

Ge ハットクラスタからの LEED 図形

LEED Pattern from Ge Hut Cluster

堀尾吉巳*

Yoshimi Horio

Summary

Nanoclusters of Ge grown on Si(001) substrate have been observed by low-energy electron diffraction (LEED). It was found that the diffraction spots reveal a characteristic shape. The diffraction spots split in four-fold directions like a four-leaf clover. The splitting directions of the spots were the same for all spots, however, each spot size with different reflection index varies in each different manner depending on the incident beam energy. These features have been analyzed by kinematic calculation using a hut cluster of Ge with the square bottom edge length of 10nm and the height of 1nm. The number of included Ge atoms in it was 1750. The calculated results can reproduce the characteristic features of the experimental spots. It has been found in the reciprocal space that there exists an characteristic intensity distribution near the reciprocal lattice points, which comes from the morphology of Ge hut cluster. The intensity distribution is extended from the reciprocal lattice point to downward four-fold directions. Each direction is normal to each facet plane of the hut cluster.

キーワード : 低速電子回折、ゲルマニウム、ハットクラスタ、回折斑点

Keywords : low energy electron diffraction (LEED), Germanium (Ge), hut cluster, diffraction spot

1. はじめに

最近では光電子素子¹⁾や単電子素子²⁾などナノクラスタを利用する材料が注目されており、Si(001)表面上に形成される Ge ハットクラスタもその一つである。このハット(hut)の名称は(山)小屋あるいは簡易住居の意味で帽子(hat)ではないことに注意されたい。すなわち、小屋あるいはピラミッド状の形態を有するナノサイズのクラスタをハットクラスタと呼ぶ。Si(001)表面上に Ge を成長させると 4.2% の格子不整合により、最初の数原子層は層状に、その後は 3 次元島成長に移行することが 1988 年に龍山らのグループにより報告されており³⁾、その後、反射高速電子回折(Reflection High-energy electron diffraction, RHEED)⁴⁾や走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy, STM)⁵⁾の観察により、Ge クラスタの形態についてほぼ明らかにされた。この Ge のハットクラスタ(3 次元島結晶)の形態が山小屋のようにぎっしりと Si(001) 基板表面

上を埋め尽くしていることが現在では理解されている。このように、ナノクラスタの形成方法の開発には意図通り形成されたか否かを分析・評価する手法も必要となる。RHEED を用いた小出らは⁴⁾、回折斑点の形状を定性的に解釈し、ハットクラスタのファセット面に言及しており、STM を用いた富取らは⁵⁾、ハットクラスタの形態を原子レベルで観察した。

特に RHEED は本来、結晶表面や薄膜の結晶構造について分析・評価する手法であるが 3 次元クラスタの形態評価も可能となれば、その有用性は増す。そのような意味で、我々はこれまで Ge ハットクラスタの RHEED 図形に現れる回折斑点の特徴的 2 本の髭形状を STM で観察されるハットクラスタを構造モデルとして用い、シミュレーション計算を行ってきた。クラスタを構成する多数の原子からの回折電子波を運動学的理論を用いて計算を行ったところ、実験で得られた回折斑点形状を見事に再現できた^{6,7)}。

* 電気電子工学科

今回は更に理解を深めるべく、Ge ハットクラスタの低速電子回折 (Low-Energy Electron Diffraction, LEED) 図形に現れる四つ葉のクローバ状の回折斑点形状について解析を行った。入射エネルギーに対して変化する斑点形状の様子を運動学的計算によりシミュレーションし、逆空間を用いて解釈したので報告する。本来、LEED は RHEED と同様、原子レベルで平坦な結晶表面や薄膜表面を分析・評価する手法であるが、ここではナノクラスタの形態と回折斑点の形状との間にどのような関係があるかを明らかにする。

2. 実験方法

2.1 RHEED による Si (001) 上の Ge の成長観察

用いた装置は図 1 に示すように RHEED と LEED が一体となった超高真空装置である。用いた Si(001) 単結晶基板は大気下では酸化膜や汚染ガスに覆われているため、超高真空環境下で約 1200℃の直接通電加熱を繰り返し施すことにより、清浄な Si(001)2x1 基板表面を作成し、これを基板として用いた。この基板を約 400℃に保ちながら Ge 原子を基板上に堆積させた。Ge の蒸着は Ge 単結晶ウェハーの破片を W ワイヤで巻き付け、この W ワイヤに通電することにより加熱し、蒸発させた。Ge 原子は平均膜厚 7 原子層（今後、原子層を monolayer (ML)単位で表す）程度まで Si(001)基板上に堆積させ、Ge の成長する様子は RHEED を用いてその場観察を行った。その結果を図 2 にまとめて示す。ただし、RHEED の入射条件は[110]方位で視射角は約 2°、加速電圧 10kV の入射電子を用いた。

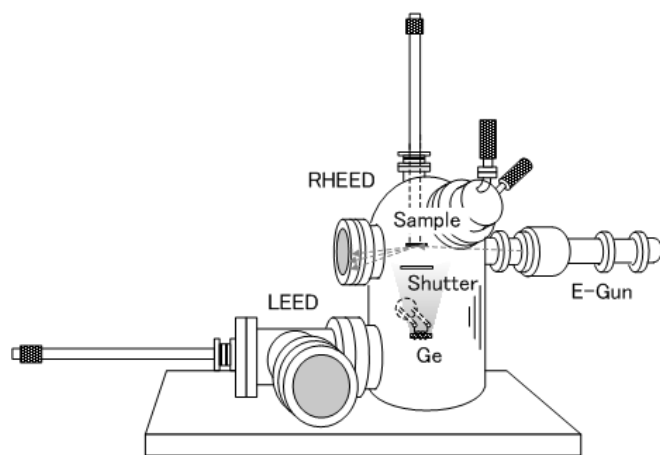


図 1 RHEED-LEED 複合装置の概念図

図 2(a)は Ge 蒸着前の清浄な Si(001)2x1 基板表面の RHEED 図形であり、2 倍周期の超格子斑点が観察される。図 2(b)は約 1ML の Ge を堆積させたときのもので、Si の回折斑点はストリーク状となり、そのすぐ内側には Ge の格子定数を反映する新たなストリーク状の斑点

が出現している。このことから Ge の層状成長が見て取れる。約 3ML 程度の堆積では図 2(c)に見られるようにストリーク状の強度分布に強弱が現れ、3 次元成長への移行が示唆される。平均膜厚として約 5ML の図 2(d)では、スポット状の斑点となり、透過回折図形に変化する。この段階で Ge のナノクラスタが形成されたことが伺える。よく見ると開き角 16° の髭と 50° の髭が重なって確認できるが、これらはそれぞれ {105}面をファセット面とするハットクラスタと {113}面をファセット面とするピラミダルクラスタに分別でき、後者は前者の発展型である。更に蒸着を進め、約 7ML 程度になると、図 2(e)に見られるように開き角 50° の髭のみとなり、ハットクラスタは全てピラミダルクラスタに変化することがわかる。

これらの髭形状の回折斑点については既に計算シミュレーションにより実験結果を再現できることを報告している^{6,7)}。今回は LEED を用いた観察を行い、その回折斑点形状について解析を行った。

2.2 LEED によるハットクラスタの観察

RHEED では図 2(d)に見られるような開き角 16° の髭状の斑点が現れるが、これを LEED で観察すると図 3 に示すように入射エネルギーとともに興味深い変化を示す。特徴は 1 1 回折斑点（白丸で囲む）及び 1 0 回折斑点（白四角で囲む）が 4 つに分裂し、分裂の方向は両回折斑点とも同じである。しかしながら、両回折斑点それぞれの分裂の幅はエネルギーに依存して異なる様相で変化する。これらの変化はハットクラスタの形態を反映した逆格子点の形状を想定すれば解釈できることを見出した。次章で、その計算手法と逆格子空間を示す。

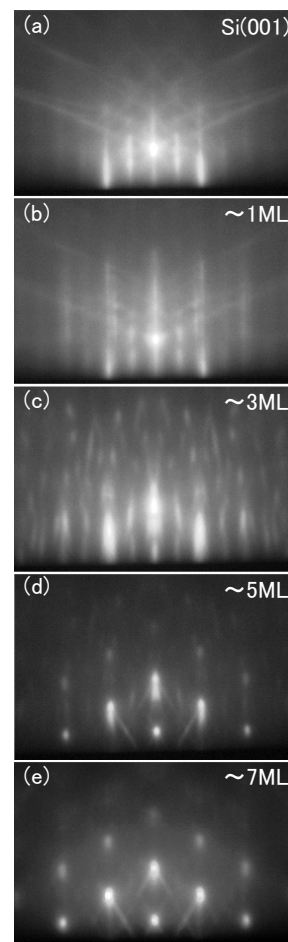


図 2 Ge 成長段階に対する RHEED 図形の変化

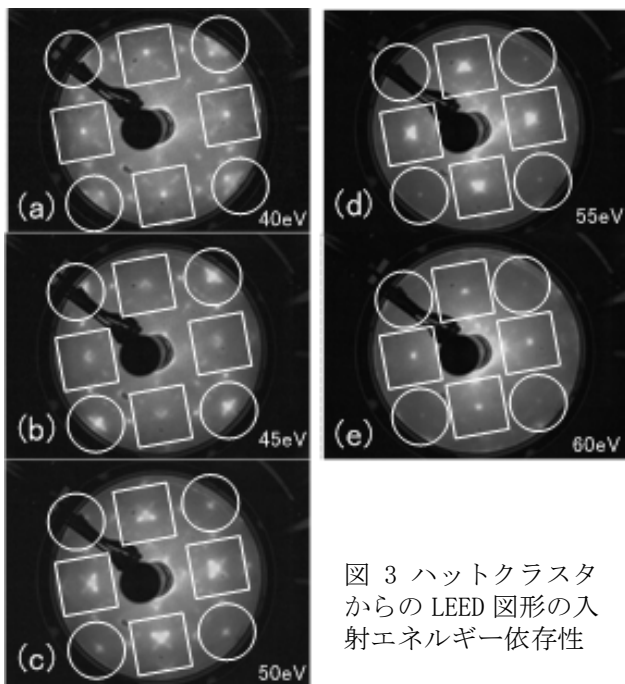


図 3 ハットクラスタからの LEED 図形の入射エネルギー依存性

3. LEED 斑点形状の計算方法

RHEED 斑点形状は、クラスターを透過する回折電子波の重ね合わせで計算できることを既に報告したが、LEED の場合は図 4 に示すように、クラスターからの反射回折電子波の重ね合わせを考える。ほとんどの場合、入射面と出射面は同一面であることが特徴として挙げられる。基本的には RHEED の場合と同様に計算することができる。

すなわち入射電子波は

1. 試料真上から入射し、入射面で屈折してクラスター内部に侵入する。
2. クラスタ内のある原子により反射回折する。
3. クラスタ内から真空中に向けて出射する際に再度屈折する。

このような過程をクラスター内の全ての原子に対して

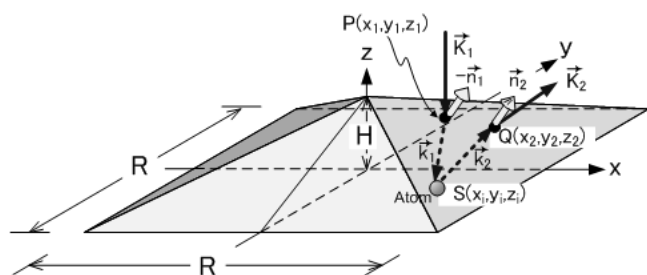


図 4 ハットクラスタに入射する入射電子波が内部原子により反射回折し出射するまでの軌跡

計算する。蛍光スクリーン上のある一点の強度は、反射回折する電子波の中でその一点に到達する電子波を全て重ね合わせ、その絶対値の二乗で回折強度を求める。この計算式は式(1)で表されるが、これを蛍光スクリーン上の全ての点に対して実行する。ここで計算に用いた Ge ハットクラスタは、サイズが $R=10[\text{nm}]$ 、 $H=1[\text{nm}]$ であり、側面を 4 つの $\{105\}$ ファセット面で囲まれた形態を有する。その内部には 1750 個の Ge 原子がダイヤモンド格子状に配置する。

$$I = \left| \sum_{i=1}^n \alpha_i f(s) \exp(2\pi i s \cdot r_i) \exp(-M) \right|^2. \quad (1)$$

上式において、 α_i はクラスタ内を進む電子の吸収係数であり、 $f(s)$ は原子散乱因子、 r_i は第 i 番目の原子座標、 $\exp(-M)$ はデバイ・ワーラ因子である。詳細については参考論文^{6,7)}を参照されたい。

ここで、クラスタのファセット面を介して真空中の波数ベクトル K_1 の入射電子波が屈折効果を経てクラスタ内に侵入すると、波数ベクトル k_1 の電子波となるが、その波数ベクトルは

$$k_1 = K_1 + \left(\sqrt{(K_1 \cdot n_1)^2 + \frac{2me}{h^2} V_0} - K_1 \cdot n_1 \right) n_1. \quad (2)$$

で求めることができる。 n_1 は入射面に対する法線ベクトルであり、入射方向に向きを取る。式(2)の関係はクラスタ内の回折電子波が屈折を受けて真空中に出射する際にも成り立ち、下ツキ文字の 1 を 2 に変更するだけでよい。このような計算により得られる LEED 図形を次章で示す。

上記のような一回散乱による取扱いは運動学的計算と呼ばれ、厳密な強度計算を行うには多重散乱を考慮した動力学的計算を行う必要がある。しかしながら、回折斑点の形状を議論するには運動学的計算で十分である。

4. 計算結果及び考察

入射電子エネルギー 40eV と 50eV の計算結果と実験結果を図 5 に示す。計算結果(a), (c)は実験結果(b), (d)をよく再現していることがわかる。回折斑点 11 は 40eV で明瞭な四つ葉のクローバ状の形状（実験 LEED 図形(b)ではスクリーンから半分程度はみ出ている）が見られるが 50eV になるとスポット状に収束している。回折

斑点 10 は 40eV で弱いながらもかなり広がった四つ葉のクローバ状の形状が 50eV においてもサイズの縮小は見られるもののスポット状にはなっていない。このように回折指数によっても異なる様相が計算で見事に再現された。詳細は割愛するが、矢印 S で示す斑点は超格子斑点であり、ファセット面上の原子配列には 2 倍周

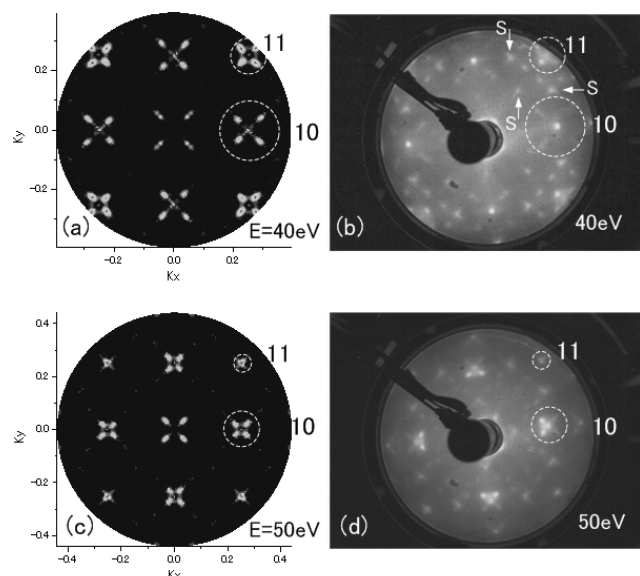


図 5 計算および実験 LEED 図形の比較。(a)、(b) は 40eV、(c)、(d) は 50eV の入射エネルギー

期が存在することを示唆している。

このような斑点形状を逆格子空間で考察するため、上記計算で得られる回折強度を逆空間内のエwald球面上に表示した。この様子を図 6 に示す。ここでは特に 11 斑点 (11 逆格子ロッド) に注目する。入射エネルギーが 40eV から 60eV までの 5eV 刻みで計算したエwald球面上の強度分布を重ねて表示している。刻みは荒いが、逆格子空間内の強度分布が理解される。図 6 の 206 逆格子点から下方に鉛直方向から 11.3° の角度で 4 方向に開く強度分布の存在が確認された。

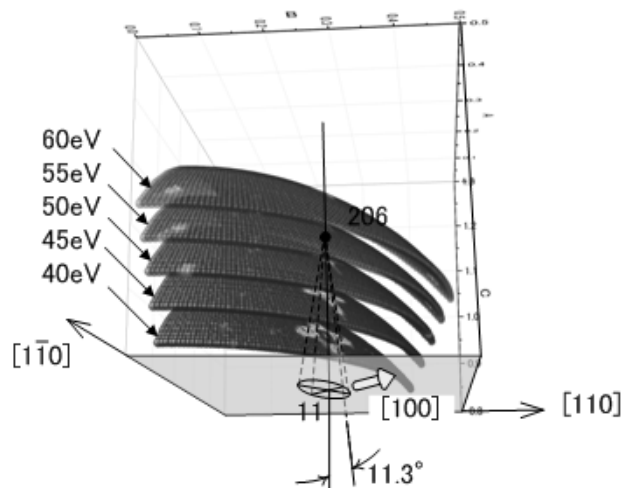


図 6 逆格子空間内の強度分布

図 7(a) に Ge のダイヤモンド格子に対する逆格子空間を示す。50eV の入射電子のエwald球は 11 逆格子ロッド上の 206 逆格子点付近を通過することがわかる。11 逆格子ロッドと 00 逆格子ロッドを含む断面を図 7(b) に示す。40eV の入射電子のエwald球は 206 逆格子点の下方を通過するが、図 6 からわかるように 206 逆格子点から鉛直方向に対して 11.3° 傾く方向に強度分布が存在する。このような強度分布が [100] と等価な [010]、[-100]、[0-10] の 4 方向に伸びているため、エwald球との交点は 4 点存在し、これが四つ葉のクローバ状の回折斑点を生んだことがわかった。このような逆格子空間内の強度分布は、図 7(b) の挿入図に示すように 4 つの {105} ファセット面の法線方向に対応する。すなわちハットクラスタの形態に対するラウエ関数が逆格子点の形状に現れていることが示された。

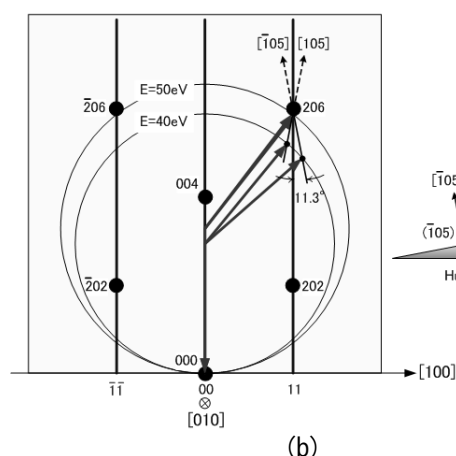
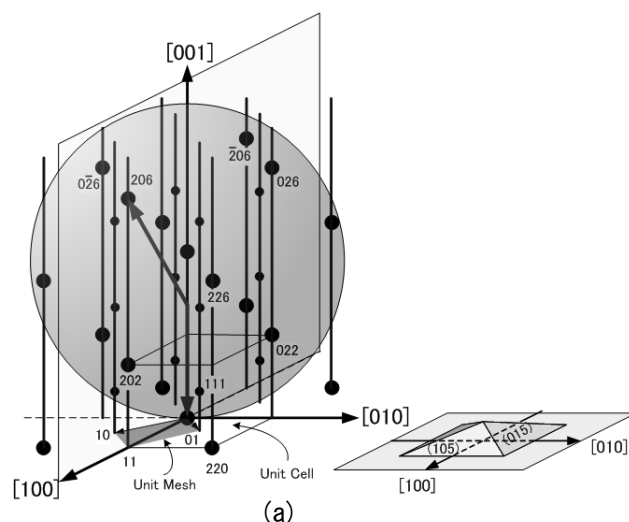


図 7 (a) Ge(001) に対する逆格子点と逆格子ロッド、(b) [010] 方位から眺めた逆格子空間

4. まとめ

電子回折法である RHEED や LEED は一般に原子レベルで平坦な結晶表面や薄膜の結晶構造を分析する手法である。今回、3 次元島結晶である Ge ハットクラスタに対して、四葉のクローバ状の特徴的な回折斑点形状を初めて観察した。この斑点形状の入射エネルギー依存性を調べたところ、ハットクラスタの形態に対応する逆格子点の広がりを確認し、この広がりにはラウエ関数で解釈できることがわかった。このように LEED においては回折斑点形状のエネルギー依存性から逆格子点近傍の強度分布を探ることができ、その分布からクラスタの形態情報を抽出可能であることが明らかになった。RHEED では真横から眺めたクラスタ形態の立面投影の情報が得られるのに対し^{6, 7)}、LEED では真上から眺めた平面投影の情報が得られる。両者を組み合わせて観察すれば 3 次元島結晶の形態情報が総合的に得られることがわかった。

謝辞

本研究の一部は大同大学共同研究推進資金、JSPS 科研費 (25390085) の助成を受けたものであり、感謝の意を表す。

参考文献

- 1) Y. Arakawa and H. Sakaki, Appl. Phys. Lett. **40** (1982) 939.
- 2) T. A. Fulton and G. J. Doran, Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 109.
- 3) A. Asai, H. Ueba and C. Tatsuyama, J. Appl. Phys. **58** (1985) 2577.
- 4) Y. Koide, S. Zaima, N. Ohshima and Y. Yasuda, Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) L690.
- 5) M. Tomitori, K. Watanabe, M. Kobayashi and O. Nishikawa, Appl. Surf. Sci. **76/77** (1994) 322.
- 6) 堀尾吉巳, 表面科学 **32** (2011) 325.
- 7) Y. Horio, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **10** (2012) 18.