

GaP ホイスカーの折れ曲がり

藤井 光廣*・岩永 浩**・柴田 昇**

Bent Whiskers in GaP

Mitsuhiro FUJII, Hiroshi IWANAGA and Noboru SHIBATA

Abstract

GaP whiskers with the zincblende structure were grown by chemical reaction with Ga, Ga₂O₃ and P in a closed quartz tube. Some of them changed their growth axis once or twice during their growth. These bent crystals are classified into three types; (1) an N-character shaped whisker whose element whiskers are in a coherent structure with each other, (2) a V-character shaped whisker whose two element whiskers have a rotation twin relationship to each other, and (C) another V-character shaped whisker which is supposed to be grown by the CSL mechanism.

1 緒 論

石英封管法で得られた GaP ホイスカーのモルフォロジーの観察, およびその X線写真を解析することにより, 我々は次のようなことを報告してきた。^{1,2)}

- (1) 断面が正三角形で滑らかな側面を持つ三角柱状のホイスカーは成長方向 (ホイスカー方向) が $\langle 111 \rangle$ であり, 側面は (211) である。
- (2) 断面は三角形をなしているが側面が凸凹状のものには成長方向 $[111]$ 以外の三つの極性軸のまわりに 60° の回転双晶がわずかに混在している。
- (3) 滑らかな側面をもつ三角柱状の結晶が数個, れんこんのようにつながっているものは, 節を境界にして両側が $\langle 111 \rangle$ 成長方向の極性軸のまわりに 60° 回転した回転双晶関係になっている。

これらの結晶は, 成長実験の one run 中に混在し, 長さは数 mm~20mm, 太さは $10\sim 100\mu\text{m}$ である。

本報では, GaP ホイスカーが, 成長の途中で 1 回折れ曲がり 2 つの要素ホイスカーからなる結晶 (V 字型) と, 2 回折れ曲がり 3 つの要素ホイスカーからなる結晶 (N 字型) について, そのモルフォロジーと要素ホイスカー間の方位関係について検討する。

2 実験方法

2.1 ホイスカー柱面の面角測定

ホイスカーを X線用のゴニオヘッドにとりつけて軸立て, (ゴニオヘッドの回転軸とホイスカー軸とを一致させる) を行う。真横からライトを当てて正面から望遠鏡で覗くと, ホイスカー軸の回りに 1 回転したとき 120° 間隔で 3 箇所反射光が観測できた。このことより, ホイスカーは断面が正三角形をしていることが解った。また, 反射光が観測できる位置から 45° 回転すると, 柱面を垂直な方向から見る事ができる。このように軸立てした結晶を用い, 柱面に垂直に X線を入射させたラウエ写真から面方位を, 振動写真から回転軸方向の方位を決定した。

2.2 ホイスカー柱面とホイスカー面とのなす角度の測定

V 字型ホイスカーの要素ホイスカーが決定する面 (ホイスカー面) とホイスカー柱面とのなす角度の測定は, 傾角顕微鏡を用いて行った。即ち, 折れ曲がった 2 つの要素ホイスカーが水平になるように置き, 水平面とホイスカー柱面とのなす角を測定し

*一般教育教室物理学研究室助教授

**長崎大学教養部物理学教室教授

1986年5月30日受付

た。N字型ホイスカーについても同様な測定を行った。また、要素ホイスカー間の折れ曲がり角度は、傾角顕微鏡の回転ステージの目盛りから求められる。

2.3 X線振動写真の回折斑点

CuK α 特性X線を用いた回折斑点の形から、折れ曲がりホイスカーの要素ホイスカーが互いに単結晶の関係になっているのかどうかを調べた。即ち、全部の回折斑点が結晶と同じ形で現れる場合はホイスカー全体が単結晶であり、そうでない場合には、要素ホイスカーは単結晶の関係にはなっていないが、たまには互いに双晶の関係になっている。

3 N字型単結晶ホイスカー

N字型を示すホイスカーの走査電子顕微鏡写真を Fig. 1 に示す。Fig. 1(a)は全体像であり、PおよびTの部分の拡大写真をそれぞれ Fig. 1(b), Fig. 1(c)に示す。Fig. 1(c)からわかるように断面は正三角形である。このホイスカーの実体顕微鏡写真を Fig. 2 に示す。Fig. 2(a), Fig. 2(b), Fig. 2(c)いずれもホイスカーを水平面上にセットして撮影したものであるが、光源の照射方向を変えている。即ち、Fig. 2(a)は写真の左と左下の2方向から照射してホイスカー全体を光らせている。Fig. 2(b)は左方向からのみ照射したもので、要素ホイスカーAと、Cのみが光っている。Fig. 2(c)は左下方向からのみ照射したもので、要素ホイスカーBのみが光っている。3本の要素ホイスカーA, B, Cは同一平面上にあり、ホイスカー柱面とホイスカー面とのなす角は、すべての要素ホイスカーについて同じである。またAとCの成長方向は平行で、AとB, BとCのなす角はいずれも約70°である。以上の観察結果から、このホイスカーの形状を模式的に示したのが Fig. 3 である。また、Fig. 3(a)の一点鎖線に沿って切った各要素ホイスカーの断面を Fig. 3(b)に示す。この図からN字型ホイスカーの各要素ホイスカーは1つの(01 $\bar{1}$)面内にあることがわかる。X線振動写真およびラウエ写真より、すべての要素ホイスカーの成長方向は $\langle 111 \rangle$ 方向であり、柱面(プリズム面)は(112)面であることは既に報告している。従って、要素ホイスカーA, B, Cが決定する面は(01 $\bar{1}$)面である。

N字型ホイスカー全体にX線を当てて撮った振動写真の回折斑点の一つを Fig. 4 に示す。全部のスポット

がこのように結晶と同じくN字型をしていた。このことより、ホイスカーは単結晶であることが解った。

閃亜鉛鉱型結晶構造をもつGaPの $\langle 110 \rangle$ 方向から見た原子配列(極性軸間の角度は約110°)を Fig. 5 に示す。図中a b, a'b'の方向は、極性軸 $\langle 111 \rangle$ 方向で、極性の向きも同じである。N字型ホイスカーは、全体が単結晶の関係にあり、折れ曲がりの角度が約70°であること、さらにホイスカー全体が(01 $\bar{1}$)面内に含まれていることから、1つの極性軸方向(Fig. 5のab方向)に成長していた要素ホイスカーA(Fig. 3)が、別の(等価な)極性軸方向(a'b'方向)へと成長方向を変え(Fig. 3の要素ホイスカーB)、再びa b方向へと成長方向を変えた結果(Fig. 3のホイスカーC)生じたものであることは明らかである。また、ab方向が $\langle 111 \rangle_A$ であるか $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle_B$ であるかの判定は行っていないが、Fig. 3で示した要素ホイスカーA, B, Cの成長方向の極性は同じであることも明らかである。

4 V字型ホイスカー

V字型のホイスカーには折れ曲がりの角度がさまざまなものが観察された。その中でも数多く見いだされたホイスカーの折れ曲がり角度は15°, 23°, 39°, 45°などである。これらのホイスカーは要素ホイスカー間の方位関係から2種類に分けることができる。その1つは折れ曲がりの部分が回転双晶の境界になっているもの(39°)であり、他の1つは柱面内のCSL機構で説明可能なもの(15°, 23°, 39°, 45°)である。

4.1 回転双晶による折れ曲がりホイスカー

折れ曲がりの角度が39°のV字型ホイスカーの実体顕微鏡写真を Fig. 6(a)に示す。これは顕微鏡の光源を左側から照射して撮影したものであり、要素ホイスカーAの部分が良く光り、Bの部分は少し光っている。ホイスカー断面は正三角形で、柱面は(112)面である。このホイスカーを模式的に Fig. 6(b)に示す。図の下方に書き込んだ一点鎖線に沿っての断面からわかるように、柱面(112)の1つはホイスカー面に垂直である。また別の柱面はホイスカー面から30°(Bもホイスカー方向に垂直に切った断面はホイスカー面から30°)傾斜している。従って、ホイスカー面は(01 $\bar{1}$)面に平行である。

このホイスカーのX線振動写真の一部を Fig. 6(c)に示す。S₁, S₂の回折斑点は第1層, 第2層線上に、

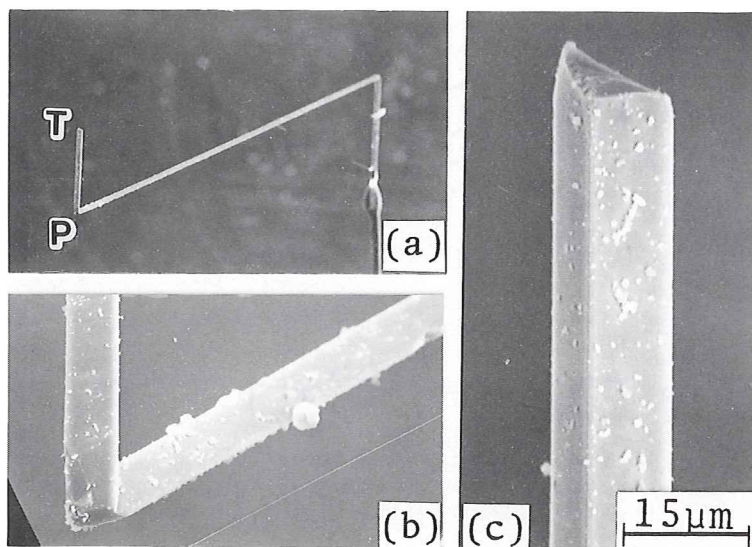


Fig. 1 (a) A scanning electron micrograph of N-character shaped whisker. (b) and (c) show enlarged photographs of the P and T parts in (a), respectively.

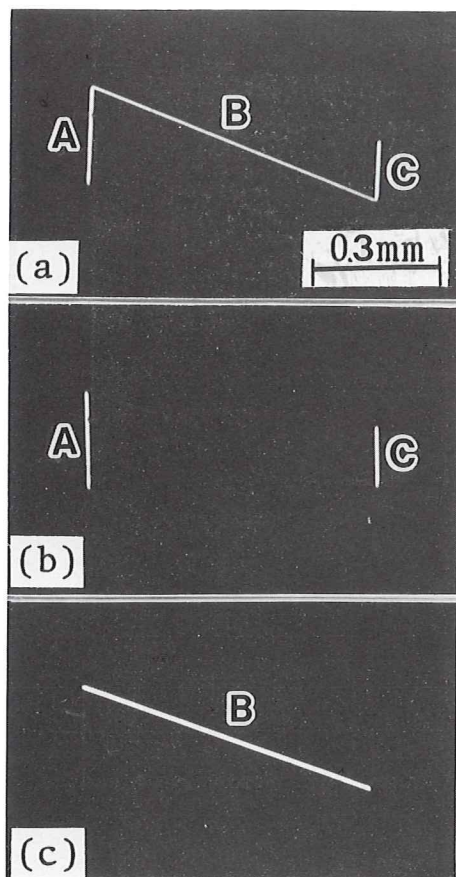


Fig. 2 Changes in the image of optical micrographs of an N-character shaped whisker according to the illuminating direction. In (a) three element whiskers A, B and C, in (b) two element whiskers A and C and in (c) only one element whisker B are seen.

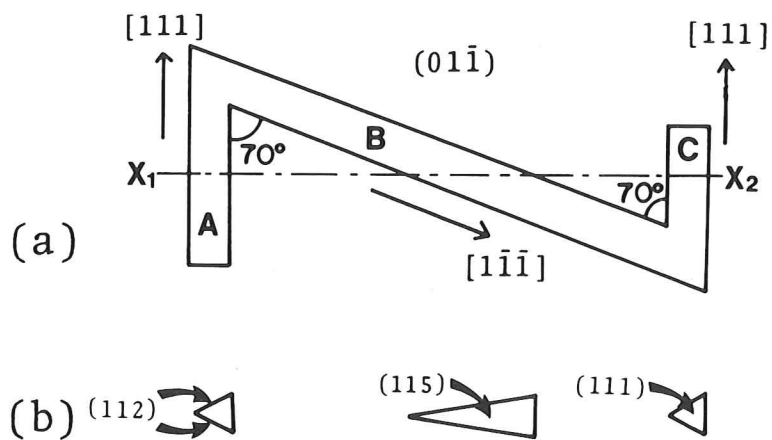


Fig. 3 A schematic drawing of the N-character shaped whisker. (a) shows growth directions and angles between element whiskers. (b) shows cross sections of three element whiskers along a line X_1 - X_2 .

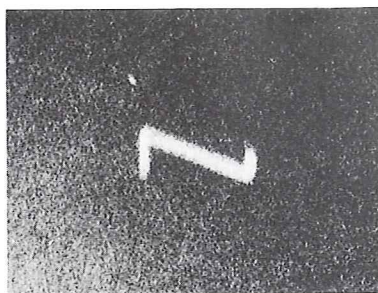


Fig. 4 An X-ray diffraction spot of an N-character shaped whisker.

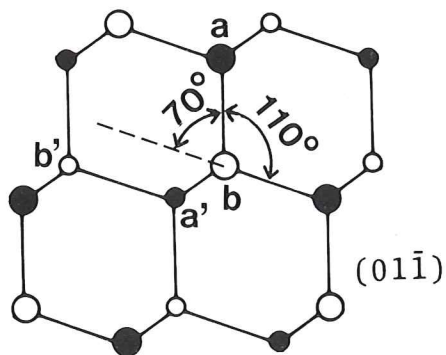


Fig. 5 A schematic drawing of the atomic configuration in the $(01\bar{1})$ plane.

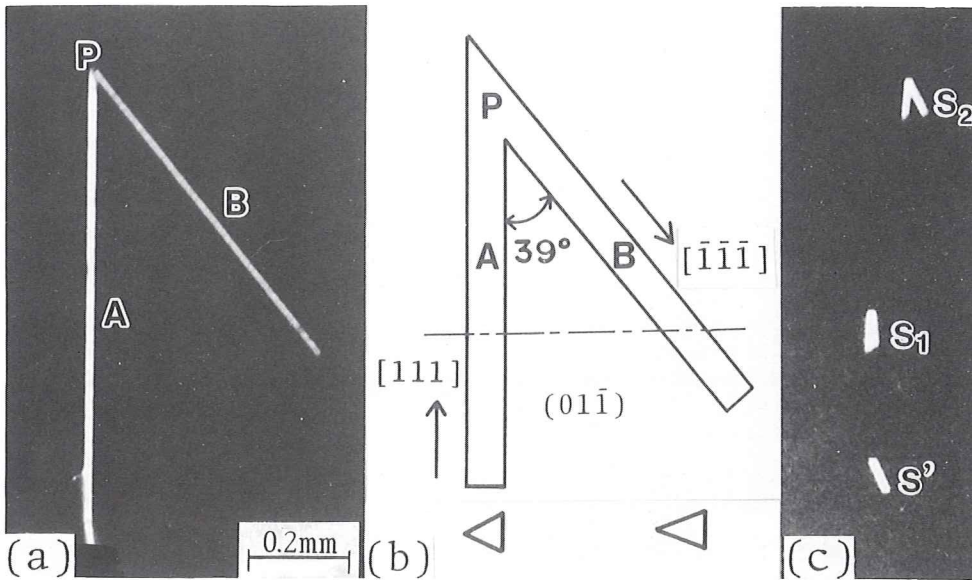


Fig. 6 A V-character shaped whisker composed of two element whiskers A and B. (a) An optical micrograph of a V-character shaped whisker. (b) A schematic drawing of the whisker. Cross sections of two element whiskers along a horizontal line are shown in the lower part. (c) X-ray diffraction spots of a V-character shaped whisker. S_1 and S_2 are diffraction spots from element whiskers A and B. S' is a diffraction spot from the element whisker B.

また S' の回折斑点は赤道線と第1層線の間隔の $\frac{1}{3}$ のところにそれぞれ表われたものである。この際、 S' の回折斑点は要素ホイスキー-Bからのものであり、 S_1 と S_2 の回折斑点は要素ホイスキー-AとBからのものである。このことより、要素ホイスキー-AとBは単結晶の関係にないことが解る。

Fig. 7 は $\langle 011 \rangle$ 方向から見た GaP の原子配列であるが、点線の部分を境界にして、左側と、右側の結晶が、 60° の回転双晶になっている。点線より左側の結晶の $\langle 111 \rangle_A$ 方向と右側の $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle_B$ 方向とのなす角度は約 39° であり、ホイスキーの折れ曲がりの角度と等しい。

以上のことより、 $(01\bar{1})$ 面上で 39° の折れ曲がりを生じているV字型のホイスキーでは、2つの要素ホイスキーは互いに 60° の回転双晶の関係になっていて、折れ曲がりの部分から見ると2本の要素ホイスキーは $\langle 111 \rangle_A$ 方向と $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle_B$ 方向とを向いている。しかし、成長方向に沿ってみると、N

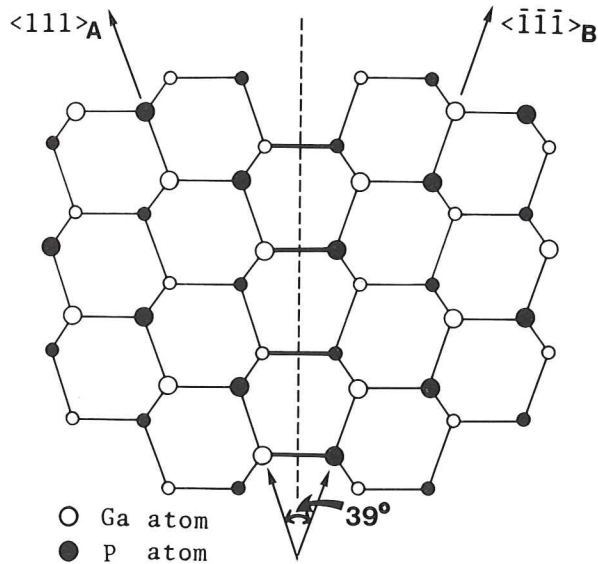


Fig. 7 A schematic drawing of the atomic configuration in the $(01\bar{1})$ plane near the twin boundary. An angle between the $[111]_A$ and $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_B$ is 39° .

字型の場合と同じく、2つの要素ホイスターの成長方向の極性は同じ向きであることがわかる。

4.2 CSL 機構による折れ曲がりホイスター

Fig. 8 に示した結晶の折れ曲がり角は 39° で Fig. 6 の結晶と同じである。しかし、ホイスター面は Fig. 6 の結晶とは異なっている。即ち、Fig. 8(a)のように真上から光を照射して光学顕微鏡撮影すると要素ホイスターの大部分が光っていることから、ホイスター柱面の一つはホイスター面に平行であることがわかる。このV字型ホイスターの模式図と、要素ホイスターの断面とを Fig. 8(b)に示す。この型のホイスターでは、柱面は今まで述べたホイスターと同じく(112)面であるが、ホイスター面は(01 $\bar{1}$)ではなく、(112)である。Fig. 8(a)中の光っていない部分が模式図中のA', B'部分である。A', B'部分が光らないのは、前報²⁾で報告したように要素ホイスターA, Bそれぞれの中で、A', B'部分がA, Bに対して回転双晶となっているためである。

Fig. 7で示したように、回転双晶によって折れ曲がり角度が 39° になるV字型ホイスターにおいては、2本の要素ホイスターA, Bの極性軸(成長方向)は、ともに(011)面上になければならない。ところが、Fig. 8に示

したホイスターでは、2本の要素ホイスターA, Bの極性軸が(112)面上にあるので、回転双晶によってこの形のホイスターが成長したとは考えられない。しかし、要素ホイスターA, Bが(112)面内で相対的に回転していると、仮定したCSL(coincidence site lattice 共在点格子あるいは対応点格子)機構を考えると説明可能である。Fig. 9(a), (b), (c)に折れ曲がり角度が 15° , 23° , 45° をなすV字型ホイスターの光学顕微鏡写真を示す。いずれも、光源を真上から照射して撮影したもので、Fig. 8の結晶と同じく、2本の要素ホイスターの極性軸(成長方向)は(112)面上にある。

Fig. 10は $\langle 112 \rangle$ 方向から見た閃亜鉛鉱型結晶の原子配列である。1から6までの数字は $\langle 112 \rangle$ 方向におけるボンドの位置を表しており、同じ数字のボンドは同じ(112)面上にのつている。6の次ぎは1へ戻り2, 3, 4……と繰り返される。また、白丸をGaとすると黒丸はPを表している。同じ数字のGaとPの一对のボンドを1つの格子点と見なして、この格子面でCSL機構を考えてみると、Fig. 11に示すように、折れ曲がり角度が 15° , 23° , 39° , 45° の場合のCSLを示す平行四辺形を描くことが可能である。ただし、 39° の場合はこの図面からはみだしたところで平行四辺形を作る。

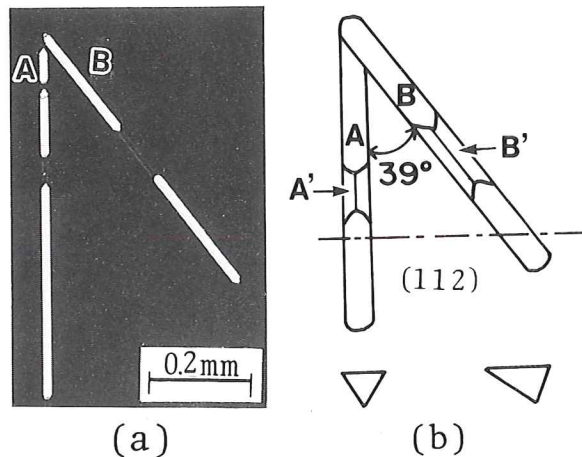


Fig. 8 (a) and (b) are an optical micrograph and its schematic drawing of the V-character shaped whisker, respectively. An angle between two element whiskers A and B is 39° and the whisker plane determined by the two element whiskers is (112). A' and B' parts in the whisker are rotated by 180° around the growth axis with respect to the matrix whiskers A and B, respectively.

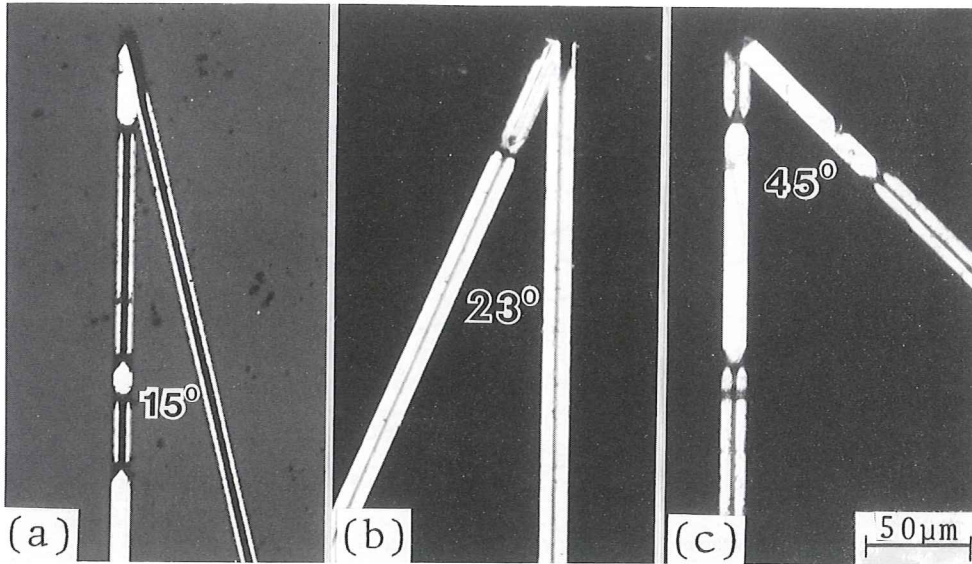


Fig. 9 Three optical micrographs of V-character shaped whiskers. (a), (b) and (c) show whiskers with 15° , 23° , 45° bent angles, respectively.

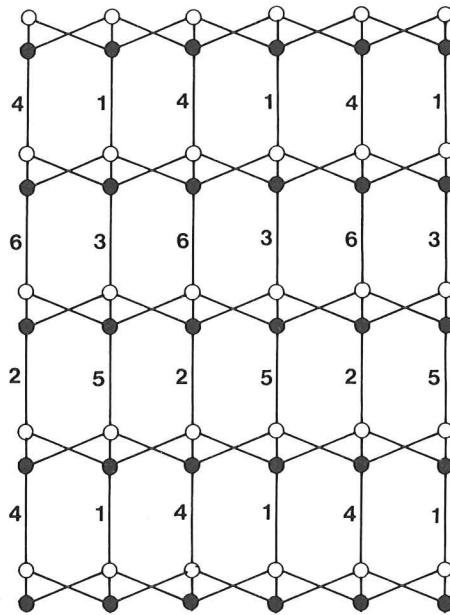


Fig. 10 A schematic drawing of the atomic configuration in the (112) plane. The numbers 1~6 show the bond position along the $\langle 112 \rangle$ direction.

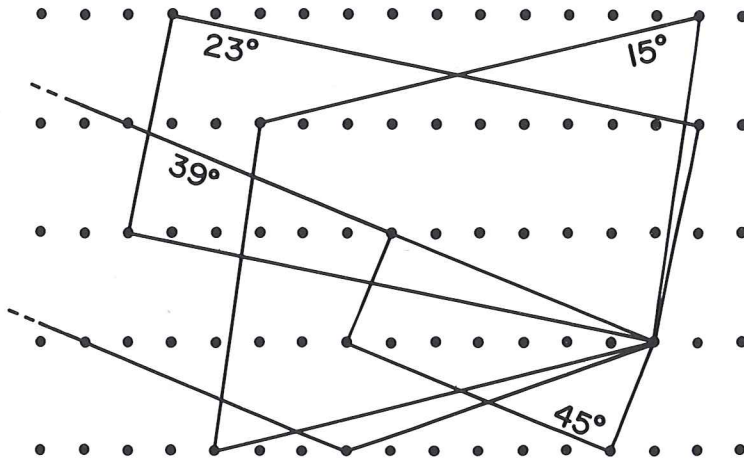


Fig. 11 A schematic drawing of the CSL in the GaP crystal showing the rotation angles of 15°, 23°, 39° and 45°.

以上のことから、V字型ホイスカーは CSL 機構により(112)面内で折れ曲がった結晶であると結論される。

参考文献

- 1) 藤井光廣, 岩永浩: 長崎大学教養部紀要 自然科学篇 第26巻 第1号 1985年7月
- 2) 藤井光廣, 岩永浩: 日本結晶成長学会誌 印刷中