

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2017

課題番号：25400321

研究課題名(和文) 反射電子回折図形測定から結晶成長中の実空間その場観察を可能にする方法の理論的研究

研究課題名(英文) Theoretical study of an in-situ phase retrieval algorithm for Reflection High-Energy Electron Diffraction during growth

研究代表者

川村 隆明 (KAWAMURA, Takaaki)

東京大学・生産技術研究所・シニア協力員

研究者番号：20111776

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：X線や電子線などの回折強度から結晶内の原子配列を決める上での基本的問題である位相問題を解決する方法の一つであるオーバー・サンプリング法を反射電子回折に適用し、分子線エピタキシー成長法などの結晶成長中の結晶表面の形態を“その場”で観察する手法を開発した。この手法により、1原子層が成長する途中に形成される原子が集合した島の形態、すなわち、島の大きさ、形状、分布などを、その場で観察し制御することが可能になった。

研究成果の概要(英文)：We have developed a phase retrieval algorithm for Reflection High-Energy Electron Diffraction (RHEED), which enables in-situ observation of surface morphology during growth such as molecular beam epitaxial growth. We have adopted the oversampling method used for X-ray diffraction and modified it for solving some difficulties peculiar to RHEED. The resultant algorithm makes it possible to recover surface morphology within 0.1s from RHEED intensity distributions and provide morphological information of growth islands such as the size, the shape and the distribution of islands on the surface.

研究分野：物性物理学とくに結晶表面の構造変化とその解析

キーワード：位相回復法 反射電子回折 エピタキシャル成長 表面モフォロジー その場観察

1. 研究開始当初の背景

結晶からの X 線回折強度から結晶の原子配列構造を得る場合、回折強度すなわち波数空間における X 線の散乱強度分布から結晶の電子 (あるいは原子) 分布を得る。X 線回折に対する結晶構造因子 $F = |F| \exp(i\phi)$ (ϕ は実数) は一般的に複素数であり、回折強度は $|F|^2$ に比例する。位相問題とは、この強度測定だけからでは、 $|F|$ は決まるが位相 ϕ が決められないため、結晶構造が決められないというものである。この問題は古くから知られ、いくつかの解決法が提案されてきた。近年、Nyquist-Shannon のサンプリング定理に基づく位相解析法が提案され、X 線回折を中心に、この位相問題の研究が盛んになっている [1]。電子回折についても透過回折についてはいくつかの方法が試みられているが [2]、反射回折についての研究は行われていなかった。

反射高速電子回折 (RHEED) は、結晶表面の原子配列構造の解析法として研究されてきた。とくに、その鏡面反射強度が、層状の結晶成長とともに 1 層単位で周期的に変化する、いわゆる RHEED 強度振動は広く研究されてきた [3]。この RHEED 強度振動を測定することで、結晶成長中に成長層数を “その場” 決定し、成長を制御することができるからである。近年、ナノテクノロジーの進歩とともに、層単位の制御からさらに 1 層以下の精度、すなわち 1 層内に形成される島の形状などの制御が求められ、このために 1 層以下の精度をもつ “その場” 観察手法の開発が求められている。

実空間で表面形態 (モフォロジー) を観察することの重要性をみるため、図 1 に 3 つの表面モフォロジーを示す。明るい部分は上の層を表している。ここでは、成長した第 1 層によって形成された島が明るく見える。系全体の大きさは 64×1024 原子である。これら (a)、(b)、(c) のいずれの表面からの RHEED 鏡面反射強度も実は同じ値になる。すなわち、RHEED 鏡面反射強度だけからでは、これらの表面モフォロジーを区別できない。

上述のようにエピタキシー成長などの結晶成長において、1 層以下の精度で島の形態を知ることが重要になっていることから、表面モフォロジーの “その場” 観察をおこなうため、RHEED 回折強度分布からの位相回復法の開発は喫緊の課題である。

2. 研究の目的

本研究では、RHEED 回折図形から表面の原子配列、とくに結晶成長中の表面モフォロジーを求める方法 (位相回復法) すなわち表面モフォロジーを “その場” 観察する方法を開発することを目的とした。

RHEED の位相回復法には X 線回折などにはない固有の問題が 3 つある。一つは回折強度が分布する波数空間における独立変数が 2 であり、波数の表面垂直成分 (k_z) が独立変数でないことである。二つめは波数空間の原点 000 が観測できないことである。これらの

ために波数空間の原点は鏡面反射 (00h) をとらざるをえず、表面垂直方向の原子配列のコントラストは、吸収効果と k_z によって与えられる。三つめは実際に観測される回折図形は表面の影 (シャドウ・エッジ) より上の部分だけであり、観測される波数空間の点に制約がある。これら 3 つの問題点を考慮した上で、成長中の表面モフォロジーを “その場” 観察するための位相回復法を開発を行った。

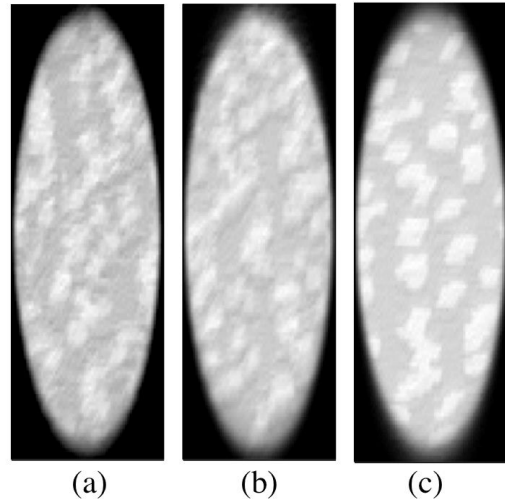


図 1 : 3 つの表面モフォロジー。いずれも鏡面反射強度は同じになる。

3. 研究の方法

目的とする位相回復法を開発を行うため、1) 実験に合わせた条件で利用できるアルゴリズムの開発、2) RHEED の制約内での表面モフォロジーの空間分解能の向上、3) その場観察を可能にするデータ処理時間の実現、の 3 つを中心に研究を進めた。

具体的には Si (001) 面上のホモエピタキシャル成長を例にとり、毎秒 1 原子層 (1ML/s、ML はモノレイヤー、単層) 成長する場合について、0.1s に 1 枚の回折強度分布から実空間表面モフォロジーを 0.1s 以内で得ることができる方法を開発することを目標とした。

位相回復法のアルゴリズムとして、X 線回折で使われているオーバー・サンプリング法 [1] を基礎とした。また、RHEED 回折強度分布は、成長シミュレーション [4] から得られた表面原子配列を使って計算したものを利用した。これによって、多様な表面モフォロジーを作成することができ、それぞれについて位相回復法が利用できるか否かを確認しながら研究を進めることができた。

オーバー・サンプリング法による位相回復法ではデータ処理する領域は対象とする系の大きさの 2 倍以上にする必要がある。本研究では、系の大きさを 64×1024 原子にし、処理する領域を表面内の各方向について 2 倍にし、 128×2048 とした。この大きさは実際に結晶成長中の表面モフォロジーとして求められる大きさも参考にして決めた。

4. 研究成果

RHEED の回折強度から表面の原子配列、とくに結晶成長中の表面モフォロジーをごく短時間で求め、ほぼ“その場”観察する位相回復法を開発した。具体的には、目標とした結晶成長中の RHEED 回折強度測定から、0.1s 後にそのときの表面の実空間像を得ることができた。これにより、1s 間に 10 枚の実空間像をコマ撮りムービーとして見る事ができる。

本研究では、上述した RHEED のもつ解析上の問題点を明らかにした後、その問題点を解決することができる方法にした。一方、RHEED のもつ利点を明らかにし、実際に分子線エピタキシー成長などで、利用することを念頭に、必要なデータ処理時間、空間分解能を見積もり、これに合う方法を開発した。具体的には分子線エピタキシー成長中に形成される成長島の大きさを判別できるように 20nm 程度の空間分解能を、また、ほぼ“その場”観察するために 0.1s 以下の処理時間を達成した。以下にこれらの結果について詳しく述べる。

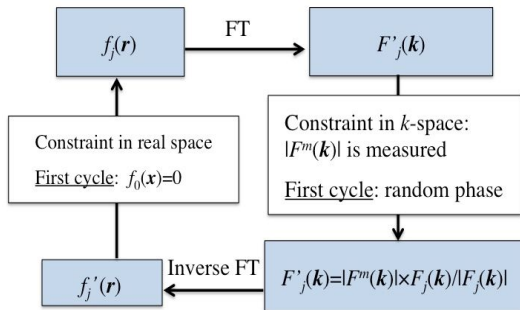


図 2 : オーバー・サンプリング法の流れ図

本研究で開発した位相回復法の特徴を示すために、基礎としたオーバー・サンプリング法の流れ図を図 2 に示す。この方法では反復しながら適正な解に近づけていく。いま、 j -回目の波数空間 (k -空間) の散乱振幅 $F_j(k)$ とそれに対応する実空間 (r -空間) の原子配列を $f_j(r)$ とすると、 $f_j(r)$ から $F_j(k)$ へのフーリエ変換 (FT) と、 $F_j(k)$ から $f_j(r)$ への逆フーリエ変換 (inverse FT) を繰り返す。このとき $F_j(k)$ について、反射回折強度の測定からその絶対値 $|F^m(k)|$ は与えられている。一方、実空間の $f_j(r)$ については RHEED で用いる電子ビームの大きさでその大きさが定まっている。多くの場合 $f_j(r)$ の実数部は正である。このような束縛条件を課してフーリエ変換と逆フーリエ変換を繰り返しながら、真の値に近づけていく。この反復は収束するまで、通常 3000 回から 10000 回行われる。位相回復に要する時間は、1 回のフーリエ変換の計算時間と反復回数によって決まる。

本研究では、具体的な例として Si(001) 面上のホモエピタキシー成長中の表面モフォロジーの変化を取り扱った。電子の入射エネルギーは 15keV、入射視射角は約 3.9° とした。それは、このとき鏡面反射は 008 ブラッグ条

件を満たし、位相回復に最適な条件となることを見出したからである。入射方位は [110] から 6° ずらし、多重散乱がほぼ無視できる、いわゆる 1 ビーム条件にした。成長中の原子配列はモンテ・カルロ成長シミュレーション法によって求め、この原子配列からの RHEED 回折強度を計算し、 $|F^m(k)|$ とした。

成長速度は通常行われている条件に近い、毎秒 1.25 原子層 (1.25ML/s) とした。図 3 の最上段 (a1) から (a5) までは、モンテ・カルロ成長シミュレーション法によって得られた表面モフォロジーの時間変化である。系全体 (図の長方形の部分) の大きさは 64×1024 原子である。楕円は断面が円形の電子ビームによって照射されている領域を示し、想定した条件では、入射視射角が 3.9° であるため、入射方向 (図の上下方向) に約 15 倍伸びていることを示している。ただし、図では島の形状を見やすくするため、上下方向の長さを $1/5$ に縮小してある。被覆率は (a1) から (a5) まで、0.33ML、0.45ML、0.58ML、0.71ML、0.84ML であり、成長開始後 0.25s、0.35s、0.45s、0.55s、0.65s に対応している。

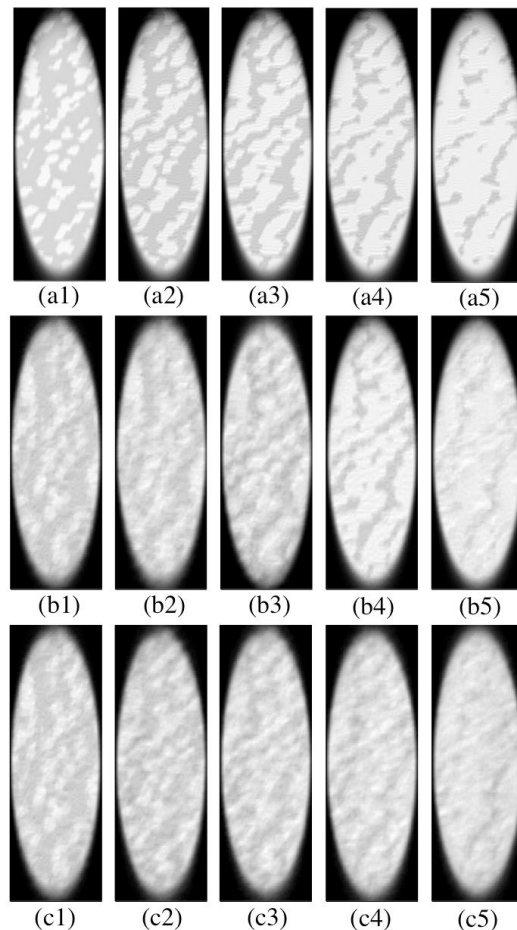


図 3 : 表面モフォロジーの時間変化。上段 (a) 系列はモンテ・カルロ成長シミュレーションの結果。中段 (b) 系列は初期値 $f_0(r)=0$ とし、8000 回の繰り返しで位相回復させた結果。下段 (c) 系列は、初期値 $f_0(r)$ を直前に得られたモフォロジーとして、40 回の繰り返しで位相回復させた結果。

本研究の目標である短時間データ処理を達成するために2つの手法を取り入れた。一つは計算する k -空間のサンプル点数を少なくすること、もう一つは反復回数を減らすことである。まず一つめの手法によって1回のフーリエ変換の計算時間を短縮することができる。なぜなら、ここで採用した高速フーリエ変換の計算時間は、サンプル点数を N とすると、 $M \log N$ に比例するからである。上述したように、もともと RHEED ではシャドウ・エッジより下の部分が観測されないという制約があり、 k -空間の点数を十分に確保することは困難である。シャドウ・エッジより下の部分を k -空間の等価な場所の回折強度で置き換えることはできるが、そこでの強度は極めて弱く、この置き換えによる空間分解能の向上は最大でも 20%程度であった。そこで、得られる表面モフォロジーの空間分解能をある程度確保しつつ、 k -空間の点数を減らすために試行錯誤した。その結果、RHEED の電子ビームの入射方向にだけ、8分の1に減らすことにし、位相回復法で対象とする領域を 128×2048 点から 128×256 点にした。これによって空間分解能は 20nm 程度になったが、約 10 分の 1 (約 40s) の処理時間で位相回復することができるようになった。得られた表面モフォロジーを、図3の中段に示す。(b1)から(b5)は上段の(a1)から(a5)のモフォロジーに対応する。サンプル点数を 1/8 にしたにもかかわらず、成長した島の形態をよく再現した表面モフォロジーになっている。反復回数は 8000 である。

この処理時間(約 40s)では、“その場”観察にはまだ程遠い。そこで二つめの手法として、反復回数を減らすことにした。このため、図2の位相回復法の繰り返しの第1サイクルにおいて、 $f_0(r)=0$ とするのではなく、成長中ではある時刻で位相回復する際に、その直前の時刻に得たモフォロジーを利用できるので、これを位相回復の初期値とする方法を採用した。この方法にすると反復回数を 20~40 にすることができ、処理時間を 0.1s 程度にでき、遅延時間(タイムラグ) 0.1 s でその場観察することが可能になった。この場合の表面モフォロジー変化を図3の下段に示す。(c1)から(c5)は上段の(a1)から(a5)のモフォロジーに対応する。この場合も表面にみられる島の形状はよく再現されており、成長中の島の大きさと方向、島と島の間隔など表面モフォロジーを特徴づける要素がみてとれる。ただし、(b1)-(b5)と(c1)-(c5)の対応する表面モフォロジーを比べると、島の部分の総面積(明るい部分の面積)が(c1)-(c5)では多少小さくなっている。これは初期値に直前のモフォロジーを利用した影響で、直前の表面の被覆率が小さいことを反映したものである。この影響も反復回数を増やすと消すことができる。

(c1)-(c5)の位相回復に要する処理時間は約 0.1s である。(c1)と(c2)の時間差は 0.1s

であるので、(c1)の表面モフォロジーは、RHEED 強度の観測から 0.1s 後に次の(c2)の RHEED 強度を観測するまでの間に得ることができる。すなわち、ほぼ実時間で表面モフォロジーの観測ができる。

本研究は位相回復法の開発に重点をおいた実行可能性を明らかにする feasibility study であり、その結果、上述したように、RHEED 強度の測定から、表面モフォロジーを“その場”観察するという目的を達成する方法を開発することができた。このデータ処理時間については、今後コンピュータの処理速度が向上すればさらに短くすることができ、より短いタイムラグで“その場”観察が可能になることが期待できる。

現在まで、分子線エピタキシー成長のモニターとして RHEED 鏡面反射強度の 1 原子層単位の变化が多く利用されている。これを本研究で開発された位相回復法で置き換えると、1 原子層内の成長島の形態の観測が可能であり、エピタキシー成長で 1 原子層内の制御も可能になる。この結晶成長の制御技術の精度が向上することにより、新たな材料作製も期待される。今後、実際の結晶成長の研究に応用することにより、さらにこの位相回復法の改善も進むと考えられる。

<引用文献>

- [1] J. Miao, D. Sayres, and H. N. Chapman, *J. Opt. Soc. Am. A* 15, 1662 (1998).
- [2] J.M. Rodenburg, A.C. Hurst and A.G. Cullis, *Ultramicroscopy* 107, 227 (2007).
- [3] J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson, and N. Norton, *Appl. Phys. A* 31, 1 (1983).
- [4] T. Kawamura, *Prog. Surf. Sci.* 44, 67 (1993).

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には下線)

[雑誌論文](計 2件)

T. Kawamura and P.A. Maksym, Origin of RHEED intensity oscillation during homoepitaxial growth on Si(001), *Surface Science*, 査読有 630 (2014) 125-135.

<https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.07.016>

Takaaki Kawamura, Fast Phase Retrieval from Reflection High Energy Electron Diffraction Intensities, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 査読有 16 (2018) 97-100.

<https://doi.org/10.1380/ejsnt.2018.97>

[学会発表](計 10件)

川村隆明, RHEED 波動関数による回折条件の検証、日本物理学会 2014 秋季大会、

2014 年

川村隆明、RHEED 強度を利用した表面モフォロジー変化の解析、日本物理学会 2015 秋季大会、2015 年

T. Kawamura, Recovery of surface morphology during growth from diffraction intensities, European Conference on Surface Crystallography and Dynamics、2015 年

川村隆明、RHEED 強度から表面モフォロジーを得る位相回復法、日本物理学会第 71 回年次大会、2016 年

T. Kawamura, Wave function and phase retrieval of RHEED from growing surfaces, European Conference on Surface Science、2016 年

T. Kawamura, A direct observation of surface morphology from RHEED intensities during growth, EMN Meeting on Epitaxy、2016 年

川村隆明、RHEED オーバーサンプリング法による表面モフォロジー、日本物理学会 2016 秋季大会、2016 年

川村隆明、RHEED 強度から表面モフォロジーを得る位相回復法の最適化、日本物理学会第 72 回年次大会、2017 年

T. Kawamura, Fast phase retrieval algorithm from RHEED intensities during growth, 8th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology、2017 年

川村隆明、成長中の表面モフォロジーを RHEED 強度から高速に位相回復する方

6 . 研究組織

(1)研究代表者

川村 隆明 (KAWAMURA, Takaaki)

東京大学・生産技術研究所・シニア協力員

研究者番号：2 0 1 1 1 7 7 6