

ZnO 単結晶の表面模様と Etch模様*

岩 永 浩・柴 田 昇

(昭和44年9月30日受理)

Surface Patterns and Etching Patterns of ZnO Crystals

Hiroshi IWANAGA and Noboru SHIBATA

Abstract

Surface patterns and etching patterns of plate-like ZnO crystals have been investigated relating to the growth mechanism of the crystals. A typical plate-like ZnO crystal has a rod in the center of the plate which is elongated in the $[2\bar{1}\bar{1}0]$ direction and bounded by the (0001) and $(01\bar{1}0)$ surfaces. This rod seems to be grown from a whisker which has been grown by an axial dislocation mechanism in the initial growth stage. It is also supposed that the lateral growth directing to the $[01\bar{1}0]$ direction from the rod crystal is accomplished by the action of the two partial dislocations resulted from splitting of the axial dislocation, and the growth on the (0001) surface is due to the action of the two-dimensional nucleation.

I 緒 論

Zn のハロゲン化物の化学反応による ZnO 単結晶成長については種々の研究が行なわれており^{1)~3)}, 我々も成長に際しての晶癖変化⁴⁾や polarity と晶癖の関係について報告した⁵⁾。しかし結晶成長機構については殆んど解明されていない。ZnO と同じ wurtzite 構造をもつ CdS 結晶の成長機構については, 千川と中山⁶⁾によって報告されている。彼等は成長条件によって種々の habit をもつ結晶が成長するが $[10\bar{1}0]$ ribbon は, (0001), $\frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0]$ を Burgers ベクトルとしてもつ二本の転位によって成長し, $[2\bar{1}\bar{1}0]$ ribbon は $\frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0]$ を Burgers ベクトルとしてもつ一つの軸転位によって成長するということを示している。また Fitzgerald⁷⁾等は ZnS, ZnSe の platelet の成長を研究した。彼等はまず $[10\bar{1}0]$ whisker が成長し, その (0001) 側面上に生じる二次元核にもとづいて, platelet が成長するということ報告してい

* 昭和41年10月16日 日本物理学会 第21回年会にて発表。

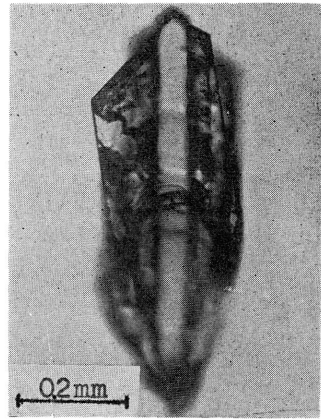
る。

我々の ZnO 板状結晶も、その中央に $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向にのびた rod をもち、その $(01\bar{1}0)$ 側面から $(01\bar{1}0)$ 方向にうすい結晶が成長して、板状をなしているように観察される。このような成長の様相と成長機構との関係を調べる一つとして、板状結晶の表面模様、表面に生じる etch pit について研究したので、それについて報告する。

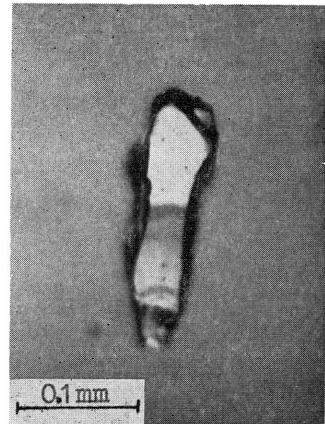
II 板状結晶の表面模様

ZnF₂ 蒸気と水蒸気との反応によって ZnO 結晶を成長させるとき、ZnO 板状結晶をるつぼ中につるした白金線上に成長させた。以下述べる板状結晶はこのようなして成長させた長さ 1 mm 程度の結晶である。第 1 図は板状結晶の典型的な模様を示す写真で、その中央に rod が結晶の根元から先端へ向って伸びている。この結晶の表面は flat な二枚の平板（厚さ数 10 ~ 100 μ）から作られていて basal 面に平行であり、二枚の平板は c 軸のまわりに互に約 20° 回転している。

第 2 図の写真は不完全な針状結晶の prism 面のように見えるが、X線解析の結果この面は $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に成長した rod 状結晶の側面で、 (0001) 面であることがわかった。この結晶は長さ 0.2 mm 程度であるので、X線 micro-beam を用いて方位を決定した。さらにこの結晶は完成された板状結晶と同じように、二枚の板状結晶からなっていて、二枚の結晶は c 軸を共通にして、c 軸のまわりに互に約 20° 回転した関係になっている。第 1 図の板状結晶の中央を通る rod は、第 2 図のような結晶が成長したものであろう。従って第 2 図のような rod 状結晶は、まず (0001) と $(01\bar{1}0)$ で側面をとりかこまれた $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向の whisker が成長し、それがある程度太くなって rod 状をなし、さらに、 $[0001]$ 方向よりも $[01\bar{1}0]$ 方向の成長速度が速いために、第 1 図のように板状になったものと考えられる。

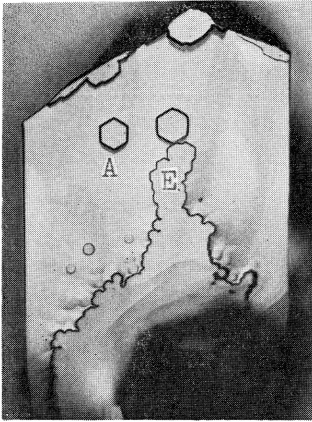


第 1 図 典型的な板状結晶.

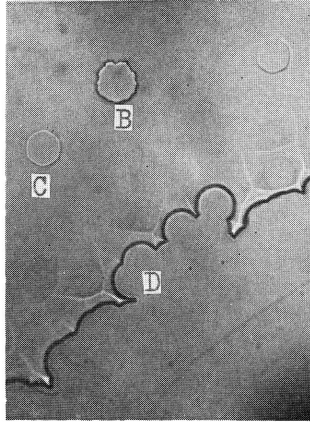


第 2 図 rod 状結晶.

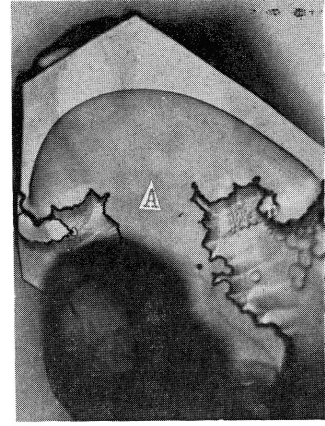
第 3 図(a)の写真は、結晶先端の方から根元に向って、表面と約 20° の角度をなす方向から銀蒸着した板状結晶の basal 面を示す。shadow の向きは結晶の先端から根元の方へ向っているため、六角形の hill であることが判断でき、さらにこの shadow の長さから hill の高さを求めることができる。例えば写真中 A で示した六角形の hill の高さは約 3.5 μ あり、その大きさは約 50 μ である。(b)図は(a)図の拡大写真である。多角形をした hill B の直径は約 20 μ



第3図(a)：銀蒸着した板状結晶の basal 面と六角形の hill A.



(b)：(a)の拡大写真. Bは多角形の hill, Cは円形の hill, Dは接合した円形の hill.



第4図 3図より成長が進んだ状態. Aで示された領域には、同じ高さに成長した境界がある.



第5図 複雑な模様単位で繰返す、埋め残しの模様.

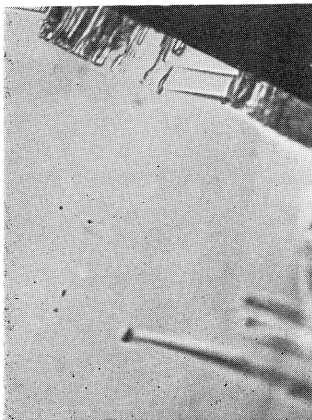
あり、その高さは約 1μ である。hill C は円形をしていて、その直径は約 15μ であり、その高さは約 0.5μ 程度である。第3図(b)からわかるように、直径 15μ 程度の hill は数多く見られ、ほとんど円形をなしている。以上のことから、直径が 15μ 程度までは表面エネルギーの関係から hill は円形をなして成長し、その後は c 軸方向へ厚さを増しながら多角形の hill B を作り、さらに成長が進むにつれて、hill A のような first order の prism 面でとりこまれた六角形の hill へと成長していくと思われる。成長初期に於て、二次元核が多いところでは隣接した円形の hill は合体して、第3図(b)中のD領域のような成長を示す。この成長領域の境界にもやがて第3図(a)中のEのような低指数面が現われるようになる。

第4図は第3図(a)よりも成長の進んだ段階にあると思われる結晶の basal 面の写真である。この写真中Aで示された領域は、先端からの成長と根元からの成長とが接合して、同じ高さに成長した領域である。この接合した境界線近くにおいて、電子顕微鏡写真に見られる模様の1つを第5図に示す。この模様はすべて窪みであるので、成長端において埋め残された領域である。模様は複雑な形をしているが複雑な模様単位は正確に繰返され、かなり長い領域にわたって存在する。このような複雑な模様単位の繰返しが存在する理由を明らかにすることはできないが、結晶成長の複雑な機構、その複雑さの中に存在する規則性を示す一例でないかと考えられる。以上のような成長過程を経て、前報⁴⁾に報告したようなすべて同一高さの flat な basal 面になるとと思われる。

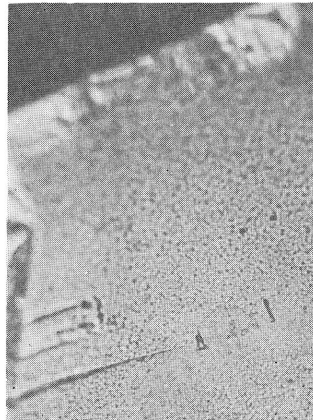
III etch pit と etch 模様

ZnO の針状結晶は first order の prism 面を側面としてもち、成長先端は pyramidal なものと flat なものとに大別される。これらの結晶の morphology と polarity との関係については、すでに報告⁵⁾してあるが、ここでは etch 模様と pit の matching について述べる。

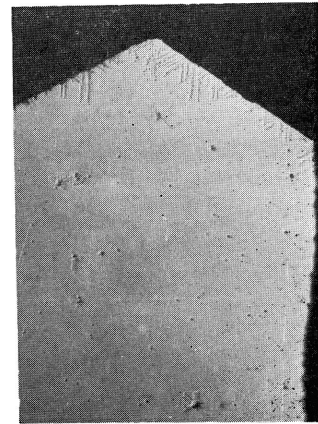
第6図(a)はCP4 (水酢酸 15cc, 濃硝酸 25cc, 弗化水素酸 15cc, ブロム液 0.3ccの混合液)で、2分間 etching を行った際の、(b)図は水で十分に希釈した CF₄ で2~3秒 etch した際の、一對のへき開面の etch 模様を示す写真である。選択的な etch を受ける面が Zn 面であり、一様に etch されて荒れる面が O 面であることは Mariano 等⁸⁾の実験結果から推定されるので、第6図(a)は Zn 面を示し、(b)図は O 面を示している。この Zn 面は 5~20秒 etch しただけでは殆んど変化は見られないが、2分間程 etch すると写真に示すように4~5個の etch pit が観察できる。これ以上 etching を続けても、etch pit の数は殖えず、etch pit の大きさが大きくなるだけである。O面は希釈した etch 液で短時間 etch すると Zn 面の etch pit に対応する位置に etch pit が見られる。この一對のへき開面の etch pit はよい matching を示しているので、この etch pit は転位に対応していると考えられる。



第6図 へき開面の matching.
(a): Zn 面の etch 模様.



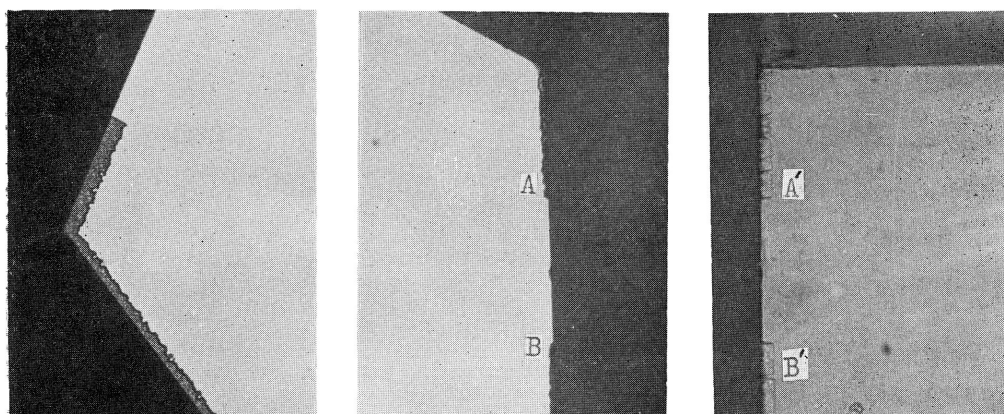
(b): O面の etch 模様.



第7図 針状結晶の成長先端の etch 模様.

第7図は針状結晶の成長先端が flat なものを、CP4で3分間 chemical etch した際の etch 模様を示す写真である。これには結晶の corner 附近から $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に並んだ etch pit や, rosette 模様が見られる。この rosette 模様は, 結晶成長後の冷却の際に入る thermal stress の結果生じる転位の half-loop に対応する。このように選択的 etch を受けるので, この面は Zn 面である。

第8図(a), (b)は針状結晶を700°Cで12時間焼鈍を行って, 室温まで徐冷した後, CP4で5分間 etch した flat な成長先端の同一結晶の異った視野の写真である。この etch 模様の第1の特徴は, 第7図と異って, 結晶の corner から $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に並ぶ etch pit が見られないことである。このことは700°Cで長く焼鈍したため転位が anneal out されて, thermal stress が解消したためであり, その後室温まで徐冷したので thermal stress が入らなかったためであると思われる。第2の特徴は, basal 面の edge 近くに一樣 etch され荒れた面が現われていることである。これは edge 近くの部分が, 成長過程に於て basal twin 関係で成長し, O 面が先端に表われたためと解釈される。似たような模様が, Heiland, Kunstmann と Pfister⁹⁾ によって, へき開された basal 面の etch 模様に観察されている。第8図(c)は, (b)図中に示したA, Bに対応するところを, basal 面に平行な方向から見た prism 面の etch 模様を示す写真である。(c)図中に示したA', B'は(b)図中のA, Bとそれぞれ対応していて, 結晶成長の途中, 特にその終局近くに basal twin が生じやすいことを示している。



第8図 (a), (b): 焼鈍された針状結晶の成長先端面上にみられる basal twin.

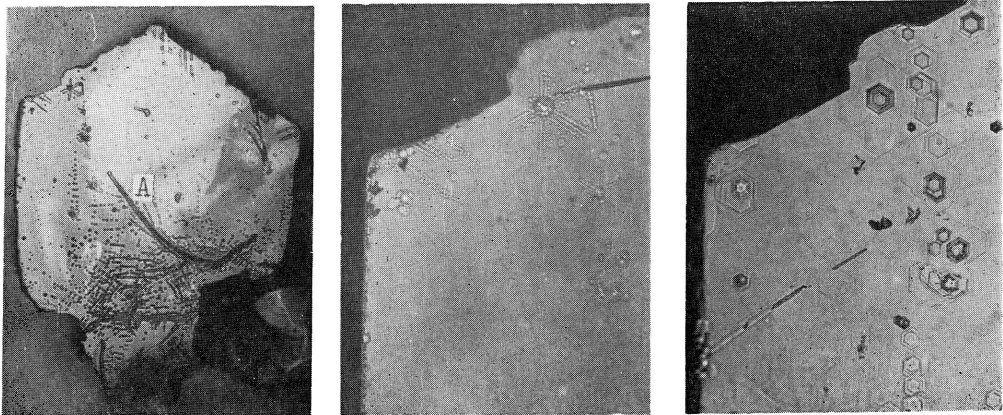
(c): (b)と対応する prism 面上にみられる basal twin.

IV 板状結晶の chemical etch pit と thermal etch pit

第1図の写真で示すような, 典型的な板状結晶の flat な basal 面の etching を行い, その etch 模様を針状結晶のときと比較した結果と, etch pit から推測される転位について述べる。

第9図(a)は, 板状結晶を CP4 で約5分間 chemical etch した basal 面を示す写真である。

この写真に見られる **etch pit** は、 $[10\bar{1}0]$ と $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に配列している。これらの **etch pit** には結晶成長中に導入された転位によるものと、成長後の **thermal stress** によって導入されたものがあるように思われる。結晶成長中に導入された転位はかなり動いて、 $[10\bar{1}0]$ 、 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に並んだものと、結晶の根元近くに **subboundary** を作るように配列したものがある。写真の中に示したAは深い大きな **etch pit** の集まりであり、転位列に対応するものと思われる。さらにこの転位列に向って、転位の **pile up** が見られる。これらの **etch pit** がすべて転位に対応するものと考えられるから、転位密度は高いところで $10^7 \sim 10^8$ 程度であり、低いところで 10^5 程度である。板状結晶は平行な二枚の平板結晶から作られているが、この二枚の結晶は **etching** に対しての差異は認められず、外側に面した **basal** 面の **etch** 模様は針状結晶の先端の **etch** 模様とよく似ているので、いずれも **Zn** 面であると思われる。成長後の冷却に際し、**thermal stress** のためにすべりを起し、この時生じた転位による **etch pit** が結晶の **edge** 近く、特に **corner** 近くに多く現われ、 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に並んでいる。これらの **etch pit** が小さいことは、急速に結晶が冷却されるために、不純物原子が、転位を僅かしか **decorate** しなかったためだと思われる。第9図(b)は、(a)の左上部の拡大写真である。これからわかるように、**rosette** 模様が見られる。**rosette** の **etch pit** が並ぶ方向は、**corner** 附近の **etch pit** の並ぶ方向と同じであり、さらに **etch pit** の列も必ず二列に並んでいる。この **pit** を生じる転位によるすべりは、**non-basal glide** であるが、六方晶系で考えられる **slip** 系のいずれに対応するかは明らかでないが、二列に並んだ **etch pit** は対をなしている。このことは、結晶学的に同一な二つの平行な面上での転位の移動速度が等しいことを示していると思われる。第9図(c)は、(b)図で示した結晶をさらに空気中で6時間 1100°C に保って、**thermal etch** した写真である。(b)と比較すると **chemical etch pit** の位置に、**first order** の **prism** 面と平行な方向の **edge** を持った対称性のよい六角形の **etch pit** が表われている。しかし **rosette** 模様を示していた小さな **etch pit** と、**corner** 近くから $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に並んでいた **etch pit** は、



第9図 (a) : chemical etch された板状結晶の **basal** 面。

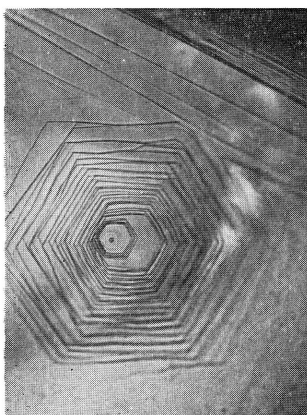
(b) : (a)の左上部の拡大写真。

(c) : (b)を **thermal etch** した後の模様。

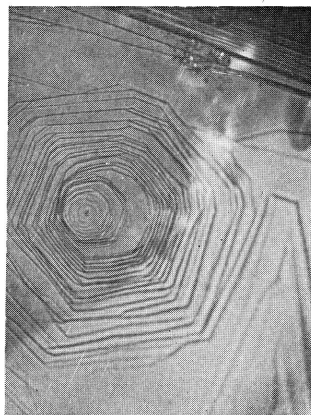
thermal etch によって flat な底面をもつ pit へと変化している。このことは、この etch pit を作ると考えられる転位の half-loop が浅いためか、転位が anneal out されたためであると考えられる。

第10図(a)は1100°Cの空气中で、12時間 thermal etch した板状結晶の etch pit の写真である。この etch pit の edge は、結晶の prism 面と平行でなく 30° 傾斜しているの、second order の prism 面と平行である。この結晶をさらに24時間 thermal etch すると、第10図(b)に示す写真のようになる。etch pit の中心は、(a)図と(b)図でほとんど変わらないので、この温度では転位は安定で動かない。しかし etching が進展するとともに、etch pit の edge は first order の prism 面と平行な方向へと変化していく。

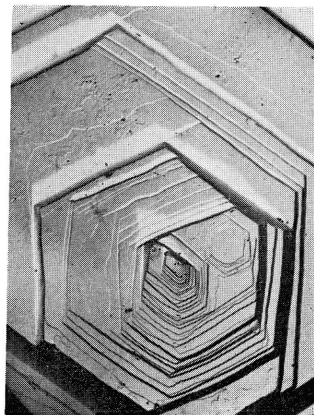
第11図は第10図(a)のような状態の etch pit を観察した電子顕微鏡写真である。先端が flat な etch pit は、不純物による etch pit であったか、thermal etch 中に転位が anneal out されたためである。しかし先端が尖った etch pit は、転位が存在していることを示す。この写真中、etch pit の one step の段差は、大きいもので500Å程度、小さいもので数10Åであり、これらの step はラセン状の六角形をなしている。第12図(b)は、板状結晶をCP4で2~3秒 etch したときの模様の写真である。(a)は etch 前の写真である。一般には第9図(a)で示したような選択的な etch 模様を示すことが多いが、時々第12図(b)で示したような etch 模様を示す。(c)図は(b)図の拡大写真である。この結晶をさらに1分間 etch しても模様は全く変化しない。このことは1度の etch で単時間に etch され、etch されない領域は etch 時間を長くしてもほとんど etch されないことを示している。これは第8図の写真で説明したように basal twin によりO面が現われたと仮定すると説明できる。



第10図 (a) : 12時間 thermal etch した板状結晶の basal 面.



(b) : 36時間 thermal etch した板状結晶の basal 面.



第11図 thermal etch pit の電子顕微鏡写真.

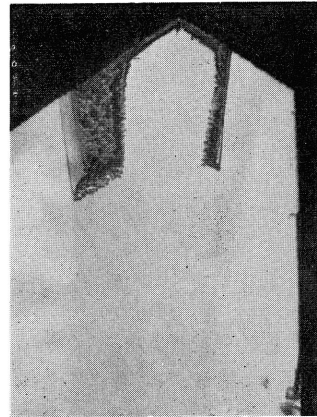
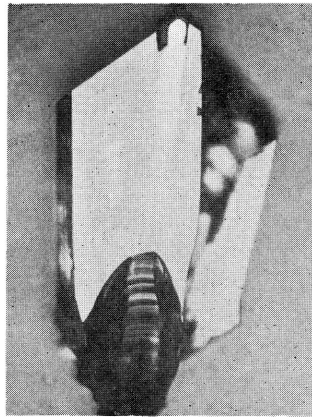
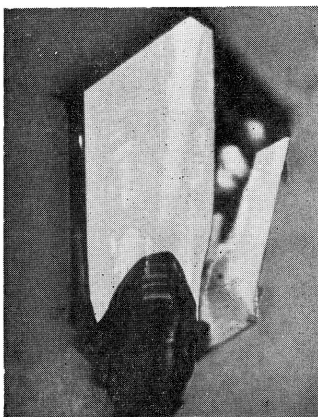
V 結晶成長機構

以上に述べた ZnO 板状結晶の表面模様と etch pit の分布から、次のような板状結晶の成

長機構を考えることができる。板状結晶の中央に $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向の rod が存在し、それがまわりに拡ろがっている板状部分より厚いことは、この rod が始めに成長していることを示すものである。この rod は (0001) , $(01\bar{1}0)$ 面によって側面がとりかまれている、千川と中山⁶⁾の CdS の場合の $[\bar{1}2\bar{1}0]$ needle と同じものと考えられる。転位の存在を直接確かめては無いが、この rod の成長機構は、 $\frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0]$ を Burgers ベクトルとしてもつ軸転位によって whisker が成長し、それが rod に成長したと考えられる。千川等⁶⁾の場合には、 $[10\bar{1}0]$ ribbon も $[\bar{1}2\bar{1}0]$ ribbon も $[0001]$ 方向にある程度成長して ribbon をなすのであるが、我々の ZnO の場合には、 $[0001]$ 方向にはほとんど成長せず、 $[10\bar{1}0]$ 方向に成長して板状となるのである。しかも CdS の場合には、ribbon としての厚さ ($[2\bar{1}\bar{1}0]$ ribbon なら $[01\bar{1}0]$ 方向の厚さ) は一定であるが、ZnO 板状結晶は、rod の側面 $(01\bar{1}0)$ の一部が比較的速く成長して、rod の両側にうすい板状結晶を作り、それが非常にゆっくりと厚さを増すという成長を行っているように観察される。rod 中の転位その他の欠陥の観察は行っていないが、 $(01\bar{1}0)$ 側面上の成長はかなり速いので、ラセン転位機構によると思われる。これらのことを説明するために、Burgers ベクトル $\frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0]$ をもつ転位が、rod のもととなる whisker 成長に役立った後

$$\frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0] = \frac{1}{3}[10\bar{1}0] + \frac{1}{3}[\bar{1}100]$$

なる分解を起し、分解した転位は、 $(01\bar{1}0)$ 面上でラセン成分をもつので、側面の成長に役立つと考えることができる。この板状結晶が $[0001]$ 方向に厚さを増す機構は、第3図と第4図に示した通りで、これは成長速度が遅いことから、二次元核によるものでないかと思われる。従って第9図と第10図に示した (0001) 面上に見られる etch pit を生じる転位は、成長に役立っていないことになる。このような転位が $[0001]$ 方向の成長に役立たないということは、これらの転位がラセン成分をもたないか、または成長の終りに導入されたためであると考えられる。pit が basal 面上でかなりよい六回対称を示していることは、pit を生じる転位の転位線が basal 面に殆んど垂直に入っていることを示している。



第12図 (a) : etch 前の板状結晶の basal 面.

(b) : 3 秒間 etch した後の basal 面.

(c) : (b)の拡大写真.

六方稠密構造で Burgers ベクトルが $[0001]$ に平行な成分をもつ転位としては, $[0001]$, $\frac{1}{3}[11\bar{2}3]$ なる Burgers ベクトルをもつものが考えられるが, これらの転位は, 通常分解してそれぞれ $(10\bar{1}2)$, $(11\bar{2}2)$ 面上に存在する。従ってこれらの転位線は, basal 面に垂直ではあり得ないことから考えて, 上述のような pit を与える転位は, ラセン成分を持たないことが推定される。一方第11図の電子顕微鏡写真のような, ラセン状の六角形の step が見られる。この pit は対称性のよくない六角形をなしているので, 上の議論は適用できず, このような pit に対応する転位はラセン成分を持ち, $[0001]$ 方向の成長に役立つはずである。しかしこのような対称性のよくない pit が得られるのは, 現在までのところ例外的で, その場合には basal 面上の pit の数は非常に多く, その配列も不規則であるように思われる。また basal 面上の pit は, polygoneization を起したように, 規則的に並んでいる場合もあるので, edge や corner 近くに見られる小さな pit のきれいな配列の場合を除いて, これらの pit がすべて成長の終末近くに導入された転位に対応するものとするには無理がある。

ZnO の転位の Burgers ベクトルや転位網について十分に研究が行われておらず, etching の際の pit の配列やその数にも種々の場合があり, どのような場合が一番確率が大きいかがはっきりしていないので, 現在の段階で, basal 面の成長について決定的な結論を下すことはできない。これらの点について今後研究を続けていく予定である。

文 献

- 1) I. Kubo : J. Phys. Soc. Japan 16 (1961) 2358.
- 2) I. Kubo : J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A-II 27 (1964) 99.
- 3) 久保為久麿, 柴田昇, 岩永浩 : 長崎大学学芸学部自然科学研究報告, 第14号 (1963) 17.
- 4) 岩永浩 : 長崎大学教養部紀要, 自然科学, 第7巻 (1967) 13.
- 5) H. Iwanaga and N. Shibata : Japan. J. appl. Phys. 6 (1967) 415.
- 6) J. Chikawa and T. Nakayama : J. appl. Phys. 35 (1964) 2493.
- 7) A. G. Fitzgerald, M. Mannami, E. H. Pogson and A. D. Yoffe : J. appl. Phys 38 (1967) 3303.
- 8) A. N. Mariano and R. E. Hanneman : J. appl. Phys. 34 (1963) 384.
- 9) G. Heiland, P. Kunstmann and H. Pfister : Z. Phys. 176 (1963) 485.