

# ZnO, ZnS, CdS 結晶の極性軸方向の 結晶成長と昇華の極性依存性

岩永 浩・義家敏正

山口多恵子・柴田 昇

(昭和53年9月30日受理)

## Polarity Dependence of Growth and Evaporation of ZnO, ZnS and CdS Crystals along their Polar Axis.

Hiroshi Iwanaga, Toshimasa Yoshiie,

Taeko Yamaguchi and Noboru Shibata

### Abstract

Polarity dependence of the crystal growth rate, evaporation rate and chemical etching behavior of ZnO, CdS and ZnS crystals was investigated. After chemical etching the plus polar surfaces of these crystals show a few pits on them, whereas the minus polar surfaces are deeply etched and become rough. The preferential growth direction of ZnO in the polar direction is the plus polar direction and that of CdS and ZnS is the minus one. In addition, the evaporation rate is larger on the plus polar surface than on the minus one in ZnO and it is larger on the minus polar surface in CdS and ZnS. These results show that the surface energy of the plus polar surface is larger than that of the minus one in ZnO, but the relation reverses in CdS and ZnS.

### 1. 緒 論

BeO, ZnO, CdS, ZnS 等, II-VI 族間化合物はウルツ鉱型または閃亜鉛鉱型構造をもつ極性結晶で,  $c$  軸または  $\langle 111 \rangle$  軸が極性軸である。この極性軸の+方向と-方向に沿って, または+の極性面と-の極性面上で種々の物理化学的諸特性や振舞に差が見られる。これは, 極性に基づく結晶学的異方性のあらわれであり, 物理化学的諸特性や振舞の極性依存性といふことができる。極性依存性をもつ結晶の多くの振舞のうち, 両極性軸方向の結晶成長の速度の差, 両極性面上での昇華速度の相違および熱的あるいは化学的腐食後の表面模様の相違等については数多くの研究報告がある。それらの代表的なものを整理したのが表1, 2, 3である。表1には成長速度の極性依存性, 表2には両極性面上での昇華速度の差, 表3には熱腐食後の両極性面の模様の相違をリストアップしている。我々は  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$  の蒸気と水蒸気ま

たは酸素とを反応させることによって成長した ZnO 結晶は、その外形の多様性にもかかわらず、 $c$  軸方向の成長は常に  $+c$  方向成長が優勢であることを指摘してきた。その結果を表4にまとめている。 $+c$  方向成長が優勢であることは、次のいずれによっても説明可能である。(1) 結晶核が  $+c$  方向のみを向くように形成される。(2) 核は  $+c$ ,  $-c$  両方向に等しく形成されるが、 $+c$  方向の成長速度が  $-c$  方向のそれより大きいので、大きな結晶では  $+c$  成長した結晶のみが認められることになる。この点を明確にするための実験を ZnO 結晶のみでなく、ZnS, CdS 結晶についても行ったのでその結果を報告する。同時に ZnO, ZnS, CdS 結晶を熱的または化学的に腐食させ、両極性面の腐食速度や腐食後の表面模様の相違についても研究したのでその結果も報告する。

## 2. ZnO 結晶の $c$ 軸方向成長の極性依存性

ZnO 結晶成長では  $+c$  方向成長が  $-c$  方向成長より優勢である要因を調べるため、種々の成長時間における結晶の成長方向の観察を行なった。ZnO 結晶は ZnSe からの成長が一番容易であるので、この実験では ZnSe からの結晶成長を用いた。

### 2-1. 微結晶群の成長方向の決定

前報<sup>12,13)</sup>で述べた ZnSe からの結晶成長と同じ方法で ZnO 結晶を成長させたが、その際 ZnSe を入れたアルミナ・ボートの中にアルミナ・ボートのかけらを入れ、その上に ZnO 微結晶群を成長させた。ボートのかけらについたままの微結晶を CP4 で腐食させ、走査電顕で結晶成長先端面を観察することによって、結晶が  $+c$  方向成長か  $-c$  方向成長かを決定することができる。すなわち、第1図(a)のようにほとんど腐食されず、平らな面が Zn 面であり、激しく腐食され、凹凸の著しい面——それを拡大すると第1図の(b)のようなヒロックの集まりに見える——が O 面である。成長先端面が Zn 面である結晶は  $+c$  成長、逆に成長先端面が O 面である結晶は  $-c$  成長であるからボートのかけら上の微結晶群を腐食させ、観察することによって多くの結晶の成長方向を同時に決定することができる。成長時間を変えて結晶を成長させるときには、その他の成長条件ができるだけ変わらないように注意を払った。すなわち成長温度、混合ガスの流量、混合ガスの出口の位置と試料を入れたボートの位置等を一定にするよう注意した。成長時間を変えた各実験において、ボートのかけらの上に成長した結晶は、成長した位置によって結晶の大きさがかなり異なるので、最も大きく成長した領域を観察した。

第2図(a), (b)は微結晶群をCP4でそれぞれ1~2秒、および約30秒腐食させた写真である。(b)図には1個の結晶先端面がO面とZn面からなる反転双晶を含んだ結晶が見られる。このように、 $+c$  成長と  $-c$  成長とが混じって成長している結晶を混合成長と呼ぶことにする。図(a)には矢印で示したところに反転双晶境界線が明瞭に見られ、この図から、O面とZn面は同じ高さにあることがわかる。第3図も結晶の成長先端面が、2個のO面と1個のZn面からなる

反転双晶を含んだ結晶を示す写真で、そのプリズム面上、矢印で示したところに  $c$  軸に平行な反転双晶境界が見られる。したがって、この結晶は3個か4個の核から  $c$  軸方向に同じ速さで成長した結晶であると考えられる。

## 2-2. 成長時間の変化による $+c$ 成長, $-c$ 成長, 混合成長した結晶の割合の変化

種々の成長時間における結晶の極性を調べるために、成長時間を0.5, 1, 2, 3, 時間と変えて成長実験を行なった。その際得られた結晶を CP4 で腐食させた後の写真を第4図に示す。0.5, 1時間の成長実験では混合成長を示す結晶が多く見られ、 $+c$  成長や  $-c$  成長の結晶は少ない。しかし、成長時間が2時間になると  $+c$  成長の結晶の数は混合成長の結晶の数とほぼ等しくなる。成長時間が3時間になると  $+c$  成長の結晶が最も優勢になり、 $-c$  成長や混合成長した結晶はその下に埋もれるようになる。またホロー結晶も成長しはじめる。この傾向を明確に示すため、成長時間が0.5, 1, 2, 3時間の成長実験によって成長した結晶を撮影した数多くの写真のうち、約1500個の結晶を  $+c$  成長,  $-c$  成長, 混合成長に分類し、それぞれの割合を縦軸に、成長時間を横軸にとりて描いたグラフが第5図 (a) である。このグラフの中に上述した傾向が明瞭に読み取られる。また、(b) 図は  $+c$  成長,  $-c$  成長, 混合成長した結晶の長さの変化を半定量的に示したグラフである。

第6図は成長時間6時間の結果を示す写真である。ホロー結晶が多く成長し、大きく成長した結晶はすべて  $+c$  成長であった。また  $+c$  成長した結晶の根元近くには混合成長した小さな結晶も観察された。前報<sup>12,13)</sup> で述べたホロー結晶は大きく成長した結晶のみを選んで観察したので、成長方向はすべて  $+c$  方向であったことは当然であろう。

## 3. ZnS 結晶の極性軸方向成長の極性依存性

ZnS 結晶の極性軸方向成長の極性依存性を見出すため、昇華法により ZnS 結晶を成長させる際、るつぼ壁に成長する ZnS 微結晶群\*の成長方向を調べた。極性軸の+方向, -方向へ成長する結晶の割合が成長時間と共に、どのように変化するかを見出すかわりに ZnS 蒸気の供給が少なく、小さな結晶のみしか成長していない領域の結晶群が成長時間が短い場合に対応し、ZnS 蒸気の供給が少なく、小さな結晶のみしか成長していない領域の結晶群が成長時間が短い場合に対応し、ZnS 蒸気の供給が比較的に多く、比較的大きな結晶が成長している領域の結晶群が成長時間が長い場合に対応するとみなして実験を行なった。

ZnS 結晶は X線解析の結果、ウルツ鉱型と閃亜鉛鉱型とが混在したポリタイプであることが判明した。結晶群を超音波洗浄器の中で50°Cの濃塩酸によって1~2分間腐食させると、S面はひどく腐食され、走査電顕で観察すると全面にわたって凹凸模様が見られる。しかし、Zn面

\*実験に用いた ZnS 微結晶は学習院大学教授小川智哉氏より提供していただいたものである。ここに謝意を表す。

はほとんど腐食されず、ところどころに六角形の浅いピットが現われるのみである。第7図(a)は先に述べた成長時間が短い場合に対応する微結晶群の腐食後の写真である。(b),(c)図は(a)図の一部の拡大で、成長先端面がそれぞれ Zn 面(極性軸の+方向成長), S面(-方向成長)であることを示す。このように成長初期には極性軸の+方向, -方向に成長した結晶が混在している。

一方, 長い成長時間に対応する比較的長い結晶が成長している領域の結晶群の腐食後の写真を第8図(a)に示す。(b)図は(a)図中の一本の結晶の拡大写真で, 成長先端面はS面であり, 極性軸の-方向に成長している。(c)図は結晶群中にたまたま見出されるホロー結晶で, 極性軸の-方向に成長している。このように ZnS 結晶においては, 成長が進むと極性軸の-方向に成長する結晶が優勢になる。

以上の実験結果から ZnO 結晶成長の場合と同様, ZnS 結晶成長においても結晶核は極性軸の+, -両方向に等しい確率で形成されるが, 極性軸の-方向(S面)への成長速度が速いため, 成長が進むにつれて極性軸の-方向に成長する結晶が優勢になると結論づけることができる。

#### 4. CdS 結晶の $c$ 軸方向成長の極性依存性

開管中に CdS 粉末を入れ, その温度が  $950^{\circ}\text{C}$  に達してから  $350\text{cm}^3/\text{min}$  のアルゴンガスを30分~1時間, 流し続けると  $800\sim 850^{\circ}\text{C}$  の温度領域に置かれたアルミナ・ボートのかけら上に成長先端が basal 面である CdS 微結晶が成長する。アルミナ片に附着したままの微結晶群を濃塩酸で1~3秒間腐食させ, 走査電顕で観察すると Cd 面はあまり腐食されず, 選択的に六角形のピットが現われるのみであるが, S面は深く腐食されて全面に凹凸模様が現われる。第9図(a),(b)はそれぞれ  $+c$  (Cd面)成長,  $-c$  (S面)成長をしている結晶の成長先端面の腐食模様を示す写真である。第10図(a)は成長初期段階にある CdS 微結晶群の腐食後の写真で,  $+c$ 成長,  $-c$ 成長の両方の結晶が混在している。図(b)は比較的長く成長した結晶群の腐食後の写真で, すべての結晶が  $-c$  方向に成長している。したがって, ZnS 結晶の場合と同様, CdS 結晶成長においても結晶核は  $+c$ ,  $-c$  両方向に等しい確率で形成されるが,  $-c$  成長の速度の方が  $+c$  成長より速いため, 成長が進むにつれて  $+c$  成長の結晶は  $-c$  成長の結晶の下に埋もれてしまうと結論づけることができる。

#### 5. ZnO 結晶両極性面の熱腐食

ZnF<sub>2</sub> 蒸気と水蒸気との反応によって成長した ZnO 結晶には, 前報<sup>10)</sup> で述べたような反転双晶を含んだ針状結晶が存在する。第11図(a)は反転双晶が複雑に入りこんだ針状結晶の basal 面に平行な劈開面を CP4 で30秒間腐食させた後, 光顕で撮影した写真である。(c)図はそのプリズム面上の腐食模様を示す写真である。2. で述べたように, Zn 面はほとんど腐食されず平

らでわずかに六角形のピットが見られるのみであるが、O面はひどく腐食されて全面にヒロックが現われる。したがって(a)図で白く光って見える面はZn面であり、黒く見える面はO面である。この結晶のbasal面とプリズム面の腐食模様を模式的に示したものが(d)図である。(a)図において、basal面上に拡がっているZn面はAF上BCとDEの部分に達しているの、反転双晶は結晶側面までつき抜けており、(c)図中、BC、DEの下方のV字型の部分が反転双晶領域である。この結晶は同じbasal面上にZn面とO面が現われているので、同じ条件で熱腐食をしたときの両極性面の特徴の相違を調べるのに好都合である。(b)図はこの結晶をアルゴンガスの流れの中、1100°Cの温度で5時間熱腐食した後の同じbasal面の写真である。熱腐食の結果、化学腐食の場合とは逆にZn面がO面よりもくぼんでしまっているのはZn面の方がO面よりも昇華速度が大きいためである。またZn面上には六角錐状のヒロックが現われる。(b)図には結晶表面と30°をなす方向から銀蒸着しているのでヒロックの影が見られる。(b)図の左下に示した拡大写真には六角錐状のヒロックとその影がはっきりと認められ、影の長さからヒロックの高さは約10μmであり、六角錐の向きと大きさと高さからヒロックの六角錐面は $\{1\bar{2}12\}$ であると推定される。一方、(b)図中、左上のO面上にはPで示した矢印の先端のところに六角形の浅いピットが見られ、その錐面は $\{10\bar{1}1\}$ 面である。

## 6. ZnS, CdS 結晶の両極性面の熱腐食

3.で述べたように、成長初期段階にあるZnS微結晶には極性軸の+方向、-方向両方向に成長した結晶が存在するので両極性面を同じ条件の下で熱腐食することができる。この結晶をアルゴンガスの流れの中、950°Cで1時間昇華(熱腐食)させた。Zn面はあまり腐食されず、第12図(a)に示したように三角形または六角形のエッチピットが散在しているのみである。しかし、S面は著しく腐食され、(b)、(c)図に示したようにまるみを帯びた六角錐状、または錐面 $\{100\}$ によってとりかこまれた三角錐状のヒロックが全面に見られる。このように二種類のピットやヒロックが存在するのはZnS結晶がポリタイプであることと関連しているようである。

一方、CdS結晶をアルゴンガスの流れの中、900°Cで2時間昇華(熱腐食)させると、Cd面には第13図(a)に見られるようなステップが現われ、S面には(b)、(c)図に示すような六角錐状のヒロックが現われる。このヒロックの錐面は $\{1\bar{2}12\}$ 面から作られていることが走査電顕の回転角とX線写真の結果から判明した。

## 7. 結 び

ZnO, ZnS, CdS 結晶の極性軸方向の成長速度の極性依存性、熱腐食、化学腐食に対する両極性面の振舞の相違についての以上の実験結果をまとめたのが表5である。化学腐食に対しては、すべての-の極性面(S面、O面)の方が+の面(Zn面、Cd面)より腐食速度が大きい。

これは一面に存在するVI族原子の化学的性質の共通性に基づくものであろう。昇華速度はZnO結晶では化学腐食の場合と逆に、Zn面>O面になっているがZnS結晶では化学腐食の場合と同じく、Zn面<S面の傾向を示し、CdS結晶ではZnO、ZnS結晶ほど明瞭ではないが、やはり、Cd面<S面のようなものである。この極性面上の昇華速度の大小関係は、極性軸方向の成長速度の大小関係と一致している。このことは、表面エネルギーの高い極性面の方が成長速度、昇華速度ともに大きいことを示している。

我々の実験結果を表1、表2にまとめた他の研究者の報告と比較してみると、ZnO、ZnS結晶については完全に一致している。しかしCdS結晶についての実験結果は我々の結果を含めて研究者によって異っている。表2や我々の実験結果からCdS結晶の昇華速度は、比較的低い温度ではCd面>S面、高い温度ではCd面<S面の傾向があるように見受けられる。また、表1に見られるようにCdS結晶は、添加する不純物によって結晶成長の優先方向が逆になる場合もある。このことは、CdS結晶の表面状態は不純物や雰囲気、ガスの種類、温度に敏感であることの現われであるように見受けられる。この敏感な性質はZnO、ZnSの場合も考えられることであり、今後は不純物を添加した場合、雰囲気ガスを変えた場合の極性軸方向の成長や極性面の昇華についての実験を試みる必要があるであろう。

## 謝 辞

本研究に際して、走査電顕使用の便宜をおはかりくださった、長崎大学熱帯医学研究所片峰大助教授、青木克己助教授と一瀬明豊君に対して謝意を表します。また実験に用いたZnS結晶は学習院大学教授小川智哉氏より提供していただいたものである。ここに謝意を表します。

## 文 献

- 1) S. B. Austerman, D. A. Berlincourt and H. H. A. Krueger: J. Appl. Phys. 34 (1963) 339.
- 2) D. C. Reynolds and L. C. Green: J. Appl. Phys. 29 (1958) 559.
- 3) J. Chikawa and T. Nakayama: J. Appl. Phys. 35 (1964) 2493.
- 4) O. Brafman, E. Alexander, B. S. Fraenkel, Z. H. Kalman and I. T. Steinberger: J. Appl. Phys. 35 (1964) 1855.
- 5) G. A. Somorjai and N. R. Stemple: J. Appl. Phys. 35 (1964) 3398.
- 6) R. B. Leonard and A. W. Searcy: J. Appl. Phys. 42 (1971) 4047.
- 7) E. I. Givargizov and P. A. Babasian: J. Crystal Growth 37 (1977) 129.
- 8) Z. A. Munir and J. P. Hirth: J. Appl. Phys. 41 (1970) 2697.
- 9) H. Iwanaga and N. Shibata: Japan J. Appl. Phys. 6 (1967) 415.
- 10) N. Shibata and H. Iwanaga: Japan J. Appl. Phys. 11 (1972) 775.
- 11) H. Iwanaga, N. Shibata, M. Hirose and K. Suzuki: J. Crystal Growth 35 (1976) 159.
- 12) H. Iwanaga and N. Shibata: J. Crystal Growth 24/25 (1974) 357.
- 13) H. Iwanaga and N. Shibata: J. Crystal Growth 43 (1978) 71.

表 1 : 極性軸方向の成長速度

著 者	物 質	優先成長方向	摘 要	文 献
Austerman <i>et al.</i>	BeO	-c		1
Reynolds <i>et al.</i>	CdS	+c +c, -c	成長先端面が basal 面 成長先端面が basal 面と14°傾く.	2
Chikawa <i>et al.</i>	CdS	+c -c	不純物なし, GaCl <sub>3</sub> または MnSO <sub>4</sub> + MnCl <sub>2</sub> を添加 AgS を添加	3
Brafman <i>et al.</i>	ZnS	$\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$		4

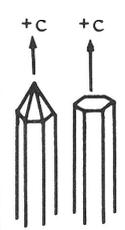
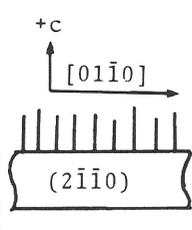
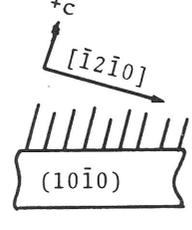
表 2 : 両極性面の昇華速度

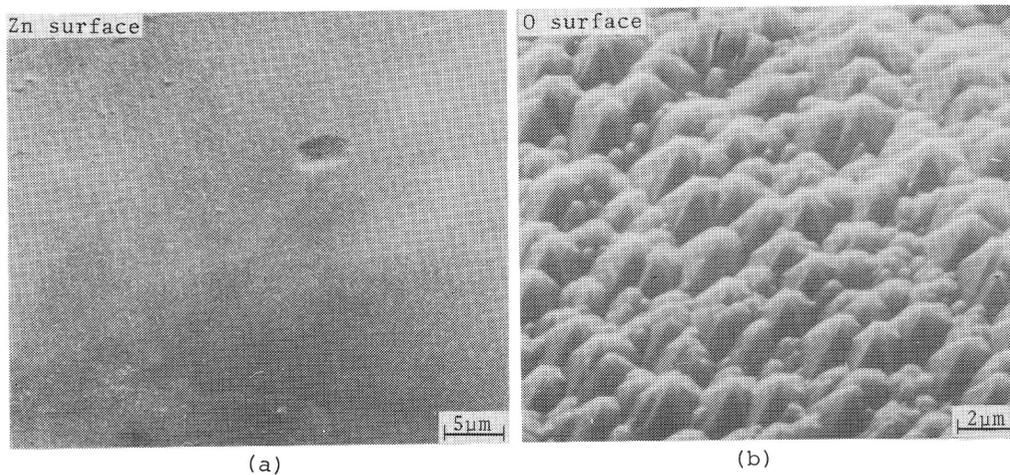
著 者	物 質	昇 華 速 度	条 件	文 献
Somorjai <i>et al.</i>	CdS	Cd~S	vacuum (680~760°C)	5
Leonard <i>et al.</i>	CdS ZnO	Cd>S Zn>O	vacuum (590~680°C) vacuum, CH <sub>4</sub> , CO (20~1107°C)	6
Givargizov <i>et al.</i>	CdS CdSe ZnS	Cd~S Cd<Se Zn<S	H <sub>2</sub> (647°C, 897°C) H <sub>2</sub> (850°C以下) H <sub>2</sub> (674~945°C)	7

表 3 : 両極性面の熱腐食模様

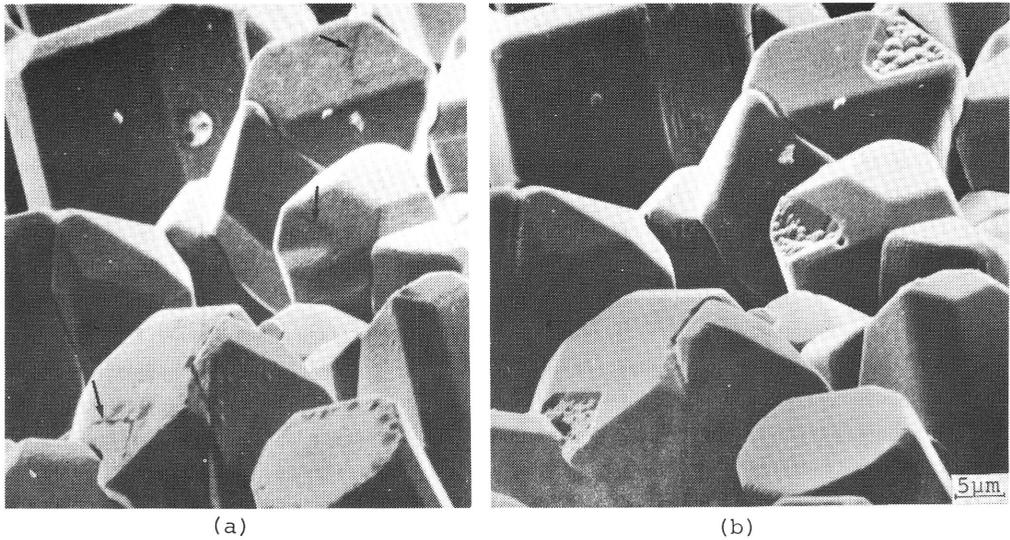
著 者	物 質	条 件	+極性面 (Zn, Cd面)	-極性面 (S面, O面)	文 献
Leonard <i>et al.</i>	ZnO CdS	vacuum(1107°C) vacuum(680°C)	sharp mountain peaks hexagonal pits	hexagonal pits round mountain peaks	6
Givargizov <i>et al.</i>	CdS ZnS ZnS	H <sub>2</sub> (897°C) H <sub>2</sub> (892°C) H <sub>2</sub> (853°C)	hexagonal pits with flat bottom pits with six spikes	hexagonal pits with flat bottom	7
Munir <i>et al.</i>	CdS ZnS	vacuum(710°C) vacuum(835°C)	hexagonal pits with flat bottom hexagonal pits		8

表 4 : 種々の Zn 化合物蒸気と水蒸気または酸素との反応によって成長する ZnO 結晶の典型的な晶癖と成長温度

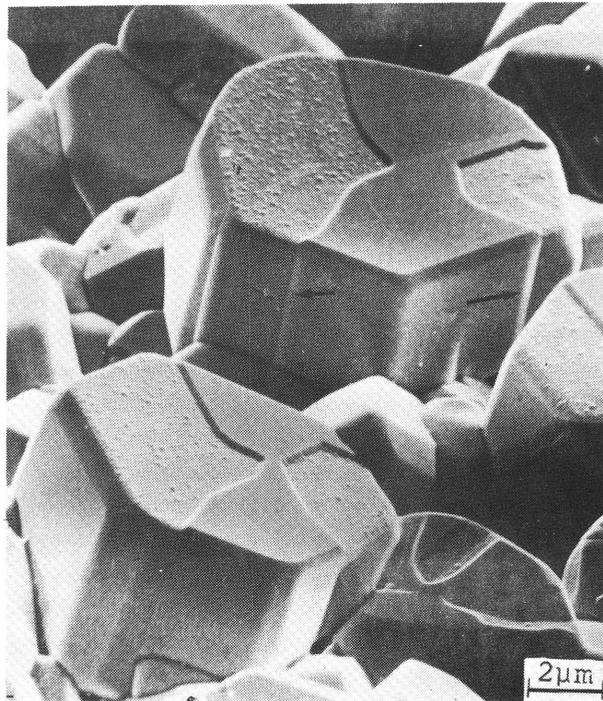
starting material	ZnF <sub>2</sub>	ZnS		ZnSe
reaction gas	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
growth temperature	950°C	1150°C	1150°C	1150°C
morphology	c-needle	(2 $\bar{1}\bar{1}$ 0) ribbon	(10 $\bar{1}$ 0) ribbon	hollow
schematic drawing of crystals				



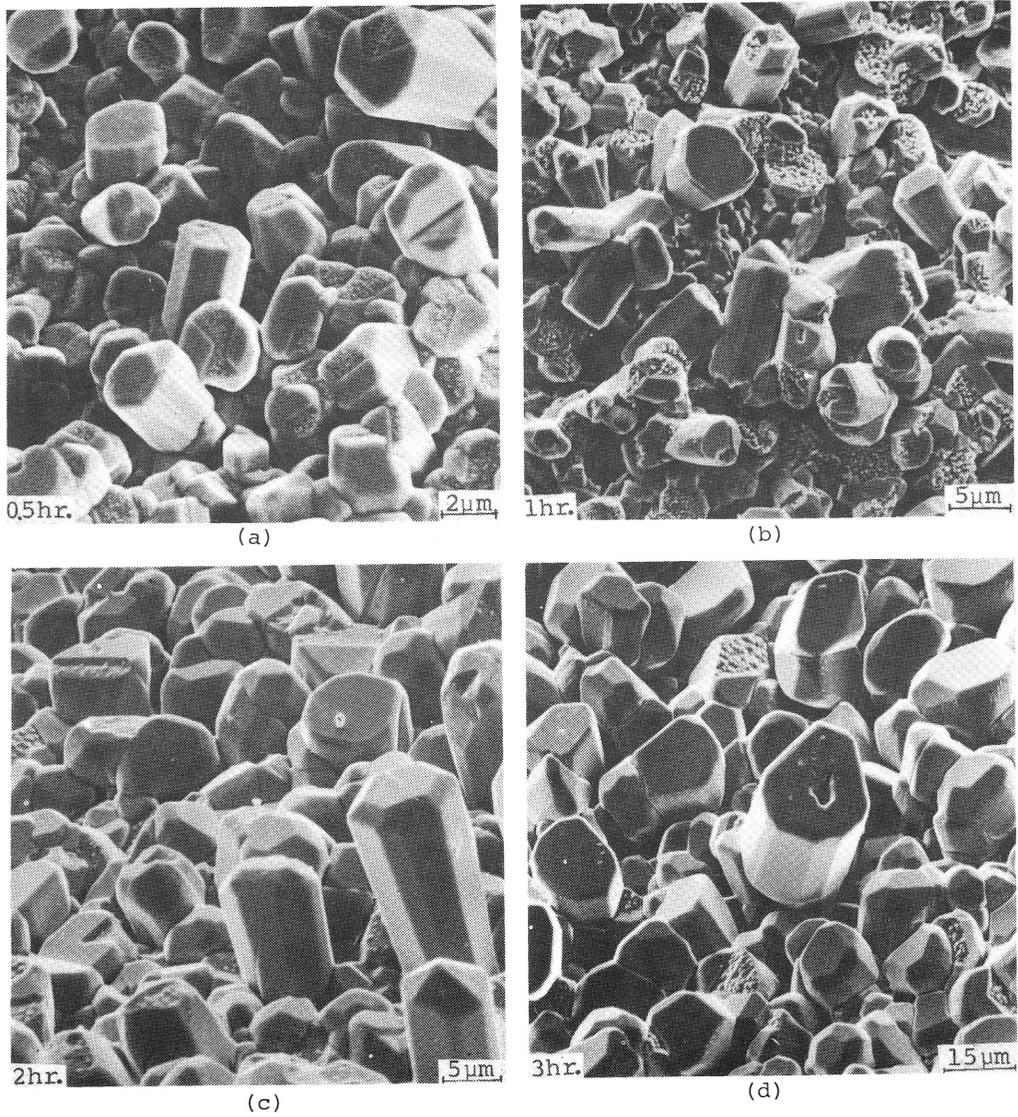
第 1 図 ZnO 結晶の腐食模様。(a) : Zn 面上に稀に見られる六角形ピット。(b) : O 面上の凹凸模様。



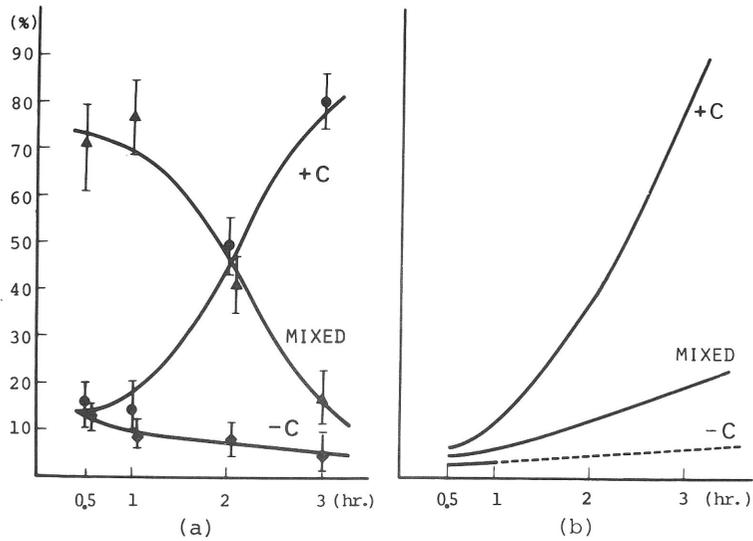
第2図 反転双晶を含む ZnO 微結晶群の腐食模様。(a)：1～2秒間の腐食により現われた反転双晶境界(矢印で示す)。(b)：(a)を引き続き腐食したときの腐食模様。激しく腐食された部分はO面である。



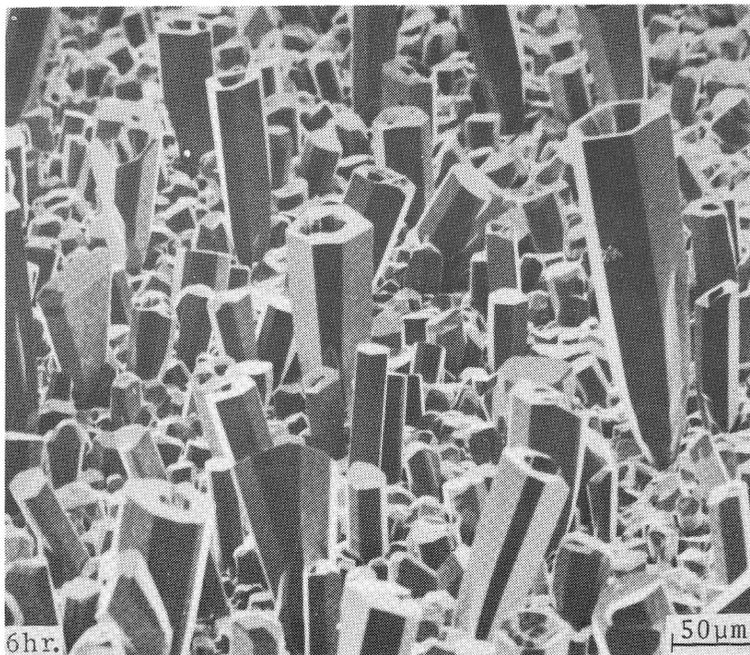
第3図 結晶のプリズム面上にc軸に平行な反転双晶境界(矢印で示した部分)が見られる柱状 ZnO 結晶。



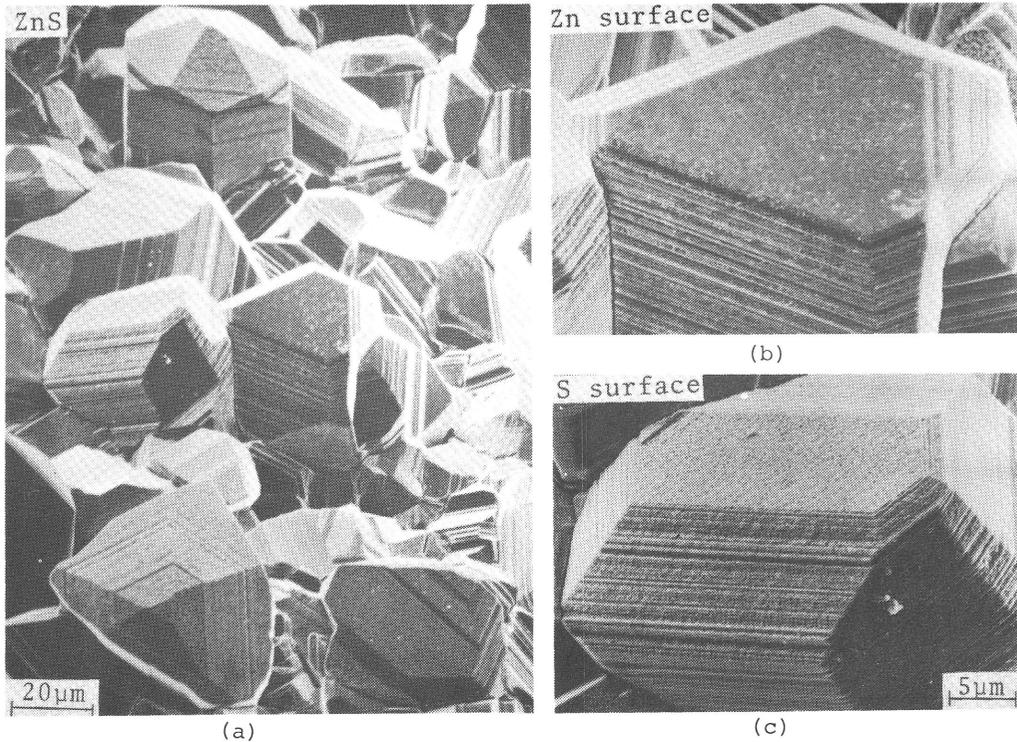
第4図 成長時間が0.5, 1, 2, 3時間後の ZnO 微結晶群.



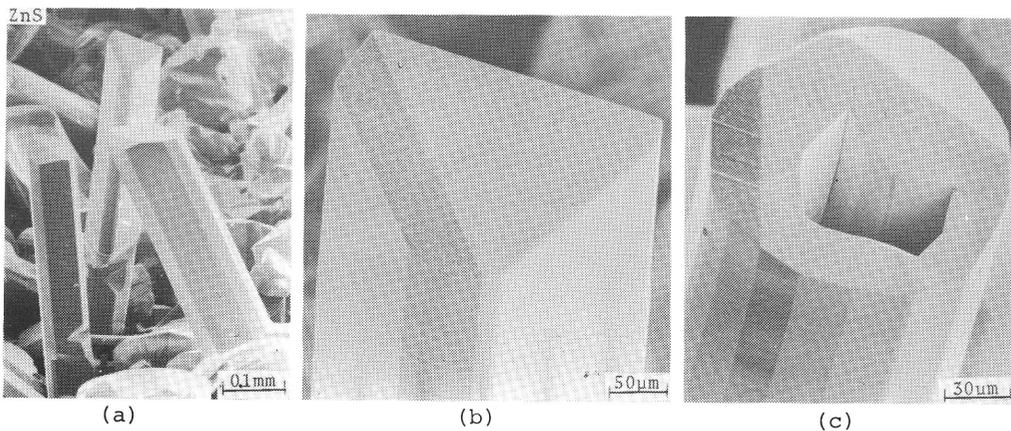
第5図 (a): 微結晶群中に見られる  $+c$  成長,  $-c$  成長, 混合成長の割合の時間的変化.  
 (b): 三種類の成長をなす結晶の長さの時間的変化.



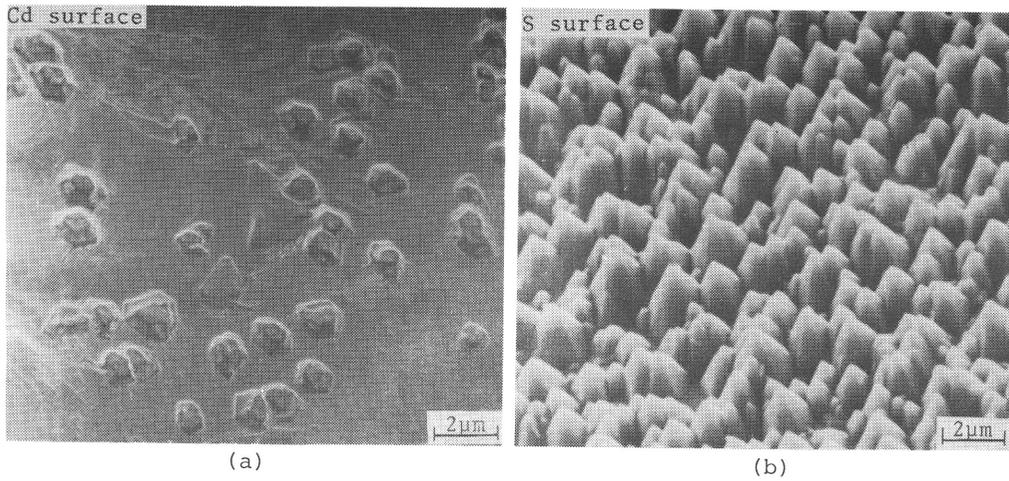
第6図 成長時間6時間の場合に成長したホロー ZnO 結晶.



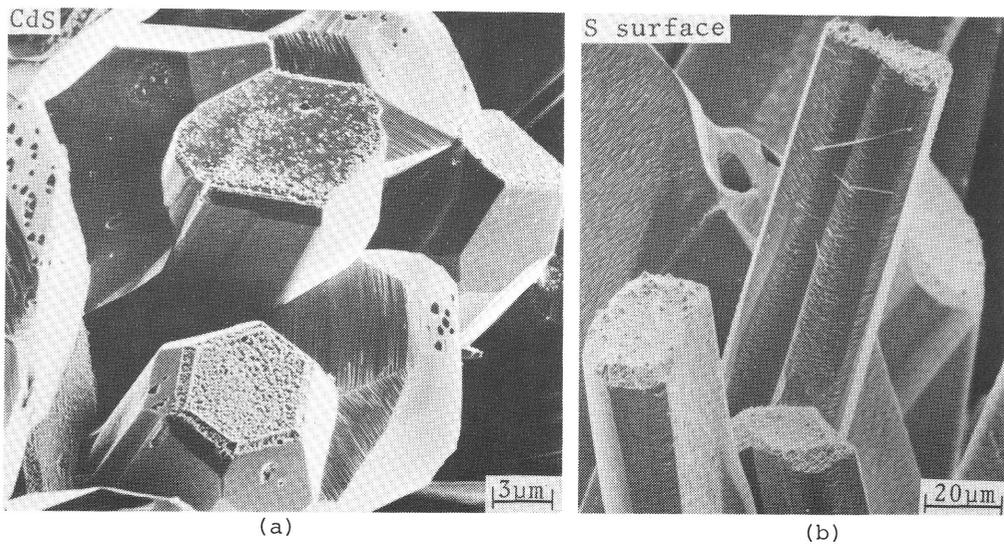
第7図 腐食後の ZnS 結晶。(a)：極性軸の+方向，-方向に成長した微結晶群。(b)：成長先端に Zn 面をもつ結晶 (+  $c$  方向成長)。(c)：成長先端に S 面をもつ結晶 (-  $c$  方向成長)。



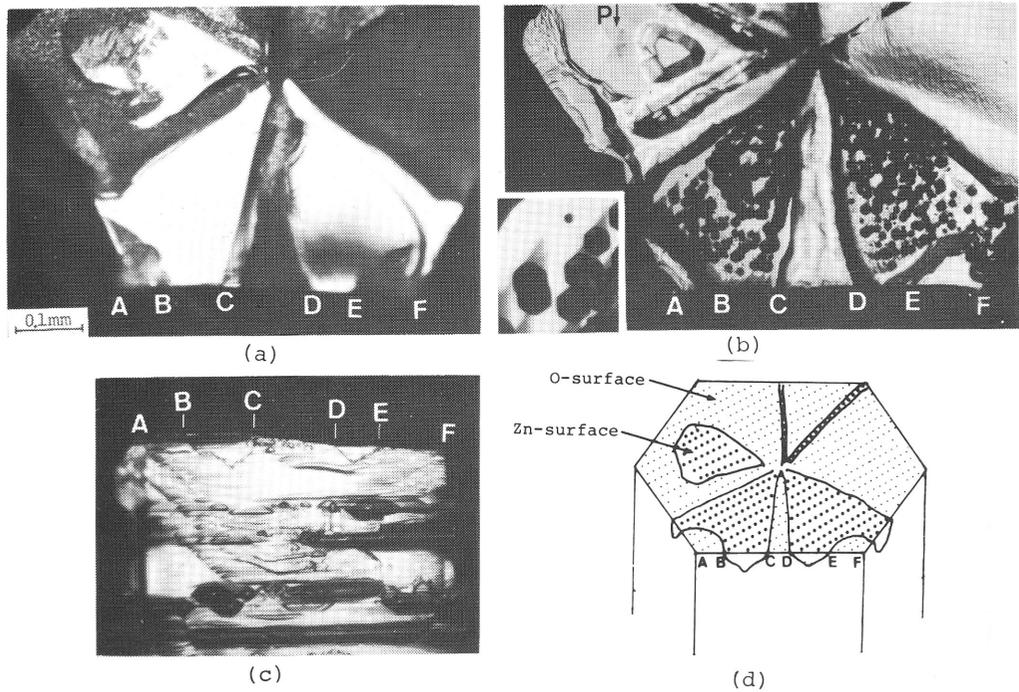
第8図 (a)：長い ZnS 結晶。(b)：(a)の拡大写真で成長先端に S 面をもつ -  $c$  成長の結晶。(c)：ZnS ホロー結晶 (-  $c$  方向成長)。



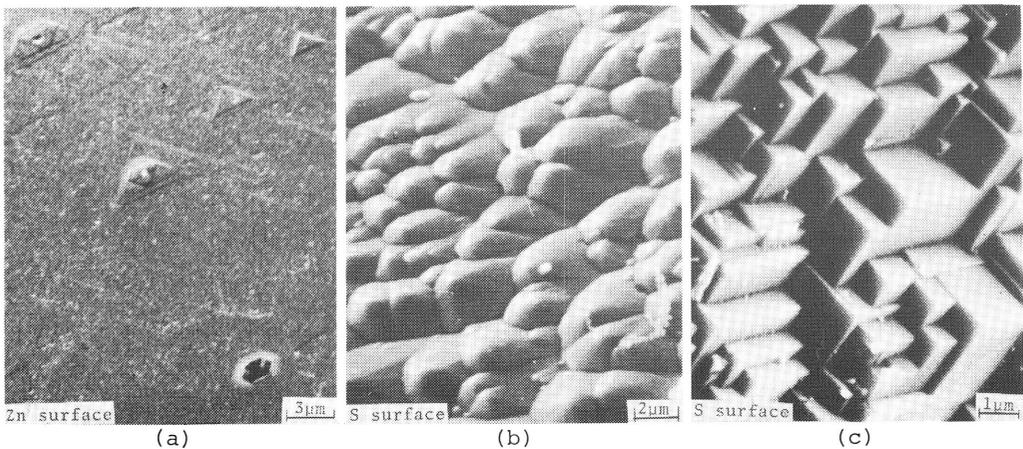
第9図 CdS 結晶の腐食模様。(a) : Cd 面上の六角形ピット。(b) : S 面上の六角錐状の凹凸模様。



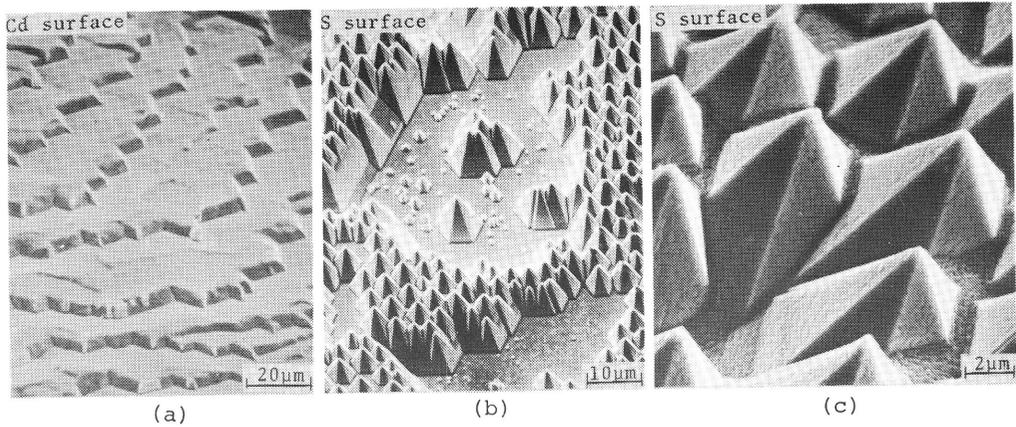
第10図 腐食後の CdS 結晶。(a) : + 方向, - 方向に成長した微結晶群。(b) : -  $c$  方向に成長した長い結晶。



第11図 反転双晶を含む ZnO 結晶の化学腐食，熱腐食。(a) : basal面に平行な劈開面の CP4 による化学腐食模様。(b) : (a)と同じ部分を引き続き熱腐食したときの腐食模様。(c) : (a)に示した結晶のプリズム面の化学腐食模様。(d) : (a)~(c)に示した結晶の反転双晶境界と Zn 面，O面の分布の模式図。



第12図 熱腐食後の ZnS 結晶の表面模様。(a) : Zn 面上の三角形，六角形のピット。(b) : S 面上のまるみをおびた六角錐状の凹凸模様。(c) : S 面上の三角錐状（錐面  $\{100\}$ ）の凹凸模様。



第13図 熱腐食後の CdS 結晶の表面模様。(a) : Cd 面上のステップ模様。(b) : S 面上の六角錐状ヒロック。(c) : 錐面 {1210} をもつ六角錐状のヒロック。

表 5 : ZnS, CdS, ZnO 結晶の両極性面の熱腐食, 化学腐食模様

物質	極性軸方向の結晶成長速度	熱 腐 食		化 学 腐 食	
		昇華速度	腐 食 模 様	腐食速度	腐 食 模 様
ZnS	Zn面<S面	Zn面<S面	Zn面: わずかのピット 六角形, 三角形 S 面: 全面にヒロック 三角錐, 六角錐	Zn面<S面	Zn面: わずかのピット 六角形 S 面: 全面に凹凸模様
CdS	Cd面<S面	Cd面≤S面	Cd面: 全面にステップ S 面: 全面にヒロック 六角錐	Cd面<S面	Cd面: わずかのピット 六角形 S 面: 全面に凹凸模様
ZnO	Zn面>O面	Zn面>O面	Zn面: 全面にヒロック 六角錐 O 面: わずかのピット 六角形	Zn面<O面	Zn面: わずかのピット 六角形 O 面: 全面に凹凸模様