磁場による視射角偏向機能を備えた反射型高速電子線回折 (RHEED) 装置の試作と動的構造変化への応用

深谷 有喜*・三井 裕*・重田 諭吉*,*1

(受理1999年9月2日, 掲載決定1999年12月4日)

Development of a High-energy Electron Diffraction (RHEED) Apparatus
Equipped with a Magnetic Deflector to Change the Glancing Angle
and its Application to the Study of Dynamic Structure Change

Yuki FUKAYA, Hiroshi MITSUI and Yukichi SHIGETA

(Faculty of Science & Graduate School of Integrated Science, Yokohama City University,
Seto 22-2, Kanazawa-ku, Yokohama 236-0027, Japan)

(Received September 2, 1999, Accepted December 4, 1999)

1. はじめに

原子スケールで表面の構造を観察する手法としては、走査型トンネル顕微鏡 (STM) が有力であるが、吸着や膜成長といった動的過程を追うことは、特別な条件¹⁾を除き非常に難しい。また、表面下の層構造に関して知りたい場合は無力に等しい。これに対し、反射型高速電子線回折法 (RHEED) は表面の平均的な情報ではあるが、表面構造に関する詳細な情報を与えてくれる。そして、薄膜成長では、鏡面反射強度に注目すると、一層一層の成長周期に対応した規則的な変化を示し、薄膜成長のモニターとして広く用いられている (RHEED 振動)²⁻⁶⁾。さらに、入射電子線の試料に対する視射角 (θ) を変化させると、表面に垂直な原子位置に関する情報が得られ、表面下数層までの構造を知ることができる⁷⁻¹⁰⁾。この視射角変化に対する回折スポットの強度変化を RHEED ロッキングカーブと呼び、構造解析に利用されている。

筆者らは、Si(111)表面上の Si の初期成長過程につい

て、RHEED 強度を成長のモニターとしてサブモノレイヤーで成長を止め、成長後の表面構造を STM 観察し、成長過程を研究してきた¹¹⁻¹⁴⁾。その過程で、Si の成長表面の構造が、成長中と成長を止めた後では変化し、異なっていることが分かってきた¹⁴⁾。そこで、表面数原子層の構造解析が可能な RHEED ロッキングカーブを成長中の薄膜の構造解析に応用することを考えた。

従来、RHEED ロッキングカーブの測定は、主に電子銃や試料を機械的に動かすことによって視射角を変化させて行われていた¹⁵⁻¹⁸⁾。そのため測定を短時間で行うことは非常に難しく、成長中のその場観察は行われていなかった。筆者らは、磁場により入射電子線の視射角を素早く変化できる偏向系を備えた RHEED 装置を作成し、Si のエピタキシャル成長に応用した¹⁹⁻²⁰⁾。ここでは、磁場偏向系を備えた RHEED 装置の概要と測定におけるキーポイントを中心に述べ、最後に Si/Si(111) 薄膜成長へ応用した結果について述べる。

2. RHEED 装置

2.1 実験装置の概要

実験装置は、RHEED システムと電子ビーム蒸着システムが組み込まれた超高真空装置であり²¹⁾、図1に試作した RHEED 装置の模式図を示す。超高真空装置には、

* 横浜市立大学大学院総合理学研究科 (〒236-0027 横浜市金沢区瀬戸22-2)

*1 横浜市立大学理学部 (〒236-0027 横浜市金沢区瀬戸22-2)

図1 磁場偏向機能を備えた RHEED 装置の模式図.

その他に試料交換のためのロードロック室が設置されている。成膜室はイオンポンプ、チタンゲッタポンプにより排気し、到達圧力は 7×10^{-8} Pa である。ロードロック室はロータリーポンプ、ターボ分子ポンプにより排気し、到達圧力は 9×10^{-7} Pa である。図中の C1 と C2 は、蛍光スクリーンの遮光のために作成した RHEED 用円錐状遮光パネル、および蒸発源用遮光パネルである。

2.2 磁場による偏向装置

成長中の RHEED ロッキングカーブを測定するためには、入射電子線の視射角を素早く変化させることが必要である。そこで、磁場による電子線偏向系を採用した。

偏向装置は図2に示すように、長方短管とそれを挟む2組のヘルムホルツコイルから成っている。コイルに流す電流は、パーソナルコンピュータにより制御し、2組のコイルの磁場を自由に变化させることができる。電子銃には、アパーチャが $80 \mu\text{m}$ の日本真空技術(株)製のものを使用した。また、電子ビームを偏向系の中心を通る光軸にあわせるために、X-Y ステージが両者の間に組み込まれている(図1参照)。

正確な RHEED の強度解析を行うためには、入射電子線の平行性・収束性が視射角の変化に対して保たれていなければならない。そのため偏向系の試作には、特に電子線の収束に注意を払い設計を行った。有限な幅を持つ電子線を発散させることなく偏向させるためには、磁場が均一な領域を広く取り、磁場の無い領域との境界領域において空間的に不均一な磁場の影響を極力減らすことが重要である。そのため、装置のサイズを考慮して許される最大の径の中空コイル(内径70 mm、外径130

図2 磁場偏向装置の模式図。図中の数値は mm 単位である。

mm, コイル間隔184 mm) を使用した。

初めに、この測定系における電子線の発散の様子を調べるために、電子線の軌道計算を行った。軌道計算では、それぞれの視射角に対する試料位置における表面垂直方向の電子線の幅、および開き角を求めた。電子線の幅と開き角の変化の様子は同様な傾向を示したため、図3には実際の初期条件に近い条件(入射電子線の幅: $80 \mu\text{m}$, 開き角: 0°)に対する試料位置における電子線の幅を示す。この図から本試作装置で設計したコイル(均一な磁場領域が広い)では、 $\theta = 4^\circ$ 付近まで電子線は収束し、 6° 付近まで急速な発散が抑えられることが予想された。実際、図4に示すように、本試作装置では $\theta =$

図3 入射電子線の軌道計算. 視射角に対する電子線の幅の変化を示す. 計算に用いたパラメータとして, 電子線の幅, 開き角は, $80\text{ }\mu\text{m}$, および 0° である.

6° 付近まで収束した電子線による鮮明な RHEED パターンが得られている.

偏向装置に用いたコイルには, 抵抗が $2.5\text{ }\Omega$, インダクタンスが 2.5 mH の中空コイルを使用した. 中空にし

た理由は, 磁場を高速に変化できるようコイルの時定数を抑えるためである. 使用したコイルの時定数が約 1 ms であることから, 視射角変化を 0.05° 刻みで行った場合, $0.5\sim 6^\circ$ の範囲を約 0.1 s 間で行うことができる.

2.3 RHEED 強度測定系

強度測定装置は, SIT カメラ (浜松ホトニクス㈱: C2741-08), カメラコントローラ (浜松ホトニクス㈱: C2741CCU), レーザービデオディスクレコーダ (SONY: LVR-3000AN), フレームメモリ (浜松ホトニクス㈱: DVS-3000) によって構成されている. 強度測定系のダイアグラムを図5に示す. 各視射角において, 蛍光スクリーンに映し出された RHEED パターンは SIT カメラによって撮影し, LVR に記録し, 全録画終了後に再生画像からフレームメモリを介して $\pm 0.5^\circ$ の視射角範囲の回折スポットの積分強度を測定した. 測定時に一番時間を取られる過程は LVR の録画過程であるので, LVR の録画時間によって測定時間が制限されている. 録画時間は動画で $1/30\text{ s}$, 静止画で $1/6\text{ s}$ であり, 薄膜成長中の測定を考えるとできるだけ高速に測定を行いたい, 動画録画方式では画質が悪く, 測定強度の S/N 比を上げるため, 現状では静止画録画方式による約 $1/6\text{ s}$ で測定を行っている. したがって, 回折パターンを視射角 $0.5\sim 6^\circ$ まで 0.05° 間隔で録画する (約110画

図4 本装置で得られた RHEED パターン. (a) $\theta=1.2^\circ$, (b) $\theta=2.7^\circ$, (c) $\theta=4.0^\circ$, (d) $\theta=5.2^\circ$. 電子線の入射方位は, $[112]$ 方位から 7.5° ずらした one-beam 条件.

図5 RHEED強度測定系のダイアグラム.

面)には、約18 sの測定時間を要するが、成長速度を遅くすることで、この測定速度においてもサブモノレイヤーの成長を追うことが可能である。ただし現在、画像処理やデジタルムービー等、録画技術が進歩しているので、これからシステムを組まれる方は、情報を集めれば安く高速なものが入手可能と思われる。

3. 測定における初期の問題点と解決策

3.1 RHEED ロッキングカーブ測定条件と問題点

試料には、鏡面研磨されたN型Si(111)ウェハー(比抵抗 $1.0\sim4.0\ \Omega\text{cm}$ 、サイズ $5\times25\times0.4\ \text{mm}^3$)を使用した。試料の清浄化は、(1)3時間かけて 1150°C まで加熱、(2)測定の前に 1200°C で数分フラッシング、の2段階で行った。入射電子線の加速電圧は10 kV、入射方位は $[11\bar{2}]$ 方位から 7.5° ずらした“one-beam条件”^{22,23)}に設定した。この入射方位では表面波の励起といった同時反射が抑えられ、原子位置が表面平行方向に平均化された情報、つまり原子位置の表面に垂直な成分を知ることができる。

実際に測定した初期のRHEED ロッキングカーブには、強度の急激な増減がランダムに見られた。これは電

図6 装置改良後のSi/Si(111)成長中のRHEED強度振動.

子銃と試料の距離が長いためであり、振動の入る可能性のある電子銃と偏向装置間に取り付けられているX-Yステージへの固定の方法に問題があった。そこで、振動が入らないようにしっかりと固定方法に変えた結果、強度の増減は大幅に軽減された。図6は改良後のRHEED強度の時間変化、いわゆるRHEED振動である。固定方法の改良後、S/N比が一段と向上し、強度の層成長に伴う振動がはっきりと確認できるようになった。

3.2 視射角の設定

図1の2つの偏向コイルAとBの電流値は、視射角が $0.5\sim6^\circ$ の範囲を 0.05° 刻みで変化するように設定するが、その設定方法はまずコイルBの電流を上げ、約 0.05° 刻みで電子線を下方に向ける。次に、コイルAの電流値を増加・減少の2つのキーを用いて手入力で変化させ、試料に入射させる(1 Bit 当り $9.15\ \mu\text{A}$ 、精度： $\pm 27.5\ \mu\text{A}$)。そして回折パターンが最も明るくなるところに合わせる方法を取っている。その電流値は110組程度になるが、それらのデータをコンピュータに記憶させ、繰り返し視射角を変化させるようにしている。

図7(a)に、視射角に対するコイルの電流値の変化を示す。電流値は一見なめらかに変化しているように見えるが、一階微分したものでは図7(b)の黒丸のように、パターンを見て手入力で設定した電流値はなめらかに変化していないことが分かる。本来この電流値はなめらかに変化すべきものなので、図7(a)の電流値のデータを θ の3次関数として最小自乗法によってフィットさせた値をコイルAの実際の設定値とした。3次関数としたの

図7 (a) 視射角に対する偏向コイルAの電流値 (I_A) 変化. (b) 視射角に対する偏向コイルAの電流値の微分 ($dI_A/d\theta$) の変化.

は、図7(b)の一階微分の変化が2次関数で近似できるためである。図7(b)の実線は、実際にフィットさせた設定値を一階微分したものである。この補正は実際の測定のS/N比を飛躍的に向上させた。偏向コイルの初期設定には、人間の目では判定できない微妙な誤差が含まれてしまうが、データ処理を適切に行うことで補正することが可能となった。

4. エピタキシャル成長への応用

本装置の応用例として、基板温度 (T_s) を250°C¹⁹⁾および380°C²⁰⁾とした時のSi/Si(111)エピタキシャル成長測定について以下に述べる。構造解析は、動力学的回折理論に基づいたRHEED強度計算との比較によって行なわれ、成長中の拡散原子の情報や成長する層構造のダイナミックな変化といった新たな知見が得られた。

4.1 $T_s=250^\circ\text{C}$ の成長¹⁹⁾

図8(a), (b)に、 $T_s=250^\circ\text{C}$ とした時の成長中のRHEED ロッキングカーブを示す。図の右側の番号は測定の順番を表し、番号0で示すカーブは基板から得られたものである。この測定では、蒸着量 (d) が1 bilayer (BL) に達するまでに12本のロッキングカーブを測定している。ここで用いたBLという単位は、Si(111)表面が作る二重層の厚さ0.31 nmで、この単位で層成長す

図8 Si/Si(111)成長中のRHEED ロッキングカーブ ($T_s=250^\circ\text{C}$). (a) $d=0.0\sim 1.0$ BL, (b) $d=1.0\sim 2.0$ BL. (c) STM観察から得られた表面モルフォロジーを用いて計算したカーブ. (d) Siの2次元原子ガスを考慮に入れて計算したカーブ¹⁹⁾.

る。 $T_s=250^\circ\text{C}$ における成長中のRHEED ロッキングカーブの特徴としては、(1) $\theta=1.3^\circ$ 付近のピークは、蒸着開始後、強度を弱めながら徐々に低角側にシフトし、 $d=1$ BL (カーブ12) に達するとほとんど見られなくなる、(2) $d=0.5$ BL (カーブ6) に達すると再び $\theta=1.3^\circ$ 付近にピークが出現し始める。その後 1.3° 付近のピークは徐々に強度を強めていき、一旦低角側 (1.1°) にシフトするが、蒸着量が2 BL (カーブ24) に達すると、再び元の 1.3° 付近に戻る。 $d=2$ BL 以降、ロッキングカーブは1 BLの周期で規則的に変化する、といったことが挙げられる。上記の $d<1$ BL の特徴的な振る舞いは、Horio と Ichimiya による動力学的計算結果にも見られている特徴であり、Siの島の核形成・成長に由来している^{24,25)}。

ところでこのときの成長モードは、STM観察した結

果から、 $d=2$ BL 付近までは多層からなる 3 次元島成長をしているが、それ以降の成長では層成長 (layer-by-layer 成長) に変化することが分かっている¹¹⁾。そして、成長中のロッキングカーブにおける $d=2$ BL 以降の周期的な変化は、成長モードが layer-by-layer 成長に変化したことに対応している。このような変化の他に考慮すべきこととして、成長中には STM では観察できない拡散原子等が存在するはずである。以下では成長初期 ($d=1$ BL まで) の変化に注目して解析した結果を述べる。

我々は、動力的回折理論による RHEED 強度計算を行い、実験から得られた RHEED ロッキングカーブの解析を行った。計算は温度散漫散乱を考慮に入れて²¹⁾、one-beam 条件におけるマルチスライス法^{22,23)}を用いて行った。図 8(c) に成長後の STM 観察から得られたそれぞれの成長層の被覆率¹¹⁾をそのまま計算に導入したロッキングカーブを示す。この図から、実験のカーブに見られた前述の(1)と(2)の特徴は見ることができるが、図中の矢印で示すような低角側の微妙な変化が実験結果と対応していないことが分かる。

我々は、この実験と計算のカーブの相違が基板表面上を動き回っている拡散原子の存在にあると考えた。成長中の基板表面には、結晶に取り込まれずに拡散している原子がいるはずである。したがって、成長後の STM 観察で見られた成長層の原子の一部は成長中、表面上を拡散していたと仮定できる。図 8(d) は成長島の一部を 2 次元原子ガス状の拡散原子と置き換えて計算したロッキングカーブである。2 次元原子ガスは、基板表面上のある高さを中心にガウス分布しているとして計算に取り入れた。拡散原子を考慮に入れた場合、図 8(c) の矢印で示した実験結果との不一致がなくなり、実験結果を良く説明している。したがって成長中には基板表面上を拡散している拡散原子を考慮する必要があることが分かった。

4.2 $T_s=380^\circ\text{C}$ の成長²⁰⁾

次に、先ほどの $T_s=250^\circ\text{C}$ から少し温度を上げた $T_s=380^\circ\text{C}$ の場合の成長について測定した。温度は 100°C 程度しか変わらないが、その基板上の成長は全く異なった成長を示す。図 9(a), (b) の点線は、 $T_s=380^\circ\text{C}$ とした時の成長中の RHEED ロッキングカーブである。ここでは、 $d=4$ BL まで連続的に測定したカーブから 0.5 BL おきに取り出してプロットした。図 10 は $\theta=2.5^\circ$ 付近までの RHEED 強度をロッキングカーブから取り出し、蒸着時間に対してプロットしたものである。 $d<3$ BL では RHEED 強度が不規則な変化をし、 $d>3$ BL では 1 BL の周期で規則的な振動をしていることが見て取れる。 T_s

図 9 Si/Si(111)成長中の RHEED ロッキングカーブ ($T_s=380^\circ\text{C}$)。点線は実験値、実線は計算値。(a)STM 観察から得られた表面モルフォロジーを用いて計算したカーブ。(b)成長層の原子位置を最適化して計算したカーブ²⁰⁾。

図10 蒸着時間に対するSi/Si(111)成長中のRHEED強度変化 ($T_s=380^\circ\text{C}$). $d < 3$ BLでは、3次元元島成長に対応した不規則振動が起こり、 $d > 3$ BLでは、layer-by-layer成長に対応した周期的な振動が起こる。図の上には蒸着時間に対応した蒸着量を示す²⁰⁾。

$=380^\circ\text{C}$ の成長中のロッキングカーブにおいて最も顕著な特徴は、(1)333, 444, 555 Braggピークの幅が初期に、蒸着量の増加と共に広がり、約 $d=3$ BLになると再びシャープになること、(2) $\theta=2.5^\circ$ 以下の強度分布が、 $d=3$ BLまでは周期的に変化しないことである(図10参照)。

以前のSTM観察から、 $T_s=380^\circ\text{C}$ の場合、 $d=3$ BLまでは3次元元島成長が起こり、その後layer-by-layer成長に移行することが分かっている¹³⁾。したがって、前述の $T_s=250^\circ\text{C}$ の場合と同様に、 $d=3$ BL以降のロッキングカーブの周期的な変化は、成長モードがlayer-by-layer成長であることに対応している。すると、 $d=3$ BLまでの非周期的な変化は、 $T_s=250^\circ\text{C}$ の時と同様に、拡散原子によるのではないかということが推測されるが、拡散原子のみを考慮に入れて計算した場合は、Braggピークの幅の広がりのような大きな変化は起こらず、以下で示すように成長層の構造が成長中にダイナミックな変化をしていることに起因していることが分かった。

図8(c)の場合と同様に、STM観察から得られた各層の被覆率を用いて計算したロッキングカーブを図9(a)

図11 $T_s=380^\circ\text{C}$ におけるSi/Si(111)成長中の結晶ポテンシャルの変化。3次元元島成長時には、各成長層と下の層の間隔が系統的に変化し、成長モードがlayer-by-layer成長に移行すると、その層間隔はバルクと同じ層間隔になる²⁰⁾。

の実線で示す。特に低視射角側で実験値と計算値の一致が悪く、先ほど述べたBraggピークの幅の広がりが計算にはほとんど見られない。そこで、成長中の成長島の構造を変化させ強度計算を行った。図9(b)の実線は成長島の構造変化を取り入れて計算したカーブであり、実験値と大変良く一致している。図11はその構造変化を見るために、計算で用いた各々の成長段階におけるモデル構造の結晶ポテンシャルである。各層の成長が始まると、図中の太線が示すように、成長層と下の層の間隔がバルクの層間隔より0.024 nm程度狭まることが各層で見られる。その後layer-by-layer成長に移行すると、その層間隔はバルクの層間隔から変化しないことが分かった。したがって、 $T_s=380^\circ\text{C}$ の場合、 250°C に比べ成長層の構造が成長中にダイナミックな変化をしていることが分かった。このように成長中のRHEEDロッキングカーブを測定することで、STM観察では得られない表面層のダイナミックな変化を解明できる。

5. まとめ

結晶成長のメカニズムを解明するためには、成長中のその場観察が必要不可欠である。本稿では、RHEEDロッキングカーブ測定が成長中の構造解析に適用でき、有用な手法であることを示した。ここで例に挙げたSi/

Si(111)系の成長中のように, STM では知ることのできない基板表面上を拡散している2次元Si原子ガスの存在や, 成長層のダイナミックな構造変化に対して威力を発揮することが分かった. したがって, 本装置とSTM装置を併用することが, 結晶成長のメカニズムをより広く解明できる方法であると言える.

さらに, 本装置を用いることによって, 成長中とSTMで観察されるような構造緩和後の表面構造をつなぐ, 構造緩和過程などの情報も得ることが可能であり, 今後, 表面構造解析に更なる応用が期待できると考えている.

謝辞

偏向系の製作にあたり協力を頂いた柳田博司氏(日本真空技術㈱)に感謝致します. ここに紹介した研究は, 一部, ㈱高橋産業経済研究財団および横浜市立大学研究奨励交付金の助成により進められたことを報告致します.

〔文 献〕

- 1) B. S. Swartzentruber: Phys. Rev. Lett., **76** (1996) 459.
- 2) J. J. Harris, B. A. Joyce and P. J. Dobson: Surf. Sci., **103** (1981) L90.
- 3) T. Sakamoto, N. J. Kawai, T. Nakagawa, K. Ohta and T. Kojima: Appl. Phys. Lett., **47** (1985) 617.
- 4) J. Aarts and P. K. Larsen: Surf. Sci., **188** (1987) 391.
- 5) M. Ichikawa and T. Doi: Appl. Phys. Lett., **50** (1987) 1141.
- 6) H. Nakahara and A. Ichimiya: Surf. Sci., **241** (1991) 124.
- 7) P. A. Maksym and J. L. Beeby: Surf. Sci., **110** (1981) 423.
- 8) A. Ichimiya: Jpn. J. Appl. Phys., **22** (1983) 176; **24** (1985) 1365.
- 9) T. C. Zhao, H. C. Poon and S. Y. Tong: Phys. Rev., **B38** (1988) 1172.
- 10) G. Meyer-Ehmsen: Surf. Sci., **219** (1989) 177.
- 11) Y. Shigeta, J. Endo and K. Maki: Phys. Rev., **B51** (1995) 2021.
- 12) Y. Shigeta, J. Endo and K. Maki: J. Cryst. Growth, **166** (1996) 617.
- 13) Y. Shigeta: Surf. Rev. & Lett., **5** (1998) 865.
- 14) Y. Shigeta, H. Fujino and K. Maki: J. Appl. Phys., **86** (1999) 881.
- 15) Y. Horio and A. Ichimiya: Surf. Sci., **133** (1983) 393.
- 16) T. Hanada, S. Ino and H. Daimon: Surf. Sci., **313** (1994) 143.
- 17) P. I. Cohen, P. R. Pukite, J. M. Van Hove and C. S. Lent: J. Vac. Sci. Technol., **A4** (1986) 1251.
- 18) P. K. Larsen, P. J. Dobson, J. H. Neave, B. A. Joyce, B. Bölger and J. Zhang: Surf. Sci., **169** (1986) 176.
- 19) Y. Shigeta, Y. Fukaya, H. Mitsui and K. Nakamura: Surf. Sci., **402-404** (1998) 313.
- 20) Y. Fukaya, Y. Shigeta and K. Maki: Phys. Rev., **B61** (2000) in press.
- 21) K. Yamaguchi, H. Mitsui and Y. Shigeta: J. Vac. Sci. Technol., **A15** (1997) 2569; **A17** (1999) 3530.
- 22) A. Ichimiya: Surf. Sci., **192** (1987) L893.
- 23) A. Ichimiya: *The Structure of Surfaces III*, Springer Series in Surface Sciences. Vol. **24** (Springer, Berlin, 1991) p. 162.
- 24) Y. Horio and A. Ichimiya: Surf. Sci., **298** (1993) 261.
- 25) Y. Horio and A. Ichimiya: Ultramicroscopy, **55** (1994) 321.