T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

# 論文 / 著書情報
# Article / Book Information

| | |
|---|---|
| 題目(和文) | 薄膜成長機構の研究 |
| Title(English) | |
| 著者(和文) | 高柳邦夫 |
| Author(English) | kunio Takayanagi |
| 出典(和文) | 学位:理学博士,<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:乙第631号,<br>授与年月日:1975年11月19日,<br>学位の種別:論文博士,<br>審査員: |
| Citation(English) | Degree:Doctor of Science,<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:乙第631号,<br>Conferred date:1975/11/19,<br>Degree Type:Thesis doctor,<br>Examiner: |
| 学位種別(和文) | 博士論文 |
| Type(English) | Doctoral Thesis |

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

# 薄膜成長機構の研究

高柳 邦夫

東京工業大学 384592

# 目　次

本論文で用いた記号の一覧

本論文中の図表の一覧

第Ⅰ章　緒　論

§ 1. 1　薄膜成長機構に関する研究の厂史　1

§ 1. 2　薄膜の核成長と層成長　3

§ 1. 3　薄膜成長機構研究の最近の話題　5

§ 1. 4　層成長とCabrera 型核成長　6

§ 1. 5　電顕による薄膜成長過程の観察法　13

§ 1. 6　本論文の目的と概要　15

第Ⅱ章　実　験

§ 1.　実験装置　17

§ 2.　実験方法　31

2. 1　層成長の観察　35

2. 2　Sn の SnTe 下地膜上での成長様態の観察　37

2. 3　核成長の観察　38

2. 4　成長結晶中の格子歪の測定方法　40

第Ⅲ章　層成長

§ 1.　実験結果　43

1. 1　PbSe の (001) PbS 高温下地上での成長

1.2 PbSeの(001),(110)および (111)PbTe 高温下地上での成長 43
1.3 室温下地膜上での成長 57
1.4 Pd-Au, Pd-Ag 膜の成長様態 62
1.5 Au/(001)Agの成長 66
§2 考察
2.1 転位の形成機構 70
2.2 ミスフィット転位とクライム運動 74
2.3 成長結晶膜の格子定数の膜厚依存性と面方位依存性 76
2.4 成長結晶と下地結晶原子の固溶性 82
2.5 層成長の特徴 82

第Ⅳ章 Snの(001)SnTe 下地膜上での成長
§1 実験結果
1.1 成長様態 85
1.2 Sn粒子の形状(厚さ) 95
1.3 Sn粒子中の格子歪 98
1.4 モアレ像強度プロフィルによる界面転位の存否の検討 101
§2 考察
2.1 Vincent の報告との比較 108
2.2 Sn粒子中の格子歪の鋸歯状変化 110
2.3 成長の動的過程と鋸歯状変化 118

第Ⅴ章 核成長粒子のエピタクシーと格子歪
§1 実験結果
1.1 成長様態と成長粒子方位 122
1.2 成長結晶中の格子歪とその粒子サイズ依存性 138

§2　考察
2.1　核成長粒子の成長の特徴　156
2.2　核成長と格子歪　159
2.3　成長粒子と下地の界面エネルギー　163

第Ⅵ章　総括と討論
§1　まとめ　170
§2　討論
2.1　成長様態による薄膜成長の分類　176
2.2　界面力の強さと成長様態　178
2.3　層成長，Cabrera 機構，核成長　180
§3　今後の問題点　186

○　後記　189
○　参考文献　190
○　付録
Ⅰ　2重結晶膜の電顕コントラストとWeak beam 法　201
Ⅱ　格子歪の鋸歯状変化　216
Ⅲ　粒子方位と界面エネルギー　224

# 本論文で用いた記号の一覧

| 記号 | |
|---|---|
| $a$ | 成長結晶の格子定数 |
| $b$ | 下地結晶の格子定数 |
| $C$ | 基準座標 |
| $\varepsilon$ | 成長結晶の格子歪 |
| $\eta$ | 成長－下地結晶の格子ミスフィット |
| $\eta_0$ | 自然ミスフィット |
| $bv$ | バーガースベクトル |
| $be$ | バーガースベクトルの有効成分 |
| $P$ | ミスフィット転位の間隔，あるいはモアレ縞の間隔 |
| $l_i$ | ミスフィット転位線の方向 |
| $E_I$ | 界面エネルギー |
| $E_i$ | 成長－下地結晶界面で格子ミスフィットがあるために生ずる界面エネルギー |
| $E_m$ | ミスフィットエネルギー |
| $E_s$ | 弾性歪エネルギー |
| $V(r)$ | 界面ポテンシャル |
| $G$ | 界面ズレ弾性率 |
| $G_a, G_b$ | 成長，下地結晶のズレ弾性率 |
| $\nu$ | ポアッソン比 |

頁
図3-24 交叉する転位間の弾性相互作用 75
図3-25 成長膜の格子定数回復過程の下地面方位依存性 77
表3-2
第IV章
図4-1 固体Sn粒子の(001)SnTe上における下地温度80°Cでの成長 86
図4-2 Sn粒子のエピタクシャル方位と格子ミスフィット 87
図4-3 Sn粒子の合体過程 88
図4-4 120°CでのSn粒子の成長 90
図4-5 130°Cでの液体Sn粒子の成長 92
図4-6 140°C下地上に液相成長した粒子の下地温度下降による固化過程 93
図4-7 180°Cで液相成長した後に下地温度下降によって固化した粒子 94
図4-8 Sn/SnTeの(200)格子縞 96
表3-1 Sn/SnTeの成長様態の下地温度による変化 97
図4-9 Sn/SnTeの(200)格子縞写真から，下地の格子縞間隔を基準として，モアレ縞間隔を測定して得られた粒子中の格子歪． 99
図4-10 80°C下地上に固相成長する粒子の成長過程 100
図4-11 成長粒子の格子歪の鋸歯状変化 102
図4-12 図4-10の粒子Aの(d)から(e)への変化に対応する変化を，2/30 sec間隔で撮えたVideo像記録の再生写真 102
図4-13 (200)暗視野像の多波動力学回折コントラスト 104
図4-14 (400) 〃 〃 〃 〃 〃 104
図4-15 (1800)反射がブラック条件を満足する反射条件での(400)暗視野像の多波計算結果 105
図4-16 図4-15と比較しうる反射条件で撮えたSn/SnTe膜の(400)暗視野像 107
表4-2 Ts，Td，Tmの値と，下地膜物質依存性 109

図4-17 周期ポテンシャル場(下地)におかれた1次元原子鎖の還元配置図 11
図4-18 N原子から成る1次元原子鎖の一様歪, ε に対する界面エネルギー変化. 11
図4-19 SnTe 上のSn原子の最安定位置 11
図4-20 Sn粒子中のモアレ縞と還元配置図との対応関係 11
オV章
表5-1 エピタクシャル方位と格子歪の観察結果 12
図5-1 300°C前後の(001)MgO上に成長したAg粒子 12
図5-2 〃 〃 〃 〃 〃 Pd粒子 12
図5-3 500°Cの(001)MgO上に成長した(111)方位のAu粒子. 12
図5-4 電子線照射した, 400°Cの(001)MgO上に成長した(001)方位のAu粒子 12
図5-5 (001)-P方位とミスオリエンテーション 12
図5-6 Ag/(001)MgO (~300°C)のミスオリエンテーション 12
図5-7 PbSe/(001)MgO (~350°C)の成長過程の電顕写真記録 12
図5-8 PbSe/(001)MgO (150°C)の成長過程の電顕写真記録 13
図5-9 PbSe 粒子の, 成長に伴うミスオリエンテーションの変化 13
図5-10 SnTe/(001)MgO (200~300°C) 13
図5-11 PbTe/(001)MgO (300°C) 13
図5-12 300°Cの$MoS_2$ 上に成長したAu粒子の粒子径分布 13
図5-13 図5-12のような視野でモアレ縞の向きを測定して得られたAu粒子のミスオリエンテーション 13
図5-14 Ag/MgO (300°C)の格子像写真から測定した粒子中の格子歪 13
図5-15 図5-14のクロス印で示した粒子について, モアレ縞の向きから測ったミスオリエンテーションと格子歪の関係 14

図表


| 第I章 | | 頁 |
|---|---|---|
| 図1-1 | Cabrera 機構で成長する粒子の格子歪と粒子サイズの関係. Jesser & K.-Wilsdorf の理論 | 9 |
| 図1-2 | Cabrera 機構で成長する粒子の格子歪の鋸歯状変化 Jesser & van der Merwe の理論 | 9 |
| 図1-3 | Matthews の理論 | 9 |
| 図1-4 | Matthews の提案した 転位導入機構 | 11 |
| 図1-5 | Vincent の Sn/SnTe の格子歪測定結果とその鋸歯状変化 | 11 |
| 表1-1 | 従来報告されている Cabrera 機構の成長 | 12 |

| 第II章 | | |
|---|---|---|
| 図2-1 | JEM 150 電顕その場観察装置の試料室内構成 | 18 |
| 図2-2 | JEM 100B 電顕その場観察装置の排気系 | 20 |
| 図2-3 | JEM 100B 超高真空電顕の外観 | 21 |
| 図2-4 | JEM 100B 超高真空電顕試料室内模式図 | 23 |
| 図2-5 | 〃 〃 〃 〃 〃 〃 実体図 | 23 |
| 図2-6 | 超高真空電顕の排気特性 | 24 |
| 表2-1 | JEM100B と JEM150 電顕その場観察装置の比較 | 26 |
| 表2-2 | 超高真空電顕の代表例とそれらの性能 | 27 |
| 表2-3 | その場観察用下地膜の作製方法 | 29 |
| 表2-4 | 表2-3の方法Dで得られている下地膜 | 29 |
| 表2-5 | 本研究で観察した成長 | 32 |
| 表2-6 | 本研究で使用した下地, 膜物質の結晶構造と格子定数 | 33 |
| 表2-7 | 成長-下地結晶の格子ミスフィット | 34 |

第Ⅲ章


図3-1 PbSe/(001)PbS (230 °C) の成長過程 44
図3-2 PbSe/(001)PbTe (~200 °C) の成長過程 46
図3-3 PbSe/PbTe (~200 °C) のミスフィット転位形成 47
図3-4 PbSe/(001)PbTe (200 °C) で, 成長第Ⅲ段階における非均一なミスフィット転位の形成 47
表3-1 転位線とそのバーガースベクトル 49
図3-5 〃 〃 〃 49
図3-6 (110)膜の第Ⅲ段階 50
図3-7 (111)膜の 〃 〃 50
図3-8 PbSe/(110)PbTe 膜中のミスフィット転位の形成 52
図3-9 PbSe (001)単位格子の非等方的な歪 54
図3-10 図3-4のPbSe/(001)PbTe膜からの(200)回折図形 55
図3-11 図3-4のようなPbSe/(001)PbTe膜の転位密度から得られる回折図形 57
図3-12 ミスフィット転位による格子歪緩和の成長膜厚依存性 58
図3-13 PbSe/(001)PbTe (室温) 58
図3-14 PbS/(001)PbSe (室温) 59
図3-15 PbS/(001)PbTe (室温) 60
図3-16 島状形をした(001)PbTe室温下地上でのPbSeの成長 60
図3-17 PbSe/PbTe (室温) の加熱による転位模様の変化 61
図3-18 PbS/PbSe (室温) 〃 〃 〃 〃 62
図3-19 Pd/(001)Au (300 °C) の成長過程 63
図3-20 Pd/(111)Au (300 °C) の成長過程 64
図3-21 Pd/(001)Au (室温) の加熱による転位線の消失 68
図3-22 Au/(001)Ag (300 °C) 膜中の2種類のミスフィット転位 69
図3-23 ミスフィットの形成機構 71

頁
図5-16 Au/(001)MgO（350°C）の格子歪 142
図5-17 Au/(001)MgO の格子像写真 143
図5-18 Pd/(001)MgO（~350 °C）の格子歪 144
図5-19 Pd/(001)MgO（~350 °C）の格子像写真 145
図5-20 Pd/(001)MgO（~350 °C）〃 〃 〃 146
図5-21 PbSe/MgO（300 °C）の核成長段階から連続膜段階までの各段階のその場観察写真で，多数の粒子あるいは場所ごとに測ったモアレ中から得られた格子歪． 148
図5-22 PbSe/MgO（350°C）のシネフィルム記録からまめた，粒子の格子歪変化 150
図5-23 図5-22と同様にしてまめた成長に伴う格子歪変化の例． 151
図5-24 Au粒子に現れるモアレ縞． 153
図5-25 Au/MoS2（300 °C）の格子歪 154
図5-26 Au/MoS2 の300°C近傍と170 °C下地温度での格子歪 155
図5-27 エピタクシャル方位と，下地-成長結晶格子の適合 157
図5-28 転位のQuantizeされた導入と粒子方位変化 157
表5-3 G/Ga の値 167
表5-4 G/Ga の計算に用いた諸量 168

第VI章
表6-1 本研究で行った薄膜成長様式に関する観察と解析結果と，既往の報告との対比 171
表6-2 薄膜成長様式についての総括 174
表6-3 成長様態の分類 177
図6-1 界面エネルギーと格子ミスフィット，および，粒子方位との関係 184

付録

表AI-1　2重結晶膜の電顕コントラストの計算に用いた電子線構造因子と諸弾性定数

図AI-1　結晶中での入射波の回折

図AI-2　界面転位構造と格子面の曲り

図AI-3　界面に転位がある場合とない場合の電顕像コントラスト(模式図)

図AI-4　$g \cdot b_v = 2$の反射格子面

図AI-5　$g \cdot b_v = 2$の反射によるPbSe/PbTe膜の多波動力学的回折コントラスト.

図AII-1　$S = 0.025$の場合の1次元鎖の格子歪

図AII-2　$S = 0.08$の場合の1次元鎖の格子歪

# 第Ⅰ章　緒論

## §1.1　薄膜成長機構に関する研究の歴史

薄膜成長機構に関する系統的な研究は、その歴史を電子線回折効果の発見当初の1928年頃にさかのぼることができる。電子線は、X線とは桁違いに微量の物質からも、充分強い回折効果を示す。この特徴を、普通のバルクの結晶と全く異る形態の薄膜の研究に活用することが、新しい研究分野を形成したのである。特に、薄膜が、下地結晶に規制され、特定の方位をもって成長する、いわゆる、エピタクシー（Epitaxy：arrangement on）の現象は多くの研究者の興味をひきつけた。第2次大戦前後まで、この問題を中心に主として電子線回折分野の研究者によって行われた薄膜研究は、その後しばらく停滞の期間があったが、1950年後半から、爆発的ともいうべき勢で復活した。エピタキシャル薄膜が、電子工学あるいは光電子工学の中枢的素子として応用されるようになり、以前とは比較にならぬ功実また広範囲の関心が薄膜によせられるようになったからである。この時期はまた電子顕微鏡（以下、電顕と略記する）が一般的な実用段階に入り、薄膜研究に新生面を開いたことでも注目される。電子線回折は、膜全体の結晶構造や方位に関する平均的知見しか与えないが、電顕は、微視的形態を明らかにするばかりでなく、回折効果によるコントラストや制限視野回折法により、結晶学的にも、詳細な局所的知見を与える。上記薄膜研究の停滞期に、電子線回折の動力学的効果に関する研究が、わが国、ドイツ、イギリス等で勢力的に進められ、その成果を基礎とする結晶質電顕像の回折コントラストに関する基本的な理解がほぼ確立していたことも重要である。その後の薄膜研究に関連して特筆すべきことは、超高真空技術の急速な進歩である。真空蒸着法は薄膜作製の最も一般的な方法であるが、その真空度は2桁以上も改善された。

さらに，低速電子線回折法（LEED）や，Auger 電子分光法（AES）が開発され，下地結晶や生成膜表面の構造，組成が1原子面レベルで調べられるようになった。

以上のような経過で，すでに50年近くを経た期間に蓄積された薄膜関係の研究報告は，実に膨大な数にのぼる。しかし，それらは，薄膜成長機構の理解に着実な進歩のあとを刻んだものとは決して言えない。むしろ，定説とされたものがしばしば覆り，現在も多くの矛盾と問題を残しているのが特徴である。

このような事情は，他の研究分野でも多少はないわけではないが，薄膜関係には特に顕著である。これは，一面では，代表的な"表面敏感（Surface Specific）"現象である薄膜成長研究の宿命ともいえよう。真空蒸着は，原理的には，蒸着速度，下地温度，下地－蒸着物質間の相互作用など，比較的少数のパラメータで規制されるものとされている。しかし，これは，理想的に完全で清浄な真空と下地結晶表面を前提としている。しかし，真空には必ず残留気体があり，下地結晶表面は種々の欠陥をもち，吸着気体で変質している可能性が無視出来ない。こうした制御困難な"2次的"因子が，実際は薄膜成長を決定的に支配することが少くない。各種のアルカリハライド上の金属薄膜の成長は，エピタキシャル成長の代表例として多年研究されてきた。しかし，最近の超高真空中での結果は，問題を全く振り出しにもどしてしまったといえよう。以前の観察はほとんど"汚れた"下地上の2次的効果を見たものであることがわかり，アルカリハライドの表面は，超高真空中で劈開したものでも，化学量論的（Stoichiometric）組成からはずれ，しかも，不安定なものであることが報告されているからである。

このような基本的困難さによる問題に加えて，既往の薄膜成長機構に関する研究には次のような難点が指摘される。すなわち，薄膜成長には下地－成長膜物質の多様な組合せがあるにも拘ず，実験技術上の制約から，極めて限られた場合の断片的な観察しかなされておらず，しかも，それから不用意に一般

的あるいは断定的な推論が下されることが少くなかったことである。本論文はこのような観点から，薄膜成長機構について再検討を加えた一連の研究結果をまとめたものである。

## §1.2 薄膜の核成長と層成長

薄膜成長には次の2通りの基本的様式があると考えられている。

1) 核成長（Nucleation and Growth）
---------- Volmer-Weber mode

2) 層成長（Monolayer Overgrowth）
---------- Frank-van der Merwe mode

核成長では，下地表面に附着した蒸着原子は，表面拡散を繰返し，同時にある確率で再蒸発する。再蒸発があまり激しくない下地温度ならば，相ついで到着する原子は下地面上で過飽和になり，ある数の原子が会合して凝結核をつくる。核は島状粒子に成長し，下地面上に多数出来た島状粒子は成長過程で接触，合体して，ついには一様な連続膜を形成すると考えられる。これは，Volmer-Weber や Becker-Döring 等が旧くから論じていた気体の凝結過程が界面上でおこる，いわゆる，不均質凝結（Heterogeneous Condensation）の1つに他ならない。

層成長では，蒸着原子は下地面を一様におおう単原子面を相ついで形成していくと考えられる。

薄膜のエピタキシャル成長は，この層成長様式でおこるとするのが直観的には考えやすい。Finch ら[1]（1933）は薄膜はこの様式で成長するため，下地結晶に擬似的な（Pseudomorphic）構造をとるという考えを最初に提案した。Frank-van der Merwe[2]（1949）は，この問題を1次元原子鎖模型で論じ，下地結晶と膜物質の格子ミスフィット（lattice misfit）がある限界以内ならば，層成長が可能であることを次のようにして指摘した。

すなわち，層成長する膜は，薄い間は弾性的に歪んで下地格子と完全に整合する擬似構造をとるが，ある臨界厚さ（critical thickness）以上になると，ミスフィット転位（misfit dislocation）を界面に形成し始め，そこに局在する歪で格子ミスフィットを緩和しながら，次第に膜の個有構造を回復していくというのである。

初期には，薄膜のエピタクシーを1つの成長機構で理解しようとして，これら2通りの様式の適否をめぐって激しい論争が繰返された。そして，i) Finch らのあげた擬似構造の例が追試で否定され，ii) Frank - van der Merwe の限界値を遙かに越える格子ミスフィットでもエピタクシーが起る場合が多く見出され，特に，iii) 蒸着膜が平均1原子層に達しないような段階から，3次元的な結晶核による明瞭な回折斑点が見られる，などの実験事実から，層成長説は久しく受け入れられなかった。電顕でももっぱら核成長の例だけが観察され，特に，Bassett - Pashley[3,4,5]（1960～'65）による モリブデナイト（$MoS_2$）上の Au，Ag* の成長過程の“その場観察（§1. 参照）は，核成長様式の動的過程をドラマティックに示した。Pashley[6,7] が1956，1965年に書いた総合報告は，薄膜成長機構に関する古典的文献としてしばしば引用されるものであるが，その論旨の重点は，安易に層成長を想定する一般的傾向を戒め，核成長の重要性を強調することに置かれている。

層成長の可能性が認められるようになったのは，ようやく1961年になって，Matthews[8,9] が PbSe / PbS，Pd / Au の2重膜にミスフィット転位が存在することを電顕で観察してからである。Matthews はその後，1970年代の始めにかけて，Jesser と協力し，Au / Ag，Pt / Au その他でミスフィット転位の観察を相ついで発表した。[10)~19)] こうして，核成長と層成長はともに実在し，前者は下地 - 成長膜物質間の相互作用が弱い場合に，後者は，強い場合におこることが認められるようになった。

* 以下，このような成長膜と下地の組合せを Au / $MoS_2$，Ag / $MoS_2$ などと書く。

## §1.3 薄膜成長機構研究の最近の話題

その後最近にいたる薄膜成長に関する研究に次の3つの話題があげられる。第1は核成長のKinetics の研究である。気体の凝結過程に関するVolmer-Weber[20]以来の古典的理論を適用して薄膜の核成長を論ずる試みは，Pound一派によって進められていた。[21]その結果，普通の蒸着の条件では，臨界成長核の原子数はたかだか数個以内であろうと結論されていた。Walton[22]（1962）はこの点に注目して，原子論的な核形成理論を展開し，(臨界安定核)を構成する少数の原子の配列の型によって核形成速度が異ることから，エピタクシーを説明することを試み，Rhodinと協力して行ったAu/NaClの実験結果[23]が，これでよく説明されると報告した（1963）。この結果はその後そのままは認められなくなったが，これが契機となって核成長のKineticsの定量的研究が盛んになった。Zinsmeister[24]（1968～'71）は核成長をRate Processとして扱う考えを定式化し，Stowell[25]（1970～'72），Venables[26]（1971）らはこれにもとづいて，合体過程まで含める理論を展開した。これに対応して，核成長の詳細な観測がRobinsら[27]（1970～'73）やHarsdorf[28]（1973）によって進められている。しかし，この系列の最近の研究では臨界成長核の原子数が1のときが専ら扱われており，エピタクシーをKineticsから説明しようとしたWaltonの最初の意図は影が薄れてしまっているように見える。

第2の話題は，Stranski-Krastanovの成長様式，すなわち，生成膜が，最初の1～数原子層まで層成長をした後核成長をするという成長様式である。これは，核成長でエピタクシーがおこることを理解するために，しばしば持ち出される考えであるが，最近，LEED，AESの観測でそれを裏付けたという報告がいくつか発表されているのが注目される。[29]しかし，それらもまだ必ずしも決定的な証拠といえるものでなく，また，この機構がおこるべき物理的根拠も明確でない。この様式の当否を論ずることは，本論文の研究

は電顕観察を主としているので，適切ではない。ただ，これを想定しなければならないような観察事実は全くなかったことを記して，以下ではこの機構については触れない。

第3の話題は，層成長に関するFrank－van der Merwe の着想を核成長の場合に拡張した Cabrera の提案に関する問題である。Cabrera[30]（1964，'65）は，核成長の場合も，成長粒子は始め下地格子に整合する擬似構造をとり，ある臨界サイズを越えると，下地との界面に転位を形成して格子ミスフィットを緩和しながら成長する可能性を指摘した。これは，層成長の場合と同じ機構で核成長のエピタクシーを理解しようとするものであり、Walton 流の核成長の Kinetics からの見方と対照的である。Walton 流の考えが上記のようにあまり成功していないのに対して，Frank－van der Merwe，Cabrera 流の考えは，一応の成果を収めているものとされている。本論文では，しかし，ここにも既往の研究に多くの見落しと誤解があることを明らかにする。

## §1.4 層成長と Cabrera－型核成長

### 1.4.1 層成長機構の理論

van der Merwe は Frank との協同による最初の層成長理論の発表後も，いろいろの角度から同じ問題を論じた。その成果については度々，van der Merwe 自身によって総報が書かれている[31]（1950～'72）これらは，成長結晶と下地結晶の相互作用を表わす界面ポテンシャルを，1) P-N（Peiers－Nabarro）ポテンシャル，2) 界面ポテンシャルをフーリエ展開して，その第2次の調和項までを取り入れた Refined P-N ポテンシャル，3) Parabolic ポテンシャル，4) bi-parabolic ポテンシャル 等と種々に選び，それぞれについて成長膜の安定性と格子ミスフィットの関係，界面構造などについて研究したものである。成長膜が単原子層

の場合には，Frenkel-Kontrova の転位モデル[32]を拡張した (a) 剛性下地結晶上での単原子層モデル[2]，成長膜が厚い場合には，P-N連続体転位モデルを拡張した (b) 連続体モデル[33]，そして，数層の場合には，弾性論で厳密な解析解の得られる (c) Parabolic モデル[34]，および，近似を用いたいくつかの (d) 有限厚さモデル[35]，が提出されている。

(a) のモデルでは，層成長がおこりうる限界の格子ミスフィットが検討された[2]。そこでは，下地格子に整合した膜の安定性は膜の自由端から転位が導入されることで破られるとしている。この限界の格子ミスフィットの値は，(1)～(4) のポテンシャルの形状の相異にではなく，その振幅に強く依存することが示されている。

P-Nポテンシャルを用いた (b) の連続体モデルは，層成長膜に転位導入のおこる臨界膜厚，および，膜厚変化に対する格子歪み変化を予言したものである。このモデルは，結果が簡単な解析的表現で与えられているので，実験結果と比較検討されてきた。しかし，界面ポテンシャルを実際の場合よりもあまりに簡単化しすぎている点，および，成長結晶の膜厚を無限大と仮定している点で実際の高々十数原子層の薄い有限厚みの場合への適用には問題があるように思われる。界面ポテンシャル形状の問題については，(1)，(2) および (3) と Voltera 型転位構造を界面がもつ場合について，転位構造，界面エネルギーの相異が比較検討されている[36]。また，薄い有限厚さの場合の検討から，上記の連続体モデルを修正した理論が得られている[35]。これら連続体モデル以後に提出された理論は，より精密化はされているが，それらの解析表現は簡略ではなく実験との比較は一例を除いてされていない。

### §1.4.2 Cabrera 機構の理論

Frank-van der Merwe の単層成長膜のミスフィット転位の考えを Cabrera が核成長の場合に拡張したことは先に述べたが，Cabrera の考えに従って，Jesser, K.-Wilsdorf は半球形状をした成長粒子の場合に

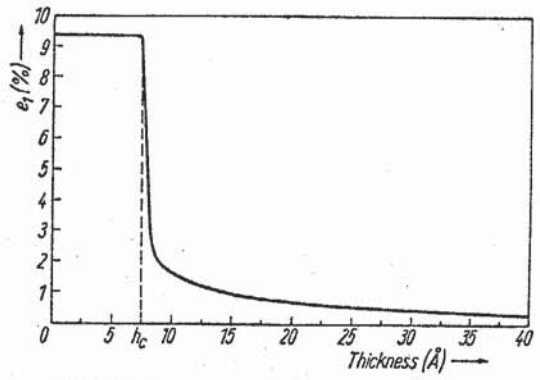
界面に転位網を形成している粒子中の格子歪の計算を行った。[37] 成長粒子は，臨界半径以下では，下地と全く同じ格子定数をもち下地に完全に整合するが，臨界半径を越えるとミスフィット転位の形成によって格子歪は急激に減少していく（図1-1）。

Jesser, van der Merwe は粒子の周縁からミスフィット転位が一本，一本と導入されていく場合を1次元原子鎖モデルで検討した。[38] 彼らは，格子歪の変化が粒子サイズに対して鋸歯状におこることを示し（図1-2），Vincent の Sn/SnTe に関する報告（後述）[39]を理論的側面から支持した。Matthews は，多少厳密さを欠くが，実際により近い有限厚さの箱型の成長粒子の場合を検討した。[40] 成長に伴って粒子の厚さが増大していく効果をとり入れると，図1-3に示す格子歪の鋸歯状変化が得られた。Nabarro[41] の研究は，従来参照されていないが，興味深い結果を示している。彼は半無限の下地上に置かれた無限に長い半円筒形状の粒子を考え，円筒の母線方向には下地との格子ミスフィットはなく，半径方向だけにあるとした。このとき，転位が1本，2本 あるいは 3本と形成されている場合にそれらの平衡距離を厳密に連続転位論を用いて求め，転位間隔が粒子径（サイズ）の平方根に逆比例することを見出した。この結果は成長結晶の格子歪が鋸歯状に変化することを示唆している。

### §1.4.4 既往の観察例における問題点

Matthews および Jesser が PbSe/PbS, Pd/Au, Ag/Au, Pt/Au などに相ついでミスフィット転位を観察したことによって，Frank, van der Merwe の提案した転位による格子ミスフィットの緩和機構が認められるようになったことについては先に述べた。ところで，これらの観察をまとめて1964年発表した総合報告で，[9] Matthews は Ag/Au, Pt/Au に見られたミスフィット転位は（001）界面に傾いたバーガースベクトルをもち，一方，PbSe/PbS, Pd/Au に見られたミスフィット転位は（001）界面に

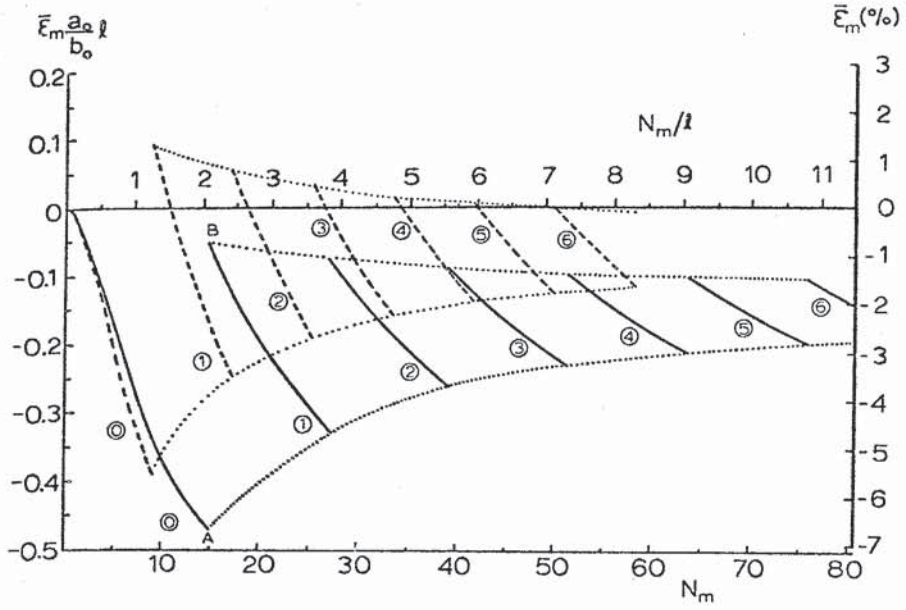
Fig 1-1




The equilibrium elastic strain of isolated nuclei on an infinite substrate for the particular case of platinum on gold as a function of nucleus size

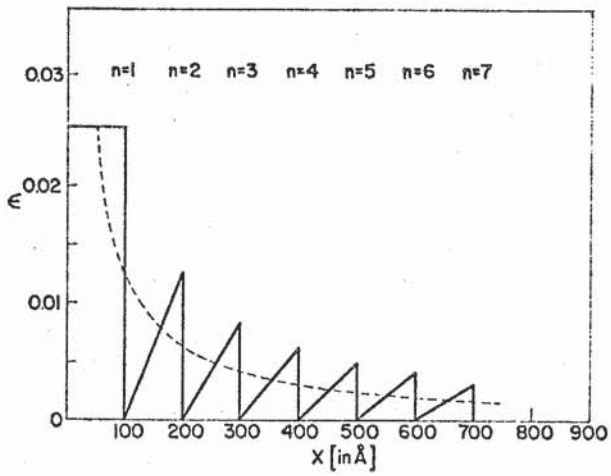
(Jesser & K.-Wilsdolf)

Fig 1-2




Dependence of the average elastic strain, $\bar{\epsilon}_m$, on the relative number of atoms, $N_m/l$, spanning the overgrowth island. The full and dashed curves correspond to $l/P=0{\cdot}7$ and $0{\cdot}9$ respectively. The dotted lines are the envelopes of the two sets of curves. The numbers 0, 1, 2, . . . designate configurations in which there are respectively 0, 1, 2, . . . interfacial dislocations. The lower scale is obtained by taking $l=7$. The left-hand scale is given in units of $a_0 l/b_0$, where $a_0$ and $b_0$ are respectively the natural lattice spacings of overgrowth and substrate. The right-hand scale corresponds to taking $a_0/b_0=1$ and $l=7$. (Jesser & van der Merwe)

Fig 1-3




The variation of elastic strain with $X$ in an island of height $Z=\frac{1}{4}X$.

(Matthews)

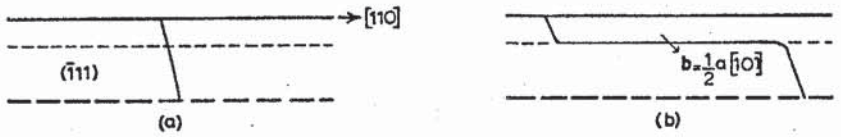
平行なバーガースベクトルを持つことに注目し、前者は Frank- van der Merwe 型の層成長で出来たものであるが、後者は Cabrera 型の核成長で出来たものであると判断した。これは、彼がミスフィット転位は専ら"辷り（glide あるいは slip）運動"で形成されるとし、層成長で下地表面を一様におおう擬似構造膜が出来た後は界面に傾いたバーガースベクトルをもつ転位でなければ界面に入り得ないと考えたからである（図1-4参照）。

しかし、Matthews のこの考えは誤っており、ミスフィット転位の形成は一般にクライムが本質的に働き、辷りはそれが可能なときのみある役割をするものである。PbSe/PbS, Pd/Au は Ag/Au, Pt/Au よりもむしろ典型的な Frank- van der Merwe 型層成長の特徴を示す。このことは、本論文の結論の一部で、その詳細は後に詳しく述べるが、ここで指摘したいことは、このような誤った考えが、実際、核形成が起こるのかどうか、また、転位が辷り得るのかどうか等の事実の検討に先走って下された推測に由来していることである。さらに、同様の指摘は、その当時から相次いで欧米で発表された Frank- van der Merwe 型層成長あるいは Cabrera 型核成長の観察例のほとんど全てに適用されるといっても過言ではない。

本1-1表は Cabrera 型核成長が報告された例をまとめたものである。この中、Fe/Au, Ni/Cu は、界面に平行なバーガースベクトルを持ったミスフィット転位が見られたという理由によるものであるが、PbSe/PbS, Pd/Au の場合と同様に、実際核形成であるかどうかの確認はされていない。一方、Co/Cu, γ-Fe/Cu では逆に転位の形成が確認されていない。

Sn/SnTe は、Cabrera 型核成長の代表的な例として最近特に注目されているものである。Vincent[39]は、この場合の Sn 粒子の残留歪を測定して、粒子中による図1-5のようなプロットを得た。彼は、この結果を図に実線で示されているような残留歪の鋸歯状変化を示すものとし、この変化を固相 Sn 粒子が成長するに伴って、下地との界面に相次いでミスフィット転位を導入することによっておこるものであると説明した。前節で述べたように、

Fig 1-4




The generation of a misfit dislocation from a dislocation that initially extended from one surface of the specimen to the other. The convention used is described in the text [from Matthews ( )].

Diagrams illustrating the generation of misfit dislocations during the growth of nuclei [from Matthews ( )].

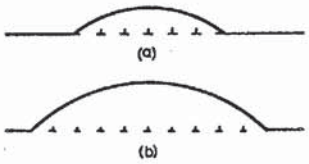
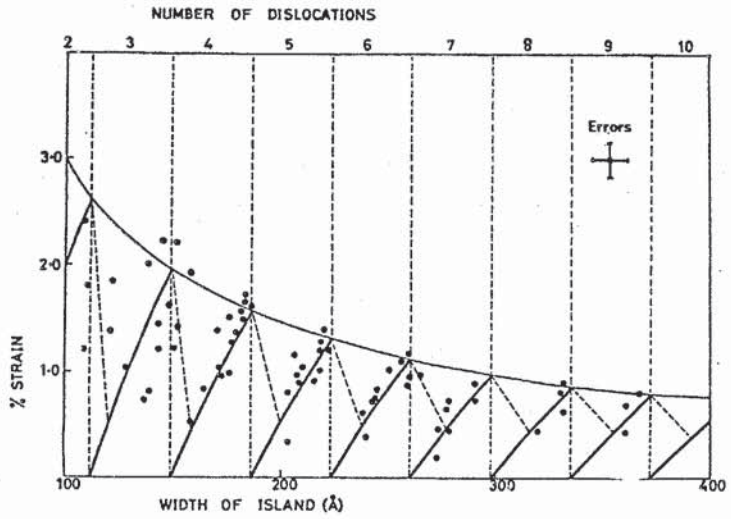



Fig 1-5




Results of width and strain measurements on tin islands grown at temperatures between 140°c and 200°c. The proposed sawtooth variation of the strain is superimposed; the points between which shape transitions take place are linked. (from Vincent, ref (39))

Table. 1-1 Cabrera's Growth Mode's reported previously

| dep./sub. | Misfit % | Orient. | Misfit Dislo. line | B.V. | Elastic Strain Meas. | strain % | (part. size Å) | Critical radius obs. (cal.) Å | Interfacial force ν | G | Depo. Condi. sub. temp. °C | evap. rate Å/min | Torr | Ref. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sn/SnTe | -8.5 | (010)/(001) | [001], $\frac{a}{2}$[100] | | M* | 2.5 | (110) | — | (60*) | | >140 | 120 | $2\times10^{-8}$ | 39 |
| Au/$MoS_2$ | -8.9 | (111)/(00·1) | ⟨112⟩, $\frac{a}{2}$[110] | | M | 2.3<br>0.3 | (20)<br>(80) | — | (20*) | 0.4 | $8\times10^{10}$ dyn/cm² | 300 | 200 | $2\times10^{-8}$ | 42 |
| Pt/Au | -3.6 | (111)/(111) | ⟨112⟩, $\frac{a}{2}$[110] | | M | 1.0 | (80) | | | 0.4 | $8.5\times10^{10}$ | Electro depo. | | | 43 |
| γ-Fe/Cu | -0.67 | (001)/(001) | ⟨110⟩, $\frac{a}{2}$⟨101⟩ | | | | | 250~750 | (850) | | | 400 | | $<1\times10^{-7}$ | 44 |
| Co/Cu | -1.9 | (001)/(001) | Moiré fringe | | M | 0.7 | (1000?) | 375 | (360) | | | 350 | 10 | $<3\times10^{-7}$ | 45 |
| Ni/Cu | -2.5 | (001)/(001) | [110], $\frac{a}{2}$[110] | | D | | | <15 | (20)‡<br>(5)<br>(4) | | | 80 | | $<1\times10^{-7}$ | 46 |
| Fe/Au | 0.6<br>23. | (001)/(001) | [011], $\frac{a}{2}$[01$\bar{1}$]<br>$\frac{a}{2}$⟨110⟩ | | | | | | | | | 400 | | $<5\times10^{-8}$ | 47 |

* ; M: strain was measured from Moiré spacing , * ; values calculated by the author

‡ ; values of critical thickness ,

Jesser, van der Merwe[38]は，この現象を転位の"量子的"導入と名付け，これに対する理論的支持を与えた。こうして，Cabrera 機構は完全な実証が与えられたものとされた。かねて Jesser, K.-Wilsdolf[42]（1967）らは，Au/$MoS_2$ の微小な Au 粒子の格子歪が粒子サイズの減小に伴って増加するという結果を得て，これを Cabrera 型核成長としていた。彼らは微小な Au 粒子が示した格子歪の大きなバラつきが鋸歯状変化に依存するとして説明されることから，Vincent の観察によって，彼らの主張の強力な傍証が得られたものとしている。また，Matthews は，Bassett-Pashley らの"その場"観察で注目されていた成長中の Au/$MoS_2$ 粒子のモアレ縞の方位遥動が，転位の量子的導入によることを提案している。これら一連の報告を通じて，最も注目される点は，これらの議論の主役をなしている"転位"の存在の確認が1つもなされていないことである。さらに，Vincentが鋸歯状変化を 140 °C ～ 200 °C の SnTe 下地上に成長した Sn粒子に限って見出し得て，反面，それ以下の温度では見出せなかったことの理由も不明である。また，一般に蒸着微粒子は顕著な融点降下を示す事実が知られているにも拘らず，上記下地温度の全範囲で Sn は固相で成長すると考えられていた。

## §1.5 電顕による薄膜成長過程の観察法

前節で，既往の薄膜成長機構研究結果の問題点をあげたが，これに関連して，本節では電顕による薄膜成長の観察法について一言触れておきたい。これには，別系の蒸着装置でいろいろの段階まで成長させた薄膜試料をとり出して観察し，その結果をつなぎ合せて一連の成長過程を構想する逐次観察法と，電顕試料位置で薄膜の成長過程を直接連続観察する，いわゆる，その場観察（In situ observation）の方法とがある。いずれの場合も，電子線が透過可能な薄い試料を作ることに主要な技術的問題がある。逐次観察では，アルカリハライドのような容易に水に溶ける結晶を下地として用い，膜形成後この

下地を溶かしてしまう方法がとられる。この際，水および大気に侵される試物質はこの方法では扱えない。その場観察には薄い下地物質が不可欠で，$MoS_2$や雲母のように層状劈開で容易に薄く出来る結晶か，蒸着カーボン膜が専ら使われてきた。逐次観察用の薄膜試料は最近では超高真空中で，劈開した下地結晶上に蒸着して作るのが普通である。この技術自身には問題はないが，成長過程をきめ細かく追跡するには，長時間を要する超高真空排気を含む上記操作を多数回繰返さねばならず，多大の時間と労力を要する。一方，電顕は真空機器としては極めて複雑な機構を含むので，その到達真空度は一般に余り良くはなく $10^{-5}$ Torr 程度であり，しかも，炭化物系残留気体は照射電子線で分解し，試料温度が３００ °C程度以上でないと，その上に炭素膜として堆積するとされている。Bassett－Pashley らの Ag，Au／$MoS_2$ のその場観察も４００ °C近傍で行われた。この観察は，§１．２でも触れたように，核成長の動的過程を極めて具体的に示し，Au や Ag の固体粒子が合体，再結晶するとき，あたかも液滴のように速い形状変化をすること（Liquid-like coalescence）や，この間に転位や面欠陥が発生あるいは消滅することを明らかにした点で，画期的なものであった。これと同様な観察を層成長の場合に対しても試みることは，当然次に考えられることであったが，上記の下地結晶に対する狭い選択の余地と，真空度の限界がこれを妨げていた。層成長には特に下地表面と雰囲気の高度の清浄さが要求されるからである。

LEED，AES 等の新しい技術は，ある面で電顕とは格段に詳細な知見を与えるものであるが，薄膜成長の全過程を具象的に見るためには，やはり電顕観察が不可欠である。しかし，従来は，上記のような技術的障壁に阻まれて，充分な観察がされていなかったのである。

著者の所属する研究室では，かねてこの障壁を突破する試みが行われ，その場観察用の下地結晶として新鮮な清浄表面をもつ薄い単結晶を電顕試料位置で作る方法，および，$1\times10^{-6}$ Torr 台の真空でその場観察をルーティンに行う技術が開発されていた。これによって，i) Au，Ag／$MoS_2$ に

対する Bassett - Pashley らの観察を追試し，上記の主要な点でこの成長過程の特徴が確認された反面，真空度を改善した効果として，成長粒子の方位遥動などその細部については修正を要すること，ii) PbS, PbSe/MgO は，液滴様とは異なる緩慢な合体過程による核成長をすること，iii) PbSe/PbS では，成長初期から終始，核ないし島状粒子の形成が全く認められず，典型的な層成長の特徴が見られること等が観察された。[48),49)]

## §1.6 本論文の目的と概要

本論文では，その場観察法をさらに改善し，これによる薄膜成長過程の観察を，界面力の強い場合に見られる層成長から，弱い場合の核成長にいたる広範囲の下地－膜物質の組合せに対して行い，薄膜成長機構の系統的理解を得ようとするものである。そのため，その場観察で一連の成長過程を捉えて，その動的過程を探ると共に，逐次観察で成長の各段階の詳細な知見を得ることにより成長膜の安定性について調べ，それらから 薄膜成長の2面性，エネルギー最小となる安定状態の達成と成長の動的過程による乱れ，を正しく把握し，複雑な成長様態を単純な過程の積重なりとして理解ことにある。

本論文では以下，第II章で 新たにその場観察用に改造した“超高真空電顕”を含めて，実験装置と実験方法とを述べる。第III章では 層成長について，面心立方構造をもつIV－VI族化合物同あるいは異種金属同の下地－膜物質のいくつかの組合せについての成長様態の観察結果とその機構の解析結果を述べる。第IV章では，Sn/SnTe の成長機構について，その場観察の結果を含めて，Cabrera型の成長か否かについて検討した結果を述べる。 第V章で，核成長の代表例である Au/$MoS_2$，および MgO上の金属あるいはIV－VI族化合物について，成長様態，エピタクシャル方位，および格子歪についての観察結果を述べ，成長結晶－下地結晶同の界面力と成長機構についての検討

を加えた。第Ⅵ章で，本研究のまとめと第Ⅲ章から第Ⅴ章までの総括的討論を行い，最後に今後の問題点について述べる。付録では，Ⅰで2重結晶膜の電顕像コントラストとWeak-beam法について，Ⅱで1次原子鎖モデルと格子歪の鋸歯状変化について，Ⅲで粒子方位と界面エネルギーについて述べる。

第Ⅱ章の"超高真空電顕"については Japan. J. Appl. Phys. sup. 2 part 1 (1974) 533.[50] および Proceeding 8-th International Congress on Electron Microscopy, Canberra, 1974, vol.1[51] に，第Ⅲ章については J. Cryst. Growth 9 (1971) 84,[52] および Thin Solid Films, 21 (1974) 325[53] に発表されたものをまとめたものである。第Ⅳ章は，J. Phys. Soc. Japan 32 (1972) 580,[54] および J. Phys. Soc. Japan 32 (1972) 1445.[55] に発表した Short Note，さらに，J. Cryst. Growth[56] の内容をまとめたものである。

# 第 II 章　実験

## § 1　実験装置

薄膜成長過程の観察は a) 逐次観察法と b) その場観察法とを併用して行った。その場観察法には主として試料室真空度が $10^{-7}$～$10^{-6}$ Torr 台の JEM 150 型電顕を用いたが，いくつかの重要な点については試料室真空度が $10^{-9}$～$10^{-8}$ Torr 台の JEM 100B 型電顕で確認を行った。逐次観察法のための薄膜試料作製は $2\times10^{-6}$ Torr 台の高真空装置と $5\times10^{-9}$～$5\times10^{-8}$ Torr 台の超高真空蒸着装置を用いた。以下，これら装置の構成と試料作製法について述べる。

### a)　JEM 150 型電顕その場観察装置

図 2-1 は，その場観察をするときの JEM 150 型電顕試料室の構成を模式的に示したものである。下地結晶を加熱傾斜試料ホルダー内に用意し，ループ状に張られたタングステンフィラメントを加熱して蒸着物質を蒸発させる。加熱試料ホルダーは液体窒素冷却フィンで囲まれ，残留ガスによる下地結晶表面の汚染が防止されている。試料室は油拡散ポンプにより排気されていて，試料室のすぐ後方に取り付けられている液体窒素トラップを併用することにより，蒸着中において $1\times10^{-6}$ Torr 程度の高真空に保たれる。真空度の測定は試料室内壁に取付けられたイオンゲージで行っているので，冷却フィンで囲まれた試料の近傍ではさらにこの指示値より良い真空が得られていると考えられる。

試料室にはエアーロック機構と補助排気機構とが付属しており，蒸着物質の交換が可能である。蒸着物質の交換の際の試料室真空度の劣化は，エアーロック機構を注意して操作すれば，$10^{-6}$ Torr 以内におさえられるので，

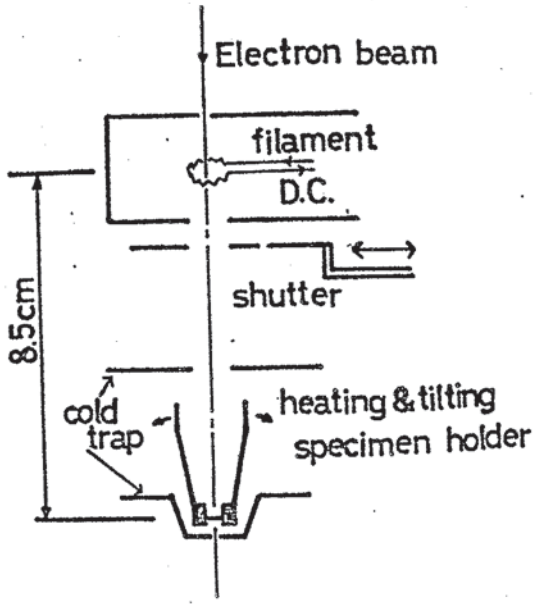



図2-1　JEM 150 電顕 その場観察装置の試料室内機成

下地表面をひどく汚染することはない。したがって，蒸着物質を順次交替していわゆる多重蒸着を行うことも出来る。

下地温度は加熱傾斜ホルダーの炉のヒーター電流値を測定し，あらかじめアルメル－クロメル熱電対を用いて得た較正曲線から求めた。蒸着速度はあらかじめ検量した一定量の蒸着物質が蒸発する時間を測定して求めた。検量困難な蒸着物質については，水晶振動子膜厚計を用いて既知の蒸着速度で作られたいろいろの膜厚の蒸着膜と，その場観察の各成長段階との様子を比較することによって大略の蒸着速度を推定した。

b) JEM 100B型電顕のその場観察装置

本研究では市販JEM100B型電顕を，試料室で $10^{-9}$～$10^{-8}$ Torr台，また下地膜近傍では $10^{-10}$～$10^{-9}$ Torr台の超高真空にして，その場観察が容易に出来るように改造した。改造後の排気系を図2－2に模式的に示した。油拡散ポンプ（ODPと略記する）の試料室への排気管に差動排気用バルブ V1，を取付け，電子銃室（gun room）および 照射系室（Condenser lenz room）排気用のバイパス BP1，BP2を設けた。電顕全体をODPで排気後，V1を閉じ，試料室のみ400 ℓ/secの排気速度をもつオービトロンポンプ（OPと略記する）により差動排気する。試料移動対物，照射，制限視野絞りの駆動機構は試料あるいは試料室近傍にあり，しかも，電顕操作中頻繁に動かすものである。市販電顕はこれら駆動部分に1重の可動O-ring による真空封止方式を用いているため，そのままでは，駆動時に $10^{-7}$ Torr台の真空洩れは不可避であった。この洩れを防ぐため，試料移動は2重O-ringを使用し，それらの間を差動排気する方式に，また，絞りはベローズを用いた駆動方式に変更した。試料室上部の電子線偏向装置は超高真空用材料だけで製作することが困難であり，これからのガス放出が多いので，この装置全体を真空外に出すように改造を行った。以上の改造を行った超高真空電顕の外観写真を図2－3に示した。

Fig. 2-2 Evacuation system and Recording system of the LIHV JEM100B electron microscope

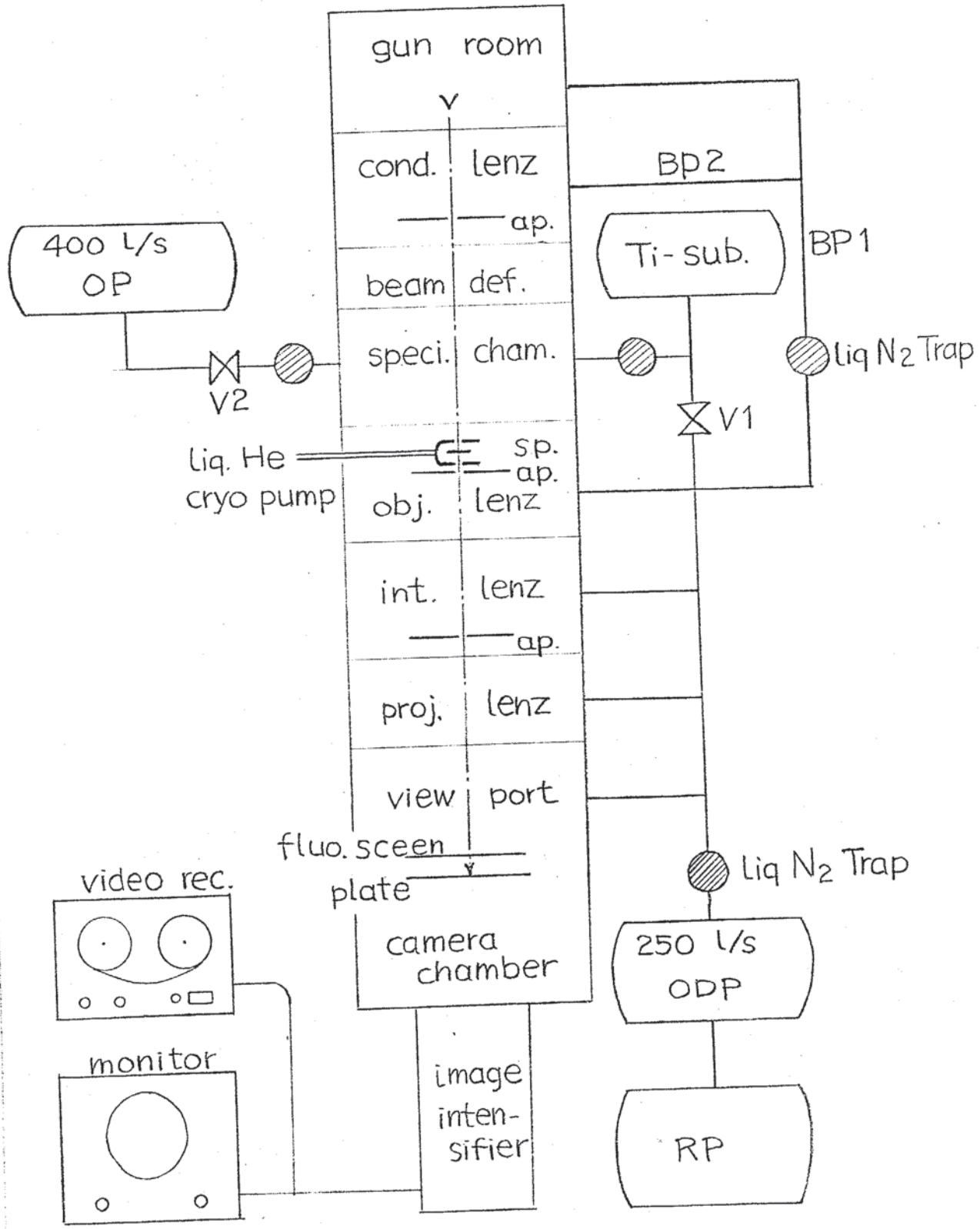
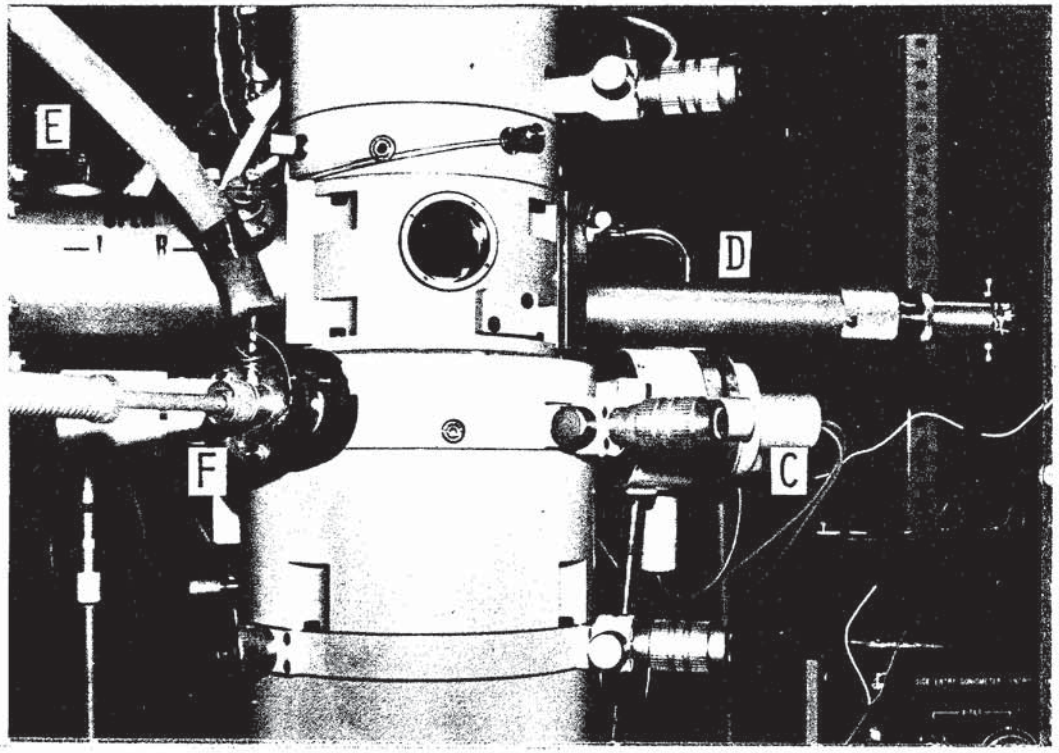


図2-3　JEM 100B 超高真空電顕の外観

A : LIQUID $N_2$-SHROUDED SUBLIMATION PUMP
B : ORBITAL ION PUMP
C : SIDE ENTRY SPECIMEN GONIOMETER
D : EVAPORATOR
E : LIQUID $N_2$ RESERVOIR
F : LIQUID He CRYOGENIC TIP INLET
G : BYPASS VACUUM LINE TO GUN CHAMBER

側面 ⇒

正面 ⇓



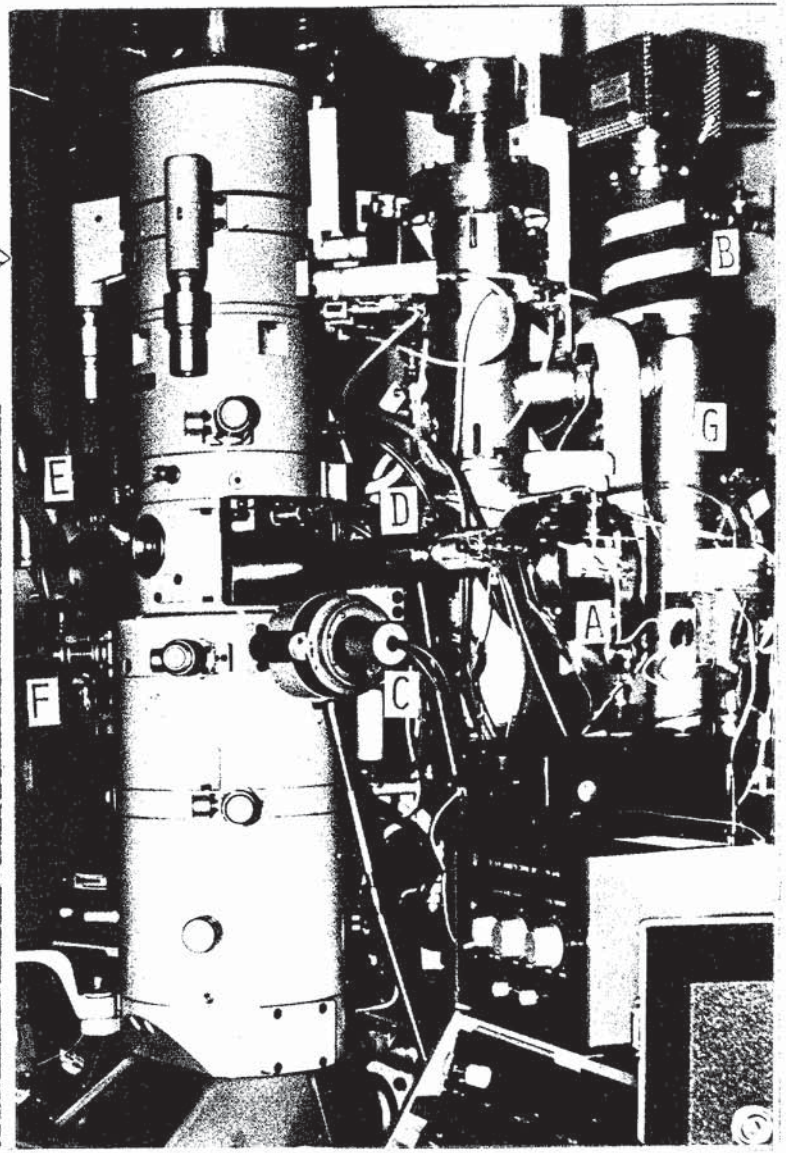



図2－4，図2－5はそれぞれ試料室内の構成の模式図，および実体写真である。Cは下地膜を入れる加熱試料ホルダー，D（①），および G（⑨）はそれぞれ蒸着源とその交換機構，③は蒸着を制御するシャッターおよび，その駆動機構である。⑥は水晶振動子膜厚計である。E（④）は液体窒素タンクで，試料および蒸着源を囲むように作られたシュラウド②，シャッター③と汚染防止フィン⑤，を冷却する。これらは蒸発源からの放出ガスなどによる試料表面の汚染を防止する。シュラウド②，の上部には細長い銅パイプ（2 mmφ）を取付けられるようにしてある。これは，試料室上部の照射系室あるいは電子銃室の残留ガスが差動排気でより良い真空に保たれている試料室へ引き込まれ，下地表面を汚染することを防止するためである。Fは液体Heクライオポンプで，ポンプ先端のチップ⑧，は下地結晶を保持するゴニオメータヘッドを囲んでいる。

図2－6はイオンゲージ（IG1）で測定した系の排気特性である。1日程ODPで排気した後の到達圧力は液体窒素トラップ（NT1）の併用により $3\times10^{-7}$ Torr に達し，差動排気切替後5時間で試料室圧力は $3\times10^{-8}$ Torr 以下に下がる。1ヶ月ないし2ヶ月に1回必要な鏡体の分解掃除後，この排気過程を経たあとは常時 $10^{-7}$ Torr 台の真空度に保たれ，OP，Ti-サブリメーションポンプ，Liq. $N_2$ トラップを作動されると，試料室真空度は容易に $1\sim2\times10^{-8}$ Torr に達する。最高は $6\times10^{-9}$ Torrを記録している。試料周辺はLiq. $N_2$ 温度に冷却された汚染防止フィン⑤で囲まれているので，さらに低い圧力が達成されていると考えられる。液体Heクライオポンプを作動させたときは，下地結晶近傍のHe，$H_2$ 以外の気体はチップ先端温度 13 °K に対する平衡圧 $\lesssim10^{-10}$ Torr になっていると期待される。クライオポンプ作動後，クライオ面は20分以内に13 °Kまで下降する。20 °Kの通常作動温度に於て，ヘリウム消費量は1 ℓ/hr 以下であった。

試料（下地膜）交換，蒸着源の交換はそれぞれのエアーロック機構を使

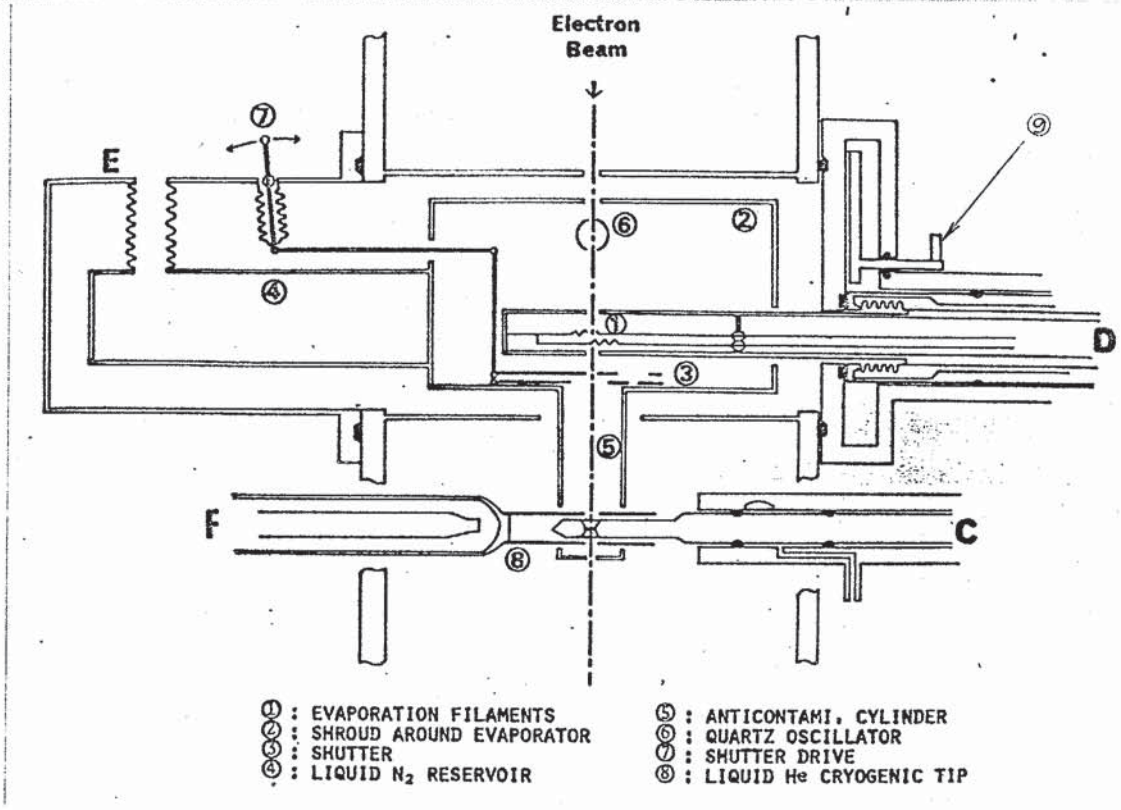



図2-4　JEM 100B超高真空電顕試料室内の構成（模式図）

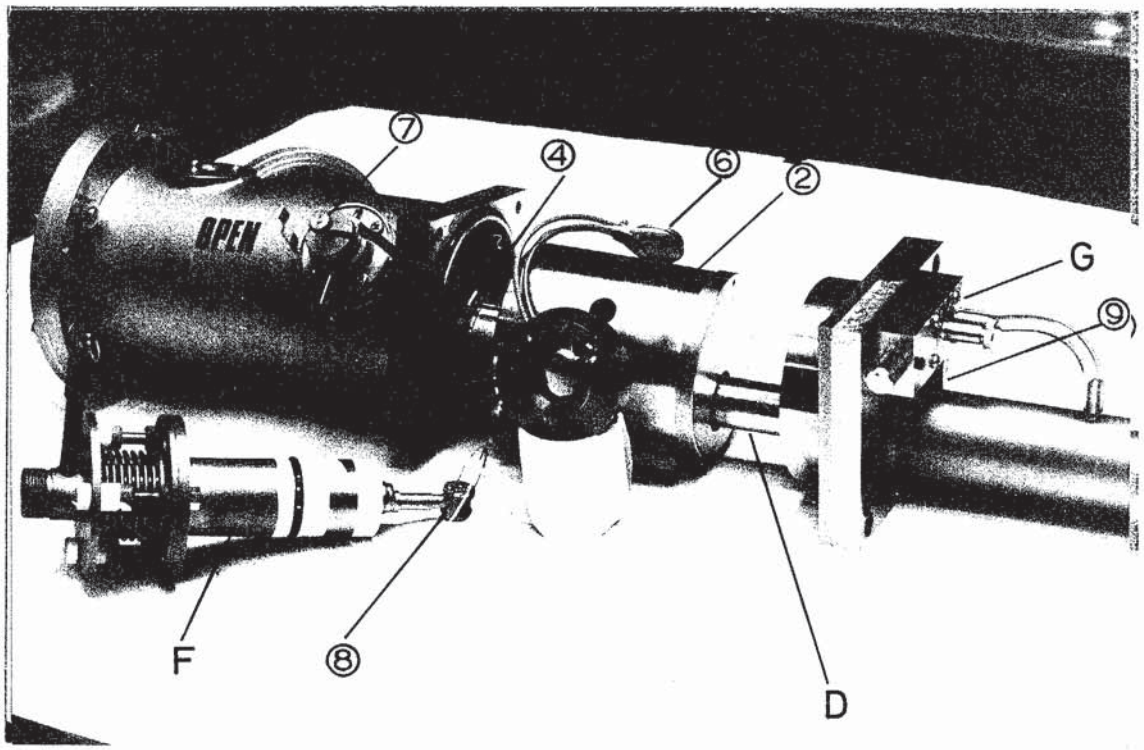



図2-5　JEM100B超高真空電顕試料室内構成（実体写真）

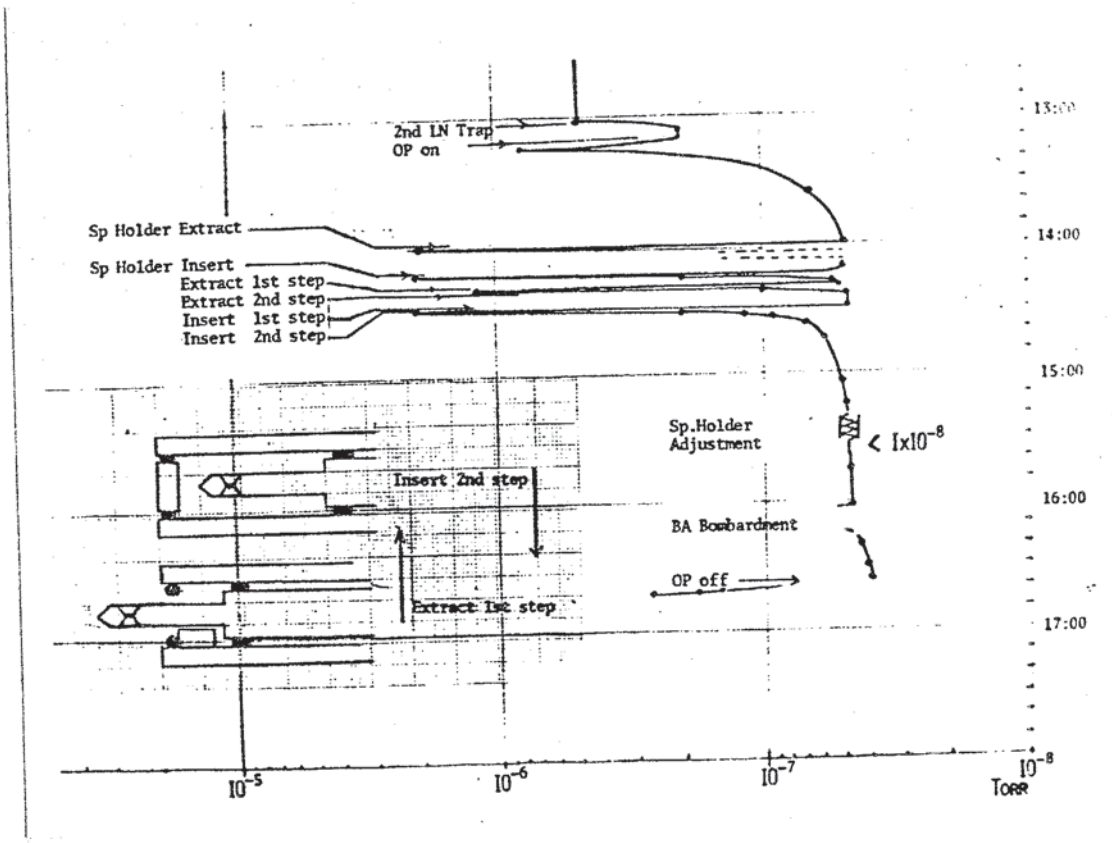



図2-6　JEM 100B超高真空電顕の排気特性

って随時行うことが出来る。両交換機構ともに差動排気系がつけられており，交換時のリークは非常に少なく，$10^{-8}$ Torr 台，多くとも $10^{-7}$ Torr 台の低い値である。蒸発源は直線状フィラメントを2本（図2-4，①）もち，異なる物質の2重蒸着を逐次行うことが出来る。したがって，このJEM 100B電顕では，従来JEM 150電顕で蒸着源交換時に心配された下地面の僅かの汚れも全くなく，“清浄な”蒸着を逐次行うことが出来る。

下地温度は加熱ホルダーの炉体に取付けられた Pt-Pt,Rh 熱電対で測定される。室温から1000 °Cまでの加熱が可能である。

成長過程の記録方式には Image Intensifier を用いた Video システムを採用した。通常の電顕フィルムも Video と同時に使用可能である。Video システムでは従来のシネフィルム方式に加えて，電子線の結像のための照射密度を著しく少なく出来ること，撮映速度が速いことが利点としてあげられる。現在，一応 17 Å の Au/$MoS_2$ 2重膜のモアレ縞が確実に記録出来るが，その分解能は，静止観察の場合の 3.5 Å と比較すると，まだ満足すべきものとは言いがたい。表2-1に上記JEM 100 B電顕とJEM 150電顕を項目別に比較した。また，表2-2に，我々の超高真空電顕を海外で発表されている代表的なものと比較した。これらで，Braski のものは，排気機構に電顕本体と同程度の費用をかけて，全体を“ドライ”な超高真空系にしたやや特殊なものである。我々の装置は，

i）装置組立時に細心の注意を払うことによって，電顕本体の基底真空を $10^{-7}$ Torr 台にあげたため，試料室の差動排気系が容易である。

ii）市販電顕の分解能，および，試料交換や試料傾斜などの運動機能が全く損なわれていない。

iii）試料（下地結晶），蒸着物質ともに短時間に交換出来る。

などの特徴をもち，他のものが超高真空化のための大掛りな改装や，特殊な機構をほどこし，電顕性能を相当犠牲にしているためまだほとんど実用効果をあげていないのと異り，すでに完全な実用段階に入っている。

Table 2.1 Comparison between JEM-100B and JEM-150 for in-situ observation

| EM | pressure in speci. chamber | number of evaporant | resolusion | in situ recording | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | record. system | speed | resolution |
| 100B | $1 \sim 2 \times 10^{-8}$ Torr | 2 | 3 Å | Image Int. + VTR | 1/30 sec | ≲ 17 Å |
| 150 | $1 \times 10^{-6}$ | 1 | 6 Å | 16mm-Ciné | 1/1.6 sec | ≲ 17 Å |

Table 2.2. Designs of ultra hige vacuum electron microscope (UHV-EM)

| Authors | E.M. | Evacuation system | | | Contami-nation | Exchange | | Speci. tilt | Recording | | Ref |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | ultimate vac. | pump | p. time | | evapo. | sub. | | system | resol. | |
| D.N. Braski, et al (1968) | HU-11B | $5\times10^{-8}$ | IP SP | $4\sim8$ hr | $\lesssim 1$ Å/min | – | 15 min | Yes | Vidicon | >10 Å | 57 |
| H. Akabori, et al ( ) | HU-11DS | $\sim4\times10^{-8}$ | IP | 12 ($5_{hr}$ bake) | <0.1 | – | – | | | | 58 |
| H. J. Forth W. Loebe | ELM 101 | $(1\times10^{-10})$ [$10^{-8}$] | LHCP [ODP] | – | 1 | | | – | | | 59 |
| R.D. Moorhead H. Poppa (1969) | RCA U4 | $(3\times10^{-10})$ $5\times10^{-9}$ [$3\times10^{-8}$] | LHCP SP OP [ODP] | 4 (20 hr) | | Storage | – | No | Image Intensi-fier | | 60 |
| A. Barna, et al (1970) | JEM 6A ELM 1 | $5\times10^{-10}$ [$1\times10^{-5}$] | LNSh mIP [ODP] | – | | – | – | No | | | 61 |
| U. Valdre, et al. (1970) | ELM 1 | $5\times10^{-9}$ [$2\times10^{-7}$] ⟦$2\times10^{-5}$⟧ | IP SP LNSh [ODP] | 16 | | Storage | – | No | – | | 62 |
| Marcus (1972) | ELM 2 | $1\times10^{-7}$ [$2\times10^{-5}$] | LNSh OP [SP] | 1 day | 2 | | | – | | | 63 |
| Present | JEM100B | $(1\times10^{-10})$ $3\times10^{-8}$ [$6\times10^{-8}$] | (LHCP) OP SP [ODP] | 1 day | <0.1 | Exchange | 10 min | Yes | Image Intensi-fier | <17 Å | |

IP: sputter ion pump , OP; orbital ion pump , SP; Ti-sublimation pump , ODP; oil diffusio pump
LHCP; liq. He cryogenic pump , LNSh; liq. $N_2$ shroud , mIP; miniature ion pump .

## ○ その場観察用下地膜の作製方法および蒸着方法

### i) 下地膜の準備

その場観察用の下地は次1に電子線を充分透過出来る薄い膜であること，次2に表面が充分清浄であることが必要である。本研究では表2-3にあげたA～Dの方法を使用した。Aは表面が原子レベルで比較的平滑な薄膜が容易に得られることが特色である。真空中での加熱ガス出しにより清浄な表面を得られるとされている。BassettのAg/$MoS_2$の実験以来多く使用されたが，この方法が適用しうる下地膜の種類は少数に限られる。Bは別の真空蒸着装置内で作られた下地基板を電顕中で加熱して表面汚染を除去するか，あるいは，さらに下地物質を蒸着することにより清浄下地面を得る。この方法はPoppa[60]が無定形炭素膜について成功している。金属結晶ではAu膜について成功例が報告されているが，[64]この方法で下地膜を作るのは一般に困難である。一方，Ⅳ-Ⅵ族化合物（PbSなど）の場合，下地膜が300 °C程度の加熱で昇華を始めるため，清浄面を容易に得ることが出来，下地面方位も（100），（110），（111）面と変えることが出来る。Cは，試料に電顕内で強い電子線を急激に短時間照射することにより簡単に使用する方法である。MgOの場合，ステップはあるが比較的平滑な（100）面と同時に（111）面も出来るため，これら2つの面での薄膜成長の様子が同時に観察出来る利点がある。[48]この方法により，MgOをはじめとして，アルカリハライド（NaCl，LiF，…）などイオン結晶，Ⅳ-Ⅵ族化合物（PbS，PbTe，……），共有結合性結晶（Si，Ge，Diamond）などの下地膜を作ることが可能である。Dは本研究で主に使われた方法で，A，Cで得られる$MoS_2$，Mica，MgOを基板として，その上に下地物質を蒸着する。この方法でⅣ-Ⅵ族化合物からBでは困難であった金属単結晶下地まで，基板を適当に選ぶことにより種々の下地膜をしかもいくつかの面方位に作ることが可能である。表2-4は，この方法で得られている下地膜と下地面方位についてまとめたものである。

Table 2.3. Preparation methods of substrates

| | method | materials available | ref. |
|---|---|---|---|
| A | cleavage of materials with a layer structure | $MoS_2$ | 3 |
| | | Mica | |
| | | Graphite | 48 |
| B | evaporation in a conventional vacuum evaporation system | PbS, PbTe, Au | 52 |
| | | Amorphous Carbon | 64<br>60 |
| C | cleavage by electron beam flashing in a EM | MgO, PbS, | 65 |
| | | Si, Ge, Diamond | 48<br>66 |
| D | evaporation on a basal substrate in a EM | Pd, Au, Ag | 52 |
| | | PbS, PbSe, SnTe | present |
| | | Sn, Bi | |

表2.4. 表2.3のDの方法で得られた下地膜とその方位

| 下地膜 | 面方位 | 基板 | 面方位 | 蒸着温度 | 緒文献 |
|---|---|---|---|---|---|
| PbS, PbSe, .... | 001 | MgO | 001<br>111 | 300 °C | 52 |
| | 111 | $MoS_2$ | 00·1 | | |
| | 111 | Mica | | | |
| Sn | 010 | MgO | 001 | 40 °C | * |
| | 010 | $MoS_2$ | 00·1 | 40 | |
| Bi | 111 | $MoS_2$ | 00·1 | 80 | * |
| f.c. cubic metals | 001 | MgO | 001 | 300~350 | 52 |
| | 111 | | 111 | | |
| | 111 | $MoS_2$ | 00·1 | 250~300 | |

* present observation ; unpublished

この方法の特徴は,下地となる蒸着膜は多くの結晶欠陥（積層欠陥，転位，粒界など）を含むが，基板結晶と下地膜とによるモアレ縞が得られるため，これら欠陥の性質（転位のバーガーズベクトル）および，欠陥に伴う下地結晶格子の歪，あるいは成長粒子周辺に現れる下地格子の歪などについて詳細な知見が得られる点にある。

ii) 蒸着方法

蒸発源には，(1) 高融点金属（W, Mo）の線状フィラメント，(2) タングステン線をアルミナで被服したルツボ の2種類を使用した。(2) は Ni など，(1) では加熱時にフィラメント金属中に固溶して蒸着が非常に困難である物質の蒸着に適している。さらに，低融点金属，あるいはⅣ-Ⅵ族化合物など魂状の物質についても，(2) は (1) に比べて安定かつ一定した蒸着速度を得られるなど，有利な点がある。

C) 高真空蒸着装置

蒸着室内は油拡散ポンプと液体窒素トラップで排気される。蒸着はタングステン線フィラメント，シリカ製ルツボ，またはアルミナで被服したタングステン線ルツボなどを用いて行った。蒸着量は試料のすぐ近傍に設置した水晶振動子膜厚計で測定した。エアーロック機構と補助排気系を使用して，蒸着室内を大気圧にすることなく下地試料および蒸着物質をそれぞれ独立に交換出来，また同時に最大3種類までの蒸発源を同時に挿入出来るので数種類の蒸着物質の多重蒸着が可能である。

d) 超高真空蒸着装置

蒸着室は，10 Torr 程度まで油回転ポンプ，$10^{-4}$ Torr までソープションポンプ，その後 Ti-サブリメーションポンプ，および イオンポンプで排気する。$10^{-6}$ Torr台で Bake out を行い，さらに排気を続ける

と $10^{-8}$～$10^{-9}$ Torr の真空が得られる。下地結晶を加熱ホルダーに固定して蒸着はタングステン線フィラメント，アルミナで被服したタングステン線ルツボ，あるいは Ta 製ボートを用いて蒸着を行った。蒸着中の真空度は，ほとんどの場合に $5\times10^{-8}$ Torr 以下であった。蒸発源を2つ設けて2重蒸着を可能にしてある。　蒸着量の検出は下地試料加熱ホルダーに隣接しておいた水晶振動子膜厚計を用いた。

## §2.　実験方法

本研究では，表2－5に示した下地と成長結晶の各組合せについて，成長様態の観察を行った。逐次観察とその場観察を表2－5に示した蒸着条件で行った。以下に，表に示した各場合について，実験手順を述べる。表2－6，2－7に表2－5の各物質の格子定数と結晶構造，および，成長結晶－下地結晶の格子ミスフィット $\eta_b$ を示した。本論文では，格子ミスフィットは，特に断わりのない限り，$2(a-b)/(a+b)$ で与えられる量とする。ここで，$a$，$b$ はそれぞれ成長結晶，下地結晶の格子定数である。* 格子ミスフィットが負の値のときは成長結晶の格子定数が下地結晶のものより小さいことを意味する。

---

* 表2－7に与えてある格子ミスフィットは，$a$，$b$ をバルクの格子定数としたときの値で，2結晶間に本来存在する格子ミスフィットという意味で $\eta_b$ と書き，"自然ミスフィット" と呼ぶこととする。成長結晶が歪んでバルクの値と異る格子周期 $a'$ になっているとき，格子ミスフィットは $2(a'-b)/(a'+b)$ で与えられる。

Table 2.5 Experiments

| chap. | dep. | sub. | specimen preparation for *in situ* sub. orient. | *in situ* sub. temp | *in situ* ev. rate | *in situ* vacu. | *still* sub. orient. | *still* sub. temp. | *still* ev. rate | *still* vacu | observation and analysis for *in situ* obs. | observation and analysis for *still* obs. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| III | PbSe | PbTe | 001<br>110<br>111 | ~200 °C | 0.1 Å/sec | HV | 001<br>110<br>111 | ~200 °C | 1 Å/sec | HV | growth feature<br>form. mech. of MD | misfit accom. by MD |
| | | | ((001)) | RT | | | | | | | | |
| | PbTe<br>PbS<br>SnTe | PbS<br>PbSe<br>PbTe | 001<br>((001)) | RT~250 | 1 Å/sec | | 001 | RT | 1 Å/sec | | growth feature<br>formation mechanism of MD | |
| | PbTe *et al.* | PbSe | 001 | 〃 | 〃 | | 001 | RT | 〃 | | | |
| | Au<br>Pd<br>Au | Pd<br>Au<br>Ag<br>Ag | 001<br>111 | ~300 °C | 10 Å/min | UHV | 001 | 300 | | UHV | growth feature<br>formation mechanism of MD | |
| IV | Sn | SnTe | 001 | 40~230 | 1~10 Å/min | HV* | 001 | 40~140<br>140~230 | 10 Å/min<br>100 | UHV | growth feature<br>strain | morphology<br>strain |
| | | MgO<br>Au | 001<br>111 | RT~100<br>150~270 | | | | | | | growth feature | |
| V | Ag<br>Au<br>Pd<br>Cu<br>Ni | MgO | 001 | 50~400<br>300~500<br>~350<br>100~350<br>~350 | | HV* | | | | | epitaxial relation ship<br>growth feature, coalescence | |
| | PbS<br>PbSe<br>PbTe<br>SnTe | | | 230<br>100~350<br>250~300<br>250~300 | | | | | | | strain and misorientation | |

((001)) ; island shaped substrate , HV* ; examind also under UHV condition

Table 2.6.

| material | lattice structure | lattice parameter |
|---|---|---|
| PbS | NaCl | 5.9362 Å |
| PbSe | NaCl | 6.1243 |
| PbTe | NaCl | 6.454 |
| SnTe | NaCl | 6.313 |
| Ni | face centered cubic | 3.52387 |
| Cu | face centered cubic | 3.61496 |
| Pd | face centered cubic | 3.8898 |
| Ag | face centered cubic | 4.0862 |
| Au | face centered cubic | 4.07825 |
| Sn | body centered tetragonal | a=5.8192 c=3.17488 |
| MgO | NaCl | 4.2112 |

Table 2.7.

| dep. | sub. | misfit ($\eta_b$) |
|---|---|---|
| PbS | PbSe | - 3.1 % |
| PbSe | PbTe | - 5.2 |
| PbS | PbTe | - 8.3 |
| SnTe | PbTe | - 2.2 |
| Pd | Au | - 4.8 |
| Pd | Ag | - 4.9 |
| Au | Ag | 0.19 |
| Sn | SnTe | - 8.1 , 0.58 * |
| Sn | MgO | - 2.3 , 25.9 |
| Sn | Au | 35.1 , 24.9 |
| Ag | MgO | - 3.0 |
| Au | 〃 | - 3.2 |
| Pd | 〃 | - 7.9 |
| Cu | 〃 | -15.2 |
| Ni | 〃 | -17.7 |
| PbS | MgO | 3.4 ⁺ |
| PbSe | 〃 | 3.7 |
| PbTe | 〃 | 4.2 |
| SnTe | 〃 | 4.0 |

* $(010)_{Sn} // (001)_{sub}$, $[100]_{Sn} // [100]_{sub}$

⁺ $(001)_{dep} // (001)_{sub}$, $[110]_{dep} // [100]_{sub}$

## §2.1　層成長の観察

### 2.1.1　Ⅳ-Ⅵ族化合物間の下地－成長結晶の組合せ

a)　逐次観察

ここでは，表2-5に示した3種類の面方位をもつ高温下地膜と，低温下地膜についての実験手順を述べる。

5 mm 角の大きさのKCl結晶を（001），（110）あるいは（111）面方位に切り出し，表面をサンドペーパーで研磨した後，水でエッチし，さらにアルコールでわずかエッチして平滑な表面を作った。*
これら3種類に切りだしたKCl結晶基板を高真空蒸着装置中で200 °C前後に加熱し，PbTe を約200 Åの膜厚に蒸着することにより，充分平滑な3方位のPbTe下地膜が得られた。蒸着中の真空度は $5\times10^{-6}$ Torr以下であった。PbSeの蒸着は，これら3方位の下地膜の作成後，すぐに同温度であるいは室温まで冷却した後に行った。蒸着膜厚は5 Å～100 Åまでの種々の厚さに選んだ。膜厚測定に用いた水晶振動子モニターの指示値と蒸着膜厚との較正を多重ビーム干渉計によって行った。ここで，3方位の下地膜に同時に一定膜厚の成長膜を蒸着したのは，3種類の下地上での成長過程を明確に比較出来るようにするためである。

KCl 下地膜を水に溶解して後，Pb.Se/ PbTe 2重膜を銅メッシュにすくい，JEM100U，あるいは JEM150電顕でEM像とそれに対応する制限視野回折図形の観察を行った。室温の（001）膜については成長結晶と下地結晶の組合せを逆にして，成長様態の変化が起るか否かを検討した。

b)　その場観察

表2-5に示した3つの方位の下地面を得るため，（001），（110）

* これらの表面は，Pt-Cr レプリカ法による観察で，それぞれの面方位をもった平滑な面をしていることが確かめられた。（110）および（111）表面は300°C 以上に昇温したときに｛100｝晶癖面が生ずることが報告されているが[67]，本実験で用いた温度範囲では報告されているような顕著な変化はみられなかった。

および（111）方位の PbTe 膜を（a）項で述べた方法で作り，KCl を水で溶解したあと銅メッシュに PbTe 膜をすくった。これを JEM 150 電顕の試料ホルダーで 300 °C 以上に加熱して，PbTe を僅か昇華させて清浄な下地表面を得た。PbSe の蒸着は 200 °C 前後の下地温度に冷却した後に行った。

島状の不連続膜，あるいは連続膜の2種類の（001）方位の下地膜は，電顕内でビーム劈開した MgO 膜上あるいは空気中劈開で薄くした $MoS_2$ 膜上に PbTe を蒸着して得た。2種類の下地膜形状の場合について，PbSe の蒸着を 200 °C 前後および室温付近の下地温度で行った。蒸着中の真空度は $1 \sim 2 \times 10^{-6}$ Torr 以下であった。成長過程は 16 mm シネフィルム，あるいは通常の電顕フィルムに記録した。また，室温で成長させた PbSe/PbTe 2重膜については，250 °C 前後までの種々の温度に階段的に加熱して，2重膜のいわゆる焼なまし効果を観察した。

（001）膜については，表2-5に示した種々の下地-成長結晶の組合せについてその場観察を行い，さらに，下地と膜物質を反転した場合についても室温でその場観察した。

2.1.2 面心立方金属間の下地-成長結晶の組合せ

a) 逐次観察

表2-5に示した Au/(001)Ag，Au/(001),(110)Pd の逐次観察試料は超高真空蒸着装置で作った。下地膜は空気中劈開した KCl 上に 300 °C 前後で蒸着して作った。斜め蒸着により同一試料中に成長膜厚の厚さ勾配をつくった。

b) その場観察

Au-Pd，Ag-Pd の表2-5に示した各場合の成長の観察は，JEM 150 電顕，および JEM 100B 電顕で行った。下地膜は電顕内で Flash 劈開した MgO 上に 300 °C 前後で蒸着し，同温度で膜物質を

蒸着した。JEM100B電顕では，膜物質蒸着の直前に下地物質を少量蒸発させて清浄な下地面を得るように注意した。(001) Au 膜は上記の方法では得られないので，MgO上に蒸着した(001) Ag 膜にさらに Au を100～200Åの厚さに蒸着して作った。成長段階は電顕フィルムに20～30″間隔で記録した。Pd/Au 2重膜を蒸着終了後450°Cまで加熱して，焼なまし効果を観察した。

## §2.2 Sn の SnTe下地膜上での成長様態の観察

表2-5に示したように，(001) SnTe膜上での Sn の成長過程については，40°Cから230°Cまでの種々の下地温度で観察を行った。補足的な実験として，Sn/MgO，Sn/Au の成長過程の観察も行った。

a) 逐次観察

逐次観察用の Sn/SnTe 膜は Vincent[39]と類似な方法を用い，残留気体圧力が $5\times10^{-8}$ Torr以下の超高真空蒸着装置内で作った。すなわち，空気中劈開してあらかじめ装置内に用意したKCl基板に約200°C前後で SnTe を100～200Åの厚さに蒸着し，その後下地を所定の温度まで冷却して Sn の蒸着を行った。140°C以上の下地温度では，Vincent の場合と同様に約100Å/min の蒸着速度で平均厚さ10～30Åを蒸着し，密度 $\sim10^{11}/cm^2$ 程度で，径が10～300Åに分布する Sn 粒子が得られたが，140°C以下では，同様な Sn 粒子を得るには蒸着速度をさげて10Å/min 前後にする必要があった。Sn/SnTe 2重膜の高分解能格子像写真を JEM 100B 電顕を用いて撮映した。鮮明な格子像写真をとるため，電子線照射系の光学軸を傾けた傾斜照射法(Tilting Illumination)を用いた。Sn 粒子中の格子歪は下地結晶の(200)格子縞間隔を基準として Sn 粒子中に現れるモワレ縞間隔を測定する方法(§2.5参照)で求めた。この測定法はカタラーゼの格子間隔*を基準とする Vincent の方法よりも遙かに

*カタラーゼの格子間隔は～86Åで個々の粒子ごとにバラつきがあると Vincent は報告の中で述べている。

測定精度が高い。

界面のミスフィット転位の存否を検討するためにSn/SnTe 2重膜の高分解能暗視野像を種々の回折条件のもとで撮映した。

b) その場観察

(001) SnTe 下地結晶は Flash 蒸着した(001)あるいは(111)MgO基板，または空気中蒸着した $MoS_2$ 上に200 °C前後で電顕内その場蒸着して作った。Snの蒸着は下地温度を所定の温度に下げて，1 Å/min ～ 10 Å/min の蒸着速度で行った。成長過程はJEM 150電顕では16 mmシネフィルム，JEM 100B型電顕ではビデオテープに記録し，通常の電顕フィルムにも記録した。

その場観察では，特に，個々の粒子に着目して，ある1つの粒子が示すモアレ縞間隔が，粒子の成長につれてどのように変化するかを追跡した。また観察直後に，Sn/SnTe 2重膜の高分解能暗視野像を逐次観察の試料のときと同様にして撮映した。

## §2.3 核成長の観察

### 2.3.1 MgO 下地上の核成長

a) その場観察

表2-5に示す物質のMgO上での成長過程では，合体の様子，成長粒子の方位，格子歪におもに注目した。

電顕内で Flash 蒸着したMgO 上に面心立方金属は300～450 °Cの下地温度で，IV-VI族化合物は300 °C前後で蒸着した。特に，Agについては，真空度の良いJEM 100B電顕で下地温度を50 °Cまで下げて成長過程の観察を行った。PbSeについても下地温度を200 °C，150 °C，100 °Cと3段階に変えて成長様態の変化を調べた。

成長中の個々の粒子に着目して，粒子の示すモアレ縞間隔の変化を追跡した。また，成長の各段階で，モアレ縞の間隔，向きを多数の粒子について

測定した。これは，成長の初期段階，合体のはじまる段階，および合体の充分進行した段階で，粒子の格子歪，方位，がどのように変化していくのかを見るためである。

b） 格子歪の測定

i）MgO下地膜上の粒子

電顕内で（001）MgO 上にAu，Ag，あるいはPdをその場蒸着した2重膜を外部へ取り出し，特に高分解能観察用に整備したJEM 100B電顕，あるいはJEM 7型電顕で格子像写真を直接倍率30万～40万倍で撮映した。試料は電子線照射により帯電し，これが格子像撮映時の障害となるため，2.5 mm角の大きさのMgO結晶に蒸着された試料全面に，観察視野のまわりの0.5 mm四方程の部分を残して，観察直前にアクアダック（商品名）を塗布した。成長結晶と下地結晶の双方の格子縞が同時に現れている場所を電顕フィルムに撮映した。これから次節2.5で述べる方法で粒子の格子歪を求めた。50～200個前後の粒子について，それらの格子歪と粒子径とを測定した。また，電顕内で，その場蒸着した直後に，2重膜のモアレ像写真を撮り，同一の電顕フィルムに写された種々の粒子サイズをもつ多数の粒子についてモアレ縞間隔を測定した。この場合は，充分大きい粒子の格子歪は非常に小さいと仮定して，それらのモアレ縞間隔を基準として，微小粒子の格子歪を求めた。

## 2.3.2 Au/$MoS_2$

a） 格子歪の測定

薄く空気中で劈開した$MoS_2$はダブルメッシュに接着剤を使用しないで挟んだ。これは，接着剤を使用することで下地表面が汚れることを避けるためである。超高真空蒸着装置中で下地を500 °C 程度で加熱処理をして後，Auを10 Å以下の蒸着膜厚に，200 °C，および 300 °C前後の下地温度で蒸着した。 試料中には，ダブルメッシュによる“影蒸着”で 粒子サ

イズ分布（10Å以下 ～ 300Å）が出来た。*これを一枚の電顕フィルムに同時に撮映し，大きい粒子の格子歪を非常に小さいとして，そのモアレ縞巾を基準にして小さい粒子の格子歪をもめた。

## §2.4 成長結晶中の格子歪の測定方法

本研究では，成長結晶中の格子歪の正確な測定を行うことが中心課題のひとつである。格子歪の測定には次の4通りの方法を用いた。(a)，(b)は以前から用いられて来た方法であるが，(c)，(d)は本研究ではじめて取りあげられた方法である。

a) 制限視野回折像

蒸着膜のある特定の領域からの制限視野回折写真で，下地結晶の回折斑点を基準にして，成長結晶の斑点の位置を測定し，その分離から成長結晶の格子定数をもめる方法である。この方法では，成長結晶の平均的な格子定数は正確にわかるが，場所ごとの，あるいは粒子ごとの格子定数の変動は見出されない。

b) モアレ縞像

成長結晶と下地結晶の格子周期の相異によって現れるモアレ縞の縞間隔を測定して，格子歪をもめることが出来る。[68] この際，電顕の拡大率を正確に知るのは必ずしも容易でないので，縞間隔の絶対測定を行うには特別の工夫を要する。しかし，充分成長した粒子あるいは連続膜中に残存する格子歪は無視出来る程の微小量であると仮定して，これらのモアレ縞間隔を基準として，これと相対的に微小粒子のモアレ縞間隔を測定することによって，その格子歪を見出すことは容易である。

c) ミスフィット転位像

単層成長をした蒸着膜の場合，ミスフィット転位のバーガズベクトルが

* 粒子サイズ分布は，空気中へき開した$MoS_2$上に，空気中でマグネシウムを燃焼させた際出まる立方体形状のMgO微結晶粒を捕獲し，これによる"影蒸着"によっても得られた。

既知であれば，ミスフィット転位の転位線間隔から以下に述べるようにして，成長結晶の格子歪が求められる。[69]

成長結晶と下地結晶間の本来の格子ミスフィット，“自然ミスフィット” $\eta_b$ は層成長過程ではミスフィット転位によってその一部が緩和され，一部は格子歪として成長結晶中に残される。転位によって緩和される量を $\eta$，残留格子歪を $\varepsilon$ とすると，それらの間には，

$$\eta_b = \eta + \varepsilon \qquad (2-1)$$

の関係が成立する。いま，1組の平行な転位線列が間隔Pで形成されているとすると，この転位によって緩和される格子ミスフィットは転位のバーガーズベクトルを $b_v$ とするとき，$b_v/P$ である。したがって，

$$\eta = b_v/P \qquad (2-2)$$

成立する。転位のバーガーズベクトルが界面に傾いている場合には，$b_v$ の状成分を界面に投影した長さを $b_e$ とすると，

$$\eta = b_e/P \qquad (2-3)$$

で与えられる。転位によって緩和される格子ミスフィット $\eta$ がわかると，(2-1) 式によって成長結晶の格子歪がわかる。ここで，格子ミスフィット $\eta$ は2重蒸着膜の電子線回折写真で成長結晶と下地結晶の回折斑点の分離に対応していることを注意しておく。

d) 格子像

成長結晶と下地結晶の格子縞が同時に現れている高分解能電顕写真を用

いて，下地結晶中の格子縞間隔を基準にして，成長結晶中の格子縞間隔を測定し格子歪を求めることが出来る。この際，電子線回折の動力学的効果により，成長結晶中の格子縞間隔は成長結晶の格子間隔そのものとは異っている事に注意しなければならない。[70] もうひとつの方法として，下地結晶格子縞間隔を基準として，成長粒子中に現れるモアレ縞の間隔を測定して格子歪を求める方法がある。

# 第 三 章　　層成長

## §1　実験結果

### §1.1　PbSeの(001)PbS高温下地上での成長

図3-1は230 ℃のPbS下地上でのPbSeの成長過程*をシネフィルム記録の一部を取り出して示したものである。各コマに記した番号は蒸着開始後のコマ数を表わす。1コマの時間間隔は0.6秒である。蒸着速度は~20 Å/min である。全過程を通じて注目される点は，どのコマにも成長物質の核形成を示すあとが全く見られない点である。蒸着開始後53コマまでは下地膜には変化が見られず，この状態では一様に歪んで下地格子に整合した成長膜が形成されている。63コマで，下地にあらかじめ存在していた転位Aが伸び始める。この転位は63コマから85コマの間でそれ自身の方向に伸びている。この転位は下地と成長結晶の格子ミスフィットを緩和するミスフィット転位である。蒸着の進行につれて，これらミスフィット転位は数を増し，181コマに見られるような<1 1 0>方向とこれに直角な<1 $\bar{1}$ 0>方向に伸びた転位網を形成する。次節以下に，PbSe/PbTeの場合について 下地面方位，および下地温度を変えたときの成長過程の観察結果を主にして，面心立方構造をもつⅣ-Ⅵ族化合物間のHeteroepitaxy に関する結果を述べる。

### §1.2　PbSeの(001)，(110)および(111)PbTe高温下地膜上での成長

* PbSe/PbS（230°C）と略記する。

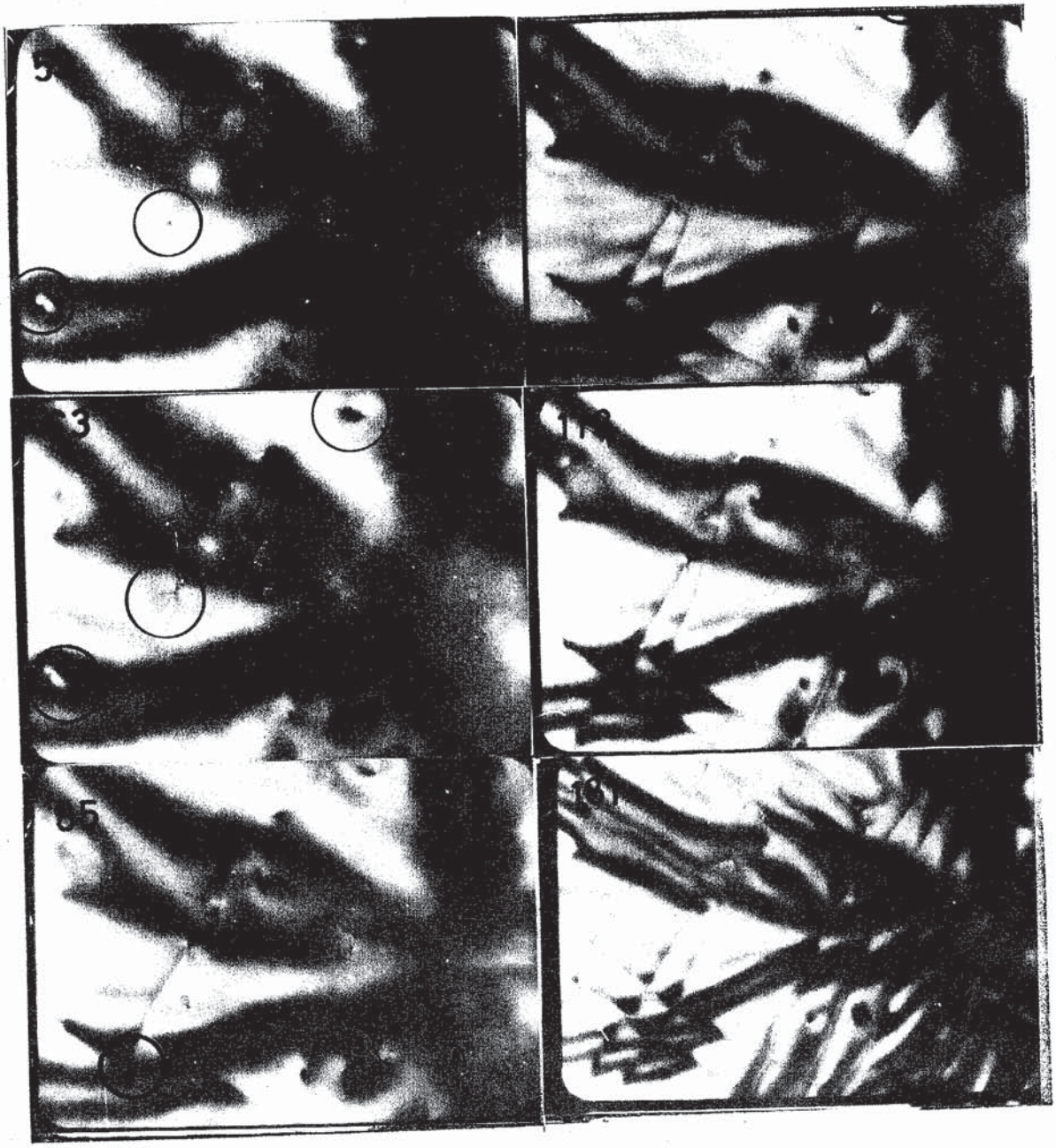



図3-1　PbSe/(001)PbS (230 °C) の成長過程のその場観察シネフィルム記録. それぞれのコマ中の数は蒸着開始後のコマ数を示す。コマ送り速度は 1.6コマ/sec である。蒸着速度は ~20 Å/min である。どのコマにも3次元核の形成を示すコントラストが現われていないことに注目しよう。
各コマの横幅の長さは 5000 Å に相当する。

## 1.2.1 成長様態

下地温度が200 °C前後でのPbTe 下地膜上でのPbSe の成長は，下地面指数の（001），（110）および（111）いずれの場合も，PbSe/（001）PbS の場合と全く同様の層成長の特徴を示した。逐次観察，および，その場観察のいずれにおいても，蒸着初期に蒸着結晶の3次元的粒子の形成は認められなかった。その場観察では，蒸着開始後暫くしてミスフィット転位の形成がはじまり，成長の進行につれて転位線の伸長がおこる一方，次々と新たな転位が導入されるのが見られた。成長過程は（001），（110），（111）いずれの場合もおおよそ3段階に分けられる。オI段階はミスフィット転位が導入される以前で，ここでは下地格子に完全に整合した成長膜が形成されていると考えられる。オII段階はミスフィット転位の導入のはじまる段階，オIII段階はミスフィット転位の伸長が充分進み，転位網が形成される段階である。図3-2は蒸着膜厚を種々に変化させて作った（001）膜を試料の広い視野にわたって観察したものである。図3-2a，b，cはそれぞれ成長結晶膜厚が7Å，14Å，30Åのときの電顕写真で，オII段階のはじまり，オII段階からオIII段階，オIII段階に相当する。ミスフィット転位の形成がはじま臨界厚さは，（001），（110），（111）方位でほとんど相異が認められず，約7Å前後であった。成長膜が4Å以下の2重結晶膜ではミスフィット転位は全く観察されず，一方，10Å以上では常に観察された。図3-3a，b，cは成長膜厚が7Åのそれぞれ（001），（110），（111）膜であり，転位が発生しはじめているのが見られる。図3-2a，2bは臨界膜厚以上のオII段階で，数Åの膜厚増加の前後に相当するが，この間に転位線が伸びていると同時にその密度が急激に増大しているのが注目される。転位密度の増加は（001），および（110）膜では25 Å，（111）膜では35 Å程の膜厚までおこる。オIII段階の図3-2cでは，2組の直交する転位線がほぼ等間隔で形成され，転位網を形作っている。これは，図3-2bの状態から転位線がさらに伸長して，2組の転位の交叉が進行した結果である。（001）膜のオII段階で注目

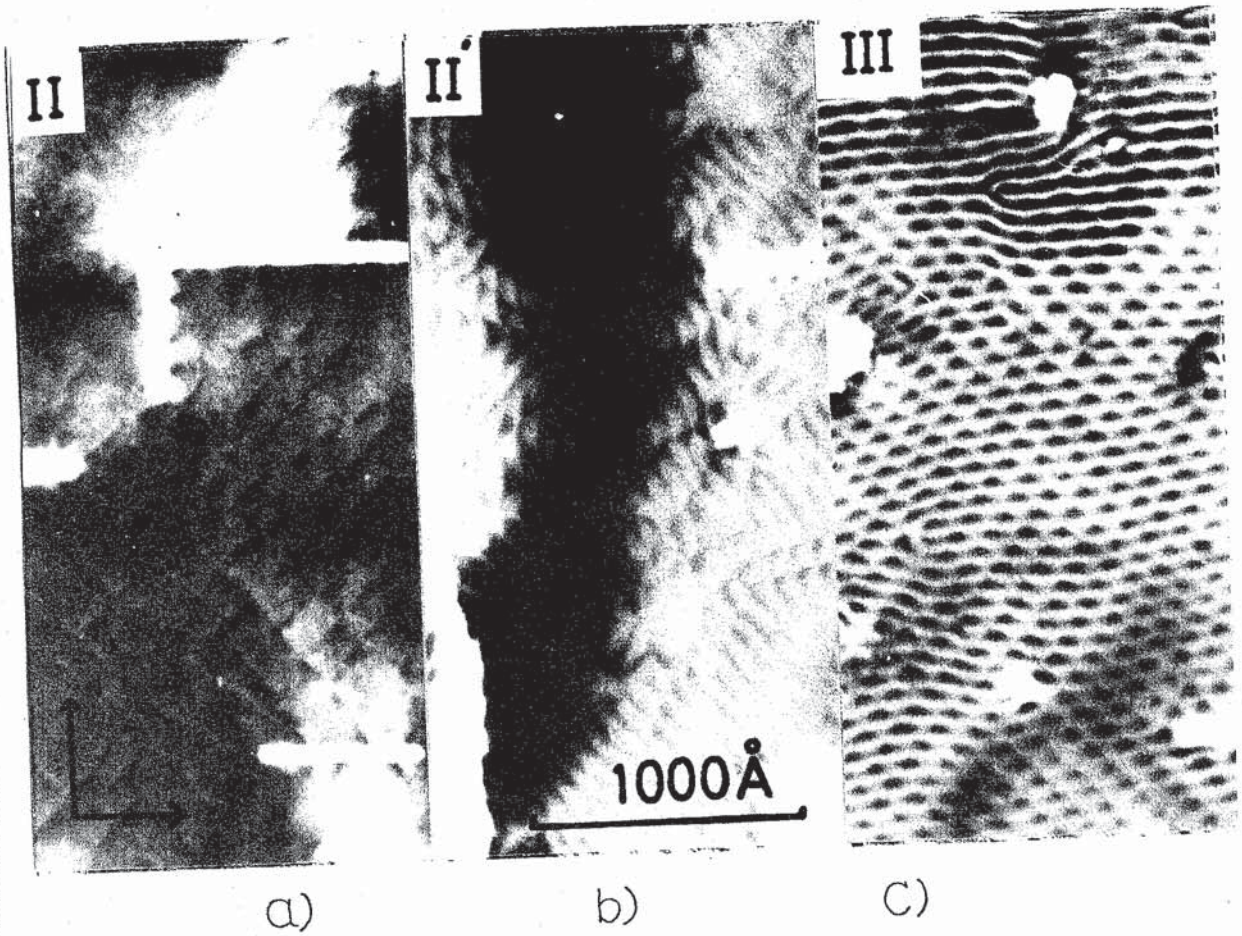



図3-2　PbSe/(001)PbTe(~200°C)の成長過程.
a) 成長ﾈ2段階の始まり, b) ﾈII段階からﾈIII段階,
c) ﾈIII段階, を示す。

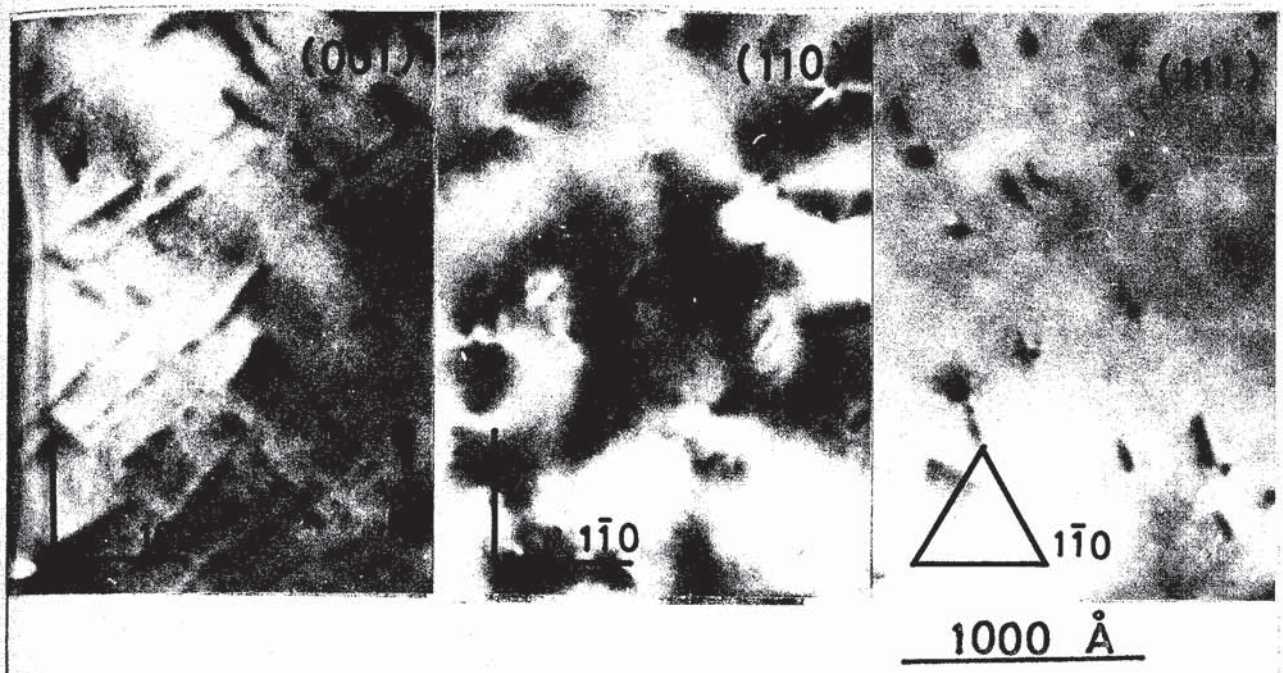



図3-3　PbSe/PbTe（~200°C）膜中のミスフィット転位形成．成長膜厚7Å前後で短いミスフィット転位の形成がみられる。この臨界膜厚は3つの下地面方位，(001)，(110)および(111)でほとんど差異が認められない。

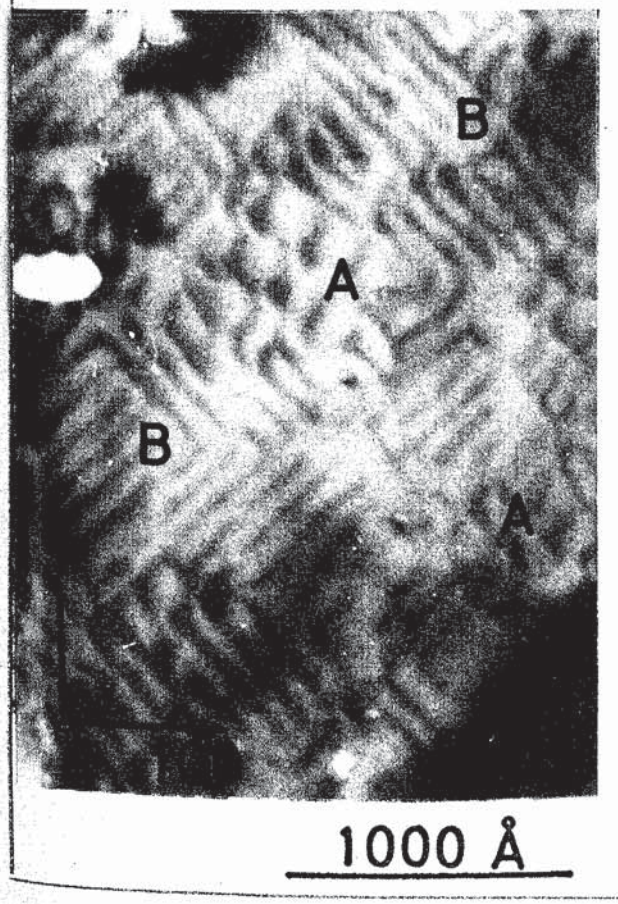



図3-4

PbSe/(001)PbTe（200°C）で成長オ II 段階における非均一なミスフィット転位の形成．　A領域では2組の転位線が網目を作るのに対し，B領域では1組の転位線だけが形成されている。

されるのは，図3－4に示すように，試料のある領域 A では2組の転位線によって転位網が形成されているが，これに隣接する領域 B では1組の転位線だけによる転位列が形成されていることである。

### 1．2．2 ミスフィット転位とバーガースベクトル

成長の水皿段階の膜について，観察された転位線の方向とそのバーガースベクトルの解析結果をまとめて表3－1に示し，また，それらを図3－5に図解した。

a) (001)膜

図3－2cにみられる互に直交する2組の転位線の方向は〔110〕および〔1$\bar{1}$0〕である。バーガースベクトルはそれぞれ $\frac{a}{2}$〔1$\bar{1}$0〕，$\frac{a}{2}$〔110〕で，転位線に対し垂直すなわち刃状成分だけをもち，しかも界面に含まれる。PbS／PbSe，PbS／PbTe の場合もミスフィット転位の線方向，バーガースベクトルは同じである。

b) (110)膜

2組の転位線が形成され，それらの方向は $l_1$＝〔1$\bar{1}$2〕と $l_2$＝〔1$\bar{1}\bar{2}$〕方向である。図3－6aの(2$\bar{2}$0)反射が励起されている視野では，2組の転位線 $l_1$，$l_2$ が現われている。写真は省いてあるが，(002)反射でも2組とも現れる。しかし，(2$\bar{2}$2)反射では図3－6bが示すように，一組の転位線は現れていない。図中，ブラック反射条件からはずれている場所 A の近傍に現れている転位線の間隔はブラック条件を丁度満足している場所 B に現れているモアレ縞間隔の2倍である。したがって，反射ベクトル $g$＝(2$\bar{2}$2)と転位 $l_2$ のバーガースベクトル $b_2$ の積は $g\cdot b_2=2$ であり，転位のバーガースベクトルは $b_2=\frac{a}{2}$〔$\bar{1}$01〕か $b_2=\frac{a}{2}$〔110〕であることがわかる。このバーガースベクトルは(110)界面に傾いた(100)面あるいは(010)面上にある。

表3-1

| *Substrate orientation* | *MD line directions* | *Burgers vectors* |
|---|---|---|
| (001) | [110]<br>[1$\bar{1}$0] | $\frac{1}{2}a$ [1$\bar{1}$0]<br>$\frac{1}{2}a$ [110] |
| (110) | [1$\bar{1}$2]<br>[1$\bar{1}\bar{2}$] | $\frac{1}{2}a$ [$\bar{1}$01], $\frac{1}{2}a$ [011]<br>$\frac{1}{2}a$ [101], $\frac{1}{2}a$ [01$\bar{1}$] |
| (111) | [1$\bar{1}$0]<br>[0$\bar{1}$1]<br>[$\bar{1}$01] | $\frac{1}{2}a$ [110]<br>$\frac{1}{2}a$ [011]<br>$\frac{1}{2}a$ [101] |

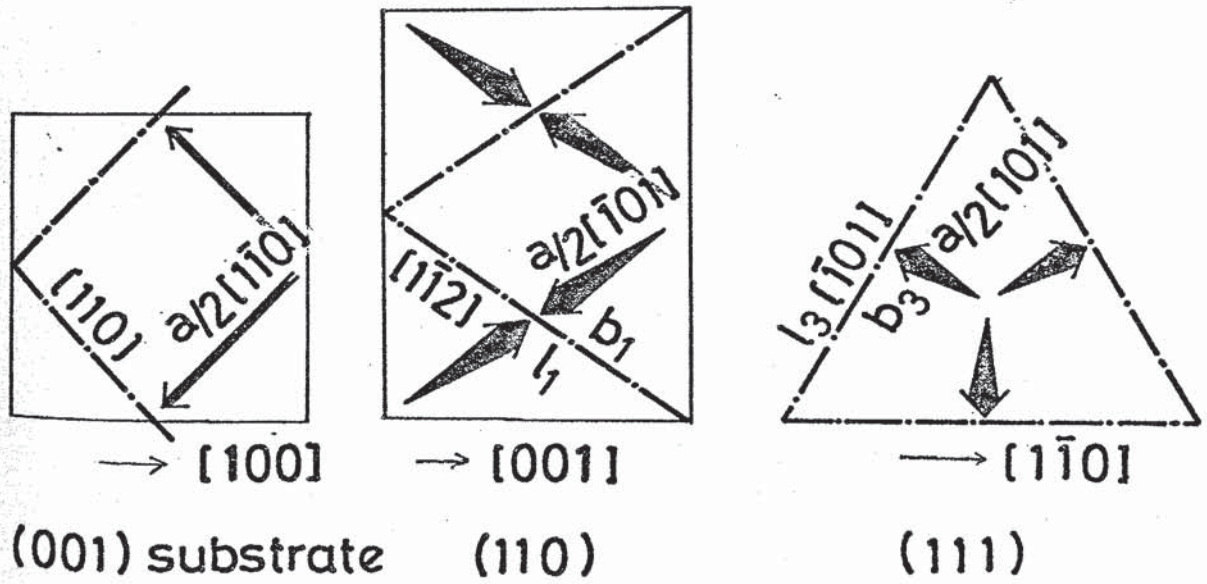



図3-5　PbSe/PbTeの3方位の膜，(001)，(110)，(111)に形成された転位線（鎖線）とバーガースベクトル（太い実線）

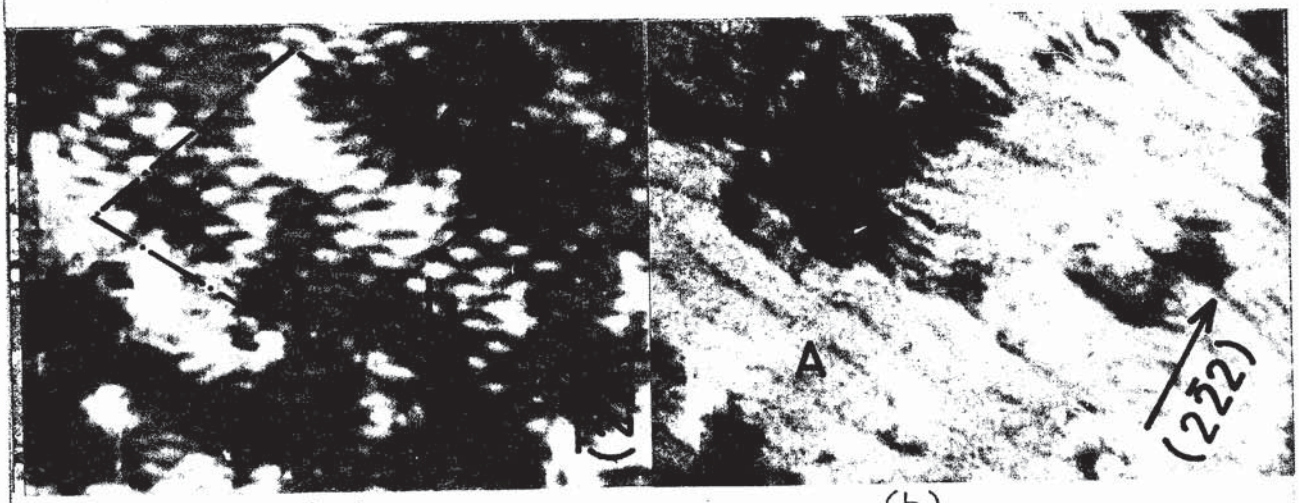



図3-6　(110)膜の弁証段階，2組の転位($\ell_1$ と $\ell_2$)が網目模様を形成している。それらの1方($\ell_1$)のコントラストは(2$\bar{2}$2)反射を励起した(b)図で消失している。

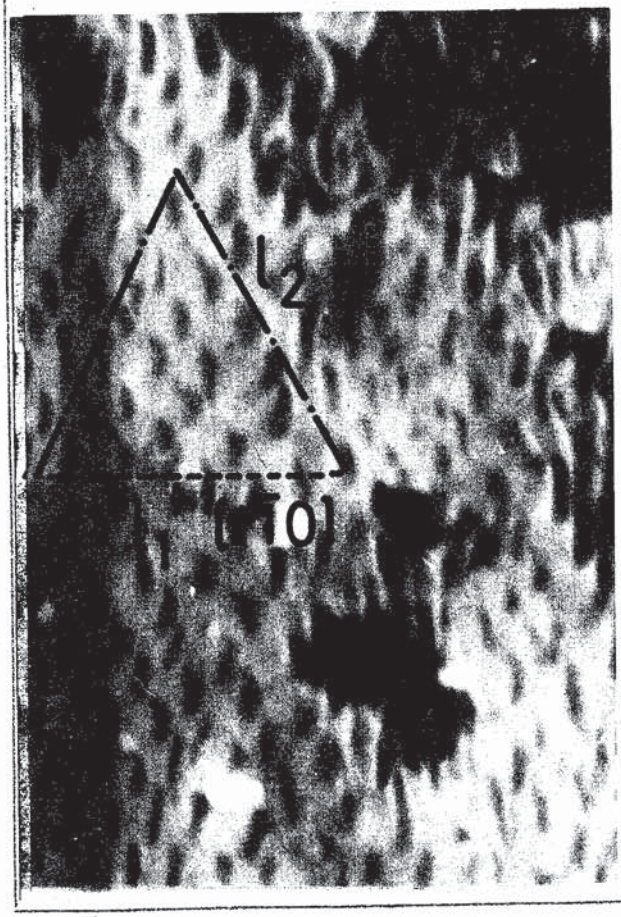



図3-7
(111)膜の弁証段階.
3組の転位($\ell_1$, $\ell_2$, $\ell_3$)が網目模様を形成する。写真ではそれらのうち反射ベクトル $g=(220)$ に平行な転位線 $\ell_1$ のコントラストが消失している。

c) (111)膜

3組の転位線 $\ell_1=[1\bar{1}0]$, $\ell_2=[0\bar{1}1]$, $\ell_3=[\bar{1}01]$ が観察された。{220}反射では3組の転位線のうち，反射ベクトルに平行な転位線は現われない。図3-7は(2$\bar{2}$0)反射が励起されている場所である。そこでは $\ell_2$, $\ell_3$ が現われているが $\ell_1$ は消えている。従って，転位線 $\ell_1$ のバーガースベクトルは $\frac{a}{2}[110]$ である。これは界面に傾いた(100)面内に含まれ，ラセン成分をもたない。

## 1.2.3 転位の発生とその導入過程

その場観察は(001)，(110)および(111)膜について，それぞれ(200)，(002)，(2$\bar{2}$0)反射で行った。

### a) (001)膜

界面に導入された転位線の方向は[110]あるいは[1$\bar{1}$0]方向で，これらの転位は蒸着の進行に伴ってそれ自身の方向に伸長していく。転位の発生は，新たに界面に導入される場合と，下地膜内に蒸着以前に形成されていた転位が発生源となる場合とが観察された。

### b) (110)膜

図3-8に示したのは，一連の成長過程を記録したシネフィルムから選びだした2コマである。図aから図bにいたる 25 sec の間に成長膜厚は数Å増加していて，この間に図aの A 点に形成された転位が図bの A′ の位置まで転位線自体の方向に伸長している。この間，転位線に垂直方向への変位運動はほとんど起っていないことが注目される。

### c) (111)膜

この場合も転位線はそれ自体の方向へ伸長し，それに垂直方向への変位

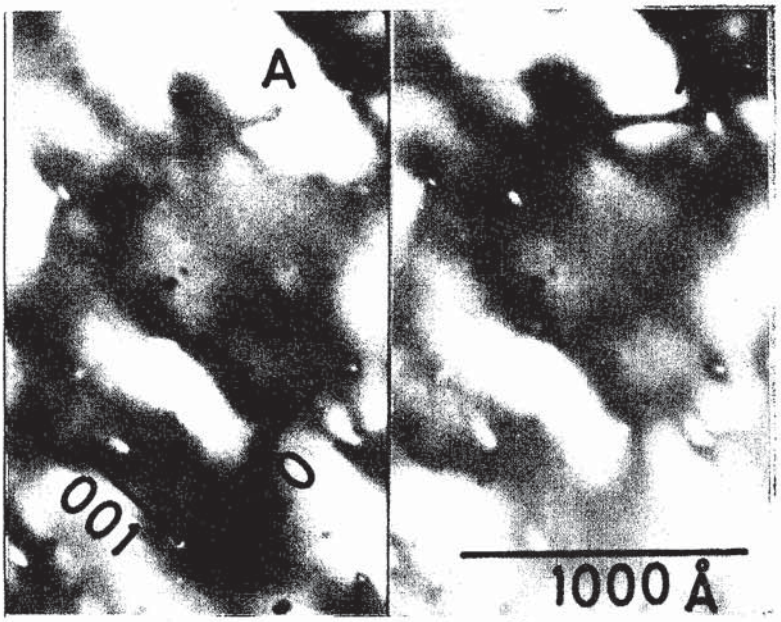



図3-8　PbSe/(110)PbTe 膜中のミスフィット転位の形成
(a) 図のAにあるミスフィット転位は，さらにPbSeが数Å蒸着された後の(b)図では，自分自身の方向，[112]に伸長してA'の位置にくる。

運動は見出されなかった。

1．2．4　成長結晶の格子定数の膜厚依存性

図3－9は成長のオII段階の2重結晶膜について，その1$\mu^2$程度の領域から得られた制限視野回折図形の（200）回折斑点を示す。PbSe成長結晶によるものは歪んだ円弧状になっていることが注目される。この回折図形を与えている領域は，転位が図3－4のA あるいはB領域の状態，またはそれらの中間の状態にある領域を多数含んでいる。B領域のように一方向のみにミスフィット転位が形成されている場所では，ミスフィット転位による成長結晶の格子歪緩和は一方向にしか起っていない。したがって，そこでは成長結晶の界面に平行な（001）単位格子面は図3－10aに太い実線で描いてあるような菱形に歪んでいると考えられる。これに対応する逆格子は図3－10bに太い実線で描いたものとなり，その（200）回折斑点は円弧の端点Bとなって現れる。一方，2組の転位がほぼ等しい間隔で形成されているA領域では，成長結晶の界面に平行な（001）単位格子面は等方的に歪んでいると考えられる。したがって，そこでは図3－10bに示した（200）PbSeの円弧の中心Aに回折斑点を与える。オII成長段階の膜の電顕写真から転位線の間隔を測定し，（2－3）式から得られる格子ミスフィットの値を用いて，（200）逆格子図形を描くと，図3－11が得られる。これは図3－9の回折図形を充分よく再現している。ここで，図3－4のA領域のような場所を“等方的格子緩和領域”，B領域のような場所を“非等方的格子緩和領域”と呼ぶことにする。

制限視野回折図形，あるいは電顕写真から測定される転位密度からオII章の（2－3）式により得られた格子ミスフィットを成長結晶膜厚に対して図3－12にプロットした。図中，黒丸，四角，および三角印で表わしたプロットは，それぞれ（001），（110），（111）膜について，それらの回折斑点から求めたもので，等方的格子緩和領域の格子ミスフィットの変化を表わす。

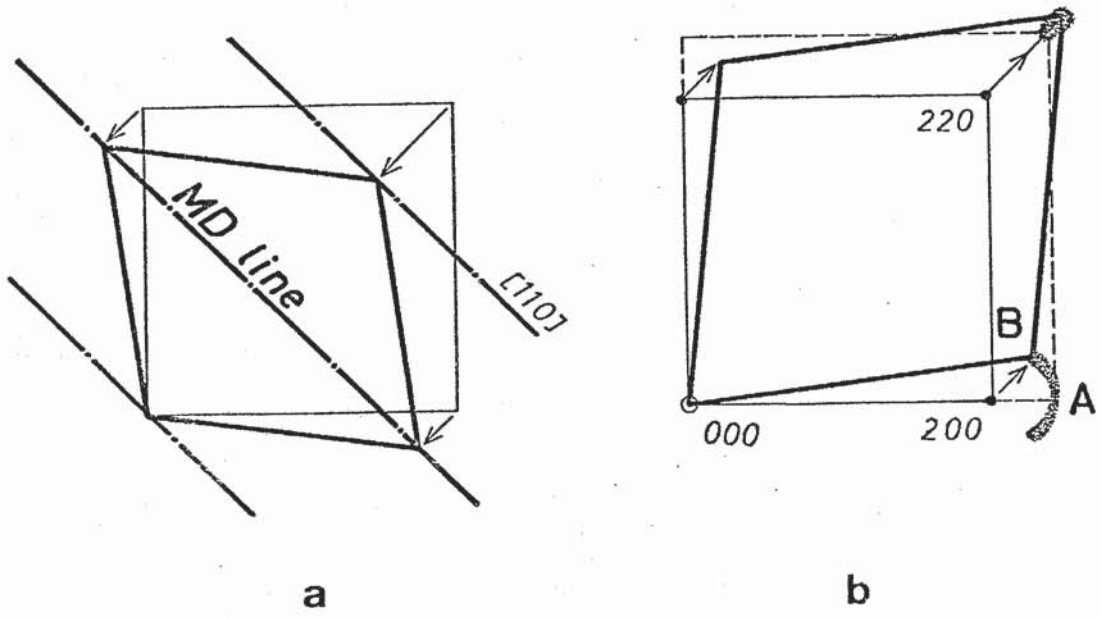



図3-9 (a) 1組の転位線列(鎖線)による成長結晶単位格子底面の菱形変形(非等方的格子緩和)

(b) 非等方的格子緩和による(200)回折斑点の"歪んだ円弧"図形, 等方的格子緩和のおこっている領域はA点(円弧の頂点)に(200)回折斑点を与え, 非等方的緩和のおこっている領域はB点(円弧の端点)に回折斑点を与える.

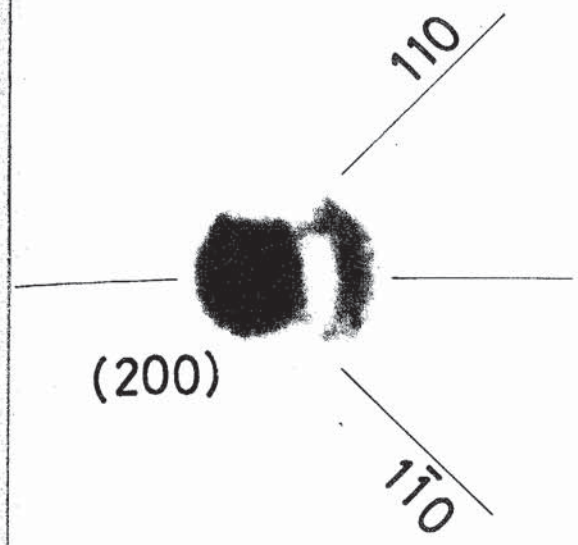



図3-10
図3-4 のPbSe/(001)PbTe膜からの(200)回折図形. 左端の丸い斑点はPbTe下地の斑点で, 右側の歪んだ円弧はPbSe の斑点である.

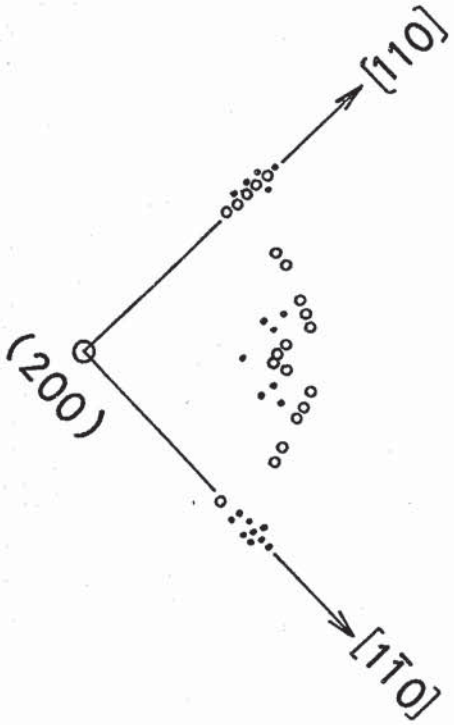



図3-11
図3-4のような PbSe/(001)PbTe膜の転位密度から得られる(200)回折図形. 図3-10の図形と比較せよ.

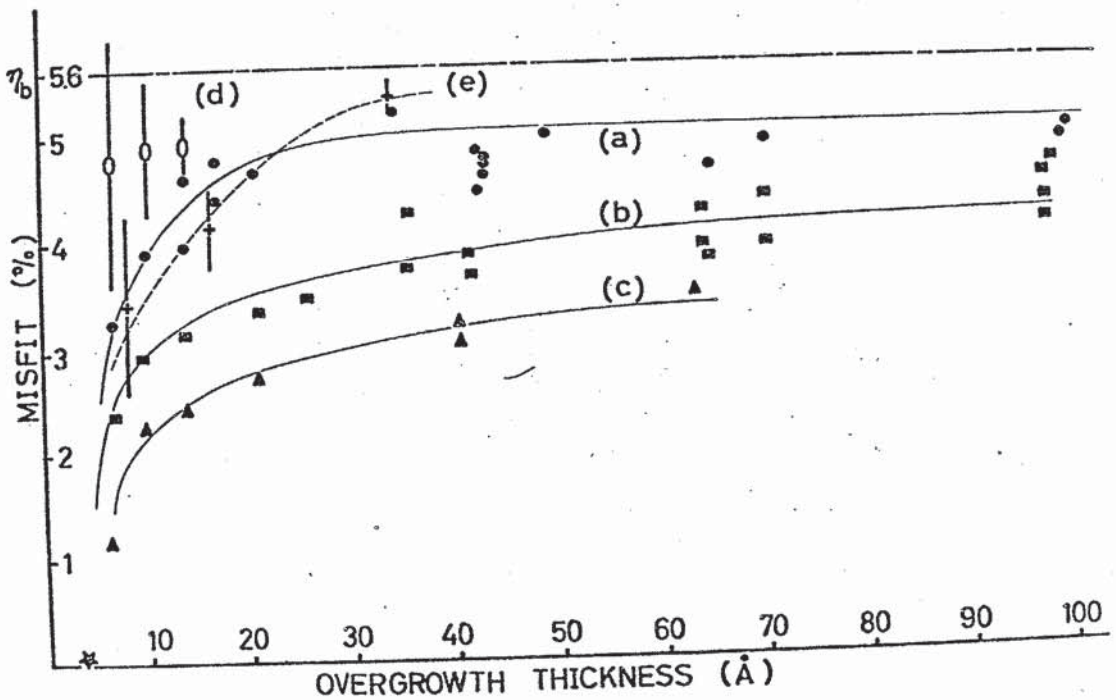



図3-12　ミスフィット転位による格子歪緩和の成長膜厚依存性
曲線(a),(b),(c)で結ばれてるプロットは，それぞれ(001),(110)および(111)膜のものである。(d)は図3-4にみられたような"非等方的緩和領域からのものである．以上は200°Cの下地温度の膜についてである．曲線(e)に沿ったプロットは室温の(001)下地膜についてである。曲線(a),(b),(c)の間，および，曲線(a)と(e)の相異に注意しよう。

白丸印は（００１）膜について膜厚が７Åから２０Å程度の範囲で現れる非等方的格子緩和領域の格子ミスフィットの変化を表わす。非等方的格子緩和領域では転位密度が場所場所で異なり，格子歪の測定値は図３－１２に横線で示した範囲に広く分布する。

## §１．３　室温下地膜上での成長

### １．３．１　連続下地膜上での成長様態とミスフィット転位の形成

#### a）PbSe／（００１）PbTe

室温下地温度で成長した（００１）膜の成長過程は，下地温度２００℃近傍で成長した（００１）膜と同様，３つの成長段階に分けられる。転位の導入のはじまるオⅡ段階は膜厚７Å前後からはじまる。膜厚が幾分増大した段階を図３－１３ａに示す。そこでは，短い転位が一方向だけに形成されたパッチが出来て，迷路図形のような転位模様を形成している。この領域からの(200)回折斑点を図３－１３ｂに示す。この場合は図３－９のように歪んだ円弧ではなく，２つの分離した斑点になっている。このことは，PbSeの（００１）単位格子底面はすべて図３－１０ａに太い実線で示したような菱形に歪んでいることを示す。膜厚が増大してオⅡ段階に入っても転位の交叉はほとんど起らず，高温下地で見られた2組の転位が交叉して出来る網目模様は見られない。室温下地では，短い転位の発生が続いて，転位密度が次オに増加する。その結果，成長結晶格子定数の変化が進行し，オⅡ成長段階では菱形をしている（００１）単位格子底面は次オに正方形へと変化していく。

制限視野回折図形，あるいは転位線間隔から測定した格子ミスフィットの値を図３－１２に十字印で示した。

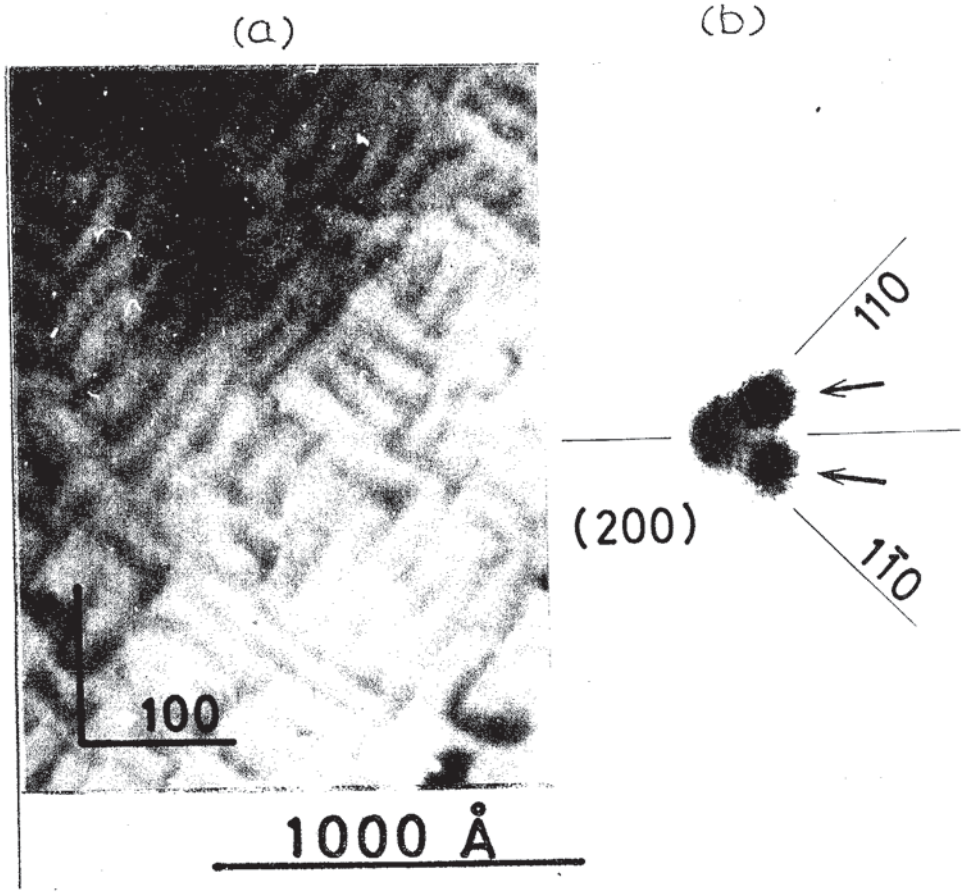



図3-13 PbSe/(001)PbTe (室温)
(a) ミスフィット転位の迷路模様; ミスフィット転位は短く, 互に交叉していない. 高温下地の場合, 図3-2, 3-4と相異を示している. (b) (a)図の領域からの(200)回折斑点, 矢印は成長結晶からの2つの分離した斑点を示す.




図3-14.
PbSe/(001)PbTe（室温）
ミスフィット転位の"迷路模様".
ミスフィット転位は短く，互に交叉して()ない.

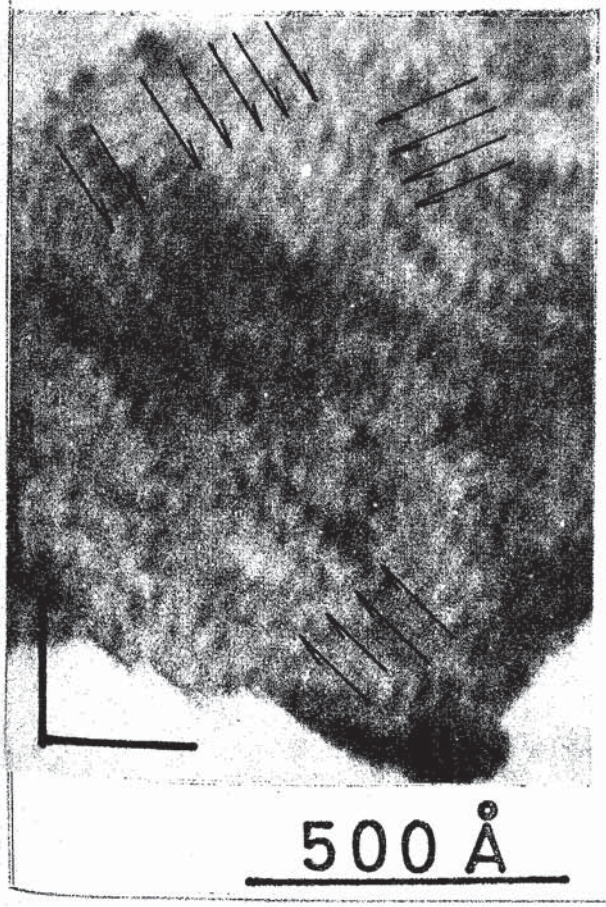



図3-15
PbS/(001)PbTe（室温）
ミスフィット転位の交叉がみられ，迷路図形ではなく網目図形が形成されている．図3-13，3-14と比較しよう．

b) PbS/(001)PbSe

PbSe/(001)PbTe と同様に3段階の成長過程が見られた。図3-14は第II段階まで成長した膜で，短かい転位線が互にほとんど交叉することなく形成されている。

c) PbS/(001)PbTe

図3-15 はミスフィット転位の形成が始まった直後の段階である。PbSe/PbTe，PbS/PbSe の場合と異なり，2組の転位線はすでに交叉しており，網目模様を形成している。

d) 成長結晶，下地結晶の組合せを反転した場合の成長

PbSe/PbTe，PbS/PbSe，PbS/PbTe のそれぞれについて成長結晶と下地結晶の組合せを反転したとき，すなわち PbTe/PbSe，PbSe/PbS，PbTe/PbS の各場合に，成長様態の変化は見られなかった。低温下地の場合にも，高温下地の場合と同様，成長結晶と下地結晶の組合せの反転による成長様態の変化は認められなかった。

1.3.2 島状下地膜上での成長とミスフィット転位の形成機構

図3-16a，bは島状態のPbTe下地膜上でのPbSe の成長過程を示す。PbTe 膜は$MgO(111)$基板上に作ったものである。図aから図bにかけて，PbSe は数Åの厚さに相当するだけ余分に蒸着されている。図aですでに形成されている転位A，Bは，図bでそれぞれの転位線方向に伸張している。転位C′は図aから図bの間に発生している。この間に転位が下地の周縁から新たに導入されるとか，それ自体に垂直な方向に移動していくといった転位の"えり運動"を示唆する変化は全く見られない。図aから図bにかけての転位密度の増加は，転位A，Bに見られる転位線の伸長と，転位C′の発生とに依っている。Matthews[71]の言う成長中の"クラック*の形成"

* p71 図3.23(c) 参照

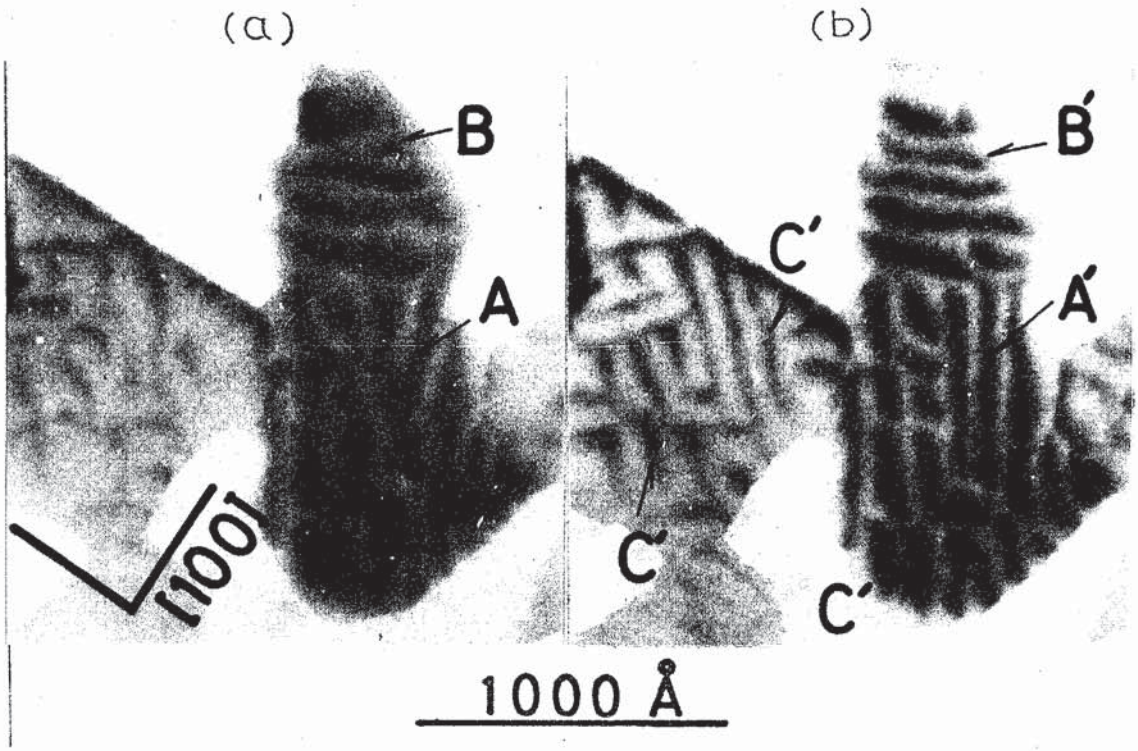



図3-16 島形状をした（001）PbTe室温下地上でのPbSeの成長
(a)図のミスフィット転位A, Bは, 膜厚の増加した(b)図では, それぞれ, それ自身の方向に伸長してA', B'となる. (b)で新たに加わった転位Cは(a)から(b)の間に生成したもので, それらも自身の方向に伸長していく.

は島状下地膜の場合も，連続下地膜の場合にも全く見出されなかった。

### 1．3．3　下地温度の昇温とミスフィット転位の運動

図3－17aは$MoS_2$基板上に蒸着したPbTe下地膜上にPbSeを室温でその場蒸着した直後の3重結晶膜の写真で，図3－17bはそれを200 °Cで15分間加熱した後の図3－17aと同一場所である。図aでパッチ状に形成された短い転位線は，図bでは伸長して互に交叉している。

図3－18bは図18aの室温で蒸着したPbS/(001)PbSe膜を230 °Cに加熱した後の同一視野の写真である。この場合もPbSe/PbTeの場合と同様，転位線が伸長しているのが見られる。

図3－17aとb，あるいは図3－18aとbをそれぞれ比較してみると，室温で蒸着した直後には形成されていた転位線のうち何本かは加熱後に消失していることが見られる。

## §1．4　Pd－Au，Pd－Ag　膜の成長様態

### 1．4．1　成長様態とミスフィット転位の形成

Pd／(001)Au（300°C）の成長過程を下地の（200）反射を励起してその場観察した写真の一部を図3－19に示す。図aは蒸着開始直後の写真である。図に現われている縞はAu下地と$MgO$基板の（200）モアレ縞で約70 Åの縞間隔をもつ。Pdの3次元的核形成を示す電顕コントラストは現われていない。図bでは，〔110〕方向に伸びたミスフィット転位の形成がみられ，それらのうちで矢印で示したものは図dでそれぞれの転位線方向に伸長している。図cから図d，eにかけて新たな転位線の形成が見られる。これらの転位は刃状転位で，そのバーガースベクトルは界面内にある$\frac{a}{2}[110]$あるいは$\frac{a}{2}[1\bar{1}0]$であることがわかった。

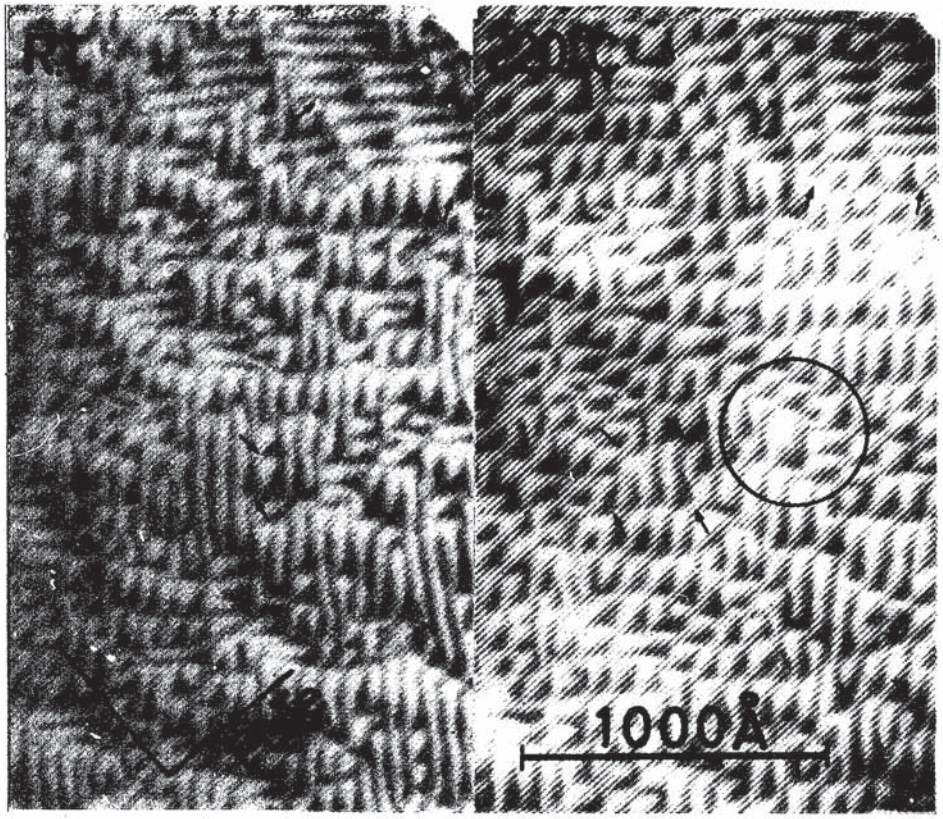



図3-17　PbSe/(001)PbTe（室温）膜の加熱処理による転位模様の変化　(a) 室温で蒸着直後，(b) 200°Cで15分加熱後，転位線の伸長と交叉によって，"迷路図形"から"網目図形"へ変化している．矢印，あるいは円で囲んだ部分で転位の消失が起っていることに注意．

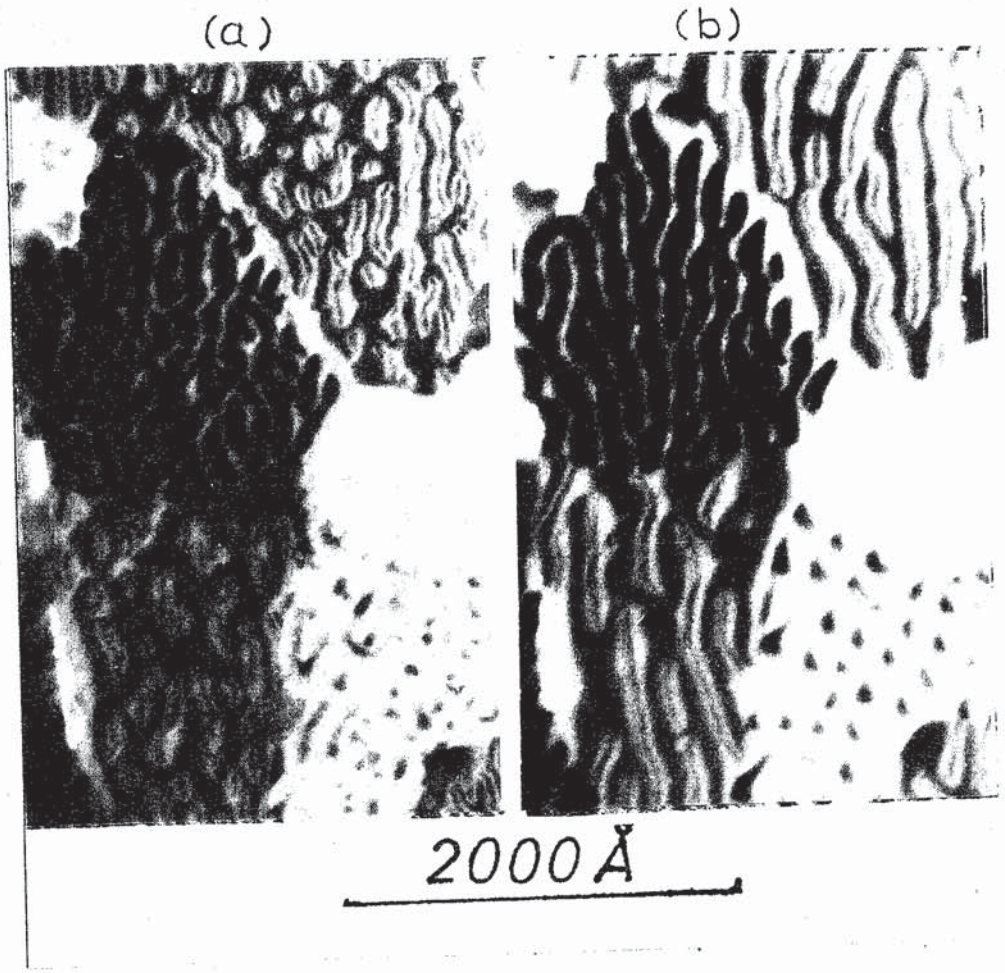



図3-18　PbS/(001)PbSe(室温)の加熱による転位模様の変化．　(a) 加熱前，(b) 250°C，~20分間加熱後
加熱処理による転位線の伸長と転位密度の減少に注意．

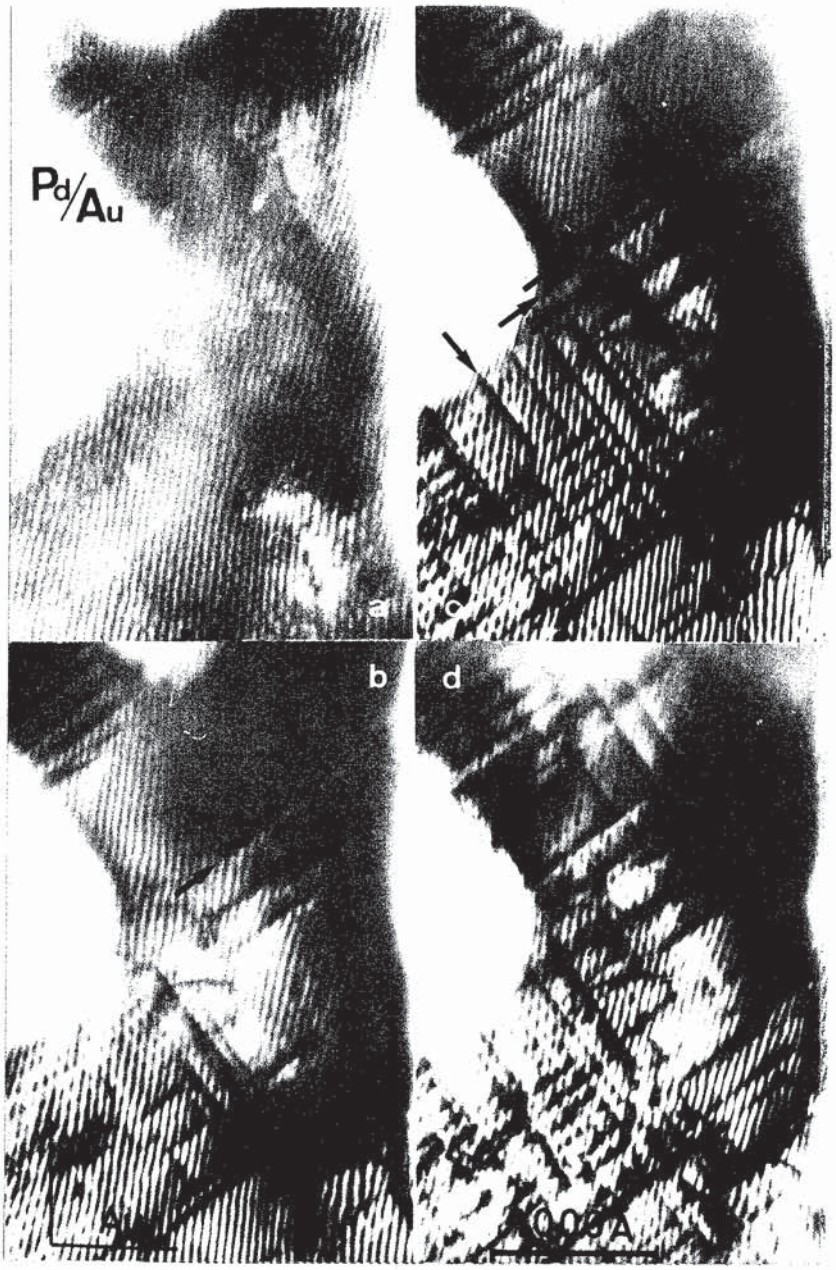



図3-19 Pd/(001) Au (300 °C) の成長過程
(a) 蒸着開始後しばらくは，何ら特別なコントラストは現れない．
(b) で転位の導入が始り，それら(矢印)は自身の方向，[110]
に伸長し，(c) となる。転位の伸長と生成により密度増加が起る．

Au/(001)Pd (≈350 °C)[52], および Pd/(001)Ag (300 °C) あるいはこれと下地結晶-成長結晶を反転したAg/(001)Pdの成長様態は 図3-19と酷似している。

### 1.4.2 Pd/(111)Au (300 °C)[52]

図3-20はMgO上に蒸着して作った島状の(111)Au膜上に成長するPd膜のその場観察シネフィルムの一部である。コマ中に記した数は蒸着開始後のコマ数を示す。52コマまでは3次元的核形成を示すコントラストは全くみられず，53コマで矢印で示した不規則に曲がった線状のコントラストが現れる。これはミスフィット転位であって，次の64コマでは，この転位が移動すると共に新たな転位が形成されている。蒸着が進行すると，転位は島状下地膜の周縁から次々と導入されていくのが見られ，96コマに示されるように転位密度が増大する。 転位のバーガースベクトルは界面に含まれる $\frac{a}{2}\langle 1\bar{1}0\rangle$ であり，転位は界面を走って形成されていることがわかる。

### 1.4.3 下地温度の昇温とミスフィット転位構造の変化

図3-21aは図3-19に示したPd/(001)Au (300 °C)の蒸着終了直後の状態で，図3-21bは450 °Cに数分間加熱した後の図aと同一場所の状態である。図aで見られたミスフィット転位は，図bでは完全に消失してしまっている。この変化は加熱によって成長結晶と下地結晶が界面を通して互に固溶したことによると考えられる。

## §1.5 Au/(001)Agの成長

図3-22a, bはAu/(001)Ag (300 °C)の同一場所を，図aは(2$\bar{2}$0)反射を，図bは(220)反射を励起して撮映したものであ

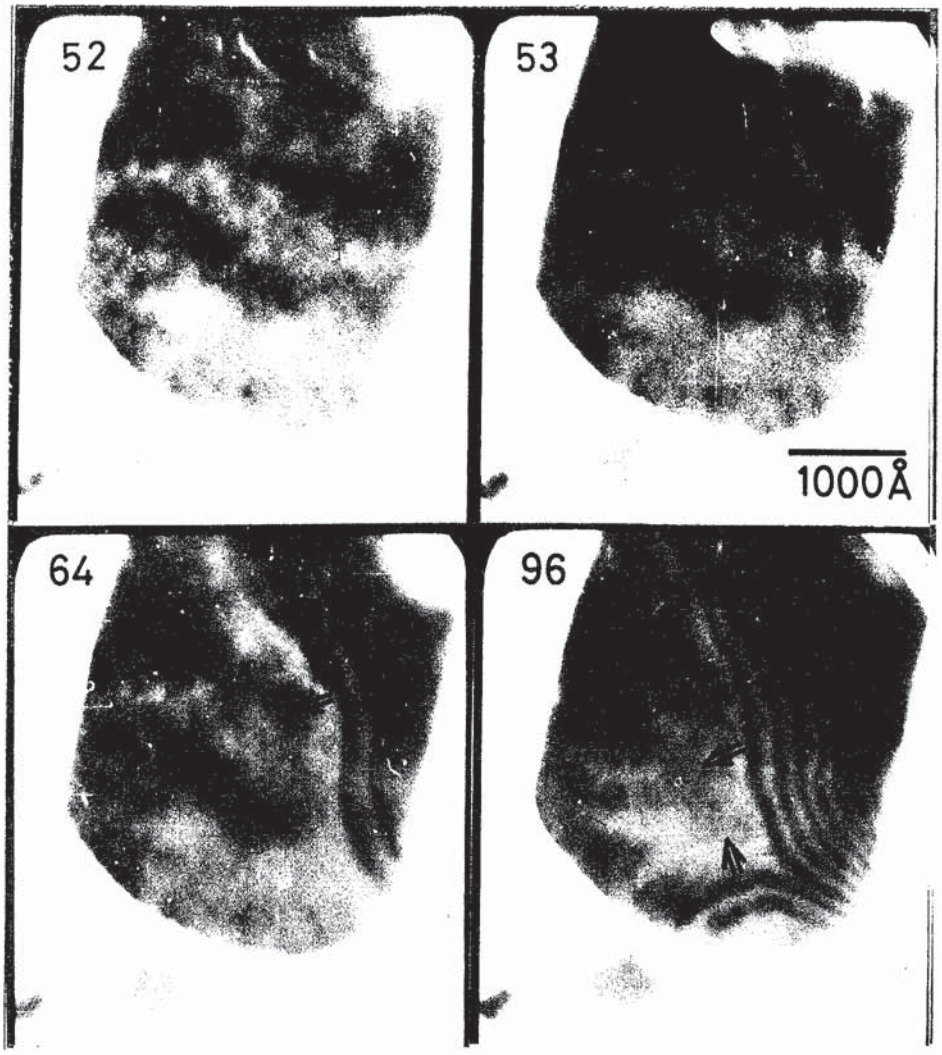



図3-20 Pd/(111)Au(島形状)(300°C)の成長過程のシネフィルム記録. それぞれのコマ中の数字は蒸着開始後のコマ数を示し, コマ送り速度は1.6コマ/secである. 53コマ目で転位(矢印)が下地膜の周縁から導入され, 64コマ中の2重矢印で示す位置まで, 界面を走って移動する. 膜厚の増加に伴って, 転位線の導入が起り, 転位線間隔も次第に狭くなる.

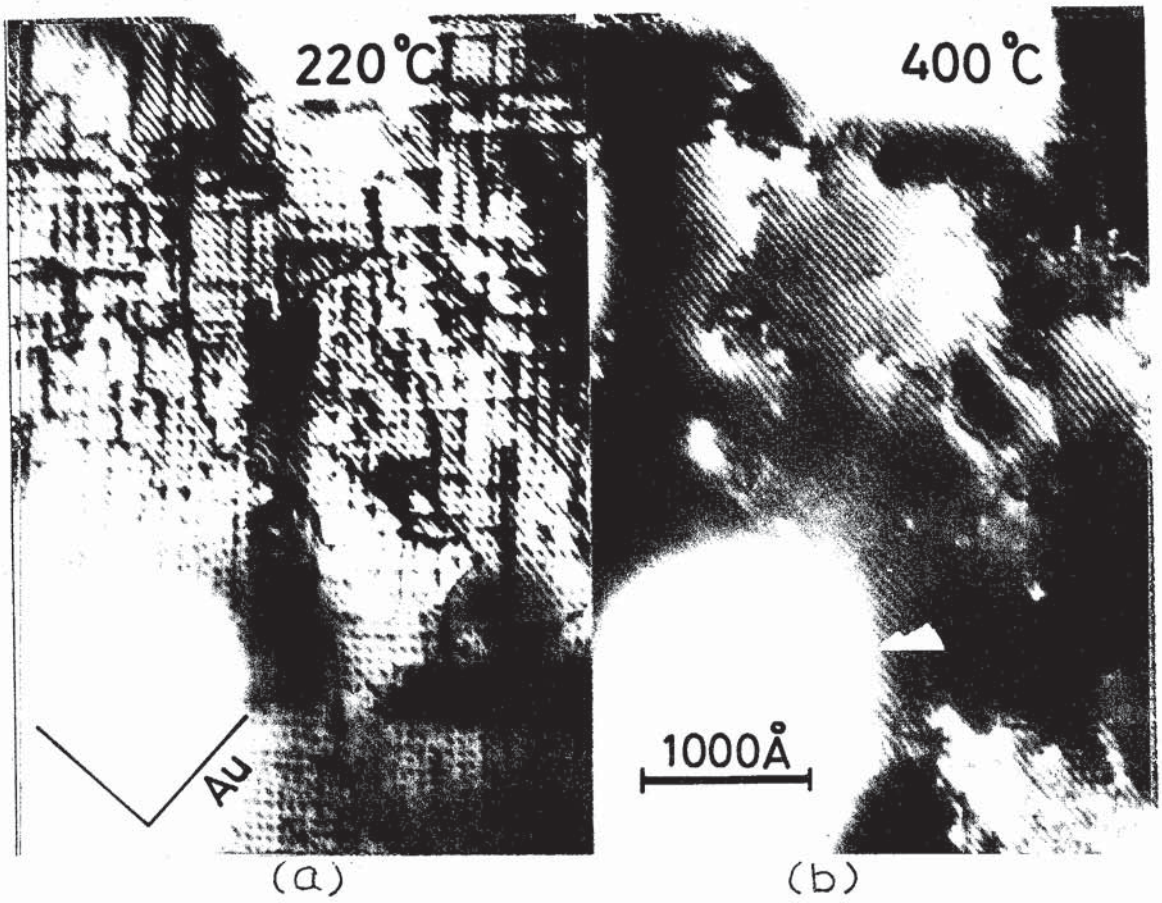



図3-21 Pd/(001)Au(300℃)の加熱による転位の消失
(a) 300℃で蒸着した終了直後
(b) 450℃で数分加熱後

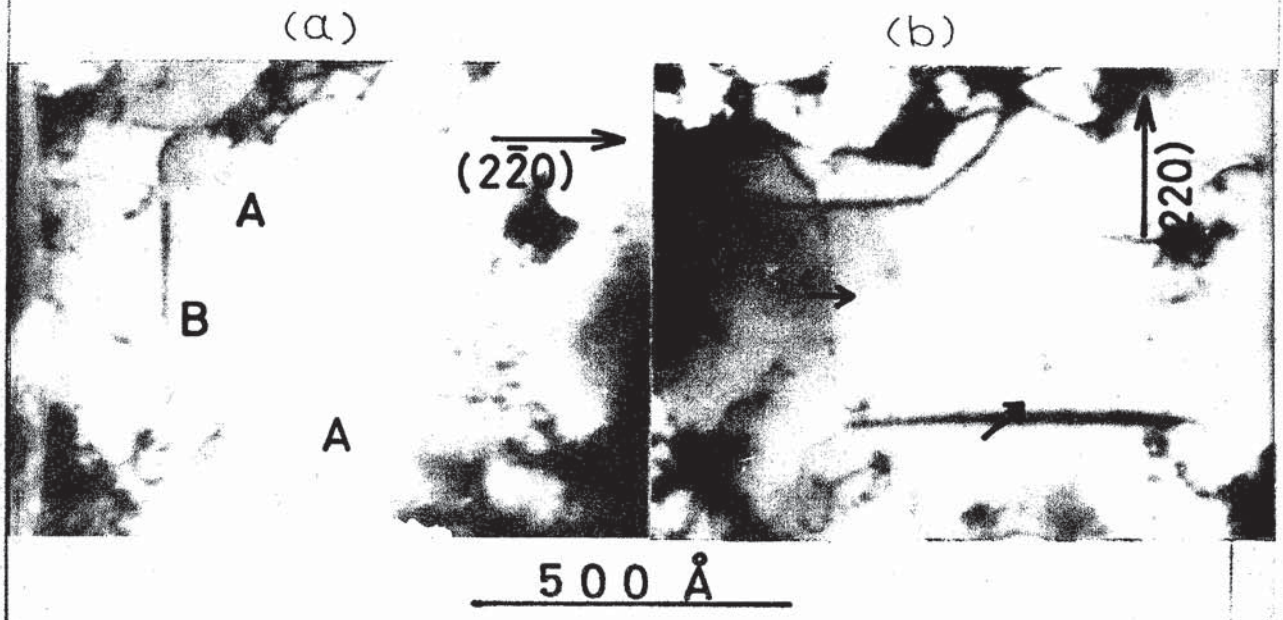



図3-22　Au/(001)Ag(300°C)膜中の2種類のミスフィット転位
ミスフィット転位. Bでは, そのバーガースベクトルが界面内に含まれ, 転位, Aでは, 界面に傾いた(111)面内に含まれる。

る。図aでは互に直交した長い転位線A，Bが見られる。転位Aのバーガースベクトルは $\frac{a}{2}\langle 110\rangle$ で，界面に傾いた（111）面にのっている。この転位は Matthews[10] によって観察されていたものと同じである。これらは {220} 反射では決して見えなくなることはない。ところが，図aで現れている転位Bは図bで見えなくなっている。したがって，この転位はMatthewsの観察では見られていなかったものである。しかも，これは刃状転位であって，バーガースベクトルは界面内に含まれる $\frac{a}{2}[110]$ であることがわかる。

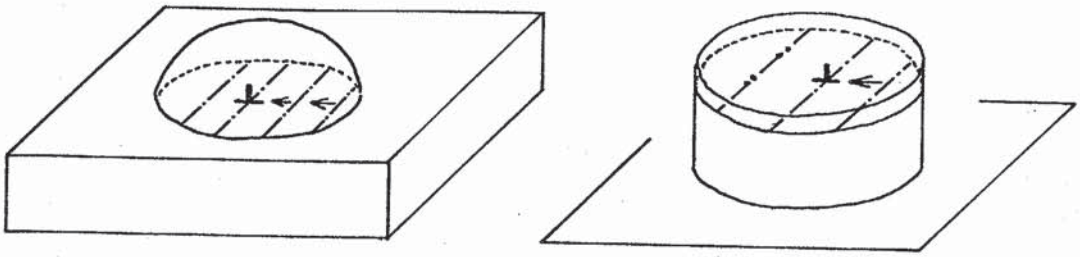
Au／（001）Ag（300°C）の成長初期段階のその場観察では3次元的核形成を示すコントラストは全く観察されなかった。

## §2　考察

### §2.1　転位の形成機構

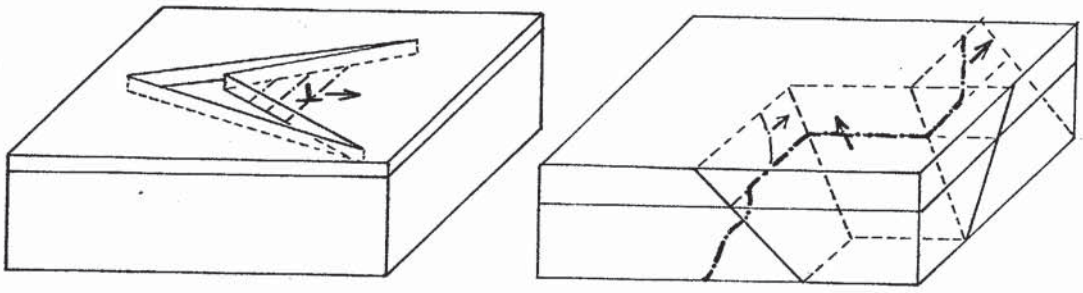
#### a)　高温での（001），（110），（111）膜

Ⅳ-Ⅵ族化合物の成長でまず注目すべきことは，転位の導入がこり運動で起っていることを示す観察事実は全く得られなかったことである。NaCl型構造をもつⅣ-Ⅵ族化合物のこり面は {100} 面であると言われている。したがって，もし，Matthewsの提案したこり機構（図3-23a参照）で転位の導入がおこりうるとすれば，下地膜が連続ではなく，島状形状をした（001）膜であれば，転位のこりによる導入が顕著に観察出来ると期待される（図3-23b参照）。実際，Pd／（111）Au膜の場合に，下地膜が



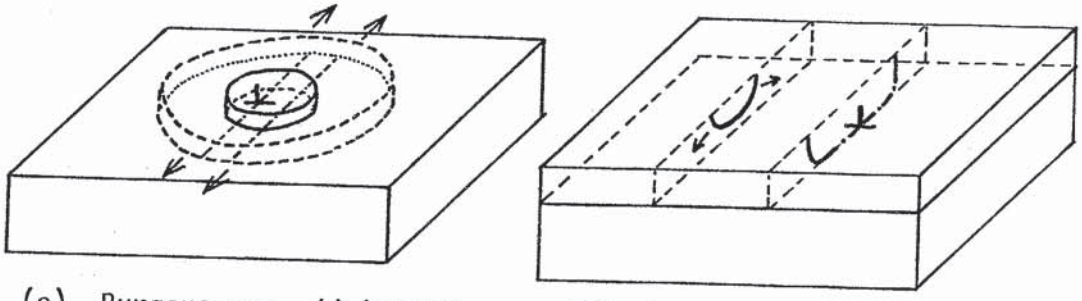
(a) Burgers vec. // interface
NG mode
glide for MD* formation

(b) Burgers vec. // interface
MO mode
glide



(c) Burgers vec. // interface
MO mode
crack formation
glide

(d) Burgers vec. ⊥ interface
MO mode
glide



(e) Burgers vec. // interface
NG mode
MDs are elongated as a particle grows.

(f) Burgers vec. // interface
MO mode
climb

図3-23 ミスフィット転位の形成機構

(a) Cabrera 機構, PbSe/PbS (高温), Au/(001)Pd (Matthews)
(b) Pd/(111)Au (島形状下地) (c) PbSe/PbS (室温) (Matthews)
(d) Au/(001)Ag (Matthews) (e) PbSe/PbS (高温) (Matthews)
(f) PbSe/PbS, Pd/(001)Au, ....

*MD ; ミスフィット転位

連続のときはクライムで転位導入が起るのに対し，島状のときには下地周縁から容易にすべりで転位導入がおこった。ところが，PbSe／（００１）PbTe膜では島状下地の場合にも，下地温度の高低にかかわりなく，転位はクライムで導入された。したがって，面心立方金属の（１１１）すべり面上に比べて，Ⅳ－Ⅵ族化合物の｛１００｝面上では転位のすべり運動は非常に起りにくいと言える。（１１０）膜に形成されたミスフィット転位は転位線とバーガースベクトルが同一の｛１００｝面上になく，すべり機構だけで形成されることは全くあり得ない。その場観察も，転位の“すべり”は全く起らず，もっぱら“クライム”で形成されることを示した。

（１１１）膜の転位は，転位線が｛１００｝すべり面にのっていること，また，このすべり面が界面に対してかなり傾斜しているため，“転位線がそれ自体の方向に伸長した”という観察事実だけからは，クライム運動であると断定出来ない。しかし，（１１１）面方位に限って，｛１００｝面上のすべり運動で転位導入がおこるとは考えられない。

b）　室温での（００１）膜

Matthews[71]はPbSe／（００１）PbS（室温）膜中にL字形のコントラストが見られ，そこでは短い転位線が一方向にのみパッチ状に形成されていることから，成長膜がある厚さに達するとそこにL字形のクラックが形成され，転位はその割れ口からすべり運動で順次導入されると考えた（図3－23C参照）。しかし，§１．３の観察では，短かい転位列がパッチ状に形成はされているものの，クラックの形成を示すようなコントラストは全く観察されず，転位線がほとんどすべり運動をしないことも観察された。すなわち，Matthewsが逐次観察から推測した転位発生機構はその場観察とは矛盾し，転位形成はもっぱらクライムによる。室温下地で短かい転位列がパッチ状に形成される理由は§２．２で考察する。

c) Pd-Au, Pd-Ag 膜

ミスフィット転位は界面に平行なバーガースベクトルをもつ刃状転位で，しかも，転位線自体の方向に伸長していくことから，クライム運動で界面に導入されていると結論される（図3-23d参照）。これは，Au-Pd，Pd-Agの組合せに共通に見られる機構である。最近，Cherus，Stowellらは Pd/(001)Au の場合にクライムがおこることを報告している。[64]

クライム機構が Pd-Au，Pd-Ag，および IV-VI族化合物間の下地-成長結晶の組合せで一般的転位導入機構であることは，従来もっぱらすり機構が考えられていたことから考えて，注目すべきことであろう。

d) Au/Ag膜

Matthews はAu/(001)Ag，Pt/(001)Auの2重膜中に界面に傾いた{111}面に含まれるバーガースベクトルをもつ転位線を見出した。彼は，これを，成長膜が臨界膜厚に達したとき，下地にもともと存在していた転位のすり運動によって形成されるのだと説明した（図3-23e参照）。彼は，転位線の伸長と交叉すり機構が成長結晶と下地結晶の格子ミスフィットの緩和の重要な機構であることを指摘した。しかし，これがミスフィット転位導入の唯一の機構であるとすると，特殊な転位の増殖機構を考えない限り，形成されるミスフィット転位の密度は，下地にもともと存在する転位の数およびそれらの分布状態によって，制約されることになる。Matthewsの機構の代表例であるAu/(001)Agの場合は，格子ミスフィットが0.2%と非常に小さいため，下地膜内の僅かの転位がすり運動をすることによっても，格子ミスフィットを調整するのに必要なだけの転位密度（1/1400Å）が得られることは，留意すべき点であろう。§1.5の観察によると，Matthewsの言っている界面に傾いたバーガースベクトルをもった転位は確かに存在しているが，それと異なった転位の形成も見られた。後者の転位は，

界面に含まれるバーガースベクトルをもつ刃状転位であるから，これはクライムで導入されたと考えられる。すなわち，Au/Ag膜ではMatthewsの辷り機構も働くが，下地膜内の転位数が極端に少ない，あるいは全くないといった場合には，クライム機構による導入が必要になるのだと言えよう。
成長結晶と下地結晶間の格子ミスフィットが比較的大きく，したがって格子ミスフィットを緩和するためには高い転位密度を要するAu-Pd，Ag-Pdの場合にクライム機構が主として働いていることは注目される。また，Matthe-wsの報告したPt/Au膜（参考文献　　の図　）についても，彼のいう辷り機構で導入された転位によって緩和されている格子ミスフィットは少なく，残りの格子緩和が他の機構によって起っていることを示唆している点も注目される。

## §2.2　ミスフィット転位とクライム運動

PbSe/(001)PbTe（200 °C）では2組の転位線が網目模様を形成するのに対し，室温では短かい転位線がパッチ状に形成され，規則正しい網目模様が形成されにくいことが見られた。これは転位がクライム運動で導入されることと密接に関連していると考えられる。転位線が高温下地でみられた網目模様を形成するためには，まず個々の転位の伸長が必要であり，次に互に交わる転位間の交叉が必要である。転位の伸長には，成長結晶中の歪による弾性的な力と原子あるいは原子空孔の拡散による化学的な力が作用し，また交叉には，さらに転位間の弾性相互作用力に打勝つ必要がある。いま，図3-24に示したように，$-x$方向へ伸長していく転位線$\overline{AB}$と，原点を通ってZ方向に伸びた転位線$\overline{CD}$とが交叉する場合を考える。転位$\overline{CD}$が転位$\overline{AB}$上の点$(x, y)$に及ぼす力を$f=(f_x, f_y)$とすると，簡単な計算から，[73]

$$f_x = \frac{G\nu b^2}{\pi(1-\nu)} \frac{y}{(x^2+y^2)}$$

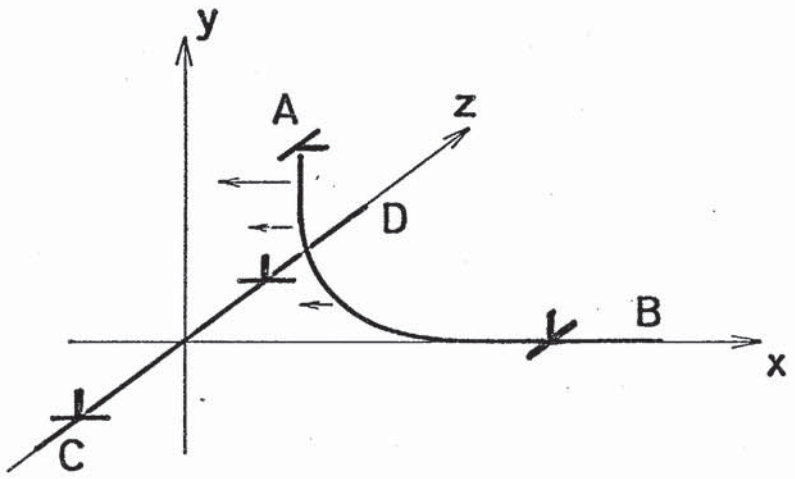



図3-24　交叉する転位間の弾性相互作用．
ミスフィット転位 CD は，これに交叉する
他の転位ABに，単位長あたり，転位線
に垂直方向に $f=\{G\nu b^2/(1-\nu)\}\times$
$\{y/(x^2+y^2)\}$ の力を及ぼす．

となる。ここで，$G$，$\nu$ はそれぞれ，ズレ弾性率，ポアソン比である。この転位間の弾性相互作用力は転位の交叉を阻むように働く。反発力が働くことは，PbSe/(001)PbS（230 °C）の成長のその場観察（第II章§1．1，図3－1参照）において，転位が他の転位と交叉する直前で一瞬その伸長が停滞していることにも示される。PbSe/PbTe（200 °C）で成長した膜中にも，図3－4のB領域のように，室温で成長した膜に見られたのと類似な転位列のパッチが見られる。また，室温で成長した膜を昇温させると，転位の迷路模様が網目模様に変化するのが見られた。これらは転位の"伸長"と"交叉"が高温で熱的に活性化されていることを示す。したがって，室温での転位の迷路模様の成因は，第1に原子あるいは原子空孔の拡散による転位線の伸長がおさえられ，その上さらに，転位の交叉が弾性相互作用によりおさえられるためであると考えられる。

転位交叉の反発力 $f_x$ は成長結晶の厚さ $y$ に依存する。PbSe/(001)PbTe（室温）および PbS/(001)PbSe（室温）は，自然ミスフィットがそれぞれ5.6 %，3.1 % で，転位導入のおこる臨界膜厚はそれぞれ 7 Å，13 Åである。一方，PbS/PbTe は自然ミスフィットが8.7 % で，臨界膜厚は前2者に対して薄い。したがって，転位導入の際に転位交叉の反発力は前2者に比して後者では小さいと言える。PbS/(001)PbTeでは，室温でもなお転位の交叉した網目模様を形成するのが見られたのはその為と考えられる。

## §2.3　成長結晶膜の格子定数の膜厚依存性と面方位依存性

図3－12の各プロットを見ると，成長膜の格子定数は下地格子に等しい値から次第に成長結晶固有の値へと近づいている。この格子定数の回復過程が（001），（110）および（111）膜で異なる点が注目される。

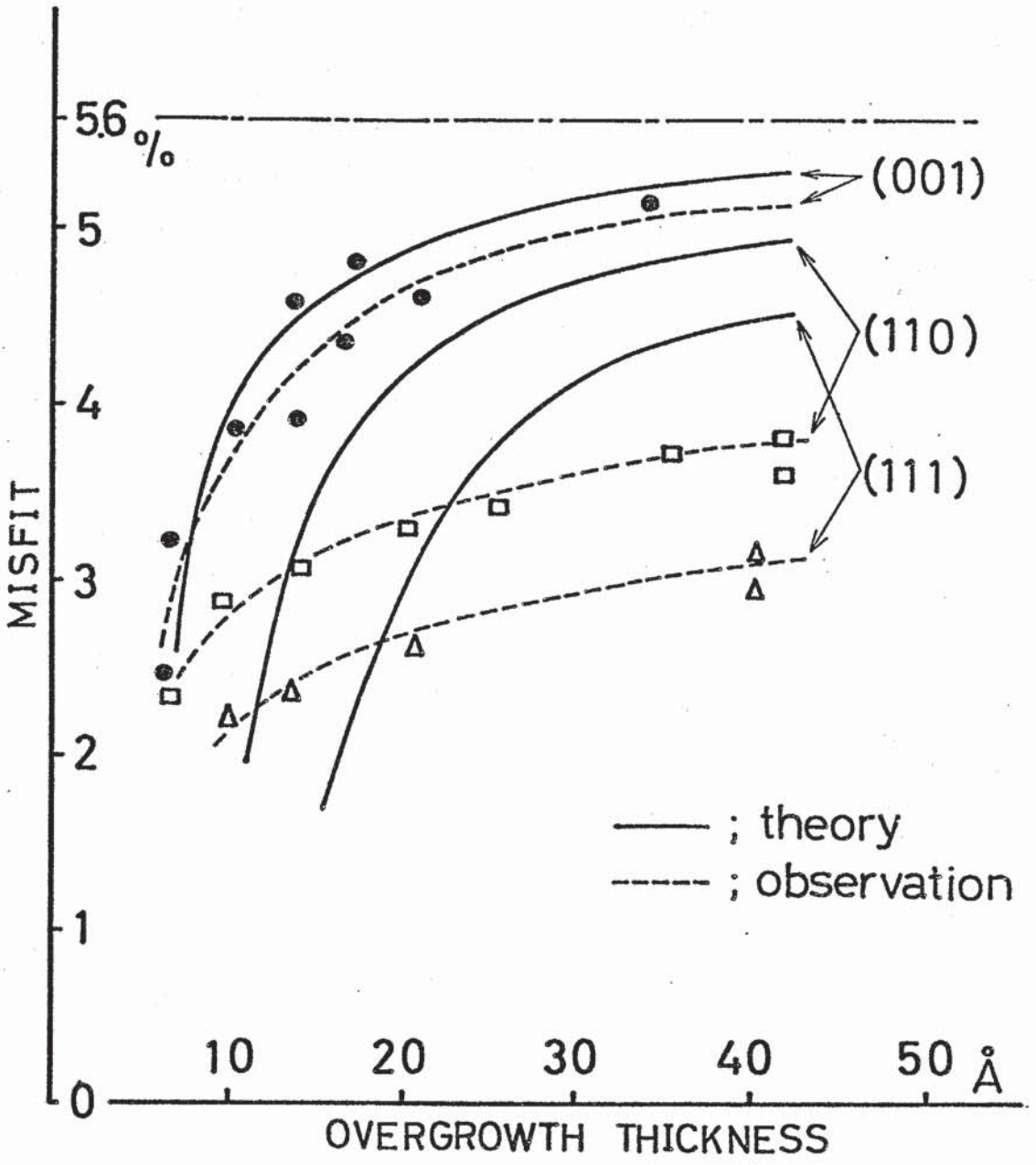



図3-25 成長膜の格子定数回復過程の下地面方位依存性.
実線は $\epsilon_f = \epsilon_a = \epsilon_b$, $Q(110) = Q(111) \fallingdotseq 2Q(001)$ と仮定して, (3-9)式から計算した理論曲線である. これらは図3-12の実測結果からその傾向を示した破線と比較される.

格子定数の回復過は van der Merwe[34] あるいは Jesser, K.-Wilsdolf[37] らによって理論的に解析されている。ここでは彼らの理論を少々変形した形で解析をすすめる。 van der Merwe によると, ミスフィット転位の単位長あたりに蓄えられる2重結晶膜の弾性エネルギーは,

(1) 成長結晶の一様な歪による弾性歪エネルギー, $E_s$

(2) 転位の自己歪エネルギー, $E_d$

(3) 界面原子位置の不一致によるミスフィットエネルギー, $E_m$

とからなる。 $\varepsilon$ だけ一様に歪んだ厚さ $h$ の成長結晶膜の弾性エネルギー $E_s$ は,

$$E_s = \frac{1}{2} C \varepsilon^2 h \qquad (3-1)$$

で与えられる。 ここで $\frac{1}{2} \cdot C\varepsilon^2$ は歪エネルギー密度である。 転位の弾性歪エネルギー $E_d$ は界面の単位面積あたり

$$E_d = \frac{1}{P} \cdot \frac{K b_v^2}{4\pi} \ln \frac{P}{2Q b_v} \qquad (3-2)$$

で与えられる。 ここで, 転位の歪場の遮蔽距離を転位間隔の $\frac{1}{2}$ とした。 転位芯の中 $2\zeta$ はバーガースベクトルの大きさに比例するとして,

$$\zeta = Q b_v \qquad (3-3)$$

とした。 Kは非等方性因子である。 Kの表式は Eshelby,[74] および一般的な転位線方向について Stroh,[75] さらに2重膜の場合について Braekhom, Lothe[76] によって与えられている。 ミスフィットエネルギー $E_m$ は界面で成長結晶と下地結晶原子の1対1の結合が乱れている領域, すなわち転位芯の中に比例するとして,

$$E_m = M \cdot \frac{2Q b_e}{P} \qquad (3-4)$$

で与えられる。 Mは界面ポテンシャルの大きさを反映する量で，$b_e$は格子ミスフィットを調整しているバーガースベクトルの有効成分である（第Ⅱ章，§2.4の(c)項参照）。 界面の単位面積あたりの全エネルギーは

$$E_T = \frac{1}{2} \cdot C\varepsilon^2 h + \frac{1}{P}\frac{Kb_v^2}{4\pi} \ln\left(\frac{P}{2Q b_v}\right) + \frac{2MQ}{P} \cdot b_e \qquad (3-5)$$

で与えられる。 成長結晶の歪 $\varepsilon$ は (3-1) および (3-3) 式により

$$\varepsilon = \eta_b - \frac{b_e}{P} \qquad (3-6)$$

となる。 (3-5) 式の第2，第3項の和は van der Merwe が等方弾性体について導いた界面エネルギー $\tau$ に相当する。

$$\tau = \frac{G b_v^2}{2\pi} \cdot (1 - A + 2\beta \cdot \ln 2\beta A) \qquad (3-7a)$$

$$A = \sqrt{1+\beta^2} - \beta \qquad (3-7b)$$

$$\beta = 4\pi\eta / (1-\nu)\left(1+\frac{G_a}{G_b}\right)\frac{G}{G_a}\left(1+\frac{b}{a}\right) \qquad (3-7c)$$

ただし，$G$, $G_a$, $G_b$ はそれぞれ，界面，成長結晶，下地結晶のズレ弾性応力である。 (3-5) と (3-7) 式で対応する項を比較すると，

$$Q = \frac{4\pi}{(1-\nu)\left(1+\frac{G_a}{G_b}\right)\frac{G}{G_a}\left(1+\frac{b}{a}\right)} \qquad (3-8a)$$

$$K = M = \frac{G}{1-\nu} \qquad (3-8b)$$

が得られる。

これまでは，1組の転位列が一方向にだけ形成されている場合である。我々の観察した場合は，2組あるいは3組の転位列が形成されているので，上記の表式は次のように変形して用いなければならない。ﾈ1に，単位面積あたりのミスフィット転位のエネルギーはミスフィット転位の組の数 N 倍になり，ﾈ2に，成長結晶の歪エネルギーは等方弾性体ではほぼ2倍になる。従って，

$$E_T = \frac{1}{N} C\varepsilon^2 h + \frac{1}{P}\frac{Kb_v^2}{4\pi^2}\cdot \ln\frac{P}{2Qb_v} + \frac{1}{P} MQb_e \qquad (3-9)$$

となる。（001），（110）膜の場合，ミスフィット転位による格子ミスフィットの緩和量に対しては，2組の転位がそれぞれ独立に格子緩和に寄与することから（3-6）式が適用される。（111）膜の場合，3組の転位による格子緩和は独立ではなく（図3-5C参照），

$$\varepsilon = \eta_b - \frac{3}{2}\frac{b_e}{P} \qquad (3-10)$$

となる。全エネルギー $E_T$ を最小とするような平衡歪を，(001)，(110) および（111）膜のそれぞれについて，（3-9）と（3-6）あるいは（3-10）式から計算し，その結果を図3-25に実線で示した。計算ではQの値は（3-8）式で $G = G_a = G_b$ としたものを用いた。* また，界面ポテンシャルの強さを反映する量 M は（001）膜では（3-8b）式に従ってKに等しくとったが，（110），（111）膜では K よりも大きい値としたときに実験との一致はよくなった。図3-25に実線で示した曲線は $M = 2K$ とした場合である。

* 参考文献(77,78)の PbS あるいは PbTe の弾性定数を用いて，非等方性弾性論により得られた K の値を用いても，実験との一致は図3-25の理論曲線以上には改善されなかった。

理論曲線は，格子定数の膜厚増加による回復過程の下地膜方位依存性を定性的に説明している。すなわち，転位のバーガースベクトルの"有効成分"の大きさ，および界面ポテンシャルの強さの相異によって，回復過程の面方位による相異がおこるといえる。しかし，定量的には計算した曲線と図3-25で点線で示した実測値とにはかなりの相異がある。この相異は，オ1に，Ball も指摘しているように，転位の歪エネルギー $E_d$ は成長結晶膜厚の厚い場合の表式であり，成長膜厚が転位間隔の半分よりも薄い場合にはそれが大きく見積られすぎていること，オ2に，界面のP-N力としてオ1次の調和項だけを用いた表式であるため，オ2次，3次の高次調和項が関与していると考えられる実際の場合に対し，界面エネルギーを大きく見積りすぎてしまうなど理論的に不備な点に依存する部分もあろう。しかし，この相異の最大の原因は，ミスフィット転位がクライム運動で形成される際の活性化エネルギー障壁のために，実測の転位密度が平衡値に達していないためと考えられる。この効果は転位密度の低い成長のオII段階初期ではそれ程問題とはならないであろう。しかし，転位密度が増大し，成長結晶と下地結晶の格子ミスフィットがかなり緩和されたオII～オIII段階では重要となってくる。というのは，PbSe/PbTe の場合，転位が（001）界面をほとんど走れないという事情があるからである。いま，成長結晶の格子定数が固有の値に完全に回復した状態での転位間隔を $P_{min}$ とする。成長過程で，たまたまある場所で $P_{min} < P < 2P_{min}$ の間隔で転位列が形成されたとする。さらに膜厚が増大すると，平衡転位間隔 $P_{eq}$ に対して $P > P_{eq}$ となるが，その間に新たに転位が進入してくることは不可能である。なぜなら，進入したとすると，転位間隔は $P/2 < P_{min}$ となり，成長結晶は"負の歪"*を導入する結果となるからである。この場合の転位の進入は，転位が界面で走りうる場合に限られると考えられる。Fedorenko, Vincent[79]は Co/(001)Cu（240 °C ～ 350 °C）の場合に，格子定数の回復が理論値よりも遅れる効果を見出している。彼らは，膜の場所々でミスフィット転位の分布に大きな変動がある

* 成長結晶の格子が下地結晶の格子に適合するように歪む場合を"正の歪"といい，この反対の場合を"負の歪"ということとする。（オV章参照）

ことに注目して，回復過程の遅れは界面に沿ってミスフィット転位が走ることが出来ないためであると指摘した。しかし，我々の観察したⅣ-Ⅵ族化合物間の組合せではミスフィット転位の分布は均一である。 Co/ Cu 中の転位はバーガースベクトルが界面に傾いた（１１１）面にのっており，Matthews のすり機構で導入されるので，彼らの見出したミスフィット転位分布の不均一性は，§２．１（d）項で述べたように，下地膜中にもともとあった転位の分布状態によっても影響されていることに注意すべきであろう。

## §２．４　成長結晶と下地結晶原子の固溶性

PbSe/PbTe あるいは Pd/Au 膜に形成された転位が 下地の加熱で消失することは，成長-下地結晶間の固溶によると考えられる。Pd/(１１１) Au の場合にも，２００°Cで蒸着後，３００°Cで１時間その膜を Anneal すると，膜中の転位の消失がみられ，固溶が進行したことが示唆される。 これらの観察は，Ⅳ-Ⅵ族化合物間，あるいは Au-Pd の膜では，下地結晶と成長結晶原子は互に固溶しあう性質が強いことを示している。実際，Au-Pd，Ag-Pd，Au-Ag，あるいは Ⅳ-Ⅵ族化合物間の２元系相図は，これらが全率固溶系をなしていることを示している。

## §２．５　層成長の特徴

序論でも述べたように，最初 Frank，van der Merwe によって提案された層成長の機構は，本研究結果を含めて，表３-２に示したような多くの観察によって充分に裏付けられている。 層成長膜は，最初下地格子と完全に同じ格子周期をもち，膜厚増加に伴ってミスフィット転位を界面に導

入し，次ぎに成長膜自身の固有構造へ回復していくため，下地と整合した，かつ単一方位の“単結晶膜”となる。これは，層成長を核成長と区別する特徴の1つである。核成長膜では，それぞれ異なった方位をもつ粒子が合体して，膜を形成するので，たとえ完全にエピタクシャル成長をしても，出来た膜は“単方位の多結晶膜”でしかないからである。ミスフィット転位の形成機構について，従来2り機構が報告されていた（表3－2参照）。しかし，Ⅳ－Ⅵ族化合物間，および Pd－Au，Pd－Ag では，転位形成はもっぱらクライム運動により，2り機構の働く代表例とされていた Au／(001) Ag の場合でさえも，クライム機構による形成が皆無でなかったことは，クライム機構が，転位導入の主要な機構であることを示している。ここで観察した組合せで，いま1つ特徴的なことは，下地と膜物質の逆転で，成長様態の変化がないことである。これらの組合せをMO－MO型と言うことにして，他の場合と区別することにしよう。

Table 3-2

| dep / sub | misfit | orientation subst. | orientation depos. | misfit dislo. B. V. | misfit dislo. line | * | format. mech. | nuclei format. | substrate temperature | ref. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 001 | 001 | $\frac{a}{2}$[110] | [110] | P | climb | X | 300---400 °C | pres. |
| | | | | | | P | Cabrera | 0 | 375---400 | 10 |
| Au / Pd | 4.8 % | 111 | 111 | $\frac{a}{2}$[110] | - | P | | X | 400 | 52 |
| | | 110 | 110 | -- | -- | -- | | X | 300 | |
| | | | 111 | $\frac{a}{2}$[110] | [112] | P | | X | 300---400 | 80 |
| | | 001 | 001 | $\frac{a}{2}$[110] | [110] | P | climb | X | 300 | pres. |
| | | 001 | 001 | 〃 | 〃 | P | climb | X | RT.---300 | 64 |
| Pd / Au | -4.8 | (111)** | 111 | $\frac{a}{2}$[110] | [112] | P | glide | X | 300 | |
| | | 111 | 111 | 〃 | star | P | climb | X | RT.---300 | 64 |
| Pd / Ag | -4.9 | 001 | 001 | $\frac{a}{2}$[110] | [110] | P | climb | X | 300 | pres. |
| Ag / Pd | 4.9 | 001 | 001 | partial dislo.? | | | | | -105- -5 | 81 |
| Au / Ag | 0.2 | 001 | 001 | $\frac{a}{2}$〈110〉 | [110] | P<br>I | climb<br>glide | X | 300 | pres. |
| | | 001 | 001 | $\frac{a}{2}$[101] | [110] | I | glide | X | 250---300 | 10 |
| PbSe / PbTe | 3.0 | 001 | 001 | Table 3-1 | | P | climb | X | RT.---250 | pres. |
| | | 110 | 110 | | | I | climb | X | | |
| | 8.4 | 111 | 111 | | | I | climb | X | | |
| Ni / Cu | -2.5 | 001 | 001 | $\frac{a}{2}$[101] | [110] | I | glide | X | 80 | 19 |
| | | 001 | 001 | $\frac{a}{2}$[110] | [110] | P | Cabrera | - | 80 | 46 |
| | | 001 | 001 | diffraction method | | | | 0 | 20---360 | 82 |
| | | 111 | 111 | $\frac{a}{6}$[112] | [110] | P | | X | 170---520 | 83 |
| Cu / Ni | 2.5 | 001 | 001 | $\frac{a}{2}$[110] | [110] | P | | 0 | RT | 40 |
| | | 001 | 001 | diffraction method | | | | 0 | 360 | 82 |
| Pt / Au | -3.8 | 001 | 001 | $\frac{a}{2}$[101] | [110] | I | glide | X | 40, 300 | 10 |
| Fe / Au | 0.6 | 111 | 110 Fe | $\frac{a}{2}$[101] | [110] | I | glide | X | 300 | 84 |
| | | 111 | | — | — | | | X | | 85 |
| | 23 | 111 | | | [110] [112]Au | | Cabrera | — | | 47 |

* P; Burgers vector parallel to the interface
I; Burgers vector inclined to the interface

** island-shaped subst.

# 第 Ⅳ 章　Snの(001)SnTe下地膜上での成長

## §1　実験結果

### 1.1　成長様態

Sn粒子の(001)SnTe下地膜上での成長は，下地膜の温度 T に依存して変化し，3つの成長様態を示す。100 °C 以下の低温領域では Sn 粒子は固相で核形成して成長する。130 °C 以上の高温領域では液相で核形成し，液相成長する。これらの中間温度領域では液相で核形成するが，成長途中で固化する。これら3つの温度領域でのその場観察の シネ-フィルム記録の一部をとり出して，成長の様子を以下に示す。

#### 1.1.1　低温領域での成長とエピタクシャル方位

図4-1は下地温度 80 °C，蒸着速度 10 Å/min のもとで，固相で成長する Sn 粒子を下地の(200)反射を励起して撮映したものである。図中で，約37Å間隔のモアレ縞を示している粒子 A1 と，これを示していない粒子 A2 の2種類がみられる。これらの方位はそれぞれ (010)Sn // (001)SnTe, [100]Sn // [100]SnTe (A1) と，(010)Sn // (001)SnTe, 〔100〕Sn // 〔010〕SnTe (A2) である。後者は前者に対し下地に対する方位角で90° 異なるが，同等な方位である。
ここで注目すべきことは，例えば，A1 方位の粒子は，図2に示したように，〔100〕Sn 方向ではその(200)格子面間隔と下地の(200)格子面間隔が 8.5 % という比較的大きなミスフィットをもつのに反して，それと直角

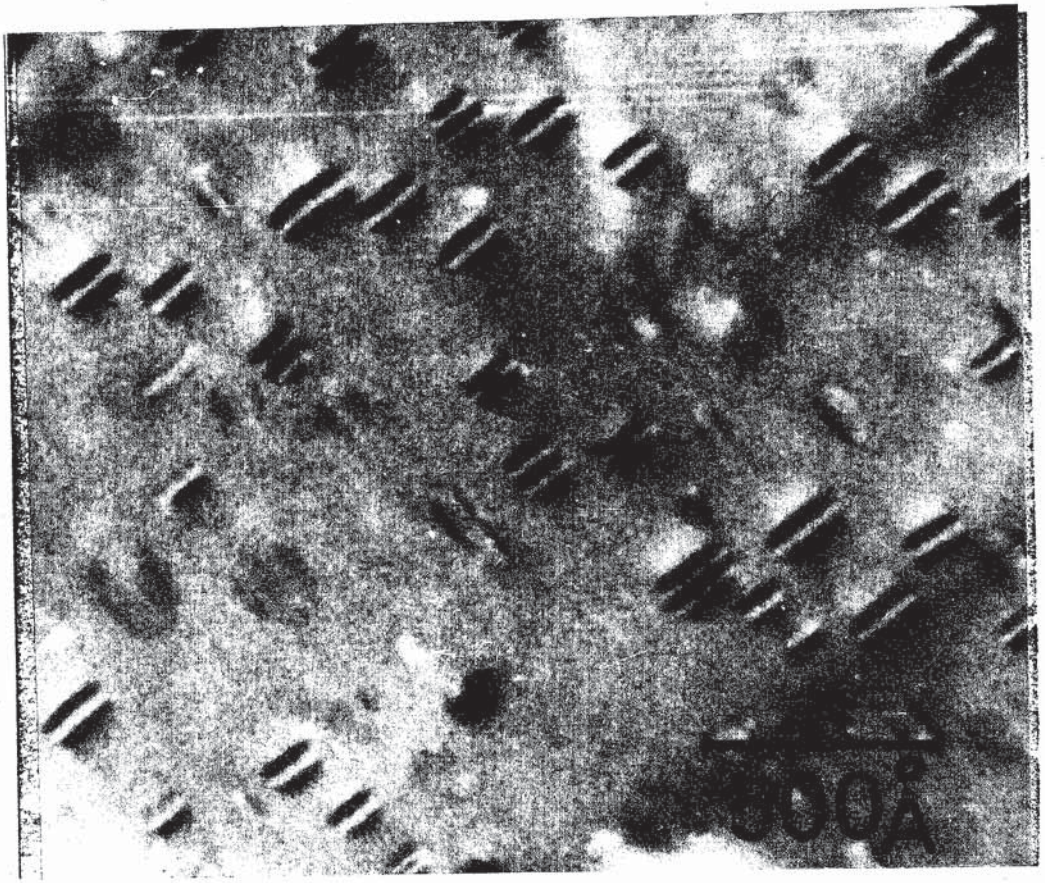



図4-1　固体Sn粒子の(001)SnTe下地膜上での成長
下地温度は80°Cである。モアレ縞の間隔は
約37Åで，SnとSnTeの(200)格子面の
反射による。これらの粒子(A1)に対して，
方位角で90°向きの異なる方位をもつ粒子
(A2)はモアレ縞が現われていない。粒子ごと
のモアレ縞間隔の差異に注意。

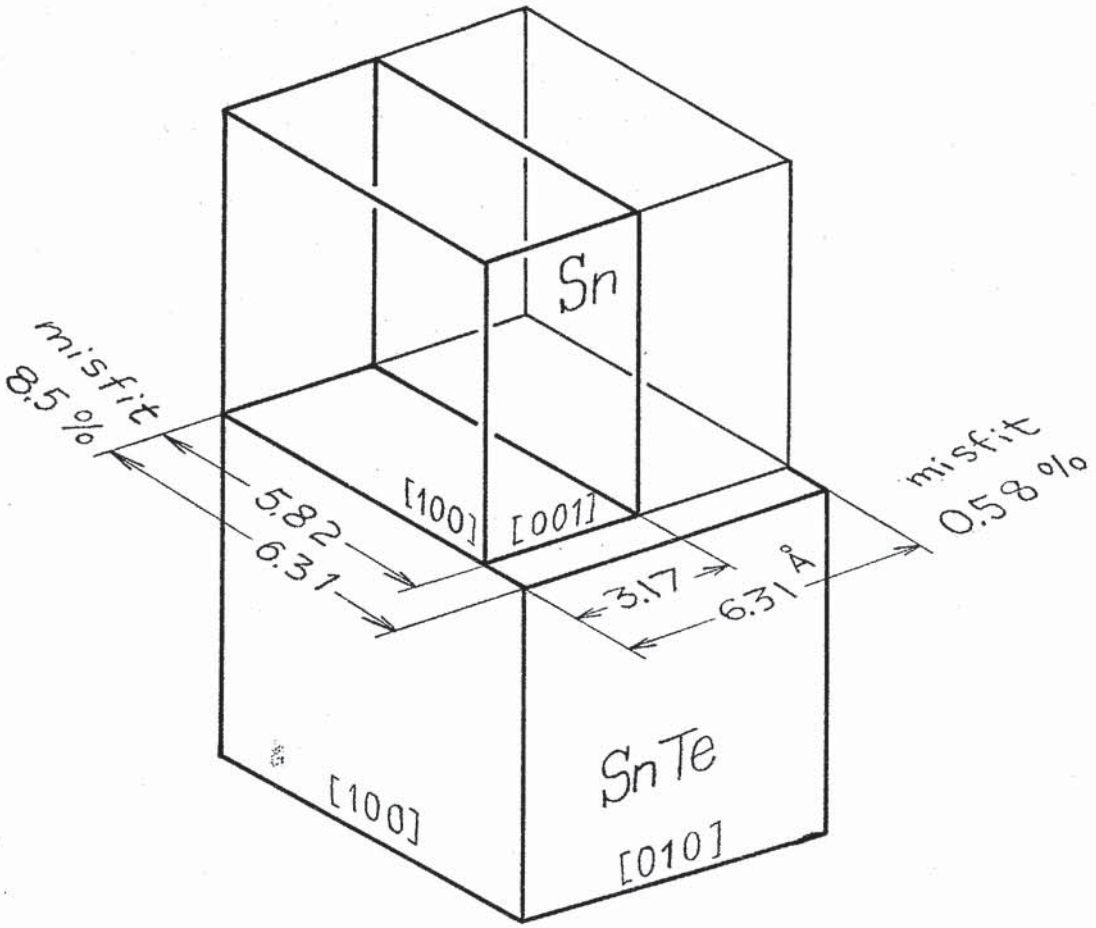



図4-2　Sn 粒子のエピタクシャル方位と格子ミスフィット

A1 方位；　(010)Sn // (001)SnTe

[100]Sn // [100]SnTe

A2 方位；　[100]Sn // [010]SnTe

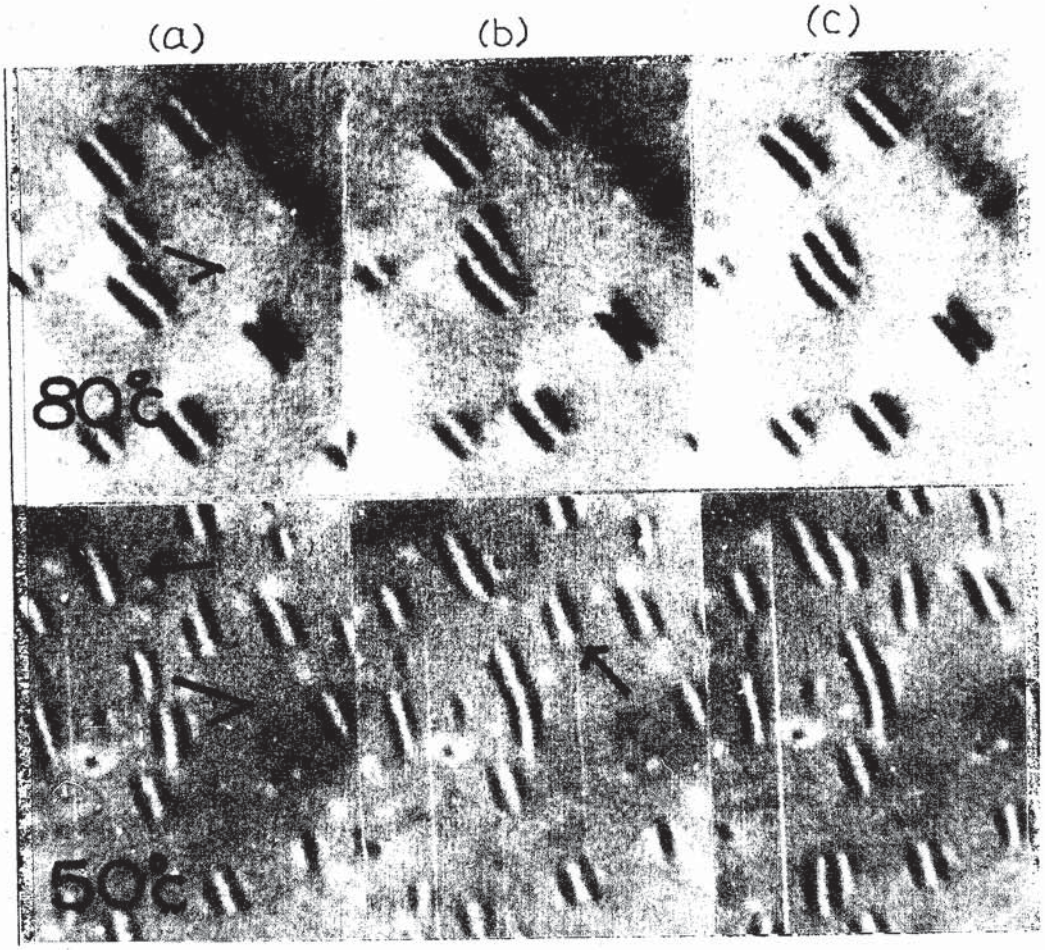



図4－3　その場観察シネ記録の撮えた合体過程
(a) 下地温度 80 °C , (b) 下地温度 50 °C
それぞれのシリーズで, ｺﾏ1, ｺﾏ2 コマの時間
間隔は 0.7 sec , ｺﾏ2, ｺﾏ3 コマ間は 数秒
である。 合体後の粒子形状の差異を比較.
矢印で示した粒子の方位変化に注意せよ.

の〔001〕Sn方向の格子ミスフィットは0.58％と極めて小さいことである。

成長中の粒子の合体の様子を図4-3に示した。図4-3aは下地温度が80 °C，図4-3bは50 °Cのときである。矢印で示したほぼ同じ大きさをもった2つの粒子の合体についてみると，a）では，合体後数秒して合体以前と同様の偏平楕円形状を回復しているのに反し，b）では，回復していない。80～100 °Cの高い下地温度での合体の様子は Au/$MoS_2$(300 °C) あるいは Ag/MgO（300 °C）などに見られている典型的な"液滴様合体"にちかいと言える。一方，50～40 °Cの低い温度での合体の様子はこれに比較すると遙かに緩慢で，むしろPbSe/MgO（300 °C）でみられているものにちかいとも言える。このように，合体および再結晶過程は下地温度に強く依存する。図4-3で粒子のモアレ縞の向きに着目すると，b）ではa）に比べて向きが乱れている。すなわち，成長粒子方位の乱れは下地温度の低下に伴って大きくなることがわかる。

### 1．1．2　中間温度領域での成長

図4-4は下地温度 120 °C，蒸着速度 ～ 5 Å/min で蒸されたSnが液相で核形成し，成長途中に固化する様子を示している。図4-4aで20 Å以下の粒子径の液体粒子A，B，Cは図bあるいは図Cでは固化している。これは，それぞれの粒子にモアレ縞が現われて来ることからわかる。液体粒子Aは図aから図bの間に下地上を矢印の方向に移動して，図Cで固化している。このように，液体粒子のあるものは下地上でのかなり速い（≈ 200 Å/sec），不規則な"移動"を示す。この不規則な移動は粒子が固化すると同時に止まってしまうのが特徴である。固化した粒子のエピタクシャル方位は§1.1.1 で述べた固相成長する粒子の方位と同一であった。

### 1．1．3　高温領域での成長

図4-5は 130 °Cの下地上での液相核形成およびその成長を示す。

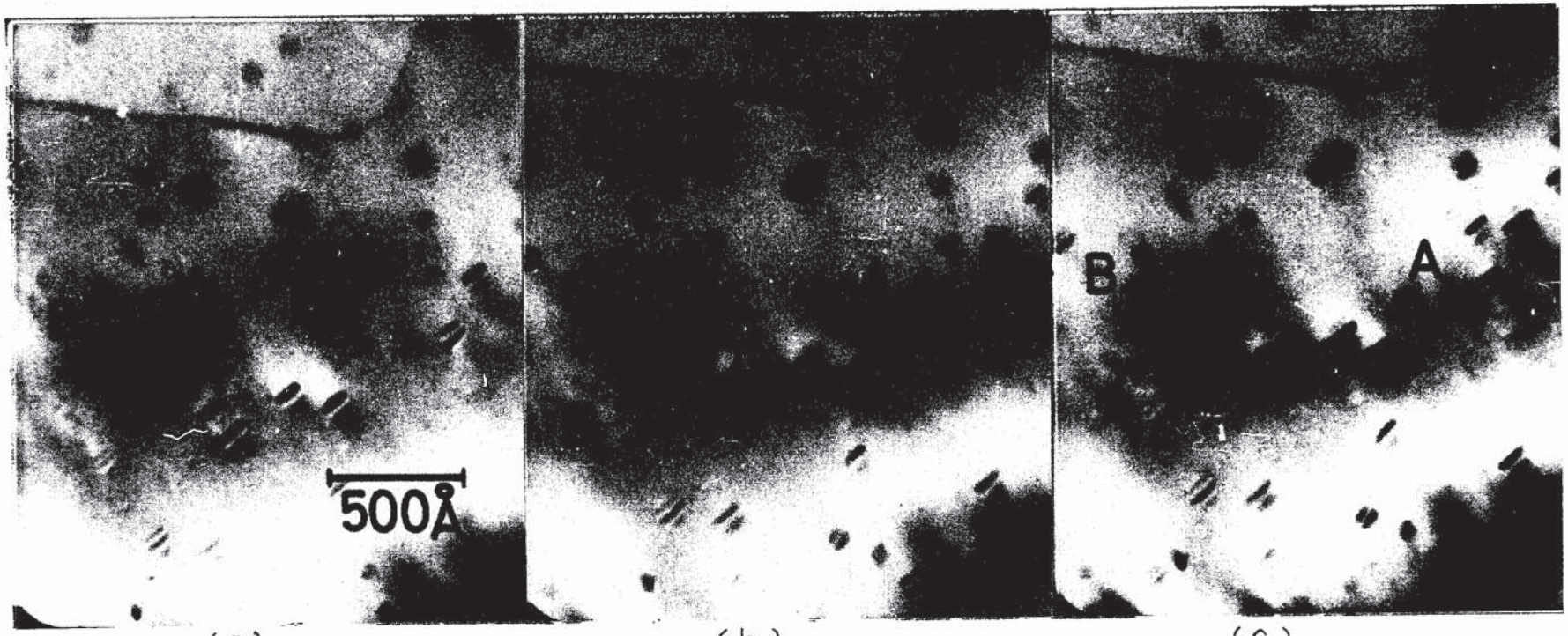



図4-4　120 °C でのSn粒子の成長．
(a)から(b)，(b)から(c)までの時間間隔はそれぞれ．8.7 sec，0.7 sec である．AあるいはBの粒子は液体で核成長していること，およびそれらが成長途中に固化していることに注目せよ．固化と同時にモアレ縞が現われ，液滴のときに見られる“移動”が止まる．

液体粒子は中間温度領域で観察されたよりも非常に激しい不規則な“移動”を行う。特に，粒子径約20Åの小粒子Aは≈300Å/sec程度の速さで，300Å程の移動を繰返し，また粒子径が300Åを越す粒子Bまでもが50Å程度移動することが図に見られる。この不規則な“移動は下地の温度が高くなる程激しくなるが，同時にこの“移動”がSnの蒸気を止めるとほとんど止んでしまうことは注目される。

液体粒子の輪郭が円形状でなく角のとれた四角形状であることが図4-5で明瞭にみられる。これは液相Sn粒子自身には異方性が考えられないので，下地結晶との界面力の異方性に依るものと考えられる。

### 1.1.4　液体粒子の固化

図4-6は140°Cで成長した液体Sn粒子が下地温度の下降に伴い固化していく様子を示す。下地温度が120°C（図a）では視野中の粒子はすべて液体であるが，110°C（図b）で粒子Aが固化し，100°C（図c）で粒子Bが固化している。図CでA，Bよりも大きな粒子径をもつ粒子で固化していないものがある。この観察からは，In/$MoS_2$[86]，Sn/C[87]の場合に報告されているような固化温度と粒子径との間の「粒子径の小さい粒子程，固化温度が低い」という系統的関係がないように見える。しかし，この点については，本研究では多くの粒子について立ち入って観察したわけではないので確定的なことは言えない。図5-6aから6Cまでの固化過程で注目されることは，固化後の粒子の輪郭は固化以前とほとんど変らず，“角のとれた四角形状であることである。この粒子の形状は固相で成長する粒子の“偏平楕円形状”とは著しく異なる。これら2種の粒子間の相違はエピタクシャル方位にも見られる。図4-7は液相で成長した後に固化した粒子を下地膜の(200)および(020)反射が同時に励起されている場所でみたものである。これら粒子のうちで，粒子Aには約37Å間隔の広いモアレ縞が，一方，粒子Bには約26Å間隔の狭いモアレ縞が現われている。前者は，固相成長した粒子と

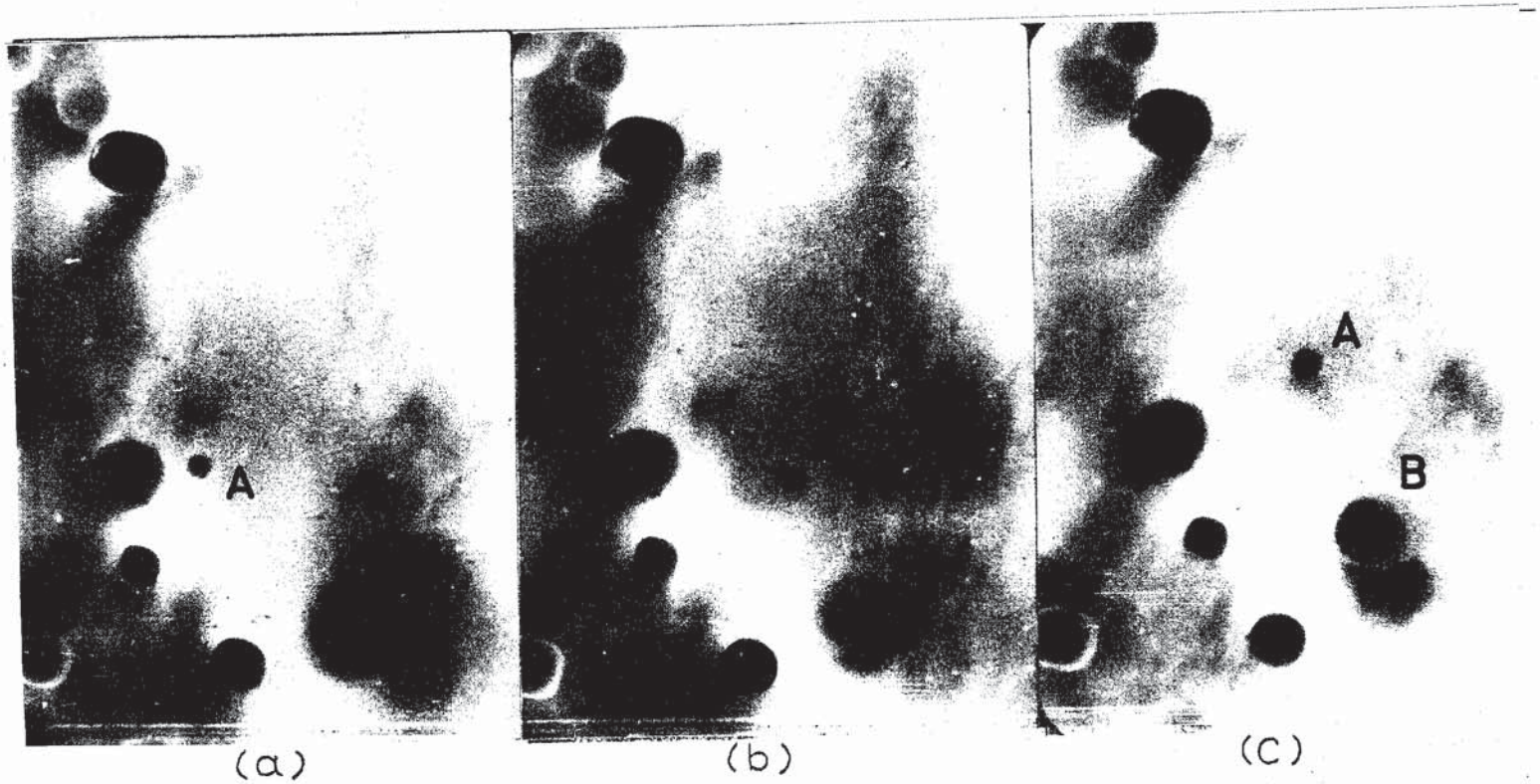



図4-5　130 °Cでの液体Sn粒子の成長.
(a)から(b), (b)から(C)までの各シネ記録コマ間の時間は1.3 secである。各コマ間での微小Sn粒子の動き，および，より大きい粒子Bの動きに注目しよう。また，液体粒子の輪郭が円形ではなく，“角のとれた四角形”であることに注目すべきである。

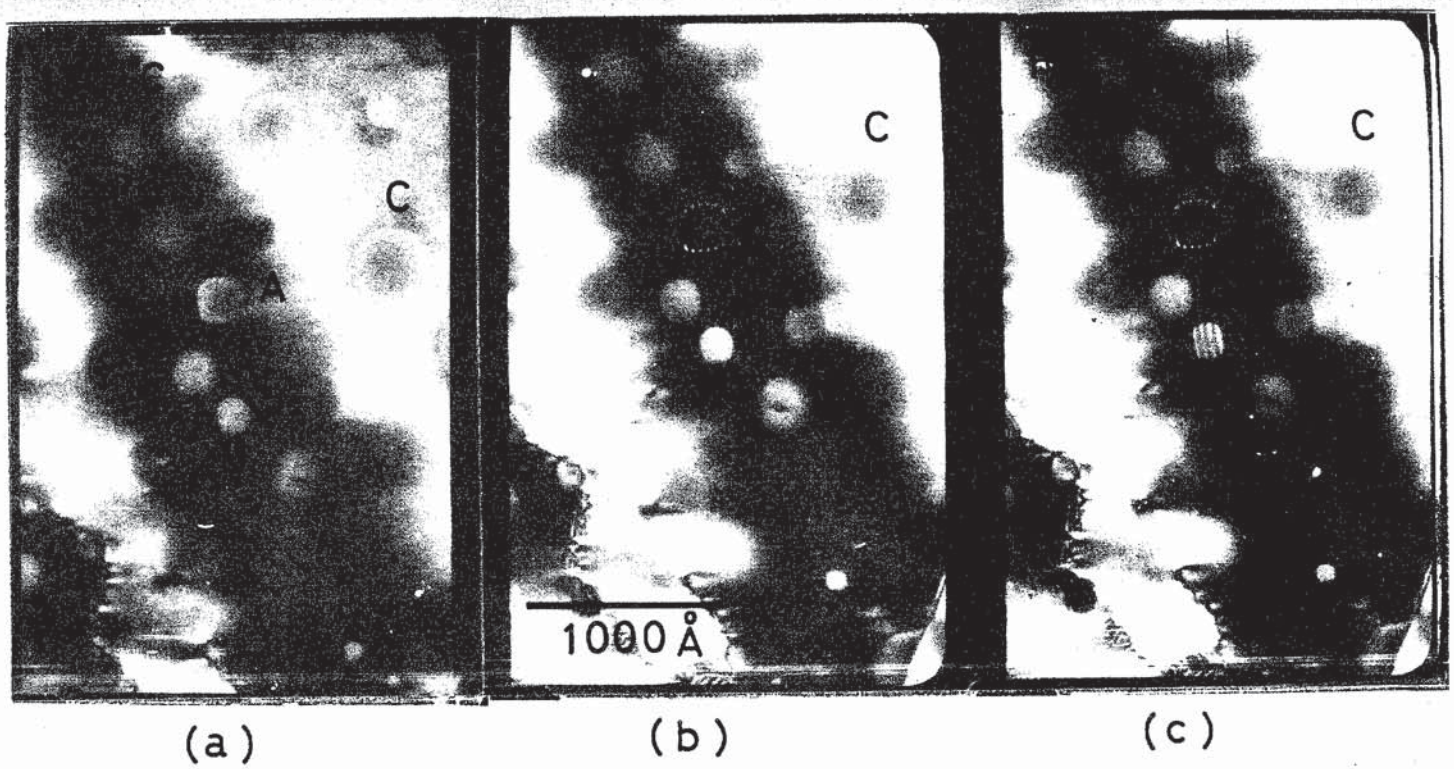



図4-6　140°C下地上に液相成長した粒子の,下地温度下降による固化過程
下地温度120°Cでは粒子径150～500Åの粒子の固化は起っていない.
下地温度110°Cまで下降したとき, 粒子径≈300Åの粒子Aの固化が
おこり, 100°Cまで下降したとき(b)から(c)までの0.7 sec間に
粒子Bの固化が起っている。(c)で, 粒子A, Bよりも大きい粒子, C
の固化が起っていないこと, 固化前後での粒子形状変化のないことに注意.

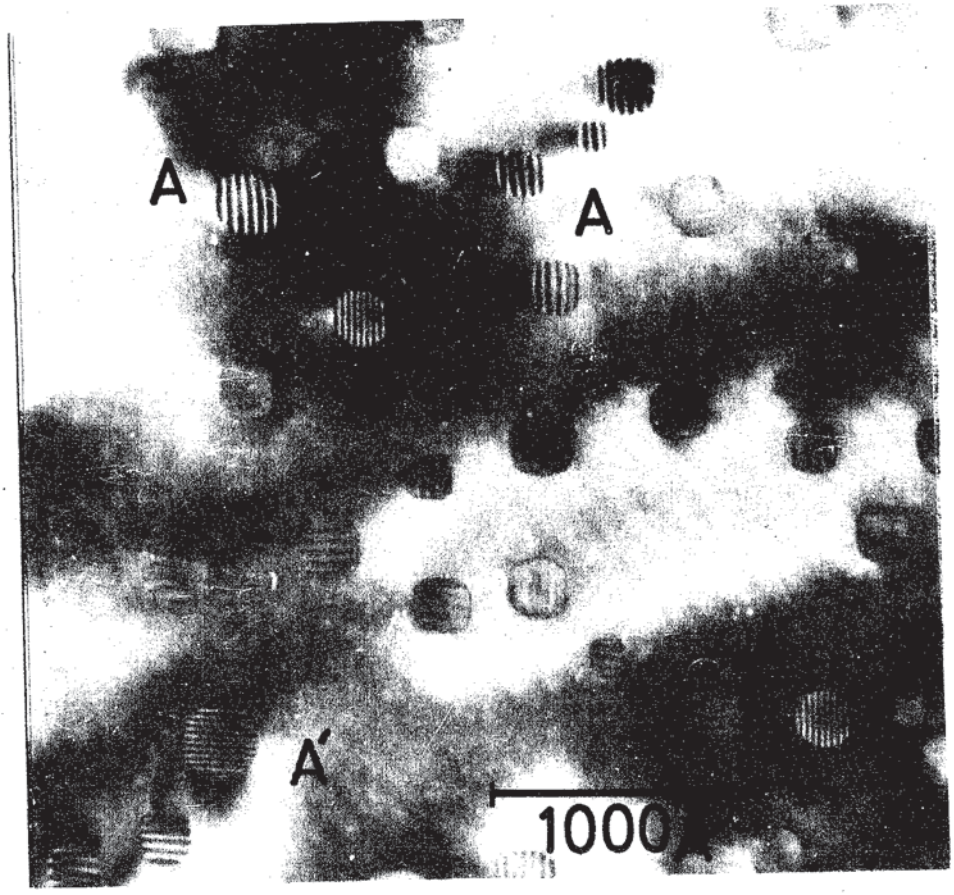



図4-7　180 °Cで液相成長した後に，冷却によって固化した粒子．視野中で（200）反射と（020）反射が同時に励起されている．幅の広い，ほぼ37Å程のモアレ縞を出している粒子，Aは（010）Sn // (001) SnTe，[100]Sn // [100]，or [010]SnTe の方位をもち，一方，幅の狭い，ほぼ26Åのモアレ縞を出している粒子A'は（010）Sn // (001) SnTe [101]Sn // [100] or [010]SnTe の方位をもつ．粒子の輪郭が“角のとれた四角形”であることに注目せよ．（図4-5, 4-6 参照）

同じ方位であるが，後者は（０１０）Sn//（００１）SnTe，〔１０１〕Sn//〔１００〕SnTe あるいは〔０１０〕SnTe，の方位である。

### 1．1．５　固相成長した粒子の融解

固相で成長した粒子は下地温度を上昇させると２００ °C近傍で融解するのが見られた。

## 1．２　Sn 粒子の形状（厚さ）

固相で成長した粒子と液相で成長後固化した粒子とでは，§1．1．４で述べた粒子の輪郭だけでなく，さらに粒子の厚さにも差異が見られ，前者は薄く，後者は厚い。図4-8 a，b，c はUHV蒸着装置内で作られた Sn/SnTe 膜の高分解能電顕写真である。図aの粒子は１８０ °Cの下地上で液相成長したあと固化したもので，図b，Cはそれぞれ１００ °C，５０ °C下地上に固相で成長した粒子である。図で，下地膜だけの部分には3.15 Å巾の（２００）SnTe 格子の格子縞が見られる。この格子像に重って，約37 Åのモアレ縞が粒子の部分では現れている。ここで注目されるのは，図aで（２００）SnTe 格子縞の位置が粒子の外側Aから内側Bにかけての境界で最大格子縞間隔の半分程変位している点である。一方，図bでは格子縞位置の変位は僅かに認められる程度であり，図Cではほとんど変位がない。この格子縞位置の変位は成長粒子の膜厚に依存することが動力学的回折理論から示される。[70] この変位量の解析結果から，図aの粒子の厚さは（２００）Sn 消衰距離（２５０Å）のほぼ 1/5 で，約５０Å，図bおよびCの粒子の厚さは共に消衰距離の 1/10 以下であることがわかる。図bと図Cとでは後者の方がより薄い。　同じ大きさの多数の粒子について比較した結果，一般に，下地温度が低い程，成長する粒子の厚さも薄くなることが結論された。

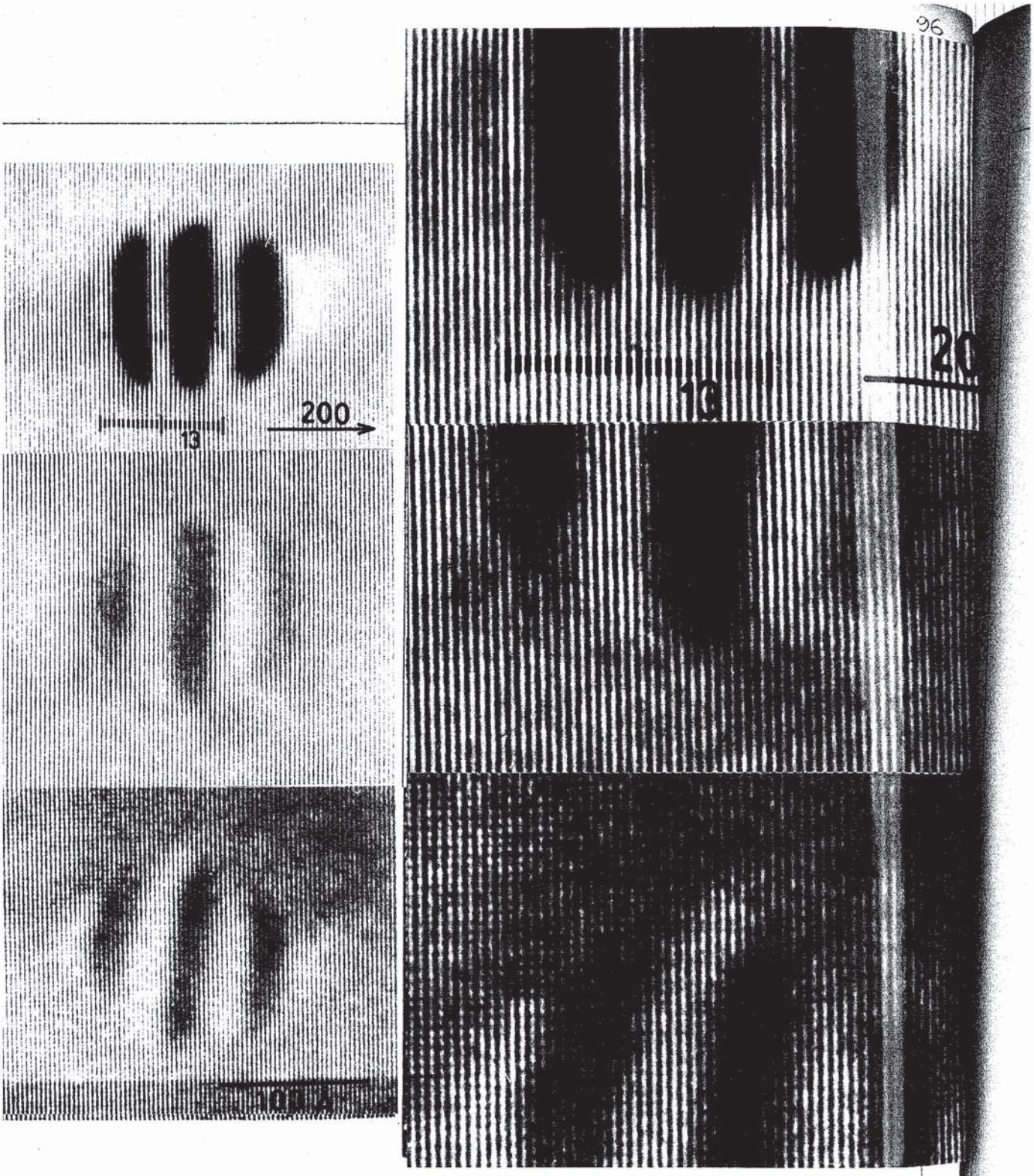



図4-8　Sn/SnTe の（200）格子縞

(a) 180°C で液相成長した後に，冷却で固化した粒子．Sn粒子中の格子縞が，粒子周縁部で下地の格子縞からその間隔の 1/2 程度ずれていることに注意．

(b) 100°C で固相成長した粒子，格子縞の境界でのずれは，(a)よりかなり小さい．

(c) 50°C で固相成長した粒子，格子縞の境界でのずれは，ほとんど認められない．

Table I

| Temp. | Growth Feature | Epitaxial Orientation | Particle Shape |
|---|---|---|---|
| | Solid ⟶ | | |
| 100°C | | $(010)_{Sn}$ // $(001)_{SnTe}$ | |
| | Liq. ⟶ Sol. ⟶ | [100] // [100], [010] | oblate thin |
| 130°C | | | |
| | Liquid ⟶ | $(010)_{Sn}$ // $(001)_{SnTe}$ | |
| | | [100] // [100], [010] | rounded square thick |
| | ---Solidify by cooling | $(010)_{Sn}$ // $(100)_{SnTe}$ | |
| | | [101] // [100], [010] | |

表3-1　Sn/SnTeの成長様態の下地温度による変化

以上，§1.1 および §1.2 に述べた Sn 粒子の成長様態を表1にまとめた。

## §1.3 Sn 粒子中の格子歪

### 1.3.1 格子歪の統計的観測

図4-1で Sn 粒子中のモアレ縞間隔が粒子ごとに異っていることが見られる。これは個々の Sn 粒子で格子定数（(200) Sn 格子面間隔），従って，粒子の歪が異なることを示している。粒子中の格子歪は図4-8にみられる SnTe の格子縞間隔を尺度として，Sn 粒子中のモアレ縞間隔を測定する方法により直接に知ることが出来る。この方法により，多数の粒子について測定した格子歪を図4-9a，bに示す。図aは180 °Cで，図bは85 °Cで蒸着した Sn 粒子からのデータである。いずれの図においても測定値は不規則なバラつきを示している。これから，Vincent が報告したような粒子中に依存した格子歪の鋸歯状変化を結論することは困難である。図中，白丸印は25 Åごとにとった粒子中の各区域について歪の観測値を平均した値である。この“平均歪”は，図bの固相で成長した粒子では粒子中の減小に伴って次第に増加し，75 Åの粒子中以下で減小している。一方，図aの液相で成長したあとで固化した粒子ではその大きさも小さく，ほとんど粒子中依存性が認められない。

### 1.3.2 成長中の Sn 粒子の格子歪のその場観察

図4-10は80 °Cの下地上に成長する Sn 粒子の成長過程を示す。粒子Aの2本の黒いモアレ縞間隔に着目してみると，図aから図dにかけては次第に増加していくが，3本になった図eでは明らかに図dの間隔よりも減少している。これと同様なモアレ縞間隔の変化は図4-10の粒子B，Cについてもみられ，また，他のいくつかの Sn 粒子について見出された。モアレ縞間

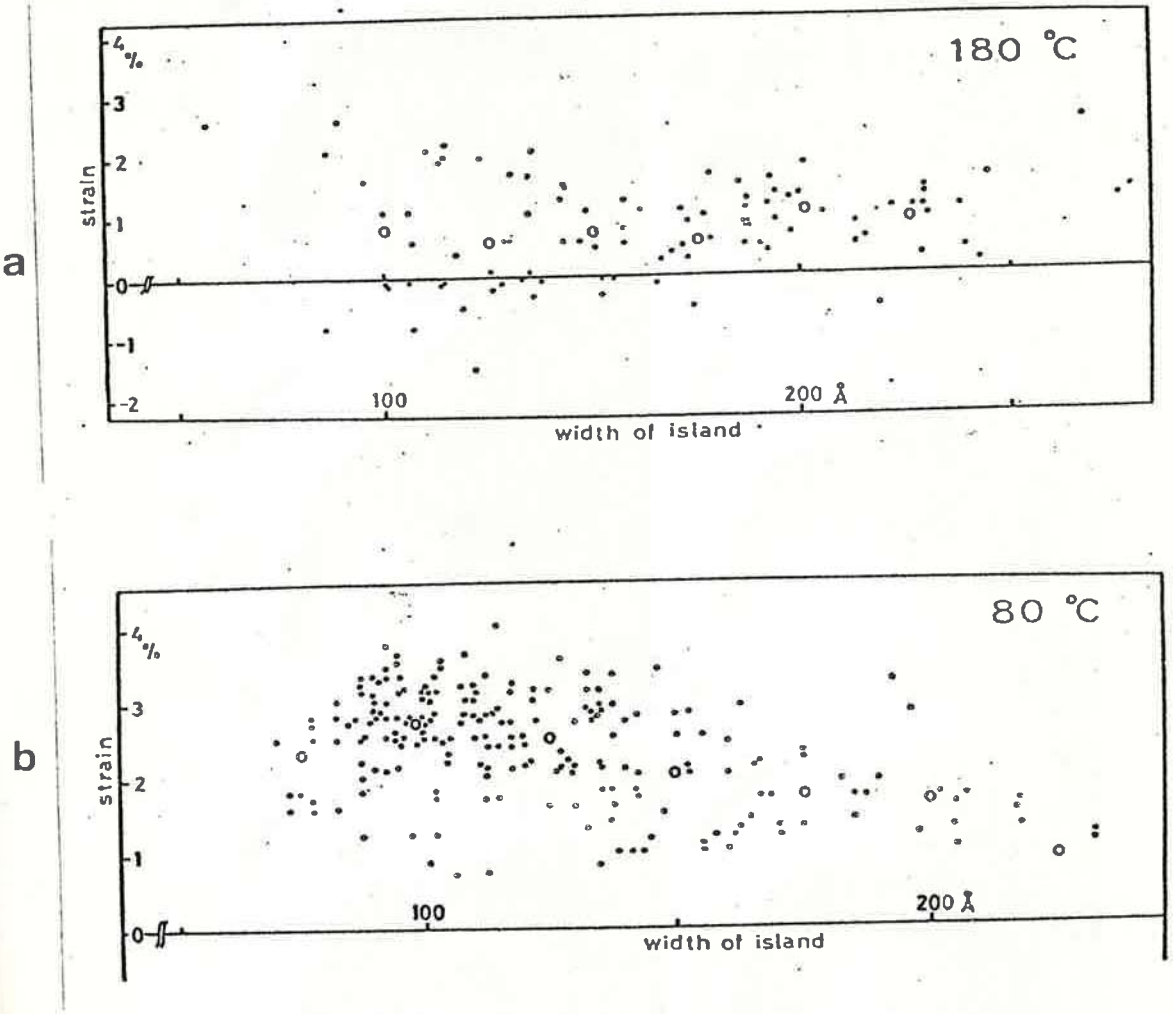



図4-9　Sn/SnTeの(200)格子縞写真から、下地の格子縞間隔を基準として、多数の粒子についてそれらのモアレ縞間隔を測定して得られた格子歪.

(a) 180 °Cで液相成長した後、冷却によって固化した粒子

(b) 80 °Cで固相成長した粒子

白丸は25 Åの粒子中ごとに、格子歪の各プロットを平均した値を示す。

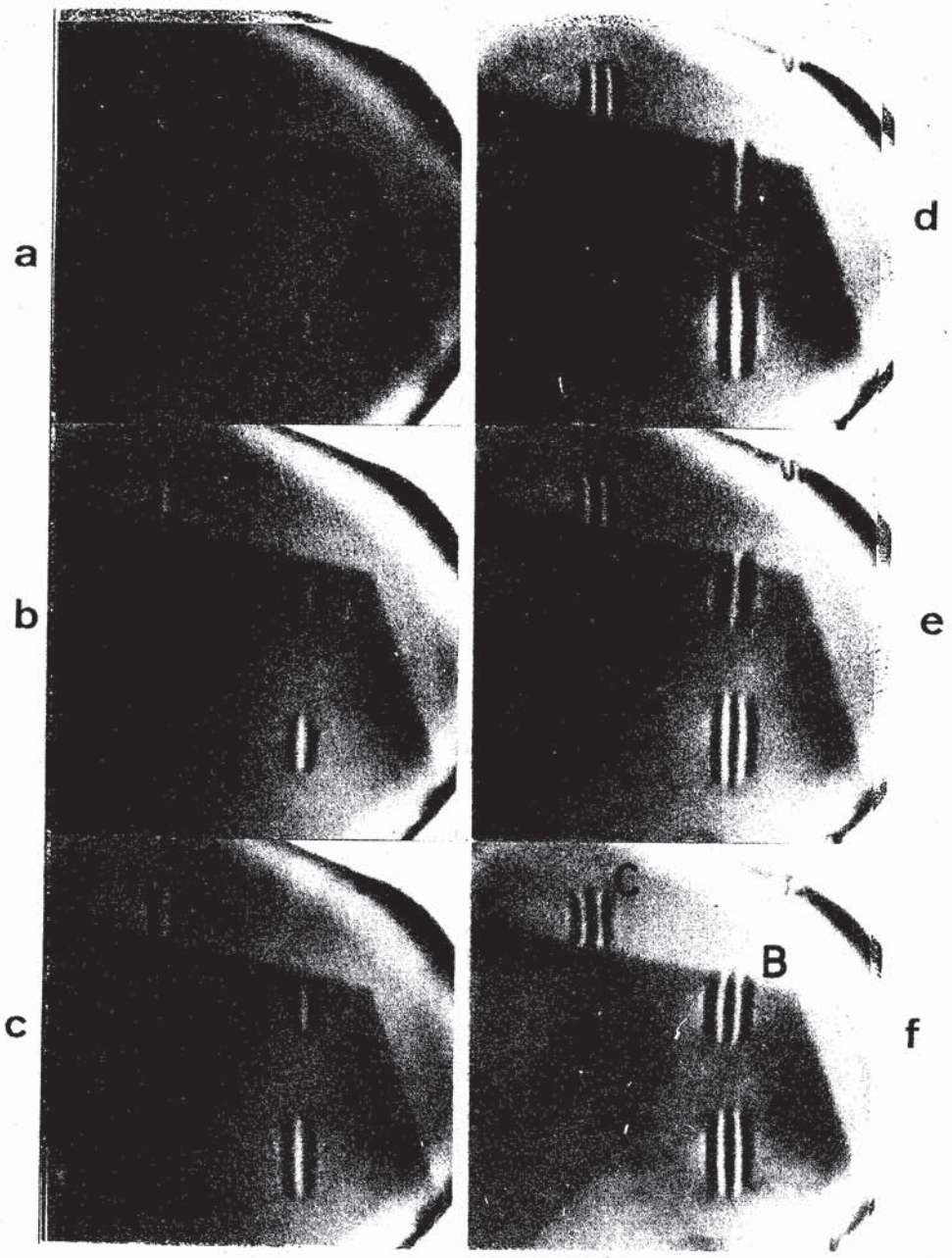



図4-10　80 °C下地上に固相成長する粒子の成長過程
(a) から (d) にかけて，粒子Aのモアレ縞間隔が増大し，(d)から (e)の間に，モアレ縞の数が増加して，モアレ縞間隔は減少している．粒子B および C も同様なモアレ縞巾の変化を示している．(a)の粒子B，Cで，すでにモアレ縞が1本見えること，および，粒子輪郭がモアレ縞方向に伸びた偏平楕円形であることに注目．

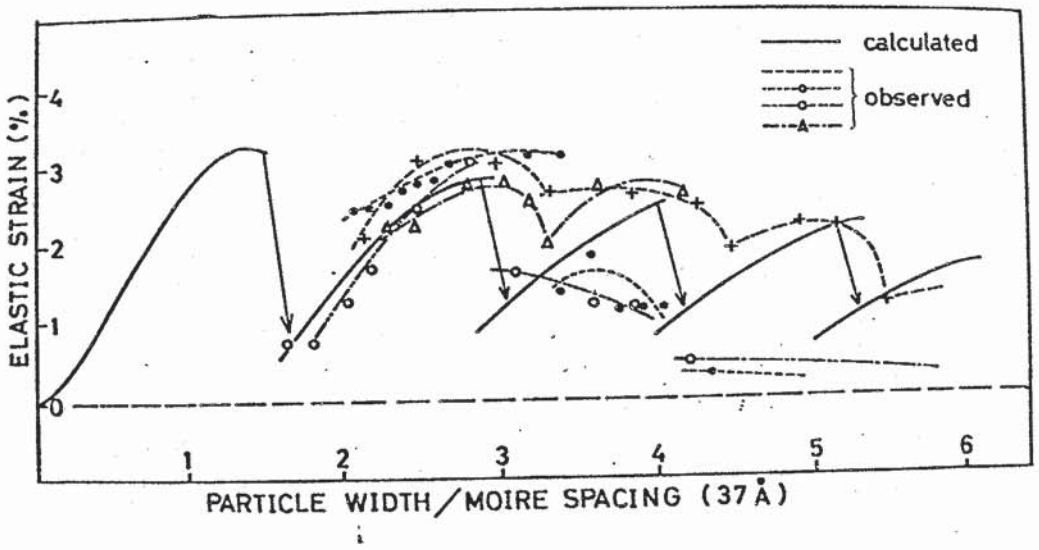
隔の変化に相当した格子歪の変化の4つの典型的な場合を図4-11に示した。横軸はモアレ縞に直角方向に計った粒子中である。これらの歪変化は粒子径が100Å程まではかなり一致しているが，100Å以上では互に多少喰違っている。しかし，これら個々の粒子についてみると，格子歪はそれぞれ確かに“鋸歯状変化”を示しているといえる。

図4-12は，図4-10dから図10eの間のA粒子にみられたようなモアレ縞が一本増加する過程を1秒間に30コマ撮りのビデオ撮映で詳細に分解観察した結果である。図4-12aで矢印で示したSn粒子中の2本のモアレ縞に注目すると図bではまだ認められるが，図cでは完全に消失してしまい，図eで新しいモアレ縞が粒子の中央に現われはじめ，図fではっきりした3本のモアレ縞が認められる。この観察結果は（111）方位の島状Au小結晶上にPdが成長する過程でミスフィット転位がAu下地の周辺から界面にそりで導入されることによってモアレ縞が増加する場合，すでに導入されている転位によって生じているモアレ縞が新しい転位の導入過程で消失するようなことはないのと対照的である。（才Ⅲ章，§1.4.2参照）

なお，図3-12および図3-10の粒子でモアレ縞が2本から3本に増加する前後に，位置および形がほとんど変化していない粒子の外形の中心線に対して，モアレ縞が常に対照的な位置に出ていること，および図3-10aの径が30Å以下の粒子B，Cですでにモワレ縞が1本明らかに認められることは注目すべきことである。

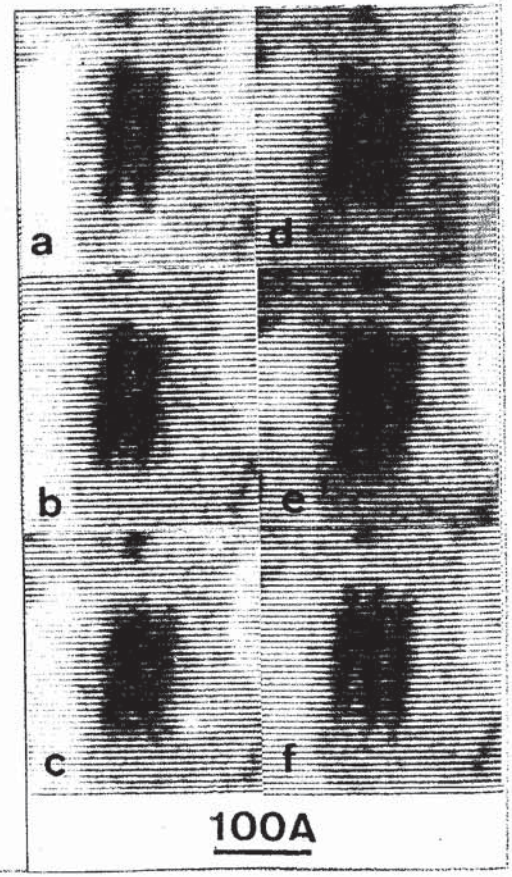
## 1.4　モアレ像強度プロフィルによる界面転位の存否の検討

緒言（§1.4）で述べたように，Vincentは彼の観察した残留歪の鋸歯状変化を，Sn/SnTe界面に不一致転位が相次いで導入されるためと説明したが，この転位が実際存在しているかどうかは確認していない。




4-11 成長粒子の格子歪の鋸歯状変化.
4種類のプロットは, 図4-10のような一連の写真から得られた粒子中変化に伴う格子歪変化の典型的な例である. 実線は界面にミスフィット転位の形成を仮定しないで計算された理論結果である.

4-12 図4-10の粒子Aの(d)から(e)への変化に対応するモアレ縞コントラストの変化を 2/30 sec 間隔で撮えたVideo像記録の再生写真. 粒子中のモアレ縞が1度消失して,〔図C〕その後, 新たなモアレ縞が1本付加していることに注目.



本節ではこの点の検討を行う。

Sn/SnTe の場合，〔100〕Sn 方向の格子ミスフィットは大きく，8.7 %であるが，これはPbS/PbTe の8.5 %と同程度で，この場合は才Ⅲ章図3.15 で見たようにWeak Beam 法によってミスフィット転位による固有のコントラストが明確に見られた。しかし，Sn/SnTe 膜では，転位像を観察する上で，以下の特殊事情を考慮しなければならない。

1) 〔001〕Sn 方向では下地格子との格子不一致が 0.58 %と非常に小さいため，多重回折効果を含めて現われ得るモアレ縞はすべて“転位線に平行になる。

2) 強い散乱強度が得られる低次の反射 $g=(200)$ では，これと提案されているバーガースベクトル $b$ との内積が1，$g\cdot b=1$，であるため，モアレ縞間隔と転位の間隔が等しい。*

以上の事情を考慮して，Sn/SnTe 2重膜で (A) 界面に転位を形成している場合と (B) 形成していない場合との電顕像コントラストを多波の動力学的理論を用いて計算し観察結果と比較した。計算の方法およびコントラストの解析解を付録Ⅰに示した。図4-13は計算された（200）暗視野像の（1800）反射が丁度ブラック条件を満足している場所の強度プロフィルである。転位のあるとき（図a）とないとき（図b）で強度プロフィルに定量的には多少の差異が見られるが，これを（200）暗視野モアレ像コントラストの実測から断定的に判別するのはまず困難であろう。図4-14，4-15は（400）暗視野像でそれぞれ（1000）および（1800）反射が丁度ブラッグ条件を満たしている場所での強度プロフィルである。図4-14では転位のあるとき（図a）と無いとき（図b）で強度プロフィルに著しい差異は認められない。しかし，図4-15では転位の有るとき（図a）には相次ぐ強度ピークが交互に強弱を繰り返すのに反し，転位のないとき（図b）にはこの変化がないという明らかな差異が認められる。すなわち転位の存否がこれによって可能なことを示している。

* 才Ⅲ章で示したように，PbS/PbTeの膜では転位線が[110]方向で，$b=\frac{1}{2}a[1\bar{1}0]$である。$g\cdot b=1$である（200）反射ではモアレ縞は[010]方向に現われ，転位線の方向と異なる。また（220）反射では，モアレ縞と転位線は平行であるが，$g\cdot b=2$のため転位線とモアレ縞との区別がつく。

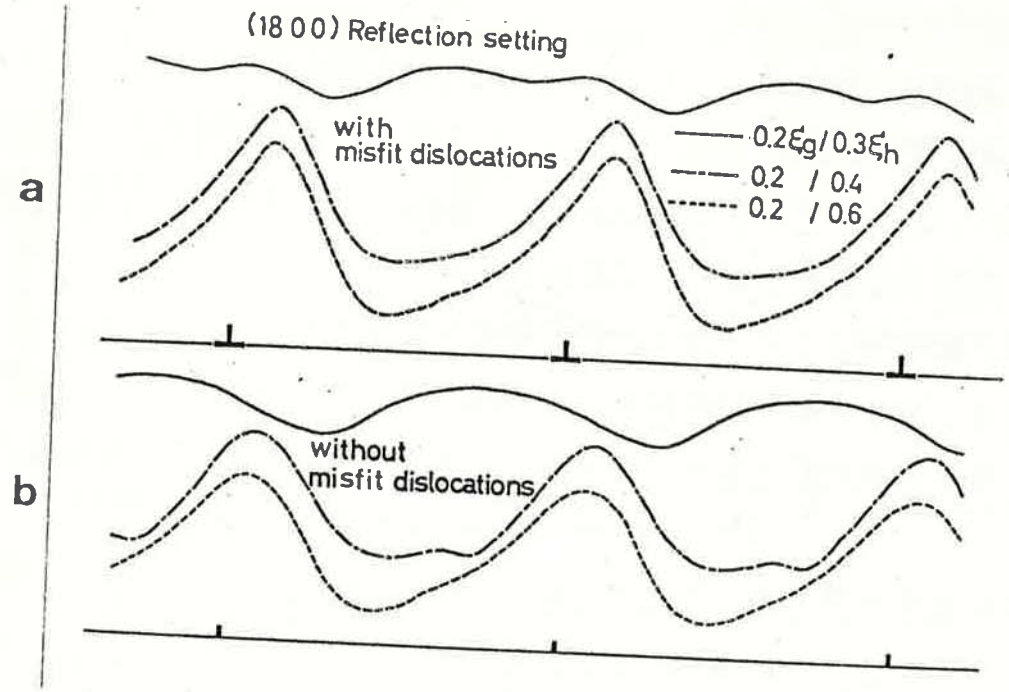



図4-13 (200) 暗視野像の多波動力学回折コントラスト.
(a) 界面にミスフィット転位を含む場合, (b) 含まない場合.
(付録Iを参照) $\xi_g$, $\xi_h$ それぞれ, 成長, 下地結晶の
(200)反射の消衰距離である.

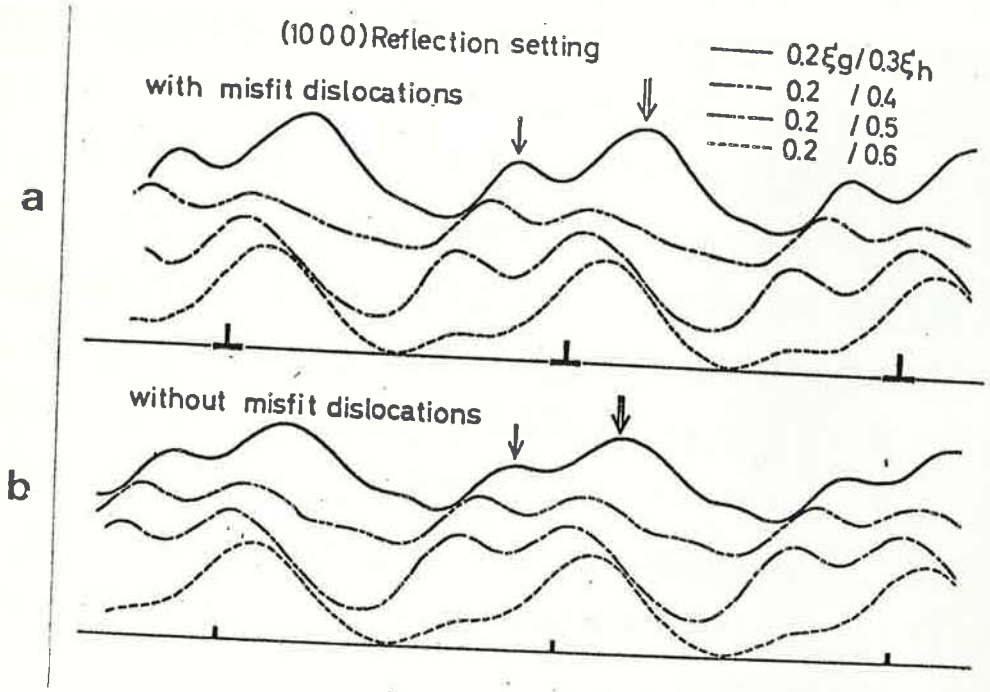



図4-14 (400) 暗視野像の多波動力学的回折コントラスト.
(a) 界面にミスフィット転位を含む場合, (b) 含まない場合.
(a)と(b)でコントラストに定性的差異は認められない.

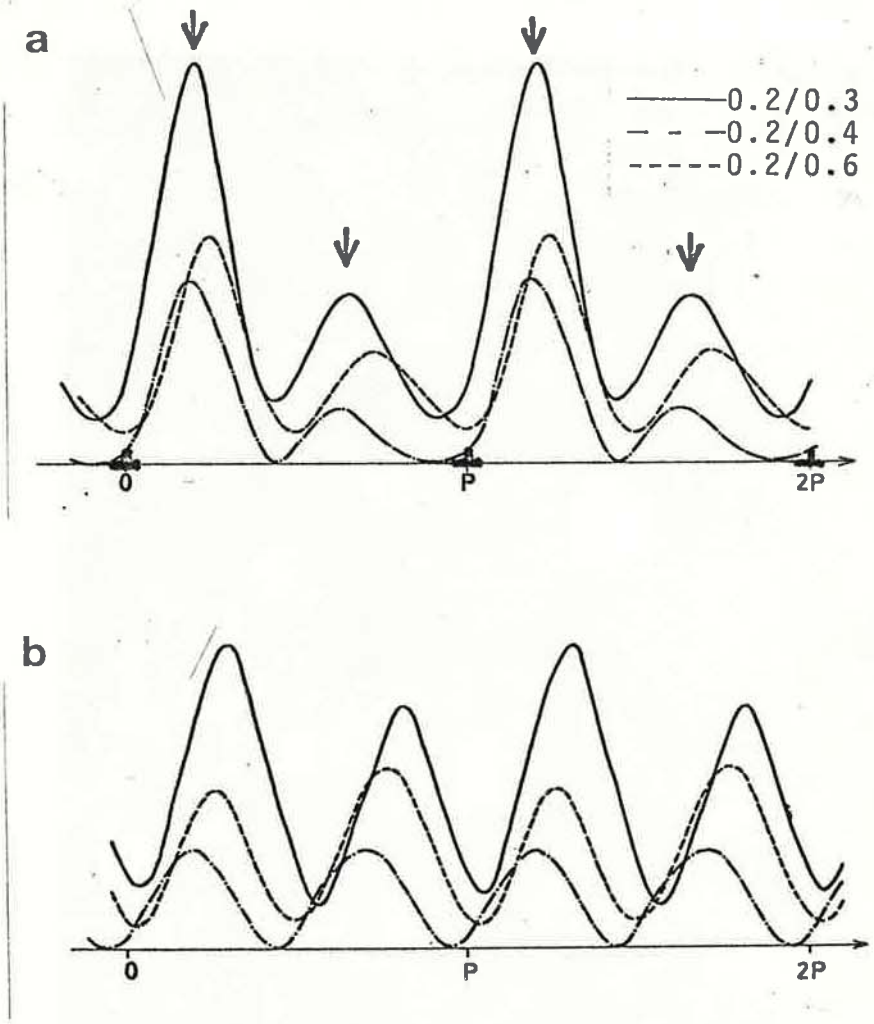



図4-15　(1800)反射が ブラック条件を満足する反射条件での(400)暗視野像の多波計算結果.
(a) 界面にミスフィット転位が形成されている場合,
(b) 形成されていない場合.
(a)では, 交互にピーク強度の強弱が現れているのに反し, (b)ではピーク強度の強弱は顕著でない.
成長膜と下地膜の厚さは, それぞれの(200)消衰距離 $\xi_h$, $\xi_g$ で示してある.

観察は MgO 基板上に超高真空電顕内でその場蒸着された Sn / SnTe 膜について行った。（４００）暗視野像の種々の回折条件で撮えた写真から強度プロフィルを観察した。低次の反射が励起されているときは実際，図4-14 のような強度プロフィルが得られた。高次の反射が励起されているときの暗視野像を図4-16 に示す。Sn 粒子中のモアレ縞はほぼ一様なコントラストをもち，図4-15a に示されるような，ピーク強度に交互の強弱変化は見られない。したがって転位が界面に形成されているとは認め難い。



図4-16　図4-15 と比較しうる反射条件で撮った Sn/SnTe 膜の（400）暗視野像．粒子中に現われているモアレ縞のコントラストに，交互の強弱変化が認められない。

## §2　考察

### 2.1　Vincent の報告との比較

#### 2.1.1　固相核成長と液相核成長

微小粒子は3種類の固相ー液相転移温度を示すことが知られている。すなわち，液相粒子が冷却により固化する固化温度 $T_s$，固相粒子が加熱により融解する融解温度 $T_m$，および蒸着で微粒子が出来るときその温度以上では液相で以下では固相で核形成がおこる境界の温度 $T_d$ である。これらの転移温度はすべてバルク結晶の融点 $T_M$ よりも低く，一般に $T_s < T_d < T_m < T_M$ である。[86)~89)]

本研究の結果では Sn / SnTe の場合（$T_M = 231\ ^\circ C$），$T_s \approx 100\ ^\circ C$, $T_d \approx 130\ ^\circ C$, $T_m \approx 200\ ^\circ C$ である。これに関連して，超高真空電顕内その場蒸着法により Sn / MgO，Sn / Au の場合について転移温度を調べた。その結果を，すでに報告されている他の研究によるものと共に，表4-2に示した。* 転移温度が下地の種類に応じて変化していることが注目される。　Sn / SnTe よりも界面力が弱いと考えられる Sn / MgO の場合，$T_s \approx 50\ ^\circ C$, $T_d \approx 70\ ^\circ C$ で，前者に対して明らかに低い。一方，Sn / Au では，Sn 粒子の核形成は認められず，一層一層と下地格子に整合した成長膜が形成され，ミスフィット転位の導入がおこる層成長様式の成長が見られた。したがって，Sn / SnTe に比べて界面力は相当に強いと考えられる。このときには200 °C以上でも液相核形成は見られない。このように，転移温度は下地結晶との界面力の強弱に対する1つの目安を与える。Blackman，Curzon[87)] によると，非晶質カーボン上の $T_s$ は90 °Cであるので，Sn / SnTe ではこの場合よりも強い界面力が働いていると考えられる。また，Wronski[90)] によると，非晶質カーボン上で

* $T_s$, $T_m$ は粒子サイズに依存するといわれている。表4,2の値は粒子サイズの100～200Å径のものについての値である。本研究では図4-6にも示されたように，$T_s$ の粒子サイズ依存性が必ずしも観察されたわけではない。

Table 4-2 Super cooling of small Sn particles

| | SnTe | MgO | Au | Carbon[87] | Carbon[90] | ZnS[88] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $T_s$ | 100°C | 50 | | 90 | | 40 |
| $T_d$ | 130 | 70 | 200 | | | |
| $T_m$ | 200 | | | | 200 | 200 |

present previous

particle size ; 50 Å ~ 200 Å

Ts ; solidification temperature

Td ; temperature above which particles nucleate in liquid phase

Tm ; melting temperature

Tm ≈ 200 °Cである。これは SnTe 上での Tm ≈ 200 °C とほぼ同程度である。これらTsとTmの大小関係に関してはBlackman, Curzon あるいは Wronski, および本実験の結果はお互に矛盾はなく, よく合致しているとも言える。

### 2.1.2 Vincent の報告との比較

非晶質カーボン上のSn粒子の融点Tmが200 °Cであるという Wronski の観測結果から, Vincentは室温から200 °Cまでの下地温度範囲でSn粒子は固相で成長すると考えた。しかし, 本研究の観察ではSn粒子が固相で成長するのはTa＝130 °C以下である。 さらに, Vincent は彼の観察したSn粒子に (1) 角のとれた四角形状, (2) 2次的エピタキシャル方位をとるものがあること, (3) 厚さと粒子巾の比が大きい等の特徴をあげているが, これは液相で成長した後冷却により固化した粒子について我々が観測した特徴と全く一致するものである。以上の点から, Vincent が格子歪の鋸歯状の粒子サイズ依存性を報告したSn粒子は液相で成長した後下地温度の下降により固化した粒子であることは疑う余地はない。従って, 「Vincent の鋸歯状変化の観測結果は固相で成長する粒子の縁から転位が一本一本 "Quantize" されて界面に導入されている証拠である」というJesser[38]が述べている記述は明らかな誤りである。

## 2.2 Sn粒子中の格子歪の鋸歯状変化

§1.3.2 のその場観察はSnTe 上で成長中のSn粒子に導入された格子歪が鋸歯状に変化することを明確に示している。一方, §1.4 でのモアレ像の強度プロフィルの解析からは, 界面におけるミスフィット転位の存在は否定的であることが示された。そこで問題となるのは, 才1に "界面での

ミスフィット転位の形成を考えないで観察された鋸歯状変化をどう説明するか"であり，ヤ2に，"個々の粒子について見られる鋸歯状変化がなぜ多くの粒子についての統計的な観測では認められなかったか"である。　ヤ1の問題をまず議論し，ヤ2の問題は後の§2.3で議論するとする。

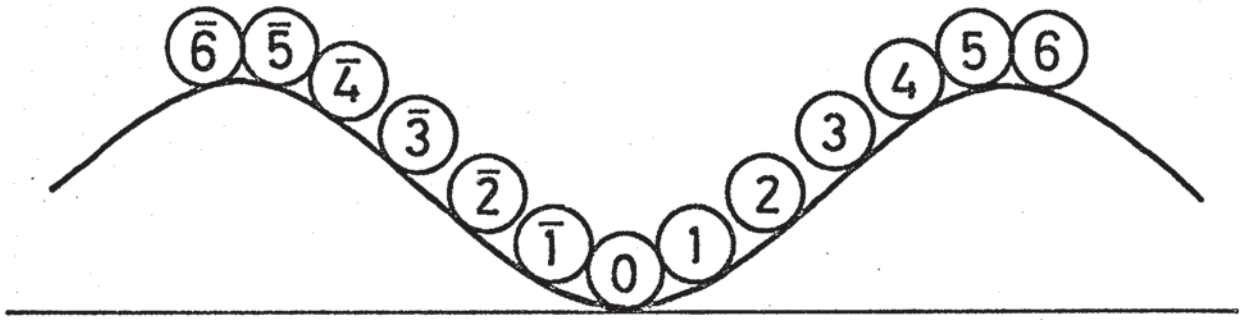
2．2．1　1次元原子鎖モデルによる鋸歯状変化の解釈

まずヤ1に注目すべきことは，SnとSnTeの固有の格子ミスフィットが8.5％と大きいことである。そのため，界面力があまり強くない場合にはもし転位が形成されたとしても，格子ミスフィットを調整する歪場は数Å中の局所領域（いわゆる転位芯）に集中しているいわゆるwell-defindな転位を形成しているのではなく，界面全体に広がってしまっている可能性がある。* 言い換ると，転位の形成は全界面エネルギーの減少にはあまり寄与せず，従って，界面に転位が形成されるか否かは粒子の鋸歯状変化にはあまり重要ではないことが考えられる。　そこで，このような可能性を積極的に取り入れたモデルとして，下地の周期ポテンシャルの場の中におかれている1次元の弾性的な原子鎖を考え，これが一様に歪むという仮定のもとにその安定状態を検討してみる。このモデルでの計算結果は付録Ⅱ-1に示してあり，原子鎖の長さの増大につれてその安定状態を与える格子歪が鋸歯状に変化することが結論できる。その理由は図4-17によって直覚的に理解出来る。図4-17は周期b（下地膜の（200）格子面間隔に相当）の下地ポテンシャル上に，原子間の自然間隔$a_0$の1次元原子鎖がおかれた状態を"還元した原子配置"で表わした図である。原子鎖の中央の原子"0"は（a）図では下地ポテンシャルの谷に（$C_0 = b/2$，付録Ⅱ-1を参照）また，（b）図ではポテンシャルの山（$C_0 = 0$）に位置している。中央原子から見て左右$\ell$番目の近接原子をそれぞれ$\ell$，$\bar{\ell}$とすると，それらは実際，$x_{\pm\ell} = C_0 \pm \ell \cdot a$に位置する。ここに，$a$は一様に歪んだ鎖の原子間距離である。図（a）および，図（b）では，$\pm\ell$番目の原子はそれぞれの$\pm\ell$番目の下地ポテンシャルの谷あるいは

* 参考文献（91）の図2を参照

a

ODD CONFIGURATION




b

EVEN CONFIGURATION

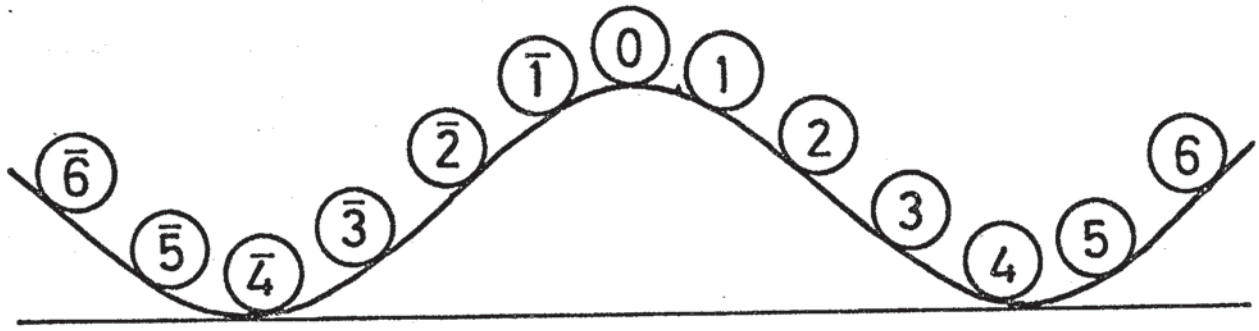



図4-17 周期ポテンシャル場(下地)におかれた1次元原子鎖(成長粒子)の還元配置図.
(a) 奇配置, (b) 偶配置.
(詳細は §2.2, および, 付録II-1を参照のこと)

山から計ったこれら原子の相対位置におかれている。ここで原子鎖の（a）の配置を“奇配置”，（b）の配置を“偶配置”と呼ぶことにする。奇配置，偶配置はそれぞれ原子鎖が奇数個あるいは偶数個のポテンシャルの谷を占める配置である。原子鎖の原子数N，すなわち成長粒子の巾D，の大きさによって，(a)あるいは（b）のいずれかの位置が最も安定な配置になる。初期の粒子に相当する原子鎖はその原子数が充分少ないので，上記の還元配置では下地ポテンシャルの1つの谷間に収まり，奇配置（a）をとる。この間，粒子の成長が進み原子鎖の原子数が増加するにつれて，新たに付加する原子は次々に下地ポテンシャルの高い位置を占める。還元原子鎖は全体のポテンシャルエネルギーを出来るだけ減少するようポテンシャルの谷間に圧縮され，鎖の歪エネルギーは次々に増大する。このようにして，成長直後での格子歪の増大がおこる。原子鎖の原子数がある数を越えると，付加される原子はポテンシャルの山を越えて下り勾配のところの位置を占めるようになる。その結果（a）の奇配置はもはや安定配置でなくなり，(b) の偶配置が安定となる。（b）の配置にかわると，（a）の圧縮された還元鎖はより多くの原子がポテンシャルの谷に入り込むように伸張する。すなわち，(a) の配置で導入されていた格子歪は（a）→(b)の配置変化で緩和される。さらに原子が付加されると，原子はまた次々にポテンシャルの丘を登るために，格子歪の増大がおこり，ある原子数に達すると還元鎖は奇から，また偶配置へ変り，再び格子歪の減少がおこる。このように，配置が奇から偶へ，あるいは偶から奇配置へと交互に変化することで，原子鎖歪の鋸歯状変化がおこる。図4-18にいろいろな原子数Nをもつ原子鎖の歪εに対する界面エネルギーの値の変化（付録Ⅱ-1，AⅡ-5 式）を図示した。 この界面エネルギーが極値となる状態をクロス印で示してある。この安定あるいは準安定状態に対応する歪 $\varepsilon$，は，図aのN=2の原子鎖では0.2%であり，N=16では3.4 % に増加している。N=18で $\varepsilon$ は3.4～3.5 %となるが，奇配置は不安定となり遙かに小さな歪0.2 %をもつ偶配置へと遷移する。さらにNが増大すると $\varepsilon$ は増大していき，次々に安定

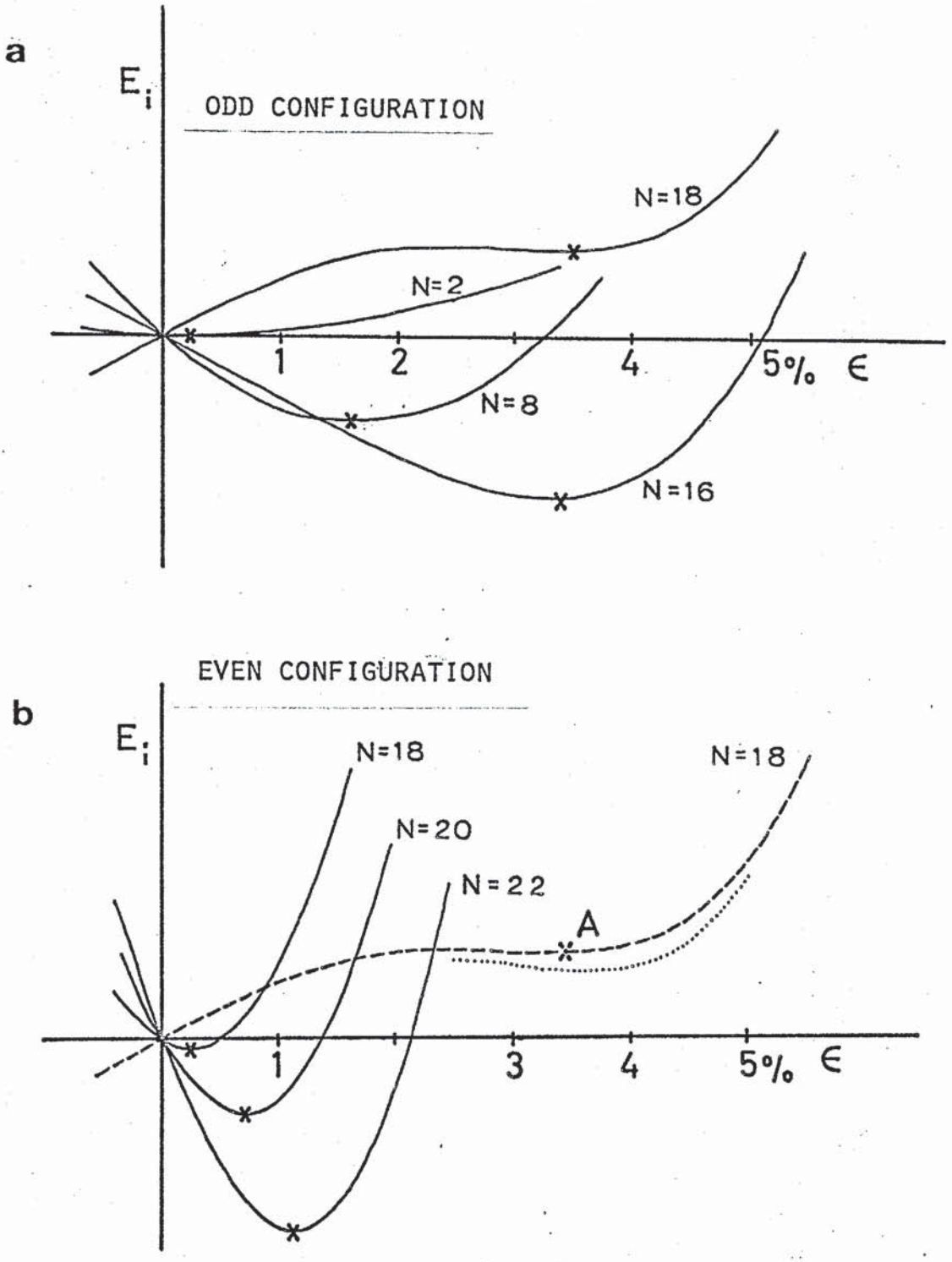



図4-18 N原子から成る1次元原子鎖の一様歪 ε に対する界面エネルギー $E_i$ の変化.（付録IIのAII-4,5式）それぞれの実線上に記したクロス印はエネルギー極小状態を示す。(b) のA状態は準安定で，奇から偶配置へ遷移する。(b)の実線は，局所歪を考慮した場合の，N=18 の原子鎖のエネルギーで，一様歪だけの場合（破線）との差異は小さい。

状態から準安定状態へと変っていき，図には示されていないが，N＝36で奇配置へと遷移する。このようにして計算された粒子の平均歪 $\bar{\varepsilon}$ の粒子サイズに対する変化を図4－11に実線で示してある。同図で遷移がおこる場所を矢印で示した。計算結果は，実験で観測された鋸歯状変化をかなりよく再現している。

上記モデルでは「原子鎖が一様に歪む」と仮定したが，原子鎖中の各原子は下地の周期で変化するポテンシャルによる力，すなわち，パイエルス力を受けているため，このままでは各原子に働く力は均合っていない。従って，実際はこの局所的な力による付加的な歪を考えなければならない。そこで，この局所的な付加歪 $\Delta\varepsilon$，および，これによる界面エネルギーの減少量 $\Delta E_i$ を計算で求めた。計算の詳細は付録Ⅱ－2にゆずり，ここでは重要な結果だけを述べる。付加歪 $\Delta\varepsilon$ はモアレ中 $P$ に比例し，エネルギー減少量 $\Delta E_i$, は $P^2$ に比例する。したがって，平均歪 $\bar{\varepsilon}$ の小さい状態では $P$ も小さく，$\Delta\varepsilon$，$\Delta E_i$ は小さい。この場合，$\Delta E_i$ の界面エネルギーへの寄与はほとんど無視出来る。一方，平均歪の大きい状態では，界面エネルギーの減少分も大きくなり，配置遷移のおこる直前のN＝18の原子鎖の界面エネルギーは図4－18bに示した点線となる。（付録Ⅱ－2参照） しかし，この場合，平均格子歪を与えるA点でのエネルギー減少分は少なく，格子歪の大きさ，およびその鋸歯状変化には局所歪の導入はほとんど影響を与えないであろう。

ここで注意すべきことは，界面力，成長結晶の力学的性質，および格子ミスフィットなどの大きさによっては局所歪の導入による界面エネルギーの減少分 $\Delta E_i$ が大きくなり，図4－18bの準安定状態であるA点が最安定状態となる場合があることである。このときには，もはやA点で偶配置への遷移は起らずに，粒子の成長につれてさらに大きな平均歪が蓄えられていく。こうして平均歪が増大（$P$が増加）していくと，付録AⅡ－10 式に従って次第に $\Delta\varepsilon$ も $\bar{\varepsilon}$ に相当する程にまで大きくなってしまう。すなわち，局所歪 $\Delta\varepsilon$ が非常に局在してきて，界面構造は明確な転位構造へと変っていくことが示される。

## 2.2.2 Jesser, van der Merwe の理論との比較

前節で鋸歯状変化が一様な格子歪だけを仮定しても説明出来ることを示した。本論文，付録Ⅰの計算はJesser, van der Merwe の理論[38]のいわば次1近似であって，さらに近似を進めれば彼らの計算と原理的には同等の結果を与える筈である。彼らは図4-17の還元鎖のポテンシャルの山の位置が転位に相当すると見做している。すなわち還元鎖は次1の奇配置の系列の間は 0本，次の偶配置の間は 1本，次の奇配置で2本，…… の転位をもつとし，奇配置から偶配置，偶配置から奇配置への遷移で，還元鎖の中の中に入る下地ポテンシャルの山の数が1つ増加するたびに転位が1本づつ導入されるのだと考えた。転位が"Quantize"されて導入されれば，すでにVincentが幾何学的考察だけからも説明しえたように，鋸歯状変化は確かに生じる。しかし，我々の決論は，観察事実が示しているように，転位が導入されなくとも，あるいは界面の局所歪 $\Delta\varepsilon$ を考えに入れなくとも，奇配置偶配置間の配置遷移によって格子歪の鋸歯状変化は起り得るということである。

## 2.2.3 SnTe − Sn の下地ポテンシャルの谷位置の決定*

図4-10で粒子中に1本モアレ縞が見られる粒子B，Cは，1次元原子鎖モデルの還元鎖でいうと次1番目の奇配置に対応し，下地ポテンシャルの1つの谷を占めている状態にあると考えられる。また，図4-10aから図dまで，粒子中に2本のモアレ縞が見られる粒子Aは図4-11に実線で示した鋸歯変化の次2番目の鋸歯に対応する格子歪変化を示している。したがって，これは1次元原子鎖モデルの最初の偶配置に対応し，下地ポテンシャルの2つの谷を占めている状態にあると考えられる。それ故，粒子中の暗いモアレ縞が現れている場所は，一次元原子鎖の原子が下地ポテンシャルの谷を占めている場所に対応していると考えられる。一方，モアレ像回折理論によると，いまの場合のように下地，成長結晶が共に薄いときには，暗いモアレ縞は下地と成長結晶の反射原子面（いまの場合は（200）格子面）が丁度反位相の関係に

* 図4-20を合せて参照のこと.

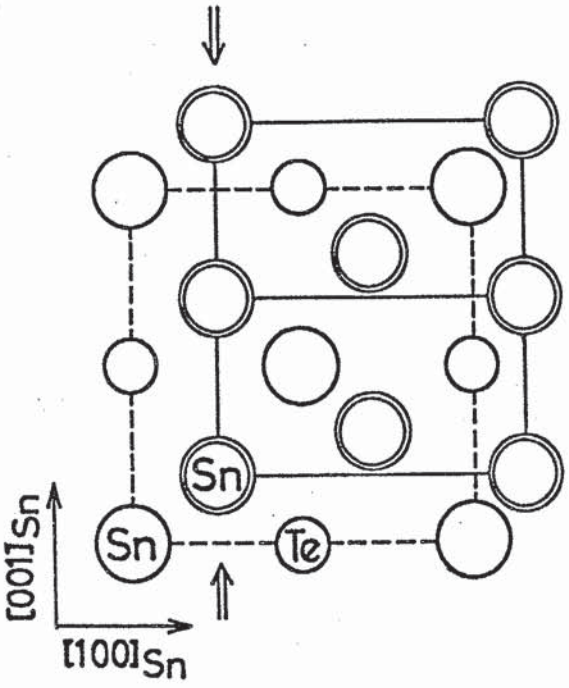



図4-19　SnTe 上の Sn 原子の最安定位置
矢印で示した SnTe の (200) 格子間の
Sn 原子は下地ポテンシャルの最小位置に
いる.

ある場所に現われることが示される（付録 AI-22式参照）。したがって，Sn原子がSnTe膜表面で最小のポテンシャルをもつ位置は，図4-19に示したように（200）SnTe原子列の中間であるといえる。下地と成長結晶格子間の相対的位置関係を推測した例は非常に多いが，その具体的根拠がこの場合のように明確に示された前例はない。上記と直角な〔001〕Sn方向についての相対的位置関係については，我々の観測だけからは推測以上のことは言えない。

## §2.3 成長の動的過程と鋸歯状変化

§2.2の議論では，一定のバネ定数をもつ1次元原子鎖を仮定した。しかし，実際の成長Sn粒子は，巾が広くなると同時に厚くなる。粒子の厚さ増加効果は，1次元原子鎖のバネ定数の増大として取り入れることが出来，[2] これは平衡残留歪を減少させる。残留歪の鋸歯状変化が，Sn粒子が大きくなる程現われにくくなる理由の1つにこの効果があげられる。

〔001〕Sn方向の格子不一致は，それに直角な方向に較べて遥かに小さいので，Sn粒子は前者の方向には，後者の方向より容易に成長し，図4-10に見られたような，モアレ縞方向に伸びた"偏平楕円体輪郭をとると考えられる。しかし，いろいろの粒子の形は相似ではなく，長さと巾の比は同じ断面積の粒子間でも相当のバラつきがある。おそらく，厚さにもかなりのバラつきがあるであろう。従って，Sn粒子は必ずしもそれぞれの大きさに対する最小エネルギーの状態にあるとは言えない。これは，あるいは下地表面の何らかの不均質さによるのかも知れない。しかし，これについては，以下に述べるような，成長の動的過程の考慮も必要である。

成長中のある大きさのSn粒子，あるいはこれに対応するような1次元鎖を考えると，それが下地面上を拡散してくる原子，あるいは気相から直接粒子

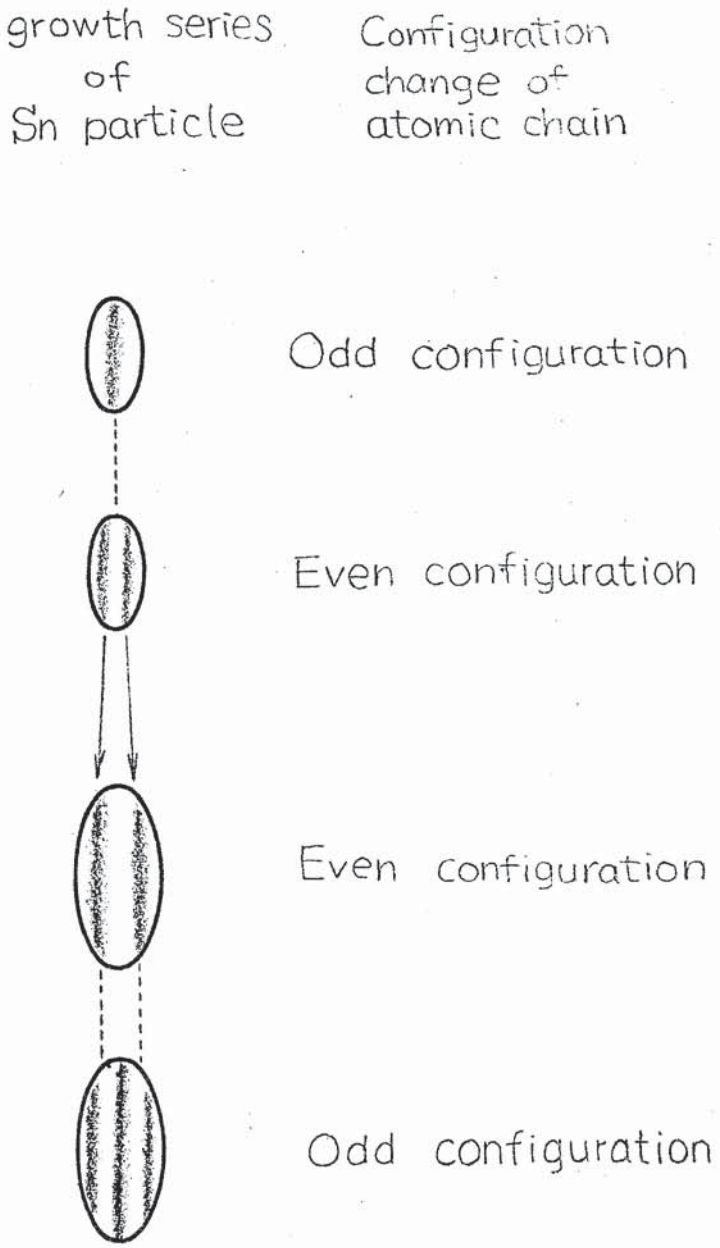



図4-20　Sn粒子中のモアレ縞と1次元原子鎖の還元配置との対応関係

に飛び込んでくる原子を補獲してある中，すなわち，ある原子数に達した瞬間には，必ずしも§4.2.1 で考えたような $C_0 = 0$，あるいは $C_0 = b/2$ に対応する下地ポテンシャルの山，あるいは谷に対して対称な安定配置をとっていないであろう。これら安定配置に落着くまでに界面での原子位置調整を含めて何らかの原子の再配列をしなければならない。また，一連の偶配置または奇配置から，次の奇配置または偶配置の系列に遷移するとき，$C_0 = 0$ から $C_0 = b/2$，またはその逆の変化に相当する原子の再配列が行われなければならない。図4-20は§1.3.2 の末尾に注意したモアレ縞2本（偶配置）から3本（奇配置）への変化を模式的に示したものである。この間にモアレ縞の位置が粒子の輪郭に相対的に移動していることは，Sn 粒子中の Sn 原子が下地ポテンシャルの谷底を占める場所がこの遷移過程の間に移動したことを意味する。一方，この過程で，図4-12 に見られたように，一度モアレ縞が消失することは，偶配置における下地原子と成長結晶原子間の対応関係がすくなくとも一度破れた後で，あらたに奇配置における別の対応関係が形成し直されたことを示している。

以上のような原子の再配列過程には必ず活性化障壁がある筈であり，その障壁は粒子が大きくなる程きびしいものになるであろう。もし，粒子の成長過程が急速に進められ，活性化障壁を乗越える充分な時間がないときには，粒子は不安定な配置をとり進み，安定状態として導かれる格子歪の鋸歯状変化を忠実には示さなくなる可能性がある。実際，図4-11 で，4個の粒子の示す鋸歯状変化は粒子ごとに異なり，特に 100Å 以上では著しく相異していた。また，低い下地温度で，かつ速い蒸着速度で成長させた Sn 粒子では鋸歯状変化を示さない場合が観察された。

こうした成長過程における動的過程は，下地表面の不均質性あるいは個々の粒子ごとの厚さの違いなどと共に，理想的な鋸歯状変化を乱す。それ故多数の粒子について統計的にこれを見た図4-9b では，測定値が不規則にバラついて，鋸歯状変化は隠されてしまうのであろう。しかし，図4-9b の

固相で核形成した粒子の歪の平均値が１００Åよりやや小さいところで落ち込んでいるのは，図４－１１の４個の粒子の値がそろって計算値とよく一致を示している最小の歪極小に対応しており，ここには少くとも鋸歯状変化の一端が現れていると考えられる。一方，図３－９ａの液相で成長後に固化した粒子では，図３－９ｂに比べて平均格子歪が小さく，格子歪の大きさはあまり粒子サイズに依存していない。液相で成長している粒子は“角のとれた四角”形であり，これが下地ポテンシャルの非等方性の影響によることは明らかであるが，成長後に冷却されて固化するとき，この形状にほとんど変化が見られなかったことは，固化過程では下地結晶のさらに強い影響は付加わらなかったことを意味する。固化過程は瞬間的に液体粒子全体に進行してしまうために，下地に規制されて原子が再配列を行うような過程は，原子が逐次付加されていく固相での成長の場合よりさらに起りにくいのであろう。それに加えて粒子が厚いこともあって，液相で成長した後に固化した粒子中には大きな歪はほとんど導入されないのであろう。本論文で論じた理論もJesser，van der Merweの理論も共に固体下地面上にある微小固体粒子の力学的平衡状態を扱っており，その粒子の形成過程を考慮していない。しかし，実際の観察では，粒子はこのような平衡状態を必ずしもとっておらず，準安定状態を経過する過程やその断面を示しているのである。

# 第 V 章　核成長粒子のエピタクシーと格子歪

## § 1　実験結果

本章ではいくつかの金属結晶，IV-VI族化合物のMgO下地上でのエピタクシャル方位と格子歪とについての観察結果をのべる。エピタキシャル方位について従来2,3報告されている場合の再実験を行った結果も含めて，我々の観察結果と，これら成長結晶の格子定数a，とMgOの格子定数b（4.212 Å）との比を表(5-1)にまとめて示した。Au/$MoS_2$についての同様な観察結果ものべる。ここで，4回対称性をもつ下地表面として，従来，汎用されているアルカリハライド[92)~95)]でなく，MgOを用いたのは，前者の表面が不安定とされているのに対し，[96)]後者では安定と考えられるからである。

### §1．1　成長様態と成長粒子方位

#### 1．1．1　金属結晶／(001)MgO ＊

金属膜の場合は，核発生がおこり，核の成長，合体の過程を経て，連続膜が形成される。図 5-1，5-2 はそれぞれ，300°C前後のMgO下地膜上に成長したAgおよびPd粒子をしめす。粒子中の黒縞は(200)反射によるモアレ縞である。AgとPd粒子では，モアレ縞の曲がりあるいは粒子輪郭にかなりの差異がみられる。しかし，いずれの場合も粒子のエピタクシャル方位は (001)d // (001)s，[100]d // [100]s の平行方位（(001)-P方位と略記する）である。Ag，Pdだけでなく，Cu Ni，Pt も(001)-P方位をもつことが観察された。Ag粒子は 50°C から 450°C 近傍までの下地温度範囲で(001)-P 方位であり，Cu粒子は 100°C から 300°C までの観察温度域で(001)-P 方位であった。(001)-P 方位で成長したAu粒子はほとんど見られなかった。図 5-3 に示すように，下地温度500 °Cで成長したほとんどのAu粒子

＊ 参考文献（97）を参照

Table 5-1 Epitaxial relation ships of deposits on MgO substrate

| dep. | $a/_b$ | epitaxial relationship* | elastic strain | method** | deposition condition vacuum | sub. temp. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ni | 0.84 | (001)-P | - | | $10^{-8}$ Torr | 300 °C |
| Cu | 0.86 | (001)-P | - | | $10^{-8}$ | 100 ~ 300 °C |
| Pd | 0.92 | (001)-P | < 1 % | LM, MI | $10^{-6}$ | 300 |
| Ag | 0.97 | (001)-P | < 0.5 | LM, MI, LI | $10^{-6}$, $10^{-8}$ | 300 |
| Au | 0.97 | (111) | < 0.3 | LI | $10^{-6}$, $10^{-8}$ | 300 ~ 500 |
| PbS | 1.41 | (001)-R45 | - | | $10^{-6}$ | 200 |
| PbSe | 1.45 | (001)-R45 | < 0.7 | LM, MI | $10^{-6}$, $10^{-8}$ | 100 ~ 350 |
| SnTe | 1.50 | (001)-P, (001)-R45 | - | | $10^{-8}$ | 250 ~ 350 |
| PbTe | 1.53 | (001)-P | - | | $10^{-8}$ | 300 |

* (001)-P ; $(001)_d$ // $(001)_s$ , $[100]_d$ // $[100]_s$

(001)-R45 ; $(001)_d$ // $(001)_s$ , $[110]_d$ // $[100]_s$

(111) ; $(111)_d$ // $(001)_s$

d ; deposit

s ; substrate

** MI ; measured from moire fringe spacing ( metod (b) in section 2.4 of chap. II )

LM ; measured from moire fringe spacing/ lattice fringe spacing ( metod (d) )

LI ; measured from lattice fringe spacing/ lattice fringe spacing (method (d) )

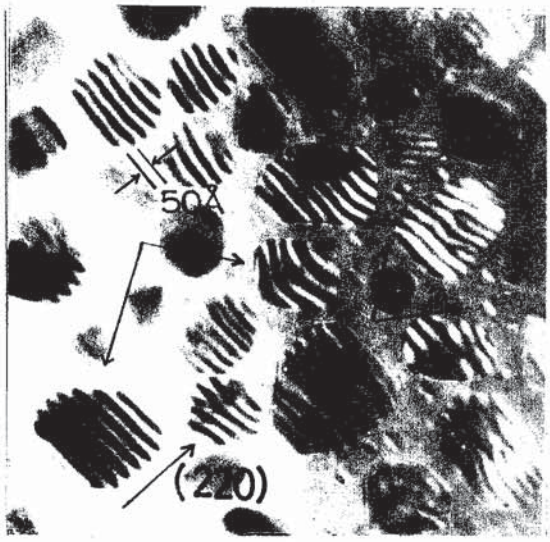



図5-1　300 °C前後の（001）MgO 上に成長した Ag 粒子
約50 Å間隔のモアレ縞は Ag と MgO の(220)反射による.

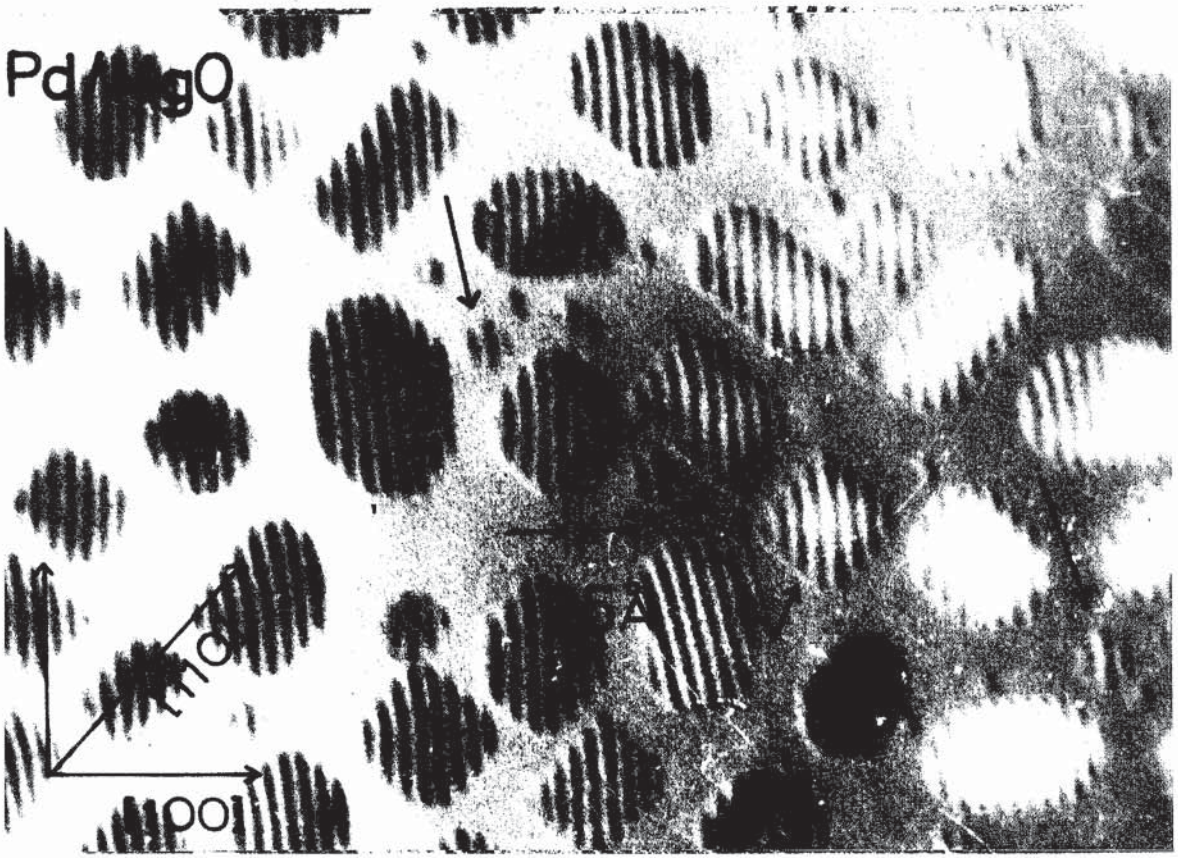



図5-2　300 °C前後の（001）MgO 上に成長した Pd 粒子
約25 Åのモワレ縞は Pd, MgO の(220)反射による.
図5-1 と，モアレ縞，粒子輪郭の相異に注意.

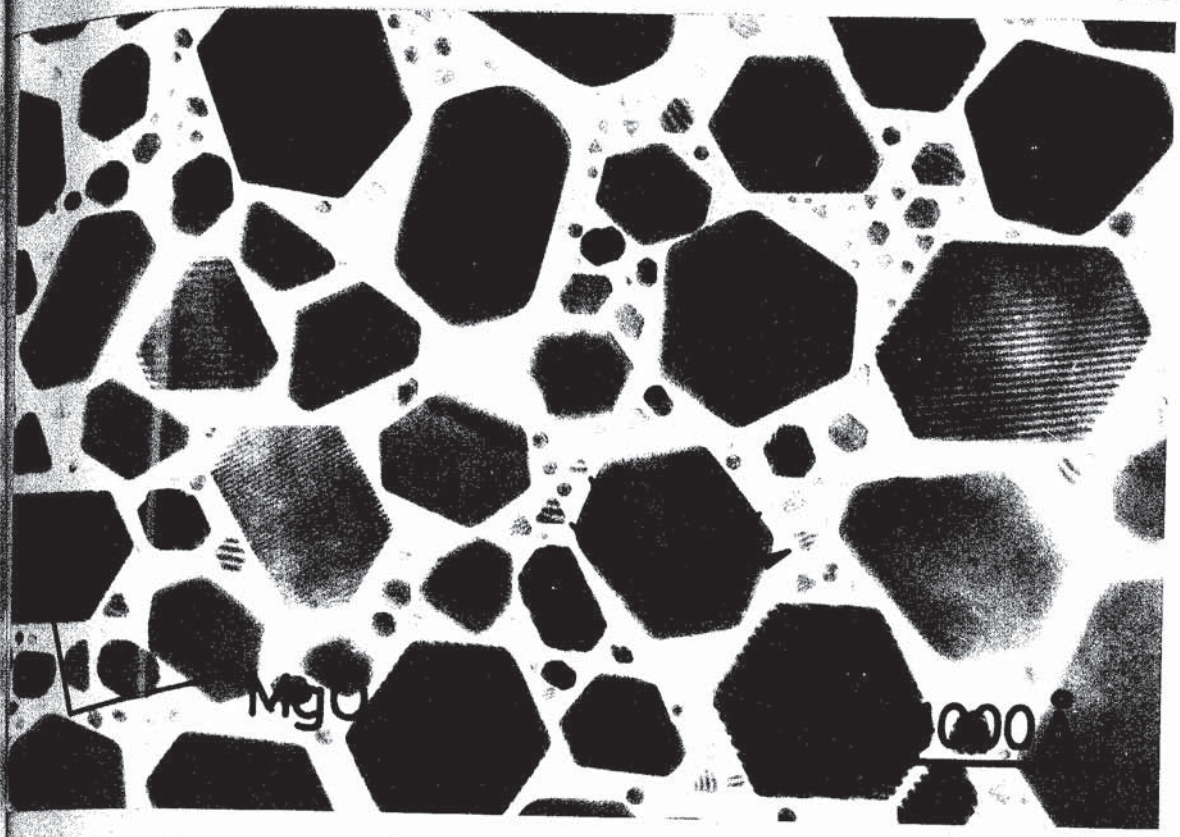



図5-3　500°Cの(001)MgO上に成長した(111)方位のAu粒子.　約50Å間隔のモアレ縞はAgとMgOの(220)反射による。

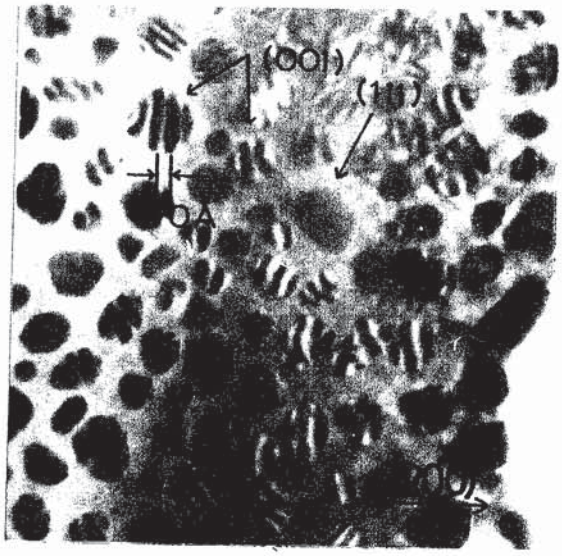



図5-4　電子線照射した、400°Cの(001)MgO上に成長した(001)方位のAu粒子

は3角形あるいは6角形の輪郭をもち，(111)面を下地面と平行にした(111)方位が(001)方位より遥かに優勢である。ところが，強い電子線照射をした領域，あるいはその場観察をしている下地上で，(001)-P方位の粒子が図5-4に示すように優勢成長することが見られた。

下地温度が300 ℃，あるいはそれ以上の高温では，いわゆる液滴様合体が観察された。この液滴様合体は高温では非常に顕著であるが，例えば，Agの場合，室温付近の下地上ではその過程は緩やかに進行する。

従来の $10^{-6}$ Torr 台のその場観察によると成長中のAg粒子は方位揺動をすることが見られている。この方位揺動は $10^{-8}$ Torr 台の観察においても見られた。Ag粒子の完全な平行方位からの"はずれ"——ミスオリエンテーション——の大きさ（図5-5で示す角度θ）を成長の初期段階，合体がおこる段階，および合体の進行した段階の各々についてモアレ縞の向きから測定した。図5-6a, b, cはそれぞれの場合のプロットで，横軸にミスオリエンテーション角度，縦軸に粒子数頻度を示した。図5-6でわかることは，ヤ1に大半の粒子のミスオリエンテーションは±0.25°以内であること，ヤ2に成長につれて極く僅かではあるが，ミスオリエンテーションが減少していることである。

### 1.1.2 N-VI族化合物／(001)MgO

#### a) PbS, PbSe

100 ℃から350 ℃までの下地温度範囲にわたって，成長粒子は(001)d // (001)s, [110]d // [100]s の方位をもった。この方位は(001)-P方位を下地表面法線のまわりで45°回転した方位である。（以後，(001)-R45°方位と略記）図5-7，および図5-8はそれぞれPbSeが350°C, 150 ℃の下地上で成長する過程をその場観察したものである。PbSeの(220)格子面とMgOの(200)格子面による約50Å中の

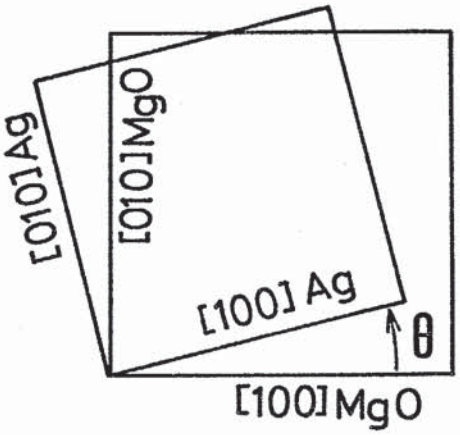



図5-5 (001)-P方位とミスオリエンテーション。
(001)-P方位で成長した粒子のミスオリエンテーション θ は $[100]_{MgO}$ からの $[100]_{dep}$ ( dep. = Ag ) の方向のずれである。
(001)-P方位； $(001)_{dep} // (001)_{sub}$
$[100]_{dep} // [100]_{sub}$

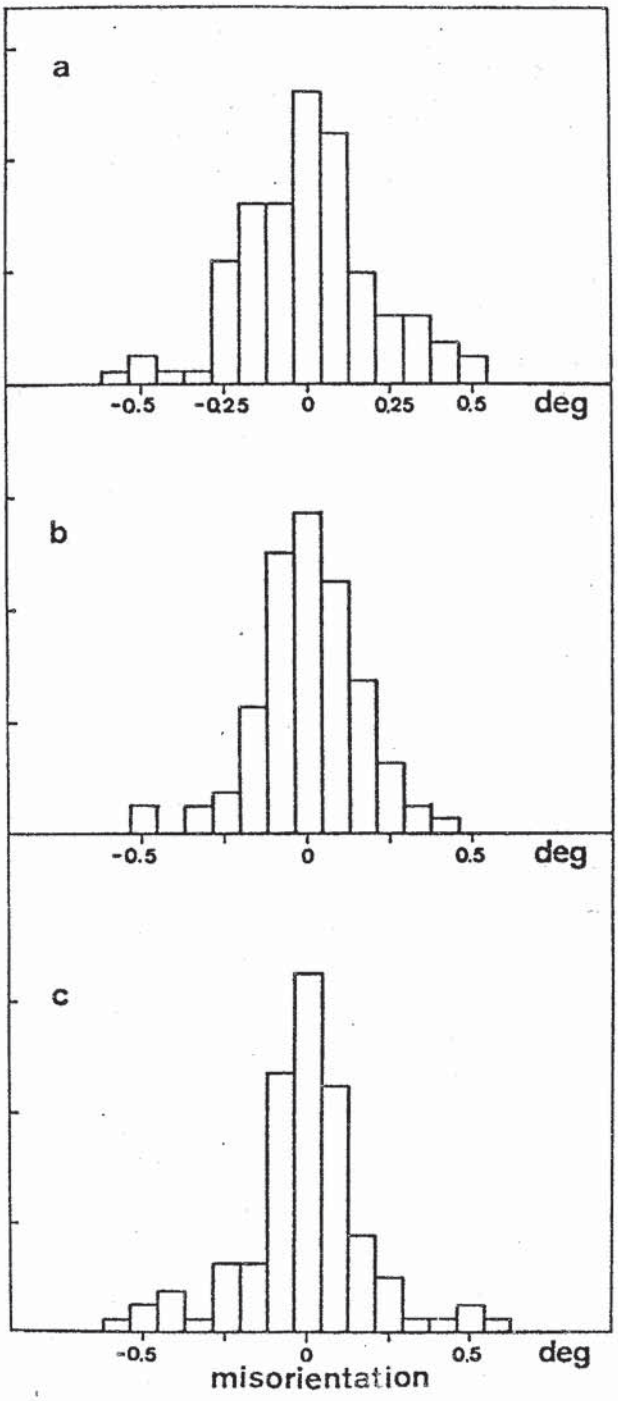



図5-6　Ag/(001)MgO (~300℃)のミスオリエンテーション.
(a) 成長の初期段階, (b)合体のおこる段階, (c)
合体の進行した段階.

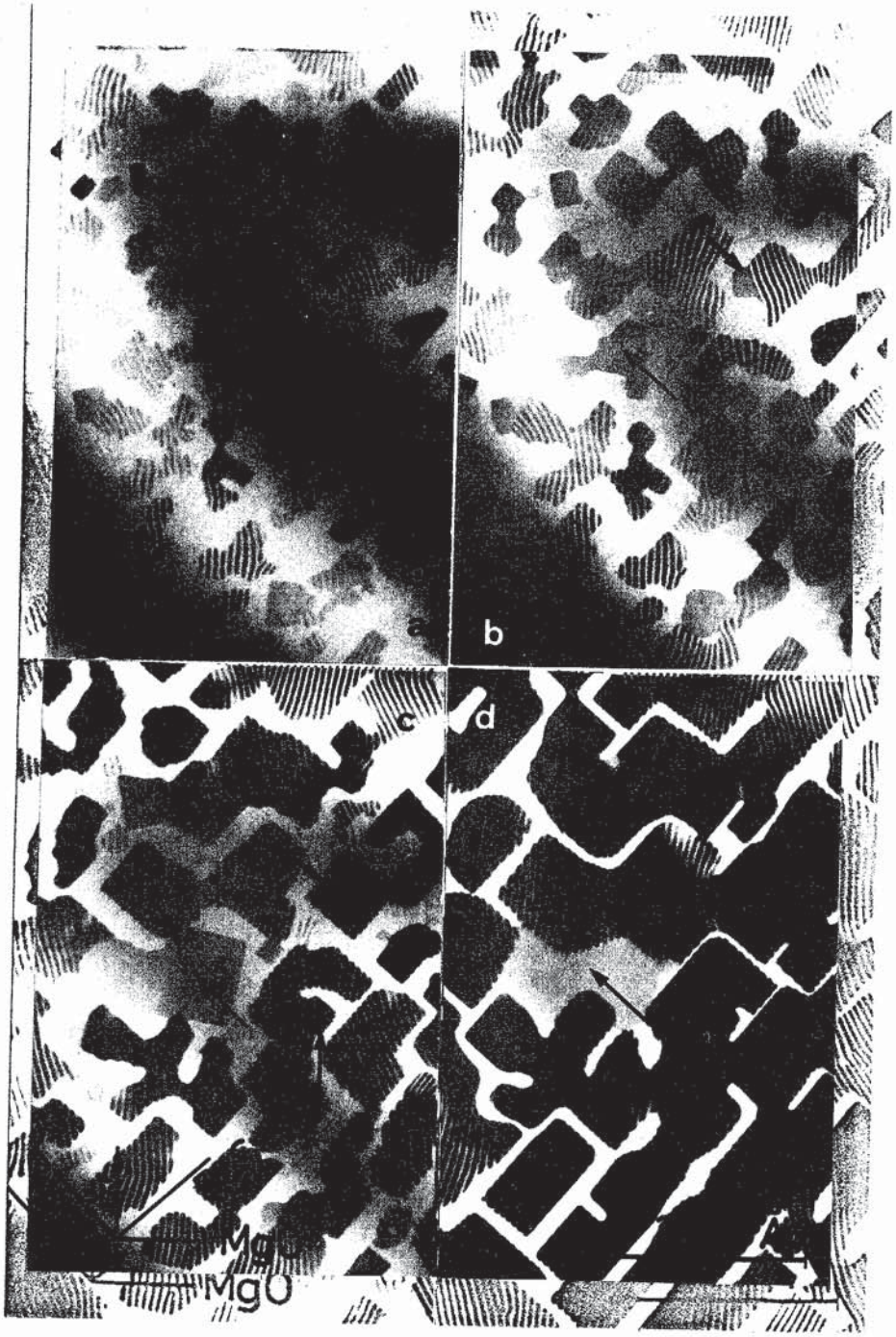



図5-7　PbSe/(001)MgO(~350°C)の成長過程の電顕写真記録．
PbSeの成長方位は(001)-R45°である。約50Å間隔
のモアレ縞はPbSe(220)とMgO(200)反射による。
矢印をつけた粒子で，成長あるいは合体過程によるモアレ
縞の向きの変化に注意．

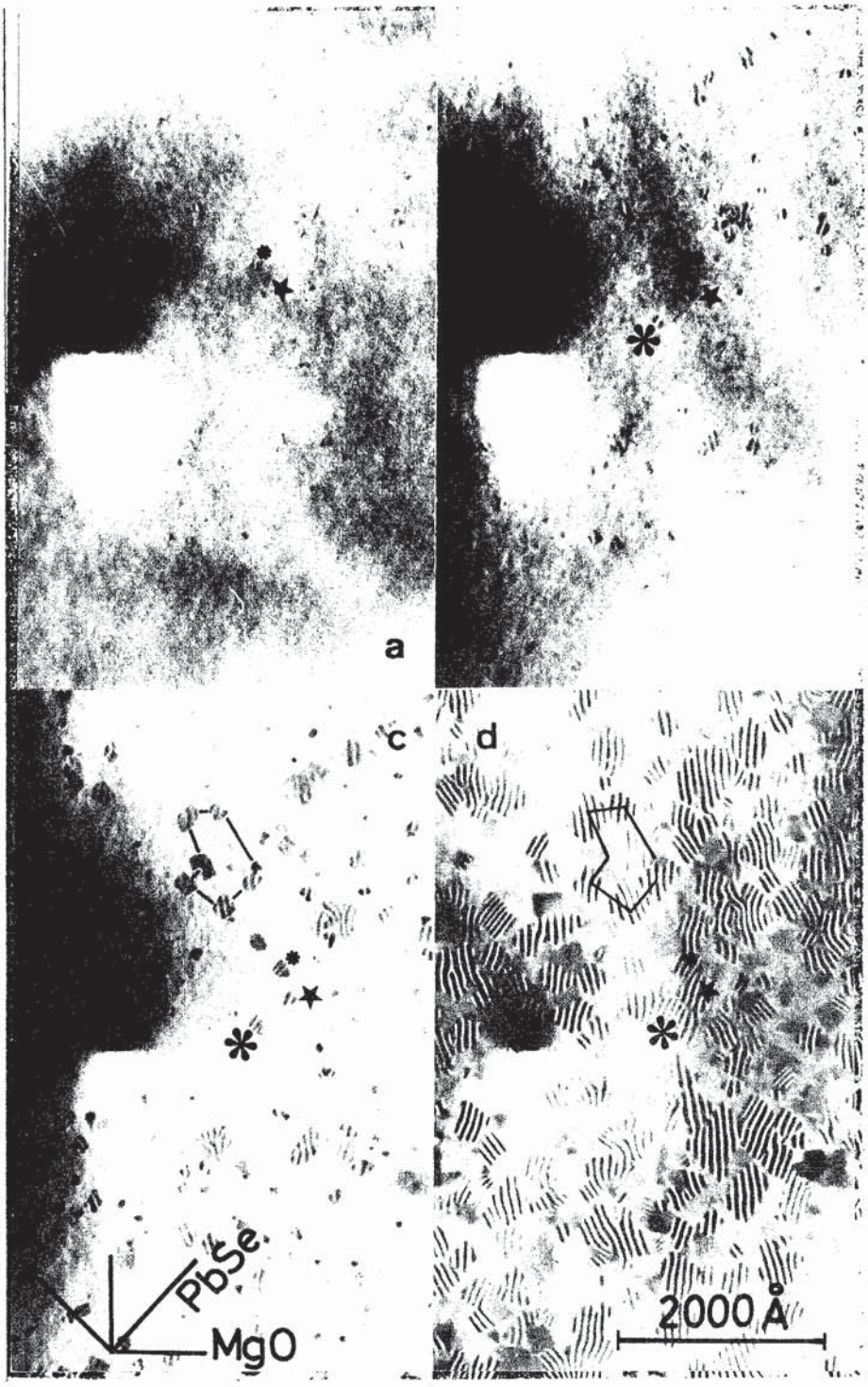



図5-8　PbSe/(001)MgO (150°C)の成長過程の電顕写真記録
PbSeは,ほぼ(001)-R45°方位で成長している。約50 Åのモアレ縞はPbSe(220)とMgO(200)反射による。モアレ縞を出していない(001)-P方位の粒子も,幾分形成されている。初期段階である方向をもって核形成した粒子に,その成長,合体過程を通して方位変化が,殆んど認められない。

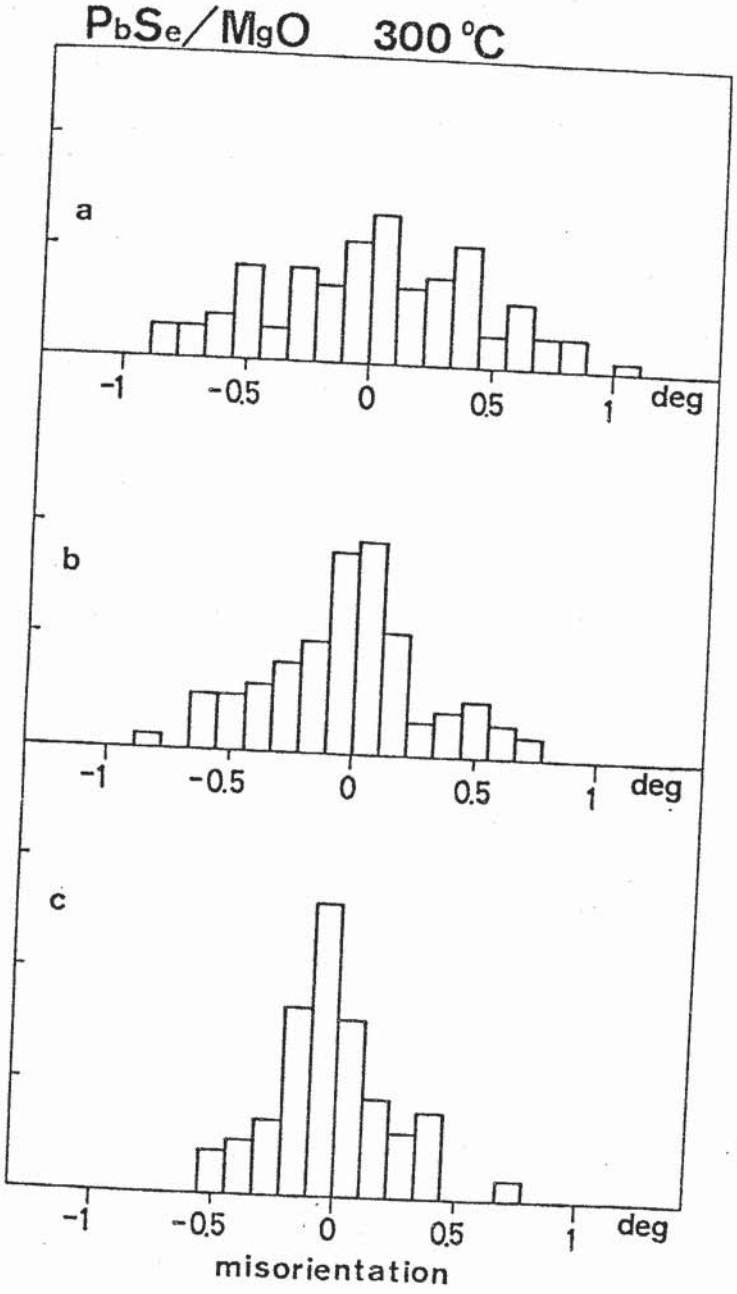



図5-9 PbSe 粒子の, 成長に伴うミスオリエンテーションの変化
(a) 核成長段階, (b) 合体段階 (c) 合体が進行して連続膜の形成される段階. 成長に伴うミスオリエンテーションの減少に注目. (図5-6のAg粒子の場合と比較せよ.)

モアレ縞が現われている。それらの方向および間隔に注目してみると，350 ℃ の下地温度（図5-7d）ではほぼ一様であるのに対し，150 ℃ の下地温度（図5-8d）では場所場所でかなり変動している。したがって，低温下地上で成長した膜では結晶方位は(001)-R45° 方位からかなりのミスオリエンテーションをもっていること，および成長結晶の格子定数は場所場所で不均一に変化していることがわかる。図5-8a から 8b までの成長過程に注意してみると，例えば3種類の星印で指示した粒子に見られるように，初期段階である方向をもって核形成した粒子が成長，合体の過程をとおして識別でき，その方位変化がほとんどおこっていないことが注目される。一方，350 ℃ の高温下地上では，(001)-R45° の優勢方位から幾分ミスオリエンテーションをもつ粒子（図5-7a に矢印で示した粒子）は合体によってミスオリエンテーションが減小する（図5-7b,c,d の変化）ことが見られる。合体による方位変化の効果を調べるため，核形成段階，合体段階，連続膜段階のそれぞれについて，成長結晶の粒子ごとのあるいは場所ごとのミスオリエンテーションを測定した。図5-9 で横軸にミスオリエンテーション，縦軸に粒子数頻度を示した。核形成段階（図5-9a）ではミスオリエンテーションは 1° 程度までひろがっているが，合体が進行して連続膜が形成される段階（図5-9c）ではその巾は 0.5° になっている。すなわち，合体過程で方位配列は改善されている。Ag/MgO の場合に比してこの効果が一見顕著であるが，PbSe/MgO の場合核形成段階でのミスオリエンテーションがもともと大きいことに注意しなければならない。実際，連続膜の段階でも 0.5° という Ag/MgO に比べてまだかなり大きいミスオリエンテーションが残留している点が注目される。

PbS の場合，格子ミスフィットが PbSe より小さい（表2.7参照）ので，モアレ縞の方向，間隔が場所場所で大きく変化しており，それらの詳細についての系統的測定は困難であった。しかし，この場合も PbSe と同様であると考えてよいであろう。

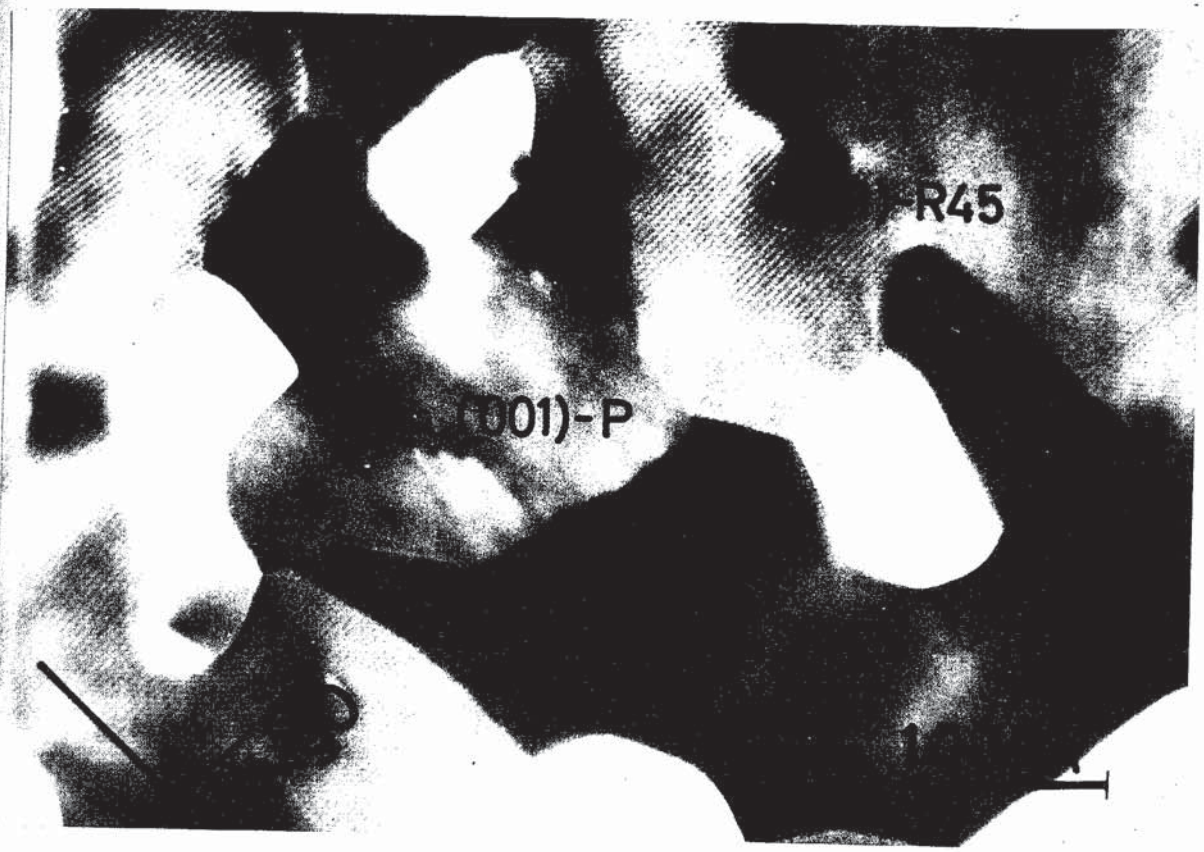



図5-10 SnTe/(001)MgO (200~300°C).
約50Å間隔のモアレ縞はSnTe(220)とMgO(200)反射による。モアレ縞の現れている領域は(001)-R45°方位で,現われていない領域は(001)-P方位である。これらの領域は,ほぼ同程度形成されていることに注意。

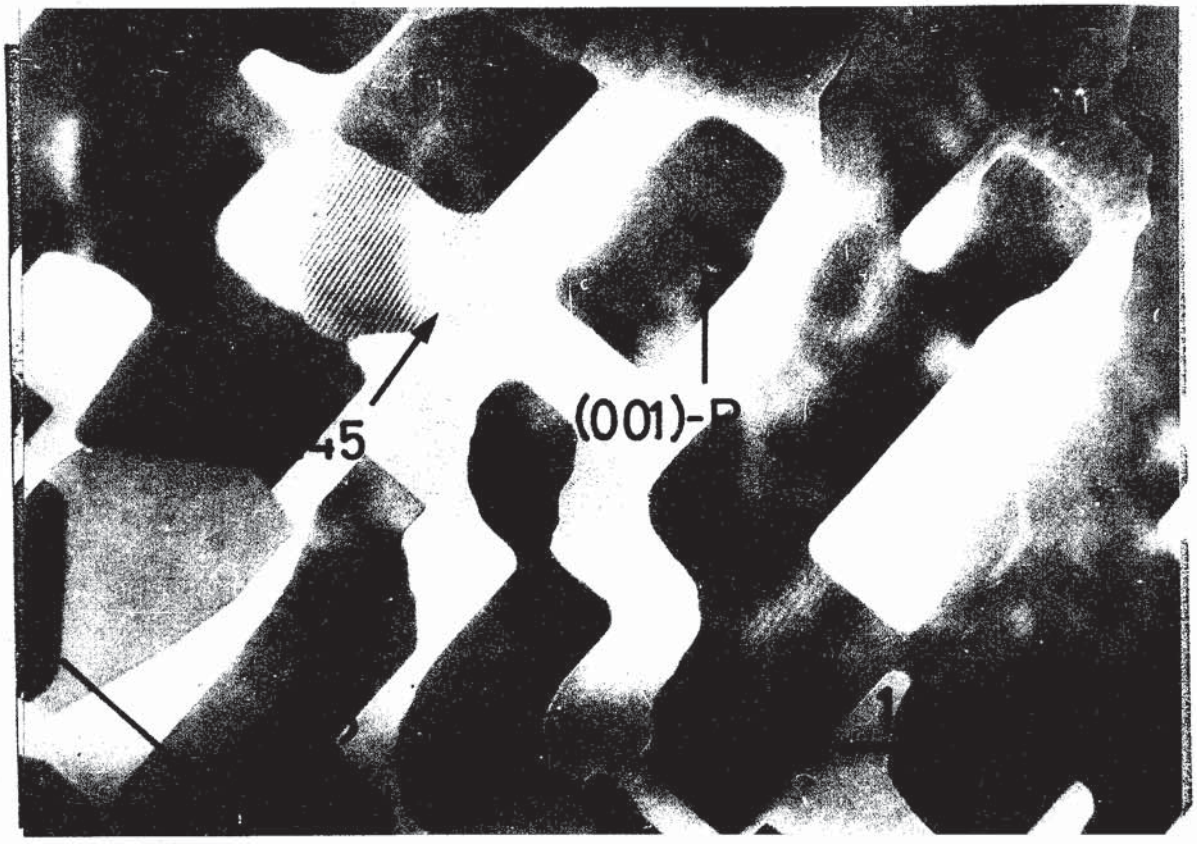



図5-11　PbTe/(001)MgO（300°C）
約50 Å間隔のモアレ縞はPbTe(220)とMgO(200)反射による。このモアレ縞を出している粒子は(001)-R45°方位で，出していない粒子は(001)-P方位である。後者の粒子が優勢成長している。これらの粒子中に，コントラストは弱いが，現われているモアレ縞（高次反射による）が曲折していることに注意しよう。

b) SnTe

200 ～ 300 ℃の下地温度範囲で成長したSnTe膜の電顕写真を図5-10に示す。モアレ縞の現われている領域と現われていない領域がある。前者は PbSe と同じ (001)-R45° 方位であり，後者は金属結晶でみられた (001)-P 方位である。これら2方位の領域は，この像の視野で，ほぼ同じ広さを占めている。他の場所でも，場所ごとに幾分の変動はあるが，ほぼ同じ割合の広さを占めていることが見られた。したがってこれら2方位間には優劣がほとんどないといえる。

c) PbTe

図5-11は下地温度 300 ℃で成長したPbTe膜の電顕写真である。モアレ縞をだしている粒子は (001)-R45° 方位で，だしていない粒子は (001)-P 方位である。前者は非常に僅かであり，後者がほとんどである。

(001)-P 方位の粒子のミスオリエンテーションは，成長膜中に偶然に現われる高次反射によるモアレ縞が曲折していることから，存在している。

### 1.1.3 Au/$MoS_2$

図5-12は下地温度 300 ℃で超高真空中 ($10^{-9}$ Torr) で$MoS_2$上に成長したAuの微粒子を示す。粒子方位は，よく知られているように，$(111)_d // (00\cdot1)_s$, $[110]_d // [11\bar{2}0]_d$ とこれのDouble-Positioning がある。モアレ縞はAuの (220) 格子面によるもので，ほぼ 17 Å の間隔である。モアレ縞の方向から測定したミスオリエンテーションと粒子数頻度との関係を図5-13に示した。図には 300 ℃ 前後のいくつかの温度での測定結果を示してある。いずれの場合もミスオリエンテーションは 0.1° 以内である。



図5-12　300 °C の $MoS_2$ 上に成長した Au 粒子の粒子径分布
粒子中のモアレ縞は ~17 Å 間隔で，Au(220) と $MoS_2$ ($11\bar{2}0$) 反射による。方位は (111)$_{Au}$ // (00·1)$_{MoS_2}$，[110]$_{Au}$ // [$11\bar{2}0$]$_{MoS_2}$ であり，右向きと左向きの三角形は ( )わゆる Double Positioning の関係にある。視野中に，10Å ~ 200Å 程度の粒子径分布が得られていることに注目．

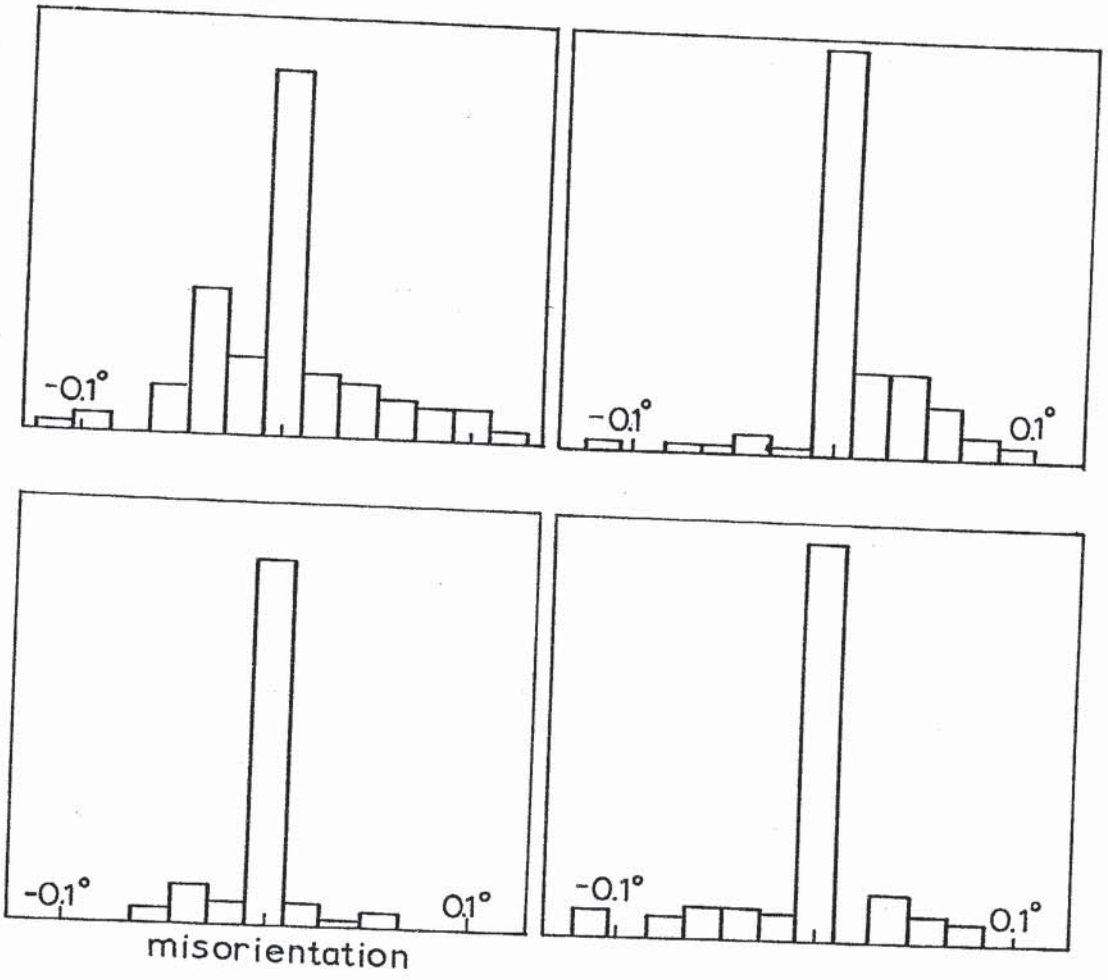



図5-13　図5-12のような視野で，モアレ縞の向きを測定して得られたAu粒子のミスオリエンテンションとその粒子数頻度との関係．ミスオリエンテーションが±0.1°以内であることに注目．

## 1．2　成長結晶中の格子歪とその粒子サイズ依存性

### 1．2．1　金属結晶

a)　Ag

図5-14は下地温度300℃で蒸着した2つの試料Ⅰ，Ⅱについて，(001)-P方位で成長したAg粒子中に見出された格子歪を粒子サイズに対してプロットしたものである。×印と●印はそれぞれの試料の高分解能電子顕微鏡写真から，MgOの(200)格子縞間隔を基準にしてAg粒子中のモアレ縞間隔を測定することによって得られた格子歪の値である。各測定値の誤差域を図の右肩に十字印で示した。誤差域を付記した○印は試料Ⅱについて，Ag粒子中に現われている格子縞の間隔を測定することによって求められた格子歪である。試料Ⅱについて，2方法で求められた格子歪はほぼ一致した結果を与えていると言えよう。格子歪の測定値は不規則にバラついており，粒子サイズ150Åから500Åの範囲では特にはっきりとした粒子サイズ依存性を示しているとはいえない。また，平均格子歪の量は0.5%を越えることはない。粒子サイズが200Å近傍の粒子のいくつかで格子歪が負の値となっていることが注目される。これは，Ag粒子の格子定数変化がMgOとの格子ミスフィットをバルクの値よりもさらに増加させるようにおこっていることを示している。こうした格子歪を“負の歪”と言うことにする。この逆の場合，すなわち，成長粒子の格子が下地の格子定数に近づいて格子ミスフィットを減少するように歪んでいる場合，その格子歪を“正の歪”と言うことにする。

図5-1で，Ag粒子中に現われているモアレ縞は粒子ごとに異なった方向をもっている。試料Ⅰについて，モアレ縞の方向から粒子のミスオリエンテーションを測定し，格子歪量との関係を調べた結果が図5-15である。測定は150～200Åとほぼ同じ大きさをもつ粒子について行い，結果を

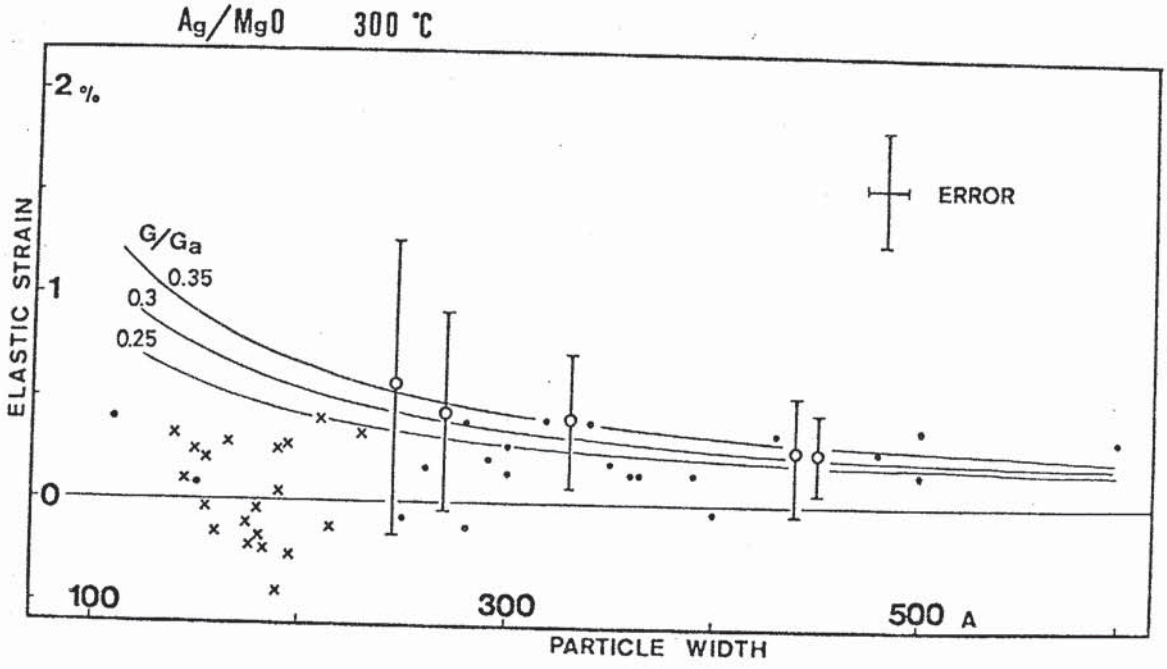



図5-14 Ag/MgO (300°C) の格子像写真から種々の粒子サイズの粒子について測定した粒子中の格子歪.
クロス印と黒丸印は, それぞれ別の試料について, MgOの(200)格子縞間隔を基準として, 粒子中のモアレ縞間隔を測定して得られた値である. 誤差域を示した白丸印は粒子中の格子縞間隔を測定して得られた値である。粒子サイズの小さいところで, "負の歪" が現われていることに注意せよ.

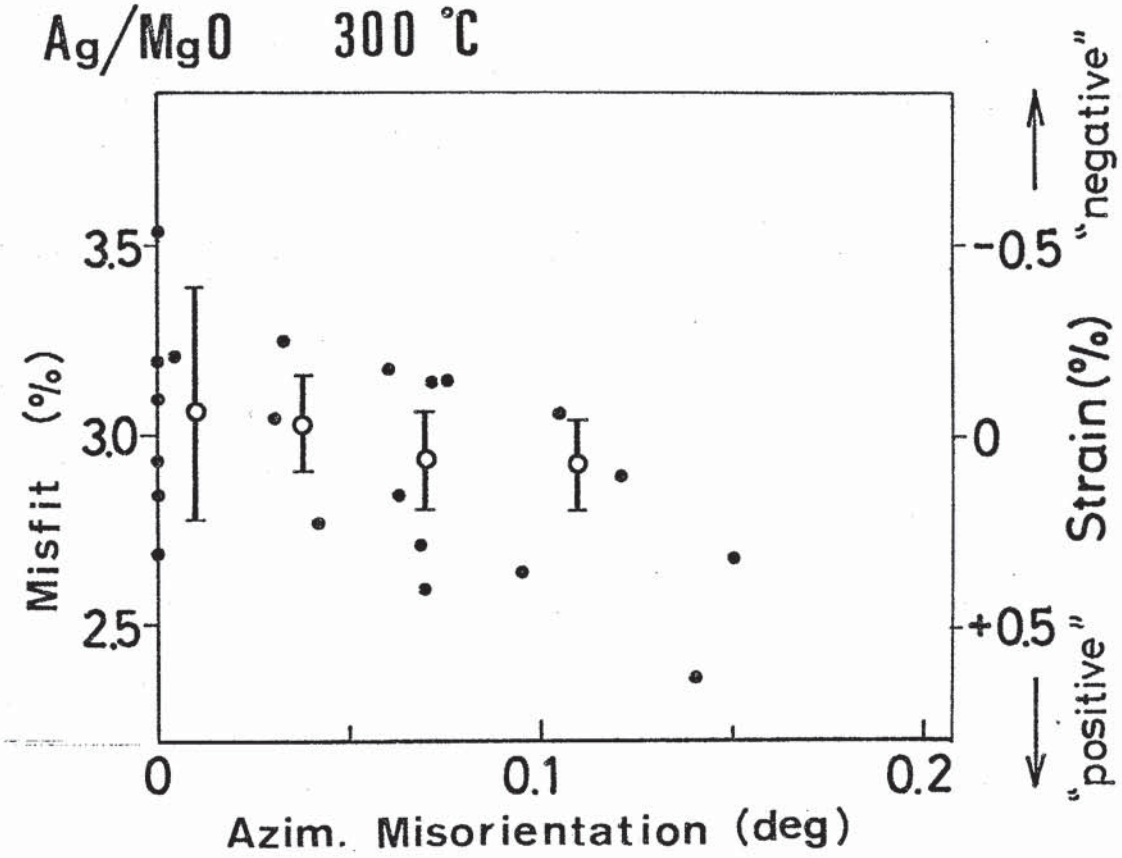



図5-15　図5-14のクロス印で示した粒子について，モアレ縞の向きから測定されたミスオリエンテーションに対する，その格子歪のプロット。白丸印はモアレ縞の向きの 1° ごとに，各格子歪の値を平均した値を示す。

黒丸でプロットした。これらを 0.03° のミスオリエンテーションの中ごとに平均した値を白丸で示した。図のプロットは粒子ごとに不規則に変化しており，格子歪とミスオリエンテーションとの間には系統的な関連がないようにみえる。

b) Au

下地温度350°C で蒸着した試料について，(001)-P 方位で成長した Au 粒子（図5-4）の格子歪の測定結果を図5-16に示す。測定は，図5-17に示すような高分解能写真を用いて MgO (200) 格子縞間隔を基準にして粒子中のモアレ縞間隔を測る方法で行った。図で気付かれることは，第1に，個々の粒子ごとの格子歪のバラつきが大きく，最大 -1%から2%近傍までに及ぶこと，第2に，"負の歪" をもつ粒子がかなり多く，歪量は -1 %にも達している点である。これらのプロットを約60Åごとの粒子サイズ間隔で平均して，その平均値を白丸印で示した。平均格子歪は，最大限 0.5%を越えない，粒子サイズの減小につれて増加する傾向を示していない，および，測定粒子数は多くないが，100 Å 前後で Ag の場合よりさらに大きい"負の歪"が現れることがみられる。

c) Pd

図5-2 に示した電顕内でその場蒸着した直後の Pd 粒子について，粒子中の約 25 Å のモアレ縞間隔を測定し，大きい粒子の格子歪を零として小さい粒子について得られた格子歪を図5-18に大きい黒丸印で示した。格子歪は小さい粒子になる程やや増大している。すなわち Pd 粒子の格子間隔は MgO のものに近づいている。しかし，その量は 1%にも満たない。

図5-19は電顕内蒸着で作られた Pd/MgO (≒350°C) の格子像写真である。Pd 粒子中には MgO の（200）格子縞に重なって MgO と Pd のモアレ縞が現われている。MgO の格子縞間隔を測定してモアレ縞間

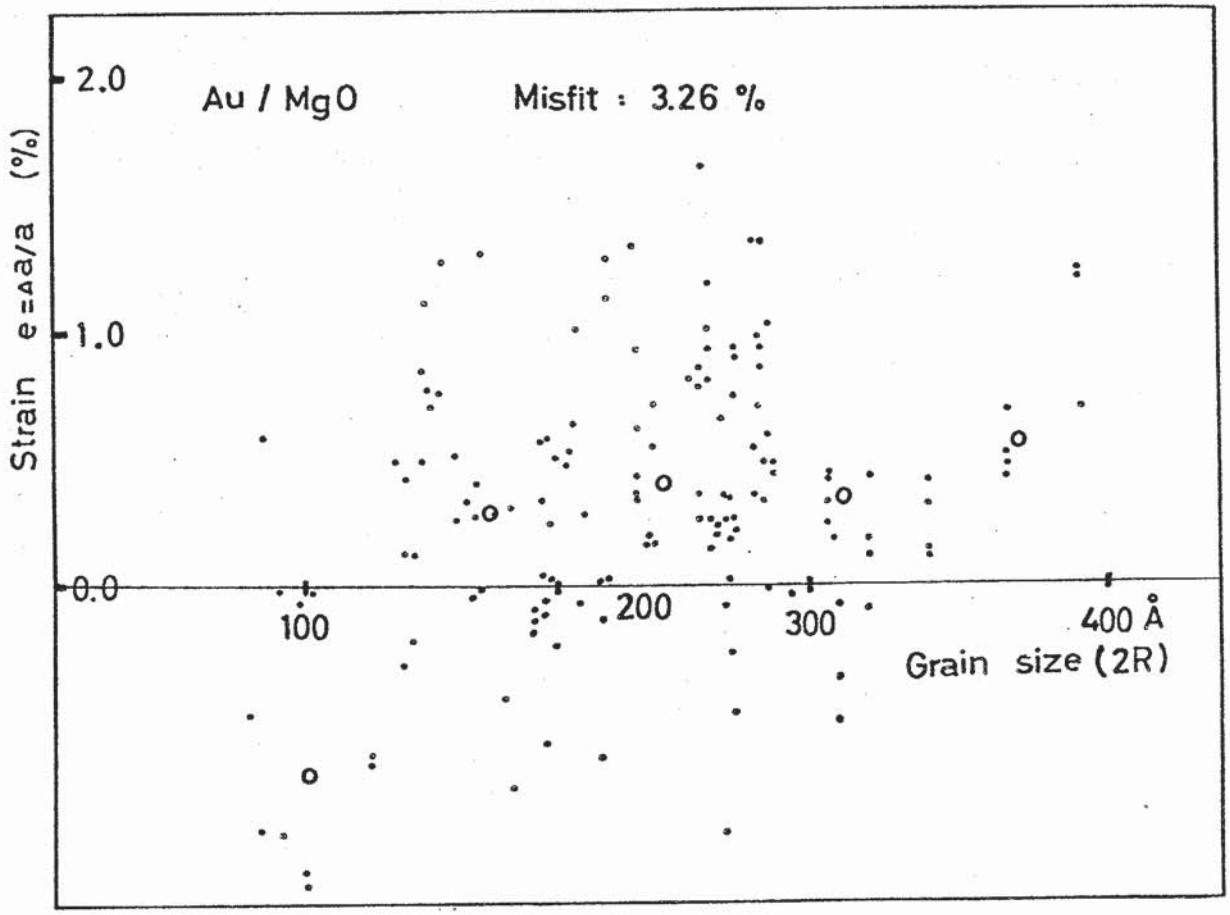



図5-16 図5-17に示すようなAu/MgOの格子像写真から，MgO(200)格子縞間隔を基準として，種々の粒子サイズの粒子について，それらのモワレ縞間隔を測定して得られた格子歪．白丸印は～60Åごとの粒子サイズ間隔で，各格子歪の値を平均したものである。格子歪の各プロットが不規則にバラついていること，粒子サイズの小さいものに"負の歪"が現われていることに注意。

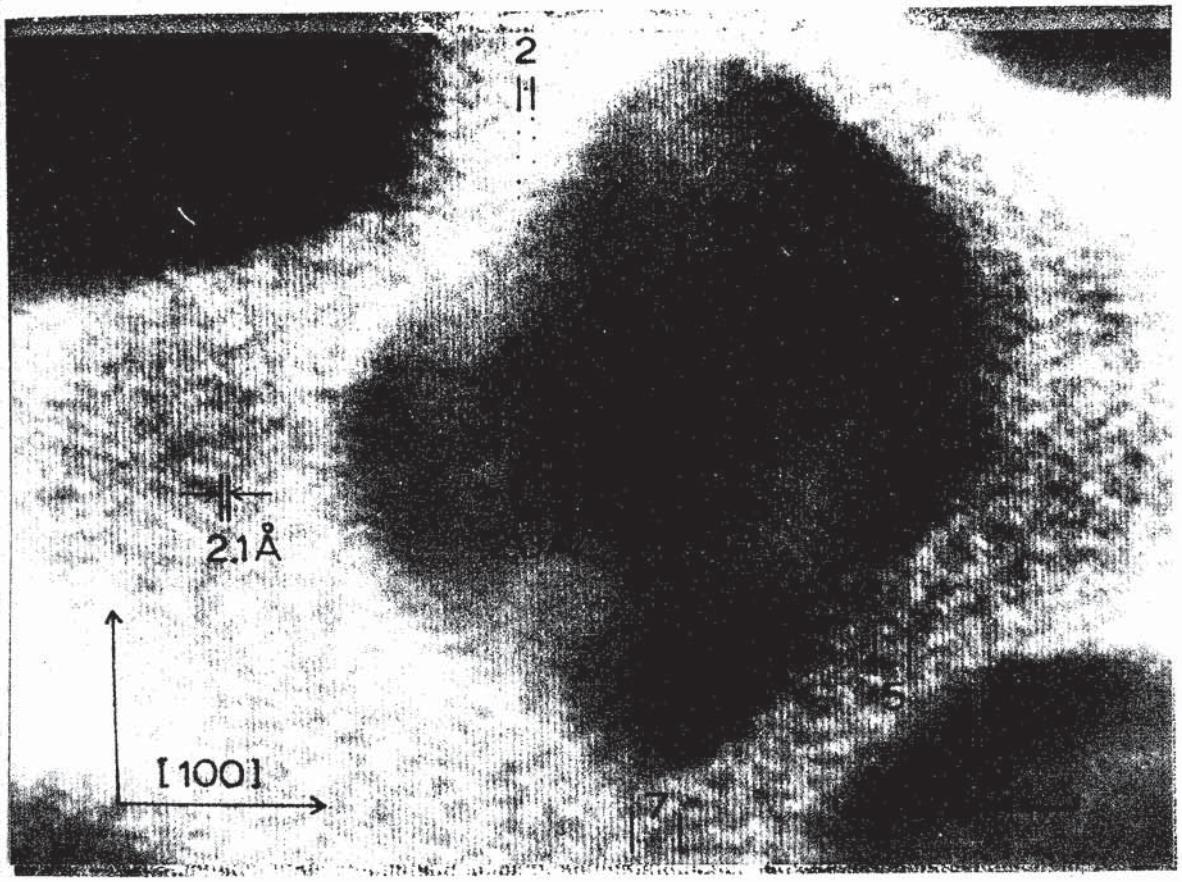



図5-17　Au/(001)MgO (350°C) の格子像写真.
2.1Å間隔のMgO(200)格子縞が現われている.
Au粒子方位は(001)-P方位で, 粒子中に, コントラスト
はあまり強くないが, (200)モアレ縞が現れている.
(撮映直接倍率 ×400,000)

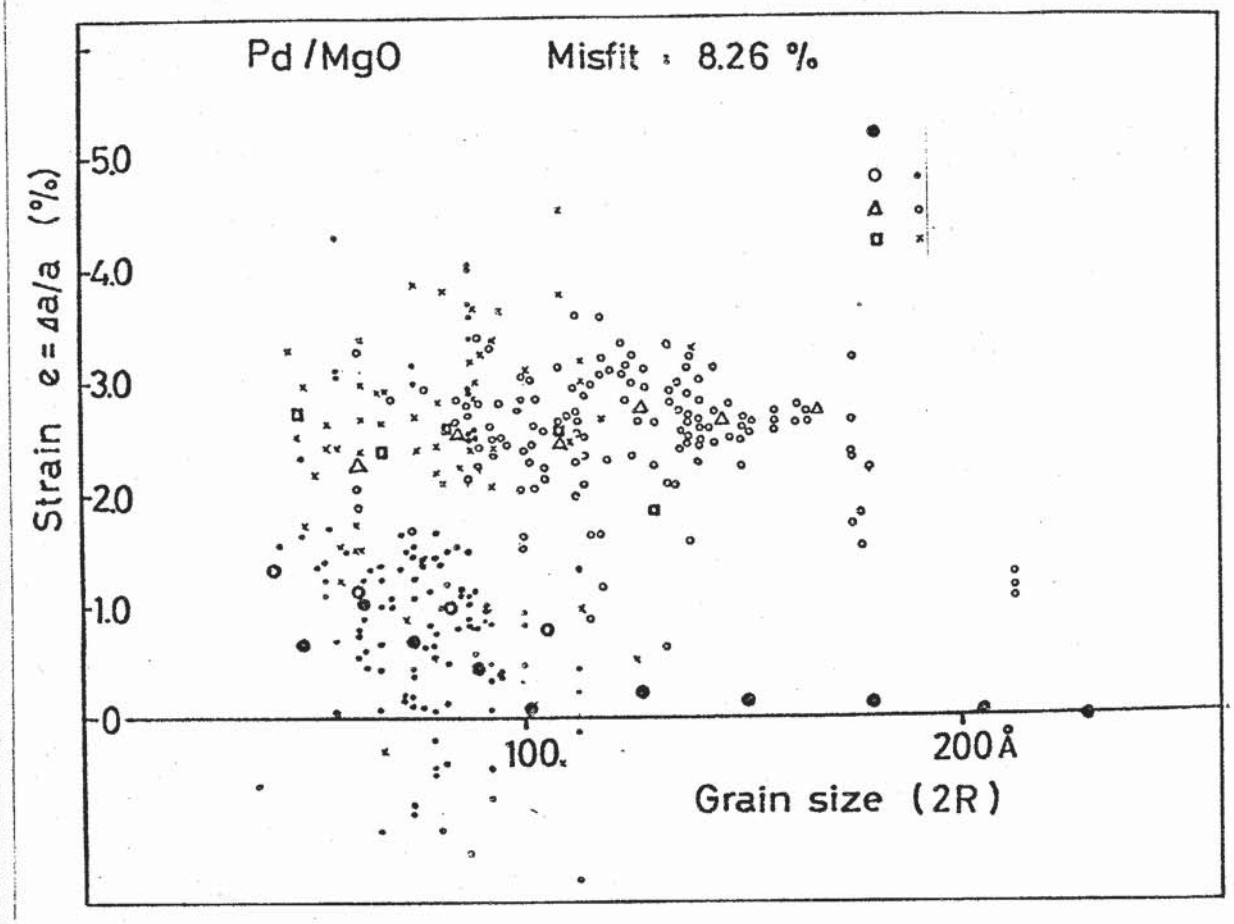



図5-18　Pd/(001)MgO (~350 °C) の格子歪.
大きい黒丸印は図5-20の試料について, Pd粒子のモアレ縞間隔を測定して得た格子歪のプロット, 小さい黒丸,(白丸,クロス印)は, 図5-19(5-20)に示すような格子縞写真から, MgOの(200)格子縞を基準にして, 粒子中のモアレ縞間隔を測定して得られた値のプロットである。黒丸印は, 1%以下の値を示すのに対し, 白丸およびクロス印は3%前後の大きい値を与えている.

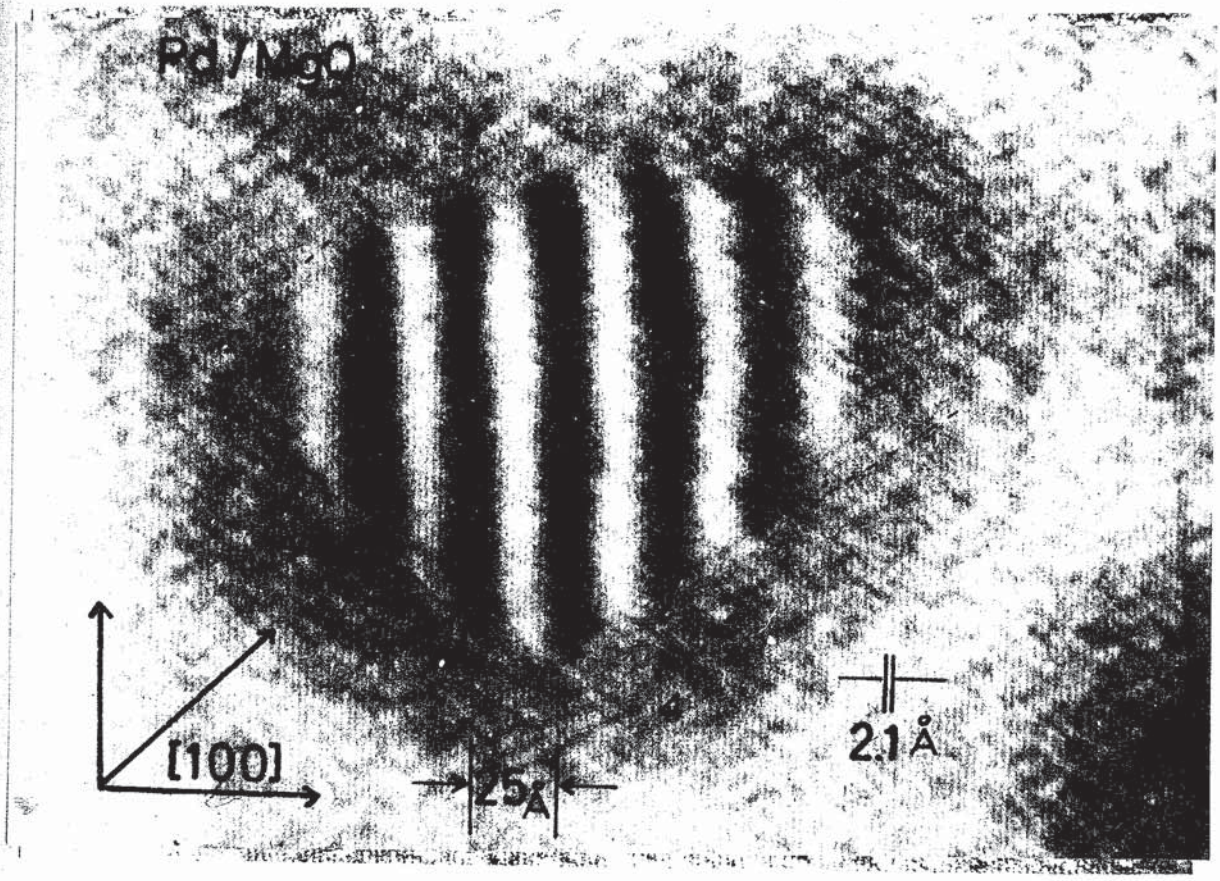



図5-19　Pd/(001)MgO (~350 °C) の格子像写真
2.1Åの格子縞はMgO(200)格子像である。
点線で示した粒子輪郭は，その場蒸着直後の粒子
輪郭とあまり相異していない。これらの粒子の
格子歪は，図5-18の小さい黒丸印のプロット
を与えた。

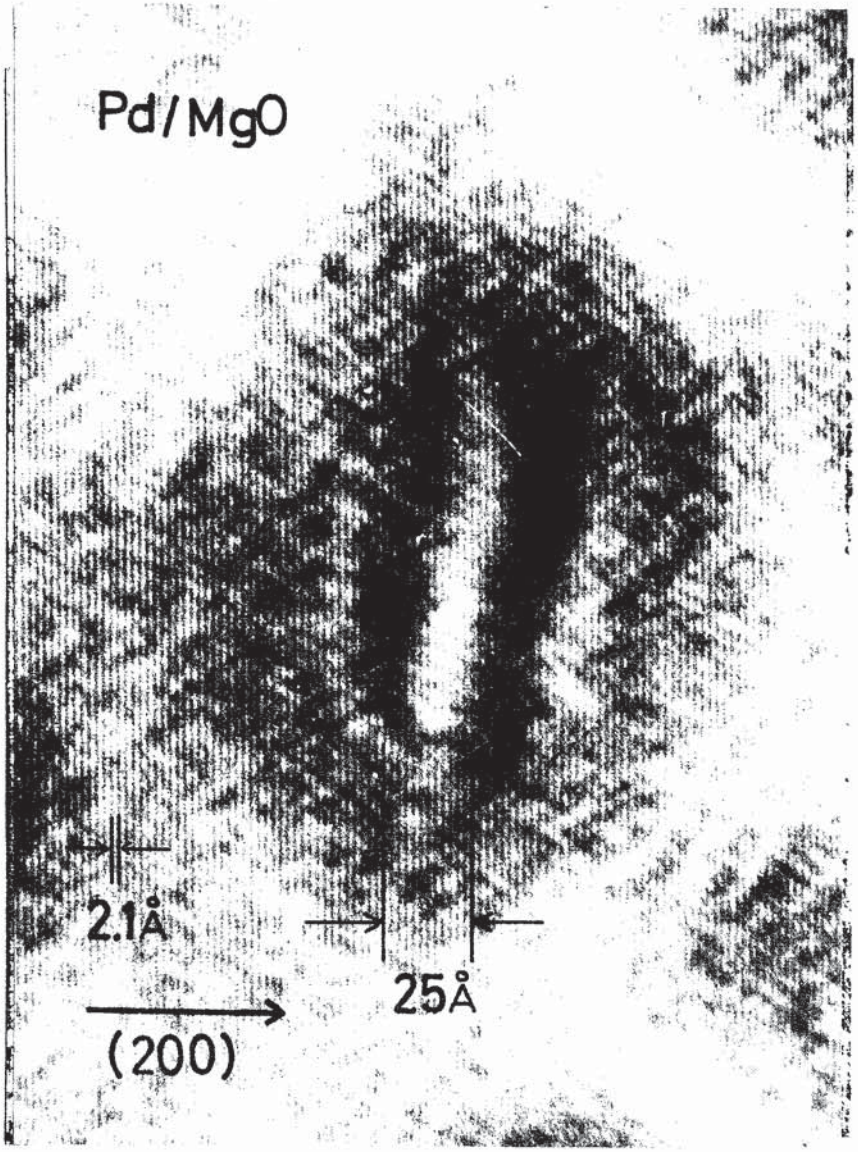



図5-20　Pd/(001)MgO (~350°C)の格子像写真
点線で示した粒子の輪郭が，ほぼ円形状で，
図5-2に見られたような四角形をしていない．
点線外周の，写真では少々黒く写っている，特殊
なコントラストに注意．

を測定して求められた格子歪を図5－18に小さい黒丸印，白丸印，およびクロス印でプロットした。これらのプロットはそれぞれ独立に作ったいくつかのPd／MgO 膜について解析して得られた。注意してみると，黒丸印で示されている一群のプロット（Aグループとする）と 白丸印で示されている一群のもの（Bグループとする）とに分かれているのがわかる。Aグループのプロットは1%程度の値でバラついており，粒子サイズの減小につれて幾分増大する傾向を示している。これらを粒子サイズの25Å間隔ごとに平均した値を大きい白丸印で示した。これはモアレ縞による測定値（大きい黒丸印）よりわずかに大きいが，これらはほぼ一致した結果と見做すべきであろう。一方，Bグループの格子歪はほぼ3%前後に達する大きな値をもち，粒子サイズ依存性は見られない。図5－19に示したPd粒子はAグループのものである。Bグループの粒子の格子像写真を図5－20に示す。前者では，図5－19に実線で示した粒子輪郭をみると，その場蒸着直後の粒子輪郭と全く同じではないが，それに比較的ちかい四角形状の痕跡が見られる。これに対し，後者では，図5－20に粒子輪郭を実線で示したように，輪郭は不明確である。この粒子ではモアレ縞の現れている周辺に特殊なコントラストを示す領域が見られる。このコントラストは試料観察中に図5－2に示したような粒子の外縁部のコントラストが次々に変化して生じたものである。図5－20の粒子は試料観察直後には破線で示したような四角形状輪郭をもっていたと考えられる。このコントラスト変化の成因，および3%という大きな格子歪が現れる原因は現在まだ完全には明確になっていない。

### 1．2．2　N－VI化合物／MgO

#### a)　PbSe

図5－21はPbSe粒子の成長過程をその場観察した電顕写真において，核形成段階から連続膜段階までの数段階について，多数の粒子あるいは場所について測定したモアレ巾をプロットしたものである。どの段階でも粒子

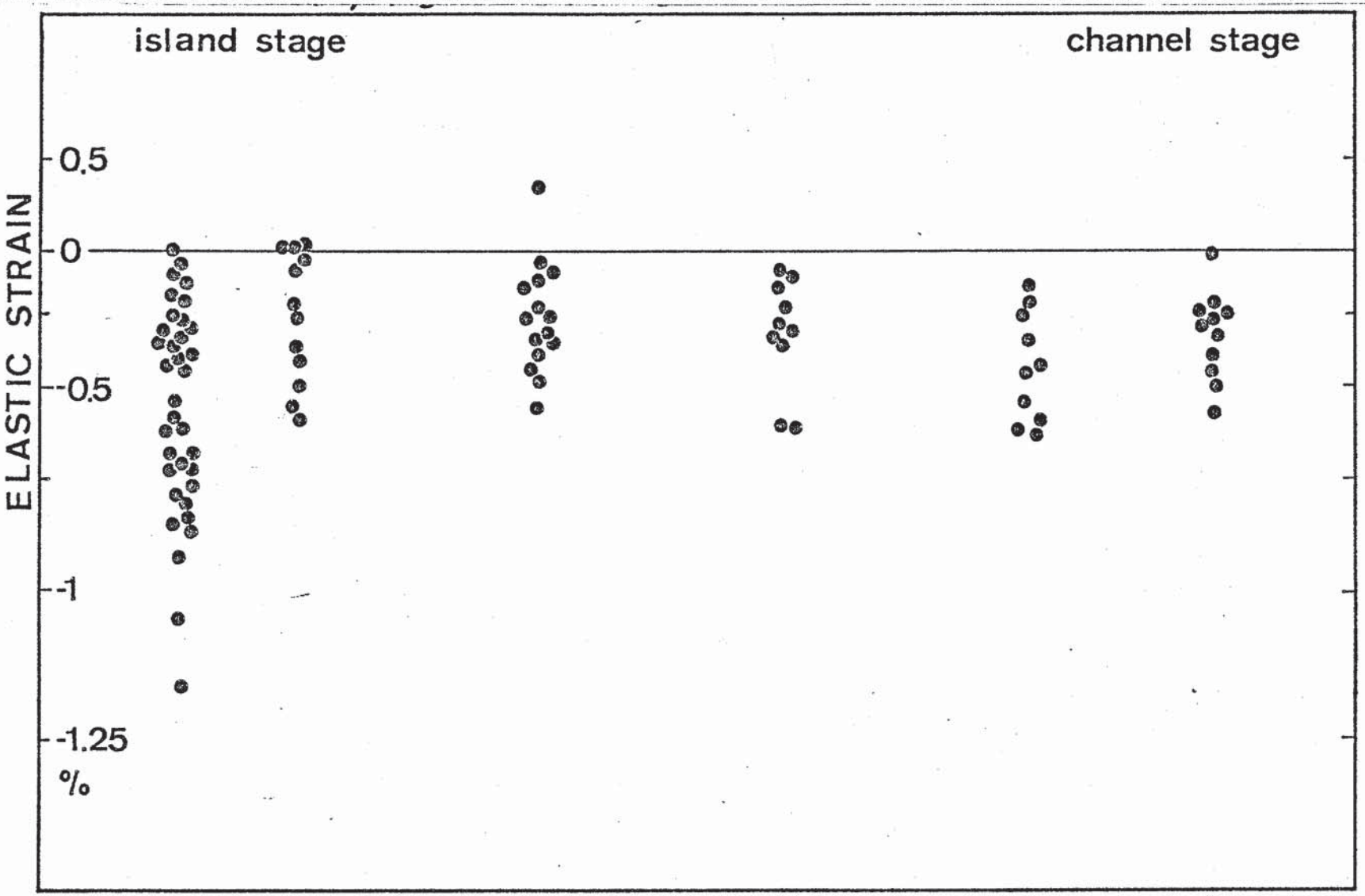



図5-21　PbSe/MgO（300°C）の，核成長段階から連続膜段階までの各段階のその場観察写真で，多数の粒子あるいは場所ごとに測定したモアレ中から得られた格子歪．

個々に，あるいは場所場所でモアレ縞間隔のバラつきが存在している。仮に，連続膜段階で測定されたモアレ縞間隔のうちで最も狭い値を格子歪が零のときに対応するものとして，格子歪量の大きさを見積った。図5－21に示されているように，歪量は核形成段階では 0～－1.25%*，連続膜段階では0～－0.5%の間にバラついている。これらの値を平均した平均格子歪は各段階でほぼ一定であるが，成長の極く初期段階（最左列のプロット）では幾分増加しているようでもある。歪量は，上記の仮定のもとでは絶対的な値というわけにはいかないが，0.5% あるいはそれ以下であると言ってもよいであろう。

図5－22，23は成長中の個々のPbSe粒子について，それらのモアレ縞変化から格子歪変化を測定した結果のプロットである。横軸は成長過程をその場観察したシネフィルムのコマ数で，2つのプロット間の時間は約2.5 secである。縦軸はモアレ縞の観測値のうちで最小中のものを格子歪がない場合の基準値としたときの格子歪量である。図5－22の粒子の格子歪は粒子の成長に伴ってほぼ単調に減少していく。歪が－0.5% となる粒子サイズは200×400Å程度である。図5－23のA，Bの粒子は図5－19の粒子と同様な格子歪変化を示す。しかし，図5－23のC，Dの粒子では，格子歪は小さい粒子ではなく，むしろ大きく成長した粒子に導入されている。図5－22，23中の矢印は，そこでこれら粒子が他の粒子と合体したことを示す。図5－22の粒子のように合体後に格子歪の増大がおこる場合のあることが注目される。§1.1.2αで合体によって粒子方位の変化がおこることを述べたが，その際に格子歪の変化もおこりうるものと考えられる。

b) その他のⅣ－Ⅵ族化合物

PbSeと同様，(001)-R45° 方位で成長したPbS，SnTeのモワレ縞にも粒子ごとあるいは場所によって間隔の相異および方位の変動が見られた。(001)-P方位で成長したSnTe，PbTe ではモアレ縞の観察は困難であったが，PbTe 膜については高次のモアレ縞に注意してみると

* 格子歪の負値は 粒子の格子定数がバルクの値より小さくなっていることを示す。成長粒子の格子定数がMgOのものより大きいことを考慮すると，この歪変化は成長粒子の格子定数がMgOのものに近づくことを示す。これは“負の歪”ではない。

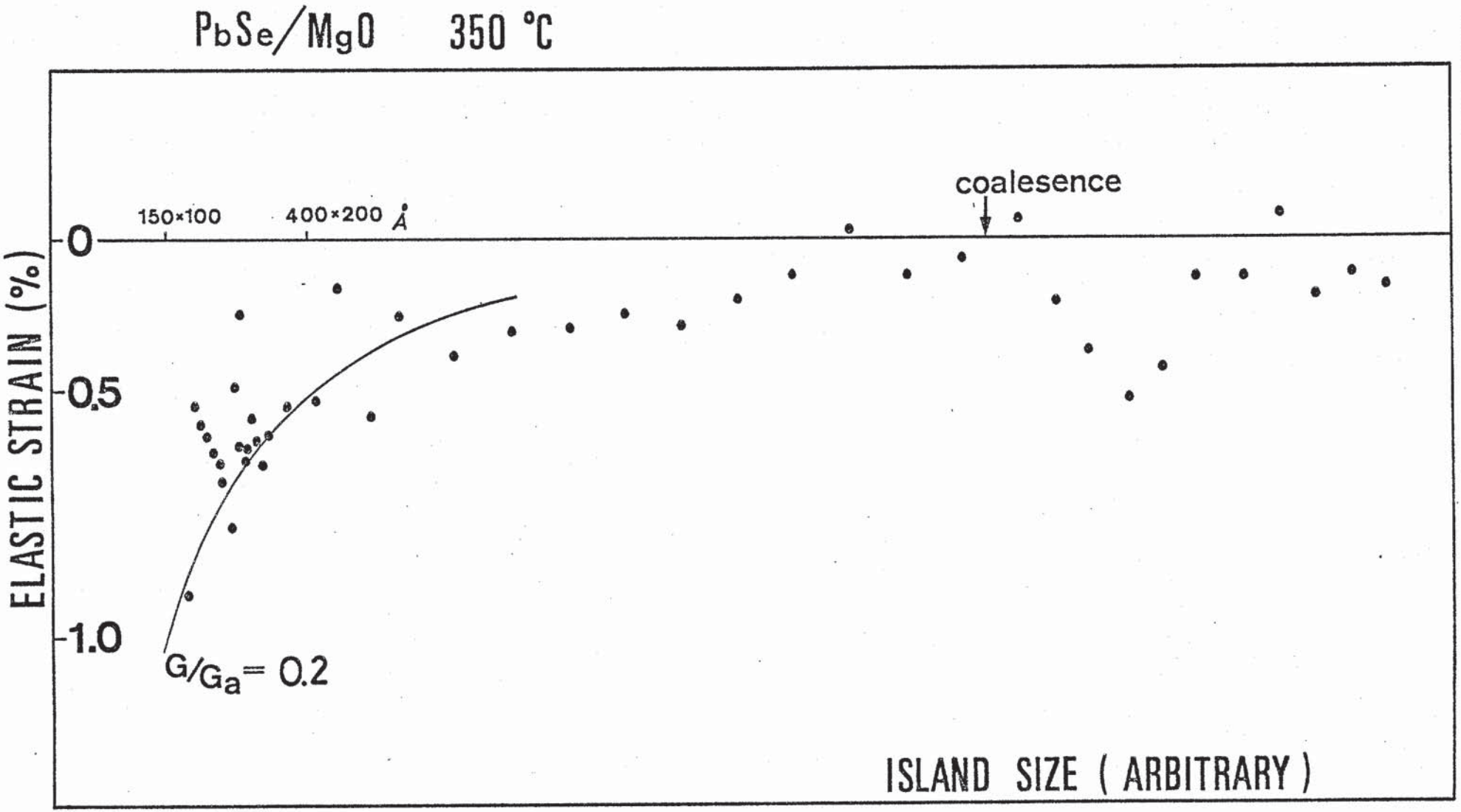



図5-22 PbSe/MgO (350 °C) のシネフィルム記録から，1ケの粒子に着目して，その モアレ縞中の成長に伴う変化を追跡して得た格子歪のプロット．合体時に格子歪が増大していることに注目． 実線は，Jesser & K.-Wilsdorfの式による理論曲線である（§2.3.3. 5-4式）

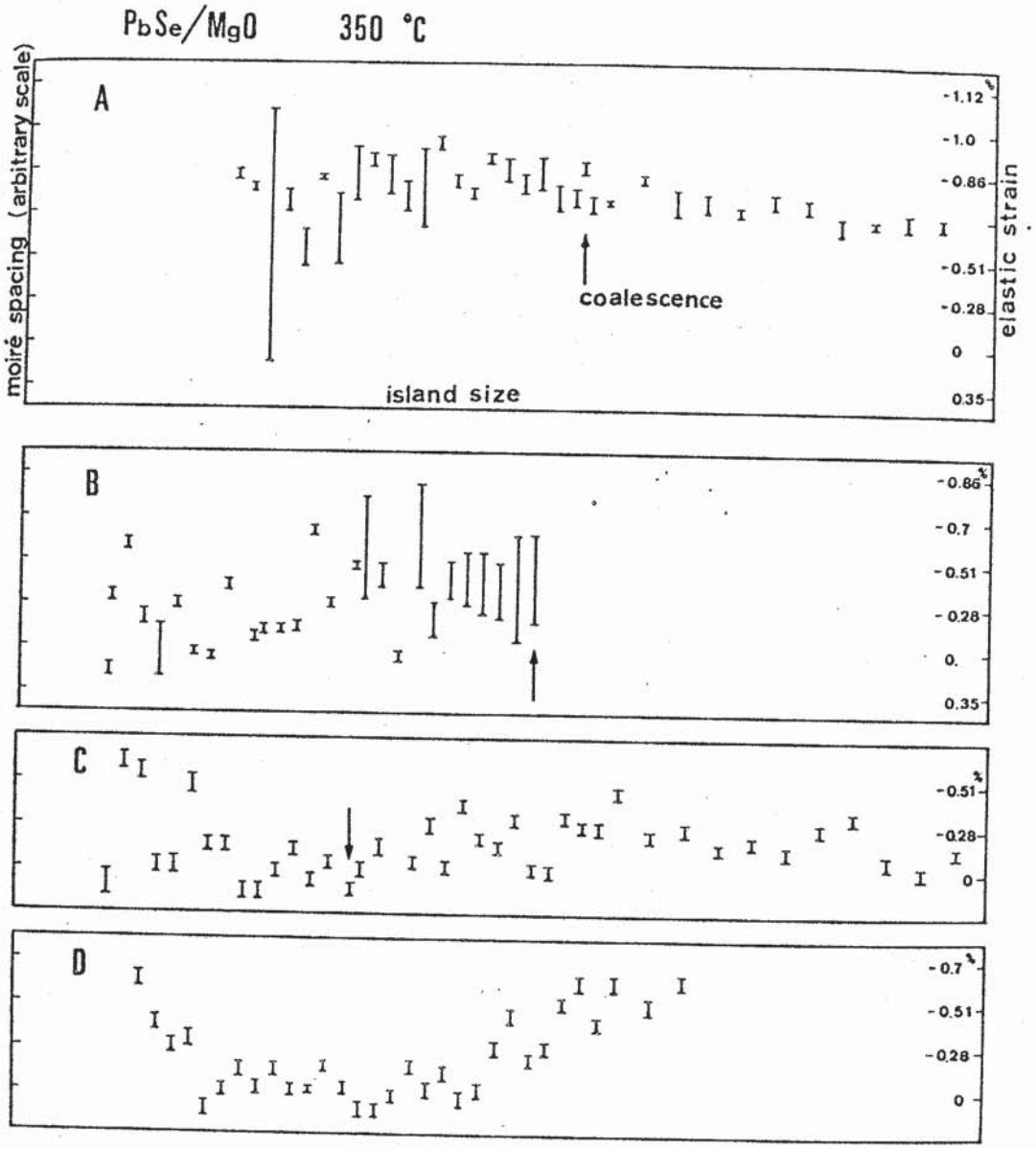



図5-23 図5-22と同様にして求めた粒子の格子歪の成長に伴う変化。
矢印は、そこで合体が起ったことを示す。

その方向，間隔が場所場所で変化していた。

c) $Au/MoS_2$

図5-12は，粒子サイズ分布をもつAu粒子を1枚の電顕フィルムに撮えたものである。これらの粒子について，図5-24の大，中，小 3つの粒子中に実線で示してある場所でモアレ縞間隔を測定し，オII章，§2.4 の（b）の方法で得られた結果をプロットしたのが図5-25である。これは，下地温度300 °Cで蒸着した粒子の場合で，格子歪が不規則にバラついていることがまずみられる。丸印はモアレ縞の中（17 Å）の間隔ごとに格子歪を平均した値を示す。この平均格子歪の変化は，粒子サイズに対してほぼ一定であり，30 Å近傍で0.3 %程の値をもつが，ほとんど零であると言える。300 °C近傍，および 170 °Cで蒸着した試料の平均格子歪の粒子サイズ依存性を図5-26に示した。 300 °C近傍での3つの場合に注目すると，それらは3者3様のサイズ依存性を示していることがわかる：粒子サイズの減少に対して平均歪の増大する場合（クロス印），変らない場合（丸印），減少する場合（黒丸印）がある。 170 °Cの試料では，平均歪は粒子サイズに対しほとんど一定で，歪量もほぼ零である。

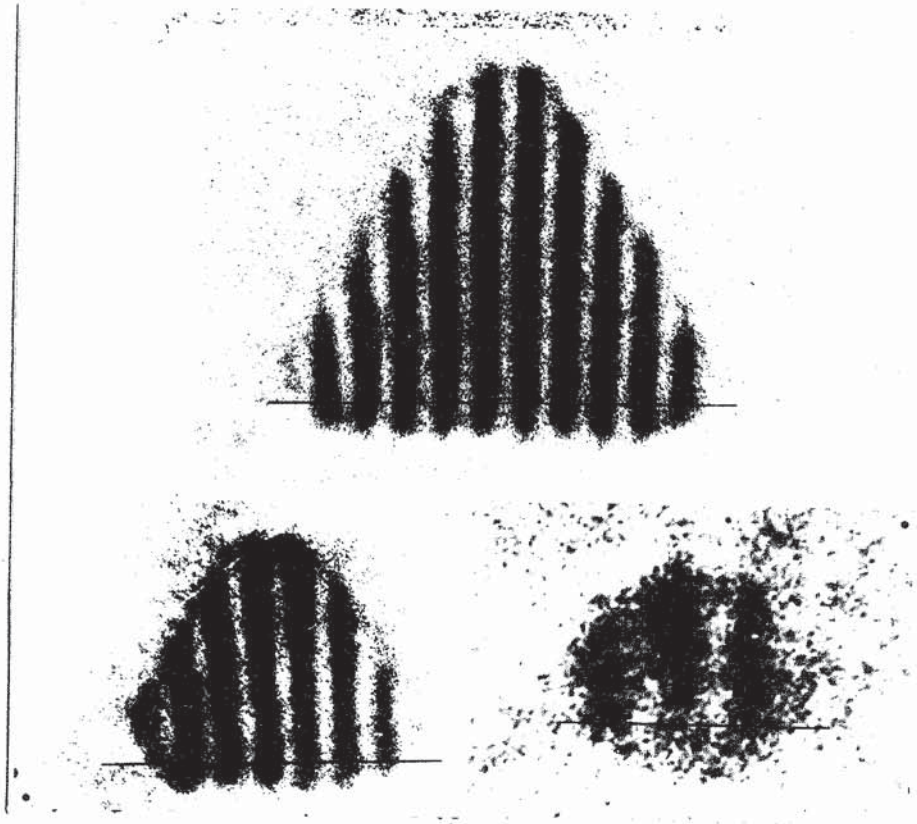


図5-24　図5-12のAu粒子から，粒子サイズの異なる3つを拡大して示した．粒子中に実線で示した場所のモアレ縞間隔を測定した．粒子の厚さ変化によるモアレ縞位置の変化を注意．また，粒子サイズ40Å前後の粒子の輪郭が六角形状であることにも注目．

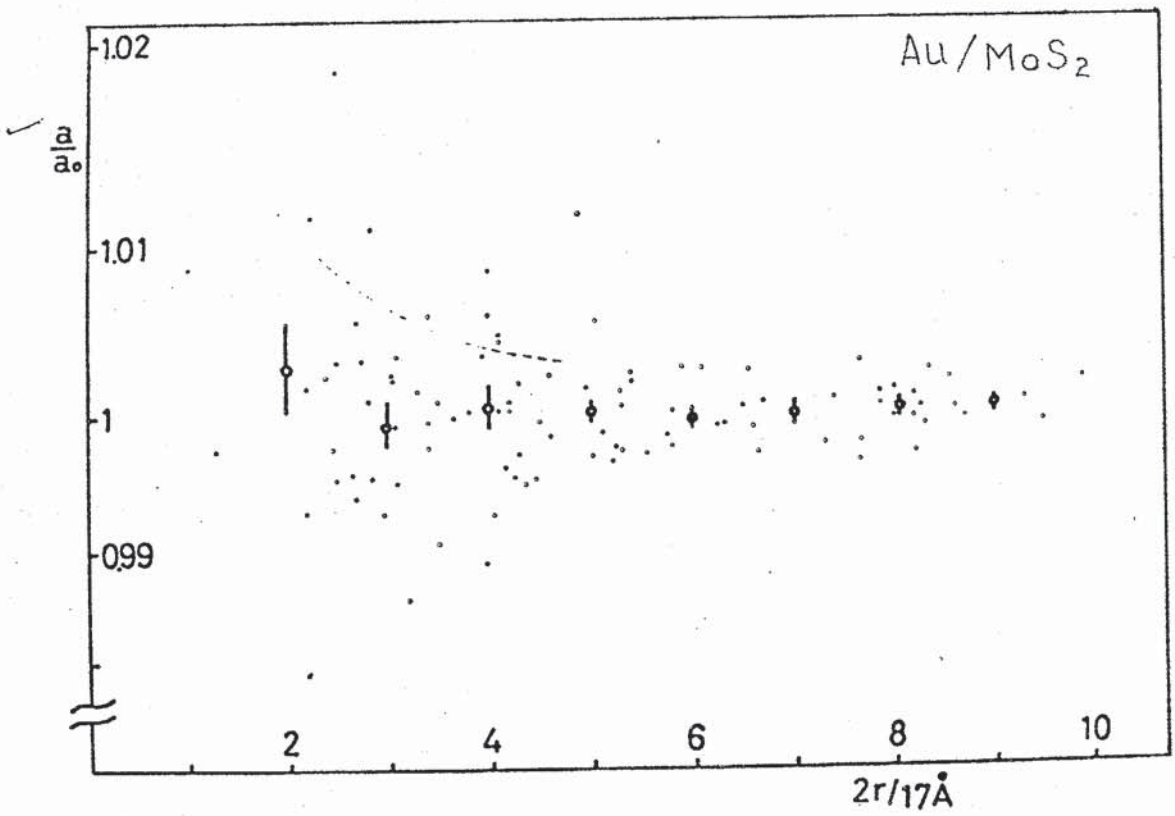



図5-25　図5-12の領域で，図5-24に示したようにモアレ縞間隔を測定して得られた格子歪．丸印はモアレ中（17Å）の間隔ごとに格子歪を平均した"平均歪"の値を示す．

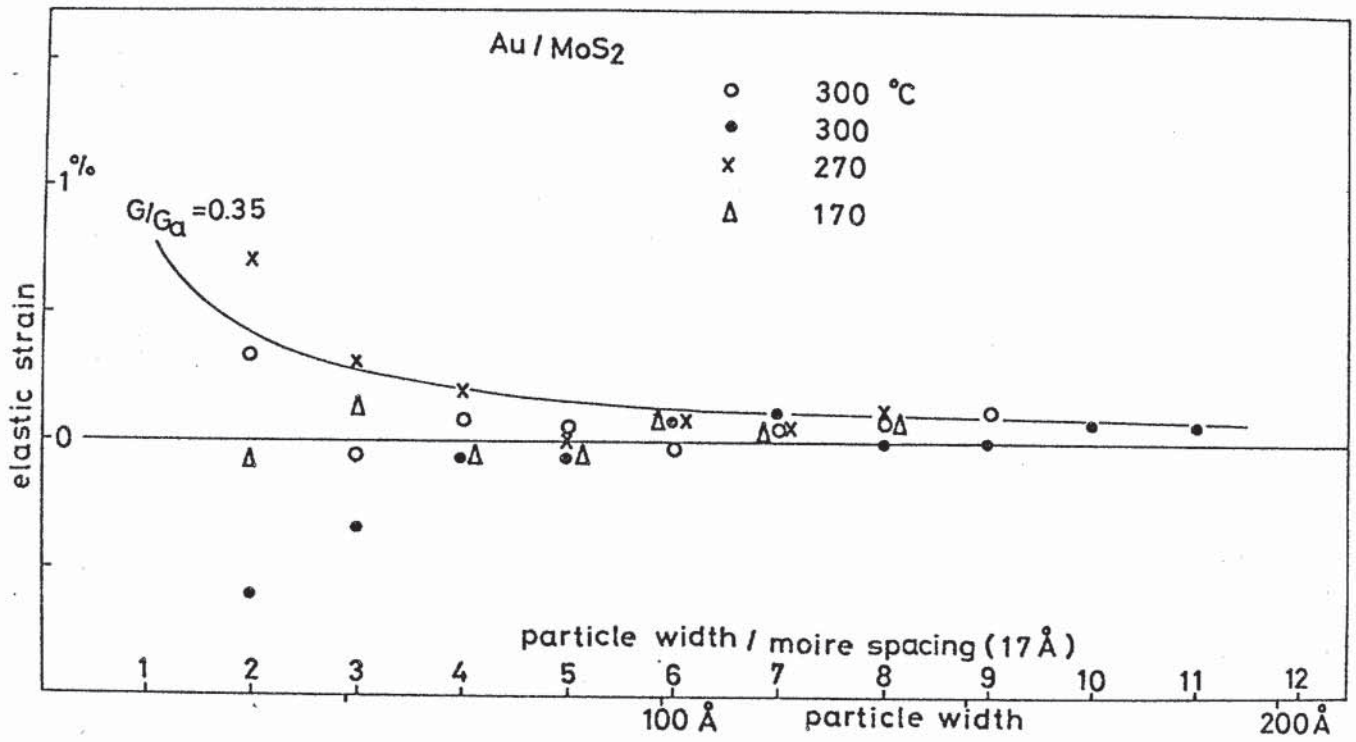



図5-26　Au / $MoS_2$ の格子歪，図5-25のような格子歪のプロットから得られた"平地格子歪"を下地温度300°C前後，および170°Cで蒸着した試料についてプロットした．実線は理論曲線．

# §2　考察

## §2.1　核成長粒子の成長の特徴

### 2.1.1　格子ミスフィットとエピタキシャル方位

§1.1の表(5-1)で，成長膜のエピタクシャル方位と成長結晶と下地結晶との格子定数比 a/b との関連に注目してみる。格子間隔比が1の近傍（金属結晶の場合）では（001)-P方位が現われ，1.4 の近傍（PbS，PbSe）では（001)-R45° 方位が現われ，1.5（SnTe）および1.53（PbTe）では再び（001)-P方位が（001)-R45° 方位より優勢方位になっている。格子定数比が1あるいは1.5の場合にはそれぞれ図5-27 a，b に示すように，成長結晶が（001)-P方位をもつとき，下地と成長結晶の格子点の一致がよい。格子定数比が$\sqrt{2}$ の場合，図5-27 c に示すように，（001)-R45° 方位をもつとき下地と成長結晶との格子点の一致がよい。したがって，観察されたエピタクシャル方位は成長結晶と下地結晶格子との間の一致のよさの影響を反映しているといえる。

### 2.1.2　下地温度の影響と成長の Kinetics(動的過程)

a) 合体の様相の下地温度依存性

合体の様相は成長－下地結晶の組合せだけでなく，下地温度に依存して変化する。それらは Au，Ag／$MoS_2$（300 °C）で代表されるような液滴様合体から，PbSe／MgO に見られている緩慢な合体までの種々の中間的段階を示すといえる。Ag／MgO の場合，下地温度が300～400 °Cでみられていた速い液滴様合体は室温近傍では緩やかに進行するようになる。このことは第IV章§1.1.1で述べた Sn／SnTe の合体にも共通して見られる。すなわち，液相成長のおこる直下の80～100 °Cの下地温

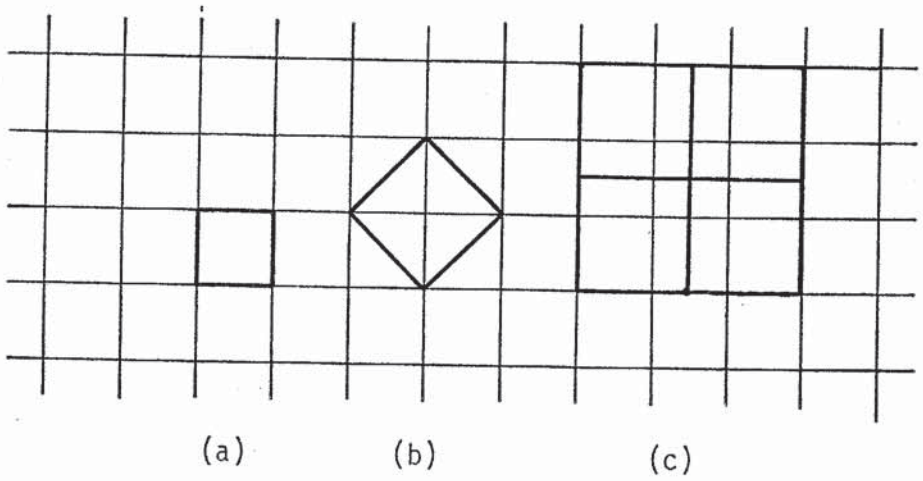



図5-27 エピタクシャル方位と，下地-成長結晶格子の適合．
細い実線が下地結晶格子，太い実線が成長結晶格子を表わす。(a), $a/b=1$, (b) $a/b=\sqrt{2}$, (c) $a/b=3/2$ の場合．

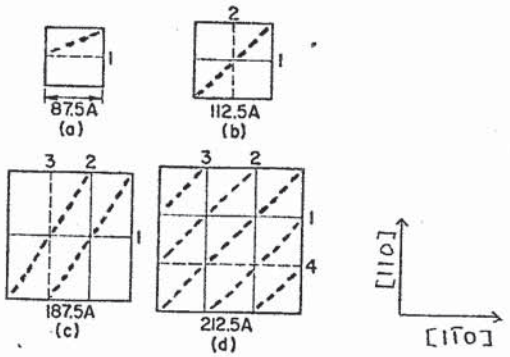



Fig. 4. Generation of misfit dislocations during island growth. The heavy continuous lines are the borders of the island seen from above. The fine continuous lines are the images of old misfit dislocations. The fine broken lines are misfit dislocations that have either just been formed or are about to be made.
thick broken Lines are Moire fringes.

図5-28 転位のQuantizeされた導入と粒子方位変化
( Matthews[40] より )

度では，合体は素速く完了し，液滴様合体に類似している。40 °Cの下地温度では，それは緩慢におこり，PbSe／MgO のそれに類似している。

b) 合体による粒子方位の変化

2つの粒子が合体した結果，優勢方位が劣勢方位に揃えられる例もなくはないが，通例，合体によって方位は改善されることが見られている。MgO上で方位成長をする金属，Ⅳ-Ⅵ族化合物の場合，合体による粒子方位変化は次の3態が見られた。その1つは高温下地上に成長するAg の場合で，合体によって“粒子方位の乱れ”は目立って小さくなることはない。これは，合体以前にすでに粒子のミスオリエンテーションは充分小さくなっていた為と考えられる。 ※2は比較的高温で成長するPbSe の場合で，合体によって粒子方位の乱れは小さくなる。一方，※3の 150 °Cあるいはそれ以下の低温で成長する PbSe の場合，合体以前の粒子方位の乱れは合体によっても改善されることはほとんどない。 ※2，※3の場合を対照して，合体後の方位変化が再結晶過程を伴っていること を考え合せると，低温では再結晶過程に必要な原子の移動が充分活性化されないために方位の改善が起らないと言える。粒子方位の乱れには合体過程における例えば再結晶過程といった動的過程が強く関与する。合体以前の核成長の段階においても，下地温度によって方位の乱れが異なる（PbSe／MgO，Sn／SnTe，…・）など，成長の動的な過程が及ぼす影響を無視出来ない。粒子方位の乱れはこのように下地温度に依存する。また，ここでは充分観察を行わなかったが，蒸発速度にも依存すると考えられる。

C) 粒子形状の下地温度依存性

MgO上に成長するAg，PbSe の場合，下地温度が下がると，成長初期の粒子中に現れるモアレ縞のコントラストが低下することが見出された。これは，低温では粒子が薄く成長していることを示している。 図5-7と

図5-8 のPbSe粒子の輪郭を比較してみると，低温では幾分晶癖面からはずれた輪郭をもっていることがわかる。粒子厚さと輪郭は，第Ⅳ章§1.2で述べたSn/SnTeの場合にも見たように，下地温度に依存して変化すると言える。特に，第Ⅳ章の図4-3aと図bの液滴様合体にちかい速い合体のおこる高温と緩慢な合体のおこる低温では，合体の結果粒子形状の差異が増長されていることに注目すべきである。詳しい観察は行わなかったが，形状の蒸着速度依存性が幾分か認められた。これは，蒸着速度の速い場合に成長の極く初期段階で合体が起ってしまうことに帰因するようである。

## §2.2 核成長と格子歪

### 2.2.1 格子歪の界面力依存性と成長の動的過程

Au/$MoS_2$，および$MgO$上に成長した金属粒子あるいはPbSe粒子に観測された格子歪は，いずれの場合も粒子ごとに大きなバラつきを示した。前節でエピタクシャル方位と格子定数比についてみられた幾分系統的関連は，粒子中の格子歪が全く不規則な値をとっているわけではなく，界面の効果を幾分かは反映しているのであろうということを示唆する。その反面，粒子の合体，方位，あるいは形状が下地温度，蒸着速度などに依存する点，成長の一面をになっている成長の動的過程あるいはその不安定性が，格子歪のバラつきの一因としてあげられる。Jesser，van der Merwe は Au/$MoS_2$の場合 をとりあげて，格子歪のバラツキは転位のQuantizeされた導入による格子歪の鋸歯状変化の一面を現わしているのであろうと提案した。しかし，微粒子中にミスフィット転位と断定出来るコントラストが見られないし，また，個々の粒子の成長を追ってモアレ縞中の変化を注目して見ても格子歪の鋸歯状変化は見られない。PbSe/MgOの場合，図5-23に示されるように，個々の粒子はそれぞれ異なった格子歪をもって成長しており，

成長に伴う格子歪変化は滑らかであって，鋸歯状変化を反映するような変動は現れていない。　従って，格子歪のバラツキは，転位のQuantizeされた導入による結果ではなく，成長の動的過程あるいはその不安定さによる結果であると言えよう。

一方，前述したように，それには界面力の影響が全くないわけではないので，次に，格子歪の粒子サイズ依存性について，もう少し詳細に検討しよう。

a)　MgO上の金属粒子

第Ⅳ章のSn/SnTeの場合，その格子歪変化は，成長の動的過程あるいはその不安定さによる影響がなかったわけではないが，確実に界面の効果として現われているので，それと今の場合を比較してみよう。固相成長するSn粒子の格子歪（図4－9　）はやはり粒子ごとにバラついてはいたが，"負の歪"は見られず，平均格子歪は小さい粒子程増大していた。これに対して，Pd，Ag，Au/MgO　の場合，格子歪は平均的にSn/SnTeよりも小さい値を示し，しかも，しばしば微小粒子は"負の歪"を示した。これは，成長結晶と下地結晶の界面力が後者では弱いためと考えられる。Sn/SnTeの格子歪変化を説明した1次元鎖モデルを用いて，界面力が弱い場合に歪変化を計算すると付録Ⅱの図AⅡ－2に示されるように，粒子が小さい間"負の歪"が現れることがわかる。界面力がSn/SnTeより弱いMgO上の金属粒子では，Sn/SnTeのとき以上に，成長の動的過程の不安定さが実際の粒子成長に大きな影響を及ぼすであろう。そのため，Sn/SnTeでは粒子が小さい間とにかくも観察された格子歪の鋸歯状変化が，MgO上の金属粒子ではもはや観察されず，いろいろの粒子について測定した格子歪が不規則にバラついてしまったと考えられる。

平均格子歪の粒子サイズ依存性に注意すると，Pd，Ag，Auでは差異がみられ，Pdでは小さい粒子で増大する傾向が見られたものの，Ag，Auでは粒子サイズ依存性はほとんどなく，Auでは微小粒子が目立って大きな"負の歪"をもった。　成長の動的過程の不安定さのため，粒子は成長の各

段階でエネルギーが最も低い安定状態に対応する歪だけをもっているわけではないが，平均された格子歪は安定状態の値を幾分かは反映するものと考えられる。1次元原子鎖モデルを再び用いると，第Ⅳ章図4－11と付録Ⅱの図AⅡ－2とを比較して明らかなように，界面力が弱まると鋸歯の振巾は小さくなる。すると，鋸歯状変化から得られる平均格子歪も小さくなるであろう。従って，Sn/SnTe，Pd/MgO，Ag/MgO，Au/MgOに見られた平均格子歪の粒子サイズ依存性を比較すると，界面力はこの順に弱くなっていると言えよう。

b) PbSe/MgO

“負の歪”を示す粒子は多くなく，また図5－22に見られたように，平均格子歪は小さい粒子で増大した。これは，界面力が金属結晶粒子の場合よりも幾分強いことを示唆する。しかし，格子歪の絶対量はPd/MgOと同程度であり，Sn/SnTeのものに比べると小さい。粒子のミスオリエンテーションが比較的大きく，高温下地ではそれが合体過程でかなり改善されたことなど，微小粒子は成長の各段階では成長の動的過程の影響が比較的強いと考えられる。

c) Au/$MoS_2$

“負の歪”をもつ粒子が見られ，また平均格子歪も<0.5％程度と小さいので，界面力はかなり小さいと思われる。300℃近傍で蒸着した3つの試料について，平均格子歪の大きさ，さらにはその粒子サイズ依存性がそれぞれ異ったことは，界面力が小さいために成長の動的過程がほぼ決定的な影響をもつことを示唆する。その上に、界面力が小さいので，わずかの表面状態の差異が界面力の強さを変えてしまい，格子歪の大きさを変化させた可能性も充分考えられる。Jesser，K.-Wilsdorf[42]が報告した格子歪の粒子サイズ依存性は，転位の形成を否定するものではなかったが，成長の動的過程の一面を現わしたものであると言うべきであろう。

## 2.2.2 粒子のミスオリエンテーションと格子歪

Ag粒子では，ミスオリエンテーションに対して格子歪は，図5-15で示されたように，ほぼ一定であった。これは，界面に転位網が形成された場合に，格子歪はミスオリエンテーションの増大に対し減少するというJesser, K.-Wilsdorfの理論結果[37]と異なる。従って，図5-15の結果は，直接的にではあるが，界面に転位網が形成されるとする考えを否定していると言えよう。彼らが $Au/MoS_2$ の場合見出した格子歪のミスオリエンテーション依存性は，転位網の形成を否定するものではないが，それを積極的に支持するものでは決してなかったと言えよう。これは，前節で述べたように彼らが報告した格子歪の粒子サイズ依存性がそうであったように，成長の動的過程の不安定さ，あるいは下地表面の問題に帰因する結果の一部分とも言える。

Matthews[40]の提案した，転位のQuantizeされた導入によるモアレ縞方位の変化，すなわち“みかけ上の”方位揺動について，2，3検討を加える。図5-28に図解したように，いま仮に〔110〕と〔1$\bar{1}$0〕方向に2組の転位列が形成されて，しかも転位線密度が異なるとしよう。このとき，それぞれの方向の格子歪は異なり，成長結晶の単位格子底面は，非等方的に歪んで菱形をしている（第III章，図3-10a参照）。したがって，(200)格子面によるモアレ縞は，等方的に歪んでいるときの方向（図bの破線）から変化した方向（図cの破線）に現れる．粒子方位揺動がこの機構だけに依るものであれば，モアレ縞の方向変化は格子歪の大きさだけに依存するのであるから，モアレ縞から測ったミスオリエンテーションの角度と格子歪の大きさは一致している筈である。Ag/MgO，PbSe/MgOの場合，格子歪の最大値はそれぞれ図5-14，図5-21から0.5%および1%である。それぞれに対応する粒子方位の乱れは，0.005 rad ≒ 0.3°，および0.01 rad ≒ 0.6°程度である。ところが，ミスオリエンテーションは，図5-5，図5-9に示されているように，上記の値の倍近くもある。この不一致は，前節で述べた結論，すなわち転位のQuantize

された導入が起っていないということを間接的に支持している。ここで，第IV章のSn/SnTeの場合，格子ミスフィットはほぼ一方向だけであり，従って，Matthewsの機構だけではモアレ縞の方向変化は観察されないはずである。ところが実際には，図4-3bに明確に見られるように，モアレ縞の方向変化が起っている。　このことは，本章の場合を含めて，粒子の方位変化は格子歪変化による“みかけ上”のもの以外の機構，たとえば，粒子の剛体回転[98]などによっていることを示す。

## §2.3　成長粒子と下地の界面エネルギー

本節では，粒子のエピタクシャル方位に対する界面ポテンシャルの効きを検討し，実測された格子歪の粒子サイズ依存性から界面ポテンシャルの大きさを見積る。

### 2.3.1　エピタクシャル方位と界面エネルギー

成長結晶と下地結晶の表面エネルギーをそれぞれ $\frac{1}{2}E$，$\frac{1}{2}E^S$（以下本節では，下地結晶についての量は，それに S の添字を付記する）とすると，界面エネルギー $E_I$ は

$$E_I = \frac{1}{2}(E + E^S) - E_B + E_i \qquad (5-1)$$

で与えられる。[99] ここに，$E_B$ は2つの結晶間に格子ミスフィットがないときの結合エネルギーであり，$E_i$ は2結晶界面で実際格子ミスフィットがあるために生ずる界面エネルギーである。界面エネルギーは次の界面ポテンシャルによって与えられるとする。

$$V_i = \frac{1}{2}(V + V^S) \qquad (5-2)$$

ここで，$V$ ，$V^S$ はそれぞれ成長結晶原子および下地結晶原子の（001）下地結晶原子あるいは成長結晶原子表面への吸着ポテンシャルである。それぞれのポテンシャルをフーリエ級数で書き表わした場合，ポテンシャルの $n,m$ 次の高調波成分の振幅を $V_{nm}$ ，$V^S_{n,m}$ とする（付録Ⅲを参照）。

付録Ⅲで，(001)-P方位と（001）-R45° 方位について計算した界面エネルギーは ポテンシャル振幅 $V_{nm}$ ，$V^S_{nm}$ を用いて次のように表わせる。

i) (001)-P

$$E_m = \frac{V_0}{a^2} + \frac{2}{a^2}(V^S_{11}+V_{11}) + \frac{2}{a^2}(V^S_{20}+V_{20}) + \cdots\cdots$$

ii) (001)-R45°

$$E_m = \frac{1}{2a^2}(V^S_{00}+2V_{00}) + \frac{2}{a^2}(V^S_{02}+2V_{11}) + \frac{2}{a^2}(V_{22}+2V_{20})$$

ここで，$a$は成長結晶の格子定数である。下地と成長結晶の原点のズレは零とした。 成長結晶，下地結晶の界面の原子位置の調整は無視してあるので，ミスフィットエネルギー $E_m$ の値である。これらの表式で，界面エネルギーを主に減少させ，エピタクシャル方位決定にあずかっているポテンシャル振幅は (001)-P方位では $V^S_{11}$ ，（001）-R45° 方位では $V^S_{02}$ あるいは $V_{11}$ であることがみられる。

## 2．3．2　ポテンシャル振幅と界面ズレ弾性率

ポテンシャル振幅，$V_{nm}$，$V^{s}_{nm}$ は定義から，界面のP-N力を与える。これと van der Merwe が彼の連続体転位モデルに導入した界面ズレ弾性率 $G$ との関係は，Jesser，K.-Wilsdorf が示した結果を一般化することにより，

$$G_{nm} = d\left(\frac{2\pi}{a_{nm}}\right)^2 V_{nm} \qquad (5-3)$$

で与えられる。[37] ここで，$a_{nm}$ は $V_{nm}$ に対応する$(n, m)$次フーリエ項の周期，$d$は下地と成長結晶間の距離である。界面の第1番目の原子からの界面ポテンシャルへの寄与は 面心構造では，$V_{11}$，$V_{22}$，$V_{20}$，…… であるので，P-N力に大きな寄与をする界面ズレ弾性率は $G_{11}$，$G_{20}$ などであり，それぞれ（１１０）あるいは（２００）格子面間隔で変動するP-Nポテンシャルを与えるものである。

## 2．3．3　界面ポテンシャルの大きさの決定

1次元原子鎖モデルを一般の粒子形状の場合に拡張した形で，界面ポテンシャルと平均格子歪の粒子サイズ依存性の関係を与える解析的な解を得ることは困難である。そこで，界面ポテンシャルの大きさの見積りを，Jesser，K.-Wilsdorf[37]が導出した式を用いて行う。この式は適用にあたっていくつかの留意すべき点を含んでいる。第1に，粒子と下地界面に転位網の形成は認められなかったのに対し，表式は刃状転位網が形成されていることを仮定している。　第2に，粒子は形状が比較的偏平で薄いのに対し，半球状であると仮定していること。　第3に，界面エネルギーの計算で，半無限の厚さの膜に対する van der Merwe の結果（第Ⅲ章の考察を参照）をそのまま用いているので，転位の歪エネルギーを大きく見積りすぎてしまっていることである。　第1の点は，２０Å前後の粒子の計算された格子歪は観測値に対

し，粒子がpseudomorphismを示すような異常に大きな値を与え，実験結果との根本的な相異を提す。しかし，充分大きい粒子については，粒子の格子歪が小さくなるので，界面が転位構造をもつか否かは重要ではなくなると考えられる。第2の点は表式で粒子の弾性エネルギーを実際より大きく見積ってしまい，また第3の点は，界面エネルギーを大きく見積りすぎてしまう。そのため，表式で与えられる格子歪は実際より内わの値となり，その結果，界面ポテンシャルを大きく見積りすぎてしまう。

こうした表式自体の問題点，および　観測された値自体成長の動的過程の影響が強いことを斟酌すると，実験結果を解析して得られる界面ポテンシャルはおおよその値であろう。

半球形状をした粒子の動径歪 $e$ は粒子半径を $R$ として，

$$e = -\frac{3b_v \cdot \ln(2\beta A)}{\left(1+\frac{G_a}{G_b}\right)\left(1+\frac{b}{a}\right)\cdot 2R} \qquad (5-4)$$

で与えられる。ここに，$b_v$ は刃状転位のバーガースベクトルである。$A$，$\beta$ はそれぞれ第III章の（3-7b），（3-7c）式で与えられ，格子歪に依存して変化する。（5-4）式は格子歪 $e$ が粒子半径 $R$ にほぼ反比例して減少することを示している。（5-4）式は，導出の際に仮定した界面の転位網の転位線の方向 $\ell$ とバーガースベクトル $b_v$ に依存する。成長粒子と下地界面には転位の導入が観察されていないので（$\ell$，$b_v$）の組を適当に選ぶ必要がある。そこで，§2.3.1，§2.3.2の考察から，(001)-P方位では $V_{11}$ が，(001)-R45° 方位では $V_{11}^S$，$V_{20}$ がエピタクシャル方位に関与しており，それらはそれぞれ，成長結晶の（110）格子面間隔，および（200），（110）格子面間隔の周期で変動することを考慮しよう。これらの周期に等しくバーガースベクトルを選ぶことにする。(001)-P方位の金属結晶では $b_v = \frac{a}{2}[110]$，(001)-R45° 方位のPbSeでは

Table 5-3 Interfacial potential

| dep. / sub. | $P_o$ | $G / G_a$ | $V_{nm}$ (erg/cm$^2$) | $l_o / P_o$ |
|---|---|---|---|---|
| Ag / MgO | 33 | 0.3 | 65 | 0.3 |
| Pd / MgO | 12.6 | 0.7 | | 0.5 |
| PbSe / MgO | 36 | 0.2 | 50 | 0.3 |
| Au / $MoS_2$ | 11.3 | 0.35 | 80 | 0.9 |
| Sn / SnTe | 12.3 | 1* | ~300 | 0.44 |
| PbTe / PbS | 11.4 | 1* | 307 | 0.12 |

* $G/G_a$ is assumed to be unity.

Table 5-4

| dep. / sub. | $\nu$ | $G_a$ (dyn/cm$^2$) | $G_b$ (dyn/cm$^2$) | $b_v$ (Å) |
|---|---|---|---|---|
| Ag / MgO | 0.264 | $3.38 \times 10^{11}$ | $12.9 \times 10^{11}$ | 2.89 |
| Pd / MgO | 0.173 | 5.21 | 12.9 | 2.75 |
| PbSe / MgO * | 0.22 | 3.23 | 12.9 | 3.06 |
| Au / $MoS_2$ | 0.412 | 3.10 | 2.0 | 2.88 |
| Sn / SnTe * | 0.27 | 1.81 | 2.81 | 2.91 |
| PbTe / PbS | 0.3 | $G_a = G_b$ | - | 2.91 |

* Elastic constants for PbSe and SnTe are assumed to be those for PbS.

note: $\nu$ ; Poissons ratio

$G_a, G_b$; shear modulus of the deposit material and substrate, respectively

$b_v$ ; the Burgers vector assumed

$b_V = \frac{a}{2}[110]$ とした。 $Au/MoS_2$ については，$b_V = \frac{a}{2}[110]$ である3組の〔112〕方向の転位を仮定した。平均歪の解析から得られた $G/G_a$ の値を表（5-3）に，計算に用いた諸量を表（5-4）に示した。図5-14，図5-22，図5-26に細い実線で示した曲線は，それぞれ Ag，$PbSe/MgO$ および $Au/MoS_2$ についての（5-4）式の計算結果である。始めに注意したように，粒子サイズの小さいところでの実測と計算の相異がみられる。求められた $G$ の値から（5-3）式に従って決められたポテンシャル振幅 $V_{nm}$ を表（5-3）に示した。表5-3で界面ずれ弾性率の大きさを比較してみると，Ag，$PbSe/MgO$，$Au/MoS_2$ では $G/G_a$ が0.3以下であり，単層成長をする $PbTe/PbS$ などでは1あるいはそれ以上であるのと比べると小さい値である。 $Pd/MgO$ では $G/G_a$ は0.5～0.7程度で，他の核成長をする場合よりも大きい値を与える。 始めに述べたように，これらの $G/G_a$ の値は大きく見積りすぎている。 粒子が半球状よりも偏平であることを考慮すると，実際の $G/G_a$ は表5-3の値の1/2あるいは1/3程度の値であると考えられる。

# 第 VI 章　総括 と 討論

## §1　まとめ

表6-1は 薄膜の成長様式について，本研究で行った観察と解析の結果を，既往の報告と対比するものである。

層成長については次の事柄が明らかとなった。

1) PbSe/(001)PbS（230 °C）の場合，Matthewsが膜物質は核成長して，ミスフィット転位は島状粒子の周縁からCabreraの機構で導入されるとしたのは誤であること．この場合，膜物質は層成長を行い，ミスフィット転位は，膜厚が臨界厚さに達したとき，クライムで導入されること．

2) Matthews が PbSe/(001)PbS（室温）の膜中に見出したミスフィット転位のパッチ模様は，成長膜中にクラックが発生し，そこからえり機構で導入されるために生じているのではなく，転位がクライム機構で形成されるためにおこる“転位のクライム運動の温度依存性の効果”によって生じていること。

3) IV-VI族化合物同と同様，Pd-Au，Pd-Ag の場合に層成長がみられる。これらの下地結晶－成長結晶の組合せでは，組合せの反転による成長様態の変化が見られず，ともに層成長である。

4) Matthews がえり機構で転位導入がおこる代表例とした Au/(001) Agでも，クライム機構による転位形成がおこり，一般に クライム機構はミスフィット転位生成の基本機構である。

5) ミスフィット転位の形成による成長膜の格子定数の回復過程は，定性的に

Table 6-1

| deposit/substrate | previous observation | previous analysis | present observation | present analysis |
|---|---|---|---|---|
| PbSe/(001)PbS (~200°C) | Burgers vector //el to interface | Cabrera mode ? | MO mode | MD formation by Climb |
| PbSe/(001)PbS ( R.T. ) PbSe/PbTe, | Patches of MDs | MD formation by crack + glide | Mased pattern of MD | MD formation by Climb |
| Au/(001)Ag | Monolayer | glide | MO mode | glide + Climb |
| Pd/(001)Au, Ag | formation of 3-D island | Cabrera mode ? | MO mode | MD formation by Climb |
| Au/(001)Pd | Burgers vector //el to interface | Cabrera mode ? | MO mode | Climb |
| Sn/SnTe (>140°C) | Saw-tooth dependence of strain on particle width | Cabrera mode ? | growth in Liquid phase | Cabrera mode X |
| (<140°C) | dependence of strain on film thickness | pseudomorphism of thin film ? | Saw-tooth variation of strain<br>pseudomorphism X | Cabrera mode X<br>MD formation X |
| $Au/MoS_2$, metals/MgO, PbSe/MgO | Strain in small particles | Cabrera mode ? | Scattering of strain in small particles | Cabrera mode X |

は，ほぼ van der Merwe の理論式に従うが，定量的には エネルギー最小条件から得られた理論との一致は良くない。 これは，転位導入の際の動的性質による。

Sn/(001) SnTe の成長については，

1) Cabrera 機構で成長していることを支持する結果は得られず，むしろ否定的結果を得た。 そこでは，次のような成長様態が明らかとなった。

2) 140 °C 以上では Sn 粒子は液相で成長し，Vincent がこの温度範囲で報告した“格子歪の鋸歯状の粒子サイズ依存性”は 固相成長する粒子周縁からの“Quantize された転位導入によるものではない。

3) 100 °C 以下で，固相で核形成して成長する場合，Sn 粒子中に転位の導入が認められないが，格子歪は，成長に伴って，鋸歯状に変化することが見られた。

4) この効果が，界面に転位が導入されるのではなく，成長粒子が奇配置から偶配置へ，偶配置からまた奇配置へと交互に遷移することによるとして説明される。ここに，奇，偶配置とは，成長粒子が下地ポテンシャルの谷位置をそれぞれ奇数個あるいは偶数個占める場合をいう。

5) 粒子成長には動的過程が無視出来ず，その不安定性 あるいは下地表面の非均一性などのため，鋸歯状変化は微小粒子にのみ見出され，また，それを示さない粒子も現われる。

第V章の典型的な核成長をする場合には次のことが明らかとなった。

1) エピタクシャル方位と成長結晶と下地結晶の格子定数比の間に幾分系統的な関係がみられ，粒子が安定状態をとる傾向がみられる反面

2) 成長粒子方位の乱れ，粒子形状の不均一性，粒子間の合体過程などの下地温度，蒸着速度依存性にみられるように，成長の動的過程およびその不安定性を無視しえない。

3) 格子歪の粒子サイズ依存性あるいはミスオリエンテーション依存性から，成長は，Cabrera 機構でおこっているのではなく，動的過程の影響が

かなり強いことが示された。

4) 格子歪の粒子サイズ依存性から，粒子と下地の界面力の強さをおおよそ見積ると，Sn/SnTe，Pd/MgO，PbSe/MgO，Ag/MgO，Au/$MoS_2$ の順に小さくなることが示された。

表6－2は薄膜成長の機構について，本研究結果と従来提案されていたものとを対比させてまとめたものである。薄膜成長の2つの様式，層成長と核成長とは，下地－膜物質間の界面結合力と格子ミスフィットの大小に依存する。界面結合力と格子ミスフィットの比をパラメーターとすると，これの大きい組合せでは層成長が，小さい組合せでは核成長が起るといえる。本研究では扱わなかったが，アルカリハライド上に金属を蒸着した際に観察されている多重双晶粒子（Multiply Twined Particle，略して，MTP）の成長は上記のパラメーターが非常に小さい場合であり，層成長の対極とも言えよう。本研究で，basal plane pseudo morphism の考えに基づく van der Merwe の成長機構は，ほとんどそのままの形で，Ⅳ-Ⅵ属化合物間あるいは金属間の下地－膜物質の組について観察された。転位の導入の機構については，もっぱらクライム運動であり，Au/(001)Pd 膜などに見られたように転位は1本1本と導入され（"Quatize" 量子的），成長膜の格子定数変化も階段状におこる。一方，Pd/(111)Au では，島状下地の周縁から界面を辷って転位が導入されるとき，格子定数変化は膜厚増加と共に滑らかに連続的におこる。van der Merwe の機構をそのまま核成長にとり入れた Cabrera の考えに基づく，いくつかの理論は，ミスフィット転位の導入が"連続的"か"量子的"かで表のように分類される。"量子的"に転位導入がおこれば，成長粒子の格子歪は鋸歯状に変化し，"連続的"に起れば，滑らかな格子歪変化をすることになる。Cabrera 機構の有力な証拠とされた Sn/SnTe の場合に，初期の pseudomorphism も，転位の形成も認められず，Cabrera 機構の成長は否定的であった。この機構のそもそもの考え自体，薄膜のエピタクシーを説明するための"basal plane pseudo mor-

Table 6- 2

| GROWTH MODE | | THEORETICAL | | | | EXPERIMENTAL |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | physical parameter | growth model | pseudo-morphism | misfit dislo. formation | formation of misfit dislo. | PRESENT WORK |
| MO | (large) | Frank & van der Merwe | 0 | 0 | Continuous (Quantized)* | Pd/(111)Au (island) Pd/(001)Au, Ag PbSe/PbTe, PbS/PbTe,--- |
| NG (hetero) | interfacial force / lattice misfit | Cabrera | | | | |
| | | A) Jesser & K.-Wilsdolf | 0 | 0 | Continuous | ?? |
| | | B) Matthews | 0 | 0 | Quantized | |
| | | C) Jesser & van der Merwe | X | 0 | Quantized | |
| | | | X | — | transition between Odd & Even configuration | Sn/SnTe ( growth in solid phase ) |
| | | Bolmer & Weber (3-D particle) | X | X | — | Ag, Au, Pd/MgO PbS, PbSe, PbTe, SnTe/MgO Au/$MoS_2$ |
| NG (homo) | (small) | Multiply twined particles | X | X | X | (metals/alkali halides, metals/MgO, $MoS_2$)** |

* one by one introduction of MD  ** this is not the present work. see ref.

phism の考えに立脚しており，核成長の初期の状態，あるいはエピタクシーの成因に充分な検討が加えられていたとは考えられない。下地膜と同一方位の"単結晶膜"の出来る層成長では，このbasal plane-pseudomorphismの考えは成功したが，いくつかの方位を含むような"多結晶膜"が出来る核成長では，この考えはむしろ誤りだと言えよう。これは，1次元原子鎖モデルで，数個の原子からなる鎖の格子歪は ほとんど零であり，実際の有限サイズの核では basal plane pseudomorphism を起し得ないことが示されるからである。界面結合力がある程度強い場合，付録AII-1図に示したように，1次元原子鎖の原子数の少ないときには，格子歪はなく，ある原子数に達した後，ほぼ，下地格子に対してpseudo morphismを示す。このことは，粒子の成長過程につれて次第に下地膜の影響が強く現われ，粒子の方位選択を決定するのだというようなエピタクシーの成因を示唆する。Cabrera の成長機構は当初考えられたものとは異った形で起るのではなかろうかと考えられる。Sn/SnTeの格子歪の鋸歯状変化を説明した粒子の奇配置から偶配置へという配置遷移は，核成長の場合，ほぼ一般的に起り得る現象であると考えられる。ただし、その配置遷移には，原子位置の再配列過程を含むため、熱的な活性が充分おこるような比較的高温で，しかも，ゆっくりした成長条件であることが必要であった。MgO 上に成長する金属あるいはPbSe粒子に見られた格子歪のバラつきが，鋸歯状変化の一端を示しているとは言えないが，これらの場合にも鋸歯状変化が原理的に起り得るであろう。*

薄膜成長の層成長は界面の弾性エネルギーの平衡を論じた Frank & van der Merwe の理論によって能く説明されたが，核成長の場合に，エネルギー平衡だけでは現象を充分に説明しつくすことは困難であり，成長の動的過程の影響を無視し得ず，それら両方を考慮して理解されるべきである。

* Sn/SnTeの鋸歯状変化を見出した80°Cの下地温度はSn粒子の液相成長のおこる温度Tgが~100°Cであるので，金属粒子（Au, Ag）では，この温度に相当する下地温度は~600°Cないし~800°Cの高温となろう。その場合，ゆっくりした成長条件で成長させると，MgO上ではほとんど多重双晶粒子となってしまうであろう。

## §2. 討論

### §2.1 成長様態による薄膜成長の分類

薄膜成長は層成長と核成長様式の2つに大別されることを序章で述べたが，個々の場合で成長様態は種々に異なる。核成長の場合，速い液滴様合体がおこる Au／$MoS_2$（300 °C）のグループ（Ng-1グループと呼ぶこととする）と緩慢な合体がおこる PbSe／MgO のグループ（Ng-2グループと呼ぶこととする）というように合体の様子で類別可能である。層成長の場合にも，転位の導入機構の相異などによっても類別されよう。薄膜成長の適切な類別は個々の場合で多種多様なふるまいをする薄膜成長様態をあらかじめ予測する手掛りともなり得るので重要であろう。本研究の一環として，多くの下地結晶－成長結晶の組合せについて観察した成長様態を，従来の本研究室での観察結果，および他の研究室での報告をもとにして表6-3に類別した。そこでは，成長様態が界面力の大きさに依存している点を捕えて，縦軸に核成長から層成長にいたる場合を配列した。一方，横軸には，成長様態が下地温度依存性をもつ点を捕えて，温度に依存する成長膜の相，合体の様子などを目安にして配列した。多面的な分類となっているのは，1組の下地-膜物質をとりあげてもその成長様態は成長条件で変化し，画一的に分類することは極めて困難であることによる。たとえば，下地温度変化についてみると，Sn／SnTe の場合，高温下地では液相成長がおこり，低温下地では

Table 6-3

| growth mode \ growth feature | | growth in Solid phase | | in Liquid phase |
|---|---|---|---|---|
| | | NG-2 | NG-1 | |
| NG | MTP particle | chalcogenide compounds /MgO | metals/NaCl, et al.<br>Au, Ag/$MoS_2$<br>Au/MgO<br>Ag/MgO<br>Pd/MgO | Pb/MgO, $MoS_2$<br>Sn/MgO, $MoS_2$ |
| | | Sn/SnTe | | Sn/SnTe |
| | Cabrera's | ?? | ?? | X |
| MO | ?-? | Pt/Au, Ni/Cu, Fe/Au,Cu, | | Sn/Au ? |
| | MO-MO | Pd/Au, Pd/Ag<br>chalcogenide comp./chalcogenide comp. | | |

固相成長にかわる。さらに，固相成長粒子についても，液相成長する温度領域の直下では，速い液滴様の合体過程が見られるのに対し，室温付近では合体過程は非常に緩慢に進行する，という変化がある。NG－1とNG－2の成長様態は際立った相異をみせ，合体過程の両極端を示しているように思われるが，Sn/SnTeの場合を考慮すると，これらの間に一線を画すことは困難なように思われる。一方，界面力の大きさに関しては，これも確かに成長様式を決定する重要な要因の1つに数えられる。それは，層成長で核成長より大きく，核成長でも表6－1に示したように，Au/$MoS_2$，Au，Ag，Pd/MgO Sn/SnTeの順に強くなっている。　　報告はされているものの，その成長様態がその場観察で充分明らかにされておらず，また報告にも疑問がみうれる場合を??印を付して表中に記した。

## §2.2　界面力の強さと成長様態

Frank，van der Merwe[2]に従うと，成長結晶の単層膜の安定性は，下地と膜物質の力学的性質を表わすパラメター $l_0$ と，それらの格子ミスフィット，$1/P_0$ との比 $l_0/P_0$ で決まる。$l_0$ は $\sqrt{2\mu a^2/V}$ で定義された量で，単層膜に形成されるミスフィット転位の中に対応する。$l_0/P_0 < 2/\pi$ では単層膜は下地格子に完全に整合し，$2/\pi < l_0/P_0 < 1$ では活性化障壁を起えて転位導入がおこり，下地格子との整合は破れる。$1/l_0/P_0$ では自発的に転位導入がおこり，下地格子に整合した膜は出来ない。彼らの理論で，$l_0/P_0 < 2/\pi$ が層成長，$l_0/P_0 > 2/\pi$ が核成長に対応する。第V章，表5－3に与えた下地－膜物質の界面ポテンシャルからもとめられた $l_0/P_0$ の値を示した。　　層成長が見られた場合は $l_0/P_0 < 2/\pi$ を満たしている。核成長が見られた場合，表5－3中の $l_0/P_0$ の値は必ずしも $2/\pi$ より大きくない。しかし，第V章，§2.3.3でも注意したように，粒子形状の効果を正しく考慮して得られる界面力は，表

中の値より確実に小さいので，核成長に対しては $l_0/P_0 > 3$ 程 となっていると言えよう。

層成長と核成長をヤングの関係式によって区別しようとする考えがある。成長結晶と下地結晶の表面エネルギーをそれぞれ $\gamma_a$，$\gamma_b$ とし，界面エネルギーを $\gamma$ とするとき，下地と成長粒子の接触角が $\theta$ であれば，

$$\gamma_a \cdot \cos\theta + \gamma = \gamma_b \qquad (6-1)$$

が成立する。いま，$K=(\gamma_b-\gamma)/\gamma_a$ で Kを定義すると，$K>1$ であれば（6－1）を満足する $\theta$ の値は存在しないので，層成長がおこり，$K<1$ では核成長がおこると考えるのである。Matthewsは下地と膜物質を逆転した組合せ Au/(001)Pd と Pd/(001)Au では，膜物質は前者では薄い島状に，後者では3次元的粒子状に成長すると報告した。[10] 彼は，$\gamma_{Au} < \gamma_{Pd}$ であるので，この結果はヤングの法則に従っているものと考えた。しかし，本研究によれば，それらはいずれも層成長が見られた。これはヤングの法則のいうところと矛盾するようにもみえるが，以下で示すように必ずしもヤングの法則で説明し得ない事でない。ヤングの法則は巨視的なエネルギー平衡条件であるので，原子的スケールで考えねばならない膜成長の初期段階，成長の動的過程により必ずしも平衡状態にない過程を含む膜成長を十分説明し得ないであろう。

下地と膜物質の組合せの反転にかかわらず 層成長が観察された MO－MO型は，全率固溶系をなす下地と膜物質の組合せであったことに注目しよう。全率固溶系の特徴は，これら2元系の物質A，Bの結合エネルギーをそれぞれ $V_a$，および $V_b$ とし，AとB原子の結合エネルギーを $V_{ab}$ とするとき，現象論で説明されるように，$v=\frac{1}{2}(V_a+V_b)-V_{ab}$ で定義される相互作用エネルギーが負の値をもつことであろう。このことは，界面原子の結合エネルギー $V_{ab}$ が 成長結晶あるいは下地結晶のいずれと比較しても

同程度またはそれ以上に強いことを裏づける。結合エネルギーと表面エネルギーの関連を考えて，上述した結合エネルギー間の関係をヤングの法則に当てはめると，MO-MO型の成長が不可能ではないことが示される。ここで注目すべきことは，下地と膜物質の逆転による成長様態の変化から界面力の強さが推定されることであろう。例えば，MO-MO型と対照的に，互に固溶しにくい（固溶限の小さい）2元系の組合せでは，現象論で示されるように，相互作用エネルギーは正の値をとる。界面結合力が成長結晶あるいは下地結晶原子間の結合力よりも弱い場合に相当しており，界面エネルギーは，従って，正の値となる。この場合，下地と膜物質の組の一方で層成長が起ったとすると，他方では核成長が起ることがヤングの法則から示される。このようにMO-NG型，あるいは界面力の大きさによってNG-NG型の成長が期待されるので，興味深い。第IV章での Sn/SnTe の場合，下地と膜物質の逆転にかかわらず核成長が観察されたので，NG-NG型グループに分類される。

下地，膜物質それぞれの結合力，界面結合力，および格子ミスフィットは層成長あるいは核成長といった成長様態を決定する物理的因子にはなっているが，van der Merwe流の考え方，あるいはヤングの法則による考え方は成長様態を十分に説明しているとは言えない。ただ，これらの考え方が大まかではあるが一応成長様態を区分している点に留意しておく必要があろう。

## §2.3. 層成長，Cabrera機構，核成長

### a) 層成長の初期段階とミスフィット転位の形成機構

電顕観察では，蒸着量が平均膜厚数原子層以下での層成長膜の様相については原子的レベルで見ることは困難である。成長初期段階について，AESおよびLEED法による研究報告が近年なされるようになった。それらの一部を示したものが表6-2である。Au/(001) Pd (-50℃)[100)(101)] は層成長で

あると報告されている。 成長初期に現れる（1×1）LEED図形はPdの格子に整合したAuの膜が出来ていることを示し，膜厚変化に伴うLEED図形の変化は，Au膜の格子定数がPdの値から次第にAu固有の値に回復していることを示している。一方，Pd/(001) Au (−50°C)は層成長ではなく核成長であると報告されている。[100] AES法によると，Ag/(001) Au では層成長がおこり，[100] Au/(001) Ag では3次元的核成長がおこると報告されている。[100][108][104] これらの観察は，下地と成長膜の逆転によって成長様態が層成長から核成長へと変わるというもので，本研究結果と必ずしも一致していない。これらの点は，電顕法では数原子層以上の，LEED，AES法ではそれ以下の成長過程というように観察領域が必ずしも一致していないため，必ずしも相矛盾するとは言いきれない。層成長の初期に1原子～2原子層の2次元的に広がった“島”か，あるいは“膜”が出来るかという問題については，電顕観察で明らかにすることは出来ないからである。しかし，Au/(001) Agでは，少くともAES法で報告されているような3次元核の形成は起っていなかったことを加えておこう。

本研究で観察した層成長は固溶性の大きい下地と膜物質に見られたもので，転位形成機構がとりではなくクライムであった。第Ⅲ章の考察で，成長初期に下地膜に整合した連続膜が出来るため，ミスフィット転位の形成はクライム機構に依らざるを得ないことを述べた。転位形成がクライムでおこったことは，そのもう1つの因子として，固溶性が大きいことが考えられる。短時間の成長過程では，下地と成長膜間の固溶はほとんどおこっていないようだという実験結果を得てはいるが，さらに詳細な検討が必要であろう。この問題と関連して，固溶しにくい物質間での転位の形成機構を調べる必要があろう。また，Matthewsが報告したとり機構が働く下地−膜物質の組合せ*の共通点とMO−MO型との相異点などを明らかにする必要があろう。

* 例えば Pt/Au などの場合

b) Cabrera機構

格子ミスフィットがほとんど同じであるSn/SnTeとPbS/PbTeで，前者で核成長，後者で層成長が起こることは，前者の界面結合力が小さいことによっている。前者では，従って，界面P-N力も小さいことを第IV章で述べた。Cabrera機構を定式化したJesser，K.-Wilsdorfの式，(5-4)によると，Sn/SnTeのP-N力をPbS/PbTeと同じ値に仮定すると，Snは≈60Åの臨界粒子サイズをもつことが計算される。ところが，実際には，粒子中30Å以下のごく成長初期の粒子で既に1本のモアレ縞が粒子中に現れていた。これは界面P-N力が比較的弱いため，初期の粒子pseudo-morphismが起らなかったと考えられる。P-N力の相異は，PbS/PbTeでは数Åの領域に集中した局所歪場をもつwell-defindなミスフィット転位が形成されるのに対し，Sn/SnTeでは，もし転位構造が界面に作られたとしても，それはwell-definedな歪場をもたず，歪場はほぼ界面全体に分散したものであるという相異となった。この点で従来のSn/SnTeをはじめとしてAu/$MoS_2$などの核成長の解釈には，単に層成長様態をそのまま核成長にあてはめるだけで，転位の実在あるいはその役割が充分検討されないままCabrera機構が考えられていたと言えよう。Sn/SnTeでは，奇配置から偶配置へと遷移する際，界面で下地と粒子の界面原子位置の整列が1度くずれ，新たに原子位置の再配列がおこり界面原子の整列が回復するとして成長過程が説明しえた。これは，転位を形成することによる界面エネルギーの減少も大きくなく，転位の形成が成長に特別重要な役割をもたない場合には，物理的に"転位"を考えるべきではないといえる。

層成長が確認されたPbSe/(001)PbSあるいはPd/(001)Auの場合，従来，転位のバーガースベクトルが界面に平行な刃状転位であって，これが層成長した膜にはえりで形成されないことから，Cabrera機構の成長が考えられた。このように単に転位の性質と，転位がクライムで

形成されないだろうという誤った推論だけで，転位の形成過程を観察することなくCabrera機構の成長とする報告（Fe/Au，Ni/Cu，表1-1参照）がみられる。また，モアレ像の見えない成長粒子が観察された（Co/Cu，γ-Fe/Cu）場合が報告されている。これらは，Cabrera機構で成長するというのに充分な観察がなされているとは言い難い。Cabrera機構は，理論的には充分その可能性が示唆され，実際近い将来見出されるかも知れないが，現在はまだ観念的なものであるといえる。

C） 核成長の初期段階と膜のエピタクシー

この章の§2．2での考察で，核成長の場合には下地格子に完全に整合した2次元膜が安定ではないこと，すなわち，basal plane pseudo-morphism は起り得ないことが示された。一般に核成長過程では，下地と膜物質原子間の結合力が弱いため，数個の原子からなる臨界核に原子が1ケ付加して安定核を形成する。最小安定核をつくる原子の数はアルカリハライド上の金属では2ケ，[105] $MoS_2$ 上のAgでは1ケ[106]というように，非常に少数の原子数とされている。核成長した膜のエピタクシーが最小安定核の構成原子数できまる，[22)107] あるいは，安定核の成長過程での方位変化によるのだとする[108]2つの考え方がなされている。核成長では成長の動的過程の影響が強く，エネルギー平衡の考えだけではその現象を充分説明しきれないことを第V章で述べたが，従来，数個あるいは数十個の原子からなる核の安定性を下地面の効果を取り入れて考察を加えてエピタクシーとの関連を議論している報告例はないといっても過言ではない。* 微小核の安定性とその格子歪について，次の事を注意しておこう。一次元鎖モデルで計算された鋸歯状変化の第1番目の鋸歯（付録II，図AII-2 の曲線①）に着目すると，原子数の少ない原子鎖は格子歪を持たないことがわかる。さらに，格子歪が導入されるのは，原子数が増加した後であることがわかる。従って，核成長する微小核のエネルギー安定状態では，それらは，basal plane pseudo-

* 下地面の効果が無視出来る場合，種々の安定核形状について，熱力学的安定性を原子サイズで論じたものに文献（109）がある。

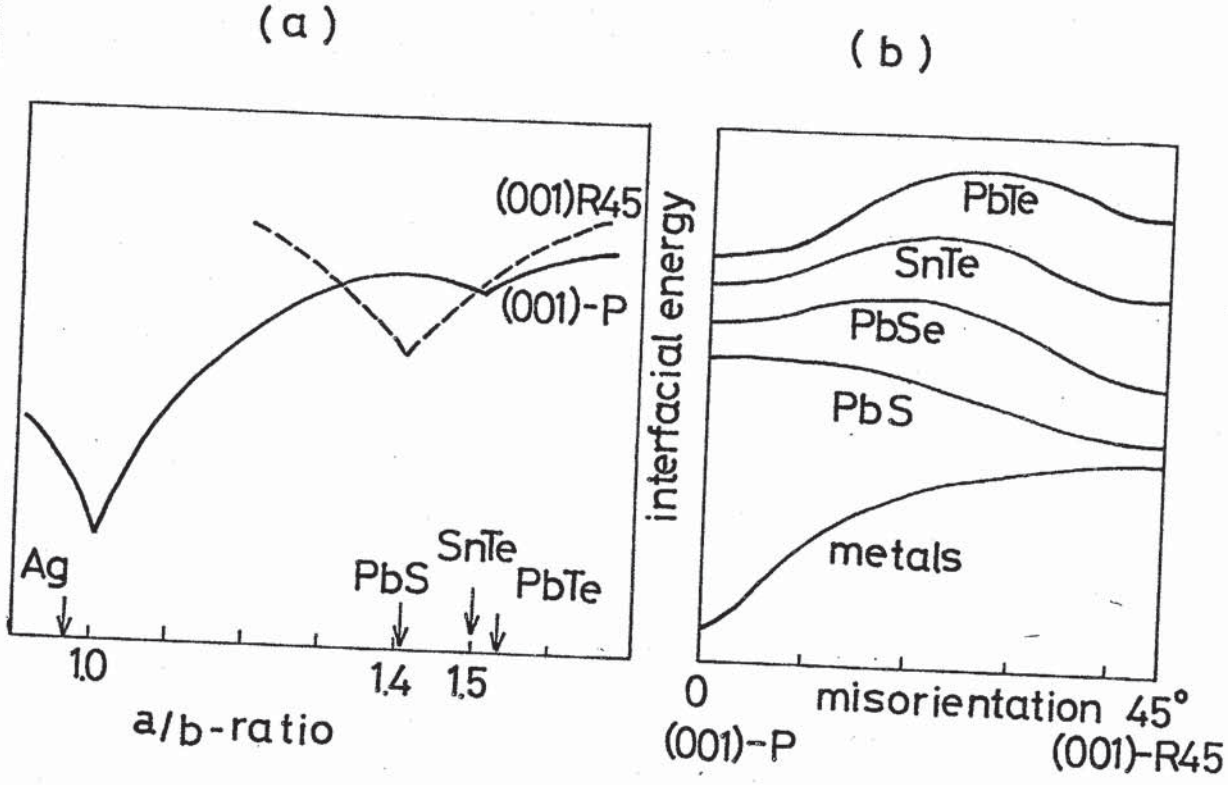



図6-1 (a) 界面エネルギーと格子ミスフィットの関係（予想図）
(b) 界面エネルギーと粒子方位の関係（予想図）

morphism の考えとは逆に，ほぼバルクの構造をもち，格子歪は成長に伴って導入されるのだと考えられる。 微小核の方位が成長過程でどの様に変化し，決定されていくかは今後検討される問題として，方位成長した粒子の下地に対する関係については，第V章§2.1.1で簡単に触れておいたが，次の事柄を指摘しておこう。

MgO上に方位成長した金属結晶，IV－VI族化合物の粒子にみられた優勢方位は，下地－成長結晶の格子定数比と関連していた（第V章§2.1.1の考察）。ここで注目すべき点は，下地との格子定数比が丁度1.5であるSnTeの方位である。この場合，(001)-P方位と(001)-R45°方位の粒子がほぼ同じ割合で形成された。格子定数比が簡単な整数比をなし，下地と成長結晶の原子の“幾何学”的な適合の良し悪し（格子ミスフィットの大小）だけで優勢方位が決定されているならば，(001)-P方位がほとんどであろうと思われる。(001)-P方位がほとんどとなるのは，実際，格子定数比が1.5を越えた1.53であるPbTe膜であった。このことは，優勢方位が単に下地－成長原子の“幾何学”的な適合度だけではなく，それらの間に働く界面力（第V章のポテンシャル振幅，あるいはP-N力）の効果にも依存していることを示している。 優勢方位は結晶格子のミスフィットを考慮した界面エネルギーの大小で決定されていると言えよう。 PbSe，SnTe，PbTeの各場合について，優勢方位の観察結果を説明するように界面エネルギーと格子ミスフィット，および 粒子方位との関係をそれぞれ図6－1a，bに図解した。図bで，粒子の(001)-P方位からのミスオリエンテーションを横軸にとってあるので，$\theta=0°$ は(001)-P 方位に，$\theta=45°$ は(001)-R45方位に対応する。 SnTeでは，(001)-Pと(001)-R45° 方位は優劣がほとんどみられなかったので，同程度の界面エネルギーをもつと考えられる。PbTeでは(001)-P方位が優勢であったので，(001)-R45°より界面エネルギーが低い。一方，PbSeではPbTeと優勢方位関係が逆で，界面エネルギーの大小関係も逆である。これらの優勢方位をもつ粒子の個々は

厳密な方位（ミスオリエンテーションが厳密にない場合）から幾分方位のはずれがみられた。（001）-Pと（001）-R45°方位の形成頻度が界面エネルギーの大小に依るとすれば，この厳密な方位からはずれた粒子方位の頻度も界面エネルギーの大小に依存していよう。この頻度は，従って，図bの（001）-Pと（001）-R45°を結ぶ間の界面エネルギーの"山"の様子に依ることとなる。Ag粒子とPbSe粒子で粒子のミスオリエンテーションの相異がみられたが，これが前者では"山"が高く厳密な方位が現われるが，後者では"山"が低く方位のはずれがより大きくなるとも考えられる。粒子のミスオリエンテーションは下地温度だけでなく蒸着速度など動的過程にも依存するため，系を熱平衡の条件で扱えないという困難さが付随しているが，粒子のエネルギー平衡状態についての考察が必要であろう。この点で，Fletcher[110)-112)]あるいはPlessis，van der Merwe[113)]らの格子ミスフィットおよびミスオリエンテーションに対する界面エネルギー変化の理論計算に注目すべきであろう。

## §3　今後の問題点

### i）多様な薄膜成長の観察

#### a）下地膜の種類

清浄な表面をもつ下地膜の作製はMgOをはじめとして，第II章表2-4にあげた多くの場合に可能であるが，半導体デバイスなどとして工業的に広範に利用されているSi，Ge等の半導体結晶，あるいは表面が電気的中性でない強誘電体結晶など，従来のその場観察法では未開発の下地膜物質がある。これらについては，電子線Flashによる薄片化以外に，イオンビームミリング[114)]による方法などを採用することが必要であろう。

b) 膜物質の種類

膜物質は 抵抗加熱方式によって，Alkali Halide，V-VI族化合物，および一部の金属の蒸発が比較的容易に行い得た。しかし，高融点金属あるいは遷移金属の蒸発には，抵抗体からの不純物混入をさけるためにも，E-gun[115]による方法が必要となる。

c) 下地-膜物質の組合せ

MO-MO型，Sn/SnTe，核成長の代表例以外の，これらの中間的段階を示す組合せについて検討していく必要があろう。この章の§2.2，§2.3で議論したように，MO-N6型，Cabrera機構で成長する場合が興味深い。これらの成長は，格子ミスフィットが比較的小さいが，界面力もあまり大きくない場合，あるいは，格子ミスフィットは比較的大きいが，界面力も大きい場合に期待される。LEED，AESの観察から支持されているStranski-Krastanov型の成長についても，成長初期の過程については結論的なことは得られないが，その場観察で見る必要があろう。

ii) 下地表面の吟味

この章の§2.3で述べた薄膜成長の初期段階では下地表面構造が問題となろう。近年のLEEDの観察で明らかとなってきたことは表面構造がバルク結晶構造と同じである場合と相異している場合とがあることである。Ag[102),103),116)]，Pd[102),116)]，Cu[102)]の(001)面は前者であり，Au[103),117)]，Pt[116)]の(001)面は後者でそれぞれ(5×1)あるいは(2×1)LEED図形を示す。Auの(5×1)構造は，(001)表面の原子配列がバルク構造から僅かに歪んだ(111)面構造であることを示しているとされている。こうした表面原子配列の変化は，もしそれが存在するならば，薄膜成長に対して相当影響するであろうし，成長機構を解釈する場合に充分留意されなければならない。

下地表面の問題は，原子レベルでの表面構造の変化だけでなく，表面の

原子レベルのステップの有無（表面の平滑さ），表面上の不純物原子，表面吸着物など種々ある。 今後，これらを含めた表面状態の検査が必要であろう。

iii) 観察方法の多様化

電顕法とLEED，AES法は双方の観察領域が相補的であることを前に述べた。 そこで，これらの方法を総合して，成長過程の1原子層以下から連続膜を形成するまでを"その場"観察し，従来互に矛盾していたような点を改正し，明らかにしていかねばならない。 LEED，AES はまた表面状態の検査に必要である。 これらの方法による成長様態の解明と共に，下地ー膜物質界面の物理的パラメーターの決定が必要であろう。 それには，本研究で行った格子歪の測定以外に，最近急速な発展を遂げた核成長理論によって核成長過程を検討すること，あるいは，質量分析法[118]により界面結合力を直接測定することなどがあげられる。 今後，これらの研究方法を結合して成長様態およびそれを決定づける物理的因子について検討を加えねばならない。

# 後記

本論文を結ぶにあたり，研究の初期段階から御指導いただきました，本庄教授，並びに，八木助教授に心から感謝いたします．また，幾多の疑問点について議論して下さり，理解を深めて下さった．高木教授に感謝いたします．実験技術のイロハから丁寧に指導していただき，電子顕微鏡を使えるようにして下さった　小林技官に感謝いたします．さらに，回折学についていろいろと教えて下さった　鈴木助手に感謝します．　日々の充実した研究の場と社交の場と，掃除の場を提供して下さった，本庄，八木，高木研究室の皆様に深く感謝して，本稿を終えます。

参考文献


1) G.I. Finch and A.G. Quarell, Proc. Roy. Soc. A141 (1933) 398 ; Proc. Phys. soc. 46 (1934) 148.

2) F.C. Frank and J.H. van der Merwe, Proc. Roy. Soc. A198 (1949) 216 ; *ibid* 200 (1949) 125 ; *ibid* 201 (1950) 261.

3) G.A. Bassett, Proc. Eur. Reg. Conf. on Electron Microscopy, Delft, 1960, vol 1, ed. A.L. Houwink and B.J. Spit, (De Nederlanse Vereniging voor Electronmicroscopie, Delft 1961) p 270 ; Proc. Intern. Symp. on Condensation and Evapolation of Solid, Dayto, Ohio, ed. E. Rutner, P. Goldfinger, and J.P. Hirth (Goldon and Beach Science Publishers, Inc. 1964).

4) D.W. Pashley and M.J. Stowell, Proc. 5th Intern. Cong. on Electron Microscopy, Philadelphia, 1962, ed. S.S. Breese (Academic Press Inc., 1962). p GG-1.
D.W. Pashley and M.J. Stowell, Phil. Mag. 8 (1963) 1605; J. Vac. Sci. Tech. 3 (1966) 156.

5) D.W. Pashley, M.J. Stowell, M.J. Jacobs, and T.J. Law, Phil. Mag. 10 (1964) 127.
M.H. Jacobs, D.W. Pashley and M.J. Stowell, Phil. Mag. 13 (1966) 129.
M.J. Stowell and T.J. Law, Phys. Status Solidi 16 (1966) 117, 479.

6) D.W. Pashley, Advances in Phys. 5 (1956) 173.

7) D.W. Pashley, Advances in Phys. 14 (1965) 327.

8) J.W. Matthews, Phil. Mag. 6 (1961) 1347; ibid 8 (1963) 711.

9) J.W. Matthews, Single-Crystal Films, ed. Francombe and H. Sato (Pergamon Press. Inc., 1964) p.165.

10) J.W. Matthews, Phil. Mag. 13 (1966) 1207;

11) W.A. Jesser, J.W. Matthews and D. Kuhlmann-Wilsdorf, Appl. Phys. Letters, 9 (1966) 176.

12) W.A. Jesser and J.W. Matthews, Phil Mag 17 (1968) 475.

13) J.W. Matthews, Phil Mag. 18 (1968) 1149.

14) W.A. Jesser and J.W. Matthews, Phil. Mag. 17 (1968) 461

15) W.A. Jesser and J.W. Matthews, Acta Met. 16 (1968) 1307.

16) J.W. Matthews and W.A. Jesser, Phil. Mag. 20 (1969) 999.

17) W.A. Jesser and J.W. Matthews, Phil. Mag. 15 (1967) 1079.

18) W.A. Jesser and J.W. Matthews, Phil. Mag. 17 (1967) 595.

19) J.W. Matthews, Thin Solid Films 5 (1970) 369.

20) M. Volmer and A. Weber, Z. Phys. Chem. 19 (1926) 277; R. Becker and W. Döring, Ann. Phys. 24 (1935) 719; M. Volmer, Z. Electrochem. 35 (1929) 555.

21) G.M. Pound, M.T. Simnad and L. Yang, J. Chem. Phys. 22 (1954) 1215; J.P. Hirth and G.M. Pound,

*Condensation and Evaporation, Nucleation and Growth Kinetics* (McMillan, 1963); J.P. Hirth, S.J. Hruska, and G.M. Pound, *Single-Crystal Films*, ed. M.H. Francombe and H. Sato (Pergamon Press, Inc. 1964) p. 9; J. Lothe and G.M. Pound, *Molecular Processes on Solid Surfaces*, ed. E. Drauglis, R.D. Gretz and R.I. Jaffe (McGraw-Hill Book Co., 1969) p. 407.

D. Walton, J. Chem. Phys. 37 (1962) 2182

D. Walton, Phil. Mag. 7 (1963) 1671

D. Walton, T.N. Rhodin and R. Rollins, J. Chem. Phys. 38 (1963) 2968

G. Zinsmeister, Vacuum 16 (1966) 529; Thin Solid Films 2 (1968) 497; *ibid* 4 (1969) 363; *ibid* 7 (1971) 51; Kristall u. Technik 4 (1970) 207;

M.J. Stowell, Phil. Mag. 21 (1970) 125; K.L. Routledge and M.J. Stowell, Thin Solid Films 6 (1970) 407; M.J. Stowell and T.E. Hutchinson, Thin Solid Films 8 (1971) 41; M.J. Stowell and T.E. Hutchinson, Thin Solid Films 8 (1971) 411; M.J. Stowell, Phil. Mag. 26 (1972) 349; M.J. Stowell, Phil. Mag. 26 (1972) 361.

D.R. Frankl and J.A. Venables, Advances in Phys. 19 (1970) 409; J.A. Venables, Phil. Mag. 27 (1973) 697; J.A. Venables and D.J. Ball, Proc. Roy. Soc. A322 (1971) 331. J.A. Venables and C.A. English,

Thin Solid Films 7 (1971) 369.

27) V.N.E. Robinson and J.L. Robins, Thin Solid Films 5 (1970) 313;

28) H. Schmeisser and M. Harsdorff, Z. Naturf. 25a (1970) 1896; Phil. Mag., 27 (1973) 739;

29) E. Bauer and H. Poppa, Thin Solid Films 12 (1972) 167; J.H. Pollard, Surface Sci. 20 (1970) 269; W. Heidinger and S.C. Barnes, Surface Sci., 20 (1970) 313.

30) N. Cabrera, Surf. Sci., 2 (1964) 320;

31) J.H. van der Merwe; *Single Crystal Films*, ed. M.H. Francombe and H. Sato (Pergamon Press, Inc., 1964) p. 134; *Surface and Interfaces I, Proc. 13-th Saga-more Army Materials Research Conferences* (Syracuse Univ. Press. ) p. 361; Surf. Sci. 31 (1972) 198.

32) J. Frenkel, Z. Physik, 26 (1924) 117.

33) J.H. van der Merwe, Proc. Phys. Soc. A63 (1950) 616.

34) J.H. van der Merwe, J. Appl. Phys. 24 (1963) 117, 334.

36) C.A.B. Ball and J.H. van der Merwe, Phys. status Solidi, 38 (1970) 335

35) C.A.B. Ball, Phys. Status Solidi, 42 (1970) 357.

37) W.A. Jesser and D. Kuhlmann-Wilsdorf, Phys. Stat. Sol. 19 (1967) 95; *ibid.* 21 (1967) 533

38) W.A. Jesser and J.H. van der Merwe, Phil. Mag. 24 (1971) 295.

39) R. Vincent, Phil. Mag. 19 (1969) 1127.
40) J. W. Matthews, Surface Sci. 31 (1972) 241.
41) F.R.N. Nabarro, Phil. Mag. (1970) 803.
42) W. A. Jesser and D. Kuhlmann-Wilsdorf, J. Appl. Phys 38 (1967) 5128.
43) W.A. Jesser and J.W. Matthews, Appl. Phys. Letter, 15 (1966) 176
44) W.A. Jesser and J.W. Matthews, Phil. Mag. 15 (1967) 1097; ibid, 17 (1968) 595
45) W.A. Jesser and J.W. Matthews, Phil. Mag. 17 (1968) 461; Acta Met. 16 (1968) 1307.
46) K. Shinohara and J.P. Hirth, Thin Solid Films 16 (1973) 345.
47) E.F. Wasserman and H.P. Jablonski, Surface Sci. 22 (1970) 69.
48) G. Honjo and K. Yagi, J. Vac. Sci. Tech. 6 (1969) 576.
49) K. Yagi, K. Kobayashi and G. Honjo, J. Appl. Phys. 40 (1969) 3858.
50) K. Takayanagi, K. Yagi, K. Kobayashi and G. Honjo, Proceeding of 6-th Int. Vacuum Congress, Japan J. Appl. Phys. sup. 2 part 1 (1974) 533
51) K. Takayanagi, K. Yagi, K. Kobayashi and G. Honjo, Proceeding of 8-th Int. Cong. on Electron Microscopy, Canberra, 1974, vol. 1, p184.
52) K. Yagi, K. Takayanagi, K. Kobayashi and G. Honjo, J. Cryst. Growth 9 (1971) 84.

53) K. Takayanagi, K. Kobayashi, K. Yagi and G. Honjo, Thin Solid Films 21 (1974) 325; K. Takayanagi; K. Yagi, K. Kobayashi and G. Honjo, Acta Cryst., A28 (1972) S143.

54) K. Takayanagi, K. Yagi, K. Kobayashi and G. Honjo, J. Phys. Soc. Japan 32 (1972) 580.

55) K. Yagi, K. Takayanagi and G. Honjo. J. Phys. Soc. Japan, 32 (1972) 1445.

56) K. Takayanagi, K. Yagi, K. Kobayashi and G. Honjo, J. Cryst. Growth, 28 (1975) 343

57) D. N. Braski, J. Vac. Sci. Tech., 7 (1970) 164; D. N. Braski, J. R. Gibson and E. H. Kobisk, Rev. Scient. Instrument., 39 (1968) 12.

58) H. Akabori, S. Soto ond R. E. Hartman, *Hitachi Review*, vol. 18, No. 10 (1969) 378; R. E. Hartman, H. Akabori and S. Sato,

59) H. J. Forth and W. Loebe, *Siemens Review XXVI* (1969)

60) R. D. Moorhead and H. Poppa, Proc. 27-th Ann Meeting EMSA, Claitors, Baton Rouge, La, 1969, p116; H. Poppa, J. Vac. Sci. Tech. 2 (1965) 42; J. Appl. Phys. 38 (1967) 3883.

61) A. Barna, P. B. Barna and J. F. Pócza, Vacuum 17 (1967) 219; Proc. 7-th Int. Conf. on Electron Microscopy, Grenoble, 1970, p445.

62) U. Valdre, D.W. Pashley, E.A. Robinson, M.J. Stowell and T.J. Law, J. Phys. E, 3 (1970) 501.
U. Valdre, D.W. Pashley, E.A. Robinson and M.J. Stowell, K.J. Routledge and R. Vincent, Proc. 6-th Int. Cong. Electron Microscopy, Kyoto (Tokyo, Maruzen) vol. 1, p155.
D.W. Pashley, M.J. Stowell, E.A. Robinson, T.J. Law and U. Valdre, Proc. 4-th Euro. Reg. Conf. Electron Microscopy, Rome, 1968 (Tipografia Poliglotta, Vaticana) vol. 1, p387.

63) R.B. Marcus, T.T. Sheng and C.J. Calbick, J. Phys. E. 5 (1972) 234.

64) D. Cherus and M.J. Stowell, Scripta Metallugica 7 (1973) 489.

65) 本庄亀, S. Shinozaki and H. Sato, Appl. Phys. Letters, 2 (1966) 23.

66) 八木克道, 固体物理, 7 (1972) 150; 材料科学, 9 (1972) 11.

67) K. Wakashima, Japan J. Appl. Phys., 8 (1969) 1167.

68) P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson and D.W. Pashley and M.J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, (London, Butterworths) 1965.

69) W.A. Jesser, J. Appl. Phys. 41 (1970) 39.

70) K. Takayanagi, K. Yagi and 本庄亀, in preparation

71) J.W. Matthews, Phil. Mag. 23 (1971) 1405.

72) J.J. Gilman, Acta Met. 7 (1959) 608.
W.A. Rachinger, Acta Met. 4 (1956) 109, 647.

73) J.P. Hirth and J. Lothe, *Theory of Dislocations*,

McGraw-Hill, New York, 1968.

74) J. D. Eshelby, Proc. Phys. Soc. A62 (1956) 307.

75) A. N. Stroh, Phil. Mag. 3 (1958) 625.

76) J. Brækhous and J. Lothe, Phys. Stat. Soli. 43 (1971) 651.

77) B. Hauston, R. E. Strakna and H. S. Belson, J. Appl. Phys. 39 (1968) 3913.

78) G. N. Ramachandran and W. A. Wooster, Acta Cryst. 4 (1951) 431.

79) A. I. Fedorenko and R. Vincent, Phil. Mag. 24 (1971) 55.

80) H. Sato, S. Shinozaki and L. J. Cicotte, J. Vac. Sci. Tech. 6 (1969) 62.

81) J. W. Matthews, J. Appl. Phys. 42 (1971) 564-0.
H. Poppa, Z. Naturforth 19a (1964) 835

82) R. Kuntze, A. Chambers and M. Prutton, Thin Solid Films, 4 (1969) 47.

83) G. O. Krauze, J. Appl. Phys. 37 (1966) 3694.

84) P. Gueguen, M. Cahoreau and M. Gillet, Thin Solid Films, 16 (1973) 27

85) M. Cahoreau and M. Gillet, Surface Sci. 26 (1971) 415.

86) J. F. Pocza, A. Barna and P. B. Barna, J. Vac. Sci. Tech. 6 (1969) 472.

87) M. Blackman and A. E. Curzon, *Structure and Properties of Thin Films*, ed. C. A. Neugebauer, J. B. Neukirk and D. A. Vermilyea, John Wiley and Sons, New York, 1959, p217.

88) M. Takagi , J. Phys. Soc. Japan 9 (1954) 359.

89) M. J. Stowell , T. J. Law and J. Smart , Proc. Roy. Soc. A38 (1970) 231.

90) C. R. M. Wronski , Brit. J. Appl. Phys. 18 (1967) 1731.

91) R. Niedermeyer . Thin Films 1 (1968) 25.

92) L. G. Schultz. Acta Cryst. 4 (1951) 487 ; 5 (1952) 130.

93) S. Ino, D. Watanabe and S. Ogawa , J. Phys. Soc. Japan, 19 (1964) 881.

94) C. A. O. Henning et al , Phil Mag. 22 (1970) 281

95) K. Mihama et al , J. Phys. Soc. Japan 23 (1967) 785.

96) P. W. Palmberg , T. N. Rhodin and C. J. Todd , Appl. Phys. Letters, 10 (1967) 122 ; P. W. Palmberg , C. J. Todd and T. N. Rhodin, J. Appl. Phys. 39 (1969) 4650.

97) H. Sato and S. Shinozaki , Surface Sci 22 (1970) 229.

98) H. Reiss . J. Appl. Phys. 39 (1968) 5045.

99) L. C. A. Stoop and J. H. van der Merwe , Thin Solid Films , 12 (1973) 291 .

100) J. A. Snyman and J. H. van der Merwe , Surface Sci. 42 (1974) 190 .

101) W. A. Jesser and J. H. van der Merwe , Surface Sci 31 (1972) 229 .

102) J. W. Mathews , Phil Mag.

103) K. Yagi , K. Takayanagi , K. Kobayashi and G. Honjo , J. Cryst. Growth 28 (1975) 117 ; S. Ino , J. Phys. Soc.

Japan 21 (1966) 346; S. Ino and S. Ogawa, J. Phys. Soc. Japan 22 (1967) 1365; S. Ino, J. Phys. Soc. Japan 27 (1969) 941; S. Ogawa and S. Ino, J. Vac. Sci and Tech. 6 (1969) 527; S. Ogawa and S. Ino, J. Cryst. Growth 13/14 (1972) 48; H. Sato and S. Shinozaki, J. Appl. Phys. 41 (1970) 3165; E. Gillet and M. Gillet, J. Cryst Growth 13/14 (1972) 212.

100) P.W. Palmberg and T.N. Rhodin, J. Chem. Phys., 49 (1968) 134.

101) E. Bauer, Surface Sci. 7 (1967) 351.

102) P.W. Palmberg and T.N. Rhodin, J. Appl. Phys. 39 (1968) 2425.

103) P.W. Palmberg and T.N. Rhodin, Phys. Rev. 161 (1967) 586.

104) P.N.J. Dennis and P.J. Dobson, Surf. Sci 33 (1972) 187.

105) V.N.E. Robinson and J.L. Robins, Thin Solid Films 5 (1970) 313; ibid. 20 (1974) 155.
H. Shmeiser, Thin Solid Films 22 (1974) 83, 99.

106) J.M. Corbert and F.W. Boswell, J. Appl. Phys. 40 (1969) 2663.

107) J.L. Kenty and J.P. Hirth, Surf. Sci 15 (1969) 403.

108) V. Halpern, Brit. J. appl. Phys 18 (1967) 163.

109) M.R. Hoase and P. Pal, Adv. Phys. 20 (1971) 161.

110) N.H. Fletcher, J. Appl. Phys. 35 (1964) 1234

111) N.H. Fletcher and P.L. Adamson, Phil. Mag. 14 (1966) 99.

112) P.L. Adamson and N.H. Fletcher, Phil Mag. 14 (1966).

113) J.C. du Plessis and J.H. van der Merwe,

114)

115) D.M. Sherman and T.E. Hutchenson, Proc. 28-th Ann Meeting EMSA, Claitors, Baton Rouge, La., 1970, p116.

116) A.M. Mattera, R.M. Goodmann and G.A. Somorjai, Surface Sci 7 (1969) 26.

117) E. Bauer, Appl. Phys. Letter, 8 (1966) 248.

118) J.B. Hudson and C.M. Lo, Surface Sci. 36 (1973) 141.

# 付録 I　2重結晶膜の電顕コントラストと Weak Beam 法

付録I-1で電子線回折の動力学的理論の説明を簡単に行い，付録I-2で本研究の一環として行った2重結晶膜のいわゆる Weak Beam コントラストの計算方法，さらに付録I-3で2重結晶膜の電顕像コントラストの現われ方について考察する。

## I-1.　歪んだ結晶中での電子線回折の動力学的多波理論

高木によって与えられた方法に従って，歪んだ結晶中での電子線の散乱の動力学的理論の式を導く。いま，考えている結晶が $\mathbf{r}_a$ という場所にある原子を $\mathbf{r}_a + \mathbf{R}(\mathbf{r}_a)$ という位置に変位させるような変形を受けたとする。このとき，結晶中の $\mathbf{r}$ という場所での電子散乱ポテンシャルは変形前後で変化する。すなわち，変形前の $V(\mathbf{r})$ というポテンシャルは，変形後には，$V(\mathbf{r}-\mathbf{R}(\mathbf{r}))$ となる。完全結晶のポテンシャルが，

$$V(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{2me} \sum_{\mathbf{g}} U_{\mathbf{g}} \exp(2\pi i \mathbf{g}\mathbf{r})$$

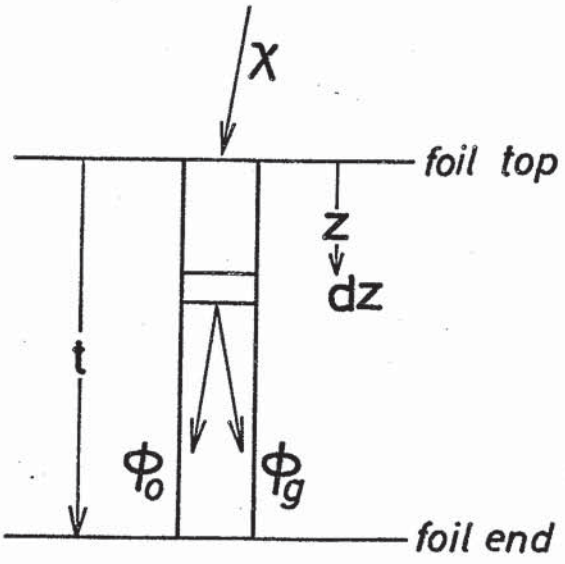
とフーリエ級数で表わされるとき，$V(\mathbf{r}-\mathbf{R}(\mathbf{r}))$ もまた，

$$V(\mathbf{r}-\mathbf{R}(\mathbf{r})) = \frac{\hbar^2}{2me} \sum_{\mathbf{g}} \{U_{\mathbf{g}} \cdot \exp(-2\pi i \mathbf{g}\cdot\mathbf{R}(\mathbf{r}))\} \exp(2\pi i \mathbf{g}\cdot\mathbf{r})$$

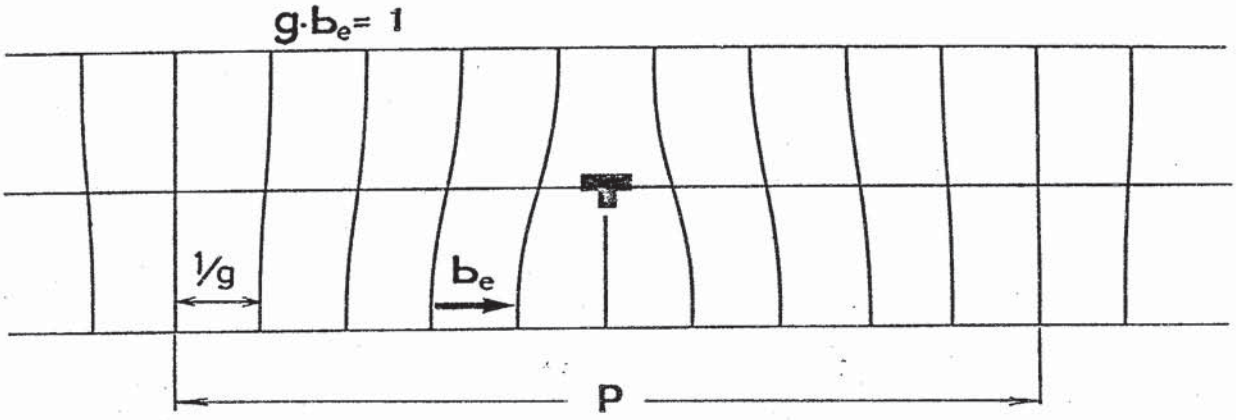
とフーリエ級数に展開出来る。ここで，散乱ポテンシャル成分

$$U_{\mathbf{g}} \cdot \exp(-2\pi i \mathbf{g}\cdot\mathbf{R}(\mathbf{r}))$$

は $\mathbf{r}$ の関数であり，結晶の変形による散乱ポテンシャルの局所的変化を表わしている。変形した結晶中を伝播する波を $\psi(\mathbf{r})$ とすると，$\psi(\mathbf{r})$ は，次の




図AI-1　結晶中での入射波の回折．$\varphi_0$；透過波，$\varphi_g$；回折波




図AI-2　界面転位構造と格子面の曲り．
格子面間隔を $1/|g|$ とすると，$g b_e = 1$ である．

シュレーディンガー方程式

$$\nabla^2\Psi(\mathbf{r}) + (8\pi^2 me/\hbar^2)[E + V(\mathbf{r})]\Psi(\mathbf{r}) = 0 \qquad (AI\text{-}1)$$

を満足し，かつ結晶の周期的境界条件を満足する“変形された”ブロッホ波

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_g \Phi_g(\mathbf{r}) \exp\{2\pi i(\mathbf{K} + \mathbf{g} + \mathbf{S}_g)\cdot\mathbf{r}\} \qquad (AI\text{-}2)$$

となる。ここに，$\mathbf{K}$ $(|\mathbf{K}| = \sqrt{2me\,E/\hbar^2})$ および $E$ は，それぞれ，入射電子線の波動ベクトルおよびそのエネルギーを表わす。$\mathbf{g}=0$ の波 $\Phi_0 \exp(2\pi i \mathbf{K}\cdot\mathbf{r})$，は透過電子線を，また $\mathbf{g}\neq 0$ の波 $\Phi_g \exp\{2\pi i(\mathbf{K} + \mathbf{g} + \mathbf{S}_g)\cdot\mathbf{r}\}$ は逆格子点 $\mathbf{g}$ へ向う回折波を与える。また $\mathbf{S}_g$ は $K^2 = (\mathbf{K} + \mathbf{g} + \mathbf{S}_g)^2$ で定義される。

変形 $\mathbf{R}(\mathbf{r})$ が格子間隔程度ではあまり変らず，場々場所でゆっくり変化する場合，AI-1,2式の計算を実行し，微小な $\nabla^2\Phi_g(r)$ などの項を無視して整理すると，

$$(\mathbf{K} + \mathbf{g} + \mathbf{S}_g)\cdot n \cdot \frac{\partial}{\partial n}\Phi_g(\mathbf{r})$$

$$= \pi i \sum_h U_{g-h}\,\Phi_h(\mathbf{r}) \times \exp\{2\pi i(\mathbf{h} - \mathbf{g})\cdot\mathbf{R} + (\mathbf{S}_h - \mathbf{S}_g)\cdot\mathbf{r}\} \qquad (AI\text{-}3)$$

が得られる。$n$ は結晶表面の法線方向の単位ベクトルである。ここで，$U_{g-h}/\|\mathbf{K} + \mathbf{g} + \mathbf{S}_g\|$ は長さの逆数の次元をもち，消衰距離 $\xi_{g-h}$ の逆数にほぼ等しいことを注意すると，(AI-3) 式は，$\eta_g$ を波の伝幡方向 $\mathbf{K} + \mathbf{g} + \mathbf{S}_g$，の座標軸にとるとき，

$$\frac{\partial}{\partial \eta_g}\Phi_g(\mathbf{r}) = \sum_h \frac{\pi i}{\xi_{g-h}}\Phi_h(\mathbf{r})\cdot\exp\{2\pi i(\mathbf{h} - \mathbf{g})\cdot\mathbf{R} + (\mathbf{S}_h - \mathbf{S}_g)\cdot\mathbf{r}\} \qquad (AI\text{-}4)$$

となる。

いま，結晶表面を xy 面，表面法線方向を −z 方向にとる。入射電子線は結晶内でほぼ +z 方向に伝播するため，$\gamma_g \approx z$ と近似し，回折波の振幅 $\phi_g(r)$ は z だけに依存するとする。(カラム近似) このとき (AI-4)式は

$$\frac{\partial}{\partial z}\phi_g(z) = \sum_h \frac{\pi i}{\xi_{g-h}}\phi_h(z)\exp\left\{2\pi i(h-g)\cdot R + (s_h - s_g)z\right\} \qquad (AI-5)$$

となる。さらに，回折波振幅を

$$v_g(z) = \phi_g(z)\exp\left\{2\pi i\left(g\cdot R + s_g z - \frac{z}{2\xi_0}\right)\right\}$$

と置きかえると，

$$\frac{\partial}{\partial z}v_g(z) = 2\pi i\left(s_g + \frac{\partial}{\partial z}g\cdot R\right)v_g + \sum_{h\neq g}\frac{\pi i}{\xi_{g-h}}v_h \qquad (AI-6)$$

となる。(AI-8) 式は行列式を使って書き下すと，

$$\frac{d}{dz}|v\rangle = 2\pi i\left(A + \frac{d}{dz}\alpha\right)|v\rangle$$

となる。ここに $|v\rangle$ は

$$|v\rangle = \begin{pmatrix} \vdots \\ v_0 \\ \vdots \\ v_g \\ \vdots \end{pmatrix}$$

なる列ベクトルで，行列 A および $\alpha$ は，それぞれ，

$$A_{00} = \frac{i}{2\xi_0'},\quad A_{gg} = s_g + \frac{i}{2\xi_0'},\quad A_{gh} = \frac{1}{2\xi_{g-h}} + \frac{i}{2\xi_{g-h}'}$$

$$\alpha_g = g \cdot R$$

とするとき

$$A = \begin{bmatrix} \ddots & & \\ \vdots & A_{00} & \\ A_{gh} & \cdots & A_{gg} \ddots \end{bmatrix}, \qquad \alpha = \begin{bmatrix} \ddots & & \\ & \alpha_0 & \\ & \cdots & \alpha_g \ddots \end{bmatrix}$$

で与えられる。ただし，$A_g$，$A_{gh}$ に付加されている $\xi_0'$ あるいは $\xi_{g-h}'$ は，それぞれ 平均吸収距離，異常吸収距離であり，結晶中を電子線が伝播していくうちに非弾性散乱あるいは大きな角度の散乱をうけることによるみかけ上の吸収効果を表わす。

消衰距離 $\xi_g$ は相対論的補正を行って，

$$\xi_g \approx \frac{\pi V_c}{\lambda F^\circ(g)} \cdot \sqrt{1-\beta^2}$$

で与えられる。ここに $\lambda$，$V_c$ および $F^\circ(g)$ はそれぞれ，入射電子線の波長，結晶単位格子の体積，および電子線に対する散乱構造因子である。異常吸収距離は理論的には明確に定められておらず，通常，消衰距離の10倍程度とされている。$S_g$ は，結晶の回折条件を示す量で，入射電子線が逆格子ベクトル $h$ で与えられる格子面が丁度ブラック条件を満足している場合，

$$S_g^h = \frac{1}{2k} g \cdot (h - g) \qquad \left( S_h^h = 0 \right) \qquad (AI\text{-}7)$$

である。ここに，$k$ は結晶内での電子線の波動ベクトルの大きさで，これはほぼ $K$ に等しい。

## I-2. 2重結晶膜の Weak Beam コントラスト の計算

2重結晶膜で電子線が入射する側の結晶を第1結晶，出射する側の結晶を第2結晶とする。第1，第2結晶の格子定数をそれぞれ $a$，$b$ とし，それぞれの結晶についての量は，添字 $a$，$b$ をつけて区別する。
第1結晶の $(x, y)$ 点に，

$$u_0 = 1 \ , \quad u_g = 0 \quad (g \neq 0) \qquad \text{(AI-8)}$$

という強度で入射した電子線は，結晶の厚さ $dz$ を伝幡することに，(AI-6)式に従って，

$$d v^a(z+dz)\rangle = \left( A^a + \frac{d}{dz}\alpha^a \right) v^a(z)\rangle \, dz \qquad \text{(AI-9)}$$

ずつ回折波振幅を変化しながら界面 $(z=0)$ に達する（図 AI-1 参照）
第1結晶と第2結晶では一般に格子定数の相異，結晶方位の相異がある。従って，界面に達した波はそこで位相の変化をうける。その結果，

$$v_g^b(0) = v_g^a(0) \exp\left[ 2\pi i \left( \alpha_g^b(0) - \alpha_g^a(0) \right) + 2\pi i (S_g^b - S_g^a) z \right] \qquad \text{(AI-10)}$$

の振幅で第2結晶に入射する。入射後 $dz$ の厚さを伝幡することに，

$$d v^b(z+dz)\rangle = \left( A^b + \frac{d}{dz}\alpha^b \right) v^b(z)\rangle \qquad \text{(AI-11)}$$

ずつ振幅を変化して結晶下面より出射する。

ある回折条件 $S_g^h$ を (AI-7) 式により指定し，電子線の入射点 $(x, y)$ について，(AI-8)～(AI-11) の手順に従って回折波振幅 $v\rangle$ を

求め，$|v_0|^2, |v_g|^2, \cdots$ を計算することにより，それぞれ 明視野像，暗視野像の電顕コントラストが得られる。

次に，計算を行った a) 2重結晶膜界面にミスフィット転位が形成されている場合，b) 転位が形成されていない場合について，計算の詳細を述べる。

a) ミスフィット転位が形成されている場合

ミスフィット転位は一方向に規則的に配列しているとし，転位線の方向を $\eta$ 軸，転位線間隔を P とする。転位のバーガスベクトル b は界面内にあり，しかも刃状成分だけをもつとする。したがって，本文中の（2-2）式によって，

$$|b_v| = b_v = \eta \cdot P \qquad (AI-12)$$

である。

ミスフィット転位による弾性歪場は，成長，下地結晶膜がそれぞれ半無限で，単純立方格子をもつ等方弾性体の場合に計算された van der Merwe の結果を用いた。結晶膜厚が有限の場合の歪場の式は電顕像コントラストの計算で取り扱いにくいこと，および，歪場が膜厚と共に指数函数的に減少するため，結晶膜厚が極端に薄い（たとえば P/10 程度の厚さ）場合でなければ，結晶膜厚半無限の式でも充分に有限膜厚の歪場の良い近似を与えているからである。

van der Merwe に従って，図(AI-2)に示したように，$a > b$ の場合，成長結晶の N 格子と下地格子の N+1 格子が丁度合致するとする。転位列間隔は $P = Na = (N+1)b$ である。ここで，"基準格子" C を

$$P \equiv \left(N + \tfrac{1}{2}\right) C \qquad (AI-13)$$

で定義し，成長，下地結晶の変位量を基準格子から計ることとする。この基準格子 C は転位のバーガスベクトルに対応する。彼は，変位量が

$$\begin{cases} R^a = u^a \pm \dfrac{c}{2P}\cdot x \\ \qquad\qquad (\text{複号はそれぞれ } a \gtrless b) \\ R^b = u^b \mp \dfrac{c}{2P}\cdot x \mp \dfrac{1}{2}c \end{cases} \tag{AI-14}$$

$$\begin{cases} u^a = \mp \dfrac{\beta}{2\pi}\left(\dfrac{P}{2\pi}\right) \mathrm{Im}\left[ 2(1-\nu)\ln\left(1 - Ae^{-Z}e^{iX}\right) - \dfrac{AZ}{e^{Z}e^{-iX} - A} \right] \quad (Z>0) \\ u^b = \mp \dfrac{\beta}{2\pi}\left(\dfrac{P}{2\pi}\right) \mathrm{Im}\left[ 2(1-\nu)\ln\left(1 - Ae^{Z}e^{-iX}\right) - \dfrac{AZ}{e^{-Z}e^{iX} - A} \right] \quad (Z<0) \end{cases} \tag{AI-15}$$

$$\begin{cases} X = 2\pi x / P \\ Z = 2\pi z / P \end{cases} \tag{AI-16}$$

$$\begin{cases} \beta = 2\pi\eta\left(\dfrac{2\lambda_+}{G}\right) \\ \left(\dfrac{2\lambda_+}{G}\right)^{-1} = \dfrac{1}{2}\left[ 2(1-\nu_a)\dfrac{G}{G_a} + 2(1-\nu_b)\dfrac{G}{G_b} \right] \end{cases} \tag{AI-17}$$

で与えられることを示した。ここに，(AI-14)式中 $\mathrm{Im}[\cdots]$ は虚数部分をとることを示す。(AI-14) 式は，van der Merwe が与えた式を変形して，電顕像コントラストの計算に都合のよい表式に書きあらためたものである。

成長結晶と下地結晶が単純立方構造ではなく，より一般の構造（ここでは面心立方構造，あるいは体心正方構造）では，$\eta$ を指定したときに（AI-12）式で定まる $P$, $\nu$ を (AI-13)～(AI-17)式中の $P$, $C$ に用いれば

よい。さらに少々の計算を行うと（AI-9),(AI-11）式で必要な $d\alpha/dz$ に関して以下の式が導かれる。

$$\frac{\partial R^a}{\partial z} = -\frac{\beta}{2\pi} \mathrm{Im}\left[\frac{A\gamma}{1-A\gamma}\left\{(3-2\nu) - \frac{z}{1-A\gamma}\right\}\right] \quad (z>0,\ a>b)$$

$$\frac{\partial R^b}{\partial z} = +\frac{\beta}{2\pi} \mathrm{Im}\left[\frac{A\delta}{1-A\delta}\left\{(3-2\nu) + \frac{z}{1-A\delta}\right\}\right] \quad (z<0,\ a>b)$$

$$\gamma \equiv e^{-z}e^{iX}$$

$$\delta \equiv e^{+z}e^{-iX} \qquad \text{(AI-18)}$$

また，界面の位相変化分について

$$R^b(0) - R^a(0) = -\frac{\beta}{2\pi}\left(\frac{P}{2\pi}\right)\mathrm{Im}\left[2(1-\nu)\ln\frac{1-Ae^{iX}}{1-Ae^{iX}}\right]$$

$$-\frac{b\nu}{P}X - \frac{b\nu}{2} \qquad \text{(AI-19)}$$

が得られる。

b) ミスフィット転位が形成されていない場合

オ1，オ2結晶中の弾性歪はないので，回折波は界面でのみオ1，オ2結晶の格子定数の差異による位相変化をうける。この変化量は，

$$R^b(0) - R^a(0) = -\frac{c}{P}X - \frac{c}{2} \qquad (a>b) \quad \text{(AI-20)}$$

から与えられる。

電顕像コントラストの計算は Sn/SnTe，PbS/PbTe，PbSe/PbTe の各場合について，電子線加速電圧 100 KV で，8～12 波の多波計算を

Table AI-1

(a) Structure Factor: $F_g^o = F_g^r + F_g^i$

| g | $F_g^r$ Sn | $F_g^r$ SnTe | $F_g^i$ Sn & SnTe |
|---|---|---|---|
| 000 | 39.2 | 79.2 | 0.08 |
| 200 | 26.4 (288 A)* | 55.8 (318 A) | 0.088 |
| 400 | 14.2 | 31.2 | 0.108 |
| 600 | 8.6 | 19.4 | 0.140 |
| 800 | 5.6 | 13.2 | 0.172 |
| 1000 | - | - | 0.205 |
| 1200 | | | 0.243 |
| 1400 | | | 0.285 |

| g | $F_g^r$ PbS | $F_g^r$ PbSe | $F_g^r$ PbTe | $F_g^i$ PbS PbTe |
|---|---|---|---|---|
| 0 0 0 | 71.6 | 86.3 | 92.8 | 0.08 |
| 2 2 0 | 36.86(402A) | 42.1 | 50.56(378A) | 0.093 |
| 4 4 0 | 15.26 | 17.6 | 21.62 | 0.135 |
| 6 6 0 | 7.84 | 8.52 | 10.32 | 0.184 |
| 8 8 0 | 4.23 | 4.02 | 4.85 | 0.230 |
| 1010 0 | 2.28 | 2.08 | 1.85 | 0.302 |
| 1212 0 | 1.20 | 0.54 | 0.99 | 0.328 |
| 1414 0 | - | 0.30 | 0.40 | 0.40 |
| 1616 0 | | 0.10 | 0.20 | 0.50 |

* extinction distance, $\xi_g$

(b) Elastic Moduli

| | Sn/SnTe | PbS/PbTe | PbSe/PbTe |
|---|---|---|---|
| $\nu$ | 0.357 | 0.18 | 0.18 |
| $2\pi\frac{\lambda^\dagger}{G}$ | 4.89 | 3.83 | 3.83 |

行った。計算に用いた散乱構造因子，格子変形に関連した弾性定数，その他の値を表（AI-1）に示した。構造因子については Debye-Waller の熱振動因子を無視した。異常吸収距離の値の選び方は，成長結晶および下地結晶の厚さがせいぜい 消衰距離（≈ 300 Å）以下であるため，像コントラストには大きな影響をもたない。

## I-3. 2重結晶膜の電顕像コントラストの現われ方

Weak beam 法では，高次の反射（これを以下 h 反射とする）を強く励起するような回折条件で，比較的低次の回折波（これを以下 g 反射とする）の暗視野像の観察を行う。この場合，g 反射はブラック条件から相当にはずれている。したがって，完全結晶では入射波は g-格子面でほとんど回折されずに透過してしまう。ところが，転位が存在する場合には，転位近傍の歪による格子面の歪のために，そのごく近傍だけが強く入射波をブラッグ反射し転位線像が g-反射波の暗視野像（g-暗視野像とよぶ）に現れる。

g-回折波の振幅は，(AI-5) 式から，入射波の強度を一定とする運動学的近似をすると，

$$\phi_g(z_0) \approx \pi i \frac{\phi_0}{\xi_g} \int_{z_i}^{z_0} dz \cdot \exp\left[-2\pi i \left( S_g^h z + g \cdot R \right)\right] \quad (AI\text{-}21)$$

で与えられる。

ミスフィット転位が形成されていない場合を考える。簡単のため，第1，第2結晶の膜厚を等しくとり，t とする。(AI-20, 21) 式から，

$$|\phi_g|^2 = 2t^2 j_0^2\left(\tfrac{1}{2} S_g^h t\right) \times \left[1 + \cos 2\pi \left\{ gC\left(\frac{x}{P} + \frac{1}{2}\right) + S_g^h t \right\}\right] \quad (AI\text{-}22)$$

が得られる。これは一様なモアレ縞コントラストを与える。

ミスフィット転位が形成されている場合，転位の歪場 $R^a$, $R^b$ による格子面の曲りを

$$R^{a,b} = R^{a,b}\Big]_{z=0} + z\cdot\frac{\partial}{\partial z}R^{a,b}\Big]_{z=0}$$

と近似して，(AI-21)式を計算する。ミスフィット転位のコントラストは

$$|\Phi_g|^2 = t^2 j_0^2(S't)\times\left\{1+\cos 2\pi\{gU'+S't\}\right\} \quad (AI\text{-}23)$$

となる。ここに，

$$S' = S_g^h - \frac{\partial}{\partial z}(g\cdot R^a)\Big]_{z=0} \quad (AI\text{-}24)$$

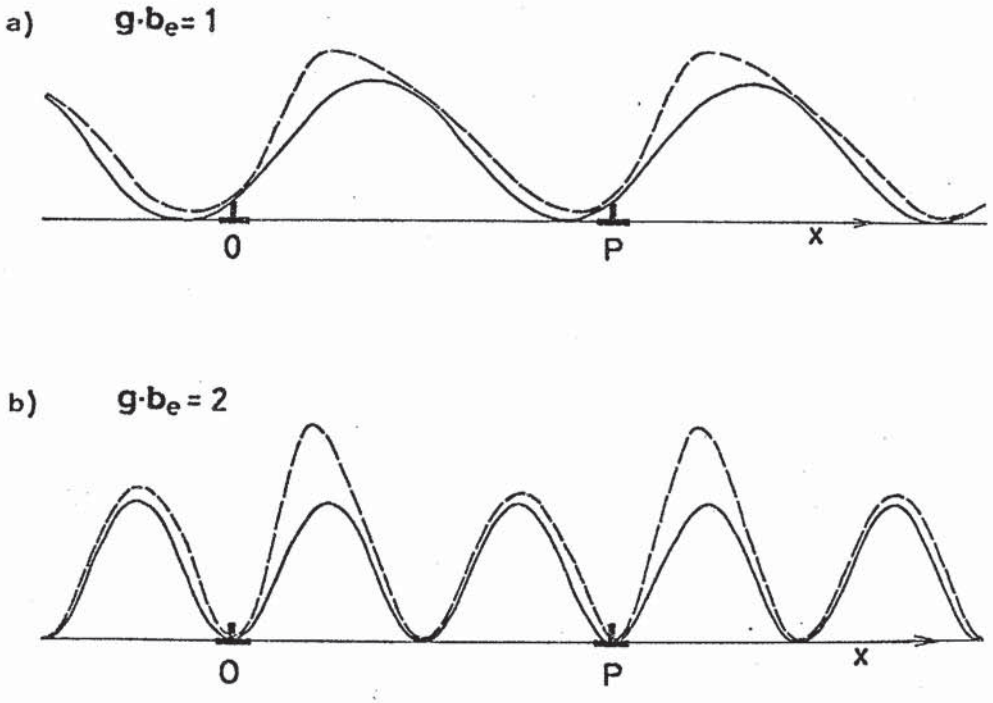
$$U' = b_v\left(\frac{x}{p}+\frac{1}{2}\right) + (R^a - R^b)_{z=0}$$

で，$U'$ はオ1，オ2結晶の界面での相対変位である。

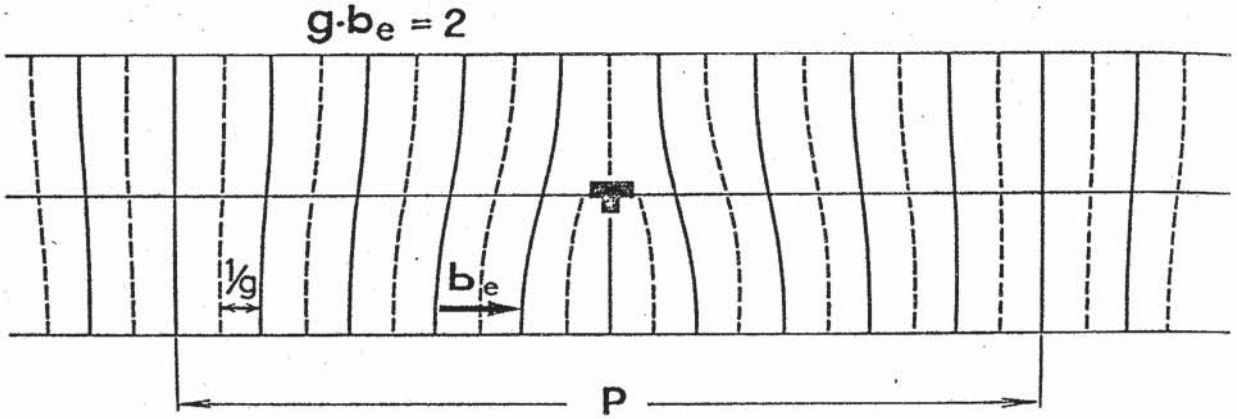
(AI-23)式は，ミスフィット転位の形成されていない場合の(AI-22)式と形式的には全く同じであることが注目される。図(AI-3 a, b)の実線はそれぞれ(AI-22)式で $gc=1,2$ とした場合のモアレ縞コントラストを模式的に描いたものである。同じ回折条件での(AI-23)式の像コントラストでは，$S'$ が(AI-24)式のように変化し，転位近傍で $S'\approx 0$ となること，また，そこで $j_0(S't)$ が非常に大きい値をもつことから図(AI-3a, b)のモアレ像と相異する。$gb_v=1$ の場合は，図(AI-3a)に破線で示したように，正弦関数から歪んだ形のピークが現われる。図(AI-4)に実線と破線で交互に示した格子面，すなわち $gb_v=2$* の回折波では，図(AI-3b)に破線で示したように，転位による強い強度ピークと，モアレ縞に相当する弱い強度ピークが交互に現れることがわかる。

蒸着2重膜では，膜厚が 50 Å ないし 200 Å と比較的薄いので，運動学的回折理論によって図(4-15)に示した多波の動力学的回折理論に

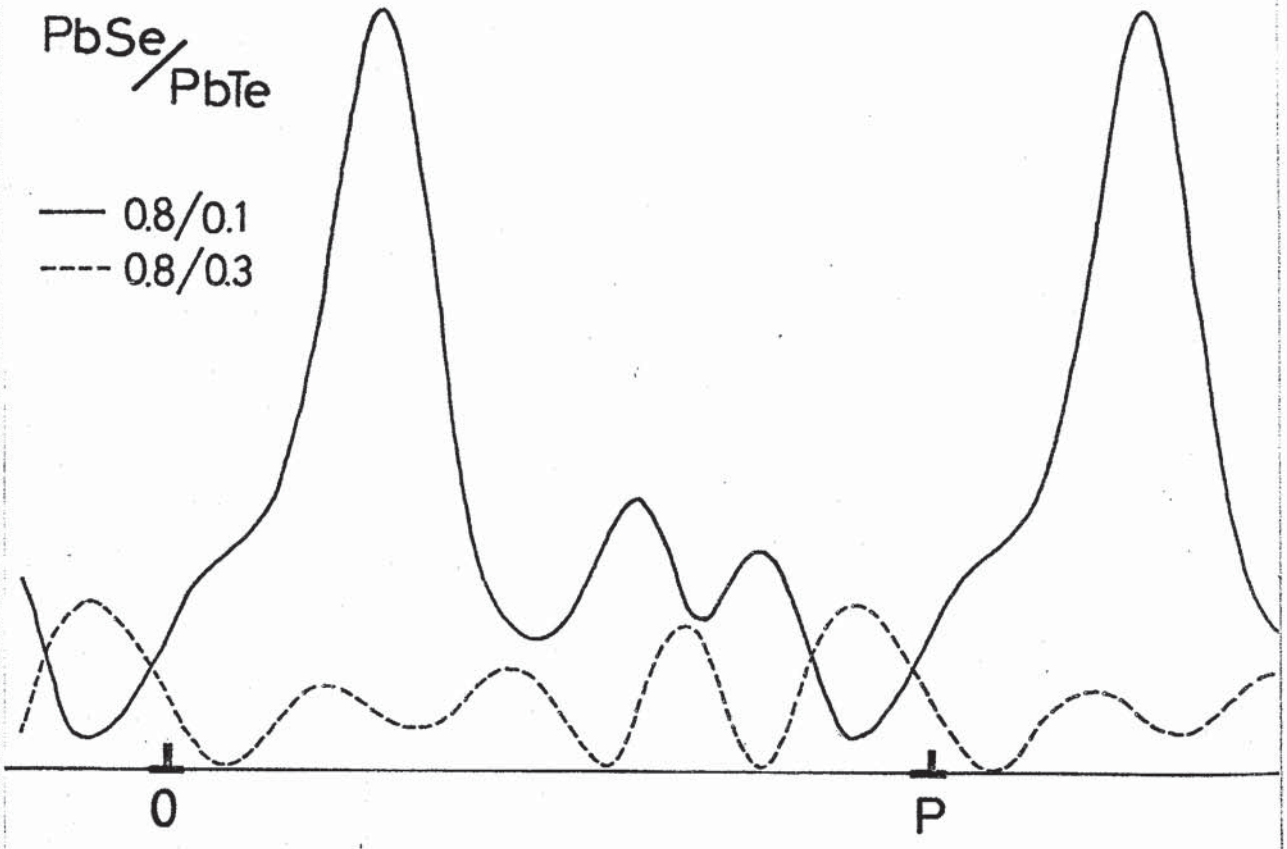
* この場合の反射格子面と転位の関係を図AII-4に示す。




図AI-3　界面にミスフィット転位がある場合（鎖線）とない場合（実線）の電顕像コントラスト．(a) $gb_e = 1$ ，(b) $gb_e = 2$
鎖線のピーク強度が交互に強弱を示していることに注目．




図AI-4　g·be＝2の反射格子面.




図AI-5　g·bv＝2の反射，(220)反射，による PbSe/PbTe の多波動力学的回折コントラスト．転位周囲内に4つの強度ピークが現われていることに注意せよ．反射条件は(660)反射がブラック条件を満たすところである。膜厚はそれぞれの消衰距離を単位として示してある。

よる像コントラストが定性的には説明される。ところが，転位が形成されていない場合にも，図(4-13)のように，$g_b=1$ でピーク形状が正弦関数から歪んでいること，また $g_b=2$ で隣り合ったモアレ縞のピーク強度が異なることなど，運動学的理論で説明されない点もあり、多波効果が無視しえないことを示している。PbSe/PbTe の場合の多波計算で，ミスフィット転位が形成されている $g_b=2$ の場合に，4つの強度ピークが現われてくる（図AI-5）のも多波の効果である。これらは動力学的回折理論から解析的に調べられる。

# 付録 Ⅱ　格子歪の鋸歯状変化

## Ⅱ-1.　1次元原子鎖モデル

Nケの原子からなる1次元原子鎖を考える。原子は互に，弾性定数が $\mu$ で，自然長が $a_0$ であるバネで結合されているとする。この1次元原子鎖を，周期的に変化する下地結晶のポテンシャル場

$$V(x) = V_0 + V_1 \cos(qx) \quad ; \quad V_1 > 0 \qquad (A\text{Ⅱ}-1)$$

の上におく。ここに，$V_0, V_1$ は界面ポテンシャル振幅*で，$q = 2\pi/b$ は下地結晶原子の原子間距離 $b$ の逆数で与えられる逆格子ベクトルである。まず第一に，1次元原子鎖は一様に $\varepsilon$ だけ歪むと仮定して，1次元原子鎖の安定配置と格子歪をきめる。第 $\ell$ 番目の原子（$-N/2 < \ell < N/2$）は $x_\ell = c_0 + \ell a$ に位置するとする。ここで，$a = a_0(1+\varepsilon) = b(1+\eta)$ で，$\eta = (a-b)/b$ と定義する。このとき，下地ポテンシャルの山に対する第 $\ell$ 番目の原子の相対的位置は

$$U^{(0)}(\ell) = \eta b \ell + c_0$$

となる。第Ⅳ章の図（4-17a, b）の還元配置では，それぞれ $c_0 = b/2$ あるいは $c_0 = 0$ としたときの $U^{(0)}(\ell)$ の位置に個々の原子をおいてある。

原子鎖の安定配置は $\varepsilon$ および $c_0$ の値を以下の式で定義される1原子あたりの平均界面エネルギーを最小にするように選ぶことによって与えられる。

* 付録Ⅲを参照

$$E_i = \frac{1}{N}\left\{ \sum_{\ell} V(x_\ell) + \frac{1}{2}\mu \sum_{\ell} (x_\ell - x_{\ell-1} - a_0)^2 \right\} \quad (\text{AII-3})$$

(AII-3)式で，第1および第3項はそれぞれ，ミスフィットエネルギー $E_m$，および弾性歪エネルギー $E_s$ である。

ミスフィットエネルギーは（AII-3）式の和を積分で近似することによって，

$$E_m^{(0)} = V_0 + V_1 \cdot \cos(\varphi C_0) \cdot j_0(\pi D/P) \quad (\text{AII-4})$$

とまめられる。ここに $j_0(Z)$ は第零次の球ベッセル関数であり，$D = Na$ は1次元鎖の長さで，$P = ab/(b-a)$ はモアレ縞巾である。ここで注目すべきことは，（AII-4）式で与えられるミスフィットエネルギーが $Z = \pi D/P$ という変数を通して，すなわち，1次元鎖の長さと歪によって $j_0(Z)$ による振動的変化をすることである。以上により，1次元鎖の弾性歪エネルギーを加えて，1原子あたりの界面エネルギーは，

$$E_i^{(0)} = \frac{1}{2}\alpha\varepsilon^2 + E_m^{(0)} \quad (\text{AII-5})$$

となる。ここに $\alpha = \mu a_0^2$ である。

（AII-4），（AII-5）式から容易に，1次元鎖の安定配置は 図（4-17）の奇配置あるいは偶配置にそれぞれ対応した $C_0 = b/2$ あるいは $C_0 = 0$ のいづれかであることがわかる。還元鎖は，奇配置では奇数個の下地ポテンシャルの谷を占め，偶配置では偶数個の谷を占めている。

$D/P = N\eta$ という関係式を用いて，奇配置および偶配置のそれぞれについて（AII-5）式の界面エネルギーをいろいろな N の値に対して計算してみる。計算の都合上，$S = \frac{\pi}{2N_0^4}\left(\frac{\alpha}{V_1}\right)$ を $\frac{\alpha}{V_1}$ の代りに変化パラメ

ータとして用いた。ここに $N_0$ は歪のない1次元原子鎖が下地のポテンシャルの山から次の山の位置を占めるまでの原子数で，Sn/SnTe の場合，(200) モアレ縞間隔中に含まれる Sn の（200）格子面の数に相当し，ほぼ 12 に等しい。図（4-13a, b）の曲線群は $S=0.05$ についての計算結果である。ここでいう S の値は Jesser & van der Merwe[38] の論文では $2\pi l_0^2/P_0^4$ に相当する。

$\alpha/V_1$ の種々の値についての格子歪の変化について補足する。

(1) $S=0.05$ の場合の格子歪は図(4-11) に実線で示した鋸歯状変化を示す。

(2) $S=0.025$ の場合には，図(AII-1) の曲線①にそって，鎖が長くなるにつれて単調に増加していき，下地格子との格子ミスフィットを完全に弾性歪だけで緩和してしまう。すなわち，核成長した粒子が，成長につれてその格子歪を増大していき，下地に完全に整合した膜を形成する場合に相当する。*
原子鎖のもつエネルギーに注意してみると，曲線①上のA点では，一時的に準安定平衡状態となり，破線で示した格子歪のより小さい状態の方がより低いエネルギーをもつ安定状態であることが知れる。したがって本文中で議論したように，奇配置から偶配置への遷移の活性化がおこれば，A点で格子歪の減小を伴って実線の曲線で示したような格子歪の鋸歯状変化がおこる。

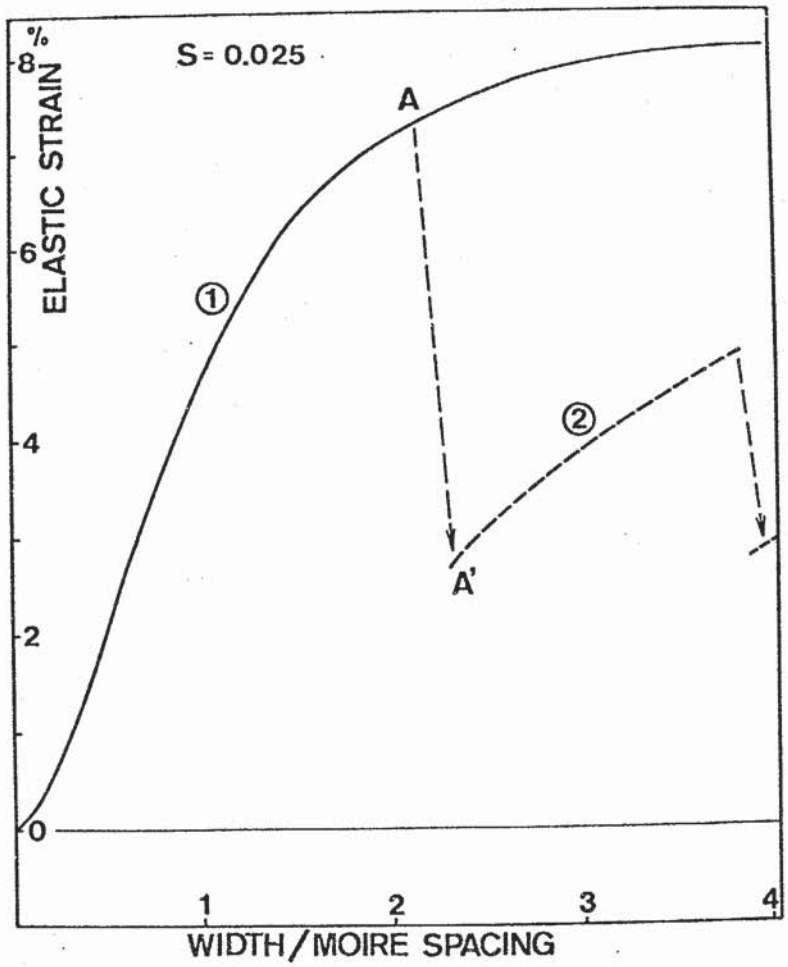
(3) $S=0.08$ の場合，図（AII-2）の曲線②にみられるように，正の格子歪だけでなく，負の歪が現れる。これは Jesser & van der Merwe がすでに指摘しているところである。[38]

安定配置にある1次元鎖のもつ平均歪は（AII-5）式の微分をとることによって解析的に，

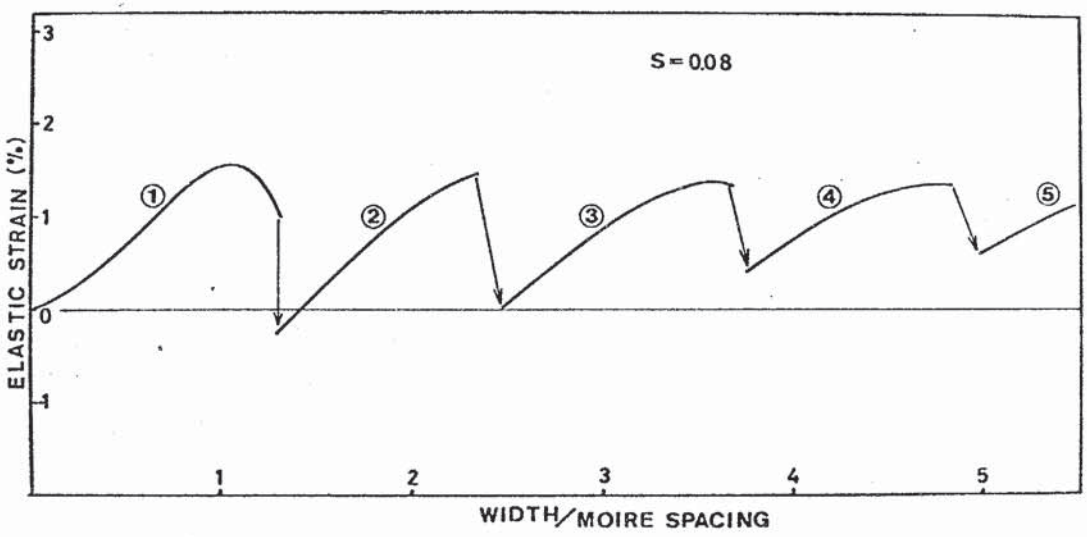
$$\bar{\varepsilon} = \pi\left(\frac{V_1}{\alpha_1}\right)\frac{D}{b}\cdot j_1(Z)$$

と表現される。ここに $j_1(Z)$ は1次の球ベッセル関数である。

＊この場合に相当する実際の観察例はなく，また報告もされていない。




図AII-1　S=0.025の場合の1次元原子鎖の格子歪（AII-5式）
原子鎖の中がルさいときは格子歪がほぼ零である．
A点で鎖は準安定状態となり，そこで遷移が起らなければ，実線で示されるように鎖は下地膜にpseudo-morphicになり，一方，遷移が起れば，破線で示すような歪の鋸歯状変化がおこる．




図AII-2　S=0.08の場合の1次元原子鎖の格子歪（AII-5式）原子鎖の巾が小さいときには，格子歪がほとんど導入されていないことに注意しよう．①から②へ遷移したとき“負の歪”が現れることに注意．

## Ⅱ-2. 界面原子位置緩和を取り入れた1次元原子鎖モデル

ここでは，原子鎖が一様に歪むだけではなく，界面原子位置の緩和を考慮した場合に，付録Ⅱ-1で得られた平均歪 $\varepsilon$ に付加される局所歪 $\Delta\varepsilon$ をまめ，$\Delta\varepsilon$ の界面エネルギーへの効果について考察を進めてみる。Fletcher & Adamson に従って，変分法を用いて $\Delta\varepsilon$ の見積りを行う。原子鎖の第 $\ell$ 番目の原子は，付録Ⅱ-1で与えた $\square^{(0)}(\ell)$ に加えて，さらに $F(x_\ell)$ だけ変位し，$x'_\ell = x_\ell + F(x_\ell)$ の位置を占めるとする。$F(x_\ell)$ は奇配置あるいは偶配置の原子鎖については，フーリエ級数で展開してよいとし，

$$F(x) = 2\sum_{m>0} F_m \cdot \sin(mKx) \qquad (AⅡ-6)$$

とする。ここで $K = 2\pi/P$ である。局所歪 $\Delta\varepsilon$ は $\partial F(x)/\partial x$ で与えられるから，(AⅡ-6) 式から直接

$$\left.\begin{aligned} \Delta\varepsilon &= \sum_m \varepsilon_m \cdot \cos(mKx) \\ \varepsilon_m &= 2mKF_m \end{aligned}\right\} \qquad (AⅡ-7)$$

と表わせる。

界面ポテンシャル $V(x)$ は付録Ⅱ-1で与えた表式を一般化し，高次のポテンシャル振幅を含めて，

$$V(x) = \sum_{n>0} V_n \cdot \cos(n\varphi x) \qquad (AⅡ-8)$$

と表わせる。(AⅡ-3)式で定義されるミスフィットエネルギーを計算すると，

$$E_m = \mathrm{Real}\ \frac{1}{N}\Big[\sum_{\ell}\sum_{n} V_n e^{i\zeta x_\ell} \prod_{m}\sum_{p=-\infty}^{\infty} J_p(2n\zeta F_m) e^{ipmKx_\ell}\Big]$$

$$= \sum_n V_n \Big\{\prod_m J_0(2n\zeta F_m)\Big\} \times \Big[ j_0(Z)$$

$$+ \sum_m \sum_{p>0} \frac{J_p(2n\zeta F_m)}{J_0(2n\zeta F_m)} \big\{ j_0((n+pm)Z) + (-)^p j_0((n-pm)Z)\big\}\Big]$$

(AII-9)

となる。ここで，$J_p(x)$ は $p$ 次のベッセル関数である。角括弧の中の第1項は付録II-1で求めたミスフィットエネルギー $E_m^{(0)}$ に対応し，第2項以下は付加的な局所歪によって生じたエネルギーに対応する。

弾性歪エネルギーも，(AII-3)および(AII-6)式から計算することが出来，結果は $\varepsilon$, $F_m$ で表わされる。

(AII-9)式で，ミスフィットエネルギーに寄与している ポテンシャル振幅 $V_n$ のうち高次のものを無視して $V_1$ までを取り出し，局所歪の $F_1$ だけが大きいとする。さらに，弾性エネルギーについても，$F_1$ の項だけを取り出すと，界面エネルギーは

$$E_i = E_i^{(0)} + V_1\big(j_0(2Z) - 1\big)\cdot(2\zeta F_1)$$

$$+ \alpha\big[2j_0(Z) + \big(1 + j_0(2Z)\big)(KF_1)\big](KF_1)$$

となる。これより，1次元鎖の安定配置を与える最小エネルギーと，それに対応する局所歪は

$$E_i^{min} = E_i^{(0)}(\bar{\varepsilon}) - \frac{\alpha}{4}\big(1 + j_0(2Z)\big)\cdot(\bar{\varepsilon}_1)^2$$

$$\overline{\Delta\varepsilon} = \frac{V_1}{2\alpha}\left(\frac{P}{b}\right)\cdot\Phi(Z)\cdot\cos(Kx) \qquad \text{(AII-10)}$$

となる。ここに $\Phi(\xi)$ は 図(AII-3) に示すように $D/\xi > 1$ ではほとんど一定で，1に等しい。界面エネルギーの第2項は局所歪による効果を表わし，局所歪はエネルギーを減少させることを示している。図(4-18b)中の破線で示した曲線は，$N=18$ の実線で示したエネルギー曲線に対し，局所歪エネルギーを付加したものである。

(AII-7) 式で，局所歪のフーリエ展開係数の高次項の大きさを逐次見積っていくと，$\varepsilon_n \propto 1/n$ という結果を得る。これは，van der Merwe が連続2重膜の場合に得た結果 $\varepsilon_n \propto 1/n$ と完全には一致しないが，類似な歪場を与える。

## 付録 III　粒子方位と界面エネルギー

MgO の（001）面上に他の結晶がある一定の方位で連続膜を形成している場合の界面エネルギーを考えてみる。絶対零度の下地結晶表面上に吸着した単原子が表面上の $\mathbf{r}$ という場所でもつポテンシャルエネルギー $V^S(\mathbf{r})$ は次のフーリエ級数で表わされる。

$$V^S(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}_S} V^S_{\mathbf{k}_S} \cdot e^{i\mathbf{k}_S \cdot \mathbf{r}}$$

ここに，$\mathbf{k}_S$ は下地結晶表面に平行な逆格子ベクトルで，下地結晶格子の単位ベクトルを $a_S, b_S$，それぞれの逆格子ベクトルを $a_S^*, b_S^*$ とするとき，

$$\mathbf{k}_S = m\,a_S^* + n\,b_S^*$$

となる。ここに $m, n$ は整数値をとる。

成長膜の単位面積あたりの界面エネルギーは，成長膜がおおっている下地面の広さを面積 $S$ とすると，

$$E^S = \frac{1}{S} \sum_{\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{k}_S} V^S_{\mathbf{k}_S} \cdot e^{i\mathbf{k}_S \cdot \mathbf{r}} \qquad (A\text{III}-1)$$

となる。ここに，$\mathbf{r}$ は成長結晶の個々の界面原子の位置を表わし，界面で原子位置の緩和が無い場合，

$$\mathbf{r} = \tau + p \cdot a + q \cdot b \qquad (A\text{III}-2)$$

となる。ここに，$\tau$ は下地と成長結晶の単位格子の原点の位置のズレを表わし，

$a$, $b$ は成長結晶の界面内にある単位格子ベクトルである。

同様にして，成長結晶からみた界面エネルギーは

$$E = \frac{1}{S} \sum_{\mathbb{R}_S} \sum_{k} V_k \cdot e^{ik \cdot \mathbb{R}_S}$$

で与えられる。ここに，$k$ は成長結晶の界面に平行な逆格子ベクトル，$\mathbb{R}_S$ は下地結晶の個々の界面原子の位置で，それぞれ

$$k = p \cdot a^* + q \cdot b^*$$
$$\mathbb{R}_S = -\tau + m \cdot a_S + n \cdot b_S$$

となる。

界面で原子位置緩和が無く，したがって成長，下地結晶ともに弾性的な変形が無い場合には，全界面エネルギー，$E_m$ は

$$E_m = \frac{1}{2}(E^S + E)$$

となる。Fletcher は，さらに，界面原子の位置緩和を取り入れて，より一般的に2重結晶界面のエネルギーを議論しているが，ここでは界面力が弱く界面の原子位置緩和が無視出来る程に小さい場合を考える。

次に，成長結晶が（００１）-P方位をもつ場合と，（００１）-R45°方位をもつ場合について，界面エネルギーと界面ポテンシャルのフーリエ展開係数 $V^S_{k_S}$, $V_k$,（以下，これらを ポテンシャル振幅 と呼ぶ）との関連について具体的に求めてみる。成長結晶が連続膜を形成しているかあるいは充分広い島状であるときには，（AⅢ-1）式中の項

$$\frac{1}{S} \sum_{\mathbb{R}} e^{ik_S \cdot \mathbb{R}}$$

は $k_S$ の値によって δ-関数的にふるまう。この項は（AⅢ－2）式を用いると

$$e^{i k_S \cdot \tau} \times \delta(k_S,\ p a^* + q b^*)$$

となる。したがって $E^S$ は

$$E^S = \frac{1}{ab} \sum_{m,n} V^S_{m,n} \cdot \exp\left[ i \{ m(a_S^* \tau) + n(b_S^* \tau) \} \right]$$

$$\times \delta(m a_S^* + n b_S^*,\ p a^* + q b^*) \qquad (AⅢ-3)$$

となる。同様にして，

$$E = \frac{1}{a_S b_S} \sum_{p,q} V_{p,q} \cdot \exp\left[ i \{ p(a \cdot \tau) + q(b \cdot \tau) \} \right]$$

$$\times \delta(p a^* + q b^*,\ m a_S^* + n b_S^*) \qquad (AⅢ-4)$$

となる。

i) (001)-P 方位

成長結晶と下地結晶の格子定数比が1近傍の場合，すなわち，$a \approx a_S$ $b \approx b_S$ の場合を考える。$E^S$ あるいは $E$ に寄与するポテンシャル振幅は（AⅢ-3），（AⅢ-4）式中の δ-関数が大きい値をとる $m=p$，$n=q$ に対応するものである。それらを取り出すと，

$$E_m = \frac{1}{2ab}(V^S_{00} + V_{00}) \qquad (AⅢ-5)$$

$$+ \frac{1}{ab} \sum_{m,n} (V^S_{mn} + V_{mn}) \times \cos(m\tau_a + n\tau_b)$$

となる。ここに，$\tau = \tau_a a_S + \tau_b b_S$ とした。

成長，下地結晶が面心立方構造の場合，界面をはさんでそれぞれの才1

層からのポテンシャルを考え，(AⅢ-5) 式から低次のポテンシャル振幅から順に取り出して書き下すと，

$$E_m = \frac{V_0}{ab} + \frac{2}{ab}(V_{11}^S + V_{11})\{\cos 2(\tau_a+\tau_b) + \cos 2(\tau_a-\tau_b)\} + \frac{2}{ab}(V_{20}^S + V_{20})\{\cos 2\tau_a + \cos 2\tau_b\} + \cdots\cdots \quad (AⅢ-6)$$

となる。(001)-P方位では $V_{11}$ あるいは $V_{20}$ の大きさの大小が界面ミスフィットエネルギーを決め，方位成長粒子の安定性に関与する。

ii) (001)-R45°方位

成長結晶と下地結晶の格子定数比が $\sqrt{2}$ に近く，(001)-R45°方位をもつ場合，すなわち $a_l = a_s + b_s$，$b = -a_s + b_s$ の場合を考える。(AⅢ-3) および (AⅢ-4) 式の $\delta$-関数を大きくする $(m, n)$ あるいは $(p, q)$ の組は $m = p - q$，$n = p + q$ を満足するものである。したがって，この条件を満たす $V_{mn}^S$，$V_{pq}$ が界面ミスフィットエネルギーに寄与する。ここで，

$$m(a_s^* \vec{l}) + n(b_s^* \vec{l}) = p(a^* \vec{l}) + q(b^* \vec{l}) = m\tau_a + n\tau_b$$

$$ab = 2a_s b_s$$

に注意すると，

$$E_m = \frac{1}{2ab}(V_{00}^S + 2V_{00}) + \frac{1}{ab}\sum_{m=p-q}\sum_{n=p+q}(V_{mn}^S + 2V_{pq})\cos(m\tau_a + n\tau_b) \quad (AⅢ-7)$$

となる。(i)と同様に面心立方構造の場合を考え，$(p, q)$ の値の小さい項から順次 $V_{mm}^S + 2V_{pq}$ を書き下していくと，

$$E_m = \frac{V_0'}{ab} + \frac{2}{ab}(V_{02}^{S} + 2V_{11})[\cos 2\tau_a + \cos 2\tau_b]$$

$$+ \frac{2}{ab}(V_{22} + 2V_{20})[\cos 2(\tau_a+\tau_b) + \cos 2(\tau_a-\tau_b)]$$

$$+ \cdots\cdots \qquad (A\text{Ⅲ}-8)$$

を得る。