

Title	直衝突イオン散乱分光による半導体表面構造とその動的変化の解析
Author(s)	片山, 光浩
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3098891
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

直衝突イオン散乱分光による
半導体表面構造とその動的変化の解析

1994年

片山光浩

直衝突イオン散乱分光による
半導体表面構造とその動的変化の解析

1994年

片 山 光 浩

内容概要

本論文は、著者が大阪大学工学部と理化学研究所において行ってきた直衝突イオン散乱分光 (ICISS) に関する研究をまとめたものであり、9章から構成されている。

第1章では、本研究の目的を述べるとともに、表面研究において本研究が占める位置付けを行った。本研究では、表面構造の定量解析法として、直衝突イオン散乱分光 (ICISS) に注目し、ICISS における表面構造解析の定量性を向上させるとともに、表面構造の動的変化をリアルタイムでその場観察するための操作性・機能性を充実させること、およびイオンの中性化を積極的に利用することを目的として、イオン源と飛行時間型エネルギー分析器とを同軸上に配置することにより実験の散乱角を 180° にとり、かつ散乱粒子 (イオンと中性原子) の飛行経路中にイオン加速管を設けた新しい ICISS 法 - 同軸型直衝突イオン散乱分光 (CAICISS) - を開発した。そして、この方法を半導体表面構造とその動的変化の研究に適用し、各研究対象において得られた結果の概要と意義について述べ、各研究対象間の関連を示した。

第2章では、低速イオン散乱分光 (ISS) による表面構造解析の現状と基本事項および従来の ISS のいくつかの問題点を整理し、それらの問題点が ICISS によってどのように改善されてきたかを述べた。そして、実験の散乱角を 180° にとった完全な ICISS 条件が表面構造解析の定量性を向上させるために不可欠であること、また、表面構造の動的変化の解析やイオンの中性化の積極的利用にとっても有利であることを指摘し、表面構造とその動的変化を直接的に解析しうる新しい ICISS 法の開発が必要であることを示した。このための手法として、本研究において提唱した CAICISS の手法は、従来の ISS や ICISS に比べて多くの興味深い特徴を持っており、これらの特徴を整理し、表面研究における有効性を示した。

第3章では、新しく開発した CAICISS の装置と実験方法について述べた。CAICISS の装置においては、特に、表面構造の動的変化の時間分解観察におけるデータ収集の高速化に留意して、飛行時間測定系の設計を行い、その性能が設計通りであることを確認した。また、分子線エピタキシー (MBE) による薄膜成長を CAICISS によってリアルタイム観察を行いながら、そのモニター量を MBE 制御装置にフィードバックすることにより、薄膜成長の自動制御を行う新しい制御システム (CAICISS モニター・膜成長自動制御装置) を開発し、装置の性能を整理した。

第4章では、金属-半導体初期界面構造として $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{R}30^\circ\text{-Au}$ 表面 ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Au}$ 表面) と $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{R}30^\circ\text{-Ag}$ 表面 ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ 表面) の構造をアルカリイオンを用いた ICISS (ALICISS) および CAICISS によって解析し、そ

の構造モデルを提唱した。両表面の最外層が金属原子によって形成されていることを如実に示したことは表面科学にとって重要であり、特に、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の構造モデルはこれまで報告されているほとんどすべての実験結果と両立している。

第5章では、CAICISS を、絶縁体-半導体界面である $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ 界面の構造解析に応用した結果について示した。Si(111) 表面に単層の CaF_2 を成長させた際、表面には CaF の組成をもつ単層が B タイプの結合方向で形成されることを見いだし、単層の CaF の層間隔を決定した。さらに、下地の Si 原子からの散乱を観測し、これを解析した結果、Ca 原子は T_4 サイトの位置で下地の Si 原子と結合していることが分かった。また、 CaF_2 がより厚くエピタキシャル成長した場合、 $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ 界面において、バルクの CaF_2 と異なる構造を持つ化合物が形成されることを見いだし、この構造を解析した結果、この化合物が、電子線照射による F 原子の脱離によって形成された CaSi_2 であることが分かった。

第6章では、III-V 族半導体表面の構造として、S によって不動化された InAs(001) 表面の構造を解析した結果について示した。整列軸方向での CAICISS スペクトルを解析した結果、表面第1層と第3層の As 原子の約 70% が S 原子によって置換されており、S および As 原子はダイマーを形成していることが分かった。

第7章では、金属-半導体初期界面上の表面動的過程として、本研究によりその構造が解明された $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au および $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面を基板表面として採用し、Si(111) 上の Ag の島状成長過程、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au および $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面上の原子状水素の吸着・脱離過程、および Ge のヘテロエピタキシャル成長初期過程をとりあげ、これらの表面動的過程のリアルタイム観察を行った結果について示した。Si(111) 表面上の Ag の島状成長過程の研究においては、CAICISS スペクトル構造の時間変化に注目して解析した結果、Ag の島の成長の様式は低温領域と高温領域とでまったく異なること、すなわち、高温領域では島の数は変化せず個々の島の大きさが増大する成長の様式であり、低温領域では島状成長はスケーリング特性を示し、大きな島が小さな島を吸収して成長していくため、島の数が時間と共に減少し、島の平均直径は時間の平方根で増大する成長の様式であることが分かった。原子状水素の吸着・脱離過程の研究においては、金属原子の挙動に注目して解析した結果、水素吸着に伴う Ag および Au 原子の挙動は非常に異なっており、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の場合には水素吸着によって、Ag 原子はクラスターを形成するのに対して、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面の場合には Au 原子はクラスターを形成せず無秩序に配列した2次元構造をとること、加熱による吸着水素の脱離により両表面とも元の $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造に回復することが分かった。Ge のヘテロエピタキシャル成長初期過程の研究においては、

Ge 成長中の金属原子の表面偏析、Si と Ge のインターミクシングを見だし、特に、基板温度 700°C では、Ge の成長が $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 吸着層の存在によって Stranski-Krastanov モードから Layer-by-layer モードに変わることが分かった。また、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag を基板表面とした成長の場合、300°C という低温においても比較的結晶性の良い Ge 成長層が得られることが分かった。

第 8 章では、半導体表面上の薄膜成長過程として、GaAs(001) 表面上の AlAs のエピタキシャル成長過程、および Si(001) 表面上の Ge のサーファクタント媒介エピタキシャル成長過程をとりあげた。GaAs(001) 表面上の AlAs のエピタキシャル成長過程の研究においては、イオンの入射方向をある条件に選んだ場合、スペクトルピークの鋭さが薄膜結晶の構造完全性の尺度として評価できることを示した。Si(001) 表面上の Ge のサーファクタント媒介エピタキシャル成長過程の研究においては、Sb をサーファクタントとして用い、本研究において開発した CAICISS モニター・膜成長自動制御装置を適用することにより、Ge の成長中常に表面偏析する Sb の量を様々な一定量に保つように MBE 装置のヌーセンサーのシャッターを自動制御し、各場合について Ge の成長をリアルタイムで観察を行った。この結果、サーファクタントとしての Sb の量が多いほど、Ge と Si との合金化が抑制され、より急峻な界面が得られ、かつ結晶性の良い Ge 成長膜が得られることを見いだした。

第 9 章では、本研究によって得られた結果を総括した。

目次

第1章 緒論	1
参考文献	13
第2章 低速イオン散乱分光法 (ISS) の発展	16
2. 1 緒言	16
2. 2 ISS の基本事項とその問題点	16
2.2.1 表面組成分析における基本事項と問題点	16
2.2.2 表面構造解析における基本事項と問題点	19
2. 3 直衝突イオン散乱分光 (ICISS) 法による表面構造解析	23
2. 4 同軸型直衝突イオン散乱分光 (CAICISS) 法の提唱とその特徴	25
2. 5 計算機シミュレーション	31
2. 6 結言	32
参考文献	33
第3章 実験装置と実験方法	37
3. 1 緒言	37
3. 2 CAICISS 本体部の設計と性能	37
3.2.1 パルスイオンビーム輸送系	38
3.2.2 散乱粒子検出系	40
3.2.3 飛行時間測定系	42
3.3.4 イオン加速管	45
3.3.5 データ収集ソフトウェア	45
3. 3 測定用超高真空槽	46
3.3.1 真空排気系	46
3.3.2 試料マニピュレータと試料加熱装置	48
3.3.3 低速電子回折線 (LEED) 装置	49
3.3.4 分子線エピタキシー (MBE) 装置	49
3. 4 薄膜成長の自動制御化	49
3. 5 実験方法	52
3.5.1 試料	52
3.5.2 CAICISS の測定方法と測定条件	53

3. 6 結言	55
参考文献	55
第4章 金属-半導体初期界面構造	57
4. 1 緒言	57
4. 2 Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30° -Au 表面構造	57
4. 3 Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30° -Ag 表面構造	63
4. 4 結言	71
参考文献	73
第5章 絶縁体-半導体界面構造	76
5. 1 緒言	76
5. 2 CaF ₂ /Si(111) 初期界面構造	76
5. 3 Si(111) 表面上の CaF ₂ 薄膜の構造	82
5. 4 結言	86
参考文献	88
第6章 III-V 族半導体表面構造	90
6. 1 緒言	90
6. 2 S/InAs(001) 表面構造	91
6. 3 結言	96
参考文献	97
第7章 金属-半導体初期界面における表面動的過程	99
7. 1 緒言	99
7. 2 Si(111) 表面上の Ag の島状成長過程	99
7. 3 金属-半導体初期界面上での原子状水素の吸着・脱離過程	108
7. 4 金属-半導体初期界面上での Ge のヘテロエピタキシャル 成長初期過程	122
7. 5 結言	130
参考文献	133
第8章 半導体表面上の薄膜成長過程	136

8. 1	緒言	136
8. 2	GaAs(001) 表面上の AlAs のエピタキシャル成長過程	136
8. 3	Si(001) 表面上の Ge のサーファクタント媒介エピタキシャル成長過程	140
8. 4	結言	148
	参考文献	149
	第9章 結論	152
	謝辞	156
	研究業績目録	158

第1章 緒論

半導体素子の開発をはじめとする微細構造制御の技術の発展にともなって、材料表面の物性の微視的解明と制御が重要となってきた。それは、素子の微細化が進むにつれて材料表面がひとつの素子の中で占める割合が増加することにより、材料表面の物性が素子の性能を直接左右する重要な因子となるという理由の他に、材料表面そのものに現れる特異な物理的・化学的機能を巧みに活用することにより、固体内部（バルク）の物性にもとづく機能とは全く異なる機能をもつ新しい機能材料を実現できる可能性があるためである。

固体表面がもつ特異な物性を微視的に解明するためには、その表面の原子的構造を正しく理解することが何にも増して重要であると言って過言ではない。結晶の表面では固体内部と異なる構造（超構造）をとることがしばしば観測される。この超構造への構造変化（再配列）は、真空と固体との間の界面であるという表面がもつ特異性、すなわちそこで結晶がとぎれることによって、あるいは表面に異種原子が存在することによって引き起こされる。表面超構造の解明は表面科学の重大な課題の一つであり、これまで数多くの表面超構造について精力的に研究がなされてきた。特に、半導体表面上に金属原子などの異種原子が吸着することにより再配列した表面超構造は、半導体表面上の薄膜成長における薄膜と半導体との界面形成の機構を理解したり、薄膜成長の様式や界面の急峻性を制御するうえで工学的に重要であり、薄膜-半導体初期界面構造として、適用できる限りの表面構造解析手法を駆使してその解明に努力が払われてきた。

しかし、このような表面超構造の解析はバルクの結晶構造の解析に較べて極めて難しい。このため、表面超構造の研究は、対象となる表面構造の解明とともに、表面の構造をもっと直接的にかつ迅速に解析しうる新しい表面構造解析手法の開発を目指して発展してきたと言える。

表面構造解析手法における最近の発展の一つは、Binnig と Rohrer によって走査トンネル顕微鏡（STM）が開発されたこと¹⁻³⁾、そしてその分解能、安定性、操作性における改善が瞬く間に行われ、表面構造を原子スケールで直視的に観察できる手法として表面科学のみならず半導体工学をはじめとする応用研究の分野にまで急速に浸透していったことである。STM において信号として用いられるトンネル電流は探針先端および試料表面の電子状態によって決まるので、STM 像は表面の原子配列を必ずしも表してはいないが、この点に十分な注意を払えば、STM は表面の構造に関して極めて直接的な情報を与えてくれるのである。さらに、STM は、固体表面の

原子配列を”見る”道具としてだけでなく、操作する”道具”として利用できることが認識されるようになり、固体表面の原子を1個の単位で操作することを目指して精力的な研究が行われつつある⁴⁻⁶⁾。このように、STMの出現を契機として、表面科学は、表面超構造の解明という本来の目標から、表面構造を微視的に制御する方向へとその動向を変えつつある。

また、固体表面の構造をもう少し巨視的な立場から制御しようとする動向がある。すなわち、最近の半導体工学の分野においては、分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy; MBE) 法などによって種々の物質のエピタキシャル成長を精緻に制御する技術が発展し、1原子層ごとの膜成長が可能になってきており、その際、表面の構造とそれに由来する特異な物性を積極的に利用することが重要となりつつある。これにともなって、エピタキシャル成長などによって表面の構造が動的に変化する様子をリアルタイムでその場観察する必要性が増大している。従来、このような目的のために、反射高速電子線回折法 (RHEED) が用いられてきた⁷⁻⁸⁾が、単一の手法で得られる情報はおのずから限られるので、これを補う新しい手法の開発が望まれている。

低速イオン散乱分光 (Ion Scattering Spectroscopy; ISS) は、イオンという古典力学的粒子のニュートン散乱を利用して固体表面の組成分析と構造解析とを同時に行いうる実空間法であるため、量子力学的粒子である電子の回折効果を利用した逆格子空間法である RHEED に対して相補的な情報を与えることができるうえ、keV 程度の低エネルギーのイオンを用いているためイオンの散乱断面積が大きく迅速な測定が可能なることから、表面構造の動的観察法として発展する蓋然性がある。

ISS は、1970 年代の初頭に、固体表面の組成分析法として期待されて登場した⁹⁾。しかし、ISS では、入射イオンは表面で散乱される際に電子を捕獲してある確率で中性化され、観測される散乱イオンの強度にイオンの中性化確率という因子が関与しており、これが実験結果の解析を複雑にするため、ISS によって表面の組成を定量的に分析することは困難であることがまもなく認識されるようになった。それと同時に、ISS は、むしろ表面の構造解析に有効であることが分かってきた。しかし、ISS によって表面の構造を定量的に解析しようとする、ありそうな表面構造のモデルに対して低速イオン散乱のシミュレーションを行い、それを実験結果と比較するという手続きを繰り返す必要がある。ところが、シミュレーションを行うためには、ブロッキング効果や多重散乱の効果を検討した複雑な散乱軌道の計算を必要とするうえ、低速イオンの中性化確率は散乱軌道に依存するので、実験結果と比較しうる精確なシミュレーション結果を得ることは実際には難しい。この困難を克服す

るために、実験の散乱角を 180° の近傍にとる直衝突イオン散乱分光 (Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy, 略して ICISS) のモードが 1981 年に Aono ら¹⁰⁻¹²⁾によって開発され、ISS による表面構造解析は面目を一新した。通常の ISS では、散乱イオン強度そのものが種々の散乱条件によってどのように変化するかを測定するのに対して、ICISS では、シャドーイング効果のみが起こりブロッキング効果が殆ど起こらないので、イオンビームの入射方向を連続的に変えていくとき、散乱イオン強度が急激に変化する臨界的な入射方向を求めるだけでよく、表面構造の定量的解析が極めて容易に行える。その後、ICISS において、希ガスイオンではなくアルカリイオンを用いるアルカリイオン直衝突イオン散乱分光 (Alkali-ion ICISS, 略して ALICISS) や、飛行時間法の採用によりイオンと散乱の過程で中性化された原子の両方を検出できる飛行時間型直衝突イオン散乱分光 (Time-of-flight ICISS; 略して TOF-ICISS) が Niehus ら¹³⁻¹⁴⁾によって開発され、イオンの中性化確率の曖昧さのない測定が行えるようになった。

ICISS では実験の散乱角 θ_L を完全に 180° にとることが望ましいのであるが、イオン源とエネルギー分析器とを同じ方向に置くことは容易ではないため、従来の ICISS では $\theta_L = 135^\circ \sim 170^\circ$ の 180° からずれた θ_L で測定を行っていた。本研究では、 $\theta_L = 180^\circ$ の完全な ICISS 条件を実現することにより ICISS における表面構造解析の定量性をさらに向上させること、表面構造の動的変化をリアルタイムでその場観察するための操作性・機能性を充実させること、およびイオンの中性化を積極的に利用することを目的として、新しい ICISS 法の開発を検討した。その結果、新しい ICISS 法として、低エネルギーイオン源と飛行時間型エネルギー分析器とを同軸上に配置することにより実験の散乱角が 180° の完全な ICISS 条件を実現し、かつ散乱粒子 (散乱イオンと散乱中性原子) の飛行経路中にイオン加速管を設けて散乱イオンと散乱中性原子とを分離して検出する方法を提唱し、この方法を同軸型直衝突イオン散乱分光 (Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy; 略して CAICISS) 法¹⁵⁾と名付けた。CAICISS は、① 表面の組成と構造の定量解析が従来よりはるかに直接的に行える。② 表面下の数～10 数原子層まで“見る”ことができる。③ 表面における動的な過程をリアルタイムで時間分解してその場観察するのに適している。④ イオンの中性化を積極的に利用できるという優れた基本特徴を持っており、低速イオン散乱分光の新しい応用分野を切り拓くものである。

本研究では、新しく開発した CAICISS 法を半導体表面構造とその動的変化の解析に適用した。CAICISS による半導体表面の構造解析においては、半導体表面上に異

種原子が吸着することによって再配列が引き起こされた表面の構造に注目し、金属-半導体初期界面構造として Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° -Ag ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag) 表面構造を、絶縁体-半導体初期界面構造として CaF₂/Si(111) 初期界面および Si(111) 表面上の CaF₂ 薄膜の構造を、III-V 族化合物半導体表面構造として硫化物処理を施すことによって不動態化された InAs(001) 表面 (S/InAs(001) 表面) の構造をそれぞれ解析し、各々の場合について有意義な結果を得た。また、これらの表面構造解析の研究を通して、表面構造の定量解析における CAICISS の有効性を示すとともに、2 回散乱の解析が容易であることや下地原子の散乱の観測から表面原子の吸着位置の決定ができることなど、CAICISS の基本特徴から得られるいくつかの特長を引き出すことができた。CAICISS による半導体表面構造の動的変化の解析においては、ALICISS および CAICISS によってその構造が解明された Au/Si(111) および Ag/Si(111) 金属-半導体初期界面における表面動的過程として Si(111) 表面における Ag の島状成長過程、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag および $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au 表面における原子状水素 (H) の吸着・脱離過程と Ge のヘテロエピタキシャル成長過程をリアルタイム観察し、金属-半導体初期界面への原子吸着に伴う表面動的過程を解析した結果、原子吸着にともなって、吸着原子や、吸着原子が集合して形成する島状微結晶やクラスターなどの原子集団、界面の金属原子などがとる興味深い挙動が明らかになった。これらの表面動的過程の研究を通して、CAICISS が表面最外層の組成と構造を直接的にモニターできること、CAICISS スペクトルにおける多重散乱強度の解析から膜成長モードを評価できることなどを見だし、表面の動的観察法としての CAICISS の有効性を示すことができた。さらに、半導体表面上の薄膜成長過程のリアルタイムモニタリング法として、GaAs(001) 表面上の AlAs のエピタキシャル成長過程および Si(001) 表面上の Ge のサーファクタント媒介エピタキシャル成長過程の観察に CAICISS を適用し、薄膜成長のモニターと制御への応用を試みた。特に、後者の研究による結果は、本研究の過程で開発した CAICISS モニター・膜成長自動制御装置を用いることによりサーファクタントの量を自動制御すると同時にリアルタイム観察を行うことによるのみ得られる有意義な結果であり、薄膜成長過程を精密に解析するには、これをモニターする技術とともに、薄膜成長を制御する技術が不可欠であり、CAICISS モニター・膜成長自動制御装置はこのような目的に極めて適していることを如実に示すことができた。

以上のように、本研究ではイオン源と飛行時間型エネルギー分析器とを同軸上に配置した新しい直衝突イオン散乱分光装置である CAICISS の開発に成功し、この手法を各種の研究対象に応用することによりそれぞれ有意義な結果が得られた。

本論文の構成を図1.1に示す。まず、本章と第2章で低速イオン散乱分光 (ISS) による表面構造解析の現状と基本事項および従来の ISS のいくつかの問題点を整理し、それらの問題点が直衝突イオン散乱分光 (ICISS) によってどのように改善されてきたかを述べる。そして、従来の ICISS において不可能とされていた実験の散乱角を 180° にとった完全な ICISS 条件が表面構造解析の定量性を向上させるために不可欠であることを指摘し、完全な ICISS 条件はまた表面構造の動的変化の解析やイオンの中性化確率の積極的利用にとっても有利であり、次の3つの要請から新しい ICISS 法の開発が必要であることを示した。

- (1) 表面構造解析における定量性をさらに向上させたい。
- (2) 表面構造の動的変化のリアルタイムでのその場観察に適した操作性・機能性を充実させたい。
- (3) イオンの中性化を積極的に利用したい。

これらの3つの要請を同時に満足する方法として、低エネルギーイオン源と飛行時間型エネルギー分析器とを同軸上に配置することにより実験の散乱角をほぼ完全に 180° にとり、かつ散乱粒子の飛行経路中にイオン加速管を設けた方法を考案し、この方法を同軸型直衝突イオン散乱分光 (CAICISS) 法と名付けた。CAICISS がもつ基本特徴についても整理した。第3章では新しく製作した CAICISS の装置の設計方針と得られた性能について述べる。この装置を各研究対象に応用した結果について第4章から第8章で述べる。ただし、第4章第2節の $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}R30^\circ\text{-Au}$ 表面の構造解析はアルカリイオン直衝突イオン散乱分光 (ALICISS) の装置を用いて行った。まず、CAICISS による半導体表面構造の解析対象として、金属-半導体初期界面構造 (第4章)、絶縁体-半導体界面構造 (第5章)、III-V 族化合物半導体表面構造 (第6章) を挙げ、それぞれ異なる研究分野において表面構造の解析を行った。すなわち、第4章の金属-半導体初期界面構造は表面科学における表面超構造の解析に、第5章の絶縁体-半導体界面構造は半導体工学における界面物性の基礎研究に、第6章の III-V 族化合物半導体表面構造は半導体工学における半導体表面の不動態化技術にそれぞれ関連している。次に、CAICISS による半導体表面構造の動的変化の研究として第4章でその構造が解明された金属-半導体初期界面を基板表面として用いて、この表面上での原子吸着過程をリアルタイム観察した結果を第7章で述べる。第8章では、第7章で示した CAICISS の表面構造の動的観察法としての有効性を活かして、CAICISS を半導体表面上での薄膜成長のモニター法として適用し、本研究の過程で開発した CAICISS モニター・膜成長自動制御装置を用いて薄膜成長の自動制御とリアルタイム観察とを同時に行った結果について述べる。第

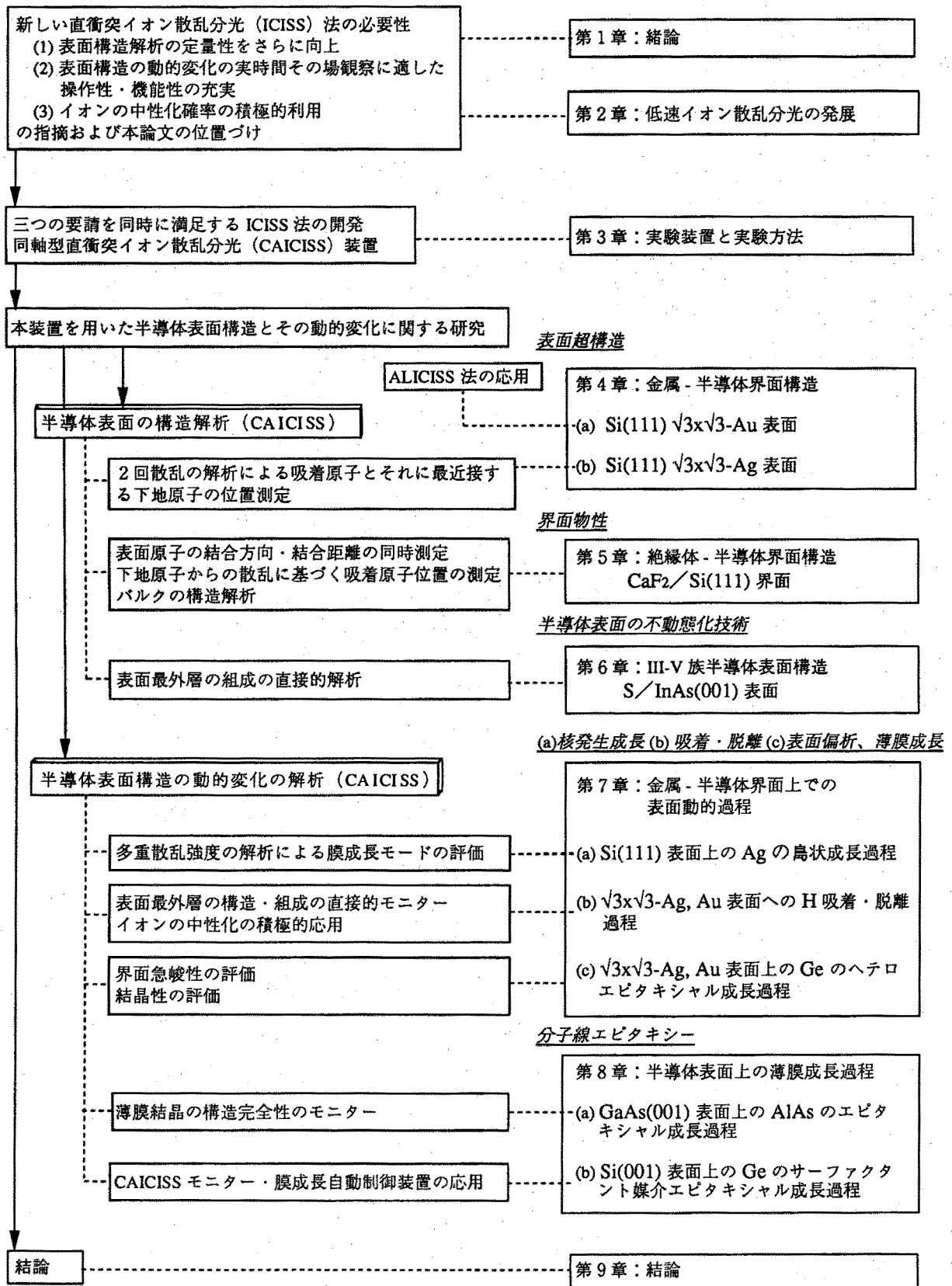


図1.1 本論文の構成

9章では本研究で得られた結果について総括する。

本研究で ALICISS および CAICISS を応用した各研究対象は、

1. Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30° -Au 表面の構造 (第4章)
2. Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30° -Ag 表面の構造 (第4章)
3. CaF₂/Si(111) 初期界面構造および CaF₂ 薄膜の構造 (第5章)
4. 硫化物処理により不動態化された S/InAs(001) 表面の構造 (第6章)
5. Si(111) 表面上の Ag の島状成長過程 (第7章)
6. 金属-半導体初期界面上での原子状水素の吸着・脱離過程 (第7章)
7. 金属-半導体初期界面上での Ge のヘテロエピタキシャル成長初期過程 (第7章)
8. GaAs(001) 表面上の AlAs のエピタキシャル成長過程 (第8章)
9. Si(001) 表面上の Ge のサーファクタント媒介エピタキシャル成長過程 (第8章)

であり、それぞれの対象について従来の知見と本研究で得られた新しい結果について以下にまとめる。

1. Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30° -Au ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au) 表面の構造 (第4章)

$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面の構造については、Au 原子の被覆度が 1 ML (= 7.8×10^{14} atoms/cm²; Si 結晶の (111)面の原子密度) である2つの構造モデル、すなわち、LeLay ら¹⁶⁾による Triplet Overlayer (TO) モデルと Yabuuchi ら¹⁷⁾による Triplet Coplanar (TC) モデルが提唱されている。これらのモデルは、ともに、表面の Au 原子が3個ずつ凝集してトリプレットクラスター (またはトライマーとも呼ぶ) を形成するとしているが、トリプレットクラスターの存在はいずれのモデルも Au の被覆度の測定など間接的な手法から示唆されていたにすぎない。本研究では、ALICISS により、シャドーイング効果が起こり始める臨界角の実験値といくつかの構造モデルに予想される臨界角の計算値とを比較して検討を行うことにより、表面最外層には $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30° の表面周期で配列した Au 原子のトリプレットクラスターが確かに存在することを直接的に示した。さらに、トリプレットクラスター内の Au-Au 距離を 2.9 Å と求め、この Au 最外層のわずかに下に蜂の巣構造をもつ Si 原子層があり、Au 最外層と Si 原子層の間隔は 0.3 Å であり、Si 原子層の原子密度は 2/3 ML である新しい構造モデル (改良された TC モデル) を導いた。現在、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面の最外層の Au 原子の下の Si 原子層の構造や Au 原子がそ

の下の Si 原子層にどのように位置するのかなどについては、未だ最終的な結論が得られていないが、表面最外層が Au 原子のトリプレットクラスターからなることについては合意が得られている。

2. Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°-Ag 表面の構造 (第4章)

$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面構造の解明は表面科学における長年の懸案である。20 年以上前に初めてこの表面に関する研究が報告されて以来、この表面の構造は、多くの研究者がほとんどすべての表面構造解析手法を駆使して研究されてきており、数多くの構造モデルが提案されてきた。しかしながら、これらのどのモデルもまだ最終的なモデルとしての一般的な合意が得られていない。実際、STM による観察結果¹⁸⁻¹⁹⁾が2つのグループによって独立に報告されているが、全く異なる構造モデルが提案されており、X線回折法による解析²⁰⁻²¹⁾においても、2つのグループによって異なる結論が得られている。これまでの $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の構造解析の研究についての最近の現状を以下に整理しておく。

- 1) Ag 原子の縦方向 (表面に垂直な方向) の位置については、Ag 原子が表面最外層を形成しているのか、Si 原子のある層よりも下に埋もれているのかについてさえ合意が得られていない。しかし、最近になって、反射高速電子線回折 (RHEED) の強度ロッキング曲線の測定²²⁾やX線回折の実験²⁰⁾によって、バルク的な Si 二重層に対する Ag 原子の縦方向の位置の解析が行われている。それらの結果によれば、Ag 原子が Si 原子の最外の原子層の外側に位置しているか、内側に位置しているか、微妙なところであるが、Ag 原子はもう1段下のバルク的な Si 二重層の外側の原子層より約 2.9 Å だけ外側にあるという、共通した結果が得られている。
- 2) Ag 原子の横方向 (表面に平行な方向) の位置については、多くの研究がなされてきたが、最近 Takahashi ら²⁰⁾によるX線回折の結果から、Ag 原子のトライマー (Trimer) の鎖が蜂の巣状に配列する、HCT (Honeycomb-Chained-Trimer) 配列をとることが提案されており、合意が得られつつある。
- 3) Ag 原子の吸着量については、中エネルギーイオン散乱分光 (MEIS) による Ag 原子の被覆度の絶対測定の結果²³⁾などから、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 単位胞内あたり Ag 原子の数が 3 個であるというのが、最近の合意である。
- 4) Si 原子の最外の原子層については、表面の Si 二重層の外側の層が欠損している MTL (Missing Top Layer) モデルが光電子回折 (PED) および内殻電子の光電子分光の結果²⁴⁻²⁷⁾にもとづいて提案されており、合意が得られつつある。

このように、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の構造は、わずかずつであるが、合意が得られてきているが、Ag 原子が最外の Si 原子層の Si 原子にどのような位置で最近接しているのか、また、最外の Si 原子層やバルク的な Si 二重層がどのような構造をとるのかは、全く不明であり、その説明が待たれていた。本研究では、実験の散乱角が 180° であることを積極的に利用することにより、Ag 原子が表面最外層を形成していることを如実に示し、最外層の Ag 原子に最近接する Si 原子層の Si 原子の位置とその原子密度、原子配列を明らかにした。そして、上述の 1)~4) の合意にもとづいて、CAICISS の測定結果と Keating 法による弾性エネルギー最小化の計算結果を検討することにより、これまで報告されているほとんどすべての実験結果と両立する構造モデルとして、改良された HCT (modified HCT; MHCT) モデルを導いた。

3. $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ 初期界面構造および CaF_2 薄膜の構造 (第5章)

絶縁体-半導体エピタキシャル接合界面の構造を明らかにすることは、3次元集積回路や半導体-絶縁体 (SOI) 構造などを構築するうえで、界面における結合状態を理解し良質なエピタキシャル接合界面を形成するために重要である。 $\text{Si}(111)$ 表面上での CaF_2 のヘテロエピタキシーは、 CaF_2 と Si の格子不整合がわずか 0.6% であるため、絶縁体-半導体ヘテロ界面の中でも最もよく研究されている系である。 $\text{Si}(111)$ 表面上に単層の CaF_2 をエピタキシャル成長させた $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ 初期界面の構造は、現在まで様々な測定手段を用いて研究されており、「単層の CaF_2 」は実際には CaF の組成である²⁹⁾ ことには合意が得られているものの、最終的な合意が得られるにはいたっていない。すなわち、単層の CaF の Ca 原子が下地の Si 原子に対して占める位置に関して、現在3つのモデルが対立している。Batstone ら²⁸⁾ は、高分解能電子顕微鏡 (HREM) による観察から、Ca 原子が第1層 Si 原子の直上にある (T サイトモデル) と主張しているのに対し、Tromp ら²⁹⁾ は、中エネルギーイオン散乱分光 (MEIS) による結果から、第2層 Si 原子の直上にある (T_4 サイトモデル) と主張している。一方、Zegenhagen ら³⁰⁾ は、X線定在波法による結果から、Ca 原子が第4層 Si 原子の直上 (H_3 サイト) と T_4 サイトの両方に共存している (H_3 & T_4 サイトモデル) と主張している。本研究では、下地の Si 原子からの散乱の観測にもとづいて解析することにより、単層の CaF の Ca 原子は第2層 Si 原子の直上に位置すること、すなわち T_4 サイトモデルが正しいことを示した。また、 $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ 界面の形成初期過程をその場観察するため、 $\text{Si}(111)$ 表面上の CaF_2 薄膜の構造を解析した結果、 $\text{Si}(111)$ 表面上で CaF_2 がエピ

タキシャル成長する際、電子線を照射すると、F 原子が選択的に脱離し、表面に形成された金属的な Ca 原子が Si 原子層に拡散し、界面において CaSi_2 を形成することがあることを見いだした。

4. 硫化物処理により不動態化された S/InAs(001) 表面の構造 (第6章)

III-V 族化合物半導体を用いる素子の開発において、表面を不動態化するための効果的な表面処理法の開発が強く望まれている。最近、III-V 族半導体表面の硫黄による不動態化が有望視されており、Nannichi ら³¹⁻³⁴⁾は $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ ($1 < X < 3$) による表面処理が有効であることを見いだした。S による不動態化の機構を理解するためには、ある遷移温度³⁵⁾より高い温度への加熱の前後で表面の S 原子が下地原子に対して占める位置がどのように変わるかを知る必要がある。本研究では、CAICISS スペクトルの解析から、試料を 380°C に加熱すると、表面第1層の As 原子と第3層の As 原子の約 70% が S 原子によって置換されることを見いだした。この結果はシンクロトロン軌道放射光を用いた光電子分光 (SRPES) による最近の測定結果³⁶⁾をよく説明するものである。これまで、硫化物処理された III-V 族化合物半導体の表面で S 原子がどのように配列しているのかを解析する努力が、STM、LEED、RHEED などを用いて行われたが、いずれによっても解析できなかった。しかし、本研究において示したように、CAICISS によってその配列が解析できた。このことは、CAICISS が、表面最外層の組成と構造の定量解析の手法として、他の手法に比べて優位性をもつことを示している。

5. Si(111) 表面上の Ag の島状成長過程 (第7章)

固体表面上に飛来した原子が集合して微結晶を形成して島状成長していく過程を詳細に解明することは、表面科学の基礎研究にとっても MBE 法による半導体素子開発をはじめとする応用研究にとっても重要である。Si(111) 表面上の Ag は Stranski-Krastanov モードに従って島状成長を示す系としてよく知られている³⁷⁾。本研究では、この系に CAICISS を適用し、Ag の島状成長をリアルタイムで観察した結果、島状成長の様式の温度依存性について興味深い知見を得た。すなわち、Ag の島の成長の様式は 430°C 以下の低温度領域と 530°C 以上の高温度領域とでまったく異なること、そして、高温度領域では島の数は変化せず個々の島の大きさが増大する成長の様式であり、低温度領域では島状成長はスケーリング特性を示し、大きな島が小さな島を吸収して成長していくため、島の数が時間と共に減少し、島と島の平均距離は時間の平方根で増大する成長の様式であることが明らかとなった。

本研究はスケーリング理論³⁸⁾を用いてこの系を解析した初めての研究である。

6. 金属-半導体初期界面上での原子状水素の吸着・脱離過程 (第7章)

固体表面への原子状水素の吸着過程における表面原子の振舞いやその機構を解明することは、表面化学反応を理解する基礎として、また半導体表面の水素終端化による MBE 成長温度の低温化³⁹⁾等、LSI プロセスにおける応用上、極めて興味深い。本研究では、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag および $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面に原子状水素を吸着・脱離させたときの Ag および Au 原子の挙動をリアルタイム観察をした結果、これらの表面に H (原子状水素) を吸着させると、表面の金属原子は興味深い挙動をとる。すなわち、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の場合、H の吸着によって、表面の Ag 原子は室温においても下地の Si 原子との結合を切られて表面上を拡散し、集合して Ag 原子のエピタキシャルクラスター (平均高さは約 4 原子層) を形成する。この表面を加熱すると、H が脱離し、クラスターは分解して再び $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 構造を形成する。この結果については、Oura ら⁴⁰⁾も TOF-ICISS 法を用いて同様の結果を見いだしている。これに対して、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面の場合、H の吸着によって、表面の Au 原子はクラスターを形成せず、無秩序な 2 次元構造をとる。そして、この表面を加熱すると、H が脱離し、無秩序に配列していた Au 原子は再び $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 構造を形成する。このような金属-半導体初期界面への H の吸着・脱離過程における金属原子の挙動を CAICISS によってリアルタイムで解析した結果、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面への H 吸着過程における H の吸着速度定数 η と脱離速度定数 κ の温度依存性や、H 脱離過程における Ag 原子のクラスターの分解速度定数 ρ と Ag 原子の蒸発速度定数 γ の温度依存性とその活性化エネルギーなど興味深い知見が得られた。

7. 金属-半導体初期界面上での Ge のヘテロエピタキシャル成長初期過程

(第7章)

Ge/Si ヘテロ構造は、次世代の半導体デバイス構造として注目されている。しかし、Si 上の Ge の成長が Stranski-Krastanov (SK と略する) モードであることや、Si-Ge 系が全率固溶系であるために生じる界面での Si と Ge のインターミクシングが、良質なヘテロエピタキシャル成長膜を作製する際に障害となっていた。最近、Copel ら⁴¹⁾は、Si(001) 表面に単原子層程度の As を吸着したうえで Ge の成長を行うと、As が常に表面偏析し、良質の Ge 膜が作製されることを見いだした。これは、As の存在によって Ge の成長モードが SK モードから Layer-by-layer モードに変化したためと考えられている。本研究では、Si(111) 7×7 表面に単原子層程度の

Au または Ag を蒸着した時にあらわれる $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 表面上で Ge のヘテロエピタキシャル成長を試みた。Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au, -Ag 表面は、7x7 表面より歪が小さくかつ構造も単純なので、それらが Ge の成長に対してどのような影響を及ぼすか興味を持たれる。そこで、これらの表面上の Ge の成長を CAICISS を用いてリアルタイム観察を行った。その結果、以下に示すような知見が得られた。 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au, -Ag 表面上に Ge を成長させると、吸着金属原子 (Au または Ag 原子) は Ge の成長中に常に表面偏析し、表面最外層を形成する。 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au, -Ag 表面上の Ge の成長モードは、 $T_s = 300\sim 600^\circ\text{C}$ の成長温度においては SK モードがあるが、高温の $T_s = 700^\circ\text{C}$ では Layer-by-layer モードに変化する。Ge の成長表面での Si と Ge のミクシングの程度は表面構造や成長表面原子種だけでなく、成長温度 T_s に大きく依存しており、 $T_s = 500^\circ\text{C}$ では 7x7 表面に比べて $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面は Si と Ge のインターミクシングを促進し、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面は Si と Ge のインターミクシングを抑制するのに対して、 $T_s = 700^\circ\text{C}$ では $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au, -Ag 表面は共に Si と Ge のインターミクシングを促進する。また、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面上では $T_s = 300\sim 500^\circ\text{C}$ において Ge 成長膜の結晶性が改善されることが分かった。

8. GaAs(001) 表面上の AlAs のエピタキシャル成長過程 (第 8 章)

膜成長過程のモニター法としての CAICISS の性能を確かめるために、CAICISS を GaAs(001) 表面上の AlAs のエピタキシャル成長過程のモニタリングに適用した。モニタリングの結果は、CAICISS 軸方向を表面下数原子層の原子がフォーカシング効果を受ける条件に選んだ場合、スペクトルピークの鋭さが薄膜結晶の構造完全性の尺度として評価できることを示し、これをモニターしながら、MBE 成長の条件を変えることにより、成長膜の構造完全性をリアルタイムで制御することが可能であることを示した。

9. Si(001) 表面上の Ge のサーファクタント媒介エピタキシャル成長過程

(第 8 章)

Si(001)2x1-Sb 表面上での Ge のサーファクタント媒介エピタキシャル成長については、これまでに、(1) Ge の成長中 Sb 原子が常に表面偏析すること⁴²⁻⁴³⁾、(2) Sb が表面に無い場合の成長に比べて、SK モードにおける 2 次元成長がより長く持続すること⁴²⁻⁴⁴⁾、(3) 格子不整合が緩和された、より平坦な良質の Ge 成長膜が得られること^{42, 45)}が報告されている。しかし、サーファクタント媒介成長の機構についてはまだ十分に解明されておらず、特に、Si と Ge の界面急峻性に関連し

た Si-Ge インターミクシングについては系統的な研究はなされていない。本研究では、Sb の量を系統的に様々な一定量に変えたとき、Sb の量が Ge のサーファクタント媒介エピタキシャル成長における Si-Ge 界面形成過程や成長膜の結晶性にどのように影響するかを解析した。その結果、Sb の量が増すにつれ、Ge/Si 界面でのインターミクシングが抑制され、界面急峻性が良くなり、かつ Ge の成長膜の結晶性も良くなることを見いだした。

これらの研究を通して、それぞれの研究対象において有意義な結果を得ると共に、直衝突イオン散乱分光法の表面解析における適用範囲を広げることができたものと考えている。

参考文献

- 1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- 2) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1982).
- 3) G. Binnig and H. Rohrer, Surf. Sci. **126**, 236 (1983).
- 4) M. Aono, A. Kobayashi, F. Grey, H. Uchida, and D. H. Huang, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 1470 (1993).
- 5) H. Uchida, D. H. Huang, F. Grey, and M. Aono, Phys. Rev. Lett. **70**, 2040 (1993).
- 6) H. Kuramochi, H. Uchida, and M. Aono, Phys. Rev. Lett. **72**, 932 (1994).
- 7) P. J. Dobson, J. H. Neave, B. A. Joyce, Surf. Sci. **119**, L339 (1982).
- 8) J. H. Neave and B. A. Joyce, Appl. Phys. **A31**, 1 (1983).
- 9) D. P. Smith, J. Appl. Phys. **38**, 340 (1967).
- 10) M. Aono, C. Oshima, S. Zaima, S. Otani and Y. Ishizawa, Jpn. J. Appl. Phys. **20**, L829 (1981).
- 11) M. Aono, Nucl. Instrum & Methods Phys. Res. **B2**, 374 (1984).
- 12) M. Aono and R. Souda, Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 1249 (1985).
- 13) H. Niehus, Nucl. Instrum & Methods Phys. Res. **218**, 230 (1983).
- 14) H. Niehus, Surf. Sci. **166**, L107 (1986).
- 15) M. Katayama, E. Nomura, N. Kanekama, H. Soejima, and M. Aono, Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. **B33**, 857 (1988).

- 16) G. Lelay and J. P. Faurie, Surf. Sci. **69**, 295 (1977).
- 17) Y. Yabuuchi, F. Shoji, K. Oura, and T. Hanawa, Surf. Sci. **131**, L412 (1983).
- 18) E. J. Van Loenen, J. E. Demuth, R. M. Tromp, and R. J. Hamers, Phys. Rev. Lett. **58**, 373 (1987).
- 19) R. J. Wilson and S. Chaing, Phys. Rev. Lett. **58**, 369 (1987).
- 20) T. Takahashi, S. Nakatani, N. Okamoto, T. Ichikawa, and S. Kikuta, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L753 (1988).
- 21) E. Vlieg, A. W. van der Gon, J. F. van der Veen, J. E. MacDonald, and C. Norris, Surf. Sci. **209**, 100 (1989).
- 22) Y. Horio and A. Ichimiya, Surf. Sci. **164**, 589 (1985).
- 23) J. E. Demuth, E. J. Van Loenen, R. M. Tromp, and R. J. Hamers, J. Vac. Sci. Technol. **B6**, 15 (1988).
- 24) E. L. Bullock, G. S. Herman, M. Yamada, D. J. Friedman, and C. S. Fadley, Phys. Rev. **B41**, 1703 (1990).
- 25) S. Kono, K. Higashiyama, and T. Sagawa, Surf. Sci. **165**, 21 (1986).
- 26) S. Kono, H. Sakurai, K. Higashiyama, and T. Sagawa, Surf. Sci. **130**, L299 (1983).
- 27) S. Kono, K. Higashiyama, T. Kinoshita, T. Miyahara, H. Kato, H. Osawa, Y. Enta, F. Maeda, and Y. Yaegashi, Phys. Rev. Lett. **58**, 1555 (1987).
- 28) J. L. Batstone, J. M. Phillips, and E. C. Hunke, Phys. Rev. Lett. **60**, 1394 (1988).
- 29) R. M. Tromp and M. C. Reuter, Phys. Rev. Lett. **61**, 1756 (1988).
- 30) J. Zegenhagen and J. R. Patel, Phys. Rev. **B41**, 5315 (1990).
- 31) Y. Nannichi, J. Fan, H. Oigawa and A. Koma, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L2367 (1988).
- 32) J. Fan, H. Oigawa, and Y. Nannichi, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1331 (1988).
- 33) J. Fan, H. Oigawa, and Y. Nannichi, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L2125 (1988).
- 34) J. Fan, Y. Kurata, and Y. Nannichi, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L2255 (1989).
- 35) H. Hirayama, Y. Matsumoto, H. Oigawa, and Y. Nannichi, Appl. Phys.

- Lett. **54**, 2565 (1989).
- 36) H. Sugawara, M. Oshima, H. Oigawa, and Y. Nannichi, to be published.
 - 37) G. LeLay, Surf. Sci. **132**, 169 (1983).
 - 38) J. D. Gunton, M. San Miguel, and P. S. Sahi, in Phase Transitions and Critical Phenomena, edited by C. Domb and J. L. Lebowitz (Academic, London, 1983), Vol**18**.
 - 39) K. Sumitomo, T. Kobayashi, F. Shoji, K. Oura, and I. Katayama, Phys. Rev. Lett. **66**, 1193 (1991).
 - 40) K. Oura, K. Sumitomo, T. Kobayashi, T. Kinoshita, Y. Tanaka, and F. Shoji, Surf. Sci. Lett. **254**, L460 (1991).
 - 41) M. Copel, M. C. Reuter, E. Kaxiras and R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. **63**, 632 (1989).
 - 42) M. Copel, M. C. Reuter, M. Horn-von Hoegen, and R. M. Tromp, Phys. Rev. **B42**, 11682 (1990).
 - 43) H. J. Osten, G. Lippert, and J. Klatt, J. Vac. Sci. Technol. **B10**, 1151 (1992).
 - 44) K. Sakamoto, K. Miki, T. Sakamoto, H. Yamaguchi, H. Oyanagi, H. Matsuhara, and K. Kyoya, Thin Solid Films **222**, 112 (1992).
 - 45) D. J. Eaglesham, F. C. Unterwald, and D. C. Jacobson, Phys. Rev. Lett. **70**, 966 (1993).

第2章 低速イオン散乱分光法 (ISS) の発展^{*1-6)}

2. 1 緒言

本章では、低速イオン散乱分光法 (ISS) の基本事項とその問題点について整理し、表面構造の定量解析に有効な手法として、ISS を特殊化した直衝突イオン散乱分光 (ICISS) に注目し、ICISS をさらに発展させた新しい ICISS 法を提唱する。第1章でも述べたように、ISS は、表面分析法としての有効性が Smith¹⁾ によって示されて以来、表面の組成と構造を同時に解析しうる実空間法として固体表面の研究に適用されてきたが²⁻⁶⁾、いくつかの問題点のためにそれらはもっぱら定性的な解析かせいぜい半定量的な解析に留まっていた。実験の散乱角を 180° の近傍にとることにより ISS を特殊化した直衝突イオン散乱分光 (ICISS)⁷⁻⁹⁾ は、従来の ISS による表面構造解析における定量性を向上させるものであり、画期的な表面構造解析手法としてその有効性が認められ、この方法を用いて数多くの表面研究が行われてきた¹⁰⁻²⁴⁾。本研究では、ICISS における表面構造解析の定量性をさらに向上させるとともに、表面構造の動的変化をリアルタイムでその場観察するための操作性・機能性を充実させること、イオンの中性化を積極的に利用することを目的として、ICISS をさらに発展させた新しい ICISS 法を提唱した。同軸型直衝突イオン散乱分光 (Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy; 略して CAICISS) 法と名付けられたこの方法は、ISS や ICISS に比べて多くの興味深い特徴を持っており、これらの特徴を整理し、表面研究における有効性を示した。

2. 2 ISS の基本事項とその問題点

この節では、固体表面の組成と構造の解析法としての低速イオン散乱分光 (ISS) の基本事項と従来の ISS がもつ問題点を整理する。

2. 2. 1 ISS による表面組成分析の基礎事項と問題点

ISS では、エネルギーと方向の良く揃った keV 程度の低速イオンビームを試料に入射する。このとき、図2.1(a) に模式的に示したように、イオンは種々の方向に散乱されるが、これらの散乱イオンのうちある散乱角 θ_L の方向の小さな立体角に散乱されるイオンのエネルギースペクトル (ISS スペクトル) を測定する。図2.1(a)

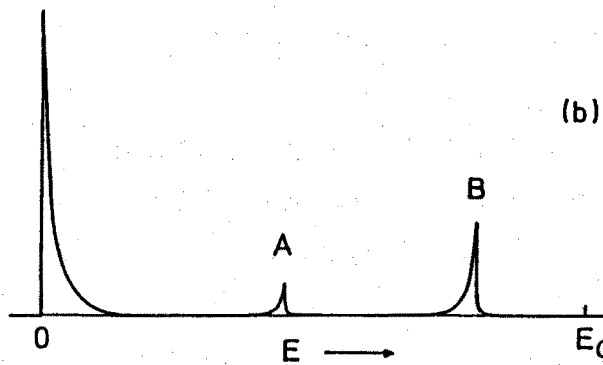
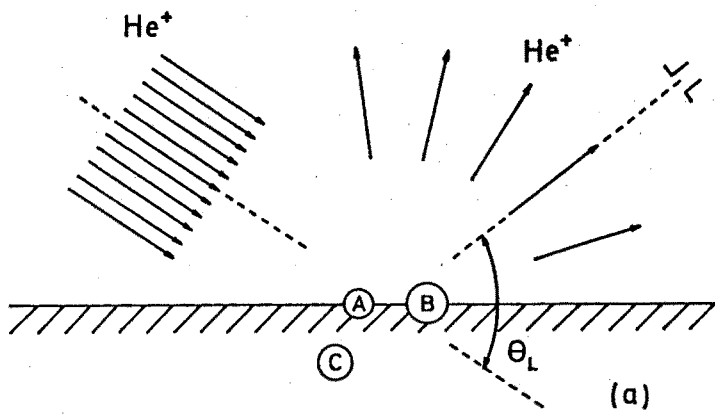


図2.1²⁵⁾ (a) ISS の実験状況の模式図。
 (b) 測定された散乱イオンのエネルギースペクトルの模式図。

において、A, B は表面に存在する異種原子を示す。いま、この表面の ISS スペクトルを測定すると、図2.1(b) のようなスペクトルが得られる。スペクトル中の2つのピーク A, B はそれぞれ原子 A, B に対応しており、それらのエネルギー位置から原子 A, B の同定ができる。すなわち、ISS で用いられる入射イオンのエネルギー領域ではイオン散乱現象は古典的な2体弾性衝突で近似できるので、入射イオンの質量とエネルギーを M_0, E_0 とすると、質量 M の原子によって散乱角 θ_L の方向に1回散乱されるイオンのエネルギー E は、エネルギー保存則と運動量保存則から次式で与えられる。

$$E/E_0 = [\cos\theta_L + (A^2 - \sin^2\theta_L)^{1/2}]^2 / [1 + A]^2 \quad (2.1)$$

$$\text{但し } A = M/M_0 \quad (2.2)$$

式(2.1)によって散乱イオンのエネルギー E から標的原子の質量 M が一義的に決定できるわけである。こうして、まず ISS スペクトルから表面に存在する元素の同定ができる。

表面の組成は、ISS スペクトル (図2.1(b) 参照) において各々の元素にもとづくピークの積分強度 (散乱イオン強度と呼ぶ) から求めることが可能である。ISS において、種類 i の原子によってある方向の小さな立体角 $\Delta\Omega$ に散乱されてくるイオンの散乱強度 I_i/I_0 (I_i は散乱イオン強度、 I_0 は入射イオンビームの強度) は近似的に次式で与えられる。

$$I_i/I_0 = N_i \cdot (d\delta/d\Omega)_i \cdot \Delta\Omega \cdot (1 - P_i) \cdot \gamma_i \quad (2.3)$$

ここで、 N_i と $(d\delta/d\Omega)_i$ はそれぞれ種類 i の原子の数密度および微分散乱断面積、 P_i は種類 i の原子によって散乱されるイオンの中性化確率、 γ_i は試料表面の原子配列に依存する因子である。

微分散乱断面積 $(d\delta/d\Omega)_i$ は種類 i の原子とイオンとの相互作用ポテンシャルから計算できる。 γ_i は N_i が同じであっても試料表面の原子配列が異なれば、イオンの入射方向や散乱イオンの検出方向によって、次節で述べるシャドーイング効果やブロッキング効果のために I_i が変わることを表す因子である。

したがって、 $\gamma_i = 1$ (散乱イオン強度がシャドーイング効果やブロッキング効果の影響を受けない場合) かつイオンの中性化確率 P_i が既知である場合、散乱イオン強度 I_i から種類 i の原子の数密度 N_i を求めることができ、これから表面の組成に関する情報が得られるわけである。しかし、低エネルギー (keV 程度) の希ガスイオンビームを用いる場合、 P_i は種類 i の原子および周辺の原子の電子状態に依存する予測しがたい量であり、以下に述べるように未だ十分に解明されておらず、表面の組成と構造の解析に困難をもたらす。

イオンビームが固体表面の原子によって散乱されるとき、イオンは表面から電子を捕獲してある確率で中性化される。イオンの中性化確率は、イオンの種類、エネルギー、散乱角、試料を構成する原子の種類、配列、結合状態に依存する。ISS の場合、入射イオンの速度が固体中の電子の速度 ($\sim 1 \times 10^8$ cm/s) より小さいため、表面からイオンへの電子のトンネリングが起こる時間的余裕があり、中性化確率は一般に大きい。特に、イオン化ポテンシャルの大きい希ガスイオンの場合には、その中性化確率は 100% に近い値をとる。イオン化ポテンシャルが小さいアルカリ金属イオンの場合には、中性化確率は数% ~ 数10% である。

イオンの中性化の機構は、 He^+ について最もよく研究されている。その機構としては、試料の価電子が He^+ の 2s または 2p 準位に断熱的に移行する価電子共鳴中性化と、試料の価電子が He^+ の 1s 準位に落下しエネルギー保存のために試料の別

の価電子が放出されるオージェ中性化とが支配的である。ただし、価電子共鳴中性化は試料の仕事関数が 2 eV かそれ以下の場合にのみ優勢で、仕事関数が 4 ~ 5 eV である通常の場合には優勢でない。これは、 He^+ が表面に接近すると、その 2s および 2p 準位が鏡像効果によって試料の価電子準位より上にくるからである。したがって、仕事関数が 4 ~ 5 eV の通常の試料の場合には、オージェ中性化が優勢である²⁶⁻²⁷⁾。オージェ中性化が起こる確率は、試料の価電子密度が大きいほど大きいと考えてよい。ただし、イオンが試料中の原子とボーア半径程度以内に接近しうる条件では、 He^+ とその原子の電子軌道の間には強い相互作用が起こり、エネルギー準位の交差によって中性化された He^0 の再イオン化が起こる²⁶⁾。

このようにイオンの中性化はその機構の解明が He^+ についてなされてきているものの、与えられた試料に対してイオンの中性化確率 P_i を定量的に予測するための系統的な研究（既知の構造と電子状態をもつ表面の中性化確率の実験的研究の蓄積と表面の原子配列を考慮した中性化の理論的研究）は未だ緒についたばかりである^{*5)}。このため、ISS において静電偏向型エネルギー分析器を用いて散乱イオンのみを観測する場合、イオンの中性化確率は、表面の組成を定量的に分析する際の大きな妨げとなっている。この困難は、飛行時間 (TOF) 型エネルギー分析器を用いてイオンと中性化された原子とをともに検出することによって、またイオンの中性化確率の小さいアルカリ金属イオンのビームを用いることによって克服できる。

2. 2. 2 ISS による表面構造解析の基礎事項と問題点

式 (2.3) をみると、散乱イオン強度 I_i は試料表面の原子配列に依存する因子 γ_i によって変わることが分かるが、これを逆に利用して試料表面の原子配列を解析することができる。すなわち、ISS スペクトルにおける散乱イオン強度 I_i がイオンビームの入射方向あるいは散乱イオンの検出方向にどのように依存するかを測定することによって、表面の構造を解析できる。ISS による表面構造解析の原理が図 2.2 に示されている。図 2.2 は、イオンが表面に入射して散乱される際の軌道を模式的に描いたもので、表面の原子 (A, B など) の後方には入射イオンが侵入できない円錐状の影が生じる。この影をシャドウコーンと呼ぶ。いま別の原子がこの影の中にあるとすると、その原子はイオンの散乱に寄与しない。これをシャドウイング効果と呼ぶ。一方、ある原子 (たとえば B) によって散乱されたイオンに着目すると、その散乱軌道上に別の原子 (たとえば C) が存在すると、その原子の後方には散乱イオンが侵入できない円錐状の影が生じる。この影をブロッキングコーンと

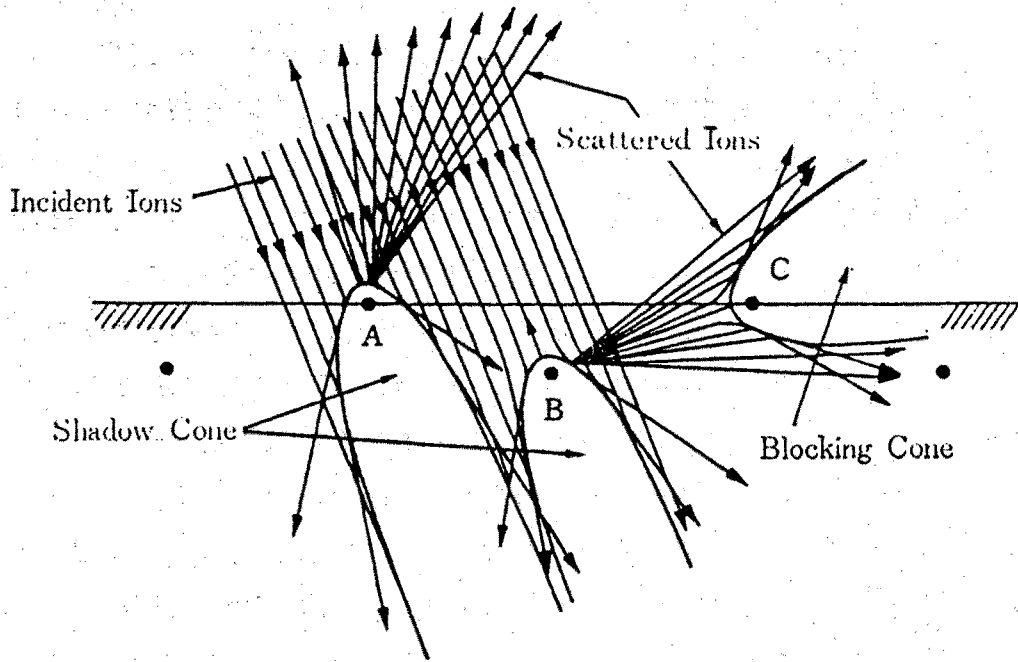


図 2.2²⁸⁾ ISS による表面構造解析の原理

呼ぶ。このブロッキングコーンが張る立体角の方向では、第 1 の原子によるイオン散乱は観測されない。これをブロッキング効果と呼ぶ。また、シャドーコーンやブロッキングコーンの縁の部分では入射イオンまたは散乱イオンのビーム密度が濃縮されており、原子 A や B がつくるシャドーコーンやブロッキングコーンの縁の周辺に別の原子が存在すると、その原子から散乱されるイオンの強度は著しく大きくなる。これをフォーカシング効果と呼ぶ。ISS による表面構造解析においては、イオンビームの入射方向あるいは散乱イオンの検出方向を連続的に変化させたとき、ISS スペクトルが、上で述べたシャドーイング効果・ブロッキング効果やフォーカシング効果によってどのように変化するかを観測し、表面の原子配列を導き出すのである。ISS においては、シャドーコーンやブロッキングコーンの太さが原子半径の程度 ($1 \sim 2 \text{ \AA}$) と大きく表面数原子層の領域の構造解析に有効である。このように、ISS は、イオンという古典力学的粒子のニュートン散乱を用いているため、あたかも結晶模型を手にとって眺めるがごとく直感的に行えるという特徴をもつ。

ISS によって表面の構造を定量的に解析する場合、ありそうな表面構造のモデルに対して散乱イオン強度 I_1 のイオンの入射方向依存性（または散乱イオンの検出方向依存性）の計算機シミュレーションを行い、それを実験結果と比較するという手続きを繰り返すことにより、正しい表面構造を導く。このためには、与えられた表面構造 について、式 (2.3) における微分散乱断面積 $d\delta/d\Omega$ と上で述べたシ

ャドーイング効果・ブロッキング効果やフォーカシング効果による因子 γ_i の積を計算する必要がある。そのための基礎事項を以下に述べる。

図2.3 は、入射イオンが標的原子との相互作用ポテンシャルによって軌道が曲げられる様子を模式的に描いたものである。相互作用ポテンシャル $V(r)$ が与えられたとき、散乱角 θ は衝突径数 s と入射イオンのエネルギー E_0 の関数として次のように計算される。

$$\theta_{CM} = \pi - 2 \cdot \int_{r_0}^{\infty} s \cdot dr / \{r^2 [1 - s^2/r^2 - V(r)/E_r]^{1/2}\} \quad (2.4)$$

但し、 θ_{CM} は質量中心系の散乱角、 r_0 は最近接原子間距離、 E_r は質量中心系における原子の運動エネルギーの和であり、式(2.2)の A を用いて次式が成立する。

$$1 - [s/r_0]^2 - V(r_0)/E_r = 0 \quad (2.5)$$

$$E_r = A / (1 + A) \cdot E_0 \quad (2.6)$$

また、質量中心系の散乱角 θ_{CM} と実験室系の散乱角 θ との間には次式が成立する。

$$\tan \theta = A \cdot \sin \theta_{CM} / (A \cdot \cos \theta_{CM} + 1) \quad (2.7)$$

微分散乱断面積は次式で与えられる。

$$d\delta/d\Omega = s/\sin \theta \cdot |d\theta/ds|^{-1} \quad (2.8)$$

相互作用ポテンシャルとしては、ISS ではイオンと標的原子との間の電子によって

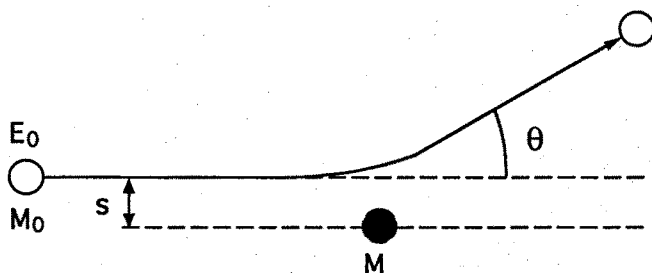


図2.3 入射イオンが標的原子との相互作用ポテンシャルにより軌道が曲げられる様子

遮蔽された核間クーロンポテンシャルが用いられる。良い近似を与える相互作用ポテンシャルとして次の2つが散乱イオンの軌道解析や散乱断面積の計算によく用いられている。

(1) Moliere の近似による Thomas-Fermi (TFM) ポテンシャル²⁹⁾

$$V(r) = z_1 \cdot z_2 \cdot e^2 / r \cdot \Phi_{\text{Moliere}}(r/a_F) \quad (2.9)$$

$$\Phi_{\text{Moliere}}(x) = 0.35 \exp(-0.3x) + 0.55 \exp(-1.2x) + 0.10 \exp(-6.0x) \quad (2.10)$$

$$a_F = 0.8853 (z_1^{1/2} + z_2^{1/2})^{-2/3} \cdot a_B \quad (2.11)$$

但し、 a_F は Firsov による遮蔽距離、 a_B はボーア半径である。遮蔽距離 a_F にスケールリングファクター C を掛けて、 $a = C \cdot a_F$ ($C \leq 1.0$) の遮蔽距離を用いた場合、 $C = 0.7 \sim 0.8$ が実験結果とよりよい一致が得られるようである。

(2) Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) ポテンシャル³⁰⁾

$$V(r) = z_1 \cdot z_2 \cdot e^2 / r \cdot \Phi_U(r/a_U) \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} \Phi_U(x) = & 0.1818 \exp(-3.2x) + 0.5099 \exp(-0.9423x) \\ & + 0.2802 \exp(-0.4028x) + 0.02817 \exp(-0.2016x) \end{aligned} \quad (2.13)$$

$$a_U = 0.8854 (z_1^{0.23} + z_2^{0.23})^{-1} \cdot a_B \quad (2.14)$$

但し、 a_U は Ziegler らによる遮蔽距離、 a_B はボーア半径である。このポテンシャルは Ziegler らにより多数のイオン-原子の組み合わせについてのデータにもとづいて半経験的に導かれたものである。ZBL ポテンシャルは、(1) の TFM ポテンシャルにおけるスケールリングファクター C のようなパラメータを必要とせず、ISS における相互作用ポテンシャルをうまく記述できるものと期待されている。

式 (2.4) ~ (2.7) から散乱角 θ を衝突径数 s の関数として求めることができ、式 (2.8) から実験の散乱角 θ_L における微分散乱断面積 $(d\delta/d\Omega)_1$ が求められる。散乱イオン強度 I_1 には基本的には1回弾性散乱が寄与しており、その場合は $\gamma_1 = 1$ となる。しかし、シャドーイング効果・ブロッキング効果やフォーカシ

ング効果が起こる条件では、 I_1 には1回弾性散乱の他に1~2回の小角散乱（散乱角 θ_{s1} , θ_{s2} ）と散乱角が θ_L の値に近い散乱（散乱角 θ_1 ）の組み合わせからなる散乱が寄与してくるため、 γ_1 は1とならない。この場合、 $\theta = \theta_L = \theta_1 + \theta_{s1} + \theta_{s2}$ の条件を考慮して式 (2.8) を解く必要がある。

上で述べた計算法をありそうな表面構造モデルについて適用し、計算機シミュレーションにより、散乱イオン強度 I_1 をイオンの入射方向（または散乱イオンの検出方向）の関数として求め、それを実験結果と比較する手続きを繰り返すことにより、原理的には正しい表面構造が導かれるわけであるが、実際に表面構造を定量的に解析しようとする、以下の3つの不都合が生じる。

- (1) シャドーイング効果とブロッキング効果が共存しているため、両方の効果を考慮する必要があり、解析が複雑となる。
- (2) シャドーイング効果・ブロッキング効果とフォーカシング効果によって表面原子の相対位置を求める際、衝突径数 s を考慮して散乱軌道の解析をする必要があり、原子の中心位置を定量的に知ることが困難である。
- (3) 散乱イオンのみを観測する場合、イオンの中性化確率 P_1 の因子が関与し、 P_1 は散乱軌道に依存するので、実験結果と比較しうる精確なシミュレーション結果を得ることは実際には難しい。

これらの困難を解決するために Aono ら⁷⁻⁹⁾によって考案されたのが、次節で述べる直衝突イオン散乱分光 (ICISS) 法である。

2. 3 直衝突イオン散乱分光 (ICISS) による表面構造解析

直衝突イオン散乱分光 (Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy; 略して ICISS)⁷⁻⁹⁾ は、ISS において実験の散乱角を 180° の近傍にとるという特殊化を行ったものである。ICISS では、観測される散乱イオンは表面の原子と直衝突（正面衝突）を起こして入射軌道を逆にたどって散乱されてくるものだけなので、シャドーイング効果のみが起こり、ブロッキング効果は起こりえない。このため、実験データの解析が従来の ISS に比べて著しく単純化される。ICISS のさらに重要な特徴は、表面構造の定量的な解析が容易に行えることである。これが図2.4に模式的に示されている。図2.4は、散乱角が 180° でない通常の ISS と、散乱角を 180° の近傍にとる ICISS とを比較したものである。いずれの場合も、原子 B が原子 A によるシャドーイング効果を受け始める臨界的状況が示されている。ICISS では、そのような臨界的状況において、原子 A のシャドーコーンの周端はほぼ原子

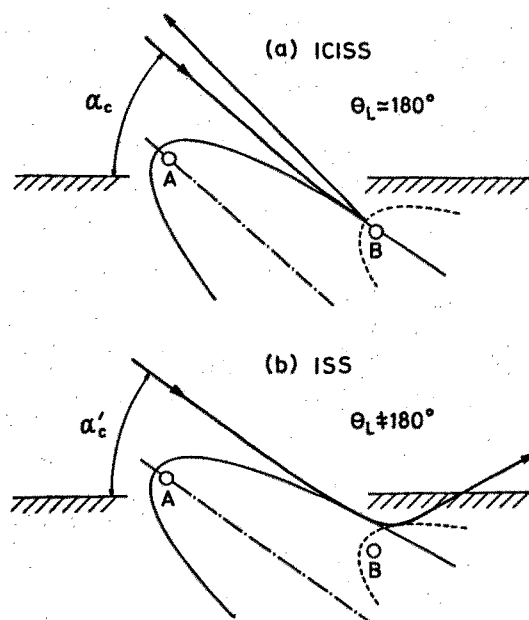


図2.4⁸⁾ (a) ICISS と (b) 通常の ISS
との比較

B の中心を通過する (図2.4(b))。通常の ISS では原子 B による散乱において衝突径数 (原子 B のシャドーコーン) を考慮する必要があり、そのような幾何学的単純さはない。したがって、ICISS では、原子 A のシャドーコーンの形状が既知であれば、シャドーイング効果が起こり始める臨界角 α_c を実験によって求めることにより、原子 A と B の位置関係を定量的に求めることができる。この解析に必要なシャドーコーンの形状は、前節で述べた理論計算によって求めることもできるが、ICISS 自身によって実験的に決定できる³¹⁾。

ICISS において、希ガスイオンを用いて静電偏向型エネルギー分析器によって散乱イオンのみを観測する場合、イオンの中性化確率は散乱軌道に依存するため、その解析が複雑になることがある。この困難を克服するため、希ガスイオンの代わりにアルカリイオン (Li^+ , Na^+ , K^+ など) を用いたアルカリイオン直衝突イオン散乱分光 (Alkali-ion ICISS; 略して ALICISS) が Niehus^{13, 32-33)} により開発された。アルカリイオンを用いると、そのイオン化エネルギーは小さいため、その中性化確率は小さく、かつ散乱軌道に依存しないので、イオンの中性化確率の曖昧さのない ICISS 測定を行うことができる。さらに、中性化確率が小さいため、希ガスイオンを用いた場合に比べて同じ散乱イオン強度を得るために入射するイオンビームの照射量を減らすことができ、イオン照射による表面損傷や表面汚染を軽減することができる。本研究では、 $\text{Si}(111) \sqrt{3} \times \sqrt{3} \text{ R}30^\circ - \text{Au}$ 表面の構造解析 (第4章第2節) に ALICISS 法を適用した。

また、希ガスイオンを用いた ICISS においても、飛行時間型エネルギー分析器を

採用すれば、散乱イオンと散乱の過程で中性化された中性原子の両方を検出することができるため、上で述べた ALICISS 法と同じ効果が得られる。飛行時間法を採用した ICISS (Time-of-flight ICISS; 略して TOF-ICISS) 法は Niehus ら³³⁻³⁴⁾により開発された。これまで、ALICISS 法^{13, 32, 35-38)}および TOF-ICISS 法^{33-34, 39)}を用いて数多くの表面研究が行われてきている。

2. 4 同軸型直衝突イオン散乱分光 (CAICISS) 法の提唱とその特徴

この節では、新しい ICISS 装置の開発の必要性について述べ、これを実現する方法として、イオン源と飛行時間型エネルギー分析器とを同軸上に一体化させた新しい低速イオン散乱分光法 - 同軸型直衝突イオン散乱分光 (CAICISS) 法 - を提唱する。

ICISS では実験の散乱角 θ_L を完全に 180° にとることが望ましいのであるが、イオン源とエネルギー分析器とを同じ方向に置くことは容易ではないため、従来の ICISS では $\theta_L = 135^\circ \sim 170^\circ$ の 180° からずれた θ_L で測定を行っていた。この条件でも、衝突径数 s が十分小さくなる ($s < 0.1 \text{ \AA}$) ので前節で述べたシャドーイング効果の解析には十分よい近似になる。しかし、 θ_L が完全に 180° でない場合、入射イオンの軌道と散乱イオンの軌道が一致していないため、シャドーする原子とシャドーイング効果を受ける原子の他に、散乱イオンが表面から脱出する際に別の原子によってブロッキング効果を受けることがあり、その際ブロックする別の原子を考慮する必要があるため³³⁾、解析が複雑になることがある。さらに、このブロッキング効果は、表面下の原子層からの散乱を観測することの障害となっている。したがって、ICISS による表面構造解析における定量性を向上させるためには、実験の散乱角が 180° の完全な ICISS 条件を実現することが不可欠である。

完全な ICISS 条件では、散乱イオンは必ず入射イオンの軌道を逆にたどって戻ってくるので、入射イオンにとって”見える”原子からの散乱は必ず観測される。このことは、表面構造の解析のみならず表面構造の動的変化の解析に優位性をもたらすものである。すなわち、完全な ICISS 条件では動的に変化しつつある表面の組成と構造を直視的にリアルタイム観察できる可能性がある。表面構造の動的変化の解析に最も多用されている方法として反射高速電子線回折法 (RHEED) がある。ICISS は、古典力学的粒子であるイオンのニュートン散乱を利用した実空間法であるために、量子力学的粒子である電子の回折効果を利用した逆格子空間法である RHEED に対して相補的な情報を与える表面構造の動的観察法として発展する蓋然性がある。

また、keV 程度の低エネルギーのイオンを用いているため、高エネルギーイオンを用いた場合に比べて、イオンの散乱断面積が大きいこと、加速器など大型の設備を必要としないことも表面構造の動的観察にとって魅力である。

さらに、完全な ICISS 条件は、入射イオンの軌道と散乱軌道とが同一であるため、イオンの中性化の解析を容易にし、これまで ISS による定量解析にとって厄介な現象であったイオンの中性化を積極的に利用できる可能性がある。このためには、エネルギー分析器として、散乱イオンと散乱の過程で中性原子の両方（散乱粒子）を検出する飛行時間法を採用することが最低条件であり、しかも、散乱イオンと散乱中性原子を分離して検出する必要がある。

本研究では以下の3つの要請にもとづいて新しい ICISS 装置を検討した。

- (1) 表面構造解析における定量性をさらに向上させたい。
- (2) 表面構造の動的変化のリアルタイムでのその場観察に適した操作性・機能性を充実させたい。
- (3) イオンの中性化を積極的に利用したい。

(1) の要請は実験の散乱角を完全に 180° にとること、かつイオンの中性化確率の曖昧さがない測定が可能な飛行時間型エネルギー分析器を採用することによって実現できる。完全に 180° の散乱角での測定法にはいくつかの手法が考えられるが、飛行時間法の採用によって散乱イオンのみを検出する静電偏向型や磁場偏向型のエネルギー分析器による方法は除外できる。残る方法としては、中心に小孔の空いた annular 型の検出器を用いてイオン源と検出器とを同軸上に配置する方法⁴⁰⁾と、偏向器によりイオンビームを曲げて入射する方法⁴¹⁾の2つが考えられる。前者は散乱角 θ_L が完全に 180° にはならないが、 $\theta_L = 178.5^\circ \sim 179.8^\circ$ の 180° に極めて近い散乱角での測定が可能である。後者は、 $\theta_L = 180^\circ$ の条件を満足するが、偏向器が飛行経路中に在るので散乱イオンと散乱中性原子の両方を検出するには偏向器に印加する電圧をパルス化する必要がある。(2) の要請はこの後者の方法を除外する。すなわち、表面構造の動的変化のその場観察のためには試料の周りに広い空間を確保する必要があり、偏向器の存在は現実的にはその場観察にとって不利である。(3) の要請は散乱粒子の飛行経路中にイオン加速管を置いてイオンのみを加速してイオンと中性原子を分離する³³⁻³⁴⁾ことにより実現できる。

以上の検討の結果、新しい ICISS 法として、低エネルギーイオン源と飛行時間型エネルギー分析器とを同軸上に配置することにより実験の散乱角をほぼ完全に 180° にとり、かつ散乱粒子の飛行経路中にイオン加速管を設けた方法を考案し、この方法を同軸型直衝突イオン散乱分光 (Coaxial Impact-Collision Ion Scatter-

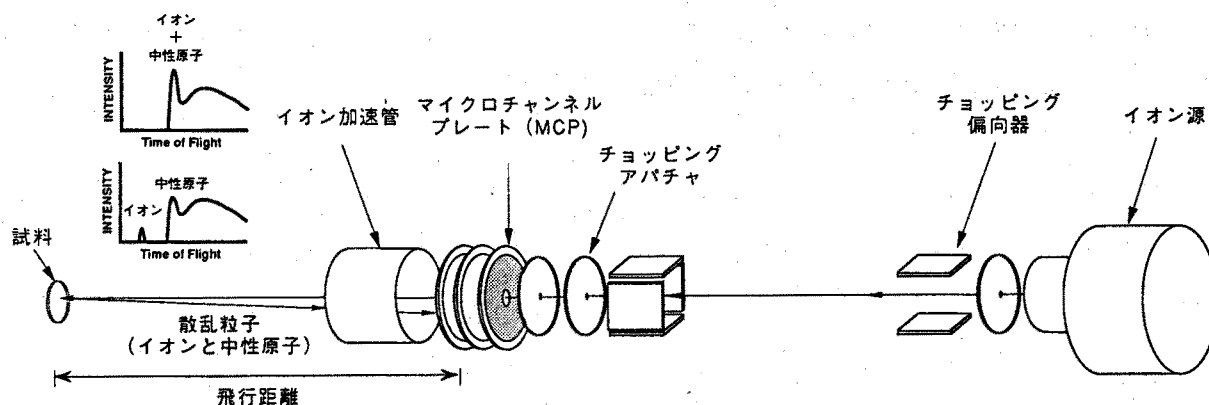


図2.5 CAICISS 法の概念図

ing Spectroscopy; 略して CAICISS) 法と名付けた。CAICISS 法の概念図が図2.5に示されている。この装置は次のように動作する。右端のイオン源を出たイオンビームは、チョッピング偏向器とチョッピングアパチャーによってパルス化され、中央付近にあるマイクロチャンネルプレート (MCP) の中心に開けられた小孔を通過して左端の試料に到達する。試料によって散乱された粒子のうち、ほぼ 180° の散乱角で後方散乱された粒子が MCP によって検出される。散乱粒子のエネルギースペクトルは飛行時間法によって測定される。さらに、散乱粒子の飛行経路中にはイオン加速管が置かれており、これに負のパルス電圧を印加して散乱粒子のうちイオンのみを加速することによって、飛行時間スペクトルにおいてイオンと中性原子とを分離して同時に検出することができる。実験の散乱角を 180° にとるため、annular型の検出器を用いてイオン源と検出器を同軸上に配置する方法は高エネルギーイオンを用いるラザフォード後方散乱分光 (RBS) において既に実施されている⁴⁰⁾が、ISS においてこの方法を採用したのは本研究が初めてである。

CAICISS の特徴は基本的に次の4つに分類できる。

- ① 表面の組成と構造の定量解析が従来よりはるかに直接的に行える。
- ② 低速イオン散乱は表面の 1~2 原子層にきわめて敏感であるという常識に反し、CAICISS は表面下の数~10 数原子層まで“見る”ことができる。
- ③ 表面における動的な過程、例えば分子線エピタキシー (MBE) による原子層の成長などを、リアルタイムで時間分解してその場観察するのに適している。
- ④ 散乱イオンと散乱中性原子とを分離して検出することができるため、イオンの中性化を積極的に利用できる。

以下でこれらの特徴を説明する。

特徴 ①：実験の散乱角が 180° であること、およびイオンと中性原子の両方を検出できるためイオンの中性化確率の曖昧さが解析に入っていないことによる。この特徴は次の5つの要素からなる。

- 1) 実験の散乱角が 180° であるため、質量分解能が最良である。
- 2) 入射軌道と散乱軌道が同一であるため、解析が直視的に行える。
- 3) 入射軌道（後方散乱する前）においてシャドーする原子と、散乱軌道（後方散乱した後）においてブロックする原子が同一の原子であるので解析が簡単化される。
- 4) 隣接する表面原子の結合方向と結合距離とを同時に決定できる。
- 5) 2回散乱の解析が容易であるため表面の吸着原子とそれに最近接する原子の位置関係が決定できる。

1) と 2) は表面最外層の組成の定量解析に有効である。3) については次節で説明する。4) は図2.6 に模式的に示されている。図2.6(a) において、A、B は表面近傍の隣り合った2つの原子を示す。いま、原子 B によって散乱された粒子の強度を、CAICISS の軸と表面とのなす角 α を変えつつ測定すると、図2.6(b) のような変化が得られる。 $\alpha = \alpha_0$ において強度が零になるのは、原子 B が原子 A によってシャドーイング効果を受けるためである。また、 α_0 の両側の α_{c1} と α_{c2} とで強度が顕著に増大しているのは 2.2.2 節で述べたフォーカシング効果による。 α_{c1} と α_{c2} との間角度 $\Delta\alpha_c$ は、原子 A と B の間の結合距離 d に一義的に対応し (d が増大すると $\Delta\alpha_c$ は減少する)、 α_0 は A と B の結合方向に対応する。したがって、図2.6(b) のような強度変化を測定することによって、隣接する2つの原子の結合方向と結合距離とを同時に決定することができる（第5章第2節参照）。

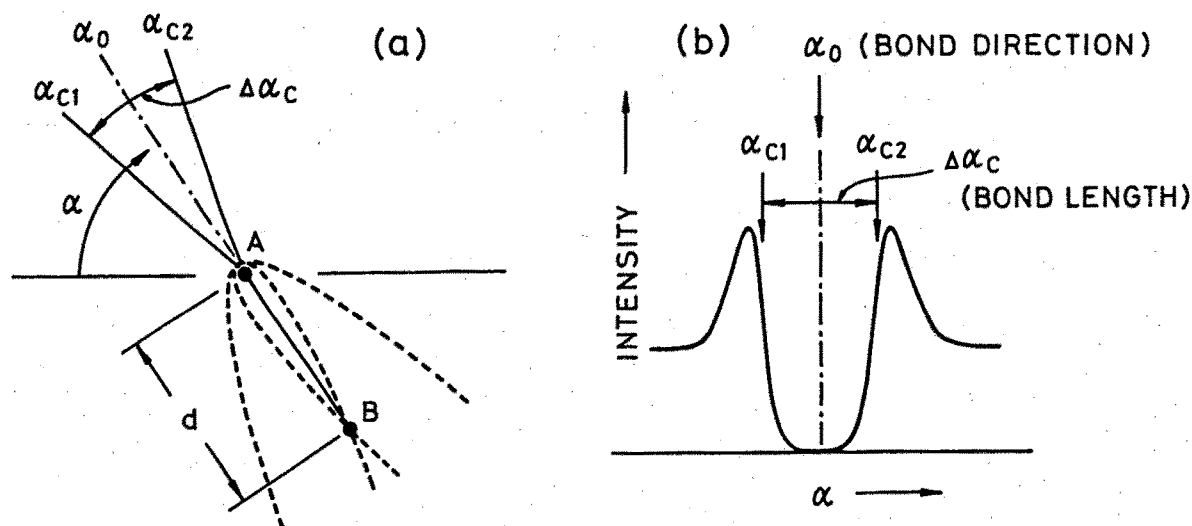


図2.6 CAICISS による表面構造解析を示す模式図

5) については第4章第3節で述べる。

特徴 ②：これは次の2つの理由による。まず、図2.7に模式的に示したように、実験の散乱角が完全に 180° でない場合には、図2.7(a)のように表面下の原子層からの散乱はブロッキング効果のために観測しにくい。散乱角が完全に 180° であれば、図2.7(b)のように表面下の原子層からの散乱が観測されやすいこと。また、表面下の原子によって散乱された希ガスイオンは100%に近い確率で中性化され、静電偏向型エネルギー分析器によっては検出できないが、CAICISSで採用した飛行時間型エネルギー分析器はそれを検出することができることによる。この特徴から次の3つの効用が生じる。

- 1) 表面構造のみならず表面下の数～10数原子層のバルクの構造解析が行える（第5章第3節参照）。
- 2) 下地原子の散乱を観測することにより表面に吸着している原子の位置を決定できる（第5章第2節参照）。
- 3) 原子の整列軸方向でのシャドーイング効果を観測することにより表面下の数～10数原子層の結晶性を評価できる（第7章第4節および第8章第3節参照）。

特徴 ③：これは次の理由による。CAICISSでは、イオン源とイオンエネルギー分析器とが同軸上に一体化されて配置されているので、その装置は、MBEのチェンバ

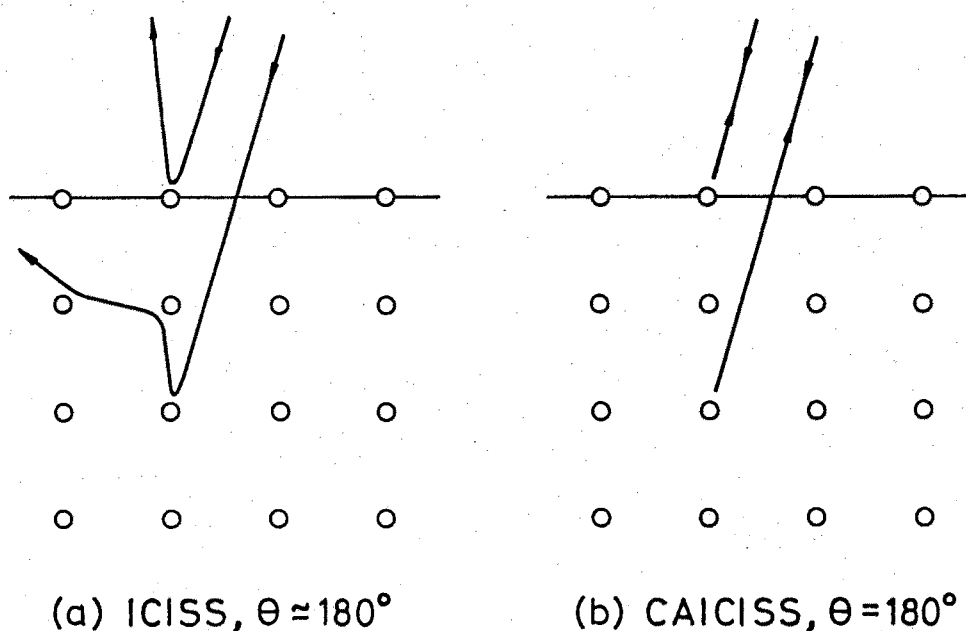


図2.7 表面下の原子層からの散乱の模式図

一をはじめとするいかなる装置に対しても、1個のポート(70 mm フランジ)の余裕さえあれば取り付けられる、「ボルトオン」構造を持っている。さらに、CAICISS を取り付けられたポートと試料との間に何も置く必要がなく、したがって試料の周りに広い空間を確保でき、MBE 成長のような試料に対する処理が行い易い。また、CAICISS を取り付けられたポートから試料までの距離は任意である。すなわち、試料が置かれている真空チェンバーの寸法は任意である。この自由度は、イオン源とイオンエネルギー分析器とを同軸上に配置したことによって生じたものである。これらの特徴は、MBE 成長のような動的過程をその場で観察するのに極めて適している。また、CAICISS で採用した飛行時間型のイオンエネルギー分析法では、スペクトルを測定する際、静電偏向型のエネルギー分析法の場合のようにエネルギー走査する必要がなく、スペクトルの全体が同時に測定される。これもまた動的過程を時間分解して追跡するのに適している。この特徴と実験の散乱角が 180° であることを利用して、変化しつつある表面の組成と構造を直接的にリアルタイムでモニターすることができる(第7章第3節参照)。また、CAICISS スペクトルにおける多重散乱によるスペクトル構造を解析することにより、薄膜成長における成長モードを評価することができる(第7章第2節、第4節および第8章第3節参照)。

特徴④: CAICISS では、イオン加速管を用いることによって、散乱イオンと散乱中性原子とを分離して検出することができるので、希ガスイオンを用いるとイオンの中性化確率が大きいという ISS の特徴は、逆に積極的に利用できる。まず第1に、表面から少しでも深く侵入したイオンは散乱されて戻ってきても 100% に近い確率で中性化されているので、イオンのまま戻ってくるのは表面の第1原子層で散乱されたものだけである。したがって、散乱イオンのみを観測することにより、他のいかなる方法よりも表面の第1原子層に敏感な測定ができる(第7章第3節参照)。第2に、イオンの中性化確率は表面原子の価電子の数が多いほど大きいため、中性化確率の測定を通して特定の結晶学的位置にある表面原子の価電子数に関する情報を得ることができる。

このように、CAICISS は、従来の ISS や ICISS に較べて多くの興味深い特徴を持っており、低速イオン散乱分光の新しい応用分野を切り拓くものである。CAICISS の方法はいくつかのグループによって採用されており⁴²⁻⁴⁴⁾、固体表面に関する基礎研究⁴⁵⁻⁴⁸⁾、*6)と応用研究⁴⁹⁻⁵⁵⁾の両面で威力を発揮している。

2. 5 計算機シミュレーション

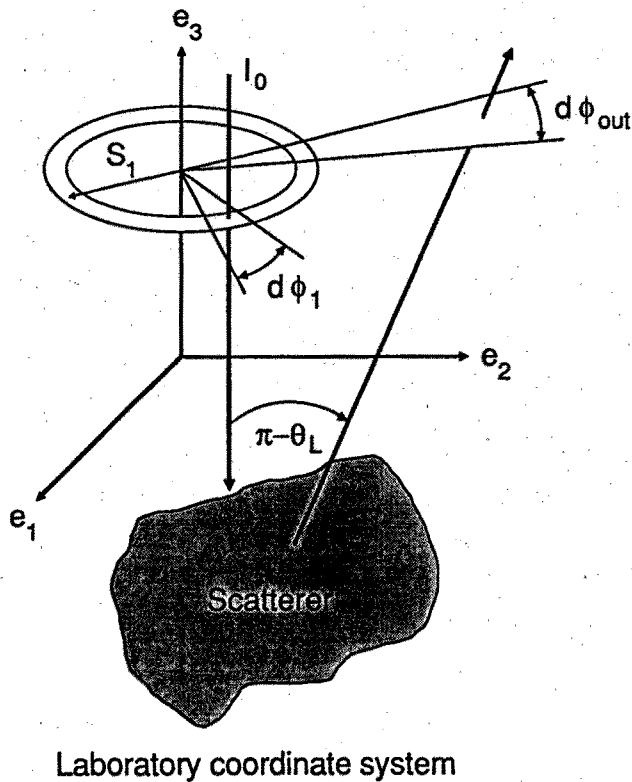
CAICISS を用いて、表面あるいはバルクの構造の定量的な解析を行うためには、表面あるいはバルクの構造モデルに対して、散乱粒子（散乱イオンと散乱の過程で中性化された中性原子）の強度の CAICISS 軸方向依存性の計算機シミュレーションを行い、実験データと比較することが必要である。

散乱粒子の強度の CAICISS 軸方向依存性のシミュレーション法には、(i) モンテカルロ法によって散乱軌道の計算を行う方法と、(ii) 構造を2原子からなるユニットに分解し、その各々について散乱断面積を計算し、それらの結果を加算する方法とがある。(i)の方法は、任意の原子数の構造に対して計算を行うので有利であるが、膨大な計算時間を要するという欠点をもつ。CAICISS では、散乱角が 180° であるため、多重散乱の影響は最小化されており、2回の小角散乱と1回の大角散乱の組合せまでを考慮に入れればほぼ十分である。したがって、(ii)の方法を用いることができる。(ii)の方法は、(i)の方法に比べて計算時間を大幅に短縮できるといった利点をもつ。この手法は、Oenら⁵⁶⁾によって提唱され、ICISS、CAICISS用の解析法として、Williams, Katoら⁵⁷⁾によって発展された手法であり、構造を2原子のユニットに分解し、それらの各々に対して散乱断面積を3次元空間内で計算し、これらを加算することによって、散乱断面積の CAICISS 軸方向依存性を計算するものである。

図2.8に任意の散乱体からの散乱の模式図を示す⁵⁷⁾。ここで、 I_0 は入射イオンのビーム密度、 θ_L は実験室系の散乱角、 s_1 は衝突径数である。微分立体角 $d\Omega_L = \sin\theta_L d\theta_L d\phi_{out}$ 内で散乱されるイオンの総数は、散乱粒子の強度を $I(\theta_L, \phi_{out})$ とすると、 $I(\theta_L, \phi_{out}) \sin\theta_L d\theta_L d\phi_{out}$ であり、これが微分立体角 $d\Omega = s_1 ds_1 d\phi_1$ 内の入射イオンの総数 $I_0 s_1 ds_1 d\phi_1$ と等しいことから、散乱断面積 $\sigma(\theta_L, \phi_{out})$ は、

$$\begin{aligned} \sigma(\theta_L, \phi_{out}) &= I(\theta_L, \phi_{out}) / I_0 \\ &= s_1 / \sin\theta_L \left| \frac{\partial \theta_L}{\partial s_1} \cdot \frac{\partial \phi_{out}}{\partial \phi_1} \right|^{-1} \quad (2.15) \end{aligned}$$

となる。散乱体が2原子の場合、 ϕ_{out}/ϕ_1 は、2原子を結ぶ軸と CAICISS 軸とのなす角 α と θ_L および s_1 の関数であり、 s_1 は、相互作用ポテンシャルにより θ_L の関数として求められるので、散乱断面積は $\sigma(\theta_L, \alpha)$ となり、その CAICISS 軸方向依存性を一意的に求めることができる。この場合、2原子からの散



Laboratory coordinate system

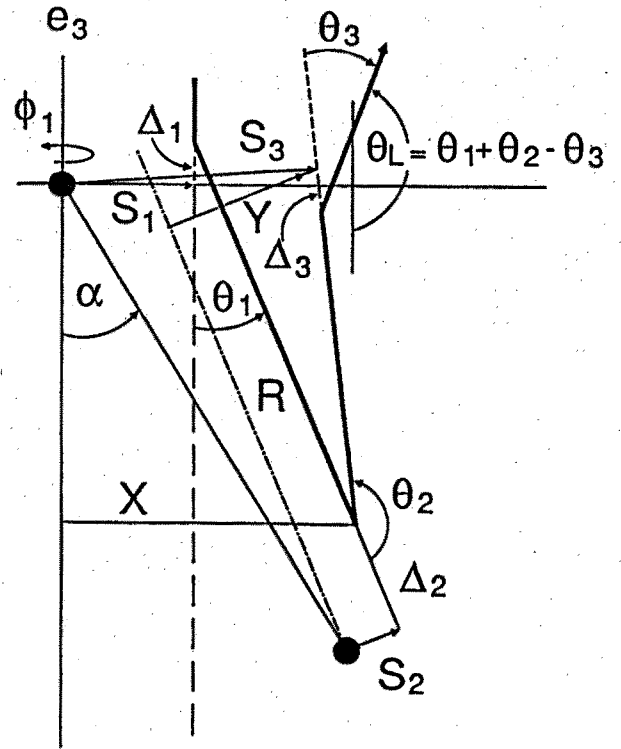


図2.9⁵⁷⁾ CAICISS で考慮する準1回散乱の模式図

図2.8⁵⁷⁾ 任意の散乱体からの散乱の模式図

乱は、2回の小角散乱と1回の大角散乱の組合せとして、3回散乱までが考慮されている（準1回散乱）。すなわち、図2.9に示したように、CAICISSにおいては、イオンは入射軌道において第1の原子によって小角散乱（散乱角 θ_1 ）を受けて第2の原子による大角後方散乱（散乱角 θ_2 ）を受けた後、散乱軌道の途中で再度第1の原子によって小角散乱（散乱角 θ_3 ）を受ける。このように、イオンは入射軌道において第1の原子によってシャドーイング効果またはフォーカシング効果を受けた後、同じ第1の原子によってブロッキング効果（セルフブロッキングと呼ぶ）またはフォーカシング効果を受ける。このため、シャドーイング効果とブロッキング効果が2原子の間に制限されており、別の原子によるブロッキング効果は無視できるため、解析が簡単化されている。

なお、本研究では、散乱粒子の強度のCAICISS軸方向依存性のシミュレーションにおいて、相互作用ポテンシャルとしてZBLポテンシャルを採用した。

2.6 結言

本章では、低速イオン散乱分光法 (ISS) の基本事項とその問題点について整理した。表面構造の定量解析に有効な手法として、ISS を特殊化した直衝突イオン散乱分光 (ICISS) に注目し、ICISS をさらに発展させた新しい ICISS 法である同軸型直衝突イオン散乱分光 (CAICISS) を提唱した。CAICISS は、① 表面の組成と構造の定量解析が従来よりはるかに直接的に行える。② 表面下の数～10 数原子層まで“見る”ことができる。③ 表面における動的な過程をリアルタイムで時間分解してその場観察するのに適している。④ イオンの中性化を積極的に利用できるという優れた基本特徴を持っており、低速イオン散乱分光の新しい応用分野を切り拓くものである。

参考文献

- *1) M. Aono, M. Katayama, E. Nomura, T. Chasse, and M. Kato: "Recent Developments in Low-Energy Ion Scattering Spectroscopy (ISS) for Surface Structural Analysis", Nucl. Instrum & Methods Phys. Res. B37/38, 264 (1989).
- *2) 青野正和, 片山光造: "イオンビームによる表面構造解析", 表面科学 第 10 巻 第 10 号, 676 (1989).
- *3) 片山光造, 野村英一, 青野正和: "同軸型直衝突イオン散乱分光法 (CAICISS) とその応用", 表面科学 第 12 巻 第 10 号, 615 (1991).
- *4) 林茂樹, 丸井隆雄, 寺本晃, 谷口純一, 梶川鉄夫, 副島啓義, 野村英一, 片山光造, 青野正和: "同軸型直衝突イオン散乱分光装置 (CAICISS) とその応用", 島津評論 第 47 巻 第 1 号, 11 (1990).
- *5) 青野正和, 片山光造, 神谷格, 野村英一: "微小領域の機能評価法とその応用 - 新しい低速イオン散乱分光法 -", 応用物理 第 59 巻 第 3 号, 336 (1990).
- *6) T. Hashizume, M. Katayama, D. Jeon, M. Aono, and T. Sakurai: "The Absolute Coverage of K on the Si(111)-3x1-K Surface", Jpn. J. Appl. Phys. 32, 1263 (1993).
- 1) D. P. Smith, J. Appl. Phys. 38, 340 (1967).
- 2) T. M. Buck, in "Methods of Surface Analysis", ed. A. W. Czanderna, (Elsevier, Amsterdam, 1975).

- 3) E. Taglauer and W. Heiland, Appl. Phys. 9, 261 (1976).
- 4) W. Heiland, Appl. Surf. Sci. 13, 282 (1982).
- 5) R. S. Williams, J. Vac. Sci. Technol. 20, 770 (1982).
- 6) E. Taglauer, Appl. Phys. A38, 161 (1985).
- 7) M. Aono, C. Oshima, S. Zaima, S. Otani and Y. Ishizawa, Jpn. J. Appl. Phys. 20, L829 (1981).
- 8) M. Aono, Nucl. Instrum & Methods Phys. Res. B2, 374 (1984).
- 9) M. Aono and R. Souda, Jpn. J. Appl. Phys. 24, 1249 (1985).
- 10) M. Aono, Y. Hou, C. Oshima and Y. Ishizawa, Phys. Rev. Lett. 49, 567 (1982).
- 11) R. Souda, M. Aono, C. Oshima, S. Otani, and Y. Ishizawa, Surf. Sci. 128, L236 (1983).
- 12) M. Aono, Y. Hou, C. Oshima and Y. Ishizawa, Phys. Rev. Lett. 50, 1293 (1983).
- 13) H. Niehus, Nucl. Instrum & Methods Phys. Res. 218, 230 (1983).
- 14) M. Aono, R. Souda, C. Oshima and Y. Ishizawa, J. Vac. Sci. Technol. A3, 1514 (1985).
- 15) K. Oura, M. Katayama, F. Shoji and T. Hanawa, Phys. Rev. Lett. 55, 1486 (1985).
- 16) M. Aono and R. Souda, *Extended Abstract 18th Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Tokyo*, p.411 (1986).
- 17) J. Moller, H. Niehus, and W. Heiland, Surf. Sci. 166, L111 (1986).
- 18) Th. Fauster and M. H. Metzner, Surf. Sci. 166, 29 (1986).
- 19) J. A. Yarmoff and R. S. Williams, Surf. Sci. 166, 101 (1986).
- 20) J. Moller, K. J. Snowdon, W. Heiland, and H. Niehus, Surf. Sci. 178, 475 (1986).
- 21) Th. Fauster, H. Durr, and D. Hartwig, Surf. Sci. 178, 657 (1986).
- 22) Th. Fauster, R. Schneider, H. Durr, G. Engelmann, and E. Taglauer, Surf. Sci. 189/190, 610 (1987).
- 23) R. Souda, C. Oshima, S. Otani, Y. Ishizawa, and M. Aono, Surf. Sci. 199, 154 (1988).
- 24) H. Niehus, W. Heiland, and E. Taglauer, in "Low-Energy ion scattering at surfaces", Surf. Sci. Report 17, Nos. 4/5 (1993).

- 25) 左右田龍太郎, 「低エネルギー希ガスイオンと固体表面との相互作用に関する研究」, (東京大学理学部博士論文, 1986) .
- 26) R. Souda and M. Aono, Nucl. Instrum & Methods Phys. Res. **B15**, 114 (1986).
- 27) M. Aono and R. Souda, Nucl. Instrum & Methods Phys. Res. **B27**, 55 (1987).
- 28) 青野正和, SUT BULLETINE, No.10, 48 (1988).
- 29) I. M. Torrens, "*Interatomic potentials*", (Academic Press, New York, 1972).
- 30) J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and Littmark, "*The stopping power and range of ions in solids I*", Voll.1, (Pergamon Press, New York, 1985).
- 31) M. Aono, Y. Hou, R. Souda, C. Oshima, S. Otani, Y. Ishizawa, K. Matsuda, and R. Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys. **21**, L670 (1982).
- 32) H. Niehus and G. Comsa, Surf. Sci. **140**, 18 (1984).
- 33) H. Niehus, Surf. Sci. **166**, L107 (1986).
- 34) H. Niehus and G. Comsa, Nucl. Instrum & Methods Phys. Res. **B15**, 122 (1986).
- 35) M. Aono, R. Souda, C. Oshima, and Y. Ishizawa, Surf. Sci. **168**, 713 (1986).
- 36) J. A. Yarmoff and R. S. Williams, Surf. Sci. **165**, L73 (1986).
- 37) J. A. Yarmoff, D. M. Cry, J. H. Huang, S. Kim, and R. S. Williams, Phys. Rev. **B33**, 3856 (1986).
- 38) J. H. Huang, R. S. Daley, D. K. Shuh, and R. S. Williams, Surf. Sci. **186**, 115 (1986).
- 39) H. Niehus, C. Hiller, and G. Comsa, Surf. Sci. **173**, L599 (1986).
- 40) P. P. Pronko, B. R. Appleton, O. W. Holland, and S. R. Wilson, Phys. Rev. Lett. **43**, 779 (1979).
- 41) H. Niehus, Nucl. Instrum & Methods Phys. Res. **B33**, 876 (1988).
- 42) K. Sumitomo, K. Oura, I. Katayama, F. Shoji, and T. Hanawa, Nucl. Instrum & Methods Phys. Res. **B33**, 871 (1988).
- 43) N. Sugiyama, A. Hashimoto, and M. Tamura, *Extended abstract 22nd Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Sendai*, p.1185 (1990).
- 44) M. Kubo and T. Narusawa, J. Vac. Sci. Technol. **B8**, 697 (1989).
- 45) K. Sumitomo, K. Tanaka, Y. Izawa, I. Katayama, F. Shoji, K. Oura, and

- H. Hanawa, Appl. Surf. Sci. 41/42, 112 (1989).
- 46) K. Sumitomo, K. Tanaka, I. Katayama, F. Shoji, and K. Oura, Surf. Sci. 242, 90 (1991).
- 47) K. Sumitomo, T. Kobayashi, F. Shoji, K. Oura, and I. Katayama, Phys. Rev. Lett. 66, 1193 (1991).
- 48) K. Oura, K. Sumitomo, T. Kobayashi, T. Kinoshita, Y. Tanaka, and F. Shoji, Surf. Sci. Lett. 254, L460 (1991).
- 49) N. Sugiyama, A. Hashimoto, and M. Tamura, Jpn. J. Appl. Phys. 29, 1992 (1990).
- 50) N. Sugiyama, A. Hashimoto, and M. Tamura, *Extended Abstract 9th Symp. Ion Beam Technology, Hosei Univ.*, (1990).
- 51) N. Sugiyama, A. Hashimoto, and M. Tamura, Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1576 (1991).
- 52) A. Hashimoto, N. Sugiyama, and M. Tamura, *Extended abstract 23rd Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Yokohama*, p.287 (1991).
- 53) M. Kubo and T. Narusawa, J. Cryst. Growth 111, 136 (1991).
- 54) M. Kubo and T. Narusawa, Nucl. Instrum & Methods Phys. Res. B59/60, 332 (1991).
- 55) M. Shinohara, J. Sraie, O. Ishiyama, F. Ohtani, and S. Mitamura, Jpn. J. Appl. Phys. 32, 4485 (1993).
- 56) O. S. Oen, Phys. Lett. 19, 358 (1965).
- 57) R. S. Williams, M. Kato, R. S. Daley, and M. Aono, Surf. Sci. 225, 355 (1990).

3. 1 緒言

本章では、新しく開発した同軸型直衝突イオン散乱分光 (CAICISS) 装置と、この装置を用いて各研究対象に実施した共通の実験方法について述べる。

同装置は、CAICISS 本体部と超高真空 (UHV: Ultra High Vacuum) 試料槽の2つの部分から構成されている。CAICISS 本体部は、パルスイオンビーム輸送系、散乱粒子検出系、飛行時間測定系、およびイオン加速管からなる。CAICISS 本体部の設計においては、(1) 180° 後方散乱粒子 (イオンと中性原子) の検出、(2) 散乱粒子の飛行時間スペクトル (CAICISS スペクトルと呼ぶ) 測定における時間分解能の向上、(3) CAICISS スペクトルの角度分解測定および時間分解測定におけるデータ収集の高速化、(4) 散乱イオンと散乱中性原子の分離検出、(5) 装置のコンパクト化の実現に留意して行い、製作した CAICISS 本体部の性能が設計通りであることを確認した。超高真空槽は、2軸回転可能な試料マニピュレータと試料加熱装置、低速電子線回折 (LEED: Low Energy Electron Diffraction) 装置、分子線エピタキシー (MBE) 装置を備えている。また、MBE 装置を用いた薄膜成長過程の動的モニター法としての CAICISS の性能を利用して、CAICISS 本体部と MBE システムとを組み合わせることにより、薄膜成長過程を CAICISS によってリアルタイムでモニターしながら、モニターした情報を MBE システムにフィードバックし、膜成長の自動制御を行う新しい装置 - "CAICISS モニター膜成長自動制御装置" - を開発し、装置の性能について整理した。さらに、試料の作成、蒸着条件や CAICISS の測定条件等の実験方法についても述べる。なお、CAICISS 本体部と超高真空試料槽の製作は理化学研究所研究基盤技術部において行われた。

3. 2 CAICISS 本体部の設計と性能

本研究において新しく製作した CAICISS 本体部の概略図を図3.1 に示す。装置はイオン源と飛行時間型エネルギー分析器とが同軸上に配置されて一体化されており、70 mm 径のフランジを通して測定用超高真空試料槽に接続されている。イオン源を出た入射イオンビームは検出器 (マイクロチャンネルプレート) の中心に設けられた小孔を通過して試料に到達する。試料表面の原子と直衝突して後方に散乱され入射イオンとほぼ逆の軌道をたどって戻ってくる粒子 (イオンと中性原子) がマイク

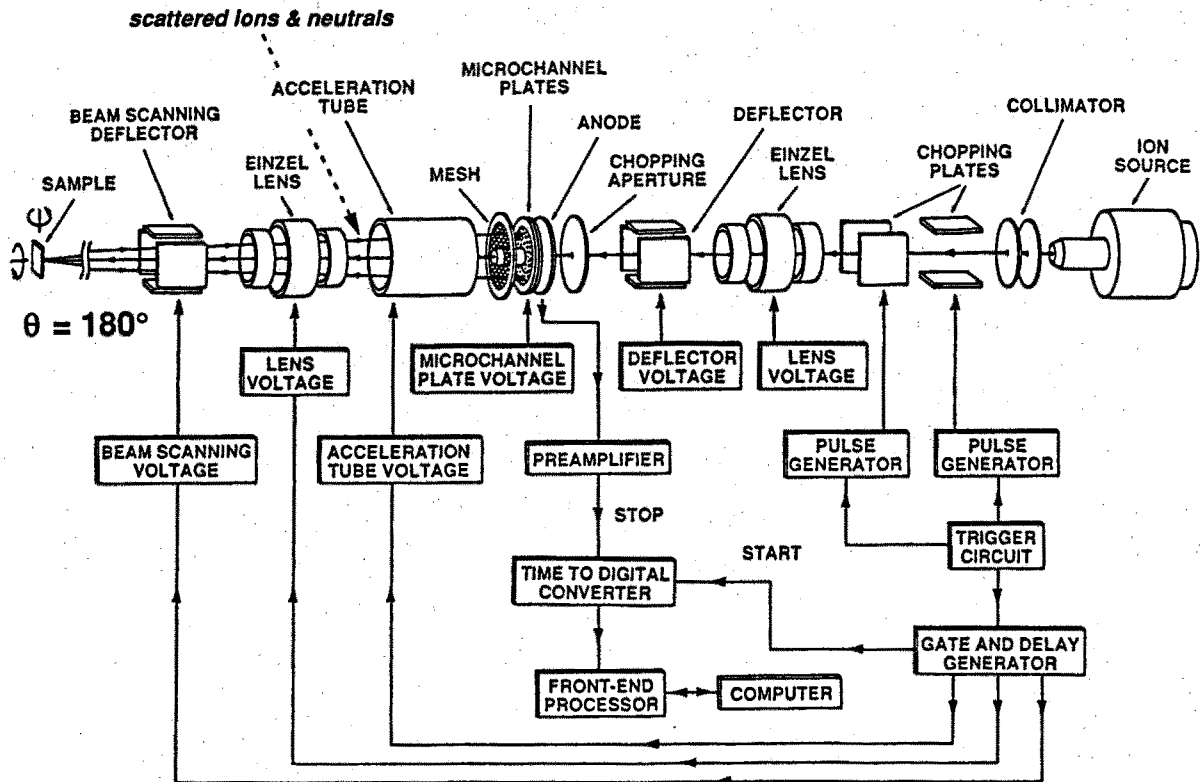


図3.1 CAICISS 本体部の概略図

ロチャンネルプレートによって検出される。これらの後方散乱粒子のエネルギー分析は、それらが試料から検出器に達する飛行時間（飛行距離 58 cm）を測定することによって行う。この目的のために、入射イオンビームはチョッピングによりパルス化されている。さらに、散乱粒子の飛行経路中にはイオン加速管が置かれており、これに負のパルス電圧を印加して散乱粒子のうちイオンのみを加速することによって、飛行時間スペクトルにおいてイオンと中性原子とを分離して同時に検出することができる。装置は、イオン源とイオンビームチョッピング系からなるパルスイオンビーム輸送系、散乱粒子検出系、飛行時間測定系、イオン加速管により構成されている。以下でこれらの構成部分について詳述する。また、CAICISS の測定を迅速に行うためのデータ収集ソフトウェアについても述べる。

3. 2. 1 パルスイオンビーム輸送系

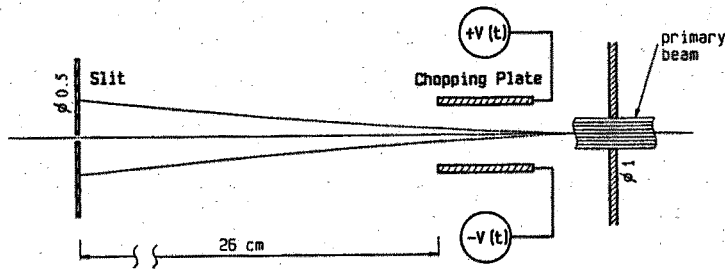
一般にイオン源にはその方式、形状、機能、性能にさまざまな種類のものがあり、目的や用途に応じていろいろ使い分けられている。表面分析に用いられるイオン源の方式には、大きく分けて放電プラズマ型、表面電離型とがあるが、本研究では主

表3.1 イオン源の性能

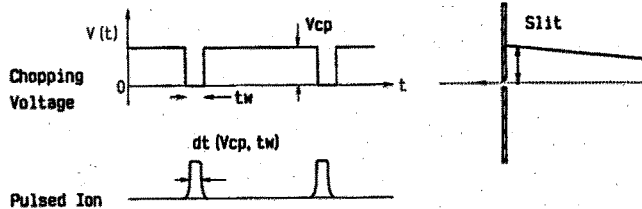
イオン種	: He ⁺ , Ne ⁺ , Ar ⁺ イオン
形式	: 電子衝撃型
加速電圧	: 0.5 ~ 3.0 kV (連続)
エネルギー幅	: 20 eV 程度
ビーム径	: 1 mmφ 程度
ビーム電流	: 10 nA 以上 (試料電流)
作動距離	: 1.0 ~ 1.5 m

に希ガスのイオンビーム (He⁺, Ne⁺, Ar⁺) を用いるため前者の方式を採用した。市販されているイオン源の多くはイオンビームをいかに効率よく集めて絞るかということに主眼が置かれているが、CAICISS においてはイオン源の作動距離が大きいためビームの平行性が第一に要求される。通常、ビームを絞ると平行性は犠牲になってしまい、試料の前方で再度ビームを絞っても広がったビームの影響で大電流が得られない。また、ビームが広がると、ビームが通過するマイクロチャンネルプレートにノイズが入りスペクトルのバックグラウンドが増大するという欠点をも生み出す。これを解決するために、本研究では島津製作所において新たに製作されたイオン源を採用した。このイオン源は、電子衝撃型の永久磁石を使用した高電流対応のイオン発生部¹⁾と、平行性の良いビームを得るのに有効なイオン光学系 (レンズと偏向器) とから構成されている。なお、試料槽の真空度を超高真空に維持したまま CAICISS の測定を行うため、イオン源部の導入ガスはターボ分子ポンプ (セイコー精機社製 STP-200: 排気速度 200 l/sec) と液体窒素冷却トラップ (V.G. 社製 CCT50, U.K.) を備えた拡散ポンプ (Edwards 社製 E02, U.K.: 排気速度 32 l/sec) により差動排気されている。イオン源の性能を表3.1 に示す。

イオン源から発生したイオンビームは、直径 1 mm のアパチャによってコリメートされ、イオンビームの平行性を保つように Einzel レンズによりビームの発散を調整された後、静電偏向器によりその位置を修正されて、直径 0.5 mm のチョッピングアパチャを通過する。チョッピング偏向器 (電極間隔 4 mm) にはパルス発生器 (Avtech 社製 AVR-A2, Canada) により方形波パルス (最大 -50 V、周波数 最大 100 kHz、パルス幅 20~200 ns、過渡時間 10 ns 以下) が印加され、イオンビームはチョッピングアパチャ上で周期的に走査され、これによりパルスイオンビームが形成される。チョッピングの模式図を図3.2 に示す。イオンビームがチョッピング偏向器を通過するとき、時間的に変化する電位によりそのエネルギーに拡がりを生じないようにするため、チョッピング偏向器には正負同電圧の方形波パルスが印加



(1) Impulse Sweeping



(2) Differential Impulse Sweeping

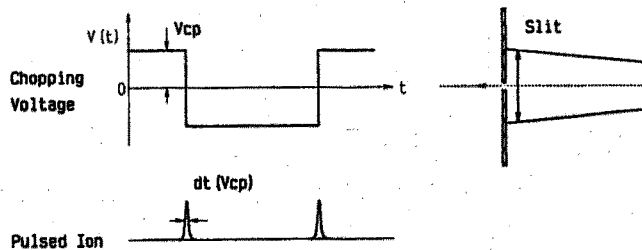


図3.2 イオンビームのチョッピングの模式図

されており、イオンは無電位中を進行する。チョッピング偏向器とチョッピングアパチャとの間の距離は 26 cm である。図に示されているように、これらの方形波パルスの印加の仕方により、イオンビームの走査方式はインパルス走査²⁾と差動インパルス走査³⁾の二種類の方式を選ぶことができ、前者は高速の測定に、後者は良好な時間分解能での測定に適している。本研究では動的観察のため主に前者の方式を採用した。チョッピングの条件は、実験条件によって選ばれるが、典型的には、チョッピング偏向器の片側電極に DC -50 V を、もう片側の電極に電圧 -50 V、パルス幅 100 ns、周波数 50 kHz の方形波電圧を印加してインパルス走査によりイオンビームをパルス化した。飛行時間測定における時間分解能（イオンのパルス幅）はこれらのチョッピング系のパラメータ、飛行距離、および入射イオンのエネルギー幅によって決まり³⁾、2 keV の He⁺ イオンでは、最良で 5 ns（エネルギー分解能 0.5 %）である。これは Ga 原子と As 原子を識別できる質量分解能に相当する。

3. 2. 2 散乱粒子検出系

CAICISS では、イオン源と検出器を同軸上に配置するため、散乱粒子検出器には

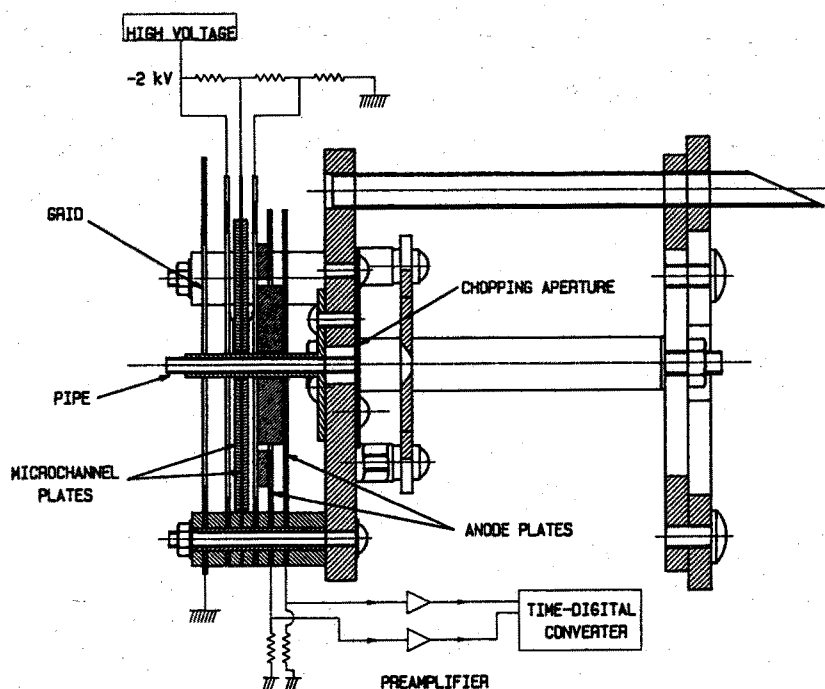


図 3.3 検出器の構造

入射ビームが通過する為の穴が必要である。本研究では、検出器として、高速パルス検出が可能であり、その形状及び超高真空中での取扱の簡便さから、マイクロチャンネルプレート（MCP と略する）を選んだ。検出器から発生したパルス（時間信号）は、プリアンプ（総合電子社製 SAG-2037B：利得 22 dB、周波数帯域 0.5 kHz ~ 1.0 MHz）につながれ、高速（半値幅 10 ns 以下）でかつ正確に飛行時間測定系にストップパルス信号を送る。

検出器の構造を図 3.3 に示す。検出器は直列に配置した 2 枚の MCP（浜松ホトニクス社製：有効径 32 mm、ゲイン 10^8 ）とアノードプレートにより構成されている。第 1 段の MCP の前面には -2 keV の高電圧が印加されており、パイプ（内径 1.6 mm）を通過する入射イオンが無電界中を進行するように、その前面には接地条件に近い低電圧（+ 20 ~ 30 V）が印加された Ni メッシュのグリッド（透過率 70%）が置かれている。グリッドへの印加電圧により、入射イオンがパイプを通過する際に発生する極低エネルギーの 2 次イオンや散乱イオンの MCP への侵入（ノイズの原因となる）が防止されている。散乱されて戻ってくるイオン（正イオン）および中性原子のうち、イオンはグリッドと第 1 段の MCP の前面との間の高電界により加速されるため、イオンはどのようにエネルギーが小さくても検出される。一方、中性原子は約 1 keV より高いエネルギーの場合にのみ検出される。アノードプレート

は、検出立体角を変えて測定できるように、外側と内側の2枚に分割されており、検出立体角は両方のアノードで 2×10^{-3} sr (散乱角にして $180 \pm 1.5^\circ$)、内側アノードのみで 1×10^{-3} sr (散乱角にして $180 \pm 1.0^\circ$) である。MCP には入射イオンを通過させるために直径 3.5 mm の小孔があげられているので、厳密に言えば散乱角は正確には 180° ではないが、散乱角の 180° からのずれはわずかに 0.2° であるので無視できる。

3. 2. 3 飛行時間測定系

散乱粒子の飛行時間 (TOF: Time Of Flight) スペクトルを測定するためには、チャップリングに同期したスタート信号と検出器からのストップ信号との時間差を測定し、それらを各々の時間ごとに計数する (ヒストグラミング) 必要がある。このための方式としては以下に示す2種類が考えられる。

(a) 時間波高変換器 (TAC: Time to Amplitude Converter) + 波高分析器

(b) 時間デジタル変換器 (TDC: Time to Digital Converter) + コンピューター

(a) の方式は、時間差をパルス高 (アナログ信号) に変換し、これを AD 変換してヒストグラミングする装置であり、これまでの TOF 測定によく用いられてきた。この方式は、得られたパルス高を波高分析をして時間差測定をするため、用いる波高分析器の精度によって分解能が決定される。TAC を用いると非常に高分解能の測定が可能であり、現在最も時間分解能の高い TOF 測定にはこの TAC が用いられている。しかし、スタート信号とストップ信号が各々1個ずつである単現象 (シングルヒット) 測定なら有効であるが、1個のスタート信号につきストップ信号が多数個あるような多現象 (マルチヒット) 測定には多数個の TAC が必要となる。一方、(b) の方式は、時間差をデジタル信号に変換し、このデジタル信号のコンピュータ処理によりヒストグラミングを行う。その時間分解能は、用いられる発信器の周波数によって決定される。このため、分解能を上げるためには高い周波数を持った発信器が必要となる。スタート信号とストップ信号の間でデジタル計数しているのであるから、1つのスタート信号に対して多数個のストップ信号を対応させることが可能である。したがって、多現象測定には非常に有効である。散乱断面積の計算から、CAICISS では1個のスタート信号あたりのストップ信号数は平均1個以下と考えられるので、多現象測定の必要はないが、多現象測定が可能であればノイズの発生等による実信号の読み落としを防ぐことができる。また、(b) の方式はデータを直接コンピュータに取り込むことができるため、プログラミングにより柔軟なデ

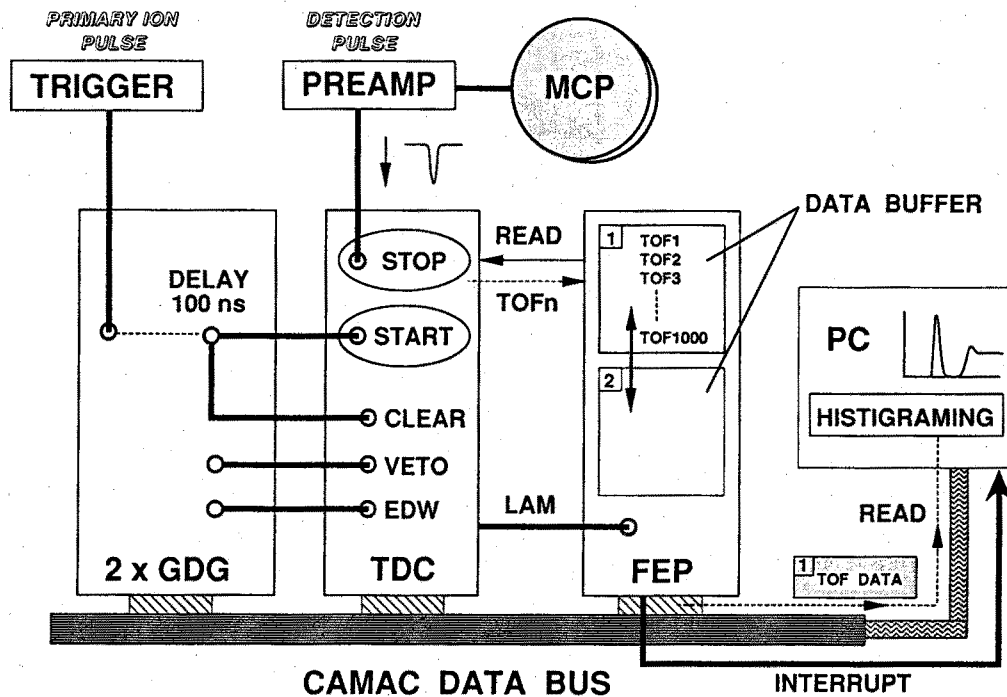


図3.4 CAMAC 飛行時間データ処理システム

ータ処理が可能である。そこで、(b) の方式を採用した。本研究で用いた TDC (LeCroy 社製 model 4208, U.S.A.) の時間分解能は 1 ns、入力可能なストップ信号数は最大 8 個である。

散乱粒子の飛行時間測定をコンピューターによって制御するため、インターフェースシステムには CAMAC (Computer Automated Measurement and Control; IEEE583-1975 規格) システムを採用しており、図3.4 に模式的に示したように、CAMAC データバスを通して、TDC、2 台のゲート・遅延信号発生器 (LeCroy 社製 model 2323A, U.S.A.; 以下 GDG 呼ぶ)、フロントエンドプロセッサ (Front-End-Processor; CES 社製 model ACC2180, Switzerland; 以下 FEP と呼ぶ) の 4 つのモジュールが接続されており、これらをホストコンピューター (NEC 社製 PC9801 RA; 以下 PC と略する) が制御している。図3.4 において、入射イオンのチョッピングに同期したトリガ回路 (パルス発生器に内蔵されている) のトリガ信号が GDG に入力されると、GDG から遅延信号 (100ns の遅延) がスタート信号として TDC に入力される。同時に、GDG は TDC を初期化 (CLEAR) し、TDC は時間計数を開始し、ストップ信号入力の待機状態になる。ただし、入射イオンが試料に到達するまでは実信号が発生しないので、ノイズの計数を抑えるため、この間は GDG のゲート信号により TDC へのストップ信号の入力が禁止 (VETO) されている。また、TDC の待機

状態の時間間隔も、GDG から EOW (End of Window) 信号が TDC に入力されるまで (典型的には $4.2 \mu\text{s}$) に制限されている。プリアンプにより増幅された検出器の出力信号がストップ信号として、TDC に入力されると、TDC はそれまでに計数していた時間を記憶する。このようにして、最大 8 個のストップ信号を受け取るか、GDG からの EOW 信号が入力されるまで、TDC は時間計数を続ける。時間計数を終わると、TDC は CAMAC データバス上に割り込み信号 (LAM: Look at me) を発生する。FEP には予めプログラムが PC から転送されており、FEP は、そのプログラムに従って LAM 信号待ち状態になっており、LAM 信号を受け取ると、TDC 内に記憶されている TOF データを 24 bit のデジタル信号として読み込み、これを時系列で FEP のバッファ内に一時的に貯めこむ。FEP のバッファは 2 つのデータ領域に分割されており、1 つのデータ領域がこれらの時系列 TOF データで満杯 (1000 個の TOF データ) になると、FEP はもう 1 つのデータ領域に新しい時系列 TOF データを貯めこみ始める。そして、それと同時に、PC に割り込み信号を送る。これを受けて、PC は満杯になったデータ領域の時系列データを読み込んで、各 TOF 毎に計数してヒストグラムを作っていく (これが飛行時間スペクトルになる)。PC がデータ読み込みのために FEP にアクセスしているのと同時に、FEP は上で述べた TDC へのアクセスとデータのバッファ内への貯め込みを行うことが可能であるため、この PC から FEP へのアクセスによるデッドタイムは無視できる。また、バッファ内へ時系列 TOF データ (1000 カウントの散乱粒子に相当する) を待機させておく時間は、通常の CAICISS スペクトルの測定では 0.5 s 以下であり、これは秒オーダーのリアルタイム観察においては無視できる。このような信号処理を一次イオンパルスの 1 回の入射ごとに繰り返すことにより、CAICISS スペクトルが測定される。測定の繰り返し (サンプリング) 周波数は、散乱粒子の飛行時間、FEP の信号処理時間 (デッドタイム: 1 個のストップ信号あたり約 $5 \mu\text{s}$)、および PC へのデータ転送時間 (約 100 k word/s) によって決まり、最大 50 kHz である。この値はデータを直接 PC に読み込む場合 (2.5 kHz) の約 20 倍に相当する。

こうして、CAICISS によるリアルタイム観察に適したエレクトロニクス上の高速化が実現された。これは、(1) ゲート遅延信号発生器 (GDC) を用いてハードウェア的な信号処理によって時間デジタル変換器 (TDC) の動作タイミングを制御したこと、(2) TDC からの TOF データの読み込みのために、ホストコンピュータ (PC) を直接に使用せず、TDC に高速にアクセスしうるフロントエンドプロセッサ (FEP) を採用したこと、(3) 時系列 TOF データの収集とそれらのヒストグラミングの作業をそれぞれ FEP と PC に分担させ、FEP 内のデータ領域を 2 つに分割して、2 つの処

理を同時に行えるようにしたことによる。

3. 2. 4 イオン加速管

表面構造やその動的変化の解析の目的にとっては、これまでに述べてきた飛行時間型エネルギー分析器の性能だけで十分であるが、散乱イオンと散乱の過程で中性化された中性原子を分離して検出することによりイオンの中性化を積極的に利用するために、試料と MCP の間にイオン加速管 (SUS304 製) を設けた。このイオン加速管に負の高電圧を印加すると、散乱粒子のうちイオンだけが加速され、測定される飛行時間スペクトルの測定において、イオンのスペクトルが中性原子のスペクトルよりも短い飛行時間の位置に現れる。したがって、イオンのスペクトル強度と中性原子のスペクトル強度を別々に測定することができる。これから、表面最外層とバルクに敏感な測定をそれぞれ独立に行えるうえ、表面原子の電子状態に関する情報も得ることができる。本研究において製作した加速管の全長は 270 mm、内径は 38 mm である。加速管に印加する電圧は、入射イオンビームのパルスがそこを通過するときにはオフで、試料から散乱粒子が戻ってくる時にはオンでなければならない。このため、印加する高電圧を、チョッピング偏向器の電圧と同期させて、パルス化する必要がある。パルス電源の仕様としては、デューティー (パルス幅/繰り返し周期) が 10 % 以上、印加電圧が -3 kV 以上が要求され、このような電源は市販されていないので、理化学研究所研究基盤技術部において新たに開発された。このパルス電源には送信管 (丸文社製 4PR-400A) が使用されており、パルスの電圧-時間特性は、最高電圧 -6 kV、最高繰り返し周波数 100 kHz、最大パルス幅 2 μ s、パルスの立ち上がり時間 200 ns であり、3 keV 以下のエネルギーをもつイオンと中性原子を飛行時間スペクトル上で分離するのに十分な性能を備えている。イオンと中性原子を分離して測定する場合、イオンビームのチョッピングに同期して、ゲート・遅延信号発生器から遅延信号 (1 ~ 3 μ s の遅延) がこのパルス電源にトリガをかけ、高電圧パルスがイオン加速管に印加される。

3. 2. 5 データ収集ソフトウェア

CAICISS のデータ収集のためのソフトウェアは、(1) 飛行時間 (TOF) データ処理プログラム、(2) CAICISS スペクトルの解析プログラム、(3) CAICISS スペクトルの角度分解自動測定プログラム、(4) CAICISS スペクトルの時間分解測定プログラ

ム、(5) 測定結果の表示プログラムから構成されている。

(1) は CAICISS スペクトルを測定するための基本プログラムであり、3.2.3 節で述べたように、高速化が要求されるため、FEP は LSI-11 C.P.U. (米国 DEC 社製) 対応の、PC は 8086 C.P.U. (米国 Intel 社製) 対応の機械語でプログラムされた。(1) はまた CAMAC インターフェースのドライバーとしても機能し、3.5 節で述べる MBE 装置の制御にはこれが使用されている。(2)~(6) は Turbo Pascal (Borland 社製) の言語でプログラムされた。(2) は CAICISS スペクトルにおける特定のスペクトルピークの位置とその積分強度を算出する部分で、角度分解データや時間分解データから特定のピーク強度の抽出を行う。(3) は、表面構造解析のために CAICISS スペクトルの角度依存性を自動測定するプログラムであり、RS-232C インターフェースを通して試料回転のためのステッピングモーターを制御して、試料の回転角を逐次変えながら、各々の角度の CAICISS スペクトルを測定し、これらを記憶容量 1 G byte のハードディスクに保存していく。(4) は、表面構造の動的変化の解析のために、試料の回転角を固定して CAICISS スペクトルの時間変化を時間分割 (典型的には 30 s) で測定するプログラムであり、PC に内臓されているインターバルタイマーによる割り込みを用いて、PC に設置された 8 M byte の RAM ディスクにスペクトルを時間分割で収集することができる (4 μ s 幅の TOF スペクトルの場合、最大 1000 枚)。(5) は測定結果を表示するプログラムであり、CAICISS の測定中に (1) のプログラムが動作していない (ヒストグラミングが終了して FEP からの次の割り込み信号を待機している) 時間に動作し、ほぼ連続的にリアルタイムでスペクトルの変化を表示することができる。また、(3) や (4) のプログラムによって測定されたデータについて、スペクトルの角度変化や時間変化を 3 次元で表示することもできる。

3. 3 測定用超高真空槽

3. 3. 1 真空排気系

測定用超高真空槽および真空排気装置の概略図を図 3.5 に示す。この真空槽は、従来の 10^{-11} Torr 台の超高真空 (UHV) より 1~2 桁すぐれた 10^{-12} ~ 10^{-13} Torr 台の極高真空 (XHV: Extreme High Vacuum) 槽を開発するための第一歩として、内壁からのガス放出を軽減するために電解研磨を施したステンレス鋼 (SUS304) を用いて製作された。真空排気系としては、粗引には、排気速度 340 l/min のロータ

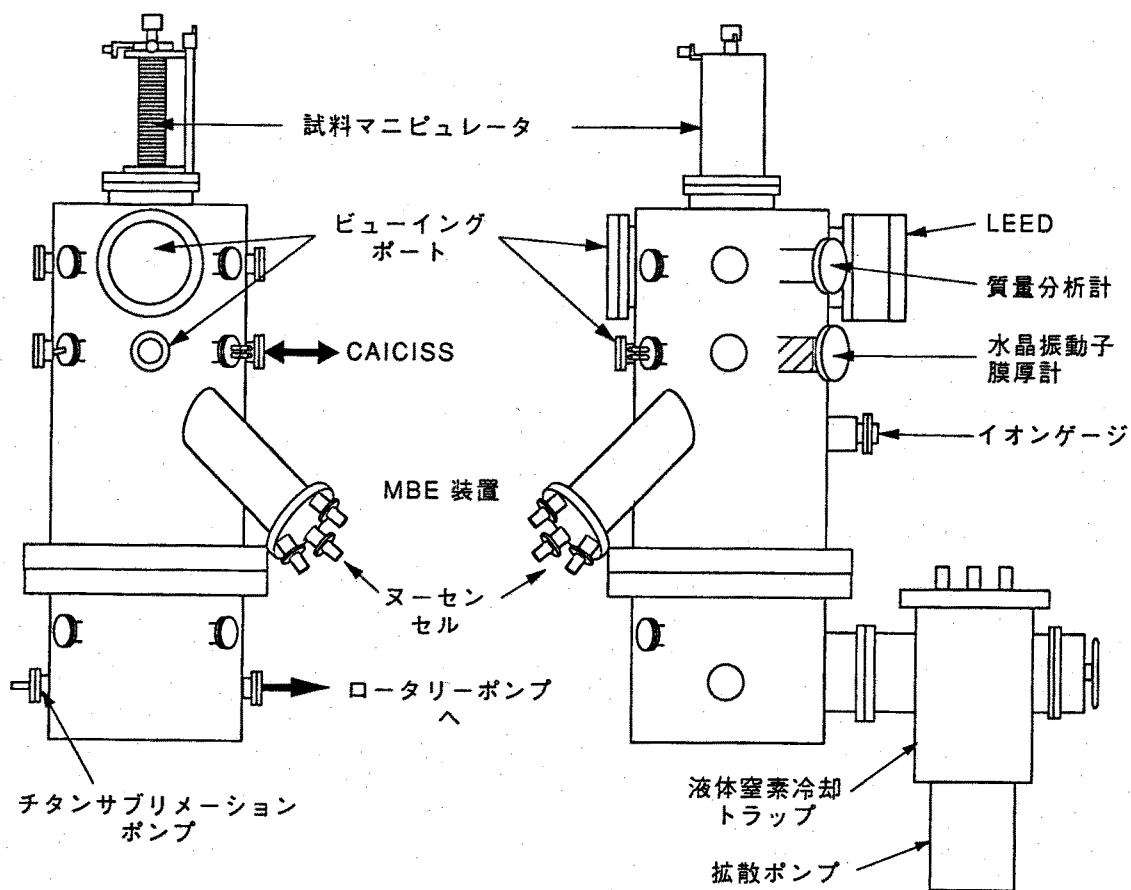


図3.5 測定用超高真空槽および真空排気装置の概略図

リーポンプ R.P. (EDwards 社製 E2M18, U.K.) を用いており、本引には、ポリフェニルエーテルを拡散オイルとする拡散ポンプ D.P. (EDwards 社製 E04, U.K.) と液体窒素冷却トラップ (VG 社製 CCT100V, U.K.) との組み合わせを用いている。また、真空槽の下部には、バッフルを介して、チタンサブリメーションポンプ T.S.P. (VG 社製 ST22, U.K.) が置かれている。真空槽は R.P. と D.P. とによって大気圧から排気され、 10^{-7} Torr 台の真空度に到達する。装置全体 (CAICISS 本体部も含める) をオープンによって、約 140°C で 10 ~ 12 時間のベーキングを行った後、T.S.P. を数回程度繰り返し動作させると、真空度は 1×10^{-10} torr から十数時間にわたって直線的に減少するが、 $2 \sim 3 \times 10^{-11}$ Torr に達したところで、イオンゲージ (VG社製 VIG17, U.K.) の指示は X線限界のためにほぼ一定になる。このように、本研究で製作された真空槽は、真空槽の内壁に電解研磨を施すと 10^{-12} Torr 台の極高真空が比較的容易に得られる可能性を示した。

3. 3. 2 試料マニピュレータと試料加熱装置

試料マニピュレータは、試料の X, Y, Z 方向の平行移動機構と 2 軸回転機構を備えた VG 社製 HPT150 を用いた。マニピュレータの主軸の回転により、CAICISS 軸と表面とのなす角 α (イオンの入射角) は $0^\circ \leq \alpha \leq 180^\circ$ の範囲で可変である。また、試料の面内回転により、試料の結晶方位の角度 ϕ (方位角) は $0^\circ \leq \phi \leq 180^\circ$ の範囲で可変である。イオンの入射角 α と方位角 ϕ の回転は、コンピューター制御のステッピングモーター (VG 社製 RD2M1K および RD2M2K) により駆動され、それぞれの回転駆動精度は、 $\pm 0.1^\circ$ と $\pm 0.5^\circ$ である。CAICISS スペクトルの試料回転角度 (α または ϕ) 依存性の測定は、3.2.5 節で述べたプログラムにより自動化されている。

試料は、図3.6 に示したように Ta (厚さ 0.1 mm) の試料ホルダーの裏面から取り付け、帯状の Ta 片を試料ホルダーに点溶接して試料を Ta 片で挟み込むことにより試料ホルダーに固定される。試料ホルダーには、試料の傾きを微調整するために 3 点の試料位置調整ネジが取り付けられているが、表面にかすりの角度でのイオン散乱において、これらが散乱に影響しないように、試料の位置は調整ネジの位置より高くなるようにされている。試料の回転の中心は、真空試料槽にマニピュレータを取り付ける前に、レーザービームの反射光によって調整される。

試料の加熱は、背面からの電子衝撃により行い、1300°C 程度までの加熱が可能である。温度が 600°C 以下の加熱は試料背面で加熱したタングステンフィラメントの傍熱により行った。

試料温度は、赤外線放射温度計 (CHINO 社製 IR-AP1CE, IR-AP2CS) により測定された。測定された温度は、アルメルークロメル熱電対を試料表面に接触させて熱電

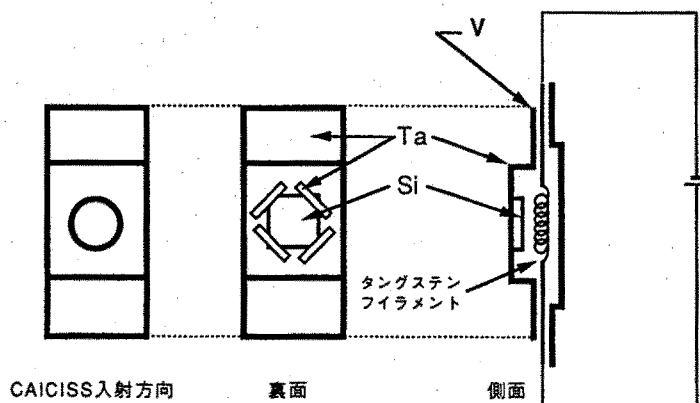


図3.6 試料ホルダーの概略図

対の読みと比較することによって校正した。

3. 3. 3 低速電子線回折 (LEED) 装置

LEED の測定には、市販の 4 枚グリッドの LEED 装置 (VG 社製 RFA 640) が用いられた。本研究では、研究対象となる表面の 2 次元周期構造の確認にのみ LEED 装置を用いた。

3. 3. 4 分子線エピタキシー (MBE) 装置

本研究では、半導体表面上の原子 (Au, Ag, Bi, Sb) の吸着や薄膜 (CaF_2 , AlAs, Ge) 成長などの表面動的過程の研究において、MBE 装置 (エイコーエンジニアリング製) を用いた。MBE 装置は、蒸着源である 3 本のヌーセンサーと MBE 成長時のガス放出抑止のための液体窒素冷却シュラウド、ヌーセンサー温度調節装置、ヌーセンサーシャッター駆動機構からなる。ヌーセンサーは 5cc の PBN (Pyrolytic Boron Nitride) るつぼを備えており、最大 1300°C まで昇温可能である。また、ヌーセンサー温度調節器は $\pm 2^\circ\text{C}$ の精度でヌーセンサー温度の設定が可能である。ヌーセンサーシャッター駆動機構は、コンプレッサーによる空気圧で作動 (開閉時間: 0.5 s 以下) し、CAMAC のインターフェースモジュールを通してコンピューター制御することができる。なお、MBE 成長における蒸着量と蒸着速度は、水晶振動子膜圧計 (入江工研製) によって校正される。MBE 成長を支配する重要な制御パラメーターとしては、ヌーセンサーの温度、シャッターの開閉時刻の他に、試料基板の温度と成長時の試料の方位が重要となるので、MBE 成長の制御装置として、上で述べた MBE の構成装置に、試料温度加熱装置と試料回転駆動機構 (試料マニピュレーターとスッテピングモーターによる駆動機構) を新たに含め、これらをまとめて "MBE システム" と呼ぶことにする。

3. 4 薄膜成長の自動制御化

分子線エピタキシー法 (MBE) による膜成長において、単原子層の精度で成長を制御するために、成長しつつある表面原子層の構造や組成を制御する必要性が増大している。このような膜成長の精緻な制御を行うためには、膜成長をその場で時間分解してモニターすることが必要である。この目的のために、従来、反射高速電子線

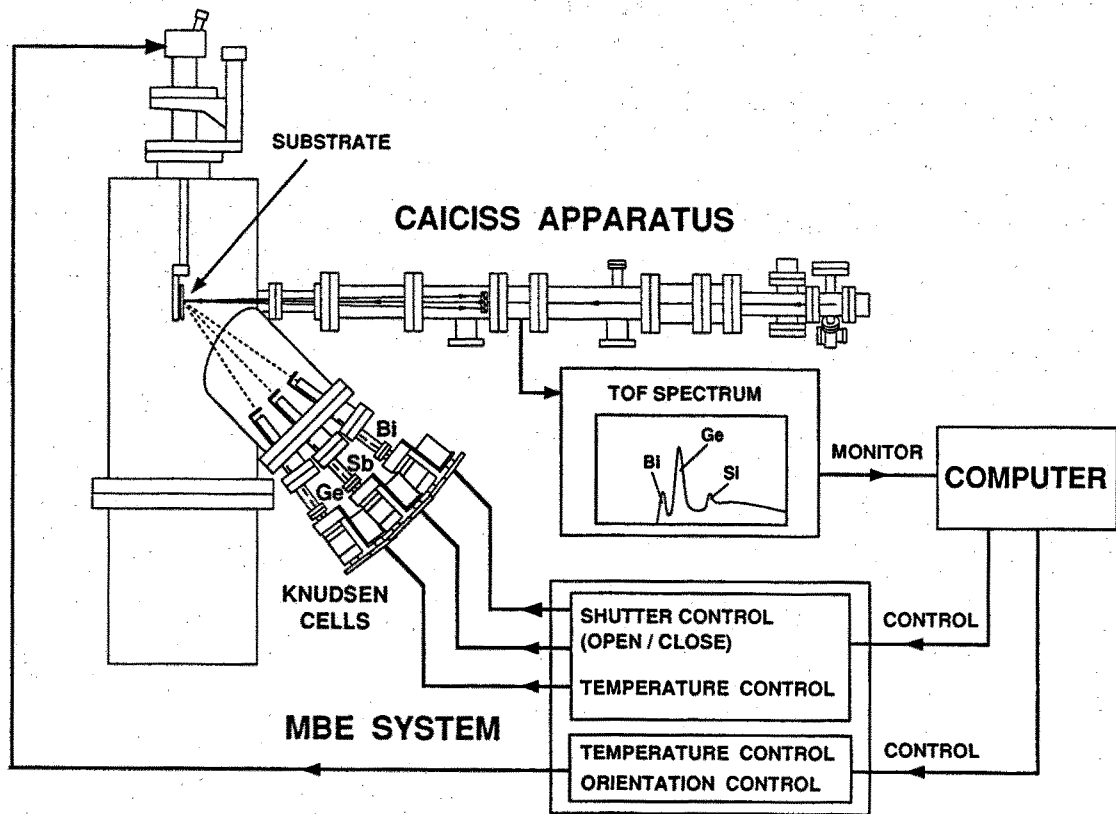


図3.7 CAICISS モニター膜成長自動制御装置の模式図

回折法 (RHEED) が多用されているが、表面の組成分析ができない等、得られる情報はおのずから限られるので、これを補う新しい手法の開発が待ち望まれている。第2章で述べたように、CAICISS は、表面構造解析の”実空間法”であるため、”逆格子空間法”である RHEED と相補的な情報を提供できるうえ、膜成長によって動的に変化しつつある表面の構造や組成をリアルタイムで追跡するのに極めて適している。このような特徴を利用して、CAICISS の装置と MBE システムとを組み合わせることにより、膜成長過程を CAICISS によってリアルタイムでモニターしながら、モニターした情報を MBE システムにフィードバックし、膜成長の自動制御を行う新しい装置—”CAICISS モニター膜成長自動制御装置”—を開発した。本装置を用いることにより、薄膜成長しつつある表面最外層の構造や組成を自動制御することができる。

図3.7 に、CAICISS モニター膜成長自動制御装置の模式図を示す。装置は前節で述べた MBE システムと CAICISS の装置から構成されている。CAICISS スペクトルの測定から得られる情報は以下の通りである。まず、異なる種類の元素は測定されるスペクトルにおいて異なるピークを与えるので、それらのピークのエネルギー位

モニターできる量

(1) 元素の種類	a, b, \dots (種類)
(2) 元素の表面存在量	I_a, I_b, \dots (ML)
(3) 元素の組成比	$I_a / I_b, \dots$ (%)
(4) 元素の時間微分変化量	$dI_a / dt, \dots$ (ML/s)
(5) 1回散乱, 多重散乱強度	I_S, I_M
(6) 散乱イオン, 散乱中性原子強度	$I_{ion}, I_{neutral}$
(7) 結晶構造完全性	$I_{random}, I_{aligned}$

制御パラメーター

(1) モニター時間長さ	τ
(2) シャッター開閉時刻	t_{open}, t_{close}
(3) ヌーセンセル温度	T_{K-cell}
(4) 試料温度	T_{sample}
(5) 試料方位	α, ϕ

表3.2 膜成長自動制御に関わる機能

置、強度、その時間変化から、表面最外層の元素の種類、存在量、その時間微分変化量をモニターすることができる。注目する元素が表面の単原子層内にのみ存在する場合には、そのピークは表面近傍の原子との1回散乱による鋭いものであるが、原子層がある厚さ(数~10数原子層)を越えて堆積すると、ピークの低エネルギー側にブロードな構造が現れてくる。このブロードな構造は、ある厚さをもった原子層内での多重散乱によるもので、したがってその厚さに依存する。この多重散乱の強度をモニターすることにより、膜の成長モードに関する情報を得ることができる。散乱されてくるイオンと中性原子とをイオン加速管によって分離すれば、イオンと中性原子によるスペクトルそれぞれの強度から、表面の最外1~2原子層に敏感な情報と表面下の数~10数原子層(バルク)に敏感な情報とが同時に得られるとともに、イオンの中性化確率の評価から、表面の電子状態に関する情報も得られる。また、成長しつつある膜結晶に対するCAICISSの軸方向を、シャドーイング効果が起こる原子整列方向に、あるいは、フォーカシング効果が起こる非整列方向に固定して散乱強度をモニターすることにより、成長膜結晶の表面下の構造完全性を評価することができる。

本装置は次のように動作する。膜成長中、CAICISSはスペクトルを10s程度の時間間隔で時間分解してモニターする。CAICISSスペクトルから得られる上述の情

報が逐次コンピューターに送られ、コンピューターは予めプログラムされた条件に従って判断を下し、MBE システムにリアルタイムでフィードバックをかけて、ヌーセルの温度やシャッターの開閉時刻など、図中に示した制御パラメーターを適切に実行制御することにより、膜成長を自動制御する。本装置の機能を表3.2 にまとめて示す。

3. 5 実験方法

この節では、以下の CAICISS の実験で必要となるいくつかの共通の実験方法である試料表面の作成条件と CAICISS による測定法と測定条件について述べる。

3. 5. 1 試料

実験において試料には、Si(111) と Si(001) の2つの面のシリコン基板、InAs(001) 基板、および GaAs(001) 基板を用いた。ここでは、表面の清浄化に特に留意したシリコン基板についてのみ述べる。

金属-半導体初期界面構造とその上の表面動的過程の研究(第4章、第7章)および絶縁体-半導体界面構造(第5章)には、2インチのN型Si(111)ウエハー(抵抗率： $\rho = 3 \Omega \cdot \text{cm}$ 、厚さ： $230 \mu\text{m}$)を用い、 $17 \times 17 \text{ mm}^2$ の大きさに切断して用いた。また、Geのサーファクタント媒介エピタキシーの研究(第8章)では、6インチのP型Si(001)ウエハー(抵抗率： $\rho = 1.3 \sim 1.7 \Omega \cdot \text{cm}$ 、厚さ： $675 \mu\text{m}$)を同じサイズに切断して用いた。これらの試料の表面は、厚い酸化膜で覆われているので、試料表面の清浄化を容易にするために、市販の半導体洗浄液セミコクリーン 23 (フルウチ化学社製)を用いて酸化膜のエッチングを行った。以下にエッチングと洗浄の手順を示す。

- 1) 純水中で超音波洗浄する。
- 2) セミコクリーン 23 中で約 5 分超音波洗浄した後、同量のエタノールを追加して、さらに約 3 分超音波洗浄する。
- 3) エタノールとアセトンの 1:1 溶液中で超音波洗浄を 2、3 度繰り返す。
- 4) 純水中で超音波洗浄する。

こうして洗浄された Si 基板を乾燥させた後、試料ホルダー(図3.6 参照)に取り付け、真空槽に導入する。このとき、表面には薄い酸化膜と大気中で吸着した汚染物がある。これらを除去するため、まず、試料ホルダーと試料の脱ガスをするため、

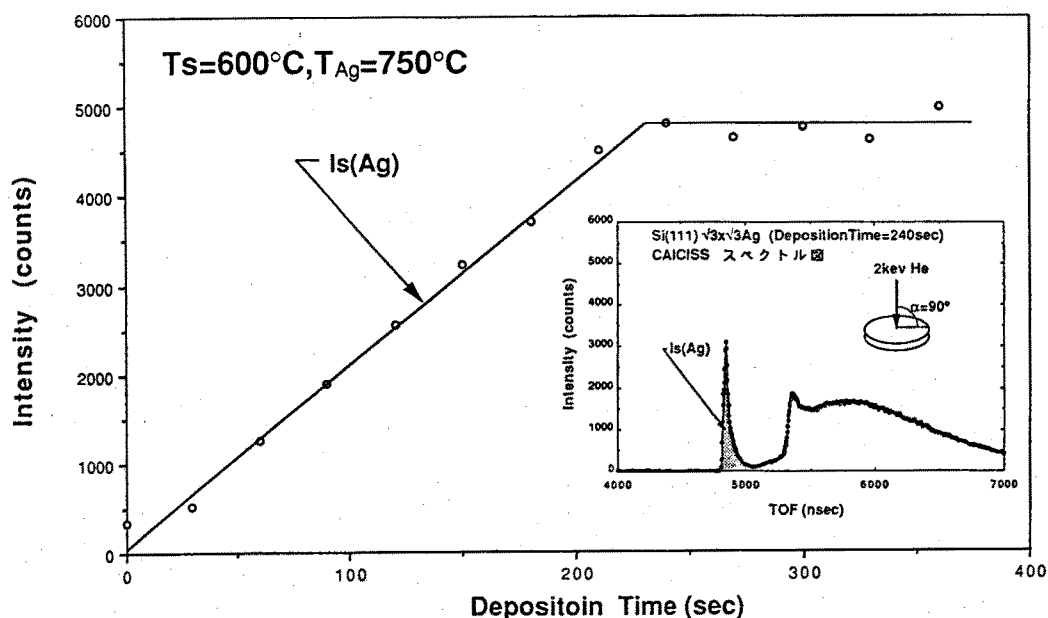


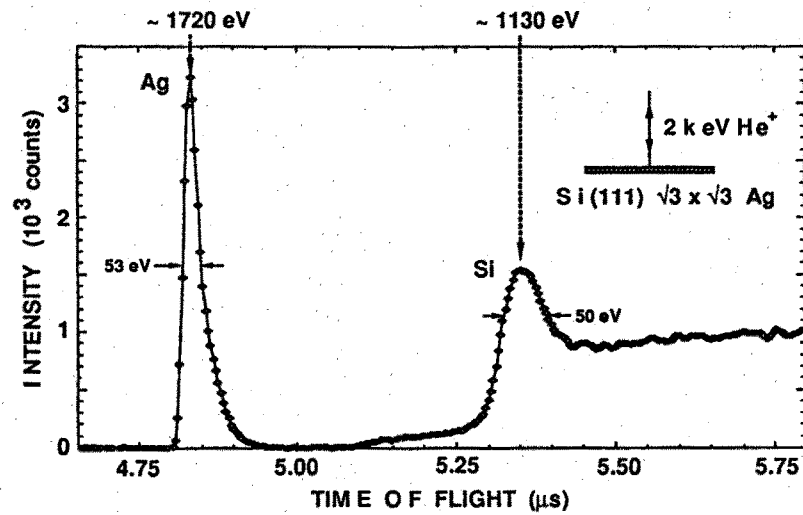
図3.8 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の作成条件における Ag 信号強度の蒸着時間変化

これらを約 12 時間 700°C に保持する。十分な脱ガスの後、 10^{-10} mbar 台の超高真空中で電子衝撃法により約 1200°C で 2 ~ 3 秒間加熱（フラッシュ）することにより、清浄表面が得られる。この清浄化の確認は、LEED パターン（Si (111) の場合は 7×7 パターン、Si (001) の場合は 2 ドメインの 2×1 パターン）と CAICISS スペクトルによる表面組成の分析により行う。ここで、Si (111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面（ $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag）の作成法について触れておく。 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面は Ag の蒸着時の基板温度が 300 ~ 650°C の広い範囲で作成できるが、温度が低い場合、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ の 2 次元相の上での Ag の島状成長が著しくなる。この場合、Ag の 2 次元相が完成する Ag の蒸着量（1 ML）以上の量の Ag が表面にあると、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の上の Ag の島の構造が CAICISS による構造解析に影響する恐れがある。そこで、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の作成は、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ の 2 次元相完成後は Ag 原子の吸着と脱離がほぼ平衡していると考えられる高い基板温度 600°C で Ag の蒸着を行った。このときの CAICISS スペクトルの Ag 原子にもとづくピークの強度を蒸着時間に対してプロットした結果を図 3.8 に示す。

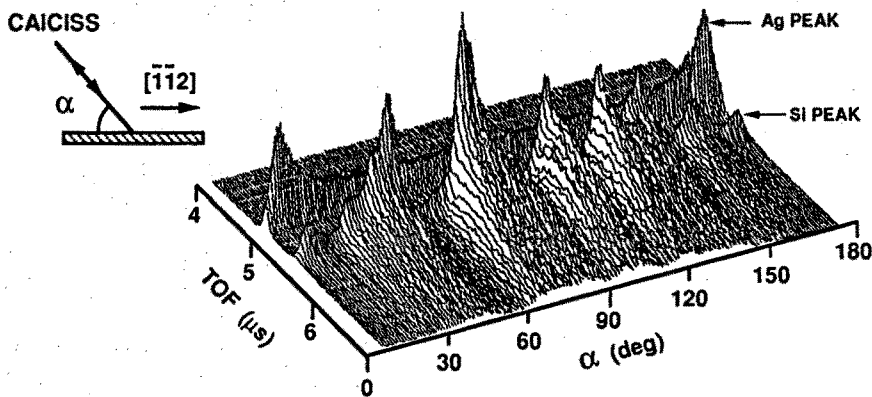
3. 5. 2 CAICISS の測定方法と測定条件

図 3.9 に CAICISS による測定法の例を Si (111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の場合について

(a) 飛行時間スペクトル測定 (表面の組成分析)



(b) 角度分解測定 (表面構造の定量解析)



(c) 時間分解測定 (表面構造の動的変化の解析)

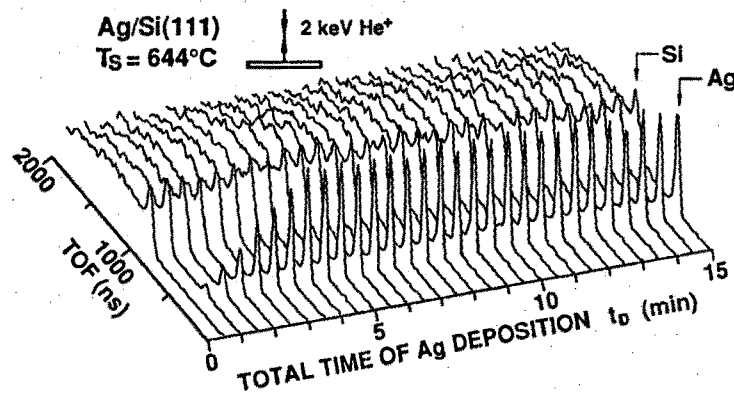


図3.9 CAICISS による測定法を示す例

示す。CAICISS の測定の基本は、飛行時間スペクトルの測定であり、飛行時間スペクトル (CAICISS スペクトル) 上で分離された各々の元素にもとづくピークの強度から、表面の組成分析が行える (図3.9(a))。CAICISS スペクトルの詳細な解析から、表面構造を導き出すことも可能であるが、一般に、CAICISS によって表面構造を定量解析するには CAICISS スペクトルが試料の回転角 (CAICISS 軸の試料に対する方向: イオンの入射角 α および 方位角 ϕ) にどのように依存するかを角度分解で測定する (図3.9(b))。CAICISS によって表面構造の動的変化を解析するには、CAICISS 軸方向を固定して、CAICISS スペクトルを時間分割で測定する (図3.9(c))。

本研究では、CAICISS による研究は全てエネルギー 2 keV の He^+ イオンをプローブに用いた。連続イオンビームの試料電流は 30 ~ 80 nA、パルスイオンビームの試料電流は 100 ~ 200 pA である。また、ビーム径は 1 ~ 2 mm、時間分解能 (イオンのパルス幅) は、40 ~ 100 ns である。スペクトルの測定時間は、表面の組成分析のためには、5 ~ 10 分、角度・時間分解測定では 30 秒であった。分析のためのイオンの全照射量は最大で $\sim 10^{13}$ ions/cm² 以下であり、この量は表面の原子密度に比べて小さく、CAICISS 測定による試料損傷は無視できる。

3. 6 結言

本章では、新しく開発した同軸型直衝突イオン散乱分光 (CAICISS) 装置と、この装置を用いて各研究対象に実施した共通の実験方法について述べた。新しく開発した装置は、第2章で CAICISS 法として提言した表面構造とその動的変化の解析に有効な特徴を備えており、表面解析法のみならず膜成長過程などの表面の制御法にも有効であることが確認された。この装置は、以下の各章で述べる研究対象に応用され各々の研究分野で有意義な結果が得られる。

参考文献

- *1) M. Katayama, E. Nomura, N. Kanekama, H. Soejima, and M. Aono: "Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy (CAICISS): A Novel Method for Surface Structure Analysis", Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. B33, 857 (1988).
- *2) I. Kamiya, M. Katayama, E. Nomura, and M. Aono: "Separation of

- Scattered Ions and Neutrals in CAICISS with an Acceleration Tube',
Surf. Sci. 242, 404 (1991).
- *3) M. Katayama, C. F. McConville, M. Kawai, and M. Aono: "Novel
Automated Method for oxide superconductor film growth", RIKEN Review
2, 25 (1993).
- *4) 片山光造, 野村英一, 金釜憲夫, 副島啓義, 青野正和: "新しい材料表面
・界面評価法 - 同軸型直衝突イオン散乱分光法 (CAICISS)", 第 28 回真空
に関する連合講演会プロシーディングス, 真空 第 31 巻 第 5 号, 377
(1988).
- *5) 白石明, 新岡勇三, 笹本哲司, 後藤栄一郎, 片山光造, 青野正和: "電解研
磨ステンレス鋼 XHV (極高真空) 槽の試作 (I)", 第 28 回真空に関す
る連合講演会プロシーディングス, 真空 第 31 巻 第 5 号, 146 (1988).
- *6) 青野正和, 片山光造, 神谷格, 野村英一: "微小領域の機能評価法とその応
用 - 新しい低速イオン散乱分光法 -", 応用物理 第 59 巻 第 3 号,
336 (1990).
- *7) 林茂樹, 丸井隆雄, 寺本晃, 谷口純一, 梶川鉄夫, 副島啓義, 野村英一,
片山光造, 青野正和: "同軸型直衝突イオン散乱分光装置 (CAICISS) とそ
の応用", 島津評論 第 47 巻 第 1 号, 11 (1990).
- *8) 片山光造, 中山知信, 青野正和: "CAICISS による表面構造モニターとそれ
による膜成長コントロール", 表面科学 第 14 巻 第 7 号, 423 (1993).
- 1) Y. Yamauchi, S. Nishihara, R. Shimizu, H. Hashimoto, and I. Kato, *Proc. 8th
Symp. on IS/AT'84, Tokyo*, 447 (1984).
- 2) Y. S. Chen, G. L. Miller, D. A. H. Robinson, G. H. Wheatley and T. M.
Buck, *Surf. Sci.* 62, 133 (1977).
- 3) S. B. Luitjens, A. J. Algra, E. P. Th. M. Suurmeijer and A. L. Boers,
Appl. Phys. 21, 205 (1980).

第4章 金属-半導体初期界面構造*1,*2)

4. 1 緒言

本章では、ALICISS および CAICISS を用いて、代表的な金属-半導体初期界面である Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°-Au 表面 ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面と略する) および Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°-Ag 表面 ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面と略する) の構造を解析した結果について述べる。金属-半導体初期界面の構造を明らかにすることは、表面科学の基礎研究にとっても、金属-半導体界面の形成過程における金属と半導体の合金化や界面の急峻性の評価と関連して、半導体素子開発に代表される応用研究にとっても重要である。 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面および $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面は、Si(111)7x7 清浄表面に適当な温度で Au および Ag を単原子層 (1 ML = 7.8×10^{14} atoms/cm²; Si 結晶の (111)面の原子密度) 程度吸着させたとき形成される $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ の表面周期をもつ 2次元相であり、これらの表面の構造は、代表的な金属-半導体初期界面構造として、多くの研究者がほとんどすべての表面構造解析手法を駆使して研究されてきたにもかかわらず、まだ最終的な合意が得られていない、表面科学における長年の懸案である。本研究では、これらの表面の構造を ALICISS ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面) および CAICISS ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面) によって解析した。

4. 2 Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°-Au 表面構造

本研究は、低速の Na⁺ イオンを用いた ALICISS により $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面構造を解析したものであり、実験は大阪大学工学部電子工学科大学院塙研究室において行われた。実験装置と実験方法について簡単に述べておく。実験装置は、試料真空槽 (到達圧: $\sim 10^{-10}$ Torr)、ALICISS 装置、試料マニピュレータ、LEED-AES 装置、および Au 蒸着源から構成されている。ALICISS 装置は、熱放出型の Na⁺ イオン源、2組の Einzel レンズ、および静電偏向型エネルギー分析器 (127° 円筒型、 $E/\Delta E = 25\sim 30$ 、検出器: チャンネルトロン) からなる。散乱イオンのエネルギースペクトルの測定において、統計的に十分な散乱イオン強度を得るために必要な Na⁺ イオンの照射量は、1測定点あたり、約 4×10^{10} ions/cm² であり、測定中のイオン照射による表面汚染や表面損傷は実質的に無視できる。本研究では、実験の散乱角を 140° に固定し、入射エネルギー 900 eV の Na⁺ イオンを用いて、ALICISS 測定を行った。Au/Si(111) 系の超格子構造の研究として、これまでに LEED および AES

による測定結果から、Si(111)7x7 清浄表面上に基板温度 700°C に保った状態で Au を蒸着すると、Au 原子は約 1.0 の付着確率で表面に吸着していき¹⁾、蒸着量の増加に伴って、5x1 (約0.4 ML)、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ (約 1.0 ML)、6x6 (約 1.5 ML) の2次元相を形成していくこと¹⁻³⁾が報告されている。これにもとづいて Si(111)7x7 清浄表面上に基板温度 700°C で Au を約 1.0 ML 蒸着することによって、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au 表面を作成した。この表面について、以下の ALICISS 測定を行った。

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au 表面から散乱された Na⁺ イオンのエネルギースペクトルの例を図4.1 に示す。散乱条件を図中に示した。スペクトルは1本のピークから成っており、ピークのエネルギー位置 ($E/E_0 = 0.66$) は、Au と Na との2体弾性衝突 (1回散乱) モデル (式 (2.1)) にもとづいて計算されたエネルギー位置 $E/E_0 = 0.661$ (図中の矢印参照) にほぼ一致していることが分かる。準1回散乱によるピークのエネルギー位置は1回散乱によるピークにきわめて近い (例えば、2° の小角散乱の後、138° の大角散乱をした場合、 $E/E_0 = 0.664$ のエネルギー位置にピークを与える) ことから、このスペクトルピークには準1回散乱が寄与していると考えられる。このように、スペクトルには、準1回散乱によるピークのみがみられ、従来のアルカリイオン散乱⁴⁻⁵⁾において観察されるような多重散乱が寄与していると考えられる。

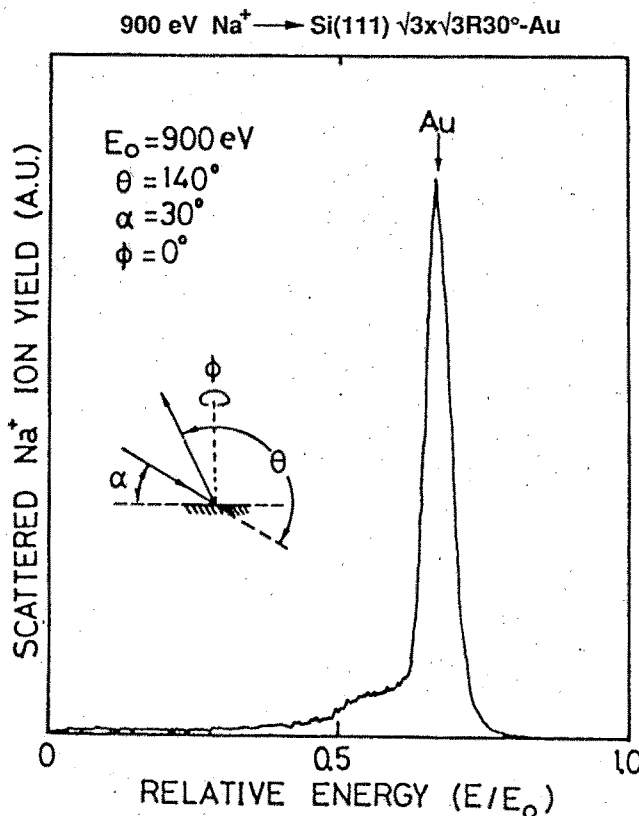


図4.1 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au 表面の ALICISS スペクトルの例

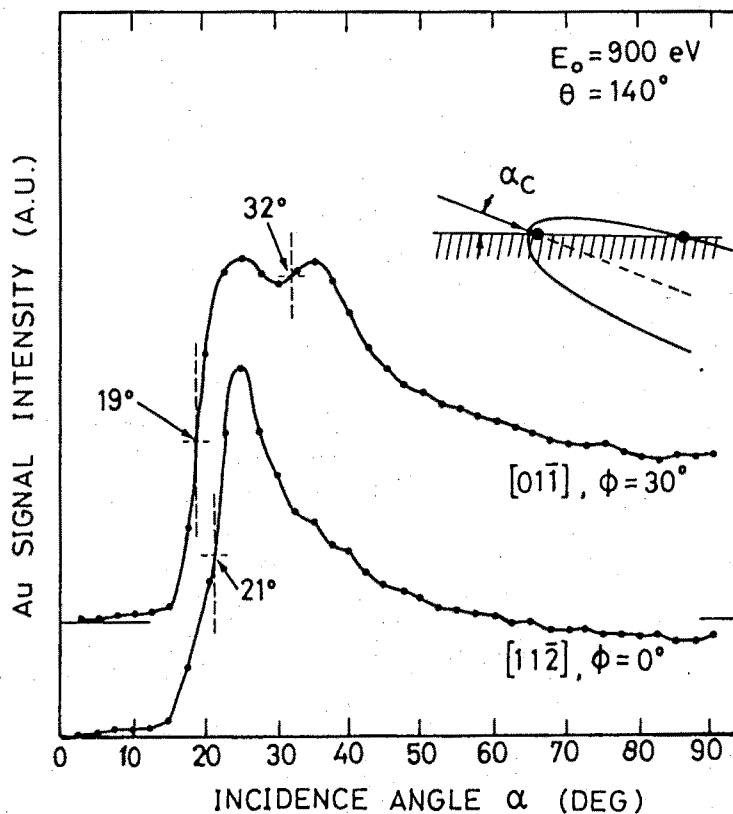


図4.2 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面の Au 原子からの散乱強度の入射角 α 依存性

ークはみられないことから、直衝突条件においては多重散乱の寄与が最小化されていることが分かる。なお、 $E/E_0 = 0.015$ のエネルギー位置に Si にもとづく 1 回散乱ピークが予想されるが、エネルギーがきわめて小さい散乱イオンに対しては検出器（チャンネルトロン）の検出効率が小さくなるため、Si にもとづくピークは観測されなかった。

$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面の Au 原子から散乱された Na^+ イオンの強度をイオンの入射角 α （表面から測った角度）の関数として、 $[11\bar{2}]$ （方位角 $\phi = 0^\circ$ ）と $[01\bar{1}]$ （ $\phi = 30^\circ$ ）の 2 つの方位についてプロットした結果を図 4.2 に示す。両方位とも、 α の値をゼロから増やしていくと、Au による散乱強度がある臨界角 α_c において急激に増加している。これは、 $\alpha < \alpha_c$ においては、全ての表面原子が隣接する原子のシャドーコーンの中に入るため、散乱は観測されなくなるが、 α の値を増やしていくと、臨界角 α_c において表面原子はシャドーコーンの中から出るため、散乱イオン強度が急激に増加するためである。ここで重要なことは、 $[11\bar{2}]$ 方位では 1 つの臨界角が 21° 付近に 1 つ存在し、 $[01\bar{1}]$ 方位では臨界角が 19° と 32° に 2 つ存在し、その変化の大きさは 32° の方が小さいことである。臨界角の値はシャドーコーンの

形状と表面原子配列に依存しており、シャドーコーンの計算にもとづいて上述の臨界角の実験値を説明しうる表面構造モデルを次に検討する。

$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面構造については、これまでに各種の解析手法を用いて構造解析が行われ、いくつかの構造モデルが提唱されているが、未だ結論はでていない。図4.3 に $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面構造についてのいくつかの構造モデルを示す。ここでは、Au 原子の被覆度が 1 ML の構造モデル、すなわち、(a) Triplet Overlayer (TO) モデル¹⁾、(b) Triplet Coplanar (TC) モデル²⁻³⁾、(c) Modified Triplet Coplanar (MTC) モデルについて主に検討する。これらのモデルは、ともに、Au 原子が3個ずつ凝集してトリプレットクラスター（またはトライマーとも呼ぶ）を形成している。(a) のモデルは Lelay ら¹⁾のオージェ電子分光法 (AES) による Au 原子の被覆度の測定から提案されたモデルであり、トリプレットをなす Au 原子は 1 ML の Si 第1層の上に位置している。(b) のモデルは Yabuuchi ら^{2,3)}の低速電子線回折1回散乱強度平均化抽出法 (LEED-CMTA) による解析から提案されたモデルである。このモデルでは、表面第1層の Si 原子が蜂の巣 (Honeycomb) 構造 (原子密度は $2/3$ ML) をとり、この Si 層と同じ高さで、トリプレットをなす Au 原子が Si の各蜂の巣構造の中央に配列している。(c) のモデルは、本研究において新たに導入したモデルである。また、Au 原子の被覆度が $2/3$ ML ((d) Hoeycomb (HC) モデル) および $1/3$ ML ((e) $1/3$ ML モデル) のモデルについても導入した。これらの各構造モデルを詳細に検討するため、構造パラメータとして、Au 原子の原子間距離 S 、Si 第1層に対する Au 原子層の高さ H 、および Si 第1層の原子密度 ($1/3$ ML、 $2/3$ ML、1 ML) を設けて、各構造モデルについて、パラメータをいくつかの値に変えた場合に予想される臨界角 α_c を計算した。計算では Thomas-Fermi-Moliere ポテンシャルによって決定した $\text{Na}^+\text{-Au}$ と $\text{Na}^+\text{-Si}$ におけるシャドーコーンを用いて、隣接する Au 原子と Si 原子のシャドーコーンによって隠されない Au 原子の個数を α と試料方位の関数として求めた。その際、Au 原子が、第3隣接原子までの Au 原子および第6隣接原子までの Si 原子によって受けるシャドーイング効果を考慮した。各構造モデルに対して構造パラメータを様々な値に変えて行った計算結果のうち、臨界角 α_c の実験値と最も一致が良い場合の臨界角の計算値と、それらの α_c において”見え始める” Au 原子の個数を、表4.1 にまとめて示す。TOモデルでは、 $[11\bar{2}]$ 方位における α_c の計算値が実験値と一致していないことが分かる。また、TCモデルにおいても計算値と実験値の一致が十分でない。これに対して、MTCモデルに対する計算値は $[11\bar{2}]$ 方位における 15° を除いて実験値の3つの臨界角を再現しており、実験結果とかなりよく一致していることが分かる。

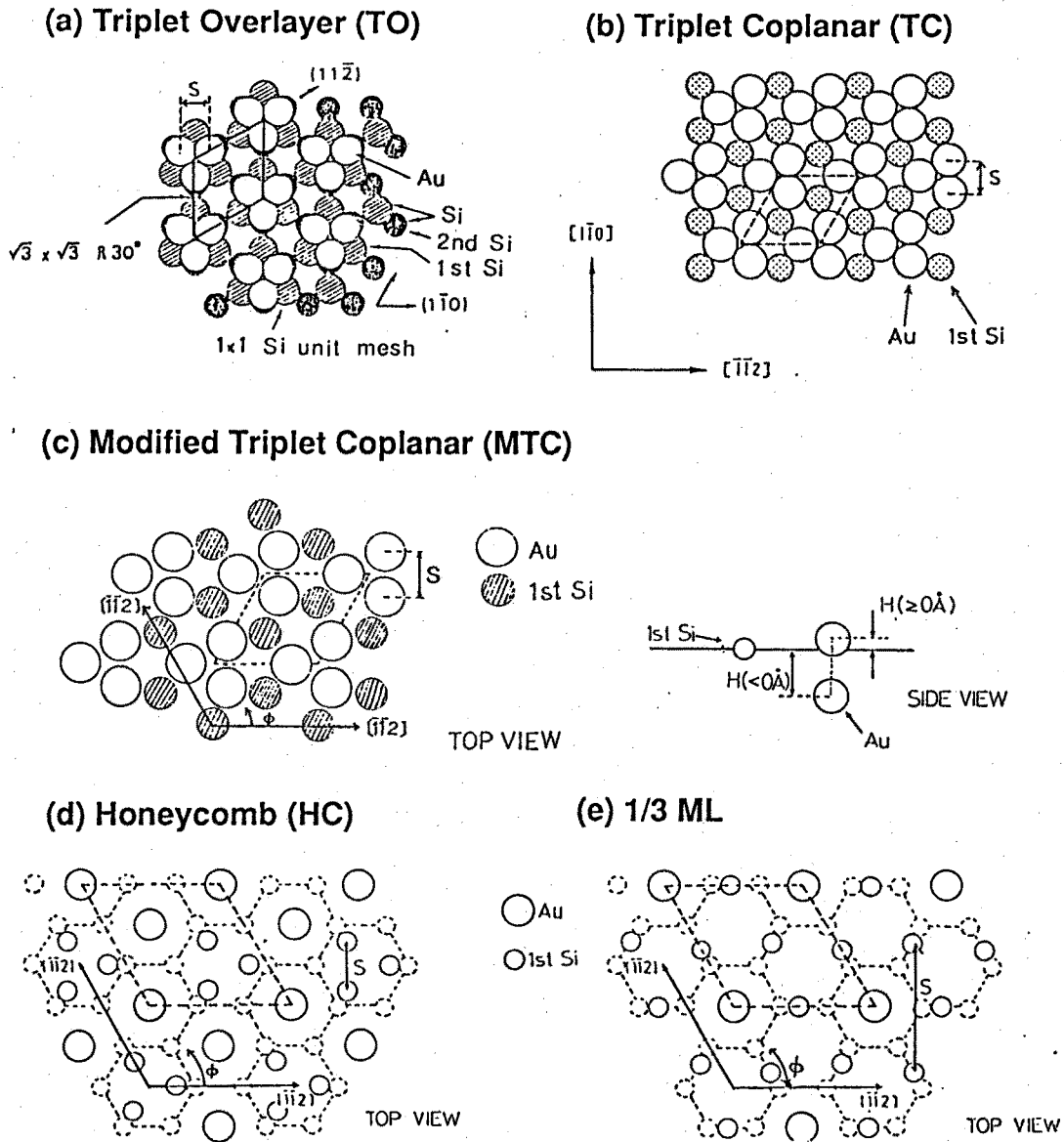


図 4.3 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au 表面のいくつかの構造モデル

Model	$\alpha_c (\phi = 0^\circ)$	$\alpha_c (\phi = 30^\circ)$
TO ^a	15°(3)	18.5°(2), 30.8°(1)
TC ^b	15°(1), 27.1°(2)	17.8°(1), 23.3°(1), 31.5°(1)
MTC ^c	15°(1), 21.2°(2)	19.1°(2), 30.2°(1)
HC ^d	15°(1), 21.5°(1)	15.5°(1), 24°(1)
$\frac{1}{3}$ ML ^e	24.9°(1)	9.5°(1)
Expt.	21 ± 0.5°	19 ± 0.5°, 32 ± 0.5°

表 4.1 図 4.3 の構造モデルに対する臨界角 α_c の計算値と実験値

図4.3の $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au表面のいくつかの構造モデルについて、臨界角 α_c の計算値と実験値を比較することにより導かれた改良されたTC (Modified TC; MTC) モデルを図4.4に示す。このモデルでは、表面最外層は $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°の表面周期で配列したAu原子のトリプレットクラスターからなり、このAu最外層の下に、蜂の巣構造をもつSi層がある。トリプレットクラスター内のAu-Au距離 S は2.9 Å、Au層とSi層の間隔 H は0.3 Åであり、Si層の原子密度は2/3 MLである。このような構造を考えれば、実験で求められた臨界角の値が次のように説明される。図4.4において、A, B, Cと記された3つのAu原子を考える。 $[01\bar{1}]$ 方向からイオンを入射する場合、入射角 α が小さい間は、A原子はF原子後方のシャドーコーンの中に、また、B, C両原子はいずれもG原子のシャドーコーンの中にそれぞれ隠されているので、結局、A, B, C原子からの散乱は起きない。ところが、 $\alpha=19^\circ$ 付近になると、まずA, B原子はそれぞれF, G原子のシャドーコーンの外側に位置するようになるので、A, B両原子からの散乱が観測されるようになる。この段階では、C原子は、まだB原子のシャドーコーンの中に隠されているので、散乱に寄与していない。さらに α が大きくなって、 $\alpha=32^\circ$ になると、C原子はB原子のシャドーイング効果を受けなくなるので、これによる散乱が加わる。このように、MTCモデルの $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°単位胞内の3個のAu原子のうち、 $\alpha_c=19^\circ$ においては2個のAu原子が、 $\alpha_c=32^\circ$ においては1個のAu原子が散乱強度の上昇に寄与していることは、 $\alpha=19^\circ$ での散乱強度の上昇が $\alpha=32^\circ$ のそれよりも大きいことを示唆している。こうして、 $[01\bar{1}]$ 方位における $\alpha=19^\circ, 32^\circ$ に観測された2つの臨界角が説明される。一方、 $[11\bar{2}]$ 方位では、 $\alpha_c=21^\circ$ の実験値は、Si原子P(またはQ)がAu原子D(またはE)をシャドーする角度に相当している。なお、このモデルでは、Au原子FがAu原子Cをシャドーする臨界角として $\alpha_c=15^\circ$ が計算から予測されるが、実験ではみられない。この理由についてはまだ不明であるが、おそらく、F, C両原子がかなり離れているためにシャドーイング効果が弱められるためと考えられる。B, C原子間距離は2.9 Åと求められたが、この値はバルクのAuの最近接距離に近い。F-A(またはG-B)原子の方向はイオンの入射方位から約 10° ずれているが、 Na^+ という重い低速イオンのシャドーコーンが太い(例えば、 $\text{Na}^+(900\text{eV})\text{-Au}$ のシャドーコーンの半径はAu原子から4 Å離れた位置で1.6 Åである)ために、F-A(またはG-B)のシャドーイング効果が観測にかかることが分かる。

$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au表面においてAu原子のトリプレットクラスターが $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°の周期で配列していることは、すでにLe Layらによって、Au原子の被覆度の測定値

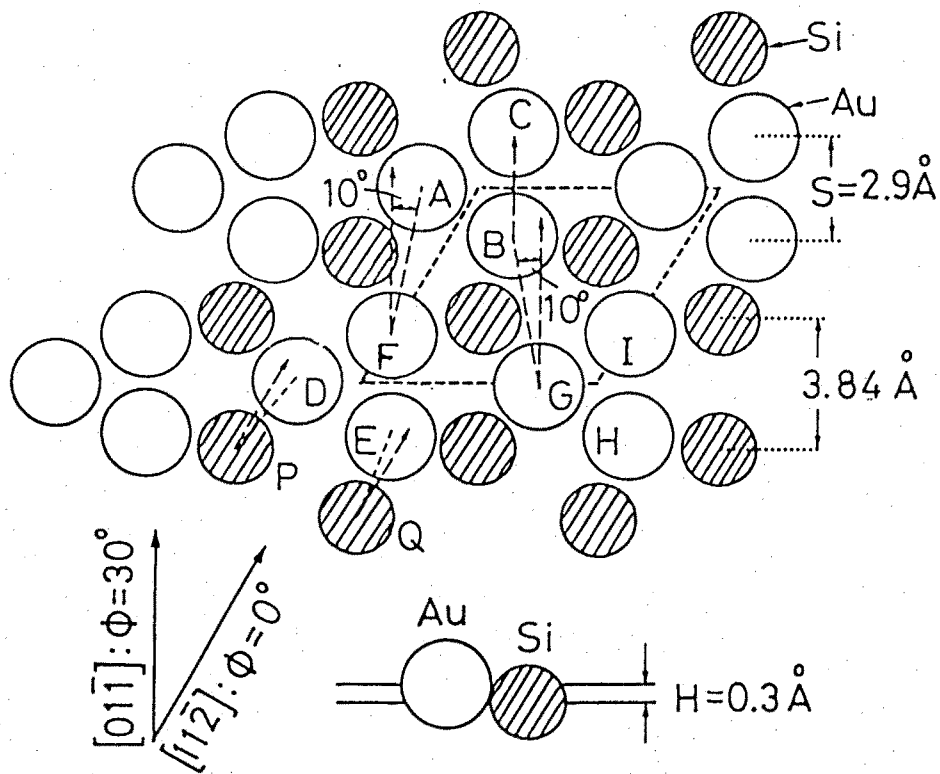


図4.4 本研究により導かれた $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面の構造モデル (Modified Triplet Coplanar (MTC) モデル)

(1 ML)¹⁾ から示唆されていたが、本研究において、トリプレットクラスターが存在する直接の証拠を初めて示した。このことは、今後、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面の構造を最終的に決定するうえで重要である。現在、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面の最外層の Au 原子の下の Si 原子層の構造や、Au 原子がその下の Si 原子層にどのように位置するのかなどについては、未だ最終的な結論が得られていないが、表面最外層が Au 原子のトリプレットクラスターからなることについては合意が得られている。なお、本研究の解析では、スケーリングファクター $C=0.90$ の Thomas-Fermi-Moliere ポテンシャルによって算出したシャドーコーンを用いたが、 C の値を $0.80\sim 1.00$ の間で変えて解析しても、Au 原子層の高さ H は $0.2\sim 0.4$ Å に変化するのみで、図4.4 に示した構造モデルは本質的に変わらなかった。

4. 3 Si (111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30° -Ag 表面構造

$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面構造の解明は表面科学における長年の懸案である。20 年以上前に初めてこの表面に関する研究⁶⁾が報告されて以来、この表面の構造は、多くの研

究者がほとんどすべての表面構造解析手法を駆使して研究されてきており、数多くの構造モデルが提案されてきた。代表的なモデルとしては、simple Honeycomb (H C) ⁷⁻¹⁰⁾、Missing Top layer (M T L) ^{9, 11-14)}、Embedded Honeycomb (E H C) ¹⁵⁻¹⁷⁾、Atop Trimer (A T) ¹⁸⁾、Substitutional Trimer (S T) ¹⁹⁻²⁴⁾、Honeycomb-Chained-Trimer (H C T) ²⁵⁻²⁸⁾、Centered Hexagon (C H) ²⁹⁾、Silicon-Adatom-Vacancy (S A V) ³⁰⁾、Silver-Honeycomb-Chained-Trimer (S H C T) ³¹⁾などのモデルがある。しかしながら、これらのどのモデルもまだ最終的なモデルとしての一般的な合意が得られていない。実際、STM による観察結果^{9, 10, 23-24)}が2つのグループによって独立に報告されているが、全く異なる構造モデルが提案されており、X線回折法による解析^{25, 28, 31)}においても、2つのグループによって異なる結論が得られている。ここで、これまでの $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の構造解析の研究についての最近の現状をまとめておく。

- 1) Ag 原子の縦方向（表面に垂直な方向）の位置については、Ag 原子が表面最外層を形成しているのか、Si 原子のある層よりも下に埋もれているのかについてさえ合意が得られていない。しかし、最近になって、反射高速電子線回折 (RHEED) の強度ロッキング曲線の測定¹⁹⁾やX線回折の実験²⁵⁾によって、バルク的な Si 二重層に対する Ag 原子の縦方向の位置の解析が行われている。それらの結果によれば、Ag 原子が Si 原子の最外の原子層の外側に位置しているか、内側に位置しているか、微妙なところであるが、Ag 原子はもう1段下のバルク的な Si 二重層の外側の原子層より 約 2.9 Å だけ外側にあるという、共通した結果が得られている。
- 2) Ag 原子の横方向（表面に平行な方向）の位置については、多くの研究がなされてきたが、最近 Takahashi²⁵⁾らによるX線回折の結果から、Ag 原子のトライマー (Trimer) の鎖が蜂の巣状に配列する、H C T (Honeycomb-Chained-Trimer) 配列をとることが提案されており、合意が得られつつある。
- 3) Ag 原子の吸着量については、中エネルギーイオン散乱分光 (MEIS) による Ag 原子の被覆度の絶対測定の結果³²⁾などから、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 単位胞内あたり Ag 原子の数が 3 個である^{15, 18, 30, 32-33)}というのが、最近の合意である。
- 4) Si 原子の最外の原子層については、表面の Si 二重層の外側の層が欠損してい

る M T L (Missing Top Layer) モデルが光電子回折 (PED) および内殻電子の光電子分光の結果¹¹⁻¹⁴⁾にもとづいて提案されており、合意が得られつつある。

このように、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の構造は、わずかずつであるが、合意が得られてきているが、Ag 原子が最外の Si 原子層の Si 原子に対してどのような位置で最近接しているのか、また、最外の Si 原子層やバルク的な Si 層がどのような構造をとるのかについては、全く不明であり、その説明が待たれていた。本研究では、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の構造解析に CAICISS を適用し、実験の散乱角が 180° であることを積極的に利用することによって、Ag 原子が表面最外層を形成していることを如実に示し、最外層の Ag 原子に最近接する Si 原子層の Si 原子の位置とその原子密度、原子配列を明らかにした。そして、上述の 1)~4)の合意にもとづいて、CAICISS の測定結果と Keating 法による弾性エネルギー最小化の計算結果を検討することにより、これまで報告されているほとんどすべての実験結果と両立する構造モデルとして、改良された H C T (modified HCT; M H C T) モデルを提唱した。

基板温度 600°C に保った Si(111)7x7 清浄表面に Ag を単原子層程度蒸着することにより、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面を作成した。この表面について、2 keV の He^+ イオンを用いて、以下の CAICISS 測定を行った。

図4.5 は、CAICISS 軸と表面とのなす角 α を $7 \sim 30^\circ$ のいくつかの角度に固定して、CAICISS 軸の方位角 ϕ を 1° おきに変化させたときの、CAICISS スペクトルの方位角依存性である。スペクトルにみられる2つの顕著なピークは、図中に示したように、それぞれ Ag および Si 原子から散乱されてくる He 粒子 (He^+ と He^0) によるものである (以下、それぞれ Ag ピーク、Si ピークと呼ぶ)。図4.5 の重要な特徴は、Ag ピークの強度は、 α が 19° より大きい場合には、方位角に依存せず一定であり、 α が 17° 以下のかすりの角度でのみ顕著な方位角依存性を示すことである。以下で考察するように、このことは Ag 原子が表面最外層を形成していることを明瞭に示している。

ここで、ある表面上で隣接している Si 原子と Ag 原子の対 (図4.6 の挿入図参照) を考える。図4.6 は、この表面に 2 keV の He^+ イオンを入射し、 α を $15 \sim 25^\circ$ のいくつかの角度に固定して、方位角 ϕ を変化させたときの Ag 原子から散乱されてくる He 粒子の強度の計算機シミュレーション結果である。計算では、Ag 原子と Si 原子を同じ高さに置き、Ag と Si の原子間距離を 3.33 \AA とした。この値は $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 単位胞に 3 個の Ag 原子を入れた場合、考えられる最大の最近接 Ag-Si原子間距離に相当している。図4.6 をみると、Ag 原子からの散乱強度は、Si

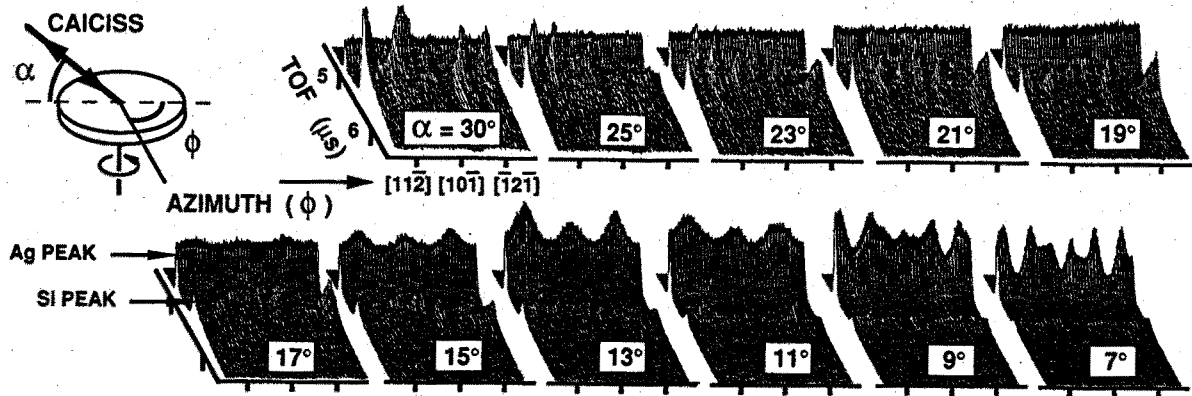


図4.5 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面における CAICISS スペクトルの方位角 ϕ 依存性

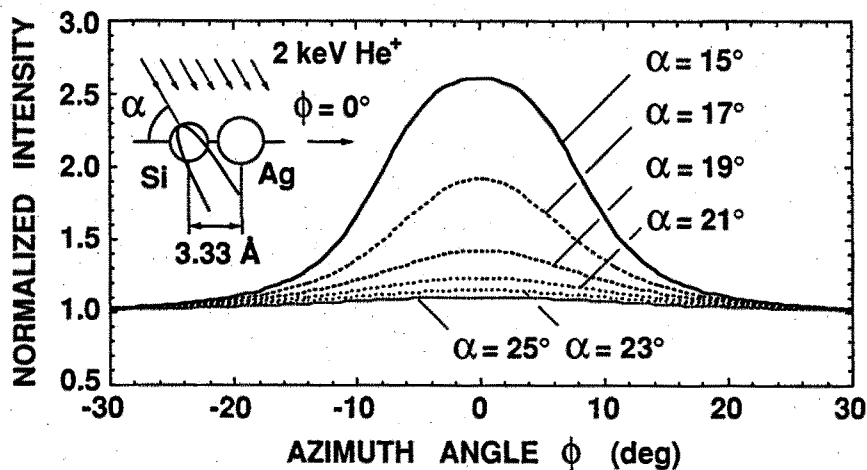


図4.6 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面において Ag と Si が同じ高さにある場合の Ag 原子からの散乱強度の方位角依存性の計算機シミュレーション結果

原子によるシャドーイング効果とフォーカッシング効果によって、 α が 21° においてさえ方位角 ϕ に対して顕著に変化していることが分かる。最近接 Ag-Si 原子間距離は、実際には、 3.33 \AA より小さく、それぞれの原子半径の和である 2.61 \AA に近いと考えられ、この場合には、これらの強度変化はより顕著になる。このように、Ag 原子と Si 原子とが同じ高さにあり、しかも、最近接 Ag-Si 原子間距離が最大の場合においてさえ、計算結果は図4.5 の実験結果と矛盾している。したがって、図4.5 の α が 17° 以下での顕著な方位角依存性は、表面最外層を形成している Ag 原子どうしによるシャドーイング効果とフォーカッシング効果によるものであることが分かる。こうして、Ag 原子は Si 原子のある層よりも下に埋もれているのではなく、表面に露出して最外層を形成していることが分かる。

表面最外層の Ag 原子の2次元配列を解析するため、試料の $[\bar{1}10]$ および $[\bar{1}\bar{1}2]$

方位において、Ag ピークの強度を α の関数として測定した結果を図4.7(a)に示す。ありそうな Ag 原子の2次元配列としては、蜂の巣配列 (HC 配列と略する)、トライマー配列 (T 配列と略する)、および HCT 配列が考えられる。HCT 配列ではトライマー内の Ag-Ag 原子間距離 D がパラメーターとなる。これらの3つの2次元配列に対して、図4.7(a)の実験に対応するイオン散乱の計算機シミュレーションをパラメーター D を変えて行った。このうち、図4.8(b)~(e)の2次元配列におけるシミュレーション結果を図4.7(b)~(e)に示す。まず、HC 配列におけるシミュレーション結果 (図4.7(b)) は全く実験結果と一致していないことが分かる。HCT 配列の場合においても、トライマー内の Ag-Ag 原子間距離 D の値が 5.1 Å をとる場合 (図4.7(d)) のみ実験結果と良い一致を示し、 D の値が 5.1 Å より増えても (図4.7(e)) 減っても (図4.7(c))、シミュレーション結果は実験結果と一致しなくなることが分かる。なお、 $D = 2.9$ Å の場合の HCT 配列は T 配列と同一で

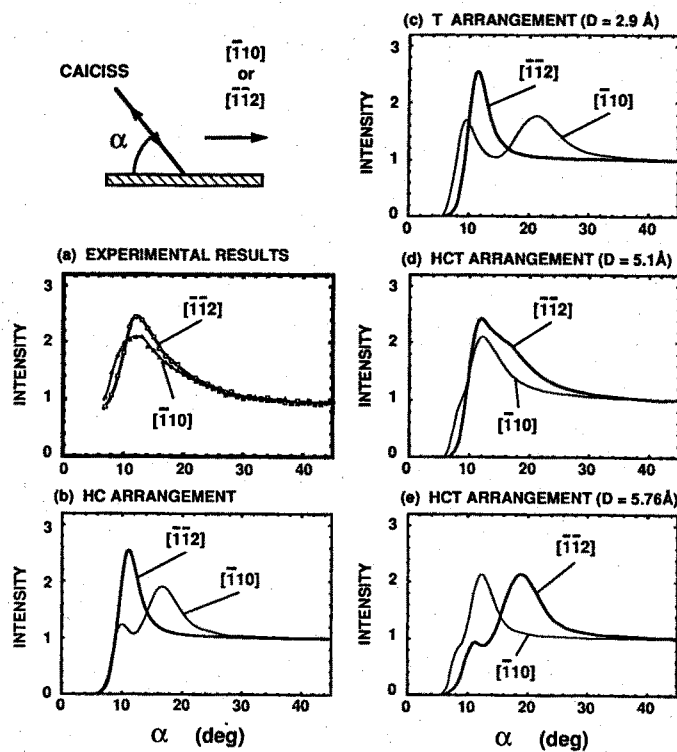


図4.7 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面における Ag 原子からの散乱強度の入射角 α 依存性。(a) 実験結果、(b)~(e) Ag 原子の2次元配列の幾つかのモデルに対する計算機シミュレーション結果。

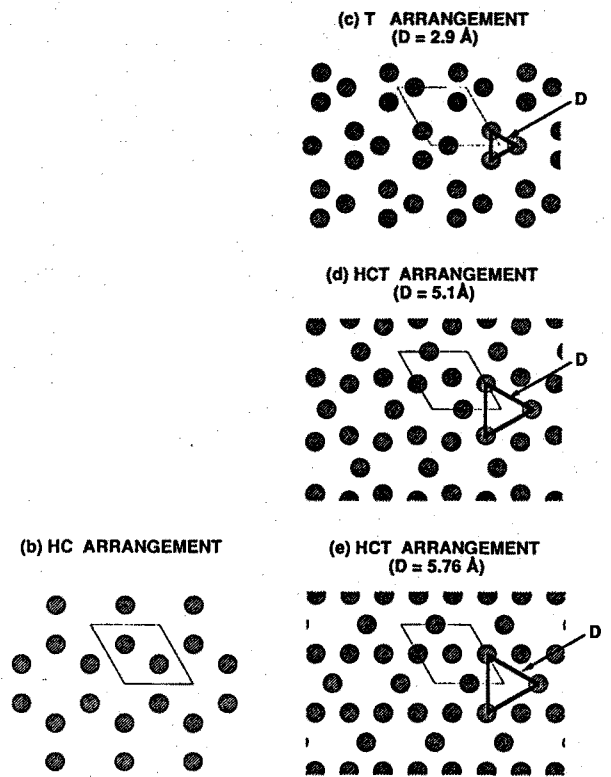


図4.8 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の Ag 原子の2次元配列の幾つかのモデル

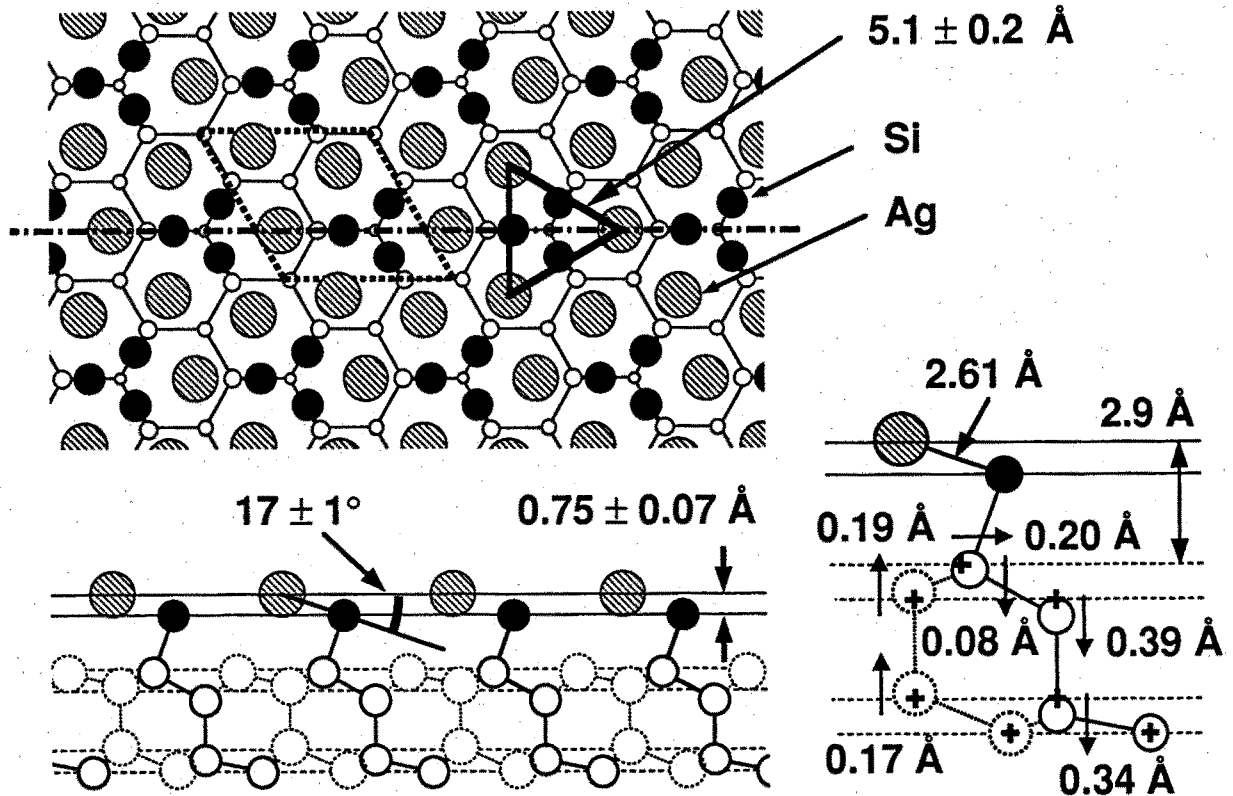


図4.9 本研究により導かれた、Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の構造モデル (modified Honeycomb Chained Trimer (MHCT) モデル)

ある。こうして、トライマー内の Ag-Ag 原子間距離 $D = 5.1 \pm 0.2 \text{ \AA}$ の HCT 配列が、図4.7(a)の実験結果を最もよく説明できることが分る。この結果は X線回折による結果^{27, 28)}とよく一致している。詳細な議論は後述するが、図4.9に本研究により導かれた $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の構造モデルである改良された HCT (modified HCT; MHCT) モデルを示す。図4.5の $\alpha < 17^\circ$ での Ag ピーク強度の ϕ 依存性においては、シャドーイング効果によるいくつかのディップがみられるが、それらのディップの位置は、図4.9の Ag 原子の配列の仕方と矛盾していない。

図4.10は、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面にイオンを表面に垂直な方向から入射して測定した CAICISS スペクトルである。実験の散乱角が 180° であることの1つの重要な特徴は、ある原子による1回散乱とこれと同種の2個の原子による2回散乱とは(2個の原子の軸方向によらず)同じエネルギー位置にスペクトルピークを与えることである。このため、挿入図(a)と(b)に示した Ag 原子による1回散乱と2回散乱とは、同じエネルギー位置に1つのスペクトルピークを与える。同様に、挿入図(f)、(g)、(h)に示した Si 原子による1回散乱と2回散乱とは、同じエネルギー位置に1つのスペクトルピークを与える。一方、挿入図(c)、(d)、(e)に示した Ag

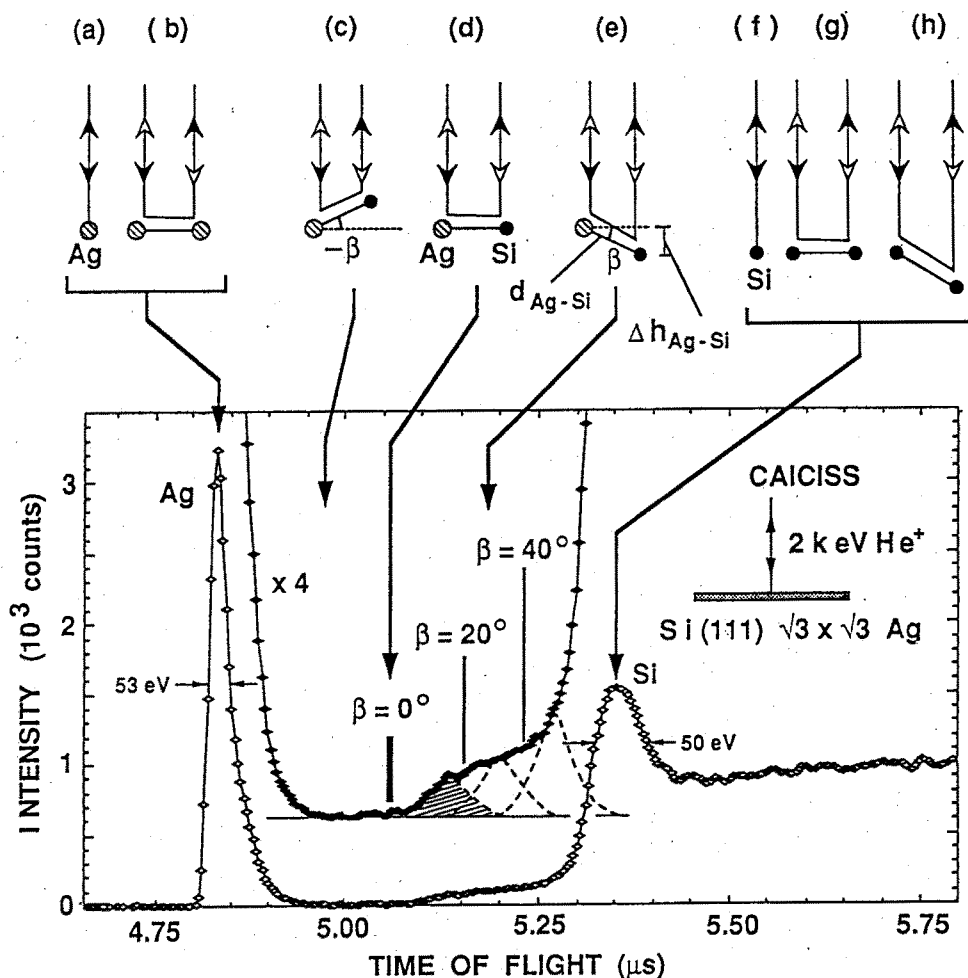


図4.10 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面に 2 keV の He^+ イオンを表面に垂直な方向から入射して測定した CAICISS スペクトル

原子と Si 原子による 2 回散乱は、Ag ピークと Si ピークの間にスペクトルピークを与える。しかも、そのエネルギー位置は、Ag-Si 軸と表面とのなす角 β に依存し、Ag 原子と Si 原子が同じ高さにある場合 ($\beta = 0^\circ$) には、図中に太線で示した位置にスペクトルピークが現れ、Ag 原子が Si 原子よりも下にある場合 ($\beta < 0^\circ$) にはこれより高エネルギー側に、Ag 原子が Si 原子よりも上にある場合 ($\beta > 0^\circ$) にはこれより低エネルギー側にスペクトルピークが現れる。測定されたスペクトルを見ると、高エネルギー側には何の構造も現れていないが、低エネルギー側には顕著な構造が現れている。これは、Ag 原子が最外層を形成していることを如実に示している。このスペクトル構造が 1 つのピークをもたず、ブロードな構造になっているのは、最外層である Ag 原子層とそこに続いている Si 原子層との間で、異なる β をもつ Ag-Si の組合せが多数存在するためである。すなわち、以下で検討するように、このブロードな構造には Ag 最外層の下に続いている Si 原子層の分布

についての情報が含まれているのである。

このブロードな構造は、装置のエネルギー分解能（約 50 eV）を考慮すると、破線で示した3つの副構造に分けることができる。斜線で示した最も高エネルギー側の副構造は、最も小さな β に相当しており、Ag 原子層とそのすぐ下の Si 原子層との間での Ag-Si 対によるものである（図4.9 参照）。ほかの副構造は、より大きな β に相当しており、Ag 原子層とその一段下のバルク的な Si 原子層との間での Ag-Si 対によるものである（図4.9 参照）。斜線で示した副構造の位置から、最外層の Ag 原子とそれに最近接する Si 原子とのなす角 β は $17 \pm 1^\circ$ であることが分かる。したがって、Ag-Si 対の原子間距離 $d_{\text{Ag-Si}}$ が与えられれば、Ag 原子層とそのすぐ下の Si 原子層との間隔 $\Delta h_{\text{Ag-Si}}$ が求められる。これまでに提案されている $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の構造モデル⁶⁻³¹⁾では、 $d_{\text{Ag-Si}}$ の値は 2.48 Å から 2.63 Å の間にあり、これは、 $\Delta h_{\text{Ag-Si}} = 0.75 \pm 0.07$ Å に相当している。この副構造と Ag ピークの強度比から、図4.10 の挿入図 (a), (b), および (e) に散乱軌道に対する散乱断面積を考慮することによって、Ag 原子層のすぐ下の Si 原子層の原子密度は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 単位胞あたり 3 個である（図4.9 参照）と見積れる。この結果と Ag-Si 対の角 $\beta = 17^\circ$ 、 $\Delta h_{\text{Ag-Si}} = 0.75 \pm 0.07$ Å を考慮すると、この Si 原子層がトライマー配列をとる（この層を Si トライマー層と呼ぶ。）ことが分かる。これは、X線回折^{28, 31)}と反射高速電子線回折²⁶⁾による解析結果とよく一致している。

図4.9 をみると、Si トライマー層の Si 原子とこれに最近接するバルク的な Si 原子の間の結合の方向が表面に対して垂直な方向から傾いている。そのため、バルク的な Si 原子はバルクの格子位置から変位していると考えられる。そこで、Keating 法³⁴⁾による弾性エネルギーの最小化の計算により、各々のバルク的な Si 原子の変位の量を見積もった。計算は、Si トライマー層の Si 原子とバルク的な Si 第4層の Si 原子の位置を固定して行った。これにより最適化されたバルク的な Si 原子の位置を図4.9 に示す。バルク的な Si 第2層は、約 0.6 Å の層間隔で、2つの Si 原子層、すなわち、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 単位胞あたり 2 個の Si 蜂の巣層と 1 個の Si $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 層に分離している。X線回折^{28, 31)}と反射高速電子線回折²⁶⁾における $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面構造のモデルシミュレーションによる解析では、より良い R (Reliability) 因子を得るために Si 蜂の巣層の存在が示唆されていたが、図4.9 の構造モデルは、そのような Si 蜂の巣層を含んでいる。

最近、Watanabe ら³⁵⁾は、局所密度汎関数法を用いて、図4.9 の MHC T モデルのバンド構造の計算を行った。その計算結果は、このモデルがバンドギャップや A

g 4d 軌道のエネルギー位置、占有バンドと非占有バンドの状態密度の分布などについて、光電子分光³⁶⁾や逆光電子分光³⁷⁾によって得られる実験結果をよく説明しうることを示した。また、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の STM 像^{9, 10, 24)}では、突起が蜂の巣状に並んでおり、STM による実験結果はこのモデルと矛盾しているように見えるが、Watanabe ら³⁵⁾によってこのモデルの STM 像が理論的に計算され、その計算結果は実験の STM 像を良く再現している。このように、本研究で導かれた M H C T モデルは、他の表面構造解析手法や表面電子状態解析手法によって得られるほとんどすべての実験結果と両立する。

本研究において、最外の Si 原子層の Si 原子が Ag 原子に対して占める位置を決定するために CAICISS スペクトルにおける 2 回散乱スペクトル構造に注目して解析した方法は、実験の散乱角が 180° であることを積極的に利用した他に例を見ない手法であり、表面における吸着原子とそれに最近接する下地原子との位置関係を明らかにするうえで有効な手法となろう。

4. 4 結言

本章では、ALICISS および CAICISS を用いて、代表的な金属-半導体初期界面である $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au および $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の構造解析を行った。得られた結果を以下にまとめて示す。

(I) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面の構造モデルとして、改良された T C (modified Triplet Coplanar; M T C) モデルが導かれた。このモデルでは、

(I-1) 表面最外層は $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R 30° の表面周期で配列した Au 原子のトリプレットクラスター (または、トライマー) からなる。トリプレットクラスター内の Au-Au 距離は 2.9 Å である。

(I-2) この Au 最外層のわずかに下に蜂の巣構造をもつ Si 層がある。Au 層と Si 層の間隔は 0.3 Å であり、Si 層の原子密度は $2/3$ ML である。

(I-1) の結果は、間接的な手法によりその結果が示唆されていたものの、直接の証拠として示されたのは本研究が初めてである。 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面の構造は未だ最終的な結論が得られていないが、本研究において、トリプレットクラスター内の Au-Au

原子間距離を定量的に決定したことは、今後の $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面構造の研究にとって有意義である。また、本研究を通して、ALICISS において、プローブとして Na^+ のような重い低速イオンを用いると、シャドーコーンが太いために比較的短距離で隣接する表面原子どうしのシャドーイング効果を敏感に観測することができるため、例えば金属クラスターのような最密構造の定量解析に非常に有効であることを示すことができた。

(II) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の構造モデルとして、改良された HCT (Modified Honeycomb-Chained-Trimer; MHCT) モデルが導かれた。このモデルでは、

(II-1) 表面最外層は Ag 原子から形成されている。

(II-2) Ag 原子の横方向の配列は HCT 配列 (Honeycomb-Chained-Trimer) をとっており、トライマー内の Ag-Ag 距離は $5.1\pm 0.1 \text{ \AA}$ である。

(II-3) Ag 最外層の下 $0.75\pm 0.07 \text{ \AA}$ に、単位胞あたり 3 つの Si 原子からなる Si トライマー層がある。Ag 原子とそれに最近接する Si 原子とのなす角 β は $17\pm 1^\circ$ である。

(II-4) Si トライマー層の下に続いているバルク的な Si 二重層のうち内側の Si 原子層は、約 0.6 \AA の層間隔で、Si 蜂の巣層と Si $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 層の 2 つの Si 原子層に分離している。

以上の結果のうち、(II-3) は、本研究により初めて明らかになった結果である。

(II-1) の結果においても、これまで間接的な手法により示唆されていたものの、最終的な合意が得られておらず、決定的な直接の証拠を示したのは本研究が初めてである。(II-3) において用いた CAICISS スペクトルにおける 2 回散乱スペクトル構造の解析は、実験の散乱角が 180° であることを積極的に利用した他に例を見ない手法であり、表面における吸着原子とそれに最近接する下地原子との位置関係を明らかにするうえで有効な手法となろう。(I-4) の結果は、CAICISS の測定結果と Keating 法による弾性エネルギー最小化の計算結果を組み合わせることで導かれた。これまで、X 線回折をはじめとする逆格子空間法における $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面構造のモデルシミュレーションの結果から、バルク的な Si 二重層が再配

列することが示唆されていたが、本研究で行った Keating 法による解析結果は、そのような再配列がなぜ起こるのかを物理的に説明できることを示した。本研究で導かれた M H C T モデルは、他の表面構造解析手法や表面電子状態解析手法によって得られるほとんどすべての実験結果と両立しており、本研究の結果は長年の懸案であった $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の構造を解明したという意味で表面科学にとって有意義であるものと考えられる。同時に、本研究を通して、CAICISS の手法が金属-半導体初期界面をはじめとする表面超構造の解析に非常に有効であることを示すことができた。

参考文献

- *1) K. Oura, M. Katayama, F. Shoji, and T. Hanawa, "Real-Space Determination of Atomic Structure of the Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° -Au Surface by Low-Energy Alkali-Ion Scattering", Phys. Rev. Lett. **55**, 1486 (1985).
- *2) M. Katayama, R. S. Williams, M. Kato, E. Nomura, and M. Aono: "Structure Analysis of the Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° -Ag Surface", Phys. Rev. Lett. **66**, 2762 (1991).

- 1) G. Lelay and J. P. Faurie, Surf. Sci. **69**, 295 (1977).
- 2) Y. Yabuuchi, Ph.D. thesis, Osaka University, (1984).
- 3) Y. Yabuuchi, F. Shoji, K. Oura, and T. Hanawa, Surf. Sci. **131**, L412 (1983).
- 4) T. Von dem Hagen and E. Bauer, Phys. Rev. Lett. **47**, 579 (1981).
- 5) H. Hemme and W. Heiland, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **B9**, 41 (1985).
- 6) K. Spiegel, Surf. Sci. **7**, 125 (1967).
- 7) G. Le Lay, Surf. Sci. **132**, 169 (1983).
- 8) M. Aono, R. Souda, C. Oshima, and Y. Ishizawa, Surf. Sci. **168**, 713 (1983).
- 9) R. J. Wilson and S. Chaing, Phys. Rev. Lett. **59**, 2329 (1987).
- 10) R. J. Wilson and S. Chaing, Phys. Rev. Lett. **58**, 369 (1987).
- 11) E. L. Bullock, G. S. Herman, M. Yamada, D. J. Friedman, and C. S. Fadley, Phys. Rev. **B41**, 1703 (1990).
- 12) S. Kono, K. Higashiyama, and T. Sagawa, Surf. Sci. **165**, 21 (1986).

- 13) S. Kono, H. Sakurai, K. Higashiyama, and T. Sagawa, *Surf. Sci.* **130**, L299 (1983).
- 14) S. Kono, K. Higashiyama, T. Kinishita, T. Miyahara, H. Kato, H. Osawa, Y. Enta, F. Maeda, and Y. Yaegashi, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1555 (1987).
- 15) M. Saitoh, F. Shoji, K. Oura, and T. Hanawa, *Surf. Sci.* **112**, 306 (1981).
- 16) Y. Terada, T. Yoshizuka, K. Oura, and T. Hanawa, *Surf. Sci.* **114**, 65 (1982).
- 17) J. Stohr, R. Jaeger, G. Rossi, T. Kendelwicz, and I. Lindau, *Surf. Sci.* **134**, 813 (1983).
- 18) F. Wehking, H. Beckerman, and R. Niedermayer, *Surf. Sci.* **71**, 364 (1983).
- 19) Y. Horio and A. Ichimiya, *Surf. Sci.* **164**, 589 (1985).
- 20) C. S. Chang, T. L. Porter, and I. S. T. Tsong, *J. Vac. Sci. Technol.* **B3**, 1906 (1988).
- 21) T. L. Porter, C. S. Chang, and I. S. T. Tsong, *Phys. Rev. Lett* **60**, 1739 (1988).
- 22) Y. Horio and A. Ichimiya, *Surf. Sci.* **133**, 393 (1983).
- 23) J. E. Demuth, E. J. Van Loenen, R. M. Tromp, and R. J. Hamers, *J. Vac. Sci. Technol.* **B6**, 15 (1988).
- 24) E. J. Van Loenen, J. E. Demuth, R. M. Tromp, and R. J. Hamers, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 373 (1987).
- 25) T. Takahashi, S. Nakatani, N. Okamoto, T. Ichikawa, and S. Kikuta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L753 (1988).
- 26) A. Ichimiya, S. Kohmoto, T. Fujii, and Y. Horio, *Appl. Surf. Sci.* **41/42**, 82 (1989).
- 27) R. S. Williams, R. S. Daley, J. H. Huang, and R. M. Charatan, *Appl. Surf. Sci.* **41/42**, 70 (1988); R. S. Daley, R. M. Charatan, and R. S. Williams, *Surf. Sci.* **240**, 136 (1990).
- 28) T. Takahashi, S. Nakatani, N. Okamoto, T. Ichikawa, and S. Kikuta, *Surf. Sci.* **242**, 54 (1991).
- 29) G. Le Ley, A. Chauvet, M. Manneville, and R. Kern, *Surf. Sci* **72**, 405 (1978).
- 30) M. Copel and R. M. Tromp, *Phys. Rev.* **B39**, 12688 (1989).
- 31) E. Vlieg, A. W. van der Gon, J. F. van der Veen, J. E. MacDonald, and

- C. Norris, Surf. Sci. **209**, 100 (1989).
- 32) E. J. Van Loenen, M. Iwami, R. M. Tromp, and J. F. van der Veen, Surf. Sci. **137**, 1 (1984).
- 33) J. A. Venables, J. Derrin, and A. P. Janssen, Surf. Sci. **95**, 411 (1984)
- 34) P. N. Keating, Phys. Rev. **145**, 637 (1966).
- 35) S. Watanabe, M. Aono, and M. Tsukada, Phys. Rev. **B44**, 8330 (1991).
- 36) T. Yokotsuka, S. Kono, S. Suzuki, and T. Sagawa, Surf. Sci. **127**, 35 (1983).
- 37) J. M. Nicholls, F. Salvan, and B. Reihl, Phys. Rev. **B34**, 2945 (1986).

5. 1 緒言

本章では、CAICISS を用いて、代表的な絶縁体-半導体界面である CaF_2/Si (111) 界面の構造を解析した結果について述べる。絶縁体-半導体エピタキシャル接合界面の構造を明らかにすることは、3次元集積回路や半導体-絶縁体 (SOI) 構造などを構築するうえで、界面における結合状態を理解し良質なエピタキシャル接合界面を形成するために重要である。 Si (111) 表面上での CaF_2 のヘテロエピタキシーは、 CaF_2 と Si の格子不整合がわずか 0.6 % であるため、絶縁体-半導体ヘテロ界面の中でも最もよく研究されている系である。 CaF_2/Si (111) 界面の構造は、現在まで様々な測定手段を用いて研究されており、幾つかのモデルが提唱されている¹⁻⁵⁾が、結論が得られるにはいたっていない。CAICISS は、実験の散乱角を 180° にとっているため、表面の 1~2 原子層のみならず表面下数層からの散乱を観測することができるため、表面に薄いエピタキシャル成長膜が形成されるとき、下地の原子や成長膜を構成する原子からの散乱を観測し、この結果を計算機シミュレーションと比較して解析することにより、その浅い界面や成長膜の構造を決定することができる。この特徴を利用して、本研究では、 CaF_2/Si (111) 界面の構造を解明するため、 Si (111) 表面上に単層 ($1\text{ML} = 7.8 \times 10^{14} \text{ molecules/cm}^2$) の CaF_2 を成長させた場合に形成される CaF_2/Si (111) 初期界面の構造を解析した。また、 Si (111) 表面上の CaF_2 のエピタキシャル成長過程をその場観察するため、 Si (111) 表面上の数 10 ML および数 100 ML の CaF_2 薄膜の構造も解析した。

5. 2 CaF_2/Si (111) 初期界面構造

Si (111) 清浄表面上に CaF_2 を基板温度 750°C で MBE 法により 1 ML 蒸着した。蒸着時のヌーセンサーの温度は 1150°C であった。蒸着後、 1×1 の LEED パターンが観察され、 CaF_2 のエピタキシャル成長が確認された。この試料に対し、2 keV の He^+ イオンを入射し、CAICISS 軸と表面とのなす角 α を、(110) 面内で、 0° から 180° まで変化させたときの CAICISS スペクトルの強度を測定した。 $\alpha = 90^\circ$ (CAICISS 軸が表面に対して垂直な方向) における CAICISS スペクトルを図 5.1 に示す。スペクトルにみられる 3 つの顕著なピークは、図中に示したように、それぞれ Ca、F および Si 原子から散乱されてくる He 粒子 (He^+ と He^0) によるもので

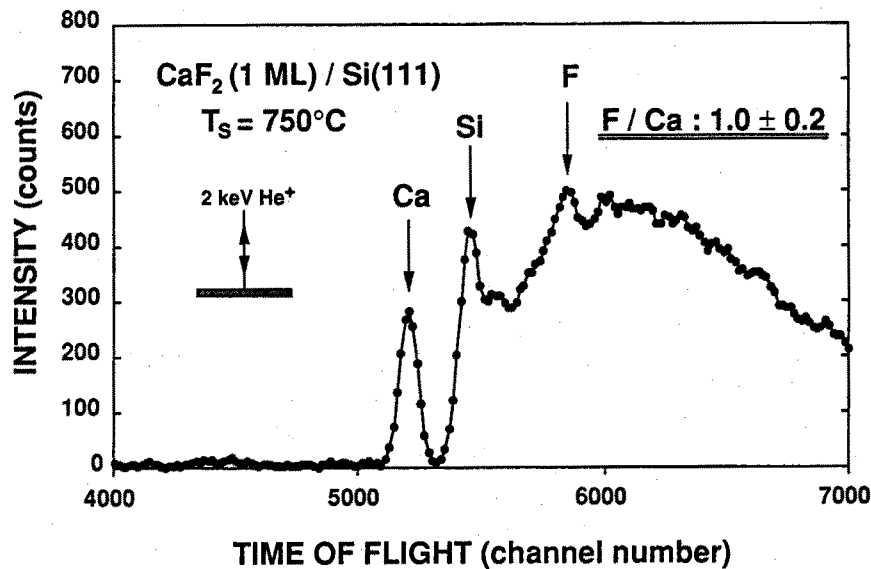


図5.1 Si(111) 表面上にエピタキシャル成長した単層の CaF (CaF/Si(111) 表面) に 2 keV の He⁺ イオンを表面に垂直な方向から入射して測定した CAICIS S スペクトル。

ある (以下、それぞれ Ca ピーク、F ピーク、Si ピークと呼ぶ)。Ca ピークと F ピークの強度比から、Ca と F の散乱断面積を考慮することによって、Ca の F に対する組成比は 1.0 ± 0.2 であると見積もれた。このことから、「単層の CaF₂」は実際には CaF の組成であることが分かる。この結果は、中エネルギーイオン散乱分光 (MEIS) による結果とよく一致している。以下、この表面を CaF/Si(111) 表面と呼ぶことにする。

図5.2(a) は、Ca ピークの強度を入射角 α の関数としてプロットした結果である。 $\alpha = 17^\circ$ と 171° 付近における散乱強度の減少は、図5.2(b) に示したシャドーイング効果によるものである。すなわち、表面最外層を形成している F 原子が第2層の Ca 原子をシャドーすることによる (Ca 原子が最外層を形成しているとする、 $\alpha = 0^\circ$ と 180° でシャドーイング効果が観測されるはずであり、実験結果と矛盾する)。こうして、下地の Si 原子と結合しているのは F 原子ではなく Ca 原子であることが分かる。Si(111) 表面上の単層の CaF の結合方向として、 $[11\bar{2}]$ 方向の A タイプ (図5.2(a) 参照) とこれとの逆方向の B タイプ (図5.2(b) 参照) の結合方向が考えられるが、シャドーイング効果が観測される方向から、単層の CaF は B タイプの原子配列であることが直ちに分かる。Ca と F の層間隔 d は、 d をパラメーターとしたイオン散乱の計算機シミュレーション結果を実験結果にベストフィッ

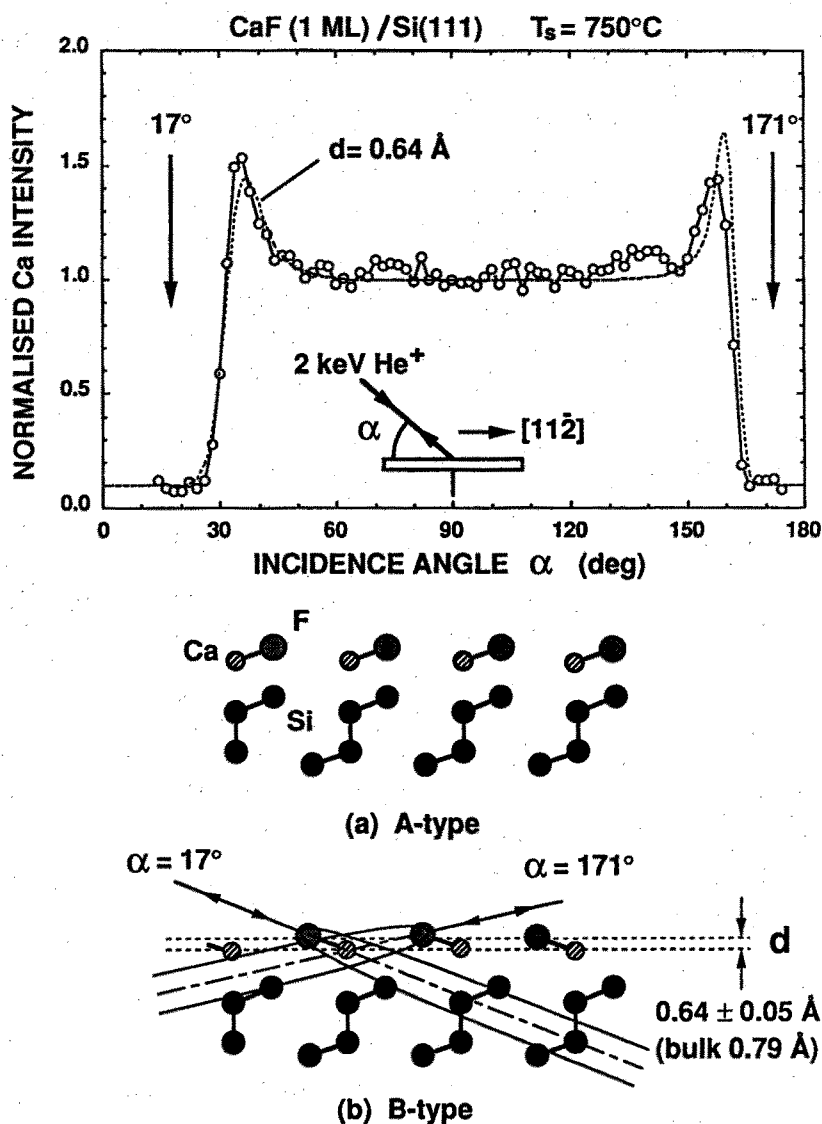


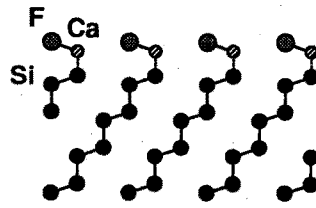
図5.2 CaF/Si(111) 表面の Ca 原子からの散乱強度の入射角 α 依存性。

(a), (b) 単層の CaF の構造モデル。

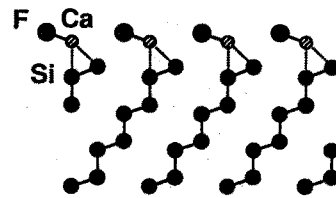
トさせる (図5.2(a) の破線はベストフィットの結果を示す。) ことにより、 $d = 0.64 \pm 0.05 \text{ \AA}$ と求められた。このことは、単層の CaF の Ca 層と F 層の層間隔はバルクの CaF_2 の層間隔 (0.79 \AA) より約 0.15 \AA 縮んでいることを示している。また、このようにして求められた d の値から、Ca-F 結合方向は表面の $[\bar{1}\bar{1}2]$ に対してほぼ 17° 、結合距離は 2.19 \AA であると導かれる。この結果は、CAICISS では表面構造の定量解析が従来よりもはるかに直接的に行えることを如実に示している。

単層の CaF の Ca 原子が下地の Si 原子に対して占める位置 (サイト) に関して、

(a) T - site model



(b) T₄ - site model



(c) H₃ & T₄ site model

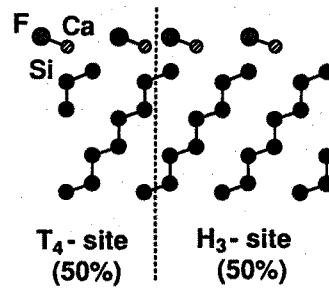


図5.3 CaF/Si(111) 表面の単層の CaF の下地 Si 原子との結合モデル。

現在3つのモデルが対立している。Batstone ら⁴⁾は、高分解能電子顕微鏡 (HREM) による観察から、Ca 原子が第1層 Si 原子の直上 (Tサイト) にある (Tサイトモデル; 図5.3(a)) を主張しているのに対し、Tromp ら⁵⁾は、中エネルギーイオン散乱分光 (MEIS) による結果から、第2層 Si 原子の直上 (T₄ サイト) にある (T₄ サイトモデル; 図5.3(b)) と主張している。一方、Zegenhagen ら⁶⁾は、X線定在波法による結果から、Ca 原子が第4層 Si 原子の直上 (H₃ サイト) とT₄ サイトの両方に共存している (H₃& T₄ サイトモデル; 図5.3(c)) と主張している。これらのどのモデルが正しいかを判定するために、CAICISS の実験を行った。表面の Ca 原子や F 原子からの散乱を観測するだけではこの判定はできないことは、図5.3 から明らかである。したがって、下地の Si 原子からの散乱を観測しなければならない。

そこで、下地の Si 原子からの散乱強度を (110) 面内で入射角 α の関数として測定した。その結果が図5.4の実線で結ばれた白丸（影をつけた部分）で示されている。散乱強度の α による変化は、Si 原子が Ca、F、および Si 原子によって受けるシャドーイング効果とフォーカシング効果によるものである。図5.4(a)、(b)、および (c) の破線は、Tサイトモデル、 T_4 サイトモデル、および H_3 & T_4 サイトモデルに対するイオン散乱の計算機シミュレーション結果である。この計算では、Ca 原子層と Si 原子第1層の層間隔を 2.15 Å（この値は Tromp ら⁵⁾によって提案されており、Batstone ら⁴⁾による実験結果とも両立している）と仮定し、各々のモデルにおいて表面から 10 原子層までを考慮した。また、イオンの入射角がかすりの角度では、1 個の原子からの散乱に多くの原子によるシャドーイング効果とフォーカシング効果が重なって寄与してくるために、散乱強度を精確に計算するのが難しく、このため、計算の範囲を $45^\circ \leq \alpha \leq 135^\circ$ に限った。図5.4(a) と (b) をみると、Tサイトモデルと T_4 サイトモデルの2つのモデルに対する計算結果は著しく異なることが分かる。このことは、下地の Si 原子からの散乱が、単層の CaF の Ca 原子と F 原子の位置に依存して、かなり強い変調を受けることを示している。Tサイトモデルの場合（図5.4(a)）、計算結果は実験結果と著しく異なる。これに対して、 T_4 サイトモデル（図5.4(b)）では、計算結果は、実験結果にみられる α が 60° 、 75° 、 100° 付近での散乱強度の極大や 100° 付近で形成されている肩をよく再現しており、実験結果と非常によく一致している。一方、 H_3 & T_4 サイトモデルに対する計算結果（図5.4(c)）は、 α が $70^\circ \sim 110^\circ$ 付近で、実験結果との一致が悪くなっている（Ca 原子が H_3 サイトを占める割合を変えて計算を行った場合でも、計算結果と実験結果の一致は良くなる）。こうして、Si(111) 表面上の単層の CaF の Ca 原子は T_4 サイト、すなわち、第2層 Si 原子の直上に位置することが分かる。この結果は、CAICISS では実験の散乱角を 180° にとっているため表面下数～十数原子層からの散乱を観測することができることを積極的に利用することにより導かれたものであり、表面に吸着した原子の下地原子に対して占める位置（サイト）を決定するうえで有効な手法となろう。

最近、Nakayama ら^{*5)}は、Si(111) 表面上の CaF のエピタキシャル成長初期過程を STM によって観察した。CaF 単層の領域と清浄な 7×7 構造の領域との境界で観察される STM 像を観察し、それぞれの領域で観察される2次元的位置関係を解析ところ、本研究により決定された CaF/Si(111) 界面の構造は、STM 像にみられる突起が実際の表面のどの位置に対応しているのか容易に説明しうることが分かった。このことは、本研究で得られた結果が正しいことを示唆している。

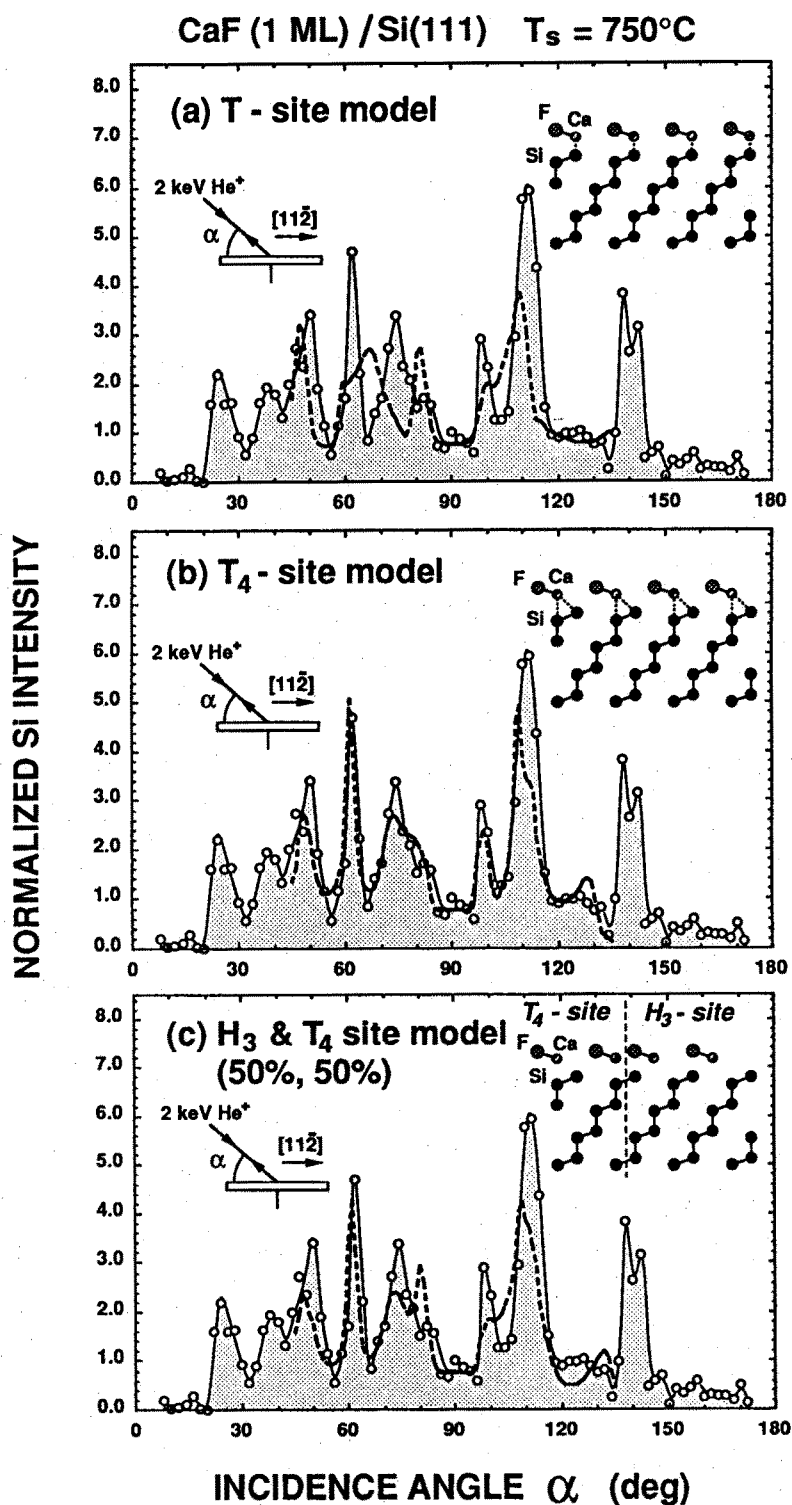


図5.4 CaF/Si(111) 表面の Si 原子からの散乱強度の入射角 α 依存性 (影をつけた部分) と、(a) T サイトモデル、(b) T_4 サイトモデルおよび (c) H_3 & T_4 サイトモデルに対する計算機シミュレーション結果 (破線)

5. 3 Si(111) 表面上の CaF₂ 薄膜の構造

CaF₂/Si(111) 界面の形成初期過程をその構造や電子状態についてその場観察することは、良質の CaF₂ エピタキシャル成長膜を形成するうえで重要であり、ラザフォード後方散乱分光法 (RBS)^{7,8)} や電子顕微鏡⁹⁾、光電子分光法 (XPS)³⁾ などを用いて精力的に研究されている。CAICISS は、実験の散乱角を 180° にとっているため、表面の 1~2 原子層のみならず表面下の数~十数原子層からの散乱を観測することができるため、表面の構造のみならず、表面近傍のバルクの結晶構造をも解析することができる。本研究では、CAICISS のこのような利点を活かして、Si(111) 表面上で CaF₂ がエピタキシャル成長する過程をその場観察した。

Si(111) 清浄表面上に CaF₂ を基板温度 700°C で MBE 法によりエピタキシャル成長させた。CaF₂ の蒸着時のクヌーセンセルの温度は 1150°C であり、基板の 700°C への加熱は、基板背面への電子線衝撃により行った。

図 5.5 (a)、(b) に数 100 ML および数 10 ML の CaF₂ を蒸着した試料に対する Ca 原子から散乱された He 粒子 (He⁺ と He⁰) の強度の CAICISS 軸方向依存性を示す。測定は、2 keV の He⁺ イオンを用いて、試料の (110) 面内で CAICISS 軸と表面とのなす角 α を変えて行った。CaF₂ の蒸着量が数 100 ML の場合 (図 5.5 (a)) Ca 原子からの散乱強度は、 α が 36°、74°、106°、134° および 154° 付近において極大を示して顕著に変化しており、この変化は、バルクの CaF₂(111) に対する同様の測定結果¹⁰⁾ と本質的に同じである。これに対し、CaF₂ の蒸着量が数 10 ML の場合 (図 5.5 (b))、バルクの CaF₂ に由来した上述のピークの他に、 α が 60°、110°、120°、140° 付近に新たなピークが現れており、バルクの CaF₂ とは異なる構造をもつ化合物の存在を示唆している。なお、CaF₂ を数 10 ML 蒸着する際には、約 200 eV の電子線を 20 mA 程度基板背面に照射することにより基板を 700°C に保ったが、数 100 ML の CaF₂ の蒸着の場合、基板温度を 700°C に保つのに必要な電子線の電流量は蒸着時間とともに徐々に減少し、最終的にはフィラメントによる傍熱のみで加熱を行った。

Si(111) 基板に数 10 ML の CaF₂ を蒸着した後、基板を 750°C で 20 分加熱した。この試料に対して 図 5.5 と同様に測定を行った結果を 図 5.6 (a) に示す。図 5.5 (b) においてみられたバルクの CaF₂ の構造に由来するピークは消滅しており、 α が 60°、110°、120°、140° 付近のバルクの CaF₂ とは異なる構造に由来するピークのみが残っていることが分かる。CAICISS スペクトルの加熱による変化を 図 5.7 (a)~(c) に示す。図 5.7 (a) は蒸着直後の、図 5.7 (b) および (c) は 10 分および

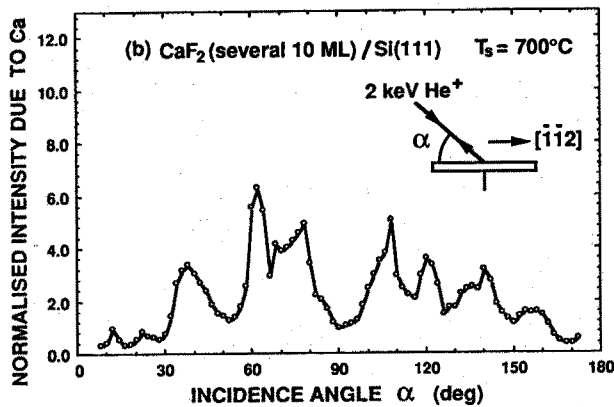
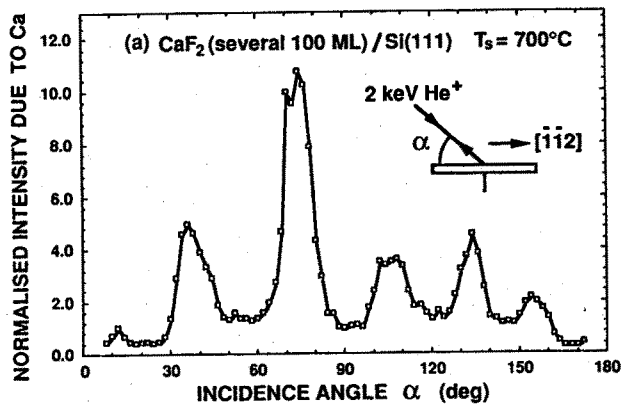


図 5.5

Si(111) 表面上にエピタキシャル成長した (a) 数 100 ML および (b) 数 10 ML の CaF_2 薄膜の Ca 原子からの散乱強度の入射角 α 依存性

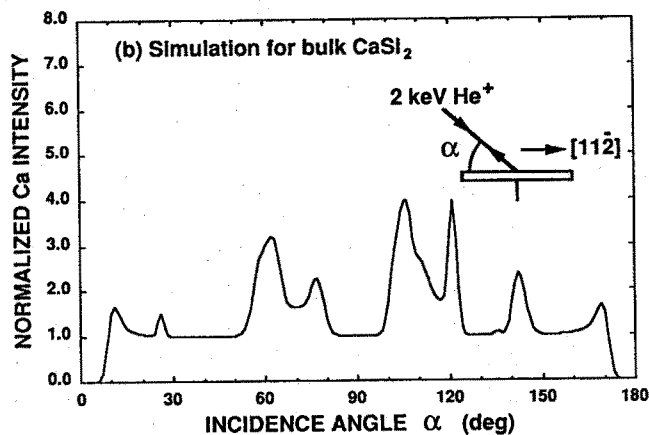
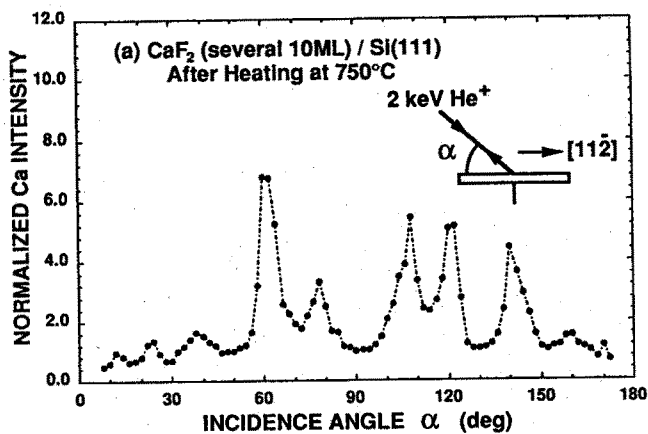


図 5.6

(a) 図 5.5 (b) の基板を 750°C で加熱した試料の Ca 原子からの散乱強度の入射角 α 依存性。(b) Si(111) 表面上にエピタキシャル成長した CaSi_2 の結晶構造に対する計算機シミュレーション結果

CaF₂ (several 10 ML) /Si(111)

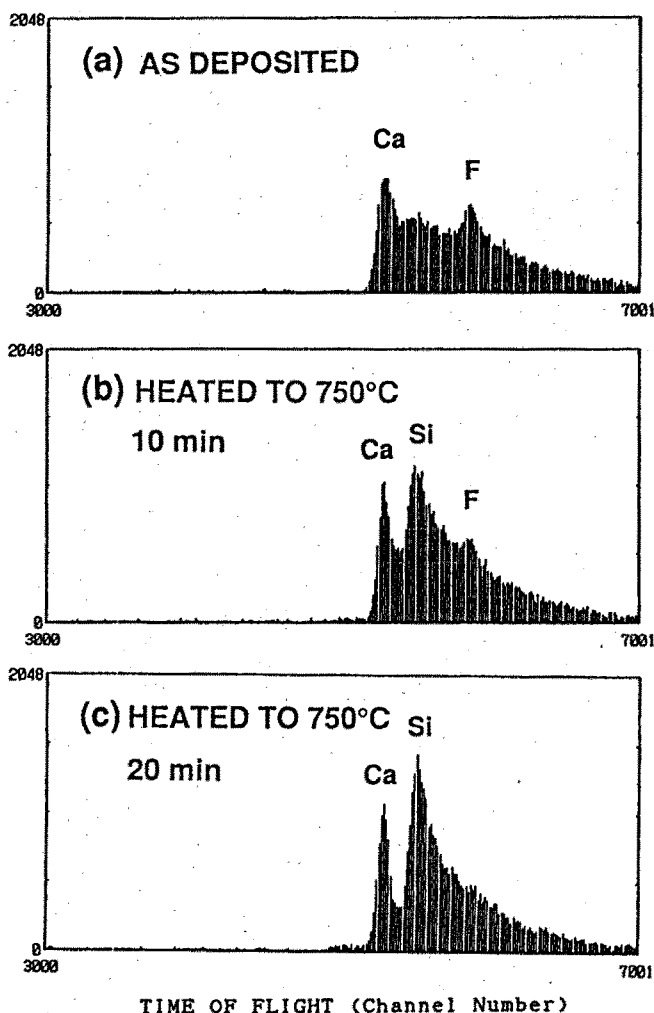


図 5.7

数 10 ML の CaF₂ 薄膜の CAICISS スペクトル。(a) 蒸着後、(b) および (c) 試料を 750°C でそれぞれ 10 分および 20 分で加熱後。

20 分加熱した後の、CAICISS スペクトルである。加熱により、F 原子にもとづくピークは減少していき、20 分の加熱後では F 原子にもとづくピークは消滅して、スペクトルは Ca および Si 原子にもとづくピークのみから成っており、図 5.6 (a) における Ca 原子からの散乱強度の α による変化は、F 原子を含まない Ca 原子と Si 原子から成る化合物に起因していることが分かる。

そこで、この化合物が CaSi₂ であると仮定し、バルクの CaSi₂ の構造に対する Ca 原子からの散乱強度の CAICISS 軸方向依存性の計算機シミュレーションを行った。CaSi₂ は、a 軸が 3.855 Å、c 軸が 30.6 Å の長さの Ca および Si 原子の六方格子が積層した、複雑な構造をもち¹¹⁾ (図 5.8 参照)、Si との格子不整合がわずか 0.4 % であり、Si(111) 基板の上に Ca を室温で蒸着した後加熱すると CaSi₂ がエピタキシャル成長することがすでに知られている^{12、13)}。この結晶構造に対す

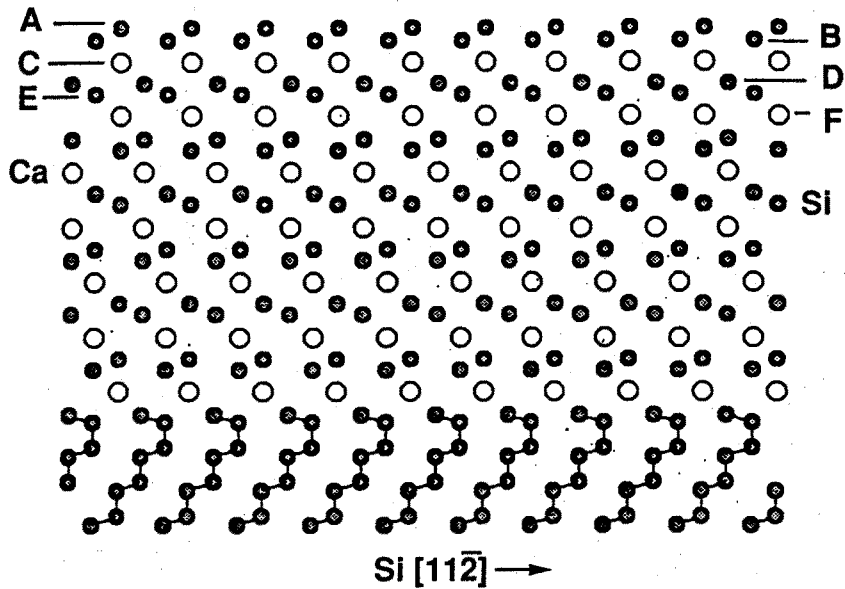


図5.8 Si(111) 表面上にエピタキシャル成長した CaSi_2 の結晶構造

る計算機シミュレーション結果を図5.6(b)に示す。計算結果は図5.6(a)におけるピーク的位置をよく再現しており、これらのピークが CaSi_2 に由来していることが分かる。このことから、 CaF_2 が Si(111) 基板上でエピタキシャル成長する際、その界面において、 CaSi_2 が形成されることが分かる。計算結果は、図5.8において CaSi_2 の表面が A 層～F 層のどの層で途切れるかに微妙に依存しており、表面が C 層と F 層によって 1 : 1 の比率で途切れる場合 (図5.6(b)) が実験結果と最もよく一致した。なお、計算における CaSi_2 の結晶の厚さを変化させた場合、計算結果は、結晶の厚さを約 10 原子層まで考慮したとき収束した (図5.9 参照。 CaSi_2 の表面が D 層で途切れる場合の計算結果を示す)。このことは、この構造に対しては 2 keV という低エネルギーのイオンを用いても、表面から約 10 原子層程度まで“見る”ことができることを示している。

$\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ 界面に CaSi_2 が形成される原因を次に考察する。電子線照射による加熱を最終的には必要としなかった CaF_2 の蒸着量が数 100 ML の場合、 CaSi_2 に由来するピークはみられず (図5.5(a))、電子線照射による加熱を行った場合に、 CaSi_2 に由来するピークが現れていることから (図5.5(b) および 図5.6(a))、 CaSi_2 の形成には、電子線照射による加熱が関与していると考えられる。すなわち、電子線照射による基板の加熱の際、基板背面から漏れ出た低エネルギーの電子線が試料表面を衝撃し、これにより、F 原子が選択的に脱離し、表面に形成された金属的な Ca 原子が Si 原子層に拡散し、 CaSi_2 を形成すると考えられる。このことは、低エネルギー (100~200 eV) の電子線を表面に照射しながら、 CaF_2 を Si(111) 基

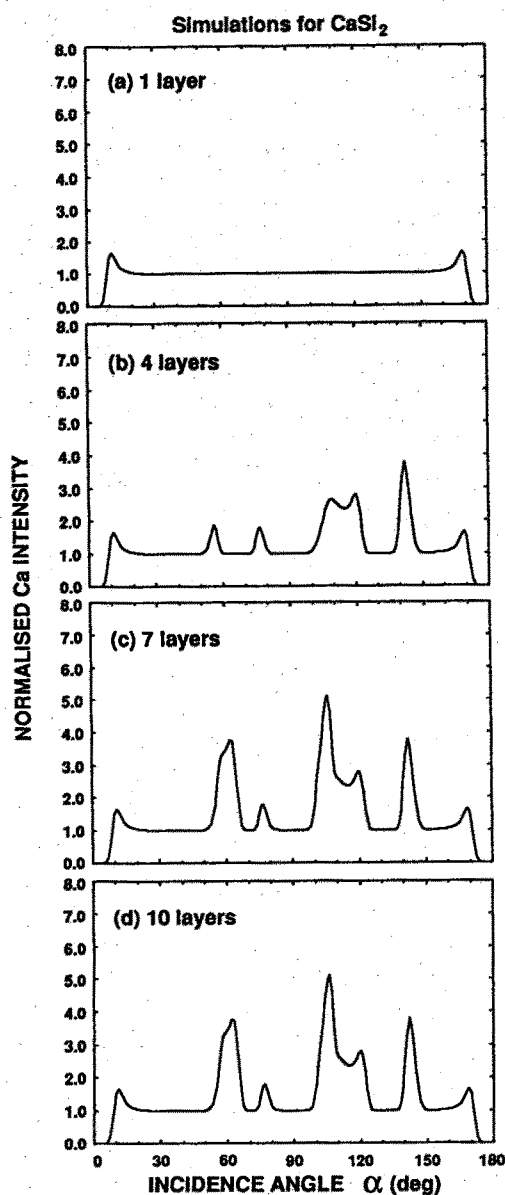


図 5.9 CaSi₂ の結晶構造に対する Ca 原子からの散乱強度の入射角 α 依存性の計算機シミュレーション結果。CaSi₂ の原子層の厚さを (a) 1 層から (d) 10 層まで変化させて計算を行った。

板上に蒸着することにより、Si(111) 基板の上に CaSi₂ の金属層をエピタキシャル成長させることが可能なことを示している。CaSi₂ は d 電子を持たない非遷移金属シリサイドであるため、従来から研究されている遷移金属シリサイドである CoSi₂ や NiSi₂ とは異なった電子構造をもつ金属-半導体ヘテロ接合界面を容易に形成できるという意味で、工学的に重要である。同時に、本研究は、低速イオンビームによるバルクの結晶構造解析の最初の例であり、“低速イオンビーム結晶学”と呼ぶべき新分野が拓けたことを意味する。

5. 4 結言

本章では、CAICISS を用いて、代表的な絶縁体-半導体界面である $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ 界面と $\text{Si}(111)$ 表面上の CaF_2 薄膜の構造解析を行った。得られた結果を以下にまとめて示す。

(I) $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ 界面の構造を解明するため、 $\text{Si}(111)$ 表面上に単層の CaF_2 を成長させた場合に形成される $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ 初期界面の構造を解析した。その結果、 $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ 初期界面においては、

(I-1) 単層の CaF_2 の組成は実際には CaF の組成である。

(I-2) 表面最外層は F 原子によって形成されている。単層の CaF の Ca-F 結合方向は B タイプであり、F 層と Ca 層の層間距離は 0.64 Å である。Ca-F 結合方向は表面の $[\bar{1}\bar{1}2]$ に対してほぼ 17° 、結合距離は 2.19 Å である。

(I-3) 単層の CaF の Ca 原子は T_4 サイト、すなわち、第 2 層 Si 原子の直上に位置する。

(I-1) と (I-2) の結果は、他の手法による結果とよく一致しており、CAICISS では表面構造の定量解析が従来よりもはるかに直接的に行えることを如実に示している。

(I-3) の結果については、これまで 3 つの説が対立していたが、この問題を解決したという意味で重要である。(I-3) において用いた下地の Si 原子からの散乱の観測にもとづいた解析法は、CAICISS では実験の散乱角を 180° にとっているため表面下数~十数原子層からの散乱を観測することができることを積極的に利用した他に例を見ない手法であり、表面に吸着した原子の下地原子に対して占める位置(サイト)を決定するうえで有効な手法となろう。

(II) $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ 界面の形成初期過程をその場観察するため、 $\text{Si}(111)$ 表面上の CaF_2 薄膜の構造を解析した結果、

(II-1) CaF_2 薄膜の構造はバルクの CaF_2 の構造と同じである。

(II-2) $\text{Si}(111)$ 表面上で CaF_2 がエピタキシャル成長する際、電子線を照射すると、F 原子が選択的に脱離し、表面に形成された金属的な Ca 原子が Si

原子層に拡散し、界面において CaSi_2 を形成する。

(II-2) の結果は、 CaF_2 と Si の絶縁体-半導体構造の構築において、低エネルギーの電子線を表面に部分的に照射しながら CaF_2 を Si(111) 基板上に蒸着することにより、非遷移金属シリサイドである CaSi_2 と Si との金属-半導体ヘテロ接合界面を部分的に形成することが可能であるという意味で工学的に重要である。同時に、この結果は、低速イオンビームによるバルクの結晶構造解析の最初の例であり、“低速イオンビーム結晶学”と呼ぶべき新分野が拓けたことを意味する。

本研究を通して、低速イオン散乱分光の応用範囲を広げることができたと考える。

参考文献

- *1) M. Katayama, B. V. King, E. Nomura, and M. Aono: "Structural Analysis of the $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ Interface by Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy (CAICISS), *Vacuum* **42**, 321 (1991).
- *2) M. Katayama, B. V. King, E. Nomura, and M. Aono: "Structure Analysis of the $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ Interface in Its Initial Stage of Formation by Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy (CAICISS)", *Prog. Theore. Phys.* **106**, 315 (1991).
- *3) B. V. King, M. Katayama, M. Aono, R. S. Daley, and R. S. Williams: "Analysis of $\text{CaF}_2\text{-Si}(111)$ using Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy", *Vacuum* **41**, 938 (1990).
- *4) M. Katayama, B. V. King, R. S. Daley, R. S. Williams, E. Nomura, and M. Aono: "Surface and Interface Structural Analysis by Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy (CAICISS)", in Proceedings of the Third NEC Symposium, Hakone, Japan, Oct. (1990); published in Springer Series in Material Science Vol.17 (*Ordering at Surfaces and Interfaces*), edited by A. Yoshimori and H. Watanabe, 67 (1992).
- *5) T. Nakayama, M. Katayama, G. Selva, and M. Aono, "Mechanism of Epitaxial Growth of Monolayer CaF on $\text{Si}(111)\text{-}(7\times 7)$ ", *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1718 (1994).

- 1) F. J. Himpsel, F. U. Hillebrecht, G. Hughes, J. L. Joordan, U. O.

- Karlsson, F. R. McFeely, J. F. Morar, and D. Rieger, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 596 (1986).
- 2) F. J. Himpsel, U. O. Karlsson, J. F. Morar, D. Rieger, and J. A. Yarmoff, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1497 (1986).
 - 3) M. A. Olmstead, R. I. Uhrberg, R. D. Bringans, and R. Z. Bachrach, *Phys. Rev.* **B35**, 7526 (1987).
 - 4) J. L. Batstone, J. M. Phillips, and E. C. Hunke, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1394 (1988).
 - 5) R. M. Tromp and M. C. Reuter, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1756 (1988).
 - 6) J. Zegenhagen and J. R. Patel, *Phys. Rev.* **B41**, 5315 (1990).
 - 7) T. Asano and H. Ishikawa, *J. Appl. Phys.* **55**, 3566 (1984).
 - 8) S. Hashimoto, L. J. Schowalter, R. W. Fathauer, and W. M. Gibson, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **56**, 247 (1986).
 - 9) R. W. Fathauer and L. J. Schowalter, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 519 (1984).
 - 10) 青野正和, 片山光浩, *応用物理* 第 57 卷 第 11 号, 1686 (1988).
 - 11) J. Evers, *J. Solid State Chem.* **28**, 369 (1979).
 - 12) J. F. Morar and M. Wittmer, *Phys. Rev.* **B37**, 2618 (1988).
 - 13) J. F. Morar and M. Wittmer, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**, 1340 (1988).

6. 1 緒言

本章では、CAICISS を用いて、III-V 族化合物半導体表面構造として、硫化物処理を施すことによって不動態化された InAs(001) 表面 (S/InAs(001) 表面) の構造を解析した結果について述べる。III-V 族化合物半導体を用いる素子の開発において、表面を不動態化するための効果的な表面処理法の開発が強く望まれている。最近、III-V 族半導体表面の硫黄による不動態化が有望視されており、Nannichi ら¹⁻⁸⁾ は $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ ($1 < X < 3$) による表面処理が有効であることを見いだした。すなわち、III-V 族半導体を $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ によって表面処理を施すと、表面が S 原子によって覆われ、表面への酸素などの化学吸着が妨げられ、化学的に不活性な表面が得られる。S による不動態化の機構はまだ不明であり、その機構を解明するため、主に GaAs の (001) 表面について精力的に研究されている。ここで、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ によって表面処理された GaAs(001) 表面^{1,2,6-9)} を例として、これまでの研究によって得られている結果を以下にまとめておく。

- 1) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ によって表面処理された GaAs(001) 表面はアモルファス状の S 薄膜 (厚さは ~ 10 nm) で覆われている。
- 2) この試料を室温で真空中におくと、過剰なアモルファス状の S が昇華し、表面は S の極薄膜で覆われる。光電子分光による測定結果によると、S-S と S-As の結合成分が顕著に観測されるが、S-Ga 結合成分は非常に弱い。
- 3) この試料を加熱すると、S-S 結合成分は消失し、明瞭な (1x1) RHEED パターンが観察される。
- 4) 加熱温度が 250°C 付近の遷移温度 T_t を越えると、RHEED パターンは (1x1) から (2x1) に変化する。同時に、S-As の結合成分が消滅し、S-Ga 結合が支配的になる。
- 5) 加熱温度が 500°C 付近の脱離温度 T_{DS} を越えると、S 原子の被覆度が減少し始める。

GaP, InP, InAs などの他の III-V 族半導体の (001) 表面においても上と同様の結果が観測されている¹¹⁾。上の 3) の結果は、遷移温度 T_t より高い温度への加熱の前後で表面の S 原子の吸着位置が変化していることを示唆しており、この変化

が表面の不動態化に関係していると考えられる。したがって、Sによる不動態化の機構を理解するためには、遷移温度 T_t より高い温度への加熱の前後で表面のS原子が下地原子に対して占める位置がどのように変わるかを知る必要がある。この目的のために CAICISS を適用し、III-V 族半導体表面として、観測が容易な InAs (001) 表面を採用した。InAs の場合、遷移温度 T_t は 250°C 、脱離温度 T_{DS} は 400°C であることが分かっている¹¹⁾。本研究では、加熱前と $T > T_t$ および $T > T_{DS}$ の温度での加熱後の $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ によって表面処理された InAs(001) 表面の構造を CAICISS によって解析した。

6. 2 S/InAs(001) 表面構造

試料作成の手順は以下の通りであった。まず、InAs(001) ウエハーを $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液に約 1 時間浸した。この処理によって、表面の自然酸化膜が除去され、InAs (001) 表面が少しエッチングされ、試料表面は S 原子によって覆われた。この試料を真空中に置くことによって、過剰な S を昇華させた。この試料に対して 2 keV の He^+ イオンを入射し、試料の [110] 方位において、CAICISS 軸と表面とのなす角 α を 90° および 10° にとって測定した結果を図 6.1(a) および (b) に示す。スペクトルにみられる 3 つのピークは、図中に示したように、それぞれ In、As

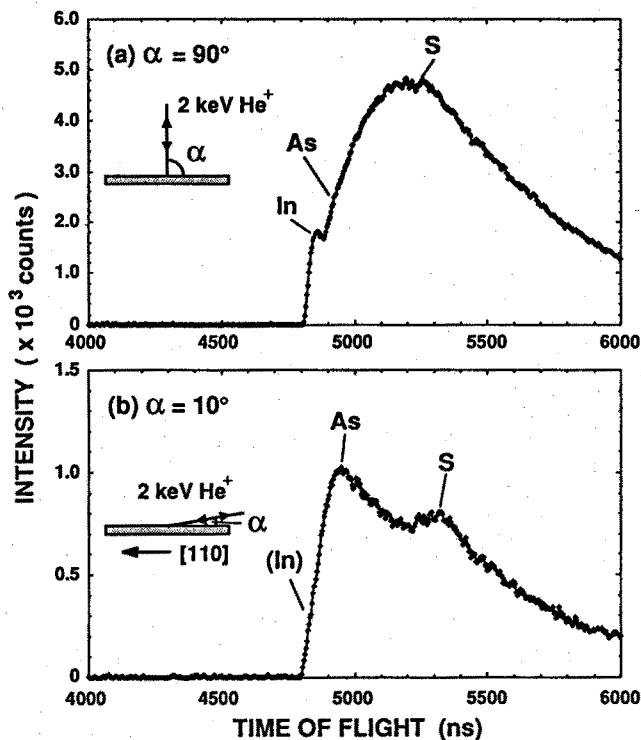


図 6.1 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ によって表面処理された InAs(001) 表面の CAICISS スペクトル

および S 原子から散乱されてくる He 粒子 (He^+ と He^0) によるものである (以下、それぞれ In ピーク、As ピーク、S ピークと呼ぶ)。表面からかすりの入射角の $\alpha=10^\circ$ の場合 (図6.1(b))、 $\alpha=90^\circ$ においてみられる In ピークは消失しており、As ピークの強度が支配的になっている。表面からかすりの入射角では、表面下の全ての原子はシャドーイング効果を受けて散乱に寄与しなくなるため、スペクトルピークの強度には表面最外層のみが寄与している。したがって、このことは、表面最外層は過剰な As 原子によって覆われていることを示唆している。

次に、この試料を真空中で 380°C (遷移温度より高い温度) および 430°C (脱離温度より高い温度) に加熱した。加熱前後の試料に対して、イオンの入射角 $\alpha =$

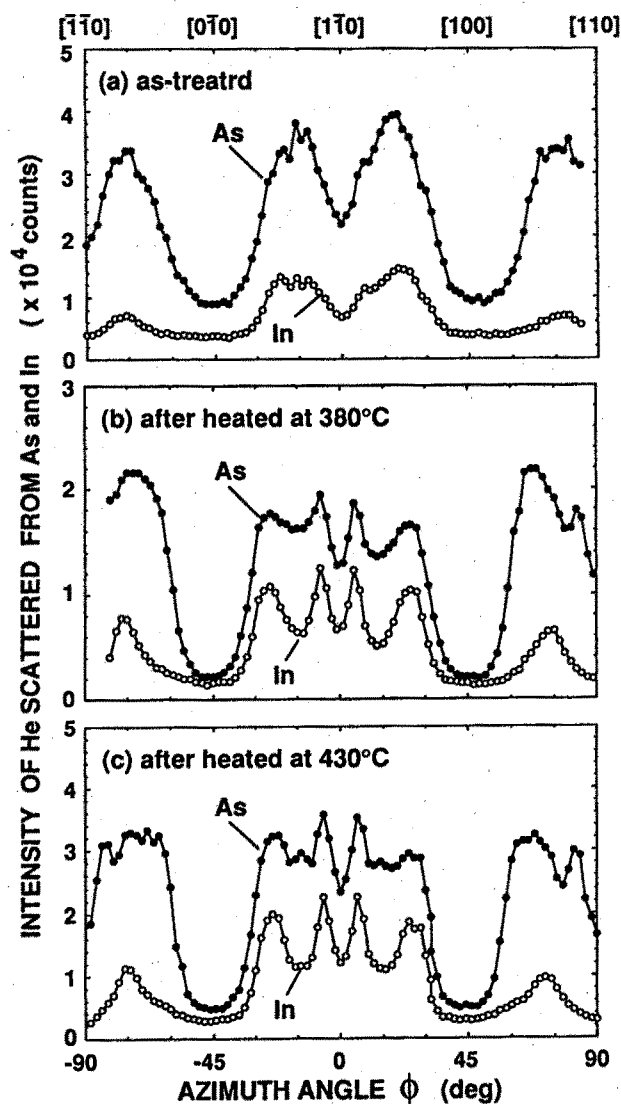


図6.2 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ によって表面処理された $\text{InAs}(001)$ 表面の In および As によるピーク強度の方位角 ϕ 依存性。(a) 加熱前、(b) 380°C および (c) 430°C で加熱後。

45° に固定して、In ピークと As ピークの強度を試料の方位角 ϕ の関数として測定した結果を図6.2(a)~(c) に示す。加熱前(図6.2(a))の散乱強度の ϕ 依存性は、加熱後の場合(図6.2(b),(c))に比べて、あまり顕著に変化しておらず、 $\phi = \pm 45^\circ$ と $\phi = \pm 15^\circ$ の整列方向でのシャドーイング効果によるディップが明瞭でない。これから、加熱前の表面は無秩序な原子配列をもつものに対して、加熱後の表面はかなり秩序化した原子配列をもつことが分かる。これは、加熱前の表面の LEED パターンには回折斑点が観察されなかったのに対し、加熱後の表面ではやや不明瞭ではあるが (2×1) の LEED パターンが観察されたこととよく一致している。また、表面に S 原子がある場合(図6.2(b))と S 原子が無い場合(図6.2(c))とで、In ピークと As ピークの強度の方位角 ϕ 依存性が本質的に同じであることから、表面の S 原子が、InAs(001) 表面の結晶性を乱さない位置、すなわち、In 格子位置と As 格子位置のうち、どちらかの位置あるいは両方の位置にあることを示唆している。

図6.3(a)、(b)に、380°C および 430°C に加熱した試料の $[0\bar{1}\bar{1}]$ 整列方向に 2 keV の He⁺ イオンを入射して測定した CAICISS スペクトルを示す。挿入図に示し

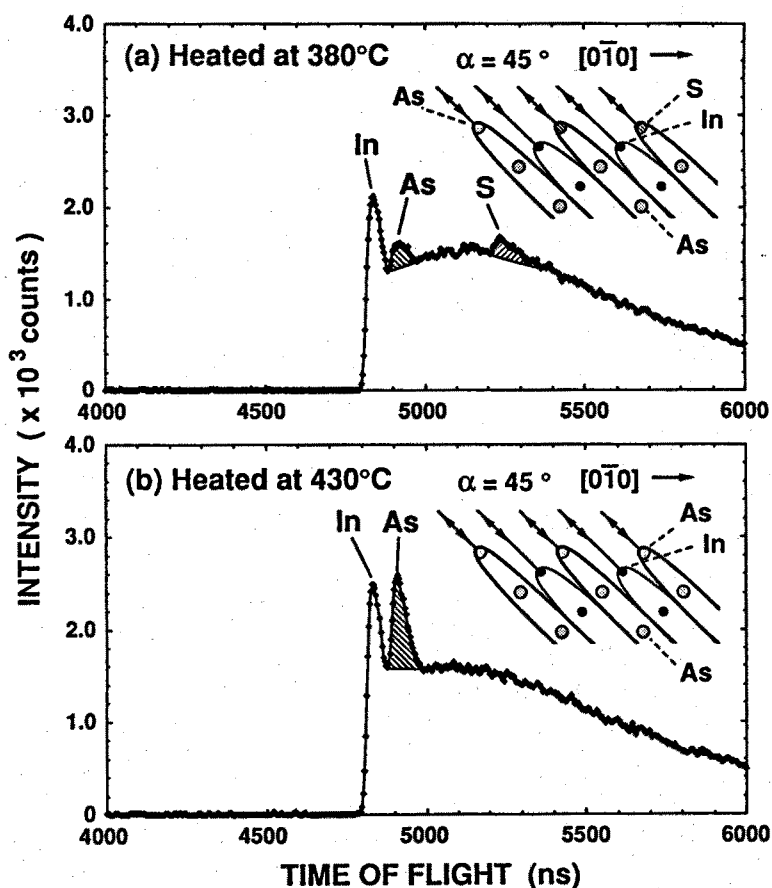


図6.3 (a) 図6.2(b) および (b) 図6.2(c) の試料の $[0\bar{1}\bar{1}]$ 整列軸方向における CAICISS スペクトル

たように、この入射条件では、表面第1層と第2層の原子のみがスペクトルピークに寄与する。図6.3(a)ではSによるピークが観察されるが、図6.3(b)では消滅している。これは、430°Cの加熱により、S原子は完全に脱離することを示している。Inによるピークの強度は、図6.3(a)と(b)とで変化しておらず、第2層を形成するIn原子の配列が両者で不変であることを示唆している。一方、Asによるピークの強度は、図6.3(a)では図6.3(b)の約1/3となっている。これは、図6.3(a)の表面では、表面第1層のAs原子の約70%がS原子によって置換されていることを示している。

図6.4(a)、(b)に、380°Cで加熱された表面に $[1\bar{1}\bar{1}]$ および $[11\bar{1}]$ 方向から2 keVの He^+ イオンを入射して測定したCAICISSスペクトルを示す。 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 方向では、表面第1層のAs格子位置のみが見え、第3層のAs格子位置は見えない(図6.4(a)の挿入図)のに対して、 $[11\bar{1}]$ 方向では、表面第1層のAs格子位置も第3層のAs格子位置も共に見える(図6.4(b)の挿入図)。図6.4(b)のSによるピークは、図6.4(a)のそれよりも約2倍強度が大きい。このことは、表面第1層の

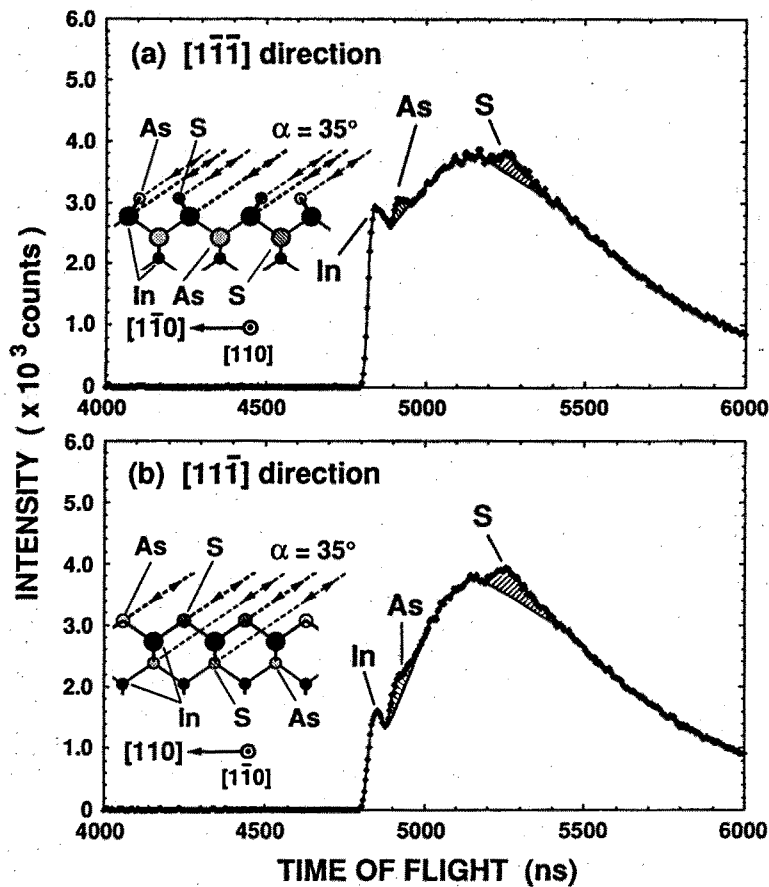


図6.4 図6.3(a)の試料の(a) $[1\bar{1}\bar{1}]$ および(b) $[11\bar{1}]$ 整列軸方向におけるCAICISSスペクトル

As 原子だけでなく、第3層の As 原子もまた約 70 % が S 原子によって置換されていることを示している。

図6.4(b) の挿入図から分かるように、第1層の As 原子または S 原子が、第2層の In 原子と同じ平面内にあるとすると、シャドーイング効果によって、In によるピークは観測されないが、実際には、図6.4(b) において In によるピークが顕著に観測されている。このことは、表面第1層の As 原子および S 原子が $[1\bar{1}0]$ 方向から変位してダイマーを形成していることを示唆している。これは、この表面では (2×1) の LEED パターンが観察されたことをよく説明している。

本研究により得られた $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理を施した $\text{InAs}(001)$ 2×1 表面の構造モデルを図6.5 に示す。表面第1層の As 原子と第3層の As 原子の約 70 % が S 原子によって置換されており、表面第1層の As と S 原子は $[1\bar{1}0]$ 方向にダイマー列を形成している。S-In 間の結合距離の測定などの定量的な構造解析を行うためには更なる実験が必要である。

このモデルは、シンクロトロン軌道放射光を用いた光電子分光 (SRPES) による最近の測定結果¹²⁾をよく満足している。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理を施した $\text{InAs}(001)$ 表面の光

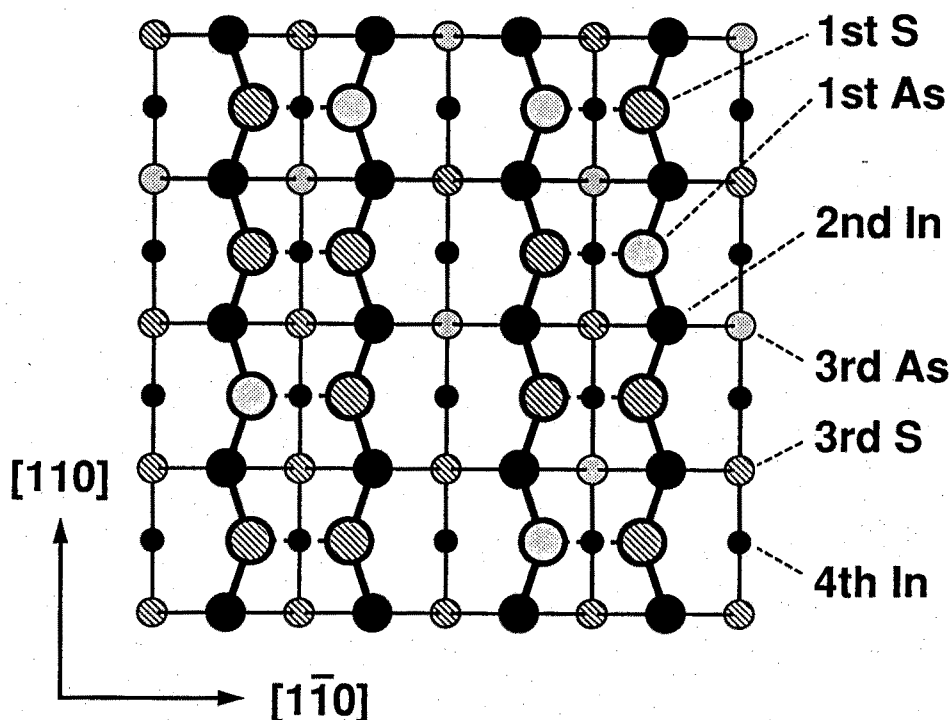


図6.5 本研究により導かれた $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ によって表面処理された $\text{InAs}(001)$ 表面の構造モデル

電子スペクトルは加熱処理により顕著に変化する。すなわち、加熱前の表面では S-In と S-As の両方の結合成分があるが、360℃ への加熱後、S-As 結合成分は完全に消滅し、S-In 結合成分が支配的となる。本研究で得られた結果を考慮すると、このことは次のことを示している。S 原子と結合して無秩序に表面に配列していた過剰な As 原子は、加熱によって、S と As の結合が切られ、余剰の As 原子が表面から脱離し、表面の As 原子の原子配列が秩序化する。一方、As 原子との結合が切られた S 原子は、表面第 1 層の As 原子の一部を置換して、表面第 2 層の In 原子と結合する。そして、表面第 1 層の As と S 原子は $[1\bar{1}0]$ 方向にダイマー列を形成して、表面は (2×1) 構造に再配列する。S 原子による不動態化の機構はまだ十分に理解されていないが、S 原子による表面第 1 層の As 原子の置換が InAs 表面の安定化に重要な役割を果たしていると考えられる。

これまで、硫化物処理された III-V 族化合物半導体の表面で S 原子がどのように配列しているのかを解析する努力が、STM、LEED、RHEED などを用いて行われたが、いずれによっても解析できなかった。しかし、本研究において示したように、CAICISS によってその配列が解析できた。このことは、CAICISS が、表面最外層の組成と構造の定量解析の手法として、他の手法に比べて優位性をもつことを示している。

6. 3 結言

本章では、CAICISS を用いて、III-V 族化合物半導体構造として、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理を施すことによって不動態化された S/InAs(001) 表面の構造を解析した。得られた結果を以下にまとめて示す。

- (1) 加熱処理前の表面最外層は、過剰な As 原子が無秩序に配列している。
- (2) 上の試料を 380℃ に加熱すると、
 - (2-1) 表面の原子配列が秩序化する。
 - (2-2) 表面第 1 層の As 原子と第 3 層の As 原子の約 70% が S 原子によって置換される。
 - (2-3) 表面第 1 層の As と S 原子は $[1\bar{1}0]$ 方向にダイマー列を形成している。
- (3) 上の試料を 430℃ に更に加熱すると、S 原子は完全に脱離する。

以上の結果のうち、(2-2) と (2-3) の結果は、S 原子の結合状態の評価や電子線回折像の観察からその結果が示唆されていたものの、S 原子の吸着位置を直接的に示したのは本研究が初めてである。また、CAICISS において、イオンの入射方向を試料結晶の整列方向に選ぶと、表面最外層からの散乱からのみを観測することができるため、表面最外層の組成と構造の定量解析に非常に有効であることを示すことができた。本研究を通して、低速イオン散乱分光の応用範囲を広げることができたと考える。

参考文献

- *1) M. Katayama, M. Aono, H. Oigawa, Y. Nannichi, H. Sugahara, and M. Oshima: "Surface Structure of InAs(001) Treated with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ Solution", Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L786 (1991).
- *2) M. Aono, M. Katayama, and E. Nomura: "Exploring Surface Structures by Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy (CAICISS)", Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. **B64**, 29 (1992).
- 1) Y. Nannichi and H. Oigawa, *Extended Abstracts 22nd Conf. Solid State Devices & Materials, Sendai*, p.453 (1990).
- 2) Y. Nannichi, J. Fan, H. Oigawa and A. Koma, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L2367 (1988).
- 3) J. Fan, H. Oigawa, and Y. Nannichi, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1331 (1988).
- 4) J. Fan, H. Oigawa, and Y. Nannichi, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L2125 (1988).
- 5) J. Fan, Y. Kurata, and Y. Nannichi, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L2255 (1989).
- 6) H. Oigawa, J. Fan, Y. Nannichi, K. Ando, K. Saiki, and A. Koma, *Extended Abstracts 20nd Conf. Solid State Devices & Materials, Tokyo*, p.263 (1988).
- 7) H. Oigawa, J. Fan, Y. Nannichi, K. Ando, K. Saiki, and A. Koma, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L340 (1989).
- 8) H. Hirayama, Y. Matsumoto, H. Oigawa, and Y. Nannichi, Appl. Phys.

- Lett. 54, 2565 (1989).
- 9) H. Sugahara, M. Oshima, H. Oigawa, H. Shigekawa, and Y. Nannichi,
Extended Abstracts 21nd Conf. Solid State Devices & Materials, Tokyo,
p.547 (1989).
 - 10) 大井川治宏, J. Fan, 南日康夫, 重川秀実, 表面科学 第11卷 第8号, 469
(1990).
 - 11) H. Oigawa, J. Fan, Y. Nannichi, H. Sugahara, and M. Oshima, *Jpn. J.*
Appl. Phys. 30, L322 (1991).
 - 12) H. Sugawara, M. Oshima, H. Oigawa, and Y. Nannichi, to be published.

7. 1 緒言

本章では、CAICISS を用いて、金属-半導体初期界面における表面動的過程として、Ag/Si(111) および Au/Si(111) 初期界面への原子吸着過程をリアルタイム観察した結果について述べる。第4章で述べたように、代表的な金属-半導体初期界面である Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°-Ag ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag) および Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°-Au ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au) 表面の構造については、最近になってやっと、これらの表面の最外層に関して合意が得られるようになり、これらの $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 表面の最外層はトライマー配列をとった金属原子 (Ag または Au 原子) からなることが分かっている^{1,2)}。金属-半導体初期界面への原子吸着に伴って、吸着原子や、吸着原子が集合して形成する微結晶やクラスターなどの原子集団、界面の金属原子などがどのような挙動をとるのかをリアルタイムで解析することは、金属-半導体界面の形成過程の機構やその化学的反応度、安定性を理解するうえで重要である。本研究では、表面構造の動的観察に適した手法である CAICISS を用いて、Si(111)表面における Ag の島状成長過程、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag および -Au 表面における原子状水素 (H) の吸着・脱離過程、および Ge のヘテロエピタキシャル成長過程をリアルタイム観察し、金属-半導体初期界面への原子吸着に伴う表面動的過程を解析した。

7. 2 Si(111) 表面における Ag の島状成長過程*1-*5)

固体表面上に飛来した原子が集合して微結晶を形成して島状成長していく過程を詳細に解明することは、表面科学の基礎研究にとっても、MBE 法による半導体素子開発をはじめとする応用研究にとっても重要である。Si(111) 表面上の Ag は Stranski-Krastanov モードに従って島状成長を示す系としてよく知られている^{3,4)}。本研究では、この系に CAICISS を適用し、Ag の島状成長をリアルタイムで観察した結果、島状成長の様式の温度依存性について興味深い知見を得た。

Si(111) 7x7 清浄表面上に Ag を一定の蒸着速度で蒸着しながら、CAICISS の軸方向を垂直に保ち、2 keV の He⁺ イオンを用いて、CAICISS スペクトルを 30s おきに時間分解して測定した。Ag の蒸着速度は、1/3 ML/min (1 ML = 7.83 x 10¹⁴ atoms/cm²) であった。このような測定を室温から 600°C までの種々の基板温度に対して行った。時間分解 CAICISS スペクトルを温度が室温と 500°C の場合につい

て、図7.1(a)~(c) および (d)~(f) に示す。各スペクトルは、図7.1 に示した、これまでに報告されている Ag の成長形態の模式図⁵⁻¹⁰に対応している。すなわち、基板温度が高温 (300°C~600°C) の場合 (図7.1(d)~(f))、2次元相 ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面) を完成した後、3次元の島状成長する。一方、低温 (300°C 以下) の場合 (図7.1(a)~(c)) は、クラスター状の Ag 原子からなる準安定的な中間層を形成しながら、その上に Ag の島が成長する。スペクトルにみられる2つのピークには、それぞれ Ag および Si 原子から散乱されてきた He 粒子 (He^+ と He^0) が寄与し

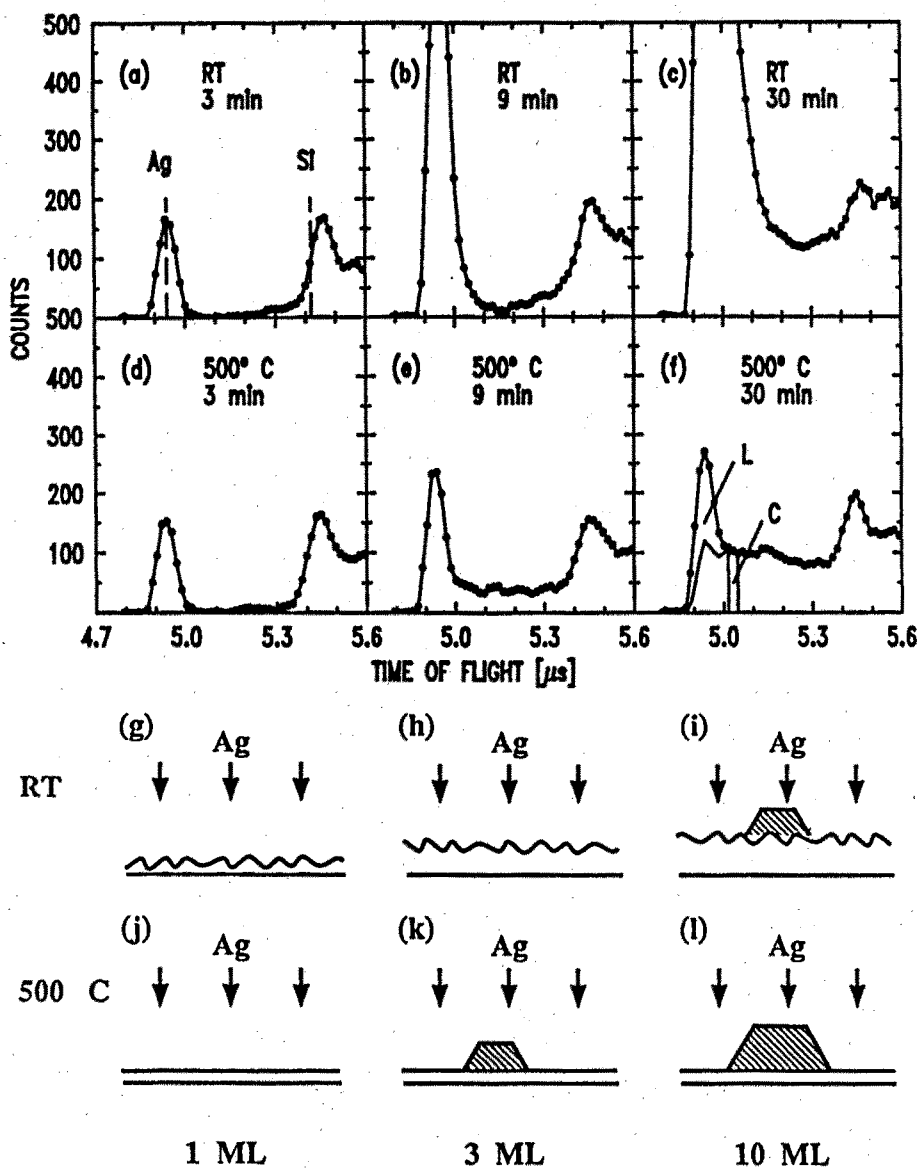


図7.1 基板温度が (a)~(c) 室温および (d)~(f) 500°C の場合における時間分解 CAICISS スペクトル。各スペクトル (a)~(c) および (d)~(f) は (g)~(i) および (j)~(l) に示した Ag の成長形態の模式図に対応している。

ている。Ag にもとづくスペクトル構造をみると、鋭いピークの部分とこれより低エネルギー側のブロードな構造がみられ、ブロードな構造の部分は蒸着が進むにつれ、増大していることが分かる。鋭いピークの部分は表面の Ag 原子からの 1 回散乱によるもので、Ag の 2 次元相あるいは中間層の表面の Ag 原子の量 L に比例する。また、ブロードな構造の部分は、Ag の島の内部からの多重散乱によるものである。多重散乱には、何回かの小角散乱と 1 回の大角散乱によるものと 2 回以上の大角散乱によるものがあるが、散乱におけるエネルギー損失や散乱断面積を考慮すると、ブロードな構造に寄与しているのは前者の多重散乱である。このタイプの多重散乱では、大角散乱が起こる深さ d_{TP} が深くなるほど、より大きなエネルギーを損失する。したがって、ブロードな構造の部分の積分強度は、エネルギー損失に対応する深さ d_{TP} の高さ以上 Ag の島の面積被覆率 C に比例する。そこで、図 7.1(f) に示したように、 L と C とをスペクトルの積分強度から求め、 L を ML の単位に、 C を面積被覆率の単位に換算した。鋭いピークには L のほか Ag の島に由来するブロードな構造の部分が重なって寄与しており、この Ag の島に由来する強度を、それが C に比例すると仮定して求め、鋭いピークの積分強度から差し引いて、 L を求めた。このときの比例係数は、スペクトルの時間変化が島の成長のみに依存するような Ag の蒸着時間が十分大きいところでスペクトルの差をとり、Ag の島のみが寄与しているスペクトルを抽出することにより求めた。 L の換算においては、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の Ag 吸着量 1 ML を用いた。また、 C は、基板温度 500°C で Ag を 60 min 蒸着した表面の走査電子顕微鏡 (SEM) 像の観察により較正された。

L と C が実験的に求められるので、Ag の島の平均高さ H と島の数密度 N とが、次の 2 式から求められる。

$$D t_a = L + H C (\nu_{2D} / \nu_{3D}) \quad (7.1)$$

$$C = N \pi r^2 = N \pi H^2 / k^2 \quad (k = H / r) \quad (7.2)$$

ここで、 D は蒸着速度 (ML/min)、 t_a は蒸着時間、 ν_{2D} / ν_{3D} は、Ag の 2 次元相とバルクの Ag の表面原子密度の比であり、 k は島の平均高さ H の島の半径 r に対する比である。式 (7.1) は供給した Ag の量が 2 次元相と島を構成する Ag の量の和に等しいことを示しており、式 (7.2) は島の面積被覆率は島の数密度と各島の平均面積との積に等しいことを示している。なお、 N の導出は、 k が一定であるとして、走査電子顕微鏡 (SEM) 像の観察から得られた値 $k = 0.008$ を用

いて行った。このようにして求められた、 L 、 C 、 H および N を蒸着時間 t_a の関数としてプロットした結果を図7.2(a)~(d)に、基板温度が、室温、 440°C 、 540°C の場合について示す。 L の時間変化をみると、 540°C では、2次元相 ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面) の Ag の量は約 1 ML であるのに対して、室温では、3~4 ML であることが分かる。また、島の数密度 N においては、高温でほぼ一定であるのに

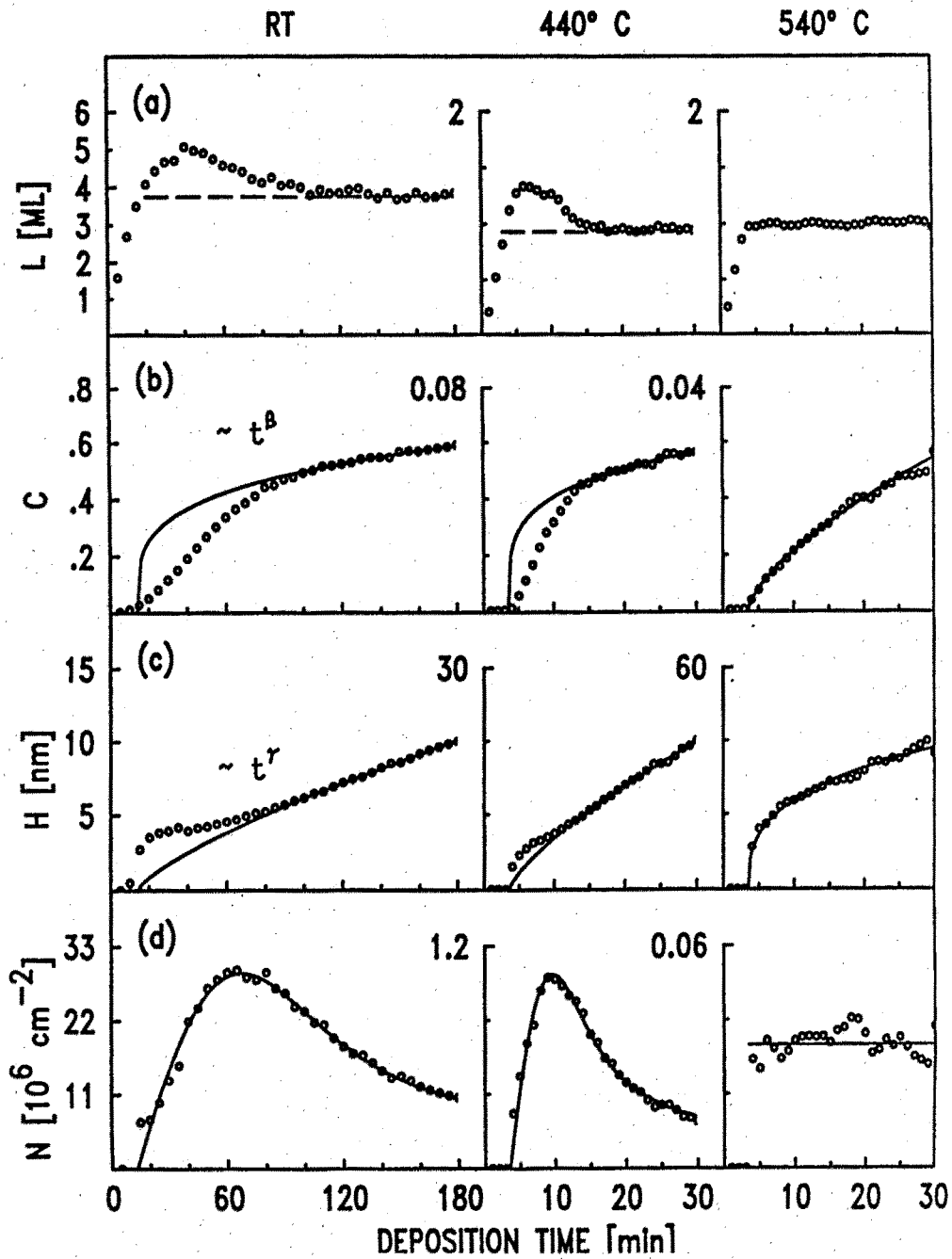


図7.2 (a) Ag の2次元相の量 L 、Ag の島の (b) 面積被覆率 C 、(c) 平均高さ H および (d) 数密度 N の Ag の蒸着時間依存性

対して、低温では蒸着の初期に単調に増加した後、単調に減少していくことが分かる。このように、基板温度が、高温領域と低温領域とでは Ag の島状成長の様式が異なっており、測定値 L , C , H , N の時間変化を解析することにより、島状成長の様式を知ることができる。ここで、Ag の島の平均高さ H , 平均半径 R , 数密度 N , 面積被覆率 C が、時間 t に $C \sim t^\beta$, $R \sim t^n$, $N \sim t^{-2\sigma}$, $H \sim t^\gamma$ のように依存するとすると、指数 β , n , σ , γ を実験結果とのフィッティングにより求めることができる。図7.2(b)~(d)の実線はベストフィッティングの結果である。図7.2(b), (c)において、フィッティング曲線が蒸着の初期において実験結果と一致していないのは、CAICISS スペクトルにおいて面積被覆率 C に比例しているのはある高さ以上の島（この場合約 5 nm）であり、これ以下の島は C と比例関係をとらないためである（図7.1 (f) 参照）。

図7.3 は上述のようにして求めた指数 β , γ , σ , n の温度依存性である（ n については後述する）。図7.3 をみると、例えば、 γ の値は、430°C 以下の低温領域における一定値 $3/4$ から、430°C ~ 530°C の中間温度領域を経て、530°C 以上の高温領域における一定値 $1/3$ に遷移していることが分かる。他の n , δ , β についても同様の遷移がみられる。これらの指数は Ag の島状成長の様式を表す”暗号”であり、高温領域と低温領域の場合について、これらの暗号を解読した結果を以下に示す。

まず、高温領域における島状成長の様式を解析する。式 (7.1), (7.2) に、時間関数 $C \sim t^\beta$, $H \sim t^\gamma$, $N \sim t^{-2\sigma}$ を代入すると、 t の指数の一致から、

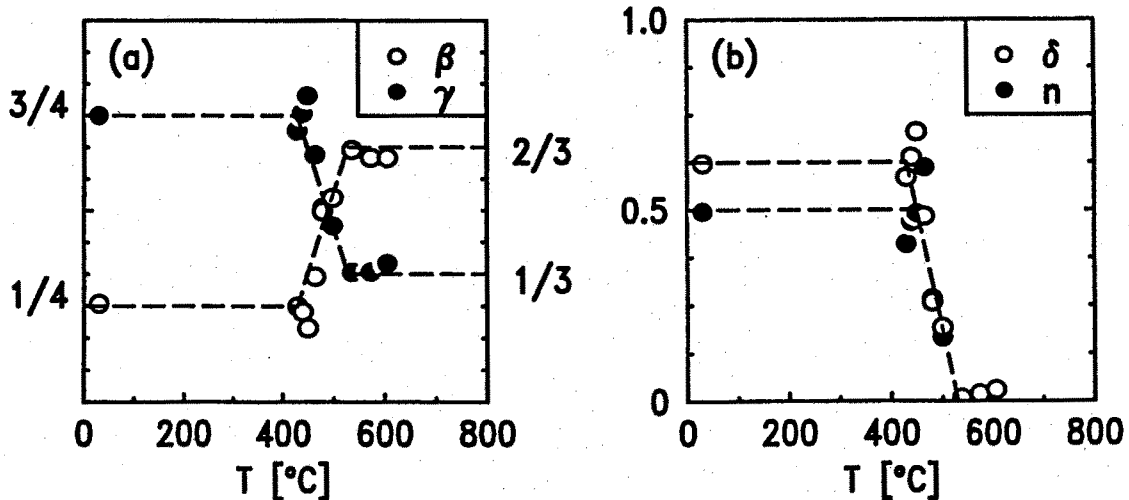


図7.3 Si(111) 表面上の Ag の成長様式に関係した種々の指数 γ , n , δ , β の温度依存性

$1 = \gamma + \beta$, $\beta = -2\sigma + 2\gamma$ の関係が導かれる。高温では島の数密度は時間に依存せず一定であるので、 $\sigma = 0$ を上式に代入すると、 $\beta = 2/3$, $\gamma = 1/3$ となり、図7.3 (a) の結果と一致していることが分かる。このことは、高温度領域においては、図7.4 (c) → (d) に模式的に示したように島の変化せず、個々の島の大きさが増大する成長の様式をとることが分かる。これに対して、図7.4 (a) → (b) に模式的に示したように大きな島が小さな島を吸収して成長していく（オストワルト成長）ため、島の数が増え、島の平均直径は時間の平方根で増大する成長の様式であることが、次の解析により分かる。

低温における島状成長の解析のため、次のスケーリング理論¹¹⁾を採用した。すなわち、図7.5 に模式的に示したように、島状成長における島の数、個々の島の直径 r に対する分布は、島と島の平均距離 R （島の中心間の距離）でスケーリングすると、時間に依存しないひとつの分布関数 $G(r/R)$ で表すことができるとする（図7.5 (b)）。低温における島状成長では島と島の距離と個々の島の直径とは相似形となる（図7.5 (a)）わけである。ここで、半径 r の島の数 $N(r)$ と島と島の

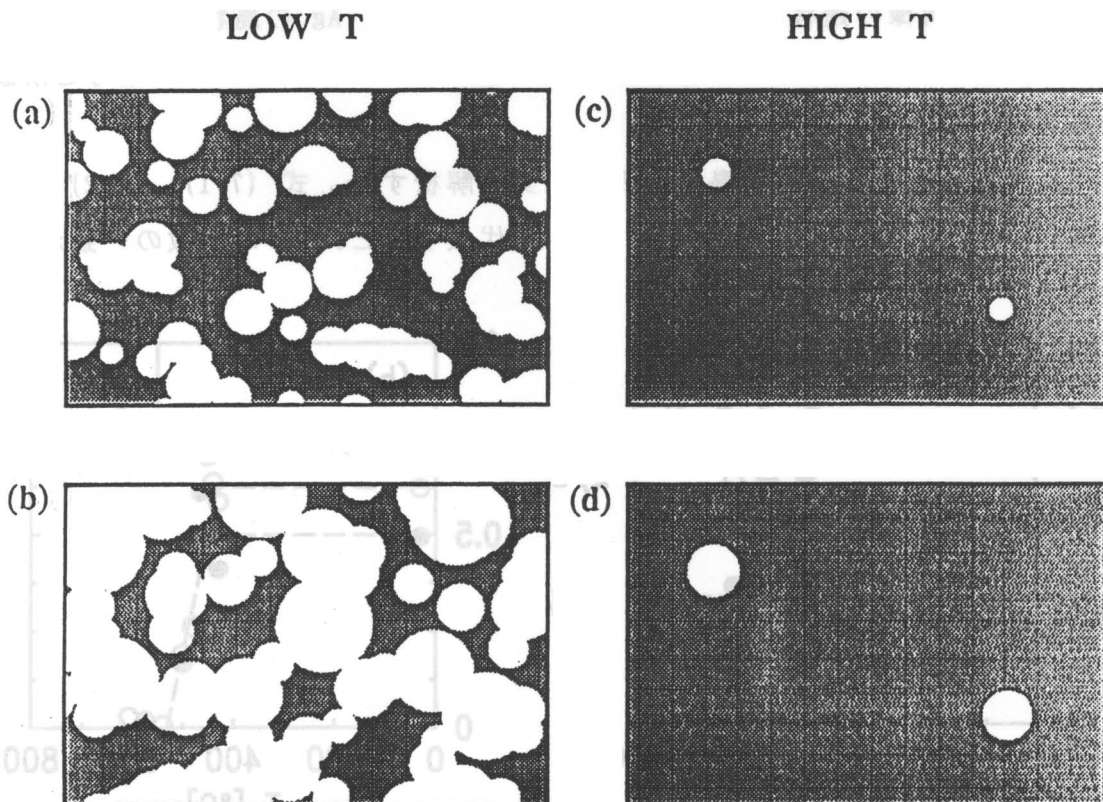


図7.4 低温領域 ((a) → (b)) および高温領域 ((c) → (d)) における Si(111) 表面上の Ag の島状成長の様式の模式図

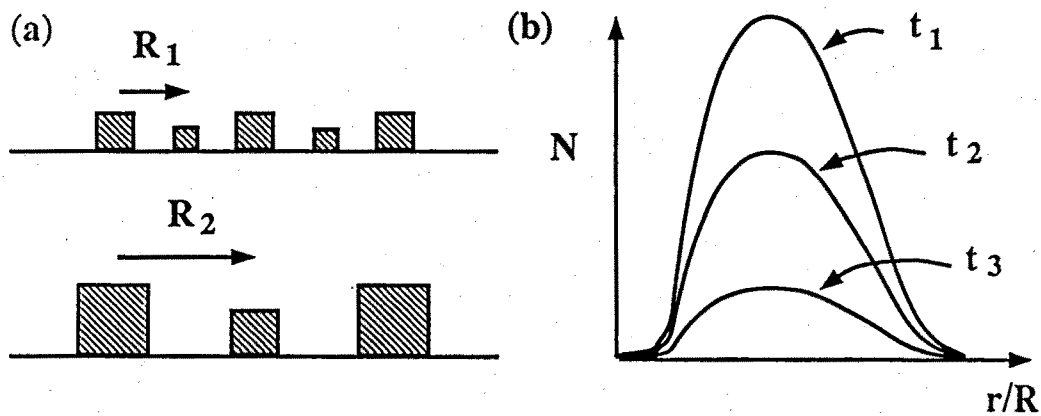


図7.5 低温における Si(111) 表面上の Ag の島状成長のスケーリング特性を示す模式図

平均距離 R は、

$$N(r) = R^{-2\epsilon} G(r/R) \quad (7.3)$$

$$R \sim t^n \quad (7.4)$$

で表されると仮定する。 $N(r)$ を用いると、島の面積被覆率 C 、平均厚さ H 、島の数密度 N は次式で表される。

$$C = \int_0^{\infty} c(r) dr \sim \int_0^{\infty} r^2 N(r) dr \quad (7.5)$$

$$H = \int_0^{\infty} H(r) c(r) dr \sim \int_0^{\infty} k r^3 N(r) dr \quad (7.6)$$

$$N \sim R^{-2\epsilon} \quad (7.7)$$

スケーリングの定義から、分布関数 $G(r/R)$ について次式が成立する。

$$\int_0^{\infty} G(r/R) d(r/R) = 1 \quad (7.8)$$

また、式(7.4)と $G(r/R)$ は時間に依存しないことから、島の半径 r は次式で表される。

$$r \sim t^n \quad (7.9)$$

ここで、式 (7.5)~(7.7) に式 (7.3), (7.4), (7.9) を代入し、式 (7.8) を用いると、 $\beta = n(3-2\varepsilon)$, $\gamma = n(4-2\varepsilon)$, $\sigma = n\varepsilon$ が得られる。これらの結果と、高温領域での解析において導出した、 $1 = \gamma + \beta$, $\beta = -2\sigma + 2\gamma$ の関係を用いることにより、すべての指数を解くことができ、 $\sigma = 5/8$, $n = 1/2$, $\beta = 1/4$, $\gamma = 3/4$, $\varepsilon = 5/4$ と求まる。これらの結果は、図7.3の実験結果とよく一致しており、上述のスケーリング特性の仮定が正しいことが分かる。

なお、指数 n の実験的な導出においては、次式のモデル方程式を仮定し、これと実験結果とのフィッティングを行った (図7.2(d))。

$$dN/dt = A - BR^2N = A - Bt^nN \quad (7.10)$$

ここで、 A は蒸着初期の核形成速度、 BR^2 はコアレスセンス速度係数 (拡散係数に相当する) である。このようにして求められた n の値は、図7.3(b) に示したように、約 $1/2$ であり、この値は、オストワルト成長における古典的な理論解析の結果¹²⁾と一致する。

このように、Ag の島の成長の様式は 430°C 以下の低温領域と 530°C 以上の高温領域とでまったく異なること、そして、高温領域では島の数は変化せず個々の島の大きさが増大する成長の様式であり、低温領域では島状成長はスケーリング特性を示し、大きな島が小さな島を吸収して成長していくため、島の数が時間と共に減少し、島と島の平均距離は時間の平方根で増大する成長の様式であることが明らかとなった。このことは、高温領域では、Ag の拡散速度が非常に大きく、成長の初期に Ag の島の核を形成した後、表面に飛来した Ag 原子は表面を急速に拡散して島の核に吸収され、個々の島が独立した成長をするのに対して、低温領域では、Ag の拡散速度が小さく、個々の島どうしが相互作用し、島の合体 (コアレスセンス) が成長を支配していることを示している。なお、 $430^\circ\text{C} \sim 530^\circ\text{C}$ の中間温度領域は、Ag 原子の拡散が成長を律速していると考えられる。

430°C 以下の低温領域の島状成長は、現象的には上述の成長様式であるが、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag の2次元相が形成される 300°C 以上の温度領域と島状の中間層が形成される 300°C 以下の温度領域とでは、表面に飛来した Ag 原子がとる挙動は少し違っていることが示唆される。このことを示す実験結果を以下に示す。図7.6(a), (b) は、(a) Si(111) 7×7 表面および (b) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に Ag を室温で成長させ

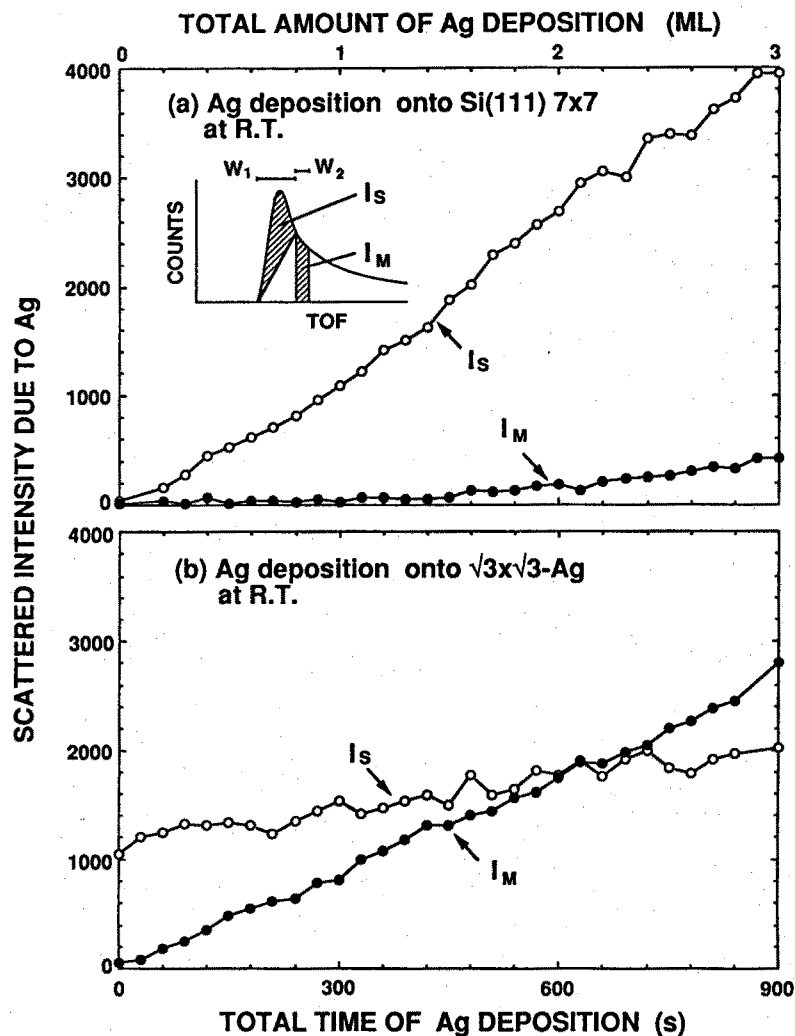


図7.6 (a) Si(111) 7x7 表面および (b) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に Ag を室温で成長させた際の Ag 原子からの 1 回散乱の強度 I_s と多重散乱の強度 I_M の蒸着時間依存性

た際の Ag 原子からの 1 回散乱の強度 I_s と多重散乱の強度 I_M (挿入図参照) の蒸着時間依存性を示す。この測定は、CAICISS 軸方向を表面に対して垂直に保ち、2 keV の He^+ イオンを入射して行った。基板が $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の場合、多重散乱の強度 I_M は、Ag の蒸着量の増加とともに、基板が Si(111) 7x7 表面の場合に比べて顕著に増加している。多重散乱の強度 I_M は、Ag の島の面積被覆率に比例するので、このことは、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上では、Si(111) 7x7 表面に比べて、飛来した Ag 原子の拡散が容易であるため、Ag の島が成長し易いことを示している。

ここで重要なことは、以上の解析結果が、リアルタイム観察のデータにもとづいたものであり、Ag の蒸着を止めたり、基板温度を下げたりすると、データが時間と

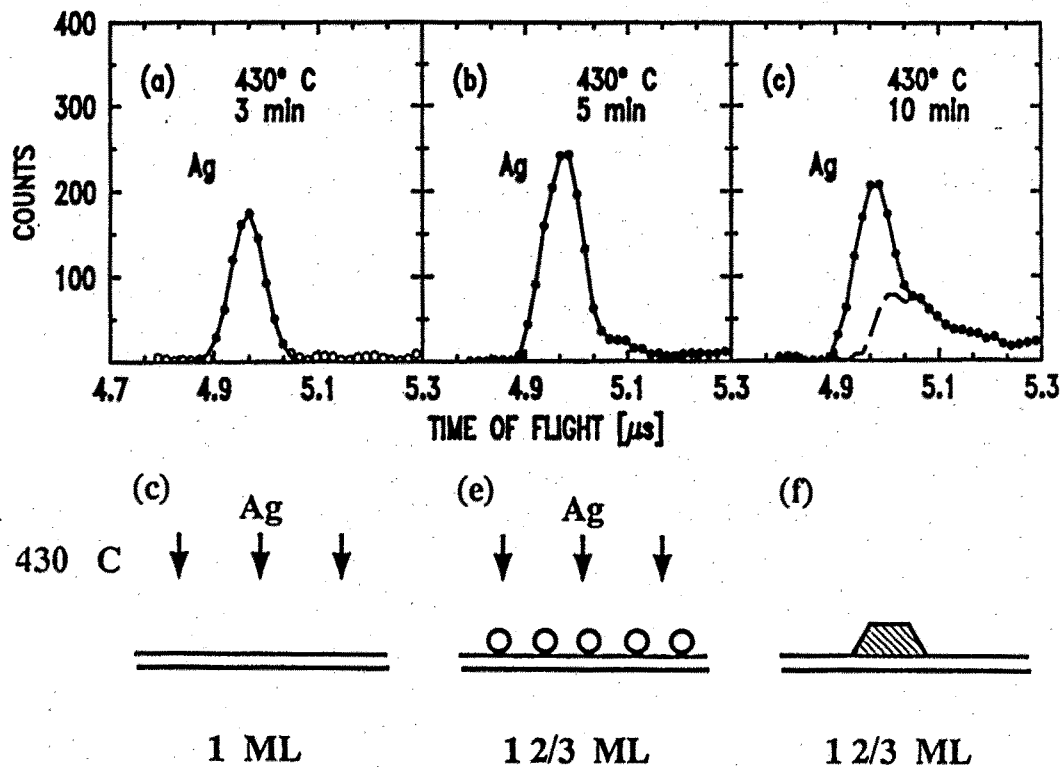


図7.7 基板温度 430°C で Ag を (a) 3 分蒸着、(b) 5 分間蒸着直後、および (c) (b) の蒸着 5 分後の試料の CAICISS スペクトル。各スペクトル (a)~(c) は (d)~(f) に示した Ag の成長形態の模式図に対応している。

ともに変わってしまうということである。図7.7(b), (c) は、基板温度 430°C で Ag を 5 分間蒸着した試料の CAICISS スペクトルである。蒸着直後 (図7.7(b)) と蒸着を止めて 5 分後 (図7.7(c)) とで、CAICISS スペクトルが変化しており、蒸着量が同じであっても、表面形態が時間とともに変化していくことを示している。

本研究において、CAICISS スペクトルにおける多重散乱構造に注目して解析した手法は、3 次元的に成長する島からの多重散乱を積極的に利用した他に例を見ない手法であり、膜成長の様式を解析する手法として有効な手法となろう。

7. 3 金属-半導体初期界面上での原子状水素の吸着・脱離過程^{*6-11)}

固体表面への原子状水素の吸着過程における表面原子の振舞いやその機構を解明することは、表面化学反応を理解する基礎として、また半導体表面の水素終端化による MBE 成長温度の低温化¹³⁻¹⁵⁾等、LSI プロセスにおける応用上、極めて興味深い。本研究では、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag および $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au 表面に原子状水素を吸着・脱離さ

せたときの Ag および Au 原子の挙動をリアルタイム観察をした結果、以下に示すような興味深い知見を得た。

第4章で述べたように、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag および $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面の構造は、最近になってやっと、これらの表面の最外層に関して合意が得られるようになり、これらの $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 表面の最外層はトライマー配列をとった金属原子 (Ag または Au 原子) からなることが分かっている^{1,2)}。これらの表面に H (原子状水素) を吸着させると、図7.8 および図7.9 に模式的に示したように、表面の金属原子は興味深い挙動をとる。すなわち、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の場合、H の吸着によって、表面の Ag 原子

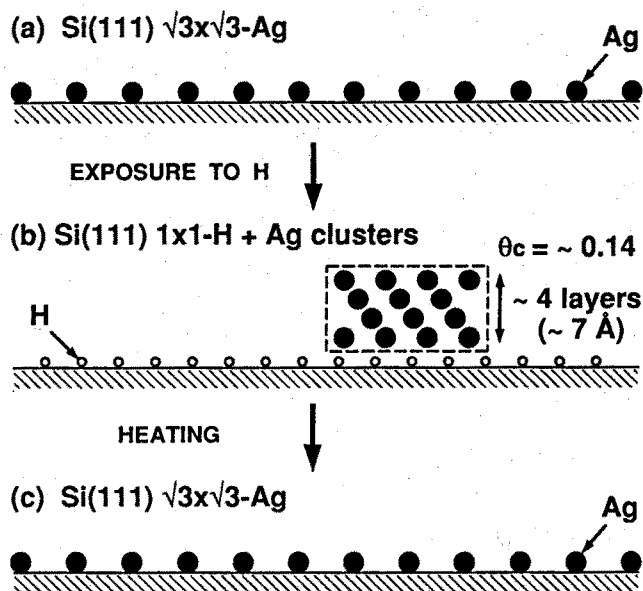


図7.8

$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の H 吸着による構造変化 (a) \rightarrow (b) および H の脱離による回復 (b) \rightarrow (c) を示す模式図

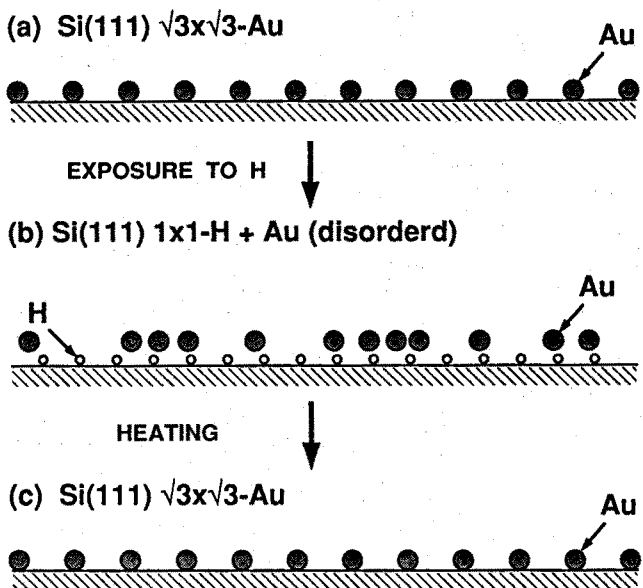


図7.9

$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面の H 吸着による構造変化 (a) \rightarrow (b) および H の脱離による回復 (b) \rightarrow (c) を示す模式図

(図7.8(a))は室温においても下地の Si 原子との結合を切られて表面上を拡散し、集合して Ag 原子のエピタキシャルクラスター (平均高さは約 4 原子層) を形成する (図7.8(b))。この表面を加熱すると、H が脱離し、クラスターは分解して再び $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 構造を形成する (図7.8(c))。この結果については、Oura ら¹⁶⁾も TOF-ICISS 法を用いて同様の結果を見いだしている。これに対して、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面の場合、H の吸着によって、表面の Au 原子 (図7.9(a)) はクラスターを形成せず、無秩序な 2 次元構造をとる (図7.9(b))。そして、この表面を加熱すると、H が脱離し、無秩序に配列していた Au 原子は再び $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 構造を形成する (図7.9(c))。このような金属-半導体初期界面への H の吸着・脱離過程における金属原子の挙動を CAICISS によってリアルタイム観察を行った。

図7.10 は、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面およびこれに H を室温で露出した後の表面に対して、2 keV の He^+ イオンを入射し、Ag 原子によって散乱された He 粒子 (He^+ と He^0) の強度を CAICISS 軸と表面とのなす角 α を試料の $[1\bar{1}0]$ 方位において変化させて測定した結果である。 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面への H 吸着は、 1×10^{-6} mbar 水素雰囲気中で、試料表面の前方から約 7cm 離れて置かれたタングステンフィラメントを 1800°C に 10 分間加熱し、分子状水素 (H_2) を原子状水素 (H) に解離させて行った。H₂ の露出量は、約 600 L ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr}\cdot\text{sec}$) に相当している。H の露出後、

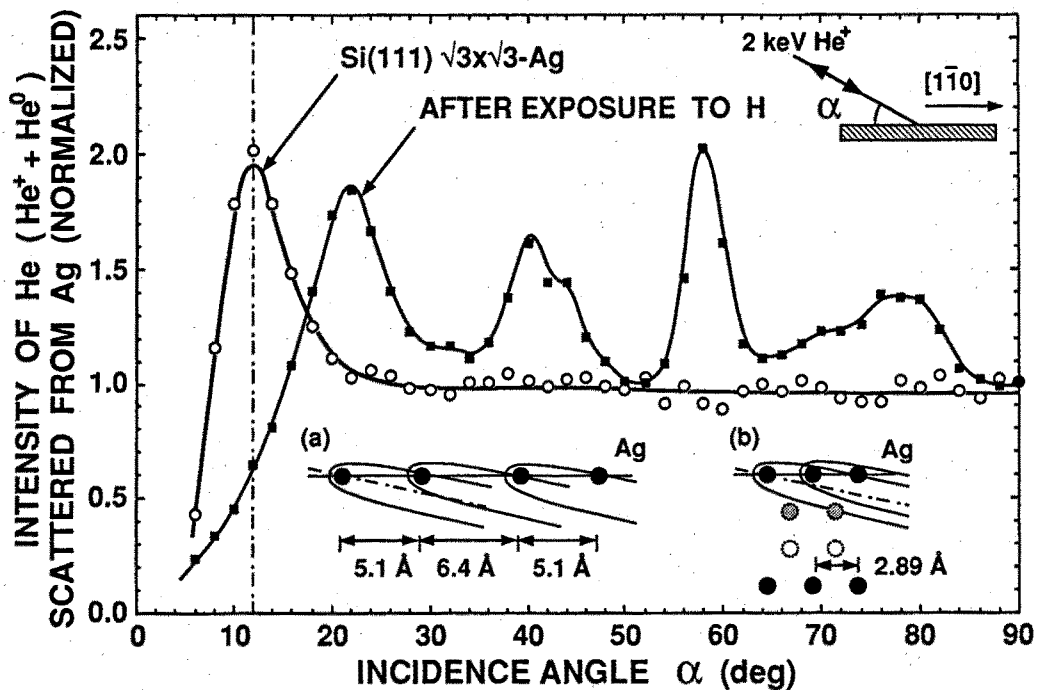


図7.10 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面および H 露出後の表面における Ag 原子からの散乱強度の入射角 α 依存性

LEED パターンは、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ パターンから 1×1 パターンに変化した。この結果は Oura ら¹⁷⁾による結果とよく一致している。図7.10 をみると、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の場合は、Ag 原子からの散乱強度は α が約 12° の表面からかすりの角度でのみ極大をもつ単純な変化を示しているのに対して、H 露出後の表面の場合、Ag 原子からの散乱強度が α に対して複雑に変化していることが分かる。すなわち、Ag 原子からの散乱強度は α が 22° 、 40° 、 58° および 78° 付近で極大をもつ複雑な変化を示しており、H の吸着によって Ag 原子が $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造とは異なる構造に配列したことを示唆している。これらの極大の位置は、Si(111) 表面上に作成した Ag の厚膜結晶に対する同様の測定結果*²⁾ (図7.11) にみられる極大の位置とよく一致しており、この変化が Si(111) 基板と $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方位において結晶方位の揃った Ag の微結晶 (クラスターと呼ぶ) に由来していることが分かる。このことから、図7.8 (a)→(b) に示したように $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の Ag 原子は、H が吸着してくることによって、下地の Si 原子との結合を切られて元の位置から拡散し、互いに集合してクラスターを形成することが分かる (下地の Si 表面は H の吸着により、 1×1 構造に変化する)。H 露出後の強度変化が $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の場合のように単純でないのは、Ag 原子のクラスターの場合、表面の Ag 原子のみならず表面下の Ag 原子か

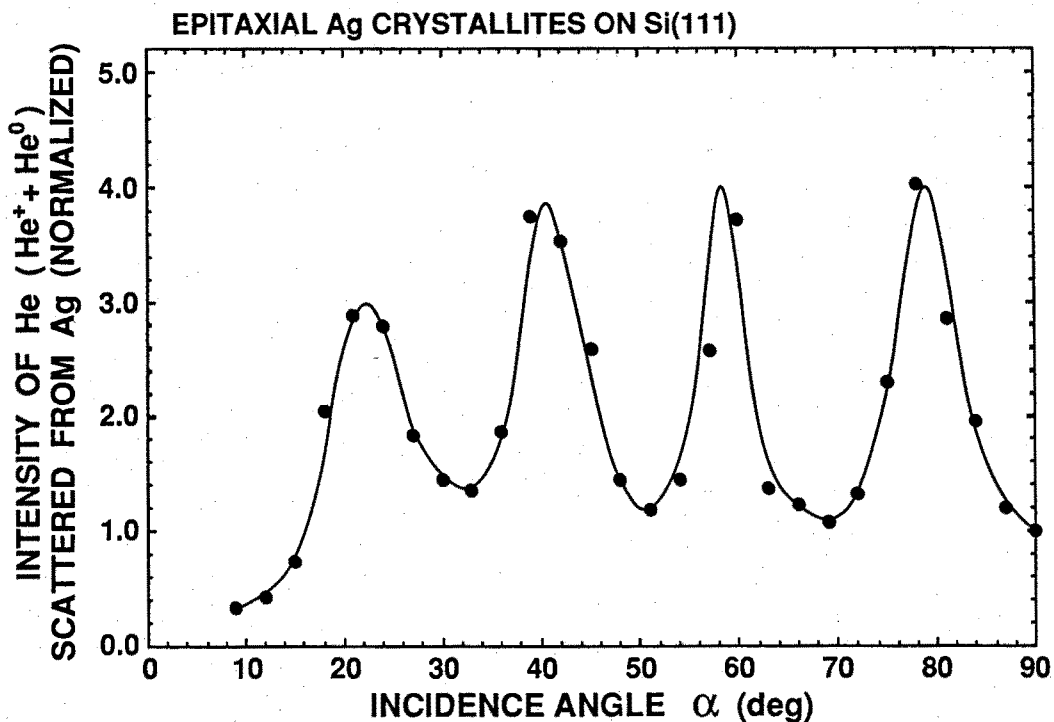


図7.11 Si(111) 表面上に作成した Ag の厚膜結晶に対する図7.10 と同様の測定結果

らの散乱が観測されるためである。H 露出後の表面を約 800 K に加熱した後で、Ag 原子からの散乱強度の α 依存性を測定すると、図7.10 の $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面に対する結果と同様の結果が得られた。このことから、加熱によりHが脱離し、クラスターは分解して、元の $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面に戻る (図7.8(b)→(c)) ことが分かる。Ag 原子の吸着量も元のままで変わらない。これは、 $\alpha=90^\circ$ における Ag 原子からの散乱強度が H 吸着・脱離の前後で同じであることから分かる。このことは Ag 原子の量が H 吸着によるクラスター化の前後で保存されていることを意味する。

図7.10 において、 $\alpha=12^\circ$ の方向に注目すると、Ag 原子からの散乱強度は、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の場合には強いのに対し、H 露出後の表面の場合には弱い。これは、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の場合、この測定条件ではフォーカシング効果 (図7.10(a)) によって散乱強度が強められるのに対して、Ag のクラスターが形成されると、クラスターの表面 Ag 原子の間隔が小さいためにシャドーイング効果 (図7.10(b)) によって散乱強度が弱められるためである。そこで、CAICISS 軸をこの $\alpha=12^\circ$ の方向に固定し、Ag 原子からの散乱強度を時間分解して観測した。

図7.12(a) は、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面を室温で H_2 および H に露出しながら、上述の方向から 2 keV の He^+ イオンを入射して、CAICISS スペクトルを 30 s ごとに時間分解して測定した結果である。この測定では、はじめに 3×10^{-7} mbar の H_2 (分子状水素) を導入し、途中で (図中に矢印で示した時刻に) H_2 を H に解離するために試料表面の前方に置いたタングステンフィラメントを加熱した。スペクトルにみられる2つの顕著なピークは、図中に示したように、それぞれ Ag および Si 原子から散乱されてくる He 粒子 (He^+ と He^0) によるものである (以下、それぞれ Ag ピーク、Si ピークと呼ぶ)。Ag ピークの強度はフィラメントを加熱するまでは変化しておらず、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面には H_2 は吸着しないことが分かる。フィラメント加熱後、Ag ピークの強度は時間とともに減少しており、H は $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面に吸着することが分かる。Ag ピークの強度の減少は $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の Ag 原子配列 (HCT配列¹⁾) がクラスターへ構造変化していく過程を時間分解して示している。

$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の全ての Ag 原子がクラスター化するとすると、全ての Ag 原子がシャドーイング効果 (図7.10(b)) を受けるため、Ag ピークの強度は 0 となるはずであるが、図7.12(a) では Ag ピークの強度は 0 までは減少していない。その理由として次の4つが考えられる。(1) 表面には原子層のステップのような欠陥が必ず存在するので、そのような欠陥にトラップされた Ag 原子があるかもしれない、(2) テラス上でもクラスターを形成せずに残った孤立した Ag 原子があるであろう、

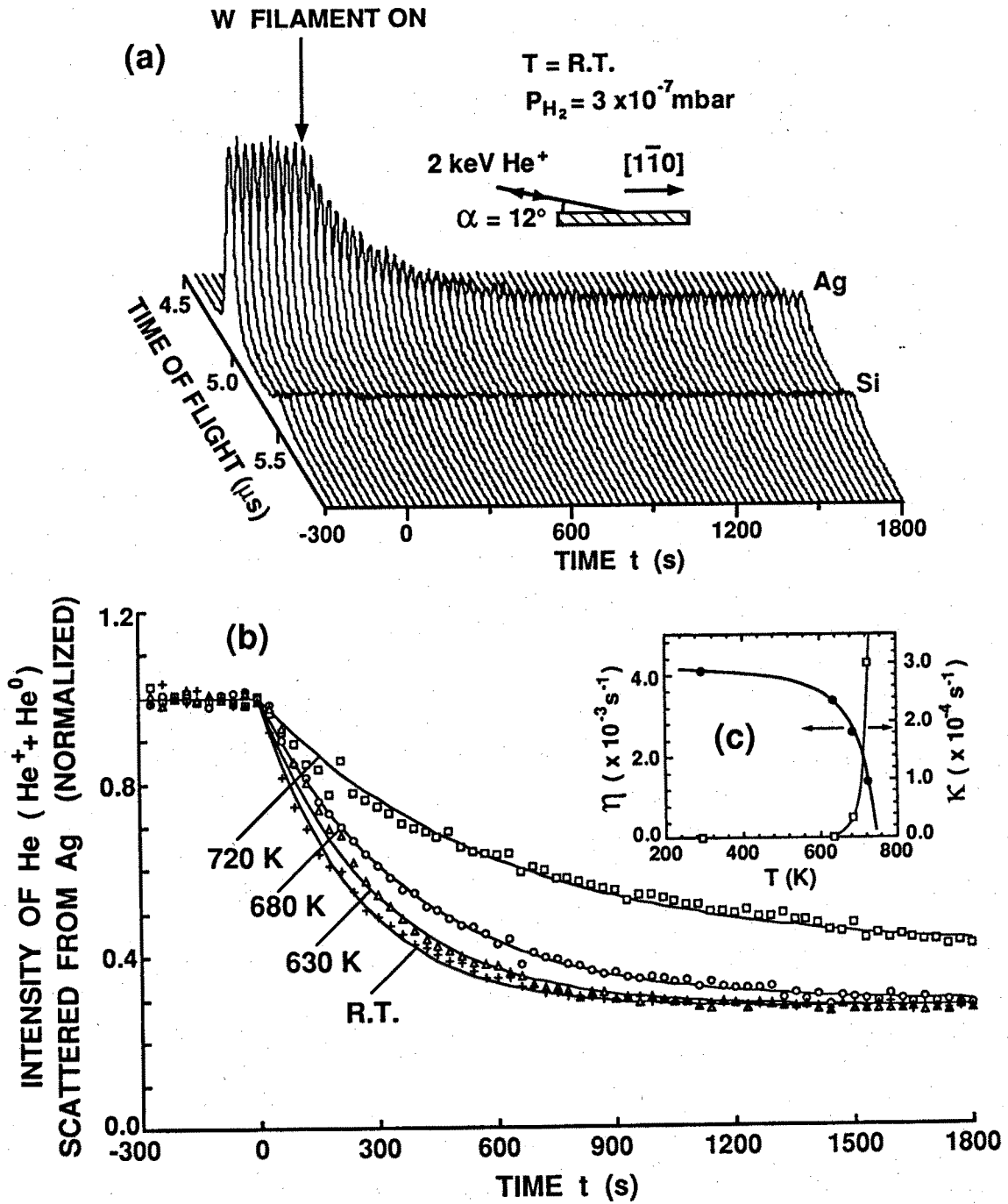


図7.12 (a) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面に H_2 および H を露出しながら測定した時間分解 C AICISS スペクトル。(b) H の露出に伴う Ag ピーク強度の時間変化の試料温度依存性。(c) 図(b)の解析から得られた H の吸着速度定数 η と脱離速度定数 κ の温度依存性。

(3) クラスターの表面に原子空孔の欠陥がある場合、原子空孔に隣接する Ag 原子はシャドーイング効果を受けないだろう、(4) クラスターの端面の Ag 原子は、シャドーイング効果を受けないので、クラスターが小さく、数が多い場合には Ag ピークの強度は 0 にはならない。

図 7.12 (a) と同様の測定をいくつかの試料温度において行った。得られた Ag ピークの強度 I_{Ag} の時間変化を 図 7.12 (b) に示す。これらの時間変化は、次の速度方程式によって記述できる。

$$d\theta_H/dt = \eta(1-\theta_H) - \kappa\theta_H \quad (7.11)$$

ここで、 θ_H は H が吸着した領域の面積被覆率、 t は H の吸着が開始してからの時間、 η は H の吸着の速度定数、 κ は H の脱離の速度定数である。Ag ピークの強度 I_{Ag} は次式で表される。

$$I_{Ag} = a\theta_{\sqrt{3}} + b\theta_c = a(1-\theta_H) + bk/h\theta_H \quad (7.12)$$

ここで、 $\theta_{\sqrt{3}}$ は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造の領域の面積被覆率、 θ_c は Ag 原子のクラスターの領域の面積被覆率であり、 a 、 b は比例係数、 k はクラスター表面に対する $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の表面原子密度の比、 h は Ag 原子のクラスターの平均高さ (h の測定については後述する) である。2 項目は、上で述べた Ag 原子のクラスターの端面と表面の原子空孔による寄与を示している。 θ_H は、 $\theta_{\sqrt{3}}$ と $\theta_H = 1 - \theta_{\sqrt{3}}$ 、 θ_c と $\theta_c = k/h(1 - \theta_{\sqrt{3}}) = k/h\theta_H$ の関係にあり、式 (7.12) のように、Ag ピークの強度 I_{Ag} は θ_H で記述できるので、図 7.12 (b) の結果は式 (7.11) で記述できるのである。式 (7.11) を η と κ をパラメータとして図 7.12 (b) の結果にベストフィットさせた結果を図 7.12 (b) に実線で示してある。こうして求められた η と κ の温度依存性を図 7.12 (c) に示す。この結果から、約 700 K 以上では、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面への H の吸着速度は著しく減少し、かつ吸着した H の脱離速度は急峻に増大することが分かる。

H が飽和吸着して全ての Ag 原子がクラスターとなった表面を真空中で 840 K に加熱した場合の CAICISS スペクトルの時間変化を図 7.13 (a) に示す。加熱は、図中に矢印で示された時刻から開始された。Ag ピークの強度は加熱時間とともに増大しているのは、加熱によって Ag のクラスターが分解して、元の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造に戻っていく過程を示している。

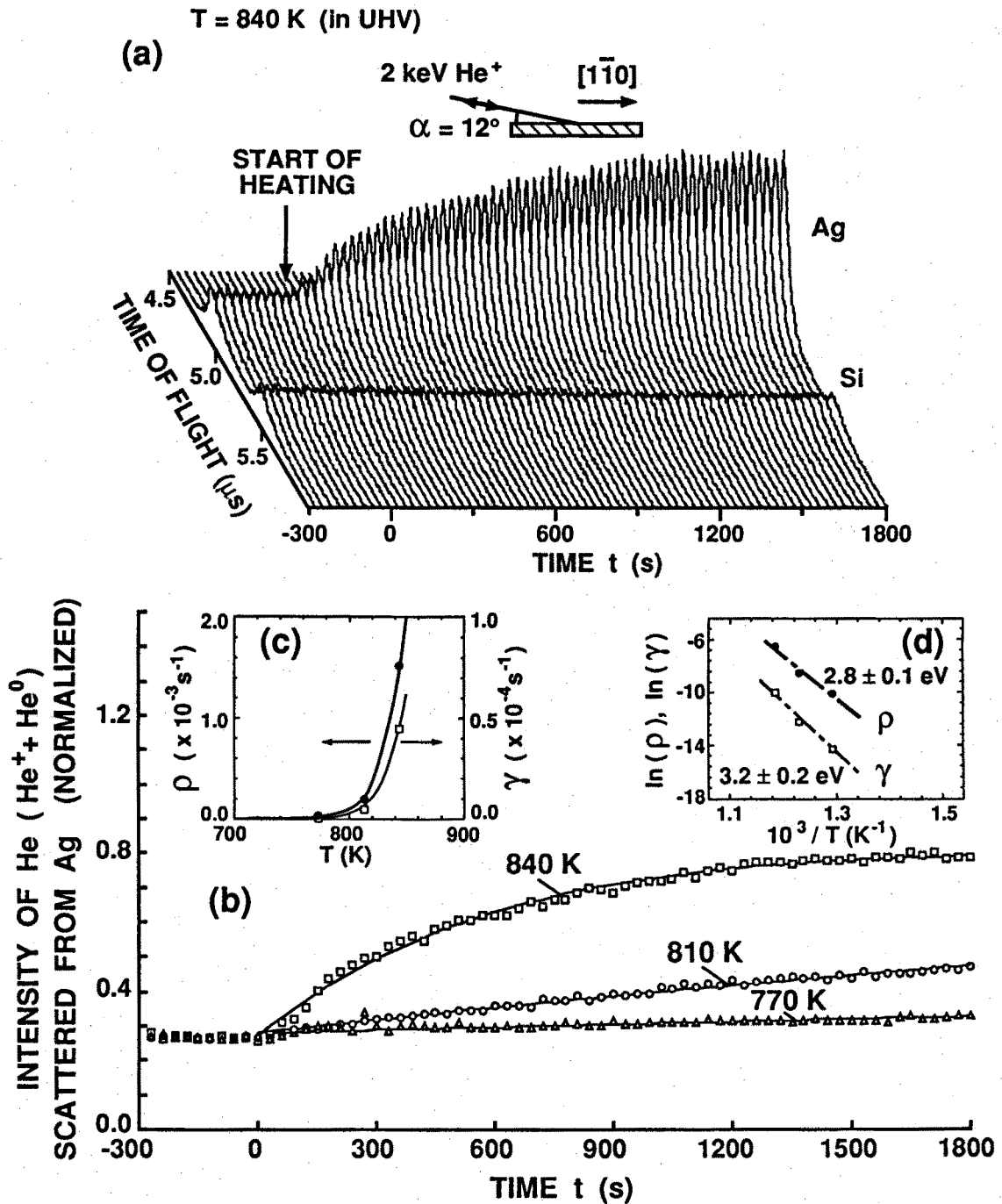


図7.13 (a) Ag のクラスターをもつ表面を真空中で加熱した際の時間分解 CAICIS S スペクトル。(b) 加熱に伴うAg ピーク強度の時間変化の試料温度依存性。(c) 図(b)の解析から得られた Ag のクラスターの分解速度定数 ρ と Ag 原子の蒸発速度定数 γ の温度依存性。(d) ρ と γ のアレニウスプロット。

図7.13(a)と同様の測定を、723 K から 843 K までのいくつかの加熱温度において行った。得られた Ag ピークの強度 I_{Ag} の時間変化を図7.13(b)に示す。H の脱離速度定数 κ の温度依存性(図7.12(c))から、図7.13(b)の温度範囲では加熱による H の脱離は十分速いことが分かるので、図7.13(b)における Ag ピークの強度 I_{Ag} の増加は、H が完全に脱離した表面において Ag 原子のクラスターが分解していく過程を示している。Ag ピークの強度 I_{Ag} の時間変化は、次の速度方程式によって記述できる。

$$-d\theta_c/dt = \rho\theta_c + \gamma\theta_c \quad (7.13)$$

ここで、 θ_c は Ag 原子のクラスターの面積被覆率、 ρ は Ag 原子のクラスターの分解の速度定数、 γ は Ag 原子の蒸発の速度定数(図7.13(b)の温度範囲の高温側では Ag 原子の蒸発が無視できない)である。 θ_c は Ag ピーク強度 I_{Ag} と関係づけられることと、Ag 原子の総量が速度定数 γ で蒸発する($\theta_c \propto e^{-\gamma t}$)ことから、式(7.13)を ρ と γ をパラメータとして図7.13(b)の結果にベストフィットさせることができる。その結果が図7.13(b)に実線で示されている。こうして求められた ρ と γ の温度依存性を図7.13(c)に示す。またそのアレニウスプロットを図7.13(d)に示す。このアレニウスプロットから、Ag 原子のクラスターの分解の活性化エネルギーとして 2.8 ± 0.1 eV が、Ag 原子の蒸発の活性化エネルギーとして 3.2 ± 0.2 eV が求まる。これらの値は Ag 結晶の凝集エネルギー 2.95 eV に近い。

次に、Ag 原子のクラスターの平均高さを CAICISS によって測定した。図7.14(a)、(b)は、それぞれ $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面と H の吸着によって Ag のクラスターが生じた表面の CAICISS スペクトルである。この測定は CAICISS の軸を試料表面に垂直にとり、イオン加速管に -1.4 kV の電圧を印加して行われた。Ag ピークと Si ピークが、それぞれイオンと中性原子による2本のピークに分離していることが分かる。 2 keV 程度のエネルギーの He^+ イオンは、表面から少し侵入して散乱されると、ほとんど 100% 中性化される¹⁸⁾ことが知られているので、イオンによるピークは最表面の原子にのみ関係している。ところで、 $\sqrt{3}$ -Ag 表面の Ag 原子と、Ag の厚膜結晶の最表面の Ag 原子によってそれぞれ散乱される 2 keV の He^+ の中性化確率はほぼ等しいことが最近の CAICISS の実験¹⁸⁾から分かっている。したがって、図7.14(a)と(b)のイオンによる Ag ピークの強度の比は、両表面における最表面 Ag 原子の数の比を表していると考えてよい。ピークの強度比は約 $4 : 1$ なので、

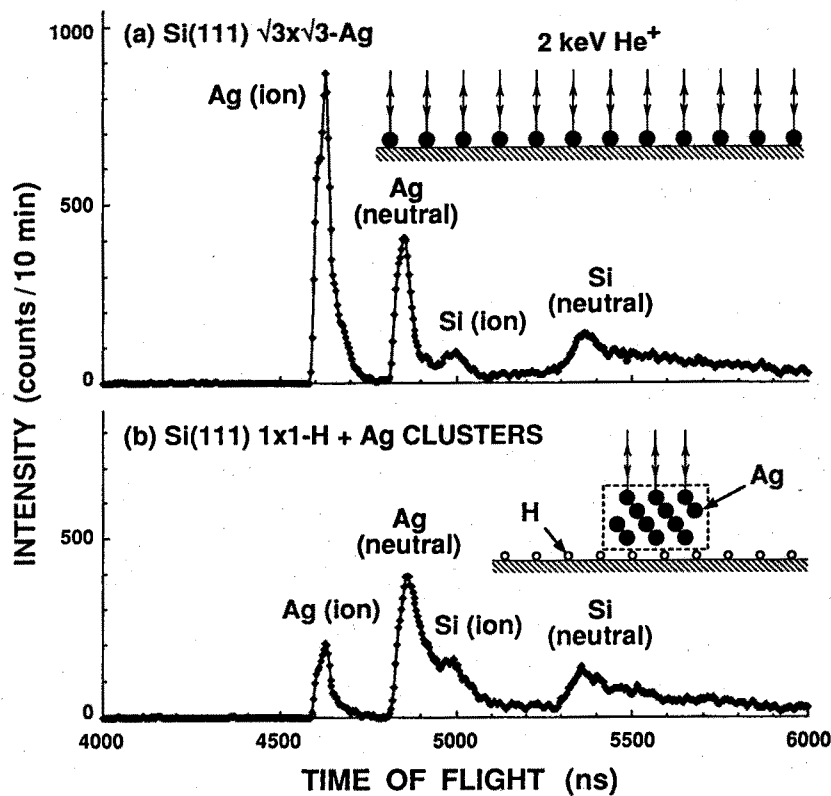


図7.14 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面および H 露出後の表面の CAICISS スペクトル。加速管に -1.4 kV の電圧を印加することにより、散乱イオンと散乱中性原子とを分離した。

$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の Ag 原子がクラスター化することによって、最表面 Ag 原子の数は約 $1/4$ に減ることが分かる。残る $3/4$ の Ag 原子は表面下の Ag 原子になったわけである。こうして、Ag のクラスターの平均高さは約 4 原子層（約 7 Å）であることが分かる。この結果は、Yoshinobu ら¹⁹⁾による STM による観察結果とよく一致している。

$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面を H に露出したときの Au 原子の挙動を観察した。図7.15 は、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面を H に露出したときの LEED パターンの変化である。H₂ の露出量が約 1300 L で H に室温で露出した場合はまだ $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ の回折スポットが残っておりバックグラウンドが高くなっているが、H₂ の露出量を約 2200 L まで増加させると、LEED パターンが $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ パターンから 1×1 パターンに変化していることが分かる。また、このことは、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面においては $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の場合（約 600 L）に比べて多い H₂ の露出量を H が飽和吸着するに必要とすることを示している。温度 640 K で H に露出した場合は、室温での場合に比べて、約 1200

EXPOSURE OF Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au TO H

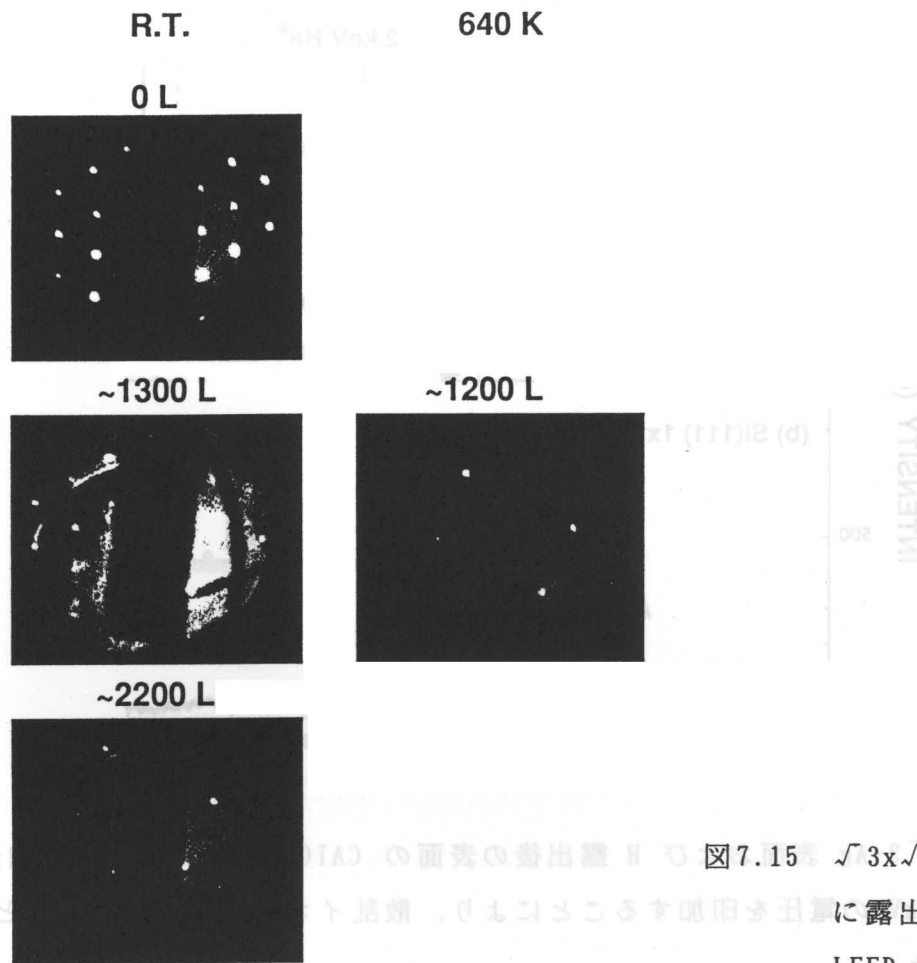


図7.15 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面を H₂ に露出したときの LEED パターンの変化

L の少ない H₂ の露出量で 1x1 パターンに変化した。この表面を約 800 K に加熱すると、1x1 パターンは元の $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ パターンに戻った。LEED パターンの観察結果から、H₂ の露出量の差があるものの、H 露出によって $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面の Au 原子がとる挙動は $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の場合と同じであることが示唆されるが、実際に起こっている現象は $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の場合と全く異なっていることが、以下に示す CAICISS による実験から分かる。

図7.16 は、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面およびそれを 640 K で H₂ に露出した後 (H₂ の露出量: ~1200 L) の表面に対して図7.10と同様の測定を行った Au 原子からの散乱強度の α 依存性の結果である。 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の場合とは異なり、散乱強度の α 依存性は H の吸着によってあまり顕著に変化していない。特に α が大きいところでは図7.10にみられるような顕著な構造が現れていない。このことから、H 露出後の表面における Au 原子は 3 次元的な構造をとらずほぼ 2 次元の単原子層を形成していることが分かる。このことは、図7.14と同様の測定を行った結果 (図7.17)、

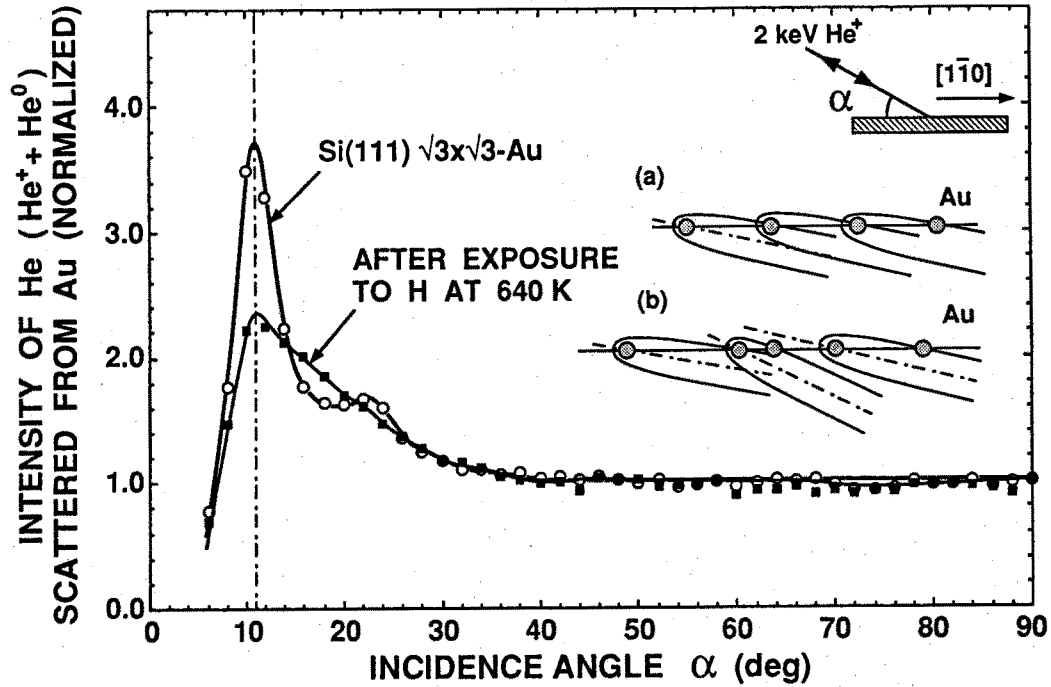


図7.16 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面および H 露出後の表面における Au 原子からの散乱強度の入射角 α 依存性

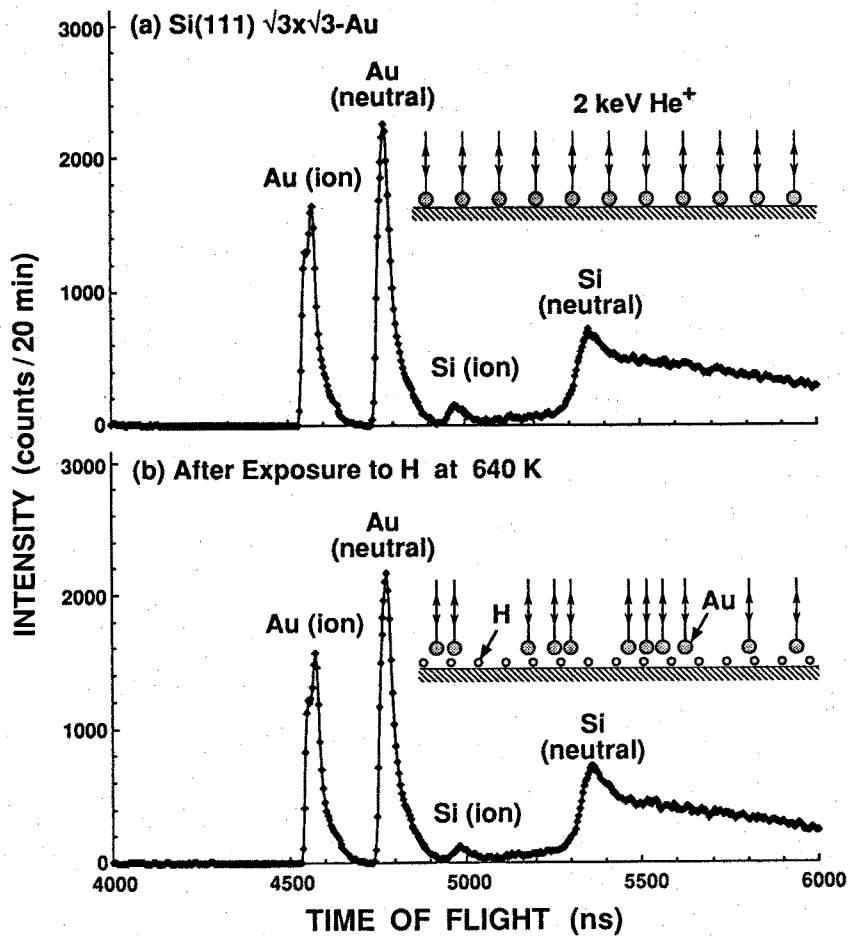


図7.17 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面および H 露出後の表面の CAICISS スペクトル

Au 原子によるイオンの散乱強度が H の露出前後で変化しないことから分かる。また、H に露出した後で、 $\alpha = 11^\circ$ 付近のフォーカシング効果 (図 7.16 (a)) による強度の増大がブロードになっているのは、様々な α でのフォーカシング効果 (図 7.16 (b)) がこの強度の増大に寄与しているためであり、Au 原子の配列 ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造) が乱れていることを示している (図 7.9 (a) \rightarrow (b))。H 露出後の表面を約 870 K に加熱した後で、Au 原子からの散乱強度の α 依存性を測定すると、図 7.16 の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au 表面に対する結果と同様の結果が得られた。このことから、加熱により H が脱離し、Au 原子の無秩序な 2 次元構造が秩序化して、元の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au 表面に戻る (図 7.8 (b) \rightarrow (c)) ことが分かる。

上述の $\alpha = 11^\circ$ の方向に CAICISS 軸を固定して、図 7.12 (a) と同様の時間分解測定を行った結果を図 7.18 (a) に示す。タングステンフィラメントを加熱し始めると、Au ピークの強度は減少していくことから、 H_2 は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au 表面に吸着しないが、H は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au 表面に吸着することが分かる。そして、Au ピーク強度の減少は、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の Au 原子配列が H の吸着によって崩され、無秩序な配列に変化していく過程を示している。このような測定を室温と 640 K で行い、得られた Au ピーク強度の時間変化を図 7.18 (b) に示した。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の場合と逆に、試料温度が上昇するほど Au ピーク強度の減少はむしろ著しくなっている。このことは、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au 表面への H の吸着に必要な活性化エネルギーが $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の場合に比べて大きいのか、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au 表面における Au 原子と下地の Si 原子との結合エネルギーが $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面に比べて大きいのかのいずれかであることを示している。

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面と $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au 表面とでは、原子状水素の吸着に対して表面の金属原子は異なった挙動をとる (図 7.8, 7.9)。凝集エネルギーが Ag 原子の場合 (2.95 eV) よりも Au 原子 (3.81 eV) の方が大きいにもかかわらず、Ag 原子は H の吸着によってクラスター化するのに対して、Au 原子はクラスター化しない。この理由についてはまだ不明であるが、これらの $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面における金属原子と下地の Si 原子との結合エネルギー、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面上での H の拡散係数、H の吸着によって再配列した表面の構造、この表面上での金属原子の移動のしやすさなどに差があるためであろう。

本研究において、イオンの入射方向を $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造に由来してフォーカシング効果が起こる方向に固定して CAICISS スペクトルを時間分解測定した方法は、CAICISS において散乱軌道の解析が容易なことを積極的に利用した他に例を見ない方法であり、固体表面の最外層の構造変化を直接的にモニターする手法として有効な手法となろう。また、Ag 原子のクラスターの平均高さを測定した結果は、CAICISS では、

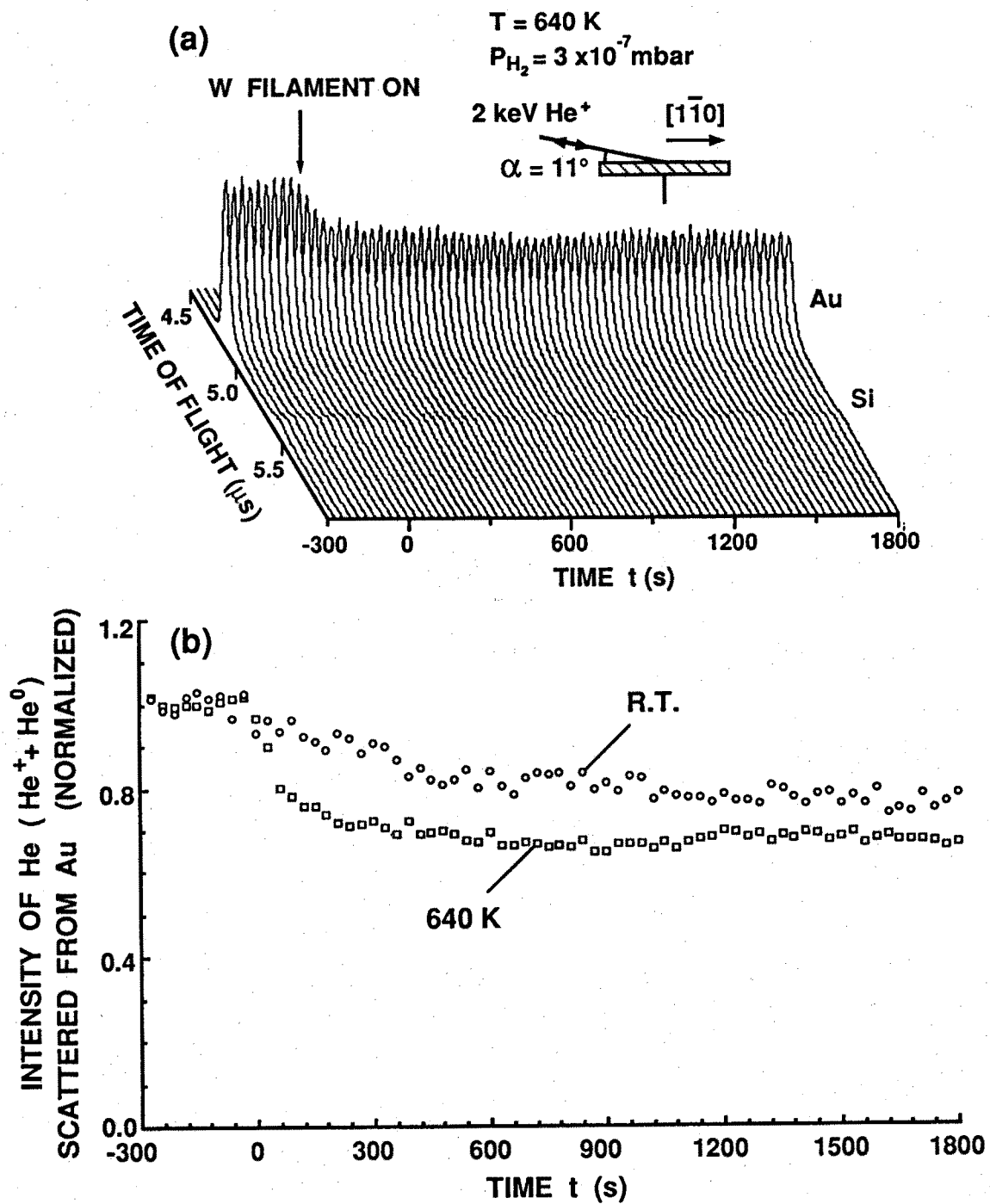


図7.18 (a) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au 表面に H_2 および H を露出しながら測定した時間分解 C AICISS スペクトル。(b) H の露出に伴う Au ピーク強度の時間変化の試料温度依存性。

イオン加速管により散乱されたイオンと中性原子とを CAICISS スペクトル上で分離できるので、イオンの中性化を積極的に利用でき、散乱イオンのみを観測することにより、他のいかなる方法よりも表面最外層に敏感な測定ができることを如実に示した。

7. 4 金属-半導体初期界面上での Ge のヘテロエピタキシャル成長初期過程

*12-*13)

Ge/Si ヘテロ構造は、次世代の半導体デバイス構造として注目されている²⁰⁾。しかし、Si 上の Ge の成長が Stranski-Krastanov (層状成長の後に島状成長が起こる: 以下 SK と略する) モードであることや、Si-Ge 系が全率固溶系であるために生じる界面での Si と Ge のインターミクシングが、良質なヘテロエピタキシャル成長膜を作製する際に障害となっていた。最近、Copel らは、Si(001) 表面に単原子層程度の As を吸着したうえで Ge の成長を行うと、As が常に表面偏析し、良質の Ge 膜が作製されることを見いだした²¹⁾。これは、As の存在によって Ge の成長モードが SK モードから Layer-by-layer モードに変化したためと考えられている。本研究では、Si(111)7x7 表面 (以下 7x7 表面と略する) に単原子層程度の Au または Ag を蒸着した時にあらわれる $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 表面上で Ge のヘテロエピタキシャル成長を試みた。Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au, -Ag 表面は、7x7 表面より歪が小さくかつ構造も単純なので^{1-2, 22)}、それらが Ge の成長に対してどのような影響を及ぼすか興味を持たれる。そこで、これらの表面上の Ge の成長を CAICISS を用いてリアルタイム観察し、吸着金属の表面偏析、Ge の成長モード、Ge 成長膜の結晶性、Si-Ge 界面における Si と Ge のインターミクシングについて解析を行った。

$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au および $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面は、清浄化した 7x7 表面上に、1 ML (1 ML = 7.83×10^{14} atoms/cm²) の Au または Ag を蒸着して準備した。これらの表面周期構造は、すべて LEED パターンの観察によって確認した。Ge の成長は、ヌーセンサーを用いた蒸着によって行い、Ge の蒸着量は水晶振動子膜厚計によって校正した。本実験において、Ge の蒸着速度は 0.29 ML/min に固定し、また、ヌーセンサー昇温時の真空度は 3×10^{-10} mbar 以下であった。また、Ge の成長は 7x7, $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au, $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 各基板表面を用いた場合について、それぞれ基板温度 $T_s = 300, 400, 500, 600, 700^\circ\text{C}$ について一連の CAICISS 測定 (すべて 2 keV の He⁺ イオンを用いた) を行った。ただし、 $T_s = 700^\circ\text{C}$ で $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面を用いた場合には Ag の脱離も生じるので、Ag を供給しながら Ge の成長を行った。

図7.19 に、(a) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面および (b) その上に 1.0 ML の Ge を $T_s = 700^\circ\text{C}$ で蒸着した表面において測定した CAICISS スペクトルを示す。図中、 $I_s(\text{Au})$, $I_s(\text{Si})$, $I_s(\text{Ge})$ で示した積分強度は、それぞれ、Au, Si, Ge 原子によって1回散乱された He 粒子 (He^+ と He^0) によるもので、CAICISS 軸 (イオンの入射方向) から観察できる原子数 (シャドーイング効果を受けない原子数) に比例している。また、 $I_M(\text{Ge})$ で示した積分強度は、Ge 成長層内で多重散乱された He 粒子によるものである。7.2 節で述べたように、これらをリアルタイムで測定することにより、Ge の成長モードを調べることができる。

7x7, $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au, $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 各基板表面について CAICISS 軸を表面に対して垂直にとり、Ge を蒸着しながら CAICISS スペクトルを 30 s おきに時間分解して測定した。図7.20(a) および (b) は、吸着金属の表面偏析を調べるために、基板表面が (a) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au および (b) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の場合の時間分解 CAICISS スペクトルにおける $I_s(\text{Au})$ および $I_s(\text{Ag})$ を Ge の蒸着量に対してプロットした結果である。成長温度 $T_s = 300 \sim 700^\circ\text{C}$ の範囲で、 $I_s(\text{Au})$ および $I_s(\text{Ag})$ は Ge の蒸着量に対して一定値をとっており、表面に垂直な方向から観察される Au および Ag 原子の数は Ge を蒸着しても変化しないことが分る。8.7 ML の Ge の蒸着後に Au または Ag 原子によって散乱された He 粒子の強度の方位角依存性を測定した結

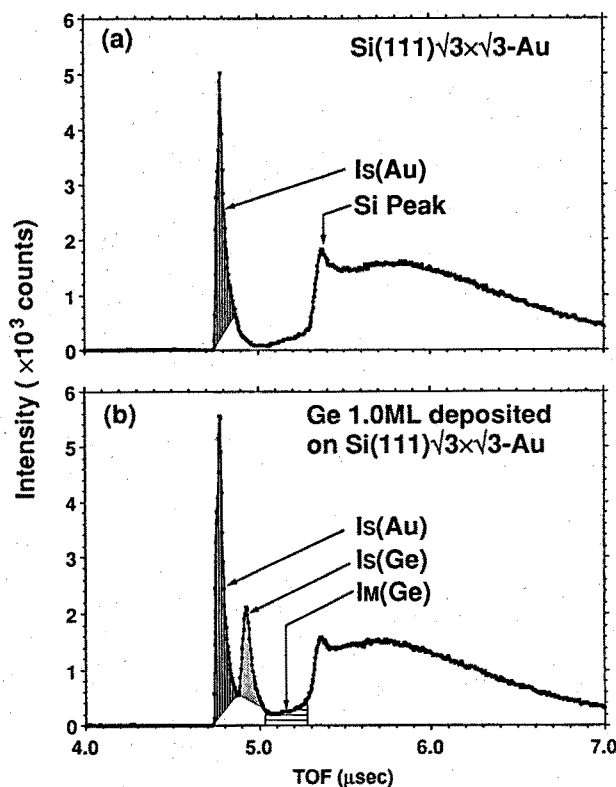


図7.19

(a) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面および (b) その上に 1.0 ML の Ge を $T_s = 700^\circ\text{C}$ で蒸着した表面の CAICISS スペクトル

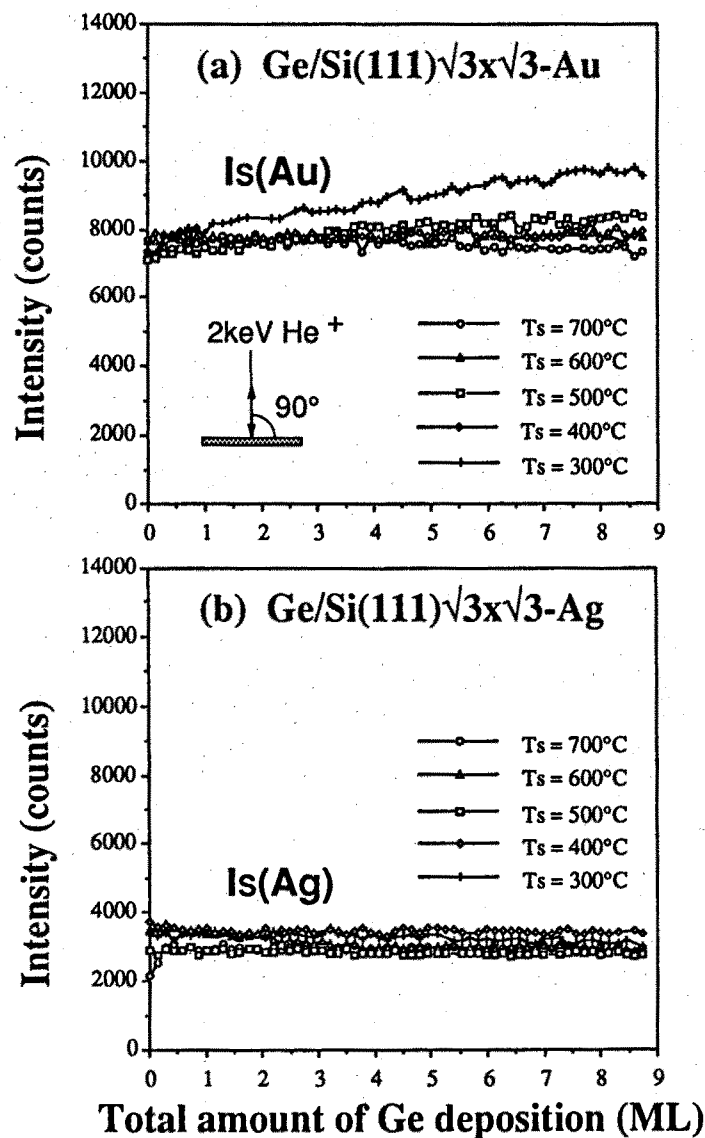


図7.20 (a) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au および (b) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面上の Ge 成長過程の時間分解 CAICISS スペクトルにおける 1 回散乱強度 $I_s(\text{Au})$ および $I_s(\text{Ag})$ の Ge 蒸着量依存性

果、Au, Ag は共に表面最上層にあることが分った。また、成長終了後の LEED パターンは、Au, Ag 共に $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造を示した。以上の結果から、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面および $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面上に Ge を成長させると、Au または Ag 原子は Ge の成長中に常に表面偏析し、表面最外層を形成することが分かる。

Ge の成長モードを調べるために、成長温度 $T_s = 700^\circ\text{C}$ の場合の時間分解 CAICISS スペクトルにおける $I_s(\text{Ge})$ と $I_M(\text{Ge})$ をプロットした結果を図7.21(a)~(c) に示す。多重散乱強度 $I_M(\text{Ge})$ は、Ge 成長膜の厚さや島状成長における島の面積被

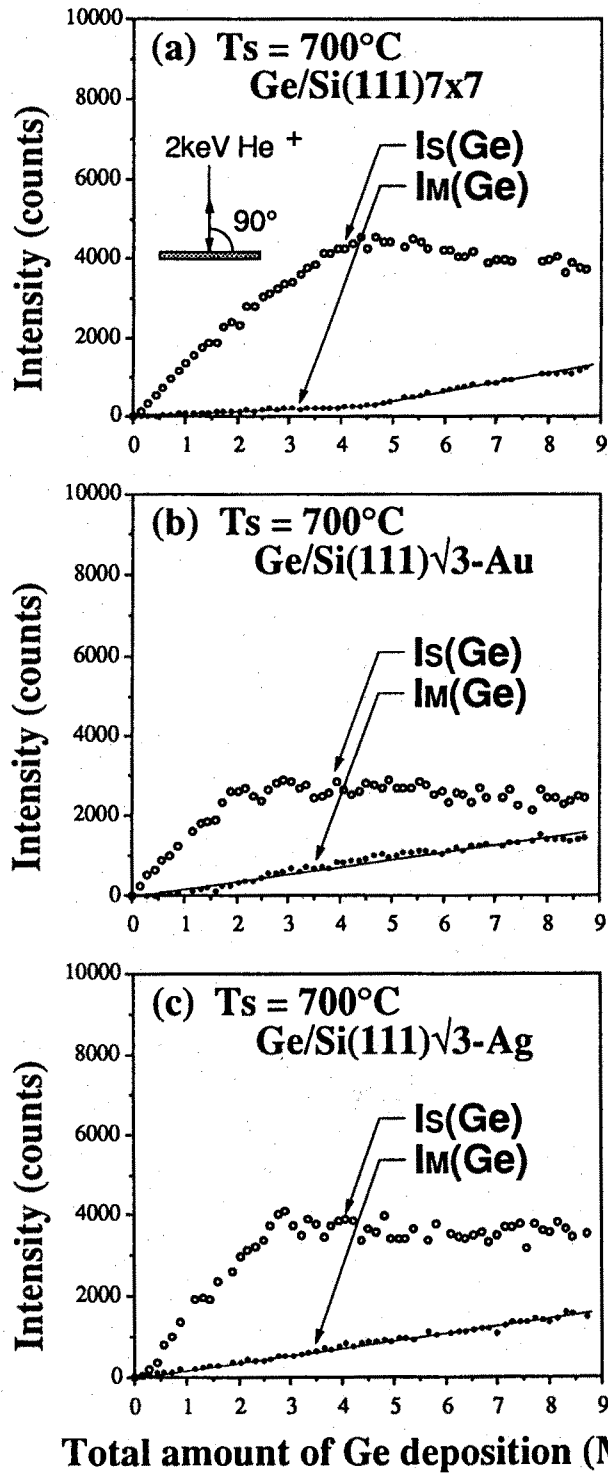


図7.21 基板温度 700°C における温度 (a) Si(111)7x7、(b) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au、(c) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag の各基板表面上での Ge 成長過程の時間分解 CAICISS スペクトルの Ge 原子からの1回散乱の強度 $I_s(\text{Ge})$ と Ge 成長層内部からの多重散乱の強度 $I_m(\text{Ge})$ を Ge の蒸着量 θ に対してプロットした結果

覆率に関係している。Ge を 7×7 表面上に成長させると 4.5 ML で $I_M(\text{Ge})$ に折れ曲がりが見られるが (図7.21(a))、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au や $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に成長するとこの折れ曲がりが見られない (図7.21(b), (c))。これは、図7.21(a) が SK モードの成長であるのに対して、図7.21(b), (c) では少なくとも 8.7 ML までの成長が Layer-by-layer モードであることを示している。(a) の $I_M(\text{Ge})$ の折れ曲がりにおける Ge の蒸着量は、SK モードにおける島状成長が始まる Ge の臨界蒸着量に相当している。このようにして成長モードを各成長温度に対して調べた結果を表7.1 にまとめた (FvdMmode は Layer-by-layer モードを示す)。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au や $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上の Ge の成長は、 $T_s = 300 \sim 600^\circ\text{C}$ の成長温度においては、従来の Si 表面上の Ge の成長モードである SK モードの成長であるが、高温の $T_s = 700^\circ\text{C}$ の場合、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造をとる Au 原子や Ag 原子が表面に存在することによって、成長モードが SK モードから Layer-by-layer モードに変化していることが分かる。なお、表7.1 において (SK mode) は SK モード成長において成長膜の結晶性が著しく悪化している場合を示している。

Si-Ge 界面における Si と Ge のインターミクシングを評価するために、時間分解 CAICISS スペクトルにおける 1 回散乱強度 $I_s(\text{Si})$, $I_s(\text{Ge})$ から Si と Ge 原子

Growth mode of Ge

Surface Growth Temp.	Si(111)7x7	Si(111) $\sqrt{3}$ -Au	Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag
700°C		FvdM mode	
600°C			
500°C		SK mode	
400°C			
300°C	(SK mode)		

表7.1 Si(111)7x7、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au および $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上の Ge の成長様式の基板温度依存性

の散乱断面積の比を考慮することにより求めた成長表面近傍での Si の組成比 $N_{Si}/(N_{Si}+N_{Ge})$ を求めた。 $N_{Si}/(N_{Si}+N_{Ge})$ を Ge の蒸着量に対してプロットした結果を図 7.22 (a) ~ (i) に示す。1 回散乱強度には表面下 4 ~ 5 層程度からの散乱が寄与しており、CAICISS によって”見えている”表面原子層の厚さは 4 ~ 5 原子層であるため、Si の組成比 $N_{Si}/(N_{Si}+N_{Ge})$ (以下、 x_{obs} と定義する) も表面下 4 ~ 5 層の範囲での平均値となる。図 7.22 において、Si の組成比 x_{obs} は Ge の成長と共に減少しているが、その減少の速度は Si-Ge 界面の急峻性の程度に依存しており、 x_{obs} の減少が速いほど、Si と Ge のインターミクシングが抑制され、より急峻な界面を形成することを意味する。実験によって得られるこのプロファイルに適当な拡散方程式を用いて解析すると界面での組成分布 (界面急峻性) を求めることができる。Ge 原子の Si 原子層中への拡散が単純な濃度勾配の差に起因すると仮定すると、Ge の組成比 C の分布について次式の Fick の拡散方程式が成り立つ。

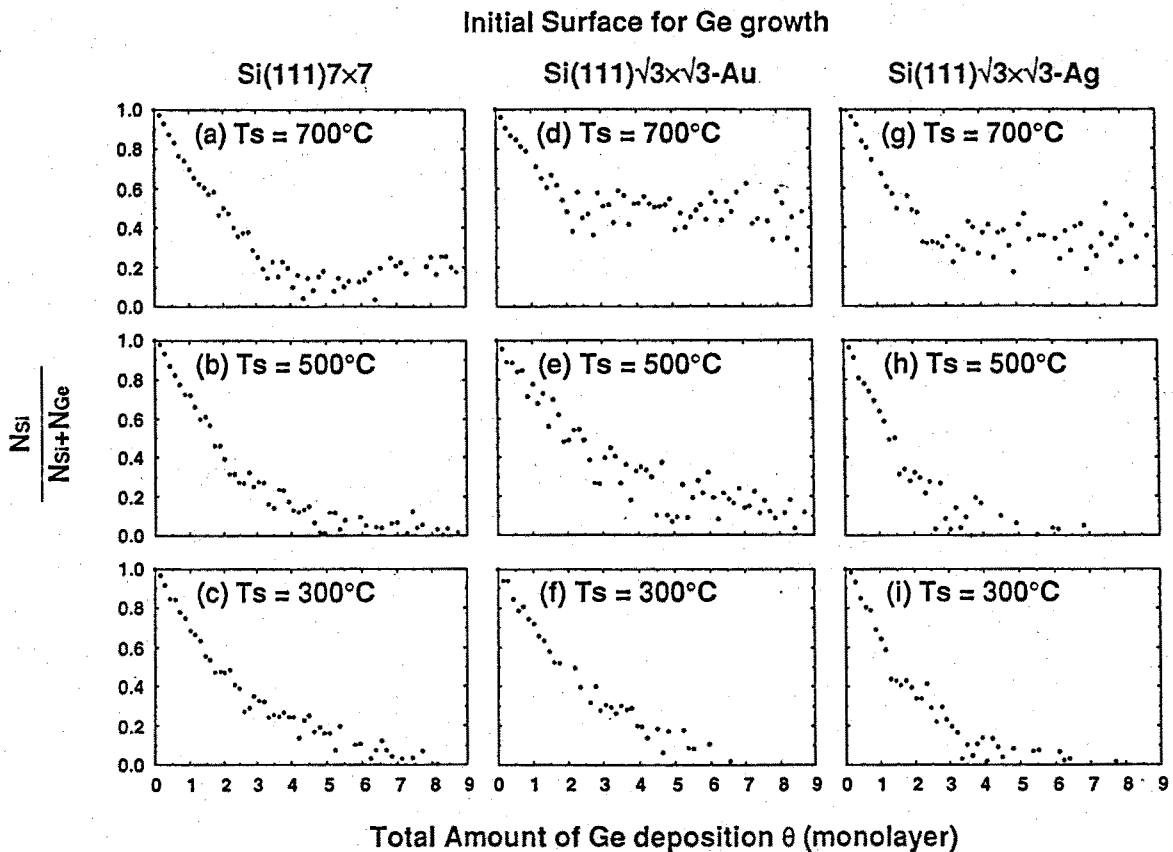


図 7.22 Ge 成長表面近傍での Si 組成比 $N_{Si}/(N_{Si}+N_{Ge})$ の Ge 蒸着量依存性

$$\partial C(Z,t) / \partial t = D \partial^2 C(Z,t) / \partial Z^2 \quad (7.14)$$

ここで、 Z は表面からの深さ（Ge 成長前の表面の位置を原点にとる）、 t は Ge の蒸着時間、 D は拡散係数である。測定値 x_{obs} は成長表面から深さ Z_0 （CAICISS により観測可能な表面原子層の厚さ）までの Si の組成比であり、式 (7.4) の解 $C(Z,t)$ と関係づけられるため、式 (7.4) を拡散係数 D をパラメーターとして図 7.22 の結果にベストフィットさせることにより、深さ Z における Si の組成比 x (Si_xGe_{1-x} における x) の分布を求めることができる。このようにして求めた Si の組成比 x の分布を成長温度 $T_s = 500^\circ\text{C}$ の場合について図 7.23 に示す。これから、成長中の Si と Ge のインターミクシングは成長表面の構造や吸着原子種により変化することが分かる。すなわち、 $T_s = 500^\circ\text{C}$ で Ge を成長する場合、 7×7 表面に比べて $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au 表面は Si と Ge のインターミクシングを促進し、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面は Si と Ge のインターミクシングを抑制するため、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に Ge を成長した場合が最も急峻な界面を示す。これに対して、成長温度が 700°C の高温の場合の解析結果は、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au および $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面で Ge を成長させると Si と Ge のインターミクシングが促進されることを示した。

Ge 成長膜の結晶性を評価するために、8.7 ML の Ge を蒸着した後、CAICISS 軸と表面とのなす角を 55° に固定し、Ge 原子によって散乱された He 粒子の強度の

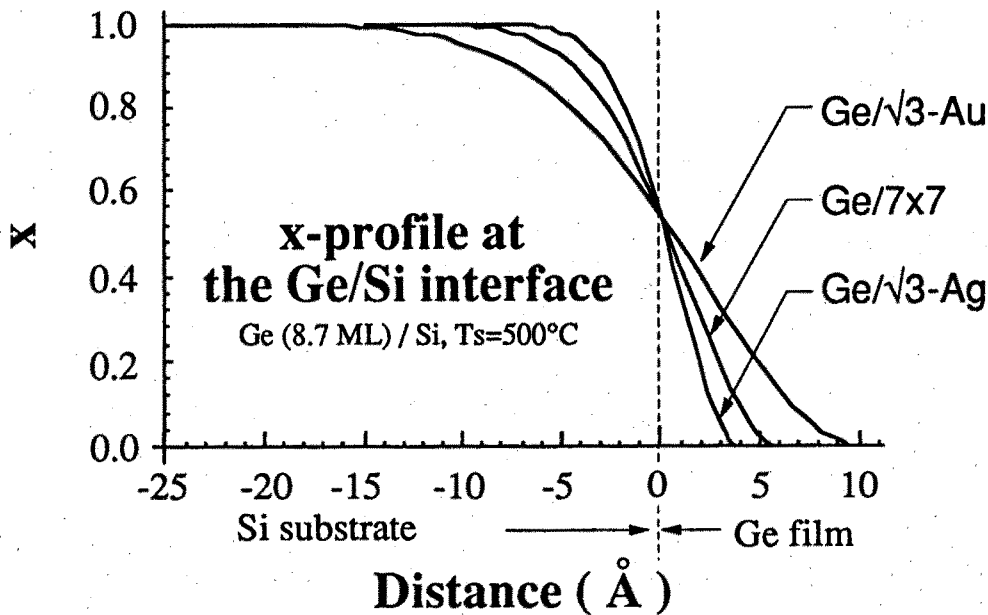


図 7.23 Fick の拡散方程式を用いた解析により求められた基板温度 500°C における Si の組成比 x の分布

方位角依存性を測定した。成長温度 $T_s=300^\circ\text{C}$ における測定結果を図7.24 に示す。図から明らかなように、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方位 ($[110]$ 整列軸方向に相当する)でのシャドーイング効果によるディップは、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag を基板表面とした成長の場合、より明瞭に現れており、 300°C という低温においても比較的結晶性の良い Ge 成長層が得られることが分かる。このような方位角依存性の測定から、結晶性の評価を各基板温度について行ったところ、前述のインターミクシングが少なくかつ優れた結晶性を示したのは、成長温度 $T_s=400, 500^\circ\text{C}$ における $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面での Ge 成長膜であった。

成長温度 $T_s=700^\circ\text{C}$ における Ge のヘテロエピタキシャル成長が $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au や $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag の存在によって SK モードから Layer-by-layer モードに変わる要因については、成長表面の構造によるストレスの影響と共に Si-Ge のインターミクシングによる格子不整合の緩和を考える必要があると思われる。図7.25 (a), (b) はそれぞれ (a) Si(111) 表面上 (インターミクシングが少ない場合)、(b) Si(111) 金属吸着表面上 (インターミクシングが多い場合) の高温における Ge 吸着を模式的に示しているが、同量の Ge が吸着しても成長層の厚みが異なることが分かる。実際、

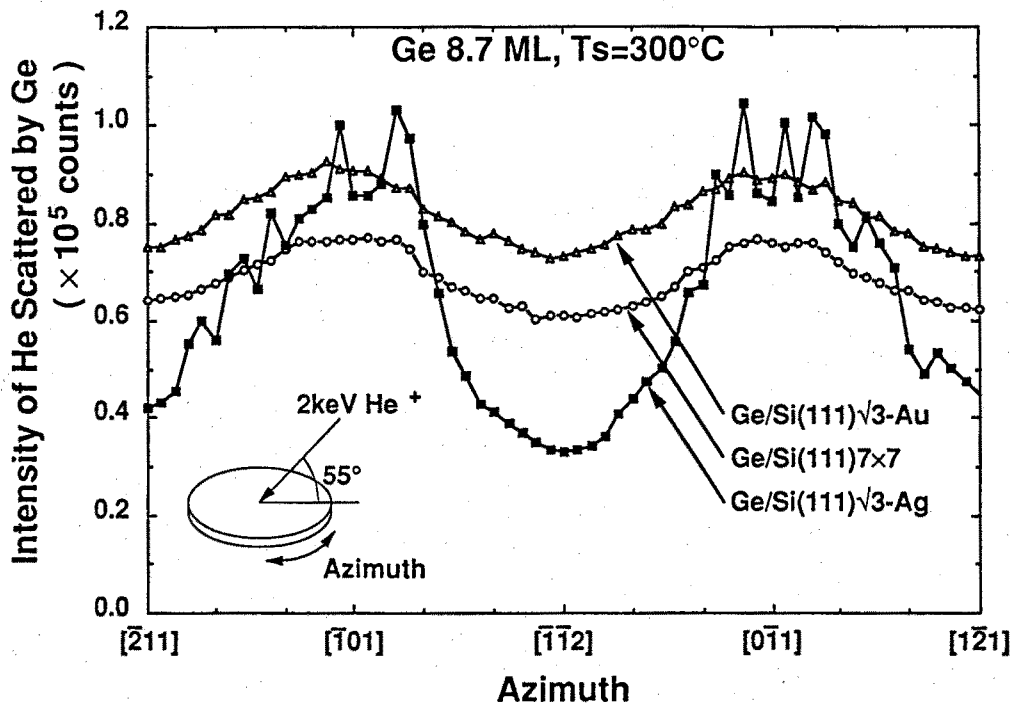


図7.24 $T_s=300^\circ\text{C}$ において Si(111)7x7、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au、Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 各基板表面上に Ge を 8.7 ML 成長させた試料の Ge 原子から散乱強度の方位角依存性

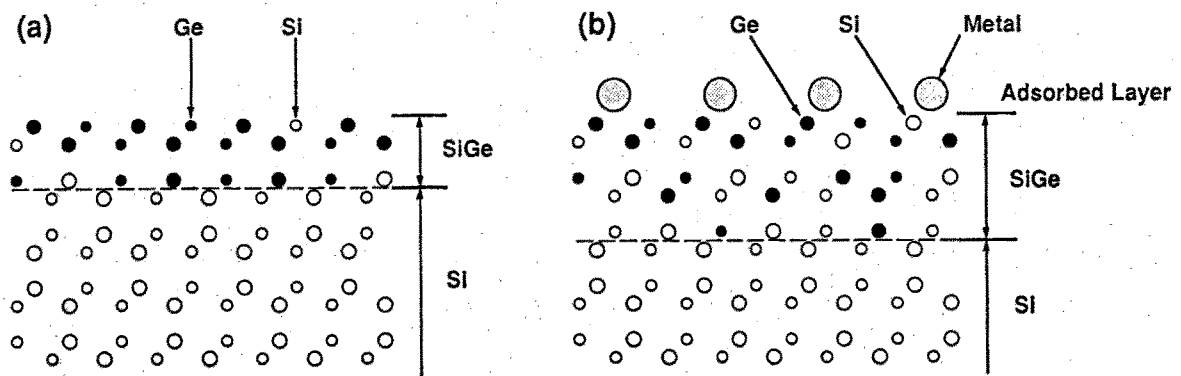


図7.25 (a) Si(111) 表面および (b) Si(111) 金属吸着表面上での Ge の成長を示す模式図

Si(111) 表面でインターミクシングのない Ge が成長すると、4~5 ML の成長後に、観測できる Ge の数が一定となるはずである。しかし、図7.21(b), (c) に示したように、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 表面上に Ge を成長すると、3 ML 以下の蒸着で $I_s(\text{Ge})$ の強度が変化しなくなる。これは、その時点で 4~5 ML の成長層が完成しているからであると考えられる。前述したように、成長温度 $T_s = 500^\circ\text{C}$ においては、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面上の Ge 成長において最もインターミクシングが抑制されていた。このようにインターミクシングの程度は表面構造や成長表面原子種だけでなく、成長温度に大きく依存する（本実験では行っていないが、成長速度にも依存するであろう）ので、良好な成長膜を得るためには成長温度に応じた成長表面構造・原子種を選択する必要がある。このような評価は、成長表面下数層をリアルタイムでその場観察できる CAICISS によって初めて明らかにされたものである。

7. 5 結言

本章では、CAICISS を用いて、金属-半導体初期界面における表面動的過程として、Ag/Si(111) および Au/Si(111) 初期界面への原子吸着過程のリアルタイム観察を行った。得られた結果を以下にまとめて示す。

(I) Si(111) 表面上の Ag の島状成長の様式をリアルタイム観察により解析した。この結果、Ag の島の成長の様式は 430°C 以下の低温度領域と 540°C 以上の高温度領域とでまったく異なっており、

(I-1) 高温領域では島の数に変化せず個々の島の大きさが増大する成長の様式であり、個々の島が独立した成長をする。

(I-2) 低温領域では島状成長はスケーリング特性を示し、大きな島が小さな島を吸収して成長していく（オストワルト成長）ため、島の数が増え、島の数が時間と共に減少し、島と島の平均距離は蒸着時間の平方根で増大する成長の様式であり、島の合体（コアレッセンス）が成長を支配している。

(I-2) の結果は、スケーリング理論を用いて、この系を解析した初めての研究である。本研究において、CAICISS スペクトルにおける多重散乱構造に注目して解析した手法は、3次元的に成長する島からの多重散乱を積極的に利用した他に例を見ない手法であり、膜成長の様式を解析する手法として有効な手法となろう。

(II) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag および $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面に原子状水素を吸着・脱離させたときの Ag および Au 原子の挙動をリアルタイム観察をした結果、以下に示すような興味深い知見を得た。

(II-1) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の場合、H の吸着によって、表面の Ag 原子は室温においても下地の Si 原子との結合を切られて表面上を拡散し、集合して Ag 原子のエピタキシャルクラスターを形成する。この表面を加熱すると、H が脱離し、クラスターは分解して再び $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 構造を形成する。

(II-2) H 吸着過程における H の吸着速度定数 η と脱離速度定数 κ の温度依存性が得られた。約 700 K 以上では、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面への H の吸着速度は著しく減少し、かつ吸着した H の脱離速度は急峻に増大する。

(II-3) H 脱離過程における Ag 原子のクラスターの分解速度定数 ρ と Ag 原子の蒸発速度定数 γ の温度依存性が得られた。Ag 原子のクラスターの分解の活性化エネルギーは 2.8 ± 0.1 eV、Ag 原子の蒸発の活性化エネルギーは 3.2 ± 0.2 eV である。

(II-4) Ag 原子のクラスターの平均高さは約 4 原子層である。

(II-5) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面の場合、H の吸着によって、表面の Au 原子はクラスターを形成せず、無秩序な 2 次元構造をとる。この表面を加熱すると、H が脱離し、無秩序に配列していた Au 原子は再び $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 構造を形成する。

(II-6) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面への H の吸着に必要な活性化エネルギーは $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の場合に比べて大きいと、また、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面における Au 原子と下地の Si 原子との結合エネルギーは $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面に比べて大きいことが示唆される。

(II-2)～(II-6) の結果は本研究で初めて明らかになった結果である。(II-1) の結果は Oura ら¹⁶⁾によって既に報告されているが、その現象をリアルタイムで直接的に観察した((II-2), (II-3)) のは本研究が初めてである。(II-2) と (II-3) の結果において、イオンの入射方向を $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造に由来してフォーカシング効果が起こる方向に固定して CAICISS スペクトルを時間分解測定した方法は、CAICISS において散乱軌道の解析が容易なことを積極的に利用した他に例を見ない方法であり、固体表面の最外層の構造変化を直接的に観察する有効な手法となろう。また、(II-4) の結果は、CAICISS では、イオン加速管により散乱されたイオンと中性原子とを CAICISS スペクトル上で分離できるので、イオンの中性化を積極的に利用でき、散乱イオンのみを観測することにより、他のいかなる方法よりも表面最外層に敏感な測定ができることを示した。

(III) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag および $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au の表面上の Ge のヘテロエピタキシャル成長をリアルタイム観察し、吸着金属の表面偏析、Ge の成長モード、Ge 成長膜の結晶性、Si-Ge 界面における Si と Ge のインターミクシングについて解析を行い、以下に示す結果を得た。

(III-1) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au, -Ag 表面上に Ge を成長させると、吸着金属原子 (Au または Ag 原子) は Ge の成長中に常に表面偏析し、表面最外層を形成する。

(III-2) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au, -Ag 表面上の Ge の成長モードは、 $T_s = 300\sim 600^\circ\text{C}$ の成長温度においては Stranski-Krastanov モードあるが、高温の $T_s = 700^\circ\text{C}$ では Layer-by-layer モードに変化する。

(III-3) Ge の成長表面での Si と Ge のミキシングの程度は表面構造や成長表面原子種だけでなく、成長温度 T_s に大きく依存しており、 $T_s = 500^\circ\text{C}$ では 7×7 表面に比べて $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au 表面は Si と Ge のインターミクシングを促進し、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面は Si と Ge のインターミクシングを抑制するのに対して、 $T_s = 700^\circ\text{C}$ では $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au, -Ag 表面は共に Si と Ge のインターミクシングを促進する。

(III-4) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上では $T_s = 300 \sim 500^\circ\text{C}$ において Ge 成長膜の結晶性が改善される。

(III-1) ~ (III-4) の結果は本研究で初めて明らかになった結果である。(III-3)の結果において、Si の組成比のリアルタイム観察から Si-Ge インターミクシングを評価する手法は、CAICISS が表面下数原子層の組成を直接的にリアルタイム観察できることを利用した他に例を見ない手法であり、界面急峻性をその場観察する有効な手法となろう。

参考文献

- *1) M. Aono and M. Katayama, "A Novel Method for Real-Time Monitoring of Molecular Beam Epitaxy (MBE) Processes", Proc. Jpn. Acad. B65, 137 (1989).
- *2) M. Kato, M. Katayama, T. Chasse, and M. Aono: "Channeling and Backscattering of Low Energy Ions", Nucl. Instrum & Methods Phys. Res. B39, 30 (1989).
- *3) M. Aono, M. Katayama, E. Nomura, T. Chasse, and M. Kato: "Recent Developments in Low-Energy Ion Scattering Spectroscopy (ISS) for Surface Structural Analysis", Nucl. Instrum & Methods Phys. Res. B37/38, 264 (1989).
- *4) M. Katayama, E. Nomura, and M. Aono: "Real Time Observation of Epitaxial Growth with a Novel Method CAICISS", in Proceedings of the 7th International Workshop on Future Electron Devices Superlattice and Quantum Functional Devices, Toba, Japan, Oct. (1989), pp71.
- *5) M. J. Ramstad, M. Katayama, I. Kamiya, E. Nomura, and M. Aono:

- "Scaling Behavior of the Ag islands Grown on Si(111)", submitted to Phys. Rev. Lett.
- *6) M. Katayama, J. Yoshinobu, Y. Suwa, H. Uda, and M. Aono: "Rearrangement of Metal Atoms Caused by Hydrogen Adsorption as Observed by CAICISS", Surf. Sci., to be published.
- *7) M. Aono, M. Katayama, and E. Nomura: "Exploring Surface Structures by Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy (CAICISS)", Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. **B64**, 29 (1992).
- *8) M. Aono, M. Katayama, and E. Nomura: "Real-Time Monitoring of Surface Processes by a Novel Form of Low-Energy Ion Scattering", published in *Dynamic Processes on Solid Surfaces*, edited by Kenzi Tamaru. Plenum Press, New York, 59 (1993).
- *9) 片山光浩, 野村英一, 青野正和: "イオン散乱分光と表面構造の動的観察", セラミックス 第 26 巻 第 6 号, 525 (1991).
- *10) 片山光浩, 野村英一, 青野正和: "同軸型直衝突イオン散乱分光法 (CAICISS) とその応用", 表面科学 第 12 巻 第 10 号, 615 (1991).
- *11) 片山光浩, 青野正和: "同軸型直衝突イオン散乱分光法 (CAICISS)", 応用物理 第 61 巻 第 2 号, 171 (1992).
- *12) T. Nakayama, M. Katayama, Y. Suwa, H. Uda, and M. Aono, "Real-Time Monitoring of Si-Ge Alloying at the Initial Stage of Growth of Ge on Metal-Adsorbed Si(111) Surfaces", Surf. Sci., to be published.
- *13) 中山知信, 片山光浩, 諏訪裕, 青野正和: "Si(111) 金属吸着表面での Ge のヘテロエピタキシャル成長 - CAICISS による観察 -", 日本学術振興会, マイクロビームアナリシス第71回研究会資料 No.831, 東京, p.37 (1992).
- 1) M. Katayama, R. S. Williams, M. Kato, E. Nomura, and M. Aono, Phys. Rev. Lett. **66**, 2762 (1991).
- 2) K. Oura, M. Katayama, F. Shoji, and T. Hanawa, Phys. Rev. Lett. **55**, 1486 (1985).
- 3) G. LeLay, Surf. Sci. **132**, 169 (1983).
- 4) 後藤芳彦, 井野正三, 固体物理 第18巻 第3号, 121 (1983).
- 5) G. LeLay, M. Manneville, and R. Kern, Surf. Sci. **72**, 405 (1978).
- 6) J. A. Venables, J. Derrien, and A. P. Janssen, Surf. Sci. **95**, 411

- (1980).
- 7) M. Hanbucken, M. Futamoto, and J. A. Venables, *Surf. Sci.* **147**, 433 (1984).
 - 8) M. Saitoh, F. Shoji, K. Oura, and T. Hanawa, *Surf. Sci.* **112**, 306 (1981).
 - 9) E. J. van Loenen, M. Iwami, R. M. Tromp, and J. F. van der Veen, *Surf. Sci.* **137**, 1 (1984).
 - 10) J. E. Demuth, E. J. von Lene, R. M. Tromp, and R. J. Hamers, *J. Vac. Sci. Technol. B* **6**, 18 (1988).
 - 11) J. D. Gunton, M. San Miguel, and P. S. Sahi, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and J. L. Lebowitz (Academic, London, 1983), Vol. 18.
 - 12) S. M. Allen and J. W. Cahn, *Acta Metall.* **27**, 1085 (1979).
 - 13) 尾浦憲治郎, 応用物理 第59巻 第7号, 937 (1990).
 - 14) 尾浦憲治郎, 表面科学 第13巻 第6号, 344 (1992).
 - 15) K. Sumitomo, T. Kobayashi, F. Shoji, K. Oura, and I. Katayama, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1193 (1991).
 - 16) K. Oura, K. Sumitomo, T. Kobayashi, T. Kinoshita, Y. Tanaka, and F. Shoji, *Surf. Sci. Lett.* **254**, L460 (1991).
 - 17) K. Oura, M. Naitoh, J. Yamane, and F. Shoji, *Surf. Sci. Lett.* **230**, L151 (1991).
 - 18) I. Kamiya, M. Katayama, E. Nomura, and M. Aono, *Surf. Sci.* **242**, 404 (1991).
 - 19) J. Yoshinobu, E. Nomura, I. Kamiya, and M. Aono, to be published.
 - 20) G. L. Patton, J. H. Comfort, B. S. Meyerson, E. F. Crabbe, G. J. Scilla, E. de Fresart, J. M. C. Stork, J. Y. C. Sun, D. L. Harame and J. N. Burghartz, *IEEE Electron Device Lett.* **11**, 171 (1990).
 - 21) M. Copel, M. C. Reuter, E. Kaxiras and R. M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 632 (1989).
 - 22) M. Chester and T. Gustafsson, *Surf. Sci.* **256**, 135 (1991).

8. 1 緒言

本章では、CAICISS を用いて、半導体表面上の薄膜成長過程として、GaAs(001) 表面上の AlAs のエピタキシャル成長過程および Si(001) 表面上の Ge のサーファクタント媒介エピタキシャル成長過程をリアルタイム観察した結果について述べる。最近、半導体素子開発などの微細構造制御の現場では、分子線エピタキシー法 (MBE) による III-V 族半導体の成長をはじめとする種々の物質のエピタキシャル成長を 1 原子層ずつコントロールする必要性が急速に増大しており、これに伴って、エピタキシャル成長をリアルタイムでモニターするための新しい方法の開発が待ち望まれている。このような目的のために、従来、反射高速電子線回折法 (RHEED) が用いられてきたが、表面の元素分析が不可能である等、逆格子空間法で得られる情報はおのずから限られるので、これを補う新しい手法の開発が待ち望まれている。CAICISS は、実空間法であるため、逆格子空間法である RHEED と相補的な情報を提供することができ、MBE 成長のような固体表面での薄膜成長過程をリアルタイムで追跡するのに極めて適している。本研究では、CAICISS のこのような特徴を実証するため、MBE 成長のリアルタイムモニタリングの一例として、GaAs(001) 表面上の AlAs のエピタキシャル成長過程および Si(001) 表面上の Ge のサーファクタント媒介エピタキシャル成長過程の観察に CAICISS を適用し、薄膜成長過程のモニターと制御への応用を試みた。

8. 2 GaAs(001) 表面上の AlAs のエピタキシャル成長過程*1)

半導体表面上の薄膜成長過程のモニター法としての CAICISS の性能を確かめるため、CAICISS を GaAs(001) 表面上の AlAs のエピタキシャル成長過程のモニタリングに適用した。

図 8.1(a)~(d) に、GaAs(001) 表面上に基板温度 550°C で AlAs を MBE 成長させながら、2 keV の He⁺ を入射して、CAICISS スペクトルを 30s ごとに時間分解して測定した結果を示す。MBE 成長中、Al ソースの温度は 817~956°C まで変化させ、一方、As ソースの温度は 235°C に固定した。Al ソースの温度が 817°C および 868°C では (図 8.1(a), (b))、CAICISS スペクトルは時間的にほとんど変化しておらず、これらの温度では AlAs の成長速度が極めて小さいことが分かる。本実

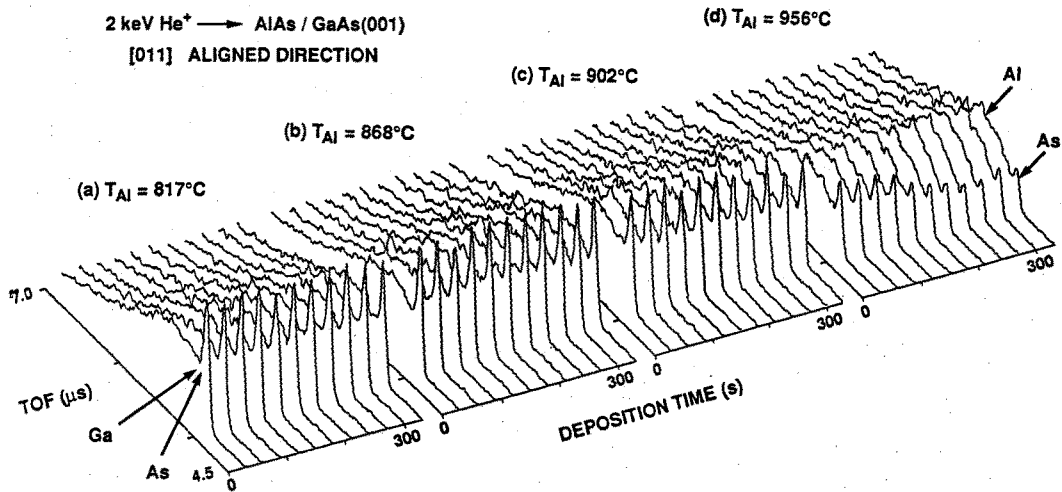


図8.1 GaAs(001) 表面上の AlAs の MBE 成長における時間分解 CAICISS スペクトル。MBE 成長中、Al ソースの温度を (a) 817°C ~ (d) 956°C まで変化させて測定した。

験で用いた CAICISS の装置では、飛行時間型エネルギー分析器のエネルギー分解能が十分良くなかったため、原子量が互いに近い Ga と As を区別することができなかった。これは、CAICISS 装置に用いたイオン源の性能が悪く、十分なイオン電流を得ることができなかったため、統計的に十分なデータを得るため、エネルギー分解能を犠牲にして、比較的大きなイオンのパルス幅 (100 ns) を使用したためである (現在、イオン源は改良されており、エネルギー分解能が良いモードでの時間分解測定が可能である)。このため、図中に示したように、Ga と As は1つのスペクトルピークを与えている。

Al ソースの温度を 956°C まで上昇させると (図8.1(d))、Ga と As とによるピーク強度は時間とともに減少し、Al による新たなスペクトルピークが現れてきており、AlAs の成長速度がこの温度で顕著になることが分かる。図8.1(a)~(d) のスペクトルはすべて CAICISS 軸を [011] 整列軸方向 (図8.2(b)) に固定して測定した。このため、表面の 1、2 原子層のみがスペクトルピークに寄与している。図8.2(b) から分かるように、この条件では GaAs(001) 表面が単層の AlAs によって覆われた場合、全ての Ga 原子が Al 原子によってシャドーイング効果を受けて、Ga 原子はスペクトルピークに寄与しなくなるので、Ga と As とによるピーク強度は半分に減少する。図8.1(d) をみると、ピーク強度が半分に減少する蒸着時間は約 4 min であるので、AlAs の成長速度は約 0.25 ML/min であることが分かる。

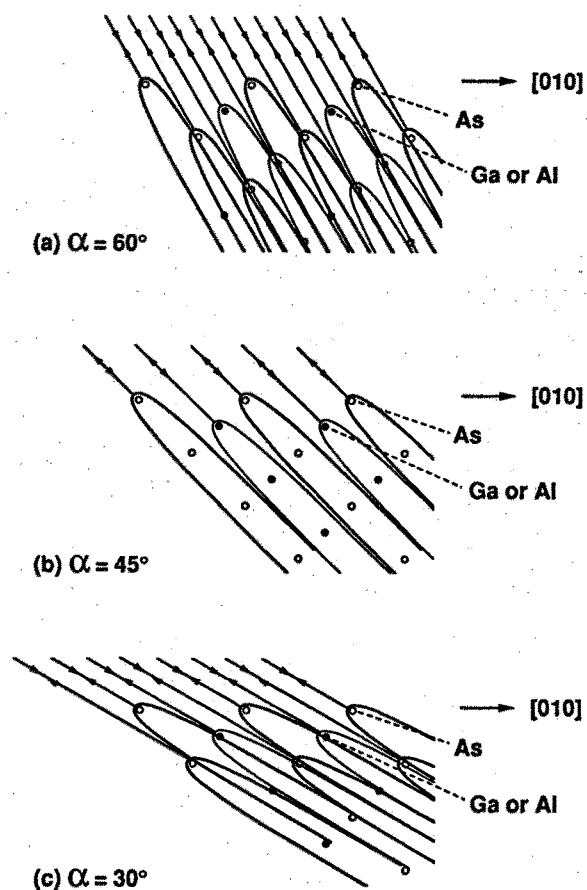


図8.2 GaAs(001) 表面からのイオン散乱の模式図

CAICISS 軸を [011] 整列軸方向から 15° 傾けると、図8.2(a) に示したように、表面の1、2原子層のみならず表面下数原子層の原子がそれらの原子による1回散乱によって”見えてくる”。この条件で、GaAs(001) 表面上に AlAs を MBE 成長させながら、CAICISS スペクトルを 30 s おきに時間分解して測定した結果を図8.3 に示す。スペクトルは、約 80 min の蒸着時間まで時間とともに徐々に変化しており、80 min 以後は変化していない。このことから、CAICISS では表面下約 20 層の AlAs 原子層が”見える”ことが分かる。

図8.4(a) および (b) に、(a) GaAs(001) 基板および (b) この基板の上に MBE 成長させた、約 35 層の厚さの AlAs 薄膜の CAICISS スペクトルを [010] 方位において CAICISS 軸と表面とのなす角 α を変えて測定した結果を示す。 $\alpha = 45^\circ$ では、表面1、2原子層のみがスペクトルピークに寄与している (図8.2(b)) ため、ピーク強度は最小となっている。この方向から CAICISS 軸を約 15° 傾けると (図8.2(a), (c))、表面下の原子層からの1回散乱がフォーカシング効果による強度の上昇を伴って観測されるため、これらの条件ではピーク強度は顕著に増加しているこ

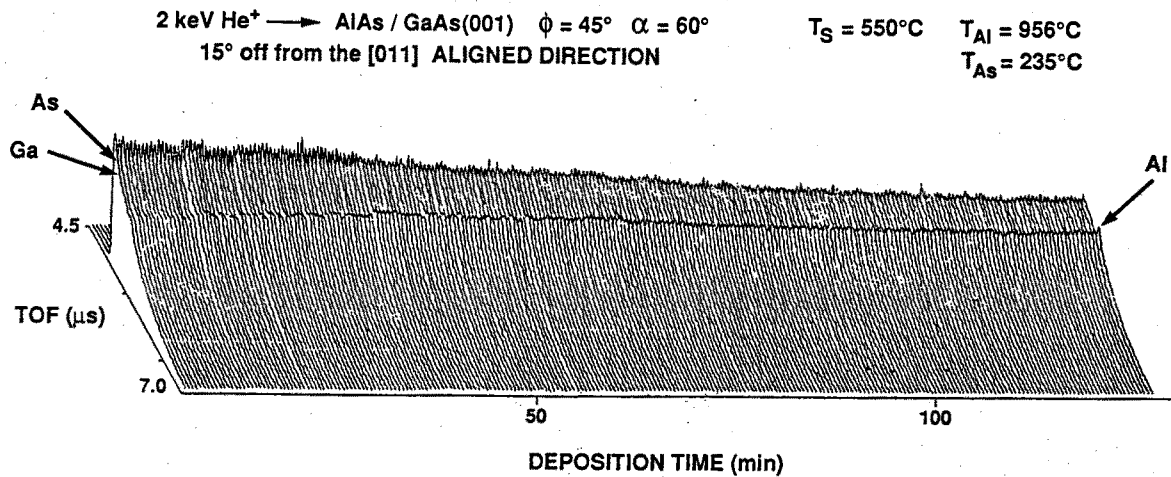


図8.3 図8.2(a)の散乱条件で測定した、GaAs(001)表面上のAlAsのMBE成長における時間分解CAICISSスペクトル

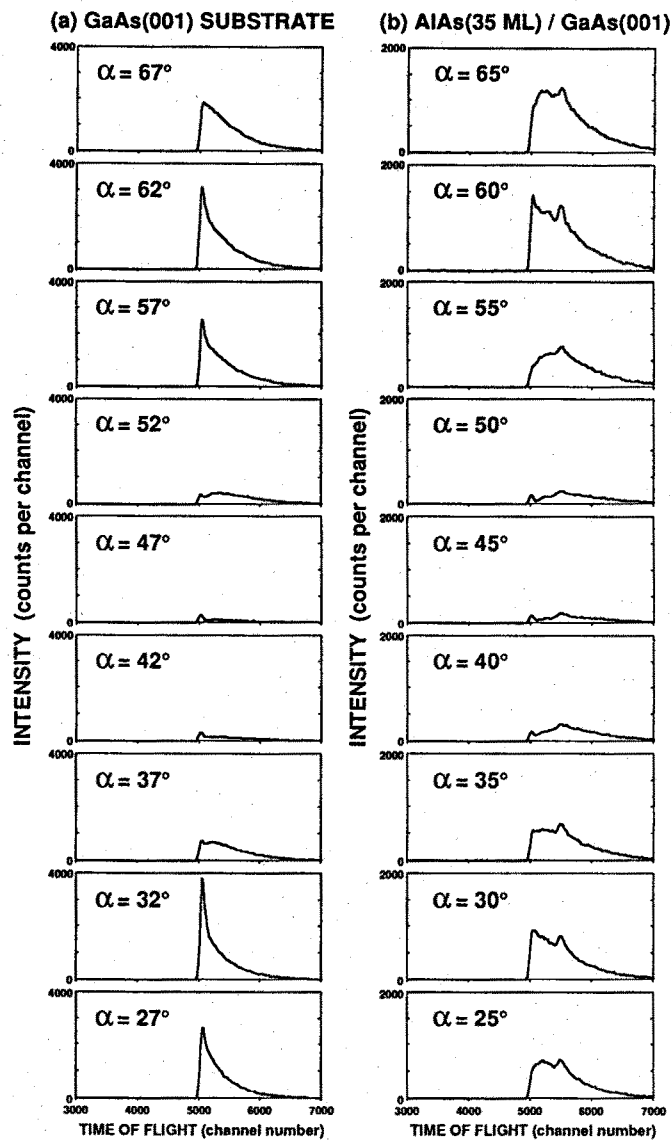


図8.4

(a) GaAs 基板および (b) この基板上に MBE 成長させた約 35 層の厚さの AlAs 薄膜の CAICISS スペクトルの入射角 α 依存性

とが分かる。したがって、 $\alpha = 30^\circ$ と 60° にみられるスペクトルピークの鋭さは、結晶の構造完全性の尺度として評価できる。GaAs(001) 基板は良好な結晶性をもつため、非常に鋭いスペクトルピークがみられる(図8.4(a))。一方、AlAs 薄膜については、鋭いスペクトルピークはみられず(図8.4(b))、AlAs 薄膜の結晶性があまり良くなく、空孔や隙間原子などの欠陥密度が高いことを示している。基板温度や Al と As の蒸着速度などを最適化することにより、良質の AlAs 膜を得ることができるわけであるが、この場合、 $\alpha = 30^\circ$ または 60° の条件でスペクトルピークの鋭さをモニターしながら、上述の MBE 成長の条件を変えることにより、成長膜の構造完全性をリアルタイムで制御することができる。

8.3 Si(001) 表面上の Ge のサーファクタント媒介エピタキシャル成長過程*2-4)

半導体のヘテロエピタキシャル膜成長において、良質の膜を作製する試みの一つとして、サーファクタント媒介エピタキシー (Surfactant Mediated Epitaxy; 以下 SME と略する) がある¹⁻¹⁶⁾。これは、図8.5に Si(001) 表面上の Ge の成長の場合について模式的に示したように、B (Ge) / A (Si) というヘテロ構造を作成する場合、まず第3の物質 C (サーファクタント) を 1 ML 程度だけ A (Si) の表面に吸着させ、その上に B (Ge) の成長を行わせると、C は常に表面に偏析しつつ、B (Ge) の良質の膜が得られるというものである。SME 成長においては、サーファクタ

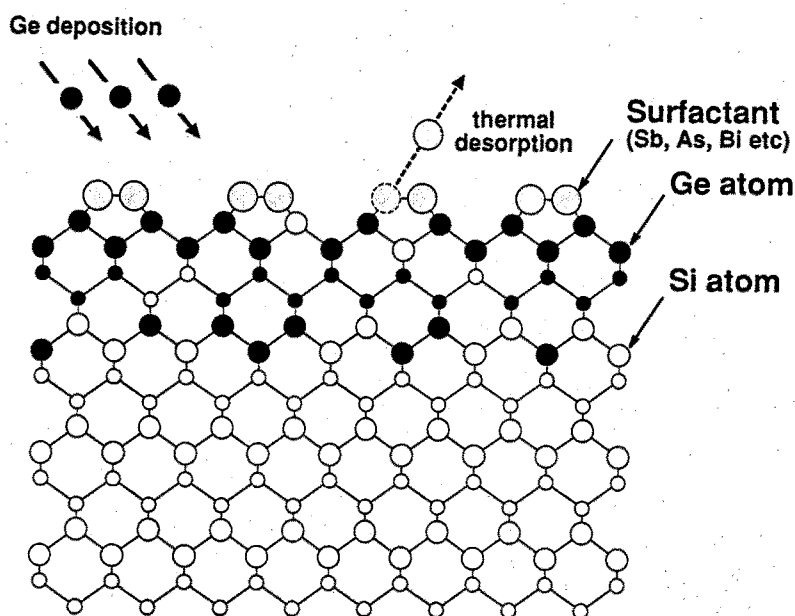


図8.5
Si(001) 表面上の Ge
のサーファクタント
媒介エピタキシャル成
長の模式図

ントとして、As¹⁻⁵⁾、Sb⁵⁻¹⁴⁾、Bi¹⁵⁾、Sn¹⁶⁾ のような比較的蒸気圧の高い物質が用いられるため、膜成長中にサーファクタントの脱離が起こることがある (図8.5)。このため、サーファクタントの量を一定量に保つように、それを制御して供給する必要がある。また、このような制御によりサーファクタントの量を系統的に変えた場合 SME 成長にどのように変わるのかを調べることは SME 成長の機構を理解するうえで重要である。本研究では、第3章で述べた CAICISS モニター・膜成長自動制御装置を用いて、Sb をサーファクタントとした Si(001) 表面上の Ge の SME 成長過程において、Ge の成長中常に表面偏析する Sb の量を様々な一定量に保つように自動制御を行いながら、Ge の SME 成長過程をリアルタイム観察により解析した。

サーファクタント量を制御するための予備実験として、Si(001) 表面上の Bi の量を CAICISS モニター膜成長自動制御装置を用いて制御した。図8.6(a) に、540°C

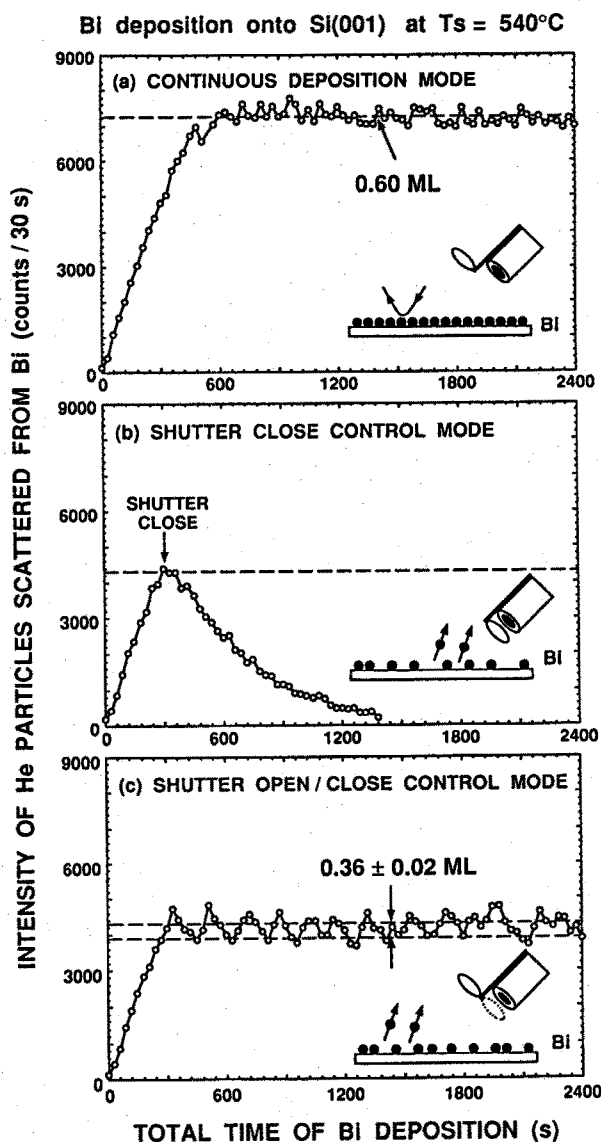


図8.6 Si(001) 表面上の Bi の量を自動制御した際の Bi からの散乱強度の Bi 蒸着時間依存性

の Si(001) 2x1 表面上に Bi をヌーセンサーから連続蒸着しつつ、2 keV の He⁺ イオンを表面に垂直に入射して、Bi による CAICISS スペクトルピークの強度を 30 s ごとに時間分解して測定した結果を示す。Bi ピークの強度は、はじめ蒸着時間に比例して増加し、ある時間で飽和している。これは、Bi の 2次元相 (2x6 構造) が完成した後では、飛来する Bi の量と熱脱離する Bi の量とが平衡して、見かけの付着確率がゼロとなることを示している。Bi の飽和吸着量は、1 ML (= 7.8×10^{14} atoms/cm²; Si 結晶の (111) 面の原子密度) の Ag をもつことが既知である Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の Ag からの散乱強度と Bi のそれとをイオンの散乱断面積を考慮して比較することにより、0.60 ML (1 ML = 6.8×10^{14} atoms/cm²; Si 結晶の (001) 面の原子密度) であることが分かった。ここで、Bi の量を飽和吸着量以下の任意の一定量に保つ制御を試みた。Bi の量を 0.36 ML に保った場合を例として示す。図 8.6 (b) は、Bi からの散乱強度をモニターしながら、Bi の量が 0.36 ML に達したところでヌーセンサーのシャッターを閉じるように自動制御した結果である。シャッターが閉じられると、Bi からの散乱強度は、Bi の熱脱離によって、時間とともに減少している。したがって、この温度で Bi の量を一定に保つためには、Bi の供給量と脱離量が平衡するよう、シャッターの開時刻と閉時刻を適切に制御しなければならない。そこで、Bi からの散乱強度の目標値に上限と下限を設けて、散乱強度が上限より増加するとヌーセンサーのシャッターを閉じ、散乱強度が下限より減少するとシャッターを開くよう、コンピューターにプログラムを入力して、Bi を供給した。図 8.6 (c) は、そのような自動制御の結果である。Bi の量が 0.36 ± 0.02 ML の精度で制御されている。このような制御により、Bi の熱脱離が顕著となる高温でも、Bi の量を飽和吸着量以下の任意の一定量に保つことができる。

上述の制御法を、Sb をサーファクタントとした Si(001) 表面上への Ge のヘテロエピタキシーに応用し、Ge の成長中に常に表面に偏析する Sb の量を様々な一定量に保つように自動制御した。そして、CAICISS スペクトルをモニターすることにより、サーファクタントの量が Ge の成長に大きく影響することを見いだした。

Si(001) 2x1-Sb 表面の構造は、Richter ら¹⁷⁾により STM と表面広域 X 線吸収端微細構造 (SEXAFS) 法を用いて解析されており、Sb 原子は Si(001) 2x1 表面のダイマー Si 原子対の中央真上に位置して、元の Si ダイマー列に対して垂直方向にダイマー列を形成しており、元のダイマー Si 原子対は (1x1) のバルクの格子位置に復帰することが分かっている。この表面上での Ge の SME 成長については、これまでに、(1) Ge の成長中 Sb 原子が常に表面偏析すること^{9, 12)}、(2) Sb が表面に無い場合の成長に比べて、Stranski-Krastanov モード (以下、SK モードと略する)

における2次元成長がより長く持続すること^{9, 12, 14})、(3) 格子不整合が緩和された、より平坦な良質の Ge 成長膜が得られること⁹⁻¹³) が報告されている。しかし、この SME 成長の機構についてはまだ十分に解明されておらず、特に、Si と Ge の界面急峻性に関連した Si-Ge インターミクシングについては系統的な研究はなされていない。本研究では、Sb の量を系統的に様々な一定量に変えたとき、Sb の量が Ge の SME 成長における Si-Ge 界面形成初期過程や成長膜の結晶性にどのように影響するかを解析した。

Si(001) 2x1 清浄表面上に基板温度 540°C で Sb を連続蒸着しながら、2 keV の He⁺ イオンを表面に垂直に入射して Sb による CAICISS スペクトルピークの強度を時間分解してモニターし、Sb の量が飽和吸着量に達したところで蒸着を止めた。蒸着後、(2x1) の LEED パターンを確認した。この表面の CAICISS スペクトルを図8.7(a) に示す。Sb の飽和吸着量は、Sb ピークの強度 $I(\text{Sb})$ を $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の

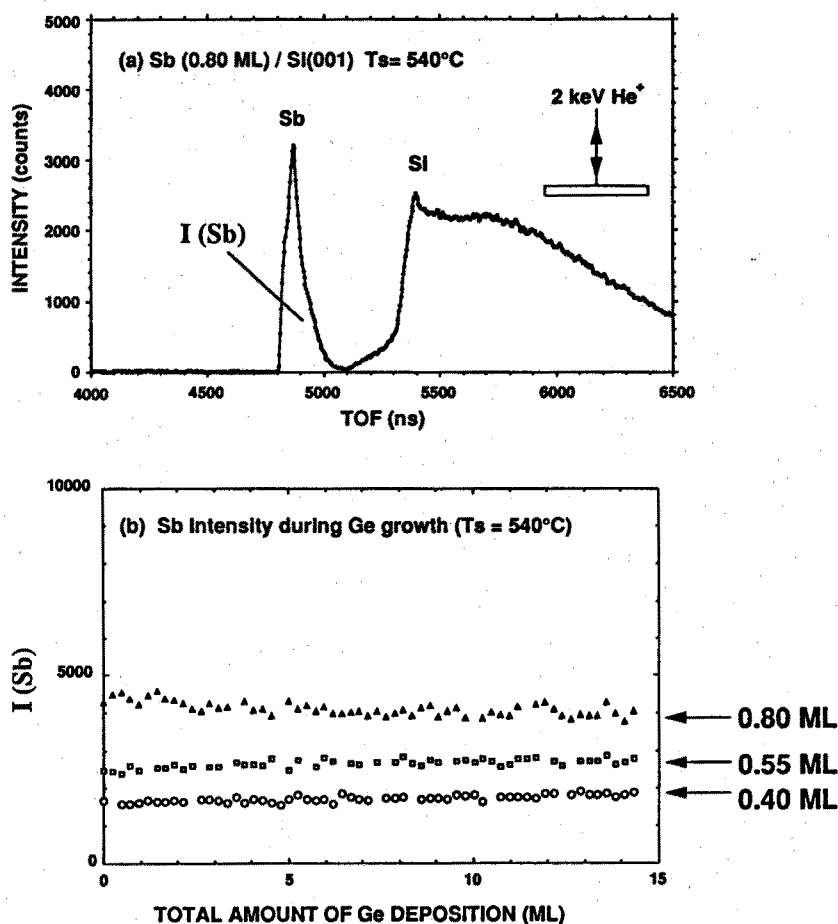


図8.7 (a) Si(001) 表面上に Sb を飽和吸着させた試料の CAICISS スペクトル、
(b) Ge 成長時 Sb の量が一定となるよう自動制御した際の Sb ピークの強度 $I(\text{Sb})$ の Ge 蒸着量依存性

Ag からの散乱強度と散乱断面積の比を考慮して比較することにより、0.80 ML と見積もれる。この値は、中エネルギーイオン散乱分光 (MEIS) による結果¹⁸⁾とよく一致している。Si(001) 表面上の Sb の吸着量が 0.40 ML, 0.55 ML, 0.80 ML の各場合について Sb を蒸着した後、それらの表面に基板温度 540°C で Ge を 0.48 ML/min の蒸着速度で成長させた。Ge の成長は、ヌーセンサーを用いた蒸着によって行い、Ge の蒸着量は水晶振動子膜厚計によって校正した。Ge の成長中、2 keV の He⁺ イオンを表面に対して垂直方向に入射し CAICISS スペクトルを 30 s ごとに時間分解して測定し、スペクトルにおける Sb ピークの強度 I(Sb) をモニターすることにより、これらの Sb の表面存在量が Ge の成長中一定となるようにヌーセンサーのシャッターの自動制御を行った。このようにして様々な Sb の量に制御された場合の Sb ピークの強度 I(Sb) を Ge の蒸着量に対してプロットした結果を図8.7 (b) に示す。I(Sb) は Ge の蒸着量に対してほぼ一定となっており、Sb の表面存在量が首尾良く一定量に自動制御されていることが分かる。

図8.8(a) および (b) は、(a) Sb (0.80 ML) が存在する場合および (b) Sb が存在しない場合の表面上に 14.3 ML の Ge を成長させた Ge 薄膜の CAICISS スペクトルである。図8.8(a) にみられる3つのピークはそれぞれ Sb, Ge, Si 原子から散乱された He 粒子 (He⁺ と He⁰) によるものである。Ge にもとづくスペクトル構造をみると、鋭いピークの部分とこれより低エネルギー側のブロードな構造がみられることが分かる。図8.8(c) に模式的に示したように、鋭いピークの部分には表面近傍の Ge 原子によって1回散乱された He 粒子が寄与しており、ブロードな構造の部分は、それより深い Ge 原子層まで多数の小角散乱を起こした後、1回の大角散乱を起こして戻ってくる、多重散乱を起こした He 粒子によるものである。そこで、Ge の成長の時間分解 CAICISS スペクトルにおいて、1回散乱と多重散乱の積分強度 $I_s(\text{Ge})$ 、 $I_M(\text{Ge})$ を2つのエネルギーの窓を設けて別々に測定し、Ge の蒸着量に対してプロットした。その結果が図8.9(a)~(d) に示されている。1回散乱強度 $I_s(\text{Ge})$ は、表面に対して垂直方向から”見えている” Ge 原子の数に比例しており、多重散乱強度 $I_M(\text{Ge})$ は Ge 成長膜の平均厚さに関係している。

図8.9(d) の Sb が存在しない場合をみると、多重散乱強度 $I_M(\text{Ge})$ は約 7.8 ML の Ge の蒸着量において折れ曲がりを示している。このことは、約 7.8 ML まで2次元成長が続いた後、島状成長が始まること、すなわち、Sb が存在しない場合の成長モードは SK モードであることを示している。したがって、 $I_M(\text{Ge})$ の折れ曲がり点での Ge の蒸着量は SK 成長において2次元成長が持続する臨界膜厚に相当する。この観点から、Sb が存在する場合の $I_M(\text{Ge})$ の変化をみると (図8.9(a)~(c))、

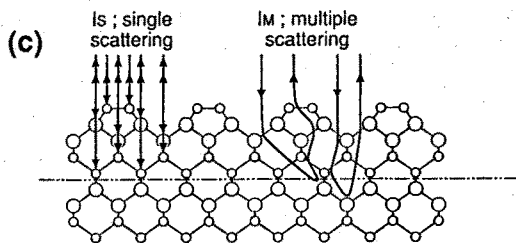
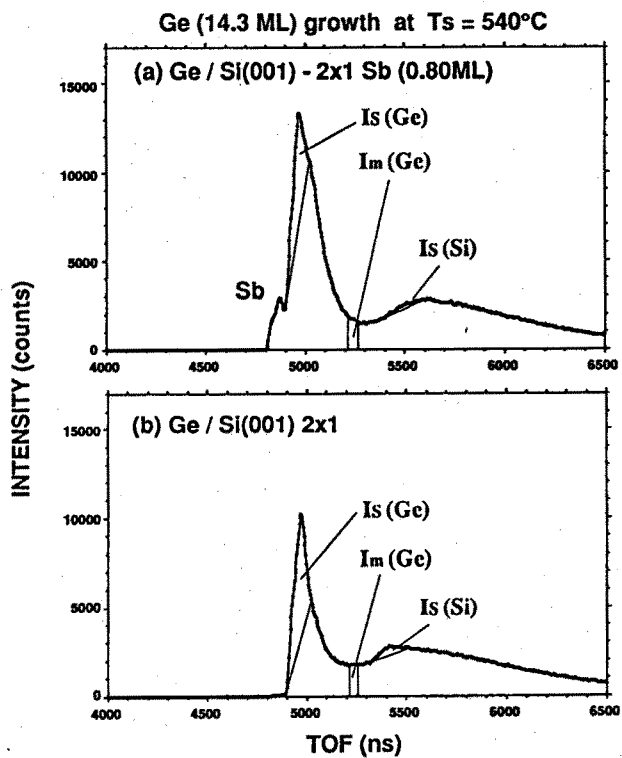


図8.8 (a) Sb (0.80 ML) が存在する場合および (b) Sb が存在しない場合の表面上に 14.3 ML の Ge を成長させた Ge 薄膜の CAICISS スペクトル

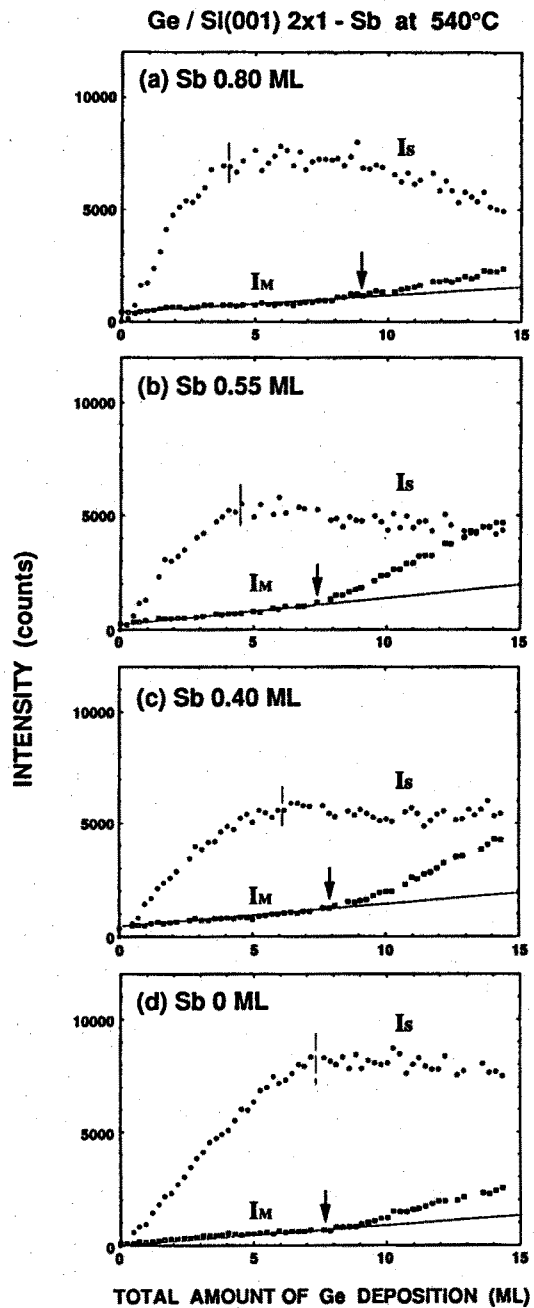


図8.9 Ge の成長時の時間分解CAICISS スペクトルにおける Ge 原子からの 1 回散乱と多重散乱の積分強度 I_s , I_m の Ge 蒸着量依存性

いずれの Sb の量の場合も $I_m(\text{Ge})$ は折れ曲がりを示しており、その折れ曲がりの位置は Sb の量に依存せず 7 ~ 9 ML であることが分かる。このことは、サーファクタントとしての Sb が表面に存在しても、Ge の成長モードは SK 成長であり、2次元成長が持続する Ge の臨界膜厚は Sb の量にあまり依存せず 7 ~ 9 ML である

ことを示している。このことは、Sb の存在が Ge の成長様式に影響しないようにみえるが、Sb が存在する場合には、Ge の表面拡散が抑制されること¹⁴⁾および表面エネルギーが島の (001) ファセットで安定となること¹⁰⁾から、Ge の成長層が臨界膜厚を越えた後の島状成長において、Sb が存在しない場合と比べてより平坦な島が成長すると考えられる。

Sb の量が 0.80 ML の場合 (図8.9(a))、1 回散乱強度 $I_s(\text{Ge})$ は最初に Ge の蒸着量に比例して増加した後、約 4 ML のところで飽和し始めている。これは、Ge 成長膜の厚さが CAICISS により観測可能な限界厚さ (4 ~ 5 原子層) に達したため、その上に Ge 原子層が堆積しても 1 回散乱強度はシャドーイング効果のためにそれ以上増加しないことに対応している。Sb の量が 0.80 ML の場合、 $I_s(\text{Ge})$ が飽和を示す位置は CAICISS により観測可能な限界厚さに一致している。ところが、Sb の量を減らしていくと (図8.9(b)~(d))、 $I_s(\text{Ge})$ はこの限界厚さに相当する Ge の蒸着量より大きな蒸着量まで増加した後、飽和が始まっている。このことは、Sb の量が減るにつれ、Ge/Si 界面でのインターミクシングが促進されること、すなわち、飛来した Ge 原子は Si 基板中に急速に拡散して Ge-Si 合金層を形成するために、表面近傍での Ge のみかけの成長速度がインターミクシングがない場合に比べて小さくなることを示唆している。

Si-Ge 界面における Si と Ge のインターミクシングを評価するために、時間分解 CAICISS スペクトルにおける 1 回散乱強度 $I_s(\text{Si})$, $I_s(\text{Ge})$ (図8.8 参照) から Si と Ge 原子の散乱断面積の比を考慮することにより求めた Si の濃度 $N_{\text{Si}}/(N_{\text{Si}} + N_{\text{Ge}})$ を求めた。この量は成長表面近傍での Si の組成比に相当している。Si の濃度を Ge の蒸着量に対してプロットした結果を図8.10(a)~(d) に示す。Si の濃度は Ge の成長と共に減少するが、その減少の速度は Si と Ge のインターミクシングの程度による。インターミクシングの程度が少なければ、Si 原子はその上に成長する Ge 原子によってより早くシャドーイング効果を受けるので、Si の濃度はより速く減少する。図8.10(a)~(d) をみると、Sb の量が多いほど、Si の濃度はより急速に減少している。このことから、サーファクタントとしての Sb の量が多いほど、Si と Ge のインターミクシングが抑制され、より急峻な界面が得られることが分かる。

さらに、成長した Ge 薄膜の結晶性もサーファクタントとしての Sb の量が多いほど良いことが分かった。図8.11 は 8.7 ML の Ge を成長させた試料に対して、Ge 原子から散乱されてくる He 粒子の強度を、試料の $[0\bar{1}0]$ 方位において CAICISS 軸と表面とのなす角 α を変化させて測定した結果である。Sb の量が 0.80 ML

Ge / Si(001) 2x1 - Sb at 540°C

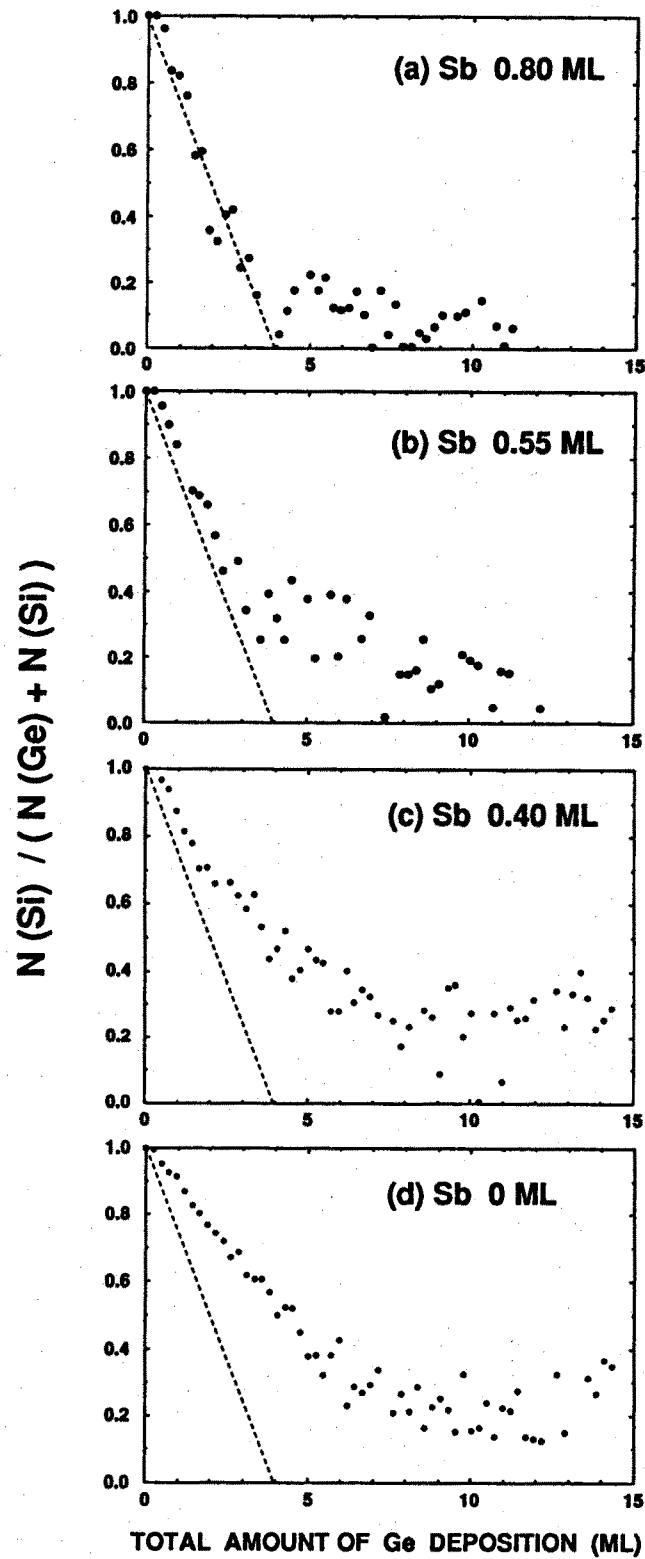


図8.10 時間分解 CAICISS スペクトルにおける1回散乱強度 $I_s(\text{Si})$, $I_s(\text{Ge})$ から求めた Si の濃度 $N_{\text{Si}} / (N_{\text{Si}} + N_{\text{Ge}})$ の Ge の蒸着量依存性

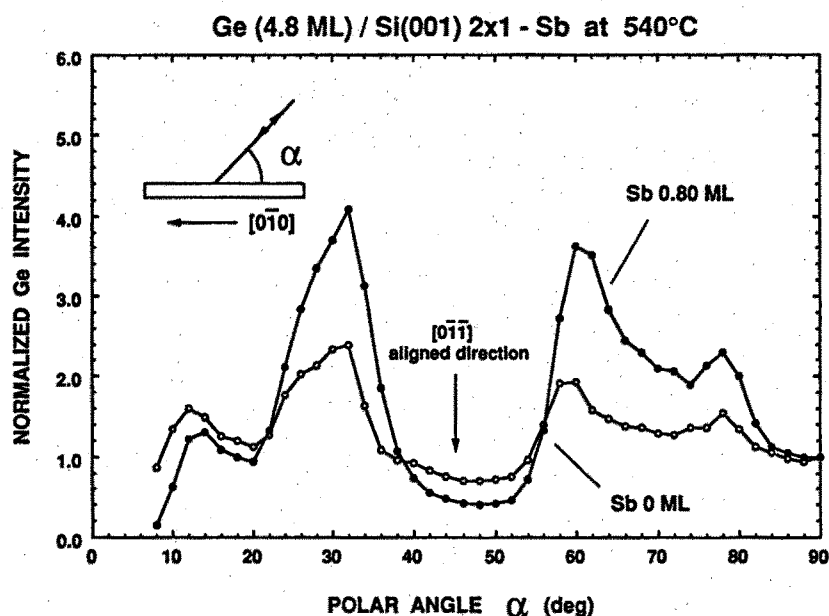


図8.11 Sb (0.80 ML) が存在する場合および Sb が存在しない場合の表面上に 14.3 ML の Ge を成長させた試料の Ge 原子からの散乱強度の入射角 α 依存性

の場合、 $[0\bar{1}1]$ 方向でのシャドーイング効果によるディップは、Sb の量が 0 ML の場合に比べて、より明瞭に現れており、シャドーイング効果がより効果的に働いていることが分かる。このことは、Sb の存在する場合、欠陥密度の少ない結晶性のより良い Ge の膜が得られることを示している。

8. 4 結言

本章では、CAICISS を用いて、半導体表面上の薄膜成長過程として、GaAs (001) 表面上の AlAs のエピタキシャル成長過程および Si (001) 表面上の Ge のサーファクタント媒介エピタキシャル成長過程のリアルタイム観察を行った。得られた結果を以下にまとめて示す。

(I) 膜成長過程のモニター法としての CAICISS の性能を確かめるために、CAICISS を GaAs (001) 表面上の AlAs のエピタキシャル成長過程のモニタリングに適用した。モニタリングの結果は、CAICISS 軸方向を表面下数原子層の原子がフォーカシング効果を受ける条件に選んだ場合、スペクトルピークの鋭さが薄膜結晶の構造

完全性の尺度として評価できることを示し、これをモニターしながら、MBE 成長の条件を変えることにより、成長膜の構造完全性をリアルタイムで制御することが可能であることを示した。

(II) CAICISS モニター・膜成長自動制御装置を用いて、Sb をサーファクタントとした Si(001) 表面上の Ge のサーファクタント媒介エピタキシャル成長過程において、Ge の成長中常に表面偏析する Sb の量をさまざまな一定量に保つように自動制御を行いながら、Ge の成長過程をリアルタイム観察することにより、Sb の量が Ge の成長様式にどのように影響するかを解析した。その結果、次に示す興味深い知見を得た。

(II-1) Ge の成長モードは、サーファクタントとしての Sb が存在しても Stranski-Krastanov モードであり、2次元成長が持続する Ge の臨界膜厚は Sb の量にあまり依存せず 7~9 ML である。

(II-2) Sb の量が増すにつれ、Ge/Si 界面でのインターミクシングが抑制され、界面急峻性が良くなり、かつ Ge の成長膜の結晶性も良くなる。

サーファクタントの量を系統的に変えて成長過程を観察したのは本研究が初めてであり、特に、(II-2) の結果はサーファクタント媒介エピタキシーの機構を解明するうえで非常に興味深い結果である。また、本研究を通して、薄膜成長過程を精密に解析するには、これをモニターする技術とともに、薄膜成長を制御する技術が不可欠であり、CAICISS モニター・膜成長自動制御装置はこのように目的に極めて適していることを如実に示すことができたと考える。

参考文献

- *1) M. Katayama, E. Nomura, H. Soejima, S. Hayashi, and M. Aono: "Real-Time Monitoring of Molecular-Beam Epitaxy Processes with Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy (CAICISS)", Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. **B45**, 408 (1990).
- *2) M. Katayama, T. Nakayama, C. F. McConville, and M. Aono, "Automatic Control of the Amount of Surfactant in Surfactant Mediated Epitaxial

Growth using CAICISS", submitted to Phys. Rev. Lett.

- *3) M. Katayama, T. Nakayama, C. F. McConville, and M. Aono, "Surface and Interface Structural Analysis and Control by Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy (CAICISS)", in Proceedings of the Thirteenth International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry" (Invited Talk), Denton, Texas, USA, Nov. (1994). Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res., to be published.
- *4) 片山光造, 中山知信, 青野正和: "CAICISS による表面構造モニターとそれによる膜成長コントロール", 表面科学 第 14 卷 第 7 号, 423 (1993).
- 1) M. Copel, M. C. Reuter, E. Kaxiras, and R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. **63**, 632 (1989).
- 2) F. K. LeGoues, M. Copel, and R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. **63**, 1826 (1989).
- 3) F. K. LeGoues, M. Copel, and R. M. Tromp, Phys. Rev. **B42**, 11690 (1990).
- 4) R. M. Tromp and M. C. Reuter, Phys. Rev. Lett. **68**, 954 (1992).
- 5) M. Horn-von Hoegen, F. K. LeGoues, M. Copel, M. C. Reuter, and R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. **67**, 1130 (1991).
- 6) F. K. LeGoues, M. Horn-von Hoegen, M. Copel, and R. M. Tromp, Phys. Rev. **B44**, 12894 (1991).
- 7) G. Meyer, B. Voigtlander, and N. M. Amer, Surf. Sci. Lett. **274**, L541 (1992).
- 8) M. Horn-von Hoegen, M. Pook, A. A. Falou, B. H. Muller, and M. Henzler, Surf. Sci. **284**, 53 (1993).
- 9) M. Copel, M. C. Reuter, M. Horn-von Hoegen, and R. M. Tromp, Phys. Rev. **B42**, 11682 (1990).
- 10) D. J. Eaglesham, F. C. Unterwald, and D. C. Jacobson, Phys. Rev. Lett. **70**, 966 (1993).
- 11) H. J. Osten, J. Klatt, G. Lippert, B. Dietrich, and E. Bugiel, Phys. Rev. Lett. **69**, 450 (1992).
- 12) H. J. Osten, G. Lippert, and J. Klatt, J. Vac. Sci. Technol. **B10**, 1151 (1992).
- 13) J. M. C. Thornton, A. A. Williams, and J. E. Macdonald, Surf. Sci. **273**,

- 1 (1992).
- 14) K. Sakamoto, K. Miki, T. Sakamoto, H. Yamaguchi, H. Oyanagi, H. Matsuhara, and K. Kyoya, *Thin Solid Films* **222**, 112 (1992).
 - 15) K. Sakamoto, K. Kyoya, K. Miki, H. Matsuhara, and T. Sakamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 204 (1993).
 - 16) S. Iwanari and K. Takayangi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1978 (1991).
 - 17) M. Richter, J. C. Woicik, J. Nogami, P. Pianetta, K. E. Miyano, A. A. Baski, T. Kendelewicz, C. E. Bouldin, W. E. Spicer, C. F. Quate, and I. Lindau, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3417 (1990).
 - 18) W. F. J. Slijkerman, P. M. Zagwijn, J. F. van der Veen, *Surf. Sci.* **262**, 25 (1992).

第9章 結論

本研究では、直衝突イオン散乱分光 (ICISS) において、表面構造解析の定量性をさらに向上させるとともに、表面構造の動的変化をリアルタイムでその場観察するための操作性・機能性を充実させること、およびイオンの中性化を積極的に利用することを目的として、新しい ICISS 法を検討し、低エネルギーイオン源と飛行時間型エネルギー分析器とを同軸上に配置することにより実験の散乱角をほぼ完全に 180° にとり、かつ散乱粒子 (散乱イオンと散乱中性原子) の飛行経路中にイオン加速管を設けた新しい ICISS 法 - 同軸型直衝突イオン散乱分光 (CAICISS) 法 - を開発した。また、アルカリイオンを用いた ICISS (ALICISS) および CAICISS を用いて、半導体表面の構造とその動的変化を解析し、新しい結果を得ることに成功した。以下に、それぞれの研究対象に応用して得られた結論を総括する。

1. Si (111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面の構造解析に関して

$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面の構造モデルとして、改良された T C (Modified Triplet Coplanar; M T C) モデルが導かれた。このモデルでは、表面最外層は Au 原子のトリプレットクラスターからなり、この Au 最外層の下に蜂の巣構造をもつ Si 層がある。 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面の構造は未だ最終的な結論が得られていないが、本研究において、Au 原子がトリプレットクラスターを形成していることを直接的に示したことは、今後の研究にとって有意義である。また、ALICISS において、プローブとして Na^+ のような重い低速イオンを用いると、比較的短距離で隣接する表面原子どうしのシャドーイング効果を敏感に観測することができるため、例えば金属クラスターのような最密構造の定量解析に非常に有効であることを示すことができた。

2. Si (111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の構造解析に関して

$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の構造モデルとして、改良された H C T (Modified Honeycomb-Chained-Trimer; M H C T) モデルが導かれた。このモデルでは、表面最外層は H C T 配列 (Honeycomb-Chained-Trimer) をとった Ag 原子から形成されており、Ag 最外層の下に Si トライマー層がある。Ag 原子とそれに最近接する Si 原子とのなす角は $17\pm 1^\circ$ である。この結果を導くために用いた 2 回散乱スペクトル構造の解析は、実験の散乱角が 180° であることを積極的に利用した他に例を見ない手法であり、表面における吸着原子とそれに最近接する下地原子との位置関係を明らかにするうえで有効な手法となろう。さらに、CAICISS の測定結果と弾性エネルギー最

小化の計算結果を組み合わせて検討することにより、Si トライマー層の下に続いているバルク的な Si 二重層のうち内側の Si 原子層は、Si 蜂の巣層と Si $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 層の 2 つの Si 原子層に分離していることが導かれた。これまで、X線回折等による結果から、バルク的な Si 二重層が再配列することが示唆されていたが、本研究の解析結果は、そのような再配列がなぜ起こるのかを物理的に説明できることを示した。MHC Tモデルは、他の手法によって得られるほとんどすべての実験結果と両立しており、本研究の結果は長年の懸案であった $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の構造を解明したという意味で表面科学にとって有意義であるものと考えられる。

3. $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ 初期界面の構造解析に関して

単層の CaF_2 の組成は実際には CaF の組成であり、単層の CaF の Ca-F 結合方向は B タイプ、F 層と Ca 層の層間距離は 0.64 Å である。これらの結果を得ると共に、CAICISS が表面の組成と構造の定量解析が従来よりもはるかに直接的に行えることを示した。単層の CaF の Ca 原子が下地の Si 原子に対して占める位置に関して、これまで 3 つのモデルが対立していたが、CAICISS による解析結果は、単層の CaF の Ca 原子は第 2 層 Si 原子の直上に位置することを如実に示した。

4. $\text{Si}(111)$ 表面上の CaF_2 薄膜の構造解析に関して

$\text{Si}(111)$ 表面上で CaF_2 がエピタキシャル成長する際、電子線を照射すると、F 原子が選択的に脱離し、表面に形成された金属的な Ca 原子が Si 原子層に拡散し、界面において CaSi_2 を形成する。この結果は、低速イオンビームによるバルクの結晶構造解析の最初の例であり、“低速イオンビーム結晶学”と呼ぶべき新分野が拓けたことを意味する。

5. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 処理をによって不動態化された $\text{S}/\text{InAs}(001)$ 表面の構造解析に関して

加熱処理前の表面最外層は、過剰な As 原子が無秩序に配列しているが、この試料を 380°C に加熱すると、表面の原子配列が秩序化し、表面第 1 層の As 原子と第 3 層の As 原子の約 70 % が S 原子によって置換されること、表面第 1 層の As と S 原子はダイマー列を形成していることが分かった。これまで、硫化物処理された III-V 族化合物半導体の表面で S 原子がどのように配列しているのかを解析する努力が、STM、LEED、RHEED などを用いて行われたが、いずれによっても解析できなかった。このことは、CAICISS が、表面最外層の組成と構造の定量解析の手法として、他の手法に比べて優位性をもつことを示している。

6. Si(111) 表面上の Ag の島状成長過程の解析に関して

Ag の島の成長の様式は 430°C 以下の低温度領域と 540°C 以上の高温領域とでまったく異なっており、高温領域では島の数は変化せず個々の島の大きさが増大する成長の様式であり、個々の島が独立した成長をする。一方、低温度領域では島状成長はスケーリング特性を示し、大きな島が小さな島を吸収して成長していくため、島の数が時間と共に減少し、島と島の平均距離は蒸着時間の平方根で増大する成長の様式であり、島の合体が成長を支配している。以上の結果を得ると共に、CAICISS スペクトルにおける多重散乱強度の時間変化の解析法は膜成長の様式を解析する手法として有効であることを示した。

7. $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag および $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面上の原子状水素の吸着・脱離過程の解析に関して

$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の場合、H の吸着によって、表面の Ag 原子は室温においても下地の Si 原子との結合を切られて表面上を拡散し、集合して Ag 原子のクラスターを形成する。この表面を加熱すると、H が脱離し、クラスターは分解して再び $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 構造を形成する。これらの過程をリアルタイム観察した結果、約 700 K 以上では $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面への H の吸着速度は著しく減少しかつ吸着した H の脱離速度は急峻に増大すること、また、H 脱離過程における Ag 原子のクラスターの分解の活性化エネルギーと Ag 原子の蒸発の活性化エネルギーが Ag 結晶の凝集エネルギーに近いことが分かった。これらの結果は、CAICISS が固体表面の最外層の構造変化を直接的にリアルタイム観察する有効な手法であることを示している。さらに、イオンの中性化を積極的に利用することにより、Ag 原子のクラスターの平均高さが約 4 原子層であると見積もれた。

一方、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面の場合、H の吸着によって、表面の Au 原子はクラスターを形成せず、無秩序な 2 次元構造をとる。この表面を加熱すると、H が脱離し、無秩序に配列していた Au 原子は再び $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 構造を形成することが分かった。

8. $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag および $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au の表面上の Ge のヘテロエピタキシャル成長過程の解析に関して

$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au, -Ag 表面上に Ge を成長させると、Au, Ag 原子は常に表面偏析し、Ge の成長モードは高温の 700°C では Stranski-Krastanov モードから Layer-by-layer モードに変化した。さらに、Ge/Si 界面の急峻性を観察した結果、Ge の成長表面での Si と Ge のミキシングの程度は、表面構造や成長表面原子種だけでなく、

成長温度に大きく依存した。また、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面上では Ge 成長膜の結晶性が改善された。

9. GaAs(001) 表面上の AlAs のエピタキシャル成長過程の解析に関して

膜成長過程のモニター法としての CAICISS の性能を確かめるために、CAICISS を GaAs(001) 表面上の AlAs の MBE 成長過程のモニタリングに適用した結果、CAICISS 軸方向をある条件に選んだ場合、スペクトルピークの鋭さが薄膜結晶の構造完全性の尺度として評価できること、これをモニターしながら MBE 成長の条件を変えることにより成長膜の構造完全性を制御することが可能であることを示した。

10. Sb をサーファクタントとした Si(001) 表面上の Ge のサーファクタント媒介エピタキシャル成長過程の解析に関して

Sb の量が増すにつれ、Ge/Si 界面でのインターミクシングが抑制され、界面急峻性が良くなり、かつ Ge の成長膜の結晶性も改善された。これらの結果を得ると共に、薄膜成長過程を精密に解析するには、これをモニターする技術とともに、薄膜成長を制御する技術が不可欠であり、CAICISS モニター・膜成長自動制御装置はこのような目的に極めて適していることを如実に示すことができた。

以上の結果によって、CAICISS が、固体表面の構造とその動的変化の解析にとって有力であることが示された。すなわち、CAICISS は、① 表面の組成と構造の定量解析が従来よりはるかに直接的に行える。② 表面下の数～10 数原子層まで“見る”ことができる。③ 表面における動的な過程をリアルタイムで時間分解してその場観察するのに適している。④ イオンの中性化を積極的に利用できるという優れた基本特徴を持っていることを示すことができた。CAICISS は、本研究において示したような基礎研究レベルでの表面・界面の評価だけでなく、半導体素子開発をはじめとする各種分野において膜成長をリアルタイムでモニターする評価法として広い実用化が期待できる。現在、反射高速電子線回折法 (RHEED) が原子層単位で膜成長を制御するため多用されているが、ますます微小化し立体化も進められる超 LSI 製造過程においては、単原子層以下の精度で原子層内の組成を制御する必要が生じており、このためのリアルタイムモニター法の開発が強く望まれている。実空間法である CAICISS はこのような目的に極めて適していると言える。このように、CAICISS は表面・界面の科学と技術の広範な分野において極めて有力な方法となろう。

謝辞

本研究の遂行と本論文の作成に際し、終始懇切なる御指導、御教示を賜った大阪大学工学部電子工学科尾浦憲治郎教授に深甚なる感謝の意を表します。

本論文の作成にあたり、懇切なる御指導を賜った大阪大学工学部電子工学科濱口智尋教授、吉野勝美教授、西原浩教授、児玉慎三教授に深甚なる感謝の意を表します。

本研究全般の遂行に際し、本研究を開始して以来現在に至るまで直接懇切なる御指導、適切なる御助言と御討論を賜った理化学研究所表面界面工学研究室青野正和主任研究員に深甚なる感謝の意を表します。

本研究を開始するにあたり懇切なる御指導と御教示を賜り、筆者が低速イオン散乱分光に関する研究を始める緒を拓いて頂いた前大阪大学工学部電子ビーム研究施設塙輝雄教授（現大阪大学名誉教授、大阪工業大学一般教育科教授）に深甚なる感謝の意を表します。

筆者が大阪大学大学院工学研究科電子工学専攻に在学中、御指導を賜った大阪大学工学部裏克己教授（現大阪大学名誉教授、大阪産業大学教授）、藤岡弘教授、白川功教授、寺田浩詔教授に心から感謝いたします。

本研究の過程において有益な討論をして頂いた理化学研究所表面界面工学研究室野村英一前研究嘱託（現新技術事業団青野原子制御表面プロジェクト研究員）、加藤政彦前特別研究員（現名古屋大学工学部結晶材料工学教室助手）、矢田雅規前特別研究員（現金属材料技術研究所表面界面制御研究部研究員）、重松公司前特別研究員（現岩手大学教育学部助教授）、神谷格前基礎科学特別研究員（現英国 Imperial College 研究員）、桑原裕司研究員、中山知信研究員、小林峰技師、渡部秀技師、高見知秀前基礎科学特別研究員（現スイス IBM チューリッヒ研究所研究員）、金釜憲夫研究員、サイクロトロン研究室森田浩介研究員、放射線研究室市原卓研究員、表面化学研究室川合真紀主任研究員、吉信淳研究員、表面解析室岩木正哉室長をはじめとする理化学研究所の皆様、並びに新技術事業団青野原子制御表面プロジェクト渡邊聡研究員、小林中研究員、西原隆治研究員をはじめとするプロジェクトの皆様心から感謝いたします。

また、本研究の過程において御協力並びに有益な御討論をして頂いた前理化学研究所外国人特別研究員 R. Stanly Williams 博士（現米国 UCLA 理学部教授：第2章第5節、第4章第3節）、Thomas Chasse 博士（現ドイツ Karl-marx 大学研究員：第2章）、D. Choi 博士（現韓国 Kangwon 大学研究員：第2章）、Bruce V.

King 博士（現オーストラリア Newcastle 大学理学部物理学科講師：第5章）、Richard S. Daley 博士（現米国 UCLA 研究員：第5章第3節）、Monte J. Ramstad 博士（現米国マサチューセッツ工科大学研究員：第7章第2節）、Chris F. McConville 博士（現英国 Warwick 大学理学部物理学科講師：第8章第3節）に心から感謝いたします。

本研究においてイオン源の開発（第3章）に際し、御協力を頂いた島津製作所第二科学計測事業部技術部林茂樹研究員、丸井隆雄研究員、寺本晃研究員、谷口純一研究員、梶川鉄夫課長、副島啓義部長に感謝いたします。

本研究において 試料真空槽と CAICISS 本体部の装置の製作（第3章）に際し、御協力並びに終始暖かい激励と御援助を頂いた理化学研究所研究基盤技術部極限環境技術室白石明技師、新岡勇三技師、橋内徳司技師、大森弘亭室長、研究機器開発技術室笹本哲司技師、志賀常信技師、松本昭技師、高橋則一技師、渡辺徳治技師、神谷四郎技師、常盤三郎技師、高橋清二技師、菅原正吾技師、伊藤昌弘技師、中谷英夫室長、極限計測技術室西克夫室長、山田豊技師、田島典夫技師、霜田進技師、並びに前研究基盤技術部後藤栄一郎部長をはじめとする理化学研究所研究基盤技術部の皆様に心より御礼申し上げます。

本研究の硫化物処理を施した III-V 族半導体表面の構造解析（第6章）において、試料を提供して頂いた筑波大学物質工学系南日康夫教授、大井川治宏博士に厚く御礼申し上げます。

本研究の金属-半導体初期界面上の原子吸着過程の解析（第7章第3、4節）において御協力を頂いた早稲田大学理工学部諏訪裕氏（現 ㈱ 東芝）、宇田応之教授に心から御礼申し上げます。

本研究の ALICISS 法による解析（第4章第2節）において、筆者が大阪大学大学院工学研究科電子工学専攻前期課程に在学中、適切なる御助言と御討論を頂いた生地文也助教授（現九州共立大学工学部電気工学科教授）、大倉重治技官、荒木久技官、藪内康文氏（現 ㈱ 松下テクノリサーチ）、田辺達也氏（現 ㈱ 住友電工）、綿森道夫氏（現尾浦研究室助手）、住友弘二氏（現 ㈱ NTT）、大阪工業大学一般教育科片山逸雄教授をはじめとする前大阪大学工学部電子工学科電子ビーム研究施設塙研究室（現尾浦研究室）の皆様に厚く感謝の意を表します。

研究業績目録

(原著論文)

- 1) M. Katayama, E. Nomura, N. Kanekama, H. Soejima, and M. Aono: "Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy (CAICISS): A Novel Method for Surface Structure Analysis", Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. B33, 857 (1988).
- 2) M. Katayama, E. Nomura, H. Soejima, S. Hayashi, and M. Aono: "Real-Time Monitoring of Molecular-Beam Epitaxy Processes with Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy (CAICISS)", Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. B45, 408 (1990).
- 3) M. Katayama, B. V. King, E. Nomura, and M. Aono: "Structural Analysis of the CaF₂/Si(111) Interface by Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy (CAICISS)", Vacuum 42, 321 (1991).
- 4) M. Katayama, R. S. Williams, M. Kato, E. Nomura, and M. Aono: "Structure Analysis of the Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30° -Ag Surface", Phys. Rev. Lett. 66, 2762 (1991).
- 5) M. Katayama, M. Aono, H. Oigawa, Y. Nannichi, H. Sugahara, and M. Oshima: "Surface Structure of InAs(001) Treated with (NH₄)₂S_x Solution", Jpn. J. Appl. Phys. 30, L786 (1991).
- 6) M. Katayama, B. V. King, E. Nomura, and M. Aono: "Structure Analysis of the CaF₂/Si(111) Interface in Its Initial Stage of Formation by Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy (CAICISS)", Prog. Theore. Phys. 106, 315 (1991).
- 7) M. Katayama, C. F. McConville, M. Kawai, and M. Aono: "Novel Automated Method for oxide superconductor film growth", RIKEN Review 2, 25 (1993).
- 8) K. Oura, M. Katayama, F. Shoji, and T. Hanawa, "Real-Space Determination of Atomic Structure of the Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30° -Au Surface by Low-Energy Alkali-Ion Scattering", Phys. Rev. Lett. 55, 1486 (1985).
- 9) M. Aono, M. Katayama, E. Nomura, T. Chasse, and M. Kato: "Recent

- Developments in Low-Energy Ion Scattering Spectroscopy (ISS) for Surface Structural Analysis", Nucl. Instrum & Methods Phys. Res. **B37/38**, 264 (1989).
- 10) M. Kato, M. Katayama, T. Chasse, and M. Aono: "Channeling and Backscattering of Low Energy Ions", Nucl. Instrum & Methods Phys. Res. **B39**, 30 (1989).
 - 11) M. Aono and M. Katayama, "A Novel Method for Real-Time Monitoring of Molecular Beam Epitaxy (MBE) Processes", Proc. Jpn. Acad. **B65**, 137 (1989).
 - 12) B. V. King, M. Katayama, M. Aono, R. S. Daley, and R. S. Williams: "Analysis of CaF₂-Si(111) using Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy", Vacuum **41**, 938 (1990).
 - 13) I. Kamiya, M. Katayama, E. Nomura, and M. Aono: "Separation of Scattered Ions and Neutrals in CAICISS with an Acceleration Tube", Surf. Sci. **242**, 404 (1991).
 - 14) M. Aono, M. Katayama, and E. Nomura: "Exploring Surface Structures by Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy (CAICISS)", Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. **B64**, 29 (1992).
 - 15) M. Aono, M. Katayama, and E. Nomura: "Real-Time Monitoring of Surface Processes by a Novel Form of Low-Energy Ion Scattering", published in Dynamic Processes on Solid Surfaces, edited by Kenzi Tamaru. Plenum Press, New York, 59 (1993).
 - 16) T. Hashizume, M. Katayama, D. Jeon, M. Aono, and T. Sakurai: "The Absolute Coverage of K on the Si(111)-3x1-K Surface", Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L1263 (1993).
 - 17) T. Nakayama, M. Katayama, G. Selva, and M. Aono, "Mechanism of Epitaxial Growth of Monolayer CaF on Si(111)-(7x7)", Phys. Rev. Lett. **72**, 1718 (1994).
 - 18) M. J. Ramstad, M. Katayama, I. Kamiya, E. Nomura, and M. Aono: "Scaling Behavior of the Ag islands Grown on Si(111)", submitted to Phys. Rev. Lett.
 - 19) T. Nakayama, M. Katayama, Y. Suwa, M. Uda, and M. Aono, "Real-Time Monitoring of Si-Ge Alloying at the Initial Stage of Growth of Ge on

- Metal-Adsorbed Si(111) Surfaces", Surf. Sci., to be published.
- 20) M. Katayama, J. Yoshinobu, Y. Suwa, H. Uda, and M. Aono:
"Rearrangement of Metal Atoms Caused by Hydrogen Adsorption as Observed by CAICISS", Surf. Sci., to be published.
 - 21) M. Katayama, T. Nakayama, C. F. McConville, and M. Aono, "How does the Epitaxial Growth of Ge on Si(001) Depend on the Coverage of Surfactant (Bi, Sb) ?", submitted to Phys. Rev. Lett.

(国際会議論文)

- 1) M. Katayama, E. Nomura, and M. Aono: "Real Time Observation of Epitaxial Growth with a Novel Method CAICISS", in Proceedings of the 7th International Workshop on Future Electron Devices Superlattice and Quantum Functional Devices, Toba, Japan, Oct. (1989), pp71.
- 2) M. Katayama, B. V. King, R. S. Daley, R. S. Williams, E. Nomura, and M. Aono: "Surface and Interface Structural Analysis by Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy (CAICISS)", in Proceedings of the Third NEC Symposium, Hakone, Japan, Oct. (1990), published in Springer Series in Material Science Vol.17 (*Ordering at Surfaces and Interfaces*), edited by A. Yoshimori and H. Watanabe, 67 (1992).
- 3) M. Katayama, T. Nakayama, C. F. McConville, and M. Aono, "Surface and Interface Structural Analysis and Control by Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy (CAICISS)", in Proceedings of the Thirteenth International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry" (Invited Talk), Denton, Texas, USA, Nov. (1994), Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res., to be published.

(解説)

- 1) 片山光浩, 野村英一, 青野正和: "イオン散乱分光と表面構造の動的観察", セラミックス 第 26 巻 第 6 号, 525 (1991).
- 2) 片山光浩, 野村英一, 青野正和: "同軸型直衝突イオン散乱分光法 (CAICI

- SS) とその応用”，表面科学 第 12 卷 第 10 号，615 (1991).
- 3) 片山光浩，青野正和：“同軸型直衝突イオン散乱分光法 (CAICISS)”，応用物理 第 61 卷 第 2 号，171 (1992).
 - 4) 片山光浩，中山知信，青野正和：“CAICISS による表面構造モニターとそれによる膜成長コントロール”，表面科学 第 14 卷 第 7 号，423 (1993).
 - 5) 青野正和，片山光浩：“単原子層の原子構造”，応用物理 第 57 卷 第 11 号，1686 (1988).
 - 6) 青野正和，片山光浩：“イオンビームによる表面構造解析”，表面科学 第 10 卷 第 10 号，676 (1989).
 - 7) 青野正和，片山光浩，神谷格，野村英一：“微小領域の機能評価法とその応用 - 新しい低速イオン散乱分光法 -”，応用物理 第 59 卷 第 3 号，336 (1990).
 - 8) 林茂樹，丸井隆雄，寺本晃，谷口純一，梶川鉄夫，副島啓義，野村英一，片山光浩，青野正和：“同軸型直衝突イオン散乱分光装置 (CAICISS) とその応用”，島津評論 第 47 卷 第 1 号，11 (1990).