反射高速陽電子回折による表面研究

河裾 厚男・一宮 彪彦*

日本原子力研究所高崎研究所 ☎ 370-1292 群馬県高崎市綿貫町 1233

*名古屋大学大学院工学研究科 ☎ 464-8603 愛知県名古屋市中種区不老町

(2002 年 8 月 28 日受理)

Surface Study Using Reflection High-energy Positron Diffraction

Atsuo KAWASUSO and Ayahiko ICHIMIYA*

Japan Atomic Energy Research Institute, Takasaki Establishment, 1233 Watanuki, Takasaki, Gunma 370-1292

*Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8603

(Received August 28, 2002)

Reflection high-energy positron diffraction (RHEPD) is a new surface analysis tool having a capability to determine structure of adsorbed layers, surface Debye temperatures and metal dipole barriers with less disturbance from bulk. We have constructed a positron beam apparatus for RHEPD experiments and succeeded in observing RHEPD patterns and total reflection of positrons. In this article, we introduce the principle of RHEPD and some of its applications.

1. は じ め に

ここで述べる反射高速陽電子回折 (RHEPD, Reflection High-Energy Positron Diffraction の略) とは、電子の反粒子である陽電子を用いる表面回折手法である。陽電子の質量やスピンなどは電子と同一であるが、電子とは反対のプラス電荷を持つことから、結晶表面による回折現象にも電子との違いが現れると考えられていた¹⁾。その最大の特徴は、陽電子が最表面でのみ反射される“全反射効果”の出現にある。全反射条件下では、回折強度は最表面構造に敏感に反映し、したがって電子回折では難しい最表面の構造解析を行うことができる。1998 年、我々は 20 keV のエネルギーを持つ高速陽電子が結晶表面で回折する現象を発見した²⁾。現在我々は、RHEPD を利用して Si や SiC 半導体清浄表面の構造解析を行っている。本報では、RHEPD 法の原理とともにいくつかの応用例について述べる。

2. RHEPD の原理¹⁾と装置開発

一般に、回折に対するブラッグ条件は次の式で与えら

れる。

$$E \sin^2 \theta = 37.5 n^2 / d^2 + V_0 \quad (1)$$

ここで、 E は入射粒子のエネルギー、 θ は入射視射角、 d は格子面間隔、 n は整数、そして V_0 は結晶ポテンシャルである。X 線に対しては、 V_0 はゼロとなる。電子の場合は $V_0 < 0$ となり、逆に陽電子に対しては $V_0 > 0$ となる。この陽電子と電子に対する結晶ポテンシャルの正負の違いがそれぞれの回折現象に決定的な違いをもたらす。Si(111) 面を例にとると、電子回折に対しては (1) 式の右边が負値 (後述するように電子に対する Si の内部ポテンシャルは -12 eV 程度である) となり、 $n=1$ の最低次ブラッグ反射は出てこない。一方、陽電子の場合には (1) 式の右边は常に正値となり最低次ブラッグ反射が観測される。さらに、入射エネルギーの表面垂直方向成分 ($E_{\perp}$) が V_0 よりも小さい、即ち、

$$E_{\perp} = E \sin^2 \theta < V_0 \quad (2)$$

の場合 (これは (1) 式において $n=0$ の条件となる) には、陽電子は試料内部に進入することなく最表面で全反射される。内部ポテンシャルについては、古くは Bethe³⁾ が以下の式で与えている。

$$V_0 = -\frac{3}{10} \frac{e^2 p}{4\pi\epsilon_0 r_0} \quad (3)$$

E-mail: ak@taka.jaeri.go.jp

ここで、 p は自由電子数、 r_0 は原子容積から得られる半径である。一方、Doyle と Turner⁴⁾ の電子散乱因子から内部ポテンシャルを見積もることができる。それによれば、Si の陽電子に対する内部ポテンシャルは $V_0 = +12$ eV となる。そこで、式 (2) から $E = 20$ keV の場合の全反射臨界角は $\theta_c = 1.4^\circ$ となる。実際、一宮のマルチスライス法を用いる動力学計算⁵⁾を行うと Fig. 1 に示すようなロッキング曲線が得られる。入射視射角が 1.4° 以下のところで回折強度が高くなっているのが全反射の効果である。ここで、本来全反射であれば、回折強度は(反射率=) 100 % となり角度に依らず一定となるが、実際には幾何因子 ($\sin \theta$) が乗ぜられることになり、 $\theta = 0^\circ$ から 1.4° で増加傾向となる。また 1.6° 付近に最低次のブラッグ反射が現れることがわかる。同図に示す RHEED の場合には二次以上のブラッグ反射しか現れないことと比較すると、これらは顕著な違いであることがわかる。全反射効果は、X 線回折や陽子線散乱でも現れることが知られている。これらと比べると、RHEPD の全反射は比較的高角度で起こり実験が容易になる。

以上は理想的に平坦な表面についてであるが、最表面に吸着原子などが存在すると状況はさらに一変する。Fig. 2 に示すように、全反射領域では陽電子は吸着原子で回折されるとともに、吸着層をトンネル効果によって透過し基板結晶表面でも回折される。これら 2 つの回折

線の間で干渉効果が引き起こされ、全反射強度曲線に吸収ピーク (ディップ) をもたらす。全反射領域では、陽電子回折強度は内部の影響を殆ど受けないので、回折強度の温度依存性を調べることで、表面デバイ温度をバルクの影響なく決定できると考えられる。金属表面付近では、自由電子が真空領域にしみ出し、電気二重層を形成していると考えられている。これは、ダイポール障壁として仕事関数の成因となるものであるが、直接測定する方法が確立されていない。RHEPD 全反射強度測定はダイポール障壁の決定にも利用できると考えられている⁶⁾。このように、RHEPD 法を用いることで、最表面の原子構造や電子状態についての知見を得ることができる。

陽電子は、 β^+ 崩壊する放射性同位元素によって得ることができる。放射性同位元素から放出される陽電子は、幅の広いエネルギースペクトルを持っており、そのままではビームとして利用することができない。そこで、タングステン箔を減速材とすることでエネルギーの良く揃った低速陽電子を得るという方法がとられる。低速陽電子を静電的に加速することで任意のエネルギーの陽電子ビームを形成することができる。Fig. 3 は、我々がこれまで試作した RHEPD 装置の概略である。線源としては

Fig. 1 Rocking curves of bulk-truncated Si(111) surface for reflection high-energy positron diffraction (RHEPD) and reflection high-energy electron diffraction (RHEED) obtained by Ichimiya's dynamical calculation method. Incident positron and electron energy is 20 keV.

Fig. 2 Schematic representation of positron reflection at top-most surface through a double potential and its effect on RHEPD rocking curve.

Fig. 3 RHEPD apparatus developed by authors.

370 MBq の ^{22}Na を使用している。低速陽電子発生部は、引き出し電極、ウェネルト電極、ソア管、およびアノード電極から構成されている。この方法は、改良型ソア銃と呼ばれ米国ブランダイス大学の Canter ら⁷が低速陽電子回折を行った際に使用したものとはほぼ同型である。陽電子ビームの加速は静電界によって行い、ビーム集束はアインツェルレンズを使用している。また、ビームエネルギー分散の低減のために、同心円球状のエネルギーアナライザーを設置している。回折実験には小径（直径 1 mm 以下）かつ高平行（角度分散 0.1 度以下）のビームが必要となる。線源として点状のものを使用することができれば、比較的簡単に小径・高平行ビームを得ることができる。しかし、現在の線源は直径 5 mm であるので、平行性を保ちつつビーム径を絞るのは原理的に不可能である。一方、一度得られた陽電子ビームをもう一度減速材に投入してビームの小径化を図る“輝度増強技術”が提案されているが、これでは装置が複雑になる上にビーム強度の低下を免れないという弱点がある。そこで、我々は中心軸上のビームのみをピンホールコリメータで切り出す方法によって小径・高平行ビームを形成することとした。陽電子フラックスは毎秒 2×10^3 程度と微弱である。そこで、蛍光板付マイクロチャンネルプレートを用いて回折ビームを検出し、CCD カメラによって得た画

Fig. 4 RHEPD pattern obtained from a hydrogen-terminated Si(111) surface with a positron beam of which energy is 20 keV. Incident direction is [112] and glancing angle is 4° .

像をパソコンでデジタルデータとして蓄積することで、回折図形や回折強度を得るような仕組みを構成した。

当初は上述した装置においてエネルギーアナライザーは設置しておらず、ゼロ次ラウエ帯のみが観測されていた。その後の装置改良の結果、現在では Fig. 4 に示すように一次ラウエ帯を含む回折図形を観測することができるようになった⁸。Fig. 5 はエネルギー 20 keV の陽電子ビームを用いて得た水素終端 Si(111) 表面に対する鏡面反射点強度の角度依存性（ロッキング曲線）である。比較のため 10 keV 電子線を用いる RHEED 実験で得られたロッキング曲線を示す。RHEED では一次ブラッグ反射が誘起されない。またこの場合は三次以上のブラッグ反射のみが見える。これとは対照的に、RHEPD では相対強度の強い一次ブラッグ反射が明瞭に観測される他、低角度領域には全反射に起因する強度分布が観測される（解析については次節で述べる）。回折パターン自体は、表面原子配列の周期性を反映するため、RHEPD と RHEED では大きな違いは見られないが、上の結果はロッキング曲線に大きな違いがあることを示している。一宮が動力学理論に基づき予測した効果が、実験的に確認されたといえる。表面敏感な全反射や一次ブラッグ反射が実際に観測できたことは重要である。より定量的に表面構造を評価するためには、以下で述べるように表面原子配列モデルをもとに理論計算を行い実験と比較する必要がある。

3. 水素終端した Si(111) 表面の構造解析⁹⁾

Si の水素終端処理によって、吸着に対して不活性で

Fig. 5 RHEPD and RHEED rocking curves obtained from a hydrogen-terminated Si(111) surface at [112] incidence. Positron energy is 20 keV. Electron energy is 10 keV.

高い原子平坦性を持つ表面を得ることができる。これは工業的に重用であり、これまで多くの精力的な研究が進められてきた。初期の研究では、水素雰囲気中で試料をアニールすることによって水素終端面を得るという方法（ドライ）がとられたが、現在では化学的な方法（ウェット）が主流である。市販のSi基板には、保護膜として薄い酸化膜が形成されている。これを希釈したフッ酸（HF）溶液につけることで、酸化膜が除去され表面に現れたダングリングボンドが水素原子によって終端される。より平坦な水素終端面を得るためには、さらに濃硝酸（HNO₃）中で試料を煮沸することで表面を犠牲酸化し、これをフッ酸により除去するという工程を繰り返し、最終的にフッ化アンモニウム（NH₄F）や緩衝フッ酸溶液により仕上げるという方法がとられる。このようにして得られたSi表面は、原子的に平坦でかつ単一水素（≡Si-H, モノハイドライド）で覆われていると考えられている。実際 Fig. 6 に示すように、フッ化アンモニウムで最終仕上げを行った水素終端表面からは、モノハイドライドの伸縮振動に起因する赤外吸収ピークが観測される。また、原子間力顕微鏡によって得られる表面粗さは広い範囲にわたって 1 Å 程度であることも確かめられた。

Fig. 6 Infrared absorption spectrum obtained from a hydrogen-terminated Si(111) surface.

水素終端した Si(111) 表面に対する鏡面反射点のロッキング曲線は Fig. 5 のようになる。ここで、全反射領域には特徴的なディップ構造が見られることがわかる。このような振る舞いは、既に Fig. 1 に示したように、完全平坦面に対しては期待することができない。即ち、Fig. 2 に模式的に示すように表面には二重障壁があって、陽電子波がそれぞれの障壁で回折され、これら 2 つの波の間で干渉が生じて強度の落ち込みがもたらされると考えられる。この二重障壁の成因としては吸着や表面ラフネスの効果が考えられる。ここで、表面のダングリングボンドが水素原子で終端されているが、水素原子による原子散乱因子は Si 原子のそれと比べて十分に小さいので、回折に与える効果はほとんど無視できる。そこで、表面ラフネスによる効果を考えることにする。原子間力顕微鏡の結果から、ラフネスが存在するとしても、それは一原子面間隔程度のものと考えられる。そこで、Fig. 7 に示すように (a) Missing Top Layer, (b) Bilayer Roughness, および (c) Missing Top Layer & Roughness といったモデルを仮定して動力学計算によりロッキング曲線を求めた。ただし、格子面間隔等はバルク結晶と同じ値とした。ただし、(b) における最表面の ≡SiH および (c) における -SiH₃ の表面被覆率は、それぞれ 0.4 および 0.2 とした。何れのモデルにおいても、全反射領域に吸収ピークが現れることがわかる。このうち、吸収ピーク位置と曲線形状から Missing Top Layer & Roughness モデルが最も実験結果を良く再現していることがわかる。

以上のように水素終端した Si(111) 表面には原子レ

Fig. 7 Calculated RHEPD rocking curves based on the following models (a) Missing Top Layer, (b) Bilayer Roughness, and (c) Missing Top Layer & Roughness. Bond length is fixed at that for an ideal crystal, e.g., 2.35 Å for Si-Si.

ベルで見で一層程度のラフネスがあって、それがモノハイドライド (=Si-H) で覆われた面にトリハイドライド (-SiH₃) が分布しているような構造であることが示唆される。実際ウェット法で作製した Si(111) 水素終端面にトリハイドライドが存在するという報告は、STM や光電子分光の研究によってなされていた。ここで述べた RHEPD による観測結果は、そのような報告を裏付けるものである。

4. SiC(0001)表面の構造解析

SiC は次世代の耐環境デバイス材料として、近年その研究開発が進められている。ホモエピ層の形成や酸化膜界面特性の制御と関連して、表面解析は特に重要な課題である。SiC には多形現象があり、閃亜鉛構造の立方晶だけでなく、様々な積層周期を持つ六方晶が存在する。バンドギャップの大きな六方晶 SiC は c 軸方向に優先的に成長するので、通常 (0001) 面が得られる。理想 (0001) 面は Si 原子によって終端されており、その反対の (000 $\bar{1}$) 面は C 原子で終端されている。

切出されたままの SiC 表面には、研磨傷などの荒れが多数存在している。実際のデバイス作製時には、これらを取り除き平滑な表面を得る必要がある。一般に KOH 溶液による機械化学研磨法がとられる。しかしながら、**Fig. 8** (a) に AFM 像を示すように現在市販されている SiC(0001) 表面は非常に荒れていることが問題となって

(a) As-received

(b) H₂ annealed

Fig. 8 Atomic force microscopy images from SiC(0001) surfaces (a) in as-received state and (b) after high temperature hydrogen annealing at 1450 °C.

いる。高温水素ガスアニール¹⁰⁾は有効な表面平滑化法の1つである。そこで、6 H SiC(0001) 表面に対して、温度 1450 °C、水素ガス圧 100 Torr、流量 2 slm、および時間 8 時間の条件下で水素ガスアニールを行ったところ、実際 **Fig. 8** (b) に示すように表面研磨傷が除去されて、平坦なテラスが出現することがわかった。なお、本処理は CVD 結晶成長炉を用いて行った。詳細な解析からテラスの間隔は 100 nm 程度であった。また、隣接するテラス間のステップ高さは 2 Å 程度、ステップ内の平均ラフネスは 1 Å 以下であった。一方、**Fig. 9** に示すように、オージェ電子分光による表面組成分析の結果、表面には酸素が吸着していることが確認された。酸素吸着の原因はまだ明らかでないが、高温水素ガスアニール後の大気開放時、またはアニール炉内の残留酸素ガスによるもの

Fig. 9 Auger electron spectrum from SiC(0001) surface after high temperature hydrogen annealing at 1450 °C.

と考えられる。このように、高温水素ガスアニールした SiC 表面は原子的に平坦であるが、表面には酸素吸着層が形成される¹¹⁾。

本試料に対して陽電子回折図形は 1×1 構造を示していた。一方、鏡面反射点のロッキング曲線は Fig. 10 (a) に示すようになる。回折強度は $0.5\text{--}1.2^\circ$ で一定値をとった後増加し、約 1.7° 付近にピークを示すとともに、 2.5° ($n=2$), 3.4° ($n=3$), 4.2° ($n=4$) のように高次ブラッグ反射が出現する。全反射領域 ($\theta < 1.6^\circ$) の回折強度分布は、平坦 SiC 表面として説明することはできない。上でも述べたように酸素吸着効果を考慮する必要がある。そこで、より詳しく酸素吸着効果を調べるために、酸素原子を積極的に吸着させた状態についても同様の実験を行った。ここでは、試料を 1200°C の乾燥酸素ガス中で 4 時間酸化した後、HF によるエッチングを行った。このような処理では、表面に酸素が残留することが知られている。Fig. 10 (b) に示すように、この処理条件では $\theta = 1.2^\circ$ 付近に明らかな吸収ピーク（ディップ）が現れる。これは、上でも述べたように表面二重障壁が形成されたことによる干渉効果として説明できる。Fig. 10(a) の高温水素ガスアニールの場合でも同様のことが考えられるが、明確な吸収ピークとならないのは、二重障壁の成因となる吸着子の被覆率が相対的に低いためと考えられる。低エネルギー電子回折の実験において、酸素の吸着位置は Fig. 11 に示すように T_1 サイト (Si 原子の直上) と考えられている¹¹⁾。そこで、試みに本モデルに基づき動力学計算を行った。Si-O の結合長は約 $1.7\text{--}1.8\text{Å}$ であり、酸素の表面被覆率は (a), (b) それぞれについて 0.2

Fig. 10 RHEPD rocking curves obtained from SiC(0001) surfaces (a) after high temperature hydrogen annealing at 1450°C and (b) after sacrificial oxidation at 1200°C for 4 h in a dry oxygen ambient and subsequent dipping into HF (50 %) solution.

Fig. 11 Schematic view of oxygen adsorbed SiC(0001) surface.

と 0.5 とした。また、その他の結合長はバルク結晶の値とした。図中の実線は計算の結果を示している。何れの場合も、得られた実験結果が良く再現できることがわかる。また Si-O の結合長は、低エネルギー電子回折の実験で得られている 1.67Å と比較的良く一致している。低速電子回折と同様にフィッティングの良さを示す Pendry の R 因子を求めたところ、(a), (b) 何れの場合も 0.1 程度となり、低エネルギー電子回折の値 ($0.15\text{--}0.2$) を下回っていた。ここで電子回折と比較して重要なことは、

フィッティングパラメータが著しく低減できること、そして得られた最表面に関する構造が内部の構造にあまり大きく影響されないことである。

以上より、高温水素ガスアニールおよび酸化膜の HF による除去によって仕上げられた SiC(0001) 表面には酸素原子が吸着しており、その結果 RHEPD 全反射領域に量子力学的な干渉効果に起因する吸収ピークが出現することが明らかになった。SiC(0001) 表面に吸着した酸素原子は超高真空中における 900℃ 以上の熱処理によって除去され、その後超構造が形成され则认为られている。また、酸素吸着効果は (000i) および (1120) や (1100) 等の面方位では異なるとされている。今後、これらについても研究を進めてゆく必要があると考えられる。

5. ま と め

反射高速陽電子回折 (RHEPD) の原理、開発、そして表面構造解析における応用例について述べた。高速陽電子の表面全反射現象が確かめられたとともに、全反射強度分布が最表面原子構造に敏感であることがわかった。近接場法に代表される顕微鏡法では、表面原子の二次元配列はわかっても深さ方向の情報を得ることは難しいし、観測の対象が限定される。また、電子回折では表面再構成に付随する周期性は良くわかるが、回折強度分布には最表面だけでなくバルクの影響が含まれる。

RHEPD を複合的に用いることで、これらの長所を活かし短所を補うことができる。今後、RHEPD による各種の表面吸着構造や表面デバイ温度そして金属表面障壁の研究の展開を目指したい。

文 献

- 1) A. Ichimiya: Solid State Phenomena **28/29**, 143 (1992, 1993).
- 2) A. Kawasuso and S. Okada: Phys. Rev. Lett. **81**, 2695 (1998).
- 3) H.A. Bethe: Ann. Phys. **87**, 55 (1928).
- 4) P.A. Doyle and P.S. Turner: Acta Cryst. A **24**, 390 (1968).
- 5) A. Ichimiya: Jpn. J. Appl. Phys. **22**, 176 (1983).
- 6) J. Oliva: Ph. D. thesis, University of California at San Diego (1979, unpublished).
- 7) K.F. Canter, P.H. Lippel, W.S. Crane and A.P. Mills, Jr.: "Positron Studies of Solids, Surfaces, and Atoms" (World Scientific, Singapore, 1986) p. 199.
- 8) A. Kawasuso, T. Ishimoto, S. Okada, H. Itoh and A. Ichimiya: Appl. Surf. Sci. **194**, 287 (2002).
- 9) A. Kawasuso, M. Yoshikawa, K. Kojima, S. Okada and A. Ichimiya: Phys. Rev. B **61**, 2102 (2000).
- 10) P. Mårtensson, F. Owman and L.I. Johansson: Phys. Stat. Sol. (b) **202**, 501 (1997).
- 11) U. Starke: Phys. Stat. Sol. (b) **202**, 475 (1997).