
 表面・界面分析 (1)

電子回折による表面研究

——RHEED を中心として——

市川 禎 宏

明治大学理工学部物理 〒214 川崎市多摩区東三田1丁目

(1989年8月14日 受理)

Progress in Electron Diffraction Studies on Surfaces Reviewed Mainly from RHEED Works

Toshihiro ICHIKAWA

Faculty of Science and Technology, Meiji University
Higashimita 1, Tama-ku, Kawasaki-shi 214

(Received August 14, 1989)

最近の表面研究の隆盛には目を見張るばかりである。表面物性の新しい測定手法が開発・応用される一方では、これまでの測定手法の高度化と新しい対象への応用が行われ、表面の物理的性質に関する情報が急速に豊富となっている。

表面の諸性質を理解する上で、表面の原子配列は不可欠な知識である。電子回折法は表面の構造を調べるための標準的な手法といえるもので、60年程の長い歴史を持っている。超高真空技術や試料調整法等の周辺の技術の発展のおかげで最近では、表面電子回折法は比較的案にだれもが行える手法となっており、構造に関する研究のかなめとなるプローブとして使われるだけでなく、試料の結晶性の良し悪しの判断等の補助的な構造評価にも盛んに利用されるようになっている。その結果、電子回折法の優れた特性が更に一層確認されることになり、表面研究の主要な手法としての座を益々確固としたものになっている。

この小文では、表面電子回折研究の歴史に簡単に触れた後、最近の反射高速電子回折の研究に重点を置いて展望を行いたい。

1. 序

今から約60年前、Davison と Germer (1927)¹⁾ は、少し遅れて G. P. Thomson 並びに菊池正士は de Broglie 仮説に根拠を与える歴史的な実験を行った。それは結晶試料を標的とした陰極線の散乱実験である。散乱体である原子が空間に並進対称性を持って規則正しく並んだ結晶を利用して、電子が波動性を具備しているならば生じるであろう散乱電子の回折現象の有無から電子の波動性を証明しようとしたものである。これは又、電子の回折現象を用いると物質中の原子の配列が解析出来ること、即ち構造研究手法としての電子回折法の利用を初めて示した研究と見なせる。特に Davison と Germer による実験は、低速の電子を Ni 単結晶の (111) 表面へ垂直に入射した時に強度極大が生じる方向を幾つかの加速電圧で可動型のファラデーゲージを使って測定したも

ので、低速電子回折 (LEED) による Ni (111) 表面の逆格子の測定そのものである。

電子回折を利用した本格的な表面の構造研究の始まりは、それから略30年後の1959年に行われた Schlier と Farnsworth による Si (111) 表面の LEED 実験²⁾であろう。彼らは低速電子を清浄化した Si (111) 表面へ入射させた時に表面から弾性散乱される電子の強度分布をファラデーゲージを動かして測定し、回折図形に Si (111) 原子面の周期配列では説明出来ない分数次の回折斑点があるのを見いだした。これは、今では良く知られている Si (111) 7×7 表面再構成の発見である。彼らの仕事は表面研究の面白さを人々に印象づけた重要な研究であった。

超高真空中で二次元的にファラデーゲージを動かし、弾性散乱電子の強度分布を測り、回折図形を調べることは色々と技術的に難しく、時間を費やす大変な作業であ

る。表面構造の逆格子の全体的な特徴をおさえようとする場合には、広い範囲を二次元的に走査する必要がある。Lander と Morrison と Urterwald³⁾ (1962) はエネルギー損失を受けた非弾性散乱電子を追い返すために、半球面状の網から出来た阻止電場型のフィルターを半球面蛍光板の直前に置き、通過した弾性散乱電子だけが蛍光板に衝突してそこに回折図形を映すことが出来る LEED 光学系を作った。そして Si (111) 7×7 表面の観察を行った。この光学系を使うと、エバルト球と交差した逆格子の広い領域が、検出器を走査すること無しに、回折図形として蛍光板上へ投影される。それ故、清浄化による表面再構成、あるいは他の物質を吸着することによって超構造が形成されると、分数次の回折斑点の出現を通してその現象を迅速に確かめることが出来る。

表面超構造の周期を決定する場合には分数次の回折斑点の位置の測定が必要である。表面の物性測定に先立って表面の構造の結晶性の良さを確かめる場合には回折斑点のシャープさやバックグラウンドとの強度比を調べる必要がある。これらの目的には蛍光板上に逆格子が歪み無く、そのまま投影される半球面光学系を用いた LEED 法が非常に有効であることを Lander らの研究が実証したので、以後、LEED は表面構造を調べる標準的な手法として広く使われるようになった。

表面の原子は、表面緩和あるいは表面再構成の結果、塊状の結晶を仮想的に切断して作った理想表面の原子配列とは異なった並びをしている。表面領域の原子配列の情報は回折実験から得られる。原子による入射波の散乱が弱い場合、波は試料内でただ1回だけ散乱を受けると近似出来る。これを運動学的取扱いい、回折波は表面原子による入射波の1次の摂動として扱われる。構造モデルからの回折強度はモデルの散乱能をフーリエ変換した後、二乗したもので与えられるので、モデル毎に回折強度を計算して実測のものと比較することはそれ程面倒な仕事ではない。原子による X 線の散乱能は弱いので、通常、X 線回折の強度は運動学的に取扱われる。他方、電子は原子によって強く散乱される。特に低速の電子では著しい。表面原子の数は内部の原子の数に比べると圧倒的に少ないにもかかわらず、この強い相互作用のおかげで表面からの電子回折では入射電子の強度が特別に強くなくとも十分な回折強度が得られる訳である。

表面構造の研究に LEED が有用であると認識されるや、構造解析を目指して、LEED の加速電圧を変えながら蛍光板上の回折斑点の明るさを測ることにより、I-V 特性と呼ばれる逆格子ロッド上の強度分布が幾つかの表面構造の色々な反射に対して測定された。表面構造

原子の位置を決定するためには構造モデルから I-V 特性を計算し、測定の I-V 特性と比較することになるが、計算の際、電子は試料内で何回も可干渉的に散乱され、入射波と回折波の間で、又、異った指数の回折波間で著しい波のやり取りがあるということを考慮した動力学的取扱ひが必要となる。動力学的強度計算の必要性は Lander と Morrison の時代から既に認識されていたが、それはとてつもなく大規模な計算を要求していた。構造解析を行う際には、観測の I-V 特性を良く再現するような構造モデルを原子位置を色々と試行的に変えて探すことになるが、その都度 I-V 特性を計算することになるので動力学的な解析はなかなか実行しにくかった。このため、多重散乱過程の取扱ひに適切な近似を持込むことにより、動力学的強度計算の計算量を低減する試みが現在も続けられている。

数 10 keV の高速電子は低速電子に比べると、数 100 Å という長い平均自由行程を持つことから、表面数層の構造を検出する能力はそれ程でもないだろうと思われた。そのためか、表面構造研究への反射高速電子回折 (RHEED) の適用は LEED に先行されたが、Cho (1971)⁴⁾ や Menadue (1972)⁵⁾ によって撮られた GaAs (001) や Si (111) 表面の RHEED 図形は、表面構造の研究へ RHEED を応用することの有用性が、LEED に勝るとも劣らない素晴らしいものであることを示唆していた。井野 (1977)⁶⁾ は Si (111) 表面を試料として 7×7 構造に加えて、 7×7 表面再構成へ至る清浄化の過程や高温状態や極く薄く Au が蒸着された表面の RHEED 観察を行い、RHEED はいかに表面の構造に敏感なプローブであるかを示した。井野の研究により表面評価プローブとしての RHEED の素晴らしさが一挙に知れ渡ることとなり、これを契機に RHEED が研究者の間に広く普及することとなった。RHEED の利用者が増えると共に、RHEED の今まで気付かなかった優れた機能が発見され、現在では表面の構造を研究する、あるいはモニターするための中核的手法であると認められている。

2. RHEED の最近の発展

2.1 その場観察プローブとしての応用

RHEED では 5 kV 程度から 50 kV 程度の加速電圧を用いるので、平行性が良く細い、しかも明るい入射ビームを比較的案に利用出来る。回折斑点を作る弾性散乱電子は非弾性散乱を受けた電子に比べるとかなり大きな強度を有することと、蛍光板を発光させるに十分な運動エネルギーを持っていることから、LEED のエネルギーフィルターに相当する光学系は必要ない。通常は蛍光物質をガラス板の上に塗って作った蛍光板を図 1 に示し

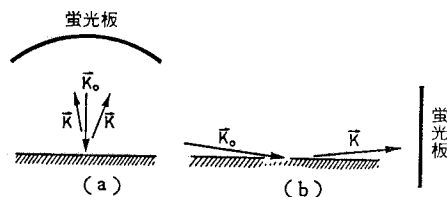


図 1 LEED (a) と RHEED (b) の幾何学。

たように、試料表面の延長上のはるか離れた所に置き、そこに映った回折図形を裏側から観察する。RHEED ではブラック角が小さいので、回折図形を拡大して観察しやすくするために、試料と蛍光板の間に距離を置く。従って、図 1 から分かるように LEED に比べるとはるかに広い空いた空間が試料に相対して存在することになる。この空間を利用して試料表面を処理するための蒸着源やイオンエッチング銃等を置くことが出来るので、表面処理中に起る構造変化のその場観察が RHEED を使うと容易になる。

2.1.1 分子線エピタキシー (MBE) 中の観察

超高真空中での分子線蒸着中の RHEED 観察例としては Cho (1971)⁴⁾ による研究が挙げられる。彼は化学研磨した GaAs (001) 基板上へ Ga と As の蒸気を凝縮させた。蒸着前の基板表面の RHEED 図形は回折斑点が菱形の格子状に並んだ透過型のものであったので、化学研磨後でも基板表面にはかなりの凹凸が残っていたことになる。蒸着を始めると、回折斑点はシャドーエッジに垂直に伸びたロッドへ変わる。これは表面が平坦になったことを示している。GaAs の (001) 表面は、As によって安定化された場合には $c(2 \times 8)$ 再構成を、Ga によって安定化された場合には $c(8 \times 2)$ 再構成を示す。Cho は基板温度や As と Ga の蒸気の流量比を変えることによって $c(2 \times 8)$ から $c(8 \times 2)$ へ、またその逆が起ること、Ga と As の蒸気の供給を止め、基板温度を下げると、 $c(2 \times 8)$ 構造はそのまま室温迄維持されるが、 $c(8 \times 2)$ 構造は 6×6 構造へ変化してしまうという結果を得ている。MBE 研究の主要な課題の 1 つは、蒸着中、成長する層が表面の平坦性を保ったまま、基板と定った方位関係を持って平行成長する条件を捜すことである。Cho の研究は RHEED のその場観察法がその目的には真に打ってつけであることを実証した。以後、RHEED は MBE 実験に欠かせない構造評価プローブと認識されるようになり、最近では大抵の MBE 装置に付属品として付けられるようになった。

この分野におけるその後の重要な発展は、回折斑点の強度プロファイルの解析と蒸着中の鏡面反射の強度振動の発見である。現実の結晶表面には必ずステップが存在する。蒸着膜が二次元的に層状成長する場合には、先ずテ

ラスの幾つかの場所に二次元核が発生する。次に核が蒸着された原子を吸収しながら二次元的な島へ成長し、終にはテラスを覆って一層が完成するという過程を繰り返す。ステップの分布の様子や島の大きさは RHEED の回折斑点の強度プロファイルに著しい影響を与える。Cohen らのグループ⁷⁾は、強度を運動学的に取扱っても十分に注意すれば、鏡面反射の強度プロファイルの解析からステップや島の分布に関する情報が引き出せることを GaAs (001) 基板上の GaAs や AlAs 膜の成長の実験で示した。鏡面反射以外の基本格子反射、特に零次のラウエゾーンの反射の強度が小さくなるような回折条件で RHEED 観察を行うと、動力学的効果を減らすことが出来るので、Cohen らの解析は MBE への RHEED の応用を一步深めたものといっても良いだろう。

層状成長が起る条件の下で蒸着中の表面の RHEED を行うと、鏡面反射の強度が周期的に変動する。この現象は GaAs の MBE で発見されたもので、Ga 蒸気の凝縮量との対応関係より、その周期は GaAs の 1 層が成長する時間に等しいことが分った^{8,9)}。このような RHEED の強度振動は Si/Si (100), (110) および (111) の MBE でも起り、しかも鏡面反射以外の反射も強度振動を示すことが観測されている¹⁰⁾。極く最近では、77 K に冷却した Ag (100) 基板への Cu や Fe の蒸着、即ち金属/金属の組み合わせでも起ることが報告されている¹¹⁾。この現象を利用すると層の単位で膜厚の制御が出来るので、RHEED の応用分野として現在、大変関心が持たれている。二次元層状成長では核発生で 1 層の成長が始まり、島がテラス上に形成されて行くにつれて、テラス面はステップ密度の高い、荒れた面となる。成長が進み、島がテラス全面を覆い尽して一層が完成すると、テラス面は元の平滑は表面へ戻る¹³⁾。テラス表面の荒れによって表面の反射率は低下するので、RHEED の反射強度が 1 層完成する毎に振動する訳である。坂本ら¹²⁾によると、Si/Si (100) の MBE の RHEED 強度振動ではその周期が視斜角や方位角に依存して変化する。このような変化は運動学的な立場からは考え難いので、RHEED の強度振動現象をまともに説明するためには動力学的な取り扱いが不可欠であろう¹⁴⁾。

2.1.2 表面清浄化過程⁶⁾

CP-4 液で化学研磨した Si (111) 試料を超高真空中に持込み、表面清浄化のために加熱すると、1000°C までは RHEED 図形のバックグラウンドが弱くなる程度で大きな変化はない。1000°C を越えると単結晶 SiC からの透過型の反射が現われる。これは Si (111) 表面上に在った炭化水素が分解し、下地の Si と反応して、反応物の SiC が表面上で下地とエピタキシャル関係にある

微粒子を作ったためである。LEED ではこの SiC 微粒子からの散乱が観察されないの、これは RHEED の高い表面感敏性を示す 1 つの証拠である。更に、1200°C 以上に加熱すると SiC からの回折斑点は次第に弱くなり、やがて見えなくなる。この表面を 830°C 以下へ冷却すると Si(111) 表面の清浄構造である 7×7 構造が現われる。

2.1.3 イオン衝撃表面の回復過程¹⁵⁾

イオン衝撃は試料表面を清浄化する代表的な手法である。室温の Si や Ge の表面をアルゴンイオンで衝撃すると、イオンのスパッタリング作用によって表面は凹凸化すると同時に非晶質化する。この表面を RHEED 観察すると、液体や非晶質体に特徴的な散漫なハローが回折図形に見られる。室温から徐々に昇温すると Si では 500°C を越えた温度から結晶化が始まり、明るい回折斑点が網目状に並び、その間に多数の弱い回折斑点が位置した RHEED 図形が観察される。視斜角や入射方位を変えてもこれらの回折斑点は強度を変えるだけで位置を変えないので、この RHEED 図形は表面の突起を通り抜けた電子からなる透過型のものである。更に昇温すると表面の平坦化が進むことにより回折斑点がシャドーエッジに垂直に伸び、斑点の間に 7×7 構造からの超格子反射が見え始める。この観察から Si(111) 表面の非晶質層は加熱すると、一旦双晶を多数含んだ構造へ結晶化し、その後表面の平坦化が急速に進むことが分った。このように RHEED は平滑な表面だけでなく、粗い表面の表面層の構造の情報も与えることが出来る。特に粗い表面が平滑な表面へ変化する途中の構造変化を調べようとする場合は、RHEED の独壇場である。

2.2 表面構造の観察

2.2.1 RHEED の反射の幾何学的应用

図 2 は入射点 L と逆格子の原点 O を含む平面での RHEED のエバルト作図である。RHEED では入射電子の波長 λ が短いのでエバルト球の半径、 $1/\lambda$ は逆格

子ロッドの間隔に比べるとはるかに大きい。図では作図の都合上、エバルト球を実際のものよりかなり小さく描いてある。入射方向 $\vec{LO}$ で結晶に入った高速の電子が表面原子との弾性散乱によって回折波を励起する方向は、L 点からエバルト球と逆格子ロッドの交点 P_0, P_1, P_2, P_3 へ引いたベクトルの方向である。試料位置を中心とする球面状の蛍光板を試料から 20-30 cm 離れた所に置くと蛍光板の位置 E にシャドーエッジが現われ、その上部に回折斑点 S_0, S_1, S_2, S_3 が観察される。 S_0 は鏡面反射と呼ばれるものである。ロッド沿の強度分布を調べるためには視斜角や入射方位を変えてエバルト球を動かし、ロッドとの交点を移動させて回折強度を測定すれば良い⁶⁾。視斜角変化法による Si(111) 7×7 構造の (00) ロッド上の回折強度の測定は一宮によって行われている¹⁶⁾。

通常の RHEED 図形観察はガラス製の蛍光板の裏側、即ち図 2 の N 位置から行われる。逆格子ロッド R_0, R_1, R_2 および R_3 は等しい間隔で並んでいるが、それらの回折斑点 S_0, S_1, S_2 および S_3 は N 位置から見ると異った間隔で配列している。それらの間隔はシャドーエッジへ近づく程広がる。これは RHEED の反射の幾何学から来るもので、逆格子は零次のラウエゾーンへ近づく程大きな拡大率で回折図形へ投影される。この性質を利用すると逆格子の微細な構造を高い分解能で調べることが可能である⁶⁾。Lent と Cohen は GaAs MBE 中の鏡面反射の垂直方向の伸びから二次元成長層の島の大きさを見積った⁷⁾。

他方、LEED のように逆格子をそのままの形で見た場合には、球面蛍光板をエバルト球と相似の幾何学的関係になるようにして、その上に映った RHEED 図形を逆格子ロッドに平行な方向から眺めれば良い。井野⁶⁾は球面蛍光板と鏡を使った巧妙な光学系を製作し、図 2 の I 位置から RHEED 図形を見ることにより、LEED 図形に似た RHEED 図形の観察に成功した。

2.2.2 無秩序相からの散漫散乱

多くの表面超構造は温度を上げると 1×1 の無秩序構造へ可逆的に相転移を行う。Si(111) 表面の $7 \times 7 \leftrightarrow 1 \times 1$ 変態や Ge(111) 表面の $2 \times 8 \leftrightarrow 1 \times 1$ 変態が例として挙げられる。昇温すると回折斑点の強度は Debye-Waller 因子だけ減衰するのに対して、バックグラウンドは温度散漫散乱によりその強度を増大するために、高温状態では回折斑点の S/N 比は悪化する。試料からの黒体輻射が著しくなると蛍光板上の回折斑点の S/N 比は一層悪くなり、変化をつかまえることが難しくなる。しかし、RHEED では明るい、良く絞られた入射光束を利用出来るので、S/N 比の悪化にもかかわらずかなり高い温度まで観察が可能である。

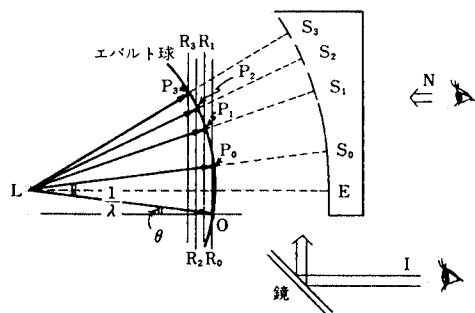


図 2 RHEED のエバルト作図。

井野は高温の Si (111) 表面の RHEED 観察を行い、830°C での 7×7 から 1×1 構造への転移に伴って $(1/3, 1/3)$ および $(2/3, 2/3)$ 位置を中心とする散漫散乱が新たに出現することを見いだしている⁶⁾。Ge (111) の 2×8 構造は、もっと低い温度の 240°C で 1×1 構造へ転移する。この場合も散漫散乱が現われるが、Si (111) のものと異ってそれは $(0, 1/2)$, $(1/2, 0)$, $(1/2, 1/2)$ 位置を中心とし、極大が2つに分裂したような微細構造を示す¹⁷⁾。これらの散漫散乱は RHEED を用いて初めて見いだされたものである。

坂本と金森¹⁸⁾は格子ガス模型のモンテカルロ計算を行い、近隣の吸着原子同士の相互作用を適切に選ぶことにより、Si (111) 1×1 と Ge (111) 1×1 表面の散漫散乱の特徴を再現出来ることを示した。これは表面での原子間の相互作用を明らかにする大変興味ある研究である。

2.2.3 吸着・蒸着による表面超構造形成

結晶表面へ他の物質を吸着あるいは蒸着すると、下地との相互作用により大抵の場合、超構造が形成される。これまでにいろいろな組み合わせで研究がなされ、現在では膨大な数のデータが得られている¹⁹⁾。

表面に特有な構造現象として表面再構成がある。表面再構成が何故起るか起因を探ることは、表面科学の重要な研究課題である。Si (111) と Ge (111) 表面の 7×7 と 2×8 超構造は代表的な表面構成例である。これらの表面再構成の起因を考える際に指針となる実験事実が Sn/Ge (111) と Ge/Si (111) 表面の RHEED 観察^{20, 21, 22)} から得られている。それは、(1) Ge (111) 表面への Sn 蒸着によって超構造の周期が $2 \times 8 \rightarrow 7 \times 7 \rightarrow 5 \times 5$ と変ること、(2) Si (111) 表面への Ge 蒸着によって超構造の周期が $7 \times 7 \rightarrow 5 \times 5 \rightarrow 7 \times 7 \rightarrow 2 \times 8$ と変化することである。これらの系統的な変化は Si と Ge と Sn の原子径の違いのために表面層へ導入された歪みを考えると定性的に理解出来るので、Si (111) や Ge (111) 表面再構成においても表面層の歪みエネルギーが重要な役割を担っているように見える。

2.3 RHEED の動力学的強度の計算

1 個の原子による高速電子の散乱は一次のボルン近似で扱うことが出来るが、RHEED では高速電子を表面へすれすれに入射させるので電子が例えば 1 原子層分だけ内部へ侵入するためには、数 10 個の表面原子を横切らなければならない。従って RHEED の回折強度をまともに解析しようとする場合には、多重散乱を考慮した動力学的強度計算が不可欠となる。

RHEED の動力学的強度計算法としては Maksym と Beeby²³⁾ によるものと一宮²⁴⁾ によるものがあり、それぞれの計算法に基づいたプログラムがライブラリー化さ

れ利用者に公開されている²⁵⁾。

その2つの方法ではまず結晶を表面に平行な層に分ける。各層内で原子は二次元的に周期配列しているので、層内のポテンシャルは二次元の逆格子ベクトルを使ってフーリエ級数へ展開出来る。ポテンシャルのフーリエ係数は構造模型から計算されるもので深さの関数である。次に模型のポテンシャルを使って Schrödinger 方程式を解き、各層での回折波毎の透過係数と反射係数を求める。そしてそれらを順次掛け合せることにより結晶表面からの反射係数を求める。Maksym と Beeby は各層を表面に平行な薄いスライスに分割し、スライス厚を積分きざみとした数値積分により、一宮は各スライスでの固有値問題として Schrödinger 方程式を解いている。このように2つの方法は基本的には同じである。最近、収束性を改善した別種の計算法も提案された²⁶⁾。

2.4 RHEED の走査像

マイクロビーム化した RHEED の入射ビームを試料表面上で二次元的に走査しながら蛍光板上の回折斑点の強度を測定し、それを走査に同期させてブラウン管上に表示させると暗視野像が得られる。日立の市川ら²⁷⁾は電界放射型電子銃を使って 20 nm のビーム径の入射ビームを作り、Si (111) 7×7 表面や Au を蒸着した Si (111) 表面を試料として、らせん転位やステップやドメイン構造のコントラストを示す RHEED 走査像を初めて得た。

2.5 励起源としての RHEED の利用

RHEED 実験に用いられる高速の電子は表面原子をイオン化するのに十分な運動エネルギーを持っているので結晶表面へ入射されると、あるものは表面原子をイオン化して非弾性散乱される。イオン化された原子は特性 X 線あるいはオージェ電子を放出して安定な状態へ戻るので、RHEED 観察中に発生する X 線や二次電子を分光することにより、RHEED で構造を調べている場所の組成を知ることが出来る。井野らは発生した特性 X 線を表面にすれすれに臨界角程度の小さい角で取り出して計測すると、表面感度が著しく増大する現象を見いだした²⁸⁾。その感度は表面元素分析の標準的方法であるオージェ電子分光と略同じ程度であり、その高い検出感度を利用して、Si (111) 表面への Ag の吸着・脱離特性の測定²⁹⁾を行っている。

特性 X 線やオージェ電子の発生量はイオン化された原子の数に比例するので、原子位置での高速電子の波動場が強ければ強い程、特性 X 線やオージェ電子の強度が大きくなる。堀尾と一宮は RHEED の回折条件をいろいろと変えて測定した Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R 30°-Ag 表面からのオージェ信号特性を解析することにより、表面の原子配列を調べた³⁰⁾。

3. LEED の最近の発展

RHEED が表面構造の研究に応用され、プローブとしての機能の素晴らしさが認識されるようになったのはそう古いことでない。他方、LEED は Lander ら³¹⁾の LEED 光学系の改良が普及の契機となり、1960 年代から表面構造形成の観察、更には表面構造の解析へ応用され、現在では膨大な数の研究が集積されている。表面構造の動力学的解析例もかなりの数に達しており、その中の幾つかの結果が文献 19) に示されている。

LEED を使って表面構造の解析を行う場合、各反射の I-V 特性を測定することになる。RHEED の場合、ロッド上の回折強度分布の測定には、試料あるいは電子銃を機械的に動かして視斜角を変化させる必要がある。

RHEED のエバルト球の半径は逆格子ロッド間隔に比べると格段に大きいので、試料の角度設定の誤差は、回折条件を大きく変える。エバルト球の小さな LEED は RHEED に比べると、角度誤差が効き難いことと、幾何学的条件を一定にしたまま加速電圧を変えるだけで I-V 特性の測定が出来る利点を持っている。最近では、加速電圧を変えながら蛍光板上の LEED 図形を TV カメラで撮影し、その映像信号を処理して一ぺんに多数の回折斑点の I-V 特性を求めるといふ、大幅に測定時間を短縮する能率的なやり方が開発されている¹⁹⁾。試料表面の汚れが進まないうちに測定が終了することはデータの信頼性の点から大変重要なことなので、このやり方は今後、一般的なものになるであろう。

構造解析は測定された I-V 特性を良く説明出来る構造模型を捜すことで進められる。原子との相互作用が強い低速電子では、1 個の原子からの散乱波を表現するにも 1 次のボルン近似の平面波ではなく、部分波展開の球面波の重ね合わせが使われる。構造模型から I-V 特性を計算する際には結晶を表面に平行な層に分け、先ず層内、次に層間での電子の多重散乱が考慮されるが、計算にはいろいろと異なったやり方が試みられた。計算は大規模で複雑なものであるが、最近では計算のプログラム^{31,32)}が提供されているので構造解析は以前程大変な仕事ではなくなった^{33,34)}。

構造模型の最適化を進めるに当って、模型の構造パラメーターを変える毎に大規模な I-V 特性の計算の繰り返しが必要ということは、構造解析を実行する際の大きな障害である。Pendry らは出発点としての模型が的を得ていれば、最適化の際に必要な I-V 特性の計算は、簡単な摂動計算で済むことを示した³⁵⁾。また、構造模型の信頼性は測定と計算の I-V 特性の一致の具合で示されるが、その一致具合を数量的に表す R-因子の提案を

行っている³⁶⁾。

LEED はこれまで、一般的にバックグラウンドが低い長範囲に良く秩序化した表面構造の解析へ適用されている。もしも吸着原子同士の配列に短範囲秩序しか無い場合には、回折斑点以外の場所に散漫散乱が現われる。Pendry らは LEED の散漫散乱の測定から短範囲秩序の解析が可能であることを示し³⁷⁾、この方法を diffuse LEED と名付けた。

図 1 の LEED の幾何学から分かるように、試料表面へ垂直に入射ビームが入る LEED では原点の回りの逆格子ロッド配列を真上から見ることになる。表面相転移に伴う逆格子の変化を連続して観察する場合、これは大変便利な性質である。結晶下地上へ希ガス等を凝縮させた時に起る、膜厚に関係したエピタキシー層の方位回転や整合・不整合転移の重要な研究^{38,39)}が LEED を使って行われた。

試料表面に相向って真近に蛍光板が置かれる通常の LEED 装置では黒体輻射が著しくなる高温状態の観察は苦手である。McRae と Malic は二次元検出器を蛍光板の代りに用いた新型の LEED 装置を製作し、融点近くの高い温度で起る Ge (111) 表面の無秩序化現象を調べた⁴⁰⁾。

表面の場所に関係した情報を得るためには、電磁レンズを用いて LEED の回折ビームを結像すれば良い。これは低エネルギー反射電子顕微鏡法 (LEERM)¹⁹⁾ と呼ばれるもので、その像は表面の状態に敏感なので注目されている。

4. おわりに

先人の努力のおかげで今や LEED や RHEED の回折実験を行うことはそれ程難しいことで無くなった。得られた回折図形は表面に関する様々な、膨大な情報を抱えているにもかかわらず通常、我々はその一部しか利用していない。まだまだ解析に値する情報が、例えば強度に関係した情報がほとんど手付かずのまま残されている訳である。

LEED や RHEED の動力学的回折強度の計算は大規模で、人手と経費を要すると考えられていたもので、必要にせまられた限られた研究者でのみ行われてきた。ワークステーションの性能の向上と低価格化により、手元でかなり大規模な計算を計算負担金を考えずに実行出来るようになりつつある。動力学的な回折強度計算もその内机上のワークステーションでライブラリー化したプログラムを使って気楽に実行出来るようになるだろう。その時には表面電子回折に新しい別な局面が開けるであろう。期待する次第である。

この小文の内容は、随分 RHEED に片寄ったものになってしまった。これはひとえに著者の不勉強によるものである。LEED と RHEED は表面の構造の相補的研究手法であり、最近における両者の発展は目ざましいものであったことを強調して終りにしたい。

文 献

- 1) C. Davisson and L. H. Germer: *Phys. Rev.* **30**, 705 (1927).
- 2) R. E. Schlier and H. E. Farnsworth: *J. Chem. Phys.* **30** 917 (1957).
- 3) J. J. Lander, J. Morrison and F. C. Unterwald: *Rev. Sci. Instrum.* **33**, 782 (1962).
- 4) A. Y. Cho: *J. Appl. Phys.* **42**, 2074 (1971).
- 5) J. F. Menadue: *Acta Cryst. A* **28**, 1 (1972).
- 6) S. Ino: *Jpn. J. Appl. Phys.* **16**, 891 (1977).
- 7) C. S. Lent and P. I. Cohen: *Phys. Rev. B* **33**, 8329 (1986).
- 8) J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson and N. Norton: *Appl. Phys. A* **31**, 1 (1983).
- 9) J. M. Van Hove, C. S. Lent, P. R. Pukite and P. I. Cohen: *J. Vac. Sci. Technol. B* **1**, 741 (1983).
- 10) T. Sakamoto, N. J. Kawai, T. Nakagawa, K. Ohta and T. Kojima: *Appl. Phys. Lett.* **47**, 617 (1985).
- 11) W. F. Egelhoff and I. Jacob: *Phys. Rev. Lett.* **62**, 921 (1989).
- 12) T. Sakamoto, T. Kawamura and G. Hashiguchi: *Appl. Phys. Lett.* **48**, 1612 (1986).
- 13) S. Clarke and D. D. Vedensky: *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2235 (1987).
- 14) 川村隆明: *日本結晶学会誌* **28**, 209 (1986).
- 15) T. Ichikawa and S. Ino: *Jpn. J. Appl. Phys.* **17**, 1675 (1978).
- 16) A. Ichimiya: *Surf. Sci.* **192**, L 893 (1987).
- 17) T. Ichikawa and S. Ino: *Solid State Commun.* **34**, 349 (1980).
- 18) Y. Sakamoto and J. Kanamori: *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 1512 (1989).
- 19) 小間 篤, 八木克道, 塚田 捷, 青野正和編: “表面物性工学ハンドブック”(丸善, 1987) p. 123.
- 20) T. Ichikawa and S. Ino: *Surf. Sci.* **105**, 395 (1981).
- 21) T. Ichikawa and S. Ino: *Surf. Sci.* **136**, 267 (1984).
- 22) K. Fukutani, H. Daimon and S. Ino: (to be published.)
- 23) P. A. Maksym and J. L. Beeby: *Surf. Sci.* **110**, 423 (1981).
- 24) A. Ichimiya: *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, 176 (1983).
- 25) 川村隆明, 一宮彪彦: 私信.
- 26) T. C. Zhao, H. C. Poon and S. Y. Tong: *Phys. Rev. B* **38**, 1172 (1988).
- 27) M. Ichikawa, T. Doi, M. Ichihashi and K. Hayakawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, 913 (1984).
- 28) S. Hasegawa, S. Ino, Y. Yamamoto and H. Daimon: *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L 387 (1985).
- 29) S. Hasegawa, H. Daimon and S. Ino: *Surf. Sci.* **186**, 138 (1987).
- 30) Y. Horio and A. Ichimiya: *Surf. Sci.* **164**, 589 (1985).
- 31) J. B. Pendry: “Low Energy Electron Diffraction” (Academic Press, London, 1974).
- 32) M. A. Van Hove and S. Y. Tong: “Surface Crystallography by LEED” (Springer, Berlin, 1979).
- 33) W. Hösler and W. Moritz: *Surf. Sci.* **175**, 63 (1986).
- 34) H. Huang, C. M. Wei, H. Li, B. P. Tonner and S. Y. Tong: *Phys. Rev. Lett.* **62**, 559 (1989).
- 35) P. J. Rous, J. B. Pendry, D. K. Saldin, K. Heinz, K. Müller and N. Bickel: *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2951 (1986).
- 36) J. B. Pendry: *J. Phys. C* **13**, 937 (1980).
- 37) D. K. Saldin, J. B. Pendry, M. A. Van Hove and G. A. Somorjai: *Phys. Rev. B* **31**, 1216 (1985).
- 38) S. C. Fain, C. G. Shaw and M. D. Chinn: *Phys. Rev. B* **21**, 4170 (1980).
- 39) M. Jaubert, A. Glackant, M. Bienfait and G. Boato: *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1679 (1981).
- 40) E. G. MacRae and R. A. Malic: *Phys. Rev. B* **38**, 13163 (1988).