光吸収法による CdSe, CdTe 上の蒸気圧測定*

井 垣 謙 三** 中 野 正 義***

Kenzo Igaki and Masayoshi Nakano : Measurement of Partial Pressure over CdSe and CdTe by an Optical Absorption Method. Partial pressures of the constituent elements over CdSe(s) and CdTe(s) have been measured by an optical absorption method. One set of measurements used optical cells consisted of an optical path chamber and a sample chamber. Dissociation constants were $\log K_{\text{CdSe}} = \log P_{\text{Cd}}^2 \times P_{\text{Se}_2} (\text{atm}^3) = -33416/T + 20.43$ (707~936°C) and $\log K_{\text{CdTe}} = \log P_{\text{Cd}}^2 \times P_{\text{Te}_2} (\text{atm}^3) = -29979/T + 19.62$ (763~908°C). Using another type of optical cell having also a reservoir chamber, control of partial pressure over the sample (CdSe(s) or CdTe(s)) was attempted by regulating saturated pressure of one of the constituent elements at the reservoir temperature, T_R . When $P_{iTR}(i: \text{Cd}, \text{Se}_2, \text{Te}_2)$, the partial pressure at the reservoir, is larger than P_i^* , the partial pressure corresponding to the total pressure minimum at a given temperature, partial pressure control is effective with such a reservoir. However, when P_{iTR} is smaller than P_i^* , partial pressure control by a reservoir is not effective, and the condition of the total pressure minimum dominates in the system.

(Received September 19, 1977)

I. 緒 言

化合物半導体では、化学量論組成からの偏差によって、その性質が大きく変化することが知られている。2 元化合物では、リザーバーを用いて一方の成分元素の分圧を制御しながら焼鈍することによって、その成分分圧に対応した組成の試料を得ようとする雰囲気処理が有効であることが知られている⁽¹⁾。また、成分分圧を制御しながら結晶を昇華成長させ、その成分分圧に対応した組成の試料を直接得ようとする Prior 法⁽²⁾も広く行なわれている。しかし、このようなリザーバーを用いての成分分圧による組成制御がどのような条件の下においても常に有効であるかどうか問題である。

本研究では、2 元系 II - VI 族化合物 CdSe および CdTe について、リザーバーによって成分分圧を制御したときの化合物上の平衡蒸気相における Cd, Se および Te の各成分分圧を、光吸収法⁽³⁾⁽⁴⁾を用いて測定することによって、リザーバーを用いての制御の有効性の限界に対する知見を得ようとした。

II. 実験方法

蒸気圧測定に用いた装置全体を模式的に示したのが Fig.1 である。光源(図右端)としては重水素ランプを用いた。光源からの光は、チョッパーによって断続され T 字型炉(図中央)に装入されている光学セル(※)を通過し、その中の蒸気により吸収を受けた後、回折格子(刻線数

1200 本/mm, ブレーズ波長 200 nm)で分光され、光電子増倍管(R 292)で検出される。そして、ロックインアンプによって増幅される。これによって、CdSe および CdTe 上の Cd, Se および Te の各蒸気による光吸収を 200~600 nm の範囲で測定した。用いた CdSe および CdTe は、それぞれ公称純度 6-ナインの Cd, Se および Te を等モル量秤量し、炭素被覆した石英管中で反応合成したものである。用いた光学セルは Fig.2 に模式的に示すようなもので、透明石英製である。光路部は外径 22 mm, 長さ L mm (L は 5.0, 50.0, 96.2 および 150.0 の 4 種類)で、両端に光学研磨した厚さ約 2 mm の窓がある。A 型では光路部の下約 30 cm の所に CdSe あるいは CdTe を入れる試料室があるが、B 型では光路部の下約 20 cm の所にその試料室があり、さらに図に示すように、その下約 25 cm の所に

Fig.1 Schematic drawing of the apparatus for measuring vapor pressure.

** 東北大学工学部金属材料工学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

*** 東北大学大学院 (Graduate School, Tohoku University, Sendai)

* 1974 年 10 月日本金属学会東大阪大会に一部発表

Fig. 2 Optical cells.

Cd, Se および Te のいずれかを入れるリザーバー部がある。

光の吸収の大きさを表わす尺度として次式で定義される光学密度 D_λ を用いた。

$$D_\lambda = -\log I_\lambda / I_{0\lambda} \quad (1)$$

ここで、 λ は波長を示し、 I_λ は吸収体を通過した後の光強度であり、 $I_{0\lambda}$ は吸収体がない時の光強度である。 $I_{0\lambda}$ の値としては、試料室が室温にあり、試料の蒸気圧が 10^{-9} atm† 以下である時の透過光強度の値を用いた。光路部温度 T_O 、試料室温度 T_S の測定には、Pt-13% Rh-Pt 熱電対を、リザーバー部温度 T_R の測定には、アルメル-クロメル熱電対を用い、その起電力を電位差計によって読み取った。温度変化に対する感度は $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 程度であり、絶対値についての測定精度は $\pm 3^\circ\text{C}$ であるが、温度制御の精度は $\pm 1.5^\circ\text{C}$ であった。 I_λ の測定は、 T_S および T_R を目的の値にしてから 1~2 時間保った後行なった。A 型セルを用いた場合は、 T_S を変化させて測定したが、B 型セルを用いた場合は、 T_S を各希望温度に保ち、 T_R を変化させて測定した。

III. 結 果

化合物上の各蒸気分圧を測定する際に較正図として必要な、 D_i と P_i (i : Cd, Se_2 , Te_2) の関係を求めるために、成分元素を試料として A 型セルを用い $T_O = 960^\circ\text{C}$ とし、Cd, Se および Te のそれぞれの蒸気に対応する波長について D_i を測定し、 $1/T_S$ の関数として示したものが Figs. 3~5 である。Cd 蒸気は測定波長範囲では 228.8 nm および 326.1 nm の 2 つの波長においてだけ鋭い吸収ピークを示している。一方、Se 蒸気および Te 蒸気の光吸収は、Brebrick ら⁽³⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾ の詳しい報告にあるとおり、測定波長範囲ではそれぞれ 300~400 nm, 380~500 nm に幅の広い吸収帯を示し、さらに、これらの吸収帯には、それぞれ約 2.4 nm, 2.2 nm の間隔で小さなピークが現われている。光吸収の最大となる波長は、それぞれ 340.5 nm, 418.7 nm であった。そして、それぞれを $\text{Se}_2(\text{g})$ および $\text{Te}_2(\text{g})$ による吸収帯であると、Brebrick らは説明してい

る。さらに、Se 蒸気および Te 蒸気は、本実験条件の蒸気圧および蒸気温度 (960°C) では、2 原子分子がほとんどを占める ($\text{Se}_2(\text{g})$, $\text{Te}_2(\text{g})$ もとも 98% 以上) ことが報告されている^{(7)~(9)} ので、ここでは Se 蒸気圧および Te 蒸気圧をそれぞれ P_{Se_2} , P_{Te_2} と表わす。Figs. 3~5 には、すでに報告されている各元素の平衡蒸気圧 P_{Cd} , P_{Se_2} , P_{Te_2} と温度の関係⁽¹⁰⁾ も同時に示した。特に Fig. 3 では、 D_i の変化が蒸気圧を示す直線と平行の位置関係を示していない。このように Beer の法則が成り立っていない原因としては、セル中に不純物が残存していた、または、吸収ピーク位置からわずかにはずれた波長で I_λ を測定したなどのことも考えられるが、測定点のばらつきの範囲内で再現性良く D_i と $1/T$ の関係が得られたので、これらの図を較正図として用いた。

Fig. 3 Optical density of Cd(g) at two wavelengths for a 50.0 mm optical path at 960°C plotted on a logarithmic scale against the reciprocal absolute temperature of a pure Cd(s or l) sample. The broken line gives the vapor pressure of Cd(s or l) as read with the right hand ordinate.

Fig. 4 Optical density of $\text{Se}_2(\text{g})$ at a number of wavelengths for a 50.0 mm optical path at 960°C plotted on a logarithmic scale against the reciprocal absolute temperature of a pure Se(l) sample. The broken line gives the vapor pressure of Se(l) as read with the right hand ordinate.

† 1 atm = 101325 Pa

Fig. 5 Optical density of $\text{Te}_2(\text{g})$ at a number of wavelengths for a 5.0 mm optical path at 960°C plotted on a logarithmic scale against the reciprocal absolute temperature of a pure $\text{Te}(\text{l})$ sample. The broken line gives the vapor pressure of $\text{Te}(\text{l})$ as read with right hand ordinate.

ここで試料 CdSe あるいは CdTe 上の蒸気による光吸収の強さを考えると、2 種類の蒸気が混在しているのであるから、波長 $\lambda \text{ nm}$ における光吸収 D_λ は 2 種類の蒸気によってもたらされたものの和である。よって次式のように表わされる。

$$D_\lambda = \sum_i D_{\lambda i} \quad (2)$$

試料を CdSe とした場合は i は Cd および Se_2 であり、 λ としては 228.8, 326.1, 340.5 について測定した。CdTe とした場合は i は Cd および Te_2 であり、 λ としては 228.8, 326.1, 418.7 について測定した。ところが $D_{340.5 \text{ Cd}}$ および $D_{418.7 \text{ Cd}}$ は実質的に無視できる程度に小さく零と見なせるので、 $D_{340.5} = D_{340.5 \text{ Se}_2}$, $D_{418.7} = D_{418.7 \text{ Te}_2}$ である。そこで光吸収 D_λ から蒸気圧を求める場合、まず $D_{340.5}$ および $D_{418.7}$ から Figs. 4~5 を用いそれぞれ P_{Se_2} , P_{Te_2} を求める。その際同時に、その蒸気圧に対応する $D_{228.8 \text{ Se}_2}$, $D_{326.1 \text{ Se}_2}$, $D_{228.8 \text{ Te}_2}$, $D_{326.1 \text{ Te}_2}$ を求め、式(2)の關係を用いて $D_{228.8}$, $D_{326.1}$ から差し引き、 $D_{228.8 \text{ Cd}}$ および $D_{326.1 \text{ Cd}}$ の値を求める。そして Fig. 3 において、 $10^{-2} < D_{228.8} < 1.2$ のときは $D_{228.8 \text{ Cd}}$ を用い、 $10^{-2} < D_{326.1} < 1.2$ のときは $D_{326.1}$ を用いて P_{Cd} を求めた。なお、2つの波長の D_λ から同時に P_{Cd} が求められる場合は、2つの P_{Cd} の値は実験誤差内で一致した。

A 型セルを用いて、CdSe および CdTe 上の P_{Cd} , P_{Se_2} , P_{Te_2} を求め、それぞれの値から Cd Se および CdTe の解離平衡定数 K_{CdSe} , K_{CdTe} を求めた結果を Figs. 6~7 に示す。Fig. 6 には、気体流動法によって Wösten⁽¹¹⁾ と Flögel⁽¹²⁾ が求めた値も共に示した。本実験結果は Flögel の報告の値に近い。また Fig. 7 には、Brebrick⁽¹³⁾ が本報と同様の方法で求めた P_{Te_2} の値を用いて計算した結果をも示した。本実験値と Brebrick の値はよく対応し、両者の間には有意の差は認められない。Figs. 6~7 中の実線

Fig. 6 Dissociation constant for $\text{CdSe}(\text{s})$ plotted on a logarithmic scale against the reciprocal absolute temperature.

Fig. 7 Dissociation constant for $\text{CdTe}(\text{s})$ plotted on a logarithmic scale against the reciprocal absolute temperature.

は、それぞれ最小自乗法を用いて整理したもので、次式で表わされる。

$$\begin{aligned} \log K_{\text{CdSe}} &= \log P_{\text{Cd}}^2 \times P_{\text{Se}_2} \quad (\text{atm}^3) \\ &= -33416/T + 20.43 \quad (707 \sim 936^\circ\text{C}) \quad (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log K_{\text{CdTe}} &= \log P_{\text{Cd}}^2 \times P_{\text{Te}_2} \quad (\text{atm}^3) \\ &= -29979/T + 19.62 \quad (763 \sim 908^\circ\text{C}) \quad (4) \end{aligned}$$

以下において、解離平衡定数としては式(3)および(4)から求めた値を用いる。

続いて、B 型セルを用いてリザーバーによる蒸気圧制御を試みた場合について測定した。試料として CdSe を用い $T_S = 889^\circ\text{C}$ 一定とし、Cd リザーバーの温度を変化させ、リザーバーによる Cd 蒸気圧 P_{CdTR} を変化させた場合の CdSe 上の P_{Cd} および P_{Se_2} を測定した結果を Fig. 8

に示す。なお、Figs.8~11の測定値に縦線で示した上下限値は、Figs.3~5の点のばらつきから見積った測定誤差範囲であり、 D_A が、 2×10^{-2} 以下、または 1.2×10^0 (Fig.3)、 2×10^0 (Figs.4~5)以上の値をとるとき誤差は大きくなっている。図中の□、■は、それぞれこの T_S での

Fig.8 Partial pressures of Cd(g) and Se₂(g) over CdSe(s) at 889°C plotted against apparent partial pressure of Cd(g) given by a pure Cd(s or l) reservoir temperature. □, P_{Cd}^* and ■, $P_{Se_2}^*$ correspond to the total pressure minimum.

全圧極小(全圧 $P_{tot} = P_{Cd} + P_{Se_2}$ が極小値を示すときは、 $P_{Cd} = 2 P_{Se_2}$ である)に対応する蒸気圧 P_{Cd}^* , $P_{Se_2}^*$ を示すが、横軸としてはこれに対応するリザーバーによる蒸気圧をとって示したものである。Fig.8中の一点鎖線は、 P_{CdTR} が CdSe 上の平衡蒸気相を支配していると仮定した場合の $P_{Cd} = P_{CdTR}$ の関係を示している。一方破線は、 $P_{Cd} = P_{CdTR}$ であるとしたときの $P_{Se_2} = K_{CdSe} / P_{Cd}^2$ と P_{CdTR} の関係を示している。以下の Figs.9~11 においても同様の表示法を用いた。Fig.8に示す結果において、 $P_{CdTR} < P_{Cd}^*$ の領域では、 P_{Cd} および P_{Se_2} は P_{CdTR} にほとんど依存せずそれぞれ $P_{Cd} \approx P_{Cd}^*$, $P_{Se_2} \approx P_{Se_2}^*$ である。 $P_{CdTR} > P_{Cd}^*$ の領域では、 $P_{Cd} \approx P_{CdTR}$ であり、 P_{Se_2} は P_{CdTR}^{-2} に比例する破線にほぼ沿って変化している。Cd リザーバーを用いての同様の実験は $816^\circ\text{C} \leq T_S \leq 955^\circ\text{C}$ の範囲で行なわれたが、ほぼ類似の傾向が得られた。Se リザーバーを用いた場合の結果を、 $T_S = 905^\circ\text{C}$ について Fig.9 に示した。この場合、一点鎖線は $P_{Se_2} = P_{Se_2TR}$ と仮定した場合の値であり、それに対応する K_{CdSe} から計算した P_{Cd} の値を破線で示した。 $P_{Se_2TR} < P_{Se_2}^*$ の領域では、 P_{Cd} および P_{Se_2} は P_{Se_2TR} にほとんど依存せずそれぞれ $P_{Cd} \approx P_{Cd}^*$, $P_{Se_2} \approx P_{Se_2}^*$ である。 $P_{Se_2TR} > P_{Se_2}^*$ の領域では、 $P_{Se_2} \approx P_{Se_2TR}$ であり、 P_{Cd} は $P_{Se_2TR}^{-1/2}$ に比例する破線にほぼ沿って変化している。Se リザーバーを用いて

Fig.9 Partial pressures of Cd(g) and Se₂(g) over CdSe(s) at 905°C plotted against apparent partial pressure of Se₂(g) given by a pure Se(l) reservoir temperature. □, P_{Cd}^* and ■, $P_{Se_2}^*$ correspond to the total pressure minimum.

の実験は $860^\circ\text{C} \leq T_S \leq 929^\circ\text{C}$ の範囲で行なわれたが、ほぼ類似の傾向が得られた。

CdTe を試料として同様の測定を行なった結果を Figs.10~11 に示す。Cd リザーバー、Te リザーバーを用いての実験は、それぞれ $734^\circ\text{C} \leq T_S \leq 910^\circ\text{C}$, $738^\circ\text{C} \leq T_S \leq 903^\circ\text{C}$ の範囲で行なわれたが、CdTe 上の P_{Cd} および P_{Te_2} と、 P_{CdTR} および P_{Te_2TR} との関係についても、CdSe の場合と同様の関連が見出された。

すなわち、 $P_{iTR} < P_i^*$ の領域ではリザーバーによる雰囲気制御は有効でなく、 $P_{iTR} > P_i^*$ の領域でのみ雰囲気制御が有効に作用することがあきらかとなった。

これらの測定の終了後に光学セルを炉から取り出すと、試料室とリザーバーの中間部に試料の一部が輸送され付着しているのが見られた。 $P_{iTR} < P_i^*$ (i : 分子種) の領域で、CdSe あるいは CdTe 上の蒸気分圧が全圧極小に対応する値を示すのは、つぎのように理解される。この領域ではリザーバーによる分圧制御は有効でないで、系内の蒸気分圧は試料からのものによって支配されると考えられる。

Fig.10 Partial pressures of Cd(g) and Te₂(g) over CdTe(s) at 857°C plotted against apparent partial pressure of Cd(g) given by a pure Cd(s or l) reservoir temperature. □, P_{Cd}^* and ■, $P_{Te_2}^*$ correspond to the total pressure minimum.

Fig.11 Partial pressures of Cd(g) and Te₂(g) over CdTe(s) at 903°C plotted against apparent partial pressure of Te₂(g) given by a pure Te(l) reservoir temperature. □, P_{Cd} and ■, P_{Te_2} correspond to the total pressure minimum.

そして、試料の一部が低温側に輸送されて過剰元素が優先的に抜け出すことにより、試料がたとえ初めは全圧極小に対応する組成ではなかったとしても、ついには全圧極小に対応する組成になったためと考えられる。

IV. 総 括

光路部、試料室部およびリザーバー部から成る光学セルを用い、成分分圧をリザーバーによって制御しながら、CdSe および CdTe 上の蒸気分圧を光吸収法によって求めた結果をまとめると、以下ようになる。

Ⅱ - Ⅳ族化合物 CdSe および CdTe においては、リザーバーによって雰囲気制御を行なおうとする場合、リザーバーによる成分分圧が全圧極小に対応する値よりも低い領域では、系内には全圧極小に対応する分圧が生じてしまう。つまり、リザーバー温度によって規定される見かけの成分分圧では系内は支配されず、雰囲気制御に対しては有効でないことが知られた。このことについては、同じⅡ - Ⅳ族化合物である ZnSe の結晶成長の研究において⁽¹⁴⁾,

また、Ⅳ - Ⅵ族化合物ではあるが、平衡蒸気圧の比較的高い Pb を構成元素に持つ PbSe の研究⁽¹⁵⁾などによって、その可能性は指摘されていたが、平衡蒸気分圧を測定することによってそれを明確にすることができた。両元素とも比較的高い平衡蒸気圧が得られる2元化合物において、その化合物の安定領域についての知見を得るためには、リザーバー成分を変え補足し合うことが不可欠であることが知られた。

終りにのぞみ、本研究を行なうにあたって有益な助言をいただいた望月勝美、野田泰稔両博士に心から謝意を表します。

文 献

- (1) F. A. Kröger : *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, (1964), 92; 井垣謙三 : 応用物理, **37** (1968), 664.
- (2) A. C. Prior : *J. Electrochem. Soc.*, **108** (1961), 82.
- (3) R. F. Brebrick and A. J. Strauss : *J. Chem. Phys.*, **40** (1964), 3230.
- (4) R. F. Brebrick : *J. Electrochem. Soc.*, **118** (1971), 2014.
- (5) R. F. Brebrick : *J. Chem. Phys.*, **43** (1965), 3031.
- (6) R. F. Brebrick : *J. Phys. Chem.*, **72** (1968), 1032.
- (7) K. C. Mills : *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides*, Butterworths, London, (1974), 78, 95, 720, 729.
- (8) J. Berkowitz and W. A. Chupka : *J. Chem. Phys.*, **45** (1966), 4289; **48** (1968), 5743.
- (9) P. Goldfinger and M. Jeunehomme : *Trans. Faraday Soc.*, **59** (1963), 2851.
- (10) A. N. Nesmeyanov : *Vapor Pressure of the Chemical Elements*, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, (1963), 201, 322, 327.
- (11) W. J. Wösten : *J. Phys. Chem.*, **65** (1961), 1949.
- (12) Von P. Flögel : *Z. anorg. allg. Chem.*, **370** (1969), 16.
- (13) R. F. Brebrick and A. J. Strauss : *J. Phys. Chem. Solid.*, **25** (1964), 1441.
- (14) T. Kiyosawa, K. Igaki and N. Ōhashi : *Trans. JIM*, **13** (1972), 248.
- (15) 大橋伸光, 井垣謙三 : 日本金属学会誌, **28** (1964), 366.