



Title	光電半導体CdS単結晶の育成と結晶構造
Author(s)	宮田, 健治; Miyata, Kenji; 後藤, 文昭 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 39, 77-94
Issue Date	1965-12-14
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40773
Type	departmental bulletin paper
File Information	39_77-94.pdf



光電半導体 CdS 単結晶の育成と結晶構造

宮 田 健 治

後 藤 文 昭

前 田 正 雄

北海道大学工学部 電子工学科
固体電子工学講座

Growth and Crystal Structure of Photoconductive Semiconductor Cadmium Sulfide Single Crystal

Kenji MIYATA

Fumiaki GOTO

Masao MAEDA

Department of Electronics, Faculty of Engineering,
Hokkaido University, Sapporo, JAPAN
(Received August 31, 1965)

Abstract

The growth condition, the crystal structure and growth mechanism of wurzite type cadmium sulfide single crystals produced by the sublimation method are described.

The hollow crystals are obtained in lower temperature range and at lower temperature gradient than the bulk crystals.

The crystal structure is studied by the etching technique, the light figure method and the X-ray diffraction method particularly on the $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$ and $\{1\bar{2}10\}$ crystallographic planes.

It is concluded from the experimental results that $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$ and $\{1\bar{2}10\}$ crystallographic planes form slip planes, and the wurzite type crystal contain some large extent of zinblende type modification.

Moreover, electron spin resonance absorption peak observed at room and liquid-nitrogen temperature, and in the dark, infrared and white light illumination are described.

In the hollow crystals, the spiral growth at the site of screw dislocation and the layer-like growth on the c-planes are observed. The majority of crystals has a needle-like appearance with the orientation perpendicular to the substrate surface, although being affected by the concentration gradient of the gaseous Cd, S and CdS.

In the bulk crystals, we are of the opinion that needle-like crystals grow in bunch and only several large crystal grains were observed.

目 次

1. 緒 論	78
2. 実験方法	81

2.1 育 成	81
2.2 腐 蝕	84
2.3 光 像 法	85
2.4 X 線 回 折	89
2.5 電子スピ共鳴	89
3. 結果と考察	91
3.1 hollow crystal	91
3.2 bulk crystal	93
4. 結 論	93
参 考 文 献	94

1. 緒 論

半導体工業の分野において代表的な材料は、生産量や物理的諸性質の徹底的研究という面から眺めて、IV 属単体半導体 Ge, Si である。これらは、典型的な共有結合結晶であって、禁止帯幅はそれぞれ 0.66 eV, 1.08 eV であり、その結晶構造は Diamond 型である。Ge, Si の研究が急速に発展した理由の一つは、大気圧の下にそれぞれ 958°C, 1420°C で融液となり、浮遊帯域精製法や引上法によって高純度単結晶や不純物の添加によって *n* 型, *p* 型単結晶が容易に得られるというところにある。

IV 属化合物半導体 SiC は、Ge, Si より高い温度領域で利用しようとする目的で研究開発されている。これも共有結合結晶であって、禁止帯幅は 2.66 eV であり、その結晶構造は Zincblende 型 (β 型; 立方晶系) か Wurzite 型 (α 型; 六方晶系) である。以上の如くこれは Ge, Si と酷似しているけれども、高温, 高圧を用いなければ単結晶を得ることができないために研究が遅れている。

他方、I-VII 属化合物の中でアルカリ=ハライドと呼ばれる典型的なイオン結合結晶は、溶液から簡単に単結晶が得れるという利点によって、現在の励起子の研究まで発展して来た。これらの結晶は絶縁物であって、結晶構造は NaCl 型 (f.c.c.; 立方晶系) か CsCl 型 (b.c.c.; 立方晶系) である。

以上の如き典型的な二種類の材料に就いて、基礎的な大部分の研究が遂行された現在、次の材料として、III-V 属及び II-VI 属化合物が注目されるのは当然である。これらは、禁止帯幅が 1.5 eV~3.5 eV 程度のいわゆる中抵抗型半導体の一群を形成しており、その結晶構造は Zincblende 型 (f.c.c.; 立方晶系) か Wurzite 型 (h.c.p.; 六方晶系) であり、II 属や III 属元素のみから作られる $\{111\}$ 面 (立方晶系), $\{0001\}$ 面 (六方晶系) は A 面と呼ばれ、VI 属や V 属元素のみから作られる $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ 面 (立方晶系), $\{000\bar{1}\}$ 面 (六方晶系) は B 面と呼ばれて区別されている。これら一群の化合物半導体は、共有結合状態とイオン結合状態の混合した化学結合様式をとる有極性結晶であって、その物性としてかなり大きい光導電性, Hall 効果, 圧電性等を示すにもかかわらず、その解析が困難なことから、単結晶の製作が Ge, Si, アルカリ=ハライ

ドに比較して非常に難しいことが主たる欠点となつて、未だ十分な研究が行なわれていない。

実用化研究の結果、粉末や焼結体を用いたホトセル、ホトリレー、ホトトランジスタ、空間電荷制限電流ダイオード、無接点チョップ用素子、電子オルガンの光学接点、field pattern 測定用素子、reading matrix 用素子、オートドア、街路灯自動点滅器、カメラの自動露出計、照度計、自動計数装置、自動電圧調整器、メータの自動調整装置、エレベータの自動扉開閉装置、自動車前照灯の自動切換装置、テレビの自動輝度コントラスト調整回路、テレビ撮像管の光導電面、赤外線、X線、 γ 線、放射線の検出、赤外線追跡用装置、電子写真の感光材料、平面光源、パンチカードリーダ、シフトレジスタおよびパリティチェックなどの論理回路、光学的電位差計、標示板、文字を音に変換する装置、光増幅装置、単結晶を用いた超音波増幅装置、厚み計、弾性率測定器等を作り出すことができた。しかしながら、応用開発は材料の物性的基礎研究に負うところが大きいため、外部からくる未知因子の多い粉末や焼結体のみならず単結晶についての研究が切望されている。

以上の如き観点から、最近の単結晶製作技術の進歩とあいまつて、CdS、CdSe、ZnS、ZnSe、 Sb_2S_3 、PbS等のカルコゲン化合物ならびにPbO、ZnO等の酸化物、更にはCaInS、CdSnSb₂の如きカルコパイライト型三元化合物の研究が行なわれている。

特に、荷電担体の生成、消滅、移動の機構や再結合中心、トラップの演ずる役割等がGe、Siの研究において高度に発展した半導体物性の知識をもとにし、その方法論を適用することによって明らかにされつつある。他方、比抵抗の大きい化合物半導体では、イオン結晶において開拓された絶縁物の測定法を採る方がむしろ賢明であると考えられる場合もある。

II-VI 属化合物光電半導体 CdS は、前述の如き位置を占め、古くからカドミウム・イエローとして絵具材料に使われている物質で、結晶もまた美しい透明な黄色乃至は褐色を呈する。禁止帯幅は約 2.4 eV、吸収端波長は約 5150 Å、電子と正孔の有効質量はそれぞれ約 0.20 m_0 、0.70 m_0 、移動度はそれぞれ約 200、20 cm²/sec·volt であり、結晶構造は Zincblende 型 (β 型; f.c.c.; 立方晶系) と Wurzite 型 (α 型; h.c.p.; 六方晶系) の二種類あるが、前者は 200°C 以上で不安定のため、高温で作られた人工結晶はすべて Wurzite 型をとり、 $a=4.14$ Å、 $c=6.72$ Å、最近接格子間距離=2.52 Å で、空間群 C_{4v} に属す。有効質量や移動度は未だ確定していない。

19 世紀の末頃から、CdS の異常に高い光電導性が一部の物理学者の興味を引いてきたけれども、人工的結晶が米国で最初に製作されたのは、1940 年代である。前述の如く、諸物性の基礎研究は、できるだけ純粋な即ち不純物が混入せず、格子欠陥や転位等が少く、Cd と S の化学量論比が 1 対 1 であるような単結晶の製作から始まる。それ故、研究の主力が単結晶製作技術に集中して行つたのは当然のなりゆきであつた。高純度 CdS 単結晶の製作を困難にした原因は、結局

① CdS は ZnS に伴って産出する。

金属 Cd を分離し、Cd 塩の中性溶液か酸性溶液に純化した H₂S を通じて CdS 粉末を得るのであるけれども、5 nine 以上に純化することは非常に難しい。

② CdS の溶媒が無い。

従って、アルカリ=ハライドの単結晶を作るような方法は使えない。

③ 大気圧の下では昇華する。

従って、高密度の CdS 気体を作り出す工夫が必要である。

④ 100 気圧、1750°C で融解する。

この条件が満されるならば、Ge、Si の場合と同様に引上法又は降下法によって単結晶を得ることができる。しかしながら高圧、高温の為、装置的に困難であること、ルツボからの不純物の混入等諸種の問題がある。

以下に現在使用されている方法と開発途上にある方法を記述する。

1. 気相反応法^{1),2),3),4),5)}

炉中で Cd 蒸気を作り、これに N₂ や Ar で希釈した H₂S を送り込み、 $Cd + H_2S \rightarrow CdS + H_2$ 反応を起させ、炉中に設置した冷却部で凝固させ単結晶を得る方法であって、CdS の純化にも応用される。

2. 昇華法^{6),7),8),9),10),11),12),13),14),15),16),17),18),19)}

粉末を直接昇華し結晶を得る方法であって、炉管壁に生じたものは小さい針状や板状である。しかし昇華 CdS 気体の蒸気圧を高めるためにルーズに封じた石英管の蓋に生じさせた結晶はかなり大きい。1, 2 の方法は装置が簡便であり、蒸気圧の高い不純物は初期に飛散し、低い不純物は後に残され高純度のものが得られる反面針状、薄板状の小形のものが多く、大形結晶を得ようとすれば、炉温、温度分布、炉管内気圧等の正確な制御を必要とする。

3. Piper の方法^{15),19)}

この方法は、2 を改良したものであるが、大きい塊状の単結晶を得ることができるためにしばしば区別されている。先ず蒸気圧の高い不純物を飛散させ、素材の密度を上げるため円筒の焼結体を作る。これを、一端を円錐状に封じた石英管の中程に入れ、他端をルーズに封じ炉に入れる。焼結体を昇華させ円錐状の頂点から結晶化させ、成長に応じて炉を移動させる。焼結体が半分程度昇華した時、炉温を下げる。こうすることによって、蒸気圧の低い不純物の混入を避けている。

4. 溶融法^{20),21)}

CdS は、前述のごとく高圧の下では融解する。それ故オートクレーブを用い結晶を製作する方法が開発されている。炉の製作が困難であることやその構造上不純物の混入と云う欠点はあるけれども、昇華法では困難な高濃度までの不純物の導入が可能であると云う利点がある。

単結晶製作技術の進歩は、参考文献の年代から知られる如く、殆んど前述の順になっている

ることは興味あることである。また、Cd とか S の欠陥をできるだけ除く試みが行なわれている²²⁾。

この論文では、CdS 単結晶の育成と結晶構造について得られた事項を記述する。

2. 実験方法

2.1 育成

hollow crystal と呼ばれている特異な形状をもった CdS 単結晶を育成した装置を第 1 図に、bulk crystal 即ち巨大単結晶のそれを第 2 図に模型的に描いた。いずれの場合にも昇華法を用いた。

第 1 図の場合、CdS 粉末を反応管に約 10 gr 充填し、30 時間程度育成した結果、約 830°C、温度勾配約 70°C/cm の位置に、第 3, 4, 5, 6, 7 図の如き hollow crystal を得た。反応管の蓋は、かなりルーズにとめられてある。第 2 図の場合、CdS 粉末を反応管に約 100 gr 充填し、60 時間程度育成した結果、約 1100°C、温度勾配約 10°C/cm の位置に、第 8, 9 図の如き bulk crystal と約 840°C、温度勾配約 35°C/cm の位置に hollow crystal を得た。反応管の蓋は、白金線にて縛られているけれども気体の出入は可能であり、hollow crystal は飛び出した CdS によって生長したものである。いずれの場合にも、炉管の一端は、キップの装置につながれてあり、他端は脱ガスの後密閉され、常時 (760±5) mmHg の H₂S によって充されている。

第 3 図は hollow crystal の全貌、第 4, 5, 6 図は底面、第 7 図は側面を撮った光学顕微鏡

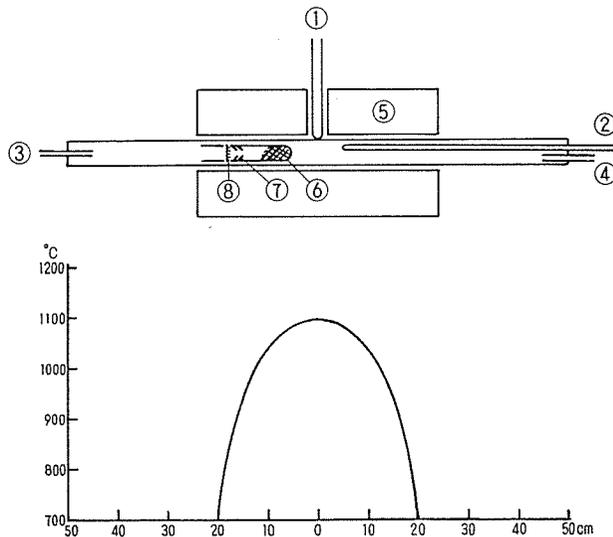


Fig. 1. Furnace system used for growing hollow crystal and its temperature profile.

- | | |
|--------------------------|---------------------------|
| ① Thermocouple | ② Thermocouple |
| ③ H ₂ S inlet | ④ H ₂ S outlet |
| ⑤ Furnace | ⑥ CdS powder |
| ⑦ Larger hollow crystal | ⑧ Smaller hollow crystal |

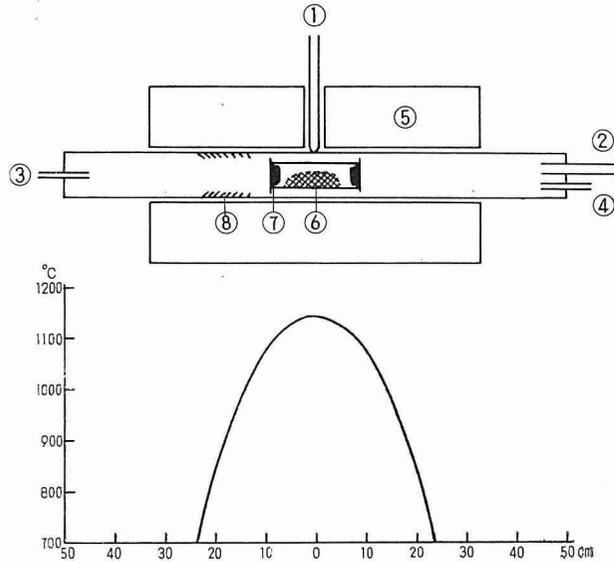


Fig. 2. Furnace system used for growing bulk crystal and its temperature profile.

- | | |
|--------------------------|---------------------------|
| ① Thermocouple | ② Window |
| ③ H ₂ S inlet | ④ H ₂ S outlet |
| ⑤ Furnace | ⑥ CdS powder |
| ⑦ bulk crystal | ⑧ hollow crystal |

写真である。底面は CdS 気体の湧出側であり、第 3 図の細くなった部分は管壁に附いていた側である。生長軸は、管壁と垂直になろうとする傾向と CdS 源に向うとする傾向をもつ。第 4, 5 図は screw dislocation の位置の spiral growth で、前者は dislocation line と hollow axis が一致し、後者は少し傾むいていることを示す。第 6, 7 図はそれぞれ底面と側面の layer-like nucleation process に依る生長機構を示す。

第 8, 9 図は bulk crystal の接写写真であって、第 9 図は、第 8 図に示したものの結晶粒界に沿って割れた単結晶を示す。稀に明瞭な $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$, $\{1\bar{2}10\}$ 面が表面に出ている場合がある。hollow crystal の大きさは、長さ約 1~6 mm, 直径約 0.5~4 mm であり、bulk crystal の大きさは、 $10 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ の正四角柱が切出せる程度である。



Fig. 3. Side-views of hollow crystals. (30×).

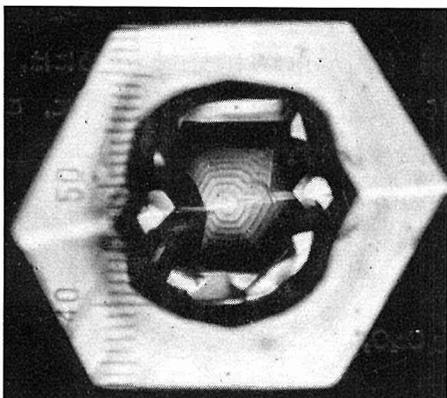


Fig. 4. Spiral growth at the site of screw dislocation parallel with hollow axis. (160 \times).

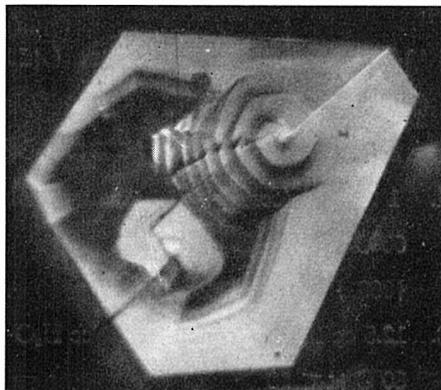


Fig. 5. Spiral growth at the site of screw dislocation inclined to hollow axis. (130 \times).

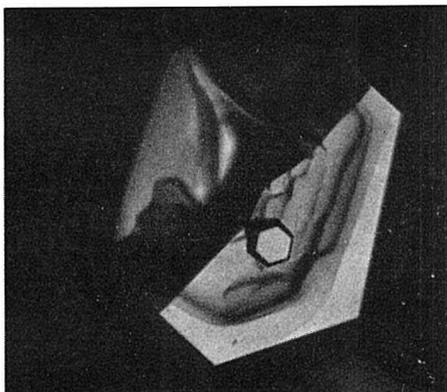


Fig. 6. Nucleus observed on bottom of hollow. (190 \times).

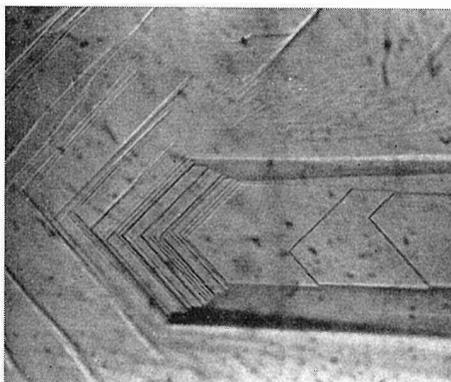


Fig. 7. Layer observed on the side of hollow crystal. (150 \times).

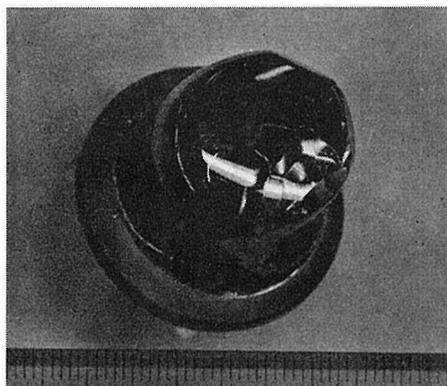


Fig. 8. Population of CdS bulk crystals. (1 div. = 1 mm)

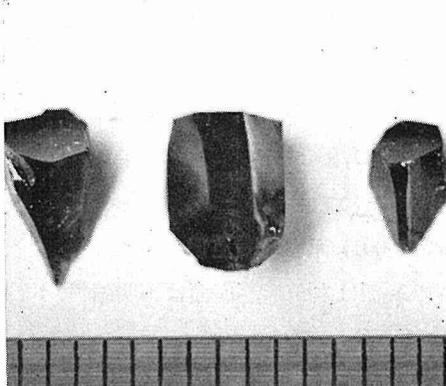


Fig. 9. Each CdS single crystal (1 div. = 1 mm)

2.2 腐 蝕

単結晶の方位を簡便に知るために、しばしば腐蝕技術が用いられる。そのためには、X線回折法等から、方位と特徴的腐蝕像との関係が知られていなければならない。以下に、これまでに報告された腐蝕液を記述し、ここで得られた腐蝕像を示す。

1. 1 容 HCl (conc.)+3 容 thiourea solution (100 g/ℓ)
60°C にて 1~10 分
{0001} 面の転位用^{23),24)}
2. 12.5 cc H₂SO₄ (conc.)+1250 cc H₂O+1 g Cr₂O₃
80°C にて 10 分
{0001} と {10 $\bar{1}$ 0} 面用
A 面は六角形, B 面は円錐形²⁵⁾
3. 6 容 HNO₃ (fuming)+6 容 CH₃COOH (glacial)+1 容 H₂O
25°C にて 2 分
{0001} 面用
A 面は不明瞭, B 面は六角形²⁶⁾
4. 1 容 HCl (conc.)+1 容 HNO₃ (conc.)
25°C にて 1~2 分
{0001} 面用
A 面は不明瞭, B 面は円錐形²⁶⁾
5. 0.5 mol K₂Cr₂O₇+1 mol H₂SO₄ (16 N)
95°C にて 10 分
{0001} 面 polish 用
A 面は浅い小さい斑点, B 面は輝く面²⁶⁾
6. 100 cc HCl (20%)+60 g CdCl₂
100°C にて 25 秒
{0001}, {10 $\bar{1}$ 0}, {1 $\bar{2}$ 10} 面用²⁷⁾
7. HNO₃ (conc.)
室温にて 1~2 分
{0001} 面転位現出用
A 面は六角形, B 面は不明瞭²⁸⁾
8. HNO₃ (conc.)+Ag⁺
B 面上に screw dislocation があることを見出した時の腐蝕液²⁸⁾

以上の如く、幾つか有用な腐蝕液が提案されているけれども Ge, Si に対する研究からはかなり遅れている。特にどの面に対しても、chemical polish するような溶液が得られないと

とは基礎研究の上からも不幸なことである。

ここでは、8.4 cc HCl (24%) + 7.6 gr $\{CdCl_2\}_2 \cdot 5H_2O^{27)}$ 腐蝕液を煮沸させ、その中で 35~45 sec 間腐蝕し直ちに大量の熱湯にて洗滌した。hollow crystal の場合には、そのままの結晶を、bulk crystal の場合には、1000 番 SiC を用いて精密研磨し、引続き緑色酸化クロムにてバフ研磨したものをを用いた。bulk crystal の結晶面は、腐蝕と研磨を繰返すことによって仕上げられた。

第 10, 11 図は、 $\{0001\}$ 面上に並んだ腐蝕孔を示し、明瞭な六角形をしている。六辺の方向と腐蝕孔の配列から滑り面は、 $\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{1\bar{2}10\}$ 面であることが解る。第 12-1, 13-1, 14-1 図は、それぞれ $\{0001\}$ 、 $\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{1\bar{2}10\}$ 面上の腐蝕孔を示す。 $\{0001\}$ 面もまた滑り面である。第 15 図は、 $\{0001\}$ 面上に放射状に並んだ腐蝕孔を示しており、結晶の内部と外部との冷却速度が異なるために熱応力によって生じた転位列を示す。第 16 図には $\{0001\}$ 面上の腐蝕孔の他に特異な線状溝が表われている。その形状から、積層欠陥であろうと考えられる²⁹⁾。

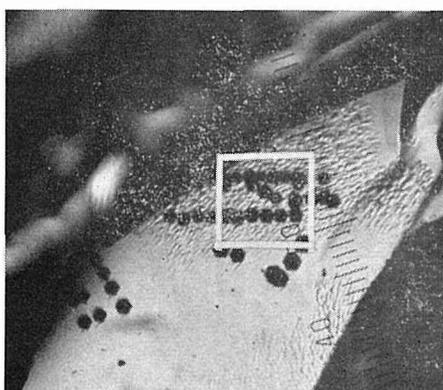


Fig. 10. Etch pits on $\{0001\}$ planes lined up in slip planes, $\{10\bar{1}0\}$ and $\{1\bar{2}10\}$. (140 \times).

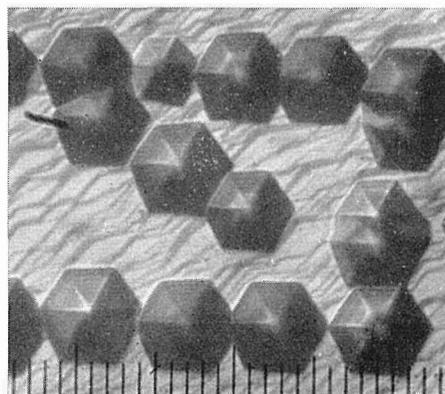


Fig. 11. Enlarged photograph of the part enclosed by white square in Fig. 10. (880 \times).

2.3 光像法

腐蝕像や腐蝕孔をもった表面に細く絞った光束を当て、その反射図形から反射面の結晶面を知る方法であって、反射図形を光像と呼ぶ²⁸⁾。第 12-2, 13-2, 14-2 図は、それぞれ $\{0001\}$ 、 $\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{1\bar{2}10\}$ 面の光像を撮影したものであって、光像法の原理上、図の中心は結晶そのものが写されている。第 12-2 図は、明瞭な 6 回対称性を示している。第 13-2, 14-2 図は、2 回対称性を示すものであって、第 13-2 図と比較して第 14-2 図がよりぼやけていることは、腐蝕孔の形が $\{10\bar{1}0\}$ 面では台形をしているのに対して $\{1\bar{2}10\}$ 面では麦粒状であることに対応している。

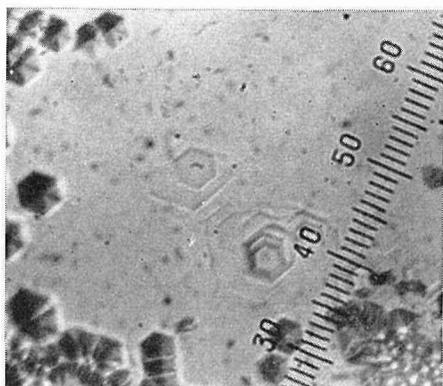


Fig. 12-1.

Etch pit patterns corresponding to the $\{0001\}$ planes. (150 \times).

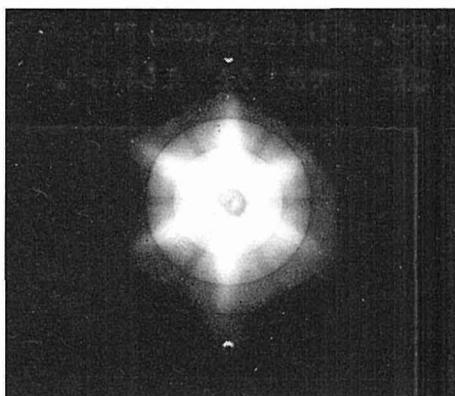


Fig. 12-2.

Light figure corresponding to the $\{0001\}$ planes.

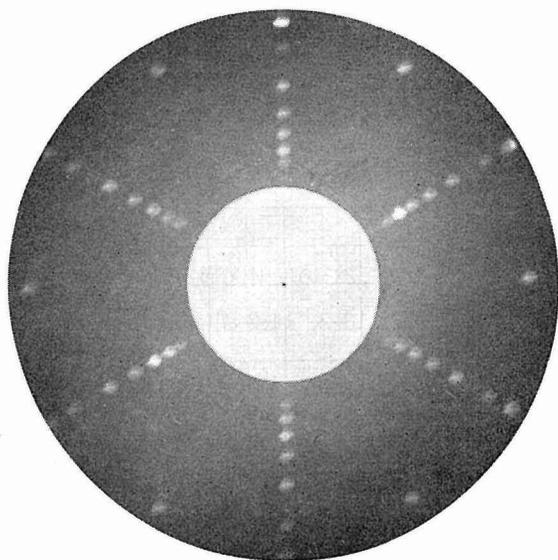
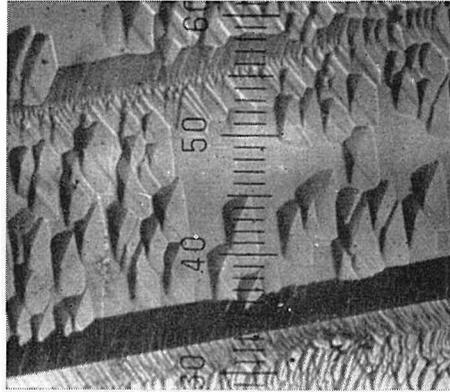


Fig. 12-3.

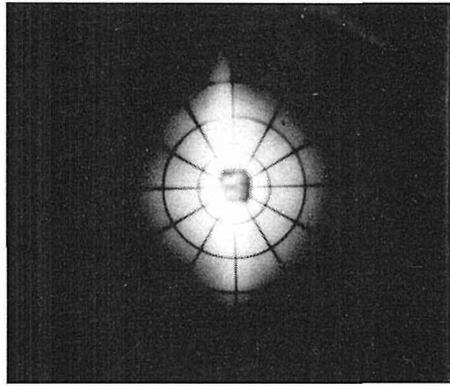
X-ray Laue spots corresponding to the $\{0001\}$ planes.

Fig. 13-1.

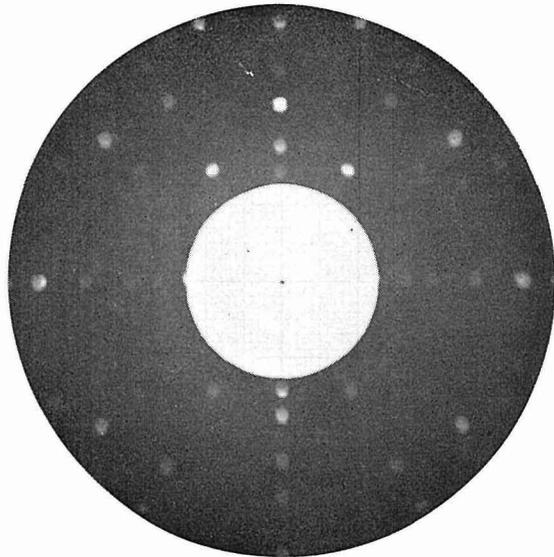
Etch pit patterns corresponding to the $\{10\bar{1}0\}$ planes. (170 \times).

**Fig. 13-2.**

Light figure corresponding to the $\{10\bar{1}0\}$ planes.

**Fig. 13-3.**

X-ray Laue spots corresponding to the $\{10\bar{1}0\}$ planes.



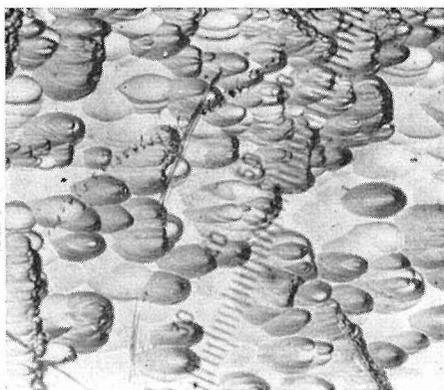


Fig. 14-1.

Etch pit patterns corresponding to the $\{1\bar{2}10\}$ planes. (120 \times).

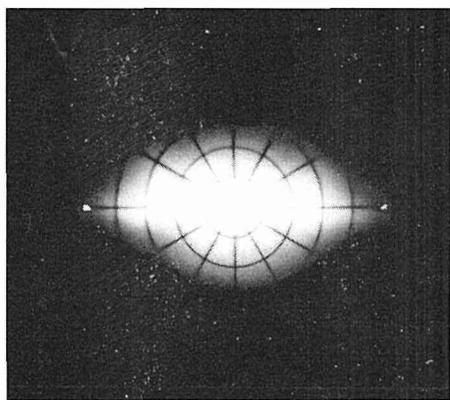


Fig. 14-2.

Light figure corresponding to the $\{1\bar{2}10\}$ planes.

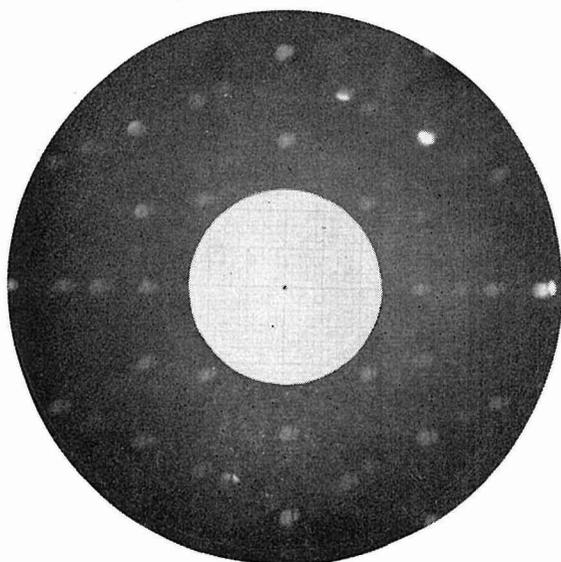


Fig. 14-3.

X-ray Laue spots corresponding to the $\{1\bar{2}10\}$ planes.

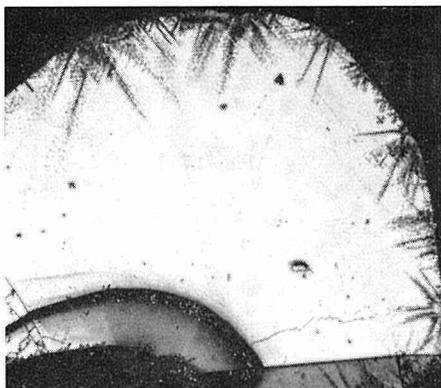


Fig. 15. Etch pit arrays caused by the thermal stress. (30×).

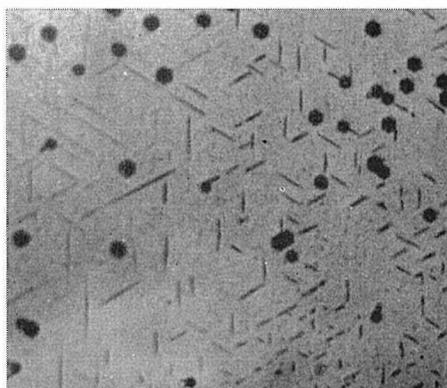


Fig. 16. Stacking faults on {0001} planes revealed by etching. Black spots are hexagonal etch pits. (200×).

2.4 X線回折

第 12-3, 13-3, 14-3 図は、反射法によって撮影したそれぞれ {0001}, {10 $\bar{1}$ 0}, {1 $\bar{2}$ 10} 面の Laue 斑点である。以上によって、腐蝕図形、光像、Laue 斑点三者の関係が明らかになった。

次に、計数型 X 線回折装置による結晶構造の実験結果を記述する。

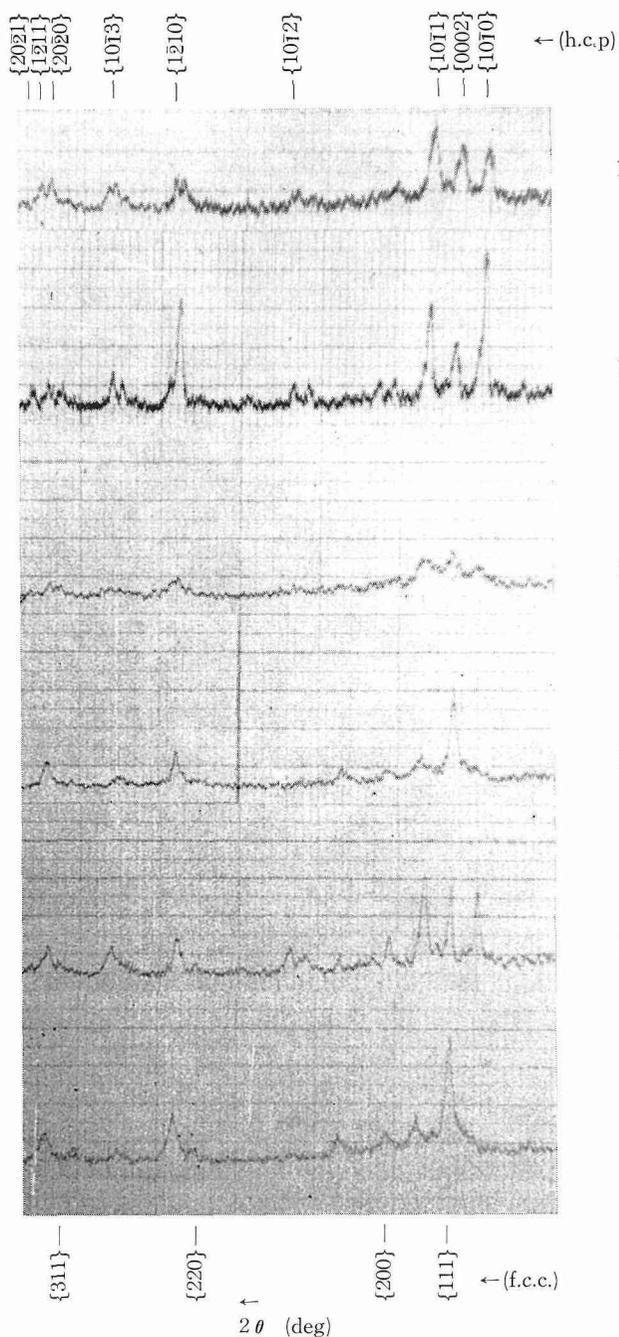
第 17-1 図は、市販 CdS 粉末によるもので、Wurzite 型に Zincblende 型がまじっていることを示している。第 17-2 図は、昇華法によって作られた単結晶を粉末にした試料によるもので、僅かに Zincblende 型が混じっていることを示している。

第 17-3, 17-4, 17-5, 17-6 図は、W. O. Milligan²⁹⁾ の報告に従って化学的に作られた CdS 粉末の X 線反射強度を示す。第 17-3 図は CdCl₂ 中性溶液から、第 17-4 図は CdSO₄ 中性溶液から、第 17-5 図は CdCl₂ 塩酸酸性溶液から、第 17-6 図は CdSO₄ 硫酸酸性溶液から作られた CdS 粉末によるものである。W. O. Milligan²⁹⁾ によれば、Wurzite 型 CdS と Zincblende 型 CdS を化学的に別々に作ることが出来ると云われているが、第 17-3, 17-5 図から解るように Wurzite 型を作ろうとしても少しの Zincblende 型が混じり、第 17-4, 17-6 図から解るように Zincblende 型を作ろうとしても少しの Wurzite 型が混じることが解る。中性溶液から作った CdS 粉末は、酸性溶液から作ったそれよりも細かいため、X 線反射強度曲線は鈍っている。

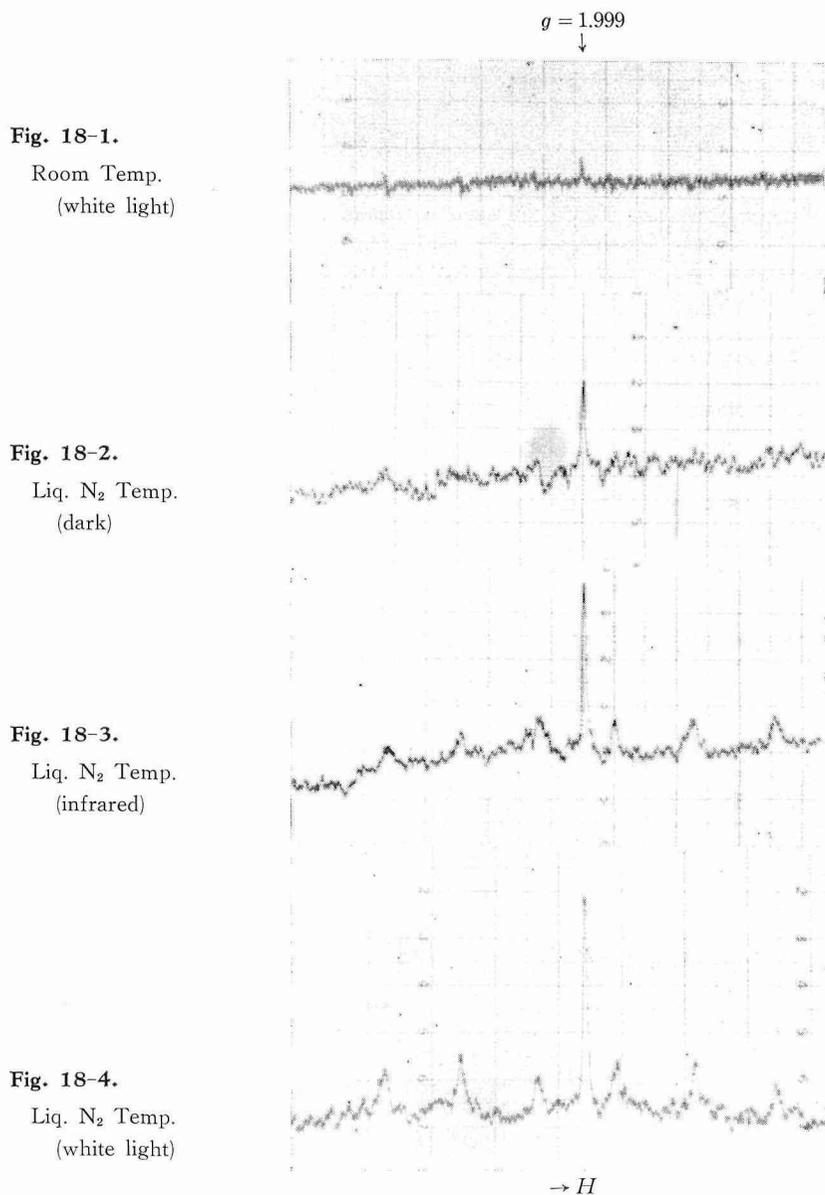
2.5 電子スピン共鳴

CdS の物性に関して、電子スピン共鳴吸収を用いた研究が幾つか報告されている^{30),31)}。しかし未だ十分な研究がなされておらず、今後の研究に待つ所が大きい。第 18-1, 18-2, 18-3, 18-4 図に、X 線回折で用いた試料 (第 17-2 図) による電子スピン共鳴吸収曲線を示す。

第 18-1 図は室温にて通常の白色照明の中で、第 18-2, 18-3, 18-4 図は液体窒素温度にてそれぞれ暗中、赤外線ランプ照射、懐中電燈照射で行なわれた吸収曲線を示す。矢印で示さ



れた吸収曲線は、多分光照射によって作り出された伝導帯の電子によるものであろう。他の六本の吸収曲線は Mn²⁺ の超微細構造を示すものであり、Mn²⁺ が不純物として混じっていたことを示すものである。



3. 結果と考察

3.1 hollow crystal

ZnS, CdS の結晶生長に関する報告の中に, hollow crystal と呼ばれる特異な形状をもった結晶生長に関係したものがいくつか見出される^{32),21),33),34),35)}。ここでは, 第2章で得られた hollow crystal を中心に, その生長機構に対する一つの考え方を記述する。

従来報告された hollow crystal の生成条件は次表の様なものである。

人工結晶の種々の奇態 (peculiarity) は, 不純物に強く依存していると考えられる³⁶⁾。又,

文献	物質 I	昇華温度 II	生長点温度 III	生長点 温度勾配 IV	圧力 V	雰囲気 VI	生長点基板 VII	時間 VIII
32)	ZnS	1150°C				H ₂ S (O ₂)	Pt リボン	1~3 hrs
21)	CdS	1580°C			35 kg/cm ²	Ar	内 壁	
33)	CdS	~1150°C	~107°C	~10°C/cm		N ₂ (0.25 l/min)	内 壁	20 hrs
34)	CdS	~1060°C	830°C	70°C/cm	~760 mmHg	H ₂ S	内 壁	30 hrs
35)	CdS	950°C	900°C		500~530 torr	H ₂ S	quartz wool	140 hrs

文献	結晶の大きさ IX		出発物質の純度 X	hollow となる原因 XI
	長さ×直径	肉 厚		
32)	1 mm×0.4 mm	20 μ	ZnS 約 1% Na, K 塩 3 ppm 以下 Ag, Cu, Mg, Si 1 ppm 以下	O ₂ の存在。 CdS 気体濃度が低い。 { Na, K 塩の存在。O ₂ によるもの ではない。 II, III, IV 項は図から求めた。 { 不純物が多い。CdS 気体濃度が 低い。温度勾配が大きいの。 { quartz wool に原因がある。 Na, K 塩, O ₂ によるものではな い。IX 項は図から求めた。
21)	5 mm×2 mm			
33)	20 mm×4 mm	0.5 mm~1 mm		
34)	1~6 mm× 0.5~4 mm	0.1 mm~2 mm		
35)	~10 mm×~2 mm			

結晶生長の問題において、常に考慮される量として特に気相の過飽和度乃至液相の過冷却度がある。ここでは、不純物及び過飽和度の影響を考慮した、hollow crystal の生長機構を述べる。

二次元円板状結晶核が形成される場合の自由エネルギーの変化分は、次の式で与えられる³⁷⁾。

$$\Delta F = 2\pi r \varepsilon - \pi r^2 h \frac{d\mu}{Q}$$

但し

$$d\mu = \kappa T \ln \frac{P}{P_e}; \text{ 気相と固相の化学ポテンシャルの差}$$

r ; 核の半径

h ; 単原子層の高さ

ε ; 単原子層の円周の単位長さ当りの自由エネルギー

P ; CdS の蒸気圧

P_e ; CdS の平衡蒸気圧

Q ; 結晶中の分子体積

又、結晶核の臨界半径 ρ_c と化学ポテンシャルの差との関係は、次式で与えられる³⁷⁾。

$$\Delta\mu = \frac{Q\varepsilon}{h\rho_c}$$

ここで P がしだいに減少するとき、この式は ρ_c が r まで増加して、その点で気相と固相が平衡

している事を意味する。

今、不純物による step の汚染の影響で r 方向に生長できなかったとしても、結晶はその半径 $r_i (> \rho_c)$ の点では Z 軸方向に生長しようとする傾向を持つ事になる。従って、核形成に必要な過飽和になっているならば、 c 面は筒形に生長しなければならない。実際、我々の観察した hollow crystal は上述の如く生長している³⁴⁾。その断面の模型図を第 19 図に示す。

hollow crystal の生長機構に関する他の考え方として、step の bunching effect により r_i が制限されるとしても良いであろう。

3.2 bulk crystal

第 2 章で記述した単結晶育成法における初期の段階は、密集した結晶核ができることであって引続き筒形の hollow crystal が林立する段階に入る。これから bulk crystal に生長する機構は次の如くであると考えられる。

先ず、林立している間隙が除々に埋められる。その際、優勢な hollow crystal は他より早く太り、錐形に生長する。次に、大きくなった錐形同志が界を接して柱状に生長する。このことは第 9 図によって暗示される結果である。

4. 結 論

前述の実験結果から得られる結論は次の様なものである。

- ① hollow crystal は、不純物の存在、低温度、大きい温度勾配、低過飽和度の際に生長する。
- ② bulk crystal は、高温度、小さい温度勾配、高過飽和度の際に生長する。
- ③ spiral growth と layer-like growth の二者の存在が確認された。
- ④ 滑り面は、 $\{0001\}$ 、 $\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{1\bar{2}10\}$ 面であることが示された。
- ⑤ 急冷による効果は、hollow crystal の周辺に観察された。
- ⑥ 積層欠陥の存在が予測された。
- ⑦ 腐食図形、光像、Laue 斑点の対応が、 $\{0001\}$ 、 $\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{1\bar{2}10\}$ 面で確立された。
- ⑧ 結晶構造は、Wurzite 型に幾分 Zinblend型が混じっている。これを除去することは非常に困難である。
- ⑨ 光照射による伝導電子の生成が、確かめられた。

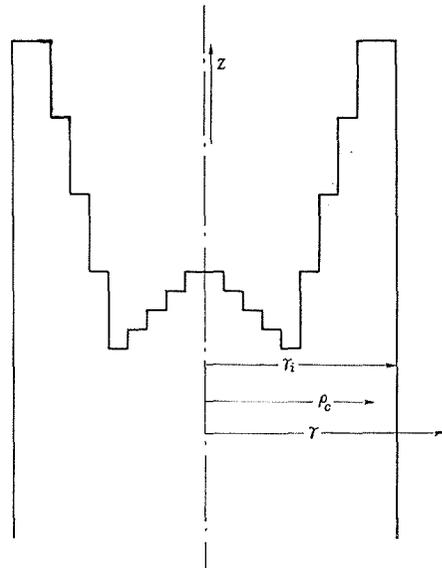


Fig. 19. Schematic representation of cross section of hollow crystal parallel to the hollow axis.

終りに、X線に関する実験に協力して下さった精密工学科の三好氏及びESRに関する実験に協力して下さった合成化学科の小松氏に深く感謝の意を表します。

なお、本研究の一部は、文部省科学研究費によるものである。

References

- 1) R. Frerichs: *Naturw.*, 33 (1946) 281. *Phys. Rev.*, 72 (1947) 594.
- 2) M. E. Bishop and S. H. Liebson: *J. Appl. Phys.*, 24 (1953) 660.
- 3) R. H. Bube and S. M. Thomsen: *J. Chem. Phys.*, 23 (1955) 15.
- 4) F. Schlossberger: *J. Electrochem. Soc.*, 102 (1955) 22.
- 5) L. E. Hollander: *Rev. Sci. Inst.*, 28 (1957) 332.
- 6) S. J. Czyzak, D. J. Graig, C. E. McCain and D. C. Reynolds: *J. Appl. Phys.*, 23 (1952) 932.
- 7) L. Herforth und J. Krumbiegel: *Naturw.*, 40 (1953) 270.
- 8) M. E. Bishop and S. H. Liebson: *J. Appl. Phys.*, 24 (1953) 660.
- 9) D. C. Reynolds, G. Leies, L. L. Antes and R. E. Marburger: *Phys. Rev.*, 96 (1954) 533.
- 10) A. Kremheller: *Sylv. Technol.*, 8 (1955) 11.
- 11) D. C. Reynolds, S. J. Czyzak, R. C. Allen and C. C. Reynolds: *J. Opt. Soc. Amer.*, 45 (1955) 136.
- 12) J. M. Stanley: *J. Chem. Phys.*, 24 (1956) 1279.
- 13) L. E. Hollander Jr.: *Rev. Sci. Inst.*, 28 (1957) 322.
- 14) D. C. Reynolds and L. C. Greene: *J. Appl. Phys.*, 29 (1958) 559.
- 15) L. C. Greene, D. C. Reynolds, S. J. Czyzak and W. M. Baker: *J. Chem. Phys.*, 29 (1958) 1357.
- 16) D. R. Hamilton: *Brit. J. Appl. Phys.*, 9 (1958) 103.
- 17) J. Nishimura and Y. Tanabe: *J. Phys. Soc. Japan* 14 (1959) 850.
- 18) D. R. Boyd and Y. T. Sihvonen: *J. Appl. Phys.*, 30 (1959) 176.
- 19) W. W. Piper and S. Polich: *J. Appl. Phys.*, 32 (1961) 1278.
- 20) W. E. Medcalf and R. H. Fahrig: *J. Electrochem. Soc.*, 105 (1958) 719.
- 21) H. Fujisaki, M. Takahashi, H. Shoji and Y. Tanabe: *Japan. J. Appl. Phys.*, 2 (1963) 665.
- 22) H. H. Woodbury: *Phys. Rev.*, 134 (1964) A 492.
- 23) R. F. Brebrick and W. W. Scanlon: *J. Chem. Phys.*, 27 (1957) 607.
- 24) J. Nishimura: *J. Phys. Soc. Japan*, 15 (1960) 732.
- 25) J. Woods: *Brit. J. Appl. Phys.*, 11 (1960) 296.
- 26) E. P. Warekois, M. C. Lavine, A. N. Mariano and H. C. Gatos: *J. Appl. Phys.*, 33 (1962) 690.
- 27) L. Hildisch, G. O. Müller und E. Schnürer: *Phys. stat. sol.*, 3 (1963) 399.
- 28) G. A. Walf, J. J. Frawley and J. R. Hietanen: *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1964) 22.
- 29) W. O. Milligan: *J. Phys. Chem.*, 38 (1934) 797.
- 30) J. Lambe and C. Kikuchi: *J. Phys. Chem. Solids*, 9 (1958) 492.
- 31) J. kusunoki, M. Onchi and S. Ohnishi: *Japan. J. Appl. Phys.*, 4 (1965) 230.
- 32) E. J. Soxman: *J. Appl. Phys.*, 34 (1963) 948.
- 33) D. H. Mash and F. Firth: *J. Appl. Phys.*, 34 (1963) 3636.
- 34) M. Maeda, F. Goto and K. Miyata: *Japan. J. Appl. Phys.*, 3 (1964) 426.
- 35) A. Dreeben: *J. Appl. Phys.*, 35 (1964) 2549.
- 36) H. E. Buckley: *Crystal Growth* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1951) Chap. 12.
- 37) J. J. Gilman: *The Art and Science of Growing Crystals* (John Wiley & Sons, Inc., New York, London, 1963), Chap. 1. N. Cabrera and R. V. Coleman, "Theory of Crystal Growth from the Vapor".