

不完全結晶表面からの低速電子線回折

押山 孝
京都産業大学理学部

小林 隆文
京都産業大学大学院理学研究科物理学専攻

要 約

不完全結晶表面からの低速電子線回折パターン、強度の解析方法の一つとして、表面原子配列構造の自己相関関数を見出し、そのフーリエ変換を用いて行う方法がある。この方法は運動学的モデルであるが、表面上の欠陥を明らかにする様々な実験方法を駆使できないときに有効である。下地原子と表面原子の不整合配列、ステップ構造を持つ微斜面からの自己相関関数を求めて、回折パターン、強度を求めた。この方法によりこれまでの実験データを統一的に説明することが可能であることを示した。

1. はじめに

現実の固体表面は結晶学的に理想的な平坦な面ではなく、様々な欠陥が存在し、表面の対称性が損なわれている。熱処理した、低指数の Si 単結晶表面の原子配列は平坦なテラスと原子レベルの凹凸を与えるステップからなり、表面は微斜面となつている¹⁾。化学的な表面処理では小面 (facet) が現れる。イオンエッチングによる表面処理では表面温度、アニーリング時間により、原子空孔などの点欠陥、線欠陥が平坦なテラス部分に現れる。再構成構造である Si (100) 2×1 表面の場合は、ダイマーを作る 2 個の原子が消滅している欠陥 (欠損ダイマー) がテラス上にあり、ダイマー軸が 90° 異なる 2 種類のテラス (ドメイン) からなる。ドメインの境界には一原子層の間隔である 0.135nm の高さを持つステップからなる。ステップは事実上避けて通れない表面欠陥である^{2,3)}。ステップは一般に原子列に沿って直線的でなく、原子レベルの曲がり (キック) があり、原子の再配列構造により生じた内部応力が断ち切られる場所となる。

他方、Si (100) 2×1 表面に蒸着されたヘテロな原子は、蒸着量や表面温度を変えると種々の超格子構造をとる。 $n \times m$ 超格子構造が Si (100) 表面で取りうる配置は $n \cdot m$ 個存在する^{4,5)}。

そのため配置（方位）の異なるドメインが接する場所には位相の異なる境界（不整合相）が発生する。下地単結晶とその面指数、および蒸着原子を定めると、類似した構造を持つ例もあるが、どのような超格子構造が現れるかの一般的な指針はない。

表面原子の配列構造を明らかにする基本的な手法である低速電子線回折法では、複雑な表面状態を反映して回折スポットは強度が変化するばかりでなく、スポットの広がり、スポットの割れ、ストリーク、点対称性変化などを引き起こす。これらの実験データから、表面の構造を推測すること、または表面の構造のモデルを絞り込む方法は実験を行なう上で必要不可欠である。

本論文では、表面欠陥の例を分類して、その原子配列に対する自己相関関数（ペア相関関数）を求めて、それによる電子線回折強度を求める。この方法は、固体との散乱確率の小さなX線回折で行なわれていた手法であるが、電子線回折にも適応させるようになった⁶⁾。特に、ヘテロな原子を蒸着した時に、現れる超格子構造の位相の異なるドメインの集まった系からの低速電子線回折強度の説明に使われてきた⁷⁾。本論文では、点欠陥、ステップ（微斜面）、不整合なドメインの集まった系の自己相関関数に着目して、回折強度を求める。その結果、これまで当研究室で得られた低速電子線回折の実験データを説明することが可能になった。

2. 自己相関関数と回折波の強度

表面原子面上の原子の位置ベクトル \mathbf{r} は、ブラヴェ格子を考えると基本単位格子ベクトル \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 と整数 n, m を用いて $\mathbf{r} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ と表せる。表面に垂直に入射した電子波は格子原子から散乱される。格子間隔に比べて十分に遠い観測点に到達する波すなわちフラウンホーファー回折波を考える。原子位置を表す格子関数 $G(\mathbf{r})$ を考えると、回折波の振幅は次式で表せる。

$$g(S) = \int d\mathbf{r} G(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}} \quad |S| = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (1)$$

θ は回折波の進む方向で、原子面の法線ベクトルからの角度を表す。 λ は入射電子波の波長である。電子波の強度 $I(S)$ は次式となる。 S は散乱ベクトルである。

$$\begin{aligned} I(S) &= [g(S)]^* \times g(S) \\ &= \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r} G(\mathbf{r} + \mathbf{r}') G(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}} \\ &= \int d\mathbf{r} P(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 $P(\mathbf{r})$ は自己相関関数と呼ばれ⁶⁾、次式で与えられる。

$$P(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r} + \mathbf{r}') G(\mathbf{r}) \quad (3)$$

自己相関関数 $P(\mathbf{r})$ は原子がお互いに \mathbf{r} だけ離れた位置に存在する確率を表す関数であり、ペア相関関数とも呼ぶ。格子関数 $G(\mathbf{r})$ を電子密度と考えればX線回折におけるパターン関数になる。強度 $I(S)$ はこの自己相関関数のフーリエ変換で与えられる。

格子関数 $G(\mathbf{r})$ は原子の占有率 f_{nm} を使い次のように表すことができる⁷⁾。

$$G(\mathbf{r}) = \sum_{n,m=1}^N f_{nm} \delta(x - na_1) \delta(y - ma_2) \quad (4)$$

N は格子の数を表す。(4) を (3) へ代入して自己相関関数 $P(\mathbf{r})$ を求める。以下では計算が容易な1次元の原子列(格子)を考えるので、自己相関関数 $P(\mathbf{r})$ は次の様に表せる。

$$P(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \sum_{n,m} f_n f_m \delta[x + x' - na] \delta[x' - ma] = \sum_{n,m=1}^N f_n f_m \delta[x - (n-m)a] \quad (5)$$

2-1 点欠陥による自己相関関数⁷⁾

(5) 式に於いて原子の占有率 f_n は占有しているときは1、占有していないときは0とすれば、点欠陥での自己相関関数 $P(x)$ を求めることができる。簡単のために、図1のような間隔 a の1次元の原子(格子)列、総数 N 個を考える。ただし、5の倍数の格子点には原子が存在していないとする。すなわち、 $f_n = 0$ ($n = 5, 10, \dots$) である。

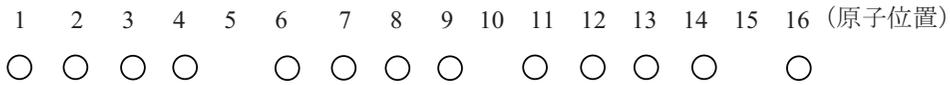


図1 周期的点欠陥の原子列

(5) から、 $N = 500$ として自己相関関数 $P(x)$ を求めると図2になる。点欠陥のある、 $\frac{x}{a} = 5, 10, \dots$ の位置での相関が強いことを示している。自己相関関数 $P(x)$ のフーリエ積分

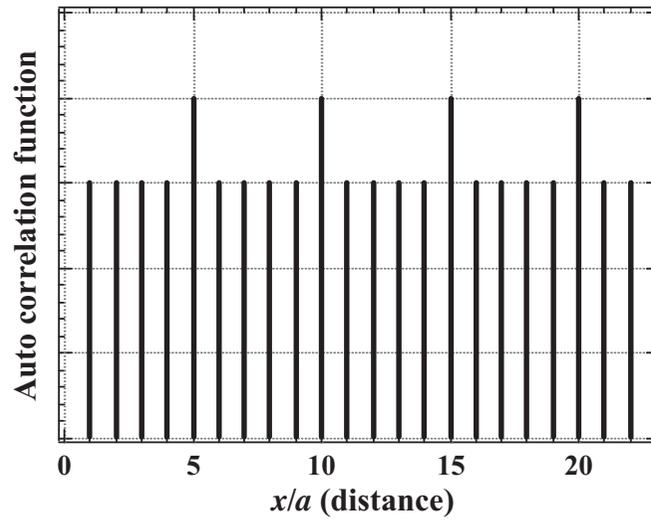


図2 周期的点欠陥による自己相関関数 $P(x)$

を(2)に基づいて行なった結果が図3である。横軸は、原子列(間隔 a)からの電子波が干渉する条件、 $Sa = 2\pi l$ ($l = 1, 2, \dots$)を満たす位置に強いピークが現れている。

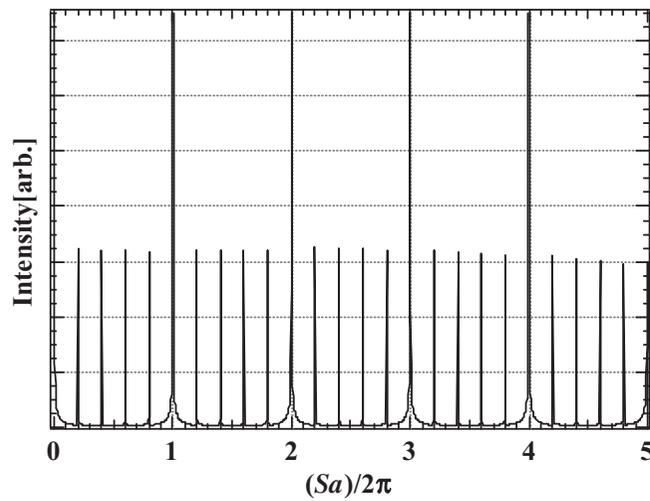


図3 周期的点欠陥による回折波の強度

S は散乱ベクトル S の大きさである。図4に示すように、その強いピークの裾は広がっている。この広がり原子列の総数 Na の逆数に依存する。さらに、このピークを5等分する位置に、弱いピークが現れる。この計算結果は、点欠陥が7周期ごとに存在するSi(111) 7×7 構造から

の回折パターンに対応する⁸⁾。

2-2 ステップによる自己相関関数^{9,10)}

図5のように、 x 軸方向に一定幅を持つテラス（平坦な面）からなり、 z 軸方向に高さ a_3 のステップがある場合について考える。テラス上の原子列の間隔は a_1 とする。この微斜面の系は Si (100) 2×1 の表面構造

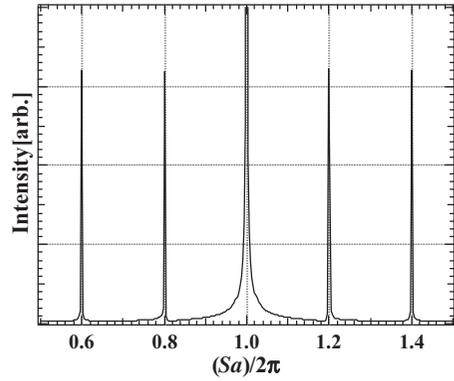


図4 $Sa = 2\pi$ でのビームの拡がり

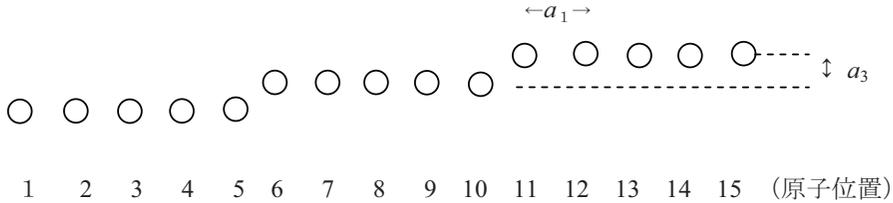


図5 ステップを伴う微斜面構造

に現れる^{2,8)}。格子関数 $G(\mathbf{r})$ は次の様に表せる。

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{z}) = \sum_{n,m=1}^{N_0 N_s} f_{nm} \delta(x - na_1) \delta(z - ma_3) \quad (6)$$

ここで、 f_{nm} は $(x, z) = (0, 0)$ に原子が存在している時、 $(x, z) = (na_1, ma_3)$ の位置に原子を見出す確率を表す。テラス上の原子数を N_0 、ステップの数 N_s としている。一般的に f_{nm} は以下のように表せる。

$$\begin{aligned} f_{nm} &= 1 && \text{for } m = n/N_0 \\ &= 1 + \left[\frac{n}{N_0} \right]_m - \frac{n}{m} && \text{for } m = [n/N_0]_m \\ &= \frac{n}{m} - \left[\frac{n}{N_0} \right]_m && \text{for } m = [n/N_0]_m + 1 \end{aligned} \quad (7)$$

ただし、 $m > n$ のとき $\sum_m f_{nm} = 1$ とする。 $[]_m$ は $[]$ 内の値の整数部分を表す。 $N_0 = 10$ であるときの f_{nm} を図6に示す。 m はテラスの番号で $m = 0$ は最初のテラスを意味する。図6の f_{nm} を用いた自己相関関数 $P(x, z)$ を図7に示す。各テラス内の相関を色別に表している。テラス内の両端の原子の相関に比べ、ステップの最初の原子との相関がより強いことを示している。

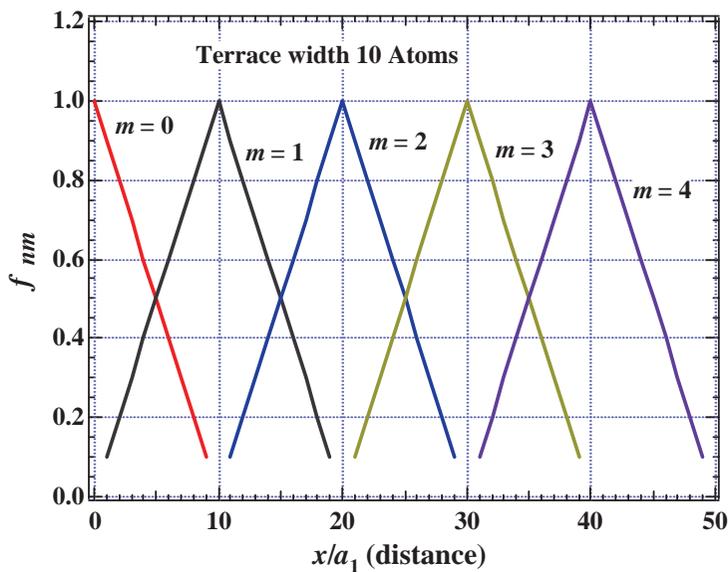


図6 格子点 (原子) が占有する確率 f_{nm}

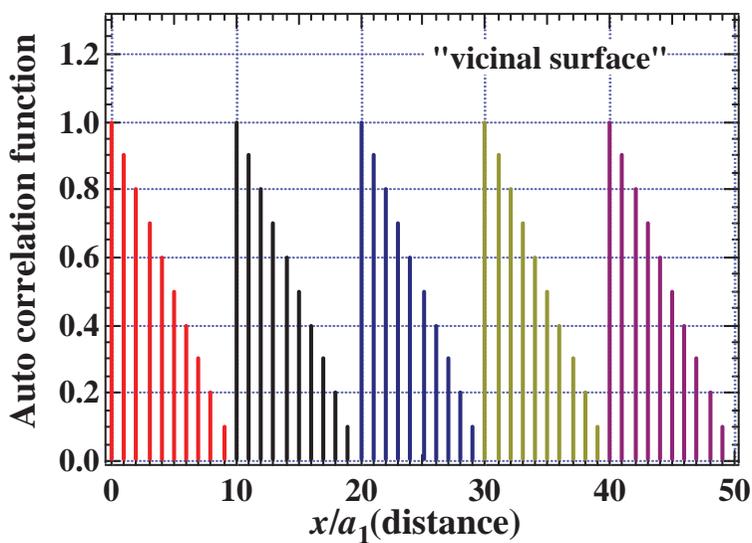


図7 微斜面の自己相関関数 $P(x, z)$

(2) のフーリエ積分した回折強度 $I(S)$ は次式で表せる。

$$I(S) = C \delta[S \cdot (N_0 a_1, a_3) - 2\pi l] \frac{\sin^2(N_0 S a_1 / 2)}{N_0 \sin^2(S a_1 / 2)} \quad (8)$$

C はテラスのサイズ、ステップの高さなどに依存する係数である。テラス上の原子数

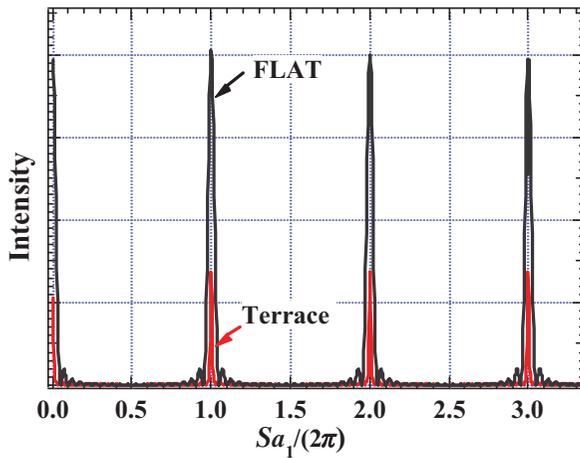


図8 回折強度 $I(S)$ Flat は平坦な面
Terrace は微斜面を表す

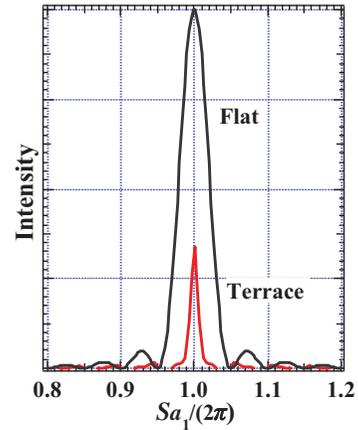


図9 $sa = 2\pi$ 近傍の回折強度

$N_0 = 20$ 、ステップ数 $N_s = 7$ で (8) を計算した結果を図8に示す。この計算結果は、表面に電子の波が垂直に入射し、後方散乱された回折波の強度を表している。平坦な面（ステップの無い）からの回折強度に比べて微斜面（ステップがある）からの波の回折強度が弱くなる原因は、ステップ間の波の行路差に基づく位相のずれによると考えられる。図9は $sa_1 = 2\pi$ を満たす近傍での回折強度である。ピークの幅の広がり、図4と同じように、原子列の総数の逆数に依存する。

2-3 ドメインによる自己相関関数^{11,12)}

2-2では、同じ幅のテラス（ドメイン）がステップを境界として連続的に存在する微斜面である。ここでは、表面原子が再構成した表面構造 Si (100)、Si (111) の表面層、ならびに基板表面に約1モノレーヤを蒸着（吸着）されたヘテロな原子が超格子を組み、異なるサイズ、異なる方位のドメインが、基板表面にできている平坦な原子面を考えて行く。

図 10 のような、様々なサイズのドメインが平坦な面に分布している 1 次元の系について考える。ただし、ドメイン内の原子間隔はすべて a である。

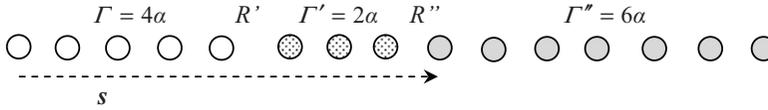


図 10 さまざまなサイズの一連のドメインの構造

二つのドメイン（サイズ Γ, Γ' ）が隣接（ $R' = a$ ）している場合の自己相関関数 $\varphi_{\Gamma, \Gamma'}(x)$ は、それぞれの格子関数 $G_{\Gamma}(x) = \sum_{n=1}^{\Gamma} f_n \delta(x - na)$ 、 $G_{\Gamma'}(x) = \sum_{n=1}^{\Gamma'} f_n \delta(x - na)$ を用いて次式で表すことができる。

$$\varphi_{\Gamma, \Gamma'}(x) = \int dx' G_{\Gamma}(x') G_{\Gamma'}(x + x') \tag{9}$$

ドメインのサイズが等しければ、すなわち $\Gamma = \Gamma'$ ならば、(9) はコンボリューションスクエア (convolution square) $\tilde{G}(x)$ となる¹³⁾。 $\Gamma = 15$ の $\tilde{G}(x)$ を図 10 に

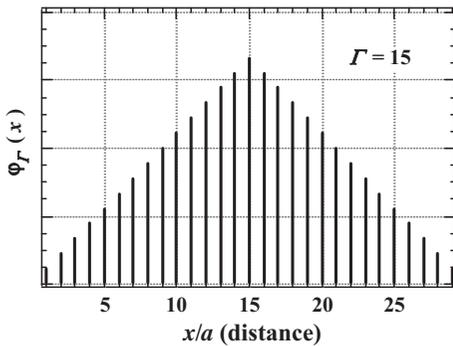


図 10 自己相関関数 $\tilde{G}_{15}(x)$

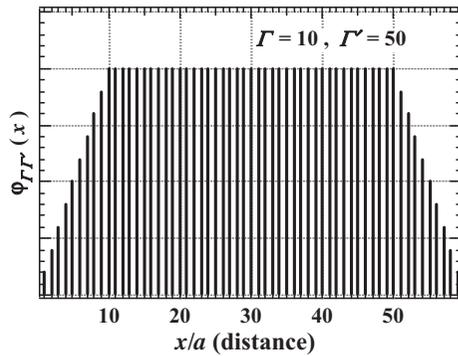


図 11 自己相関関数 $\varphi_{10, 25}(x)$

示す。サイズがそれぞれ $\Gamma = 10$ 、 $\Gamma' = 50$ の 2 つの Γ ドメインが隣接している時の自己相関関数 $\varphi_{10, 50}(x)$ を図 11 に示す。

サイズが Γ 、 Γ' である二つのドメインが s だけ離れ存在する時は、コンボリューションの平

行定理¹⁴⁾により (9) の自己相関関数 $\varphi_{\Gamma, \Gamma'}(x)$ から求められる。

$$\varphi_{\Gamma, \Gamma'}(x-s) = \int dx' G_{\Gamma}(x') G_{\Gamma'}(x-s+x') \quad (10)$$

$$s = \Gamma + \Gamma_1 + \Gamma_2 + \dots + R_1 + R_2 + \dots$$

$\Gamma_1, \Gamma_2 \dots$ は、求めようとする二つのドメイン (Γ, Γ') の間に存在するドメインのサイズ、 $R_1, R_2 \dots$ はドメインの間の不整合 (格子位置のずれ) を表す量である。さらに、ドメインのサイズ Γ を見出す確率、分布関数を $P(\Gamma)$ を考慮すると、次の平均の自己相関関数 $\varphi(x-s)$ を求めることができる。

$$\varphi(x-s) = \int d\Gamma d\Gamma' \varphi_{\Gamma, \Gamma'}(x-s) P(\Gamma) P(\Gamma') \quad (11)$$

確率 $P(\Gamma)$ としてガウス型関数を用いる¹²⁾。

$$P(\Gamma) = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \exp[-\alpha^2(\Gamma - \Gamma_{av})^2] \quad (12)$$

サイズがそれぞれ $\Gamma_{av} = 5, \Gamma_{av} = 15$ を持つドメインが最も多い確率を表す分布関数を図 12 に示す。(12) で $\Gamma_{av} = 15, \alpha = 0.35$ として (11) を求めた平均の自己相関関数 $\varphi(x-s)$ の数値解を図 13 に示す。横軸は $\varphi(x-s)$ の値が最大になる位置を $50a$ にシフトして表している。

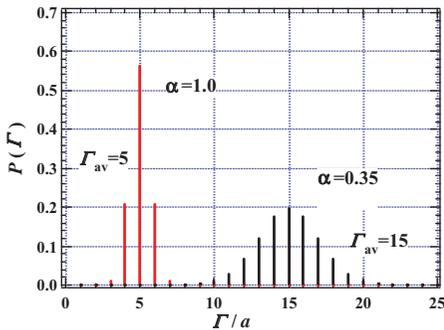


図 12 2 種類の分布関数 $P(\Gamma)$

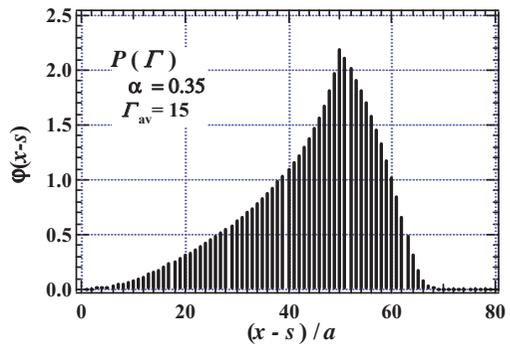


図 13 平均自己相関関数 $\varphi(x-s)$

次に、ドメインの境界変位分布関数 $p(s)$ を考慮する。あらゆる可能な変位 s について考慮すると、一連のドメインの集まりからなる自己相関関数 $\Phi(x)$ は次式で得られる。

$$\Phi(x) = \psi(x) + \int \varphi(x-s)p(s)ds \quad (13)$$

(13) の第1項 $\psi(x)$ は、個々のドメインの平均化された自己相関関数である。 $\tilde{G}(x)$ を用いて次式となる。

$$\psi(x) = \int \tilde{G}(x)P(\Gamma)d\Gamma \quad (14)$$

図14に(14)の計算例を示す。(13)の第2項は平均の自己相関関数 $\varphi(s)$ とドメインの境界変位分布関数 $p(s)$ とのコンボリューションで、ドメイン間の相関関数となる。ドメインの境界変位分布関数 $p(s)$ はドメインの長さ分布関数(13)のコンボリューション多項式で表す。

$$\begin{aligned} p(s) &= \sum_{m=1}^m \frac{P(\Gamma) * P(\Gamma) * \dots * P(\Gamma)}{m} \\ &= P(\Gamma) + P(\Gamma) * P(\Gamma) + P(\Gamma) * P(\Gamma) * P(\Gamma) + \dots \end{aligned} \quad (15)$$

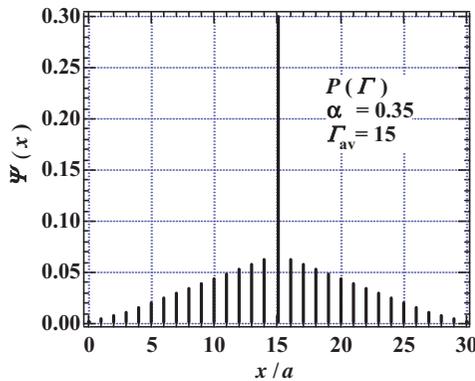


図14 自己相関関数 $\psi(x)$

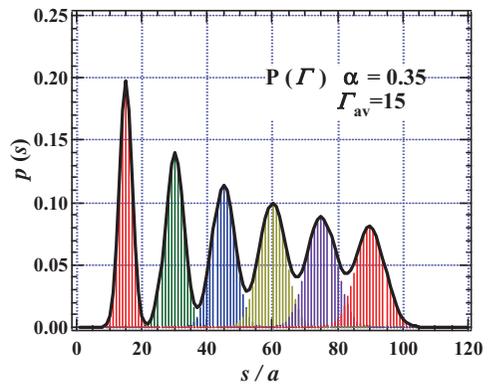


図15 境界変位分布関数 $p(s)$

$m=1$ は $p(s) = P(\Gamma)$ を意味する。図15には $m=6$ の場合の境界変位分布関数 $p(s)$ の例を示す。ドメインの数は7個の場合である。

図 16 は (13) の第 2 項を表し、(13) の第 1 項を加えて $\Phi(x)$ を得る。そのフーリエ積分 (回折強度) を行なった例を図 17 に示す。この場合は不整合が境界に存在しない例である。不整合がある例として、すべて同じサイズのドメインからなり、

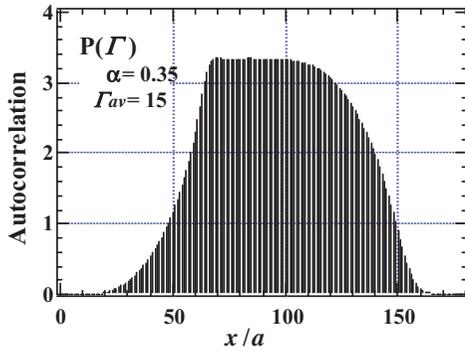


図 16 $\int \varphi(x-s)p(s)ds$

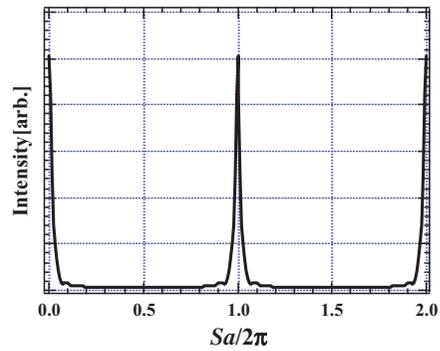


図 17 不整合がない場合の強度

図 18 のように $R_1=R_2= \dots = a/2$ である例について計算する。その結果、回折強度には図 19 に示すようにスポットがスプリットされる。

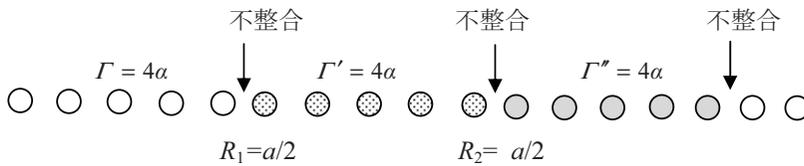


図 18 一連の不整合ドメイン (原子数)

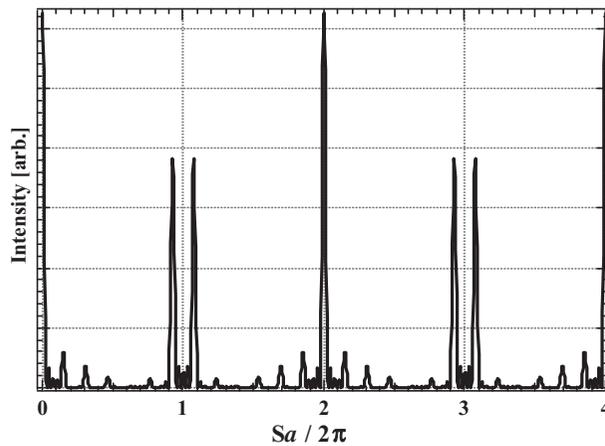


図 19 不整合があるドメインによる回折強度

3. 議論と結論

表面原子配列構造の自己相関関数の具体例を計算してきた。相関関数は格子点にある特定の原子と、他の格子点にある原子との“結びつきの強さ”を表す物理量で、ドメイン内の原子間の相関より、ドメイン間の原子の相関が強くなる例を示すことができた。その影響が回折強度（ピーク値）に現れた。このモデルは回折の1回散乱過程（運動学的理論）のみを問題にしているため多重散乱過程（動力学理論）を考慮してはいないが、実験の測定中に現れる回折パターンに、スポットピークが割れたら、スポットにストリークが現れたら、その原因を予測する上で、非常に便利な方法である。どの原子との相関が強く現れるかを明確にできる。

しかしながら、実際の実験を行う上で、ここで述べた手法がすべて有効には働かない場合がある。実験結果では、測定器の反応関数 $T(S)$ (instrument response function) を考慮しなければならない¹⁵⁾。測定できる回折強度 $I_{meas}(S)$ は、これまで計算してきた $I(S)$ を使い次のように表す。

$$I_{meas}(S) = \int dS' T(S') I(S - S') \quad (16)$$

$T(S)$ は測定器の測定限界を示す量 t_w (transfer width) を半値幅を持つガウス型の関数 $t(r)$ のフーリエ変換で得られる。一般に、 $t(r)$ は測定する蛍光面、ビーム幅、入射エネルギーに依存する。ドメインのサイズが測定限界を示す量 t_w より大きければ、その異なるドメインの原子間の相関関係は測定できない。たとえば、入射電子のエネルギーが25eVであれば、 t_w は200~300オングストローム、100eVであれば90~100オングストロームである。

これまで行なった計算では原子の並びはせいぜい100個程度であり、その意味で十分に相関関係が測定可能な範囲の計算例である。

当研究室で行なった低速電子線回折の実験データ¹⁶⁾は数多くあり、様々な回折パターンを観測してきた。特に、TeをSi(100)に蒸着した系⁸⁾での超格子構造の変化 $(2 \times 1) \Rightarrow (3 \times 1) \Rightarrow (5 \times 1)$ は各ドメイン間の不整合領域の出現による可能性があることが分かった。他の実験データも、本論文の(運動学的)モデルにより統一的に説明できると考えている。

次のステップとして、個々の実験例により定量的に回折強度を動力学モデルで求めねばならぬ。動力学モデルのルーチン化(Tensor-LEED法、D-LEED法)^{17,18)}が必要になる。

参考文献

- [1] D.P. Woodruff and T.A. Delchar; in the *Modern Techniques of Surface Science* (Cambridge, Univ. Press, 1999) P15-P104.
- [2] J. Dabrowski and H.-J. Mussig; in the *Silicon Surfaces and Formation of Interfaces* (World Scientific, Singapore, 2000) Ch.3.
- [3] D.J. Chadi; *Phy. Rev. Lett.*, **59** (1987) 1691-1694.
- [4] V.G. Lifshits, A.A. Saranin and A.V. Zotov; *Surface Phases on Silicon: Preparation, Structures and Properties* (Wiley, Chichester, 1994)
- [5] J. W. May; *Adv. Catal.* , **21** (1970) 151-280.
- [6] M.B. Webb and M.G. Lagally; *Solid State Physics*, **28** (1973) 301-405.
- [7] J.E. Houston and R. L. Park; *Surf. Sci.*, **21** (1970) 209-223.
- [8] 押山孝、有城正敏 田中敦子；京都産業大学先端科学技術研究所所報 **6** (2007) 105-121.
- [9] H. Sakama and A. Kawazu; *Mate. Sci. Eng.*, **R14** (1995) 255-317.
- [10] J. M. Pimbley and T.-M. Lu; *J. Appl. Phys.*, **55** (1984) 182-187., *J. Appl. Phys.*, **58** (1985) 2184-2189.
- [11] J.E. Houston and R. L. Park; *Surf. Sci.*, **26** (1971) 269-285.
- [12] M. Henzler; *Surf. Sci.*, **73** (1978) 240-251.
- [13] R. Hosemann and S. N. Bagchi; in the *Direct Analysis of Diffraction by Matter* (North Holland, Amsterdam, 1962) Ch.2, Ch.3, Ch.4.
- [14] R. N. Bracewell; in the *The Fourier Transform and its Applications* (McGraw-Hill, New York, 2000) Ch.6.
- [15] G. Ertl and J. Kupperts; in the *Low Energy Electrons and Surface Chemistry* (VCH, Weinheim, 1985) P201-266.
- [16] 田中 敦子； 京都産業大学理学研究科 物理学専攻 2006 修士論文
- [17] P.J. Rous; *Prog. Sur. Sci.*, **39** (1992) 3-63.
- [18] U. Starke, J.B. Pendry and K.Heinz; *Prog. Sur. Sci.*, **52** (1996) 53-123.