

CdS 結晶成長におよぼす電場の影響

岩永 浩 ・ 義家 敏正

山口多恵子 ・ 柴田 昇

（昭和54年7月31日受理）

Effects of an Electrostatic Field on the Growth of CdS Crystals

H. IWANAGA, T. YOSHIIE,

T. YAMAGUCHI and N. SHIBATA

Abstract

CdS crystals were grown from the vapour under an electrostatic field. When the potential of a central electrode was kept at a value less than minus several tens of volts crystals grew preferentially in the positive polar direction on the central electrode placed in the growth zone, but they grew preferentially in the negative polar direction when the potential was kept at a higher value than that value. These growth features are the same when crystals were grown on the basal plane of a CdS substrate fixed on the central electrode. In addition, in an atmosphere including excess Cd or S atoms, without an electrostatic field, crystals grew preferentially in the plus or minus polar direction. These results suggest that the electrostatic field accelerates the preferential deposition of one of the ionized constituent atoms onto the growth surface and causes a difference in the growth rate between two polar surfaces.

1. 緒 論

我々はウルツ鉱型または閃亜鉛鉱型の結晶構造を持つII—VI族化合物 ZnO, CdS, ZnS 結晶の極性軸方向の結晶成長速度と昇華速度との研究を行い, ZnO 結晶では両者とも負極性軸方向よりも正極性軸方向に速く, CdS 結晶や ZnS 結晶では負極性軸方向に速いことを報告した¹⁾.

最近, 蒸着法による極性結晶の薄膜成長においては, 基板結晶表面に与えた電界によってウルツ鉱型から閃亜鉛鉱型への結晶構造の変化が見られたり, 基板結晶表面上への電子線照射による蒸着粒子のイオン化によって, 結晶膜のエピタキシーが改良されるという研究結果が報告されている²⁾. しかし, 極性結晶の極性軸方向の成長に及ぼす電界の影響についてはまだ報告されていない. 本報では, 円筒型外部電極の中央に張られた中心電極線に正または負の電圧を与えた場合に, 中心電極線上に成長する CdS 結晶の成長方向の極性, 及び中心電極線に固定した CdS 基板結晶の両極性面上に成長する CdS 結晶の成長方向の極性について述べる. ま

た、Cd または S 過剰な雰囲気中で成長する CdS 結晶の成長方向の極性を調べた結果を報告するとともに、CdS 結晶成長に及ぼす電場や雰囲気中の過剰原子の影響等について考察する。

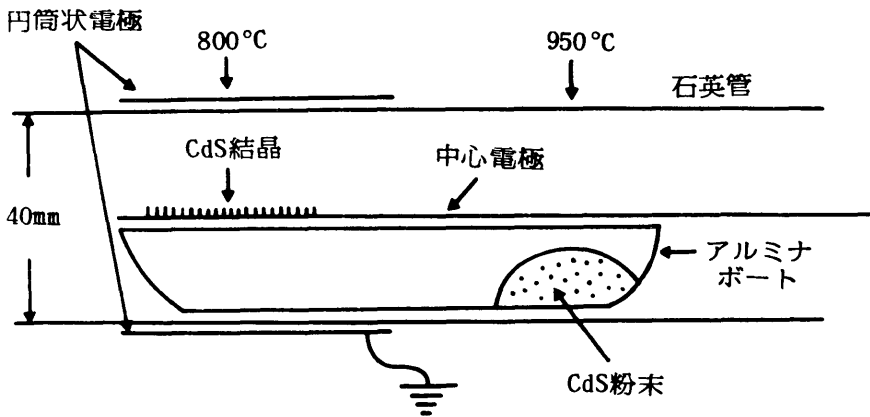
2. 電場中で成長する CdS 結晶の極性

2-1 中心電極線上に成長する CdS 結晶の極性

2-1-1 実験方法

第1図は結晶成長の実験装置の略図である。直径40mmの石英管の外側に白金板電極を円筒状に巻き、石英管の中には CdS 粉末を入れたアルミナボートを置き、その上に中心電極として直径0.3mmの白金線を張る。円筒状電極は常にアースし、白金線(中心電極線)に正、負の電圧を与えた雰囲気内で結晶成長を行った。CdS の粉末の温度を950°Cに保ち、蒸発した蒸気をアルゴンガス(100cc./min)の流れによって成長領域に導くと、中心電極線(約800°C)上に CdS 結晶が成長する。結晶成長時間は通常、3時間である。

このようにして、中心電極線上に成長した CdS 結晶群を1~2秒間濃塩酸に浸してその成長先端面を腐食し、腐食模様の走査電顕観察によって成長方向の極性を判定する。すでに報告したように¹⁾、二種類の腐食模様が観察され、その典型的な例を第2図に示す。図(a)のように六角形のエッチピットが見られる先端面は Cd 面であり、結晶の成長方向は+c 方向である。一方、図(b)のように全面に六角錐状のヒロックが見られる先端面は S 面であり、結晶の成長方向は-c 方向である。また、成長先端に錐面が現われている場合、腐食によってステップ模様が生じれば結晶は+c 方向に成長したと判定される¹⁾。



第1図 CdS 結晶を電場中で成長させるための実験装置。

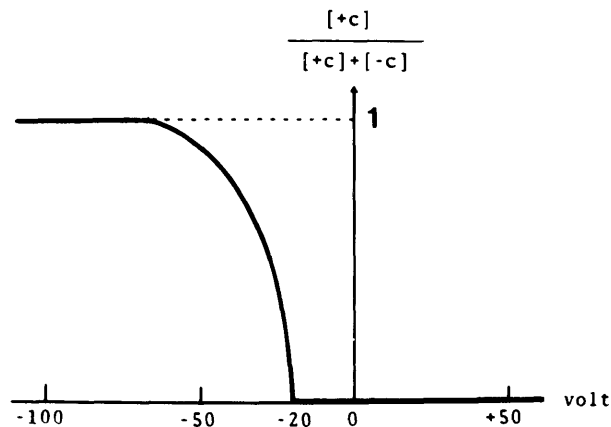
2-1-2 電圧と成長した CdS 結晶の極性との関係

第3図(a)に示した結晶は、第1図の実験装置を用いて中心電極線に+1kVの電圧を与えた時、中心電極線上に成長した CdS 結晶である。これらの結晶の先端は一般に針のように尖っているが、稀にはその先端に比較的平坦な極性面を持つ結晶が存在する。この平坦な先端面を腐食すると第3図(b)に示すように多くのヒロックが現われるので、この結晶の成長方向の極性は-c 方向であることが分る。しかし、大多数の結晶は第4図(a)に示すように、その結晶の先端はホイスカー群から構成されていて、平坦な面を持たず、先端面の腐食模様から成長方向の極性を知ることは不可能である。この場合には、細いガラス棒に結晶を接着させた後、結晶を極性面に平行に劈開し、結晶の根元側の劈開面を腐食した。劈開面(第4図(b))はほとんど腐食

されず、(大きな5個の穴はホイスカー群融合の際の埋め残しの跡) わずかの浅い六角形のエッチピットが見られることから、これらの結晶はすべて $-c$ 成長であることが判明した。

次に、中心電極線に -1 kV の電圧を与えた時中心電極線に成長した結晶群(腐食後)を第5図(a)に示す。これらの結晶は $+1\text{ kV}$ の電圧の下で成長した結晶と較べて、直径が数倍大きく、成長先端には必ず平坦な極性面を持つことが特徴である。腐食後の成長先端面には六角形のエッチピットが見られることからこれらの結晶は全て $+c$ 成長であることが認められる。更に、 -100 V の電圧を与えた時成長した結晶(第5図(b))は、 -1 kV の電圧を与えた時と晶癖も似ており、腐食実験の結果、 -1 kV の場合と同様に、すべて $+c$ 成長を行っていることがわかった。しかし、 -50 V の電圧を与えた時は $+c$ 成長した結晶(第6図(a))が多いが、先端の尖った $-c$ 成長の結晶も少し含まれている。また、 -20 V の電圧を与えた時成長した結晶(第6図(b))はすべて $+1\text{ kV}$ の時成長した結晶と同じ晶癖を持ち、その成長方向の極性も全て $-c$ 方向であった。電圧を与えないときも、 -20 V の時と同じ結果が得られた。

以上の観察結果を半定量的に示したのが第7図のグラフである。縦軸は $+c$ 成長の結晶の数の割合、横軸は中心電極の電圧である。このグラフから、数十ボルトの負電圧が $+c$ 成長に対する臨界電圧であることが明らかである。電極間に電圧をかけても、室温では電極間に電流は流れないが温度を上昇させると電極間に電流が流れるようになる。この場合、CdS粉末を入れるとArガスのみの場合より多くの電流が流れ、この過剰電流の値は 50 V 、 1000 V の電圧を与えた場合、それぞれ $10\mu\text{ A}$ 、 $500\mu\text{ A}$ であった。この過剰電流については後の節で考察す。



第7図 全結晶に対する $+c$ 成長結晶の割合の電圧依存性。

2-2 電場中での CdS 基板結晶上への結晶成長

2-2-1 実験方法

両極性面の面積約 10 mm^2 、 c 軸方向の長さ約 3 mm の CdS ブロックを基板結晶として用い、この結晶の両極性面上への CdS 結晶成長実験を電場中で行った。第1図で示した実験装置において、CdS 結晶が成長する領域にあたる中心電極線上に CdS 基板結晶を巻きつけ固定する。この場合、基板結晶の c 軸が中心電極線に直角になるように、すなわち、両極性面を中心電極線、従って、キャリアガスの流れに平行にすると、基板結晶は c 軸方向の長さが短いの、電場の強さ、温度、CdS 蒸気の供給量等両極性面上での成長条件はほぼ等しくなる。このような電極や基板結晶の配置の下で、中心電極線に -1 kV 、 $+1\text{ kV}$ の電圧を与えて結晶成長実験を行った。基板結晶表面の汚れや乱れを取り去るため、成長実験の前に基板結晶をわずかに

華させた。すなわち、まず基板結晶をアルゴンガス流の中、炉の中央部（最高温部）に置き、750～800℃の温度で約5分間昇華させた後、CdS粉末が炉の中央、最高温部にくるようにボートの位置を移動させた。更に、CdS粉末の温度が950℃になるまで炉の温度を上げ、基板結晶の温度800℃で通常、約3時間の結晶成長を行った。

2-2-2 -1 kV の電圧を与えた場合の結晶成長

まず、中心電極線に-1 kVの電圧を与えたとき、CdS基板結晶の両極性面に成長したCdS結晶の極性を調べた。第8図(a)はS面上に成長したas-grownの結晶であり、図(b)は腐食した結晶の模様を示す。結晶先端の極性面にはエッチピットが見られること、また錐面にはエッチステップが見られることから、これらの結晶はすべて+c成長であり、2-1-2で述べた-1 kVの負電圧を与えた場合、中心電極上に成長した結晶（第5図(a)）と同じ極性をもっている。成長した結晶方位はランダムで基板結晶とのエピタキシーが認められないことが特徴である。

第9図(a)は-1 kVの電圧の下で、Cd面上にかなり大きく成長した結晶の写真で、図(b)はエッチ後の結晶の写真である。腐食面上に浅いエッチピットが見られること、結晶の方位が揃っていることから、これらの結晶は基板結晶のCd面上に+c方向にエピタキシャル成長をした結晶であることが分る。基板結晶とのエピタキシーのよさは、第10図(a)に示したCd面上成長した結晶の顕微鏡写真にも窺える。写真中、うすくぼけた正六角形の像は基板結晶表面(Cd面)の大きなエッチピットの像、白く光った多角形の像は基板結晶上に成長したCdS結晶の成長先端面で、そのエッジがCd面上のエッチピットのエッジと平行であることは、成長した結晶と基板結晶の間のエピタキシーのよさを示している。第10図(b)は、図(a)の顕微鏡写真に示したような結晶の腐食後の走査電顕写真である。これはやや温度の低い領域でゆっくりと成長させた場合の結晶で孤立した結晶の他に、いくつかの結晶が融合し合っている結晶も見られる。大きな穴は結晶が融合したときの埋め残しで、小さな浅い六角形はエッチピットであるから、結晶はすべて+c成長であることが分った。

第11図は、今までの場合と異なり基板結晶のc軸を中心電極線と平行にして、そのCd面をキャリアガスの流れが直接あたる側に向けて、-1 kVの電圧の下で結晶成長を行ったとき、Cd面上に成長した結晶の腐食後の写真である。結晶表面は、広範囲にわたり非常に平坦で顕微鏡で観察した場合には鏡面のように見え、走査電顕観察によって始めて低い成長ステップと浅い六角形のエッチピットが見られる。したがって、この結晶は第10図(b)に示したような多くの結晶の融合の結果、広い範囲にわたって一様な厚さ(20～30μm)で基板結晶のCd面上に+c方向にエピタキシャル成長した結晶である。このように-1 kVの電圧を与えた場合、CdS基板結晶の両極性面上に+c方向を向いたCdS結晶が成長するが、基板結晶のCd面上ではエピタキシーがよく、S面上ではエピタキシーが認められない。

2-2-3 +1 kVの電圧を与えた場合の結晶成長

次に中心電極線に+1 kVの電圧を与えたとき、CdS基板結晶の両極性面に成長するCdS結晶の観察を行った。第12図(a)は成長時間20分でCd面上に成長した結晶である。これらの結晶は成長初期の段階のものと考えられ、+1 kVの電圧を与えたとき電極線上に成長する結晶（第3図(a)）と同じ晶癖を持つことから、この結晶は-c成長であると思われる。また、第12図(b)はas-grown結晶の成長端の写真で、この結晶は多くのc-ホイスカー群から構成されており、第4図(a)に示した結晶と同じ機構で成長していることが認められ、-c方向に成長した

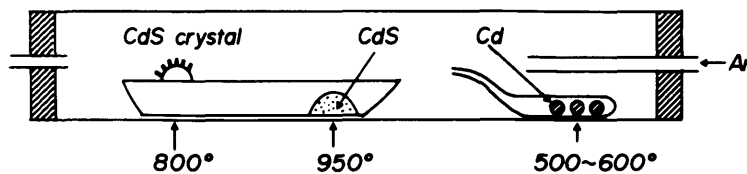
結晶であることの一つの証拠である。同じ条件の下で長時間（約3時間）成長させても、第3図(a)と同じように、先端の尖った結晶がランダムな方向に成長するのみである。したがって、+1 kV の電圧を与えた場合、基板結晶の Cd 面上には、 $-c$ 方向に基板結晶との間にエピタキシー関係のない結晶が成長することがわかった。

次に、成長時間3時間でS面上に成長した結晶（腐食後）を第13図(a), (b)に示す。図(a)は成長端に平坦な錐面（極性面ではない）を持ち、 c -ホイスカー群から構成されている結晶を示している。結晶の錐面にエッチステップが現われていないことから、これらの結晶は $-c$ 成長を行っていることがわかる。第13図(b)は成長先端に平坦な極性面を持つ結晶で、その腐食模様から $-c$ 成長であることは明らかである。図(a), (b)に見られる両結晶とも方位の揃った c -ホイスカー群が融合する機構によって $-c$ 方向に成長したもので、+1 kV の電圧を与えた場合には基板結晶のS面上に基板結晶とエピタキシーのよい結晶が $-c$ 方向に成長すると結論することができる。ただし、-1 kV の電圧を与えた場合、基板結晶の Cd 面上に一樣に成長した広い鏡面状結晶は、+1 kV の電圧を与えた場合、基板結晶のS面上には見出されなかった。

3. Cd または S 過剰な雰囲気中で成長する CdS 結晶の極性

第14図は Cd 過剰な雰囲気中での CdS 結晶の成長実験の装置の略図である。一方を封じた直径10mmの石英管の中へ数個の Cd を入れ、他端を細くしぼってアンプル状にして500~600°Cの温度域へ置く。CdS の成長時間中 Cd ガスがほぼ一定量流れるように、10分毎に1~2 mm Cd の入ったアンプル状石英管を高温部の方へ移動させる。CdS と Cd の昇華後の減少量から Cd 過剰濃度はほぼ30%程度であると推定される。このような Cd 過剰な雰囲気中約800°Cの温度域で、アルミナ片の上に成長した CdS 結晶を第15図(a)に、その先端面の拡大写真（腐食後）を図(b)に示す。結晶の先端面には六角形のエッチピットが見られることから、この結晶が $+c$ 方向に成長していることは明らかである。このように、Cd 過剰な雰囲気中で成長する CdS 結晶は $+c$ 成長が優勢であり、成長先端面も平坦であり、正の電圧を与えた場合の結晶成長と類似した関係にあるということが出来る。

次に Cd のかわりに S をおき上述と同じ方法で成長させた。このとき成長した結晶を第16図(a)に、その先端面の拡大写真（腐食後）を図(b)に示す。この写真に見られるように、成長端には平坦な極性面を持ちその面には多くのヒロックが見られることから、これらの結晶は $-c$ 方向に成長していることがわかる。これらの結晶の成長方向の極性は正の電圧を与えたときと同じであるが、成長先端面が平坦である点は異っている。



第14図 Cd 過剰な雰囲気中で CdS 結晶を成長させるための実験装置。

4. 考 察

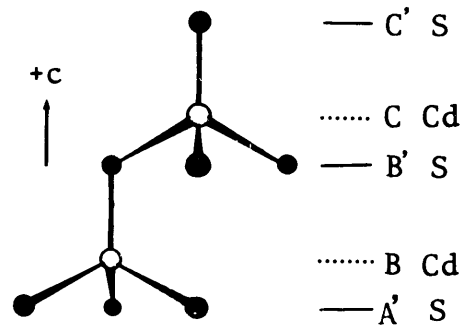
4-1 結晶成長におよぼす電場の影響

中心電極線にかける電圧の正、負によって CdS 結晶の成長方向の極性が異なることが判明した。また、CdS 基板結晶に電圧をかけて結晶を成長させた場合、負電圧をかけたときは $+c$ 面が、正電圧をかけたときは $-c$ 面がそれぞれエピタキシャル成長することがわかった。他の

面上には成長方向はランダムでその面と反対の極性を持つ結晶が成長する．このことから電圧は結晶成長初期の核形成に影響を与えるのではなく，負電圧をかけたときは $-c$ 成長を，正電圧をかけたときは $+c$ 成長をそれぞれ完全に抑制していることがわかる．一方，過剰雰囲気中で成長させた場合過剰原子が Cd であるか S であるかによって成長した結晶の成長方向の極性が異なること，また，負電圧をかけたときは Cd 過剰の場合と同じく $+c$ 成長，正電圧をかけたときは S 過剰の場合と同じく $-c$ 成長することがたしかめられた．このことから，電圧の効果はそれが作る電場によりイオン化した片方の元素を選択的に成長表面に取り込むことにあると考えられる．第7図が示すように， $-50V$ の電圧を与えた場合ほとんどが $+c$ 成長で，そのとき， $2-1-1$ で述べたように電極間に $10\mu A$ の過剰電流が流れた．これを電離した Cd によるイオン電流とみなすと，毎秒 6.3×10^{13} 個の Cd イオンが電極線に取り込まれることになる．これは，成長のために取り込まれる Cd および S 原子の約 2% に当る．

第17図はウルツ鉱型結晶の結合の模式図である．ここでは $+c$ 成長の場合を考えてみる．C 層にある Cd 原子は下の B' 層にある S 原子と 3 本のボンドで，また上の C' 層の S 原子とは 1 本のボンドで結ばれている．Cd が過剰ならば， $+c$ 成長するという結果はこの成長の律速過程が C 層の Cd 原子と C' 層の S 原子との結合ではなく，B' 層の S 原子と C 層の Cd 原子との結合にあるということを示唆する．すなわち，雰囲気中の Cd が多くなったり，Cd が電場の影響により結晶の表面に多く取り込まれると B' 層と C 層間の結合が速やかに形成されるため， $+c$ 成長が優勢になる．また $-c$ 成長の場合は，B' 層の Cd 原子と C 層の S 原子の結合が律速過程になる．

B' 層と C 層の結合が C 層と C' 層の結合より遅い理由は現在のところ明らかではない．C 層と C' 層の結合は，C 層の原子の直上ならどこにでも C' 層の原子が結合してよいが，B' 層と C 層の結合のためには，C 層の原子は B' 層の原子の作る正三角形の重心上に位置しなければならない，しかもその三角形が二種類あるため，それを選択しなければならないので結合に時間がかかるのではないかと考えられる．



第17図 CdS 結晶の結合状態の模式図．

4-2 原子の電離機構

以上のように，電圧の効果はそれが作る電場により，電離した原子が電極線上に集まるためと結論した．次に成長雰囲気中のイオンの生成について考察する．

原子の電離が起る主な機構としては，衝突電離，光電離，熱電離の三つがあり，これらの機構のいずれかによって各原子の電離エネルギー (Cd 原子は $8.99eV$ ，S 原子は $10.36eV$) 以上のエネルギーを外部から得なければならない．まず衝突電離では，電離エネルギーを他の粒子 (電子，イオン，他の中性粒子) との衝突を通して運動エネルギーの形で得る．我々の実験の場合にも，電子あるいはイオンが電場により加速され，大きなエネルギーを得て他の原子を次々と電離する可能性がある．しかし，炉内は Ar の 1 気圧雰囲気中， $950^{\circ}C$ であり，原子の平均自由行程は約 4000\AA となる．また電場は， $50V$ の電圧をかけたとき電圧最大の場所，すなわち，電極線直上で $700V/cm$ に過ぎないので，電子，原子の得るエネルギーはたかだか $0.03eV$ にしかならず，衝突による電離は不可能である．

次に，光励起によって Cd 原子を電離するには，波長 1378\AA 以下の，また，S 原子を電離するには 1197\AA 以下の光子が必要である．今，炉内の光子が Planck の公式の与えるようなエネ

ルギー分布をしていると仮定し、また、外部から与えた電気エネルギーがすべて光子のエネルギーに変わると考えても1378Å以下の光子が毎秒作られる個数は、 7.1×10^{-15} 個に過ぎないので、実験結果を説明することはできない。

最後に、熱電離の状態はサハの電離率式で表わされ、

$$\frac{n_i^2}{n_o} = 4.82 \times 10^{15} T^{3/2} \exp \frac{-11600 V_i}{T}$$

となる。 n_o は温度 T における中性原子密度、 n_i は電離している原子の密度、 V_i は電離電圧である。 Cd 原子の場合、 1273°K で

$$\frac{n_i}{n_o} = 6.38 \times 10^{-17}$$

となる。割合は非常に少ないが、常に熱平衡が保たれているならば、Cd イオンが中心電極線に引かれても次々と新しい Cd イオンが作られ、毎秒 10^{14} 個の速さで Cd イオンが成長面に取り込まれることは可能である。

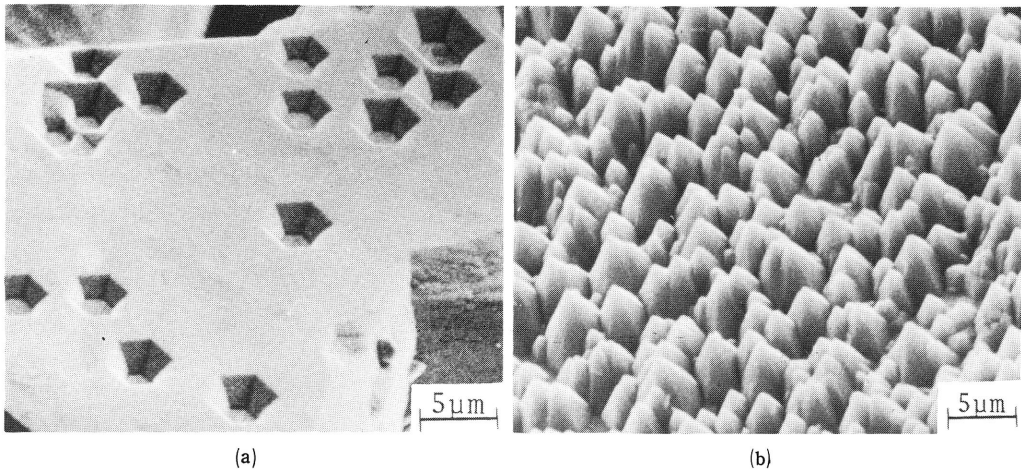
以上の議論から熱的に生成されたイオンが成長に関与していると結論される。

謝 辞

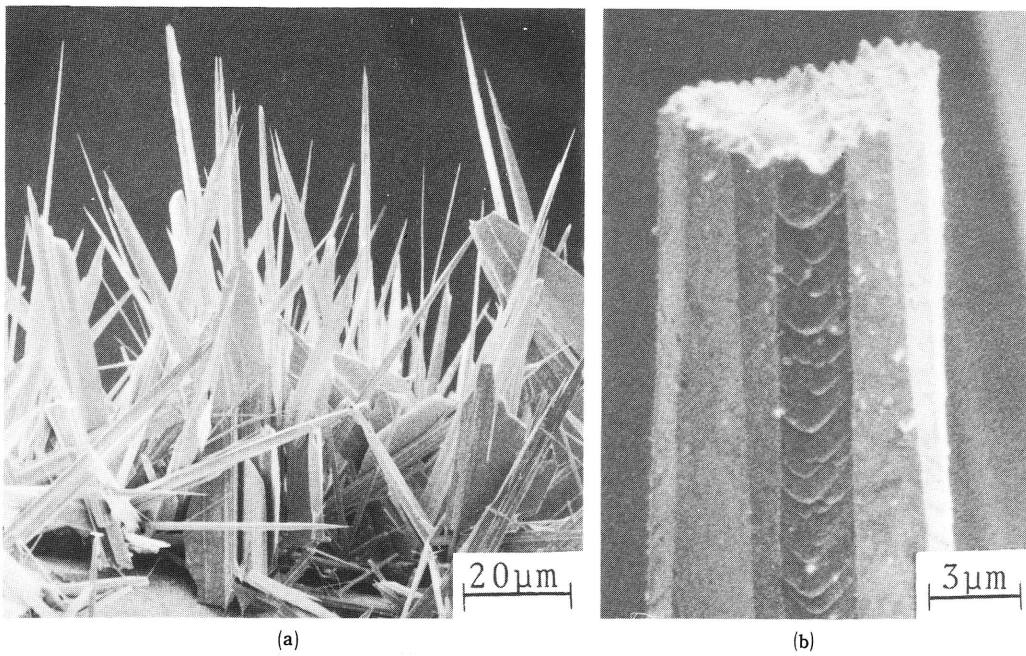
本研究に際しまして、走査電顕使用の便宜をおはかりいただきました、長崎大学熱帯医学研究所、片峰大助教授、青木克己助教授、一瀬明豊君に対して謝意を表します。

文 献

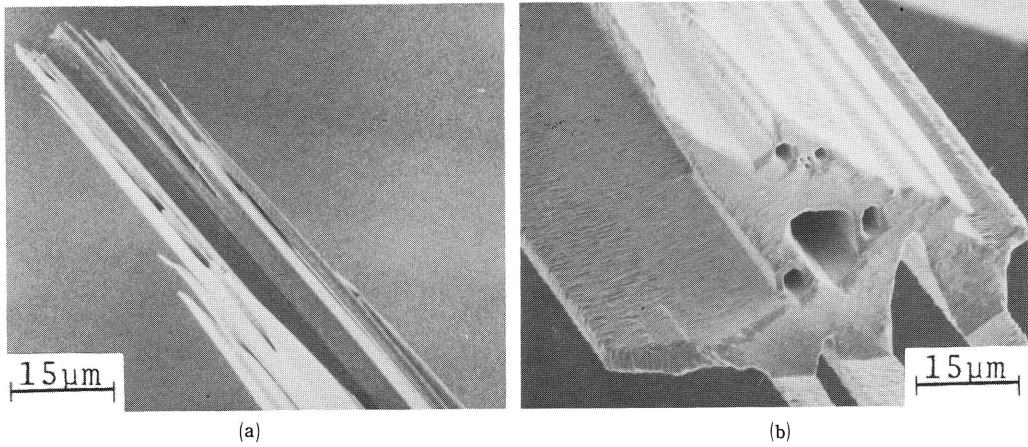
- 1) H. Iwanaga, T. Yoshiie, T. Yamaguchi and N. Shibata; Bull. Fac. Lib. Arts, Nagasaki Univ. 19 (1979) 7.
- 2) G. Shimaoka; J. Crystal Growth 45 (1978) 313.



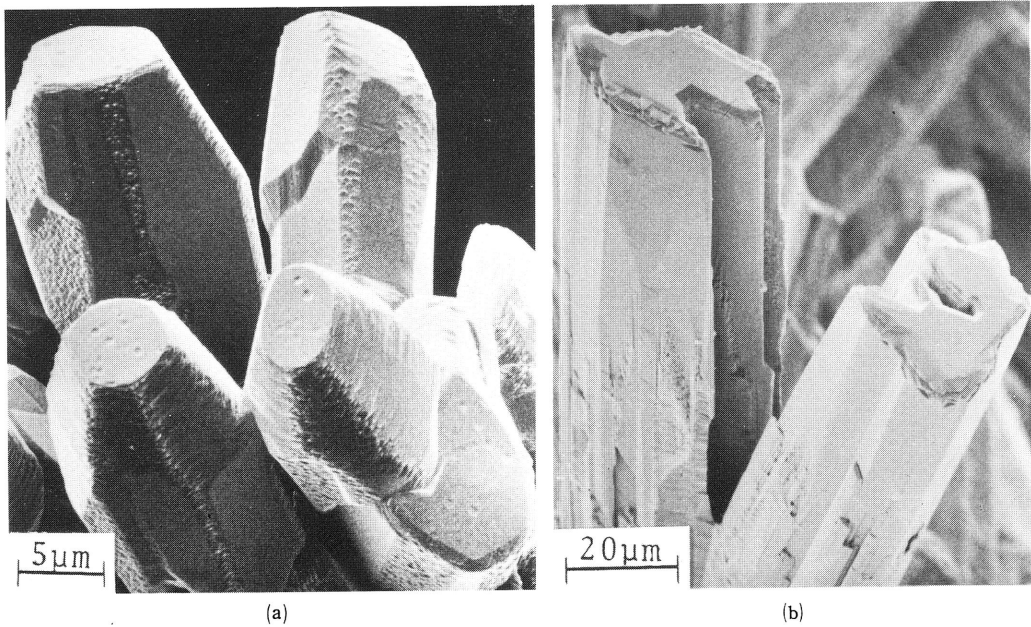
第2図 CdS 結晶の成長先端面の腐食模様. (a): Cd 面 (+ c 成長), (b): S 面 (- c 成長).



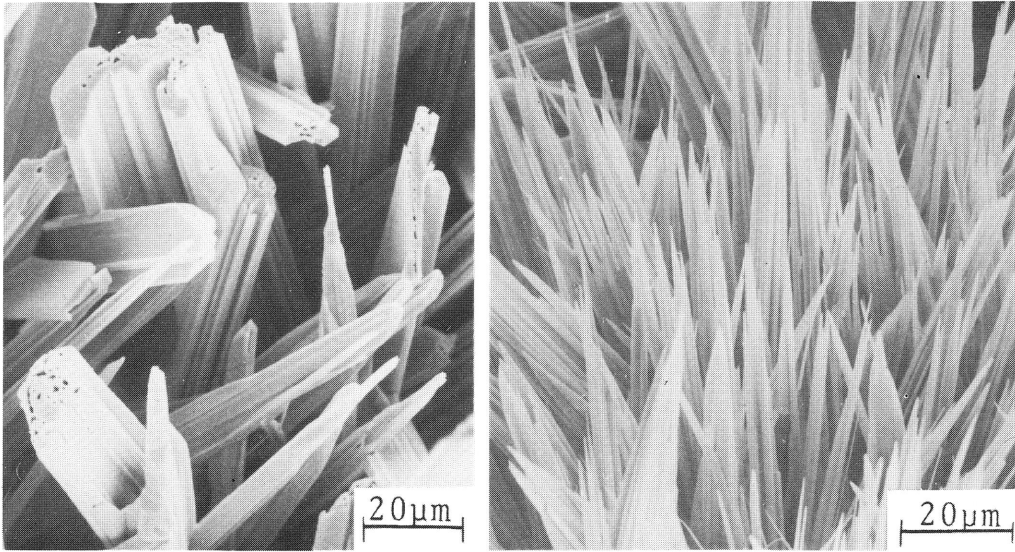
第3図 +1 kVの電圧の下で成長したCdS結晶. (a): 結晶群, (b): 1本の結晶の腐食後の拡大写真 (- c 成長).



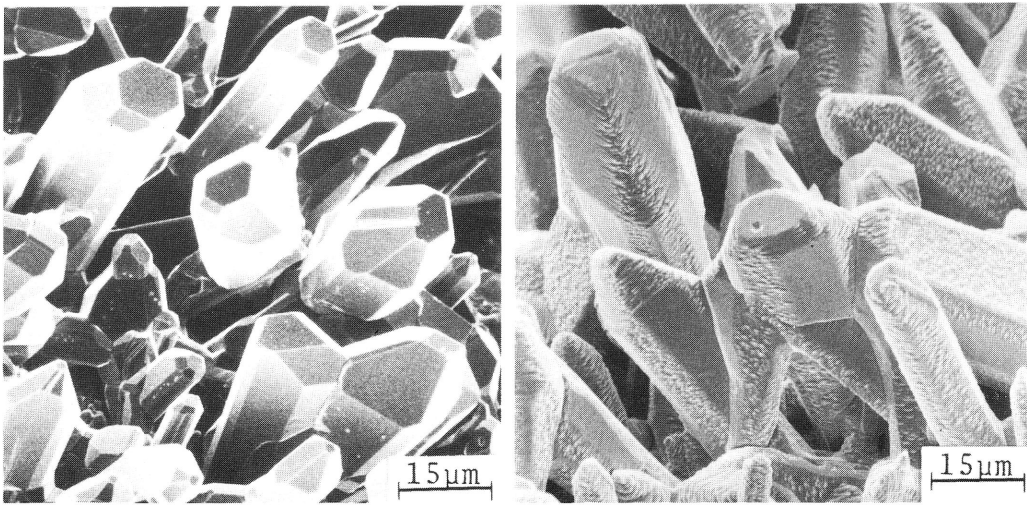
第4図 (a) : + 1 kVの電圧の下で成長した結晶中, 平坦な先端面を持たない結晶, (b) : (a)の劈開面 (極性面) の根元側の腐食模様.



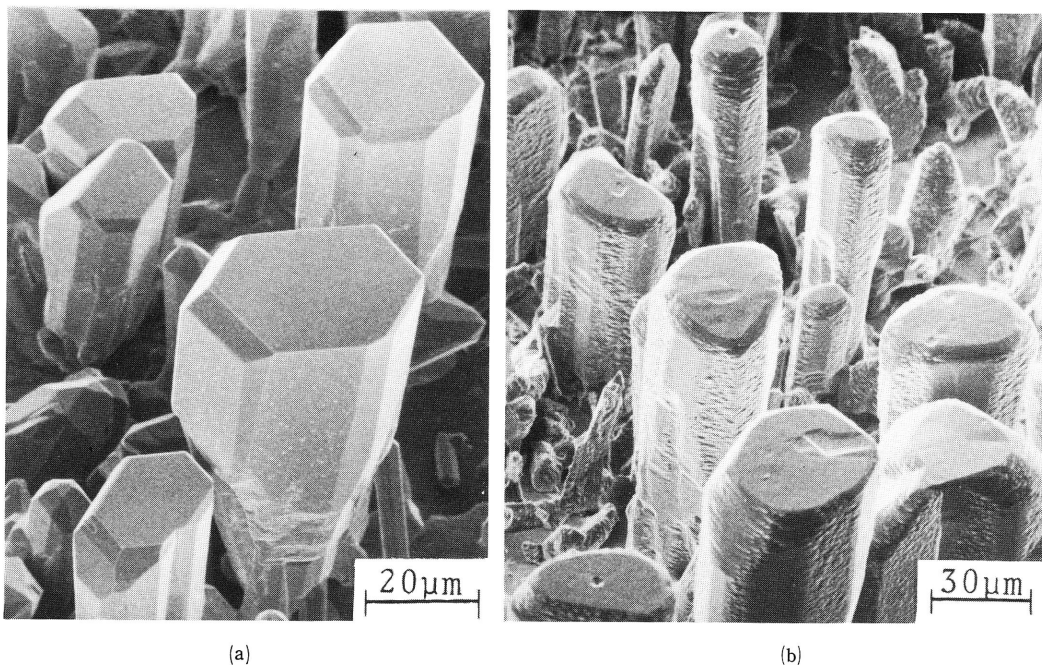
第5図 (a) : - 1 kV, (b) : -100Vの電圧の下で成長した結晶 (腐食後) .



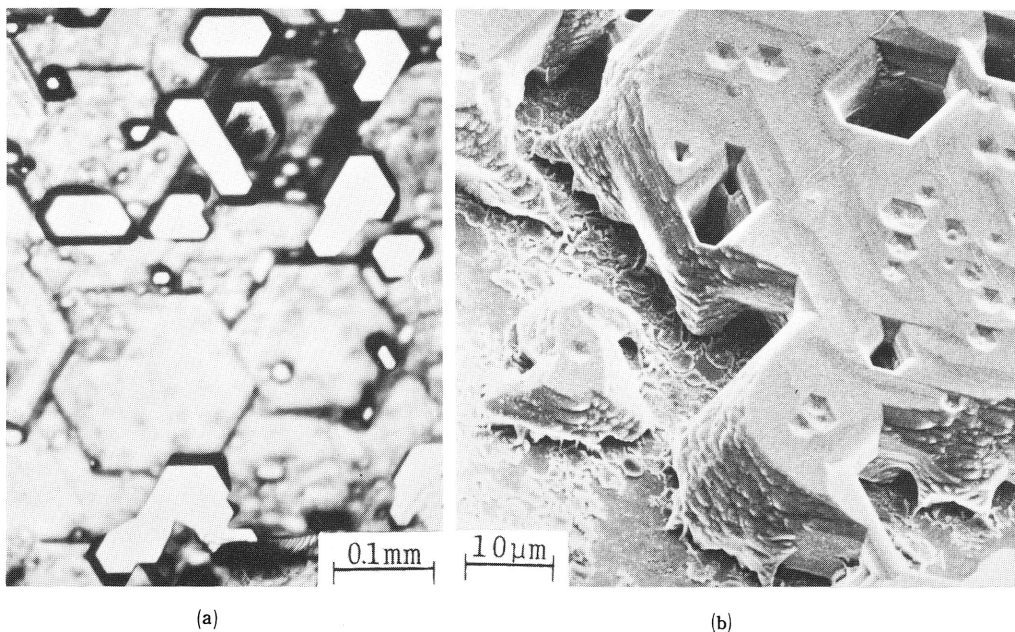
第 6 図 (a) : -50 V, (b) : -20 V の電圧の下で成長した CdS 結晶.



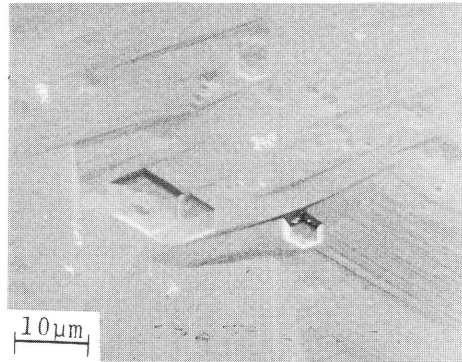
第 8 図 - 1 kV の下で CdS 基板結晶の S 面上にランダムな方向に成長した結晶群. (a) : 腐食前, (b) : 腐食後.



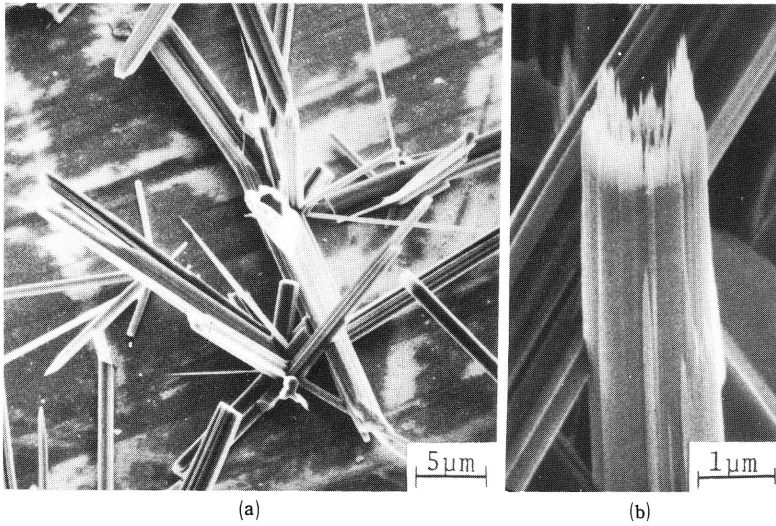
第9図 -1 kVの下で基板結晶のCd面上にエピタキシャル成長したCdS結晶群。(a)：腐食前，
(b)：腐食後。



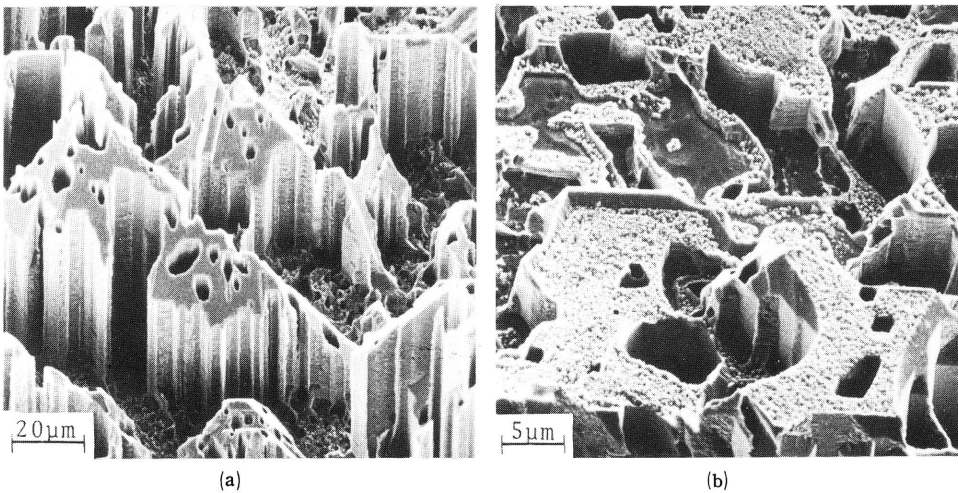
第10図 -1 kVの下で基板結晶のCd面上にエピタキシャル成長したCdS結晶。(a)：光顕写真，
(b)：(a)の腐食後のSEM像。



第11図 -1 kVでCd面上に鏡面状に成長した CdS 結晶.

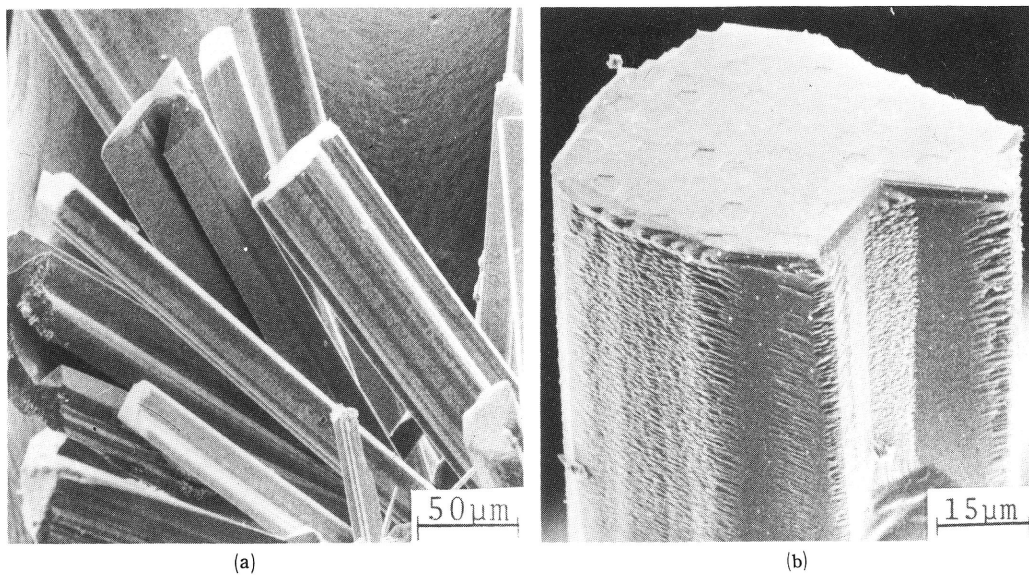


第12図 (a): +1 kVで Cd 面上にランダムな方向に成長した CdS 結晶 (腐食前), (b): 結晶先端の拡大写真.

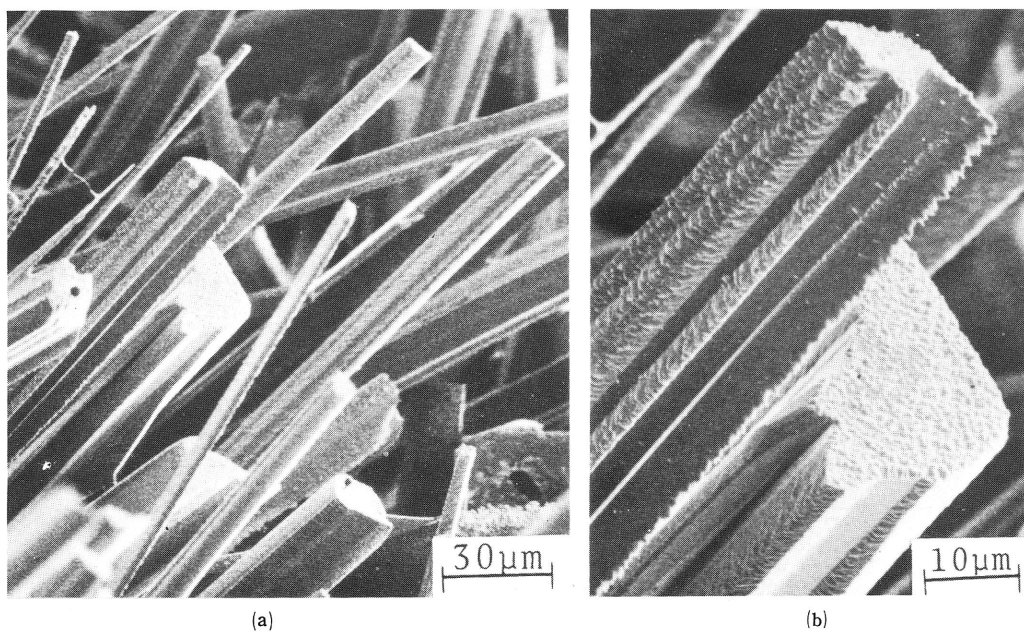


第13図 +1 kVでS面上にエピタキシャル成長した結晶群 (腐食後). (a): c-ホイスカー群から成

る結晶群 (b): 断面方向に成長した結晶



第15図 (a) : Cd過剰な雰囲気中で成長した結晶群 (腐食後), (b) : 結晶先端の拡大写真.



第16図 (a) : S過剰な雰囲気中で成長したCdS結晶群 (腐食後), (b) : 結晶先端の拡大写真.