Mo(110)表面におけるCe薄膜の 構造と成長に関する研究[†]

田中 泰明・亀井 雅之・後藤 芳彦

東京理科大学 基礎工学部 ☎ 278 野田市山崎 2641

(1996年3月18日受付, 1996年5月29日掲載決定)

Studies on Structure and Growth of Ce Thin Films on a Mo(110) Surface

Yasuaki TANAKA, Masayuki KAMEI and Yoshihiko GOTOH

Department of Materials Science and Technology, Science University of Tokyo
2641, Yamazaki, Noda 278

(Received March 18, 1996: Accepted May 29, 1996)

The surface structures and growth mode of Ce thin films on Mo(110) surface were investigated by reflection high-energy electron diffraction. Five kinds of two-dimensional superstructures of $\begin{pmatrix} 7 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 5 & -1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ and $\begin{pmatrix} 5/8 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ and one kind of one-dimensional structure were found with Ce submonolayers. All of these structures show a common periodicity of $\sqrt{2} a_0 \text{Mo}$ along Mo[110] direction. This periodicity is considered to be very stable and dominant in case of the submonolayer coverage of Ce thin films on the Mo(110) surface. Cerium grows in accordance with the Stranski-Krastanov growth mode in which two Ce monolayers grow initially in the substrate temperature range from 500 to 800°C. The Ce two-dimensional layers are composed of a distorted fcc γ -Ce(111) layer and a fcc γ -Ce(111) layer for the 1st and the 2nd layers, respectively. The first Ce monolayer is expanded by 7.8% in [110] direction and 5.6% in [112] direction compared with the fcc γ -Ce(111) layer.

1. はじめに

Ceおよびその化合物は異常に高い電子比熱係数や価数揺動など特異的な物性を示すことが知られており注目されている。近年ではこれらの薄膜について放射光を用いた電子状態の測定が様々な基板との組み合わせについて行われている¹⁻⁴⁾。一方で、Ceやその化合物薄膜の成長初期段階における構造に関する研究は少ない。

高融点金属であるMo、Wの(110)面上に希土類元素を1原子層(ML)程度蒸着し、表面の構造の変化を調べる研究はSm、Yb、Gd、Tb、等の組み合わせで行われている⁵⁻⁷⁾。その結果1原子層以下の範囲では、バルクの構造と異なる表面長周期構造が多数現われることが報告されている。これら希土類金属は、基板として用いたMoやWの原子半径と比較して1.3~1.8倍程度大きな原子半

径を有している。そのため希土類金属の成長初期段階の構造を明らかにすることは、ヘテロエピタキシャル成長機構の起源を探る上でも非常に重要と考えられる。また同時に表面における物性の研究への寄与も大きいと思われる。

ところで、MoやWといったbcc基板上におけるCeの表面構造に関する研究は皆無に等しく、特にMo表面に関する報告はなされていない⁸⁻¹⁰⁾。そこで我々は、Mo(110)表面上でのCe薄膜の成長初期段階について、RHEEDを用いて詳しく調べた¹¹⁻¹³⁾。本論文では特に基板上での被覆率が1ML程度の範囲と、高温域における構造と成長について述べる。

2. 実験方法

実験は反射高速電子線回折(RHEED)、および試料回転用のマニピュレーターが取り付けられた、到達真空度 10^{-10} Torrの超高真空装置内で行った(ANELVA: MBE-

[†] 第15回表面科学講演大会(1995年11月28日~11月30日)にて発表

Fig. 1 The phase diagram of the surface structures of Ce adsorbed on the Mo(110) surface obtained by changing the initial Ce coverages and annealing temperature.

620)。

Ce (Johnson Matthey 社製, 純度 99.9%) の蒸着は, 電子ビーム蒸着源を使用し行った。十分にガス出しを行った結果, 蒸着中の真空度を 2×10^{-9} Torr 以下に保つことができた。Ce の膜厚と蒸着レートは, 水晶振動子を用いた膜厚計によりモニターした。本研究における平均的な蒸着レートは, 約 $0.01 \sim 0.1 \text{ \AA/秒}$ である。

基板として用いた Mo 単結晶はフローティングゾーン法で作成したものを切りだし, カット面検査装置により Mo(110)面から 0.05 度以内の精度で研磨し基板として用いた。また電解研磨により基板表面の鏡面処理を行った。この基板を超高真空装置内で, 1×10^{-6} Torr の酸素雰囲気中で 700°C でアニール後, 超高真空中にて 1700°C でフラッシングを繰り返し行うことで清浄表面を得た。清浄表面の確認は基板温度が室温のとき, Mo(110)表面によ

Fig. 2 The series of RHEED patterns at submonolayer coverages of Ce on Mo(110) surface. The incident beam of RHEED was parallel to the Mo[110] and Mo[001] direction for (a) to (e) and (f), respectively. (a) clean Mo surface, (b) $\begin{pmatrix} 7 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ (region marked by α in Fig. 1), (c) $\begin{pmatrix} 5 & -1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ (β in Fig. 1), (d) $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ and $\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ (γ in Fig. 1) (e) $\begin{pmatrix} 5/8 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ (δ in Fig. 1) structures and (f) one-dimensional structure (λ in Fig. 1).

るシャープな 1×1 RHEEDパターンが観察できたときこれを清浄表面とした¹¹⁾。

実験手順は、まず上記の方法で得られたMo清浄表面上に基板温度が室温の状態で一定量のCeを蒸着する(0.1~20 ML; 1 ML=2.9 Å)。蒸着後、基板をMoの清浄表面が再び現われるまで徐々に昇温し(~1500°C)、このときに現われる表面構造およびその変化をRHEEDで観察した。

3. 結果および考察

3.1 概説

1×1 構造が観察されたMo(110)表面上にCeの量を0.1~20 MLまで変化させて蒸着し、その後徐々に基板温度を上昇させた。両者の変化に伴い、様々な表面構造が観察された。

Fig. 1は横軸にCeの蒸着量を、縦軸に試料温度をとったMo(110)表面上におけるCeの表面構造の“状態図”である。基板温度を一定に保ちながらCeを蒸着させた場合にも、Fig. 1とほぼ同様の状態図を得ることができた。RHEED観察はすべて試料を充分冷却して室温で行ったが、冷却中に高温域で形成された表面構造の変化は観察されなかった。Fig. 1は観察された表面構造により α から λ で表される、11種類の領域に分割されている。これを基板上での被覆率に注目すると、大きく2つに分けて

説明することができる。

まず表面における被覆率が1 ML以下の場合である。これはFig. 1において初期蒸着量が1 ML以下の α , β , γ , δ の4つの領域と、蒸着量が1 ML以上で基板温度が900~1000°C以上の ι および γ さらに高温である κ と λ の7つの領域が該当する。後者の4つは基板上からのCe原子の再蒸発によるものである。これらの構造の詳細については3.2節にて述べる。

一方は表面における被覆率が1 ML以上の場合である。 ϵ , ζ , θ , および η の4つの領域がこれに該当し、fcc構造の γ -Ceの稠密面の構造に由来する単原子層が観察される。また η で示した領域では、単原子層に加えて三次元結晶が観察される。これらの構造のうち、本論文では ϵ と ζ の領域について3.3節で述べる。

3.2 被覆率1 ML未満での表面構造

Fig. 2に基板上での被覆率が1 ML未満のときのRHEEDパターンの変化の様子を示した。電子線の入射方向は(a)から(e)では $[\bar{1}10]$ Mo方向、(f)の電子線入射方位は $[001]$ Mo方向である。

まずFig. 2 (a)はMo(110)の清浄表面のRHEEDパターンである。指数付けされたストリークおよびスポットはMo基板による回折線である。このMo表面に室温でCeを蒸着していくと、0.1 MLに至るまで清浄表面のパターンは変化しない。これはこの蒸着量の範囲で、Ceによ

Fig. 3 The real atomic arrangement models of $(\alpha) \begin{pmatrix} 7 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$, $(\beta) \begin{pmatrix} 5 & -1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$, $(\gamma) \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ and $(\delta) \begin{pmatrix} 5/8 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ and (λ) one-dimensional structures, respectively. All of these surface structures has the periodicity of $\sqrt{2} a_0 \text{Mo}$ along $\text{Mo}[\bar{1}10]$ orientation.

る秩序だった表面構造が形成されていないためであると考えられる。

蒸着量が0.1～0.2 MLの範囲 (α 領域) では, Fig. 2 (b) に示すRHEEDパターンが観察された。Moによる0次ラウエゾーンの基本ストリークである(00)と(2 $\bar{1}$)間を14分割するように, Ceによる13本の新しいストリークが出現している。しかしMoの0次と1次のラウエゾーン間には新しい回折スポットは見られない。Fig. 3 (α) にFig. 2 (b) のRHEEDパターンより求めたCe原子の実格子空間における単位胞の配列モデルを示す。この図において白丸はMo原子, 塗りつぶした丸はCe原子を表している。またFig. 3で $\alpha \rightarrow \lambda$ のギリシャ文字はFig. 1のそれに対応している。ここでMoの基本ベクトルを $a = a_0[001]\text{Mo}$, $b = a_0/2[111]$ (ここで a_0 はMoの格子定数) とすると, この構造はマトリックス表示で $\begin{pmatrix} 7 & 9 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ 構造と表すことができる。 $\begin{pmatrix} 7 & 9 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ 構造は, Mo[001]方向に対して各Ceの原子列と14Mo原子列が, またMo $[\bar{1}10]$ 方向での各Ce原子列と2Mo原子列が一致する整合性がある。

蒸着量が0.15～0.4 MLの間 (β 領域) では, Fig. 2 (c) に示すRHEEDパターンが観察された。Moによる基本ストリークの(00)と(2 $\bar{1}$)間を11分割するように, 10本のストリークが出現している。このRHEEDパターンは, 蒸着量が0.15～0.2 MLの範囲で $\begin{pmatrix} 7 & 9 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ 構造と共に観察される。Fig. 2 (c) より得られた実格子配列をFig. 3 (β) に示す。この構造はマトリックス表示を用いて $\begin{pmatrix} 5 & 2 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ と表記される。この構造はMo[001]方向に対してこの方向での11Mo原子列目と各Ce原子列が, またMo $[\bar{1}10]$ 方向に対して各Ce原子列とこの方向への2Mo原子列目が一致する。

蒸着量が0.34～0.7 MLの範囲 (γ 領域) では, Fig. 2 (d) に示すRHEEDパターンが観察された。RHEEDパターンはMo基板による回折ストリーク(00), (2 $\bar{1}$)間を6分割するように, Ceによる5本の新しいストリークが出現するものへと変化している。このRHEEDパターンは蒸着量が0.4 MLまでは先述の $\begin{pmatrix} 5 & 2 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ 構造と共存する。Fig. 2 (d) のRHEEDパターンにおける強度分布は, この蒸着量の範囲においてFig. 3 (γ) に示すように2種類のユニットA, Bから構成される領域が共存しているためと考えられる。またこれらの構造はマトリックス表示を用いるとそれぞれ, $\begin{pmatrix} 3 & 9 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ と $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ 構造となる。

蒸着量0.6～0.8 MLの範囲 (δ 領域) では, Fig. 2 (e) に示すRHEEDパターンが観察された。このRHEEDパターンは蒸着量が0.7 MLまでは先述の $\begin{pmatrix} 3 & 9 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ と $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ 構造と共に観察される。この構造におけるCeの実格子空間での配列は, RHEEDパターンのストリークおよびスポットの強度を考慮に入れ, Fig. 3 (δ) のように定めた。この

構造はマトリックス表示では $\begin{pmatrix} 5/8 & 9 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ 構造と表記される。この単位胞は単位ベクトルの開き角がほぼ120°に等しい疑似六角構造となっている。

Ceの初期蒸着量に関係なく試料を1300～1400°C以上に昇温すると, Mo基板表面からのCe原子の蒸発に伴いFig. 2 (f) に示すRHEEDパターンが観察される (λ 領域)。Ceによる回折線はMoの基本反射である(00)と(01)の半分の間隔を持った平行な直線群として現れている。これらは逆格子空間では面群として存在し“逆格子ウォール”と呼ばれ, 蒸着物の一次元的な配列に起因するものである。そのためエワルト球との交線であるストリークは, 基板を面内に回転しても常に観測される。Fig. 3 (λ) にこのRHEEDパターンに対応するCe原子の実格子配列モデルを示す。ここではCe原子はMo原子のブリッジサイトに位置するとして描かれてある。Ce原子の周期はMo $[\bar{1}10]$ 方向にのみ存在し, その周期性は前述の蒸着量が1 ML以下 ($\alpha \sim \delta$ 領域) で観察された各構造と共通するものである。

以上のことから考えると, 基板上での被覆率が1 ML以下の範囲においては, Mo $[\bar{1}10]$ 方向にその原子列間隔の2倍の周期をもって配列する構造を取ることが極めて安定であるといえる。

3.3 被覆率1 ML以上での表面構造

Fig. 1で示した ϵ 領域のうち, 蒸着量が0.9～1.5 MLの範囲の試料を徐々に昇温していくと, 室温蒸着時に観察されたRHEEDパターンのバックグラウンドは徐々に減少してゆく。

Fig. 4 (a) は蒸着量1 MLの試料を, 800°CでアニールしたときのRHEEDパターンである。電子線の入射方位はMoの $[\bar{1}10]$ 方向と平行である。Moの基本ストリーク(00)と(2 $\bar{1}$)の間には, 4本のストリークが等間隔をもって現れているが, “A”で示したストリークの強度が強い。これらのストリークは, Mo基板上に成長したCeの単原子層から生じたものと考えられる。このRHEEDパターンではMoの0次と1次ラウエゾーンの間に, L_{01} と L_{02} で示した新しい2本のラウエゾーンが現れている。Fig. 4 (a) のRHEEDパターンより求めた, 実格子の配列モデルをFig. 4 (b) に示す。これはバルクのfcc構造を持つ γ -Ce(111)面を $[\bar{1}1\bar{2}]$ 方向に5.6%, $[\bar{1}10]$ 方向に7.8%引き伸ばした (“A”で示したストリークの間隔に対応) もので, 歪んだ二次元六方格子構造である。そして基板のMo(110)面とは $[\bar{1}10]\text{Ce}/[001]\text{Mo}$ の関係を持つNishiyama-Wassermann方位関係をとっている。またこの構造は基板に対して, $4a + 3b$ と $-a + 3b$ を基本ベクトルに持つ長周期の整合性を持っている (図中の大きなひし形)。これはMoの $[001]$ 方向に対してMoの5原子列目と

Fig. 4 (a) A RHEED pattern observed in the region marked by ε in Fig. 1 (γ -Ce(111)' layer). The incident beam was parallel to the Mo $[\bar{1}10]$ direction. The streak marked by "A" corresponds to the 1st Ce layer. (b) Real atomic model of γ -Ce(111)' layer. Open and filled circles denote Mo atoms and Ce atoms, respectively. The unit vectors of Ce layer is indicated by a_1 and b_1 . Large coincident unit of $\begin{pmatrix} 4 & 3 \\ -1 & 3 \end{pmatrix}$ structure is shown with large parallelogram.

Ceの4原子列目が, Mo $[\bar{1}10]$ 方向に対してMoの3原子列目とCeの2原子列目が一致しており, 内部に8個のCe原子を含んでいる大きなユニットである。この構造の原子密度を計算すると 7.77×10^{14} 個/cm 2 となり, 0.896 MLに相当する。この長周期構造はマトリックス表示を用いると $\begin{pmatrix} 4 & 3 \\ -1 & 3 \end{pmatrix}$ 構造となる。本論文ではこのように γ -Ce(111)から引き伸ばされた構造を, 以下 γ -Ce(111)'構造と呼ぶことにする。このように稠密面の構造が大きく引き伸ばされる理由としては, 基板との整合性を保つことにより表面エネルギーが低くなるためであると考えられる。

Fig. 1の ε 領域のうち蒸着量が1.5~2.5 MLの範囲の試料を徐々に昇温していくと, RHEEDパターンは500°Cまではほとんど変化が見られない。しかし500~1100°Cの温度範囲で ε 領域が現れる。**Fig. 5** (a)はMo(110)基板上に室温でCeを1.5 ML蒸着後, 800°Cでアニールした

Fig. 5 (a) A RHEED pattern observed in the region marked by ζ in Fig. 1 (γ -Ce(111)' and γ -Ce(111) layer). The incident beam was parallel to the Mo $[\bar{1}10]$ direction. New streak marked by "B" appears adjacent to that of "A". Note that the spacing of streak marked by "A" is not changed. (b) Real atomic model corresponding to RHEED pattern. Open and filled circles denote Mo and Ce atoms of γ -Ce(111)' layer(1st layer), respectively. Hatched circles denote those of γ -Ce(111) layer (2nd layer).

後のRHEEDパターンである。電子線の入射方位は $[\bar{1}10]$ Moと平行である。このパターンの特徴は, Fig. 4 (a)で示した γ -Ce(111)'構造の回折パターン("A"で示したストリーク)に加えてそのすぐ外側に, "B"で示した新しいストリークが現れていることである。蒸着量を増加しても0次のラウエゾーンで引き続きシャープなストリークが観察されるため, 試料表面で広範囲にわたる単原子層が形成されていると考えられる。そして"B"で示されたストリークの位置は, バルクの γ -Ce(111)の $[11\bar{2}]$ 方向の原子列の間隔と対応するものであった。

以上の実験事実よりこの蒸着量の範囲では γ -Ce(111)'構造をとる第一原子層上に、fccである γ -Ce(111)の構造を持つ単原子層が形成されているものと考えられる。Fig. 5 (b)にFig. 5 (a)より求めた、実格子における原子配列を示す。この図の中でMo基板およびCe第1層目の原子はFig. 4 (b)で示したものと同一である。そしてCeによる第2原子層の原子は網掛された丸で示してある。またこの図よりいずれの単原子層も、Mo基板に対して $[1\bar{1}0]\text{Ce}/[001]\text{Mo}$ のNishiyama-Wassermann方位関係を取って成長していることがわかる。

Fig. 5 (a)のRHEEDパターンはこの温度範囲でさらに蒸着量を増加させた場合においても基本的には変化しなかった。しかし蒸着量が3 ML以上の試料を系外に取り出しその表面をSEM観察したところ、直径 1μ 程度のCeによると考えられる微結晶が確認された。よって、基板温度が $500\sim 800^\circ\text{C}$ の範囲ではCeは初期に2層からなる単原子層を形成するStranski-Krastanov (S-K)様式で成長すると結論することができる。S-K成長は高温での金属/金属や金属/半導体の系において一般的に観察される。しかし本研究で示したように初期に2層の単原子層を含む例はこれまでにあまり報告されておらず、特異的なものといえる。

4. ま と め

本研究ではこれまでに行われていない、Mo(110)表面上に蒸着されたCeの表面構造および、成長様式を反射高速電子線回折法を用いて調べた結果について報告した。また初期蒸着量と基板温度を変化させ現われた表面構造をまとめた表面構造の“状態図”を作成した。このような研究の結果から、以下のことが明らかにされた。

- 1) 基板上での被覆率が1 ML以下の範囲では、Ceの蒸着量の増加に伴い蒸着量の低い方から $\begin{pmatrix} 7 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 5 & -1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ および $\begin{pmatrix} 8 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ の5種類の表面長周期構造が観察された。
- 2) 蒸着量に関係なく基板温度が 1300°C 以上になると、Mo $[\bar{1}10]$ 方向にのみ周期性を持つ一次元周期構造が現れた。
- 3) 表面長周期構造、一次元周期構造はいずれも、

Mo $[\bar{1}10]$ 方向にその原子列間隔に対して2倍の周期を含んでいた。このことは、基板上の被覆率が1 ML以下のときにこの周期性が、きわめて高い安定性を持つことを示している。

- 4) 蒸着量が1 ML付近の試料を昇温すると、 $500\sim 800^\circ\text{C}$ の温度範囲で γ -Ce(111)面をCe $[1\bar{1}0]$ 方向に7.8%, Ce $[11\bar{2}]$ 方向に5.7%引き伸ばした γ -Ce(111)'構造の単原子層が形成される。この構造は基板の基本ベクトルを用い $\begin{pmatrix} 4 & 3 \\ -1 & 3 \end{pmatrix}$ で表される基板と整合するような長周期構造を含んでいる。
- 5) 基板温度が $500\sim 800^\circ\text{C}$ の高温域でCe薄膜は、第2原子層まで層成長するStranski-Krastanov成長様式をとる。その成長過程は第一原子層に γ -Ce(111)'構造、第二原子層として γ -Ce(111)構造が成長する。Ceによる三次元微結晶はこれらの原子層上に形成される。単原子層と微結晶のエピタキシャル方位関係は、いずれもNishiyama-Wassermann方位関係を取っていた。

文 献

- 1) T. Okane, M. Yamada, S. Suzuki, S. Sato, T. Kinoshita, A. Kakizaki, T. Ishii, J. Yuhara, M. Katoh and K. Morita : J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 1673 (1995).
- 2) A. Fujimori, M. Grioni, J. J. Joyce and J. H. Weaver : Phys. Rev. **B36**, 1075 (1987).
- 3) J. Tang and J. M. Lawrence and J. C. Hemminger : Phys. Rev. **B48**, 15342 (1993).
- 4) F. U. Hillebrecht : Appl. Phys. Lett. **55**, 277 (1989).
- 5) J. Kolaczekiewicz and E. Bauer : Surf. Sci. **175**, 487 (1986).
- 6) A. Stenborg and E. Bauer : Surf. Sci. **185**, 394 (1987).
- 7) A. Stenborg and E. Bauer : Phys. Rev. **B36**, 5840 (1987).
- 8) H. Homma, Kai-Y. Yang and I. K. Schuller : Phys. Rev. **B36**, 9435 (1987).
- 9) B. Kierren, T. Gourieux, F. Bertran and G. Krill : Phys. Rev. **B49**, 1976 (1994).
- 10) C. Gu, X. Wu, C. G. Olson and D. W. Lynch : Phys. Rev. Lett. **67**, 1622 (1991).
- 11) Y. Tanaka, M. Kamei and Y. Gotoh : Surf. Sci. **365**, 13 (1995).
- 12) Y. Tanaka, M. Kamei and Y. Gotoh : Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 5774 (1995).
- 13) Y. Tanaka, M. Kamei and Y. Gotoh : Surf. Sci. 掲載予定