ結晶のような完全に平坦なファセットは形成されなかった。

ファセット外周部の荒れの原因として、直径が大きくなったことによる対流物質輸送の増大が考えられるが、以下の理由からその説明は否定される。3-3 章で詳しく説明するが、ガス対流の強さは、以下に定義されるグラスホッフ数(Grashof number; Gr 数)と呼ばれる流体力学上の無次元数によって支配される。

$$\text{Gr} = \frac{g\beta_T d^3 \Delta T}{\nu^2} \quad (3-2)$$

ここで g は重力加速度 (cm/s^2)、 β_T は体膨張係数 ($1/\text{K}$)、 d はアンプル直径 (cm)、 ΔT は原料

3-2. 自動移動式の対流抑止盤を使用したCVT法でのZnSe単結晶成長

多結晶と成長界面間での温度差(K)、 ν は動粘性係数(cm^2/s 、動粘性係数は粘性係数をガス密度で割った量。粘性係数はガス密度に依存しないので、動粘性係数はガス密度に反比例する。)である。ガス対流は Gr 数が大きくなると強くなる。従って重力加速度、アンプル直径、温度差、ガス密度が大きくなると、ガス対流が強くなる。今回の2インチ結晶の成長条件では(1インチ結晶成長と比べ内径2倍、ガス密度1/4倍)、1インチ結晶成長時と比べ Gr 数は大きくならないので、ガス対流が強くなっていたとは考え難い。また2インチ結晶の成長速度は0.3mm/dayであり、1インチ結晶成長の0.35mm/dayよりも遅い。ヨウ素量を少なくしたために化学平衡状態が変化して成長速度が20%強だけ遅くなることを考えると(Appendix 3-C、図3-29参照)、2インチ結晶の成長速度はやや速いと考えられるが、差は小さく誤差の範囲内である。従って2インチ結晶成長において、対流物質輸送は大きくないと考えられる。

それでは何が(111)B ファセットの荒れを引き起こしたかとの疑問が残るが、残念ながら明確な回答は見い出されていない。可能性の1つとして、結晶成長界面内の温度不均一による過飽和度の不均一を挙げておく。今回の結晶成長では、アンプル側面からの加熱のため、結晶外周部の温度が中央部の温度より高くなっていると予想される。径方向の温度勾配が一定であれば結晶の直径が大きくなるほど、この温度差が大きくなる。従って2インチ結晶成長において過飽和度の不均一が大きくなったと考えても不自然ではない。過飽和度の不均一による成長界面モフォロジーの不安定化に関しては Appendix 3-B で詳しく解説するが、要約すると”成長界面内に過飽和度の不均一が存在しても、その程度が小さければ成長界面モフォロジーは必ずしも不安定にはならず平坦なファセットが維持される。しかしながら過飽和度の不均一がある臨界を越えると、成長界面内で均一な成長速度分布が実現されなくなり、ファセット上に巨視的な段差が生じてしまう。”といったことを、成長界面上のステップの運動から説明している。これを今回の結果に当てはめると、2インチ結晶成長では1インチ結晶成長と比べ過飽和度の不均一が大きくなり、不安定化が発生する臨界を超えてしまったと推定される。

3-2-3. まとめ

安定な成長界面モフォロジーを持った大口径 ZnSe 単結晶の成長を実現するために、自動移動式の対流抑止盤をアンプル内に導入した。その結果、直径1インチの大口径 ZnSe 単結晶の安定成長に初めて成功した。更に2インチ結晶の成長も試み、おおよそ安定な成長界面モフォロジーを持った単結晶の成長を実現した。

3-3. 水平アンプルを回転することによるガス対流抑制

3-2章において、自動移動式の対流抑止盤を使用してガス対流を抑制すれば、大口径 ZnSe 単結晶の安定成長が可能になることを実証した。この方法には 3-2章にも述べた“成長界面での面内温度均一性”の他に“長尺結晶成長時に対流抑止盤と成長界面の間隔を一定に保つ”といった問題点が残されている。3-2章では成功例を紹介しているが、対流抑止盤が期待通り降下せず、対流抑止盤が結晶にかみ込んでしまうこともある。CVT法による ZnSe 結晶成長では、(111)B面が最も支配的なファセットであり、(111)B面を持った種結晶を使用すれば、基本的に円筒状の結晶が成長するが、(111)Bファセット以外に(100)ファセットも現れるので、(111)B成長面が対流抑止盤に近づいてしまう。また原料多結晶がその上面からガス化すると仮定しているが、実際にはアンプル側面からの加熱の影響もあり、上面に加え側面からもガス化してしまう。そのため原料多結晶上面の位置低下が小さくなり、(111)B成長面が対流抑止盤に更に近づいてしまう。従って長尺結晶を成長させようとする、結晶が対流抑止盤にかみ込んでしまう可能性が大きくなってしまう。また原料多結晶の上面は必ずしも平坦にはならないので、対流抑止盤が傾いて、結晶にかみ込んでしまうこともある。自動移動式の対流抑止盤によるガス対流抑制は、原理的には非常に有効であるものの、長尺結晶の成長を考えると、必ずしも再現性に優れた方法とは言い切れない。

ここで新しいガス対流抑制の方法を提案する。水平に配置したアンプルを、その中心軸を中心に一定回転数で回転させるという単純な方法である。本章では、数値計算によってアンプル回転の効果を予測する。

3-3-1. アンプル回転による対流抑制の原理

水平に配置した容器内にガスを充満させ、容器の両端に温度差を設けた時、容器内の高温部のガスは膨張しその密度が小さくなる。反対に低温部のガスは収縮してその密度が大きくなる。その結果高温部では上昇流が、低温部では下降流が発生する。このガスの密度差（浮力）によって誘起された自然対流は、容器内面との摩擦と釣り合い渦状の流れを形成する。当然のことながら、ガス対流の駆動力となる浮力が大きくなるとガス対流の流速が大きくなるが、重力加速度の方向が周期的に変化する場合、その浮力の大きさの割には流速が大きくなるということが知られている。地上では重力加速度の方向は一定であるが、ロケットや宇宙ステーションのように自由落下している物体中では、地球の質量に起因する一定方向の重力は働かなくなり、その代わり振動等に起

3-3. 水平アンプルを回転することによるガス対流抑制

因する重力加速度が支配的になる。このような重力加速度は一般に **g-jitter** と呼ばれ、その方向がランダムに変動することが知られている[30]。**g-jitter** は無重力を想定したロケットや宇宙ステーション中での種々の実験に対して騒擾要因となり、ある種の実験では致命的な悪影響を及ぼすので、よく研究されている。OM 解析 (Order of Magnitude Analysis) によると、**g-jitter** の方向変化の周波数 f_g が ν/L^2 より十分に大きければ、 $f_g=0$ (方向が一定) の時と比べ、ガス対流の流速が減少すると予測されている[31]。ここで ν と L は、それぞれ動粘性係数と容器の代表長さである。この議論は **g-jitter** を念頭に置いて展開されたものではあるが、重力加速度が地上の $1g$ であったとしても、その方向が十分に速い周波数を持って変化すれば、ガス対流の流速が減少するはずである。

重力加速度の方向を周期的に変化させる方法であるが、単に水平に配置した円筒状の容器を、その中心軸を中心に一定回転数で回転させるだけで良い。容器内のガスは、その粘性のために容器と共に回転するので、容器と共に回転する座標系から見たとき、その方向を回転させる重力加速度を受けていることになる。これはまさに **g-jitter** の状況である。

この方法では、回転周波数が大きいほど地球からの重力加速度の影響が小さくなるが、その代わり遠心力の影響が大きくなってしまう。そのため最適な回転周波数を選択したとしても、ロケットや宇宙ステーションを使用した時のようには、ガスに印加される実効的な重力加速度を小さくすることはできない。強磁場による対流抑制と組み合わせれば、必要とされる回転周波数が小さくなるので、宇宙環境を利用したときのような対流抑制も原理的には可能であると推定されるが、その場合、磁場の方向も容器と共に回転させる必要があるので、その実施は容易ではない。そのため 5 章で取り扱うような極限的な微小重力を必要とする実験には利用し難い。しかしながら 5 章で説明するように、ガス中の拡散係数が非常に大きい等の事情から、気相からの結晶成長では物質輸送が拡散支配になりやすい。従って、必要とされる重力加速度低減の程度があまり大きくないことが予想される。Nadarajah らは数値計算によって、気相からの結晶成長では、重力加速度を 1/10 から 1/100 程度に小さくするだけで、対流物質輸送に大きな変化が生じることを示している[28]。従って CVT 法による ZnSe 結晶成長に回転法を適用すれば、対流物質輸送抑制に十分な効果が得られる可能性がある。

3-3-2. 数値計算のモデル

図 3-5 に示すような半径 R_0 、長さ L の水平の円筒を考える。ここで円筒のアスペクト比 ($Ar=L/2R_0$) を 1 とした。円筒の両端の垂直壁は平坦で、おのおの T_s と T_c に加熱されているとした ($T_s > T_c$)。ZnSe 結晶成長では ZnI_2 , Se_2 , I_2 , I の 4 種のガスが存在するが、ここでは単純化してガス A が高温壁で生成し、非反応性ガス B の中を通過して輸送され、低温壁上で吸い込まれるモデルを使用する。側壁はどちらのガスにとっても不透過性であるとし、側壁の温度分布に関しては、高温側の垂直壁の温度 T_s から低温の垂直壁の温度 T_c まで一定の温度勾配 ($(T_s - T_c)/L$) を持って側壁温度が低下するとした。これは、側壁とガス間での熱交換によって側壁温度が変わらないほど、側壁が大きな熱伝導率を持つと仮定したことになる。円筒はその中心軸を中心に一定の回転周波数 f で等速回転させられる。

このモデル下で平衡状態での円筒内部のガス流、温度分布、ガス A の分圧分布、輸送速度を計算するためには、次の方程式を連立して解かなければならない。

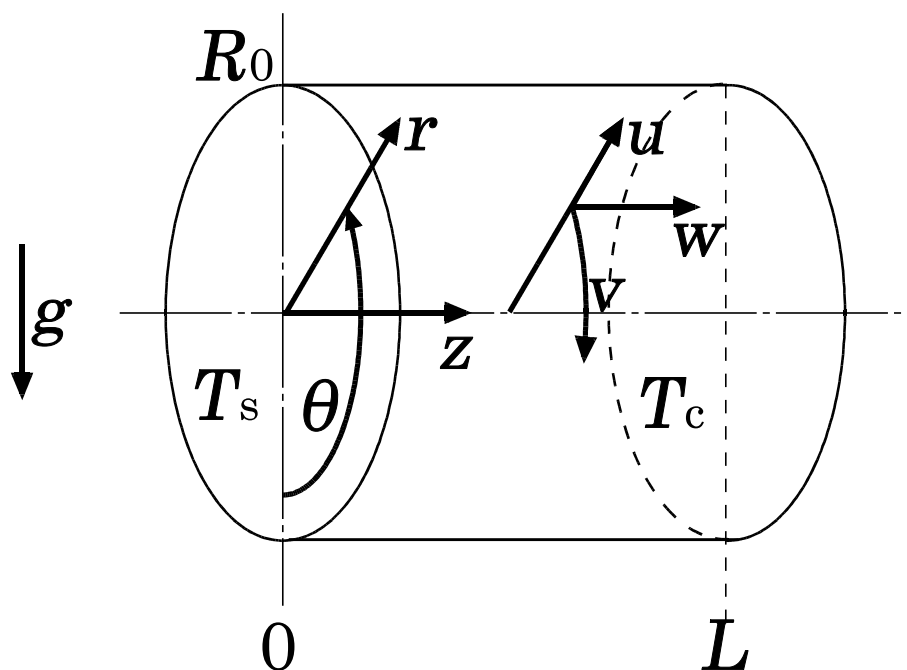


図 3-5 計算に使用するモデルでの座標と速度ベクトルの定義

3-3. 水平アンブルを回転することによるガス対流抑制

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (3-3)$$

$$\rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \rho \mathbf{g} \quad (3-4)$$

$$\mathbf{v} \cdot \nabla T = \kappa \nabla^2 T \quad (3-5)$$

$$\mathbf{v} \cdot \nabla C_A = D \nabla^2 C_A \quad (3-6)$$

ここで、(3-3)式は連続の式、(3-4)式はナビエーストークスの式、(3-5)式はエネルギーの式、(3-6)式は拡散の式である（式中の各記号に関しては、3-3-6章を参照）。密度変化を考慮するのはナビエーストークスの式中の浮力項（右辺第3項）のみというブシネ近似を採用している。エネルギー式において、輻射による熱輸送と反応熱の発生を無視している。

境界条件は以下の通り。

側壁 ($r=R_0$)において、

$$\nabla C_A \cdot \mathbf{n}_r = 0 \quad (3-7)$$

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}_r = 0 \quad (3-8)$$

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}_\theta = 2\pi R_0 f \quad (3-9)$$

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}_z = 0 \quad (3-10)$$

$$\nabla T \cdot \mathbf{n}_z = \frac{T_S - T_C}{L} \quad (3-11)$$

(3-7)式はガス A に対する不透過性、(3-8)-(3-10)式はガスが側壁と共に移動すること、(3-11)式は側壁の温度勾配が一定であることを示している。

垂直壁 ($z=0, L$)においては、

$$C_{A(z=0)} = C_S \quad (3-12)$$

$$C_{A(z=L)} = C_C \quad (3-13)$$

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}_r = 0 \quad (3-14)$$

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}_\theta = 2\pi r f \quad (3-15)$$

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}_z = -\frac{D}{1 - \frac{C_A}{C_A + C_B}} \nabla \frac{C_A}{C_A + C_B} \cdot \mathbf{n}_z \quad (3-16)$$

$$T_{z=0} = T_S \quad (3-17)$$

$$T_{z=L} = T_C \quad (3-18)$$

(3-12)式と(3-13)式はガスAの分圧が垂直壁上で決まった値を持つこと、(3-14)式と(3-15)式はガスが垂直壁と共に移動すること、(3-17)式と(3-18)式はガス温度が垂直壁上で決まった値を持つことを示す。(3-16)式はやや理解しにくいだが、垂直壁上でz方向流速が0にはならず、ステファン流の流速になることを示している。

ここで計算を簡略にするため、更にいくつかの近似を施す。まずガスAの分圧がガスBの分圧より十分に低いとする。この近似によって、ガス密度 ρ のガスA分圧依存性を考慮する必要がなくなり、ガス密度 ρ が温度のみによって決まると考えることが出来る。またこの近似は(3-16)式を簡略にし、 $\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}_z = 0$ とすれば良くなる。更に拡散係数、粘性係数、温度伝導率の温度依存性も無視した。

この計算モデル中において、ガス流を規定する独立な無次元パラメータはプラントル数(Prandtl number; Pr数)、シュミット数(Schmidt number; Sc数)、アスペクト比(Asspect ratio; Ar)、グラスホッフ数(Grashof number; Gr数)の4つの無次元数と回転周波数 f の導入によって生じるもう1つの無次元数である。Pr数、Sc数、Gr数は次式のように(3-3)-(3-6)式を無次元化したときに、式中に現れる係数である。

$$\nabla \cdot \mathbf{v}^* = 0 \quad (3-19)$$

$$\mathbf{v}^* \cdot \nabla \mathbf{v}^* = -\nabla p^* + \nabla^2 \mathbf{v}^* + Gr T^* \mathbf{n}_g \quad (3-20)$$

$$\mathbf{v}^* \cdot \nabla T^* = \frac{1}{\text{Pr}} \nabla^2 T^* \quad (3-21)$$

$$\mathbf{v}^* \cdot \nabla C_A^* = \frac{1}{\text{Sc}} \nabla^2 C_A^* \quad (3-22)$$

ここで無次元化には以下の無次元変数を使用している。

$$r^* = \frac{r}{2R_0}, \quad z^* = \frac{z}{L}, \quad \mathbf{v}^* = \frac{\mathbf{v}}{v/2R_0}, \quad p^* = \frac{p}{\rho(v/2R_0)^2}, \quad T^* = \frac{T - T_C}{T_S - T_C}, \quad C_A^* = \frac{C_A - C_C}{C_S - C_C} \quad (3-23)$$

Gr 数、Pr 数、Sc 数は下式で定義される。

$$\text{Gr} = \frac{g\beta_T d^3 \Delta T}{\nu^2} \quad (3-2)$$

$$\text{Pr} = \frac{\nu}{\kappa} \quad (3-24)$$

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D} \quad (3-25)$$

f を導入することによって現れる独立な無次元数として、以下の無次元回転周波数

$$\mathbf{F} = \frac{fd^2}{\nu} \quad (3-26)$$

を使用する。Sc 数と Pr 数としては、気体の標準的な値である 0.73 を使用する。ただし一部の計算においては Pr 数を 0 として、完全熱伝導気体を想定した計算を行った。残った F 数と Gr 数をパラメータとし、F 数が $0 \sim 5 \times 10^3$ 、Gr 数が $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6$ の範囲で計算を実行した。計算には市販の熱流体計算コード **STREAM** を使用し、差分法による計算を行った。計算に際して、径方向 (r)、円周方向 (θ)、軸方向 (z) に $10 \times 24 \times 40$ の等分割のメッシュを使用した。

3-3-4. 計算結果と考察**3-3-4-1. 流速と温度分布**

まず回転が無い時、対流の駆動力となる Gr 数の増加によって、円筒内のガス対流の流速がどのように変化するかを調べた。円筒の中央部 ($z=0.5L$) の鉛直軸上 ($\theta=0^\circ, 180^\circ$) での、 z 方向の無次元化流速 W の分布を図 3-6 に示す。どの Gr 数においても、円筒上部で正の流速を（高温側から低温側への流れ）、円筒下部で負の流速（低温側から高温側への流れ）を持ち、流速の絶対値は異なるが、おおよそ相似の流速分布を持っている。ただし、Gr 数が大きくなると流速が最大になる位置が、管壁に近づく傾向が見られる。流速の絶対値は、Gr 数の増加と共に増加している。Gr 数の増加に伴う流速の増加の様子を調べるため、 W の最大値 W_{\max} の変化を図 3-7 に示す。Gr 数が 10,000 を境に、 W_{\max} の増加の様相が変化している。すなわち Gr 数が 10,000 以下の時、 W_{\max} は Gr 数に比例しているが、Gr 数が 10,000 以上の時、 W_{\max} は Gr 数の 1/2 乗に比例している。これらの結果は過去の文献[32,33]と良く一致している。

これらの W_{\max} の Gr 数依存性を理解するために、(3-20)式のナビエストークスの式を考察する。(3-20)式中の左辺の $\mathbf{v}^* \cdot \nabla \mathbf{v}^*$ は対流による運動量の輸送を表す対流項であり、右辺中の $\nabla^2 \mathbf{v}^*$ は粘性（拡散）による運動量の輸送を表す拡散項である。ここで、流速の絶対値は異なるが相似な流速分布を考えると、 $\mathbf{v}^* \cdot \nabla \mathbf{v}^*$ は流速の 2 乗に比例し、 $\nabla^2 \mathbf{v}^*$ は流速に比例する。従って流速が小さいときは左辺の対流項、 $\mathbf{v}^* \cdot \nabla \mathbf{v}^*$, を無視することができ、

$$0 = -\nabla p^* + \nabla^2 \mathbf{v}^* + \text{Gr} T^* \mathbf{n}_g \quad (3-27)$$

と近似することができる。また Pr 数や Sc 数が 1 に近い値を持つ時、同様に(3-21)式と(3-22)式から、

$$0 = \nabla^2 T^* \quad (3-28)$$

$$0 = \nabla^2 C_A^* \quad (3-29)$$

も成立する。(3-28)式や(3-29)式は、それぞれ他式と連立させることなく解くことが出来る。従

3-3. 水平アンブルを回転することによるガス対流抑制

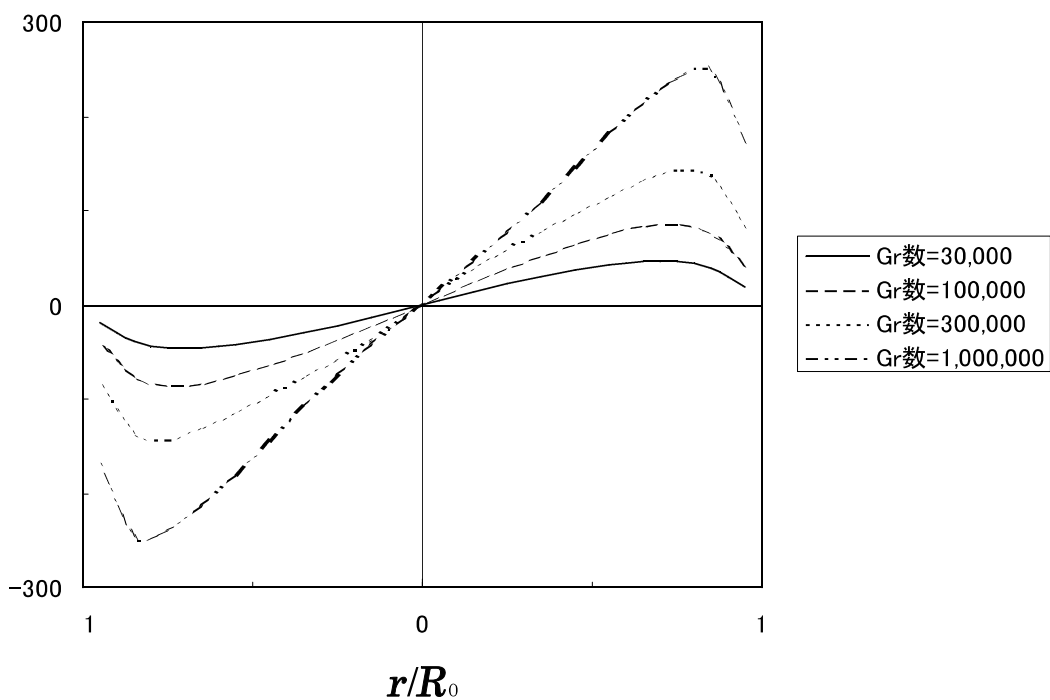
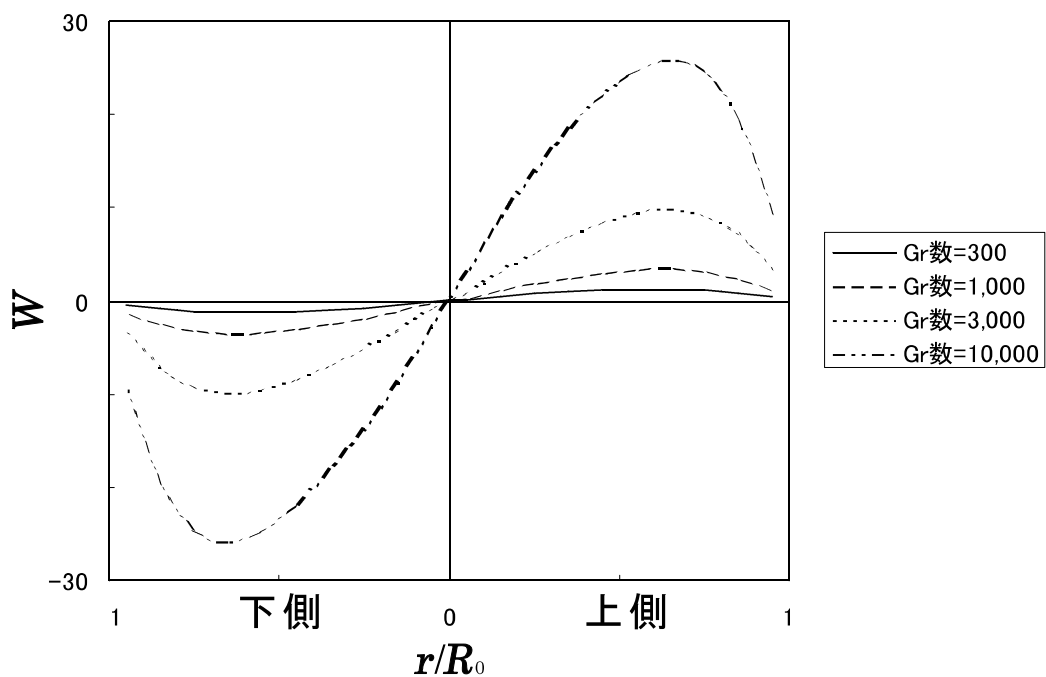


図 3-6 Gr 数の増加による無次元化 z 方向流速 W の分布の変化。円筒中心面 ($z=0.5L$) と鉛直断面 ($\theta=0^\circ, 180^\circ$) 交線上での分布を表示。

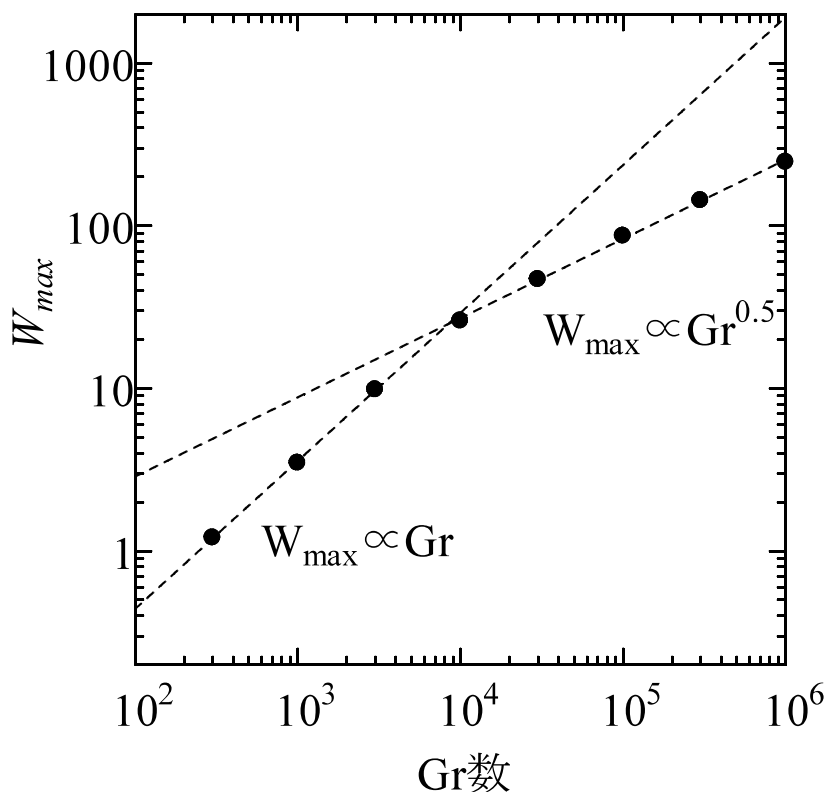


図 3-7 Gr 数の増加による無次元化 z 方向流速 W の最大値 W_{max} の変化

って温度分布や分圧分布を求めるためには、(3-28)式や(3-29)式を単独で境界条件を満たすように解けば良い。この状況下で、ある Gr 数に対して、(3-19)式、(3-27)-(3-29)式の解が存在するとし、Gr 数が変化したときの解の変化を考える。Gr 数が変化しても、温度分布や分圧分布は変化しない。圧力勾配 ∇p^* や流速 \mathbf{v}^* が Gr 数に比例して変化すれば、(3-19)式と(3-27)式は自動的に成立する。流速に対する境界条件は、“管壁に対して相対速度が 0”であることから、Gr 数に比例して流速が変化するのであれば、境界条件は満たされる。圧力勾配に関しては、境界条件は課せられない。従って、Gr 数に比例して変化する流速 \mathbf{v}^* は、確かに各方程式や境界条件を満たす解である。すなわち、無次元化流速 \mathbf{v}^* は Gr 数に比例すると考えられる。

逆に流速が十分に大きい場合、(3-20)-(3-22)式左辺の項の寄与が大きくなるので、状況が大

3-3. 水平アンプルを回転することによるガス対流抑制

大きく異なる。この状況下での Gr 数の変化に対する W_{\max} の変化を考える。流速が大きい場合でも、管壁近傍では流速が遅くなるので、右辺の拡散項を無視することはできない。ただし管壁から離れた場所で現れる最大流速を考える場合に限れば、拡散項を無視しても良い。Gr 数を変化させたときの温度分布の変化は大きくないので、近似的に浮力項が Gr 数に比例すると考えることができる。その場合、ある Gr 数に対して解が存在したとすれば、Gr 数が変化するとき圧力勾配 ∇p^* が Gr 数に比例し、流速 \mathbf{v}^* が Gr 数の 1/2 乗に比例して変化すれば、(3-19)式や(3-20)式は成立し、また境界条件も満たされる。従って、無次元化流速 \mathbf{v}^* の最大値は Gr 数の 1/2 乗に比例すると考えられる。この考察は計算結果と良く一致するので、Gr 数の変化に対する W_{\max} の変化を考える際に、温度分布の変化を無視した近似は、それほど悪い近似では無いと考えられる。

この様に、最大流速 W_{\max} の Gr 数依存性の変化は、(3-20)式中の対流項の寄与が無視できるほど小さいかどうかによって決まるわけである。 W_{\max} の Gr 数依存性が、Gr 数が 10,000 の時を境に変化していることから、Gr 数が 10,000 以下の時、対流項の寄与を無視しても構わないと考えられる。

対流項の寄与が大きくなって W_{\max} が Gr 数の 1/2 乗に比例する領域 (Gr 数 > 10,000) では、(3-21)式のエネルギーの式や、(3-22)式の拡散の式においても、対流項の寄与が出始めるので、温度分布や分圧分布にも変化が見られると予想される。図 3-8 に円筒中心軸を含む鉛直断面内の規格化温度分布 (高温壁の温度を 1、低温壁の温度を 0 とする) が Gr 数の増加と共に変化する様子を示す。Gr 数が 10,000 以下の時、等温度線は円筒の垂直壁にほぼ平行であり、温度分布が熱伝導によって支配され対流熱輸送の影響が小さいことが分かる。すなわち、対流項を無視した(3-28)式によって記述される温度分布になっている。それに対して Gr 数が 10,000 以上の時、等温度線は大きくゆがんでいる。これは対流項の寄与が大きくなり、(3-28)式では記述できなくなったことを意味する。ところで Gr 数が 10,000 を超えた時、容器の中央部 ($z=0.5L$ 付近) では z 軸方向の温度勾配が小さくなり、上部で温度が高く下部で温度が低くなっている。そして容器両端の垂直壁近傍に、大きな z 軸方向温度勾配を持つ境界層が形成されている。この様な温度分布では、円筒の中心部分での浮力発生が小さくなり、境界層付近での浮力が対流を引き起こすことになる。この様な対流駆動モードを境界層駆動様式 (Boundary-Layer-Driven-Regime; BLDR) と呼ぶ。それに対して、Gr 数が 10,000 以下の時のように、容器全体の温度分布が対流の駆動力を引き起こす対流駆動モードを、コア駆動様式 (Core-Driven-Regime; CDR) と呼ぶ。

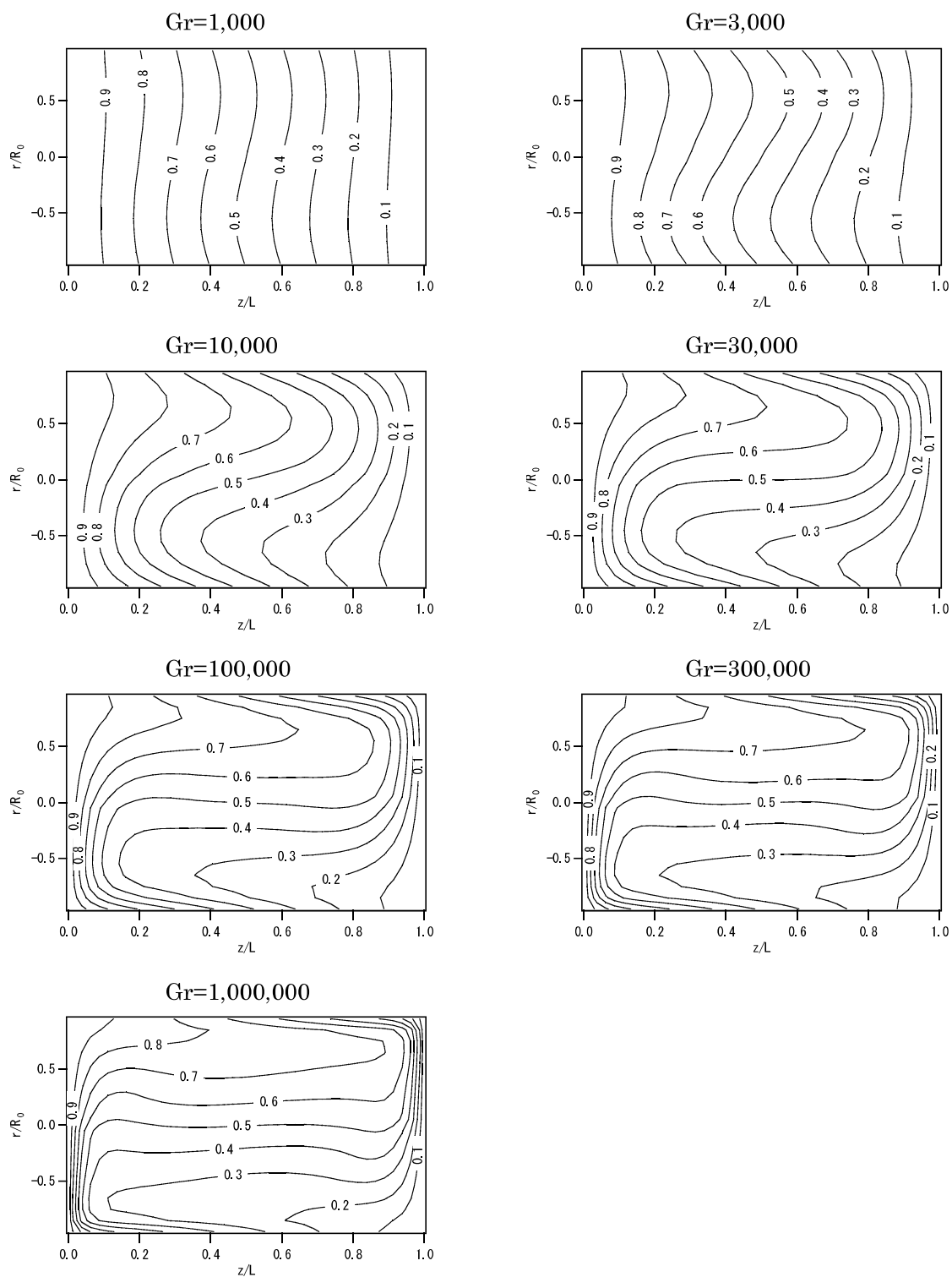


図 3-8 円筒中心軸を含む鉛直断面内での温度分布。ここで温度は規格化されており高温壁 ($z=0$) の温度を 1、低温壁 ($z=L$) の温度を 0 として表示している。F 数を 0 (無回転) とし、Gr 数を 1,000 から 1,000,000 まで変化させた。

3-3. 水平アンプルを回転することによるガス対流抑制

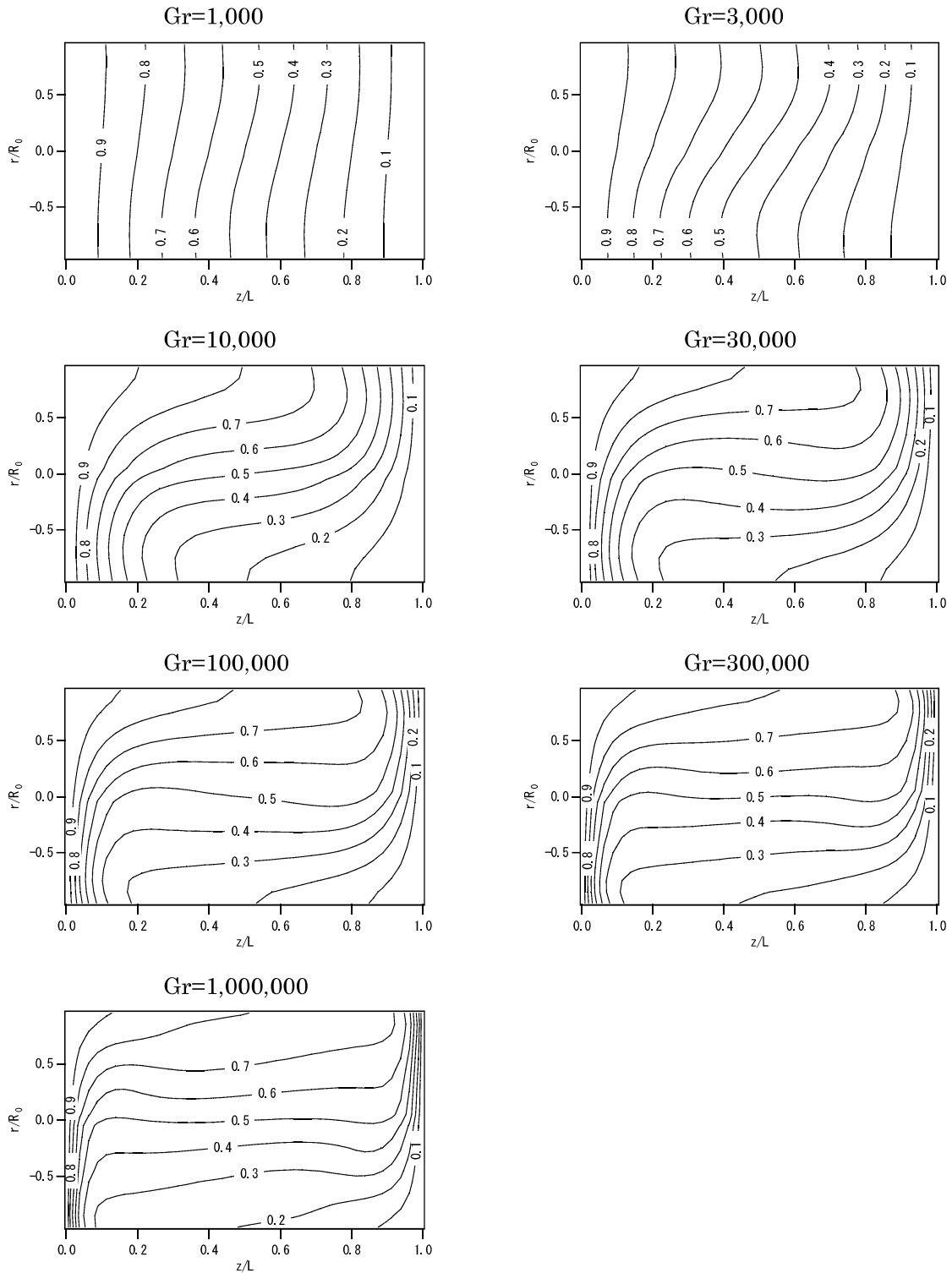


図 3-9 円筒中心軸を含む鉛直断面内でのガス A 分圧分布。ここで分圧は規格化されており高温壁 ($z=0$) の分圧を 1、低温壁 ($z=L$) の分圧を 0 として表示している。F 数を 0 (無回転) とし、Gr 数を 1,000 から 1,000,000 まで変化させた。

図 3-9 に円筒中心軸を含む鉛直断面内のガス A の規格化分圧分布（高温壁での分圧を 1、低温壁での分圧を 0 とする）を示すが、Gr 数が 10,000 以上の時には、温度分布と同様に対流物質輸送の影響が顕著に現れ、等分圧線が大きくゆがんでいることが分かる。以上示したように、流速が速くなり対流項の寄与が現れることによって、流速の Gr 数依存性や温度と分圧の分布に大きな変化が現れる。

次に容器回転の効果を調べた。図 3-10 に F 数の増加による W_{max} の変化を、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の Gr 数に対して示した。F 数が小さい領域では、 W_{max} は F 数に依存せずほぼ一定であるが、F 数を大きくしていくと W_{max} が増加し、更に F 数を大きくすると逆に減少し 0 に漸近している。この結果から、Gr 数に応じたある回転周波数以下の回転では、ガス対流抑制効果は認められないが、それ以上の回転周波数で回転させれば、ガス対流の抑制効果が得られると結論づけられる。

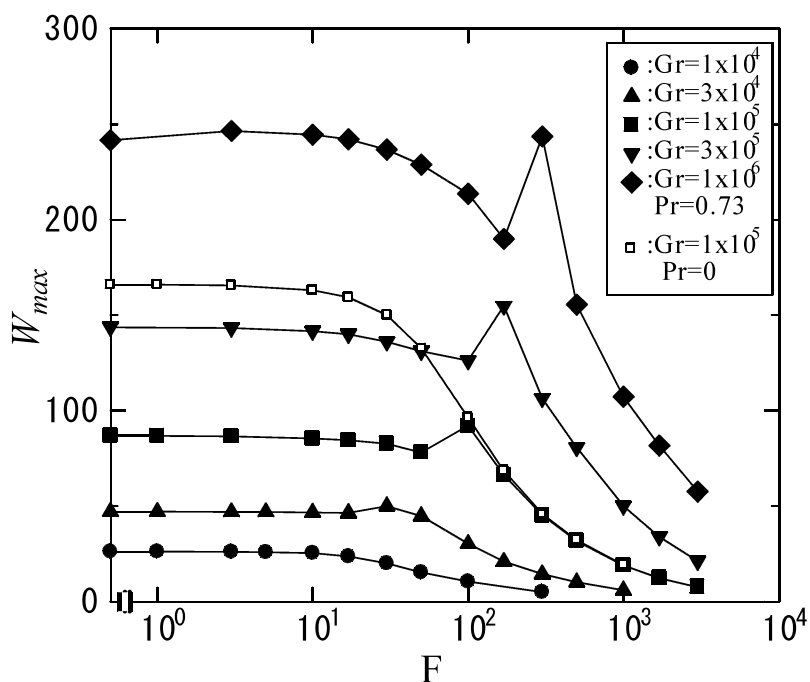


図 3-10 F 数を変化させたときの W_{max} の変化。黒印は Pr 数を 0.73 とし、Gr 数を 10,000 から 1,000,000 まで変えた時の結果を表す。白抜き印は Pr 数を 0 とし Gr 数を 100,000 とした時の結果を表す。

3-3. 水平アンプルを回転することによるガス対流抑制

ここで容器回転によるガスの対流駆動モードの変化を調べるために、Gr 数が 1×10^5 の時の、F 数の変化による、円筒中心軸を含む鉛直断面内の規格化温度分布の変化を図 3-11 に示す。F 数が 50 以下の低回転周波数では BLDR であり、F 数が 100 になった時 CDR に遷移し、それ以上の回転周波数では CDR を保っている。BLDR から CDR への遷移は、F 数が 50 ~ 100 の間で、かなり急激に生じるようである。BLDR から CDR への遷移は(3-20)・(3-22)式中の左辺の対流項の寄与が無視できるようになったことを意味するので、対流抑制を考える上で重要な遷移である。この遷移が生じる無次元化回転周波数を無次元化臨界回転周波数と呼び、これ以降 F_c で表すことにする。図 3-10 から、Gr 数が 1×10^5 の場合、 F_c 直後の回転周波数で(F 数が 100 の時)、 W_{\max} が増加していることが分かる。この増加は、対流項の寄与の減少と矛盾しているように見えるが、対流項の寄与の減少は対流による輸送の減少を意味し、必ずしも流速そのものの減少を意味しない。例えば流速の絶対値が増加しても、渦状の流れが振動的な流れに遷移すれば、対流項の寄与は激減する。この状況を図 3-12 を使用して簡単に説明する。図 3-12-(a) の様な渦状の対流が存在し、ガスが容器内を周回する場合、高温側で放出された熱や分圧は、容器上半分の流れによって低温側に輸送され、低温壁で熱や分圧が吸収される。低温壁で低温にまた低分圧になったガスは、容器の下側を通過して高温側に戻っている。この様に対流によって効果的に熱や分圧が高温側から低温側に輸送されている。それに対して図 3-12-(b) の様に、ガスが容器内を周回せず、その場で振動するような流れの場合、ガス流の流速の最大値がどのように大きくても、高温壁から低温壁側に温度や分圧を効率的に輸送することは出来ない。

対流の渦の回転周波数よりも十分に大きな周波数で容器を回転させれば、渦状の流れは維持できず、振動的な流れに遷移するはずである。従って回転数の増加により渦流から振動流に遷移し、輸送に対する対流項の寄与が無視できるようになり、BLDR から CDR に遷移したと考えれば、現象を矛盾無く説明できる。 F_c は BLDR から CDR に遷移する無次元化回転周波数と考えても良いが、渦流から振動流へ遷移する無次元化臨界回転周波数と位置づける方が本質的であろう。

この遷移に伴う W_{\max} の増加であるが、CDR に遷移することによる対流駆動力の増加を考えれば説明がつく。図 3-10 中の白抜き四角 (□) は、Pr 数を 0 にすることによって、全ての回転周波数において CDR になるようにして計算した結果であるが (Pr = 0 は熱伝導率が無限大であることを意味し、温度分布が対流熱輸送に影響されない)、 F_c 未満の回転周波数では CDR に保った時の方が W_{\max} が大きくなっているが、 F_c 以上の回転周波数においては W_{\max} がほぼ一致してい

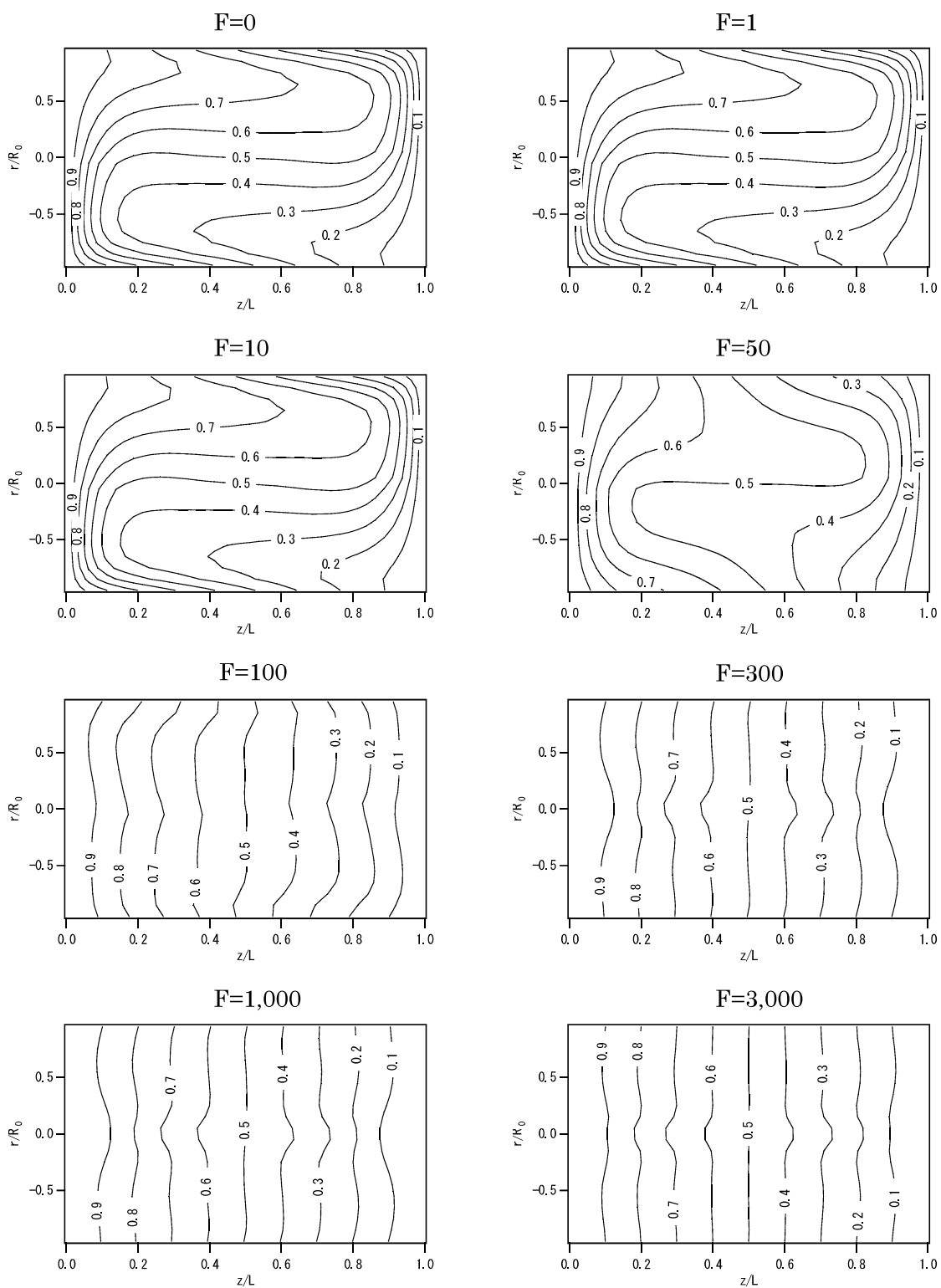


図 3-11 円筒中心軸を含む鉛直断面内での温度分布。ここで温度は規格化されており高温壁($z=0$)の温度を 1、低温壁($z=L$)の温度を 0 として表示している。Gr 数を 100,000 とし、F 数を 0 から 3,000 まで変化させた。

3-3. 水平アンブルを回転することによるガス対流抑制

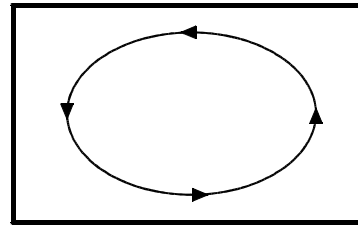
る。渦流から振動流への遷移に伴って、対流駆動モードが CDR に遷移したため、CDR での流速になったわけである。

F_c と Gr 数の関係を調べるために、BLDR から CDR へ遷移する境界の F 数を調べた。図 3-13 に結果を示すが、白丸は BLDR を示し、これ以下の F 数では BLDR である。黒丸は CDR を示し、これ以上の F 数では CDR である。 F_c は、図中の黒丸と白丸の間に存在する。(黒丸の F 数は、図 3-10 で流速が増加する F 数とおおよそ一致している。) 黒丸と白丸の間隔は、数値計算を実行した F 数の間隔である。この図から F_c と Gr 数は、下式で表される関係を持っていると推定される。

$$F_c \approx \frac{1}{4} Gr^{1/2} \quad (3-30)$$

先ほど、 F_c は渦流から振動流へ遷移する臨界回転周波数であると推定したが、その推定が正しいければ、(3-30)式の関係が、渦流から振動流への遷移現象として矛盾無く導出されなくてはならない。以下に導出を試みる。BLDR では無次元化流速 (U, V, W) の最大値は、 $1/4Gr^{1/2}$ 程度である (図 3-7)。この最大流速の流れに沿った渦状の流線上で流速の絶対値が一定であると仮定すると (実際には容器の隅で流速は低下する)、この流線の経路に沿った無次元化長さは 3 程度であるので、対流渦の無次元化回転周波数 F_{cr} は、 $1/12Gr^{1/2}$ 程度と見積もられる。アンブルの回転周波数が F_{cr} より大きくなると、対流が渦として完結しなくなり振動的な流れに遷移すると考えれ

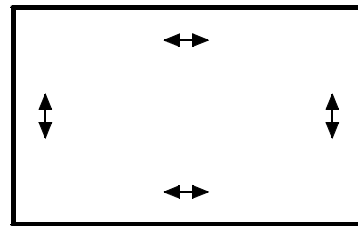
(a) 渦流



低温側

高温側

(b) 振動流



低温側

高温側

図 3-12 渦流と振動流の模式図。(a)の渦流では、ガスが容器内を周回しているが、(b)の振動流では、ガスはその場で振動するだけで容器内を周回していない。

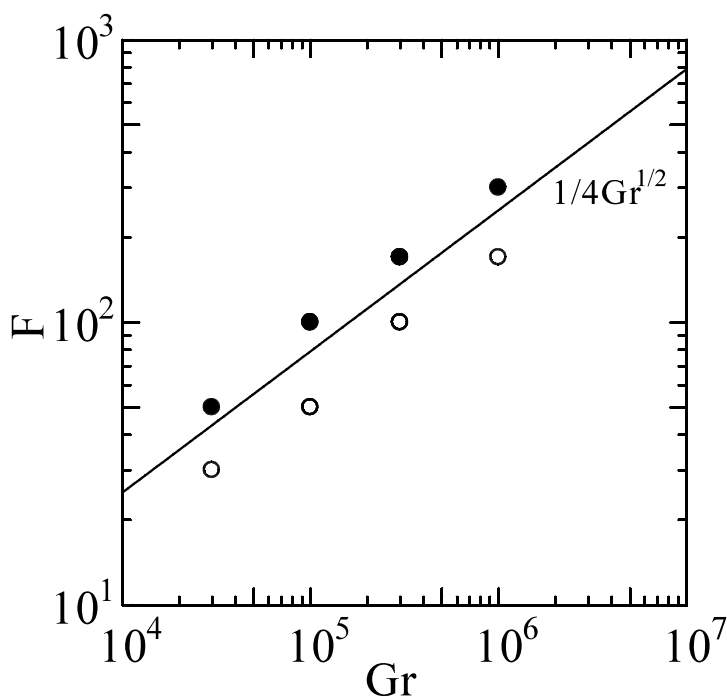


図 3-13 Gr 数の変化に対する F_c の変化。黒丸と白丸は F_c 前後の F 数を表し、 F_c は黒丸と白丸の間に存在する。実線は、 F_c に対する近似直線 ($F_c=1/4Gr^{1/2}$) を示す。

ば、 F_c は F_{cr} をやや上回る値になるはずである。従って、 F_c は $1/12Gr^{1/2}$ を定数倍したものになる。(3-30)式は、この導出結果と一致している。

厳密には、(3-30)式の定数、 $1/4$ 、が、 Pr 数によって変化する可能性がある。 Pr 数を $0 \sim 2$ の範囲で変化させたときの F 数と W_{max} の関係を、図 3-14 に示すが、 W_{max} が増加する F 数は Pr 数にほとんど依存しないことが分かる。従って(3-30)式の定数は Pr 数によってあまり変化しないと考えられる。

ここで強調しておきたい点は、(3-31)式に示すように、 $Gr^{1/2}/F$ を考えた時、 $Gr^{1/2}$ 中の動粘性係数と F 数中の動粘性係数が打ち消しあうので、 $Gr^{1/2}/F$ が動粘性係数に依存しないことである。

$$\frac{Gr^{1/2}}{F} = \frac{g^{1/2} \beta_T^{1/2} \Delta T^{1/2}}{fL^{1/2}} \quad (3-31)$$

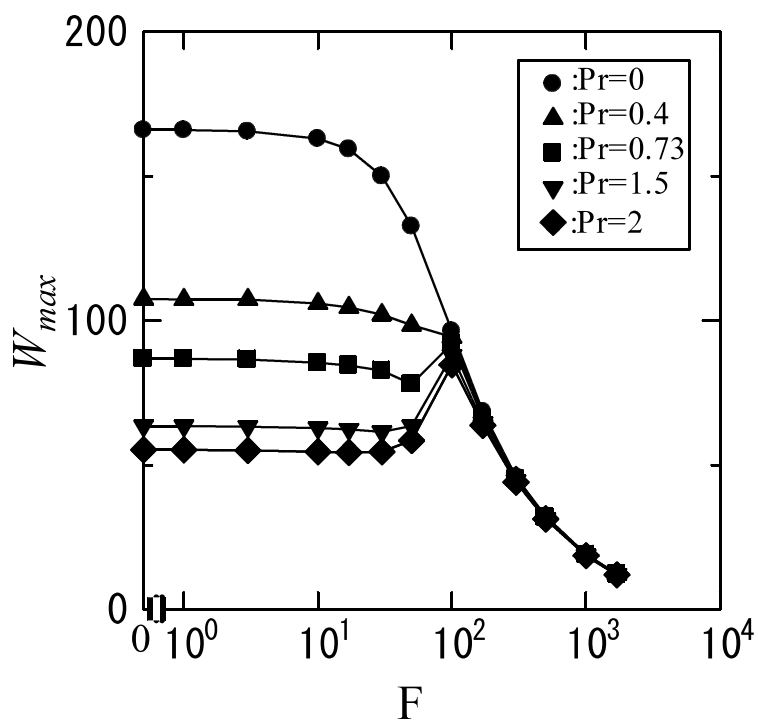


図 3-14 F 数の変化に対する W_{max} の変化。Gr 数を 100,000 とし、Pr 数を 0 から 2 に変えたときの結果を示している。Pr 数が変化しても、 W_{max} が増加する F 数は変化しない。

(3-31) 式中には体膨張係数が含まれているが、理想気体近似が成立する範囲であれば、体膨張係数は気体の種類や圧力に依存しない。従って、振動流への遷移（CDR への遷移）の条件は、気体の種類や圧力に依存せず、同じ回転周波数で遷移が発生すると考えられる。

3-3-4-2. 成長速度

渦流から振動流への遷移に伴って、輸送方程式((3-22)式)中の対流項の寄与が無視できるようになるので、回転数を F 以上に増加させることによって、成長速度が減少することが予想される。図 3-15 に垂直壁面内で平均した無次元化成長速度 Sh_{ave} 数と F 数の関係を示す。 Gr 数は $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ とした。ここで Sh 数は下式で定義され、

$$Sh = \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=L} / \frac{C_s - C_c}{L} \tag{3-32}$$

輸送速度が対流物質輸送によってどれだけ大きくなったかを表し、対流物質輸送の寄与が無く拡散のみで物質輸送がなされたとすれば、1になる無次元量である。 Sh_{ave} 数は次式の様に Sh 数を面内で平均したものである。

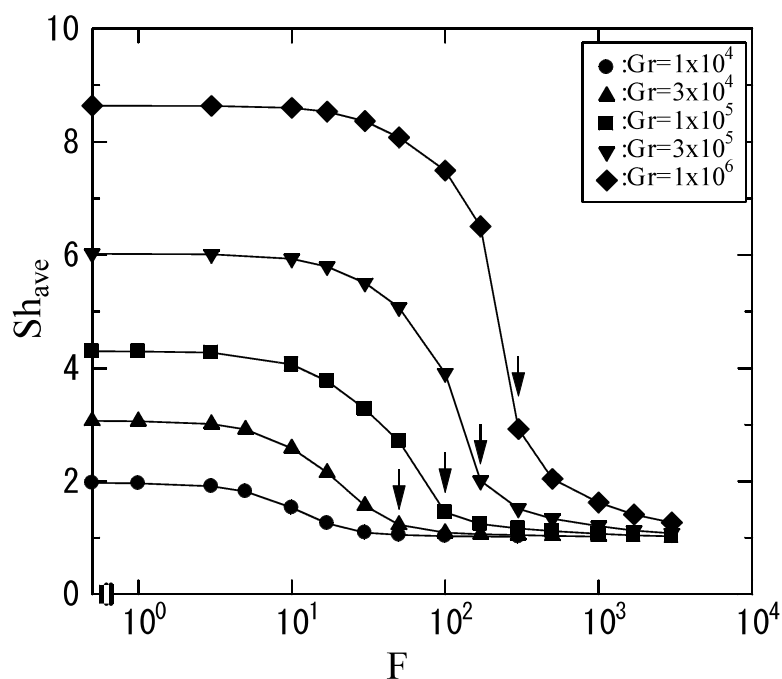


図 3-15 F 数の変化に対する Sh_{ave} の変化。 Gr 数を 10,000 から 1,000,000 まで変えた時の結果を表す。矢印は各 Gr 数での F_c 直後の F 数を示す。

$$Sh_{ave} = \int Sh dA / \pi R_0^2 \quad (3-33)$$

Sh_{ave} 数の F 数依存性は、 W_{max} の F 数依存性と類似している。 Sh_{ave} 数も W_{max} と同様、小さな F 数領域では F 数に依存を示さないが、大きな F 数領域では F 数の増加に伴って 1 に漸近している (W_{max} は 0 に漸近)。ただし Sh_{ave} 数は、 W_{max} とは異なり過渡的な増加は示さず単調に減少している。また Sh_{ave} 数は、 W_{max} と比べ小さな F 数で減少がはじまっている。図 3-15 中の矢印は F_c 直後の回転周波数を指しているが、この F 数において Sh_{ave} 数は有意に減少している。図 3-15 のデータをまとめ直して得られた回転数の増加に伴う Sh_{ave} 数の減少の割合を、図 3-16 に示す。白抜き印で示される F_c 直後の回転周波数において、 Gr 数に関わりなく 0.3 程度になっている。この結果から、対流物質輸送抑制の指標として F_c を利用でき、 F 数を F_c より大きくすることによって対流物質輸送が抑制されることが分かる。

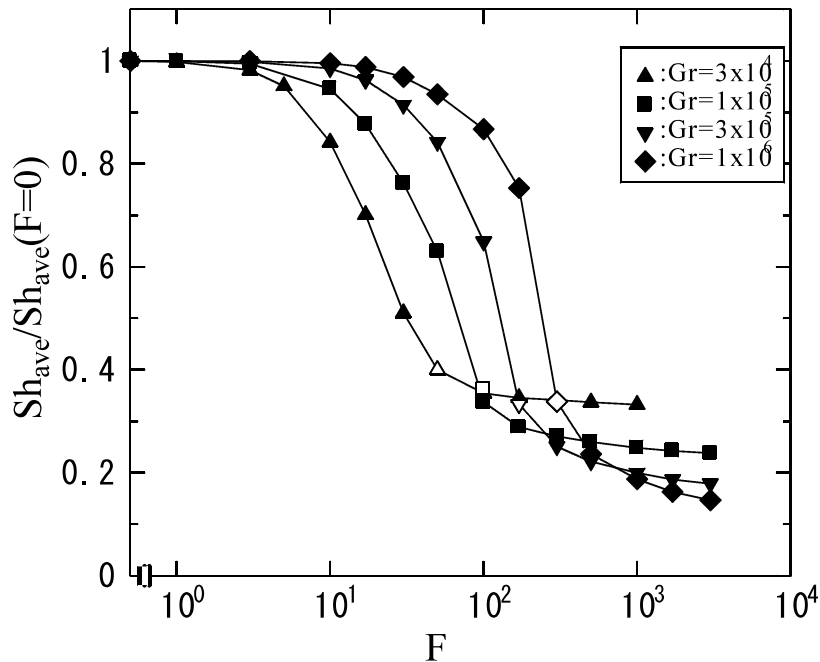


図 3-16 F 数の変化に対する Sh_{ave} の変化。ただし F 数が 0 のとき（無回転）の Sh_{ave} で規格化している。白抜き印は各 Gr 数での F_c 直後の F 数におけるデータを示す。

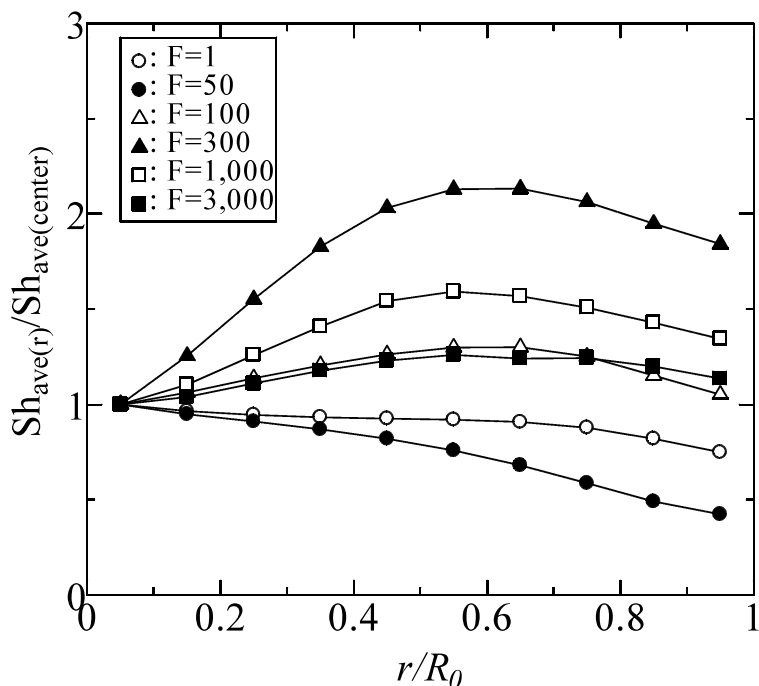


図 3-17 $Sh_{ave(r)}$ の半径方向分布。Gr 数を 100,000 として F 数を 1 から 3,000 の間で変化させた。

結晶成長において、成長速度の面内均一性は重要である。なぜなら成長速度の面内不均一が大きくなると、成長界面モフォロジーが悪化するからである (Appendix 3-B)。図 3-17 に、Gr 数を 1×10^5 、F 数を 1 ~ 3×10^3 にしたときの、円周方向に平均化した無次元化成長速度 $Sh_{ave(r)}$ 数を示す。F 数が 1 から 50 の間では、 $Sh_{ave(r)}$ 数は外周部 (r/R_0 が 1 に近い部分) で小さくなっている。F 数が 100 になったとき、 $Sh_{ave(r)}$ 数が面内でかなり均一になるが、更に F 数を大きくすると、今度は逆に外周部で $Sh_{ave(r)}$ が大きくなる不均一が発生する。この不均一は、F 数が 300 の時最大となり、更に F 数を大きくすると小さくなる。不均一の様式が逆転する境目であり、また最も均一な $Sh_{ave(r)}$ 数分布が得られる F 数 (F 数=100) は、ちょうど F_c 直後の回転周波数に相当する。 F_c を下回る回転周波数では対流物質輸送の寄与が無視できないことを考えれば、外周部の $Sh_{ave(r)}$ 数が小さくなることは以下に示すように容易に理解できる。図 3-18 は、Gr 数が 1×10^5 、F 数が 0 ~ 3×10^3 における円筒中心軸を含む鉛直断面内のガス A の規格化分圧分布を示している。F 数が 50 以下では分圧分布が対流物質輸送によって大きくゆがめられ、成長界面近傍 ($z=L$) に分圧境界層が形成されているが、容器の隅ではガス流がよどみ、分圧境界層が厚くなっている。成長速度は成長界面直上でのガス A の分圧勾配に比例するので、外周部で成長速度が遅くなってしま

3-3. 水平アンプルを回転することによるガス対流抑制

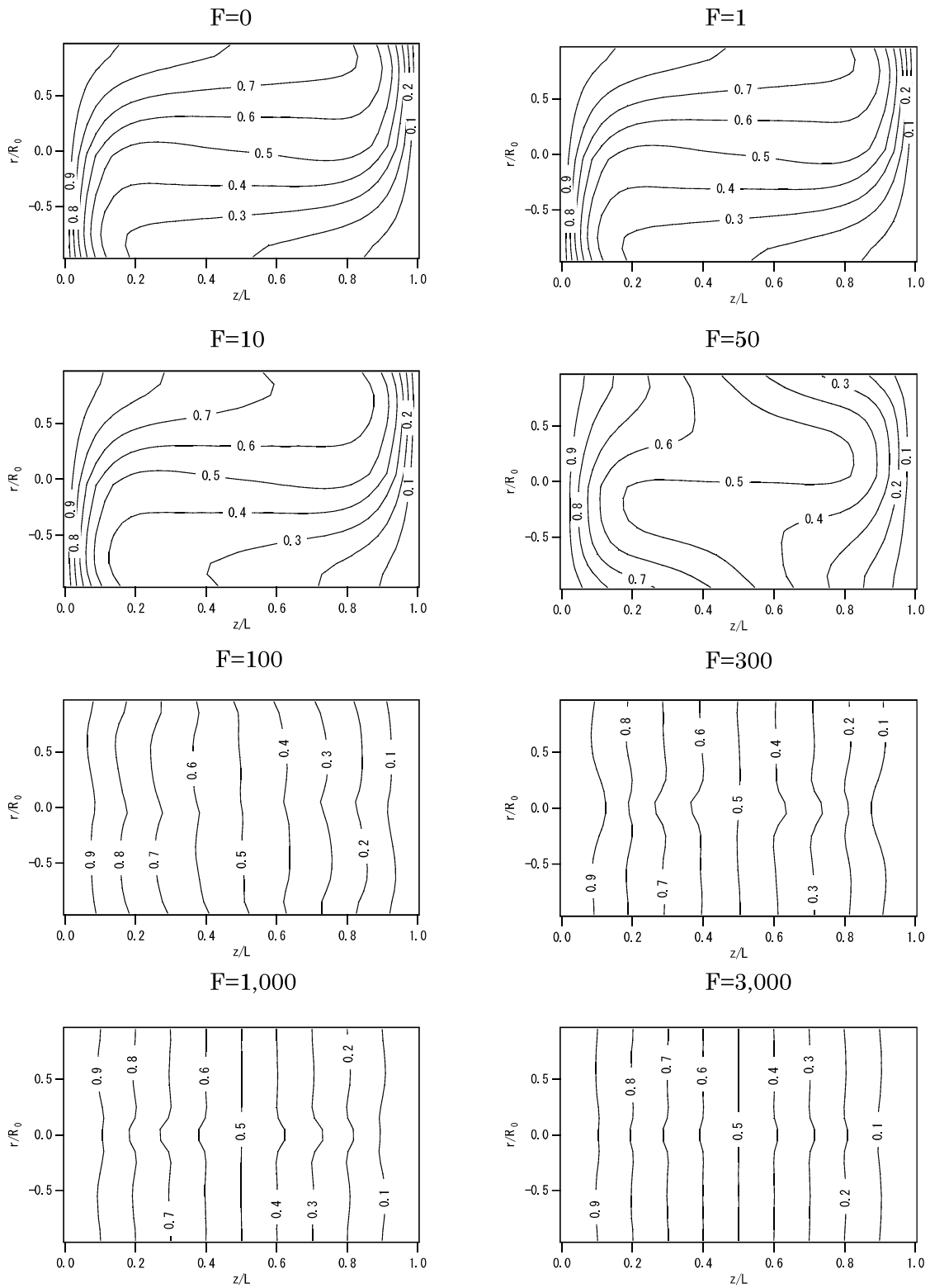


図 3-18 円筒中心軸を含む鉛直断面内でのガス A の分圧分布。ここで分圧は規格化されており高温壁 ($z=0$) の分圧を 1、低温壁 ($z=L$) の分圧を 0 として表示している。Gr 数を 100,000 として F 数を 0 から 3,000 まで変化させた。

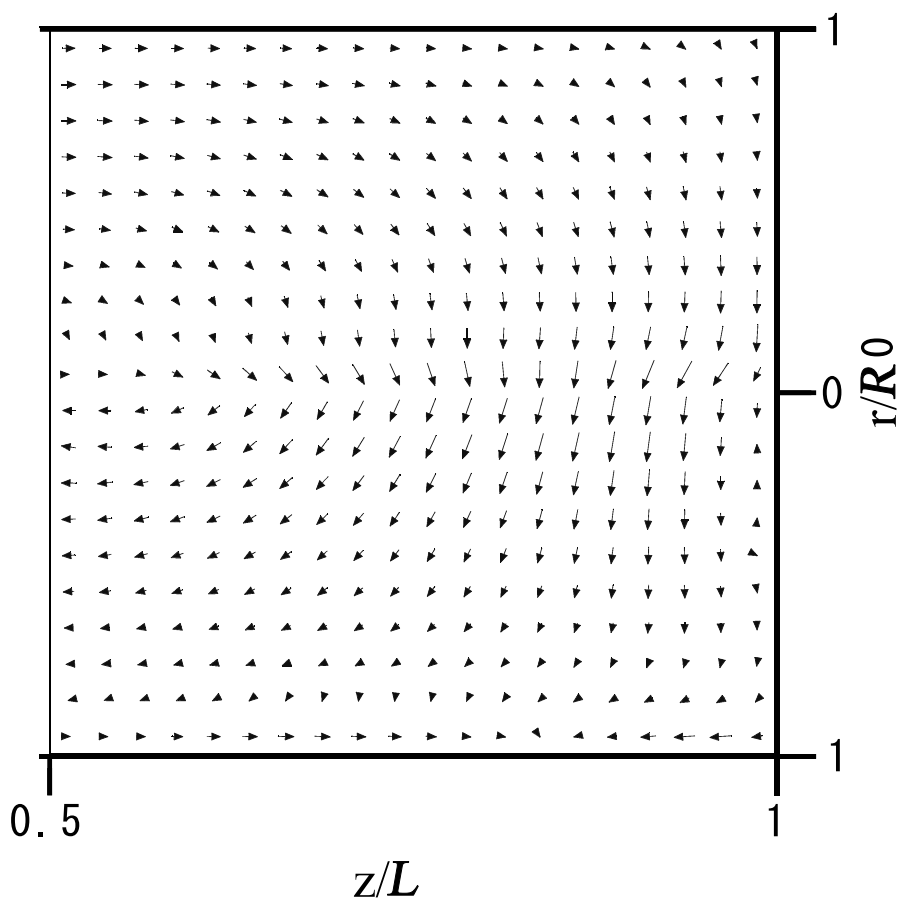


図 3-19 円筒中心軸を含む鉛直断面内での 2 次元流速分布。ただし成長界面側 ($z=L$) の半分のみ ($0.5L < z < L$) 表示。Gr 数を 100,000、F 数を 300 とした。

わけである。 F_c を越えた F 数領域において中央部で $Sh_{ave(r)}$ 数が小さくなる不均一に関しては、直感的には理解し難い。図 3-18 を見ると、F 数が F_c を越えると、等分圧線はおおよそ z 方向に垂直に等間隔に並んでいるが、成長界面近傍の等分圧線を見ると中央部で成長界面から反対側にふくらんでいる。こういった分圧分布では成長界面近傍の中央部で分圧勾配が小さくなり、成長速度が小さくなってしまう。F 数が 300 の時、この等分圧線のふくらみが最も大きくなっている。この等分圧線のふくらみの発生原因を調べるため、F 数が 300 の時の、円筒中心軸を含む垂直断面内の 2 次元流速分布を図 3-19 に示す。全体としては、時計方向に回る流れになっているが、垂直壁近傍の中心軸下側付近に奇妙な上昇流が観察される。もちろん容器を回転させなければ、このような上昇流は存在しない。この上昇流が存在するために、垂直壁近傍の上側から下ってくる流れは、中心軸付近で上昇流に乗り上げ、垂直壁から離れる反対流を形成している。この反対流

3-3. 水平アンプルを回転することによるガス対流抑制

は垂直壁を下る間に垂直壁と平衡をなし、低ガス A 分圧になっているので、図 3-18 に示される様な等分圧線のふくらみを形成してしまう。こういった奇妙な流れが発生するメカニズムに関しては十分に理解できていない。しかしながら、F 数が F_c を越え振動流に遷移すると発生し、F 数を 3×10^2 から 3×10^3 まで大きくしたときも同様のフローパターンが観察されるので、回転法における振動流に特徴的な流れだと考えられる。

以上の結果から判断すると、成長速度の面内均一性を重視するならば、F 数として F_c を選択すべきである。

3-3-5. まとめ

水平に支持した円筒をその中心軸を中心に回転させることによる、対流物質輸送の抑制効果を数値計算で調べた。その結果、以下に示す特徴が明らかになった。

- ・ F 数を $F_c \approx 1/4Gr^{1/2}$ にまで増加させたとき、ガス対流が渦流から振動流に遷移する。
- ・ 振動流への遷移に伴い、輸送に対する対流項の寄与が無視できるようになる。
- ・ 振動流への遷移に伴い、対流駆動モードが BLDR から CDR に遷移するので、無次元化流速が増加する。
- ・ 振動流への遷移に伴い、無次元化成長速度 Sh 数が急速に減少する。
- ・ 振動流への遷移に伴い、Sh 数の面内不均一のモードも遷移し、最も優れた均一性は遷移直後の F 数で得られる。
- ・ 遷移後に現れる Sh 数の面内不均一のモードは、成長界面近傍下側に現れる上昇流と中央部に現れる反対流に起因する。
- ・ $Gr^{1/2}/F$ はガスの動粘性係数に依存しないので、ガスの種類やガス圧を変えても、同じ回転周波数 f で対流物質輸送が抑制される。

3-3-6. 記号のリスト

- Ar アスペクト比, $L/2R_0$
- C_A ガス A の分圧 (atm)
- C_C 成長界面に相当する垂直壁 (低温壁) 上でのガス A の分圧 (atm)
- C_S 原料多結晶に相当する垂直壁 (高温壁) 上でのガス A の分圧 (atm)
- d 円筒の直径 (cm)
- D 拡散係数 (cm^2/s)
- f 回転周波数 (1/s)
- F 無次元化回転周波数, fd^2/ν
- g 重力加速度 ($980\text{cm}/\text{s}^2$)
- Gr グラスホッフ数, $\frac{g\beta_T d^3 \Delta T}{\nu^2}$
- L 円筒の長さ (cm)
- Pr プラントル数, ν/κ
- r 半径方向座標 (cm)
- R_0 円筒の半径 (cm)
- Sc シュミット数, ν/D
- Sh シャーウッド数, $\frac{\partial C}{\partial z}\bigg|_{z=L} / \frac{C_S - C_C}{L}$
- Sh_{ave} 垂直壁上で平均化されたシャーウッド数, $\int \text{Sh} dA / \pi R_0^2$
- $\text{Sh}_{\text{ave}(r)}$ 円周方向に平均化されたシャーウッド数, $\int \text{Sh} dr / 2\pi R_0$
- T 温度 (K)
- T_C 成長界面に相当する垂直壁 (低温壁) の温度 (K)
- T_S 原料多結晶に相当する垂直壁 (高温壁) の温度 (K)
- u 半径方向流速 (cm/s)
- v 円周方向流速 (cm/s)
- w z 方向流速 (cm/s)

W 無次元化 z 方向流速, wd/ν

z 軸方向座標 (cm)

ギリシャ文字

β_T 体膨張係数 (1/K)

ρ ガス密度 (g/cm^3)

μ 粘性係数 (g/cm s)

κ 温度伝導率 (cm^2/s)

ν 動粘性係数 (cm^2/s), μ/ρ

θ 円周方向座標 (deg)

ベクトル

\mathbf{g} 重力加速度ベクトル (大きさは $980\text{cm}^2/\text{s}$)

\mathbf{n}_g 重力加速度方向の単位ベクトル

\mathbf{n}_r 半径方向 (r 方向) の単位ベクトル

\mathbf{n}_θ 円周方向 (θ 方向) の単位ベクトル

\mathbf{n}_z 中心軸方向 (z 方向) の単位ベクトル

\mathbf{v} 速度ベクトル

添え字

ave 平均

c 臨界

max 最大値

* (3-23)式に従って、無次元化された物理量

略号

BLDR 境界層駆動様式 (Boundary-Layer-Driven Regime)

CDR コア駆動様式 (Core-Driven Regime)

3-4. 回転 CVT 法による ZnSe 結晶成長

3-3 章においてアンブル回転が対流物質輸送の抑制に効果を持つことが示されたので、CVT 法による ZnSe 結晶成長に適用した。今後アンブル回転による対流抑制を伴った CVT 法を、回転 CVT 法と呼ぶことにする。成長させる結晶の直径は、3-2 章と同じ1インチとした。回転数とアンブル内圧をパラメータとして成長実験を行い、3-3 章で予測された効果を実証する。

3-4-1. 回転 CVT 法による成長実験の方法

成長に使用したアンブルの構造を図 3-20 に示す。このアンブルの右端を回転駆動装置にチャックを介して水平に取り付ける。ここで重要なことは、アンブル内の全ての固形物（石英ガラス製部品、種結晶、原料多結晶）を、アンブル外管に固定しておくことである。固定されていない固形物はアンブルと共に回転しないので、アンブル内に強制対流を引き起こしてしまうからである。そこでアンブル内の全ての石英ガラス製部品（内管、メッシュ）を外管に溶着した。種結晶はアンブル外管と内管の間にかしめて固定した。問題となるのは、原料多結晶の固定である。原

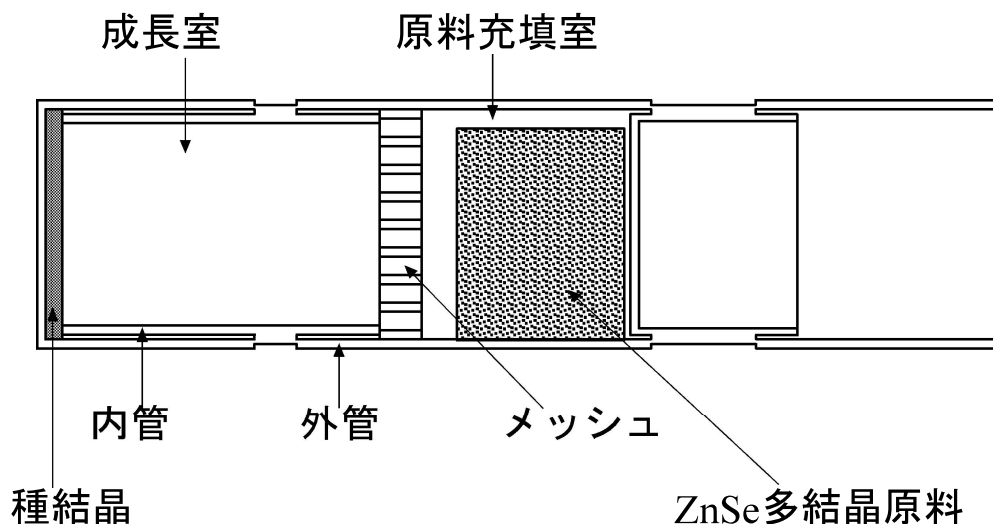


図 3-20 成長用アンブルの模式図。成長室からメッシュによって分離された原料充填室に配置された ZnSe 多結晶原料以外の各部材は、外管に固定されている。

表 3-1 結晶成長条件。実験 A ではヨウ素量を 1.8mg/cm^3 として回転周波数を変化させ、実験 B ではヨウ素量を 3.6mg/cm^3 として回転周波数を変化させた。

実験 N o	原料温度 ($^{\circ}\text{C}$)	種結晶温度 ($^{\circ}\text{C}$)	ヨウ素量 (mg/cm^3)	回転周波数 (Hz)	$\text{Gr}^{1/2}/\text{F}$
A-1	900	850	1.8	0	-
A-2	900	850	1.8	0.25	16.2
A-3	900	850	1.8	0.5	8.1
A-4	900	850	1.8	1.0	4.05
A-5	900	850	1.8	2.0	2.03
B-1	900	850	3.6	0.25	16.2
B-2	900	850	3.6	0.5	8.1
B-3	900	850	3.6	1.0	4.05
B-4	900	850	3.6	2.0	2.03

料多結晶は結晶成長の進展に伴って小さくなるので、単純な固定では成長途中ではずれてしまう恐れがある。そこで原料多結晶を充填する原料充填室と、結晶が成長する成長室を、石英ガラス製のメッシュで分離することにした。こうすれば原料多結晶の動きによって引き起こされる強制対流の影響が、成長室に及ばなくなる。もちろん原料充填室内で生成した原料ガスはメッシュを介して成長室側に拡散してくるので、原料ガスの輸送にも支障はない（拡散に対する抵抗となるので、輸送速度は多少低下する）。見方を変えれば、メッシュ表面を仮想的な固定された原料多結晶表面と見なすことが出来る。

成長室の形状は、内径 26mm 長さ 40mm の円筒形である。3-2 章での結晶成長では、種結晶前方に角度 30° のテーパを設けたが、ここでは数値計算との対応を良くするためテーパは設けなかった。

原料多結晶（直径 30mm、厚み 10mm）や種結晶（直径 30mm、厚み 0.7mm、面方位(111) B) の準備やアンブル封着手順は、3-2 章のものと全く同じである。アンブル中にはアンブル内容積 1cm^3 あたり 1.8mg もしくは 3.6mg のヨウ素を充填した。

結晶成長には、連続 4 ゾーンヒーターを備えた横型環状電気炉を使用した。アンブルを回転駆動装置に水平に固定し、アンブルの成長室、原料充填室側を電気炉内に挿入した。昇温初期段階では、種結晶側の温度を原料多結晶側の温度より 10°C 程度高くして、種結晶表面のクリーニン

3章 CVT法によるZnSe結晶成長

グを行った。3時間経過後、原料多結晶の温度を900℃に、種結晶の温度を850℃に調整して種結晶上への結晶成長を開始した。

アンプルの回転周波数およびアンプル中に充填するヨウ素量をパラメータとして一連の成長実験を行い、成長速度と成長界面モフォロジーに対する影響を調べた。成長条件を表3-1にまとめるが、実験Aではヨウ素量を 1.8mg/cm^3 、回転周波数を0～2Hzとして成長を行った。実験Bではヨウ素量を倍の 3.6mg/cm^3 にして成長を行った。

3-4-2. 実験結果

成長させた結晶の外観写真を図3-21に、成長速度を表3-2と図3-22にまとめる。結晶表面には基本的に(111)Bファセットと3回対称の(100)ファセットが形成されている。この傾向は3-2章での結晶成長と同様である。成長速度は、実験Aにおいても実験Bにおいても回転周波数の増加に伴って減少する傾向が見られる。実験Bの方が若干成長速度が大きいようであるが、どちらも1Hzの回転周波数で成長速度の低下がほぼ飽和している。ただし成長速度に関しては実験誤差も考えられるので、成長速度が飽和する回転周波数の判定には、やや不確かさが残る。成長速度の実験誤差の原因として、例えば炉内アンプル位置の誤差による種結晶温度の変動等が挙げられる。

次に個々の結晶の外観形状を見ていく。アンプルを回転させることなく成長させたA-1結晶では、その上部（結晶成長時にアンプルの上側に位置した部分）は、平坦な(111)Bファセットに覆われているが、下部は上部と比べ成長速度が遅くなり多段の段差が形成されている。下部での成長の遅れは、数値計算結果（図3-18の分圧分布）と良く整合する。低回転周波数（0.25Hz）で成長させたA-2結晶とB-1結晶では、結晶の外周部で成長が遅れ段差が形成されている。特にB-1結晶では、平坦な(111)Bファセットはほとんど形成されておらず、全体としてドーム状の結晶になっている。少し回転周波数を大きくした（0.5Hz）A-3結晶とB-2結晶では結晶前面のかなり大きな部分が平坦な(111)Bファセットに覆われており、成長界面モフォロジーは大幅に改善されている。特にA-3結晶では、ほぼ完全な成長界面モフォロジー安定性が得られている。しかしながらB-2結晶の外周部では、中央部と比べ成長が遅れ段差が形成されている。更に高回転周波数（1Hz）で成長させたA-4結晶やB-3結晶では、ほぼ完全な成長界面モフォロジーの安定性が得られ、結晶は平坦な(111)Bファセットと(100)ファセットに覆われている。最も大きな回転周波数（2Hz）で成長させたA-5結晶やB-4結晶でも、一見ほぼ完全なモフォロジー安定性

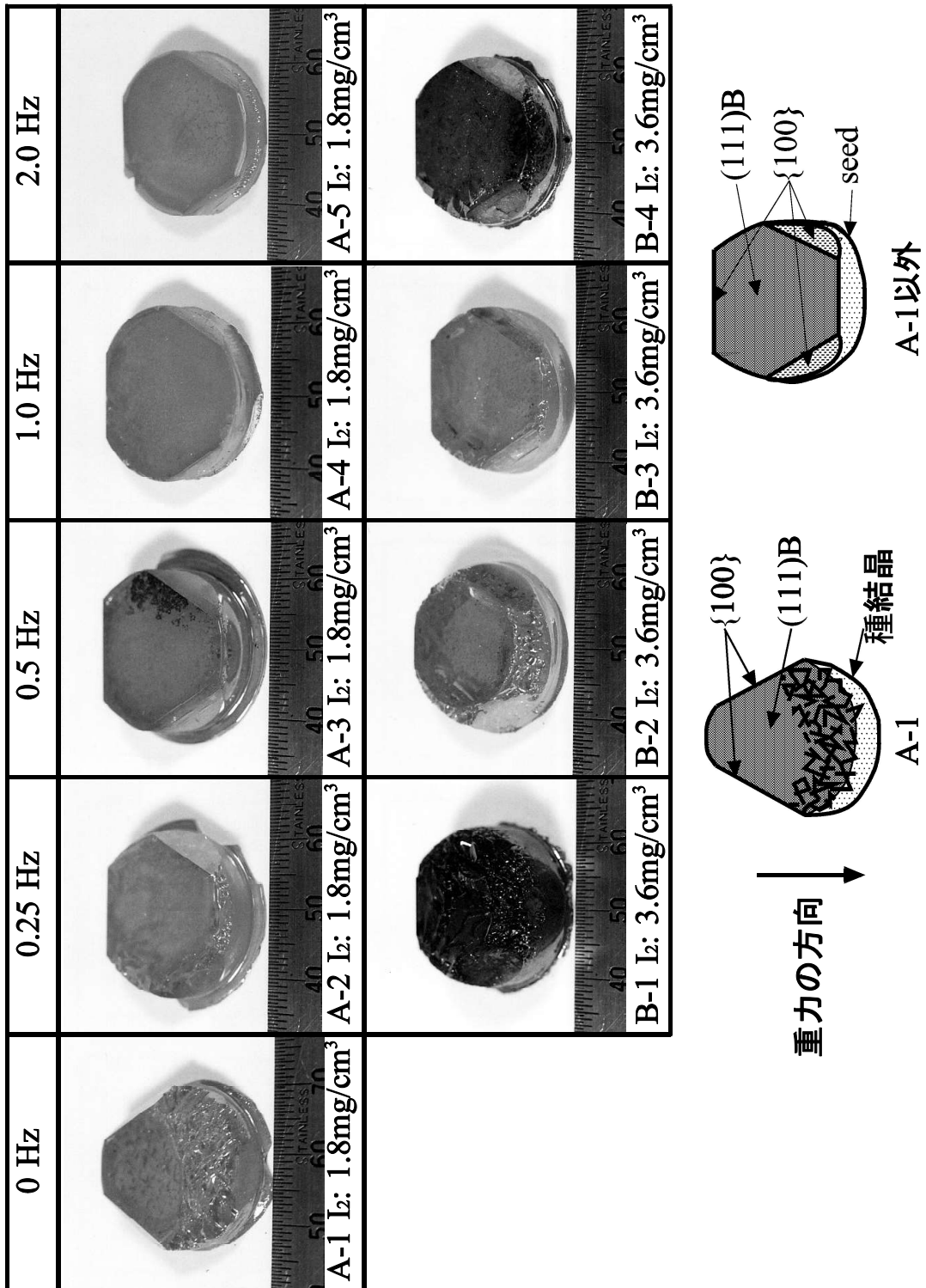


図 3-21 成長させた ZnSe 結晶の外観写真。上列はヨウ素量を 1.8mg/cm³とした実験 A の結果。中列はヨウ素量を 3.6mg/cm³とした実験 B の結果。下列はファセット形成の模式図。矢印は A-1 結晶成長時の重力加速度の方向を示す。

表 3-2 成長結果 (成長速度)

実験 N o .	回転周波数 (Hz)	$Gr^{1/2}/F$	成長速度 (mg/day/cm ²)
A-1	0	-	356
A-2	0.25	16.2	224
A-3	0.5	8.1	241
A-4	1.0	4.05	160
A-5	2.0	2.03	139
B-1	0.25	16.2	366
B-2	0.5	8.1	224
B-3	1.0	4.05	202
B-4	2.0	2.03	207

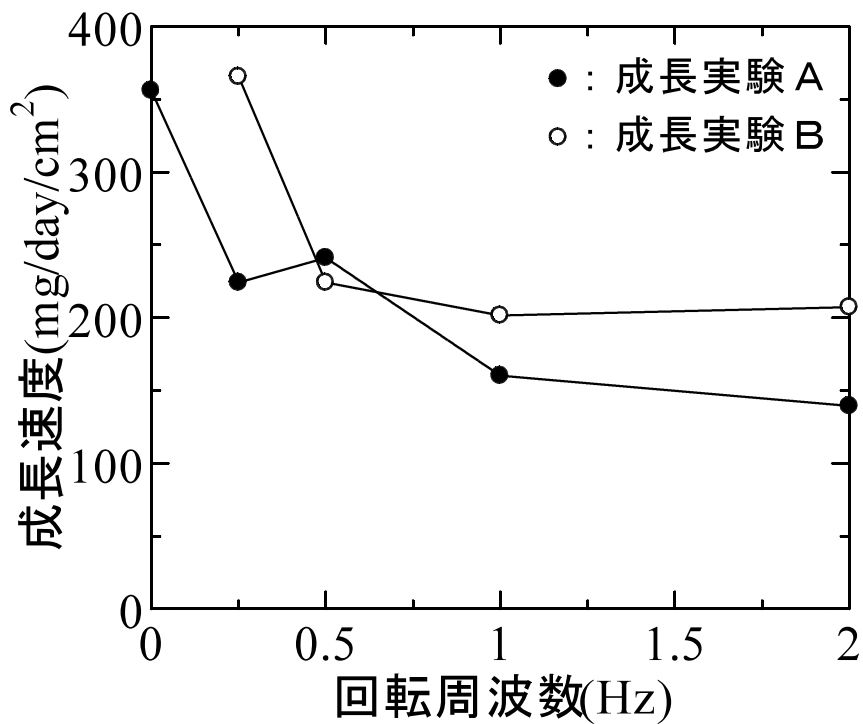


図 3-22 成長速度の回転周波数依存性

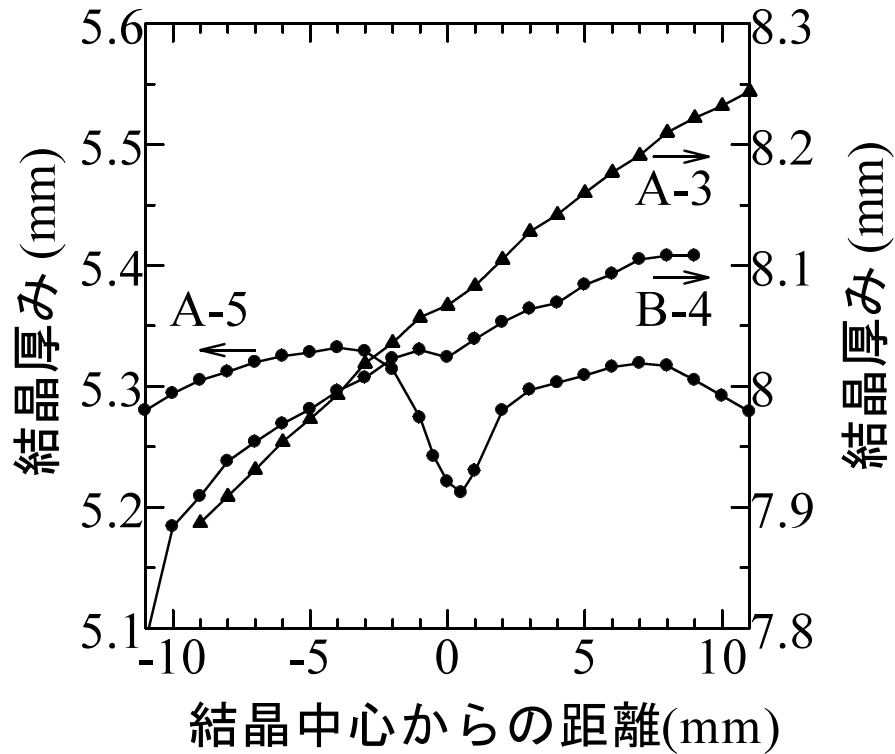


図 3-23 A-3、A-5、B-4 結晶の厚さの半径方向での変化。結晶の中心軸を含む $[2\ 1\ 1]$ 方向に測定。

が得られているように見えるが、 $(111)B$ フェセットの中央部がややくぼんでいる。図 3-23 に A-3 結晶、A-5 結晶、B-4 結晶の厚みの径方向分布（結晶の中心軸を含む）を示すが、A-3 結晶の平坦な厚み分布に比べ、A-5 結晶や B-4 結晶では中央部がくぼんでいる。ここで結晶の厚みが全体として直線状に傾いているが、これは面方位が $(111)B$ から若干ずれた種結晶から成長が開始したが、成長の進展に伴って自動的に $(111)B$ に修正されたためだと考えられる。中央部にくぼみが形成される場合、成長の進展に伴ってくぼみが深くなり、マクロな段差が形成されるといったプロセスを経て成長界面モフォロジーが悪化する恐れがある。従って、A-5 結晶や B-4 結晶の様に中央部がくぼんでしまう条件での成長は好ましくない。

3-4-3. 実験結果と計算結果の比較による考察

3-3 章での数値計算によって予測された結果を簡単にまとめる。無次元化回転周波数, $F = fd^2/\nu$, が臨界周波数, $F_c \approx 1/4Gr^{1/2}$, を超えると、ガス対流が渦流から振動流に遷移し、輸送に対する対流の寄与が激減する。ここで f は回転周波数 (Hz)、 d はアンプル直径 (cm)、 ν は動粘性係数 (cm^2/s) であり、 Gr は下式で定義されるグラスホッフ数である。

$$Gr = \frac{g\beta_T d^3 \Delta T}{\nu^2} \quad (3-2)$$

ここで g は重力加速度 (cm/s^2)、 β_T は体膨張係数 (K^{-1})、 ΔT は原料多結晶と成長界面間での温度差 (K) である。 $Gr^{1/2}/F$ は下式で表される。

$$Gr^{1/2}/F = \frac{g^{1/2} \beta_T^{1/2} \Delta T^{1/2}}{fL^{1/2}} \quad (3-31)$$

また、 F 数が F_c のとき、最も優れた成長速度の面内均一性が得られる。

数値計算結果と成長実験結果の対応を調べるために、図 3-24 において横軸を $Gr^{1/2}/F$ 、縦軸を成長速度とし、成長実験結果と共に数値計算結果を示した。ここで Gr 数が 3×10^4 の時の計算結果を使用しているが、ヨウ素量を $1.8 \text{mg}/\text{cm}^3$ とした実験 A での Gr 数が 1.3×10^4 、ヨウ素量を $3.6 \text{mg}/\text{cm}^3$ とした実験 B での Gr 数が 5.2×10^4 程度と見積もられるので、これらの Gr 数に近いものを選んである。ここで成長実験での Gr 数の見積もりには、Noda らの動粘性係数に対する見積もりを利用した[14]。図 3-24 の左右の縦軸であるが、高回転周波数側で実験結果と計算結果が一致するように、その比を調整してある。 $Gr^{1/2}/F$ の減少と共に成長速度が減少する点やその減少の程度も、実験結果と計算結果はかなり良く一致している。従って、数値計算で予測されたアンプル回転による対流物質輸送の抑制が、実験によって証明されたと結論される。

成長速度の面内均一性に関しても、成長実験結果は数値計算結果と良く一致している。低回転周波数で成長させた場合、外周部で成長が遅れることが、数値計算によって予測されていたが、実際の成長実験でも A-2 結晶、B-1 結晶、B-2 結晶で外周部の成長が遅れている。また高回転周

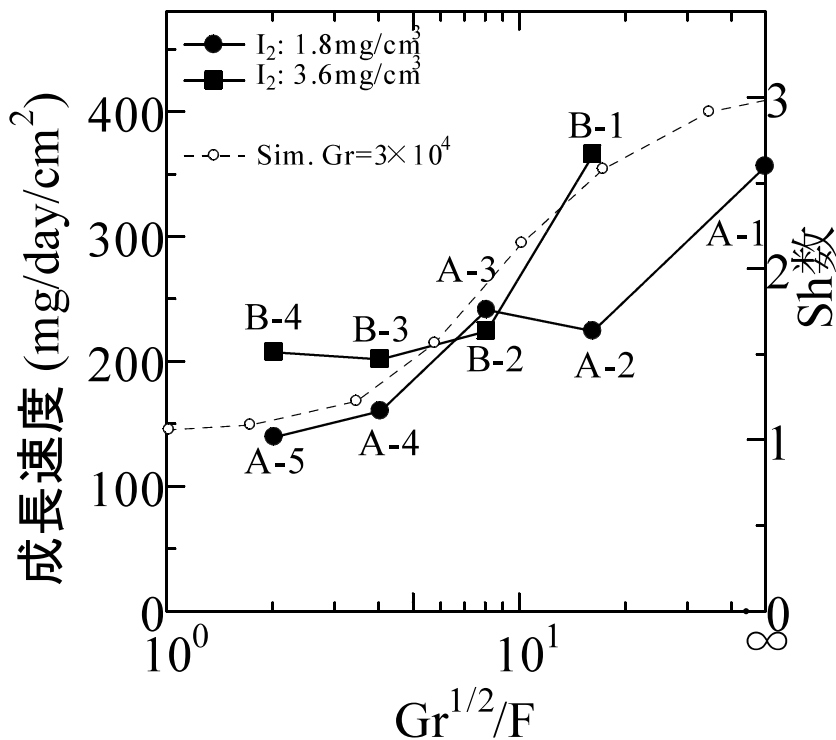


図 3-24 $Gr^{1/2}/F$ に対する成長速度の変化。黒印が実験結果を示し、白抜き印は計算結果を表す。計算結果には、図 3-15 での Gr 数が 30,000 の時のデータを使用している。

波数で成長させた場合、やはり数値計算での予測通り A-5 結晶と B-4 結晶において中央部で成長が遅れている。最も優れた面内均一性は $Gr^{1/2}/F \approx 4$ の時に得られることが予測されていたが、実際最も均一な面内均一性が得られた A-4 結晶と B-3 結晶は確かにこの条件で成長されている。

回転 CVT 法によるガス対流抑制では、過飽和発生の抑制と成長速度の面内均一性の向上が得られるが、ZnSe 結晶成長における成長界面モフォロジー安定化に対しては、成長速度の面内均一性の向上が、より有効に作用したと考えることができる。なぜなら成長実験で観察された成長界面モフォロジー悪化は、成長速度が速い部分ではなく、成長が遅れた部分で発生しているからである。対流物質輸送に起因する過飽和がモフォロジーの悪化を引き起こしたのであれば、成長速度が速い部分で成長界面モフォロジーが悪化するはずである。成長速度の不均一による成長界面モフォロジーの悪化メカニズムに関しては、Appendix 3-B で詳しく説明する。

3-4-4. まとめ

水平に支持したアンプルをその中心軸を中心に回転させることによる対流物質輸送抑制を、CVT法によるZnSe結晶成長に適用した。その結果、回転CVT法は対流物質輸送抑制に十分な効果を発揮し、直径1インチの大口径ZnSe単結晶の安定成長が実現した。また3-3章での数値計算によって予測された以下の回転法の特徴が実証された。

- ・ 回転周波数の増加に伴って成長速度が減少する。
- ・ $Gr^{1/2}/F$ が成長速度の減少を支配する無次元数である。
- ・ $Gr^{1/2}/F$ の変化に伴って、成長速度の面内不均一のモードが遷移する。
- ・ 最も優れた成長速度の面内均一性が得られる条件は“ $Gr^{1/2}/F \approx 4$ ”によって表される。

動粘性係数に依存しない無次元数, $Gr^{1/2}/F$, によって対流物質輸送の抑制が支配される事実は、ガスの種類や圧力にかかわらず、同じ回転数で対流が抑制されることを意味する。また ΔT を温度勾配とアンプル長の積と考え、アスペクト比を一定に保つとすれば、 $Gr^{1/2}/F$ はアンプル直径にも依存しなくなる。従ってアンプル直径を大きくしても、同じ回転数で結晶成長が可能であると予想される。ただし3-2章での2インチ結晶成長と同様、面内の温度不均一増大による成長界面モロロジー不安定化の問題は残っている。

本章の回転CVT法と3-2章の対流抑止盤の使用とを比べた時、どちらが優れた方法であるかははっきりしない。しかしながら、回転CVT法では対流物質輸送をある程度自由にコントロール出来る点や、対流抑止盤の移動のような不確実な要素を含まない点では、回転CVT法が優れている。

3-5. 3章のまとめ

ヨウ素を輸送材として使用する CVT 法によって、大口径 ZnSe 単結晶の成長を試みた。CVT 法は従来大口径の結晶の成長に不向きだと考えられてきたが、直径 1 インチの大口径 ZnSe 結晶成長に初めて成功した。この成功は、対流物質輸送を抑制することによってもたらされた。3-2 章では、自動移動式の対流抑止盤を結晶成長用のアンプル内に導入することによって、対流物質輸送の抑制を図り、直径 1 インチの ZnSe 単結晶成長に成功した。比較のために実施した対流抑止盤を使用しなかった成長では、成長界面モフォロジーが極端に悪化した。この劇的な変化は成長安定化に対流抑制が必須であることを示し、また対流抑止盤によって十分な対流抑制が得られることを示している。この方法で直径 2 インチの ZnSe 結晶の成長も試み、おおよそ安定な成長を実現した。

3-3 章、3-4 章において、水平に配置したアンプルをその中心軸を中心に等速回転させることによる対流物質輸送の抑制を提案した。成長実験に先立って数値計算を行い、無次元数 $Gr^{1/2}/F$ を減少させることによって、対流物質輸送が抑制されることや、成長速度の面内均一性が変化することを明らかにした。次に成長実験を実施し、適切な回転数を選択することによって安定な成長界面モフォロジーを持つ ZnSe 単結晶成長が可能になることを実証した。また成長実験で得られた成長速度や成長速度の面内均一性の $Gr^{1/2}/F$ 依存性は、数値計算結果と良く一致しており、数値計算の正当性が証明された。

以上述べたように、CVT 法における対流物質輸送抑制に関わる研究の成果として、大口径 ZnSe 単結晶成長が可能になった。ZnSe 基板をオプトエレクトロニクス素子用基板として実用化するためには、大口径化に加え結晶性向上が必須である。4 章において、結晶性向上に関する研究成果を記述する。

Appendix 3-A

過冷却による成長界面モフォロジーの不安定化

成長界面モフォロジーの悪化の原因の1つとして、ガス対流によって成長界面前方に形成される過飽和に関して説明する[19]。

原料ガスが、拡散によって原料多結晶側から成長界面へ輸送されていれば、原料ガスの分圧分布は、一定の分圧勾配を持つ(図 3-25-(a))。厳密には拡散物質輸送に必ず伴うステファン流(Appendix 3-C)によって線形な分圧分布はゆがめられるが、原料ガスの分圧が全圧と比べて十分に小さい場合、その非線形性は無視できるほど小さい。ここで、各分圧において固相と平衡に達する平衡温度が重要である。この平衡温度と原料ガス分圧間に線形な関係を仮定すれば、平衡温度も直線状の分布をとる(図 3-25-(b)の破線)。ここで実際の温度分布も線形な温度分布であるとすると、図 3-25-(b)の実線に示すような温度分布になる。原料多結晶と成長界面での各温度のずれは、固相から気相もしくは気相から固相への相転移に必要とされる過飽和である。ここで、図 3-25-(c)にあるように実温度分布が上に凸であれば、成長界面のごく近傍には過飽和が残るが、その他の場所では過飽和は発生しない。成長界面近傍の過飽和も表面から離れるにつれ単調に減少するので、成長界面を不安定にしない。(逆に成長界面から離れるほど大きくなる過飽和が形成されていれば、成長界面形状に小さな変動が発生すると、その突出部で成長速度が大きくなってしまうので、界面形状の変動は増幅されてしまう。セル成長や樹状成長はこの様な状況下で発生する。)

次に、大きな対流物質輸送が存在する場合を考える。その場合、直線状の分圧分布は乱され、図 3-26-(a)に示されるような分圧分布が形成される。ここでは界面近傍に大きな分圧勾配を持つ境界層が形成され、両界面の中間部では分圧がほぼ一定になっている。成長速度に関してであるが、中間部では対流物質輸送によって、境界層内では高い分圧勾配による拡散によって、大きな速度で原料ガスが輸送されるので、結晶の成長速度は大きい。ガス対流を更に強くすると境界層幅が薄くなり、成長速度は更に増加する。ここでも平衡温度と原料ガス分圧間に線形な関係を仮定し、図 3-25-(c)と同じ実温度分布を形成したとすれば、図 3-26-(b)に示すように成長界面近傍に大きな過飽和が形成される。この過飽和は界面から離れるほど大きくなることから、成長界面の安定性は保たれない。対流物質輸送が大きくなれば、この状況は更に悪化してしまう。

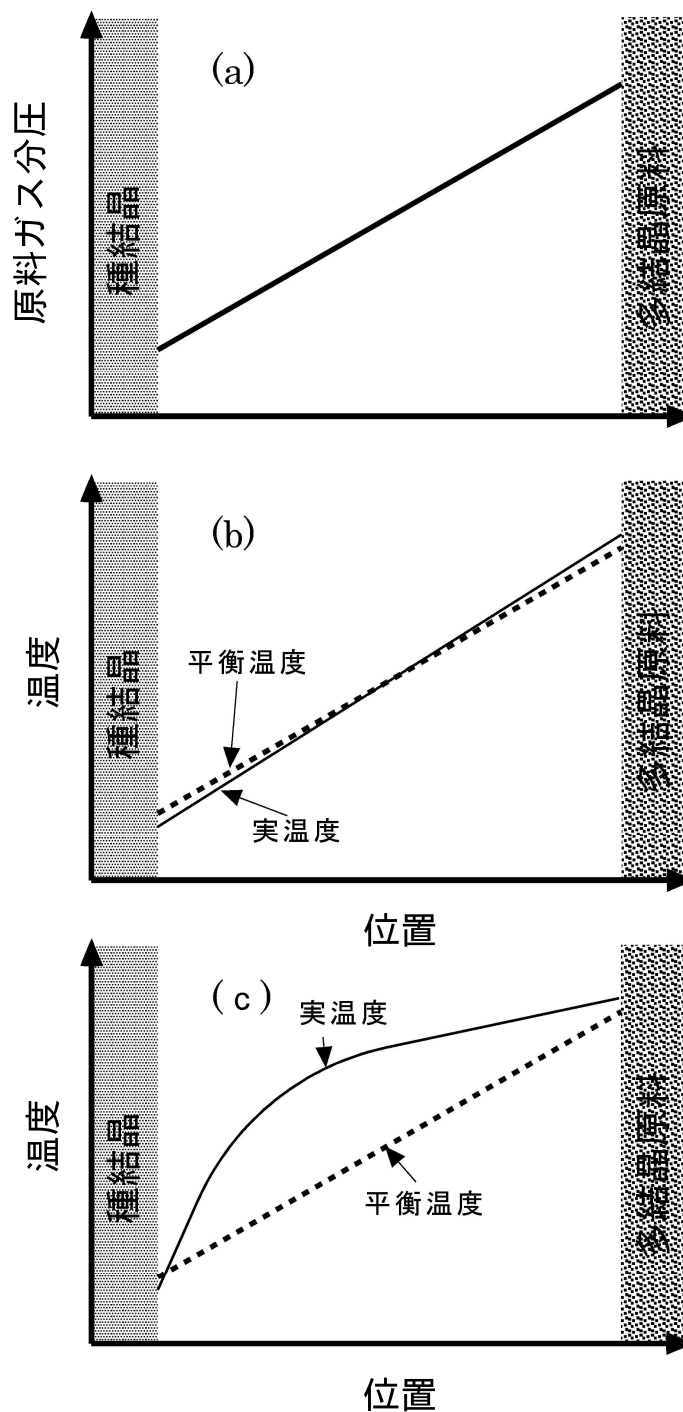


図 3-25

- (a) : 原料ガス分圧の原料多結晶側から成長界面側への変化を模式的に示している。ここでは、対流物質輸送が存在しないことを想定している。
- (b) : (a) の分圧分布を持つ原料ガスが固相と平衡する温度の分布を破線で示している。また原料多結晶側から成長界面側へ線形な温度分布を与えたときの、実温度分布を実線で示している。
- (c) : 過飽和の発生を防止するために上に凸の温度分布を形成したときの、実温度と平衡温度の関係を模式的に表している。成長界面のごく近傍を除いて、過飽和は発生していない。

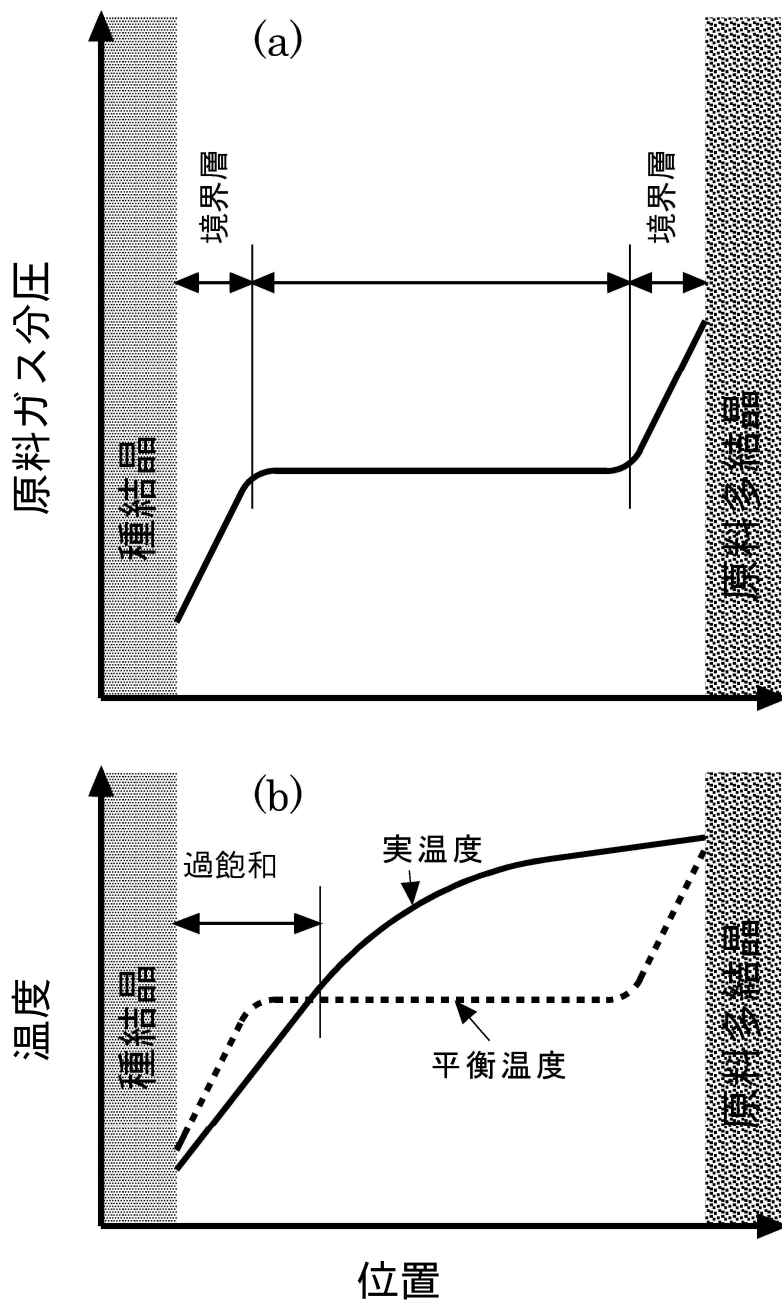


図 3-26

- (a) : 原料ガス分圧の原料多結晶側から成長界面側への変化を模式的に示している。ここでは図 3-25 と異なり、顕著な対流物質輸送の存在を想定している。そのため界面近傍に境界層が形成され、その中間部にガス分圧が一定の領域が広がっている。
- (b) : (a) の分圧分布を持つ原料ガスが固相と平衡する温度の分布を破線で示している。また図 3-25・(c) と同じ実温度を実線で示している。成長界面前方に大きな過飽和が形成されている。

Appendix 3-B過飽和度の不均一による成長界面モフォロジーの不安定化

成長界面モフォロジーの悪化の原因の1つとして、過飽和度の面内不均一に関して説明する [20]。結晶の成長面がファセットを形成する場合、ステップがファセット上を水平に移動して、結晶が成長する。すなわち1つのステップが成長界面全域を掃くことによって、1原子層分だけ成長界面が垂直方向に移動する。ここで注意すべき点は、ファセットが形成される限り、各位置で単位時間に通過するステップの数が同じでなければならないことである。さもないと通過するステップが多い場所と少ない場所の間にステップが蓄積し、高指数面が形成されてしまうからである。高指数面はエネルギー的に不利であることから、各位置で単位時間に通過するステップの数が同じになるようにステップが運動するわけである。単位時間に通過するステップの数にステップの高さをかけると、成長界面に垂直な方向への成長速度になるので、各位置 x での成長速度は、

$$R(x) = \frac{av(x)}{\lambda(x)} \quad (3-34)$$

と表される。ここで a はステップの高さ、 v はステップの移動速度、 λ はステップの間隔を表す。ファセットの安定性は、下式に示すように、 $R(x)$ が全ての場所 x で一定の値 R_k をとるかどうかで決まる。

$$\frac{av(x)}{\lambda(x)} = R_k \quad (3-35)$$

x はファセット面内の任意の場所

次に、どういった状況において、エネルギー的な不利にも関わらず、(3-35)式が成立しなくなり高指数面が形成されるかを説明する。ファセット面上に単独ステップが存在しているとき、図 3-27 に示すように、ステップ近傍の拡散距離 x_s 内に気相中から付着した分子がステップまで拡散し、ステップに捕獲されることによって、ステップが移動する。拡散距離は付着分子の離脱速度によって決まるが、気相の組成や温度が同じであれば一定の値を持つ。単位時間、単位面積内

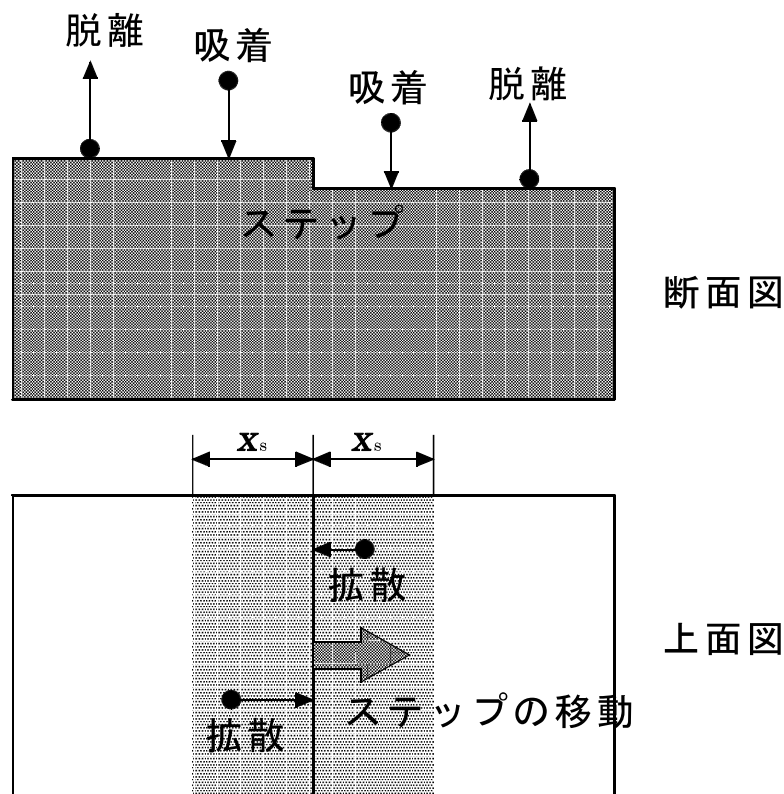


図 3-27 気相と結晶表面間での分子のやり取りと、結晶表面上での分子の拡散。ステップから x_s 以内の場所に吸着した分子のみが、ステップまで拡散し、ステップの移動に寄与する。

に付着する分子の量は気相の過飽和度 σ に比例し、過飽和度はファセット面内の温度分布や、気相中の原料ガスの輸送分布によって変化するので、場所 x の関数である。従ってステップの移動速度は、

$$v(x) = C_1 x_s \sigma(x) \tag{3-36}$$

C_1 : 比例定数

と表される。(3-36)式を(3-35)式に代入すると、

$$\lambda(x) = \frac{a}{R_k} C_1 x_s \sigma(x) \tag{3-37}$$

が得られる。従って(3-35)式の条件を、“ステップ間隔が過飽和度に比例すること”に言い換えることが出来る。この条件は物理的には、以下のように解釈できる。”過飽和度が小さい場所、すなわち気相から付着する分子が少ない場所では、ステップの間隔を狭くして、多くの割合の付着分子がステップに到達してステップの移動に寄与する。再離脱する分子の割合を小さくすると考えても良い。過飽和度が大きい場所、すなわち気相から付着する分子が多い場所では、ステップの間隔を広くして、多くの割合の付着分子が再離脱して、ステップの移動に寄与しないようにする。そうすることによって、ファセット面内で過飽和度が異なっても、同じ成長速度を維持することが出来る。”実際に(3-37)式のようなステップ分布が形成されるか、それとも高指数面が形成されるかどうかは、高指数面のエネルギー的不利の度合いにかかっているが、エネルギー的不利が十分に大きい場合、自動的に(3-37)式で表されるステップ分布が形成される。

上記の過飽和度不均一に対するステップ間隔による補償には、限界が存在する。図 3-28 に模式的に示すように、過飽和度が小さい部分で、ステップ間隔を狭くすることによってステップに取り込まれる分子の量を多くしようとしても、ステップ間隔が x_s より小さくなってしまうと(図 3-28-(b))、取り込まれる分子の量は増えない。 x_s が重なり合うと、ステップの移動速度は、

$$v(x) = C_1 \lambda(x) \sigma(x) \quad (3-38)$$

となって、(3-35)式が成立しなくなる。

以上説明したように、ファセット成長の場合、ファセット面内の過飽和度の不均一が存在しても、その不均一が小さければ、平坦なファセットが形成され得る。しかしながら、不均一がある臨界を超えると、平坦なファセットは形成されず、成長界面モフォロジーが悪化してしまう。

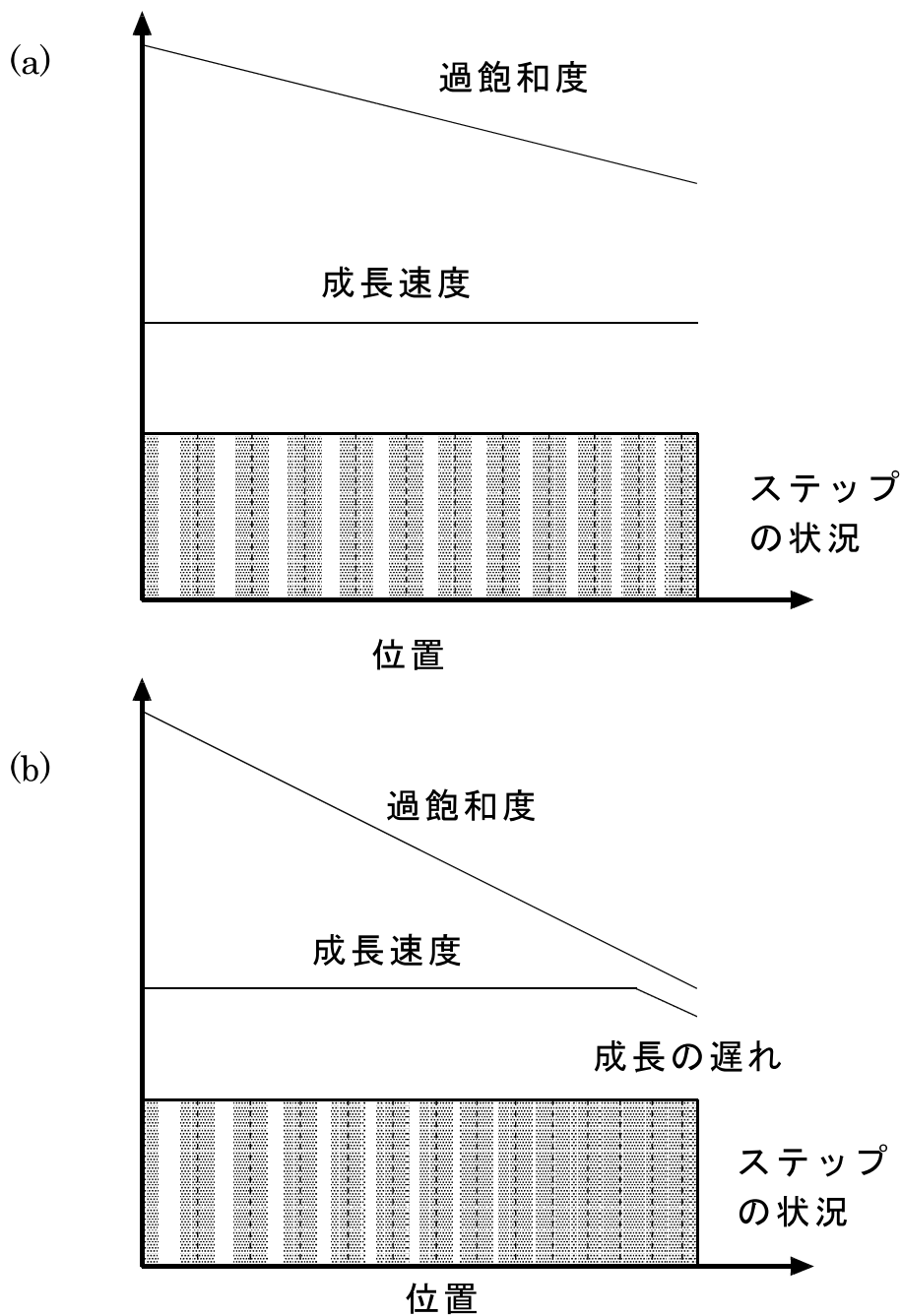


図 3-28 過飽和度の不均一の程度の違いによるステップの状況の変化。破線がステップを表し、ステップの周りのハッチングは、付着分子の拡散長 x_s 内の領域を表す。ハッチング内に付着した分子のみが、ステップの移動に寄与する。(a)不均一が小さいとき、ステップの間隔の変化によって過飽和度の不均一は補償され、成長速度が均一になる。(b)不均一が大きくなり一部領域で拡散長 x_s の領域が重なり合ると、ステップの間隔の変化では過飽和度の不均一が補償されきれず、成長速度が不均一になる。

Appendix 3-Cステファン流を考慮した CVT 法での輸送速度の計算

Appendix 2-A において、ステファン流を簡易的に取り込む方法として、拡散係数の補正を説明した。しかしながら CVT 法による結晶成長では、ガスの種類が多くそのような単純な取り扱いが出来ない。そこで、ここでは各ガスの輸送方程式を連立して解くことによって、CVT 法での結晶成長速度を計算する。解くべき輸送方程式は、下式で表される [34]。

$$J_i = -\frac{D}{RT} \frac{\partial p_i}{\partial x} + U \frac{p_i}{RT} \quad (3-39)$$

ここで、

J : 輸送速度 (mol/s/cm²)

D : 拡散係数 (cm²/s)

p : 分圧 (atm)

T : 温度 (K)

U : ステファン流の流速 (cm/s)

L : 輸送距離 (cm)

x : 原料多結晶からの距離 (cm)

添え字 i は、1, 2, 3, 4 に対してそれぞれ ZnI₂, Se₂, I₂, I を表すとする。次の拘束条件が満たされなければならない。

$$\sum_i p_i = p_T \quad (3-40)$$

$$J_1 = 2J_2 \quad (3-41)$$

$$2J_1 + 2J_3 + J_4 = 0 \quad (3-42)$$

$$\frac{\partial J_i}{\partial x} = 0 \quad (3-43)$$

$$\frac{1}{L} \int_0^L \frac{2p_1 + 2p_3 + p_4}{RT} dx = n_1 \quad (3-44)$$

$$\int_0^L \frac{p_1}{RT} dx = 2 \int_0^L \frac{p_2}{RT} dx \quad (3-45)$$

ここで p_T と n_i は、それぞれ全圧(atm)と充填されたヨウ素量(mol/cm³)を表す。(3-40)式は“全圧が一定”、(3-41)式は“ZnとSeの輸送量が同じ”、(3-42)式は“ヨウ素の輸送の合計が0”、(3-43)式は“各ガスの輸送速度が場所に依存しない”、(3-44)式は“全ヨウ素量が決められた量を持つ”、(3-45)式は“全Zn量と全Se量が同じ”を表している。

化学反応が原料多結晶面と成長界面のみで起こり、ガスの輸送途中では反応が起こらないと仮定すると、 $x=0, L$ において(原料多結晶面、成長界面)以下の境界条件が課せられる。

$$T_{x=0} = T_0 \quad (3-46)$$

$$T_{x=L} = T_L \quad (3-47)$$

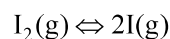
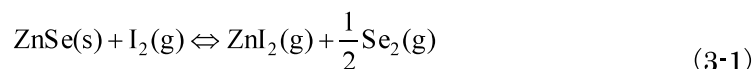
$$\frac{p_1 \times p_2^{1/2}}{p_3} = K_1 \quad (3-48)$$

$$\log(K_1) = 7.64 - \frac{5849}{T} - \frac{4154}{T^2} - 0.83 \log(T) - 0.00015T$$

$$\frac{p_4^2}{p_3} = K_2 \quad (3-49)$$

$$\log(K_2) = 4.34 - \frac{7879}{T} + \frac{4264}{T^2} + 0.33 \log(T) + 0.00002T$$

ここで K_1 と K_2 は以下の化学反応の反応定数である[35]。



温度依存性は K_1 と K_2 の計算にのみに考慮することとし、他のガス特性の算出には平均温度 $(T_0 + T_L)/2$ を使用することにした。ガスの違いによる拡散係数の違いも無視し、次式で与えられ

る共通の拡散係数を使用した (Appendix 2-B 参照)。

$$D = D_0 \frac{p_0}{p_T} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.5}$$

$$D_0 = 0.012 \text{cm}^2/\text{s} \quad (3-50)$$

$$p_0 = 1 \text{atm}$$

$$T_0 = 273 \text{K}$$

上記の輸送方程式を解けば結晶成長速度が求まるが、解析的に解くことが出来ないので数値計算によって解かなければならない。計算にあたって T_0 、 T_L 、 L として 900°C 、 850°C 、 5cm を使用した。図 3-29 に成長速度の全圧依存性を示すが、全圧 1atm 程度までは全圧の増加と共に成長速度が増加し、それ以上の圧力ではおおよそ一定の成長速度になっている。図 3-30 にヨウ素量を $3.6\text{mg}/\text{cm}^3$ とし原料多結晶面と成長界面の温度差を 50°C としたときの、成長速度と原料多結晶温度の関係を示した。原料多結晶温度が 810°C 程度の時、成長速度が最大になることが分かる。

最後に、上記の計算中に断ることなく使用した 1 次元近似の影響に関して簡単に説明する。全くガス対流がない場合、円筒の半径方向や円周方向に対して全ての変数が均一であると考えても差し支えないが、ステファン流を考慮に入れる場合、ステファン流もガス流であることから容器壁で粘性による反力を受ける。しかしながら、Greenwell らは 3 次元モデルを使用して容器壁の影響を取り入れても、1 次元モデルでの計算結果と大きな違いがないことを示している [36]。

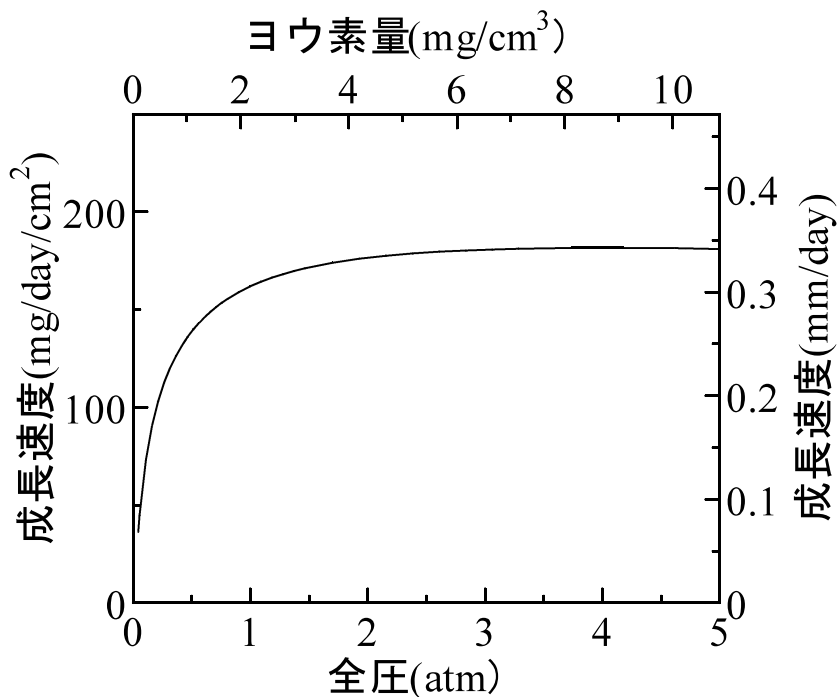


図 3-29 CVT 法による ZnSe 結晶成長において、熱対流が発生していないと仮定した場合での、成長速度の全圧依存性。原料温度を 900 °C、成長界面温度を 850 °C、その間の距離を 5cm としている。

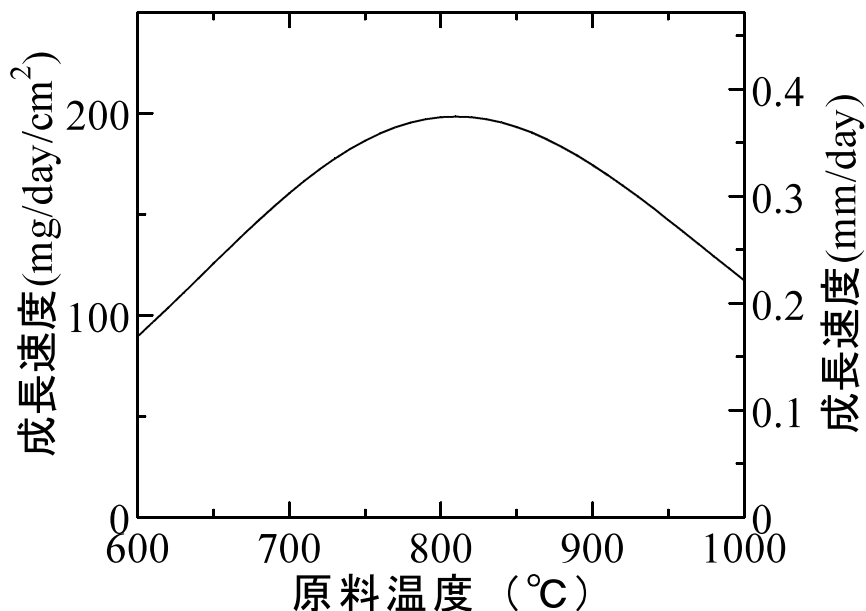


図 3-30 CVT 法による ZnSe 結晶成長において、熱対流が発生していないと仮定した場合での、成長速度の原料温度依存性。ヨウ素量を 3.6mg/cm³、原料多結晶と成長界面の温度差を 50 °C、その間の距離を 5cm としている。

参考文献

1. E. Kaldis, *J. Physchem. Solid*, **26** (1965) 1701.
2. S. G. Parker and J. E. Pinnell, *Trans. Met. Soc. AIME***245** (1969) 451.
3. S. G. Parker, *J. Crystal Growth* **9** (1971) 177.
4. S. Fujita, H. Mimoto, H. Takebe and T. Noguchi, *J. Crystal Growth* **47** (1979) 326.
5. T. Koyama, T. Yodo, H. Oka, K. YamaShita and T. Yamasaki, *J. Crystal Growth* **91** (1988) 639.
6. T. Koyama, K. YamaShita and K. Kumata, *J. Crystal Growth* **96** (1989) 217.
7. S. Fujiwara, R. Hirota, S. Nishine, T. Kotani and K. Matsumoto, *ProC-16th Electronic Materials Symp. Minoo, 1997*, p255.
8. S. Fusil, P. Lemasson, J. O. Ndap, A. Rivi re, A. Lusson, G. Neu, E. Tourni, G. Geoffroy, A. Zozime, R. Triboulet, *J. Crystal Growth* **184/185** (1998) 1021.
9. T. Fukuda, K. Umetsu, P. Rudolph, H. J. Koh, S. Iida, H. Uchiki and N. Tuboi, *J. Crystal Growth* **161** (1996) 45.
10. F. Jona and G. Mandel, *J. Physchem. Solids* **25** (1964) 187.
11. H. Wiedemeier, D. Chandra, F. C. Klaessig, *J. Crystal Growth* **51** (1980) 345.
12. K. B ttcher and H. Hartmann, *J. Crystal Growth* **146** (1995) 53.
13. K. B ttcher, H. Hartmann and R. R stel, *J. Crystal Growth* **159** (1996) 161.
14. Y. Noda, H. Yonekura, Y. Okunuki, S. Nakazawa, *Mater. Trans. JIM* **36** (1995) 1067.
15. F. Rosenberger, J. Ouazzani, I. Viohl and N. Buchan, *J. Crystal Growth* **171** (1997) 270.
16. C. Paorici, C. Pelosi, G. Attoloni and G. Zuccalli, *J. Crystal Growth* **28** (1975) 358.
17. C. Paorici and C. Pelosi, *J. Crystal Growth* **35** (1976) 65.
18. S. Fujiwara, H. Morishita, T. Kotani, K. Matsumoto and T. Shirakawa, *J. Crystal Growth* **186** (1998) 60.
19. S. R. Coriell and G. B. McFadden, in *Handbook of Crystal Growth*, vol. 1, Ed. D.T.J. Hurle (North-Holland, Amsterdam, 1994), pp785-858.
20. 大川章哉 結晶成長 (裳華房 1989年) 10章.
21. S. Fujiwara, Y. Namikawa, Y. Hirota, M. Irikura, K. Matsumoto and T. Kotani, *J.*

- Crystal Growth **196** (1999) 83.
22. S. Fujiwara, Y. Watanabe, Y. Namikawa, T. Keishi, K. Matsumoto and T. Kotani, J. Crystal Growth **192** (1998) 328.
23. S. Fujiwara, Y. Watanabe, Y. Namikawa, T. Keishi, K. Matsumoto and T. Kotani, J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. **15** (1998) 134.
24. S. Fujiwara, Y. Namikawa and T. Kotani, J. Crystal Growth **205** (1999) 43.
25. K. Klosse and P. Ullersma, J. Crystal Growth **18** (1973) 167.
26. J. C. Launay, J. Miroglio and B. Roux, J. Crystal Growth **51** (1981) 61.
27. B. L. Markham and F. Rosenberger, J. Crystal Growth **67** (1984) 241.
28. A. Nadarajah, F. Rosenberger, J. Iwan and D. Alexander, J. Crystal Growth **118** (1992) 49.
29. 友村好隆、北村雅彦、中西健司 特開平 05-004894.
30. H. Hamacher, B. Fitton and J. Kingdom, Fluid Sciences and Materials Science in Space, Ed. H. U. Walter (Springer, Berlin, 1987) pp1-50.
31. R. Monti, D. Langbein and J. J. Favier, Fluid Sciences and Materials Science in Space, Ed. H. U. Walter (Springer, Berlin, 1987) pp637-680.
32. C. Smutek, P. Bontoux, B. Boux, G. H. Schiroky, A. C. Hurford, F. Rosenberger, G. de Vahl Davis, Numer. Heat Transfer, **vol.8** (1985) 613.
33. A. Bejan and C. L. Tien, Int. J. Heat Mass Transfer **vol.21** (1987) 701.
34. M.M. Factor, I. Garrett and R. Heckingbottom, J. Crystal Growth **9** (1971) 3.
35. H. Hartmann, R. Mach and B. Selle, in: Current Topics in Materials Science, **vol. 9**, Ed.,E. Kaldis (North-Holland, Amsterdam, 1982) 373.
36. D. W. Greenwell, B. L. Markham and F. Rosenberger, J. Crystal Growth **51** (1981) 413.

4 章 CVT法による ZnSe 結晶 成長における欠陥密度低減

ヨウ素を輸送材として使用する CVT 法による ZnSe 結晶成長において、転位密度の低減を図った。成長に用いる種結晶として、比較的低転位密度 ($1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 以下) の ZnSe 単結晶を使用した。また結晶に加わる応力を低減するために、pBN 製の成長管を使用し、更に種結晶背部に ZnSe 多結晶を配置した。直径 12mm 長さ 28mm の細長い ZnSe 単結晶を成長させることによって、種結晶から引き継がれる転位が、結晶側面から結晶外に抜け出すようにした。成長させた結晶中の転位密度は、種結晶近傍でも $1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 以下であり、また結晶の先端部においては無転位化していた。無転位部には、Zn 析出と推定される欠陥が、ランダムに形成されることを見出した。また、3 章の回転 CVT 法による ZnSe 結晶成長に熱応力低減技術を導入し、転位密度が $1 \sim 2 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 程度の大口径 (30mm) ・導電性 ZnSe 基板を実現した。

4-1. 序

結晶成長において、低転位密度化は重要な課題である。その実現には結晶に加わる熱応力を小さくすることと、種結晶の転位密度を小さくすることが必要である。まず熱応力に関してであるが、結晶が容器と接触しながら成長し、容器と結晶が付着した場合、結晶冷却時に熱応力が発生することは避けられない。この時、容器の材質と比べ、結晶が堅く塑性変形しにくければ、熱応力は容器の塑性変形で解消されるので問題はない。しかしながら、ZnSeをはじめとしてII-VI族化合物半導体では、転位を増殖させるために必要とされる臨界剪断応力（Critical Resolved Shear Stress: CRSS）が小さいので、容器壁との間で発生する熱応力が大きな問題となる。Appendix 2-Bで説明したMarkov法では、無付着成長を実現しているため、熱応力は問題にならないが、CVT法によるZnSe結晶成長では、結晶の形状を整えるために容器の存在が必須であることから[1]、Markov法による熱応力の回避は難しい。また3章で提案した回転CVT法では、根本的にMarkov法の採用は不可能である（回転CVT法では容器を水平に配置し、Markov法では容器を垂直に配置することが不可欠であるため）。ただしCVT法によるZnSe結晶成長では、石英ガラス製の容器と接触する状態で結晶を成長させても、 $1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 程度の比較的低転位密度の結晶が得られている[2-5]。 $1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ の転位密度はMarkov法を取り入れたPVT法で成長させたZnSe結晶中の転位密度と同等であることから[2-4章]、CVT法による結晶成長では、結晶が容器壁とあまり付着していないと推定される。従ってCVT法では容器の影響は小さいと考えられるが、やはり応力の発生を更に小さくできる材質で容器を構成することが望ましい。

次に、種結晶の転位に関してであるが、種結晶中の転位が成長面に抜け出ている場合には、その転位は成長させた結晶に引き継がれてしまう。種結晶から引き継がれる転位を減少させるためには、転位密度が低い種結晶を使用するか、細い種結晶から太い結晶を成長させれば良い。特に引き上げ法によるSiの結晶成長では、種結晶の太さを3mm程度より細くすることによって、種結晶中の転位が種結晶から外部に抜け、成長させる結晶に引き継がれないことが知られている。しかしながら、CVT法によるZnSe結晶成長では、結晶の直径を太らせることが容易ではないので、そのような効果を利用することはできない。

CVT法によるZnSe結晶成長では、通常成長させたZnSe結晶が、石英ガラス製のアンプルの内壁に接している。結晶成長温度では石英ガラスは軟化しておらず、塑性変形しにくいことから、大きな熱応力が結晶に作用する可能性がある。そこで本章では、石英ガラス製のアンプル内部にpBN製の成長管を配置し、その中で結晶を成長させることにした。pBNはグラファイトに似た

層状の構造を持つ BN 結晶の一種であり、各層はファンデルワールス力で弱く結合しているため、層間剥離を起こしやすい。そのため結晶と pBN 管が付着したとしても、結晶には小さな熱応力しか作用しないと期待される。また種結晶の背部に応力の緩衝材として高純度 ZnSe 多結晶を配置した。

種結晶から引き継がれた転位が、成長方向に平行に伝搬すれば、結晶の成長方向に対して転位密度は減少しないが、伝搬方向が成長方向に対して傾いていれば、成長方向に対して転位密度の減少が期待される。この効果が現れるためには、直径に対して十分に長い結晶を成長させる必要がある。しかしながら CVT 法による結晶成長では成長速度が遅いので、アスペクト比（長さ／直径）が 1 を越える結晶が成長された例はほとんど無い。本章では、直径 12mm の結晶を成長させることとし、アスペクト比が 2 を越えるように 25mm 以上の長さの結晶を成長させることを試みた。

一般に化合物半導体結晶中には、転位以外にも種々の欠陥が存在し、電気特性や光学特性に大きな影響を及ぼしている。CVT 法で作製した ZnSe 結晶においても、析出[6,7]、Zn 空孔(V_{Zn}) [8,9]、Zn 空孔と置換ヨウ素の複合欠陥($V_{Zn}I_{Sc}$) [8-10]が存在すると言われている。Zn 空孔は深いアクセプターとして作用し、n 型不純物であるヨウ素を補償するので、その振る舞いは特に重要である。Zn 雰囲気中で熱処理することによって、その密度が減少し n 型の導電性が得られることが知られている [11]。本章では、無転位 ZnSe 基板と有転位 ZnSe 基板($EPD5 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 程度)を Zn 雰囲気中で熱処理し、結晶学的特性、電気特性、光学特性を調べることによって、析出や空孔等の転位以外の欠陥に関しても考察する。

また 3 章の回転 CVT 法による大口径 ZnSe 結晶成長に、熱応力低減策を導入することによって、低転位密度・大口径・導電性 ZnSe 基板の作製を試みた。

4-2. CVT 法による低転位密度の ZnSe 結晶の成長

図 4-1 に示す石英ガラス製のアンブルを使用して、結晶成長を行った。種結晶とアンブル端の間に、厚さ 2.5mm の高純度 ZnSe 多結晶を挿入した。種結晶として、以前に CVT 法で成長させた ZnSe 単結晶から切り出した(111)B ウエハを使用した。種結晶の厚さは 0.7mm、直径は 12mm であり、転位密度は $2 \sim 10 \times 10^3 \text{cm}^{-2}$ 程度であった。pBN 製の管を種結晶の前方に配置し、その中で結晶が成長するようにした。pBN 管の形状は、長さ 50mm、直胴部の内径 12mm、種結晶と接する部分での内径 8mm である。原料多結晶として、2 章、3 章と同様、CVD 法で合成した純度 6N の ZnSe 多結晶を使用した。アンブル内には 1.7mg/cm^3 のヨウ素を充填した。種結晶と ZnSe 多結晶の前処理やアンブル封着手順は、3 章に示した方法と同じであり、ここでは説明を省略する。この構造では、成長した ZnSe 結晶は pBN 管と ZnSe 多結晶に囲まれているので、石英ガラスとは接触することなく成長する。小さな応力で層間剥離を起こす pBN 管中で結晶が成長するので、結晶には比較的小さな熱応力しか作用し得ないと考えられる。

本章での成長では CVT 法で成長した結晶から切り出した種結晶を使用しているが、CVT 法で成長させた結晶にはヨウ素が混入しており、不純物硬化によって高純度 ZnSe と比べ塑性変形しにくい可能性が指摘されている[12]。図 4-1 のアンブルでは、ヨウ素が混入している種結晶の裏

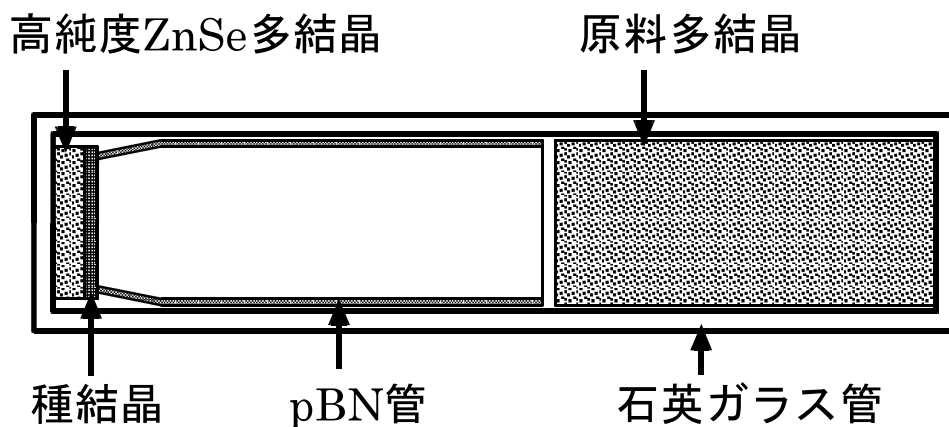


図 4-1 CVT 法による ZnSe 結晶成長において、結晶にかかる熱応力を小さくするように配慮されたアンブルの構造。結晶は pBN 管中で成長する。種結晶の背部には、高純度 ZnSe 多結晶が配置されている。

4-3. 低転位密度の結晶成長の結果

面に高純度 ZnSe 多結晶を配置しているが、この構造では、アンブル壁と高純度 ZnSe 多結晶間で発生する熱応力の影響が、塑性変形しやすい高純度 ZnSe 多結晶内に留まり、塑性変形しにくい種結晶にまで及ばないことが期待される。すなわち塑性変形のしやすさの違いを利用して、熱応力の影響を種結晶にまで及ばないようにしようとするものである。

成長させる結晶の直径が 12mm であるので、アスペクト比（長さ／直径）を 2 以上にするためには、24mm 以上の長さの結晶を成長させる必要がある。結晶成長条件として、原料多結晶の温度を 900 °C、種結晶側の温度を 850 °Cにすると、0.3mm/day 程度の成長速度が見込まれるので（Appendix 3-C）、80 日の成長時間が必要になる。そこで、80 日より若干長い 90 日間成長させることにした。

結晶成長炉として、3 ゾーン連続ヒーターを備えた縦型管状電気炉を使用した。結晶成長用アンブルの種結晶側が上方になるように、アンブルを成長炉中に配置し、90 日間結晶成長を続けた。成長終了後 1 °C/min の冷却速度で室温まで冷却した。

4-3. 低転位密度の結晶成長の結果

直径 12mm、長さ 28mm の円柱状の ZnSe 単結晶を得た。結晶には双晶欠陥やボイドは含まれていなかった。3 章での結晶成長と同様、結晶の前面に(111)B ファセットが形成され、(111)B ファセットの周りに 3 回対称の(100)ファセットが形成されていた。

この結晶中の転位密度を評価するため、結晶を厚み 0.9mm の(100)ウエハにスライスした（図 4-2）。このウエハの表面をミラー研磨した後、Br(0.4%)ーメタノール溶液で 1 分間エッチングした。エッチングすると転位がウエハ表面に抜け出ている部分で楕円状のピットが形成されるので、転位を観察することが出来る。エッチング後のウエハの写真を図 4-3-(a)に示す。この写真では個々の転位を判別することは出来ないが、転位分布のおおよその傾向が解る。転位分布の特徴を図 4-3-(b)に模式的に示すが、3 つの特徴が見られる。1 つはウエハの下部と上部の左右に線状に並ぶ転位の存在である。2 つ目は、ウエハ右側に見られる転位の密集である。その密集は、転位の密度を減少させながらウエハの中央部にまで及んでいる。3 つ目は 1 や 2 の転位を除外すると、結晶成長方向に向かって転位密度が減少する傾向が見られることである。

線状の転位列に関してであるが、写真では解りにくいだが、この転位列を境に結晶の色が変化している。具体的には、転位列の内側では外側よりも赤みが濃い黄色になっている。CVT 結晶成長では、(111)B ファセット面で成長した部分で取り込まれるヨウ素量が、(100)ファセット面

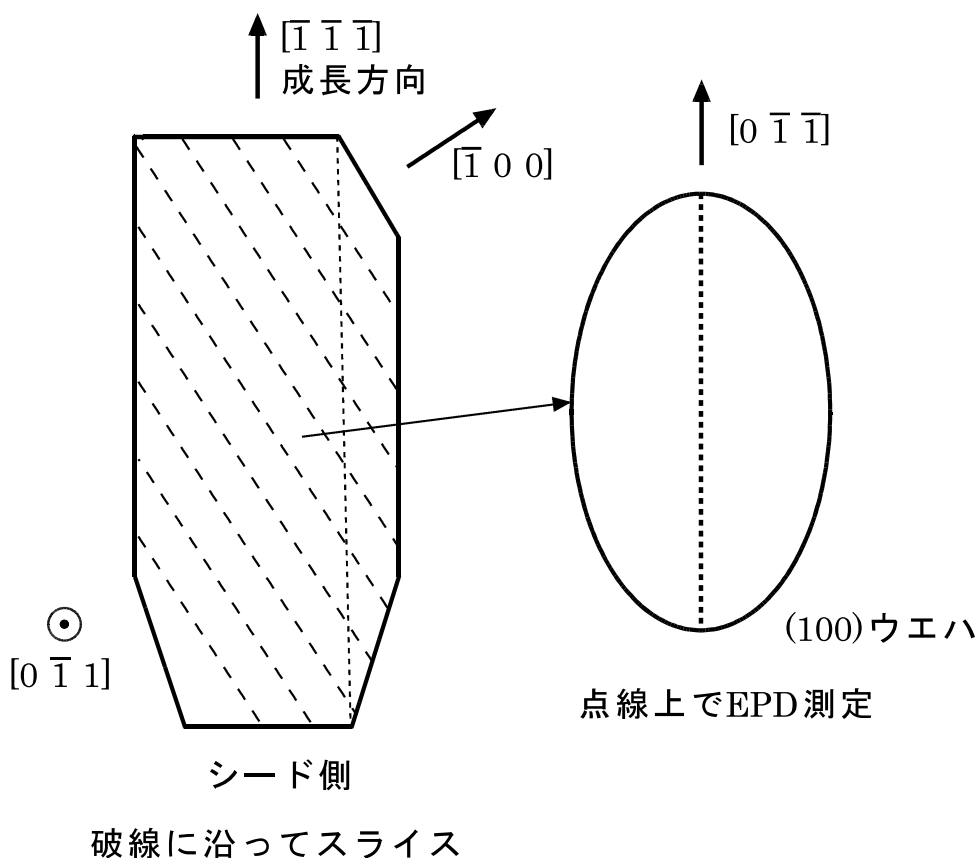
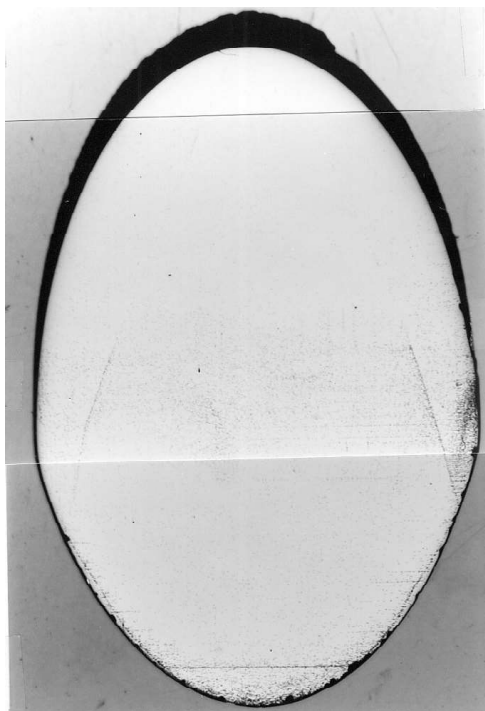


図 4-2 結晶のスライス方向と転位密度の測定位置。各(100)ウエハの中心軸上で転位密度を測定。

で取り込まれるヨウ素量より多く、色が赤っぽくなることが知られている[12]。また、3本の線状の転位列のウエハ上の位置であるが、(111)B ファセット面で成長した部分と(100)ファセット面で成長した部分の境界と考えても、位置関係に矛盾は生じない。例えば、この境界が図 4-2 の点線に沿っているとすれば、破線に沿ってスライスしたウエハには、図 4-3 と同じようにウエハの下側に境界線が位置することになる。従って、線状に並んだ転位は結晶成長時に(111)B ファセット面で成長した部分と、(100)ファセット面で成長した部分の境界上に並んだ転位であると考えられる。詳細な理由は明らかではないが、種結晶から伝播した転位の一部が、この界面に捉えられて、界面に沿って伝播したと考えられる。

次に、外周部の転位の密集であるが、おそらくこの部分で結晶が pBN 管と付着してしまい、

(a)(100)ウエハの写真



(b)転位分布の模式図

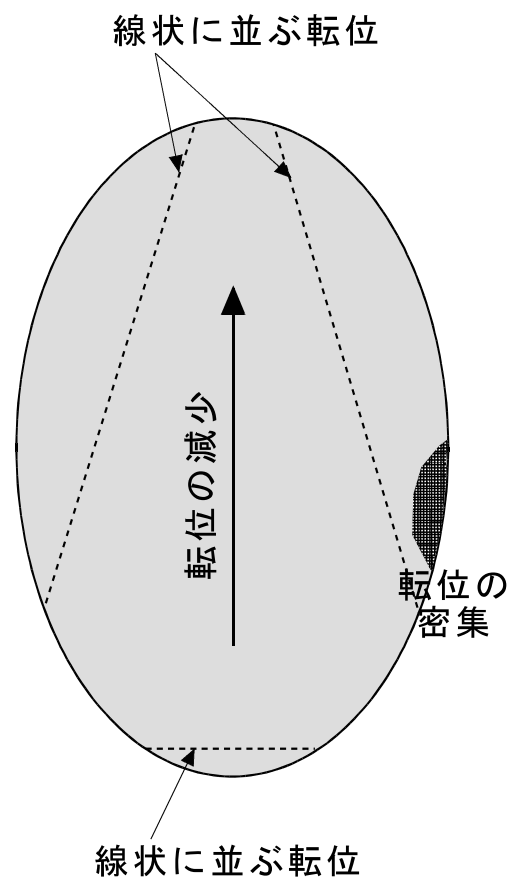


図 4-3

- (a) : ZnSe 単結晶から切り出した(100)ウエハの写真。転位密度を評価するため、Br(0.4%)–メタノール溶液で1分間エッチングしてある。
- (b) : (a)のウエハ上での転位分布の模式図。“1、線状に並ぶ転位”、“2、転位の密集”が観察され、これらを除くと、“3、結晶の成長方向に対しての転位密度の減少”が観察される。

結晶成長後の冷却時に発生した熱応力によって転位が増殖した結果であると考えられる。層間剥離を起こしやすい pBN 管を使用することによって、大きな熱応力の発生防止を試みたわけであるが、層間剥離にもある程度の応力を必要とする。pBN メーカーの測定によると、室温で 1MPa 程度の応力が必要である。それに対して、ZnSe 結晶中の転位が増殖するために必要な応力 (CRSS) は、我々の曲げ試験によると [13]、成長温度近辺の温度で 0.2MPa 程度である (表

表 4-1 ZnSe 結晶の CRSS。
600 °Cでの曲げ試験では転位の増殖が観察されなかったため、正確な値は得られていない。

温度	CRSS
600°C	>0.21MPa
800°C	0.18MPa
1000°C	0.15MPa

4-1)。高温での pBN の剥離応力のデータが無いので単純な比較は出来ないが、冷却過程の高温状態において、剥離応力が ZnSe 結晶の CRSS を上回る可能性は否定できない。おそらく、今回の結晶成長では剥離応力が CRSS を上回った結果、付着部近辺で転位の増殖が発生したと推定される。ここで注意しておきたい点は、結晶に作用する熱応力の最大値が、比較的小さな pBN の剥離応力に制限されるので、CRSS を越える応力が作用する部分は付着部分の近傍に限られることである。従って、付着部分が小さければ結晶全体に及ぶ転位の増殖が避けられると考えられる。

次に、成長方向に向かって転位が減少する傾向に関してであるが、この傾向を更に正確に評価するために転位密度分布を測定した。そのために、ノマルスキー顕微鏡を用いて、ピットの密度 (Etch-Pit-Density; EPD) を測定して、転位密度を調べた。ここで図 4-2 にあるように各ウエハの中心軸上 ([011] 方向) で 1mm 間隔で EPD を測定した。各測定を 1mm 角の面積内で行ったので、測定できる最小転位密度は 100cm^{-2} である。各ウエハ上での測定点は、スライス前の結晶の中心軸を含む (011) 面上に位置することから、測定データから、(011) 面内の 2次元 EPD 分布図を構成することができる。図 4-4 に結果を示す。ここで転位密度の変化を見やすくするため、転位密度に応じてハッチングを変えてある。図中の数字 (2, 3, 4) は $\log(\text{EPD})$ を示しており、例えば 3 は EPD が $1,000\text{cm}^{-2}$ を表す。従って 2 のラインは、無転位部との境界を表す。

種結晶部での EPD は $2 \times 10^3\text{cm}^{-2}$ 程度であり、元々の EPD と比べあまり増加していない。成長させた結晶の種結晶に隣接した部分での EPD も、同程度の低い EPD である。ヨウ素が混入して不純物硬化を起こした種結晶を使用し、その背部を塑性変形しやすい高純度 ZnSe 多結晶で保護することによって、種結晶の転位増殖が防止されたと考えている。結晶全体を見ても、ほとんどの部分で EPD が $1 \times 10^4\text{cm}^{-2}$ 以下であり、成長方向に対して EPD が減少し、結晶の先端部では無転位化している。従来の ZnSe 結晶成長で達成された最も小さな EPD は $2 \times 10^3\text{cm}^{-2}$ であり [4]、

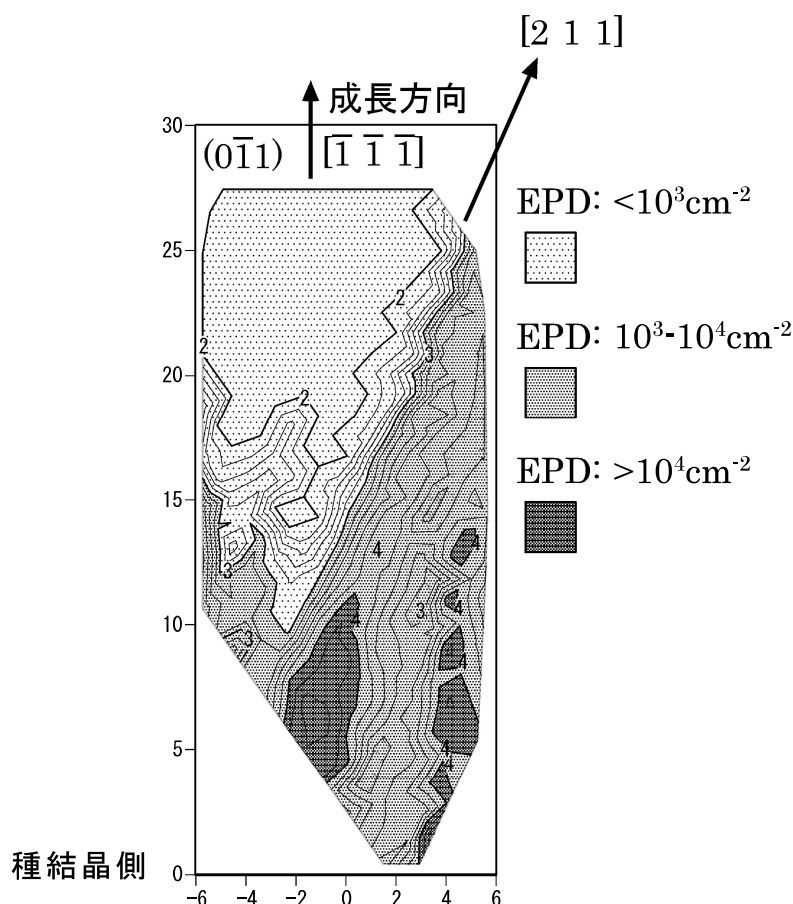


図 4-4 ZnSe 結晶の中心軸を含む(011)面内での2次元転位密度分布。図中の数字(2、3、4)は $\log(\text{EPD})$ を表す。転位密度が 100cm^{-2} より小さい部分は無転位である。

今回始めて無転位化が実現したわけである。

EPD が $1 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ の等 EPD 線を見ると、おおよそ[211]方向に平行に伸びる直線状になっている。[211]方向は(111)面と(011)面の交線にあたるので、{111}面上に沿って転位が伝播したと推定される。熱応力による転位増殖を抑制できたことに加え、成長方向に対して転位の伝播方向が傾いていたため、結晶先端部で無転位化が実現したと考えられる。

結晶の種結晶側中央と右側にやや転位が多い部分が見られる。中央部の転位は、先に説明した結晶外周部での付着に起因する転位である。右側の転位は、(111)B ファセット面で成長した部分と、(100)ファセット面で成長した部分の境界上に並んだ転位である。

4-4. 熱処理による諸特性の変化

CVT法で成長したZnSe結晶中にはn型ドーパントであるIが混入しているが、as-grownのZnSe結晶では深いアクセプターとして振る舞うZn空孔によって補償されているので、高い電気抵抗を示す。ただし、高温・高Zn蒸気圧中では、Zn空孔の密度が減少するので、n型の導電性を示す[14,15]。この高温・高Zn蒸気圧状態から急冷すれば、高温・高Zn蒸気圧下での低Zn空孔密度状態を保持したまま室温にまで冷却することができるので、室温でn型の導電性を得ることができる[11,16] (Appendix 4-Aにおいて、気相中のZnの化学ポテンシャルとZnSe中のZnの化学ポテンシャルの平衡の観点から、この現象を説明する。)

4-3章で得られた無転位結晶と以前の成長で得られた有転位結晶($EPD5 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 程度)を、Zn雰囲気中で熱処理し、電気特性に加え結晶学的特性と光学特性を調べた。転位の有無と熱処理温度の違いによる諸特性の変化から、ZnSe結晶中に存在する転位以外の欠陥に関して考察する。

以下のようにして熱処理を行った。石英ガラス製のアンブル中に、ZnSe基板とZnを互いに接触しないように配置し、アンブル全体を所定の温度に加熱する。50h経過後、80 °C/minの速度で室温まで冷却した。熱処理中には、アンブル中にZn融液と平衡するZn蒸気が充満し、ZnSe基板はこのZn蒸気雰囲気内で熱処理されることになる。従って熱処理温度が上昇すると、ZnSe基板に印加されるZn蒸気圧も増加する。熱処理後の冷却であるが、高温状態を完全に保持するには十分な冷却速度では無いが、あまり速い速度で冷却するとZnSe基板の結晶性が悪化してしまうので、この冷却速度を選択した。熱処理温度は500 °C、550 °C、600 °C、800 °C、1000 °Cとした。

4-4-1. 結晶学的な完全性の評価

無転位基板のX線ロックンクカーブの測定と、基板表面をエッチングして現れるピットを観察し、結晶学的な特性の評価を行った。

X線ロックンクカーブの測定では、2結晶で分光したCuの $K\alpha_1$ 線を使用し、ZnSe結晶の(400)回折のロックンクカーブを測定した。全てのサンプルに対して鋭い単独のピークが観察された。ピークの半値幅(FWHM)を図4-5にまとめるが、9arcsec前後とZnSe結晶としては非常に狭い値を示している。また800 °Cで熱処理したサンプルのFWHMが最も小さいことが分かる。

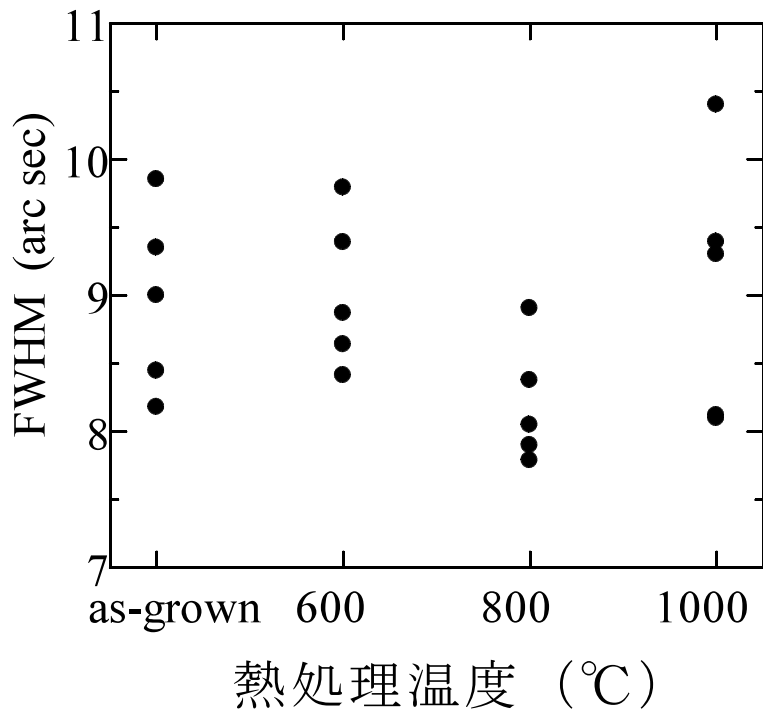


図 4-5 無転位 ZnSe 基板の (400) 回折の X 線ロッキングカーブの半値幅 (FWHM) の熱処理温度依存性。800 °C での熱処理で FWHM が最小になっている。

次に、4-4 章の EPD 測定と同様の手順でエッチングを行った。ただしエッチング時間を 2 倍の 2 分間とした。各サンプルのエッチング量を同一にするため、全てのサンプルを同時にエッチングした。エッチング後の表面をノマルスキー顕微鏡で観察すると、多数の浅いピットが観察された。このピットは転位起因のピットとはその大きさと形状から容易に区別できる。図 4-6-(a) に、熱処理を施さなかった無転位基板のエッチング後の表面写真を示すが、浅いピットがランダムに分散していることが分かる。図 4-6-(b) に、たまたま 3 つの転位が観察された (矢印) 部分の写真を示すが、転位の周りには浅いピットは観察されず、転位から 0.5mm 程度以上離れた部分には、浅いピットがランダムに分散している。Zn 雰囲気中で熱処理すると、この浅いピットの密度が変化し、800 °C で熱処理したとき密度が最も小さくなることが判った (図 4-7)。浅いピット密度の変化と X 線ロッキングカーブの FWHM の変化の様子は良く一致している。従って、浅いピットを引き起こす欠陥の密度変化によって、FWHM の変化が引き起こされたと推定される。

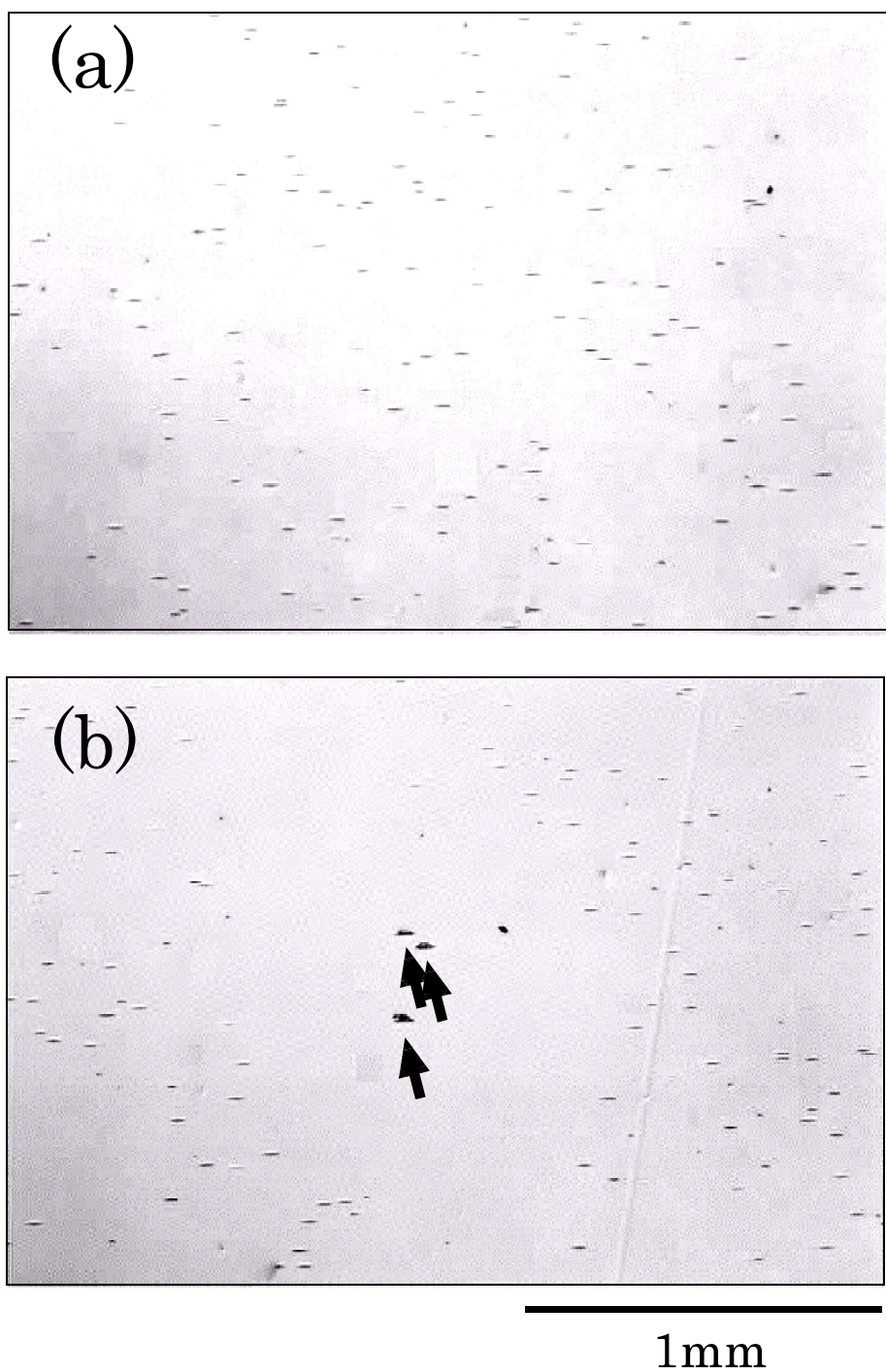


図 4-6 Br-メタノール溶液でエッチングした ZnSe 基板表面のノマルスキー顕微鏡写真。(a)では、浅いピットがランダムに分散している。(b)では、矢印で示す転位の周りには浅いピットが見られない。

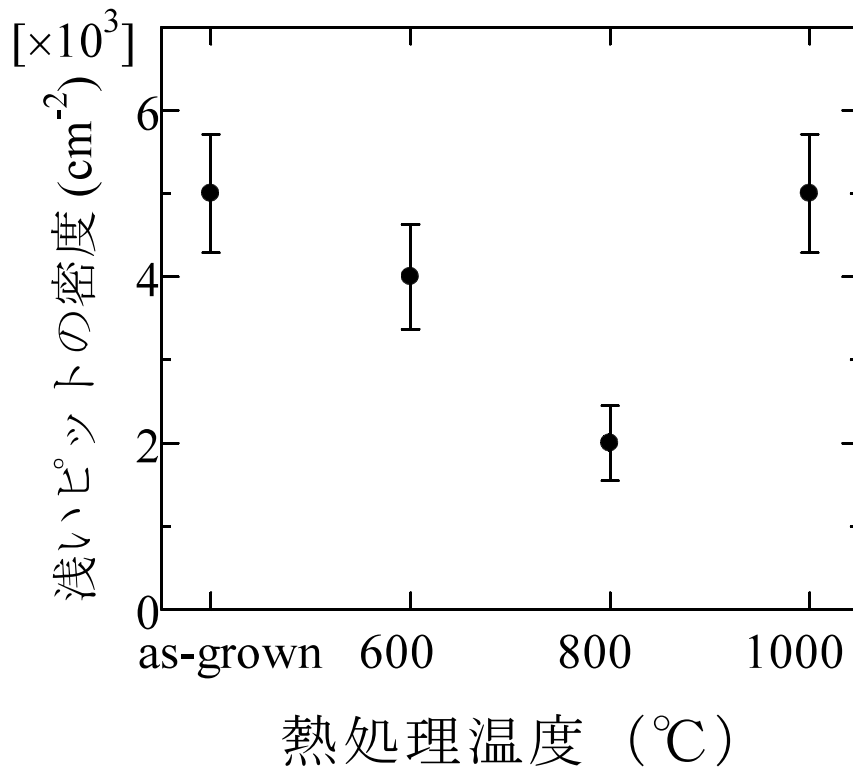


図 4-7 熱処理温度の変化による浅いピット密度の変化。800 °Cでの熱処理でピット密度が最小になっている。

この浅いピットを引き起こす欠陥がどのような欠陥であるかを調べるために、光散乱トモグラフィ法によって結晶中の欠陥を観察した[17]。この測定には、あらかじめエッチングによって転位によるピットと浅いピットの存在を確認したうえで、再研磨した未熱処理(100)ZnSe基板を使用した。再研磨は、表面のピットが測定に悪影響を及ぼすことを防止するために実施した。光散乱トモグラフィ法は、細く絞りこんだ照明光を結晶中に入射し、結晶中で90°方向に散乱した散乱光を観察する欠陥観察法である。90°散乱を観察するので、高い解像力を持つことが特徴であり、照明光の波長の数分の1から10分の1程度の大きさの欠陥を検出することが出来る。また照明光を走査することによって、結晶中の任意の位置での断層像を得ることが出来、更に断層像を数十ミクロン間隔で撮影することによって、欠陥の3次元構造を得ることも可能である。この方法では、光散乱を引き起こす欠陥が検出されるわけであるが、感度を考慮すると、析出物が検出さ

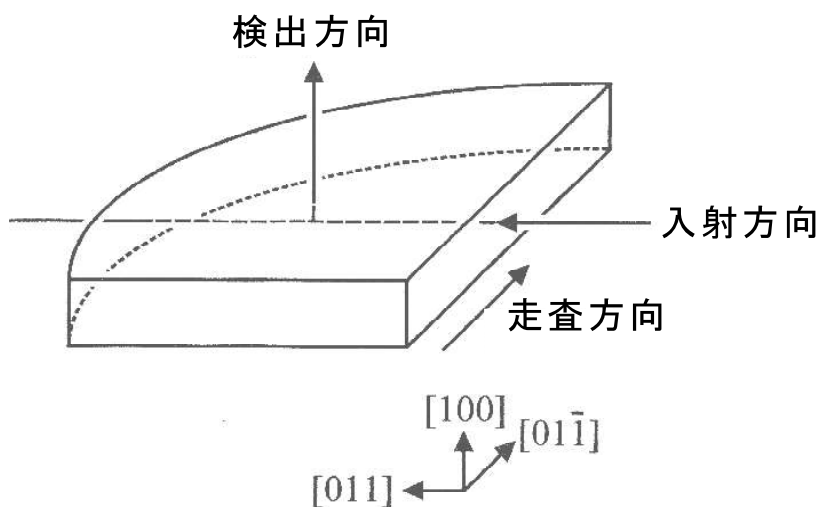


図 4-8 光散乱トモグラフィ法による、ZnSe 結晶内部の欠陥観察における観察配置。(110)劈開面に垂直に入射し、(100)面からの散乱光を検出する配置になっている。(文献 17 より引用)

れていると考えることが妥当である。ここで、光散乱トモグラフィ法で半導体結晶を観察する上で重要な点は、転位が析出物によって装飾されているので、転位を析出物の列として観察できることである。今回の測定では光源に 632.8nm の He-Ne レーザーを用いた。結晶に対する入射方向、検出方向、走査方向は図 4-8 に示すとおりであり、(100)面上の断層像を得た。また、[100]方向に 50 ミクロン間隔で入射光の高さを変えて、順次断層像を撮影した。測定結果を図 4-9 (a)～(g)に示す。(a)～(g)の全ての断層像において、転位線上の析出物と思われる点線上に連なった散乱体と、孤立した析出物と思われる点状の散乱体が観察される。また転位線の周り数百ミクロンの範囲には散乱体が全く観察されない。この分布はエッチングによる浅いピットの分布形態と良く一致している。従って、浅いピットは、転位から離れて孤立して存在する析出物に起因すると考えられる。

転位の周りに浅いピットの原因となる析出物が存在しないことから、転位に固着する析出物と浅いピットの原因になる析出物が同じ析出物であると推定される。更に析出形成の核となる転位が存在しない部分で析出の核がランダムに発生し、ランダムな分布を持った析出物が形成されたと推定される。

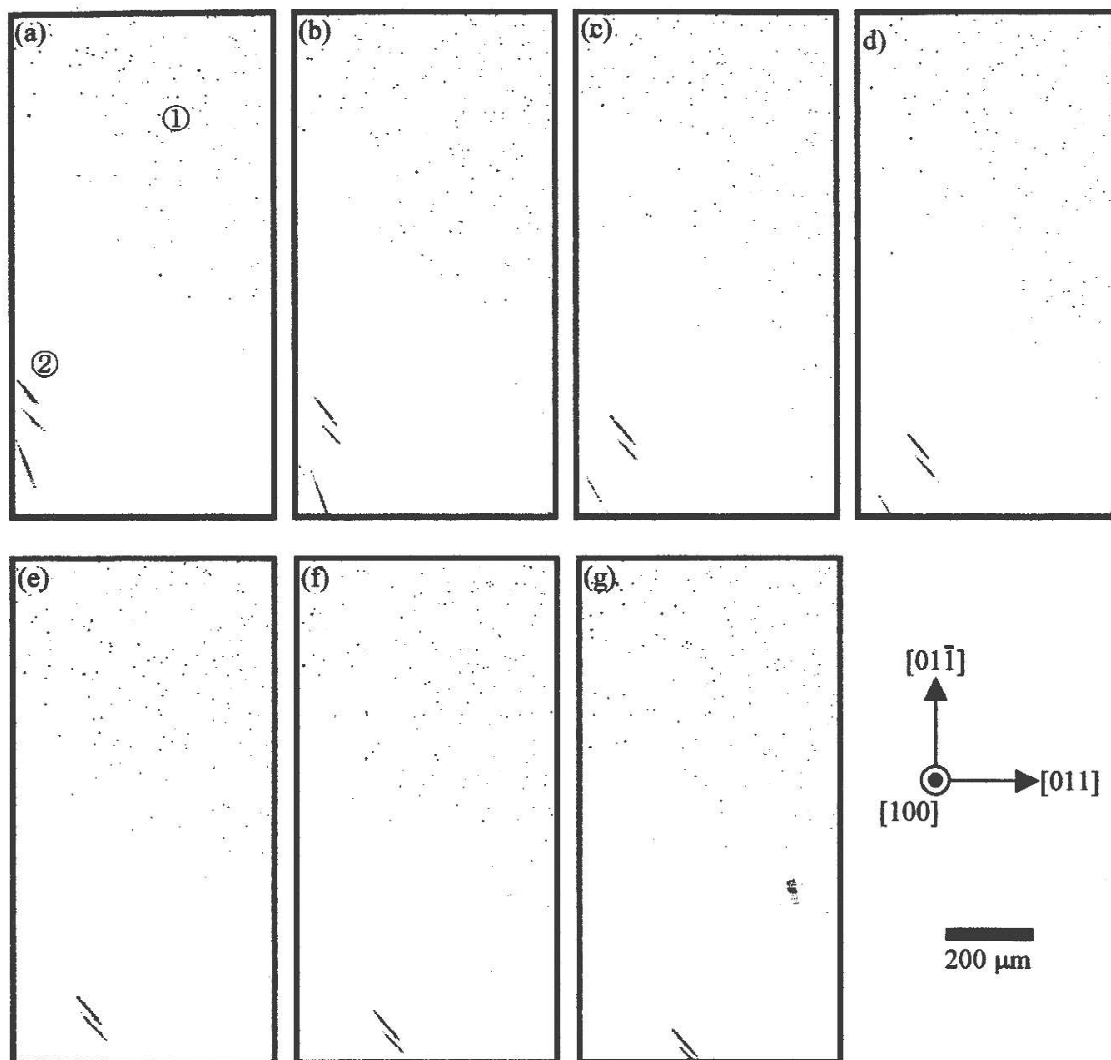


図 4-9 光散乱トモグラフィ法によって得られた ZnSe 結晶中の欠陥分布の断層像。(a)～(g)は[100]方向に 50 ミクロン間隔で高さを変えて撮影した断層像。(a)中の①は点状の散乱体、②は転位を示す。(文献 17 より引用)

4-4-2. 電気特性と光学特性の評価

C-V 特性を測定することによって、キャリア密度 (n) を見積もった。図 4-10 は、熱処理温度とキャリア密度の関係を示す。ここで白丸は無転位サンプルの測定結果を、黒丸は有転位サンプルの測定結果を示す。図 4-10 から分かるように、熱処理温度の上昇に伴ってキャリア密度が増加している。従って、80 °C/min の冷却速度でも冷却速度は十分に速く、高温・高 Zn 蒸気圧下での Zn 空孔密度の減少が (Appendix 4-A)、室温への冷却後も保持されたと考えられる。また、熱処理時の Zn 空孔密度が、熱処理温度の上昇に伴って減少することが判る。無転位サンプルと有転位サンプルを比べると、600 °C の低温熱処理では、キャリア密度はほぼ一致しているが、800 °C もしくは 1000 °C で熱処理すると、無転位サンプルのキャリア密度が高くなっている。

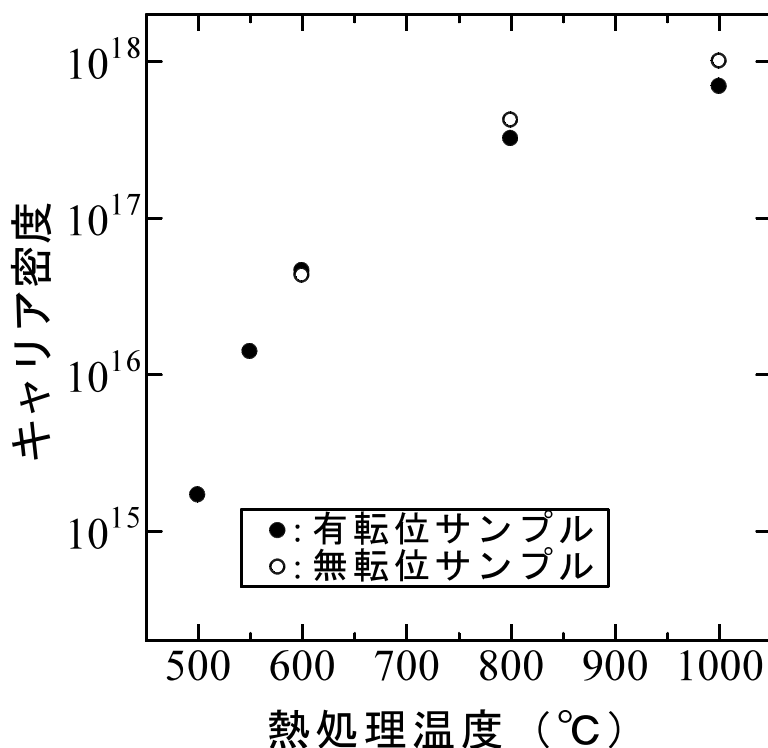


図 4-10 熱処理温の変化によるキャリア密度 n の変化。黒丸は有転位 ZnSe 基板での測定結果、白丸は無転位 ZnSe 基板での測定結果を示す。熱処理温度の上昇とともにキャリア密度が増加する。高温 (800 °C、1000 °C) 熱処理では、無転位 ZnSe 基板の方が、キャリア密度が高くなっている。

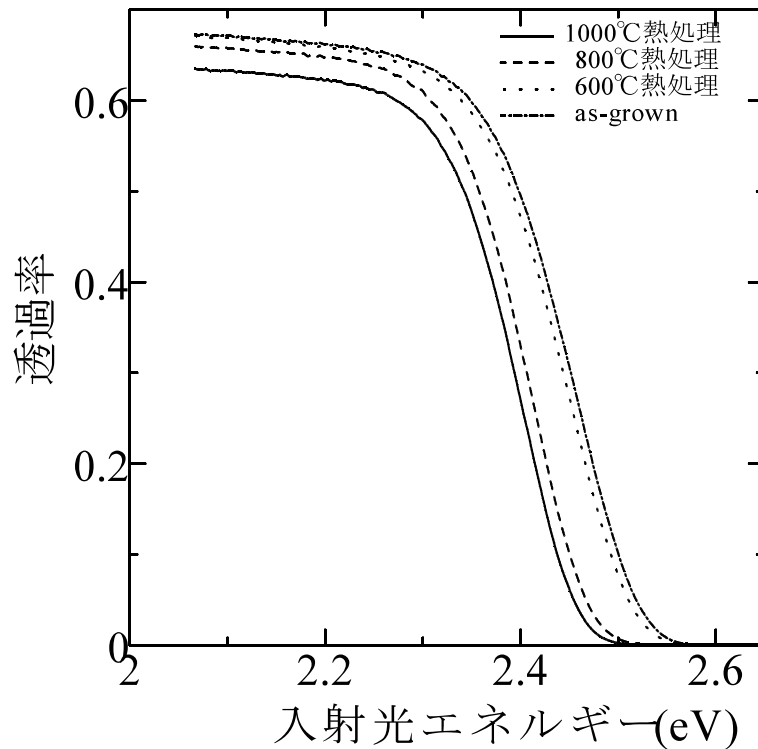


図 4-11 無転位 ZnSe 基板の透過率の入射光エネルギー依存性。熱処理温度が増加すると吸収端が低エネルギー側に移動し、全波長領域で透過率が低下する。

各サンプルの可視領域での透過率を測定した。この測定を行うため、各サンプルの両面をミラー研磨し、厚みを 0.6mm にした。図 4-11 と図 4-12 に、それぞれ無転位サンプルと有転位サンプルの測定結果を示す。高純度 ZnSe の吸収端は室温で 2.7eV であるが、ヨウ素が混入した CVT 結晶では、吸収端が低エネルギー側にシフトすると報告されている [18]。今回の測定でも、同様の吸収端のシフトが観察されている。また、熱処理温度が高くなるほど吸収端のシフトが大きくなっている。

吸収端がシフトする原因であるが、SA 発光(Self-Activated Emission)に関わる欠陥の励起による吸収であると推測している。SA 発光は ZnSe や ZnS に VII 族元素を添加することによって得られる蛍光である [19]。付活材(Activator)としての Cu や Ag を添加することなく蛍光を示すことから、この様に呼ばれている。ZnSe の SA 発光は、バンド間遷移に相当するエネルギー(2.7eV)近辺の光を照射することによって発光し、赤色から黄緑色にわたる広

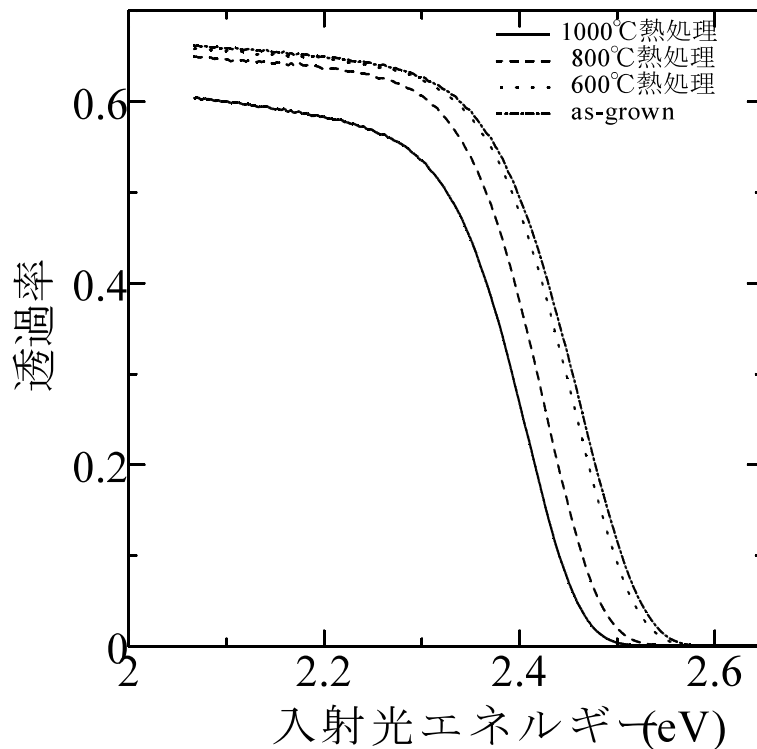


図 4-12 有転位 ZnSe 基板の透過率の入射光エネルギー依存性。熱処理温度が増加すると吸収端が低エネルギー側に移動し、全波長領域で透過率が低下するが、図 4-11 の無転位基板と比べると透過率の減少が大きい。

い波長分布を持つ発光である。この SA 発光の発光メカニズムは、アクセプターとして働く複合欠陥（置換ハロゲン X と Zn 空孔が隣接する欠陥、SA センターとも呼ばれる： $X_{Se}V_{Zn}$ ）と、ドナーとして働く置換ハロゲン(X_{Se})間の DA 対発光だと言われている [8,9,20]。"吸収端のシフトが SA 発光の励起による吸収に起因する"との推定に関してであるが、Cl や I がドーピングされた ZnSe 結晶の SA 発光の励起スペクトルの測定において、2.7eV より低エネルギー領域にピークを持つ広いスペクトルが得られおり [21,22]（安藤らの測定では、ピークエネルギーと半値幅が、それぞれ 2.55eV と 0.23eV）、SA 発光の励起にかかわる吸収が吸収端のシフトをよく説明する。従って上記の推定は妥当だと思われる。熱処理温度の上昇に伴って吸収端のシフトが増加することから、熱処理温度が増加すると複合欠陥($I_{Se}V_{Zn}$)が増加すると推定される。この複合欠陥の形成に関しては、4-5 章で詳しく検討する。

図 4-11 と図 4-12 から、測定を実施した全波長領域において、熱処理温度が高いほど透過率が減少することが判る。無転位サンプルと有転位サンプルを比べると、これらの傾向は共通であるが、全体的に有転位サンプルの方が、透過率が低くなっている、特に高温の 1000 °C で熱処理した時、有転位サンプルの透過率の低下が顕著である。この透過率の低下は、特定の波長領域に限定されていないので、何らかの欠陥の励起とは考え難い。4-4-1 章に示したように、エッチングによる欠陥の観察によって、熱処理温度を 800 °C から 1000 °C に上げると析出物が増加するとの結果を得ていることから、1000 °C で熱処理した時の透過率の低下は析出物の増加に起因すると考えられる。この推定は、有転位サンプルでは無転位サンプルと比べて多くの析出物が発生していることを示唆するが、転位が析出発生核になることを考えれば当然のことである。

4-5. SA センター形成に関する考察

4-4 章で得られた実験結果を利用して、SA 発光の起源となる複合欠陥（置換ヨウ素と Zn 空孔が隣接する欠陥、SA センターとも呼ばれる： $I_{Sc}V_{Zn}$ ）の形成メカニズムに関して検討する。

まず、実験結果を整理する。熱処理温度の上昇と共にキャリア密度が増加する（図 4-10）。この結果は、熱処理温度を高くすることによって、高温熱処理時の平衡 Zn 空孔密度が減少することを示している。一方、図 4-11 と図 4-12 の透過率の測定結果から、熱処理温度の上昇に伴って複合欠陥($I_{Sc}V_{Zn}$)が増加すると推定される。次に析出物であるが、エッチングによる欠陥観察や透過率測定の結果から、熱処理温度を高くすると、析出物の発生が多くなることが判っている。

これらの実験結果から、SA 発光の起源となる複合欠陥($I_{Sc}V_{Zn}$)の形成に関して考察する。まず、熱処理のどの段階で複合欠陥が形成されるかを検討する。高温・高 Zn 蒸気圧下で平衡に存在する複合欠陥密度を考えると、熱処理温度が高くなると、Zn 空孔密度が小さくなり、また複合欠陥が孤立 Zn 空孔と置換ヨウ素に分解しやすくなることから、熱処理温度が高くなると、高温・高 Zn 蒸気圧下で平衡に存在する複合欠陥密度が小さくなると考えられる。ところが、室温まで冷却すると、熱処理温度が高い方が複合欠陥密度が大きくなるとの実験結果が得られている。すなわち、冷却時に複合欠陥密度が逆転するわけである。この現象を説明するためには、複合欠陥は主に冷却時に形成されると考えなければ

ならない。

次に冷却時に複合欠陥が形成される原因を検討する。図 4-13 に模式的に示すように、高温・高 Zn 蒸気圧下での熱処理後に、非常にゆっくり（すなわち準静的に）室温まで冷却すると、ZnSe 結晶中の Zn の 1 原子あたりの化学ポテンシャル $\mu_{\text{Zn}}^{(\text{ZnSe})}$ は、気相中の Zn の化学ポテンシャル $\mu_{\text{Zn}}^{(\text{g})}$ と一致しながら低下する。それに対して、急冷すると高温・高 Zn 蒸気圧下での低 Zn 空孔密度状態が保持されるので、 $\mu_{\text{Zn}}^{(\text{ZnSe})}$ が $\mu_{\text{Zn}}^{(\text{g})}$ より高くなってしまふ。ZnSe 結晶中に Zn 過飽和が生じると考えても良い。この Zn 過飽和を緩和するために、Zn 空孔が新たに形成されても不思議ではない。ここで、”置換ヨウ素に隣接する Zn が格子間に放出され、複合欠陥と格子間 Zn が形成される。”と仮定する。この仮定に基づけば、熱処理温度が高くなり冷却時に形成される Zn 過飽和が大きくなると、形成される複合欠陥や格子間 Zn が増加することになる。また、格子間 Zn が凝集すると Zn 析出を形成するので、Zn 析出が増加することになる。これらの推定は実験結果と一致している。従って、上記の仮説は実験結果を説明する上で優れていると考えられる。ただし、置換ヨウ素に隣接する Zn 位置で優先的に Zn 空孔が形成される理由は良く解っていない。格子

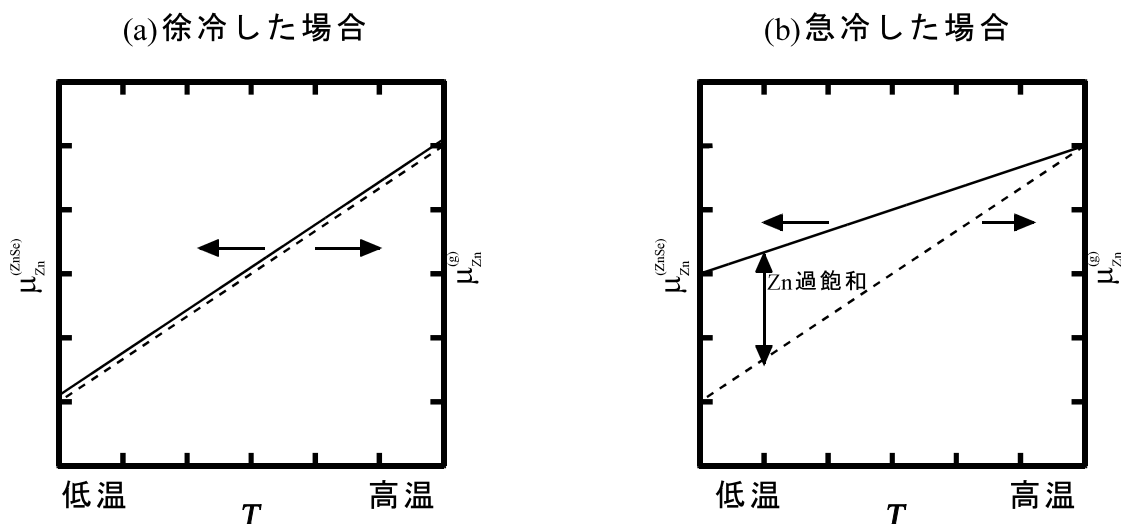


図 4-13 高温・高 Zn 蒸気圧下での熱処理後の冷却時における ZnSe 結晶中および気相中の Zn の化学ポテンシャルの変化 ($\mu_{\text{Zn}}^{(\text{ZnSe})}$ と $\mu_{\text{Zn}}^{(\text{g})}$)。(a) 徐冷時には、 $\mu_{\text{Zn}}^{(\text{ZnSe})}$ と $\mu_{\text{Zn}}^{(\text{g})}$ は一致している。(b) 急冷時には $\mu_{\text{Zn}}^{(\text{ZnSe})}$ が $\mu_{\text{Zn}}^{(\text{g})}$ より大きくなり、ZnSe 結晶中に Zn 過飽和が形成される。

間 **Zn** に関しては、その存在を直接検出したわけではないが、文献によると、高温熱処理によって格子間原子が増加することを示唆する測定結果が得られている。例えば、**ZnSe** 結晶の格子定数の精密測定において、高温で熱処理したサンプルでは、格子間原子の存在を考えないと説明できないほど大きな格子定数の増加が確認されている [23]。またラマン散乱の測定においても、高温で熱処理したサンプルでは、ラマン散乱のピークが消滅すると報告されており、格子のひずみが示唆されている [17]。この様に、**Zn** と特定されていないものの、高温熱処理による格子間原子の増加を示唆する測定結果が得られている。

以上示したように、熱処理後の急冷時に生じる **Zn** 過飽和を緩和するために、置換ヨウ素に隣接する **Zn** が格子間に放出され、複合欠陥と格子間 **Zn** が形成されると推定される。ただし、この推定は、複合欠陥形成の直接観察に基づくものではないので、説得力にやや欠けることは否めない。種々の実験を積み重ねて、確認を進める必要がある。

4-6. 大型・低欠陥密度 ZnSe 結晶の成長

3章で説明した回転 CVT 法による大口径 ZnSe 結晶成長に、4章での低転位密度化の技術を導入し、大口径・低転位密度 ZnSe 単結晶の成長を試みた。

成長用アンブルとして、3章でのアンブル(図 3-20)の内管を pBN 製成長管に取り替えたアンブルを使用した。pBN 製成長管の内径は 30mm とし、長さは 40mm とした。また種結晶前方に角度 30° のテーパを設けた。種結晶と原料多結晶に関しては、3-2 章と同様のものを使用した。種結晶は PVT 法で作製したアンドープ ZnSe 単結晶から切り出したものであり、この種結晶自体が CVT 成長結晶より塑性変形しやすいので、図 4-1 に示すアンブルでの高純度 ZnSe 多結晶と同様の働きを期待できる。従って、種結晶の裏面に高純度 ZnSe 多結晶を配置しなかった。種結晶の転位密度は $2 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 程度であった。成長させる結晶の直径が 30mm であることから、種結晶から伝播した転位の大多数が結晶外部に抜け出すには 60mm 以上の結晶長が必要であると考えられる。しかしながら CVT 法による結晶成長では成長速度が遅いため、その様な長さの結晶を成長させるためには 200 日程度の長い成長時間が必要となる。今回はその様な長時間の成長は行わず、成長時間を 55 日間として、15mm 程度の厚みを持つ結晶の成長を試みた。従って、この成長では熱応力による結晶性悪化を防止できたとしても、得られる転位密度は種結晶と同程度であり、4-3 章で実現したような無転位化は望めない。しかしながら、比較的 low 転位密度 ($2 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 程度) の種結晶を使用するので、低転位密度の大型 ZnSe 単結晶の成長が期待される。成長条件を表 4-2 にまとめる。

成長させた結晶の外観写真を図 4-14 に示す。結晶の前面に (111)B ファセットが形成され、またその周りに 3 回対称の (100) ファセットが形成されている。結晶の側面は pBN

表 4-2 pBN 成長管を使用した回転 CVT 法による直径 30mm の ZnSe 結晶成長実験の成長条件

種結晶温度 (°C)	850
原料温度 (°C)	900
ヨウ素量 (mg/cm ³)	1.8-5.0
種結晶面方位	(111)B
種結晶直径 (mm)	30
原料と種結晶の距離 (mm)	40

成長管に沿った形状になっている。結晶中にはボイドは観察されず、直径 30mm、厚み 15mm の期待通りの形状を有する ZnSe 単結晶が得られた。

この結晶の転位密度を調べるため、面方位(100)のウエハを切り出し、その表面をミラー研磨した。このミラーウエハを Br(0.4%)-メタノールで 1 分間エッチングすることによって形成されるピットの密度を計測して、結晶の転位密度を評価した。種結晶の転位密度 ($2 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 程度) と比べ、種結晶近傍では転位密度が $5 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 程度に増加していたが、種結晶から数 mm 離れると $1 \sim 2 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 程度まで転位密度が減少し、結晶の先端部では転位密度が $1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 以下の部分も見られた。この様に、pBN 成長管を使用することによって、種結晶と同程度以上の結晶性を有する大型 ZnSe 単結晶が得られた。なお、この結晶成長においても、成長面が(111)B 面であった部分と、(100)面であった部分の境界に転位列が観察された。また、この結晶成長では、種結晶部の転位密度が $2 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ から大幅に増加し(ピットが重なり、正確な転位密度を測定出来なかったが、 $2 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 以上であることは間違いない。)、種結晶部と CVT 成長部の境界において、転位密度の不連続な変化が形成されていた。この結果は、塑性変形しやすいアンドープ ZnSe 単結晶からなる種結晶が、種結晶裏面で発生した熱応力によって優先的に塑性変形し、CVT 成長部を熱

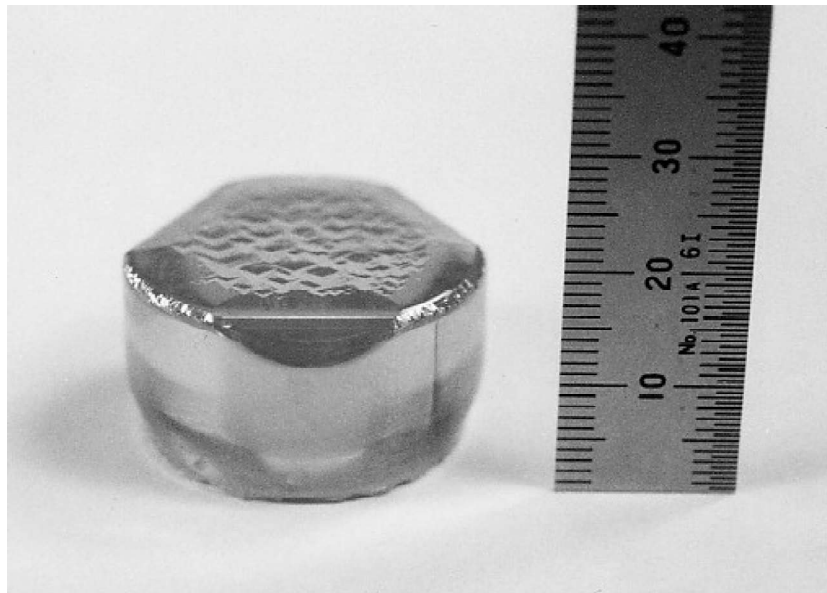


図 4-14 回転 CVT 法によって成長させた ZnSe 結晶の外観写真

4章 CVT法によるZnSe結晶成長における欠陥密度低減

応力から保護したことを示唆する。

導電性を得るため、得られた ZnSe 基板を 1000 °C の Zn 雰囲気中で 50 時間熱処理した。熱処理後の ZnSe 基板の C-V 特性を測定してキャリア密度を評価した結果、キャリア密度は $8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 程度であった。このキャリア密度は、図 4-10 にある無転位基板のキャリア密度と高転位密度基板のキャリア密度の間の値である。

熱処理後の ZnSe 基板の PL スペクトルを測定した。波長 488nm の Ar レーザを励起光として使用し、室温で測定を行った。図 4-15 にスペクトルを示すが、590nm 近辺にピークを持つ強い発光（SA 発光）が観察された。

この様に回転 CVT 法による大口径 ZnSe 結晶成長においても、熱応力低減策を講じることによって、種結晶と同程度以上の結晶性を有する ZnSe 単結晶成長が可能であることが示された。Zn 雰囲気中で熱処理すれば n 型の導電性も容易に得られることから、大型・低転位・導電性 ZnSe 基板が得られたわけである。この ZnSe 基板の応用を考えると、LD 用基板としては転位密度がやや多すぎるが、LED 用基板としては使用に耐えうる特性を有している。

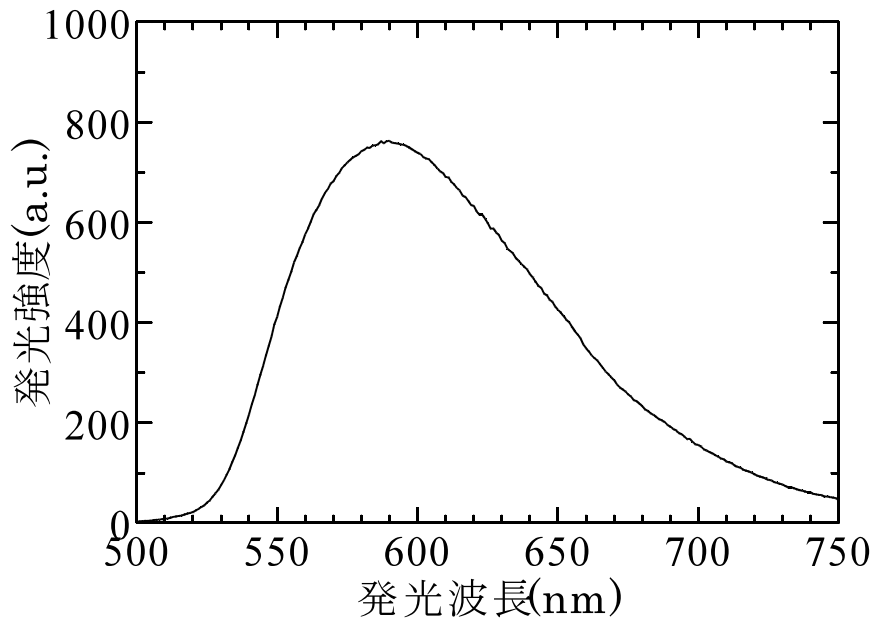


図 4-15 Zn 雰囲気中で熱処理した ZnSe 基板の PL スペクトル。波長 488nm の Ar レーザ光で励起し、室温で測定。

4-7. 4章のまとめ

低転位密度の ZnSe 結晶の成長を目指して、低熱応力環境下でアスペクト比が 2 を越える細長い ZnSe 結晶を CVT 法で成長させた。その結果、結晶の先端部で無転位化することを確認した。無転位の ZnSe 結晶の実現は、これが初めてである。

無転位部分をエッチングすると、転位によるピットが観察されなくなる代わりに、浅いピットが観察された。このピットは転位から離れて凝集した Zn 析出に起因すると推定された。また SA 発光の起源である複合欠陥 ($I_{Sc}V_{Zn}$) は、熱処理後の冷却時に置換ヨウ素に隣接する Zn が格子間へ放出されて形成されると推定された。この格子間 Zn の凝集が析出物を形成すると考えられる。

ZnSe 結晶をエピタキシャル成長用基板として使用するとき、無転位であることが望ましいと思われてきたが、無転位にすると、析出物が全体に分散してしまうので、逆にエピタキシャル膜の結晶性を低下させてしまう恐れがある。従って、無転位であるより数百 cm^{-2} 程度の密度の転位が存在した方が好ましい可能性も否定できない。いずれにしても、ピット密度（転位起因のピット密度+浅いピットの密度）が極めて低い導電性 ZnSe 基板が実現したことは紛れもない事実であり、LD 用基板としての実用化が期待される。実際に ZnSe 系青緑色 LD[24]が試作されている。

また、転位密度が比較的小さく ($1 \sim 2 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 程度)、大型 (30mm 程度) の導電性 ZnSe 基板を実現した。この ZnSe 基板に関しては、LED 用基板としての実用化が期待される。LED 用基板として使用する場合、LD 用基板と比べ転位密度は多少大きくても構わないが、大口径化に対する要求が強いからである。実際にこの ZnSe 基板を使用した白色 LED の開発が進められている [25]。

Appendix 4-A**ZnSe 結晶中の n 型ドーパントの自己補償と高温・高 Zn 蒸気圧中での熱処理による活性化**

n 型の不純物がドーピングされた ZnSe 結晶は、通常深いアクセプターとして作用する Zn 空孔(V_{Zn})によって補償され、n 型の導電性を示さず、高抵抗になることが知られている。このような結晶欠陥によるドーパントの補償は、自己補償と呼ばれている。高温・高 Zn 蒸気圧中で熱処理することによって、自己補償が緩和し、その結果 n 型の導電性が得られることが知られている [11,14-16]。Ray らは n 型の不純物である Al をドーピングした ZnSe 結晶を高温・高 Zn 蒸気圧下にさらしたときの、キャリア密度を測定し、以下の結果を得た [14]。

- (1) 温度を一定に保ち Zn 蒸気圧を上昇させると、キャリア密度が増加する。
- (2) Zn 蒸気圧を一定に保ち温度を上昇させると、キャリア密度が減少する。
- (3) キャリア密度の増減は、Zn 空孔密度の増減に由来する。

また、Triboulet らは、I がドーピングされた ZnSe 結晶と Zn 融液を同じ温度で共存させて熱処理したとき（温度が上昇すると Zn 蒸気圧も上昇するので Ray らの実験とは状況が異なる）、熱処理温度の上昇と共にキャリア密度が増加すると報告している。以下に、気相と ZnSe 結晶中の Zn の化学ポテンシャルの観点から、これらの実験結果を説明する。

気相中の Zn の 1 原子あたりの化学ポテンシャル $\mu_{Zn}^{(g)}$ は、

$$\mu_{Zn}^{(g)} = \mu_{Zn}^{0(g)} + kT \ln p \quad (4-1)$$

で与えられる。ここで k はボルツマン定数、 T は温度、 p は Zn 蒸気圧である。当然のことではあるが p が増加すると、 $\mu_{Zn}^{(g)}$ が増加する。ZnSe 結晶中の Zn の 1 原子あたりの化学ポテンシャル $\mu_{Zn}^{(ZnSe)}$ は近似的に、

$$\mu_{Zn}^{(ZnSe)} = \mu_{Zn}^{0,(ZnSe)} + 2E_F - U + T \frac{dS}{dN} \quad (4-2)$$

で与えられる。ここで E_F は ZnSe 結晶中のフェルミレベル、 U は ZnSe 結晶中に Zn 空孔

が形成されることによる歪みエネルギー、 N は Zn 空孔の数、 S は Zn 空孔によるエントロピーである。 E_F の前の係数 2 は、Zn 空孔が 2 価のアクセプターであることに由来する。 S は下式で与えられる。

$$\begin{aligned} S &= k \ln \frac{N_T!}{(N_T - N)!N!} \\ &= k(N_T \ln N_T - (N_T - N) \ln(N_T - N) - N \ln N) \end{aligned} \quad (4-3)$$

ここで、 N_T は ZnSe 結晶中の Zn サイトの総数である。(4-3)式の変形にはスターリングの公式を使用している。(4-3)式を微分すると、

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dN} &= -k \ln \frac{N}{N_T} \\ &= -k \ln \frac{[V_{Zn}]}{C} \end{aligned} \quad (4-4)$$

[V_{Zn}]はZn空孔の密度
 C は単位体積中のZnサイトの総数

が得られる。(4-2)式と(4-4)式から、[V_{Zn}]が増加すると Zn の化学ポテンシャル $\mu_{Zn}^{(ZnSe)}$ が減少することが判る。 E_F も以下に説明するように[V_{Zn}]の影響を受ける。キャリア密度 n と E_F の間には、以下の関係が知られている。

$$\begin{aligned} n &= N_C \exp\left(-\frac{E_g - E_F}{kT}\right) \\ N_C &= 2\left(\frac{2\pi m_n kT}{h^2}\right)^{3/2} \end{aligned} \quad (4-5)$$

ここで E_g は ZnSe 結晶のバンドギャップエネルギー、 m_n は ZnSe 結晶中の電子の有効質量、 h はプランク定数、 N_C は導電帯における有効状態密度である。従って、

$$E_F = E_g - kT \ln \frac{N_C}{n} \quad (4-6)$$

が得られる。ここで、

$$n = n_d - 2[V_{Zn}] \quad (4-7)$$

と近似すると、

$$E_F = E_g - kT \ln \frac{N_C}{n_d - 2[V_{Zn}]} \quad (4-8)$$

が得られる。ここで n_d はドナー密度である。ドナー準位が E_F より高いときには、(4-7)式はかなり良い近似である。ZnSe 結晶ではドナー準位が浅く(27meV 程度[24])、また熱処理温度が高く、更に n が $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以下とあまり大きくないので(図 4-10)、(4-5)式からドナー準位が E_F より高いことが判る。従って、(4-7)式の近似はおおよそ正確である。(4-4)式と(4-8)式を(4-2)式に代入すると、

$$\mu_{Zn}^{(ZnSe)} = \mu_{Zn}^{0,(ZnSe)} + 2(E_g - kT \ln \frac{N_C}{n_d - 2[V_{Zn}]}) - U - kT \ln \frac{[V_{Zn}]}{C} \quad (4-9)$$

が得られる。この式から、 $n_d \gg 2[V_{Zn}]$ の時には、 $\mu_{Zn}^{(ZnSe)}$ が $\ln[V_{Zn}]$ に比例して減少することが判る。また、 $2[V_{Zn}]$ が n_d に近づいた時、 $[V_{Zn}]$ の増加に伴って、 $\mu_{Zn}^{(ZnSe)}$ が急速に減少することが判る。

平衡状態では、(4-1)式で与えられる気相中の Zn の化学ポテンシャル $\mu_{Zn}^{(g)}$ と、(4-9)式で与えられる ZnSe 結晶中の Zn の化学ポテンシャル $\mu_{Zn}^{(ZnSe)}$ が一致する必要がある。ZnSe 結晶のように E_g が大きいと、 $[V_{Zn}]$ が小さい場合、 $\mu_{Zn}^{(ZnSe)}$ が大きくなってしまい、 $\mu_{Zn}^{(g)}$ と釣り合わなくなってしまう。そこで $2[V_{Zn}]$ が n_d に近づくことによって、 $\mu_{Zn}^{(ZnSe)}$ が減少するわ

けである。ドナーを補償する Zn 空孔が増加して E_F が低下することによって、 $\mu_{\text{Zn}}^{(\text{ZnSe})}$ が減少すると考えても良い。これが自己補償の本質である。

上記の議論と Ray や Triboulet らの実験結果との対応を以下に示す。図 4-16 の左図は Zn 蒸気圧 p と $\mu_{\text{Zn}}^{(g)}$ の関係を、右図は $[V_{\text{Zn}}]$ と $\mu_{\text{Zn}}^{(\text{ZnSe})}$ の関係を模式的に表している。図 4-16-(a) から判るように、温度を一定温度 (T_0) に保って p を増加させると、 $\mu_{\text{Zn}}^{(g)}$ が増加する。この増加した化学ポテンシャルと $\mu_{\text{Zn}}^{(\text{ZnSe})}$ が一致するためには、 $[V_{\text{Zn}}]$ が減少しなくてはならない。このとき、キャリア密度 n が増加する。この状況は先に紹介した Ray らの実験結果 (1) をよく説明する。

温度が変化したときの状況に関しては、化学ポテンシャルの温度依存性に対する議論が不十分であることから、正確な議論は出来ないが、Ray や Triboulet らの実験結果から以下のように推測される。まず、Zn 蒸気圧 p を一定に保ち、温度 T を T_0 から T_1 に上昇させた場合であるが、温度を上昇させると、 $\mu_{\text{Zn}}^{(g)}$ が増加する。 $\mu_{\text{Zn}}^{(\text{ZnSe})}$ も増加するが、この増加は $\mu_{\text{Zn}}^{(g)}$ の増加よりも大きい (実験結果からの推定)。そのため、 $\mu_{\text{Zn}}^{(g)}$ と $\mu_{\text{Zn}}^{(\text{ZnSe})}$ を一致させるために、 $[V_{\text{Zn}}]$ が増加してしまう (図 4-16-(b))。それに伴ってキャリア密度が減少する。

次に、ZnSe 結晶と Zn 融液を同じ温度で共存させて熱処理した場合 (温度が上昇すると Zn 蒸気圧も上昇する)、熱処理温度を上昇させた時、Zn 蒸気圧の上昇による $[V_{\text{Zn}}]$ の減少効果が温度上昇による $[V_{\text{Zn}}]$ の増加効果を上回るため (実験結果からの推定)、 $[V_{\text{Zn}}]$ が減少する (図 4-16-(c))。それに伴ってキャリア密度が増加する。

以上に示したように、大きな E_g を持つ ZnSe 結晶に n 型の不純物をドーピングした場合、ZnSe 結晶中の Zn の化学ポテンシャルが大きくなってしまう。この化学ポテンシャルを減少させ、気相中の Zn の化学ポテンシャルと一致させるため、Zn 空孔が形成され、n 型不純物が補償されてしまう。この現象が自己補償である。Zn 蒸気圧を増加させ、気相中の Zn の化学ポテンシャルを増加させると、自己補償が緩和され、n 型の導電性が得られる。Zn 蒸気圧を増加させるためには、温度を上昇させる必要があるため、n 型導電性を得るためには、ZnSe 結晶を高温・高 Zn 蒸気圧中で熱処理する必要がある。室温での平衡状態では、n 型不純物はほぼ完全に補償され、n 型の導電性は得られないが、高温・高 Zn 蒸気圧中で熱処理した ZnSe 結晶を急冷することによって、高温・高 Zn 蒸気圧下での低 Zn 空孔密度状態をクエンチすれば、室温で n 型の導電性が実現される。

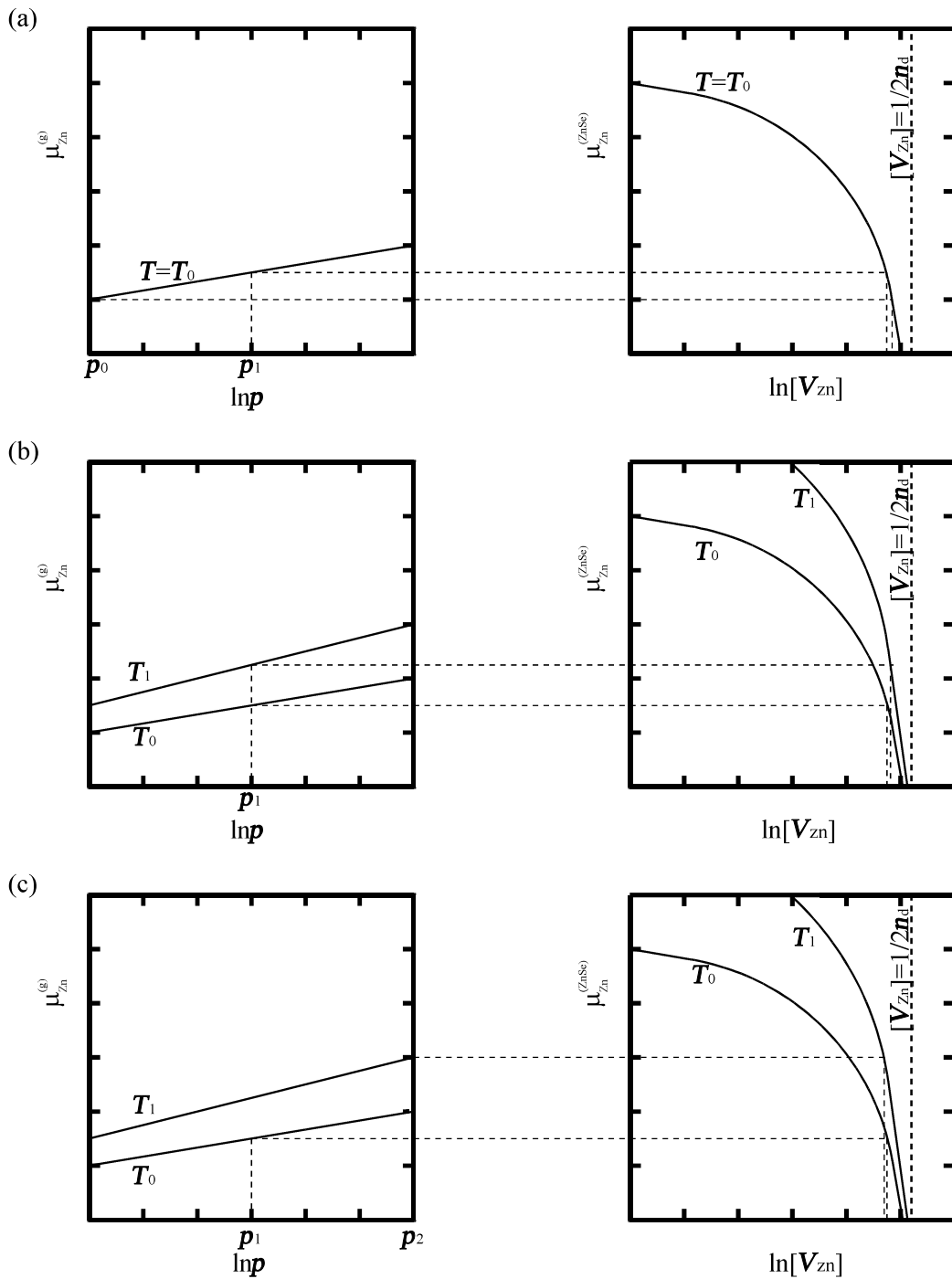


図 4-16 Zn 蒸気圧 p と気相中の Zn の化学ポテンシャル $\mu_{Zn}^{(g)}$ の関係 (左図) と、ZnSe 結晶中の Zn 空孔密度 $[V_{Zn}]$ と ZnSe 結晶中の Zn の化学ポテンシャル $\mu_{Zn}^{(ZnSe)}$ の関係 (右図) を模式的に表している。平衡状態では $\mu_{Zn}^{(g)}$ と $\mu_{Zn}^{(ZnSe)}$ が一致する。(a) は p を増加させたときの平衡 $[V_{Zn}]$ の減少、(b) は温度 T を増加させたときの平衡 $[V_{Zn}]$ の増加、(c) は T と p を増加させたときの平衡 $[V_{Zn}]$ の減少を模式的に示している。

参考文献

1. S. Fujiwara, H. Morishita, T. Kotani, K. Matsumoto and T. Shirakawa, *J. Crystal Growth* **186** (1998) 60.
2. S. Fujita, H. Mimoto, H. Takebe and T. Noguchi, *J. Crystal Growth* **47** (1979) 326.
3. T. Koyama, T. Yodo, H. Oka, K. Yamashita and T. Yamasaki, *J. Crystal Growth* **91** (1988) 639.
4. T. Koyama, K. Yamashita and K. Kumata, *J. Crystal Growth* **96** (1989) 217.
5. S. Fujiwara, R. Hirota, S. Nishine, T. Kotani and K. Matsumoto, *Proc. 16th Electronic Materials Symp. Minoo*, (1997) 255.
6. M. Ma and T. Ogawa, *Philods. Mag.* **A72** (1995) 113.
7. M. Ma and T. Ogawa, *Philods. Mag.* **A74** (1995) 477.
8. G. D. Watkibs, in: *Radiation Effects in Semiconductors*, Ed. F. A. Huntley, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 23* (Inst. Phys., London, 1975) p388.
9. G. D. Watkibs, in: *Radiation Effects in Semiconductors*, Ed. N. B. Urli and J. W. Corbett, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 31* (Inst. Phys., London, 1977) p95.
10. W. Schrittenlacher, *phs. stat. sol. (b)* **122** (1984) 735.
11. S. G. Parker, *J. Crystal Growth* **9** (1971) 177.
12. S. Fujiwara, Y. Namikawa, Y. Hirota, M. Irikura, K. Matsumoto and T. Kotani, *J. Crystal Growth* **196** (1999) 83.
13. S. Fujiwara, Y. Namikawa, I. Irikura, K. Matsumoto, T. Kotani and T. Nakamura, *J. Crystal Growth* **219** (2000) 353.
14. A. K. Ray and F. A. Kroger, *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 1348 .
15. Ph. Ged, *J. Phy. Chem. Solids* **40** (1979) 439.
16. R. Triboulet, F. Rabago, H. Lozykowski and G. Didier, *J. Crystal Growth* **59** (1982) 172.
17. この測定は、学習院大学の小川研究室の津留助手が実施した。測定結果の詳細は“津留俊英 学位論文（学習院大学，2001）”にまとめられている。本論文の4-4-1章における光散乱トモグラフィに関わるデータと記述の大部分は、津留俊英学位論文からの引用である。
18. S. Fusil, P. Lemasson, J. O. Ndap, A. Rivière, A. Lusson, G. Neu, E. Tournié, G.

- Geoffroy, A. Zozime, R. Triboulet, *J. Crystal Growth* **184/185** (1998) 1021.
19. 小林正和、小長井誠、半導体結晶材料総合ハンドブック (フジ・テクノシステム、1986) pp45-57.
 20. H.Hartmann, R.Mach and B.Selle, in: *Current Topics in Materials Science*, **Vol.9**, Ed. E.Kaldis (North-Holland, Amsterdam, 1982) p66-88.
 21. W. C. Holton, M. de Wit and T. L. Estle, in: *International Symposium on Luminescence*, Ed. N. Riehl and H. Kallmann (Munich: Verlag Karl Thiernig K G, 1966) p454.
 22. K. Ando, Private Communication.
 23. H. Udono, I. Kikuma and Y. Okada, *J. Crystal Growth* **214/215** (2000) 889.
 24. H. Doi, T. Matsuoka, F. Nakanishi, N. Okuda, T. Yamada, K. Katayama, H. Yao, A. Saegusa, H. Matsubara, M. Irikura, K. Kimura, T. Takebe, S. Nishine and T. Shirakawa, *Proc. 2nd Int. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes*, Kisarazu, (1998) 385.
 25. K. Katayama, H. Matsubara, F. Nakanishi, T. Nakamura, H. Doi, A. Saegusa, T. Mitsui, T. Matsuoka, M. Irikura, T. Takebe, S. Nishine and T. Shirakawa, *J. Crystal Growth* **214/215** (2000) 1064.

5 章 InGaAs結晶成長における偏析の抑制

微小重力環境下でブリッジマン法によって、InAs と GaAs の混晶である $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ ($x=0.03$) 結晶を成長させた。この微小重力環境での成長を行うためスペースシャトルを使用したミッション (Spacelab J 通称“ふわっと 92”) に参加した。また比較のため地上で水平ブリッジマン法 (Horizontal Bridgman; HB) と、垂直ブリッジマン法 (Vertical Bridgman; VB) での結晶成長を行った。得られた結晶中の組成分布を比較することによって、偏析現象を中心に熱輸送と物質輸送に対する融液対流の影響を調べた。

地上では融液中の熱輸送に対して、対流熱輸送が大きな寄与を持つが、微小重力環境下では、その寄与が大幅に減少し、熱伝導が支配的になることが判った。融液中の物質輸送に対しては、微小重力環境下においても対流物質輸送が大きな寄与を持っていることが判った。

地上での VB 法による結晶成長において、偏析係数が 1 の結晶成長が実現した。この驚くべき結果は、比重が大きな境界層が形成されることによる対流抑制に起因すると考えられる。

5-1. 序

近年、大きな進展を遂げた光通信の素子や高周波素子はⅢ－Ⅴ族化合物半導体を基に作製されている。3 元素以上の元素で構成される多元系化合物半導体は、その組成を変えることによって格子定数を自由に選択できるので、光－電子素子用の基板として、大きな可能性を有している。しかしながら、均一な組成分布を持った多元系化合物半導体結晶の成長が困難であるため、多元系化合物半導体結晶は光－電子素子用の基板として、ほとんど使用されていない。

Ⅲ－Ⅴ族化合物半導体のバルク結晶は、通常ブリッジマン法 (Bridgman method) やチョクラルスキー法 (Czochralski method) のような、融液法によって作製されている。融液法で混晶結晶を成長させると、偏析現象によって成長方向に結晶の組成が変化することが知られている。この偏析現象は、平衡する液相と固相の組成が異なることに起因する。この液相組成に対する固相組成の比を平衡偏析係数と呼び、 k_0 で表すことにする。ここで、結晶 A と結晶 B の混晶結晶（成分 A の組成の方が成分 B の組成より大きいとする）を成長させる場合を例にとって偏析現象を説明する。均一な B 成分組成 (C_0) を持った長さ L の融液が、融液の一端から一方向凝固したときの、固化した結晶中の組成分布を考えてみる。仮に固化中に融液が十分に攪拌され融液の組成分布が常に均一であるとすると、結晶中の B 成分の組成分布は下式で表される [1]。

$$C_s(z) = k_0 C_0 \left(1 - \frac{z}{L}\right)^{k_0 - 1} \quad (5-1)$$

式中の z は固化開始位置からの距離を、 $C_s(z)$ は位置 z での結晶中の B 成分組成を表す。(5-1) 式から、 k_0 が 1 でなければ、成長の進展に伴って、連続的に結晶の組成が変化することが分かる。

逆に無攪拌すなわち融液対流が全く無いときは様相が一変する。この時の融液中の組成分布は、

$$C = C_0 \left\{1 - \frac{k_0 - 1}{k_0} \exp\left(-\frac{V}{D} z^*\right)\right\} \quad (5-2)$$

で与えられる (Appendix 5-A)。ここで z^* は成長界面からの距離を表す。この組成分布は成長界面からの距離 z^* には依存するが、成長界面の位置に依存しない。従って、結晶中の B 成分組成は z に依存せず、

$$\begin{aligned} C_s(z) &= k_0 C_{z^*=0} \\ &= C_0 \end{aligned} \quad (5-3)$$

となり、見かけ上、偏析は発生しない。これは成長界面前方に形成された(5-2)式の融液組成分布が、成長界面での偏析を完全に補償するからである。ここで注目すべき点は、(5-2)式の組成分布では、成長界面から十分に離れた (z^* が十分に大きい) 場所での融液組成は C_0 であり、成長界面で固化する結晶の組成と同じである点である。そのため、融液中の組成分布が変化することなく固化が進行するわけである。

次に、完全攪拌と無攪拌の間である部分攪拌の場合での結晶中の組成分布を考えてみる。この場合も、融液中に偏析を補償する組成分布が形成されるが、十分では無く、固化した結晶の組成分布には偏析が現れる。ただし結晶中の組成分布は(5-1)式では記述できず、平衡偏析係数 k_0 の代わりに下式で定義される実効偏析係数 k_{eff} を使用することになる (図 5-1 参照)。

$$k_{\text{eff}} = \frac{C_s(0^*)}{C_B} = \frac{k_0 C(0^*)}{C_B} \quad (5-4)$$

ここで、 C_B は成長界面から十分に離れ、界面近傍での組成勾配の影響を受けず均一な組成分布を持つ融液の B 成分組成を表す。 $C_s(0^*)$ と $C(0^*)$ は、成長界面での固相と液相の組成を表す。この場合、結晶中の組成は、下式のように(5-1)式中の k_0 を k_{eff} に置き換えた式によって記述される。

$$C_s(z) = k_{\text{eff}} C_0 \left(1 - \frac{z}{L}\right)^{k_{\text{eff}}-1} \quad (5-5)$$

実効偏析係数 k_{eff} は、融液対流の強さに依存するので解析的な算出は難しい。良く知られた BPS 理論は、境界層の概念を導入して、融液対流と実効偏析係数 k_{eff} の関係の理解を助けてくれる [2]。この理論では、成長界面近傍に厚さ δ の境界層が形成され、境界層中の物質輸送が拡散のみによって行われ、境界層の外側では対流によって十分に攪拌され組成分布が均一であると仮定する。

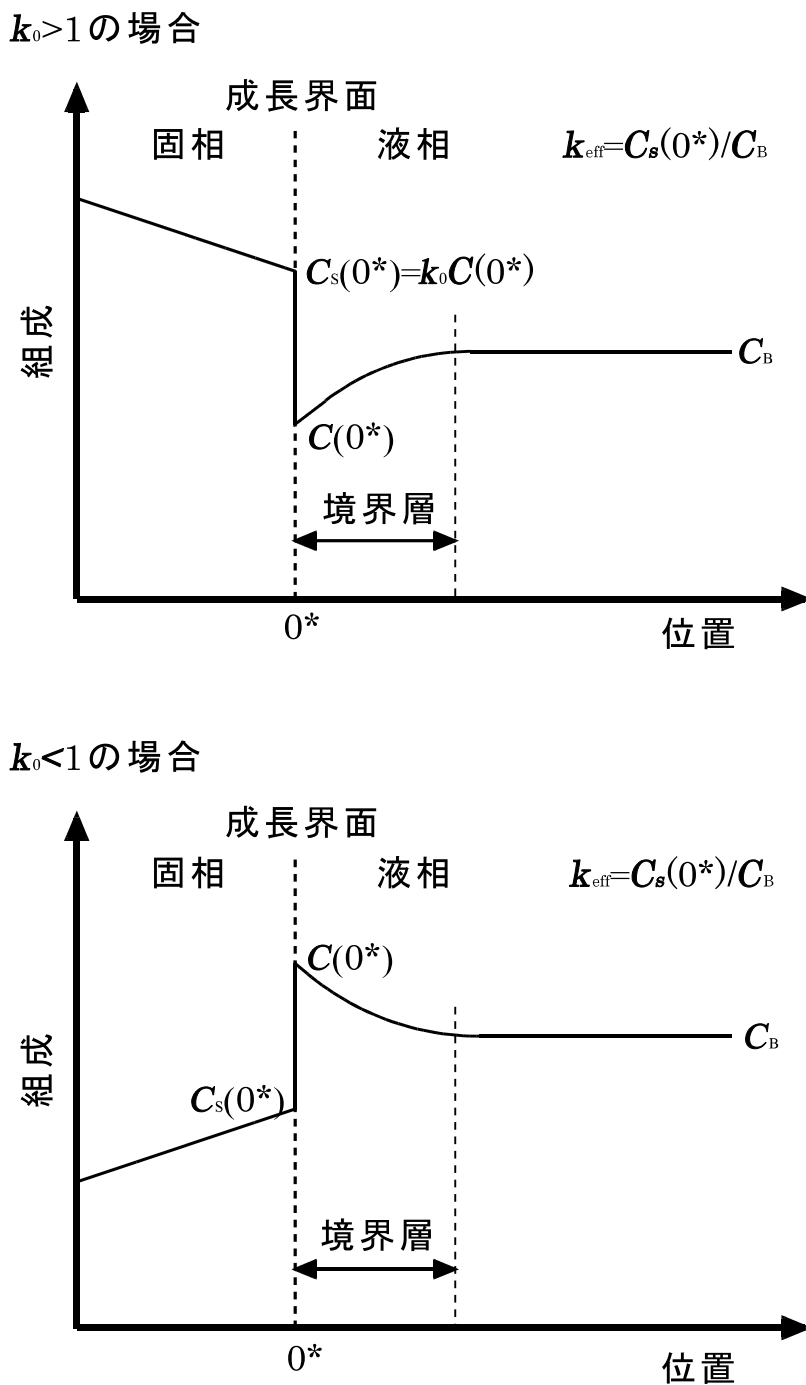


図 5-1 実効偏析係数の説明。成長界面から十分に離れた部分でのバルク融液組成 C_B と固化する固相の組成 $C_s(0^*)$ の比を実効偏析係数 k_{eff} と定義する。成長界面では、固相と液相の組成の比は平衡偏析係数 k_0 になっている。

この仮定のもとで、境界層中の拡散方程式を成長界面と共に移動する座標系で解くことによって、実効偏析係数が下式のように求められる (Appendix 5-B)。

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-\delta V / D)} \quad (5-6)$$

ここで V と D は成長速度と拡散係数である。(5-6)式から、 k_{eff} が $\delta V/D$ の大きさに応じて、1 から k_0 の範囲で変化することが分かる。重要なことは、 δ が D/V と比べて十分に大きければ、 k_{eff} が 1 になることである。 D/V の物理的意味合いであるが、(5-2)式の対流物質輸送が無いときの融液中の組成分布を考えるとわかりやすい。この分布では z^* が D/V より十分に大きくなると一定の組成 C_0 になることから、境界層の厚さ δ が D/V より十分に大きくなれば、境界層の外で対流による攪拌があっても組成分布が変動しないことになる。すなわち対流の影響が無視できるようになり、(5-2)式で表される組成分布が実現することになる。この組成分布が実現すれば、成長界面での偏析が補償され、組成 C_0 を持った固相が固化するので見かけ上の偏析が無くなるわけである。

境界層の厚さ δ は、対流物質輸送と拡散物質輸送のバランスで決まる。成長界面近傍の流速を考えると、界面上では流速は 0 であり、界面から離れると界面からの距離に比例して流速が大きくなる[3,4]。従って、界面の近傍には拡散物質輸送に比べて対流物質輸送を無視することができる境界層が必ず存在する。全体的に対流物質輸送が小さく、拡散物質輸送が大きければ、境界層が厚くなる。気体では動粘性係数が大きいので対流物質輸送が小さくなり、また拡散係数が大きいので拡散物質輸送が大きくなることから、境界層が厚くなりやすい。2～4章での気相からの結晶成長において、対流の影響が無いか、もしくは比較的容易にその影響を排除できたのは、このような気体の特性によるものである。逆に半導体融液では、動粘性係数が小さいので対流物質輸送が大きくなりやすく、また拡散係数が小さいので拡散物質輸送が小さくなることから、境界層が薄くなりやすい。そこで、宇宙空間での微小重力環境を利用することにした。

宇宙環境を利用した微小重力環境下での混晶結晶の成長には、大きな可能性があるが古くから指摘されていたが、1980年代までにはその実施例[5,6]は数少なく、実験による実証は十分でなかった。そこで1992年にスペースシャトルを使用して行われたミッション Spacelab J (ふわっ

と 92) に参加し、微小重力環境下で 3 元系化合物半導体 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ ($x=0.03$) 結晶をブリッジマン法で成長させる実験を行い、均一な組成分布を持った結晶の成長が可能になるかどうかを調べた。 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ は相図(図 5-2)からわかるように、固相線と液相線が比較的大きく離れている全率固溶体型の半導体結晶であり、地上で成長させると大きな偏析を示すので、均一な組成分布を持った結晶の成長は困難である。微小重力環境下での結晶成長実験に対する比較実験として、地上で水平ブリッジマン法(Horizontal Bridgman method; HB 法)による成長を行った。HB 法では、温度勾配の方向が重力の方向と直交しているため、安定な渦状の融液対流が形成される。そのため微小重力環境下での結晶成長に対する比較実験として最適である。また地上で垂直ブリッジマン法(Vertical Bridgman method; VB 法)による成長も行った。この方法では、上方が高温になるので融液対流が少ないことが予想される。しかしながら、VB 法でもアンブル壁-融液-結晶間での熱伝導率の違いと、結晶成長時の潜熱の発生により、成長界面近傍で径方向の温度差が生じて、融液対流が発生すると考えられている[7]。融液対流の強さは、HB 法、VB 法、微小重力環境下での成長の順に弱くなることが予想される。本章では、これらの InGaAs 結晶成長の結果を報告する。

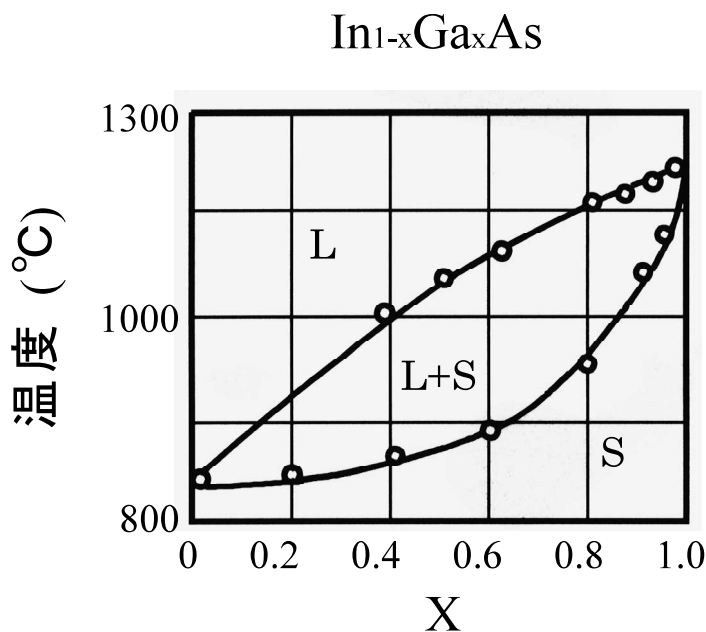


図 5-2 InAs-GaAs の相図。L は液相、S は固相を表す。

5-2. InGaAs 結晶の成長実験

5-2-1. 成長条件の設定

宇宙実験を実施する機会は一度しかないので、慎重に成長条件を決定する必要がある。決定すべき重要な成長条件は、原料多結晶中の GaAs 組成、成長速度、結晶直径（アンプル内径）、温度勾配である。これらの条件の中で、温度勾配に関しては、使用する成長炉によって $60\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ と決まっており自由に設定することはできない。また結晶直径も成長炉の内径の制限を受ける。可能な限り大きな直径である 12mm を選択した。残る GaAs 組成と成長速度を決定するため、初期遷移現象と組成的過冷却の検討を行った。

まず初期遷移現象に関して検討する。5-1 章で説明したように、融液組成と同じ組成を持った結晶が固化するためには、成長界面前方に偏析現象を補償する境界層が存在することが必要であるが、成長開始時には、もちろんこの境界層は形成されていない。境界層は結晶成長が進展するにつれて徐々に形成されていくが、その間に固化した結晶は、融液組成と異なる組成を持ってしまふ。この現象が初期遷移現象 (initial transient) と呼ばれている。Tiller らは、初期遷移領域での結晶の組成 $C_s(z)$ (mol%) が近似的に下式で表されることを示した[8]。

$$C_s(z) = C_0 \left\{ 1 + (k_0 - 1) \exp\left(-\frac{k_0 V}{D} z\right) \right\} \quad (5-7)$$

この式から、成長開始直後 ($z=0$) の組成が $C_0 k_0$ であり、十分に大きな z において組成が C_0 になることが分かる。また、結晶組成が C_0 と有意に異なっている領域の長さが $D/k_0 V$ の数倍程度であることがわかる。従って、結晶中に均一な組成分布を持った領域が存在するためには、結晶長 L が $D/k_0 V$ より十分に大きくなってはならない。ここで結晶長 L は成長速度 V と成長時間 t_g を掛けあわせた量であることから、以下の条件が満足されなければならない。

$$V \gg \sqrt{\frac{D}{k_0 t_g}} \quad (5-8)$$

次に組成的過冷却に関して検討する。5-1 章で説明したように、成長界面前方には融液組成勾

配が形成される。対流物質輸送が無いときの融液組成分布は(5-2)式で与えられているので、これを微分することによって成長界面上での融液組成勾配が得られる(下式)。

$$\left. \frac{\partial C}{\partial z^*} \right|_{z^*=0} = \frac{VC_0}{D} \frac{k_0 - 1}{k_0} \quad (5-9)$$

この組成勾配に相図の液相線の勾配 m (°C/mol%)をかけると、成長界面近傍での融点の勾配が得られる。実際の融液中の温度勾配より、融点の温度勾配の方が高ければ、成長界面前方に過冷却が形成されてしまう。この過冷却が組成的過冷却と呼ばれている。組成的過冷却が発生すると、成長界面形状が不安定になるので、結晶成長は好ましくない。組成的過冷却を防止するためには、融点の温度勾配より、大きな温度勾配を与えてやればよいので、その条件は、

$$G > \frac{mVC_0}{D} \frac{k_0 - 1}{k_0} \quad (5-10)$$

で与えられる[9]。ここで G は温度勾配(°C/cm)を表す。

(5-8)式と(5-10)式の条件を満足するように、原料多結晶中の GaAs 組成 C_0 と成長速度 V を決める必要がある。そのためには k_0 、 D 、 t_g 、 G 、 m の値が必要となる。ここで成長時間 t_g と温度勾配 G は、それぞれ 27,420s と 60 °C/cm と決められている。 m に関しては、図 5-2 の相図から 3.5 °C/mol% と見積もった。残る k_0 と D を見積もるために、測定実験を実施した。

(a) 拡散係数 D の測定

InGaAs 融液中の GaAs の拡散係数を測定するため、拡散実験を行った。カーボン板上に形成した溝の中で、断面が 2mm 角の InGaAs 結晶と InAs 結晶を突き合わせ、石英ガラス製の管の中に真空封止した。953 °C に 240 秒間保持して、InAs 融液中に GaAs を拡散させた。冷却固化させた後、GaAs の組成分布を EPMA 法(Electron Probe Micro-Analysis method)で測定した。測定結果を次式[10]にフィティングして拡散係数を見積もった。

$$C(x,t) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-y^2) dy \right) \quad (5-11)$$

ここで、 $C(x,t)$ は、時間 t 経過後の、界面からの距離 x での、GaAs 組成である。拡散係数として $1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ を得た。

(b) 平衡偏析係数 k_0 の測定

(5-6)式から分かるように、強い融液対流が境界層厚さ δ を十分に薄くしたとき、実効偏析係数 k_{eff} と平衡偏析係数 k_0 がほぼ一致する。そこで、強い融液対流が存在する LEC 法 (Liquid-Encapsulated Czochralski method) で InGaAs 結晶を成長させ、実効偏析係数を調べた。その結果、実効偏析係数として 3.2 を得た。多少の誤差が含まれることは否定できないが、この値が平衡偏析係数と等しいとして、成長条件を決めることにした。

先に述べた成長条件と得られた拡散係数と平衡偏析係数を (5-8) 式と (5-10) 式に代入することによって、以下の条件を得た。

$$0.46 \langle V \rangle \langle 12.6 / C_0 \rangle \quad (\text{mm/h}) \quad (5-12)$$

この条件を満たす成長速度と GaAs 組成として、4.0mm/h と 3 mol% を選択した。

5-2-2. 宇宙実験用のサンプル準備

微小重力環境下での結晶成長では、次に挙げる特別な特性が原料多結晶に要求される。まず、均一な組成分布を持っていることが必要とされる。微小重力環境下では対流による融液の攪拌効果が期待できないので、融液は元々均一な組成分布を持っていないなければならない。そのためには原料多結晶が均一な組成分布を持っていることが求められる。ただし、対流による攪拌は期待できないものの、拡散による均一化は期待できる。原料多結晶融解後、43 分 (2,580s) の拡散時間 t_d をとることとしたので、その間に拡散する距離 (拡散長) は、

$$\sqrt{Dt_d} = \sqrt{1.4 \times 10^{-5} \times 2580} = 0.2 \text{ (cm)} \quad (5-13)$$

となるので、0.2cm 範囲内での組成の変動は許される。

また気泡を含まない原料多結晶を準備しなければならない。原料多結晶中に気泡が含まれていると、融液中に気泡が引き継がれ、気-液界面が形成される。この界面上に温度勾配が存在するとマランゴニ対流が発生してしまい[11]、微小重力環境を利用することによる対流抑制効果が損なわれてしまう。微小重力環境下では、一端融液中に混入した気泡の除去は容易ではないので、気泡を含まない原料多結晶を使用する必要がある。

以上の特性（組成の均一性、気泡を含まないこと）を持つ原料多結晶を準備するため、As 雰囲気下で $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ ($x=0.03$) 融液を急冷固化させ InGaAs 多結晶を合成した。得られた InGaAs 多結晶は、平均的には均一な組成分布を持つ粒径約 1mm の InGaAs 多結晶であった。各粒の内部では偏析現象によって組成の変動が見られるが、粒径が拡散長より短いことから、結晶成長前の拡散時間内に融液組成が均一になると推定される。また、合成した InGaAs 多結晶中には気泡は観察されなかった。

結晶成長に使用するアンプルの構造を図 5-3 に示す。直径 12mm 長さ 25mm の InGaAs 多結

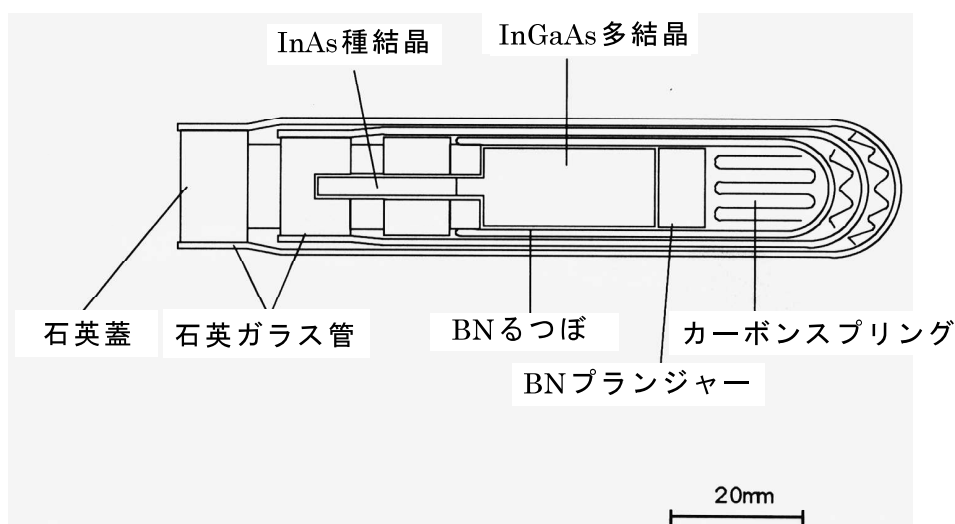


図 5-3 微小重力環境下での結晶成長と、HB 法での結晶成長に使用するアンプルの構造。

晶と BN 焼結体製のプランジャーとカーボン製のスプリングが、BN 焼結体製のるつぼ中に充填されている。スプリングはプランジャーを介して、原料多結晶を（結晶成長時は原料融液を）押さえるようになっている。原料多結晶が融解して体積が減少した際の、融液表面での空隙の発生を防止するために、この構造を取り入れた (InGaAs の液相は固相よりも比重が大きい)。仮に空隙が生じた場合、融液表面に気-液界面が形成されマランゴニ対流が発生してしまうので、空隙の発生防止は必須である。

直径 4mm の InAs 種結晶とるつぼ中の InGaAs 多結晶を、突き合わせた状態で、2重の石英ガラス管中に封止した。図 5-3 には示していないが、この石英アンプルをタンタルカートリッジ中に封止した。従って、InGaAs は3重に封止されている。この様に多重に封止する理由は、スペースシャトルの乗務員の安全確保のために、想定される最も過酷な状況でも、As が漏洩しないことを保証するためである。

5-2-3. 結晶成長

5-2-2 章で準備したアンプルを使用して、微小重力環境下でブリッジマン法での結晶成長を行った。また比較のため、同一の成長炉を使用して地上でも結晶成長を行った。地上での結晶成長では、アンプルを重力の方向に対して垂直に配置して結晶成長を行った。すなわち、水平ブリッジマン法 (Horizontal Bridgman method; HB 法) によって成長を行った。成長炉は2つの加熱帯を持つ電気炉で、片側を高温度帯に他方を低温度帯にし、種結晶側を先頭にして、アンプルを高温度帯から低温度帯に移動させることによって結晶成長を行う。ここで、アンプルを移動させると述べたが、実際にはアンプルは固定されたままで移動せず、その代わり成長炉の加熱帯を移動させた。アンプルを移動させないので、移動速度の変動や振動による慣性力がアンプルに作用しない利点がある。

結晶成長手順は以下の通り。まずアンプルを炉内の高温度帯 (1070 °C に設定) に配置し、アンプル中の原料多結晶を溶融させる。43 分間の拡散時間経過後、アンプルを固定したまま、4mm/h の速度で成長炉を移動させ、高温度帯と低温度帯 (600 °C に設定) との境界で種結晶側から結晶を成長させた。結晶成長中、低温度帯の温度は 600 °C に保ったが、高温度帯の温度は、事前に定めたプログラムに従って変化させた。この高温度帯の温度調整によって、結晶の成長速度がアンプル移動速度と同じ 4mm/day になるようにした。

上記の成長とは別に、地上で縦型ブリッジマン法 (Vertical Bridgman method; VB 法) による

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ ($x=0.03$) 結晶成長を行った。この成長では、内径 12mm の石英ガラス管中に InGaAs 多結晶を真空封止しただけの単純な構造のアンプルを使用した。原料組成とアンプル内径は宇宙実験と同じであることを注意しておく。結晶成長時の温度勾配と成長速度も宇宙実験と同じになるようにした。

5-3. 結晶成長結果

5-3-1. 微小重力環境下での成長と HB 法による成長の結果

微小重力環境下で成長させた結晶(今後 S1 結晶と呼ぶ)と、HB 法で成長させた結晶(今後 E1 結晶と呼ぶ)の外形写真を図 5-4 に示す。どちらの結晶も円筒型の外形を持ち、その表面に凹みは観察されない。この結果は、BN プランジャーで融液を押し込むことによって、融液表面上での自由界面の発生防止に成功したことを示す。結晶表面には粒界が観察され、単結晶成長には至らなかった。

S1 結晶と E1 結晶の GaAs 組成分布を調べるため、図 5-5 に示すように、結晶をスライスしてウエハ(W S1-1、W S1-2、W E1-1、W E1-2、W E1-3)を切り出した。W S1-1 と W S1-2 は S1 結

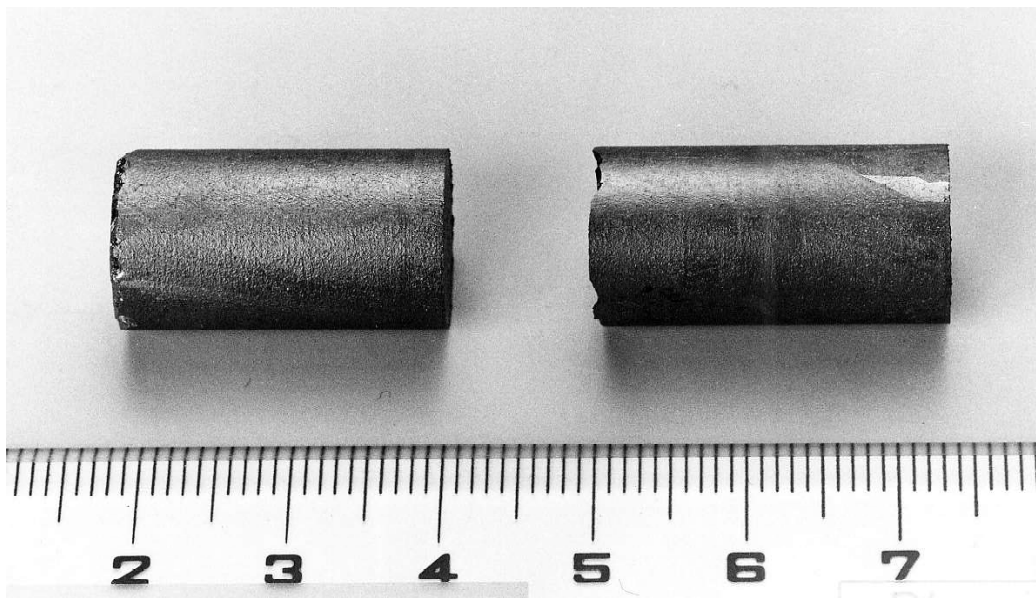


図 5-4 微小重力環境下で成長させた結晶(左)と、HB 法で成長させた結晶(右)の外形写真。どちらの結晶も、表面にくぼみは観察されず、円筒状の外形を有している。

晶から切り出したウエハ、WE1-1 と WE1-2 は E1 結晶から重力の方向に対して平行に切り出したウエハ、WE1-3 は E1 結晶から重力の方向に対して垂直に切り出したウエハである。各ウエハ表面には気泡は観察されなかった。結晶の表面にくぼみが観察されなかったこととあわせて、マランゴニ対流の発生は防止されたと考えられる。

偏析の状況を調べるために、WS1-2 と WE1-2 の中心軸に沿って 2mm 幅のチップを切り出し、各チップ中の GaAs 組成を ICP-AES 法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy method) で測定した。得られた結果を図 5-6 と図 5-7 に示す。図 5-7 は図 5-6 のデータを対数プロット

したもので、図中の実線は測定データを最小 2 乗フィッティングして得られた直線である。(5-5) 式から分かるように、この直線の勾配から実効偏析係数を算出することが出来る。算出された実効偏析係数は、S1 結晶に対しては 2.6、E1 結晶に対しては 3.2 であった。E1 結晶の実効偏析係数は、5-2-1 章で見積もった平衡偏析係数と等しく、HB 法による結晶成長においても、強い融液対流が存在していたと考えられる。S1 結晶では実効偏析係数が 3.2 から 1 に近づいていることから、融液対流が弱くなり境界層が厚くなったと考えられる((5-6)式参照)。重力加速度を小さくした効果が現れたと考えられるが、期待された偏析係数 1 は実現されなかった。この結果から、スペースシャトルを使用した結晶成長においても、融液対流抑制が十分ではなかったと考えられる。図 5-7 にある様に、S1 結晶の組成分布が(5-5)式で良く記述されることから、成長中ほぼ一定の境界層厚さを保っていたと推定される。従って、定常的な残留重力が引き起こす融液対流が、偏析を引き起こしたと推定される。

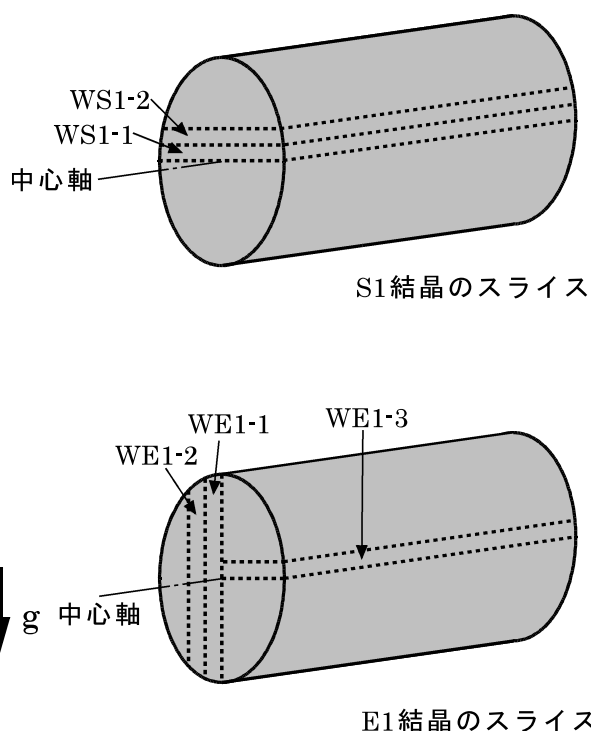


図 5-5 結晶からのウエハーの切り出し。WE1-1、WE1-2 は重力の方向に対して平行に切り出され、WE1-3 は重力の方向に対して、垂直に切り出されている。

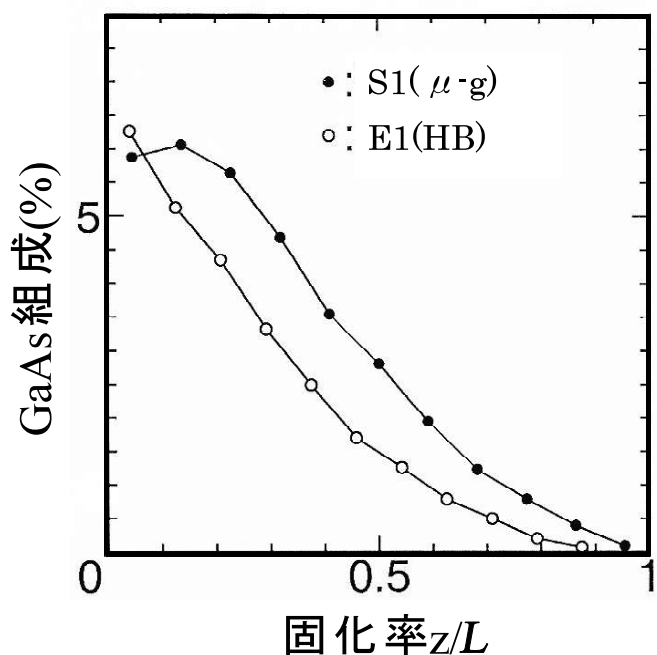


図 5-6 微小重力環境下で成長させた結晶(S1 結晶)と HB 法での成長させた結晶(E1 結晶)での、成長方向に対する GaAs 組成の変化。黒丸が S1 結晶、白丸が E1 結晶の測定データを表す。

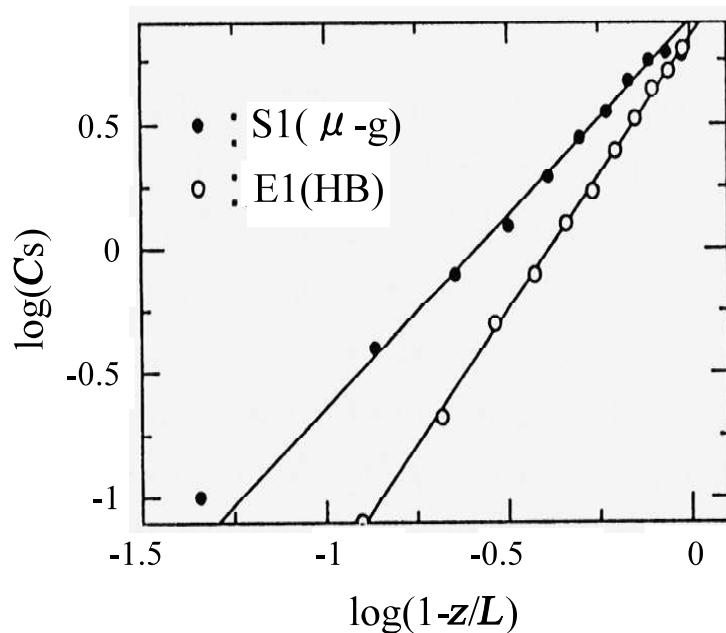


図 5-7 微小重力環境下で成長させた結晶(S1 結晶)と HB 法で成長させた結晶(E1 結晶)での、成長方向に対する GaAs 組成の変化の対数プロット。黒丸が S1 結晶、白丸が E1 結晶の測定データを表し、実線は各データに対し最小 2 乗フィッティングして得られた直線。(5-5)式を利用すると、この直線の勾配から、実効偏析係数 k_{eff} が算出される。

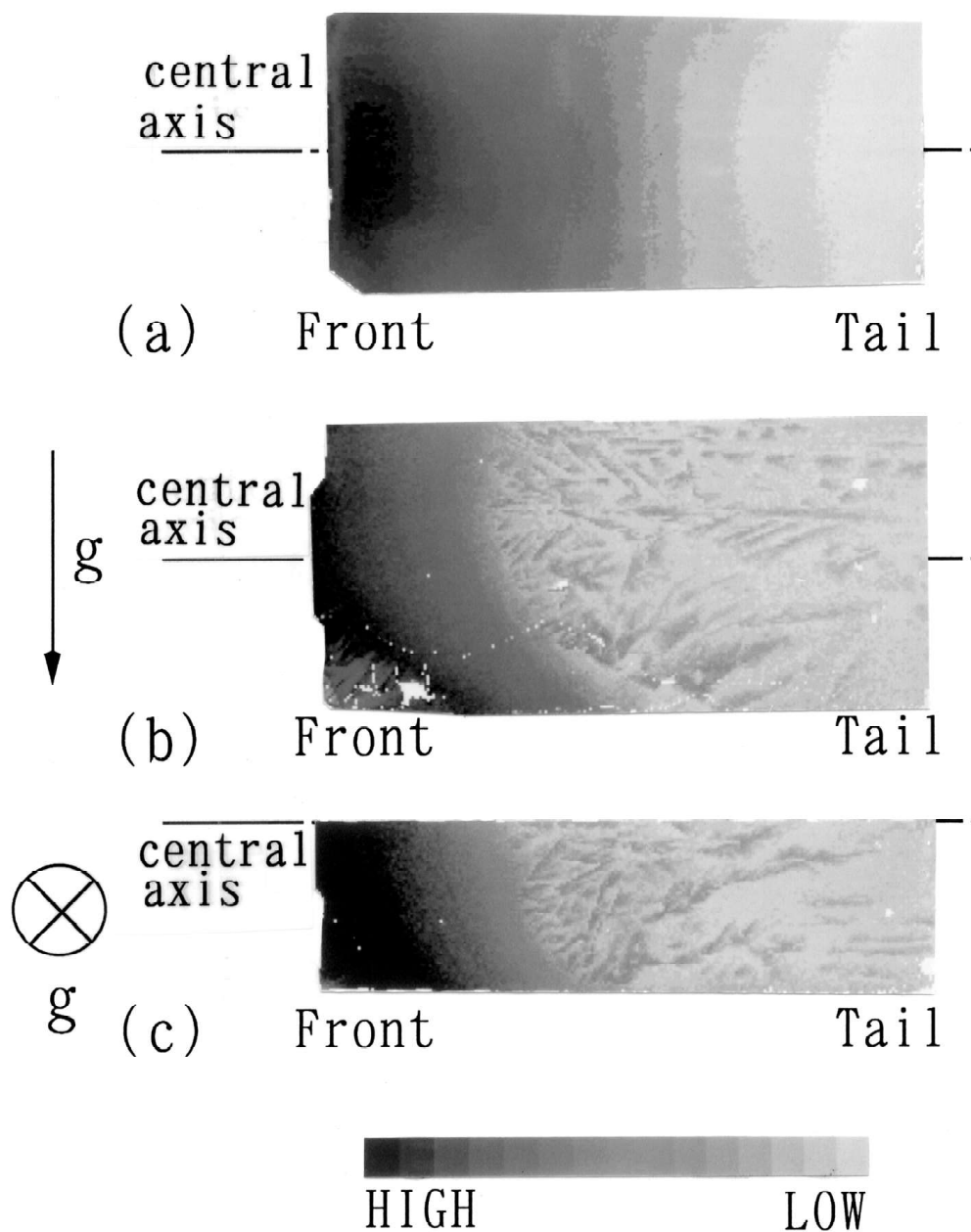


図 5-8 (a)WS1-1、(b)WE1-1、(c)WE1-3 ウエハ上での 2 次元 GaAs 組成分布。各ウエハに対して、結晶中心軸と、重力の方向が示されている。WS1-1 では軸対称の分布であるが、WE1-1 では軸対称の分布がゆがめられている。

次に、各ウエハ表面上での2次元 GaAs 組成分布を測定した。測定には EPMA 法 (Electron Probe Micro Analysis) を使用し、100 μm 間隔で測定を行った。結果を図 5-8 に示す。WE1-1 と WE1-3 から、E1 結晶はテイル側で樹状成長していることが分かる。樹状成長は組成的過冷却の発生を示唆するので、この部分は通常の成長プロセス中に固化せず、成長プロセス終了後の冷却過程で固化したと考えられる。

正常に成長した部分を見ると、WS1-1 上では、おおよそ軸対称な組成分布が観察される。それに対して、WE1-1 では組成分布が軸対称から大きくゆがめられていることが分かる。等組成線が結晶成長時の成長界面形状と一致すると仮定し、更に成長界面上では温度が一定であると仮定すれば、E1 結晶の成長時には、融液中の温度分布が軸対称から大きくゆがめられていたと考えられる。このゆがみは融液対流による熱輸送に起因すると考えることが妥当である。また S1 結晶では組成分布がおおよそ軸対称になっていることから、熱輸送に対する対流熱輸送の寄与が小さかったと考えられる。

5-3-2. VB 法での結晶成長の結果

VB 法で作製した結晶 (今後 E2 結晶と呼ぶ) の、中心軸上の GaAs 組成分布を EMPA 法で 100 μm 間隔で測定した。結果を図 5-9 に示すが、固化率 0.2 から 0.7 の間でほぼ均一な組成分布が得られている。また、成長の初期段階には初期遷移領域での組成変動も観察されている。この結果は、E2 結晶の成長時に融液対流が十分に抑制され、十分に厚い境界層が形成されたことを意味する。スペースシャトル内で成長させた S1 結晶の成長でも対流の抑制が不十分であったことを考えると驚くべき結果である。

初期遷移領域が形成されたとすると、その組成分布が、(5-7) 式によって記述されなくてはならない。図 5-10 に成長初期段階での GaAs 組成に対する (5-7) 式によるフィティングを示すが、黒丸で表される測定データはフィティング直線と良く一致しており、初期遷移領域が形成されていたと考えても問題がないことが分かる。このフィティング直線の勾配と切片から、平衡偏析係数と拡散係数を見積もることが出来る。見積もられた値は、平衡偏析係数が 3.3、拡散係数が $4.1 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ である。平衡偏析係数は 5-2-1 章で見積もった値とほぼ一致するが、拡散係数は 5-2-1 章で見積もった値のほぼ 3 倍である。拡散係数の相違の原因はよく分かっていない。

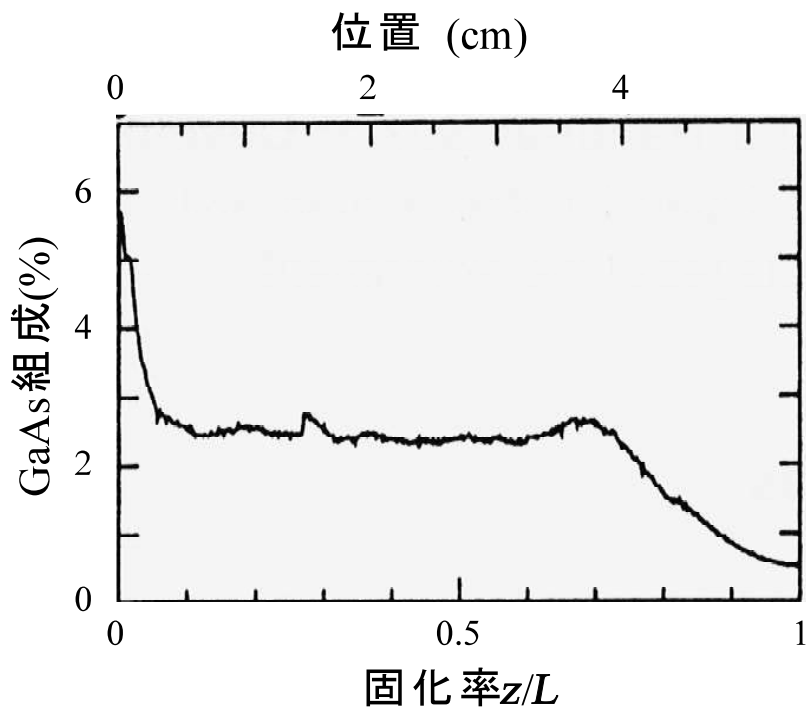


図 5-9 VB 法で成長させた結晶(E2 結晶)の、成長方向に対する GaAs 組成の変化。成長初期に初期遷移領域が観察され、成長中期には組成が均一な領域が観察される。

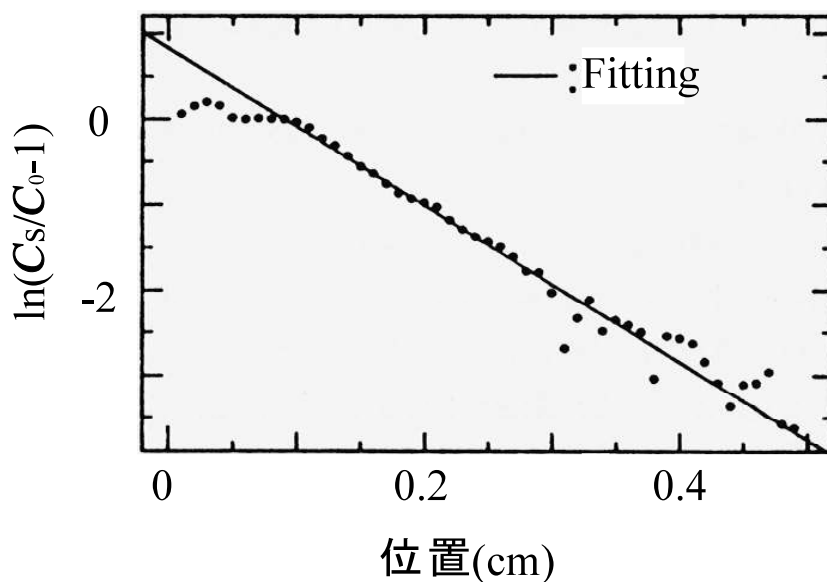


図 5-10 VB 法で成長させた結晶(E2 結晶)の初期遷移領域での GaAs 組成を、(5-7)式でフィティングさせた結果。実線で示されるフィティング直線は、黒丸の測定データと良く一致している。フィティング直線の勾配と切片から、拡散係数と平衡偏析係数を見積もることが出来る。

5-4. 対流による物質輸送と熱輸送に関する考察

VB 法の結果は後で議論することにし、まず微小重力環境下での成長と HB 法での成長の結果の違いに関して、熱輸送と物質輸送に焦点をあてて考察を行う。

3-3 章でも説明したが、融液の流れを支配する保存の式、ナビアストークスの式、エネルギーの式、拡散の式を無次元化した形で以下に示す。

$$\nabla^2 \mathbf{v}^* = 0 \quad (5-14)$$

$$\mathbf{v}^* \cdot \nabla \mathbf{v}^* = -\nabla p^* + \nabla^2 \mathbf{v}^* + \text{Gr} T^* \mathbf{n}_g \quad (5-15)$$

$$\mathbf{v}^* \cdot \nabla T^* = \frac{1}{\text{Pr}} \nabla^2 T^* \quad (5-16)$$

$$\mathbf{v}^* \cdot \nabla C^* = \frac{1}{\text{Sc}} \nabla^2 C^* \quad (5-17)$$

ここで無次元化には、以下の無次元変数を使用している。

$$r^* = \frac{r}{2R_0}, \quad z^* = \frac{z}{L}, \quad \mathbf{v}^* = \frac{\mathbf{v}}{v/2R_0}, \quad p^* = \frac{p}{\rho(v/2R_0)^2}, \quad T^* = \frac{T - T_C}{T_S - T_C}, \quad C^* = \frac{C - C_C}{C_S - C_C} \quad (5-18)$$

Gr 数、Pr 数、Sc 数は下式で定義される。

$$\text{Gr} = \frac{g\beta_T d^3 \Delta T}{\nu^2} \quad (5-19)$$

$$\text{Pr} = \frac{\nu}{\kappa} \quad (5-20)$$

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D} \quad (5-21)$$

表 5-1 InAs 融液の物性値

温度勾配	G (K/cm)	60
直径	d (cm)	1.2
重力加速度	g (cm ² /s)	980 (地上) 9.8×10 ⁻¹ (微小重力環境 1mg) 9.8×10 ⁻² (微小重力環境 0.1mg)
体膨張係数	β_T (1/K)	3.1×10 ⁻⁴
動粘性係数	ν (cm ² /s)	1.74×10 ⁻³
温度伝導率	κ (cm ² /s)	1.4×10 ⁻¹
拡散係数	D (cm ² /s)	4.1×10 ⁻⁵

式中の各変数に関しては、3-3-6 章を参照。Gr 数と Pr 数と Sc 数の 3 無次元数が独立なパラメータであり、系を支配する。この 3 無次元数を見積もるために必要な InGaAs 融液の物性値と成長条件を、表 5-1 にまとめる。ただし、InGaAs 融液の物性値は入手できないので、InAs 融液の値で代用することにした。温度伝導率は InAs 固体の温度伝導率[12]から Jordan らの経験的な方法[13]を使用して推定した。重力加速度に関しては、地上での大きさは分かっているが、宇宙での値ははっきりしない。成長実験中の重力加速度の測定では、振幅が 1×10⁻³g 程度の振動的な重力加速度が観測されているが、振動的な重力加速度の場合、対流に対する駆動力が弱くなると考えられるので、重力加速度は 1×10⁻³ ~ 1×10⁻⁴g とした。表 5-1 の値を使用して、見積もった 3 無次元数を、表 5-2 にまとめる。Pr 数と Sc 数は融液の物性値のみで決まるので、宇宙実験でも地上実験でも共通の値となるが、Gr 数には重力加速度が含まれているので、地上と宇宙では異なる値になる。

3-3 章での数値計算によると、Gr 数が 1×10⁴ 以下の時、ナビエーストークスの式((5-15)式)の左辺の対流項($\mathbf{v}^* \cdot \nabla$)が右辺の拡散項(∇^2)より小さくなり、対流の影響が無視できるようになる。反対に Gr 数が 1×10⁴ 以上の時、対流の影響が顕著に現れるとの結果が得られている(流速 \mathbf{v}^* が、おおよそ Gr 数に比例するので、Gr 数が大きくなると対流項が大きくなる)。 (5-16) 式のエネルギー式や(5-17)式の拡散の式を考える場合、左辺の対流項は(5-15)式と同様($\mathbf{v}^* \cdot \nabla$)であるが、右辺の拡散項には 1/Pr や 1/Sc の係数がかかっている。そのため、対流項の寄与が小

表 5-2 微小重力環境下での結晶成長と HB 法による結晶成長時の、Pr 数、Sc 数、Gr 数。Pr 数、Sc 数は共通の値をとり、Gr 数のみ異なる。

Pr 数	1.2×10^{-2}
Sc 数	4.2×10
Gr 数	1.2×10^7 (地上)
	1.2×10^4 (微小重力環境 1mg)
	1.2×10^3 (微小重力環境 0.1mg)
GrPr	1.5×10^5 (地上)
	1.5×10^2 (微小重力環境 1mg)
	1.5×10 (微小重力環境 0.1mg)
GrSc	5.2×10^8 (地上)
	5.2×10^5 (微小重力環境 1mg)
	5.2×10^4 (微小重力環境 0.1mg)

さくなり拡散項が支配的になるためには、流速が、Gr 数が 1×10^4 の時の流速の $1/Pr$ 倍もしくは $1/Sc$ 倍より小さくなれば良い。流速は Gr 数に比例するので、対流項が小さくなり拡散項が支配的になる基準は、

$$Gr \leq \frac{1 \times 10^4}{Pr} \quad (\text{熱輸送}) \quad (5-22)$$

$$Gr \leq \frac{1 \times 10^4}{Sc} \quad (\text{物質輸送}) \quad (5-23)$$

となる。

まず熱輸送に関してであるが、表 5-2 に示すように、微小重力環境下では GrPr が $1.5 \times 10 \sim 1.5 \times 10^2$ であり、HB 法での成長では GrPr が 1.5×10^5 であることから、微小重力環境下では熱輸送が熱伝導支配であり、HB 法では対流熱輸送の影響が強く現れることが予想される。図 5-8 に見られる S1 結晶と E1 結晶の組成分布の形状の違いは、この熱輸送のモードの違いを反映した結果であると考えられる。

表 5-3 (5-24)式によって見積もられた境界層厚さ δ と、この境界層厚さを (5-6)式に代入して得られた実効偏析係数 k_{eff}

	1g	1mg	0.1mg
δ	0.0054cm	0.055cm	0.12cm
D/V	0.37cm	0.37cm	0.37cm
$k_{\text{eff}} (R=1.2\text{cm})$	3.2	2.5	2.0

次に、物質輸送に関してであるが、表 5-2 に示すように微小重力環境下では GrSc が $5.2 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^5$ であり、HB 法での成長では GrSc が 5.2×10^8 であることから、どちらの場合でも対流の影響が強く現れることが予想される。従って、微小重力環境下でも実効偏析係数が 1 にならなかった結果は、 GrSc を考えれば妥当な結果である。熱輸送と物質輸送を比べると、微小重力環境下で熱輸送のみ対流の影響が無視できるようになったが、この違いは InGaAs 融液の温度伝導率 κ が、拡散係数 D と比べ桁違いに大きいことに由来する。

微小重力環境下においても、対流物質輸送の影響が無視できなかったことが分かったが、HB 法による成長と比べ融液対流の影響は小さく、比較的厚い境界層が形成されたはずである。以下に境界層厚さの変化を見積もる。境界層厚さの見積もりは難しいが、Garandet らは、Batchelor らが導いた容器内での解析的な流速分布 [9] を利用して、物質輸送に対しての OM 解析 (Order of Magnitude Analysis) を行い、境界層厚さを見積もる近似式 (下式) を導出している [10]。

$$\left(\frac{\delta}{d}\right)^3 \left(2 - \frac{\delta}{d}\right)^2 = \frac{192}{\text{GrSc}} \quad (5-24)$$

この式を使用して境界層厚さ δ を見積もった結果を、表 5-3 にまとめる。重力加速度を小さくすることによって、境界層厚さ δ が厚くなることが分かる。しかしながら、5-1 章で説明したように、実効偏析係数を 1 にするには、境界層厚さ δ を $D/V(0.37\text{cm})$ よりも十分に厚くしなければならないことから、境界層の厚さが不十分であったと考えられる。見積もられた境界層厚さを (5-6)式に代入して得られた実効偏析係数を表 5-3 に示す。微小重力環境下において、実効偏析

係数が平衡偏析係数より小さくなるものの、1にはならないという実験結果と良く一致している。1に近い実効偏析係数を実現するためには、重力加速度が 1mg の時よりも、境界層厚さを10倍程度厚くしなければならない。そのためには、Gr数を更に $1/1,000$ に低減しなければならないことが、(5-24)式から予想される。従って重力加速度を $1 \times 10^{-6}\text{g}$ 程度まで低減する必要があるが、そのような低重力加速度は、スペースシャトルのような有人飛行では実現できない。無人のロケットを使用した実験が必要であると考えられる。

さて、上記の議論では、融液対流の駆動力として温度差による密度変化のみを考慮してきたが、融液組成の違いによる密度差も融液対流の駆動力として作用する。InGaAs結晶成長においては、成長界面でGaAsが過剰に取り込まれ、InAsが融液中に取り残されてしまう。そのため、成長界面近傍ではInAs組成が大きな層が形成される。まさにこの層が境界層であり、この層が対流の影響を受けずに厚く成長すれば偏析が無くなるわけである。InGaAs融液ではInAs組成が大きくなると密度が大きくなる。そのため境界層中の融液は、重力方向に沈み込もうとする。この方向は、温度差に起因する融液対流の方向と一致する。従って、境界層の形成が融液対流を促進してしまうので、厚い境界層が形成され難くなってしまう。この効果も考えあわせると、実効偏析係数を1にするために必要とされる重力加速度の低減の程度は、 $1 \times 10^{-6}\text{g}$ よりも更に低重力加速度であるかもしれない。

この様に、微小重力環境下においても十分な対流抑制が実現できなかったわけであるが、VB法での結晶成長では偏析のない成長が実現しており、融液対流が微小重力環境下よりも抑制されていたことが示唆される。この驚くべき結果は以下の2つの対流抑制効果によってもたらされたと考えられる。まず1つは、VB法の配置では、基本的に上方が高温であり、熱対流が発生し難いことである。ただし一般に、VB法による結晶成長でも、融液-結晶-アンプル間の熱伝導率の違いによって径方向に温度勾配が生じて、成長界面近傍に融液対流が発生することが知られている[7]。そのため、VB法による結晶成長においても、通常偏析が発生している。2つ目の対流抑制効果は、融液の組成分布による密度変化である。HB法では、成長界面前方に形成される重い境界層が、融液対流を促進し境界層の形成を妨げてしまうが、VB法では、成長界面上の重い境界層が、融液対流を抑制し境界層の形成を促進する。最近、VB法によるHgCdTe結晶の成長において、同様の効果が得られることが、数値計算[16,17]と成長実験[18]から確認されている。

(HgCdTeはHgTeとCdTeの擬似2元系結晶であり、固相線と液相線が大きく離れている。成長界面で重いHgTeがはき出され、重い境界層が形成される点は、InGaAs結晶の成長と共通し

ている。)

上記の結果から考えると、融液対流を抑制して厚い境界層を形成するためには、宇宙環境を利用するよりも、VB 法によって重い境界層を利用する方が効果的であると考えられる。ただし、この方法は比重が大きな境界層が形成される場合に制限される。また、組成が少ない成分 (B 成分) の組成が小さすぎると効果が不十分になると考えられる。また、B 成分の組成が大きい場合、組成的過冷却を避けるために成長速度を遅くせざるを得ないが、そうすると初期遷移領域が広がってしまうので、均一な組成分布を持つ領域が減少してしまう。((5-10) 式から分かるように、組成的過冷却を避けるためには、成長速度を B 成分の組成に反比例して減少させなくてはならない。(5-7) 式から初期遷移領域の範囲は成長速度に反比例することが分かる。従って、初期遷移領域の範囲が B 成分の組成に比例してしまう。) 結局、VB 法によって重い境界層を利用する方法も、限られた条件下においてのみ有効な手段であると考えられる。

最後に、本論文の 2 章と 3 章に関連させて、気相法による混晶結晶成長の可能性を簡単に説明して、本章を締めくくりたい。気相法による結晶成長では、拡散係数や動粘性係数が大きいので $GrSc$ が小さくなり、対流物質輸送の影響を受け難い。従って、厚い分圧境界層が形成されやすい。特に PVT 法では拡散係数と動粘性係数が大きくなるので、対流物質輸送の影響は非常に小さくなる。実際に種々の 3 元系 II-VI 族化合物半導体結晶の成長が試みられ[19-25]、かなり均一な組成分布を持った結晶が得られている。ただし PVT 法による結晶成長には、成長させる結晶を構成する全元素が、高い蒸気圧を持たなければならないといった制約が課せられている。そのため PVT 法では III-V 族化合物半導体結晶の成長は困難である。なぜなら III 族元素の蒸気圧が V 族元素の蒸気圧と比べ、桁違いに小さいからである。CVT 法 (Chemical Vapor Transport) による結晶成長では、適当な輸送材を選択すれば、3 元系 II-VI 族化合物半導体結晶だけでなく III-V 族化合物半導体結晶の成長も可能である。例えば HCl を輸送材として使用すれば、GaAs 結晶の成長が可能であることは良く知られている[26]。おそらく InGaAs の様な混晶結晶の成長も可能であると推定される。CVT 法で結晶成長を実施する上での課題は、適切な輸送材の選択と、ガス対流抑制である。ガス対流の抑制に関しては、3 章にあるように、既に解決策が示されているので、残された課題は輸送材の選択である。混晶結晶を成長させる場合、その組み合わせ毎に最適な輸送材が異なると推定されるが、現段階では輸送材に関して十分な検討はなされていない。この様に気相法による混晶結晶の成長においても、制約が課せられるので、成長させる結晶に応じた成長方法の選択が重要である。

5-5. 5章のまとめ

InAsとGaAsの混晶である $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ ($x=0.03$) 結晶を微小重力環境下で成長させた。比較のため地上でHB法とVB法での成長も行った。

微小重力環境下での成長で得られた結晶では、HB法で得られた結晶と比べ、偏析係数が1に近づくことを確認した。VB法による成長では、偏析係数が1になることを確認した。これらの結果は、結晶成長中の融液対流抑制には、微小重力環境の利用よりも、VB法における重い境界層による対流抑制の方が効果的であることを意味する。

Appendix 5-A無対流環境下での一方向凝固における融液中の組成分布

無限の長さを持つ結晶Aと結晶Bの混合融液(B成分組成が C_0)が、融液の一端から一定の速度 V で一方向凝固するときの、融液中のB成分組成分布を計算する。ここで成長界面では偏析係数 k_0 を持って偏析するとし、融液対流による物質輸送が全く存在しないと仮定する。成長界面が速度 V で移動するので、成長界面と共に移動する座標系で考えると、解くべき方程式は、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^{*2}} + V \frac{\partial C}{\partial z^*} \quad (5-25)$$

である。ここで C は融液中のB成分組成、 z^* は成長界面からの距離、 D はA成分とB成分の相互拡散係数である。右辺第一項が拡散による輸送、右辺第二項は座標系が移動することによる輸送を表す。仮に(5-25)式に定常解が存在するとすれば、定常解は、

$$0 = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^{*2}} + V \frac{\partial C}{\partial z^*} \quad (5-26)$$

の解である。この段階では定常解の存在は保証されていないが、下記の境界条件を満たす解が存在するかどうかを調べる。

$$C(z^* = \infty) = C_0 \quad (5-27)$$

$$k_0 C(z^* = 0) = C_0 \quad (5-28)$$

ここで(5-28)式の条件は、固化する固相の組成と融液のバルク組成(成長界面から十分に離れた場所での組成)の一致を課している。仮に双方の組成が一致していなければ、B成分の総量保存のために、融液中のB成分組成分布が変化し続けるので、定常解が存在しなくなってしまう。従って、定常解が存在するのであれば、その解は(5-28)式で与えられる境界条件を満たさなければならない。これらの境界条件を満たす(5-26)式の解が存在すれば、定常解が存在することになる

が、下式で与えられる組成分布は、この条件を満たす。

$$C = C_0 \left\{ 1 - \frac{k_0 - 1}{k_0} \exp\left(-\frac{V}{D} z^*\right) \right\} \quad (5-2)$$

以上の結果から導かれる重要な結論は、混晶結晶の一方向凝固において、融液対流による物質輸送が無い状態で一定速度で固化させれば、融液のバルク組成と同じ組成の固相が固化することである。界面近傍に形成される(5-2)式で表される融液組成分布が、成長界面での偏析を補償することによって、見かけ上偏析の無い固化が実現するわけである。ただし、ここでは定常状態を取り扱っているだけであり、固化開始から定常状態に達するまで、すなわち(5-2)式で表される融液組成分布が形成されるまでは、偏析が発生してしまうことに注意しなくてはならない。

Appendix 5-B**BPS 理論による偏析の取り扱い**

BPS 理論では、成長界面近傍に仮想的な厚さ δ の境界層の存在を仮定し、境界層内部では対流による物質輸送が無く拡散のみで物質が輸送されていると仮定し、また境界層外部では対流物質輸送によって組成分布が均一になっていると仮定する。従って、境界層内の組成分布は(5-2)式で表される(Appendix 5-A)。ただし式中の C_0 を、成長界面での固相組成 $C_s(0^*)$ に置き換える必要がある(図 5-11)。境界層内外の B 成分組成分布は以下のように表される。

$$\text{境界層内部} \quad C = C_s(0^*) \left\{ 1 - \frac{k_0 - 1}{k_0} \exp\left(-\frac{V}{D} z^*\right) \right\} \quad (5-29)$$

$$\text{境界層外部} \quad C = C_B \quad (5-30)$$

$z^* = \delta$ で(5-29)式で表される B 成分組成と(5-30)式で表される B 成分組成が一致しなくてはなら

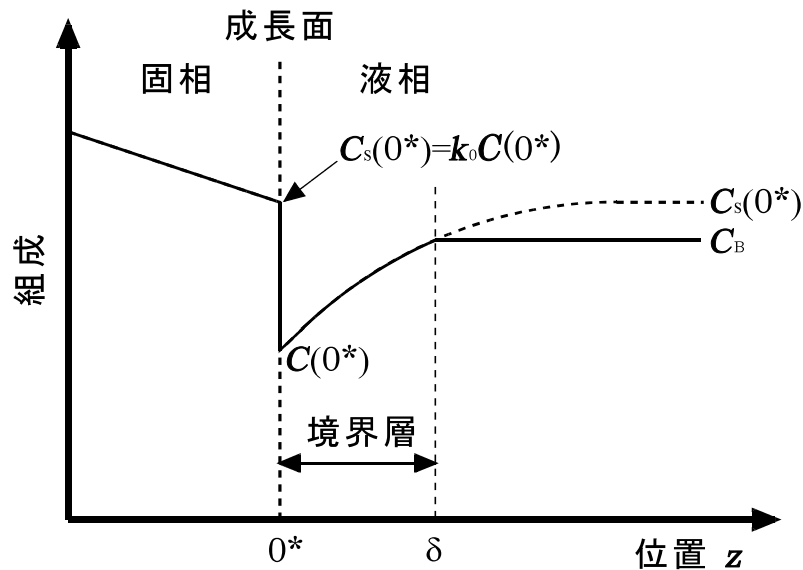


図 5-11 BPS 理論で導入された境界層の概念。成長界面前方に形成された境界層内部では、物質輸送が拡散のみによって行われると仮定するので、(5-29)式で与えられる組成分布を持つ。境界層外部では対流による完全な攪拌が行われていると仮定するので、(5-30)式で与えられるように均一な組成分布を持つ。

5章 InGaAs結晶成長における偏析の抑制

ないので、

$$C_B = C_S(0^*) \left\{ 1 - \frac{k_0 - 1}{k_0} \exp\left(-\frac{V}{D} \delta\right) \right\} \quad (5-31)$$

が課せられる。ここで実効偏析係数は、

$$k_{\text{eff}} = \frac{C_S(0^*)}{C_B} = \frac{k_0 C(0^*)}{C_B} \quad (5-4)$$

で表される。これに(5-31)式を代入すると

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(-\frac{V}{D} \delta\right)} \quad (5-6)$$

が得られる。(5-6)式が、BPS理論での境界層厚さと実効偏析係数の関係式である。ここで注意すべき点は、BPS理論では融液組成分布の取り扱いにおいて、かなり荒い近似を用いていることである。例えば、対流の影響が不連続的に変化することはない。また境界層内外の境界で組成の勾配が不連続になっているが、そのようなことも実際にはあり得ない。従ってBPS理論が偏析現象を正確に記述しているとは言い難い。しかしながら、境界層の概念を導入することによって、対流の影響を“境界層の厚さの変化”と言う形に単純化した意義は大きい。

参考文献

1. J. P. Garandet, J. J. Favier and D. Camel, in: HANDBOOK OF CRYSTAL GROWTH, **Vol.2b**, Ed. D. T. J. Hurle (North-Holland, Amsterdam, 1994) p659-708.
2. J. A. Burton, R. C. Prim and W. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 1987.
3. G. Muller and A. Ostrogorsky, in: HANDBOOK OF CRYSTAL GROWTH, **Vol.2b**, Ed. D. T. J. Hurle (North-Holland, Amsterdam, 1994) p709-820.
4. 藤本武助、流体力学 (養賢堂、1985) pp176-185.
5. A. F. Witt, H. C. Gatos, M. Lichtensteiger, M. C. Lavine and C. J. Herman, *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 276.
6. A. F. Witt, H. C. Gatos, M. Lichtensteiger, and C. J. Herman, *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 1832.
7. F. Dupret and N. van. den. Bogaert, in: HANDBOOK OF CRYSTAL GROWTH, **Vol.2b**, Ed. D. T. J. Hurle (North-Holland, Amsterdam, 1994) p875-1010.
8. W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter and B. Chalmers, *Acta. Met.* **1** (1953) 428.
9. S. R. Coriel and G. B. McFadden, in: HANDBOOK OF CRYSTAL GROWTH, **Vol.1b**, Ed. D. T. J. Hurle (North-Holland, Amsterdam, 1994) p787-857.
10. J. Crank, "The Mathematics of Diffusion" (Clark Press, 1975).
11. D. J. J. Hurle, G. Muller and R. Nitsche, *Fluid Sciences and Materials Science in Space*, Ed. H. U. Walter (Springer, Berlin, 1987) p313-353.
12. V. M. Glazov, *Liquid Semiconductor* (Plenum, New York, 1969).
13. A. S. Jordan, *J. Crystal Growth* **47** (1986) 1001.
14. G. K. Batchelor, *Quart. Appl. Math.* **12** (1954) 209.
15. J.P. Garandet, T. Duffar and J. J. Favier, *J. Crystal Growth* **106** (1990) 437.
16. D. H. Kim and R. A. Brown, *J. Crystal Growth* **96** (1989) 609.
17. D. H. Kim and R. A. Brown, *J. Crystal Growth* **114** (1989) 411.
18. F. R. Szofran, D. Chandra, J. C. Wang, E. K. Cothran and S. L. Lehoczky, *J. Crystal Growth* **70** (1989) 343.
19. Yu. V. Korostelin, V. I. Kozlovsky, A. S. Nasibov and P. V. Shapkin, *J. Crystal Growth* **159** (1996) 181.

20. K. Mochizuki and M. Takakusaki, *phys. stat. sol. (a)* **94** (1986) 243.
21. K. Mochizuki and K. Igaki, *J. Crystal Growth* **45** (1978) 218.
22. H. Wiedemeier and G. Wu, *J. Electron. Mater.* **20** (1991) 891.
23. W. Palosz, F. R. Sofrofr and S. L. Lehoczky, *J. Crystal Growth* **148** (1995) 56.
24. W. Palosz, *J. Crystal Growth* **60** (1982) 57.
25. S. Fujita, H. Mimoto, H. Takebe, T. Noguchi, *J. Crystal Growth* **47** (1979) 326.
26. H. Watanabe, in: *HANDBOOK OF CRYSTAL GROWTH*, Vol.3A, Ed. D. T. J. Hurle (North-Holland, Amsterdam, 1994) p1-42.

6 章 結言

6章 結言

化合物半導体である **ZnSe** 結晶と **InGaAs** 結晶の高品質バルク結晶を成長させることを目的として、以下に挙げる結晶成長に関わる輸送現象に関する研究を行った。

- (1) PVT 法による **ZnSe** 結晶成長における成長速度の再現性向上
- (2) CVT 法による **ZnSe** 結晶成長における対流物質輸送の抑制による成長の安定性向上
- (3) ブリッジマン法による **InGaAs** 結晶成長における偏析の抑制

また **ZnSe** 結晶成長に関しては、転位密度低減等の結晶性向上に関わる研究も行った。以下に得られた成果を概説する。

2章では PVT 法による **ZnSe** 結晶成長に関する研究結果をまとめた。まず、閉管アンプルを使用した結晶成長において、新規に考案した”輸送速度のその場測定法”を使用して、輸送速度と原料多結晶温度の関係を調べた。その結果から、閉管アンプル内のガス組成が **Zn** 過剰になっていることを証明した。この組成ずれの大きさは制御されていないので、閉管アンプルを使用した結晶成長は再現性に乏しい成長であると結論づけた。この問題を解決するために、**Ar** ガスを封止した擬開管アンプルを使用した結晶成長を提案した。この方法では、成長室中の原料ガスの一部が成長室から漏洩し続けるので、過剰成分が成長室に堆積しない。そのため成長室中のガス組成が一定に保たれるので、成長速度の再現性向上が期待される。実際の結晶成長実験において、成長速度の高い再現性を確認し、擬開管アンプルの有効性を証明した。さら、結晶に加わる熱応力を低減するために Markov 法の手法を取り入れ、直径 30mm、転位密度 $1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 以下の **ZnSe** 結晶の成長を実現した。

3章と4章では、ヨウ素を輸送材として使用した CVT 法による **ZnSe** 結晶成長に関する研究結果をまとめた。CVT 法による **ZnSe** 結晶成長では、輸送材としてのヨウ素を結晶成長用のアンプル中に充填するため、PVT 法による **ZnSe** 結晶成長と比べ、アンプル内のガス圧が高くなってしまう。そのため、ガス組成は原料多結晶の微小な組成ずれの影響を受けにくく、単純な閉管アンプルを使用しても再現性の高い輸送を実現することが出来る。また成長させた **ZnSe** 結晶中に混入したヨウ素が、**n** 型の不純物として働くので、**Zn** 雰囲気中で熱処理するだけで容易に **n** 型の導電性が得られる。この様な利点がある反面、ガス圧が高いとアンプル内にガス対流が発生しやすく、このガス対流が成長界面モフォロジーを悪化させてしまう問題が生じる。そのため、更にガス対流が強くなる大口径アンプル（直径 15mm 以上）を使用した成長では、従来安定な成長が実現できなかった。そこで、直径 25mm 以上の大口径アンプル内のガス対流を抑制するため、”自動移動式の対流抑止盤の導入 (3-2章)”と、”水平に配置したアンプルをその中心

軸を中心に等速で回転させる回転 CVT 法(3-3 章、3-4 章)” の 2 つの対流抑制方法を考案した。いずれの方法でも直径 1 インチの ZnSe 単結晶の安定成長が可能になることを実証した。回転 CVT 法に対しては、数値計算と成長実験を組み合わせ、アンプル回転と対流抑制や成長界面安定性の関係を詳細に調べ、無次元変数で表記される安定成長条件を得た。また、結晶成長時に結晶に作用する熱応力の低減を図ると共に、種結晶からの転位の伝播特性を利用して、直径 12mm と小口径ではあるが、転位密度が $1,000\text{cm}^{-2}$ 以下（部分的には無転位）の極めて結晶性に優れた ZnSe 基板の作製に成功した(4-3 章)。この基板を Zn 雰囲気中で熱処理することによって、極めて結晶性に優れた n 型の導電性を有する ZnSe 基板を実現した。また、大口径 ZnSe 単結晶成長においても、同様の熱応力の低減を図り、転位密度が $1 \sim 2 \times 10^4\text{cm}^{-2}$ 程度の大口径・導電性 ZnSe 基板を実現した(4-6 章)。

ここで、本論文の内容からやや離れるが、ZnSe 基板を取り巻く技術動向を簡単に説明する。ZnSe 結晶はバンドギャップが室温で 2.7eV の直接遷移型の半導体であり、青-緑領域の発光素子用材料として期待されてきた。特に、1990 年にプラズマ励起窒素によるドーピングによって p 型 ZnSe の成膜が可能であることが示されて以来[1-2]、ZnSe 系発光素子が脚光をあびるようになった。その開発当初には ZnSe と格子定数が比較的近い GaAs 基板上に ZnSe 系発光素子が形成されていたが、ホモエピタキシャル成長を可能とする高品質（低転位密度、高い導電性）の ZnSe 基板の実現が熱望されていた。このような状況下において、本論文にあるように高品質の ZnSe 基板を実現したことから、ホモエピタキシャル成長による ZnSe 系発光素子開発に道が開かれたわけである。具体的に開発が進められている発光素子に関して簡単に説明する。

土井らは、転位密度が $5 \times 10^3\text{cm}^{-2}$ 以下の導電性 ZnSe 基板（4-3 章の方法で作製した ZnSe 基板）上に形成した、ZnCdSe 活性層と ZnMgSSe クラッド層からなる発光波長 517nm の青緑色レーザにおいて 7.5 時間の室温連続発振寿命を得た[3]。この開発におけるキーポイントは活性層内の欠陥密度の低減であり、低転位密度の ZnSe 基板が果たした役割が大きいことは当然のことである。

一方、片山らは ZnSe 基板を使用した新しい構成の白色 LED を考案した[4]。この白色 LED は n 型 ZnSe 基板の SA 発光を利用する素子である。具体的な構造であるが、n 型 ZnSe 基板上に ZnCdSe 活性層と ZnMgSSe クラッド層からなる発光層を成膜し、エピタキシャル膜側に p 型電極を ZnSe 基板の裏面に n 型電極を形成しただけのものである。両電

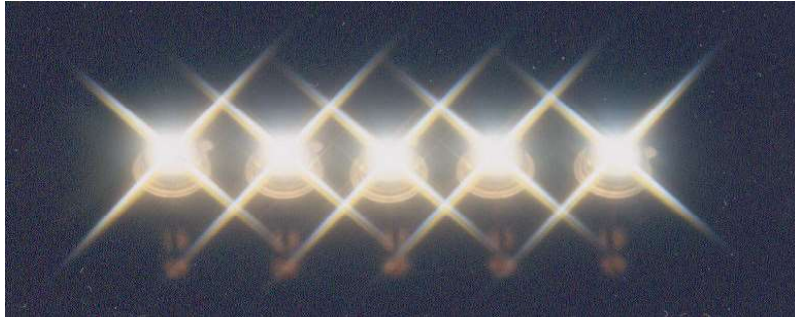


図 6-1 白色 LED の発光の様子(文献 4 より引用)

極間で通電し、活性層で青色光（波長 485nm 近辺）を発光させると、この青色光の一部はそのまま素子外に放出され、また一部は基板側に入射する。基板に入射した青色光は基板の SA センターを励起し、その結果 SA 発光が誘起される。この SA 発光は 590nm 近辺にピークを持つ発光であり（4 章 図 4-15）、波長 485nm の青色光と適度な比率で混ぜ合わせることによって、人間の目には白色に見える発光が得られる（図 6-1）。この白色 LED は駆動電圧が 2.7V 程度と低く、また発光効率も比較的高いことから、その応用が期待されている。この白色 LED においては、基板の SA 発光が本質的な役割を果たしており、CVT 法で成長させ Zn 雰囲気中で熱処理した ZnSe 基板の発光特性を巧みに利用した素子であるといえる。LED 作製では LD 作製の場合と比べ、基板の転位密度低減に対する要求が小さくなる代わりに、コスト低減のための基板大口径化が強く求められる。そのため、4-6 章で実現した転位密度 $1 \sim 2 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ ・大口径・導電性基板の使用が適している。

PVT 法で成長させた高純度 ZnSe 基板に関しては、単純に Zn 雰囲気中で熱処理しただけでは、十分な導電性は得られず、また SA 発光も示さないことから、上記の LD 用基板や白色 LED 用基板としては使用できない。しかしながら、PVT 法で成長させた ZnSe 結晶であっても、III 族元素や VII 族元素を結晶成長後に拡散によってドーピングすれば、導電性と SA 発光を示すようになる。特に Al は ZnSe 結晶中において他の III 族元素や VII 族元素と比べ桁違いに大きな拡散係数を持つことから、拡散用のドーパントとして好都合である[5]。この拡散による Al ドーピングはやや面倒であるが、PVT 法による結晶成長では大口径化が比較的容易であることから、白色 LED 用基板として有望である。

5 章では、InAs と GaAs の混晶である InGaAs 結晶をブリッジマン法で成長させたときに発生する偏析現象に関する研究成果をまとめた。融液対流を極端に抑制して、対流による溶質輸送をなくせば、偏析が発生しなくなることが理論的に予測されていたので、スペースシャトルを使用した微小重力環境下で結晶成長を行った。その結果、微小重力環境下で結晶成長を行うことによって、偏析が緩和されることを実証した。しかしながら完全に偏析をなくすことは出来なかった。それに対して、地上で VB 法で成長させると、偏析が発生せず均一な組成分布が実現することを見出した。これらの結果は、結晶成長中の融液対流抑制には、微小重力環境の利用よりも、VB 法における重い境界層による対流抑制の方が効果的であることを意味する。

今回成長させた InGaAs 結晶の GaAs 組成は高々 0.03 であり、InGaAs 結晶の基板としての利用を考えると、GaAs 組成を更に大きくする必要がある。しかしながら、組成的過冷却による成長不安定化のため、GaAs 組成増加には困難が予想される。従って、InGaAs 結晶の様な 3 元系化合物半導体を基板として産業的に利用するためには、成長方法を含めた再検討が必要である。

参考文献

1. K. Ohkawa, T. Karasawa and T. Mitsuyu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L152.
2. R. M. Park, J. M. DePuydt and M. A. Haase, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 2127.
3. H. Doi, T. Matsuoka, F. Nakanishi, N. Okuda, T. Yamada, K. Katayama, H. Yao, A. Saegusa, H. Matsubara, M. Irikura, K. Kimura, T. Takebe, S. Nishine and T. Shirakawa, *Proc. 2nd Int. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes, Kisarazu*, (1998) 385.
- 4.. K. Katayama, H. Matsubara, F. Nakanishi, T. Nakamura, H. Doi, A. Saegusa, T. Mitsui, T. Matsuoka, M. Irikura, T. Takebe, S. Nishine and T. Shirakawa, *J. Crystal Growth* **214/215** (2000) 1064.
5. M. Aven, E. L. Kreiger and *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 1930.

論文一覧

本論文に関連する論文

Full paper

1. 藤原伸介、入倉正登、荒木高志、龍見雅美、白川二、村井重夫、"微小重力環境下での InGaAs 結晶成長"、1994年3月・住友電気・第144号 p92-96.
2. Shinsuke FUJIWARA, Masato IRIKURA, Takashi ARAKI, Masami TATSUMI, Shigeo MURAI, Tsuguru SHIRAKAWA, "Crystal Growth of InGaAs in Microgravity", SUMITOMO ELECTRIC TECHNICAL REVIEW, No. 38, JUNE (1994) 63-67.
3. S. Fujiwara, T. Kotani, K. Matsumoto, T. Shirakawa, "Crystal growth of ZnSe by PVT using a semi-open ampoule", Journal of Crystal Growth **169** (1996) 660-664.
4. S. Fujiwara, H. Morishita, T. Kotani, K. Matsumoto, T. Shirakawa, "Growth of large ZnSe single crystal by CVT method", Journal of Crystal Growth **186** (1998) 60-66.
5. S. Fujiwara, Y. Watanabe, Y. Namikawa, T. Keishi, K. Matsumoto, T. Kotani, "Numerical simulation on dumping of convection by rotating a horizontal cylinder during crystal growth from vapor", Journal of Crystal Growth **192** (1998) 328.
6. S. Fujiwara, Y. Namikawa, Y. Hirota, M. Irikura, K. Matsumoto and T. Kotani, "Growth of ZnSe single crystal by CVT method with self-moving convection shield", Journal of Crystal Growth **196** (1999) 83-87.
7. 藤原伸介、渡邊容子、並川靖生、結石友宏、松本和久、小谷敏弘、"回転CVT法による擬似的微小重力環境下でのZnSe結晶成長"、日本マイクログラビティ応用学会誌 vol.15 No.3 (1998) 134.
8. S. Fujiwara, Y. Namikawa, and T. Kotani, "Growth of 1-inch diameter ZnSe single crystal by the Rotational CVT method", Journal of Crystal Growth **205** (1999) 43-49.
9. 小谷敏弘、藤原伸介、弘田龍、入倉正登、松岡徹、"気相成長法による低欠陥導電性 ZnSe 基板の開発"、1999年3月・住友電気・第154号 p54-60.
10. Toshihiro KOTANI, Shinsuke FUJIWARA, Ryu HIROTA, Masato IRIKURA and Toru

MATSUOKA, "Development of Conductive ZnSe Single-Crystal Substrate with Low Dislocation Density Using the Vapor Transport Method", SEI TECHNICAL REVIEW **No.48** JUNE (1999) 56-62.

11. S. Fujiwara, Y. Namikawa, M. Irikura, K. Matsumoto, T. Kotani and T. Nakamura, "Growth of Dislocation-Free ZnSe Single Crystal by CVT Method", Journal of Crystal Growth **219** (2000) 353-360.
12. Y. Namikawa, S. Fujiwara, T. Kotani, "Al diffused conductive ZnSe substrates grown by physical vapor transport method", Journal of Crystal Growth **229** (2001) 92-97.

Letter

13. S. Fujiwara, T. Araki, M. Tatsumi, M. Irikura, K. Matsumoto, S. Murai, T. Shirakawa, "The effect of gravity on crystal growth of InGaAs by the Bridgman method", Journal of Crystal Growth **167** (1996) 357-360.
14. S. Fujiwara, K. Matsumoto, T. Shirakawa, "In site transport rate monitor during ZnSe crystal growth by PVT", Journal of Crystal Growth **165** (1996) 169-171.

Proceeding

15. S. Fujiwara M. Tatsumi, T. Shirakawa, T. Araki and M. Irikura, "Crystal Growth of InGaAs by the Bridgman method in Microgravity", Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., **Vol. 16A**, 711-714.
16. S. Fujiwara, R. Hirota, S. Nishine, T. Kotani, K. Matsumoto, "Preparation of conductive ZnSe substrate with low EPD using chemical vapor transport method and post-growth annealing", Proc. 16th Electronic Materials Symp. Minoo (1997) 255-256.

解説等

17. 藤原伸介 龍見雅美 荒木高志 入倉正登 松本和久 村井重夫 白川二、"解説 微小重力下における I n G a A s 結晶成長"、日本結晶成長学会誌 **Vol.21** No.4 (1994) p29-34.

18. 藤原伸介、"研究・技術ハイライト 微小重力下での I n G a A s 結晶成長"、化学工学 第 59 巻 第 2 号 (1995) p121-122.
19. 藤原伸介、"総合報告 II - VI 族化合物半導体材料の最新動向 (1) 気相成長法による Z n S e バルク結晶の成長"、日本結晶成長学会誌 **Vol.27** No.2 (2000) p61.
20. Shinsuke FUJIWARA, "Cd-based bulk chalcogenides grown by vapor transport (CdS, CdTe, CdSe, and ternary compounds)", in **ENCYCLOPEDIA OF MATERIALS: SCIENCE AND TECHNOLOGY**, (2001, Elsevier Science).

その他の論文

21. Y. Fujii, S. Fujiwara, K.Kimura and M. Mannami, "Process of epitaxial growth of PbSe on SnTe (001) studied by glancing angle scattering of MeV He ions," *Radiation Effects and Defects in Solids* **116** (1991) 111-123.
22. Y. Fujii, S. Fujiwara, K.Kimura and M. Mannami, "Role of surface steps on the charge state of MeV He ions specularly reflected from a crystal surface," *Nucl. Instrum. and Methods* **B58** (1991) 18-26.
23. S. Fujiwara, M. Tsuji, Y. Fujii, K.Kimura and M. Mannami, "Epitaxial growth of lead chalcogenides on tin telluride (001)," *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* **69** (1991) No.2, 59-66.
24. Y. Fujii, S. Fujiwara, K. Narumi, K.Kimura and M. Mannami, "Position-dependent stopping powers of the (100) surfaces of NaCl-type crystals for MeV light ions", *Surface Science* **277** (1992) 164-172.
25. T. Kawase, T.Wakamiya, S. Fujiwara, M. Tatsumi, T. Shirakawa, K. Tada, M. Yamada, "Growth of Low-dislocation-density 4-Inch-Diameter GaAs Single Crystals by the VCZ Method," *SUMITOMO ELECTRIC TECHNICAL REVIEW*, **No.35**, JANUARY (1993) 78-83.

26. T. Kawase, T. Wakamiya, S. Fujiwara, K. Hashio, M. Tatsumi, T. Shirakawa and K. Tada, "Low-dislocation-density $4\text{''}\Phi$ GaAs single crystal grown under arsenic atmosphere," Paper presenter at 7th Conf. on Semi-insulating III-V Materials, April 21-24, 1992 Ixtapa, Mexico, (1993) 85-90.
27. T. Kawase, S. Fujiwara, K. Hashio, M. Tatsumi, T. Shirakawa and K. Tada, "Low dislocation density 6-inch diameter GaAs single crystals grown by the VCZ method," Inst. Phys. Conf. Ser. **No129**: Chap. 2 (1993) 13-18. (Proceedings of the 19th Int. Symp. GaAs and Related Compounds, September 28-October 2, 1992, Karuizawa, Japan)
28. K. Narumi, Y. Fujii, K. Kishine, S. Fujiwara, K. Kimura and M. Mannami, "Energy losses of 12-32 keV H^+ , He^+ and N^+ ions at glancing angle scattering from clean surface of silicon crystals," J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) No.5, 1603-1611.
29. Y. Fujii, S. Fujiwara, K. Narumi, K. Kimura and M. Mannami, "Interplay of charge exchange and energy loss of 0.67-1.5 MeV He ions specularly reflected from a crystal surface," Phys. Rev. **A49** (1994) 1897-1907.
30. Y. Fujii, S. Fujiwara, K. Narumi, K. Kimura and M. Mannami, "Position-dependent charge exchange and energy loss processes for MeV He ions near a crystal surface," Nucl. Instrum. and Methods **B90** (1994) 212-215. (Proceedings of the 15th International Conference on Atomic Collisions in Solids, July 26-30, 1993, London, West Ontario, Canada)