RHEED におけるエネルギー損失分光と RHEED 図形

中 原 仁

名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻 ㊟ 464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町 1

(2002 年 11 月 8 日受理)

Energy Filtered RHEED Patterns and Electron Energy
Loss Spectroscopy under RHEED Conditions

Hitoshi NAKAHARA

Department of Quantum Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University
1 Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8603

(Received November 8, 2002)

Electron energy loss spectroscopy (EELS) under reflection high-energy electron diffraction (RHEED) conditions has been measured and analyzed to investigate incident and exit angle dependence of plasmon excitation processes. As a specimen, clean Si(111)7×7 surface is used. Mean number of surface (n_s) and volume (n_v) plasmon excitations has been obtained by Poisson analysis of the EELS spectra. Dependency of n_s on incident and exit angle of electron is slightly different from that expected from Lucas theory. It is considered that refraction effect of electrons near surfaces should be included for quantitative analysis. The n_v value does not depend on incident and exit conditions within our experimental range, that indicates little dependence of effective depth for volume plasmon excitation under grazing incident conditions. From EELS spectra of Kikuchi lines and energy filtered RHEED patterns, it has been revealed that volume plasmon excitation enhancement only occurs on Kikuchi lines around a specular spot.

1. は じ め に

10 keV 前後のエネルギーの電子線を用いた反射条件での電子エネルギー損失分光 (EELS) は 1970 年前後に比較的まとまった実験¹⁻³⁾が行われており、表面プラズモン損失が主たる成分となることが知られている。反射 EELS における表面プラズモン励起の理論的検討^{4, 5)}も実験と平行して 1970 年頃より行われており、Lucas ら⁴⁾は微小角入射電子線による表面プラズモン励起の平均回数 n_s に関して、次のような式を得ている。

$$n_s = \frac{e^2}{8\epsilon_0 h v \sin\theta} \quad (1)$$

ここで、 e は素電荷、 ϵ_0 は静的な誘電率、 h はプランク定数、 v は電子の速度である。Powell²⁾は液体アルミニウム表面からの表面プラズモン散乱強度の視射角依存性を調べ、表面プラズモンが $1/\sin\theta$ の関係を満たすこと

を示した。Schilling³⁾は III 属金属と Si についての実験を行い、表面プラズモンの多重励起が Poisson 分布に従うことを示し、また $1/\sin\theta$ 則が満たされることから表面プラズモンの励起は全て結晶外で行われていると報告している。ただしこれらの実験は鏡面反射位置にエネルギー分析器を設置した測定で、RHEED 観察は行っていないため、表面の状態は明らかではない。Krivanek ら⁶⁾は反射電子顕微鏡 (REM) を用いて RHEED 観察と同時に RHEED 鏡面反射スポットに対する n_s の値を求めた結果、(1) 式に定量的に一致すると報告している。最近では、Horio⁷⁻⁹⁾が 1995 年に RHEED 図形全体をエネルギー分析可能なエネルギーフィルタ RHEED 装置を開発し、非弾性散乱を除去した RHEED 図形やロッピング曲線の測定によって従来より詳細な表面構造・形態の解析が可能となることを示した。また、Tsuno ら¹⁰⁾は 200 keV の入射電子に対して 1 eV という高分解能で RHEED 図形全体をエネルギー分析できる Ω 型エネルギー分析器を開発し、非弾性散乱電子の干渉性¹¹⁾や非弾性散乱電子による

REM 像形成¹²⁾等の研究を進めている。

このように RHEED 条件下での EELS の研究はいくつか報告されているが、鏡面反射スポット以外の回折スポットやバックグラウンド領域の EELS に関して報告例がほとんどない。また、RHEED 図形全体をエネルギー分析できる装置でも RHEED 図形内でのエネルギー分布の存在や阻止電位によるスポットの広がり等の問題があるため、特定の損失成分のみで構成した RHEED 図形の報告はこれまでなされていない。本研究では新たに導入した阻止電位型のエネルギーフィルタ RHEED 装置と計測システムで得られたエネルギー損失 RHEED 図形とバックグラウンドや分数次回折スポットを含む EELS スペクトルの解析結果について報告する。

2. 実 験

Fig. 1 は本研究で用いたエネルギーフィルタ RHEED システムである¹³⁾。エネルギー分析器には阻止電位型のもの (Staib 社) を用いており、エネルギー分解能は 15 keV の入射電子に対して約 2 eV である。本装置の特徴として、EELS 測定を以下の 2 種類の方法で行うことができる。1 つは、阻止電位に変調を与え回折強度を光電子増倍管を用いてロックイン検出する方法である。このとき測定箇所の確認をするために光電子増倍管とレーザーダイオードを差し替えられるようになっており、レーザーマーカーを蛍光板に映すことで測定位置および測定範囲を正確に設定することが可能である。もう 1 つの測定方法は、各々の阻止電位に対する RHEED 図形を 16 bit の CCD

カメラで記録し、各エネルギー間の RHEED 図形の差分を計算する方法である。前者は一度に特定のスポットのみの EELS スペクトルしか得られないが測定時間は短い。後者は RHEED 図形全体のエネルギー分析が一度に行えるが、十分な S/N で測定を行うには測定時間が非常に長くなる。ところで、後者の方法では阻止電位の蛍光板面内での分布が問題となる。本装置の蛍光板面内のエネルギー分布はおおよそ 4–5 eV であり、エネルギーアナライズの分解能よりも悪い。これは主に阻止グリッドの手前にあるコリメータレンズの調整と試料位置精度に因っている。本研究では RHEED 図形内のすべての点で EELS スペクトルの弾性散乱ピーク位置が 0 となる阻止電位を求め、得られた阻止電位の面内分布をもとに各阻止電位で得られた図形間の演算を行うことで、エネルギーの面内分布を 1 eV 以下に抑えることができた。

本研究に用いた試料は比抵抗 $10 \sim 16 \Omega \cdot \text{cm}$ の p 型の Si(111) ウエハで、超高真空中において直流通電加熱によって数回フラッシングを行った後、約 900°C で数分間のアニールを行い、清浄 7×7 表面を得た。真空容器の基本真空度は 1×10^{-8} Pa であった。本実験で用いた RHEED 電子銃の加速電圧は 15 kV、実験は全て室温基板で行った。

3. 実 験 結 果

Fig. 2 は本実験装置で得たエネルギー損失 RHEED 図形である。(a), (b), (c) はそれぞれエネルギー損失が 0 eV (弾性散乱), 11.3 eV (表面プラズモン), 16.6 eV (体積

Fig. 1 The energy filtered RHEED system used in this work.

Fig. 2 Energy filtered RHEED patterns with respective loss energies of (a) 0 eV (elastic peak), (b) 11.3 eV (surface plasmon) and (c) 16.6 eV (volume plasmon). Glancing angle of incident electron was 3.2° and incident azimuth was $[112]$ direction.

Fig. 3 Glancing angle dependence of EELS spectra of specular spots. Respective glancing angles of incident electron (θ_i) are written in the figure. Incident azimuth was $[112]$ direction.

プラズモン) に対応する。これらの RHEED 図形は実験で得た RHEED 図形の差分によって再構成したものであり、用いたエネルギー幅はそれぞれの中心値に対して ± 1 eV である。

Fig. 3 は鏡面反射スポットの EELS スペクトルの視射角依存性である。それぞれの視射角 (θ_i) は図中に示してある。ここでは表面プラズモン (SP)、体積プラズモン (VP) と SP の 2 回、3 回散乱のエネルギー位置を図に示してある。これらのスペクトルは弾性散乱ピークを基準に規格化してあるが、低角入射の場合に SP ピークが大きくなっていることがわかる。

Fig. 4 は入射条件を固定した場合の出射角の異なる回折スポットについて EELS スペクトルを測定した結果である。入射条件は視射角 3.2° 、入射方位 $[112]$ で、測定を行った回折スポットは挿入図中に丸で示した。Fig. 3 の入射角依存の場合同様に、出射角の小さな回折スポットの SP ピークが大きいことがわかる。分数次スポ

Fig. 4 EELS spectra of RHEED spots shown in the inset figure. Glancing angle of incident electron was 3.2° and incident azimuth was $[11\bar{2}]$ direction.

トのスペクトルは高エネルギー側に大きなテールを引いているが、これは強度の弱い分数次スポットの測定スペクトルを弾性散乱ピークで規格化したためにバックグラウンドが強調されたものである。Fig. 3, 4ともに損失ピーク位置の有意な移動は観察されなかった。

Fig. 5 は図中の RHEED 図形中に示したバックグラウンド領域から得た EELS スペクトルを示す。挿入図中の円の大きさは測定領域の大きさである。入射電子線の視射角は 3.2° 、入射方位は $[11\bar{2}]$ である。Fig. 5 (a) の位置は鏡面反射スポット近傍の Kikuchi 線の位置である。これらのスペクトルには弾性散乱, SP, VP 等のプラズモンピークに加えて 30 eV より大きなエネルギー位置でもピーク様のものが観察されるが、高エネルギー側で観察される変動は周期性・再現性に乏しく、入射電子線の強度変動によるものと考えられる。このようにバックグラウンドからのスペクトルはノイズが多く定量性には乏しいが、Kikuchi 線の位置では VP ピークが常に最も大きく観察され、その他のバックグラウンド領域は回折ス

Fig. 5 EELS spectra from background region shown in the inset figure. Glancing angle of incident electron was 3.2° and incident azimuth was $[11\bar{2}]$ direction.

ポットに類似したスペクトルを示す。また、バックグラウンド領域の SP ピークも回折スポット同様に出射角が小さいほど大きくなる傾向を示す。

4. 考 察

まず、実験で得られた EELS スペクトルの解析方法について述べる。本装置のエネルギー分解能ではフォノン損失を分離することはできないので、プラズモン損失のみを考慮する。入射電子が m_s 個の表面プラズモンと m_v 個の体積プラズモンを励起する確率を P_{m_s, m_v} とする。表面プラズモンおよび体積プラズモンの平均励起回数が n_s , n_v である場合、 P_{m_s, m_v} はボアソン分布に従うので、

$$P_{m_s, m_v} = \frac{n_s^{m_s} \exp(-n_s)}{m_s!} \cdot \frac{n_v^{m_v} \exp(-n_v)}{m_v!} \quad (2)$$

と書くことができ、EELS スペクトルは全ての m_s , m_v (= 0, 1, 2...) の場合の損失ピークを足し合わせたものになる。このとき各々の損失ピークはガウス分布で、その

面積が $P_{m,m}$ に比例する。それぞれのピークの幅は自明ではないが、一個のプラズモン励起ごとに δE ずつ幅が広がると仮定し、弾性散乱ピークのエネルギー幅を δE_0 (ここには実験装置の持つエネルギー幅も含まれる) とすると、 m_s および m_v 回の励起を行った損失ピークの幅は

$$\delta E_{m_s, m_v} = \sqrt{\delta E_0^2 + (m_s + m_v) \delta E^2} \quad (3)$$

となる。(2) 式と (3) 式を用い、 n_s , n_v , δE をパラメータとして実験で得たスペクトルをフィッティングすることによって、これら3つの値を求めることができる。このフィッティングによって、実験結果のスペクトルをほぼ再現することが可能である¹³⁾。様々な視射角で得た鏡面反射スポットの EELS スペクトルに対して上記の解析を行い、 n_s , n_v の視射角 (θ) 依存性を示したのが Fig. 6 である。表面プラズモン励起 n_s は視射角が小さいほど大きくなるのに対して体積プラズモン n_v はほとんど視射角依存性を示さないことがわかる。Lucas の理論⁴⁾では n_s は (1) 式に従うが、本実験で用いた入射電子線のエネルギー 15 keV を用いると、 $n_s = 0.047 / \sin \theta_i$ となる。実験で得た視射角依存性 (Fig. 6) を $1/\sin \theta_i$ 依存と仮定して係数を求めると、 0.04 ± 0.01 となり、誤差の範囲内で Lucas の理論値と一致する (図中実線のグラフ)。しかし、Fig. 6 を詳細にみると、フィッティング曲線は低角側で実験値より大きく、高角側で実験値より小さくなっており、系統的なずれがある。Krivanek らの報告⁶⁾ではこのような系統的なずれはなく定量的に Lucas の理論と一致するとしており、今回の結果とは異なる。彼らの

解析では体積プラズモン成分は考慮されていないために、本結果との違いを生じている可能性がある。Lucas の理論では表面プラズモンの励起は全て表面真空側で起ると仮定しているため、入射電子線の結晶内部での屈折は考慮されていない。定性的には、屈折効果が無視できないとすると低角入射側で n_s が小さくなると考えられるため、Lucas の理論と本実験のずれは屈折効果が効いていると考えられる。一方、 n_v については反射条件での理論はないが、Powell による実験²⁾では体積プラズモンのピーク強度が低角側になると小さくなる傾向を示している。ただし、Powell は損失ピークの高さのみを測定しており、視射角 5° 以下の角度では体積プラズモンピークが表面プラズモンピークに埋もれてしまうためにデータがない。微小角入射条件で n_v がほぼ一定となるのは、体積プラズモン励起の実効的な深さの入射角依存が小さいためであると考えられるが、微小角入射の場合には屈折によって結晶内部の入射角が一定値に漸近することを考えると、 n_v がほぼ一定値を持つのは屈折効果が影響していると考えて良い。

次に、鏡面反射以外の回折スポットの EELS スペクトル (Fig. 4) を (2) 式で解析した結果を示す。Fig. 7 は図中に示した4つの入射視射角 (θ_i) について n_s , n_v の出射角 (θ_e) 依存性を示す。Fig. 6 の場合同様、 n_s は低角側で大きくなるのに対し、 n_v は概ね 0.3 で一定の値となる。Lucas の式 (1) は鏡面反射した電子線の場合であるが、入射角と出射角が異なる場合には入射と出射のプロセスを分離する必要がある。Tanishiro ら¹⁴⁾によるとプラズモン損失を受けた電子も干渉性を維持していることが示されており、RHEED 回折スポットの EELS スペクトルも入射プロセスによるプラズモン励起と出射プロセスによるプラズモン励起が含まれていると考えられる。ここで入射と出射のプロセスでプラズモン励起確率が等しいとすると、

$$n_s = \frac{e^2}{16 \epsilon_0 h \nu} \left(\frac{1}{\sin \theta_i} + \frac{1}{\sin \theta_e} \right) \quad (4)$$

と書くことができる。Fig. 7 の実線は上式 (4) の係数をフィッティングパラメータとして得た計算結果である。このときの係数の値は、視射角の小さい方からそれぞれ 0.014, 0.024, 0.029, 0.031 であった。一方、理論式 (4) から得られる値は視射角に依存せずに 0.024 となる。以上の結果から、出射角依存においても n_s の値は視射角に対して系統的に理論からずれており、低角側で小さく高角側で大きくなる傾向をもつことがわかる。入射角依存で考察したように、理論との不一致は屈折効果が影響している可能性が高いが、回折現象と非弾性散乱との関係はまだ不明な点が多く、今後の理論的検討が

Fig. 6 Glancing angle (θ_i) dependence of mean number of surface ($\circ$: n_s) and volume ($\bullet$: n_v) plasmon excitations for specular spots. Solid line is a fitting result using the Lucas theory (Eq. (1)), and a broken line is an average of n_v .

Fig. 7 Exit angle (θ_e) dependence of mean number of surface ($\circ$: n_s) and volume ($\bullet$: n_v) plasmon excitations for various glancing angle of incident electron (θ_i) shown in the figure. Solid lines are fitting results using extended Lucas theory (Eq. (4)), and broken lines are averages of n_v .

必要である。

次に、バックグラウンド領域の EELS スペクトルについて考察する。鏡面反射近傍の Kikuchi 線の位置で測定したスペクトル (Fig. 5 (a)) では体積プラズモン (VP) ピークが弾性散乱ピークよりも強く観察されている。Fig. 2 (c) の RHEED 図形からも鏡面反射近傍の Kikuchi 線 (図中の矢頭) は多くの体積プラズモン成分を含んでいることがわかる。スペクトルは示していないが、鏡面反射から遠い位置では Kikuchi 線上でも体積プラズモン成分は小さく、その他のバックグラウンド位置と同様なスペクトルになる。図で示した入射条件はちょうど表面波共鳴^{15, 16)}の条件に一致するが、電子線の方位角を [112] 入射から一波条件¹⁷⁾に変えても上記の傾向は同じであった。また、表面波共鳴が関与しているとすれば表面プラズモン励起が増大することが期待されるが、そのような傾向は顕著ではない。このことから、鏡面反射近傍の Kikuchi 線上でのみ体積プラズモンが増大する現象は表面波共鳴との直接の関連は低いと考えられる。一般に Kikuchi 線はフォノン散乱を受けた電子によって構成されると考えられており、回折スポット近傍で Kikuchi 線が体積プラズモン成分を多く含む理由は現時点では明らかではない。回折現象と非弾性散乱の関係を明らかにするため、現在は回折スポットプロファイルのエネルギーおよび回折条件依存性を中心に研究を進めている。

5. ま と め

エネルギーフィルタ RHEED 装置を用いて、回折スポットとバックグラウンド領域の EELS スペクトルを測定し、表面プラズモン励起および体積プラズモン励起の定量解析を行った。従来の表面プラズモンのみを考慮した解析結果とは異なり、表面プラズモン励起は表面真空側のみで起るとした Lucas の理論では説明できないことが明らかになった。この結果は表面プラズモン励起に屈折効果が効いている、すなわち、電子線が結晶内部に入ってから表面プラズモン励起が行われている可能性を示唆している。また、RHEED 条件の範囲では体積プラズモン励起がほぼ一定値となることを示した。エネルギー損失 RHEED 図形および Kikuchi 線・バックグラウンド領域における EELS 測定の結果から、鏡面反射スポット近傍の Kikuchi 線で体積プラズモン励起が増大することが明らかになった。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、一宮彪彦教授には数多くのご指導、ご助言をいただきました。また、菱田武司氏には実験の遂行に多大なるご協力をいただきました。名古屋

屋大学応用物理学科工作室には装置開発で協力頂きました。また, J.L. Beeby 教授には非弾性散乱の理論に関して有益なご議論をいただきました。本研究に関してご協力頂いた上記の方々に感謝いたします。

文 献

- 1) C.J. Powell: Phys. Rev. Lett. **15**, 852 (1965).
- 2) C.J. Powell: Phys. Rev. **175**, 972 (1968).
- 3) J. Schilling: Z. Physik B **25**, 61 (1976).
- 4) A.A. Lucas and M. Sunjić: Phys. Rev. Lett. **26**, 229 (1971).
- 5) M. Sunjić and A.A. Lucas: Phys. Rev. B **3**, 719 (1971).
- 6) O.L. Krivanek, Y. Tanishiro, K. Takayanagi and K. Yagi: Ultramicroscopy **11**, 215 (1983).
- 7) Y. Horio, Y. Hashimoto, K. Shiba and A. Ichimiya: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 5869 (1995).
- 8) Y. Horio: Appl. Surf. Sci. **100/101**, 292 (1996).
- 9) Y. Horio and Y. Hashimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L 808 (1997).
- 10) K. Tsuno, T. Kaneyama, T. Honda, K. Tsuda, M. Terauchi and M. Tanaka: J. Electron Microsc. **46**, 357 (1997).
- 11) T. Suzuki, Y. Tanishiro, N. Ishiguro, H. Minoda and K. Yagi: Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 2527 (2001).
- 12) Y. Tanishiro, K. Okamoto, T. Suzuki, N. Ishiguro, H. Minoda, H. Miura, K. Yagi and M. Takeguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 6540 (1999).
- 13) H. Nakahara, T. Hishida and A. Ichimiya: Appl. Surf. Sci., in press (2002).
- 14) Y. Tanishiro, T. Suzuki, N. Ishiguro, H. Minoda and K. Yagi: Inst. Phys. Conf. Ser. No 165: Symposium 6 (IOP, 2000) p. 215.
- 15) Y. Horio and A. Ichimiya: Physica B **117/118**, 792 (1983).
- 16) Y. Horio and A. Ichimiya: Surf. Sci. **164**, 589 (1985).
- 17) A. Ichimiya: Surf. Sci. **192**, L 893 (1987).