

氏名・（本籍）	い の しゅう ぞう 井 野 正 三
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 2 7 1 号
学位授与年月日	昭和45年4月28日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和38年3月 東北大学大学院理学研究科（修士課程）物理学専攻修了
学位論文題目	超高真空中蒸着金属薄膜のエピタクシャル 成長と多重双晶粒子
論文審査委員	(主査) 教授 小 川 四 郎 教授 日 比 忠 俊 教授 渡 辺 伝 次 郎

論 文 目 次

- § 1 序 論
- § 2 研究方法
- § 3 研究結果
- § 4 成長機構の考察
- § 5 本研究の主要点

論文内容要旨

§ 1 序 論

真空蒸着膜は特異な性質を示すことが多く、物理的立場から興味を持たれていると同時に、工業的な応用の面でも大きな期待が掛けられており、最近その研究が著しく盛んになって来た。

金属蒸着膜のエピタクシー的結晶成長に関する実験的研究はすでに歴大な数にのぼる。しかしこれらの実験の殆んどが $10^{-4} \sim 10^{-5}$ mmHg 程度の真空中で行なったものであり、エピタクシー現象が下地上の吸着ガス、不純物、汚れ等に非常に敏感であることを考慮すると、この程度の真空度では決して充分ではなく、理論と比較するにも適当ではない。又これらは徒らに下地と成長結晶との方位関係を集積したものが多く、成長初期の構造や成長機構に関する研究は極めて少い。

本研究はこの様な従来の実験上に於ける問題点を指摘し、極めて清浄な下地表面に金属を成長させた場合に、エピタクシーにどの様な影響を及ぼすかを調べると同時に、成長の初期段階の膜の構造を研究してその成長機構を明らかにすることが目的である。

§ 2 研究方法

下地の結晶を大気中で劈開したのでは、劈開面上の吸着ガス、不純物、汚れ等が多く、これらを取除くことは容易でない。本研究では清浄な下地を得るために、下地は真空中で劈開できるような工夫がなされた。又 10^{-5} mmHg 程度の真空中では、新鮮な劈開面が現れても、sticking probability が1に近ければ、表面は約1秒以内で吸着ガスに覆われてしまう。それ故本研究では、 10^{-10} mmHg 程度の真空度まで排気出来る超高真空蒸着装置を作り、数十分程度の蒸着時間内では殆んど吸着ガスのない非常に清浄な表面が得られる様にした。

蒸着した金属は Au, Ag, Cu, Ni, Al で、用いた下地は NaCl と KCl であった。

この金属蒸着膜は下地から剝離後、100 KVの加速電圧をもつ電子顕微鏡及び電子回折により研究した。特に 111, 200, 220 等の回折斑点を用いた暗視野像も数多く撮影した。

§ 3 研究結果

3.1 真空中で劈開した NaCl 面上に於ける金属薄膜のエピタクシャル成長

(a) 普通の高真空中 ($10^{-4} \sim 10^{-5}$ mmHg) での結果

Au, Ag, Cu, Ni は従来と同じ (001) 方位が成長したが、エピタクシー温度はそれぞれ 280 °C, 0 °C, 50 °C, 100 °C で、従来の結果に比べて著しく低下した。その差はそれぞれ 120 °C, 150 °C, 250 °C, 270 °C であった。Al は (111) 方位の単結晶膜がはじめて成長し、そのエピタクシー温度は 100 °C であった。

(b) 超高真空中 ($10^{-8} \sim 10^{-10}$ mmHg) での結果

Ni は (001) 方位の、Al は (111) 方位の単結晶膜が成長したが、Au, Ag, Cu は (001) 方位に新たに (111) 方位が加わり単結晶膜にはならなかった。(001) 方位は Ni, Cu, Ag, Au,

A1 の順序で強く、これとは逆に、相補的に(111)方位が強くなった。即ちこの5つの金属は超高真空に於てはそれぞれの金属に対して異なった方位と構造を示すという興味深い結果が得られた。

3.2 蒸着膜の成長初期段階に於ける微結晶粒子の方位と多重双晶粒子

(a) 電子回折図形の異常反射と電子顕微鏡像に於けるコントラスト

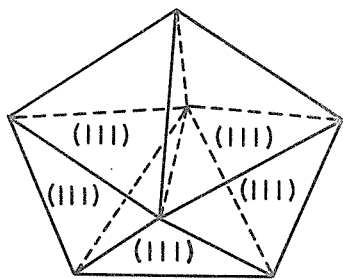
薄い膜の電子回折図形には(001)や(111)方位から生ずる200, 220等の回折斑点の外に、24個の異常な111反射と4種の禁制反射が観察された。この111反射を用いた暗視野像では2種の菱形状コントラスト及び2個の菱形状の部分よりなる蝶々状コントラスト等が見られた。220や禁制反射を用いた暗視野像では多数の複雑なコントラストが見出された。

(b) 多重双晶粒子模型

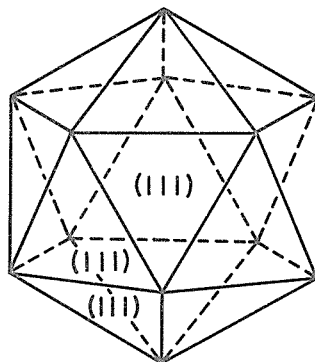
異常な111反射や暗視野像のコントラストを説明するために“多量双晶粒子模型”が提出された。これは粒子の方位、構造、外形等により3種の模型D, I, Rが考えられる。

模型Dは5個の正四面体状の双晶を5回対称状に重ねたものである(第1図)。これは5つの双晶面を含み、外形は10の(111)面より成る10面体である。この粒子の核になる結晶は(111)方位をもつこの様に5個の正四面体を幾何学的に重ね合せると、最後の双晶境界面のところに $7^{\circ}20'$ の“裂け目”が生ずることになるが、実際にはここは転位を導入することなく埋め合されている。従って各双晶は正四面体から少し歪んだ形になっていて歪のエネルギーが蓄えられている。

模型Iは(111)方位の結晶を核として正四面体状の双晶を20個互に双晶関係に重ね合せたものである(第2図)。これは30の双晶境界面(稜と中心とが決定する面)を含み20の(111)表面よりなる



第1図 多重双晶粒子模型D



第2図 多重双晶粒子模型I

正20面体状をなすものである。裂け目については模型Dと同様であるが、この場合は裂け目が大きくその数も多い。

模型Rに於ては双晶関係は模型Dと同様であるが、核の方位は異って(001)である。

(c) 多重双晶粒子模型による電子回折図形及び電子顕微鏡像の説明

どの多重双晶粒子模型の場合も、これに電子線が入射すると2次の双晶の(111)面がBragg反射

を起す位置になっている。従って模型DやRでは一對の111反射が生じ、模型Iでは6回対称状に111反射が生ずることになり電子回折図形は説明された。

逆にこの111回折斑点を用いた暗視野像に見られる二種の菱形状コントラストは模型DとRに於ける2個の2次の双晶が同時にBragg反射を起して生じたものであることがわかる。蝶々状コントラストは模型Iに於ける2個の2次の双晶と2個の3次の双晶が同時にBragg反射を起して生じたものである。又4種の禁制反射やこれらを用いた暗視野像のコントラスト等は双晶の間に起る電子線の二重回折によって充分説明することが出来る。

(d) 金属蒸着膜の成長過程

平均の膜厚で1Å程度の蒸着の極初期段階でも(001)や(111)方位の微結晶核の外に、数10Åの大きさの多重双晶粒子が見出されている。蒸着が進むと多重双晶粒子は大きくなるがその数は減少する。平均膜厚が約100Åのときこれらの粒子は数100Åの大きさにまで成長する。しかしさらに蒸着を進めて連続膜状になると多重双晶粒子は殆んど消滅してしまい、通常のf.c.c構造をもった金属膜になる。

3.3 多重双晶粒子の安定性

同数の原子数により構成される通常のf.c.c構造をもつ粒子の全エネルギー U_n と多重双晶粒子構造をとる粒子の全エネルギー U_m とを比較することにより、その安定性を論じた。

U_n 、 U_m は次式のように表わされる。

$$U_n = -U_c + U_s - U_a \quad (1)$$

$$U_m = -U_c + U_s - U_a + U_e + U_t \quad (2)$$

ここで U_c 、 U_s 、 U_a はそれぞれ凝集エネルギー、表面エネルギー、下地への付着エネルギーである。多重双晶粒子は異常な構造のために歪のエネルギー U_e と双晶境界エネルギー U_t が加わる。これらの粒子間のエネルギー差 $\Delta U = U_m - U_n$ を粒子の大きさ r をパラメーターとして計算した結果次の様になった。正20面体状粒子Iは $r \leq r_{iw}^*$ で本質的に安定、 $r_{iw}^* < r \leq r_{it}^0$ では準安定、 $r > r_{it}^0$ では不安定である。10面体状粒子Dは本質的には安定でないが、 $r \leq r_{dt}^0$ で準安定、 $r > r_{dt}^0$ では不安定となる。 r_{iw}^* 、 r_{it}^0 、 r_{dt}^0 は次のように求まる。

$$r_{iw}^* = \frac{3\sqrt{6}}{40} \frac{1}{W_i} [4\{2(1-3\beta^3)P^2 - 5\}r_{111} - 30r_t - \{(1-3\beta^2)P^2 - 1\}r_a], \quad (3)$$

$$r_{it}^0 = \frac{3\sqrt{6}}{40} \frac{1}{W_i} [4(20^{2/3} - 5)r_{111} - 30r_t - (20^{2/3} - 1)r_a], \quad (4)$$

$$r_{dt}^0 = \frac{3\sqrt{6}}{10} \frac{1}{W_d} [2(2 \times 5^{2/3} - 5)r_{111} - 5r_t - (5^{2/3} - 1)r_a], \quad (5)$$

但し、 $P = \left(\frac{5}{1-3\beta^3}\right)^{1/3}$ 、 $\beta = 1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{r_{100}}{r_{111}}$

r_{111} 、 r_{100} は(111)、(001)面に対する表面エネルギー、 r_t は双晶境界エネルギー、 r_a は下地への付着エネルギーで、全て単位面積当りの値である。 W_i 、 W_d は多重双晶粒子I及びDに対する単位体積当りの歪のエネルギーである。これらは1つの正四面体状の双晶の内部で歪が一定であると仮定

すれば容易に計算出来て、弾性定数 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} 等の函数で表わされる。

第1表は安定及び準安定の臨界の大きさを計算し、直径 $2r_{iw}^*$ 、 $2r_{it}^0$ 、 $2r_{dt}^0$ で表わしたものである。これは NaCl 上に成長する場合であるが、下地のない自由空間の場合にはこれより 1 割位大きく成長出来る。

第 1 表

	$2r_{iw}^*$ (Å)	$2r_{it}^0$ (Å)	$2r_{dt}^0$ (Å)
Au	102.1	409.4	3550
Ag	69.8	273.5	2373
Cu	63.2	259.2	2404
Ni	39.0	189.4	2765
Pd	44.8	234.6	1992
Pt	51.9	213.4	3118
Pb	89.2	398.5	1852
Al	15.4	406.4	1602
Si	25.1	119.2	679
Ge	13.3	96.9	588
γ -Fe	40.2	179.2	1417
β -Co	90.9	337.8	1305

§ 4 成長機構の考察

蒸着膜の成長の初期に発生する微粒子が、例えば正20面体状の多量双晶粒子に代表される如き異常な構造をとっていることは驚くべきことであるが、これらは実際に種々の金属の、いろいろな成長に対して見出されている。蒸着膜では Au, Ag, Ni, Pd 等に、アルゴンガス中で作った金属微粒子では Au, Ag, Ni, Pd, Co 等に見出されている。又5回対称状の結晶は Ni, Pt, Fe, Cu 等にも成長している。これらの見出された粒子の大きさは第1表の計算値とほぼ一致している。典型的な例としては本研究で扱った NaCl 上の Au 蒸着膜中に見出された

もので、正20面体状粒子 I に対しては最大の粒子径は約 400 \AA で、平均の粒子径は約 290 \AA であったが、計算値は最大が $2r_{it}^0 = 409 \text{ \AA}$ 、平均値が $2r_{it}^m = 273 \text{ \AA}$ で可成良く一致している。

多重双晶粒子は最少径が 20 \AA 程度まで確認されていることから、さらに成長の初期には数個又は十数個よりなる分子的な大きさの核（又はクラスター）が発生すると考えられる。粒子 D, I, R に対してはそれぞれ7, 13, 11 個の原子よりなる核が形成され、これに次々に原子が供給されると一まわり、二まわり……と雪だるまの如く成長するものと思われる。さらに大きくなると多重双晶粒子の間や (001)、(111) 方位の粒子と合体をくり返しながら成長する。その際安定な臨界の大きさを越えて不安定になると (001) や (111) 方位の結晶に吸収されて消滅してしまう。一方 (001) や (111) 方位の結晶は膜厚の増加と共に支配的になり、膜厚が 500 \AA 以上の連続膜になると多重双晶粒子は全く見られなくなり、普通の f. c. c 構造をもった蒸着膜が成長するのである。この様な複雑な成長機構がはじめて明らかにされた。

§ 5 本研究の主要点

- (1) エピタクシーの研究に始めて下地の真空劈開法を用いた。
- (2) エピタクシーの研究を $10^{-8} \sim 10^{-10} \text{ mmHg}$ 程度の超高真空中で行なった。
- (3) 普通の高真空中で劈開した NaCl 上では Au, Ag, Cu, Ni の場合はエピタクシー温度の著

しい低下を，Al は (111) 方位の単結晶の成長することを見出した。

- (4) 超高真空中で劈開した NaCl 上では Au, Ag, Cu は単結晶膜が成長しなくなることを見出した。又 Ni, Cu, Ag, Au, Al の順序で (001) 方位が強く，これと逆に，相補的に (111) 方位が強くなるという興味ある結果を得た。
- (5) 成長初期段階の蒸着膜の電子回折図形に異常な 111 回折斑点や 4 種の禁制反射を観察した。さらに電子顕微鏡の暗視野像に蝶々状コントラストやその他の複雑なコントラストも観察した。
- (6) 3 種の "多重双晶粒子模型" D, I, R を提出し，これにより複雑な電子回折図形や電子顕微鏡像の首尾一貫した説明を与えた。その結果金属微粒子が確かに多重双晶粒子模型で表わされるような異常で複雑な構造になっていることが明らかになった。
- (7) 多重双晶粒子の安定性を論じ，安定及び準安定な臨界の大きさ r_{iw}^* , r_{it}^0 , r_{dt}^0 を求める式を導き，その値も具体的に計算した。粒子の大きさを実験的に調べ，これが計算値にはほぼ一致することを確認した。
- (8) 成長過程の観察により，金属薄膜が非常に複雑な成長機構をとることを明らかにし，多重双晶粒子を含めてのエピタクシー的成長機構についての考察を行なった。

本研究の内容は以下の 6 編の論文に発表した。

- (1) Epitaxial Growth of Metals on Rocksalt Faces Cleaved in Vacuum
By Shozo Ino, Denjiro Watanabe and Shiro Ogawa
J. Phys. Soc. Japan **17** (1962) 1074 - 1075.
- (2) Epitaxial Growth of Metals on Rocksalt Faces Cleaved in Vacuum. I
By Shozo Ino, Denjiro Watanabe and Shiro Ogawa
J. Phys. Soc. Japan **19** (1964) 881 - 891
- (3) Epitaxial Growth of Metals on Rocksalt Faces Cleaved in Vacuum. II
Orientation and Structure of Gold Particles
Formed in Ultrahigh Vacuum
By Shozo Ino
J. Phys. Soc. Japan **21** (1966) 346 - 362
- (4) Multiply Twinned Particles at Earlier Stages of Gold Film Formation
on Alkali Halide Crystals
By Shozo Ino and Shiro Ogawa
J. Phys. Soc. Japan **22** (1967) 1365 - 1374.
- (5) Stability of Multiply Twinned Particles
By Shozo Ino
J. Phys. Soc. Japan **26** (1969) 1559.

(6) Stability of Multiply-Twinned Particles

By Shozo Ino

J. Phys. Soc. Japan 27 (1969) 941 - 953 .

なお、参考論文として次の9編がある。

(1) Epitaxy of Metals on AlkaliHalide Crystals Cleaved in Vacuum

By S. Ogawa, S. Ino and D. Watanabe

International Conference on Electron Diffraction and Crystal Defects,
Melbourne, (1965) IF 1.

(2) Multiply Twinned Particles at Earlier Stages of Film Formation of Metals
on AlkaliHalide Crystals

By S. Ino and S. Ogawa

6th International Congress for Electron Microscopy, Kyoto(1966)521.

(3) Epitaxial Growth of Face-Centered Cubic Metals on AlkaliHalide Crystals
Cleaved in Ultrahigh Vacuum

By S. Ogawa, S. Ino, T. Kato and H. Ota

J. Phys. Soc. Japan 21 (1966) 1963 - 1972

(4) Epitaxy of Body-Centered Cubic Metals Evaporated onto Cleavage Faces of
Rocksalt

By S. Tagawa, S. Ino and S. Ogawa

Japan. J. Appl. Phys. 5 (1966) 846.

(5) Epitaxial Growth of Face-Centered Cubic Metals on AlkaliHalide Crystals
Cleaved in Vacuum

By S. Ogawa, D. Watanabe, S. Ino, T. Kato and H. Ota

Sci. Rep. RITU A-18 Supplement (1966) 171 - 184.

(6) Low Energy Electron Diffraction Study of Molybdenite Cleavage Surface

By S. Ino, S. Ogawa, M. Uchiyama and Z. Oda

Japan. J. Appl. Phys. 7 (1968) 308 - 309 .

(7) Epitaxial Growth of Some Face-Centered Cubic Metals on Cleavage Faces
of Mica

By A. Nohara, S. Ino and S. Ogawa

Japan. J. Appl. Phys. 7 (1968) 1144.

(8) Low Energy Electron Diffraction Study of a Si(111) Surface in Oxygen
Nitrogen Mixed Gas

By Y. Fujinaga, S. Ino and S. Ogawa

Japan. J. Appl. Phys. 8 (1969) 815 - 816.

(9) Formation of Multiply - Twinned Particles in the Nucleation Stage of
Film Growth

By S. Ogawa and S. Ino

J. Vacuum Science and Technogy 6 (1969) 527 - 534.

論文審査結果の要旨

本論文内容は NaCl, KCl の劈開面上に種々の面心立方金属を蒸着し、電子回折によってエピタクシーに及ぼす真空度の影響を調べると共に、蒸着膜の成長の初期段階において現われる微粒子の構造を電子回折、電子顕微鏡等によって研究したものである。

本研究の主要点を記述すると、まずエピタクシーの研究に始めて下地結晶の真空劈開法を用いたことにある。これによって非常に清浄な面上でのエピタクシーを観察することができた。真空度が 10^{-5} – 10^{-4} mmHg 程度であると、真空劈開は Au, Ag, Cu, Ni に対して、エピタクシー温度の著しい低下を Al に対しては (111) 方位の単結晶膜の成長をもたらした。 10^{-8} – 10^{-10} mmHg 程度の真空では Au, Ag, Cu の場合、かえって単結晶膜が成長しなくなるを見出した。又 Ni, Cu, Ag, Au, Al の順序で (001) 方位が強く、(111) 方位は逆に相補的に強くなるという結果を得た。次に成長初期段階の蒸着膜の電子回折図形に異常な 111 回折斑点や 4 種の禁制反射を観察し、又電子顕微鏡暗視野像において蝶々状コントラストやその他の複雑なコントラストを観察した。これ等の観察を基として蒸着初期に現われる微粒子の構造に対して 3 種類の多重双晶模型を提出した。その第一は 5 個の正四面体双晶より成る十面体構造、第二は二十個の正四面体双晶より成る二十面体構造、第三は (001) 方位の結晶を核として五個の双晶より成る構造である。これらの模型は電子回折図形に現われる異常な 111 回折斑点や、電子顕微鏡暗視野像に見られる六角形、五角形及び菱形の粒子外形やそのコントラストを極めてよく説明することができた。但しこれ等の粒子は可成り大きな歪みを内蔵しているので成長と共に不安定になる傾向がある。そこでこれ等多重双晶粒子の安定性について計算を行ない、真に安定な大きさの範囲、準安定な大きさの範囲を具体的に計算した。更に粒子の大きさを実験的に調べ、これが計算値にほぼ一致することを確認した。以上の結果はエピタクシーの機構解明に著しい寄与をなしたものであり、特に多重双晶粒子の構造の解明は、この方面の研究において、極めて顕著な業績であって、博士の学位を受けるのに充分値する研究である。

尚、昭和45年3月18日公開の論文発表を行ない、学力確認担当者およびその他の教官により研究内容に関して種々質問が行なわれたが、その結果、井野正三は大学院博士課程修了者と同等以上の学力を有することが確認された。