

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	Si表面上におけるSi及びGeのサーファクタント媒介成長と金属吸着に伴う自己組織的表面形態変化の研究
Title(English)	
著者(和文)	箕田弘喜
Author(English)	HIROKI MINODA
出典(和文)	学位:理学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3330号, 授与年月日:1999年7月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:八木克道
Citation(English)	Degree:Doctor of Science, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3330号, Conferred date:1999/7/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Si表面上における
Si及びGeのサーファクタント媒介成長と
金属吸着に伴う自己組織的表面形態変化の研究

箕田 弘喜

目次

第1章 緒論	1
1.1. はじめに	1
1.2. 表面再構成構造	2
1.2.1. Si(111)7×7再構成構造	2
1.2.2. Si(111)上の金属吸着構造	4
1.2.3. Ge(111)表面上の金属吸着構造	9
1.2.4. Si(001)清浄表面	9
1.2.5. Si(001)上の金属吸着構造	13
1.3. 薄膜成長とサーファクタント媒介エピタキシー	13
1.3.1. 薄膜成長	13
1.3.2. サーファクタント媒介エピタキシー	13
1.4. 金属吸着に伴う自己組織的表面形態変化	19
1.5. 本研究の目的	19
1.6. 本論文の構成	21
参考文献	22
第2章 実験	25
2.1. 電子顕微鏡	25
2.1.1. 実験装置と観察方法	25
2.2. S P A - L E E D (高分解能低速電子回折法)	29
2.2.1. 実験装置と実験方法	29
2.3. 試料	34
参考文献	36
第3章 Si(111)表面上のSiの成長	38
3.1. はじめに	38
3.2. 実験結果および考察	39
3.2.1. Si(111)7×7-Au表面上のSiの成長	39
3.2.2. In吸着Si(111)表面上のSiの成長	45
3.3. 第3章のまとめと今後の課題	58
参考文献	60
第4章 Si(111)表面上のGeの成長	61
4.1. はじめに	61
4.2. 実験結果および考察	62
4.2.1. Si(111)7×7-Au表面上のGeの成長	62
4.2.2. Si(111)-In表面上のGe成長	68
4.2.2.1. R E Mによる観察	68

4.2.2.2. TEMによる観察	8 2
4.3. 第4章のまとめと今後の課題	9 8
参考文献	1 0 0
第5章 Si(001)表面上のGeの成長	1 0 2
5.1. はじめに	1 0 2
5.2. 実験結果および考察	1 0 3
5.2.1. Si(001)-Au表面上のGeの成長	1 0 3
5.2.2. Si(001)-In表面上のGeの成長	1 1 4
5.3. 第5章のまとめと今後の課題	1 2 2
参考文献	1 2 3
第6章 Si(001)微斜面上のAu吸着誘起ファセット形成	1 2 5
6.1. はじめに	1 2 5
6.2. 実験結果および考察	1 2 6
6.2.1. SPA-LEED法による研究	1 2 7
6.2.1.1. 表面再構成構造	1 2 7
6.2.1.2. 形態変化のカイネティクス	1 4 2
6.2.2. REM法による研究	1 5 3
6.2.2.1. hill and vallay構造	1 5 3
6.2.2.2. ステップバンチングのカイネティクス	1 6 3
6.3. 第6章のまとめと今後の課題	1 7 9
参考文献	1 8 0
第7章 Si(hhm)(m/h=1.4-1.5)面上のAu吸着誘起ファセット形成	1 8 2
7.1. はじめに	1 8 2
7.2. 実験結果および考察	1 8 2
7.2.1. Si(hhm)清浄表面	1 8 2
7.2.2. Au吸着誘起ファセット形成	1 8 5
7.3. 第7章のまとめと今後の課題	1 9 8
参考文献	1 9 9
第8章 本論文のまとめ	2 0 0
8.1. サーファクタント媒介エピタキシーについて	2 0 0
8.2. Si表面上の金属吸着誘起のファセット形成について	2 0 1
謝辞	2 0 3

第1章 緒論

1.1. はじめに

現在の情報化社会では、半導体回路の高い動作速度化・高密度化が必要とされている。このような要求を満たすためには、良質な半導体結晶を微細に制御して育成・加工し、自然界には存在しない様な物質を人工的に作り出す必要がある。このような目的のために、結晶成長においては成長させる結晶の結晶性を高め、異なる結晶同士の界面（ヘテロ界面）を急峻にしたり、構造欠陥をなくすることが重要である。一般に、ヘテロ界面は格子の不整合などによる歪みの効果により上記の条件を満足するとは限らない。これを可能にする方法として、従来は成長物質と下地の組み合わせを変えたり、成長時の下地温度を変えたり、成長速度を変えたりといった成長条件のパラメータを変えることで成長を制御することが考えられていた。しかしながら、最近になってそれを可能にする方法の1つとして、サーファクタント媒介エピタキシー(Surfactant-Mediated Epitaxy: S M E)法が提案された[1]。これはサーファクタントと呼ばれる表面活性剤を用いて、上記の3つのパラメータを変えことなく薄膜成長の制御を行う手法である。サーファクタント(surfactant)という言葉は、surface active speciesに由来している。

サーファクタントの考えが提唱されて以来、どのような物質をサーファクタントとして用いたときに表面が平坦な薄膜が得られるかといった応用上有用なサーファクタントの探索や、結晶成長に及ぼすサーファクタントの効果や、サーファクタントを用いた結晶成長の過程を調べてその結晶成長の機構を明らかにしようという研究が盛んに行われてきた[2-22]。本論文の前半ではS M E法を用いたSi表面上のSiやGeの結晶成長について電子顕微鏡法を用いて得られた研究結果について述べる[2-7]。

SiやGeの(111)面や(001)面の清浄表面は次節で述べるように再構成構造が形成される。また、その表面上に異種金属が吸着することで、その再構成構造は異なる構造へと変化する。たとえ同じ系であっても表面上に形成される再構成構造が異なれば結晶成長に何らかの影響を及ぼすことが予想される。よって、結晶成長には下地基盤表面上に形成されている再構成構造に注目することも重要であり、結果の章ではこの点についても議論する。

近年、量子効果を発現するような微細構造を制御して作製する試みが数多く行われるようになってきている。このような構造を作製する方法としては、リソグラフィ技術をより制御して行う方法や[23]、走査型トンネル顕微鏡の探針を利用して原子を操作する方法などが積極的に試みられている[24,25]。微細構造を制御して作製するための第3の方法として、結晶の自己組織化を積極的に利用することが考えらる。実際に、結晶成長過程における自己組織化によって形成された3次元の小さな島を量子ドットに見立ててその物性の研究も行われている[26]。そのような試みの1つとして、表面への金属吸着を用いて表面の構造や物性を変化させることを利用して表面の形態を変化させることが考えられる。すなわち金属吸

着誘起ステップバンチングや金属吸着誘起ファセッティングを利用することである[27-44]。これは、表面に異種金属を吸着させて表面自由エネルギーを変化させ、物質の自己組織化を利用して結晶の形態制御を行おうとする試みである。この現象を利用して表面形態を制御しようとする場合、どのような構造が形成されるのかを調べるのはもちろん、その変化はどのような機構で起きるのか、更に、金属吸着の際の条件を変化させることで、どのような変化が起きるのか等を調べることは非常に重要である。本論文の後半では、Si(001)面やSi(111)面から傾斜した表面上へのAuの吸着によるステップバンチングやファセット形成について高分解能低速電子回折や反射電子顕微鏡法を用いて、上で述べた幾つかの重要な点に注目して調べた結果について述べる[28-32]。

1.2. 表面再構成構造

前節で、Si(001)及びSi(111)清浄表面上やそれらの金属吸着した表面上に再構成構造が形成されることを述べた。この節ではそれらの面に形成される再構成構造について、本論文で関係のある系に絞って紹介する。

Siをある結晶学的な方位で切断すると、その表面にはダングリングボンドが形成される。このダングリングボンドの存在は表面エネルギーを増加させる。そのため、ダングリングボンド密度の高い表面は不安定である。従って、表面近傍の原子が変位したり、ボンドの組み替えをしたり、表面上の適当な位置に付加的に原子が吸着するなどして、表面の原子配列を結晶断面（理想表面）の構造の原子配列とは異なった構造へと変化し、表面上のダングリングボンドの密度を低下させて表面は安定化する。そのような結晶断面構造と異なる周期性を持つような表面上に異種原子が吸着すると、その異種原子の種類や吸着量等の違いにより表面の原子構造が変化する。表面の原子構造ばかりでなくその周期性までも大きく変化することが多い。このように理想表面の構造とは原子配列や周期性が変化した表面の構造は表面再構成構造と呼ばれる。SiやGeの低指数面やそれらの表面上に金属が吸着した表面は、様々な再構成構造が形成されることが知られている。ここでは本研究で下地基盤として用いた表面の構造について簡単に述べておく。なお、第7章で基盤として用いたSi(hhm)面の構造については、結果のところ述べる。

1.2.1. Si(111)7×7再構成構造

Si(111)面を超高真空中で加熱清浄化すると、その表面にはダイヤモンド構造の(111)面の理想表面の単位胞の周期を単位とすると、7×7倍の大きさの周期構造を持つことが良く知られている。このSi(111)清浄表面が見いだされて以来[45]、その構造の解明までに様々な構造モデルが提案されてきた。その中で、Takayanagiらによって提案されたモデルが様々な実験結果と良い一致を示しており、現在ではこの構造モデルがSi(111)面の清浄表面の構造モデルとして広く受け入れられている[46]。図1-1にその構造モデルを示す。この図から分かるように、この構

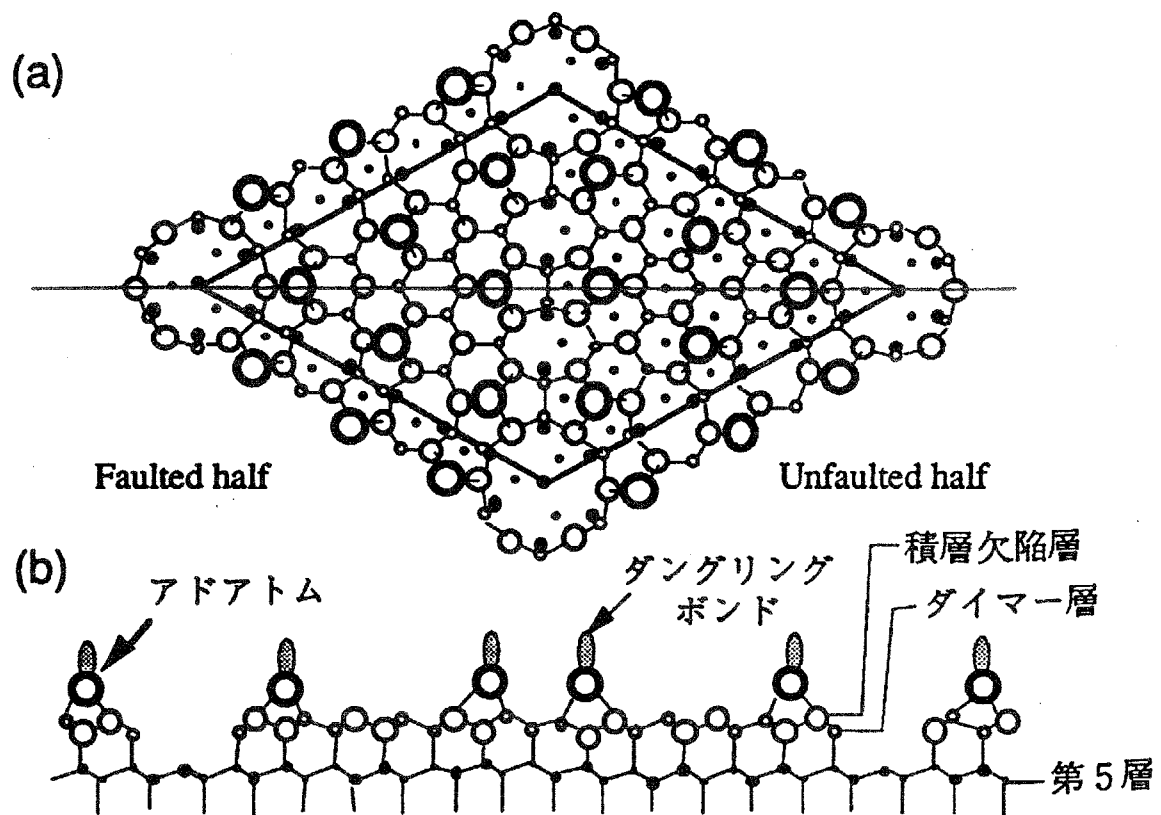


図 1 - 1 $\text{Si}(111)7 \times 7$ 構造の D A S モデル。

造は、Dimer、Adatom、Stacking-faultの3つの要素からなっていることから、この3つの構造要素の頭文字をとってDASモデルと呼ばれている。この構造においては、表面第3層までの原子がバルクの原子位置とは異なる原子配置をとることで理想表面から予想されるダングリングボンドの数を減らすことにより表面のエネルギーを低減し、安定化されている。このような再構成構造の形成がこの系での結晶成長過程を複雑にさせていると考えられる。

1.2.2. Si(111)上の金属吸着構造

前節で述べたようにSi(111)清浄表面はバルクの構造とは異なる 7×7 構造を形成している。この表面上に金属が吸着すると、表面の原子構造は清浄表面とは異なる構造に再構成することが知られており、吸着種、吸着量、吸着温度に依存して様々な構造が形成される。本論文では、(111)面としては、清浄 7×7 構造の他に、Au吸着構造、In吸着構造を下地基盤構造として用いる。ここでは、上記物質のSi(111)吸着表面についての報告を幾つか紹介する。

Si(111)面にAuを吸着させると様々な再構成構造が形成されることが知られている。図1-2は、Inoらによって報告された表面状態図である[47]。図からわかるように、下地温度 600°C 前後ではAu吸着量の増加とともに、 5×1 、 $\alpha-\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 、 $\beta-\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造が現れる。また、下地温度が 370°C 以下の場合には $\beta-\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造の代わりに 6×6 構造が形成される。この中で本論文で下地基盤結晶の構造として用いられる 5×1 構造については、電子線回折パターン中に 5×1 のスポット以外に5倍とは垂直な方向に2倍周期を持つことによるストリークが見られることがあり、 5×2 構造であるとの報告がある。1/2次のストリークが現れる理由は、局所的な2倍周期があり、その2倍周期が5倍周期の方向にdisorderであることによる。本論文でも、常に1/2次のストリークが見られていたことから“ 5×2 ”構造として表記する。“ 5×2 ”構造については様々な手法を用いて実験が進められてきた。図1-3にHasegawaらによって提案されている構造モデルを示す[48]。

Inを吸着させた表面については、幾つか表面状態図が報告されている[49,50]。Kinbaraらによって報告されている状態図を図1-4に示す[49]。この系でも、例えば下地温度 400°C では、Inの吸着量の増加に伴って、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 、 $\sqrt{31}\times\sqrt{31}$ 、 4×1 、 1×1 構造と表面構造は変化する。本論文で下地基盤として用いるIn吸着Si(111)表面の構造は $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造と 4×1 構造である。そのうち、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造は、多くの金属がSi(111)表面に吸着する時に現れる。吸着種が異なると吸着原子の吸着位置が異なる。Inの様なIII族原子が吸着した場合、図1-5に示すように3回対称な吸着位置としては、オントップサイト、 H_3 と呼ばれる第2、3層に原子がないサイト、及び T_4 サイトと呼ばれる第2層の原子の上の位置が考えられる。全エネルギー計算の結果は、例えばInと同じ3族原子であるGaの場合には T_4 サイトへの吸着が示唆されている。また、実験的にもGaもInも T_4 サイトに吸着して $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造を形成することが報告されている[51,52]。 4×1 再構成構造についても幾つかの研究が成されているものの[53]、この構造に含まれるInの原子密度につい

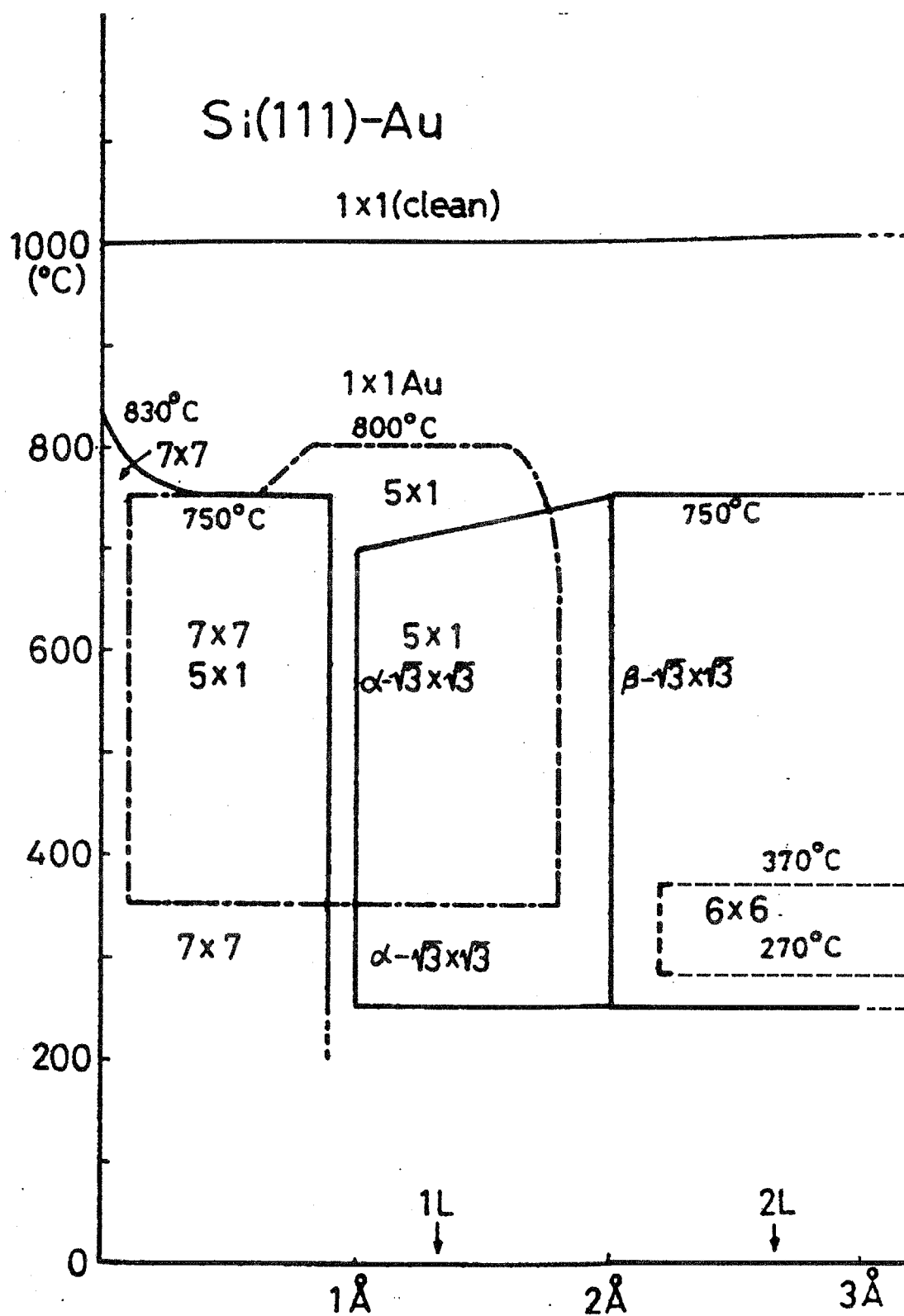


図 1 - 2 Inoによって報告されたSi(111)面上のAu吸着構造についての状態図。

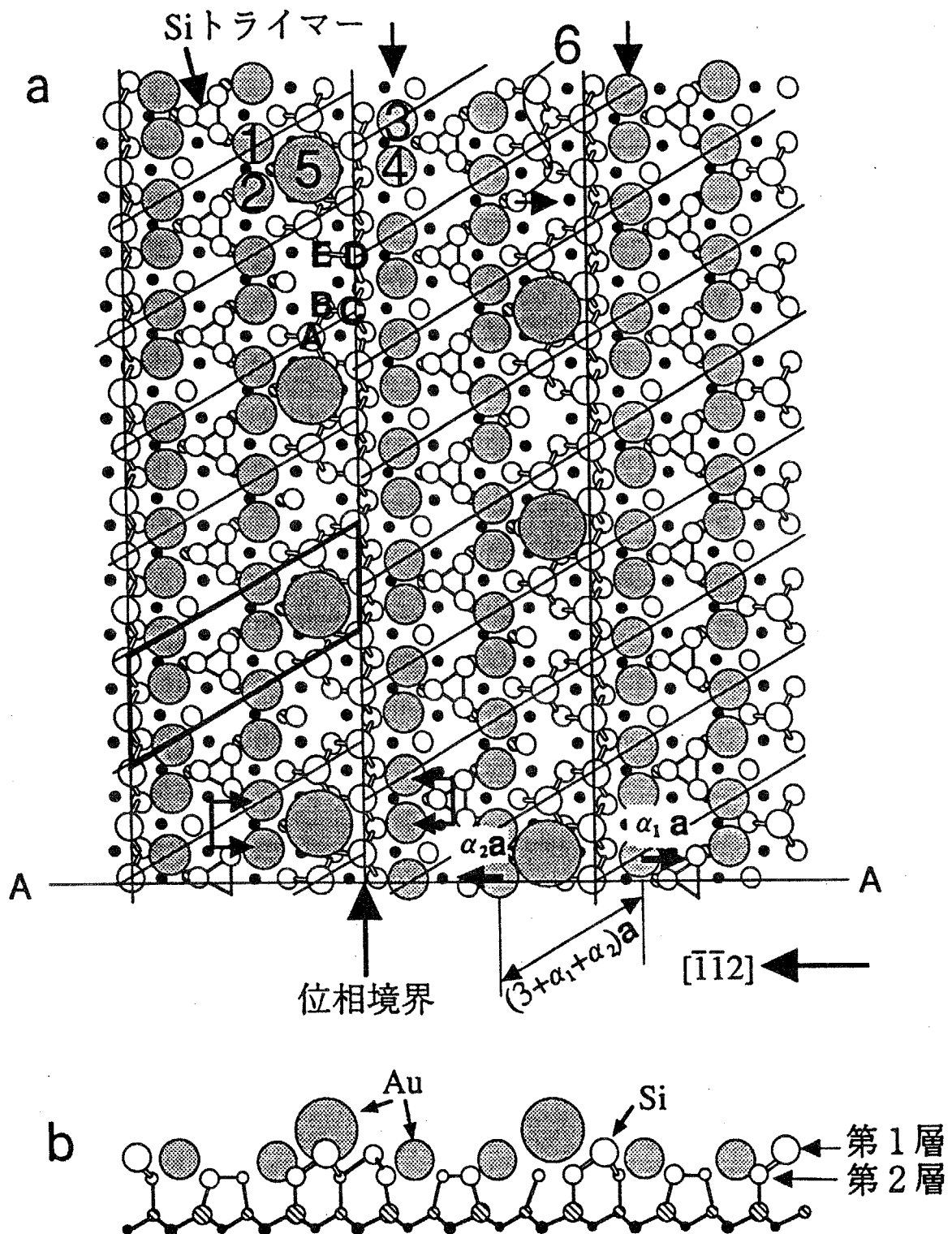


図 1 - 3 Hasegawaらによって提案された $\text{Si}(111) \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au 構造のモデル。

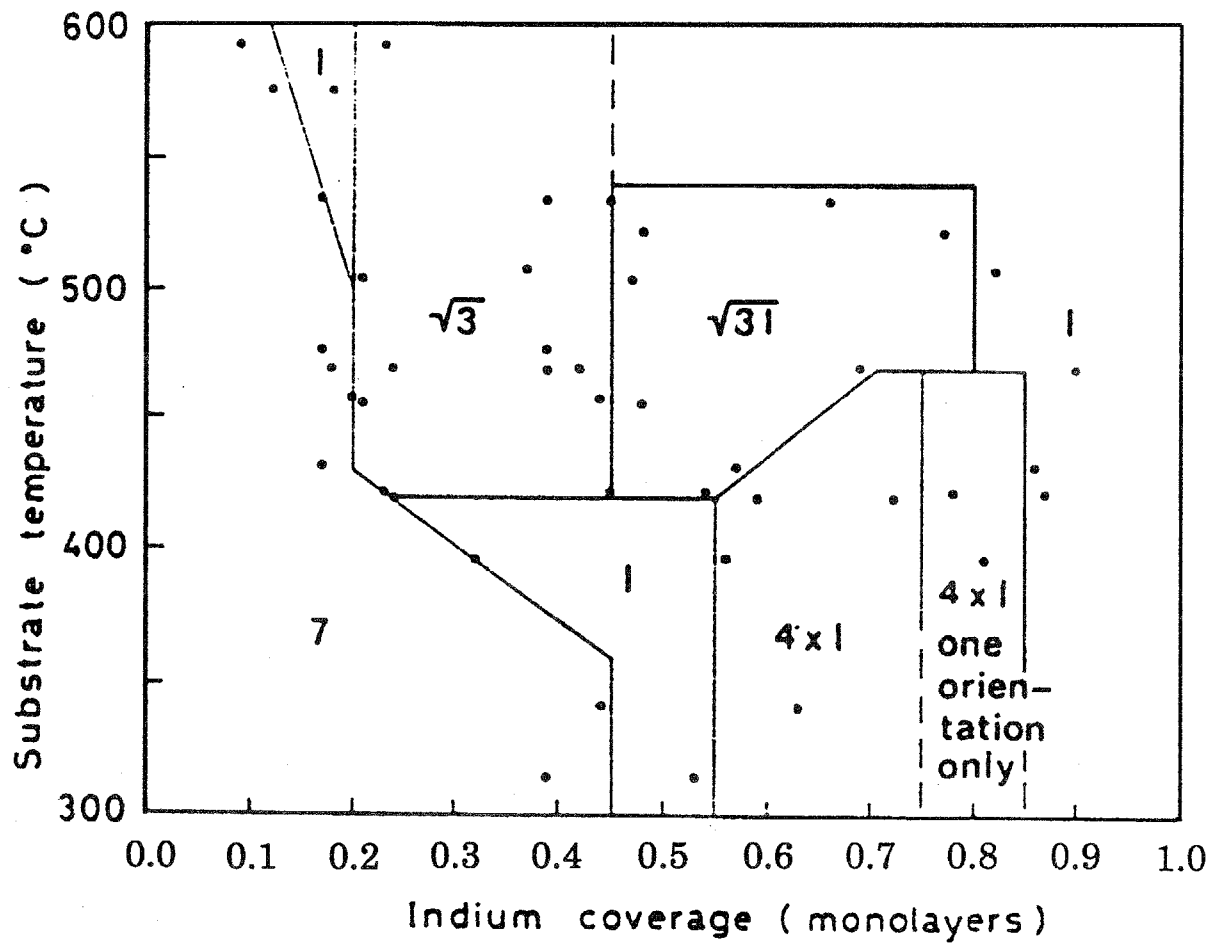


図 1 - 4 Kinbaraらによって報告されたSi(111)面上のIn吸着構造についての相図。

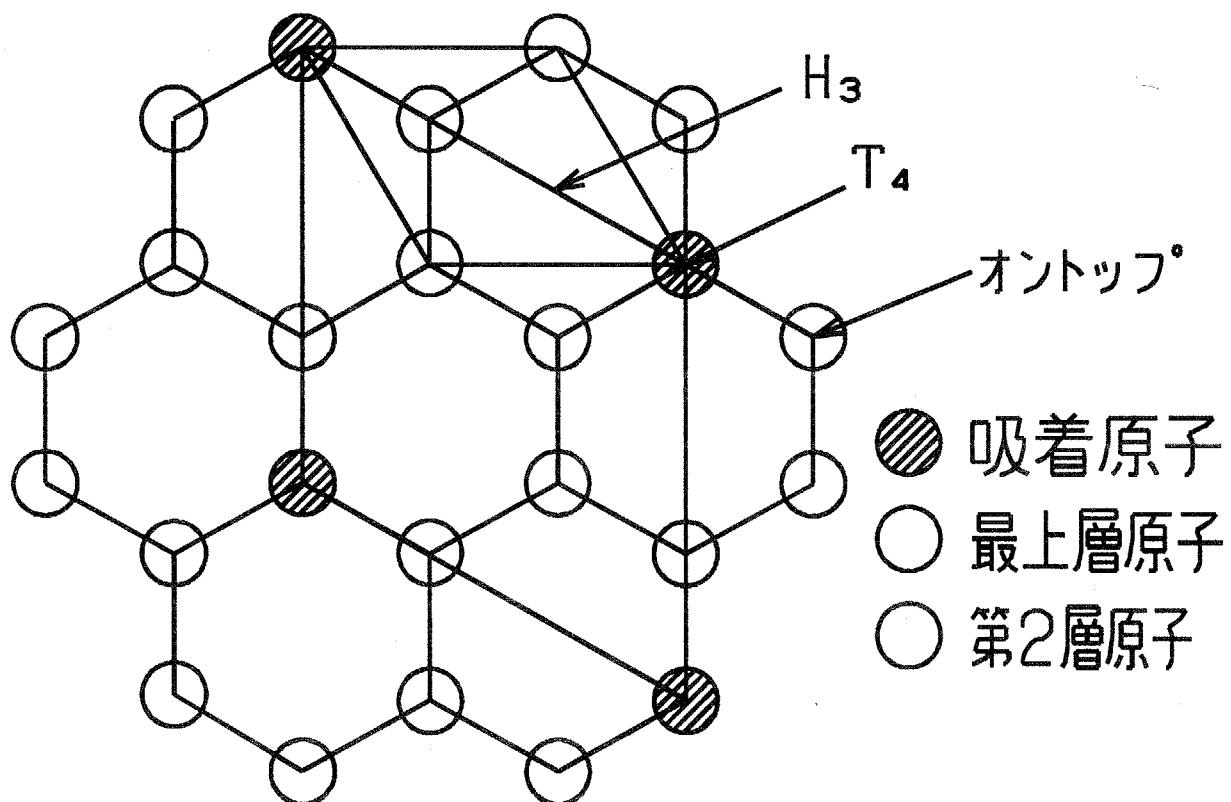


図 1 - 5 Si(111)面上への金属吸着による $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造の例。

てもよくわかっておらず、現在のところ広く受け入れられているモデルはない。

1.2.3. Ge(111)表面上の金属吸着構造

Si(111)面上にGeが成長する場合にサーファクタントが表面偏析を起こすとする、Ge(111)面上にサーファクタントが吸着した構造が形成されることが予想される。Ge(111)清浄表面もSi(111)面と同様に表面再構成構造が形成され[54]、金属の吸着により異なる構造へと変化する。Ge(111)面上に金属が吸着した構造の研究例はSi(111)面上でのそれに比べると多くはない。Ge(111)面にAuが吸着した時に形成される構造としては $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造が報告されている[55]。また、Ge(111)面にInを吸着した場合の再構成構造については、IchikawaらのRHEEDによる研究が報告されており、吸着量や下地温度によって 1×1 構造をはじめ多くの複雑な構造が形成されることが報告されている[56]。それぞれの系で報告されている状態図を図1-6と図1-7に示す。

1.2.4. Si(001)清浄表面

Si(001)面もSi(111)面と同様に再構成構造が形成される。図1-8(a)に示すように、Si(001)面の理想表面では結合する相手のいないダングリングボンドが多数存在する。この図からわかるように、1原子層高さが異なるごとにバルク切断面でのボンドの向きが 90° 回転する。この表面では相手のいない隣り合うのダングリングボンドが結合し、(b)に見られるようにダイマー(2量体)を形成して 2×1 構造を形成することにより、表面上のダングリングボンドの数を減らすことによって表面エネルギーを下げて安定化している。先に述べたように、1層ごとにボンドの向きが 90° 異なるために、1原子層高さが異なるごとにダイマーの向きが 90° 回転することになる。従って、表面上にステップが存在すれば、ステップを境界としてその上下で方位が 90° 異なる 2×1 構造を形成するテラスと 1×2 構造を形成するテラスの2種類のテラスが交互に現れることになる。また、ダイマーボンドの向きは、(b)のように表面と平行な対称ダイマーよりも、ダイマーボンドが表面に対して傾いている非対称ダイマーの方がエネルギー的に安定である(図1-8(c))。このとき、ダイマーを形成している2個のSi原子のうち、バルク側に変位した原子は $sp^2 + p$ 的な電子配置になり、真空に突き出した方は $s + 3p$ 的な電子配置になり、電荷の移動を伴って安定化されと考えられる。すなわち、非対称になることによって縮退が解け、ダングリングボンド電子が低い状態をとることにより安定化する。

ダイマー列に沿う方向および隣り合うダイマー列間同士の相互作用により、低温ではダイマーのバックリングの向きが秩序化し、図(c)に示すような、 $c(4 \times 2)$ 構造が形成されている[57,58]。しかしながら、各ダイマーのバックリングの向きは時間的に変化していると考えられており、本論文で扱うような高温領域ではダイマーのバックリングの向きは秩序化しておらず、常に 2×1 構造が形成さ

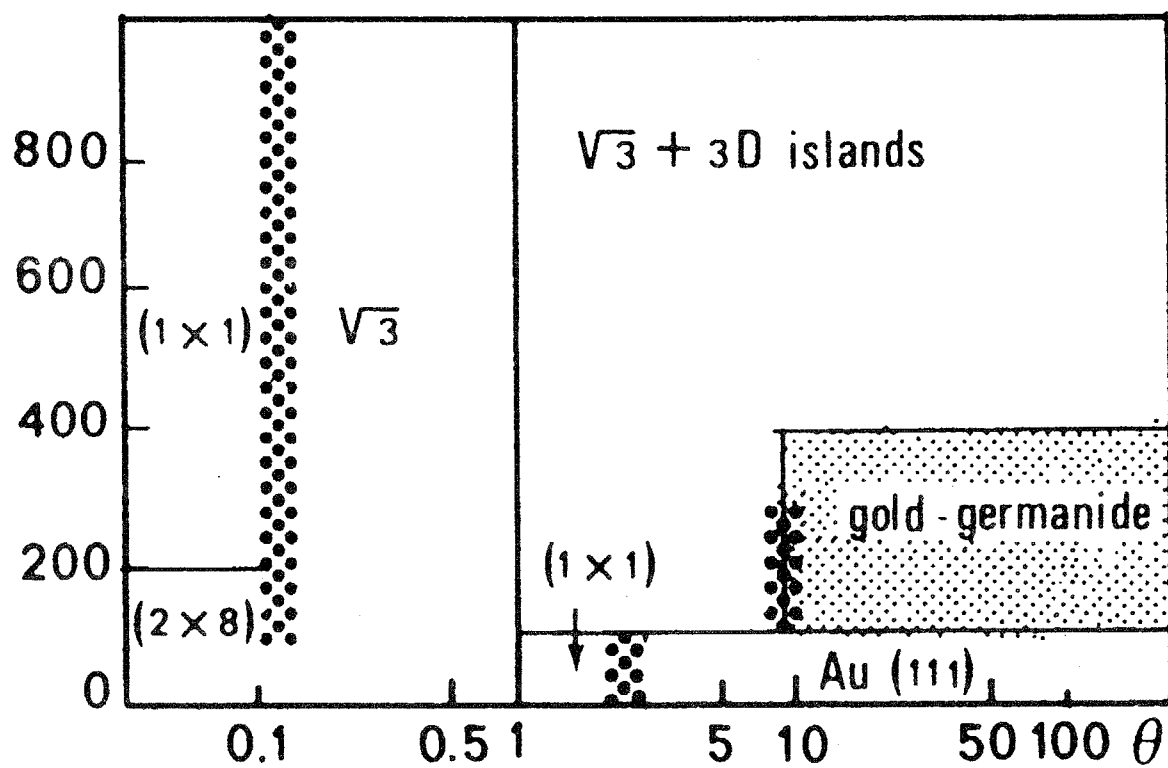


図 1 - 6 Ge(111)面上に形成されるAu吸着構造についてLeLayによって報告された状態図

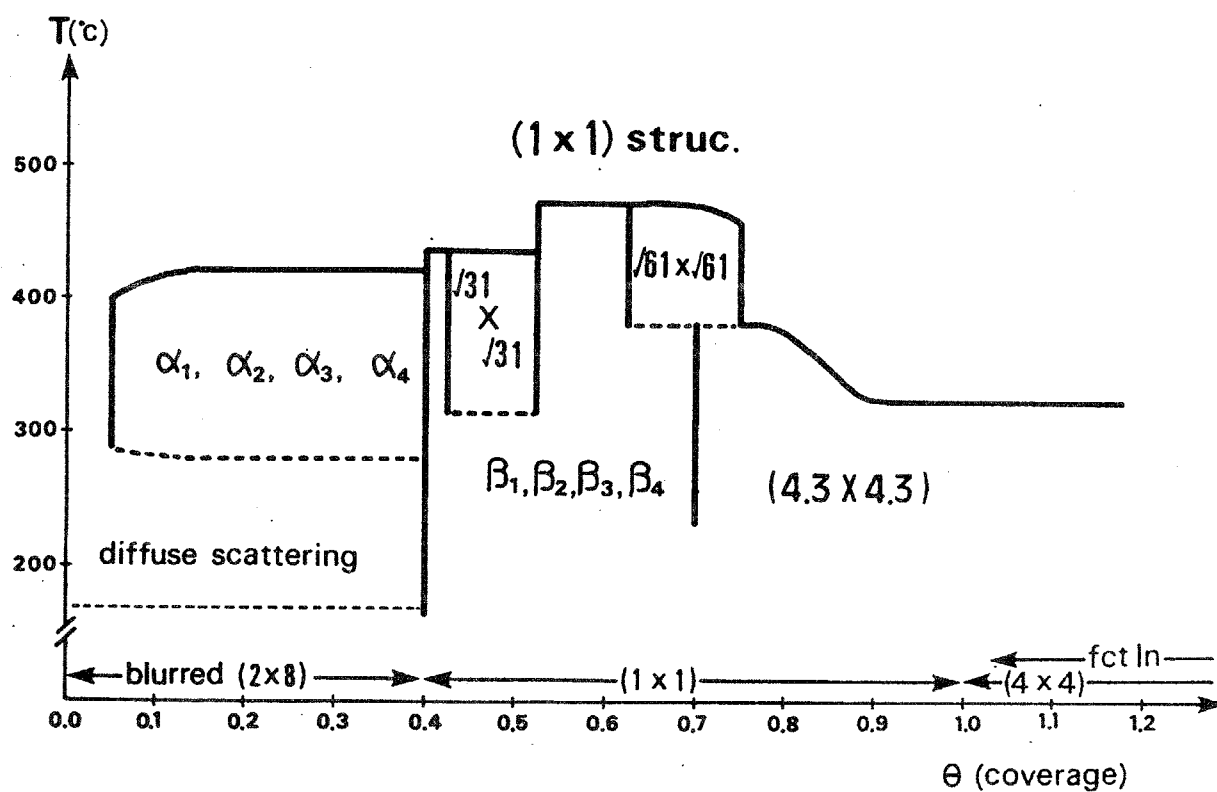


図 1 - 7 Ge(111)面上に形成されるIn吸着構造についてIchkawaによって報告された状態図。

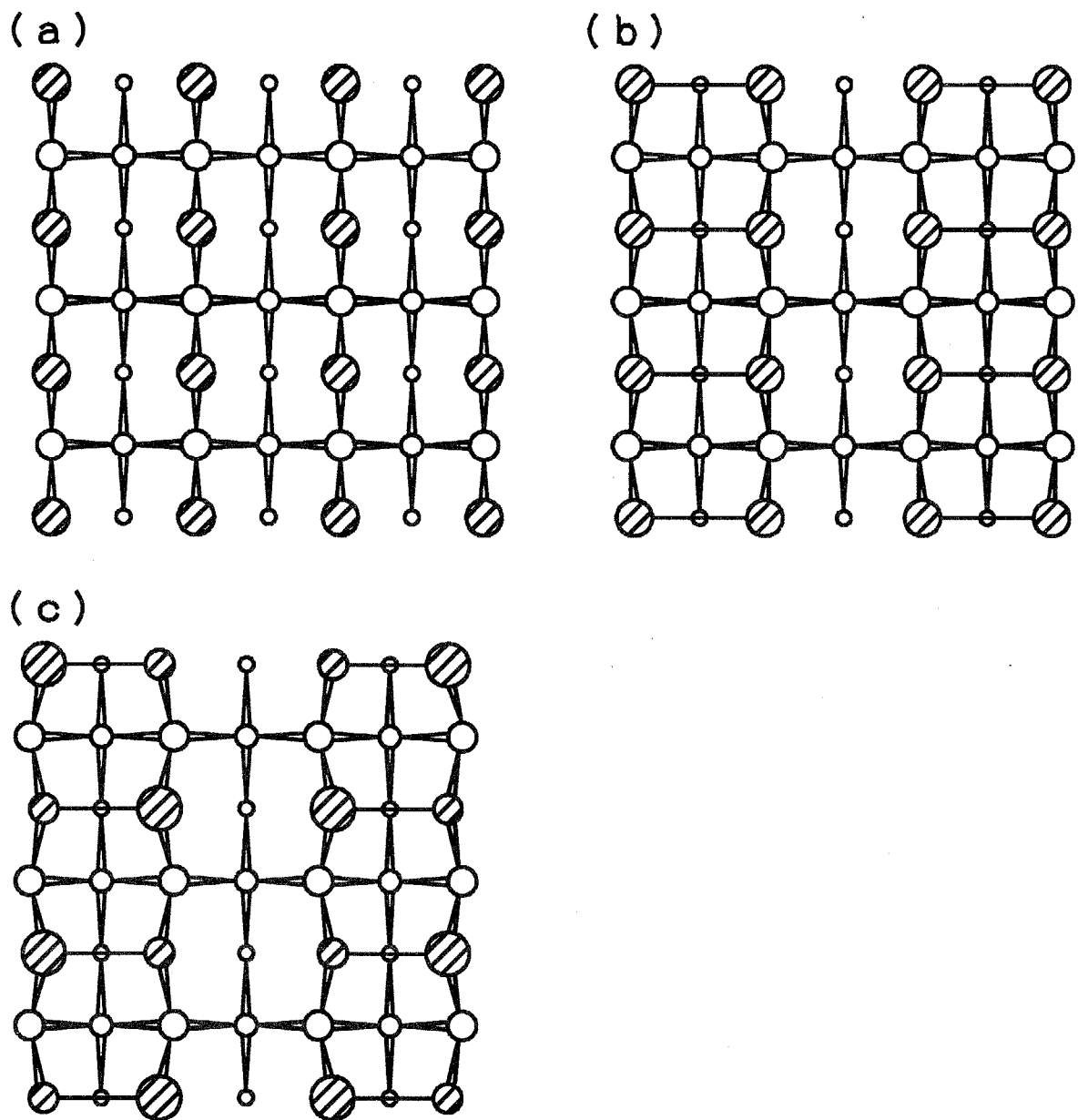


図 1 - 8 Si(001)バルク切断面の模式図(a)とダイマー構造。(b)対称ダイマー構造(2×1 構造)、(c)非対称ダイマー構造($c(4 \times 2)$)。

れている。

1.2.5. Si(001)上の金属吸着構造

Si(001)表面上に金属を蒸着した場合にも、その系に特有な様々な再構成構造が形成される。形成される様々な構造の中で、本論文で下地基盤として用いたSi(001)面上にAuおよびInを蒸着したときに得られる再構成構造について報告されている状態図を図1-9と図1-10にそれぞれ示す[59,60]。Au吸着構造としては、この状態図では報告されていないが、下地加熱のための直流通電効果によって形成される $c(18 \times 2)$ 構造がその後報告されている[61]。本論文中で述べられるSME法の研究遂行時にはAu吸着Si(001)下地基板として $\sqrt{26 \times 1}$ -Au構造と $c(18 \times 2)$ -Au構造として知られていた再構成構造表面を用いて報告した[28,29]。しかしながら、第6章でも述べるように、Au吸着Si(001)構造で最も高温の領域で安定な構造としては、“ 5×3.2 ”が本研究において初めて見いだされ、この構造が、本論文の実験条件で形成される唯一のAu吸着Si(001)構造であることが分かった。そこで、本論文ではSME法の研究についての記述部分も含めて $\sqrt{26 \times 1}$ 構造ではなく“ 5×3.2 ”構造と記した。Au吸着構造については本研究で明らかになった点について結果のところで詳しく述べる。In吸着Si(001)基盤としては、比較的高温で形成される 4×3 -In構造を用いている。

1.3. 薄膜成長とサーファクタント媒介エピタキシー

1.3.1. 薄膜成長

薄膜の成長については古くから多くの研究が行われてきた。その結果、現在では薄膜の成長は以下に挙げる3つの成長様式に分類できることが知られている[62]。すなわち、(a)基盤表面上に層状に成長するFrank van der Merwe成長(FM成長)[63]。(b)基盤表面上にはじめから島状に成長するVolmer Weber成長(VW成長)[64]。(c)成長の初期には層状に成長し、その後ある厚さまで層状成長が継続し、ある厚さから島状成長をはじめるStranski-Krastanov成長(SK成長)である[65]。それぞれの成長様式を示す模式図を図1-11に示した。これらの成長様式の内、どの成長様式が実現されるかは、下地結晶と成長結晶との相互作用やそれぞれの表面エネルギー、そして格子定数の関係等によって決定される。本論文で扱うSi表面上の金属やGeの成長は、SKモードで成長することは広く知られている。また、Si(111)表面上のSiの成長についてはFMモードで成長する。

1.3.2. サーファクタント媒介エピタキシー

3種類の成長様式の内どの成長様式が実現されるかは、下地結晶と成長結晶の相互作用やそれぞれの表面エネルギーの大小関係だけでなく、2つの結晶の構造

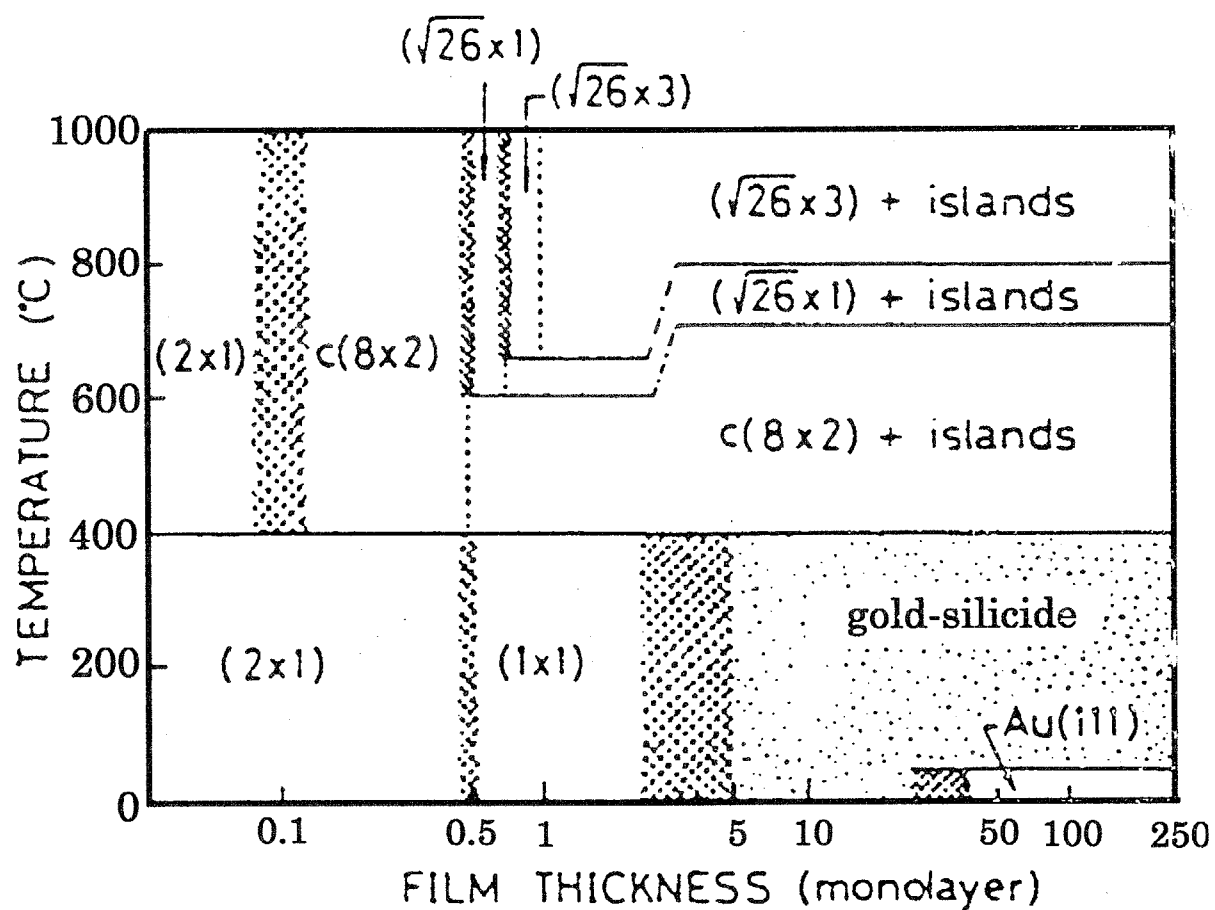


図 1 - 9 Si(001)面上に形成されるAu吸着構造についてOuraらによって得られた状態図。第 6 章で述べるように、最近の研究から、図中 $\sqrt{26} \times 1$ 構造、及び $\sqrt{26} \times 3$ 構造は、“ 5×3.2 ”構造であると考えられる。

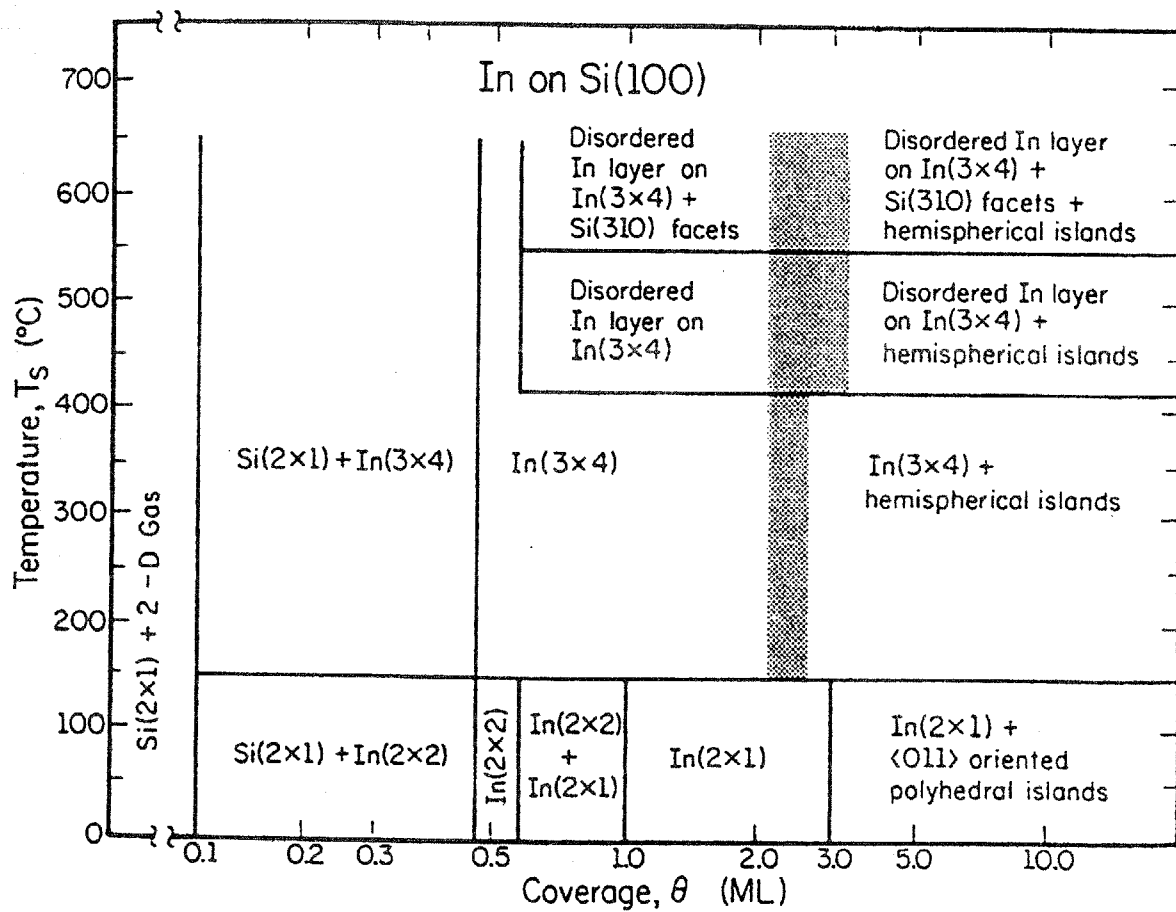
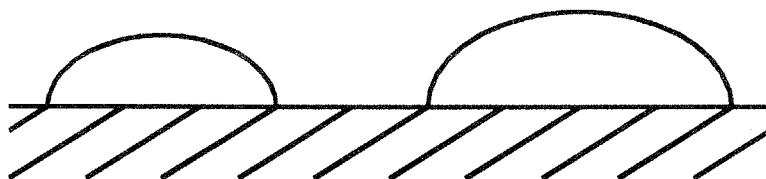


図 1 - 1 0 Si(001)面上に形成されるIn吸着構造についてKonoらによって得られた状態図。

(a) FM mode



(b) VW mode



(c) SK mode

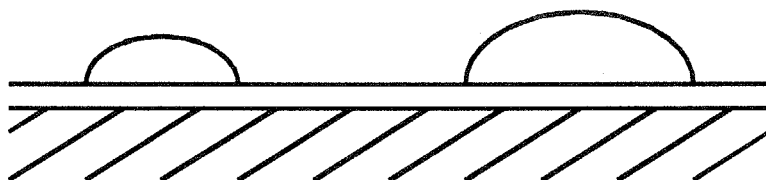


図 1 - 1 1 結晶成長様式を示す模式図。(a) Frank-van der Merwe (F - M) 成長、
(b) Volmer-Weber (V - W) 成長、(c) Stranski-Krastanov (S - K) 成長

や格子定数の関係によって決まる。従って、下地物質と成長物質が等しいホモエピタキシャル成長と異なり、下地物質と成長物質が異なるヘテロエピタキシャル成長においては、下地結晶と成長結晶の組み合わせが決まれば、成長モードが決まってしまう。Si・Ge超格子等の半導体ヘテロエピタキシャル成長においては、その界面をできるだけ急峻にして結晶性が高く平坦な表面を持つヘテロ構造を得たいという要求がある。こうした要求に対して1989年にSME法が提唱された。この手法は、下地基盤結晶表面上に異種原子（サーファクタント）を1原子層程度吸着させることにより基盤結晶の表面の構造と物性（表面エネルギー）を変化させ、下地基盤結晶表面上での成長膜のエピタキシーを促進させる手法である。従って、下地基盤結晶と成長結晶の組み合わせを変えずに薄膜成長の制御を行うことが期待できる。サーファクタントを用いることで期待される効果を幾つか挙げてみると、上で述べたように成長モードを変化させることがまず挙げられる。すなわち、VWモードやSKモードで成長するような下地・成長結晶の組み合わせでも、FMモードへと変化させることが期待される。また、ヘテロエピタキシャル成長においては、界面の急峻性を向上させることも期待される。SME法の研究としては、上記のような効果を持つサーファクタントとしてどのような物質を用いたら良いかを調べるのがまず重要であろう。また、基礎的な面からの興味としては、成長様式の変化を与えるのはどのような機構によるのかについて調べることも重要である。さらに、Si(111)面上のGeの成長については、格子の不一致が大きいために、Geの膜厚が大きくなった段階で不一致転位が導入されることから、不一致転位の導入機構にサーファクタントの存在がどのような影響を与えるのかについて調べることも興味深い点である。本研究では、サーファクタントとしてAuやInを用いたときに、Si表面上でのSiやGeの成長がどのような影響を受けるのかについて、その場電子顕微鏡観察法によって調べるばかりでなく、従来はほとんど行われていなかった、成長中の表面再構成構造の変化や、それに伴う表面の分域構造の変化がSiやGeの成長にどのような影響を与えるか、また、Inをサーファクタントとして用いた場合については、やはり従来行われてこなかった、Geの3次元成長と界面転位の導入過程におけるサーファクタントの影響に注目して研究を行った。

最後に、SME法において、その効果の他に重要な点の1つである、サーファクタントの表面偏析について述べておく。図1-12(a)に示すように、下地基盤上に表面が荒れた薄膜が形成するような系に適当なサーファクタントを選んで用いた場合、サーファクタントと成長物質の原子組み替えが起こり、成長表面が常にサーファクタント層で覆われていれば（表面偏析）、成長物質はサーファクタント層の上に吸着し、原子組み替えを行いながら成長することになり、(b)に示すように平坦な表面を持つ成長薄膜を得ることが期待される。それに対し、サーファクタントが成長膜により埋め込まれてしまえば、(c)に示すように、2層目以降の成長は従来の薄膜成長である(a)と変わらないことになり、サーファクタント効果は期待できない。このように、サーファクタントが表面偏析することは、SME法におけるサーファクタントの基本条件である。そこで、本論文では、サ

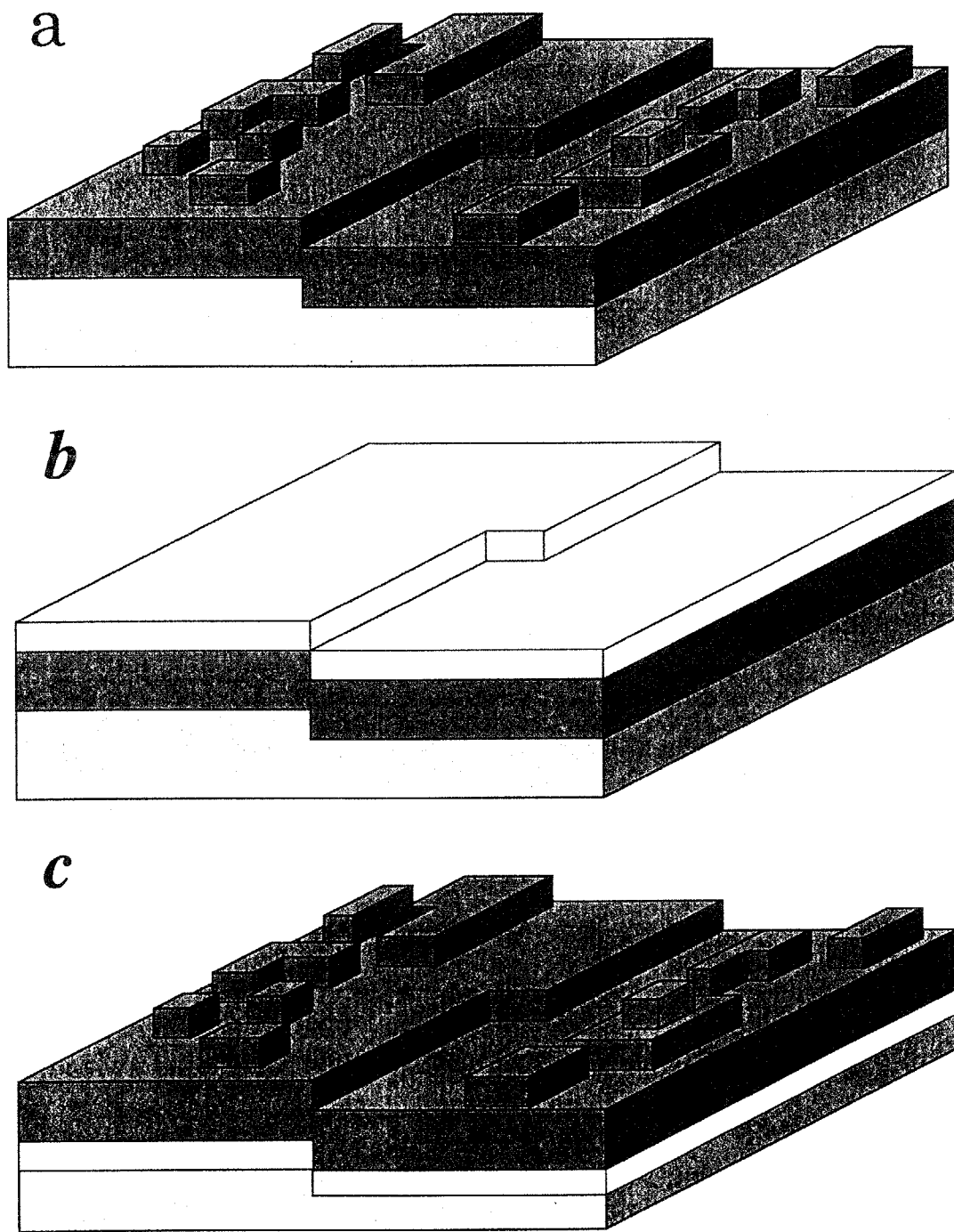


図 1 - 1 2 S M E 法についての模式図。(a)サーファクタントが表面偏析する場合。(b)サーファクタントが埋め込まれてしまう場合。

サーファクタントの表面偏析の有無やその過程について述べる。

1.4. 金属吸着に伴う自己組織的表面形態変化

Siのある低指数面上に金属が吸着すると、1.2.節で述べたように、吸着種、吸着量、下地温度に依存して、表面にはその系に特有な再構成構造が形成されるが、微斜面上に金属が吸着した場合には、原子スケールの構造が変わるばかりでなくメゾスコピックなスケールでの表面の形態も強く影響を受ける[23-37]。これは、金属吸着による表面再構成構造の変化により表面自由エネルギーやステップの自由エネルギー、ステップ間相互作用が変化するためである。上に述べた変化により、微斜面の一定間隔ステップの配列は吸着により壊れて2種類以上の異なる面方位の表面の配列構造へと変化する。この様にして、平坦な領域とステップが集まった領域が交互に並び、自己組織的にhill and valley構造が形成される。このような表面形態の変化は系の全表面積は増大するものの、系の全表面自由エネルギーは減少する為に起こると考えられる。このことを模式的に示したものを図1-13に示す。

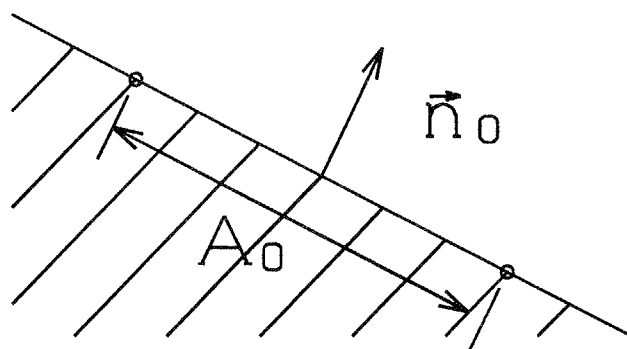
近年、半導体や金属の表面上における吸着誘起のステップバンチングやファセット形成についての幾つかの研究が行われているが[27-44]、従来のほとんどの研究は最終的に得られる形態に注目して研究されており、そのダイナミクスについて注目して行った研究はほとんどない。そこで、本研究ではSi(001)面、およびSi(111)面の微斜面上にAuを蒸着することによってどのような表面形態変化が起こるのかについて調べることは勿論、Si(001)面やSi(111)面から傾斜した表面上での、ステップバンチング、及びファセット形成のダイナミクスと、そのような形態変化を引き起こす原因について、その変化の過程で形成される再構成構造との関連に注目してその場電子顕微鏡観察および、高分解能低速電子回折法によって研究を行った。

1.5. 本研究の目的

前節までに述べてきたように、Si表面上に金属を吸着することによって表面構造や物性が著しく変化し、それによって表面上のメゾスコピックな構造が大きく変化する。本研究では、金属吸着によって改質した表面におけるこれらの変化に関して、Siの低指数表面においてはSME法、微斜面や高指数表面においては金属吸着に伴う自己組織的形態変化とそれらのダイナミクスを調べることを研究の目的とした。

1.3.の節で述べてきたように、SME法は結晶成長を制御する方法の1つとして非常に有用な手法であると考えられる。しかしながら、動的過程のその場観察による研究はあまり行われておらず、SME法の詳細については未解決な点が多い。第1にある物質をサーファクタントとして選んだときに、成長モードはどのように変化するのか、また、その様な変化はどのような機構で起きるのかなどであ

(a)



(b)

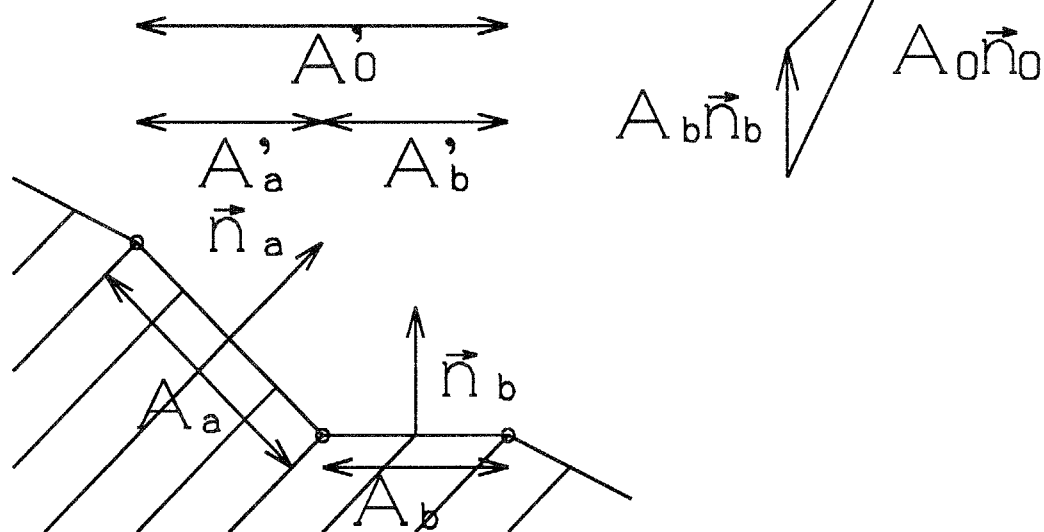


図 1 - 1 3 表面エネルギーの変化により微斜面の一定間隔ステップの配列は壊れ、2 種類以上の異なる面方位の表面の配列構造へと変化する時の表面エネルギーとそれぞれのファセットの表面エネルギーの関係。

る。本研究においては、AuとInをサーファクタントとして用いた場合に、起きる成長様式の変化と、その変化をもたらす要因を明らかにすることを1つの目的としており、そのためにREM-RHEED法やTEM-TED法により、成長中のその場観察を行った。また、サーファクタント原子の表面偏析はどのようにおこり、表面上のどのような場所から表面偏析するのも明らかにはなっていない。本研究ではこの点についての説明も試みた。

Si上のGeの成長はSKモードで成長する。SK成長において、何層かの層状成長の後に島状成長が始まる理由は、下地結晶と成長物質との格子の不一致や蒸着によって生成した薄膜が成長物質が本来持つバルクの結晶構造と異なる等の原因により、成長膜の歪みのエネルギーが蒸着膜の厚みの増大とともに増大し、層状成長が続けられなくなり、島成長をすることによって歪みのエネルギーの増加を抑えるということである。また、SiとGeは格子の不一致が4%と大きいことから、Si上にGeが成長する際に界面に不一致転位が導入される。

このような場合に、サーファクタントで下地表面を覆い、下地の表面エネルギーを変化させることで清浄表面上の薄膜形成とは異なった成長モードで成長膜が形成されることが予想される。しかし、成長時の薄膜形成過程の変化の原因や、界面転位形成にサーファクタントがどのような影響を与えるのかについては明らかにはなっていない。そこで、SME法により、Ge薄膜の表面エネルギーがどのように変化するのか、また、格子歪みを緩和するために導入される不一致転位の導入過程にサーファクタントがどのような影響を及ぼすかについて調べることを目的として研究を行った。

一方、1.4.節で述べたように、結晶成長用の基板としてSiの低指数表面ばかりでなく微傾斜表面や高指数面の構造や安定性についての研究が数多く行われるようになってきた。SME法と同様に、ある種の”サーファクタント”を用いることで表面の構造や物性ばかりでなく、マクロな形態も変化させることができると考えられる。本論文の後半部分では、表面形態の制御のための基礎的な実験として、金属吸着誘起のステップバンチングやファセット形成の過程について調べた。具体的には、どのような方位の面がAu吸着により安定化されるのか。また、どのような機構でその面が安定化されるのか。更に、ステップバンチングが起きる際のカイネティクスや、ファセットが形成されて得られた表面形態がどのような要素によって決まるのかについて調べることを目的として研究を行った。

1.6. 本論文の構成

本研究ではSME法における成長のメカニズム、表面構造の変化やその変化が成長に与える影響を説明することを目的の1つとして実験を行っているが、この目的を達成するために結晶成長中の様子の”その場”観察を行っている。第2章においては、”その場”観察を行うために本実験で用いた超高真空電子顕微鏡装置、SPA-LEED装置、およびそれらの観察方法の特徴について述べる。

第3章では、AuやInをサーファクタントとして用いた場合に、Si(111)面上での

Siのホモエピタキシャル成長がどの様に変化するか、また、その変化はどのような理由で起きるのかについてREM-RHEED法により明らかになった点を述べる。

第4章では、AuやInをサーファクタントとして用いた場合に、Si(111)表面上でのGeの成長がどのような変化をするのか、また、それはどのような原因によるのかについて、Auを用いた場合については、REM-RHEEDを用いて明らかになった点について、また、Inを用いた場合については、REM-RHEED法及びTEM-TED法を用いて明らかになった点について述べる。

第5章では、AuやInをサーファクタントとして用いた場合に、Si(001)表面上でのGeの成長がどのような変化をするのか、また、それはどのような原因によるのかについて、REM-RHEED法を用いて明らかになった点について、第4章との比較を交えて述べる。

第6章では、Si(001)面から傾斜した微斜面上でのAu吸着誘起のステップバンチングの過程やファセット形成過程のダイナミクスや、その結果得られたhill and valley構造のAu蒸着条件依存性、Si(001)面及びファセット形成により現れるSi(119)面上のAu吸着誘起の再構成構造について、REM-RHEED法、およびSPA-LEED法によって明らかになった点について述べる。更に、ステップバンチングやファセット形成が起きる原因、及びステップバンチングのカイネティクスについても、本実験で明らかになった点について述べる。

第7章では、Si(111)面から約 10.5° 傾いた準安定な面の1つであるSi(hhm)($m/h=1.4\sim 1.5$)面上にAuを蒸着したときに起こる複雑な表面形態変化のダイナミクスについてSPA-LEEDにより明らかになった点について述べる。

第8章は本研究により明らかになった点についてのまとめを述べる。

参考文献

- [1] M.W.Copel, M.C.Reuter and R.M.Tromp, Phys.Rev.Lett. **68** (1989)632.
- [2] H.Minoda, Y.Tanishiro, N.Yamamoto and K.Yagi, Appl.Surf.Sci. **60/61**(1992)107.
- [3] H.Minoda and K.Yagi, Ultramicroscopy **48**(1993)371.
- [4] H.Minoda, Y.Tanishiro, N.Yamamoto and K.Yagi, Surf.Sci. **287/288**(1993)915.
- [5] H.Minoda, Y.Tanishiro, N.Yamamoto and K.Yagi, Surf.Rev.Lett. **2**(1995)1.
- [6] H.Minoda, Y.Tanishiro, N.Yamamoto and K.Yagi, Surf.Sci. **331-333**(1995)913.
- [7] H.Minoda, S.Sakamoto and K.Yagi,Surf.Sci. **381**(1997)1.
- [8] H.Minoda, Y.Tanishiro, N.Yamamoto and K.Yagi, Surf.Sci. **357/378**(1996)418.
- [9] H.Minoda, Y.Tanishiro, N.Yamamoto and K.Yagi, Porc.MRS **404**(1996)131.
- [10] H.Nakahara and M.Ichikawa, Surf.Sci. **298**(1993)440.
- [11] S.Iwanari and K.Takayanagi, J.Cryst.Growth **119**(1992)241.
- [12] S.Iwanari, Y.Kimura and K.Takayanagi, J.Cryst.Growth **119**(1992)241.
- [13] J.Falta, M.Copel,F.K.Legoues and R.M.Tromp, Appl.Phys.Lett. **62**(1993)2962.

- [14] B.Voigtlander, A.Zinner, T.Weber and H.P.Bonzel, Phys.Rev. **B52**.(1995)7583.
- [15] G.Meyer, B.Voigtlander and N.M.Amer, Surf.Sci. **273**(1992)L541.
- [16] H.Hibino, N.Shimizu, K.Sumitomo, Y.Shinoda, T.Nishioka and T.Ogino, J.Vac.Sci.Technol. **A12**(1994) 23.
- [17] M.Horn von Hoegen, F.K.LeGoues, M.Copel, M.C.Reuter and R.M.Tromp, Phys.Rev. **B67**(1991)1130.
- [18] M.Horn von Hoegen, M.Pook, A.A.Falou, B.H.Muller and M.Henzler, Surf.Sci. **284**(1993)53.
- [19] P.C.Zalm, G.F.A.van de Walle, D.J.Gravesteijn and A.A.van Gorkum, Appl.Phys.Lett. **55**(1989)2520.
- [20] K.Sakamoto, H.Matsuhata, K.Kyoya, K.Miki and T.Sakamoto, Jpn.J.Appl.Phys. **33**(1994)2307.
- [21] K.Fujita, S.Fukatsu, H.Yaguchi, T.Igarashi, Y.Shiraki and R.Ito, Jpn.J.Appl.Phys. **29**(1990)L1981
- [22] K.Sakamoto, K.Kyoya, K.Miki, H.Matsuhata and T.Sakamoto, Jpn.J.Appl.Phys. **32**(1993)L204.
- [23] U.Drodofsky, J.Stuhler, Th.Schulzu, M.Drewsen, B.Brezer, T.Pfau, J.Mlynek, Appl.phys. **B65**(1997)75 5.
- [24] M.F.Crommie, C.P.Lutz, D.Eigler, Nature **363**(1993)521.
- [25] T.Hashizume, S.Heike, M.Lutwyche, S.Watanabe, K.Nakajima, T.Nishi, Y.Wada, Jpn.J.Appl.Phys. **35**(1996)L1085.
- [26] For example, H.Kamada, J.Temmyo, M.Notomi, T.Furuta, T.Tamamura, Jpn.J.Appl.Phys. **36**(1997)419 4.
- [27] E.Suliga and M.Henzler, J.Vac.Sci.Technol. **A1** (1983)1507.
- [28] H.Minoda, K.Yagi, F.-J.Meyer zu Heringdorf, A.Meier, D.Koeler and M.Horn von Hoegen, Phys.Rev. **B59** (1999)2363.
- [29] H.Minoda, K.Yagi, F.-J.Meyer Zu Heringdorf, A.Meier, D.Koeler and M.Horn von Hoegen, Surf.Sci. **402-404** (1998)464.
- [30] H.Minoda, K.Yagi, F.-J. Meyer zu Heringdorf and M.Horn von Hoegen, submitted to Surf.Sci.
- [31] H.Minoda and K.Yagi, In preparation.
- [32] H.Minoda and K.Yagi, Surf. Sci. in press
- [33] Y. Takahashi, H.Minoda, Y.Tanishiro, K.Yagi, Surf.Sci. in press.
- [34] H.Minoda, Y.Takahashi, Y.Tanishiro, K.Yagi, Surf.Sci. in press.
- [35] L.Seehofer, S.Huhs, G.Falkenberg, R.L.Johnson; Surf.Sci. **329**(1995)157.
- [36] K.Aoki, H.Minoda, Y.Tanishiro and K.Yagi, Surf.Rev.Lett. **5**(1998)653.
- [37] K.Aoki, T.Suzuki H.Minoda, Y.Tanishiro and K.Yagi, Surf.Sci. **408**(1998)101.
- [38] P.R.Pukite and P.I.Cohen, Appl.Phys.Lett. **50**(1987)1739.
- [39] J.Wasserfall and W.Ranke, Surf.Sci. **315**(1994)237.
- [40] M.Jalochowski, M.Strozak and R.Zdyb, Surf.Sci. **375**(1997)203.
- [41] J.S.Ozcomert, W.W.Pai, N.C.Bartelt and J.E.Reutt-Robey, Phys.Rev.Lett. **72**(1994)258.
- [42] S.Folsch, G.Meyer, K.H.Rieder, M.Horn von Hoegen, T.Schmidt and M.Henzler, Surf.Sci. **394** (1997)60.
- [43] A.Meier, P.Zahl, R.Vockenroth and M.Horn von Hoegen, Appl.Surf.Sci. **123/124**(1998)694.

- [44] X.-S.Wang and E.D.Williams, Surf.Sci. **400**(1998)220.
- [45] R.E.Schlier and H.E.Farnsworth, J.Chem.Phys. **30**(1959)917.
- [46] K.Takayanagi, Y.Tanishiro, S.Takahashi and M.Takahashi, Surf.Sci. **164**(1985)367.
- [47] S.Ino Reflection High energy electron diffraction and reflection electron imaging of surfaces, Eds. P.K. Larsen, P.J.Dobson, Plenum, (1988), p3.
- [48] T.Hasegawa, K.Takata, S. Hosaka and S. Hosoki, J.Vac.Sci.Technol. **A8**(1990)241.
- [49] S.Baba, H.Hirayama, J.M.Zhou and A.Kinbara, Thin Solid Films **90**(1982)57.
- [50] M.Kawaji, S.Baba and A.Kinbara, Appl.Phys.Lett. **34**(1979)748.
- [51] A.Kawazu and H.Sakama, Phys.Rev. **B37**(1988)2704.
- [52] J.C.Woicik, T.Kendelewicz, A.H.Gomez, A.B.Andrews, B.S.Kim, P.L.Cowan, K.E.Miyano, C.E.Bouldin, B.A.Karlin, G.S.Herman, J.L.Erskine, P.Pianetta, W.E.Spicer, J.Vac.Sci.Technol. **A11**(1993)2359.
- [53] C.Collazo-Davila, L.D.Marks, Y.Tanishiro, K.Nishii, Surf.Rev.Lett. **4**(1997)65.
- [54] R.S.Becker, BS.Swartzentruber, J.S.Vickers,T.Klitsner, Phys.Rev. **B39**(1990)1633.
- [55] G.Le Lay, Surf.Sci. **132**(1983)169.
- [56] M.Ichikawa, T.Doi and K.Hayakawa, Surf.Sci. **159**(1985)133.
- [57] Z.Zhu, N.Shima and M.Tsukada, Phys.Rev. **B40**(1989)11868.
- [58] T.Tabata, T.Aruga and Y.Murata, Surf.Sci.**179**(1987)L63.
- [59] K.Oura, Y.Makino and T.Hanawa, Jpn.J.Appl.Phys. **15**(1976)737.
- [60] J.Knall,J.-E.Sundgren,G.V.Hansson and J.E.Greene, Surf.Sci. **166**(1986)512.
- [61] A.Yamanaka Y.Tanishiro and K.Yagi, Surf.Sci. **264**(1992)55.
- [62] E.Bauer, Z. Kristallogr. **110**(1958)423.
- [63] F.C.Frank and J.H.van der Merwe, Proc.Roy.Soc. **A198**(1949)205.
- [64] M.Volmer and A.Weber, Z.Phys.Chem. **119**(1926)277.
- [65] J.N.Stranski and L.Krastanov, Ber.Akad.Wiss.Wien **146**(1938)797.

第2章 実験

2.1. 電子顕微鏡

2.1.1. 実験装置と観察方法

実験には2種類の超高真空電子顕微鏡と超高真空・高分解能低速電子回折装置を用いた。第3章から第5章で述べるSME法についての実験全てと、金属吸着に伴う自己組織的表面形態変化の実験の一部については日本電子社製のJEM100Bを超高真空対応に改造したものをを用いた[1]。また、第6章で述べる金属吸着に伴う自己組織的表面形態変化の実験のほとんどについては日本電子社製の超高真空電子顕微鏡JEM1200EXSを用いた[2]。

JEM100Bには、2種類の金属を同時に蒸着することが可能な蒸着装置と、Si蒸着のための電子銃加熱の蒸着装置が備えてある。蒸発源としては、タングステン製フィラメントに金属を溶かしつけたものをを用いた。金属蒸着用の蒸着装置は2つの蒸着用のフィラメントをセットできるようになっており、2つの蒸着用のフィラメントの間に仕切を設けている。また、それぞれのフィラメントに独立に電流を流すことができるようになっており、蒸発源をそれぞれ独立に加熱することが可能である。従って、2種類の物質が互いに汚染されることなく独立に蒸着することが可能になっている。また、それぞれの蒸発源が見込めるように水晶振動子膜厚モニターが備えられており、それぞれ独立な膜厚の測定が可能となっている。また、この蒸着装置にはシャッターが備え付けてあり、シャッターの開閉により蒸着量の制御を行うことができる。試料と蒸着方向の関係を模式的に示した図を図2-1に示す。サーファクタントであるInやAuとGeは試料の上方から蒸着を行った。従って、REM観察中のサーファクタントやGeの蒸着は困難なため、REMの実験については蒸着中の実時間連続観察は行えなかった。上記の物質の蒸着時には試料ホルダーを約90°回転して試料表面を上方に向け、その状態でサーファクタントあるいはGeの蒸着を行う。その後、試料ホルダーを元の方位に戻して蒸着前の視野と同一視野をその場観察するという方法で観察を行った。また、Siの蒸着にはSi蒸着用に設計制作された電子銃加熱タイプの蒸着装置を用いた[3]。この蒸着装置は試料表面の正面に備えてあり、Siについては蒸着をしながら表面の実時間観察を行った。

この装置には観察室に酸素ガス導入用の配管がされており、直接に試料室への酸素ガスの導入が可能になっている。このガス導入用配管を用いて、酸素ガスを導入しTEM用試料のエッチングを行った。ガス導入用配管はターボ分子ポンプによる差動排気が可能であり、ガス導入前に配管内の差動排気を十分に行い、配管内のガスを酸素ガスで数回バージした後にガス導入を行うことによりガス導入時の不純物ガスの混入を避けている。酸素ガス導入用配管の先端部分のノズルは、試料周りの冷却ユニットの外側までしか行っておらず、試料表面への直接的なガスの吹き付けは可能ではない。しかしながら、酸素ガス分圧の目安として、試料

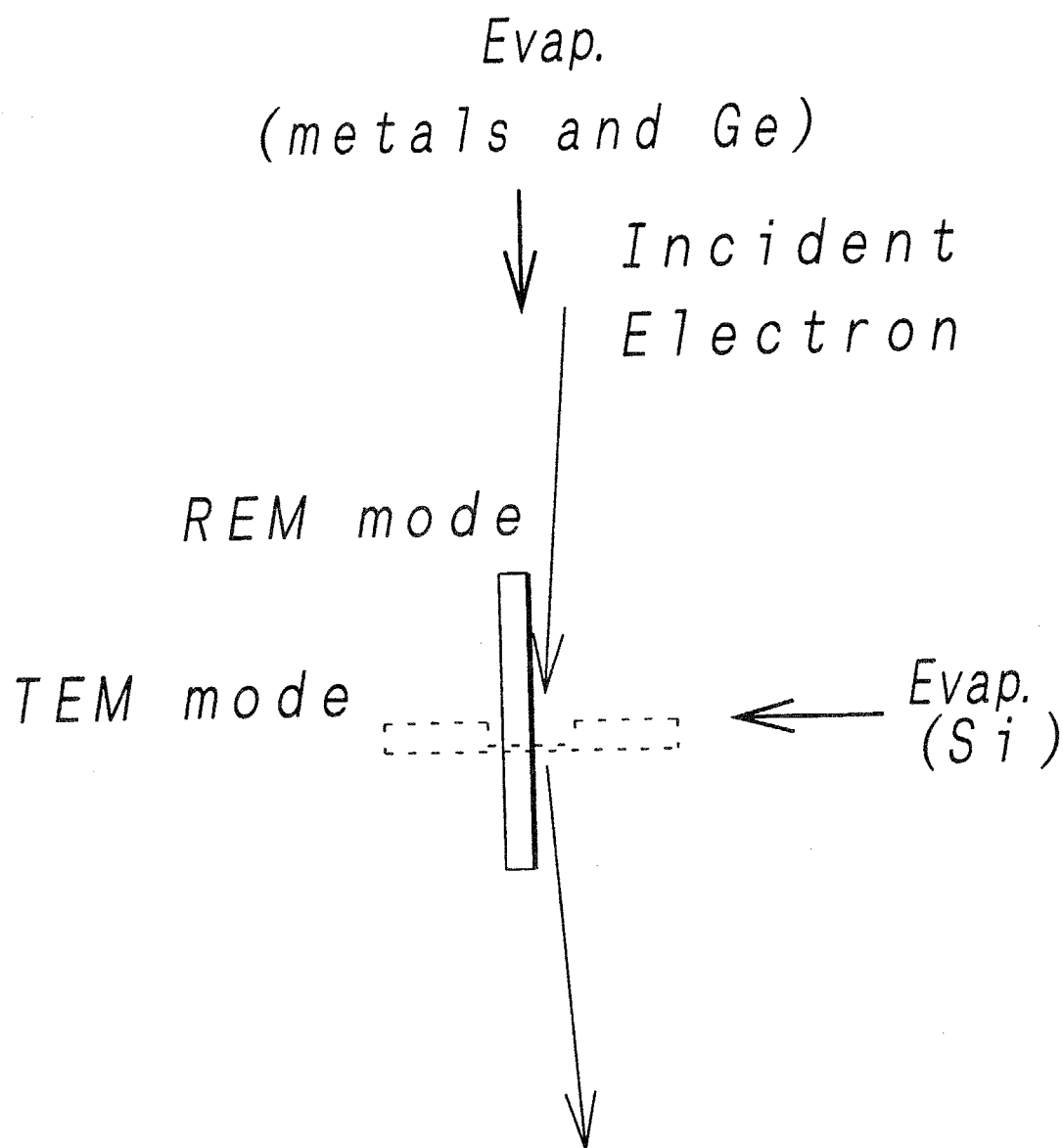


図 2 - 1 試料観察モードとサーファクタントである In、Au や Si、Ge の蒸着の方向を示す模式図。

室の圧力を測定する B A ゲージの圧力の支持値を見て圧力調整を行った。

JEM1200EXSは3室構造になっており、試料を差動排気室に導入した後、試料はターボ分子ポンプにより2時間以上排気を行った後、試料準備室に導入される。試料準備室で700℃以下程度で1昼夜以上試料加熱を行い、試料ホルダーのガス出しを十分行った後、1200℃でのフラッシュを数回行い、試料の清浄化を行なう。その後、試料温度を室温にまで下げてから観察室に導入し、観察室で再び1200℃でのフラッシュを数回行うことにより試料の清浄化を行った。観察室にはAu蒸着装置が備え付けてあり、反射モードでの試料表面観察位置の試料に対して、斜め下45°の位置からAuの蒸着ができるように配置されている。蒸着装置には膜厚測定用の水晶振動子膜厚計がついており、Auの蒸着量の測定ができるようになっている。本論文中的のAuの蒸着量は、表面から45°傾いた位置から蒸着したことを考慮した校正値で表してある。また、金属吸着誘起のファセット形成の実験において、Auの蒸着は下地温度が750℃以上の高温で行われている。このような高温では、表面からのAuの脱離やAu原子のバルク内部への拡散は無視できない。従って、膜厚はAuの蒸着量を示しており、吸着量についてはわからない。Auの蒸発源としては、タングステン線にAuを溶かしつけたものを用い、タングステン線を通電加熱することによりAuを蒸発させている。また、蒸着装置にはシャッターが備え付けてあり、タングステン線を通電加熱後、Auの蒸発速度がほぼ一定になった段階でシャッターを開くことにより、Auの蒸着量や蒸着速度を制御することが可能になっている。また、この装置にはカメラ室の下にテレビカメラが備え付けてあり、Au蒸着中の表面の様子をテレビカメラにより撮影し、実時間観察を行っている。

実験にはREM-RHEED法、およびTEM-TED法を用いた。REM-RHEED法について以下に簡単に説明する。図2-2に示したように、試料に高速電子線（本実験では加速電圧100kV： $\lambda = 3.7 \times 10^{-3} \text{ nm}$ 、または120kV： $3.3 \times 10^{-3} \text{ nm}$ ）を試料表面に対して、すれすれに入射させると試料表面で散乱された電子線は後焦平面で電子回折パターン、すなわちRHEEDパターンを形成する。更に、RHEEDパターン中にある反射波を対物絞りで選び出して結像すると反射像（REM像）を得る。この際、入射電子線の表面垂直方向の運動量成分は小さいため、電子線の固体内部への侵入は極めて浅く、したがって、表面の構造に非常に敏感な像を得ることができる。さらに、REM像においてはステップのセンスはフレネル縞のコントラストによって判断することができる[4]。

図2-2に示したように、電子線の視射角を θ とすると、像には電子線入射方向に対して $\sin \theta$ の寸詰まり（foreshortening）が生ずる。この寸詰まりは以下のように与えられる。

ブラッグ条件 $2 d \sin \theta_B = \lambda$

ここで θ_B はブラッグ角、 λ は、入射電子線の波長、 d は格子面間隔で

$$d = \frac{0.543}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \text{ (nm)}$$

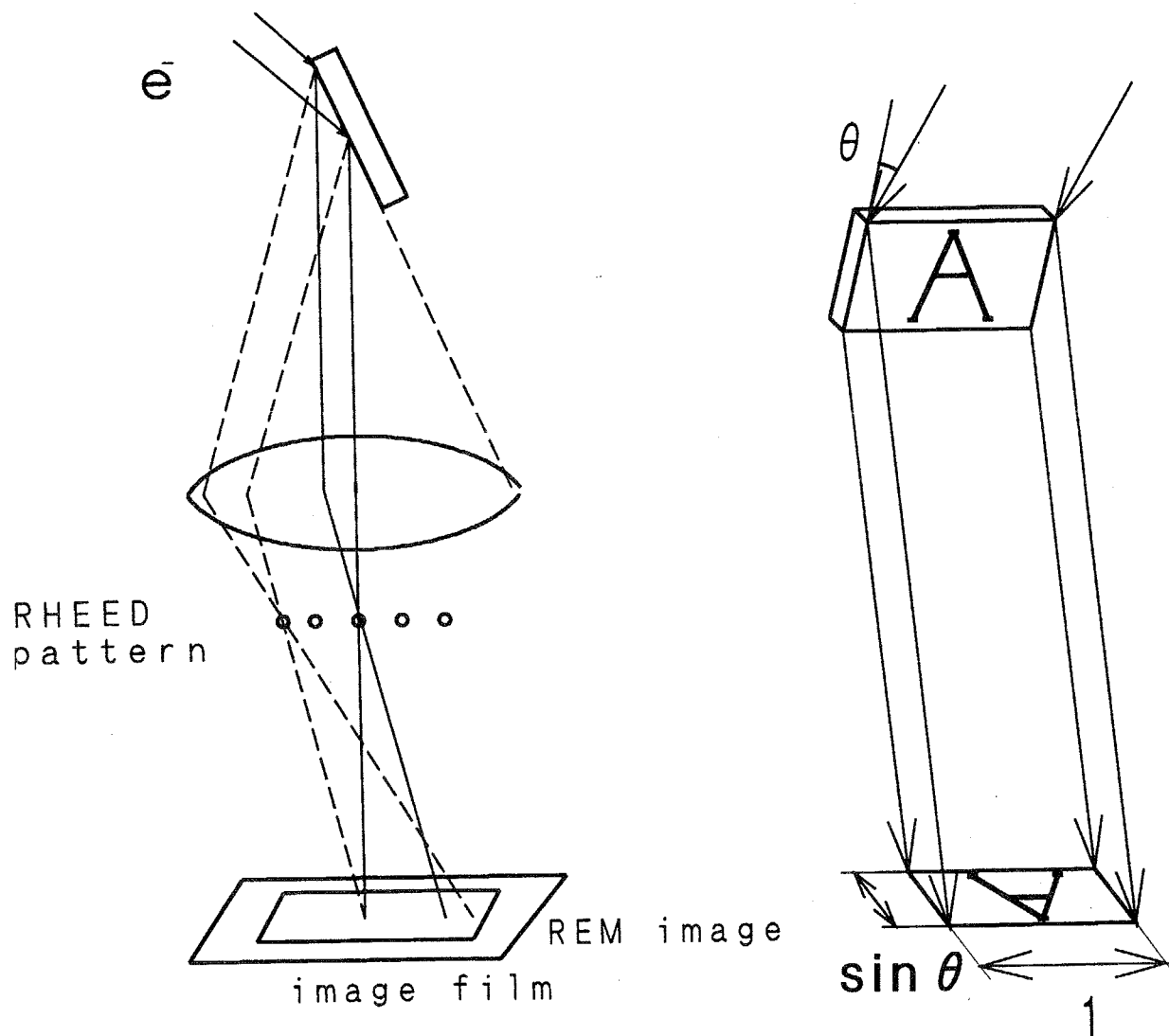


図 2 - 2 R E M - R H E E D 法 の 模 式 図 。

$$\theta_B = \arcsin(0.0035(h^2 + k^2 + l^2)) / 2$$

屈折の法則より、視射角を θ 、屈折率を n とすると

$$\frac{\cos \theta}{\cos \theta_B} = n$$

また、

$$n = \left[1 + \frac{V_0}{E} \right]^{1/2} = 1.00003 \quad \begin{cases} V_0 = 12V \\ E = 100kV \end{cases}$$

ここで、 $V_0 = 12V$ 、 $E = 100kV$ 、または $120kV$ 。従って、

$E = 100kV$ の時、 $\theta = \arccos(1.0003 \cdot \cos \theta_B)$

よって

$$\sin \theta = \sin\{\arccos(1.0003 \cdot \cos \theta_B)\}$$

これを用いると(444)反射の場合 $h = k = l = 4$ として

$$\sin \theta = 1 / 49$$

(008)反射の場合 $h = k = 0$ 、 $l = 8$ として

$$\sin \theta = 1 / 40$$

である。

同様に $120kV$ の加速電圧に対して、(008)反射の場合

$$\sin \theta = 1 / 43$$

である。

第4章で述べるSi(111)面上でのGeの成長を調べるためにTEM-TED法を用いての観察も行った。そこでは、Siの(000)反射と(220)反射の2波を励起する条件にセットし、(000)反射を用いての明視野像または、(220)反射を用いての暗視野像を得て観察を行った。

2.2. SPA-LEED (高分解能低速電子回折法)

2.2.1. 実験装置と実験方法

第6章および第7章で述べるSi(111)やSi(111)微斜面上でのAu吸着誘起ファセッティングの実験にはSPA-LEED装置を用いての実験も行った[5]。圧力 $2 \times 10^{-8} Pa$ 以下の超高真空装置にSPA-LEEDシステムを装備した装置を用いた。装置の模式図を図2-3に示す。SPA-LEEDのシステムは、2つの入射電子線用の電子銃とチャンネルトロン電子線検出器、それに入射および反射電子線を曲げるためのオクタポールと呼ばれる偏向コイルからなっている。また、通常のLEED装置と同様に電子回折パターンの観察用の蛍光スクリーンも備え付けてあるが、本研究には用いていない。

この装置では、様々な方向に散乱される電子線をオクタポールと呼ばれる偏向コイルを用いて曲げて各散乱波ごとにその散乱電子線の強度をチャンネルトロン

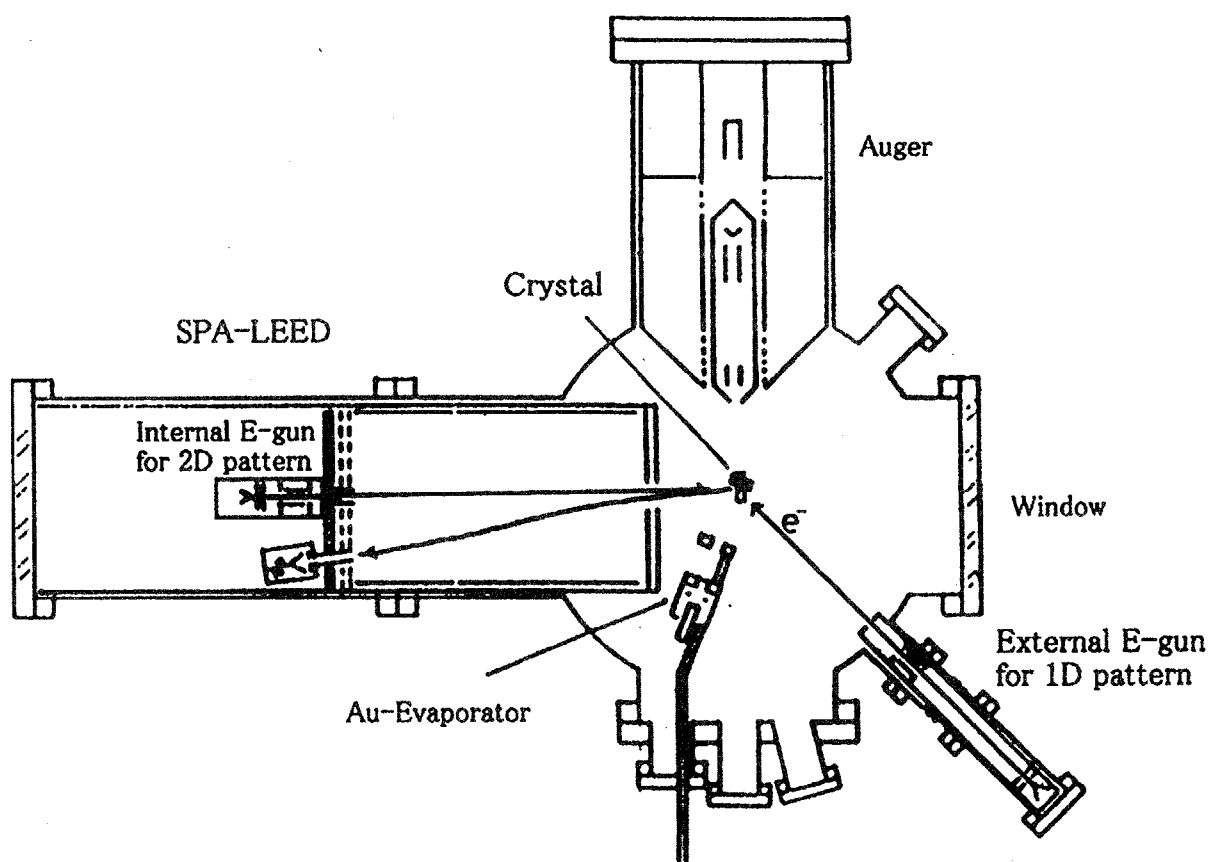


図 2 - 3 SPA - LEED 装置の模式図。

検出器で測定する装置である。模式図を図 2-4 に示す。この装置では、散乱電子線を検出する際に、ゲートタイムを長くにとって S/N 比を高くすることによりバックグラウンドを低く押さえることができる。また散乱電子強度をログスケールで出力することにより、写真撮影を行うような通常の検出方法では強度が弱くて観察できないような散乱電子も観察が可能である。

また、図 2-3 に示したように 2 つの電子銃を使い分けることにより、2 種類の観察モードで観察する事が可能である。internal gun を用いた場合には、表面に対して垂直方向から電子線を入射して表面からほぼ垂直に反射して出てきた散乱電子線を用いて 2 次元の L E E D パターンを得ることができる(以下 internal モード)。external gun を用いる場合には試料を傾ける。この場合、反射電子回折と似た電子銃、試料、検出系の配置になり(以下 external モード)、表面垂直方向から約 60° 傾いた方位から電子線を入射し、同じく 60° 傾いて出射してくる電子線を用いて、低速の反射電子回折パターンを得ることができる[6]。蒸着装置と電子銃、試料および検出系の位置関係を見てわかるように、Au 蒸着中においては internal モードでの観察は不可能であることから、Au 蒸着時の試料表面の形態の観察には external モードを用いた。この手法を用いることにより、Au 蒸着中の表面形態の変化を実時間でモニターすることができる。また、Au 蒸着は L E E D パターンの内(001)面の場合、(001)面の(00)反射を通り、表面が傾斜している方向([110]方向)に沿っての一次元の反射強度分布を連続的に測定することにより、表面形態の変化の様子を調べた。また、(h h m)の場合、 $[\bar{1}12]$ 方向に沿っての一次元の反射強度分布を連続的に測定した。従来、S P A - L E E D によるその場観察は下地表面からの 1 つの反射(Si(001)面を下地基盤として用いる場合(001)面の(00)スポット)のみの強度をモニターに用いたが、本研究では蒸着中の 1 次元の L E E D パターンの反射強度をモニターする手法を考案した。この手法を用いることで、表面形態変化の実時間連続観察を可能にした。

Au の蒸着には電子銃タイプの蒸着装置とタングステンフィラメントに Au を溶かしつけたものとの 2 種類の蒸着装置を用いた。

逆空間では、表面に存在するファセット面に垂直にロッドが立っている。従って、ある波長の電子線を用いて L E E D パターンを撮影した場合、その面方位に対応した位置にファセットからの反射が見られる。例えば、2 種類のファセット A、B により hill and valley 構造が形成されているとすると、図 2-5 に示すように 2 種類のロッド A と B の組が逆空間中に存在する。ファセットロッド A、B の方向はファセット A、B に対して垂直な方向を向いており、どちらのロッドも(00)で示した点を通っている。また、平行に走るファセットロッドは等間隔に並んでおり、その間隔は対応するファセット面の単位長さの逆数に比例している。従って、試料表面に存在するファセットの組のうち(00)ロッドを通り、表面の傾斜方向(図の水平方向)に沿った 1 次元の L E E D 反射の電子線回折強度を様々な入射エネルギーに対して測定し、その 1 次元のパターンを適当な間隔で並べることにより、逆空間におけるロッドの向きを調べることができる(例えば、第 6 章の図 6-4)。この方法を用いてロッドの傾きを解析することにより、どのような面法位のファ

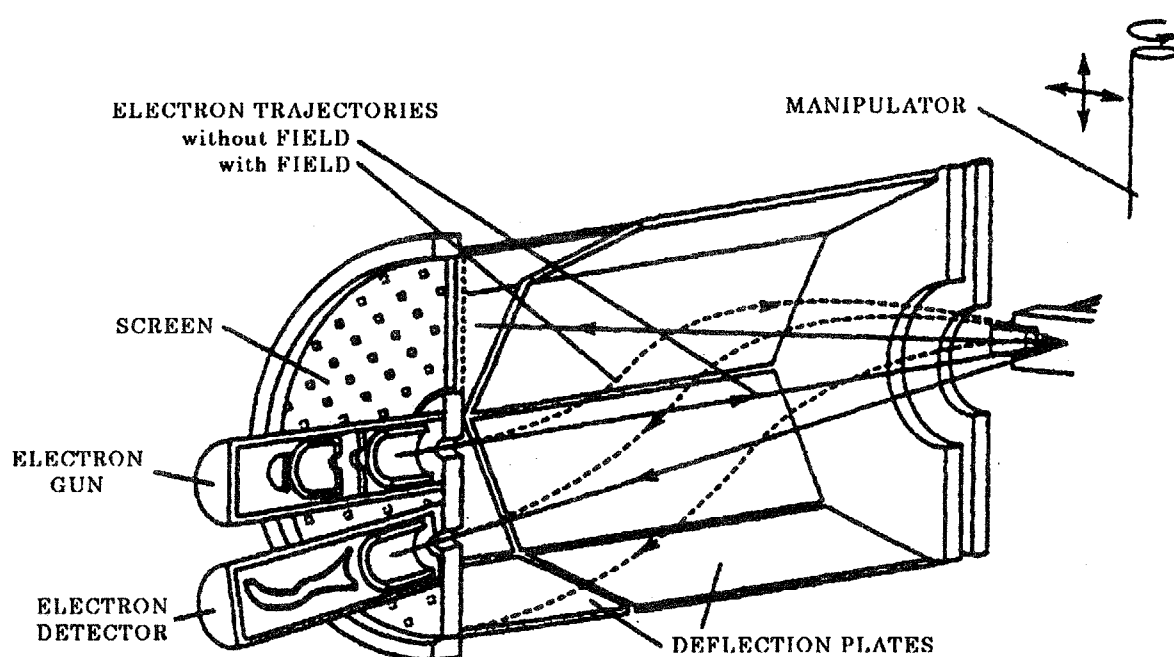


図 2 - 4

internal gunを用いて 2 次元の L E E D パターンを得るときの入射・散乱電子の経路を示す模式図。

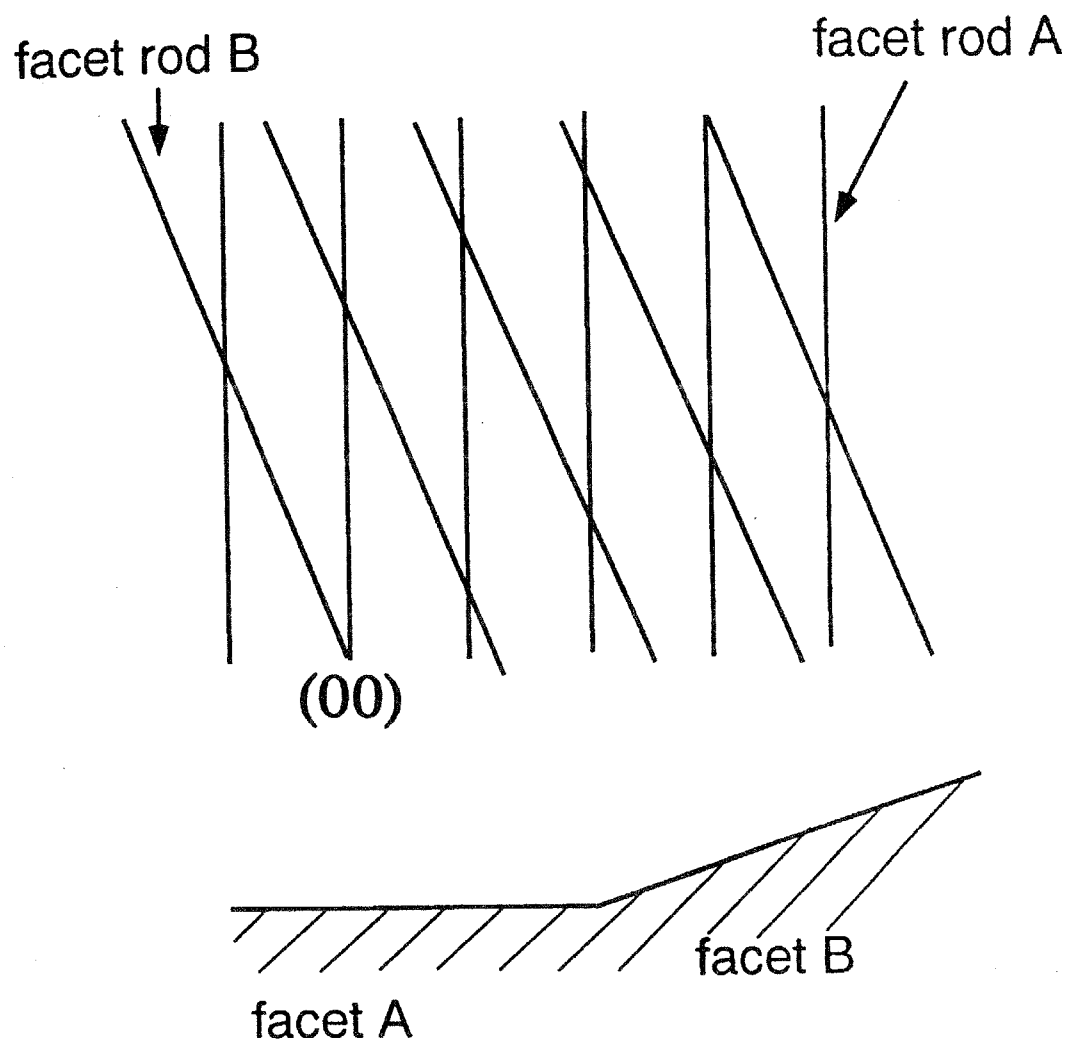


図 2 - 5 表面形態とその表面からの散乱を示す模式図。

セットが形成されているかを調べることができる。また、従来のLEED法と同様に、この装置ではinternal gunを用いることで2次元のLEEDパターンを観察、撮影することが可能であり、表面再構成構造の解析を行うことができる。

上に述べたように、ある入射エネルギーに対してファセットロッドの位置は決まっているので、external gunを用いて電子線を入射し、Au蒸着中の様々な散乱電子線の強度や位置をモニターすることで表面形態変化をモニターすることが可能である。ここで、external gunとinternal gunを用いたときの入射電子線と散乱電子線及びSi(111)表面からの逆格子ロッドの関係を図2-6に示した。図から明らかなように、internal条件の場合には、入射電子線に対して散乱電子線はほぼ反平行な関係になっているのに対し、external条件では入射電子線と散乱電子線の成す角は約 60° となっており、RHEEDの回折条件に似ていることがわかる。

2.3. 試料

以下に用いたウェハーと処理方法を示す。

①SME法を用いての結晶成長実験(REM観察用、TEM観察用とも) Bドーピングのpタイプ、比抵抗、数 $\Omega \cdot \text{cm}$ のSi(111)ウェハー

②SME法を用いての結晶成長実験

比抵抗、数 $\Omega \cdot \text{cm}$ の比較的平坦なSi(001)ウェハー

③金属吸着誘起ステップバンチング実験(REM観察用、SPA-LEED観察用とも)

比抵抗、数 $\Omega \cdot \text{cm}$ の[110]方向に 4° オフのSi(001)ウェハー

④金属吸着誘起ステップバンチング実験(SPA-LEED観察用)

比抵抗、 $0.001\Omega \cdot \text{cm}$ 程度のSi(hhm)ウェハー($m/h=1.4-1.5$)

以上①から④の実験に用いた試料サイズは以下の通りである。

①、② REM用 $7 \times 1 \times 0.4 \text{ mm}^3$ 。

① TEM用 $11 \times 1 \times 0.4 \text{ mm}^3$ 。

③ REM用 $7 \times 1 \times 0.3 \text{ mm}^3$ 。

③、④ SPA-LEED用 $25 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 。

以上の試料は上記のサイズになるように、ウェハーから短冊状に切り出した。また、処理方法としてはそれぞれ以下の手順で行った。

(a)REM用(試料①、②、③)

まずアセトンにつけて超音波洗浄機により3分程度の洗浄を2度行う。その後、半導体洗浄液セミコクリーン21につけて超音波洗浄3分間洗浄を行い、無イオン水の流水洗浄を30分行ってセミコクリーンを洗い流した。それを電子顕微鏡用試料ホルダーに取り付けて電子顕微鏡内に導入し、直流通電加熱により清浄かを行った。直流加熱による清浄化の方法は、JEM100BとJEM1200EXSでは異なり、前者の場合には、 700°C 程度で数十分保持した後、 1200°C での数分程度の加熱を数回行うことにより清浄化を行った。また、後者の場合には、試料準備室で 700°C 程度で一昼夜以上加熱した後 1200°C で30秒程度の加熱を行い、清浄化した後、観察室に試

同
観
決
乱
可
散
ら
ま
線
る。
一
用
ま
後、
ン
試
行
の
う
一
試

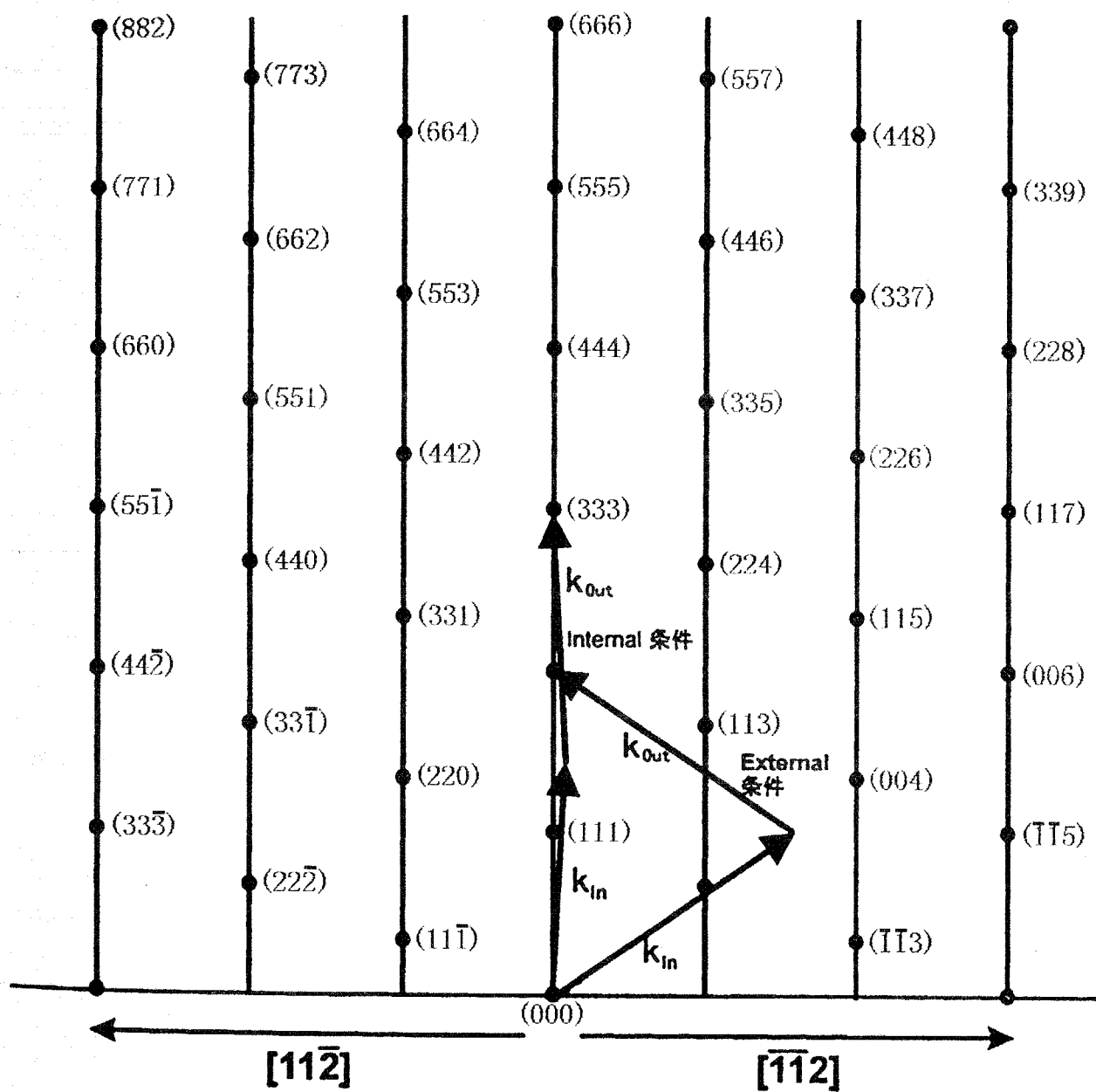


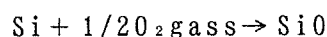
図 2 - 6 external gunとinternal gunを用いたときの入射電子線と散乱電子線
およびfcc構造の(110)逆格子面の関係を示す模式図。

料を導入し、そこで、再び、1200℃で数十秒のフラッシュを数回行って清浄化を行った。

(b)TEM用(試料①)

上記サイズに短冊状に切り出した後、アロンアルファを用いてガラス板に接着し、超音波加工機を用い直径0.4mmの窪みをつける。その際、窪みの部分は100μm程度残るように削る。その後研磨剤と直径0.4mmのタングステン製のワイヤーを用いて機械的に研磨し、赤い可視光が透けて見える程度にまで薄膜化し、粒の細かい研磨剤を用いて薄膜化した部分の凹凸を小さくする。その後、短冊状試料をガラス基板から取り去り、アセトンに1昼夜以上つけてアロンアルファを取り除き、その後、REM試料と同様の手続きで十分に化学的に清浄化を行い、その後電子顕微鏡用試料ホルダーの電極間にクランプし、電子顕微鏡内に導入する。

あらかじめ大気中で機械研磨による薄膜化を行っているがこの段階ではまだ薄膜化は十分でなく、まだ電子線は透過しない。そこで電子顕微鏡内で1200℃に加熱して、Siを加熱蒸発させてさらに薄膜化を行う。電子線が十分に透過するほど薄い部分を得られるようになったら、試料温度を800℃程度にまで降温する。その後、温度を保持した状態で酸素ガスを電子顕微鏡の試料室の圧力が $1\sim 2\times 10^{-6}$ Paの圧力になるように酸素ガスを導入し、表面上で



の反応を起こさせて表面のSiをエッチングさせる[7]。この手法を用いることにより十分薄いSi薄膜を得た後に、酸素ガス導入をやめて試料室を十分に排気した後に観察を行った。

(c)SPA-LEED用(試料③、④)

また、SPA-LEED用の試料については、キムワイプをイソプロパノールで浸して汚れを十分に拭き取った。その後、試料を試料ホルダーの直流通電用の電極の間にクランプし、超高真空装置に導入する。試料ホルダーのガス放出のために試料準備室で700℃程度で一昼夜以上加熱した後、観察室に導入し、1200℃で数回フラッシュして清浄化を行った。

また、REM、TEM用のSiの下地温度については、あらかじめ他の真空装置内で同じウエハーから同じサイズに切り出した試料に通電加熱した時に、800℃までは熱電対を用いて測定し、700℃以上はパイロメーターを用いて測定して得られた電流値-下地温度のグラフを基に決定した。また、700℃以上の下地温度については、光高温系を用いて試料の個体ごとに温度測定を行い、温度校正を行った。また、SPA-LEED用の試料については、試料の設定温度はほとんどの場合に700℃以上であり、試料の個体ごとに光学パイロメーターで温度を測定した。

参考文献

[1] K.Yagi, Surf.Sci.Reports 17(1993)305.

[2] Y.Kondo, K.Yagi, K.Kobayashi, Y.Yanaka, K.Kise, T.Okawa, Ultramicroscopy 27(1989)273.

- [3] M.Shima, Y.Tanishiro, K.Kobayashi, K.Yagi: J.Cryst.Growth **273**(1992)9.
- [4] 長我部信行：(1980)修士論文
- [5] U.Scheithause, G.Meyer, M.Henzler, Surf.Sci. **178**(1986)441.
- [6] M.Horn von Hoegen, J.Falta and M.Henzler, Thin Solid Films **183**(1989)213.
- [7] S.Ozawa, A.Yamanaka, K.Kobayashi, Y.Tanishiro, K.Yagi, Jpn. J Appl. Phys. **29**(1990)L655.

第3章 Si(111)表面上のSiの成長

3.1. はじめに

Si表面上へのSiのエピタキシャル成長は非常に興味を持たれており、多くの研究が行われている。Si/Siホモエピタキシャル成長について興味深い報告の1つとして、SiのMBE成長中にRHEEDパターンの強度が振動するという報告が挙げられる。成長の条件によっては、Siの一原子層あるいは二原子層の成長の周期とSi成長中の強度振動の周期が一致していることが見いだされている。従って、この手法を用いることによって、一原子層以下程度の精度で成長を制御することが可能になった。このRHEED強度振動は、NeaveとJoyceにより最初にGaAsの成長中に見い出された[1,2]。その後Si上のSiのホモエピタキシャル成長でもRHEEDの強度振動は観察されており[3]、Stoyanovらが純粋な結晶成長の立場から強度振動が起こることに対する理論的な説明をしている。この説明では結晶成長中にステップの総延長距離が振動することを示した[4]。また、LentとCohenらや、KawamuraとMaksymらが回折学的立場からステップとRHEEDの強度が関連していることを示した[5,6]。

室温近傍の温度でのSi(111)表面上へのSiの成長については、成長が進むと表面はアモルファス状になりRHEED強度の振動強度は減衰してしまう。また、300°Cから600°Cでの成長では強度の振動は観察されるが、7×7構造に加えて5×5構造が形成されているというIchimiyaらの報告もある[7,8]。

Ichikawaらは、Si(111)7×7表面上へのSiのMBE成長についてその表面形態の変化をScanning Reflection Electron Microscopy(SREM)(またはmicro beam-RHEED)によって観察し、実空間の情報を持つREM像と逆空間の情報であるRHEED強度振動との対応を調べている[9]。この報告によれば、基盤温度が低い場合にRHEEDの強度振動が観察される際には、REM像においては基盤の原子ステップの形状がSi成長中でも変化せず、その表面トポグラフィ-はRHEED強度振動と同じ周期で変化する。また、基盤温度が高い場合にはRHEEDの強度振動が起こらず、REM像ではSi成長中に表面のステップ形状に変化が見られた。これらのことからRHEEDの強度振動はlayer-by-layerの2次元島成長が起こったときに生じると結論している。

また、ShimaらはREM法を用いてSi(111)7×7清浄表面上へのSiの成長について調べたが、Si成長中のRHEED強度振動に対応する表面のコントラストの変化を観察し、平坦な表面では明るく、Siの2次元の島が生成してその密度が増加するに従って表面は暗くなることを報告している[10]。

更に、原子レベルでの成長過程の観察の最初の例としてKöhlerらのSTMによる観察がある[11]。それによると室温では小さなアモルファスクラスタが、局所的に生成する。その場所は7×7構造のDASモデルのレストアトムサイトと一致する。基盤温度を上げるとエピタキシャル成長したSiの2次元の島は下地基盤の方位を反映して三角形になる。

一方 S M E 法を Si(111)表面上の Si のホモエピタキシャル成長に用いた場合については、幾つかの物質をサーファクタントとして用いて実験が行われている [12-17]。第 1 章でも述べたように、S M E 法においてはサーファクタントが結晶成長中に表面偏析していることが非常に重要である。Au を約 0.5 ML ($1 \text{ ML} = 7.8 \times 10^{-14} \text{ atoms/cm}^2$) 吸着させると "5×2" 構造が形成される。"5×2" 再構成構造が形成されるような Au の吸着量が少ない場合には、Au 原子は Si 原子と混ざりにくいと報告されていることから本研究では Au を選んだ。Au 吸着 "5×2" 構造のユニットセルは平行四辺形をしているが、そのユニットセルの形状から、この構造はそれぞれ 120° 方位の異なる 3 つの等価な向きに配列し、表面上には方位分域が形成され分域境界が存在することになる。Au 吸着により新たに形成された表面構造が Si の成長にどのような影響を与えるかを調べることは興味深い点であり、"5×2" 再構成構造の分域構造や分域境界が Si 成長に及ぼす影響についても注目して観察を行った。

本研究遂行初期の時点では、主に V 族原子がサーファクタントとして用いられており、それらの結果との比較を行う意味で、本研究では III 族原子である In もサーファクタントとして用いた。第 1 章で述べたように、Si(111) 7×7 清浄表面上に In を蒸着すると In 原子の表面上での原子密度や、下地温度によっていくつかの異なる表面構造を形成することが知られている。本章では、主に $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造 (以下 $\sqrt{3}$ -In 構造と略記する) を下地基盤として用いた結果についてまとめた [15, 16]。

3.2 実験結果および考察

3.2.1. Si(111) "5×2"-Au 表面上の Si の成長

第 1 章で述べたように、Si(111) 7×7 清浄表面上に Au 原子を吸着させると、Si の基盤温度および Au の吸着量に依存して様々な周期性をもつ再構成構造が形成されることは良く知られている [18]。その中で、本論文では、Au 吸着構造のうちの "5×2" 再配列構造を下地表面構造として用いた。この場合に得られた結果についてはじめに述べる。

図 3-1 に清浄 Si(111) 7×7 構造表面上に 500°C で Au を蒸着した直後の R H E E D パターンと、その "5×2" 構造表面上に Si を蒸着した後の R H E E D パターンを示した。電子線入射方向は $[11\bar{2}]$ 方向である。Au 蒸着直後の (a) を見ると矢印で指し示したところにスポットが見える。これは 5 倍構造からの反射である。また、基本反射を 2 等分するストリークが非常に弱いながら見えており $[1\bar{1}0]$ 方向に、2 倍周期が存在することもこの図からわかる。2 倍周期の存在による反射がスポットではなくストリーク状であることから、この 2 倍構造は 2 倍方向には相関が強くないことがわかる。この表面上に 1.5 ML の Si を蒸着しても (b) に示すように R H E E D パターンには大きな変化がなく "5×2" 構造が保たれていることがわかる。更に蒸着量を増やし、合計 3 ML の Si を蒸着した後の (c) でも R H E E D パターンは変わらず、Au は Si 蒸着中に常に表面最上層に偏析し、Si 蒸着中に常に "5×2" 構造が形成されていることがわかる。

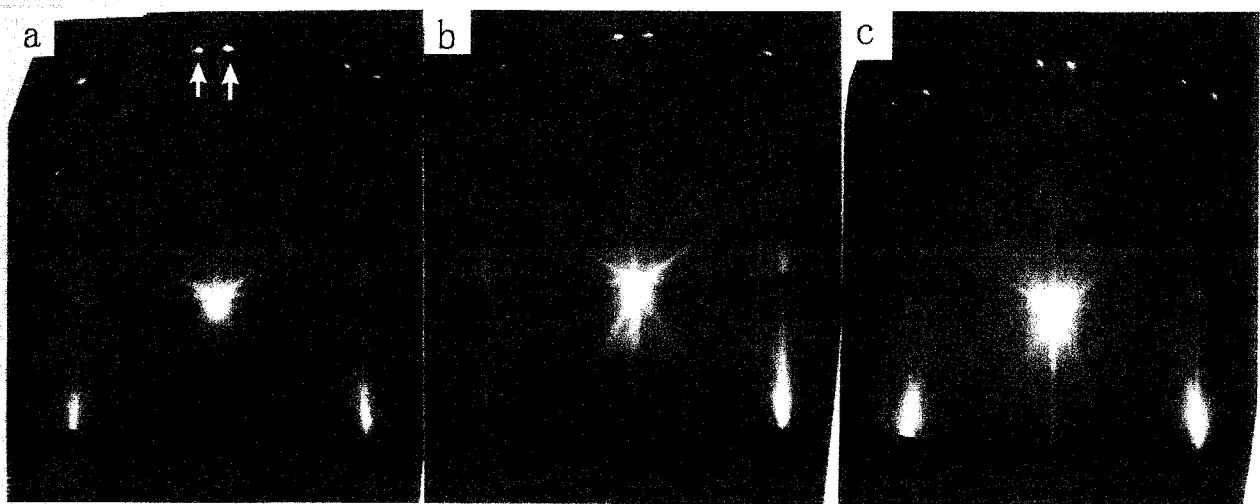


図 3 - 1 "5×2"-Au構造表面上に、下地温度500℃において、Siを蒸着したときのRHEEDパターンの変化。(a)-(c)Siの蒸着量はそれぞれ0、1.5、3ML。電子線入射方向は $[11\bar{2}]$ 方向である。Au蒸着直後の(a)を見ると矢印で指し示したところに5倍構造からのスポットが見えている。また、 $[1\bar{1}0]$ 方向に2倍周期の存在を示すストリークが見られる。

図3-2は、下地温度600℃、蒸着速度0.1ML/minの条件でSiを蒸着した際に、(a)はSi(111)7×7清浄表面上、(b)はSi(111)"5×2"-Au構造表面上で、Siの2次元核が生成する様子を示したREM像である。(a)、(b)には木目模様が見られるがこれはSi(111)面の単位高さ(約0.31nm)のステップに対応している。(a)(b)各々のテラスはともに右下がりになっている。(a)にはテラス上に線状に見える細かいコントラストが認められる。これはテラス上に生成したSiの2次元的な島に対応している。それに対し(b)では、図の下方のAで示したような島の生成のない非常に広い平坦なテラスが見えており、清浄表面上でのSiの成長に比べて、Au吸着"5×2"表面上で見かけ上Si原子の表面拡散距離が大きくなっていることがわかる。ここで、Aで示したテラスでは、コントラストはほぼ全面にわたり一様で、分域境界がほとんど存在しない領域であることに注目されたい。この様に(a)と(b)との比較より、"5×2"構造表面上で分域境界が存在しない領域の観察からSiの見かけ状の"表面拡散"がAu吸着表面で増大すると結論することができる。

また、(b)で矢印で指し示したところに幾つか2次元の島が生成しているが、これはAu吸着によって形成された"5×2"構造の方位分域の分域境界の影響であることがわかった。図3-3は、"5×2"再構成構造の方位分域境界上にSiの2次元核が生成している例を示すREM像である。図の明暗のコントラストを持つ領域はそれぞれ方位の異なる分域に対応しており、図3-3で示した視野の表面上には少なくとも2つの方位の分域が存在することがわかる。A、Bの矢印で指し示した横方向に伸びている暗い線がSiの蒸着により生成した2次元の島である。これらの島は分域境界に沿って成長していることがわかる。このようにSiの2次元の島は"5×2"方位分域境界に核生成し、境界に沿って成長している。この様に分域境界の存在がSiの成長に影響を与え、場合によっては清浄表面上に比べて2次元の島の生成を促進しうることをわかる。

図3-2、3-3の観察結果からAu吸着"5×2"構造表面上の平坦で分域境界が存在しないような領域では、Si成長時の見かけ上の表面拡散距離が増大することがわかった。しかし、このようにサーファクタント物質で表面を覆ったときに、再構成構造の変化にともないサーファクタントがないときの清浄表面には存在しなかったような表面の構造欠陥を作り出してしまう場合があり、その欠陥が優先的な核生成サイトとして作用してしまうという問題点があることがわかった。

分域構造が存在するような表面上でSiを蒸着したときに興味ある問題として、Siの成長により蒸着前の分域構造がどのように変化するかが挙げられる。図3-4は"5×2"構造表面上にSiを蒸着しているときの表面の変化の様子を示すREM像である。(a)、(b)それぞれの図に対応する模式図がそれぞれ右に示してある。(a)はSi蒸着初期のものであり、(b)はSi蒸着後期のものである。テラスのコントラストが明るい分域をA、暗い分域をBと呼ぶことにすると、分域Aの上に2次元の島が生成、成長していく様子を示している。島のサイズが小さい段階においては生成した島の表面のコントラストはまだわからないが、島のサイズが十分に大きくなった段階の(b)を見てみると2次元の島の表面はA分域

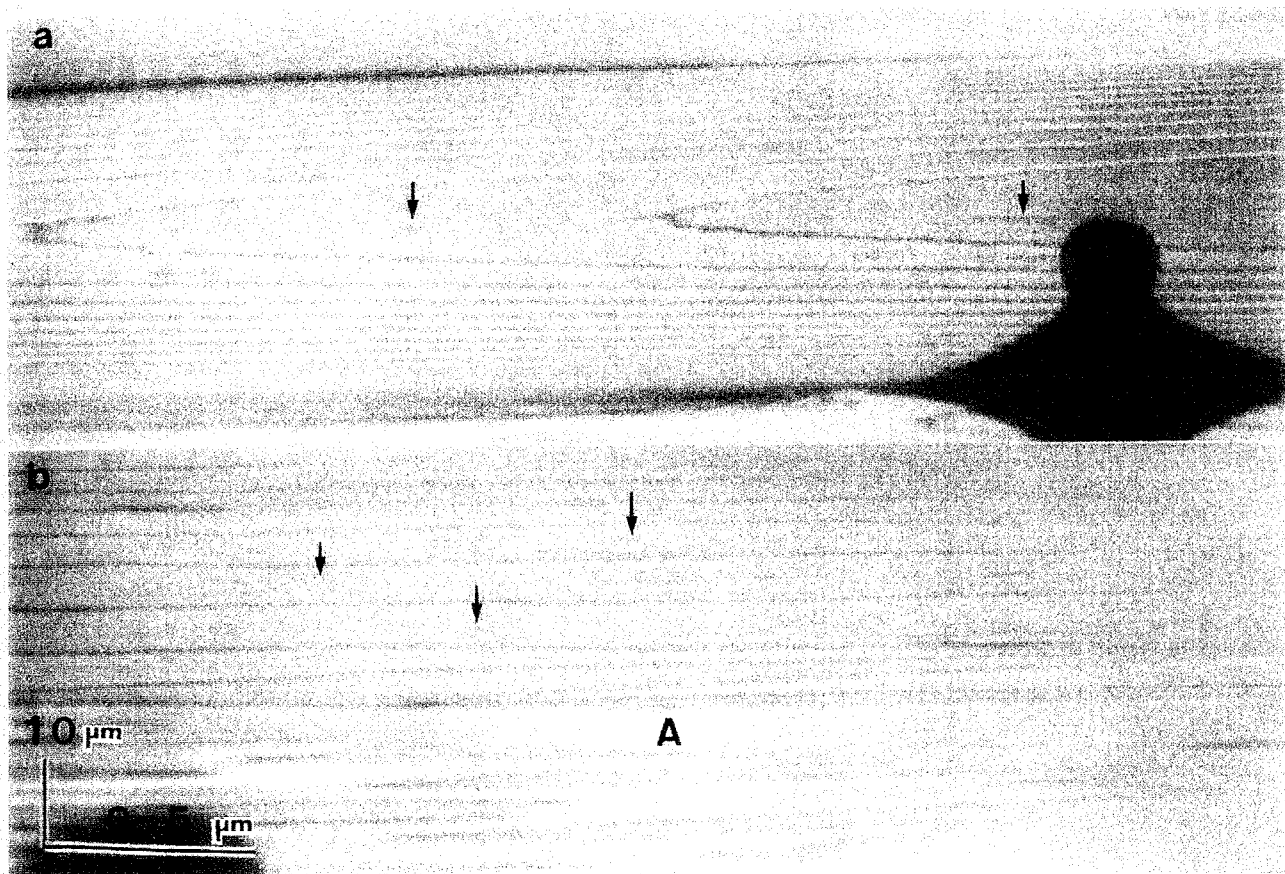


図 3 - 2 (a)下地温度 600°C 、蒸着速度 0.1ML/min の条件下で Si を蒸着したときの表面の様子を表す REM 像。(a) は $\text{Si}(111)7\times 7$ 清浄表面上、(b) は $\text{Si}(111)^{\prime\prime}5\times 2^{\prime\prime}$ -Au 構造表面上。

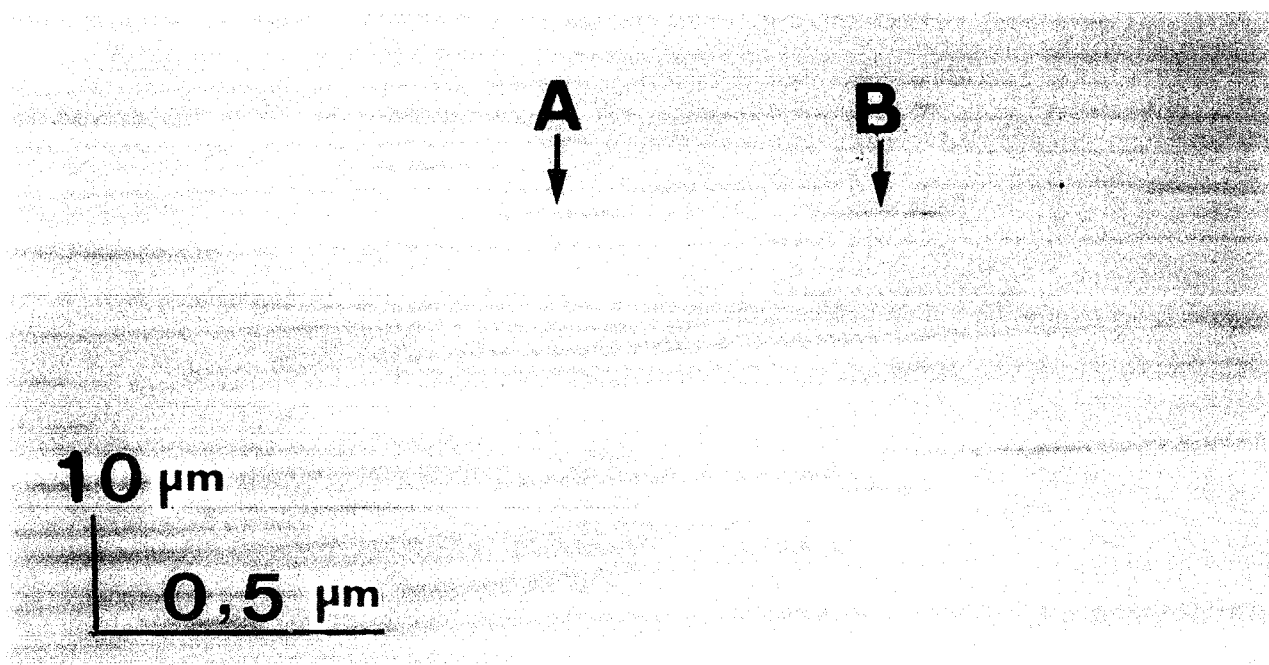
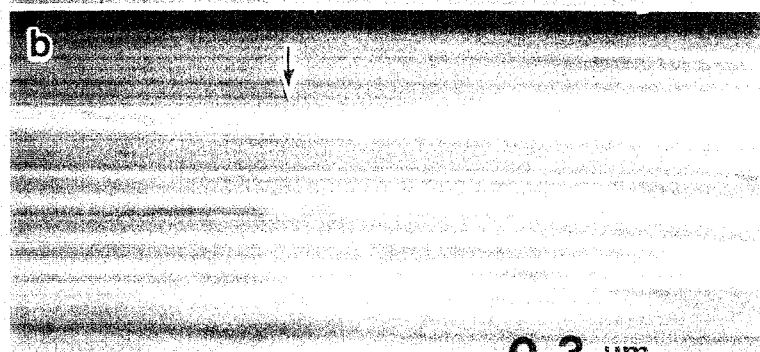
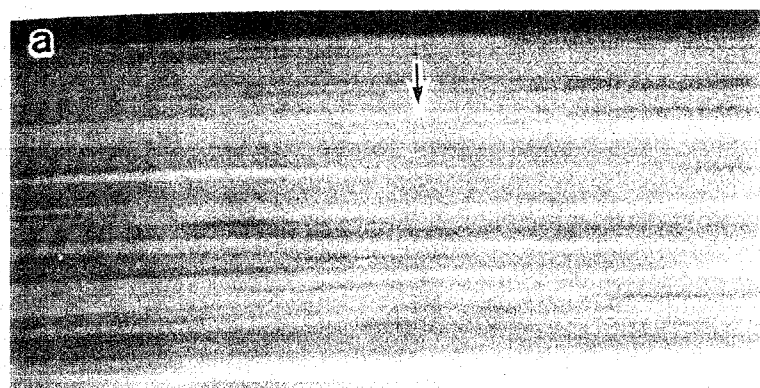


図 3 - 3 Si(111)表面上に形成した"5×2"構造の方位分域上にSiの2次元核が生成しているところを示すREM像。明暗のコントラストは、方位の異なる分域に対応している。矢印は横方向に分域境界に沿って伸びているSiの2次元の島を示している。

図 3
(a)
コン
に



0.3 μm

図 3 - 4 "5×2"構造表面上にSiを蒸着しているときのREM像。

(a)、(b)それぞれの図に対応する模式図がそれぞれ右に示してある。テラスのコントラストが明るい分域をA、暗い分域をBと呼ぶことにすると、分域Aの上にA分域の2次元の島が生成、成長していく様子を示している。

と同じコントラストとして見えている。すなわち、この島の表面はA分域である。このように、Si成長中のAuの表面偏析のプロセスにおいて、成長した島の表面の分域構造は、その下地の表面の分域構造と一致する例が見いだされた。"5×2"構造の強い異方性が反映しているものと思われる。すなわち、異方性に伴って生じる表面内部応力について考えると異なる方位の分域の形成には下地Si基盤の歪み形成を伴うので、核生成の障壁が高くなることが考えられる。島状成長における、下地基板の分域の方位とその上に生成した島の分域の方位の関係がわかるような観察結果はこの1例だけであり、この様な例が一般的な結果であるのかどうかについてはSMEで興味ある問題であり、さらなる検討が必要である。

3.2.2. In吸着Si(111)表面上のSiの成長

In吸着 $\sqrt{3}$ -In構造4×1構造と表面上におけるSiの成長中のRHEEDパターンをそれぞれ図3-5、図3-6に示す。

図3-5(a)は、In蒸着直後でSi蒸着前の $\sqrt{3}$ -In構造のRHEEDパターンを示しており、この時の入射電子線の方向は $[11\bar{2}]$ 方向である。 $\sqrt{3}$ -In構造は清浄表面上に下地温度450℃でInを1/3ML蒸着することにより得られた。(a)の上に下地温度450℃で3MLのSiを蒸着した後の(b)とSi蒸着前の(a)のパターンを比較すると、RHEEDパターンには変化はなく、In原子は表面偏析してSi蒸着前の構造を保っていることがわかる。

図3-6は、電子線入射方向は $[1\bar{1}0]$ 方向である。(a)は1MLのInを蒸着した直後でSi蒸着前、(b)はSiを400℃で3ML蒸着後のRHEEDパターンである。(a)を見ると基本反射を4等分する位置にストリークが見える。これは4×1構造からの反射である。4×1構造領域からの超格子反射がストリーク状になっており、4×1構造の分域のサイズは大きくないことがわかる。また、ストリークの強度分布も(a)と(b)で大きくは変わっておらず、Inの表面偏析過程においても分域の成長もほとんどないと考えられる。

先に述べたように、Inの蒸着量が増えるのに従い、7×7構造から $\sqrt{3}$ -In構造、 $\sqrt{31}\times\sqrt{31}$ 構造、4×1構造と変化する。ここで、 $\sqrt{3}$ -In構造および4×1構造を形成するSiの原子密度は2MLであるのに対し、4×1構造よりInの表面原子密度の小さい構造である $\sqrt{31}\times\sqrt{31}$ 構造は、Siの表面原子密度が1ML程度であることがSTMによるSi(111)表面上へのIn蒸着過程のその場観察の結果からわかっている[24]。このことを考慮に入れると、Inの蒸着中に表面構造が $\sqrt{3}$ -In構造から $\sqrt{31}\times\sqrt{31}$ 構造に変化する過程で、単位面積当たり1ML分のSi原子が余ることになり、余剰のSi原子が表面上を拡散すると考えられる。この際Si原子の表面拡散距離が十分に大きくないために、多数のSi原子は元々あったステップにまで到達する前に島が生成するなどして安定化してしまい、テラス上に2次元の島が多数生成する。従って、 $\sqrt{31}\times\sqrt{31}$ 構造が形成されるときに荒れた表面が形成される。この表面上に、さらにInを蒸着して表面構造が $\sqrt{31}\times\sqrt{31}$ 構造から4×1構造に変化する時には、逆に単位面積当たり1ML程度のSi原子が不足する。従って、表面構造の変化と

図3
電子

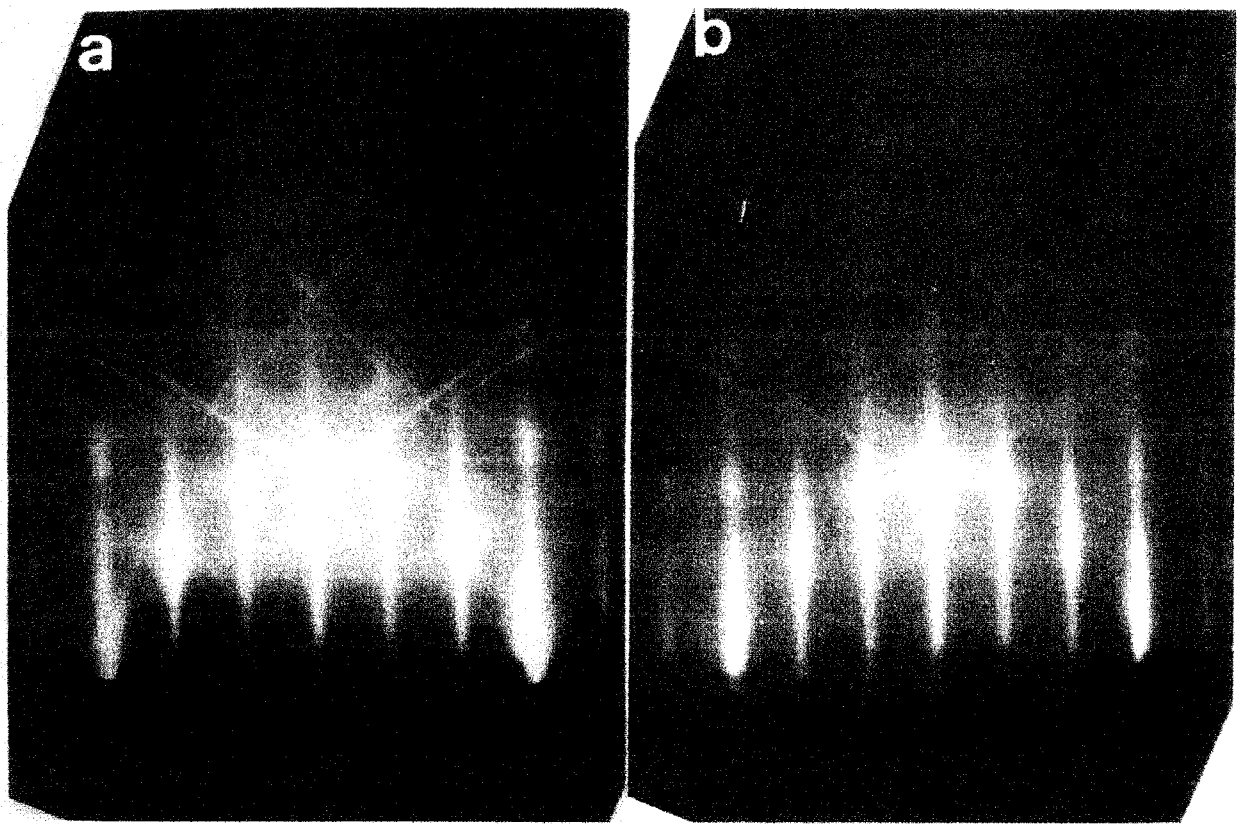


図 3 - 5 $\text{Si}(111)\sqrt{3}\text{-In}$ 構造表面上における Si の成長前後の R H E E D パターン。
電子線入射方向は $[11\bar{2}]$ 方向である。

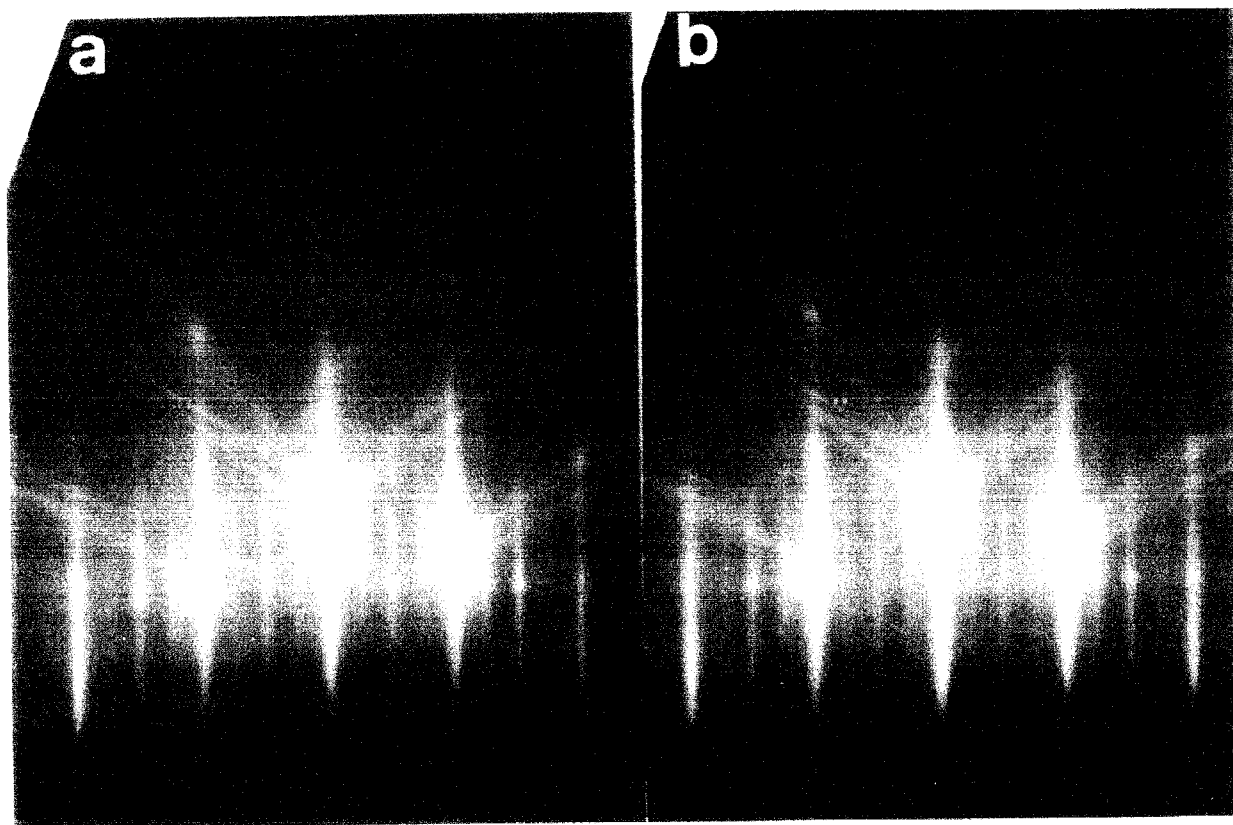


図 3 - 6 In 吸着 Si(111)4×1 構造表面上における Si の成長前後の R H E E D パターン。電子線の入射方向は $[1\bar{1}0]$ 方向である。

同時にSi原子が再び動くと考えられる。この過程においてもSi原子の表面拡散が十分に速くないためにテラス上に2次元の穴が形成されることが考えられる。従って、この過程で表面はさらに荒れることになる。これら2度の表面構造の変化の過程で、荒れた表面が形成される。このため、 4×1 構造の分域構造は大きく成長しにくいということが考えられる。In蒸着時の表面構造変化に伴う表面形態変化の模式図を図3-7に示す。

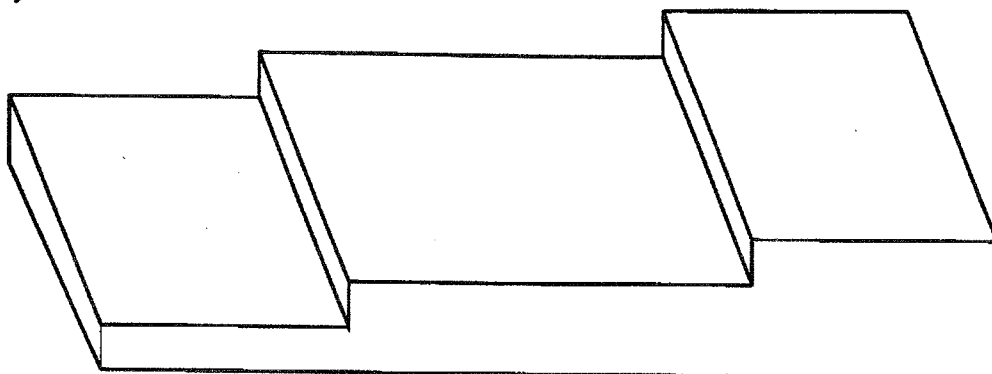
4×1 構造表面上にSiを蒸着しても図3-6(b)に示すようにRHEEDパターンには大きな変化がなく 4×1 構造が保たれていることがわかる。このことからIn原子は蒸着中も常に表面最上層に偏析していると考えることができる。

図3-8はInの吸着によってもたらされる2次元核生成の変化を表しているREM像である。(a)はSi(111) 7×7 清浄表面上、(b)はSi(111) $\sqrt{3}$ -In吸着表面上で、下地温度は 420°C 、蒸着速度 0.1ML/min の条件下でのSiの2次元核生成の様子を示したものである。(a)、(b)には木目状の模様が見られるがこれはSi(111)面の単位高さのステップに対応している。各々のテラスは(a)(b)ともに右上がりになっている。(a)にはテラス上に非常に細かいコントラストが認められるが、これはテラス上に生成したSiの2次元の島に対応している。それに対し、(b)では(a)に比べてサイズの大きな2次元の島が生成している。また、その密度は(a)での2次元島の密度に比べて大変低くなっているのがわかる。(a)(b)いずれにもステップ近傍に2次元核生成していない明るく見える領域(デヌードドゾーン)が存在している。その幅は(b)で広く、 $0.2\mu\text{m}$ 程度であるのに対し、(a)では狭く、 $0.1\mu\text{m}$ 以下である。デヌードドゾーンの幅は、見かけの表面拡散距離に対応していることから、清浄 7×7 表面上に比較してIn吸着 $\sqrt{3}$ -In構造表面上でSi原子の見かけ上の表面拡散距離が大きいことを示している。

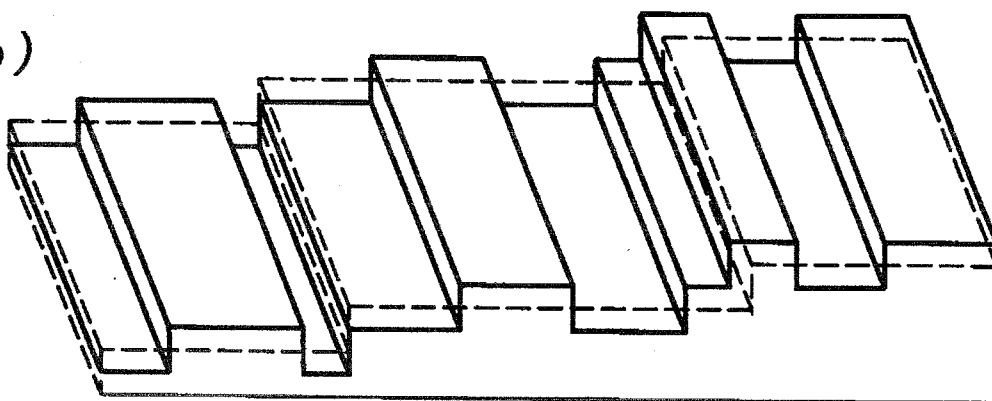
このように表面構造の違いによる2次元核生成の様子は大きく異なるが、その原因として2つの場合が考えられる。Si原子の表面拡散の活性化エネルギーが変化する場合と、核生成の臨界サイズが変化する場合である。そこで清浄表面上およびIn吸着 $\sqrt{3}$ -In構造表面上における表面拡散の活性化エネルギーおよび臨界核のサイズを求めるために、Siの見かけ上の表面拡散距離と下地温度の関係を様々な蒸着速度に対して実験した。その結果をプロットしたのが図3-9である。図の縦軸はそれぞれの蒸着条件下において、2次元核生成の起こらない最小のテラス幅(臨界テラス幅 λ_c)であり、横軸は下地温度に対応している。このグラフから上で述べたStoyanovが求めた関係式を用いて解析を行った[25]。サーファクタントを用いた系については、この理論を用いて解析を行うためには、In原子の表面偏析がどのような機構で起こるかが問題となるが、それについては後に述べることで、ここではStoyanovが与えた次の関係式を用いて解析が行えるものとして議論を進める。

$$\ln \lambda_c = A - \frac{i}{2(i+1)} \ln R - \left[\frac{(E_d + E_i/i)}{2kT} \right] \quad (3-1)$$

(a)



(b)



(c)

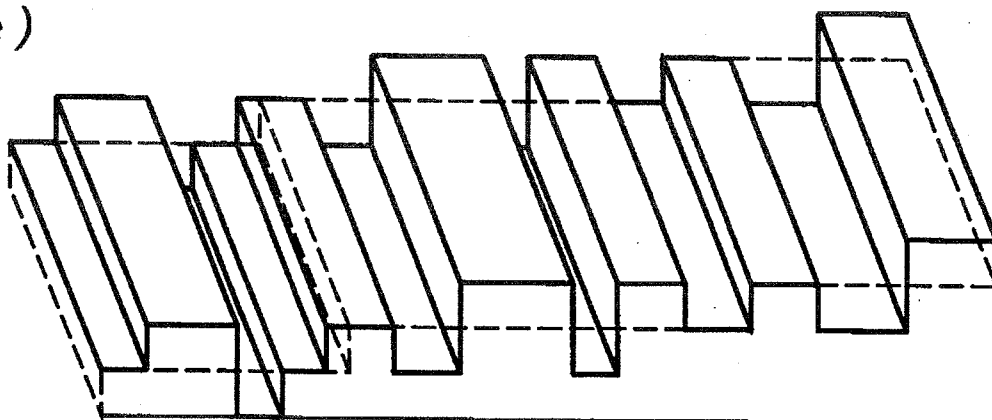


図 3 - 7 In吸着時の表面構造変化に伴う表面形態変化を示す模式図。
(a)In蒸着前、(b) $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ 構造形成後、(c) 4×1 構造形成後の表面形態を示す模式図。

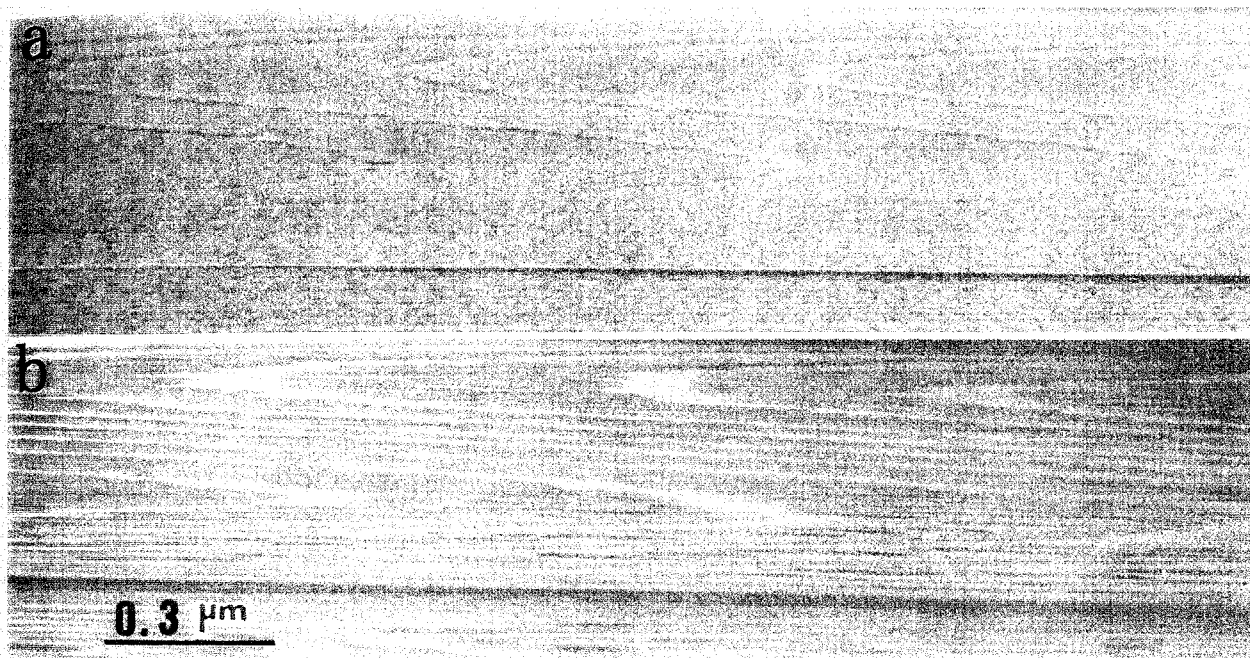


図 3 - 8 表面構造の違いによる 2 次元核生成の様子の違いを表す R E M 像。下地温度はともに 420℃、蒸着速度 0.1ML/min。(a)は Si(111)7×7 清浄表面上、(b)は Si(111) $\sqrt{3}$ -In 吸着表面上での Si の 2 次元核生成の様子を示してい

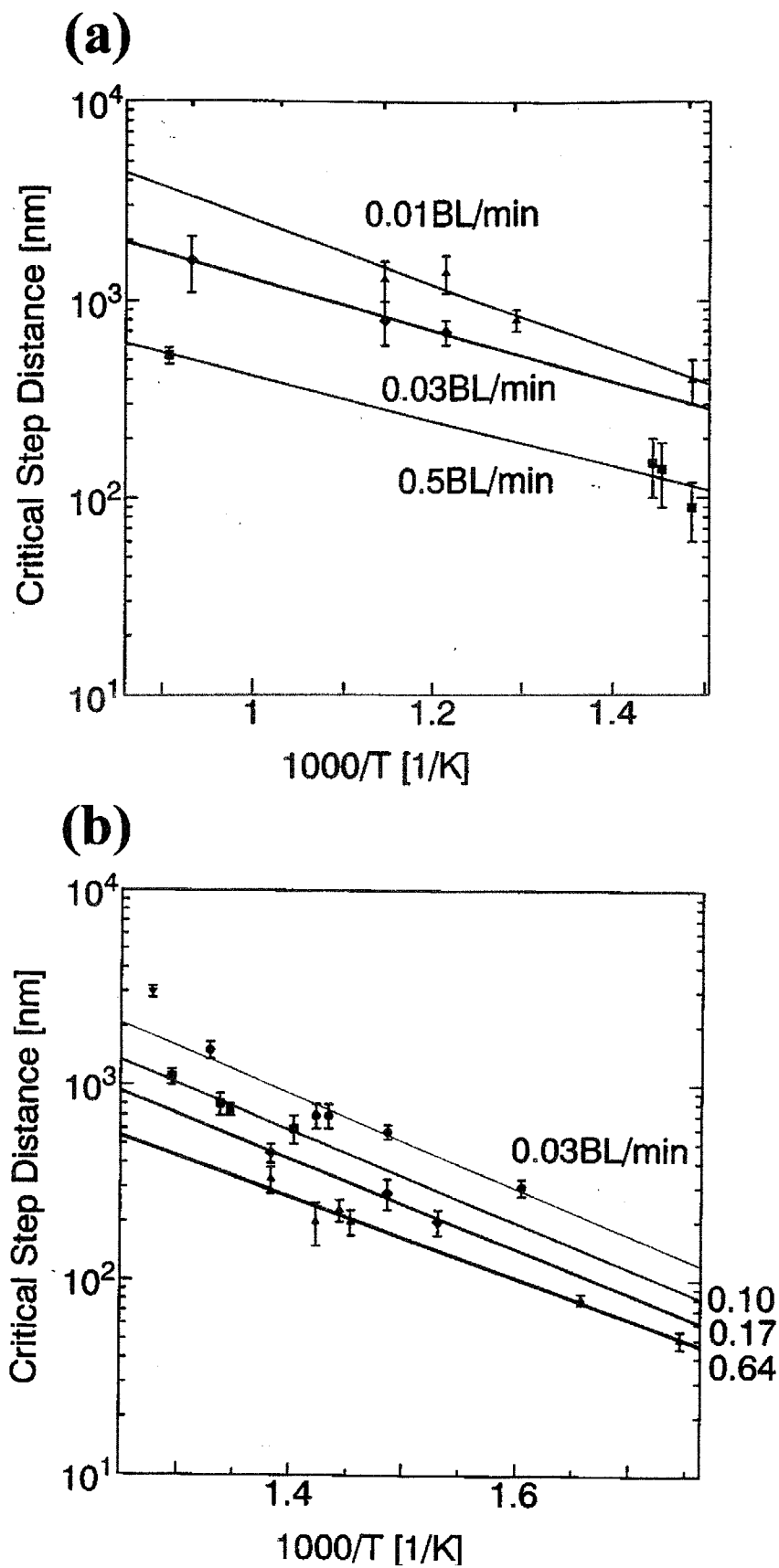


図 3-9 様々な蒸着速度におけるSiの見かけ上の表面拡距離と下地温度の関係のプロット。

ここで、 λ_c は臨界テラス幅、 i は臨界サイズを持つ2次元の島を構成するSiの原子数、 R はSiの蒸着速度、 E_a は表面拡散の活性化エネルギー、 E_i は*i*個の原子クラスターの結合エネルギー、 k はボルツマン係数、 T は蒸着時の温度である。ここでSiの蒸着速度として、 BL/min ($1BL/min = 2ML/min$ の関係がある)を用いた。これは、Siの(111)面は2層構造をしており、 $1BM = 2ML$ のSiを蒸着することで1層分の成長が完成するためである。

まず、それぞれのグラフからいろいろな下地温度での λ_c と R の関係から*i*を求め、その平均値をとり、それぞれの場合での臨界サイズを持つ2次元の島を構成する原子数を求めた。その後、求められた*i*を λ_c と T との依存性へ代入し、表面拡散の活性化エネルギーを求めた。ここで、 E_i/i は、それぞれの場合で等しいと仮定し、 $E_i/i = 1.7\text{eV}$ であるとした[26]。

以上の手続きから、最小の安定核の大きさである臨界原子数*i*は清浄 7×7 表面では3~4原子程度であり、 $\sqrt{3}\text{-In}$ 表面上では6~7原子程度であることが分かった。さらに2種類の表面上でのSi原子の表面拡散の活性化エネルギーは、それぞれ、 1.5eV と 0.8eV と求まった。この結果から、 $\sqrt{3}\text{-In}$ 表面上では、Siの2次元核生成の臨界核サイズは増大し、かつ、Si原子の表面拡散の活性化エネルギーが減少していることがわかる。すなわち、In吸着表面上でのSiの2次元核生成が抑制される理由は、臨界核サイズの増大と表面拡散の活性化エネルギーの減少の2つの要因によることがわかった。この様な解析はサーファクタントとしてGaを用いた場合にも行われており、表面拡散の活性化エネルギーの低下と臨界サイズの増大が報告されている[14]。従って、同じIII族原子で同様な結果が得られたことになる。

4×1 構造表面上においても同様な解析を試みたが、 4×1 構造は 450°C 以上の温度ではInの脱離が始まることと、図3-7の所でも述べたように、In吸着構造を形成する際に下地基盤が荒れてしまうことにより信頼性のあるデータを得ることはできなかった。

次にIn原子の表面偏析過程について述べる。図3-10は、 $\sqrt{3}\text{-In}$ 構造表面上に下地温度 510°C においてSiの成長の様子を示すREM像である。(a)はSi蒸着前のREM像で、(a')はそれに対応するRHEEDパターンである。図に示してあるように、図の左側が低いテラスになっている。左側の広いテラス上に線状に見えているのは単原子深さの穴である。この表面上に約 $0.5ML$ のSiを蒸着後のREM像が(b)である。ステップは左の方に移動しており、ステップフロー成長していることがわかる。また、テラス上にあった単原子深さのくぼみのうちいくつかは消失し、残りのくぼみもそのサイズが小さくなっていることがわかる。さらに蒸着を続けるた後の表面の様子を示す(c)では、くぼみのサイズがさらに小さくなり、完全に消失しておりステップはさらに下段側に移動している。ここで注目すべき点は、表面の内Siの蒸着による成長で新しく生成した領域は、蒸着前からあった領域に比べてやや明るく見える点である。この理由については後に述べる。図(c)に対応するRHEEDパターン(c')を見ると $\sqrt{3}\text{-In}$ 構造からの超格子反射

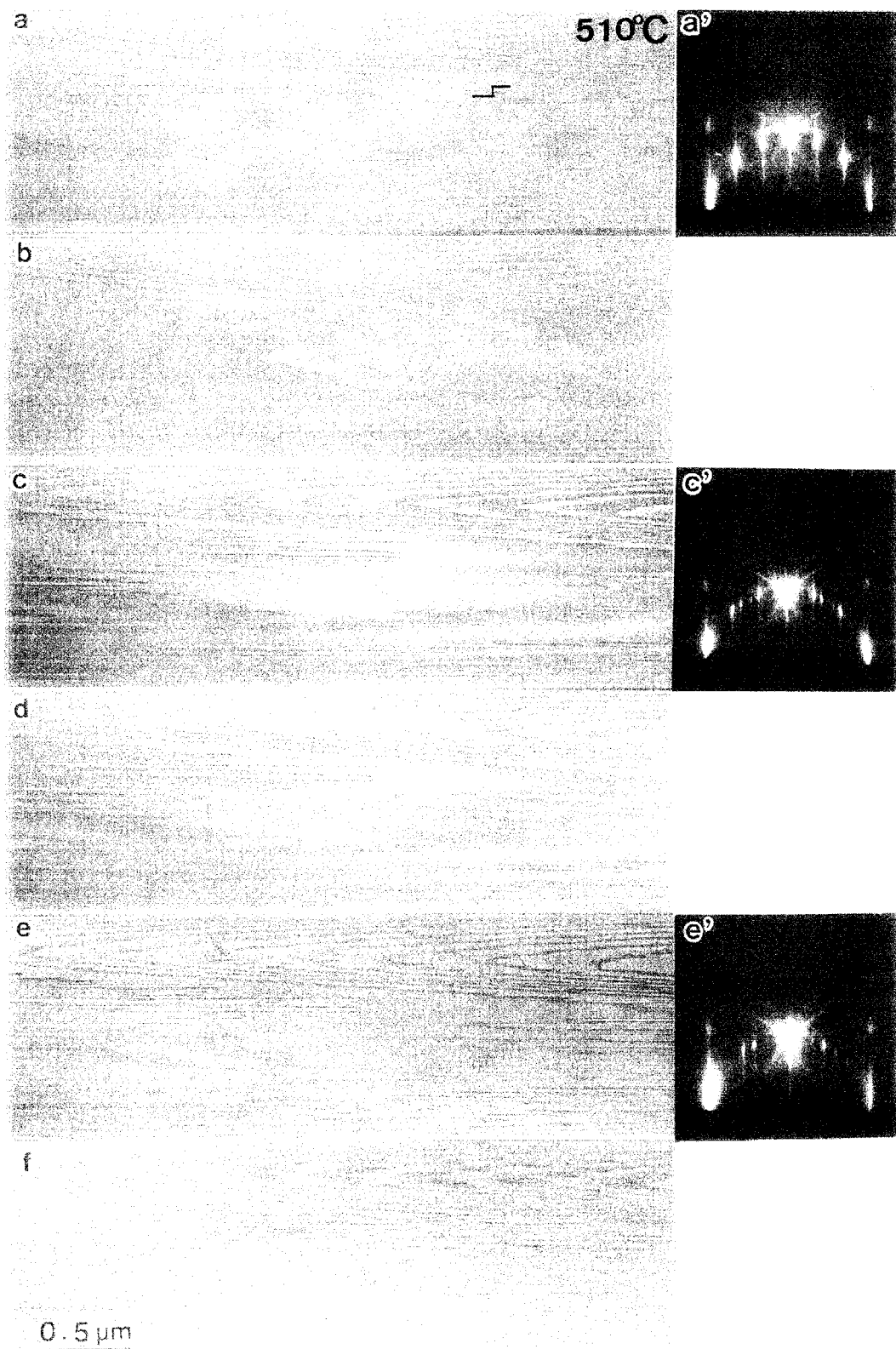


図 3-10 下地温度 510°C において Si の成長の様子を示す REM 像および対応する RHEED パターン。(a)、(a') Si 蒸着前。(b) 約 0.5 ML の Si を蒸着後。(c)、(c') 約 1 ML 蒸着後。(d) 1.5 ML 蒸着後。(e)、(e') 2 ML 蒸着後。

に加えて、 7×7 構造からの超格子反射が見られることがわかる。これは、Siの成長中に、表面の一部の構造が $\sqrt{3}$ -In構造から 7×7 構造へと変化していることを意味している。さらにSiの蒸着を続けるとステップはさらに下段側に移動する(d)。(e)では表面テラス上に非常に高密度なSiの2次元核が生成していることがわかる。(e)と対応するRHEEDパターンを見てみると、 7×7 構造からの超格子反射のみが見えており表面構造は $\sqrt{3}$ -In構造からの超格子反射は見えていない。(a)と比べると(e)では表面のステップはほぼ1層分移動しており、Siの蒸着量は2MLに対応していることがわかる。すなわち、Siの2ML程度の蒸着により表面構造が $\sqrt{3}$ -In構造からほぼ完全に 7×7 構造に変化していることになる。図3-11に図3-10(a)、(b)、(c)、(e)の成長過程を模式的に示した。

蒸着速度は0.2ML/min程度であるので、(a)から(e)までに10分程度経過しているわけであるが、同じ下地温度でSiの蒸着を行わない場合においては、わずか10分程度ではこのような表面構造の変化は観察されなかったもので、この温度においては $\sqrt{3}$ -In表面からのIn原子の脱離はそれほど顕著でないということがわかる。従って、図3-10の一連の観察結果はSi蒸着中においてはIn原子の表面からの脱離が促進されることを意味している。Si蒸着中においては、In原子の表面最上層への偏析があることを考えると、表面偏析におけるSi原子とIn原子の原子組み替えが、In原子の脱離の原因となっていると結論できる。

図3-12(a)、(a')は、図3-10(c)、(c')と同じREM像およびRHEEDパターンであり、図3-12(b)は $(3/7\ 3/7)$ 反射を用いて結像した(a)と同じ視野のREM像である。先に指摘したように、(a)のREM像ではSiの蒸着により新しく生成したテラス領域は、蒸着前のテラスに比べて明るく見えている。また、(a')のRHEEDパターンから、このときの表面構造は、テラスの一部が $\sqrt{3}$ -In構造であり、残りの部分はSiの蒸着により 7×7 構造に変化していることがわかる。暗視野像(b)は 7×7 構造からの反射のみを用いて結像しているので(b)において明るく見えている領域は、表面構造が 7×7 構造に変化した領域に対応している。(a)と(b)の2つのREM像を見比べて明らかなように、どちらの像においても同じ領域が明るく見えている。すなわち、Siの蒸着により新しく生成した領域のみで表面構造が $\sqrt{3}$ -In構造から 7×7 構造に変化したことを意味している。

In吸着中の上記の観察から表面偏析による原子組み替えについては、以下の2つのことが可能性として考えられる。すなわち、第1の可能性は、蒸着されたSi原子は表面に達した後に表面を拡散してステップエッジに取り込まれ、その後にIn原子との原子組み替えを起こす場合である(図3-13(a))。この場合、表面上では、同一のSi原子が表面上を拡散することになる。第2の可能性としては、表面に達したSi原子は直ちに表面偏析を起こし、In吸着表面の"下"を拡散し、ステップエッジ等に取り込まれる場合である(図3-13(b))この場合、Si原子の移動は原子組み替えの後であり、Si原子は表面層を潜るようにして表面の"下"を移動することになる(隣のサイトに移る度に原子組み替えを行っている可能性もある)。

図3-10、図3-12の結果を説明するためには、以下のような過程が起こ

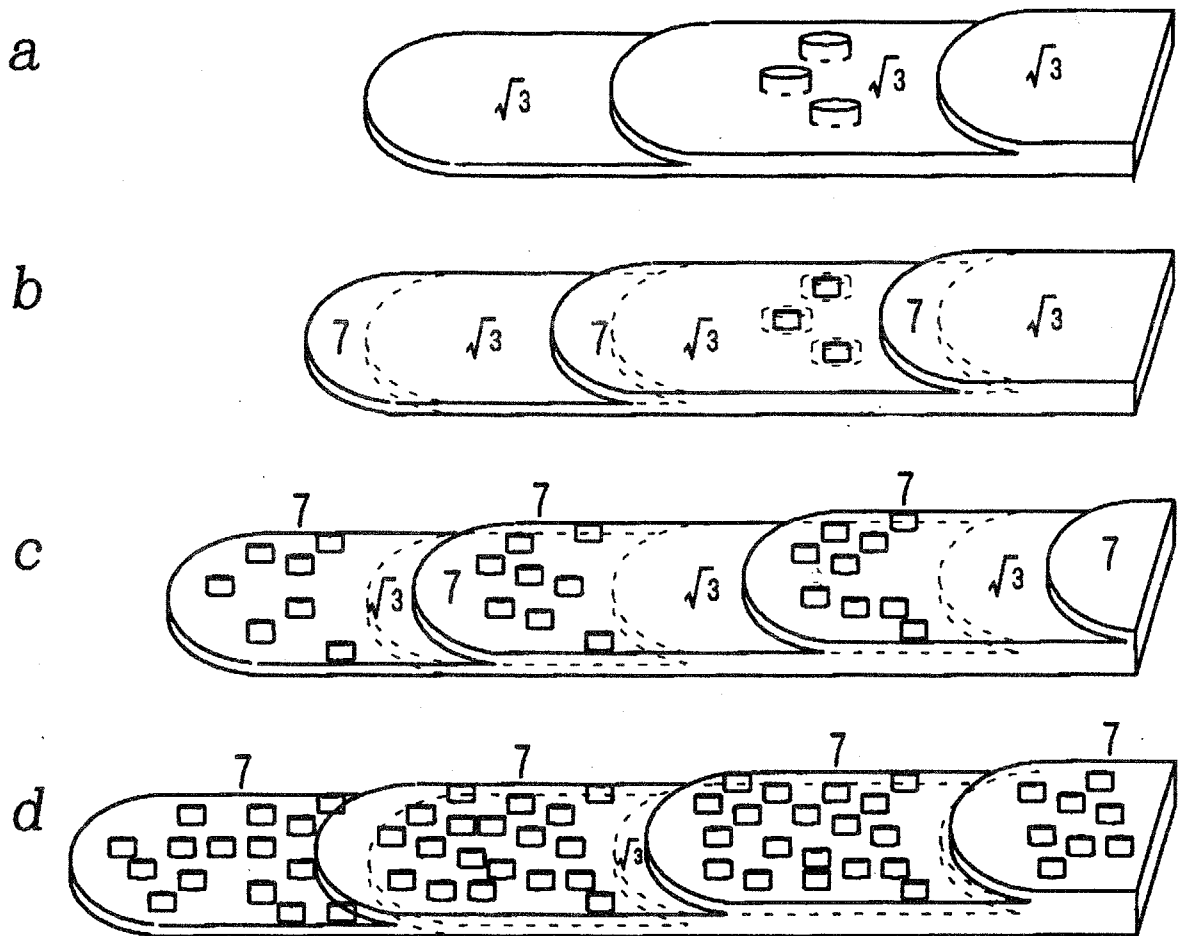


図 3 - 1 1 図 3 - 1 0 (a)、(b)、(c)、(e)の表面の様子を表す模式図。

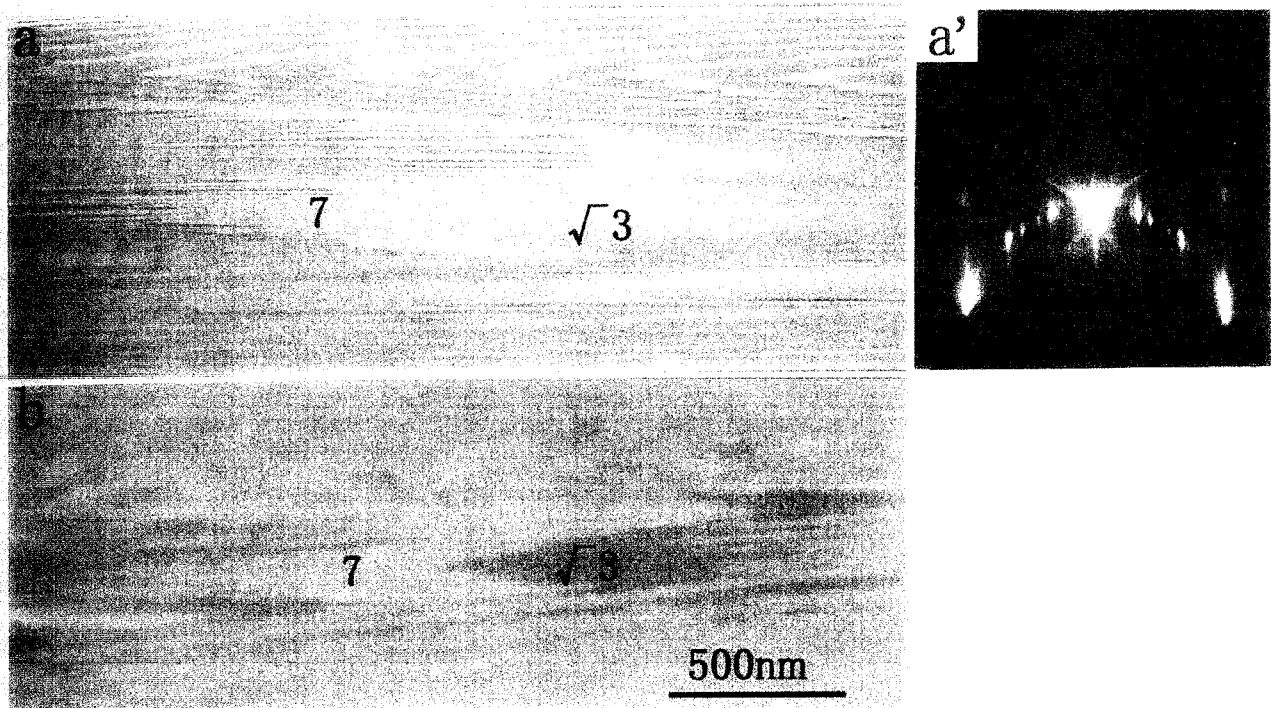


図 3 - 1 2 (a)、(a')は、図 3 - 1 1 (c)、(c')と同じREM像およびRHEEDパターン。(b)は(3/7 3/7)反射を用いて結像した(a)と同じ視野のREM。

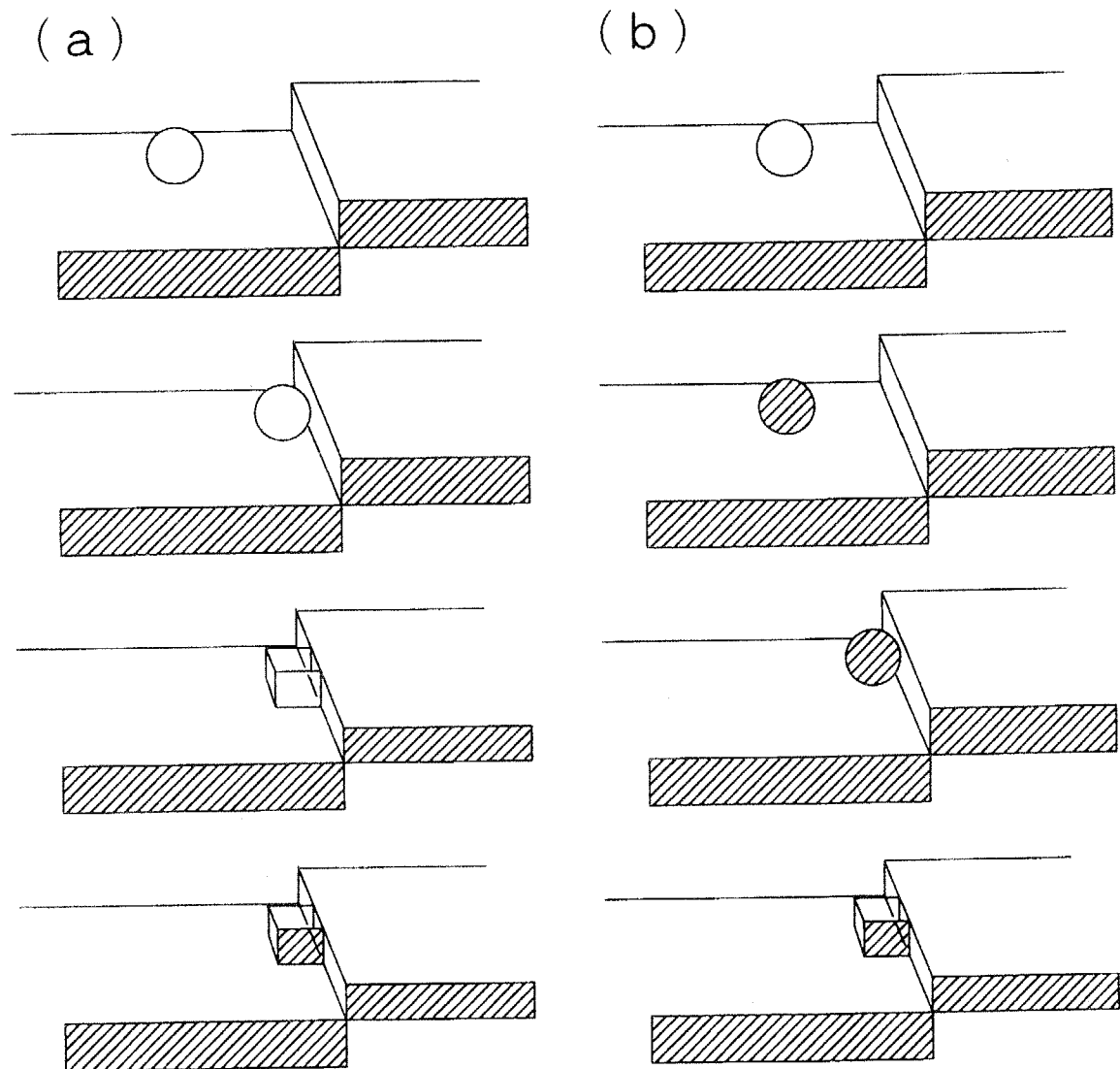


図 3 - 1 3 表面偏析による原子組み替えのモデルの模式図。

(a) 表面に達した Si 原子が In 吸着表面上を拡散し、安定サイトに取り込まれた後 In 原子と原子組み替えを起こす場合。(b) 蒸着された Si 原子が表面に達した直後に In 原子と組み替えをする場合。

っている可能性が考えられる。一つは図3-13(a)のプロセスが起こる場合である。この場合は、ステップフロー成長において新しく生成しつつあるテラス部分で、表面偏析における原子組み替えの過程にIn原子が脱離したと考えると、実験結果を説明することができる。もう一つの可能性は、Si原子は蒸着直後にすぐに表面上に吸着し、In原子との組み替えが起こるものの、臨界サイズに達しない小さなサイズのクラスターや単原子が、Inとの組み替えを繰り返しながら表面上を拡散し、その過程の中で不安定になったIn原子が表面から脱離する場合である。この場合は、In原子の脱離はテラス上で一様に起こると考えられることから、観察されたようなIn原子に覆われていない領域がテラスの上段側の領域に生成する為には、In原子がテラスの下段側の領域に集まり易い傾向を持つと仮定しなければならない。図3-10の実験条件では、Siの表面拡散距離は十分に大きいため、例えば、蒸着によりテラス中央部に到達したSi原子はIn原子との原子組み替えを繰り返しながらステップエッジまで拡散し、ステップフロー成長する。Siの表面拡散の際の原子組み替え過程において、In原子が脱離することでIn-空孔が形成し、形成されたIn-空孔が移動してテラス下段側領域に集まって、Inで覆われていない表面が形成されることになる。

しかしながら、Si(111)面上でのIn吸着過程のSTMによるその場観察において、テラスの上段側領域にIn原子が優先的に吸着するといった現象や、In原子の脱離過程のSTMによるその場観察において、In原子がテラスの下段側から優先的に脱離するという現象は観察されなかった。従って、後者の可能性は考えにくく、図3-12の様な表面の変化は前者の考え方で説明することができる。このことは、清浄表面上での成長と同様にStoyanovの理論でSi原子の表面拡散の活性化エネルギーや臨界核サイズの解析を行っても支障のないことを意味している。

3.3. 第3章のまとめと今後の課題

Si(111)表面上のSiのホモエピタキシャル成長についてREM-RHEEDによりその場観察を行い、以下のことがわかった。

- ① Au吸着Si(111)"5×2"構造表面上のSiの成長については、Si蒸着後においてもAu原子は表面最上層に存在し、Si蒸着前の構造である"5×2"構造を保つ。その際に、Si蒸着前に表面上に形成されていた分域構造が保たれ、下地と等しい方位の分域を持つ2次元の島が生成した例が観察された。しかしながら、この様な観察に成功した例は少なく、島状成長時に、Si蒸着前の下地に形成されていた"5×2"構造の方位分域と等しい方位の分域が一般的に形成されるかどうかについては、今後、STMを用いて観察する等、更なる検討が必要である。
- ② 表面上でのSi原子の表面拡散距離は、見かけ上Au吸着表面上で大きくなることから、Au吸着表面上ではSiの2次元核の生成が抑制される。しかしながら、"5×2"構造の形成により分域構造が形成され、その分域境界は2次元核の優先核生成サイトであることが分かった。従って、一般的に、サーファクタントを用いて吸着表面構造が形成されるとき、その構造に特徴的な欠陥サイトが生じ、それに

より2次元核生成を促す場合があることがわかった。この分域境界により見かけ上の表面拡散が小さくなることとなり、見かけの表面拡散を促進してステップフロー成長に移行させるためには単分域の試料表面を作る必要があることが分かった。

③ In吸着Si(111)表面上においては蒸着前の表面構造が異なる2種類の系($\sqrt{3}$ -In構造および 4×1 構造)について実験を行ったが、RHEEDパターンはSi蒸着中も変化せず、In原子は表面最上層に偏析してSi蒸着前の表面構造を保つことがわかった。

④ 2次元核生成については、2次元核の臨界サイズが清浄表面上では3~4原子であるのに対し、 $\sqrt{3}$ -In構造表面上では6~7原子程度と大きくなることがわかった。さらに、Si原子の表面拡散の活性化エネルギーについては、清浄表面上で1.5eVであるのに対し、 $\sqrt{3}$ -In構造表面上では0.8eVとなり、表面拡散が促進されることもわかった。以上のことから、 $\sqrt{3}$ -In構造表面上では、2次元の島の生成が抑制されることがわかった。

⑤ $\sqrt{3}$ -In表面上でのIn原子の表面偏析のメカニズムについては、以下のように考えることができる。(a)蒸着されたSi原子は吸着表面上を拡散する。(b)拡散してきたSi原子がステップに取り込まれる。(c)ステップエッジに取り込まれたSi原子と表面最上層に存在していたIn原子が入れ替わる。このプロセスによりステップフロー成長が起こる。この際、下地温度が高いと $\sqrt{3}$ -In構造が安定に存在しうる温度においてもInの脱離が起こる。一方、テラス上での表面偏析については以下のように考えられる。(a)表面上を拡散してきたSi原子の幾つかが集まって安定核が生成する。(b)安定核形成後にIn原子とSi原子の組み替えが起こり、Inが表面に偏析する。

今後の課題としては以下のことが挙げられる。

① それぞれの成長過程における原子素過程を明らかにする。上記のように表面偏析の機構については明らかになった点もあるが、表面偏析自身が結晶成長にどのような影響を及ぼすのかについても興味深い点であり、そのような目的のために、STMを用いて原子素過程の観察をする等の研究が必要であろう。

② Siを十分厚く蒸着してもサーファクタントが表面偏析するかに付いてはわかっていない。本研究ではRHEEDパターンの観察によって表面偏析の評価を行っているが、定量的な評価を行う必要がある。

③ 結晶成長における分域境界の影響を最小限に押さえるためには、単分域構造を持つ表面の作製が必要であり、従って、構造制御のために単分域構造を形成するための条件の探索が必要とされる。後の章にも述べるが、Si(111)面から傾いた表面上にAuを吸着した際に、(775)ファセットや(557)ファセットが形成されることが知られており、これらの構造は、(111)面上の5倍構造ないしはその構造に似た構造と(111)ステップが周期的に配列することにより安定化された構造と見ることができると報告されている。従って、(111)面から傾斜した基盤を用いることで、(111)ステップを周期的に持つ単分域の5倍構造表面は容易に得られる可能性がある。

る。この様な表面上でのSME法の研究も興味深い問題として挙げられる。

参考文献

- [1] J.H.Neave, B.A.Joyce, P.J.Dobson and N.Norton, Appl.Phys. **A31**(1983)1.
- [2] J.J.Harris and B.A.Joyce, Surf.Sci. **103**(1981)L90.
- [3] T.Sakamoto, N.J.Kawai, T.Nakagawa, K.Ohta and T.Kojima, Appl.Phys.Lett. **47**(1984)419.
- [4] S.Stoyanov and M.Michailov, Surf.Sci. **161**(1988)109.
- [5] C.S.Lent and P.I.Cohen, Surf.Sci. **139**(1984)121.
- [6] T.Kawamura and P.A.Maksym, Surf.Sci. **161**(1985)12.
- [7] H.Nakahara and M.Ichikawa, Surf.Sci. **298**(1993)440.
- [8] A.Ichimiya, H.Nakahara, Y.Tanaka, J.Cryst.Growth **163**(1996)39.
- [9] M.Ichikawa and T.Doi, Appl.Phys.Lett. **50**(1987)1141.
- [10] M.Shima, Y.Tanishiro, K.Kobayashi, K.Yagi, J.Cryst.Growth **115**(1991)359.
- [11] U.Köhler, J.E.Demuth and R.J.Hamers, J.Vac.Sci.Technol. **A7**(1989)2860.
- [12] S.Iwanari and K.Takayanagi, J.Crystal Growth **119**(1992)241.
- [13] S.Iwanari, Y.Kimura and K.Takayanagi, J.Crystal Growth **119**(1992)250.
- [14] H.Nakahara, M.Ichikawa and S. Styanov, Ultramicroscopy **48**(1993)417.
- [15] H.Minoda, Y.Tanishiro, N.Yamamoto and K. Yagi, Appl.Surf.Sci. **60/61**(1992)107.
- [16] H.Minoda, Y.Tanishiro, N.Yamamoto and K.Yagi, Surf. Sci. **287/288**(1993)915.
- [17] G.Meyer. B.Voigtlander and N.M.Amer, Surf.Sci. **273**(1992)L541.
- [18] S.Ino Reflection High energy electron diffraction and reflection electron imaging of surfaces, Eds. P.K.Larsen, P.J.Dobson, Plenum,(1988) p3.
- [19] S.Baba, H.Hirayama, J.M.Zhou and A.Kimbara, Thin Solid Films **90**(1982)57.
- [20] M.Kawaji, S. Baba and A. Kinbara, Appl.Phys.Lett. **34**(1979)748.
- [21] J.Nogami, S.I.Pak and C.F.Quate, Phys.Rev. **B36**(1987)1503.
- [22] J.L. Stevens, M. S. Worthington and I.S.T.Tsong, Phys.Rev. **B47**(1993)1453.
- [23] M.S.Finney, C.Norris, P.B.Howes, R.G.van Silfhout, G.F.Clark and J.M.C.Thornton, Surf.Sci. **291**(1993)99.
- [24] Y.Tanishiro, K.Kaneko, H.Minoda, K.Yagi, T.Sato, Sueyoshi, M.Iwatsuki, Surf.Sci. **357/358**(1996)407.
- [25] S.Stoyanov, J.Crystal Growth **94**(1989)751.
- [26] M.Ichikawa, H.Nakahara and T.Doi, Appl.Phys.Lett. **61**(1993)1531.

第4章 Si(111)表面上のGeの成長

4.1. はじめに

本章では、Si(111)表面上のGeの成長にサーファクタントが及ぼす影響についての観察結果を述べる。Si(111)面上のGeの成長についても、Siの成長と同様に非常に興味を持たれており、数多くの研究が様々な手法を用いて研究されている[1-16]。Si表面上のGeのヘテロエピタキシーの研究は、主に成長初期において格子歪みや相互拡散が成長モードや表面構造にどのように影響するかを解明するために行われてきた。Si/Geの成長界面においては、相互拡散のために界面の急峻性が損なわれることがわかっている。また、3次元島成長が始まる臨界膜厚の報告には差があるものの、Si表面上のGeの成長は、SK成長モードであることはよく知られている。従ってサーファクタントを用いることによって、Ge原子の表面拡散距離が変化するばかりでなく、Geの3次元島成長に大きな影響を与えることが予想される。

一方、Si表面上にGeが成長する際にはSiとGeのバルクの格子定数が約4%異なるために、Geの膜厚が増大するにつれて弾性歪みが界面近傍に蓄積される。その後、膜厚の増大に伴う歪みのエネルギーの増大に耐えきれず、Geの膜厚がある臨界膜厚を越えると界面近傍に不一致転位が導入される。不一致転位の導入により格子の緩和が起こり、歪みエネルギーが減少する。このため不一致転位が導入された領域の近傍では、格子歪みを伴わずに成長を継続することが可能である。従って、その領域では、Geの成長が優先的に起こることが予想され、その領域でのGeの成長速度は転位から離れた領域でのそれに比べて速くなることが期待される。このために膜厚の不均一さは増していき、Geの3次元の島の生成が起こると考えられる。このように考えると不一致転位の導入と3次元の島成長の生成とは大きな関係があると考えられる。従って、Si上のGeの成長について議論する場合、成長中の不一致転位の導入過程を詳しく調べることが重要であると考えられる。

Si(111)表面上のGeの成長において幾つかの物質をサーファクタントとして用いた場合についてその効果をまとめると以下になる。

V族のSbを用いた場合には、Sbで覆ったSi(111)面にGeを蒸着すると、蒸着初期に $[1\bar{1}0]$ 方向に走る溝が形成される。その後3次元島成長が始まり、10ML蒸着後に不一致転位が導入されることをMeyerらはSTMで調べて報告している。彼らは、蒸着初期に形成される溝や不一致転位の導入により、Geの成長層に蓄積される格子歪みが緩和されると説明している[17]。またHorn von Hoegenらは、SPA-LEEDを用いた実験を行い以下のような報告をしている[18]。Sbで表面が覆われたSi(111)面上ではGeの表面拡散が抑制され、Geの3ML以上の蒸着でピラミッド状の小さな島が生成し表面が凸凹になる。更に蒸着量が増えるとピラミッド状の島のサイズが増大し、島同士の合体が起こる。この時、島の境界近傍の界面付近から不一致転位が導入され、Geの格子緩和が進む。8ML程度の膜厚で不一致転位のネットワークが形成される。その後膜厚の増加とともに格子緩和が進み、ほぼ格子

緩和したGeの膜上にGeが成長することになり、膜厚の増大に伴ってGe薄膜表面は平坦化していく。しかしながら、SPA-LEEDでは不一致転位のネットワークが局所的に形成されるのか、全域で形成されるのかは区別できないことから、このモデルについても検証の必要はあると考えられる。

Ⅲ族原子であるGaを用いた場合については、Faltaらによって報告されている[19]。それによると、500°Cで1MLのGaの蒸着により表面構造は 6.3×6.3 再構成構造を形成し、この構造をもつ表面上のGeの成長様式は3次元島成長から連続膜の形成へと変化する。しかしながら、得られた連続膜中には分域構造の形成により欠陥を含んでいる。また、Gaを1/3ML蒸着して得られた $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造上では、部分的に連続膜が形成された。このように、サーファクタントの影響によりGeの成長モードが変化するばかりでなく、表面上のサーファクタントの量の違いによって成長モードが異なることを報告している。

Pbを用いた場合については、HibinoらがRHEED、AFM、MEISを用いて研究を行っている[20]。彼らは、Pbを用いることで格子緩和したGeの島が形成する臨界膜厚が薄くなることを見いだしており、その理由は、Pbを用いることで、表面エネルギーが低下するかまたは、Geの薄膜の結晶性が向上するからであると報告している。

結晶成長の様子をTEM法でその場観察した例はこれまでに幾つか存在するが、Si上のGeの成長の様子についてその場観察されている例はきわめて少ない。わずかにIBMのグループと[21,22]、TanakaとNishiyamaらによって行われているだけである[23]。

本章では、Si(111)表面上のGeの成長にサーファクタントとしてAuおよびInを用いた場合に、Geの2次元および3次元の島成長に及ぼす影響についてREM-RHEED法により観察した結果を述べる[24,25]。また、Inをサーファクタントとして用いた場合については、Inの表面吸着量の違い(あるいは表面超格子構造の違い)により、Geの成長の様子がどの様に異なるかに注目し、Inの吸着量が異なる2種類の超格子構造表面上でGeの成長を観察した結果について述べるとともに、TEM法により不一致転位の導入の様子を観察した結果についても述べ、3次元島成長と不一致転位の導入との関係について議論する。

4.2. 実験結果および考察

4.2.1. Si(111) 5×2 -Au表面上のGeの成長

第3章と同様に、RHEEDパターンを観察することによりGeの成長中の表面構造を調べ、Ge成長中にサーファクタント物質が表面偏析するか否かを調べた。ホモエピタキシャル成長の場合と異なり、ヘテロエピタキシャル成長ではサーファクタント物質の表面偏析により、表面構造がSi表面上のサーファクタント吸着構造からGe表面上のサーファクタント吸着構造へと変化すると考えられる。第1章で述べたように、Geの成長前はサーファクタントはSi表面上に存在するが、サ

サーファクタントが表面偏析することによって得られた薄膜ではサーファクタントはGeの薄膜の表面上に存在することになる。そこで、Ge(111)表面上にサーファクタントが吸着して形成された再構成構造に対する従来の報告と、サーファクタントが吸着したSi(111)表面上に、Geが成長することにより得られる表面再構成構造を比較することによりサーファクタント物質の表面偏析の有無を判定した。また、場合によっては蒸着して得られたSi(111)表面上に成長させたGeの薄膜上にサーファクタント物質を蒸着し、それによって得られる再構成構造をRHEED観察してその表面構造との比較も行い、サーファクタントの表面偏析を判定した。

図4-1はAu吸着Si(111)表面上におけるGeの蒸着前後のRHEEDパターンを示したものである。7×7清浄表面上に約0.5MLのAuを蒸着した直後のRHEEDパターンが(a)である。電子線は $[11\bar{2}]$ 方向から入射している。第3章の図3-1(a)と同様なパターンであり、表面には 5×2 構造が形成されていることがわかる。(b)は(a)の表面にGeを2ML蒸着直後のRHEEDパターンである。このパターンに見られるやじりで指し示した反射は、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造(以下 $\sqrt{3}$ 構造と記す)からの反射に対応している。すなわち、2MLのGeの蒸着により表面構造は 5×2 構造から $\sqrt{3}$ 構造に変化していることがわかる。

$\sqrt{3}$ 構造は、600℃付近で可逆的に相変化することがわかった。図4-2は $\sqrt{3}\leftrightarrow 1\times 1$ の構造相転移を示すRHEEDパターンである。(a)と(c)は下地温度500℃の時のパターンであり、(b)は下地温度600℃の時のパターンである。 5×2 構造表面上に500℃で2MLのGeの蒸着後に形成された表面からの $\sqrt{3}$ 構造を示すパターンが(a)である。この状態から下地温度を600℃に昇温すると基本反射を3等分する超格子反射は消失しており、表面構造は 1×1 構造((b))に変化したことがわかる。この状態から下地温度を再び500℃に降温すると((c))のパターンに示すように、RHEEDパターンは再び変化し表面には $\sqrt{3}$ 構造が形成されていることがわかる。

この表面構造の変化はGeとAuとの蒸着の順序には依存しない。図4-3に示したように、下地温度600℃以下で、Si(111)7×7清浄表面((a))にあらかじめGeを蒸着し、 5×5 構造を形成した表面((b))に $[15,16]$ 、Auを0.5ML程度蒸着すると、 5×5 構造は $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造(以下 $\sqrt{3}$ 構造)((c))へと変化する。ここでは示さないが、この $\sqrt{3}$ 構造は昇温する事により 1×1 構造へと可逆的に変化することもわかった。

一方、Ge(111)表面上でのAu吸着構造の1つに $\sqrt{3}$ 構造があることが知られている[26]。これらの結果を全て考慮に入れると、図4-1(b)に見られる $\sqrt{3}$ 構造は、Ge(111)表面上のAuの吸着構造に対応していると考えられる。従って蒸着前に 5×2 構造を形成していたAu原子は、蒸着されたGe原子と入れ替わり、表面最上層に偏析してGe(111)表面上でのAu吸着構造を形成すると考えることができる。

以上述べてきたように、Si(111)表面上に存在したAu原子はGeの蒸着中に表面偏析し、下地温度600℃以下では表面最上層で $\sqrt{3}$ 構造を形成する。Geの格子定数はSiのそれに比べ約4%大きいので、Si表面上にGeが成長する際にGe薄膜の格子は歪み、その格子歪みはGeの膜厚の増加とともに変化する。従って、この $\sqrt{3}$ 構造の格子定数はGeの蒸着量とともに変化すると考えられる。図4-4は、下地温度が60

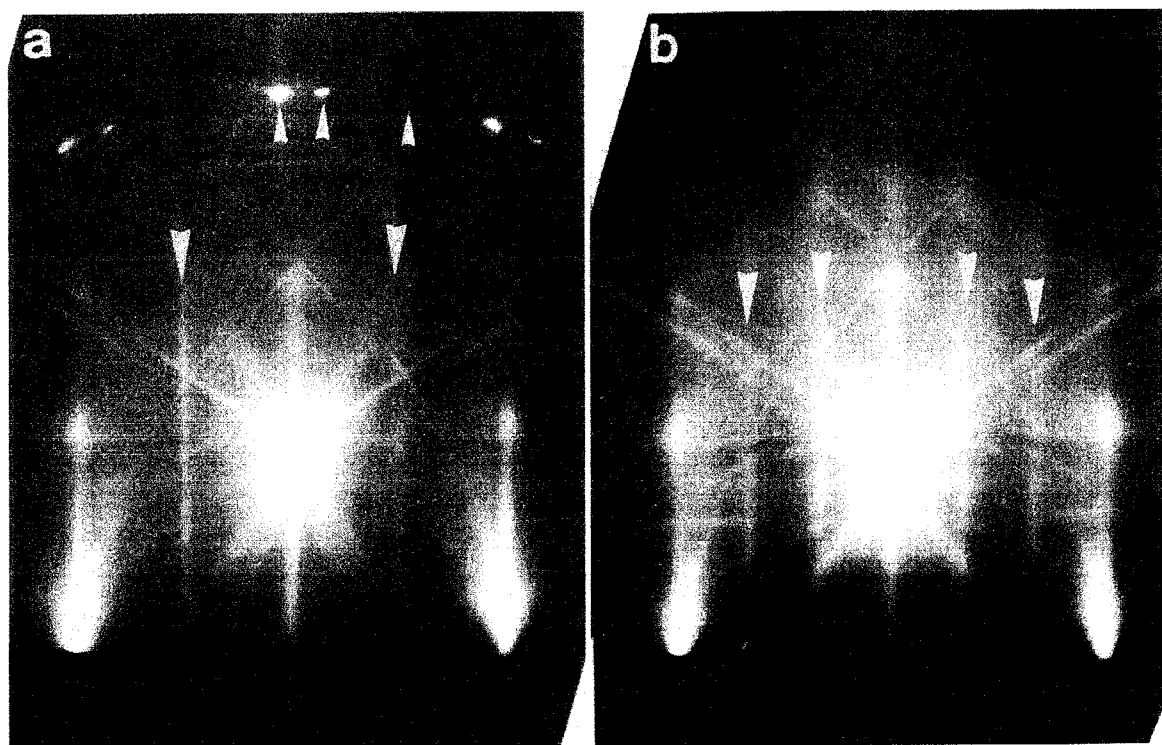


図 4 - 1 Au 吸着 Si(111) 表面上における Ge の蒸着前後の R H E E D パターン。
(a) Ge 蒸着前、(b) Ge を 2ML 蒸着直後。

図 4
は下

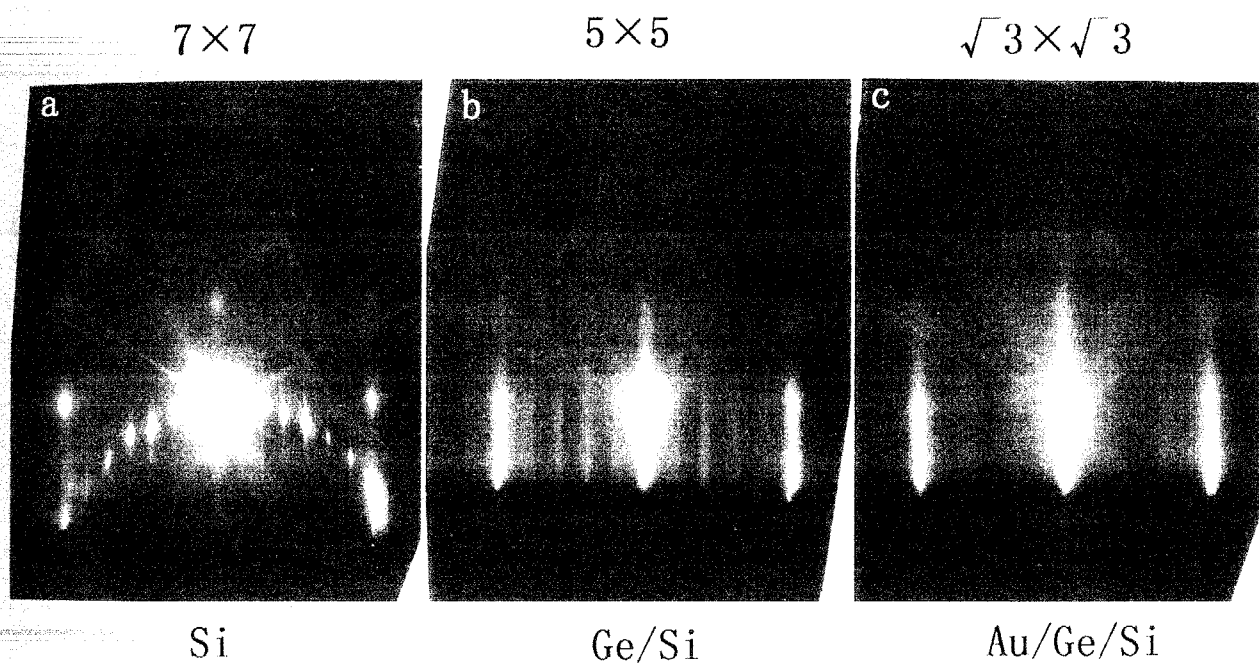


図 4 - 2 $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \Leftrightarrow 1 \times 1$ の構造相転移を示す R H E E D パターン。(a) と (c) は下地温度 500°C 、(b) は下地温度 600°C の時のパターン。

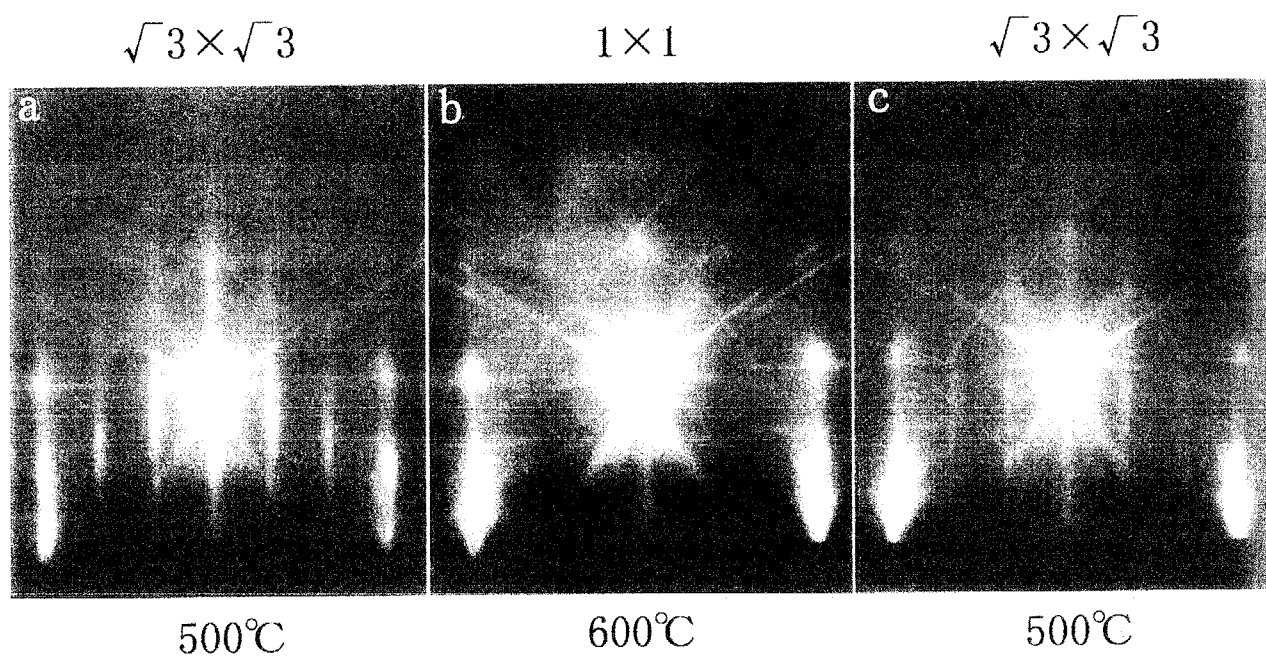


図 4 - 3 Si(111)7×7清浄表面(a)にあらかじめGeを蒸着し、5×5構造を形成した表面(b)に、Auを0.5ML程度蒸着すると、5×5構造は√3構造(c)へと変化することを示す図。

図 4
0ML蒸

5ML of Ge

20ML of Ge

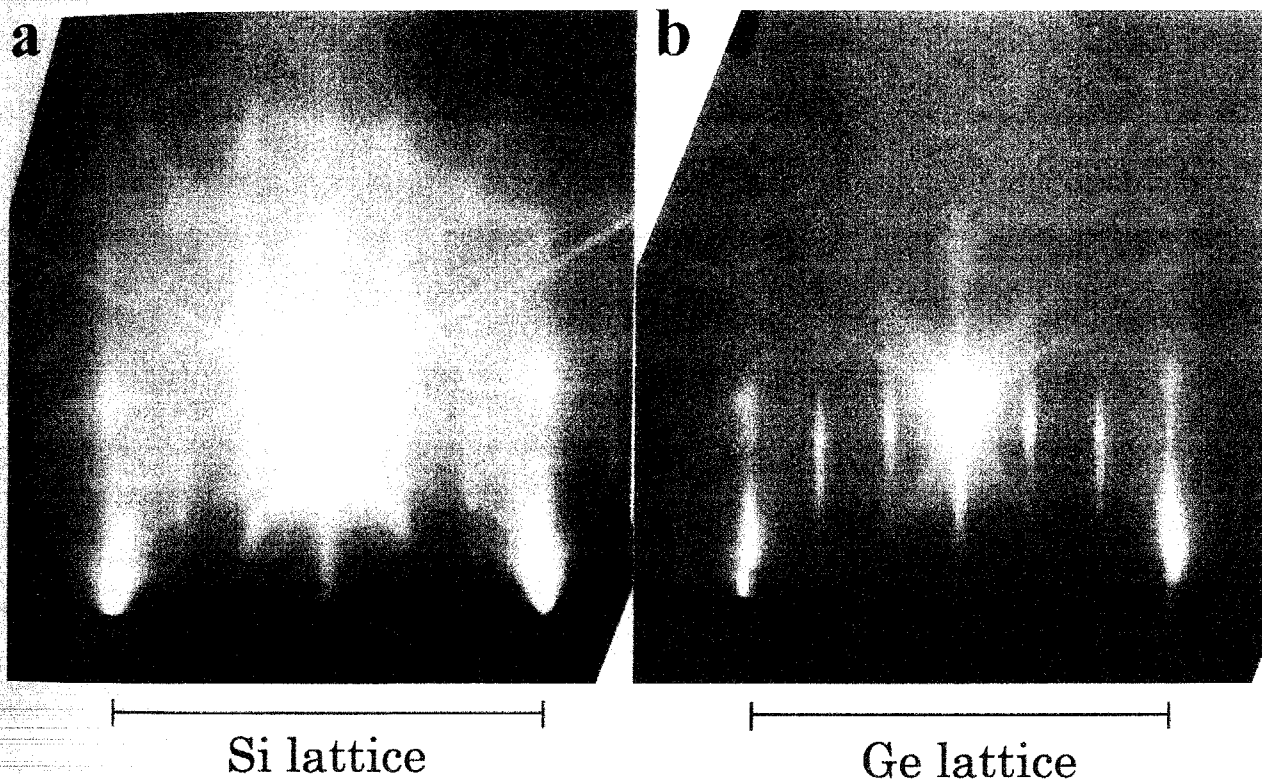


図 4 - 4 Geの蒸着による R H E E D パターンの変化。(a)は Geを 5ML、(b)は 20ML蒸着後の R H E E D パターン。

0°Cで、Geの蒸着量が(a)では5ML、(b)では20ML蒸着後のRHEEDパターンを示したものである。図に示したように、基本反射の間隔を測定して得られた格子定数と、バルクのSiの格子定数とを比較すると、Geの蒸着量が少ない(a)では、Siの格子定数の値に近く、Geの薄膜の格子はGeのバルクの格子に対して約3%程度縮んでいる。従って、RHEEDパターンで見られる $\sqrt{3}$ 構造は、縮んだGeの格子に対して $\sqrt{3}$ 構造を形成していることがわかった。一方、Geの膜厚が大きい(b)では、Geのバルク自身の格子、すなわち緩和したGeの格子定数に変化している。これは、Geの成長中に不一致転位が導入されてGe薄膜の格子が緩和されたことによると考えられる。この様に、Ge薄膜の格子定数は、Geの薄膜の厚みに依存して変化しているものの、表面上に形成されている $\sqrt{3}$ 構造も格子定数の変化に対応してその格子定数を変化させていることがわかる。従って、 $\sqrt{3}$ 構造は表面最上層で形成されていると考えられる。

図4-5は、(a)清浄表面上と(b)Au吸着" 5×2 "構造表面上で下地温度500°CでGeを1ML蒸着した後のGeの成長の様子を示した対のREM像である。(b)では表面テラス上の2次元の島の密度が低いのにに対して、(a)では表面テラスがGe高密度の2次元核で覆われている。このことから、Ge原子の見かけ上の表面拡散がAu吸着表面上で大きいことがわかる。このようにSME法でAuをサーファクタントとして用いた場合、Siの成長においてもGeの成長においても成長物質の見かけ上の表面拡散距離は同じ成長条件下での清浄表面上でのそれと比較して増大することがわかる。

Geの3次元島成長に及ぼす吸着Auの効果を示す例を図4-6に示す。図4-5(a)、(b)それぞれの表面上にGeを蒸着し、合計6ML蒸着後の表面の様子を示すREM像である。清浄表面上にGeを蒸着した(a)では、暗く見えるGeの3次元の島が高い密度で生成しているのがわかる。それに対し、" 5×2 "構造表面上にGeを蒸着した(b)では、Geの3次元の島は生成しておらず、Auの吸着により3次元の島の生成が抑制されていることがわかる。このように、Auをサーファクタントとして用いた場合にGeの3次元の島の核生成が抑制されることがわかる。しかしながら、表面拡散の増大により、一度3次元核生成が起きると、清浄表面上よりもより大きな3次元の島が生成することもわかった。

4.2.2. Si(111)-In表面上のGe成長

4.2.2.1. REMによる観察

第3章におけるのと同様に、下地表面としてInの蒸着量が1/3MLの時に形成される $\sqrt{3}$ -In構造表面と、Inの蒸着量が1MLの時に形成される 4×1 構造表面を用いた場合についてGeの成長の観察を行った[27]。

図4-7に、 $\sqrt{3}$ -In表面上にGeを蒸着したときのRHEEDパターンの変化を示した。(a)はGe蒸着前のRHEEDパターンであり、(b)はGeを2ML蒸着した後のRHEEDパターンである。(a)のRHEEDパターンには、矢印で示したよ

図4
造表
密度

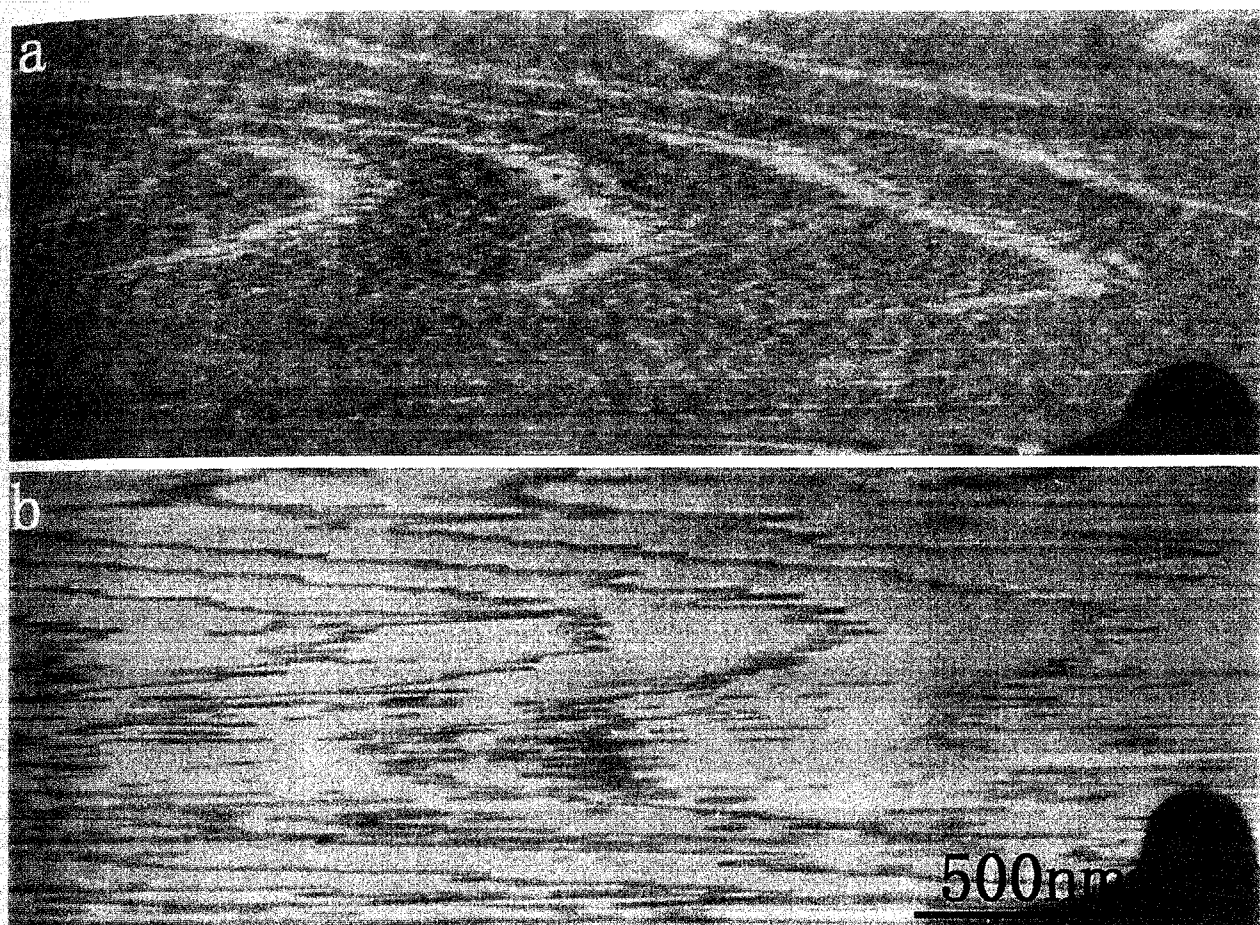


図 4 - 5 下地温度 500°C で、(a) 清浄 $\text{Si}(111)$ 表面上、および、Au 吸着 5×2 構造表面上に 1ML の Ge を蒸着した後の表面の様子を示す REM 像。Ge の 2 次元の島の密度が (a) で高く (b) で低い。

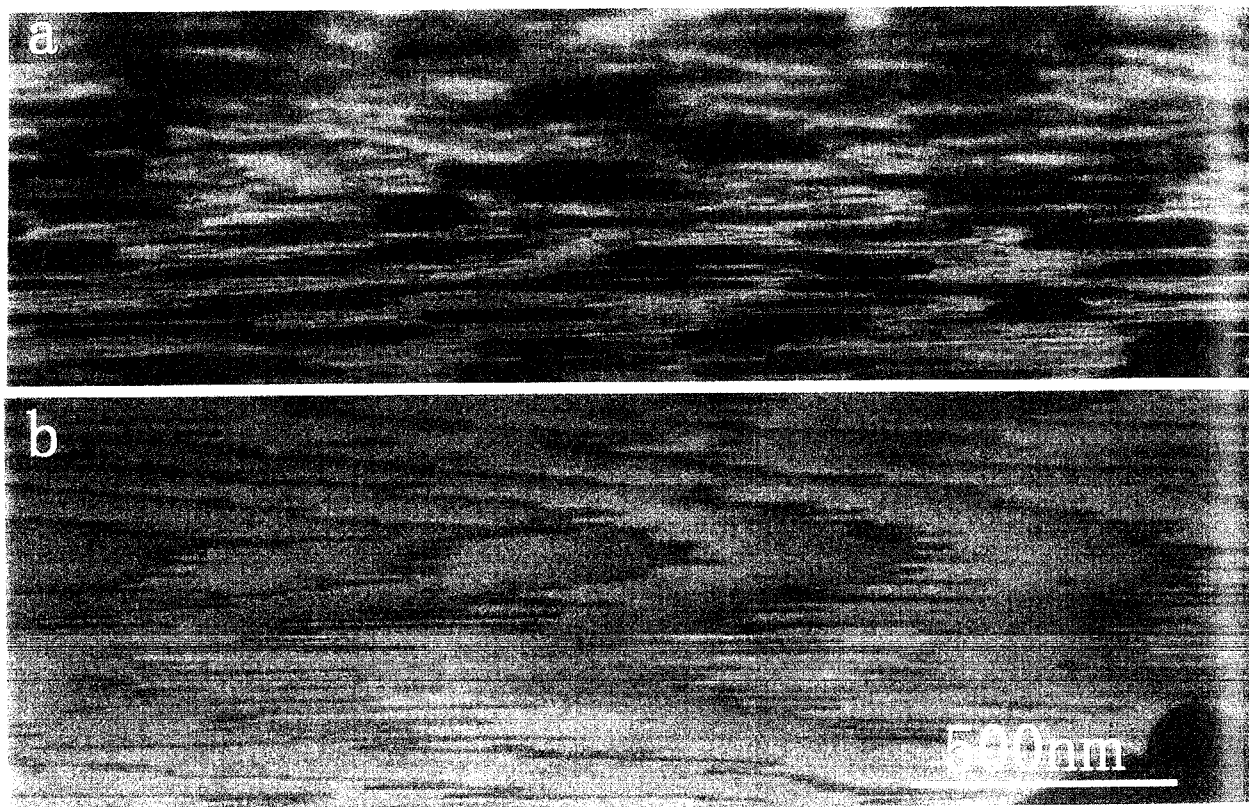
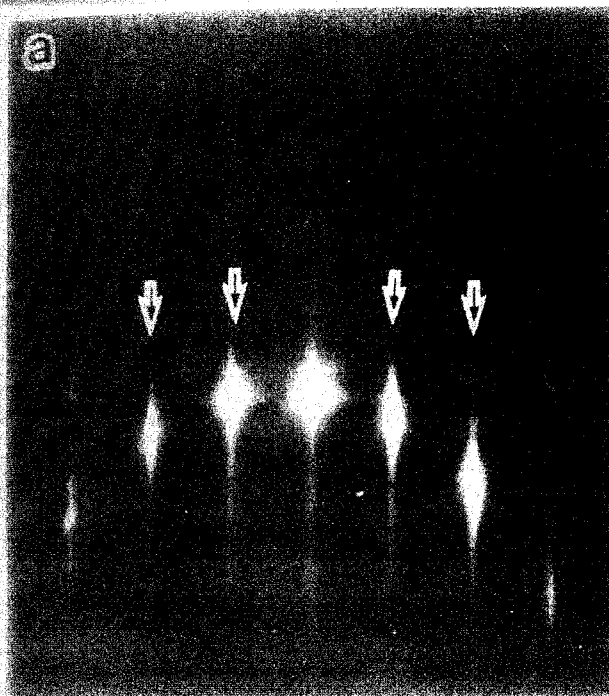


図 4 - 6 図 4 - 5 (a)、(b)の表面上にさらに Ge を蒸着し、合計 6ML 蒸着後の表面を示す R E M 像。(a)では暗く見える Ge の 3 次元の島が多数生成しているのに対し、(b)では平坦な領域には Ge の 3 次元の島は生成していないことがわかる。

図 4
ン。
と変

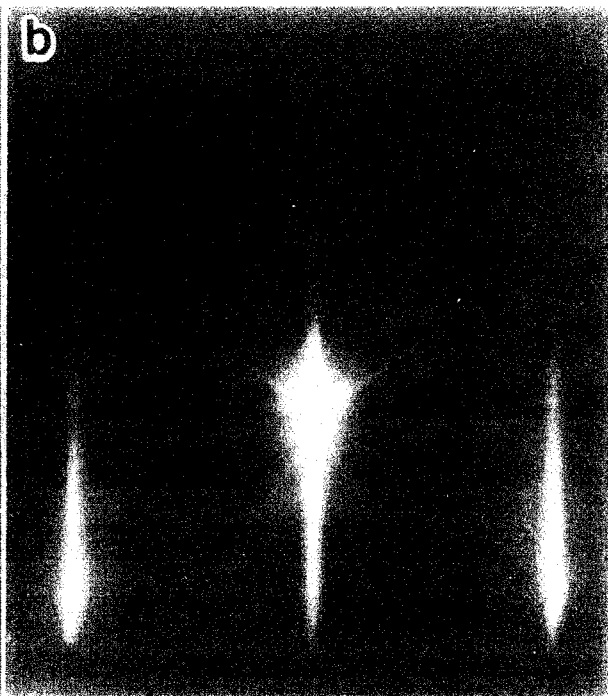
Before Ge deposition

After Ge deposition



$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$

In/Si(111)



1×1

In/Ge/Si(111)

図 4 - 7 $\sqrt{3}$ -In表面上に下地温度400℃でGeを蒸着した前後の R H E E D パター
ン。(a)Ge蒸着前。(b)はGeを2ML蒸着後。表面構造は $\sqrt{3}$ -In構造から 1×1 構造へ
と変化している。

うに、基本反射を3等分する反射が見られ、Ge蒸着前には $\sqrt{3}$ -In構造が形成されていることがわかる。その後Geを2ML蒸着した後の(b)を見ると、 $\sqrt{3}$ -In構造からの反射は消失しており、RHEEDパターンには基本反射のみが見えている。このことから、 $\sqrt{3}$ -In構造はGeの蒸着により 1×1 構造に変化したことがわかる。

一方、 4×1 構造表面上にGeを蒸着したときの一連のRHEEDパターンの変化を図4-8に示す。(a)はGe蒸着前、(b)、(c)はそれぞれGeを1ML、2ML蒸着後のRHEEDパターンである。 $\sqrt{3}$ -In上にGeを蒸着した場合の変化とは異なり、この場合は1MLのGeの蒸着により表面構造はまず7倍構造に変化した。その後Geを合計2ML蒸着後には表面構造は 1×1 構造へと変化し、更にGeの蒸着量を増やしても表面構造は 1×1 構造のままで変化しなかった。Ge(111)表面上に、Inが吸着して得られる構造の1つとして 1×1 構造が報告されている[28]。従って、図4-1(b)および図4-8(c)に見られる 1×1 構造は、Inが吸着したGe(111)面で現れる 1×1 構造に対応していると考えられる。以上のことから、 $\sqrt{3}$ -In、及び 4×1 構造表面上のいずれの場合においても、InはGe成長中に表面偏析し、最終的にはGe(111) 1×1 -In構造を形成したと考えられる。しかしながら、Geの1ML成長後に形成される7倍構造についてはその成因、および構造は明らかではない。

先に示したように、 $\sqrt{3}$ -In構造と 4×1 構造のいずれの構造を下地表面構造として用いた場合でも、Geの蒸着によりInは表面偏析して表面構造はやがて 1×1 構造に変化する。しかしながらこの2つの場合ではInの吸着量が異なることから、Ge蒸着後に得られた 1×1 構造は同じ構造ではないと考えられる。Ge蒸着前に清浄表面上に蒸着したInの量は、 $\sqrt{3}$ -In構造では1/3ML、 4×1 構造では1MLである。従って、図(b)で見られるInの吸着量が1/3MLの場合の 1×1 構造においては表面構造は秩序構造ではあり得ない。一方、図4-8(c)で見られる 1×1 構造は、表面全面が1MLのIn原子で覆われた秩序化した 1×1 構造であると考えられる。後に詳しく述べるようにこの構造の違いにより、これらの表面上でのGeの成長の様子が異なることが見出されている。

図4-9は、 7×7 清浄表面上に下地温度400℃でGeを蒸着したときの表面の変化の様子を示す一連のREM像である。蒸着前の(a)では表面単原子層ステップが見えており、図中階段状のマークで示したようにテラスは右へ行くほど高くなっている。この上にGeを蒸着し、0.5ML蒸着後の(b)では細かいコントラストが見えている。これらはGeの2次元の島の生成によるコントラストである。また、Geを1ML蒸着後には表面全面がGeの2次元の島に覆われており、ステップの極く近傍にも2次元の島が生成しているためステップのコントラストが不明瞭になっていることがわかる。これは、この成長条件下では表面上でのGe原子の表面拡散距離が小さく、ステップ近傍に生成する2次元の島とステップとの距離がこの像の分解能程度であることによるものである。さらに蒸着をして(c)-(d)と蒸着量を増やすと、1.5ML蒸着後の(c)ではステップのコントラストは不明瞭であるものの、2ML蒸着後の(d)においては(c)に比べてステップのコントラストが明瞭になっている。これは、サイズの小さな2次元の島が壊れてサイズの大きな島に取り込まれたり、2次元の島が合体したことにより島のサイズが増大し、同時に表面上の

a

図4
(a)
構造

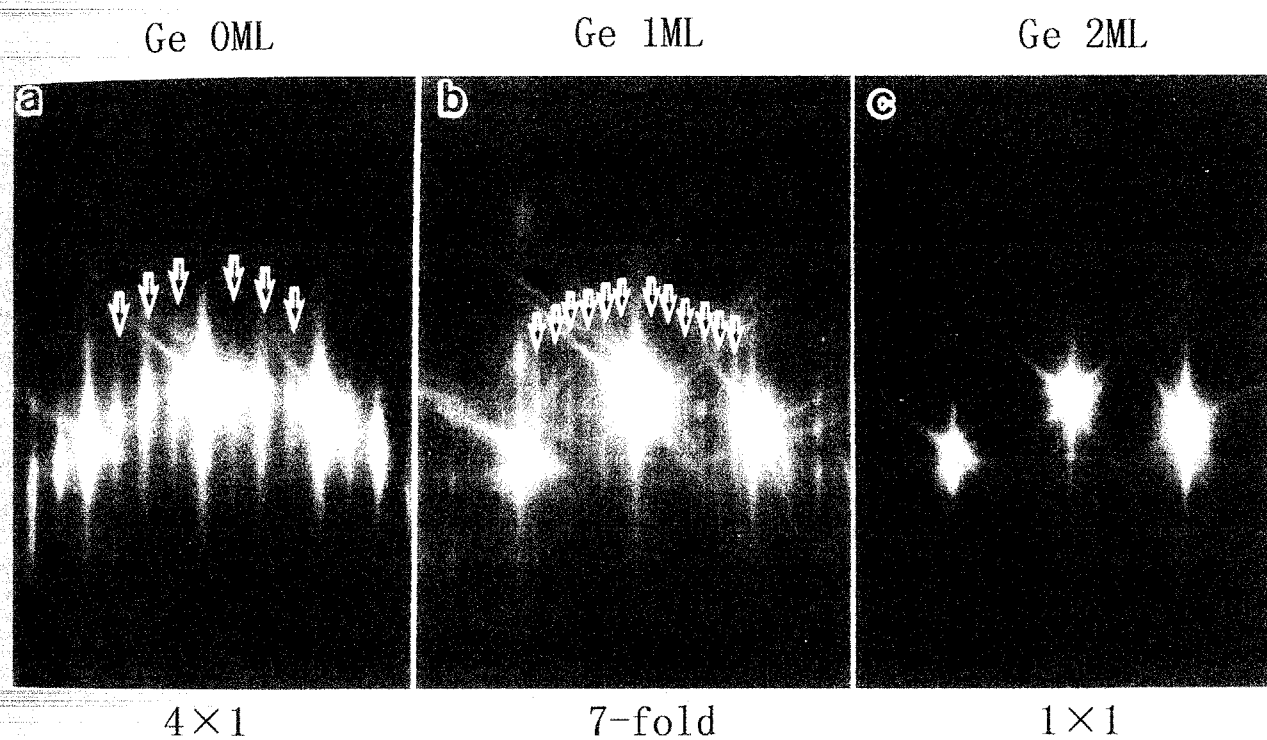


図 4 - 8 4×1 構造表面上に 400°C で Ge を蒸着しているときの R H E E D パターン。
 (a) Ge 蒸着前、(b) Ge を 1ML 蒸着後、(c) Ge を 2ML 蒸着後。表面構造は (a) の 4×1
 構造から (b) で 7 倍構造へと変化し、(c) では 1×1 構造へと変化している。

島のさら元の成長条件とが図を示すREM像に、トの領って図表面コンが見ら、上でと比距離（b）は明と（c）されの島後のきのプのSiには長中れるれたの（e）テラ暗くれるとかり大

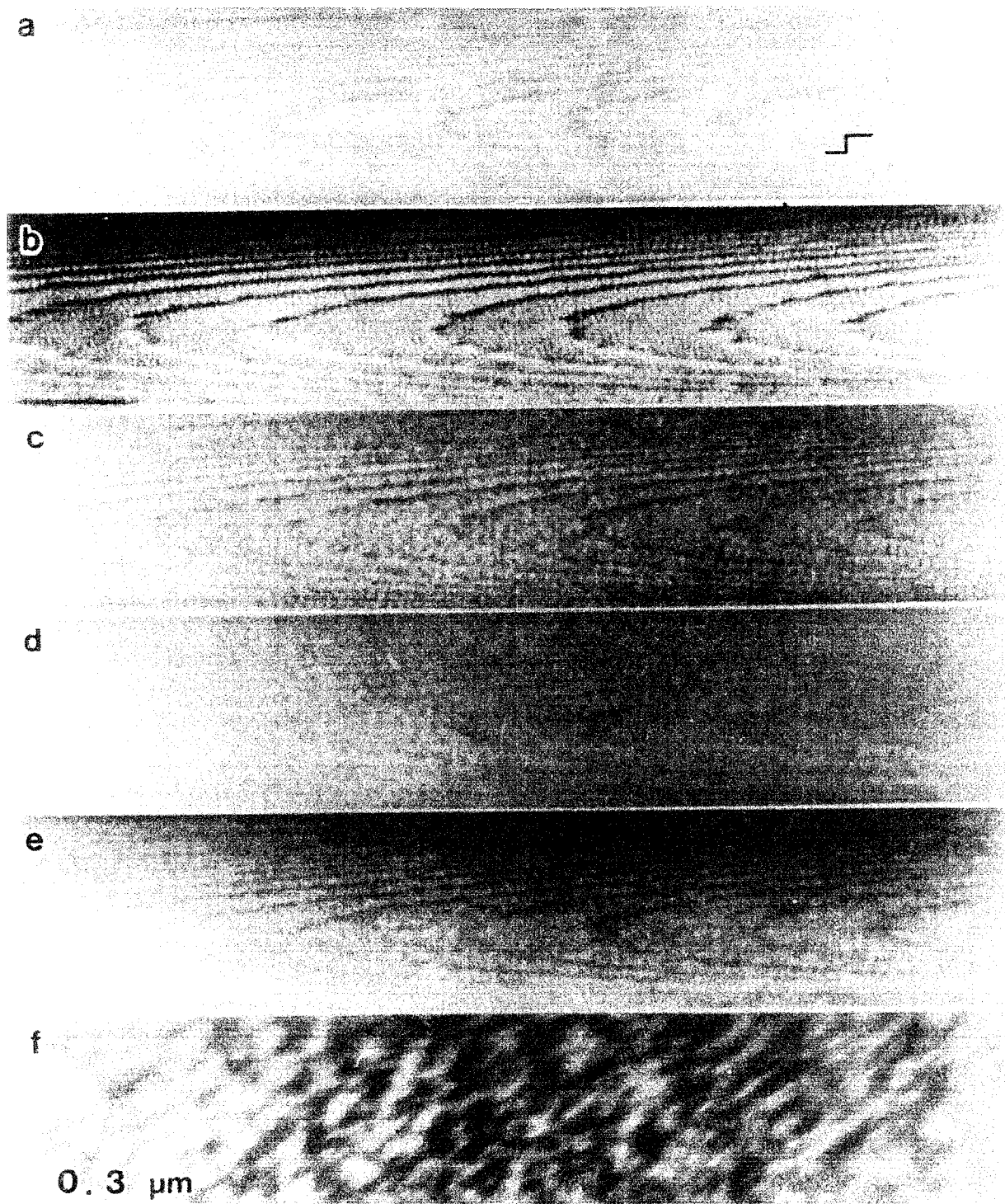


図 4 - 9 清浄 7×7 構造表面上に下地温度 400°C で Ge を蒸着したときの表面の変化の様子を示す一連の REM 像。(a)-(f) の Ge の蒸着量はそれぞれ 0、0.5、1、1.5、2、3ML である。この成長条件下では清浄表面上での Ge の 3 次元島成長が始まる臨界膜厚は約 3ML である。

島の密度が減少した結果として表面の平坦さが回復したことによると考えられる。さらに、Geを3ML蒸着した(e)では暗い像が見えるようになる。この暗い像は3次元のGeの島の生成によるものである。このことは、この膜厚付近で成長様式が層成長様式から3次元島状成長様式に変化したことを示しており、従ってこの成長条件下では7×7清浄表面上では3次元島成長が始まる臨界膜厚は3ML程度であることがわかる。

図4-9と同じ成長条件下で、 $\sqrt{3}$ -In表面上にGeを蒸着したときの表面の様子を示す一連のREM像が図4-10である。(a)はIn蒸着直後でGe蒸着前のREM像である。表面上に明暗のコントラストが見える。対応するRHEDパターンには $\sqrt{3}$ -In構造以外の構造からの反射が見られなかったことから、コントラストの成因としては、表面上の一部に $\sqrt{3}$ -In構造以外の構造、おそらくは1×1構造の領域が生成しており、1×1構造領域と $\sqrt{3}$ -In構造領域とでコントラストが異なっていることが挙げられるが、この像からはその正否は判断できない。

図中のやじりで示したのはそれぞれの図での表面ステップの位置である。この表面上にGeを0.5ML蒸着後の(b)では、Geの2次元の島生成により表面上が細かいコントラストで覆われているのがわかる。また、ステップの近傍には明るい領域が見えており、図4-9(b)、(c)とは異なりステップは明瞭に見られることから、ステップ近傍にはGeの2次元の島の生成は無いと考えられる。7×7清浄表面上では、この蒸着条件下でGe原子の表面拡散距離が分解能以下程度であったことと比較すると、 $\sqrt{3}$ -In表面上では、7×7清浄表面上と比較してGe原子の表面拡散距離が増大したと考えられる。

(b)の表面上にGeを蒸着をして合計1ML蒸着後の(c)では、(b)と比較して表面は明るく見え、2次元の島の密度が非常に減少していることがわかる。図の(a)と(c)とを比較すると、ステップの移動量はステップフロー成長する場合に予想されるステップの移動量に比べて非常に小さく、蒸着されたGeの多くは2次元の島の生成と合体に使われたことがわかる。さらにGeの蒸着量を増やして2ML蒸着後の(d)では表面は暗く見えており、表面が2次元の島で覆われている。このときの島のサイズは図4-9のそれに比較して大きいことがわかる。また、ステップの位置は(c)での位置からほとんど移動していない。

Si及びGeの(111)面は2層構造をしている。2層構造を持つ薄膜が成長する場合には、2MLの蒸着により1原子層分の成長が完成する。このことを考慮すると、成長中にステップの移動を伴わない場合、2MLの蒸着後に表面は平坦になると予想される。しかしながら2ML蒸着後の(d)の表面は荒れており、 $\sqrt{3}$ -In表面上に形成されたGeの薄膜は2層構造ではない可能性がある。Geの蒸着量を増やし、3ML蒸着後の(e)では、表面の様子は(d)と大きく変化しており、テラス上方の領域が暗く、テラスの下方の領域が明るくなっている。また、矢印で指し示してあるところに暗く見える領域がありこの領域は、2次元の島の生成によるものであると考えられる。その島のサイズは、Ge蒸着初期の(c)や(d)に比べて大きくなっていることから、(e)の表面上のGe原子の表面拡散距離は、(c)や(d)の表面上のそれより大きいと考えられる。先に述べたテラス上方の暗い領域は矢印で指し示したテ

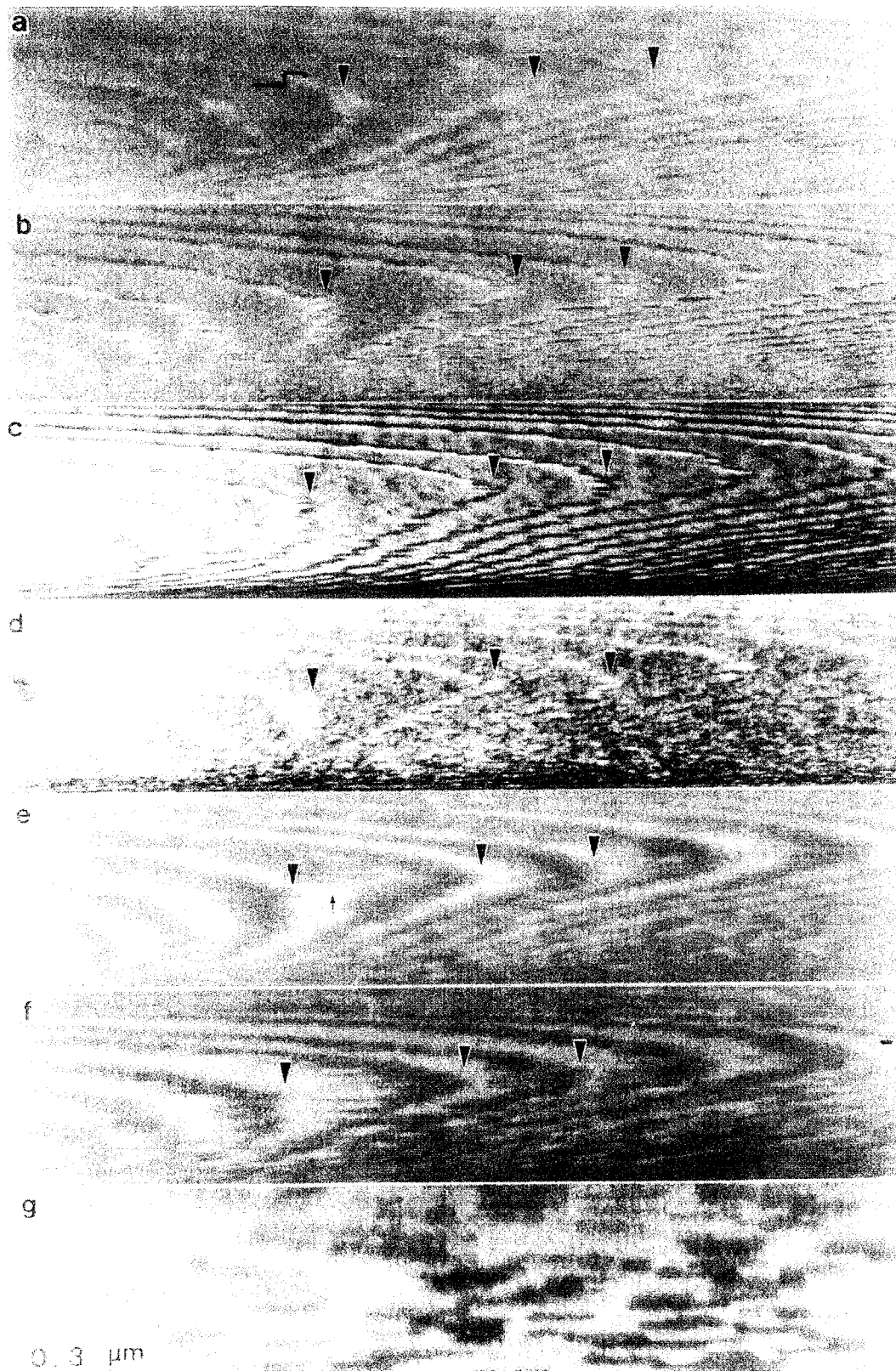


図 4-10 図 4-9 と同じ成長条件下で、 $\sqrt{3}$ -In 表面上に Ge を蒸着したときの表面の変化の様子を示す一連の REM 像。(a)-(g) のそれぞれの Ge の蒸着量は、0、1、2、3、4、5ML。やじりはそれぞれの図でのステップの位置を示している。

ラス
上方
グ形
更
ラス
で矢
平坦
面は
Geの
Ge蒸
る。
蒸
成し
長が
の清
によ
図
のR
る。
近傍
同じ
領域
の(a
おり
るこ
テ
つい
1つ
蒸着
テッ
In原
多数
に比
てい
ステ
傍に
成長
密度
る。
が大

ラス中央部に生成した2次元の島と同様な像として見られることから、テラスの上方の領域には2次元の島が生成したり、或いはステップが非常に複雑なジグザグ形状に変化したりしていると考えられる。

更に蒸着量を増やし、4ML蒸着後の(f)ではテラスの上段寄りの領域が暗く、テラスの下段寄りの領域が明るくなっていることは(e)と変わらないものの、(e)で矢印で指し示した2次元の島が消失しており、(f)の表面は(e)に比べてより平坦になっていることがわかる。3ML蒸着後に表面は荒れており、4ML蒸着後に表面は平坦であることから3ML蒸着後以降は、Geの薄膜は2層構造であると考えられる。Geの薄膜が1度1層構造に変化し、その後2層構造に戻ることを示唆する結果は、Ge蒸着前の下地の表面構造が4×1構造の場合にも見られたのでそこで詳しく述べる。

蒸着量を増やして5ML蒸着後の(g)では、大きな暗く見える像が多数表面上に生成している。この暗い像は、Geの3次元の島によるものである。従って、層状成長が島状成長に変化する臨界膜厚は5ML程度であることがわかる。同じ成長条件下の清浄表面上での臨界膜厚3MLよりも臨界膜厚は増大していることから、Inの蒸着によりGeの3次元島成長がある程度抑制されていることがわかる。

図4-10と同一の蒸着実験時において図4-10で示した領域と異なる領域のREM像を図4-11に示す。(a)と(b)のGeの蒸着量はそれぞれ4、6MLである。図4-10の(f)と同様に、(a)では矢印で指し示したように、ステップの近傍の領域が暗く見えている。その後さらにGeの蒸着量が増えると(b)のように同じ領域に3次元の島が生成している。これらのことから、ステップ近傍の暗い領域は3次元の島の核生成が優先的に起こる領域であると考えられる。また、この(a)から(b)への変化から、暗い領域では表面上のGeの原子密度が高くなっており、暗いコントラストは、ステップや2次元の島等の表面上の凹凸が与えていることがこの図からもわかる。

テラスの上段寄りの領域で2次元の島や3次元の島が優先的に生成する原因について考察する。この様な現象の原因としては以下の2つの可能性が考えられる。1つは表面のIn原子の分布が一様ではない可能性が挙げられる。 $\sqrt{3}\cdot\text{In}$ 表面のGe蒸着前のInの吸着量は1/3MLである。一般に、2次元の島が生成している領域やステップ近傍ではIn原子が表面偏析する。従って、表面偏析が場所により不均一でIn原子が一部表面偏析せずに周りに取り残されたり、逆に偏析する際にIn原子が多数集まるところがあれば、島の縁やテラスの上方の領域でInの原子密度が周りに比べて高くなったり低くなったりすると考えられる。In原子の密度が低くなっているとすれば、Ge原子の表面拡散距離や表面エネルギーは場所により異なる。ステップは通常ならばGe原子の吸い込み口として働くと考えられ、ステップの近傍に2次元の島が多く生成しているとは考え難い。しかしながら、第3章のSiの成長のところで示したように、ステップの付近であっても、この領域でInの原子密度が低いとすれば2次元の島の密度がステップ近傍で高くなることも考えられる。第2の可能性として、In原子の吸着によりステップでのシュワールバールバリアが大幅に変化する可能性が挙げられる。シュワールバール効果により、ステップ下段

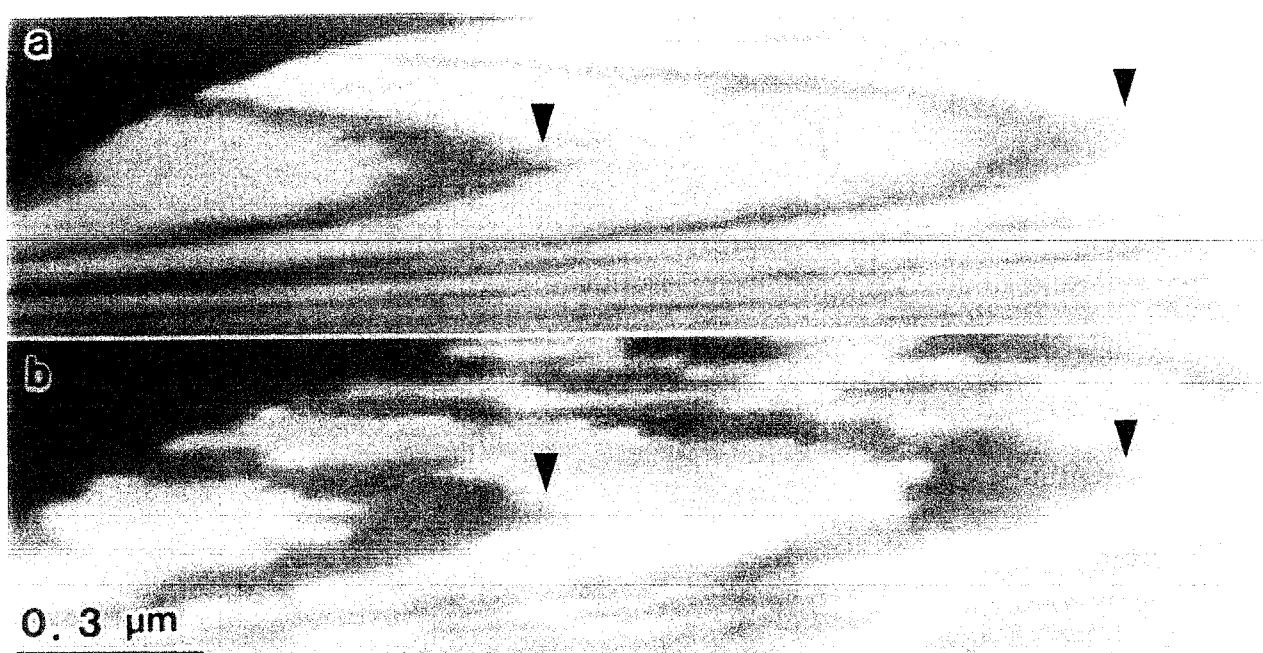


図 4 - 1 1 図 4 - 1 0 と同一の蒸着実験時の異なる視野の R E M 像。(a) と (b) の Ge の蒸着量はそれぞれ 4、6 ML。図 4 - 1 0 の (f) と同様に、(a) ではステップの近傍の領域が暗く見えている。

側か
段側
度で
数の
明ら
図
上に
図 4
の位
0℃で
これ
1再構
方位
分域
図の
詰ま
る。
いて
の領
てい
ステ
い傾
され
はな
きく
り大
図
るよ
蒸着
小さ
が見
テッ
長に
し、
てい
わか
更
の図
のそ
(a)

側からの原子がステップに極端に取り込まれにくくなるとすると、ステップの下段側すなわちテラスの上段寄りでのアドアトム密度は高くなり、そこでは高い密度での2次元核生成が予想される。従って、このいずれの原因により表面上で複数のコントラストが生じるのかは、表面でのInの組成分布を調べることによって明らかになると考えられる。この点は今後の課題である。

図4-9や図4-10と同じ成長条件で、Inの蒸着量が1MLである 4×1 構造表面上にGeを蒸着した時の、Ge蒸着初期の表面の変化の様子を示す一連のREM像が図4-12である。In蒸着前の(a)では、表面ステップが見えており、ステップの位置をやじりで指し示した。表面は右に行くほど高くなっている。この上に 450°C でInを蒸着した後の(b)では、テラス上に明るい領域が見えているのがわかる。これは、表面上に 4×1 構造が形成したことによるものである。下地の対称性と 4×1 再構成構造の対称性と電子線の入射方向を考慮すると、表面上には等価な3つの方位の分域が形成されるはずである。この像で白く見える領域は、3種類の方位分域のうちの2つの方位の分域に対応していると考えられる。これらの分域は、図の水平方向すなわち電子線垂直方向に長く伸びているように見えているが、寸詰まりを考慮に入れるとむしろ電子線平行方向に伸びた形状をしていることになる。しかしながら、1つの分域が3角形状をしているといった形状の異方性についてはそれほど明瞭には見られない。明るく見える 4×1 分域はテラスの上段寄りの領域には見られず、 4×1 構造の分域形成とステップの存在または形状は関連していると考えられる。Si(111)面上へのIn蒸着中のSTMによるその場観察では、ステップの上段側のテラスの4倍方向と垂直な方向にステップエッジが伸びやすい傾向があるものの[29]、ステップの上下である決まった方位の 4×1 構造が形成され易いという傾向は観察されなかった。この観察結果の違いの理由は明らかではない。1つの可能性としては、REMとSTMで観察した領域のテラス幅が大きく異なり、REMでの観察領域が、この温度でのInやSi原子の表面拡散距離より大きいことが上げられる。

図3-7のところで述べたように 4×1 構造が形成した後の表面上には凹凸があるように見える。このような表面の上に下地温度 400°C でGeを蒸着すると、0.5ML蒸着後の(c)では、 4×1 分域構造による明暗のコントラストはほとんどなくなり、小さな2次元構造の形成による凹凸に対応すると思われる細かい暗く見える領域が見られる。(c)の表面は(b)に比べて平坦化しているように見える。また、ステップは下段側に移動しており、表面上に到達したGeの一部はステップフロー成長に、また、他の一部は表面の凹凸の解消に使用されたと考えられる。Geを蒸着し、合計1ML蒸着後の(d)では表面上に見えていたGeの2次元の島の密度が減少している。また、ステップがGeの蒸着に伴って少しずつ下段側に移動しているのがわかる。

更にGeの蒸着量を増やしていった時の一連のREM像を図4-13に示す。この図の(a)は、図4-12(d)と同じ像である。この図では、(a)から(g)までのそれぞれの像のステップの位置をやじりで、(b)から(g)については、さらに(a)で見られるステップの位置を矢印で指し示してある。この表面上でGeの蒸着

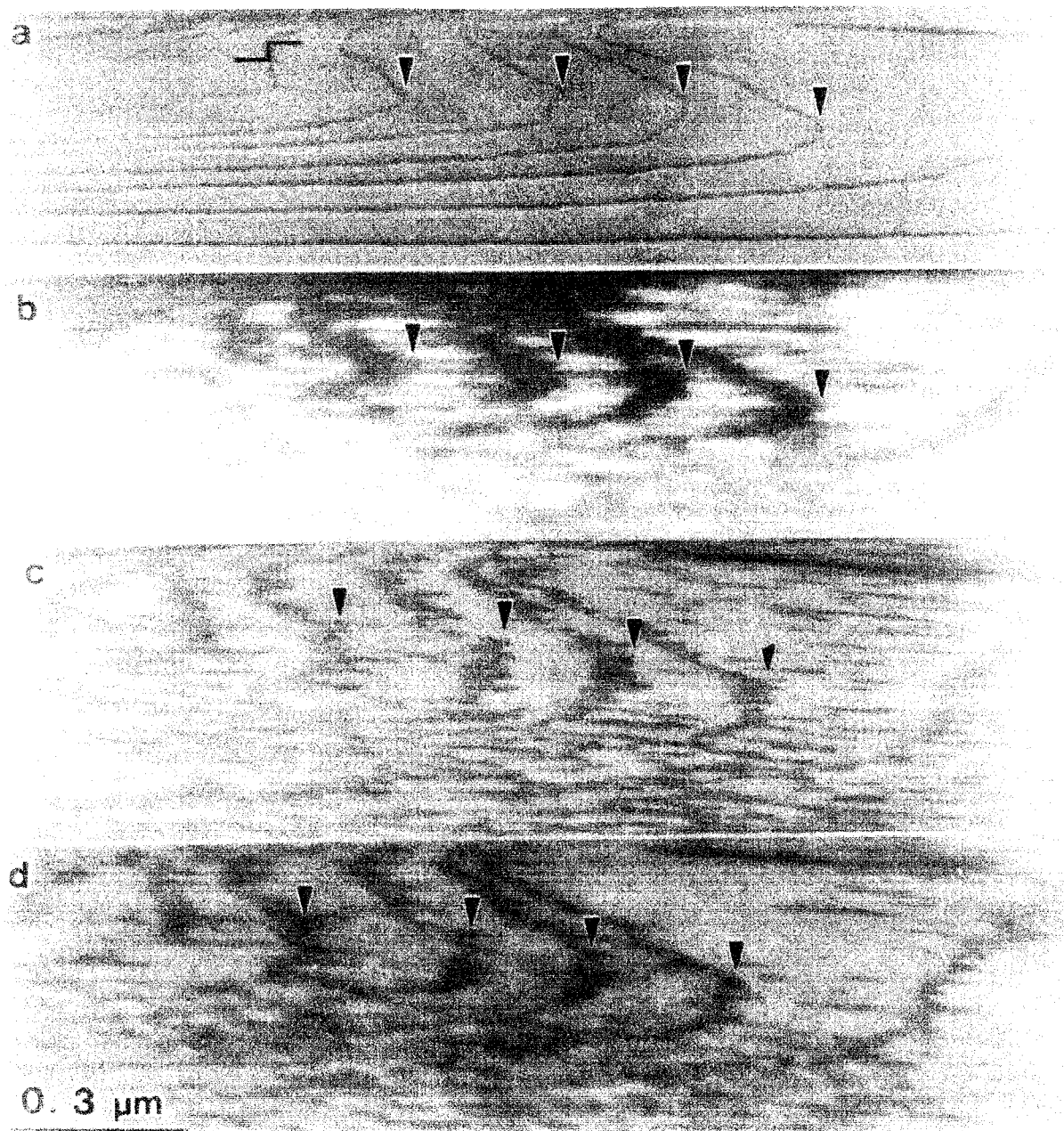


図 4 - 1 2 図 4 - 1 0 と同じ成長条件下で 4×1 構造表面上に Ge を蒸着した時の蒸着初期の表面の変化の様子を示す一連の REM。(a) In 蒸着前、(b) In を 450°C で蒸着後、(c) 下地温度 400°C で Ge 0.5 ML 蒸着後、(d) Ge を 1 ML 蒸着後。

図 4 -
た時の
同じ條

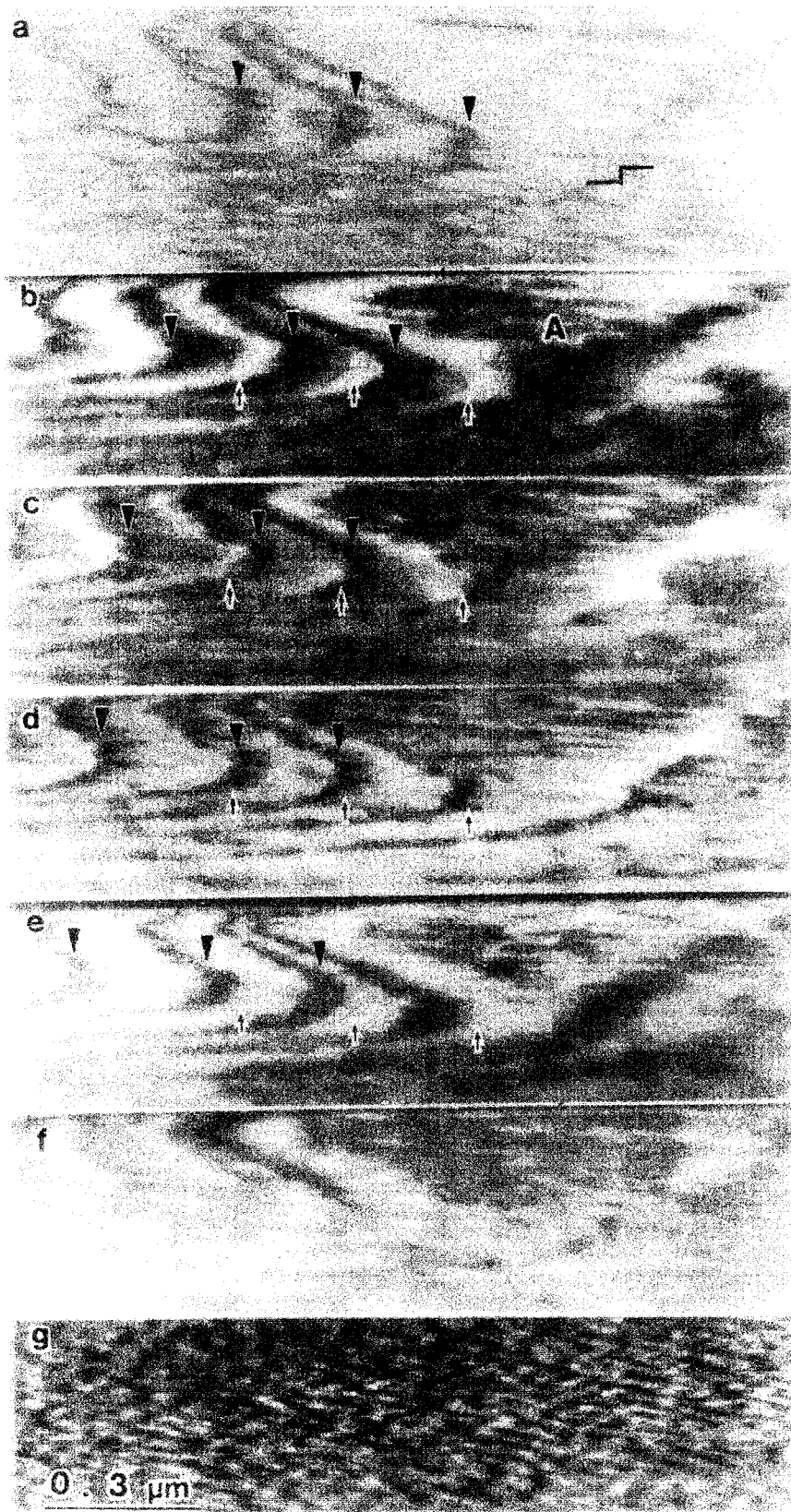


図 4 - 1 3 図 4 - 9 や図 4 - 1 0 と同じ条件下で 4×1 構造表面上に Ge を蒸着した時の蒸着工事の表面の変化を示す一連の REM 像。(a) は、図 4 - 1 2 (d) と同じ像、(a) - (g) の Ge の蒸着量はそれぞれ、1.5、2、3、4、7、8ML である。

表面全面が領域Mで覆われたと考えることができる。さらに蒸着量が1ML増えた(d)では、ステップの位置が(c)とほぼ変わらないことから1層構造が2層構造へと変化したと考えられる。また、領域Dは、狭いテラスではステップの上段側、広いテラスでは、テラス中央部にも存在していることから、この領域は表面上の凹凸に由来するコントラストであると考えられ、ステップ付近では、ステップ形状が複雑な形状をしていることにより形成され、テラス中央部では2次元の島が生成していることによると考えられる。

以上で述べてきたように、In吸着表面上では清浄7×7表面上と比べて、3次元島成長が始まる臨界膜厚が増大し、In吸着表面上ではGeの3次元島成長がかなり抑制されることが分かった。また、In吸着表面上であっても、Inの蒸着量が1/3MLのときの√3構造表面上とInの蒸着量が1MLの4×1表面構造上を比較すると、後者の方が同じ成長条件でも臨界膜厚が増大し、Inの蒸着量が多い方がGeの3次元島成長の臨界膜厚がより増大することがわかる。この理由としては、In原子がⅢ族原子であることにより、Inが表面最上層に存在する場合表面のダングリングボンド密度が減少することにより表面エネルギーが減少し、従って系全体のエネルギーが低下し、より大きな膜厚まで系の歪みエネルギーの増大を解消するための3次元島成長の生成が抑制されるのではないかと考えられる。勿論、表面エネルギーの減少が定量的にどの程度のものなのかについては、系がどのような表面構造を形成しているのかによっており、In吸着による表面エネルギーの低下と、臨界膜厚の増大についての比較が必要である。この点についての検討は、Ge成長初期に1層構造へと1度変化した後に、再び2層構造へと変化する理由の解明とともに今後の課題である。

4.2.2.2. TEMによる観察

この節では、Inをサーファクタントとして用いた際のGeの成長についてのTEM観察した結果について述べる。

図4-14は、7×7構造表面上にGeを蒸着したときの表面の変化の様子を示す一連のTEM像である。(a)で添え字gを付した矢印が示す方向の(220)タイプの反射ベクトルを励起して回折コントラストを与える条件で全ての像が得られている。3ML蒸着後の(a)においては、大きな矢印で指し示したところに線状のコントラストが見えている。これは表面のステップによるコントラストである。小さな矢印で指し示したように、表面上には丸く明るく見えるところがある。これらに見られるコントラストはすべて表面上に生成した2次元または3次元の島によるものである。また、大きな3次元の島も幾つか生成していることがわかる。蒸着量4MLの(b)では一番大きく見える3次元の島の中に白黒のコントラストがやじりで示した2方向に列を成し始めているのがわかる。その列の方向は、下地のSi結晶の $[1\bar{1}0]$ 方向に対応している。この列状のコントラストはSi下地結晶とGe薄膜の界面に存在する不一致転位に対応している。列の向きから、この不一致転位の転位線の向きは $[1\bar{1}0]$ 方位であることがわかる。不一致転位は2方向観察されている

図 4-
(a)-

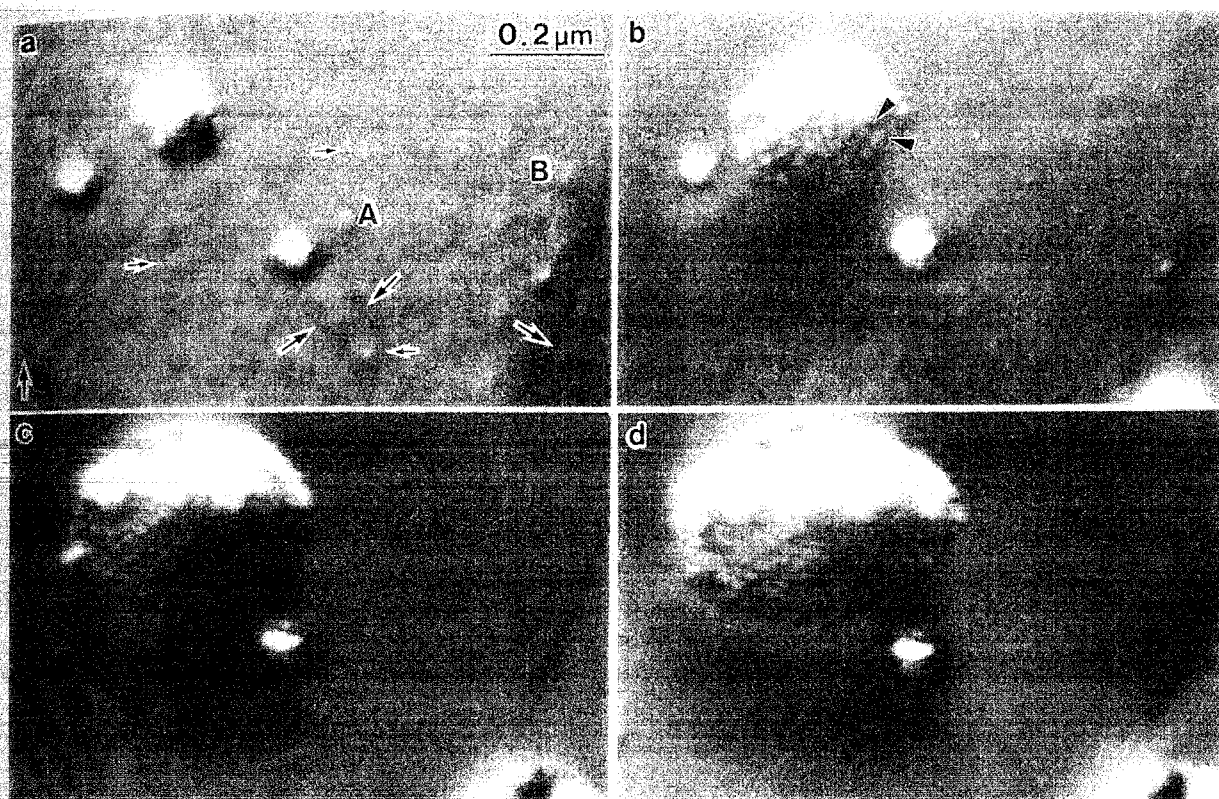


図 4-14 Si(111)清浄表面上にGeを蒸着したときの様子を示す一連のTEM像。
(a)-(d)のGeの蒸着量はそれぞれ3、4、5、6ML。

が、結晶の対称性から3方向に形成されるはずである。3方向の内見えている不一致転位の方向は、 g ベクトルとは 60° の角度を成しているのに対し、 g ベクトルと平行に形成されるはずの不一致転位によるコントラストは消失している。このことから、不一致転位のバーガスベクトルの向きは $[1\bar{1}0]$ 方向に垂直であることがわかる。

(a)でA、Bでマークした小さな島は(b)では消失していることがわかる。これは、小さな島が不安定であることによると考えられる。さらに蒸着量を増やしていくと、図の左側の島が大きな島と合体しているところも見られる。サイズの大きな2つの3次元的な島の合体は明瞭には観察されなかった。これは島のサイズが大きくなることにより、下地のSi結晶を大きく歪ませてしまい、その影響で、2つの島の間隔が小さくなってくると下地の歪みが大きくなり、2つの島の間隔を更に小さくする方向の成長が起こりにくくなることが原因であると考えられる。TEM観察においては下地の結晶が薄膜化されているためにこの傾向が強調されている可能性もある。

図4-15は、下地温度 400°C で、In吸着Si(111) 4×1 表面上に、 $0.1\text{ML}/\text{min}$ の蒸着速度でGeを蒸着したときのGeの成長過程を示すTEM像である。(a)は、In蒸着前の 7×7 清浄表面のTEM像である。中央に3角形状に見えている領域がTEM観察に適した基板のSi結晶の厚さが十分に薄い領域である。Geの蒸着を行う前の(a)には線状のコントラストが見えている。これは、表面上にステップが存在することによる。ステップ近傍で歪みの存在によって反射条件が変化することによるコントラストである。

この表面上に1MLのInを蒸着すると、(b)に見られるように表面上のコントラストが変化しているのがわかる(図4-16に示す)。TEDパターンの変化から1MLのInの蒸着により表面構造は確かに 7×7 構造から 4×1 構造に変化していることがわかる。従って、表面上のコントラストの変化は 7×7 構造から 4×1 構造への変化に伴うものであることがわかる。このコントラストの変化の原因には、2つの理由が考えられる。1つは 4×1 構造の分域の形成によるコントラストである。図4-16のTEDパターンに見られたように、 4×1 構造は3方位の分域構造を形成する。一般に吸着構造には表面内部応力があり、 4×1 構造の場合それは非等方的であると考えられる。この分域構造の形成により、分域境界が形成されるとそこで下地のSi薄膜に線応力が印加されることになり、Si薄膜が歪むことが起こり得る。その歪みがコントラストの成因の1つと考えられる。第2に、図3-7のところで説明したように、(a)と(b)では、ステップの分布も変化していると考えられる。ステップの形成により下地結晶はその近傍で格子歪みを生じる。その格子歪みにより反射条件が変化するため表面上にコントラストの異なる領域が観察されることが考えられる。

(b)の表面上にGeを蒸着したときのTEM像が(c)と(d)である。約3MLのGeの蒸着後の(c)では2次元島成長により(b)と異なるコントラストが表面上に現れる。また、表面上には暗い線状のコントラストが見えている。線状のコントラストが見えている領域の一部を拡大した図も同時に示した。短いラインが2方向に

図4-
TEM
着後。

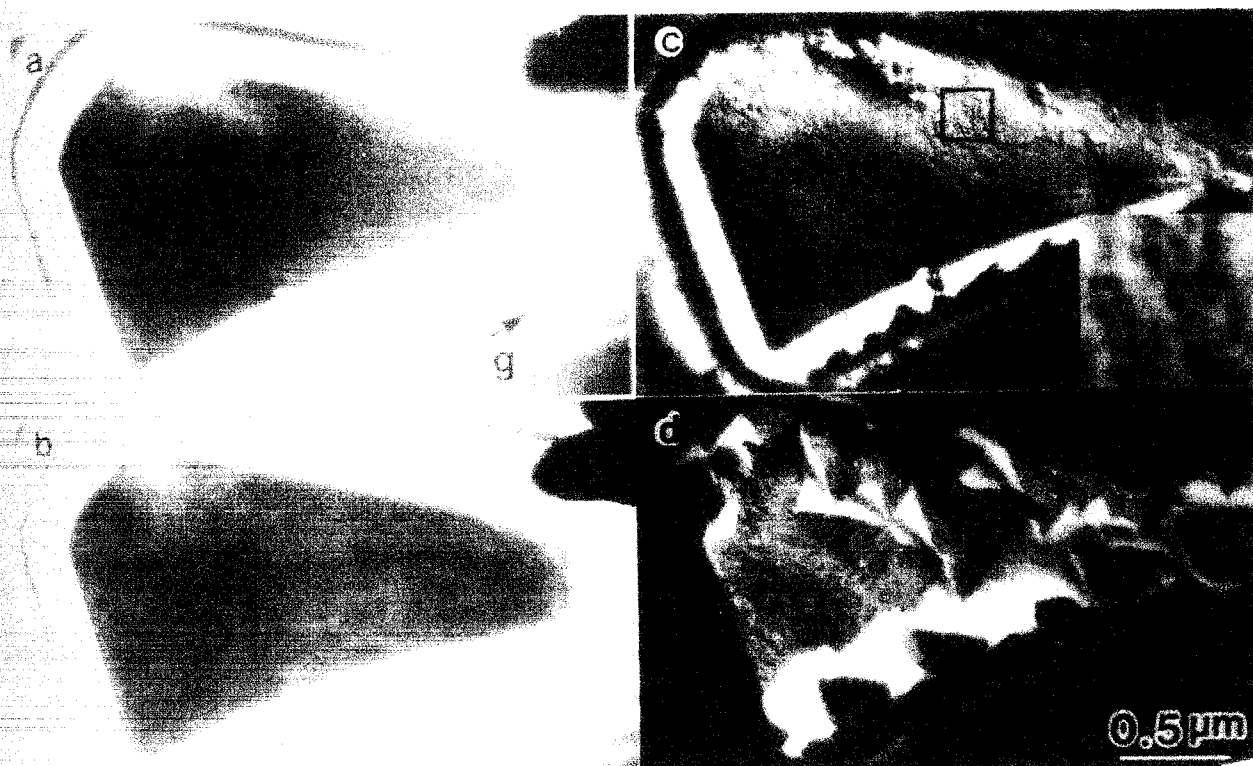


図 4 - 1 5 下地温度 400°C で In 吸着 $\text{Si}(111)4\times 1$ 表面上での Ge の成長過程を示す TEM 像。(a) In 蒸着前、(b) In 蒸着直後、(c) Ge を 3ML 蒸着後、(d) Ge を 15ML 蒸着後。

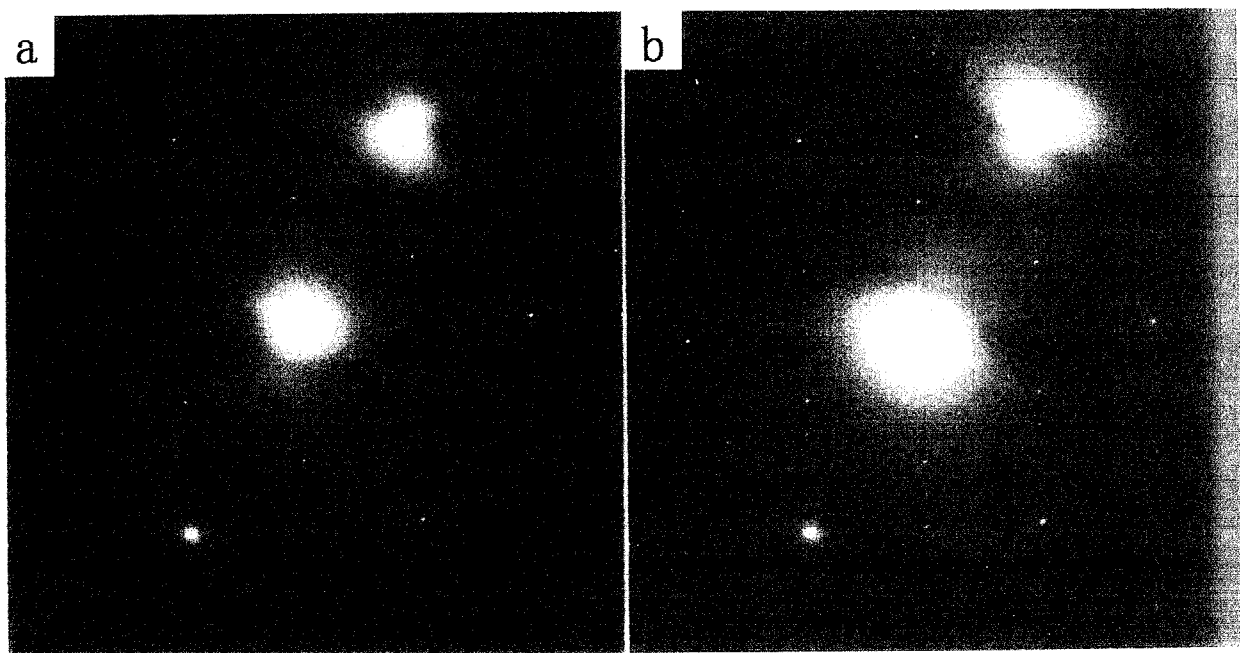


図 4 - 1 6 (a) Si(111) 清浄表面および、(b) Si(111) 4×1-In 表面からの TED パターン。

伸び
成さ
着し
3 角
な異
べて
Si 基
平行
晶方
が、
行方
今ま
が始
浄表
る蒸
いの
る。
着表
まっ
成長
In 吸
ある
図 4
用い
てお
の不
下地
の強
度の
を 図
射方
Si の
膜の
の方
縞に
向に
[110]
向に
い。こ
あると

伸びているのが見られる。後に述べるが、このコントラストはSiとGeの界面に形成された不一致転位によるコントラストである。さらに蒸着量を増やし、15ML蒸着した後(d)では3次元の島が生成しているのがわかる。3次元の島は大きく、3角形状をしていることが明瞭に見られる。これは3次元の島の成長速度に大きな異方性があることに由来している。また、3角形の頂点が向いている方向はすべて同じで、 180° 回転した双晶関係にある3角形の島は見られない。この試料のSi基板結晶の方位との比較から、この3角形の頂点の向きは下地の $[11\bar{2}]$ の向きに平行になっていることがわかった。従って、このGeの3角形の島は下地のSiの結晶方位と平行方位で成長していることになる。この結果は、先には述べなかったが、清浄表面上での結果と一致しており、Inの蒸着の有無に関わらずGeはSiと平行方位で成長することがわかった。

今まで述べてきたTEM観察の結果からは、どの膜厚の段階で3次元の島成長が始まったかを確認するのが難しい。しかしながら前節で述べたように、 7×7 清浄表面上、およびIn吸着表面上におけるREM法の観察結果から、(c)に対応する蒸着量3MLの段階ではIn吸着表面上ではGeの3次元島の生成はまだ始まっていないのに対し、清浄表面上でのGeは3次元島成長が始まっていることがわかっている。一方、TEM観察の結果から、REM観察と同じ蒸着条件下において、In吸着表面上にGeを蒸着した場合にも、Geを3ML蒸着した段階で不一致転位の導入が始まっていることがわかった。これらのことから、清浄表面上では、Geの3次元島成長の始まる膜厚と不一致転位の導入が始まる膜厚とがほぼ等しいのに対して、In吸着表面上では3次元の島成長が始まる前に不一致転位の導入が不均一にはあるが、始まったと考えることができる。

図4-17は、図4-15(d)の3角形の島の一部を、SiとGeの(220)反射を用いて結像した拡大した暗視野像である。3角形状をしたGeの3次元の島が見えており、その3次元の島の領域には下地のSi結晶と結晶物質であるGe結晶の格子の不一致により水平($[11\bar{2}]$)方向のモアレ縞が見えている。このモアレ縞の間隔は下地のSiとGe薄膜の格子の不一致によるものである。縞の方向に沿ってモアレ縞の強度は一樣ではなく周期的な強度分布が存在することがわかる。モアレ縞の強度の極小値を結ぶとその方向には2つの方向が存在することがわかる。その方向を図中に矢印で示した。2つの矢印の方向のなす角は約 120° であり、電子線の入射方向が $[111]$ 方向から少し傾いていることを考慮に入れると、矢印の方向は下地Siの $[1\bar{1}0]$ 方向と一致していることがわかる。これは不一致転位が下地のSiとGe薄膜の界面に導入されたことによって現れる強度分布である。すなわち、モアレ縞の方向に対してそれぞれ $\pm 30^\circ$ 傾いた方向の不一致転位が存在するので、モアレ縞に強度分布が現れているわけである。矢印の方向は、不一致転位の転位線の方角に一致していることから、界面に生成した不一致転位の転位線の方角は下地の $[1\bar{1}0]$ 方向と平行であることがわかる。下地の対称性を考慮に入れると、3つの方向に不一致転位が導入されると考えられるが、1方向の不一致転位は見えていない。このことから、不一致転位のバーガースベクトルの向きは $[1\bar{1}0]$ 方向に垂直であるということがわかり、図4-15について、図4-14で述べた清浄表面上

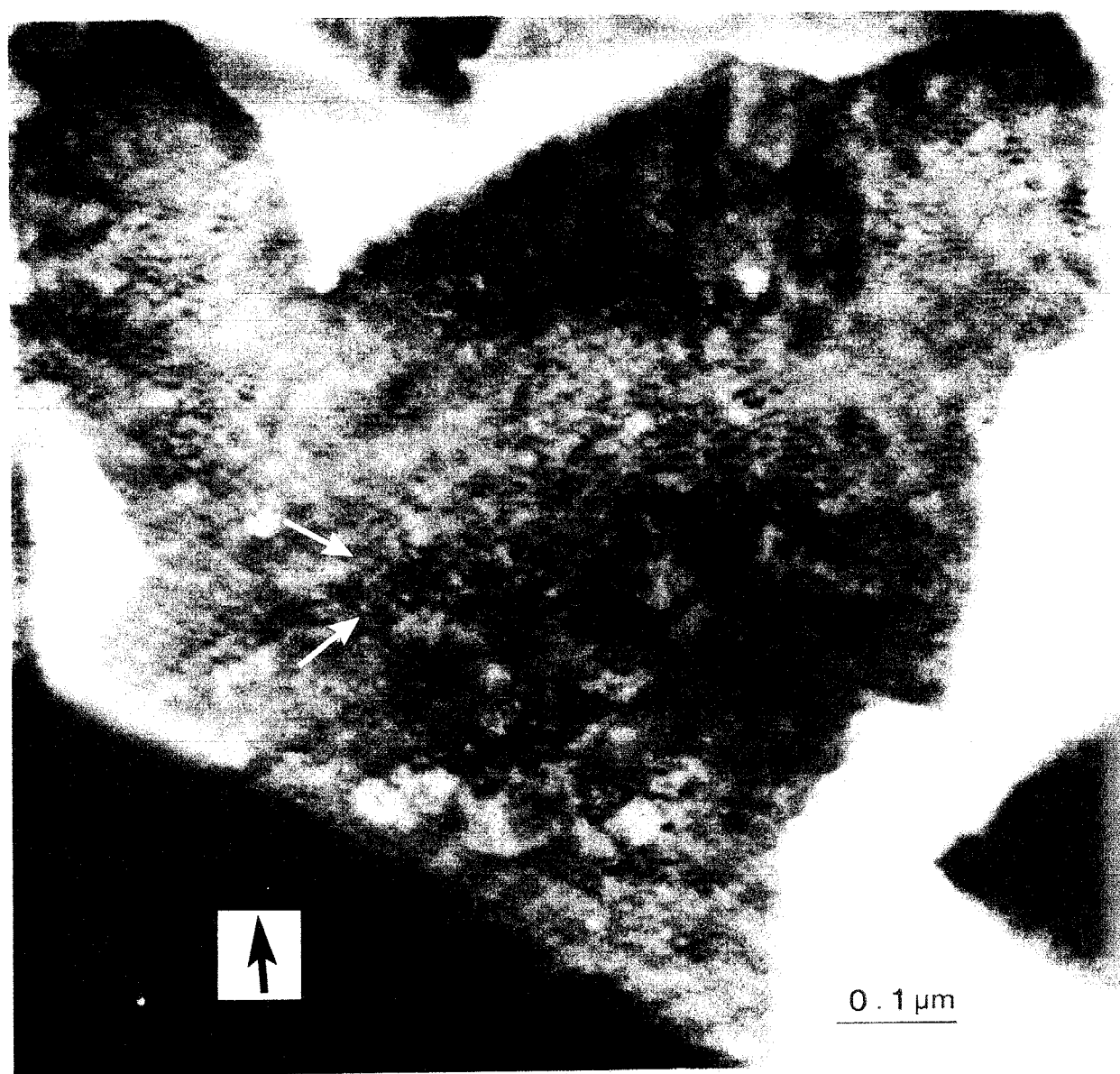


図 4 - 1 7 図 4 - 1 5 (d) の 3 角 形 の 島 の 一 部 分 を 拡 大 し た 暗 視 野 像。

に形成
存在、
位の性
先に
果によ
る。図
島のサ
常に大
長観察
図 4
での G
像であ
を示し
の形成
上に G
見え始
る灰色
してい
ことか
幅に高
生成
1構造
着速度
した 3
ことか
が示唆
図 4
形成す
である
(b)で
めてい
面に見
(b)で
比べて
Geの薄
はGeの
場所て
ラスト
より格
た後に

に形成されたGeの薄膜を観察した際の結果と同じである。これらのことからInの存在、あるいはIn原子の表面偏析のときの原子組み替えは、形成される不一致転位の性質には影響を与えていないと考えることができる。

先に述べたように、Inの吸着によりGe原子の表面拡散距離は増大する。この効果によって生成した3次元の島のサイズは清浄表面上でのそれに比較して増大する。図4-15においては、蒸着速度が遅いためにGeの表面拡散が十分に行われ島のサイズが非常に大きくなり、結果として形成されたGeの膜の表面の凹凸が非常に大きくなっている。そこで、Geの成長速度を0.3ML/minと速くしてその時の成長観察を行った。

図4-18は、下地温度400℃において、蒸着速度が速い場合の4×1構造表面上でのGeの成長の様子を示した一連のTEM像である。(a)は、In蒸着前のTEM像であり、(220)反射を用いた暗視野像である。矢印の向きが反射ベクトルの向きを示している。Inの蒸着後の(b)では、先にも述べたように、表面上に分域構造の形成やステップによると思われる歪みによるコントラストが見えている。この上にGeを5ML蒸着後の(c)では、表面上に不一致転位の導入によるコントラストが見え始めているのがわかる。20ML蒸着後の(d)ではGeの3次元の島が生成している灰色の領域以外に明るく見える領域がある。これはGeの膜厚が薄い領域に対応している。3次元の島で覆われていない領域は図4-15と比較して非常に狭いことがわかる。これは、Geの蒸着速度が速いことで3次元の島の核生成密度が大幅に高くなったことによるものであると考えられる。

生成したGeの3次元の島の形状やサイズの比較のために、図4-19に(a)4×1構造表面上と(b)7×7清浄表面上に同じ条件で生成した(下地温度400℃、Geの蒸着速度0.1ML/min)3次元の島の様子を示すTEM像を示す。In吸着表面上に生成した3次元の島と比較して、清浄表面上に生成した3次元の島のサイズは小さいことがわかる。すなわち、Inの蒸着によりGe原子の表面拡散距離が増大したことが示唆される。

図4-20は、In吸着4×1表面上にGeを蒸着中にSiとGeの界面に不一致転位が形成する様子を示す一連のTEM像である。Geの蒸着量はそれぞれ5、6、7、8MLである。(a)では2次元の島の生成によると思われるコントラストが見られる。(b)では(a)で見られたコントラストが消失し、代わりに暗い点状の像が見え始めている。これは、上述した不一致転位の形成による像である。(a)で、表面全面に見られていたコントラストが(b)で見られず、代わりに不一致転位の形成が(b)で見られることから以下に述べるような過程が考えられる。Geは下地のSiに比べて約4%の格子定数が大きい。従って、不一致転位が導入される前の段階ではGeの薄膜は非常に歪んだ状態にある。従って、Geの2次元の島の縁やステップではGeの格子が傾くことにより格子歪みが一部緩和され、TEM像にはそのような場所でGeの格子が傾いたことによる反射条件の違いが生じ周りとは異なったコントラストが見られる((a))。さらにGeの膜厚が増大すると、不一致転位の導入により格子歪みが一部解消される。従って、TEM像では、不一致転位が導入された後には格子歪みによるコントラストが一部消失する((b))。さらに蒸着量を増

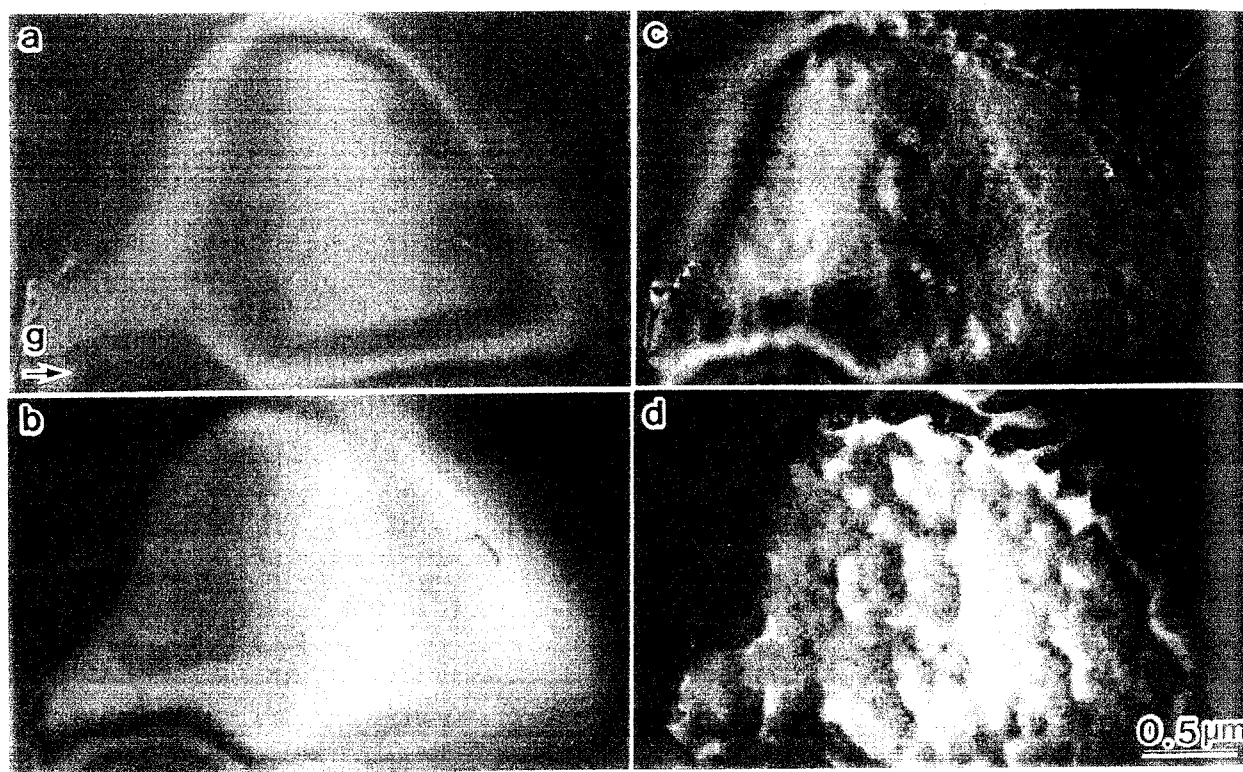


図 4 - 1 8 下地温度 400°C で、蒸着速度が速い場合の 4×1 構造表面上での Ge の成長の様子を示した一連の TEM 像。(a) In 蒸着前、(b) In の蒸着後、(c) Ge を 5 ML 蒸着後、(d) Ge を 20 ML 蒸着後。

図 4 -
次元の

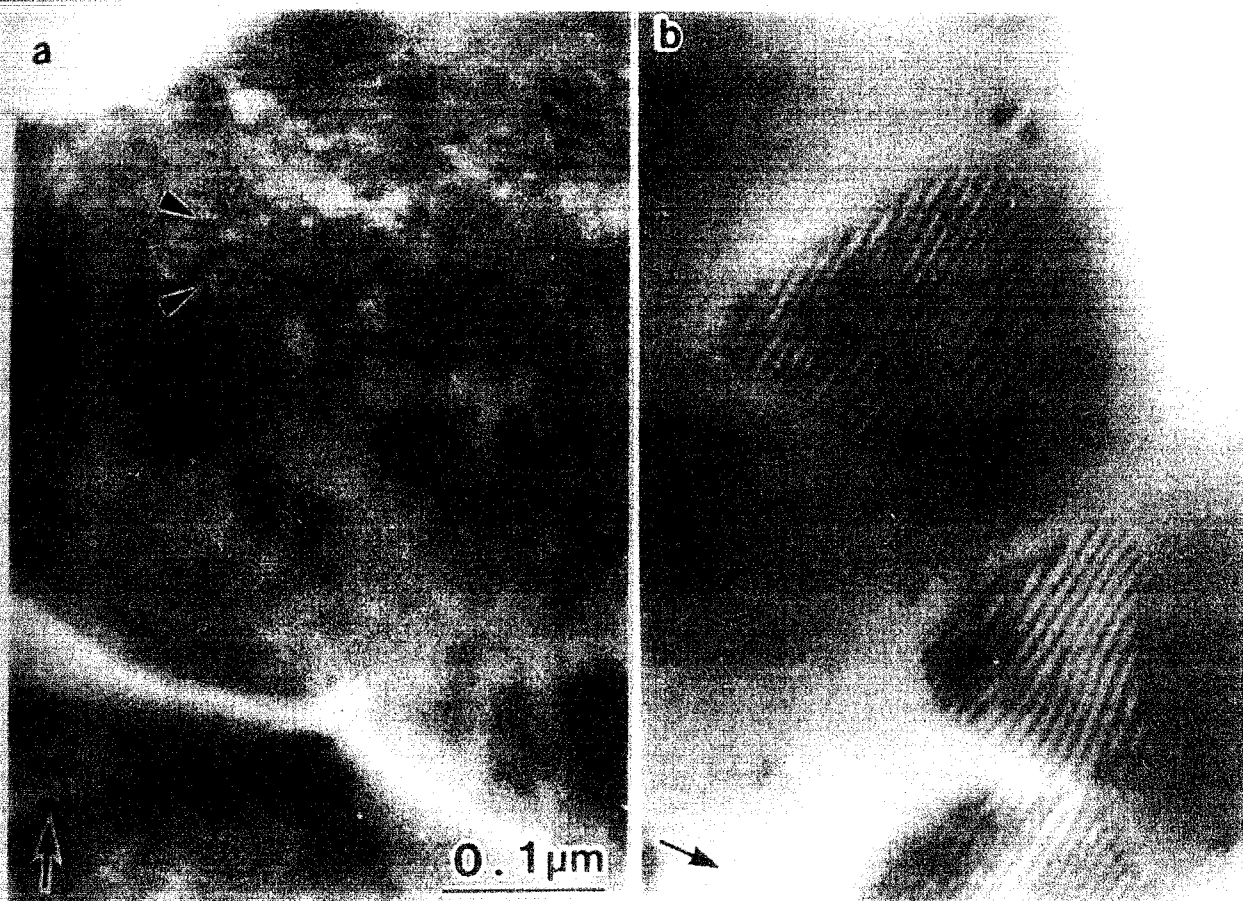


図 4 - 1 9 (a)In 吸着 4×1 構造表面上と (b) 清浄 7×7 構造表面上に生成した 3 次元の島の比較を示す TEM 像。

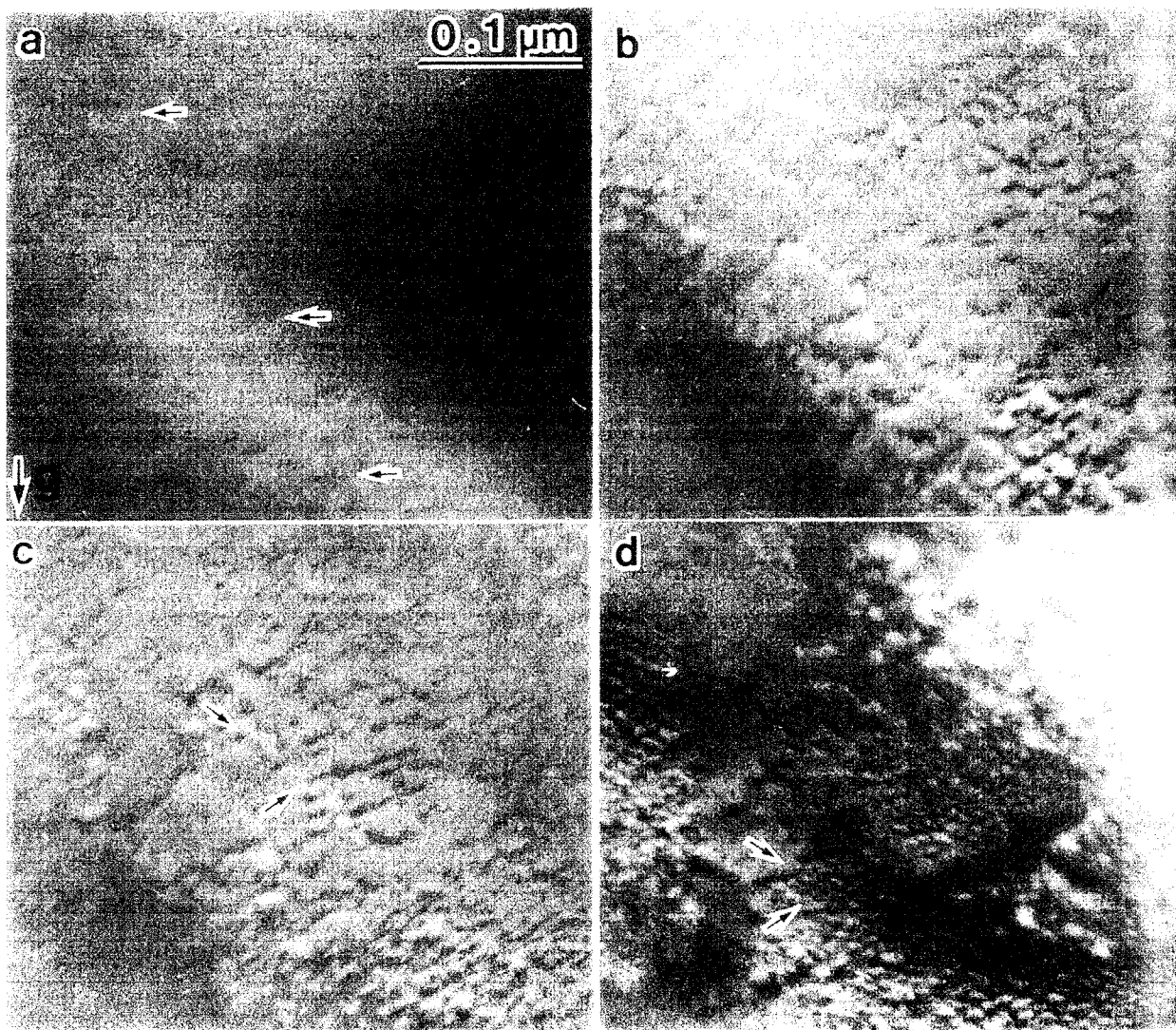


図 4 - 2 0 下地温度 400°C で In 吸着 Si(111)4×1 構造表面上に Ge を蒸着した際に Si/Ge 界面に不一致転位が導入される様子を示す TEM 像。(a) - (d) の Ge の蒸着量は、それぞれ 5、6、7、8 ML。

やした
の密度
位のネ
い密度
不
ベクト
位の密
伸びて
わかる
Inカ
長した
す。図
にInを
り、大
影した
ことが
察され
面拡散
示唆し
傾向も
次に
(111)
ギーが
の面積
島が平
Geの 3
Ge(11
るGeの
(111)
平坦で
くと考
モア
- 2 2
域の膜
けるも
3ML程
ること
では、
が進ん
での歪

やした(c)では、(b)で見え始めた不一致転位線が長く伸び、また、不一致転位の密度も高くなっている。さらにお互いが網の目のように交差し始め、不一致転位のネットワークが形成されているのがわかる(d)。このように不一致転位が高い密度で導入されることにより、Geの薄膜の格子歪みは減少していく。

不一致転位の導入過程において、その方位が $[1\bar{1}0]$ 方位であること、バーガースベクトルがそれに対して垂直な面内にあることの他に強調すべき点は、不一致転位の密度が増加する過程で転位による線が移動するのではなく、線の長さ方向に伸びていくことである。従って、この転位の導入の機構はクライムであることがわかる。

InがGeの薄膜表面上に存在することによる効果を見るために、清浄表面上に成長した図4-14(d)の表面上にInを蒸着した。その時の変化を図4-21に示す。図4-21(a)は図4-21(d)の一部であり2つの島が見られる。その上にInを蒸着した直後の像が(b)である。小さい方の島はInの蒸着により小さくなり、大きい方の島の底面積が大きくなっている。さらに3分ほど時間をおいて撮影した(c)では小さい方の島は消失し、大きい方の島はさらに大きくなっていることがわかる。小さな島はInを蒸着していない場合には時間をおいても消失が観察されなかった。このことは、Inの蒸着により、Geの島の安定形状やGe原子の表面拡散のし易さが変化、その結果、大きな島は残り、小さな島は消失したことを示唆している。また、この結果は島の安定核のサイズがInの吸着により増大する傾向も示唆している。

次に大きな方の島のサイズがさらに大きくなった理由として、In吸着によりGe(111)表面の表面エネルギーが低下したことが挙げられる。(111)面の表面エネルギーがIn吸着により低下すると、Geの島の他の方位の表面積を減少させ、(111)面の面積を増加させた方がエネルギーが低下する。従って、丸く盛り上がっていた島が平たくなったと考えられる。このことは、In吸着表面上のGeの成長においてGeの3次元の島の生成が抑制される1つの理由であると考えられる。すなわち、Ge(111)面は、In吸着により表面エネルギーが低くなるために(111)方位で成長するGeの薄膜は(111)面の面積をなるべく大きくしようとする。つまり、Ge薄膜の(111)面の平坦さを保とうとする。よって3次元成長が抑えられると考えられる。平坦であるためにクライムによる転位の導入がより容易になる効果も相乗的に効くと考えられる。

モアレ縞の間隔の計測から得られたGeの格子歪みと、Geの蒸着量の関係を図4-22に示す。グラフでは蒸着量を横軸としており、不一致転位が導入された領域の膜厚ではない。(a)はIn吸着Si(111)表面上、(b)はSi(111)清浄表面上におけるものである。Geの格子歪みが測定可能となるのは、いずれの場合もGeを平均3ML程度蒸着した後である。その後、蒸着量の増加に伴い、不一致転位が導入されることでGe薄膜の格子歪みは緩和されていく様子がわかる。Inの蒸着のない(b)では、Geの蒸着初期においては(a)のInがある場合と比べてGeの格子歪みの緩和が進んでいるが、膜厚が増大してもGeの格子歪みはあまり進まず、16ML蒸着時点での歪みは1%程度ほど残っている。格子の緩和はこの膜厚でほぼ飽和しており、

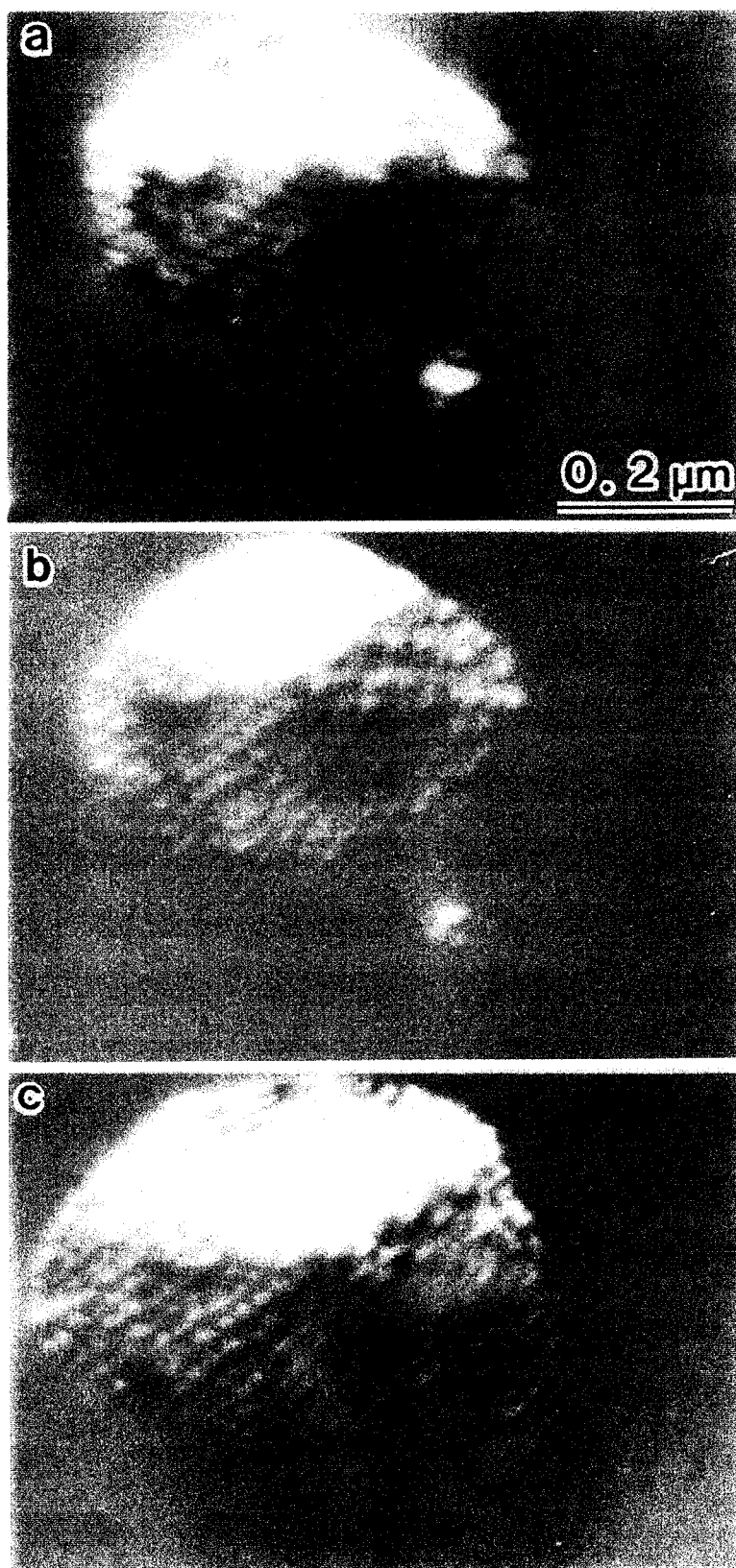


図 4 - 2 1 In の影響を見るために、図 4 - 1 4 (d) の Ge の 3 次元の島 (Ge(111) 清浄表面) 上に In を蒸着した時の表面の変化を示す TEM 像。

(a)

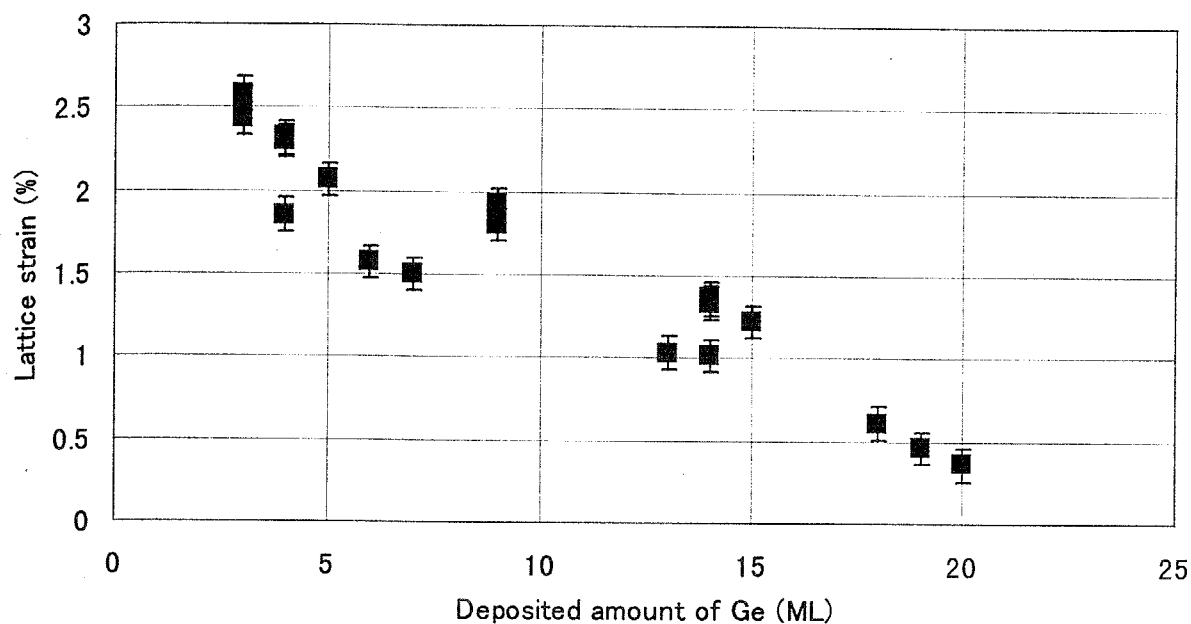
Lattice strain (%)

(b)

Lattice strain (%)

図 4 -
関係を
上、(

(a)



(b)

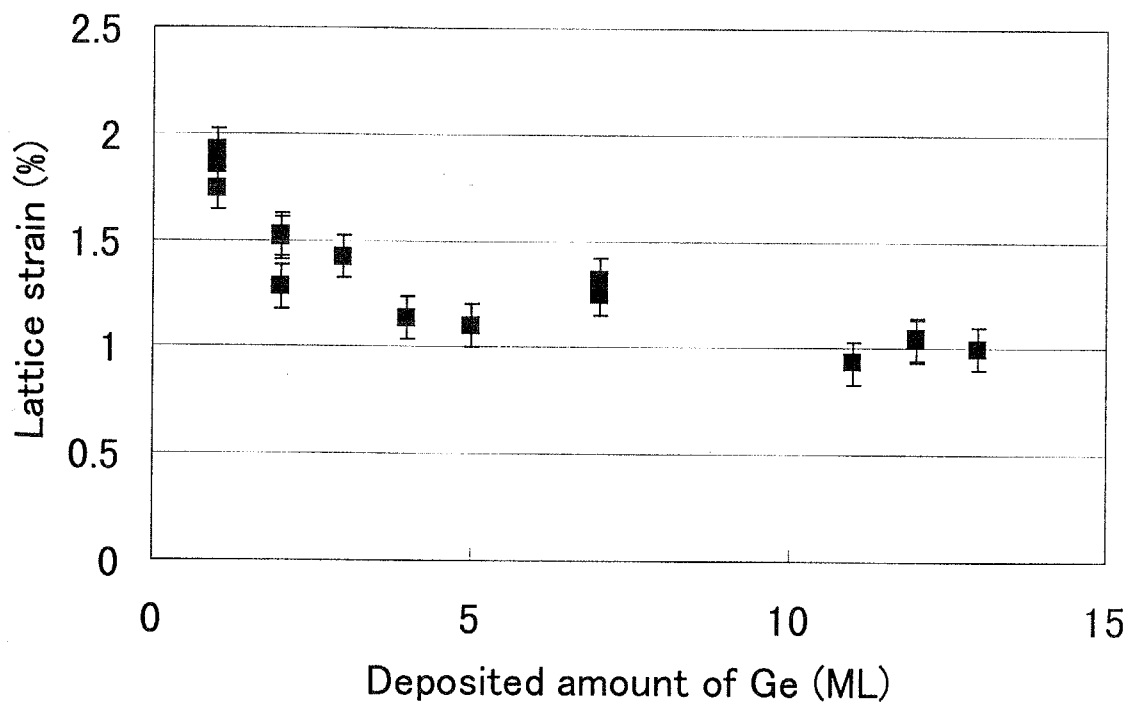


図 4 - 2 2 モアレ縞の間隔から計測して得られたGeの格子歪みとGeの蒸着量の関係を示すグラフ。横軸は蒸着量、縦軸は格子歪みを示す。(a) Si(111)-In表面上、(b) Si(111)清浄表面上におけるGeの蒸着量Ge薄膜の格子歪みの関係。

これ以降蒸着量を増やしても緩和の程度はほとんど変わらないと考えられる。それに対し、Inを蒸着した場合の(a)においては、蒸着の初期に置いては(b)に比べて格子緩和が進んではいないものの、蒸着量の増加に伴ってGeの格子歪みの緩和が進み、20ML蒸着時点で0.4%程度の歪みにまで格子が緩和されている。このことからInの蒸着によりGeの格子歪みの緩和が促進され、SiとGeの界面の不一致転位の導入が促進されると考えられる。

2つのグラフを比較した場合に、等しい蒸着量におけるGeの格子歪みの緩和の程度はほぼ等しく、Inの存在による格子歪みの緩和の程度には大きな差が有るようには見えない。一方、図4-14と図4-20を比較して明らかなように、In吸着表面上ではGe薄膜の膜厚の場所依存性が比較的小さく、ほぼ表面全面でモアレ縞が観察されたのに対し、清浄表面上では主にGeの膜厚が厚い領域、すなわち3次元の島が生成されているところでモアレ縞が観察された。このことを考慮すると、In吸着表面上では横軸のGeの蒸着量とGeの膜厚はほぼ等しいと見なすことができるのに対して、清浄表面上(b)では、横軸であるGeの蒸着量と比較してGeの格子歪みを測定した領域のGe薄膜の実際の膜厚は大変厚くなっていると考えられる。測定点を得たときの3次元の島で覆われている領域の面積は、蒸着量が3ML以上では膜厚にあまり依存せず表面全体の20%程度であったので、不一致転位を実際に観察した領域での膜厚は蒸着量のおおよそ5倍程度と見積もられる。このことは、Inの吸着により、Geの成長が一様に進む傾向があることを示唆している。また、この様に考えてみると、(a)In吸着表面上、および(b)清浄表面上に形成されたGe薄膜の格子緩和の程度が、例えば2%である場合のGeの膜厚は、それぞれ約5MLと $3 \times 5 = 15\text{ML}$ となる。このことは、Inを蒸着した場合にはより早い成長段階で格子緩和が進むことを意味しており、Inの蒸着は、前にも述べたように成長膜における不一致転位の導入を促進すると考えることができる。

Geの3次元の島の生成とそのときの不一致転位の導入過程の関係を図4-23に模式的に示す。Geの蒸着初期の3次元島成長の臨界膜厚以下においては、どちらの系においても同様に層状成長する。清浄表面上における3次元島成長の臨界膜厚である3ML程度の膜厚において、どちらの系においても不一致転位の導入が始まる。この時、清浄表面上では3次元の島成長が開始する。その後蒸着を続けると3次元の島成長は続き、島のサイズは増大していく。このようにして成長が進んでいくが、20ML程度の膜厚に達した段階でさえも、Geの膜中に存在する島状Geの格子はそのバルクの格子定数に対して1%程度が縮んでいる。3次元の島成長が起きている領域では、膜厚が大きくなるとクライムによる不一致転位の導入が益々困難になり、格子歪みはある程度残留すると考えられる。また、平坦部分では、成長が進行せず膜厚も大きく変わらないことから、不一致転位は導入されず格子の歪みはより大きいままであると考えられる。

一方、Inを蒸着した場合には、Geの蒸着初期には同じ成長過程であるが、3ML蒸着後付近から、成長の様子は上記の場合とは異なる。すなわち、この場合には表面エネルギーの低下により3次元の島成長は始まらない。これは、3章や前節で述べたように、Inの蒸着により(111)面の表面エネルギーが他の面指数のそれに比

図4-
線で示

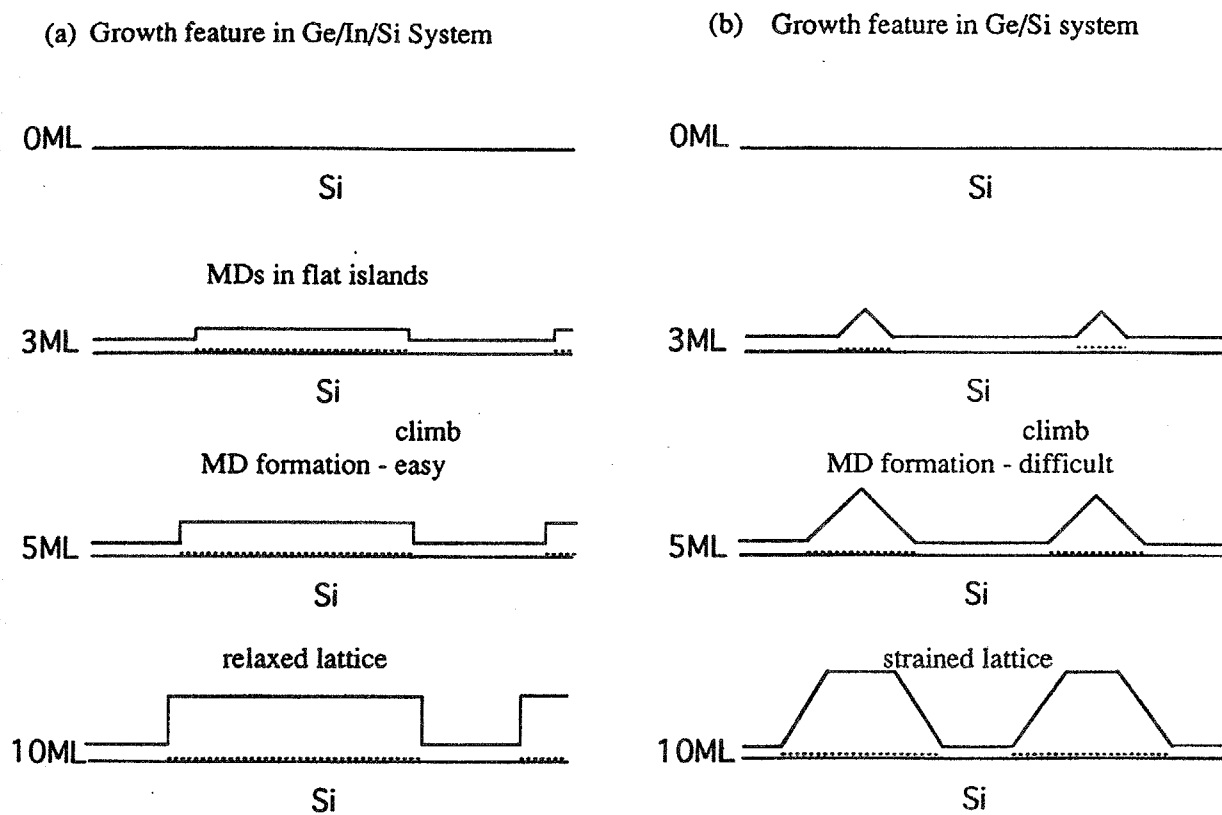


図 4 - 2 3 Ge の 3 次元の島が形成する様子とそのときの不一致転位 (界面での点線で示す) の導入過程の関係を示す模式図

較して相対的に低くなるために3次元の島成長が抑制され、表面の平坦な膜の成長が続くためである。このことは、領域による膜厚の違いがほとんどないということの意味している。この様な場合、表面上のどの領域においても不一致転位の導入のし易さは等しく、薄膜全体にわたって比較的均等な密度で不一致転位の導入が起きる。従って、その上に蒸着されたGeは、表面上のどこに吸着されたとしても格子歪みの程度には大きな差が無い。このことは、逆に三次元島成長を抑制することにもつながる。この様にして、In吸着による(111)面の表面エネルギーの低減と、それによるGe薄膜の形態の変化による不一致転位の容易な導入により、厚い平均膜厚まで3次元島成長が抑制されると考えられる。また、Inの蒸着量が1/3MLである場合よりも1MLである場合の方が3次元の島の生成がより抑制されることを前節で述べたが、これは、Inの蒸着量が1MLの場合の方が、表面エネルギーの低減がより大きいためである。

4.3. 第4章のまとめと今後の課題

Au吸着Si(111)-"5×2"表面上のGeの成長についてREM-RHEED法により観察を行った。実験の結果以下のことがわかった。

- ① Au原子はGe成長中に表面偏析し、500℃以下ではGe(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au構造を形成する。また、600℃以上でも、表面偏析するがこの場合はGe(111)1×1-Au構造が形成される。
- ② 表面上にAuが存在することにより、Ge原子の見かけ上の表面拡散が促進されることがわかった。Si(111)"5×2"-Au表面上でのSiの成長の場合に、Siの成長が分域構造に影響を受ける観察結果と異なり、Geが成長する場合には、分域構造の影響をほとんど受けないことが分かった。これは、Au吸着構造がGeの吸着によって大きく変化することによっている。
- ③ 臨界膜厚より厚くなると、平坦な領域では、Auの存在によりGeの3次元島成長がある程度押さえられ、核生成が始まる膜厚が増大する。しかしながら、Ge原子が表面上を移動しやすくなるため、3次元核生成が起こると、Au吸着がない場合よりも、より大きな3次元の島が生成することがわかった。

In吸着Si(111)面上のGeの成長の様子をREM-RHEED法およびTEM法によりその場観察を行った。REM-RHEED法による観察からは以下のことがわかった。

- ① Ge蒸着中のRHEEDパターンの観察から、Geの成長中にIn原子が表面に偏析し、Ge(111)面上のIn吸着構造が形成されることがわかった。形成される再構成構造は、Inの元々の吸着量やGe蒸着時の温度によって異なることもわかった。
- ② Auをサーファクタントとして用いた場合と同様に、Ge原子の見かけ上の表面拡散距離は増大することがわかった。
- ③ 3次元島成長が始まる臨界膜厚も、Inの吸着により厚くなることもわかった。更にサーファクタントの効果はInの吸着量により異なり、1/3MLの場合より1MLの

場合の方が臨界膜厚がより厚くなることもわかった。

④ In原子がⅢ族原子であるため、吸着量が1ML以下の範囲では、In原子の表面への吸着により表面のダングリングボンドの密度が減少すると考えられることから③の現象を説明することができる。

⑤ この系においては、Inの表面偏析の過程で、Geの薄膜が2層構造から1層構造へと変化し、再び2層構造へと変化したと考えられる観察結果を得た。

序論でも述べたように、サーファクタントで表面を覆うことで、多くの場合成長物質の表面拡散距離が減少し、それにより表面上に生成する3次元の島のサイズを小さくし、結果的に薄膜表面の表面荒さを減少させることができると考えられている。しかしながら、本章で扱ってきた系では、サーファクタントを用いることによってGe原子の表面拡散距離が増大している。それにも関わらず、3次元の島の生成が抑制されることがわかった。すなわち、これらの系ではSbやBiといった他の多くの系と異なり、表面拡散距離を変化させるという効果を利用して表面荒さの少ない薄膜を得るという考え方は成り立たない。従って、これらの金属が吸着した表面上にGeを蒸着した場合には、そのエネルギー的な安定性からGeの(111)面を持った薄膜が成長しやすく、その結果、[111]方位で成長している薄膜は、より厚い膜厚まで表面の平坦な(111)面を維持しながら成長を続けると考えることができる。このことにより、その他の面指数の面の生成を抑制し、結果として3次元核成長が抑制されると解釈できる。

Inをサーファクタントとして用いた場合については、TEM法によりその場観察を行い、Geの3次元の島の生成過程および不一致転位の導入過程について調べた。さらに、比較のために清浄Si(111)面上のGeの成長過程についても同様な観察を行った。

① 図4-23に示したように、Geの蒸着初期の3次元島成長の臨界膜厚以下においては、Inの有無に関わらず層状成長する。

② 清浄表面上における3次元島成長の臨界膜厚である3ML程度の膜厚において、どちらの系においても不一致転位の導入が始まる。この時、清浄表面上では同時に3次元の島成長が開始する。

③ その後蒸着を続けると、3次元の島のサイズは増大していく。この際20ML程度の膜厚に達した段階でも、Geの島中に存在するGeの格子歪みの緩和の程度は"80%"すなわち、1%程度格子が縮んでいる。この原因は、3次元の島成長部分では、膜厚が大きいためにクライムによる不一致転位の導入が起こりにくいため、格子歪みはある程度残留すると考えられる。

④ Inを蒸着した場合、清浄表面で3次元島成長がはじまる3ML蒸着後付近においても、表面エネルギーが低下するためにより3次元の島成長は始まらない。これは上でも述べたように、Inの蒸着により(111)面の表面エネルギーが他の面指数のそれに比較して相対的に低くなるために3次元の島成長が抑制され、表面の平坦な膜の成長が続くためである。REM-RHEEDの観察結果④を考慮すると表面エネルギーの低下量はInの量が多いほど大きいと結論できる。

⑤ 領域による膜厚の違いはほとんどなく、表面上のどの領域においても不一致転位の導入のし易さは等しく、薄膜全体にわたって比較的均等な密度で不一致転位の導入が起こる。

⑥ 不一致転位の導入のし易さについては、膜厚の領域依存性が少ないことから、③で述べた場合と異なり、どの領域においても不一致転位が導入されやすいことになる。

この系においても、今後の課題を述べる。

① 表面偏析過程を含めた結晶成長中の原子素過程を明らかにすることである。特にInをサーファクタントとして用いた場合については、Si(111)面が1層構造と1度変化し、その後2層構造へと戻るといった結果が得られている。このような構造変化がどの様にして起こるのかを調べる必要がある。

② In吸着4×1構造については、その下地基盤の構造がよく分かっていないことと合わせて、原子レベルでの構造変化を詳細に調べることも課題である。

③ この系においては、成長中の不一致転位の導入についても議論したが、不一致転位の導入機構と表面偏析過程との関係についてはよく分かっていない。この点についての研究も課題として挙げられる。

④ $\sqrt{3}$ -In構造表面上ではテラスの上段側で島の生成密度が高くなるという現象が観察されたが、これを説明する2つの可能性を明らかにするためにもIn原子の表面偏析の程度を定量的に評価することや、表面上でのIn原子の組成のばらつきについて調べる必要がある。

⑤ Au原子やIn原子の表面偏析が原子レベルでどのような過程を経て起こるのかについても、STM等を用いて詳細に調べる必要がある。

参考文献

- [1] E.G.McRAE, H.-J.Gossman and L.C.Feldman, Surf.Sci. **146**(1984)L540.
- [2] B.N.Dev, G.Materlik, R.L.Johnson, W.Kranz and P.Funke, Surf.Sci. **178**(1986)1.
- [3] S.B.Zhang, J.E.Northrup and M.L.Cohen, Surf.Sci. **145**(1984)L465.
- [4] N. Ishimaru, H.Ueda and C.Tatsuyama, Surf.Sci. **193**(1988)193.
- [5] P.M.Maree, K.Nakagawa, F.M.Mulders, J.F.van der Veen and K.L.Kavanagh, Surf.Sci. **191**(1987)305.
- [6] K.Shoji, M.Hyodo, H.Ueda and C.Tatsuyama, Japan J.Appl. Phys. **22**(1983)L200.
- [7] K.Shoji, M.Hyodo, H.Ueda and C.Tatsuyama, Japan J.Appl. Phys. **22**(1983)1482.
- [8] T.Ichikawa and S.Ino, Surf.Sci. **136**(1984)267.
- [9] S.Hasegawa, H.Iwaszki, S.T.Li and S.Nakamura, Phys.Rev. **B32**(1985)6949.
- [10] P.Perfetti, S.Nannarone, F.Petella, C.Quaresima, F.Cerrina, M.Capizi, A.Savoia and I.Lindau, J.Vac.Sci.Technol. **19**(1981)319.
- [11] T.Narusawa and W.M.Gibson, J Vac.Sci.Tecnol. **20**(1982)709.
- [12] H.-J.Gossman, L.C.Feldman and W.M.Gibson, Surf.Sci. **155**(1985)413.
- [13] M.A.Lamin, O.P.Pchelyakov, L.V.Sokolov, S.I.Stein and Toropov, Surf.Sci. **207**(1989)418.

[14] U.K.
[15] K.K.
[16] K.K.
[17] G.M.
[18] M.H.
[19] J.Fal.
[20] H.H.
[21] M.H.
[22] F.K.
[23] Y.Ta.
[24] H.M.
[25] H.M.
[26] G.L.
[27] H.M.
[28] T. Ic.
[29] Y.Ta.

- [14] U.Kohler, O.Jusko, G.Pietsch, B.Muller and M.Henzler, Surf.Sci. **248**(1991)321.
- [15] K.Kajiyama, Y.Tanishiro and K.Takayanagi, Surf.Sci. **222**(1989)38.
- [16] K.Kajiyama, Y.Tanishiro and K.Takayanagi, Surf.Sci. **222**(1989)47.
- [17] G.Meyer, B.Voigtlander and N.M.Amer, Surf.Sci. **273**(1992)L541.
- [18] M.Horn von Hoegen, M.Pook, A.A.Falou, B.H.Muller and M.Henzler, Surf. Sci. **284**(1993)53.
- [19] J.Falta, M.Copel, F.K.Legoues and R.M.Tromp, Appl.Phys.Lett. **62**(1993)2962.
- [20] H.Hibino, N.Shimizu, K.Sumitomo, Y.Shinoda, T.Nishioka and T.Ogino, J.Vac.Sci.Technol. **A12**(1994)23.
- [21] M.Hammar, F.K.LeGoues, J.Tersoff, M.C.Reuter, R.M.Tromp, Surf.Sci. **349**(1996)129.
- [22] F.K.LeGoues, M.Hammar, M.C.Reuter, R.M.Tromp, Surf.Sci. **349**(1996)249.
- [23] Y.Tanaka, Y.Nishiyama, K.Kobayashi, K.Yagi, unpublished
- [24] H.Minoda, Y.Tanishiro, N.Yamamoto and K.Yagi, Surf. Sci. **357/378**(1996)418.
- [25] H.Minoda, Y.Tanishiro, N.Yamamoto and K.Yagi, Proc. MRS **404**(1996)131.
- [26] G.Le Lay, Surf.Sci. **132**(1983)169.
- [27] H.Minoda, Y.Tanishiro, N.Yamamoto and K.Yagi, Surf.Rev.Lett. **2**(1995)1.
- [28] T. Ichikawa, Surf.Sci. **111**(1981)227.
- [29] Y.Tanishiro, K.Kaneko, H.Minoda, K.Yagi, T.Sato, Sueyoshi, M.Iwatsuki, Surf.Sci. **357/358** (1996)407.

第5章 Si(001)表面上のGeの成長

5.1. はじめに

本章では、Si(001)表面上のGeの成長にサーファクタント(AuやIn)が及ぼす影響について述べる[1]。Si(111)表面と同様に、Si(001)表面上のGeの成長についてもSME法を用いた研究はこれまでに幾つか行われている[2-8]。

CopelらによるSME法についての最初の報告は、Asをサーファクタントに用いた場合であるが、それによるとAsをサーファクタントとして用いることによりGeの3次元の島成長が抑えられ、Si-Ge界面での相互拡散が抑制されると報告している[2]。

Sbを用いた場合については幾つかの報告がされている。Ostenらによるとこの系でもGeの3次元島成長が抑制されるが、その機構はAsを用いた場合と同様で、サーファクタントによって表面拡散が抑制されることによるとしている[3]。また、ThorntonらはサーファクタントとしてSbを用いた場合にGe成長膜の格子の緩和の臨界膜厚が増大すると報告している[4]。さらに、Dondlらによると、Sbの表面偏析の活性化エネルギーが0.27eVであり、SiとGeの界面が急峻になるとしている[5]。Eagleshamらは、Sb、In、Hを用いた場合の比較を行っており、サーファクタントを用いることで表面エネルギーの異方性に変化が生じ、これが成長モードの変化に影響を与えているとしている[6]。サーファクタントによる界面の急峻性への影響についてはSnを用いたDondlらの報告がある。Snは表面偏析が起こりやすく、表面偏析の活性化エネルギーは0.34eVである。また、Snをサーファクタントに用いた場合には島成長が促進され、その結果、Si/Ge超格子のSiとGeの間の界面の急峻性は壊れてしまうと報告している[4]。

Si/Geの超格子の成長にBiをサーファクタントとして使用した場合についてはSakamotoらによって報告されている[7]。それによるとBiはその共有結合半径が大きいことから表面偏析しやすく成長膜中に取り込まれにくく、また、Biを用いることにより、Si/Ge超格子の界面は急峻になると報告している。

Teを用いた場合についてはHiguchiとNakanishiの報告がある。彼らはTeを用いることによりGeはSi表面上で層成長してGe薄膜の表面は平坦になり、結晶性も良くなると報告している[8]。

これらの結果と、同種の原子がSi(111)面上のGeの成長に及ぼすサーファクタントの効果を比較すると、下地の面方位の違いにより、同様なサーファクタント効果が期待できるわけではないことがわかる。これは半導体表面はその面方位に特有な超格子構造が形成されるので、面方位が異なれば、表面再配列構造は異なり、同様にそれらの表面上の異種原子の吸着によって異なる再配列構造が形成されるからである。しかし、これまでの研究では成長した膜の構造評価に基づいてサーファクタントの効果が論ぜられており、その場観察を通して、面方位の違いによるサーファクタントの効果の違いについて着目して実験を行った例は全くない。

第4章で述べたように、InやAuが吸着したSi(111)表面上のGeの成長初期におい

ては、2次元および3次元のGeの島の生成が抑制されるということがわかった。その際、InやAuで覆われたSi(111)表面やGe(111)表面は、その他の面指数を持つIn、あるいはAuが吸着した表面に比べてエネルギー的に安定な面であることが重要な役割を演じていることを考察した。SiやGeの(001)表面は、それらの(111)表面に比べるとエネルギー的に安定な表面とは云えない。また、InやAuが吸着したGeの(001)表面についても(111)面との安定性の比較については明らかでない。この章では、Auや、Inで表面を覆ったSi(001)表面上におけるGeの成長について調べた結果について述べる。

5.2. 実験結果および考察

5.2.1. Si(001)-Au表面上のGeの成長

Si(001)面上でのGeの成長についてはNakayamaらがREM法を用いての観察結果を報告しているが[9]、SME法との比較のためにSi(001)面上にGeを蒸着した場合の実験を本研究においても行ったのでその結果をここに示す。図5-1は、Si(001)清浄表面上に下地温度600℃でGeを蒸着したときの表面の様子を示す一連のREM像である。図(a)から(e)のGeの蒸着量はそれぞれ0、1、2、3、4MLである。Ge蒸着前の(a)を見みると、明暗のコントラストが見られる。これは、2×1清浄表面上にはダイマーの向きがそれぞれ90°異なる2つの方位の分域が存在していることによる。暗視野法による同じ視野の観察により、明るい領域のテラスでは表面のダイマーボンドの向きが垂直方向であり(1×2分域)、暗い領域の表面のダイマーボンドの向きが水平方向であり(2×1分域)、それぞれの分域は単原子高さの表面ステップにより隔てられている。像からわかるように視野の上側半分の領域では表面ステップの密度が低く、下側半分の領域では表面ステップの密度が高くなっている。Si(001)面上の[110]方向の、ステップにはその向きがそのステップの上段側のテラスのダイマー列の向きと平行なステップ(S_A ステップ)と、ダイマー列の向きと垂直なステップ(S_B ステップ)の2種類のステップがあることが知られており、それらのステップに対する構造モデルも提案されている[10]。表面は右に行くほど高くなっているので、右側のテラスが明るく左側が暗いところにあるステップが S_B ステップ、右側が明るく左側が暗いのが S_A ステップに対応している。

Geを1ML蒸着後の(b)では矢印で指し示したように広いテラス上にはGeの2次元の島が生成していることがわかる。また、右下のステップ密度が高い領域に注目すると、この領域には2次元の島の生成は見られず、ステップフロー成長していることがわかる。(a)の領域では暗いテラスが広いのに対して(b)では明るいテラスが広がっている。このことは、 S_B ステップの移動速度に対して S_A ステップの移動速度が速くなっていることを意味している。Si(001)表面上のGe原子の表面拡散は異方性が高く、Ge原子は下地のダイマー列に沿って拡散しやすいことがわかっている[11]。従って、 S_B ステップの移動速度に対して S_A ステップの移動速度が

a

b

c

d

e

図5-1
を示す

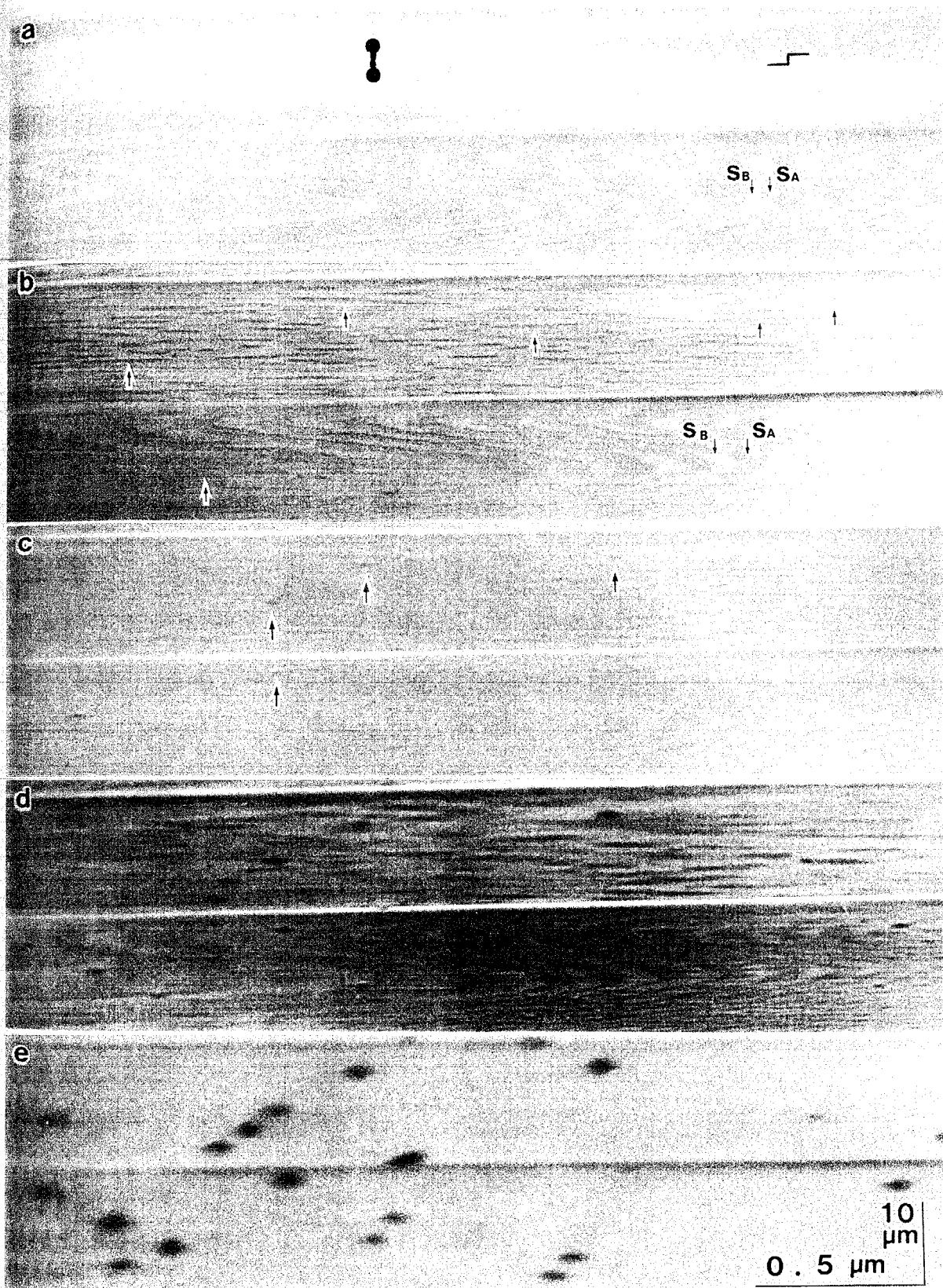


図 5 - 1 Si(001)清浄表面上に下地温度 600°C で Ge を蒸着したときの表面の様子を示す一連の REM 像。(a) - (e) の Ge の蒸着量はそれぞれ 0、1、2、3、4 ML。

速いことが説明される[12]。

更に蒸着量を増やしていくと、図5-1(c)で、矢印で指し示したように3次元の島が核生成し始め、(d)、(e)と蒸着量を増やすにつれてそのサイズが増大していることがわかる。2MLで3次元の島の核生成が始まったことから、清浄表面上でのGeの3次元の島が生成する臨界膜厚は2ML程度であることがわかる。

Au吸着Si(001)表面の再構成構造については、第1章で述べたように幾つかの構造が報告されているが、本論文では下地基盤の再構成構造として、高温でAuを蒸着したときに得られる2つの構造、すなわちSi(001) 5×3.2 -R 5.7° -Au*構造(以下" 5×3.2 "と記す)とc(18 $\times$ 2)構造(以下c18構造と記す)[13-15]を用いた。" 5×3.2 "構造はSi(001)面上のAu吸着構造として従来報告されている $\sqrt{26} \times 3$ 構造や 5×3 構造とは異なる[16-18]。Si(001)面上のAu吸着構造については、最近のS P A - L E E Dによる実験の結果を次章で述べる。

はじめにGeの蒸着により、上記2種類の表面構造がどのような構造へ変化するかについて述べる。図5-2に示した4つのR H E E Dパターンのうち、左側の2つがGe蒸着前、右側の2つがGe蒸着後のR H E E Dパターンである。上で述べたように、下地の表面構造としては、(a)c18構造と(b)" 5×3.2 "構造を用いたが、Ge蒸着後の表面構造は、(c)4倍構造、または(d)5倍構造のいずれかへと変化する。Geの蒸着後に(c)、(d)どちらの構造が形成されるかは蒸着前の構造には依存せず、Ge蒸着時の下地温度に依存している。すなわち、下地温度が600℃以上では4倍構造が、下地温度が600℃未満では5倍構造が形成されることがわかった。

以下では下地基盤の構造として" 5×3.2 "構造表面を用いた時のR E M観察の結果について述べる。図5-3はAuを清浄 2×1 構造表面上に1ML程度蒸着した後の熱処理で" 5×3.2 "構造が形成したときの様子を示すR E M像である。この図の右側では表面ステップの密度が高く、左側では表面ステップ密度が低い。Au蒸着後に表面構造が変化した後の図(b)では、(a)で見られたコントラストとは異なるコントラストが表面上に現れる。このコントラストは、表面構造が" 5×3.2 "構造に変化し、" 5×3.2 "構造の分域構造が形成されたことによる。" 5×3.2 "構造には先に述べたように2種類の方位分域が存在し、それぞれの方角で互いに $\pm 5.7^\circ$ ツイストした鏡映対称な分域が考えられることから、この表面上には4種類の" 5×3.2 "構造分域が存在すると考えられるが、R E M像では明と暗の2種類のコントラストしか明瞭には判別できない。ここで、5倍方向が電子線とほぼ垂直な分域を5倍分域、平行な分域を3.2分域と呼ぶことにすると、同一視野の暗視野像の観察結果から5倍分域は暗い領域に、3.2分域は明るい分域に対応している。このこと

* 本研究遂行時点では、この構造は、 $\sqrt{26} \times 1$ 構造であると解釈しており、参考文献[1]においても、そのように議論が進められている。しかしながら、第6章でも述べるように、その後の研究で、 $\sqrt{26} \times 1$ 構造、 $\sqrt{26} \times 3$ 構造、 5×3 構造、 5×1 構造は、" 5×3.2 "構造の誤りであることが分かったので、本論文では、" 5×3.2 "構造と示した。

Au/Si (001)

Ge/Au/Si (001)

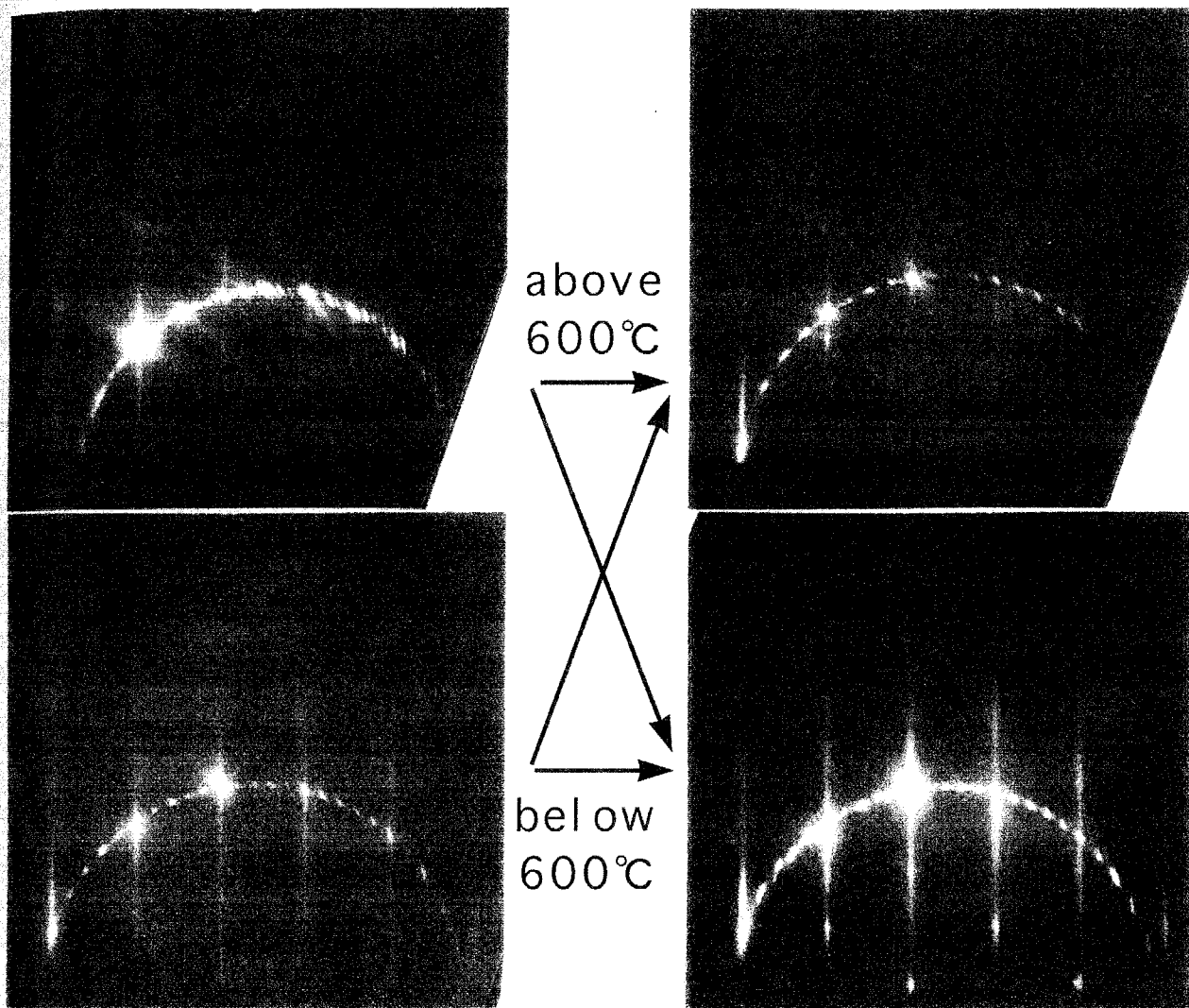


図 5 - 2 表面構造の変化をまとめて示した図。(a)、(b)はGe蒸着前の図で、(a)は $c(18 \times 2)$ 構造、(b)は 5×3.2 構造からのパターン。(c)、(d)はGeを2ML以上蒸着したときに得られる典型的なRHEEDパターンで、(c)は4倍構造、(d)は5倍構造からのパターン。

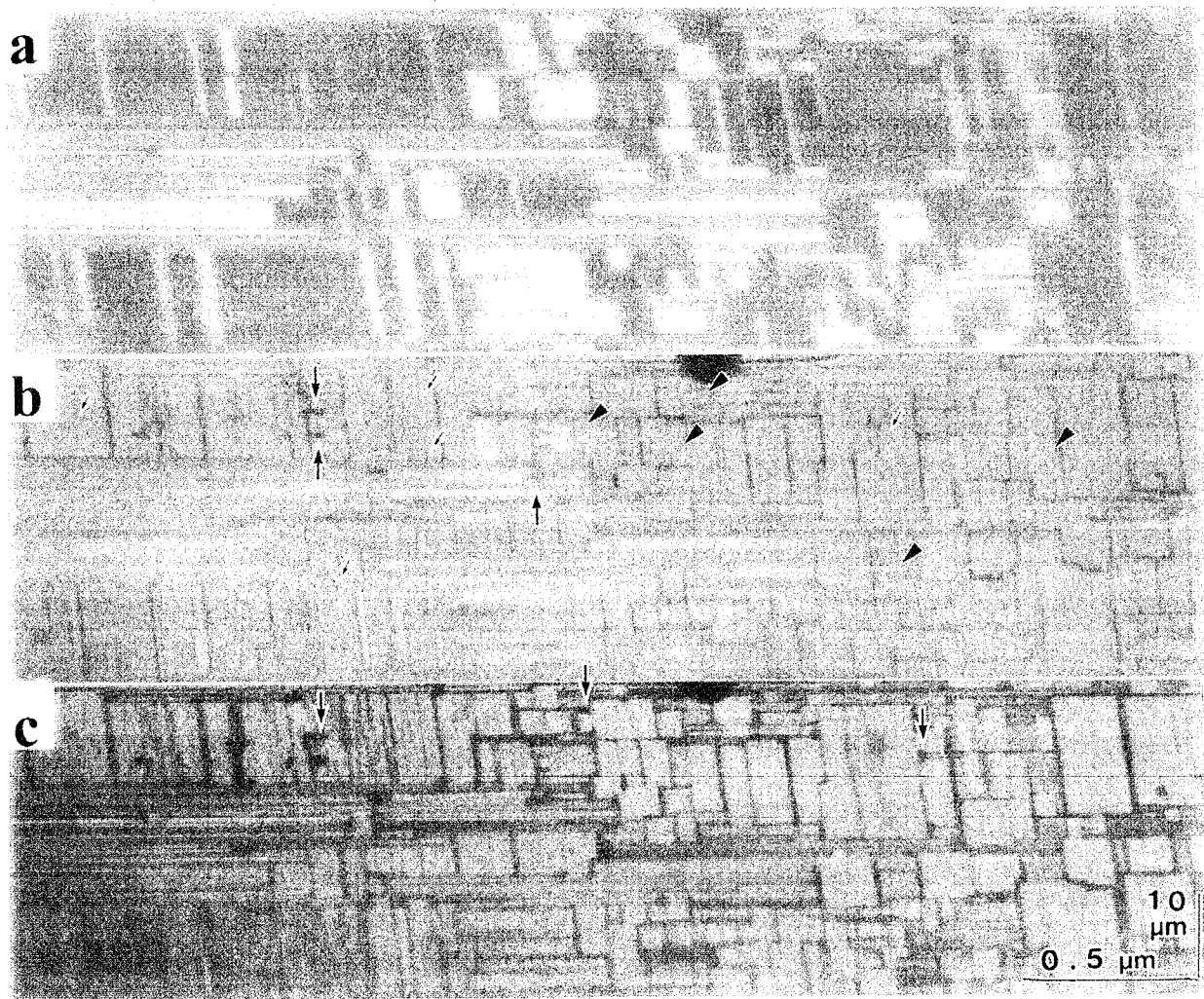


図 5 - 3 2×1 構造表面上に Au を 1ML 程度蒸着して " 5×3.2 " 構造が生成したときの表面の変化を示す REM 像。(a) Au 蒸着前、(b) Au 蒸着後。

から、
辺形に
理由は
像の寸
域境界
てもそ
面ステ
伸びて
第 2
正面が
て同一
(a)の
2 倍方
いが、
等しい
Si(1
の成長
く変化
ながら
しても
が Ge の
いて述
図 5
[1]。熱
の (a)
ラスト
た図で
2 倍分
域も 3.
約 40
と電子
(a)の
ないこ
この理
ーンに
Ge 蒸
成が見
異方性
5 倍分
し、小

から、5倍分域の形状は横方向に長い平行四辺形に、3.2倍分域は縦に長い平行四辺形にそれぞれ対応している。分域の形状が長方形でなく平行四辺形状に見える理由は、主に電子線の入射方向が[110]方向から少し傾いてるためであり、REM像の寸詰まりと、入射電子線の方位の[110]方向からのずれを考慮に入れると、分域境界は[110]方向に対応している。また、図で水平方向に伸びる分域境界についてもその対称性を考慮すると[110]方向に沿っていると考えられる。分域境界は表面ステップに対応していることから、表面ステップは[110]方向に沿って直線的に伸びていると考えられる。

第2章で述べたが、この実験では蒸着時には試料を一度傾けて試料表面のほぼ正面が蒸発源に対するような配置にしてAuの蒸着を行い、その後再び試料を傾けて同一視野の観察を行った。従って、(b)の表面のステップまたは、分域境界が(a)のどの表面ステップに対応するかは確認できていない。よって、 2×1 構造の2倍方向と、" 5×3.2 "構造の5倍方向との関係についてはこの図からはわからないが、後に述べるようにSPA-LEEDの結果を考慮すると3.2倍方向は2倍と等しいと考えられる。両者の方位関係については次の章で議論する。

Si(111)-Au吸着表面上のGeの成長においては、Ge蒸着前の表面の分域構造がGeの成長に大きな影響を与えなかった。これは、Geの成長に伴い、表面構造が大きく変化し、元の分域構造が維持されないことによることを4章で述べた。しかしながら、Geの蒸着前後で表面構造の周期性が変化しない場合や、表面構造は変化しても分域構造がある程度保存されるような場合には、Ge成長に分域境界の存在がGeの3次元島成長に影響を及ぼすことが考えられる。以下にそのような例について述べる。

図5-4は、" 5×3.2 "構造表面上でのGeの成長の様子を示すREM像である[1]。蒸着時の試料の温度は 600°C 、Geの蒸着速度は 0.2ML/min であった。Ge蒸着前の(a)は、図5-3の(b)と同じ図で、" 5×3.2 "構造の分域による明暗のコントラストがみられる。図5-5は、Geを約1ML蒸着後の図5-4(b)を模式的に示した図である。図(a)に見えている暗い領域は5倍分域に、明るく見える領域は3.2倍分域にそれぞれ対応している。REM像の寸詰まりを考慮に入れると、5倍分域も3.2倍分域も電子線平行方向に長く伸びた分域構造をしている(像の縦方向は約40分の1に寸詰まっている)。しかしながら、5倍分域は3.2倍分域と比べると電子線垂直方向にも広がっている(図5-5を参照)。図5-4の(b)を見ると、(a)の表面上にGeを1ML蒸着すると分域構造の境界がGeの蒸着によって変化していないことがわかる。この時に分域間のコントラストが全体的に弱くなっている。この理由の1つとして表面構造が変化したことが考えられるが、RHEEDパターンに大きな変化は見られずその理由は定かではない。

Ge蒸着後の表面上のやじりや小さな矢印で指し示したところに2次元の島の生成が見られる。像の寸詰まりを考慮すると、これらの2次元の島の形状に大きな異方性があり一方向に長く伸びていることがわかる。やじりで指し示したように、5倍分域であった領域上に生成した島は図の縦方向に長く伸びている。それに対し、小さな矢印で指し示したように、3.2倍分域であった領域上に生成した島は図

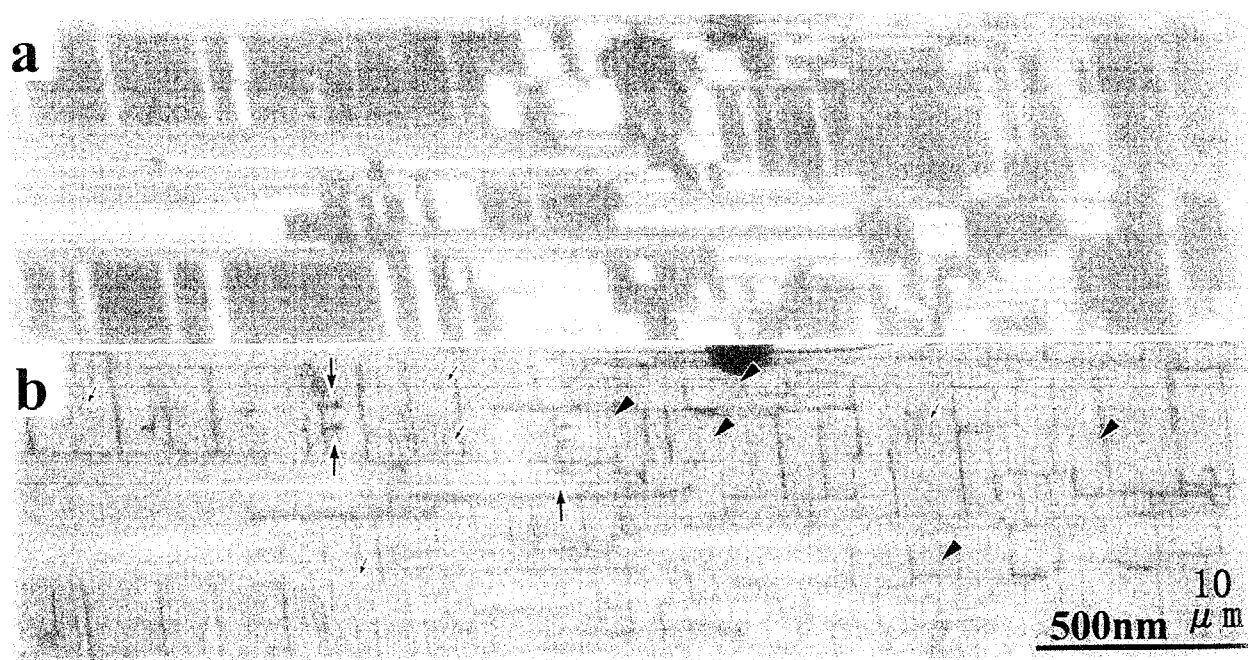


図 5 - 4 "5×3.2"構造表面上に下地温度600℃でGeを蒸着したときの成長の様子を示す一連のREM像。(a)、Geの蒸着前、(b)Ge約1ML蒸着後。

図 5 -
で、島
それぞ
子の表

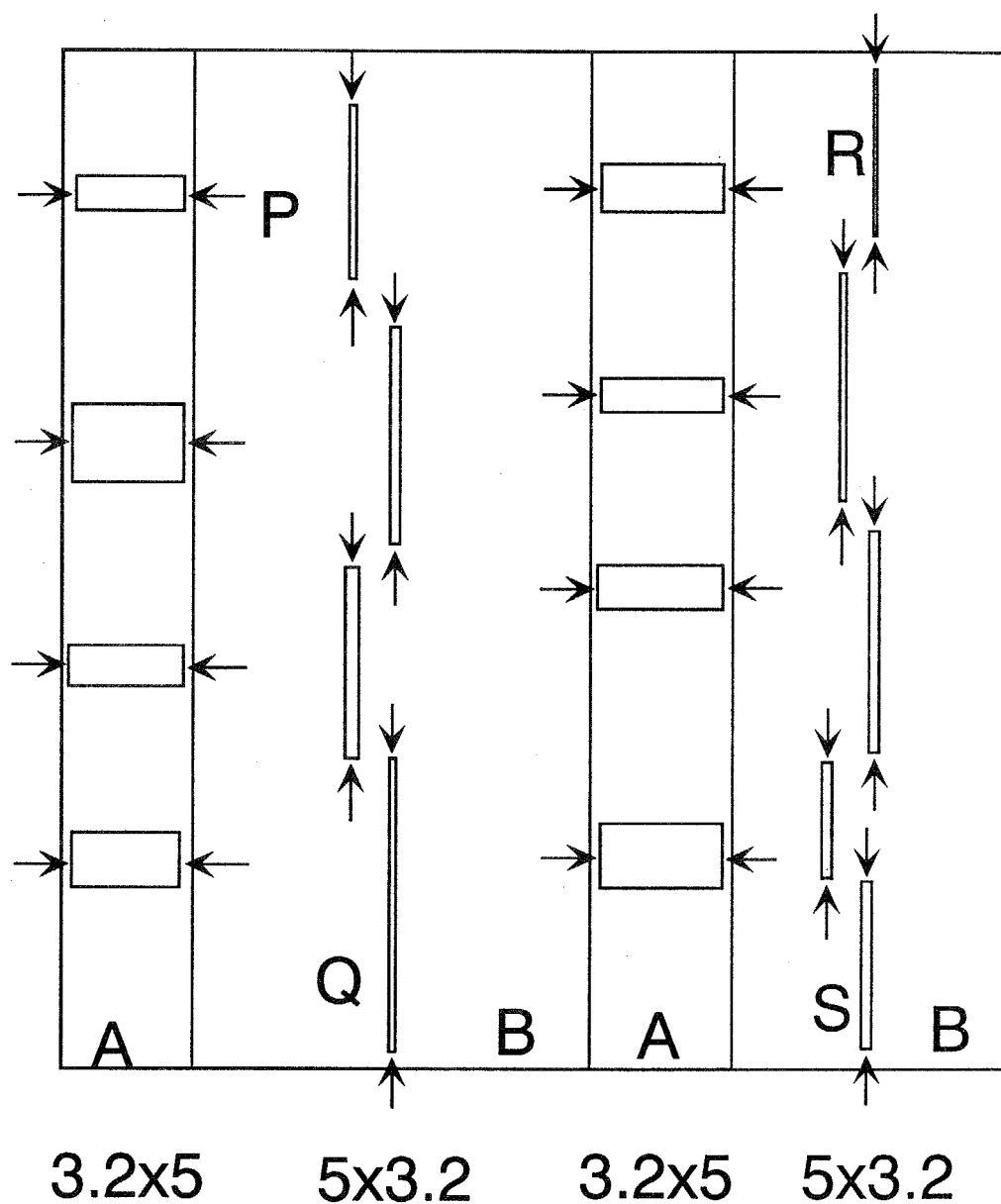


図 5 - 5 Ge蒸着後の図 5 - 4 (b) の模式図。Ge の 2 次元の島の形状は非等方的で、島が形成される下地の方位によって伸びている方向が異なっている。また、それぞれの分域中での島が形成されている位置から、それぞれの分域上での Ge 原子の表面拡散の異方性が示唆される。

の横方向に長く伸びている。それぞれの分域¹で島が長く伸びている方向はGe蒸着前の分域構造の5倍方向に対応している。すなわち生成した2次元の島は5倍方向と垂直な方向に長く伸びていることになる。テラス上では3次元の島の生成は見られないが、大きな矢印で指し示すように分域境界のところに3次元の島の成長が始まっているところも見られる。このことから分域境界が3次元の島成長の優先核生成サイトになっていることがわかる。

以上のことを図5-5の模式図を用いて説明する。3.2分域(A)に比べて5倍分域(B)が横方向に広がっている。A、Bのそれぞれの領域上に非等方的で一方向に伸びた2次元の島が生成している。2次元の島の成長速度の異方性の原因は、島のエッジでの原子の取り込み易さの異方性によるものであると考えられる。その2次元の島の短いエッジに向かって描いた矢印の向きは、アドアトムの取り込みが速い向きに対応している。この向きは、Ge成長前における下地の"5×3.2"構造の5倍方向と平行な方向に成長速度が速いことを示している。清浄表面上でもGeの異方的な成長は観察されたが、Au吸着"5×3.2"表面上では成長の異方性がより大きくなったことがわかる。このように、サーファクタントの効果により成長の異方性を変化させることができることがわかった。

図5-6は、Si(001)表面上にAuを1ML蒸着し、その後の熱処理によってc18構造表面を作成した時の表面の変化を示すREM像である。表面構造の作製の条件は、"5×3.2"構造の作製の条件と大きく変わらず、2種類の構造の作り分けを制御することはできていないが、c18構造はAu原子の表面エレクトロマイグレーションの際に形成されることから、アニールの効果によって形成されたと考えられる。(a)はAu蒸着前の像で、暗く見える線が何本か左右に伸びている。これは、複数のステップが集まってできたステップバンドであると考えられる。c18構造作成後の(b)では"5×3.2"構造の時に見られたのと同様に、分域構造の形成による明暗のコントラストが見られる。

この視野はステップ密度が低い領域である。下地の対称性を考慮に入れると、同じ高さのテラス上にc(18×2)構造分域(以下9分域と記す)とc(2×18)(以下2分域と記す)が形成されたとは考えられない。"5×3.2"構造の分域構造の形成の際に議論したように、3.2倍テラスと5倍テラスでは、Si原子のボンドの方向が90°異なる。また、c18構造は互いに90°方位の異なる2種類の分域を持っている。この図からは2×1テラス上に9分域と2分域のいずれの分域が形成されたかはわからない。最近のSTMによる結果から、下地の2倍方向と平行方向に9倍の分域が形成されることがわかっている。従って、Auを蒸着してc18分域が形成された際に、下地のステップ構造は大きく変化していると考えられる。

図5-7はc18構造表面上に下地温度600°CでGeを蒸着しているときの一連のREM像である。c18構造表面上にGeを蒸着していくと、分域構造が少し変化するものの、蒸着前の分域構造がある程度保存されているのが(a)と(b)の比較からわかる。また、この表面上では、図5-4に見られたような成長の大きな異方性は観察されなかった。さらに蒸着量を増やすと矢印で指し示したところに小さいながら3次元の島の生成が見られる。これはAu蒸着前の段階にステップ密度が高い



図5-1
示すR

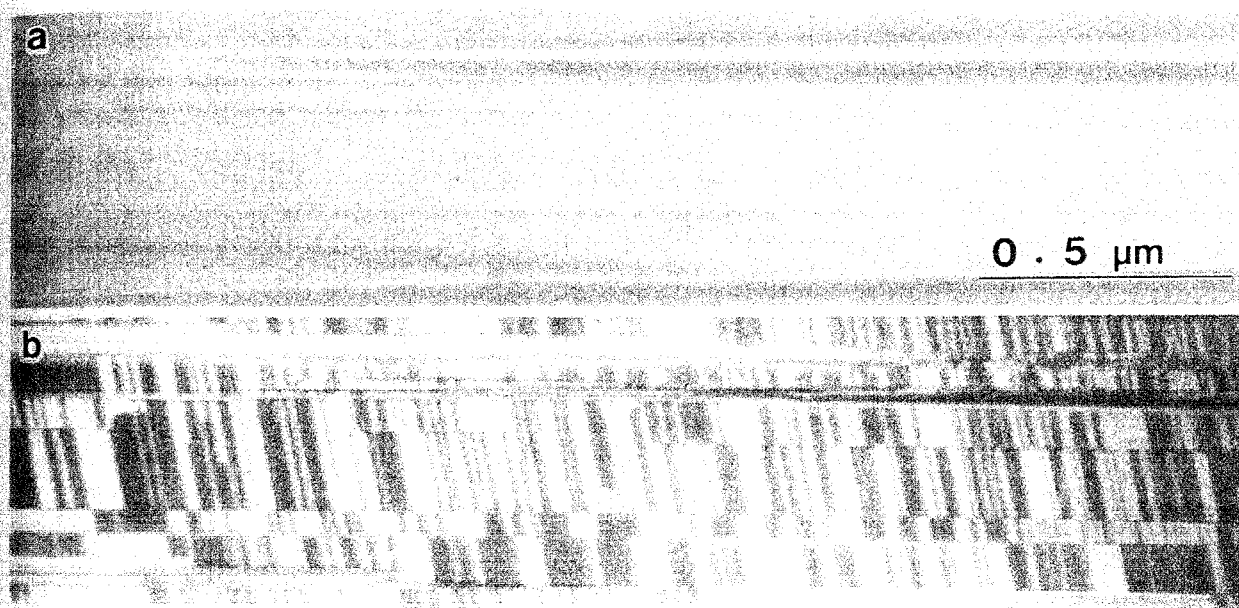


図 5 - 6 Si(001)表面上にAuを1ML蒸着し、c18構造を作成した時の表面の変化を示すREM像。(a)Au蒸着前、(b)c18構造形成後。

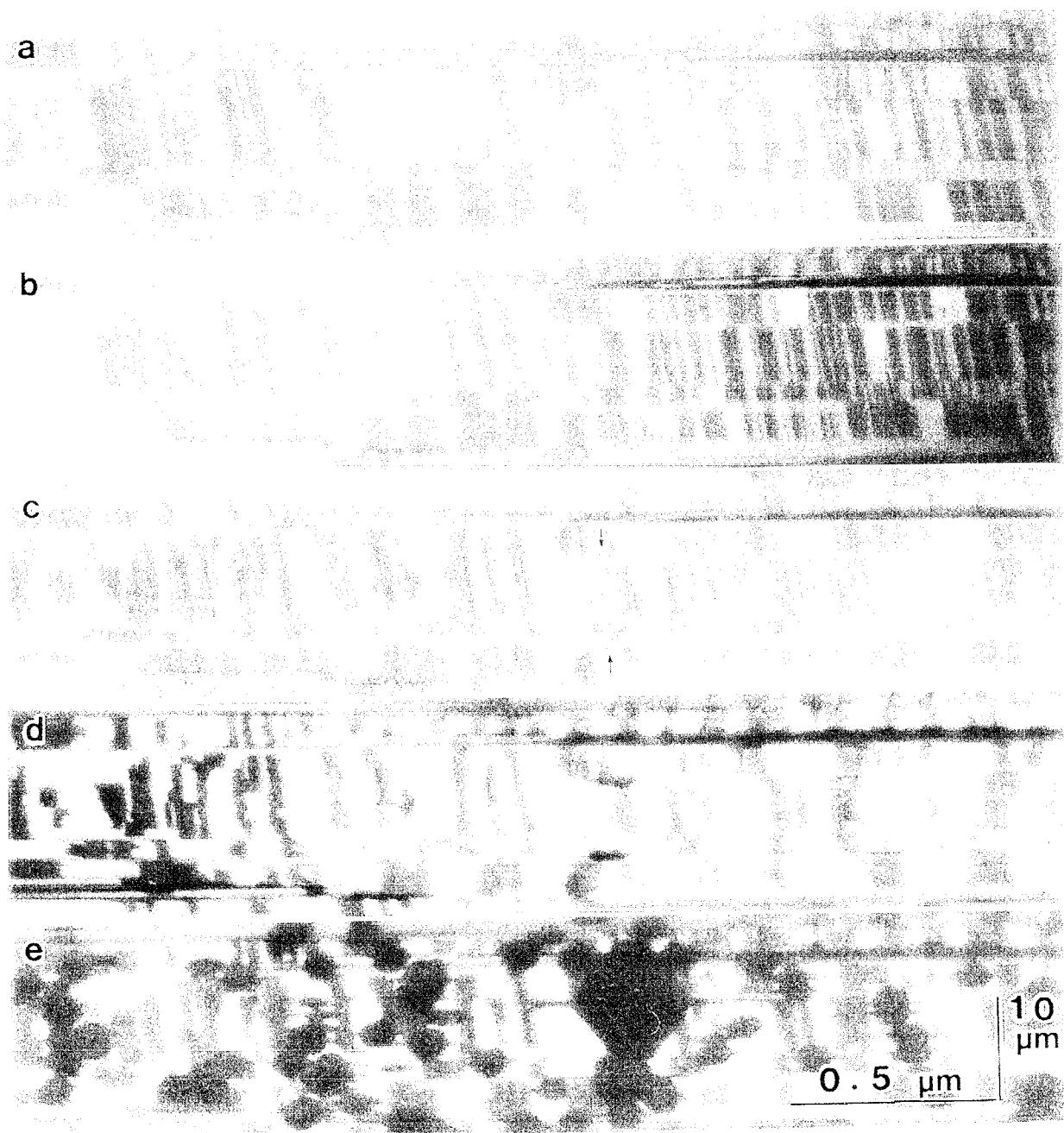


図 5 - 7 c18構造表面上に下地温度600°CでGeを蒸着しているときの一連のREM像。(a)-(e)のそれぞれのGeの蒸着量は、0、1、2、3、4ML。

場所に
サイト
次元の
ている
(e)で
0]方位
とから
る。次
はこの
以上
面上で
のAu吸
境界が
成長を
1)面上
される
低いこ
れるよ
これは
ファク
点から
低温
ちAu原
"5×3.
一連の
の形成
(b)で
ラスト
よるコ
したGe
たGeに
いては

5.2.

Si(0
3構造
に示し
図5-
(b)は

場所に対応している。従って、この表面では表面ステップが3次元核生成の優先サイトになっていることがわかる((d)、(e))。さらにGeの蒸着量を増やすと3次元の島のサイズは大きくなるのがわかる。同時に、明るく見える領域が広がっている。これは表面構造が $4 \times n$ 構造に変化したことによるものである。また、(e)で最も大きな3次元の島の側面は直線上に見えるがこれは、(001)面から $[110]$ 方位に約 55° 傾いていることから、(111)ファセット面に対応している。このことから、Au吸着Ge(111)面は、Geの成長中に比較的形形成されやすい面であるといえる。次節でIn吸着表面上でのGeの成長のところでも述べるが、(111)面が現れたのはこの面のエネルギーが低いことによるものであると考えられる。

以上見てきたようにAu吸着Si(001)面上でのGeの成長においては清浄 2×1 構造表面上でのGeの成長に比べて、Ge原子の表面拡散は速くなる。しかしながら、Si上のAu吸着構造の分域構造は、場合によってGeの蒸着後も残ってしまう。その分域境界が3次元核生成の優先サイトであるためにサーファクタントAuには3次元島成長を抑制する効果はない。これは、Si(111)表面上とは異なる結果である。(111)面上ではAuの吸着によりGe原子の表面拡散は促進され、3次元の島成長が抑制される効果があった。これは、先に述べてようにAu吸着Ge(111)面のエネルギーが低いことによる結果であると考えられる。それに対し、図5-7(e)の図に見られるようにAu吸着(001)面上では生成したGeの3次元の島の頂上部は平坦ではない。これはAu吸着Ge(001)面のエネルギーが高い可能性を示唆している。従って、サーファクタントが3次元の島の生成を抑制するか促進するかは表面エネルギーの観点からも考えるべきであるということが出来る。

低温では、蒸着されたGe原子とサーファクタント物質の原子組み替え、すなわちAu原子の表面偏析が起こらない例も観察された。図5-8は、下地温度 300°C で 5×3.2 構造表面上に、蒸着速度 0.2ML/min でGeを 1ML 蒸着したときの様子を示す一連のREM像である。Ge蒸着前の(a)では、Au吸着構造の形成による分域構造の形成による明暗のコントラストが見られる。この表面上にGeを蒸着した後の(b)では、アモルファス状のGeの層が形成することにより表面上に細かいコントラストが見られている。さらにGeの蒸着量を 3ML まで増やした後の(c)では分域によるコントラストが弱くなっているように見える。これは、蒸着して表面に吸着したGeがアモルファス状の膜を分域構造上に形成し、Au吸着構造領域が、蒸着したGeによって埋め込まれてしまった例を示しており、このことからこの温度においてはAu原子は十分に表面偏析しないことがわかる。

5.2.2. Si(001)-In表面上のGeの成長

Si(001)面上に下地温度 450°C 前後で 1ML 程度のInを蒸着すると、 2×1 構造は 4×3 構造へと変化することが知られている。対応するRHEEDパターンを図5-9に示した。この図に対応するREM像が図5-10である。(a)、(b)どちらも、図5-9で印をした超格子反射を用いて結像した暗視野像で、(a)は $(1\ 1/2)$ 反射、(b)は $(1\ 3/4)$ 反射を用いて結像した。どちらも、明・暗のテラスが交互に見え

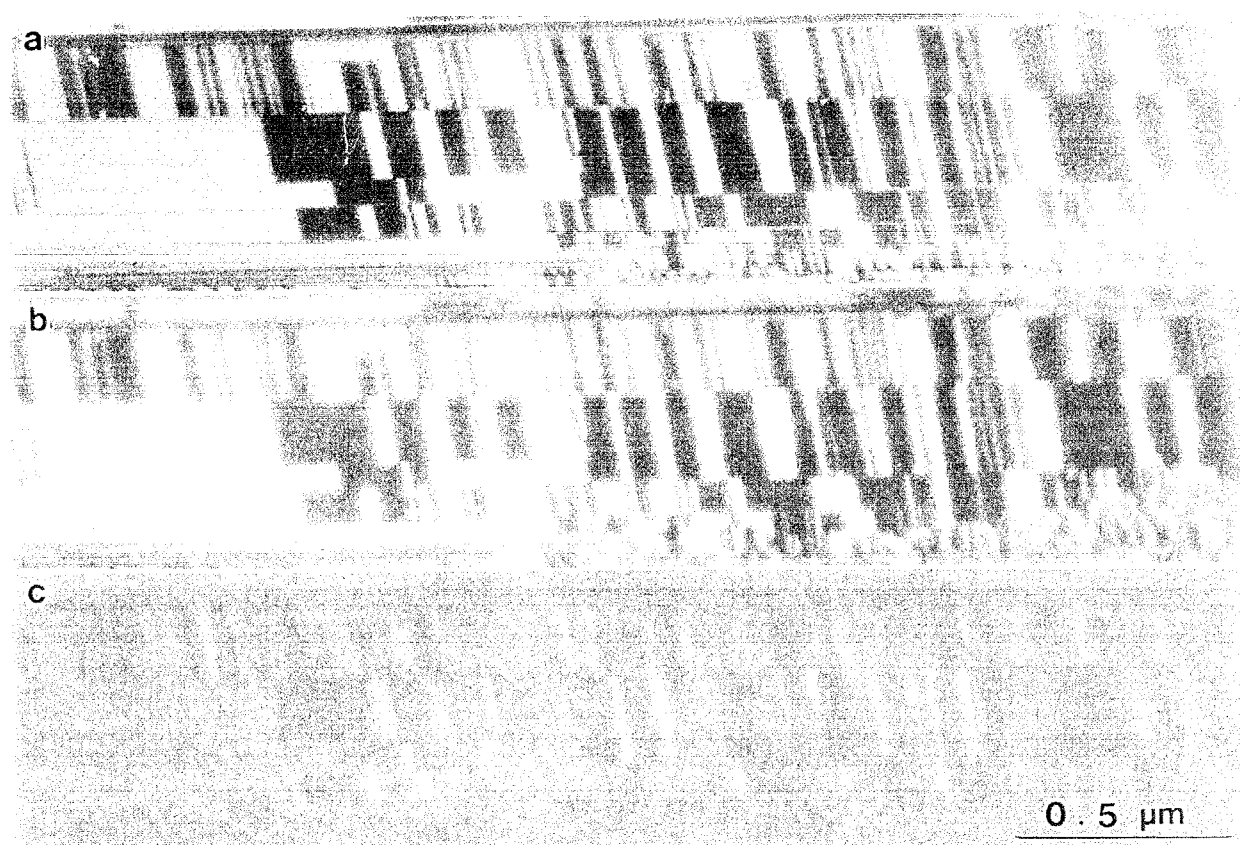


図 5 - 8 下地温度 300°C で " 5×3.2 " 構造表面上に Ge を蒸着したときの様子を示す一連の R E M 像。(a) Ge 蒸着前、(b) Ge を 1 ML 蒸着後、(c) Ge を 3 ML 蒸着後の R E M 像。

図 5 -
ーン。

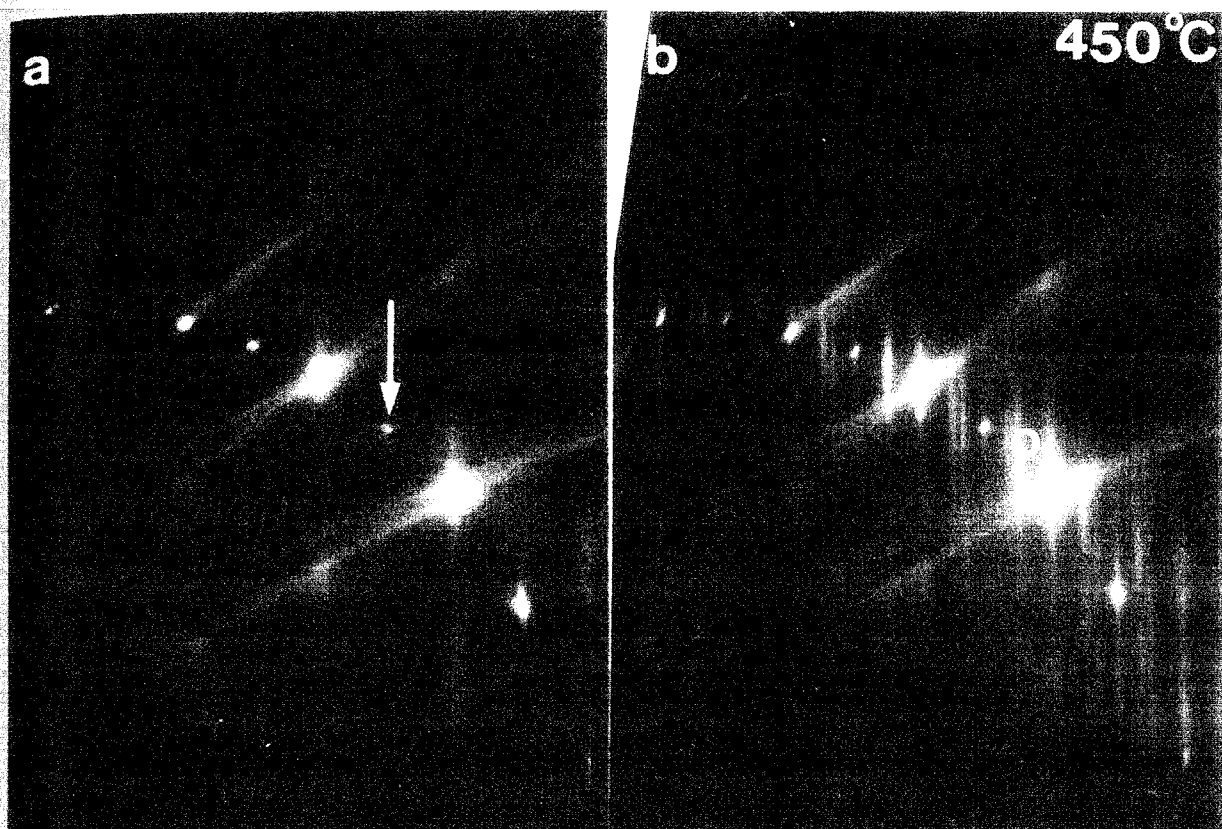


図 5 - 9 2×1 表面上に下地温度 450°C で In を 1ML 蒸着した前後の R H E E D パターン。(a) In 蒸着前、(b) In 蒸着後。

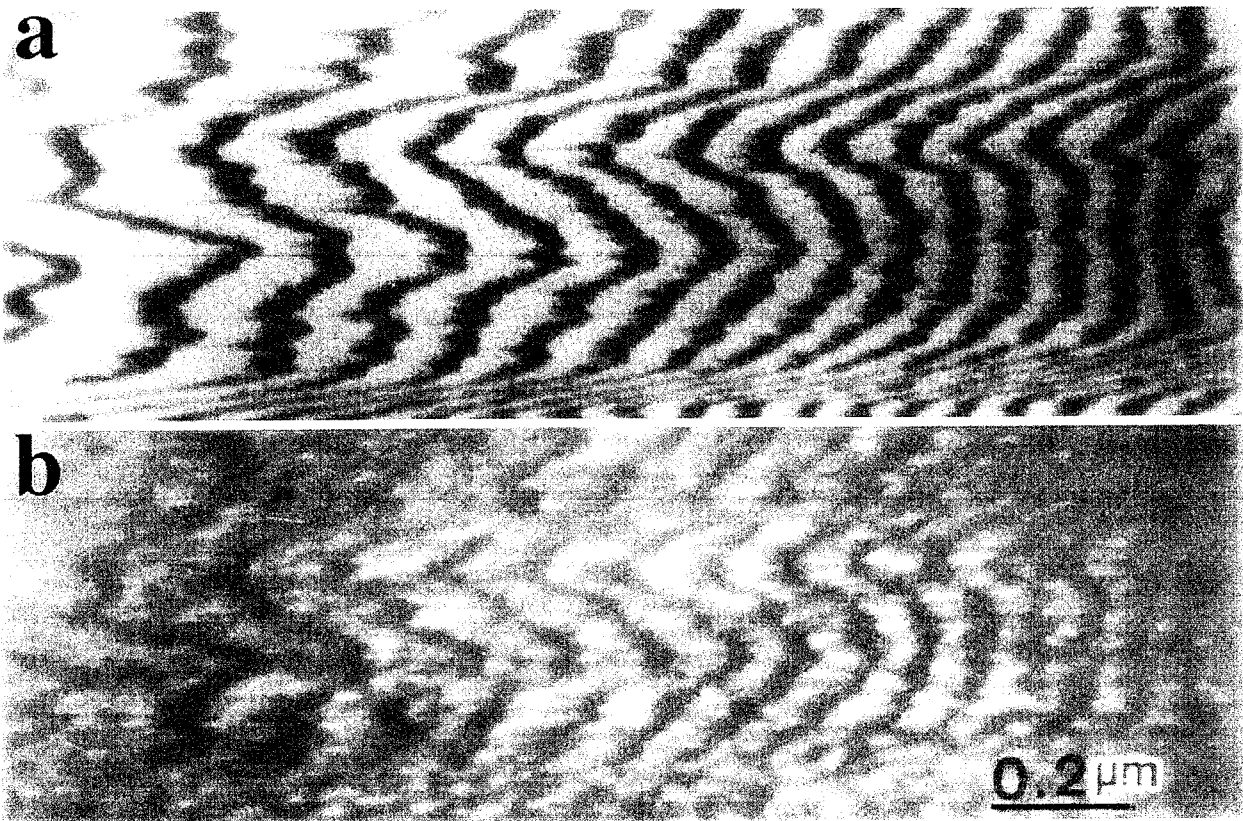


図 5 - 1 0 下地温度 450°C で 2×1 表面上に In を 1ML 程度蒸着した前後の表面の変化を示す REM 像。(a) $(1\ 1/2)$ 反射を用いて得られた暗視野像。(b) $(1\ 3/4)$ 反射を用いて得られた暗視野像。

ている
ラス、
わち、
テラス
れるが
ことに
3テラス
見比べ
変化し

図 5

REM
右側は
2ML蒸着
が見ら
4つだ
表面ス
また
ファセ
それぞ
らの角
12)面
面につ
非常に
推から
るのは
よって
うるか
が、金
から[2

図 5

ML蒸着
5 - 1
視野内
状をし
状に近
度が高
な島が
して[1
5 - 1
るで現

ている。これは、非等方的な表面構造を持つテラス((a)では 2×1 テラスと 1×2 テラス、(b)では 4×3 テラスと 3×4 テラス)が交互に現れているためである。すなわち、In蒸着前の 2×1 超構造の(a)では明るいテラスが 1×2 テラスに、また暗いテラスが 2×1 テラスに対応している。この上にInを蒸着すると 4×3 構造が形成されるが、その時の表面(b)では 4×3 テラスおよび 3×4 テラスが交互に並んでいることによる明暗のコントラストが見られる。(b)では、明るく見えるテラスが 4×3 テラスに対応し、暗く見えるテラスは 3×4 テラスに対応している。(a)と(b)を見比べると同じところが明るく見えている。従って、 2×1 テラスは 4×3 テラスに変化し、 1×2 テラスは 3×4 テラスに変化していることがわかる。

図5-11は、In吸着Si(001)表面上に、下地温度 430°C でGeを蒸着した前後のREM像である。蒸着前の(a)を見ると、像の左側は表面ステップ密度が高く、右側は上下で表面ステップ密度が低くなっているのがわかる。この表面上にGeを2ML蒸着した後の(b)では、暗く見える3次元のGeの島が数多く生成しているが見られる。よく見ると、平坦なテラス上に生成している島は矢印で指し示した4つだけであり、残りの島は全て表面ステップ上に生成している。このことは、表面ステップが3次元の島の優先核生成サイトであることを示唆している。

また、やじりで指し示した島には、ファセット面が形成されている。これらのファセット面と(001)テラスの成す角度を調べたところ、(001)面から $[110]$ 方向にそれぞれ 31° 、および 35° 傾いている面が形成されていることがわかった。これらの角度に対応する比較的指数の低い面は、それぞれ(337)または(55 12)面と(1 12)面であり、これらの面のいずれかが形成されていると考えられる。 35° 傾いた面については、それ以外には候補が見あたらないことから(112)面である可能性が非常に高いと考えられる。一方、 31° 傾いた面については、清浄Si表面からの類推からは(55 12)面であると考えられるが[19]、(55 12)面がSi表面上で形成されるのは、(55 12)表面では、 $[110]$ 方向に2倍周期の超格子構造を形成することによっているからであり、Geの表面についてはこのような高指数面が安定に存在しうかどうかについての報告は無いこと。また、Si表面についての結果ではあるが、金属の吸着により面の相対的な安定性が変化しうることがわかっていることから[20,21]、 31° 傾いた面についてはその面指数は明らかではない。

図5-12は、下地温度 480°C で、(a)清浄表面上と(b)In吸着表面上にGeを3ML蒸着したときに生成したGeの3次元島の様子を比較を示すREM像である。図5-12(a)、(b)に見られる3次元の島の形状は成長形状であるものの、図の視野内に見られる島は、(a)は(a)で、(b)は(b)でサイズによらず全て似た形状をしている。このことから、ここに見られる島の成長形状が熱力学的な平衡形状に近いと考えられる。図5-11(b)に比較して図5-12(b)では、下地温度が高くGe原子の表面拡散が大きいために生成した島の密度は低く、比較的大きな島が生成されている。また、島の側面に形成したファセット面は下地表面に対して $[110]$ 方向に約 55° 傾いていることがわかった。従って、これらの面は図5-11に見られたファセット面とは異なり、Au吸着表面上でのGeの成長のところで現れた面と同様にGe(111)面に対応している。前の章で述べたように、Inの吸

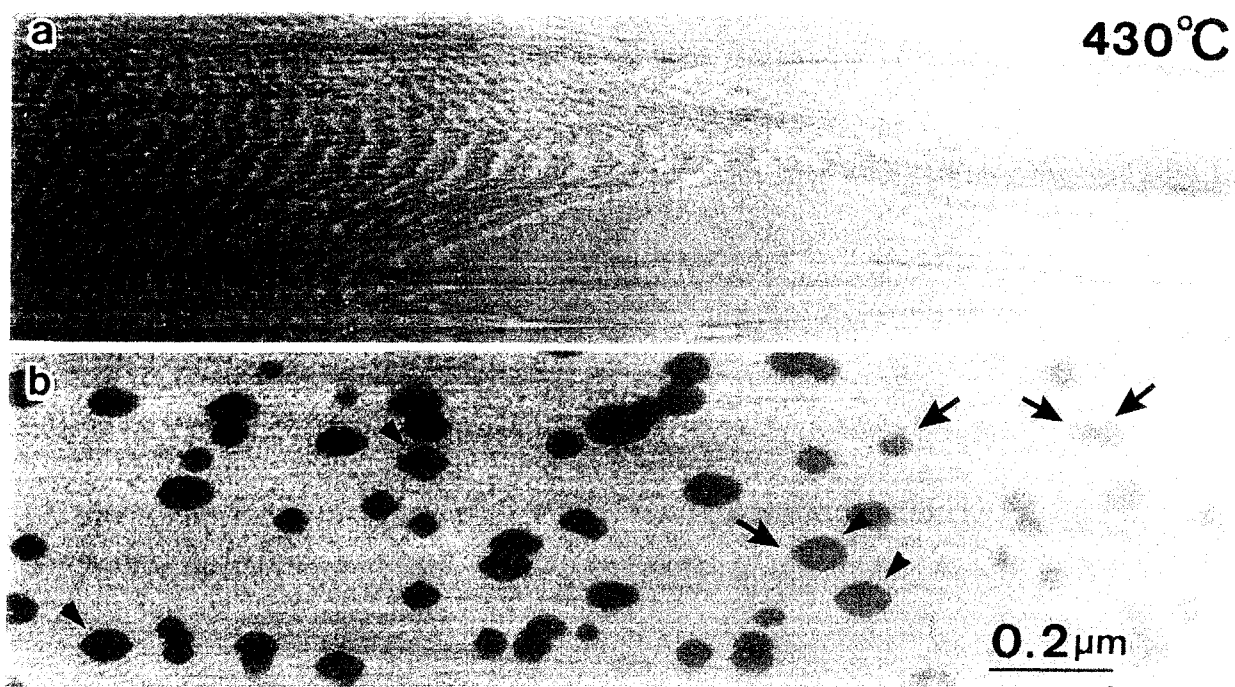


図 5 - 1 1 In 吸着 Si(001) 表面上に下地温度 430°C で Ge を蒸着した前後の REM 像である。(a) Ge 蒸着前、(b) Ge を 2ML 蒸着後の REM 像。

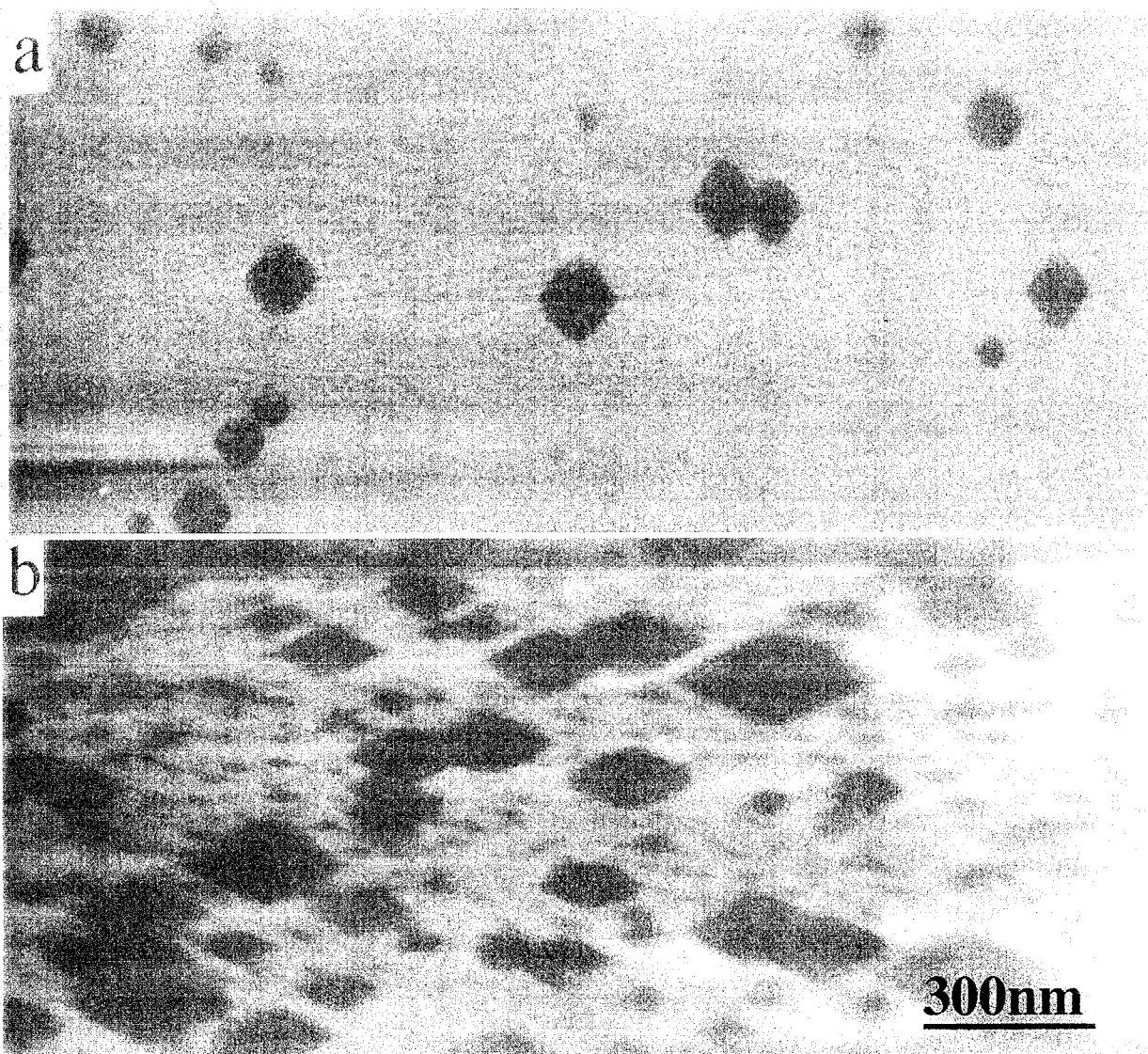


図 5 - 1 2 下地温度 480°C で (a) 清浄表面上と (b) In 吸着表面上に成長した Ge の 3 次元島の様子を示す R E M 像。

着したGeの(111)面は、ほかの面に比べて表面エネルギーが比較的低いと考えられる[22]。このため(111)面が形成されることが考えられる。しかしながら、別の論文でエネルギー的に安定であると報告されているIn吸着Ge(113)面は[4]、図5-11でも図5-12でもその形成は観察されなかった。

清浄表面上に生成した3次元の島(図5-12(a))とその形状を比較してみると、(a)の図に見られる島の形状は、(b)のIn吸着表面上でのGeの島とは異なっている。また、この図において、島の側面には平坦面が存在していることがわかる。下地の(001)と成す角度の測定からこの面は、(113)ファセットであった。このときの成長時の下地温度は図5-12(a)のそれとほぼ同じであるにもかかわらず、In吸着表面上でのGeの3次元の島の形状と異なっている。(001)清浄表面上に(113)ファセットを持つGeの島が生成することについては幾つかの報告がなされている[6]。

これらの結果からIn吸着Si(001)表面上でのGeの島の成長について以下のように考えられる。3次元の島の頂上付近の形状からIn吸着(001)面は表面エネルギーがそれほど低い面ではないことが結論できるので、これにより(111)面上での結果と異なり、(001)面を平坦にしようとする機構は働かず、(001)面上ではInの吸着によってGeの3次元核生成が抑制されることはない。この様に、Auの場合と同様にInをサーファクタントとして用いても、下地の面方位の違いによってGeの成長に及ぼす効果は大きく異なることがわかった。

Si(001)面上にInを吸着し、その上でのGeの成長の観察を行うという実験は、Eagleshamらによっても行われており[6]、図5-12で見られる島の形状と、彼らの論文に見られる島の形状とはして異なっている。この結果の不一致として考えられることは、成長条件が異なることがまず第一に挙げられる。また、本実験において観察された島のサイズに比較して、参考文献[6]で観察されている島のサイズが小さいことも理由として挙げられる。サイズの小さなGeの島においては不一致転位が導入されておらず、Geは格子歪みを島の内部に蓄えているのに対して、サイズの大きな島では、既に不一致転位が比較的高い密度で導入されており、Geの3次元の島には格子歪みがある程度緩和されていると考えられる。Geの3次元の島と下地表面との接触角を θ とすると、下地と成長膜それぞれの表面エネルギー σ_s 、 σ_g と界面のエネルギー σ_i との間には以下のような関係がある。

$$\sigma_s = \sigma_i + \sigma_g \cos \theta$$

格子歪みの緩和が進むほど、界面のエネルギーは増加すると考えられることから、島のサイズが増大するほど島と下地との接触角が大きくなると考えられ、実際に格子の緩和に伴う接触角の変化についてはその場観察の結果が報告されている。[23]。島のサイズが大きい図5-12(b)では接触角がより大きく、島のサイズが小さい参考文献中の例では接触角が小さくなっており、結果は上記の考えと一致している。このことから、両者の形状の違いは、サイズが違うことにより格子の緩和の程度が違うことによるものであると考えられる。

図5-11や図5-12を見ると、3次元の島の最上層の(001)面は、平坦な面として存在していない。これは、(001)面はエネルギー的に安定ではあるものの、

他の面
の考
から最
たは(1
アニ
ること
7)フ
が吸着
して存
いては

5.3.

Au吸
を行
① "5
600°C
した場
② 清
の理由
に吸着
一と比
(001)
③ Au
法性が
やすく
④ Au
長速度
属の吸
成する
つ人工
⑤ あ
次元の
付近に
面とは
トほど
エネル

また
法によ

他の面に比べてそれほど大きな表面エネルギーの差が無いことに起因しているものと考えられる。島の頂上の面は平坦ではなく(001)面その縁の付近では(001)面から最大約 10° 傾斜している。(001)面から約 10° 傾斜している面は、(119)面または(117)面であると考えられる。Siの(110)晶帯の様々な面指数のSi表面の高温アニールによる実験から、Siの(119)面や(117)面は比較的安定な面として存在することがわかっており[24]、0.5ML以上のSbが表面上に存在する場合に、Geの(117)ファセットが形成されるという報告がある[25]。しかしながら、Ge表面上にInが吸着した場合に、(119)面、または(117)面がエネルギー的に比較的安定な面として存在しうるか否かについては報告がなく、これらの面の相対的な安定性については今後検討する必要がある。

5.3. 第5章のまとめと今後の課題

Au吸着Si(001)面上のGeの成長の様子をREM-RHEED法によりその場観察を行い、その結果以下のことが分かった。

- ① " 5×3.2 "構造を下地基盤として用いた場合にも、 $c18$ 構造を用いた場合にも、 600°C を超える温度でGeを蒸着したばあいには4倍構造が、 600°C 以下でGeを蒸着した場合には5倍構造が形成されることが分かった。
- ② 清浄 2×1 表面上と比べてGeの3次元核生成が促進されることがわかった。その理由としては、(111)面での結果とは異なり、(001)面においては、Auが表面上に吸着した際に、(001)面の表面エネルギーが、そのほかの面指数の表面エネルギーと比較して大きな差がないために、サーファクタントの吸着により、平坦なGe(001)面を維持することができないことによると考えられる。
- ③ Au吸着表面上ではSi(001)清浄表面と比較してGe原子の表面拡散およびその違法性が促進されることで、分域境界やステップでサイズの大きなGe島が生成されやすくなることも、3次元核の生成が促進される理由であることが分かった。
- ④ Auを吸着させた表面では、表面構造の変化に伴い表面上での2次元の島の成長速度の異方性が著しく変化することがわかった。このことは、Si(001)面上に金属の吸着を行った際に、清浄表面上では得られないような非等方的な構造物を形成することが可能となることが示唆され、量子細線のような1次元的な構造を持つ人工構造物を表面上に形成できる可能性がある。
- ⑤ あらかじめAuで覆われたSi(001)表面上にGeを蒸着したときに生成したGeの3次元の島の側面に、(111)ファセットが形成した例が観察された。一方、島の頂上付近に形成する(001)ファセットのサイズは、3次元の島の側面に形成した基盤表面とは 55° の角度をなす(111)ファセットに比べて小さく、また、(111)ファセットほど平坦な面として存在しない。これは、序論で述べたように、Ge(001)の表面エネルギーが、(111)面と比較して高いことがその原因の1つとして考えられる。

また、In吸着Si(001)面上のGeの成長についてもその様子をREM-RHEED法によりその場観察を行い、その結果以下のことが分かった。

① 清浄2×1表面上と比べてGeの3次元核生成が促進されることがわかった。その理由としては、(111)面での結果とは異なり、(001)面においては、Auが表面上に吸着した際に、(001)面の表面エネルギーが、そのほかの面指数の表面エネルギーと比較して大きな差がないために、サーファクタントの吸着により、平坦なGe(001)面の存在を維持することができないことによると考えられる。

② Inの吸着により(001)面から10°程度傾いた(117)または(119)面が形成され易くなることも見出された。

一方、課題としては以下のことが挙げられる。

① Si(001)面上での”良い”サーファクタントの探索がまず挙げられる。AuもInもSi(001)面上では、サーファクタントとして用いた場合に、Geの3次元島成長を抑制することができなかったという点で、Si(111)面上での場合と異なり、”良い”サーファクタントではない。従って、他の物質をサーファクタントとして用いた研究を行い、Geの3次元島成長を抑制するような物質を探索することが重要である。特に、工業的には(001)面が成長用基板として用いられる事が多く、(001)面上で効果的なサーファクタントの探索が望まれよう。

② Inを用いた場合については、図でも示したが、サーファクタント吸着によって得られた表面に分域構造が形成され、且つそのサイズが小さいことから、一様な構造を持つ基板を用いた実験を行うことができなかった。これは、Inの脱離温度が低いことで、十分な高温での試料準備ができなかった事に関連している。この点については、Inの吸着量を知ることはできないものの、Inの脱離温度以上で十分な量のInを蒸着することによって実現可能と思われ、この点で実験方法の改良の余地があると考えられる。

③ Auを用いた場合については、Geの成長に大きな異方性が見いだされたがこの定量的な解析も行う必要がある。

④ 前章までにも課題として挙げてきたが、表面偏析等の原子素過程を明らかにする点も課題として上げられる。

参考文献

- [1] H.Minoda, Y.Tanishiro, N.Yamamoto and K.Yagi, Surf.Sci. **331-333**(1995)913.
- [2] M.Copel, M.C.Reuter, E. Kaxiras and R.M.Tromp, Phys.Rev.Lett. **63**(1989)632.
- [3] H.J.Osten, J.Klatt, g.Lippert and B.Bugiel, J.Cryst.Growth **127**(1993)296.
- [4] J.M.C.Thornton, A.A. Williams, J.M.Macdonald, R.G.van Silfhout, M.S.Finny and C. Norris, Surf.Sci. **273** (1992)1.
- [5] W.Dondl, G.Lutjering, W.Wegscheider, J.Wilhelm, R.Schorer and G Abstreiter, J.Cryst.Growth **127**(1993)440.
- [6] D.J.Eaglesham, F.C.Unterwald and D.C.Jacobson. Phys.Rev.Lett. **70**(1993)966.
- [7] K.Sakamoto, H.Matsuhata, K.Kyoya, K.Kiki and T.Sakamoto, Jpn.J.Appl.Phys. **33**(1994)2307.

[8] S.Hi
[9] T.Na
[10] D.J
[11] Y-
[12] T.K
[13] H.M
99)2363
[14] M.I
(1998) 4
[15] A.Y
[16] K.C
[17] X.F
[18] G.J
[19] T.S
[20] K.A
[21] K.A
[22] H.M
[23] M.I
[24] T.S
[25] M.I

- [8] S.Higuchi, Y.Nakanishi, Surf.Sci. **254**(1991)L465.
- [9] T.Nakayama, Y.Tanishiro and K.Takayanagi, Surf.Sci. **273**(1992)9.
- [10] D.J.Chadi, Phys.Rev.Lett. **43**(1979)43.
- [11] Y.-W.Mo, D.E.Savage, B.S.Swartzentruber and M.G.Lagally, Phys.Rev.Lett. **65**(1990)1020.
- [12] T.Kawamura, Surf. Sci. **298**(1993)331.
- [13] H.Minoda, K.Yagi, F.-J.Meyer zu Heringdorf, A.Meier, D.Kohler, M.Horn von Hoegen, Phys.Rev. **B59**(1999)2363.
- [14] M.Horn von Hoegen, H.Minoda, K.Yagi, F.J.Meyer Zu Heringdorf, A.Meier, D.Kahler, Surf.Sci. **402-404**(1998) 464.
- [15] A.Yamanaka, Y.Tanishiro and K.Yagi, Surf.Sci. **264**(1992)55.
- [16] K.Oura and T.Hanawa, Surf.Sci. **82**(1979)202.
- [17] X.F.Lin, K.J.Wan, J.C.Glueckstein and J.Nogami, Phys.Rev. **B47**(1993)3671.
- [18] G.Jayaram and L.D.Marks, Surf.Rev.Lett. **2**(1995)731.
- [19] T.Suzuki, Y.Tanishiro, H.Minoda, K.Yagi, T.Kitada, N.Shimizu, Surf.Sci. **357/358**(1997)73.
- [20] K.Aoki, H.Minoda, Y.Tanishiro and K.Yagi, Surf.Rev.Lett. **5**(1998)653.
- [21] K.Aoki, T.Suzuki, H.Minoda, Y.Tanishiro and K.Yagi, Surf.Sci. **408**(1998)101.
- [22] H.Minoda, Y.Tanishiro, N.Yamamoto and K.Yagi, Surf.Sci. **357/378**(1996)418.
- [23] M.Hammar, F.K.LeGoues, J.Tersoff, M.C.Reuter, R.M.Tromp, Surf.Sci. **349**(1996)129.
- [24] T.Suzuki and K.Yagi, Surf.Rev.Lett. **4**(1997)543.
- [25] M.Horn von Hoegen, B.H.Muller, A.Al-Falou, M.Henzler, Phys. Rev.Lett. **71**(1993)3170.

第6章 Si(001)微斜面上のAu吸着誘起ファセット形成

6.1. はじめに

第1章でも述べたように、Siの表面は、温度や結晶学的な面方位等に依存して様々な表面再構成構造を示す。表面再構成構造の形成の駆動力はその面の表面自由エネルギーを最小化させることに対応する。これは多くの場合、表面上のダングリングボンド密度を減少させることと同義である。一方、Si表面に異種金属原子が吸着することにより多くの場合表面自由エネルギーは減少し、表面電子構造は変化する。これは、Si表面上に異種金属原子が吸着した時に、多くの場合にダングリングボンド数が減少することによると考えられ、表面自由エネルギーが低下したことは、金属原子がSK成長することから容易に結論される。これは、成長初期において層状成長することは、その金属吸着表面の表面自由エネルギーが清浄Si表面のそれよりも低下することを意味しているからである。表面自由エネルギーが高くなるような系では3次元成長が起きるはずである。

(111)、(001)面といった指数の低いSi表面上では金属吸着誘起の再構成構造は広く研究されてきた。序論で述べたように、低指数のSi表面に金属が吸着する場合には、清浄表面に比べて表面エネルギーが低下すると考えられ、それ故、吸着量が少ない場合には表面は常にその平坦性を維持する。一方、低指数面から傾斜した表面、すなわち表面ステップが高い密度で存在するような表面では、ステップの存在やステップ間相互作用が表面の形態に非常に重要な役割を持っている。そのような表面上へ金属を吸着させると、表面自由エネルギーが変化するばかりではなく、ステップの自由エネルギーやステップ間相互作用も変化すると考えられる。これらの変化により、スムーズな微傾斜面、すなわち表面ステップが一様な間隔で配列しているような表面は、広く平坦な低指数面と全てのステップが集中している領域(ステップバンド領域)へと2相分離し、hill and valley構造へと変化する可能性がある[1]。この時、ステップバンド領域では狭い間隔でステップがランダムに並んで傾斜角の大きなステップバンドを形成するかもしれないし、場合によってはステップが等間隔に並び、ある決まった方位を持ったファセット領域へと変化するかもしれない。このようなhill and valley構造は、低指数面テラスの成長時のステップバンチングの際に、局所的な面方位の変化を補うために形成された高指数面上に形成される吸着誘起の表面相と(場合によっては表面再構成構造)の形成と低指数面によって安定化されると考えられる。熱平衡条件下では、ステップの存在しない表面エネルギーが低い2つの面によって構成されたhill and valley構造が形成されると考えられるが、熱平衡条件からはずれた条件で形成されたhill and valley構造は、カイネティックな効果の影響を受けるため、そのような平坦領域の広さはSi原子の表面拡散に関係していると考えられる(ただし、第3章で述べたようにSiの表面拡散は、金属の吸着によって変化を受ける)。

金属吸着誘起のステップバンチングやファセットティングは、基礎的な面から興

味を引く現象であるというばかりでなく応用面からも、自己組織化のみを用いて新しい低次元の表面構造物を作るという点で非常に興味を引く現象であり、最近、半導体の微斜面上での金属吸着誘起によるステップバンチングやファセッティングという分野に主眼をおいた研究が幾つか行われている[1-19]。

Siの低指数面から僅かに傾斜した表面やSi高指数面にAuを吸着させたときに起きるステップバンチングやファセッティングにおいてAu吸着誘起の再構成構造の形成は非常に重要な役割を演じている[4]。Si(775)面や、Si(995)面のようにAuが吸着しない場合には安定でない表面が、Auの吸着により安定化される。どちらの表面も、Si結晶に作った円筒穴の清浄表面のREM-RHEED法による観察では平坦な面として見いだされていない[20]。STMによって、Si(775)-Au表面は非常に狭い(111)テラスとステップからなる構造として観察されている。(111)テラスは、Si(111)"5×2"-Au再構成構造と似た構造をしており、(775)ファセットの狭い(111)テラスの幅は、"5×2"表面再構成の1ユニットの幅にほぼ対応している。従って、Si(775)-Auファセットは狭いSi(111)"5×2"-Auテラスが整列し、それぞれのテラスが表面ステップによって分けられていることで形成されている構造である。

最近Si(111)面上のCuの吸着による不整合構造形成に伴うステップバンチングやSi(001)微斜面上でのAg吸着誘起のステップバンチングについても詳しく研究がされている[15-18]。これらの系では必ずしも再構成構造が新たに形成されるファセット(またはステップバンド)の構造と密接に関係があるわけではない。しかしながらこれらの系では下地温度や金属の蒸着速度といった蒸着条件により形成されるファセット(またはステップバンド)のサイズや平均的な方位が変化すると報告している。

この様にステップバンチングまたはファセッティングについては幾つかの系で研究が行われているが、定量的評価はあまり多く行われていない。Si(111)微斜面上では試料加熱のための直流通電加熱によりステップバンチングが起きることは良く知られており[21]、ステップバンチング過程についての定量的な研究が、REMやSTMを用いて研究されており[22-24]、ステップバンド領域の幅が、時間の1/2乗の速さで成長すると報告している。

さらに、Si(111)微斜面では、 $1 \times 1 \rightarrow 7 \times 7$ 相転移において、 7×7 構造の形成およびその成長に伴うステップバンチングについても定量的な研究が成されているが、[25]、(111)テラスの幅は相転移とともに瞬時に飽和テラス幅に達することを報告している。その他、(111)面から $[11\bar{2}]$ 方向にオフした微斜面では、ステップ間相互作用により、表面温度の変化とともに(113)ファセットが形成されることも報告されている[26]。

本章では、Si(001)微斜面上でのAu吸着のステップバンチングとファセッティングについて、SPA-LEED法およびREM-RHEED法によって調べた結果について述べる[8]。

6.2. 実験結果および考察

6.2.1. SPA-LEED法による研究

6.2.1.1. 表面再構成構造

蒸着前の表面構造を確認するため、試料を加熱清浄化した後に室温に降温して得られた2次元のLEEDパターンを図6-1に示す。入射電子線のエネルギーは82eVであり、これは $S=2$ (2次のin phase条件:(008)ブラッグ条件)に対応している。従って、この条件では1原子層高さの異なるテラス同士からの反射波が干渉して強め合う条件になっている。図では整数次スポットが全て分裂していることから、表面のステップが等間隔に配列していることがわかる。これは、以下のように説明される。すなわち、等間隔に配列しているステップが電子線に対して位相グリッドの様に作用することにより整数次スポットが分裂するのである。スポットの分裂から表面は横方向に傾いていることがわかる。スポットの分裂の幅はLEEDパターン中でブリルアンゾーン(ここでは隣り合う整数次スポットとの間隔)の約10%程度であることがわかる。このことからテラス幅あるいは隣り合うステップ間隔は、(001)表面のユニットサイズの約十倍、すなわち約4nm程度であることがわかる。もし、 4° オフの微斜面上に、単原子高さのステップが配列した場合、その平均テラス幅は約2nmと見積もられ、先のテラス幅の見積もり4nmの1/2である。従って、表面には2原子層高さのステップがほぼ等間隔で配列していると結論される。

回折パターンには $(0\ 1/2)$ および $(0\ -1/2)$ と記したように、 $(0\ \pm 1/2)$ の位置に、2倍構造からの超格子反射が見えており表面は 2×1 構造を形成されている。それに対し、 $(\pm 1/2\ 0)$ の位置には非常に弱いストリーク状の反射が見られる。 $(0\ \pm 1/2)$ 反射を与える分域を 1×2 分域、 $(\pm 1/2\ 0)$ 反射を与える分域を 2×1 分域と呼ぶことにすると、表面の大部分は 1×2 分域で覆われており、単分域構造が形成されていることがわかる。このことは、試料表面のステップが偶数原子層高さのステップであることを示唆している。従って、先ほどのテラス幅の見積もりからの結論と矛盾しない。 $(0\ \pm 1/2)$ 反射のみが明瞭にみられることから、この優先分域は、傾斜方向に垂直の方向に2倍構造を形成しており、ダイマー列の向きは傾斜方向と平行であることがわかる。従って、表面上には主にD_Bタイプのステップが形成されていることがわかる。このことは、(001)面から 4° 程度傾いた面では単原子層高さのステップであるS_AステップとS_Bステップが交互に並ぶ構造よりも2原子層高さのステップの1つであるD_Bステップが形成される方が安定であるとの報告と一致している[27]。

図6-1(a)に1ML程度のAuを800°Cで蒸着した後に室温に急冷して撮影した2次元のLEEDパターンを示す。Si(001)表面からの整数次の(00)、(10)、(01)、(11)反射をやじりで示した。非常に多くの反射が見られており表面には複雑な超格子構造が形成されていることがわかる。また、図6-1に見られた 4° オフ表面からの反射は完全に消失している。図6-2(a)の模式図を(b)に示した。

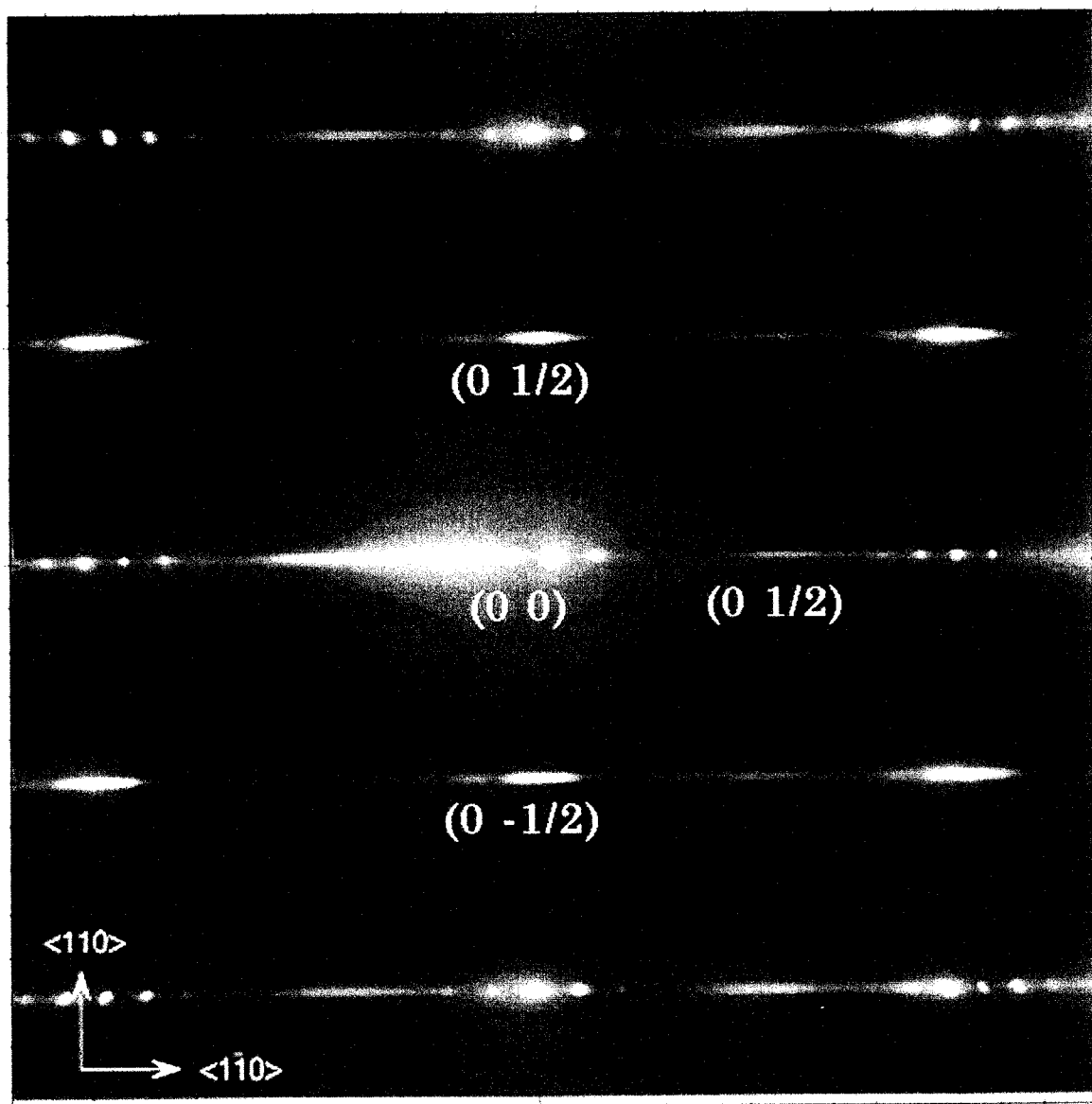


図 6 - 1 試料を加熱清浄化した後に室温に降温して得られた 2 次元の L E E D パターン。入射電子線のエネルギーは 82eV。

図 6
撮影
ル
ク
から
る。

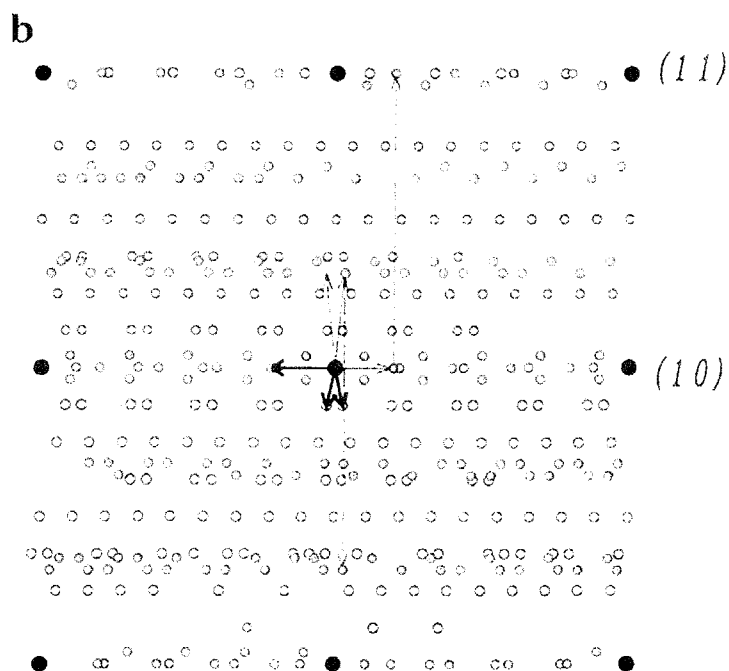
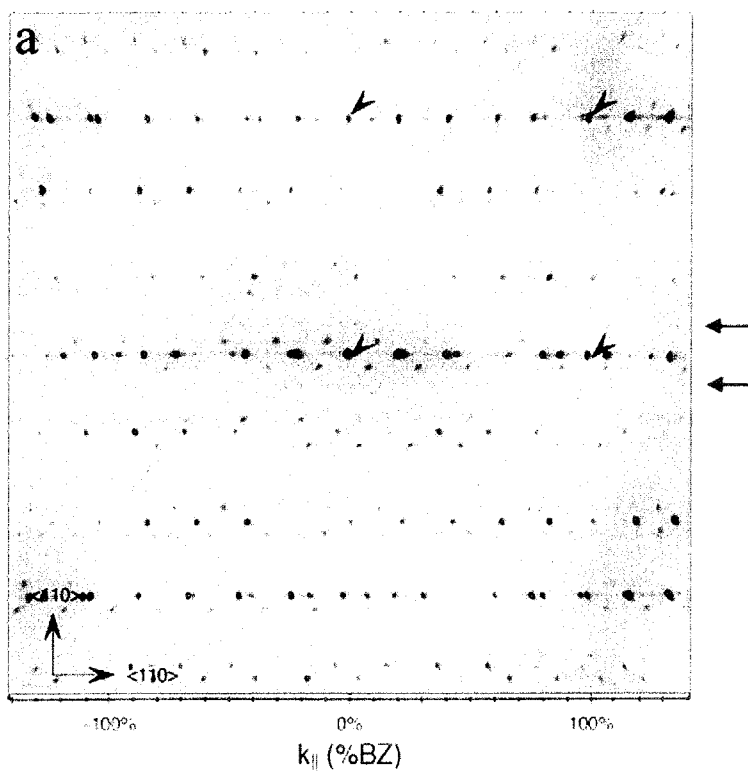


図 6 - 2 (a) 清浄表面上に 1ML 程度の Au を 800°C で蒸着した後に室温に急冷して撮影した 2 次元の L E E D パターンと、(b) (a) の模式図。模式図中の黒丸はバルク終端の Si(001) 1×1 構造からの整数次の反射を、影付きの丸は Si(001)-Au 構造からの反射を、白抜きの丸はファセット面上の Au 吸着構造からの反射を示している。

バルク終端のSi(001)1×1構造表面からの整数次の反射を黒丸で示した。以下に述べる解析の結果から影を付きの丸はSi(001)-Au構造からの反射であり、白抜き丸はファセット面上のAu吸着構造からの反射であることがわかった。

影付きの丸は(00)と(10)反射を5等分しており、(001)面上には、傾斜方向に5倍構造が形成されていることがわかる。従って、 $[1\bar{1}0]$ 方向の基本逆格子ベクトルは $(1/5\ 0)$ であり、このベクトルを水平方向の細い矢印で示した。この超格子構造の第二の逆格子基本ベクトルは2つの上向きの細い矢印の内の1つである。(b)の垂直方向に鏡面对称の軸があることから2つの等価なツイストした分域が存在する。2つのセットの基本逆格子基本ベクトルを用い、多重反射も考慮することにより、影付きの丸で示した全ての反射を形成することができる。これらのベクトルよりSi(001)-Au超格子構造は、不整合は $5 \times 3.2 R 5.7^\circ$ 構造であることがわかった。以下この構造を“ 5×3.2 ”構造と表記する。この構造は、すでに報告されているSi(001) $\sqrt{26} \times 3$ -Au構造やSi(001) 5×3 -Au構造と似ている[26-29]。しかしながら、既報の2つの構造は、この研究で見いだされた構造とは明らかに異なることを特にここで強調しておく。この違いについては後に議論する。

回折パターンの解析より、再構成構造した“ 5×3.2 ”構造の実空間のユニットセルを(001)面の 1×1 のメッシュ上に描いた図を図6-3に示す。図6-2(a)に示した2次元のLEEDパターンより明らかなように、 90° 方位の異なる“ 3.2×5 ”分域は存在していないことがわかる。“ 5×3.2 ”超格子構造には、ツイストした分域が存在し得るが、傾斜方向に対して垂直な鏡影対称面に対してツイストした分域のユニットセルも図6-3に示した。Au吸着前の清浄表面は 1×2 再構成構造を示していたことから、“ 5×3.2 ”分域は 1×2 分域上に、すなわち“ 5×3.2 ”構造の5倍方向は 2×1 構造の1倍の方向と平行に成長していると一見考えられるが、後に述べるように、“ 5×3.2 ”構造の形成過程で表面上の方位分域構造は複雑に変化している可能性があるためこの点については今後検討する必要がある。

図6-2(b)に見られるもう1つの反射のセットを白抜き丸で記してあるが、ファセット領域からの反射に対応していることが次に示す実験からわかった。どのような方位を持つファセット面が形成されているかは、ファセット面からの反射の逆空間中での位置を表面垂直方向の反射ベクトルを関数としてプロットすることにより調べることができる。図6-4は、様々なエネルギーの電子線を入射したときに、横軸が(001)面の(00)反射を通る $[1\bar{1}0]$ 方向に沿っての散乱ベクトルの表面平行成分 $k_{\parallel}$ を、縦軸が散乱ベクトルの表面垂直方向の成分 $k_{\perp}$ を示すように並べた図である。入射電子線のエネルギーは82eV($S=(008)$ ブラッグ条件)から185eV($s=3:(0012)$ ブラッグ条件)の範囲で変化している。強度はグレイスケールで示している。(a)、(b)はそれぞれ800℃と750℃でAuを蒸着した場合のプロットを示している。(a)で、垂直に延びる線は(001)面の“ 5×3.2 ”構造からの $n/5$ の反射に対応しており整数次反射の間に4本のラインが見えているのがわかる。これを(001)ロッドと呼ぶ。また、左上から右下に向かって傾いているラインが幾つか見えているが、これらはファセット面からの反射に対応している。ラインは何本も見られるものの、強度の強いラインのほとんどの傾きは平行である。これらのラ

図 6
間の

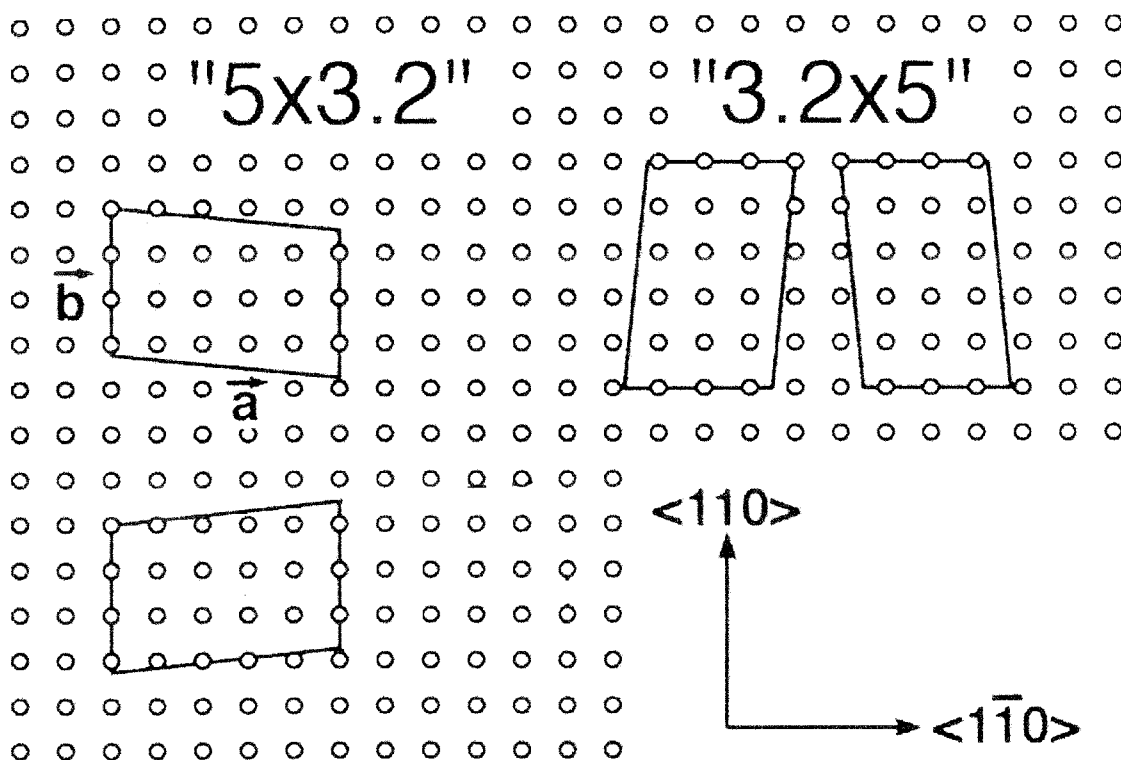


図 6 - 3 図 6 - 2 の回折パターン解析より再構成した " 5×3.2 " 構造の実空間のユニットセルを (001) 面の 1×1 のメッシュ上に描いた図。

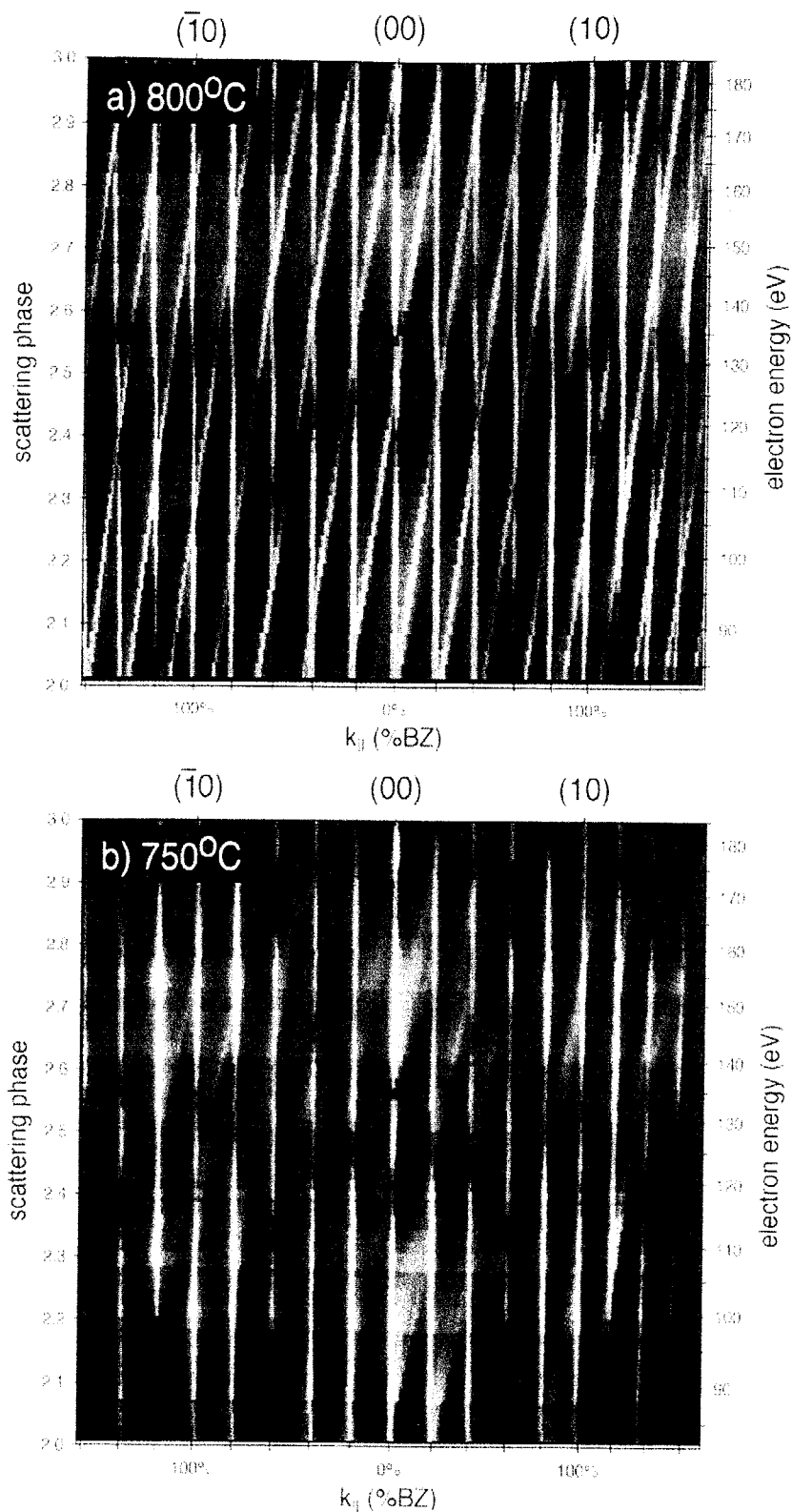


図 6-4 様々なエネルギーの電子線を入射したときに、(001)面の(00)反射を通る $[1\bar{1}0]$ 方向に沿っての散乱電子線の強度分布を記録し、それらの強度分布を縦軸が表面垂直方向の反射ベクトルが線形に変化するように並べた図。

イン
ファ
(001
なが
ッド
れる
るこ
蒸
ンが
成さ
広く
は小
1)面
ファ
セッ
形成
ファ
以
に形
10]フ
倍に
向に
1"ユ
セル
上に
に[1
のユ
あり
がわ
ット
で示
(119
をと
トセ

また
造と
は

インと(001)面からのロッドとのなす角を調べたところ約 9° で、形成されているファセットは(119)面であることがわかる。従って、表面上のほとんどの領域は(001)面と(119)面によって覆われていると結論できる。また、非常に強度が弱いながらも(001)ロッドと約 11° 傾いたラインも見えておりそれは(117)面からのロッドに対応している。(119)ロッドも(001)ロッドも広がり無くシャープに見られることから、この装置の干渉距離である100nm程度以上にわたって秩序化していることがわかる。

蒸着温度の低い時に得られた(b)では、(001)ロッド以外に3方向に傾いたラインが見えている。上記と同様の解析の結果、(119)、(117)、(115)ファセットが形成されていることがわかった。ここで、ファセットのロッドは(a)に比べて幅が広く、強度も弱いことがわかる。このことは、ファセットのサイズが低温蒸着では小さいことを意味している。今回実験を行った 750°C から 845°C の範囲で、(001)面の他に(115)、(117)、(119)ファセットが形成されたが、低温ほど1つ1つのファセット領域のサイズが小さかった。また、 800°C 以上の温度でのみ(119)ファセットのみが形成されたが(117)ファセットのみ、或いは(115)ファセットのみが形成される温度領域は見いだされなかった。このことから、上記の3つの方位のファセットの内(119)ファセットがエネルギー的に最も安定であることが分かった。

以上のことから、図6-2(b)で白抜きの丸で示した超格子反射は、(119)面上に形成された超格子構造からの反射であることがわかる。この超格子反射は、 $[110]$ 方向の間隔を実空間での周期に直すとバルク終端(001)面の 1×1 構造の約4.5倍に相当していることから(119)面からの反射であることが結論でき、 $[110]$ 方向には1倍の構造が形成されていることを示している。図6-5に(119)面の 1×1 ユニットセルを示した。ここで、**a**と**b**は再構成していない(119)面のユニットセルに対する基本ベクトルである。図6-2(a)で横向きの矢印で指し示した列上に $1/8$ 次の反射が狭い間隔で多数並んでいるのが見られる。これは、(119)面上に $[110]$ 方向に8倍の構造が形成されていることを反映している。逆格子空間中のユニットベクトルは、(b)に水平方向の太い矢印と下向きの矢印の内の1つであり、(001)面上の超格子構造と同様に2つのツイストした分域が存在しうることがわかる。これらの逆格子空間でのユニットベクトルから考えられる(119)ファセット面上の超格子構造の実空間のユニットセルを図6-5の平行四辺形ABCDで示した。しかしながら、(119)面上ではAとBは等価なサイトではないことから(119)面の超格子構造のユニットセルとしては、より大きな平行四辺形AB'C'Dをとるべきであり、この平行四辺形が(119)面上に形成された超格子構造のユニットセルである。この超格子構造は、行列表示で表すと

$$\begin{pmatrix} 8 & 0 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}$$

またはそのツイストした分域構造である。簡単のため、この構造を以下 8×2 構造と表記することにする。蒸着条件の細かな相違により 4×2 構造、行列表示では

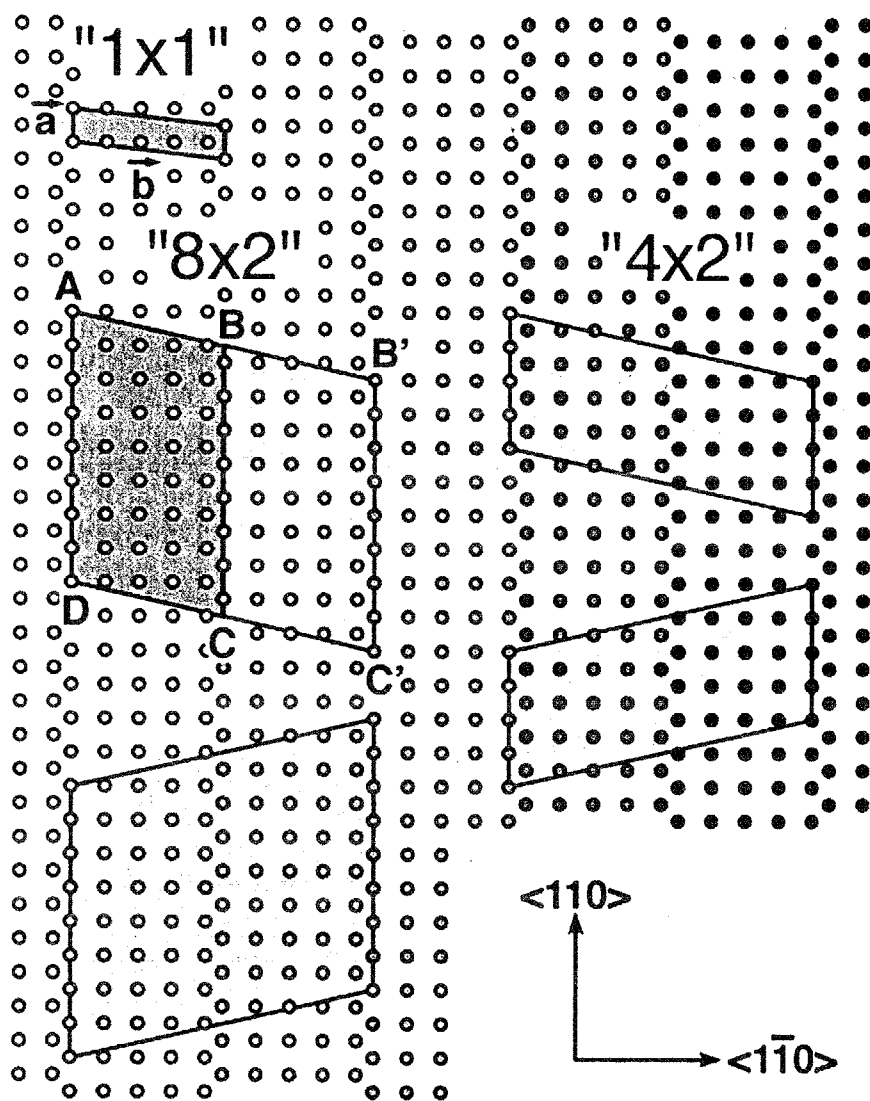


図 6 - 5 (119)面の"1×1"ユニットセルと図 6 - 2 (a)の解析から求めた(119)面上の再構成構造のユニットセル。

とそ
られ
"8×
って
(1
面上
なか
ある
み超
従
 $\sqrt{26}$
るが
した
た。
熱し
2"構
され
3.2"
図
で加
この
すな
る反
報告
り従
理に
2
度の
表面
方向
が存
向き
よう
ステ
密度
り小
図
ール

$$\begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}$$

とそのツイストした分域が形成される。すなわち[110]方向には $n/8$ 次の反射は見られず $n/4$ 次の反射のみが見られる。それぞれを図6-5に示した。しかしながら、 8×2 構造と 4×2 構造が形成される蒸着条件の細かな相違については良くわかっていない。

(119)面上には、上で述べたような複雑な構造が観察されたのに対して、(117)面上の超格子構造からの反射が、2次元のLEEDパターン中に観察された例はなかった。図6-4(b)で述べた3種類のファセットのうち(119)面が再安定面であることを先に述べたが、(119)面がより安定である主な理由は、(119)面上にのみ超格子構造が形成されるからであると考えられる。

従来の研究では、(001)面上にAuが吸着して得られる構造としては、 $\sqrt{26} \times 1$ 、 $\sqrt{26} \times 3$ 、 5×3 構造が報告されている。一方、本研究では、これらの構造と似ているが、これらの構造とは異なる 5×3.2 構造がこの系で形成されることを見いだした。当初、この構造の違いは、試料の作成の仕方の違いによると考えられていた。すなわち、先の3種類の構造はAuを室温蒸着した後に、 700°C 以上の高温に加熱した後に形成されると報告されていたのに対し、本研究で見いだされた 5×3.2 構造は、 750°C 以上の高温で加熱したSi(001)表面上にAuを蒸着したときに形成された。そこで、Auを室温蒸着し、その後徐々に昇温していくという方法で 5×3.2 構造が形成されることが無いのかどうかを確認するために実験を行った。

図6-6は、Si(001) 4° オフの表面上に、室温でAuを蒸着した後に 850°C 程度まで加熱した後に得られた表面再構成構造を示す2次元のLEEDパターンである。このパターンは、図6-2(a)と非常によく似たパターンであることがわかる。すなわち、(119)ファセット上に形成された 8×2 構造からの反射の他にみえている反射は、不整合構造である 5×3.2 構造からの反射であり、この表面には従来報告されている3種類の整合構造は形成されていない。この結果は、再現性があり従来報告されていた 5×3 構造や $\sqrt{26} \times 3$ 構造は、Auの室温蒸着とその試料の熱処理によって1度も形成されなかった。

2つの結果の違いを説明する理由の1つとして基板のSi表面上でのステップ密度の違いにより、下地の歪みの程度が異なるということが考えられる。(001)清浄表面上では、ダイマー構造が形成されており、表面層はダイマーの向きに平行な方向に圧縮応力がかかっていることは良く知られている。この表面に、ステップが存在し、 90° 分域が交互に現れることにより各テラスにかかる1軸性の応力の向きがステップを境に 90° 回転することでマクロな歪みが緩和されている。このような表面上に形成された構造は、下地表面の歪みの影響を受けると考えられ、ステップの密度が低いほどその影響が高くなると考えられる。従って、ステップ密度の違いにより形成される構造が変化する可能性がある。そこで、傾斜角がより小さく、ステップ密度が低い表面を下地表面として用いて同様な観察を行った。

図6-7は、 0.5° オフの表面上にAuを室温で蒸着し、アニールしたときのアニール温度の違いによる表面構造の変化の様子を示した一連の2次元のLEEDパ

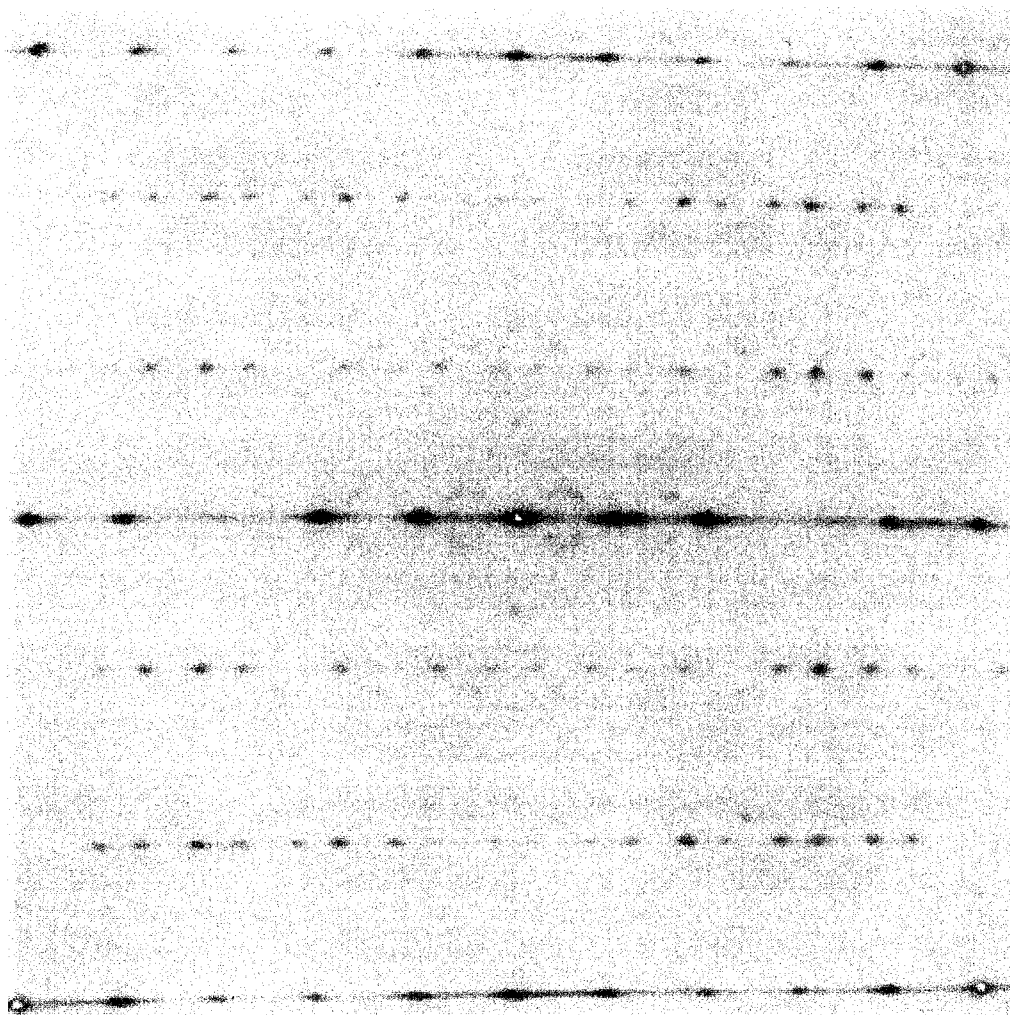


図 6 - 6 $\text{Si}(001)4^\circ$ オフの表面上に、室温でAuを蒸着した後に850℃程度まで加熱した後に得られた表面再構成構造を示す2次元のLEEDパターン。

図 6 -
温度の
ン。(

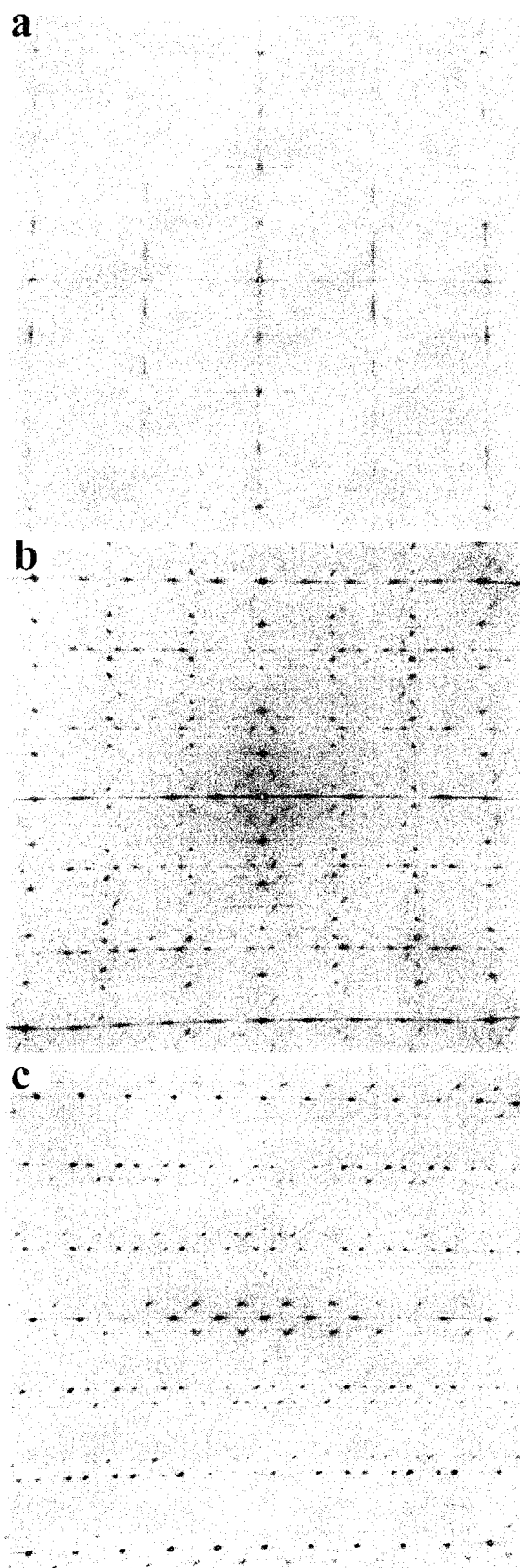


図 6 - 7 0.5° オフの表面上にAuを室温で蒸着し、アニールしたときのアニール温度の違いによる表面構造の変化の様子を示した一連の2次元のLEEDパターン。(a)-(c)のアニール温度は、約 650°C 、 800°C 、 870°C 。

ターンである。全てのLEEDパターンは、望みの温度まで加熱した後に室温まで温度を下げて撮影された。図(a)は、室温でAu蒸着後約650°Cまでアニールしたときに得られたLEEDパターンである。c8×2構造が形成されているのがわかる。この試料を800°C程度までアニールした後に撮影したLEEDパターン(b)を見るとc8×2構造からの反射は消失し、2方位の"5×3.2"不整合構造が形成されていることがわかる。更にアニール温度を上げて870°Cでアニールした後の表面からのLEEDパターンでは、1つの方位の"5×3.2"不整合構造は消失していることがわかる。高温でも残っている分域の方位は、5倍方向が傾斜方向と平行となっており、4°オフのサンプルでの結果と一致している。これは、傾斜角度が0.5°と小さなこの試料でも、傾斜による対称性の乱れが存在しており、Au原子やSi原子の表面拡散の非等方性や"5×3.2"構造の成長速度の非等方性により単方位分域構造が形成されたと考えられる。何れにせよ、Auの室温蒸着後のアニールにより形成される構造自身には、表面上のステップ密度の影響はなく、その分域構造についてのみステップの影響があると言うことができる。

今まで述べてきた実験結果から、高温相において形成される構造は $\sqrt{26} \times 3$ 構造や 5×3 構造のような整合構造ではなく、不整合構造である"5×3.2"構造であることが強く示唆される。このことを確認するために、Auの室温蒸着後に熱処理を行うにあたり、表面上に形成される再構成構造が下地温度の変化によりどのように変化するかを、電子線散乱強度を昇温中に連続的にその場観察を行うことにより調べた。図6-8は、0.5°オフの試料表面上にAu蒸着後、試料を連続的に昇温していった際の表面再構成構造の変化を示す図である。観察は、ファセットの方位を調べるのと同じように、(001)面の(00)ロッドを通り、(10)ロッドから(-1 0)ロッドの間を $[1\bar{1}0]$ 方向に沿ってのLEEDパターンの散乱強度分布を測定することにより行った((a))。同時に、(b)には(a)と垂直方向の1次元の反射強度分布の温度変化を示している。測定は以下の手順で行った。入射電子線のエネルギーを一定に保ち、強度分布(a)を測定した直後に(b)の測定を行い、その直後に試料温度を少し上げ、その温度で同様の測定を行うといった測定を連続的に繰り返して行った。1つの測定には22~23秒を要しており、従って、同じ温度(電流値)で45秒程度保持していることになる。縦軸は温度に対応しているが、温度の校正は光学パイロメーターを用いたので、700°C以下の温度については精確ではない。測定は600°C程度から開始した。反射の極大の数および位置が温度の変化とともに変化していることがわかる。700°C付近では、(a)に反射の極大の数が4個あり、ほぼ等間隔に並んでいることからc8×2構造が形成されていると考えられる。更に、昇温するとc8×2構造からの反射が消失し、図の白黒の矢印で示したように5倍構造からの反射が(a)にも(b)にも見られる。その後、加熱温度を上げて900°C程度まで昇温すると、(b)には5倍構造からの反射は見られなくなり、5倍構造は単方位分域の構造へと変化することがわかる。この結果は、今までの結果と一致している。ここで注意すべき点は、(a)にも(b)にも、どの温度領域においても3倍構造に対応する反射が見られないことである。すなわち、この系では、アニールによって3倍構造が形成されることがないことを示している。また、先に示し

(a)

図 6
の表
度変

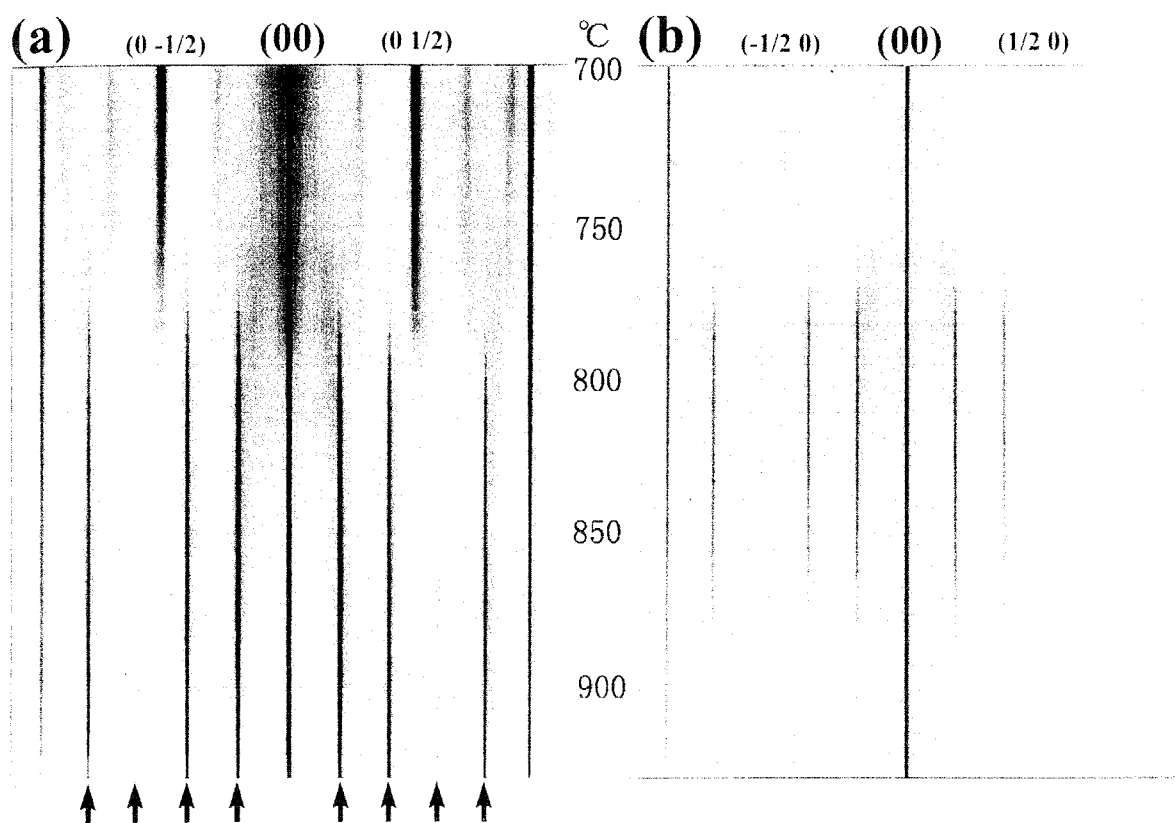


図 6 - 8 0.5° オフの試料表面上に Au 蒸着後、試料を連続的に昇温していった際の表面再構成構造の変化を示す図。(a) 試料のオフ方向に沿っての強度分布の温度変化、(b) オフ方向と垂直方向に沿っての強度分布の温度変化。

たように、5倍構造からの反射が見られる段階で試料表面を室温まで降温すると、得られる回折パターンには" 5×3.2 "構造を示すパターンが現れる。これらの実験事実、この系で形成される5倍構造は不整合構造であり、 5×3 構造や $\sqrt{26} \times 3$ 構造が形成されておらず、" 5×3.2 "構造であることを示している。すなわち、Si(001)表面上にAuを吸着することによって得られる高温での安定な表面再構成構造は" 5×3.2 "構造であることが結論される。

ここで、本論文で今まで述べてきた結果と従来の報告における結果との違いを考察する。Ouraらの報告にもあるように、 $\sqrt{26} \times 3$ (または $\sqrt{26} \times 1$)構造や 5×3 構造は、Auを室温でSi(001)面に蒸着し、その後試料をアニールすることにより形成されると報告されてきた。第1章で示した参考文献に与えられた状態図を見てもわかるように、これらの構造はAuの蒸着量のわずかの違いや下地温度のわずかの違いには影響を受けず、ごく狭い温度範囲やごく狭い蒸着量の範囲でのみ $\sqrt{26} \times 3$ 構造が形成されるとは考え難い。 $\sqrt{26} \times 3$ 構造と" 5×3.2 "構造のLEEDパターンが非常によく似ていることから、 $\sqrt{26} \times 3$ 構造は" 5×3.2 "構造の解析の誤りによって導き出された構造であると考えられる。

従来の観察と同様な強度分布をもつ2次元のLEEDパターンを図6-9(a)に、同じパターンをlogスケールで示したものの(図6-6と同じ図)を(b)に示した。この図から明らかなように、(b)では明瞭に見られる多くの散乱波が(a)ではあまり明瞭には見られていない。また、注意すべき点は、整数次の反射の近傍に見られているような、 $3/3.2$ 次の反射の多くは(a)では見ることはできず、 $1/3.2$ 次や $2/3.2$ 次の反射の間隔を非常に慎重に測定しないと、この構造が不整合構造であることは導き出せない。しかも、従来の観察に用いられている方法は、蛍光板上に写ったLEEDパターンを写真撮影すると云う方法であり、この様な測定においては、LEED反射強度をlinearスケールで表示してある(a)の様に観察可能な反射の数が少ないことから、誤った結論を引き出しやすいと考えられる。また、一般にLEEDパターンは用いる電子線の波長が長いことから、LEEDパターンにおいて、中心から大きく離れたところでは歪みが大きいことと、観察可能な反射の数が少なかったことと合わせて、誤った結論を導きやすいと考えられる。

同様な実験条件で得られた表面構造のTED観察も行われている[30]。この場合は回折パターンの歪みはほとんど無いが、やはり観察可能な反射の数は非常に少ない。更に、参考文献中の $1/3.2$ 次、および $2/3.2$ 次に対応する反射の位置を精確に再測定したところ、やはりこれらの反射は、 $1/3$ 次や $2/3$ 次の反射ではないことがわかった。(測定結果は $1/3$ 次に近い位置に存在する反射の位置は表面ブリルアンゾーンの約31%の線上にのっており、これは、 $1/3.2$ の位置に対応している。)

また、STMによる観察結果から $\sqrt{26} \times 3$ 構造や 5×3 構造のユニットセルに対応する構造について議論されているが、これについて議論している参考文献では、 $\sqrt{26} \times 3$ 構造と 5×3 構造のユニットセル中の輝点の配列について議論しているものの、ユニットセルの大きさについては議論していない。STM像だけで、この区別を行うのは困難であると考えられることから、この結果は本論文で述べた結論

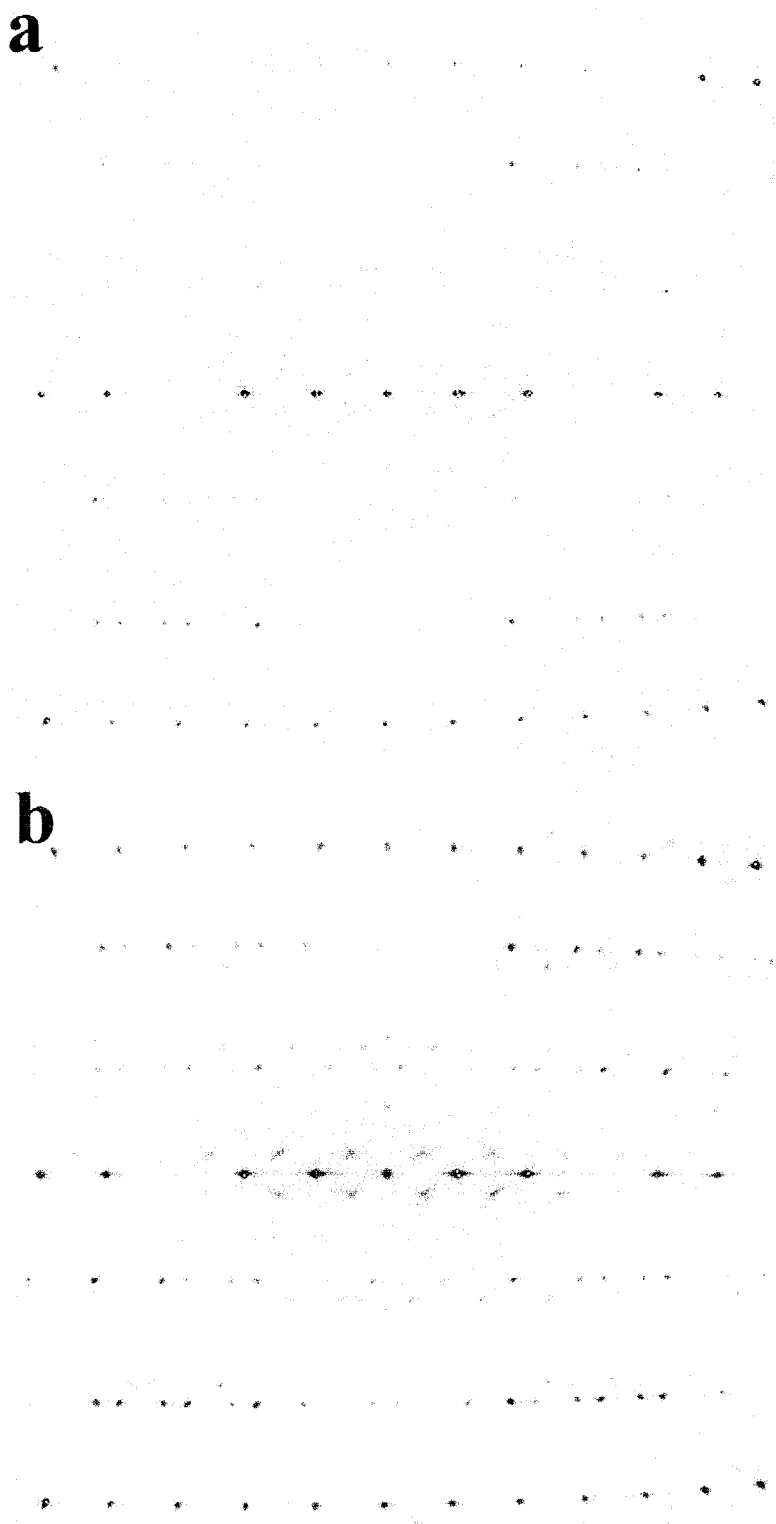


図 6 - 9 従来の観察方法と今回の観察方法により得られる 2 次元の L E E D パターンの比較。(a)強度分布をliner スケールで表示した場合。(b)強度分布をlog スケールで表示した場合。

と直接的に矛盾するものではない。また、最近、STM観察により 5×3.2 構造は、 5×3 ユニットを持つ領域と $\sqrt{26} \times 3$ ユニットを持つ領域とが準周期的に共存し、分全体として不整合構造を形成することで説明できると報告している[31]。

以上のことから、Au吸着Si(001)面上の再構成構造としては、高温相については、 5×3 構造や $\sqrt{26} \times 3$ 構造の様な整合構造は表面全体には形成されず、 5×3.2 不整合構造が形成されると結論できる。

6.2.1.2. 形態変化のカイネティクス

前節では、(001)面上や(119)面上に高温でAuが吸着することによって形成される再構成構造について議論した。ここでは、 1×2 超格子構造が表面上に形成されているSi(001)微傾斜面が、平坦な(001)面とファセット面が交互に並ぶhill and valley構造に形態変化する様子をSPA-LEED法を用いて実時間観察を行った。この時、入射電子線源としてはexternal gunを用いた。この電子銃は、第2章で述べたように、表面から 60° の角度で電子線を入射するようになっている[32]。

Au蒸着に伴う形態変化を調べる手法を確立し、形態変化を詳細に調べた。その手法は以下の通りである。(00)を通り、 $[1\bar{1}0]$ 方向に沿っての散乱電子線の強度分布をAu蒸着中に連続的に観察することによって表面形態変化を詳細に調べることができる。この時、 $S=0.95$ の条件に対応する用いた入射電子線のエネルギー(96 eV)を用いて観察を行った。この時に用いる位相条件は形態変化の詳しい観察には非常に重要である。例えばin phaseの条件(S =整数)を用いた場合には、(001)面からの反射とステップバンドやファセット面からの反射が重なってしまい、ファセットが形成されたか否かや、ステップバンチングが起きたかどうかを知ることはできない。一方、位相条件をout of phaseの条件にしてしまうと、ステップバンドやファセット面からの反射が(00)の位置から大きくはずれてしまい、 $k_{\parallel}$ の広い範囲で強度分布を測定する必要が生じ、その結果分解能が悪くなり、ステップバンドやファセット面からの反射の位置を詳しく同定することが難しくなる。そこで、ここでは $S=0.95$ の条件を選んだ($S=1$ は(004)ブラッグ条件に相当)。

Au蒸着中に(00)反射を通して $[1\bar{1}0]$ 方向に沿っての反射強度をグレイスケールで示したものを図6-10に示した。横軸は $k_{\parallel}$ を、縦軸は下向きに蒸着時間を表している。Au蒸着中の強度分布の変化、すなわち表面形態の変化は以下に述べる4つの段階に分類できると考えられる。

第1段階： $t = t_0$ から t_1 まで

4° オフの微斜面からの分裂した(00)反射がAu蒸着前に見られる。それらの反射をA、Bで示した。Au蒸着の初期には反射Aの強度が増加することがわかる。この増加は、表面再構成構造の変化はないが、表面上のAu原子の密度がAuの蒸着に伴って増加したため、表面の反射能が増加したことによると考えられる。さらに、Auの吸着量は時間と共に線形に増加すると考えられるものの、反射の位置やピークの幅がAu蒸着により変化しないことより、この段階では表面の形態変化はない

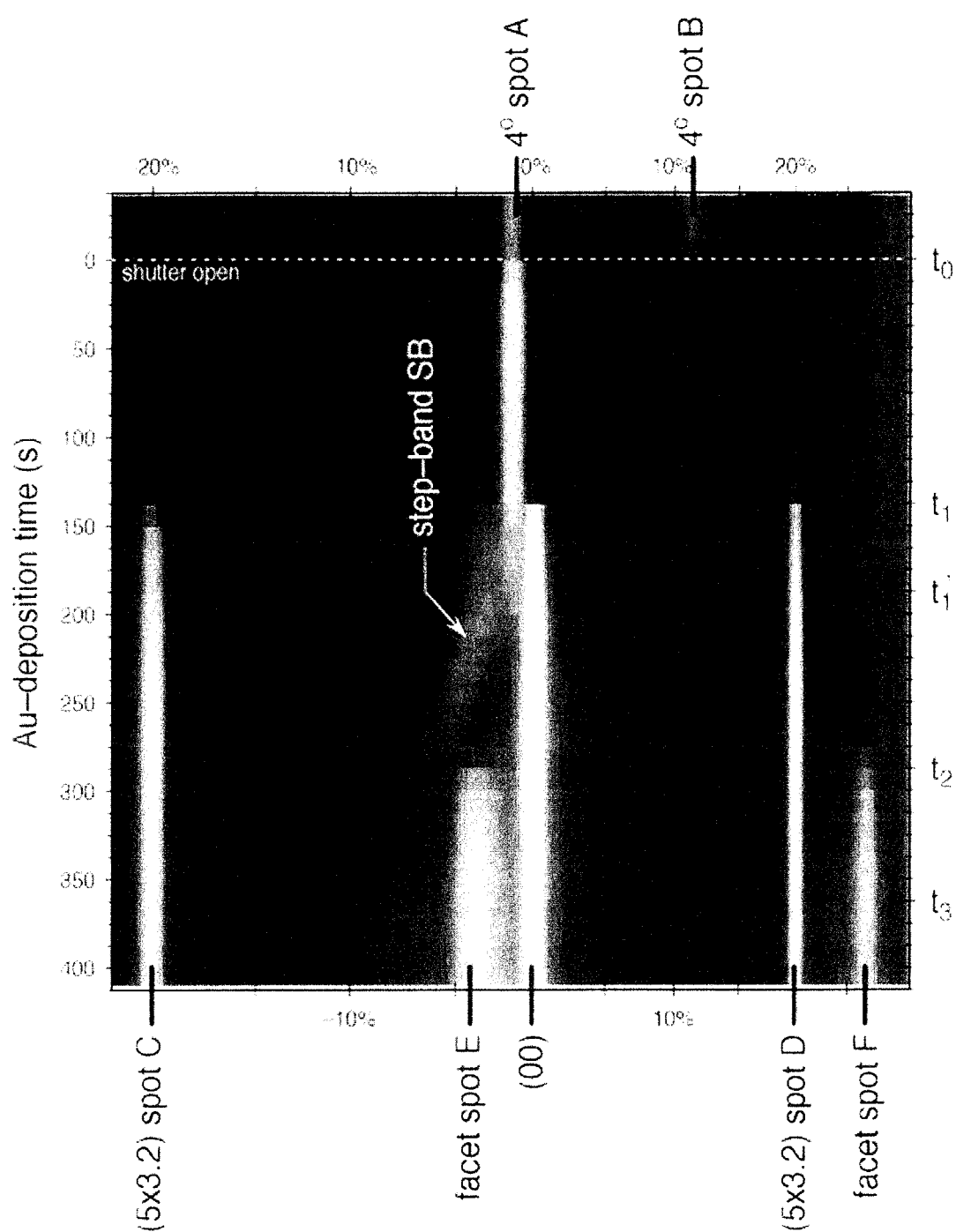


図 6 - 1 0 Au蒸着中に(00)反射を通して $[1\bar{1}0]$ 方向に沿っての反射強度をグレイスケールで示した図。横軸は $k//$ を、縦軸は下向きに蒸着時間を表している。

事が分かる。

第2段階： $t = t_1$ から t_1' まで

Auが、ある臨界膜厚を越えた段階で($t = t_1$)、突然新しい反射が現れる。これらの新しい反射のうち、このプロットのほぼ中央に現れている反射は(001)面の(00)反射に対応している。それと同時に、 $\text{Si}(001)''5 \times 3.2$ 再構成構造からの反射が表面ブリルアンゾーンの+20%と-20%の位置に見られる(簡単のため $\pm 20\%$ S B Zと書くことにする)。それらの反射をそれぞれCとDで示した。さらに、これらの反射の出現と同時に散漫な反射(S Bで示す)が反射Aの左側に現れる。この観察条件では、入射電子線の方法が表面垂直方向から傾いているために、 $k_{\parallel}$ に対する水平方向のスケールは逆格子と線形関係にはなっていない。

" 5×3.2 "超格子構造の形成が始まると同時に(001)の平坦面の核生成が始まることを強調しておく。これは、" 5×3.2 "超格子構造の形成が平坦な(001)テラスの核生成の駆動力を生み出す原因となっていることを意味している。すなわち、" 5×3.2 "超格子構造の形成により(001)面の表面自由エネルギーが低下し、それによる系のエネルギーの利得が、微斜面を(001)平坦面とステップバンド領域への2相分離、或いは、次に述べるステップバンチングの駆動力になっていることが結論できる。" 5×3.2 "超格子構造の出現と同時に現れるS Bで表した散漫な反射は(001)平坦面の形成によりステップがバンチングした領域、すなわち初期の表面である 4° オフの表面より $[1\bar{1}0]$ 方向に大きく傾いたステップバンドからの反射に対応していると考えられる。

Auの蒸着量を増やすと、(00)スポットと、" 5×3.2 "超格子構造領域からの反射C、Dの強度が増加する。同時に蒸着前のはじめの表面である 4° オフの表面からの反射AとBの強度は減衰し、 $t = t_1'$ において消失する。このとき散漫な反射S Bの位置は変化していない。このことは、ステップバンドの平均的な傾きは変化していないことを意味する。反射S Bの中心地位置から、ステップバンドの平均の傾きは約 8° と見積もられた。この角度は、初期の傾斜角 4° の倍の値である。この第2段階は、(001)平坦面の核形成とその成長により蒸着前の平均的に 4° 傾いていた表面が、平坦面(傾き 0° の面)と 8° 傾いた面に2相分離していく段階と考えられる。しかしながら、S Bで示す反射が散漫で、その幅が大きく広がっていることから、ステップバンドはある特別な決まった傾きを有しているわけではなく、従って、後に述べるようにある決まった方位を持つファセット面が形成されているわけではないと考えられる。

第3段階： $t = t_1'$ から t_2 まで

4° オフの領域からの反射Aの消失と共に散漫反射S Bの位置が(00)反射の位置から徐々にかつ連続的に遠ざかっていくのがわかる。このことから、反射S Bはある決まった面を持つファセット面からのものではなくステップが密に詰まって配列している領域であるステップバンドからの反射であると考えることができる。Auの蒸着量の増加に伴う反射S Bの連続的な変化は、ステップバンドの平均傾斜角の増加に対応しており、その角度は 8° から 14° まで増加していく。反射S Bの位置の変化と同時に、(00)反射や超格子反射の強度がわずかに増加しており、そ

の増加
面から
の面積
構造
ブが集
結果と
第4段
 $t =$
が現れ
その強
面から
のファ
(00)ス
ファセ
ある。
いてい
ステッ
の面で
につい
試料
狭くな
造領域
からも
図6
リニア
スポッ
として
造因子
べた異
(00)反
3.2"構
を境に
増加す
ている
 $t =$
すなわ
域の面
う微か
度は減
図6

の増加は $t = t_2$ で飽和点に達する。これらの変化は以下のように説明できる。表面から 4° オフの領域が消失し完全に2相に分離した後も 5×3.2 超格子構造領域の面積が益々増大した方がエネルギー的に得であると考えられるため、 5×3.2 構造領域である(001)平坦テラスは益々その面積を増やしていく。その結果ステップが集中している領域であるステップバンド内の平均ステップ間隔が狭くなり、結果としてステップバンドの平均的な傾きが増大していくと考えられる。

第4段階： $t = t_2$ から t_3 まで

$t = t_2$ でステップバンドからの反射SBが消失し、E、Fで示した新しい反射が現れる。これらの新しい反射は、Auの蒸着量を増やしてもその位置を変えずにその強度が増加することから、この反射はある決まった面方位を持つファセット面からの反射であることが結論できる。ここで、興味深いことは、 k_z 空間中でのファセットからの反射の位置がステップバンドからの反射SBの位置と異なり、(00)スポットの位置に近付いていることである。この変化は、ステップバンドがファセット面に変化する際に、その傾きが瞬時に減少するとしてのみ説明可能である。すなわち(001)面から約 14° 傾いたステップバンドが、(001)面から約 9° 傾いているファセット、すなわち(119)面へと変化したことになる。形態変化に伴うステップバンドからの反射の位置のオーバーシュートは、(113)面と(114)面の間の面での温度変化に伴う形態変化においても報告されているが[33,34]、この変化については後に議論する。

試料表面の平均的な傾き角 4° が保存されることから(001)平坦面はこの段階で狭くなることになる。またこのことは後に示すように、(00)反射や、 5×3.2 構造領域からの反射C、Dの強度が、 $t = t_2$ から t_3 の間に、微かに減少することからも確認することができる。

図6-10で見られる幾つかの反射の積分強度を、Auの蒸着時間の関数としてリニアスケールでプロットしたグラフを図6-11に示す。それぞれのLEEDスポットの強度は任意スケールで相対的に示しているが、それぞれは第ゼロ近似として、それぞれの構造を有する領域の面積とそれぞれの構造の電子線回折の構造因子(これはわかっていない)の積に比例していると考えられる。まず、上で述べた異なる段階が明瞭に分かれていることがわかる。Auの蒸着量の増加に伴う、(00)反射、および 5×3.2 構造からの反射強度が突然変化し始めることは、 5×3.2 構造領域の核形成と成長、それに伴う(001)平坦領域の増加が、ある臨界膜厚を境に始まることを反映している。また、上記の反射強度が時間に対して単調に増加することは、Auの吸着量に比例して(001)平坦領域が拡大していることを表している。

$t = t_2$ の後のファセッティング過程は、以下のように説明することができる。すなわち、第2の臨界膜厚を越えた後、Auの蒸着量の増加に伴ってファセット領域の面積が増大している。同時に、ステップバンドからファセットへの変化に伴う微かな(001)平坦領域の減少とともに、(00)反射や 5×3.2 構造からの反射の強度は減少する。

図6-12に、Au蒸着に伴う表面形態の変化の様子を模式的に示した。(a)は

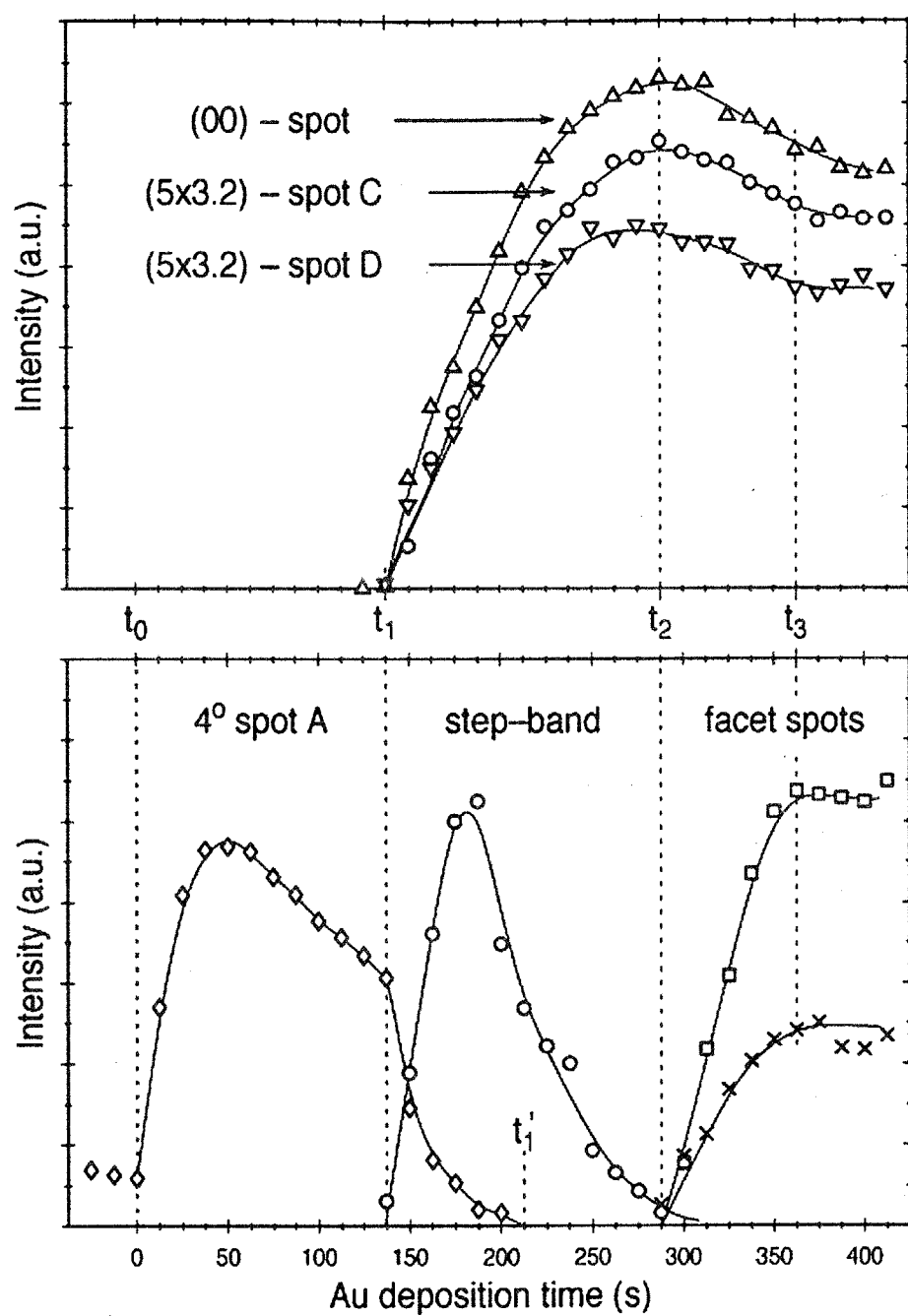


図 6 - 1 1 図 6 - 1 0 で見られる幾つかの反射の積分強度を、Auの蒸着時間の関数としてリニアスケールでプロットしたグラフ。

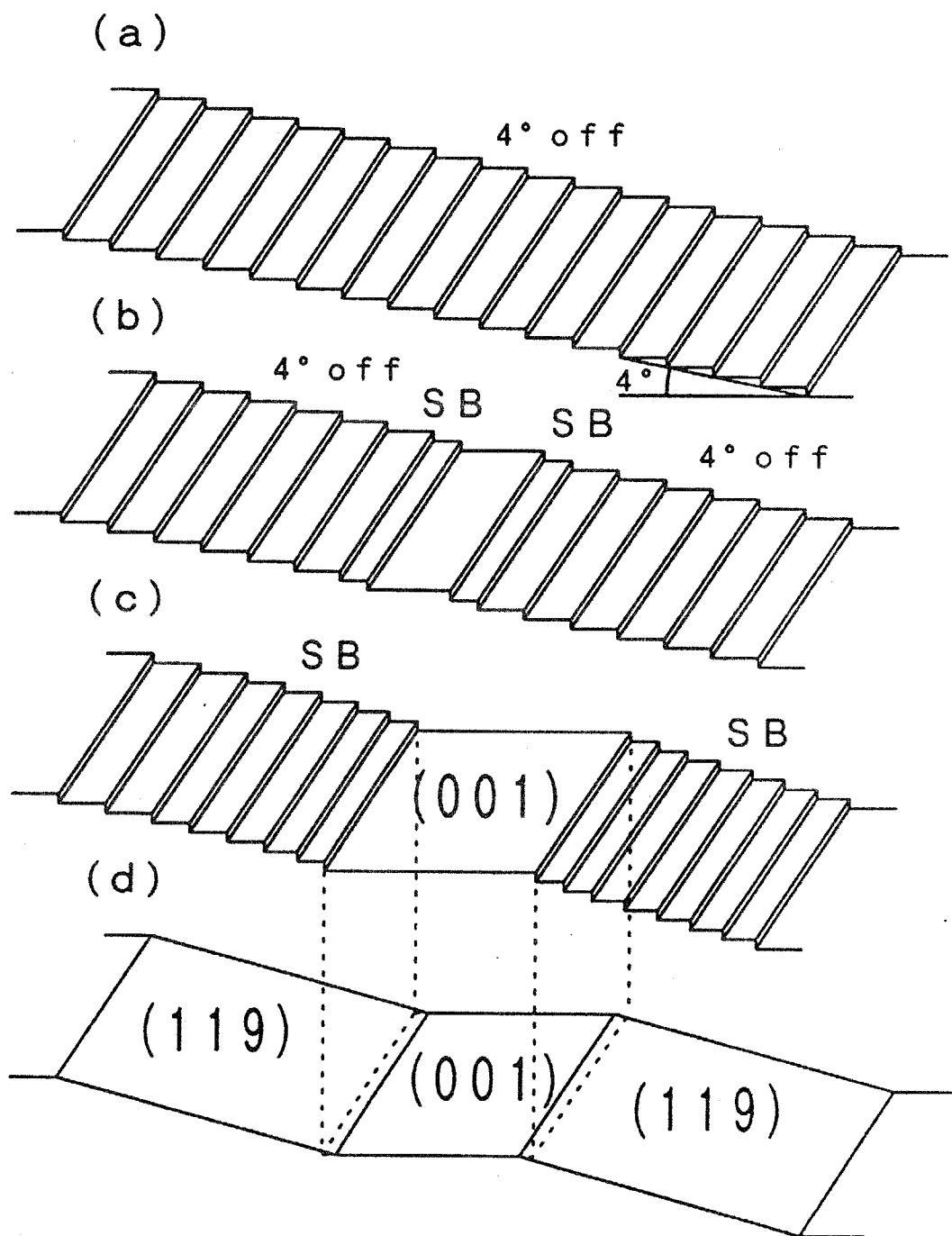


図 6 - 1 2 Au蒸着に伴う表面形態の変化の様子を示す模式図。

$t = t_0$ における(001)面から $[1\bar{1}0]$ 方向に 4° オフした初期の表面を表している。第1の臨界膜厚を越えたところ、すなわち $t = t_1$ において、Au吸着 (5×3.2) 超格子構造とステップバンド(SB)が(b)に示すように核形成する。 $t = t_1'$ において、(001)テラスの成長により 4° オフの微斜面が消失する。これに伴い全てのステップはステップバンドSBに吸収される。第3段階では(c)に示すようにAuの蒸着量の増加に伴い(001)テラスは広がり、ステップバンドSBの傾きが増大する。最後に、 $t = t_2$ において(119)ファセット面が形成され始め、それと同時に(001)テラスの面積が減少する。

同様の形態変化は下地温度に関わりなく起こる。図6-13に下地温度を変化させたときのAu蒸着中の1次元のLEEDパターンの時間変化を示す。(a)から(d)を見ると 800°C の場合と同様の変化が起きていることが見て取れる。しかしながら、以下に述べるように2つの点で蒸着温度による差が見られる。1つはステップバンチングやファセッティングの起こる時間が温度が高いほど遅いことである。これは、蒸着速度を一定にしているので表面からのAu原子の脱離や結晶内部への拡散があり、その速度は高温ほど速いことから正味のAuの吸着速度は高温ほど遅いことによると考えられる。もう1つの違いは、下地温度の違いにより最終的に形成されるファセットの面方位が異なるということである。それぞれの図の下にある大小の矢印は、それぞれ(119)ファセット及び(117)ファセットからの反射位置を示したものである。低温では(117)ファセットからの反射強度が強く、高温側ではほぼ(119)ファセットの位置に反射強度のピークが見られ、形成されるファセットの方位が下地温度により変化することがわかる。このことについては詳しくは次節で議論する。

ステップバンドの形成の開始の後、 $t = t_1$ と t_2 の間に撮影した2次元のLEEDパターンを図6-14に示した。このパターンは非常に複雑なパターンとなっている。このパターンには、図6-2(a)で見られた (5×3.2) 超格子構造の (5×3.2) 分域からの反射の他に、 90° 方位の異なる (3.2×5) 分域からの反射が見られる。整数次の反射を5等分する5倍構造からの強度の強い超格子反射は、図の水平方向($[1\bar{1}0]$ 方向)のみでなく図の鉛直方向($[110]$ 方向)に沿っても見られる。方位の 90° 回転した分域((3.2×5) 分域)からの反射強度は、ファセット形成後の優勢分域である (5×3.2) 分域からの反射強度とほぼ等しくなっている。このことは、ステップバンチング過程の初期過程においては、それぞれ 90° 方位の異なる2種類の方位分域(それぞれの方位分域には $\pm 5.7^\circ$ ツイストした2種類の分域が存在している)が核形成していることを示唆している。しかしながら、Au吸着過程の最後、すなわち平坦領域が完全に (5×3.2) 構造に覆われた段階でのパターンでは劣性分域である (3.2×5) 分域は消失しており、単方位分域の (5×3.2) 分域のみがテラス上に存在している。

1次元のLEED反射強度の測定により、劣性分域の生成と消失の過程について調べた。図6-15は下地温度 800°C におけるAu蒸着中のLEED反射強度の時間変化を表す図である。(a)は(00)を通して $[1\bar{1}0]$ 方向に沿っての強度分布の時間変化を、(b)は(00)を通して $[110]$ 方向に沿っての強度分布の時間変化を表してい

a

c

図6
ンの

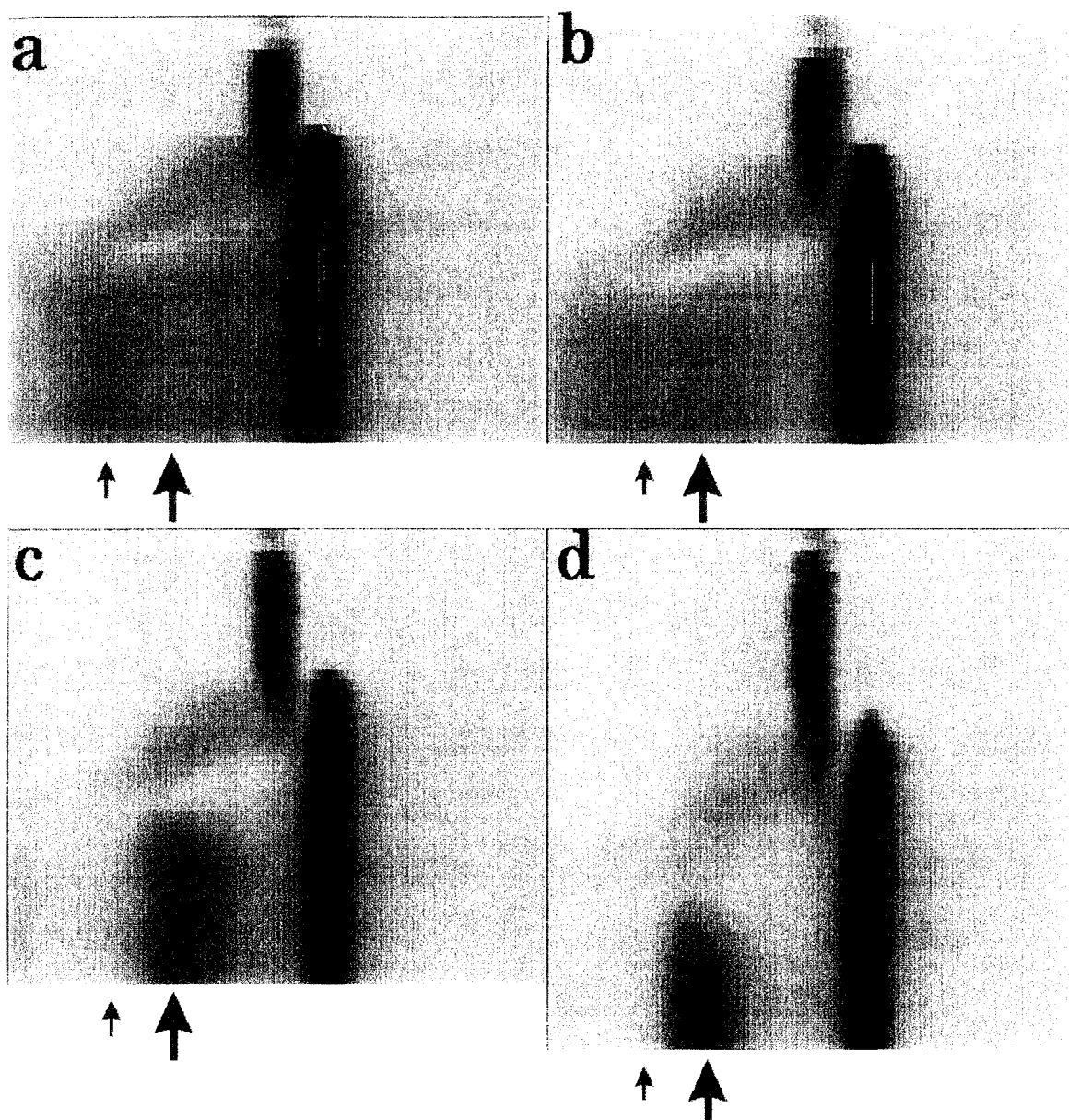
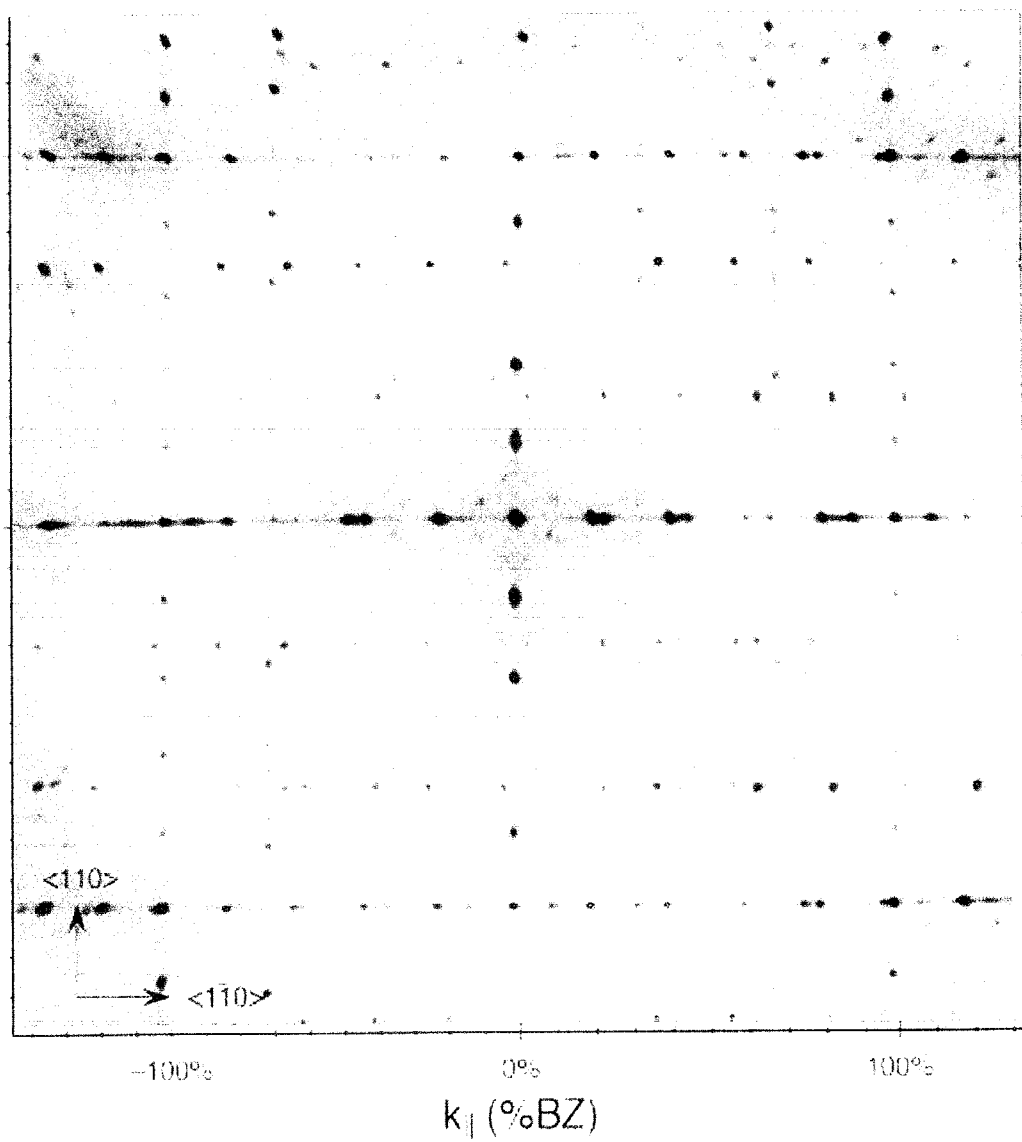


図 6 - 1 3 下地温度を変化させたときの、Au蒸着中の1次元のLEEDパターンの時間変化。(a)-(d)の下地温度は、780℃、790℃、810℃、825℃。



Au deposition time (s)

図 6
す図
(00)

図 6 - 1 4 ステップバンドの形成の開始の後、 $t = t_1$ と t_2 の間に撮影した 2 次元の L E E D パターン。

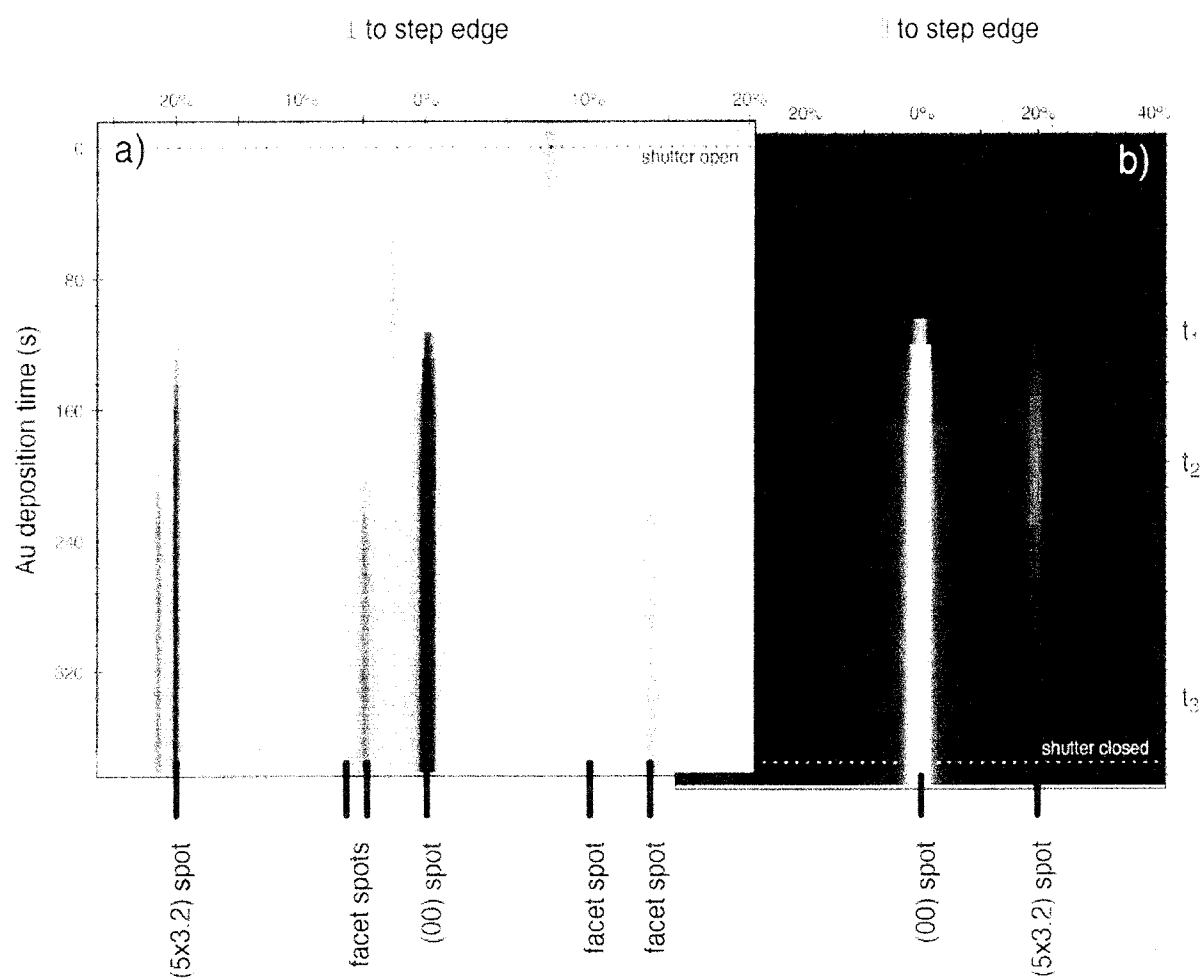


図 6 - 1 5 下地温度 800°C における Au 蒸着中の L E E D 反射強度の時間変化を表す図。(a)は(00)を通して[110]方向に沿っての強度分布の時間変化を、(b)は(00)を通して[111]方向に沿っての強度分布の時間変化を表す。

る。2方向に沿ってのLEED反射強度は、同じ蒸着実験に対して交互に測定を行っている。入射電子線のエネルギーは73eVであり、 $S=0.9$ の条件となっている。電子線は表面に対して $[1\bar{1}0]$ 方向に傾いているため、(a)と(b)のX軸のスケールは異なっている[32]が、縦軸、すなわち時間スケールは(a)と(b)で等しい。

(a)に示す強度分布の時間変化の様子は図6-10に示した強度分布の時間変化による振る舞いとほとんど等しい。Auの蒸着量の増加に伴い 4° オフの微斜面からの反射強度が増大し、その後Si(001) 5×3.2 分域からの反射とともにステップバンドからの反射が出現し、ステップバンドの傾斜角度が増大して、最後にステップバンドからの反射が消失すると同時にファセットからの反射が現れる。図6-10の場合と比較してわずかに蒸着速度が速いためにファセットからの反射は2箇所に見られ、方位の異なる2種類のファセットが形成されている。(00)反射に近い側に見られる反射は(119)面からの反射に、遠い側の反射は(117)面からの反射に対応している。はじめに(119)ファセットが形成し、わずかにAuの蒸着量が高くなったところで(117)面が形成されていることがわかる。このことは、(117)ファセットが形成されるのに必要な臨界膜厚は、(119)ファセットが形成されるのに必要な臨界膜厚より大きいことを示唆している。

(b)に示す強度変化は(a)のそれとは全く異なった振る舞いを示している。 $[1\bar{1}0]$ 方向に沿ってはAu蒸着の初期には如何なる反射も観察されない。(b)で示すLEEDパターンの強度分布は、試料表面の傾斜方向と垂直な方向に沿って測定したものであり、図6-1を見て明らかなように、Au蒸着前の表面では傾斜方向に垂直な方向には如何なる反射も見えていない。 $t=t_1$ においては、(001)面の(00)反射が現れる。わずかに高いAuの膜厚では劣性分域である 3.2×5 分域からの超格子反射が現れる。(エバルト球上の逆格子空間の非線形のマッピングにより、+20%SBZの位置の反射のみが観察されている。) 3.2×5 分域からの超格子反射は、(a)に見られる 5×3.2 分域からの超格子反射の強度より弱いものの、その強度が $t=t_2$ まで増大する。その後、 $t=t_2$ を過ぎると再び強度が減少し、Au吸着過程の最後には完全に消失する。(a)と(b)の時間スケールの比較から、 3.2×5 分域からの反射強度はAu吸着過程の前半、すなわちステップバンチング過程においては増大し、後半、すなわちファセッティング過程では減少すると云うことが結論できる。Au蒸着前の表面は、 1×2 分域(ダイマール列が試料表面の傾斜方向と平行であるような分域)を優勢分域とする単方位分域表面を形成している。本研究における実験は、 $t=t_1$ の後に最初の 1×2 分域を優勢分域とする単方位分域構造は、優勢 5×3.2 分域と劣性 3.2×5 分域の核形成により部分的に壊されて、2つの方位分域を持つ構造へと変化する。その後、劣性分域の面積が減少し、 $t=t_2$ 以後のファセット形成過程では、劣性の 3.2×5 分域が消失し、 5×3.2 優勢分域のみの単方位分域構造が再び形成される。その結果図6-2(a)に示したような構造を持つ表面が形成されると理解される。

6.2.2. REM法による研究

6.2.2.1. hill and valley構造

まず、Au吸着によって引き起こされる表面形態変化についてREM-REED法で得られた結果についてまとめる。下地温度830℃でAuをSi(001)4°オフ表面上に蒸着してファセットが形成された後に、下地温度を700℃に降温した後に撮影したREEDパターンを図6-16に示す。電子線は、表面傾斜方向と垂直な方向から入射している。830℃においては、Auの表面から真空中への脱離やバルク内への拡散は顕著であるのに対して、700℃においては、写真撮影中に表面再構成やファセットからの反射に変化は見られなかった。また、降温による構造変化も確認されなかったことから、700℃に降温して得たパターンから、830℃での吸着過程における表面の構造と形態を調べることが可能である。下向きの矢印で指し示した反射は、(001)面上に形成された 5×3.2 構造によるものであり、整数次の反射の間にそれらを5等分する位置に4つの反射が見られる。また、ここでは示さないが、 $1/5$ 次の位置には反射が観察されなかった。電子線は、表面の傾斜方向とは垂直に入射していることから、これらの事実は 5×3.2 構造の5倍方向が下地表面がオフしている方向と平行、すなわち表面ステップと垂直であることを意味している。この方位関係はSPA-LEEDで得られた結論と同じである。Au蒸着前の表面が 1×2 の単方位分域構造を形成しており、 2×1 構造の2倍方向は、オフの方向と垂直方向であった。それ故、 5×3.2 分域は、 1×2 分域上に形成されるように思われる。しかしながら、前節で述べたように、Au蒸着前の単方位分域構造は、Au蒸着中に2方位分域構造へと変化し、その後再び単方位分域構造へと変化したため、 5×3.2 分域構造が 1×2 分域上に形成すると結論づけることはできず、今後検討が必要である。

5×3.2 構造からの超格子反射に加えて、(119)面や(117)面からの反射もREEDパターン中に見られる。それらの反射は、それぞれ大小の上向きの矢印で示してある。このことから、(119)面、および(117)面のファセットが形成されていることがわかり、この結果はSPA-LEED法によって得られた結果と定性的に一致する。

図6-17は、ビデオテープに記録されたAu吸着による表面形態の変化を示す一連のREM像である。この時のAuの蒸着温度は800℃であり、蒸着速度は0.5ML/minであった。図(a)の白矢印は、結像に用いた電子線の入射方向($[1\bar{1}0]$ 方向)を示している。図(a)の白の棒線の長さは300nmに対応しており、表面の傾斜方向($[110]$ 方向)に平行である。図6-17に示したREM像は図の棒線の向きに垂直方向には、約 $1/40$ に寸詰まっている。図(a)はAu蒸着中の像で、黒矢印で示した図の左上で暗く見えている 5×3.2 領域は観察視野の中で最初に 5×3.2 領域が核形成した直後の表面の様子を示している。その他の領域についてはAu蒸着前から像には何の変化も見られておらず、4°オフしたままの表面である。個々の2原子層高さのステップは、約4nmの間隔で等間隔に配列しているはずであるが、この

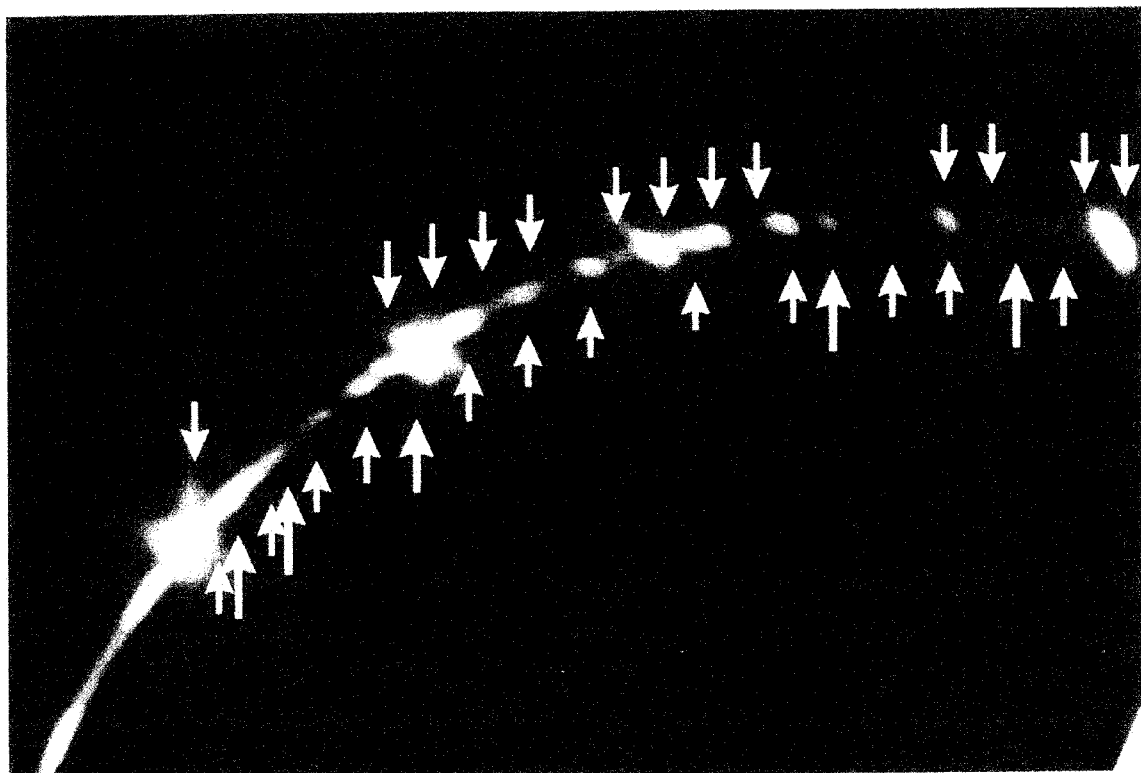


図 6 - 1 6 下地温度 830°C で Au を蒸着してファセットが形成された後に、下地温度を 700°C に降温した後に撮影した R H E E D パターン。表面上には $(001)^{\circ}5 \times 3.2^{\circ}$ 構造の他、 (119) 、 (117) ファセットが形成されていることがわかる。

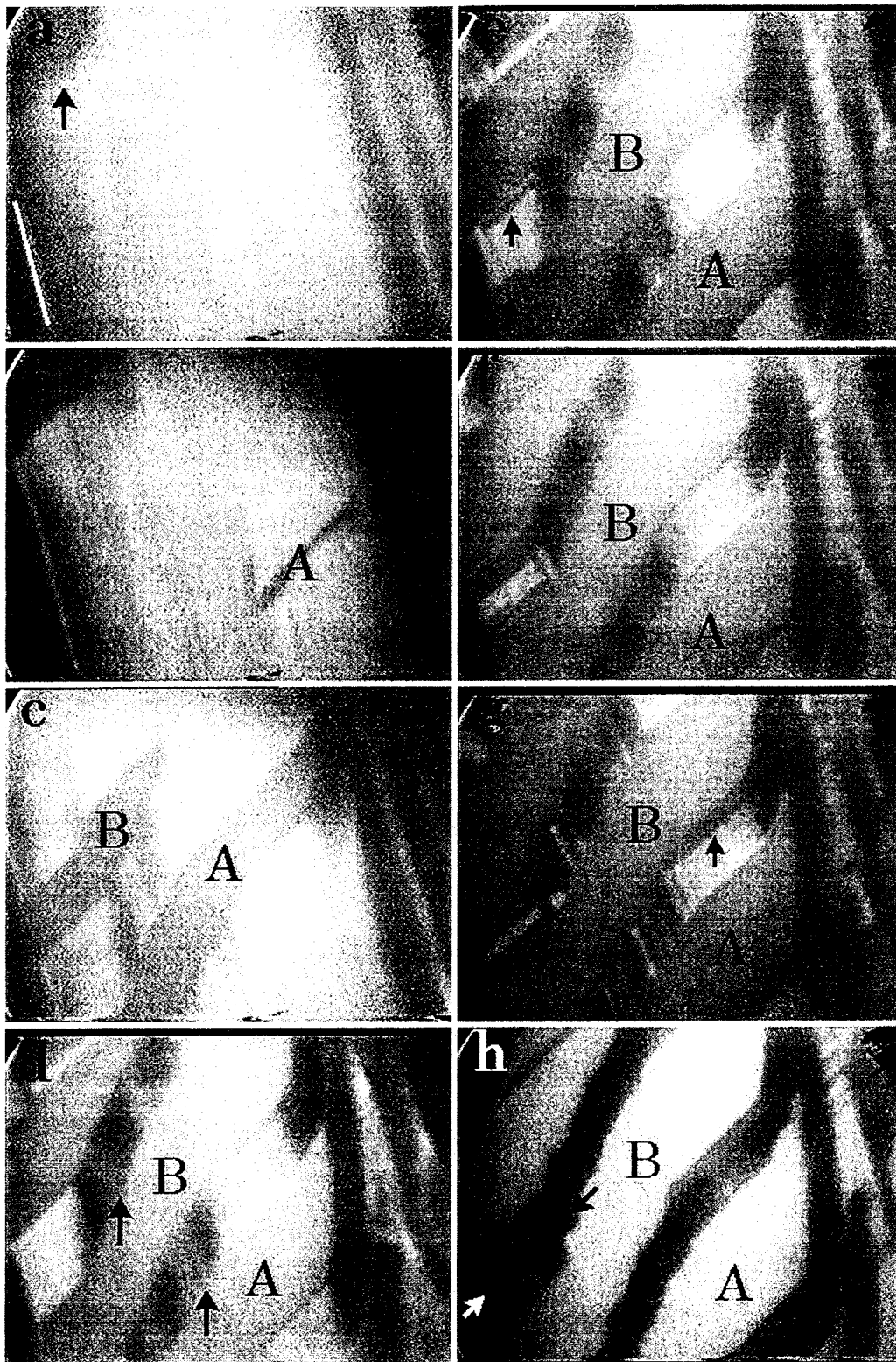


図 6 - 1 7 ビデオテープに記録されたAu蒸着中の表面の変化の様子を示す一連のREM像。

像のテレビカメラを用いての撮影条件では分解能が低く、個々のステップは分離して見えていない。

図(b)では、黒い線状に見える(001) 5×3.2 テラス(Aで示した)が核形成し始め、成長している様子がわかる。このテラスAは非常に非等方的な形状をしており、傾斜と垂直方向、すなわちステップエッジと平行な方向に長く伸びている。寸詰まりの因子を考慮に入れるとテラスAの縦横比は400以上になっている。図(c)の視野は(b)に比べて少し異なっているが、テラスAは広がっており、複雑な形状へと変化しているのがわかる。さらに、第二のテラスBが見えている。ステップの個数の保存、すなわち試料全体としての傾斜角の保存により、テラスAとテラスBの間にはステップが集まっており、ステップバンドが形成されていると考えられる。従って 4° オフの表面に比べてこの領域のステップの密度は増加しており、ステップのバンチングが起きていることになる。テラスA、Bのまわりの明暗のコントラストはステップバンドの形成によっていると考えられる。この結果は、SPA-LEEDによる結果と一致している(図6-12(b))。図(d)では、矢印で指し示したように幾つかのステップバンドが(001)テラスの間に形成されていることがわかる。Auの吸着量の増加とともに、(001)テラスの幅(傾斜方向に計った長さ)が広くなり、同時にステップバンドの(001)面からの平均的傾斜角度が増大する(ステップバンチングの進行)。(d)と(e)で(001)テラスの幅はほとんど変化が無くなり、(d)と(e)の間でステップバンチングの過程が終了していることがわかる(図6-12(c))。

Auをさらに蒸着すると、図(e)や図(g)で矢印で指し示したように、ステップバンド中に暗く見える領域が核形成し、広がっていく。ステップバンド中の一部の領域のコントラストの変化は、秩序化したファセットの形成に伴う反射条件の変化として解釈することができる。ファセットの核形成は、ステップバンドの上段側と下段側の端の両方から起きており((e)でその場所を示している)、それらが広がっていることが図(e)および図(f)からわかる。最終的には、ファセットが成長し、ステップバンドが全てファセットへと変化している((h))(図6-12(d))。図(h)では、ファセットの内の1つが異なるコントラストの領域(ファセットの中央部で、白と黒の矢印の間で、周りの領域より微かに暗く見える)として見えている。このように、コントラストの異なる領域の存在は、表面上に2種類の面方位のファセット形成していることを示唆しており、図6-16のところで述べたように、(119)面と(117)面の2種類のファセットの形成を像によっても確認することができた。

図6-18はAu蒸着後の表面形態を示すREM像で、 4° オフの微斜面が、(001)テラスとファセット領域に相分離している様子を示している。図(a)から図(d)のAu蒸着時の下地温度は、それぞれ800、825、850、800 $^\circ\text{C}$ であった。入射電子線の方向([1 $\bar{1}$ 0]方向)は図の鉛直方向に対応しており、下地表面の傾斜方向([110]方向)は図の水平方向に対応している。全てのAu吸着温度の像に対して明るい領域と暗い領域が見えている。結像時の反射条件により明るい領域はSi(001)テラスに対応しており、暗い領域はファセット領域に対応している。このことは鏡面

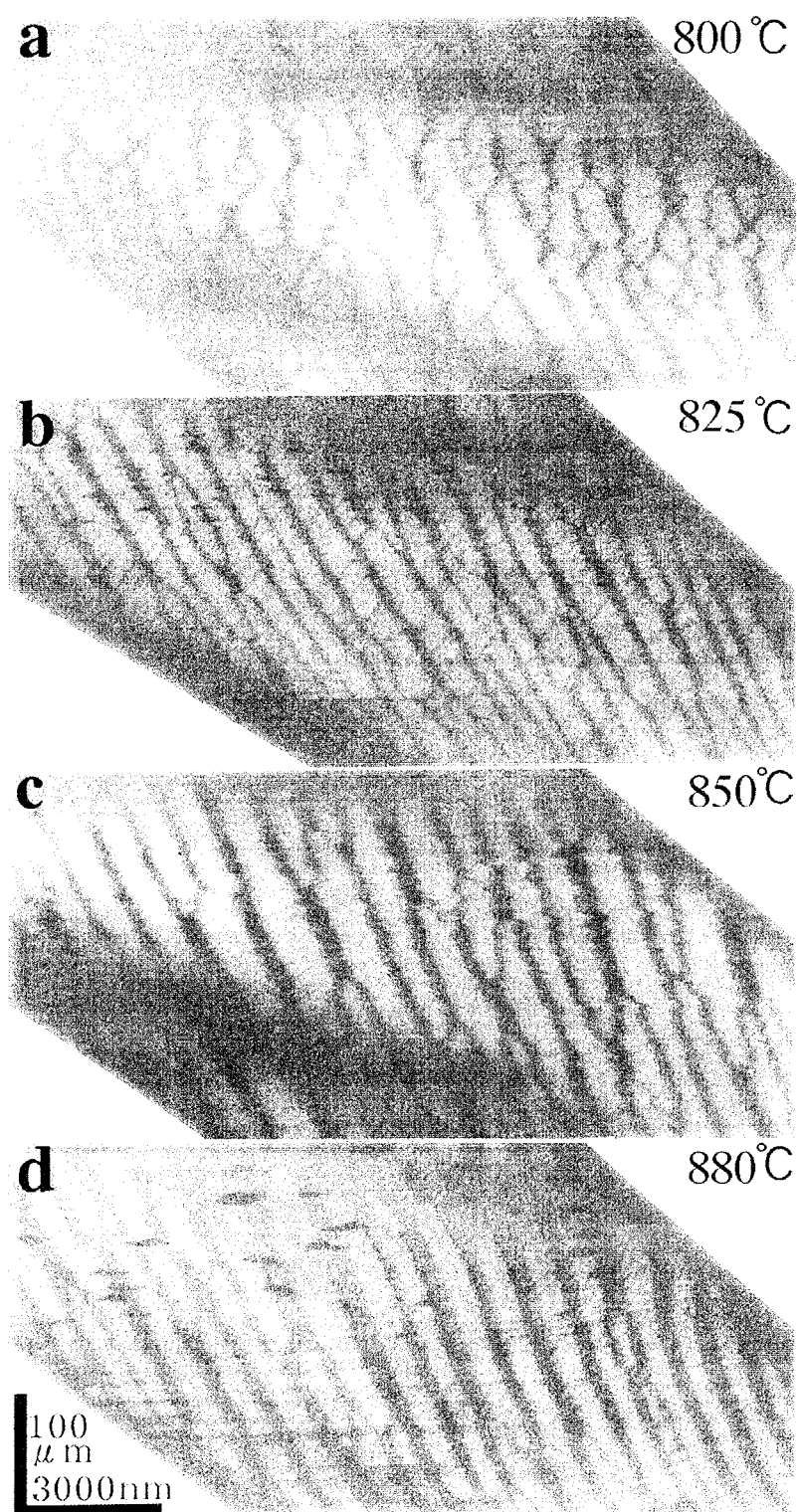


図 6 - 1 8 様々な下地温度でAu蒸着後の表面形態を示すR E M 像。(a)-(d)のAu蒸着時の下地温度は、それぞれ800、825、850、880℃。

反射像と(1/5 0)超格子反射を用いて結像した暗視野像との比較から結論付けることができる。例を以下に示す。

図6-19は、ほぼ同一の視野を(a)鏡面反射を用いて結像したREM像と、(b)"5×3.2"構造の(1/5 0)反射を用いて結像した暗視野像である。入射電子線の方法は図(a)の中で矢印で示した。(a)のスケールバーの長さは300nmに対応している。熱ドリフトのため、図(b)の視野は、図(a)の視野と少し異なっているものの、同一の平行四辺形状の領域を矢印で示した。ここで、平行四辺形の形状が、(a)、(b)で異なって見えるが、これは2つの図の結像条件の違いが原因である。図(a)の明るい領域は、図(b)でも明るく見えることに注目されたい。このことは、鏡面反射を用いて結像した図(a)中の明るく見える領域が(001)"5×3.2"テラスに対応していることを示している。

図6-18で暗い領域として観察されたファセットは、秩序化されたSi(119)-Auまたは、Si(117)-Au表面であると考えられる。それ故、これら4つのREM像は、Au吸着により、Si(001)微斜面が非常に大きなスケールで形態変化を起こし、表面は(001)平坦面とファセットへと相分離して、hill and valley構造が形成されたことを明瞭に示している。また、(a)から(d)へと下地温度の上昇により、hill and valley構造は単純になっているのがわかる。すなわち、低温での(a)や(b)での構造はより2次元的な構造を示しており、高温での(c)や(d)はより1次元的な構造を示している。これらの像の解釈には、像が電子線方向に大きく寸詰まっているということに留意する必要がある。このことを考慮に入れると、(c)や(d)に見られる明るい帯状の(001)テラスは非常に直線的であり、ほぼ完全に[110]方向に沿って1次元的に伸びていることがわかる。これを"superterrace"と呼ぶことにすると、この表面上に形成された"superterrace"は300μm以上にもわたってほとんど直線的であり、このように非常に秩序化された構造が高温でのAu吸着による表面自由エネルギーの変化によって自己組織化の過程で形成されたことは驚くべきことである。

図(a)-(d)のそれぞれの図中では、(001)テラス同士の平均間隔がどれも非常に近い値となっており、"superterrace"間の幅は500nm程度となっている。しかしながら、暗く見える帯の平均幅、すなわちステップバンドまたはファセットの幅は下地温度の上昇とともに広がっているのがわかる。暗く見える帯の幅、すなわちファセットの幅が広いと云うことは、同時に(001)テラスの幅が狭くなっているということであり、このことは、ファセットの(001)面からのオフ角が小さいということの意味している。Au蒸着温度が880℃である(d)においては、(001)領域とファセット領域の面積の比はほぼ1:1であり、幾何学的な簡単な計算からこのときのファセットの方位が(001)面から約9°オフしていることになり、すなわち、ファセット領域は(119)面であることをREM像は意味している。また、下地温度が低くなるとファセットの傾斜角は大きくなり、図(a)や(b)では、(117)ファセットや(115)ファセットが形成されていることがREM像から推論できる。

図(b)や(d)に見られる楕円形状の暗い像は、余剰のAu蒸着により生成した3次元の島である。これらの3次元の島はファセット領域に優先的に生成している

図6
(b)

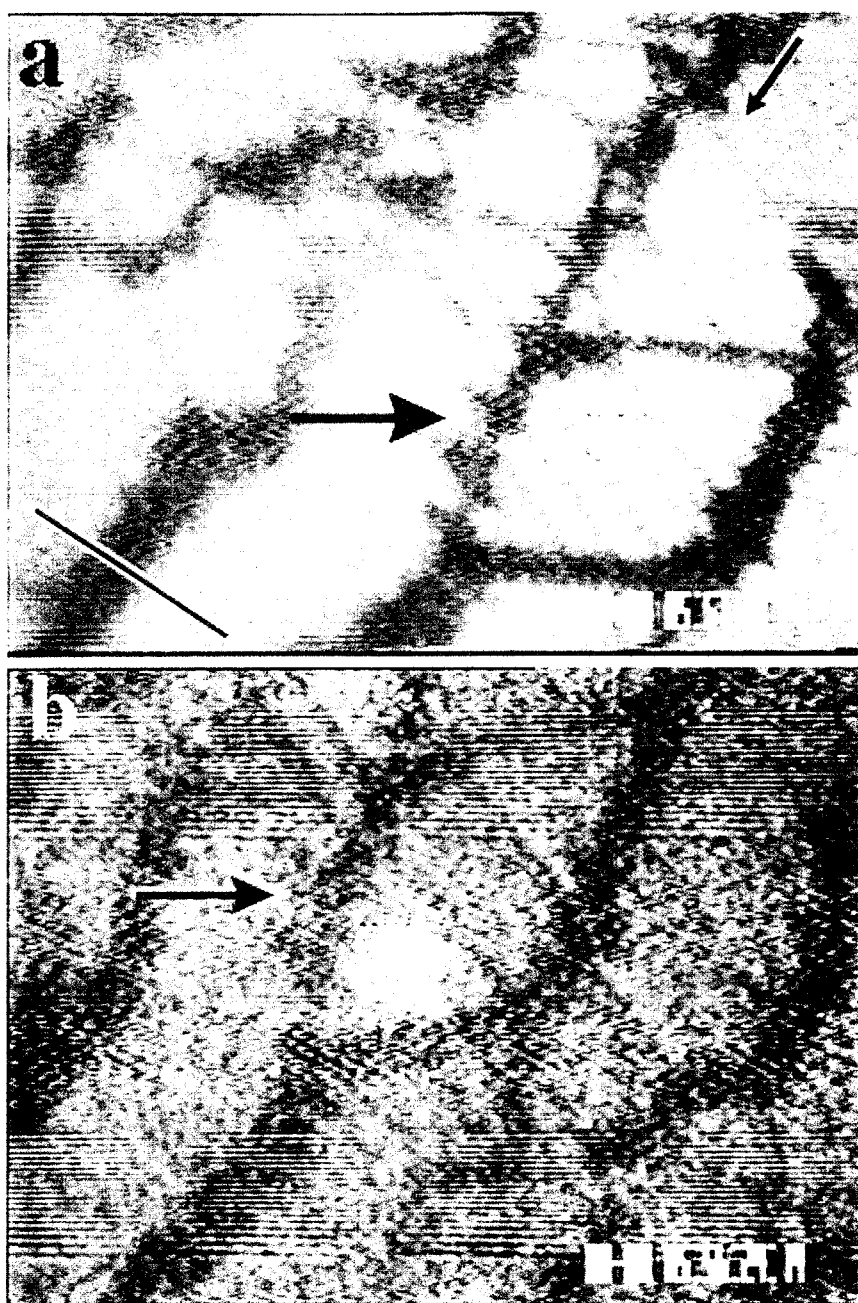


図 6 - 1 9 は、ほぼ同一の視野を (a) 鏡面反射を用いて結像した R E M 像と、
 (b) " 5 × 3 . 2 " 構造の (1 / 5 0) 反射を用いて結像した暗視野像。

ことがわかる。3次元の島の形成が始まった時点では、表面の形態変化は完全に終了していることから、ファセット形成自身は、3次元の島の生成によっては影響を受けていないと考えられる。

本論文の研究目的とは直接関係ないが、3次元の島が形成し陽極に向かって移動する様子が観察されたが、これは従来の報告と一致している[35,36]。

次章で詳しく述べるが、Si(hhm), $m/h=1.4-1.5$ 表面においては、形成されるファセットの面方位がAuの吸着量に依存した[5,6]。しかし、4°オフの下地表面を用いて実験では、一度ファセットが形成された後に、更にAuを蒸着することによる形態変化は観察されなかった。このことから、Si(001)表面上での2次元のAu吸着構造は“5×3.2”構造であることが結論される。

上に述べたように、得られるファセットの面方位は下地温度によって異なる。そこで、得られるファセットの面方位の蒸着速度や下地温度に対する依存性をREM像を解析して調べた。ファセットの形成により、表面にはほぼ周期的なhill and valley構造が形成されている。その周期をY、ファセット領域の平均的な幅をX、ファセット領域の(001)面からの平均的な傾きを θ とおくと、試料表面が(001)面から4°傾いていたことを考慮するとXとYと θ の関係は、以下のように表すことができる。

$$Y \tan 4^\circ = X \tan \theta \quad (6.1)$$

従って、ファセット形成後のhill and valley構造のXとYの値をREM像から測定し、 θ を求めた。まず、下地温度一定の条件下で蒸着速度を変化させて θ を求めた結果を図6-20に示す。ここでは、下地温度が(a)800°C、および(b)850°Cの例を示した。この図から、どちらの温度領域についても、蒸着速度が増加するほど θ が増大する傾向があることが見て取れる。また、その傾向は下地温度が低い場合により顕著であることが分かる。さらに、 θ 自身の値を(a)、(b)で比較すると、下地温度が低い場合に大きいことが分かる。

図6-4のところで述べたように、この系では、安定または準安定なファセットとしては(119)(8.9°オフ)、(117)(11.5°オフ)、(115)(15.8°オフ)ファセットが観察されている。上記3つの面方位の中では(119)面が最も安定である。従って(001)面と(119)面によって形成されたhill and valley構造が、この系における平衡形状であると考えられる。上記の結果では、蒸着速度が速いほどファセッティングによって形成される構造は平衡形状から離れた構造へと変化しており、従って、蒸着速度が速いほどカイネティックな効果がより大きくなるということが結論される。また、(a)と(b)の結果の比較は、下地温度が低いほど平行な形状から離れている傾向がある。そこで、 θ の下地温度依存性についても調べた。

図6-21は、ファセット領域の面方位の下地温度に対する依存性を示す。この図からは、下地温度の上昇とともにファセット領域の(001)面からのオフ角度が小さくなっているのがわかる。更に、下地温度880°Cでのオフ角は約9°である。このことから、ファセット領域はほぼ全面が(119)面になっていることが結論される。従って、十分な高温ではカイネティックな効果が抑えられ、表面は平衡形状に変化するのに対して、下地温度が十分に高くないとカイネティックな効果によ

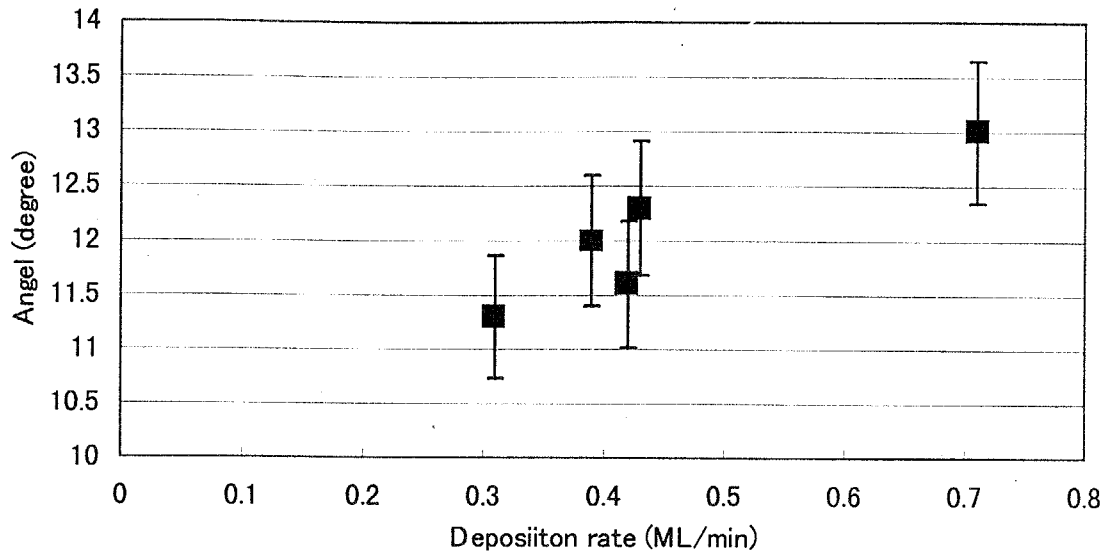
(a)

(b)

Facet angle (degree)

図6
を形
0°C、

(a)



(b)

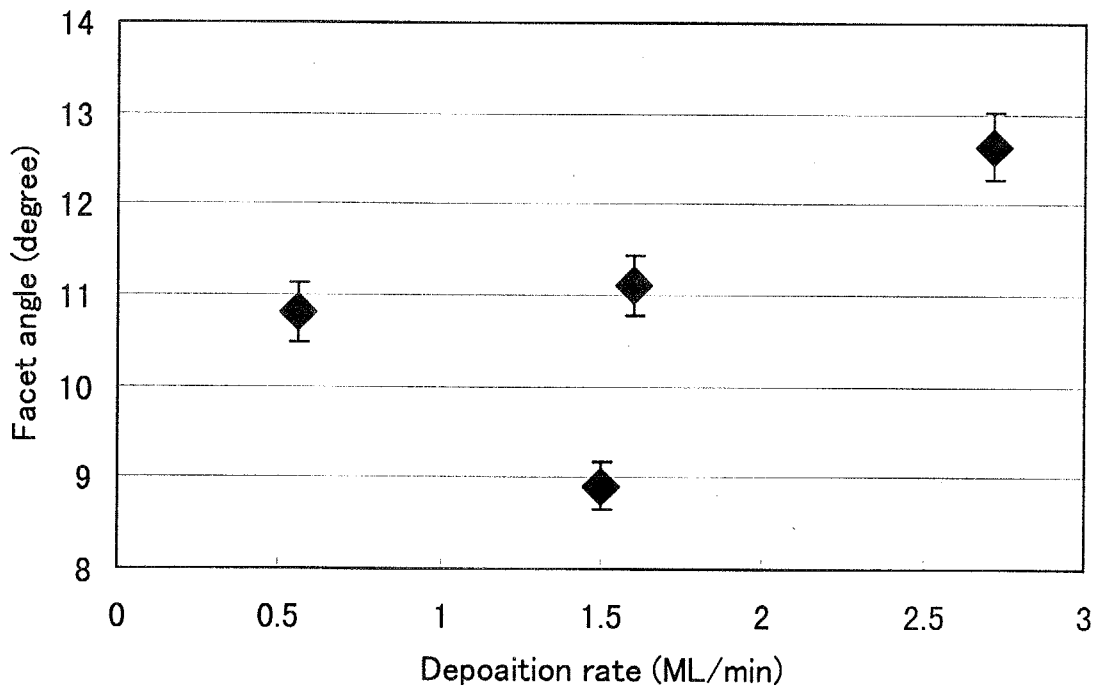


図 6 - 2 0 下地温度一定で蒸着速度を変化させて得られたhill and valley構造を形成するファセットの方位の蒸着速度依存性を示すグラフ。下地温度は(a)80°C、(b)850°C。

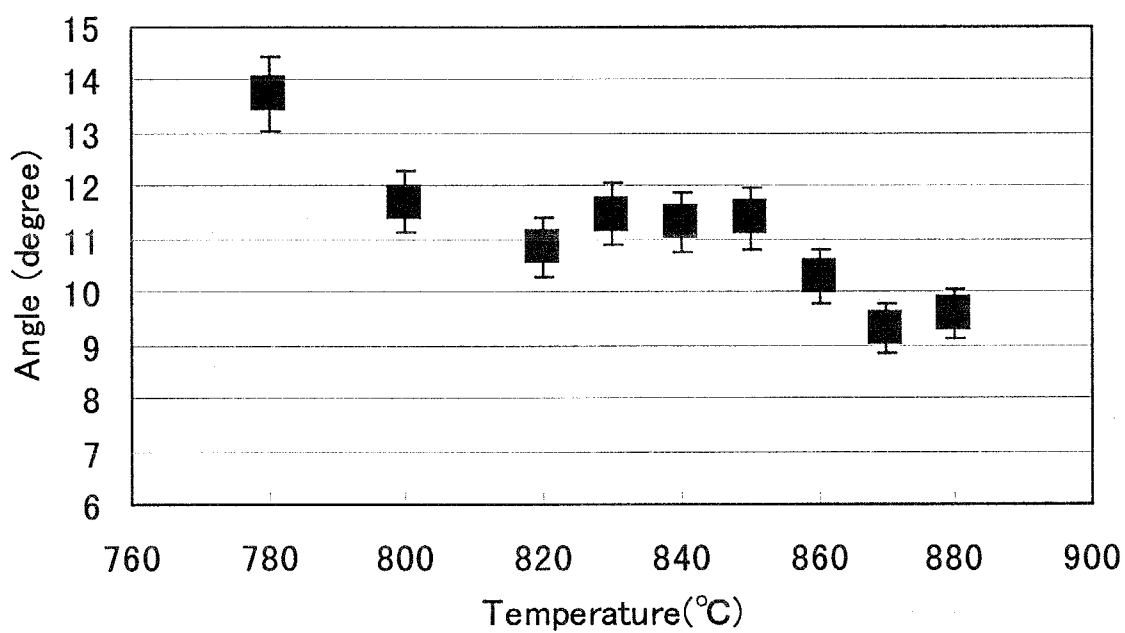


図 6 - 2 1 ファセット領域の面方位の下地温度に対する依存性を示すグラフ。

って、平衡形状からずれた形状が形成され则认为られる。

図 6-22 (a) と (b) は下地温度 800°C および 880°C において Au を蒸着した後の表面の形態を示す高倍率の R E M 像である。(a)、(b) どちらの図においても、明るく見える (001) テラスと暗く見えるファセットの境界はジグザグの形状をしていることがわかる。明るく見える (001) テラスの帯状の領域中に暗く見える線が 2 方向に伸びていることがわかる。水平方向に伸びる線は表面の傾斜方向 ($[110]$ 方向) に平行であり、それから傾いた線は $[1\bar{1}0]$ 方向に平行である。この結論は、電子線平行方向の寸詰まり因子と、電子線の入射方向の $[1\bar{1}0]$ 方向からのずれを考慮して解析した結果導かれた。(001) 領域中の暗い線は、 $(001) "5 \times 3.2" - \text{Au}$ 構造の内の劣性分域である $"3.2 \times 5"$ 分域に対応していると考えられる。 $"5 \times 3.2"$ 分域と $"3.2 \times 5"$ 分域の境界は、ステップに対応していることから、この構造の表面ステップは $[110]$ および $[1\bar{1}0]$ 方向に沿って伸びると云うことがわかる。(001) テラスとファセットとの境界も同様に $[110]$ 方向および $[1\bar{1}0]$ 方向に沿って伸びている。これは、ファセットが、(001) 面のステップバンドがファセット領域に構造変化したことを考えれば、容易に理解できる。 $[110]$ 方向に沿った境界が存在することの理由は、Au 蒸着前の試料の傾斜方向が $[110]$ 方向からわずかにずれていたことを反映しており、R E M 像で、明暗の帯状領域の伸びる方向から解析した結果、傾斜の $[110]$ 方向からのずれは 0.1° 程度であった。

暗いファセット領域中にも分域境界または、ステップによるものと考えられる像がよりくらい線として見えており、それらの線の方向は、図 (a) と図 (b) で少し異なっている。しかしながら、この線の原因については、よくわかっておらず、今後検討が必要である。

6.2.2.2. ステップバンチングのカイネティクス

ステップバンチング過程の詳細を調べるため、(001) テラスの幅 (オフ方向に沿って測定した長さ) W の時間変化を観察した。図 6-23 は、 $\text{Si}(001)4^\circ$ オフの表面上に、下地温度 860°C で Au を蒸着した時に $"5 \times 3.2"$ 構造が核形成して成長している初期の様子を示した一連の R E M 像である。表面は像の下方ほど高くなっており、(a) の右上の矢印は電子線入射方向を示している。(a) の白線の長さが 300nm に対応しており、この線に垂直な方向には像は寸詰まっている。図では、白線とほぼ並行方向に暗き見える線が見えているが、これは表面には電子線に沿った方向にステップ密度が不均一であることによる。このため表面では場所により反射条件が変化し、従って明暗のコントラストが生じる。また、電子線方向に沿ってのステップ密度の変化は寸詰まりの効果により強められて、明瞭なコントラストを生じている。

これらの図は Au 蒸着中の表面の形態変化の様子をビデオカメラを用いて撮影し、その映像を 1 秒ごとにコンピューターに取り込んだもので、それぞれの像の右下に核形成してからの時間を示している。ここで、 $"5 \times 3.2"$ テラスの核形成が初めて認められたフレームの直前のフレームを $t = 0$ としたが、 $"5 \times 3.2"$ テラスの核

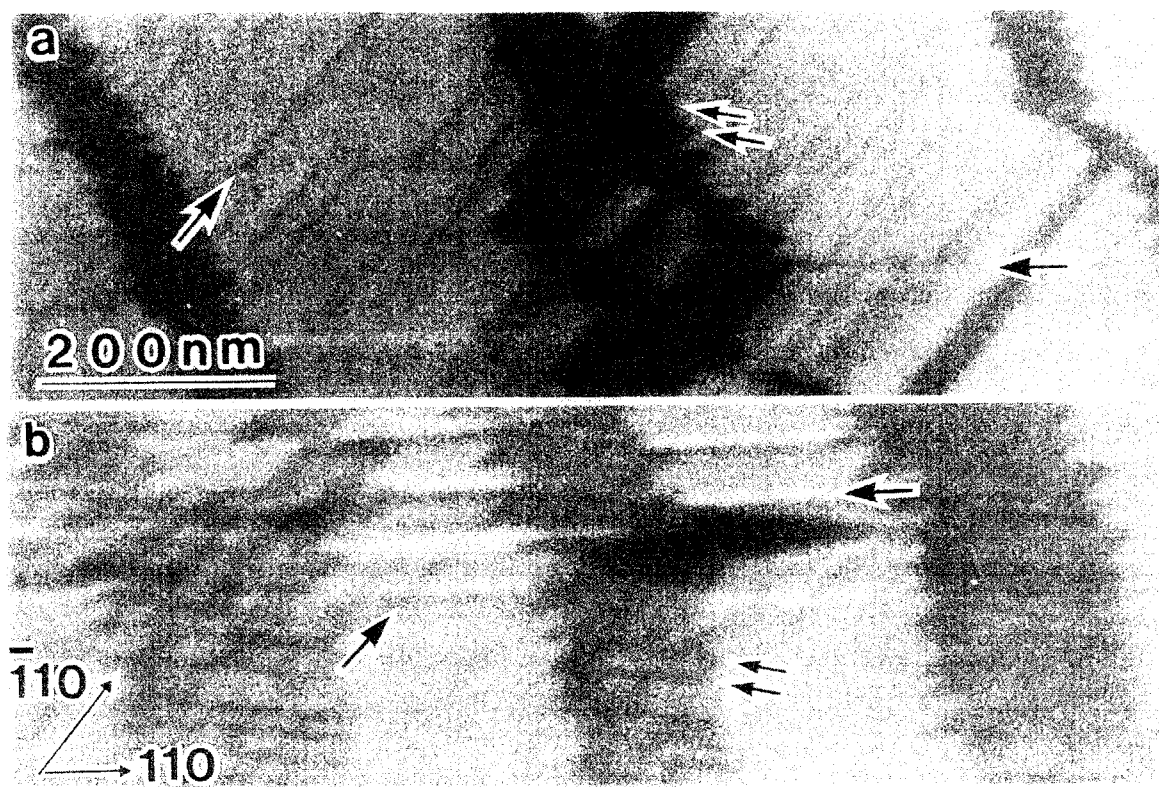


図 6 - 2 2 (a)と(b)は下地温度800℃および880℃においてAuを蒸着した後の表面の形態を示す高倍率のREM像。

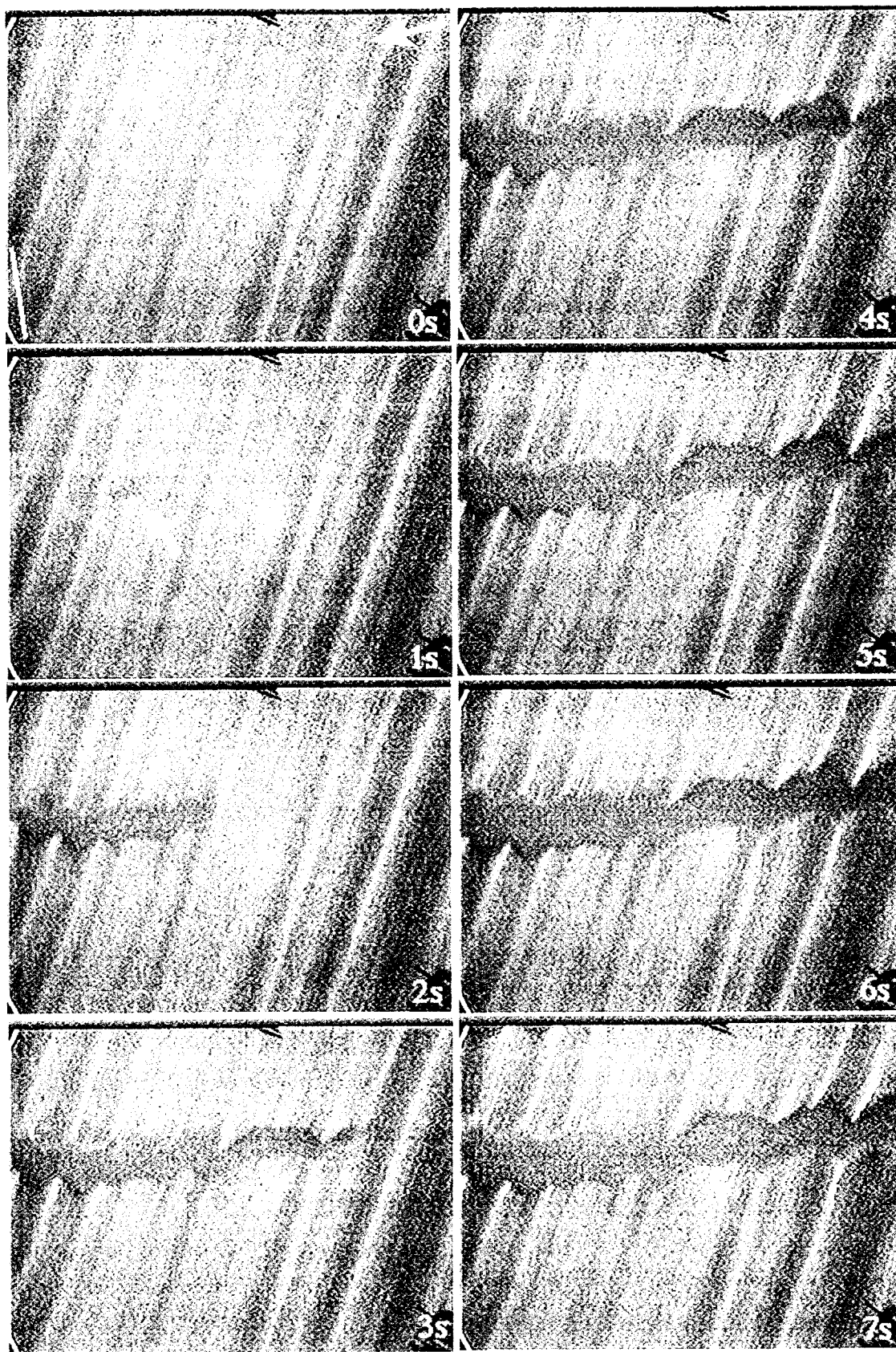


図 6 - 2 3 Si(001)4° オフの表面上に、下地温度 860°C で Au を蒸着した時に "5 × 3.2" 構造が核形成して成長している初期の様子を示した一連の R E M 像。

形成は、Auを蒸着し始めてしばらく経ってから起きる現象であり、 $t = 0$ の段階で表面上には0.3ML程度のAuはすでに存在している。(a)では、“ 5×3.2 ”構造の形成は見られず、表面上に形態変化は認められない。Auの蒸着を続けていくと、ある量のAuの吸着量(約0.3ML[37])に達したところで(b)では矢印で指し示した様に、暗く見える領域の核形成が起こる。その後Au蒸着量の増加とともに、(c)から(d)と暗い領域が広がっていくのがわかる。この暗い領域は“ 5×3.2 ”構造を形成している(001)テラスであり、この領域は表面上のAuの吸着量の増加とともにさらに広がっていく。成長速度は非常に非等方的であり、傾斜方向に沿った成長速度は非常に遅く、傾斜方向と垂直方向には非常に速い速度で成長している。(001)テラスが微斜面上で傾斜方向に沿ったテラス幅が増大する際には、ステップを横切る方向へのSi原子の移動が必要である。このときステップの移動が起こりステップバンチングが起きる。一方、ステップエッジに沿って“ 5×3.2 ”領域が成長する際にはSi原子の移動が全くないか、わずかの移動しかない。従って、“ 5×3.2 ”構造領域の成長速度は非常に非等方的であると考えられる。以前のSi(001)表面上へのAuの吸着過程の高温STM観察では[19]、Auの吸着により500°Cでも非常に大きなステップ形状の変化を伴うことが観察されている。また、700°CではAu吸着再構成構造の成長が非常に大きな非等方性を持つことも見いだされている。この結果は、Au吸着再構成構造の成長がより高温で非常に大きな非等方性を持つことを強く示唆している。このAu吸着再構成構造の非等方的な成長の様子は、Si(001)表面上でのGeの成長についてAu吸着構造の形成により表面拡散の異方性が増したことからの類推から、Si(001)-Au表面上でのAuやSi原子の非等方的な表面拡散と関係していると考えられる[38]。このような非等方的な特徴により、(c)で見られるように1次元的に伸びた帯状な(001)テラスの形成が実現され、この帯状テラスは、その幅を広げることによってのみ成長が続くように見える((d))。

Si(001)微斜面は、Au吸着により表面自由エネルギーが変化し、ステップバンチングを起こし、その後ステップバンチングの進行により平衡形状である(001)テラスと(119)テラスからなるhill and valley構造へと近づいていくことから、この過程は、清浄表面での平衡形状からAu吸着状態での別の平衡形状へと変化していく過程であると考えられる。

図6-23に見られるテラスが核生成した後のテラス幅 W の時間変化をプロットしたものを図6-24に示す。 W は時間とともに増大しており W の増大速度(プロットしたカーブの傾き)は W の増大とともに小さくなっていることがわかる。この測定データを $W = A t^\alpha$ の関数で近似した曲線を同時に示した。この例では、近似曲線の指数 α は0.48であった。

ステップバンチングのダイナミクスについては、Mullinが1次元のモデルについて考察しており[39]、そのモデルを2次元に拡張したモデルも最近Weeksらによって報告されている[40]。それらのモデルでは、ステップバンチングが起きる際の原子の移動のしかたを2つの場合について分けて、それぞれの場合についての W の時間依存性について議論している。それによると、ステップバンチングの際に隣り合うテラス間で原子のやりとりが行われ、原子数が保存されるような場合

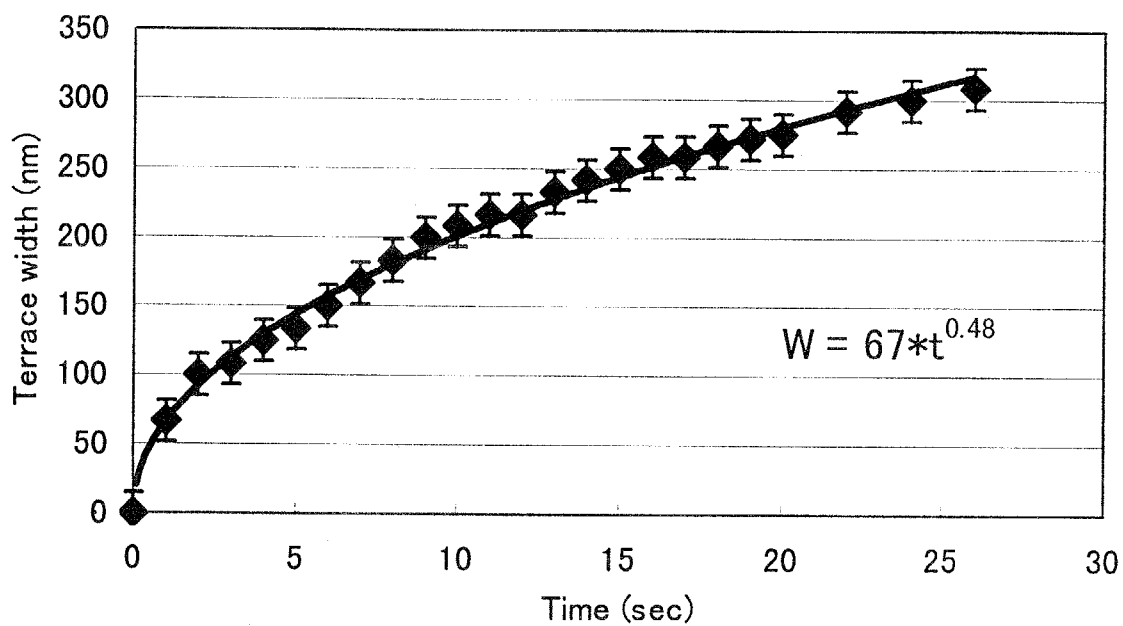


図 6 - 2 4 図 6 - 2 3 に見られるテラスが核生成した後のテラス幅 W の時間変化をプロットしたグラフ。

(local mass exchange: case A)には W は $t^{1/4}$ に比例する。一方、隣り合うテラス間での原子数は保存されずに、原子の蒸発と再凝縮や、非常に離れたテラス間で原子の移動が起こるような場合 (non-local mass exchange: case B)には、 W は $t^{1/2}$ に比例すると報告されている。

本章で扱っている系は、不純物であるAu原子が含まれるなど理論で考察してる系に比較して複雑であり、一見これらの理論との比較ができないように考えられる。しかしながら、この現象が表面自由エネルギーの変化によって引き起こされる現象であり、この形態変化が、先に述べたように平衡形状へと移り変わる変化であることを考えると、これらの理論によって実験結果を考察することができると考えられる。従って、上記の理論をこの系の解析に適用することができて、図6-23の例は、case Bのnon-local mass exchangeの場合に相当すると考えることができる。

様々な蒸着条件での W の時間発展について解析を行った結果、 α の値は蒸着速度に依存した系統的な変化は認められず、下地温度にのみ依存して変化することがわかった。このことは、Auの蒸着自身がステップバンチングの機構を支配するような律速過程でないと結論することができ、先程述べたように、このバンチング過程を、上記の理論によって解析することができるという1つの実験的な証拠になるものと考えることができる。

図6-25に測定された α の温度依存性を示す。この図から、 α は一定値をとるのではなく蒸着時の温度に依存して変化することがわかる。 α は820°C以下では1/4をとると考えられ、この温度領域ではcase Aのlocal mass exchangeの場合に対応している。一方、860°C以上では α は1/2をとり、この温度領域では、case Bに相当していることがわかる。二つの温度領域の間の領域では α は1/4と1/2の間の値をとり、その値はAuの蒸着時の温度の上昇とともに増加していることがわかる。

Au吸着Si(001)"5×3.2"構造のテラスが形成したときにステップバンチングが起こる。それ故、 W の時間発展、言い換えるとステップバンチングの時間発展は"5×3.2"構造領域の成長のカイネティクスに影響を受けるかもしれない。"5×3.2"構造の形成がステップバンチングの律速段階の場合には、 α は1であると考えられる。なぜならば、"5×3.2"構造領域は、表面上のAu吸着量が増加するに従って増加すると考えられる。従って、ここで行っているような蒸着速度一定の条件下では、新しいAu原子の補給、従って"5×3.2"構造領域は時間に比例して増加すると考えられる。この実験では、先に述べたように、Au蒸着中の α はすべての温度範囲に対して1/2以下であり、このことは"5×3.2"構造領域の成長過程は、形態変化の律速過程ではなく、Siの移動過程が律速過程であることがわかる。従って、 α が温度とともに変化するということは、ステップバンチングのカイネティクスが、言い換えるとSiの原子移動のカイネティクスが変化することを意味している。

表面エレクトロマイグレーションによるSi(111)微斜面のステップがバンチングの機構についての定量的な解析の結果によると[23]、ステップバンチングの機構は、900°Cから1200°Cの温度範囲で等しいことが示されており、そのステップバン

図6

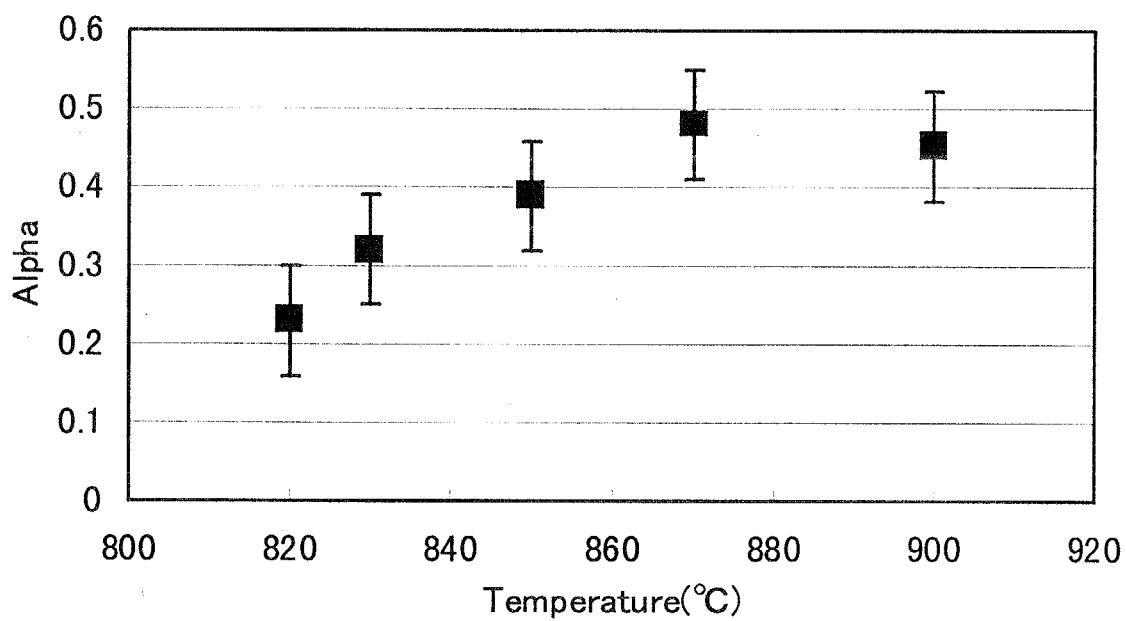


図 6 - 2 5 α の温度依存性を示すグラフ。 α は温度依存性を示すことが分かる。

ド領域の幅は時間に対し、 $t^{1/2}$ に比例して広がることがわかっている。一方、金属吸着誘起のステップバンチングの機構については、その機構の温度依存性まで含めて定量的な解析を行ったのは本実験が始めてであるが、狭い温度範囲であるにもかかわらず、その機構が変化することは興味深い。

このような狭い温度範囲であるのにも関わらず、ステップバンチングの機構が変化する理由については、以下のように考えられる。一般に、800°C程度の温度では、Si表面からのSi原子の蒸発はその面指数によらず速くない。上記のような解析を行ったような場合、ステップバンチングに要する時間は20分以下程度であり、下地温度800°C以下程度では、この時間内でのSiの蒸発はほとんど無視できる。従って、この温度領域ではステップバンチングの機構としては、隣り合うテラス間でのSi原子のやり取りのみが考えられ、820°C程度、ステップバンチングのカイネティクスがcaseAのlocal mass exchangeの場合に対応することと矛盾しない。

一方、高温の領域では実験結果からは隣り合うステップ間でSiの移動量が保存しないことがわかった。このことは、Siの移動が表面から真空への蒸発により起きていることを意味している。エレクトロマイグレーションでの場合がそうであったように、900°C程度の温度ではSi原子の蒸発が無視できなくなっており、この機構がステップバンチングの機構を支配する可能性が大きくなることが考えられる。実際、表面エレクトロマイグレーションによるステップバンチングについての理論的研究が報告されており、その中でSiの蒸発がステップバンチングが起こるのに必要であるとの主張がなされている[42]。

Si原子の蒸発速度は高温になるほど速くなることから、高温になるほどステップバンチングに及ぼすSi原子蒸発の影響は大きくなると考えられる。さらに、この系においては常にAu原子が表面上に存在しており、Auの蒸着中Au原子の拡散、蒸発等が起きている。また、Siのバルク結晶内に拡散していくこともわかっている[42]。この過程では、Si表面上で、これらAu原子の様々な原子過程がステップバンチングと同時進行的に起きている、Au原子が常に表面のSi原子と相互作用していることを考えるとSi原子の蒸発が促進されると可能性も考えられる。第3章のところで述べたように、サーファクタント媒介成長におけるSi蒸着中のInの表面偏析過程によりIn原子の脱離が促進される。同様なことが、この系でも起きていると考えられる。Au原子の素過程は温度の上昇と共に激しくなることから、Si蒸発に及ぼすAu原子の効果もより高温で大きくなると考えられる。従って、低温領域で、local mass exchange(caseA)によりステップバンチングが起きていたとしても、温度の上昇とともにステップバンチングのカイネティクスは変化し、高温領域では、non-local mass exchange過程(caseB)がより支配的になると考えられる。

高温では、Au原子の数が表面上から減少する際に、バンチングしていたステップがほどける。すなわちデバンチングが起こる。デバンチングの過程は、一見したところバンチング過程の逆過程である様に見える。そこで、デバンチング時のテラス幅Wの時間変化をステップバンチングの場合と同様に解析を行った。(001)テラスが小さくなって消失する際に、Wを関数 $A * (t_0 - t)^{1/2}$ の形に近似し

てその指数 α' を求めた。ここで、 t_0 は、(001) テラスが消失する時間である。図 6-26 は、 α' の温度依存性を示したグラフである。バンチングの際とデバンチングの際の指数の温度依存性についての共通点は、860°C 以上の温度で α も α' も同じ値 1/2 をとることである。このことは、ステップバンチングの際もデバンチングの際も同じカインेटイクスで Si の原子移動が起きているということを示唆している。従って、この温度領域では、バンチングの際もデバンチングの際も non local mass exchange の過程で Si 原子が移動していることを示している。実際、下で述べるように、高温領域では、デバンチングの際にも Si 原子の移動の際には Si 原子と Au 原子の相互拡散や蒸発が起きている。それ故、ステップバンチングにおいて、non-local mass exchange の過程が支配的であるような高温領域においては、デバンチングのカインेटイクスも non-local mass exchange の過程に支配されている。

それに対し、温度が下がるにつれて α' が増加し、820°C 以下の低温領域においては 1 であることは注目すべき点である。低温領域では、デバンチングの過程は 2 つの質量移動のカインेटイクスによる理論的に導き出された W の時間発展のどちらでも説明することができず、W は時間 t に対して線形に変化する。従って、Si の原子移動がデバンチングのカインेटイクスを支配しているのではないということがわかる。考えられる可能性としては、Au 原子の "5×3.2" テラス領域からの移動がデバンチングのカインेटイクスを支配している場合である。Au 原子の質量移動の素過程としてはいくつか考えられる。すなわち、"5×3.2" 構造領域から直接真空へと直接蒸発していく過程、バルク内へ拡散していく過程、そして、"5×3.2" 領域外、すなわち 2×1 構造領域へと表面拡散していく場合である。今議論している 820°C 以下の場合、デバンチングの過程には長い時間を要するようになり、Au 原子の表面からの減少する速度が遅くなり、従って、Au 原子の蒸発等の効果はより小さくなり、従って Au 原子の移動は主に表面拡散によると考えられる。Au の移動が表面拡散により起きるとすると、Au 原子の "5×3.2" 構造領域からステップバンド領域へ移動量は、その境界の長さに比例すると考えられる。今考えている系は 1 次元的な構造を持っていると考えられるほど非等方的な構造を持っていることから境界の長さは常に一定である。従って、Au 原子の移動量は一定となり、W の時間変化は時間に対して線形に変化して、 α' は 1 になる実験結果を説明することができる。

これに対して、Au 原子の移動が "5×3.2" 領域から直接真空への蒸発により起こるとすると、単位時間に蒸発する Au 原子数は、そのときの "5×3.2" テラスの面積に比例する。"5×3.2" 領域の面積は、時間と共に減少するので、"5×3.2" 領域の減少速度は徐々に遅くなる。この系は 1 次元系であることを再び考慮すると、"5×3.2" 領域の減少速度は W の減少速度と比例するので、W の減少速度も時間の経過と共に遅くなる。従って $\alpha' > 1$ が予想されるが、実験結果はこれと矛盾する。Au 原子が、バルク内への拡散により起きるとしても結果は同様に、 $\alpha' = 1$ を説明することはできない。従って、Au 原子の移動はこの範囲では表面拡散による "5×3.2" 領域外への移動によって起こると考えられる。

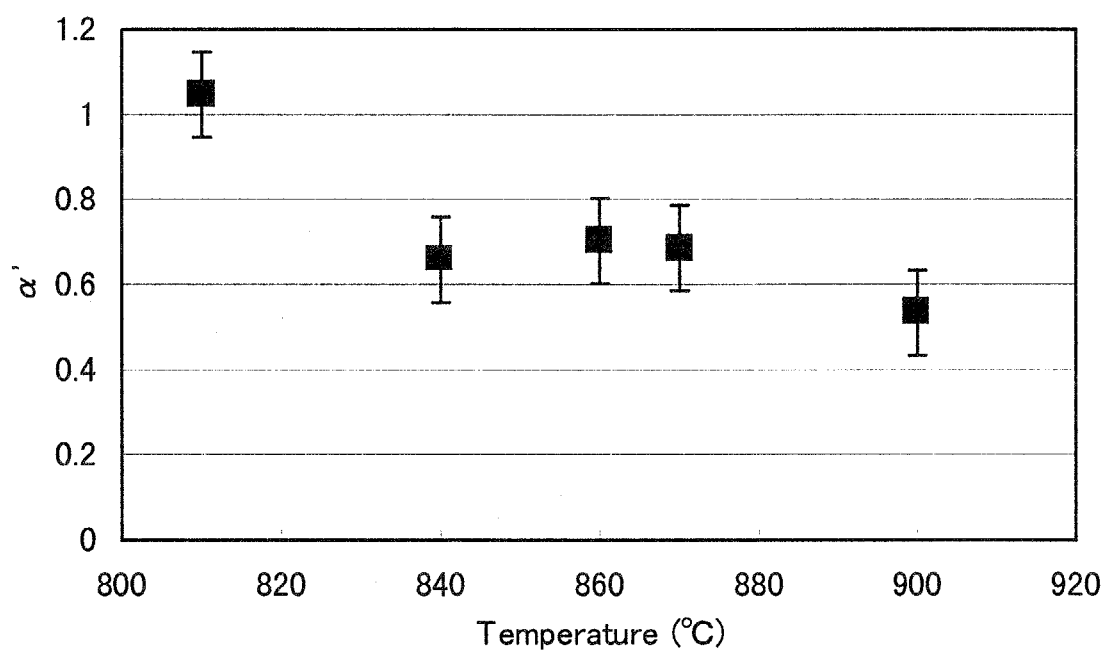


図 6 - 2 6 α' の温度依存性を示したグラフ。 α' も α と同様に温度依存性を示すが、その依存性は α とは異なることが分かる

6.1.節で述べたように、清浄なSi(111)微斜面上での、降温時の830°Cにおける1×1構造から7×7構造への構造相転移に伴う、ステップバンチングが起こることが報告されている[25]。上記と同様な解析を行っており、その結果によると、指数 α の値は1/4でも1/2でもない。従って、この系におけるステップバンチングのカイネティクスは、上記のどちらの過程にも支配されていないことになる。これについて、著者らは実験データと理論的予測との間の矛盾はファセットのエッジの弾性的な緩和によるのではないかと説明を試みている。一方、金属表面上の酸素吸着によるステップバンチングについては同様な方法でそのカイネティクスの研究が行われているが、その場合は、原子の移動は表面拡散によって起こるという結果が得られている。しかしながら、半導体表面上での金属吸着による表面再構成構造の変化によるステップバンチングについて定量的な解析を行ったのは本研究が初めてであり、また、そのカイネティクスが温度によって変化する系を見いだしたのも本研究が初めてである。

ここで、これまでの観察結果と比べて興味ある一致について述べておきたい。これは、カイネティックな効果によって生じる(115)や(117)ファセットの形成が無視できるようになり、平衡形状として観察される(119)ファセットが支配的となる温度領域とステップバンチングのカイネティクスが変化して、non-local mass exchangeの過程によってステップバンチングが起きようになる温度領域が非常に近いということである。つまり860°C以下で、local mass exchangeの過程がステップバンチングのカイネティクスに影響を及ぼすような(α が1/2に近い値をとるような)温度領域では、最終的に形成されるhill and valley構造は、熱平衡形状からはずれていく。このことは、ステップバンチングを支配するカイネティクスがファセット形成後に形成されるhill and valley構造を形成するファセットの面方位と関係していることを示唆している。低温領域では系のエネルギーによって表面の形態が決定されるというよりも、ステップバンチングがどのようなSi原子の移動によって起こるかというカイネティックな効果により表面形態が決定され、結果的に、エネルギーによる表面形態決定の効果を隠してしまう。一方、高温領域ではカイネティックな効果が小さいために、non-localなmass exchangeな過程を通してSiの移動が起こり、熱平衡形状が実現され则认为られる。

このことについて簡単に考察する。今、Auの蒸着速度がRであるとしたときの、 5×3.2 テラスの核密度を考えると核密度 σ は、Rと以下の関係を持つと考えられる。

$$\sigma \propto R \quad (6-2)$$

ここで、先ほどから述べているように、この系で形成されるhill and valley構造は一次元的な構造であることから、上式は、(001)テラスの間隔Xを用いて以下のように書き直すことができる。

$$X \propto R^{-1} \quad (6-3)$$

ここで

$$\sigma = X^{-1} \quad (6-4)$$

である。次に、hill and valley構造が形成されたときの(001)テラスの幅の平均

Xを見積もる。今、(001)テラスが核形成し始める時のAuの吸着量を θ_1 、hill and valley構造が完成したときのAuの吸着量を θ_2 とする。ここで、上記2つのAu吸着量が下地温度や蒸着速度といった実験条件に依存せず一定であると仮定すると、テラスは θ_1 で成長し始めて θ_2 で成長が終わる。また、ステップバンチングのカイネティクスのところで述べてきたように、テラス幅Wと時間の関係が、

$$W \propto t^\alpha \quad (6-5)$$

であることを用いると、テラスの成長が終わったときに W_{sat} であり、従って、

$$W_{sat} \propto \{(\theta_2 - \theta_1)/R\}^\alpha \quad (6-6)$$

ここで、 $\theta_2 - \theta_1$ は仮定より、実験条件によらず一定であるから、

$$W_{sat} \propto R^{-\alpha} \quad (6-7)$$

ファセットの方位は、Xと W_{sat} の比によって決まる。

$$X/W_{sat} \propto R^{\alpha-1} \quad (6-8)$$

ここで、下地温度によらず $\alpha \leq 1/2$ であるから、(6-8)式より X/W_{sat} はRに対して負の相関を持つことがわかる。すなわち、蒸着速度が速いほど、 X/W_{sat} は小さく、言い換えると面方位が大きくなることになる。このことは、860℃以下の温度領域においては図6-21の結果と定性的には一致する。このことから低温領域では、最終的に形成されるhill and valley構造が、カイネティックな効果により決定されることを示唆しており、実際、図6-20に示したように、下地温度800℃及び850℃の場合に、蒸着速度が速いほどファセットの面方位が大きくなる傾向が現れており、その傾向は800℃の場合により明瞭に現れている。それに対し、860℃以上の高温領域では、ファセットの方位は蒸着速度に依存せず、ほとんど等しいことから、表面の形態は確かにエネルギー的な安定性によって決定されていると結論できる。

実際には、 θ_1 や θ_2 は、実験条件に依存する可能性があり(θ_2 については、最終的に形成されるファセットの面方位によって異なると考えられる。)、また、ステップバンドがファセットへと変化する際に面方位が不連続に変化する等の変化が見られており、形成されるファセットの方位の温度依存性について定量的な解析を行うためには上で述べてきた議論についてさらに検討が必要である。

Au蒸着中のステップバンドからファセットへの構造変化について調べるために、その逆過程であるAuの表面からの消失過程(簡単のため以下ではAuの消失過程と記す)の実時間観察を行った。Auの消失過程の観察に先だって、870℃でAuを蒸着し、あらかじめ(001)テラス(明るい領域)とファセット(暗い領域)の交互の配列構造を作成し、Auの消失が無視できる650℃程度にまで下地温度を降温した。その温度から下地温度を少しずつ上昇させてAuの消失実験を行った。下地温度は、750℃から850℃の範囲で変化させ、(001)テラスとファセットの形態変化の観察を行った。図6-27は、Auの消失によりhill and valley構造が元の(001)微斜面へと形態が変化していく過程をビデオテープに記録したものから取り出した1連のREM像である。それぞれの像は、表面典型的な形態を示しているフレームを抽出したものであり、フレーム間の時間間隔は一定ではない。図(a)の白いスケールバーの長さは300nmに対応している。図(a)から(f)の間で少しずつ視野が変化し

図6
化し

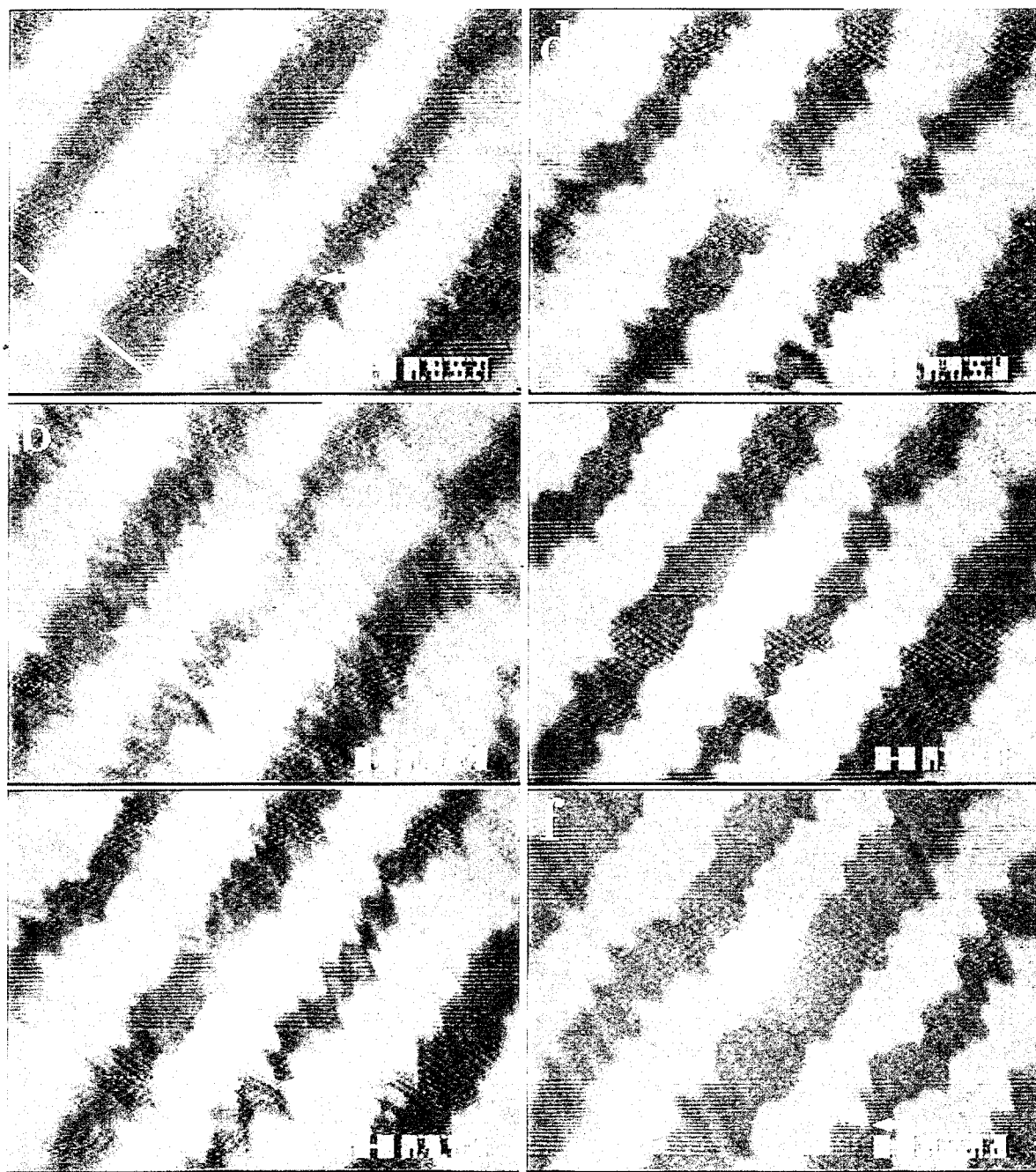


図 6 - 2 7 Au消失によりhill and valley構造が元の(001)微斜面へと形態が変化していく過程をビデオテープに記録したものから取り出した一連のREM像。

ているが、これは熱ドリフトの影響である。全ての像に、同じ場所を矢印で示した。明暗の帯状の領域は、それぞれ(001)テラスとファセットとに対応している。Au消失前の(001)テラスとファセット領域の幅(傾斜方向に沿っての長さ)がほぼ等しいことから、ファセット領域のほとんどは(119)面であると考えられる。

図(a)から(b)への変化を見ると、下地温度の上昇、すなわちAuの吸着量の減少に伴い、暗い帯状領域の幅は減少して暗い領域のコントラストが微かに変化していることがわかる。コントラストの変化はファセット領域がステップバンドへと変化したことに対応していると解釈できる。(a)と(b)の(001)テラスの幅を比較すると、(b)の方が(001)テラスの幅が広がっている。これらの事実から変化前のファセットの傾斜角度に比べて、変化後のステップバンドの傾斜角度が大きくなったことがわかる。(001)面上ではAuの吸着量は一定なので、このことは斜面でAuの吸着量が少ないことを意味している。

更に加熱を続けると(Auの吸着量が減少すると)、暗い帯状領域の縁の形状も変化し、ジグザグだった縁が丸みを帯びていることが、図(c)や(d)を見るとわかる。これは、ファセットが完全にステップバンドに変化し、ステップの熱揺らぎ等により、縁の形状が丸みを帯びて見えているとことによると解釈できる。図(c)において、暗い帯状領域の幅は最も狭くなり、この時の明暗の帯状領域の幅の比より、(001)面から 12° 傾斜したステップバンドが形成されていることになる。すなわち傾斜角 8.9° の(119)ファセットが、傾斜角 12° のステップバンドへと変化したことを意味している。ここで注意すべきことは、ファセットの傾斜角はステップバンドの傾斜角より小さいということである。Si(111)面の微斜面については、ステップ間隔が狭くなると、ステップ間相互作用でファセットが形成されることが報告されている[26]。(001)面より 11.7° 傾斜している面として(117)面があり、この面は、清浄表面では準安定な面である。従って、ステップ間相互作用により、ステップバンドがファセットへと変化するならば、面方位のみを考慮すれば、(119)面ではなく(117)面が形成されると考えられる。前節で述べたように、この逆過程であるAu吸着の際に、ステップバンドからファセットへの構造変化の際に、面方位のオーバーシュートが観察された。ここで(119)面が形成されるのは、Auの吸着量が(119)面上にAu吸着構造を形成するのに必要な臨界膜厚を越えて(119)面上に再構成構造が形成され、(119)面の表面自由エネルギーが、(117)面のそれに比べて低下したためであると考えられる。従って、この変化は、Au吸着時の変化とは逆に、Auの吸着量が減少して、(119)面上の再構成構造の形成に必要な量のAu原子が、表面上から消失したために、再構成構造が壊れて(119)面の表面エネルギーが増大し、少ないAuの吸着量のもとではより安定なステップバンドへと変化したと考えられる。

Auの吸着量を更に減少させると(001)テラスの幅が次第に減少し、ステップバンド領域の幅が増加していくことがわかる。幅の広い(001)テラスは" 5×3.2 "構造が形成されることによって安定化されていることがわかる。S P A - L E E D 実験は、Au蒸着中の(001)平坦領域の面積の増加は、" 5×3.2 "再構成構造を形成するのに必要な、Auのある臨界膜厚を越えた後のAuの膜厚の増加に比例していることを

示していた。従って、(d)から(f)へとAuの膜厚の減少とともに、(001)平坦領域の面積は減少していく。それに伴い、ステップバンド領域の平均傾斜角は減少し、徐々に、4°オフの表面へと変化していく。

次に、ステップバンドとファセットとの間の構造変化をより詳細に調べた結果について述べる。図6-28は860°C以上の温度でAuを蒸着しながら下地温度や蒸着速度を変化させたときの表面構造の変化をその場観察したときの表面の変化を示す一連のREM像である。860°C以上の高温では、Auが表面から脱離したり、バルク内部へ拡散したりする。従って、この加熱過程においてはAuの表面への供給が必要であり、その供給速度も下地温度を上げた場合速める必要がある。電子線は(a)の矢印で示したように右上から入射している。電子線垂直方向に伸びる(a)の白線の長さは100nmに対応している。

図(a)は860°Cでファセッティングした後の表面の様子を示した像である。暗く見える領域(D)と、薄暗い領域(MD)があり、共に帯状の形状をしている。MD領域は(001)テラスに対応しており、MD領域に挟まれたD領域はファセット領域に対応している。下地温度を900°Cに昇温した(b)では、D領域が明るい領域(B)へと変化している。このことは、ファセット領域がステップバンドへと変化したことに対応している。この構造変化は表面上に存在するAu原子の密度が減少したことによると考えられる。(b)のB領域は(c)では再びD領域へと変化している。これは、下地温度を保ったまま蒸着速度を増加させたことにより、表面上のAuの吸着量が増加したことによると考えられる。このことは、(a)のファセット領域が(b)でステップバンドへと変化した原因が、下地温度を上昇させたことによりAuの消失速度が増加して、表面上のAu原子の密度が減少したことによるという解釈を支持している。(d)で下地温度をさらに940°Cへと上げた時に、ファセット領域は再びステップバンドへと変化する。温度を920°Cへと下げるとステップバンドは、またファセット領域へと変化し(e)、蒸着速度を遅くするとステップバンドへと戻る(f)。ファセッティングが920°Cにおいても起こるということは、十分な量のAu原子の供給がありさえすれば(119)ファセットは920°Cにおいても安定であることを意味している。一方、940°Cにおいてはファセッティングは起きていない。940°Cで(119)ファセットが安定には存在しないのか、あるいは、この蒸着速度では、Auの供給速度が十分でないのかどうかについては、明らかではない。

また、図の(a)、(c)、(e)のそれぞれの段階でのファセット領域の方位を見積もったところ、それぞれ、11.2、10.4、8.9°であった。すなわち、ファセット領域の(001)面からのオフ角は、Auの蒸着中の下地温度が高いほど、小さかった。この結果は、蒸着によって形成されるファセットの面方位の、Au蒸着時の下地温度依存性の結果と定性的に一致している。

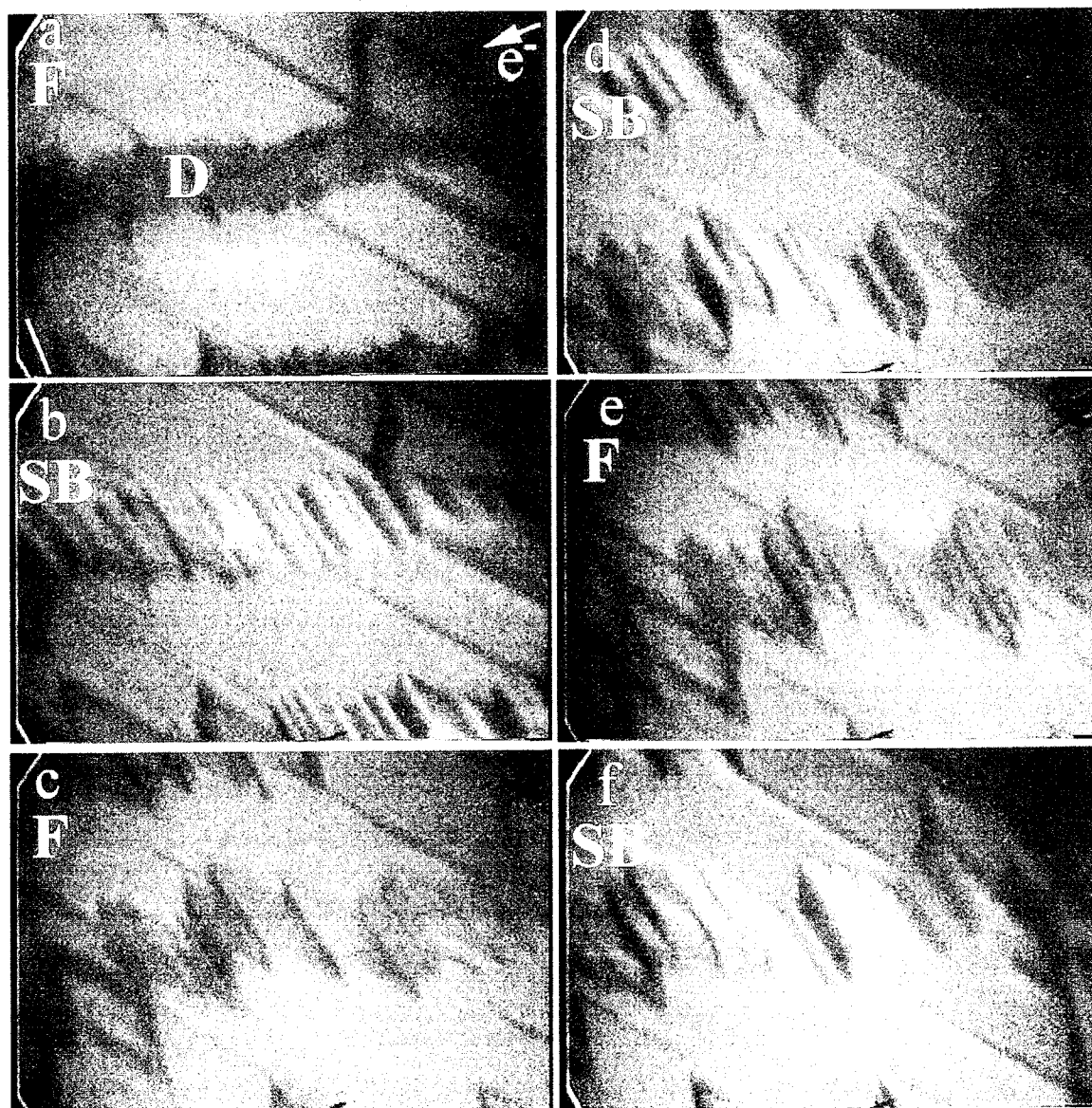


図 6 - 2 8 860°C以上の温度でAuを蒸着しながら下地温度や蒸着速度を変化させたときの表面構造の変化をその場観察したときの表面の変化を示す一連のREM像。

S
グと
いで
①
後に
その
造)
た。
②
た(
テッ
③
ma
non
更に
高温
され
効果
チン
本研
④
角か
され
によ
合か
であ
因は
上の
⑤
な形
⑦
化か
デハ
高温
化か
変化

今

6.3. 第6章のまとめと今後の課題

Si(001)面から[110]方向に傾斜した表面上でのAu吸着誘起のステップバンチングとファセティングについて、SPA-LEED法とREM-RHEED法を用いて研究を行った。その結果以下のことが分かった。

- ① Si(001)面上に、下地温度750℃以上でAuを蒸着しても、Auを室温で蒸着した後に十分な高温までアニールしても、形成されるAu飽和吸着構造は同じであり、その構造は、従来報告されていた幾つかの整合構造(5×3 、 $\sqrt{26} \times 1$ 、 $\sqrt{26} \times 3$ 構造)ではなく、 $5 \times 3.2-R5.7^\circ$ 不整合構造であることを、本研究により明らかにした。
- ② 高温でのAu蒸着により微斜面にこの構造が形成されると、この構造を形成した(001)テラスが広がり、その周りで等間隔に並んでいたステップ配列が壊れてステップバンチングが起こる。
- ③ このときのステップバンチングの時間発展から820℃以下の領域では、local mass exchangeの過程によりステップバンチングが進むのに対し、860℃以上では、non-local mass exchangeの過程でステップバンチングが進む。ことが分かった。更にその間の下地温度では、上記2つの過程によりステップバンチングが進み、高温ほどSi原子の蒸発の影響が大きくなり、non-local mass exchange過程に支配されていくことが分かった。これは、高温ほど、Siの蒸発速度が速くなり、その効果が支配的になることが原因であると考えられる。このような、ステップバンチングのカイネティクスが下地温度の違いにより変化する場合を見出したのは、本研究が初めてである。
- ④ Auの蒸着量の増加とともにステップバンチングが進み(ステップバンドの傾斜角が大きくなる)、最終的にステップバンド領域がファセットへと変化する。形成されるファセットの方位は、(119)、(117)、(115)ファセットであるが、蒸着条件によって異なり、蒸着速度が遅いほど、下地温度が高いほど(119)ファセットの割合が大きくなり、この系の平衡形状へと近づく。(119)面は、エネルギー的に安定であり、少なくとも920℃付近までは安定であるが、この面を安定化させている要因は、この表面に形成されるAu吸着誘起の再構成構造によるものであり、(119)面上のAu吸着誘起の再構成構造は、本研究により初めて見出された。
- ⑤ 形成されたhill and valley構造は、蒸着温度が低い場合には2次元的な複雑な形状をしているものの、高温になるほど単純で1次元的な形状へと変わる。
- ⑦ Auの消失過程についても同様な観察を行ったが、この過程は、REM像の変化からはステップバンチングの過程の逆過程のように見られる。しかしながら、デバンチング過程をバンチング過程の逆過程と考えて時間発展を解析した結果、高温領域では、Siの移動のカイネティクスは同じで、主にSiの蒸発により形態変化が起こるものの、低温領域では、Siの移動ではなくAuの原子移動によって形態変化が起こる。

今後の課題をまとめると以下のことが挙げられる。

- ① (001)面及び(119)面のAu吸着再構成構造について、表面上のAu原子の吸着量を調べて構造モデルを構築する。
- ② 本論文では主に、4° オフの試料の結果についてのみ述べたが、形成される hill and valley構造の形態等のオフ角依存性についても調べることは興味深い。結果は、示していないが、8° オフの基盤についての初歩的な実験結果からは、この論文で述べたような現象と定性的には同様な現象が起こることが分かっているが、定量的な比較まで含めて行う必要がある。
- ③ オフの方向を[110]方向から[100]方向に変えたときにどのようなことが起こるかを調べることも興味深い点である。
- ④ 微斜面領域や(001)平坦領域上でAuの吸着量の時間変化について調べ、バンチングのカイネティックスとの関係を調べることも重要であろう。

参考文献

- [1] E.D.Williams and N.C.Bartelt, Physical Structure, Hand book of Surface Science Vol. 1 Elsevier Science, North Holland Ed. W.N.Unertel P51-100.
- [2] E.Suliga and M.Henzler, J.Vac.Sci. Technol. **A1**(1982)1507.
- [3] L.Seehofer, S.Huhs, G.Falkenberg, R.L.Johnson, Surf.Sci. **329**(1995)157.
- [4] M.Jalochowski, M.Strozak and R.Zdyb, Surf.Sci. **375**(1997)203.
- [5] K.Aoki, H.Minoda, Y.Tanishiro and K.Yagi, Surf.Rev.Lett. **5**(1998)653.
- [6] K.Aoki, T.Suzuki H.Minoda, Y.Tanishiro and K.Yagi, Surf.Sci. **408**(1998)101.
- [7] T.Kamino, T.Yaguchi, M.Toimita and H.Saka, Philos.Mag. **A75**(1997)105.
- [8] H.Minoda, K.Yagi, , F.J.Meyer zu Heringdorf, A.Meier, M.Horn von Hoegen, Phys.Rev. **B59**(1999)2363.
- [9] M.Horn von Hoegen, H.Minoda, K.Yagi, F.J.Meyer Zu Heringdorf, A.Meier, D.Kahler, Surf.Sci. **402-404**(1998)464.
- [10] P.R. Pukite and P.I.Cohen, Appl.Phys.Lett. **50**(1987)1739.
- [11] J.Wasserfall and W.Ranke, Surf.Sci. **315**(1994)237.
- [12] J.Wasserfall and W.Ranke, Surf.Sci. **331-333**(1995)1099.
- [13] S.Folsch, G.Meyer, K.H.Rieder, M.Horn von Hoegen, T.Schmidt and M. Henzler, Surf.Sci. **394**(1997)60.
- [14] S.Folsch, D.Winau, G.Meyer, K.H.Rieder, M.Horn von Hoegen, T.Schmidt and M.Henzler, Appl. Phys.Lett. **67**(1995)2185.
- [15] A.Meier, R.Vockenroth and M.Horn von Hoegen, submitted to Surf. Sci.
- [16] A.Meier, P.Zahl, R.Vockenroth and M.Horn von Hoegen, Appl.Surf.Sci. **123/124**(1998)694.
- [17] T.Shimakura, H.Minoda, Y.Tanishiro and K.Yagi, Surf.Sci. **407**(1998)L657.
- [18] Y.Takahashi, H.Minoda, Y.Tanishiro, K.Yagi, Surf. Sci. in press.
- [19] H.Minoda, Y.Takahashi, Y.Tanishiro, K.Yagi, Surf. Sci. in press.

- [20] T.Suzuki and K.Yagi, Surf.Rev.Lett. **4**(1997)543.
- [21] A.V.Latyshev, A.L.Aseev.A.B. Krasilnikov, S.I.Stenin, Surf.Sci. **213**(1989)157.
- [22] A.V.Latyshev, H.Minoda, Y.Tanishiro, K.Yagi, Surf.Sci. **401**(1998)22.
- [23] T.Senoo, H.Minoda, Y.Tanishiro, K.Yagi, Surf. Sci. **357/358**(1996)518.
- [24] Y.-N.Yang, Elain S. Fu, E.D.Williams, Surf.Sci. **356**(1996)101.
- [25] R.J.Phaneuf, N.C.Bartelt, E.D.Williams, W.Sweich and E.Bauer, Phys.Rev.Lett. **67**(1991)2986.
- [26] H.Hibino, T.Fukuda, M.Suzuki, Y.Homma, T.Sato, M.Iwatsuki, K.Miki, H.Tokumoto Phys.Rev. **B47**(1993)13027.
- [27] P.E.Wierenga, J.A.Kubby, J.E.Griffith, Phys.Rev.Lett. **59**(1987)2169.
- [28] K.Oura, Y.Makino and T.Hanawa, Jpn.J.Appl.Phys. **15**(1976)737.
- [29] X.F.Lin, K.J.Wan, J.C.Gluckstein and J.Nogami, Phys.Rev. **B47**(1993)3671.
- [30] G.Jayaram and L.Marks, Surf.Rev.Lett. **2**(1995)731.
- [31] Private communication (F. Mayer zu Heringdorf et al.)
- [32] M.Horn-von Hoegen, J.Falta and M.Henzler, Thin Solid Films **183**(1989)213.
- [33] S.Song, S.G.Mochhrie, Phys.Rev. **B51**(1995)10068.
- [34] M.Yoon, S.G.J.Mochrie, M.W.Tate, S.M.Gruner, E.F.Eikenberry, Surf.Sci.**411**(1998)70.
- [35] A.Yamanaka Y.Tanishiro and K. Yagi, Surf.Sci. **264**(1992)55.
- [36] T.Ichinokawa, C.Haginoya, D.Inoue and H.Itoh, Phys.Rev. **B47**(1993)9654.
- [37] F.-J.Meyer zu Heringdorf, D.Kohler, M.Horn-von Hoegen, Th.Schmidt, E.Bauer, M.Copel and H. Minoda, Surf.Rev.Lett. **6**(1998)1167.
- [38] H.Minoda, Y.Tanishiro, N.Yamamoto and K.Yagi, Surf.Sci. **331-333**(1995)913.
- [39] W.W.Mullin, Philos. Mag. **6**(1961)1313.
- [40] J.D.Weeks, D.J.Liu, H.C.Jeong, Dynamics of Crystal Surfaces and Interfaces, edited by P. Duxbuty and T. Spence (Plenum, New York) 1997, pp. 199-216.
- [41] A.Natori, Jpn.J.Appl.Phys. **33**(1994)3538.
- [42] H.Minoda, K.Yagi, Surf. Sci. in press.

第7章 Si(hhm)(m/h=1.4-1.5)面上のAu吸着誘起ファセット形成

7.1. はじめに

第6章では、Si(001)面から傾斜した表面上でのAu吸着誘起のステップバンチング、およびファセット形成についてSPA-LEED法およびREM-RHEED法を用いて研究した結果について述べた[1,2]。本論文で対象としてきたような高温領域では、低指数面であるSi(001)面上に形成されるAu吸着構造は、Auの吸着量の変化により1度起こるだけであった。従って、Auの吸着量が増加してもSi(001)面の表面自由エネルギーの不連続的な変化はないと考えられることから、表面形態変化も比較的単純であることが予想され、実際、複雑な表面形態変化は観察されていない。それに対し、Si(111)面は、Au吸着量の増加に伴い数度の再構成構造の変化が起きることから、Au吸着量の増加に伴い、Si(111)面の表面自由エネルギーは複雑に変化することが予想され、従って(111)面から傾斜した表面では表面形態の複雑な変化が予想される。そこで、この章ではSi(111)面の微斜面の1つとして(111)面から $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向に約 10.5° 傾いた面であるSi(hhm)(m/h=1.4~1.5)面も下地基盤として使用した[3,4]。Si(111)面から傾斜した面上にAuを蒸着した時の表面の形態変化については幾つかの研究がなされているが、それらのほとんどは、得られる構造の研究に比重を置いたものである[5-8]。本論文では、Si(hhm)面上にAuを蒸着した際に起きるAu吸着による形態変化のダイナミクスを調べた[9]。

7.2. 実験結果および考察

7.2.1. Si(hhm)清浄表面

Si(hhm)面は、Si(110)ウエハーに円筒形の穴をあけ、その内面での様々な方位の面の安定性を調べるために、REM-RHEED法を用いて円筒穴表面を観察した際に初めて見いだされた面で、Si表面において比較的安定に存在する面の1つである。その指数の表現からもわかかるように、この面はある決まった面方位を持っておらずm/hの値が1.4から1.5の幅を持って示してある。これは、円筒穴の内面のように面方位が連続して変化するような表面上でこの面を観察すると、ある狭い範囲では決まった周期を持っているが、下地の面の傾きの違いにつれて、その周期または面方位が連続的に変化するような変調構造を持っているように観察されることによっている。このとき、表面の形態はある決まった指数の面のステップ密度が連続的に変化的に変化することで面方位が変化するのではなく、その周期を連続的に変化させることによって面方位が変化している。従って、周期が変わることを除けば、m/hの範囲の方位を持つ様々な面でREM像やRHEEDパターンに見える方が非常に似通っており、非常に周期の大きな面として見えることからこのように呼んでいる。その後この面方位に切り出したウエハーを用いてSTM観察

も行っており、構造モデルも提案されている。このように、この面は複雑な構造を有しているので、Au吸着による表面形態の変化について述べる前に、2次元のLEEDパターンを用いて、この面の特徴について述べる。

図7-1は、1200℃でのフラッシュによって清浄化を行った後に試料を室温に冷却した後に測定したSi(hhm)面2次元のLEEDパターンである。電子線の入射エネルギーは86eVであった。図の右手が $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向に対応しており、垂直方向は $[1\bar{1}0]$ 方向に対応している。やじりで示した位置は、(111)面の整数次反射の位置に相当している。整数次反射位置の間、水平方向には多くの反射が見えているのがわかるがこれらの反射は(hhm)面からの反射である。これらの反射は(111)面の基本周期を1/7等分した位置にみられる。従って、この面の基本周期は $[112]$ 方向に沿って約5.6nmであることがわかる。基本周期構造からのスポット状の反射の他に、図中右手に左向きの大小の矢印で示したように、水平方向に伸びるストリークが数多く見えている。これらのストリークは、 $n/7$ 次と $1/2$ 次の位置にそれぞれ見えている。また、非常に弱いものの、図中の矢印で示してあるように、 $n/5$ 次の位置にもストリークがみられる。

これらの観察は、STM観察と概ね一致している[3]。STM観察の結果からは(hhm)表面は、(111)面のステップ構造のように見えており、3つの非常に狭い(111)テラスが1周期を形成している。Si(111)面から $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向に傾斜した微斜面においては、3層高さのステップと1層高さのステップが交互に現れると報告されている[10,11]。この面は、3層高さのステップが安定に形成されている角度領域より傾斜角が大きな領域であるが、1つのユニットに3つのステップが含まれているこの構造は、3層高さのステップの形成と何らかの関係があるものと考えられる。そのすべての"テラス"サイズは、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向に対して(111)面の 7×7 D A S構造のサブユニットセルのサイズよりもわずかに狭い程度であり、3つのテラスの内2つのテラス上には 7×7 D A S構造に近い構造が形成されている。また、残りの1つのテラスは $[1\bar{1}0]$ 方向に2倍の構造が形成されている。上に述べたような $n/7$ 次および $1/2$ 次の位置に見えるストリークは、それぞれ、 7×7 D A Sに似た構造(7×7 のD A S的な構造)、および2倍構造の形成に起因した超格子反射であると考えられる。Si(111)面を急冷した際に、 5×5 のD A S構造が形成されることはよく知られている[12,13]。Si(hhm)表面の場合、STM観察によっては冷却後にD A S的な構造を有する"テラス"は見出されていないが、この表面では"テラス"の幅が 7×7 サブユニットより狭いため、局所的に 5×5 のD A S的な構造を持つ"テラス"が形成されることが考えられる。従って、回折パターンで見出された $n/5$ 次の位置にわずかに見えるストリークは、そのような 5×5 のD A S的な構造からの反射であると考えられる。

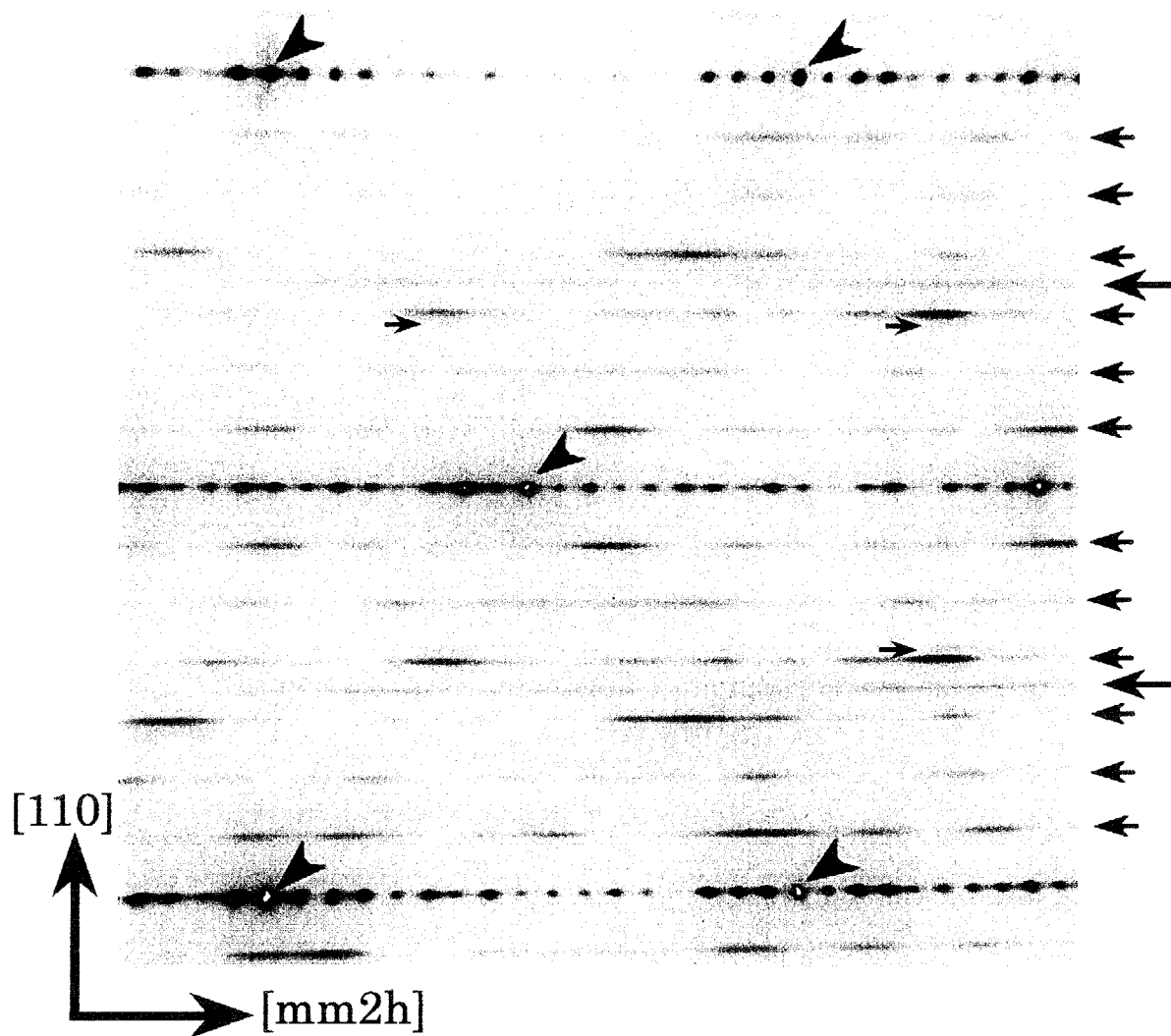


図 7 - 1 1200°Cフラッシュにより清浄化を行った後に試料を室温に冷却した後に測定したSi(hhm)面の2次元のL E E Dパターン。電子線の入射エネルギーは86eVであった。図の右方向が $[\bar{1}12]$ 方向に、垂直方向は $[1\bar{1}0]$ 方向に対応している。

7.2.2. Au吸着誘起ファセット形成

以下では、Si(hhm)面上にAuを吸着した際の表面形態変化について述べる。図7-2は、下地温度750°CでAuを蒸着したときの1次元のLEEDパターンの強度の時間変化を示したものであり、前章の図6-10と同様に撮影した。図の横方向は $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向に対応しており、縦軸は蒸着時間に対応している。Auの蒸着は、 $t=t_1$ に開始し、 $t=t_8$ に終了している。1次元LEEDパターンの変化を時系列順に見ていくと、蒸着開始後、しばらくすると蒸着前に見られていた反射強度が徐々に低下し、やがてそれらのスポットは消失し。 $t=t_2$ でスポットAを含む幾つかの反射が現れる。その後、スポットA近傍の反射強度に注目すると、スポットAは $t=t_3$ までほとんど変化せず $t=t_3$ においてその位置が徐々に右に連続的に移動している。それと同時に強度が弱いながらスポットBがAの位置の左右に現れる。 $t=t_4$ でスポットBが消失すると同時に、移動していた最大強度を持つ反射の位置が再び止まる(スポットC)。さらに $t=t_4$ の直後には'5'で示した反射が見えているのも分かる。その後、 $t=t_5$ まで、大きな変化はないが、 $t=t_5$ で、Cの強度が弱くなり、左右2方向の分かれてスポットDとなる。その後 $t=t_6$ でEが $t=t_7$ が現れており、その後蒸着量を増やしてもLEEDパターンに大きな変化は起こらない。このように、Au蒸着中に数度にわたって表面形態の変化が起きていることが明瞭に見て取れる。これは、表面形態が数回変化したことを示しており t_n ($n=2-7$)は、表面形態が大きく変化した時間に対応している。

ここで、図には比較的明るいスポット状の反射が見られるが、そのいくつかは、その水平位置が連続的に変化しているのに対し、A-Fで示したスポットは一時的に移動が止まっていることがわかる。これらスポットの水平方向における位置は、ステップバンド領域の平均傾斜角度、または、ファセットの面方位に対応している。前者のような、連続的なスポット位置の移動は、ファセットの面方位の連続的な変化とは考えられず、ステップバンド領域の平均ステップ間隔が連続的に変化していることに対応していると考えられる。従って、このような変化をするスポットを与える領域は、ある決まった面方位を持たないステップバンド領域であると結論できる。位置の変わらない後者のスポットはファセット、すなわち、ステップの配列構造を持つ領域ではなく、ある決まった面方位を持つ領域からのものである。

このようなスポットの変化の様子からファセットの形成の機構は2種類に分類できると考えられることがわかる。すなわち、AやEの様に突然現れるスポットとそれ以外のスポットB、C、D、Fがある。前者のようにファセットスポットが突然現れるということは、ファセットAやEが $t=t_2$ 及び $t=t_6$ においてそれぞれ核形成したと考えることができる。一方、 $t=t_2$ と t_6 の間では、スポットが連続的に変化している。先に述べたように、ファセットスポットAは $t=t_2$ で出現した後、 $t=t_3$ までその強度を保ち続けるが、 $t=t_3$ においてスポットがやや散漫になり、その位置の移動が始まる。この変化は、 $t=t_3$ にお

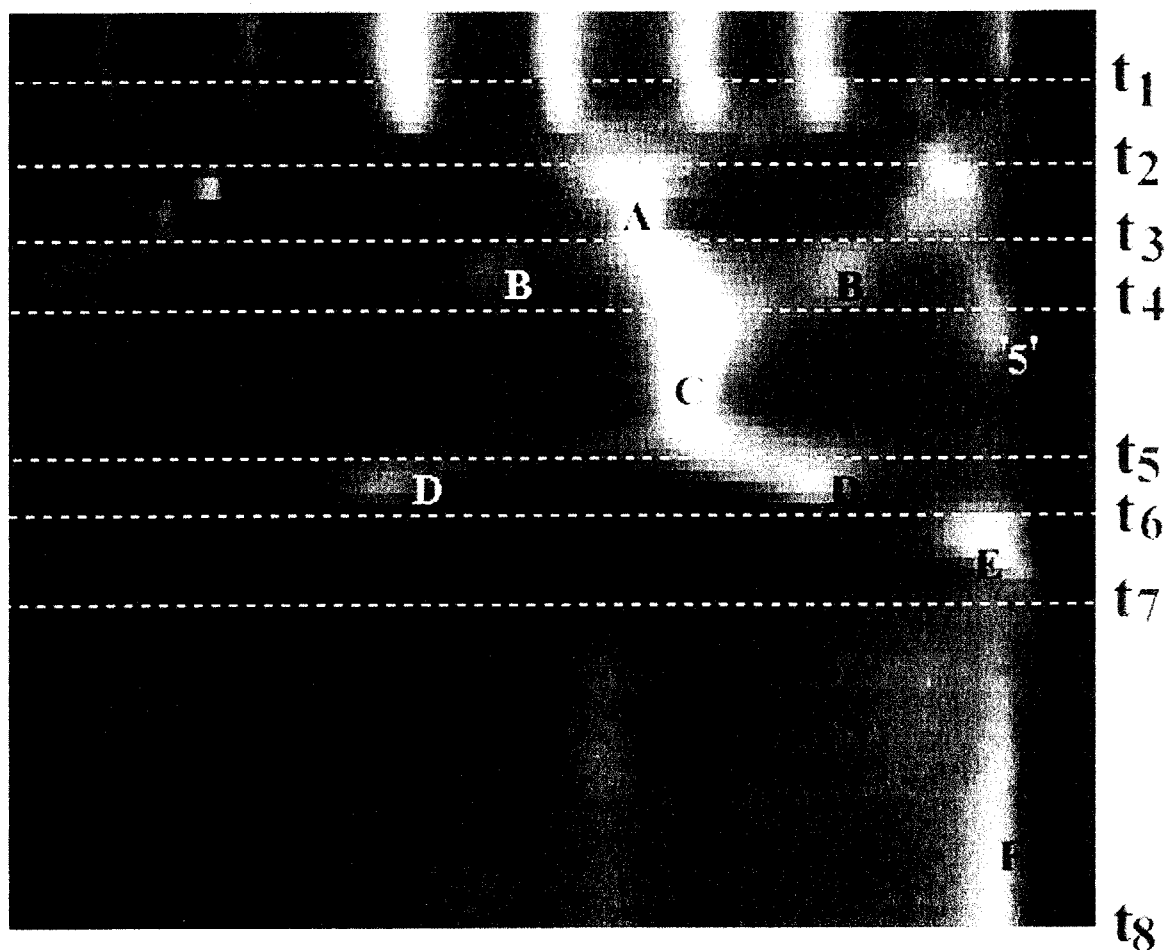


図 7 - 2 下地温度 750°C で Au を蒸着中の 1 次元の L E E D パターンの強度変化。入射電子線のエネルギーは 68eV であり、これは (111) 面に対して external 条件での in phase 条件に対応している。A ~ F で示したスポットはそれぞれ、 (557) 、 (556) 、 (335) 、 $(55\ 11)$ 、 (113) 、 (225) ファセットからの反射に、' 5 ' は (111) 面上の " 5×2 " 構造の超格子反射に対応している。

いて、過剰なAuの吸着によりファセットAが不安定化して、ステップバンドに変化したことを示している。

その後、このスポットは $t = t_3$ と t_4 の間に右方向に移動しているが、この移動はステップバンド領域の(111)面からの平均的な傾斜角度が増加していることに対応している。スポット位置の移動は $t = t_4$ で終了し、ここで、ステップバンド領域は再びファセットCへと変化している。さらにAuの蒸着量を増やしていくと、ファセットCは不安定化され再びステップバンド領域へと変化し、その傾斜角をわずかに変化(増大)させた後すぐにファセットDが $t = t_5$ で安定化される。このように、 $t = t_2$ から t_6 の間では、ステップバンド領域とファセット領域の間の転移が何度も起こっている。後に述べるようにこの過程の途中では(111)ファセットも形成されており、各段階で(111)面とファセットA、C、Dそれぞれの面とでhill and valley構造が形成されている。AからDでは、(111)面からの傾斜角度が増加していることから、この過程では共存している(111)面の面積も同時に増加していると考えられる。

スポットEとFの位置は、ほとんど等しいが、後に述べる解析結果から、この2つのスポットは方位の異なるファセットからのスポットであることがわかった。従って、ファセットEは消失し、ファセットFが $t = t_4$ で現れる。はじめは、ファセットFの強度は弱いものの、Auの吸着量の増加に伴い増加している。従って、ファセットEも、Auの吸着量の増加により不安定化してファセットFが $t = t_7$ で安定化し、その面積がAu吸着量の増加に伴い徐々に増加していると考えられる。

次に、第6章の図6-4と同様な手続きで図のA-Fと"5"で示したスポットを与えるファセットの方位の解析を行った。ここで、用いた入射電子線のエネルギーは、62eV($S=4$ または(444)ブラッグ条件)から190eV($S=7$ または、(777)ブラッグ条件)であった。強度測定は、清浄表面を用意した後、それぞれの段階までAu蒸着を行い、それぞれの段階 $t = t_n$ ' ((a)-(g))でAuの蒸着を止め、Auの脱離やバルクへの拡散を避けるために蒸着終了後すぐに試料を室温に降温した後に行った。ここで t_n ' は $t = t_n$ と $t = t_{n+1}$ の間の時間である。

第6章でも述べたように、それぞれの段階でのファセット面の方位は、ファセットからのロッドの傾き角から容易に調べることができる。それぞれの段階でのロッドを図7-3に示した。(e)から(g)で鉛直な線は、左からそれぞれ(111)面からの(-1 0)、(00)、(10)のロッドに対応している。図の右方向が $[\bar{1}12]$ 方向に対応している。

Au蒸着前の(a)では、多くの逆格子ロッドが見られ、それらは全て同じ方向に伸びている。これらのロッドは、(hkm)表面からのロッドに対応している。

$t = t_2$ で測定した(b)では、(a)と比較して表面ロッドの数は減少しており、垂直方向から計ったその傾きもわずかながら小さくなっている。解析の結果これらのロッドは(557)面からのロッドであることがわかった。(hkm)清浄表面は、 $t = t_2$ でAu吸着Si(557)面に変化したと考えられる。(hkm)((111)面から $[\bar{1}12]$ 方向に約 10.5° オフ)面と(557)(9.5° オフ)面との成す角は約 1° である。

図 7
(g)
の I

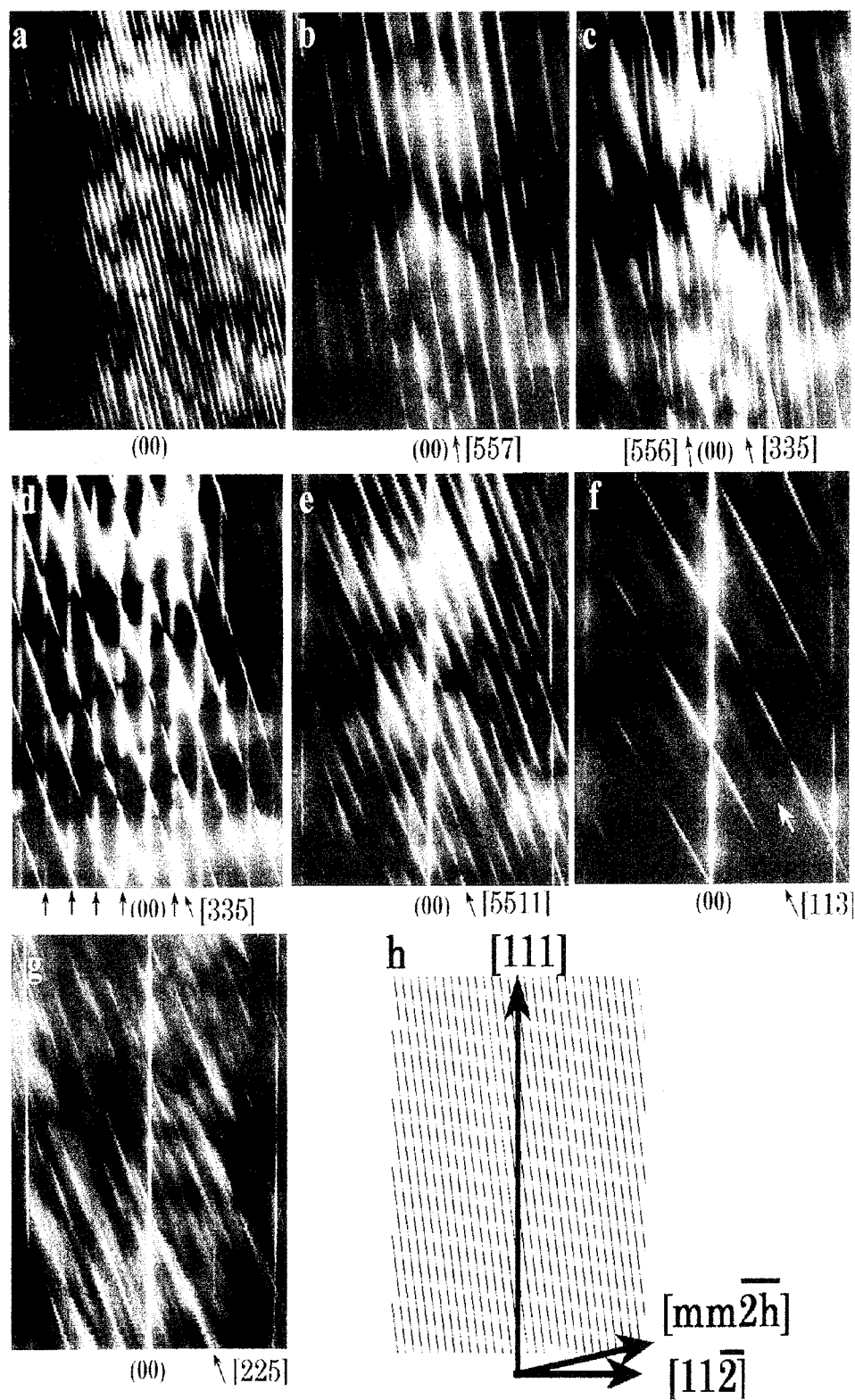


図 7 - 3 Au 蒸着中のそれぞれの段階での逆格子空間の断面を示す図。(a) から (g) は、それぞれ $t = 0$ と $t = t_1' - t_0'$ 、 $t = t_0$ における 0 - 線上の 1 次元の LEED パターンの強度分布を示したものである。

(c)で見られる、垂直方向からの傾斜角が大きなファセットロッドのセットは(335)((111)面から $[\bar{1}12]$ 方向に 14.5° オフ)面からのセットに対応している。また、同じ図の傾斜角が小さい方のファセットロッドのセットは(556)((111)面から $[\bar{1}12]$ 方向に 5° オフ)面からのセットに対応している。従って、 $t = t_3$ において(557)面は(335)面と(556)面からなるhill and valley構造へと変化したと考えられる。

以上のことから、図7-2で、A、B、Cで示したスポットはそれぞれ(557)、(556)、(335)面からのファセットロッドに対応していることがわかった。Si(335)-Au表面は既に安定な面であるとして報告がされている[5]。しかしながら、安定なSi(556)-Au表面の形成についてはこの研究で初めて見いだした。

図(d)-(g)には、2種類のロッドのセット、すなわち2方位のファセットが存在することがわかる。従って、それぞれの段階でhill and valley構造が形成されていることがわかる。2種類のファセットロッドの内垂直に伸びたロッドは(111)ロッドに対応している。(d)から(g)の図で、もう一方のロッドは、それぞれ(335)、(5511)((111)面から $[\bar{1}12]$ 方向に約 22° 傾いた面)、(113)((111)面から 29.5°)、(225)(25.2°)ファセットからのロッドである。従って、図7-2のCからFのスポットはそれぞれ(335)、(5511)、(113)、(225)ファセットであることがわかった。図(c)、(d)ともに(335)ファセットロッドが見られるが、(c)に比べて(d)でより鋭い。このことは、(335)領域の平均面積が増大したを示している。また、1つ1つのファセット領域の増大と共に、(335)ファセット領域、(或いは平均で(335)方位を有するステップバンド領域)の秩序化が進み、Auの吸着量の増加により、より平坦で秩序化された(335)ファセット領域へと変化したと考えられる。(d)には、多くの垂直方向に伸びるロッドが見られる。それらは(111)表面の 1×1 ユニットの長さを5等分している。すなわち"5"で示したスポットは" 5×2 "構造からのスポットである。従って、(d)ではSi(111)" 5×2 "-Au構造が形成されている。また、(c)ではみられていた(556)面からのファセットロッドが、(d)では消失していることもわかる。 $t = t_4$ では、Au吸着量の増加により(556)ファセットが" 5×2 "構造へと変化したと考えられる。そのため、この面と対の(335)ファセットの面積が増大していると考えられる。

(f)では、(113)面上に形成された2倍構造からの反射が、強度が弱いながら見られる。その反射を矢印で示した。これらの図において注目すべき点は、ファセットロッドの(111)面からの傾斜角が(b)から(f)では、徐々に増大しており、(g)では逆に減少している点である。

2次元のLEEDパターンをそれぞれの段階で撮影し、それぞれの段階での表面再構成構造についても調べた。 $t = t_n$ ($n = 2 - 6$)と $t = t_s$ 、それぞれの段階で、Au蒸着直後に室温に降温し、図7-3のデータを取得した後に撮影したLEEDパターンを図7-4に示す。すべての2次元LEEDパターンにおいて水平方向に伸びる弱いストリークが $1/2$ 次の位置に見えている。図(a)で、ある一定間隔で、整数次の水平線上分布しているスポットは(557)ファセットからのスポットである。図(b)から(e)において整数次の水平線上に2種類の一定間隔に分布するスポットが見られる。これらのスポットは、2種類の面方位をもつファ

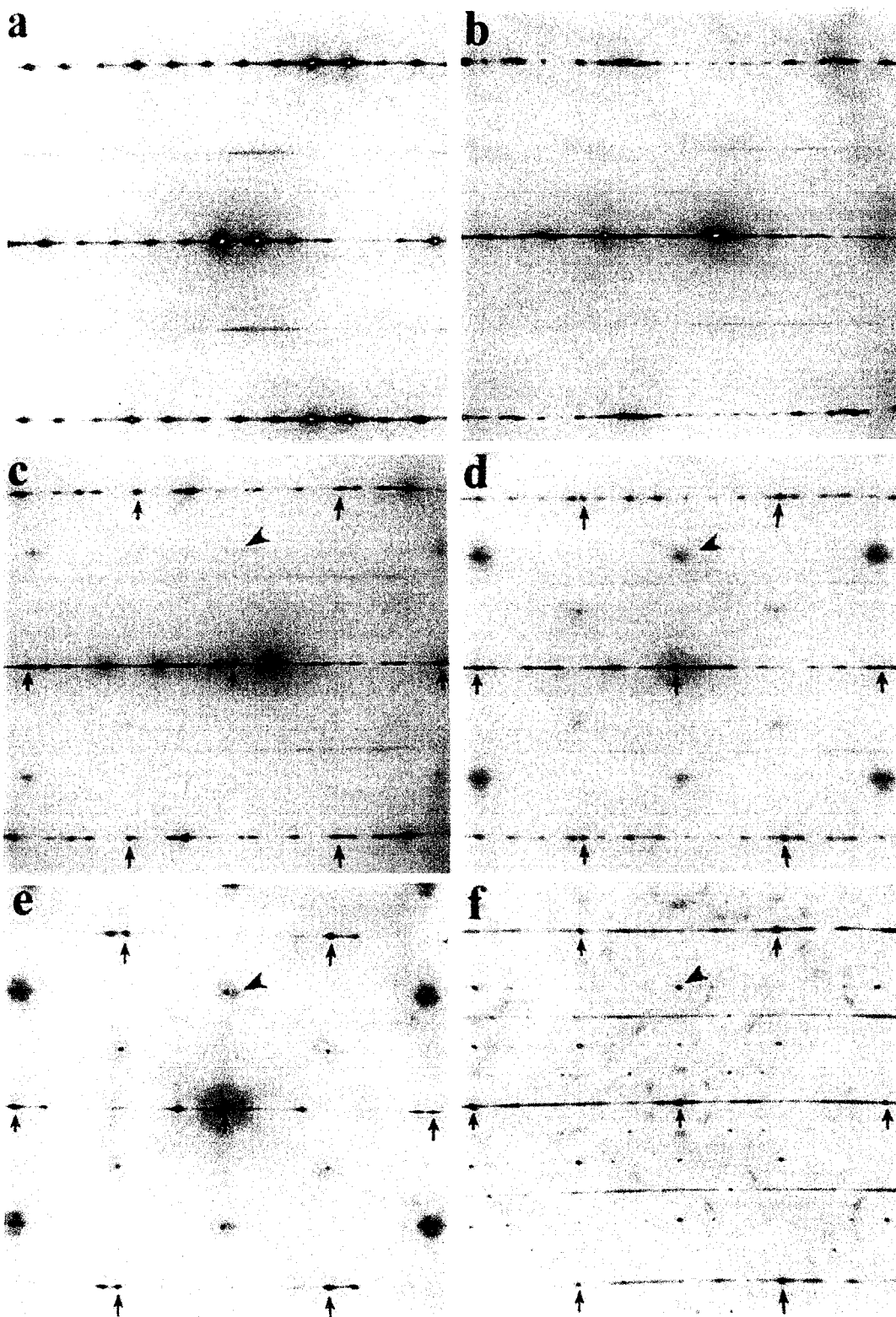


図 7 - 4 $t = t_n'$ ($n = 2 - 6$) と $t = t_8$ 、それぞれの段階で、Au蒸着直後に室温に降温し、図 7 - 3 のデータを取得した後に撮影した L E E D パターン。

セットからのスポットに対応しており、先に述べたように、表面にはそれぞれの段階でhill and valley構造が形成されている。

図7-1に見られていた、(111)面のバルクに対する5倍構造や7倍構造からの反射は、図7-4(a)では見られない。このことはDAS的な構造がAuの吸着により $t=t_2$ でこわれ、(557)ファセットが形成されたことを意味している。それ故、(hkm)表面はDAS的な構造を形成することによって安定化されていると考え

(c)から(f)で、矢印で指し示した反射は(111)面上の 1×1 構造からの反射に対応している。(c)では、(111)面上にAu吸着によって形成された 5×2 構造からの反射に加えて、やじりで指し示したように $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造からの反射も見られる。(d)から(e)にも(111)面上の $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造からの反射がやじりで指し示したところに見えている。しかしながら、その反射の周りの散乱波の強度分布はそれぞれの段階で変化しており、その強度は強くなり、(e)では、六角形状のパターンを形成しているのがわかる。(f)では、 6×6 構造が(111)面上に形成されており、従ってやじりで指し示した反射は $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造からの反射ではなく、 6×6 構造からの反射に対応していることになる。このように、(111)面上に形成された再構成構造からの反射は見られるものの、(111)面以外のファセット上には、図7-3で述べた(113)面を除けば再構成構造の形成は確認できなかった。

(c)($t=t_3$)から(f)($t=t_7$)にかけて、(111)面上での再構成構造は、 5×2 構造と $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造の共存している状態から、 6×6 構造へと変化している[14]。同時に、試料表面上に共存しているファセットの方位も、(335)面から(5511)、(113)面を経て(225)面へと変化している。

図7-5は、下地温度800℃においてAuを蒸着中の表面形態の時間変化を示している。反射条件のわずかな違いにより、対応する反射の見える位置は750℃の場合とわずかに異なっている。図7-2に見られるスポットの中で、図7-2と同じ英文字で示したスポットは、同じ面方位を持つファセットからのスポットに対応している。750℃での変化と800℃での変化を比較すると、全体的な強度変化の様子は750℃の場合と似ているが、いくつかの点で750℃の場合と変化しているのがわかる。2つの場合の変化の1つとして、A、B、C、Fのスポットが、800℃の場合に強くかつシャープになっていることが挙げられる。このことは、これらのファセットがより高温で面積が広く、より平坦で秩序化されていることを示している。

温度の違いによる表面形態変化の目立った違いの1つは、750℃では見えていた(5511)面からのファセットが800℃では見られないことが挙げられる。以前のREMによる観察結果によると、(5511)面はAuの吸着により安定化するものの750℃で荒れた表面へとラフニング転移を起こすことがわかっている[5]。(5511)表面からのスポットが図7-2では現れるが、図7-5では現れないということは750℃における(5511)面のラフニング転移によると考えられ、この結果は、REM観察による結果と一致している。また、図7-5で、(113)ファセットからのスポットEが弱く見えているのは、800℃が(113)-Au構造のラフニング温度と近いことによると考えられ、800℃以上では(113) 2×1 -Au構造が不安定になったと考えら

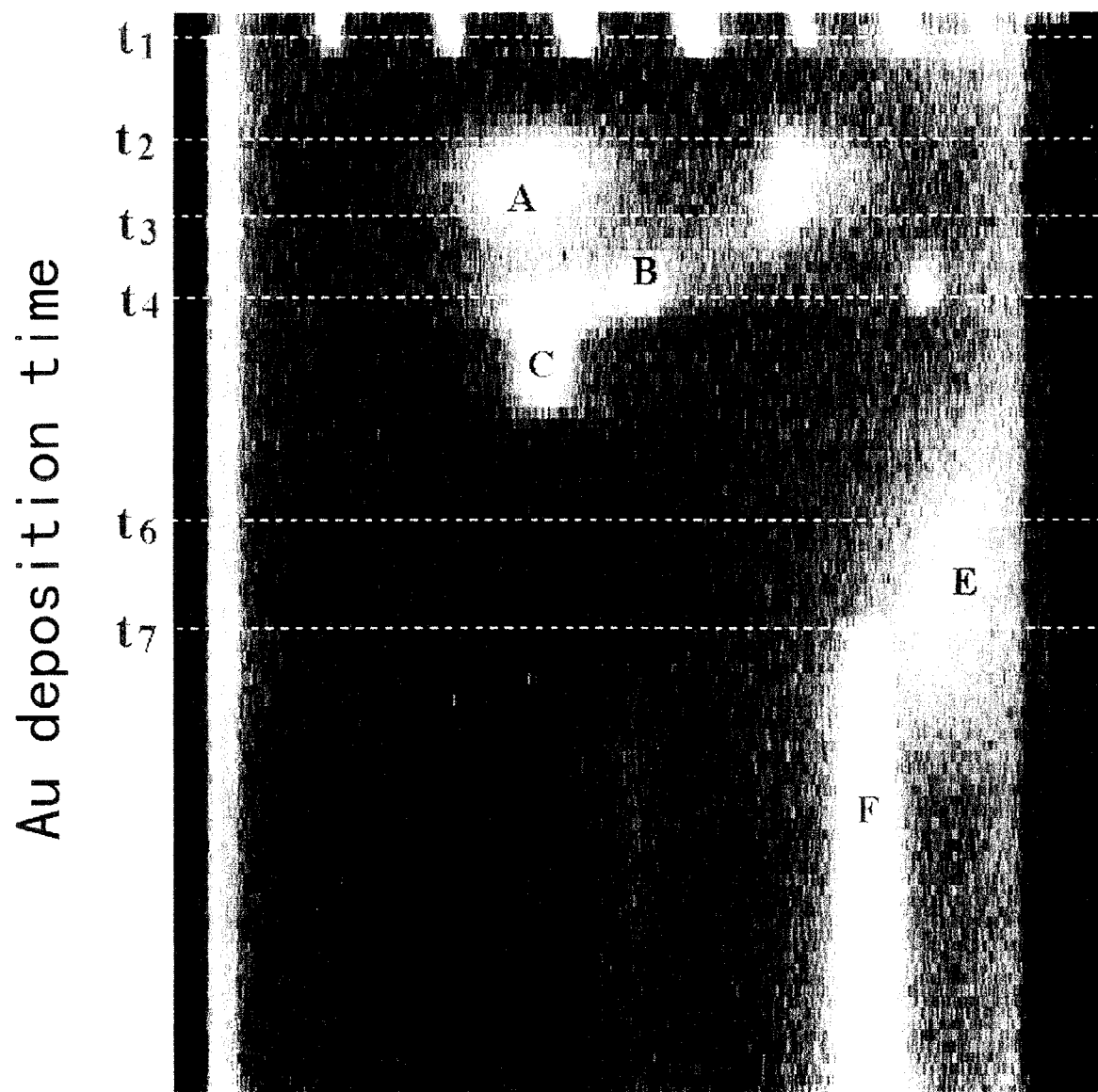


図 7 - 5 下地温度 800°C において Au を蒸着中の表面形態の時間変化を示す図。

れる。

また、750°Cの場合には連続して見られていた t_2 から t_6 の間のスポット位置の変化が図7-5では、連続的には見えていない。しかしながら例えば、スポットA-Cの位置の周りには散漫な散乱が見えていることから、この場合にもファセットからステップバンドへの変化は起きているものの、高温であるために、ファセットから変化したステップバンド領域の面方位のばらつきが大きい為に、ステップバンド領域からの反射が明瞭に見られないために図7-5のように見えていると考えられる。

図7-6は、(225)ファセットが形成した後の逆格子空間のマッピングを750°Cの場合と800°Cの場合で比較したものである。図7-6(a)は、図7-3の(g)と同じ図であり、(b)は、800°CでAuを蒸着した場合に形成された(225)ファセットからのマッピングである。(225)ファセットロッドはどちらのマッピングでも見られるが、(b)で、ロッドがよりシャープであり、より秩序化されて平坦な(225)面が形成されていることを示している。(113)ファセットロッドが、図7-5に比べて図7-2で弱いことと併せて考えると、高温では、2倍構造を持つAu吸着(113)ファセットは(225)ファセットよりも不安定であると結論できる。実際最近の研究で、Si(113)面上に高温でAuを吸着していくと、(113)の2倍構造が形成した後に、(225)ファセットが形成されることが観察されている[15]。

今まで述べてきたように、この系ではファセット形成には2通りの形成過程がある。一つは、 $t=t_2$, t_6 , t_7 において起こるもので、ファセットは試料表面上で核形成される。0線上の1次元のLEEDパターンの強度分布は、例えば、 $t=t_2$ で不連続な変化をするが、このことは、表面構造が(hhm)面から(557)へと不連続に変化すること、すなわち、(hhm)が消失し、同時に(557)面が核形成されることを意味している。同様な変化は t_6 や t_7 においても起きている。

もう一つは750°Cの場合にAuを蒸着した場合にも800°CでAuを蒸着した場合にも、ファセットやステップバンド領域の(111)面からのオフ角は $t=t_2$ から $t=t_6$ の間で連続的に変化する。750°Cの場合と800°Cの場合とで、いくつか異なる点があるが、これはファセットのラフニング転移と関係していると考えられる。(5511)ファセットのロッドに対応しているスポットDは、図7-2では見られるものの、図7-5では見られない。(5511)ファセットはSi(5512)面上に700°C程度の高温でAuを蒸着した際に形成される面として最初に見いだされた[4]。しかしながら、(5511)面は約750°Cで不安定になる。それ故、800°CでAuを蒸着した場合には、(5511)面は形成されないと考えられる。従って、この結果は以前のREM-RHEEDの研究結果と一致するといえる[5]。750°C近傍でのAu吸着Si(113)面の安定性についての報告はまだないが、750°C近傍は、この面、またはSi(113)2倍構造のラフニング温度に近い可能性がある。従って、図7-5ではスポットEの強度が弱いと考えられる。

Si(001)微斜面上のAu吸着誘起のファセット形成の場合、ステップバンド形成とステップバンドのオフ角の連続的な変化の駆動力は、それぞれ $5 \times 3.2^\circ$ -Au構造を形成した(001)テラスの成長である。なぜならば、表面再構成構造の形成により

図7
°Cの

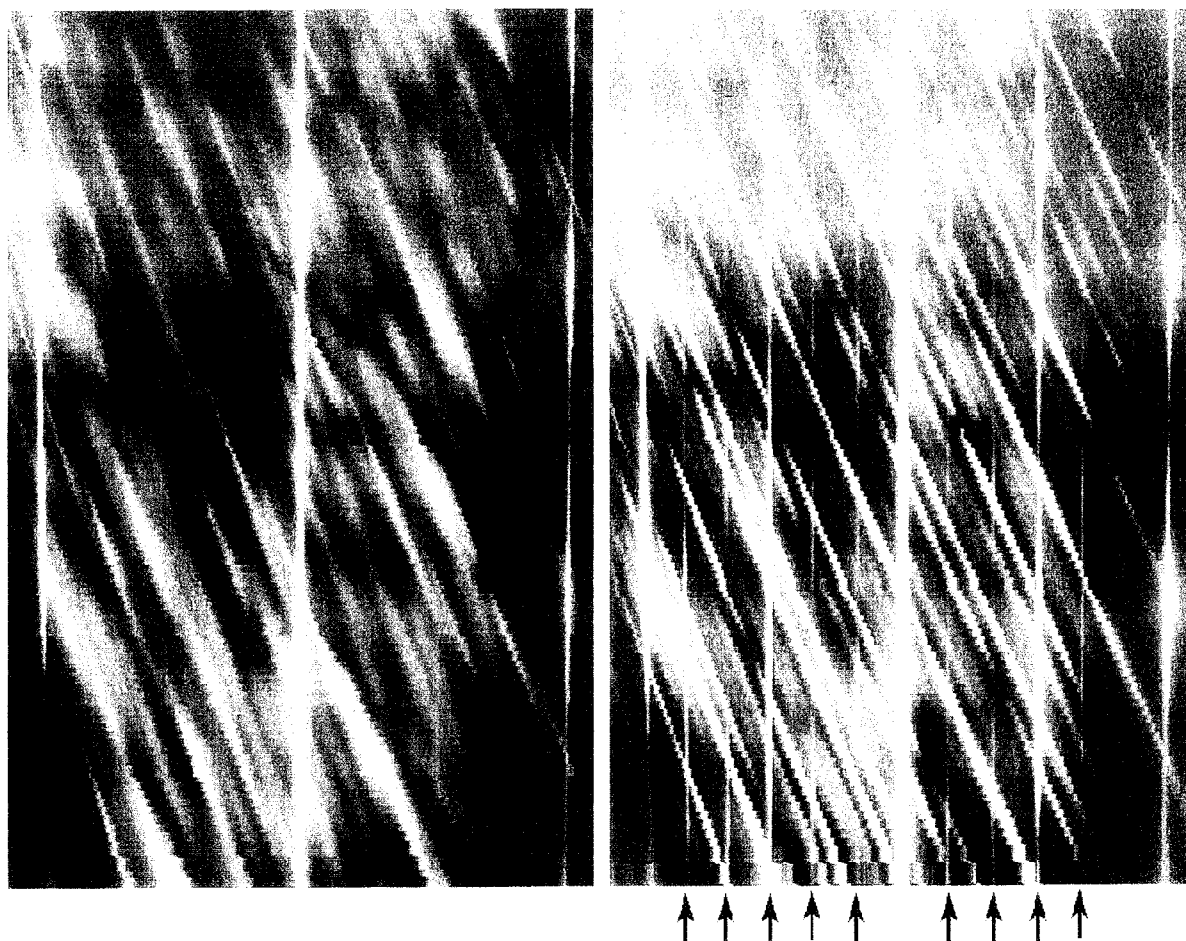


図 7 - 6 (225)ファセットが形成された後の逆格子空間のマッピングを(a)750℃の場合と(b)800℃の場合で比較した図。

(001)表面の自由エネルギーが低下するからである[1,2]。図7-2でも図7-5でも $t=t_2$ から $t=t_6$ の間に、ステップバンド領域の平均のオフ角が連続的に変化するということが、言い換えれば、どちらの場合にも表面形態が連続的に変化するということが、この過程においても(001)面の場合と同じ機構に支配されていることを意味している。

図7-4の(d)-(f)に見られるように、 $t=t_4$ 以降では(111)ファセットが表面上に存在する。 $t=t_4$ から $t=t_7$ の過程では、(111)ファセットの総面積が常に増加している。このことは、Auの表面での原子密度の増加に伴って(111)面の表面自由エネルギーが減少することを示唆している。

また、この(111)面の面積の変化に伴って、対となる斜面は、何度か斜面からステップバンドへ、と変化し、そのステップバンドの方位が変化してある方位となると再びファセットへと変化する。ステップバンドからファセットへの変化の原因はステップ間相互作用によると考えられる。すなわち、(111)テラスの成長により互いに集まってきたステップは、互いにステップ間相互作用を及ぼしあっている。(111)テラスが成長し、あるステップバンド内のテラスの幅がある臨界幅に達した段階でステップバンドがファセットへと変化すると考えられる。それに対し、先に述べたような不連続な形態変化は、Auの吸着量が有る臨界値に達したために、ある方位のファセットが安定化することによりファセットが形成されたと考えられる。

前節までで述べてきたSi(001)微斜面からの類推により、Si(111)面の表面エネルギーが低下するということが(111)面上に表面再構成構造が形成されることによると考えられる。しかしながら、Si(111)" 5×2 "-Au構造は800°Cでは不安定である[14]。Si表面上に金属が吸着する場合、いきなり3次元の島が生成されなければ、(111)面上に形成された金属吸着構造は、その構造が特別な再構成構造の場合は勿論のこと、再構成構造でないとしても、清浄表面よりもエネルギーが低い構造である。REMによる観察により、この過程では3次元の島は生成しないことがわかっている[5]。それ故、Auの吸着量の増加により(111)表面の自由エネルギーが低下することが $t=t_4$ から t_6 までの間で、(111)領域が連続的に増加することの駆動力となっている。

また、連続的な変化の前半 $t=t_2$ から $t=t_4$ について考えてみると、この間は、(111)面が形成されておらず(111)面テラスの面積の変化として説明することができない。まず、 $t=t_2$ において(557)面が核形成した後、Au吸着量の増加に伴い(557)ファセットの秩序化が起きることは容易に予想できる。この間(557)ファセット領域の秩序化に伴い、初期の(hhm)面からのずれを補うために(556)ファセットが形成されて、成長していく。その後、(556)領域の秩序化も進むと考えられる。その後、主に(556)ファセット領域が(111)ファセットへと変化すると考えられるが、(556)面は、図7-7に示すように、(111)面の5倍構造の2周期分のテラスが、(111)面の単原子高さのステップを隔てて周期的に配列しているような構造をしていることから、(556)ファセットが壊れて(111)面にの5倍構造("5 $\times$ 2"構造)へと変化する際に比較的スムーズな構造変化が起きることが期待できる。

(556)

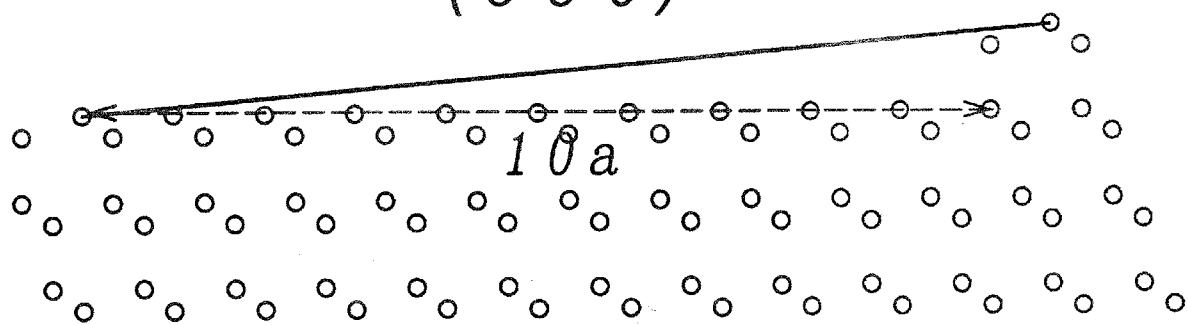


図 7 - 7 (556)面の模式図。

実際、図7-2には、 $t = t_4$ の近傍で、'5'スポットに向かって尾を引くような反射が見られており、(556)ファセットから(111)面への比較的スムーズな変化により、それと対となるステップバンド領域の傾斜の連続的な変化が起きていると考えられる。

図ではそれほど明瞭ではないものの、図7-2の $t = t_6$ でスポットDとスポットEの間で反射強度はわずかながら大きくなっており、 $t = t_6$ 付近では、反射強度の極大値の位置が連続的に変化している。(hhm)面からの、(113)ファセットや(55 11)ファセットのオフ角は非常に大きい。従って、試料表面上の(113)ファセット領域や(55 11)ファセット領域の面積比は非常に小さいと考えられる。Au蒸着前のマクロな面方位((111)面から約 10.5° オフ)は保存されることから、(111)面とその他の面方位のファセットによってhill and valley構造が形成される場合、(111)面以外の領域の(hhm)面からの傾斜角が大きくなる(従って面積は小さくなる)。従って、(335)面に比べて(55 11)面の方が面積は狭く、従ってそれから変化したステップバンドの強度も弱くなる。さらに、ステップバンド領域の平均的な面方位にばらつきがあれば反射強度はより弱くなる。このような理由で $t = t_6$ 付近でのステップバンド領域からのスポット強度が弱いと考えられる。

$t = t_7$ では(113)ファセットが消失して(225)ファセットへと変化する。(225)ファセットロッドを 750°C の場合と 800°C の場合とで比較してみると、図7-3に見られるように、(225)ファセットロッドが他のファセット領域からのロッドに比べて不規則に見られることからわかる。このことから、 750°C においては、(225)ファセットは平坦面として形成されているのではなくファセット領域内にながりの密度のステップを含んでいると考えられる。

傾斜領域が(113)ファセットから(225)ファセットへ変化するということは(111)領域が減少することを意味している。この変化に対する説明の1つとして、Au吸着量の増加により(111)面の自由エネルギーが増加するということが挙げられる。この変化に対応する2次元のLEEDパターンでは、室温での(111)面上の再構成構造が $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造から 6×6 構造へと変化したことを示している。 6×6 構造は 370°C 以上で安定ではない。従って、この再構成構造の変化は、高温でのAu蒸着中に起きている変化であるとは考えられず、表面形態変化の駆動力であるとは結論できない。上記の変化のもう1つの説明としては、(113)ファセットと(225)ファセットの相対的な安定性がある臨界膜厚を境に逆転することが挙げられる。金属吸着によるあるファセットの安定化は、ある限られた温度や吸着量においてのみ起こることを述べてきた。従って、(113)ファセットはその表面上での過剰なAu原子の存在により不安定となり、壊れたと考えられる。(225)ファセットは、この吸着量では(111)面から 30° 程度オフした面の中で最も安定な面であると考えられ、 $t = t_7$ で(225)ファセットが形成されるものと考えられる。

7.3. 第7章のまとめと今後の課題

下地温度750℃と800℃におけるSi(hhm)($m/h=1.4\sim 1.5$)表面上のAu吸着誘起のファセッティングについて、その場合SPA-LEED法による研究を行った。その結果以下のことが分かった。

① 清浄なSi(hhm)表面は、DAS-likeな構造を形成することによって安定化されており、Auの吸着により不安定となる。

② 表面上のAuの吸着量の変化による表面の自由エネルギーが変化することにより蒸着前のSi(hhm)表面が様々な種類のhill and valley構造へと変化する。形成されるhill and valley構造は、Auの吸着量や下地温度の変化によって変化する。750℃でAuを蒸着する場合、蒸着量が増加するに従って、(557)、(556)-(335)、(335)-(111)、(55 11)-(111)、(113)-(111)、(225)-(111)面の順番で形成される。Si(556)-Au表面の形成は本研究で始めて見いだされた。また、800℃においては(55 11)ファセットは形成されなかった。これは、このファセットは750℃程度の温度でラフニング転位を起こすことによると考えられる。

③ 2種類のファセッティングの機構があることを見い出した。第1は、第6章でも議論したように、ステップバンドからファセットへの変化によるものであり、第2は安定なファセット面が核形成するという機構である。前者は、傾斜領域からのLEEDスポットの位置が連続的に変化していき、ある臨界膜厚においてその変化が止まるというスポットの変化として観察される。一方、後者ではある臨界膜厚において突然安定ファセットからのスポットが現れる。

④ 傾斜領域の平均傾斜角の変化はステップバンチングが進んでいることに対応している。この様な連続的な表面形態の変化の内 $t=t_c$ 以降の後半の変化については、その駆動力は、(111)面の表面自由エネルギーが、安定なAu-Si表面相を形成することによって減少することによるものであり、表面再構成構造を形成することではない。一方、ファセッティングの駆動力は安定なAu-Si相をそれぞれの面上で形成することであり、その相の安定性は、Auの吸着量や下地温度といったAu吸着の条件に依存している。従って、過剰なAu吸着や高すぎる試料温度により安定なAu-Si相が不安定になり他の面へと変化する事が起こりうる。

今後の課題としては、以下のことが挙げられる。

- ① ステップバンチングのカイネティクスの(001)オフの表面との比較を行う。
- ② 連続的な形態変化と不連続な形態変化については、高分解能の実空間観察によりその違いをより詳しく調べる必要があると考えられる。
- ③ それぞれのファセットを安定化させている機構をより詳しく解明するためにそれらの表面の構造についても調べる必要がある。

参考文献

- [1] M.Horn von Hoegen, H.Minoda, K.Yagi, F.J.Meyer Zu Heringdorf, A.Meier, D.Kahler, Surf.Sci. **402-404**(1998)464.
- [2] H.Minoda, K.Yagi, F.J. zu Heringdorf, D.Kahler and M.Horn von Hoegen, Phys.Rev. **B59**(1999)2363.
- [3] T.Suzuki, Y.Tanishiro, H.Minoda and K.Yagi, Surf.Sci. **298**(1993)473.
- [4] T.Suzuki, Y.Tanishiro, H.Minoda and K.Yagi, Surf.Sci. **357/358**(1997)73.
- [5] K.Aoki, H.Minoda, Y.Tanishiro and K.Yagi, Surf.Rev.Lett. **5**(1998)653.
- [6] K.Aoki, T.Suzuki H.Minoda, Y.Tanishiro and K.Yagi: Surf.Sci. **408**(1998)101.
- [7] L.Seehofer, S.Huhs, G.Falkenberg, R.L.Johnson; Surf.Sci. **329**(1995)157.
- [8] M.Jalochowski, M.Strozak and R. Zdyb; Surf.Sci. **375**(1997)203.
- [9] H.Minoda, T.Shimakura, K.Yagi, F.J.Meyer zu Heringdorf, M.Horn von Hoegen, submitted to Surf. Sci.
- [10] H.Hibino and T.Ogino, Phys.Rev.Lett. **72**(1994)657.
- [11] J.Wei, X.S.Wang, J.L.Goldberg. N.C.Barteldt, E.D.Williams, Phys.Rev.Lett. **68**(1992)3885.
- [12] R.S.Becker, J.A.Golvachenko, G.S.Higashi and B.S.Swartzentruber, Phys.Rev.Lett. **57**(1986)1020.
- [13] M.Tomitori, F.Iwatsuki, N.Hirano, F.Katsuki and O.Nishikawa, J.Vac.Sci.Technol. **A8**(1990)222.
- [14] S.Ino Reflection High energy electron diffraction and reflection electron imaging of surfaces, Eds. P. K.Larsen, P.J.Dobson, Plenum, (1988), p3.
- [15] N.Kurahashi, H.Minoda, Y.Tanishiro, K.Yagi, Surf.Sci. in press.

第8章 本論文のまとめ

本論文では、異種金属を吸着させることによって改質させた低指数の Si 表面での薄膜成長や、(001)面や(111)面から傾斜した Si 表面上での金属吸着による表面改質に伴う自己組織化による表面形態変化の過程を調べた。

8.1. サーファクタント媒介エピタキシーについて

本論文の前半、第3章から第5章では、Si 表面上の Si や Ge の成長において In や Au をサーファクタントとして用いた場合について、以下のことが分かった。

本論文でサーファクタントとして用いた Au や In は、ともに Si や Ge の蒸着中に表面偏析し、蒸着後においても表面最上層に存在し、サーファクタント原子吸着誘起の再構成構造を形成する。サーファクタントは常に表面最上層に存在することから、これらサーファクタントが吸着した表面は、清浄表面とは異なる性質を有するようになり、Si や Ge 原子の見かけ上の表面拡散距離は増大し、(111)面の表面エネルギーが低下することが分かった。この点について、他の物質をサーファクタントとして用いた場合と比較すると、一般に、Ⅲ族原子のように周期律表で、Si や Ge より左側に並んでいる原子をサーファクタントとして用いた場合、Si や Ge の表面拡散は促進されるのに対し、V族原子やⅥ族原子のように周期律表の右側に並んでいる原子をサーファクタントとして用いた場合には Si や Ge の表面拡散が抑制される傾向にあることが、その後の多くのグループによる研究から分かってきている。また、Ge の成長においては、Au や In 原子が表面上に存在することにより、(111)面上では Ge の3次元島成長が始まる臨界膜厚が増大するのに対して(001)面上では臨界膜厚は、減少する傾向があることも分かった。これは、Au や In をサーファクタントとして用いた場合に、(111)面の表面エネルギーが、他の面の表面エネルギーに対してより低下するのに対して、(001)面ではそれほど大きな表面エネルギーの低下が起きないことが原因であると考えられる。また、In の場合については(111)面上で In の吸着量が多い 4×1 構造表面上で、Ge の3次元島成長の臨界膜厚はより増大するが、これは、表面エネルギーの低下量が、In の量が多いほどより大きいことによると考えられる。これは、In 原子がⅢ族原子であるため、吸着量が 1ML 以下の範囲では、In 原子の表面への吸着により表面のダングリングボンドの密度が減少すると考えられることから説明することができる。それに対し、周期律表の右側に並ぶ、Sb や Bi 等をサーファクタントとして用いた場合には、表面拡散距離を減少させることで、表面荒さの少ない薄膜を得ることができると考えられており、本論文で扱った物質とこれらの物質とは本質的にサーファクタントの効果が異なることが結論できる。

(2) 成長過程のその場観察により、今までほとんど得られなかった幾つかの点について、本研究により初めて明らかになった。第1は、Si や Ge の成長にサーファクタント吸着構造が与える影響についてである。本研究で初めてサーファクタントの吸着によって形成される再構成構造の分域構造が Si や Ge の成長に大きな影響を与えることが見出された。

第2にはサーファクタントとして In を用いた場合の In 原子の表面偏析の機構が明らかになった。、そのメカニズムは以下の通りである。

- (a) 蒸着された Si 原子は吸着表面上を拡散する。
- (b) 拡散してきた Si 原子がステップに取り込まれる。
- (c) ステップエッジに取り込まれた Si 原子と表面最上層に存在していた In 原子が入れ替わる。

このようなサーファクタントの表面偏析過程を示す直接観察の結果が得られたのは、本研究がほとんど唯一である。、表面偏析自身が結晶成長にどのような影響を及ぼすのかについても興味深い点であり、そのような目的のために、更に詳しい実空間・実時間観察実験が今後必要であろう。

第3に、In をサーファクタントとして用いた場合には、In の表面偏析の過程で Ge の薄膜が2層構造から1層構造へと変化し、再び2層構造へと変化したと考えられる観察結果を得た。

第4に、TEM観察により、SME法における Ge の3次元島成長と不一致転位の導入機構の関係について知見が得られた。

- (a) Ge の蒸着初期の3次元島成長の臨界膜厚以下においては、In の有無に関わらず層状成長する。
- (b) 清浄表面上における3次元島成長の臨界膜厚である 3ML 程度の膜厚において、どちらの系においても不一致転位の導入が始まる。この時、清浄表面上では同時に3次元の島成長が開始する。
- (c) その後、3次元の島のサイズは増大していく。この際 20ML 程度の膜厚に達した段階でも、Ge の島中に存在する Ge の格子歪みの緩和の程度は"80" %すなわち、1 %程度格子が縮んでいる。この原因は、3次元の島成長部分では、膜厚が大きいためにクライムによる不一致転位の導入が起こりにくいため、格子歪みはある程度残留する。

第5に、Si(001)表面上の Ge の成長については、Ge 原子の表面拡散の異方性が Au の吸着により促進される例を見出した。このような観察例は他にはなく、本研究による報告があるのみである。

8.2. Si 表面上の金属吸着誘起のファセット形成について

本論文の後半第6章と第7章においては Si(001)面や Si(111)面から傾斜した表面上での Au 吸着誘起のステップバンチングとファセッティ形成について研究を行った結果、表面形態変化の観察においては、1次元の LEED パターンを連続観察することによる形態変化の実時間観察を行う手法を編み出した。また、SPA-LEED 法および REM-RHEED 法による実験の結果以下のことが分かった。

(1) (001)面からオフした基板上での形態変化においては、その過程が以下の4段階の過程により分けられることを明らかにした。

- (a) 形態変化なし
- (b) (001)"5 × 3.2"テラスの核生成
- (c) ステップバンチング

(d) ファセット形成

(2) 上記4段階のうちステップバンチングについては、Si(001)-Au 再構成構造の形成が原因であり、ファセット形成については Si(119)-Au 再構成構造の形成が原因であることを本研究で明らかにした。

(3) ステップバンチング中の(001)テラス幅の時間発展からステップバンチングのカイネティクスについて明らかにし、同時に、ステップバンチングのカイネティクスが下地温度の違いにより変化することを見出した。半導体表面上での金属吸着誘起のステップバンチングのカイネティクスについて定量的な解析を行ったのは本研究が初めてであるだけでなく、同1つの系において、ステップバンチングのカイネティクスが下地温度により変化する例を見出したのも本研究が初めてである。

(4) ファセット形成後に形成される hill and valley 構造の温度依存性や、蒸着速度依存性について議論し、その形態が、低温領域ではバンチングのカイネティクスにより支配され、高温領域では系のエネルギー的な安定性により支配されることを明らかにした。

(5) Au の消失過程についても同様な観察を行い、デバンチング過程をバンチング過程の逆過程と考えて時間発展を解析した結果、高温領域では、Si の移動のカイネティクスは同じで、主に Si の蒸発により形態変化が起こるものの、低温領域では、Si の移動ではなく Au の原子移動によって形態変化が起こることを明らかにした。

(6) Si(001)面上の Au 吸着構造については、下地温度 750 °C 以上で Au を蒸着しても、Au を室温で蒸着した後に十分な高温までアニールしても、形成される Au 飽和吸着構造は同じであり、その構造は、従来報告されていた幾つかの整合構造(5×3 、 $\sqrt{26} \times 1$ 、 $\sqrt{26} \times 3$ 構造)ではなく、 5×3.2 -R5.7° 不整合構造であることを、本研究により明らかにした。

(7) Au の吸着量の変化による表面の自由エネルギーが変化することにより、蒸着前の Si(hhm)表面が、様々な種類の hill and valley 構造へと変化することを実時間観察し、それぞれの段階で形成されるファセットの方位、それら表面上での再構成構造を明らかにした。

(8) Si(hhm)表面上での Au 吸着誘起のファセット形成には、以下の2種類の機構があることを見いだした。

(a) ステップバンドからファセットへの変化の機構

(b) ファセット面の核生成機構

謝辞

本論文を書くに当たり、有益な議論をしていただいた八木克道教授、山本直紀助教授、谷城康眞氏に深く感謝いたします。また、本論文の後半部分の金属吸着誘起のファセッティングの研究は、ハノーバー大学への訪問研究の機会を与えられて始めて行えたことです。ハノーバー大学での訪問研究の機会を与えてくださった八木克道教授、Prof. Martin Henzler、Prof. Michael Horn von Hoegen 教授に深く感謝しますと共に実験に協力してくれた Dr. Frank Meyer zu Heringdorf、また、ハノーバー大学滞在中、お世話になったハノーバー大学固体物理学研究所のスタッフ・学生の皆さんに深く感謝いたします。また、本研究全般を遂行するに当たり、電子顕微鏡のメンテナンス等ご協力いただいた小林國男元技官、および、八木・山本研究室の皆さんに深く感謝いたします。