研

LEED-AES による鉄蒸着膜の研究*

蔺** • 浅 野 幸 三*** • 永 田 三 郎** 金持 (昭和47年10月19日受理)

LEED-AES Study of Iron Film Deposited on MgO(001) Surface Tōru KANAJI**, Kōzō ASANO*** and Saburō NAGATA** Faculty of Engineering, Kobe University, Rokko, Nada, Kobe

(Received Oct. 19, 1972)

The orientation and the surface structure of the epitaxially grown iron film is studied by a four grid type LEED-AES system. The substrate of MgO (001) surface is prepared by cleaving in air and heating in ultra high vacuum $(5 \times 10^{-9} \text{ Torr})$ at 500 °C. No contaminant is detected by AES from this surface. Iron atoms are evaporated from an iron wire (99.95%) which is heated by electric current directly,

and the film grows epitaxially on the surface. The orientations of the film decided by LEED are denoted as (001)Fe // (001)MgO

[100]Fe // [110]MgO

When the substrate is kept at room temperature, the surface of deposited film offeres fuzzy spots in LEED, and they become sharp by annealing. As the annealing temperature is kept below 400 °C, only small amounts of carbon and oxygen are detected and the $P(1 \times 1)$ pattern is maintained. But when it is higher than 500 °C, a distinctive peak of sulphur appears in AES curve and the pattern indicates that the C (2×2)-S structure is formed. By the heating in the oxygen atomosphere (1×10⁻⁶ Torr) at 500 °C. the sulphur peak vanishes away.

1. 緒 言

超高真空中における固体表面の構造や物性が低速電子 線回折 (LEED) やオージェ電子分光 (AES) によって活 発に研究されているが、鉄単結晶の表面あるいは鉄蒸着 膜についての研究は多くない. 10⁻⁵Torr 程度の真空中に おける鉄蒸着膜に関しては幾つもの報告があり1), Epitaxial 成長した膜の基板との方位関係についても述べら れているが、更に高度の真空においては基板を前もって 電子線あるいはX線で衝撃したり僅かな水蒸気を吸着さ せるなど何らかの方法で表面に欠陥を形成することが Epitaxial膜を得るために必要であるとの報告がある²⁾³⁾⁴⁾ ⁵⁾. 著者らは、はじめ UHV 中で NaCl, PbS 等の単結 晶の劈開面上に種々の条件で Fe を蒸着した が良好な Epitaxial 膜は得られなかった⁶⁾. しかし MgO 単結晶を 孫 劈開して得た (001) 面上では容易に良好な Epitaxial 膜 が得られたので⁷⁾, 以下に AES による表面不純物の観 察8)とあわせて記述する.

なお Fe 単結晶を切断,研磨して得た (001), (011) 面

の構造および酸化の初期過程については Pignocco ら⁹⁾¹⁰⁾ の LEED による研究があり、表面に Fe(001)C(2×2)-0、 $Fe(011)C(2 \times 2) = 0$ などの super structure が形成される のを観察したほか、さらに酸素吸着が進むにつれて、各 段階に応じた種々の super structure が形成されるのを見 た. 恩地ら¹¹⁾は同様の方法で作成した Fe(001) 面を H₂S ガスに触れさせ、やはり LEEDで $Fe(001)C(2 \times 2)-S$ の 存在を確認した. 上田ら12)は, 同様の方法で Fe 清浄表 面を作成する過程で LEED と AES を組合わせて、 Fe (011)C(2×2)-S, Fe(011)C(2×2)-Cを見た。 K. Molier ら¹³⁾は特殊な方法でFeのWhisker結晶を作り、その六 角柱の側面(011)を利用して酸化の初期過程を考察した. また,近年 K. Molier らは著者らと同様の方法で Fe 表 面を作成し種々の実験をおこなっている¹⁴⁾.

装置および実験方法 2.

Fig. 1 は実験に用いたLEED-AES 装置を示す.

図中に記入した連動のスイッチによって LEED による 観察と AES による測定を切り換えながら実験を行なっ た.

試料として使用した Fe は, Table 1 の成分表のもの で直径 1/16″の線状のものを用い、これに直接電流を通

空 直

^{*} 昭和56年11月26日第12回真空に関する連合講演会で講演

^{**} 神戸大学工学部応用物理(神戸市灘区六甲台町)

^{***} 現在は三菱電機中央研究所 (兵庫県尼崎市南清水)

して白熱させ蒸発源とした. 基板結晶は棒状の MgO 単 結晶を大気中で劈開して4 mm角程度の薄い板状とし, Fig. 2 に示すように 0.05 mm mの厚さの Ta 箔に挟ん で支持した.

この Ta 箔に電流を流して基板を加熱し Ta 箔に点溶 接したクロメルアルメル熱電対によって基板温度を推定 した.蒸着速度を一定に保つには optical pyrometer に よって鉄線の温度を監視し,加熱電流を調整した.また その値は実験終了後に基板に近接して置かれた小さなガ ラス板に付着した Fe 膜の厚さを多重干渉計で測定し, 時間平均の蒸着速度を算出する方法をとった.

真空系の概略を **Fig.3** に示したが主排気ポンプは 125 l/sec のスパッタイオンポンプでソープションポンプ,油 拡散ポンプ,油回転ポンプ、ガス導入系などを伴ってい る.系としての到達真空度は 3×10^{-10} Torr 程度である が,諸般の事情から以下の観察は 5×10^{-9} Torr 程度で



Fig. 1 Schematic diagram of electrodes and connections.

Table	1 Purity	of the	iron	wire	used	for	evapora-
tion	source.						

The star second of the Impurity	Contont
Impunty	Content
\mathbf{C}	30ppm
Ο	78
Ν	<3
Co	10
Cr	10
Cu	40
Mg	<5
Mn	20
Ni	10
Р	20
S	30
Si	35
Zn	<10



Fig. 2 Sample holder.



Fig. 3 Schematic diagram of vacuum system.

行なわれたもので あり, 蒸着中の真空は 1×10^{-7} Torr より悪くならないように注意した. 観察中の残留ガスの 主成分は H₂ で, CO がそれに次いでいるが, 蒸着中に は CO および CO₂ の量が多くなることが付属の四極子 マスフィルターによって観察される.

実験結果および考察

3.1 基板の表面状態

大気中劈開で得られた MgO (001) 面からはそのままで も LEED 像が得られるが、UHV 中での450℃,10分間 の熱処理によってバックグラウンド が 減少 し、 各回折 spot も鋭くなる. このときの LEED 像を **Fig.4** に示す. MgO は a = 4.213Å の NaCl 型結晶であるが、回折像 の考察に際して散乱能の大きい Mg 原子にだけ注目すれ ば面心立方であって、(001) 面内での2次元格子は a =2.98Å の "square" でなければならない. **Fig.4** の回折 像写真から算出される表面格子の大きさは装置の精度の 範囲で上記の予想と一致する.

Fig. 5 は **Fig. 4** の回折像の (00) beam の強度を入射 電子線のエネルギを掃引しながら photometer で測定し

— (23) —



Fig. 4 LEED pattern from cleaved (001) MgO surface.



Fig. 5 Intensity distribution of 00 beam from cleaved (001) MgO surface.

たものである. 図中の矢印は bulk MgO 単結晶内にお ける (011) 面の面間距離 (a/2 = 2.1Å) から推定される Bragg 反射のエネルギで,内部ポテンシャルの影響を考 慮に入れれば表面付近での面間距離が内部における面間 距離と一致していることがわかる. なおこの測定は高エ ネルギ側から掃引していったもので,100 eV 付近で終 っているのは帯電のためである. この電圧より高い電圧 では試料表面は逆に正に帯電する傾向を持つが,周囲電 極はすべてアース電位にあるので,低速の2次電子が正 の電荷を打消すことになり,帯電の影響は現われない.

Fig. 6 はこの表面から得た AES 曲線で, Mg と O 以 外にはほとんど何も検出されていない. したがって表面 不純物は少ないと考えられる. 図中の O (K—LL) ピー クに比して Mg (L—MM) ピークは小 さく見える が, 1200 eV 付近まで掃引すると明瞭な Mg (K–LL) ピーク



Fig. 6 AES curve from cleaved (001) MgO surface.

が確認される. MgO の2次電子発生率は約1000 eV より上では再び1より小さくなるとした報告もあるが,この実験では1400 eV 付近まで観察することができた.

3.2 Fe の蒸着

この MgO 表面に Fe を蒸着すると, LEED 像におい てははじめはバックグラウンドが増して MgO の回折像 がぼやけて行き, 平均膜厚 10Å 付近で完全に 回折像が 消失する. この状態での AES 曲線を Fig. 7 に示す. Mg とOのほかに Fe (L-MM) ピークが明瞭に現われてい る.

蒸着を続けると平均膜厚 30Å 程度で非常にぼやけた spot によって構成された回折像が再び現われ厚さが増す と共にバックグラウンドが減少し spot が鋭くなる. こ の傾向は平均膜厚 300Å 程度までつづく. replica 法によ って電子顕微鏡でこの表面を観察すると, 300Å 付近で 膜が一様膜に移ることがわかる. 平均膜厚の変化に伴う LEED 像の変化を **Fig. 8** に示す.

Fe 膜が充分な厚さ(平均膜厚 500Å 以上) に 達した 後,400°C 以下の温度で熱処理すると,LEED 像にお いてはバックグラウンドが減少し,spot は鋭くなって輝 度が増大する.これは表面の凹凸や欠陥が減少すること によるものと思われる.Fig.9 はその状態における回折 像で MgO 表面から得られるものとよく似ている.

Fe は a = 2,860 Å の bcc 結晶を作るからその (001)

空

真



Fig. 7 AES curve from thin iron film deposited on cleaved MgO crystal.



Fig. 8 LEED patterns from epitaxial iron films deposited on cleaved MgO crystal.



Fig. 9 LEED pattern from epitaxial iron film deposited on MgO substrate at room temperature and heated at $300 \,^{\circ}$ C (500Å, 189V).



Fig. 10 AES curve from epitaxial iron film deposited on MgO substrate at room temperature and heated at 300 °C.

面内における 2 次元格子は a = 2,860Å の "square" で あるが写真から算出される表面 2 次元格子の大きさはこ れと一致している. **Fig. 4** と **Fig. 9** を比較すると基板 と蒸着膜の間に (001)Fe// (001) MgO, [100]Fe// [110] MgO の関係があることがわかる.

Fig. 10 はこの表面から得 ら れ た AES 曲線である. Mg のピークは消失して Fe の強いピークが現われて い る. CとOの弱いピークは Fe の蒸着中に残留ガス中の CO および CO₂ の分圧が急増することと関係があるよ うに思 わ れ る. 今の段階ではこのCのピークの形から CO 分子が吸着しているのか, CとOの原子状になって 吸着しているのかを弁別することはできない.

3.3 熱処理による Fe(001)C(2×2)-S の形成

上記の観察を行なったのち基板温度をさらに上昇させ 500°Cに10分間保つと、LEED 像にはそれまでの spot の 中間にいわゆる (½,½) spot が現われる. この extra spot は熱処理温度を高くすると一層鮮明になり、 800°C



Fig. 11 LEED pattern from iron film deposited at room temperature and heated at 800 °C. Extra spots, $(h \pm 1/2, k \pm 1/2)$, are shown.



Fig. 12 AES curve from the iron film deposited at room temperature and heated at 800 $^{\circ}$ C. S(L–NN) peak is shown.

では Integrated spot と同程度の強度を持つに いたる. (**Fig. 11**)

extra spot は $(h\pm\frac{1}{2}, k\pm\frac{1}{2})$ で表わされるから,表面 にはC (2×2) 型の super structure が形成されていなけ ればならない. extra spot と integrated spot の明るさが ほとんど同等であることから,表面第一層において,Fe 原子自身がこのような配列を持っているものと思われる ⁹⁾¹⁰⁾. LEED 像に extra spot が現われるのと対応して A ES 曲線には硫黄の存在を示すピークが 現 われ, extra spot が鮮明となるのに伴って S(L-NN) ピークも大きく なる. (**Fig. 12**)

従って、この超構造は Fe 原子とS原子が交互に配列 した Fe(001)C(2×2)-S 構造であると考えてよいように 思われる.この構造は非常に安定で 1×10^{-7} Torr 以下 の酸素分圧で熱処理しても変化がなかったが、 1×10^{-6} Torr の酸素中で600℃10分間加熱すると破壊され, AES 曲線からは S(L–NN) ピークが消失して O(K–LL) ピー クが大きく現われるのが見られた.

超構造を形成するS原子がどこから供給されるかは興 味深いが今後さらに検討をつづけたい.S原子を取除く 方法としては酸化一還元法とイオン衝撃法を試みてい る.

4. 結論

- 素着前の基板表面を LEED-AES でしらべた. 大気 中で劈開し, UHV 中で 500℃10分間加熱して得られ た MgO(001) 面は鮮明な LEED 像を与え,(001) 面 の面間隔は bulk の値から予想されるものに一致し, AES 曲線にも不純物は現われなかった.
- この上に Fe を蒸着すると膜の Epitaxial 成長がおこ り平均膜厚 300Å 程度でほぼ一様膜となる.方位関係 は,(001) Fe//(001) MgO,[100] Fe//[110] MgO である. 充分な厚さとなったのち,400°C以下で加熱すると LEED 像は鮮明となり,AES 曲線に現われる不純物 も顕著でなかった.
- 500℃以上に加熱すると LEED 像は一層鮮明となる が、(h±½, k±½) の extra spot が現われる.これと 対応して AES 曲線に S(L-NN)ピークが現われるため この構造は Fe(001)C(2×2)-S 構造と考えられる.

5. あとがき

この研究を進めるにあたって,電極間の静電遮蔽,電 子回路の設計,試料の入手などにつき,電総研中山勝矢 氏,小野雅敏氏,大阪大学^{瑞輝}雄教授,上田一之氏,京 都大学恩地勝助教授,大阪府立大学堀口哲男助教授なら びにその研究室の皆さんから貴重な御助言を頂いた.ま た電子光学系の製作に際しては治具の切削に関してミノ ルタカメラ K.K.の江間宏氏に,グリッドの成形に関し て当時富士通(現伊勢電子工業)の下条徳英氏に格別の 御尽力を頂いた. MgO 単結晶は第一稀元素化学 K.K. から, Ta 箔は神戸製鋼 K.K.から提供を受けた.ここ に厚く謝意を表する次第である.

〔文献〕

- 1) For example, H. Sato, R. S. Toth and R. W. Astrue: J. appl. Phys., **33** (1962) 1113.
- S. Shinozaki and H. Sato: J. appl. Phys., 36 (1965) 2320.
- J. W. Matthews: Appl. Phys. Letters, 7 (1965) 255.
- D. J. Stirland: Appl. Phys. Letters, 8 (1966) 326.
- 5) T. Inuzuka and R. Ueda: Appl. Phys. Letters,

13 (1968) 3.

- 烏丸, 金持, 永田:第29回応用物理学会学術 講演会, 予稿集 1 (1968) 201.
- 7) 鳥丸, 金持, 永田:第16回応用物理学関係連 合講演会, 予稿集 4 (1969) 87.
- T. Kanaji, K. Asano and S. Nagata: VA-CUUM (to be published)
- A. J. Pignocco and G. E. Pellissier: J. Electrochem. Soc., **112** (1964) 1188.
- 10) A. J. Pignocco and G. E. Pellissier: Surface

Sci., 7 (1967) 261.

- 恩地勝,渡辺稔:第32回応用物理学会学術講 演会,予稿集 2 (1971) 265.
- 12) 上田一之,越川孝範,志水隆一:第31回応用 物理学会学術講演会,予稿集 2 (1970) 106.
- 13) K. Molier and F. Portele: The Structure and Chemistry of Solid Surfaces, edited by G.A. Somorjai (Wiley, New York, 1969), p. 69-1.
- 14) K. Molier and P. Meischner: 私信

投稿案内

会誌をよりよくするために皆様の積極的な投稿をお願いします.

- 研究論文 真空科学・技術・応用に関連ある原著論文.
- 技術報告 主として真空技術上の諸問題,諸現象に関する原著報告で技術的観点より価値あるもの.
- 寄書真空技術上の新しい工夫,考案,討論、コメントあるいは速報的内容をもつ原著論文また は最近の話題などで,図,表,その他を含めて原稿用紙(400字)5枚以内を原則とする. ただし速報的原著の場合は10枚程度まで可.
- **綜 説** 研究的要素の強い特定分野に関する綜合報告,文献が整備されていることが望ましい.
- 解 説 限られた範囲のテーマに関して,専門外の人にも理解できるように説明したもの.
- 材料・製品紹介 真空用材料ならびに製品に関する解説記事原稿用紙5枚程度.
- スペースラボ アイディア,気楽な随想,意見,海外だより,帰国談,研究室紹介など,長さは原 稿用紙5枚程度.