試料のおがみや残留微小磁場がある場合の LEED I(V) 曲線測定

水 野 清 義・栃 原 浩・川 村 隆 明*

北海道大学触媒化学研究センター ☎060 札幌市北区北 11 条西 10 丁目
*山梨大学教育学部 ☎400 甲府市武田 4-4-37

(1992 年 9 月 21 日受付, 1992 年 11 月 26 日掲載決定)

A Novel Method to Reduce Effects of Sample Tilt and Residual Weak Magnetic Field on LEED I(V) Curves

Seigi MIZUNO, Hiroshi TOCHIHARA and Takaaki KAWAMURA*

Catalysis Research Center, Hokkaido University, Kita-ku, Sapporo 060

* Department of Physics, Yamanashi University, Takeda, Kouhu 400

(Received September 21, 1992: Accepted November 26, 1992)

LEED I(V) curves have been measured on Cu(001) under existence of sample tilt and residual weak magnetic field. It is demonstrated that "horizontal-beam method" can reduce the effect of beam misalignment. The validity of this method is discussed and the data obtained by using this method is shown.

1. はじめに

アルカリ金属の遷移金属基盤上への吸着はこれまで数多く研究されてきた。一般に、アルカリ金属原子の吸着位置は二つの要素の兼ね合いで決まっていると考えられている。ひとつは、窪み位置 (hollow site) への吸着が最も安定であること。もうひとつは、アルカリ金属原子層は六方稠密構造をとろうとすることである¹⁾。ところが最近、このような一般的な描像からはずれた、基盤原子との置換や真上位置 (atop site) への吸着が見つかってきている²⁻⁵⁾。Schmalz らと Andersen らは、Al(111) 上のナトリウム原子が基盤のアルミニウム原子と置換していることをそれぞれ surface extended x-ray-absorption fine-structure と high-resolution corelevel spectroscopy によって見つけた^{2,3)}。Fisher らと Over らはそれぞれ、Ni(111) および Ru(0001) という六方格子の基盤表面上においてカリウム原子およびセシウム原子が真上位置に吸着していることを低速電子回折 (LEED) の I(V) 曲線による構造解析を用いて明らかにした^{4,5)}。

われわれも最近、Cu(001) 上の Li の吸着において、180 K と 300 K とでまったく異なる LEED パターンを得た。180 K においては、 $c(2 \times 2)$ とそれに続く行列表示される構造が現れ、最初に述べた一般的な描像に近いことが示唆される。これに対して 300 K においては、 2×1 , 3×3 , 4×4 というまったく異なる構造が現れた⁶⁾。これらは一般的な描像では説明できず、LEED の I(V) 曲線による構造解析が必要である。

構造解析を行うためには、まず第一に十分に正確な I(V) 曲線を測定することが必要である。LEED による構造解析は、一般に垂直入射の条件で行われる。しかし、実際には試料のおがみや残留微小磁場の影響などのため、実験で得られる I(V) 曲線は垂直入射の条件からはずれてしまう。このことは I(V) 曲線の測定に実験的な誤差を生じさせ、構造解析に重大な影響を与えてしまう危険性がある。このような場合の対処法として、Davis らは等価な回折ビームを平均するという方法が有効であることを示した⁷⁾。しかし、そのことに対する根拠については何も議論していない。われわれは回折ビー

ムの中に垂直入射に近い回折条件になっているビームがあることに着目し、そのビームだけを使うことによって、比較的簡単に十分に正確な $I(V)$ 曲線が得られることを本論文において示す。また、その根拠について議論する。さらに、この方法を Cu(001) 清浄表面に適用した結果を示す。

2. 実験および計算方法

2.1 システムの概要

真空チャンバーの構成については他の論文に記載した⁸⁾。LEED のほかにX線光電子分光 (XPS), オージェ電子分光 (AES), 角度分解紫外光電子分光, 高分解能電子エネルギー損失分光が可能である。本実験に用いた低速電子回折強度測定システムの概要を **Fig. 1** に示す。サンプルマニピュレータと LEED 光学系は側面図で、本論文で用いた座標 x, y, z および 極角 θ , 方位角 ϕ を示してある。LEED 装置は Omicron 社製で、電子銃から照射された電子ビームの電流をモニターできる。LEED 像の測定は背面の窓から行うことができるため、試料の陰にならず広い範囲の像が観察できる。LEED 像の撮影は Siemens 社製 CCD カメラで行い、画像を VG 社製 AUTOLEED system に送る。AUTOLEED system はコンピューター制御されており、 $I(V)$ 曲線のオンライン自動測定ができる。このシステムは Erlangen の Müller と Heinz のグループで開発されたものが基本となっている⁹⁾。LEED 像はビデオモニターによって

観察し、その像をビデオテープレコーダーに記録しておいて後で確認することができる。

低速電子回折の動力学的理論計算は北海道大学大型計算機センターで行った。プログラムは Pendry や Van Hove と Tong によるライブラリパッケージを用いた¹⁰⁾。計算方法としては Layer Doubling Method を用いた。フェーズシフトは 6 個 ($l_{\max}=5$) までとり入れた。エネルギーは実験・計算ともに 40 eV から 200 eV まで 1 eV 刻みとした。実験で得られた $I(V)$ 曲線と計算で求めた $I(V)$ 曲線との比較には Pendry の信頼因子 (R_p) を用いた¹¹⁾。

試料は Cu(001) 面で、アルゴンイオンスパッタリングと電子衝撃加熱によって、清浄表面を得た。LEED 像はバックグラウンドが低いへん鋭い 1×1 構造が得られた。不純物が存在しないことは XPS, AES によって確認した。試料は実験終了後 (1 時間後) も清浄に保たれていた。実験時の装置の真空度は 1×10^{-10} Torr であった。

2.2 強度の補正

実験で得られた $I(V)$ 曲線を計算と比較するために以下の 2 点を考慮した。

2.2.1 カメラの直線性

測定した強度が実際の電子ビーム強度を直線的に反映しているかどうかを調べた。照射電流 (Beam Current) はフィラメント電流によって変化させた。この間、入射電子のエネルギーやスクリーンの電圧は一定に保った。

Fig. 1 Schematic diagram of the data acquisition system for LEED $I(V)$ curves. Sample manipulator and LEED optics are illustrated (side view).

Fig. 2 Spot intensities obtained by the data acquisition system as a function of electron-beam current. Linear lines are obtained by using the least square fitting.

Fig. 2(a) は入射電子のエネルギーが 150 eV のときの (1 0) ビームで、強度が最も強いところである。照射電流が高いところではやや直線からずれ始めているが、構造解析に影響を与えるほどではない。Fig. 2(b) は入射電子のエネルギーが 100 eV のときの (1 0) ビームで、強度はたいへん弱く 150 eV のときの約 1/20 である。この領域でも良い直線性を示した。Fig. 2(a) と (b) から、2 けたの領域で直線性が確認できた。スクリーンの蛍光剤の直線性も合わせて確認したことになる。以降の $I(V)$ 曲線の測定はすべてこの強度範囲内で行った。

2.2.2 エネルギーによる照射電流の変化

入射電子ビームのエネルギーを変えると照射電流も変わる。その特性は電子銃の形状、フィラメント電流、レンズ系の電圧などで大きく変わる。フィラメント電流やレンズ系の電圧は一定に保つのは困難なので、毎回測定して補正する必要があった。測定は 5 eV 刻みで行った。変化は滑らかであるため直線補完して補正に用いた。

Fig. 3 (a) A typical LEED pattern from fcc (001). (b) A LEED pattern in the horizontal-beam condition.

3. 水平ビーム法

試料をセットして、LEED 像を観察すると一般的には **Fig. 3(a)** のようになる。ここでは、fcc(001) 面の 1×1 構造を例にとる。四つの $\{1\ 0\}$ ビームの $I(V)$ 曲線は、垂直入射の条件が満足されていれば一致するはずである。しかし、実際には一致しない。その理由は、垂直入射から傾いているためである。一方、 $I(V)$ 曲線の計算は、対称性を利用して計算量を軽減するために、垂直入射の条件で行う。実験において、垂直入射からの傾き ($\Delta\theta, \Delta\phi$) を確定できれば、その入射角での計算をすることは原理的には可能である。しかし、 $\Delta\theta, \Delta\phi$ を正確に測定することは困難であるし、計算量も多くなり、ほとんど実現の可能性はない。したがって、実際の実験においては、その四つの $I(V)$ 曲線をできるだけ一致させるように努力するのが通常である。われわれは、**Fig. 3(b)** のように四つのスポットのうち二つが x 軸方向になるように方位角 ϕ を調整し、その後、その二つのスポットの $I(V)$ 曲線が一致するように極角 θ を調整した。われわれの実験装置では x 軸方向は水平方向となるため (**Fig. 1** 参照)、この方法を水平ビーム法 (Horizontal-beam method) と名づけた。垂直入射を達成できない原因として、試料のおがみ (tilt) と残留微小磁場が考えられる。以下に、水平ビーム法においては、試料のおがみと残留微小磁場の影響を取り除くことができるこ

Fig. 4 I(V) curves of four “equivalent” {1 0} beams from Cu(001).

とを示す。

3.1 試料のおがみ

水平ビーム法により測定した I(V) 曲線を Fig. 4 に示す。ここで、(1 0) と $(\bar{1} 0)$ が水平ビームである。(1 0) と $(\bar{1} 0)$ ビームの I(V) 曲線はよく一致しており、148 eV のメインピークと 137 eV の肩が特徴である。これに対して、(0 1) ビームではメインピークが低エネルギー側に広がっており、(0 $\bar{1}$) ビームでは 133 eV に小さいピークが現れている。これらの I-V 曲線の特徴は、入射ビームが垂直入射から y 軸方向に 1° 程度傾いているとして計算すると再現できる。しかし、本装置では、この 1° のおがみを修正することはできない。というのは、Fig. 1 に示したように本実験装置には試料の極角 θ を変えたり (y 軸のまわりの回転)、方位角 ϕ を変えたり (x 軸のまわりの回転) する機能はあるが、試料のおがみを調整する機能 (x 軸のまわりの回転) がないからである。その結果、(0 1) と (0 $\bar{1}$) ビームは等価でなくなっている。これに対して、(1 0) と $(\bar{1} 0)$ ビームは試料のおがみがあった場合でも等価である。水平ビーム法においては x 軸方向の (1 0)、 $(\bar{1} 0)$ ビームだけを採用し、 y 軸方向の (0 1) と (0 $\bar{1}$) ビームを捨てる。後で述べるように、おがみがあっても Cu(001) 表面について水平ビーム法によって得られた I(V) 曲線は、垂直入射での理論 I(V) 曲線によく一致した。このことは、小さなおがみがあっても水平ビーム法を採用すれば、垂直入射とほぼ同じ条件を達成できることを示している。

3.2 残留微小磁場

(1 0) と $(\bar{1} 0)$ ができるだけ等価になるように調整しても、測定エネルギー領域すべてにおいてそれらの I(V)

Fig. 5 I(V) curves for (1 0) and $(\bar{1} 0)$ beams from Cu(001) at slightly different polar angles. (a) 0° , (b) 0.8° and (c) 1° . See text for details.

曲線を一致させることはできない。これは残留微小磁場によるもので、エネルギーが低い電子ほどよく曲がってしまうことに起因する。この微小磁場を取り除くことができれば良いのではあるが、実際問題としてかなり難しいことである。残留微小磁場による y 軸方向の入射電子線の曲がりは、試料のおがみと同じ効果をもたらすので、水平ビーム法では考慮しなくてよいことになる。磁場による x 軸方向の電子の曲がりは極角 θ をエネルギーごとに微調整することによって補正することができる。その結果を Fig. 5 に示す。(a) のデータを極角の目盛り 0° で得たとすると、(b) は 0.8° 、(c) は 1° の目盛りで得た。したがって、40~60 eV の領域には (a) のデータを、60~100 eV の領域には (b) のデータを、100~200 eV の領域には (c) のデータを用いてそれらを組合せるとよい。(1 0) と $(\bar{1} 0)$ の I(V) 曲線は、それらの領域においてはほとんど完全に一致しているのに注目してほしい。しかし、このようにして得られた組合せデータによる信頼因子の改善効果は R_p の場合小さい。(b) と (c) との中間の極角で I(V) 曲線の測定を行い、二つのビームを平均する近似法は格段に簡便であり、 R_p も満足する値を示したので、ここではそのように実験を進めた。

残留微小磁場による y 軸方向の電子の曲がりは、試料のおがみと同じ効果であり、これを含めた y 軸方向の傾きは以下のようにして見積もることができる。まず、極角 θ を調整して (1 0) と (0 1) が等価になるようにし、そのときの極角 θ_0 を測定する。つぎに、再度極角を調整して (1 0) と $(\bar{1} 0)$ が等価になるようにし、そのときの極角 θ_1 を測定し、差 $\theta_1 - \theta_0$ を求める。(1 0)

Fig. 6 (a) Geometry of electron-beam incidence onto sample. Electron beam is in yz plane. (b) Ewaldt spheres at normal incidence and incident angle of θ away from the normal. Four $\{10\}$ rods in reciprocal lattice space are shown with dotted vertical lines.

と $(\bar{1}0)$ が等価なときには試料は y 軸方向にのみ $\Delta\theta$ 傾いている。一方、 (10) と (01) が等価なときには y 軸方向と x 軸方向共に同じ角度 $\Delta\theta$ 傾いているはずである。したがって、 $\theta_1 - \theta_0$ が y 軸方向の傾き $\Delta\theta$ に一致する。本実験では $0.5 \sim 1^\circ$ であった。

4. 水平ビーム法の妥当性

4.1 エバルト球と $\{10\}$ ロッドとの交点

試料のおがみが $I(V)$ 曲線にどのような影響を与えるかを予測するために、エバルト球と逆格子ロッドとの交点を求めた。Fig. 6(a) に実空間の座標を、Fig. 6(b) に逆格子空間の座標を示す。Fig. 1 で定義したのと同様に、試料表面に垂直な方向を z 軸、 $[10]$ 、 $[01]$ 方向をそれぞれ x 軸、 y 軸とする。垂直入射の場合のエバルト球と電子の波数ベクトルを点線で示す。表面の基本単位ベクトルの大きさを n 、入射電子の波数ベクトルを k とすると、四つの $\{10\}$ ロッドはすべて等価で、エバルト球とロッドの交点の z 座標は

$$z_0 = k + (k^2 - n^2)^{1/2}$$

となる。入射電子の方向が θ° だけ yz 面内で $+y$ 方向に傾いた場合、エバルト球と波数ベクトルを実線で示

Fig. 7 (a) Δz as a function of incident angle θ for (10) beam (solid circles), (01) beam (open circles) and $(0\bar{1})$ beam (open triangles). Δz is defined in the text. (b) Pendry R-factor as a function of incident angle θ for (10) beam (solid circles), (01) beam (open circles) and $(0\bar{1})$ beam (open triangles). R-factor is also obtained using the averaging method for $\{10\}$ beams (cross).

す。各ロッドとエバルト球の交点の座標は以下のようになる。

(10) と $(\bar{1}0)$ ロッドは等価で

$$z_1 = k \cos \theta + (k^2 - n^2 - k^2 \sin^2 \theta)^{1/2}$$

(01) ロッドの場合は

$$z_2 = k \cos \theta + (k^2 - n^2 - k^2 \sin^2 \theta + 2nk \sin \theta)^{1/2}$$

$(0\bar{1})$ ロッドの場合は

$$z_3 = k \cos \theta + (k^2 - n^2 - k^2 \sin^2 \theta - 2nk \sin \theta)^{1/2}$$

である。 (01) と $(0\bar{1})$ ロッドは $2nk \sin \theta$ の分だけ (10) ロッドの場合よりも、垂直入射からのずれが大きいの。Fig. 7(a) に

$$\Delta z = |z_i - z_0| \quad (i=1, 2, 3)$$

を $\theta = 0.0 \sim 2.0^\circ$ で計算した結果を示す。 (10) ロッドは (01) 、 $(0\bar{1})$ ロッドと比較して Δz が 1 けた程度小さく、 $I(V)$ 曲線も垂直入射の場合と似ていることが予想される。

4.2 垂直入射から傾いた場合の $I(V)$ 曲線

電子線が垂直入射から y 軸方向に傾いた場合に $I(V)$ 曲線がどれだけ変化するかを調べるため、垂直入射の理論 $I(V)$ 曲線と斜入射の理論 $I(V)$ 曲線との間の R_p を計算した。Fig. 7(b) の横軸は垂直入射からの y 軸方向への傾き $\Delta\theta$ である。 y 軸方向の (01) と $(0\bar{1})$ ビームは $\Delta\theta = 0.5^\circ$ でも $R_p = 0.05$ といへん大きな影響を受けている。これに対して、 x 軸方向の (10) ビームは $\Delta\theta = 1.0^\circ$ のときでさえ、 $R_p = 0.02$ と小さく、垂直入射の $I(V)$ 曲線に非常に似ていることを示している。

これらの結果は4.1の議論とよく一致している。 $\Delta\theta$ が 1° より大きくなると R_p は急速に大きくなってしまふ。

4.3 水平ビーム法の特徴

以上のことから I(V) 曲線の測定は、以下の手順で行えばよいことがわかる。(1)試料のおがみと磁場の影響による y 軸方向の傾きが 1° 以下であることを確認する。(2)測定するビームが x 軸方向に位置するように試料の方位角 ϕ を調整する。(3) x 軸方向の二つのビームの I(V) 曲線ができるだけ一致するように極角 θ を調整する。(4)二つのビームの I(V) 曲線の平均をとる。このように、水平ビーム法では四つのビームすべてが一致するように調整する必要はなく、 x 軸方向の二つのビームが一致するように θ のみを調整すればよいから、簡単である。また、二つのビームを一致させることが容易であるため再現性も得やすい。とくに、試料のおがみを調整する機構をもっていない装置ではたいへん有効である。

Davis らは等価なビームを平均する方法によってずれを補償できることを示している⁷⁾。ここでは平均化法と呼ぶ。それを確認するために (1 0), ($\bar{1}$ 0), (0 1), (0 $\bar{1}$) ビームの理論 I(V) 曲線の平均 (ただし、ここでは (1 0) と ($\bar{1}$ 0) は等価) と垂直入射の理論 I(V) 曲線との R_p を計算し、その結果を Fig. 7(b) に+印で示した。 θ が 1° より小さい領域では (1 0) ビームの場合 (水平ビーム法) とほとんど同じ R_p が得られた。このように平均化法は水平ビーム法と同等の効果が期待できる。試料の方位角 ϕ を調整する機構がない装置や、2回対称軸のない系では有効である。

水平ビーム法と平均化法にはそれぞれ利点があるが、以下に述べる点で水平ビーム法がより優れた方法であると考えられる。(1)水平ビーム法では二つのビームが一致するように θ のみを調整すればよく、一致の程度も二つのビームの I(V) 曲線を目でみて判断できるため容易であり、迅速な操作が可能である。これに対して、平均化法では四つのビームができるだけ一致するように調整を行う。しかし、この四つのビームを正確に一致させることはほとんど不可能であり、その場合、それらがどれだけ似ているかを定量的に判断することは困難である。このために多くの時間が必要となる。(2)水平ビーム法では(1)のように調整完了の基準がはっきりしているため再現性が得やすい。これに対して、平均化法ではどの程度まで調整するかによって、I(V) 曲線の信頼度が実験ごとに変わってしまい再現性が得られない。(3)水平ビーム法の妥当性は4.1と4.2で議論したとおりであるが、平均化法では補償効果の理由が明らかでない。(4)水平ビーム法では二つのビームだけを測定すればよく、もし二つのビームの一致が確認できるのであれば、

Fig. 8 Pendry R-factor of clean Cu(001) as a function of spacing (a) between the top and second layer, d_{12} and between the second and third layers, d_{23} for (1 0) beam (circles) and (1 1) beam (triangles).

どちらか一つのビームだけを用いてもよい。これに対して、平均化法では四つのビームすべてを全エネルギー範囲で測定しなければならない。

5. Cu(001) 清浄表面の構造

水平ビーム法を用いて得られた Cu(001) 清浄表面での R_p を Fig. 8 に示す。(1 0) ビーム、(1 1) ビームともに $d_{12}=d_{23}=1.80 \text{ \AA}$ で R_p は最小値を示す。この値はバルクと同じ値で、表面近傍で銅原子がほとんど緩和していないことを示す。この結果は Davis らや Jona らによって得られた結果とよく一致している^{12,13)}。 R_p の最小値は (1 0) ビームで 0.125, (1 1) ビームで 0.101 とたいへん小さかった。Davis らの結果と比較するために (1 0) スポットについて Zanazzi と Jona の信頼因子 (R_{ZJ}) を求めたところ¹⁴⁾、 $R_{ZJ}=0.037$ であった。Davis らの値 $R_{ZJ}=0.049$ とは取り扱っているエネルギー領域が違うため直接比較はできないが、ほぼ同程度である。

文 献

- 1) K. Müller, G. Besold and K. Heinz: "Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption" ed. by H.P. Bonzel, A.M. Bradshaw and G. Ertl (Elsevier, Amsterdam, 1989) p. 65.
- 2) A. Schmalz, S. Aminpirooz, L. Becker, J. Haase, J. Neugebauer, M. Scheffler, D. R. Batchelor, D.L. Adams and E. Bøgh: Phys. Rev. Lett. **67**, 2163 (1991).
- 3) J.N. Andersen, M. Qvarford, R. Nyholm, J. F. van Acker and E. Lundgren: Phys. Rev. Lett. **68**, 94 (1992).

- 4) D. Fisher, S. Chandavarkar, I.R. Collins, R. D. Diehl, P. Kaukasoina and M. Lindroos: Phys. Rev. Lett. **68**, 2786 (1992).
 - 5) H. Over, H. Bludau, M. Skottke-Klein, G. Ertl, W. Moritz and C.T. Campbell: Phys. Rev. **B 45**, 8638 (1992).
 - 6) H. Tochiyara and S. Mizuno: Surf. Sci. **279**, 89 (1992).
 - 7) H.L. Davis and J.R. Noonan: Surf. Sci. **115**, L 75 (1982).
 - 8) S. Mizuno, H. Tochiyara, T. Kadowaki, H. Minagawa, K. Hayakawa, I. Toyoshima and C. Oshima: Surf. Sci. **264**, 103 (1992).
 - 9) K. Müller and K. Heinz: Springer Series in Surface Sciences **2** (Springer, Berlin, 1985) p. 105.
 - 10) M.A. Van Hove and S.Y. Tong: Springer Series in Chemical Physics **2**, Surface Crystallography by LEED (Springer, Berlin, 1979).
 - 11) J.B. Pendry: J. Phys. **C 13**, 937 (1980).
 - 12) J.R. Noonan and H.L. Davis: J. Vac. Sci. Technol. **17**, 194 (1980). H.L. Davis and J.R. Noonan: Surf. Sci. **126**, 245 (1983).
 - 13) F. Jona: Surf. Sci. **192**, 398 (1987). F. Jona, P. Jiang and P.M. Marcus: Surf. Sci. **192**, 414 (1987).
 - 14) E. Zanazzi and F. Jona: Surf. Sci. **62**, 61 (1977).
-