蒸気圧制御温度差液相成長法による GaSe バルク結晶成長と特性評価

小内 駿英* 長井 悠輝* 斎藤 恭介 小山 裕

東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料科学専攻

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 77, No. 3 (2013), pp. 70-74
© 2013 The Japan Institute of Metals and Materials

Growth of Bulk Gallium Selenide Crystal with Temperature Difference Method under Controlled Vapor Pressure and Evaluation of Light Absorbance

Takahide Onai*, Yuki Nagai*, Kyosuke Saito and Yutaka Oyama

Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579

GaSe crystal has been expected as one of the promising nonlinear optical crystals for highly efficient Terahertz (THz) wave generation. However there are several reasons why it is difficult to grow the bulk crystals with fewer defects. To overcome the obstacles, temperature difference method under controlled vapor pressure (TDM-CVP) is applied for crystal growth. According to this method, crystals with stoichiometric composition can be grown at the constant growth temperature under the application of controlled Se vapor pressure and lower temperature growth enables the reduction of point defect concentration. In this article, surface morphology is observed by optical microscope. To identify polytypes, backscattered Raman spectra were measured. X-ray diffraction confirmed the polytypes and single crystalline phase. Infrared ($\lambda = 1 \mu\text{m}$) and Terahertz wave (1~3 THz) transmittance measurements were performed to calculate the absorption coefficient in these wavelength regions. From these results, it is shown that the grown crystals have shown an ϵ -type single phase and the absorption coefficients of grown crystals have been improved according to the increase of applied Se vapor pressure during crystal growth.

(Received October 15, 2012; Accepted December 6, 2012; Published March 1, 2013)

Keywords: crystal growth, gallium selenide, terahertz wave, solution growth

1. 緒 言

周波数 0.1~10 THz, 波長 3 mm~30 μm の電磁波領域は一般にテラヘルツ (THz) 波と呼ばれており, 電波と光波両方の特長を有する. この波長帯は高分子化合物や水分子間の水素結合などの固有振動エネルギーに一致するため, 近年テラヘルツ帯の分光測定やイメージング技術を用いた非破壊検査や非接触センシングなどへの応用が期待されている. THz 波の発生については, 1963 年の西澤によるフォノン励起による THz 波発生の提案¹⁾に端を発している. これは化合物の分子振動や格子振動がテラヘルツ帯に対応することに着目したものである. 1980 年には西澤, 須藤により GaP 結晶を用いたラマン効果による GaP ラマンレーザの発振が報告された²⁾. 1983 年には励起光源に半導体ラマンレーザと YAG レーザを用いた差周波混合による THz 波発生を実現した³⁾. これは半導体ラマンレーザ共振器内に GaAs を配置し差周波を発生させたものであり, 12 THz の発生であった. 2001 年には伊藤らにより, LiNbO₃ 結晶を用いた非線形光学効果の一つであるパラメトリック発振による THz 波光源が報告された⁴⁾. 2002 年には, 差周波混合を利用して励起

光源に YAG レーザと光パラメトリック発振器を用い, ストイキオメトリ組成制御された高品質 GaP 結晶からの広帯域周波数可変な高出力 THz 波光源が開発された^{5,6)}. 我々は非線形光学効果を利用した差周波発生原理に基づく THz 波光源について GaP, GaSe, ZnGeP₂ 等の半導体結晶を非線形光学結晶として応用し, その光源の特性について報告している⁷⁾.

その中でも GaSe 結晶は高い 2 次の非線形光学定数 ($d_{22} = 54 \text{ pm V}^{-1}$) を持つことから, 高変換効率な THz 波光源の構築を可能とする非線形光学結晶として応用が期待されている. また, GaSe は層状半導体であり光学的異方性を持つため複屈折性を有する. このため差周波発生における位相整合において励起光と THz 波が同軸に存在する同軸位相整合が可能となり, 光学系を簡略化することができる. また, GaSe 結晶は THz 帯域および近赤外帯域において低い光吸収係数を有することから, 差周波発生において高変換効率を実現することが期待される. さらに GaSe 結晶は透過波長範囲が 0.62~20 μm と広く, 広帯域での波長変換が可能である⁸⁾. 以上のことから GaSe 結晶は実用的な高変換効率 THz 波光源の開発に向けて非常に有用な非線形光学結晶の一つであると考えられる.

従来 GaSe 結晶は主に Bridgman 法により結晶成長が行われてきた⁹⁾. しかし, 融点付近の高い Se 解離圧により結晶

* 東北大学大学院生 (Graduate Student, Tohoku University)

成長時に Se が解離し、ノンストイキオメトリ組成が導入される可能性が高い¹⁰⁾。また、高温成長(融液成長)による熱平衡点欠陥密度の増大が考えられる。フォノン散乱は結晶の対称性に影響されるため、結晶対称性の低下によりフォノン散乱が増大し THz 波帯域における光吸収増大が考えられる。また欠陥密度の増大により、禁制帯中に欠陥準位が導入され赤外帯域における光吸収増大が考えられる。結果として、結晶の光吸収増大による THz 波発生効率低下が懸念されている。よって THz 波光源の開発に向けて、さらなる結晶性の改善が求められる。

本研究では Bridgman 法と異なる結晶成長方法として、低温成長が可能な溶液成長法である蒸気圧制御温度差液相成長法を用いて GaSe 結晶の結晶成長を行った。また、成長結晶について光吸収特性評価を行い、Bridgman 法により成長した市販 GaSe 結晶光吸収特性と比較し、THz 波発生光源への応用に向けた GaSe 結晶の成長方法としての有用性を示す。

2. 実験方法

本研究で用いた蒸気圧制御温度差液相成長法では融点以下での低温成長により、GaSe 結晶中の熱平衡点欠陥密度を低減することが可能となる。また、Se 蒸気圧印加状態で結晶成長を行い、結晶成長時のストイキオメトリ組成制御を行う。また、結晶成長用つぼに対して設定する一定の温度勾配により一定の成長温度で結晶成長が進行するため、準静的に結晶成長が進行する。

本研究で用いた蒸気圧制御温度差液相成長装置の概略図を Fig. 1 に示す。Fig. 1 中における結晶成長部の温度 T_G および温度差 $\Delta T = T_H - T_G$ 、蒸気圧制御温度 T_V はそれぞれ独立して制御することが可能である。結晶成長は、 6.7×10^{-4} Pa

Fig. 1 Schematic diagram of temperature difference method under controlled vapor pressure.

まで真空封止した石英アンブル内に設置された結晶成長用つぼで行った。つぼ中には溶媒として Ga、溶質として飽和溶解度以上の金属 Se が封入されている。また結晶成長は、結晶成長用つぼに対して一定の温度差 $\Delta T = T_H - T_G$ を設定した状態を保持することによって行われる。蒸気圧制御を行うための Se はアンブルの下部に設置される。この部分の蒸気圧制御温度 T_V によって結晶成長時に結晶成長用つぼに対して上部から印加される Se 蒸気圧が決定される。またアンブル中に石英ムク棒を設置することによって、Fig. 1 中の矢印で示した Se 蒸気の行程を平均自由行程以下の十分に狭い幅にすることによって蒸気圧制御が可能となる。

次に印加 Se 蒸気圧の算出について述べる。Fig. 1 中の T_G , T_V , T_V における Se 蒸気圧 P_V 、結晶成長時に印加する Se 蒸気圧 P_G の関係は以下の式となる^{11,12)}。

$$P_G = P_V \sqrt{T_G/T_V} \quad (1)$$

また、蒸気圧制御部温度 T_V における Se 蒸気圧 P_V は以下の式で算出される¹³⁾。

$$\log P_V (\text{atm}) = -5043/T_V (\text{K}) + 5.265 \quad (2)$$

以上の式(1)、(2)を用いることにより結晶成長時に印加される Se 蒸気圧を算出する。

本研究においては結晶成長時に印加する Se 蒸気圧に着目し異なる 3 種類の条件下で結晶成長を行った。結晶成長における温度設定および印加 Se 蒸気圧を Table 1 に示す。条件 A では 4.5×10^2 Pa、条件 B では 18.9×10^2 Pa、条件 C では 93.9×10^2 Pa と異なる印加 Se 蒸気圧下で結晶成長を行った。また、成長した結晶について光吸収特性の評価を行い、印加 Se 蒸気圧が結晶の光吸収特性に与える影響について考察し、Bridgman 法により成長した結晶の光吸収特性との比較を行った。

成長した結晶について、光学顕微鏡により表面モフォロジー観察を行った。観察にはオリンパス社製 BX60M を用いた。

成長した結晶のポリタイプを同定するためにラマン散乱分光測定を行った。測定にはセキテクトロン社製 STR250A を使用した。励起光源には半導体レーザー波長 532 nm を使用し、分解能 2 cm^{-1} の条件で測定を行った。

成長した結晶のポリタイプおよび相の同定を行うため X 線回折測定を行った。測定にはブルカー・エイエックスエス社製 D8 ADVANCE を使用した。X 線源としては CuK α 線を用いた。

成長した結晶について近赤外帯域における光吸収特性を評価するために、近赤外光($\lambda = 1 \mu\text{m}$)を用いて透過測定を行った。測定の装置構成図を Fig. 2 に示す。近赤外光光源には

Table 1 Experimental condition.

Growth condition	Condition A	Condition B	Condition C
Temperature gradient/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{cm}^{-1}$	20	20	20
Growth temperature, $T_G/^{\circ}\text{C}$	640	640	690
Vapor control temperature, $T_V/^{\circ}\text{C}$	380	440	520
Growth time/d	14	14	14
Se vapor pressure, P_G/Pa	4.5×10^2	18.9×10^2	93.9×10^2

External Cavity Laser Diode (ECLD)を用いた．透過測定に用いた GaSe 結晶の厚さは，条件 A では $320\ \mu\text{m}$ ，条件 B では $300\ \mu\text{m}$ ，条件 C では $400\ \mu\text{m}$ である．また，Bridgman 法による試料では厚さ $210\ \mu\text{m}$ の市販 GaSe 結晶を用いた．透過測定結果より近赤外光における光吸収係数を算出した．

成長した結晶について THz 帯域における光吸収特性を評価するために，THz 波 ($1\sim 3\ \text{THz}$)を用いて透過測定を行った．Fig. 3 に THz 帯域透過測定の装置構成図を示す．透過測定には GaP 結晶を非線形光学結晶として用いて発生させた THz 波 ($1\sim 3\ \text{THz}$)を用いた．また透過測定に用いた GaSe 結晶の厚さは近赤外光による透過測定と同様に，条件 A では $320\ \mu\text{m}$ ，条件 B では $300\ \mu\text{m}$ ，条件 C では $400\ \mu\text{m}$ ，

Fig. 2 Experimental setup of near-infrared transmittance measurement.

Bridgman 法により成長した市販 GaSe 結晶では $210\ \mu\text{m}$ である．透過測定の結果より結晶の光吸収係数を算出した．

3. 結果と考察

3.1 光学顕微鏡による結晶表面観察

光学顕微鏡による結晶表面写真を Fig. 4 に示す．(a)では結晶表面の光沢面を表している．結晶の光沢面は赤色を呈しているが，これはバンドギャップ $2.012\ \text{eV}$ である GaSe 結晶が赤色の光に透過性を持つことに起因していると考えられる．(b)では結晶表面に観察された一定間隔のステップを表している．一定間隔のステップは結晶成長が準静的かつ表面泳動により進行したことを表していると考えられる．(c)では結晶の角度を表している．GaSe 結晶は六回対称性の結晶構造を有し，結晶が 120° に壁開しやすいという特徴を示していると考察できる．(d)では結晶表面に観察された樹枝状結晶を表している．これは結晶成長時に結晶表面と液相との界面に不安定性が生じていたものと考えられる．

3.2 ラマン散乱分光測定

Fig. 5 にラマン散乱分光測定の結果を示す．また，Table 2 に ϵ -type GaSe 結晶におけるラマンピークの報告データを

Fig. 3 Experimental setup of THz-wave transmittance measurement.

Fig. 4 Photographs of grown crystal surface observed by optical microscope (Nomarski method, $\times 100$).

Fig. 5 Raman scattering spectra of grown crystals.

Fig. 6 X-ray diffraction pattern of grown crystals.

Table 2 Reported Raman modes for polytype of ϵ -type GaSe crystal.

Symmetry	E'	E''	A'₁	E''	E'(TO)	E'(LO)	A'₁
Wavenumber (cm⁻¹)	20	60	134	212	214	252	308

示す¹⁴⁾。得られた結果より条件 A, B, C で成長した結晶のラマンピークは ϵ -type GaSe 結晶に合致する。よって蒸気圧制御温度差液相成長法により基板結晶を用いていないにもかかわらず、単相の ϵ -type GaSe 結晶の結晶成長が可能であると考えられる。

3.3 X 線回折測定

Fig. 6 に X 線回折測定の結果を示す。得られた X 線回折パターンは条件 A, B, C により成長した結晶は共に、 ϵ -type GaSe 結晶の X 線回折パターンに合致する。ラマン散乱分光測定と同様に蒸気圧制御温度差液相成長法により単層の ϵ -type GaSe 結晶が成長可能であることが示された。

3.4 透過測定による光吸収係数算出

3.4.1 近赤外線

結晶の光吸収係数と印加 Se 蒸気圧の関係を Fig. 7 に示す。印加 Se 蒸気圧の増加と共に結晶の光吸収係数が低減するという結果が得られた。また条件 A, B, C で成長した結晶の光吸収係数は、Bridgman 法により成長した結晶の光吸収係数に比べ低減する結果が得られた。この要因としては禁制帯中のノンストイキオメトリディープレベルが Se 蒸気圧制御により減少したことが考えられる。

3.4.2 THz 帯域

Fig. 8 に光吸収係数と THz 周波数の関係を示した。印加 Se 蒸気圧の向上と共に THz 帯域における結晶の光吸収係数が低減するという結果が得られた。また 1.5 THz より高周波帯域においては Bridgman 法により成長した結晶に比べ、条件 C (93.9×10^2 Pa) で成長した結晶が低い光吸収特性を示した。透過測定における THz 高周波帯域においては、フォノン散乱が主要な光吸収要因である。結果よりフォノン散乱

Fig. 7 Absorption coefficient at Near-infrared ($\lambda = 1 \mu\text{m}$) of grown crystals.

Fig. 8 THz-wave transmittance spectra of grown crystals.

による光吸収が低減したと考えられる。フォノン散乱は結晶対称性に影響される。低温成長による熱平衡点欠陥密度の低減、また印加 Se 蒸気圧の増加により結晶成長時のストイキオメトリ組成制御が成されたことが結晶対称性向上に影響

し、光吸収低減の要因となったと考察できる。

4. ま と め

本研究では蒸気圧制御温度差液相成長法を用いて、融点以下の一定成長温度で結晶成長を行った。また印加 Se 蒸気圧に着目し、条件 A (4.5×10^2 Pa), B (18.9×10^2 Pa), C (93.9×10^2 Pa) と異なる印加 Se 蒸気圧制御下で結晶成長を行った。成長した結晶は、ラマン散乱分光測定および X 線回折測定の結果より ϵ -type GaSe 結晶であると同定した。また成長した結晶について近赤外光 ($\lambda = 1 \mu\text{m}$) および THz 帯域 (1~3 THz) において透過測定を行い、結晶の光吸収係数を算出した。その結果、近赤外光および THz 帯域において、印加 Se 蒸気圧の増加と共に光吸収係数が低減する結果が得られた。

以上より蒸気圧制御温度差液相成長法を用いて、 ϵ -type GaSe 結晶の選択的成長が可能である。また、高変換効率な実用的 THz 波光源の構築に向けて、結晶の光吸収を低減させるために結晶成長時に印加 Se 蒸気圧を制御した結晶成長が有効であることが示された。

文 献

- 1) J. Nishizawa: *Denshi Kagaku* **14**(1963) 17-31.
- 2) J. Nishizawa and K. Suto: *J. Appl. Phys.* **51**(1980) 2429-2431.
- 3) K. Suto and J. Nishizawa: *IEEE J. Quantum Electron.* **19**(1983) 1251-1254.
- 4) K. Kawase, J. Shikata and H. Ito: *J. Phys. D* **35**(2002) R1.
- 5) T. Tanabe, K. Suto, J. Nishizawa, T. Kimura and K. Saito: *J. Appl. Phys.* **93**(2003) 4610-4615.
- 6) T. Tanabe, K. Suto, J. Nishizawa, T. Kimura and K. Saito: *Appl. Phys. Lett.* **83**(2003) 237-239.
- 7) T. Tanabe, K. Suto, J. Nishizawa and T. Sasaki: *J. Phys. D* **37**(2004) 155-158.
- 8) K. L. Vodopyanov: *J. Opt. Soc. Am. B* **16**(1999) 1579-1586.
- 9) V. L. Cardetta, A. M. Mancini and A. Rizzo: *J. Crys. Growth* **16**(1972) 183-185.
- 10) N. N. Kolesnikov, E. B. Borisenko, D. N. Borisenko and V. K. Gartman: *J. Crys. Growth* **300**(2007) 294-298.
- 11) J. Nishizawa, Y. Kobayashi and Y. Okuno: *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**(1980) 345-352.
- 12) J. Nishizawa, T. Sasaki, Y. Oyama and T. Tanabe: *Phys. B* **401-402**(2007) 677-681.
- 13) E. H. Baker: *J. Chem. Soc. A* (1968) 1089-1092.
- 14) K. Allakhverdiev, T. Baykara, S. Ellialtio, F. Hashimzade, D. Huseinova, K. Kawamura, A. A. Kara, A. M. Kulibekov and S. Onari: *Mater. Res. Bull.* **41**(2006) 751-763.