

令和元年5月31日現在

機関番号：22701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04964

研究課題名(和文) 菊池パターンによる表面層の歪および単原子層構造のその場測定

研究課題名(英文) In-situ measurement of surface layer distortion and monolayer structure by Kikuchi pattern

研究代表者

重田 諭吉 (SHIGETA, Yukichi)

横浜市立大学・生命ナノシステム科学研究科(八景キャンパス)・教授

研究者番号：70106293

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、表面の微細構造変化(特に歪)のその場測定として菊池パターンを用いる新たな測定手法の確立を目的として実施された。菊池パターンは、1枚の回折像に種々の入射条件における回折強度の情報を含んでおり、正確な構造解析が可能である。そこで、動力学的回折理論で計算されるロッキングカーブの強度分布と比較し、菊池線や菊池エンベロープの位置は、表面の局所ポテンシャルの影響をも含み、正確に再現できることが分かった。また、強度分布を計算と比較することから、電子線の非弾性散乱確立の測定を試み、初歩的な結果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ICやLSIの新機能創成には、半導体表面における材料の複合化や微細加工技術が不可欠です。その複合化や微細加工の過程で微少な歪が、接合や加工精度に影響を与え、新機能の創成を左右する要因と成ります。そのような微少歪を作成段階で観測し評価できる1つの手法として、高速電子線による回折現象を利用する方法を確立したい。高速電子線の回折像には、菊池パターンと呼ばれる線状の輝線が現れるが、これまで構造解析には用いられていなかったが、このパターンは、構造情報を多く含んでおり、量子計算と比較することで有効に利用できることが分かってきた。

研究成果の概要(英文)：This study, initially, the establishment of a new method using Kikuchi pattern as in situ measurement of microstructural change of the surface (in particular strain) were carried out for the purpose. The Kikuchi pattern includes information of diffraction intensity under various incident conditions in one diffraction image, and accurate structural analysis is possible by using just one image. First, it was found that the positions of the Kikuchi line and the Kikuchi envelope can be accurately reproduced by comparison with the intensity distribution of the rocking curve calculated by the kinetic diffraction theory. Therefore, we tried to measure the establishment of inelastic scattering cross section of the electron beam by comparing between the intensity distributions of the observed and calculated intensity and obtained the preliminary result.

研究分野：表面物理

キーワード：RHEED Surface Fine Structure Kikuchi Pattern

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

我々はヘテロエピタキシャル成長における、内部歪が **Intermixing** におよぼす影響を解明する研究を行ってきた[1]。薄膜や結晶表面層の歪は、機能性材料の創成に非常に重要なパラメータであるが、表面層の歪を測定する場合、試料を切り出し断面の X 線回折や収束電子線回折などを用いる手法が行われている。しかし、試料の切り出し過程で新たな歪の導入を排除することが出来ず、作成した薄膜表面をその場で測定する手法が必要となっている。そこで、反射高速電子線回折における菊池線を用い表面数層の歪測定法の確立を行うことを考えた。表面で予想される不均一な異方性歪（表面内と表面垂直方向で歪量が異なる）による菊池パターンの変化を見積もったところ、1%以下の歪に対しても敏感に変化することが分り、菊池線および菊池エンベロープを歪測定および表面の微細構造解析に応用することを考えた。

[1] A. Tosaka, I. Mochizuki, R. Negishi, and Y. Shigeta, *J. Appl. Phys.* 113, (2013) 073511.

2. 研究の目的

(1) 菊池線による異方性歪み測定

表面の歪は表面垂直方向には、力が掛っていないため、表面平行方向と垂直方向では歪量が異なり、異方性の歪となることが予想される。歪に異方性がある場合、その菊池パターンも異方的に変化するため、図形としての変化を定量化することで測定精度の向上を目指す。

(2) 動力学的回折理論による菊池パターンの解析

菊池線や菊池エンベロープ[2]の位置を正確に計算するためには、電子線の多波による動力学的な回折効果を考慮しなくてはならない。電子線の反射回折を考慮する場合、一般に、鏡面反射波が一番強いので、鏡面反射強度の視射角依存性（ロッキングカーブ）を動力学的に計算し、その方位角を少しずつ変えて計算すると基本的に菊池パターンを反映したパターンが得られると考えた。菊池パターンと動力学的回折理論を用いたロッキングカーブの強度を比較し、その違いを明らかにする。特に、菊池パターンの位置は表面近傍の構造変化による格子定数変化とポテンシャル変化を含むため、動力学的効果を考慮した解析を行い、表面近傍の微細構造解析につなげる。菊池パターンの位置情報のみならず、最終的に、非弾性散乱過程の効果を取り入れた計算により菊池パターンの強度分布の全容を明らかにし、表面の精密構造解析に適応できるかを判断する。

[2] A. Ichimiya, K. Kambe and G. Lehmpfuhl, *J. Phys. Soc. Jpn.* 49, (1980) 684.

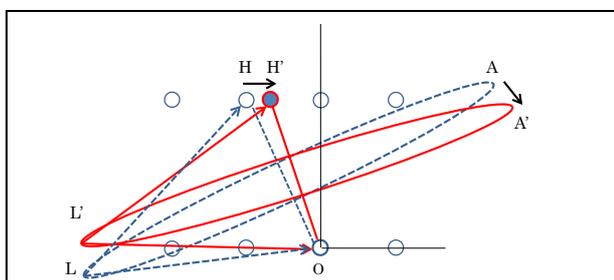


図 1. 歪みによる菊池線の変化を示す Ewald 作図

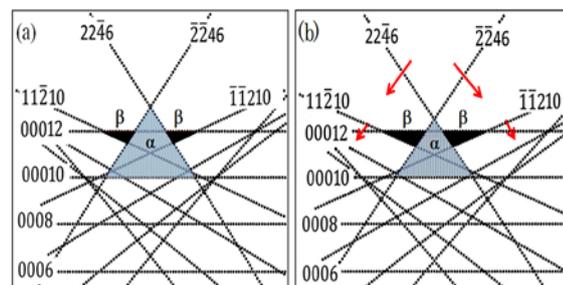


図 2. GaN(0001)面の菊池パターンの計算結果
(a)理想表面、(b)4%の延伸歪みを表面平行に導入した場合、矢印の方向に変化し図形が変化。

3. 研究の方法

(1) 菊池線による異方性歪み測定

表面の歪に異方性がある場合、その菊池パターンも異方的に変化するため、図形としての変化を定量化することで測定精度が向上する。図 1 は表面平行方向に延伸歪が導入されたときの菊池線の変化を表す Ewald 作図である。表面平行方向の逆格子が縮むために、菊池線の位置と角度が A から A'へ大きく変化することが分かる。

図では、 $(22\bar{4}6)$ と $(\bar{2}246)$ 菊池線の傾きが小さくなることにより、三角形 α の面積は小さくなり、 $(11\bar{2}10)$ と $(\bar{1}\bar{1}210)$ 菊池線の傾きが小さくなることにより、三角形 β の面積は大きくなる。このように、面積が増大する図形と減少する図形が必ず存在するため、その面積比 S_α/S_β は歪み量を測定する良い指標と成る。

図 3 に歪み量に対する面積比 S_α/S_β を計算した結果を示す。このグラフから歪みが 1%程度であっても

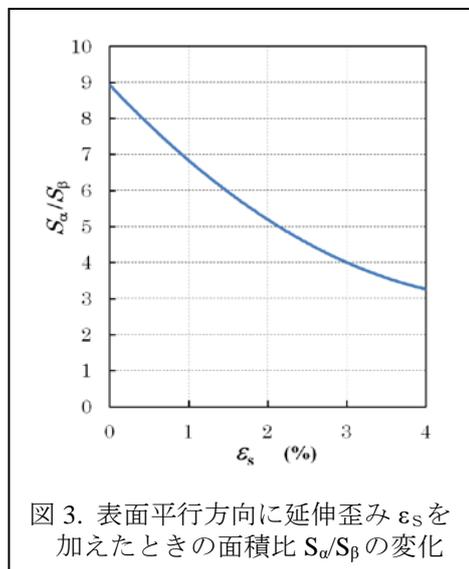


図 3. 表面平行方向に延伸歪み ϵ_s を加えたときの面積比 S_α/S_β の変化

2割以上の変化が期待でき1%以下の歪み量を見積もる良い指標となると考えられる[3]。また、菊池線の強度が弱い場合や表面近傍に歪が局在している場合には、菊池エンベロープの位置変化を用いて測定する。

[3] Y. Shigeta and J. Nakata, A. Tosaka and K. Koyama, EVC-13, SC 127 (Aveiro, Portugal) 9th Sep. 2014.

(2) 動力学的回折理論による菊池パターンの解析

菊池パターンを再現する計算法として、動力学的回折理論により計算されたロッキングカーブを用いた。菊池パターンは、入射電子線が非弾性散乱により、様々な方向に散乱された電子線が、入射波として結晶の各格子面に対する回折条件を満たす方向に回折されることで、連続的な線状（菊池線）や放物線状（菊池エンベロープ）に強い回折線として現れる現象である。一方、ロッキングカーブは、入射方位を決め、或る視射角 θ で電子線が入射したときの鏡面反射波または或る特定の回折波の強度の θ 依存性を示すものである。一般的に、鏡面反射波が一番強い場合が多いので、鏡面反射強度の θ 依存性であるロッキングカーブを計算し、その方位角 ϕ を少しずつ変えて計算すると菊池パターンの一部分を反映したパターンが得られる。菊池線や菊池エンベロープは、強い強度を示す指数の輝線が観測対象となるため、鏡面反射点のロッキングカーブを用いた計算はかなり実際の観測パターンに近いものと成る。

① 菊池エンベロープによる表面単原子層の解析

菊池パターンを解析する場合、運動学的な回折理論による解析では、表面歪による菊池線の位置のズレから格子定数の変化を見積もるが、格子定数とともに結晶の散乱ポテンシャルも微妙に変化することが考えられる。特に、平均内部電位が格子の延伸・収縮とともに減少・増加することが考えられ、表面の屈折角の変化が菊池線の位置に影響を及ぼす。したがって、動力学的な回折理論によるシミュレーションが不可欠となる。

特に、表面層のポテンシャル変化がどのように菊池パターンに影響を明らかにするために、Si(111)表面に金属を吸着し、表面層に形成される再配列構造を例として、表面層のポテンシャルが菊池パターン及ぼす影響について、実験と計算を比較し、明らかにする。

② 非弾性散乱の散乱断面積測定の試み

動力学的回折理論を用いた強度計算からロッキングカーブが得られるが、その方位角を細かく変化(0.3°毎)させて、各 θ と ϕ の強度を二次元マップとして描くと、図4に示すように菊池パターンに似た強度分布が得られる。図の右側には、運動学的に計算される菊池線(橙色の実線)と菊池エンベロープ(緑色の点線)の位置を重ねて描いた。各線の位置は菊池パターンの輝線の位置とよく一致することを見出した。しかし、強度を正確に再現すること出来なかった[4]。この強度の差異は、非弾性散乱の散乱角(Δk)依存性に起因しているものと考えられる。したがって、この実測と計算結果の差異を比較することで、非弾性散乱の断面積が測定できると考えた。

その方法としては、ある菊池線または菊池エンベロープの輝線上で、得られた菊池パターンの鏡面反射点からの強度分布を測定し、その強度を計算結果の強度分布で割り、断面積($\sigma(\Delta k)$)とする。

[4] Y. Hagiwara and Y. Shigeta, J. Phys. Soc. Jpn. 86, (2017) 114606.

4. 研究成果

(1) 菊池線による異方性歪み測定

GaN(0001)表面を例に、基盤形成時に問題となっている結晶面切り出し時に発生する歪の影響を測定するために、ダイヤモンドによる表面機械研磨後に、アルカリ溶液を用い化学機械研磨により2500nm研磨し歪完全に除去したもの(Sample A)とダメージにより歪が残っている領域である1000nmまで研磨したものを比較した。その結果、1%程度の表面並行方向の歪が導入されている可能性があることが分かった。

図5(a)は、Sample Aの菊池パターンを示し、図5(b)は菊池エンベロープの位置を測定した結果である。ここで、赤い点はSample Aの測定位置で位置データのフィッティング曲線が赤い実線

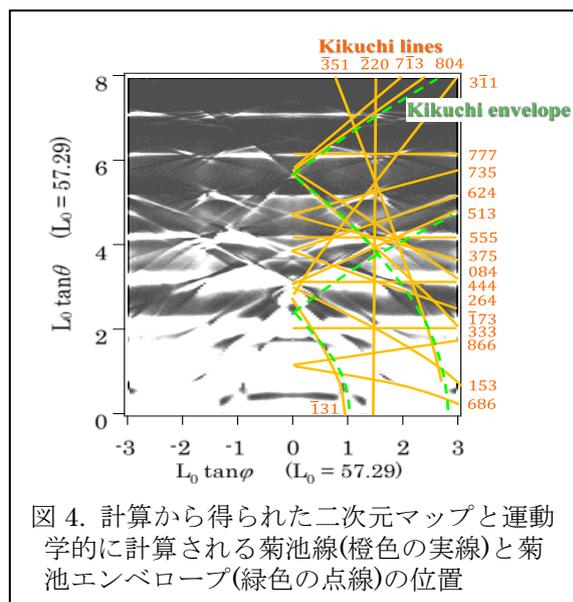


図4. 計算から得られた二次元マップと運動学的に計算される菊池線(橙色の実線)と菊池エンベロープ(緑色の点線)の位置

で示されており、Sample B に対する測定値とフィッティング曲線が青い+印と点線で示されている。

それぞれのフィッティング曲線は表面の格子をバルクの値の 1.015 倍したものと 1.005 倍したものと成り、1%程度の差異があることが分かった。ただし、この歪量は、運動学的に計算した結果であり、平均内部電位の値が同一として得られたものであるため、その寄与を考慮する必要のあることが分かった。

(2) 動力学的回折理論による菊池パターンの解析

① 菊池エンベロープによる表面単原子層の精密測定

菊池パターンへの表面層のポテンシャルの影響を見積もるために、Si よりポテンシャルの大きい Ag 原子およびポテンシャルの小さい B 原子が表面再配列構造を形成する Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面(以下、 $\sqrt{3}$ -Ag と呼ぶ)および Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面(以下、 $\sqrt{3}$ -B と呼ぶ)を試料とし、菊池パターンの測定および動力学的回折理論によるロッキングカーブの計算を行った。

図 6 の左側に $\sqrt{3}$ -Ag 表面の構造モデル[5]、右側に実際に入射エネルギー $E_0 = 15$ keV で測定した回折像を示す[4]。この構造モデルは

Si(111)表面の上に Si の三量体が形成され、その三個の Si 原子にそれぞれ Ag 原子が結合している。右の回折像では、赤い点線で示した基板の(111)面の格子に対応する逆格子ロッド $m = 1, 2$ に由来する菊池エンベロープが観察されるが、その下側に矢印で示した位置に $\sqrt{3}$ -Ag 構造の逆格子ロッド $m = 1/3, 2/3$ に由来する菊池エンベロープが観察される。

この表面再配列構造に由来する菊池エンベロープの位置は、一宮ら[2]による運動学的な考察から以下の式(1)：

$$\left(\frac{\Gamma_0}{K}\right)^2 = 2 \left(\frac{B_m \cdot K_{0t}}{K^2}\right) + \left(\frac{B_m}{K}\right)^2 - \left(\frac{U_0}{E_0}\right) \quad (1)$$

に従うはずである。ここで、 K は真空中の波数、 U_0 は結晶の平均内部電位、 B_m は表面格子に対する指数 m の逆格子ベクトル、そして Γ_0 と K_{0t} は入射波の波数ベクトルの表面に垂直な成分と平行な成分である。

しかし、図 7(a)の実線で示す運動学的計算位置と成り、矢印で示した菊池エンベロープが観測された位置より上側に来ている。一方、図 7(b)の動力学的な強度計算から得られる二次元マップにおいても

$\sqrt{3}$ -Ag 構造の逆格子ロッド $m = 1/3, 2/3$ に由来する菊池エンベロープは式(1)の運動学的に計算される位置の下側に来ている。

この違いの原因としては、逆格子ベクトル B_m または、平均内部電位 U_0 のいずれかが変化している可能性がある。しかし、逆格子ベクトル B_m は、回折点が $1/3$ 周期の位置に正確に現れて

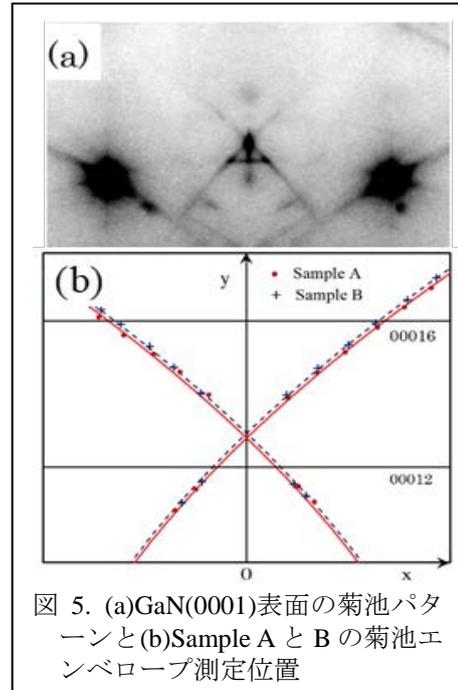


図 5. (a)GaN(0001)表面の菊池パターンと(b)Sample A と B の菊池エンベロープ測定位置

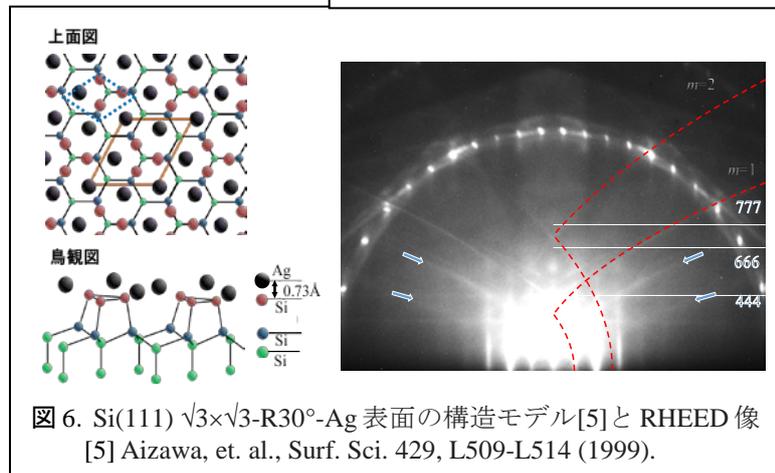


図 6. Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°-Ag 表面の構造モデル[5]と RHEED 像 [5] Aizawa, et. al., Surf. Sci. 429, L509-L514 (1999).

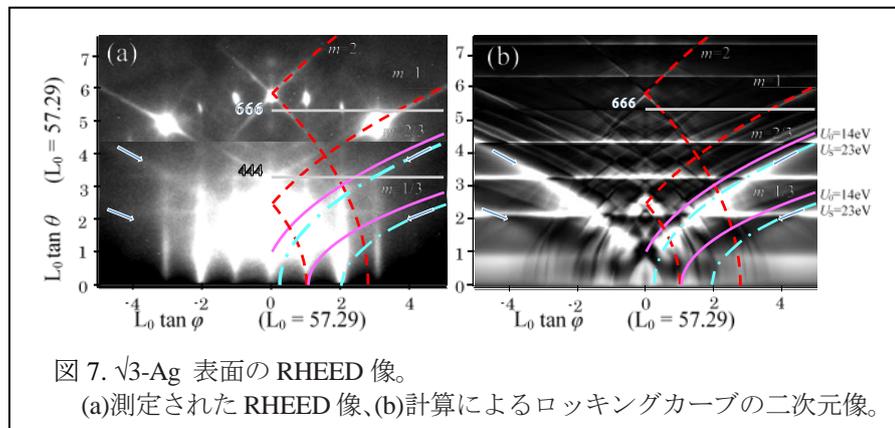


図 7. $\sqrt{3}$ -Ag 表面の RHEED 像。
(a)測定された RHEED 像、(b)計算によるロッキングカーブの二次元像。

いるので表面の格子が変化したとは考えられない。そこで、平均内部電位 U_0 がどの位の値になると測定で現れた位置に菊池エンベロープが現れるか、 U_0 を表面局所ポテンシャル U_s とし、その値を菊池エンベロープの位置から見積もった。その結果、 $U_s = 23\text{eV}$ としたときに一点鎖線で示す位置に菊池エンベロープが現れると見積もられた[4]。そこで、この値が結晶ポテンシャルのどの程度の領域を平均化した値になるか、図 8(a)に示す強度計算で用いた構造モデルから計算される結晶ポテンシャルを用い見積もった。

図 8(a)のポテンシャルの結晶内部では Si の平均内部電位は 14eV に成っているが、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造を形成する Ag 層では原子番号が大きいのでそのポテンシャルも深くなっている。図 8(b)に表面の局所ポテンシャルにより表面波の波数が大きくなった場合、菊池エンベロープの位置が下がることを示すエバルト作図を示す。この Ag 原子を中心に斜線で描いた $\pm 1\text{\AA}$ の厚さの層を考えると、その平均ポテンシャルは 23eV となる。 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ の周期構造はこの表面層にのみ形成されるので、この周期構造によって励起される表面波はこの層内を伝播して行くことになり、表面波の波数が伸びた結果と考えられる。

一方、軽元素が吸着して形成される表面再配列構造の場合、表面再配列構造に由来する菊池エンベロープの位置は、その局所表面ポテンシャルによって、高角側にシフトするはずである。そこで、 $\sqrt{3}\cdot\text{B}$ 表面について測定を行った。

図 9 (右) に $\sqrt{3}\cdot\text{B}$ 表面の構造モデル、(左)に結晶ポテンシャルを示す。この $\sqrt{3}\cdot\text{B}$ 構造は、Si(111)表面の第 1 層の 3 個の原子の中央 (T4 サイト) にアドアトムが吸着し、(111)表面のすべてのダングリングボンドを埋め尽くす。この T4 サイトの配置が(111)表面格子の $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 倍で 30° 回転した格子点に並んでいる[6]。軽元素で V 族の B は、T4 サイトの真下の Si 原子と置き換わり S5 サイトに入り、アドアトムと同じ $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造を表面第 2 層に形成する。したがって、 $\sqrt{3}\cdot\text{B}$ 表面では、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 周期の構造が表面近傍に二層形成される。一つは T4 サイトによる $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造 (T4- $\sqrt{3}$) ともう一つは S5 サイトに入った B による $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造 (S5- $\sqrt{3}$) である。

菊池エンベロープに寄与する表面波の伝播する領域は、 $\sqrt{3}\cdot\text{Ag}$ 表面では $\pm 1\text{\AA}$ 程度の層内であったので、T4 サイトを中心に $\pm 1\text{\AA}$ の層を考え結晶ポテンシャルを平均化すると $U_s = 6\text{eV}$ 、S5 サイトを中心に $\pm 1\text{\AA}$ の層を考えると $U_s = 15\text{eV}$ と見積もられた。したがって、それぞれの層内で表面波が励起されるとすると、 $\sqrt{3}\cdot\text{B}$ 表面では逆格子ロッド $m = 1/3, 2/3$ に由来する菊池エンベロープが $U_s = 6\text{eV}$ と $U_s = 15\text{eV}$ に対し各々二組あらわれることが予想される。図 10(a)と(b)に $\sqrt{3}\cdot\text{B}$ 表面を $E_0 = 15\text{keV}$ で測定した RHEED 像と計算から求めた二次元像を示す。図には、式(1)の U_0 を U_s として計算される逆格子ロッド m

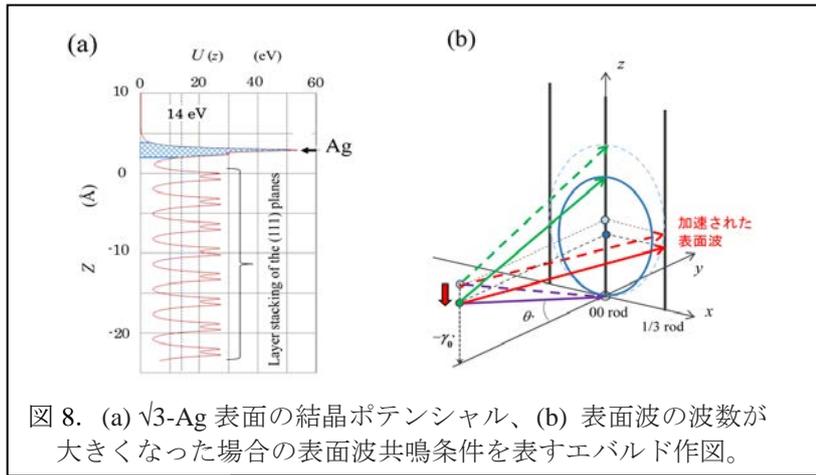


図 8. (a) $\sqrt{3}\cdot\text{Ag}$ 表面の結晶ポテンシャル、(b) 表面波の波数が大きくなった場合の表面波共鳴条件を表すエバルト作図。

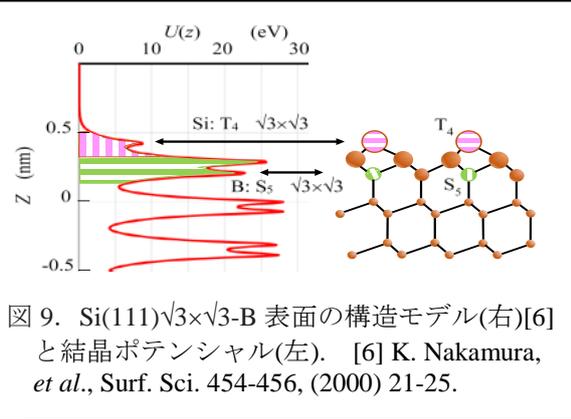


図 9. Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\cdot\text{B}$ 表面の構造モデル(右)[6]と結晶ポテンシャル(左)。 [6] K. Nakamura, *et al.*, *Surf. Sci.* 454-456, (2000) 21-25.

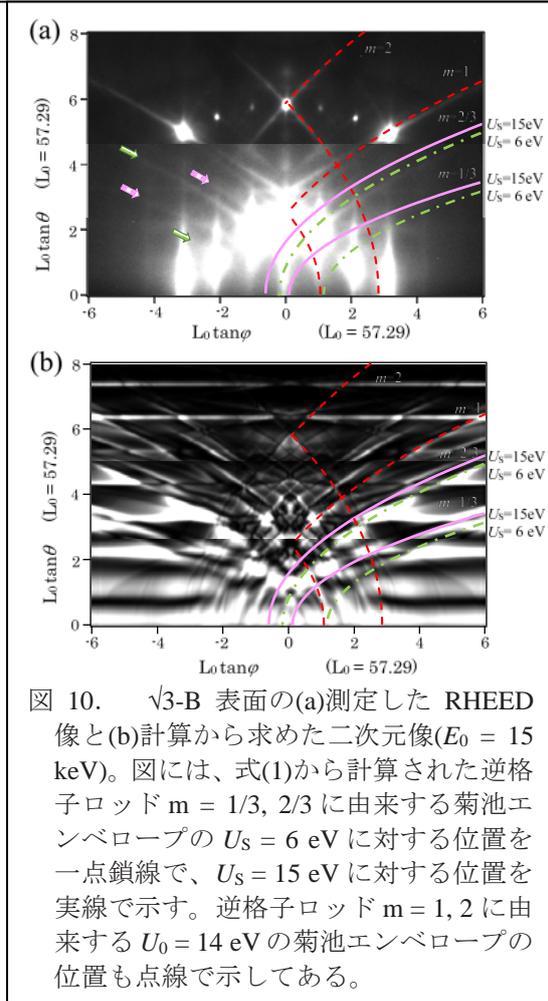


図 10. $\sqrt{3}\cdot\text{B}$ 表面の(a)測定した RHEED 像と(b)計算から求めた二次元像($E_0 = 15\text{keV}$)。図には、式(1)から計算された逆格子ロッド $m = 1/3, 2/3$ に由来する菊池エンベロープの $U_s = 6\text{eV}$ に対する位置を一点鎖線で、 $U_s = 15\text{eV}$ に対する位置を実線で示す。逆格子ロッド $m = 1, 2$ に由来する $U_0 = 14\text{eV}$ の菊池エンベロープの位置も点線で示してある。

= 1/3, 2/3 に由来する菊池エンベロープの $U_s = 6 \text{ eV}$ に対する位置を一点鎖線で、 $U_s = 15 \text{ eV}$ に対する位置を実線で それぞれの像に示した。また、逆格子ロッド $m = 1, 2$ に由来する $U_0 = 14 \text{ eV}$ の菊池エンベロープの位置も点線で示してある。

図 10(a)に矢印で示した位置に $m = 1/3, 2/3$ に由来する菊池エンベロープが二組観測され、その位置も式(1)で計算される位置と重なっている。これらのエンベロープは、計算によるロッキングカーブから得られた二次元像にも表れており、二つの表面領域の異なる局所表面ポテンシャルによって形成されていることが分かる。したがって、 $\sqrt{3}\text{-Ag}$ 表面で測定された菊池エンベロープの位置のシフトもこの現象により現れたことが立証できた。この現象で興味深いことは、 15keV の高速電子線が入射条件によりその一部が表面の 2\AA という狭い層内に束縛されて伝播するという事実である。この現象は表面のより詳細な情報を得るために役立つ可能性があり、さらに研究を進めたいと思っている[4]。

② 非弾性散乱の散乱断面積測定の試み

非弾性散乱の散乱断面積について初歩的な測定を行い、菊池線と菊池エンベロープでは散乱断面積に違いがあることが分かったが、素励起の種類を特定するためには、エネルギーフィルターを用いた測定が必要であり、準備を進めている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

- ① N. Makino, Y. Shigeta: Influence of annealing atmosphere on crystallization of amorphous Si_{1-x}Gex thin film by Raman spectroscopy, *Thin Solid Films*, 658 (2018) 61-65.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.04.032>
- ② R. Yoshida, A. Tosaka and Y. Shigeta: Surface morphology and structure of Ge layer on Si(111) after solid phase epitaxy, *Surf. Sci.*, 671, (2018) 43-50. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.12.016>
- ③ Y. Hagiwara and Y. Shigeta: Influence of local surface potential on Kikuchi envelope of high-energy electrons within a reconstructed surface layer, *J. Phys. Soc. Jpn.* 86, (2017) 114606.
<https://doi.org/10.7566/JPSJ.86.114606>

[学会発表] (計7件)

- ① Y. Shigeta, Y. Hagiwara and M. Higuchi, "Fine Analysis of Surface Structure by using Kikuchi Envelope of Reflection High-Energy Electron Diffraction", 15th European Vacuum Conference (EVC-15), *Surf. Sci. & Appl. Surf. Sci. Wed*, 20/06 (Geneva, Switzerland) 2018年6月20日。
- ② Y. Shigeta & Y. Hagiwara, "Influence of Local Surface Potential on Kikuchi envelope and Channeling of High-Energy Electrons on Reconstructed Surface" The 33rd European Conference on Surface Science (ECOSS33) Thu-PS2-44, (Szeged, Hungary) 2017年8月31日
- ③ Y. Shigeta, Y. Hagiwara, T. Otaka, J. Nakata, A. Tosaka and K. Koyama, "Application of Kikuchi pattern to precise surface structure measurement of GaN(0001) substrates at different polishing stages" (13th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructure : ACSIN2016) Session: Tu4T-1, (Frascati, Rome) 2016年10月11日
- ④ 樋口森生, 入内島大貴, 萩原裕人, 戸坂亜希, 重田諭吉, "菊池エンベロープを用いた表面構造解析" (口頭発表) 日本物理学会 第73回年次大会, 24pK603-10, 東京理科大学野田キャンパス (千葉県), 2018年3月24日。
- ⑤ 中島翔太, 戸坂亜希, 重田諭吉, "反射高速電子回折による $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 面の表面構造解析" (口頭発表) 日本物理学会 第73回年次大会, 24pK603-11, 東京理科大学野田キャンパス (千葉県), 2018年3月24日。
- ⑥ 萩原裕人, 戸坂亜希, 重田諭吉, "Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ 表面に対する菊池パターンの強度計算" (口頭発表) 日本物理学会 第72回年次大会, 17pD41-3, 大阪大学豊中キャンパス (大阪府), 2017年3月17日
- ⑦ 萩原裕人, 戸坂亜希, 重田諭吉, "菊池パターンを用いた表面層の精密構造解析" (口頭発表) 日本物理学会2016年秋季大会, 13a-AR-11, 金沢大学角間キャンパス (石川県), 2016年9月13日。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

重田諭吉 (SHIGETA Yukichi)

横浜市立大学・大学院生命ナノシステム科学研究科・教授, 研究者番号: 70106293

(2) 研究分担者

戸坂 亜希 (TOSAKA Aki)

横浜市立大学・大学院生命ナノシステム科学研究科・助教, 研究者番号: 20436166

(3) 研究協力者

中田 淳也 (NAKATA Junya), 吉田 竜馬 (YOSHIDA Ryuuma), 萩原 裕人 (HAGIWARA Yuuto), 樋口 森生 (HIGUCHI Morio), 中島 翔太 (NAKAJIMA Syouta).