

表面X線回折法による  
シリコン表面の構造解析

高橋正光

①

# 表面X線回折法による シリコン表面の構造解析

学位論文

東京大学大学院工学系研究科  
物理工学専攻

高橋正光

## 要旨

表面X線回折法により Si(001) 清浄表面の  $2 \times 1$  構造の解析をおこなった。表面X線回折法を用いたことで、表面第6層目までの原子の三次元的な座標を求めることができた。X線を用いた表面研究のためには、試料作成のための超高真空槽と、六軸表面X線回折計とを組み合わせた装置が必要である。そのような装置を放射光ビームラインに設置し、立ちあげた。広い範囲の逆格子空間を測定して、表面原子の三次元的な座標を決めるための測定ができること、および結晶成長などの動的な対象を研究できることが本装置の大きな特色である。この装置を用いて測定されたX線回折強度を構造因子に直すための補正因子を、実際に採用されうるいくつかの測定方法を想定して計算し、構造因子強度の正確な測定のために適した測定法について検討をおこなった。Si(001)  $2 \times 1$  表面構造の4本の逆格子ロッドに沿ったX線回折強度分布の測定結果は、表面以下第6層目までの基板ひずみを含む非対称ダイマーモデルとよく一致した。このときのダイマーの結合長は  $2.37 \pm 0.06 \text{ \AA}$ 、試料表面とダイマーとがなすバックリング角は  $20 \pm 3^\circ$  と求められた。

# 目 次

1.1	Si(001) 2×1 清浄表面の構造モデル。(a) vacancy model[1], (b) symmetric dimer model[1], (c) conjugated-chain model[2,3], (d) asymmetric buckled-dimer model[4]。	5
1.2	原子面の集まりとみなした結晶の模式図。一枚の原子面からの散乱振幅を $A_0$ 、隣り合う原子面どうしからの散乱の位相差を $\phi_0$ とした。	7
2.1	バルクと同じ周期を持つ理想表面での単位格子ベクトルおよび基本逆格子ベクトルの定義。(a) 上から見た図。(b) 横から見た図。横からみた逆空間の図において、逆格子ロッド上の黒丸はバルクによるブラッグ反射に対応する逆格子点を表す。破線で囲って示した二つの直方体は、表面回折およびバルクの回折の場合に用いられる単位胞を表している。	11
2.2	2×1 周期の表面再構成を起こした表面における単位格子ベクトルと基本逆格子ベクトルの定義。(a) 上から見た図。(b) 横から見た図。	12
3.1	高エネルギー物理学研究所放射光実験施設のビームライン AR-NE3 に設置された六軸表面 X 線回折計の全体図。	19
3.2	Be 窓付近の模式図。(a) 横から見たところ。(b) 正面から見たところ。入射 X 線は、図 (a) においては紙面の向こう側から手前の方の向きに、図 (b) においては水平に左から右の向きに入射する。	20
3.3	差動排気機構の断面図。3 つの O リングはテフロン製である。	21
3.4	六軸回折計の回転軸。各軸の名前の付け方は、文献 [24] による。	22
3.5	$\gamma$ 回転の機構。検出器アームに組み込まれた水平移動台に小ゴニオメーターが載っている。水平移動と小ゴニオメーターの回転とを組み合わせることで、検出器は図の小円で示した試料位置を中心として $\gamma$ 回転をする。	23
3.6	六軸回折計の検出器用ガイドレール。検出器テーブルは、3 つまで載せることができ、それぞれ独立に動かすことができる。	25



3.7	超高真空槽の見取り図。ハッチで示した部分は回折計と一体の部分である。試料は回折計に対して固定されている。	26
3.8	超高真空槽の排気系。	27
3.9	Si(001)面にGeを蒸着中しているときの(0 1)ロッド、 $l = 0.5$ に対応する逆格子点のX線回折強度。横軸はクヌーセン・セルのシャッターを開けたときを原点とした時刻を表す。	28
3.10	蒸着の前後での $\omega$ スキャンロッギング・カーブ。蒸着後、回折強度自体が増えていることが明らかである。	29
3.11	Si基板上のGeの層状成長のモデル。膜厚の違う二つの領域からの散乱が干渉してX線回折強度を与える。	29
3.12	層状成長のモデルに基づいて、(0 1)ロッド、 $l = 0.5$ の点のX線回折強度の、Geの膜厚に対する依存性を計算した結果。	30
4.1	入射X線 $k_i$ 、回折X線 $k_f$ 、散乱ベクトル $Q = k_f - k_i$ と、試料との位置関係を示す図。 $x$ 、 $y$ 、 $z$ の各座標は、試料に対して固定されている。 $z$ -軸は試料表面の法線方向であり、 $y$ -軸は $\omega = 0$ のときに入射X線の面内への投影と一致する方向、 $x$ -軸は $y$ -軸、 $z$ -軸の両方と直交する方向である。 $Z$ -軸モードでの測定では、 $z$ -軸は回折計の $\omega$ -軸と一致している。 $\alpha$ 、 $\beta$ は回折X線の微小なふれ角を、 $\gamma$ 、 $\delta$ は入射X線の角度発散を表す。積分強度法による測定時には、試料を $z$ -軸回りに回転させて、 $\omega$ -スキャンをおこなう。	34
4.2	入射角・出射角の選びかたによって測定可能な遮空間の領域。(a)入射角を固定した場合。入射角を零に設定した場合を図示している。(b)出射角を固定した場合。(a)と同様に入射角は零に設定している。アクセスできる領域の体積は、入射角固定の場合と同じである。(c)入射角と出射角とを等しくする場合。測定可能な領域は、三通りの配置の中でもっとも広い。	42
4.3	三通りの実験配置に対応する幾何因子 $G$ のふるまい。(0 1/2)ロッド、(0 3/2)ロッド、(1 3/2)ロッド、(2 3/2)ロッドの4本のロッドについて計算した。(a)破線が入射角を臨界角 $0.123^\circ$ に固定した場合、(b)点線が出射角を臨界角 $0.123^\circ$ に固定した場合、(c)実線が入射角と出射角とを等しくとった場合を表している。検出器のスリットは、試料表面に垂直な方向に $0.2^\circ$ 、面内方向に $0.4^\circ$ の幅を持つとし、ドメイン・サイズの影響は無視した。	44

4.4	幾何因子 $G$ に与える検出器の前のスリットの角度分解能の影響。(a) 面内方向を絞った場合 ( $A = \infty$ , $B = 0.4^\circ$ )。 (b) 表面垂直方向を絞った場合 ( $A = 0.2^\circ$ , $B = \infty$ )。 $A$ もしくは $B$ が無限大であるような今の場合には、ドメイン・サイズの影響は受けない。 . . . . .	46
4.5	ドメイン・サイズが幾何因子に及ぼす影響。縦軸は、ドメイン・サイズが無限大であるとしたときの幾何因子 $G_\infty$ に対して、ドメイン・サイズが $100\text{\AA}$ であるとしたときの幾何因子 $G_{100}$ がとだけの比になっているかを示している。 . . . . .	47
5.1	$\omega$ -スキャンのロッピングカーブの一例。 $(hkl) = (1\ 3/2\ 0.4)$ の逆格子点に対応する。実線はローレンツ曲線と線形なバックグラウンドでフィッティングしたものである。 . . . . .	51
5.2	$\text{Si}(001)$ $2\times 1$ 構造の、一つのドメインの中で考えられる二通りの非対称ダイマーの向き。回折強度は、両者に対応する構造因子をコヒーレントに足し合わせることで計算した。 . . . . .	52
5.3	分数次ロッド $(0\ 1/2)$ 、 $(1\ 3/2)$ 、 $(0\ 3/2)$ 、 $(2\ 3/2)$ に沿った X 線回折強度。白の四角が測定点を表す。実線はフィッティングの結果得られたパラメーターをもとに計算したものである。 . . . . .	54
5.4	本研究で求められた $\text{Si}(001)$ $2\times 1$ 構造。矢印とそのそばに付された数字が、理想的なバルクの位置からの原子変位の向きと大きささを表している。 . . . . .	55

# 目次

1 序論	3
1.1 シリコン表面の再構成構造	3
1.2 表面X線回折法	6
1.3 本論文の概要	8
2 表面解析の方法	10
2.1 逆格子ロッド	10
2.2 構造因子の計算	13
2.3 データ解析の方法	14
3 六軸表面X線回折計	16
3.1 序論	16
3.2 実験装置	19
3.2.1 概要	19
3.2.2 六軸回折計	21
3.2.3 超高真空槽	24
3.3 実験	26
3.4 結論	31
4 表面X線回折における測定強度と構造因子との関係	32
4.1 序論	32
4.2 計算の方法	34
4.2.1 諸定義	34
4.2.2 反射率法	37
4.2.3 積分強度法	39
4.3 論議	41

4.3.1	実験条件	41
4.3.2	実験配置の影響	41
4.3.3	検出器スリットの分解能の影響	43
4.3.4	ドメイン・サイズの影響	45
4.4	結論	48
5	表面X線回折法による Si(001) 2×1 構造の研究	49
5.1	序論	49
5.2	実験	50
5.3	結果と考察	52
5.4	結論	56
6	まとめ	57

## 第 1 章

---

### 序論

#### 1.1 シリコン表面の再構成構造

半導体表面に関する詳しい知見は、現代の半導体技術をさらに発展させていくために、欠かすことのできないものである。高度に集積化された電子デバイスや、ナノ・テクノロジーと呼ばれる超微細加工により実現される量子デバイスにおいては、表面の電子状態が本質的な役割を果たす。また、それらのデバイスを作成する際に用いられる分子線エピタキシー (MBE) 法は、原子スケールで表面の構造を制御する技術である。半導体表面の原子構造を明らかにすることは、電子デバイスや量子デバイスを設計・製作し、それらの表す物性を理解する上で、もっとも基礎的な情報を与えることである。

半導体表面の原子構造に見られる著しい特徴は、バルクの周期構造よりも大きな構造を単位とする表面再構成構造を作ることである。たとえば、シリコンの場合、(001) 清浄表面は、バルクの単位胞の 2 倍の大きさを繰り返しの単位とする  $2 \times 1$  構造を形成し、(111) 表面は、さらに大きな  $7 \times 7$  構造を形成することが知られている。これは、多くの金属の清浄表面が  $1 \times 1$  構造を示すのと対照的な性質である。

半導体表面が再構成構造を作るのは、半導体バルクの切断面にダングリング・ボンドが存在すること起因している。ダングリング・ボンドは結合相手を失った共有結合の片方であり、エネルギー的に不安定である。表面エネルギーを減らして、安定な構造を作るために、表面の原子は互いに新しい結合を作ることによってダングリング・ボンドを飽和させようとする。しかしそのためには理想的なバルクの位置から原子が移動することが必要であり、表面以下何層かにわたって基板にひずみが誘起される。これにより基板の原子のまわりではひずみエネルギーが増加する。したがって、最終的に安定な表面構造は、ダングリング・ボンドの数が減ることによる安定化と、基板にひずみが入ることによる

不安定化との平衡によって決定されることになる。

半導体の表面再構成構造が上述のようにして形成されることを考慮すれば、その精確な理解のためのポイントが次の二つの点にあることが理解される。ひとつは、表面第一層の原子の構造である。これは、ダングリング・ボンドがどのようにして減らされているのかという点に直接関係する。もうひとつは、基板のひずみである。すなわち、表面第一層の原子の変位にともなうひずみが、基板ではどのように処理されているのかという点である。

本論文で明らかにしようとするのは、シリコンの(001)面に形成される再構成構造である。シリコンの(001)清浄表面に $2\times 1$ 構造ができることは、R. E. Schlier と H. E. Farnsworth によって最初に発見された[1]。それ以来、この周期構造に対応するモデルとして、図 1.1 に示したように、(a) vacancy model[1]、(b) symmetric dimer model[1]、(c) conjugated-chain model[2,3]、(d) asymmetric buckled-dimer model[4] など多くのモデルが提案された。

これらのうち、(a) vacancy model および (c) conjugated-chain model は、上述した定性的な考察から容易に排除される。なぜなら、(a) vacancy model では、ダングリング・ボンドの数が理想表面と同じであり、エネルギー的になら利得がないからである。一方、(c) conjugated-chain model では、ダングリング・ボンドは飽和しているものの、そのための原子の変位は図 1.1 に掲げたモデルの中でもっとも大きく、基板のひずみによるエネルギー損失が大きいからである。実際、これらのモデルの可否を決定するため行なわれた、トータル・エネルギー計算による理論的研究や、低速電子線回折(LEED)、イオン散乱法(ISS)などによる実験的研究は、いずれも表面ダイマーを基本構造とする(b) symmetric dimer model および (d) asymmetric buckled-dimer model が可能性の高いモデルであることを明らかにしている。したがって、近年の研究の主題は、表面ダイマーが表面に対して平行対称ダイマーであるか、傾きをもった非対称ダイマーであるかという点に絞られてきた。非常に多くの理論的・実験的研究において、非対称ダイマーと対称ダイマーのいずれが本当であるか、また、非対称ダイマーであるとすれば傾きの角度や、ダイマーの結合長がいくらであるかという問題、基板のひずみがどのように分布しているかという問題が論じられている。この系は再構成構造としては、もっとも小さい単位胞を持つ系であるので、トータル・エネルギー計算の格好の対象となり、数々の手法に基づく計算が試みられてきている。これら多くの計算と、実験的に求めた再構成構造とを比較することは、計算手法の妥当性を明らかにするという点でも意味が大きい。したがって、本研究においては、シリコンの(001)面における再構成構造におけるダイマーの傾きの角度、結合長および基板のひずみを実験的に評価することが第一の主題となる。



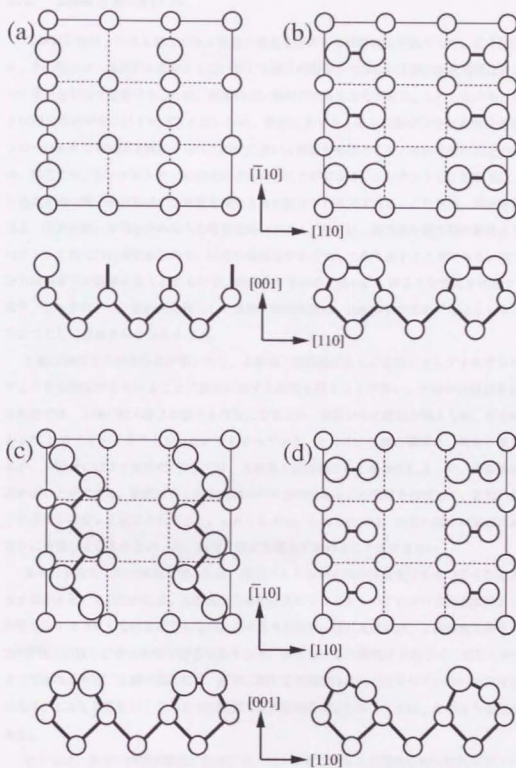


図 1.1: Si(001) 2×1 清浄表面の構造モデル。(a) vacancy model[1]、(b) symmetric dimer model[1]、(c) conjugated-chain model[2,3]、(d) asymmetric buckled-dimer model[4]。

## 1.2 表面X線回折法

X線回折法は、三次元的なバルク結晶の構造を解析する標準的な手法として、広く利用されている。その理由は、高真空を必要としないなど実験上の簡便さのほか、X線の回折過程は電子などに比べて単純な理論で記述できるため、精度の高い解析ができるからである。しかしながら、X線は物質との相互作用が電子にくらべると弱いので、散乱にあずかる原子の数が少ない表面回折実験においては、バルクでの回折実験にくらべて格段に強いX線源を必要とする。その必要に応える強度のX線は、現在では、シンクロトロン放射光により得ることができる。シンクロトロン放射光は、相対論的な速度を持つ電子が磁場中で加速度を得たときに放出される光である。この光は、強度が強いことに加え、回折実験に有利な次のような特長を持っている。第一に、赤外から硬X線の領域まで幅広いスペクトルを持つ白色光であるので、任意の波長成分を分光して取り出すことができる。第二に、光源から試料までの距離を長くとれるので、指向性がきわめて高い。このような性質を利用することで、近年、シンクロトロン放射光を利用した表面X線回折法は、表面解析のためのもっとも有力な手段のひとつとして認識されつつある [5,6]。

X線は物質との相互作用が弱いので、入射線と散乱線がともに表面に対してすれすれの角度をなすような実験配置を用いることで表面に対する感度を得ることが多い。X線が全反射をおこすような角度では、X線の侵入深さが数十Å程度になるため、基板からの散乱が抑えられ、表面からの散乱をS/N比よくとらえることが可能になるからである。とくに、X線の臨界角（物質や波長に依存するが、典型的には0.2度程度）付近では、入射線と散乱線との干渉効果によって、表面感度をさらに高めることができる。散乱ベクトルがほぼ面内の方向にあるこの配置を利用して、表面に投影した原子の位置が精度よく決定されてきた。しかしながら、この方法では、表面の原子が基板に対してどの高さに位置しているかといった、表面に垂直な構造を求めることはできない。

表面に垂直な方向の情報を得るには、散乱ベクトルが有限の垂直成分をもつような配置を採用する必要がある。そのためには、入射角または散乱角の少なくともいずれか一方が表面に対して任意の角度をなすようにしなければならない。このような場合、散乱X線には、X線の侵入深さ以内にある $10^4$ 枚以上の原子面からの寄与が含まれており、表面層からの散乱はそのごく一部にしかすぎない。そうであるならば、X線の散乱には、表面に関する情報がほとんど含まれていないのではないと思われる。しかし実際には、このような配置で表面敏感な測定を行うことは、次のような方法で可能である。

ひとつは、表面の再構成構造に由来する、バルクとは異なる周期性を持つ回折スポットを測定することである。この回折スポットの周囲では、バルクからの散乱は、主に熱散漫散乱に由来するゆるやかな変化をするバックグラウンドにしかならないので、容易に取り除くことができる。この方法で

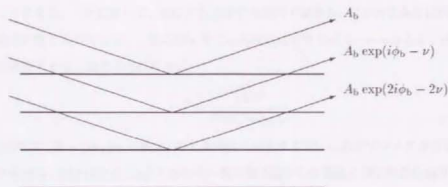


図 1.2: 原子面の集まりとみなした結晶の模式図。一枚の原子面からの散乱振幅を  $A_b$ 、隣り合う原子面どうしからの散乱の位相差を  $\phi_b$  とした。

は、対象とする周期性に対応する構造だけを測定していることになる。したがって、たとえば表面の一部に周期性の乱れた領域が存在しているような場合でも、その影響を受けずに目的とする構造だけの情報を得ることが可能である。本研究においても、Si(001) 面の  $2 \times 1$  構造に由来する情報のみを得るために、この方法を活用している。

表面に敏感な測定を可能にするもうひとつの方法は、ブラッグ反射を起こすような角度から、遠く離れた条件を使うことである。ブラッグ条件から外れたところでは、各原子面からの散乱は、互いに弱め合うような干渉をおこす。このような条件では、各原子面からの散乱が完全に打ち消し合っで、有限な散乱が生じないというのがバルクにおける X 線回折の考え方である。しかし、表面の存在をあらわに考えると、事情は異なってくる。

図 1.2 のように、結晶を原子面の集まりとみなすことにして、それによる回折を考える。一枚の原子面からの散乱振幅を  $A_b$  とし、隣り合う原子面どうしからの散乱の位相差を  $\phi_b$  とすれば、第  $n$  番目の原子面からの散乱は、

$$A_b \exp[n(i\phi_b - \nu)] \quad (1.1)$$

と書ける。ただし、一枚の原子面を通過し、反射されて戻る際に受ける吸収を  $\nu$  で表した。結晶全体からの散乱振幅  $A$  は、式 (1.1) を  $n$  について加え合わせたものになる。

$$\begin{aligned} A &= A_b \sum_{n=0}^{\infty} \exp[n(i\phi_b - \nu)] \\ &= \frac{A_b}{1 - \exp(i\phi_b - \nu)} \end{aligned} \quad (1.2)$$

ここで、 $n=0$  から和をとっているところが、表面の存在をあらわに考えたことに相当する。もし、 $n=-\infty$  から  $n=\infty$  までの和をとると、式 (1.2) はアルタ関数になり、通常のバルク結晶による散

乱を表すことになる。これに対して、表面のところで和を打ち切ると、ブラッグ条件以外のところでも有限の散乱が生じるのである。一枚の原子面による吸収は小さいので、 $\nu \rightarrow 0$  とし、式 (1.2) より回折強度を計算すると、次のようになる。

$$|A|^2 = \frac{|A_0|^2}{4 \sin^2(\phi_0/2)} \quad (1.3)$$

式 (1.3) において、 $\phi = 2m\pi$  ( $m$  は整数) のとき強度は発散するが、これがブラッグ条件に相当する。それ以外のときは、 $|A|^2$  はほぼ  $|A_0|^2$  すなわち一枚の原子面からの散乱と同じ程度の強度を持つことになる。結局、表面のある結晶においては、ブラッグ条件から外れたところでも、小さいが有限の値をもつ散乱が生じるということである。

基板の表面の何層かが再構成により、理想的なバルクと異なる位置を占めているときは、それらの原子面からの散乱と、理想的なバルクとみなされる基板からの散乱との干渉項が現れる。ブラッグ条件以外では、両者の振幅は同程度であるので、この干渉項は再構成層の位置などにきわめて敏感である。これを利用すれば、再構成層自体の構造だけでなく、再構成層と基板との位置関係までも決定できる。

以上に述べてきた手法を用いることで、表面 X 線回折法では、表面の原子座標を高い精度で決めることができる。走査型トンネル顕微鏡法 (STM) が実空間における原子構造を直接観察できる一方で、原子座標の値そのものを決定するのに不向きであることと対照的に、原子座標の高精度な決定が可能であるのは、回折現象を利用する手法の特長のひとつである。加えて、基板のひずみの解析も可能であるという X 線回折の特長は、STM には原理的に備わっていないものである。また、同じ回折現象を利用する手法である電子線回折にくらべても、回折過程が単純な X 線回折は、結果の解釈が容易であるという点で有利である。

### 1.3 本論文の概要

本論文では、シリコンの (001) 表面においてみられる  $2 \times 1$  再構成構造の表面 X 線回折法による解析が述べられる。以下、本論文の構成を示す。

まず、第 2 章では、表面 X 線回折法による表面構造の解析の手順の概要を述べる。

次の第 3 章では、X 線による表面研究のために、高エネルギー物理学研究所の放射光ビームライン AR-NE3 に設置した、六軸表面 X 線回折計について述べる。表面 X 線回折に実験においては、表面に対する感度をどのようにして得るかという原理的な問題の他に、もうひとつ、実験技術上の問題がある。すなわち、試料表面の作成に必要な超高真空環境と、高精度の角度設定が必要な回折計とをどのようにして組み合わせるかという問題である。通常、表面研究に使われている、イオンポンプなどの排気系や、クヌーセン・セルなどの試料作成のための装置類、オージェ電子分光など試

料の予備的な評価のための装置類を備えた真空槽と、通常の回折実験に使われる回折計とは、大きさの点で互いに相容れないものである。そこで、超高真空下でのX線回折実験を可能にするような、新しい概念に基づく表面X線回折計が必要となるのである。

第4章では、前の章で述べた六軸表面X線回折計を用いて測定したX線回折強度から、二次元結晶の構造因子を導出するための方法を議論する。直接の測定強度と構造因子とは、測定配置に依存したある補正係数で結びつけられる。この補正係数は、三次元結晶の場合はローレンツ因子というすでに確立した形が与えられている。しかしながら、二次元結晶の場合は、標準的な測定配置がまだ固まっていないために、確定した形式の補正係数が存在していない。そこで本章では、採用される可能性のある測定配置のそれぞれについて補正係数を求め、それをもとに、正確な構造因子の測定という立場から各測定配置の長所・短所を検討した。

次の第5章では、第3章で述べられた装置を用い、実際にシリコンの(001)清浄表面の再構成構造の解析をした結果を述べる。表面X線回折法の特長を生かして、再構成層の原子の三次元的な座標を決めることができた。

全体のまとめは、第6章で与えられる。

## 第2章

# 表面解析の方法

### 2.1 逆格子ロッド

まず、表面再構成の起きていない理想表面の場合を考える。三次元的なバルク結晶での回折と異なって、表面の存在をあらわに考えたときは、表面に垂直な方向に関して周期性が存在しないので、その方向に関しては常に散乱がおきる。しかし、面内方向に関しては、二次元格子が形成されているので、それによる回折がおこる。二次元格子が無限大の広がりを持っていると仮定すると、面内方向については、ラウエ条件

$$q_{\parallel} = hb_1 + kb_2 \quad (2.1)$$

を満たす方向にしか散乱が生じない。ここで、 $q_{\parallel}$ は散乱ベクトルの面内方向成分、 $b_1$ 、 $b_2$ は面内方向の基本逆格子ベクトル、 $h$ 、 $k$ は整数である。したがって、回折は、二次元的に規則正しく配列した、表面に垂直なロッドに沿って起こることになる。これらのロッドは、結晶が表面で切断されていることに由来する散乱なので、crystal truncation rods もしくは、CTR 散乱と呼ばれる [23]。そしてそれぞれのロッドは、 $h$ 、 $k$ の組を用いて、「 $(hk)$  ロッド」と呼ぶ。ロッド上における位置は、表面に垂直な方向の基本逆格子ベクトル  $b_3$  を単位として表す。

本論文で扱う Si(001) 表面の場合、実空間における単位格子ベクトルを図 2.1 に示したように、次のように定義する。

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{1}{2}(1, 1, 0)_{\text{cubic}} \\ a_2 &= \frac{1}{2}(1, \bar{1}, 0)_{\text{cubic}} \\ a_3 &= (0, 0, 1)_{\text{cubic}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

ここで、 $(1, 1, 0)_{\text{cubic}}$  などは、ダイヤモンド型構造の単位胞に関する単位格子ベクトルを表す。つま





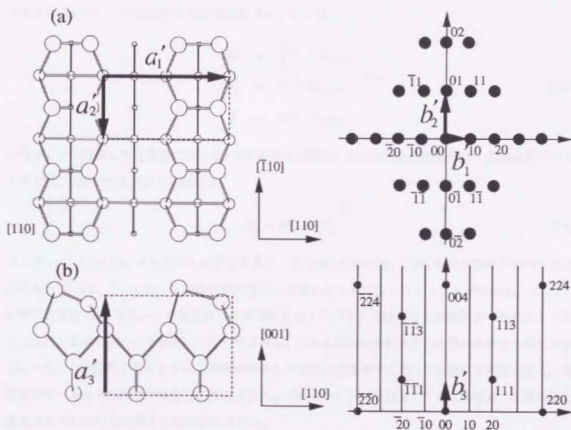


図 2.2:  $2 \times 1$  周期の表面再構成を起こした表面における単位格子ベクトルと基本逆格子ベクトルの定義。(a) 上から見た図。(b) 横から見た図。

り、表面回折において  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  によって作られる単位胞は、バルクの場合の単位胞とは異っている。これより、基本逆格子ベクトルは、次のようになる。

$$\begin{aligned} b_1 &= (1, 1, 0)_{\text{cubic}} \\ b_2 &= (\bar{1}, 1, 0)_{\text{cubic}} \\ b_3 &= (0, 0, 1)_{\text{cubic}} \end{aligned} \quad (2.3)$$

次に、再構成を起こして、バルクとは異なる二次元周期を持った表面層における回折を考える。図 2.2 に示したように、Si(001)  $2 \times 1$  再構成構造の場合、 $2 \times 1$  単位胞に対応する単位格子ベクトルは

$$\begin{aligned} a_1' &= (1, 1, 0)_{\text{cubic}} \\ a_2' &= \frac{1}{2}(1, \bar{1}, 0)_{\text{cubic}} \\ a_3' &= (0, 0, 1)_{\text{cubic}} \end{aligned} \quad (2.4)$$

で表されるので、これに対応する基本逆格子ベクトルは、

$$\begin{aligned} b'_1 &= \frac{1}{4}(1, 1, 0)_{\text{cubic}} \\ b'_2 &= (1, \bar{1}, 0)_{\text{cubic}} \\ b'_3 &= (0, 0, 1)_{\text{cubic}} \end{aligned} \quad (2.5)$$

となる。この場合も理想表面における CTR 散乱と同様に、面内方向の回折条件は、基本逆格子ベクトル (2.6) を用いて次のように書ける。

$$q_{\parallel} = hb'_1 + kb'_2 \quad (2.6)$$

ここで、 $b'_1 = (1/2)b_1$  であることに注意すると、式 (2.6) の条件は、CTR 散乱の場合の面内方向の回折条件式 (2.1) を、 $h$  が  $1/2$  の整数倍の場合に拡張したものになっていることがわかる。とくに、 $h$  が半奇数の  $1/2, 3/2, \dots$  の散乱は、表面再構成によりバルクとは異なる周期性ができたことで新しく生じたものであり、分数次ロッドと呼ばれる。これは純粋に再構成層の情報のみを含む散乱である。一方、 $h$  が整数であるときは、再構成層からの散乱と基板層からの CTR 散乱とが両方生じ、両者のコヒーレントな和が全体として測定される。このロッドは、整数次ロッドとよばれ、再構成層と基板層との相対位置に関する情報が含まれる。

以下、本論文では、基本逆格子ベクトルとしては理想表面に対応する (2.1) のみを用いることとし、再構成層からの散乱は、指数を分数に拡張することで表すことにする。

## 2.2 構造因子の計算

再構成層の構造因子を  $F_{\text{surf}}(hkl)$ 、理想的な結晶と考えられる層の構造因子を  $F_{\text{bulk}}(hkl)$  で表すと、分数次ロッドの散乱振幅は、

$$F^{\text{cal}}(hkl) = F_{\text{surf}}(hkl) \quad (2.7)$$

整数次ロッドの散乱振幅は、

$$F^{\text{cal}}(hkl) = F_{\text{surf}}(hkl) + F_{\text{bulk}}(hkl) \quad (2.8)$$

で表される。

$2 \times 1$  再構成構造の場合、一つの単位胞には、一層あたり二つの原子が含まれるので、 $F_{\text{surf}}$  の具体的な表式は次のようになる。

$$F_{\text{surf}} = \sum_n [f_{n1} \exp 2\pi i(X_{n1}h + Y_{n1}k + Z_{n1}l) + f_{n2} \exp 2\pi i(X_{n2}h + Y_{n2}k + Z_{n2}l)] \quad (2.9)$$

ここで、添字の  $n$  は層ごとに付けた番号を表し、さらに  $n$  についた添字は、第  $n$  層の中での原子の種類を表している。また、 $f_{n,i}$  ( $i=1,2$ ) は、熱振動も考慮した原子散乱因子で、次のように表される量である。

$$f_{n,i} = f \exp \left( -B_{n,i} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) \quad (2.10)$$

ここで、 $f$  は本来の原子散乱因子、 $B_{n,i}$  は温度因子、 $\theta$  は散乱角の半分の角度、 $\lambda$  は測定に用いた X 線の波長である。 $X_{n,i}$ 、 $Y_{n,i}$  はそれぞれ単位格子ベクトル  $a_1$ 、 $a_2$  方向の、 $|a_1| = |a_2| = a/\sqrt{2}$  を単位とした原子座標であり、 $Z_{n,i}$  は  $a_3$  方向の、 $|a_3| = a$  を単位とした原子座標である。ただし、 $a$  はダイヤモンド型構造の単位胞の格子定数 5.431 Å である。清浄表面の再構成構造の場合、 $f$  はすべての層について同じものであるが、異種原子が吸着しているような系では、その原子に対応して変わり得る。

一方、理想結晶からの散乱  $F_{\text{bulk}}$  は、次のように表される。

$$\begin{aligned} F_{\text{bulk}} = & f \left[ \exp 2\pi i \left( -h + \frac{1}{2}k \right) + \exp 2\pi i \left( -h - \frac{1}{4}l \right) \right. \\ & + \exp 2\pi i \left( -\frac{1}{2}h - \frac{1}{2}l \right) + \exp 2\pi i \left( -\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k - \frac{3}{4}l \right) \Big] \\ & \times (1 + \exp 2\pi i h) \frac{1}{1 - \exp 2\pi i l} \end{aligned} \quad (2.11)$$

ただし、 $z$  座標の原点は、理想結晶の一番上の層にとった。

## 2.3 データ解析の方法

回折強度の測定から原子構造を求めるには、ある構造モデルを仮定して構造因子を計算し、測定値とフィッティングするという方法を用いる。実際に測定される回折強度  $I^{\text{obs}}(hkl)$  は、ある補正因子  $C$  を介して、構造因子  $F^{\text{obs}}(hkl)$  と次のように結びつけられる。

$$I^{\text{obs}}(hkl) = C |F^{\text{obs}}(hkl)|^2 \quad (2.12)$$

補正因子  $C$  は、測定条件などによって決まるもので、その具体的な表式は、本論文の第 4 章で詳述される。

構造モデルとのフィッティングは、次の  $\chi^2$  値が最小になるような構造パラメーターを最小自乗法で探索することでおこなう。

$$\chi^2 = \frac{1}{N-P} \sum_{h,k,l} \frac{|I^{\text{obs}}(hkl) - I^{\text{calc}}(hkl)|^2}{\sigma^2(hkl)} \quad (2.13)$$

ここで、 $N$  は測定点の数、 $P$  はフィッティングに取り入れたパラメーターの数である。測定値の誤差  $\sigma(hkl)$  は、次のように定義される。

$$\begin{aligned} \sigma^2(hkl) &= \sigma_{\text{st}}^2 + \sigma_{\text{sys}}^2 \\ &= \sigma_{\text{st}}^2 + \left( \epsilon I^{\text{obs}}(hkl) \right)^2 \end{aligned} \quad (2.14)$$



## 第3章

# 六軸表面X線回折計

### 3.1 序論

結晶構造を定量的に解析するためには、回折現象を利用する手法がもっとも強力である。通常、表面の構造解析には表面感度が高いという理由により、電子線の回折がよく利用される。しかしながら、電子線は物質との相互作用が強いために、散乱の過程が複雑であり、精度の高い解析という点では限界が存在する。これと対照的にX線は、散乱過程が単純であり、構造解析に用いればきわめて精度の高い解析が可能になると期待される。そのための最大の障害は散乱強度の弱さであったが、大強度のシンクロトロン放射光を利用することで、この問題は解決されつつある。しかし、強度の問題とは別に、X線回折法を表面の構造解析に適用する際には、さらになお解決が必要な問題が二つあった。

ひとつは、表面研究のために必要な超高真空と、X線回折実験のために必要な高精度の回折計とをどのように組み合わせるかという問題である。目的とする表面を作製し維持するために、表面研究の試料は超高真空槽中に置かれなければならない。超高真空槽は、真空を作るための排気系や、試料作製のための蒸着源、オージェ電子分光装置など試料の予備的な評価のためのモニター類その他を備えているものである。一方、X線用の回折計は、0.001°程度の分解能を備えたものでなければならない。これだけの精度の回転機構を超高真空中に持ち込むのは非常に困難である。

そこで両者を組み合わせるやりかたのひとつは、真空槽をできるだけ小型化して、真空槽ごと回折計に載せてしまうことである。そのために回折計に載せる真空槽には通常の試料作成装置や評価装置をつけず、別の真空槽で作製した試料を超高真空中に置かれた輸送路を通して導入する方式が考えられた[7-9]。しかしながらこの方法では、試料を再び調製する必要が生じたときなど、試料を試料作製の別の真空槽に戻さなければならない。さらに再調製した試料を測定用の真空槽に戻した



際にはアライメントをしない必要もある。この一連の作業は時間的におおきな損失である。

試料作成用の真空槽とX線による測定用の真空槽とを別々にしない方が望ましい理由はもうひとつある。それは、RHEED振動の測定のような、結晶成長中の構造の「その場」測定をX線を用いておこなうという要請である。このような必要性から、固定した真空槽の中の試料に回折計の回転を伝達する機構が考え出された[10]。これが差動排気機構である。

差動排気機構を介してX線回折計と超高真空槽とを連結するタイプの実験装置は、P. H. Fuossらによって[10]、さらに後にE. Vliegらによって[11]製作されてから、いくつかのグループで作られている[12-16]。いずれの装置とも、試料作製の機能を持った真空槽が回折計に接続されている。P. H. Fuossらの装置ではそれでも、試料の予備的な評価だけはX線による測定と別の場所でおこなわれるような設計になっていたため、電子線などによる予備的な評価をすることに試料の再調整が必要であった。E. Vliegらの装置ではしかし、この難点も解決されている。試料は回折計に対して固定されていて、試料の作製・評価を何度繰り返しても、試料と回折計との相対位置は変化しないようになっているのである。

本章で述べる装置においても、差動排気機構を利用して、分子線エビタキシーのための諸装置を備えた超高真空槽とX線回折計とが連結されている。その設計はE. Vliegら[11]やD. Gibbsら[15]の設計に類似しており、試料と回折計との位置関係は試料の作製・X線による評価を通じて変化しないものである。試料作製のための諸装置や予備的な評価のためのRHEEDなどを備えた超高真空槽全体を試料とは独立に平行移動することで、試料作製のための配置とX線による評価のための配置とを切り替えることができる。

実際に表面X線回折の実験をおこなう上でのもうひとつの問題は、表面X線回折のために最適な回折計のデザインはどのようなものかということである。三次元的なバルク結晶を対象とする回折実験と表面X線回折との大きな違いは、表面X線回折では、表面に対するX線の入射角および出射角を自由に制御する必要があるという点である。なぜなら、これらを適切に選ぶことで表面に対する感度を制御でき、強い信号強度が得られたりバックグラウンドの少ない測定ができたりするからである。また、表面X線回折の場合は、通常長方形をした入射ビームの迎の方向と、試料表面の法線方向がつねに一致していることが望ましいことがわかっている[17,18,24]。入射ビームの形は鉛直軸と水平軸とに沿った長方形に整形されるのが一般的なもので、試料表面はつねに鉛直方向から水平方向を向いているべきだということになる。その理由は次の二つである。第一に、入射X線から試料を見たとき、入射角はふつう数度以下なので、試料は細長い長方形に見える（ただし試料が長方形の場合）。入射X線がもっとも効率よく試料に当たるのは、入射ビームの形がこの長方形に対して傾いていないときである。第二に、表面X線回折では、逆格子点ではなく、表面垂直な方向に伸びる逆格子ロッドに沿って回折強度が分布する。したがって測定される回折強度には、表面垂直方向の角度分解能、す

なわち、ロッドのどれだけの長さ部分が検出器に入るかが影響を及ぼす。表面の法線方向が鉛直面内もしくは水平面内からずれると、そのずれの方向と大きさに応じて、表面垂直方向の角度分解能が変化する。これによる回折強度の変化を補正することは一般にきわめて困難であり、望ましくないことである。結局、質のよいデータを得るためには、逆格子空間のどの領域を測定しているかにかかわらず、試料表面の向きを鉛直か水平に保てるような自由度を持っている必要があるということになる。

これまでに製作された回折計の一つのタイプ [10,14] は、Busing と Levy がバルク結晶の回折実験のために設計した四軸回折計 [19] に起源をもつものである。四軸回折計は、基本的に三つの試料回転軸と、一つの検出器回転の軸とから構成される。そして、積分強度を求めるためのロッギング曲線の測定は、試料回転軸のうちで、X線の散乱面と垂直な軸を回転させることでおこなう。S. G. J. Mochrie と I. K. Robinson は、四軸回折計を用いて、入射角・出射角を制御しつつ必要な逆格子空間中の点の測定を行えることを示した [12,13]。しかしそのためには、試料表面を水平面に対して傾ける配置をとらなければならない。つまり、このタイプの回折計は、バルク試料の解析には合理的であるが、表面X線回折の目的には、必要な自由度が不足しているのである。

この欠点を克服するために、装置全体をX線ビームに垂直な軸の回りに回転させるもう一つの回転軸を増やしたのが五軸回折計である [11,15]。これにより、試料表面の法線を水平に保ったまま、入射角・出射角を制御できるようになり、表面X線回折計として要請される自由度をすべて持つことになった。

表面X線回折計のもう一つの起源は、S. Brennan と P. Eisenberger によるZ軸回折計 [20] である。この回折計では、試料に対して二軸が、検出器に対して二軸が割り振られている。このタイプの回折計の大きな利点は、検出器が試料表面に対して垂直な方向へも移動できるため、出射角を自由に設定しやすいことである。そのため、四軸回折計・五軸回折計にくらべて、表面垂直方向により遠く離れた逆格子空間の領域が容易に測定できるという長所を持つ。

六軸回折計 [16,21] は、五軸回折計とZ軸回折計とを組み合わせたものとみなすことができる。すなわち、五軸回折計の回転軸に加えて、Z軸回折計のように、試料表面に垂直な方向への回転の自由度を検出器に持たせたものが六軸回折計である。これにより、六軸回折計は、表面X線回折の実験に必要な自由度を備えていることはもちろん、五軸回折計よりも広い逆格子空間の領域にアクセスできるようになっている。

本章で述べる装置は、分子線エビタキシーが可能な超高真空槽を六軸表面X線回折に組み合わせたものである。この装置の特徴としては、第一に、表面の三次元的な原子構造の解析に有用であることが挙げられる。これは六軸表面X線回折計の機能によっている。第二の特徴は、結晶成長をおこなっている最中のX線回折強度をリアルタイムで測定できることである。本章では、まず第2節で実験装置の各部について詳しく説明する。次に第3節で、Si(001)表面上にGeを蒸着するときのX線

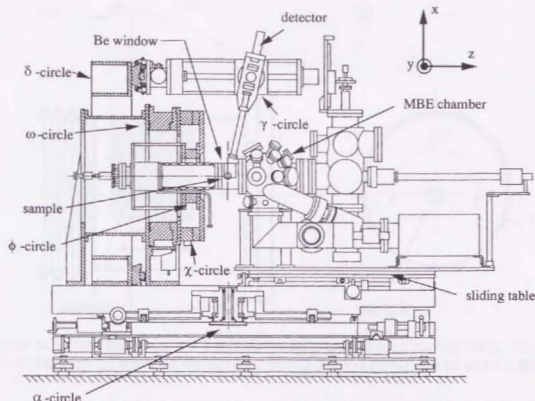


図 3.1: 高エネルギー物理学研究所放射光実験施設のビームライン AR-NE3 に設置された六軸表面 X 線回折計の全体図。

回折強度の測定について述べる。この測定は、本装置の特徴のうち、動的な測定が可能であるという機能を確認するためにおこなったものである。第 4 節は、全体の結論である。

## 3.2 実験装置

### 3.2.1 概要

六軸表面 X 線回折計は、その概要を図 3.1 に示すように、高精度の回折計と試料作成用の超高真空槽とを組み合わせたものである。この装置は高エネルギー物理学研究所の放射光ビームライン AR-NE3 に設置されている。このビームラインは、加速エネルギー 6.5 GeV の蓄積リング内に挿入された光源である真空封止型アンジュレーター [22] からの高輝度光を利用できる実験ステーションである。Si(111) 二結晶モノクロメーターにより、 $\Delta\lambda/\lambda \sim 10^{-4}$  程度の単色 X 線が得られる。

AR-NE3 で利用できる放射光は水平面内に偏光面がある直線偏光である。表面 X 線回折法では、試料表面の面内方向に関しては、任意の方向への散乱を測定できることが望まれる。水平方向に  $90^\circ$  の方向では、偏光因子が 0 になって散乱強度がなくなるので、これを避けるために、試料表面は水平

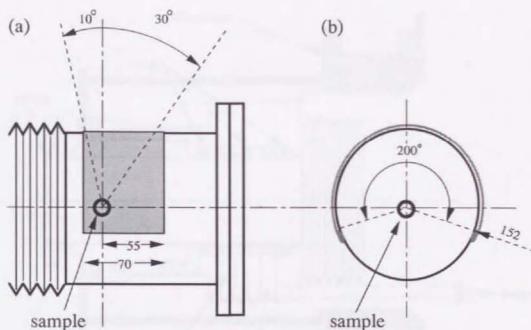


図 3.2: Be 窓付近の模式図。(a) 横から見たところ。(b) 正面から見たところ。入射 X 線は、図 (a) においては紙面の向こう側から手前の方の向きに、図 (b) においては水平に左から右の向きに入射する。

面と垂直になっているようにする必要がある。したがって本装置においても、真空槽中の試料は法線方向が図の  $z$  軸の方向を向くように取り付けられている。

X 線は、Be 窓を通して真空槽に入射する。入射 X 線の進む向きは、図 3.1 中に示した座標で、 $y$  軸に沿って、紙面の向こう側から手前に向かう向きである。厚さ 0.5mm、幅 90mm の Be 窓は、図 3.2 に示すように、直径が 152mm の円筒に、200 度の角度範囲を覆うように溶接されている。面内方向に対しては、180 度以上の角度をカバーしているので、考えうるすべての方向に散乱する X 線を取り出すことができる。また、X 線と試料表面とのなす入射角、出射角を 30 度までとることができる。入射角および出射角がどこまで大きくとれるかは、散乱ベクトルの試料表面に垂直な方向への成分をどこまで大きくできるかに影響する。

真空槽は回折計にベローズを介して取り付けられており、水平移動台を用いて 180mm の範囲で前後に移動させることができる。回折計の軸の回転は、テフロン製の O-リングでシールした差動排気機構を通じて、真空中の試料へ伝達される。差動排気機構は、直径の大きな軸の回転を真空中に伝達するための機構である。差動排気機構の模式図を図 3.3 に示す。斜線で影をつけた部分が回折計の  $\phi$  サークルを表している。 $\phi$  サークルと連結されている円筒部分は、真空槽本体のひとまわり大きな円筒と入れ子になっていて、内側の円筒が回折計の回転軸とともに回転する。回転する円筒には CF152 の真空フランジがついており、ここに試料マニピュレーターを取り付けるようになっている。回転のすり合わせ部分は、3 つの O-リングによって 2 つの領域に仕切られている。このうち、より

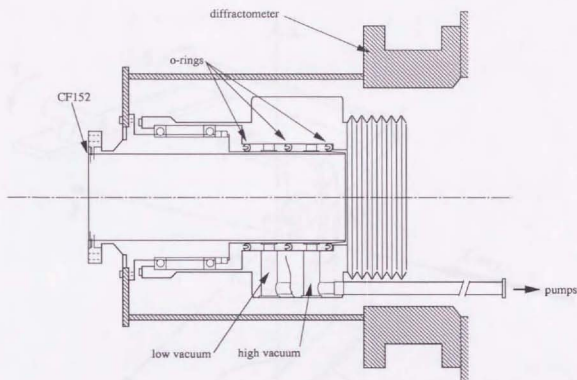


図 3.3: 差動排気機構の断面図。3つの o リングはテフロン製である。

大気に近い側はロータリーポンプで、超高真空中に近い側はロータリーポンプとターボ分子ポンプおよびイオンポンプの組み合わせで排気される。低真空側の圧力は  $10^{-2}$  Torr 程度、高真空側の圧力は  $10^{-5}$  Torr 程度である。回転に伴い、O-リングの摩擦で発生するガスは、上記 2 段の排気系で排気される。この結果、1/80 rpm の早さで回転する間の真空度の悪化は、 $1 \times 10^{-11}$  Torr 以下である。

### 3.2.2 六軸回折計

本装置の回折計は、従来の五軸表面回折計を拡張したタイプの、六軸表面回折計である。各回転軸には、M. Lohmeier らの表記に従い [24]、図 3.4 に示したような名前を付けることにする。また、説明の便宜のために  $x$ 、 $y$ 、 $z$  軸を図のように定義する。X 線は  $y$  軸の負の向きから正の向きに向かって入射する。

六軸回折計は、五軸回折計と同様に、試料を回転させるための  $\omega$  軸、 $\chi$  軸、 $\phi$  軸、および真空槽をふくめた装置全体を回転させるための  $\alpha$  軸、検出器を回転させるための  $\delta$  軸を備えているほか、第 6 番目の軸として、検出器の  $\gamma$  回転の機構を備えている。六軸回折計の回転軸の一覧表を表 3.1 に掲げた。

$\phi$  軸は試料の面内回転を実現する軸で、全周回転する。角度の最小送りは  $0.18^\circ$  である。この  $\phi$  軸



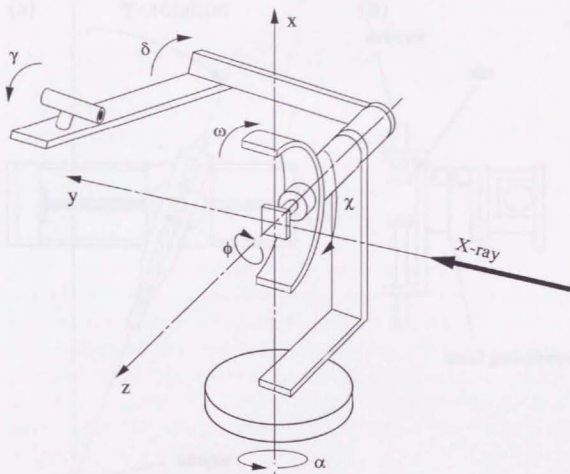


図 3.4: 六軸回折計の回転軸。各軸の名前の付け方は、文献 [24] による。

回転軸	回転させる対象	回転範囲	最小送り	回転軸の方向*
$\omega$ 軸	試料	$-180^\circ \sim +180^\circ$	$0.18''$	$z$ 軸
$\chi$ 軸	試料	$-20^\circ \sim +20^\circ$	$0.36''$	$y$ 軸
$\phi$ 軸	試料	$-180^\circ \sim +180^\circ$	$0.18''$	$z$ 軸
$\alpha$ 軸	装置全体	$-180^\circ \sim +180^\circ$	$0.072''$	$x$ 軸
$\gamma$ 軸	検出器	$0^\circ \sim +30^\circ$	$0.72''$	$x$ 軸
$\delta$ 軸	検出器	$0^\circ \sim +180^\circ$	$1.44''$	$z$ 軸

\*ただしすべての軸が原点にあるとき

表 3.1: 高エネルギー物理学研究所の放射光ビームライン AR-NE3 に設置された六軸表面 X 線回折計の回転軸の一覧表。



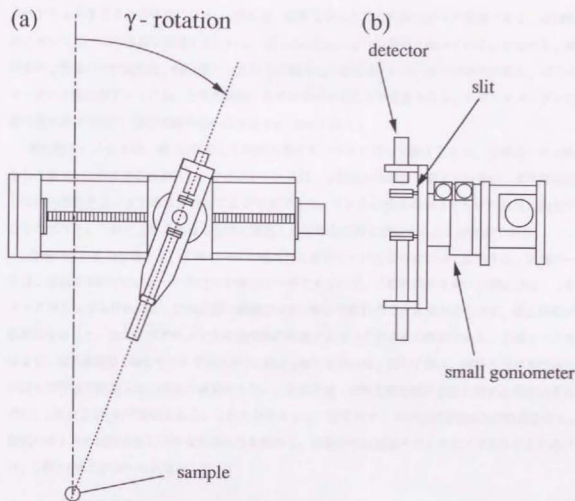


図 3.5:  $\gamma$ 回転の機構。検出器アームに組み込まれた水平移動台に小ゴニオメーターが載っている。水平移動と小ゴニオメーターの回転とを組み合わせることで、検出器は図の小円で示した試料位置を中心として $\gamma$ 回転をする。

と直交する回転軸が $\chi$ 軸で、 $\pm 20^\circ$ の回転範囲をもつ。最小送りは $0.36''$ である。 $\omega$ 軸はこの二つを一緒に回転させる軸で、やはり全周回転する。 $\chi = 0$ のとき、 $\omega$ 軸は $\phi$ 軸と同等である。 $\omega$ 軸の最小送りは、 $0.18''$ である。装置全体を回転させる $\alpha$ 軸は図の $x$ 軸回りの回転をおこなう。最小送りは $0.072''$ で、設計上は全周回転できるが、実際の回転角は回折計のおかれている場所の周囲の環境で制限される。 $\delta$ 軸は通常の四軸回折計では $2\theta$ 軸と呼ばれるもので、 $\omega$ 軸と平行である。最小送りは $1.44''$ である。

これらの軸に加えて、検出器の位置を制御するためのもう一つの軸、 $\gamma$ 軸を持っていることが六軸回折計の最大の特長である。この軸が働いていることは、大きな出射角で散乱X線を取り出す上で非常に有利である。これにより、表面に垂直な方向に対し大きな成分をもつような逆格子空間中の

点へアクセスすることが容易になる。 $\gamma$ 回転は、試料を中心とした円弧に沿った運動である。本回折計においては、この運動を実現するために、図 3.5 に示したような機構を用いている。すなわち、検出器の  $\gamma$  軸まわりの回転は、検出器アームの上に載った小さなゴニオメーターの軸の回転と、ゴニオメーターの検出器アームに沿った平行移動とを組み合わせることで実現される。小ゴニオメーターの最小送り角は  $0.72^\circ$ 、平行移動の最小送りは  $0.01 \text{ mm}$  である。

検出器アーム自身は、図 3.6 に示した円形のガイドレールに沿って動くことで、 $\phi$  軸回りの回転をおこなう。この検出器台以外に、ガイドレールには、 $\gamma$  軸回転の機構を備えていない、より簡略化した検出器台を 2 つまで取り付けることが可能である。これらの検出器台はそれぞれ独立に動かすことができる。これにより、異なる方向に散乱した X 線を同時に測定することが可能である。

各軸のおおまかな働きを、Z 軸モードと呼ばれる測定モードの場合について説明する。Z 軸モードは、表面 X 線回折法にとって理想的な測定モードであるので、六軸回折計を用いた測定では、このモードがもっぱら使われる。試料表面の法線が常に  $\omega$  軸と平行なので分解能が変化せず、補正係数が簡単になること、およびアクセスできる真空空間の範囲が大きいことがその理由である。Z 軸モードではまず、試料表面を  $\omega$  軸と平行にするために  $\phi$  軸と  $\chi$  軸を用いる。この 2 軸は、試料表面の平行出しが済んだ時点で固定され、測定中は動かさない。入射 X 線・回折 X 線の試料表面に対する角度はそれぞれ、 $\alpha$  軸および  $\gamma$  軸で設定される。これらが決まると、散乱ベクトルの表面垂直成分が決定される。散乱ベクトルの試料表面に平行な方向成分を調節し、測定すべき逆格子ロッドにアクセスするためには、 $\omega$  軸と  $\delta$  軸とが用いられる。

### 3.2.3 超高真空槽

真空槽は、分子線エビタキシ法による試料作成が可能ないように設計されている。真空槽の見取り図を図 3.7 に示す。試料用マニピュレーターには、直径  $20 \text{ mm}$  の領域が  $1000^\circ\text{C}$  まで加熱可能な試料ヒーターがついている。試料浄化の際は、必要に応じて Ar イオン銃も利用される。クヌーセン・セルは 2 つついており、それぞれ圧縮空気で遠隔操作ができるシャッターと、水晶振動子を利用した膜厚モニターを備えている。作成した試料の予備的な評価のためには、反射型高速電子線回折 (RHEED) が利用できる。

真空槽は、試料作成時は通常 RHEED が試料位置にくるように、また X 線回折の測定時は Be 窓の位置に試料がくるように、ペロローズを伸縮することで移動する。このとき重要なことは、試料は回折計に対して固定されているので、真空槽を移動しても試料はまったく動かないということである。すなわち、試料作成と X 線による測定とを多数回繰り返しても、試料と回折計との位置関係は変わらないので、この間測定の連続性が保たれる。

クヌーセン・セルは、真空槽がどちらの位置にあるときでも蒸着が可能のように、RHEED の

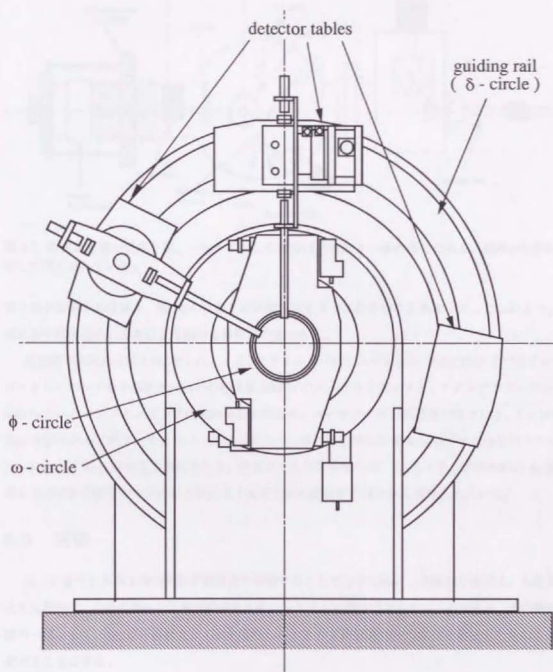


図 3.6: 六軸回折計の検出器用ガイドレール。検出器テーブルは、3つまで載せることができ、それぞれ独立に動かすことができる。

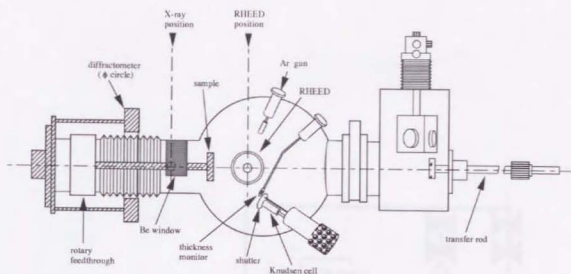


図 3.7: 超高真空槽の見取り図。ハッチで示した部分は回折計と一体の部分である。試料は回折計に対して固定されている。

電子線が通過する位置と、Be 窓の位置との中間を向くように取り付けられている。これにより、結晶成長中の構造の、X 線による動的な解析が可能である。

真空槽の排気系は図 3.8 に示した。メイン・チェンバーは、ステンレス (SUS304) でできている。ロータリーポンプを予備排気に用いた排気量  $300\text{ l/s}$  のターボ分子ポンプと、チタンゲッターポンプ、 $500\text{ l/s}$  のスパッタイオンポンプの組み合わせにより、ベーク後の到達真空度として、 $1 \times 10^{-10}$  Torr が得られる。サブ・チェンバーはロータリー・ポンプと排気量  $400\text{ l/s}$  のターボ分子ポンプにより、 $5 \times 10^{-9}$  Torr 程度まで排気される。排気のための装置類の他、Ar エッチングのための Ar 導入系および試料交換などのために大気圧まで戻すための乾燥窒素導入系も設けられている。

### 3.3 実験

以上に述べた表面 X 線回折計が期待通り機能することを示すために、実験例を挙げる。本装置の大きな特色は、結晶成長中の X 線回折強度をリアルタイムで測定できるという点である。その種の実験の一例として、Si(001) 表面上に Ge を蒸着したときの X 線回折強度の変化を測定したものを以下述べることにする。

実験に用いた Si 基板は、市販の Si(001) ウェハに大気中で白木法による化学処理 [25] を施した後、真空槽に導入した。超高真空中で  $900^\circ\text{C}$ 、30 分間の加熱をすることにより、ダブル・ドメインの  $2 \times 1$  RHEED パターンを示す清浄表面が得られた。これにクヌーセン・セルから Ge を蒸着しつつ、(0 1) ロッド、 $l = 0.5$  の点の X 線回折強度を測定した。蒸着の速さは  $0.05\text{ ML/min}$ 、蒸着中の真空度は  $8 \times 10^{-10}$  Torr である。また、蒸着中、基板の温度は約  $400^\circ\text{C}$  に維持した。測定に用いた

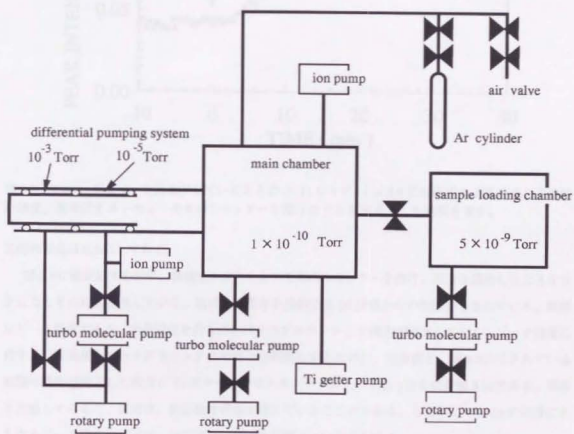


図 3.8: 超高真空槽の排気系。

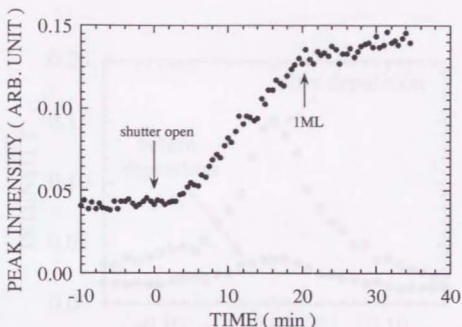


図 3.9: Si(001) 面に Ge を蒸着中しているときの (0 1) ロッド、 $l = 0.5$  に対応する逆格子点の X 線回折強度。横軸はクヌーセン・セルのシャッターを開けたときを原点とした時刻を表す。

X 線の波長は  $0.863 \text{ \AA}$  である。

図 3.9 に測定結果を示す。横軸はクヌーセン・セルのシャッターを開け、蒸着を開始したときを 0 としたときの時刻を表している。図には、蒸着を開始する 10 分前からの強度が示されている。縦軸はピーク強度であり、回折強度そのものとバックグラウンドとの両方が寄与している。ピーク強度に対する回折強度とバックグラウンドとの寄与を明確にするために、蒸着前と、図 3.9 に示されている範囲の蒸着が終了した時点での  $\omega$  スキャンのロックイング・カーブをとったものが図 3.10 である。両者を比較してみると、蒸着後、回折強度自体が増えていることがわかる。したがって、Ge の蒸着にともなうピーク強度の増大は、回折強度の増加を反映しているといえる。

蒸着開始後、X 線回折強度は単調に増加するが、20 分後に急に増加率が変化する。実験終了後、試料を大気中に取り出して、Ge の蛍光 X 線の強度から膜厚を見積もったところ、この変曲点は Ge の蒸着量に換算して 1ML に相当することがわかった。

X 線回折強度のこのような変化を説明するため、図 3.11 に示したような、ごく単純なモデルを考える。すなわち、Ge が 1 層ずつ層状に成長していくとするモデルである。このモデルに基づいて、(0 1) ロッド、 $l = 0.5$  の点の X 線回折強度の Ge の膜厚に対する依存性を計算したものが図 3.12 である。計算の結果によると、Ge の膜厚が 1ML のところで回折強度の変化率が変わっており、測定結果と合致している。また、測定結果を示した図 3.9 において、シャッターを開けた直後の回折強度を



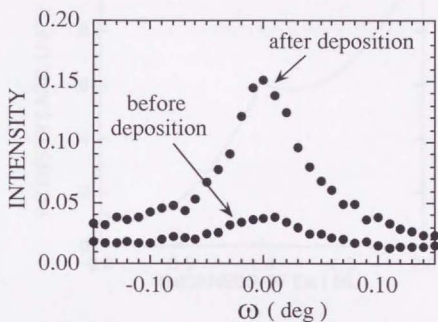


図 3.10: 蒸着の前後での $\omega$ スキャンロックング・カーブ。蒸着後、回折強度自体が増えていることが明らかである。

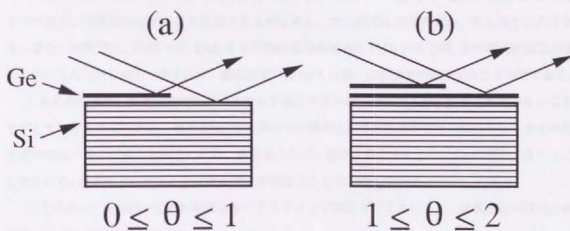


図 3.11: Si 基板上の Ge の層状成長のモデル。膜厚の違う二つの領域からの散乱が干渉して X 線回折強度を与える。

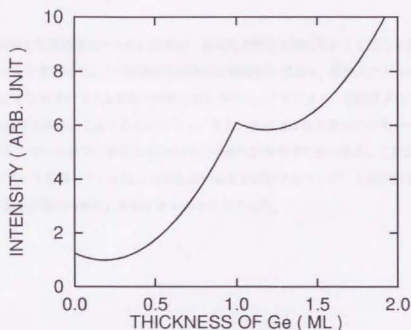


図 3.12: 層状成長のモデルに基づいて、(0 1) ロッド、 $l = 0.5$  の点の X 線回折強度の、Ge の膜厚に対する依存性を計算した結果。

みてみると、蒸着を開始してから数分間、回折強度がほとんど増えていないことがわかる。一方、計算結果においても、膜厚が 0 から 0.3ML 程度までは回折強度は平坦であり、測定結果をよく説明しているといえる。

しかしながら、細かい点では、測定と計算の結果は食い違っている。まず、膜厚が 0ML から 1ML までの間で、計算結果は下に凸の曲線であるのに対し、測定結果はほぼ直線か、むしろ上に凸である。また、計算では、0ML から 1ML までの回折強度の増加と 1ML から 2ML までの回折強度の増加とがほとんど同じ調子であるのに、測定結果では 1ML 以降、回折強度の増加がかなり小さくなる。

これらの相違は、単純な層状成長のモデルではこの系の成長様式が十分に記述されていないことを示していると考えられる。たとえば、1 層目の Ge 層の成長のときと 2 層目の成長のときとで回折強度の増加の様子が違うということは、Si 基板上に Ge 層が成長するときに、Ge の層ができた上に 2 層目の Ge が成長するときとは成長様式が異なることを示唆している。

以上に述べた実験は、X 線回折強度をリアルタイムで測定することにより、結晶成長の様式や成長中の構造が解析できる可能性を示している。

### 3.4 結論

X線回折を利用した表面研究のために必要な、超高真空槽とX線回折計とを組み合わせた装置を放射光ビームラインに設置した。この装置の回折計は六軸回折計であり、散乱ベクトルの試料表面に垂直な方向の成分がおおきいような配置での測定がしやすい。これにより、表面原子の三次元的な座標を精度よく決める実験をおこなうことができる。また、真空槽は分子線エビタキシ法のための一連の装置をそなえているので、結晶成長中の構造の動的な解析が可能である。この装置を用いてSi(001)基板上にGeを蒸着している最中のX線回折強度を測定することで、X線回折強度の動的な測定が、結晶成長中の構造の解析に有効であることが示された。

## 第 4 章

# 表面 X 線回折における測定強度と構造因子との関係

### 4.1 序論

X 線回折法は、結晶構造解析のためのもっとも有力な手法として広く使われてきた。三次元的な周期性を持つバルクの結晶構造は、ブラッグ・ピークの積分強度を測定することで求められる。任意の逆格子点の積分強度を測定するために、通常、四軸回折計が利用される。測定の対象となる逆格子点の近くで、試料を回転させながら回折強度を測定すると、ちょうど回折条件を満たす範囲でのみ強い散乱が得られる。バルクによる回折の場合、試料の回転に対する積分強度は、このように明確に定義される。

しかしながら、近年開発されてきた表面 X 線回折法の場合には、事情が異なる。表面では、面内方向には二次元周期性があるが、表面垂直方向には周期性が存在しない。その結果、回折強度は、逆格子点だけではなく、表面に垂直な方向に伸びる逆格子ロッドに沿って、連続的な分布を示すようになる。逆格子ロッドはエワルト球と常に交点をもつので、回折条件はつねに満たされている。つまり、いずれかの方向には常に回折が生じていることになるので、バルクと同じ意味では積分強度を定義することができないのである。

表面 X 線回折の測定でよく用いられる方法の一つは、次のようなものである。すなわち、検出器の前にスリットを設置して、回折を受け入れる角度を限定してしまう。そして、試料を回転させながら、スリットで決められた角度範囲に散乱してくる回折線を測定し、これを積分強度とするという方法である。こうして定義される積分強度は、当然スリットの角度分解能に依存する。

さらに、表面 X 線回折法の測定モードは、試料を回転させる軸を試料表面に垂直な軸とするか、散乱面に垂直な軸にするかで、大きく二つに分かれる。前者は Z 軸モード、後者は四軸モードと呼ば

れ、二つのモードのどちらが採用されるかは、主に回折計の設計により左右される。この測定モードの差異も積分強度の定義に影響する要因である。従来は、表面回折においても四軸回折計が多く用いられてきた背景から、積分強度を与える式は、四軸モードについてのみ検討されることが多かった[26,27]。

我々は表面X線回折の測定のための六軸回折計を製作し、高エネルギー物理学研究所の放射光ビームライン AR-NE3 に設置した [21]。この回折計では、四軸モードばかりでなく、Z 軸モードによる測定も可能である。したがって、Z 軸モードにおける積分強度の検討が必要となった。C. Schamper らは、Z 軸モードでの積分強度について、スリットの角度分解能・入射ビームの発散角・回折にかかわるドメインの大きさが与える影響について詳細な検討を加えている [28-30]。しかしながら、彼らの回折計 [31] は、検出器の回転が我々の回折計とは異なっているので、彼らの与えた結果はそのままでは利用することができない。また、C. Schamper らの計算は、入射 X 線が試料表面と微小な角度をなす場合のみに限られている。そこで本章では、我々の回折計の使用を前提とし、かつ任意の入射角・出射角に適用できる積分強度の計算式を導く。

一方で、積分強度という概念ではなく、反射率として表面からの回折強度を定義する方法もある。この測定方法では、試料は固定したままで、回折されてくる X 線を十分に広く設定したスリットですべて集める。この際、回折 X 線とバックグラウンドとの分離が問題となるが、T. Takahashi らは、位置敏感型検出器を用いて回折線を集めることで、この問題を解決している [32]。この方法の優れた点は、入射 X 線の強度と回折 X 線との強度比を測定することで、絶対反射率に基づく解析ができることである。絶対反射率の利用は、たとえば基板結晶に蒸着した異種原子の被覆率の解析などに威力を発揮することが示されている [33]。

本章では、反射率法と積分強度法との両方に対して統一的な計算法を用い、両者の関係を明らかにする。実験として想定するのは、逆格子ロッドに沿った強度分布を測定する out-of-plane の配置である。この配置での実験をおこなうにあたって重要なことは、測定強度と構造因子とを結びつける補正因子が、逆格子ロッドに沿った 1 成分にできるだけ依存しないことである。なぜなら、1 成分に対して補正因子が変化することは、ロッドに沿った方向への分解能が変化することを意味し、ロッドに沿った強度のプロファイルの解析に影響し得るからである。さらに、補正係数が大きく変化すると、測定強度の精度が測定点ごとにばらつくことにもなり、解析上のぞましくないからである。これらの観点から、反射率法および積分強度法のそれぞれに対応する補正係数を解析的に求め、実際の実験に即して比較検討をおこなった。その際、入射ビームの発散角や、回折にあずかるドメインの大きさも考慮した。積分強度法については、スリットの分解能や、入射角・出射角の選び方についても検討を加えた。

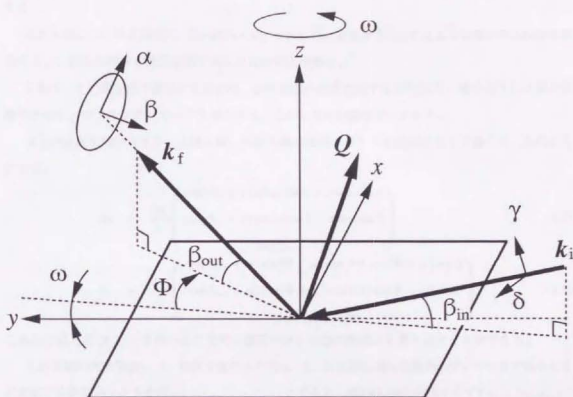


図 4.1: 入射 X 線  $k_i$ 、回折 X 線  $k_f$ 、散乱ベクトル  $Q = k_f - k_i$  と、試料との位置関係を示す図。x、y、z の各座標は、試料に対して固定されている。z-軸は試料表面の法線方向であり、y-軸は  $\omega = 0$  のときに入射 X 線の面内への投影と一致する方向、x-軸は y-軸、z-軸の両方と直交する方向である。Z-軸モードでの測定では、z-軸は回折計の  $\omega$ -軸と一致している。 $\alpha$ 、 $\beta$  は回折 X 線の微小なふれ角を、 $\gamma$ 、 $\delta$  は入射 X 線の角度発散を表す。積分強度法による測定時には、試料を z-軸回りに回転させて、 $\omega$ -スキャンをおこなう。

## 4.2 計算の方法

### 4.2.1 諸定義

表面 X 線回折の測定を行なう際の実験配置として、図 4.1 に示したようなものを考える。入射 X 線の波数ベクトル  $k_i$  は、水平成分が y 軸に沿っており、試料表面と  $\beta_{in}$  の角度をなすものとする。一方、回折線は波数ベクトル  $k_f$  を持ち、これは試料表面と  $\beta_{out}$  の角度をなす。このとき、 $k_i$  と  $k_f$  とで作る散乱角  $2\theta$  を試料表面に投影した角度を  $\Phi$  とする。 $Q$  は散乱ベクトルで、

$$Q = k_f - k_i \quad (4.1)$$

の関係がある。

入射 X 線は角度発散を持つと仮定し、その試料表面に平行な成分を  $\delta$ 、波数ベクトル  $k_i$  と  $\delta$ -方向との両方に垂直な成分を  $\gamma$  とする。ただし、角度発散  $\gamma$ 、 $\delta$  の向きは、図 4.1 に矢印で示した方向を正と



する。

回折X線についても同様に、面内成分を $\beta$ 、それに垂直な成分を $\alpha$ とするような微小なふれ角を定義する。これらの向きも図に矢印で示した方向が正である。

Z軸モードの積分法で測定する場合は、試料表面の法線方向すなわち図の $z$ -軸の回りに $\omega$ -軸を回転をさせて、ロッキング・カーブを測定する。このときの回転角を $\omega$ とする。

以上の定義を用いるとき、入射X線、回折X線の波数ベクトルを成分にわけて書くと、次のようになる。

$$\mathbf{k}_i = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} \cos(\beta_{in} + \gamma) \sin \omega \cos \delta + \cos \omega \sin \delta \\ \cos(\beta_{in} + \gamma) \cos \omega \cos \delta - \sin \omega \sin \delta \\ -\sin(\beta_{in} + \gamma) \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

$$\mathbf{k}_r = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} \cos(\beta_{out} + \alpha) \sin(\Phi + \omega) \cos \beta + \cos(\Phi + \omega) \sin \beta \\ \cos(\beta_{out} + \alpha) \cos(\Phi + \omega) \cos \beta + \sin(\Phi + \omega) \sin \beta \\ \sin(\beta_{out} + \alpha) \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

これらの式と式(4.1)とを用いることで、散乱ベクトル $\mathbf{Q}$ の各成分も書き出すことができる。

入射X線の角度発散 $\gamma$ 、 $\delta$ 、回折X線のふれ角 $\alpha$ 、 $\beta$ 、および $\omega$ -軸の回転角 $\omega$ がすべて0であるときに対応する散乱ベクトルを $\mathbf{Q}_0 = (Q_{x0}, Q_{y0}, Q_{z0})$ とすると、 $\mathbf{Q}$ の $\mathbf{Q}_0$ からの微小なずれ $\mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z)$ は、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\omega$ と次のような関係にある。

$$q_x = \frac{2\pi}{\lambda} [-\sin \beta_{out} \sin \Phi \cdot \alpha + \cos \Phi \cdot \beta - \delta + (\cos \beta_{out} \cos \Phi - \cos \beta_{in}) \cdot \omega] \quad (4.4)$$

$$q_y = \frac{2\pi}{\lambda} [-\sin \beta_{out} \cos \Phi \cdot \alpha - \sin \Phi \cdot \beta - \sin \beta_{in} \cdot \gamma - \cos \beta_{out} \sin \Phi \cdot \omega] \quad (4.5)$$

$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda} [\cos \beta_{out} \cdot \alpha + \cos \beta_{in} \cdot \gamma] \quad (4.6)$$

散乱ベクトル $\mathbf{Q}$ に対応する微分散乱断面積は、運動学的回折理論を用いると、次のように書ける。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = Pr_e^2 \sum_j f_j \exp(i\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{Q})^2 \quad (4.7)$$

ここで、和は、位置 $\mathbf{r}_j$ にあり、原子散乱因子 $f_j$ を持つすべての原子についてとる。 $r_e$ は古典電子半径で、1個の電子あたりの微分散乱断面積という意味を持つ量である。 $P$ は偏光因子であり、入射X線の偏光方向と回折X線の波数ベクトルの方向との間の角を $\Theta$ とすると、

$$P = \sin^2 \Theta \quad (4.8)$$

で表される。高エネルギー物理学研究所の放射光ビームライン AR-NE3 に設置された六軸表面X線回折計で測定をおこなう場合、入射X線の偏光方向は、図4.1中で、 $\gamma$ の方向になっている。したがって、この場合の偏光因子 $P$ の具体的な形は、

$$P = 1 - (\sin \beta_{in} \cos \beta_{out} \cos \Phi + \cos \beta_{in} \sin \beta_{out})^2 \quad (4.9)$$

のように与えられる。

単結晶表面のような、二次元方向にのみ周期性を持つような試料からの回折を考えると、式 (4.7) 中の和を二次元格子に関してとると、

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = Pr_e^2 \cdot \frac{\sin^2 N_1 \frac{a_1 Q_x}{2}}{\sin^2 \frac{a_1 Q_x}{2}} \cdot \frac{\sin^2 N_2 \frac{a_2 Q_y}{2}}{\sin^2 \frac{a_2 Q_y}{2}} \cdot |F(Q)|^2 \quad (4.10)$$

が得られる。ただし、 $a_1, a_2$ はそれぞれ  $x, y$  方向の繰り返し構造の周期、 $N_1, N_2$ は繰り返しの数を表す。また、構造因子  $F(Q)$  は、次の式で与えられる。

$$F(Q) = \sum_m f_m \exp(iQ \cdot r_m) \quad (4.11)$$

ここで、和は二次元単位胞内のすべての原子についてとる。

式 (4.10) において、

$$L(Q_x, Q_y) = \frac{\sin^2 N_1 \frac{a_1 Q_x}{2}}{\sin^2 \frac{a_1 Q_x}{2}} \cdot \frac{\sin^2 N_2 \frac{a_2 Q_y}{2}}{\sin^2 \frac{a_2 Q_y}{2}} \quad (4.12)$$

はいわゆるラウエの回折関数であり、二次元のラウエ条件  $Q_x = hb_1, Q_y = kb_2$  ( $h, k$ は整数) が満たされるとき主極大を持つ。ここで、 $b_1, b_2$ は  $a_1, a_2$ に対応する基本逆格子ベクトルである。主極大のピーク値は  $N_1^2 N_2^2$ で、幅は  $x, y$  方向にそれぞれ  $1/N_1, 1/N_2$  程度の大きさである。ラウエ関数は主極大以外にも副極大を持つが、それらのピーク値は主極大の  $1/N_1^2 N_2^2$  程度である。

本論文で扱う実験条件では、入射 X 線のビームサイズはおおよそ  $1\text{mm}^2$  の程度であり、一方、表面の二次元単位格子の大きさは  $10\text{\AA}^2$  の程度であるので、 $N_1 N_2 \sim 10^{13}$  である。したがって、ラウエの回折関数  $L(Q_x, Q_y)$  の主極大はきわめて狭い幅と高いピーク値を持ち、副極大はこれに比べて無視できる。そこで、ラウエの回折関数を以下のように  $\delta$  関数を用いて近似する。

$$L(Q_x, Q_y) \simeq N_1 N_2 \frac{(2\pi)^2}{a_1 a_2} \sum_{h,k} \delta(Q_x - hb_1) \delta(Q_y - kb_2) \quad (4.13)$$

上式において、 $\delta$  関数の規格化因子は、

$$\int_{-\frac{\pi}{a_1}}^{\frac{\pi}{a_1}} \int_{-\frac{\pi}{a_2}}^{\frac{\pi}{a_2}} \frac{\sin^2 N_1 \frac{a_1 Q_x}{2}}{\sin^2 \frac{a_1 Q_x}{2}} \cdot \frac{\sin^2 N_2 \frac{a_2 Q_y}{2}}{\sin^2 \frac{a_2 Q_y}{2}} dQ_x dQ_y = \frac{(2\pi)^2}{a_1 a_2} \cdot N_1 N_2 \quad (4.14)$$

であることから決まる。また、和はすべての整数  $h, k$  に関してとる。

これを用いると二次元格子の微分散乱断面積は結局、次のように書ける。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = nPr_e^2 \frac{(2\pi)^2}{a_0} \sum_{h,k} \delta(Q_x - hb_1) \delta(Q_y - kb_2) |F(Q)|^2 \quad (4.15)$$

ここで、 $n = N_1 N_2$  は入射 X 線に照射されている試料の面積、 $a_0 = a_1 a_2$  は二次元単位格子の面積を表す。

以上の議論は、入射 X 線に照射されている試料表面全体で完全な二次元周期性ができていないことを仮定していた。しかし現実の試料における二次元周期性は、照射面積内で、ある有限のコヒーレンスを持っている。二次元周期のコヒーレンスが、 $\xi$  で特徴づけられる Gaussian 型であると仮定すれば、式 (4.15) における  $\delta$  関数は、次の Gaussian 型の関数  $D(q_x, q_y)$  で置きかえられる [34]。

$$D(q_x, q_y) = \frac{\xi^2}{\pi} \exp(-(q_x^2 + q_y^2)\xi^2) \quad (4.16)$$

ただし、 $q_x^2, q_y^2$  は散乱ベクトル  $\mathbf{Q}$  の逆格子点からの微小なずれである。つまり、逆格子ロッドは有限の太さを持ち、その太さは、コヒーレンス長  $\xi$  の逆数の程度である。

二次元周期のコヒーレンスが有限であるということは、別の表現をすれば、試料表面は、有限の広さの二次元周期性を持ったいくつかのドメインの集まりだということである。そして、コヒーレンス長  $\xi$  は、この表現に対応して言えば、平均のドメイン・サイズに相当する。

以下では、上記の定義に基づき、反射率法と積分強度法それぞれの場合の測定強度を計算する。

#### 4.2.2 反射率法

反射率法では、試料は動かさずに、回折 X 線をすべて検出器で受け止められるような条件で測定する。この場合、表面からの回折と、基板などに由来するバックグラウンドとを分離するために、PSPC などの位置敏感型検出器が用いられる。

試料が固定されているので、式 (4.6) において、 $\omega = 0$  である。したがって、回折 X 線の微小なふれ角  $\alpha, \beta$  と、入射 X 線の角度発散  $\gamma, \delta$  とによる散乱ベクトルのずれ  $q$  の面内成分は、

$$\begin{aligned} q_{\parallel} &= \sqrt{q_x^2 + q_y^2} \\ &= \frac{2\pi}{\lambda} \cdot [\sin^2 \beta_{\text{out}} \cdot \alpha^2 + \beta^2 + \sin^2 \beta_{\text{in}} \cdot \gamma^2 + \delta^2 + 2 \sin \beta_{\text{out}} \sin \Phi \cdot \alpha \cdot \delta \\ &\quad - 2 \sin \beta_{\text{in}} \sin \beta_{\text{out}} \cos \Phi \cdot \alpha \cdot \gamma - 2 \cos \Phi \cdot \beta \cdot \delta - 2 \sin \Phi \sin \beta_{\text{in}} \cdot \beta \cdot \gamma]^{1/2} \end{aligned} \quad (4.17)$$

となる。入射 X 線の強度の発散角依存性を表す関数を  $I_0(\gamma, \delta)$  と書くと、ある逆格子ロッド上の点  $Q$  に対応して、検出器で集められる回折 X 線の強度  $I_D$  は、次の積分で求められる。

$$I_D = n P r_e^2 \frac{(2\pi)^2}{a_0} |F(\mathbf{Q})|^2 \frac{\xi^2}{\pi} \iint I_0(\gamma, \delta) \iint \exp(-q_{\parallel}^2 \xi^2) da d\beta d\gamma d\delta \quad (4.18)$$

ただし、構造因子  $F(\mathbf{Q})$  は、 $\mathbf{Q}$  の微小な変化量  $q$  の範囲では十分ゆるやかに変化するものとして積分の外に出し、 $Q_0$  をあらためて  $Q$  とおいた。これに式 (4.17) を代入して計算すると、

$$I_D = n P r_e^2 |F(\mathbf{Q})|^2 \frac{\lambda^2}{a_0 \sin \beta_{\text{out}}} \iint I_0(\gamma, \delta) d\gamma d\delta \quad (4.19)$$

$$= n P r_c^2 \frac{\lambda^2}{a_0 \sin \beta_{\text{out}}} |F(Q)|^2 I_0 \quad (4.20)$$

となる。ただし、入射X線の角度発散は、

$$I_0 = \iint I_0(\gamma, \delta) d\gamma d\delta \quad (4.21)$$

となるように規格化した。X線に照射されている二次元単位胞の数  $n$  は、入射X線のビームの断面積を  $A_0$  として、

$$n = \frac{A_0}{a_0 \sin \beta_{\text{in}}} \quad (4.22)$$

であるから、最終的に得られる反射率  $R$  は、

$$R = \frac{I_D}{I_0 A_0} \quad (4.23)$$

$$= P r_c^2 \lambda^2 \frac{1}{\sin \beta_{\text{in}}} \cdot G \cdot \frac{|F(Q)|^2}{a_0^2} \quad (4.24)$$

となる。ここで、 $G$  は幾何因子に相当するもので、

$$G = \frac{1}{\sin \beta_{\text{out}}} \quad (4.25)$$

である。ここで求められた反射率を与える式 (4.24) は、T. Takahashi らが動力学的回折理論を用いて求めた、CTR 散乱の絶対強度を与える式 [35,36] と一致している。

式 (4.24) において重要なのは、この結果には入射X線の発散角や、ドメイン・サイズが有限であることから生じる逆格子ロッドの広がり（の影響が含まれていないことである。すなわち、反射率法によれば、入射ビームの質や、試料の質に影響を受けない測定が可能である。

反射率法の難点は、式 (4.25) からわかるように、逆格子ロッドに沿った  $q_z$  方向の分解能がロッド上での位置に依存して大きく変化することである。式 (4.6) より、逆格子ロッドに沿った方向の分解能  $\overline{q_z}$  は、次のようにして見積もられる。

$$\overline{q_z} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\cos^2 \beta_{\text{out}} <\alpha^2> + \cos^2 \beta_{\text{in}} <\gamma^2> + 2 \cos \beta_{\text{in}} \cos \beta_{\text{out}} <\alpha\gamma>} \quad (4.26)$$

ここで、 $< x >$  の記号は、 $x$  の平均

$$< x > = \frac{\iiint x \cdot I_0(\gamma, \delta) D(q_{\parallel}) d\alpha d\beta d\gamma d\delta}{\iiint I_0(\gamma, \delta) D(q_{\parallel}) d\alpha d\beta d\gamma d\delta} \quad (4.27)$$

を表す。入射X線の角度発散  $I_0(\gamma, \delta)$  が  $\gamma$ 、 $\delta$  の方向にそれぞれ  $\overline{\gamma}$ 、 $\overline{\delta}$  の広がりを持った Gaussian であるとして  $\overline{q_z}$  を実際に計算すると、次のようになる。

$$\overline{q_z} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\cot^2 \beta_{\text{out}}}{2(\frac{2\pi}{\lambda})^2 \zeta^2} + \frac{\cot^2 \beta_{\text{out}} \sin^2 \Phi}{2} \Delta \delta^2 + \left( \frac{\cot^2 \beta_{\text{out}} \sin^2 \beta_{\text{in}} \cos^2 \Phi}{2} + \frac{\cos^2 \beta_{\text{in}}}{2} \right) \Delta \gamma^2} \quad (4.28)$$

出射角  $\beta_{\text{out}}$  が小さいとき、逆格子ロッドに沿った分解能はとくに悪い。したがって、反射率法で成分の小さな構造因子強度を測定するときは、逆格子ロッドに沿った方向の分解能が構造因子の変動のはやさに比べて十分に小さくなるように注意することが必要である。

#### 4.2.3 積分強度法

逆格子ロッド上のある点に対応する強度を測定するもう一つの方法は、検出器の前にある有限の角度分解能を持ったスリットを置き、ある軸を回転させている間にスリットを通過する回折X線の総量を測定することである。Z-軸モードでは、図4.1に示したように、回折計の $\omega$ -軸を試料表面の法線方向と一致させたくて $\omega$ -スキャンをおこなう。この $\omega$ -スキャンによって得られるロッキングカーブのピーク部分を積分したものが積分強度になる。

積分強度  $I$  の計算は、微分散乱断面積に、入射X線の角度発散  $I_0(\gamma, \delta)$  とスリットの角度分解能  $T(\alpha, \beta)$  とをかけたものを  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \omega$  について積分すれば得られる。

$$I = \int \int I_0(\gamma, \delta) \int \int T(\alpha, \beta) \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\omega d\alpha d\beta d\gamma d\delta \quad (4.29)$$

しかしここでは、シンクロトロン放射光の利用を念頭に置いているので、入射X線の角度発散は小さいとして無視する。すなわち、 $\gamma = \delta = 0$  である。このとき、散乱ベクトルのずれの面内成分  $q_{\parallel}$  の大きさは、次のようになる。

$$q_{\parallel} = \frac{2\pi}{\lambda} [\sin^2 \beta_{\text{out}} \cdot \alpha^2 + \beta^2 + (\cos^2 \beta_{\text{in}} + \cos^2 \beta_{\text{out}} - 2 \cos \beta_{\text{in}} \cos \beta_{\text{out}} \cos \Phi) \cdot \omega^2 + 2 \sin \beta_{\text{out}} \cos \beta_{\text{in}} \sin \Phi \cdot \alpha \cdot \omega + 2(\cos \beta_{\text{out}} - \cos \beta_{\text{in}} \cos \Phi) \cdot \beta \cdot \omega] \quad (4.30)$$

スリットの角度分解能については、Gaussian 型の次の関数形をしていって仮定する。

$$T(\alpha, \beta) = \frac{4}{\pi} \exp\left[-\left(\frac{4\alpha^2}{A^2} + \frac{4\beta^2}{B^2}\right)\right] \quad (4.31)$$

ただし、

$$\int T(\alpha, \beta) d\alpha d\beta = AB \quad (4.32)$$

となるように規格化している。すなわち、 $A, B$  は、それぞれ  $\alpha, \beta$  方向についてのスリットの見込み角である。

以上より、積分強度は次のように計算される。

$$I = I_0 n P r_e^2 \int \int T(\alpha, \beta) \int D(q_{\parallel}) d\omega d\alpha d\beta \quad (4.33)$$

$$= I_0 n P r_e^2 \lambda^2 \cdot G \cdot \frac{|F(Q)|^2}{a_0^3} \quad (4.34)$$

ここで、 $a$  は入射 X 線が試料に当たっている面積であり、 $a = na_0$  であることを利用した。また、 $G$  は幾何因子で、

$$G = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{AB}{\sqrt{A^2 \cdot a^2 + B^2 \cdot b^2 + \left(\frac{\lambda}{\pi\xi}\right)^2 \cdot c^2}} \quad (4.35)$$

で与えられる。ただし、

$$a = \sin \beta_{out} (\cos \beta_{in} \cos \Phi - \cos \beta_{out}) \quad (4.36)$$

$$b = \cos \beta_{in} \sin \Phi \quad (4.37)$$

$$c = \sqrt{\cos^2 \beta_{out} + \cos^2 \beta_{in} - 2 \cos \beta_{out} \cos \beta_{in} \cos \Phi} \quad (4.38)$$

とおいた。

これに対応する逆格子ロッドに沿った方向の分解能は、反射率法における分解能を求めたのと同じ手順で、

$$\bar{q}_x = \frac{2\pi}{\lambda} \cos \beta_{out} \frac{\sqrt{\left(\frac{\lambda}{\pi\xi}\right)^2 \cdot c^2 + B^2 \cdot b^2}}{\sqrt{\left(\frac{\lambda}{\pi\xi}\right)^2 \cdot c^2 + B^2 \cdot b^2 + A^2 \cdot a^2}} \frac{A}{2\sqrt{2}} \quad (4.39)$$

と求められる。

積分強度を与える式 (4.34) が、微小角入射・微小角出射の場合に、従来の表面 X 線回折で用いられていた強度式 [5] と一致することを示す。幾何因子を与える式 (4.35) において、 $\beta_{in} = 0$ 、 $\beta_{out} = 0$  とおき、ドメイン・サイズ  $\xi$  が無限大であるとすれば、幾何因子は

$$G = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{A}{\sin \Phi} \quad (4.40)$$

となる。ここで、表面垂直方向に  $A$  の受け入れ角を持つスリットで集められる逆格子ロッドの長さを  $\Delta q_{\perp}$  とすると、 $A = \frac{\lambda}{2\pi} \Delta q_{\perp}$  である。これと式 (4.40) とを用いて積分強度を書き下すと、

$$I = I_0 a P r_e^2 \lambda^2 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sin \Phi} \frac{|F(Q)|^2}{a_0^2} \frac{\lambda}{2\pi} \Delta q_{\perp} \quad (4.41)$$

が得られる。入射角・出射角がともに 0 のときは、 $\Phi$  は散乱角そのものであることを考慮すれば、この式は微小角入射・微小角出射の表面 X 線回折法で従来より用いられている強度式 [5] と、比例定数  $2/\sqrt{\pi}$  を除いて一致する。比例定数分の違いは、スリットの規格化定数に起因するものであって、本質的なものではない。



## 4.3 論議

### 4.3.1 実験条件

前節での計算により、反射率法では入射ビームの発散角にもドメイン・サイズにも依存せずに測定強度と構造因子とを関係づけられることが明らかとなった。この場合、幾何因子は式(4.25)のように単純な形で与えられる。

これに対して、積分強度法の補正係数は、ドメイン・サイズと検出器スリットの分解能とに依存し、やや複雑である。本論文の範囲内では、入射ビームの発散角は実験条件を考慮して無視したが、一般には、これも積分強度法における補正係数に影響を与える因子である。そこでこの節では、それぞれの因子が積分強度法を用いた場合の補正係数にどのような影響を及ぼすのかを明らかにするため、実際の実験条件に即して、積分強度法を用いた場合の幾何因子を数値計算し、比較をおこなうことにする。

実験条件としては、次の章で述べる実験を想定し、Si(001) $2 \times 1$ 構造からの分次反射(0 1/2)、(0 3/2)、(1 3/2)、(2 3/2)の4つのロッドに沿った強度を測定する場合を考える。ここで、ロッドの指数は、 $1 \times 1$ 単位胞に対応する基本逆格子ベクトル $b_1 = (110)$ および $b_2 = (1\bar{1}0)$ を基準にして表したものである。また、X線の波長も実験に合わせ、 $\lambda = 0.863 \text{ \AA}$ を用いる。

### 4.3.2 実験配置の影響

表面X線回折法においては、X線の入射角・出射角を制御することが重要である。たとえば入射角を浅くとることによって、X線の侵入深さを小さくすることができるので、基板の散乱散乱に由来するバックグラウンドを減らすことが可能になる。また、出射角を小さくすれば基板の深いところで散乱されたX線が見えないので、やはりバックグラウンドを小さくすることが可能になる。

表面X線回折法において、逆格子ロッドに沿った強度分布を測定する場合は、ロッド上での位置に応じて、入射角・出射角を変えていく必要がある。このとき、入射角・出射角の選びかたとしては、次の三通りが考えられる：(イ)入射角を固定して出射角を変化させる(ロ)出射角を固定して入射角を変化させる(ハ)入射角と出射角とが等しくなるような関係を保ちつつ両方を変化させる。(イ)の入射角を固定する配置では、入射角を臨界角付近まで浅くすれば、X線に照射されている試料表面の面積も大きくなる。したがって、実質的な散乱強度は、(イ)の配置がもっとも強くなる。(ロ)の出射角固定の配置では、検出器と試料との相対位置が変わらない。そのため、検出器前のスリットの分解能や、試料から検出器までの間での空気などによる吸収の影響が一定であるという利点がある。(ハ)の配置の利点は、図4.2に示したように、アクセスできる逆空間中の領域が原理的にもっとも広いことである。

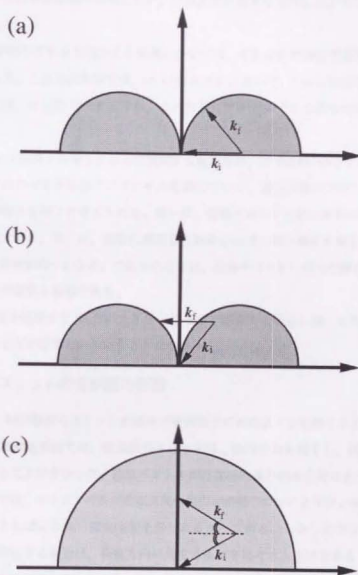


図 4.2: 入射角・出射角の選びかたによって測定可能な逆空間の領域。(a) 入射角を固定した場合。入射角を零に設定した場合を図示している。(b) 出射角を固定した場合。(a) と同様に入射角は零に設定している。アクセスできる領域の体積は、入射角固定の場合と同じである。(c) 入射角と出射角とを等しくする場合。測定可能な領域は、三通りの配置の中でもっとも広い。

これら三通りの実験配置のそれぞれの場合について、幾何因子による補正係数を比較するのがこの小節の目的である。幾何因子を与える式(4.35)の値を実際に計算した結果を図4.3に示す。入射角・出射角固定の場合は、それぞれをシリコンに対する波長 $\lambda = 0.863\text{\AA}$ のX線の臨界角 $0.123^\circ$ として計算した。スリットの分解能は面内方向に $0.4^\circ$ 、試料表面に垂直な方向に $0.2^\circ$ とし、ドメイン・サイズの影響は無視した。

入射角・出射角のいずれかを固定する配置については、それぞれの補正係数はよく似たふるまいをすることがわかる。これらの配置では、 $(0\ 1/2)$  ロッドにおいて、 $l=3$  付近で補正係数が非常に大きくなる。これは、 $(0\ 1/2)$  ロッド上では、この付近にアクセスできる領域の境界があることに対応している。

一方、入射角と出射角とを等しくとって測定する配置では、いずれのロッドについても、 $l=0$  から  $l=4$  の範囲にわたって平坦なプロファイルを顯している。補正係数のプロファイルが平坦であることは、二つの利点を持つと考えられる。第一に、逆格子ロッド上のいずれの位置でも、 $l$  成分の分解能がほぼ一定である。第二に、実際に測定した強度にほぼ一様な補正を加えることになるので、データごとの測定精度が均一になる。これらのことは、逆格子ロッドに沿った構造因子強度の分布を正確に測定する上で重要な事柄である。

以上により、積分強度法で  $l$  成分の大きなところまで測定する場合には、入射角と出射角とが等しい配置で測定する方が好ましいということがわかった。

### 4.3.3 検出器スリットの分解能の影響

この小節では、検出器前のスリットの設定が幾何因子にどのような影響を与えるかについて考察する。従来の表面X線回折法では、検出器のスリットは、面内方向を狭くし、試料表面に垂直な方向を広めに設定することが多かった。散乱ベクトルがほぼ面内成分のみを持つような、微小角入射・微小角出射の配置では、スリットの表面垂直方向の開口が逆格子ロッドと平行になるので、その方向にスリットを広くとればより強い測定強度を得られるからである。しかしながら、逆格子ロッドに沿った強度分布を測定する場合は、垂直方向の角度分解能を高くする必要がある。なぜなら、 $l=0$  の部分の強度だけを測定する場合とは違って、逆格子ロッドに沿って強度が変動する散乱を精度よく測定する必要があるからである。

幾何因子を与える式(4.35)において、表面垂直方向の角度分解能  $A$  が無限大の場合を考える。すなわち、検出器前のスリット透過率が

$$T(\alpha, \beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{4\beta^2}{B^2}\right) \quad (4.42)$$

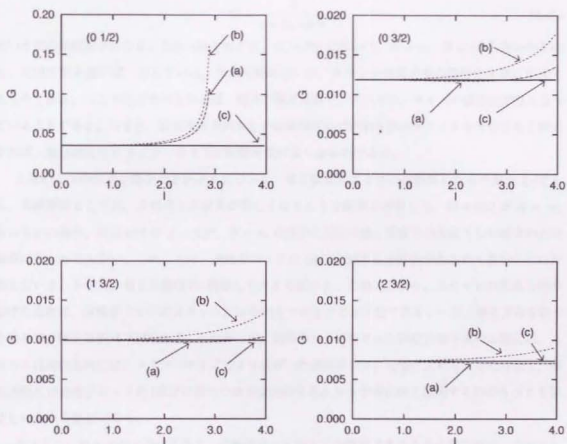


図 4.3: 三通りの実験配置に対応する幾何因子  $G$  のふるまい。(0 1/2) ロッド、(0 3/2) ロッド、(1 3/2) ロッド、(2 3/2) ロッドの 4 本のロッドについて計算した。(a) 破線が入射角を臨界角  $0.123^\circ$  に固定した場合、(b) 点線が出射角を臨界角  $0.123^\circ$  に固定した場合、(c) 実線が入射角と出射角とを等しくとった場合を表している。検出器のスリットは、試料表面に垂直な方向に  $0.2^\circ$ 、面内方向に  $0.4^\circ$  の幅を持つとし、ドメイン・サイズの影響は無視した。

で表される場合である。このとき、幾何因子  $G$  は、

$$G = \frac{B}{\sin \beta_{\text{out}} |\cos \beta_{\text{in}} \cos \Phi - \cos \beta_{\text{out}}|} \quad (4.43)$$

となる。一方、面内方向の分解能  $B$  が無限大のとき、すなわち検出器前のスリットが

$$T(\alpha, \beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{4\alpha^2}{A^2}\right) \quad (4.44)$$

なる透過率を持つときは、

$$G = \frac{A}{\cos \beta_{\text{in}} \sin \Phi} \quad (4.45)$$

という形の幾何因子になる。これらはそれぞれ、式(4.35)において、 $A = \infty$ 、 $B = \infty$  とおいたものと、比例定数を除けば一致している。比例定数の違いは、スリットの透過率の規格化定数に由来するものである。ここで注目すべきなのは、両方の補正係数で、ドメイン・サイズの依存性がなくなっていることである。つまり、表面垂直方向もしくは面内方向のいずれかのスリットを十分ひろく設定すれば、測定強度はドメイン・サイズの影響を受けなくなるのである。

上述の二つの極端な場合のそれぞれについて、補正係数のふるまいを計算したものが図 4.4 である。実験配置としては、入射角と出射角が等しくなるような配置を想定した。図 4.4(a) が  $A = \infty$ 、 $B = 0.4^\circ$  の場合、図 4.4(b) が  $A = 0.2^\circ$ 、 $B = \infty$  の場合に対応する。垂直方向を広くした場合の方が強度はきわめて大きい。このことは、逆格子ロッドの  $l$  成分に対する分解能がきわめて悪いことに対応している。さらに、補正係数は  $l$  に依存して大きく変わる。この二点から、スリットの垂直方向を広げた配置は、逆格子ロッドのスキャンには不向きであることが了解できる。一方、垂直方向を絞った場合は、補正係数は平坦である。したがって、逆格子ロッドにそった強度分布を求める際には、スリットは面内方向にはドメイン・サイズにより広がった逆格子ロッドを受け入れられるだけ広く、垂直方向には逆格子ロッドの  $l$  成分に沿った強度変化の早さよりも十分に狭く設定するのがもっとも望ましいという結論になる。

ドメイン・サイズが十分に大きく、逆格子ロッドの太さが無視できるような場合には、スリットの面内方向の分解能は、次の関係を満たす程度に広く設定すれば、無限大と考えて差し支えない。

$$|A \sin \beta_{\text{out}} (\cos \beta_{\text{in}} \cos \Phi - \cos \beta_{\text{out}})| \ll B \cos \beta_{\text{in}} \sin \Phi \quad (4.46)$$

ただし、スリットの二方向に関する分解能  $A$ 、 $B$  が同程度の大きさであれば、表面 X 線回折法でふつうに用いる角度範囲では、式(4.46)の条件は通常満たされている。

#### 4.3.4 ドメイン・サイズの影響

回折に寄与する領域の面積が有限の場合、逆格子ロッドは有限の太さを持つようになる。ロッドの太さが回折強度の補正係数に与える影響を明らかにするため、ドメイン・サイズ  $\xi$  が  $\xi = \infty$  の場合

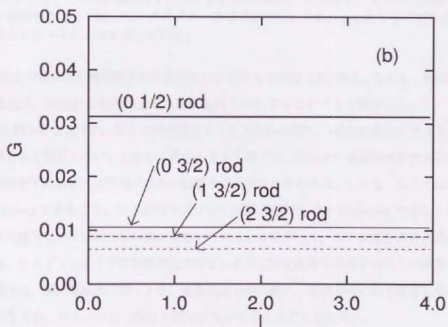
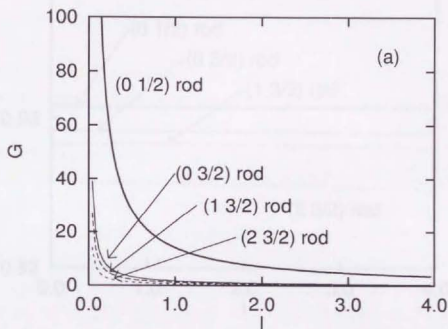


図 4.4: 幾何因子  $G$  に与える検出器の前のスリットの角度分解能の影響。(a) 面内方向を絞った場合 ( $A = \infty$ ,  $B = 0.4^\circ$ )。 (b) 表面垂直方向を絞った場合 ( $A = 0.2^\circ$ ,  $B = \infty$ )。  $A$  もしくは  $B$  が無限大であるような今の場合には、ドメイン・サイズの影響は受けない。



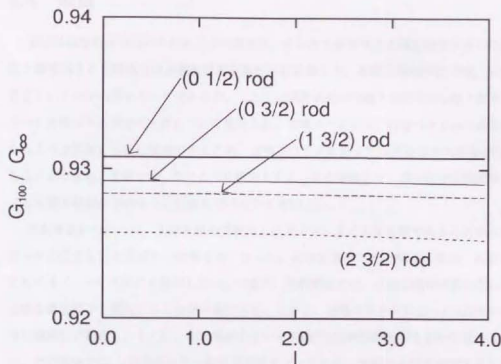


図 4.5: ドメイン・サイズが幾何因子に及ぼす影響。縦軸は、ドメイン・サイズが無限大であるとしたときの幾何因子  $G_{\infty}$  に対して、ドメイン・サイズが  $100\text{\AA}$  であるとしたときの幾何因子  $G_{100}$  がどれだけの比になっているかを示している。

と  $\xi = 100\text{\AA}$  の場合との幾何因子の比をグラフにしたものが図 4.5 である。ただし、検出器前のスリットの分解能は、表面垂直方向に  $A = 0.2^\circ$ 、面内方向に  $B = 0.4^\circ$  として計算した。

図から明らかなように、ひとつの逆格子ロッド上でみる限り、 $l$  成分に対してドメイン・サイズの影響はほとんど依存しない。しかし、異なるロッド間では、明らかに測定強度の変化につながっており、高い精度での解析には無視できない影響を及ぼすことがわかる。しかも、ここではロッドの広がり Gaussian であること、検出器前のスリットの透過率がやはり Gaussian であることといった必ずしも常に成り立つとは言えない仮定をおいている。したがって、回折強度を厳密に求めるという立場からは、ドメイン・サイズの影響が含まれないような測定配置を採用することが重要である。そのような測定は、検出器前のスリットを、表面垂直方向に絞りに、面内方向に広く設定した上で積分強度法をおこなうか、あるいは反射率法で測定するかすることで可能である。

#### 4.4 結論

表面X線回折法で用いられる二つの測定法、すなわち反射率法と積分強度法とについて、測定強度と構造因子とを関係づける補正係数を解析的に計算した。表面X線回折法では、回折計の設計に応じていくつかの測定モードがあるが、ここでは試料表面の法線と回折計の $\omega$ 軸とが平行になるZ軸モードと呼ばれる測定モードについて検討した。Z軸モードでは、散乱ベクトルの垂直成分が大きくなるような配置を容易に実現できるため、逆格子ロッドに沿った強度分布を大きな $l$ 成分まで測定することができる。本章では、そのような測定をすることを考慮して、測定法や実験配置などの要因によって補正係数がどのような影響を受けるかを考察した。

反射率法については、入射X線の発散角とドメイン・サイズが有限であることから生じる逆格子ロッドの広がりとを考慮して計算をおこなった。その結果得られた補正係数は、入射X線の発散角にもドメイン・サイズにも依存しない。つまり、反射率法では、入射X線や試料の質によらず、常に正確な構造因子を測定することが可能である。しかし、逆格子ロッドに沿った $l$ 方向の分解能が射出角に依存して変化し、とくに、射出角が小さいときは $l$ 方向の分解能がきわめて悪いという難点をもつ。その意味では、 $l$ 成分の小さい領域で逆格子ロッドに沿った強度分布を測定する目的に反射率法は不向きであるといえる。

積分強度法においては、入射角と射出角の選び方、検出器前のスリットの分解能、ドメイン・サイズのそれぞれに依存して補正係数が異なる。逆格子ロッドに沿った強度分布を測定する上で有利な、 $l$ について平坦な補正係数は、実験配置に関しては入射角と射出角とが等しい対称配置を採用したときに得られる。また、スリットの分解能について、表面垂直方向を絞り、面内方向を広くとることによって、 $l$ にほとんど依存しない補正係数になる。ドメイン・サイズは、 $l$ 成分に沿った強度には影響を与えないが、別々のロッド間の強度比には影響を及ぼす。ドメイン・サイズの影響は、広がったロッドをすべて受け入れられるように、スリットの表面垂直方向か、面内方向のいずれかを十分に広く設定することで避けることが可能である。

以上のことから、逆格子ロッドに沿った構造因子強度を測定するためには、入射角と射出角とを等しく設定するとともに、表面垂直方向の分解能を高くし、面内方向の受け入れ角を十分に広くとつたうえで、積分強度法によるのが最もよいということが結論される。しかしながら、反射率法によれば、ビームの発散角や試料の質によらず正確な構造因子強度を測定できる。したがって、射出角がある程度大きく、 $l$ 方向の分解能が十分に確保できるような条件であれば、反射率法による方がむしろ精度が高いと考えられる。

## 第 5 章

# 表面 X 線回折法による Si(001) $2\times 1$ 構造の研究

### 5.1 序論

Si(001)  $2\times 1$  表面構造は、30 年以上にわたって、理論的にも実験的にも多くの研究対象となってきた。これらの研究の結果、 $2\times 1$  周期の再構成構造は、表面原子の作るダイマー列によるものであることがわかっていく。しかしながら、ダイマー表面に対して平行な対称ダイマーであるのか、表面に対して傾きをもつ非対称ダイマーであるのかといった点や、ダイマーの結合長がいくらであるのかといった、構造の詳細については、いままなお議論の対象となっている。

低速電子線回折 (LEED) [37-39] や、イオン散乱法 (ISS) [40,41]、低角入射 X 線回折法 (GXR D) [42]、反射型高速電子線回折 (RHEED) [43]、透過型電子線回折 (TED) [44] 光電子回折法 (XPD) [45] を用いたほとんどの実験では、傾きを伴う非対称ダイマーモデルが支持されている。これに対し、初期の室温における走査型トンネル顕微鏡法 (STM) では、ステップや欠陥の近傍以外では、対称ダイマーの像が観察された [46]。しかし、その後行われた 120 K の温度での STM 観察によると、このような低温では、非対称ダイマーが多くなることが確かめられた [47]。ダイマーの示すこのような温度依存性は、非対称ダイマーの熱振動を反映したふるまいであると解釈されている。さらに、ごく最近の走査型トンネル分光法 (STS) による測定は、非対称ダイマーに由来する電子構造を直接とらえることに成功した [48]。

他方、理論的研究は、混乱した結果を生み出している。トータルエネルギー計算のあるものは、対称ダイマーに比べて非対称ダイマーの方が安定であるとしている一方 [4,49-59]、擬ポテンシャル法など別のトータルエネルギー計算や [60,61]、スピン相関を取り入れた内殻レベルシフト計算 [62]、第一原理分子動力学法 [63] などは、対称ダイマーの方が安定であるという結果を得ている。

ダイマーの対称性という問題を別にしても、この系においては、Si(001) 基板の内部数層にわたって、ひずみが誘起されていることが報告されている。そのような基板のひずみは、最近のTEDによる研究 [44] でも解析の対象になっている。この研究ではしかし、表面に対して垂直方向のひずみは、バルクのポアソン比から間接的に見積もられたものである。この系のより詳しい理解のためには、面内・垂直両方向についてのひずみを実験的に解析することが必要である。

表面X線回折法は、表面原子の三次元的な配置を解析できる有力な手法である。この手法を用い、R. Rossmann らは、Ge(001)  $2 \times 1$  構造の原子配列を10層にわたって決定することに成功した [64]。Si(001)  $2 \times 1$  構造に関しては、N. Jedrecy らが表面第一層と第二層との原子の変位について解析を行っている [42]。しかし、この研究では、散乱ベクトルが試料表面に対してほとんど平行となるような実験配置がとられたために、面内方向の変位だけが求められていた。

本研究では、表面に垂直な方向への原子変位に対しても感度をもつような配置で、Si(001)  $2 \times 1$  構造へ表面X線回折法を適用した。ここで用いられた方法は、表面に対して垂直方向に伸びる逆格子ロッドに沿った強度分布を測定することに基づいている。表面に垂直な方向に対して大きな成分をもつような領域にまで逆格子空間の測定範囲を拡張したことにより、垂直方向の原子変位に対する感度が得られた。その結果、Si(001) 表面の構造を、基板の変位まで含めて、三次元的に解析することが可能になった [65]。

## 5.2 実験

実験に用いた試料は、市販の鏡面処理したSi(001) ウェハから、 $20 \times 20 \text{ mm}^2$  の大きさに切り出したものである。これに大気中であらかじめ白木法（酸処理）[25] による化学処理を施した後、六軸回折計と連結された超高真空槽に導入した。900 °C、30 分間のアニールにより、鮮明なダブル・ドメインの  $2 \times 1$  RHEED パターンが得られた。この方法によれば、STMによる観察 [66] で得られているように、欠陥密度の低い清浄表面が得られると期待される。X線による測定は、基板が十分室温まで冷えてから開始した。真空度は、測定が終了するまで、 $3 \times 10^{-10}$  Torr 以下に保たれていた。

X線による測定は、高エネルギー物理学研究所の放射光ビームライン AR-NE3 で行われた。真空封止型アンジュレーターからの放射光を、Si(111) 二結晶モノクロメーターにより分光し、0.863 Å のX線を得た。ビームサイズは、 $0.1 \times 1.0 \text{ mm}^2$  である。

NaI 検出器の直前のスリットは、 $2 \times 4 \text{ mm}^2$  にセットした。これにより得られる解像度は、試料垂直方向に対して  $0.2^\circ$ 、試料表面と平行な方向に対して  $0.4^\circ$  である。

測定の対象としたのは、4本の分数次ロッドである。 $2 \times 1$  と  $1 \times 2$  の二つの領域が混在することにより、整数次ロッドのプロファイルは二つの領域からの散乱が重なり合ったものになる。これにより解析にあいまいさが生じることを避けるため、整数次ロッドは測定・解析の対象にしない。

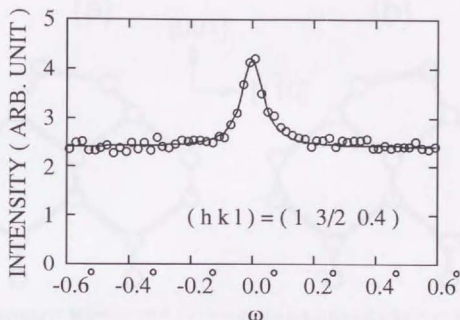


図 5.1:  $\omega$ -スキャンのロッキングカーブの一例。(hkl) = (1 3/2 0.4) の逆格子点に対応する。実線はローレンツ曲線と線形なバックグラウンドでフィッティングしたものである。

逆格子ロッドに沿ったスキャンは、入射角と出射角とが等しくなるような、対称モードの Z 軸モードでおこなった。各測定点では、試料を表面に垂直な軸の回りに回転させて、ロッキングカーブの測定をおこなった。その一例を図 5.1 に示す。図中、実線は、ローレンツ曲線と、線形のバックグラウンドとでロッキングカーブをフィッティングしたものである。この曲線から積分強度を見積もった。測定点のうちいくつかは、表面再構成の質が変化していないか確認するために、繰り返し測定した。データをとっている間に、測定強度が目立った経時変化を示さなかったことで、試料が初期の質を維持していることが確認された。結晶学的に等価な回折スポットの測定から、測定強度の再現性は  $\sigma = 13\%$  と見積もられた。

ここで採用された実験配置では、積分強度と構造因子とは次の式で結びつけられる。

$$I_{hkl} = \frac{I_0}{\Omega} r_e^2 \lambda^2 P A \frac{1}{\cos \beta_{in} \sin \Phi} \frac{|F_{hkl}|^2}{S^2} \quad (5.1)$$

ここで、 $\Omega$  は  $\omega$  スキャンの角速度、 $I_0$  は入射 X 線の強度、 $r_e$  は古典電子半径、 $\lambda$  は X 線の波長、 $S$  は二次元単位格子の断面積、 $\beta_{in}$  は X 線の入射角、 $\Phi$  は散乱角を試料表面に投影した角度、 $P$  は偏光因子である。また、 $A$  は照射面積の補正である。ここで用いられたビームサイズと試料の面積とを考慮すれば、試料の一部に当たった入射 X 線がすべて回折される、いわゆる部分浴型の配置になっているの



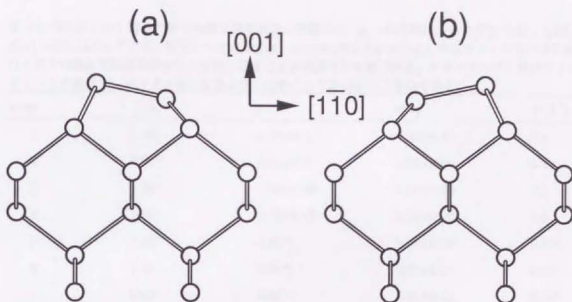


図 5.2: Si(001) 2x1 構造の、一つのドメインの中で考えられる二通りの非対称ダイマーの向き。回折強度は、両者に対応する構造因子をコヒーレントに足し合わせることによって計算した。

で、照射面積補正  $A$  の具体的な形は

$$A = \frac{1}{\sin \beta_m} \quad (5.2)$$

で与えられる。なお、ここでは入射ビームの発散を無視し、試料表面の再構成している領域は無限大であるとした。

### 5.3 結果と考察

測定された 65 個の構造因子は、まず対称ダイマーモデルにもとづいて解析にかけられた。基板のひずみは、第 6 層目まで考慮した。温度因子は、等方的であると仮定した。第 3 層およびそれより深い層の温度因子は、バルクの値  $B = 0.45$  に固定したが、第 1 層および第 2 層の温度因子  $B_1$ 、 $B_2$  は、 $B_2 = (B_1 + B)/2$  なる関係を保つような制限を加えたうえでフィッティングパラメーターとした。 $\chi^2$  値が最小になるようなときのダイマー長として、 $1.98 \pm 0.03$  Å が得られたが、これは期待されるような値よりかなり短い。また、このときの  $\chi^2$  値は 1.71 であり、フィッティングがまだ不十分であることを示している。このときの R 因子は 0.17 であった。

そこで、第 1 層目と第 2 層目の原子に対し、非対称な変位を与えたところ、 $\chi^2$  値は 0.93 まで減少した。このとき、R 因子も 0.13 まで減少した。計算にあたっては、図 5.2 に示したように、非対称ダイマーの向きには、一つのドメインの中で、二通りの可能性 (a) と (b) があることを考慮した。これら二つの向きに対応する構造因子  $F_a$  と  $F_b$  を用いて、回折強度は、 $|F_a/2 + F_b/2|^2$  で計算され



表 5.1: Si(001) 2×1 構造の原子座標と温度因子。座標の  $x$ 、 $y$ 、 $z$  の方向は、それぞれ [110]、[1 $\bar{1}$ 0]、[001] 方向に対応している。原子につけた番号は、図 5.4 に与えられている。アスタリスクをつけた値はモデルの幾何学的対称性から、定数となることが要請される値である。ダガーをつけた値はフィッティングの過程で、パラメーターに加えず、定数としてあつかったものである。

atom	$x(\text{\AA})$	$y(\text{\AA})$	$z(\text{\AA})$	$B(\text{\AA}^2)$
1	0.00*	-1.30±0.18	7.20±0.07	2.4
2	0.00*	0.93±0.07	6.39±0.09	2.4
3	1.92*	-1.92±0.40	5.20±0.20	1.5
4	1.92*	1.76±0.43	5.29±0.20	1.5
5	1.92*	-3.84*	4.00±0.10	0.45 <sup>†</sup>
6	1.92*	0.00*	3.80±0.11	0.45 <sup>†</sup>
7	0.00*	-3.84*	2.63±0.11	0.45 <sup>†</sup>
8	0.00*	0.00*	2.77±0.12	0.45 <sup>†</sup>
9	0.00*	-2.01±0.01	1.69±0.08	0.45 <sup>†</sup>
10	1.92*	-1.96±0.01	0.00 <sup>†</sup>	0.45 <sup>†</sup>

る。この非対称ダイマーモデルは、R. Rossman らが用いた「disorder model」[64] と基本的には同じものである。

フィッティングの結果は、図 5.3 に示した。白い四角が測定強度を表している。ロッドの指数は、1×1 単位胞に対応する基本逆格子ベクトル  $b_1 = (110)$  および  $b_2 = (\bar{1}10)$  を基準にしてつけたものである。グラフの横軸は、ロッド上の位置を  $1/c$  ( $c = 5.431 \text{ \AA}$ ) の単位で表したものである。(0 3/2) と (2 3/2) のロッドは等価なロッドであるが、両方のロッドに対応する実験配置は大きく異なっている。異なった配置でとった二つの等価なロッドのプロファイルが互いに矛盾していないということは、測定や強度の補正が正しく行われたことを示している。図の実線は、表 5.1 に掲げたパラメーターに対応する計算曲線を表している。表の数字の符号は、面内方向、垂直方向のそれぞれについて、[110] および [001] 方向を正の向きにとっている。理想的なバルクの位置からの原子の変位は、図 5.4 に模式的に示した。

ここに示されたパラメーターからは、ボンド長が  $2.37 \pm 0.06 \text{ \AA}$  と計算される。これは、Si のバルク中でのボンド長  $2.35 \text{ \AA}$  にきわめて近い。さらに、非対称ダイマーの表面に対する傾きは、 $20 \pm 3^\circ$  である。この値は、GXRD により Ge(001) 2×1 のダイマーの傾きとして求められた値  $17 \pm 4^\circ$  にほぼ等しい。また、同じ研究では、Ge のダイマーは Ge のバルクと同じボンド長を持つことが明らかにされている。したがって、Si(001) 2×1 構造は、Ge(001) 2×1 構造と相似な関係を持つと結論する。

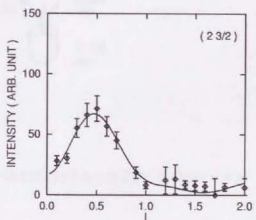
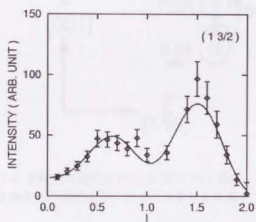
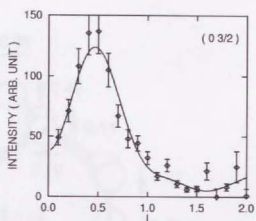
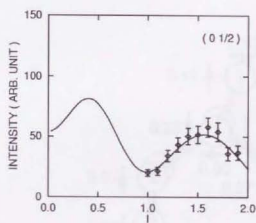


図 5.3: 分数次ロッド  $(0\ 1/2)$ 、 $(1\ 3/2)$ 、 $(0\ 3/2)$ 、 $(2\ 3/2)$  に沿ったX線回折強度。白の四角が測定点を表す。実線はフィッティングの結果得られたパラメーターをもとに計算したものである。

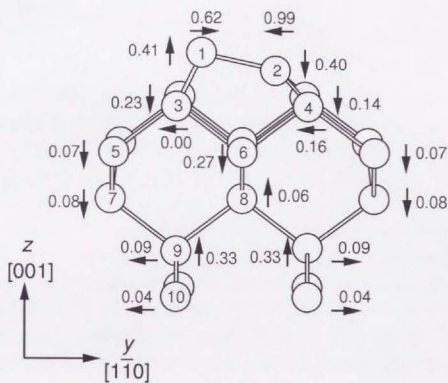


図 5.4: 本研究で求められた Si(001) 2x1 構造。矢印とそのそばに付された数字が、理想的なバルクの位置からの原子変位の向きと大きさを表している。

## 5.4 結論

表面X線回折法を用い、Si(001)  $2\times 1$  構造を解析した。4本の分數次ロッドに沿った強度分布を測定することにより、表面から6原子層にわたって、面内・垂直両方向の原子の変位を直接決めることができた。求められたSi(001)  $2\times 1$  構造は、Ge(001)  $2\times 1$  構造と相似の非対称ダイマーにより特徴づけられる。

## 第 6 章

---

### まとめ

本論文では、シリコンの (001) 面に見られる再構成構造に対し、表面 X 線回折法による解析をおこなった。表面原子のつくるダイマー構造と、それとともなう基板のひずみが解析の焦点である。

X 線による表面研究のためには、表面 X 線回折用に新しい概念で設計された高精度回折計と試料作成用の超高真空槽とを組み合わせた装置が必要である。そのような装置を、高エネルギー物理学研究所の放射光ビームライン AR-NE3 に設置し、利用できるようにした。この装置の回折計部分は、表面 X 線回折にもっとも適した設計の六軸表面回折計である。六軸回折計では、検出器を試料表面に対して垂直な方向に移動させることができる。このためにとくに散乱ベクトルの垂直方向成分が大きな場合に対応する測定が、従来の表面回折用の回折計にくらべて容易になった。これにより、面内方向ばかりでなく、表面に垂直な方向の原子変位まで含めた、三次元的な原子構造を明らかにすることができる。また、この装置は超高真空槽と組みあわされているので、結晶成長のような動的な対象も研究することができる。本装置が所期の性能を有していることは、Si(001) 表面上に Ge を蒸着しているときの X 線回折強度を測定する実験により確認された。

測定された X 線回折強度から結晶構造因子を求めるためには、両者を結びつける補正係数が明らかでなければならない。本論文では、六軸表面 X 線回折計を用いた場合に想定される実験配置のおおのについて補正係数を計算した。さらに、実際の測定を念頭においたいくつかの実験条件を想定し、補正係数の比較をおこなった。その結果、逆格子ロッドに沿った構造因子強度を求めるためには、逆格子ロッドに沿ったスキャンを X 線の入射角と出射角とが等しい対称配置でおこない、検出器前のスリットの試料表面に垂直な方向の受け入れ角を小さくし、面内方向の受け入れ角を十分に広くとるようにした上で、積分強度法による測定をおこなうのが最もよいということがわかった。

つづいて、六軸表面 X 線回折計をもちいた表面 X 線回折法で Si(001) 清浄表面の  $2 \times 1$  構造を解析した。測定は、正確な構造因子が求められるよう考慮した積分強度法でおこなった。測定結果は、

6層目までの基板のひずみを含む非対称ダイマーモデルによりよく説明された。最小自乗法によるフィッティングの結果、ダイマー間の結合距離として  $2.37 \pm 0.06 \text{ \AA}$ 、ダイマーの基板に対する傾きの角度として、 $20 \pm 3^\circ$  が得られた。



## 謝辞

本研究のテーマを与えてくださり、また研究全般を通じて、懇切なご指導をしてくださいました高橋敏男助教授（東京大学物性研究所）に深く感謝いたします。

本論文にかかわる実験はすべて中谷信一郎助手（東京大学物性研究所）と共同でおこないました。また、研究をすすめる上で多くの有益な助言をいただきました。深く感謝いたします。

本論文の第5章に関する実験を行なうにあたっては、伊藤幸仙氏（東京大学工学系研究科）にご協力いただきました。お礼申し上げます。

安藤正海教授、張小威助手（高エネルギー物理学研究所放射光施設）には、高エネルギー物理学研究所の放射光の使用にあたり、装置の操作法などを教えていただきました。厚くお礼申し上げます。

## 参考文献

- [1] R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, J. Chem. Phys. 30 (1959) 917.
- [2] R. Seiwatz, Surf. Sci. 2 (1964) 473.
- [3] F. Jona, H. D. Shih, A. Ignatiev, D. W. Jepsen and P. M. Marcus, J. Phys. C 10 (1977) L67.
- [4] D.J.Chadi, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 43.
- [5] R. Feidenhans'l, Surf. Sci. Rept. 10 (1989) 105.
- [6] I. K. Robinson, in G. Brown and D. E. Moncton, eds., *Handbook on Synchrotron Radiation*, Vol. 3, (North Holland, Amsterdam, 1991) 221-266.
- [7] P. Eisenberger and W. C. Marra, Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 1081.
- [8] I. K. Robinson, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1145.
- [9] J. Bohr, R. Feidenhans'l, M. Nielsen, M. Toney and R. L. Johnson, Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 1275.
- [10] P. H. Fuoss and I. K. Robinson, Nucl. Instrum. Methods 222 (1984) 171.
- [11] E. Vlieg, J. F. van der Veen, J. E. Macdonald and M. Miller, J. Appl. Cryst. 20 (1987) 330.
- [12] S. G. J. Mochrie, J. Appl. Cryst. 21 (1988) 1.
- [13] I. K. Robinson, Rev. Sci. Instrum. 60 (1988) 1541.
- [14] P. Claverie, J. Massies, R. Pinchaux, M. Sauvage-Simkin, J. Frouin, J. Bonnet and N. Jedrecy, Rev. Sci. Instrum. 60 (1989) 2369.
- [15] D. Gibbs, B. M. Ocko, D. M. Zehner and S. G. J. Mochrie, Phys. Rev. B 42 (1990) 7330.
- [16] S. Ferrer and F. Comin, Rev. Sci. Instrum. 66 (1995) 1674.
- [17] E. Vlieg, J. F. Van der Veen, J. E. Macdonald and M. Miller, J. Appl. Cryst. 20 (1987) 330.
- [18] S. K. Wang, P. Dai and H. Taub, J. Appl. Cryst. 26 (1993) 697.
- [19] W. R. Busing and H. A. Levy, Acta Cryst. 22 (1967) 457.
- [20] S. Brenann and P. Eisenberger, Nucl. Instrum. Methods 222 (1984) 164.
- [21] M. Takahashi, S. Nakatani, Y. Ito, W. Yashiro, T. Takahashi, X. W. Zhang, M. Ando, Surf. Sci., to be published.

- [22] S. Yamamoto, X. W. Zhang, H. Kitamura, T. Shioya, T. Mochizuki, Y. Yoda, S. Kikuta and H. Takei, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 500.
- [23] I. K. Robinson, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 3830.
- [24] M. Lohmeier and E. Vlieg, *J. Appl. Cryst.* 26 (1993) 706.
- [25] A. Ishizaka and Y. Shiraki, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 666.
- [26] E. D. Specht and F. J. Walker, *J. Appl. Cryst.* 26 (1993) 166.
- [27] M. F. Toney and D. G. Wiesler, *Acta Cryst.* A49 (1993) 624.
- [28] C. Schamper, H. Schulz and D. Wolf, *Surf. Sci.* 211/212 (1989) 113.
- [29] C. Schamper, H. L. Meyerheim, W. Moritz and H. Schulz, in H. Zabel and I. K. Robinson, eds., *Surface X-Ray and Neutron Scattering*, (Springer-Verlag, Berlin, 1992) 247-250.
- [30] C. Schamper, H. L. Meyerheim and W. Moritz, *J. Appl. Cryst.* 26 (1993) 687.
- [31] F. Kretschmar, D. Wolf, H. Schulz, H. Huber and H. Plöckl, *Z. Krist.* 175 (1987) 130.
- [32] T. Takahashi, S. Nakatani, T. Ishikawa and S. Kikuta, *Surf. Sci.* 191 (1987) L825.
- [33] S. Nakatani, T. Takahashi, Y. Kuwahara and M. Aono, *Phys. Rev. B* 52 (1995) R8711.
- [34] E. Vlieg, J. F. Van der Veen, S. J. Gurman, C. Norris and J. E. Macdonald, *Surf. Sci.* 210 (1989) 301.
- [35] S. Nakatani and T. Takahashi, *Surf. Sci.* 331 (1994) 433.
- [36] T. Takahashi and S. Nakatani, *Surf. Sci.* 326 (1995) 347.
- [37] W. S. Yang, F. Jona and P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 2049.
- [38] B. W. Holland, C. B. Duke and A. Paton, *Surf. Sci.* 140 (1984) L269.
- [39] M. Kubota and Y. Murata, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 4810.
- [40] M. Aono, Y. Hou, C. Oshima and Y. Ishizawa, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 567.
- [41] R. M. Tromp, R. G. Smeenk, F. W. Saris and D. J. Chadi, *Surf. Sci.* 133 (1983) 137.
- [42] N. Jedrecy, M. Sauvage-Simkin, R. Pinchaux, J. Massies, N. Greiser and V. H. Etgens, *Surf. Sci.* 230 (1990) 197.
- [43] T. Makita, S. Kohmoto and A. Ichimiya, *Surf. Sci.* 242 (1991) 65.
- [44] G. Jayaram, P. Xu and L. D. Marks, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 3489.
- [45] E. L. Bullock, R. Gunnella, L. Pattthey, T. Abukawa, S. Kono, C. R. Natoli and L. S. O. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 2756.
- [46] R. J. Hamers, R. M. Tromp and J. E. Demuth, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 5343.
- [47] R. A. Wolkow, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 2636.

- [48] A. W. Munz, Ch. Ziegler and W. Göpel, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 2244.
- [49] J. Ihm, M. L. Cohen and D. J. Chadi, Phys. Rev. B 21 (1980) 4592.
- [50] M. T. Yin and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 24 (1981) 2303.
- [51] F. Bechstedt and D. Reichardt, Surf. Sci. 202 (1988) 83.
- [52] Z. Zhu, N. Shima and M. Tsukada, Phys. Rev. B 40 (1989) 11868.
- [53] N. Roberts and R. J. Needs, Surf. Sci. 236 (1990) 112.
- [54] K. Kobayashi, K. Terakura and S. Blügel, Tech. Rep. ISSP, Ser.A No.2366 (1990).
- [55] J. Dąbrowski and M. Scheffler, Appl. Surf. Sci. 56 (1992) 15.
- [56] S. Tang, A. J. Freeman and B. Delley, Phys. Rev. B 45 (1992) 1776.
- [57] P. Krüger and J. Pollmann, Phys. Rev. B 47 (1993) 1898.
- [58] J. E. Northrup, Phys. Rev. B 47 (1993) 10032.
- [59] A. Ramstad, G. Brocks and P. J. Kelley, Phys. Rev. B 51 (1995) 14504.
- [60] M. C. Payne, N. Roberts, R. J. Needs, M. Needels and J. D. Joannopoulos, Surf. Sci. 211/212 (1989) 1.
- [61] I. P. Batra, Phys. Rev. B 41 (1990) 5048.
- [62] E. Artacho and F. Ynduráin, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 2491.
- [63] S. Ihara, S. L. Ho, T. Uda and M. Hirano, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 1909.
- [64] R. Rossmann, H. L. Meyerheim, V. Jahns, J. Wever, W. Moritz, D. Wolf, D. Dornisch and H. Schulz, Surf. Sci. 279 (1992) 199.
- [65] M. Takahashi, S. Nakatani, Y. Ito, T. Takahashi, X. W. Zhang and M. Ando, Surf. Sci. 338 (1995) L846.
- [66] J. A. Kubby, W. J. Greene and P. Soukiasian, J. Vac. Sci. Technol. B 9 (1991) 739.

