ポピュラーサイエンス

反射高速電子回折図形解釈の練習問題

高見知秀

Visionarts Research, Inc. 1051 Teaberry Lane, A 1, State College, PA 16803 2986, USA

(2004年1月19日受理)

Practice of the Analysis of Reflection High-Energy Electron Diffraction Pattern

Tomohide TAKAMI

Visionarts Research, Inc. 1051 Teaberry Lane, A 1, State College, PA 16803 2986, USA

(Received January 19, 2004)

Analyses and assignments of reflection high-energy electron diffraction patterns of Si(100) surfaces are demonstrated for the practice. Several check points for the RHEED analysis are described.

1.はじめに

反射高速電子回折¹⁾(reflection high-energy electron diffraction: RHEED)は,固体表面および薄膜の周期構造を 観察する手法として幅広く用いられている。低速電子回 折(low energy electron diffraction: LEED)が表面周期構 造決定をはじめとする基礎研究において広く用いられて いるのに対して,RHEEDは表面に存在する微結晶粒子 の構造や双晶欠陥など,LEEDでは観察困難な情報も得 ることができるため,分子線エピタキシーを用いた薄膜 形成をはじめとする応用研究においても威力を発揮する 観察手法である²)。

LEED 図形³は表面の逆格子空間をほぼ歪みなく表し ているため解釈しやすいのに対し,RHEED 図形の場合 には歪みを補正して解釈する必要がある。更に,表面周 期構造に由来する回折斑点の他に,微結晶粒子や双晶に 由来する回折斑点,さらに表面近傍のバルクの構造に由 来する菊池図形⁴⁾も考慮しなければならない。RHEED に関する教科書・参考書的な素晴らしい解説^{5~10)}はすで にいくつかあるが,「問題集」に対応する,実際のRHEED 図形の解釈の具体例となると「問題」がある。すなわち, 清浄表面での美しい RHEED 図形での解釈は「教科書」

に載っているが、実際の実験でよく観察されるような「美しくない」RHEED 図形での解釈の具体例となると既報 論文をみることとなる。ところが既報の論文の場合,あ きらかに誤った解釈をしているものがある。以下に具体 例をあげる。

よく誤った解釈として「表面スポットがストリークに なっているので表面は平坦である。」というのがある11)。 これは物理的には誤っている。確かに,このようなスト リークが観察される表面の電子顕微鏡像は平坦な場合が 多いため,帰納的にはそのような解釈は可能なのかもし れない。しかし演繹的に考えると,ストリークになって いるのは表面の周期構造のコヒーレンスが良くないため にラウエ函数の収束が悪くなり, 逆格子ロッドが太くな っているために, 逆格子ロッドのエバルト球での断面が 「竹を斜に割ったように」細長くなるからである、とい う解釈が正しい12)。したがって,表面スポットがストリ ークになっている「ので」表面は平坦である,というの は論理的に誤っている。また,二重回折による回折斑点 を表面周期構造と解釈して2×1構造を2×2構造と解釈 している間違いもみかけることがある13)。また,菊池線 の交差点を回折斑点として解釈している文献もしばしば みかけることもある。しかしこれらのような誤った解釈 はまだ「良い方」であり,最もひどいものになると,表 面周期構造に由来するスポットがひとつも観察されてい

E-mail: takami@visionarts.co.jp

ないにもかかわらず、そのようなRHEED図形を示して、「このように表面スポットが観察され清浄表面が得られ



Fig. 1. RHEED patterns of Si(100) surface; after flashing (a), after Ni contamination (b), followed by annealing (c), followed by ethylene exposure and annealing (d). Courtesy of Prof. Suk Tai Kang and Tae Jun Kim of Yonsei University, Korea.

た」としている発表まで存在する。このような発表が存在する背景として,RHEED 図形の具体的な解釈が素人には難しいという事実がある。

そこで本稿では,S(100)の清浄表面および汚染表面 でのRHEED図形の解釈を「練習問題」としてとりあげ, 回折図形の具体的な解釈を示す。

2.練習問題

ここで示す RHEED 図形は, Yonsei 大学の Suk Tai Kang 教授の研究室の Tae Jun Kim さんから画像添付メ ールで筆者に解釈を質問されたものである。すべて Si (100) 表面の RHEED 図形を示した。Fig.1(a)に示し たのが表面清浄化のために加熱後の RHEED 図形で, Fig. 1(b) が Ni で表面汚染後のものである。その表面を加 熱後に出現したのが Fig.1(c)の図形で, またさらに その表面をエチレンガスに曝した後に加熱して出現した 表面が Fig.1(d) である。Fig.1(d)中の右上に示した のは同表面で零次のラウエゾーンのみを観察したときの 図形である。

また, Fig. 1 (a)のSi (100)表面を別の方位角度か ら観察した RHEED 図形を Fig. 2 (a)と(b)に示す。

これらの図形はどのように解釈すればよいだろうか?



Fig. 2. RHEED patterns of annealed Si(100) surface at different azimuthal angles. Courtesy of Prof. Suk Tai Kang and Tae Jun Kim of Yonsei University, Korea.

3.解 答

Fig. 1 (a) で示された RHEED 図形に出現している回 折斑点と菊池図形に指数付けしたものを Fig. 3 (a) に 示す。この指数付けからわかるように,この RHEED 図 形は[010]方位から観察したものである。回折斑点は すべてバルクに由来する指数をつけることができる。Si (100)表面の RHEED 図形で出現するバルクスポットに ついては筆者のホームページ¹⁴⁾で詳細を示しているの で,それを参考にされたい。この指数付けの結果からわ かるように,本 RHEED 図形では 2×1 周期の表面構造 は観察されていない。Fig. 3(b)に,市川と井野が報告¹⁵⁾ している Si(100)2×1 清浄表面での RHEED 図形を示 す。零次のラウエゾーンと一次のラウエゾーンの間に, Fig. 1 (a) の図形では現れていない 2×1 表面周期構造 に由来する回折斑点が明瞭に観察されている。Fig. 1(a) で示された RHEED 図形には菊池図形が若干観察されて いることからこの表面は、後で示す RHEED 図形のもの と比較すると,荒れていない方だと考えられるが,清浄 表面の RHEED 図形 (Fig. 3 (b)) と比較すると鮮明で はないことから,清浄表面と比較すると荒れていること がわかる。菊池図形は結晶内で非弾性散乱を受けた電子 の回折に由来する4)が,表面が荒れているとそのコント ラストは悪くなる。このように菊池図形のコントラスト は表面の平坦性を示す目安となるが,定量的な解釈は困 難である。また, Fig.1(a) で示された図形が完全には 対称ではないことから,観測方位が[010]からややず れているのもわかる。観察した RHEED 図形を正しく解 釈しやすくするためには,正しく方位を調整して観察す ることが望ましい。なお筆者は,Si(100)と同じ構造を もつダイアモンド(100)表面の RHEED 図形の帰属を 報告16)しているので,清浄表面での詳細な指数付けはそ ちらを参照されたい。最後に,第一ラウエゾーンにある 回折斑点がどうして原点方向に向かって延びているかに



Fig. 3. Assignment of the RHEED pattern shown in Fig. 1 (a) (a), and the RHEED pattern of Si (100) 2 × 1 clean surface at [010] azimuthal angle: from Ref. 15 [Ichikawa and Ino] (b).

ついて言及する。これは,電子線の加速電圧が不安定な とき,または試料がチャージアップしているときによく 見られる現象である。エバルト球の大きさは電子線の波 長の逆数なので,この回折図形から大ざっぱに見積もっ て,試料に入射している電子線は1keV程度ふらついて いることがわかる。

Fig.1(b)のRHEED 図形をよくみると,実はFig.1 の図形の中で Fig.1(b)の図形のみ観察方位が異なっ ており, Fig. 1(a) で示された図形の観察方位から 45 度回転した[011]方位からの観察になっていることが わかる。Fig.1(b)のRHEED図形について指数付けし たものを Fig.4 に示す。バルクに由来する回折斑点の間 に存在する回折斑点は,Siの双晶(twin)欠陥に由来す るものである。双晶に由来する回折斑点の出現位置を Fig.5を用いて説明する。Fig.5(a)に,ダイアモンド 型結晶で双晶欠陥が形成されたときの実空間における構 造の模式図を示す。本図の双晶欠陥の場合には,[100] 方位に対して約15.8度の角度をなす[511]方位に{111} 面が出ている構造になっている。これを逆格子空間に変 換したものを Fig. 5(b) に示す。511 逆格子点と双晶の 333 逆格子点が重なることに注目されたい。この場合に は, 双晶の111, 222, および444 逆格子点が, 幾何学 的に本来の逆格子点間の三等分点上に位置することにな る。但し,ここで示した以外の双晶由来の逆格子点につ いては必ずしも三等分点上に位置しないことに注意され たい。実際の RHEED 図形で双晶が観察されたときの回 折図形の模式図を Fig. 5 (c) に示す。Fig. 5 (b) に示し た双晶に由来する回折斑点や,それと鏡像関係等にある 双晶に由来する回折斑点(大きな白丸)の他に,本来の 逆格子ベクトルと双晶による逆格子ベクトルとの合成に よる二重回折に由来する回折斑点(小さな白丸)も出現 することに注意されたい。



Fig. 4. Assignment of the RHEED pattern shown in Fig. 1 (b).

Fig.4に示された双晶に由来する回折斑点を通過して いるデバイ環は,双晶欠陥を持つ微結晶粒子(島)が表 面にランダムに配向して存在していることを示してい る。このデバイ環はNiに由来するものではない。実は このような双晶欠陥に由来するデバイ環を別の物質のデ バイ環と帰属して解釈している論文はいくつか存在し, 例えばダイアモンドの窒化で,窒化炭素(C3N4)の微 結晶が透過電子回折で確認されたという報告¹⁷⁾もある が,今回のように双晶に由来する回折斑点を通過するデ バイ環を示すRHEED 図形は,清浄表面を単にAr+スパ ッタリングした後でも観測されることがあることから, このような帰属には十分注意することが必要である。

Fig.1(c)の RHEED 図形の帰属を Fig.6 に示す。零次ラウエゾーン付近にある,白矢印で示された回折斑点は,バルクの Si に由来するものであり,帰属は Fig.3(a) に示したものと同じである。またこの図形では,図中の黒と白の大きな矢印で示したように,第一ラウエゾーン



Fig. 5. Schematic drawings of diamond-type crystal lattice having a twin defect; in real space (a), and in reciprocal space corresponding to RHEED pattern (b). In the figure (b), filled circles indicate the diffraction spots from diamond-type lattice and open circles indicate those from the twin defect as shown in (a). Schematic drawing of the RHEED pattern with twin spots (large open circles) and double diffraction spots (small open circles) (c).

366



Fig. 6. Assignment of the RHEED pattern shown in Fig. 1 (c).

が二重に観察されている。この外周のラウエゾーンの円 弧の中心は内周のそれと一致しているだけでなく,外側 と内側で対応する各回折斑点を結んだ直線は, Fig. 6 中 に示したように,ラウエゾーンの円弧の中心にほぼ一致 する。よってこの RHEED 図形は,異なる2つの加速電 圧の電子線による RHEED 図形の合成により得られたも のである,と解釈できる。外周と内周のラウエゾーンの 円弧の半径の差から加速電圧の差を求めると, Fig. 1(a) の解釈のときと同様に約1keVと見積もることができ る。このように入射電子の加速電圧が実験的に変化して しまった理由として,電源または電子銃の不安定性と, 試料のチャージアップと放電の周期的な繰り返し,が考 えられる。前者の場合には,電源および電子銃の再調整 により解決される。後者の場合は表面が荒れた試料では 対処が困難ではあるが,電子線の照射時間を短くするな ど実験的な工夫をすることにより対処は可能である。

Fig.1(a)の場合には回折斑点が延びているように観察されていたのに対し,Fig.1(c)の場合には2点に分離されて観察されている。これは,加速電圧の不安定性やチャージアップによる変化が連続的に起こっているか,または離散的に起こっているかによってこのような違いが現れる。

Ni 汚染の際に,2×8構造が LEED において観察され ることが古くから報告されている^{18,19})。この先入観が あると Fig.1(c)の RHEED 図形において,内側の回折 斑点を8倍周期の表面構造に由来する,と誤って帰属す る可能性がある。それらの報告では2×8構造とされて いるが,本 RHEED 図形では2倍の周期構造が観察され ていない。一方,回折斑点がバルクに由来するか表面構 造に由来するかを実験的に判別するには,電子線の入射 角度を変えたときの回折斑点の変化を観察すればよい。 バルクに由来する回折斑点の場合には,回折斑点の位置 は移動せずに強度が変化するのに対し,表面構造に由来



Fig. 7. Assignment of the RHEED pattern shown in Fig. 1 (d).

する回折斑点の場合には,回折斑点の位置が移動する。 このように RHEED 観察する際は特定の方位からだけで なく,入射角や方位角を変化させたときの観察をしてお くことは重要である。また,周期性が不完全なものにな ると回折斑点が弱くなって確認できなくなる入射角や方 位角があるので注意が必要である。

Fig. 1 (d)の RHEED 図形では,それまでのバルク由 来の回折斑点ではみられなかった位置にバルク由来の回 折斑点が観察されている。X 線回折などでは原子散乱因 子が零になる回折斑点が電子回折では出現することがあ る。このような禁制回折斑点は,特定の入射角度で観察 されることがある。Fig.7 に帰属結果を示す。炭化硅素 (SiC)に由来する回折斑点はこの図形では観察されてい ない。

Fig. 2(a) に示された RHEED 図形は, Fig. 1(a) で 示された RHEED 図形の表面と同様な表面を[011]方 位から観察したものである,と解釈される。Fig. 8(a) にその帰属結果を示す。Fig. 8(b)に示した清浄表面で の同方位から観察したときの RHEED 図形²⁰⁾と参照すれ ばわかるように, Fig. 1(a)のときと同様に, この Fig. 2(a)の図形でも 2×1 表面周期に由来する回折斑点は 観察されていない。

最後に Fig. 2(b) で示した RHEED 図形は,非対称な 方位から観察したものであるが,このような図形を帰属 するのは手間がかかる上,その手間によって得られる情 報は多くない。上記でも述べたように,RHEED 図形の 帰属を行うには,対称性のよい方位から観察して帰属す ることが望ましい。この図形の帰属を Fig. 9 に示す。帰 属によりこの RHEED 図形の方位角は,Fig. ((a)の[011] 方位から約 26.6 度ずれていることがわかる。

4.おわりに

本稿では, RHEED 図形の解釈の具体例を示しながら,



Fig. 8. Assignment of the RHEED pattern shown in Fig. 2 (a) (a), and an RHEED pattern of Si(100) 2 × 1 clean surface at [011] azimuthal angle observed by the author (b).



Fig. 9. Assignment of the RHEED pattern shown in Fig. 2 (b).

RHEED の初心者向けの練習問題を示した。少なくとも, 表面回折斑点が観察されていない RHEED 図形を示して 「このように表面周期構造が観察され清浄表面が得られ た」と発表される研究者が本稿を読んでくださった方々 からいらっしゃらなくなるようになれば,筆者としては 嬉しいかぎりである。

最後に,本稿の作成にあたり,貴重な RHEED 図形を 提供してくださいました Yonsei 大学の Tae Jun Kim さん と Suk Tai Kang 教授に感謝いたします。また本稿執筆 を勧めてくださいました産業技術総合研究所の石田敬雄 博士にお礼申し上げます。

文献と注

- 1)「電子回折」を「電子線回折」と表記する文献もあ る。「電子線回折」と表記する理由として,他の回 折法との表記統一のため「X線回折」にならってい ると考えられるが,元来の英語は electron diffraction であり, electron beam が回折しているという解釈は 物理的に誤っているので,本稿では「電子回折」の 表記を採用する。日本物理学会や日本顕微鏡学会な ど,物理学系学会での発表の際には,無用な指摘を 避けるためにも,「電子線回折」ではなく「電子回 折」と表記するように筆者はお勧めする。
- 2) S. Ino: Jpn. J. Appl. Phys. 16, 891 (1977).
- 3)「LEED像」「RHEED像」「回折像」と表記する文献 をよくみかけることがあるが,diffraction pattern は 実格子空間ではなく逆格子空間をあらわしているの でimageではない。したがって「回折像」という表 記は物理的に誤った解釈となる。本稿ではpattern の和訳として「図形」という表記を採用する。日本 物理学会や日本顕微鏡学会など,物理学系学会での 発表の際には,無用な指摘を避けるためにも,「回 折像」ではなく「回折図形」または「回折パターン」 と表記するように筆者はお勧めする。
- 4) S. Kikuchi: Jpn. J. Phys. 5, 83 (1928).
- 5) 三宅静雄:"電子線"(岩波全書, 1953) pp. 191 224.
- P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley and M.J. Whelan: "Electron Microscopy of Thin Crystals" (Butterworth, London, 1965) pp. 85 107.
- 7) 井野正三:日本物理学会誌 33,851 (1978);日本結 晶学会誌 20,64 (1978);固体物理 12,349 (1977).
- 8) 一宮彪彦:日本結晶学会誌 29,152 (1987); *ibid.* 31, 160 (1989);表面科学 10,573;908 (1989);応用物理 71,87;225 (2002).
- W. Braun: "Applied Rheed: Reflection High-Energy Electron Diffraction During Crystal Growth" (Springer-Verlag, Berlin, 1999).
- 10) 日本表面科学会編: "ナノテクノロジーのための表 面電子回折法"(丸善, 2003).
- 11) 例えば L. Eckertova: "Physics of Thin Films" (Plenum

Press, New York, 1986) p. 177.

- 12) より正確な詳しい説明は文献 10 の 139 143 ページ を参照されたい。
- 13) Si(100) 清浄表面を[011] 方位から観察するとこの ような二重回折が観察される。この二重回折につい ての正しい解釈は文献 15 に記述されている。
- 14) http://www.ttakami.com/3RHEED/RHEED-j.html
- T. Ichikawa and S. Ino: Surf. Sci. 85, 221 (1979): Fig. 8 (p. 230).
- 16) T. Takami, K. Suzuki, T. Mine, I. Kusunoki, M. Nishitani-Gamo and T. Ando: New Diamond and Frontier Carbon Technology 10, 329 (2000).
- C.-Y. Hsu and F.C.-N. Hong: Diam. Relat. Mater. 8, 1315 (1999).
- 18) H. Niehus, U.K. Kohler, M. Copel and J.E. Demuth: J. Microsc. 152, 735 (1988).
- V.A. Ukraintsev and J.T. Yates, Jr.: Surf. Sci. 346, 31 (1996).
- 20) 撮影した RHEED 図形の写真を,自分の目で RHEED 図形を観察したときと比較すると, コントラストが 悪くなっているように感じるであろう。実は人間が 観察しているときは,明るい部分と暗い部分の映像 を脳内で合成して画像が得られており, あたかも1 度の観察でコントラストの良い映像が目視で現れて いるように感じている。ダイナミックレンジが大き い現在の CCD カメラを用いてもこのコントラスト の問題は完全には解決しない。また,撮影した後の 写真をいくら画像処理してコントラストを補正して も、今度は画像の解像度が落ちる。この解像度落ち は,デジタルカメラで夜にフラッシュを使わずに撮 影した後にパソコンで画像処理すると体験できる。 RHEED 図形撮影におけるこのコントラストの問題 は,RHEED スクリーンとカメラの間に回転セクタ ーを設置することで解決できる。詳細は T. Takami: Rev. Sci. Instrum. 73, 2672 (2002) を参照されたい。こ の回転セクターは数千円程度で自作可能である。筆 者はこの回転セクターを用いて,電球や月など光る 物体を中心とした夜景を,肉眼でみたときの映像と 同じようにデジタルカメラで撮影することにも成功 している。