

## CuCl のモルフォロジーと絶対極性

富塚 明・岩永 浩

竹内 伸\* 柴田 昇

(昭和60年10月31日受理)

## Morphology and Absolute Polarity of CuCl

Akira TOMIZUKA, Hiroshi IWANAGA,

Shin TAKEUCHI\* and Noboru SHIBATA

### abstract

CuCl crystals were grown to dendrites by vapor growth method. The surface of a dendrite is the  $\{111\}$  polar one, and the dendrite is composed of  $60^\circ$  rotation twins. The growth direction of the dendrite is  $\langle 112 \rangle$  or  $\langle 110 \rangle$ . On the other hand, CuCl crystals grown by the Bridgman method contain no twins. Triangular etch pits were developed on one of the polar surfaces by HCl. This polar surface was found to be the  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_B$  composed of Cl atoms using X-ray anomalous dispersion method.

### 1. 緒 言

閃亜鉛鉱型構造やウルツ鉱型構造をもつ II-VI および III-V 化合物ではその極性面上に生ずるエッチピットと絶対極性との関係はよく研究されている [1~3], 一方, I-VII 化合物に対する研究は励起分子のふるまい [4, 5] など, 光学的研究が中心で極性関係は全く行われていない. しかしながら結晶学的極性は結晶成長, 特にエピタキシャル成長をはじめ基板作製などにとって重要な課題である. 我々もこれまでに CdTe, ZnTe, HgSe などの結晶についてエッチピットからの極性の判定法を研究してきた [6~8]. 本報告では I-VII 化合物 CuCl を気相成長させた場合の結晶のモルフォロジー, ブリッジマン法によって成長した結晶を用いた絶対極性の判定結果と極性面上のエッチピットとの関係について述べる.

### 2. 試料作製法

市販の CuCl 試薬は純度 95% で  $\text{CuCl}_2$  など多くの不純物を含んでいる, これらを取り除くため, 酢酸およびエタノールで十分洗浄を行う. CuCl は湿った空気中では酸化されやすいので速やかに容器に入れ  $150^\circ\text{C}$  で真空に引いて乾燥させる. これを原料として, 気相成長法お

---

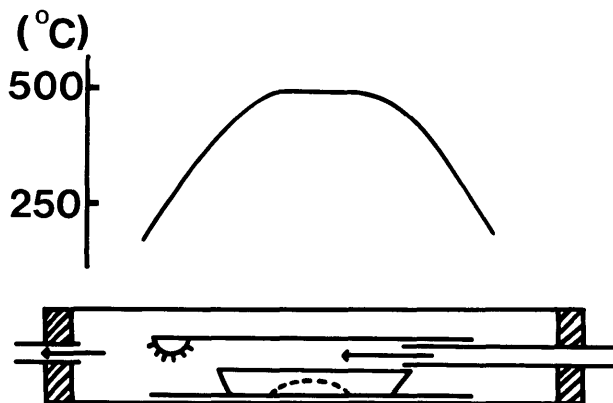
\* 東京大学物性研究所

よびブリッジマン法で結晶を作製した。

第1図に気相成長の実験装置を電気炉内の温度分布とともに示す。精製された  $\text{CuCl}$  粉末数グラムをアルミナポートに入れ石英2重管内におく。真空に引きながら  $150^\circ\text{C}$  で30分間熱して水分を除いたあとアルゴンガスを充填し  $450\sim 550^\circ\text{C}$  に温度を上げる。ガスを  $200\text{ cc/min}$  の流速で流しながら2~3時間程度保持すると内管の端 ( $300^\circ\text{C}$  以下) に結晶が垂れ下がる。結晶が十分成長したら電気炉を止め  $100^\circ\text{C}$  以下になるまでガスを流し続ける。得られた結晶は閃亜鉛鉱型構造をもつ長さ  $1\sim 10\text{ mm}$ 、幅  $0.1\sim 1.0\text{ mm}$ 、厚さ  $50\ \mu\text{m}$  程度の樹枝状結晶である。

次にブリッジマン法による成長について述べる。 $\text{CuCl}$  は融点が  $422^\circ\text{C}$  であり  $407^\circ\text{C}$  以上でウルツ鉱型構造を、それよりも低い温度では閃亜鉛鉱型構造をとる。したがって通常のブリッジマン法ではこの固相変態のためにひずみが生じて単結晶ができない。この困難を除くため、成長フラックスとして  $\text{KCl}$  を用いると融点に変態点以下に下がることを利用する [9]。  $\text{KCl}$  は結晶化の際、十分に偏析されるので固相中には殆ど含有されない。

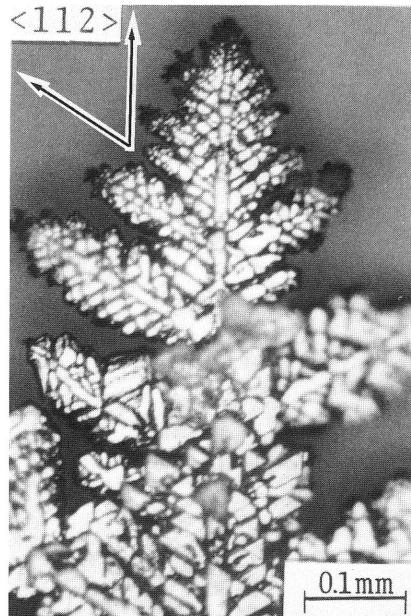
精製された  $\text{CuCl}$  を真空に引きながら昇華させたあと、さらに帯溶融法による精製を行い、3モル%の  $\text{KCl}$  とともに石英アンブルに入れて封じ切る。そしてアンブルを垂直ブリッジマン炉に入れて試料を溶融し、炉を  $0.8\text{ mm/hr}$  で移動させる。得られた単結晶の大きさは長さ  $80\text{ mm}$ 、直径  $8\text{ mm}$  である。



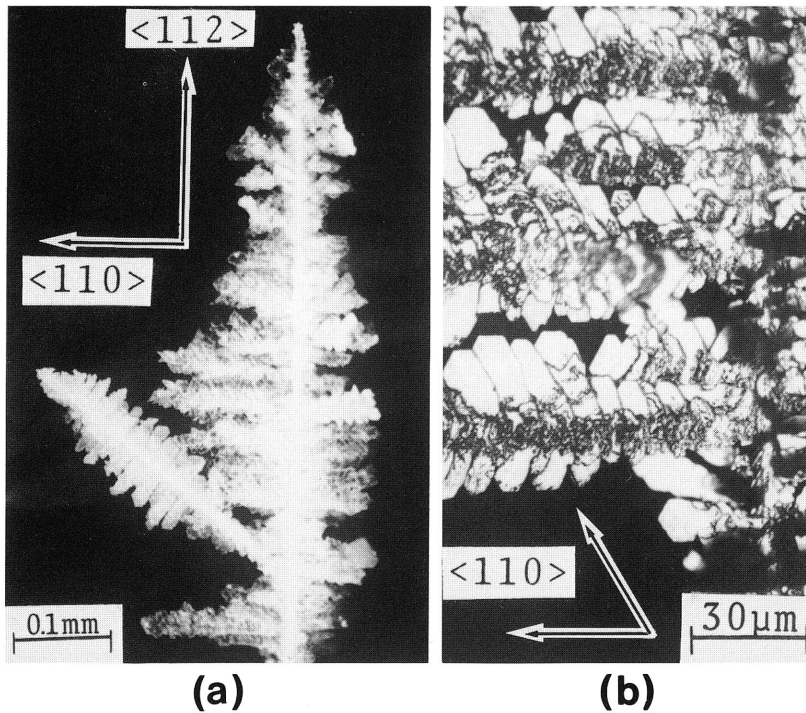
第1図 気相成長に用いた装置の模式図。上は電気炉内の温度分布を示す。

### 3. 気相から成長した結晶のモルフォロジー

気相成長によって得られた典型的な樹枝状結晶の光学顕微鏡写真を第2図と第3図に示す。第2図は幹結晶から  $60^\circ$  の角をなして枝結晶が、またそれと  $60^\circ$  の角をなして小枝結晶が伸びるもので、成長方向は X 線によりともに  $\langle 112 \rangle$  と判定された。第3図 (a) は幹結晶から  $90^\circ$  の角をなして枝結晶が、またそれと  $60^\circ$  の角をなして小枝結晶が伸びるもので、成長方向は図内に示すように  $\langle 112 \rangle$  から  $\langle 110 \rangle$  へと変化している。この枝結晶の部分を拡大したのが (b) である。このタイプは前者に比べると頻度は小さいが原料が少なかったり炉の温度が低いときなど、過飽和度の小さい場合に多くできる。表面はどちらのタイプともほぼ平坦で  $\{111\}$  極性面が現れているが、外見上、表と裏には明確な区別は存在しない。この極性面



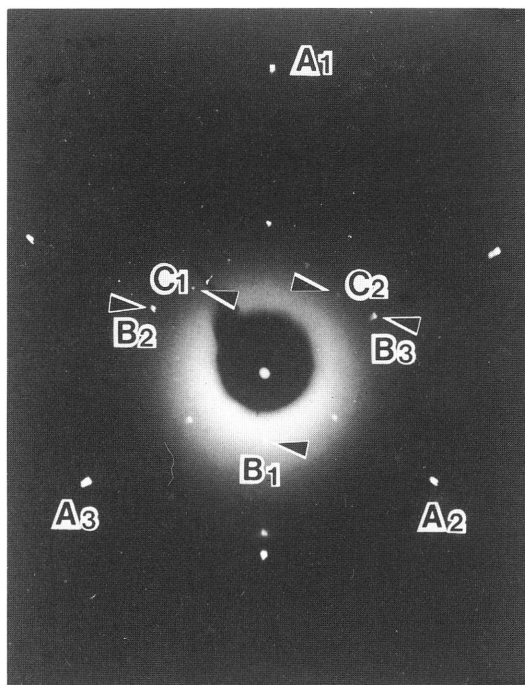
第2図 樹枝状結晶の典型的なモルフォロジー。幹結晶から  $60^\circ$  の角をなして枝結晶が、またそれと  $60^\circ$  の角をなして小枝結晶が伸びる。



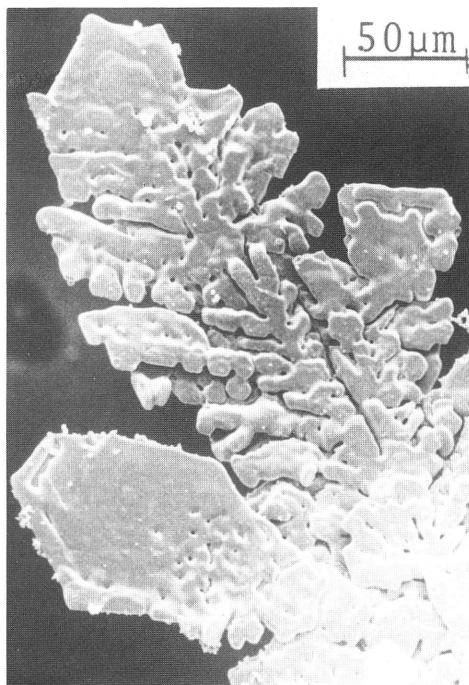
第3図 樹枝状結晶の典型的なモルフォロジー。幹結晶から  $90^\circ$  の角をなして枝結晶が、またそれと  $60^\circ$  の角をなして小枝結晶が伸びる。(b) : (a) の拡大写真。

にX線を垂直入射させて得られたラウエパターンは3回対称ではなく、第4図に示すように6回対称であることから結晶が双晶を含んでいることが予想される。

第5図に  $\{111\}$  面のSEM写真を示す。結晶のところどころに黒く見えるのは、樹枝状結晶の隙間を埋めて板状結晶へと成長する際に、過飽和度が高く、成長速度が速いために埋め残された穴である。一定時間がたち、CuCl蒸気の供給量が減ってくると過飽和度が低くなり、平坦な面に成長すると思われるが、これらは第6図(a)のように六角形や三角形のタイル状となり結晶の随所に見ることができ、(b)は六角状タイルの内部に焦点を合わせてとった写真で、 $\langle 110 \rangle$  成長の枝と小枝の痕跡が認められる。タイルの辺の方向は  $\langle 110 \rangle$ 、言い換えると表面が  $\{112\}$  面で縁取りされていることになる。

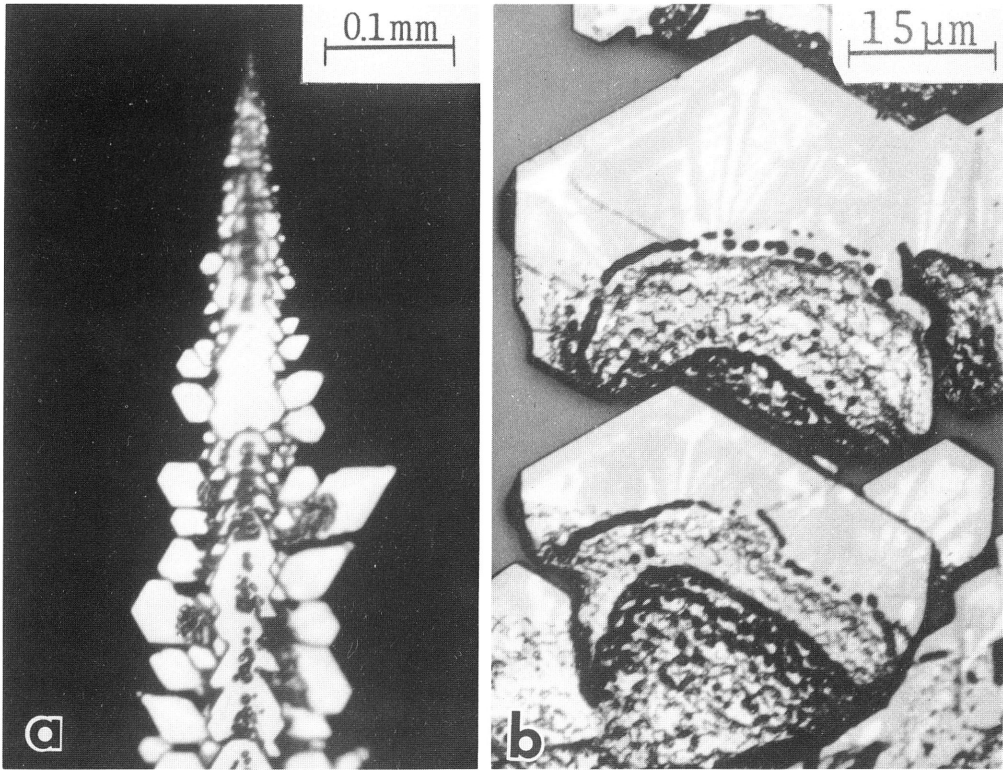


第4図  $\{111\}$  面のラウエパターン、水平軸の回りに約  $3^\circ$  傾斜。A<sub>1</sub>~A<sub>3</sub>は  $\{111\}$ 、B<sub>1</sub>~B<sub>3</sub>は  $\{113\}$ 、C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>は  $\{133\}$  からの反射。指数のついていない斑点は双晶からのもの。



第5図  $\{111\}$  のSEM写真。黒く見えるのは、樹枝状結晶の隙間を埋めて板状結晶へと成長する際に、過飽和度が高く、成長速度が速いために埋め残された穴。

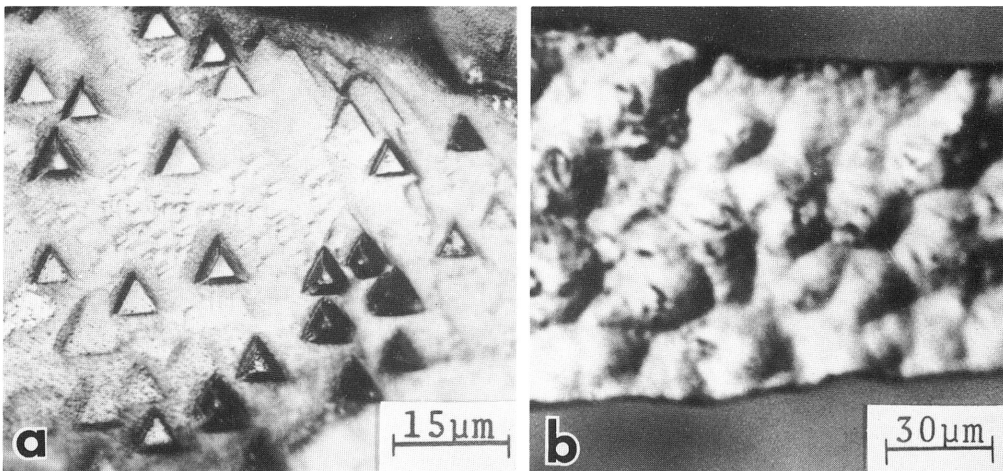
以上のことから樹枝状結晶のモルフォロジーの変化について、次のことが推察される。樹枝状結晶の幹結晶は  $\langle 112 \rangle$  に成長し、過飽和度が高いと枝結晶や小枝結晶は  $\langle 112 \rangle$  に成長(第2図)し、極性面上には埋め残された穴が多い(第5図)。しかし、過飽和度が低くなると  $\langle 110 \rangle$  成長が優先するようになる(第3図(a))。さらに過飽和度が低くなると、結晶の伸びが止まり、極性面上の穴が埋められて  $\{112\}$  面に縁取られた六角タイル(第6図(b))が形成される。



第6図 (a)：六角および三角板状となった極性面，(b)：六角板状結晶の拡大写真。

#### 4. エッチングによる極性面の区別

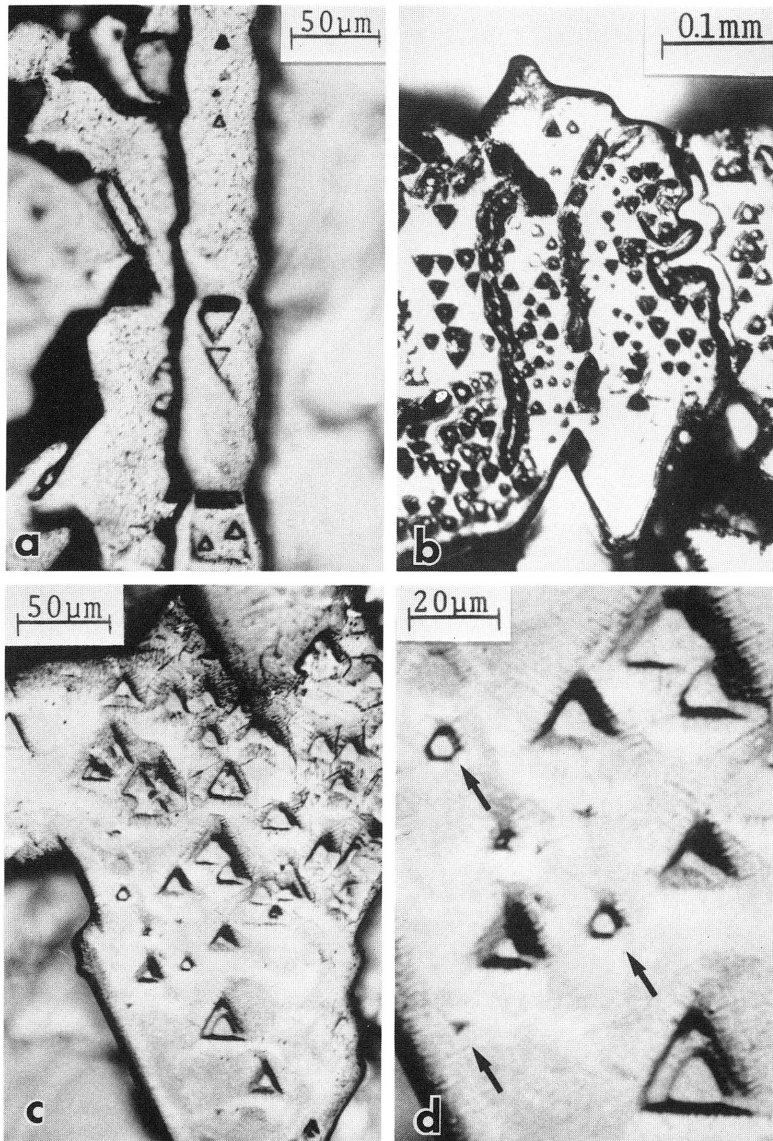
樹枝状結晶の表裏をなす二つの極性面は外見からは区別ができないがエッチングに対しては異なった反応を示す。すなわち、結晶を濃塩酸に浸し、すばやく引き上げアセトンで十分すすぐと第7図に示すように、一方の極性面のみに正三角形のエッチピットが生ずる。便宜



第7図 樹枝状結晶の極性面上のエッチパターン。

(a)：P面；正三角形のエッチピット。(b)：Q面；一様な凹凸模様。

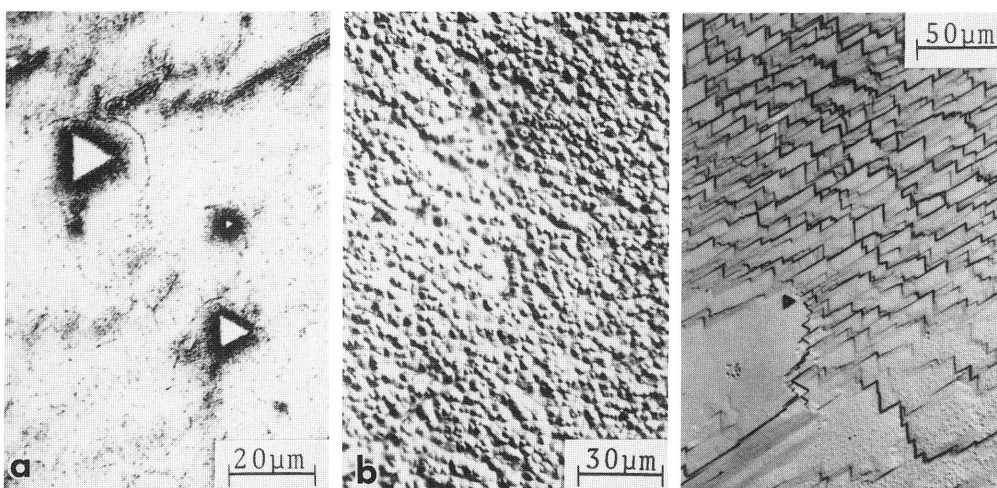
上この面を P 面と呼ぶことにする．これに対して裏の Q 面は一様な凹凸模様が生ずるのみである．また第 8 図に示すように結晶の様々な所でピットの向きが反転している．(a) は  $\langle 112 \rangle$  方向に伸びる幹結晶上のピットで，その向きが上→下→上と変化している．(b) は  $\langle 110 \rangle$  方向に伸びる枝結晶上のピットで領域により反転が頻繁におきている．(c) も  $\langle 112 \rangle$  方向に伸びる幹結晶上のエッチ模様であるが，上向きのピットにまじって，六角形のピット，小さな下向きのピットが見える ((d) はその拡大写真)．このことは  $\{111\}$  面の下に  $60^\circ$  回転した  $\{111\}$  面があり，下の面も少しエッチングされ，向きの反転したピットが現れたことを示している．上述したように，結晶のラウエパターンが 6 回対称をもつことと考え合わせると気相成長法で作製された樹枝状結晶は  $60^\circ$  の回転双晶を含むことがわかる．このような回転双晶は CdTe [6]，ZnSe [7] のブロック状結晶で観察されている．



第 8 図 随所で反転するエッチピット．(a)：幹結晶上，(b)，(c)：枝結晶上，  
(d)：(c) の拡大写真で，六角形ピットと下向きの三角形ピットを矢印で示す．

次にブリッジマン法で作製された結晶から  $\{111\}$  面を表、裏にもつウエハーを切り出し、同じようにエッチングしたところ第9図に示すようにP面だけにピットができた。しかしそのピットは樹枝状結晶に比べてまばらで、向きの反転はみられなかった。ラウエパターンも3回対称であり回転双晶を含まないことがわかる。面が極性面から多少傾斜していても第10図のようにピットの形に対応したジグザグステップが生ずるので、たとえピットが出なくとも極性面を区別することは可能である。

一般に融液成長法で作製された結晶は気相成長法で作製されたものよりも転位が多く含まれている。CuCl結晶の場合、エッチピットはむしろ気相成長のものに多数生じることから、これらのエッチピットは転位とは無関係であるといえる。このことは、ブリッジマン法で作製された結晶に傷をつけて転位をいれた後、エッチングしてもその近傍には殆どピットが生じないことから確かめられる。



第9図 ブリッジマン法で作製した試料の極性面上のエッチパターン。

- (a) : P面；正三角形のエッチピット。  
 (b) : Q面；一様な凹凸模様。

第10図  $\{111\}$  面から少し傾斜したP面上のエッチパターン。

## 5. 絶対極性の決定

対称心をもたない閃亜鉛鉱型結晶はX線の異常分散を利用することによって絶対極性が決定できる[2, 3]。X線回析理論によると  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_B$  反射に対する  $(111)_A$  反射の強度の比は

$$\frac{FF^* (111)_A}{FF^* (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_B} = \frac{(f_A^\circ + \Delta f_A' + \Delta f_B'')^2 + (f_B^\circ + \Delta f_B' - \Delta f_A'')^2}{(f_A^\circ + \Delta f_A' - \Delta f_B'')^2 + (f_B^\circ + \Delta f_B' + \Delta f_A'')^2}$$

で与えられる。ここで  $f^\circ$  は原子散乱因子、 $\Delta f'$  および  $\Delta f''$  はそれぞれ異常分散係数の実数項と虚数項である。下つきのA, Bは二種類の原子に対応し、CuClの場合AはCu, BはClである。 $\{333\}$  反射についての比を示す式は上式の逆数に相当し、 $\{222\}$  反射の比は1である。

Cu原子のK吸収端波長は  $1.38 \text{ \AA}$  であるため、Auターゲットから出る  $L\alpha$  特性X線(波長  $1.28 \text{ \AA}$ ) を利用した。この場合、L吸収端による効果は無視できる。表1にまとめた  $f^\circ$ ,

$\Delta f'$  および  $\Delta f''$  の値は文献値 [9, 10] を外挿して得られたものである。また表2に各面の予想される強度をまとめた。

表1 強度計算に必要な各散乱係数値。文献値 [10, 11] より外挿。

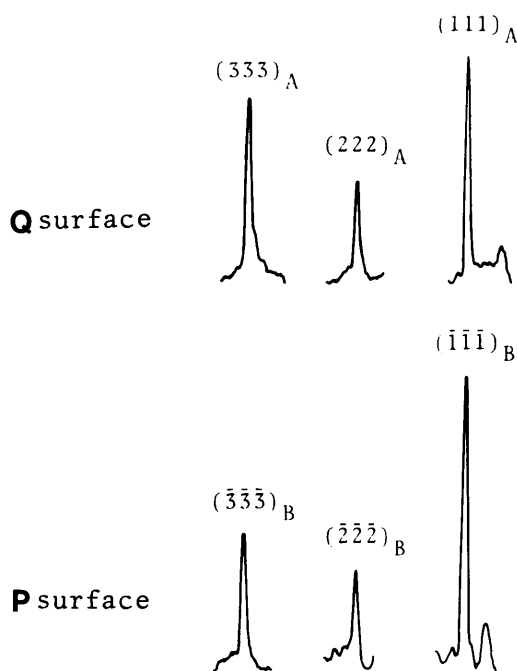
$f_A^\circ$ (111) = 25.12	$f_B^\circ$ ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) = 13.34
$f_A^\circ$ (222) = 19.22	$f_B^\circ$ ( $\bar{2}\bar{2}\bar{2}$ ) = 9.13
$f_A^\circ$ (333) = 14.22	$f_B^\circ$ ( $\bar{3}\bar{3}\bar{3}$ ) = 7.45
$\Delta f_A'$ = -2.17	$\Delta f_B'$ = 0.282
$\Delta f_A''$ = 3.16	$\Delta f_B''$ = 0.428

表2 予想される各面の反射強度

{hkl}	FF* (hkl)	FF* ( $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ )
111	3022.5	3633.6
222	196.8	196.8
333	278.3	193.7

まずブリッジマン法で作製された結晶から切り出した {111} 面をもつウエハーをエッチングしてピットのできる P 面を確認する。次に {111} 面内の  $\langle 110 \rangle$  軸を鉛直にセットして {111}, {222} および {333} 反射が円筒カメラの赤道線にくるようにする。コントラストを上げるために 5° のカムを用いた振動法で、フィルム上に回折斑点を記録させる。X 線発生装置は理学電機(株)製マイクロフレックスで出力は 40 kV, 0.7 mA で作動させた。表2からわかるように {111} 反射は {222}, {333} 反射に比べて非常に強いので露出時間は前者 6 分、後者は 120 分とした。次にフィルムをいれかえたのち、結晶を鉛直軸の回りに 180° 回転させ同じ条件で露出し、さらに同じ条件でフィルムを現像した。

このフィルムの回折斑点をマイクロデンストメーターにかけると第11図に示す強度曲線が得られる。ピークの面積を反射強度とみなすと、図からわかるように {222} 反



第11図 金の  $L\alpha$  特性 X 線による各面の反射強度曲線。



射の強度はどちらもほぼ等しく、結晶の表と裏は同じ状態にあるといえる。表 3 に  $\{222\}$  反射を基準にしたそれぞれの反射の強度比をまとめた。上段は計算値で P 面を  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_B$  面とすれば実験値は満足できる値といえる。したがってエッチピットが生じる面が C1 面である。

表 3 各面からの反射強度の比。上は計算値，下は実験値。

$$FF^*(hkl)/FF^*(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$$

Index	111	222	333
Calculated	0.83	1.00	1.44
Experimental	0.70	1.00	1.50

一般にエッチピットは A 面に生ずることが多いが、B 面に生ずるものもあり、II-VI 化合物では HgSe [2], BeO [12] が知られている。

反射強度測定にあたりマイクロデンストメーターを使用する便宜を与えて下さった九州大学理学部の岡崎篤教授に感謝いたします。

#### [参考文献]

- [1] H.C. Gatos and M.C. Lavine, J. Electrochem. Soc. 107 (1960) 427.
- [2] E.P. Warekois, M.C. Lavine, A.N. Mariano and H.C. Gatos, J. Appl. Phys. 33 (1962) 690.
- [3] A.N. Mariano and R.E. Hanneman: J. Appl. Phys. 34 (1963) 384.
- [4] S. Suga, K. Cho and M. Bettini, Phys. Rev. B13 (1976) 943.
- [5] N. Nagasawa, T. Mita and M. Ueta, J. Phys. Soc. Japan 41 (1976) 929.
- [6] H. Iwanaga, T. Yoshiie, S. Takeuchi and K. Mochizuki, J. Crystal Growth 61 (1983) 691.
- [7] H. Iwanaga, N. Shibata and K. Mochizuki, J. Crystal Growth 67 (1984) 97.
- [8] H. Iwanaga, A. Tomizuka, N. Shibata and K. Mochizuki, J. Crystal Growth, in press
- [9] J. Rivera, L.A. Murray and P.A. Hoss: J. Crystal Growth 1 (1967) 171.
- [10] International Tables for X-Ray Crystallography vol. 3, The Kynoch Press, Birmingham (1968)
- [11] R.W. James, The Optical Principle of the Diffraction of X-Rays, Bell and Sons, London (1965) 608.
- [12] S.B. Austerman, D.A. Berlincourt and H.H.A. Krueger, J. Appl. Phys. 34 (1963) 339.