

ZnO 結晶の Polarity と Polar Twin

岩 永 浩・柴 田 昇

(昭和45年9月30日受理)

Crystallographic Polarity and Polar Twin in ZnO Crystals

Hiroshi IWANAGA and Noboru SHIBATA

Abstract

Crystallographic polarity in needle-shaped ZnO crystals was determined by utilizing the intensity difference between (hkl) and $(h\bar{k}\bar{l})$ Laue spots resulted from the anomalous dispersion of X-ray near the K absorption edge wave length of Zn atom. The polarity obtained agrees with the one determined by the difference in etching behavior on the cleaved surfaces of the crystal. X-ray oscillation photographs did not show the existence of stacking fault in the crystal.

A polar twin, which appears in the prismatic surface region of the crystal, frequently has crystallographic (100) boundary planes with the matrix crystal. A possible model for the atomic configuration of the polar twin is presented, in which, instead of Zn-O type bond, Zn-Zn type and O-O type bonds are produced at (100) twin boundary and (001) twin plane. However, it is supposed that lattice strain at these planes is very small and the surface energies of these planes are not so high.

1. 緒 論

中心対称をもたない wurtzite 型の ZnO 単結晶の極性は、結晶 成長機構、結晶の morphology, etch pit の形状、生成機構との関係について研究するため、X線法、etch pit 法によって調べられてきた。Mariano, Hanneman¹⁾や Heiland, Kunstman, Pfister²⁾は Zn 原子のK吸収端波長近くでのみX線の異常分散によって、 (hkl) 斑点と $(h\bar{k}\bar{l})$ 斑点との強度が異なることを利用して、ZnO 結晶の極性を決定し、それを劈開した相対する2つの basal 面の etch され方の相異や、prism 面上での etch pit の形と比べて、etch され方、etch pit の形によって、Zn 面とO面との区別を行った。我々もこの結果を利用し、劈開された basal 面の etch され方の相異によって ZnO 結晶の極性を決定し、結晶成長方向、morphology と極性の関係や basal twin (polar twin) について研究を行ってきた^{3), 4)}。しかしX線の異常分散を用いて、直接に極性を決定していなかったため、Lonsdale⁵⁾のラウエ写真を用いる方法によって、ZnO 結晶の極性を決定し、etch 法によって決定した極性が正しく、成長方向と極性との関係も、前に報告³⁾したのと同様で、Heiland 等²⁾の結果と一致することを再確認した。

ZnO 針状結晶は、外形が完全な六角柱で、側面が滑らかなものや、側面に凹凸のはげしいものや、折れ曲った形をもつものなどがある。外見のみだれた結晶には、**stacking fault** や **polytype** の存在が予測されるが、X線振動写真からそのような欠陥の存在は認められない。しかし ZnO 結晶の **prism** 面の表面近くに **polar twin** が見受けられ、**twin boundary** が (100) 面になっている場合が多いので、このような条件を満足するような **polar twin** の原子配列の **model** を考えたので、それについて報告する。

2. X線の異常分散による ZnO 結晶の極性の決定

異常分散を考慮した場合の原子構造因子は

$$f = f_0 + 4f' + i4f'' \quad (1)$$

で与えられる⁶⁾。 f_0 は異常分散を考えなくてよい場合の原子構造因子で、 $4f'$ 、 $4f''$ は異常分散の補正項で、K電子の場合には

$$4f'_k = g_k \frac{\log|x^2 - 1|}{x^2}, \quad 4f''_k = \begin{cases} \pi g_k / x^2 & x > 1 \\ 0 & x < 1 \end{cases} \quad x = \lambda_k / \lambda \quad (2)$$

である。Zn、O原子に対するこれらの値の計算は James⁶⁾ の本の表を用いて行った。従って異常分散がある場合の構造因子 $F(hkl)$ は

$$F(hkl) = \sum_j (f_0 + 4f' + i4f'')_j \times \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (3)$$

となる。ここで x_j 、 y_j 、 z_j は単位胞中の j 原子の位置で、ZnO 結晶の単位胞には4つの原子が含まれ、それらの位置は

$$\begin{aligned} \text{Zn: } & 0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}, \\ \text{O: } & 0, 0, \frac{2}{3}; \frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}, \end{aligned} \quad (4)$$

である。これらを(3)に代入して

$$\begin{aligned} F(hkl) = & \{f'(Zn) + i4f''(Zn)\} + \{f'(O) + i4f''(O)\} \exp \frac{3}{2} \pi i l \\ & \times \{1 + \exp 2\pi i(\frac{1}{2}h + \frac{2}{3}k + \frac{1}{2}l)\} \end{aligned} \quad (5)$$

となる。ただし

$$f' = f_0 + 4f'$$

である。従って (hkl) 反射の強度 $I(hkl)$ は

$$\begin{aligned} F(hkl)F^*(hkl) = & \{[f'(Zn) + f'(O)\cos \frac{3}{2} \pi l - 4f''(O)\sin \frac{3}{4} \pi l]^2 \\ & + [4f''(Zn) + f'(O)\sin \frac{3}{2} \pi l + 4f''(O)\cos \frac{3}{2} \pi l]^2\} \\ & \times \{2 + 2\cos 2\pi(\frac{1}{2}h + \frac{2}{3}k + \frac{1}{2}l)\} \end{aligned} \quad (6)$$

に比例することとなる。

このように中心対称をもたない結晶においては、 (hkl) と $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 反射、あるいは (hkl) と $(h\bar{k}\bar{l})$ 反射は、吸収端近くで反射強度が異なるが、このことを利用して結晶の極性を決定する実験方法は種々ある。Mariano 等¹⁾ は Zn 原子のK吸収端近くの波長の白色X線の (002) と $(00\bar{2})$ 反射の強度比の差をカウンターを用いて測定し、Heiland 等²⁾ は $\text{CuK}\alpha$ と $\text{MoK}\alpha$

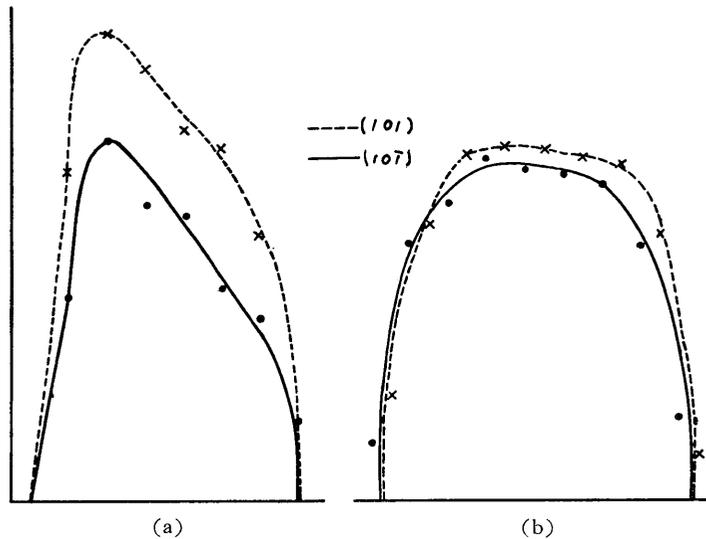
の $(00l)$, $(00\bar{l})$ 反射強度比の差をカウンターを用いて測定して, ZnO 結晶の極性を決定している。Heiland 等の方法では, 用いられた波長は $\text{CuK}\alpha=1.54\text{\AA}$, $\text{MoK}\alpha=0.71\text{\AA}$ で, Zn 原子の K 吸収端波長 1.28\AA から遠くはなれているため, $(00l)$, $(00\bar{l})$ 間の反射強度比の差は一般に数%で, 非常に弱い反射である (0010) 反射においてはじめて10%程度に達するにすぎず, 強度測定としては非常な困難をとめない, この点 Mariano 等の方法がすぐれているといえよう。しかし両者とも $(00l)$ と $(00\bar{l})$ 反射強度を測定するためには, 結晶あるいはカウンターの setting をやり直さなければならず, 反射強度に関係する結晶自身の幾何学的諸因子や入射 X 線強度を一定に保つことが必要となる。

これに対して Lonsdale⁵⁾ のラウエ写真法は結晶の同じ部分からの回折による同一写真上の2つのラウエ斑点—— (hkl) と $(h\bar{k}\bar{l})$ 斑点——の強度を比較することによって極性を決定することが可能であるので, X 線源の安定性は殆ど問題にならず, 結晶あるいはカウンターの setting のやり直しも不要であるので, 我々は Lonsdale の方法を用いて極性の決定を行った。用いた ZnO 単結晶試料は c 軸を軸とする六角の針状結晶であるので, (hkl) 斑点と $(h\bar{k}\bar{l})$ 斑点とがフィルム赤道線に対して上下対称の位置にきて, 2つのラウエ斑点の強度に関係する結晶の幾何学的諸因子が同一になるよう結晶の c 軸を入射 X 線に対して垂直にセットした。この (hkl) , $(h\bar{k}\bar{l})$ 斑点を生じる X 線の波長が, Zn 原子の K 吸収端より少し長い波長と, 短い波長になるように, 結晶を c 軸のまわりにわずかに回転した2つの場合のラウエ斑点の強度比を photometer で測定した。この場合, Zn 原子の K 吸収端波長の半分の波長をもつ X 線の2次反射がラウエ斑点強度に寄与することを防ぐため, X 線管電圧は, 発生する X 線の最短波長が, K 吸収端波長の半波長より少し長くなるよう低い値に保った。

我々が実際に強度測定を行ったのは, Zn 原子 K 吸収端波長 1.28\AA より少し長い波長 1.295\AA と少し短い波長 1.265\AA における (101) 斑点と $(10\bar{1})$ 斑点との強度比である。フィルムの赤道線に平行な方向に, 0.2mm おきに斑点を切った時の photometer curve のピーク値を用いて, 赤道線に垂直な方向の強度分布曲線をえがき (第1図), その曲線下の面積を斑点の強度とした。また James⁶⁾ の本の表の値を用いて, 計算による $FF^*(101)/FF^*(10\bar{1})$ の値と実験によって得られた強度比が表にまとめられている。この結果から Lonsdale のラウエ写真法によって, 針状結晶の極性が決定されることがわかる。この場合得られた極性は劈開された相対する basal 面の etch され方の相異によって決定したのと同じであり, Zn 面は我々の前の報告³⁾ や Heiland 等の報告²⁾ 同様針状結晶の成長方向にある。

3. ZnO 結晶の振動写真

ZnO 結晶は basal 面に平行な Zn 面と O 面とを一組とする面が c 軸方向に $ABAB\cdots$ の順に積み重なっている wurtzite 型で, この結晶には polarity を逆転した polar twin が存在することは, 既に指摘されている^{2), 4), 7)}。このように twin が存在し, しかも第2図に示してあるように prism 面に凹凸が多い結晶や第3図に示してあるように, 折れ曲った外



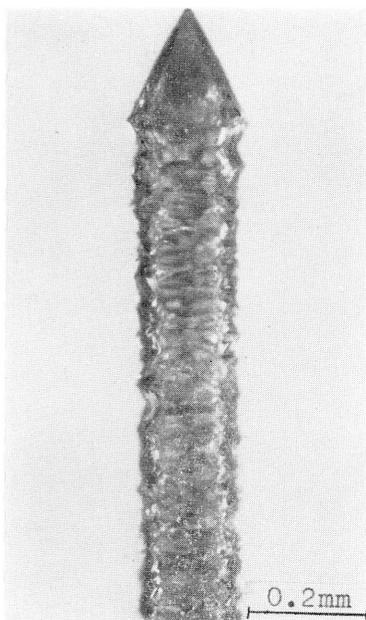
第1図 (101) 斑点と $(10\bar{1})$ 斑点を 0.2mmおきに切ったときの photometer curve のピーク値から求めた斑点の強度曲線。(a)：波長1.265Åにおける両斑点の強度，(b)：波長1.295Åにおける両斑点の強度。

表：計算から求めた $FF^*(10\bar{1})/FF^*(101)$ と実験から求めた $I(10\bar{1})/I(101)$ との比較

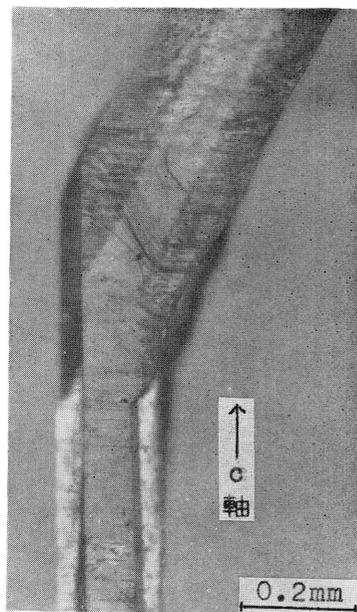
λ	$f(\text{Zn})$	$f'(\text{O})$	$\Delta f'(\text{Zn})$	$\Delta f'(\text{O})$	$\Delta f''(\text{Zn})$	$\Delta f''(\text{O})$	$\frac{FF^*(10\bar{1})}{FF^*(101)}$ (計算)	$\frac{I(10\bar{1})}{I(101)}$ (実験)
1.265	14.61	3.68	-4.21	0.04	3.47	0.02	0.81	0.72
1.295	14.13	3.68	-4.69	0.04	0.00	0.02	1.00	0.95

形をもつが、 c 軸は結晶全体を通して図中に示してある方向を保っている結晶などが時々見受けられる。従って **stacking fault** や **polytype** の存在が予測されるので、 c 軸を回転軸とする X線振動写真の撮影を行った。振動写真の一例が第4図に示してあるがこれは第3図の結晶の振動写真である。この振動写真の各斑点は層線と垂直方向に伸びている。**stacking fault** が存在する場合には、Miller 指数が $h-k=3n$ の関係を満足する斑点の強度は変化せず、 $h-k=3n\pm 1$ の関係を満足する斑点のみが伸びるが、第4図の振動写真では、指数の違いによる斑点の伸びの差は認められず、**stacking fault** は存在しないと思われる。また **polytype** に対応する斑点は全く認められない。約10本の ZnO 結晶の振動写真を撮ったが、それらは皆第4図と同じような **pattern** を示し、現在までのところ我々の製法⁸⁾によってつくられた ZnO 結晶に **stacking fault** が存在するという証拠はつかみえない。

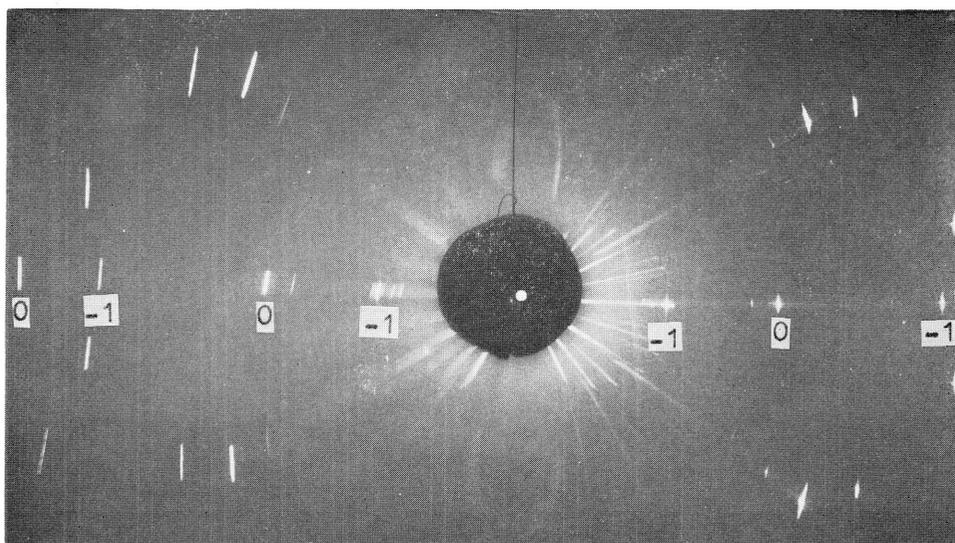
このことは上述の **polar twin** がしばしば存在するということと矛盾するように思われる。しかし **stacking fault** は Zn 面と O面からなる一組の面が **basal** 面に平行に $\llbracket 120 \rrbracket$ だけ相対変位をしたり、一組の面が取り除かれたり、余分に入りこんだりすることによってつくり出されるので、このような操作によって **polarity** が逆転している **twin** をつくり出すことが出来ないのは明らかである。



第2図 prism 面に凹凸が多い針状結晶.



第3図 折れ曲った外形をもつ結晶. 矢印は c 軸方向を示す.

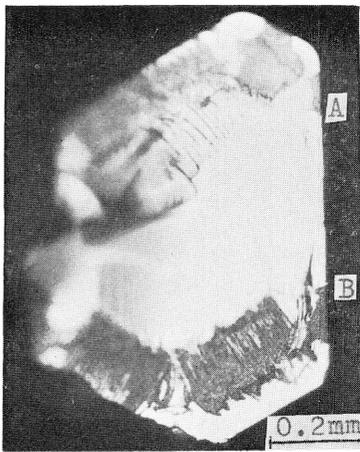
第4図 c 軸を回転軸とする第3図の結晶の振動写真. 斑点に対する $h-k$ の値が図中に示されてある.

4. ZnO 結晶の polar twin とその1つのmodel

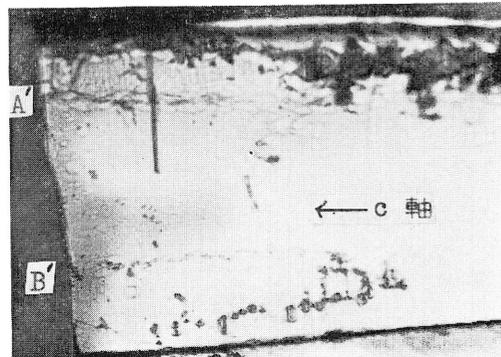
前節で述べたように ZnO 結晶には多くの polar twin が見られ, stacking fault は殆ど認められない。polar twin の形状については, その一例を前報⁴⁾でも報告し, Heiland²⁾等も報告している。それらに共通していることは, 結晶の basal 面に平行な劈開面上, あるいは basal 面に平行で平坦な結晶先端面における twin boundary の trace が (100) 面に平行であるということである。我々の場合には, さらに針状結晶の側面を形づくる prism 面上に

twin boundary を示す etch された line が，上述の basal 面上での twin trace と連続して c 軸に平行に走っており，polar twin と matrix 結晶との境界 —twin boundary— は (100) 面であると推定される。このような prism 面上の twin boundary の trace は結晶先端の twin boundary と連続するのみでなく，劈開された basal 面上の twin boundary とも連続している (第5図)。同じような prism 面上での c 軸に平行な polar twin boundary の trace は BeO にもみられることが Vandervood, Barmore⁹⁾ によって報告されている。

basal 面に大体平行な劈開面上に見られる polar twin は，境界が (100) のような結晶学的な面である場合のみでなく，第6図に示してあるように，境界が不規則な形をもち，中には matrix 結晶と twin とが互に複雑に入りまじっているような場合もある。一方結晶側面を etch してみられる twin boundary は，basal 面に平行な劈開面上に見られる twin の形状に無関係に c 軸に平行で直線に近いものが多い。しかし c 軸に垂直な方向での twin boundary は不規則で複雑な形をもつものが多く，boundary 近くの etch 模様から，境界近くでは格子

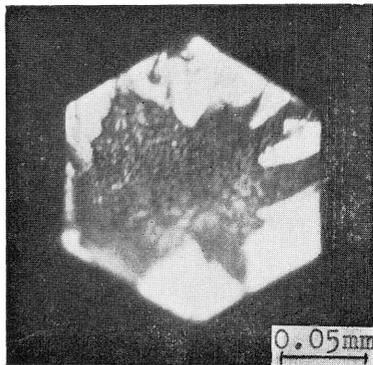


(a)

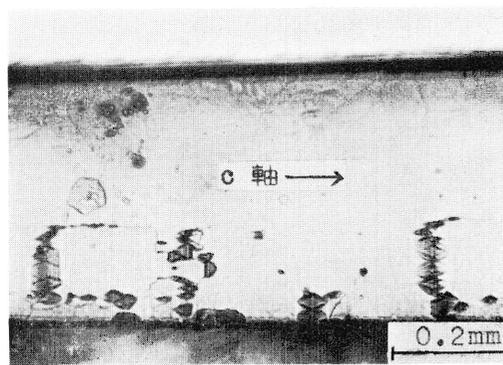


(b)

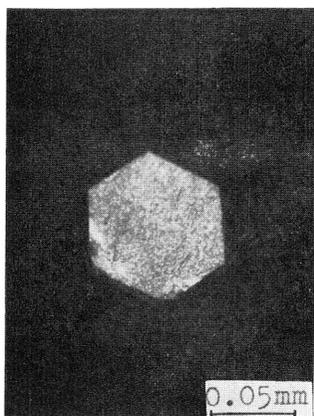
第5図(a) : basal 面に平行な劈開面上の polar twin の etch 模様. (b) : (a)図の twin boundary と A, A' および B, B' において連続している prism 面上の twin boundary.



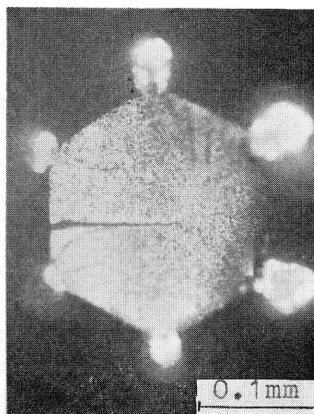
第6図 etch された basal 面に平行な劈開面上にみられる，不規則な形をした polar twin boundary.



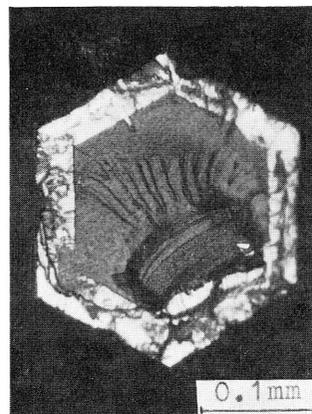
第7図 etch された prism 面上の c 軸に平行な方向や垂直な方向の polar twin boundary.



第8図 basal 面上に polar twin がみられない細い結晶.



第9図 六角柱の corner に、細長い結晶が付着した結晶の basal 面に平行な断面模様.



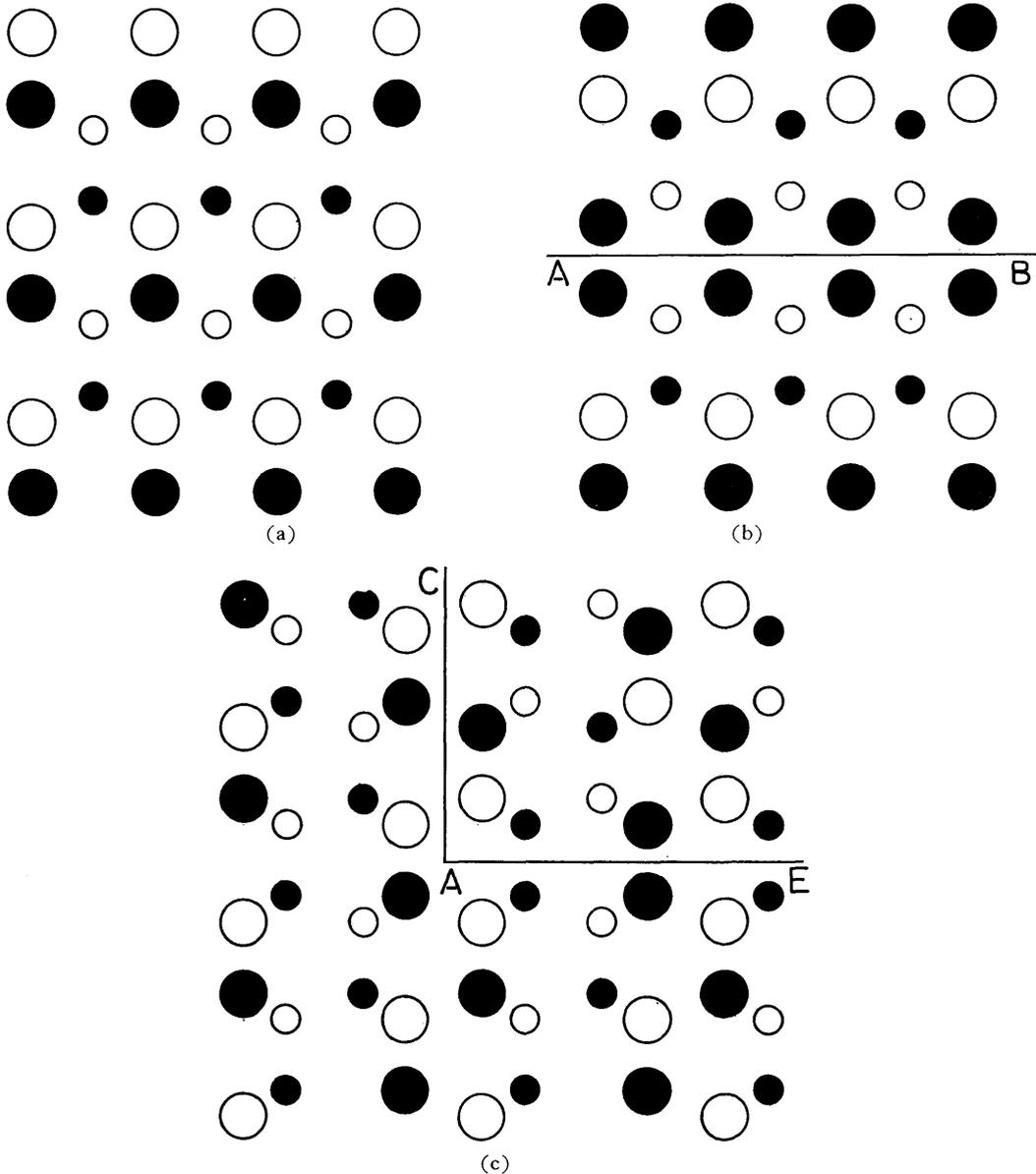
第10図 細い六角柱のまわりに、ひき続き結晶が成長して太さを増した六角柱結晶の断面模様.

の不完全性が著しいことが推測される (第7図)。

成長の初期段階にあると思われる径が 0.1mm程度の細い針状結晶の basal 面に平行な劈開面上 (O面) の etch 模様を第8図に示してある。この劈開面には polar twin はみられず、同じような例が多いことから、結晶成長初期には polar twin は殆ど存在しないと思われる。また第9図のように、六角柱結晶の corner に細長い結晶が付着した形を示す basal 面に平行な断面模様や、第10図のように細い六角柱のまわりに、ひき続き結晶が成長して太さを増して六角柱結晶ができ上がったと思われる断面模様も見られる。勿論、第9図の付着した細長い結晶はX線解析の結果、太い六角柱結晶と同じ方位をもっていた。

従って針状結晶は、初め polar twin をもたない細い結晶がかなりの長さまで成長し、ひき続き太さを増すように側面の成長が行われ、その段階において polar twin が形成されると考えるのが妥当であろう。このことを支持するもう1つの証拠として、polar twin が結晶の basal 面全体に拡がり、1本の結晶全体の極性を逆転することは皆無であったことがあげられる。このことは針状結晶の側面上で、側面全体を連続的にとりかこむような basal 面に平行な方向の twin boundary は存在せず、1本の結晶を何本かに劈開しても、すべての断片結晶の中心部分の極性は同じで、逆転することが皆無であったという実験事実から明らかである。上述したように、polar twin は針状結晶が側面に向かって成長する際に形成され、しかも twin boundary が針状結晶の側面を形成している (100) prism 面に平行であることから、(100) prism 面上に分子が deposit していくときの原子配列の misfit が polar twin 生成にとって重要な因子になっていると推測される。正常な ZnO 結晶においては1個の Zn 原子が4個の O原子との間に、逆に1個の O原子が4個の Zn 原子との間に bond をもっていて、すべての bond は Zn-O 間にあり、c 軸方向の bond も Zn-O であるが、polar twin が生成される場合には、原子配列が c 軸方向に Zn-Zn bond か O-O bond がつくられているような状態になっていなければならない。twin が形成される際の twin plane は面欠陥になる

が, twin と matrix 結晶とが twin plane 以外の面で接する場合, その twin boundary は grain boundary に準じたエネルギーの高い面欠陥となる場合がある。このことは deformation twin の場合に著しく, twin と matrix 結晶との間の歪を解消するため slip や kink band 等が形成される。ZnO 結晶の polar twin は growth twin であり, matrix 結晶との間の歪がなるべく小さいような twin boundary で matrix 結晶と接しながら, twin が成長



第11図 ●は Zn 原子, ○は O 原子を示す。大円は紙面上にある原子を, 小円は紙面より奥にある原子を示す。(a): (100) 面上の正常な原子配列。(b): twin boundary AB の位置に Zn Zn bond が生じて, polarity が逆転した場合の (100) 面の原子配列。(c): CAE で閉まれた部分が残りの部分に対して, polar twin となっている (120) 面上の原子配列。

していくであろう。このような boundary の役割を演じているのが (100) twin boundary であると推定し、(100) boundary 上の面欠陥のエネルギーがなるべく小さく、*c* 軸方向に Zn-Zn bond をつくって polar twin を形成するような model の1つとして、第11図のような原子配列を考えた。

第11図 (a) は ZnO 結晶の (100) 面上の正常な原子配列で、(b) は basal 面に平行な AB の位置に Zn-Zn bond が生じて polarity が逆転した場合の原子配列を示してある。(c) 図は $(\bar{1}20)$ 面上での原子配列、つまり (100) 面に垂直に原子配列を見た図である。(c) 図で CAE で囲まれた右上の部分が残りの部分に対して polar twin となっていて、twin plane は AE 面即ち (001) 面で、この位置に、Zn-Zn bond が生じている。また CA を含む紙面に垂直な面が twin boundary となっている (100) 面である。(100) 面上に分子が deposit していく際に、Zn-Zn bond や O-O bond がつくられるという型の (100) 面が積み重なる方向の原子配列の misfit によって polar twin がつくられることは図から明らかである。(c) 図でみられる (100) 面と (001) 面とに生じた面欠陥は、Zn-O bond が Zn-Zn bond や O-O bond に変化したことで、格子自身——原子間距離や bond の方向——は変形していないので、面欠陥のエネルギーが非常に高いとは思われない。たゞ (001) twin plane に垂直な bond は Zn-Zn bond のみとなるのに対して、(100) に垂直な方向に原子面の積み重なりをつくる bond は Zn-Zn bond と O-O bond とが混合している。この二種の面欠陥のエネルギーのいずれが高いかが1つの問題であるが、前述したように (001) 面に平行な方向の twin boundary 近くで etch pit が複雑な模様を示し、歪が大きいことを示すことから (100) 面の面欠陥エネルギーの方が低いのではないかと推測される。いずれにせよ第11図のような model を設定した場合の面欠陥のエネルギーの推定が今後の問題である。

最後にこの実験のラウエ斑点の photometer curve を測定するに際して便宜を与えて下さった九州大学理学部岡崎篤博士に対して心から謝意を表します。

文 献

- 1) A. N. Mariano and R. E. Hanneman : J. appl. Phys. 34 (1963) 384.
- 2) G. Heiland, P. Kunstmann and H. Pfister : Z. Phys. 176 (1963) 485.
- 3) H. Iwanaga and N. Shibata: Japan. J. appl. Phys. 6 (1967) 13.
- 4) 岩永 浩, 柴田 昇: 長崎大学教養部紀要, 自然科学, 第10巻 (1969) 29.
- 5) K. Lonsdale and H. J. Grenville-Wells : Nature 173 (1954) 1145.
- 6) R. W. James: *The Optical Principle of the Diffraction of X-Rays*, Bell and Sons, London (1965) 135.
- 7) I. Kubo: J. Phys. Soc. Japan 16 (1961).
- 8) 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.
- 9) R. R. Vandervoort and W. L. Barmore : J. appl. phys. 37 (1966) 4483.