

# ZnO hollow crystal の成長機構

岩 永 浩・柴 田 昇

(昭和51年9月27日受理)

## Growth Mechanism of Hollow ZnO Crystals

Hiroshi IWANAGA and Noboru SHIBATA

### Abstract

Hollow ZnO crystals were grown in the growth of ZnO crystals from ZnSe, ZnF<sub>2</sub> and ZnTe. Their morphology was investigated by means of SEM. In spite of the complicated structure of the whole crystals, the hollow crystals are always grown at the top of a long substrate crystal (trunk crystal) or on the several short ones, and are composed of a few branch crystals. The branch crystals are dendritically grown in the +c direction. Each of them has an outer surface covered with several prismatic planes of 1st and 2nd order and has a round inner surface. It is likely that the branch crystal is formed by a cluster of c-whiskers.

### 1. 緒 論

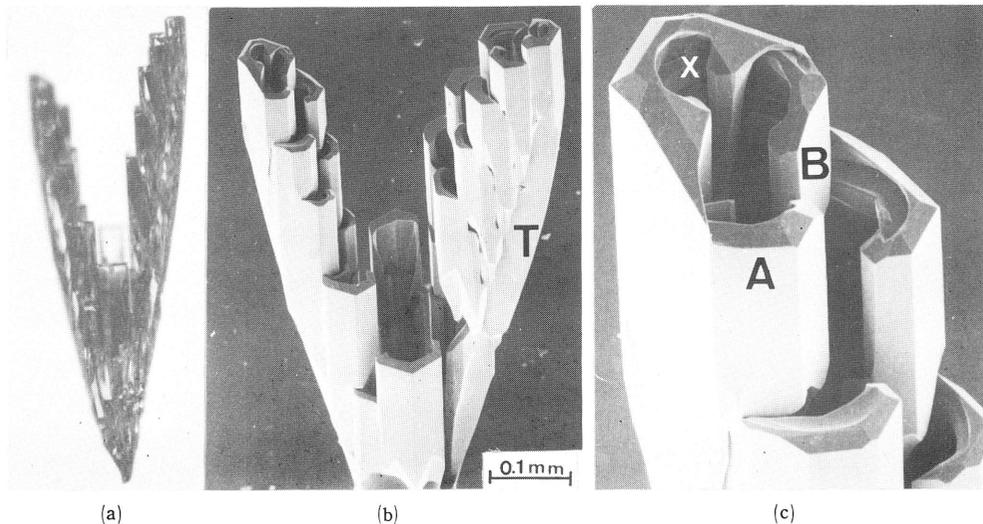
II-VI 型化合物で、ウルツ型構造をもつ ZnS<sup>1-3)</sup>, CdS<sup>4-10)</sup>, ZnO<sup>11,12)</sup>, ZnTe<sup>13)</sup> には hollow crystal が成長し、その成長機構についても種々の提案がある。我々も ZnSe と酸素との反応によって生じる ZnO hollow crystal の成長と成長機構について報告した<sup>14,15)</sup>。即ち、光顕観察の結果から、c 軸方向に成長した rod crystal の prism 面上の二次元核から新しい rod crystal が成長することによって hollow crystal の直径が次第に増加して hopper 型になり、また1本の rod crystal の成長が中止すると、その部分の prismatic wall に opening が生じると考え、かなり複雑な形をもつ hollow crystal の成長機構を説明した。

しかし第1図(a)に示されたような rod crystal の列がそれらの prismatic wall 上の二次元核から次々に成長したのか、rod crystal の下部に見られる基板結晶上に樹枝状成長したものであるかに関して疑問があった。この点を確かめるため、ZnSe から成長した ZnO hollow crystal のみでなく、ZnF<sub>2</sub> と水蒸気<sup>16,17)</sup>, ZnTe と酸素との反応によって成長した ZnO hollow crystal についても走査電顕を用いて観察し、hollow crystal の morphology とその成長機構について研究したので、その結果を報告する。

## 2. branch crystal の成長

前報<sup>15)</sup>で報告した ZnSe からの ZnO hollow crystal 成長の場合、成長過程にあると考えた結晶の光顕写真が第1図(a)で、その走査電顕写真が(b)、(b)の先端部分の拡大写真が(c)である。(b)の写真中 T で示した部分が基板結晶で、rod crystal はそれから樹枝状に成長していることは明らかである。従って、rod crystal が前に成長した rod crystal の prism 面上の二次元核から成長することに基づいた前報の成長機構は変更しなければならず、結晶の外形から、基板結晶を trunk crystal, rod crystal を branch crystal と呼ぶことにする。

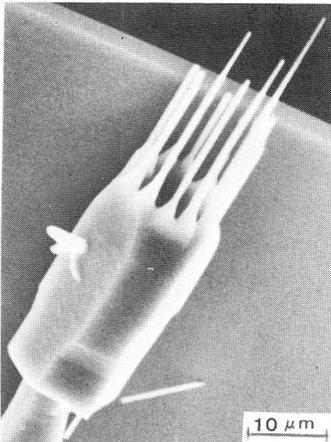
この結晶の先端部分を除いては、branch crystal は二列をなして配列しており、その top surface は flat でなく、いくつかの pyramidal 面から成り、左右二列の branch crystal の top の高さはそろっていない。また、branch crystal は全体として湾曲した形状をもち、外表面 (trunk crystal と反対側の面) は 1st または 2nd order の prism 面から成っているが、内表面 (trunk crystal に面した面) は cavity を包みこむように丸みをおびていて、結晶学的な面は現われていない。このことは、分子の供給と固化の潜熱の解放に有利な外表面には多くの分子が deposit し、結晶学的な面を、完成しやすいが、それらに不利な内表面には分子の deposit が少なく、内表面から拡散してきた分子は edge 部分に deposit しやすことから理解できる。



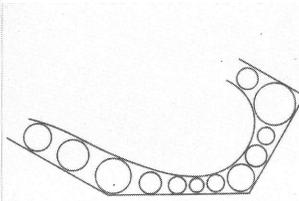
第1図 (a) : trunk crystal 上に樹枝状成長した branch crystal の光顕写真, (b) : (a)の走査電顕写真, (c) : (b)の先端の拡大 (三つの branch crystal からつくられている hollow crystal を示す).

しかし、このことのみでは branch crystal の外表面がいくつかの prism 面から構成されていることを説明するには充分でない。第2図は ZnTe と酸素の反応によって生じた ZnO 結晶中に稀に見られる hollow crystal とその先端に成長した直径  $1\mu$  程度の c-whisker 群を示す。この写真は hollow crystal の prismatic wall が多くの c-whisker から作り上げられている

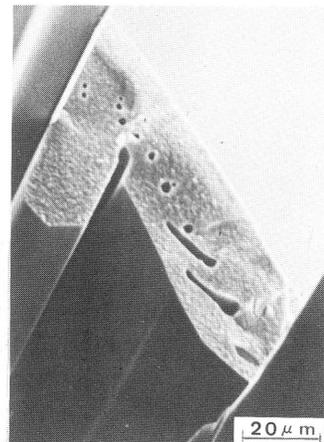
ことを暗示する。第5図(b)の hollow crystal の内壁に見られる  $c$  軸方向に平行な多くのひだも prismatic wall 即ち branch crystal (3. を参照) が  $c$ -whisker 群から作られていることを示唆する。 $c$ -whisker 群からの branch crystal の形成を模式的に示したのが第3図で、外表面は  $c$ -whisker の相対位置によって 1st order か 2nd order の prism 面へと成長していくであろう。また、第4図は第5図(a)のような結晶の basal 面に平行な劈開面をCP-4 で etch したものの走査電顕写真で、劈開面にみられる pinhole や gap は、 $c$ -whisker 間の間隙を分子が満たしていったときの埋め残しの穴であると考えられ、上記の branch crystal の成長機構を支持するもう一つの証拠である。さらに劈開面の etch 模様から、この面は  $O$  面であると判断され今まで報告してきた ZnO 結晶成長の場合<sup>14~20)</sup>と同様、 $c$  軸方面に成長する ZnO 結晶は  $+c$  方向、即ち Zn 面方向に成長することも確かめられた。



第2図 ZnTe から成長した ZnO hollow crystal とその先端に見られる  $c$ -whisker 群。



第3図 branch crystal の成長過程を示す、その断面の模式図。



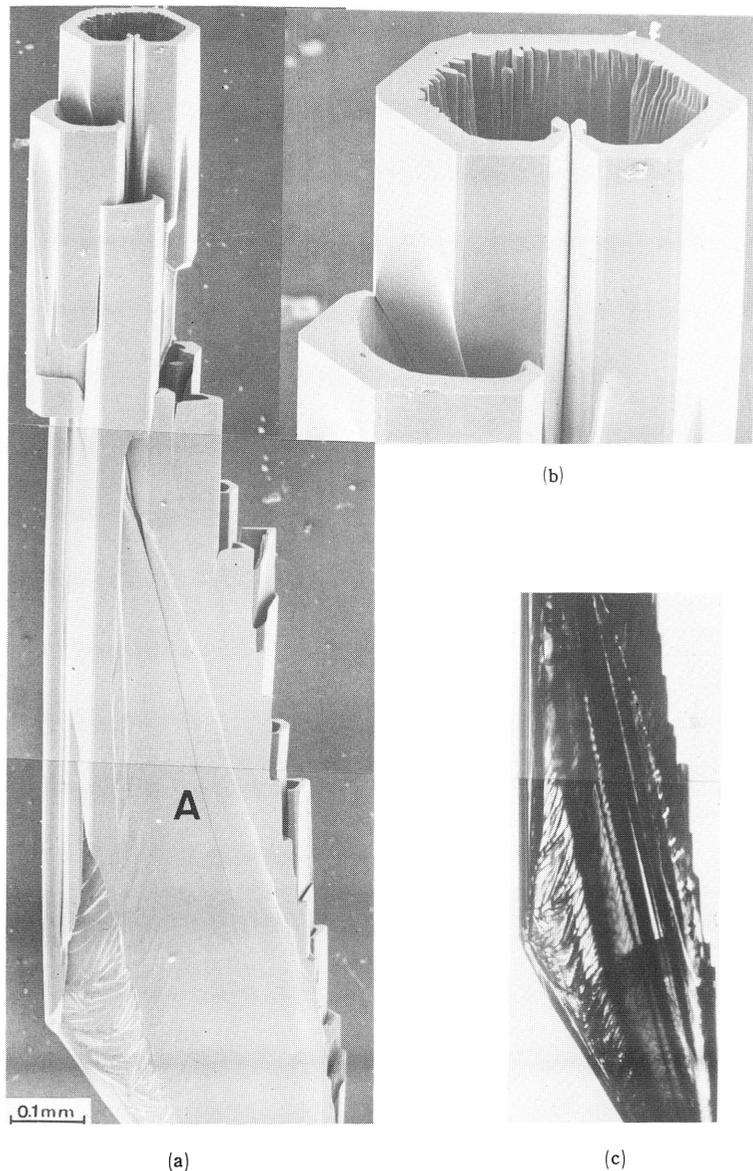
第4図 うめ残しの穴が見られる branch crystal の劈開面。

### 3. branch crystal からの hollow crystal の成長

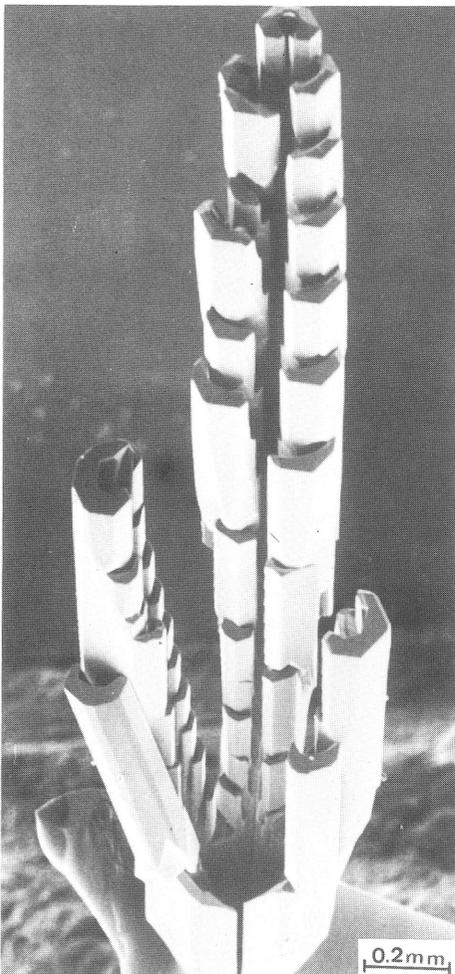
第1図(c)に示すような trunk crystal の先端に成長する branch crystal は、まわりに成長をさまたげる結晶がない空間に成長するため、他の部分に成長する branch crystal とは異なり、種々の方向に prism 面を作る自由度をもつので、いろいろな morphology をもつ結晶成長の原因となる。(c)図に示された結晶の場合は、二列に並んだ二つの branch crystal A, B と、trunk crystal 先端に成長したもう一つの branch crystal X との三つが集まって opening をもつ hollow crystal を作りあげている。つまり branch crystal は、hollow crystal の prismatic wall を作りあげる “unit wall crystal” であると云うことができる。

第5図(a)は、先端に hollow crystal をもつ1本の trunk crystal の走査電顕写真であり、(b)はその先端部分の拡大写真である。(c)は(a)の根元附近の光顕写真である。この写真からわかる

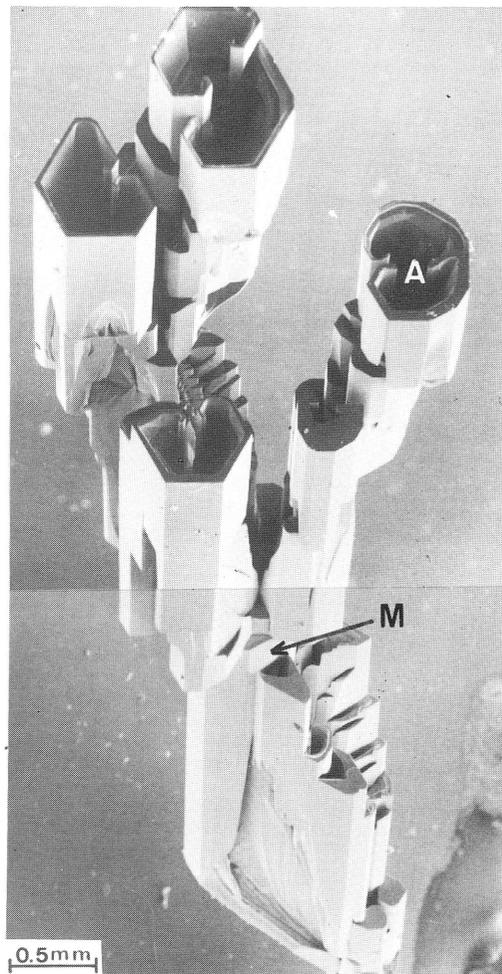
ように、 $c$  軸方向から約  $20^\circ$  ずれた方向に1本の芯結晶が走っており、それから2枚の平行な trunk crystal が wing 状にのびて、その各々の先端に branch crystal が成長するので branch crystal は2列になる。この結晶では芯結晶から branch crystal の反対側にも trunk crystal がよく発達している。この wing 状結晶表面(図中A)は必ず 2nd order の prism 面であった。この trunk crystal の先端に存在する hollow crystal も前述したような二つ以上の branch crystal からできあがっていることが、opening の位置から推測できる。



第5図 (a): 先端に hollow crystal をもつ trunk crystal, (b): (a)の先端の拡大 (hollow crystal の内壁に  $c$  方向のひだが見られる), (c): (a)の根元附近の芯結晶を示す顕微鏡写真.



第6図 一つの核から成長した先端の高さが揃っていない6本の trunk crystal.



第7図 1本の trunk crystal の途中から生じた3本の trunk crystal とその先端に成長した hollow crystal.

第6図は先端の高さが揃っていない6本の trunk crystal からなる結晶を示す写真である。第1図(b)の結晶では、2本の trunk crystal が同じように発達しているが、第6図の結晶では1本のみがよく発達し、それと向い合った trunk crystal は最も成長が遅い。

第7図は1本の trunk crystal M の途中から3本の trunk crystal が再び成長し複雑な形をもつ結晶の写真である。この3本の trunk crystal の先端にも hollow crystal が成長している。hollow crystal の内壁に見られる突起物Aは、この結晶が少なくとも二つの branch crystal から作られていることの証拠である。

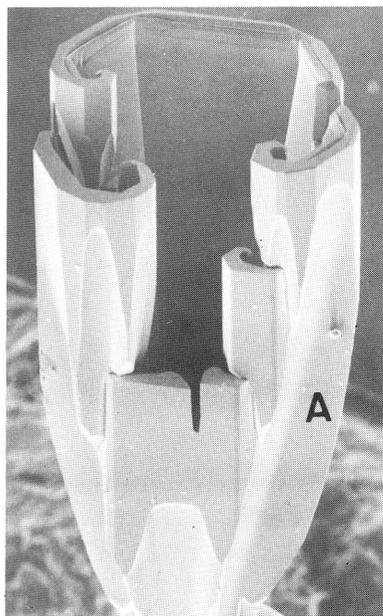
trunk crystal は種々の方向に成長し(第6, 7図), その成長方向は反応ガスの流れの方向とは直接には関係しない。Jones<sup>21)</sup>は CdS platelet が雰囲気中の自由エネルギー勾配最大の方向に結晶が成長すると主張しているが、上記の観察結果は、Jones のような考え方を trunk

crystal 成長に適用することはできないことを示し、現在のところその trunk crystal の成長機構は不明である。

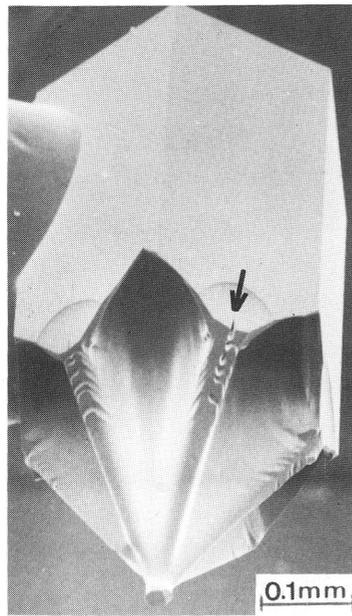
第8図に示した結晶は比較的高い対称性を持ち、branch crystal の根元の wing 状結晶Aが短い trunk crystal である。この結晶の場合には trunk crystal が五つあって、それらが同時に発生し、その各々に直ちに branch crystal が成長して、それらから hollow crystal が作りあげられている。このように成長しはじめたばかりの短い trunk crystal の先端に同時に branch crystal が成長すると、trunk crystal の存在が殆ど認められない hollow crystal が作られる。

第9図は enclose した prismatic wall をもった hollow crystal を根元の方から見た写真である。この結晶の根元には、prismatic wall の center 部分へつなっている傘骨状の形をした6本の trunk crystal が存在する。この図の中に矢印で示した部分には trunk crystal を二つに分けるような溝が認められ、第5図(a)の場合と同様 trunk crystal が2枚の結晶板から成っていることを示す。この結晶の場合完全に対称的に成長していることから、6本の trunk crystal が一つの核から同時に成長した後、branch crystal 即ち prismatic wall が直ちに作られていることは明らかである。

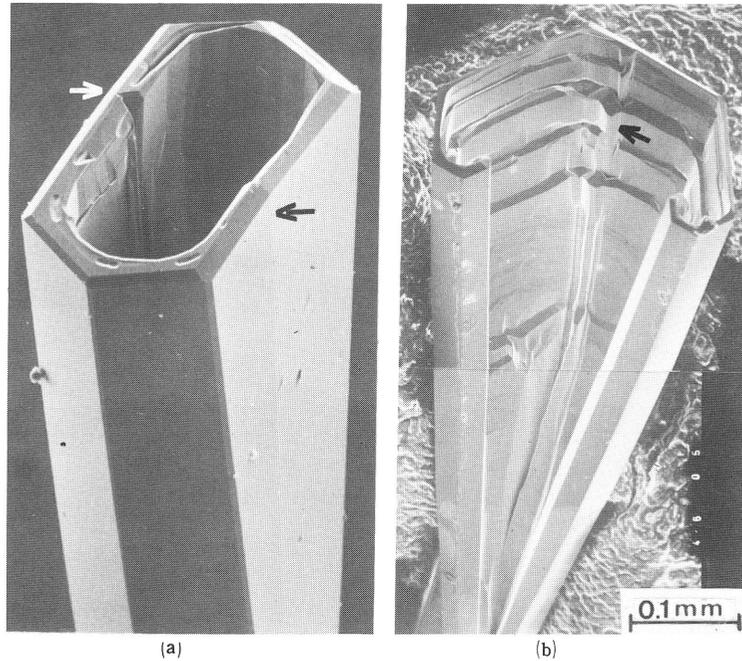
第10図(a)に示された hollow crystal にはその prism 面上、矢印で示されたところにはっきりした grain boundary が見られる。このことは enclose した prism 面が二つの branch crystal からなっている証拠である。この grain boundary によって分離されている二つの branch crystal はX線解析の結果、お互いに数度傾いている bi-crystal であることがわかった。



第8図 5本の短い trunk crystal の上に成長した branch crystal からつくられている hollow crystal.



第9図 傘骨状の形をした6本の trunk crystal をもった hollow crystal.



第10図 (a): prismatic wall 中に grain boundary が存在する hollow bi-crystal,  
 (b): prismatic wall に opening をもった hollow bi-crystal.

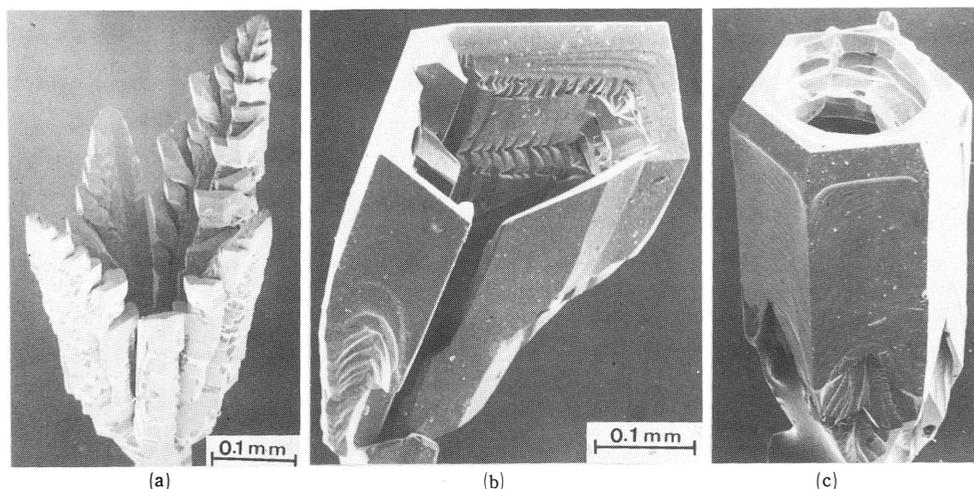
このように異なった核から数度違った方向に成長した branch crystal でも結合して enclose した prismatic wall をもつ hollow crystal を完成させることが可能である。(b)図で示した hollow crystal も矢印で示されたところに grain boundaryが見られ約 $30^\circ$ 傾いた二つの結晶からなる bi-crystal である。この結晶も(a)図の場合と同じような成長機構によって成長したものと思われる。しかしお互いに $10^\circ$ 以上傾斜している bi-crystal は必ず opening をもった hollow crystal となる。

#### 4. 結 び

以上 ZnSe から成長した ZnO hollow crystal の成長について述べてきたが、その中で ZnTe からわざわざかではあるが ZnO hollow crystal が成長することも述べた。その他  $\text{ZnF}_2$  と水蒸気との反応によって生じる ZnO 結晶<sup>16,17)</sup> 中にも稀に hollow crystal が存在する。第11図はそのいくつかの例で、(a)図の結晶には今迄述べてきた branch crystal や trunk crystal の存在が認められる。(b)図の結晶は対称性がよくなく、prismatic wall に opening を持つ hollow crystal で、(c)図に示された結晶は enclose した prismatic wall をもつ対称性の高い hollow crystal である。

このように  $\text{ZnF}_2$  から成長した結晶中の hollow crystal, それと関連する trunk crystal, branch crystal も ZnSe から成長した結晶と似た構造をもち、同じ機構によって成長している

ことが推察される。従って ZnO 結晶に多く認められる hollow crystal はすべて branch crystal の樹枝状成長を基本にして成長していると考えてよいであろう。



第11図 ZnF<sub>2</sub> から成長した ZnO crystal, (a): trunk crystal と branch crystal, (b): opening をもつ hollow crystal, (c): enclose した prismatic wall をもつ hollow crystal.

#### 謝 辞

本研究に際して、走査電顕使用の御便宜をおはかり下さった長崎大学熱帯医学研究所林薫教授、塚本増久助教授と一瀬昭豊君に対して謝意を表します。

#### References

- 1) E. J. Soxman : J. appl. Phys. **34** (1963) 948.
- 2) E. Lendvay and P. Kovacs : J. Crystal Growth **7** (1970) 61
- 3) S. Kume, T. Aikami, E. Koderu and J. Kakinoki : J. Crystal Growth **12** (1972) 316.
- 4) H. Fujisaki, M. Takahashi, H. Shoji and Y. Tanabe : Japan J. appl. Phys. **2** (1963) 665.
- 5) D. H. Mash and F. Firth : J. appl. Phys. **34** (1963) 3636.
- 6) A. Dreeben : J. appl. Phys. **35** (1964) 2549.
- 7) C. Paorici : J. Crystal Growth **2** (1968) 324.
- 8) C. Paorici : J. Crystal Growth **5** (1969) 315.
- 9) M. N. Chandrasekharaiah and P. Krishna : J. Crystal Growth **5** (1969) 213.
- 10) S. D. Sharma and L. K. Malhotra : J. Crystal Growth **8** (1971) 285.
- 11) S. D. Sharma and S. C. Kashyap : J. Crystal Growth **10** (1971) 121.
- 12) K. Kumar : J. Crystal Growth **26** (1974) 200.
- 13) S. B. Simov, P. R. Kamadjiev and M. M. Gospodinov : J. Crystal Growth **26** (1974) 294
- 14) H. Iwanaga and N. Shibata : Bull. Fac. Lib. Arts, Nagasaki Univ. **14** (1973) 11.
- 15) H. Iwanaga and N. Shibata : J. Crystal Growth **24/25** (1974) 357.
- 16) H. Iwanaga and N. Shibata : Japan J. appl. Phys. **6** (1967) 415.
- 17) N. Shibata and H. Iwanaga : Japan J. appl. Phys. **11** (1972) 775.
- 18) H. Iwanaga and N. Shibata : Japan J. appl. Phys. **11** (1972) 121.
- 19) H. Iwanaga and N. Shibata : Japan J. appl. Phys. **13** (1974) 185.
- 20) H. Iwanaga, N. Shibata, M. Hirose and K. Suzuki : J. Crystal Growth **35** (1976) 159.
- 21) K. A. Jones : J. Crystal Growth **19** (1973) 33.