

熱散漫散乱パターン解析による表面構造の研究[†]

虬川匡司・Ching-Ming Wei*・花野太一・河野省三

東北大学科学計測研究所 ☎ 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

*Institute of Physics, Academia Sinica, Nankang, Taipei, Taiwan 11529, Republic of China

(1999 年 6 月 5 日受付 ; 1999 年 6 月 29 日掲載決定)

Surface Structural Study by Patterson Analysis of Thermal Diffuse Scattering

Tadashi ABUKAWA, Ching-Ming Wei*, Taichi HANANO and Shozo KONO

Research Institute for Scientific Measurements, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aobaku, Sendai, Miyagi 980-8577

*Institute of Physics, Academia Sinica, Nankang, Taipei, Taiwan 11529, Republic of China

(Received June 5, 1999 ; Accepted June 29, 1999)

A new direct structural analysis method, which is based on the vibrational correlation between the nearest neighbor atoms in crystal, is presented. A very simple oscillation has been observed in the three-dimensional data-set of electron thermal diffuse scattering in a low-to-medium energy range from a Si(001) 2×1 surface. The observed oscillation has been attributed to the coherent diffraction among the nearest neighbor atoms, in which the vibrational correlation is very large. We demonstrate that nearest neighbor pairs of Si(001) 2×1 dimer structure are directly reconstructed by using the Patterson analysis of the observed patterns. The present method is a promising new tool for determining surface structures.

1. はじめに

表面構造, すなわち表面の原子配列は, 表面物性の基礎であることは言うまでも無い。したがって, 真先に明らかにされるべきものであるが, 正しい表面構造モデルが提案されるまでには様々な手法による研究が必要であり, 構造が最終的に確定するまでには何年もかかってしまう。表面構造の研究に時間と人手がかかり過ぎては, 表面物性研究の目的であるべき「役に立つ表面」, 「新しい表面機能」の研究にはなかなか行き着かない。表面構造決定に時間がかかるのは, バルクのようにルーチ的に適用できる解析手法がなく, 特に解析初期段階において妥当なスタートモデルを明確に与えてくれる手法が少ないことが一因である。ほとんどの表面構造解析手法は, 仮定した構造モデルが妥当なものかどうかの判断は与えてくれるが, 最初のモデルは研究者が様々な実験事実を基に構築しなければならない。つまり, 研究者のセンス

や, 運が構造決定を左右することになる。近年, 光電子ホログラフィー等^{1~6)}の, 表面原子配列を直ちに実空間像として再生できる直接的な手法が注目されているのは, 実験結果から客観的に, 妥当な初期モデルが得られる可能性があるからである。いわば, 直接的な構造解析法とは原子配列を目で「見える」形に再現できる手法と表現できる。

2. 直接的構造解析法

直接的構造解析法の根本は, 「運動学的な理論に従う回折現象を拾い上げてフーリエ変換によって構造情報を導く」という伝統的な手法に基づいている。光電子ホログラフィーでは, ある原子から放出された光電子を参照波(球面波)と考えて, それと周りの原子で散乱された1回散乱波による干渉縞(回折パターン)をホログラムと考える。観測したパターン(ホログラム)をフーリエ変換することで, 光電子放出原子の周囲の原子配列が再生できるというのが光電子放出ホログラフィーである。類似の手法として, 散漫LEEDホログラフィー^{4, 5)}, Kikuchi電子ホログラフィー^{6, 7)}等がある。最近では, 原

[†] 第18回表面科学講演大会(1998年12月1日~12月3日)にて発表

E-mail: abukawa@rism.tohoku.ac.jp

子散乱因子の大きな異方性（参照波や散乱波が単純な球面波にならない）や強い多重散乱の悪影響を少なくする技術^{2, 3)}も開発されてきたが、未だ開発途上の手法である。表面 EXAFS 法⁴⁾も一種の直接法であるが、一般的には近接結合長しかわからないので、具体的な初期モデルを構築できるまでの情報を得ることは難しい。放射光を使った表面 X 線回折⁵⁾や、極薄膜試料による TED¹⁰⁾におけるパターン解析は、まさに運動学的な手法を表面に適用した直接法である。通常は、原子の相対座標を表面に2次元的に投影したパターン図形が得られる。2次元的な情報に限られるが、初期モデルの構築に大きく貢献する。

本研究で紹介する手法は、低速から中速電子回折において発生する熱散漫散乱パターンをフーリエ変換（パターン解析）することによって、表面を構成する近接原子ペアの座標を3次元的に再生する直接的手法である¹¹⁾。その原理は、近接原子間の熱振動相関によって発生する回折が運動学的に記述できることに基づいている。以後この手法を振動相関熱散漫散乱法と呼ぶことにする。

3. 振動相関熱散漫散乱法

3.1 原理

回折現象における熱振動の効果は、単純にはデバイ・ワラー因子によって記述される^{12, 13)}。Fig. 1 は、単色化された X 線や電子線が結晶で弾性散乱される場合の強度分布の模式図である。ブラッグピークは、熱振動の効果により散乱角の増加と共に減少する。一方、熱振動によって干渉性を失った散乱成分が、熱散漫散乱 (TDS) として現れる。もし結晶中の原子がお互い無関係に振動していれば、熱散漫散乱は散乱角に対して滑らかに変化するように、ところが Fig. 2 (a) に示すように、

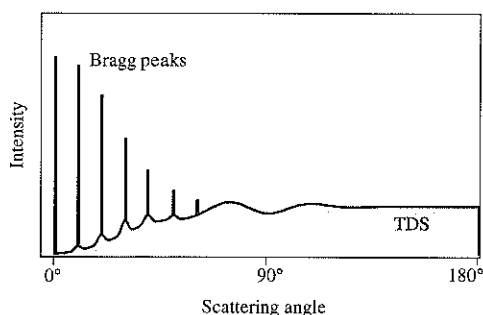


Fig. 1 Schematic illustration of the angular distribution for elastically scattered X-ray or electron by a perfect crystal at a finite temperature. Thermal diffuse scattering (TDS) part is shaded.

結晶中の原子は互いに結合しているために近接した原子と関連性をもって振動している。つまり、近傍の原子間の振動には相関があり、原子間の相対的な振動は離れた原子間のものよりも小さくなる。そして、入射電子の可干渉長のサイズで考えた時よりも、小さなクラスターを考えた時の方が相対振動が小さくなる。そのため熱散漫散乱として、相関が及ぶ程度の小さなクラスターによるブラッグ散乱が現れることが知られている^{12, 13)}。すなわち Fig. 1 に示したようにシャープなブラッグピークの裾に散漫なピークが形成される。熱散漫散乱という言葉は、しばしば、この散漫なブラッグピークを表す意味で使われることがある。実際に、どの程度の振動相関があるかを示すために、Fig. 2 (b) に原子間距離の開数として 300 K での Si 原子の平均自乗相対変位 (MSRD) を示す。計算は、Sevillano らの式¹⁴⁾を用いデバイモデルを仮定して行った。図には、相関がない場合の値（無限遠での極限值）も示しているが、遠い方から原子間距離が 5 Å までは、原子間距離の減少と共に MSRD がゆっくり減少している。それに対し、5 Å 以下では原子間距離と共に MSRD が急激に減少しているのがわかる。特に、Si の最近接原子間距離 2.35 Å と第 2 近接原子間距離 3.84 Å に注目すると、最近接原子間の振動相関が飛び抜けて大きいことがわかる。この大きな相関は、最近接原子が直接

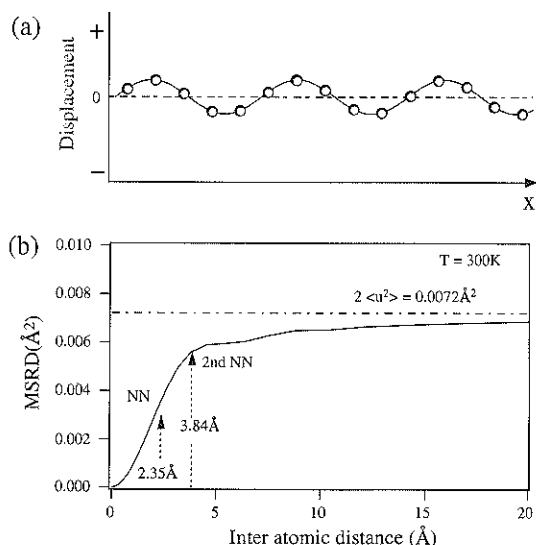


Fig. 2 (a) An illustration of the atomic vibration as an elastic wave in the one-dimensional crystal. (b) Mean square relative displacement (MSRD) for bulk Si atoms at 300 K as a function of the inter atomic distance, in which the vibrational correlation was considered by Debye model. The horizontal dotted-broken line indicates MSRD without the correlation.

結合していることを考えれば、理解できる。

それでは、最近接原子の相関は、どのような形で熱散漫散乱中に観測されるのであろうか。前述したように相関の効果は、相関が及ぶ範囲のクラスターによるブラッグ散乱とみなせる。つまり最近接原子ペアによるブラッグ散乱と考えられる。2つの原子の座標をそれぞれ r_1 , r_2 とした時、その強度 I は、運動学的な記述では

$$I(s) = |f(\theta)e^{is \cdot r_1} + (\theta)e^{is \cdot r_2}|^2 \\ = 2|f(\theta)|^2[1 + \cos[s \cdot (r_2 - r_1)]] \quad (1)$$

と表される。 $s(=k-k_i)$ は散乱ベクトルであり、 k_i は入射波数ベクトル、 k は出射波数ベクトル、 f は原子散乱因子、 θ は散乱角である。この式は、 $(r_2 - r_1)$ に対して平行な方向に振動する干渉縞を表している。つまり、逆格子空間では、シャープな逆格子点(ロッド)の間にゆっくり振動する波として観測されるはずである。著者らの知る限り、最近接原子間の振動相関に注目して熱散漫散乱を観察した例は、X線回折においても電子回折においてもなく、筆者らの研究¹¹⁾が初めてである。

3.2 パターソン解析

強度が(1)式のように運動学的な記述で表されるならば、X線回折と同様にパターソン関数を計算できる。パターソン関数 $P(R)$ は、強度のフーリエ変換の絶対値、

$$P(R) = \left| \int I(s) e^{is \cdot R} ds \right| \quad (2)$$

で表される。ペア原子による散乱強度の(1)式を(2)式に代入すると、 $P(R)$ は、 $R=0$ と $R=\pm(r_2 - r_1)$ にピークを持つ関数になり、ペア原子の相対的な座標が描き出されることがわかる。原子ペアが多数ある場合は、それぞれの相対的な座標が、パターソン関数に現れる。

もし、表面の近接原子ペアの相対座標がパターソン関数に3次的に描き出されるならば、初期モデルの構築における任意性は著しく制限され、ほぼ直接的にモデルの構築が可能になると思われる。

ただし、以上の議論は、あくまでも運動学的な立場での議論である。通常の電子回折では、動力学的な効果が大きく、パターソン解析などは役に立たないことが知られている。後述するように、振動相関熱散漫散乱では、最近接原子間の散乱が支配的になるために、運動学的な記述が成り立っている。

4. 実験とデータ処理

本研究では、構造が良く調べられているSi(001)2×1ダイマー表面¹²⁾に振動相関熱散漫散乱を適用し、その評価を行った。実験は、低速から中速の電子線による電子回折で行い、熱散漫散乱の強度分布を測定した。熱散漫散乱を測定するためには、プラズモン損失等による2次電子をなるべく排除して、準弾性散乱電子の角度分布を測定しなければならない(フォノンによる非弾性散乱を含むことを強調するため準弾性散乱電子と呼ぶことにする)。また、2次電子の排除によって、いわゆる電子の平均自由行程が適用可能になり、高い表面感度も保証される。Fig. 3に実験装置の模式図を示す¹⁰⁾。到達真空度 1×10^{-10} Torrの超高真空槽の上部に、走査電子顕微鏡として使用可能な μ ビーム電子銃が備わっており、試料は真空槽の中央に位置する。試料の真下には、反射高速電子回折用のスクリーンがある。真空槽内の試料のレベルには、開き角 74° の円錐状の検出角を持つ阻止電場型の2次元表示電子エネルギーアナライザー(RFDA)が備わっている。RFDAは、3枚の同心球グリッドとの2

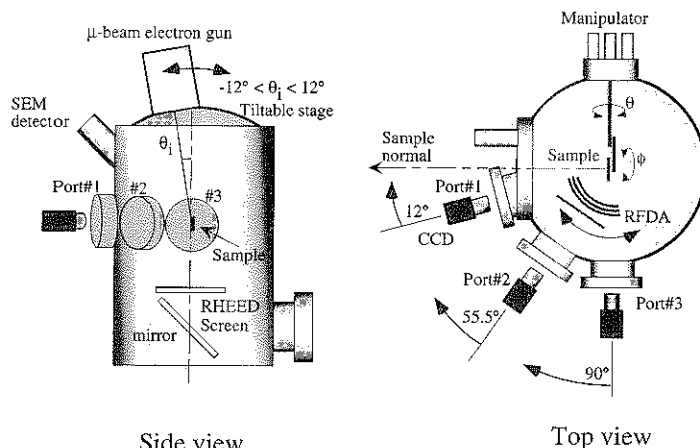


Fig. 3 Schematic illustrations of the apparatus.

段のMCP (ϕ 75 mm) と蛍光スクリーンからなっており、観測可能領域を広げるために試料を中心として水平に回転できるゴニオメーターに装着してある。真空槽には、RFDAのスクリーン観測用に3つの覗き窓があり、RFDAの回転位置に対応して何れかの覗き窓からCCDビデオカメラで観察する。試料は、面精度の高いSi(001)ウェハー¹⁷⁾を $25 \times 3.5 \times 0.35$ mm³に切り出したもので、5軸のマニピュレーターに装着してある。試料は大気中で化学的な清浄化を行った後、超高真空中で1250°C、5秒間のフラッシングと1000°C、数十分のアニールを行い、清浄なシングルドメインのSi(001)2×1表面を作成した¹⁷⁾。シングルドメインの比率は約5対1で、清浄なSi(001)2×1表面に特有のストリークもRHEEDで観測された。Fig. 4 (a) にSi(001)2×1表面のダイマー構造モデルを示す。清浄表面のSiダイマーは、傾いて非対称になっていることが知られているが、簡単のために対称ダイマーモデルを示した。Fig. 4 (b) は、本研究での実験配置を示す。電子線は、表面感度を高めるため、表面から10°の入射角で入射し、RFDAはほぼ試料面の鉛直方向(12°傾いている)に配置した。

Fig. 5 は、Si(001)2×1表面に1000 eVの電子を入射した時の散乱電子スペクトルである。Fig. 4 (b) に示した配置で測定したものであり、ハイパス型であるRFDAの阻止電圧(V_R)を走査して測定した強度を V_R で微分することによってスペクトルを得ている。1000 eVにあるピークが準弾性散乱を含む弾性散乱ピークであり、987 eVにあるのが表面プラズモンによる損失ピークである。このように本研究で使用したRFDAは、準弾性散乱ピークとプラズモン損失ピークを十分に分解できる分解能を持っている。実際の振動相関熱散漫散乱の測定では、準弾性散乱ピークとプラズモン損失ピークの間の谷間の

位置に V_R を設定して、準弾性散乱ピークのみ強度分布を測定している。以上のようにして、ある入射電子波数 k と入射方位に $\hat{k}_i$ に関して、放出方位 $\hat{k}$ の関数としての熱散漫散乱の強度がRFDAのスクリーン上に2次元的に映し出される。

パターン関数の実空間精度を高めるためには、強度分布を、 s に関してなるべく広い範囲で測定する必要がある。RFDAの検出範囲は一定なので、散乱ベクトル s の範囲を稼ぐためには、波数、すなわち入射電子のエネルギーを走査することになる。本研究では、 $k=6.6$ から10.6 auの間を0.2 au刻みで走査し、21枚の2次元散乱強度を測定した(エネルギーでは593 eVから1529 eVに対応する)。その21枚のデータから3次元的なデータ、 $I_k(k, \hat{k})$ を構築した。このとき、それぞれのエネルギーで得られた2次元散乱強度の平均値が、すべてのエネ

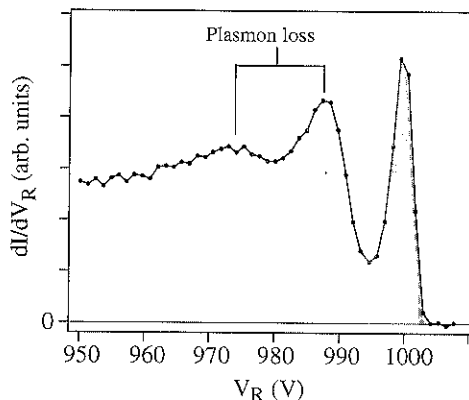


Fig. 5 A typical energy distribution curve of electrons scattered from the Si(001)2×1 surface as measured by the RFDA. A primary electron energy was 1000 eV.

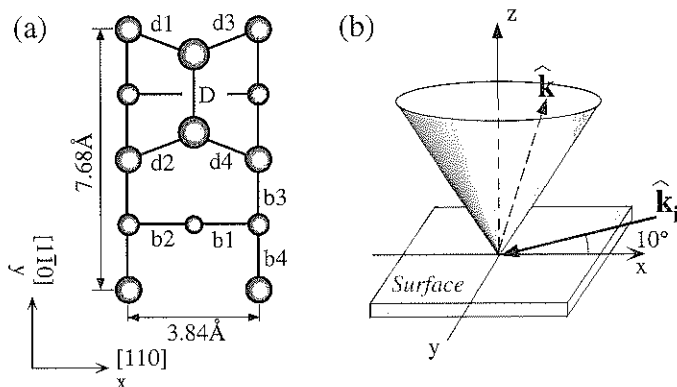


Fig. 4 (a) Symmetric dimer model of the Si(001)2×1 surface with the nearest neighbor pairs labeled. (b) The experimental geometry of the incident electron, sample and the RFDA's detection area.

ルギーで一定になるように強度の規格化を行った。

(1) 式において、パターン関数に必要な成分は s に関して振動する成分である。DC 成分や非常にゆっくりした振動は、フーリエ変換時の終端問題によりノイズやゴーストを引き起こすため、予め取り除いたほうが良い。また、RFDA のような 2 次元表示型アナライザーでは、検出面内の感度ムラを考慮する必要がある。これらを同時に取り除くために文献 6 の手法に従って、バックグラウンドの作成と強度の規格化を行った。この手法では、3 次元データの中から、ある検出方向 $\hat{k}$ (アナライザーの 1 点) に対する波数 k 方向 (つまりエネルギー方向) の 1 次元強度曲線 $I_{\hat{k},k}(k)$ を取り出す。この 1 次元強度曲線に注目する限り、検出面の感度ムラによる影響は考えなくても良い。次に、この曲線を滑らかな関数 (2 次関数) でフィッティングしてゆっくりとした振動を含む DC 成分を近似する。これをバックグラウンド曲線 $B_{\hat{k},k}(k)$ とし、次式で定義される 1 次元規格化振動曲線 χ を得る。

$$\chi_{\hat{k},k}(k) = \frac{I_{\hat{k},k}(k)}{B_{\hat{k},k}(k)} - 1 \quad (3)$$

このとき曲線に現れるスパイクを取り除くことで、強いブラッグスポットの影響を軽減させる。このようにして得られる 1 次元規格化振動曲線をすべての検出方向 $\hat{k}$ について求めて、再び組み直すことで 3 次元の規格化振動

$\chi_{\hat{k}}(k, \hat{k})$ が得られる。この χ を s の関数に書き直して (2) 式の $I(s)$ の替りに代入すれば、パターン関数が得られる (ただし、DC 成分を取り除いているので、通常のパターン関数とは異なり原点にピークは生じない)。

5. 実験結果とパターン解析

本実験配置では、1 つの入射方位 $\hat{k}_i$ ごとに、1 つの 3 次元規格化振動 $\chi_{\hat{k}}(k, \hat{k})$ が得られる。Fig. 6 に、入射角 10° で Si(001) 2×1 表面の $[110]$ 方位から電子を入射した時に得られた $\chi_{\hat{k}}(k, \hat{k})$ を示す。Fig. 6 (a) は、3 次元 χ の $\hat{k}_y = 0.0$ での断面であり、Fig. 6 (b) は $k = 7.2$ au (706 eV) での断面である。Fig. 6 (b) では、RFDA の円形スクリーンの形にデータが得られていることがわかる。y 軸が表面のダイマーボンドに平行な方向であり (Fig. 4 (a) 参照)、電子線は、x 軸にほぼ平行に右側から入射している。Fig. 6 (b) の左側に並んでいる小さな白点は、ブラッグスポットの名残りである。しかし、円形のデータ領域にくっきりと映し出されているのは、上下に走る太い縞模様である。この縞が、式 (1) で表される最近接原子ペアによる回折パターンであると考えられる。Fig. 6 (a) にも、縞模様が観測されており、3 次元的には強弱が交互に積み重なった層状の強度分布になっていることがわかる。この強度分布が、Si(001) 2×1

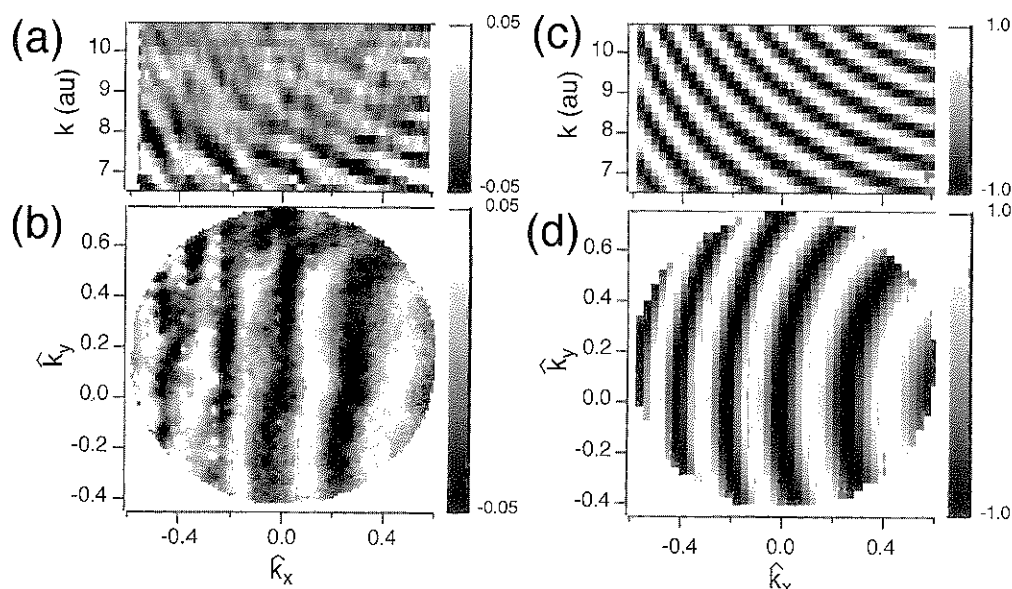


Fig. 6 (a) Cross-section of the experimental χ function at $\hat{k}_y = 0$. (b) Same as (a) but at $k = 7.2$ au. (c) and (d) are the cross-sections of simulated χ function for the nearest neighbor pair of b 1 (see Fig. 4 (a)), corresponding to (a) and (b), respectively.

表面を構成する最近接原子ペアによる物であることを確認するために、式 (1) を用いて強度をシミュレーションし、実験と同様に χ を計算した。Fig. 4 (a) に示したように、対称ダイマーモデルには、表面特有の方向を持つ最近接原子ペアが、ダイマーバックボンド $d1$, $d2$, $d3$, $d4$ で結ばれるものと、ダイマーボンド D で結ばれるものを合わせて5種類存在する。また、バルクを構成する4種類の方位の最近接原子ペアと同じ位置関係を持つ最近接原子ペアが存在する。これらは、バルクのものとは区別できないので、以降では単に「バルクの最近接原子ペア」と記述する。Fig. 4 (a) では、そのバルクの4種類のボンドの方位を示すために、いくつかは $b1$, $b2$, $b3$, $b4$ とラベルを付けたが、特定のボンドを示しているのではない。以上、バルクのペアも合わせて9種類の結合方位の異なった最近接原子ペアが存在する。それぞれにシミュレーションを行ったところ $b1$ で結ばれるバルクの最近接原子ペアが実験をよく再現することがわかった。Fig. 6 (c), (d) に、 $b1$ によるシミュレーション結果を示す。実験と比較すると Fig. 6 (d) の縞の曲率が異なっている以外は、縞の間隔や向きなどは非常によく合っていることがわかる。曲率の違いは、実験には $b1$ 以外の最近接原子ペアの回折も混じっていることが原因である。

Fig. 7 (a) の濃淡図は、Fig. 6 に示した実験データから計算した3次元パターソン関数 $P(R)$ を z 方向に積分して、 x - y 面へ射影したものである。グリッドの間隔は、 $\text{Si}(001)$ 表面の単位格子長 (3.84 Å) の半分である。バルクの最近接ボンドや第2近接ボンドなどは、グリッドの交点に現れるはずである。最も明るい輝点は、グリッドの交点 $(x, y) = (1.92 \text{ Å}, 0 \text{ Å})$ と $(-1.92 \text{ Å}, 0 \text{ Å})$ に現れている。この輝点は、 $b1$ ボンドの相対位置に一致している。また、 $b1$ の輝点の上下にもダイマーバックボンド $d1$, $d2$ に対応する輝点が現れている。濃淡図の右側にダイマーモデルを x - y 面へ投影した図を示す。パターソン関数に現れた原子ペアを太い実線で繋いである。Fig. 7 (b) は、 $y=0 \text{ Å}$ での断面図であり、右側のモデルは、 x - z 面への投影である。 z 軸のグリッド間隔は、 $\text{Si}(001)$ 表面の単原子層厚 (1.36 Å) である。最も明るい輝点は、グリッドの交点に乗っており、 $b1$ に対応していることがわかる。Fig. 7 (c) は $x=1.92 \text{ Å}$ での断面図であり、右側は y - z 面へ投影したモデルである。現れた3つの輝点は、Fig. 7 (a) に現れた3つの輝点の立て断面对応するが、確かに $d1$, $b1$, $d2$ に対応することがわかる。以上のように得られたパターソン関数には、バルク $b1$ とダイマーバックボンド $d1$, $d2$ が3次元的に正しい位置に再現されていることがわかる。この結果

は、最近接原子間の振動相関による表面構造解析が可能であることを示している。

6. 考察

Fig. 7 に示したパターソン関数には、一層下の原子からみた $\text{Si}(001)2 \times 1$ 表面のダイマー原子が明確に描き出された。したがって、この手法は、このままのかたちで表面構造解析に適用可能であるが、より効果的に適用するために、その原理や特徴について考察を加える。

まず第一の大事な特徴は、Fig. 7 のパターソン関数に $\text{Si}(001)2 \times 1$ ダイマー表面の等価でない9種類の最近接原子ペアのうち、3種類しか現れていないことである。少なくともバルクの最近接原子間の振動相関はどれも同じ程度と考えられるので、 $b1$ だけが現れているのは、ボンドによる振動相関の大きさの違いでは説明できない。そこで試料の方位を回転して入射角、出射角を変えた実験を行った結果、散乱ベクトル s に平行なボンドを持った最近接原子ペアがより強く観測され、それと垂直なボンドを持つペアは観測されないということがわかった。例えば、Fig. 6 に示した実験では、電子を右側から入射角 10° で入射し、散乱電子を試料のほぼ真上の方に 74° の開き角で検出したので、検出した散乱ベクトル方向 δ の範囲は、試料法線方向から右へ約 40° 傾いた開き角 37° の円錐を形成する。この方向と Fig. 4 (a) の9種類のボンド方向を比較すると、 $b1$, $d1$, $d2$ はほぼ平行であるが、それ以外は、直角に近くなっている。この s 依存性には、2つの理由があることがわかった。第一の理由は、(3) 式を用いてデータの規格化を行ったことにある。この方法では、エネルギー方向の振動、すなわち s 方向に振動する成分が選択的に取得されるのに対し、エネルギー方向に振動せずに、それに垂直な角度方向にのみ振動するような波は、完全に取り除かれてしまう。(1) 式からわかるように、 s に垂直なボンドを持つ原子ペアによる回折パターンは s 方向に振動しないので、観測できないことになる。第2の理由は、振動の伸縮モードとベンディングモードにおける振動相関の違いである。直接結合した原子ペアの振動を考えた場合、一般に伸縮モードの方がベンディングモードよりも強く相関する。散乱の干渉性を支配するのは散乱ベクトル s に投影した原子振動であるので、 s に平行な原子ペアでは伸縮モードが投影されるために、より強く観測される。以上の2つの理由により、1回の測定では s に平行に近い原子ペアしか見えないことになる。しかし、入射角度、検出角度を変えれば、 s の方向を変えることが可能であり、表面上の任意の原子ペアを検出することが可能である。

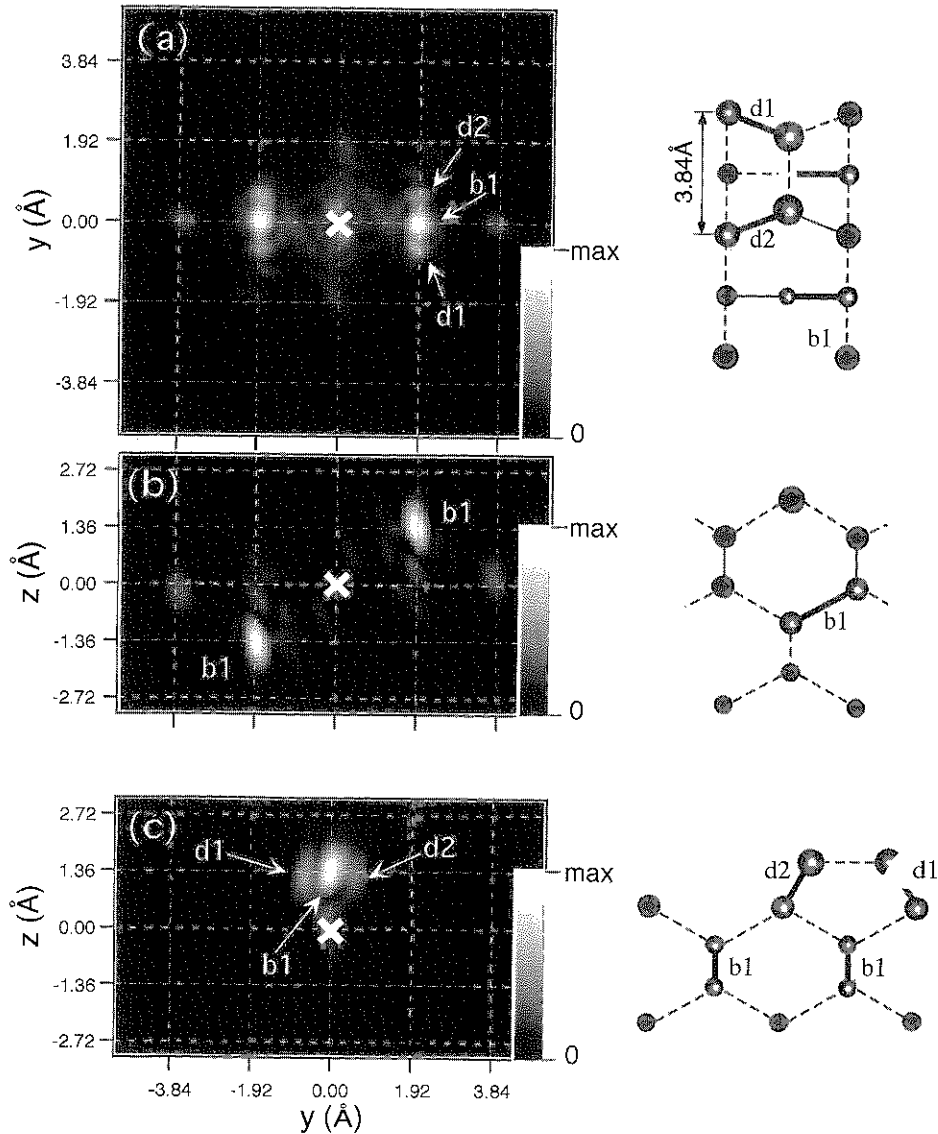


Fig. 7 Patterson function calculated from the experimental χ function in Fig. 6 (a). A projection onto the xy plane. (b) and (c); Cross-sections at $y=0$ and $x=1.92$ Å, respectively. The white cross indicates the origin of the coordinates. Corresponding projections of the dimer model are shown on the right hand side of each image.

次に考察を加えなければならないのは、運動学的な解析が適用できた理由である。X線と違って、このエネルギー領域の電子は、原子によって散乱される断面積が大きいために多重散乱等の動力学的な効果を無視できない。振動相関熱散漫散乱に運動学的な解析が適用できたのは、Fig. 2 (b) に示されているように最近接原子間の振動相関が特に強く、最近接の2個の原子による散乱のみが強く干渉できるからと考えられる。もちろん多重散

乱は生じているが、大部分の多重散乱は最初の2個以外の原子による散乱が介在するため、熱振動によって干渉性を失ってしまう。つまり多重散乱は、最初の散乱の干渉縞を破壊せず、滑らかなバックグラウンドを増加させるに過ぎない。したがって、運動学的な散乱によって発生した干渉縞が観測できると考えられる。

それでは、最近接原子による回折を観測するためには、どのようなエネルギー範囲でどのぐらいの散乱角で測定

したら良いのであろうか? デバイワレー因子が示すように、エネルギーと散乱角が大きすぎる場合は熱振動の効果が散乱に強く反映され、最近接原子間の干渉性も失われるはずである。逆に、エネルギーや散乱角が小さい場合は熱振動の効果が小さくなり、熱散漫散乱の強度そのものが小さくなる。したがって、その中間領域が測定すべき範囲と考えられる。その範囲は、表面原子の熱振動の大きさに依存する(つまり表面の温度にも依存する)が、ブラッグスポット強度から実験的に見積もることができる。すなわち、ブラッグスポットが弱く現れている領域から、消えてなくなる領域をやや越えた範囲を測定すれば良い。原理的には散乱角を選べば、任意のエネルギー領域で最近接原子の回折は観測可能である。LEED 領域ではより後方散乱部分を測定すれば良く、RHEED、TED 領域では前方散乱近傍を測定すれば良い。

最後に、この手法の一般性について議論したい。最近接原子間の強い振動相関は結晶の一般的な性質であるため、この手法は任意の表面に適用可能であると思われる。また、実験手法も電子回折に限らず、X線回折や粒子回折等のブラッグ散乱を検出する手法であれば原理的には観測できるはずである。また本研究では、一般的とはいえない実験装置を使用して振動相関熱散漫散乱を測定したが、弾性散乱ピークを分離できるエネルギー分解能さえあれば、市販のLEEDシステムで測定できると思われる。斜入射によって表面感度を高めるためには、市販のLEEDに加えて、スポット径の小さな電子銃を別に用意すれば良い。LEEDは、最も普及している表面分析装置なので、実現すれば多くの研究者がルーチ的な表面構造解析手法を手にするかもしれない。

7. ま と め

最近接原子間の振動相関によって現れる熱散漫散乱の構造は、Waller¹²⁾によって熱散漫散乱が定式化された時点で予測できる現象であるが、不思議なことに、これまでの長い間見過ごされてきた。それは恐らく、これまでの熱散漫散乱の研究が、主に「ブラッグスポットを観測する時に邪魔になる物」という立場で行われてきたためと思われる。確かに、運動学的な解析が成り立つX線回折では、熱散漫散乱はブラッグスポット以上の情報を持たないので、熱散漫散乱を用いた構造研究に魅力はない。しかし、動力学的効果が著しい電子回折では、運動学的に解析できるという利点のために、熱散漫散乱による構造解析が意味を持つ。また、X線回折の適用が容易ではない表面構造解析を考えたときに、その有効性が発

揮される。本研究で示したように、最近接原子間の振動相関によって生じた回折パターンを、パターン解析することで最近接原子の相対座標を3次元的に再生できる。市販のLEEDシステムで計測できる可能性があり、実現すれば、これまで時間がかかっていた表面構造解析が、急速に進む可能性がある。

謝 辞

貴重なSiウェハーを提供していただいた電子技術総合研究所の坂本統徳博士、坂本邦博博士に感謝申し上げます。本研究の一部は、文部省科学研究費補助金、創成的基礎研究(09NP1201)によるものです。

文 献

- 1) J.J. Barton: Phys. Rev. Lett. **61**, 1356 (1988).
- 2) J.J. Barton: Phys. Rev. Lett. **67**, 3106 (1991).
- 3) S.Y. Tong, H. Huang and C.M. Wei: Phys. Rev. B **46**, 2452 (1992), and references therein.
- 4) D.K. Saldin and P.L. de Andres: Phys. Rev. Lett. **64**, 1270 (1990).
- 5) C.M. Wei, S.Y. Tong, H. Wedler, M.A. Mendez and K. Heinz: Phys. Rev. Lett. **72**, 2434 (1994); K. Heinz and H. Wedler: Surf. Rev. Lett. **1**, 319 (1994).
- 6) C.M. Wei, I.H. Hong and Y.C. Chou: Surf. Rev. Lett. **1**, 335 (1994).
- 7) G.R. Harp, D.K. Saldin and B.P. Tonner: Phys. Rev. Lett. **65**, 1012 (1990).
- 8) P.C. Citrin, P. Eisenberger and R.C. Hewitt: Phys. Rev. Lett. **41**, 309 (1978).
- 9) T. Takahashi, I. Takayama, T. Ishikawa, T. Ohta and S. Kikuta: Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L 272 (1985).
- 10) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi: Surf. Sci. **164**, 367 (1985).
- 11) T. Abukawa, C.M. Wei, T. Hanano and S. Kono: Phys. Rev. Lett. **82**, 335 (1999).
- 12) I. Waller: Z. Phys. **17**, 398 (1923).
- 13) For example, L.V. Azaroff: "Elements of X-ray Crystallography" (McGraw-Hill, New York, 1968).
- 14) E. Seivillano, H. Meuth and J.J. Rehr: Phys. Rev. B **20**, 4908 (1979).
- 15) R. Gunnella, E.L. Bullock, L. Patthey, C.R. Natoli, T. Abukawa, S. Kono and L.S.O. Johansson: Phys. Rev. B **57**, 14739 (1998).
- 16) T. Abukawa, T. Shimatani, M. Kimura, Y. Takakuwa, N. Muramatsu, T. Hanano, T. Goto, W.R.A. Huff and S. Kono: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **88-91**, 533 (1998).
- 17) T. Sakamoto and G. Hashiguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **25**, L 78 (1986).