エネルギーフィルター型 RHEED-AES による表面研究

堀 尾 吉 己

大同工業大学電気電子工学科 ☎ 457-8530 愛知県名古屋市南区滝春町 10-3

(2002 年 11 月 8 日受理)

Surface Study by Energy-Filtered RHEED-AES

Yoshimi HORIO

Department of Electrical Engineering and Electronics, Daido Institute of Technology
10-3 Takiharu-cho, Minami-ku, Nagoya, Aichi 457-8530

(Received November 8, 2002)

RHEED is one of the powerful tools for surface studies and monitoring thin film growth. RHEED pattern provides information on surface structures, surface morphology and thin film crystallography. Further more information including inelastic scattering can be obtained by installation of energy-filter in RHEED apparatus. We present a newly constructed energy-loss measurement system for diffracted electrons and demonstrate the experimental data obtained from Si(111)7×7 surface. For the morphology of regular step surface, it is shown that the mean terrace length can be evaluated by the energy-filtered RHEED pattern of the vicinal Si surface. Reflected electron beams from a specimen surface into vacuum are usually concerned in conventional RHEED. On the other hand, it is shown that the incident electron density distribution (wave field) formed in a crystal surface is useful to clarify the causes of the complicated peaks in the rocking curve. This approach is also effective for surface structural study using Auger excitation at selected atomic rows.

1. 緒 言

反射高速電子回折 (Reflection High-Energy Electron Diffraction, RHEED) 法の歴史は、古くは 1930 年代の三宅による初期の研究に遡ることができ¹⁾、その後、1970 年代の Menadue²⁾ 或いは井野³⁾ の超高真空型 RHEED により有力な表面研究手法として位置付けられた。1980 年代には実空間観察を目指す本庄・八木らの投射型の反射電子顕微鏡 (Reflection Electron Microscopy, REM) 法^{4, 5)} や市川・早川らの走査型反射電子顕微鏡 (Scanning Reflection Electron Microscopy, SREM)^{6, 7)} へと発展した。一方、多重散乱過程を扱った Maksym と Beeby⁸⁾ や一宮⁹⁾ の回折強度計算法の提案は RHEED を表面構造解析法として位置付けた。

その後の展開として、RHEED の入射電子線で励起されたオージェ電子を利用するビームロッキングオージェ電子分光法 (Beam Rocking Auger Electron Spectroscopy, BRAES)^{10, 11)} や特性 X 線を利用する全反射角 X 線分光法 (Total Reflection Angle X-ray Spectroscopy, TRAXS)^{12, 13)} 等の表面構造解析或いは元素の深さ分析に関する研究が始まった。特筆すべきは薄膜成長のその場観察法として現在広く利用されている Neave らの RHEED 強度振動現象^{14, 15)} の発見といえる。この振動現象の動力学的解析は、川村らの Si(001) のホモエピタキシャル成長系^{16, 17)} の計算や我々の平均ポテンシャルを用いた計算^{18, 19)} があり、詳細は文献 20 にまとめられている。

最近の RHEED に関する展開として非弾性散乱を扱った研究があげられる。1983 年に谷城らの電子顕微鏡を用いた RHEED のエネルギー損失スペクトルの実験が初めて行われた^{21, 22)}。1995 年には、回折図形全体の非弾

E-mail: horio@daido-it.ac.jp

性散乱成分を識別するための阻止電場型エネルギーフィルターを装備した RHEED 装置の開発^{23, 24}が行われ、回折図形や回折電子のエネルギー損失に関する研究が進展した。中速電子回折 (Medium-Energy Electron Diffraction, MEED) においては、エネルギーフィルターを用いて回折図形のバックグラウンドから振動相関熱散漫散乱 (Correlated Thermal Diffuse Scattering, CTDS) を抽出して表面構造解析に適用する方法が提案された^{25, 26}。この手法は RHEED においても適用可能である。その他、表面構造変化のダイナミクスを研究するための高速ロッギング曲線測定法^{27, 28}の開発もあげられる。

このように RHEED 法は表面の研究に大変重要な役割を果たしてきたと同時に、更なる分析・評価手段としての発展が期待されている。ここでは我々の最近改良したエネルギーフィルター型 RHEED 装置²⁹および実験結果の一部を紹介する。また、従来あまり注目されていなかった結晶内の入射電子密度分布 (波動場) とロッギング曲線との関連についても紹介する。

2. 実験

実験は、Fig. 1 に示すように、基本真空度 8×10^{-10} Torr の超高真空 RHEED 装置内に阻止電場型エネルギーフィルターとオージェ分析器が設置された装置を用いて行われた。エネルギーフィルタの基本構成は、以前報告した 3 枚グリッド型の装置³⁰と同様であるが、回折電子強度の測定には今回、可動式チャンネルトロンにより直接的に回折電子電流を検出可能とした。阻止電場型エネルギーフィルタの構造は簡単であるが、ハイパスフィルタであるがゆえに、得られるエネルギー損失スペクトルは、エ

ネルギー積分形となる。そこで、阻止電圧には周波数 $\omega = 2$ kHz, 振幅 4 V の高調波を重畳し、同時に検出される回折電子の強度信号にはロックインアンプを用いて ω 成分或いは 2ω 成分を抽出することにより、直接エネルギーで 1 階微分或いは 2 階微分することを可能とした。すなわち、スペクトルを数値処理に頼らずに直接、通常のエネルギー損失スペクトル或いはその 1 階微分されたスペクトルを得ることを可能とした。

10 kV の入射電子線を試料に照射せずに直接エネルギーフィルターを通してエネルギー損失スペクトルを測定したところ、ピークの半値幅は 6.2 eV であった。この値が本装置のエネルギー分解能とみなされるが、スペクトルの S-N 比の高さから 1 eV 程度のエネルギーの識別は可能と考えられる。

一方、エネルギーフィルタされた回折図形を観測する際には、チャンネルトロンを下方に引き出し、可動式蛍光スクリーンをグリッド #3 に極めて接近させる。これは、エネルギーフィルタに付随するレンズ効果が、回折図形を散漫にすることを防ぐためである。

RHEED 観察中には入射電子によって励起され、表面から放出するオージェ電子を検出するためのオージェ分析器も試料直上に設置されている。この分析器としては円筒鏡面型分析器 (Cylindrical Mirror Analyzer, CMA) 或いは阻止電場型分析器 (Retarding Field Analyzer, RFA) の設置が可能である。

3. 結果と考察

3.1 回折電子のエネルギー損失スペクトル

一例として、Si(111) 7×7 表面に 10 kV 電子線を [112]

Fig. 1 Schematic illustration of the improved energy-filtered RHEED-AES apparatus.

Fig. 2 Energy loss spectrum of the specular beam at the condition of $[11\bar{2}]$ incident azimuth and glancing angle of 1.1° . Experimental peaks shown by dots are decomposed into gaussian functions. Solid line shows the spectrum to which these gaussian functions are summed up.

方位, 視射角 $\theta = 1.1^\circ$ で入射させたときに得られた鏡面反射電子線のエネルギー損失スペクトルを Fig. 2 に示す。挿入図はその入射条件下で観察された RHEED 図形である。用いた小型チャンネルトロンの検出立体角は $4 \times 10^{-4} \text{sr}$ であり, その検出領域は Si(111) 7×7 表面の RHEED 図形内の円に囲まれた領域に相当する。

ドットで示された実験スペクトルには $E=0 \text{ eV}$ の弾性散乱ピークから約 11.7 eV 毎にピークが現れている。これらはその固有エネルギーから Si の表面プラズモン損失ピーク群であることがわかり, 第 5 次ピークまでなんとか確認できる。これらの実験ピークをガウス関数でフィッティングしたグラフを破線で示し, その合成グラフを実線で示してある。第 n 番目のガウス関数の面積, すなわち第 n 次の表面プラズモン損失ピーク強度はポアソン分布に従い, その励起確率は $P(n) = \frac{\bar{n}^n}{n!} \exp(-\bar{n})$ で表される³¹⁾。ここで $\bar{n}$ は平均励起回数であり, 実験スペクトルとの比較・対応から得られる。ちなみに Fig. 2 の実験結果から $\bar{n}$ は約 2.1 が得られる。

このエネルギー損失スペクトルは, 視射角 θ が高くなるに従い, 高次側の表面プラズモン損失ピーク強度が減衰する²⁹⁾。したがって, 平均励起回数 $\bar{n}$ も $\theta = 1.1^\circ$, 1.6° , 2.7° , 3.8° そして 5.3° に対してそれぞれ $\bar{n} = 2.1$, 1.6 , 1.0 , 0.7 そして 0.3 と減衰することがポアソン分布のフィッティングから得られる。多くの視射角に対する $\bar{n}$ の結果をまとめると $\bar{n}\theta$ は約 0.048 なる関係が存在することが実験的に得られた。Lucas らの理論値³¹⁾では $\bar{n}\theta = 0.058$ と計算され, 比較的良好に対応することがわかった。このように, 視射角 θ の増加に対して平均励起回数 $\bar{n}$

Fig. 3 Schematic diagrams of (a) a vicinal surface consisting with regular arrangement of terraces and steps and (b) the reciprocal space.

は $1/\theta$ で単調減少するが、表面波共鳴条件付近での曲線から外れることが本測定法で初めて捕えることができた。さらに、ヘテロ薄膜成長時の回折電子線のエネルギー損失スペクトルに現れる表面プラズモンピークのエネルギー値やその強度の動的な変化は元素の深さ分布情報や表面形態情報を提供するものと期待される³²⁾。これから詳細については別の機会に譲ることにする。

3.2 エネルギーフィルターされた回折図形情報

エネルギーフィルタを用いることにより、非弾性散乱電子を排除した RHEED 図形を観察できる。特に回折図形のバックグラウンドは主に非弾性散乱電子から構成されているため、エネルギーフィルタされた RHEED 図形はバックグラウンド強度を低減させたコントラストの高い回折図形の観察ができる。同時にバックグラウンドに埋もれた微弱な強度分布をより鮮明に抽出できる。これを利用した微傾斜表面の構造情報について紹介する。

Fig. 3 (a) に示すようなテラス幅 t 、ステップ高さ h の規則的ステップで構成される微傾斜表面を考える。すなわち、微傾斜角 α は $\tan^{-1} \frac{h}{t}$ である。このような規則的ステップ表面は理想的であり、現実的にはテラス長にも分布が存在する。したがって、構造パラメータは平均的値として解釈されたい。この微傾斜表面に対する逆格子空間は、00 ロッドに注目すれば、Fig. 3 (b) のよう

に表面垂直方向から α だけ傾き、傾斜方向に $1/t$ の周期で強度分布が現れる。その現れる範囲は、各テラス上の平均結晶分域サイズを d とすれば、ほぼ $1/d$ の範囲内に制限される。テラス面に結晶分域が存在しない完全結晶表面の場合にはほぼテラス幅の逆数である $1/t$ の狭い領域内に限定される。また、電子線のコヒーレント長がテラス幅より狭い場合にはコヒーレント長の逆数で指定される領域内にほぼ限定される。いずれにせよ、このような微傾斜する複数の強度分布とエワルド球との交点が回折電子線の反射方向を決め、付加的斑点列が鏡面反射点近傍に形成される。

Fig. 4 (a) は Si(111)7×7 表面からの [112] 入射、視射角 $\theta=1.6^\circ$ でのゼロロス（臨界電圧）のエネルギーフィルターされた RHEED (EF-RHEED) 図形である³³⁾。鏡面反射点近傍に矢印で示す付加的斑点列が確認される。0 次と 1/7 次ラウエゾーン間の距離 L に対する付加的斑点間の距離 S の比は約 1/5 弱である。逆空間 L に対応する実空間距離は 46.6 Å であるため、ステップテラス長は約 250 Å と見積もられる。

Fig. 4 (b), (c) はそれぞれ Si(001)2×1 表面からの [110] 入射、視射角 $\theta=1.0^\circ$ および 1.5° の臨界電圧から 30 V 低い EF-RHEED 図形³⁴⁾である。低視射角の (b) 図では矢印で示す付加的斑点列が認められるが、視射角を

Fig. 4 (a) EF-RHEED pattern of Si(111)7×7 surface at [112] incident azimuth and (b) and (c) are those of Si(001)2×1 surface with $\theta=1.0^\circ$ and 1.5° , respectively, at [110] azimuth. Arrows indicate additional spots near the specular spot.

僅かに高くすると (c) 図のように鏡面反射点上に互いに重なり合う様相を呈し、斑点列として判別できなくなる。

このような付加的斑点の位置が入射電子線の視射角の変化に対してどのように変化するかを上述の計算によるシミュレーション結果と比較することにより、平均テラス幅を見積もることができる^{33, 34)}。単原子層ステップ (Si (111) 面の場合には原子 2 重層の高さ) を想定した場合、Fig. 4 (a) の Si (111) および Fig. 4 (b), (c) の Si (001) 両試料のテラス長はそれぞれ 250 Å および 700 Å と見積もられ、微傾斜角はそれぞれ $\alpha = 0.72^\circ$ および 0.11° であることが結論された。これらの試料は通常この程度の誤差を有すとされる市販品であり、見積もられた微傾斜角は妥当な値と考えられる。RHEED の幾何学配置ではこのように $\alpha = 1^\circ$ 以下の微傾斜表面形態情報が得られ、低速電子回折 (LEED) とは異なる点である。

3.3 入射電子波動場とロッキング曲線

従来の RHEED の回折強度あるいは回折図形以外に入射電子線によって励起され、試料表面から放出されるオージェ電子や特性 X 線等も貴重な表面情報源である。その際、入射電子が結晶表面近傍をどのようにチャンネルリングし、電子密度分布 (波動場) を形成するかといった従来あまり注目されなかった事象を解明することも RHEED の発展において重要な課題である。この入射電子波動場による局所的励起サイトに関する研究は、視射角変化に対するオージェ強度の振舞いの解明や選択的電子刺激脱離を利用した極微細加工への応用に期待される。また、表面構造解析に用いられるロッキング曲線の不規則なピークの起源を解釈する上でも結晶内の波動場の様子を知ることは重要である。

入射電子波動場とオージェ電子強度異常との関係については既に報告しているため³⁵⁾、ここでは Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al 表面を用いて計算された入射電子波動場とロッキング曲線に現れる複雑なピークとの関係について紹介する。

反射回折電子強度の計算は、結晶内部方向にスライス厚 0.1 Å のマルチスライスによる動力学的回折理論を用いて行った。[112] 入射方位において考慮したビームは 0 次ラウエゾーン上の $n/3 \ n/3$ (ただし、 n は -6 から 6 までの整数) ロッドであり、計 13 ビームである。また Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al 表面構造は、花田らのモデル³⁶⁾を採用した。

Fig. 5 に実験結果と計算結果のロッキング曲線の比較を 00, 1/3 1/3, 2/3 2/3 そして 11 の 4 つの回折電子線について示す。ただし、この実験測定ではエネルギーフィルターを働かせないでロッキング曲線を測定してい

Fig. 5 Rocking curves of 0 0, 1/3 1/3, 2/3 2/3 and 1 1 beams taken from Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al surface at [112] azimuth with 10 kV incident electron beam. Solid and broken lines indicate experimental and calculated results, respectively.

る。実験結果と計算結果が比較的良好に対応していることがわかり、これは構造モデルの妥当性および計算手法の信頼性を示すものである。00 および 11 の基本反射のロッキング曲線には、実験に用いた 10 kV の入射電子線から計算されたブラッグ反射位置が矢印で示されている。それぞれのブラッグ角に対応するピークもあれば、そうでないピークも存在する。後者のピークについては 00 或いは 11 回折電子の双方を見比べればわかるように、多重散乱の影響を互いに受け合って出現しているものと考えられる。低角側の 222 禁制反射の強度振舞いは表面に極めて敏感であり、表面構造に強く依存している。また、強い鏡面反射ピークが期待される 444 反射の位置から少し低角側にシフトした位置にピークが現れる点は、11 或いは $\bar{1}\bar{1}$ の両サイドビームの表面波共鳴 (SWR1 で示されるグレー領域) による影響と考えられる。同様に、846 禁制反射ピークの増強も 22 或いは $\bar{2}\bar{2}$ の両サイドビームの表面波共鳴 (SWR2 で示されるグレー領域) による影響と考えられる。このように基本反射のピークについては、基板結晶格子に基づくブラッグ反

Fig. 6 A series of calculated wave field of incident electron beam on the sectional plane normal to incident azimuth $[112]$. White regions indicate high electron densities and symbols "+" positions of atomic rows of Al and Si.

射、多重反射、表面波共鳴等によりその起源を概観することができるが、勿論これら以外の動力学的効果により出現するピークも存在する。特に 1° 付近の低視射角側では、最表面構造に強く依存する振舞いを示す。一方、 $1/3\ 1/3$ や $2/3\ 2/3$ の超格子反射については表面超構造の存在により出現するため、そのロッキング曲線は表面構造に極めて敏感に依存し、ピークの起源の解釈は複雑で困難である。

$\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Al}$ 表面の真空側および表面内部側の数原子層にわたる入射電子波動場の計算結果をFig. 6にグレースケールで示す。明るい領域ほど入射電子密度(波動場)が高いことを示している。視射角 1° から 6° までの全ての計算結果は、同一基準のグレースケールで表示しているため、各視射角間の比較も有効である。ここでは計算時間を短くするため、考慮したビーム数は先ほどの13ビームではなく、0次ラウエゾーン上の $n/3\ n/3$ (ただし、 n は-3から3までの整数)ロッドであり、計7ビームである。参考までに電子線の入射方位から見た $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Al}$ 表面構造の断面図も同一尺度で示し、Al原子列およびSi原子列の位置は計算結果の上に+の記号で示した。なお、低視射角側(2.3° 以下)ではAl原子列と基板Si表面第1層の原子列のみが表示されている。

低角の入射視射角 $\theta=1^\circ$ において、 $1/3\ 1/3$ 反射電子線はまだ出現していないが、結晶表面内部ではこの超格子ロッドの影響を受けているためかAl原子列に局在する波動場分布が確認される。 $\theta=2.6^\circ$ 或いは 2.7° あたりでは表面垂直方向に向かって定在波が立っている。この周期間隔はSiの原子二重層間の距離(d_{111})を3等分する距離(d_{333})に相当し、 $3\ 3\ 3$ ブラッグ反射が生じていることがわかる。 $\theta=3^\circ$ 付近から 3.6° 付近までは、11および $\bar{1}\bar{1}$ のサイドロッドによる表面波共鳴領域(SWR1)を意味するが、表面に局在する興味深い波動場分布が観察できる。特に、Al原子列に波動場が局在する $\theta=3.4^\circ$ ではAlのオージェ強度の増大が既に確認されている³⁵⁾。 $\theta=3.6^\circ$ 付近以上から11および $\bar{1}\bar{1}$ のサイドビームが結晶内ポテンシャルの壁を乗り越えて真空中に出射し始める様子が見られる。 $\theta=4.8^\circ$ では11ロッドの $6\ 2\ 4$ 反射と $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ロッドの $2\ 6\ 4$ 反射の干渉による波動場が見られる。

このように入射電子波動場の姿はロッキング曲線に現れるピークの起源を探ることに有効であり、また、電子線による励起サイトの把握にも大変重要な情報を提供してくれることがわかる。ここでは、基板Si結晶に基づいて議論したが、表面には $1/3$ 原子層のAlが吸着しているため、それによる表面の静電ポテンシャルが僅かに

深くなっていることも厳密な議論では必要となる。

4. 結 言

従来のRHEED法では、回折図形内の強度分布から試料表面の結晶構造、結晶性の優劣、平坦性、分域サイズ或いは3次元島の形態情報を読み取る。ここで紹介したエネルギー識別機能を備えたRHEED法は、従来の白黒画像にエネルギー座標軸を追加したいわばカラー画像化した回折図形として捕らえることができよう。その応用としてRHEED-EELSとしての発展やバックグランド中に埋もれた構造情報の発掘があげられる。特にRHEEDでは入射条件が極めて表面すれすれの極限条件で実験を行うため、表面プラズモン励起確率は高く、これに関する今後の基礎的および応用的発展が期待される。

また、表面から反射する電子に注目する従来のRHEED法に対して、入射電子が結晶表面内部に形成する波動場強度の分布に注目する研究は発展途上と思われる。ナノ技術の分野では表面構造を原子レベルで加工する極微細加工技術が求められるが、局在した電子波動場と電子励起脱離現象を利用した極微細加工技術の研究は興味深い。また、選択的に励起された原子列からのオージェ強度や特性X線の研究も今後の表面構造解析の分野で期待されるところである。

文 献

- 1) S. Miyake: Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **26**, 216 (1935).
- 2) J.F. Menadue: Acta Cryst. A **28**, 1 (1972).
- 3) S. Ino: Jpn. J. Appl. Phys. **16**, 891 (1977).
- 4) 本庄五郎: 真空 **23**, 112 (1980).
- 5) 八木克道, 谷城康真, 高柳邦夫: 応用物理 **55**, 1036 (1986).
- 6) M. Ichikawa and K. Hayakawa: Jpn. J. Appl. Phys. **21**, 145 (1982).
- 7) 市川昌和, 土井隆久: 応用物理 **57**, 51 (1988).
- 8) P.A. Maksym and J.L. Beeby: Surf. Sci. **110**, 423 (1981).
- 9) A. Ichimiya: Jpn. J. Appl. Phys. **22**, 176 (1983).
- 10) Y. Horio and A. Ichimiya: Surf. Sci. **164**, 589 (1985).
- 11) Y. Horio: Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L 164 (1998).
- 12) S. Hasegawa, S. Ino, Y. Yamamoto and H. Daimon: Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L 387 (1985).
- 13) S. Ino: J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 3248 (1996).
- 14) J.H. Neave, B.A. Joyce, P.J. Dobson and N. Norton: Appl. Phys. A **31**, 1 (1983).
- 15) J.J. Harris, B.A. Joyce and P.J. Dobson: Surf. Sci. **139**, 121 (1984).
- 16) T. Kawamura, P.A. Maksym and T. Iijima: Surf. Sci. **148**, L 671 (1984).
- 17) 川村隆明: 表面科学 **18**, 570 (1997).

- 18) Y. Horio and A. Ichimiya: Surf. Sci. **298**, 261 (1993).
- 19) Y. Horio and A. Ichimiya: Ultramicroscopy **55**, 321 (1994).
- 20) W. Braun: "Applied RHEED" (Springer, Berlin, 1999).
- 21) Y. Tanishiro, K. Takayanagi and K. Yagi: Ultramicroscopy **11**, 95 (1983).
- 22) O.L. Krivanek, Y. Tanishiro, K. Takayanagi and K. Yagi: Ultramicroscopy **11**, 215 (1983).
- 23) Y. Horio, Y. Hashimoto, K. Shiba and A. Ichimiya: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 5869 (1995).
- 24) Y. Horio: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 3559 (1996).
- 25) T. Abukawa, C.M. Wei, T. Hanano and S. Kono: Phys. Rev. Lett. **82**, 335 (1999).
- 26) T. Abukawa, K. Yoshimura and S. Kono: Surf. Rev. Lett. **7**, 547 (2000).
- 27) K. Yamaguchi, H. Mitsui and Y. Shigeta: J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 2569 (1997); *ibid.* **17**, 3530 (1999).
- 28) Y. Shigeta and Y. Fukaya: Trends in Vac. Sci. Technol. **4**, 37 (2001).
- 29) Y. Horio and T. Hara: Jpn. J. Appl. Phys. **41**, L 736 (2002).
- 30) 堀尾吉己: 表面科学 **17**, 447 (1996).
- 31) A.A. Lucas and M. Sunjic: Phys. Rev. Lett. **26**, 229 (1971).
- 32) 堀尾吉己: 日本物理学会講演概要集 57 (1) Part 4 (2002) p. 823.
- 33) Y. Horio and Y. Hashimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L 808 (1997).
- 34) 堀尾吉己: 表面科学 **22**, 522 (2001).
- 35) 堀尾吉己: 表面科学 **23**, 497 (2002).
- 36) T. Hanada, H. Daimon and S. Ino: Phys. Rev. B **51**, 13320 (1995).