ウンモ劈開面の PbS のエピタキシャル成長

Epitaxial Growth of PbS on Micas

佐 藤 寛 樹 (Hiroki Sato)*

1. 序 論

Epitaxy は、一つの単結晶が同一或いは他種結晶面上に特定の方位配列を有し成長する現象である。本来天然の鉱物にあったが、人工的に様々な方法で多くの元素及び化合物に観察されている。

下地結晶の対称性、清浄度、欠陥、ポテンシャル場及び表面エネルギー等の表面構造、また下地温度は蒸着膜の構造と性質に大きく影響する。この実験では下地に二次元的構造では六方とされるウンモ、八面体層に欠損のある dioctahedral 型のシロウンモ ($2M_1$) 及び欠損のない trioctahedral 型のキンウンモ (1M) を使用した。その両者の構造の差が PbS 蒸着膜の方位に、下地温度と共に如何なる変化を与えるか調べた。即ち深層構造の影響があるか否かが問題となる。

2. 実験方法

PbS 粉末をタングステンフィラメントより $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torr の通常高真空下で、空气中及び真空下で劈開したウンモ (001) 劈開面に蒸着した。下地はタンタル線で室温から 400°C まで加熱、アルメルクロメル熱電対によりその温度を測定した。蒸着速度はフィラメントを流れる電流で制御し、 $200 \sim 300 \text{ \AA}/\text{min.}$ である。平均膜厚は $200 \sim 300 \text{ \AA}$ であり、この膜厚では蒸着膜は channel 構造から連続膜になる。

下地から蒸着膜を剝離後、HU-11 型電子顕微鏡を加速電圧 100 kV で、透過法と制限視野回折を併用し観察した。

3. 結 果

空气中及び真空劈開したシロウンモとキンウンモを下地とした時の下地温度による PbS 蒸着膜の方位の変化をまとめて第1表に示した。

(1) シロウンモ

究気中で劈開したシロウンモ上の PbS 蒸着膜の回折図形は、室温から約 250°C ま

* 東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室

第1表 下地温度による PbS 蒸着膜の方位の変化。

substrate	cleaved in	preferred orientation				
		0	100	200	300	400°C
muscovite	air	(111) s (001) w.....			(111) s (001) w.....	
	vac.	... (111) s (001) w	 (111) s (001) w		 (001)	
phlogopite	air	(111) s (001) w.....			(111) s (001) w.....	
	vac.	... (111) w (001) s	 (001)			

.....(hkl)..... : (hkl) spot pattern mixed with Debye rings, (hkl)..... : almost perfect (hkl) fibrous structure, ——(hkl)—— : (hkl) single crystal. Suffixes s and w of (hkl) mean strong and weak orientations.

第1図 シロウンモ劈開面上の PbS 蒸着膜の回折図形。a, b, c は空气中劈開により、下地温度はそれぞれ 220°C, 340°C, 400°C。d, e, f は真空劈開により 60°C, 210°C, 300°C である。

での下地温度では ring pattern であるが, Debye ring のほかに 6 個の 220 回折斑点が強く現われ, また 12 個の 200 回折斑点も見られ, (111) 方位と, 三方向の (001) 方位が混在する (第 1 図 a)。250°C 以上では spot pattern となり, (001) 方位と優勢な (111) 方位が共存する。試料によっては (001) 方位は観察されず (111) 方位のみの場合もあった (第 1 図 b)。下地温度を高めても (111) 方位の優勢は変わらないが, 約 350°C 以上でいままで見られた (001) 方位に加えて約 15° 回転した位置に弱い 12 個の 200 回折斑点を得, 二つの arrays の (001) 方位となる。

真空剥開により空气中劈開と較べより新鮮な劈開面を得ることができる。spot pattern となるのは空气中劈開より約 150°C 降下し, 下地温度 100°C である。(111) 方位と (001) 方位が共存するが (第 1 図 e), 始め (001) 方位より優勢な (111) 方位は, 下地温度の上昇に伴い次第に弱くなり 250°C 前後で消滅する。250°C 以上では (001) 方位のみである (第 1 図 f)。(001) 方位を示す 200, 220 回折斑点は 8 個であり, それが二方向にあることを示している。

(2) キンウンモ

第 2 図 キンウンモ劈開面上の PbS 蒸着膜の回折図形。a, b, c は空气中劈開で 180°C, 340°C, 400°C。d, e, f は真空劈開で 60°C, 190°C, 320°C である。

第2図 a, b, c に見られる様に、空气中劈開したキンウンモとシロウンモ上の PbS 蒸着膜には方位変化に大きな差はない。約 250°C で spot pattern となり (001) 方位と優勢な (111) が共存する。この時 12 個の 200, 220 回折斑点は三方向への (001) 方位を示す。シロウンモ上と同様、約 350°C 以上では弱い 12 個の 200 回折斑点を加え (001) 方位に二つの arrays があることを示す。

真空劈開したキンウンモ上では 100°C 以下で Debye ring と共に回折斑点も見られるが、シロウンモ上では (111) 方位が優勢であったのに対し、キンウンモ上では極めて弱い。更に 100°C 以上になると (111) 方位を示す回折斑点は観察されず、三方向にある (001) 方位のみとなる (第2図 e, f)。この回折斑点は diffuse しており、NaCl(001) 上の Au 等に見られる restricted (110) fibreing²⁾ に類似している。

(001) 方位による回折図形を第3図に示す。ウンモ (001) 劈開面に平行な PbS 蒸

第3図 ウンモ劈開面上の (001) 方位の PbS 蒸着膜の回折図形。●：ウンモ，●，○：PbS。シロウンモ劈開面上では○が欠如する。

着膜 (001) は三方向に可能である。従ってその回折図形は相互に 30° をなす 200, 220 回折斑点 12 個からなる。即ち PbS [110] はウンモの pseudo-hexagonal axis, [110], $[\bar{1}\bar{1}0]$ 及び [100] に平行となる。所謂 triple positioning である (第4図 a)。

第4図 ウンモ劈開面上における PbS 蒸着膜の方位配列。

キンウンモ劈開面上で見られる。しかしシロウンモ劈開面上では、特に真空劈開した時に明瞭であるが、三方向のうち一方向が欠如するか或いは微弱で **double positioning** である。更に 15° 回転した 12 個の 200 回折斑点はいま一つの (001) 方位の **triple positioning** を示し、ウンモの pseudohexagonal axis に PbS [100] が平行となる場合である (第 4 図 b)。

なお真空劈開したシロウンモとキンウンモ上の PbS 蒸着膜の電子顕微鏡像を第 5 図に示した。両者共にそれぞれの方位を持った結晶粒からなる。

第 5 図 下地温度 320°C における真空劈開したシロウンモ (A) 及びキンウンモ (B) 上の PbS の電子顕微鏡像。

4. 考 察

NaCl(001) 劈開面上に蒸着した PbS 蒸着膜^{3,4)}、またウンモ (001) 劈開面に chemical deposition による PbS⁵⁾ が実験されているが、前者は (001)、後者は (111) が下地と平行に成長している。ウンモ劈開面上に蒸着した PbS 膜は、空气中劈開では (111) 方位が、真空劈開では (001) 方位が優勢となるが、下地温度が上昇するに従い、真空劈開したシロウンモ上で顕著であるが、(111) 方位から (001) 方位に変化する。同様の傾向は NaCl(001) 上に蒸着した Au⁶⁾ にも見られ、Walton の理論⁷⁾ の適

用が考えられる。即ち下地温度が低い場合三角形の隅の 3 個の原子からなる核が最小単位として安定であり、より高い温度では安定な最小の核は四角形の隅に配列した 4 個の原子からなる。従って低い下地温度では (111) 方位が、より高温では (001) 方位が安定となる。しかしこれは面心立方金属について述べられており、NaCl 型結晶構造を有する PbS にそのまま適用が許されるかは疑問である。

下地結晶と蒸着膜の格子間の関係、misfit が小さいことが epitaxy の生成に必ずしも必要ではなく、多く観察された方位は interface における best possible fit を示すものではない (第 2 表)。また interface における matching の対称性から蒸着膜に幾つかの等価な方位を生ずる。これは multiple positioning として知られており、NaCl (001) 上の面心立方金属には (111) 方位の quadruple positioning に二つの arrays が報告されている⁸⁾。またウンモ劈開面上ではハロゲン化アルカリに (111) 方位の double positioning⁹⁾、また MgF_2 等に (001) 方位の triple positioning¹⁰⁾ が知られている。今ウンモの表面原子層の六方網面が蒸着膜の方位と密接な関係があるとなると、

第 2 表 ウンモ (下地) と PbS 蒸着膜の間の misfit。

Parallel planes	Parallel directions	Misfit (%)	Ref. in fig. 4
(001)PbS//[001]mica	$[110]_{PbS}//[100]_{mica}$	-61.2	(a)
	$[1\bar{1}0]_{PbS}//[010]_{mica}$	7.1	
	$[100]_{PbS}//[100]_{mica}$	14.2	(b)
	$[010]_{PbS}//[010]_{mica}$	1.2	
(111)PbS//[001]mica	$[1\bar{1}0]_{PbS}//[100]_{mica}$	19.4	(c)

ウンモの三つの pseudo-hexagonal axis をそれぞれを蒸着膜の方位として同じ確率で選択しなければならぬ。即ち (111) 方位は二方向に、(001) 方位は三方向になる (第 4 図)。キンウンモ劈開面上では第 4 図に示した方位すべてが観察されたが、シロウンモ劈開面上では (001) 方位 (第 4 図 a) において一方向が欠如する。両下地に蒸着した PbS にこのような差が出来ることは、その下地の構造の違いに因るものであろう。この (001) 方位は Pb 或いは S が K イオンの位置に fit した時と考えられ、方位におけるこの positioning の違いは K イオンの動きまたは K イオンに及ぼす力が重要な働きをしているのであろう。シロウンモでは K イオンは酸素の網面の中心から unfilled octahedral sites の方向に移動しており¹¹⁾、 $2M_1$ では staggering は α 軸と $\pm 120^\circ$ をなすため、この二方向に K イオンは引かれる。この K イオンに働く力は全体として第 6 図ではウンモの [010] と一致する。従ってこの方向にある PbS [110] は欠如し、staggering の方向に、misfit の影響を少なくする方向に PbS は fitするのであろう。キンウンモでは K イオンの動きはシロウンモほど小さくなく、また 1M, stacking

第6図 ウンモ劈開面上の PbS 蒸着膜の (001) 方位の fit とウンモの staggering との関係。

angle 0° のため他の方向への fit を妨害することにならないのであろう。更に $2M_1$ のシロウンモに強く二方向への成長が現われるのは dioctahedral 型ウンモでは structural control factor が強いということ、 trioctahedral 型のキンウンモでは弱い¹²⁾ため核形成及び成長に staggering 等の影響も少なく三方向への成長が可能になると考えられる。またウンモ劈開面、四面体層の distortion はシロウンモとキンウンモに大差なく¹³⁾、その影響はないと思われる。ウンモ劈開面に蒸着した金属フタロシアニンでは主軸がウンモの b 軸と 60° 或いは 120° に平行に成長することから、ウンモの staggering による対称性低下と結びつけて考えられている¹⁴⁾。

以上のことから multiple positioning は下地と蒸着膜の原子の close-packed rows が平行であるため²⁾、或いは下地表面が atomically に平坦である場合に起る¹⁵⁾とされているが、interface の自由エネルギーを最小にする核の配列が重要となるのではないかと思われる¹⁶⁾。

空气中で劈開したウンモではその表面が吸着層に被われ、上記の諸条件が弱められてシロウンモとキンウンモとの間に大差なくなり、ウンモの表面が大方であることが強く現われ (111) 方位が優勢となるのであろう。また第4図bの (001) 方位は Pb 或いは S がウンモの四面体の3個の酸素からなる底面の中心に fit した時と考えられる。或いはウンモ劈開面上の電気双極子が表面の単位ベクトルと平行でないための影響¹⁷⁾もあるのではないだろうか。

5. 結 論

Epitaxy は下地結晶と蒸着膜の二つの格子の原子間の相互作用として現われる。この時下地の蒸着膜の核形成及び成長への影響は複雑であるが、その表面構造のみならず、特に対称性の低い下地の場合には深層構造にも注目する必要があるだろう。

実験に際し終始御指導を戴いた長谷川修三助教授並びに秋月瑞彦博士に謝意を表す。

文 献

- 1) Pashley, D. W. (1956) : *Advanc. Phys.* **5**, 173.
 ——— (1965) : *Ibid.* **14**, 327.
- 2) Brine, D. A. and Young, R. A. (1963) : *Phil. Mag.* **8**, 651.
- 3) Elleman, A. J. and Wilman, H. (1948) : *Proc. Phys. Soc., London* **61**, 164.
- 4) Matthews, J. W. and Isebeck, K. (1963) : *Phil. Mag.* **8**, 469.
- 5) Distler, G. I. and Daryusina, S. A. (1962) : *Soviet Phys.-Crystallogr.* **7**, 87.
- 6) Ino, S., Watanabe, D. and Ogawa, S. (1964) : *J. Phys. Soc. Japan* **19**, 881.
- 7) Walton, D. (1962a) : *Phil. Mag.* **7**, 1671.
 ——— (1962b) : *J. Chem. Phys.* **37**, 2182.
- 8) Matthews, J. W. and Grünbaum, E. (1965) : *Phil. Mag.* **11**, 1233.
- 9) Schulz, L. G. (1951) : *Acta Cryst.* **4**, 483.
- 10) Bauer, E. (1956) : *Zeit. Krist.* **107**, 265.
- 11) Radoslovich, E. W. (1960) : *Acta Cryst.* **13**, 919.
- 12) Smith, J. V. and Yoder Jr., H. S. (1956) : *Miner. Mag.* **31**, 209.
- 13) Steinfink, H. (1962) : *Amer. Min.* **47**, 886.
- 14) Uyeda, N., Ashida, M. and Suito, E. (1965) : *J. Appl. Phys.* **36**, 1453.
- 15) Allpress, J. G. and Sanders, J. V. (1967) : *Surface Sci.* **7**, 1.
- 16) Cabrera, N. (1965) : *Mem. Sci. Rev. Met.* **62**, 205.
- 17) Müller, K. and Chang, C. C. (1968) : *Surface Sci.* **9**, 455.

討 論

砂川 : misfit が大きいようですが、成長した PbS に歪みができていませんか。

佐藤 : 下地と PbS との間には elastic strain, misfit dislocation があることは考えられますが、ウンモから PbS を剝離しているため直接には観察されません。また PbS に見られる defects は coalescence によるものと思われます。