

連載 (講義)

## 反射高速陽電子回折による結晶表面の研究： 表面物性研究への応用

一宮 彪彦

〒114-0003 東京都北区豊島 5-5-9-415

ichimiya@nagoya-u.jp

(2012年9月4日受理)

反射高速陽電子回折の特徴を生かした表面構造解析の手法を用いて、Si(111)-(7×7)およびSi(111)-(√3×√3)-Agからの回折強度の温度変化による表面デバイ温度の決定について述べるとともに、表面構造相転移と熱振動との関連について示す。さらにSi(111)-(√3×√3)-Ag表面構造の相転移について、秩序無秩序相転移と結論付けた秩序パラメータを用いた解析について述べる。また陽電子の表面プラズモン励起過程について電子との比較を行い、相互作用距離が大きく異なる理由を示す。

## Reflection High-Energy Positron Diffraction for Surface Analysis: Application to Surface Physics

Ayahiko Ichimiya

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

ichimiya@nagoya-u.jp

(Received: September 4, 2012)

Surface Debye temperatures for the Si(111)-(7×7) and the Si(111)-(√3×√3)-Ag surfaces are determined by the surface structural analysis of the reflection high-energy positron diffraction (RHEPD). Relations between surface phase transitions and root-mean-square amplitudes of surface atoms are discussed using the obtained surface Debye temperatures. An order-disorder phase transition of the Si(111)-(√3×√3)-Ag structure is discussed by the result of the structure analysis using order parameters of atomic arrangements of Ag. Difference of surface plasmon excitation processes between electron and positron beams is also discussed.

### 1. はじめに

本連載の基礎編[1]でも述べたように、高速陽電子の固体表面に対して全反射を起こす領域がある。この全反射領域では、陽電子の浸入深さは1原子層程度であると考えられる。したがって、高速陽電子の全反射領域に回折条件を合わせることで、最表面の構造及び物性をバルクの影響無しに測定できる。表面の物性測定は、従来の各種回折・分光法や顕微法によって既に多くの研究があるが、高速陽電子の特徴を生かして、表面特有の物性を精度良く測定する

ことによって、固体表面に関する新しい知見も得られるはずである。

表面の物性としては、表面の格子振動、相転移、吸着脱離、電子状態、表面磁性等があり、これらに関係する表面特有のエネルギー状態については、バルクとの分離可能なエネルギー準位に対して、従来の分光法や顕微法によって詳細に研究されている。しかし、格子振動の振動振幅など、バルクとの分離が難しい部分については、最表面のみを取り出す測定法が望まれる。そのような方法としては、反射高

速陽電子回折 (Reflection High-Energy Positron Diffraction: RHEPD) 法のほかに原子線回折法やイオン散乱法があるが、後者の2つの方法に比べて、RHEPDは、散乱の相互作用が比較的単純であり、電子回折の理論がそのまま使える利点がある。

本稿では、RHEPDによる表面物性測定の例として、表面の原子振動振幅(表面デバイ温度)の測定、表面における相転移について、表面構造解析編[2]で述べた手法を用いて、Si(111)表面を基板とした種々の表面について述べるとともに、最後に金属表面の表面プラズモン励起過程について述べる。

## 2. 表面デバイ温度

すでに述べたように、高速陽電子ビームは全反射領域で表面からの浸入深さが1原子層程度のため、表面デバイ温度の測定には都合が良い。ここでは、Si(111)-(7×7)表面およびSi(111)-(√3×√3)-Agの表面デバイ温度の測定結果とともに、バルクのデバイ温度の測定結果についても述べる。デバイ温度は、原子振動の平均二乗振幅 $\langle u^2 \rangle$ に反比例する。この平均二乗振幅はDebye-Waller因子の指数として、原子構造因子に $\exp(-8\pi^2 \langle u^2 \rangle \sin^2 \theta / \lambda^2)$ の形でかかる。ここで、 $\theta$ は陽電子の散乱角の半分、 $\lambda$ は陽電子の波長である。平均二乗振幅は近似的に絶対温度に比例する[3]。これから、回折法で直接測定できる量は平均二乗振幅であり、この量とデバイ温度 $\Theta$ との関係は

$$\langle u^2 \rangle = (3\hbar^2 / Mk\Theta) \{ (\phi(x)/x) + (1/4) \} \quad (1)$$

である[3]。ここで、 $\hbar$ はプランク定数の $2\pi$ 分の1、 $M$ は原子の質量、 $k$ はBoltzmann定数、 $x$ は温度 $T$ とデバイ温度との比、 $\Theta/T$ である。 $\phi(x)$ は

$$\phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{\xi}{e^\xi - 1} d\xi$$

である。したがって、上式によって、平均二乗振幅からデバイ温度が計算される。試料温度がデバイ温度に比べて高い場合、(1)式は近似的に

$$\langle u^2 \rangle = 3\hbar^2 T / Mk\Theta^2 = 1.45 \times 10^{-18} T / M_A \Theta^2 \quad (2)$$

と書け、これから、デバイ温度を求めることが出来る。 $M_A$ は原子量である。(2)式のように、平均二乗振幅はほぼ温度に比例するので、回折強度の温度変化から平均二乗振幅を測定できる。(2)式はデバイ温

度よりも十分高温の場合に、反射強度の温度変化を簡単に見積もる場合にのみ使用することが多い。実際の動力学的理論による解析では、結晶ポテンシャルのフーリエ成分(原子散乱因子に比例する)にかかるDebye-Waller因子の指数にある $\langle u^2 \rangle$ には、(1)式を用いて計算している。

### 2.1 Si(111)-(7×7)の表面デバイ温度とAdatomの振動振幅[4]

Si(111)-(7×7)の最表面にはシリコンのAdatomがあり、この原子の環境は、下の層の原子とはかなり異なった環境にある[5]。したがって、このAdatomの振動振幅はバルクに比較してかなり大きくなると考えられる。またSi(111)表面の(7×7)構造から(1×1)構造への相転移では、Adatomが(111)表面で無秩序に配置するとともに構造相転移が起きると考えられており[6]、Adatomの振動振幅に関する知見は、表面構造相転移の理解にも役立つと思われる。

高速陽電子を全反射領域のかなりすれすれの角度で入射させると、陽電子はほとんどAdatom層で反射されると考えられる。Fig. 1は20 keVの陽電子ビームによる、種々の条件による反射高速陽電子回折(RHEPD)図形である。

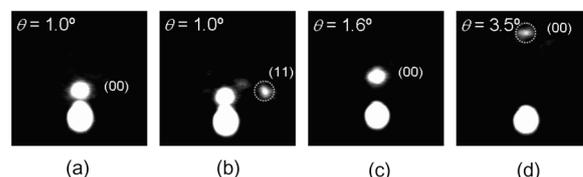


Fig. 1 RHEPD patterns of the Si(111)-(7×7) surface by 20 keV positron beams. (a): At the one beam condition. (b): An incident direction rotated 1.5° from the <112> orientation. A diffraction spot from the (11) rod is observed. (c): At the 111 Bragg condition. (d) At the 444 Bragg condition.

全反射領域は入射視射角 1.4° までの角度領域である。Fig. 1(a)および(b)は全反射領域に入っており、表面層からの情報が得られる。一方、Fig. 1(c)は111ブラッグ条件、Fig. 1(d)は444ブラッグ条件であり、バルクの情報が優勢である。Fig. 1(a)は<112>方位から7.5°入射方位を回転させた1波条件[2]であり、鏡面反射ビームの温度変化を測定している。Fig. 1(b)は<112>方位から1.5°回転した条件で、11反射が観測され、この反射強度の温度変化を測定している。またFig. 1(c)と(d)は1波条件である。

Fig. 2 は Fig. 1 に示す種々の回折条件で測定された回折強度の温度変化を示している. 入射視斜角  $\theta$  が  $1.0^\circ$  の場合は, 全反射領域である. この条件下での鏡面反射強度, すなわち(00)ロッドからの強度の温度変化はあまり大きくない. しかし, (11)ロッドからの強度は大きな温度依存性を示している. 一方, 全反射領域から外れた鏡面反射, 111 ブラッグ反射と 444 ブラッグ反射の強度は顕著な温度依存性を示している. これらの反射強度の温度依存性を動力学的回折強度計算[2,7]により, 測定値と比較することにより, 表面デバイ温度を決定することが出来る.

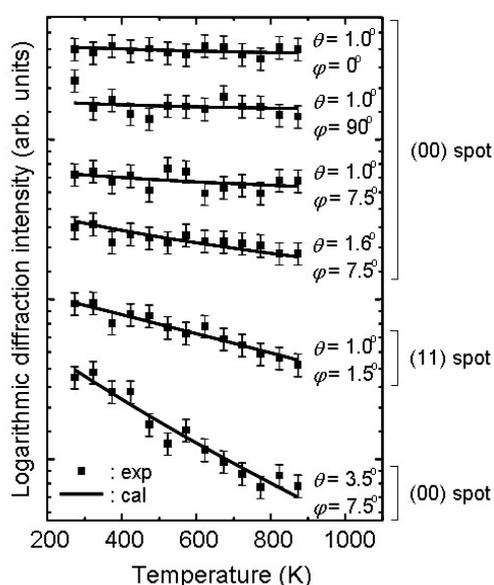


Fig. 2 Temperature dependences of several diffraction intensities from the Si(111)-(7 $\times$ 7) surface [4]. Solid lines are calculated by the dynamical diffraction theory [5] with the surface Debye temperature of 290 K and the bulk Debye temperature of 600 K. Angles  $\theta$  are glancing angles of the incident beam and angles  $\phi$  are azimuths from the  $\langle 112 \rangle$  orientation.

Fig. 3 は測定条件における反射強度の温度変化を表面デバイ温度を 300 K に固定し, バルクデバイ温度を 300 K および 600 K とし動力学的回折理論により計算した結果である. その結果から, 入射視斜角  $1.0^\circ$  における全反射領域では, バルクのデバイ温度を変化させても反射強度にほとんど影響が無いことがわかる. また, 全反射領域から僅かに大きい  $1.6^\circ$  入射, すなわち 111 ブラッグ条件でも, バルクの熱振動の影響がほとんど無い結果となっている. これは, ブラッグ反射条件では, 入射陽電子の結晶内のエネルギー状態が存在しない, すなわち結晶中の

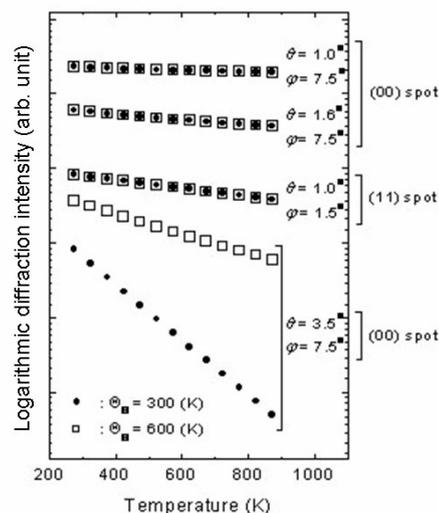


Fig. 3 Temperature dependences of several diffraction intensities from the Si(111)-(7 $\times$ 7) surface calculated by the dynamical diffraction theory[5]. In the calculations, the surface Debye temperature is fixed at 300 K for the first bilayer and the bulk Debye temperature is changed to 600 K (open squares) from 300 K (solid circles)[4].

陽電子のエネルギー状態がエネルギーバンド間に位置することによって表面のみに局在し, 浸入深さが表面第 1 層に限られているためと考えられる. 一方, 444 ブラッグ条件では, バンド間の幅が狭いために, 全反射状態ではあるが, 結晶内部に侵入していると考えられる[8,9]. また 444 ブラッグ反射強度はバルクのデバイ温度によって, 温度依存性が大きく異なり, これによって, バルクのデバイ温度の測定も可能である.

Fig. 3 に示す全反射領域における鏡面反射強度の温度依存性は主に熱振動による陽電子の吸収係数の温度変化によっており, 強度変化が僅かである. したがって, 全反射領域の鏡面反射強度の温度変化から表面デバイ温度を求めるのは難しいが, (11)ロッドの回折強度の温度変化を動力学的回折理論[5]を用いて解析することにより, 表面デバイ温度を求めることができる. また, 111 ブラッグ反射強度の温度変化は, 表面垂直方向の熱振動振幅に関係しており, 表面デバイ温度の表面垂直成分を求めることができる. 以上の結果から, Si(111)-(7 $\times$ 7)表面の表面デバイ温度は表面平行および垂直成分ともに 290 K となった[4]. 一方, 444 ブラッグ反射強度の温度変化からバルクのデバイ温度が求まり, その値は 600 K となった. すなわち, 表面デバイ温度はバルクの約半分である. またバルクのデバイ温度は文献値[10]とほぼ一致している.

過去に得られた Si(111)-(7×7)構造の表面デバイ温度については, Fukaya らが反射高速電子回折によって測定を試みている[11]. その時の値は 420 K であり, RHEPD によって得られた値よりもかなり大きい. これは, バルクの影響を十分に除外することが出来なかったためと考えられ, バルクの値 600 K と表面の値 290 K の中間の値を取っている. また, Robinson らは X 線回折による Si(111)(7×7)表面構造解析において, 最適値を得る条件として, Adatom の平均二乗振幅の平方根(平均振幅)の値を室温において 0.012 nm (0.12 Å) と推定している[12]. この値を表面デバイ温度に変換すると約 350 K となり, RHEPD で得られた値よりも 60 K ほど高い値になっている. また, Stich らによる第 1 原理計算でも Adatom の振動振幅は計算されており[13], 0.011 nm (0.11 Å)である. この値は, 後に述べる RHEPD による測定値に比べてかなり小さい値である.

RHEPD によって測定された室温における Adatom の平均振幅の値は, 0.014 nm (0.14 Å) であり, X 線で得られた値と近いが, その差は測定誤差以上であり, この違いは大きいと見るべきである. Adatom の平均振幅に対して, バルク原子の平均振幅は 0.007 nm (0.07 Å) であり, 約半分の振幅である. Si(111)-(7×7)表面構造が(1×1)構造に相転移する温度近傍, 1000 K においては, 平均振幅は 0.025 nm (0.25 Å) となり, かなり大きい変位を示す. またシリコンのバルクの融点近傍約 1700 K における平均振幅はデバイ温度から 0.016 nm (0.16 Å) と推定される. この値と比較しても Adatom の平均振幅はかなり大きい. 因みに Si の融点以上でもデバイ温度が変わらず, シリコン原子の平均振幅を(1)式で計算できると仮定すると沸点における平均振幅は 0.02 nm である. これから熱振動振幅が 0.02~0.03 nm 近傍から化学結合が切れやすくなっていると考えられる. したがって, Si(111)-(7×7)構造から(1×1)構造への相転移は, Adatom が相転移温度付近において, Adatom の結合が切れ, 2 次元気体状態となり, かなり動きやすくなったことがトリガーとなって, 引き起こされたと考えられる.

## 2.2 Si(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Ag の表面デバイ温度と Ag 原子の振動振幅[14]

表面原子の熱振動と表面相転移の関連については上でも述べたが, Si(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Ag 表面の Honeycomb Chained Triangle (HCT) 構造[15]から Inequivalent Triangle(IET)構造[16]への相転移につい

ても, 銀原子の熱振動振幅の役割が大きいと思われる. ここでは, 次項で示す表面相転移機構の研究過程で得られた表面デバイ温度の測定結果について述べる. この表面では銀原子が最表面に露出しており, 全反射領域では銀原子の平均振動振幅が測定できる. 測定の手順は前項の Si(111)-(7×7)の方法と同様である.

Fig. 4 は Si(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Ag 表面からの反射強度の温度依存性である. 全反射領域である入射視斜角  $1.0^\circ$  における鏡面反射強度の温度依存性は Si(111)-(7×7)の場合と同様に大きくないが, 111 ブラッグ反射に対応する  $1.6^\circ$  入射, および全反射領域における(2/3 2/3)ロッド強度, ならびに 444 ブラッグ反射強度は顕著な温度依存性を示している. 図中実線は表面デバイ温度の表面垂直成分を 140 K, 表面平行成分を 110 K, バルクのデバイ温度を 610 K として動力的計算を行った結果である. ここで, バルクのデバイ温度は当然ではあるが Si(111)-(7×7)の結果と誤差範囲内で一致している. 表面デバイ温度の表面垂直成分の値は, 111 ブラッグ反射強度の温度変化から得られている. 一方, 表面平行成分は反射強度に表面平行成分を含む(2/3 2/3)ロッドの強度変化から得られており, 表面平行成分のデバイ温度

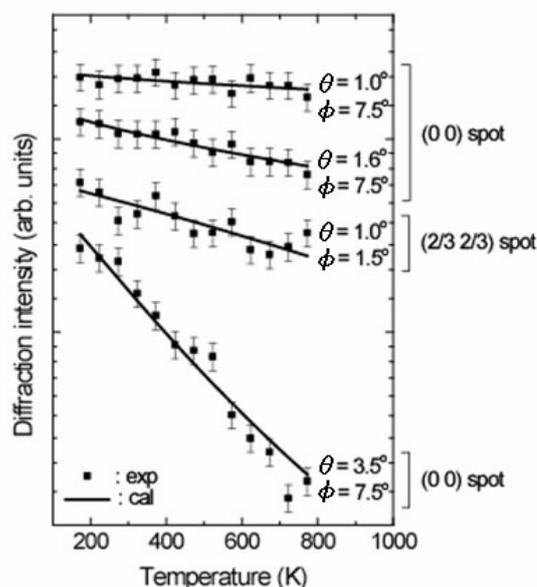


Fig. 4 Temperature dependences of RHEPD intensities from the Si(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Ag surface at several diffraction conditions[14]. Solid lines are calculated by the diffraction dynamical theory with the surface parallel Debye temperature of 110 K, the surface-normal Debye temperature of 140 K and the bulk Debye temperature of 610 K.

は垂直成分に比べて少し低い値を示している。これは、表面平行方向に振動振幅が大きいことを意味する。Si(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Ag 表面の銀原子に対する表面平行成分のデバイ温度は表面 X 線回折法によっても測定されており[17], その値 90 K は, RHEPD で得られた値とほぼ一致している。またモンテカルロシミュレーションによる理論値も 90 K である[18]。

表面デバイ温度の値から, (1)式を用いて銀原子の熱振動の平均振幅を求めると, 相転移の起きる温度近傍, 120 K では 0.011 nm (0.11 Å), 室温, 300 K では 0.018 nm (0.18 Å), また銀が脱離する温度 800 K では 0.030 nm (0.3 Å)である。垂直成分は 300 K で 0.014 nm (0.14 Å), 800 K で 0.023 nm (0.23 Å)である。銀原子の脱離温度における平均振幅は Si(111)-(7×7) 表面の相転移温度における Adatom の 2 次元気体化での平均振幅 0.025 nm に対応し, 熱振動振幅の上限値と脱離温度との関連があるように思われる。また, 前項でも述べたように, 銀原子の場合でも熱振動振幅が 0.02~0.03 nm 近傍から化学結合が切れやすくなっていると思われる。

### 3. 表面相転移

RHEPD では全反射領域で, 表面第 1 層のみの構造からの情報を得ることが出来る。この利点を生かして, 結晶表面の相転移における原子の状態の変化をバルクの原子移動を考慮せずに決定することが出来る。相転移過程を調べるには表面構造解析が必要であり, 必然的に表面構造の決定も行う。RHEPD による詳細な表面構造解析を用いた表面相転移の研究の例としては Ge(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Sn [19], Ge(111)-(3×3)-Pb [20]などとともに, Si(111)-In 系の 120 K 付近における 4×1 構造から 8×2 構造への相転移と金属・絶縁体相転移の研究[21]がある。ここでは 4×1 構造が In のジグザグ鎖構造であり[22], 相転移温度以下においてヘキサゴン構造を含む 8×2 構造に変化することを明らかにし, ヘキサゴン構造によってバンドギャップが生じて絶縁体構造となることを示した[21]。また, これらの構造解析の結果として相転移における In 原子の移動過程についても推測している。

もう一つの相転移の例として Si(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Ag 表面の相転移過程について詳細に述べる[14]。Si(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Ag 表面構造は 120 K 近傍で IET 構造から HCT 構造に相転移することは前項でも述べた。Fig. 5 は, 10 keV の陽電子ビームの <112>入射における RHEPD 図形の温度変化と (0 0), (1/3 1/3) および (2/3 2/3) ロッドの強度の温度依存性を

示している。Fig. 5(a)において, (0 0) ロッドと (2/3 2/3) ロッドの強度はほとんど温度依存性を示していないのに対して, グレイの四角で囲まれた (1/3 1/3) ロッドの強度は 113 K 以上の温度で急激に弱くなっている。Fig. 5(b)はこれらの回折強度を温度に対してプロットしたものである。これから, (1/3 1/3) ロッドの強度が 123 K を境に温度依存性が大きく変化していることがわかる。この変化は, 表面構造の相転移によるものと考えられ, 臨界温度は  $T_c = 123$  K である。これまで, この相転移が IET 構造から HCT 構造への構造相転移か, IET 構造の秩序無秩序相転移かで議論が分かれていた。ここでは相転移近傍における RHEPD 強度を詳細に解析することにより, 以下のように IET 構造の秩序無秩序相転移であると結論している。

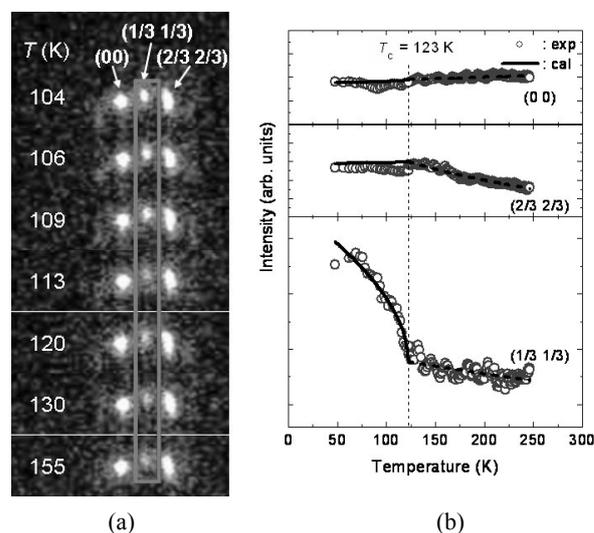


Fig. 5 (a): Temperature dependence of RHEPD patterns from the Si(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-Ag surface. (b): Temperature dependences of RHEPD intensities of (0 0), (1/3 1/3) and (2/3 2/3) rods corresponding to the RHEPD patterns in (a)[14]. Energy of the positron beam is 10 keV.

IET 構造は HCT 構造の銀の三角形構造が僅かに回転してできる構造である。この回転角は表面 X 線構造解析では 5.1°と決定している[17]。また理論では 6°の値が得られている[18]。この回転は, プラス方向とマイナス方向で等価なので, IET 構造には等価な二つの構造 IET(+)と IET(-)が分域を作って混在すると考えられる。そこで, IET(+)構造と IET(-)構造の秩序パラメータ  $p$  を導入し, 結晶構造因子  $F$  を  $p$  の関数として

$$F(p) = 0.5(1 + p)F_+ + 0.5(1 - p)F_-$$

とにおいて、動力学的計算に取り込んで解析を行う[14]. 下付きの+と-は回転方向のプラスとマイナスに対応している.

臨界温度以上の構造を決定するために、室温において測定されたロッキング曲線を、 $p=0$ として計算した. ここで、三角形の中心から原子までの距離 $r=0.282$  nmに固定して、回転角を $0^\circ$ から $10^\circ$ まで変化させて、(0 0)ロッド、(1/3 1/3)ロッドおよび(2/3 2/3)ロッドの実験ロッキング曲線と計算曲線を比較した. その結果回転角 $0^\circ$ では、全体的に信頼度が低く、最も信頼度が高い結果は回転角が $4^\circ$ から $6^\circ$ の間であることがわかった. この結果に基づいて、 $r$ と回転角を変化させて詳細に解析したところ、臨界温度以上では $r=0.274 \pm 0.008$  nm, 回転角は $4.8^\circ \pm 1.3^\circ$ を得た. これにより相転移点以上の温度では回転した銀原子の三角形が無秩序に配置している構造と結論できる. すなわち±に回転した銀三角形の無秩序構造となっている. このときの銀原子のHCT構造の位置からのずれは $r$ の値と回転角の値から計算できて、 $0.023 \pm 0.06$  nmである. これに対して室温における銀原子の平均振幅は前項で得たように $0.018$  nmなので、銀原子のHCT構造からのずれの量にかなり近い. したがってIET(+ )構造とIET(- )構造の間を行き来することは容易であり、IET無秩序構造であることは容易に理解できる.

臨界温度以下では、特に(1/3 1/3)ロッドの回折強度が大きな温度依存性を示している. 基板温度 $110$  Kにおける(0 0), (1/3 1/3)および(2/3 2/3)ロッドの実験ロッキング曲線と計算曲線を比較するために秩序パラメータ $p$ を変化させて計算した. その結果、(0 0)および(2/3 2/3)ロッドのロッキング曲線の形状は $p$ に対してあまり大きくは依存しないのに比べて、(1/3 1/3)ロッドのロッキング曲線は大きな $p$ 依存性を示した[14]. 計算と実験結果の比較から、 $110$  Kにおける秩序パラメータは $p=0.4$ と決定され、銀の三角形については $r=0.278 \pm 0.09$  nmで回転角は $5.7^\circ \pm 1.4^\circ$ である. この結果から、Fig. 5(b)の(1/3 1/3)ロッドのRHEPD強度の強い温度依存性は秩序パラメータ $p$ の変化によると考えられる. そこで

$$p \propto |1 - (T/T_c)|^\beta$$

として、回折強度の温度依存性を計算した結果が図中実線である. 臨界指数 $\beta$ が $0.28 \pm 0.05$ と決定している. また、この結果はX線回折による結果[17],  $\beta = 0.27 \pm 0.03$ とも良く一致している. この臨界指数の値は、平均場近似では $0.5$ , 2次元イジングモデル

では $0.125$ の値が知られており、今回得られた値はこの中間である. 銀三角形の回転による銀原子のずれは $r$ の値と回転角から求めることが出来、その値は $\pm 0.028$  nmである. 臨界温度付近、 $110$  KにおいてIET(+ )とIET(- )の間の秩序パラメータが $0.4$ 程度であり、銀原子の平均振幅は $0.011$  nmなので、臨界温度以上では秩序パラメータが $0$ になることは、熱振動振幅の大きさと原子のずれの程度がかなり近い値であることから理解できる.

X線回折において臨界温度以上における構造がHCTと結論されていたのに対して、RHEPDではIET無秩序構造と結論した. これは、X線回折では、1回散乱による運動学的回折理論によって解析するために、僅かな銀三角形の回転に対しては、原子散乱因子の僅かな変化により、ほとんど回折強度に寄与しないためと考えられる. それに対して、RHEPDでは陽電子ビームの動力学的回折効果(多重散乱効果)によって、銀三角形の回転の効果が回折強度に大きく影響したためと考えられる. したがって、通常は構造解析を困難にする動力学的回折効果が、僅かな原子変位に対して効果的に寄与したことになる. なお、銀原子位置の表面垂直成分は1波近似条件[2]から臨界温度前後で求められており、低温側で $0.074$  nm, 高温側で $0.078$  nmとほとんど変化していない. 相転移における構造変化は表面内の原子位置の変化によっていると結論できる.

#### 4. 非弾性散乱: プラズモン励起[23]

陽電子に限らず、荷電粒子は固体内で非弾性散乱する. 非弾性散乱は、内殻電子励起、価電子励起(プラズモン励起)および熱励起(フォノン励起)に大きく分けられる. 理論的には、非弾性散乱の散乱断面積は電子でも陽電子でも等しいはずである. したがって、非弾性散乱スペクトルには差がないと考えられる. 内殻電子励起および熱励起に関しては表面と結晶内部の変化は、現段階での陽電子ビームによるエネルギー分析の分解能からは難しいので、ここでは、特に表面プラズモン励起に関して電子との比較を行い、陽電子による励起過程の特徴を示す.

Si(111)-(7×7)基板表面は非常に平坦であり、プラズモン励起過程を調べる上では最適である. この表面に対する高速電子による励起過程の詳細な研究は堀尾ら[24]によって、反射高速電子回折(RHEED)によって最初に行われ、その後いくつかの研究がある[25-27]が、高速陽電子における励起過程に関する研究は以下に述べる結果が最初である. Fig. 6は $10$  keV

の陽電子ビームの全反射領域(入射視斜角  $1.5^\circ$ )におけるエネルギー損失スペクトルで、図中  $\hbar\omega$ ,  $2\hbar\omega$ , 等は表面プラズモン励起回数に対応している. ここで特徴的なことは、電子線による表面プラズモン励起では 1 回励起によるピークが最も高い[24]のに対し、陽電子では 2 回励起によるピークが最も高くなっている. すなわち、陽電子では、表面プラズモンの多重励起が起きやすい事を示している. この傾向は入射視斜角にほとんど依存せず、ほぼ同じ傾向を示している.

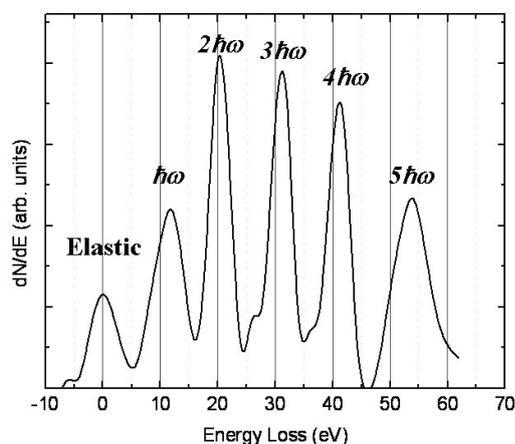


Fig. 6 An energy spectrum of 10 keV positrons reflected from the Si(111)-(7×7) surface at a glancing angle of  $1.5^\circ$ [23]. The position of  $\hbar\omega$  at 11 eV indicates the single surface plasmon loss peak.

陽電子のプラズモン励起スペクトルをポアソン分布、すなわち

$$P(n) = (n_s^n / n!) \exp(-n_s)$$

を用いて解析すると表面プラズモンの平均励起回数  $n_s$  が得られる. 上式で  $n$  は励起回数である. Fig. 7 に解析結果を示す. この結果から全反射領域における表面プラズモンの平均励起回数はほとんど入射視斜角によらず、 $2.5 \pm 0.3$  回である. これに対して、電子の場合、平均励起回数は  $1/\sin \theta$  に比例することが知られている[28]. したがって、全反射領域における陽電子のプラズモン励起過程は電子とはかなり異なることが予想される.

電子と陽電子による表面プラズモン励起過程を詳しく比較するために、Al(111)-(1×1)表面およびBi(001)-(1×1)からの電子および陽電子による表面プラズモン損失スペクトルを解析した[29]. その結果、

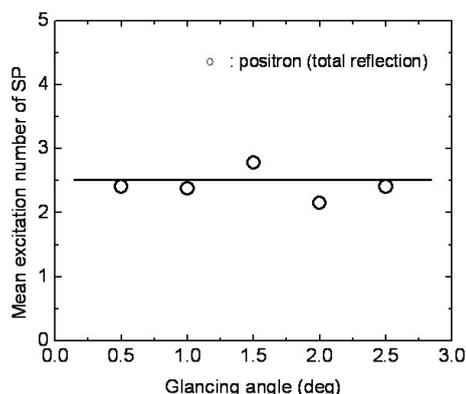


Fig. 7 Mean excitation numbers of surface plasmon excitations for several glancing angles of 10 keV positrons[23].

Al および Bi ともに電子においては 1 回散乱の確率が非常に高いのに対して、陽電子では、3 回から 4 回散乱の確率が高いことを示した. Fig. 8 は Si(111), Al(111) および Bi(001) 表面からの表面プラズモン損失スペクトルをポアソン分布の解析によって得られた電子および陽電子に対する平均励起回数の結果である. これから、表面プラズモンの平均励起回数はほとんど物質によらず陽電子に対して 2.5 回、電子に対して 1.6 回であり、陽電子による平均励起回数は約 60% 大きい. 電子と陽電子でプラズモン励起の平均自由行程は等しいと考えられるので、この差は陽電子とプラズモンの間の相互作用距離が電子に比べて 60% 大きいことを意味する. この平均自由行程

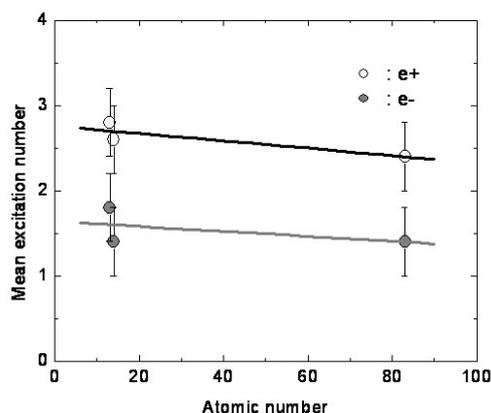


Fig. 8 Mean excitation numbers of surface plasmon for several surfaces, Si(111), Al(111) and Bi(001). The open circles are for positron beams and the grey solid circles for electron beams[29].

の値は、田沼らによる TPP-2M 式[28]によって導出できて、その値は 18~19 nm である。したがって、相互作用距離はこれに平均励起回数をかけて得られる。電子では 25~34 nm, 陽電子では 46~53 nm となり、電子と陽電子で約 20 nm の差異がある。表面プラズモンは電子・陽電子が真空中から表面に近づく過程でも励起される。真空中での相互作用は電子も陽電子も差がないと考えられ、また、電子と陽電子で、プラズモン励起の断面積は理論上では等しい。それにもかかわらず、平均励起回数に大きな差異が生じ、それによる相互作用距離の 20 nm の差が出るのは、全反射領域で陽電子が表面で反射して真空中に放出される際にも入射の時と同様にプラズモンを励起するために、それだけ相互作用距離が大きくなると考えられる。

## 5. おわりに

4 回に渡って、高速陽電子による表面研究の優位性と RHEPD を用いた表面構造解析法およびその応用について述べた。最後の本稿では、Si(111)-(7×7) 表面および Si(111)-(√3×√3)-Ag 表面を例として、回折強度の温度依存性から得られる平均熱振動振幅の温度依存性と、そこから導かれる表面デバイ温度がバルクデバイ温度に比べて非常に小さいことを示した。また、臨界温度近傍における表面原子の平均熱振動振幅と相転移との関連についても考察し、これらの間に密接な相関があることを示唆した。さらに、Si(111)-(√3×√3)-Ag 構造の構造解析に IET 構造の秩序パラメータを導入することにより、臨界温度以上でも IET 無秩序構造が維持され、HCT 構造を示さないことを明らかにし、この相転移が秩序無秩序相転移であることを示した。このように高速陽電子の動力学的効果を用いることにより、表面構造の詳細を明らかにすることが出来る。さらに、In 吸着 Si(111) 表面の金属・絶縁体相転移や本稿では述べなかったが、Si(111)-(√3×√3)-B 表面上へのカリウム吸着構造における電荷移動の存在[31]の研究においても強力な手法であることが示されている。

最後に示した陽電子のプラズモン散乱過程では、理論的な散乱断面積は電子も陽電子も等しいので、差はないと予想していたが、実際には平均励起回数に大きな差が生じている。この原因については、電子は結晶ポテンシャルによる引力によって結晶表面層を直ぐに透過してバルク内部に入り込むため表面層における滞在時間が短い、陽電子は全反射によって表面層における滞在時間（滞在距離）が長い

ためと考えられるが、今後の研究が待たれる。以上のように、RHEPD では全反射を用いることにより、非常に表面敏感な測定が可能であり、この特性を生かすことによって、種々の表面現象に対して応用することが期待される。

## 6. 謝辞

本稿を書くに当たり、図等を提供いただき、またそ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、深谷有貴博士に深く感謝いたします。

## 7. 参考文献

- [1] A. Ichimiya, *J. Surface Analysis* **18**, 114 (2011).
- [2] A. Ichimiya, *J. Surface Analysis* **19**, 6 (2012).
- [3] International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III, edited by C.H. MacGillavry and G.D. Rieck (Kynoch Press, Birmingham, 1968) pp241.
- [4] Y. Fukaya, A. Kawasuso and A. Ichimiya, *Phys. Rev.* **B70**, 245422 (2004).
- [5] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi, *Surface Sci.* **164**, 367 (1985).
- [6] S. Kohmoto and A. Ichimiya, *Surface Sci.* **223**, 400 (1989).
- [7] A. Ichimiya, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, 176 (1983); *ibid.* **24**, 1365 (1985).
- [8] H. Bethe, *Ann. Phys. (Leipzig)* **87**, 55 (1928).
- [9] 三宅静雄, X線の回折, (朝倉書店,1969) pp157.
- [10] International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III, edited by C.H. MacGillavry and G.D. Rieck (Kynoch Press, Birmingham, 1968) pp234.
- [11] Y. Fukaya and Y. Shigeta, *Phys. Rev.* **B65**, 195415 (2002).
- [12] I.K. Robinson, W.K. Waskiewicz, P.H. Fuoss and L.J.Norton, *Phys. Rev.* **B37**, 4325 (1988).
- [13] I. Štich, K. Terakura and B.E. Larsen, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4491 (1995).
- [14] Y. Fukaya, A. Kawasuso and A. Ichimiya, *Phys. Rev.* **B75**, 115424 (2007).
- [15] T. Takahashi, S. Nakatani, N. Okamoto, T. Ishikawa and S. Kikuta, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **27**, L753 (1988).
- [16] H. Aizawa, M. Tsukada, N. Sato and S. Hasegawa, *Surface Sci.* **429**, L509 (1999).
- [17] H. Tajiri, K. Sumitani, S. Nakatani, A. Nojima, T. Takahashi, K. Akimoto, H. Sugiyama, X. Zhang

- and H. Kawata, *Phys. Rev.* **B61**, 035330 (2003).
- [18] K. Kakitani, A. Yoshimori, H. Aizawa and M. Tsukada, *Surface Sci.* **493**, 200 (2001).
- [19] Y. Fukaya, A. Kawasuso and A. Ichimiya, *e-J Surface Sci. Nanotech.* **3**, 228 (2005).
- [20] Y. Fukaya, A. Kawasuso and A. Ichimiya, *Surface Sci.* **600**, 4086 (2006).
- [21] Y. Fukaya, M. Hashimoto, A. Kawasuso and A. Ichimiya, *Surface Sci.* **603**, 2448 (2008).
- [22] M. Hashimoto, Y. Fukaya, A. Kawasuso and A. Ichimiya, *Surface Sci.* **602**, 5192 (2007).
- [23] Y. Fukaya, A. Kawasuso and A. Ichimiya, *Phys. Rev.* **B79**, 193310 (2009).
- [24] Y. Horio, Y. Hashimoto, K. Shiba and A. Ichimiya, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 5869 (1995).
- [25] Y. Horio and T. Hara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L736 (2002).
- [26] H. Nakahara, T. Hishida and A. Ichimiya, *Appl. Surf. Sci.* **212-213**, 157 (2003).
- [27] 谷城康眞, 表面科学 **24**, 166 (2003).
- [28] A.A. Lucas and M. Sunjić, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 229 (1971).
- [29] Y. Fukaya, A. Kawasuso and A. Ichimiya, *e-J Surface Sci. Nanotech.* **8**, 190 (2010).
- [30] S. Tanuma, C.J. Powell and D.R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **21**, 165 (1994).
- [31] Y. Fukaya, I. Mochizuki and A. Kawasuso, *Phys. Rev.* **B86**, 035423 (2012).

## 閲読コメント

### [閲読者 1-1]

「一方, 444 ブラッグ条件では, バンド間の幅が狭いために, 全反射状態ではあるが, 結晶内部に侵入していると考えられる。」の記述があります。陽電子のエネルギーとバンドギャップの広さに応じて, 陽電子の試料内部への侵入の程度に差が生じることは非常に興味深いと思いますので, 参考文献を挙げて頂けますと幸甚です。

### [著者]

これは, 陽電子に限らず, 電子線, X線でも同様で, 浸入深さはブラッグ反射条件ではそのブラッグ反射に対応する原子散乱因子に反比例します。バン

ドギャップは「ほとんど自由な電子近似」では結晶ポテンシャルのフーリエ成分に比例し, これは対応する原子散乱因子に比例しますので, 浸入深さはバンドギャップに反比例して大きくなります。すなわちバンドギャップが狭いと浸入深さは大きくなります。これについて詳しく書いた文献は Bethe の原論文が X線回折の教科書ぐらいだと思いますので, その双方を参考文献[8,9]としてあげておきます。

### [閲読者 1-2]

「電子と陽電子で, プラズモン励起の断面積は理論上では等しい。それにもかかわらず, 平均励起回数に大きな差異が生じ, それによる相互作用距離の 20 nm の差が出るのは, 全反射領域で陽電子が表面にこれだけの距離を滞在するためと考えられる。」の記述があります。非常に興味深い内容だと思います。これは, 「陽電子と電子とで, プラズモン励起に代表される非弾性散乱断面積は同じであるが, 弾性散乱断面積は異なる。陽電子の方が, 電子に比べて試料内で弾性散乱を受けにくいために, 陽電子の方が試料内に滞在する距離が長くなる」という解釈をして良いでしょうか?

### [著者]

電子と陽電子は弾性散乱断面積も等しいので, 陽電子と電子の屈折率の問題だと思われます。陽電子は全反射条件ですので入射時と反射時の両方の経路でプラズモンを励起します。一方高速電子線屈折率が 1 よりも大きいために陽電子と同じ浅い角度で入射しても, 結晶内では屈折率のために深い角度でバルク内部まで入ってしまうため, 表面層を短い時間で通過します。そのために相互作用距離が短くなるのが原因だと思われます。

### [閲読者 2-1]

「(1×1)構造」という表現が用いられていますが, 「 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 」で挟むことはどういう意味があるのでしょうか?

### [著者]

これは回折図形において見かけは (1×1) 構造ですが, (n×m) 構造に対応する散漫散乱が見える場合に使います。Si(111) ('1×1') というときも実際には ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ) の散漫散乱が見えていて, 無秩序構造であることを示唆しています。