

解 説 (3)

RHEED 図形の読み方 (1)

一 宮 彪 彦

名古屋大学工学部応用物理学科 〒464-01 名古屋市千種区不老町

(1989年7月10日受理)

How to Read RHEED Patterns (Part 1)

Ayahiko ICHIMIYA

Department of Applied Physics, School of Engineering, Nagoya University
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-01

(Received July 10, 1989)

反射高速電子回折 (RHEED) 図形の解釈について種々の例について述べる。本稿(1)では、2次元結晶の逆格子を示し、エワルド球との交点から得られる RHEED 図形の特徴を、いくつかの2次元結晶 (微結晶、多結晶、モザイク結晶など) について述べる。この結果に基づいて続編(2)* ではバルク結晶内でのブラッグ反射と RHEED 図形との関係、および種々のバルク表面形態に対する回折図形の特徴を示す。

1. はじめに

反射高速電子回折 (RHEED) では結晶表面の上方に広い空間が得られるため、他の表面評価法との組み合わせ、あるいは分子線エピタキシー (MBE) などの結晶の気相成長のその場観察が可能である。そのため、多くの RHEED を用いた研究が行なわれており、RHEED 図形の正しい解釈は表面構造、形態の評価に重要となってきた。

ここでは2次元結晶の逆格子を用いて、表面原子層からの RHEED 図形の特徴をいくつかの例とともに述べ、それを基にして、3次元結晶表面からの反射回折図形について、表面形態との関連も含めて示す。特にスポット図形が島状結晶からの透過回折と解釈してよいのかどうか、またストリーク状図形が平滑な表面からの反射回折によるのかどうかについて、これらの図形が得られる条件を示し、必ずしもこのように簡単には解釈出来ない場合があることを、2, 3の例とともに述べる。

2. 2次元結晶からの反射回折

2.1 逆格子

結晶表面の原子配列は表面再構成などによりバルクの

配列と異なる場合が多い。そこでこの表面層の原子配列を2次元結晶と考えて取扱うことは、反射回折では意味がある。3次元結晶からの回折を結晶格子面からのブラッグ反射で取扱うように、2次元結晶からの回折は原子列ロッドで散乱された波の干渉として取扱える。図1は原子列ロッドによって散乱された波の行路差を示している。波長 λ の波が d の間隔で平行に並んだ原子列ロッドに垂直に視射角 θ_0 で入射し、 θ で出射したとすると、行路差が λ の整数倍になる条件は

$$d \cos \theta_0 - d \cos \theta = n\lambda \quad (1)$$

である。ここで n は整数である。 $1/\lambda = k$, $n/d = B_n$ とすると(1)式は

$$k \cos \theta = k \cos \theta_0 - B_n \quad (2)$$

となる。この条件は波数ベクトル k を用いて図2のように描くことが出来る。入射波 k_0 の視射角 θ_0 を変化

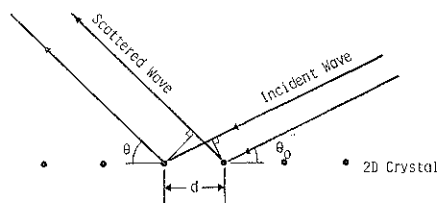


図1 2次元結晶における散乱波の行路差。

* 表面科学 第10巻第11号 (1989) に掲載予定。

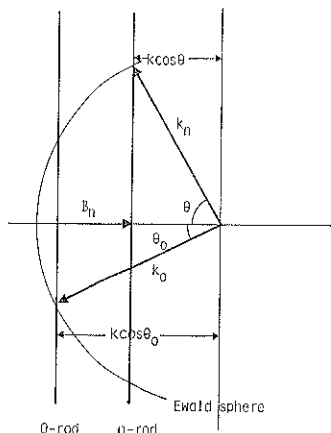


図2 入射波、散乱波の方向と逆格子ロッド。图中、円はエwald球に対応する半径 k の球。

させるとベクトル k_n の先端は図に示すようにベクトル B_n に垂直な線上を移動する。すなわち回折条件はこのロッド上で常に満足されることになる。これが2次元結晶格子に対する逆格子ロッドになる。ベクトルの始点を中心に半径 k の球、すなわちエwald球と逆格子ロッドとの交点が回折波の方向を示し、 B_n は逆格子ロッドベクトルになる。 $n=0$ の場合、鏡面反射となり、このロッドを(00)-ロッドと呼ぶ。

2次元格子と逆格子ロッドとの関係は、結晶格子による1回散乱の回折(運動学的回折)の取扱いによって得ることが出来る。2次元格子の単位胞(単位メッシュ)を図3(a)のようにとると、格子点上の位置ベクトルは

$$r_{mn} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} \quad (m, n \text{ は整数}) \quad (3)$$

である。この結晶に k_0 の波が入射し、波数ベクトル k の波が出射したとすると、回折波の振幅は

$$\sum_m \sum_n f_{mn}(\mathbf{s}) e^{-2\pi i (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}_{mn}} \quad (4)$$

に比例する。ここで $\mathbf{s} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ は散乱ベクトル、また $f_{mn}(\mathbf{s})$ は $\mathbf{r}_{mn}$ の原子による散乱振幅(原子散乱因子)である。いま単一の原子からなる結晶を考えると、(4)式は

$$f(\mathbf{s}) \sum_m \sum_n e^{-2\pi i (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}_{mn}} \quad (5)$$

となる。 m, n が十分大きい場合 $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}_{mn}$ は整数の時のみ(5)式は値を持つ。 $\mathbf{r}_{mn}$ は結晶に平行なベクトルなので $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$ も結晶に平行な成分であらわすことが出来て、図2および(2)式から

$$B_{hk} \cdot \mathbf{r}_{mn} = \text{整数} \quad (6)$$

の条件が得られる。逆格子ロッドベクトル B_{hk} を

$$B_{hk} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* \quad (7)$$

とすると、(6)式から

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = 1, \quad \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = 0$$

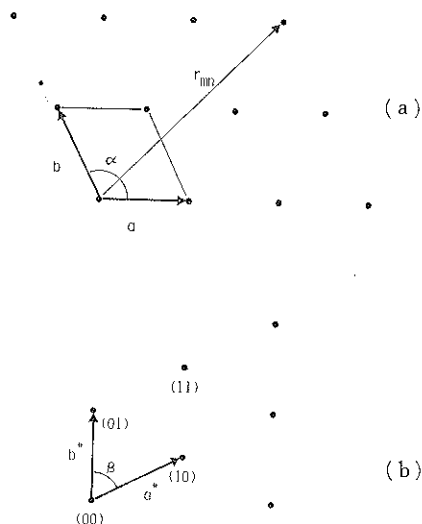


図3 (a) 2次元実格子。実線で結ばれた四角形が単位メッシュ。(b) (a)の逆格子ロッドの断面。
 $\beta = 180^\circ - \alpha_0$

の関係が得られる。この $\mathbf{a}^*$ および $\mathbf{b}^*$ は逆格子の基本ベクトルである。したがって実格子の基本ベクトル $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ との間には

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \hat{\mathbf{z}}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \hat{\mathbf{z}})}, \quad \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{a} \times \hat{\mathbf{z}}}{\mathbf{b} \cdot (\mathbf{a} \times \hat{\mathbf{z}})}$$

の関係がある。 $\hat{\mathbf{z}}$ は表面に垂直方向の単位ベクトル。図3(b)に $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ に対する $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$ を示した。また $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$ の絶対値は

$$a^* = \frac{1}{a \sin \alpha}, \quad b^* = \frac{1}{b \sin \alpha}$$

となる。ここで α は実格子の基本ベクトル間の角度である。

2.2 無限に広い2次元結晶からの RHEED 図形

簡単な2次元結晶の例として fcc 結晶の(001)表面の原子配列を考える。図4は格子の配列とその逆格子である。ロッドの指数は2次元指数(hk)であらわす。今、矢印の方向、すなわち[110]方向、から高速電子線が入射し、前方方向から回折図形を観察するような通常のRHEED 観察の配置を考える。ここで(00)ロッドを含む、入射方向に垂直な方向のロッドでつくられる面を第0ラウエゾーン、これに平行な(01)ロッドを含む面を第1ラウエゾーンと呼ぶ(図4)。エwald球と第0ラウエゾーンの切口は図5のように半径 $k \sin \theta_0$ の円になる。この円と逆格子ロッドとの交点が回折方向をあたえる。第1ラウエゾーンとの切口は半径が

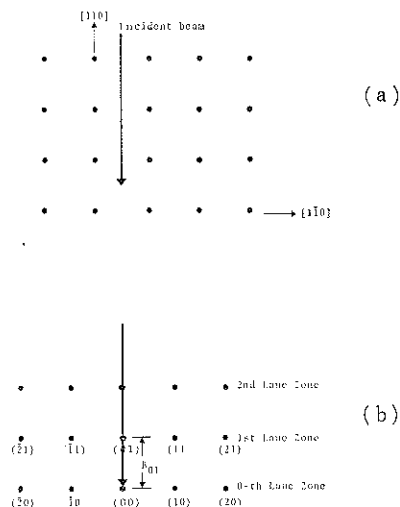


図 4 fcc 結晶の (001) 表面の格子配列 (a) と逆格子 (b)。[110] からの入射に対するラウエゾーンを逆格子とともに示してある。

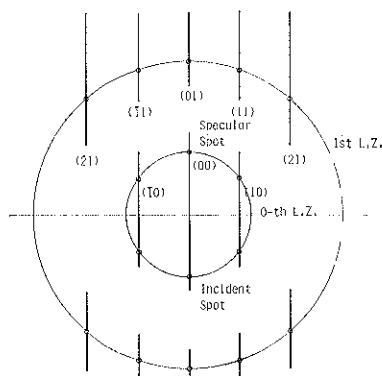


図 5 図 4 の入射に対する逆格子ロッドとエワルド球の交点。(00) ロッドの 2 つの交点が入射点と鏡面反射点に対応する。

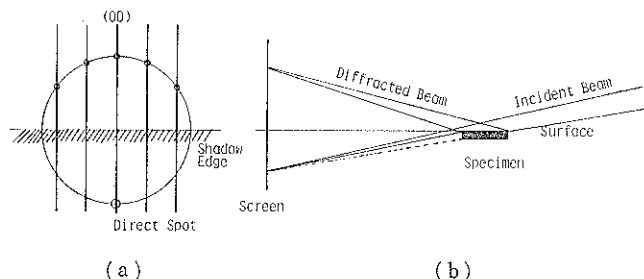


図 6 RHEED における電子線、試料とスクリーンの配置およびこの時得られる RHEED 図形の模式図。表面からスクリーンへの延長線がシャドウエッジになる。

$$\sqrt{k^2 \sin^2 \theta_0 + 2k B_{01} \cos \theta_0 - B_{01}^2}$$

の円となり、入射方向から見ると図 5 に示すような同心円状の図形となる。

RHEED では入射ビームの前方にスクリーンを置いて観察する。表面原子の下にはバルク結晶があり、したがって内部への回折波は見えない。このため図 6 に示すように結晶表面からスクリーンへの延長線、すなわちシャドウエッジより下には回折図形は現われない。しかし多くの場合、結晶が有限のために入射ビームの一部がスクリーン上に観察される (ダイレクトビーム)。この位置は第 0 ラウエゾーンの切口の円周上にあり、入射ビームの波数ベクトルの先端の位置に対応する。RHEED ではスクリーンは入射ビームにほぼ垂直で平板状であるため図 5 に対応して半円上に回折スポットが並ぶ (図 6 (a))。この様に理想的な 2 次元結晶からの RHEED 図形は半円上にならんだスポットとして観察される。その代表的な例として、Si (111) 7×7 表面からの RHEED 図形を図 7 に示す。 7×7 再構成表面による分数次スポットが半円状に並んでいるのがわかる。

2.3 有限な 2 次元結晶からの RHEED 図形

1 辺が夫々 $L_a = Ma$, $L_b = Nb$ であるような 2 次元結晶の場合、(5) 式から

$$S(\mathbf{s}) = \sum_{m=0}^{M-1} \sum_{n=0}^{N-1} e^{-2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{nm}} \quad (8)$$

に比例する回折振幅になる。 $\mathbf{r}_{nm}$ に (1) 式を用いれば回折強度は

$$|S(\mathbf{s})|^2 = \frac{\sin^2(\pi M a s_a)}{\sin^2(\pi a s_a)} \cdot \frac{\sin^2(\pi N b s_b)}{\sin^2(\pi b s_b)}$$

となる。これは 2 次元のラウエ関数である (図 8)。この関数は逆格子ロッドの位置で $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$ 方向に夫々 $1/Ma$, $1/Nb$ の幅、すなわち $1/L_a$, $1/L_b$ の幅をあたえる。このことは、有限な 2 次元格子の逆格子ロッドは、そのサイズの逆数の幅を持つとして取扱うことが出来る。RHEED 図形は図 9 に示すように、幅をもつロッドと

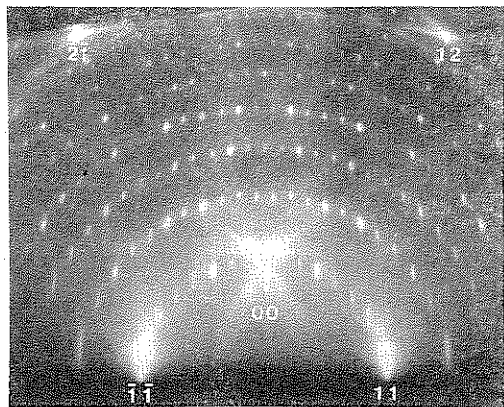


図 7 Si(111) 7×7 表面からの RHEED 図形。電子線の加速電圧 10 kV, 入射視射角 3.8°, 入射方位 [11 $\bar{2}$]。图中, 六方格子に対する整数次反射指数を示してある。

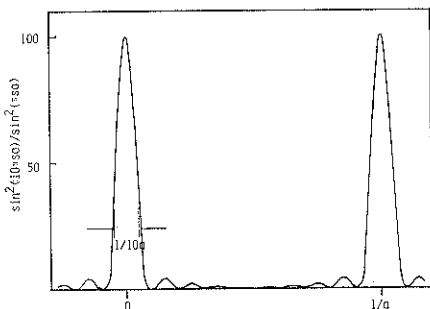


図 8 ラウエ関数。M=10 に対して示した。結晶のサイズ $L=10a$ だから, 反射の幅は $1/L$ である。

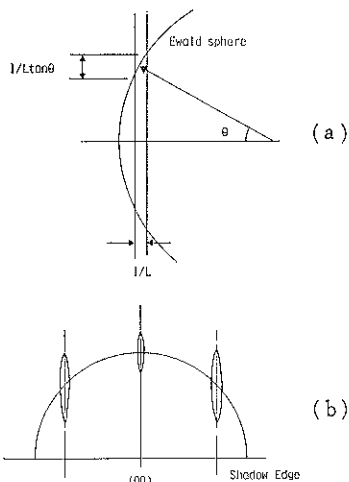


図 9 (a)有限なサイズ L の 2 次元結晶に対する幅 $1/L$ を持つ逆格子ロッドとエwald球, および (b)この時の RHEED 図形の模式図。

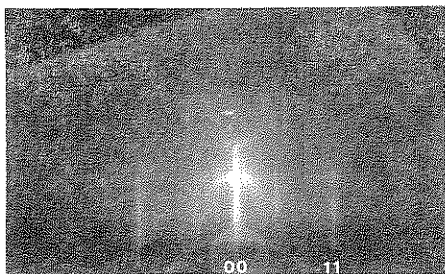


図 10 Si(111) 7×7 上の Si MBE 成長中の RHEED 図形。基板温度 380°C, 入射方位 [11 $\bar{2}$] である。7×7 および 5×5 構造を持つ微小結晶 (~100 Å) 領域からのストリークが見える。

エwald球との切口によってあたえられる。したがって図 9 (b) に示すように回折図形は表面に垂直方向にはほぼ $1/L \tan \theta$ に対応する長さを持つストリーク状になる。このストリークの長さは結晶が小さくなるほど長くなり, 出射角 θ が大きいほど短くなる性質を持っている。このようなストリーク状 RHEED 図形の例として Si(111) 7×7 上に 380°C で MBE 成長している Si 表面からの図形を図 10 に示す¹⁾。この表面は小さい 7×7 と 5×5 領域が混在しており, ストリークの長さから, これらの領域のサイズが約 100 Å であることがわかる。

2.4 2次元多結晶からの RHEED 図形

微小な 2 次元結晶が面内で無秩序に配向している場合を 2 次元多結晶と呼ぶことにする。この様な系は, 平坦な結晶表面に低温で金属を蒸着した場合に実現されることがある。またこの様な表面原子配列を持つバルク結晶組織を“繊維組織 (fiber texture)”と呼ぶ。この様なバルク結晶表面からの RHEED 図形については後に述べることにして, ここでは 2 次元多結晶からの RHEED 図形の性質について述べる。

2 次元多結晶の逆格子は単結晶の逆格子ロッドを (00) ロッドを軸にして 1 回転した同軸の円筒によって構成される。エwald球はこの円筒をわずかに傾斜して切るので切口は近似的に楕円状になり, RHEED 図形は角度の高い方向に向って間隔が小さくなったストリーク状になる。図 11 は Si(111) 7×7 表面に室温で蒸着した Ag(111) 表面からの RHEED 図形を示してある。ストリークにわずかに強弱があるのは Ag 薄膜が約 3 原子層の厚さをもっているため, 厚さ方向にラウエ関数の寄与があることによっている。この RHEED 図形は結晶を回転させて入射方位を変化させても図形が変化しない特徴をもっている。この様に 2 次元多結晶からの RHEED 図形はデバイ-シェラー環のような図形にはならない。図 11 の鏡面反射 ((00)-ロッド) に見られるストリークは微小結晶のサイズによるものである。

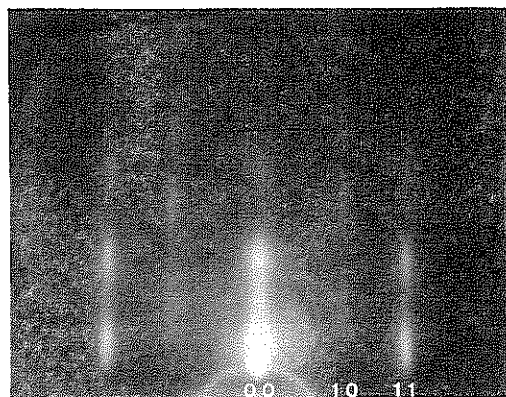


図 11 Si(111) 7×7 表面に室温で成長した Ag 表面からの RHEED 図形。Ag(111) 表面層の 2 次元多結晶を示す。10 および 11 反射が同時に観察される。ストリーク強度の変調は Ag 層が 2 原子層の厚さを持つことを反映している。

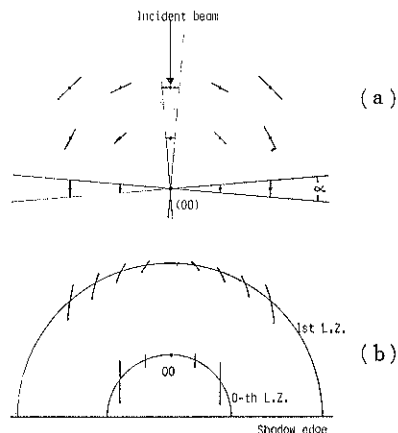


図 12 (a) 2 次元モザイク結晶の逆格子と (b) RHEED 図形の模式図。 α はモザイクの平均のゆらぎの角。

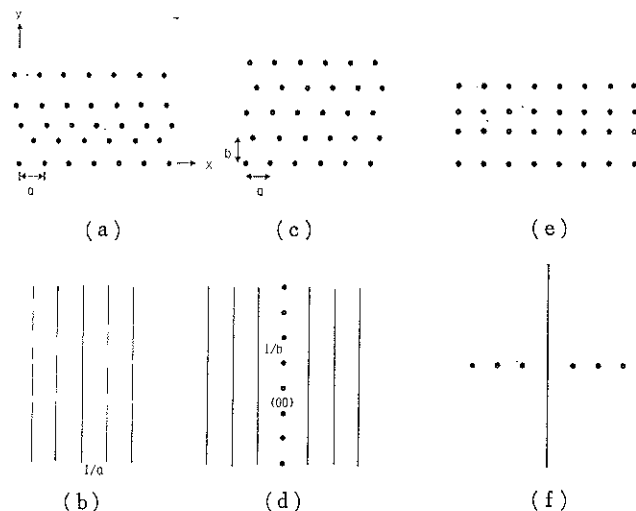


図 13 擬 1 次元結晶の実格子と逆格子。(a) x, y 両方向に 1 次元結晶の原点の配列が不規則な実格子と (b) その逆格子。(c) y 方向に規則的な擬 1 次元結晶の実格子と (d) 逆格子。(e) y 方向に不規則に配列した 1 次元結晶の実格子と (f) 逆格子。

2.5 2 次元モザイク結晶からの RHEED 図形

2 次元微小結晶の配向がわずかに乱れている結晶を 2 次元モザイク結晶と呼ぶことにする。この場合、逆格子は (00) ロッドを中心にした短い円弧状になる。この弧の長さは図 12(a) のように高次ロッドになるに従って長くなる。この結果、第 0 ラウエゾーンの回折スポットは有限結晶の場合と同様、ジャドウエッジに垂直なストリーク状となるが、第 1 ラウエゾーンのストリークは図 12(b) のように垂直にならないため、有限結晶の場合と区別出来る。また入射方位の変化に対して、第 0 ラウエゾーンのストリークが垂直方向からずれてゆくことも特

徴である。

2.6 擬 1 次元結晶からの RHEED 図形

2 次元結晶の格子点の配列が図 13 のように 1 次元の規則性のみがあり、2 次元的に無秩序な 3 つの場合について考える。この様な 2 次元結晶をここでは擬 1 次元結晶と呼ぶことにする。いま 1 次元格子の方向を x 、これに垂直な方向を y 方向とする。図 13(a) は平行な 1 次元格子の原点が x, y 方向とも不規則な場合である。この逆格子は図 13(b) のように紙面に垂直な平面の列、すなわち理想的な 1 次元格子の逆格子になる。図 13(c) は 1 次元格子の原点が x 方向に不規則で y 方向には間隔

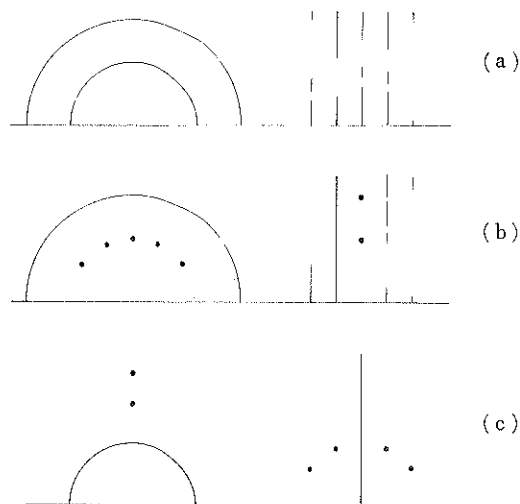


図 14 (a) 図13(a)の結晶からの RHEED 図形。(b) 図13(c)の結晶からの RHEED 図形。(c) 図 13(e)の結晶からの RHEED 図形の模式図。各々左側が x 方向からの入射, 右側が y 方向からの入射の図形である。

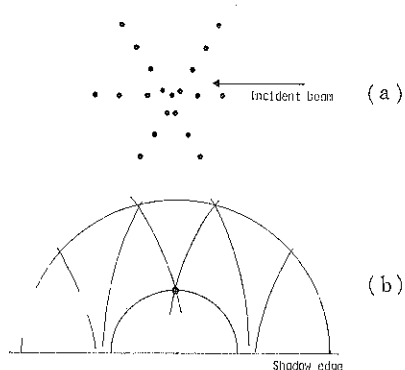


図 15 120° ずつ3方向に配向した1次元結晶 (a) と矢印方向からの入射に対する RHEED 図形 (b)。

b で規則的な場合であり, 逆格子は図 13(d)のように逆格子ロッドと, 逆格子面との組み合わせになる。1次元格子の原点が図 13(e)のように x 方向にそろっていて y 方向に不規則な場合, 逆格子は図 13(f)のように逆格子の原点を含む面と, それに垂直に並んだ逆格子ロッドになる。図 14 は x 方向および y 方向からの RHEED 図形を模式的に示したものである。 y 方向からの入射では, ストリークは2次元多結晶の場合に似て

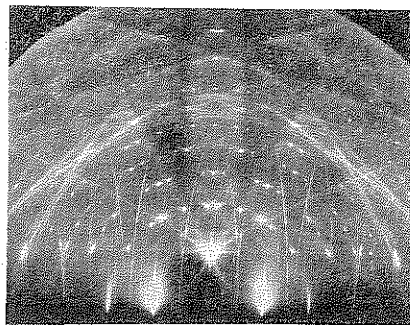


図 16 擬1次元結晶からの RHEED 図形の例。
Si(111)5×1 Au 表面からの RHEED 写真。入射方位 $\langle 100 \rangle$ 。1次元結晶が $\langle 110 \rangle$ の3つの方向に平行に配向していることがわかる。(東大理学部 井野正三教授提供。)

いるが, 高角度側でストリークの間隔が大きくなること, および結晶の方位を変化させるとストリークが円弧状になることから区別出来る。

実際の表面では多くの場合, 擬1次元結晶の方向が異なる複数の領域が現われる。図 15 は 120° の3つの方向に配向した領域を持つ場合の矢印方向からの入射に対する RHEED 図形の模式図である。これに似た RHEED 図形は図 16 に示す Si(111)5×1 Au 表面からの回折に見られる²⁾。この構造については LEED による解析も行なわれており³⁾, 図 13(c)に対応する構造が提案されているが, まだ確定したものではない。表面の擬1次元結晶配列において図 13 に示したような原子配列はほとんど知られていない。原子の1次元配列としては, 2次元領域の1次元境界あるいはステップおよびステップへの吸着構造が考えられる。しかし多くの場合, ステップ原子あるいは1次元境界の原子数は表面原子数にくらべて非常に少なく, したがって反射強度は非常に小さくなる。このため, この様な1次元境界による回折図形は微傾斜表面のようにステップ密度が大きい場合などに限られる。

文 献

- 1) H. Nakahara and A. Ichimiya: J. Crystal Growth **95**, 472 (1989).
- 2) S. Ino: Jpn. J. Appl. Phys. **16**, 891 (1977).
- 3) H. Lipson and K. E. Singer: J. Phys. **C7**, 12 (1974).