

Pb/Si (111) 表面超構造の RHEED による観察

矢 口 裕 之・馬 場 茂・金 原 繁

東京大学工学部物理工学科 〒113 文京区本郷 7-3-1

(1988年3月2日 受理)

RHEED Observation of Pb/Si (111) Surface Superstructures

Hiroyuki YAGUCHI, Shigeru BABA and Akira KINBARA

Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, University of Tokyo
7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received March 2, 1988)

Pb/Si (111) surface superstructures have been studied using reflection high energy electron diffraction (RHEED) and molecular beam deposition techniques. The dependences of Pb/Si (111) surface structures on the Pb coverage and on the substrate temperature were elucidated on the basis of the RHEED observation in the coverage range from 0 ML to 2 ML and in the temperature range from 30°C to 500°C.

In addition, we have measured changes in the RHEED intensities during Pb deposition. The results of the RHEED intensity measurements show that the saturation coverage for $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (α) and $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (β) superstructures are 4/3 ML and 1/3 ML, respectively.

1. はじめに

半導体表面上に金属原子が吸着することによって形成される表面超構造に関する研究は、種々の系について様々な手法を用いて行われている。特に、Si (111) 7×7 表面上に金属原子を吸着させることによって形成される表面超構造についての研究はもっとも多く、かつもっとも精力的に行われている。

我々は今まで、In/Si (111) 表面超構造に関して、反射高速電子回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED), 電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) などを用いて研究を行ってきた¹⁻⁵⁾。

最近、新たな研究の対象として、Si (111) 7×7 表面上に Pb を吸着させたときに形成される表面超構造を選んだ。Pb は Si への拡散がなく、シリサイドを形成しないため、表面構造の研究を行うのに適している。

Pb/Si (111) 系に関しては、Estrup と Morrison⁶⁾ によ

って、低速電子回折を用いた研究が行われていて、Pb が吸着した時 2 種類の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 超構造が存在することが確認されている。しかし、これらの表面超構造がどのような基板温度あるいはどのような表面被覆率で形成されるのかということについてはあまり詳細な研究が行われていなかった。

そこで、我々は、反射高速電子回折を用いて、Pb/Si (111) 系の表面構造の温度依存性および被覆率依存性について研究を行ってきた⁷⁾。

今回新たに、肉眼による RHEED 図形の観察のみでは得難い情報を得ることを目的として、Pb 蒸着中における RHEED の回折点強度の変化の測定を行ったので、その結果について報告する。

2. 実 験

実験は到達圧力 2×10^{-10} Torr 以下の超高真空容器内で行った。超高真空容器には RHEED 用電子銃・蛍光板、試料ホルダー、Pb 蒸着用のクヌーセン・セル、水晶振動子膜厚計などが取り付けられている。

Si (111) ウェハ (P ドープ, n 型, 抵抗率 1000 Ω cm

第7回表面科学講演大会 (昭和62年12月, 2, 3日) にて発表。

厚さ 0.3 mm) から $18 \times 8 \text{ mm}^2$ の大きさに切り出した基板を試料ホルダーに取り付けた後、超高真空中で 1200°C で数分間加熱することによって表面の清浄化を行った。この清浄化によって、鮮明な 7×7 RHEED 図形が得られる。

Pb の蒸着には石英ガラス製のクヌーセン・セル⁹⁾ を用いた。Pb の蒸着速度については水晶振動子膜厚計を用いて測定した。実験中における蒸着速度は大変に良く安定している。従って、蒸着量は単純にこの蒸着速度と蒸着時間との積によって決定することができる。Saitoh 等⁹⁾ によれば、 0.045 ML/min という蒸着速度で Pb の蒸着を行った場合には基板温度 340°C 以下では付着確率が 1 であるという結果が得られている。我々は主に 0.5 ML/min で実験を行った。したがって少なくとも基板温度が 340°C 以下であれば、蒸着量は被覆率に等しいと考えることができる。基板温度が高い場合には、Pb の蒸着が問題にならないように、蒸着速度を上げて実験を行った。以下の結果および考察で示される被覆率はこのような方法によって得られたもので、誤差は $\pm 20\%$ 以下である。なお被覆率の単位は $1 \text{ ML} = 7.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ とした。

基板温度の測定は、基板の裏側に直径 0.1 mm のクロメル・アルメル熱電対を接触させて行った。Si 基板の加熱は、基板への直接通電によって行った。

実験の手順としてはまず、Si 表面を清浄化した後、Si 基板の温度を所定の温度に設定する。次にこの一定温度に保たれた Si 基板上に、ある一定の速度で Pb の蒸着を行う。この Pb 蒸着によって Pb の表面被覆率が増加していくときの表面構造の変化の様子を RHEED で観察し、同時に、回折点強度を測定する。

回折点強度の測定法は次のように行った。まず、蛍光板上の RHEED 図形をビデオ・カメラによって、VTR へ記録する。次に、VTR の再生画像を A-D 変換して、コンピュータにデータを取り込む。画像は 256×256 の画素に分解され、各々の画素の強度は 256 階調で数値変換される。通常の回折点強度の測定では、光電子増倍管などを用いたスポット測定が行われている。そのような測定法と比較して、本研究のような方法では、多くの回折点強度を同時に測定できる点や、RHEED に特徴的な回折ストリークのように広い範囲にわたる回折像の強度を測定できる点で優れている。

3. 結果および考察

基板温度 $30 \sim 500^\circ\text{C}$ 、被覆率 $0 \sim 2 \text{ ML}$ の範囲で観察された RHEED 図形を Fig. 1~4 に示す。これらの RHEED 図形はいずれも、入射電子の加速電圧 20 kV 、

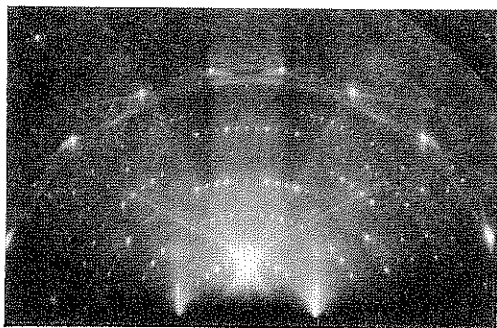


Fig. 1 RHEED pattern of Si (111) 7×7 structure.

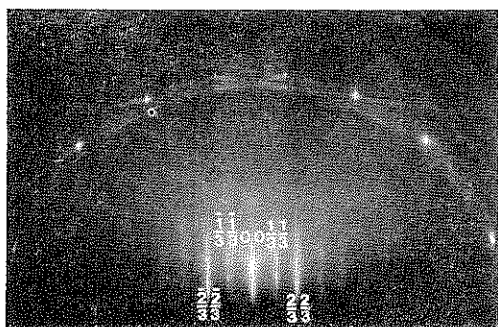


Fig. 2 RHEED pattern of Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (α)-Pb structure.

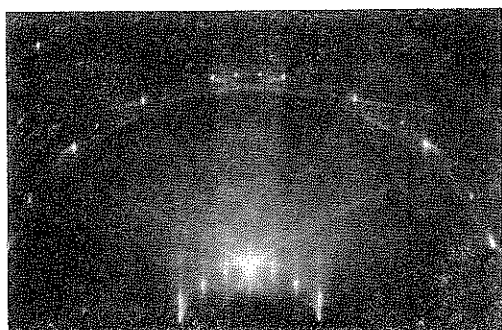


Fig. 3 RHEED pattern of Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (β)-Pb structure.

電子の入射方向 $[2\bar{1}\bar{1}]$ という条件で得られたものである。

Fig. 1 は Si(111) 清浄表面から得られる 7×7 RHEED 図形である。Fig. 2 は Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (α)-Pb 表面構造による RHEED 図形である。この RHEED 図形の特徴は $(2/3, 2/3)$, $(\bar{2}/3, \bar{2}/3)$ という回折点強度が $(1/3, 1/3)$, $(\bar{1}/3, \bar{1}/3)$ という回折点強度よりも強いという点にある。

Fig. 3 は Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (β)-Pb 表面構造に

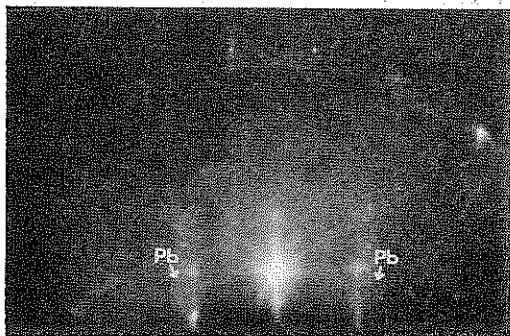


Fig. 4 RHEED pattern from Si (111) surface on which Pb layer is formed. The rods which are indicated by arrows are due to Pb layer.

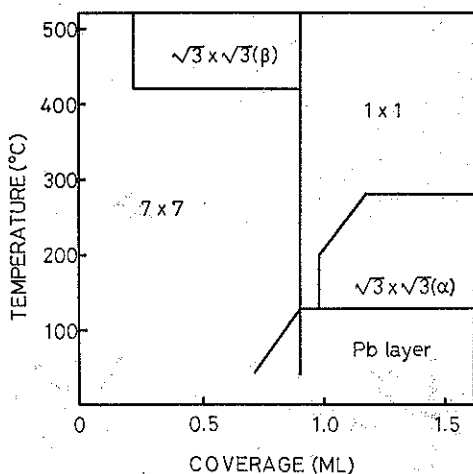


Fig. 5 Coverage and temperature dependences of Pb/Si (111) surface structures observed during Pb deposition.

よる RHEED 図形である。Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3} (\alpha)$ -Pb 表面構造による RHEED 図形において見られるような分数次の回折点強度の顕著な違いはこの RHEED 図形には見られない。

Fig. 4 は Si (111) 表面に Pb 層が形成されたときに得られる RHEED 図形である。Si の 0 次ラウエ・ゾーンの外側に Pb 層による回折ストリークが現われている。

これらの表面構造がどのような基板温度であるいはどのような Pb 被覆率で形成されるのかをまとめたのが Fig. 5 である。この図は基板温度を一定温度に保って、蒸着を行ったときに、どのような表面構造が形成されるかを示したもので、主に 0.5 ML/min の蒸着速度で実験を行って得た結果である。

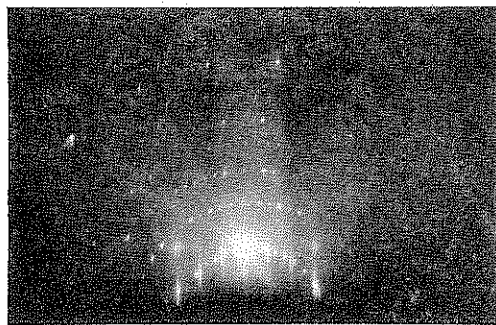


Fig. 6 RHEED pattern from Si (111) surface on which 7×7 structure and $\sqrt{3} \times \sqrt{3} (\beta)$ structure coexist.

簡単に Fig. 5 の説明をしておく。

基板温度が室温から 120°C の範囲で Pb を蒸着した場合、 7×7 構造による分数次の回折点強度がしだいに弱くなり、やがて Fig. 4 に示したような Pb 層による回折ストリークが現われる。

基板温度が 120°C から 280°C の範囲で Pb を蒸着すると約 0.9 ML で 7×7 構造による分数次の回折点が消え、約 1 ML で新たに $(2/3, 2/3)$, $(1/3, 1/3)$ などの位置に回折ストリークが現われはじめ、さらに蒸着を続けると、Fig. 2 に示したような RHEED 図形となる。

基板温度が 420°C から 500°C の範囲では $\theta = 0.2$ ML で、 7×7 構造による回折点に混じって、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3} (\beta)$ 構造による回折ストリークが現われる。そのときの回折図形を Fig. 6 に示す。

さらに Pb の蒸着を続けても回折図形はほとんど変化せず、 7×7 構造による回折点と $\sqrt{3} \times \sqrt{3} (\beta)$ 構造による回折ストリークが共存したままである。これは Pb の蒸着速度と脱離速度が平衡になっていて、実際の被覆率が変化していないためであると考えられるので、蒸着速度を 1 ML/min に上げて、同様の実験を行った。この場合には 7×7 RHEED 図形から 1×1 RHEED 図形へと変化するのが観察される。この 1×1 RHEED 図形へ変化したときに、シャッターを閉じて、Pb の蒸着をやめると、Pb の脱離によって、被覆率が減少し、 1×1 図形から $\sqrt{3} \times \sqrt{3} (\beta)$ RHEED 図形へと変化するのが観察される。このようにして得られる $\sqrt{3} \times \sqrt{3} (\beta)$ RHEED 図形には 7×7 構造による回折点は共存していない。このときの RHEED 図形が Fig. 3 に示したものである。

さらに、Pb をある量だけ蒸着してから、基板温度を変化させて、表面構造の基板温度依存性・被覆率依存性を調べた。その結果をまとめたのが Fig. 7 である。

$\sqrt{3} \times \sqrt{3} (\alpha)$ 構造と $\sqrt{3} \times \sqrt{3} (\beta)$ 構造は一度形成

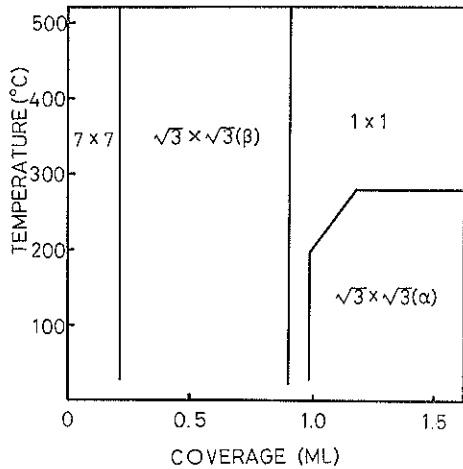


Fig. 7 Coverage and temperature dependences of Pb/Si (111) surface structures reversibly observed during heating and cooling.

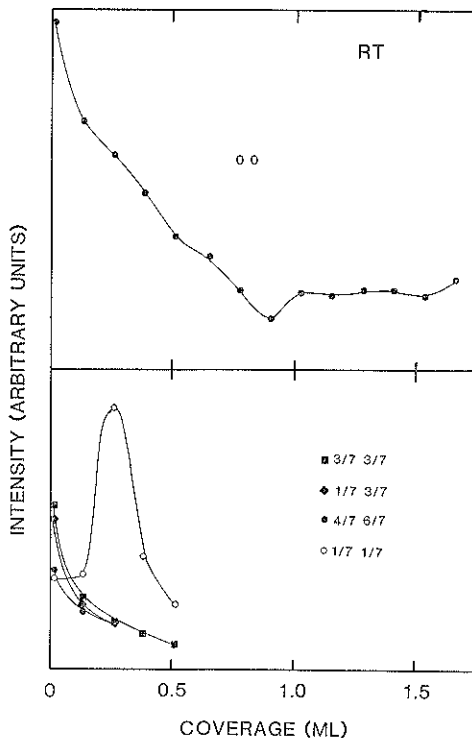


Fig. 8 Changes in the RHEED intensity during Pb deposition onto the Si (111) 7×7 surface at RT.

されると、基板温度を室温まで下げても安定な構造である。一方 Pb 層の形成された Si 基板を加熱すると、Pb 層による回折ストリークが消え、代わって $\sqrt{3}\times\sqrt{3}(\alpha)$

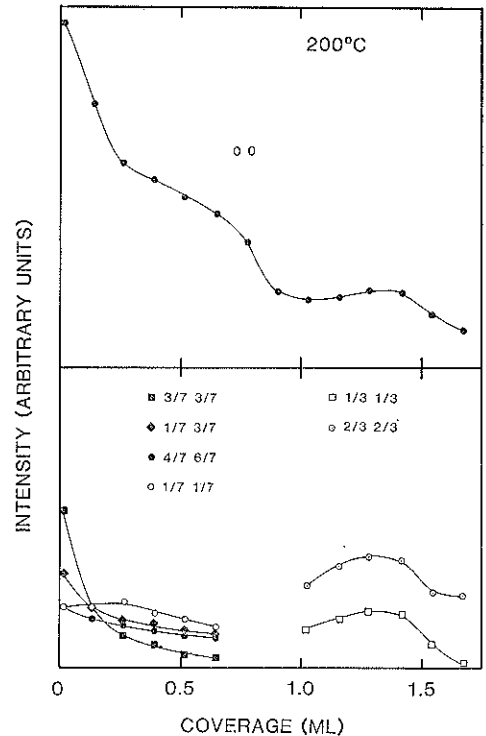


Fig. 9 Changes in the RHEED intensity during Pb deposition onto the Si (111) 7×7 surface at 200°C.

構造による回折ストリークが現われてくるという不可逆な変化をする。また一度 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}(\beta)$ 構造を形成してから基板温度を下げて Pb の蒸着を行うと、

$$\sqrt{3}\times\sqrt{3}(\beta) \rightarrow 1\times 1 \rightarrow \sqrt{3}\times\sqrt{3}(\alpha)$$

というような RHEED 図形の変化が観察される。

次に、Pb 蒸着中における回折点強度の変化を測定した結果を Fig. 8~10 に示す。

回折点強度の測定は入射電子の加速電圧 20 kV、電子の入射方向 $[2\bar{1}\bar{1}]$ 、電子の入射角 2.8° という条件で行った。

Fig. 8 は、室温で、Si (111) 7×7 表面上に Pb の蒸着を行ったときの回折点強度の変化を示したものである。(1/7, 1/7) という回折点の強度が Pb の被覆率増加にともなって強くなっていき、 $\theta=0.2$ ML 付近で極大を示す。

このような回折点強度の変化は室温で蒸着を行ったときに特徴的なもので、他の温度範囲 (200°C, 300°C) では見られない。

(1/7, 1/7) という回折点の強度だけが目立って強くなる原因としては、(1) Pb が Si (111) 7×7 表面上のある特定の位置にのみ吸着する。(2) Si (111) 7×7 表面

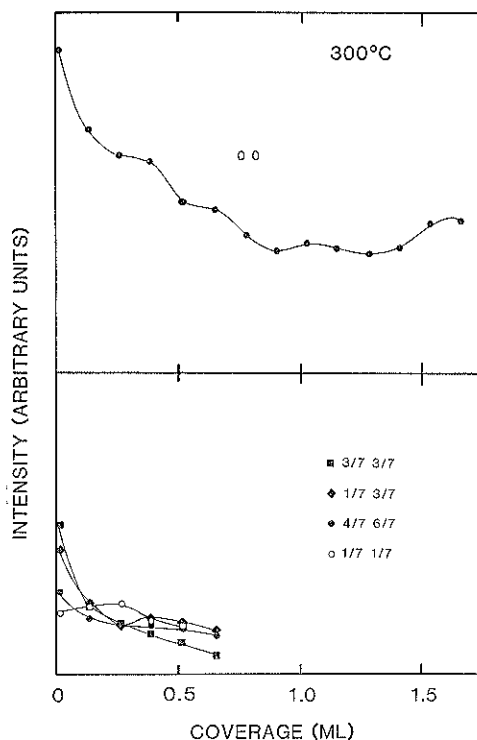


Fig. 10 Changes in the RHEED intensity during Pb deposition onto the Si (111) 7×7 surface at 300°C

構造を構成している Si 原子が 7×7 の周期性を破らない範囲で変位を起こす、などの理由が考えられるが、はっきりとはわからない。ただし、室温と、他の温度範囲 (200°C, 300°C) とでは Si (111) 7×7 表面上での Pb の初期成長過程は明らかに異なっていることがわかる。

Fig. 9 は、基板温度 200°C で、Si (111) 7×7 表面上に Pb を蒸着したときの回折点強度の変化を示したものである。まず、 7×7 構造による分数次の回折点強度が弱くなっていき、1ML 付近で、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (α) 構造による分数次の回折点が現われはじめ、 $\theta = 1.3$ ML で極大を示す。

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (α) 構造による分数次の回折点の強度がしだいに強くなっていき、 $\theta = 1.3$ ML で極大を示すということは、Pb 被覆率の増加にともなって、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (α) 構造の形成されている領域が大きくなっていき、 $\theta = 1.3$ ML で Si (111) 表面上が $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (α) 構造だけで覆われるということに対応していると考えられる。したがって、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (α) 構造の飽和被覆率は 1.3ML であると考えられる。

Fig. 10 は基板温度 300°C で、Si (111) 表面上に Pb を蒸着した場合の回折点強度の変化を示している。 7×7

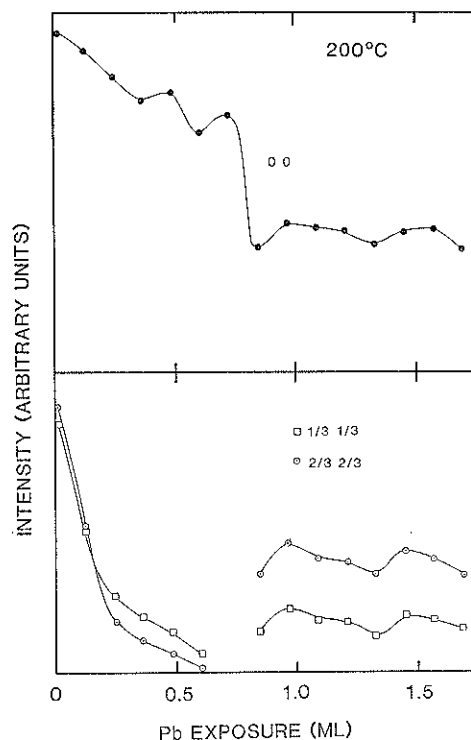


Fig. 11 Changes in the RHEED intensity during Pb deposition onto the Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (β)-Pb surface at 200°C.

Table 1 Saturation coverage of $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ superstructures.

	$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (α)	$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (β)
The present study	1.3 ML	0.3 ML
Estrup & Morrison ^{6),*}	4/3 ML	1/3 ML
Saitoh et al. ^{9),**}	4/3 ML	1/3 ML
Quentel et al. ¹⁰⁾	1 ML	1/3 ML

構造に特徴的な回折点が消えたあと、新たな回折点は現われない。

次に、鮮明な RHEED 図形が得られるような $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (β) 構造が形成された表面上に基板温度 200°C で、Pb を蒸着したときの回折点強度の変化を測定した結果を Fig. 11 に示す。

* 定量的な測定を行っていない。推測に基づく。

** 肉眼による LEED 観察に基づいている。

Pb の蒸着量が増加するにつれて、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (β) 構造による分数次の回折点が弱くなっていき、消えて、やがて $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (α) 構造による分数次の回折点が現われ、強くなっていき、Pb の蒸着量が 1.0 ML のときに強度が極大となる。

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (α) 構造の飽和被覆率を 1.3 ML とすれば、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (β) 構造の飽和被覆率は、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (α) 構造の飽和被覆率から Pb の蒸着量を引いた値、すなわち $1.3 - 1.0 = 0.3$ ML であると考えられる。

本研究の結果と、過去に報告されている飽和被覆率の値を Table 1 にまとめておく。

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (α) 構造の飽和被覆率 1.3 ML という値は、Estrup と Morrison⁶⁾, Saitoh 等⁹⁾ の報告している 4/3 ML という値に非常に近いものになっている。しかし、Quentel 等¹⁰⁾ の報告している 1 ML という値とは異なっている。Quentel 等は、Si (111) 表面上に Pb の蒸着を行いながら偏光解析を行い、その測定結果に基づいて、 $\theta = 1$ ML を $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (α) 構造の飽和被覆率としている。(Quentel 等は、はっきりとした表現をしていないが、文脈からそのように主張していることが読みとれる。) しかし $\theta = 1$ ML で実際にどのような表面構造が形成されているかを LEED あるいは RHEED を用いた観察を行っていない点に問題がある。

一方、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (β) 構造の飽和被覆率 0.3 ML という値は Estrup と Morrison, Saitoh 等, Quentel 等の 1/3 ML という値と非常に近いものになっている。

4. 結 論

反射高速電子回折と、分子線蒸着法を用いて、Pb/Si (111) 表面超構造を研究した。

Si (111) 7×7 表面上に Pb を蒸着したときに形成される表面構造を RHEED を用いて観察することによって、基板温度依存性および被覆率依存性について、室温

～500°C, 0～2 ML の範囲で調べた。

Pb 蒸着量に対する回折点強度の変化を測定し、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (α) 表面超構造の飽和被覆率は $\theta = 1.3$ ML, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (β) 表面超構造の飽和被覆率は $\theta = 0.3$ ML であるという測定結果を得た。この値は Estrup と Morrison⁶⁾, Saitoh 等⁹⁾ の提案した $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (α) 構造の飽和被覆率 4/3 ML, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (β) 構造の飽和被覆率 1/3 ML という値に近く、我々の結果はこれらを支持している。また回折点強度の変化の様子から、室温とその他の温度 (200°C, 300°C) とでは Si (111) 7×7 表面上での Pb の初期成長過程は異なっていることがわかった。

謝辞 本研究は一部、文部省科学研究費補助金の援助を受けた。

文 献

- 1) M. Kawaji, S. Baba and A. Kinbara: Appl. Phys. Lett. **34**, 748 (1979).
- 2) S. Baba, M. Kawaji and A. Kinbara: Surface Sci. **85**, 29 (1979).
- 3) J. M. Zhou, S. Baba and A. Kinbara: Thin Solid Films **98**, 109 (1982).
- 4) H. Hirayama, S. Baba and A. Kinbara: J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 1416 (1986).
- 5) H. Hirayama, S. Baba and A. Kinbara: Jpn. J. Appl. Phys. **25**, L452 (1986).
- 6) P. J. Estrup and J. J. Morrison: Surface Sci. **2**, 465 (1964).
- 7) H. Yaguchi, S. Baba and A. Kinbara: Appl. Surface Sci. (to be published).
- 8) S. Baba, H. Horita and A. Kinbara: J. Appl. Phys. **49**, 3632 (1978).
- 9) M. Saitoh, K. Oura, K. Asano, F. Shoji and T. Hanawa: Surface Sci. **154**, 394 (1985).
- 10) G. Quentel, M. Gauch and A. Degiovanni: Surface Sci. **193**, 212 (1988).