

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：12604

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560021

研究課題名(和文) 低速電子顕微鏡の動力学的解析による鉄シリサイドナノアイランド構造と発光条件の解明

研究課題名(英文) Study of the structure and the mechanism of photoluminescence of the iron silicide nano island by the dynamical analysis of low-energy electron microscopy

研究代表者

松本 益明 (Matsumoto, Masuaki)

東京学芸大学・教育学部・准教授

研究者番号：40251459

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：高い空間分解能を有する低速電子顕微鏡を用いてシリコン(111)表面上の鉄シリサイドナノアイランド島成長初期過程を研究した。島の成長過程をリアルタイムで観察し、成長の主要段階において、異なる構造を持つ島について、低速電子回折強度の入射電子エネルギー依存性を測定し、表面構造解析をおこなった。

市販の装置には制限があるものの、実用的な空間分解能は、制限視野法で1  $\mu\text{m}$ 、顕微鏡像からの強度抽出の場合で50 nm程度であった。0から100 eVの入射電子エネルギー範囲で、0次に加えて1/2次の回折点を利用し、通常のLEEDでは不可能な微小領域の構造解析が可能であった。

研究成果の概要(英文)：In this research, the initial growth process of the iron silicide nano islands on Si(111) was studied by the low-energy electron microscopy (LEEM) with high spatial resolution. From the LEEM images at several growth phases of several growth methods, the incident electron energy dependences of the low-energy electron diffraction (LEED) intensity were directly extracted and the dynamical analyses of LEED were performed. The practical spatial resolution of the structure determination was about 50 nm. The LEED intensity of a half order spot in addition to the (0,0) spot with the incident electron energy range from 0 eV to 100 eV was obtained, which enables precise determination of the surface structure of small area (about several hundred square nm).

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：薄膜 表面構造 低速電子回折法 低速電子顕微鏡法 動力学的解析 鉄シリサイド

### 1. 研究開始当初の背景

鉄シリサイドはシリコン上にエピタキシャルに成長し、特に相は 0.8 eV のバンドギャップを持ち赤外発光すると報告されており、広く普及したシリコン技術を基盤とした発光デバイスになると期待されている。しかし、様々な安定・準安定相が存在するため、理想的な膜成長法が確立されていない。成長方法の中で比較的発光の可能性が高いとされているのは反応堆積(RDE)法であり、走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて RDE 法により成長させた薄膜と発光可能性の低い固相エピタキシー(SPE)法により成長させた薄膜とを比較すると、島の形状に大きな違いが見られた。RDE 法で成長した薄膜では、SPE 法による薄膜では観測されない三角形の複数の島の存在が確認されるが、これらの構造やその成長様式についてはよく分かっていなかった。三角形の島のサイズには限界があるため、通常の低速電子回折法(LEED)を用いる場合、入射電子の照射面積内に複数の異なる構造を持つ島が存在するため、動力学的構造解析が不可能であった。

### 2. 研究の目的

本研究では、空間分解能の高い低速電子顕微鏡(LEEM)を用いて、鉄シリサイドの薄膜形成初期過程を観察する。さらに、成長の主要な段階において LEEM 像のエネルギー依存性を測定する。像の明るさは LEED の回折点強度に相当するため、LEEM 像の入射電子エネルギー依存性から直接 LEED の動力学的解析に必要な I-V 曲線を抽出する。これを用いて構造解析を行い、鉄シリサイドのナノスケールの島の構造の解明を可能にすることが本研究の目的である。

また、同じ装置を光電子顕微鏡(PEEM)として利用することにより、電子状態の情報も得られるため、これらを総合的に利用することで鉄シリサイド薄膜の発光機構の解明を目指す。

### 3. 研究の方法

研究には、NTT 基礎科学研究所の LEEM および Spring-8 の BL13 に備え付けられた電子分光器付き LEEM(SPELEEM)装置を利用した。LEEM で観察するのは主に電子の鏡面反射強度(0,0)回折点強度)であるため、構造の違いは反映しているが、実際の島の凹凸は必ずしも反映していない。そこで、STM や原子間力顕微鏡(AFM)も同時に利用し、それらと比較することで、島の凹凸の変化と回折点強度から得られる構造変化との対応を得た。

基板には Si(111)の 7x7 構造を用い、その上に RDE 法と SPE 法の 2 種類の方法で鉄を蒸着し鉄シリサイド薄膜を作成した。RDE 法では、基板温度を 800 に保持しながら鉄を蒸着することで、反応と膜形成を同時に行う。それに対し、SPE 法では室温での膜形成を行った後に 800 に加熱することで鉄とシリコ

ンの反応を起こさせる。この手法により得られる薄膜構造の違いを LEEM で観察し、薄膜形成のいくつかの段階でいくつかの大きさの視野において LEEM 像の入射電子エネルギー依存性を測定した。さらに、(0,0)回折点の像(明視野像)だけではなく、1/2 次回折点の像(暗視野像)も測定し、その明るさの入射電子エネルギー依存性から、1/2 次回折点の I-V 曲線を得ることができた。また LEEM では視野を制限することにより、LEED パターンを測定することもできるため、像から直接得る方法よりも空間分解能は低いが、より多くの回折点強度を短時間で測定することができるため、この制限視野 LEED 測定法での構造解析の可能性についても調べた。

### 4. 研究成果

図 1(a)-(f)に示したのは、基板温度 600 において RDE 法で成長させた鉄シリサイド薄膜の発展の様子を LEEM により観察した結果(視野 6  $\mu\text{m}$ )である。鉄の蒸着を開始後直ちにテラス上に明るい三角形の島が生じる。それと共にステップは暗く見えるようになる。このような明るさの違いは反射電子の(0,0)回折点の強度の違いを反映しており、2つの異なる構造を持つドメインが成長していることを示唆している。図中の白線は基板のステップの位置を示しており、時間発展と共にステップ端から上側に向かってテラス部分の構造が変化することが分かった。また、図 1(d)-(f)には最初に現れた明るい島以外に薄暗い島が存在することが示されており、三角形の島が 2 種類存在していることが示唆されている。図 1(f)では蒸着前の基板は完

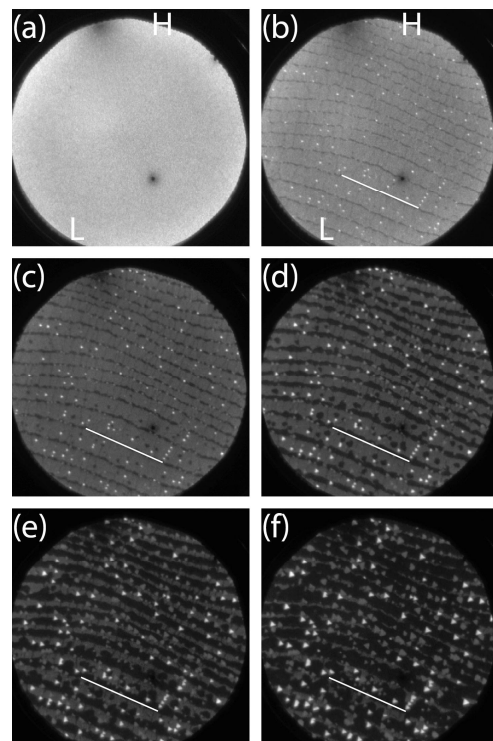


図 1

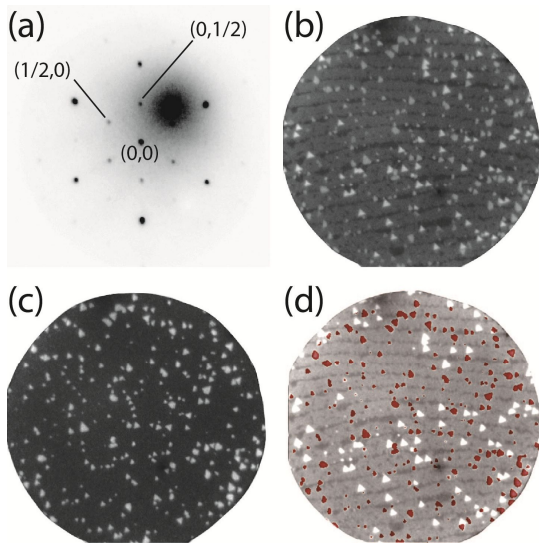


図 2

完全に覆われて、新たな3つのドメインが表面に存在している。図2(a)はLEEMの回折モードで撮影したLEEDパターンである。図に示された(0,0)および(1/2,0)回折点を結像したのがそれぞれ図2(b)の明視野像および図2(c)の暗視野像である。図2(d)には図2(b)の明視野像を示し、図2(c)の暗視野像を赤色で重ねてある。これから、暗視野像で示されているのは薄暗い島のみで、それが2x2構造で、明るい島は2x2構造ではないことが分かる。これらの島について、LEEM像をできるだけ高い分解能で測定し、そこから入射電子エネルギー依存性を抽出することによりLEEDのI-V曲線の測定を行った。図3に拡大した

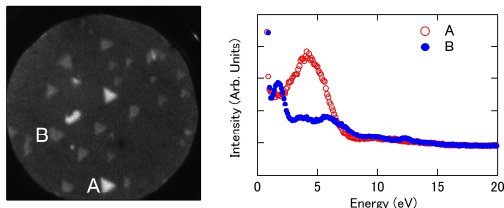


図 3

LEEMの明視野像(視野2 $\mu\text{m}$ 、入射電子エネルギー5.3eV)とその中の明るい島Aおよび薄暗い島Bについて、入射電子エネルギーを変えて測定した多数のLEEM像から抽出した(0,0)LEED回折点のI-V曲線を示す。このように明確に異なるI-V曲線が得られた。同様のI-V曲線を暗視野像についても測定することで、複数の回折点についてLEEDの動力学的解析が可能である。I-V曲線の抽出は約10nm x 10nmの領域の強度を積分することで得られた。LEEM像は電子源や試料の振動、温度の不均一性等の原因により若干ふらつくため、実質的な空間分解能は約50nmである。また、入射電子のエネルギーは0eVから100eVの範囲で測定したが、20eVを超えると電子の反射率が低くなってしまいうため高精度の測定には撮影時間を長くする必要がある。

LEEMを利用したLEEDのI-V曲線測定方法

として、視野を制限して回折パターンを得る制限視野LEEDを用いる方法がある。市販の装置で可能な最小の視野は1 $\mu\text{m}$ である。図4に1 $\mu\text{m}$ に視野を制限した時のLEEM像、その領域全体から得られたLEEDパターン(4.5eV)、さらにそのLEEDパターンの入射

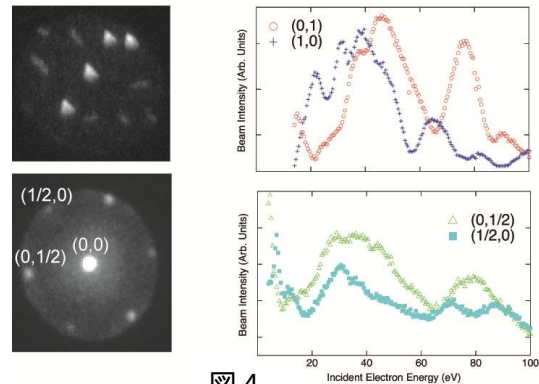


図 4

電子エネルギー依存性から得られたI-V曲線を示す。制限視野モードで得られるLEEDの分解能は1 $\mu\text{m}$ であるため、鉄シリサイドの島のように100nm程度の大きさの島では複数の領域からの寄与を含む。回折モードでは一度に複数の回折点のI-V曲線を測定可能であり、広い領域から電子が反射するため、高エネルギーにおいても十分な回折点強度が得られる。従って、同じ構造を持つ1つの領域の大きさが1 $\mu\text{m}$ 程度あるような場合には制限視野を利用した方法の方が動力学的解析には有利である。制限視野用アパーチャーを小型化することにより、強度を犠牲にして空間分解能を高めることは500nm程度までは十分可能と思われるが、今後の課題である。

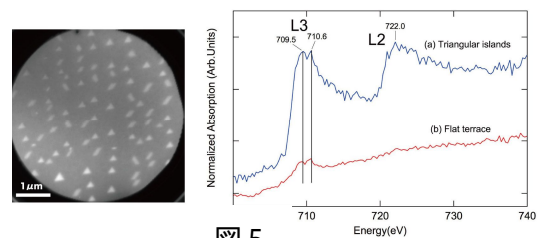


図 5

図5はRDE法で成長させた鉄シリサイド薄膜についてSpring-8の放射光を入射光として鉄の吸収端付近(710eV)で測定した光電子顕微鏡(PEEM)像と、その入射光エネルギー依存性から抽出したX線吸収スペクトル(XAS)である。スペクトルを得る際の空間分解能は最高で100nm程度である。鉄シリサイドの島上で測定したスペクトル(青色)には鉄の吸収端のピークがはっきりと確認されるのに対し、島以外のテラス上で測定したスペクトル(赤色)にはほとんど確認されないため、鉄は島の部分に集中しており、テラスはほとんどシリコンであることが分かる。また、L3ピークが2つに分裂していることから島を構成する鉄シリサイド中の鉄の吸着位置が少

なくとも2つあるということが出来る。PEEMにおいてはLEEMで見られるような明るさの異なる島は観察されなかった。このようなXASから得られる島の組成や内部の鉄の吸着位置の数に関する情報をLEEDの動力学的解析に反映させることで、より正確な構造解析が可能となる。

本研究においては、LEEMおよびPEEMを利用して鉄シリサイドのナノスケールの島について高い空間分解能でLEEDの動力学的解析に必要なI-V曲線と構造解析の補助的なデータであるXASスペクトルを測定することができた。LEEMの明視野像と暗視野像を比較することで超構造を有する領域を明確に特定し、単一領域からのI-V曲線を得ることができたことは今後のナノテクノロジーの発展に伴い単一領域の極小化の中で正確な構造解析を行える本手法は極めて有用であると考えている。また、市販の装置の限界が明らかとなったため、微小領域の正確な構造解析のためには、装置の一層の高性能化に加えて構造解析に特化した装置の開発が必要であると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者は下線)

##### [雑誌論文](計9件)

1. K.Takeyasu, K.Fukada, S.Ogura, M.Matsumoto and K.Fukutani, Two charged states of hydrogen on the SrTiO<sub>3</sub>(001) surface, J.Chem.Phys. 査読有 140, 084703 (2014), DOI:10.1063/1.4866645.
2. A.Ikeda, M.Matsumoto, S.Ogura, T.Okano and K.Fukutani, Knudsen layer formation in laser induced thermal desorption, J.Chem.Phys. 査読有 138, 124705 (2013), DOI:10.1063/1.4795827.
3. K.Takeyasu, K.Fukada, M.Matsumoto and K.Fukutani, Control of the surface electronic structure of SrTiO<sub>3</sub>(001) by modulation of the density of oxygen vacancy, J. Phys.:Condens.Mater. 査読有 25 (2013) 162202, DOI: 10.1088/0953-8984/25/16/162202.
4. M.Matsumoto, K.Fukutani and T.Okano, Dynamical LEED analyses of the clean and the NO-adsorbed Ir(111) surface, Surf.Sci. 査読有 606, 1489-1500 (2012), DOI: 10.1016/j.susc.2012.05.019.
5. H.Yonemura, Y.Kitaoka, D.Sekiba, H.Matsuzaki, S.Ogura, M.Matsumoto, Y.Iwamura, T.Ito, T.Narusawa, K.Fukutani, Depth profiling of hydrogen under an atmospheric

pressure, Nucl. Instr. Meth. B 査読有 269, 632-635 (2011), DOI:10.1016/j.nimb.2011.01.014.

6. D.Sekiba, H.Yonemura, S.Ogura, M.Matsumoto, Y.Kitaoka, Y.Yokoyama, H.Matsuzaki, T.Narusawa, K.Fukutani, Development of micro-beam NRA for hydrogen mapping: Observation of fatigue-fractured surface of glassy alloys, Nucl.Instr.Meth.B 査読有 269, 627-631 (2011), DOI:10.1016/j.nimb.2010.12.079.
  7. T.Kawauchi, K.Fukutani, M.Matsumoto, K.Oda, T.Okano, X.-W.Zhang, Y.Yoda, Surface magnetic canting of iron films, Phys.Rev.B 84, 査読有 020415(R) (2011), DOI: 10.1103/PhysRevB.84.020415.
  8. Y.Kazama, M.Matsumoto, T.Sugimoto, T.Okano, K.Fukutani, Low-temperature surface phase and phase transition of physisorbed oxygen on the Ag(111) surface, Phys. Rev. B 査読有 84, 064128 (2011), DOI: 10.1103/PhysRevB.84.064128.
  9. A.Ikeda, M.Matsumoto, S.Ogura, K.Fukutani, and T.Okano, Photostimulated desorption of Xe from Au(001) surfaces via transient Xe-formation, Phys. Rev. B 査読有 84, 155412 (2011), DOI: 10.1103/PhysRevB.84.155412.
- [学会発表](計24件)
1. 武安光太郎, 松本益明, 福谷克之, ステンレス鋼表面における水素量の温度依存性, 2013年真空・表面科学合同講演会, 茨城県つくば市つくば国際会議場, 2013年11月26日-28日
  2. 浅川寛太, 武安光太郎, 松本益明, 河内泰三, 張小威, 福谷克之, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)表面の電子状態, 物理学会2013年秋季大会, 徳島県徳島市徳島大学, 2013年9月25日-28日
  3. 武安光太郎, 深田啓介, 小倉正平, 松本益明, 福谷克之, SrTiO<sub>3</sub>(001)表面におけるH-の安定構造, 物理学会2013年秋季大会, 徳島県徳島市徳島大学, 2013年9月25日-28日
  4. 松本益明, 福谷克之, 日比野浩樹, 小嗣真人, Si(111)表面上における鉄シリサイド薄膜成長過程の光電子・低速電子顕微鏡観察, 日本物理学会第68回年次大会, 広島県東広島市広島大学東広島キャンパス, 2013年3月26日-29日
  5. 池田暁彦, 河内泰三, 松本益明, 岡野達雄, 福谷克之, 張小威, 依田芳卓, TiO<sub>2</sub>(110)上のKr物理吸着層からの放射光核共鳴散乱時間スペクトルの解析, 日本物理学会第68回年次大会, 広島県

- 東広島市広島大学東広島キャンパス,  
2013年3月26日-29日
6. 浅川寛太, 武安光太郎, 松本益明, 河内泰三, 張小威, 福谷克之, Fe3O4 (111) 表面の電子状態と磁性, 日本物理学会第68回年次大会, 広島県東広島市広島大学東広島キャンパス, 2013年3月26日-29日
  7. 池田暁彦, 河内泰三, 松本益明, 岡野達雄, 福谷克之, 張小威, 依田芳卓, TiO2 表面上の 83Kr からの放射光核共鳴散乱の測定, 第32回表面科学学術講演会, 宮城県仙台市東北大学さくらホール, 2012年11月20日-22日
  8. 池田明彦, 松本益明, 小倉正平, 岡野達雄, 福谷克之, レーザー昇温熱脱離におけるクヌーセン層形成, 第53回真空に関する連合講演会, 兵庫県神戸市甲南大学ポートアイランドキャンパス, 2012年11月14日-16日
  9. 松本益明, 福谷克之, 岡野達雄, Ir(111) 表面上における NO の分子状飽和吸着構造と解離吸着構造の決定, 日本物理学会2012年秋季大会, 神奈川県横浜市横浜国立大学常盤台キャンパス, 2012年9月18日-21日
  10. 池田暁彦, 河内泰三, 松本益明, 岡野達雄, 福谷克之, 張小威, 依田芳卓, Kr 物理吸着層からの鏡面反射配置における核共鳴散乱, 日本物理学会2012年秋季大会, 神奈川県横浜市横浜国立大学常盤台キャンパス, 2012年9月18日-21日
  11. 武安光太郎, 深田啓介, 小倉正平, 松本益明, 福谷克之, SrTiO3 の欠陥変調表面における水素の吸着と電子状態変化, 日本物理学会2012年秋季大会, 神奈川県横浜市横浜国立大学常盤台キャンパス, 2012年9月18日-21日
  12. K. Takeyasu, K. Fukada, S. Ogura and M. Matsumoto, Oxygen-vacancy-induced electronic states on a SrTiO3 surface and interaction with gas molecules, , The 29th European Conference on Surface Science (ECOSS-29), Edinburgh, UK, 3-7, Sep.2012, p.322,
  13. A. Ikeda, M. Matsumoto, S. Ogura, K. Fukutani and T. Okano, Collision effect on laser induced thermal desorption of Xe, The 29th European Conference on Surface Science (ECOSS-29), Edinburgh, UK, 3-7, Sep.2012, p. 296
  14. M. Matsumoto, K. Fukutani, T. Okano and H. Hibino, Study of the Iron Silicide Film Growth on Si(111) by Low-Energy Electron Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy, ICSPM19, Toya-ko, Hokkaido, Japan, 2011.12.19-21.
  15. 池田暁彦, 松本益明, 小倉正平, 福谷克之, 岡野達雄, レーザー誘起による Xe 高速熱脱離過程に関する研究, 第52回真空に関する連合講演会, 東京都豊島区学習院大学, 2011年11月16日-18日
  16. 河内泰三, 福谷克之, 松本益明, 小田克郎, 張小威, 岸本俊二, 依田芳卓, 岡野達雄, 鉄薄膜における表面磁気キャンピング, 第52回真空に関する連合講演会, 東京都豊島区学習院大学, 2011年11月16日-18日
  17. 深田啓介, 武安光太郎, 松本益明, 村田好正, 福谷克之, ルチル型 TiO2(110) 面の表面欠陥による電子準位と水素吸着による変化, 第52回真空に関する連合講演会, 東京都豊島区学習院大学, 2011年11月16日-18日
  18. 松本益明, 風間吉則, 杉本敏樹, 福谷克之, 岡野達雄, 低温 Ag(111) 表面上における酸素分子の物理吸着構造と磁気状態, 第52回真空に関する連合講演会, 東京都豊島区学習院大学, 2011年11月16日-18日
  19. T. Kawauchi, K. Fukutani, M. Matsumoto, K. Oda, S. Kishimoto, X. W. Zhang and Y. Yoda, The Evanescent Nuclear-resonant-X-Ray Scattering at 57Fe-Silicide Films on Si(111), ICTF-15, Kyoto, Japan, 2011.11.-11
  20. 松本益明, 福谷克之, 岡野達雄, 日比野浩樹, 低速電子顕微鏡による Si(111) 表面上の鉄シリサイド薄膜成長過程の研究, 日本物理学会2011年秋季大会, 富山県富山市富山大学, 2011年9月21日-24日
  21. 深田啓介, 杉本敏樹, 松本益明, 村田好正, 福谷克之, ルチル型 TiO2(110) 面での水素吸着による電子状態の変化, 日本物理学会2011年秋季大会, 富山県富山市富山大学, 2011年9月21日-24日
  22. 池田暁彦, 松本益明, 小倉正平, 福谷克之, 岡野達雄, Au 表面に吸着した Xe 原子のレーザー誘起脱離-熱脱離と電子遷移誘起脱離, 日本物理学会2011年秋季大会, 富山県富山市富山大学, 2011年9月21日-24日
  23. Ong Yi-Ching, 福谷克之, 松本益明, Study of desorption mechanism of H/D from Ge(100) surface by scanning tunneling microscopy, 日本物理学会2011年秋季大会, 富山県富山市富山大学, 2011年9月21日-24日
  24. M. Matsumoto, Y. Kazama, T. Sugimoto, K. Fukutani and T. Okano, Low Temperature Surface Phase and Phase Transition of Physisorbed Oxygen on the Ag(111) Surface, ICSOS-10, Hong Kong, China, 2011.8.1-5.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松本 益明 (MATSUMOTO Masuaki)  
東京学芸大学・教育学部・准教授  
研究者番号：4 0 2 5 1 4 5 9

### (3) 連携研究者

岡野 達雄 (OKANO Tatsuo)  
東京大学・生産技術研究所・名誉教授  
研究者番号：6 0 0 1 1 2 1 9

福谷 克之 (FUKUTANI Katsuyuki)  
東京大学・生産技術研究所・教授  
研究者番号：1 0 2 2 8 9 0 0

日比野 浩樹 (HIBINO Hiroki)  
日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究  
所・機能物質科学研究部・主幹研究員  
研究者番号：6 0 3 9 3 7 4 0