Au単結晶薄膜上へのFe電析膜のエピタキシャル成長と界面転位の導入

釜崎 清治*, 池淵 博**, 田辺 良美*

Epitaxial Growth of Electrodeposited Fe on Au and Introduction of Interfacial Dislocations

Seiji KAMASAKI*, Hiroshi IKEBUCHI** and Yoshimi TANABE*

Fe was electrodeposited on (100), (110) and (111) Au single crystalline thin films, and the double-layered Fe/Au films were examined by electron microscope. In the initial stage of electrodeposition, disk crystalline nuclei of Fe formed on the Au substrates and as the electrodeposition proceeded, they grew epitaxially to form a continuous layer of 15~20nm in mean thickness. Epitaxial relationships were as follows; (100)Au//[(100)Fe [001]Au//[001]Fe, (110)Au//[(110)Fe[001]Au//[110]Fe and (111)Au//[(110)Fe <110> Au//[001]Fe.

When the thickness of the Fe layer exceeded a critical value, interfacial dislocations, also known as misfit dislocations, were introduced into the interface between the Fe and Au layers. Edge type dislocations of Burgers vectors of $a/2 \langle 011 \rangle$ were formed in Fe/(100)Au, and mixed type dislocations of Burgers vectors of $a/2 \langle 110 \rangle$ were formed both in Fe/(110)Au and Fe/(111)Au. The critical thickness for introducing dislocations was estimated at 15~20nm. Formation of the interfacial dislocations resulted in the relaxation of internal stress originating in the misfits between the Fe and Au lattices.

Key Words: Electrodeposition of Fe, Epitaxial Growth, Double-layered Film, Interfacial Dislocation

1. 緒 言

近年、電析法により異種の金属あるいは合金の薄膜を二層あるいは多層に積層し、新規な機能性膜を作製しようとする試みが注目されている^{1), 2)}。薄膜の積層はこれまでも実施されているが、その多くは、蒸着法、スパッタリング法などの気相成長法の技術が応用されている³⁾。電析法は、これらの方法に比べ必要とする装置が安価で、さらに成膜過程でのパラメータ制御が容易である点にその長がある。例えば、多層膜を構成するそれぞれの層の厚さ、組成などは、電析時間や電解電位そして浴組成や浴温度の調整によって制御することができる。したがって電析法では、積層膜の物性に影響を及ぼす残された因子の一つである原子オーダーでの構造の制御がもっとも重要な課題となろう。

ところで、基板に相当する第一層薄膜上にこれと異なる結晶構造をもつ第二層が成長する際、基板の結晶構造を引き継ぎ、準安定状態の擬形態を持って成長をすることがある。いわゆる pseudomorphic growth⁴⁾と呼

ばれる成長で、Frank-van der Merwe 型の単層成長機構⁵⁾にしたがって成長する系の初期成長過程でしばしば生じることが知られている。異種金属の積層による金属超格子の作製では、この成長機構の発現が重要となるであろう。しかし、こうした擬形態での成長は、基板結晶の格子エネルギーの影響がおよぶ有限な厚さまでは維持可能であるが、これを越えると、蓄積された内部応力によって積層膜界面への転位の導入⁶⁾などが始まり、熱力学的に安定な本来の結晶構造へと変化する。気相成膜法ではこうした成長過程の研究が数多くなされているが、電析法ではまだまだ少ない⁷⁾。

本研究では、面心立方結晶(fcc)と体心立方結晶(bcc)の組合せの一例として Au および Fe をとり上げ、電析法による Au 単結晶薄膜上への Fe 膜形成過程における析出初期 Fe の成長状態およびその後の二層界面の微細構造の変化を明らかにすることを目的に、Fe/Au 二層積層膜の電子顕微鏡(EM)による同時観察を実施した。

2. 実験方法

第一層に該当する基板 Au 単結晶膜として、電析法により(001)(110)および(111)Auの基本3指数面を有する薄膜を作製した。(100)Auは(001)Fe単結晶(ひずみ再結晶法によって作製)、そして(110)Au、(111)Auはそれぞれブリッジマン法によって作製した(110)Cu、(111)Cu単結晶基板上(いずれも $10 \times 10 \text{ mm}^2$)にAuをエピタキシャル成長させた(膜厚、約60nm)^{8), 9)}。

* 東京都立大学 工学部 (〒192-03 東京都八王子市南大沢1-1) Fac. of Eng., Tokyo Metropolitan Univ. (1-1, Minami-ohsawa, Hachioji-shi, Tokyo 192-03)

** 東京都立大学 工学部 (〒192-03 東京都八王子市南大沢1-1) [現: 礪山本製作所 東京事業所] Fac. of Eng., Tokyo Metropolitan Univ. (1-1, Minami-ohsawa, Hachioji-shi, Tokyo 192-03) [Present: Yamamoto Manufacturing Co., Ltd.]

Fig. 1 Scheme of the electron diffraction patterns of electrodeposited Fe on single crystalline Au films and their epitaxial relationships.

Cu基板上比べ、(100) Fe基板上に得られるAu膜の方が単結晶性に優れていたが、(110) Feおよび(111) Fe単結晶の作製が容易でないことから、Cu基板を使用した。

これらの単結晶薄膜をおよそ $3 \times 3 \text{ mm}^2$ の大きさに分割するようにナイフで傷を入れ、基板を溶解してはく離した後、Mo製のEM用グリッドに固定した。電析状態の金膜には、 $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ の密度の転位など格子欠陥が存在したことから、 350°C 、1hの真空熱処理を実施し、転位密度 $10^9 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ と比較的欠陥密度の低い基板Au膜とした⁹⁾。処理後の薄膜の単結晶性は電子線回折によって確認した。さらにAu膜を固定したMoグリッドの裏側に、グリッド全面を覆うようにアセチルセルロース・フィルムを張り付け、Au膜裏面への第二層であるFeの電析を防止した。

第二層のFeの電析は、硫酸第一鉄を主体とする電解液(FeSO_4 ; 350g/L, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 90g/L, conc. H_2SO_4 ; 2g/L)を使用し、浴温 $3 \pm 1^\circ\text{C}$ 、電流密度 4 A/dm^2 の条件で、膜厚約50nmまでの積層を実施した。膜厚は、基板被覆率、電流効率(86%)を考慮した計算と、顕微干涉法による計測を併用して求めた。対極にはカーボン板を用い、Moグリッドなどのカソード・ホールダとしてAuめっきを施したステンレス・クリップを使用した。なお、Feめっき液は電析を実施する直前に調製した。得られた試料は、裏面のアセチルセルロース・フィルムを溶解除去した後アセトン中に保存し、EMによるFe/Au二層膜の同時観察を行った。

3. 結果および考察

3. 1 Fe電析膜のエピタキシャル成長

Au膜上に電析されたFeは、微小核生成・成長の過程を経て、平均膜厚15~20nmで連続膜へとエピタキシャル成長した。図1に、連続膜形成後のFe/Au二層膜から得られた電子線回折像の解析模式図とそれぞれの場合のエピタキシャル関係を示す(電子線回折像は同様であるので図2にまとめて示すが、転位観察のため図2の試料は傾斜されている)。

(100)Auおよび(110)Au基板の場合、(100)Fe、(110)Fe単結晶膜からのN回折斑点が、それぞれの基板のN回折斑点に対して方位を 45° 回転して現れており、基板Auに対し同一指数面を平行に結晶軸を 45° 回転した状態でFeが成長していることを示していた。一方(111)Au上では、(111)Feではなく(110)Fe面を基板に平行に、結晶方位を、前二者と同様、結晶軸を相互に 45° 回転した $\langle 110 \rangle \text{Au} // [001] \text{Fe}$ の関係を維持して成長していた。これらの関係は、成長面および方位の両者とも同一指数を平行とするいわゆるParallel orientationの関係(ミスフィット、約28%)に比べ、ミスフィットは約0.6%ときわめて小さい⁹⁾。エピタキシャル関係の決定に対し、ミスフィットの大小が重要な因子の一つとなっていることが理解される。

なお図2(c)には、 111_{Au} の内側に基板Au中のいわゆるDouble positioning構造¹⁰⁾に起因する6個の $1/3 \cdot 311_{\text{Au}}$ エクストラ・スポット(図1(c)では省略した)とともに、 002_{Fe} 回折線の2回回折によるアーク状斑点が認められる。

Fig. 2 EM images of the interfacial dislocations introduced into the interface between electrodeposited Fe and Au.

Table 1 Spacing of moire patterns observed in EM images of the initial growth stage of Fe/(100)Au films.

Fe thickness (nm)	Moiré spacing (nm)		
	Min.	Ave.	Max.
(Calculated rotating angle α (deg.))			
5 ~ 10	2.1	4.0	7.5
	(5.5)	(2.9)	(1.5)
10 ~ 15	2.2	4.4	9.0
	(5.2)	(2.6)	(1.2)

3. 2 電析初期過程でのFeの擬形態成長

同素変態をするFeの電析においてfcc金属を基板とした場合、 α Fe(bcc)でなく高温で安定な γ Fe(fcc)として擬形態成長することがある⁷⁾。Au薄膜を基板とするFe電析では、いずれの格子系のFeに対してもミスフィットを最小とするエピタキシャル関係が成立すると、Feの回折斑点はAuと極めて近い位置に生じるため、電子線回折から擬形態成長の有無を判定することは大変難しい。そこで本研究では、間接的な格子像観察にあたるEM像中のモアレ・パターンの解析によって検証した。表1に、連続膜完成以前の電析初期Fe/(100)Au二層膜のEM像に観察されたモアレの間隔を示す。ここでは、(100)Au膜の[001]Au方位にほぼ垂直に現れたモアレを一例として取り上げた。なお観察されるモアレ間隔Dは、

$$D=d_1d_2/\{(d_1-d_2)^2+d_1d_2\alpha^2\}^{1/2} \dots\dots\dots(1)$$

によって与えられる。d₁, d₂はモアレ形成面の面間隔、 α はこれらの格子面間に回転が存在する場合の角度を示す¹¹⁾。

さて、電析Feが擬形態成長をしているとすると、(100)Au $\parallel$ (100) γ Fe, [001]Au $\parallel$ [001] γ Feの関係⁷⁾(ミスフィット、約12.6%)が成立することから、このモアレは(002)Auと(002) γ Feによる平行モアレ($\alpha=0$)となる。Pearsonのデータ¹²⁾を常温に外挿した γ Feの格子定数を用いて平行モアレの間隔を計算

すると、約1.4nmとなり表1の値とは一致しない。格子面の間に回転が存在する混合モアレとすると、D値はさらに小さくなり実測値と離れる。本研究でのFe/Au間では、擬形態成長は生じていないものと判断される。

なお、このモアレは(002)Au, (011) α Fe間の混合モアレと解析された。それぞれのモアレ間隔に対応する回転角を表1に付記した。

3. 3 Fe/Au界面への転位の導入

電析Fe膜がほぼ連続膜となる段階で、界面転位の導入が観察された。転位導入の駆動力となる界面エネルギーの蓄積(主に弾性ひずみとして蓄えられる)に要する膜厚すなわちFeの臨界膜厚⁶⁾は、いずれのAu基板に対しても15~20nmであった。

図2に界面転位のEM像を示す。転位は、Fe/(100)Auでは互いに直行する2方向の $\langle 110 \rangle$ Au, Fe/(110)Auでは $\langle 110 \rangle$ Au, $\langle 111 \rangle$ Auを中心に $\langle 112 \rangle$ Au方向(試料傾斜のため図2(b)では $\langle 112 \rangle$ Au方向の転位は明確でない)の3方向、そしてFe/(111)Auでは等価な3つの $\langle 110 \rangle$ Au方向に平行に伸びた黒い直線状のコントラストとして観察される。

EM観察において、転位像は $N=g \cdot b=0$ の条件のもとでは消えることから、試料傾斜法を利用してバーガス・ベクトルの決定を行った。図3に、Fe/(100)Auを一例に020_{Au}および022_{Au}反射による観察の結果を、また表2に、ミスフィットの緩和に寄与する界面転位のバーガス・ベクトル $a/2\langle 110 \rangle$ Auに対するN値をまとめて示す。図3(a)の020_{Au}反射では直交する $\langle 110 \rangle$ Au 2方向の転位像が観察されるのに対し、図3(b)の022_{Au}反射ではAのバンド・コンターライン近傍を除いて一方は完全に消失した。Fe/(100)Au界面に導入された転位は、バーガス・ベクトル $a/2[011]$ Auおよび $a/2[0\bar{1}1]$ Auと、いずれもFe/Au界面に平行なバーガス・ベクトルを持つ $a/2\langle 011 \rangle$ 型の刃状転位であることが理解され

る。Fe/(110)AuおよびFe/(111)Auに導入された転位に対し同様の検討を行った結果、いずれもFe/Au界面に対し45°の傾きを持つバーガース・ベクトル $a/2\langle 110 \rangle$ 型の混合転位であることが明らかとなった。結果をまとめて表3に示す。

膜の成長に伴ってどのような機構にしたがって界面転位が生じるのか、その詳細は不明であるが、電析Feが核生成過程を経て連続膜へと成長すること、また基板に使用したAu薄膜単結晶中に密度 $10^9\sim 10^{10}\text{cm}^{-2}$ の転位が存在することを考慮すると、成長するFe結晶の縁での刃状転位の直接生成と結晶中への取り込み、あるいは下地結晶中の転位の継承と引き続くすべりなどの機構が推定される。

3. 4 界面転位によるひずみの緩和

界面に導入される転位はいずれのAu基板においてもFe膜の厚化にしたがって増加する傾向を示した。

Fig. 3 Determination of Burgers vectors of the interfacial dislocations introduced into Fe/(100)Au interface. (a) $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} \neq 0$, (b) $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$

Fe/(100)Auの場合では膜厚20~25nmまで増加し、このとき転位線の間隔は平均で25nm程度となった。

いま転位線一本の導入によりバーガース・ベクトル分のひずみが平均的に緩和されるとすると、転位線の平均間隔 S 、ひずみ緩和量 δ とバーガース・ベクトル b の間に、

$$S = |\mathbf{b}| / k \cdot \delta \cdots \cdots \cdots (2)$$

の関係が成立し、界面に平行で転位線に垂直方向に対するひずみ緩和の割合を見積もることができる。幾何学的関係から、刃状転位の場合 $k=1$ で、混合転位では $k=1/\sqrt{2}$ となる。

(2)式に上述の結果をあてはめると、 $\delta = 1.15 \times 10^{-3}\text{nm}$ となり、 $d_{(022)\text{Au}} - d_{(010)\text{Fe}} = 1.18 \times 10^{-3}\text{nm}$ に近い。ミスフィットに起因するひずみの大部分が界面転位によって緩和されていることが分かる。

Fe/(110)AuおよびFe/(111)Auでは導入される転位が混合転位であるため、さらに高い密度での転位の導入が予測される。図2(c)に見られる高密度での転位の導入は、これを裏付けるものであろう。

4. 結 論

Fe/Au二層積層膜形成過程における電析Fe膜の初期析出状態およびその後の成長過程において界面に生じる転位について、積層膜の電子顕微鏡による同時観察を行って検討し、以下の結論を得た。

- (1) Fe電析膜は、微小核生成・成長の過程を経て、連続膜へとエピタキシャル成長した。
- (2) Au基板上でのFe電析では、 $\gamma\text{Fe/Au}$ として成長する擬形態成長は認められなかった。

Table 2 $N = \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ values for (100)Au associated with the dislocations of Burgers vectors of $1/2\langle 110 \rangle$.

(hkl)	$\mathbf{g}$ \ $\mathbf{b}$	$1/2\ [110]$	$1/2\ [101]$	$1/2\ [011]$	$1/2\ [\bar{1}10]$	$1/2\ [10\bar{1}]$	$1/2\ [0\bar{1}1]$
(100)	002	0	1	1	0	-1	1
	020	1	0	1	-1	0	1
	022	1	1	2	-1	-1	0
	022	-1	1	0	2	-1	2

Table 3 Interfacial dislocations introduced into the interface between electrodeposited Fe and Au.

Substrate	Epitaxial relationship	Misfit (%)	Direction of dislocations	Burgers vector	Type
(100)Au	(100) Au $\parallel$ (100) Fe [001] Au $\parallel$ [011] Fe	0.61	[011] Au [01 $\bar{1}$] Au	$a/2\ [0\bar{1}1]$ Au $a/2\ [011]$ Au	Edge
(110)Au	(110) Au $\parallel$ (110) Fe [001] Au $\parallel$ [110] Fe	0.61	$[\bar{1}10]$ Au $[\bar{1}\bar{1}1]$ Au $[\bar{1}12]$ Au	$a/2\ [011]$ Au $a/2\ [101]$ Au $a/2\ [0\bar{1}1]$ Au	Mixed
(111)Au	(111) Au $\parallel$ (110) Fe $\langle 110 \rangle$ Au $\parallel$ [001] Fe	0.61	$[0\bar{1}1]$ Au $[\bar{1}\bar{1}0]$ Au [101] Au	$a/2\ [101]$ Au $a/2\ [011]$ Au $a/2\ [110]$ Au	Mixed

(3) 臨界膜厚15~20nmにFe膜が成長するとFe/Au界面に転位が導入され、電析Fe内部のミスフィットに起因するひずみは緩和された。

(4) Fe/(100)Auに導入された転位はバーガース・ベクトル $a/2\langle 011 \rangle$ Au型の刃状転位で、Fe/(110)AuおよびFe/(111)Auではバーガース・ベクトル $a/2\langle 110 \rangle$ Au型の混合転位であった。

謝 辞

本研究での電子顕微鏡観察にあたりご助力いただいた東京都立大学電子顕微鏡室主任・見崎吉成氏に感謝いたします。

(Received July 18, 1994; Accepted October 11, 1994)

文 献

1) C. A. Ross, L. M. Goldman and F. Spaepen; *J. Electro-*

chem. Soc., **140**, 91 (1993)

2) Y. Joko, S. Kashiwabara and Y. Hayashi; *Mater. Trans. JIM*, **33**, 1149 (1992)

3) H. Adachi, S. Kohiki, K. Setsune, T. Mitsuya and K. Wasa; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 1883 (1988)

4) W. A. Jesser and J. W. Matthews; *Phil. Mag.*, **15**, 1097 (1967)

5) F. C. Frank and J. H. van der Merwe; *Proc. Roy. Soc.*, **201**, 261 (1950)

6) J. H. van der Merwe; *J. Appl. Phys.*, **34**, 117 (1963)

7) J. G. Wright; *Phil. Mag.*, **24**, 187 (1971)

8) 釜崎清治, 田辺良美; 金属表面技術, **25**, 476 (1974)

9) 釜崎清治, 池淵 博, 田辺良美; 表面技術, **45**, 投稿中

10) D. W. Pashley and M. J. Stowell; *Phil. Mag.*, **8**, 1605 (1963)

11) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson and D. W. Pashley; *Electron Microscopy of Thin Crystals*, p.371 (Butterworths, 1965)

12) W. B. Pearson; *Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals*, p.631 (Pergamon Press, 1965)