分子線エピタキシー法で作製した Al-Mn 人工超格子

岡山大学理学部 西畑保雄

関西学院大学理学部 寺内 暉

Yasuo NISHIHATA and Hikaru TERAUCHI: Al-Mn Superlattice Grown by Molecular-beam Epitaxy.

Single crystals of Al-Mn superlattice were grown by molecular-beam epitaxy (MBE). The superlattice structure was examined by x-ray diffraction technique, while novel surface structures were observed *in situ* by reflection high-energy electron diffraction (RHEED). Annealing experiment of Al(fcc)-Mn(fcc) superlattice was carried out and it was found that the concept of competition among some local structures could be applied to the atomic diffusion process.

1. はじめに

異なった物質を交互に成長させて作った人工超格子は様々な新しい性質を示すことで興味を持たれており、特に半導体超格子については非常に多くの研究がなされている。通常はそれらの物質は同じ構造をしているか、格子定数がほぼ同じであることが必要であると思われる。しかし金属超格子の場合は、お互いに異なった構造でも、多少格子定数が違っていても原子層間のコヒーレンスが失われずに成長できる場合がある。そのような超格子薄膜のことを LUCS (Layered Ultra-thin Coherent Structure) と呼ぶ¹⁾。典型的な例としてスパッタリングにより作られた Nb と Cu の超格子が知られている。Nb は体心立方格子 (bcc) であり、Cu は面心立方格子 (fcc) であるが人工周期の広い範囲にわたって原子層間のコヒーレンスが保たれていることが Schuller により示された。人工超格子の周期が長くなると各層の構造は自己主張をして歪超格子と考えることができるが、どちらか一方の金属層の周期を臨界膜厚より短くした場合は、長い周期の金属層の構造に影響されて本来の構造と異なった構造をとることがあると考えられる。熱平衡状態では存在しない、いわゆる準安定相として短い周期の金属層を長い周期の金属層でサンドイッチすることができる。

このような準安定相としては Au 原子層にサンドイッチされた Cr や、Nb 原子層にサンドイッチされた Zr などが報告されている^{2, 3)}。それらは熱平衡状態での高温相の構造 (bcc-Zr) であったり、もう一方の金属層と同じ構造 (fcc-Cr) であったりする。

我々は分子線エピタキシー法 (MBE) で Al と Mn を交互に成長させた超格子を作製したが、臨界膜厚以下では Mn は fcc の Al 原子層の構造に影響されて、やはり fcc の構造をとることを見つけた。Mn は熱平衡状態では室温で bcc 構造 (α -Mn) であるが、約 1100 °C では fcc 構造 (γ -Mn) が安定であるので人工超格子の中では Mn 原子層は室温で高温相の構造をとっていることになる。

MBE で成長中の Al-Mn 人工格子の表面構造を RHEED (反射型高速電子線回折) で観察し、特異な振舞いをする表面の長周期構造が見つかった。X 線回折により人工超格子の構造を調べたが、原子層の周期の乱れを考慮に入れてある程度説明することができた。Al-Mn 人工超格子を熱処理することによる原子の拡散の様子も非常に興味深い。Al 原子と Mn 原子が相互拡散し試料全体にわたって一様に分布すると、本来熱平衡状態で実現する構造は fcc ではない。原子の相互拡散によってどのように fcc のコヒーレンスが失われていくのか、また熱処理温度にどのように依存しているのかを

第1図 AlおよびMn表面のRHEEDパターン：

- (a) Al表面，電子線は $[11\bar{2}]$ 入射
- (b) Al表面， $[\bar{1}10]$ 入射
- (c) Mn表面， $[\bar{1}1\bar{2}]$ 入射
- (d) Mn表面， $[\bar{1}10]$ 入射
- (e) 臨界膜厚以上に成長させたMn表面， $[\bar{1}1\bar{2}]$ 入射
- (f) Mn表面の原子配置と可能な表面の長周期構造

調べたので，これらの研究について紹介する⁴⁻⁷⁾。

2. AlおよびMnの表面構造

Al-Mn人工超格子はMBE法により作製した。

成長中の真空度は 10^{-9} Torrであった。基板はサファイアC面を用い，基板温度は室温で成長を行った。

第1図に成長中の金属表面のRHEEDパターン

第2図 サファイアC面上に成長させた $[\text{Al}(27^\circ) | \text{Mn}(4^\circ)]_{100}$ の小角散乱の回折パターン. 挿入図はフーリエ変換して求めた原子密度分布. 破線は理想的な設計値を示す.

を示す. 第1図a)とb)はAl(111)面のRHEEDパターンであるが, それぞれ電子線の入射方向は $[11\bar{2}]$ および $[\bar{1}10]$ 方向である. 幅が鋭く強度の強いストリークパターンが観測されることから, Alは単結晶として成長し, 原子レベルで平坦な成長面が得られていることが分かる. 第1図c)とd)はAl(111)面上に成長したMn表面のRHEEDパターンである. 電子線の入射方向は, それぞれ第1図a)とb)と同じである. Mn表面にはAlの $[\bar{1}10]$ 方向に相当する方向に $1/3$ オーダーのストリークが見られ, この方向に3倍の表面長周期構造のあることが分かる. Mn表面のストリークは幅が広く強度も弱いのでAl表面に比べて成長面内の相関距離が短いと思われる. Mn原子層の厚みが臨界膜厚(約 $30\text{ \AA}$)以下の時はMn原子面上に再びAl原子はエピタキシャルに成長する. 第1図e)は臨界膜厚以上に成長させたMn表面のRHEEDパターンである. パターンに微細な構造が出てきて複雑な結晶構造になっていることを示唆している. このようなMn原子面上にはもはやAl原子はエピタキシャルに成長しない.

臨界膜厚以下ではMn原子はAl原子層の構造の影響を受けてfcc構造になっているために, 引き続きAlをエピタキシャル成長させることができると思われる. Al表面とMn表

面ではストリークの間隔が少し異なっており, 原子間隔で考えればMnの方がAlよりも $5(\pm 4)\%$ 小さい. この値は約 1100°C のfcc構造のMnの格子定数とはほぼ一致している. この格子定数の違いを緩和するために格子欠陥が導入されてMn原子層の成長面内の相関距離が短くなっていると思われる. また局所的に第1図f)のような歪があるとすれば $[\bar{1}10]$ 方向の $1/3$ オーダーのストリークも説明できる.

実はこの $1/3$ オーダーのストリークの振舞いは大変奇妙である. Al原子面上にMn原子の成長を開始した後に第1図c)のRHEEDパターンが見られるが, まもなく $1/3$ オーダーストリークのみ消滅する. そしてMnがほぼ1原子層成長した時間の後, 再び現れる. $1/3$ オーダーストリークの消滅前後および消滅中のそれぞれの表面構造は安定で, その時点で成長を止めてもRHEEDパターンに変化は見られなかった. このことは少なくとも臨界膜厚以下ではMnはAl原子面上に島状に成長しているのではなく, 1原子層ずつ成長していることを示唆していると思われる. すなわち, Mnの原子数が1原子層分に満たない時にも長周期構造をとり, Mnの原子数が1原子層分になると下地のAlの構造と一致する. そしてMnの原子層がそれ以上に増えると歪を緩和するためにまた3倍

の長周期構造が現れると考えることができるが、詳細はまだ分かっていない。

3. Al-Mn 人工超格子の構造

人工超格子の構造は通常の X 線 2 軸回折計で調べた。Cu の K α 線を用い、小角散乱および Al, Mn の (111) 反射とその回りのサテライト反射を測定した。

第 2 図にサファイア C 面上に成長させた [Al (27 Å) | Mn (4 Å)]₁₀₀ の小角散乱の回折パターンを示す。4 次の反射まで観測できた。各反射の積分強度を単結晶のローレンツ因子、偏光因子、吸収因子等で補正を行い、フーリエ変換して求めた密度分布を第 2 図の挿入図に示してある。Al と Mn の周期が約 6 : 1 であるにもかかわらず、フーリエ成分が 4 個しかないので界面はそれほど鋭くないと言える。

第 3 図に Al, Mn の (111) 反射近傍の回折パターンを示す。ここでは詳しく述べないが Mn を臨界膜厚以上に成長させると α -Mn が [110] 方向に成長することが分かっており、Mn の構造を見分けることができる⁴⁾。また先に述べた RHEED パターンの観察で、Mn が臨界膜厚以上になるとコヒーレンスが保たれないことも考え合わせると、Mn の膜厚が臨界値以下であれば Mn も Al と同様に fcc 構造になっていると考えられる。第 3 図を見れば Al, Mn の (111) 反射の左右に出ているサテライト反射の強度が非対称であるのが分かる。これは Al と Mn の成長方向の原子間隔が異なっているためである。超格子の周期 Λ は、Al と Mn の原子層数を n_A , n_B 、原子間隔を d_A , d_B とすると $\Lambda = n_A d_A + n_B d_B$ で表すことができる。ところが観測されたサテライト反射の位置は n_A , n_B が整数では説明することができない。そこで試料作製時に周期の制御が理想的にできていないとして、周期の揺らぎを導入して考える。柿木と小村⁸⁾ にならって成長方向の原子層の配列に関する層状不整格子として扱い、ステップモデルを用いて回折プロファイルを説明する。

Al-Mn 一周期分の第 s 種の構造因子は、

$$V_s(Q) = f_A \sum_{n=0}^{n_A-1} \exp \left[iQ \left(n + \frac{1}{2} \right) d_A \right]$$

第 3 図 サファイア C 面上に成長させた [Al (27 Å) | Mn (4 Å)]₁₀₀ の Al, Mn (111) 反射の近傍の回折プロファイル。黒塗りのピークは周期構造の乱れを考慮したステップモデルの計算値。

$$+ f_B \exp(iQ n_A d_A) \sum_{n=0}^{n_B-1} \exp \left[iQ \left(n + \frac{1}{2} \right) d_B \right]$$

ここで f_A , f_B は成長面内での原子密度を考慮に入れた原子散乱因子である。ここでは計算の詳細は省くが、[Al (11 原子層) | Mn (2 原子層)] と [Al (12 原子層) | (2 原子層)] の 2 種類の構造を考え、成長方向にランダムに分布しているとすると、それぞれの確率が 0.293 と 0.707, Al と Mn の原子間隔がそれぞれ 2.290 Å と 2.198 Å で回折プロファイルをほぼ合わせることができた。第 3 図の黒塗りのピークが計算値であるが、これは吸収因子、偏光因子、ローレンツ因子の補正を行い、さらに分解能関数でたたみ込みの計算を行っている。このモデルでピークの位置と 1 次のサテライト反射の強度はよく説明できる。しかし 2 次のサテライト反射の強度とピークの幅はあまり一致がよくない。もちろんもっと多くの種類の構造因子の分布を考慮すれば計算値と実験値を合わせることができるであろうが、超格子成長中の周期の制御はそれほど悪くはないのであまり現実的

第4図 各熱処理温度における1次の小角散乱の積分強度の時間変化。矢印はAl, Mn (111) 反射の回りのサテライト反射が消失する時刻を示す：熱処理後8分 (300 °C), 25分 (350 °C) 30秒 (500 °C)。なお200 °Cではこの時間では消失しない。

ではない。むしろAl原子層の中で歪が連続的に変化しているためだと考えている。

4. 熱処理による原子の相互拡散

人工格子の熱処理は新しい相の生成のダイナミックスの観点から興味のある実験である。人工格子を熱処理することによって相図から予想される合金構造や、非晶質物質、また準結晶などができることが知られている。新しい相の生成のメカニズムは大きく分けて2つの過程から成っていると考えることができる。原子の拡散と結晶構造の変化である。金属間化合物が全濃度で同じ構造であるような系では異なった複数の結晶構造はとらないから、結晶構造の変化なしの原子の拡散を取り扱えばよい。例えばAu-Ag超格子がその場合である⁹⁾。一方、Al-Mn超格子の場合Mnが臨界膜厚以下であれば、成長直後はAlもMnもfcc構造であるが、拡散が完了すると相図から予想される構造 (今の場合、Al₆Mnで斜方晶) になるはずである。fcc構造のコヒーレンスの保たれた結晶で、拡散に伴い斜方晶への構造変化がいかにして起こるのか、興味のある問題である。

試料はゴニオヘッド上の真空チャンバーの中に固定した。真空度は 10^{-3} Torr程度で赤外線により外部から加熱した。200 °Cから500 °Cまでの各温度に数秒で加熱し、温度を一定にしてからPS

PCによりX線回折プロファイルの時間変化を測定した。測定は小角散乱とAl, Mn (111) 反射の近傍について別々に行った。

熱処理により小角散乱ピークも高角域のピークも共に強度を減じながら高角側へシフトした。合金化により平均の原子間隔が小さくなり、それに対応して超格子の周期も小さくなっていることを意味している。第4図に石英ガラスの上に成長したAl-Mn超格子について1次の小角散乱ピークの積分強度の時間変化を示す。超格子の周期構造をフーリエ級数の和で表すことができるが、1次の小角散乱ピークの強度はフーリエ成分の第1項の2乗に比例している。拡散係数が濃度に依存しないならばFickの第2法則よりフーリエ係数の時間依存性は、

$$q(t) = q_0 \exp(-t/\tau)$$

となり、いわゆるデバイ型の緩和になる¹⁰⁾。ここで τ は拡散係数の温度依存性で決まる緩和時間である。ところが第4図の強度変化は1個の τ では説明できず、むしろ緩和時間の分布を考慮したKohlrausch則に従う¹¹⁾。

$$q(t) = q_0 \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (0 \leq \beta \leq 1)$$

最小自乗法により β と τ を求め熱処理温度の依存

第5図 超周期構造のフーリエ係数の第1項の時間変化をスケールされた時間 $(t/\tau)^\beta$ でプロットしたもの。図中、用いられている印は第4図のものと同様である。矢印は第4図と同様にサテライト反射が消失する時刻を示す。曲線は $\exp[-(t/\tau)^\beta]$ を示す。また挿入図は β の熱処理温度依存性を示している。

性を求めた。第5図の挿入図に示すように β は温度が高い程大きくなり、500°Cで約1となりデバイ型になる。 $\beta = (T - T_0)/\Delta$ の関係式を仮定すると、 $\Delta = 430$ K、 $T_0 = 390$ Kとなる。また緩和時間はVogel-Fulcher型、 $\tau = \tau_0 \exp[E/k(T - T_0)]$ の依存性をしており¹²⁾、活性化エネルギー E は約0.3 eVであった。第5図は1次の小角散乱ピークから求めたフーリエ係数をスケールされた時間 $(t/\tau)^\beta$ でプロットしたものであるが、熱処理温度に関わりなく同一の曲線に乗っていることが分かる。

第4図、第5図の矢印はAl, Mn (111)反射の回りのサテライト反射が消滅し、平均の原子間隔に対応する反射(0次ピーク)のみになる時刻を示してある。高角域のサテライト反射は試料の結晶性や格子のコヒーレンスに敏感であるが、逆に小角散乱は敏感ではない。その時刻では小角散乱の強度が残っているので、AlとMnの密度分布は一樣になっていないが、超格子構造のコヒーレンスはなくなっていることを意味している。しかも熱処理温度によって、コヒーレンスの失われる時の原子の拡散の程度が違っている。原子の相互拡散が進み、斜方晶の構造ができて元のfccのコヒ

ーレンスを壊すと考えられる。Kohlrusch 則は、例えばスピングラスのような、強く縮退して局所的に安定な系の時間発展を記述するのにしばしば用いられる^{11,13,14)}。小角散乱と高角域の散乱強度の異なった時間依存性は2種類の構造変化の過程が競合していることを示唆している。超格子の成長直後のコヒーレンスを考えるとfcc構造が、また拡散すると濃度比に対応した合金の構造と、局所的にはどちらの構造をとってもよいが、どちらの構造が統計的に有利かは温度と局所的濃度によって決まるであろう。熱処理温度が高温になるほどfccのコヒーレンスを保ちながら拡散が進行する傾向にある。第5図に示すようにスケールングすることができるので、原子拡散と構造変化の過程は熱処理の広い温度範囲で同じメカニズムに支配されているといえる。

5. おわりに

MBE法により作製した単結晶Al-Mn超格子の成長中の金属表面や結晶構造について紹介した。Mn表面の1/3オーダーのストリークの消滅や構造の原子層数に対する依存性などは特に興味をひく現象である。また熱処理による原子の拡散中の

構造をきちんと評価するためには、小角散乱と高角域の回折プロファイルをできるだけ多くのフーリエ成分を用いて計算しなければならないので質の良い超格子が必要である。このような研究は超格子構造の安定性を議論するのに有用であると思われる。

最後に共同研究者である、文献4～7の共著者の皆さんに心より感謝します。

文 献

- 1) I.K. Schuller: Phys. Rev. Lett. **44**, 1597 (1980).
- 2) R.E. Thomas and G.A. Haas: J. Appl. Phys. **43**, 4900 (1972).
- 3) W.P. Lowe and T.H. Geballe: Phys. Rev. B **29**, 4961 (1984).
- 4) Y. Nishihata, M. Nakayama, N. Sano and H. Terauchi: J. Appl. Phys. **63**, 319 (1988).
- 5) Y. Nishihata, M. Nakayama, N. Sano and H. Terauchi: Supplement to Trans. JIM **29**, 489 (1988).
- 6) Y. Nishihata, M. Nakayama, N. Sano and H. Terauchi: Proceedings of MRS Int'l Mtg. on Adv. Mat. **10**, 557 (1989).
- 7) Y. Nishihata, M. Nakayama, N. Sano and H. Terauchi: J. Phys.: Condens. Matter **1**, 7303 (1989).
- 8) J. Kakinoki and Y. Komura: J. Phys. Soc. Jpn. **7**, 30 (1952).
- 9) H.E. Cook and J.E. Hilliard: J. Appl. Phys. **40**, 2191 (1969).
- 10) R.M. Fleming, D.B. McWhan, A.C. Gossard, W. Wiegmann and R.A. Logan: J. Appl. Phys. **51**, 357 (1980).
- 11) R.G. Palmer, D.L. Stein, E. Abrahams and P.W. Anderson: Phys. Rev. Lett. **53**, 958 (1984).
- 12) S.R. Nagel and P.K. Dixon: J. Chem. Phys. **90**, 3885 (1989).
- 13) A.T. Ogielski and D.L. Stein: Phys. Rev. Lett. **55**, 1634 (1985).
- 14) R. Rammal, G. Toulouse and M.A. Virasoro: Rev. Mod. Phys. **58**, 765 (1986).