

## II-VI化合物双晶結晶の成長機構

岩永 浩・義家 敏正

山口多恵子・柴田 昇

（昭和56年8月31日受理）

## Growth Mechanism of Twinned Crystals in II-VI Compounds

Hiroshi IWANAGA, Toshimasa YOSHIE,

Taeko YAMAGUCHI and Noboru SHIBATA

### Abstract

ZnO twinned crystals with a composition plane ( $11\bar{2}2$ ) or ( $10\bar{1}1$ ) were grown by oxidizing ZnSe in the vapor phase. A twinned crystal is composed of two plate crystals grown in the  $+c$  and  $-c$  directions. CdS and CdSe twinned crystals with a composition plane ( $10\bar{1}1$ ) were also grown by the sublimation method. The twin crystals look like branch crystals growing around an original (central)  $c$ -needle which grow in the  $-c$  direction. These branch crystals make an angle of  $56^\circ$  with the original  $c$ -needle. They grow in the  $+c$  direction in CdS and in the  $-c$  direction in CdSe.

### 1. 緒 論

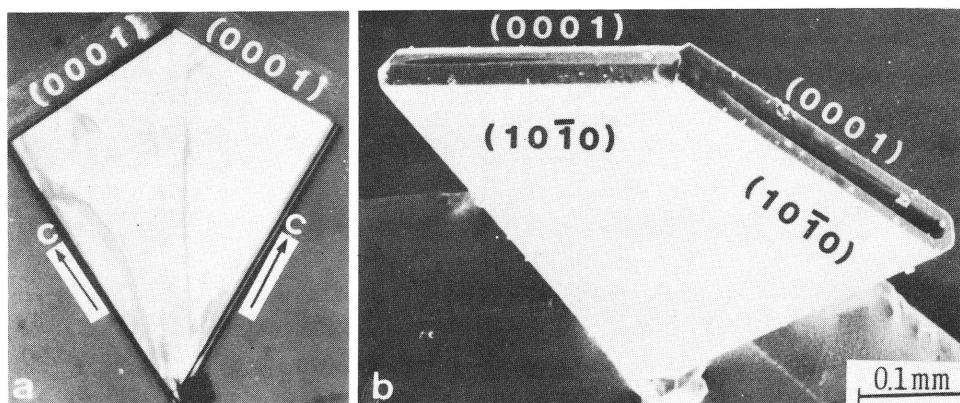
ZnSe 蒸気と酸素との反応によって得られる ZnO ホロー結晶<sup>1)</sup> および昇華法によって得られる CdS, CdSe ホロー結晶<sup>2)</sup> の成長機構についてはすでに報告した。これらの結晶が成長する際、成長領域の過飽和度を高くすると、ホロー結晶の他に双晶をもつ結晶が得られた。II-VI化合物のような極性結晶における双晶には、basal 面を接合面とする回転双晶や反転双晶<sup>3)</sup> が存在するが、ここでは pyramidal 面を接合面とし、母結晶と双晶の  $c$  軸方向が平行でない双晶について報告する。

K. A. JONES<sup>4)</sup> は接合面 ( $11\bar{2}2$ ) をもつ煙の中の ZnO 微結晶について、四つの原子配列の可能性を報告している。彼は双晶関係で成長する二本の  $c$ -needle の成長先端に現われる二つの basal 面には、両者が同じ極性面である場合と異なる極性面である場合とが可能であることを述べているが、ZnO の煙の場合、微結晶であるため、その存在を確認することは不可能であった。

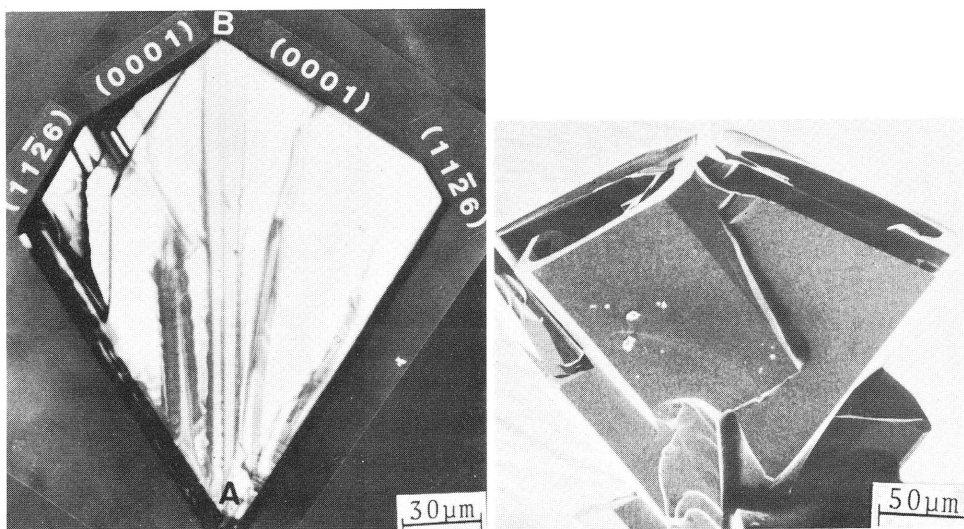
我々は、ZnO 双晶結晶ならびに双晶関係をもって成長する CdS, CdSe の  $c$ -needle の成長先端面を etching 法で調べることによって、これらの結晶の成長方向の極性を決定し、morphology との関係について研究したのでその結果を報告する。

## 2. ホロー型 ZnO 双晶結晶の morphology とその成長機構

ZnSe 蒸気と酸素との反応によって成長する ZnO ホロー結晶に混じって、双晶関係にある二つの結晶から構成されているホロー ZnO 双晶結晶がときどき見出された。第1図(a)は板状ホロー ZnO 双晶結晶表面の光顕写真で、(b)は(a)の走査電顕写真である。この結晶の先端には偏平な六角形をしたホローが見られる。X線解析の結果、この結晶の表面は  $(10\bar{1}0)$  であった。また図(a)から二つの結晶の  $c$  軸のなす角度は約  $62^\circ$  であることがわかる。従って、この結晶の接合面(双晶面)は  $(11\bar{2}2)$  である。第2図はホロー双晶結晶への成長過程にあると思われる結晶で、接合面はやはり  $(11\bar{2}2)$  である。接合面 AB の右側の結晶先端は大部分  $(0001)$  面で一部分  $(11\bar{2}6)$  面であるが、左側の結晶先端面はさらにいくつかの pyramidal 面から構成されている。また、結晶内部には接合部 AB から  $c$  軸に平行に伸びた筋模様が見られる。従って、この結晶はその接合部から  $c$ -whisker が成長し、それらが融合してホロー結晶側壁を形成したものと考えられる。

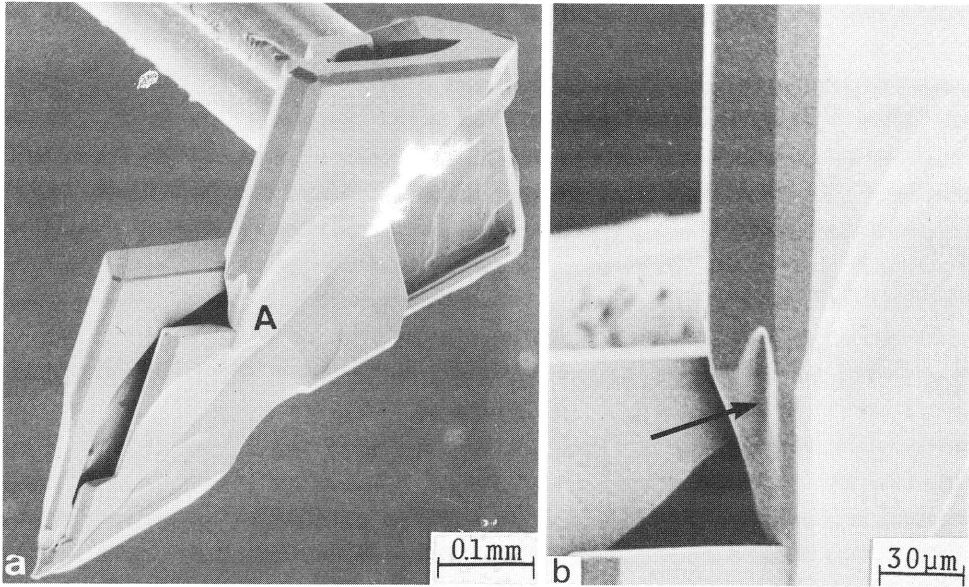


第1図 (a): 接合面  $(11\bar{2}2)$  をもつ板状ホロー ZnO 双晶結晶の光顕写真, (b): (a)の走査電顕写真.

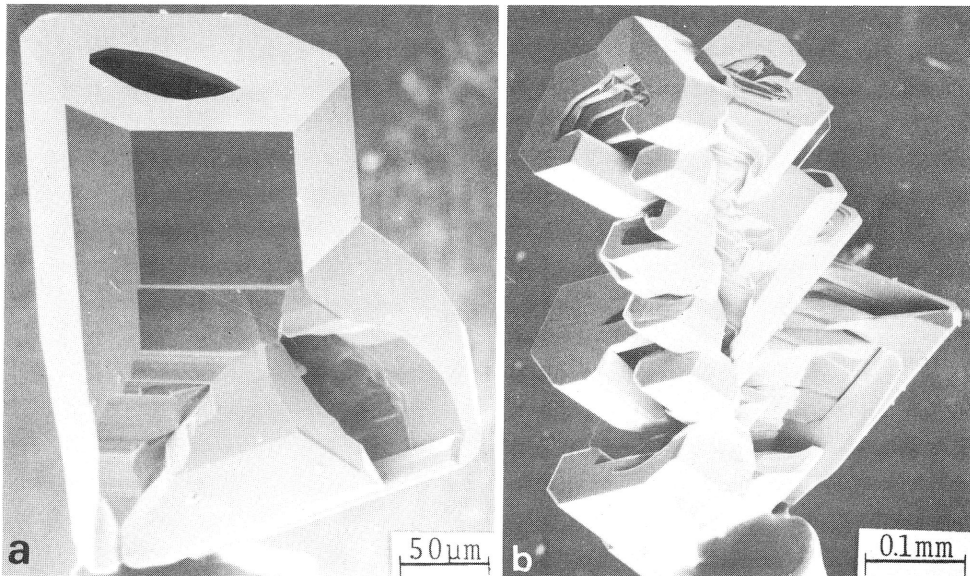


第2図 接合面  $(11\bar{2}2)$  と結晶先端に種々の pyramidal 面をもつ ZnO 双晶結晶. 第3図 渦巻状側壁をもつホロー ZnO 双晶結晶.

第3図は成長先端部分に渦巻状側壁をもつホロー型双晶結晶である。第4図は接合面(11 $\bar{2}2$ )をもち、数個の双晶結晶が積み重なった結晶で、これとよく似た結晶が雪結晶に見られ、俗に“ごへい型”双晶<sup>5)</sup>と呼ばれている。先端部分にはホローが見られ、根元近くには二列に並んだ結晶が見られる。図(b)は(a)中にAと印した部分の拡大写真で、矢印で示したような溝はc方向に成長した六角柱状のZnO結晶の根元によく見られる。これは、この双晶結晶の側壁がc軸に垂直な方向に成長したのではなく、c方向成長によって形成されたことの証拠である。



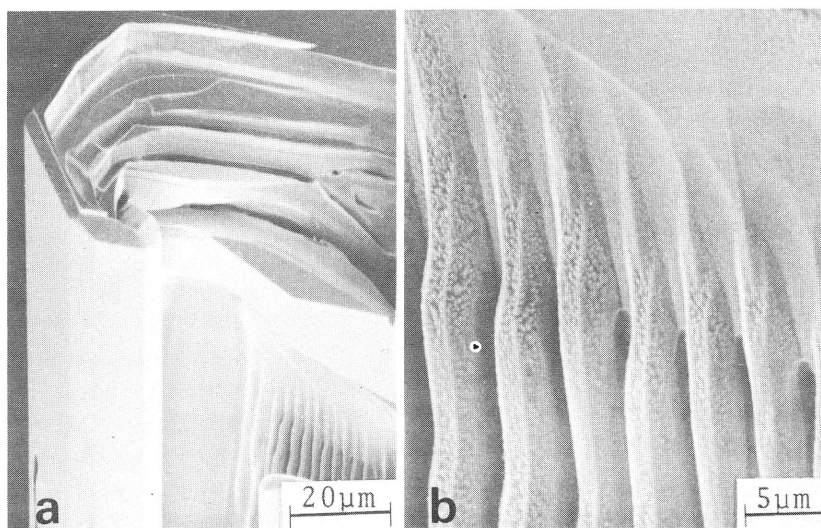
第4図 (a): 接合面(11 $\bar{2}2$ )をもつごへい型 ZnO 双晶結晶, (b): 図(a)中のAの部分の拡大写真.



第5図 (a): 接合面(10 $\bar{1}1$ )をもつ ZnO 双晶結晶, (b): (a)と同じタイプのごへい型 ZnO 双晶結晶.

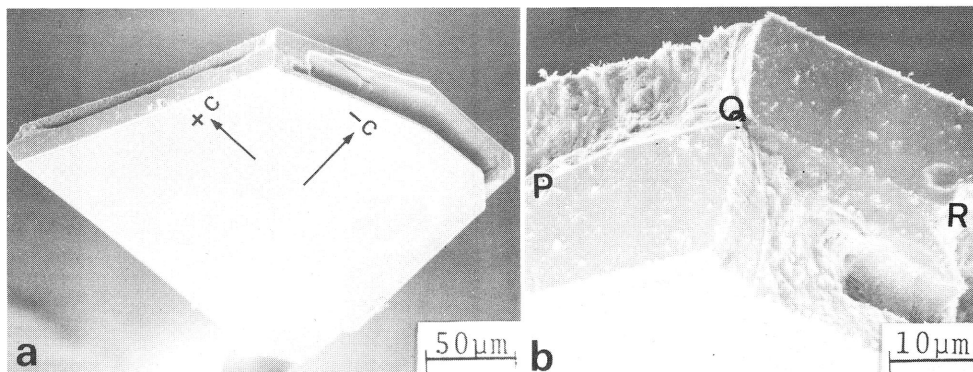
第5図(a)は側壁が閉じたホロー結晶と、閉じていないホロー結晶とからなるホロー型双晶結晶である。二本の  $c$  軸が  $[11\bar{2}0]$  のまわりに約 $55^\circ$ 回転しているの、接合面は  $(10\bar{1}1)$  である。(b)は接合面  $(10\bar{1}1)$  をもつごへい型双晶結晶で、左右の結晶とも二列に並んだホロー結晶から形成されている。前に報告した ZnO 樹枝状結晶<sup>1)</sup> には、幹結晶の上に二列に並んだ枝状結晶が成長したが、この結晶でも互いに双晶関係をもつ枝状結晶がそれぞれ二列をなして成長している。

第6図(a)はごへい型ホロー双晶結晶の内壁で、(b)は(a)の拡大写真である。ホローの内壁には  $c$  軸に平行なひだが見られる。これは、ZnO ホロー結晶<sup>6)</sup> の場合と同じく、ホロー双晶結晶の側壁も  $c$ -whisker 群の融合によって作られていることを示している。



第6図 (a): ごへい型ホロー ZnO 双晶結晶の内壁, (b): (a)の拡大写真.

第7図は第2図で示したタイプの双晶結晶を CP4 で腐食した後の写真で、図(b)は(a)の拡大写真である。ほとんど腐食されない面は Zn 面であり、激しく腐食され凹凸の著しい面は O 面<sup>7)</sup> である。成長先端面が Zn 面である結晶は  $+c$  成長、O 面である結晶は  $-c$  成長である。図(b)に見られるように、この結晶は接合面  $(11\bar{2}2)$  を境界として極性が逆転しており、また、表面に平行な (PQR 点を通る) prism 面を境にして、板状結晶の前半分と後半分とも互いに極性が逆転している。



第7図 (a): 接合面  $(11\bar{2}2)$  をもつ ZnO 双晶結晶の腐食後の写真, (b): (a)の拡大写真.

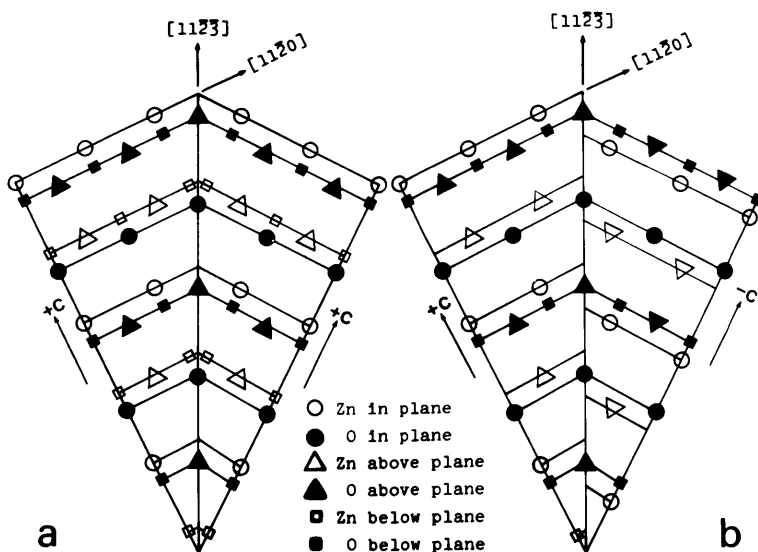


### 3. ZnO 双晶結晶の双晶の型

ZnO の四本脚状結晶 (fourling) について, JONES<sup>4)</sup> は次のように報告している. この四本脚状結晶は, 先ず, 中心となる一本の背骨結晶 (central [0001] spine) と三本の脚状結晶 ([0001] leg) とが四面体型に成長し, 引き続き三本の二次的な脚状結晶が背骨結晶と  $64^\circ$  の角度をなして成長する. すべての結晶は [0001] 方向に成長し, 二次的な脚状結晶とは互いに (1122) を接合面とする双晶関係にある. さらに彼はこのような (1122) 双晶の原子配列について, 次の(a)~(d)の四つのタイプが可能であることを指摘している.

- (a) 二つの結晶は接合面 (1122) に関して鏡面对称の関係にある.
- (b) 二つの結晶は接合面に含まれる  $[11\bar{2}3]$  軸のまわりの  $180^\circ$  回転の関係にある.
- (c) 接合面に対して一方の結晶は固定し, もう一方の結晶は  $[11\bar{2}3]$  軸に垂直な面に関して鏡面对称の関係にある.
- (d) 接合面に対し, 一方の結晶は固定し, もう一方の結晶はその接合面に垂直な軸のまわりの  $180^\circ$  回転の関係にある.

第8図(a), (b)は JONES<sup>4)</sup> が示した(a)タイプと(c)タイプの双晶面附近の原子配列である. この図からわかるように, 彼が指摘している(a)タイプ (8図(a)) と(b)タイプの双晶は, 成長方向の極性が母結晶と同じである. 一方, (c)タイプ (8図(b)) と(d)タイプの双晶は, 成長方向の極性が母結晶と異なっている. 第7図(a), (b)に示した ZnO 双晶結晶は,  $+c$  成長と  $-c$  成長の二つの結晶から構成されているので, JONES が指摘している(c)タイプか(d)タイプかのいずれかである.

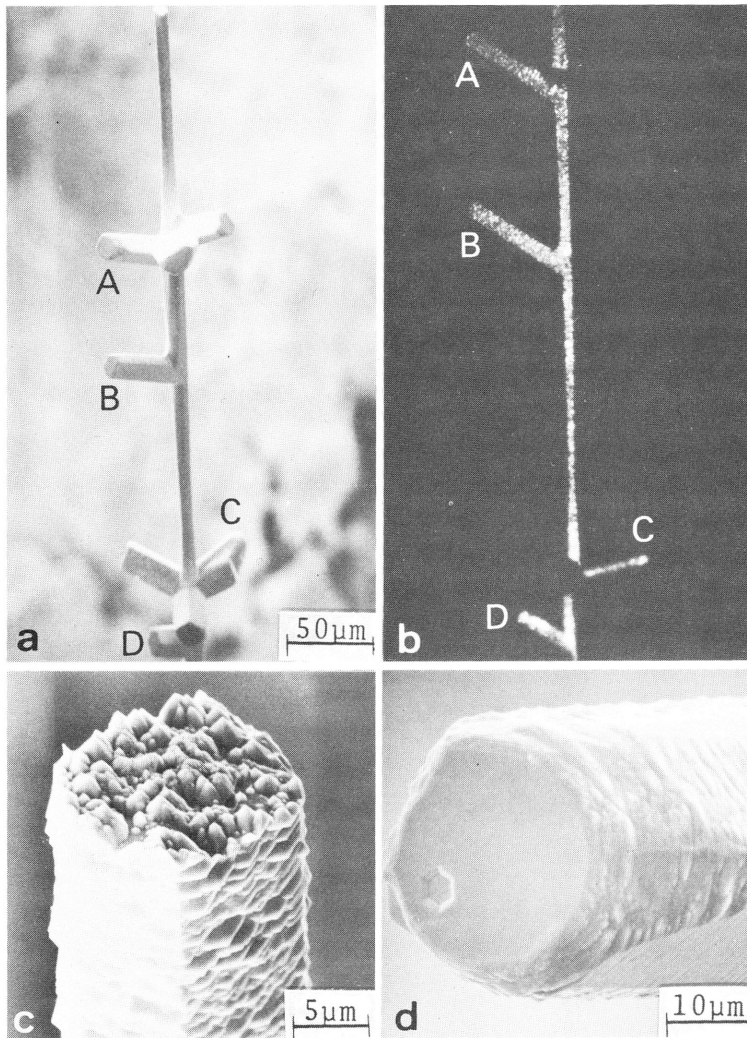


第8図 JONES が提案した ZnO 双晶結晶の原子配列図. (a): (a)タイプ, (b): (c)タイプ.

### 4. CdS 双晶結晶の morphology とその成長機構

CdS 粉末を  $950^\circ\text{C}$  で昇華させると,  $800\sim 850^\circ\text{C}$  の温度域に板状やホロー CdS 結晶が成長した.<sup>2)</sup> 過飽和度の高い成長条件の下で成長させると, 第9図(a)に示すような中心の  $c$ -needle のまわりに数本の  $c$ -needle (側枝結晶) をもつ結晶が得られた. 図(b)は中心結晶と側枝結晶との間の角度を測定するための光顕写真で, 図(a)中に印した側枝結晶 A~D は図(b)中の側枝結晶 A~D とそれぞれ対応している. 中心の  $c$ -needle に対し, 側枝結晶 A, B, D は  $56^\circ$ ,

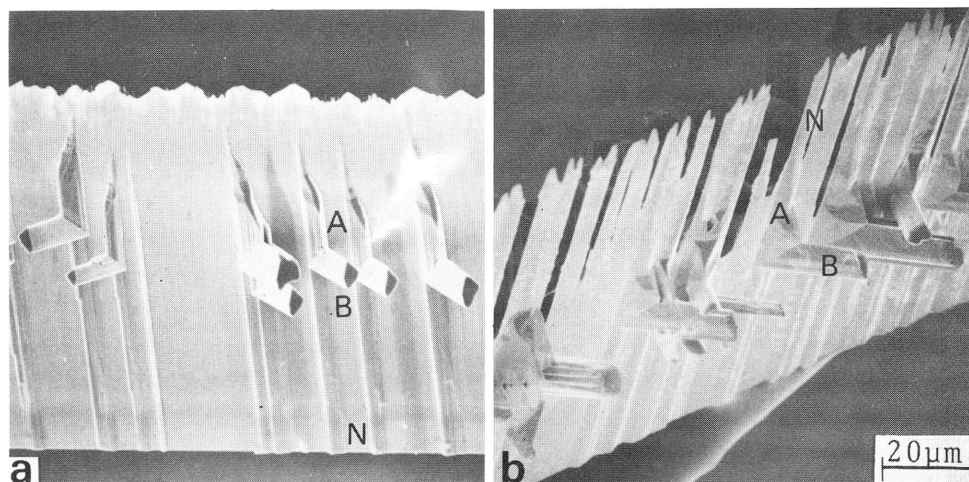
側枝Cは $75^\circ$ 傾斜した方向に成長している。 $c$ 軸方向が $56^\circ$ と $75^\circ$ をなす側枝結晶は、中心の  $c$ -needle と双晶関係にあり、それらの接合面は  $(10\bar{1}1)$  と  $(2\bar{0}23)$  であると考えられる。この結晶の成長方向の極性を調べるために、塩酸で腐食した。第9図(c)は(a)に示した中心の  $c$ -needle の先端部分の拡大写真であり、図(d)は(a)中の側枝結晶Aの先端部分を拡大したものである。図(c)に示した結晶の先端面 (basal 面) 上には多くの hillock が見られることから、この面はS面<sup>8)</sup>、即ち、中心の  $c$ -needle は  $-c$  方向に成長していることがわかる。一方、図(d)に示した結晶Aの先端面には、六角形の etch pit が見られることから、この面はCd面<sup>8)</sup>、即ち、この側枝結晶は  $+c$  方向に成長していることがわかる。また、すべての側枝結晶が  $+c$  成長であった。中心の  $c$ -needle と側枝結晶とでは、 $c$  方向成長の極性が逆転しており、二種の  $c$ -needle の間の双晶関係は ZnO 双晶結晶の場合と同じである。



第9図 (a): 中心の  $c$ -needle とそのまわりに双晶関係にある数本の側枝結晶をもつ CdS 結晶, (b): (a) の光顕写真, (c): 中心の  $c$ -needle 先端の腐食後の写真, (d): 側枝結晶Aの先端面の腐食後の写真。

第10図(a)は  $c$  方向に平行なひだ模様をもつ CdS リボン結晶で、その表面  $(1\bar{2}10)$  上に結晶Aと側枝結晶B ( $c$ -needle) が成長している。側枝結晶Bは結晶Aと  $56^\circ$  をなすので、接合面  $(10\bar{1}1)$  をもつ双晶結晶である。図(b)は(a)に示した結晶の腐食後の写真である。リボン

結晶上部は腐食されて一部消失し、櫛状結晶のように見える。従って、リボン結晶は  $c$ -needle N の集合により形成されているものと思われる。また、 $c$ -needle N の根元側の basal 面および側枝結晶 B の先端面の腐食模様から、 $c$ -needle N の成長方向の極性は  $-c$  方向であり、側枝結晶 B の成長方向は  $+c$  方向であることがわかった。従って、 $c$ -needle N と側枝結晶 B との関係は、第 9 図で述べた CdS 双晶結晶の場合と同じである。異なる点は、 $c$ -needle N と側枝結晶 A との間の凹入角部分からの結晶成長の結果、両結晶が太さを増していることである。同様な結晶成長は後述する CdSe 双晶結晶にも見られる。

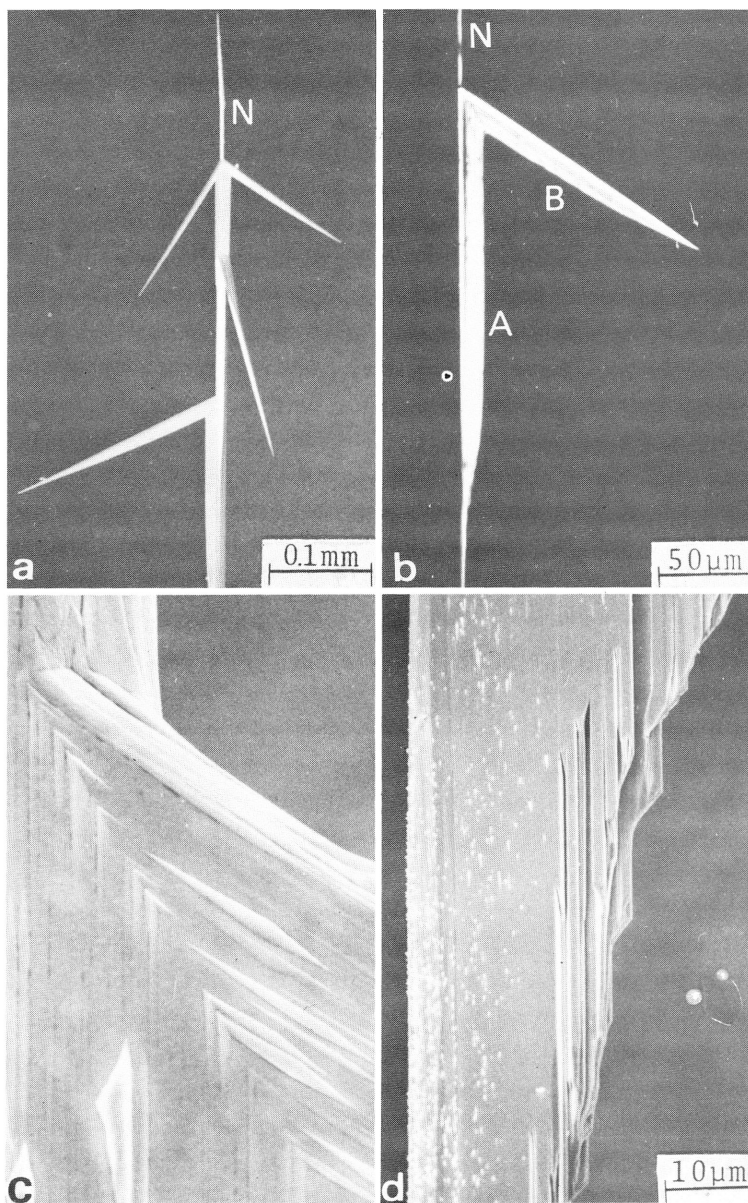


第10図 (a):接合面(1011)の双晶が(1210)面上に成長したCdSリボン結晶, (b):(a)の結晶の腐食後の写真。

## 5. CdSe 双晶結晶の morphology とその成長機構

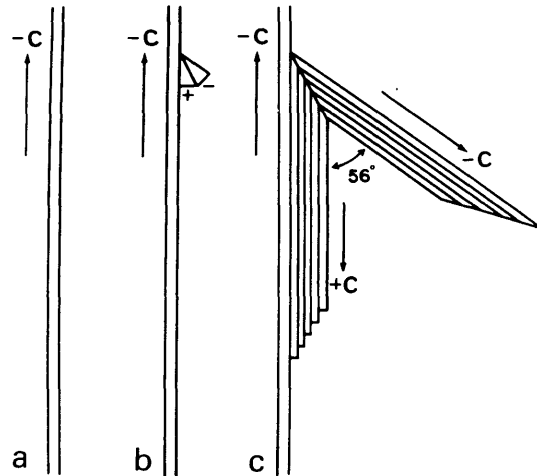
CdSe 粉末を1000℃で昇華させると、850～900℃の温度域に板状やホロー CdSe 結晶が成長した<sup>2)</sup>。過飽和度の高い成長条件の下で成長させると、第11図(a)に示すような CdSe 結晶が得られた。写真で鉛直上方に成長した中心の  $c$ -needle N のまわりに、斜め下向きに  $c$  方向をもつ結晶が枝状に伸びているのがこの結晶の特徴である。図(b)は光顕写真で、中心の  $c$ -needle N から側面方向に成長したリボン状結晶 A と、中心の  $c$ -needle と  $c$  軸方向が56°傾斜した方向に成長したリボン状結晶 B とが認められる。これら二つの結晶は (1011) を接合面とする双晶関係にある。図(c)はこの二つのリボン結晶の接合部を示す拡大写真である。両結晶ともこの接合面の同じ所から  $c$  軸に平行なひだ模様が生じている。また図(d)は(b)中のリボン結晶 A が細くなった先端部分の走査電顕(拡大)写真である。中心の  $c$ -needle とそれに平行な  $c$ -whisker 群が見られ、その先端は揃っておらず階段状になっている。従って、リボン状結晶は  $c$ -whisker 群から構成されており、それらの  $c$ -whisker は上から下へと成長していることがわかる。また、リボン状結晶 B にも  $c$  軸に平行なひだが見られ、その先端もナイフ状に細くなっており、この結晶もやはり  $c$ -whisker 群から形成されたと考えられる。成長方向の極性を調べるため、それぞれの結晶を basal 面に平行に劈開して塩酸で腐食させ、観察を行なった。その結果、中心の  $c$ -needle N に平行に下向きに伸びたりボン状結晶 A は  $+c$  成長であり、リボン状結晶 B と中心の  $c$ -needle N とは  $-c$  成長であった。以上の観察結果からこの CdSe 双晶結晶の成長過程は、第12図のように模式的に示すことができる。まず、 $-c$  成長した中心の  $c$ -needle が成長し(a)、その側面に接合面 (1011) をもつ双晶核が形成される(b)。この核から  $+c$  方向と56°の角をなす方向に、中心の  $c$ -needle と双

晶関係にある  $c$ -needle が  $-c$  方向に成長するとともに、二本の  $c$ -needle 間の凹入角部から、中心の  $c$ -needle と平行で逆向きに、 $c$ -whisker 群が中心の  $c$ -needle の側面に成長する。この whisker 群は  $+c$  成長である。図(c)に示したように、凹入角部からの  $c$ -whisker 群の引き続く発生によって、二つの方向に成長した結晶は幅をひろげ、二本のリボン状双晶結晶が形成される。



第11図 (a): 中心の  $c$ -needle のまわりに双晶関係にある側枝結晶をもつ CdSe 結晶, (b): 接合面(1011)をもつ CdSe 双晶結晶の光顕写真, (c): 図(b)中の A, B 両結晶の接合部の拡大写真, (d): 図(b)中のリボン状結晶 A の先端の細くなった部分の拡大写真.

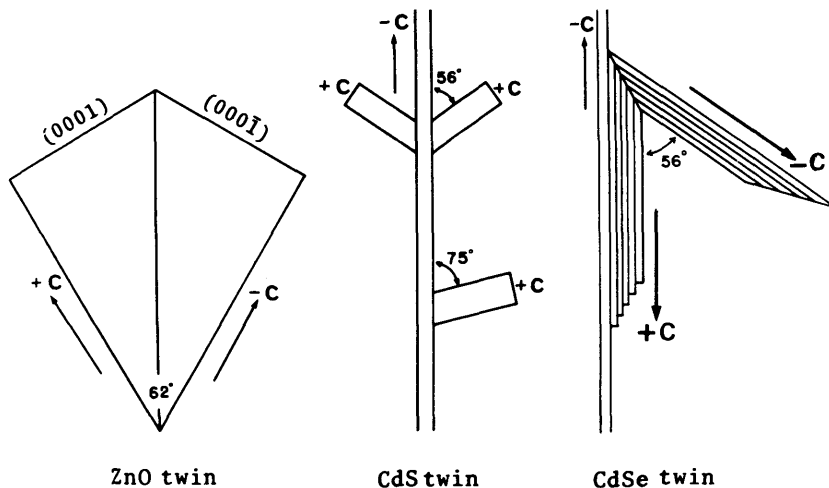
第12図 CdSe 双晶結晶の成長過程を示す模式図. (a):  $-c$  成長した中心の  $c$ -needle, (b):  $c$ -needle の側面に形成された接合面  $(10\bar{1}1)$  をもつ双晶核, (c): 双晶核から  $+c$  方向へ成長したリボン状結晶と  $56^\circ$  の角をなす方向に  $-c$  成長したリボン状結晶.



## 6. ま と め

第13図は以上述べた ZnO, CdS, CdSe 双晶結晶の morphology と極性との関係を模式的にまとめたものである. ZnO 双晶結晶は  $(11\bar{2}2)$  面を接合面とし, 左右対称の板状結晶であるが, この左右二つの結晶の極性は逆転している. CdS 結晶では,  $-c$  成長した中心の  $c$ -needle のまわりに  $(10\bar{1}1)$  面または  $(20\bar{2}3)$  面を接合面とし,  $+c$  成長した側枝結晶が成長する. 従って,  $c$ -needle の成長方向の極性が逆転した双晶と見故することができる. また, CdSe 結晶においても,  $-c$  成長した中心の  $c$ -needle のまわりに斜め下向きに  $-c$  成長, 下向きに  $+c$  成長し,  $(10\bar{1}1)$  面を接合面とする双晶関係にある結晶が成長する.

以上述べたように, ZnO, CdS, CdSe 双晶結晶の morphology はかなり異なっているが, 双晶関係で成長した二つの結晶の成長方向の極性は三種類の結晶とも逆転している.



第13図 ZnO, CdS, CdSe 双晶結晶の morphology と成長方向の極性との関係を示す模式図.



## 文 献

- (1) H. IWANAGA, T. YAMAGUCHI, N. SHIBATA and M. HIROSE, *J. Crystal Growth* **43** (1978) 71.
- (2) H. IWANAGA, T. YOSHIE, T. YAMAGUCHI and N. SHIBATA, *J. Crystal Growth* **51** (1981) 438.
- (3) 小松 啓, 鉱物学雑誌 第9巻 (1970) 441.
- (4) K. A. JONES, *J. Crystal Growth* **8** (1971) 63.
- (5) T. KOBAYASHI and Y. FURUKAWA, K. KIKUCHI and H. UYEDA, *J. Crystal Growth* **32** (1976) 233
- (6) 岩永 浩, 柴田 昇, 長崎大学教養部紀要 自然科学 第17巻 (1977) 5.
- (7) H. IWANAGA, N. SHIBATA, O. NITTONO and M. KASUGA, *J. Crystal Growth* **45** (1978) 228.
- (8) H. IWANAGA, T. YOSHIE, T. YAMAGUCHI and N. SHIBATA, *J. Crystal Growth* **47** (1979) 703.