

CdTe, HgSe, HgTe 結晶 $\{100\}$ 面上の エッチ・ピットと極性の判定

岩永 浩・望月 勝美*
富塚 明・柴田 昇

（昭和60年4月30日受理）

Etch-pits on the $\{100\}$ Surface and Polarity Identification in CdTe, HgSe and HgTe

Hiroshi IWANAGA, Katsumi MOCHIZUKI,*
Akira TOMIZUKA and Noboru SHIBATA

abstract

Two types of rectangular etch pits were developed on the $\{100\}$ surfaces of CdTe, HgSe and HgTe crystals using a suitable etchant. Type-I etch pits were produced only in CdTe crystals and have facets composed of four $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$. Type-II etch pits appeared in HgSe and HgTe crystals and have facets composed of two $\{111\}_A$ and two $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$. From the facet structure of the pit on the $\{100\}$ surface, polarity of these crystals can easily be identified when they have no polar $\{111\}$ surface; the $\langle 111 \rangle_A$ direction of these crystals makes an angle of 55° with the normal of the $\{100\}$ surface in a plane containing both the long side of the rectangular etch pit and the normal of the $\{100\}$ surface.

1. 緒 論

II-VI 族化合物で閃亜鉛鉱型結晶構造をもつ CdTe, HgSe, HgTe 結晶には、 $\langle 111 \rangle$ 方向に沿って 4 本の極性軸が存在する。結晶の極性面が $\{111\}_A$ 面（II 族原子面）であるか、 $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$ 面（VI 族原子面）であるかの判定は化学腐食法によって行われている。Inoue ら¹⁾ は E·Ag-1 と呼ばれる腐食液を用いて、CdTe 結晶の腐食を行った結果、 $\{111\}_A$ 面には深い小さな三角形のエッチ・ピットが、 $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$ 面には底の浅い大きな三角形ピットが、 $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$ 面には頂角 70° の二等辺三角形ピットが、さらに $\{100\}$ 面には長方形ピットが現れると報告している。Warekois ら²⁾ は $6\text{HCl}+2\text{HNO}_3+3\text{H}_2\text{O}$ 混合液を用いて HgSe 結晶を、 HNO_3+HCl 混合液を用いて HgTe 結晶の腐食を行うと HgSe の $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$ 面と HgTe の $\{111\}_A$ 面には三角形ピットが現れ、反対面にはピットは現れないと報告している。

われわれは CdTe, ZnTe, ZnSe 結晶の $\{110\}$ 面上に現れる二等辺三角形ピットの向きか

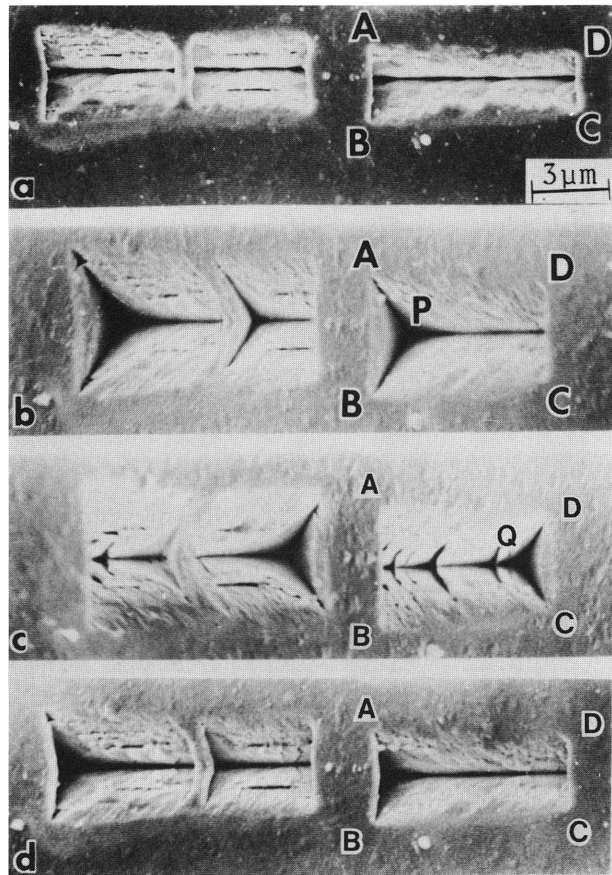
* 東北大学工学部金属材料工学科

ら、極性方向を判定する方法を報告した。³⁻⁵⁾ 本報では、CdTe, HgSe, HgTe 結晶 $\{100\}$ 面上のピットを構成する facet と、極性の判定法について述べる。

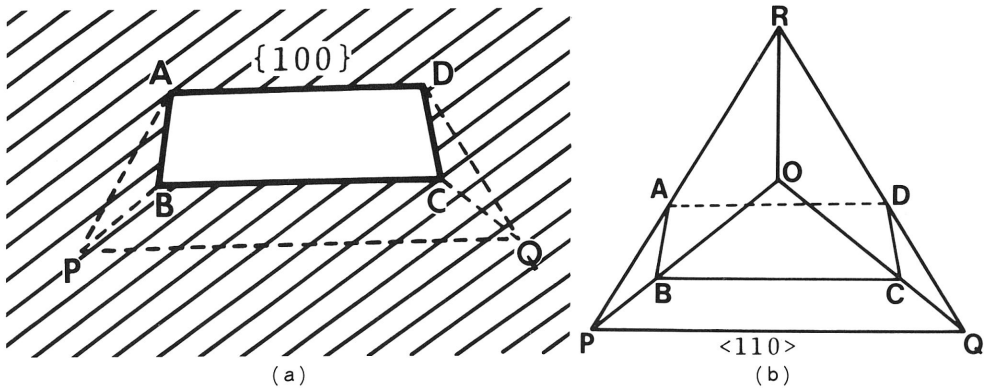
2. CdTe 結晶 $\{100\}$ 面上のピットの facet の決定

封入管による気相法によって成長する CdTe 結晶には、 $\{110\}$ 面と $\{100\}$ 面がよく出現する。E・Ag-1 腐食液で $\{100\}$ 面を腐食したとき長方形ピットが現れる。このピットの facet の面指数を走査電顕を用いて決定するためには、次のことをあらかじめ調整しておく必要がある。まず、結晶を試料台にのせ、光顕を用いて観察したい試料表面がほぼ試料台に平行になるように調節した後、電顕試料室内に入れる。試料ステージを左右、前後に移動させる X, Y 動つまみを回わしたとき、像が観察用ブラウン管面で水平方向、鉛直方向に正確に動くようにラスター・ローテーション装置で調整する。この調整が正確に行われていれば、試料回転ノブ（傾斜ノブ）を回わすと、試料はブラウン管面の鉛直軸のまわりに回転したことになる。

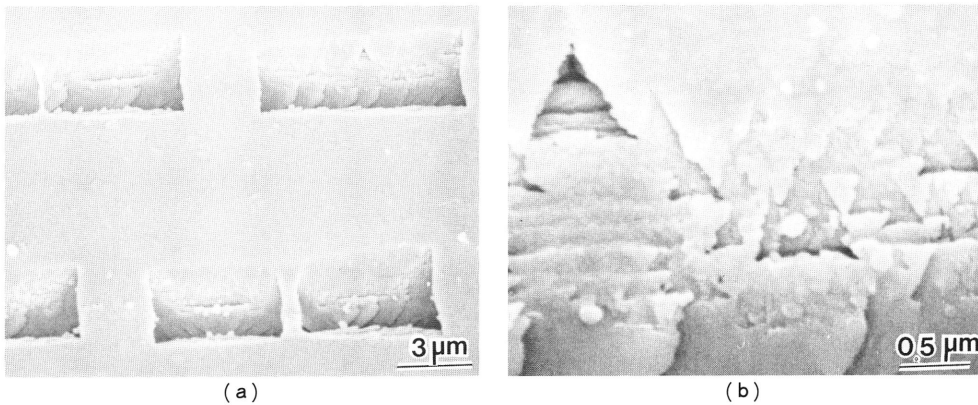
第 1 図 (a) は CdTe 結晶 $\{100\}$ 面の長方形ピットの一辺が、ブラウン管面上で水平になるようにセットして撮影した走査電顕写真である。右上部の長方形ピット ABCD の中央には深い溝のエッジが水平方向に走っている。この方向は後述するように $\langle 110 \rangle$ 方向である。次にブラウン管面の鉛直軸、すなわちピットの辺 AB のまわりに試料を 55° 回転させると、(a) 図中のピット ABCD は (b) 図の ABCD のような形に変化する。回転によってピットの左端には、(a) では見えなかった AB の左奥の部分が三角錐状をなして現れている。この三角錐の三本の稜線 PA, PB, PQ は、見掛け上互に 120° の角をなしている。また、(a) 図に示したピットを AB のまわりに、(b) 図の場合と反対方向に 55° 回転させたときの写真を第 1 図 (c) に示す。(実際には像の明るさを保つため、試料を電子線入射方向のまわりに 180° 回転させ、(b) 図の場合と同じ向きに 55° 回転させた。) (b) 図の場合とは反対に、長方形ピットの右端近くに三角錐状のピット先端部分が現れる。この場合も稜線 QC, QD, QP のなす角は見掛け上すべて 120° である。また、試料をピットの一辺 AB のまわりに 35° 回転させると、三角錐をなす三つの facet のうち三角形 PAB が



第 1 図 CdTe 結晶 $\{100\}$ 面上の長方形ピット。(a)：真上から見た長方形ピット，(b)：ピットの辺 AB のまわり 55° 回転のピット，(c)：反対方向 55° 回転のピット，(d)： 35° 回転のピット。



第2図 (a) : $\{100\}$ 面上の長方形ピットの模式図, (b) : 正四面体を $\{100\}$ 面で切った切口 ABCD とくさび型エッチピット ABCDPQ の模式図.



第3図 (a) : 長方形ピットの長辺のまわりに 35° 回転したときのピット, (b) : (a) の拡大写真.

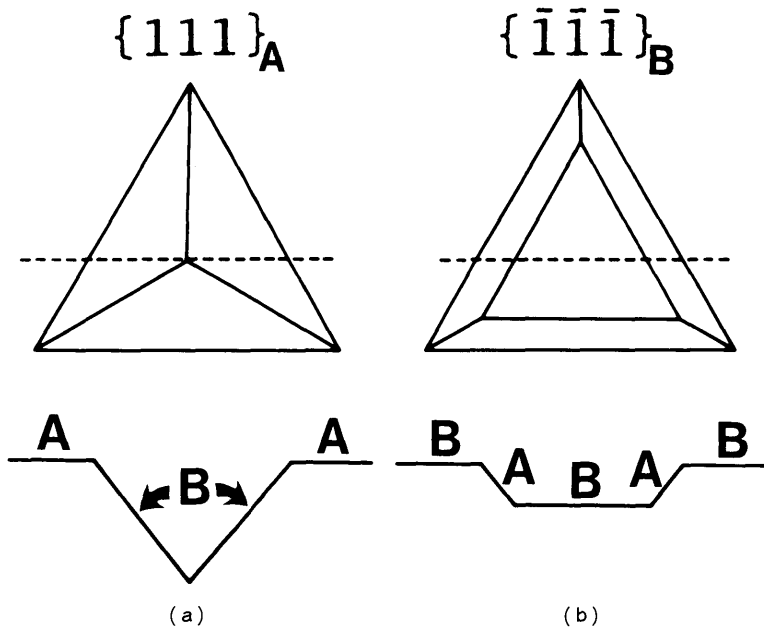
見えなくなる (第1図 (d)).

以上の観察結果からピットの模式図を描いてみる. 長方形 ABCD の二辺 AB, CD のまわりにそれぞれ 55° 回転すると, 頂点 P, Q に関して三回対称の三本の稜線が現れてくることから, P, Q は正四面体の二つの頂点に対応していることは明らかである. 従って, ピットの模式図は第2図 (a) のように与えられ, このピットと, 閃亜鉛鉱型結晶の基本である四つの $\{111\}$ 面に囲まれた正四面体との関係を示すと (b) 図のようになる. (b) 図で正四面体を $\{100\}$ 面で切った切口 ABCD が $\{100\}$ 面上に現れる長方形ピットの形に対応し, くさび型 ABCDPQ がピットの腐食された形に対応する. また AB のまわりに 35° 回転すると, facet PAB あるいは QCD が見えなくなること (第1図 (d)) も理解できる.

第1図 (a) に示した長方形ピットの長辺 BC のまわりに 35° 回転したときのピットを第3図 (a) に, その拡大写真を (b) 図に示す. 長方形ピットの下半分の facet が見えなくなり, 上半分の facet には (b) 図に見られるように底の浅い三角形ピットが見られる. 第2図 (b) からこの facet は明らかに $\{111\}$ 面の一つであり, 後で述べるように底の浅い三角形ピットが見られる場合は $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$ 面であるので, 長方形ピットを構成する四つの facet はすべて $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$ 面であると結論づけられる.

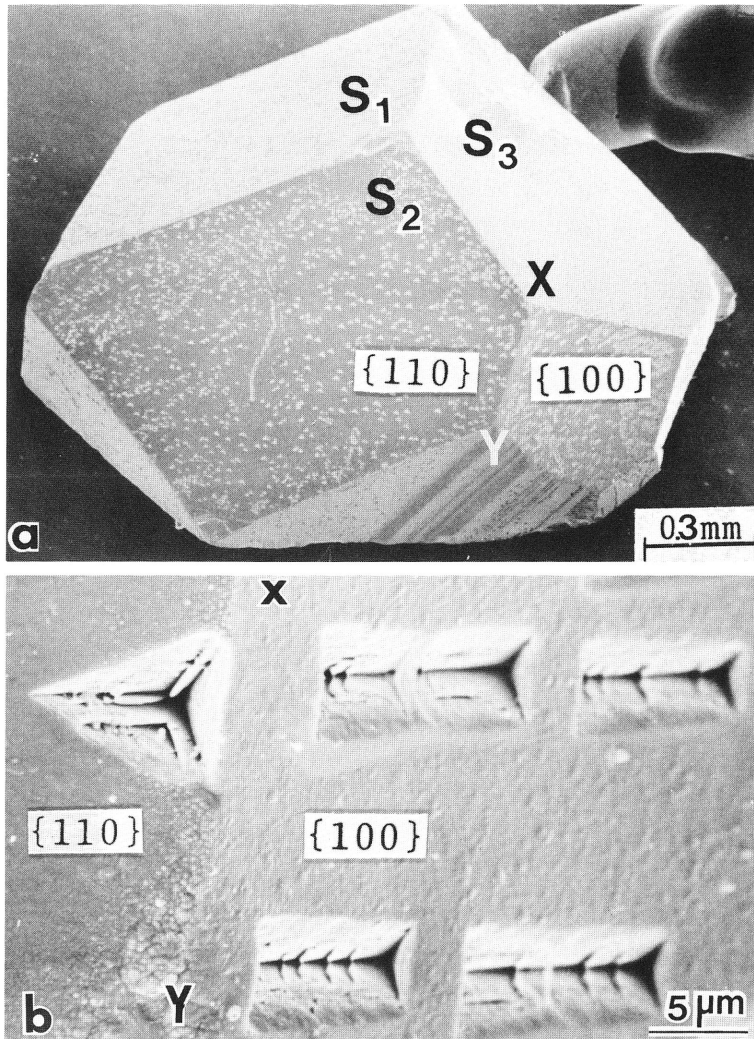
3. CdTe 結晶 $\{111\}_A$ 面上のピットと $\{100\}$, $\{110\}$ 面上のピットとの関連

CdTe 結晶の $\{111\}_A$ 面上には深い小さな三角形ピットが、 $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$ 面には底の浅い大きな三角形ピットが腐食によって現れる¹⁾。第4図 (a), (b) は $\{111\}_A$ 面と $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$ 面上の三角形ピットを示し、さらにそれらを点線に沿って面に垂直に切ったときの断面図をそれぞれの下に示す。 $\{111\}_A$ 面では、 $\{111\}_A$ 面の腐食速度が速いために、ピットの facet には腐食速度の遅い $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$ 面をもった深い三角錐状ピットが現れる。一方、 $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$ 面上のピットにおいては、 $\{111\}_A$ 面の腐食速度が速いために側面に現れた $\{111\}_A$ 面は次々と腐食され、ピットは広がる。しかし、 $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$ 面の腐食速度は遅いので、底の浅い三角形ピットとなる。



第4図 (a) : $\{111\}_A$ 面上, (b) : $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$ 面上の三角形ピットとそれを垂直に切った断面の模式図.

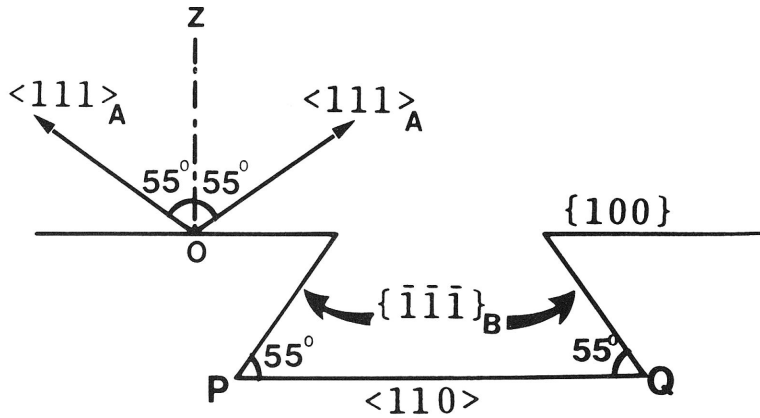
第5図 (a) は S_1 , S_2 , S_3 で示した三つの $\{110\}$ 面と小さな $\{100\}$ 面をもつ as-grown CdTe 結晶の腐食後の写真である。(b) 図は (a) 中に示した $\{110\}$ と $\{100\}$ 面の境界 XY 近くに存在するピットの拡大写真である。 $\{100\}$ 面上に見られる長方形ピットは、第1図 (c) で示したものと同一3回対称の三つの稜をもつ三角錐頂点が見られることから、この写真は $\{100\}$ 面を長方形ピットの短辺のまわりに 55° 回転させた方向から見たものであることがわかる。 $\{110\}$ 面上に見られるピットは、 $\{110\}$ 面に垂直な方向から見ると頂角 70° の二等辺三角形³⁾ に見えるが、上記の方向からは、底部が $\{100\}$ 面上のピットと同じ方向の稜線をもつ三角錐形に見える。第3図で示したように $\{100\}$ 面上のピット facet がすべて $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$ 面であることから、 $\{110\}$ 面上のピットの facet もすべて $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$ 面で作られていることがわかる。従って、これらのピットは $\{111\}_A$ 面に生じる深い三角形ピットと全く同種のものであり、結晶表面でのピットの形が異なるのは同じピットを切る面の相異に基づくものであることは明らかである。



第5図 (a) : 三つの $\{110\}$ 面と $\{100\}$ 面をもつ as-grown の CdTe 結晶,
 (b) : $\{110\}$ と $\{100\}$ 面の境界 XY 近くに存在するエッチピット.

4. CdTe 結晶の長方形ピットからの極性の決定

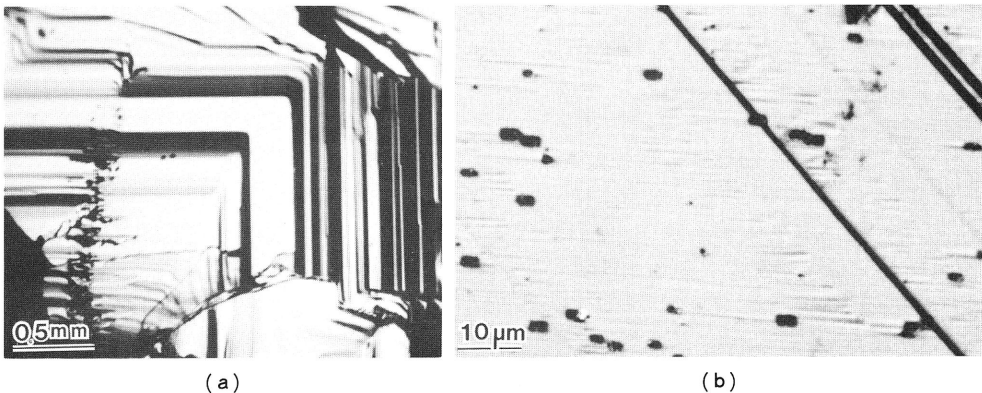
CdTe 結晶 $\{100\}$ 面上の長方形ピット ABCD (第1図 (a)) を, その短辺 AB と CD の中点を通り, $\{100\}$ 面に垂直に切った断面図を第6図に示す. P, Q は第2図中の三角錐の頂点 P, Q に対応している. PQ 方向は $\langle 110 \rangle$ 方向であり, ピットの内壁は $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$ 面である. 従って, $\{100\}$ 面の法線 OZ から $\langle 110 \rangle$ 方向へ $\pm 55^\circ$ 傾むいた二つの方向が $\langle 111 \rangle_A$ 方向である (第6図). このように極性面が現れていない CdTe 結晶でも, $\{100\}$ 面をもつ場合には腐食によって $\{100\}$ 面上に現れる長方形ピットから, 結晶の極性方向を決定することが可能である.



第6図 {100} 面上の長方形ピットの長辺に平行で、{100} 面に垂直に切った断面図と極性方向を示す模式図。

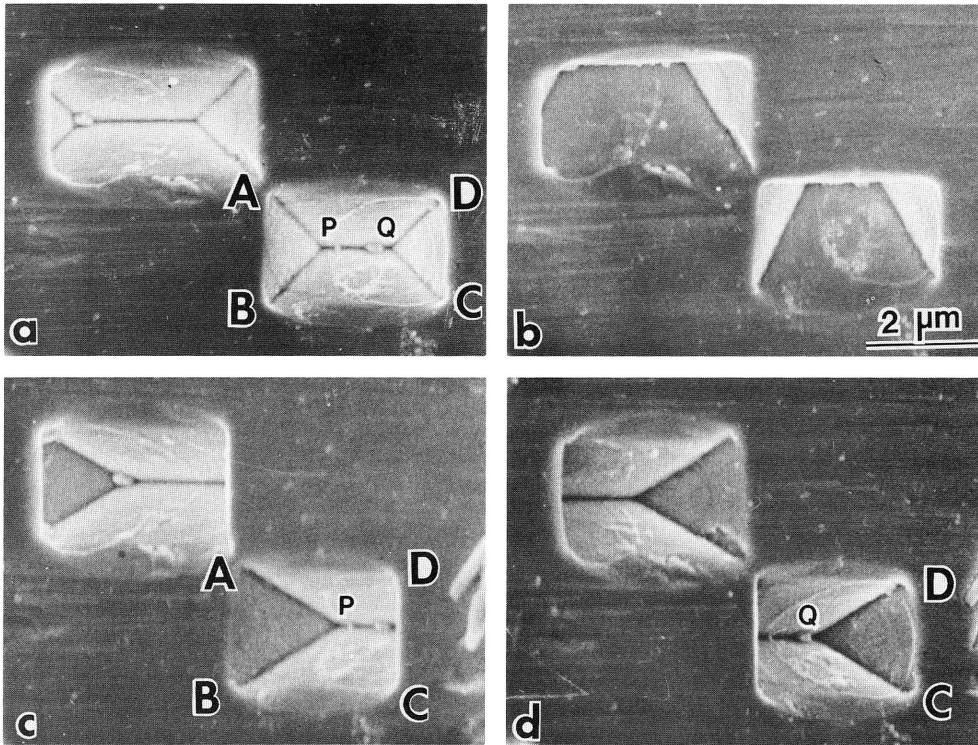
5. HgSe, HgTe 結晶 {100} 面上のピットと facet の決定

閃亜鉛鉱型結晶構造をもつ HgSe, HgTe 結晶は Bridgman 法によって作られた。第7図 (a) は HgSe 単結晶の劈開面である。劈開によるステップが見られ、これらのステップは互に 90° をなして交叉している。この劈開面を X 線で調べた結果、{100} 面であり、ステップの方向は $\langle 100 \rangle$ 方向であることがわかった。第7図 (b) は劈開面を 90% の KOH を用いて、 110°C で 15 分間腐食したときの腐食模様である。黒い斑点状のものは長形状のピットで、右上部の三本の直線は劈開による $\langle 100 \rangle$ 方向のステップである。黒い斑点はステップの方向と 45° をなす $\langle 110 \rangle$ 方向にやや長くなって見える。さらに HgTe 結晶についても HgSe と全く同じ結果が得られた。閃亜鉛鉱型結晶構造をもつ結晶の劈開面は一般には {110} 面であるが、HgSe や HgTe のように {100} 劈開面をもつ結晶は珍しい。



第7図 (a) : 直交した劈開ステップをもつ HgSe の劈開面 {100}, (b) : 劈開ステップと斑点状の長方形ピット。

第8図は第7図 (b) に示したような HgSe {100} 面上のエッチピットである。(a) 図は長方形ピット ABCD の真上から見た写真である。AB, AD の方向は CdTe の場合と同じ $\langle 110 \rangle$ 方向であるが、台形状の facet が見られることが CdTe の場合と異なる。三角形状 facet PAB と QCD の頂角はどちらも見掛上 90° である。(b) 図は長方形ピットの長辺 AD のまわりに 35° 回転させ、台形状 facet ABQD が丁度見えなくなった写真である。(c) 図は AB のまわりに 35° 回転させたときの、(d) 図は反対方向へ 35° 回転させたときの写真である。(c) 図

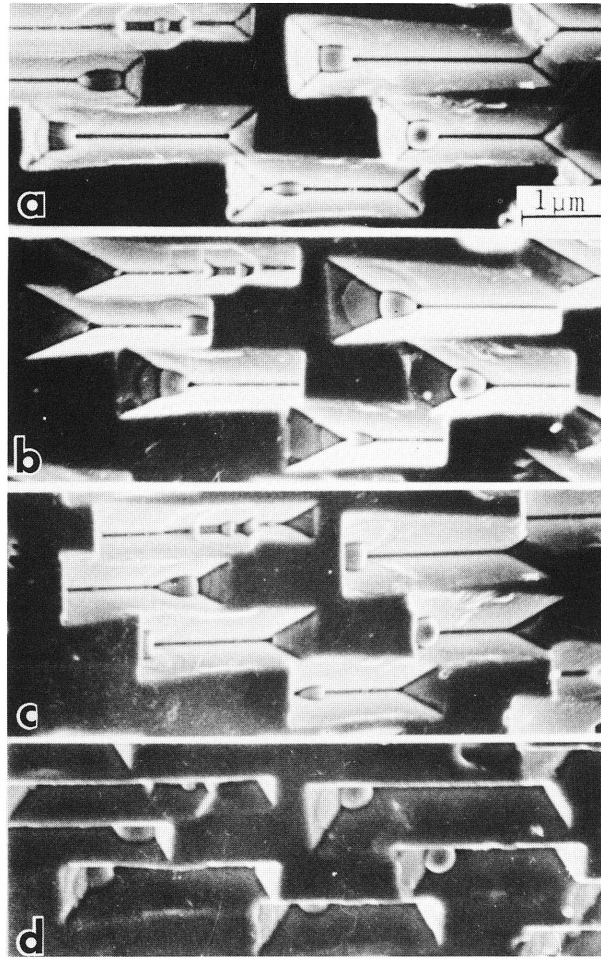


第8図 HgSe $\{100\}$ 面上のエッチピット. (a): 真上からの, (b): ピットの長辺 AD のまわり 35° の, (c): 短辺 AB のまわり 35° の, (d): (c) と反対向き 35° 回転させたときのピット.

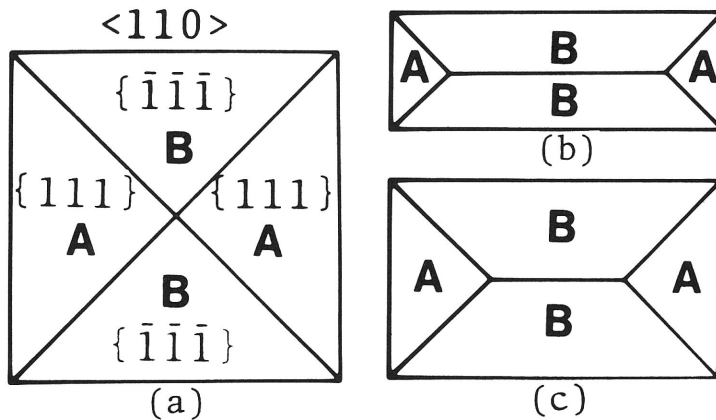
では三角形状 facet QCD が, (d) 図では facet PAB が丁度見えなくなる. このとき facet PAB や QCD は見掛上頂角 60° の正三角形となって見える.

第9図は HgTe の劈開面 $\{100\}$ を 60% の NaOH を用い, 110°C で 15 分腐食したときのエッチピットである. (a) 図は真上から見たとき, (b), (c) 図は長方形ピットの短辺のまわり $\pm 35^\circ$ 回転させたとき, (d) 図は長辺のまわりに 35° 回転させたときのピットの写真である. 長方形ピットの辺の向きや, facet の見掛上の形は HgSe の場合と全く同じである. ただ長方形が HgSe の場合よりも細長い点が異なる. 第9図のピットに見られる球状体は Hg で, 腐食反応によって生じ, 洗浄によっても取り除かれずに残っているものである.

第10図 (a) は極性面 $\{111\}$ で囲まれた正八面体を $\langle 100 \rangle$ 方向から見た $\{111\}$ facet の集りを示す. 向い合った面はそれぞれ同じ極性面である. もし $\{111\}_A$ 面と $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$ 面との腐食速度が等しければ, $\{100\}$ 面上には, (a) 図のような facet を側面にもつ正方形ピットが作られるが, 腐食速度が異なる場合には, 速い面の方へピットは長く伸び長方形ピットが形成されることが期待される. (b), (c) 図は観察された HgSe, HgTe 結晶 $\{100\}$ 面上のピットの模式図で § 6 で述べるように, 台形 facet は $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$ 面, 三角形 facet は $\{111\}_A$ 面である. 長方形ピットが現れるので, HgTe, HgSe ともに二つの極性面の腐食速度は等しくない. HgTe の長方形ピットは HgSe のそれよりも細長いので, 前者は後者よりも $\{111\}_A$ 面と $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$ 面の腐食速度の比が大きいと考えられる. 第8図 (a), 第9図 (a) に見られるように長方形ピットの三角形 facet の頂角が, $\langle 100 \rangle$ 方向から見ると見掛上 90° であること, 長方形ピットの短辺, 長辺のまわりに約 35° 回転させると, 四つの極性面の facet のうち一つが見えなくなることは第10図の模式図から容易に理解できる.



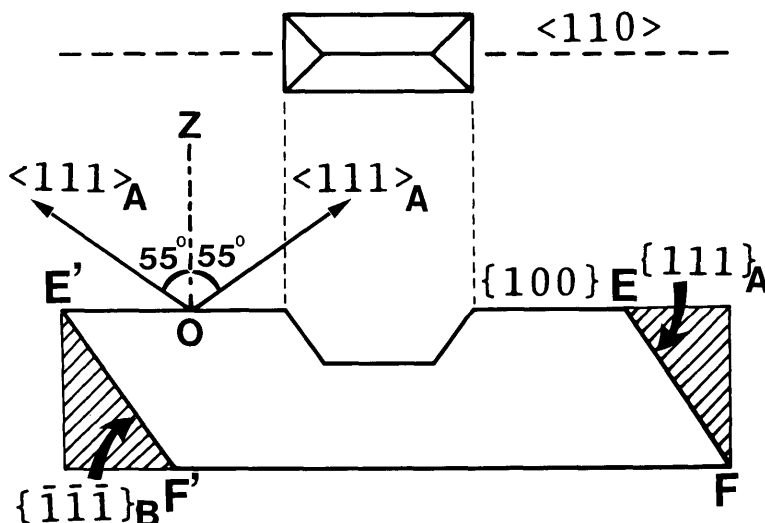
第9図 HgTe $\{100\}$ 面上のエッチピット. (a): 真上からの, (b), (c): ピットの短辺のまわりに $\pm 35^\circ$ 回転の, (d): 長辺のまわりに 35° 回転させたときのピット.



第10図 (a): $\{111\}$ 面で作られた正八面体を $\langle 100 \rangle$ 方向から見た $\{111\}$ facet, (b): HgTe $\{100\}$ 面上のピット, (c): HgSe $\{100\}$ 面上のピットの模式図.

6. HgTe, HgSe 結晶 $\{100\}$ 面上の長方形ピットからの極性の決定

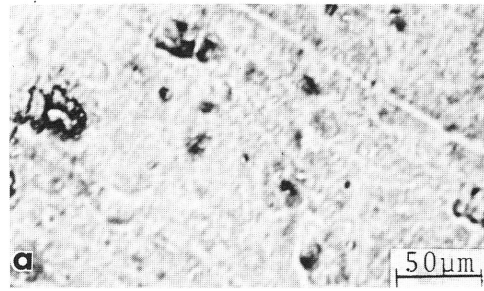
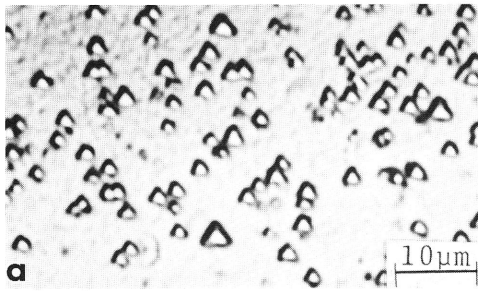
HgTe 結晶 $\{100\}$ 面上の長方形ピットを第11図の上部に、ピットの短辺の中点を通り、 $\{100\}$ 面に垂直に切った断面図を第11図下部に示す。紙面に垂直で $\{100\}$ 面と 55° をなす面 (EF および E'F') で切り取られた部分が斜線で示されている。EF および E'F' で示された面は異種の極性面である。両面をアルミナ 3000 番で研磨した後、HCl+HNO₃ 混合液で腐食すると、極性面 EF には第12図 (a) に見られるような三角形ピットが現れ、一方極性面 E'F' には図 (b) に示されているようにピットは現れない。従って、EF 面は $\{111\}_A$ 面で、E'F' 面は $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$ 面²⁾ であり、第10図 (b) に示したように、長方形ピットの三角形 facet は $\{111\}_A$ 面、台形 facet は $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$ 面であることがわかった。



第11図 HgTe $\{100\}$ 面上の長方形ピットとその断面図。

HgSe 結晶についても同様な方法で、両極性面を切り出し、HNO₃+HCl 混合液で腐食すると、E'F' 面に三角形ピットが現れた。この際、試料表面に Se 膜が付着するので、5HNO₃+1CH₃COOH+2H₂SO₄+0.1HCl 混合液²⁾ で洗浄を行うことが必要である。Warekois ら²⁾ は三角形ピットが現れる面は $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$ 面であると報告している。従って、E'F' 面は $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$ 面であり、EF 面は $\{111\}_A$ 面となり、HgTe の場合と同じ結果が得られた。HgTe の $\{111\}_A$ 面と $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$ 面の腐食模様を示す写真を第13図 (a), (b) に示す。

以上述べたように、CdTe の場合と同様、 $\{100\}$ 面の法線 OZ から $\langle 110 \rangle$ 方向へ $\pm 55^\circ$ 傾いた二つの方向が $\langle 111 \rangle_A$ 方向であることがわかる。このように $\{100\}$ 面に現れる長方形ピットの向きから極性方向が容易に求まる。HgTe や HgSe のように劈開面が $\{100\}$ 面である試料においては、この方法は極性決定のため特に有効である。



第12図 HgTe 結晶の極性面の腐食模様。
 (a) : $\{111\}_A$ 面上に現れた三角形ピット,
 (b) : $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$ 面の腐食模様。

第13図 HgSe 結晶の極性面の腐食模様。
 (a) : $\{111\}_A$ 面の腐食模様,
 (b) : $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_B$ 面上に現れた三角形ピット。

[参 考 文 献]

- 1) M.Inoue, I.Teramoto and S.Takayanagi, J.Appl. Phys. 33 (1962) 2578.
- 2) E.P.Warekois, M.C.Lavine, A.N.Mariano and H.C.Gatos, J. Appl. Phys. 33 (1962) 690.
- 3) H.Iwanaga, T.Yoshiie, S.Takeuchi and K.Mochizuki, J.Crystal Growth 61 (1983) 691.
- 4) H.Iwanaga, N.Shibata and K.Mochizuki, J.Crystal Growth 67 (1984) 97.
- 5) 岩永 浩, 柴田 昇, 固体物理 19 (1984) 669.