菊池パターンによる表面構造の研究

村上 俊一, 後藤 哲二*

Shun-ichi MURAKAMI & Tetsuji GOTOH: A Study of the Surface Structure by Kikuchi Patterns.

It has been considered that the surface atoms (ions) of the (100) face of a NaCl-type alkali halide are rumpled. In this review, it is described that the surface structure of solids can be estimated by the Kikuchi patterns of LEED in surface state resonance and of RHEED. The surface ions in MgO (001) lie in a plane in the as-cleaved face and are rumpled in the annealed face, in which the angle between the Mg-O bond direction and the (001) face is 3° [J. Cryst. Soc. Japan 20, 84 (1978)]

1. はじめに

表面の構造は、格子定数、原子の面密度、並進対称性などの点で、固体内部の構造とは異なっていると考えられる。表面第1層近くの構造が、固体内部の構造と異っているか否かを調べる手段の1つに、低速電子線回折 (low energy electron diffraction: LEED) がある。これは、表面の2次元の並進対称性を調べる上で、有力な方法である。すなわち、この LEED パターンによって、固体内部と表面の並進対称性が異なるということがわかる。例えば、Si (111) 面の (7×7) 構造や Au(100) 面や Pt(100) 面の (5×20) 構造である。これからは第1図(b)のように表面原子が結晶表面内で、再配列を起し、固体内部と異なる並進対称性を持つモデルbが考えられる (Surface Rearrangement)。しかし、第1図(a)に示す表面原子配列が、深さ方向の並進対称性も含めて、固体内部とまったく同じ場合を理想表面 (Ideal Surface: モデルa) と呼ぶことにすると、LEED パターンが、理想表面と同じであっても、結晶表面近くでの構造が理想表面と異なる場合もある。第1には第1図(c)に示す表面法線方向の原子間隔の伸縮が考えられる (モデルc)。第2は、モデルd (第1図(d): Rumpling Surface) である。モデルcでは、第1原子層と第2原子層の間隔が、固体内部の原子の層間隔と異っている (Surface Relaxation)。イオン結晶では、表面に垂直方向のマーデルング・エネルギーに表面と固体内部とで差が生じるため、その差に起因して、表面原子層の間隔が縮んでいると予想される。逆に金属では、表面原子層間隔が伸びていると報告している例がある。Davies 等¹⁾は、高速のヘリウムイオンを Pt (111) 面へ [110] 方向から入射させ表面原子からラザフォード散乱してきたヘリウムイオンの収量を、入射エネルギーを 0.5, 1.0, 2.0 MeV と変化させて、測定し、ラザフォード散乱の拡がりから、表面第1原子層と第2原子層の間隔が $0.31 \pm 0.05 \text{ \AA}$ だけ伸びていると報告している。また、モデルdは Benson 等²⁾が、計算で予測した塩化ナトリウム型結晶の (100) 面と同じモデルである。すなわち、塩化ナトリウム型結晶の固体内部の (100) 面では、カチオンとアニオンが同一平面上に並んでい

* 学習院大学理学部

るが、表面第1層では、カチオン層と、カチオン層より外へ飛び出したアニオン層との2層からなると予測している。最近では、Kassium⁸⁾、Welton-Cook⁴⁾が、塩化ナトリウム型結晶で、計算し、Tsang⁵⁾は、やはり塩化ナトリウムで格子定数の半分の高さのステップのある(1,0,11)面で、このモデルdの計算をし、表面第1層でのナトリウムイオン層と塩素イオン層の間隔は、ステップの高さの5~10%であると予測している。

実験的にモデルcやモデルdを確かめることは非常に難しい。モデルcやモデルdは、モデルaに比べるとLEEDパターンは同じであるが、LEEDの回折強度は異ってくるはずである*。LEEDの回折強度の計算にモデルcやモデルdを考慮して、実験値と比較した例は、いくつかある。Kinniburgh等は、MgO⁶⁾やNiO⁷⁾の(001)劈開面に、モデルcの効果を考慮することで、実験値と計算値がたいへん良く一致することを示し、そしてMgOは0~±3%、NiOは0~3%の表面緩和が起っていると報告している。また、Kinniburgh等は、モデルdも回折強度に敏感であるとしている。Laramore等⁸⁾は、LiF(100)表面では、573Kで、フッ素イオン層が、リチウムイオン層に比べて、0.25Å外へ飛び出しているモデルdで説明している。Duke⁹⁾等は、塩化ナトリウム型結晶ではないが、ZnO(10 $\bar{1}$ 0)面でも、酸素イオンが $-0.1 \pm 0.05 \text{Å}$ 、亜鉛イオンが $-0.3 \pm 0.1 \text{Å}$ のモデルdで、LEEDの回折強度を説明している。

このように、モデルdは、実験ではLEEDの回折強度の計算値と実測値との比較から予測されているにすぎない。我々は、MgO(001)面で、表面波共鳴条件下のLEED菊池パターンの温度依存性から、加熱前は、モデルaまたはモデルcであった表面構造が、加熱後モデルdの表面構造へ変化したこと(Surface Reconstruction)を推測した。そして、反射型高速電子線回折(reflection high energy electron diffraction: RHEED)の菊池線の交点の強度異常から、加熱後、変化してできたモデルdを支持する結果を得た。

2. LEED 菊池パターン¹⁰⁾

低速電子線をMgO(001)劈開面に垂直に入射させ、散乱してきた電子を、散乱角150度に固定した半球型エネルギー分析器を通して、検出器で測定した(第2図)。垂直入射にしたのは、対称性のよい条件、すなわち高速電子線回折の場合、低次の菊池バンドが観測される

第1図 表面第1層の原子配列模型
a: 理想表面 b: 表面再配列
c: 表面緩和 ($d' \neq d$)
d: ランプリング

* ここでは、LEEDパターンとLEEDの回折強度とは使い分けていて、前者は、スクリーン上で見た回折像を、後者は、ある回折スポットの強度の入射エネルギー依存性、I-V曲線をさす。

条件で、菊池パターンを観測する目的のためである。結晶を、結晶表面に垂直な入射軸のまわりで回転させ、結晶方位に対する強度変化を測定した。すなわち、垂直入射での回転図形を観測した。また、菊池パターンの強度曲線を正確に測定するため、検出器の角度分解能を $\pm 0.4^\circ$ とし、入射ビームも出来るだけ、平行性のよい条件で観測した。結晶加熱は真空槽内に設置したハロゲンランプと回転槽円面の反射鏡を用い、結晶面に集光させた赤外線で行った。結晶温度は、銅-コンスタン熱電対を結晶の側面に固定す

第2図 LEED 菊池パターン観察装置の模式図

A : 半球型エネルギー分析器 C : 試料 E : 電子銃
F : ファラデーケージ G : グリッド H : ハロゲン
ランプ L : レンズ R : 反射鏡 S : スクリーン

ることで測定した。試料は MgO 単結晶を空气中劈開した (001) 面と、同じ真空槽内で、 1×10^{-9} Torr の真空中で劈開した (001) 面の両者について加熱やイオン衝撃などの表面処理を一切行わずに使用した。この真空中劈開面と空气中劈開面からは、以下に述べる結果については相違が見出せなかった。

第3図に、入射エネルギー 260eV の [100] 方位近傍の回転図形を示す。(a) はフォノン損失を含む弾性散乱電子の強度曲線である (エネルギー分解能: 1eV)。[100] 方位の両側の対をなすピークが、LEED 菊池パターンである。この LEED 菊池パターンの位置は高速電子線回折で期待される菊池バンドのエッジの位置とよく一致する。しかし、その強度曲線は菊池バンドとは大変異なり、菊池線の白色線に似た強度曲線となっているのが特徴である。この原因は表面波共鳴にある。表面波共鳴とは、回折波が表面に沿って伝搬し、他の回折波や散乱波の強度を強めたり、弱めたりする現象である*。この表面に沿う回折波により、LEED 菊池パターンの強度が増大している。表面波共鳴下の LEED 菊池パターンの発生機構についての詳細は文献 (10), (11) を参照していただくとして簡単に述べる。表面波共鳴の条件のもとでは、表面第1層と表面障壁の間を走る表面波が、入射波となり、菊池線を生じている。そして、表面第1層にある原子で電子が固体内部に強く散乱される結果、白色線のみが観測されるとすると、多くの実験事実が、矛盾なく説明される。

3. LEED 菊池パターンの温度依存性⁽¹⁾

第3図の (b) は結晶を約 300°C まで加熱後室温で測定した回転図形である。他の実験条

* 川村隆明, 市ノ川竹男: 本誌参照

件はすべて第3図の(a)の場合と同じである。第3図(a)の加熱前、(b)の加熱処理した後の LEED 菊池パターン強度に見られる著しい変化から、加熱処理によって、表面構造が変化することが期待できる。また、この実験事実は、表面波共鳴下の LEED 菊池パターンが表面の構造変化に非常に敏感である事を示している。

第4図は入射エネルギー 260eV の時の LEED 菊池パターンの温度依存性の測定結果である。曲線(1)は温度上昇にともなう強度変化で、曲線(2)は温度下降にともなう強度変化である。そして、再び温度を上げた場合には、曲線(2)の変化をする。破線は曲線(1)と曲線(2)との強度の差をあらわす。この第4図には2つの特徴的な事実がある。第1に加熱処理に関して、MgO(001)劈開面が、不可逆過程の表面構造変化を示している。第2に、曲線(1)は2つの異った表面デバイ温度 θ_D からなり、曲線(2)は1つの表面デバイ温度からなる。LEED 菊池パターンのデバイワラー因子は、わかっていないが、仮に、高速電子線で得られる菊池線に対して計算された温度因子 $T_{\text{exp}}(-2M)^{12)}$ を使うと、破線の傾きから 230 K、曲線(2)の傾きから 1000 K の表面デバイ温度が得られる。1000 K の表面デバイ温度は、バルクの値 (947 K) に近い。また、230 K は、普通、LEED におけるブラッグ反射から得られる表面のデバイ温度が、バルクのデバイ温度の約 $1/\sqrt{2}$ であること¹³⁾を考えると、異常に小さい値である。

この2つの実験事実すなわち、加熱処理に関して不可逆過程であることと、劈開しただけの表面については、表面デバイ温度が 230 K と異常に小さいことから、加熱前後で表面の構造に変化が起きたと考えられる (Surface Reconstruction)。この変化に劈開時は、表面第1層にあ

る酸素イオンとマグネシウムイオンが同一平面上にある準安定状態にあり、加熱すると酸素イオンがマグネシウムイオンに比べて、表面の外へ飛び出した安定な表面構造に相転移するというモデルを仮定する。このモデルの妥当性は次のように説明される。MgO はイオン結晶といっても、そのイオン結合性は 94.3% で、共有結合性をかなり含んでいる。またさらに表面で、共有結合性が増していることが考えられる。そのため、酸素-マグネシウム間の結合の方向性が強く、劈開時は表面構造がバルク構造から変化せず、酸素イオンとマグネシウムイオンが表面第1層で同一平面上にある。これは、劈開しただけの面の LEED の $I-V$ 曲線を説明する Kinniburgh のモデル⁶⁾と一致している。次に、結晶の温度を上げることで、表面第1層にランプリングが起る。

第4図に示されているように、約 200°C という低い温度で、表面に相転移がおこってい

第3図 MgO(001) 劈開面の [100], [110] 方位近傍の弾性散乱電子の方位角依存性(回転図形) 入射エネルギー 260eV, 横軸: 結晶の方位角 φ (a): 加熱前の回転図形 (b): 約 300°C に加熱後室温で、測定した回転図形

第4図 MgO(001) 劈開面の LEED 菊池パターンの温度依存性
入射エネルギー 260eV

白丸：温度上昇に伴う強度変化(曲線(1))
黒丸：温度下降に伴う強度変化(曲線(2))
X印：曲線(1)と曲線(2)の強度差

ることは、準安定状態から、安定状態へ転移する時のポテンシャル障壁が低いことを意味している。すなわち準安定状態のポテンシャルの井戸が、安定状態に比べて非常に浅いと考えられる(第5図参照)。そして第4図の温度変化が不可逆過程になることも説明できる。Welton-Cook は、表面第1層にあるカチオンとアニオンの分極率の差が大きい程、ランプリングが起ると予測している事からも、ランプリングによりイオン結合性が増し、マグネシウムイオンと酸素イオンの分極率が増加し、ランプリング構造が安定化しているはずである。

第5図 MgO(001) 劈開面のポテンシャルエネルギーの模式図

横軸：酸素イオンとマグネシウムイオンの表面法線方向の変位の差 (Δd)

(a)：準安定状態(加熱前)
(b)：安定状態(加熱後)

4. 反射型高速電子線回折(RHEED)によるモデル d の観察¹⁴⁾

我々は、表面波共鳴下での LEED 菊池パターンの温度依存性から、加熱後の MgO (001) 劈開面にモデル d を推測した(第6図)。このモデル d の妥当性を確かめ、酸素イオンが、マグネシウムイオンに比べてどの程度、表面から飛び出しているかを調べるために、加熱前後で、MgO (001) 劈開面の RHEED パターンの視射角依存性を観察した。そして、このモデル d を支持する結果を得た。

この実験では、視射角 θ が 0.1 度毎の変化が可能で、方位角も可変な試料ホルダーに MgO 単結晶をとりつけ、 1×10^{-9} Torr の真空中で劈開して得た (001) 面を試料とした。

入射エネルギー 25 KeV で回折像を観察した。結晶加熱は前の実験と同様に真空槽内に設置したハロゲンランプと反射鏡を用いて行い、温度は結晶の側面に固定した銅-ニッケル熱電

第6図 ランプリングした MgO (001) 表面の模型 ((010) 面の断面図)

θ ：視射角 Δd ：変位の差

白丸：酸素イオン

黒丸：マグネシウムイオン

(a) (b)
 第7図 MgO (001) 面の [100] 方位入射の RHEED 像
 入射エネルギー 25 KeV 視射角 $\theta \approx 3^\circ$
 (a) 真空劈開面の RHEED 像
 (b) 約 300°C 加熱後室温で観測した RHEED 像

対で測定した。

第7図の写真は，入射線の方向が結晶の [100] 方位の RHEED パターンである。

(a)は熱処理前，(b)は300°C加熱処理後で，共に室温での観測である。また，視射角は同じである。(b)では，非常に狭い視射角の変化領域(0.5度以内)で，劈開したままの表面に比べて強度増大した8つの回折斑点が観察された。第8図に第7図(b)の模式図を示す。強度の増大した回折斑点は，白丸の8個である。この8点はいずれも，鏡面反射点近くを走る菊池線との交点にあたる。

この実験事実はこのメカニズムで説明できる。高速電子線の場合，フォノン励起は，散乱角が小さい領域では，格子振動の光学

枝の縦波成分を励起する断面積が大きい。従って，入射電子が表面第1層の格子振動を励起する場合，光学枝の縦波を励起するように，すなわち，酸素とマグネシウムの結合方向と平行に入射した時，非弾性散乱電子が増した，菊池線が強められる。そのため，菊池線の交点に強度増大が生じる。このメカニズムを認めると，RHEED パターンでこのような強度増大を示した視射角 θ が，酸素-マグネシウムの結合方向と (001) 面とのなす角に等しくなる。すなわち，この θ から酸素イオンが，マグネシウムイオンより，どの程度 ($4d$) 飛び出しているかわかる。($4d = (a/2) \tan \theta$ a : MgO の格子定数 $4.213 \text{ \AA}$)。また，強度異常を示した視射角 θ は， $\theta = \sin^{-1}(n\lambda/2a)$ より求められる。ただし， λ は入射電子の波長， n は鏡面反射点の次数である。

MgO (001) 劈開面の加熱処理後のランプリング構造では，第8図より，菊池線の交点が強度異常を示した時の鏡面反射点の位置は (005) と (006) 逆格子の間であり， $n \approx 5.5$ で

第8図 第7図(b)のスケッチ
 白丸：強度異常のスポット
 (菊池線の交点)
 黒丸：回折斑点
 四角：鏡面反射点
 実線：菊池バンド
 破線：菊池線

ある。この場合、電子線のエネルギーは、25KeV であるから、視射角 θ は 3° が得られる。従って、 Δd は $0.1\text{\AA}$ である。

格子振動の光学枝の縦波を励起する方位として [100] 方位からの入射以外に、[210] 方位からの入射が考えられる。この方位では、視射角が約 1.3° の時に、強度増大した回折斑点が観察されたが、[210] 方位から観察は、方位角の絶対値を決定する事が非常に難しく、写真に撮っていない。しかしこの視射角 1.3 度は、[100] 方位からの入射で得られた $\Delta d \approx 0.1\text{\AA}$ とほぼ同じ値を与える事からも、このメカニズムは妥当なものであろう。また、[110] 方位からの入射では、いかなる視角射でも、このような強度異常は観察できなかった。

5. おわりに

本実験で得られた加熱前後での MgO 劈開面の表面構造の相転移の結果は、Kinniburgh⁶⁾ や Laramore⁸⁾ の LEED の回折強度の計算からも支持される。Kinniburgh によれば、真空劈開中の MgO (001) 面で、マグネシウムイオンと酸素イオンとが、同一平面上にあるモデル c を支持している。本実験では、表面緩和の情報は得られないが、加熱前は、マグネシウムイオンと酸素イオンが同一平面上にあることと一致している。また LiF の共有結合性は MgO よりずっと少いので、ランプリングが起った構造のみ存在すると予測されるし、さらに Laramore の計算は、電子線照射により LiF の表面にたまる電荷の拡散を促進するため、試料を 574K に加熱しながらの実験値との比較である。彼等はリチウムイオンよりフッ素イオンが外へ飛び出しているモデル d を支持している。この点からも、本実験の加熱前後での表面構造の変化のモデルと一致している。

このように、表面波共鳴下の LEED 菊池パターン、RHEED の照射角依存性は、表面構造の変化に非常に敏感であることから、将来、表面構造の研究の有力な手段となるであろう。また、表面の電子状態と表面構造とは密接な関係があり、表面電子状態を調べることは、表面構造を知る上で、おおいに役立つと思われる。表面の電子状態の研究は、光電子分光法などを用いて、金属や、半導体でなされている。しかし絶縁物、それもイオン結晶の表面電子状態の研究はほとんどない。

それは、実験の難しさにあると思われる。例えば、光電子分光法での光電子放出や電子線照射による 2 次電子放出のため、表面に電荷がたまり、表面障壁の高さが変化することである。これらの障害をとりのぞけば、イオン結晶表面の電子状態を知る事ができ、そして、表面の構造解析が、進展するであろう。

最後に、本稿を草するに当たり、東京大学物性研究所村田好正助教授より有益な御教示をいただきましたことを深く感謝いたします。

文 献

- 1) J. A. Davies, D. P. Jackson, J. B. Mitchell, P. R. Norton and R. L. Tapping: Proceedings of Atomic Collision in Solids (Amsterdam 1975).
- 2) G. C. Benson & T. A. Claxton: J. Chem. Phys. **48**, 1356 (1968).
- 3) H. A. Kassim & J. A. D. Matthew: Surf. Sci. **65**, 443 (1977).
- 4) M. R. Welton-Cook & M. Prutton Surf. Sci. **6**, 633 (1977).
- 5) Y. W. Tsang & L. M. Falicov: Phys. Rev. **12**, 2441 (1975).
- 6) C. G. Kinniburgh: J. Phys. C. **8**, 2382 (1975).

- 7) C. G. Kinniburgh & J. A. Walker: Surf. Sci. **63**, 274 (1977).
- 8) G. E. Laramore & A. C. Switendick: Phys. Rev. **B7**, 3615 (1973).
- 9) C. B. Duke, A. R. Lubinsky, S. C. Chang, B. W. LEE, & P. Mark: Phys. Rev. **B15**, 4865 (1977).
- 10) S. Murakami & Y. Murata: Inst. Phys. Conf. Ser. No. 41 (The Institute of Physics. 1978)
印刷中.
- 11) Y. Murata & S. Murakami Inst. Phys. Conf. Ser. No. 41 (The Institute of Physics 1978)
印刷中.
- 12) S. Takagi: J. Phys. Soc. Japan **13**, 278 (1958).
- 13) A. A. Maradudin and J. Melngailis: Phys. Rev. **133**, 1188 (1964).
- 14) T. Gotoh, S. Murakami, Y. Murata & K. Kinoshita: to be published, Y. Murata, S. Murakami, H. Namba, T. Gotoh. & K. Kinoshita: Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd. Intern. Conf. Solid Surfaces (Vienna 1977) p. 2439