反射電子回折におけるステップの効果

山梨大学・教育学部 川 村 隆 明

Takaaki KAWAMURA : The Effect of Surface Steps on RHEED.

The effect of surface steps on RHEED is described on the basis of calculated intensities based on multiple scattering theory from periodic arrays of steps. The results show that multiple scattering theory is necessary to interpret intensities even qualitatively. For example, 1) the intensities are quite different from those by single scattering theory, and 2) the intensities strongly depend on the incident beam azimuth to the step edges. In application, the intensity variations from stepped surfaces as a function of the number of atoms in the topmost layer are used to analyse RHEED intensity oscillations during molecular beam epitaxy. [J. Cryst. Soc. Jpn. 28, 209 (1986)].

1. はじめに

反射電子回折 (RHEED) は低速電子回折 (LEED) などとともに表面の構造解析の有力な手段として知られている¹⁾。RHEED では 10~100 keV の電子を表面にすれすれの角度 (0.5° ~ 5°) で入射させることで結晶内への侵入距離を小さくし、表面からの回折を大きくし、表面構造の情報を多くしている。このことから、もし表面近くにステップなどの表面原子層の乱れがある場合には、RHEED はこの乱れに対しても敏感になることが予想される (第 1 図)。表面構造を定量的に解析するときには、表面の粗さの効果は当然重要になる。またステップ表面は触媒などの面からみても興味があり、ステップの構造、ステップの上面と下面の原子位置変化など固有のおもしろさがある。RHEED が表面のステップに敏感であることを利用すれば、これまでの LEED による研究²⁾以上にステップ表面が解析できることになる。

我々は、ここ 2, 3 年 RHEED に対する表面のステップの効果を多重散乱理論に基づく計算によって調べ、1) ステップの効果がステップ端と入射電子方位との相互の位置関係によって大きく違うこと、2) 運動学的 1 回散乱理論による結果と違うこと、従って Henzler らによる LEED でのステップ構造の解析³⁾には問題があること、3) 応用として、分子線エピタキシー (MBE) 成長中の RHEED 強度の振動をうまく説明できること、を明らかにしてきた。

第 1 図 RHEED における入射ビームと結晶表面の位置関係。入射視射角は 0.5° から 5° 程度であるので、(b) のように表面にステップがあると強度に与える効果は大きい。

以下ではこの結果を中心にして RHEED におけるステップの効果を述べることにする。

RHEED に使われている電子ビームの大きさは大体 $0.1\text{mm}\phi$ である。これを表面に照射すると、入射角 (RHEED では表面からの角度視射角が用いられる) を θ とするとき、ビームは入射方向に伸びた長円形に近いものとなる。結晶表面での大きさは $\theta \approx 1^\circ$ のとき、 $6\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ となる。この範囲で表面が平坦であれば良いことになるが、実際にこのような広い範囲にわたって平坦な面を得ることは容易ではない。八木らの REM (反射電子顕微鏡) 像をみても³⁾ Si (111) 劈開面で平坦な部分は数千オングストロームから数ミクロン程度である。数ミクロン以上の範囲で平坦であれば、回折の上からは平らであるとして問題ない。回折に影響するのは電子の可干渉距離 (RHEED では $100 \sim 500\text{\AA}$) の範囲のステップであるが、これとて、多くの金属の表面ではしばしば存在している。

このような表面のステップを問題にするのは現在の計算では容易ではない。そこで以下では、まず数 $10\text{\AA}$ 程度の間隔でステップがあるような、ステップ密度が大きい表面からの RHEED 強度を問題とする。

2. 理論的基礎

RHEED で使われる電子のエネルギーは $10 \sim 100\text{keV}$ であり、この電子の固体内での平均自由行程は約 $100\text{\AA}$ であるので、表面の原子による散乱は 1 回散乱として近似して良いと思われるかも知れない。しかし、第 2 図に示したように、RHEED では電子が表面すれすれに入射するため、電子は表面層の原子を串刺しにした形で通過する。串刺しにされた原子の数は $50 \sim 100$ 個になる。電子は表面の 1 層内の原子の 100 個近くと相互作用することになる。言い換えれば電子は 100 個近くの原子によって散乱されてきたとみなくてはならないのである。このことは表面ステップがあるときにもあてはまる。ステップを作っている原子は 2 層あるいはそれ以上の表面層に含まれている原子から成るが、それらの原子の 100 個近くと電子は相互作用する。さらに結晶表面は 1 層から成るものではなく、その下にバルクの原子層が規則的に並んでいるので、このバルクからの電子の散乱についても考えなくてはならない。ステップからの電子の散乱を正しく見積る上でも、バルクからの散乱を考える必要がある。

第 2 図 RHEED の電子線が一つの層内の原子を横切る様子を示す模式図。実際には 50 から 100 個の原子を串刺しにする。

第 3 図 多重散乱理論の取扱いを示す模式図。

(a) 結晶を表面に平行な原子層に分け、
(b) 原子のポテンシャルをさらに細かいスライスに分ける。(c) スライスによって切断された原子の様子。

そこで電子と結晶原子との多重散乱を計算する必要がある。計算法は Maksym と Beeby⁴⁾ によるもの Ichimiya⁵⁾ によるものがあるが、二つの方法は基本的には同じである。この方法ではまず結晶を表面に平行な層に分ける (第3図(a))。各層内では原子が周期的に配列していて、表面に平行な二次元面内において、二次元逆格子ベクトル $\mathbf{g}$ が与えられるものとする。こうすると、原子のポテンシャル $V(r)$ は、座標 r の表面平行成分を ρ 、垂直成分を z として、

$$V(r) = \sum V_g(z) \exp(i\mathbf{g} \cdot \rho)$$

という形にフーリエ級数展開できる。こうしてできた $V_g(z)$ は結晶内で第3図(b)に示すような形になっている。 $V_g(z)$ の形は $\mathbf{g}$ の値、結晶の種類による。通例 $V_g(z)$ は電子の原子による散乱因子⁶⁾ を逆フーリエ変換して求められる。

次に一つの層内での多重散乱を解くのに、層を表面に平行な薄い層 (スライス) に分割し、 $V_g(z)$ をポテンシャルとするシュレーディンガー方程式を数値積分していく (第3図(c))。1枚のスライスの厚さ Δz が積分のきざみになる。この方法の原理は透過型の電子回折で知られているマルチ・スライス法⁷⁾ と同じである。RHEED では反射強度を求める必要がある。各スライスでの回折波 ($\mathbf{g}$) ごとの透過係数と反射係数が求められる。これを積み重ねると一つの原子層による反射および透過係数が求まり、さらに結晶をこの原子層の積み重ねと考えれば結晶全体の反射および透過係数が求められる。

この理論を用いて、RHEED におけるステップの効果をとり入れようとするステップも周期的でなくてはならない。現実の多くのステップは非周期的であるが、周期的であるとして計算した結果については以下で述べる。後で分かるように RHEED 強度に対するステップの効果の基本的性質は十分に理解できるのである。

3. 周期的ステップ表面からの RHEED 強度

計算に用いた周期的ステップのようすを第4図に示す。各ステップの高さは1原子層分で、周期はバルク構造のまま切断された平坦な表面に比べ、図の [10] 方向に N_p 倍になっている。[01] 方向の周期に変化はない。ステップ上面すなわち第1層の原子数は [10] 方向に n_0 、従って第1層の原子密度は平坦な面に比べ n_0/N_p になっている。第1層の原子位置はバルク構造を延長したところに置き、表面での格子緩和、再構成構造などの効果については考えないことにする。モデル計算は Al (001) 面について行ったものを以下で示す^{8,9)}。計算では12原子層までを考え、反射回折強度がこれ以上層の数を増しても変わらないことを確認しているので、結晶表面から回折されてくる強度を多重散乱を全て取り入れて求めていることになる。

第5図(a)には平坦な面からの RHEED 鏡面反射強度を視射角 (θ) を変化させて計算したものを示す。この強度 - 視射角曲線をロッキング・カーブとよぶ。方位角は [10] (三次元の結晶方向では [110]) である。強度のス

第4図 多重散乱に用いた周期的ステップの模式図。Al (001) について示す。

第5図 鏡面反射強度ロッキング・カーブ.
(a) 平坦な面, (b) $n_0=1$, (c) $n_0=2$,
(d) $n_0=3$, (e) $n_0=4$, (b)–(c) では
 $N_p=5$.

第6図 鏡面反射強度ロッキング・カーブ.
 $N_p=7$ とし, (a)から(f)へ $n_0=1$ から
6へと変化したもの.

ケールは θ の小さいところで0.05倍してある。曲線にみられるいくつかのピークは二次ブラッグ・ピーク、共鳴ピークなどである。

次にステップの周期を5倍にし ($N_p=5$), n_0 を変化させたときのロッキング・カーブを第5図(b)–(e)に示す。(b)は $n_0=1$, (c)は $n_0=2$, (d)は $n_0=3$, (e)は $n_0=4$ のときである。方位角は [01] で入射ビームとステップ端とが平行である。図(b)–(e)では(a)に比べ全体的に著しい強度の減少がみられる。同様なことは整数次反射10などにもみられる。これはステップがあるため、電子ビームが他の方向に散乱され——今の周期的ステップの場合には $1/N_p$ などの分数次の回折波、一般には散漫散乱が生じ——鏡面反射、整数次反射の強度が減少すると考えられる。

第6図(a)–(f)には入射方位が [10] すなわちステップ端に垂直なとき、 $N_p=7$ とし n_0 を1から6まで変化させたときの鏡面反射ロッキング・カーブを示す。この場合全体的な強度は平坦な場合(第5図(a))に比べてあまり変化せず、またピーク位置についても変化しないものが多い。ピーク強度は n_0 の関数として変化している。たとえば $\theta=4.0^\circ$ のピークについてみると、平坦な面 ($n_0=1$) から n_0 が増加するとピーク強度は減少し、 $n_0=3$ のところで最小となる。さらに n_0 が増加すると強度は増加する。一方 $\theta=4.7^\circ$ のピークでは n_0 の変化に対するピーク強度の振る舞いはちょうど逆になっている。これらピーク強度の変化は各ピークが生じる散乱過程に依存しており、多重散乱計算によってはじめて得られるものである。表面が粗くなると強度が小さくなるという光学的なモデルは成り立たない。

第6図のロッキング・カーブではもう一つ大切なことがある。この入射方位では、 N_p す

なわちステップの周期によらず n_0/N_p の比によって強度が決まるのである。ステップ端が入射ビームに垂直であれば、そのステップ自体は周期的に配列していなくとも n_0/N_p の値が同じであれば、ロッキング・カーブは同じものとなる。言い換えれば、ステップの上面テラスと下面テラス上の原子の数の比が強度を決めていることになる。

入射方位がステップ端に平行なときには、 N_p 倍の周期による分数次反射 ($1/N_p$, $2/N_p$, ……) は多重散乱による影響を強く受ける。一例を第7図に示す。同じ Al(001) で $N_p=5$, $n_0=1$ としたときの $1/5, 0$ 反射のロッキング・カーブである。(a)は1回散乱近似によるもの、(b)は多重散乱理論によって計算したものである。(a)では結晶表面の第1層に1個の原子列が下地原子の5倍の周期で並んでいて、第2層目以下はバルクと同じ構造であるため視射角を大きくしていくと強度は単調に減少する。一方(b)では全く同じ表面構造であって、多重散乱により強度の増減が生じている。ピーク位置は第5図(b)の鏡面反射のピークと関係している。

分数次反射について系統的に調べてみると、分数次反射どうしの相対強度比も1回散乱近似と多重散乱によるものとは差が大きいことが分かった。

これらの結果は Henzler 等が LEED で行ってきた1回散乱近似によるステップ構造の解析結果²⁾とは異なっており、少なくとも RHEED においては多重散乱をとり入れた計算が必要であることを示している。ここで得られた多重散乱による計算は、これまでのステップ構造の決定に大きな疑問を投げかけている。

4. MBE 成長中の RHEED 強度振動への応用

最近人工格子の作製と関連して、MBEによって結晶層を1層ずつ成長させることが行われている¹⁰⁻¹²⁾。この MBE による層成長のモニターの最も有効な手段は RHEED 強度変化を使ったものである。第8図に GaAs(001) 上の GaAs 成長中の RHEED 強度変化を示す¹⁰⁾。横軸は時間であり、結晶表面に付く原子の数と考えられる。縦軸は鏡面反射強度である。強度のピークから次のピークまでの時間は、Ga-Asの1層が成長する時間に対応している。この RHEED 強度振動を用いると成長中の層の数をその場観察できるので非常に有用である。

この RHEED 強度解析は二つの方法で行われている。一つはランダムに原子が付いていて1層ができるものとし、1層内にランダムな原子分布を仮定し、この原子分布からの RHEED 強度計算を1回散乱近似で行うものである^{13,14)}。もう一つは、上に述べてきた、周期的ステップからの RHEED 強度計算を用いて行うもので^{9,15)}、この場合には多重散乱を考えている。ここでは後者について述べる。というのは、飛んでくる原子は表面にランダムにくるが、表面の原子が規則格子を作っているために、飛んできた原子が表面上を移動し、層

第7図 $1/5, 0$ 反射のロッキング・カーブ。
 $N_p=5$, $n_0=1$ 。(a)1回散乱近似,
(b)多重散乱計算によるもの。

成長の途中では長方形ないしは基盤表面原子の対称性を反映した島状の原子層を作りながら 1 層が形成されると考えられる場合が多いからである^{10,15,16}。また第3節で述べたように、

第8図 GaAs (001) 上に As_2 雰囲気中で Ga を飛ばしたときの鏡面反射強度変化。Ga を飛ばし始めると RHEED 強度は振動し始め、Ga を止めると、As によって安定化された表面になる。

第9図 ステップ表面からの RHEED 強度 (第6図) から得られた n_0 に対する鏡面反射強度変化 (a) と 01 反射の強度変化 (b). $\theta = 4^\circ$.

第10図 Si(001) 上に Si を MBE 成長させたときの鏡面反射強度変化。入射方位が $\langle 100 \rangle$ のときの振動 (上図) と $\langle 110 \rangle$ のときの振動 (下図)。振動周期が下図では上図の2倍になっている。

ステップ端が入射ビームに垂直になっていれば、不規則に並んだステップでも規則的なステップでも RHEED 強度は同じになるからでもある。入射角 4° のときのピーク（第 6 図）高さを n_0 の関数としてプロットすると第 9 図のようになる。(a)は鏡面反射強度、(b)は 01 スポットのピーク高変化を示している。明らかに n_0 による RHEED 強度の系統的变化を示している。鏡面反射強度は平坦な表面に対して最大値になり、 $n_0=3$ のとき最小値となっている。01 スポットの強度変化は鏡面反射のそれとは逆に平坦な表面に対して強度最小となっている。このような変化は、物質は全く異なるが GaAs の成長の場合に実験的に見出されている¹⁰⁾。この変化は鏡面反射を作る 00 ロッドの波と 01 ロッドの波の間の干渉によって生じており、多重散乱を用いて初めて理解できるものである⁹⁾。

もう一つ多重散乱による解析がうまくいった例に Si (001) 上の Si の MBE 成長がある。この場合入射ビームが [100] 方位では単原子層を周期とする RHEED 強度振動が鏡面反射で見られるのに対し、[110] 方位では 2 原子層を周期する振動がみられる（第 10 図）¹⁵⁾。同じ成長が入射ビームの方向によって、RHEED 強度振動では異なる周期として観測されるのである。これは第 11 図のような長方形の島状の成長を仮定し、ステップ表面からの RHEED

第 11 図 MBE 成長中の RHEED 強度振動の入射方位依存性（第 10 図）を説明するための、MBE 成長中の単原子層島の形成模式図。

強度の結果と組み合わせるとうまく説明できることが分かった¹⁶⁾。詳細は述べないが、この結果は、第10図のような強度振動を示す Si(001) 表面は、平坦なときには単一ドメインになっていることを示している^{17,18)}。Si(001) は通常 2×1 と 1×2 の二つのドメインからできていて、単一ドメインの表面を得ることは困難とされてきた。上の結果は、これまでの常識を変えるものであり、ステップからの RHEED 強度計算が明らかにした成果の一つである。

5. まとめ——現実のステップへ

これまで RHEED の多重散乱理論が使える周期的ステップについての計算結果を示してきた。これと現実の多くのステップとはまだまだかけ離れている。逆に非周期ステップの極限を考えてみよう。ステップを第4図のように一方向に規則的に並んだ原子列から成るとし、ステップ端に垂直な方向(図では [10] 方向)では不規則にこの原子列を並べる。こうすると、この表面構造に対する逆格子はステップ端に垂直な方向に広がった逆格子面となり、電子の入射方位が逆格子面に垂直なとき、この面とエワルト球との交線は円となる。すなわち円状の像が観測されるはずである。これに対応する像はすでに三宅と早川により ZnS(110) で実験的に報告されている円状像¹⁹⁾と考えられる。彼らはこの円状像の原因を不明としてきたが、不規則に並んだステップというモデルは一つの説明を与えている²⁰⁾。他にも円状像は GaAs(001) から得られている¹⁰⁾。一方、同じ不規則ステップ表面に対して、もし入射方位が逆格子面と平行であれば、何本かのストリーク(表面に垂直方向に伸びた棒状の像)が得られる。このストリークも円状像が出る同じ表面で、入射方位を変えたときに観測されている¹⁹⁾。円状像、ストリークは表面での原子配列の規則性を知る上では大切であるが、その定量性となると、今のところ1回散乱近似以外に方法がなく、まだ不十分である。

一見理想化しすぎているように思われた規則的ステップからの多重散乱計算から、表面ステップが RHEED 強度に与える効果の基本的性質を理解することができた。一つはステップの効果はそれだけ単独に現われるのではなく、下地結晶との間の多重散乱を通して強度が決まってくる点である。これは明らかに従来の1回散乱による解析の限界を示している。二つめは入射方位とステップ端との相対位置関係によって強度に著しい差が生じることであり、これも多重散乱理論で初めて導かれるものである。三つめは入射方位とステップ端が垂直なときは規則的ステップからの強度がある程度まで不規則なステップでも同じになる点である。

また MBE への応用では、GaAs(001) では単層の島を作りながら1層ができる成長機構であることを明確にするのに役立ち、Si(001) では単一ドメイン発見にも役立った。

我々の知りたい現実の表面、現実のステップは、周期的ステップと完全に不規則なステップの中間、あるいはそれらの混ったものであろう。現実の表面を知るというゴールへはまだ相当の距離があるが、着実に進み始めたことは明らかである。ステップ構造の解析の重要性、表面構造解析の重要性を考えると、RHEED を用いたステップ構造の研究は今後の大きな課題となることであろう。

文 献

- 1) 井野正三：日本結晶学会誌 **23**, 197 (1981).
- 2) M. Henzler : Appl. Surface Sci. **11—12**, 450 (1982).
- 3) 八木克道, 高柳邦夫, 谷城康真：日本物理学会誌 **37**, 994 (1982).
- 4) P. A. Maksym and J. L. Beeby : Surface Sci. **110**, 423 (1981).
- 5) A. Ichimiya : Jpn. J. Appl. Phys. **22**, 176 (1983).

- 6) P. A. Doyle and P. S. Turner : *Acta Cryst. A* **24**, 390 (1968).
- 7) J. M. Cowley : *Diffraction Physics*, North-Holland (1975).
- 8) T. Kawamura, P. A. Maksym and T. Iijima : *Surface Sci.* **148**, L671 (1984).
- 9) T. Kawamura and P. A. Maksym : *Surface Sci.* **161**, 12 (1985).
- 10) J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson and N. Norton : *Appl. Phys. A* **31**, 1 (1983).
- 11) T. Sakamoto, H. Funabashi, K. Ohta, T. Nakagawa, N. J. Kawai and T. Kojima : *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, L657 (1984).
- 12) J. M. Van Hove, C. S. Lent, P. R. Pukite and P. I. Cohen : *J. Vac. Sci. Technol. B* **1**, 741 (1983).
- 13) S. V. Ghaisas and A. Madhukar : *J. Vac. Sci. Technol. B* **3**, 540 (1985).
- 14) A. Madhukar and S. V. Ghaisas : *Appl. Phys. Lett.* **47**, 247 (1985).
- 15) T. Sakamoto, N. J. Kawai, T. Nakagawa, K. Ohta and T. Kojima : *Appl. Phys. Lett.* **47**, 286 (1985).
- 16) T. Kawamura, T. Sakamoto and K. Ohta : *Surface Sci.* **171**, L 409 (1986).
- 17) T. Sakamoto, T. Kawamura and G. Hashiguchi : *Appl. Phys. Lett.* **48**, (1986) in press.
- 18) T. Sakamoto and G. Hashiguchi : *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, L 78 (1986).
- 19) S. Miyake and K. Hayakawa : *Acta Cryst. A* **26**, 60 (1970).
- 20) T. Kawamura, M. Hasebe and P. J. Dobson : *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 3675 (1985).