

表面における RHEED 電子密度

川 村 隆 明

山梨大学教育人間科学部 ☎ 400 8510 山梨県甲府市武田 4 4 37

(2002 年 11 月 29 日受理)

RHEED Electron Density at Crystal Surface

Takaaki KAWAMURA

Department of Mathematics and Physics, University of Yamanashi
4 4 37 Takeda, Kofu, Yamanashi 400 8510

(Received November 29, 2002)

A method for calculating wave functions of RHEED based on a multiple scattering theory is described. Reflection matrix is used, which makes it possible to avoid divergence problem when we take account of evanescent waves as well as absorption effect. The electron density that is the square of the absolute value of RHEED wave function is calculated from Si(100)-c(4 × 2) surface as an example. First the change of electron density with respect to the number of diffracted beams is studied, which shows it is necessary for quantitative analysis to take many beams including evanescent beams. Then the azimuthal dependence is shown. The maximum and minimum positions of the density in the azimuth parallel to dimers are opposite to those in the azimuth normal to dimers. The density also changes as a function of the glancing angle. The maximum density is several times larger than the minimum at the same position from the surface.

1. はじめに

反射電子回折 (RHEED) は表面構造を決める方法として広く用いられている¹⁻⁴⁾。表面から回折されてくる電子線の強度が表面の結晶構造の情報を反映しているためである。この回折強度は応用としても利用されているが、中でも RHEED 強度振動を用いて行った分子線エピタキシー (MBE) 成長時の層状成長のモニターは成長の観測と制御の標準的な方法となっている。RHEED の回折強度ではなく RHEED によって励起される 2 次線であるオージェ電子や蛍光 X 線を入射条件を変化させて測定する方法も古くから行われている。三宅らは RHEED による蛍光 X 線励起強度が電子の入射条件とともに変化することを報告している⁵⁾。また、山中らは $S(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Au 表面に Ag 原子が吸着した場合、および $S(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Ag 表面に Au 原子が吸着した場合の 2 つの表面からの Au 原子と Ag 原子からの蛍光 X 線を RHEED の全反射条件で測定し、各原子の深

さ分布から Ag 原子はいずれの場合にも表面最上層にいることを報告している⁶⁾。一方、堀尾らは RHEED によって励起されるオージェ電子強度が入射条件によって変化することを RHEED の波動場と関係付けて論じている^{7,8)}。いずれの場合も、これら 2 次線の強度が RHEED の入射条件とともに変化する原因は RHEED の結晶内での電子分布 (波動場ともいう) によるものと考えられる。

これまでの RHEED 電子分布の計算は堀尾ら^{7,8)}、Zhao ら⁹⁾によって行われてきたが、電子線に対する吸収や、結晶内で強く減衰するエバネッセント波を入れた正確な計算は行われてこなかった。これは、吸収やエバネッセント波を入れると電子分布を与える RHEED の波動関数の計算において発散が起ってしまうためである。最近、反射 (R-) 行列を用いると発散なしに波動関数の計算ができることがわかってきた。その計算結果によると電子密度分布は結晶内外で複雑に変化することが示されている。本稿ではこの方法の概要と $S(100)$ 面について計算した例とについて紹介する。

2. 波動関数の計算方法

波動関数を計算するためには、Maksym と Beeby の遷移 (T-) 行列法¹⁰⁾に、反射 (あるいはリカージョン) 行列を導入した。すなわち、結晶を表面に平行なごく薄い層 (スライス) に分け、スライスごとにシュレーディンガー方程式を積分して T 行列を求めていくとき、 n 番目のスライスでこのスライスに垂直な (z -) 方向を結晶内部へ向かう波 ψ_n^- と結晶外部へと向かう波 ψ_n^+ を関係づける反射 (R-) 行列を

$$\psi_n^+ = R_n \psi_n^- \quad (1)$$

と定義する。Fig. 1 に示すように n 番目のスライスの $+z$ 側にある波 ψ_n^+ と $-z$ 側にある波 ψ_{n+1}^+ とはこのスライスでの T 行列を用いると

$$\psi_{n+1}^+ = T_1 \psi_n^+ + T_2 \psi_n^- \quad (2)$$

$$\psi_{n+1}^- = T_3 \psi_n^+ + T_4 \psi_n^- \quad (3)$$

という関係がある。 T_1 は ψ_n^+ の波から ψ_{n+1}^+ の波を生じさせる散乱の大きさを、 T_2 は ψ_n^- から ψ_{n+1}^+ を生じさせる散乱の大きさを与える行列である。 T_3, T_4 についても同様に考えることができる。(1) を (3) に代入して

$$\psi_{n+1}^- = (T_3 R_n + T_4) \psi_n^- \quad (4)$$

また (1) を (2) に代入すると

$$\psi_{n+1}^+ = (T_1 R_n + T_2) \psi_n^- \quad (5)$$

を得る。(4) と (5) について ($n+1$) 番目のスライスの R 行列を用いると

$$R_{n+1} = (T_1 R_n + T_2) (T_3 R_n + T_4)^{-1} \quad (6)$$

となり、T 行列から R 行列が求められる。これを用い波動関数は

$$\psi_n = \psi_n^+ + \psi_n^- = (R_n + I) \psi_n^- \quad (7)$$

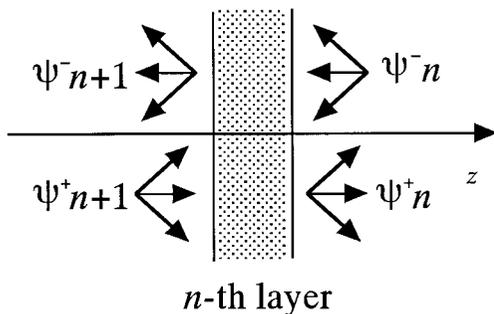


Fig. 1 Schematic diagram of traveling waves at n -th layer. ψ_n^- and ψ_n^+ are the waves between ($n-1$)-th and n -th layers, traveling into and out of the crystal. ψ_n consists of many diffracted beams and is also expressed as $\psi_{\mathbf{k}}(z_n)$, where \mathbf{k} represents a set of the two dimensional reciprocal lattice vectors.

として求めることができる。 ψ_n は回折波ごとにと与えられるので \mathbf{k} を逆格子ベクトル、 n 番目のスライスでの深さ z を z_n として $\psi_{\mathbf{k}}(z_n)$ と書くと、(7) は

$$\psi_{\mathbf{k}}(z_n) = (R_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(n) + I_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}) \psi_{\mathbf{k}}^-(z_n) \quad (8)$$

と表わされる。ここで $I_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ は単位行列である。波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ は

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(z_n) \exp[i(\mathbf{k}_{//} + \mathbf{\kappa}) \cdot \mathbf{r}] \quad (9)$$

で与えられる。ここで $k_{//}$ は入射電子の波数ベクトルの表面平行成分、 ρ は表面平行方向の位置ベクトルで $\rho = (x, y)$ と表わされる。

以下では複素数である波動関数そのものを示すのではなく、波動関数の絶対値の2乗である電子密度を表示して、RHEED 電子の振る舞いを考えることにする。

3. 電子密度分布

RHEED 波動関数を $\Psi(\mathbf{r})$ とすると、電子密度は $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ で表わされる。入射電子は表面からわずかに傾いた方向 (視射角 $\theta < 5^\circ$) であるので、電子ビームの方向での原子配列については平均された情報になることが多い。この場合電子線の入射方位に垂直で、表面に垂直な断面での RHEED 電子の作る電子密度によって結晶内外の電子線のようすを全て表すことができる。

ここでは比較的簡単な表面再構成のある表面として $S\sqrt{3} \times \sqrt{3} (4 \times 2)$ をとって計算を行った¹¹⁾。表面の非対称ダイマー形成による構造については Chadi のモデルを用いた¹²⁾。表面ダイマー方向を x -方向、これに垂直なダイマー列方向を y -方向とする。 z 軸は表面垂直に結晶から真空へ正方向をとる。 $z=0$ は表面から5層目の原子を含む面とし、再構成構造のなくなる位置にとった。こうすると表面ダイマーを形成している最上層の原子の高度は 6.83 Å にある。入射電子のエネルギーは 30 keV、表面ダイマーに平行な方向を方位角 $\varphi = 0^\circ$ として計算を行った。電子ビーム方向の電子分布は論じないことにし、表面に垂直で、電子ビームの方位に垂直な平面内のものと、この断面上で原点を通り、表面垂直方向のものについて考える。

3.1 方位依存性

実際に計算した例を示す。Fig. 2 (a) は入射電子を視射角 1.82° で表面ダイマーに垂直に入射させた場合のダイマーに平行な xz -断面での RHEED 電子密度分布 $|\Psi(x, 0, z)|^2$ を示す。濃淡のコントラストの濃い部分は電子密度が高いことを表わしている。この入射条件で鏡面反射はブラッグ条件をみたし、その強度はピークを示している。図中の丸印は原子列の位置を示している。この x 軸方向は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造の4倍方向で、表面原子は非対称ダイマー形成による構造再構成のため2種類の

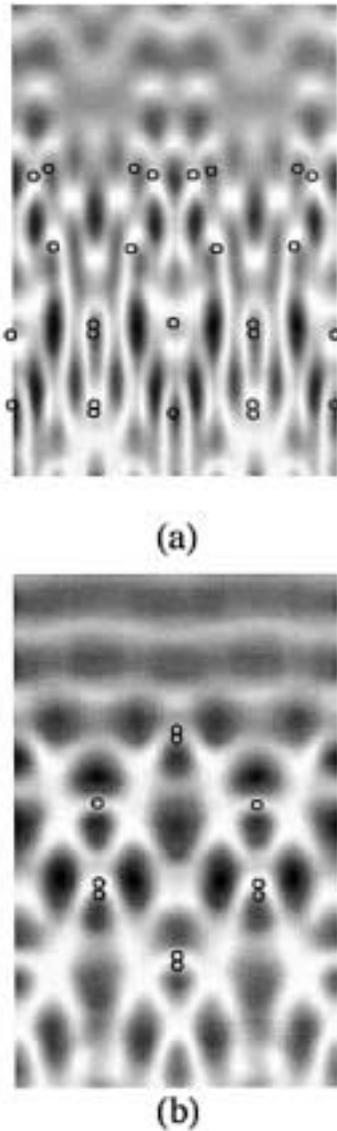


Fig. 2 Electron density maps in xz -plane (a) and yz -plane (b) normal to the surface and normal to the incident beam azimuth. The darker contrast represents the higher electron density. Small circles indicate the atomic rows of the first four layers in the Si(100)-c(4×2). (a) A cross section parallel to dimers ($\varphi = 90^\circ$). (b) A cross section normal to dimers ($\varphi = 0^\circ$).

原子配列がビームの方向に沿って交互になっている。非対称ダイマーの上側の原子と下側の原子が交互になっているのを見る方向である。実際には、電子線が表面にほぼ平行に大きな波数ベクトルをもって入射するため、この方向について原子配列を平均化したものを見ているは

ずである。これは (a) が左右対称であることからわかる。このことを示すため、図にはこれら 2 種類の原子列を並べて表示してある。電子密度と原子列との関係を見ると、第 1 層の上側ダイマーの位置および第 3 層と第 4 層の原子列の一部では電子密度が高くなっているが、他の原子列位置での電子密度は低い。またほとんどの原子列位置での電子密度は極大あるいは極小のいずれでもない。これまで簡単な二波近似で知られていたような原子列と電子密度の関係はみられないことがわかる。すなわち、二波近似では、ブラッグ条件がみたされるとき、結晶内での電子の定在波（ここでは電子密度とよんでいる）の腹と節とが、格子面（原子面）上に来たり、格子面間に来ることになるが、多波あるいは多重散乱で吸収のある場合にはこの描像が単純には成り立っていない。Fig. 2 (a) の場合には、たとえば第 3 層の高さでは原子列と原子列の中間で電子密度が高くなっているが、第 1 層と第 2 層では、これら 2 つの層の間で、しかも原子列と原子列の間で電子密度が高くなっている。 z -方向の密度変化は結晶の周期と明らかに一致していない。

Fig. 2 (b) には入射電子をダイマーに平行に入射させた場合の yz -断面での電子密度分布 $|\Psi(0, y, z)|^2$ を示す。この方位で電子を入射させた場合にも鏡面反射はピーク値となり、ブラッグ条件をみたしているが、ほとんどの表面原子列での電子密度は小さくなっている。逆に電子密度の高いのは原子列の間になっている。この方位では z -方向の周期性をある程度見てとることができる。(a), (b) 両図とも結晶表面付近での電子密度分布が単純な正弦関数の形をしていないことを示している。これは多波間の干渉の結果である。また、結晶外の電子密度分布は (a) では複雑に変化しているが、(b) ではほぼ z -方向のみ変化している。これはダイマーに垂直な方向 (b) での周期は 2 倍になっていて、再構成構造による変化も表面方向に少ないためと考えられる。

3.2 計算にとりいれる回折波の数依存性

電子密度が計算に取り入れられる波（逆格子ロッド）の数とともにどのように変化するかをみたのが Fig. 3 である。入射方位はダイマーに垂直 ($\varphi = 90^\circ$) で、Fig. 2 と同じ入射条件である。(a) は $00, 11, 1\bar{1}$ の 3 つのビーム、(b) は (a) のビームにさらに $2\bar{2}$ と 22 を加え 5 ビームにしたもの、(c) は (b) のビームにさらに $3\bar{3}$ 、 33 を加え 7 ビームで計算したものである。各図に原子列の位置を丸印で示してある。3 ビームの計算結果 (a) は比較的単純な電子密度分布になっている。表面ダイマーの位置を別にすれば、ほとんど全ての原子列位置で RHEED 電子密度が周囲に比べ低くなっている。ただし 3 層目の中央にある原子列は密度が高いところと低いと

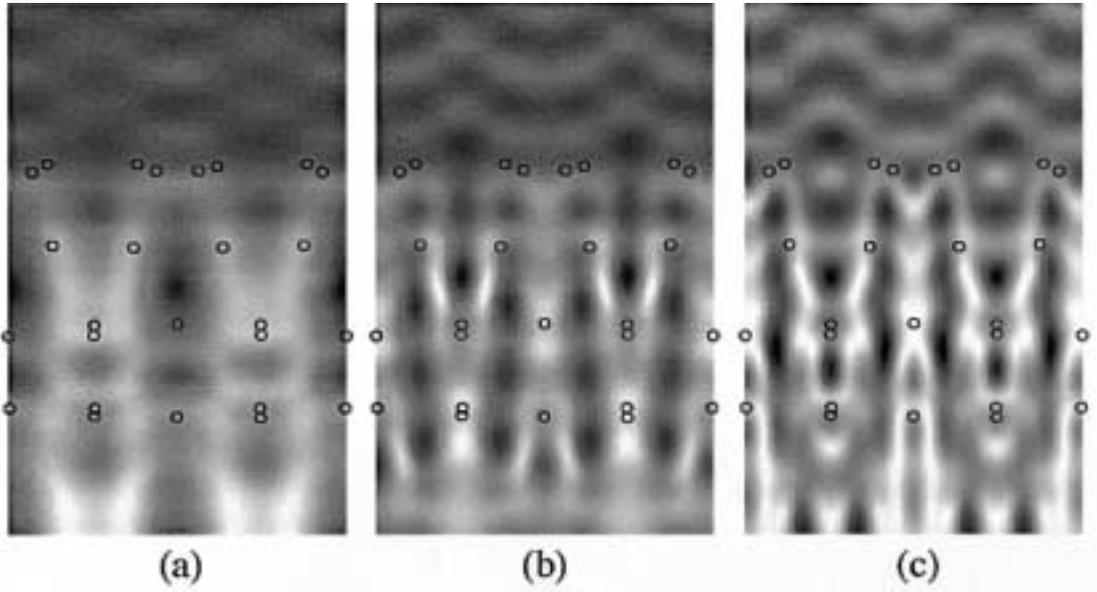


Fig. 3 The calculated electron density maps for different numbers of beams; (a) 3 beams, (b) 5 beams and (c) 7 beams. The cross section parallel to dimers.

ころの中間の位置にある。5 ビーム, 7 ビームと波の数を多くしていくと, 3 層目中央の原子列位置での電子密度は低くなっていく。またビーム数の増加とともに濃淡の空間変化は大きくなり, 電子密度分布図は複雑になっていく。この場合, 全ての回折波の波数の z -成分は吸収効果のため複素数になっているが, 7 ビームでも, 実数成分をもっていて一様に減衰するパネッセント波は計算に入っていない。明らかに電子分布はビーム数を多くすると複雑になり, 最終的に Fig. 2 (a) に示すようなものになる。Fig. 2 (a) では, $0, \pm 1, \pm 2$ ラウエゾーン上の逆格子ロッド合計 49 ビームの計算になっていて, 鏡面反射強度の値が収束するまで波を増した結果決まったビームの数である。Fig. 2 と Fig. 3 とを比べてみると, 結晶内の電子密度分布ばかりでなく, 結晶外のものも変化していることがわかる。したがって結晶内外の電子密度は波の数が少ないと正確に求められないこともわかる。

3.3 電子密度の深さ方向の変化

次に表面から結晶内に向かう z -方向についての電子密度分布を調べた結果を Fig. 4 に示す。横軸は xz -面内の z -方向の位置, すなわち表面に垂直方向の位置で, 縦軸は電子密度 $|\Psi(0, 0, z)|^2$ である。この場合表面平行方向の位置 (x, y) を $(0, 0)$ にとっているが, その位置は Fig. 2 (a), (b) の左端 (右端) に沿っていて, この方向での電子分布になっている。Fig. 2 では濃

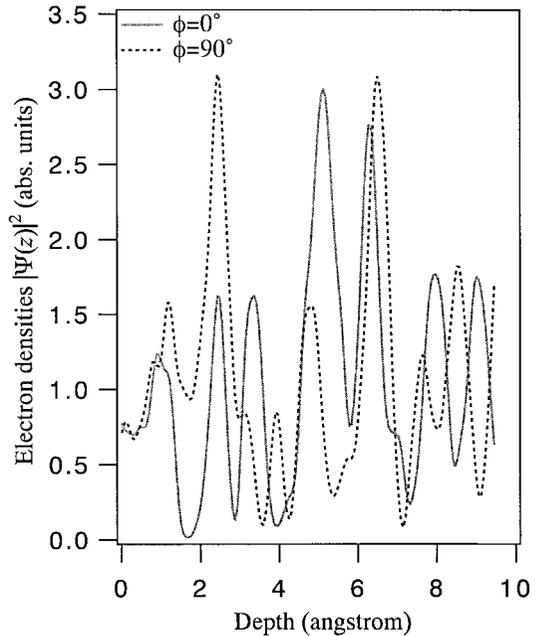


Fig. 4 Electron density variations normal to the surface passing the origin of xy -plane, for the incident azimuth $\phi = 0^\circ$ and 90° . The ordinate is the electron densities and the abscissa is the depth.

淡で表現されていたものが、Fig. 4 では数値として表示されている。実線は表面ダイマーに平行な方位 ($\varphi = 0^\circ$) に電子を入射させたとき、点線はこれとは 90° 異なりダイマーに垂直な方位 ($\varphi = 90^\circ$) で入射させた場合の電子密度変化である。表面ダイマーは上側原子が $z = 6.83$ 、下側原子が 6.35 であるが、いずれの入射方向でも電子密度の極大値とは一致していない。 $\varphi = 90^\circ$ のとき第4層目の原子は $z = 2.79$ 付近にあり、ここでは電子密度が約 2.5 のところにある極大値のすそ野にある肩構造の部分になっている。 $\varphi = 0^\circ$ と 90° の電子密度を比べると結晶外 ($z > 6.83$) では $\varphi = 0^\circ$ に対する極大値の位置が、 90° にした場合の極小値になっていることがわかる。いずれの場合も電子分布の深さ変化は複雑であり、これも多くの回折波間の干渉の結果である。

Fig. 4 では表面近傍での電子密度を示したが、さらに深く結晶内に入るに従ってどのように密度が減少していくかを Fig. 5 に示す。Fig. 5 の横軸は $z = -86$ から 10 までの範囲を、縦軸はそれぞれの深さにおける電子密度を示している。ただし縦軸は変化が大きいため対数で表示し、さらに2つの曲線の値がほぼ等しいので、これらを区別して見やすいように $\varphi = 0^\circ$ 場合の電子密度を100倍して表示している。結晶表面から約 90° の深さで電子密度は 10^{-4} から 10^{-6} になっている。この計算では

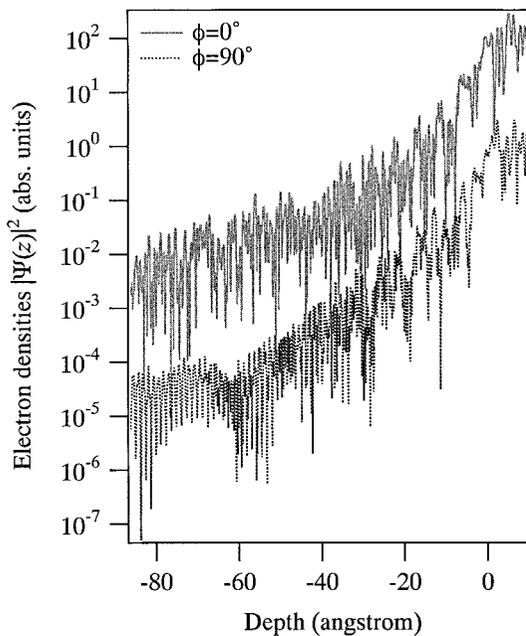


Fig. 5 Electron density variations normal to the surface for a wide range of depth z . The ordinate is logarithmic scale.

弾性散乱している波動関数についてのみ考えているので、弾性散乱し回折スポットを作る電子の密度は 10^{-20} の深さで 1% 以下になっていることもわかる。 $\varphi = 0^\circ$ と 90° の入射方位の違いによって電子密度の z -依存性は明らかに異なっているが、弾性散乱電子の密度が 1% 以下になる位置はほぼ同じで、電子の侵入距離に大きな差はない。

3.4 電子密度の入射角依存性

Fig. 6 にダイマーに垂直な方位 ($\varphi = 90^\circ$) で電子を入射させ、入射角を Fig. 2 の前後で変化させた場合のダイマーに平行な xz -断面での電子密度分布 $|\Psi(x, 0, z)|^2$ のようすを示す。入射電子の視射角を 1.7° から 2.0° まで 0.1° ずつ増加させた場合、電子密度分布は結晶内外で系統的に変化している。ただし Fig. 6 の電子密度は各図ごとに強度の最大値と最小値の間を等分して濃淡を表示し

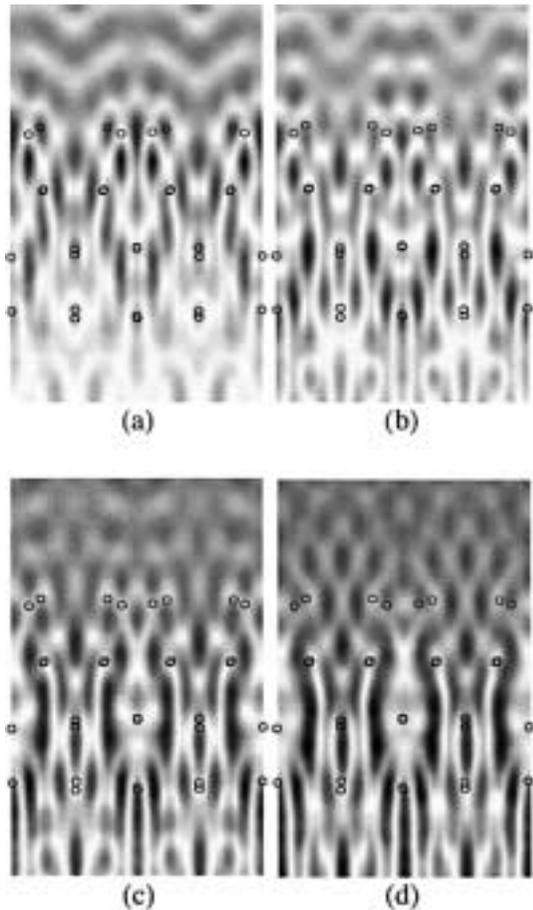


Fig. 6 Incident angle dependence of electron density variations in xz -plane. The glancing angles are (a) 1.7° ; (b) 1.8° ; (c) 1.9° ; and (d) 2.0° .

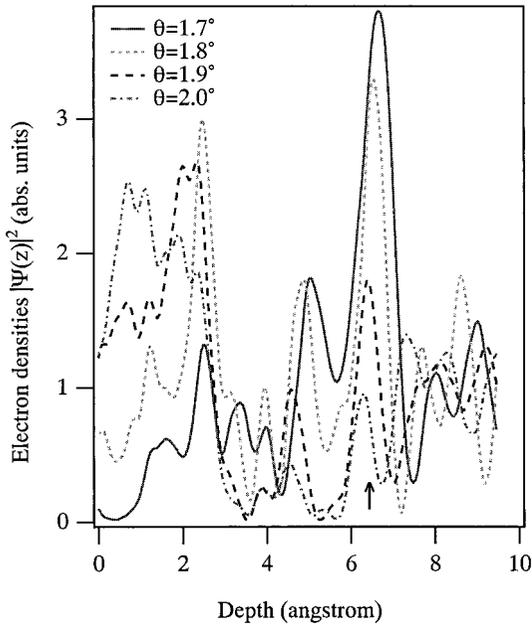


Fig. 7 Incident angle dependence of electron density variations normal to the surface (z -direction).

ているので、角度の異なるものどうし相互の電子分布の定量的比較はできない。これまでと同様小さな丸で原子列の位置を示してある。表面ダイマー上側の原子に注目してみると、 $\theta = 1.7^\circ$ では電子密度が高くなっていて、 θ の増加とともに低下していくことがわかる。一方、ダイマー下側の原子位置では、はじめ電子密度が低くなっているが、 $\theta = 2.0^\circ$ では中間程度になっている。Fig. 6に示した表面原子列位置の多くで電子密度は低くなっていることもわかる。表面より外側の電子密度分布の θ 依存性は、表面内側の電子密度分布と比べると単純なようにみえる。このことを確かめるため Fig. 7に電子密度の表面垂直方向分布の θ 依存性を示す。入射電子の条件は Fig. 6と同じである。 $z = 6.38$ (矢印の位置)にダイマー上側の原子があるので、 $z > 6.38$ が表面外側である。 $z = 7.5$ での電子分布をみると、 $\theta = 1.7^\circ$ では極小値になっているが、 $\theta = 1.8^\circ$ では極大と極小の中間に、 $\theta = 1.9^\circ$ で極大値に近づき、 $\theta = 2.0^\circ$ では極大値を過ぎた値になっている。このように結晶外では電子密度を示す波形の極大、極小の位置が系統的に変化している。この入射角に依存する結晶外の電子密度変化は結晶内の変化に比べ、大きくなっている。

4. ま と め

RHEEDの波動関数を定量的に計算する方法としてR-行列を用いるものを紹介した。この計算法をS(100)

(4×2)表面に適用し、鏡面反射がブラッグ条件を満たす入射条件およびその前後の入射角での表面付近での電子密度分布について計算した。その結果、このブラッグ条件下では表面原子列上では電子密度は低く、原子列間で高くなっていった。原子列間の電子密度の高い部分は原子列のちょうど中間というわけではなく、原子列の間でも密度の高低がある。これは多くの回折波間の干渉、すなわち多重散乱の結果である。この電子密度分布は入射角および方位に依存して変化する。とくに結晶外に形成されている電子密度は入射角とともに系統的な変化を示した。この電子密度の変化は5, 6倍になることもあり、かなり大きい。

最初に述べたRHEED電子によるオージェ電子や蛍光X線など2次線励起の回折条件依存性の解析に波動関数の計算を用いることは、堀尾⁸⁾も指摘しているように今後さかんになると考えられる。ここで述べた波動関数の計算法は2次線励起の定量的解析には欠かせないものとなるであろう。また三宅¹³⁾によって示された表面波共鳴条件下での波動場の表面付近での局在を示し、これを表面構造解析や表面分析に応用していくことも今後の課題である。

この研究は文部科学省の科学研究費(基盤研究(c)13640326)を受けて行われた。

文 献

- 1) S. Ino: "Experimental Overview of Surface Structure Determination", in Reflection High Energy Electron Diffraction and Reflection Imaging of Surfaces, ed. by P.K. Larsen and P.J. Dobson (Plenum, New York, 1988) p.3.
- 2) A. Ichimiya, S. Kohmoto, T. Fujii and Y. Horio: Appl. Surf. Sci. **41/42**, 82 (1989).
- 3) T. Hanada, S. Ino and H. Daimon: Surf. Sci. **313**, 143 (1994).
- 4) Y. Fukaya and Y. Shigeta: Phys. Rev. Lett. **85**, 5150 (2000).
- 5) S. Miyake, K. Hayakawa and R. Miida: Acta Cryst. A **24**, 182 (1968).
- 6) T. Yamanaka, A. Endo and S. Ino: Surf. Sci. **294**, 53 (1993).
- 7) Y. Horio and A. Ichimiya: Physica B, **117/118**, 792 (1983).
- 8) 堀尾吉巳: 表面科学 **23**, 497 (2002).
- 9) T.C. Zhao and S.Y. Tong: Phys. Rev. B **47**, 3923 (1993).
- 10) P.A. Maksym and J.L. Beeby: Surf. Sci. **110**, 423 (1981).
- 11) 川村隆明, P.A. Maksym: 日本物理学会第57回年次大会 25 pWD 3 (2002).
- 12) D.J. Chadi: Phys. Rev. Lett. **43**, 43 (1979).
- 13) S. Miyake and K. Hayakawa: Acta Cryst. A **26**, 60 (1970).