

CdSe, CdS ホロー結晶の成長機構

岩永 浩 ・ 義家 敏正

山口多恵子 ・ 柴田 昇

（昭和55年4月30日受理）

Growth Mechanisms of CdSe and CdS Hollow Crystals

H. IWANAGA, T. YOSHIE,

T. YAMAGUCHI and N. SHIBATA

Abstract

CdSe and CdS hollow crystals were obtained by sublimation method. They have many striations parallel to the *c*-direction on their lateral surface. This suggests that they are composed of many *c*-whiskers. Two models for the growth mechanism of these hollow crystals are proposed.

1. 緒 論

II-VI族化合物でウルツ鉱型結晶構造をもつ ZnS,^{1,2)} CdS,^{3,4)} ZnO^{5,6)} のホロー結晶については数多くの報告があり、我々も ZnSe 蒸気と酸素との反応によって生じた ZnO ホロー結晶の成長機構について報告⁷⁾した。すなわち、*c*-whisker 群から構成されている枝状結晶が融合することによって、ホロー結晶は形成されると結論した。一方、CdSe のホロー結晶については、Paorici 等⁸⁾の報告があるがその成長機構については触れられていない。

我々は昇華法によって CdSe と CdS の柱状結晶を成長させ、*-c* 方向の成長が優勢であることを報告⁹⁾した。さらに、昇華法によって成長する CdSe と CdS のホロー結晶の morphology と成長機構について研究したのでその結果を報告する。

2. 実験方法

CdSe ホロー結晶は昇華法によって得られた。まず石英管の中に CdSe 粉末 (99.999%) を入れたアルミナ・ボートを置き、その粉末の温度が約 300°C に達するまで真空に引き、その後アルゴンガスを流し、その流量と温度を一定に保って 3 時間成長させると、その成長域 (約 850°C) に置かれたアルミナ・セラミック片上に CdSe ホロー結晶が成長する。

CdS 結晶も昇華法によって成長域 (約 800~850°C) に成長した。この場合、成長条件としての過飽和度を変えた二通りの成長実験を行った。(1) CdS 粉末昇華温度1050°C, 成長時間 5分 (この間のみアルゴンガスを流す) で、その後急冷する。(2) 昇華温度 950°C, 成長時間 3時間 (この間のみアルゴンガスを流す) で、その後急冷する。以上の実験で得られた結晶を走査電顕によって観察した。

3. ホロー結晶とその成長機構

3-1 CdSe ホロー結晶

第1図(a)は昇華法によってセラミック片上に成長した CdSe ホロー結晶群を示す写真で、第1図(b)はその拡大写真である。これらの結晶の特徴は、側壁にとりかこまれたホローが中心にあり、結晶先端はほぼ六角形をなして、側壁の面上には c 軸に平行な深いひだが全面にわたって存在していることである。このようなひだは、Dreeben³⁾ や Paorici⁴⁾ によって得られた CdS ホロー結晶にも見受けられるが、彼等はその存在については何も触れていない。

第2図(a)は先端面が六角形を示さず複雑な形を持つホロー結晶である。第2図(b)は図(a)の拡大写真であり、この結晶の側面にも c 軸に平行なひだが見られる。また側壁の内側にも c 軸に平行なひだが見受けられる。このように側壁面上に存在する深いひだと側壁先端面上に存在する小さな穴が CdSe ホロー結晶の特徴である。

以上の観察結果から、CdSe ホロー結晶の側壁は前に報告した ZnO ホロー結晶の場合と同じく、c-whisker 群から構成されていることは明らかである。第2図(c)はホロー結晶の成長先端面 (basal 面) を 50°C の濃塩酸で 20~30 秒間腐食した後の写真である。六角錐状のピロックが全面に現われていることから、この先端面が Se 面であることは前報⁹⁾ の結果から明らかである。したがって、これらのホロー結晶は c 成長をなしており、このことは CdSe の柱状結晶の場合と同じである。この結晶のラウエ法による X 線写真解析の結果、ラウエ斑点は sharp で、streak も見られないことから、ホロー結晶を構成している c-whisker 間の方位は完全に揃っていることが分かった。また回転結晶法による X 線写真解析の結果から、ホロー結晶はウルツ鉱型構造を持ち、ポリタイプを含まないことも分った。

第3図(a)はホロー結晶の根元附近の写真である。この結晶の根元側の先端に一本の結晶が見られる。これは成長初期に成長したもので initial needle と呼ばれる。以上、述べた結晶の特徴から、ホロー結晶は第3図(b)に模式的に描いたような成長機構によって形成されると考えられる。すなわち、一本の initial needle の成長後、多くの c-whisker が二次元核成長によってその側面に成長する。これらの c-whisker は needle へと発達し、再び新しい c-whisker がその needle の側面へ成長する。initial needle のまわりに成長した needle は融合して側壁を作り、ホロー結晶が形成される。

セラミック片上に成長した小さな円柱状結晶とホロー結晶が第4図(a)に示されている。図中のホロー結晶の先端の拡大写真が第4図(b)に示されており、また矢印で示した円柱状結晶の先端と根元附近の拡大写真が第4図(c)と(d)にそれぞれ示されている。この円柱状結晶の先端にはいくつかの凹凸が見られ、その側面には多くのひだも見受けられる。また第4図(d)にはセラミック片上に成長した initial needle とその側面上に成長した needle も見られる。したがって、この円柱状結晶も initial needle とその側面上に成長した needle によって形成されており、さらにこれらの needle は多くの c-whisker から作られていると推測される。また第4図(b)に示した結晶に見られるように、円柱状結晶よりやや大きな結晶では、中心部

を埋めつくすことができずホローが形成され始めている。したがって、円柱状結晶はホロー結晶への成長過程にあると解釈することが可能である。

3-2 CdS ホロー結晶

CdS 結晶は CdSe 結晶の場合と同じ昇華法によって得られた。第5図(a)~(d)は CdS 粉末の昇華温度1050°C、成長時間5分で得られた結晶のうち成長過程を示すと思われるものである。第5図(a)は、セラミック片上に直接成長した長い *c*-whisker を持つ櫛状結晶であり、*c*-whisker 間の空間を結晶が埋めることによって側壁が作り上げられる。第5図(b)は一枚の側壁結晶の側面からも結晶学的な方向に新しい側壁が翼状に突き出している。この側壁結晶にも先端には *c*-whisker が見られ、側面には *c* 方向のひだが見られる。第5図(c)に示された結晶では側壁が折れ曲って巻き込み、図中、矢印で示した結晶の右側の部分では側壁が閉じ、ホローが作られているが、左側の部分においては側壁はまだ閉じられていない。このような側壁の巻き込みは ZnO ホロー結晶⁷⁾ にも見受けられた。第5図(d)は第5図(b)で示したような翼状のものが互いにぶつかり合いその結果、いくつかのホローが作られた結晶である。この結晶にも側壁には *c* 方向に伸びた深いひだが見られる。

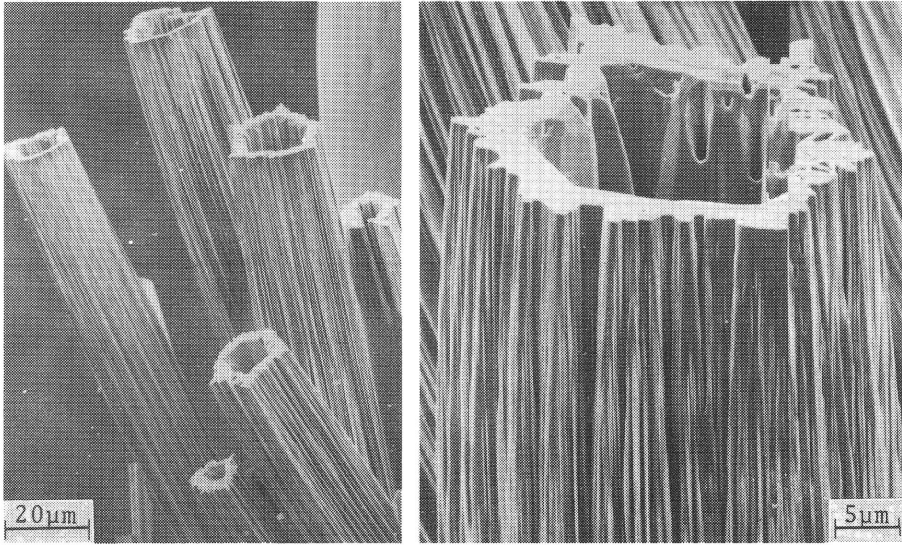
以上述べた観察結果から CdS ホロー結晶の成長機構は第6図に示すような模式図で説明可能である。すなわち、*c*-whisker 群が一方向に並ぶと Jones¹⁰⁾ が報告しているようなリボン状結晶となり、ホロー結晶の側壁となる。さらに、模式図に示したように側壁がいくつかの結晶学的な方向に並んで閉じた側壁となると、ホローが作り出される。

次に CdS 粉末の昇華温度 950°C、成長時間 3 時間で得られた結晶を第7図、第8図に示す。ホロー結晶の穴の中に存在している *c*-whisker が融合して、穴が小さくなっていく過程を示す結晶が第7図(a)に示されており、その拡大写真が第7図(b)である。高さの揃った *c*-whisker 間には薄い結晶膜が張りめぐらされ、膜の先端は *c*-whisker と同じ高さにある。このことは、第5図で示した結晶の場合よりは過飽和度が低い条件のもとで成長したために、ホロー結晶の *c* 方向成長が遅くなり成長端が揃ったものと考えられる。成長が進むと、*c*-whisker 間の結晶膜は厚さを増し、先端には basal 面が現われ、*c*-whisker 列の間にある穴は次第に小さくなる。このような成長過程を経て成長したと思われる結晶を第8図(a)に示す。成長先端面には basal 面や pyramidal 面が発達し、それらの面上には小さな穴が多く見られる。このような結晶の根元側の劈開面を第8図(b)に示す。大きな穴は第6図の模式図のように側壁の融合により作られたことが推測される。小さな穴は第7図に見られるようなホロー中の *c*-whisker 列間の埋め残しの穴と考えられる。結晶の内部に存在する穴は成長先端の穴よりも大きく、穴の数も多い。このことは、成長がかなり進んだ段階で結晶の先端面は次第に蓋され、内部にホローが取り残されることを示している。このように、ホロー結晶先端が蓋されていく過程は前の報告¹¹⁾ (第17図) に示した ZnO ホロー結晶にも見出されている。

文 献

- 1) E. J. Soxman, J. Appl. Phys. 34 (1963) 948.
- 2) E. Lendvay and P. Kovacs, J. Crystal Growth 7 (1970) 61.
- 3) A. Dreeben, J. Appl. Phys. 35 (1964) 2549.
- 4) C. Paorici, J. Crystal Growth 2 (1968) 324.
- 5) Y. S. Park and D. C. Reynolds, J. Appl. Phys. 38 (1967) 756.
- 6) S. D. Sharma and S. C. Kashyap, J. Crystal Growth 10 (1971) 121.

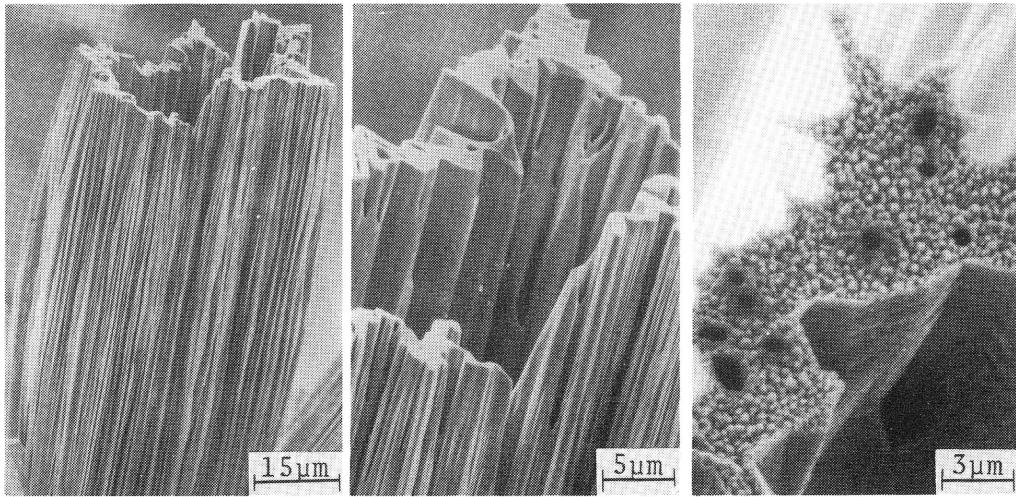
- 7) H. Iwanaga, T. Yamaguchi, N. Shibata and M. Hirose, *J. Crystal Growth* 43 (1978) 71.
- 8) C. Paorici, *J. Mater. Sci.* 5 (1970) 918.
- 9) H. Iwanaga, T. Yoshiie, T. Yamaguchi and N. Shibata, *J. Crystal Growth* 47 (1979) 703.
- 10) K. A. Jones, *J. Crystal Growth* 19 (1973) 33.
- 11) H. Iwanaga and N. Shibata, *Bull. Fac. Lib. Arts, Nagasaki Univ.* 14 (1973) 11.



(a)

(b)

第1図 (a): 側壁にひだをもつ六角柱型 CdSe ホロー結晶群, (b): 拡大写真.

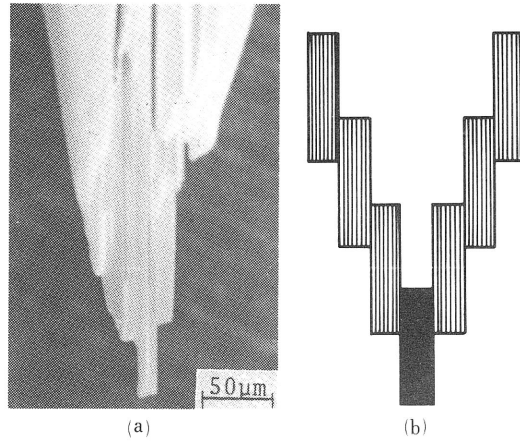


(a)

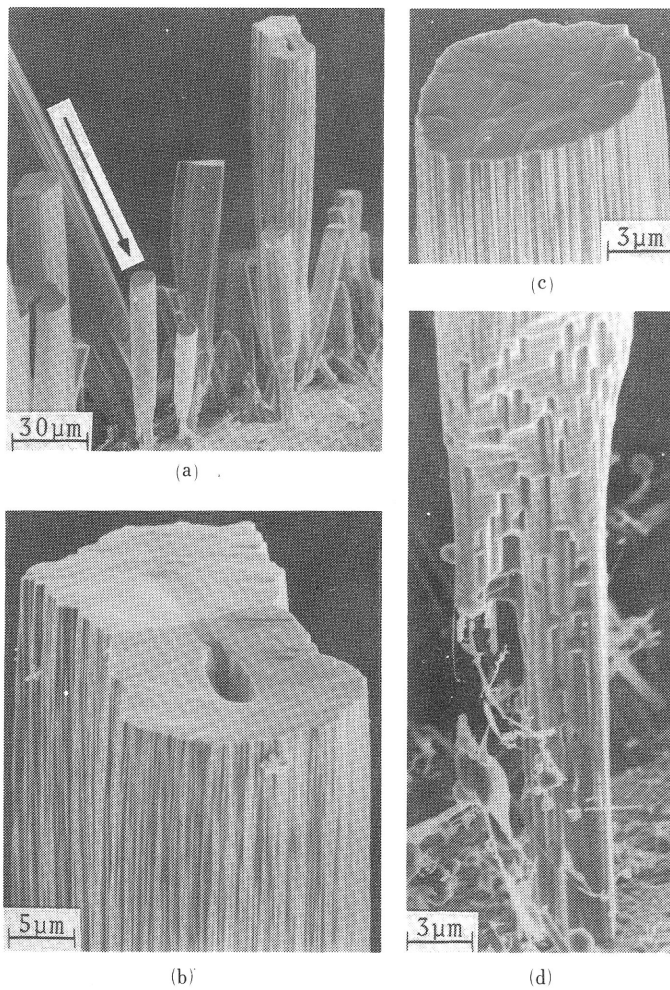
(b)

(c)

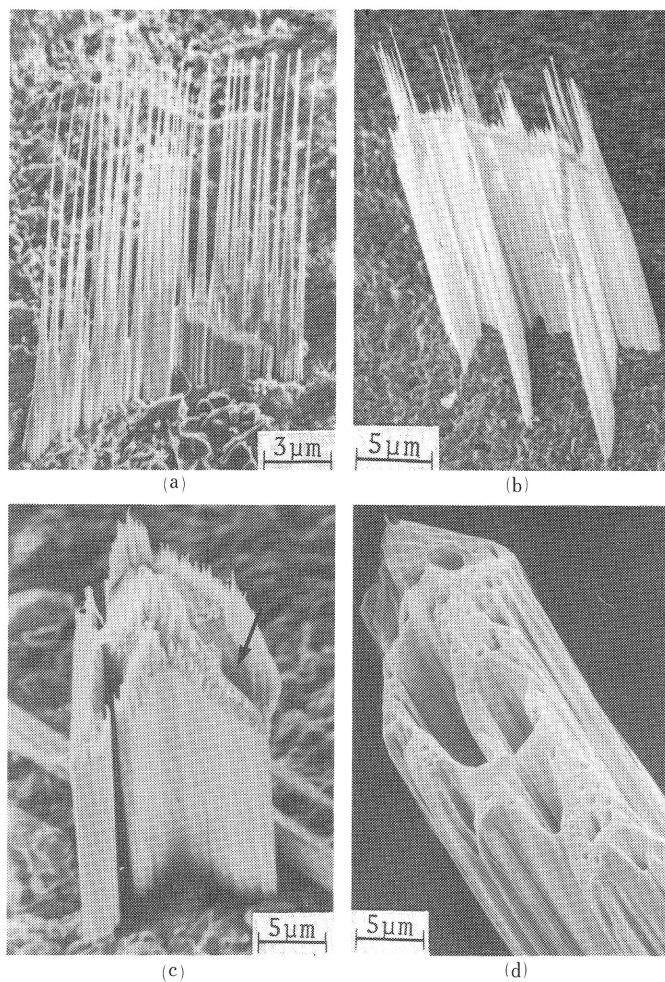
第2図 (a): 複雑な形をもち先端面が平坦でない CdSe ホロー結晶, (b): 拡大写真,
(c): 成長先端面の腐食模様.



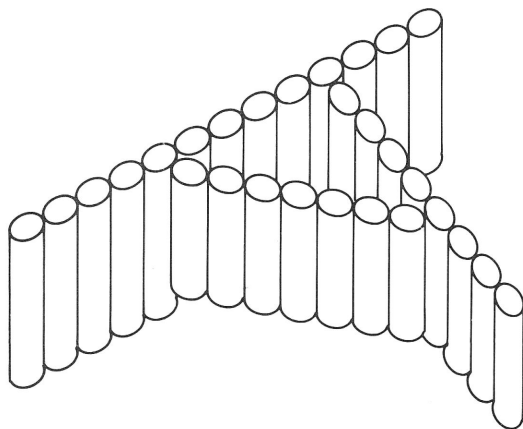
第3図 (a): 一本の initial needle をもつ CdSe ホロー結晶の根元,
(b): CdSe ホロー結晶の成長機構を示す模式図.



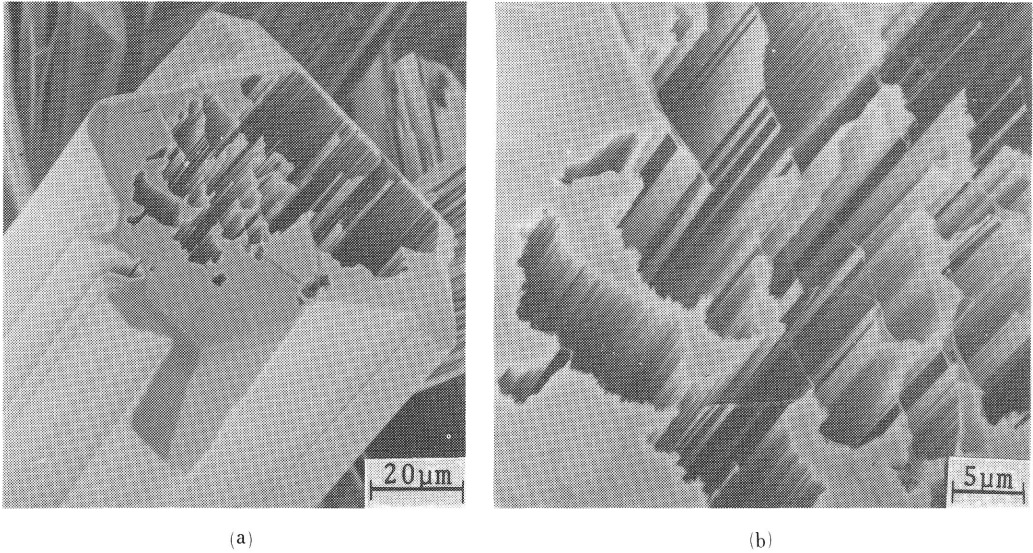
第4図 (a): CdSe の円柱状結晶とホロー結晶, (b): ホロー結晶先端の拡大写真
(c): 円柱状結晶先端の拡大写真, (d): 円柱状結晶の根元の拡大写真.



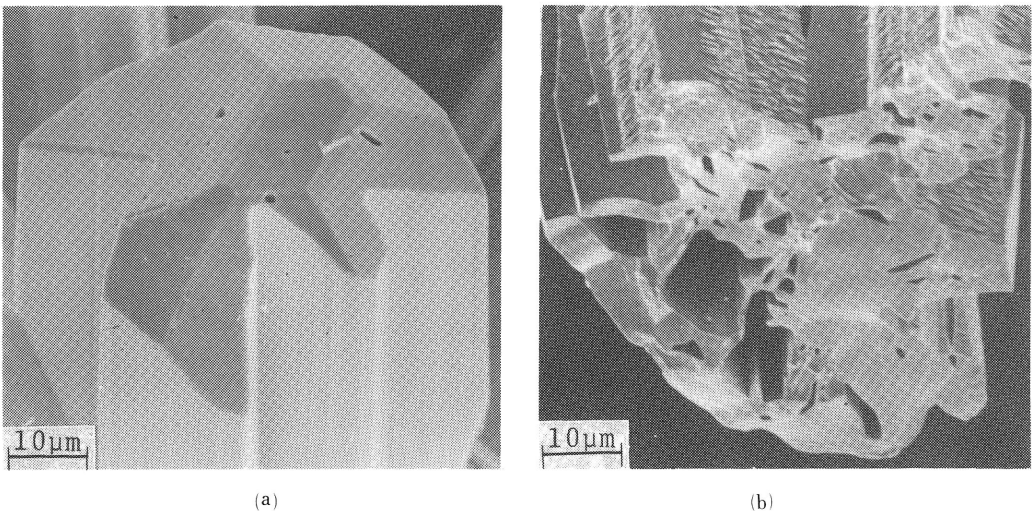
第5図 CdS ホロー結晶の成長過程。(a):長い *c*-whisker をもつ楕状結晶,(b):一枚の側壁結晶の側面から新しい側壁が突き出した結晶,(c):側壁の巻き込みと閉じた側壁を示す結晶,(d):いくつかのホローをもつ結晶。



第6図 CdS ホロー結晶の成長機構。



第7図 (a): *c*-whisker が融合して、穴が小さくなっていく過程を示す CdS ホロー結晶, (b): 拡大写真.



第8図 (a): 先端面に basal 面や pyramidal 面が発達し、多くの小さな穴をもつ CdS 結晶,
(b): 根元側の劈開面.