

氏 名	藤 井 光 廣
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学 位 授 与 年 月 日	平 成 7 年 12 月 13 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 41 年 3 月 長崎大学学芸学部中学校教員養成課程卒業
学 位 論 文 題 目	極性結晶のモルフォロジーに関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 宮本 信雄 東北大学教授 澤田 康次 東北大学教授 潮田 資勝

論 文 内 容 要 旨

本研究は極性結晶の中で、Ⅲ－Ⅴ化合物である GaP, GaAs, ZnSe およびⅡ－Ⅵ化合物である ZnO のモルフォロジーに関する研究である。論文は次の 6 章から構成されている。

- 第 1 章 序論
- 第 2 章 GaP ホイスカー
- 第 3 章 GaAs 針状結晶
- 第 4 章 ZnSe エピタキシャル膜のモルフォロジー
- 第 5 章 テトラポッド状 ZnO 粒子
- 第 6 章 結論

以下に各章ごとの要旨を述べる。

第 1 章 序 論 (研究の背景と目的)

多くの種類の化合物結晶が、今日までエレクトロニクスやオプトエレクトロニクスなどの材料として広範囲にわたり実用化されている。化合物結晶は構成元素間の質量、融点、沸点、蒸気圧、原子の大きさと原子構造などが異なるために、例えば、元素間の結合にイオン性(極性)が存在する。結晶の対称性が低い、化学量論的組成からのずれが生じ易く、結晶欠陥がより複雑となるなどの特徴や問題点を含んでいる。

極性結晶は成長速度、結晶モルフォロジー、電気的・光学的特性など種々の面において極性の違いによる差を生じ、圧電気現象や焦電気現象を起こすことで古くからよく知られている。最近では多くの極性結晶が多方面で重要な材料として注目されている。本研究で対称とした、GaP, GaAs, ZnSe, ZnO の結晶は、典型的な化合物半導体であり、いずれも極性結晶である。実用面からも重要な材料であるので、良質の結晶が必要とされている。結晶性を向上させるためには、結晶中の欠陥がなぜ生じるのかを探求することが必要であるが、本研究では結晶中の欠陥がどのような機構で生じているのか、つまり結晶欠陥の本質を知ることによって主眼をおいて研究を行った。また、極性が結晶のモルフォロジーに与える影響にも焦点を置いて研究を進めた。なお結晶の外形は、GaP と GaAs がホイスカーないしは針状晶、ZnSe は薄膜、ZnO は 4 本の針状晶からなるテトラポッド状粒子である。このように、様々なモルフォロジーを現す結晶が、どのような機構でそのようなモルフォロジーを現しているのか、実験・観察結果を結晶構造やこれまでに得られている情報を基礎に考察し説明することが本論文の目的である。

第2章 GaP ホイスカー

石英封管内に置かれた Ga, Ga₂O₃, P の化学反応により、長さが数mm~20mm, 径が数十μmに成長した閃亜鉛鉱型の GaP ホイスカーが得られた。成長したホイスカーの大多数は, [111] 方向に成長し, 断面が正三角形で滑らかな {112} の側面をもつ単結晶のホイスカーであった。

ホイスカーの中には, [111] 方向の回りに 60° 回転した回転双晶を含んでいるものが観察された。60° の回転が [111] 成長軸の回りで起きているホイスカーと成長軸以外の [111] 方向の回りで起きているものが存在した。前者のものは滑らかな側面を持つ数個の短い三角柱が互いに 60° 回転した状態で1本のホイスカーを形成していた。後者のものは [111] 方向に成長しているホイスカーの成長方向に [115] 方向の成長が混在しており, 側面は滑らかではなく凹凸状をなしていた。

成長の途中で折れ曲がり, N字型とV字方になっているホイスカーが観察された。いずれのホイスカーも折れ曲がり(011)面内で起きていた。N字型に折れ曲がっているホイスカーは, 2箇所の折れ曲がり角がいずれも 70° をなしており, 全体が単結晶である。このホイスカーは, 1つの [111] 極性軸から別の [111] 極性軸へと成長方向を変えたものである。V字型のホイスカーは (011) 面内で折れ曲がっており, 折れ曲がり角が 39° であった。全体としては1つの単結晶とはなっていないことが明らかとなった。このホイスカーは [111] 成長軸以外の [111] 軸の回りに 60° の回転双晶を含んだ結果, 折れ曲がり角が 39° となることが分かった。

第3章 GaAs 針状結晶

石英ボートに入れた Ga, Ga₂O₃, B₂O₃ および As を真空に封じ切った石英管の中心部および一端にそれぞれ置き, ボート部を 960~1000°C, As を 450~540°C に加熱すると, 石英ボートの内部やその周辺に単結晶の GaAs 針状結晶が成長した。GaAs 針状結晶には直線状のものと折れ曲がったものが観察された。これらは一回の成長実験の中に混在した。いずれの針状結晶とも断面は六角形をなしており結晶は [111] 方向に成長していることが分かった。

直線状結晶の成長方向は, <111> A のものと <111> B のものとが存在したが, 結晶の数は <111> B 方向に成長したものが <111> A のものより多かった。このことは, <111> B 方向の成長が <111> A 方向より起こりやすいことを意味している。結晶の先端が平坦なものでは, 先端と側面に現れるエッチングパターンから, 先端が尖っているものについては側面のエッチングパターンから成長方向の極性の判定を行った。

針状結晶の6つの側面は {211} 面であり, 3つの広い幅と3つの狭い幅の側面からなっていた。幅の広い側面は {211} A 面であり, 狭い側面は {211} B 面であることが判明した。

折れ曲がりの角度が 70° と 110° の2種類の折れ曲がり結晶が観察された。折れ曲がりはいずれも (011) 面内で生じており, いずれの結晶も単結晶であった。110° のものは折れ曲がりの前後で成長方向の極性が反転し, 70° のものは反転していなかった。

第4章 ZnSe エピタキシャル膜のモルフォロジー

ZnSe の多結晶を 980°C で昇華させ, GaAs 単結晶の (111) A 面と (111) B 面の基板に ZnSe 結晶をヘテロエピタキシャル成長させた。GaAs の (111) A 基板には微結晶と角形板状の結晶が成長した。これらの結晶はエピタキシャル成長していることは確認されたが, 一様なエピタキシャル膜は得られなかった。

GaAs の (111) B 基板には, 厚さ約 2 μm の一様なエピタキシャル膜が成長した。同時に膜上のあちこちに, 厚さ約 5 μm, 一辺の長さ数十 μm の三角形の丘や, 一辺の長さ数十 μm の六角錐などのモルフォロジーをもつ結晶が成長していた。三角形の丘の3つの頂点部分は, 正四面体を構成する4つの面の内の3つの面が表れており, 面は (111) B 面からなっていると考えられる。これは ZnSe が閃亜鉛鉱型結晶構造をもつ極性結晶であることに基づくものであり, 極性が結晶のモルフォロジーに反映された結果である。

GaAs の (111) B 基板に成長した三角形成長丘の一部には, 他の大部分のものと向きが逆のものが存在した。これらの成長丘は基板に垂直な [111] 極性軸の回りの 60° 回転双晶によるものである。また, 三角形成長丘の上面や側面に, 三角錐の結晶が観察された。このうち, 基板に垂直な <111> 方向から 93° 傾いて成長している三角錐は, 基板と垂直な軸以外の極性軸の回りの 60° 回転双晶により成長したものであった。

第5章 テトラポッド状 ZnO 粒子

4本の針状結晶がテトラポッド状に成長している。独特なモルフォロジーをなす ZnO の粒子について研究した結果、以下のようなことを明らかにすることができた。

亜鉛粉末を高温で酸化することによって得られたテトラポッド状 ZnO 粒子個の大きさは数 μm ~ 数百 μm の範囲である。粒子はウルツ鉱型結晶構造であり、4本の針状結晶（脚）はいずれも c 軸方向に成長している。4本の脚のなす6個の角を光学顕微鏡を用いて正確に測定した。任意を選び出して測定した全部で23個の試料の中で、15個は 102° 、 116° 、 129° がそれぞれ1つずつからなる標準形のものであった。残る8個の試料も、 102° の角度をすべて含んでいた。テトラポッド状 ZnO が、どうしてこのような特定の脚間角度をなすのかについて考察した結果、粒子は成長初期の段階で八面体を多重双晶をなしていることが明らかになった。八面体多重双晶とは、1つの $\{0001\}$ 面と3つの $\{11\bar{2}2\}$ 面と3つの $\{112\bar{2}\}$ 面からなる四面体が、 $\{11\bar{2}2\}$ 面を双晶面として8個集まって八面体を形成している結晶のことである。さらに、この場合の双晶は反転双晶を起こしており、八面体の8つの表面は、 $+c$ 面と $-c$ 面とが交互に表われていた。

このような八面体多重双晶モデルにより計算された4本の脚の間の角度は、標準形の ZnO 粒子で測定されたものと正確に一致した。これまで説明できていなかったテトラポッド状 ZnO 粒子の成長機構を、実験と理論の両面から解き明かすことができた。

第6章 結 論

GaP ホイスカー、GaAs 針状結晶、ZnSe 薄膜、テトラポッド状 ZnO 粒子の結晶のモルフォロジーに関する新しい幾つかの成果を第2章から第5章にわたって結晶別に分けて述べてきたが、この章では全体を見渡し、共通する以下のような内容に焦点を当てて研究結果を総括している。

(1) 極性結晶の双晶

GaP、ZnSe、ZnO の結晶の場合に双晶の存在を現したモルフォロジーが観察された。GaP と ZnSe の場合は回転双晶であり、ZnO の場合は、 $\{112\bar{2}\}$ 面を双晶面とする反転双晶であった。双晶はいずれも核形成段階で形成される成長双晶であると考えられる。

(2) モルフォロジーに及ぼす極性の影響

真つすぐな GaAs 針状結晶の場合、 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ B 方向への成長が $[111]$ A 方向への成長より起こりやすいことが分かった。

ZnO 針状結晶において、 $+c$ 方向の成長が $-c$ 方向への成長よりも起こりやすいということから、テトラポッド状という特有なモルフォロジーをもつ粒子が形成されることが判明した。

GaAs 針状結晶の6つの側面は $\{211\}$ 面からなっていたが、 $\{2\bar{1}\bar{1}\}$ B 面の成長速度が $\{2\bar{1}\bar{1}\}$ A 面よりも速いことが分かった。GaP ホイスカーは断面が正三角形で、側面が $\{211\}$ 面からなっていた。 $\{2\bar{1}\bar{1}\}$ A 面と $\{211\}$ B 面の成長速度が極端に異なるために、ホイスカーの断面が正三角形となったものと考えられる。

(3) 広意味での極性面について

GaAs 針状結晶の側面である $\{211\}$ 面の観察結果、 $\{211\}$ 面を $\{2\bar{1}\bar{1}\}$ A 面と $\{211\}$ B 面とに区別した方が好都合であった。したがって、厳密な意味では極性面ではないが、実際の結晶において極性面として振る舞う面ということより、 $\{211\}$ 面を広い意味で極性面と考えた方が良い。その理由についても $\{211\}$ 面に平行な方向から見た原子配列を使って説明することができた。

(4) 針状結晶の折れ曲がり

GaP ホイスカーと GaAs 針状結晶の場合に折れ曲がった結晶が観察された。折れ曲がり角は、 39° 、 70° 、 110° の3種類である。折れ曲がりの機構として2種類考えられた。1つは、折り曲がってはいるが全体が単結晶であるものであり、他の1つは折れ曲がり前後の結晶はそれぞれ単結晶であるが、折れ曲がり部分に回転双晶が存在するので、全体としては単結晶でないものである。

審査結果の要旨

Ⅲ-V族化合物やⅡ-VI族化合物の極性結晶は、極性の違いにより、特徴的な電氣的・光学的特性あるいは圧電気現象や焦電気現象を示し、機能性材料として注目されている。この機能性を向上させるためには、欠陥のない完全結晶が要求されている。その要求に応えるためには結晶成長の過程で生じる結晶欠陥の種類を明らかにし、軽減させることが重要となってくる。このような観点から、本論文は成長したGaP, GaAs, ZnSe, ZnOのモルフォロジーの微細な観察を行い、種々の結晶欠陥の構造モデルを提案し、これを実験的に証明して、結晶欠陥構造を明らかにすると共に、結晶成長機構の解明に有用な晶癖などを明らかにするなどの研究成果をとりまとめたもので、全文6章よりなる。

第1章は序論である。第2章では、GaPホイスカー結晶は多くの場合 $[111]$ 極性軸方向に成長し易く、 60° 回転した回転双晶を含んでいて成長表面は滑らかであるが、成長軸以外の他の3つの $[111]$ 極性軸の回りにも回転双晶を形成し、結果としてその表面は凹凸状となり、 $[111]$ 極性軸の回りに回転双晶が成長し易いことを明らかにしている。

第3章では、GaAs針状結晶の結晶断面は六角形をなしており、結晶の成長方向は $\langle 111 \rangle$ Aより $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ Bが成長しやすく、針状結晶の6つの側面は $\{211\}$ 極性面であり、成長速度の速い広い側面 $(\bar{2}\bar{1}\bar{1})$ Aと成長速度の遅い狭い側面 (211) Bからなるモルフォロジーであることを示している。これらはGaAs単結晶の複数の成長容易軸の存在を示唆するもので、無欠陥成長法に有用な知見である。

第4章では、ZnSe/GaAsヘテロエピタキシャル膜のモルフォロジーを観察した結果について述べている。GaAs (111) A基板結晶面は成長しにくい、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ B面上には一様なエピタキシャル膜 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ Bが成長し、その膜上に三角形状丘や六角錐状のモルフォロジーをもつ欠陥が成長すること、又、それら欠陥の面はZnSeの極性結晶に起因する $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ B面からなり、 (111) A面が $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ Bより成長速度が速いことを示しているが、これは極性結晶のヘテロエピタキシャル成長に有用な指針を与えるものである。更に、三角形状成長丘の一部には $[111]$ 極性軸の回りの 60° 回転双晶によるものも見られ回転双晶が起こりやすいことが明らかにしている。

第5章では、テトラポッド状ZnO粒子のモルフォロジーについて観察した結果について述べている。テトラポッドの4本の針状結晶(脚)はいずれも+c軸方向に成長し、その脚のなす角度は大部分が 102° で、粒子の成長の初期の段階で+c面と-c面が交互に表れる八面体多重双晶をなして、しかも、この双晶は成長する過程で蓄積された歪みを開放するために双晶境界に裂け目が生じ、最も自然な裂け方が起きた場合に 120° の角度をなすことが計算から確認され、ウルツ鉱型ZnO極性結晶において反転するタイプの双晶が生じ易いことを明らかにしている。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、GaP, GaAs, ZnSe, ZnOなどの極性結晶のモルフォロジーの詳細な観察から、極性結集特有の結晶欠陥の構造を明らかにし、また、極性結晶の成長容易軸の存在を示すなど、半導体結晶工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。