

連載 (講義)

反射高速陽電子回折による結晶表面の研究 : 表面構造解析

一宮 彪彦

〒114-0003 東京都北区豊島 5-5-9-415

ichimiya@nagoya-u.jp

(2012年5月17日受理)

反射高速陽電子回折による表面構造解析の手法と、解析に必要な動力学的理論の概略について述べる。構造解析については、原子位置の表面垂直成分の決定に有効な1波近似条件による解析法について述べ、その結果を用いて、対称入射におけるロッキング曲線の解析法および反射回折パターンの回折強度分布の解析法について述べ、この手法が表面構造決定に非常に強力であることをSi(111) $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -AgおよびSi(111)7 \times 7を例として示す。

Reflection High-Energy Positron Diffraction for Surface Analysis: Structural Analysis of Surfaces

Ayahiko Ichimiya

5-5-9-415 Toshima, Kita-ku, Tokyo 114-0003, Japan

ichimiya@nagoya-u.jp

(Received: May 17, 2012)

Atomic structural analysis methods for crystal surfaces by reflection high-energy positron diffraction are described with a dynamical diffraction theory for positron beams. Using the one-beam approximation method, surface normal components of atomic positions are determined easily. Subsequently surface lateral components are determined by a dynamical analysis of rocking curves at symmetrical incidence for a certain crystal axis and/or the analysis of intensity distribution of spots in diffraction patterns using the result of the one-beam analysis. For adsorbed surfaces, it is noted that it is easy to determine adsorption heights of adsorbates by a one-beam rocking curve at the total reflection region. As examples of surface structural analyses, methods of atomic structure determinations for the Si(111) $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -Ag and the Si(111)7 \times 7 surface are described.

1. はじめに

結晶表面の原子配列構造の決定は、表面を介する種々の現象を理解する上で必要不可欠である。特に、最近のナノデバイスの作製に必要な、表面における化学反応やエピタキシャル成長の制御等において、表面構造の知見を得ることは、その最適な方法を見出すためにも重要である。そのために、低速電子回折をはじめ種々の表面構造解析の手法が提案されている。

反射高速陽電子回折(Reflection High-Energy Positron Diffraction: RHEPD)では、全反射領域を

用いることで、陽電子の浸入深さを1原子層程度に制限できる[1]。これによって、バルク結晶からの情報を取り除ける。したがって全反射領域での回折強度を解析することで、結晶表面の原子配列構造を表面から深い原子位置のバルク位置からのずれの効果を考慮せずに決定できるので、決定すべきパラメータを減らせる利点がある。これが電子回折による構造解析に比べて圧倒的に有利な点である。

RHEPDでは陽電子ビームが表面から1原子層程度しか侵入しないので、表面での回折を、1回散乱で取り扱えるように見える。そのため、解析は1回

散乱の Born 近似を用いた運動学的回折理論で可能なように思われる。しかし、全反射は、運動学的理論では得られず、動力学的効果であるため、回折強度の解析には動力学的回折理論が必要になる。本稿ではまず RHEPD における動力学的理論についてその概略を解説する。

表面構造解析の手法としては、反射高速電子回折 (Reflection High-Energy Electron Diffraction: RHEED) と同様に、まず、1 波近似ロッキング曲線から、原子位置の表面垂直成分を決定する[2]。これによって、その後の決定すべき原子位置パラメータの数を減らすことが出来る。また、全反射領域のロッキング曲線の形状から、表面吸着原子の高さ位置を容易に決定することが可能である[1]。1 波近似法で決定した結果を用いて原子位置の表面平行成分の決定が出来る。その手法にはロッキング曲線を用いる方法と回折パターンのスポット強度の分布から決定する方法が考えられる。本稿では、これらの手法について Si(111) $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -Ag および Si(111)7 \times 7 における構造解析の例を述べる。

2. 反射高速陽電子回折のための動力学的回折理論

陽電子は電子と同様に、原子との間の相互作用が強く、散乱断面積が大きい。そのため、結晶内に入射した陽電子ビームは原子によって複数回散乱を繰り返す。したがって、1 回散乱で近似できる、Born 近似では、誤差が大きく、構造解析には使えない。そこで、Bethe が行ったように、結晶内の電子の挙動は、周期ポテンシャル内での Bloch 波として取り扱う[3]。結晶内の Bloch 波と結晶外の真空中の回折波を連続の条件によって接続することによって、回折波の強度を計算する。電子回折や、陽電子回折では、回折波の強度から、解析的な方法では結晶構造を決定することは難しいので、どうしても結晶構造、表面構造を推定した上で、回折強度を計算して実験結果と比較する試行錯誤が必要である。

Bethe の動力学的理論では Schrödinger 方程式により結晶中の位置 \mathbf{r} における波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ を計算し、その波動関数と真空中の波動関数を接続することによって回折強度を計算する。その基礎方程式は、結晶ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ として、Schrödinger 方程式を変形して、

$$(\nabla^2 + K^2)\psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (1)$$

ここで、 K は真空中の陽電子の波数であり、入射陽

電子のエネルギーを E とすると、 $K^2 = 2mE/\hbar^2$ である。ここで、 m は陽電子の質量、 \hbar はプランク定数 ($h/2\pi$) である。また $U(\mathbf{r})$ は $U(\mathbf{r}) = -2meV(\mathbf{r})/\hbar^2$ である。ここで、 e は素電荷である。 $U(\mathbf{r})$ は電子では正の値を取るが、陽電子ではこのように負となる。

バルクの結晶では、結晶全体を 3 次元の周期場として取り扱えるが、反射回折の場合、表面構造が重要になるために、2 次元の周期場として取り扱う必要がある。そこで、結晶の周期ポテンシャルと波動関数を 2 次元のフーリエ級数に展開する。すなわち

$$U(\mathbf{r}) = \sum_m U_m(z) \exp(i\mathbf{B}_m \cdot \mathbf{r}_t) \quad (2)$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_m c_m(z) \exp\{i(\mathbf{K}_t + \mathbf{B}_m) \cdot \mathbf{r}_t\} \quad (3)$$

のように展開する。ここで、 \mathbf{K}_t および \mathbf{r}_t はそれぞれ、波数ベクトル \mathbf{K} 、位置ベクトル \mathbf{r} の表面平行成分ベクトル、 \mathbf{B}_m は m 次の 2 次元逆格子ベクトルである。(2)式と(3)式を(1)式に代入して整理すると、

$$(d^2/dz^2 + \Gamma_m^2)c_m(z) + \sum_n U_{m-n}(z)c_n(z) = 0 \quad (4)$$

が得られる。ここで、 Γ_m は m 次の回折波の波数ベクトルの表面垂直成分、すなわち

$$\Gamma_m^2 = K^2 - (\mathbf{K}_t + \mathbf{B}_m)^2 \quad (5)$$

である。(4)式が、反射回折の動力学的理論の基礎方程式になる。この式は電子の場合と陽電子の場合で、ポテンシャルの符号が異なるだけで共通である。したがって、陽電子回折による構造解析においても電子回折の動力学的理論の計算プログラムを、結晶ポテンシャルの符号を変えるだけで、そのまま利用できる。回折波の波動関数は(4)式の 2 階の微分方程式を解いて、真空中の波動関数と接続させることによって得ることが出来る。(4)式の解法には 3 種類の方法、積分法[4]、変換行列法[5]および埋め込み R-行列法[6]が提案されている。本稿ではその詳細は省略するが、解法の詳細と回折強度の導き方は参考文献[7]を参照されたい。

3. 1 波近似による構造解析

RHEPD では、RHEED と同様に、陽電子ビームは結晶にすれすれに入射する。このとき、陽電子は、あたかも畦道に立って田んぼを見ているように、結晶表面を見ている。Fig.1 は初夏の田んぼの風景だが、Fig.1(a)のように畝に沿って田んぼを見ると、

稲の整列の状態が良くわかる。これは、陽電子が結晶中の原子列に沿って入射した場合で、原子位置の表面平行成分を検出しやすい条件になっている。一方、Fig.1(b)は、畝に対して斜めに見たところで、稲の配列の乱れなどは見えず、一様に稲が広がって見える。これと同じ条件で、陽電子ビームが原子の配列に対して斜め横から結晶表面に入射すると、原子の結晶表面平行成分は見えず、原子位置の表面垂直成分のみを検出できることになる。この場合、反射ビームは、主に鏡面反射波が強く、他の回折波の強度は弱い。したがって、表面平行方向の多重回折効果（動力的回折効果）は無視できるため、回折強度は、原子位置の表面平行成分にはほとんど依存せず、表面垂直成分のみを決定することが出来る。主な回折波が鏡面反射波だけなので、この近似を1波近似と呼ぶ。



(a)



(b)

Fig. 1 Landscapes of a rice field as examples how fast positron beam sees a crystal surface (a) on a many beam condition and (b) on the one beam condition.

1波近似の方程式は(4)式を使って

$$d^2/dz^2 c(z) + \{\Gamma^2 + U_0(z)\}c(z) = 0 \quad (6)$$

となる。 z の方向は結晶内側方向を正にとる。ここで、 Γ は0次の回折波の波数ベクトルの表面垂直成分、すなわち

$$\Gamma^2 = K^2 - K_t^2 \quad (7)$$

である。ここで、結晶を表面平行に厚さ Δz のスライスで分割し、スライス中では結晶ポテンシャルは厚さ方向に一定として近似する。 Δz の値は、熱振動振幅程度に取ればよいことが分かっている[5,6]。そこで、 j 番目のスライスについて、 $z_{j+1} = z_j + \Delta z$ として、この範囲で平均した $U(z)$ の値を U_j とすると、(6)式の一般解は

$$c_j(z) = \tau_j \exp(i\gamma_j z) + \rho_j \exp(-i\gamma_j z) \quad (8)$$

である。ここで、 γ_j は j 番目のスライス内での波数の表面垂直成分であり、

$$\gamma_j^2 = \Gamma^2 + U_j$$

となる。係数 τ_j および ρ_j は、スライス間の境界条件

$$c_j(z_j + \Delta z) = c_{j+1}(z_{j+1}) \\ d/dz c_j(z_j + \Delta z) = d/dz c_{j+1}(z_{j+1})$$

を満足するように決定する。ここで、入射面では

$$c_0(z) = \exp(i\Gamma z) + R \exp(-i\Gamma z)$$

出射面（すなわち背面）では

$$c_l(z) = T \exp(i\Gamma z)$$

とする。 R および T はそれぞれ反射波および透過波の振幅である。これらの境界条件を順次解くことで、反射波の振幅 R を得ることが出来る。詳細については参考文献[7]を参照されたい。

4. ロッキング曲線による構造解析

RHEED や RHEPD による結晶表面の原子構造の解析は、回折強度のビーム入射角度依存性、すなわちロッキング曲線を用いるのが一般的である。RHEPD ロッキング曲線による構造解析は、河裾および深谷らによって多くの解析が行われている[9-15]。ここでは、構造解析の代表的な例として、Si(111) $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -Ag 表面構造の解析[12]について述べる。

Si(111)表面上の $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 構造は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造表面上にアルカリ金属や貴金属原子を微量に吸着させることで出現する、かなり一般的な構造である[17]。

Si(111) $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -Ag 構造は, Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面上に基板温度約 150 K において, Ag を 0.14 ML (ML は単原子層: 1 ML = $7.84 \times 10^{18}/\text{m}^2$) 蒸着することによって得られる [18]. この吸着量から, Si(111) $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -Ag 構造の単位胞に 3 個の付着銀原子が存在することが推定できる.

$\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ 構造モデルは, Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 上に Au が吸着した構造について Fig. 2 のような構造が提案されている [19-22]. これらの構造モデルは, いずれも Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 上に Au を蒸着して形成した Si(111) $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -(Ag, Au) 構造について提案されたものである. Fig. 2(a) は STM 像および蒸着量から推定されたものであり, 単位胞に 3 個の付着原子が存在する. Fig. 2(b) もやはり STM 像と蒸着量から推定された構造で単位胞に 4 個の付着原子が含まれる. Fig. 2(c) は STM 像から推定された構造で単位胞に 5 個, Fig. 2(d) もやはり単位胞に 5 個の付着原子が存在するが, 表面 X 線回折によって決定されたものである. 構造決定の第 1 段階として, 1 波近似入射条件におけるロッキング曲線とこれらの構造を仮定した計算曲線の比較から構造モデルを絞り込む方法をとる.

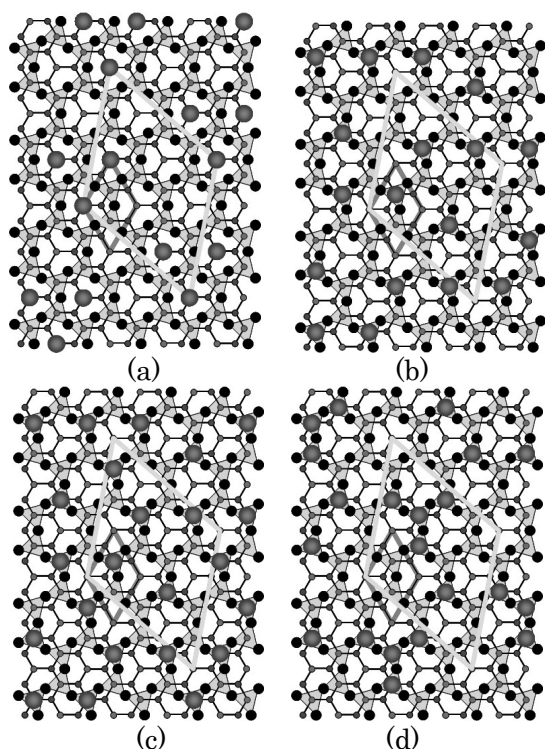


Fig. 2 Models of the $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ structure. (a) 3 adatoms in a unit cell by Ichimiya *et al.* [16]. (b) 4 adatoms in a unit cell by Tong *et al.* [17]. (c) 5 adatoms in a unit cell by Nogami *et al.* [18]. (d) 5 adatoms in a unit cell by Tagiri *et al.* [19]. Small black circles are substrate Ag atoms and large grey circles are adatoms.

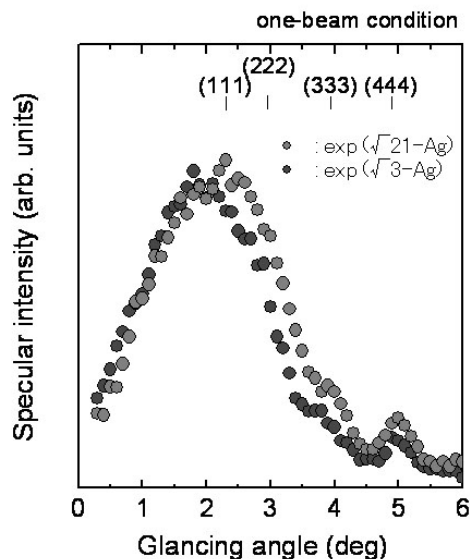


Fig. 3 One-beam rocking curves for the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag and the Si(111) $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -Ag surfaces [12].

Fig. 3 に Si(111) $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -Ag 表面 (今後 $\sqrt{21}$ -Ag 表面とする) からの 1 波近似条件におけるロッキング曲線を Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag (今後 $\sqrt{3}$ -Ag 表面とする) 表面からのロッキング曲線とともに示す. これから分かるように, これらの表面構造によるロッキング曲線の間は非常に小さい. すなわち, Fig. 4 に示す $\sqrt{3}$ -Ag 表面に付着した Ag 原子の高さ位置は $\sqrt{3}$ -Ag 表面の Ag 位置からそれ程大きくは離れていないと考えられる. Fig. 2 に示したモデルに対して, Fig. 4 に示す Ag の高さ h_{ad} と Ag の密度 (吸着量) を変化させ, 実験との最も良い一致を得るモデルを決定した.

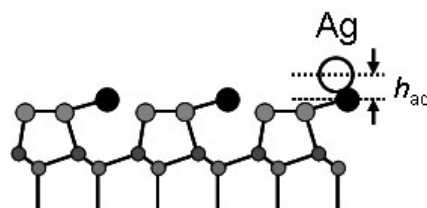


Fig. 4 Schematic side view of the Si(111) $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -Ag structure. Grey circles are Si atoms and black circles are substrate Ag atoms. An open circle is an adatom of Ag. h_{ad} is the height of adatoms from the substrate Ag atoms.

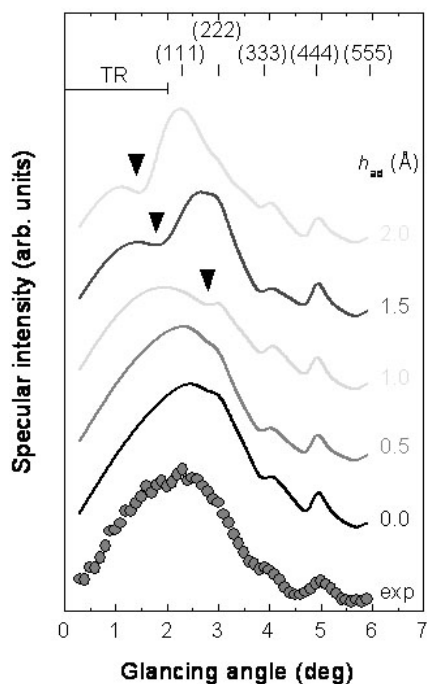


Fig. 5 Experimental and calculated rocking curves at the one-beam condition [12]. Calculated curves are shown for several h_{ad} values of Ag heights from 0 to 0.2 nm. In the figure, the heights are shown in Å. TR shown in the figure is the total reflection region.

Fig. 5は、単位胞に3個のAg付着原子が存在する場合の高さ位置の変化に対する1波近似ロッキング曲線の変化と実験曲線を示している。その結果、単位胞に3個のAg原子が存在し、 $h_{ad} = 0.053$ nmの場合がもっとも良い信頼度因子を与えた。付着Ag原子の高さ位置に関しては、Aizawaらによる第一原理計算による理論結果[23]があり、高さに関しては、0.15 nmの値がある。これと比較して、実験結果は、かなり小さい値である。Fig.5から分かるように、0.15 nmの高さ位置では、全反射領域にはっきりと強度の極小が現れ、実験結果と一致しないことが分かる。

このように1波近似ロッキング曲線から、表面のAg付着原子の密度と高さ位置が求められたので、これらの結果を用いて、対称入射のロッキング曲線の解析により、表面平行方向の原子位置を決定する。ここで、基板のSi(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag構造は、低温で安定な非等価三角形構造 (Inequivalent Triangle(IET)構造)を仮定している。また、第1原理計算においてもAgの吸着構造はIET構造が最も安定との結果がある[23]。そこで、IET構造上のAgの位置を決定するためにFig. 6に示すAgの吸着が考えられる3つ

のサイト、すなわちSiの三量体の中心、小さいAgの三角形の中心、および大きいAgの三角形の中心についてロッキング曲線を計算し、実験曲線と一致

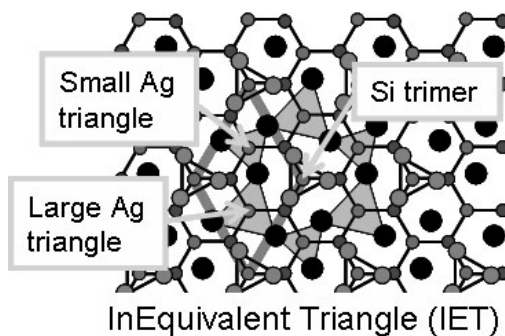


Fig. 6 Ag adsorption sites on the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface with the inequivalent triangle structure. The adsorption sites are taken at Si trimer, small Ag trimer and large Ag trimer sites. Grey large circles are topmost Si atoms and black circles are Ag atoms in the substrate.

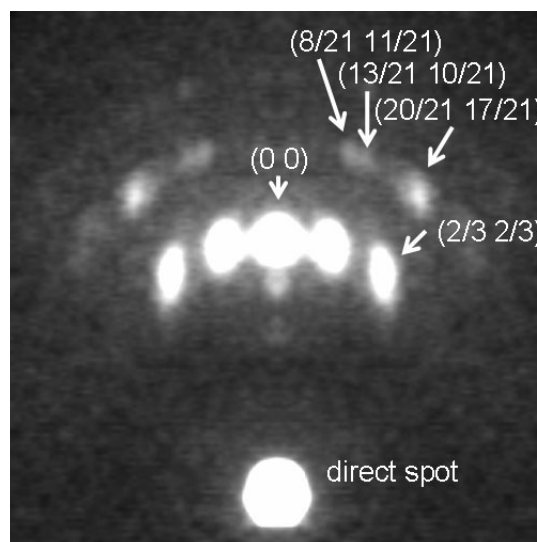


Fig. 7 A RHEPD pattern from the Si(111) $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -Ag surface at an $\langle 112 \rangle$ incidence [12].

する構造を調べた。陽電子ビームの入射条件はFig. 7に示すように $\langle 112 \rangle$ 方位における対称入射である。Table IはFig. 6に示すAgの吸着位置の原子数を変化させて実験曲線と計算曲線を信頼度因子で比較した結果である。信頼度因子Rが小さいほど信頼度が高い。

Table I Reliability factors R for several models of Ag adsorption sites

Structure model	Large Ag triangle	Small Ag triangle	Si trimer	R (%)
1	3	0	0	1.90
2	2	0	1	2.30
3	2	1	0	2.81
4	1	2	0	4.24
5	1	1	1	2.29
6	1	0	2	2.70
7	0	1	2	3.32
8	0	2	1	4.84
9	0	3	0	6.70
10	0	0	3	2.50

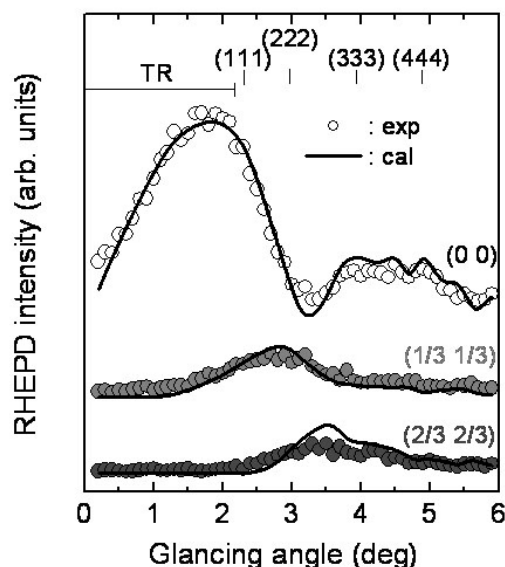
Fig. 8 Experimental and calculated rocking curves at an $\langle 112 \rangle$ incidence[12].

Fig. 8 は最も信頼度因子の小さいモデルに対して計算したロッキング曲線を実験曲線とともに示している。(0 0) ロッドに対する鏡面反射および(1/3 1/3), (2/3 2/3) ロッドに対する計算曲線は実験結果のプロットとよく一致している。もっとも信頼度因子 R が小さい値を示しているモデルは、大きい Ag 三角形の中心に Ag 付着原子が配列する構造である。したがって、Ag 付着原子の吸着サイトは大きい Ag 三角形の中心であると結論できる。しかし、 $\langle 112 \rangle$ 入射方位における(1/3 1/3)および(2/3 2/3) ロッドのロッキング曲線だけでは、Ag 付着原子の配列を一意的に決定することは出来ない。すなわち、他の入

射方位における分数次ロッキング曲線、または、0 次ラウエ帯 (鏡面反射を含むラウエ帯) 以外の分数次ラウエ帯の強度から決定する必要がある。そこで、ここでは、Fig. 7 に示す RHEPD パターンの(13/21 10/21)および(20/21 17/21)ロッドを含む 1/7 次ラウエ帯の強度分布から付着原子の配置を決定することを試みる。

Ag の大きい三角形の吸着配列は Fig. 9 に示す 5 つのモデルが考えられる。このうち、Fig. 9(c)および(d)のモデル 3 および 4 は付着原子が上向きまたは下向きの三角形を形成し、他は、付着原子が 1 列に配置した構造となっている。

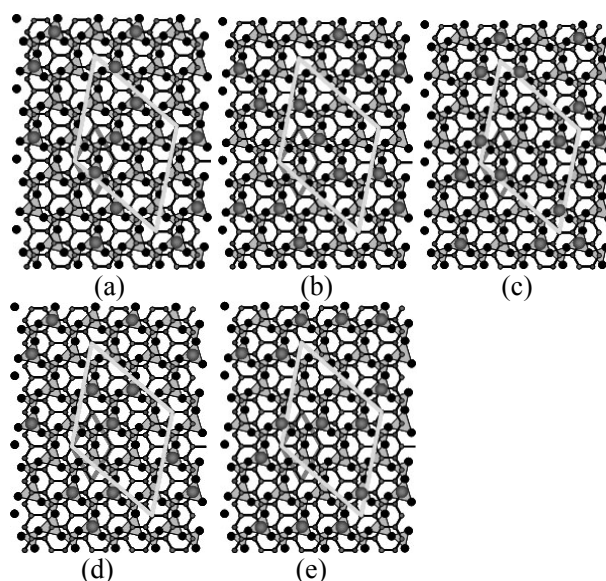


Fig. 9 Ag adsorption models on the center of large Ag triangles. (a): Model 1. (b): Model 2. (c): Model 3. (d): Model 4. (e): Model 5. Black circles are Ag atoms in the substrate. Grey circles are adsorbed Ag atoms.

Fig. 7 の RHEPD パターンの(13/21 10/21)および(20/21 17/21)ロッドを含む 1/7 次ラウエ帯に沿って、RHEPD 強度を測定した結果が Fig. 10 の一番下の曲線である。また、Fig. 9 に示すモデル 1 から 5 について、1/7 次ラウエ帯に沿って計算した結果が実験曲線の上を示してある。Fig. 7 の RHEPD 強度および Fig. 10 の実験曲線では明らかに(13/21 10/21)ロッドの強度が(20/21 17/21)ロッドの強度より弱い。これに対して、計算曲線では、モデル 3 以外では全て強度の関係が反対になっている。したがって、この結果から、Si(111) $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -Ag 表面における付着 Ag 原子の配置はモデル 3 のように、Ag 原子の大きい三角形の中心に基板の Ag の大きい三角形とほぼ同じ方向で三角形状に配置している構造であること

が結論できる。また付着 Ag 原子の高さ位置は基板の Ag より 0.053 nm 位置にあり、吸着位置に関しては理論結果と一致しているが、高さはほぼ 1/3 の値であり、Ag-Ag 距離が通常の銀原子間距離よりもかなり小さくなっている。

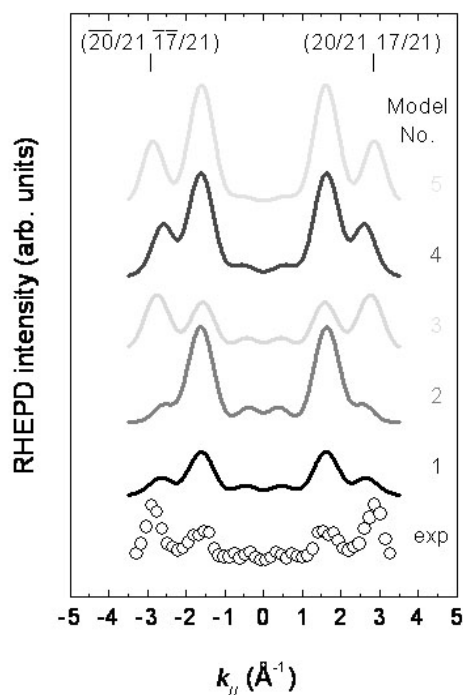


Fig. 10 Experimental and calculated curves of spot intensities on the 1/7 Laue zone [12]. Calculated curves are obtained for the several models shown in Fig. 9.

以上のようにロッキング曲線を用いた表面構造解析では、原子位置の表面垂直成分に関しては、1波近似ロッキング曲線から、比較的簡単に位置を決定できる。原子位置の表面平行成分に関しては、結晶軸に平行に入射させる対称入射において、鏡面反射強度および分数次反射強度のロッキング曲線を用いて決定する。この場合、結晶の対称性等の情報があり、また高い対称性を持つ場合は1方位のみのロッキング曲線だけで構造を決定することも可能である。しかし Si(111) $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -Ag 構造のように対称性が低い場合には2つの独立した方位での測定か、あるいは分数次ラウエ帯の強度が必要になる。

5. 反射回折パターンを使った構造解析

前項で示したロッキング曲線を用いた構造解析でも最終的な原子配置の決定には、RHEPD パターンの分数次反射強度を用いた。このことは、RHEPD パターンの回折強度分布は結晶表面の原子の表面

平行方向の配置の情報を含んでいることを示している。そこで RHEPD パターンを用いた表面構造解析を Si(111)7×7 構造について行った例を示す[24]。Si(111)7×7 構造は Takayanagi らによって、Fig. 11 に示す二量体 - 付着原子 - 積層欠陥 (Dimer-Adatom-Stacking fault: DAS) 構造であることが、透過電子回折によって明らかになっている[25]。そこで、ここでは、RHEPD 強度分布から原子位置に関する更に精密な測定が可能かどうかも含めて、回折パターンを用いた構造解析について述べる。

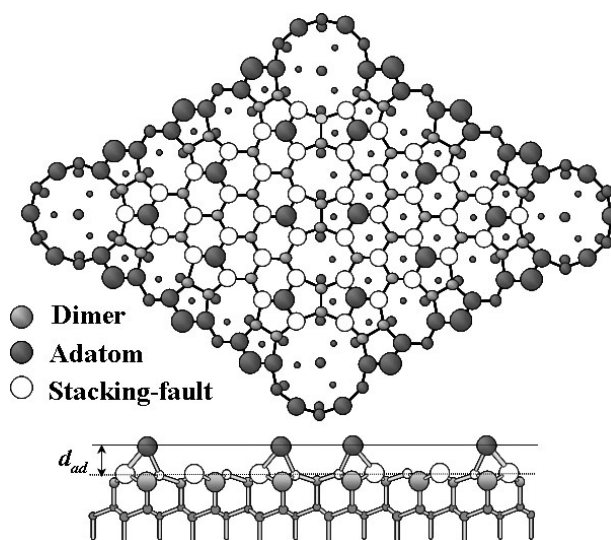


Fig. 11 The Dimer-Adatom-Stacking-fault model of the Si(111)7×7 structure by Takayanagi *et al.*[25].

Si(111)7×7 表面からの RHEPD パターンを Fig. 12 に示す。陽電子ビームの加速電圧は 10 kV、入射方位は $\langle 112 \rangle$ であり、入射視斜角は 1.95° である。この条件においては、RHEPD パターンは全反射領域で得られている。従って、陽電子ビームの浸入深さは 0.1 nm 程度であり[1]、ほとんど表面第1層のみで回折されていると考えられる。RHEPD パターンにおける回折強度の分布を0次ラウエ帯と1/7次ラウエ帯についてプロットしたものが Fig. 13 である。なお、強度はガウス分布でフィッティングされており、計算との比較は積分強度で行っている。これらの回折強度で特徴的な点は、0次ラウエ帯では(1/7 1/7)および(3/7 3/7)ロッドの強度が強いことである。また1/7次ラウエ帯では(3/7 4/7)ロッドの強度が非常に強い特徴がある。以上の特徴を踏まえて、構造解析を行った。

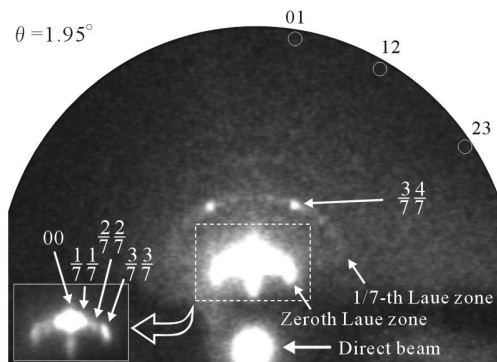


Fig. 12 A RHEPD pattern from the Si(111)7x7 surface [24]. Inserted figure is zeroth Laue zone pattern.

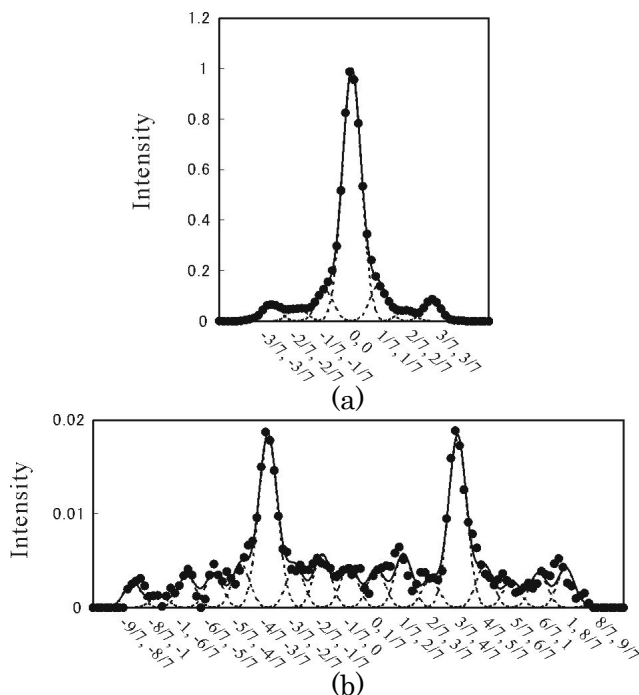


Fig. 13 RHEPD spot intensities [24]. (a): Intensity distribution on the zeroth Laue zone. (b): Intensity distribution on the 1/7th Laue zone.

構造解析を行う上で、決定すべき位置パラメータの数をなるべく減らす必要がある。そのため、回折パターンの解析の前に、1波近似におけるロッキング曲線の解析を行い、表面原子位置の表面垂直成分を決定する必要がある。ここでは、RHEPDの1波条件で既に決定された結果[10]およびRHEEDによる結果[2]を用いて、表面平行成分を決定することを試みた。計算は519波動力学的回折強度計算によって行った。この計算では、取り入れる519本の逆格子ロッドはエwald球が接触していないロッドも含める必要があり、(00)ロッドを中心に対称的に取られている。

Table II Experimental and calculated intensities of diffraction spots [24].

Diffraction spots	Experimental intensities of diffraction spots	Calculation using bulk atomic potential R=7%	Calculation using modified potential R=4.4% A _{surf} =1.2 A _{ext} =0.6
0,0	1.00	1	1
1/7,1/7	0.10 ± 0.01	0.05	0.09
2/7,2/7	0.08 ± 0.01	0.08	0.05
3/7,3/7	0.07 ± 0.01	0.11	0.08
0,1/7	0.004 ± 0.002	0.001	0.000
1/7,2/7	0.005 ± 0.002	0.003	0.002
2/7,3/7	0.003 ± 0.002	0.002	0.003
3/7,4/7	0.018 ± 0.002	0.017	0.016
4/7,5/7	0.004 ± 0.002	0.003	0.006
5/7,6/7	0.003 ± 0.002	0.002	0.002
6/7,1	0.003 ± 0.002	0.003	0.003
1,8/7	0.003 ± 0.002	0.003	0.006
8/7,9/7	0.001 ± 0.002	0.002	0.002

Table IIは第2列目が実験で得られた0次ラウエ帯と1/7次ラウエ帯の回折強度であり、第3列目と4列目はそれらに対応した519波による計算結果である。第3列目は、バルクのSi原子の原子散乱因子から計算されるポテンシャルを用いて計算した結果で、1/7次ラウエ帯上のスポットに対しては、実験値と計算値の一致は良いことが分かる。しかし0次ラウエ帯上のスポットについては、(1/7 1/7)ロッドの強度と(3/7 3/7)ロッドの強度の関係が実験と計算結果で逆転している。この関係は、原子位置を変化させても、改善する方向には変化しないことがわかった。これらのロッドの強度は、全反射領域で得られていることもあり、主に付着Si原子の電子分布と付着原子に結合していないその他の原子の電子分布によっていると考えられる。そこで、Fig. 14に示すように付着原子の電子分布を原子の外側に少し膨らませ、その他の原子の電子分布を少し縮ませて計算した結果が第4列の結果である。第3列の信頼度因子が7%なのに対し、第4列は4%まで良くなっている。また(1/7 1/7)ロッドと(3/7 3/7)ロッドの強度の一致も非常に良くなっている。なお、図中、付着原子の高さはRHEPDの1波近似条件で得られた結果であり、付着原子の下の原子が押し下げられ、その他の原子の位置が上に持ち上がっている結果もRHEPD1波近似によって得られているが[10]、RHEED1波近似条件で得られた結果[2]と等しい。一方、原子位置の表面平行成分は付着原子の位置はほとんど中心から移動していない結果となった。同様に他の原子の位置もDASモデルの位

置からのずれはほとんど無い結果となった。

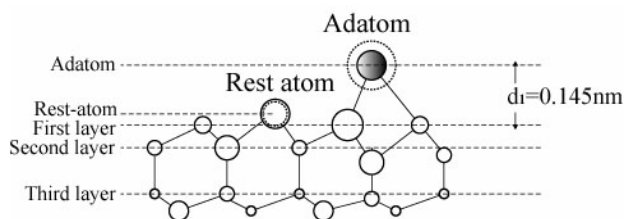


Fig. 14 Side view of a part of the Si(111)7×7 structure. A broken circle around the adatom shows an expanded electron distribution, and a broken circle of the rest atom shows a slinked electron distribution.

以上のように、反射回折強度による構造解析では、多くの回折を取り入れた動力学的解析が必要であるが、1波近似条件でのロッキング曲線によって決定した原子位置の表面垂直成分の値を固定することで、かなり精密な構造決定が可能となる。一方で、この方法による解析は、時間がかかるため、ロッキング曲線による解析と組み合わせることも必要となる。

6. まとめ

RHEPDによる表面構造解析は全反射領域を用いることで、最表面の情報のみを使うことが可能であり、それによって、かなり決定すべきパラメータを制限することが出来、RHEEDよりも有利である。しかし、全反射領域においても反射回折強度には多重散乱の効果が含まれるために、動力学的回折理論に基づく解析が不可欠なのはRHEEDと同様である。したがって、上に述べたように、RHEEDでも行われている1波近似条件を用いることによって、原子位置の表面垂直成分を決定し、その結果を用いて、対称入射におけるロッキング曲線から、原子位置の表面平行成分の決定をするという手続きが有効になる。

表面再構成構造の単位胞が小さい場合は、ロッキング曲線のみによる解析で構造決定が可能であるが、今回紹介したようにSi(111) $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -Ag表面やSi(111)7×7表面のように大きい単位胞を持つ表面構造の場合、RHEPDパターンにおける回折スポットの強度分布による解析も非常に有効になる。構造解析では、Si(111) $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -Agでの解析で行ったように、蒸着量等による情報から付着原子の密度を推定できるため、それらの情報や基板結晶の対称性等も構造決定において有効になる。

以上のように、RHEPDによる表面構造解析では、

全反射領域を用いることで、バルクの効果等に依存せずに、最表面の構造情報を得ることができる。特に、吸着表面では、全反射領域におけるロッキング曲線の形状から吸着原子の密度と高さ位置を簡単に決定できるメリットがあり、これらを駆使することによって、信頼性の高い構造解析が可能となる。

7. 謝辞

本稿を書くに当たり、図等の使用を快く承諾いただいた日本原子力研究開発機構の河裾厚男博士、深谷有貴博士に感謝いたします。

8. 参考文献

- [1] A. Ichimiya, *J. Surface Analysis*, **18**, 114 (2011).
- [2] A. Ichimiya, *Surface Sci. Lett.* **192**, L893 (1987).
- [3] H. Bethe, *Ann. Phys. (Leipzig)* **87**, 55 (1928).
- [4] P. A. Maksym and J. L. Beeby, *Surface Sci.* **110**, 423 (1981).
- [5] A. Ichimiya, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, 176 (1983); *ibid.* **24**, 1365 (1985).
- [6] T. C. Zhao, H. C. Poon and S. Y. Tong, *Phys. Rev.* **B38**, 1172 (1988).
- [7] A. Ichimiya and P. I. Cohen, *Reflection High Energy Electron Diffraction*, Cambridge University Press (2004).
- [8] A. Ichimiya, *Surface Sci.* **235**, 75 (1990).
- [9] A. Kawasuso *et al.*, *Phys. Rev.* **B61**, 2102 (2000).
- [10] Y. Fukaya, A. Kawasuso, K. Hayashi and A. Ichimiya, *Phys. Rev.* **B70**, 245422 (2004).
- [11] A. Kawasuso, M. Maekawa, M. Yoshioka and A. Ichimiya, *Appl. Surface Sci.* **244**, 149 (2005).
- [12] Y. Fukaya, A. Kawasuso and A. Ichimiya, *Surface Sci.* **600**, 3141 (2006).
- [13] Y. Fukaya, A. Kawasuso and A. Ichimiya, *Surface Sci.* **600**, 4086 (2006).
- [14] Y. Fukaya, A. Kawasuso and A. Ichimiya, *Phys. Rev.* **B75**, 115424 (2007).
- [15] Y. Fukaya, A. Kawasuso and A. Ichimiya, *Surface Sci.* **602**, 5187 (2007).
- [16] Y. Fukaya, M. Hashimoto, A. Kawasuso and A. Ichimiya, *Surface Sci.* **603**, 2448 (2008).
- [17] 例えば S. Hasegawa, X. Tong, S. Takeda, N. Sato and T. Nagao, *Prog. in Surface Sci.* **60**, 89 (1999).
- [18] M. Lijadi, H. Iwashige and A. Ichimiya, *Surface Sci.* **357-358**, 51 (1996).

- [19] A. Ichimiya, H. Nomura, Y. Horio, T. Sato, T. Sueyoshi and M. Iwatsuki, *Surf. Rev. Lett.* **1**, 1 (1994).
- [20] X. Tong, S. Hasegawa and S. Ino, *Phys. Rev.* **B55**, 1310 (1997).
- [21] J. Nogami, K. J. Wan and X. F. Lin, *Surface Sci.* **306**, 81 (1994).
- [22] H. Tajiri, K. Sumitani, Y. Yashiro, S. Nakatani, T. Takahashi, K. Akimoto, H. Sugiyama, X. Zhang and H. Kawata, *Surface Sci.* **493**, 214 (2001).
- [23] H. Aizawa and M. Tsukada, *Phys. Rev.* **B59**, 10923 (1999).
- [24] K. Hayashi, A. Kawasuso and A. Ichimiya, *Surface Sci.* **600**, 4426 (2006).
- [25] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi, *Surface Sci.* **164**, 367 (1985).