

ZnO 結晶中の転位と stacking fault

岩永 浩・山口多恵子・柴田 昇

鈴木 邦夫*・竹内 伸*

(昭和52年9月27日 受理)

Dislocations and Stacking Faults in ZnO Crystals

Hiroshi Iwanaga, Taeko Yamaguchi, Noboru Shibata,

Kunio Suzuki* and Shin Takeuchi*

Abstract

Studies on dislocations and stacking faults in ZnO comb-like crystals were carried out by transmission electron microscope. Multiplications and annihilations of the dislocations were observed. A practical atomic rearrangement due to the formation of dislocation loop on p-fault plane and resulted in annihilation of p-fault is also discussed.

1. 緒 論

ウルツ型構造をもつ II-VI 間化合物結晶中の転位や stacking fault (積層欠陥) については多くの研究者によって報告されている。われわれも ZnS から成長した ZnO 櫛状結晶 [1] に存在する転位 [2] や stacking fault [3, 4] の観察結果について報告した。観察された転位のバーガスベクトルは $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 型で, CdS [5, 6] や BeO [7] 中に見出された $\langle 0001 \rangle$ 型のバーガスベクトルとは異なっていた。しかも, 通常の hcp 型結晶の場合と異なり, basal slip が殆んど存在せず, prismatic fault や pyramidal slip が active で, しかも容易に交差すべりを起こすという特徴をもっていた。

一方, 同じ ZnO 結晶中に存在する stacking fault を観察し [3], basal fault (b-fault) の fault vector は AlN [8] や ZnS [9] について報告されているのと同じであるが, prismatic fault (p-fault) の fault vector は彼等の報告したものとは異なり, $\frac{1}{2}\mathbf{c} + \frac{1}{\sqrt{3}}\mathbf{a}$ 型であるべきことを提唱した。また, 電子線照射によって, b-fault との交線近くの p-fault 面上に転位ループが発生し, p-fault が消滅していくことを見出し, 転位ループのバーガスベクトルを決定した [4]。

転位に関する前報 [2] では転位の特性と関連して, 転位の運動について報告したが, 転位の増殖, 消滅の例も見出されたのでその点について報告する。また, p-fault 面上に発生する転位ループについての報告 [4] では, ループ発生にともなって p-fault が消滅していく具体的な原子変位の過程について記述していないので, 本報告ではその点についての説明も述べてみる。

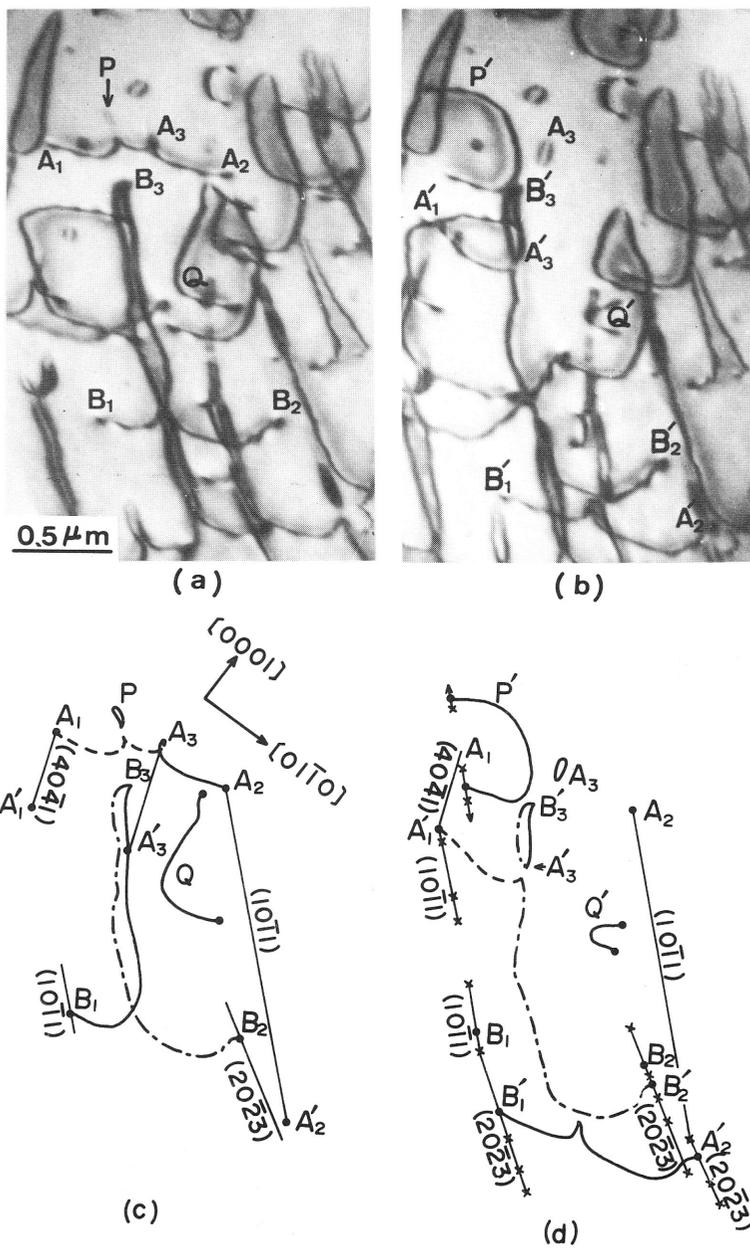
* 東京大学物性研究所

2. 転位の増殖と消滅

前報〔2〕で報告したように、ZnS から成長したZnO 櫛状結晶〔1〕の薄膜結晶表面に付着したコンタミネーション近傍を電子線で照射すると、熱応力によって転位が発生する。第1図はこのような条件によって発生し運動する転位群の中に見出される転位の増殖、消滅、転位の交差すべりを示す写真である。図(a), (b)は同じ視野の写真で、図(b)は(a)より約30秒後に撮影した写真である。図(c), (d)はそれぞれ図(a), (b)の写真中、着目する転位のみ取り上げ、対応させて描いたものである。図中、 $A_1 A_3 A_2$, $B_1 B_3 B_2$, P, Q は図(a)中の転位の位置を、それらに' (prime) をつけたものは図(b)中の転位を示す。また・印は図(a), (b)中の転位と結晶表面との交点を示し、×印は図(a), (b)の写真を撮影した前後の時刻におけるこれらの交点の位置を示す。この交点の位置の移動から結晶表面でのslip trace, したがって転位のすべり面が決定されることは前報〔2〕で述べた通りである。図(c), (d)から次のようなことが明らかである。

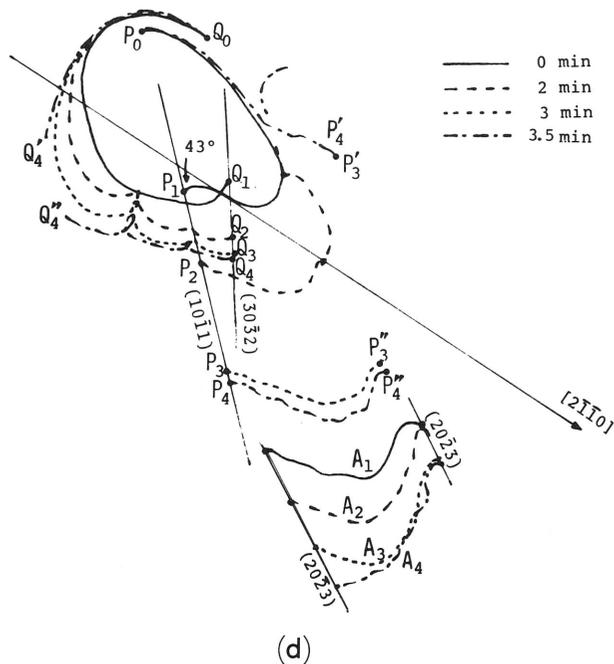
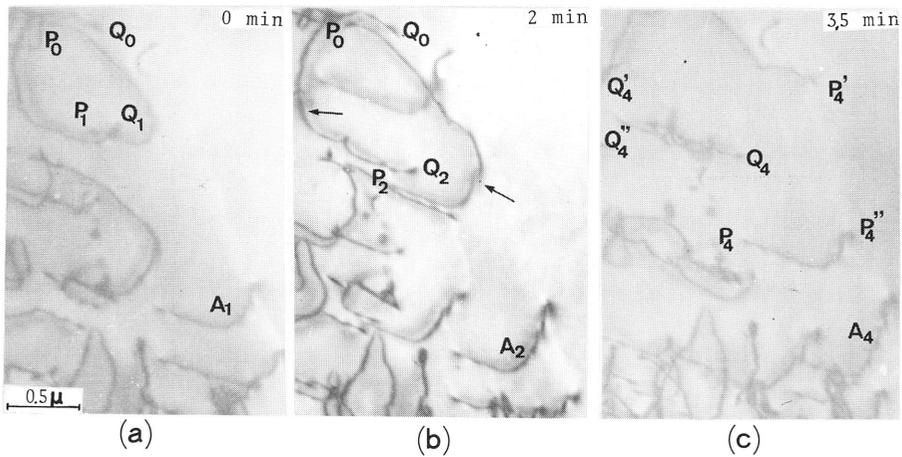
- (1) 図(d)中の転位P'は図(c)中の小さな転位ループPが広がったもので、Pは初め、転位双極子 B_3 からpinch offされ、別の転位 $A_1 A_3 A_2$ との相互作用によって拡大したものである。その後もや・大きくなっていることが示されている。
- (2) 転位Qは転位 $A_2 A_3$ の運動によってQ'にまで収縮し、その後、完全に結晶表面へ抜け出してしまう。
- (3) 転位 $A_1 A_3 A_2$ の二つの部分 $A_1 A_3$ と $A_3 A_2$ は、異なった二つのすべり面($40\bar{1}1$)と $(10\bar{1}1)$ 上をそれぞれすべり、転位 $B_1 B_3 B_2$ の二つの部分 $B_1 B_3$ と $B_3 B_2$ も、 $(10\bar{1}1)$ と $(20\bar{2}3)$ 面上をそれぞれすべり運動をしている。そしてこれら二つの転位が相互作用し、その結果、転位 $B_1 B_3$ の一部($A'_3 B_1$ の約半分)は消滅し、大部分は組み替えられて、二つの転位 $A'_1 A'_3 B'_2$ と $B'_1 A'_2$ になる。
- (4) 転位 $B'_1 A'_2$ は $(10\bar{1}1)$ 面から $(20\bar{2}3)$ 面へとすべり面を変えているにもかかわらず、双極子を残していないことからこの転位はラセン転位であることが明らかである。また $(20\bar{2}3)$ 面上をすべっているので転位線の方向は $[\bar{1}2\bar{1}0]$ であると考えられる。

第2図は転位の増殖を示す同じ視野の電顕写真である。図(b), (c)は電子線の照射時間を(a)よりもそれぞれ2分, 3.5分長くしたときの転位分布を示す写真である。図(d)は(a)~(c)の写真中、着目する3個の転位($Q_0 Q_1, P_0 P_1, A_1$)がどのように運動するかを



第1図：(a)は転位の増殖，消滅，交差すべり。(b)は(a)より約30秒後，(c),(d)はそれぞれ(a),(b)の着目する転位の運動の模式図。

対応させて描いてある。転位 P_0, P_1 および Q_0, Q_1 は転位の一端 P_0 および Q_0 はほとんど動かず、他端 P_1 および Q_1 はそれぞれ $(10\bar{1}1)$, $(20\bar{2}3)$ 面上をすべっている。図(b)において矢印で示した部分はコントラストが強く、したがって転位が結晶表面へ抜け出る直前を示している。図(c)においては抜け出した結果、転位 Q_0, Q_1 は Q_0, Q'_4 と Q_1, Q''_4 に二分され、転位 P_0, P_1 は P_0, P'_4 と P_1, P''_4 に二分されている。また、転位 A_1 は A_2, A_3, A_4 と $(20\bar{2}3)$ 面上をすべっている。この転位は P_4, P'_4 が生じた過程と同じような転位の増殖によって生じたものと考えられる。



第2図：転位の増殖と転位のすべり面。(b), (c)はそれぞれ(a)より2分, 3.5分後, (d)は転位の運動を示す模式図。

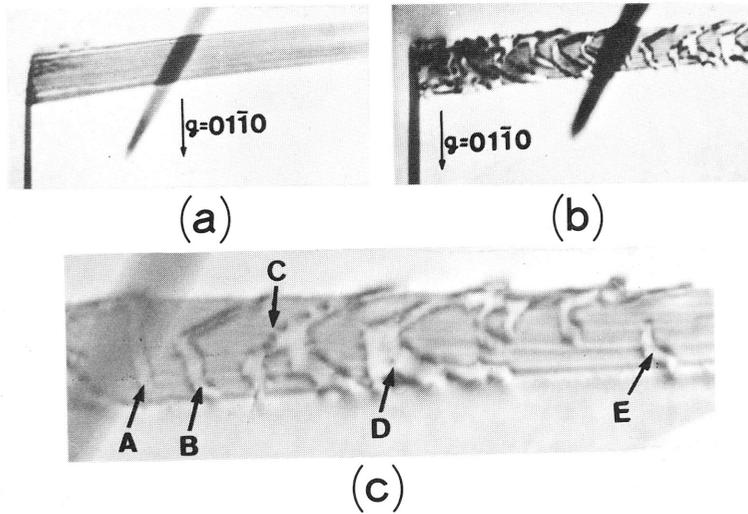
3. 電子線照射による p-fault 面上の転位ループ形成

前報[4]で述べたように、加速電圧約 300kV 以上で電子線照射を行うと、b-fault の $-c$ 側の交線近くの p-fault 面上に転位ループが発生する。第3図は b-fault とわずかにわん曲した p-fault を示す写真である。図(a)は照射直後に撮影した写真、図(b)は 500kV で約1時間の照射後に撮影した写真であり、図(c)は(b)の拡大写真である。図(a)、(b)の写真中、黒い針状の影は結晶表面から少し離れたところに存在している折れた whisker である。図(b)の p-fault には corner のみでなく、p-fault の途中からも多くのループ状欠陥が生じている。これは図(a)中の写真には、はっきりと分解されていないがわん曲して見える p-fault には多くの短い b-fault の step が含まれていて、p-fault と b-fault の step の $-c$ 側の交線の部分にループ状欠陥が生じたものと解釈される。拡大写真(図(c))中、矢印で示した部分がループの内側である。ループ状欠陥の内側では p-fault を示す縞はすべて消えている。その他、種々の回折条件の下で撮影した写真においてもループ内部には縞状のコントラストが見られなかった。したがって、ループ状欠陥は転位ループであり、そのバーガスベクトルは p-fault の fault vector と関連していることが推測される。図(c)の転位ループ A, B の発達過程を $g=0002$ で撮影した写真を第4図に示す。図(a)中、 A_1 、 A_2 二つの転位ループは図(b)において連続して一つの転位 A に成長している。一方、転位 B は矢印で示したところから角状に伸び始め、図(c)においては結晶表面近くまで伸びている。さらに図(c)中、転位 B の矢印で示したところからも、わずかに伸び始め、図(d)においてはかなり伸び、転位 B は W 字の型となっている。転位 A のように二つのループが結合したり、転位 B のように結晶表面まで斜めに伸びる場合も必ず $+c$ の方向に伸びるのが特徴である。第3図(c)において E は小さな転位ループを示し、C や D はそれぞれ二つのループが $+c$ 方向に成長し、その結果、それぞれ連続した一つのループになっている。

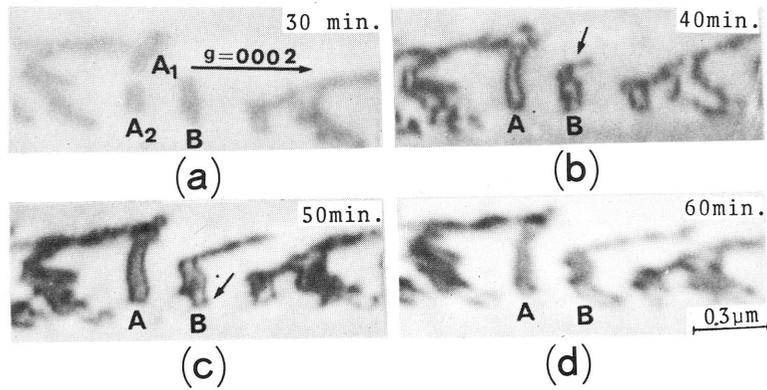
4. 転位ループの発生と p-fault の消滅機構

通常、fcc 型や hcp 型の完全結晶に空格子点や格子点が凝縮して stacking fault をつくり、その周囲に転位ループが形成されるのであるが、われわれの実験で見出される p-fault 面上の転位ループは、通常の場合と異なり、p-fault 面に interstitial 面が入り込むことによって原子配列は正常状態に戻り、stacking fault のコントラストは消えるが、interstitial 面の周囲に転位ループを残すという機構によって作り出されているのである。この転位ループを伴う原子配列を議論する前に、まず p-fault と b-fault の交線の近くに発生する転位ループのバーガスベクトルと stair-rod dislocation のバーガスベクトルとの関連を転位ループのコントラストと関係づけて考えてみる。

第3図：b-fault とわずかにわん曲したp-fault。 (a) は電子線照射直後、
 (b) は1時間の照射後、 (c) は (b) の拡大写真。



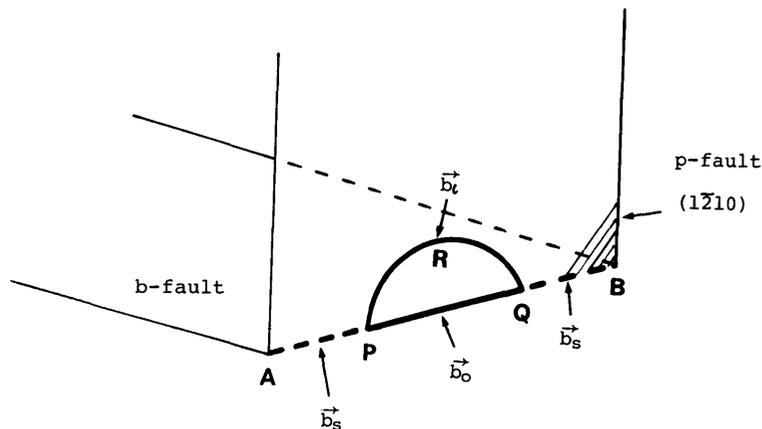
第4図：転位ループの発達過程。



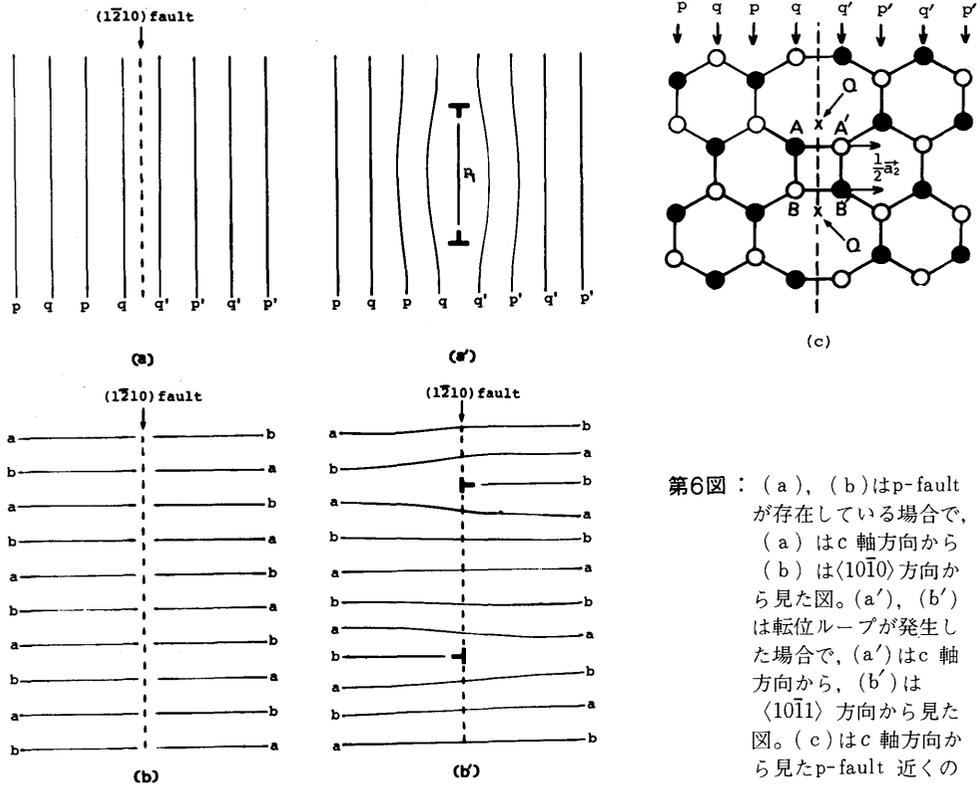
第5図は両 fault の交線 A B の一部分 P Q に発生した転位ループを示す。このループは半円状の転位 \widehat{PRQ} と直線状転位 \overline{PQ} から成り立っている。また図中、 \overline{AP} 、 \overline{QB} の部分は stair-rod dislocation である。前報[3]で述べたように b-fault の fault vector は $\frac{1}{2}\mathbf{c} + \mathbf{p}_1$ であり、p-fault の fault vector は δ を無視すると $\frac{1}{2}\mathbf{c} + \frac{1}{2}\mathbf{a}_2$ または $\frac{1}{2}\mathbf{c} + \frac{2}{3}\mathbf{p}_1$ であった。

(議論を簡明にするためしばらく fault vector 中の δ を無視する。) したがって stair-rod dislocation のバーガスベクトル b_s は両 fault vector の差であるので $b_s = \frac{1}{2}\mathbf{p}_1$ である。一方、前報[4]で述べたように転位 \widehat{PRQ} のバーガスベクトル b_l は $-\frac{1}{2}\mathbf{c} + \frac{1}{2}\mathbf{a}_2$ または $-\frac{1}{2}\mathbf{c} + \frac{2}{3}\mathbf{p}_1$ である。P 点および Q 点および Q 点で転位は node を作っているので、転位 PQ のバーガスベクトル b_0 は $b_s - b_l$ である。したがって、 $b_0 = -\frac{1}{2}\mathbf{c} + \mathbf{p}_1$ となる。 $g=0002$ に対して stair-rod dislocation のコントラストは消えるが転位 \widehat{PRQ} と \overline{PQ} の位相角の大きさ $\alpha = |2\pi g \cdot b_l|$ と $|2\pi g \cdot b_0|$ はともに 2π であるので、転位 \widehat{PRQ} と \overline{PQ} のコントラストは等しく、継ぎ目なしの転位ループとして見られる。 $g=11\bar{2}\bar{2}$ のような a 成分を持った g で撮影すると転位 \widehat{PRQ} と \overline{PQ} とは少し違ったコントラストを示すはずであるが、ループ外の p-fault の縞も同時に現われるので、転位ループ中のコントラストの差を識別することは不可能である。

次に p-fault 面上に形成された interstitial 型転位ループの内部では第2図に示したように、p-fault のコントラストが消える理由、すなわち、ループ内では原子配列が正常な状態に戻っている理由を考えてみよう。p-fault の fault vector は $R = \frac{1}{2}\mathbf{c} + \frac{1}{\sqrt{3}}\mathbf{a}_2$ 、転位ループのバーガスベクトルは $b = -\frac{1}{2}\mathbf{c} + (1 - \frac{1}{\sqrt{3}})\mathbf{a}_2$ である。したがって、ループ内原子の全変位は $R + b = \mathbf{a}_2$ となり、原子配列は完全結晶と同じ状態に戻るのので、ループ内では p-fault のコントラストは消える。このことを原子配列を示す模式図を用いて直接に説明してみよう。



第5図：両 fault の交線近くに発生した転位ループの模式図。



第6図：(a)，(b)はp-faultが存在している場合で、(a)はc軸方向から見た図。(b)は $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向から見た図。(a')，(b')は転位ループが発生した場合で、(a')はc軸方向から、(b')は $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ 方向から見た図。(c)はc軸方向から見たp-fault 近くの分子配列。

転位ループのバーガスベクトル b は a ， c 両成分を含んでいるので、 c 軸方向から見た第6図(a)，すなわち、fault面に垂直な変位のみを取り上げる場合と、 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向から見た図(b)，すなわち、fault面に平行な変位のみを取り上げる場合の二つの模式図について説明しよう。図(c)はp-fault 近くのZn-O分子配列をc軸方向から見た図で、図中二種類のprism面 p ， q が図(a)中の原子面 p ， q で、Zn-O分子のc軸方向の高さが p ， q 面の場合と $\frac{1}{2}c$ だけ異なっているprism面が、図(a)中でそれぞれ p' ， q' で表わされている。図(a')はp-fault面上にinterstitialな面 P_1 が一枚入り込み、c軸方向の高さの差を無視すると転位ループ内でのprism面のstacking orderが正常状態に戻っていることを示す図である。このことは、図(c)でQの位置にZn-O分子列が入り込み、 q' 面内の分子列 A' ， B' 等が $\frac{1}{2}a_2$ (厳密には $\frac{1}{2}a_2 - \delta$) だけ変位することによって分子列のc軸方向の高さの差を無視すると、(図中白丸と黒丸の区別をなくすことに対応する)Zn-O分子配列が完全結晶の場合と同じ状態に戻っていることに対応する。さらに転位ループのバーガスベクトルは $\frac{1}{2}c$ のラセン成分を含んでいるので、c軸方向の高さの差も含めて転位ループ内ではstacking faultが完全に解消するが、このことを模

式的に示したのが第6図(b), (b')である。図(b)は $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向から見たp-fault 近くの原子配列を示すもので、Zn-O分子から成る二種類のbasal面をa, bとして表わすとp-faultを境界として、basal面間には $\frac{1}{2}c$ だけの高さの差があるので、p-faultの左側のa, b面と同じ高さにある右側の面はそれぞれb, aとなる。厳密に言えば、p-faultの右側の面は左側の面に対してc方向のみならずa方向にも変位しているので、b, aではなくb', a'と書くべきであるが、ここではc方向の変位のみを取り上げているので、b, aの記号を用いた。interstitial面が入り込むことによってb'a'がb, aに戻ることは図(a), (a')の説明のところですでに議論した。図(b')はinterstitial面が入り込んだときの原子配列を示すもので、転位ループのバーガスベクトルは $\frac{1}{2}c$ の成分をもっているので、ループ内のbasal面はc方向に $\frac{1}{2}c$ だけ変位し、はじめに存在していたp-faultの両側のbasal面は連続したものとなって、basal面のstacking orderは正常な状態に戻る。

以上のような考察から、p-fault面上にinterstitial面が入り込み、転位ループが発生するとループ内に存在していたp-faultは解消し、stacking faultを示すコントラストが消えることが理解される。

文 献

- [1] H. Iwanaga, N. Shibata, M. Hirose and K. Suzuki, J. Crystal Growth 35 (1976) 159.
- [2] H. Iwanaga, K. Suzuki and S. Takeuchi, Phys. Stat. Sol. (a) 38 (1976) K119.
- [3] H. Iwanaga, K. Suzuki and S. Takeuchi, Phil. Mag. 34 (1976) 291.
- [4] H. Iwanaga, N. Shibata, K. Suzuki and S. Takeuchi, Phil. Mag. 35 (1977) 1213.
- [5] J. Chikawa and T. Nakayama, J. Appl. Phys. 35 (1964) 2493.
- [6] W. Möhling, J. Crystal Growth 1 (1967) 115.
- [7] G. G. Bentle and K. T. Miller, J. Appl. Phys. 38 (1967) 4248.
- [8] C. M. Drum, Phil. Mag. 11 (1965) 313.
- [9] A. G. Fitzgerald and M. Mannami, Proc. Roy. Soc. A 293 (1966) 469.