

特別講演要旨

低速電子線回折及び反射高速電子線回折による固体表面の
構造解析

岸田 悟, 徳高 平蔵

鳥取大学工学部電気電子工学科 〒680 鳥取県鳥取市湖山町南4丁目101

Surface Structure of Solids by LEED and RHEED

Satoru KISHIDA and Heizo TOKUTAKA

Department of Electrical and Electronic Engineering, Tottori University
4-101 Minami, Koyama, Tottori 680, Japan

We give an outline of experimental principle and equipment for LEED (Low-Energy Electron Diffraction) and RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction). As an example, the clean surfaces of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ single crystals, which were cleaved in air and heated in vacuum, were observed by LEED and RHEED. From the results, we found that the clean surfaces of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ single crystals had $\sim 1 \times 5$ structure. In addition, we introduce the recent topics of LEED and RHEED.

1 はじめに

固体表面に電子を入射すると、後方散乱電子が放出される。これらの後方散乱電子¹⁾には、(1)一次(入射)電子のエネルギーを保持した弾性散乱電子、(2)非弾性散乱、つまり入射電子および弾性散乱電子が自由電子、フォノン、プラズモンや内殻電子などと相互作用をしてエネルギーを失って出てきたもの、(3)前の2項及び入射電子自身によってはじき出されてくる大量の2次電子、や(4)励起された試料の原子が定常状態にもどる時に放射するオージェ電子などがある。これらの電子を用いて固体の表面構造を調べる方法には弾性散乱電子を利用して回折像を得る方法と実空間における拡大像を求める方法がある。後者の代表的な例は、反射電子顕微鏡と走査電子顕微鏡である。前者は低速

電子線回折(LEED: Low-Energy Electron Diffraction)、中速電子線回折や反射高速電子線回折(RHEED: Reflection High-Energy Electron Diffraction)である。電子はエネルギーにより低速(10~200eV)、中速(0.2~10keV)と高速(10~100keV)に分類される。電子のエネルギーが小さいと散乱断面積が大きく、電子は固体中に深く入らないで表面付近で多く後方散乱される。表面が結晶の場合には表面近くから後方散乱された電子による回折像が得られる。

本報告では、固体表面最上層の結晶構造(表面構造)を調べる手法であるLEED及びRHEEDについて紹介する。簡単に実験原理及び装置を概説した後、酸化物高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ (Bi系)²⁻⁴⁾についての我々の結果、や最近の研究状況について報告する。

2 実験原理

表面構造を解析することは2次元単位格子(2D)の決定とそこに含まれる原子の座標を数原子層の深さにわたって求めることに相当する。このためには散乱断面積が大きく、表面数層のみで散乱されるような波の回折が必要となる。この意味ではLEEDとRHEEDは同じである。表面構造をよく反映することは多重散乱波の寄与が大きいことを意味し、運動学的な理論(Kinematical Theory: KT)ではなく、動力的理論(Dynamical Theory: DT)を用いる。一般には、DT解析においてはモデルに対する回折強度曲線を計算し、実測の強度曲線と比較し、モデルの取捨選択を行う。表面構造解析は理想構造からのずれの検出も可能なので、DT解析には膨大な計算量が必要となる。

さて、基礎的な原理について記述する。表面構造においては、表面数原子層が関与するので、3次元逆格子ベクトルの $c \rightarrow \infty$ として $|c^*|$ の大きさが無限小となる。したがって、2次元格子による回折を考えればよく、回折スポットは2次元のミラー指数(hk)で表現される。そこでは、5つの2次元ブラベ(Bravais)格子を持つことになる。

LEEDとRHEEDに対するエwald(Ewald)の作図と、観察される回折図形との関係から、球面蛍光スクリーンを持つLEED装置では2D逆格子歪みがなく、RHEED像は逆格子棒の立面投影図に相当することがわかる。2D格子の回折条件は、入射波と回折波の波数ベクトルを k_0 と k 、2D逆格子ベクトルを $g_{hk} = (ha^* + kb^*)$ とする時、

$$(\vec{k} - \vec{k}_0) = \vec{g}_{hk}, \quad (1)$$

$$|\vec{k}| = \frac{1}{\lambda}$$

あるいは

$$(\vec{k} - \vec{k}_0)\vec{a} = h \quad (2)$$

$$(\vec{k} - \vec{k}_0)\vec{b} = k$$

となる。 $(\vec{k} - \vec{k}_0)_\parallel$ は $(\vec{k} - \vec{k}_0)$ の表面に平行な成分で、(2)式は2次元のラウエ(Laue)の干渉である。また、3D結晶におけるブラッグ(Bragg)の式に対応する式を書くと、

$$d(\sin \phi - \sin \phi_0) = n\lambda \quad (3)$$

となる。

表面構造の表示は、以下のものである。

$$R(hkl) = p \times q - \alpha - X$$

$$p = \frac{|\vec{a}_s|}{|\vec{a}|}, q = \frac{|\vec{b}_s|}{|\vec{b}|} \quad (4)$$

但し、 α は下地(a, b)に対する表面格子(\vec{a}_s, \vec{b}_s)の回転角で、Xは表面を覆っている原子または吸着原子の元素記号である。

表面格子は吸着格子により決定されるが、格子内における散乱ポテンシャル分布による消滅則を持つ超格子や整数次回折点付近に回折点が集中する多重解析図形などがあり、表面格子は回折結果から一義的に決定されるとは限らない。

かくして、種々の表面構造に関することが明らかになった。例えば、(1)再配列と合致格子、(2)VicinalとFacet面、や(3)反位相領域などである。(1)では、下地となる固体表面に吸着原子を堆積すると、再配列と合致格子が生じる。再配列は吸着層による下地の構造変化であり、合致格子は吸着層の単位格子ベクトルm倍が下地のn倍ごとに合致する超格子を形成することであり、m/nが整数比とならない場合には多重回折となる。また、低指数次の面に対してわずかに傾いた面をVicinal面と呼ぶが、この面ではテラス幅が十分に広ければ通常回折結果となる。しかし、コヒーレンス幅内にN本のステップが存在するとすれば各格子点における散乱振幅は以下のようなになる。

$$G = \sum_{m=0}^M \exp(im\vec{K} \cdot \vec{a}) \sum_{n=0}^{N-1} \exp(in\vec{K} \cdot \vec{s}) \quad (5)$$

但し、 \vec{s} はステップ端を結ぶベクトル、Maはテラス幅、 $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0$ で \vec{k} と \vec{k}_0 は入射波と散乱波の波数ベクトルである。したがって、格子内の原子分布の寄与を無視した散乱強度(干渉関数)はGの大きさの自乗で表わされる。これはテラスの格子に対する回折条件で、テラスによる幅広い回折ビームが間隔の狭いステップ干渉関数で変調されることを意味

している。Facet もまた LEED や RHEED で観測される。Facet による回折点は電圧変化に対して異常な動きをする回折点として識別される。基準面に対する傾き角が小さくなるほど、Facet の逆格子棒の間隔は狭くなる。また、(3)では、ある種の合金では反位相領域が回折点の分裂として観測される。

LEED における(hk)回折ビーム強度を加速電圧 V の関数として描いた曲線を強度曲線と呼ぶ。これはエワルド球の半径を変化させることにより、(hk)逆格子棒上の強度分布を計ることに相当する。強度分布に著しい極大・極小があることは、回折が2次元ではなく表面数層の干渉を含むことを意味している。このように強度曲線には強いKT 的性格と同時にDT 的な特徴を持つ。したがって、強度曲線から単一散乱のみを抽出する方法などが提案されている。

LEED と RHEED を比較してみよう。2D 格子の観察では、RHEED よりも LEED が有利である。しかし、2D 格子の測定精度では、LEED が 2~3%で、RHEED が 0.5%となる。また、LEED では、ビーム程度の大きさ(~0.5mm)の試料が必要である。一方、RHEED では 10kV 以上で加速された高速電子線を測定試料の表面に対して 1~3° という小さな角度で入射させ、その回折パターンを見て試料表面の表面構造を観察する。入射角が非常に小さいので試料に対する電子線の侵入は浅く、表面構造解析に適している。RHEED 観察に使用する試料の大きさとしては、幅が入射ビーム径で、入射ビーム方向の長さは入射ビーム径の数十倍が必要となる。RHEED パターン解析の詳細^{5,6)}は文献に述べられている。逆格子とエワルド球の交点はブラッグの回折条件を満足する方法を与え、これがそのまま RHEED パターンを与える。但し、エワルド球の半径は逆格子の間隔に比べて大きいので、結晶面ではエワルド球はほぼ垂直に交わる。また、RHEED は高速電子線がほぼ試料表面に水平に入射するので、試料表面が3次元の島状構造であっても電子線が島を透過するので RHEED パターンはスポットパターンを示す。さらに、電子線を水平方向から入射するので試料の垂直方向に他の表面分析装置や分子線エピタキシーなどの蒸着源を取り付け、薄膜成長の

その場観察ができるという特徴もある。

3 装置

LEED や RHEED 装置により、試料の表面構造を明らかにするためには、試料表面を清浄化する必要がある。これらの一般的な手法については他の文献を参考にしてほしい⁷⁻¹⁰⁾。

Fig. 1 は、我々が使用している LEED 装置の概略図を示している。本装置には Ar⁺スパッタエッチング装置やオージェ電子分光装置も装備されている。LEED においては非弾性散乱電子の占める割合が大きいので、エネルギーフィルタで除去しない限り明瞭な回折像が得られない。グリッド系は逆電位で通過した回折ビームのみが数 kV を印加した蛍光板に衝突して直視できる光像を発生する。LEED 装置は電子工学系が軸対称であるため試料側のグリッドに正電位を与え、数 eV の低エネルギーの電子ビームまでを収束することができる。スクリーンを直視できる窓に CCD カメラなどをセットすることにより、LEED パターンの詳細な解析が可能となる。

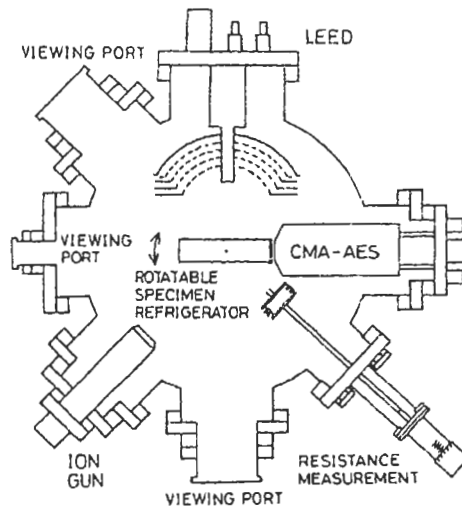


Fig. 1 Apparatus of LEED

Fig. 2 は RHEED に用いた超高真空装置の概略図を示している。我々の RHEED 装置は、膜厚測定用水晶振動子(QCQ)、試料位置修正用マニピュレータ、電子銃、蒸着源(この場合には 3kW 電子ビーム蒸着と抵抗加熱蒸着)、蛍光スクリーンやモニター用カメラなどからなっている。マニピュレータの z 軸のまわ

りに試料を回転することにより、試料面内の RHEED パターンの観察を行う。これらの解析により、表面の 2D 格子を決定する。また、(00)ビーム強度の振動から成長状態の観察が可能となる。

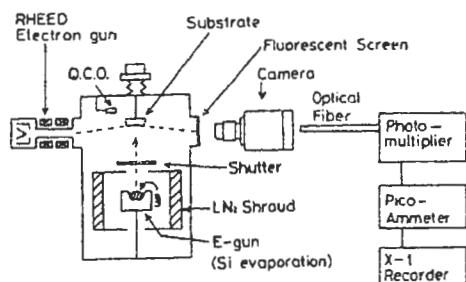


Fig. 2 Apparatus of RHEED

4 実験結果と検討

実験には、自己フラックス法により作製された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi 系) 単結晶が使用された^{11, 12)}。この単結晶は層状構造をしており、粘着テープなどにより簡単に劈開できる。しかも、劈開表面は Bi-O の 2 重層間であることが報告されている。

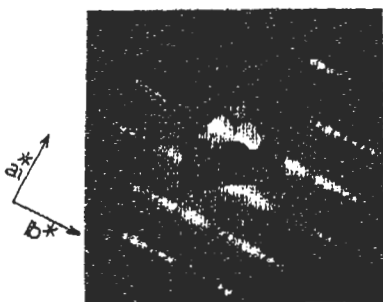


Fig. 3 LEED pattern from the clean surface of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ single crystal

Fig. 3 は、Bi 系単結晶の清浄表面の LEED パターンを示している。Bi 系単結晶の清浄表面は真空中劈開、あるいは大気中劈開後真空中加熱処理することによって得られる。清浄表面からの LEED パターンは、約 1×5 構造を示した。この構造は b 軸方向の単位格子の大きさが a 軸方向の約 5 倍の大きさである長周期構造を示し、さらに、LEED 回折スポットの

強度が変調することがわかった。また、LEED パターンから得られた表面構造は、高分解能透過型電子顕微鏡による断面観察の結果と一致している。これらの清浄表面を用いたガス吸着や $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ 単結晶の表面構造に関する研究も報告されている¹³⁻¹⁸⁾。

Fig. 4 と Fig. 5 は、それぞれ入射ビーム $[100]$ と $[010]$ 方向からの Bi 系単結晶 (100) の清浄表面からの RHEED パターンを示している。 $[100]$ の入射ビーム方向からの RHEED パターン (Fig. 4) は単位格子の約 5 倍の長周期構造を示している。また、 $[010]$ 方向の入射ビームによるパターン (Fig. 5) ではストリーク方向にスポット強度の変調が観察された。これらの結果から、LEED パターンの結果と同様に Bi 系超伝導体の固有の 1×5 変調構造であることがわかる。原理でも述べたように、2D 格子を RHEED で同定するためにはここでは 2 方向からの RHEED 測定が必要となる。また、Bi 系単結晶の清浄表面の構造を明らかにしたり、その清浄表面上に金属 (Au, Ag, Nb など)、半導体 (Si, Ge) や絶縁物 (Y_2O_3 , CeO_2 , Ta_2O_5 など) の薄膜を堆積し、表面構造を明らかにした¹⁹⁻²²⁾。

5 最近の動向

超伝導の分野でも、LEED や RHEED は使用されている。LEED は表面構造を調べ、他の分析装置と併用して表面分析を行うために使用された。RHEED は主に薄膜の表面構造や成長状態のリアルタイムでの観察に使用されてきた^{23, 24)}。特に、RHEED 強度振動をとれば原子層レベルでの結晶成長制御も可能である²⁵⁻²⁸⁾。しかし、酸化物高温超伝導体の構成元素は多いので RHEED 振動の強度差が少なく実験的に難しい。そこで、得られたパターンから前のパターンを差引いて微妙な変化を検出する Difference RHEED²⁵⁾、や RHEED 強度の半値幅で結晶性を評価する方法²⁸⁾も報告されている。また、特性 X 線の全反射と RHEED からなる RHEED-TRAXS (RHEED with Total-Reflection Angle X-ray Spectroscopy) 法は 1 ユニットセル以下の被覆率の薄膜においても感度よく表面解析が可能である。MgO 基板界面に Ba-O 層が成長することや Ba-O 層による表面被覆や表面平坦性が Y-や Cu-O 層よ

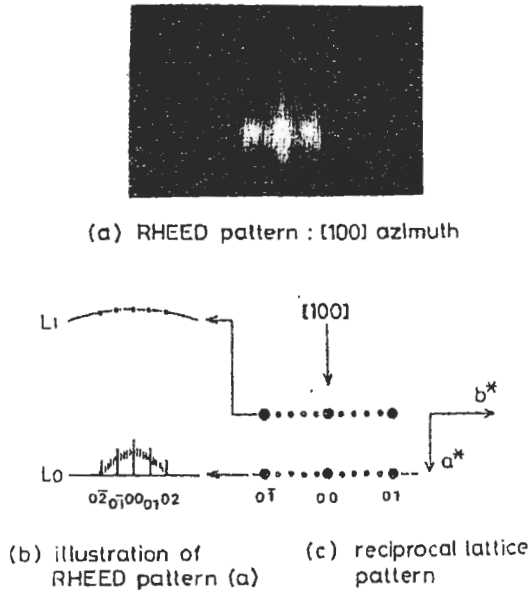


Fig. 4 RHEED pattern from the clean surface of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ single crystal (an direction of incident beam : [100])

りも高いことを明らかにした²⁸⁾。

超伝導以外の最近の RHEED の研究では, Si のによる成長観察の研究である $\text{CaF}_2/\text{Si}(110)^{30)}$, II-VI 族化合物における歪層の成長初期段階の異方性緩和の研究である $\text{ZnTe}/(001)\text{CaTe}^{31)}$, Si 表面上への金属の吸着や成長観察に用いた RHEED-TRAXS^{32, 33)}, 実時間走査マイクロプローブ RHEED³⁴⁾ や 0.1 \AA より良い精度で表面原子の配位が得られる RHEED ロッキングカーブ解析³⁵⁾, や成長動力学解析のために再配向変化を時間分解 RHEED を用いた表面組成シフトと関連付けた研究³⁶⁾ などがある。

また, LEED に関する研究では, 動力学的 LEED による表面幾何学構造の決定³⁷⁾, $\text{Co}/\text{Pt}(111)$ 界面における合金化観察への LEED の適用³⁸⁾, や極低エネルギーを用いた LEED による $\text{Cu}(001)$ 表面上の酸素についての研究³⁹⁾ などが行なわれている。

6 まとめ

LEED と RHEED 法を中心とした表面構造解析法の実験原理や装置について述べ, 酸化物高温超伝導体の結果を例にとり, 説明を行った。さらに, 最近のこれらの研究に関する例

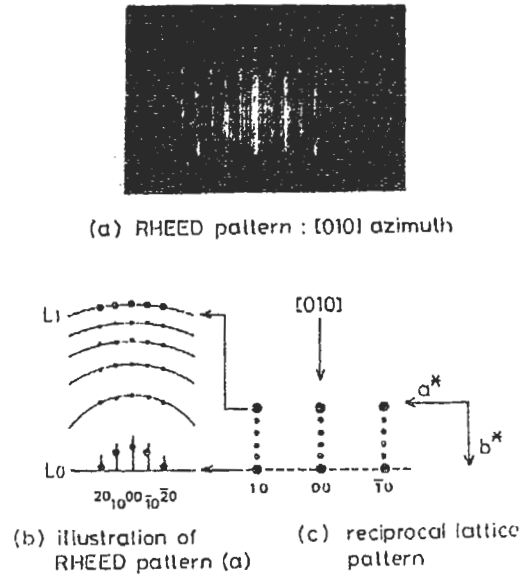


Fig. 5 RHEED pattern from the clean surface of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ single crystal (an direction of incident beam : [010])

を概略した。これらの手法も改良され, 他の分析法との併用により, より詳細な研究が今後も行われていくと思われる。

参考文献

- (1) 日本表面科学会編, 「表面分析辞典」(共立出版, 東京, 1986 年) p. 98.
- (2) H. Maeda, T. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano : Jpn. J. Appl. Phys. **27**(1988) L209.
- (3) M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calablese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry and A. W. Sleight : Science, **239**(1988)1015.
- (4) J. M. Trascon, Y. Le Page, P. Barboux, B. G. Bagley, L. H. Greene, W. R. Mckinnon, G. W. Hull, M. Giroud and D. M. Hwang : Phys. Rev., **B37**(1988)9832.
- (5) 一宮彪彦 : 表面科学 第 10 巻, 第 9 号 (1989)17.
- (6) 一宮彪彦 : 表面科学 第 10 巻, 第 11 号 (1989)14.
- (7) 菅野, 御子柴, 平木共編, 「電気電子工

- 学大系(25) 表面電子工学」, コロナ社
- (8) 岸田悟, 後藤祐介, 徳高平蔵, 藤村喜久郎, 伊東直彦, 坂本好孝 : 真空 第 37 卷, 第 11 号(1994)881.
- (9) 岸田悟, 徳高平蔵, 西守克巳 : 材料技術, 第 7 卷, 第 8 号 (1989) 287.
- (10) 岸田悟, 徳高平蔵, 西守克巳 : 分析, 第 40 卷, 第 11 号(1991)823.
- (11) S. Kishida, H. Tokutaka, S. Nakanishi, H. Fujimoto, K. Nishimori, N. Ishihara, Y. Watanabe and W. Futo : J. Crystal Growth 99(1990)937.
- (12) S. Kishida, T. Yumoto, S. Nakshima, H. Tokutaka and K. Fujimura : J. Crystal Growth 153(1995)146.
- (13) S. Kishida, H. Tokutaka, H. Fujimoto, S. Nakanishi and N. Ishihara : Jpn. J. Appl. Phys., 28(1989)L1389.
- (14) H. Tokutaka, S. Kishida, H. Fujimoto, K. Nakanishi and N. Ishihara : Surf. Sci., 242(1991)50.
- (15) S. Kishida, H. Tokutaka, S. Nakanishi, K. Nishimori, N. Ishihara and H. Fujimoto : Jpn. J. Appl. Phys., 28(1989)L406.
- (16) 中西秀一, 徳高平蔵, 岸田悟, 西守克巳, 石原永伯 : 真空 第 32 卷, 第 3 号 (1989)127.
- (17) 小山正一, 西守克巳, 石原永伯, 徳高平蔵, 岸田悟 : 鳥取大学工学部報告 第 22 卷, 第 1 号(1991)193.
- (18) 西守克巳, 徳高平蔵, 山野浩司, 岸田悟, 石原永伯 : 真空 第 33 卷, 第 3 号 (1990)138.
- (19) K. Yamano, K. Nishimori, H. Tokutaka, S. Kishida and N. Ishihara : Physica C 185-189(1991)2015.
- (20) K. Nishimori, H. Tokutaka, T. Tamon, S. Kishida and N. Ishihara : Applied Surf. Sci., 48/49(1991)450.
- (21) K. Yamano, K. Nishimori, H. Tokutaka, S. Kishida and N. Ishihara : Applied Surf. Sci., 60/61(1992)754.
- (22) 後藤祐介, 土田浩之, 徳高平蔵, 岸田悟, 藤村喜久郎, 伊東直彦 : 真空 第 37 卷, 第 3 号(1994)183.
- (23) I. Tsukada, S. Kobayashi, I. Koyama, H. Watanabe and K. Uchinokura : Jpn. J. Appl. Phys. 31(1992)L1693.
- (24) S. Choo-pun, T. Matsumoto, T. Kawai and S. Kawai : Jpn. J. Appl. Phys. 33(1994)L587.
- (25) P. Bodin, S. Sakai, and Y. Ksai : Jpn. J. Appl. Phys. 31(1992)L949.
- (26) T. Ishobashi, Okada and M. Kawabe : Jpn. J. Appl. Phys. 33(1994)L763.
- (27) H. Ohkubo, N. Kanda, M. Yoshimoto and H. Koinuma : Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993)689.
- (28) K. Koguchi, T. Matsumoto, T. Kawai and S. Kawai : Jpn. J. Appl. Phys. 33(1994)L514.
- (29) M. Kamei, Y. Aoki, S. Ogoto, T. Usui and T. Morisita : J. Appl. Phys. 74(1993)436.
- (30) W. K. Liu, X. M. Fang and P. J. McCann : Appl. Phys. Lett., 67, 12(1995)1695.
- (31) J. Eymery, B. Daudin, D. Brun-Le Cunff, N. Boudet and S. Tatarenko : Appl. Phys. Lett., 66, 25(1995)3456.
- (32) S. Ino : Anal. Sci., 11, 3(1995)539.
- (33) Y. Yamamoto : Surf. Sci., 313, 1/2(1994)155.
- (34) Y. Morishita, S. Goto, Y. Nomura and Y. Katayama : J. Crystal Growth 150, 1/4(1995)110.
- (35) T. Hanada, H. Daimon and S. Ino : Phys. Rev. B51, 19(1995)13320.
- (36) M. Yano, K. Yamamoto, T. Utatsu and M. Inoue : J. Crystal Growth 146, 1/4(1995)349.
- (37) A. A. Lazarides, C. B. Duke, A. Paton and A. Kahn : Phys. Rev. B52, 20(1995)14895.
- (38) A. Atrei, U. Bardi, M. Galeotti, G. Roviida, M. Torrini and E. Zanazzi : Surf. Sci., 339, 3(1995)323.
- (39) S. M. Thurgate and C. Sun : Phys. Rev. B51, 4(1995)2410.