

全反射陽電子回折による極表面構造の解析と物性

一宮 彪彦^{***}・河 裾 厚 男^{**}
深 谷 有 喜^{**}・林 和 彦^{**}

高速陽電子は、結晶に対する斥力ポテンシャルのために、結晶表面で全反射を起こさせることができる。この全反射条件における陽電子ビームの進入深さはほとんどの領域で0.1 nm以下であり、陽電子は極表面からバルク内部に入り込まない。この性質を利用して、結晶の極表面の構造と物性の測定を、バルクの影響なしに行うことができる。この手法を用いたシリコン表面の構造、吸着構造、熱振動振幅などの最近の研究結果について紹介する。

Keywords: positron diffraction, silicon surface, surface structure, thermal vibration amplitude, surface Debye temperature, hydrogen terminated silicon surface

1. ま え が き

陽電子は、電子と質量が等しく正電荷をもつ反粒子である。そのため、結晶ポテンシャルが電子とは反対に斥力ポテンシャルとなり、結晶内で陽電子は減速される。その結果、電子では得られない全反射条件における回折が可能となり、陽電子回折法は表面敏感な計測手法となる。これは、イオン散乱や分子線散乱・回折と事情は同じであるが、粒子の質量が軽く、また粒子の散乱分布の解析に必要な結晶ポテンシャルの絶対値が電子のそれと等しく、十分に信頼できる値を得ることができる利点がある。特に高速陽電子に対しては、結晶ポテンシャルのフーリエ展開が効果的であり、X線回折による結晶内電子分布の精密測定の結果との組み合わせによって、正確な内部ポテンシャル（バルクポテンシャル）を与えることができる。また、すでに開発されている反射高速電子回折（Reflection High-Energy Electron Diffraction: RHEED）の動力的理論¹⁾をそのまま適用できる利点もある。

陽電子回折を実現するには、平行性のよい単色陽電子ビームが必要不可欠である。平行性の高い高速陽電子ビームの開発は伊藤らのパイオニア的研究²⁾を経て、河裾らによって行われ、世界で初めて信頼性の高い反射高速陽電子回折（Reflection High-Energy Positron Diffraction: RHEPD）図形が水素終端Si(111)表面について得られた^{3,4)}。また、RHEPD強度の精度の高い入射角度依存性

（ロッキング曲線）も得られ、その結果から、全反射領域における強度異常と表面の吸着構造との関連を明らかにし、全反射陽電子回折が、極表面構造解析に強力な手法であることを示した。ここでは、筆者らのグループにおいて得られたシリコン表面の構造と物性を中心に、最近の研究結果を紹介する。

2. RHEPD 装置

RHEPDの研究には、平行性がよく、可干渉距離の長いビームが必要であり、そのためには、輝度の高い陽電子ビーム源とビームの単色化に必要なモノクロメーターが必要である。図1は、本研究のために開発したRHEPD装置の写真である⁴⁾。陽電子源には²²Naを用い、対生成によって放出される高エネルギー陽電子を減速材のタングステンによって数eV以下のエネルギーに落とした後、10 keVから20 keVに再び加速した。陰極開口部から放出された陽電子ビームは磁気レンズにより収束され、磁場偏向型のモノクロメーターで単色化され、再び磁気レンズにより平行ビームとして試料表面に入射する。このときのビーム径は1 mm、ビームの開き角は0.2°である。ビーム強度は10⁴ e⁺/秒である。

試料表面に入射した陽電子は表面で反射回折され、マイクロチャンネルプレートを通して、CCDカメラによって測定を行った。図2は、この装置によって得られたSi(111)7×7表面からの10 keVビームの全反射領域（入射視斜角

* 日本女子大学理学部 〒112-8681 東京都文京区目白台2-8-1. e-mail: ayahiko-ichimiya@mbj.nifty.com

分類番号 2.1, 2.2

** 日本原子力研究所先端基礎研究センター 〒370-1292 高崎市綿貫町1233.

Topmost surface studies by total reflection positron diffraction. Ayahiko ICHIMIYA^{***}, Atsuo KAWASUSO^{**}, Yuki FUKAYA^{**} and Kazuhiko HAYASHI^{**}.

* Faculty of Science, Japan Women's University (2-8-1 Mejirodai, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8681)

** Advanced Science Research Center, Takasaki Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute (1233 Watanuki, Takasaki 370-1292)

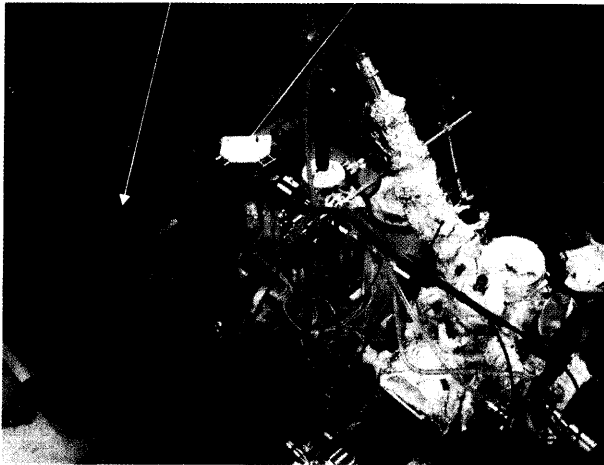


図1 RHEPD装置. 全体で1m四方に収まる大きさである.

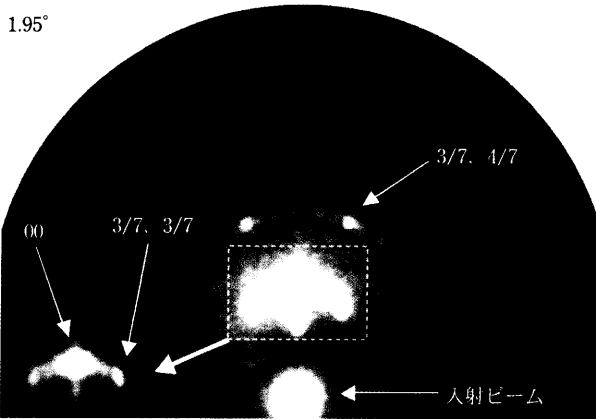


図2 Si(111)7×7表面からのRHEPD図形. 陽電子ビームの全反射領域である, 入射視斜角1.95°における図形である. 分数次反射が明瞭に観測できる. 挿入図は点線に囲まれた部分のコントラストを強調.

1.95°)におけるRHEPD図形である. 入射方位は $[11\bar{2}]$ である. 7×7分数次スポットが明瞭に観察されている. この回折図形は, RHEEDと比較すると高次ラウエゾーンの強度が急激に減少しており, 電子線による回折図形とは非常に異なる. この差は主に, 結晶最表面の原子の熱振動振幅が非常に大きいことによるデバイ・ワラー因子の効果によるものと思われる.

3. 高速陽電子ビームの進入深さ

全反射領域における高速陽電子ビームの進入深さは, 非弾性散乱による吸収効果を考えなければ, 近似的に $\sqrt{0.09385/\pi V_0}$ nmである. ここで, V_0 は結晶の平均内部電位である. シリコンの場合, $V_0=12\text{V}$ であるので⁵⁾, 進入深さは約0.03nmと非常に小さい. 吸収を考慮に入れると進入深さはさらに小さくなるが, 臨界角近傍以外は, 図3に

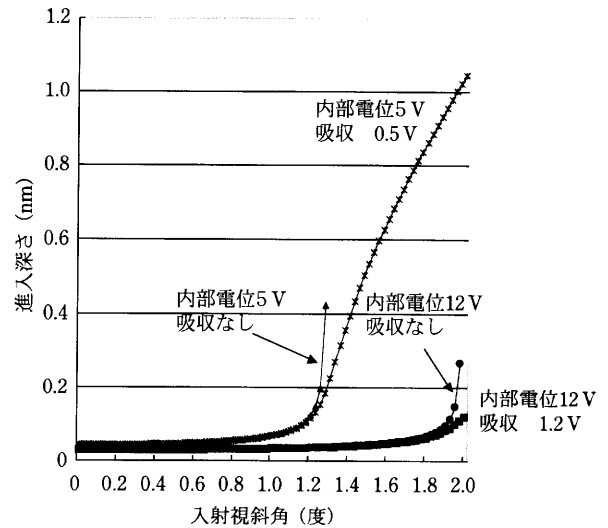


図3 陽電子ビームの進入深さの入射視斜角依存性. 平均内部電位が5Vの場合と12Vの場合について, 一樣な内部電位を仮定して計算した. 吸収のない場合と吸収がある場合(吸収ポテンシャルがそれぞれ0.5Vおよび1.2V)についてプロットした.

示すように, 吸収による効果はほとんどない. 図3は, 10 keV陽電子ビームの進入深さの視斜角依存性を, 平均内部電位5Vおよび12Vについて, 一樣な内部電位を仮定して計算したものである. 吸収の効果は, 内部電位の虚数項によるとして計算した¹⁾. 内部電位5Vに対する臨界角約1.3°, および内部電位12Vに対する臨界角約2°近傍まで, 進入深さは0.1nm以下であることがわかる. シリコンの平均内部電位は, すでに述べたように12Vなので, 視斜角1.95°以下では進入深さは0.15nm以下となり, 全反射領域のほとんどで陽電子ビームは極表面でのみ反射し, 内部にほとんど入り込まない. したがって, 全反射領域におけるRHEPD強度には極表面の情報のみを含み, バルクの情報を含まない. これが, 全反射陽電子回折によって極表面の構造と物性の測定が可能な理由である.

4. 吸着表面からの全反射強度

全反射条件下における陽電子の反射率は, 基本的には吸着によって変化しない. しかし, 実際には陽電子ビームの結晶による非弾性散乱に起因する吸収効果で, 反射強度に変化が現れることがある. 吸着層の反射強度に与える効果を, 簡単のために図4に示すような階段型の吸着層の平均電位で考える. 吸着層の被覆率が小さければ, 吸着層の平均電位 V_A は, 図4のように, バルクの平均内部電位 V_B よりも低い. 入射陽電子ビームの運動エネルギー E の表面垂直成分 $E_{\perp}=E\sin^2\theta$ が吸着層の平均電位に対応するエネルギー eV_A 以下では, 陽電子ビームはそのポテンシャル障壁で全反射する. E_{\perp} が eV_A を超えると, 陽電子ビームは吸着層を通過してバルクのポテンシャル障壁に到達し, そこで全反射をする. 吸収がなければ, 反射率は1のまま変化がないので, 反射率に関しては吸着層の効果はみられない.

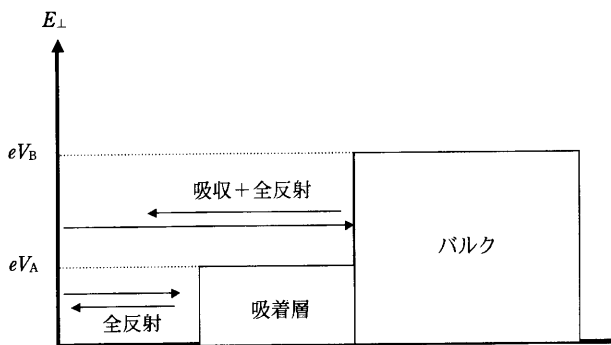


図4 吸着層の階段型電位. V_A は吸着層の電位であり, V_B はバルクの平均内部電位である. 内部電位に電荷 e をかけると, これらの電位によるポテンシャル障壁になる. $E_{\perp} = E \sin^2 \theta$ は, 入射陽電子の運動エネルギーの表面垂直成分.

実際には, 図5に示すように, 全反射領域において, 吸着層による強度の急激な変化がみられる. 図5は, 水素終端 Si(111)1×1 表面からの RHEPD 強度の入射視斜角依存性(ロッキング曲線)である⁶⁾. ここでは, 陽電子のエネルギーは 20 keV であるので, バルクシリコンに対する全反射臨界角は, バルクシリコンの平均内部電位 12 V を用いれば, スネルの法則により 1.4° である. 図からわかるように, 全反射領域で急激な強度の減少がある. このロッキング曲線を RHEPD の動力学的理論によって解析すると, Si(111) 表面の上に SiH₃ が部分的に吸着した構造であることがわかる. ロッキング曲線に現れる急激な強度の減少は, 陽電子の吸着層による吸収を考慮に入れないと現れない. これを, 図4の簡単な階段型ポテンシャル障壁モデルと図3の陽電子の進入距離によって説明すると, 次のようになる.

吸着層の平均電位が 5 V とすると, 吸着層に対する全反射臨界角は約 1.3° である. 入射視斜角がこの角度を超えると, 陽電子は吸着層を透過する. 透過した陽電子は吸着層で散乱吸収(吸収係数は進入距離の逆数である)を受け, バルクポテンシャル障壁に到達するときには強度が減少して全反射する. 反射ビームは再び吸着層で吸収を受け, 表面から放出されるので, 臨界角を超えた角度で急激な強度の減少が起きる. しかし, さらに角度が上がると吸収係数は急激に減少(すなわち進入距離が急激に増大)し, バルクポテンシャル障壁で反射した陽電子の強度は回復し, 図5のような全反射領域における強度のくぼみが現れるのである.

バルク全反射領域における, 吸着層に起因する強度の極小の位置は, 吸着原子

の位置と被覆率に依存している. 吸着原子の位置がバルクから離れると強度の減少は大きく, バルクに近づくと減少は小さくなる. また, 被覆率が大きいと極小位置は視斜角の高い位置に移動し, 被覆率が小さいと低い角度に移動する. したがって, この強度変化を解析することによって, 吸着位置と被覆率を決定できる.

図5の実験曲線にみられる水素終端 Si(111) 表面からの RHEPD 強度の全反射領域でのくぼみは, バルク面から離れた位置における比較的大きな斥力ポテンシャルの存在を示しており, この表面が図5(d)のバルク切断面に水素が単純に吸着している構造ではなく, Si(111)7×7 表面に水素が吸着した構造⁷⁾と同様に, 図5(a)のように SiH₃ が形成されていることを示している. このように, 全反射陽電子回折は, 表面の吸着構造の解析・決定に非常に有力な手法である.

5. シリコン表面の構造と物性

Si(111)7×7 表面はすでに多くの研究がなされ, 表面構造に関しても, 二量体-吸着原子(アドアトム)-積層欠陥(Dimer-Adatom-Stacking fault: DAS) 構造が広く支持を得ている. そこで, RHEPD を用いた Si(111)7×7 表面の DAS 構造の原子位置の決定を試みるとともに, 表面デバイ温度の測定を行った. RHEPD による表面構造解析は RHEED のそれと同様に, 回折強度のロッキング曲線を用いることが効果的である. RHEPD では, RHEED と同様にビームの入射方位を対称性のよい方向からずらすことによって, 原子位置の表面垂直成分のみを決定できる一波

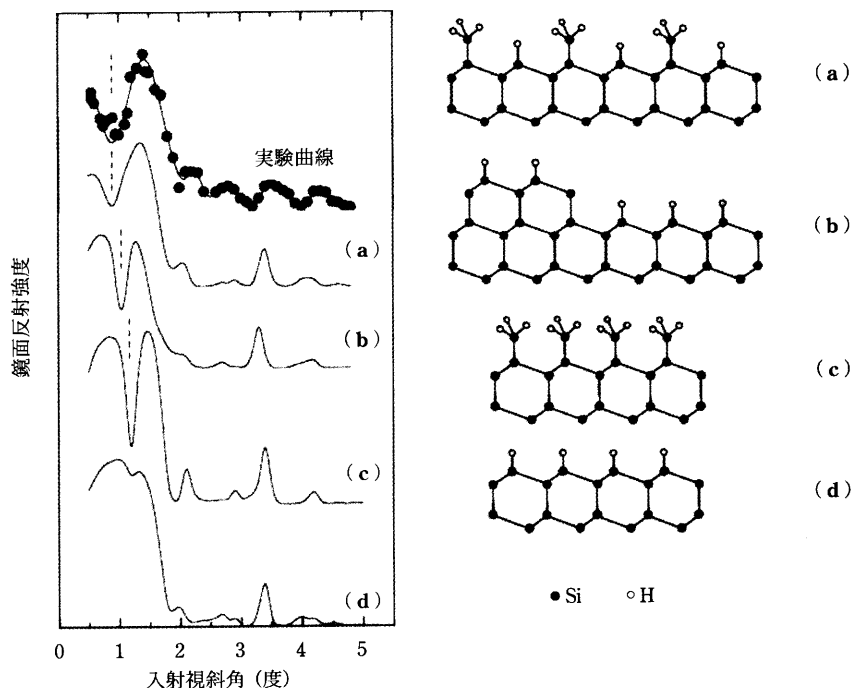


図5 水素終端 Si(111) 表面からの一波 RHEPD ロッキング曲線. 全反射領域で強度の強いくぼみが見える. 実線 (a), (b), (c), (d) は, それぞれ吸着モデル (a), (b), (c), (d) に対して動力学的計算をした結果であり, モデル (a) が実験とよい一致を示している.

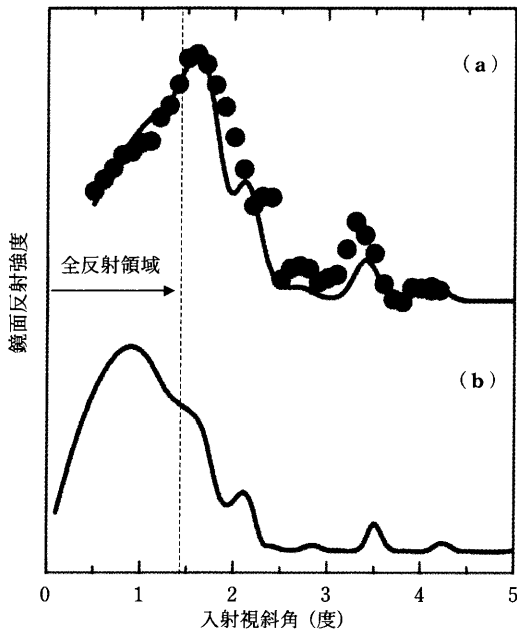


図6 Si(111)7×7表面からの一波 RHEPD ロッキング曲線. 動力学的计算による曲線(a)はアドアトムの位置がバルクから0.15 nmの場合であり, 実験とよく位置している. 曲線(b)はRHEEDの結果を用いたものであり, 全反射領域で明らかに実験からずれている.

法^{5,8)}が有効である.

図6は, Si(111)7×7表面からの一波条件における RHEPD ロッキング曲線である. 入射ビームのエネルギーは20 keVである. ロッキング曲線の測定では, 入射角度変化に対するビーム移動などによる誤差を小さくするために, 入射方向に対して, ビームが試料全体を覆う全浴法を用いている. そのため, 反射強度に $\sin\theta$ が係数としてかかっていることから, 反射強度は入射視斜角 $\theta=0$ から立ち上がっている. 図中, 曲線(a)は実験値に最もよく一致する動力学的计算曲線であり, このとき, アドアトムの位置 d_{ad} はバルク表面から0.15 nmである⁹⁾. 一方, RHEEDのロッキング曲線から得られた値 $d_{ad}=0.13$ nm⁹⁾ に対しては, 図6(b)のように全反射領域で大きく異なっている. 全反射領域のロッキング曲線は, 水素終端 Si(111)においても示したように, 極表面の原子位置に非常に敏感に変化するため, その位置を容易に決定することができる. 一方で, 表面直下の構造に関しては, 全反射領域では進入深さが小さいために精度が悪く, 臨界角以上の入射視斜角におけるロッキング曲線から決めることになる.

図7は, Si(111)7×7表面からの RHEPD 強度の温度依存性を, 種々の入射視斜角において測定した結果である¹⁰⁾. 陽電子ビームのエネルギーは10 keVである. 入射視斜角3.5°以外では, 全反射領域での強度変化である. 強度の温度変化の勾配を動力学的理论により解析することによって, デバイ温度を決定することができる. 全反射領域ではデバイ温度は290 K, 一方, 入射視斜角3.5°では, デバイ

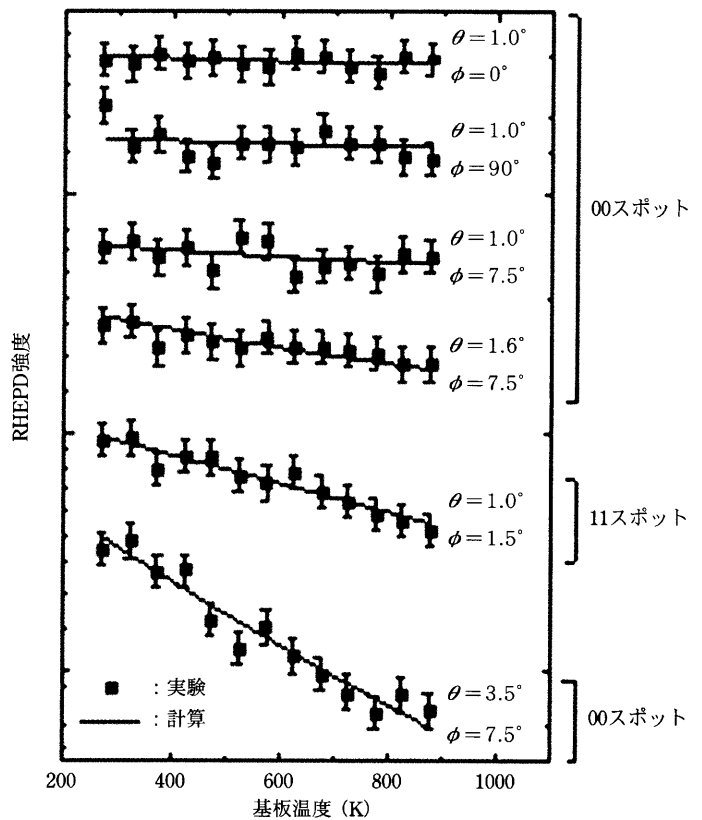


図7 Si(111)7×7表面からの RHEPD 強度の温度変化. 実線は動力学的计算による結果である. ここで, θ は入射視斜角, ϕ は[112]方向からの入射方位角である.

温度は600 Kとなり, 全反射領域での値が非常に小さい. このデバイ温度はアドアトムの熱振動振幅によるものであり, いわゆる表面デバイ温度である. 一方, 600 Kの値はバルクのデバイ温度であり, この値はX線回折によって得られた値と一致している.

表面デバイ温度の値は, バルクデバイ温度を300 Kから600 Kまで変化させて解析しても変化せず, 全反射領域での反射強度は, すでに述べたように, バルクの影響をほとんど受けていないことがわかる. このように, 全反射陽電子回折は, 極表面の構造と物性の情報のみを含んでいる. この手法を用いて, Si(111) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag表面の銀の熱振動振幅や相転移, 図2に示した Si(111)7×7表面からの RHEPD 図形の強度解析などについても測定を行っているが, それらの結果については誌面の都合上, 次の機会に譲ることとする.

6. お す び

以上に述べたように, 全反射陽電子回折条件では, 陽電子は極表面にのみ局在し, バルク内部に入り込まないために, バルクの影響なしに, 極表面の構造と物性を決定することが可能である. ここでは, RHEPD について紹介するとともに, Si(111)7×7表面の構造と表面デバイ温度の測定, および水素吸着表面の構造の決定に関して, 全反射陽

電子回折法が非常に有力な方法であることを示した。

文 献

- 1) A. Ichimiya : Jpn. J. Appl. Phys. **22**, 176 (1983).
- 2) Y. Ito, M. Hirose, S. Takamura, O. Sueoka, I. Kanazawa, K. Mashiko, A. Ichimiya, Y. Murata, S. Okada, M. Hasegawa and T. Hyodo : Nucl. Instrum. & Methods **A 305**, 269 (1991).
- 3) A. Kawasuso and S. Okada : Phys. Rev. Lett. **81**, 2695 (1998).
- 4) A. Kawasuso, T. Ishimoto, M. Maekawa, Y. Fukaya, K. Hayashi and A. Ichimiya : Rev. Sci. Instrum. **75**, 4585 (2004).
- 5) A. Ichimiya : Surf. Sci. Lett. **192**, L893 (1987).
- 6) A. Kawasuso, M. Yoshikawa, K. Kojima, S. Okada and A. Ichimiya : Phys. Rev. **B 61**, 2102 (2000).
- 7) A. Ichimiya and S. Mizuno : Surf. Sci. Lett. **191**, L765 (1987).
- 8) A. Ichimiya : *Structure of Surfaces III, Springer-Verlag Series in Surface Sciences Vol. 24*, ed. S. Y. Tong, M. A. Van Hove, K. Takayanagi and X. D. Xie, p. 162 (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1991).
- 9) A. Kawasuso, Y. Fukaya, K. Hayashi, M. Maekawa, S. Okada and A. Ichimiya : Phys. Rev. **B 68**, 241313 (2003).
- 10) Y. Fukaya, A. Kawasuso, K. Hayashi and A. Ichimiya : Phys. Rev. **B 70**, 245422 (2004).

(2005年7月5日 受理)



いちみや あやひこ
一宮 彪彦

1969年名古屋大学大学院理学研究科物理学専攻博士課程修了。理学博士。同年名古屋大学工学部助手。04年名古屋大学大学院教授を定年退官、名古屋大学名誉教授。現在、日本女子大学理学部特任教授、日本原子力研究所先端基礎研究センター陽電子ビーム表面研究グループリーダー(客員研究員)。専門は表面物理学、電子・陽電子回折。



かわすそ あつお
河橋 厚男

1995年東北大学大学院理学研究科物理学専攻博士課程修了。理学博士。同年日本原子力研究所研究員。現在、同研究所先端基礎研究センター陽電子ビーム表面研究グループサブリーダー。陽電子ビーム技術の開発と応用研究に従事。



ふかや ゆうき
深谷 有喜

2003年横浜市立大学大学院総合理学研究科博士後期課程修了。理学博士。01年日本学術振興会特別研究員(DC2)。現在、日本原子力研究所先端基礎研究センター博士研究員。専門は表面物理、電子回折。



はやし かずひこ
林 和彦

2001年名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程単位取得退学。工学博士。同年(株)半導体エネルギー研究所入所。03年日本原子力研究所博士研究員、現在に至る。専門はナノオーダーでの表面結晶成長の研究と表面構造解析。