

交流電場中で成長する CdS 結晶の極性

岩永 浩・義家 敏正*・柴田 昇

(昭和58年10月24日受理)

Polarity of CdS Crystals Growing under an Alternating Electric Field

H. IWANAGA, T. YOSHIIE* and N. SHIBATA

Abstract

CdS crystals growing on a central electrode or on a CdS substrate under alternating electric field with various frequencies were found to grow preferentially in the $-c$ direction, except in the growth at 60Hz. The effect of electric field on the polarity of the grown crystals is attributed to accelerate deposition of Cd^+ ions onto the growing polar surface.

1. 緒 論

われわれはウルツ鉱型結晶構造をもつ II-VI 族化合物 CdS, CdSe および ZnO 結晶の成長方向の極性に及ぼす電場の影響についての研究を行ってきた。電場は円筒状電極板とその中心軸に張られた白金電極線との間に電圧をかけることによって与えられた。CdS や CdSe 結晶では電圧をかけない(電場なし)場合と、中心電極線に正電圧をかけた場合には、 $-c$ 成長の結晶が成長し、負電圧をかけた場合には、 $+c$ 成長の結晶が成長した^{1,2)}。このほか、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についても報告した^{3,4)}。

本報では、60Hz の交流電場中での CdS 基板結晶上への CdS 成長と種々な周波数の交流電場中で、中心電極線上に成長する CdS 結晶の成長方向の極性について述べる。

2. CdS 基板結晶上への結晶成長

結晶成長は前報¹⁾と同じ装置を用い、Cd および S の両極性面が現われている CdS 基板結晶上に CdS を成長させた。基板結晶の大きさ、その電気炉中の位置、成長温度等の実験条件も前報の場合と同じである。

2-1 電場なしの場合の極性面上への結晶成長

電圧をかけない場合には、基板結晶の両極性面上に CdS 結晶がエピタキシャル成長した。第1図(a)は Cd 面上に成長した as-grown の CdS 結晶で、その表面の一部には、大小の穴が

* 北海道大学工学部精密工学科

存在しているが、大部分は平坦な鏡面状であった。また同図(b)は S 面上に成長した as-grown の結晶で、ハチの巣のような大きな穴と小さな穴が多く見られる。これは S 面上では成長が速いために、うめ残しの穴が生じたものである。

2-2 正弦波交流 (60Hz) 電場中での極性面上への結晶成長

基板結晶を結びつけた中心電極線と、石英管の外壁に巻きつけられた円筒状電極との間に、60Hz 1kV (実効値) の交流電圧をかけて成長実験を行なった。第 2 図 (a) は Cd 面上に、(b) は S 面上にホモエピタキシャル成長した as-grown の結晶で、電場なしの場合とほぼ似た成長模様が見られた。

2-3 CdS 基板結晶上への結晶成長に及ぼす電場効果のまとめ

以上の実験結果と、直流電場中で成長した結晶の極性についての前報¹⁾の実験結果を第 3 図に模式的に示す。電場なしの場合 (第 2 図(a)) と 60Hz の交流 1kV の場合 (同図(b)) には、基板結晶の両極性面上にそれぞれホモエピタキシャル成長する。しかし、-1kV の直流電場中では、Cd 面上には +c 成長の結晶がホモエピタキシャル成長するが、S 面上にはエピタキシャル成長は行われず、+c 成長の結晶がランダムな方向に成長する (同図(c))。一方、+1kV の電場中では -1kV の場合と逆である (同図(d))。

3. 交流電場中、中心電極線上に成長した CdS 結晶の極性

結晶成長に用いた実験装置は前報¹⁾と同じで、CdS 粉末を 950°C で昇華させ、温度が 700~800°C の領域にある中心電極線上に結晶を成長させ、両電極間に加える交流の周波数が結晶成長に及ぼす効果を調べた。

3-1 60Hz の正弦波交流電場中での結晶成長

両電極間に 60Hz, 1kV (実効値) の交流電圧を加え、3 時間の成長実験を行なった。このとき得られた CdS 結晶群を濃塩酸で腐食した後走査電顕観察し、それらの成長端の腐食模様から成長方向の極性を判定した。第 4 図は結晶の腐食後の写真で、図中に結晶の極性を +c, -c で指示してある。したがって、60Hz の交流電場下では +c, -c 両方向の結晶が成長していることがわかる。中心電極線上に成長した結晶約 250 個について成長方向の極性を調べた結果、+c 成長した結晶の全結晶数に対する割合は約 40% であった。+c 成長、-c 成長した結晶数を [+c], [-c] と書くと、この割合 r_+ は

$$r_+ = \frac{[+c]}{[+c] + [-c]}$$

で与えられる。

3-2 その他の周波数の交流電場中での結晶成長

500Hz, 200Hz および 20Hz の 1kV (実効値) 正弦波交流による電場中での結晶成長も前節と同じ方法で行なった。成長した結晶群の腐食後の写真を第 5 図(a), (b) に示す。同図(a)に見られるように 500Hz の電場中では、-c 成長の結晶が非常に多いことがわかる。数多くの結晶について、成長方向の極性を調べた結果、 r_+ の値は約 2% であった。また、200Hz の場合 (同図(b)) と 20Hz の場合ともに -c 成長が優勢で、 r_+ の値はそれぞれ約 5% と 15% であった。

さらに、1kV の直流電圧の極性が $\frac{1}{12}$ 秒 (6 Hz) および $\frac{1}{1.2}$ 秒 (0.6 Hz) 毎に切り変わる長方形型交流電場中での成長実験を行った。第 6 図(a)は 0.6Hz, 1kV の電場中で成長した結晶群の写真で、同図(b)はその拡大写真である。大部分の結晶は -c 成長であるが拡大写真に示した結晶は、この結晶の極性面上に腐食孔が見られることから +c 成長であることがわかる。また、

この結晶の錐面上には腐食階段が見られる。したがって、極性面が現われない結晶でも錐面上に腐食階段が見られる結晶の場合には、 $+c$ 成長した結晶であると判定可能である⁵⁾。6Hz, 0.6Hz の交流電場中で成長した結晶についての r_+ の値はそれぞれ 10%, 2% であった。

上述したように種々の周波数の交流電場中で成長した結晶の極性を調べ、その結果から得られた $+c$ 成長の割合 r_+ を第 7 図に示す。縦軸は r_+ の値、横軸は交流の周波数である。

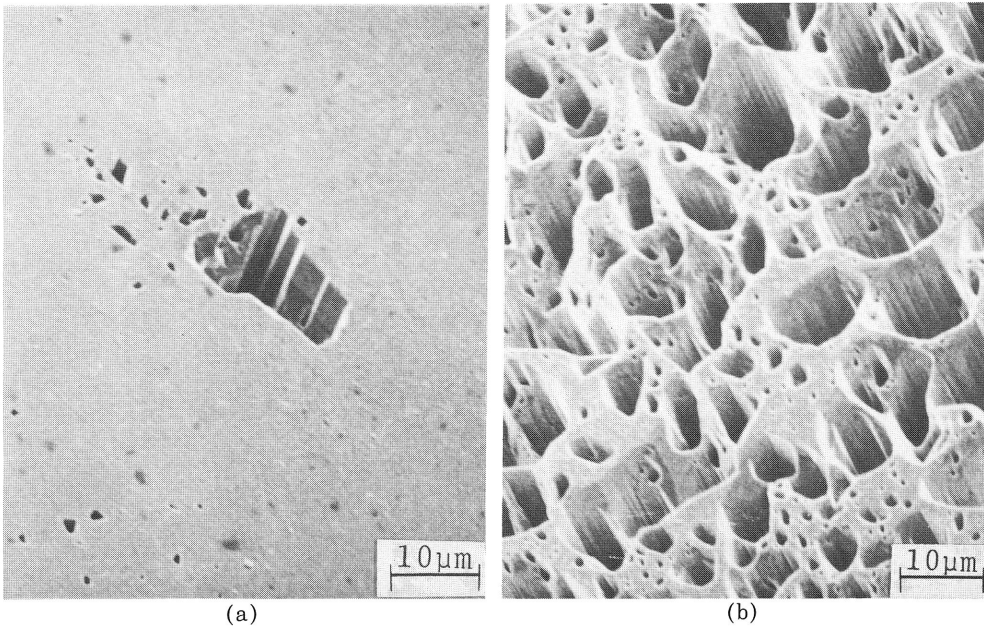
4. 考 察

第 3 図(c), (d)の模式図から理解できるように、直流電場中での CdS 結晶成長においては、負電圧を加えた場合には $+c$ 成長が、正電圧を加えた場合には $-c$ 成長がそれぞれ優勢になっている。このような実験結果を説明するため、電場が結晶成長に及ぼす効果は、イオン化した成分元素の一方が、加えられた電場によって、選択的に、成長面に組み込まれることを可能にする結果であると解釈してきた¹⁾。また、電場がない場合、中心電極線上に成長する結晶は $-c$ 成長のみであることは、元来、電場がない場合には、CdS 結晶は $-c$ 成長の方が $+c$ 成長より成長速度が速いためであると考えてきた。

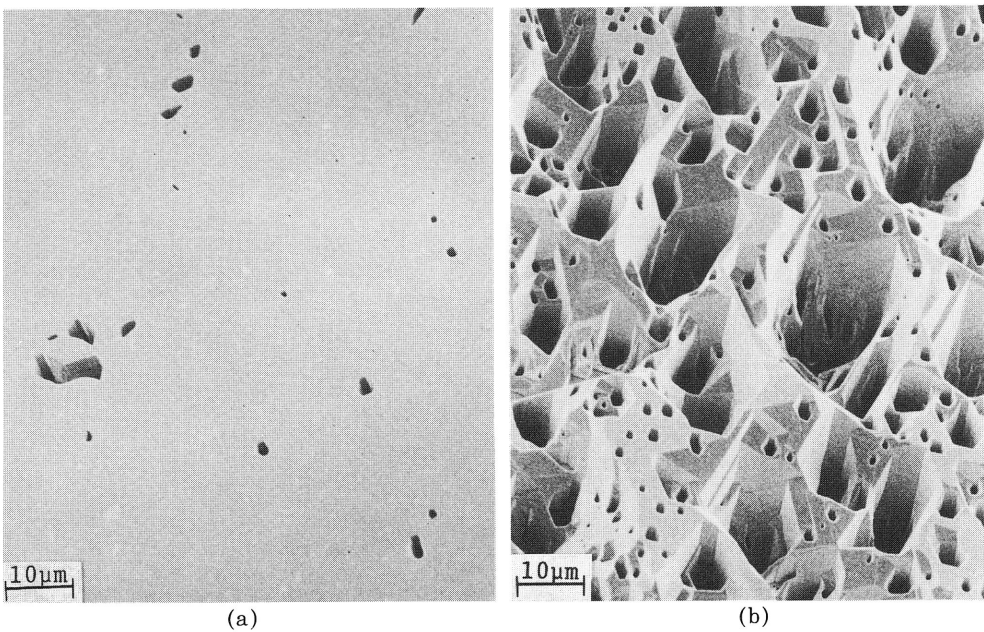
この二つの考え方に基づいて、 r_+ の周波数依存性を与える第 7 図の解釈を試みよう。周波数が低い領域で r_+ の値が小さいのは、 $+c$ 成長を促進する働きを持つ負電場の効果が、 $-c$ 成長を促進する正電場の効果に打消されていることを示している。このことは正電場によって促進される $-c$ 成長の方が、元来成長速度が速いことから考えて当然の結果である。このような考え方は、一般にあらゆる周波数の交流について適用でき、実験結果も数百 Hz 以上の交流に対しては r_+ が小さくなっている。問題は 60Hz 近くに共鳴現象に似た r_+ のピークが見られることである。これは以下のように仮定すればうまく説明可能である。正電場の $\frac{1}{120}$ 秒間には $-c$ 成長の結晶上に CdS の一對の層が成長し、次の負電場の $\frac{1}{120}$ 秒間には $+c$ 成長の結晶上に一對の層が成長するものとする。このように 60Hz と同期して成長しているものと考えると、成長する結晶の長さも 3 時間では約 $220\mu\text{m}$ となる。すなわち、格子定数 $c=6.738\text{ \AA}$ であるので $\frac{c}{2} \times 3 \times 3600 \times 60 \text{ \AA} \approx 220\mu\text{m}$ となる。実際に成長している結晶の長さは $50\sim 100\mu\text{m}$ であったので、上の結果とはほぼ一致していると見ることができる。

文 献

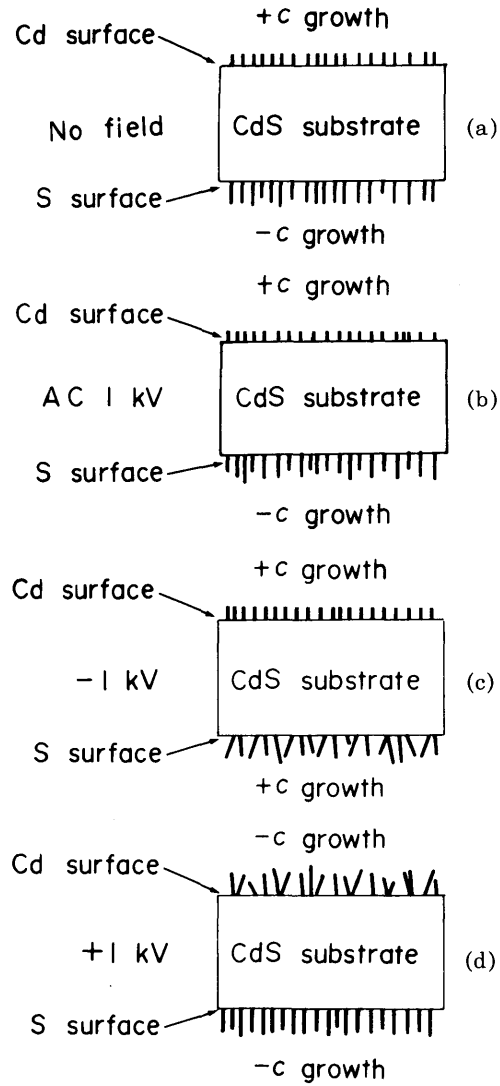
- [1] H. Iwanaga, T. Yoshiie, T. Yamaguchi and N. Shibata, J. Crystal Growth **49** (1980) 541.
- [2] T. Yoshiie, H. Iwanaga, T. Yamaguchi and N. Shibata, J. Crystal Growth **51** (1981) 624.
- [3] H. Iwanaga, T. Yoshiie, T. Yamaguchi and N. Shibata, J. Crystal Growth **50** (1980) 552.
- [4] 岩永 浩, 望月勝美, 井垣謙三, 柴田 昇, 応用物理 **52** (1983) 796.



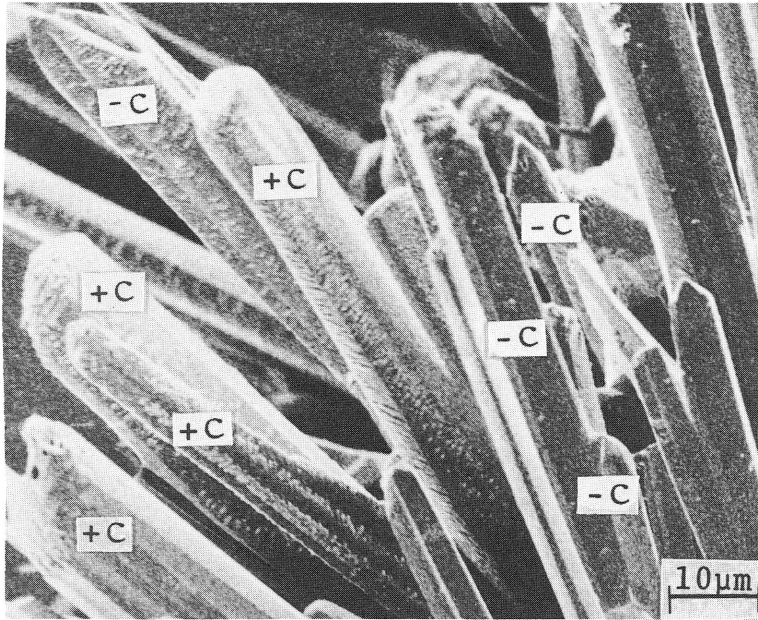
第1図 CdS 基板結晶の両極性面上にエピタキシャル成長した CdS 結晶。(a) Cd 面上,
(b) S 面上。



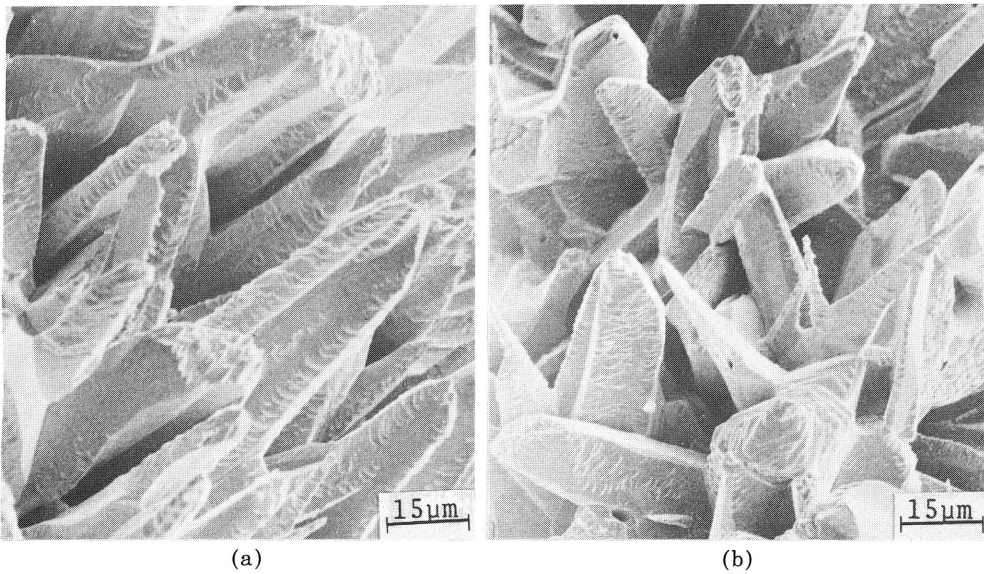
第2図 60Hz の交流電圧 1kV のもとで、CdS 基板結晶上にエピタキシャル成長した CdS 結晶。
(a) Cd 面上、(b) S 面上。



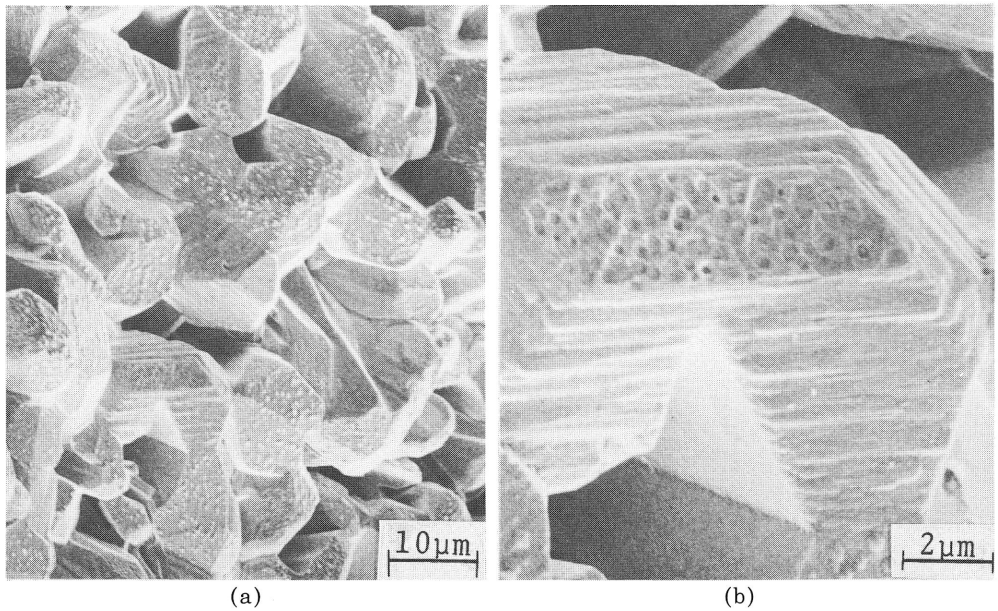
第3図 種々な電圧のもとで基板結晶上に成長した CdS 結晶の模式図。
 (a) 電場なし, (b) 60Hz の交流電圧 1kV, (c) -1kV の直流電圧,
 (d) +1kV の直流電圧。



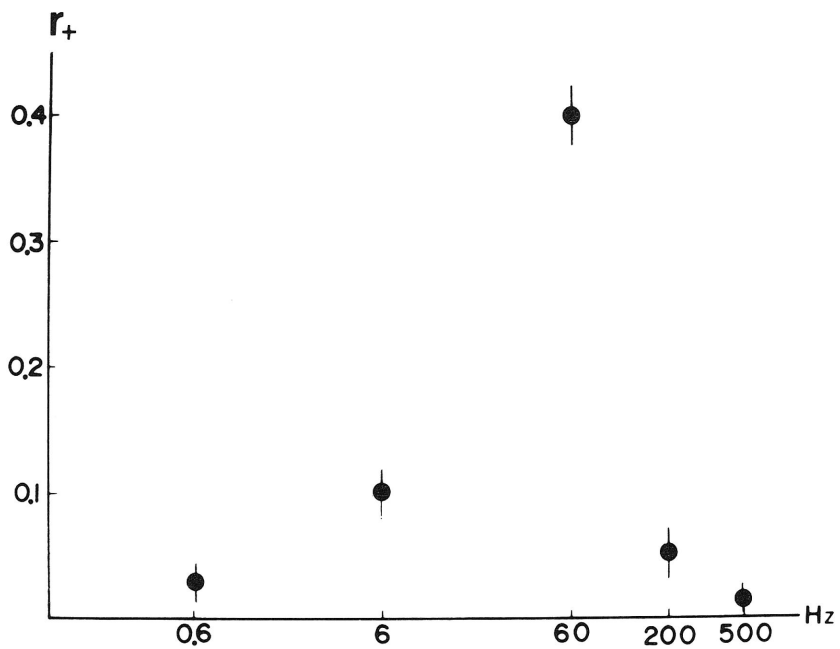
第4図 60Hzの交流電圧1kVのもとで、中心電極線上に成長したCdS結晶（腐食後）。



第5図 交流電圧1kVのもとで、中心電極線上に成長したCdS結晶（腐食後）。
(a) 500Hz, (b) 200Hz。



第6図 (a): 0.6Hz の交流電圧 1kV のもとで、中心電極線上に成長した CdS 結晶 (腐食後)。
 (b): (a) の拡大写真。



第7図 種々の周波数の交流電圧に対する +c 成長の割合。