

回折 XPS による表面構造解析

河 野 省 三

東北大学理学部物理学教室 〒 980 仙台市荒巻字青葉

(1981年4月10日 受理)

Surface Structure Analysis by Diffraction X-Ray Photoelectron Spectroscopy

Shozo Kono

Dept. of Physics, Faculty of Science, Tohoku University,
Aramaki Aza-Aoba, Sendai 980

(Received April 10, 1981)

Diffraction X-ray photoelectron spectroscopy has been introduced as a promising technique for the analysis of surface structure. Special emphasis is placed on the applicability of the kinematical calculation to the interpretation of photoelectron diffraction from $\text{LaB}_6(001)$ and $\text{TiC}(001)$ surfaces. The determination of chemisorption geometry of oxygen atoms on $\text{Cu}(001)$ surfaces is also reviewed in order to illustrate the characteristics of the diffraction X-ray photoelectron spectroscopy.

1. はじめに

表面であろうが、バルクであろうが構造解析となると、波動の回折現象を利用した方法が正統派であろう。現に、固体の結晶構造の解析はX線回折の方法が伝統的である。回折を起こし構造解析に用いられる波動はX線にかぎらず、中性子線、電子線などがあるであろうが、表面構造の解析となると、その波動が表面近傍で強く相互作用をして、下地であるバルクの膨大な物質質量にあまり関与されない回折像を生じさせる必要がある。電子線は、通常、固体中の平均自由行程が非常に短かく、真空中に放出される時、固体の表面層の情報を主に伝える点で、表面構造解析に最適である。しかしながら、電子線回折 (LEED や RHEED) を用いても、表面構造解析は固体の結晶構造解析のように確立されていない。その理由は、端的に言って次のようなものであろう。まず、これは電子線回折に限った問題ではなく、表面構造解析一般の問題であるが、表面の制御、キラクトリゼーションが明らかにいかにないという現実問題がある。清浄表面にしても、吸着表面にしても、研究者によってまちまちな報告がなされていた時代はそう古い昔ではない。今日で

は、超高真空技術の進歩により、この点はずい分改善されたと言っても、やはり表面のキラクトリゼーションは難しいと思われる。現状においても、ある単一の表面相を確実に制御できているかどうか疑わしい場合が多々あると言わざるを得ない。次に、電子はあまりに強く物質と相互作用をしすぎるため、その現象の解析が複雑すぎる。低速電子線回折の計算はダイナミカルな計算が必要であることは周知のことであり、その信頼性は近年充分に高められていると思うが、残念ながら、ごく一部の熟練した人々が多くの労と費用を費して行い得るのが現実であるようだ。

ここで紹介する回折 XPS はごく最近実現した新手法である。この方法は軟X線で励起した内殻光電子の回折現象を利用したもので、やはり、電子の回折という点で、LEED や RHEED の手法に近い。この他、表面構造解析の新手法がいくつかあげられると思うが、それについては筆者の役割を越えている。筆者は、先に光電子の回折による表面構造解析をより一般的な小文として書いたが¹⁾、ここでは軟X線励起による内殻光電子の回折ということに限って紹介したい。表面構造解析においてもう1つ念頭に置かなければならないと思われる事は、

このような渾沌とも言える状況では1つの手法あるいは1つの結果のみに依存した結論は早計に陥る可能性があるということである。このような意味で各手法は相補的に利用されるべきものであり、ここで述べる回折 XPS もその例外ではない。

2. 回折 XPS の測定例

Fig. 1 で模式的に示したように、エネルギー $h\nu$ の光が固体中のある原子の内殻電子を励起したとする。励起された電子は近似的には球面波として四方へ伝搬していくであろう。これを一次波とする。この一次波は r_j の位置にある他の原子によって散乱され、散乱波を生じる。これを二次波とする。この二次波は周りの数多くの原子によって生じる。また散乱が強ければ、三次、四次波も生じるであろう。このような波が最終的に干渉効果を起こせば、固体表面より放出される光電子は、その強度が方向によって異なる回折効果を示すであろう。このような内殻光電子の回折効果は、実は、多々観測されている。次にその例を示す。**Fig. 2** と **Fig. 3** はそれぞれ青野ら²⁾と大島ら³⁾による LaB₆ と TiC の単結晶 (001) 表面から放出される内殻光電子強度の角度分布である。まず **Fig. 2** を見ると、LaB₆ 中の La 4d 内殻から MgK α 線で励起された光電子強度を [100] 面内と [110] 面内で、極角を変えながら測定したもので、その強度の変動は約 30% であり、これは回折効果に起因する。極角が 90° に近づくにつれて強度が減少しているのは実験装置自身の特性に因っている。これと同じように、**Fig. 3** の TiC についての測定でも、Ti 2p と 3p および C 1s 内殻からの光電子強度が回折効果によって極角に依存した大きな変動を示すことが観測されている。

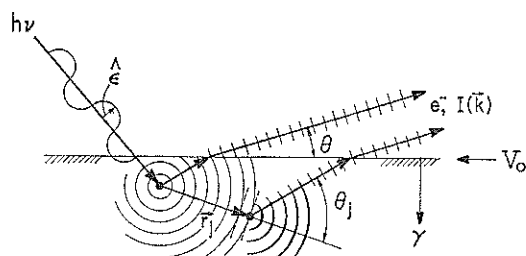


Fig. 1 Schematic illustration of the principle of diffraction X-ray photoelectron spectroscopy (Diffraction-XPS). Inner-core photoelectron wave excited by X-ray $h\nu$ is scattered by an atom at r_j which then travels to the solid surface. V_0 and γ indicate the existence of inner potential and inelastic scattering of electron, respectively. (from ref. 4).

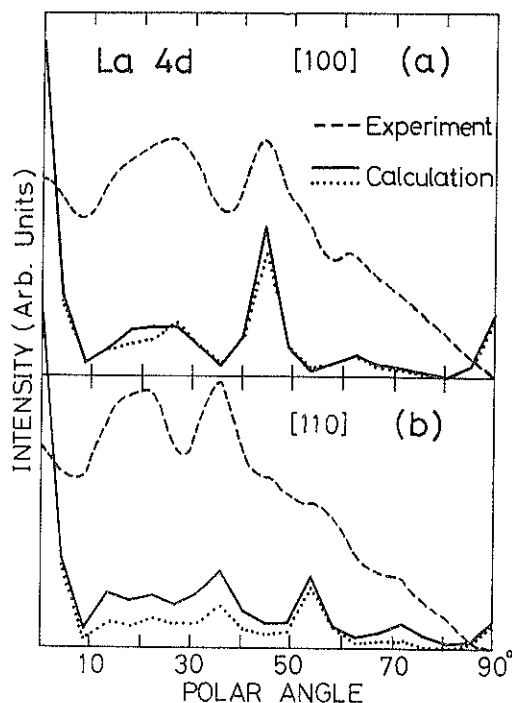


Fig. 2 Experimental and theoretical polar-angle dependences of La 4d photoelectron intensities as excited with Mg K α radiation from LaB₆ (001) surface; (a) along [100] plane and (b) [110] plane. The experimental results are from ref. 2. At polar angle close to 90°, the experimental curves drop to zero because of the character of the apparatus used. The theoretical results are as calculated with a kinematical formalism described fully in ref. 4 using atomic scattering factors and finite-sized clusters of scattering atoms.

次に、銅の (001) 単結晶表面に C (2×2) の規則的吸着構造をした酸素について示す⁴⁾。**Fig. 4** は、著者らによって測定されたもので先ほどの極角依存性でなくて、方位角依存性を測定した例であって、一定の極角を保ちながら方位角を変えている。図は、酸素の 1s 光電子強度が弱いため多少のデータ処理が行われているが、結局のところ、最大強度の 20% 内外の変動が観測されている。

3. 回折 XPS の解析

このように内殻 X 線光電子は確かに回折に因る強度変化を示してくれる。しかし、それを構造解析の手段として利用するためには、その解析方法を確立しなければならない。これは、現実問題として、回折 XPS はダイナミカルな解析を必要とするのか、あるいはキネマティカ

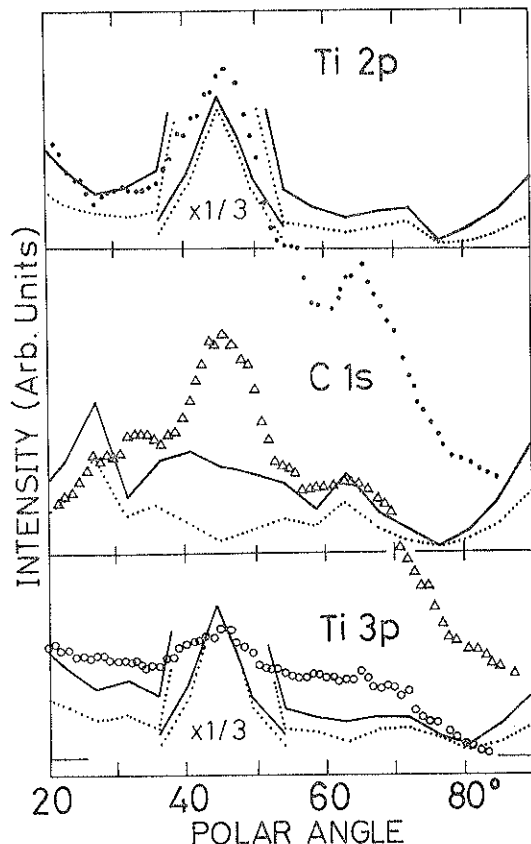


Fig. 3 Experimental and theoretical polar-angle dependences of Ti 2p, 3p and C 1s photoelectron intensities as excited with Mg K_{α} radiation from TiC (001) surface along [100] plane. Full circles, open triangles and open circles are experimental after ref. 3. The theoretical curves are calculations as described for Fig. 2, except that the full curves are calculations for a full cluster of TiC and the dotted curves are for an imaginary cluster in which C sites are left vacant.

ルな解析で良いのかという事に帰着される。この事に関して著者らによる拙論⁴⁾があるので、詳細は省くことにするが、結論として解析はキネマティカルでおおよそ良さそうに思える。そこで、この小文では文献 4) で示されたキネマティカルな解析例の追加として、Fig. 2 と Fig. 3 の LaB₆ および TiC での回折パターンのキネマティカルな解析を重点的に述べる。

3.1 LaB₆ に対するキネマティカル計算

MgK α 線によって励起される La 4d 光電子は約 1174 eV の運動エネルギーをもつ。したがって解析の第 1 歩として、運動エネルギー 1174 eV の電子の La 原子と

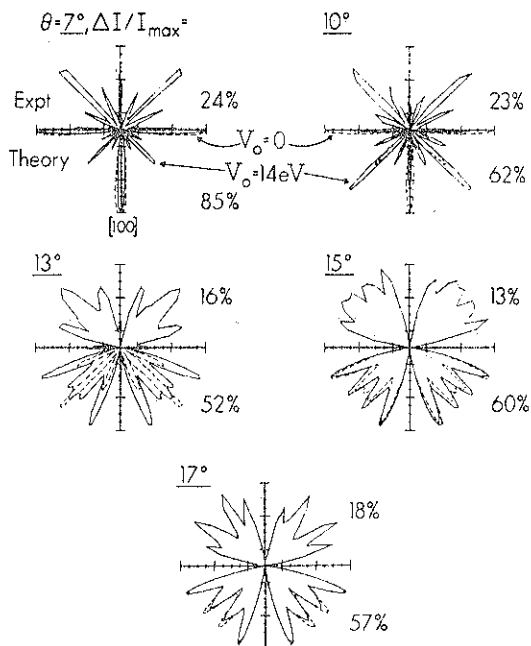


Fig. 4 Experimental and theoretical azimuthal-angle dependences of O 1s photoelectron intensities as excited with Al K_{α} radiation from C(2x2)O on Cu (001) surface. The upper halves and lower halves are experimental and theoretical, respectively. θ 's are as measured from Cu (001) surface and $\Delta I/I_{\max}$'s are the measures of amplitudes of photoelectron diffraction effect with respect to maximum intensities. V_0 's are inner potential used in the theoretical calculation. (from ref. 4).

B原子による原子散乱因子を求めなければならない。これらは文献 5), 6), 7) ですでに計算されているものより内挿することにより求められた。更にこの電子の LaB₆ 中での平均自由行程を 15 Å とした²⁾。その他必要なパラメーターとしては、内部ポテンシャル V_0 を 19 eV とし、デバイ温度を 773 K とした²⁾。更に当然のことながら結晶構造の情報も必要とする。計算は DEC, PDP-11/45 が用いられた。Fig. 2 中の計算結果をみると、一見して実験との一致はかなり良いと言える。詳細を述べるならば、[100] 面内と [110] 面内方向の両方について、極角 0° から 70° にわたって実験と計算のピーク位置がかなり良く対応している。極角 90° 近辺のピークが実験でみられないのは、装置の特性による²⁾。ピーク的位置に対してはこのように良い一致がみられるが、強度の点では対応はそれほど良くない。これは等方的な平均自由行程を用いたキネマティカル計算の限界と考えられ

るが、原子散乱因子を人為的に減少させることでかなり償い得る⁹⁾。

更に注目すべきことは、光電子の散乱を生じさせる原子として La 原子の寄与が圧倒的に大きいということである。これは、計算として仮想的に La 原子のみを散乱原子として取り扱った結果（図中の点線）がそれほど Full cluster 計算（図中実線）と変わらないことによって示されている。以下で少し述べるように、これは大きな意味を持っていると思える。一般に原子による電子の散乱能は散乱原子の原子番号とともに増加する。特に La と B ではその散乱能に大きな隔りがある。運動エネルギー 1000 eV の電子に対して、散乱角 0° 方向（つまり前方散乱）への散乱強度は La と B では約 20 倍の隔りがある。したがって Fig. 2 の計算でみるように、B からの散乱を考慮しなくても結果はあまり変わらないことになる。更にもうひとつ付け加えなければならないことは、上に述べた原子番号による散乱能の違いは散乱角が約 20° くらいまでの範囲で言えることである。散乱角が約 20° を越えると実は散乱能は急激に落ちる。しかも原子種によってその強度はあまり依存しなくなる。したがって、キネマティカルな議論の範囲内では回折 XPS には散乱角 20° 以上の散乱による回折現象が殆ど入ってこない。

3.2 TiC に対するキネマティカル計算

Ti 2p, 3p および C 1s 内殻電子は MgK α 線で励起された時、それぞれ 823, 1249, および 998 eV の運動エネルギーをもつ。これらの電子に対する Ti および C 原子の散乱因子はやはり文献 5)~7) の計算結果を内挿することによって求められた。内部ポテンシャル V_0 を 28 eV とし、デバイ温度は 713 K とした⁹⁾。電子の自由行程についてはデータがなく、したがって $15\sqrt{E}/1482$ (Å) より求めた⁹⁾。ただし、ここで E は電子の運動エネルギーである。TiC (001) 表面は格子定数 4.328 Å の完全結晶の断面として取り扱った。計算結果と実験との比較を Fig. 3 に示す。計算結果の特徴として、Ti 2p と 3p の準位の光電子強度は極角 45° で非常に強いピークを示すことがあげられる。これはまた実験における特徴と一致している。実験における Ti 2p と 3p 準位の極角 60°~70° でのピークも計算で一応再現できていると考える。一方、C 1s 準位については、実験における極角 45° 付近の大きなピークがあまり良く再現できないが、他のピークについては概して良い一致が得られている。TiC においても、炭素原子を散乱原子から除外して計算を行っても結果は大きな違いを示さない。（図中の実線と点線）唯一の例外は C 1s における極角 45° のピークである。これはまた、実験との一致が良くないと

ころであり、以下に述べるように回折 XPS の特質を表わしていて重要な事である。また、念のため触れなければならないのは極角 90° 付近の計算と実験の不一致であるが、これはすでに述べたように、実験において強度が常に減少するため比較できない事による。

TiC は NaCl 型の結晶構造をしているが、(100) 面の [100] 面内では極角 45° 方向は $\langle 110 \rangle$ 方向であって Ti あるいは C が一列に並んでいる。したがって、C 原子の 1s 準位から励起された光電子がこの方向に伝搬していく時、散乱体として存在するのは炭素である。もちろん他の列には Ti も存在し、光電子源の C と Ti の距離が大きくなれば、散乱角は小さくてすむが遠距離では到達する 1 次波の強度が減少しているため、あまり散乱には寄与しない。したがって、Fig. 3 の C 1s でみるように、極角 45° 方向では C を散乱体からはずした計算ははずさない計算とは異なってくる。ところで都合の悪いことに、軽元素による散乱は、原子散乱因子を用いたキネマティカルな計算では充分には記述できないように思える。それは Fig. 3 での不一致に現われていると思えるが、その理由として著者が考えているものは次のようなことである。原子による電子の散乱は入射する電子が散乱体の原子核が作るポテンシャルおよび散乱体の構成する電子と相互作用する結果であるが、軽元素の場合、固体を構造した時の価電子の状態によってその散乱の様子が左右される度合が大きくなると考えられる。原子散乱因子を用いたキネマティカル計算では、この軽元素からの散乱が主にきいている回折現象を良く記述できないと考えられる。

4. 表面構造解析への応用例とその特徴

今まで述べてきたことは直接表面構造解析には関係していなかった。すなわち、固体のバルクから生じる内殻軟 X 線光電子がはたして回折を生じるかということと、その回折パターンのキネマティカルな解析の是非についてであった。実際に表面構造解析に利用された例として、文献 4) の簡単な解説を以下で行ってみたい。表面構造解析が行われたのは、Cu (001) 面上の酸素の吸着位置についてである。Fig. 4 はその結果の一部を表わすものであるが、上半分の各実験のグラフに対して、キネマティカル計算の結果が各グラフの下半分に示してある。グラフからみる通り、実験と計算の一致はかなり良い。計算はもちろんいろいろな酸素の吸着位置で行われたわけであるが、図のような良い一致を得られた酸素の位置は、Cu (001) 面上 4 回対称のホールの位置 (hollow site) で酸素と下地の銅の第一層との垂直距離 (z) が零、すなわち、酸素が下地の銅の第一層にちょうど埋れてい

ような位置であった。この吸着位置の是非についての議論は文献 4) にゆずるとして、ここではごく最近、この吸着系について行われた LEED の実験およびそのダイナミカルな解析¹⁰⁾について述べたい。それは Cu (001) 面上の酸素の吸着位置として二つの可能性をあげている。まずひとつは上に述べた hollow site 吸着位置であり、第2は第1層銅原子の最隣接原子間 (bridge site) で垂直距離が $1.4 \text{ \AA}$ の位置である。Dnufenko ら¹⁰⁾はこの2つの吸着位置が混り合ったものが現実の吸着系であると考えている。それは吸着の初期の段階では bridge site に着き、続いて hollow site に着くという過程である。これはいまだ仮説の段階であって、確定的なことは今後の研究を待たなければならないが、先の著者らの報告と考え合わせると非常に示唆に富んでいる。第1に、著者らの回折 XPS の結論と Dnufenko らの仮説がまがりなりにも一致したということである。第2には Bridge site の酸素の存在であるが、著者らの現実の吸着系でこの site の酸素が存在しなかったとは残念ながら言いきれないことと、仮にこの site に酸素が存在していても回折 XPS には反映されなかったであろうということである。その理由は、この bridge site の酸素は表面第一層より $1.4 \text{ \AA}$ も上に存在することにある。これは回折 XPS の弱点であって、下地の原子層との垂直距離が大きくなるにつれて、下地原子からの散乱効果が段々減少してくる。したがって、回折 XPS で吸着位置を決定しようとする場合、対象になる吸着子が下地原子層に近い必要がある。この点に関して、キネマティカルな計算によって、示唆に富んだ結果が得られているのでそれを以下に述べたい。

Fig. 5 は、上の酸素について垂直距離 $z=0.0 \text{ \AA}$ と $z=1.0 \text{ \AA}$ の場合について、極角 7° と 17° での回折パターン⁴⁾の計算である。図中のグラフは Fig. 4 とは別なタイプのプロットである。また、計算にとり込まれた散乱体のクラスターの規模と性格 (挿入図参照) を変えてその効果をみたものである。まず Fig. 4 との比較のために Fig. 5 の $z=0.0 \text{ \AA}$ の場合について述べる。実線 (Full cluster) は Fig. 4 の計算と本質的に同じものである。まず、光電子源の酸素以外の吸着酸素を除いた計算結果 (Single Emitter) をみると、それは Full cluster 計算と全く変わらない。したがって、 $z=0.0 \text{ \AA}$ の回折パターンには他の吸着酸素の規則性には無関係、つまり吸着子単体の位置のみに依存する性質が反映されることが予想される。更にクラスターを Emitter 酸素の周りの6個の第1層銅原子のみとした計算 (6 Cu Scatterer) をみると、この結果も Full Cluster 計算の結果と全く変わらない。このことは、回折現象がかなりの近距離

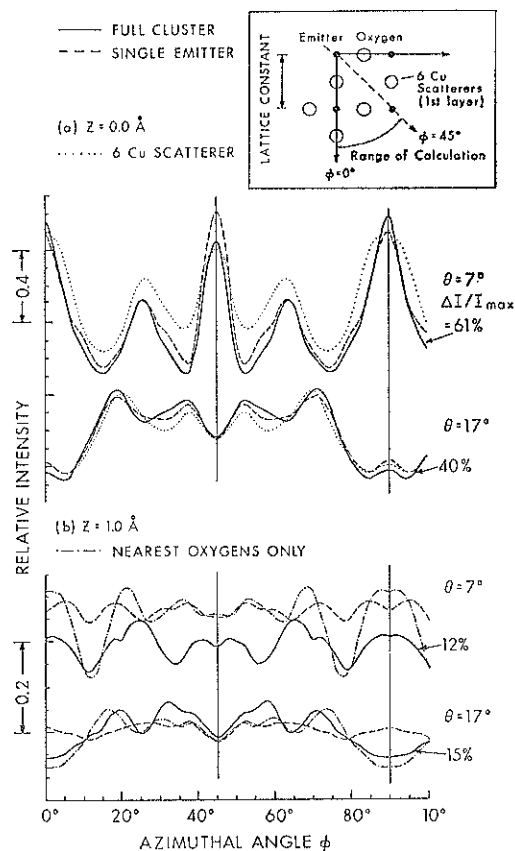


Fig. 5 Theoretical calculation of azimuthal dependences of O 1s photoelectron intensities as excited with Al $K\alpha$ radiation for several hypothetical situations of diffractions. Oxygen atoms are situated at vertical distances (z) of $0.0 \text{ \AA}$ (a) and $1.0 \text{ \AA}$ (b) in the four-fold hollow sites of Cu (001) surface. Calculations denoted as "full cluster" are calculations with the same model used for Fig. 4. Calculations denoted as "single emitter" are calculations with only one emitter oxygen atom without any other adsorbate oxygen atoms as scatterers but with the full cluster of Cu atoms as substrate. Calculations denoted as "6 Cu scatterer" are calculations with 6 Cu atoms in the first layer as scatterers (see the inset) and with a single emitter oxygen atom. Calculations denoted as "nearest oxygen only" for $z=1.0 \text{ \AA}$ are calculations with 3 nearest oxygen atoms as scatterers (inset) and with a single emitter oxygen atom. (from ref. 4).

の表面構造に左右されていることを示唆している。しかし、Single Emitter の計算でみたように、近距離であっても光電子源に隣接する酸素の影響が現れない理由

は、酸素原子と銅原子の散乱能の違いによる。

一方、 $z=1.0 \text{ \AA}$ の場合 (Fig. 5(b)) は様子が異なる。この場合の特徴は下地の銅の影響よりも、同一レベルにある他の吸着酸素の影響が強いということである。まず、Full Cluster と Single Emitter の計算の結果を比べてみると、本質的に異なるパターンとなっていることがわかる。これは周りの吸着酸素の存在を無視できないということである。そこでこの周りの酸素の影響をみるために、挿入図中にみるように、下地原子は全く考えず、3個の吸着酸素のみを散乱体とした計算を行った。図の Nearest Oxygens Only がそれである。これを見ると Full Cluster 計算と本質的に似た結果が得られている。これは $z=1.0 \text{ \AA}$ の場合の回折パターンが隣接する吸着酸素に主に影響されていることを表わす。更にもうひとつ注目すべきことは、 $z=1.0 \text{ \AA}$ 場合の回折パターンの変動幅 $\Delta I/I_{\max}$ が、 $z=0.0 \text{ \AA}$ の場合の約5分の1に減少している点である。これは回折の度合が減少していることを表わしているわけで、一般に吸着子と下地原子層との距離が大きくなれば回折をおとしにくくなることを表わしている。したがって、吸着位置の決定も難しくなると考えられる。以上のことから、回折 XPS によって表面構造解析のできる吸着系、あるいは一般に表面系に限界のあることがわかる。しかし、適当な表面系を選んでやるならば、回折 XPS はキネマティカルな解析の容易さから考えて、かなり有力な手段となると思える。

謝 辞

この小文は、私がハワイ大学に滞在中の研究活動に基づいて書かれたもので、滞在中の C. S. Fadley 氏の指導力の賜物であり、ここに感謝致します。また LaB₆ と TiC に対する計算は、青野正和氏と大島忠平氏との議論によって動機づけられているもので、ここに感謝致します。

文 献

- 1) 河野省三, 日本物理学会誌 **35**, 520 (1980).
- 2) M. Aono, C. Oshima, T. Tanaka, E. Bannai, and S. Kawai, J. Appl. Phys. **49**, 2761 (1978).
- 3) C. Oshima, M. Aono, T. Tanaka, S. Kawai, and S. Zaima, Surface Sci. **102**, 312 (1981).
- 4) S. Kono, S. M. Goldberg, N. F. T. Hall, C. S. Fadley, Phys. Rev. Lett. **41**, 1831 (1978) and Phys. Rev. B **22**, 6085 (1980).
- 5) M. Fink and A. C. Yates, Atomic Data **1**, 385 (1970).
- 6) M. Fink and J. Ingram, Atomic Data **4**, 129 (1972).
- 7) H. Gregory and M. Fink, Atomic Data **14**, 39 (1974).
- 8) 大島忠平, 私信.
- 9) C. J. Powell, Surface Sci. **44**, 29 (1974).
- 10) J. H. Dnufenko and D. P. Woodruff, Surface Sci. **95**, 555 (1981).