

## GaP ホイスカーの回転双晶

藤井 光廣\*・岩永 浩

（昭和60年4月30日受理）

## Rotation Twinned Crystals in GaP Whiskers

Mitsuhiro FUJII\* and Hiroshi IWANAGA

### 1. 緒 論

Ⅲ-V 族化合物で、閃亜鉛鉱型結晶構造をもつ GaP 結晶には  $\langle 111 \rangle$  方向に沿って、4本の極性軸が存在している。そして結晶表面に  $\{111\}$  極性面が現れている場合、それが Ga 原子の時  $\{111\}$  A 面、P 原子の時  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  B 面と呼ばれている。

Gershenzon ら<sup>1)</sup>は縦型石英封管内に Ga : Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と P (赤リン) を置き Ga<sub>2</sub>O ガスと P 蒸気とを反応させることにより、GaP ホイスカーの成長を行った。得られたホイスカーの断面は  $\{211\}$  面で囲まれた正三角形をしており、成長軸方向は  $\langle 111 \rangle$  方向であることを明らかにしている。この Ga<sub>2</sub>O ガスと P 蒸気との反応の際、Ga 液面がち密な GaP 膜でおおわれて、反応が止まってしまうので、GaP 膜が作られないように、本間ら<sup>2-3)</sup>は Ga 液面に B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 融液を浮かべて成長を行い GaP ホイスカー（断面の正三角形の一辺の長さ 30~300 μm, 長さ 40~50 mm）を得ている。

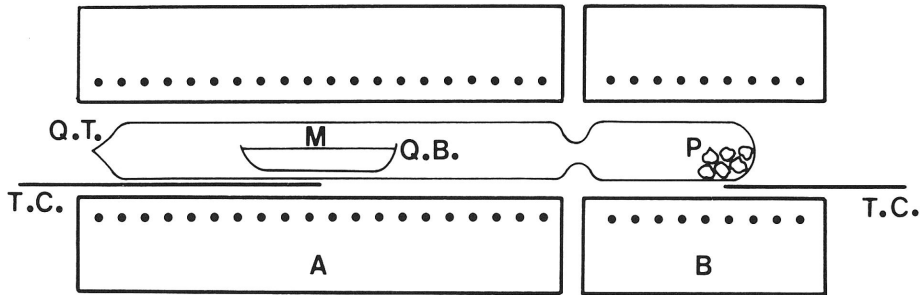
VLS (vapor-liquid-solid) 法による GaP ホイスカーの成長に関してもいくつかの報告<sup>4-10)</sup>がなされている。Schönherr ら<sup>10)</sup>は chemical etching と走査電子顕微鏡を用いて、GaP ホイスカーのモルフォロジーと回転双晶との関係を論じている。

本報では石英封管法で得られた GaP ホイスカーを X 線解析することにより、 $\langle 111 \rangle$  軸方向に成長した結晶中、成長方向以外の極性軸のまわりに 60° 回転した回転双晶が混在していることを明らかにすることができたので報告する。

### 2. 成長実験とホイスカーの分類

GaP ホイスカーの成長実験は本間ら<sup>2)</sup>が用いた方法で行った。第1図は成長実験に用いた実験装置の模式図である。Ga, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を入れた石英ボート (Q. B) と赤リン (P) を石英管の中に入れ、約 10<sup>-5</sup> Torr の真空度で封じ切った。石英ボートと赤リンを 970°C 温度域 A と 300°C の温度域 B の電気炉内に置き、この温度で 3 時間保つと、石英ボートの中とその上部の石英管壁に GaP ホイスカーが成長した。

\* 長崎総合科学大学

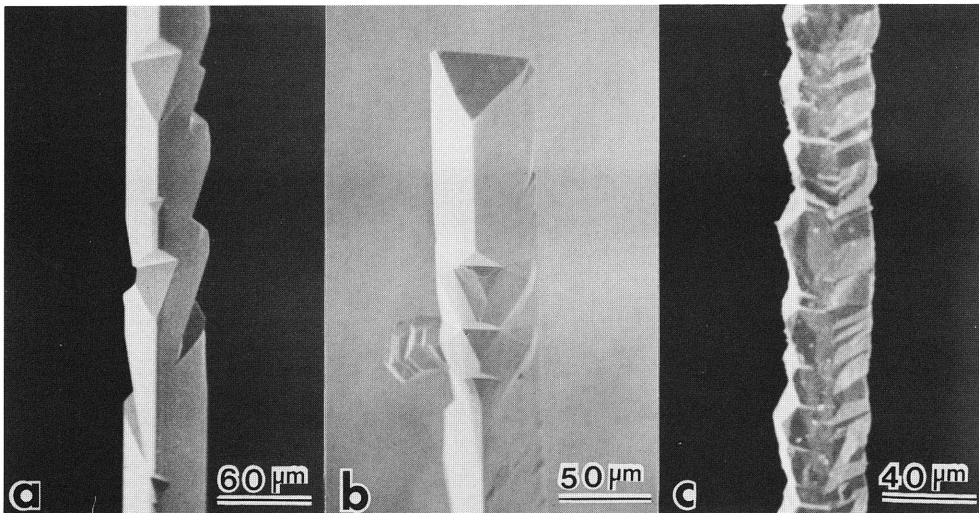


第1図 実験装置. Q.B.; 石英ボート, P; 赤リン, M; Ga: Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T・C; 熱電対, Q.T.; 石英管

成長した GaP ホイスカーのモルフォロジーを次の四種類に大別することができる.

- (1) 断面が正三角形で、滑らかな側面をもつ三角柱状のホイスカー.
- (2) 三角柱の一部に切り込み状 facet が存在するホイスカー.
- (3) 凹凸状の側面を持つ結晶で、その途中で 2~5 回の折れ曲りが存在するホイスカー.
- (4) 一本のホイスカーの途中まで滑らかな側面をもつ三角柱状結晶と、その先に凹凸状の側面を持つ結晶からなるホイスカー.

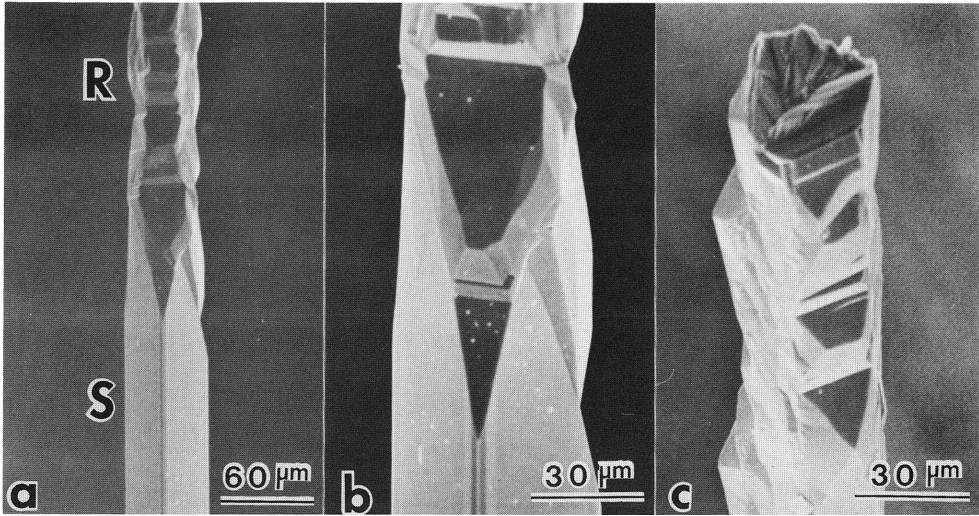
これらのホイスカーの長さは約 20 mm で、太さ 10~100 μm である. (1) と (4) のホイスカーの数は少なく、(3) のホイスカーがもっとも多く存在する. 三角柱面に切り込み状 facet をもつ (2) のホイスカーを第2図 (a) に、三角形状断面をもつホイスカー先端部の写真を (b) 図に示す. この結晶の成長方向は後述するように  $\langle 111 \rangle$  方向であり、滑らかな三角柱面をもつ (1) のホイスカーと結晶学的には全く等価である. (c) 図は凹凸状側面をもつ (3) のホイスカーである. (4) のホイスカーについて調べることは、(1) と (3) のホイスカーを調べることになり、しかもそれらの間の結晶学的関係をも知ることが可能となるので、まずこのホイスカーについてモルフォロジーの観察と、多くの X 線写真を撮って検討することにする.



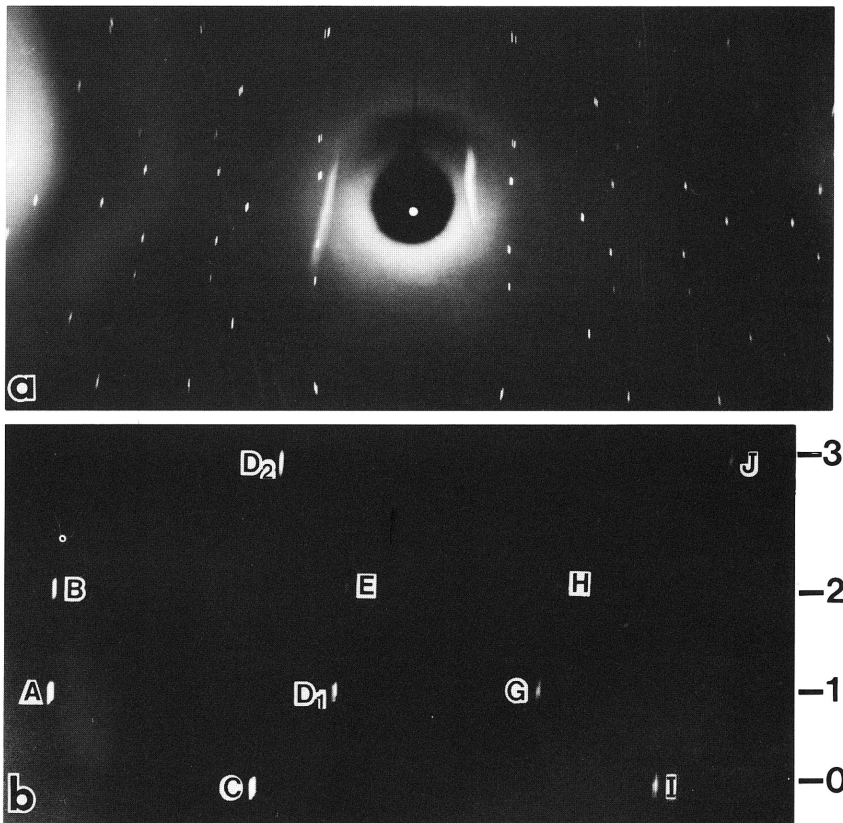
第2図 (a): 三角柱面に切り込み facet をもつホイスカー. (b): (a) のホイスカーの先端部. (c): 凹凸状側面をもつホイスカー.

### 3. ホイスカーのモルフォロジーとX線回転写真

滑らかな側面と凹凸状側面をもつホイスカーについての観察実験を行った。第3図 (a) は三角柱状の結晶領域 S と凹凸状結晶領域 R をもつ 1 本のホイスカーであり、(b) 図は S,



第3図 (a) : 三角柱状の結晶 S と凹凸状 R をもつホイスカー. (b) : S, R の境界. (c) : R の断面をもつ先端部.



第4図 (a) : ホイスカー S の全回転写真. (b) : (a) の右上部の拡大写真.

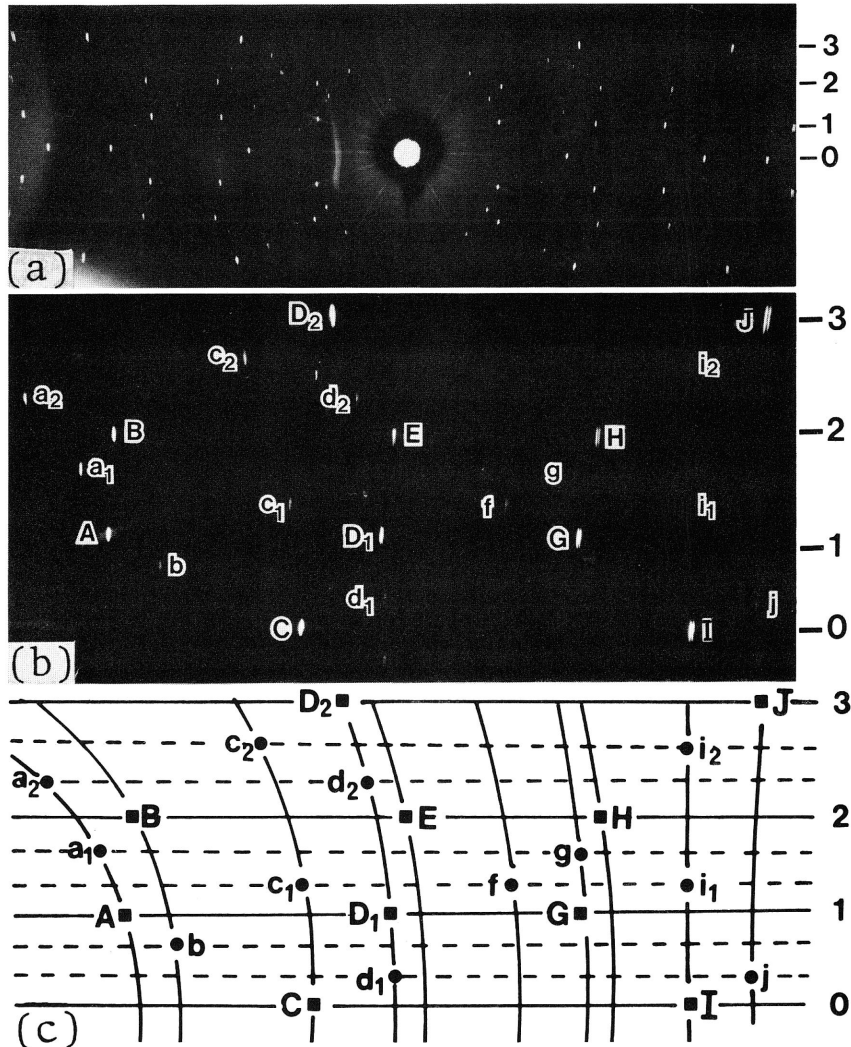
Rの境界付近の拡大写真, (c)図はR領域の断面をもつホイスカーの走査電顕写真である. 第4図(a)はホイスカーS領域の全回転写真, (b)図は(a)の右上部の拡大写真である. (b)図の回折斑点到A~Jまで記号をつける. CとIを通る直線Oは上下対称な直線赤道線と呼ばれ, A, D<sub>1</sub>, Gを通る直線1は第1層線, B, E, Hを通る直線2は第2層線, 直線3は第3層線というように呼ばれる. 赤道線と各層線間の距離  $y_n$ , カメラ半径  $R$ ,  $\text{CuK}\alpha$ の波長  $\lambda$ を次の二つの式に代入してホイスカー方向の周期  $p$ を求めると  $p = 9.44\text{\AA}$ となる.

$$p \sin \nu = n\lambda$$

$$R \tan \nu = y_n$$

この値はGaPの格子定数  $a$ の文献値  $5.45\text{\AA}$ の  $\sqrt{3}$ 倍  $9.44\text{\AA}$ とよく一致する. 従ってS領域のホイスカーの成長方向は  $\langle 111 \rangle$ 方向であることがわかる.

次に第3図(a)に示したR領域の結晶について撮ったX線の回転写真を第5図(a)に, その右上の拡大写真を(b)図に, またその回折斑点をトレースしたものを(c)図に示す. 縦方向の曲線は結晶の面間距離一定のデバイ曲線を表わす. (b)図の中には太く濃い斑点と



第5図 (a):ホイスカーRの全回転写真. (b):(a)の右上部の拡大写真. (c):(b)のトレース.

小さな淡い斑点が存在し、前者の斑点は第4図(b)に示した斑点と全く同じ位置に存在している。小さな回折斑点 (super spot と呼ぶことにする) を a~j まで記号をつける (第5図(b), (c))。 (c) 図中に示した水平方向の直線, 0, 1, 2, 3 はそれぞれ層線番号である。super spot は各層線に平行な点線で示した直線上に必ず存在し、しかもそれらの直線は各層線間に2本ずつ存在している。点線で示した直線間の距離からホイスカー方向の周期を前述の方法で求めると約  $28.3\text{\AA}$  となる。この値は  $3\sqrt{3}a$  の値となる。また super spot はデバイ曲線上に存在する。従って、R 領域の結晶は  $\langle 111 \rangle$  方向の結晶のほか、周期値が3倍となる別の方位の結晶が混在していると考えられる。このほかポリタイプの可能性もあるので、次節で検討してみる。

#### 4. ポリタイプ有無の検討

ホイスカーの成長方向  $\langle 111 \rangle$  方向にポリタイプの結晶を含むか否かを検討するためには、面心立方表示を六方表示に変換して考える方がよい。

i) 面心立方表示から六方表示への変換<sup>11)</sup>

面心立方の基本ベクトルを  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ 、六方の基本ベクトルを  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$ ,  $\vec{C}$  とする。

$$\begin{aligned}\vec{A} &= -\frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} \\ \vec{B} &= -\frac{1}{2}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c} \\ \vec{C} &= \vec{a} + \vec{b} + \vec{c}\end{aligned}$$

と変換すると面心立方の逆格子点 (h, k, l) と六方の逆格子点 (H, K, L) との関係は、

$$\begin{aligned}H &= -\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k \\ K &= -\frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l \\ L &= h + k + l\end{aligned}$$

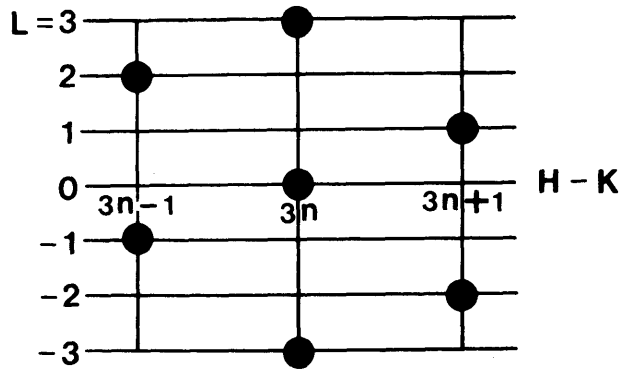
となる。面心立方の消滅則に対応して H, K, L では、

$$H - K = 3n \quad \text{のとき } L = 3m$$

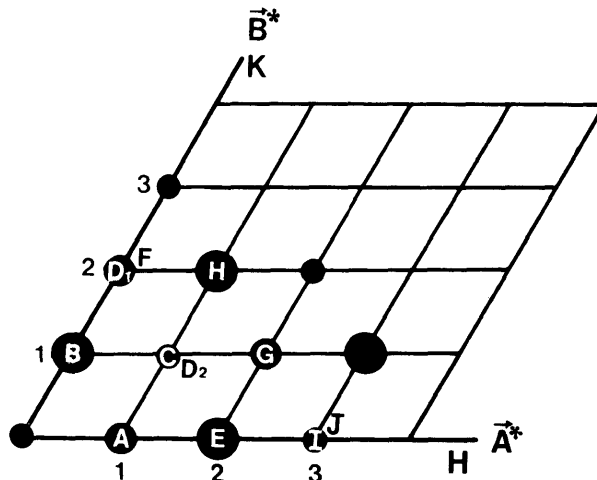
$$H - K = 3n + 1 \quad \text{のとき } L = 3m + 1$$

$$H - K = 3n + 2 \quad \text{のとき } L = 3m + 2$$

のみ回折斑点は現れる (第6図)。この理由は第7図に示されるような六方の逆格子マップを作り、これらの逆格子点をエバルト球が切るとき回折斑点が現れることを考えると理解できる。第7図中に記入した A~J は第4図、第5図中の回折斑点の記号と対応している。また、これらの回折斑点 A~J の面心立方表示と六方表示の対応を表1左半分に示す。



第6図 六方表示による消滅則を示す回折図形.



第7図 六方表示の逆格子マップ. 大, 中, 小の黒丸はそれぞれ第3, 第2, 第1層に存在する逆格子である.

表1 各回折斑点に対する (hkl), (HKL) および  $\xi$ ,  $\zeta$  の値

Spot	(hkl)	(HKL)	$\xi$	$\zeta$
A	( $\bar{1}11$ )	(101)	0.462	0.163
B	(002)	(012)	0.462	0.327
C	( $\bar{2}02$ )	(110)	0.800	0.000
D <sub>2</sub>	( $\bar{1}13$ )	(113)	0.800	0.490
D <sub>1</sub>	( $\bar{1}\bar{1}3$ )	(021)	0.924	0.163
E	( $\bar{2}22$ )	(202)	0.924	0.327
G	( $\bar{3}13$ )	(211)	1.222	0.163
H	( $\bar{2}04$ )	(122)	1.222	0.327
I	( $\bar{4}22$ )	(300)	1.338	0.000
J	( $\bar{3}33$ )	(303)	1.338	0.490

## ii) 六方表示から円筒座標表示への変換

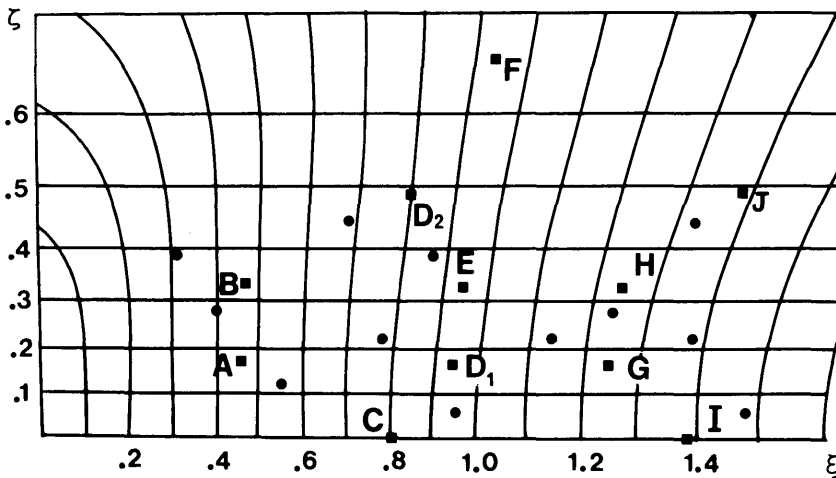
振動写真の解析のために、円筒座標 ( $\xi$ ,  $\zeta$ ) を描いてあるパネル・チャートを用いる。パネル・チャートに前述した回折斑点 A~J と super spot (黒丸印) を描いた図を第 8 図に示す。各回折斑点に対する  $\xi$ ,  $\zeta$  の値を表 1 右半分に示す。 $\xi$  と  $\zeta$  の値は次の式から求められる。

$$\xi = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\lambda}{a} \sqrt{H^2 + HK + K^2}$$

$$\zeta = L \frac{\lambda}{c}$$

但し、 $a$ ,  $c$  は六方表示の格子定数

ポリタイプが存在するならば super spot (黒丸印) は  $\xi$  一定の縦線上で、かつ  $H-K=3n$  を満足する曲線上に存在しなければならない。例えば A, B を通る  $\xi = 0.462$  の縦曲線上に super spot が存在し、C, D<sub>2</sub> を通る  $\xi = 0.8002$  には存在しないような場合にはポリタイプの結晶が存在することになる。ところが黒丸印の super spot は  $\xi$  一定の曲線上にのっていないので、ポリタイプは存在していないことがわかった。

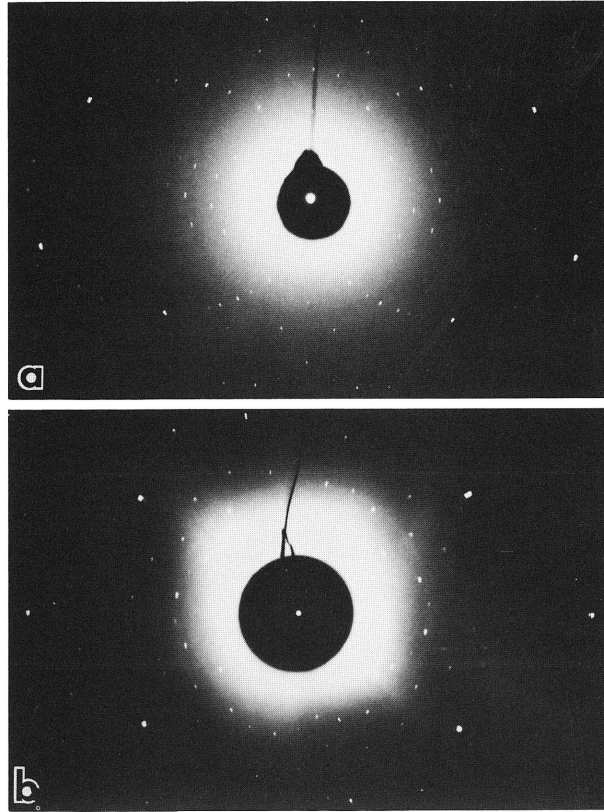


第 8 図 パネル・チャート上に示される回折斑点。黒丸印は super spot を示す。

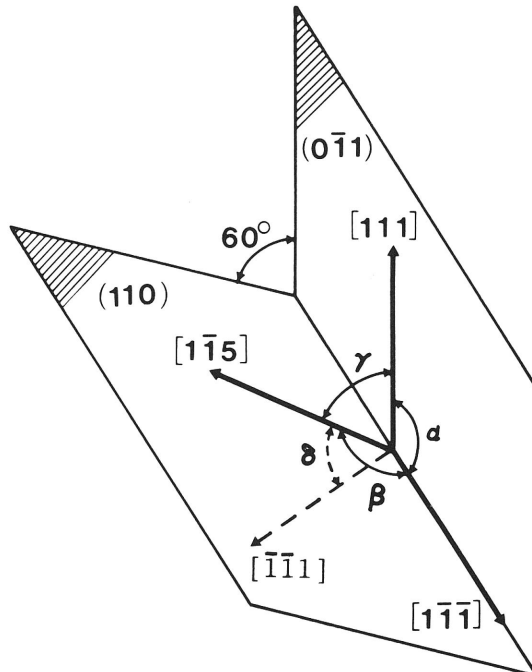
## 5. 極性軸のまわりの回転双晶

ホイスカーの S 領域の三角柱面の面指数を求めるために、柱面に対し垂直に X 線を入射させて、それを中心にホイスカー軸  $\langle 111 \rangle$  のまわりに  $30^\circ$  振動させて、X 線の振動写真を撮る。一方、第 7 図の逆格子マップをエバルト球が切るときの逆格子点と振動写真との比較から、三角柱面は  $\{211\}$  面であることがわかった。さらに三角柱面に垂直に X 線を入射させ、平板フィルムに撮ったラウエ写真(第 9 図 (a))からも、三角柱面は  $\{211\}$  面であることが再確認された。 $\langle 211 \rangle$  入射のラウエ写真には左右のみ対称なラウエ斑点が現れる。また三角柱面に平行な  $\langle 110 \rangle$  入射のラウエ写真 ( (b) 図) には中心対称なラウエ斑点が見られる。次に試料の高さのみ変えて、R 領域の  $30^\circ$  振動写真とラウエ写真を撮った結果、R 領域のものとはほぼ同じであった。

§ 3 節終りのところで述べたように、super spot が作る層線間距離から求めたホイスカー方向の周期は  $3\sqrt{3}a$  となる。このような値をもつためには、ホイスカーの成長方向に  $\langle 115 \rangle$



第9図 (a)：三角柱面に垂直な  $\langle 211 \rangle$  入射のラウエ写真。  
 (b)：三角柱面に平行な  $\langle 110 \rangle$  入射のラウエ写真。



第10図  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  軸のまわりの  $60^\circ$  回転による  $[111]$  方向と  $[1\bar{1}\bar{5}]$  方向との関係。



方向の結晶が混在していると考えないと矛盾しない。

そこでまず、S 領域の結晶を  $[\bar{1}\bar{1}5]$  方向へ傾むけて、回転写真を撮ることを試みよう。そのためには、柱面が上側を向くようにして  $\langle 211 \rangle$  方向へ約  $56^\circ$  傾斜させ、回転写真を撮ると回転方向が  $\langle 115 \rangle$  となる。この角度  $56^\circ$  は  $\langle 111 \rangle$  方向と  $\langle 115 \rangle$  方向とのなす角である。このようにして撮った回転写真には、第 5 図で示した super spot が同じ位置に現われ、予想通りの結果が得られた。

閃亜鉛鉱型結晶には、 $\text{CdTe}$ 、 $^{12}\text{ZnSe}^{13}$  で見られたように、成長方向  $\langle 111 \rangle$  軸のまわりに  $60^\circ$  の回転双晶が含まれていることがある。この存在はエッチピットで判定できるが、X 線では簡単には判定することはできない。GaP ホイスカーの場合、成長方向  $[111]$  以外の三本の極性軸のまわりに  $60^\circ$  の回転双晶が含まれている可能性もある。いま成長方向を  $[111]$  とし、 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  軸のまわりに  $60^\circ$  の回転双晶が存在している場合について考えてみよう。

$[111]$  方向と  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  方向を含む  $(0\bar{1}\bar{1})$  面および、 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  と  $[\bar{1}\bar{1}5]$  を含む  $(110)$  面を第 10 図のように描く。 $[111]$  と  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  のなす角  $\alpha$  は、 $\alpha = \beta = 109.5^\circ$  で、 $[111]$  と  $[\bar{1}\bar{1}5]$  とのなす角  $\gamma$  は約  $56.3^\circ$  である。一方、 $(0\bar{1}\bar{1})$  面と  $(110)$  面との面間角は  $60^\circ$  であるので、 $(0\bar{1}\bar{1})$  面を  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  軸のまわりに  $60^\circ$  回転させると  $(110)$  面と重なる。従って、 $[111]$  方向も  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  のまわりに  $60^\circ$  回転すると  $[\bar{1}\bar{1}5]$  の方向と一致する。点線で示した極性軸  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  と  $[\bar{1}\bar{1}5]$  とのなす角  $\delta$  は約  $39^\circ$  となり前述した実験において、 $39^\circ$  傾斜させたことは結晶学的には  $\gamma$  (約  $56.3^\circ$ ) だけ傾斜させた場合と等価である。

故に、第 5 図に見られる super spot は、成長方向  $[111]$  以外の三つの極性軸のまわりに、 $60^\circ$  の回転双晶がわずかに混在しているためである。また、成長方向にあたかも  $\langle 115 \rangle$  方向の結晶が混在しているような X 線写真が得られる理由も理解できる。

今後、折れ曲ったホイスカーや、成長方向の極性についての研究を行う。

本研究を遂行するにあたり、有益な助言をいただいた大阪市大理学部の相神外司郎助教授に謝意を表します。

#### 〔参考文献〕

- (1) M.Gershenzon and R.M.Mikulyak : J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 548.
- (2) 本間、倉田：第17回応用物理学会講演予稿集 (1970) 288.
- (3) 日本産業技術振興協会 新材料技術委員会編：化合物半導体デバイス (工業調査会 1973年 9月) p 31.
- (4) N.Holonyak, Jr., C.M.Wolfe and J.S.Moor : App. Phys. Letters. 6 (1965) 64.
- (5) R.L.Barns and W.C.Ellis : J. Appl. Phys. 36 (1965) 2296.
- (6) W.C.Ellis, C.J.Frosch and R.B.Zetterstrom : J. Crystal Growth 2 (1968) 61.
- (7) C.J.Frosch, in : Crystal Growth, Ed. H.S.Peiser (Pergamon, Oxford, 1967) p305.
- (8) E.Schönherr : J. Crystal Growth 9 (1971) 346.
- (9) E.Schönherr and E.Winckler : J. Crystal Growth 32 (1976) 117.
- (10) E.Schönherr and E.Winckler : J. Crystal Growth 35 (1976) 297.
- (11) 仁田 勇：X線解析 (上) (丸善 1959) 102.
- (12) H.Iwanaga, T.Yoshiie, S.Takeuchi and K.Mochizuki : J. Crystal Growth 61 (1983) 691.
- (13) H.Iwanaga, N.Shibata and K.Mochizuki : J. Crystal Growth 67 (1984) 97.