

1. 研究開始当初の背景

反射電子回折法の入射電子は個体表面原子との相互作用により弾性・非弾性を含む多重散乱を経る。一部の入射電子は試料表面から反射回折し、蛍光スクリーンを発光させる。その回折斑点の幾何学模様や斑点強度は結晶表面の原子配列周期や原子位置に関する情報を提供する。従来、このような蛍光スクリーン上の回折図形が反射電子回折法の主たる情報源であった。

入射電子は同時に表面原子を励起するため、その緩和過程として特性 X 線やオージェ電子が放出される。そのような 2 次的派生物のエネルギーを分析すれば表面元素分析に活用できる。また、反射回折電子のエネルギー分析を行えば、プラズモン励起を経た非弾性散乱電子の割合やその励起頻度も知ることができる。これらを利用すれば反射電子回折法の応用展開が期待される。しかしながら、そのような現象の基礎的理解は不十分である。従来の真空中に飛び出して回折図形を形成する電子に注目するだけでなく、結晶表面近傍で入射電子が形成する電子密度分布(波動場)を理解することは上記応用的観点のみならず学問的にも重要である。

2. 研究の目的

本研究は、特に反射高速電子回折 (RHEED) 法の発展的展開を目指すものである。従来の真空中に脱出する電子群に注目するのではなく、結晶表面ないし数原子層内部に入射する電子の振舞い、すなわち入射電子の波動場の分布を計算から求め、実験的に検証するものである。波動場の検証はこれまでオージェ電子強度との相関性を用いた。すなわち、入射電子の視射角変化に対するオージェ強度の変化(これを BRAES と呼ぶ)を測定し、計算から求めた波動場が特定の原子列上に乗るとき、BRAES プロファイル上に強度増大が認められるか否かの検証を行ってきた。ところが、RHEED の 10 keV 程度の高速入射電子線はオージェ励起の初期過程である内殻電子の励起を担うことにより非弾性散乱電子となり、結晶内に散漫する。その散漫的非弾性散乱電子は何回もの内殻励起可能なエネルギーを保有するため、複数回のオージェ励起を担う。実際にこのような非弾性散乱電子がオージェ電子励起の大部分を担うと考えられる。一方、入射電子波動場は弾性散乱理論に基づいて計算されるため、実験 BRAES プロファイルとの相関性は鈍る。そこで本研究では非弾性散乱電子の関与する割合を減らす対策を施す。即ち、RHEED 入射電子のエネルギーを 10 keV から 5 keV まで下げ、一度内殻励起を担った非弾性散乱電子が更なる内殻励起を起こす頻度を抑制する。本研究では、このように低エネルギーの入射電子による BRAES プロファイルと計算波動場との比較検証を行うことを第一の目的とする。

これまで波動場の検証にオージェ電子強度を用いたが、新たにプラズモン損失ピークにも注目する。これはエネルギー損失スペクトル (EELS) に現れる弾性散乱ピーク直下に付随する一連のピークであるため、ほぼ弾性散乱電子と見なす事ができる。また、表面プラズモンとバルクプラズモンはエネルギーが異なるため、表面とバルクを識別して波動場の深さ分布との比較検討が可能と考えられる。更に、異種基板上に形成される 2 次元結晶を試料として用いれば、基板と 2 次元結晶ではプラズモンエネルギーも異なるため、波動場の深さ分布に関しても議論できる。そこで入射電子の視射角を変えながら複数の(高次までの)プラズモン損失ピーク強度を測定し、そのピーク強度のポアソン分布からプラズモンの平均励起回数を求め、波動場との相関性を検証することを第二の目的とする。このような波動場とプラズモンとが関わる研究は前例がなく、独自性あるいは創造性を有する。

3. 研究の方法

本研究では RHEED 入射電子で励起される BRAES プロファイル及び反射回折電子の EELS スペクトルを測定するため図 1 に示すエネルギーフィルター型 RHEED-AES 装置を用いた。

基本真空度は 4×10^{-7} Pa、入射電子線の加速電圧は 5 kV と 10 kV を用いた。装置の特徴を以下に示す。

1) 電子銃の傾斜(入射電子視射角)は機械的にコンピュータ制御する。新たな設計の下に、電子銃を支える支柱の長さをステッピングモータにより伸縮させることで極めて滑らかかつ高精度で視射角の制御が可能である。ステッピングモータに送るパルス信号が 17523 パルスで視射角 1° に相当するため、単純に計算すれば $5.7 \times 10^{-5}^\circ$ の角度分解能を有する。

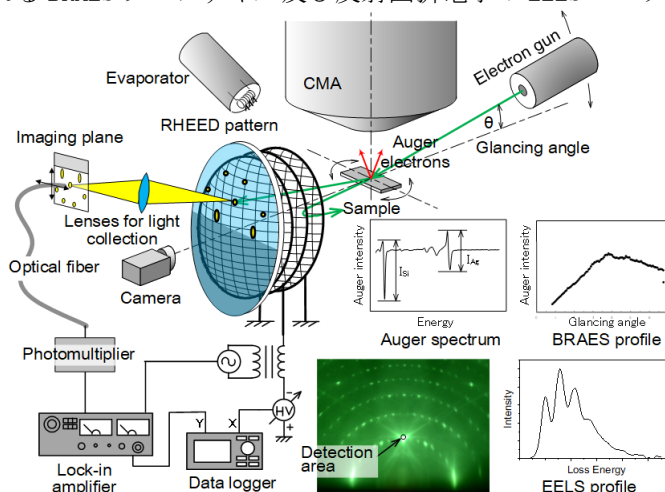


図 1 エネルギーフィルター型 RHEED-AES

2) 試料真上約 1 cmにはエネルギー分析器 (CMA) が設置されているため、RHEED 入射電子で励起されるオージェ電子が検出可能であり、RHEED 観察と同一場所の同時測定が可能である。
 3) 本装置内の蛍光スクリーンの試料側には 3 枚グリッドが設置され、これを反射回折電子のエネルギーフィルターとして活用する。中央のグリッドには阻止電圧を印加し、両側のグリッドは電場シールド用として接地する。このエネルギーフィルターはハイパスフィルターとして作用するため、阻止電圧には高周波 ω のモジュレーション電圧が重畳され、ロックインアンプにより 2ω の周波数成分を抽出・増幅することによりバンドパスフィルターとして機能させ、EELS 測定を行う。過去にエネルギーフィルター通過後の電子をチャンネルトロンにより直接検出したが、本研究では蛍光スクリーン上に映る回折斑点の光強度を光ファイバーで光電子増倍管に導く手法を採用した。これにより任意の回折斑点を大気中で容易に選定でき、また空間分解能も 1/10 に高めることができた。

用いた試料表面は (i) 清浄な Si (111) 7×7 表面、(ii) Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - Ag 表面、そして (iii) Ag (111) 薄膜上のゲルマネン 2 次元結晶である。(i) は抵抗率 $8 - 10 \Omega\text{cm}$ の n 型 Si (111) 単結晶を大気中で化学エッチした後、超高真空中で約 1200°C のフラッシュ加熱を数回行った試料である。(ii) はその Si (111) 7×7 表面を約 450°C に保った状態で Ag を約 1 ML 蒸着することで形成した表面である。(iii) は Ge (111) 単結晶基板上に Ag 薄膜を $30 - 50 \text{ nm}$ ほど形成した後、スパッタ・アニールで表面を平坦化し、約 500°C で加熱処理した試料である。それにより、基板の Ge 原子が Ag 薄膜中を熱拡散し、薄膜表面上に析出した Ge がゲルマネンを形成することが報告されている。

4. 研究成果

(1) BRAES プロファイルと波動場 (文献①)

10 keV 及び 5 keV 入射電子を用いた時の $[11\bar{2}]$ 入射方位の Si (111) 7×7 表面と Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - Ag 表面に対する BRAES 測定を行った。これと同様の BRAES 測定を $[10\bar{1}]$ 入射方位に対しても行った。その結果、いずれの入射方位においても当初の予想通り、5 keV の低エネルギー入射電子を用いた方が 10 keV 入射電子を用いた場合と比べてオージェ強度異常の回折条件依存性はより顕著に現れることが確認された。5 keV 入射電子を用いた両表面の BRAES プロファイルは、表面波共鳴 (SWR) 条件下で Si-LVV オージェ強度が増大することが観測された。一方、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - Ag 表面に対しても Ag-MNN オージェ強度は SWR 条件下で強度増大が観測されたが、Si と Ag の強度振舞いが SWR 条件の領域内で、 $[10\bar{1}]$ 入射方位では同じであったが、 $[11\bar{2}]$ 入射方位では異なることが見出された。

Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - Ag 表面構造として r-HCT (rotating honeycomb chained-triangle) モデルに基づき、定性的な波動場の振舞いから上述の BRAES 強度異常について考察した。このモデルは室温で IET (inequivalent-triangle) 即ち Ag の 3 角形が $\pm 6^\circ$ の間を回転運動するものであるが、波動場の周期と Ag の吸着構造の関係から、 $[11\bar{2}]$ 入射方位では Si-LVV と Ag-MNN のオージェ強度異常に違いを生み、 $[10\bar{1}]$ 入射方位では両オージェ強度の異常は類似するという実験結果と同様な相関が得られた。しかしながら定性的議論であるため、詳細な動力的計算による波動場の振舞いを今後検討する必要がある。

(2) RHEED-EELS スペクトルと波動場 (文献②)

Si (111) 7×7 表面に対し、10 keV の入射電子を $\langle 112 \rangle$ 入射方位及び one-beam 入射方位 ($\langle 112 \rangle$ 方位から 7.5° ずらした方位) で視射角を細かく変化させて EELS スペクトル測定を行った。1 例として図 2 に $\langle 112 \rangle$ 入射方位で視射角 $\theta = 1.42^\circ$ で測定した EELS スペクトルを示す。各プラズモンピークは Voigt 関数で表現され、その強度 I_{nm} はエネルギー積分して求めた。 n 次の表面プラズモン励起と m 次のバルクプラズモン励起のカップルされたプラズモンピーク強度 I_{nm} は次式のポアソン分布を想定した式で表現される。

$$I_{nm} = \frac{\bar{n}_s^n \exp(-\bar{n}_s)}{n!} \cdot \frac{\bar{n}_b^m \exp(-\bar{n}_b)}{m!} \quad (1)$$

最終的には実験スペクトルに最も一致するように表面プラズモンの平均励起回数 \bar{n}_s とバルクプラズモンの平均励起回数 \bar{n}_b を求める。そのピーク分解の詳細は割愛するが、最終的に得られた計算スペクトルと実験スペクトルとの一致の程度は決定係数 R^2 で評価した。 R^2 の値が 1 の場合は、計算スペクトルと実験スペクトルは完全に一致し、0 の場合は全く一致しないことを意味する。視射角 θ に対する表面プラズモンの平均励起回数の理論値は 10 keV の電子に対し、Lucas により次式で与えられる (文献③)。ただし、ここでは補正係数 β を加えた。

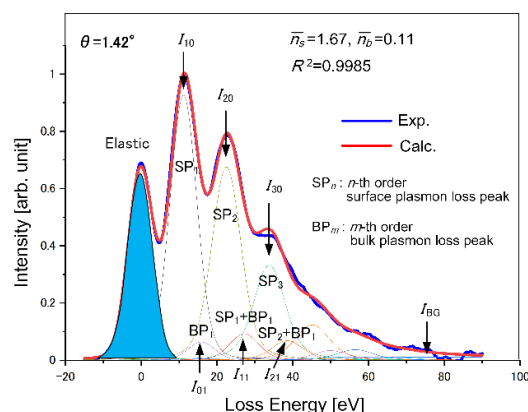


図 2 RHEED-EELS の解析例。太い青色と赤色の曲線はそれぞれ実験結果とフィッティング計算結果。エネルギー 0 の青で塗りつぶされたピークは弾性散乱ピークであり、 SP_n と BP_m はそれぞれ n 次表面プラズモンと m 次バルクプラズモンによるエネルギー損失ピークを示す。 I_{nm} は n 次表面プラズモンロスと m 次バルクプラズモンロスのカップルされたピーク強度。 I_{BG} はバックグラウンド強度。

$$\bar{n}_s = \beta \frac{e^2}{8\epsilon_0 \hbar v \sin \theta} = 5.79 \times 10^{-2} \frac{\beta}{\sin \theta} . \quad (2)$$

なお、 ϵ_0 、 \hbar 、 v 、 e はそれぞれ真空の誘電率、ディラック定数、電子の速度、素電荷を表す。図 3 及び図 4 はそれぞれ one-beam 入射方位及び $\langle 112 \rangle$ 入射方位における (a) プラズモン平均励起回数と (b) 鏡面反射のロッキング曲線を示す。青のドットと赤の三角印はそれぞれ表面プラズモンの平均励起回数 \bar{n}_s とバルクプラズモンの平均励起回数 \bar{n}_b を示す。 \bar{n}_s はいずれの入射方位においても視射角の増大とともに減衰する様相が見られるが、 \bar{n}_b はほぼ 0.5 以下の定常的値を示す。

\bar{n}_s の減衰は $1/\sin \theta$ に比例する所謂 Lucas の理論に従うが、その理論式に補正を入れない場合 ($\beta = 1$) は実験結果とずれが生じる (緑の破線)。図 3(a)の one-beam 入射方位では $\beta = 0.66$ 、図 4(a)の $\langle 112 \rangle$ 入射方位では $\beta = 0.71$ とすると理論曲線 (緑の実線) はほぼ実験曲線と一致する。したがって、RHEED-EELS における表面プラズモンの平均励起回数 \bar{n}_s は Lucas の理論値の約 70% であることがわかった。

\bar{n}_s の更なる特徴として one-beam 入射方位では 333、444、555 の Bragg 反射近傍で緩やかな増大が見られ、 $\langle 112 \rangle$ 入射方位においても 333、444 付近で \bar{n}_s の増大が見られる。また、視射角 $\theta = 4.2^\circ$ で鋭いピークが現れた。この時の鏡面反射強度は図 4(b)に見られるように極めて弱く、また図 4(a)の挿絵 (RHEED 図形) に見られるように 444、513、153 の菊池線が交差する位置にあるため、鏡面反射電子よりも菊池電子が多く含まれる入射条件といえる。また、ここでは決定係数 R^2 の値が 1 より低下していることからプラズモンピーク群がポアソン分布から外れている可能性がある。

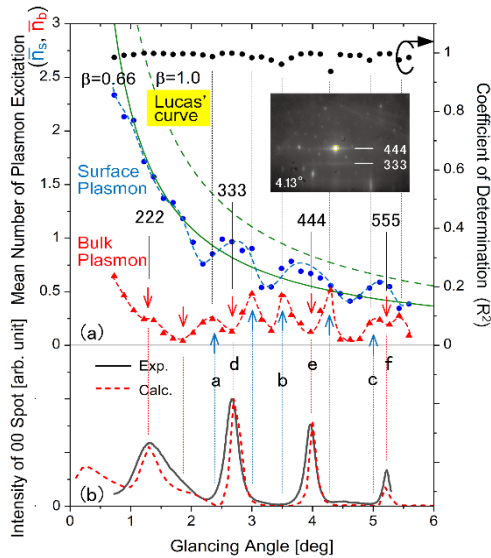


図 3 one-beam 入射方位における (a) 表面及びバルクプラズモンの平均励起回数 \bar{n}_s 、 \bar{n}_b の視射角依存性と (b) ロッキング曲線。

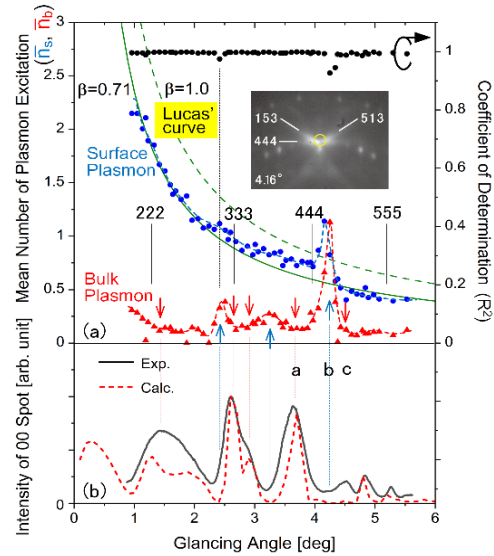


図 4 $\langle 112 \rangle$ 入射方位における (a) 表面及びバルクプラズモンの平均励起回数 \bar{n}_s 、 \bar{n}_b の視射角依存性と (b) ロッキング曲線。

バルクプラズモン励起を考察するため、まず one-beam 入射方位における結晶内の入射電子波動場を計算した。図 5 は off-Bragg 条件の (a)–(c) と on-Bragg 条件である (d)–(f) の波動場の計算結果を示し、結晶表面構造の断面図も薄く重ねて表示した。各図の左側の縦軸には DAS 構造層とそれに続く 3 つの二重層の位置を太線で明示した。off-Bragg 条件 (a)–(c) の波動場の特徴は互いに似ており、周期的な二重層と二重層を結ぶ垂直結合手上に電子密度が局在する。

このような波動場の分布は、垂直結合手を形成する価電子によるバルクプラズモンを励起させる。また原子二重層上には波動場が乗らないことから、散乱は抑制されて入射電子は結晶内に深く侵入し、バルクプラズモン励起を増長させるものと考えられる。しかしながら、(d)–(f) の on-Bragg 条件では、真空中の波動場には $n n n$ Bragg 反射による定在波が d_{111}/n の間隔で存在するものの、結晶内では層状構造の周期性はなく、原子層上にも波動場が乗っている。これにより原子散乱が増大し、入射電子のバルク侵入が抑制されてバルクプラズモン励起は減少すると考えられる。

$\langle 112 \rangle$ 入射方位における波動場の計算結果を図

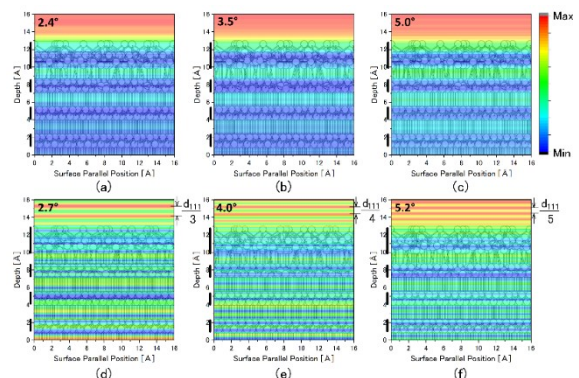


図 5 波動場の計算結果。(a)–(f)は図 3 の a–f の視射角に対応する。(a)–(c)は off-Bragg 条件、(d)–(f)は on-Bragg 条件。

6に示す。 $\theta=4.2^\circ$ はバルクプラズモンの平均励起回数が鋭く増大する視射角であり、その時の波動場は図 6(b)に示すように極めて規則的に垂直結合手上に波動場が局在する。これが結晶内深くまで垂直結合手内の価電子がバルクプラズモンを励起したものと考えられる。(a)の $\theta=3.7^\circ$ の波動場ではそのような垂直結合手上の波動場の分布は見られず、原子二重層上にも波動場が乗っている。(c)の $\theta=4.5^\circ$ の波動場では結晶内の第3二重層付近から波動場が乱れていることがわかる。以上の結果から(b)の垂直結合手上の波動場の局在がバルクプラズモン励起を増大させたものと考えられる。しかしながら、 \bar{n}_b が1を超えるような $\theta=4.2^\circ$ のピークは波動場だけでは説明困難で、非弾性散乱を経た菊池電子の影響が強いものと考えられる。

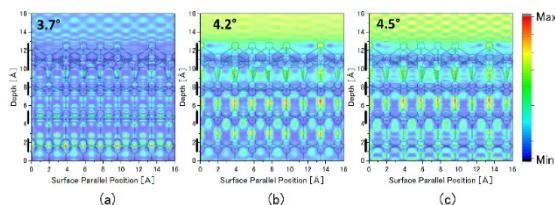


図6 波動場の計算結果。(a)–(c)は図4のa–cの視射角に対応する。

詳細は割愛するが、図5のone-beam入射方位では(d)333、(e)444、(f)555のBragg反射条件で真空中の波動場の積分強度の増大が見られ、このような強い定在波状の波動場が表面プラズモン励起の増大に関わっていると考えられる。

(3) Ag 薄膜上 Ge 2次元膜の RHEED-EELS スペクトル
別チャンバーで作成したゲルマネン試料表面のオージェ分析を行ったところ、本来の Ag と Ge 以外にコンタミ元素として C、O、S、Cl、N のオージェピークが観測された。これらは Ag 薄膜作成途上あるいは、大気搬送中に付着したものである。
そこで、加熱処理を行うことで付着したコンタミ元素の脱離を試みた結果を図7に示す。ここでは Ag のオージェ強度で規格化した。図から Cl、S、そして O は、630°C までにほぼ消失した。C は O と同様に 600°C 付近で急激に脱離が始まるものの 650°C 付近でも強度は 2/3 程度に留まっており、Ge も C と同様な変化を示しているため、GeC の存在が示唆される。700°C 付近でも Ge のオージェ強度は存在しており、寧ろ少し増大していることは更なる Ge の表面偏析の可能性が考えられる。なお、N は 700°C 付近でも弱いながら残存しており、Ag 薄膜形成時に取り込まれた可能性がある。加熱処理後の試料表面を SEM 観察したところ、Ag 薄膜の熔融や脱離、島状化などの変化は認められず、平坦表面であった。

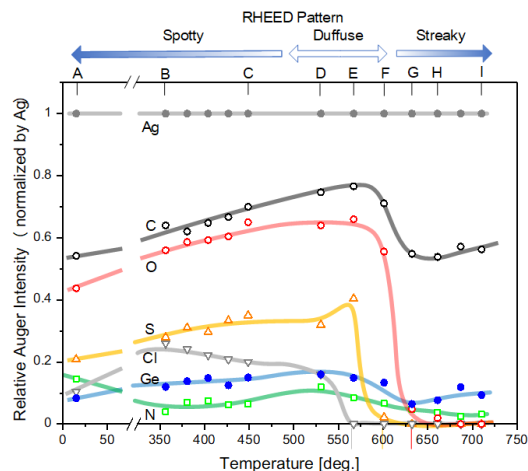


図7 Ag 薄膜上の表面偏析 Ge 試料の熱処理過程に対するオージェ強度変化

各加熱温度に対して RHEED-EELS 測定を行った結果を図8に示す。記号 A (室温) から H (660°Cの加熱) は図7に記載する各熱処理温度に対応している。弾性散乱ピークの半値幅は図2に示す Si (111) 7×7 表面の場合 (約 10eV) と比べて図8では約 15 eV と広がっている。興味深い点は、A から H に向かって表面の清浄化が進むと共に、RHEED の斑点が縦に伸び反射図形に移行したことから平坦化及び薄膜の結晶化が進むが、その際に EELS スペクトルの非弾性散乱成分の強度が一様に増加してゆく点である。価電子密度から計算されるバルク及び表面のプラズモンエネルギーは Ag の場合、それぞれ 7.3 eV と 5.2 eV となり、Si と比べてかなり小さい。Ag 薄膜上に析出した Ge はせいぜい 1–2 原子層程度と考えられるため、Ge より Ag 薄膜によるプラズモンロスが支配的と考えられるが、Ag のプラズモンエネルギーは小さいため、弾性散乱ピーク近くに重なって弾性散乱ピークの幅を広め、更なる高次プラズモンピークが起伏のない尾を引く形状になったものと考えられる。また、A から H に向かって表面の清浄化と平坦化が進むにつれて高次のプラズモン励起が増大し (平均励起確率の増大)、ロスエネルギーに沿った一連の非弾性散乱成分が一様に増大したと思われる。今回発見されたこのような EELS の尾を引く特徴的非弾性散乱プロファイルの増大現象は Ag 薄膜の清浄性、結晶性、平坦性、あるいはゲルマネン結晶等が要因と考えられるが、詳細は不明であり、今後の解明が期待される。

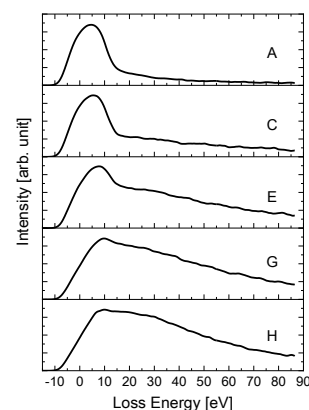


図8 Ag 薄膜上の表面偏析 Ge 試料の熱処理温度に対する EELS。10keV 入射電子を Ag (111) 薄膜の $\langle 110 \rangle$ 入射で 0.85° の低視射角で測定。

<引用文献>

- ① Y. Horio, H. Nakahara, J. Yuhara, Y. Takakuwa, Beam Rocking Auger Electron Spectroscopy, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **18** (2020) 139-145.
- ② Y. Horio, H. Nakahara, J. Yuhara, Y. Takakuwa, Correlation between Plasmon Excitations and Wavefields under Reflection High-Energy Electron Diffraction Condition, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **20** (2022) 76-84.
- ③ A. A. Lucas and M. Šunjić, Fast-Electron Spectroscopy of Surface Excitations, Phys. Rev. Lett. **26** (1971) 229-232.