

直鎖状分子性単結晶表面におけるBiのエピタキシー

稲岡紀子生*・佐藤 清隆**・岡田 正和**

* 弓削商船高等専門学校 〒794-25 愛媛県越智郡弓削町

** 広島大学生物生産学部 〒720 広島県福山市緑町

(1981年1月15日 受理)

Epitaxy of Bismuth on the surfaces of long-chain molecular single crystals

Kimio Inaoka*, Kiyotaka Sato** and Masakazu Okada**

*: Yugo Mercantile Marine College, Yuge-cho, Ochi-gun, Ehime 794-25.

** : Faculty of Applied Biological Science, Hiroshima University,
Fukuyama-shi, Hiroshima 720.

(Received January 1, 1981)

Transmission electron microscope Observation was made of the epitaxy of Bi deposited onto the surfaces of long-chain stearic acid molecular crystals. Vacuum-depositions of Bi onto stearic acid substrates, cleaved in air and vacuum, carried out at deposition rates ranging 13 Å/min to 3000 Å/min. The residual gas pressures were 10^{-6} Torr and 10^{-4} Torr. The temperature of the substrate during deposition was 15°C. The epitaxy of Bi did not depend upon the lattice misfit between the substrate and the Bi thin film. The morphologies of Bi deposited onto the air-cleaved and vacuum-cleaved surfaces showed similar features at a film thickness of about 100 Å. There was also no significant difference in the epitaxial structures of Bi deposited in residual gas pressures of 10^{-6} Torr or 10^{-4} Torr. Typical morphology of the deposited Bi was observed to be triangular and hexagonal-shaped islands. The number of the triangular shapes of Bi particles becomes larger as the deposition rate increases; the hexagonal shapes remarkably appeared as the deposition rate decreased. The three-dimensional shape of the triangular particles were those of trigonal pyramids, and the hexagonal particles were found to be flat. The mechanism of Bi thin films on surfaces of molecular crystals has been discussed previously.

1. はじめに

真空蒸着法によって作られる薄膜の膜形成の機構は、i) 層成長、ii) 核成長そして iii) 層成長+核成長の3つのモデルに大別される¹⁾。そして膜成長の特徴的な現象は下地結晶に規制されてある特定な方位をもって成長するいわゆるエピタキシーの現象である。エピタキシーをもたらず過程は蒸着膜と下地物質の組合せによって異なる。蒸着膜の成長過程の研究は岩塩や雲母のようなイオン結晶や金属の単結晶そして多くの化合物の単結晶を下地として種々の蒸着物質の組合せで行なわれており、

エピタキシャル成長の現象やそれに影響を与える要因等が個々について研究されている。蒸着物と下地物質が異なる、ヘテロ・エピタキシーの報告において、表面の複雑な問題をさけるため安定な下地結晶上で標準的な、たとえば希ガス/石墨のような組合せの研究が必要であるという指摘²⁾があるが、蒸着金属との間の相互作用が比較的小さいと考えられる有機化合物の単結晶上でのヘテロ・エピタキシーを調べることは、エピタキシー現象の過程を知る上で新たな知見が得られるものと期待される。そこで我々は分子性結晶である直鎖状脂肪酸結晶面上のエピタキシーの実験を行なった。

エピタキシーの発生に影響を及ぼす主要な要因は、下地物質の種類と蒸着物質との組合せだけでなく、蒸着時の下地の温度、蒸着速度そして表面の状態、特に汚れに大きく左右されることが知られている。

直鎖状分子性結晶であるステアリン酸（以下略して S. A.）単結晶のへき開面上に融点の低いビスマス（融点 271°C）を蒸着すると下地温度約 -15°C 以上でエピタキシャル成長をすることはすでに報告した³⁾。雲母上でのビスマスのエピタキシャル温度は 115°C と報告⁴⁾されており、S. A. 単結晶上ではエピタキシャル温度が 100°C 程度低くなることを示した。

本報告では直鎖状分子性結晶である S. A. 単結晶表面上でのビスマスのエピタキシャル成長機構を調べるために、蒸着時の真空度、蒸着速度そして空気中と真空中でのへき開条件そして S. A. 単結晶（B 型）と多結晶（C 型）等の成長条件を変えながら、実験を行なった。真空蒸着は表面の汚れを少なくする目的で超高真空中で行なわれるのが最近の常識であるが、使用した結晶の融点が 69.6°C であるため超高真空作成のための実験条件からの制約もあり、現在のところ、油拡散ポンプ使用で 10^{-6} Torr 程度の条件に止まっている。また今回は下地温度が室温のときに得られた結果について述べる。

2. 実験方法

真空蒸着は油拡散ポンプ（使用オイル・ライオン S）で排気され、残留ガス圧約 10^{-6} Torr のもので行なわれた。残留ガス圧 10^{-4} Torr は拡散ポンプのバルブを半ば閉じて得られた。ビスマスは市販のジョンソン・マツセイ社製で純度 99.9% である。蒸発源はタングラステン・ボートを用いた。ボートから蒸発したビスマスはアパーチャを通して 16 cm 上に置かれた S. A. 単結晶下地上に蒸着される（Fig. 1）。

蒸着下地は空気中または真空中でへき開された S. A. 単結晶（B 型）の Basal plane (001) を使用した。下地の比較として雲母 (001) 面と NaCl 単結晶 (001) 面をへき開して用いた。また粉末状 S. A. を大気中で赤外ランプにより溶融した後、室温にもどして得られた多結晶（C 型）と C 型単結晶の (001) 面を用い結晶軸のちがいによる差異を調べた。下地は冷却や加熱をすることなしに室温で蒸着を行なった。S. A. の B 型及び C 型の単結晶はベンゼン溶液から育成されたものである⁵⁾。蒸着速度は $13 \text{ Å/min} \sim 3000 \text{ Å/min}$ 、膜厚は $20 \text{ Å} \sim 300 \text{ Å}$ 程度を実験に応じて変化させた。ただし膜厚は、 $M = 4\pi r^2 \cdot d \cdot t / (10^3 \cdot \sin \theta) \times (4/3)$ （ここで、 M : 蒸発量 (g), r : 直線距離, d : 密度 (g/cm^3), t : 膜厚 (Å), θ : 蒸着角度) で求められる量がバスケットについてのものである、バ

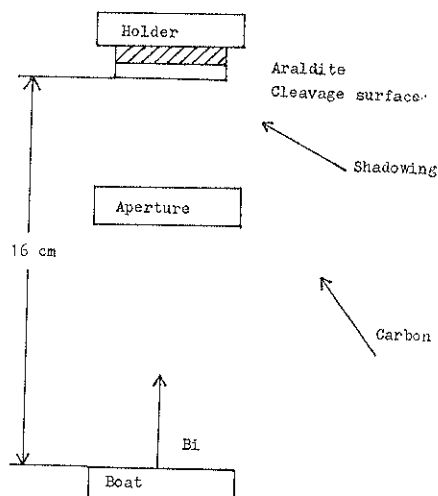


Fig. 1 A schematic diagram of the experimental apparatus of the vacuum evaporation system.

スケットの時とボートの時の電顕写真の比較から、計算される t の値の 3 倍とした。蒸着粒子の 3 次元的な形状を調べるためには、蒸着粒子に Ge や Pt-Pd のシャドウを行なった。さらに無定形カーボンを約 100 Å 程度補強として蒸着するが、シャドウイングの場合、カーボン蒸着は試料を一度大気にさらし、治具をセットした後に行なった。蒸着膜のマイクロ・モルフォロジーは透過電子顕微鏡で観察し、蒸着膜の結晶の方位配列は制限視野電子回折像を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 ステアリン酸、雲母および NaCl 下地との比較

S. A. 上の Bi 蒸着膜のエピタキシーと雲母や NaCl 上の Bi 蒸着膜と、それぞれの相異を比較検討した。蒸着速度 R_d を 1800 Å/min で膜厚 d を 80 Å とし同一条件すなわち、3つの下地に同時に Bi を蒸着したときの結果が Fig. 2 である。S. A. 上の Bi は島状構造を示し、蒸着粒子の形は三角、四角そして六角形のものが多く存在し、それぞれが一定の方向に揃い、それぞれの粒子は単結晶であった。すなわちエピタキシャル成長をしている。雲母と NaCl 上では同じ膜厚に対し連続膜になっており、回折像はディバイ・シュラーリングで多結晶膜であることを示す。エピタキシーに対する基板の役割はミスフィット m によって表わされる。それぞれの下地結晶面 (001) の格子に Bi の C 軸を垂直にした (001) 面における格子を重ねたときのミスフィット m を Table 1 にまとめた。表に見られるように、S. A. において特にミスフィット m が小さいということはない。

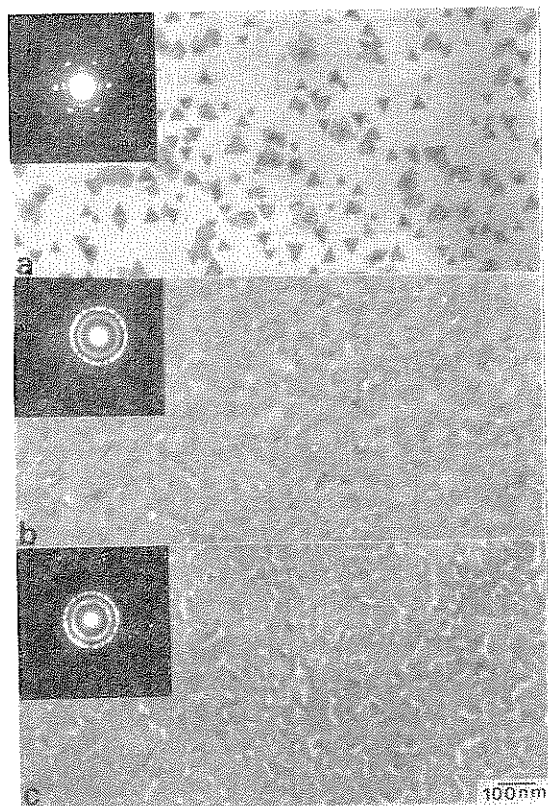


Fig. 2 Electron micrographs of Bi films simultaneously deposited onto the substrates of stearic acid, mica and NaCl. Deposition rate $R_d=1800$ Å/min, substrate temperature $t_s=15^\circ\text{C}$ and film thickness $d=80$ Å,
a: Bi/stearic acid (B-form). b: Bi/mica.
c: Bi/NaCl.

ミスフィットの影響を調べるため S. A. 単結晶の B 型と C 型について調べた電顕写真が Fig. 3 である。蒸着粒子のモルフォロジーに顕著な差は見られなかった。すなわち S. A. 上の Bi のエピタキシーはミスフィットにはあまり影響されないと考えられる。

3.2 ステアリン酸単結晶の空气中へキ開と真空中へキ開の比較

表面の汚れによるエピタキシーへの影響を検討するためのへキ開条件について調べた。

Fig. 4 に示したように、膜厚 $d=100$ Å において顕著な差はなく、どちらもエピタキシャル成長をしている。残留ガス圧が 10^{-6} Torr 程度ではその主成分は H_2O と考えられる。それ故 S. A. は数秒で残留ガス中の H_2O によって覆われると考えられ、へキ開から蒸着までの数分を考慮すると残留ガスによる表面の汚れはあると思われる。高真空における真空へキ開の効果は NaCl の場合⁶⁾

Table 1 The misfit of Bi (001) face on (001) face of the substrates

substance	crystal system	lattice constant	misfit
stearic acid (B-form)	monoclinic	$a=5.59$ $b=7.40$ $c=46.38$ $\beta=117^\circ 22'$	$m=-0.19$
stearic acid (C-form)	monoclinic	$a=9.51$ $b=4.95$ $c=51.4$ $\beta=129^\circ 6'$	$m=-0.52$
NaCl	cubic	$a=5.63$	$m=-0.19$
mica	monoclinic	$a=5.18$ $b=9.02$ $c=20.04$ $\beta=95^\circ 30'$	$m=-0.12$
Bismuth	trigonal	$a'=4.55$ $c'=11.86$	

エピタキシャル温度を下げることに報告されているが、S. A. の場合以前の報告³⁾において、下地温度が -50°C で空气中へキ開の方がエピタキシーが良く、真空へキ開効果が NaCl の場合と逆であることを示した。

残留ガス圧 10^{-6} と 10^{-4} Torr 中で蒸着を行なった結果が Fig. 5 である。顕著な差は見られず、高真空中での蒸着ではエピタキシャル成長をすることが分かる。

3.3 蒸着速度と Bi 粒子

下地温度が室温 15°C で蒸着速度が 3000 Å/min と 60 Å/min で蒸着したときの結果が Fig. 6 と Fig. 7 である。Fig. 6 に見られるように蒸着速度が速く、膜厚が 30 Å と薄いとき、Bi 粒子は小さくそして数多く見られる。膜厚の増加と共に粒子は大きくなる。粒子の形は小さな点や三角形のものが多く見られる。蒸着速度が遅いと、粒子の形は六角形のものが大きく顕著に現われ、膜厚と共に大きくなることが Fig. 7 に見られる。粒子の大きさを三角形のものはその一辺で、六角形のものはその幅で表わし、蒸着速度と粒子の大きさの関係をグラフに表わしたものが Fig. 8 である。横軸が速度、縦軸が大きさである。同じ膜厚で速度が速くなると粒子が小さくなる傾向がわかる。Fig. 8 は六角形についてのものであるが三角形についても同様な結果が得られた。

3.4 蒸着膜厚と粒子の大きさ

膜厚と粒子の大きさの関係をグラフにしたのが Fig. 9 である。膜厚は速度を一定にすると蒸着時間の関数であり、蒸着時間と粒子の大きさの関係にもなる。膜厚が厚

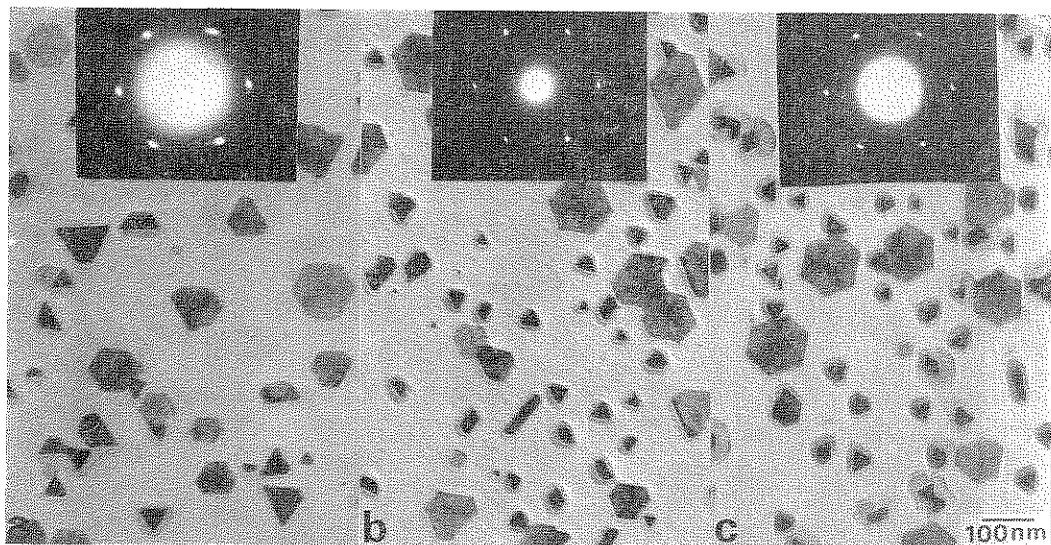


Fig. 3 Electron micrographs of Bi films deposited onto stearic acid crystal. $R_d=20 \text{ \AA}/\text{min}$. $d=100 \text{ \AA}$.

a : B-form single crystal. b : C-form single crystal. c : polycrystal (C-form).

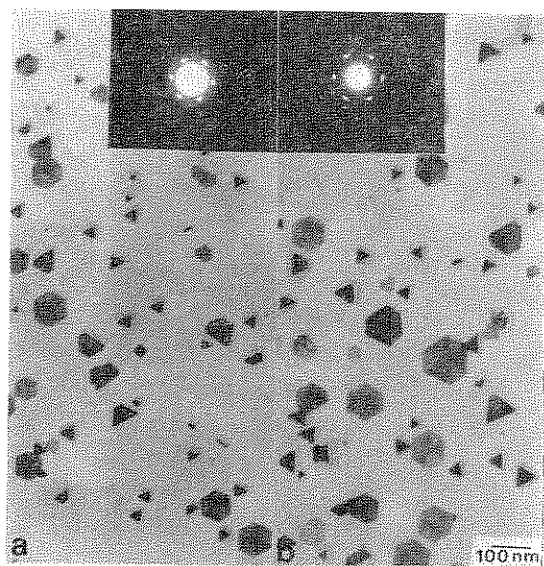


Fig. 4 Electron micrographs of Bi films deposited onto stearic acid crystal (B-form).

a : cleaved in vacuum. b : cleaved in air.

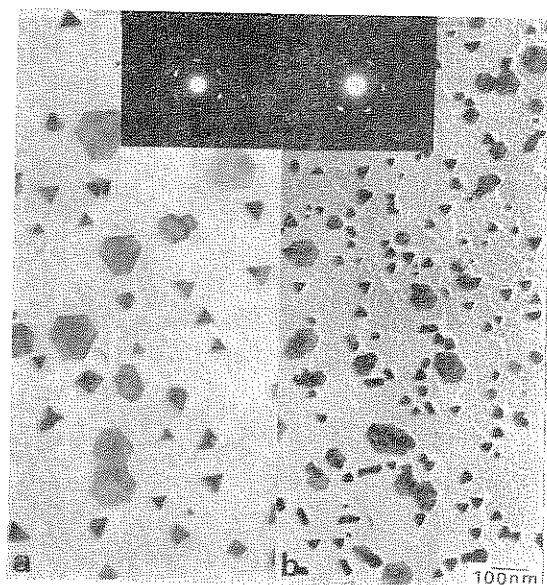


Fig. 5 Electron micrographs of Bi films deposited in high vacuum. a : in the residual gases pressure of 10^{-4} Torr . b : in the residual gases pressure of 10^{-6} Torr .

くなると粒子は大きくなり、すなわち時間と共に粒子は大きくなり、飽和の傾向を示している。Fig. 9 の右下のグラフ⁷⁾は Sigsbee⁸⁾ の理論すなわち核成長の問題を二次元ガス拡散の問題としてとらえ、入射原子と表面拡散原子について計算値をプロットし、そして小沢、藤原⁹⁾ 等のアモルファス・カーボン上の Bi についての実験結果をプロットしたもので、時間と大きさの関係を表わすも

のとして引用した。我々の示した曲線と同様な傾向を示しているので、S. A. 上の Bi も表面拡散による寄与を十分考える必要がある。

3.5 蒸着粒子の三次元の形態

Bi 粒子の三次元的な形態を調べるために Ge または Pt-Pd によるシャドウイングを行なった。Fig. 10 は Ge

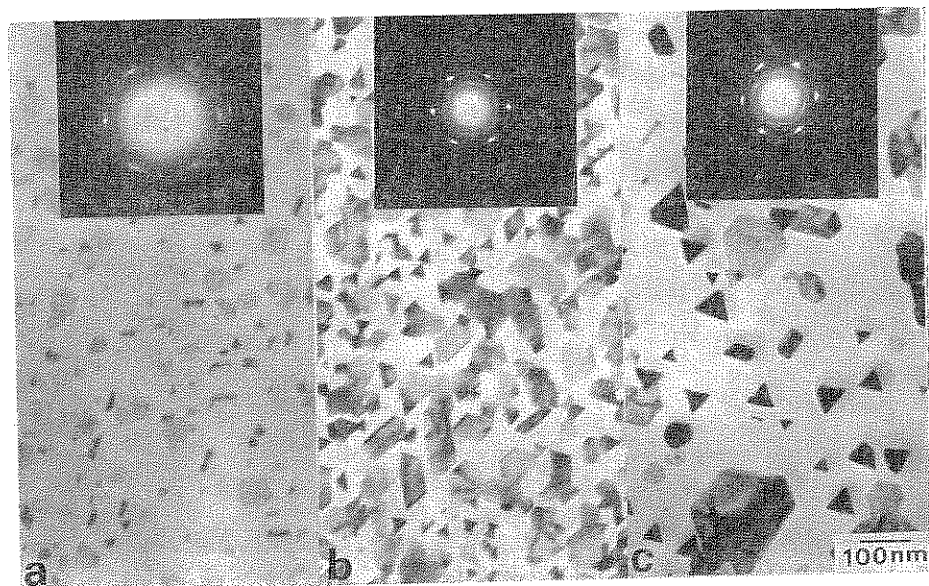


Fig. 6 Electron micrographs of Bi films showing the structure for the three different thickness at the deposition rate of 3000 Å/min. a: $d=30\text{Å}$. b: $d=50\text{Å}$. c: $d=100\text{Å}$.

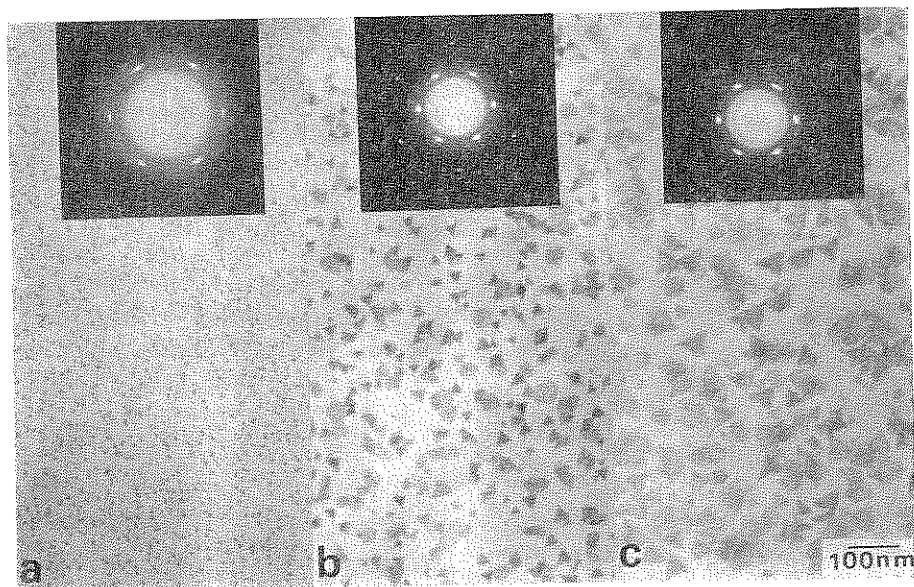


Fig. 7 Electron micrographs of Bi films showing the structure at the deposition rate of 60 Å/min. a: $d=30\text{Å}$. b: $d=50\text{Å}$. c: $d=100\text{Å}$.

によるシャドウが左上から右下方向にかかっている。三角形の粒子のシャドウは長く、その形は三角形(図中 a)から三角錐である。粒子の大きさと高さの関係をグラフにしたのが **Fig. 11** である。三角形のものは粒子の大きさに比例して高くなるが、六角形のものは高さ約 100 Å で一定になり表面に沿って成長する。

S. A. 上の Bi のエピタキシャル成長は核形成の過程を

へて行なわれる。すなわち方位核形成によると考えられる。そしてその核には、三角形に成長するものと六角形に成長するものと 2 種の核があると考えるか、それとも 1 種の核が成長機構のちがいににより三角と六角形の形態に成長するものとするか今後の検討が必要であるが、ここでは蒸着速度が大きく支配していることが見いだされた。

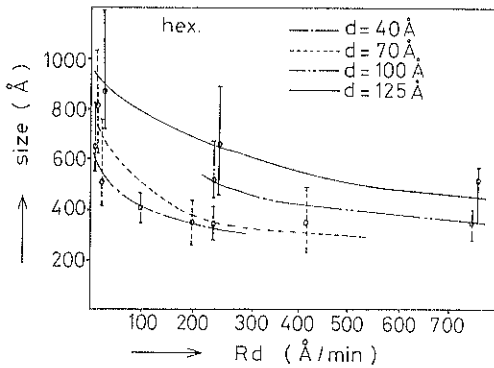


Fig. 8 Dependence of the average particle size of Bi on the deposition rate.

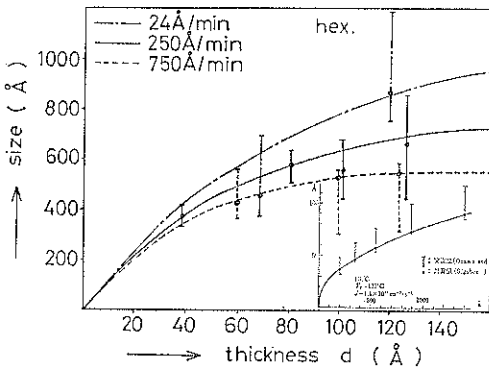


Fig. 9 Dependence of the particle size of Bi on the film thickness. Undergraph⁷⁾ shows the growth of islands in Bi films on thin film of carbon.

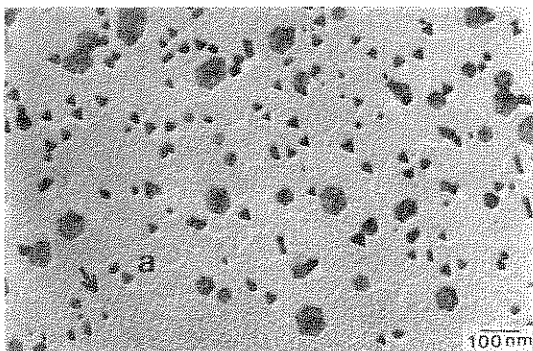


Fig. 10 Electron micrograph of Bi film shadowed by Ge.

SiO 上の Bi は蒸着速度 $1.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}/\text{s}$ で下地温度 100°C 以下では平坦な結晶粒子, 100°C 以上で球形になると報告されており, その中で六角形の平坦な粒子は見られるが⁹⁾, S.A. 上のような三角形等の形態は見いだされない。Komnik¹⁰⁾ によれば, $T_s > 2/3 T_m$ (T_s : 下地温

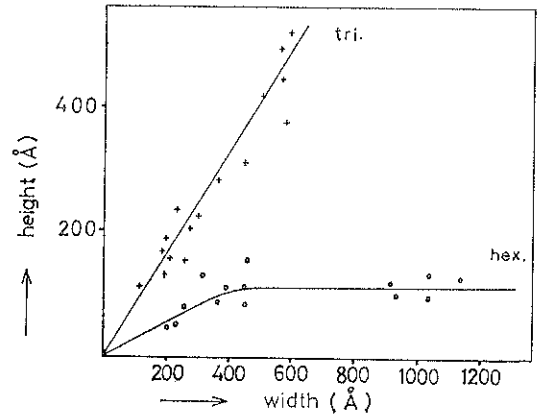


Fig. 11 The relation between the height and the width of Bi particle. Deposition rate $R_d = 24 \text{ Å/min}$.

度, T_m : 融点) のとき液相を経て結晶化し方位を取りやすいとされているが, $2/3 T_m > T_s (=15^\circ\text{C})$ においてこれまで述べたように Bi が S.A. 上でエピタキシャル成長をすることは, 他の下地とは異なる特異なエピタキシーの過程を含むと推測される。Bi 蒸気は主に単原子と 2 原子の状態で飛行すると報告¹¹⁾されており, 付着原子の表面移動が方位核形成に寄与していると考えられる。

3.6 ステアリン酸単結晶ヘキ開面

ヘキ開表面は NaCl ¹²⁾ や KCl ¹³⁾ の場合, 5 つの微細構造領域からなることが報告されている。そして KCl ヘキ開面上で, 低融点の Sn のエピタキシーが領域によって異なることが報告¹³⁾されている。しかし S.A. 単結晶はやわらかい分子性結晶で 1 つの分子が直鎖状で長く, しかもファン・デア・ワールス力で結合している面と水素結合の面が層状に重った構造をしている。そしてヘキ開は結合力の弱いファン・デア・ワールス力で結合している部分に起こる。佐藤¹⁴⁾らによれば, ヘキ開ステップの密度は比較的小さく, この実験で観察している範囲では, 表面は Step-free の平坦なメチル基で占められた結晶面となっていると考えられる。

核形成について問題になるのは核形成が可能な表面の状況である。第 1 は単結晶表面の汚れが媒介する核形成, 第 2 は表面の格子欠陥あるいは転位の存在, 第 3 に表面の幾何学的凹凸 (ヘキ開ステップ等) そして第 4 に表面の性質等が考えられる。第 1 は超高真空中での実験に待たねばならないだろう。第 2 の転位密度は S.A. 単結晶のヘキ開面では $10^2/\text{cm}^{15)}$ 程度で電顕観察は転位のない表面で行なっている。またスパッタリングあるいは電子線照射等の表面処理は行っていないので, 転位に

よる核形成は考えられない。第3の表面凹凸については前述のようにステップ密度が小さいことに加えてヘキ開ステップ密度が小さいことに加えてヘキ開ステップの所でBiのデコレーションが起こるのでステップとテラスの部分とを区別できる。蒸発によるステップも観察されるが、その影響は少ないと考えている。第4については、表面はS.A.分子の末端基である CH_3 基が顔を出しており、 CH_3 基の断面($=18.4 \text{ \AA}^2$)と他端 COOH 基の断面($=20.4 \text{ \AA}^2$)に差があるので、表面の CH_3 基は比較的振動をしやすい状態にあると考えられる。そのような基板上では蒸着したBiは吸着しにくく、表面の移動が促進されるように働き、S.A.上のBiの比較的低温のエピタキシー現象をひき起こしていると考えられる。

4. 結 言

主な実験結果をまとめると次の事実が明らかになった。

(1) Biのエピタキシーはミスフィットの大小にはあまり影響はない。

(2) 空气中ヘキ開と真空中ヘキ開は膜厚 $100 \text{ \AA}$ 程度で、真空度 10^{-6} Torr での蒸着において顕著な差は見られなかった。

(3) 残留ガス圧 10^{-4} Torr と 10^{-6} Torr での蒸着においても顕著な差は見られなかった。

(4) Biの蒸着粒子は蒸着速度が速いと三角形のものが多く見られ、遅いと六角形のものが目立って現われた。

(5) 粒子の三次元な形態は三角形のものは三角錐であり、六角形の場合は六角な板状粒子であった。

(6) 三角形の粒子は大きさと共に高くなるが六角形

は $100 \text{ \AA}$ の高さで一定になる傾向を示した。

(7) S.A.上のBiのエピタキシーは核生成を伴って起こり、核として1種あるいは2種が考えられた。

(8) 表面拡散の機構も重要な要因であろう。

文 献

- 1) E. Bauer and H. Poppa: *Thin Solid Films* **12** (1972) 167.
- 2) 木庄五郎・八木克道: 薄膜・微粒子の構造と物性 日本金属学会編 (丸善, 1974) p. 92.
- 3) 稲岡紀子生・岩淵英司・佐藤清隆・岡田正和: 真空, **23** (1980) 83.
- 4) H. Asahi, T. Humoto and A. Kawazu: *Phys. Rev. B* **9** (1974) 3347.
- 5) K. Sato and M. Okada: *J. Crystal Growth* **42** (1977) 259.
- 6) S. Ino, D. Watanabe and S. Ogawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **18** (1964) 881.
- 7) 金原榮・藤原英夫: 薄膜, (裳華房, 1979) p. 89.
- 8) R. A. Sigsbee: *J. Appl. Phys.* **42** (1971) 3904.
- 9) H. Terajima, S. Ozawa and S. Fujiwara: *Thin Solid Films*, **18** (1973) S7; S. Ozawa and S. Fujiwara: *Thin Solid Films* **37** (1976) 73.
- 10) Yu. F. Komnik: *Soviet Phys.- Solid State* **6** (1965) 2309.
- 11) 齊藤芳男・河津璋・富永五郎: 真空, **22** (1979) 253.
- 12) L. S. de Wainer and G. A. Bassett: *Phil. Mag.* **38** (1978) 707.
- 13) 大坂敏明・野島季夫・川名隆宏: 表面科学, **1** (1980) 53.
- 14) K. Sato, H. Kouchi and M. Okada: *J. Appl. Phys. Jpn.* **18** (1979) 1685.
- 15) K. Sato, K. Yokoyama, H. Kouchi and M. Okada: *J. Appl. Phys. Jpn.* **17** (1978) 1483.