

CuCl 結晶の成長に及ぼす電場の影響

富塚 明・岩永 浩・柴田 昇

（1989年4月28日受理）

Effects of an Electrostatic Field on the Growth of CuCl Crystals

Akira TOMIZUKA, Hiroshi IWANAGA and Noboru SHIBATA

abstract

Three-dimensional CuCl single crystals were observed among the crystals which have rotation twins. Crystals have branches growing in the $\langle 100 \rangle$ direction with four $\{111\}$ facets at their top. CuCl crystals were also grown under an electrostatic field. However, it seems that the field affected only to suppress the growth of large crystals.

1. はじめに

これまで我々は気相成長によって作成したCu-ハライド結晶のモルフォロジーについて報告した[1, 2]. 結晶はすべて Zinc-blende 構造をもち、平面的に成長した樹枝状結晶で、CuCl の場合には2つのタイプが観察された。1つは各枝結晶が 60° をなして $\langle 112 \rangle$ 方向に成長するもの、もう1つは各枝結晶が 90° をなすもので、成長方向は $\langle 112 \rangle$ ではなく $\langle 110 \rangle$ である。また表面はほぼ平坦で、 $\{111\}$ 極性面が現れており、その表と裏には外見上、明白な相違は見られなかった。さらにX線解析やエッチピットの観察から結晶が $\langle 111 \rangle$ 軸の回りに 60° の回転双晶を含んでいることなどがわかった。

今回は3次的に成長した Zinc-blende 構造をもつ単結晶のモルフォロジーとともに、CuCl の成長に及ぼす電場の影響について報告をする。

2. 3次的に成長した CuCl 結晶のモルフォロジー

今回の結晶成長に用いた実験装置は[1]で述べたものと同じである。図1は各枝が 90° をなして成長したもので、X線によると結晶は単結晶であり、成長方向は、すべて $\langle 100 \rangle$ である。図1bは $\langle 100 \rangle$ 方向から見た写真で、枝の先端は4つの面からできている。図内で $\langle 100 \rangle$ 軸に相当するx-yのまわりに 35° 左または右に回転させると、先端の1つの面が見えなくなる(図2a, b)。またx-yに直交する軸についても同様な結果になるので、先端の4つの面はともに $\{111\}$ であることがわかる。 35° という角は $\{100\}$ と $\{111\}$ のなす角の余角にあたるか

らである。また随所に見られるファセット（図2c）も同様の方法で1つの面が消えることから、やはり $\{111\}$ であることがわかる。したがって隣り合う面は極性が異なる。

また3次元的な結晶としては図3のように $\{111\}$ 面どうしが 110° をなすものが観察された。成長方向は $\langle 110 \rangle$ である。このCuCl結晶では極性面の表と裏に形状の差が認められ（図3a）、CuBr[2]と同様に片面はフラット、その裏側は葉脈状の模様をもつ。やはり全体は単結晶で 70° をなしている面どうしは同じ極性をもつことになる（図3b）。

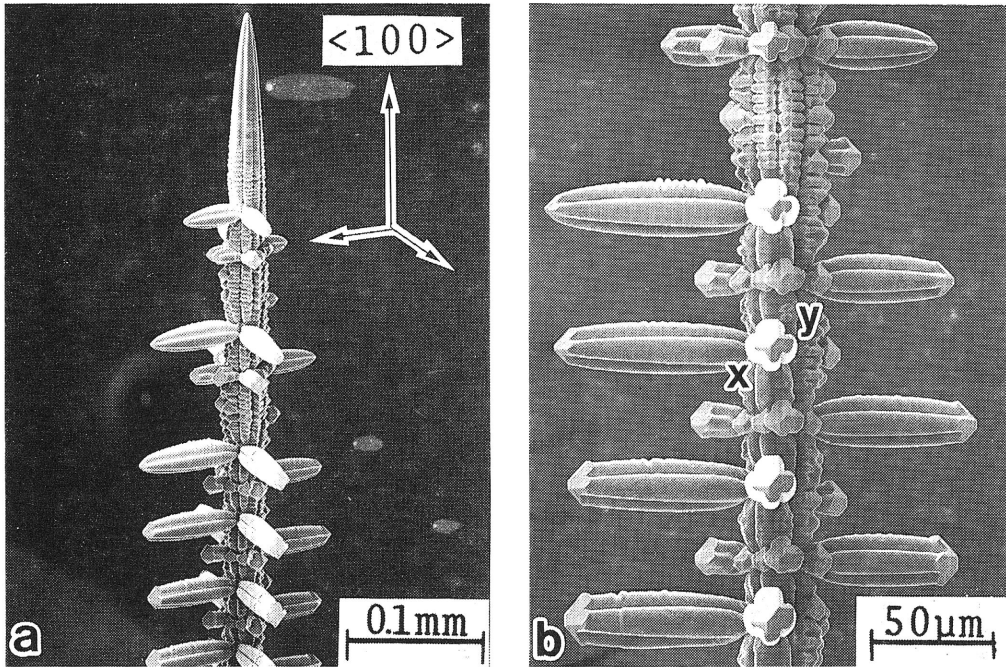


図1 各枝が 90° をなして成長した結晶。(b) : (a)を $\langle 100 \rangle$ 方向から眺めた写真。

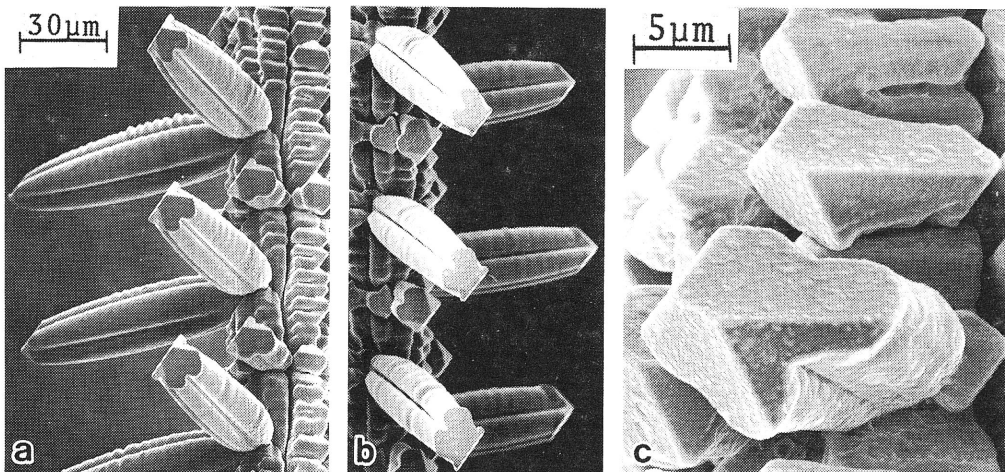


図2 (a) (b) : 図1 (b)を $\langle 110 \rangle$ 軸の回りに $\pm 35^\circ$ 回転させた写真。(c) : (a)の拡大写真の一部でファセットがはっきりとわかる。

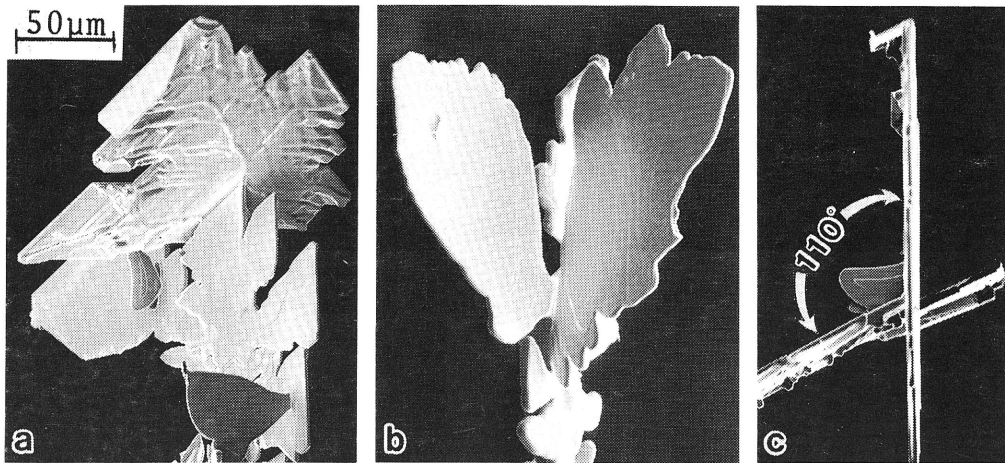


図3 {111}面が 110° をなして交差する結晶。(a):平坦な面と葉脈模様の面がみえる。(b):平坦な面どうしが見える。(c): $\langle 110 \rangle$ 方向から見ると 110° の角度をなしている。

これらの3次元的に成長した単結晶は、 60° 回転双晶をもつ結晶の中に混じって観察された。一般に過飽和度が低いときに低指数の面をもつ単結晶が形成されるので、実験中の成長領域の過飽和度が一様でなく、部分的に低いところがあったと思われる。

3. CuCl 結晶の成長に及ぼす電場の影響

以前我々は電場が極性結晶の成長にどのような影響を与えるか報告した[3]。結晶はWurtz構造をもつCdSで、通常は先端がS面となる $-c$ 成長であった。しかし、この結晶に負電圧をかけたときは先端がCd面となる $+c$ 成長、正電圧をかけたときは $-c$ 成長になることが見出された。負電圧をかけたときに $+c$ 成長となるのは負電場によってCdイオンが優先的に結晶に取り込まれるためであると考えられる。

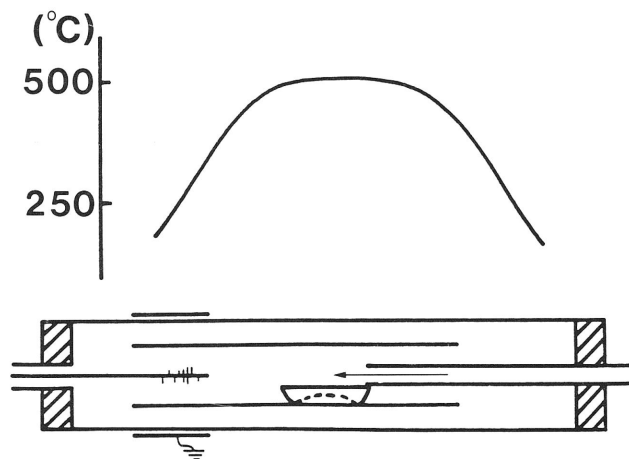


図4 電場中で結晶を作成した装置の模式図。上は電気炉の温度分布。

CuCl は CdS などよりもイオン性が大きく、電場の影響を大きく受けることが予想されるので、電場中での成長実験を試みた。

図 4 にその実験装置の模式図を示す。これまで結晶が成長した領域で石英管（直径 40 mm）の外側に白金板を電極として巻き、これを常にアースした。また中心軸上には直径 0.3 mm の白金線を張り、もう 1 つの電極とした、成長条件はこれまでと同じくアルゴンガス雰囲気中で、ガスを 150 cc/min の流速で流しながら、2～3 時間にわたって電気炉の温度を 500°C に保持した。中心電極にかけた電圧は正負それぞれ 9 kV 程度までであった。

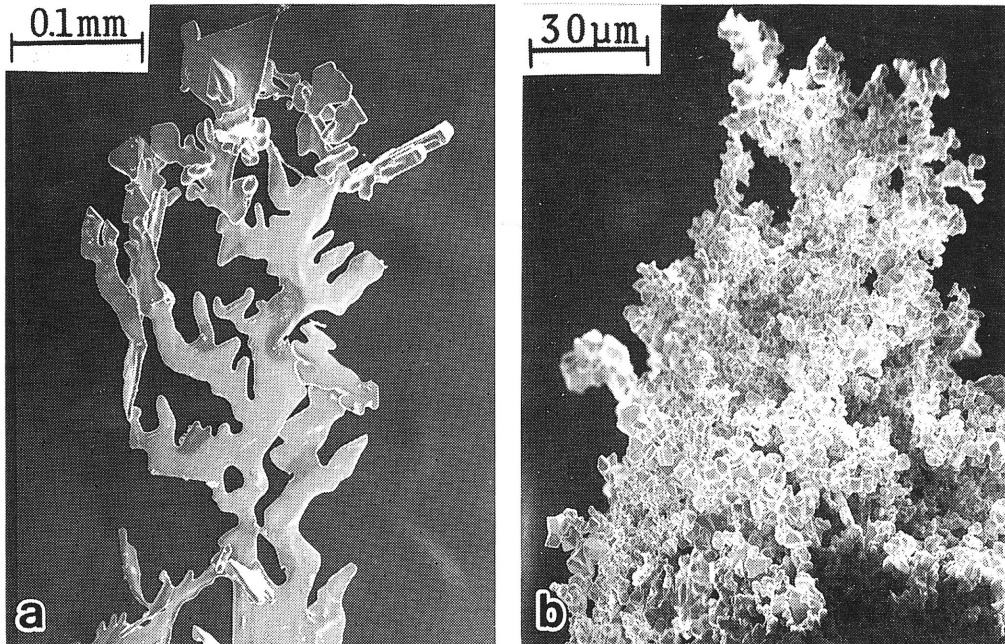


図 5 電場中で作成された結晶。(a)：湾曲した結晶。(b)：微結晶。

中心電極上に結晶は成長したが、電場をかけないときに比べかなり量が少なく、電圧値が上がるにつれ成長しにくくなった。得られた結晶は大きなものはあまりなく、図 5 a のような不規則な形状をもった結晶がたまに見られたりするが、ほとんどは図 5 b のような微結晶となった。また電圧の正負による影響の差は顕著には見られなかった。

電場中で CuCl の結晶が成長しにくくなる理由としては、電場によって電離したイオンのうちの Cl が結晶に取り込まれずに流出してしまうことが考えられるが、結晶の中の成分構成を調べてみないと確かなことは言えない。また構造が Zinc-blende で等価な極性軸が 4 本あるため、極性軸が 1 本しかない Wurtz 構造の CdS に及ぼしたのと同じ影響は受けないとも考えられる。今後、CuBr や CuI といった他の Cu-ハライドについても同様な実験を行うことが必要である。

【参 考 文 献】

- [1] 冨塚明, 岩永浩, 竹内伸, 柴田昇: 長崎大学教養部紀要 (自然科学編) 第26巻 第2号 1-9 (1986年3月).
- [2] A. Tomizuka, H. Iwanaga and N. Shibata: *J. Crystal Growth* 91 (1988) 27-32.
- [3] 岩永浩, 柴田昇: 日本結晶成長学会誌 10 (1983) 133-141.