

Title	反射電子回折法と電子励起脱離法による固体表面構造とガス吸着の研究
Author(s)	井上, 雅彦
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1410
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

反射電子回折法と電子励起脱離法による
固体表面構造とガス吸着の研究

— 1 9 8 6 —

井 上 雅 彦

目次

緒論	-----	1
第1章 電子励起脱離法と反射電子回折法	-----	3
1-1 緒言	-----	3
1-2 電子励起脱離法	-----	3
1-2-1 電子励起脱離法の発展	-----	3
1-2-2 電子励起脱離の機構	-----	6
1-2-2-1 Menzel-Gomer-Redhead モデル	-----	6
1-2-2-2 Knotek-Feibelman モデル	-----	8
1-2-2-3 Antoniewicz モデル	-----	10
1-2-3 脱離断面積	-----	12
1-2-3-1 脱離断面積の測定	-----	12
1-2-3-2 脱離断面積の入射エネルギー依存性	-----	13
1-2-3-3 脱離断面積の温度依存性	-----	14
1-2-4 同位体効果	-----	16
1-2-5 脱離イオンのエネルギー分布	-----	17
1-2-6 脱離イオンの角度分布	-----	18
1-2-6-1 イオンの脱離方向を決定する因子	-----	18
1-2-6-2 中性化確率の異方性	-----	19
1-2-6-3 鏡像力の影響	-----	22
1-3 反射電子回折法	-----	23
1-3-1 LEED, RHEED について	-----	23
1-3-2 表面構造の標記法	-----	24
1-3-2-1 指数づけ	-----	24
1-3-2-2 超格子構造の標記	-----	25
1-3-2-3 ステップ面上の構造の標記	-----	26
1-3-3 表面波共鳴	-----	28
1-4 結言	-----	31

第2章 反射高速電子回折による表面構造の解析	33
2-1 緒言	33
2-2 RHEED 図形の変換とその応用	34
2-2-1 RHEED 図形の変換	34
2-2-2 Mo(110) 面の一次元周期構造	36
2-2-3 Si(511) 面の酸化積層欠陥にともなう一次元周期構造	40
2-3 屈折効果を考慮した RHEED 図形のシミュレーション	48
2-3-1 屈折効果	48
2-3-2 一次元および二次元回折	50
2-3-3 菊池像	51
2-3-4 表面波共鳴領域	54
2-3-5 Si(001) 面からの折れ線状菊池線のコントラストと 表面波共鳴領域の関係	55
2-4 結言	58
第3章 Mo(110) 面の表面構造と CO の吸着 (ESD による表面構造の解析)	59
3-1 緒言	59
3-2 実験装置	60
3-2-1 真空排気系	60
3-2-2 試料ホルダー	60
3-2-3 電子銃とイオン銃	62
3-2-4 LEED-ESDIAD 光学系	65
3-3 実験および結果	67
3-3-1 試料準備	67
3-3-2 TDS と ESDIED	69
3-3-3 LEED と ESDIAD	69
3-4 考察	74
3-5 結言	78

第四章 Ni(111) 面への水素の二段階吸着 (ESD による吸着過程の解析)	79
4-1 緒言	79
4-2 実験装置	81
4-2-1 LEED-AES-ESD 光学系	81
4-2-2 LEED, ESDIAD モード	83
4-2-3 ESDIED モード	85
4-2-4 AES, SES モード	87
4-2-5 SES, $\Delta\phi$ モード	90
4-2-6 TDS	94
4-3 実験方法	96
4-4 実験結果および考察	98
4-4-1 TDS と AES	98
4-4-2 ESDIED, ESDIAD と LEED	101
4-4-3 SES と $\Delta\phi$	103
4-4-4 水素の拡散について	105
4-5 結言	109
第5章 総括	111
参考文献	114
謝辞	119

本論文で用いられる略号一覧表

AES	: Auger Electron Spectroscopy
$\Delta \phi$: Change of work function
EELS	: Electron Energy Loss Spectroscopy
EPSMS	: Electron Probe Surface Mass Spectrometer
ESD	: Electron Stimulated Desorption
ESDIAD	: ESD Ion Angular Distribution
ESDIED	: ESD Ion Energy Distribution
ESDS	: ESD Spectroscopy
ISS	: Ion Scattering Spectroscopy
LEED	: Low Energy Electron Diffraction
MCP	: Micro Channel Plate
OSF	: Oxidation induced Stacking Fault
PSD	: Photon Stimulated Desorption
QMS	: Quadrupole Mass Spectrometer
RFA	: Retarding Field type Analyser
RHEED	: Reflection High Energy Electron Diffraction
SEM	: Scanning Electron Microscope
SES	: Secondary Electron Spectroscopy
STM	: Scanning Tunneling Microscope
TDS	: Thermal Desorption Spectroscopy
TOF	: Time of Flight
UHVM	: Ultra High Vacuum Electron Microscope

緒論

固体表面現象の研究においてまず問題となるのは、再現性のある結果を得るために必要不可欠な単結晶清浄表面の作製である。これが比較的容易に達成されるようになったのは超高真空技術が確立された1960年代以降のことで、これとほぼ並行して低速電子回折法 (LEED)、オージェ電子分光法 (AES) が発展、普及し、これらの技術を基礎として表面物性の研究は急速に進歩した。固体表面での様々な現象の研究は数多くの表面解析手段を生み、今日では原子分子レベルでの表面現象の解釈が可能になりつつある。表面を特徴づける性質は、静的性質と動的性質に大別できる。静的性質、すなわち原子構造の研究には、清浄表面の再配列構造や、他の元素の吸着、あるいは蒸着により誘起される超格子構造の解析が含まれる。従来この分野では LEED や 反射高速電子回折 (RHEED) がよく用いられ多くの成果があげられてきた。しかし電子回折により得られる情報は、動力学的効果の影響を強く受けており、その精密な解析が困難であるため主として構造の周期性、すなわち逆空間における構造の解析に用いられているのが現状である。このため実空間での構造解析手法に対する要求が強く、多くの手法が考案されている。例えば低速イオン散乱分光法 (ISS)、走査トンネル効果顕微鏡 (STM)、超高真空透過型電子顕微鏡 (UHVEM) などがあげられる。一方、ガス吸着過程に代表される表面の動的性質の解析は、それに適した手法が無かったために先の構造解析に比べると随分と遅れているが、真空紫外光電子分光法 (UPS) や 低速電子エネルギー分光法 (EELS) 等の進歩にともない、徐々に発展の兆しをみせはじめている。このように実空間での構造解析とガス吸着過程の解析は現在の表面物性における大きなテーマであり、これに対して有力な手法の開発が望まれている。このような状況において、本論文は結晶表面構造、ガス吸着構造および吸着過程の解析を目的とし、まず 反射高速電子回折法 (RHEED) により得られる回折図形の解析法とその応用について述べ、次にガス吸着の研究に対して有力な電子励起脱離法 (ESD) を主軸とする複合型表面解析装置の開発とその応用について述べる。

第1章では、ESD 機構のモデルと ESD 法により得られる知見、また反射電子回折法に関する基礎事項について述べ、それらの問題点および本研究の占める位置を明らかにした。

第2章では、RHEED 図形の解析法とその応用例として Mo(110)表面、Si(511)表面に生じる一次元周期構造の解析について述べ、また屈折効果を考慮した RHEED 図形のシミュレーション法を提案し、その応用として Si(001)表面から得られた折れ線状菊池線コントラストの説明を試みた。

第3章では、Mo(110)表面に吸着した CO からの ESD イオンの角度分布 (ESDIAD) と LEED、RHEED の結果を比較し、ESDIAD が表面欠陥に対して LEED よりも敏感であることを確かめた。これは ESD による表面構造解析の一例である。

第4章では、Ni(111)表面への水素の吸着過程を ESD, LEED, AES, 昇温脱離法 (TDS)、仕事関数変化 ($\Delta\phi$) により観察し、従来この系では観測されていなかった二段階吸着過程を確認した。これは、ESD による表面過程解析の一例である。

第5章では、第1章から第4章までの内容を総括した。

第1章 電子励起脱離法と反射電子回折法

1-1 緒言

低速電子回折 (Low Energy Electron Diffraction ; LEED) はオージェ電子分光 (Auger Electron Spectroscopy ; AES) と光学系を兼用できることもあって単結晶表面構造の解析手段として一般に用いられている。LEED が実用化され始めたのは 1960 年頃でほぼ、超高真空技術の確立と同時期である。やや遅れて 1970 年頃から反射高速電子回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction ; RHEED) による表面構造の解析も行われるようになった。LEED と RHEED はどちらも反射電子回折法であって共通点も多いが、それぞれ一長一短があり、今後とも相補的な役割を続けることが予想される。ところで LEED にしろ RHEED にしろ電子回折図形から得られる情報は主に構造の周期性に限られており、表面構造を決定するにはモデル構造を仮定して回折強度の計算を行い、実験データと比較するという間接的な手段を取らなければならず、解析結果にある程度の任意性が残ってしまう。そのような事情から電子回折を補う手法が種々考案され発展してきた。電子励起脱離法 (Electron Stimulated Desorption ; ESD) もそのひとつであり、特にガス吸着構造の解析に有力である。ESD は吸着構造のみならず、吸着状態に対しても敏感であり、ガス吸着のプロセスを追って行くのにも適している。以下、本章では本研究の主軸を成す ESD について概観し、それらの研究の発展段階と現状を紹介する。電子回折に関しては、反射電子回折特有の標記法の紹介と反射電子回折に特有な表面波共鳴現象の紹介を行う。

1-2 電子励起脱離法

1-2-1 電子励起脱離法の発展

気体が吸着した固体表面に電子線を照射すると気体は中性粒子やイオンとして表面から脱離する。特に入射電子エネルギーが数百 eV 以下になると、熱的励起

よりも電子励起に起因する脱離が支配的となる。この現象を電子励起（または刺激）脱離（Electron Stimulated Desorption ;ESD）と呼ぶ。ESD現象はイオンゲージや残留ガス分析器等の測定誤差の原因となるため1960年頃から超高真空技術及び真空内の各種測定技術の開発と並行して研究されてきたが¹⁾、ESD断面積、ESDしきい値、ESDイオンのエネルギー分布（ESD Ion Energy Distribution ;ESDIED）など、ESDで観測される物理量が吸着状態に対して非常に敏感であることが次第に明らかにされるにつれて有力な表面解析手段として注目されるようになってきた。ESDを利用した手法の一例として、Lichtmanらの開発したEPSMS（Electron Probe Surface Mass Spectrometer）があげられる²⁾。一方、熱的励起による脱離現象を利用した昇温脱離法（Thermal Desorption Spectroscopy ;TDS）は、1950年代中頃からすでにEhrich, Redheadらによって始められていたが、このTDSに比べてESDは次の点ですぐれている。

1) TDSでは試料側面や試料ホルダーからも脱離が生じるため、にせの信号が重なってしまうが、ESDでは電子ビーム照射領域からの信号だけを検出している。

2) TDSでは測定ごとに吸着層を破壊あるいは熱的变化を与えてしまうのに対して、ESDでは入射電子電流を小さくすれば吸着層にほとんど影響を与えずに測定ができる。従って吸着過程の動的観察に都合が良い。

3) ESDは電子状態の遷移によって引き起こされる現象であるから、観測される物理量は、気体分子-表面相互作用ポテンシャルの形状によって決まる。従ってTDSでは分離できないような吸着状態の微細構造を検出できる場合がある。

3)の特徴は吸着状態のみならず、吸着構造に関する知見をも与えてくれる。つまり、イオンの脱離方向は相互作用ポテンシャルの形状を反映して最初の結合の方向とほぼ一致するため、イオンの角度分布（ESD Ion Angular Distribution ;ESDIAD）を測定することにより吸着構造が直接的にわかる。ところで固体結晶表面に形成される気体分子の吸着構造は1960年頃から低速電子回折（Low Energy Electron Diffraction ;LEED）によってかなり調べられているが、ESDIADはLEEDに比べて次のような点ですぐれている。

1) LEED は回折現象であるから、少なくとも $\sim 100 \text{ \AA}^2$ 程度の領域にわたる秩序を持つ構造でないと検出できないが、ESDIAD は局所的な構造に対しても敏感である。

2) LEED によって吸着構造を決定するには動力学的効果を考慮した大がかりな強度計算が必要であるが、ESDIAD の場合には、ほぼ直接的に決定できる。

最初に ESDIAD の観察に成功したのはアメリカ NBS の Madey らのグループである³⁾。彼らの装置の模式図を Fig. 1-1(a) に示す。この装置の特徴は、チャンネルプレート³⁾の入口に印加するバイアス電圧を切り替えることにより、LEED の観察が同時にできることである。ESDIAD を測定する方法は、このようなディスプレイ型と Fig. 1-1 (b) に示した Niehus の装置⁴⁾のようにゴニオメーターとチャンネルトロンを組み合わせた角度分解型に分けられる。いずれにしても ESD が単独で用いられることは少なく、TDS、LEED、AES(Auger Electron Spectroscopy) 等と併用されることが多い。このような測定手段の複合化は、最近の表

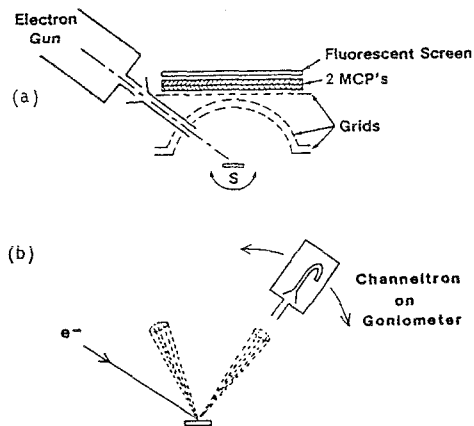


Fig. 1-1 (a) Schematic of NBS ESDIAD apparatus. ESDIAD pattern are displayed using the grid-microchannel plate-fluorescent screen detector array. (Czyzewsky et al. 1974)³⁾
 (b) Schematic of computer driven movable ion detector for ESDIAD. (Niehus 1979)⁴⁾

面解析における一般的傾向といえよう。1980年代にはいつからストレージリングで発生したフォトンを用いる光励起（あるいは刺激）脱離法（Photon Stimulated Desorption ; PSD）も行われ始めた^{5,6)}。ESDではしきい値以上の入射電子エネルギーで脱離が生じるが、PSDではしきい値付近の入射光子エネルギーで脱離が生じる。このため、いくつかの励起状態があっても ESDではそれらの信号が重なってしまう場合でも PSDでは分離して励起できる。また ESDの測定では常につきまとう二次電子の影響も激減する。しかし、現段階では励起光源であるストレージリングが大がかりなものになってしまうため、PSDによる研究はまだまだ一般的ではない。

1-2-2 電子励起脱離の機構

1-2-2-1 Menzel-Gomer-Redhead モデル

最初に考えられた ESD のモデルは Menzel-Gomer⁷⁾と Redhead⁸⁾によりそれぞれ独立に提案されたもので、彼らの頭文字をとって MGR モデルと呼ばれる。Fig. 1-2 は下地原子を M、吸着原子を A としたときの M と A 及び M と A⁺ の相互作用ポテンシャルを示している。このポテンシャルは断熱ポテンシャルであり、電子系のエネルギーを含んでいる。I はイオン化ポテンシャル、Ed は A の結合エネルギーである。最初に吸着原子が基底状態にあって平衡位置 z。のまわりに振動していたとする。この系に電子が照射されたとき、入射電子と吸着原子の質量比は数千倍あるので、これらの間の直接の運動エネルギーの授受は極めて小さく、これにより化学結合が切れることはない。入射電子のエネルギーは電子系が吸収し、Frank-Condon の原理に従っていろいろな状態への遷移が生じる。ここではイオン化状態 (M + A⁺) への遷移を考える。生成された A⁺ イオンは反発ポテンシャルに沿って表面から離れているが、大部分はオージェ中和、共鳴中和過程により中性化され、基底状態 (M + A) へ遷移する。中性化前にイオンが得た運動エネルギーの大きさにより再捕獲されたり、中性粒子として脱離したり

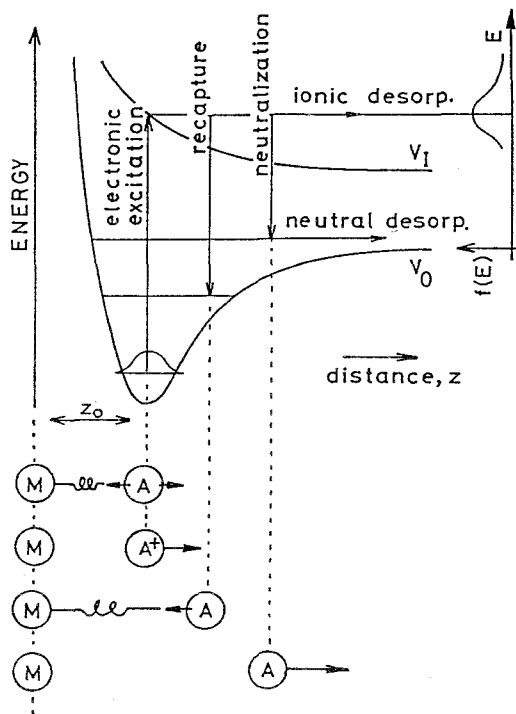


Fig. 1-2 MGR model. M: metal atom of substrate, A: adatom.

する。実際の実験結果をみると、いろいろな励起状態への遷移が生じており、また多くの場合このような単純なモデルでは説明できないことが示されている。

このモデルでは、 z_0 において生成された質量 M のイオンの z における速度は $V_1(z)$ を励起状態のポテンシャルとすると、

$$v(z) = \{2[V_1(z_0) - V_1(z)]/M\}^{1/2} \quad (1-1)$$

となり、観測されるイオン脱離確率は、

$$p_+ = \exp\left(-\int_{z_0}^{\infty} R(z) dz / v(z)\right) \quad (1-2)$$

となる。

1-2-2-1 Knotek-Feibelman モデル

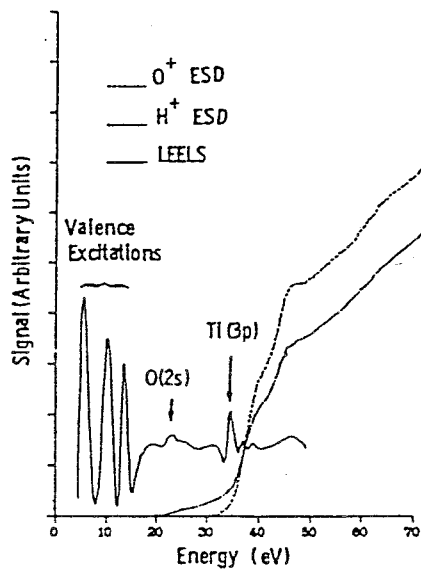
このモデルは Knotek と Feibelman によって提案されたもので、彼らの頭文字をとって KF モデルと呼ばれる⁹⁾。イオン性化学吸着層からの ESD、あるいは金属酸化物、アルカリハライドなどイオン結合性物質から負イオンが正イオンとして脱離する現象を core-hole-Auger-decay によって説明している。

Fig. 1-3 はエネルギー損失分光 (Energy Loss Spectroscopy ; ELS) と O^+ 、 H^+ の ESD 収率のエネルギー依存性を示したものである。前節で述べた MGR モデルでは、次の事柄が説明できない。

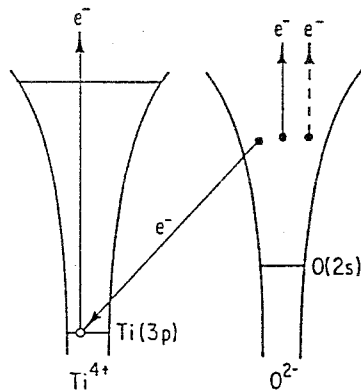
1) TiO_2 中では O^{2-} として存在する酸素が、 O^+ で脱離するには 3 個の電子を失わなければならない。

2) MGR モデルでは、ESD しきい値は結合に寄与する価電子の励起エネルギーに相当しているが、Fig. 1-3 (b) では O^+ の ESD しきい値は、 $Ti(3p)$ のイオン化エネルギーに相当している。

これらのことは、KF モデルでは次のように説明されている⁹⁾。Fig. 1-3 (b) に示すように TiO_2 において Ti 原子は Ti^{4+} となっており、価電子を全く持っていない。そのため $Ti(3p)$ hole の decay は、 O^{2-} からの inter-atomic process による。この時、 $O^{2-}(2p^6)$ のうち二個の電子が移動し、 O^0 となる。



(a)



(b)

Fig. 1-3 (a) Low energy loss spectrum and H^+ and O^+ ESD from an annealed TiO_2 surface. (b) Schematic potential energy diagram illustrating the KF mechanism of O^+ generation from TiO_2 surface. (Knotek 1980)⁹

もう一つの電子が double Auger process により飛び出したり、あるいは他の O と Ti の間に共有されると O^0 は O^+ となり、クーロン反発力で表面から離れていく。 $O(2s)$ の core-hole-decay でも同様な終状態となるが、この時 O^+ のもつ運動エネルギーは ~ 0.5 eV となり、再捕獲されやすく、ESD 収率は小さい。

Ti_2O_3 では Ti 原子は Ti^{3+} となっており、価電子を一つ持っている。このため $Ti(3p)$ hole の decay は主に intra-atomic process によってなされ、 O^+ の脱離は生じない。このことは実験的に確かめられており、KF モデルの妥当性を示している。しかしこのモデルでは、負イオンの脱離を説明できないことなど、いくつかの問題が残っている。なお、アルカリハライドからの ESD, PSD に関しては、Pian らが更に詳しく議論している¹⁾。

1-2-2-3 Antoniewicz のモデル

MGR モデルは気体分子解離のモデルに基づいて考えられたものであるが、金属表面では吸着原子の寿命は 10^{-16} sec と短いことを考えると、イオンは十分なエネルギーを持つ前に再捕獲されるので、MGR モデルではイオン脱離が生じないことになってしまう。また、KF モデルでは、粒子の脱離する過程には、ほとんど触れていないし、負イオンの脱離を説明することも難しい。Antoniewicz はこれらの問題を解決する次のようなモデルを提案した¹⁾。まず中性脱離の場合、吸着原子がイオン化されるとイオン半径は原子半径よりも小さくなるため、新しい平衡位置はもとの位置よりも表面に近い。従って、イオンはまず表面に向かって動き始める。やがて下地からの電子のトンネリングによってイオンは中和される。これは Fig. 1-4 (a) において $(M + A^+)$ 状態から $(M + A)$ 状態への垂直遷移で表現される。このときイオンの持つ全エネルギーが結合エネルギーよりも大きければ、中性粒子の脱離が起こる。このように中性脱離が起こるためには、イオン化状態への励起が必要である。

イオンの脱離過程はさらに複雑となり、少なくとも二回のトンネリング過程が生じなければならない。Fig.1-4 (b) において、吸着原子はまず V_1 から V_2 の

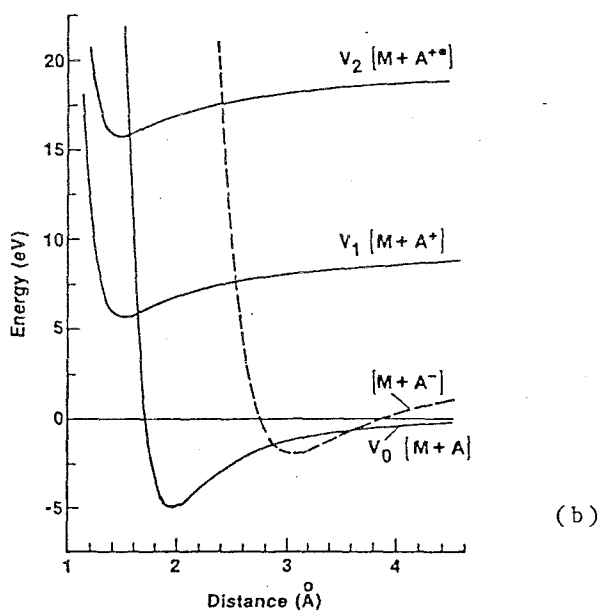
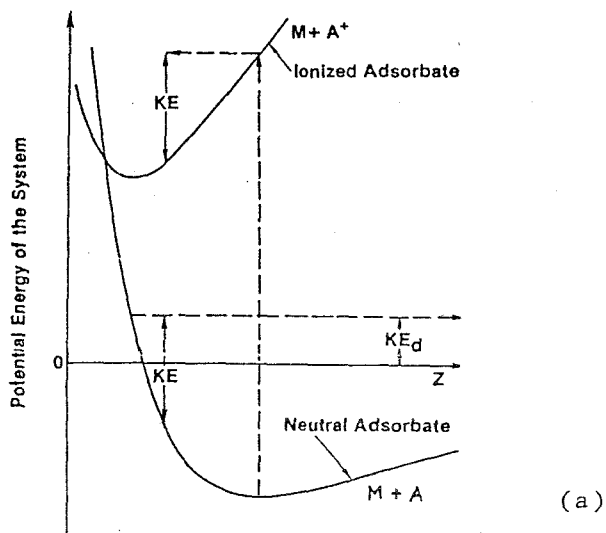


Fig. 1-4 (a) Depiction of a sequence leading to the desorption of a neutral atom. (b) Approximate potential curves involved in oxygen ion desorption from tungsten. (Antoniewicz 1980)

ポテンシャルカーブへ励起される。 V_2 は表面にある励起正イオンの状態であって、例えば 0 原子の 2s に core hole が生成されたような状態を指す。励起イオンは表面に向かって動き始め、やがて中和されて V_0 のカーブにもどる。 V_0 が V_1 よりも大きい領域、すなわち原子レベルが下地のフェルミレベルより高い場合には、電子のトンネリングは吸着原子から下地に向かって生じる。このため原子は再びイオン化されて V_1 のカーブへ遷移し、イオンとなって脱離する。負イオンの脱離は、 Fig. 1-4 (b) の破線で示したカーブが V_0 のカーブより下になる領域で下地から吸着原子へのトンネリングが起き、その結果として生じる。

1-2-3 脱離断面積

1-2-3-1 脱離断面積の測定

固体内部への拡散と熱脱離過程を無視すると、電子励起脱離と気相からの吸着が同時に起きているとき、表面被覆率 N (atom/cm²) の時間変化の割合は、次式で与えられる¹²⁾。

$$dN/dt \sim S(N) \gamma P - (j/e) Q(V_e, N) N \quad (1-3)$$

$S(N)$: 付着係数

γ : 単位時間に単位圧力で単位面積を叩く分子数

P : 系の真空度

j : 入射電子電流

$Q(V_e, N)$: 全脱離断面積

V_e : 入射電子エネルギー

Q と S が N に独立であって、 P が一定のとき、(1-3) 式より、

$$N \sim N_{\infty} + (N_0 - N_{\infty}) \exp(-t/\tau) \quad (1-4)$$

ここで、

$$N_{\infty} = eS\gamma P/jQ, N_0 = N(t=0), \tau = e/jQ \quad (1-5)$$

である。測定されるイオン電流 i^+ は、イオン脱離断面積を Q^+ とすると、

$$i^+ = jQ^+N \quad (1-6)$$

と表せるから、

$$i^+ = i_{e,q} + (i_0^+ - i_{e,q}) \exp(-t/\tau) \quad (1-7)$$

ここで、

$$i_{e,q} = jQ^+N_{e,q} = eSY PQ^+/Q, \quad i_0^+ = i^+(t = 0) \quad (1-8)$$

である。 i^+ の時間依存性を測定して、 τ がわかれば Q がわかり、 $i_{e,q}$ がわかれば、 Q^+/Q がわかる。これらの測定法には、次の二種類が考えられる。

(1) 圧力 P を一定にしておき、表面が清浄な状態から測定を始め、 N の増えしていくようすをみる。

(2) あらかじめある圧力で表面に吸着層を形成させておき、超高真空下で N の減少していくようすを測定する。

(1) の場合、 $N_0=0$ より、

$$\ln [(i_{e,q} - i^+)/i_{e,q}] = -t/\tau \quad (1-9)$$

(2) の場合、

$$\ln [(i^+ - i_{e,q})/(i_0^+ - i_{e,q})] = -t/\tau \quad (1-10)$$

このとき、再吸着が無視できるほど圧力が低ければ、 $i_{e,q}=0$ より、

$$\ln (i^+/i_{e,q}) = -t/\tau \quad (1-11)$$

となり、いずれにしても Q は、 $i(t)$ の対数プロットの傾きから決定する事ができる。しかし、ここで示した方法は、 S や Q が N に依存する場合には適用できないし、また、表面に異なる Q をもついくつかの状態が混在していると問題はさらに複雑となる。一般に ESD 断面積は気体分子解離の断面積 ($\sim 10^{-16} \text{cm}^2$) に比べて桁小さいが ($10^{-18} \sim 10^{-23} \text{cm}^2$)、Menzel-Gomer, Redhead らは、この断面積の現象の原因は、脱離粒子が再捕獲されるためであるとしている。

1-2-3-2 脱離断面積の入射電子エネルギー依存性

ESD 断面積のエネルギー依存性の測定は、ESDS (ESD Spectroscopy) とも呼ば

れ、EELS と組み合わせて用いられることが多い^{9,13)}。ESD スペクトルの形やしきい値は、脱離を引き起こす励起過程に対する情報を与えてくれる。一般に気体分子の解離、またはイオン化に対する断面積は、そのしきい値の数倍のエネルギーで最大値を持ち、定性的な説明もなされているが、ESD 断面積のエネルギー依存性には最大値が見られず、しきい値から単調に増加している場合が多い。これは、下地から放出された二次電子のうち、しきい値より大きなエネルギーを持ったものが脱離を誘起するためであると考えられている。

1-2-3-3 脱離断面積の温度依存性

吸着系によっては、ESD 断面積は、温度によって可逆的に変化することが観測されている。この原因としては、次の二つのケースが考えられる。

(1) 吸着原子が励起振動準位にあげられるため、表面から吸着原子までの距離が大きくなる。このため、中性化確率が小さくなり、ESD 断面積が大きくなる。

(2) 温度の上昇によって、フェルミ準位より上のエネルギー準位の電子数が増え、中性化確率が増大するため ESD 断面積が小さくなる。

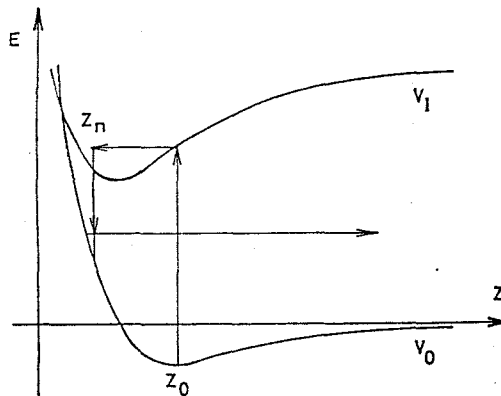
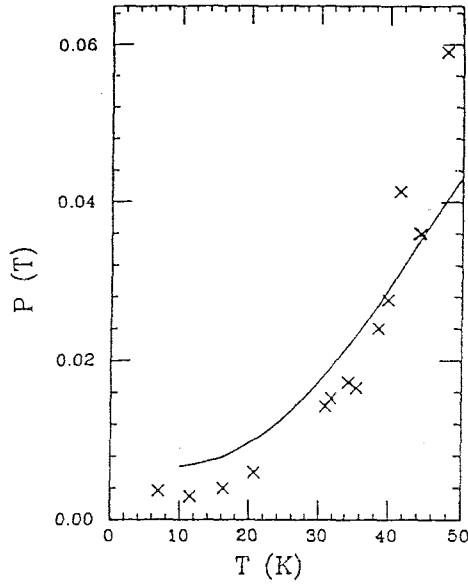
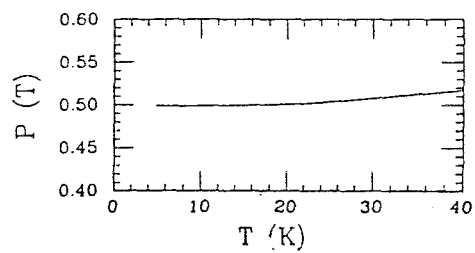


Fig. 1-5 Depiction of a sequence leading to the desorption of a neutral atom.



(a)



(b)

Fig. 1-6 The calculated desorption probability as a function of temperature of Kr (a), and Ar (b). (Moog et al. 1983)¹⁴⁾

Moog らは、Ag(111) 面からの Xe, Kr, Ar の脱離断面積を LEED の強度変化から求めた。その結果、10K ~ 50K の温度領域において、Xe は 10^{-20}cm^2 以下で、ほとんど測定にかからず、Kr は $1 \times 10^{-17} \sim 1.8 \times 10^{-17} \text{cm}^2$ という、顕著な温度依存性を示し、Ar は $4 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ で、ほとんど温度に依存しなかった。Moog らは、(1) の考え方に従って、Antoniewicz のモデルに基づいた簡単なモデル計算をおこない、上の結果を定量的に説明することができた¹⁴⁾。希ガスはほとんど中性で脱離するのでここでは Fig. 1-5 に示すような中性脱離のみを考えている。数値計算の結果は、Fig. 1-6 に示すように実験結果と良く一致している。

1-2-4 同位体効果

MGR モデルでは、イオン脱離確率は (1-2) 式より、

$$p_+ = \exp(-M_1^{1/2} \int_{z_0}^{\infty} R(z) dz / \{2[V(z_0) - V(z)]\}^{1/2}) \quad (1-12)$$

質量 M_1 と M_2 の同位体があったとき、これらの原子は電子構造が同じであるから、 $R(z)$, $V(z)$ は共通となり、 p_+ の比が質量比に依存することが予想される¹⁵⁾。 M_1 に対して (1-12) 式より

$$-\ln p_+^{(1)} = M_1^{1/2} \int_{z_0}^{\infty} R(z) dz / \{2[V(z_0) - V(z)]\}^{1/2} = M_1^{1/2} K \quad (1-13)$$

イオン化状態への励起断面積を Q_{ex} 、イオン脱離断面積を Q_+ とすると、 $p_+^{(1)} = Q_+^{(1)} / Q_{ex}$ であるから

$$K = M_1^{-1/2} (\ln Q_{ex} - \ln Q_+^{(1)}) \quad (1-14)$$

従って、イオン脱離断面積の比 I_{12+} は、

$$I_{12+} = Q_+^{(1)} / Q_+^{(2)} = [Q_{ex} / Q_+^{(1)}]^{(M_2/M_1)-1} \quad (1-15)$$

となる。Madey は W に吸着した¹⁶⁰ と¹⁸⁰ からの ESD 断面積の比を測定し、理論による予想と定性的な一致をみたが、この場合質量比が小さいために同位体効果は非常に小さい。その後、同位体効果の大きな H^+ と D^+ の W からの脱離が観測され、このモデルが比較的良く成立することが確認されている¹⁶⁻¹⁸⁾。

Table 1-1 は彼らの結果をまとめたものである。

Table 1-1 Isotope effect in ionic ESD of H^+ and D^+ from different adsorption states of hydrogen on W (Menzel 1975).¹⁵⁾

State	Experiment		Calculation	
	$q_+^{(1)}$ (cm ²)	I_{12}	I_{12} for	q_{ex} (cm ²)
β_2/W (100)	6×10^{-23}	154	350	1×10^{-16}
			154	1.4×10^{-17}
			115	6×10^{-18}
β_2/W (110)	5×10^{-22}	68	123	1×10^{-16}
			68	1.3×10^{-17}
			49	6×10^{-18}
α/CO on W (100)	8×10^{-20}	5.7	6	6×10^{-18}

1-2-5 脱離イオンのエネルギー分布

ESD イオンのエネルギー分布 (ESD Ion Energy Distribution; ESDIED) は、吸着原子の初期の分布と反発ポテンシャルおよび中性化確率によって決定される。すなわち、Fig. 1-7 (a) に示すように MGR モデルにおいて基底状態にいる粒子数を N 、イオン化断面積を Q_{ex} 、基底状態での原子の波動関数を $\phi_a(z)$ とすると、エネルギー分布 $f(E)$ は、

$$f(E) = NQ_{ex} \int |\phi_a(z)|^2 p_+(z) |dz/dE| \quad (1-16)$$

と表すことができる。Nishijima らは基底状態を Morse ポテンシャルで近似し、さらに $\phi_a(z)$ を調和振動子で近似して (1-16) 式を数値計算した。このとき、全イオン収率の値とエネルギー分布のピーク値が実験値と一致するまで各パラメータを調整して反復計算を行った。その結果 Fig. 1-7 (b), (c) に示すように実験結果をよく再現することができた¹²⁾。吸着原子の配置が変わって $R(z)$ や $V(z)$ のパラメータの値が変化すると、 p_+ に大きく影響するため、多重吸着状態からの ESDIAD には多重ピークが現れること、また吸着状態が変化すると ESDIED の形も変化することが予想される。

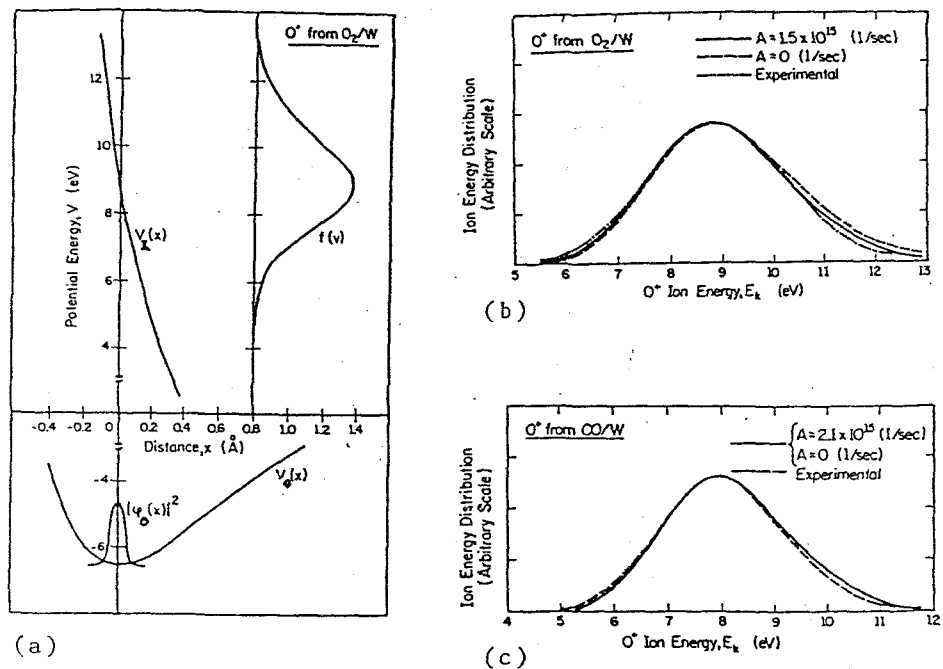


Fig. 1-7 The potential diagram for O^+ desorption from W, (a). Comparison of the calculated energy distribution of O^+ from O_2/W (b) and from CO/W (c) with experiment results. (Nishijima et al. 1970)

1-2-6 脱離イオンの角度分布

1-2-6-1 イオンの脱離方向を決定する因子

電子励起脱離イオンの角度分布 (ESD Ion Angular Distribution; ESDIAD)、すなわち ESD 断面積の角度依存性は、(1-16) 式を三次元に拡張して次式のように表現できる^{19, 20)}。

$$Q^+(\Omega, E) = Q_{\text{ex}}(E) |\phi_0(\vec{R})|^2 p_{\text{FSI}}(\Omega, E) \quad (1-17)$$

ここで Q_{ex} は入射電子によるイオン化断面積で、 $\phi_0(\vec{R})$ は始状態における波動関数、 p_{FSI} は脱離後のイオンに働く終状態相互作用 (final state interaction) である。(1-2-17) 式において、 Q_{ex} はほとんど等方的であるから、初期のイオンの脱離方向は、 $|\phi_0(\vec{R})|^2$ によって定まるが (始状態効果)、その後表面との相互作用 p_{FSI} によって、その方向が歪められてしまう (終状態効果)。終状態効果としては、

- (1) イオン中性化確率の異方性
- (2) 脱離するイオンに働く鏡像力
- (3) エネルギー分布の異方性

等が考えられる。この Clinton のモデルは、初期のイオン脱離方向は吸着の結合状態で決まり、イオンの角度広がりはおおよそ吸着種の振動振幅によって決定されることを示唆している。なお、ESD 過程に要する時間は、 $10^{-14} \sim 10^{-15} \text{ s}$ であり、分子の振動や回転の周期は $10^{-12} \sim 10^{-13} \text{ s}$ であるから、入射電子により $\phi_0(\vec{R})$ が変形する効果は無視できる。

1-2-6-2 中性化確率の異方性

表面から z 離れた位置でのイオンの中性化確率に対して Hagstrum の式 $R(z) = A \exp(-az)$ がよく用いられる²¹⁾。イオンが理想的に平らな表面から一定速度 v_0 で等方的に脱離するとき、表面垂直方向からの角度を θ とすると、 $v_{\perp} = v_0 \cos \theta$ であるから、イオン脱離確率は (1-2) 式から

$$p_+(\theta) = \exp(-K/\cos \theta), \quad K = (A/av_0) \exp(-az_0) \quad (1-18)$$

となる²²⁾。(1-18) 式は $\theta = 0$ で最大値を持ち、表面垂直方向からずれるようなイオン脱離は抑制されることになる。しかし、この θ 依存性は比較的弱いため、実験で得られるような鋭い指向性を持った ESDIAD に対して、中性化確率の異方性はほとんど影響を与えていないといえる。ただし、(1-18) 式では表面垂直方向からはずれた鋭い ESDIAD に対して説明を与えることができない。これは表面のミ

クロな形状を無視しているためで、表面からかなり離れた位置 ($>10 \text{ \AA}$) にあるイオンに対しては良い近似となるが、実際にはもっと表面に近いところから脱離が生じているから (1-18) 式は適当でない。イオン中性化確率の異方性は低速イオン散乱 (Ion Scattering Spectroscopy; ISS) の定量分析でも問題になっている。Woodruff らは従来の Hagstrum の式の代わりに次式のようなイオン中性化確率の形式を仮定して表面の局所的形状効果を取り入れ、ISS の結果をうまく説明する事ができた^{23, 24)}。

$$R = \sum A_i \exp(-a_i r_i) \quad (1-19)$$

ここで r_i は i 番目の原子からイオンまでの距離で、パラメータ A_i および a_i は下地が単一原子ならば i に依存せず一定である。(1-19) 式を (1-2) 式に代入すると

$$p^*(\theta, \phi) = \exp[-(A/v_0) \sum \int_{r_0}^{\infty} \exp(-a_i r_i) dr_i] / \cos \theta, \quad (1-20)$$

となる。Woodruff はこれを $O/W(100)$ の系に応用した²⁵⁾。Fig. 1-8 (a) の C site からの脱離確率は (b) 図のようになり、 θ の大きいところで若干方位角異方性を持つが、ほとんど等方的である。T site の場合はさらに方位角依存性が無くなる。つまり、対称性の高い位置からの脱離に対しては (1-20) 式の振舞いは (1-18) 式とよく似ており、中性化確率の異方性はほとんど ESDIAD に影響を与えない。ところが、対称性の低い D site の場合は (c) 図のようになり異方性が現れる。さらに (d) 図の B site の様にステップのエッジからの脱離の場合 (e) 図のようになり、中性化確率の異方性が ESDIAD に対してかなり影響することがわかる。

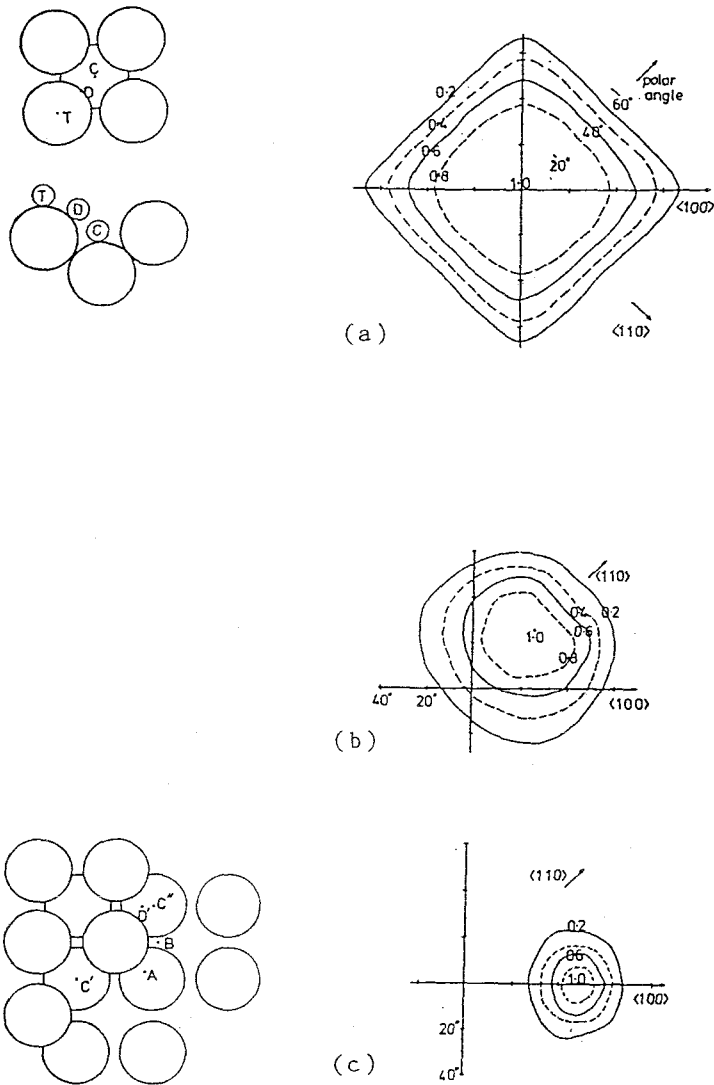


Fig. 1-8 ESDIAD contour map calculated for emission from the C site (a), D site (b) and B site (c). (Woodruff 1983)²⁵⁾

1-2-6-3 鏡像力の影響

固体表面で散乱したり、表面から放出されたりした低速イオンの飛跡は、鏡像ポテンシャルに強く影響を受ける。このため ESD イオンの脱離角 θ は大きくなる。Clinton はエネルギーと運動量の保存則を用いてこの効果を見積った²⁶⁾。鏡像ポテンシャルは、イオン-表面間の距離 s が Fermi-Thomas の遮蔽距離 κ^{-1} に比べて大きいとき、

$$V_i(s) \sim -e^2/4(s + \kappa^{-1}), \quad s \gg \kappa^{-1} \quad (1-21)$$

と表せる²⁶⁾。初期の脱離角 θ_0 と観測される脱離角 θ の関係は、

$$\cos \theta = \cos \theta_0 [(1 - |V_i|/E_0 \cos^2 \theta_0)/(1 - |V_i|/E_0)] \quad (1-22)$$

ここで、 $V_i = V_i(s)$ 、 E_0 は初期の運動エネルギーである。観測される運動エネルギー E は $E = E_0 - |V_i|$ となる。このときイオンが脱離する条件は脱離の臨界角を θ_c とすると、

$$\theta_0 \leq \theta_c = \cos^{-1}(|V_i|/E_0)^{1/2} \quad (1-23)$$

となり、 $\theta_0 > \theta_c$ のときイオンは表面に再捕獲される。Madey は CO/Ru(001) からの ESDIAD と (1-22) 式を比較して、終状態効果のうち最も強く影響するのが鏡像力であり、鏡像ポテンシャル V_i とイオンの運動エネルギー E がわかれば観測値 θ から真の脱離角 θ_0 を推定できると結論した²⁷⁾。Clinton の理論は、単一エネルギーを持ち、単一方向に飛び出すイオンに対するものであったが、Miskovic らはさらにこれを詳細にかつ一般化した²⁸⁾。彼らの結果をまとめると、単一エネルギーを持ち、単一方向に飛び出すイオンについて Clinton の結果と同様の結果が得られたが、イオンのエネルギーと角度に広がり (E_ω 、 θ_ω) がある場合、観測される ESDIAD のピーク θ_p から θ_0 と θ_ω を正確に決定することは困難になる。但し、 $\theta_0 \ll \theta_c$ の場合、ESDIAD は鏡像力の影響を余り受けないので、 θ_0 の推定は可能である。また鏡像力は方位角に対しては影響を与えないので、ESDIAD パターンの対称性を議論する限りにおいては全く問題がないと言える。

1-3 反射電子回折法

1-3-1 LEED, RHEED について

表面構造を調べる手段として、低速電子回折 (Low Energy Electron Diffraction; LEED) と反射高速電子回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction; RHEED) がある。これらの回折の模式図を Fig. 1-9 に示す。LEED では 500 eV 以下のエネルギーの電子ビームを用いる。このエネルギー領域では、電子は結晶内部へ深く入ることができず、表面数原子層 (5 ~ 20 Å) の原子配列による回折が生じる。また RHEED では 10 keV ~ 100 keV のエネルギーの電子ビームを表面に対して浅い角度で入射する。この場合も表面垂直方向の電子の運動量が小さいため表面数原子層の原子配列による回折が生じる。このように LEED, RHEED で観測される回折図形は、本質的に三次元回折によるものであるが、回折に参与する原子のうち、表面垂直方向の原子数が非常に少ないため、逆格子点は表面垂直方向に伸びる (Fig. 1-9)。この逆格子ロッド群は表面第一層の格子面の

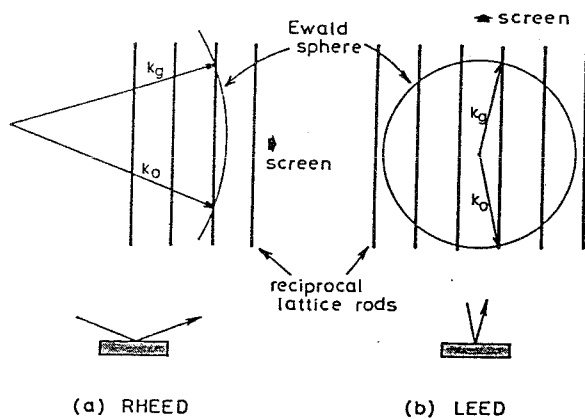


Fig.1-9 Ewald constructions for high (a) and low (b) energy electrons.

フーリエ変換と一致するため、LEEDは純粋な二次元回折であると誤解されていた時期があった。但し、回折波の中には、二次元回折波も含まれていることに注意しなければならない。どちらの手法においても多重散乱の効果が著しく、回折強度の解析には動力学的理論を適用しなければならないが、実効結晶ポテンシャルや吸収係数の評価が容易でないため、現在でも簡単な系でしか行われていない。しかし、表面構造の周期性や対称性に関する情報を得るだけであれば、第一近似として運動学的理論を用いれば充分である。以下、本論文における議論は、全て運動学的回折理論に基づくものである。

1-3-2 表面構造の標記法

1-3-2-1 指数づけ

現在一般に用いられているのは、Woodの標記法²⁹⁾で、本論文でもほぼそれに

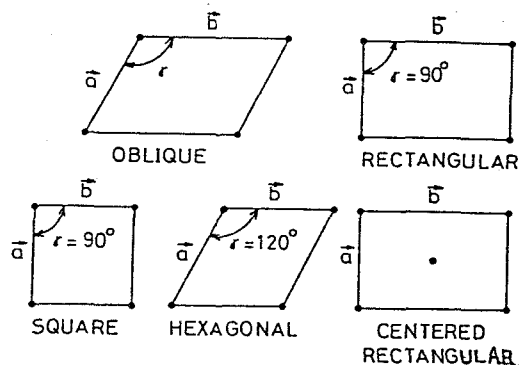


Fig. 1-10 The five nets.

従っている。二次元の周期構造は、五種類の平面格子に分類される。Fig. 1-10 は、その単位平面格子 (unit mesh) を表している。unit mesh の取り方には、ある程度の任意性がある。原則として、面積が最小となるように取るが、なるべく $\gamma = 90^\circ$ となるように取るのが実用的である。このように定義された unit mesh の基本ベクトルを用いて指数づけをしていくわけであるが、表面それ自身は三次元のミラー指数 (hkl) で表される。なお、Wood の標記法では、方位は二次元で [hk] のように指数づけられるが、これは unit mesh の取り方や表面指数に依存して一意的でないので三次元で表現した方がよいと思われる。

1-3-2-2 超格子構造の標記

表面原子が再配列したり、表面に他の種類の原子が付着して下地結晶のバルクの原子配列と異なる構造ができることがあり、このような構造を超格子構造と呼ぶ。超格子は、再配列をしていない下地結晶の unit mesh を基にして、次のように表現される。

$$F(hkl)-(p \times q)R\alpha-D, \quad p = \left| \frac{\vec{a}_s}{a_b} \right|, \quad q = \left| \frac{\vec{b}_s}{b_b} \right| \quad (1-24)$$

F: 下地の元素記号

(hkl): 表面ミラー指数

\vec{a}_s, \vec{b}_s : 表面構造の基本ベクトル

\vec{a}_b, \vec{b}_b : 下地結晶の基本ベクトル

R: rotation の略

α : 下地結晶に対する表面格子の回転角

D: 表面構造を形成する原子の元素記号

$\alpha = 0^\circ$ のときは回転記号を省略して良い。また、unit mesh が基本 (primitive) 単位格子であるか、面心 (centered) 単位格子であるかを示す記号を付けなければならないが、一般には primitive の場合は特に記号で示さず、centered に対して c(2x2) のように小文字 c をつけて表現する。(1-24) 式は Wood の標記法であるが、この他にも行列表示の方法がある³⁰⁾。

1-3-2-3 ステップ面上の構造の標記

ミラー指数の大きい表面は原子の面密度が小さく、原子の尺度で見れば階段状になっている。このような面はステップ面と呼ばれる。ステップ面を標記する場合には Lang らの方法が一般に用いられている³¹⁾。この標記法を一般化したものを次に示す。Fig. 1-11 では、 (hkl) 面内にステップに平行な原子列が m 列、 $(h'k'l')$ 面内に n 列並んで一つのステップが構成されている。このようなステップ面は次のように表現される。

$$F(S) = [m(hkl) \times n(h'k'l')] \quad (1-25)$$

F:物質の元素記号

S:ステップ面の意

ここで (hkl) 面はテラス、 $(h'k'l')$ 面はエッジと呼ばれる。 $n = 1$ のとき n は省略することができる。ステップ面上で超格子ができている場合の記述は、次のようになる。まず、テラス上で $(r \times s)$ 構造ができているれば、

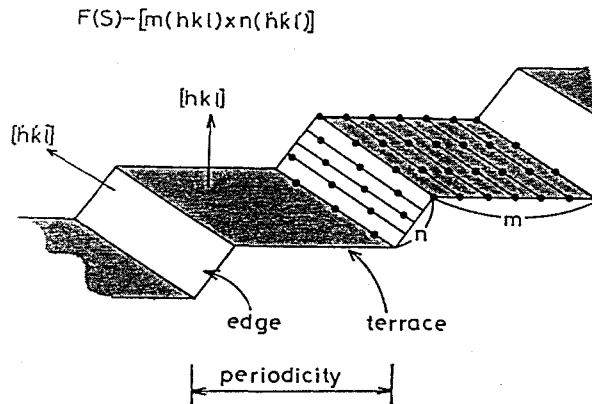


Fig. 1-11 The stepped surface.

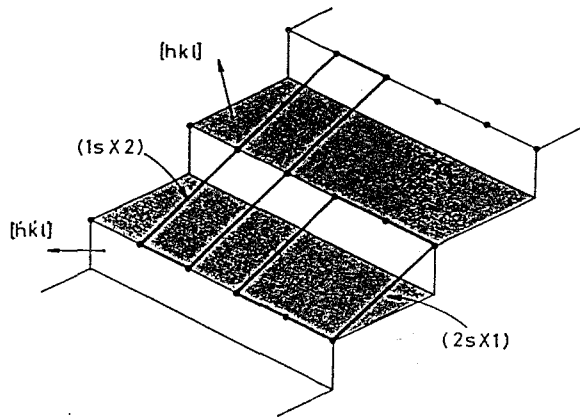


Fig. 1-12 Super structures on the stepped surface.

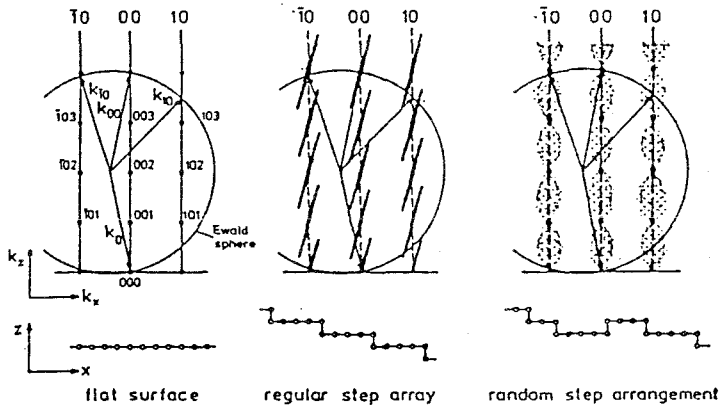


Fig. 1-13 Ewald constructions to obtain the LEED pattern for various step arrangements (Henzler 1976).32

$$F(S) - [m(hkl) \times n(h'k'l')] - (r \times s) - D \quad (1-26)$$

ここで D は、超格子を形成している物質の元素記号である。また、ステップに平行な方向に下地の r 倍周期で一次元構造ができている場合には、

$$F(S) - [m(hkl) \times n(h'k'l')] - r(1d) - D \quad (1-27)$$

(1d) は one dimension の略である。また Fig. 1-12 で示すような周期構造を持つておれば、

$$F(S) - [m(hkl) \times n(h'k'l')] - (2s \times 1) - D,$$

$$F(S) - [m(hkl) \times n(h'k'l')] - (s \times 1) - D \quad (1-28)$$

などのように表す。なお、ステップ面で生じる LEED 図形に対する Ewald 構造を Fig. 1-13 にまとめて示す³²⁾。

1-3-3 表面波共鳴

電子が結晶表面に入射した時に表面に対してほぼ平行に走る回折波、すなわち、表面波が励起されると鏡面反射スポット、ブラッグ反射スポット、菊池像などの回折図形に著しい強度の増大がみられ、この現象を表面波共鳴と呼ぶ。この条件下では、入射電子の作る波動場が表面近傍に局在するため、表面構造による回折強度が強くなり、また、オージェ電子収率の増大などの観測例もある³²⁾。表面波が励起される条件は、次のようになる³³⁾。

入射波と回折波の波動ベクトルをそれぞれ \vec{K}_0 , \vec{K}_m として表面平行成分と垂直成分に分ける。

$$\vec{K}_0 = \vec{K}_{0t} + \vec{K}_{0n}, \quad (1-29)$$

$$\vec{K}_m = \vec{K}_{mt} + \vec{K}_{mn}. \quad (1-30)$$

表面層での回折条件は、

$$|\vec{K}_m|^2 = |\vec{K}_0|^2 \quad (=2meE/h^2), \quad (1-31)$$

$$\vec{K}_{mt} = \vec{K}_{0t} + \vec{B}_m. \quad (1-32)$$

ここで \vec{B}_m は逆格子原点から m 番目の逆格子ロッドまでのベクトルである (Fig. 1-14)。

回折波 \vec{K}_m は、結晶内部では平均内部ポテンシャル V_0 の分だけエネルギーが増すので

$$|\vec{k}_m|^2 = |\vec{K}_m|^2 + 2meV_0/h^2, \quad (1-33)$$

また接続の条件から $\vec{k}_{nt} = \vec{K}_{nt}$. (1-34)

表面波共鳴は回折波が結晶中では進行するが、真空中では減衰するとき、すなわち、表面で回折波が全反射される時に生じると考えられる。この時、

$$|\vec{k}_{nt}|^2 < |\vec{k}_m|^2, \quad (1-35)$$

$$|\vec{k}_{nt}|^2 > |\vec{K}_m|^2 = |\vec{k}_0|^2. \quad (1-36)$$

このことは、結晶中で波動ベクトルの垂直成分 k_{mn} は実数であるが、真空中で k_{mn} は虚数となることを意味している。以上の関係式を組み合わせるにより、次式を得る。

$$|\vec{K}_{0t} + \vec{B}_m|^2 > |\vec{K}_0|^2 > |\vec{K}_{0t} + \vec{B}_m|^2 - 2meV_0/h^2, \quad (1-37)$$

ここで $\Gamma_0 = |\vec{K}_{0n}|$ とおき、 $|\vec{K}_{0t}|^2$ を消去すると

$$\begin{aligned} 2\vec{K}_{0t} \cdot \vec{B}_m + |\vec{B}_m|^2 \\ > \Gamma_0^2 > 2\vec{K}_{0t} \cdot \vec{B}_m + |\vec{B}_m|^2 - 2meV_0/h^2. \end{aligned} \quad (1-38)$$

\vec{K}_{0t} の \vec{B}_m への投影を x とすると

$$x = \vec{K}_{0t} \cdot \vec{B}_m / |\vec{B}_m| \quad (1-39)$$

であるから、 Γ_0 の上限は、

$$\Gamma_{02} = 2|\vec{B}_m|x + |\vec{B}_m|^2 \quad (1-40)$$

下限は、

$$\Gamma_{02} = 2|\vec{B}_m|x + |\vec{B}_m|^2 - 2meV_0/h^2 \quad (1-41)$$

x と Γ_0 は、逆格子を含む面に投影されたエバルト球の中心の座標に対応している。Fig. 1-15 には、ちょうど逆格子ロッドに接する三種類のエバルト球の断面が描かれている。(1-40) 式により与えられるこのような円の中心は、放物線を描く。RHEED により表面構造を観測する際には、表面波共鳴条件下で行われる場合が多いが、この時、ここで述べた共鳴領域に相当する放物線状の菊池線がしばしば観測される。これは非弾性散乱波の表面波共鳴効果によるものと考えられるが、詳しい研究は、まだ成されていない。

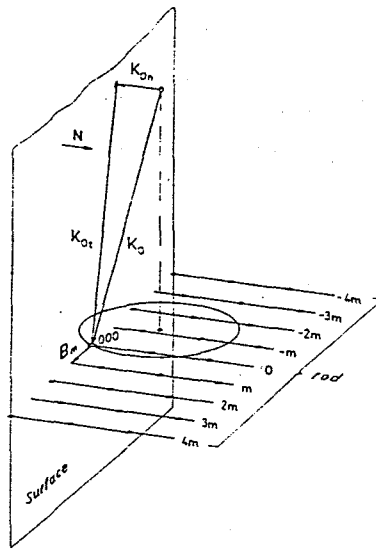


Fig. 1-14 Schematic diagram for a RHEED situation from a flat single crystal surface. (Ichimiya et al. 1980)³³⁾

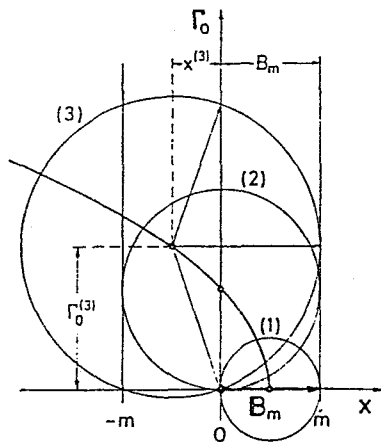


Fig. 1-15 Intersection circles of the Ewald sphere with the reciprocal plane containing the rods and projection of the centers of the Ewald spheres onto this plane. (Ichimiya et al. 1980)³³⁾

1-4 結言

本章では、主に ESD のいくつかのモデルと、ESD で測定される諸現象、およびそのモデルによる説明をした。現在のところ、全ての現象を矛盾なく包括的に扱えるモデルはまだなく、現に従来のモデルでは説明のできない現象もいくつかある。これは吸着系によって、気体-表面相互作用ポテンシャルの性質が異なる事や、多重吸着状態の存在、その吸着状態間の遷移等に起因するものと思われる。また二次電子の放出がさらに現象を複雑にしていることも事実である。これらの問題は、状態を選択して励起でき、二次電子の影響が少ない光励起脱離法 (Photon Stimulated Desorption; PSD) によってある程度解決されるであろう。

第2章 反射高速電子回折による表面構造の解析

2-1 緒言

RHEED は LEED に比べると、ビームを細く絞ることができる、表面の凹凸に敏感である、像コントラストが高いなど、いくつかの長所を持っており、その長所をいかした RHEED 独特の手法がある。例えば、走査型電子顕微鏡と組み合わせて、微小領域の結晶性を調べることのできるマイクロプローブ RHEED³⁵⁾、また分子線エピタキシーにより結晶が二次元成長する場合に、RHEED 強度に振動が現れること³⁶⁾を利用して RHEED でモニターしながら単分子層単位で成長制御を行う位相制御エピタキシー技術³⁷⁾等があげられる。このように RHEED は今後結晶材料開発の分野で特に加工プロセス中のモニターとして発展していくことが予想される。

ところで RHEED 図形を一見して表面構造を直感的に把握するにはかなりの修練を必要とする。このため Ino は、球面スクリーンと反射鏡を用いて従来の RHEED 図形と、逆格子ロッド群の垂直断面に相当する図形を同時に観測する方法を考案している³⁸⁾。本研究では、パーソナルコンピュータを用いて、通常の RHEED 図形に一次変換をほどこす手法を開発した。これは、本質的に Ino の手法と同等であり、2-2 節にこの変換法の内容および応用例を示す。また RHEED は LEED よりもコントラストが高いため、表面構造からの回折図形の他に、菊池像など非弾性散乱波による回折図形を同時に観測することができる。これらの回折図形は、それぞれ結晶構造に関する情報を持っているが、各回折図形間の相対的な位置関係にも情報は含まれており、これを調べるためにパーソナルコンピュータによるシミュレーションプログラムを開発した。特に考慮した点は、RHEED において（特にシャドーエッチ付近で）顕著に現れる屈折効果を取り入れたこと、実験結果と対応させるために視射角、入射方位を任意に選べるようにしたことである。2-3 節にシミュレーションの内容とその応用例を示す。なお、使用した RHEED 装置は、LEED, AES, TDS の in-situ 測定が可能である³⁹⁾。(Fig. 2-1) 試料は、x, y, z, の三方向の平行移動ができ、方位角は 360°、水平に対する傾きは 90° 変えることができる。排気系は油回転ポンプ、ターボ分子ポンプ、ノーブルイオ

ンポンプおよびチタンゲッターポンプから構成されている。また補助排気用として液体窒素冷却のクライオ面を備えている。500 K、8時間のベーキングの後、到達真空度 1.3×10^{-8} Pa を得ることができる。

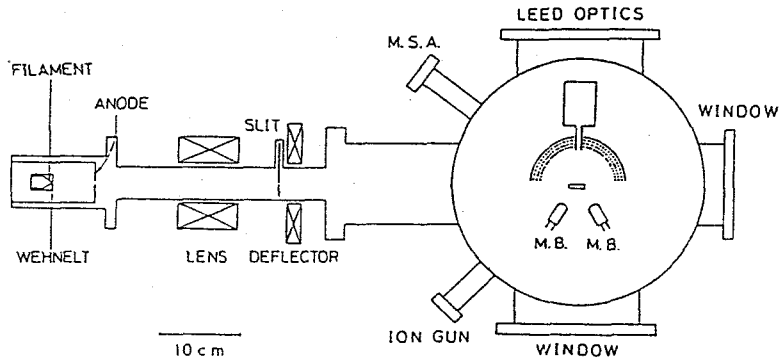


Fig. 2-1 RHEED-LEED-AES-TDS apparatus. 39)

2-2 RHEED 図形の変換とその応用

2-2-1 RHEED 図形の変換⁴⁰⁾

RHEED 図形は、表面構造による一次元および二次元回折の他にバルクの構造による三次元回折、菊池像などから構成されているが、ここでは理想的な二次元回折図形について考える。

電子回折の運動学的理論によると、二次元回折の条件は、エバルト球と逆格子ロッドの交点として与えられる。この様子を Fig. 2-2 に示す。今、電子ビームが試料に対して、視射角 α で、またスクリーンに対して垂直に入射しているとす。回折ビームは、発散点 R_0 から逆格子ロッドとエバルト球の交点 a_1, a_2 に向い、スクリーン上でそれぞれ c_1, c_2 の位置に回折斑点を作っている。この時 R_0 を中心とし、カメラ長 L の半径を持つ球を想定し、この球と直線 $\overline{R_0 c_1}, \overline{R_0 c_2}$ との交点をそれぞれ A_1, A_2 とする。

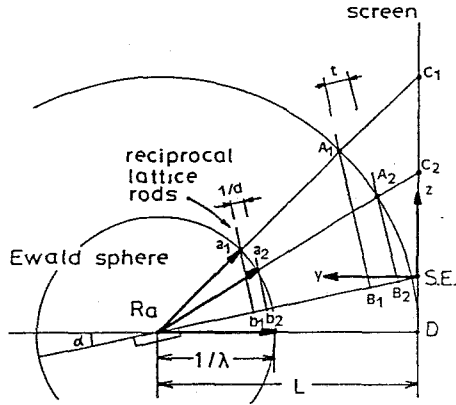


Fig. 2-2 Ewald construction for 2-dimensional diffraction; Ra represents the radiation point, S.E. the shadow edge, D the direct spot, α glancing angle, λ wave length, L camera length.

A_1, A_2 を試料表面に平行な面へ投影し、その点を B_1, B_2 とすれば、三角形の相似条件から、

$$dt = L\lambda \quad (2-1)$$

が導かれる。但し、 $1/d = b_2 - b_1$, $t = B_2 - B_1$ である。従って、 B_1, B_2 を求めることにより、逆格子ロッド群の断面図に相当する図形を得ることができる。Fig.

2-2 に示すように、スクリーン上でシャドーエッチに平行に x 軸、垂直に y 軸をとれば、点 R_a の座標は $(0, L, -L \tan \alpha)$ となる。従って、半径 L の球の方程式は、

$$x^2 + (y-L)^2 + (z+L \tan \alpha)^2 = L^2 \quad (2-2)$$

また、回折斑点の座標を $c(p, 0, r)$ とすると、直線 $\overline{R_a c}$ の方程式は、

$$x/p = -(y-L)/L = (z+L \tan \alpha)/(r+L \tan \alpha) \quad (2-3)$$

(2-2), (2-3) 式から、直線 $R_a c$ と球の交点 A の座標 (x, y, z) は、

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = k \begin{pmatrix} p \\ 0 \\ r \end{pmatrix} + (1-k) \begin{pmatrix} 0 \\ L \\ -L \tan \alpha \end{pmatrix} \quad (2-4)$$

となる。ところで表面 (uvw) は、 $x-y$ 平面を x 軸のまわりに視射角 α だけ回転

したものであるから、点 A(x, y, z) を (uvw) 面へ投影して得られる点 B の座標 (x', y', z') は次式で与えられる。

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & -\sin \alpha \\ 0 & \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix},$$

$$\alpha = \tan^{-1}(D0/L) \quad (2-5)$$

ここで、D0 は直射点からシャドーエッジまでの距離である。(2-4), (2-5) 式を使えば、回折斑点の座標(p, 0, r) から逆格子ロッドの断面 (x', y', z') が得られる。これらの計算は、パーソナルコンピュータを用いて行われる。なお、菊池バンドが鮮明に観測される場合には、バンド幅からカメラ長を逆算することができる。このため、写真の引き伸ばし率が変動しても、それをカメラ長の変化分に繰り込んで補正する事ができる。また、複数個の菊池バンドが観測される場合には、電子ビームの入射方位を三次元的に正確に決定する事ができる。

2-2-2 Mo (110) 面の一次元周期構造

Mo は高融点金属であるため、W や Ni と同様に古くから表面物性の研究対象として用いられてきた。それゆえ表面清浄化の方法もほぼ確立されており、Ar⁺ イオン衝撃と焼鈍のくりかえしに加えて、酸素雰囲気や水素雰囲気中での加熱が有効とされている⁴¹⁾。しかし、Mo 表面は非常に活性なので清浄表面を作成するには上述の清浄化のサイクルを何度も繰り返さなければならない。ところがこのような加熱過程により、Mo 表面に熱的に不可逆な構造変化が生じてしまう。Fig. 2-3 (a) は Mo (110) 面から得られた RHEED 図形で、円弧状に伸びたストリークが特徴的である。このストリークは、逆格子シートとエバルト球の交線に対応するものである。逆格子シートは Fig. 2-4 (a) のように表面に不規則な間隔で並んだ一次元周期構造を反映したものであり、逆格子シートと一次元周期構造の軸は直交している。このような一次元周期構造には、不規則な間隔で並んだステップや、そのようなステップのエッジに等間隔で吸着したガス、あるいはステップエッジに等間隔で析出した不純物の構造などがある。

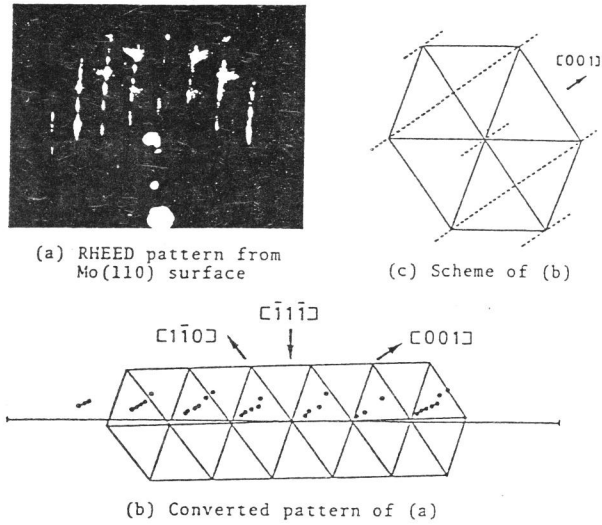


Fig. 2-3 RHEED pattern of Mo(110) and converted pattern of it. Dashed lines in (c) are intersections of reciprocal lattice sheets. $E_p = 22.5$ keV, Incident direction $[\bar{1}11]$, glancing angle 3.3 deg.

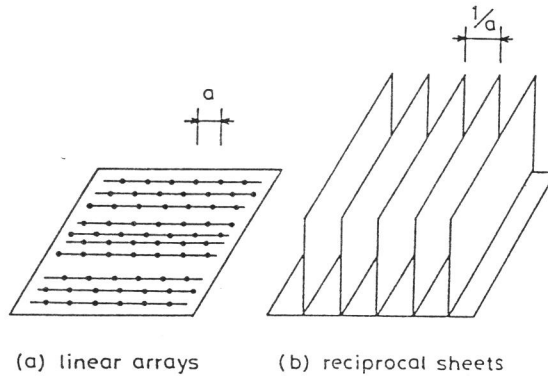


Fig. 2-4 Linear disorder arrays of regularly spaced atoms. Reciprocal sheets are perpendicular to the direction of rows.

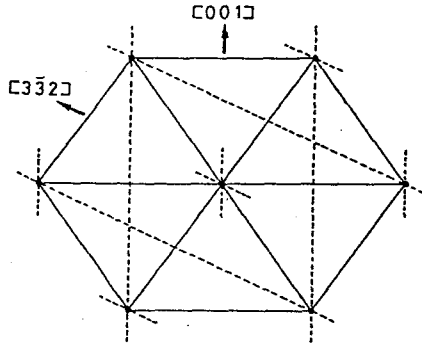
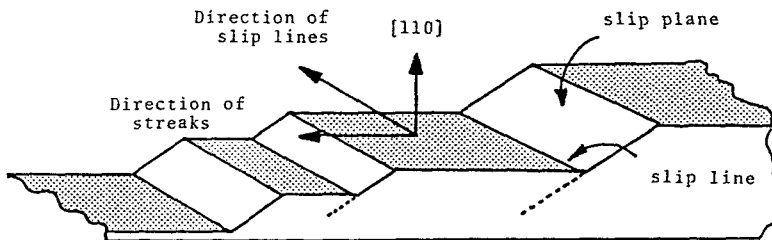


Fig. 2-5 Reciprocal lattice sheets of Mo(110) surface. Direction of streaks are $\langle 001 \rangle$, $\langle 3\bar{3}2 \rangle$ and $\langle 112 \rangle$.

Table 2-1 Slip systems of Mo. (* Iida et al. 1969)⁴³⁾

SLIP PLANE	SLIP LINE ON (110)	DIRECTION OF STREAKS
$\{112\}$ *	$\langle 110 \rangle$	$\langle 001 \rangle$
209-629°C	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$
$\{110\}$ *	$\langle 001 \rangle$	$\langle 110 \rangle$
681-1311°C	$\langle 111 \rangle$	$\langle 112 \rangle$



逆格子シートについては、Delescluse らの解析法⁴²⁾もあるが、ここでは2-2-1節の変換法を使用した。すなわち、一本のストリークをその両端を含めて何個かの点に分割し、それぞれの点を変換したあとで直線で結んだ。このような操作は、この変換が一次変換であるため可能である。Fig. 2-3 (b) はそのようにして得た変換図形である。それを平均化し、整理したのが Fig. 2-3 (c) である。これから [001] 方向に逆格子ができていること、すなわち $[1\bar{1}0]$ 方向にステップが走っていることがわかる。電子ビームの入射位置を変えるとこの他に $[3\bar{3}2]$ 方向の逆格子シートが観測された。これらの結果を合成した図を Fig. 2-5 に示す。これより Mo (110) 面上には、加熱処理により $\langle 110 \rangle$, $\langle 113 \rangle$ 方向にステップが走ることがわかる。

次にこのような方向にステップが形成される原因について考えてみる。Mo の高密度面である、すべり面は Table 2-1 第一列に示すように温度領域によって異なるが、 $\{112\}$ 面と $\{110\}$ 面である⁴³⁾。仮にこれらの面で、すべりが生じたときの (110) 表面に形成されるスリップラインの方向を Table 2-1 第二列に示す。第三列は、そのようなスリップラインが存在するときに回折図形に現れるストリークの方向である。RHEED で観測されたステップのうち、 $\langle 110 \rangle$ は $\{112\}$ 面のすべりにより作られるスリップラインと一致していることがわかる。また $\langle 113 \rangle$ のステップは、原子レベルでみると $\langle 001 \rangle$ と $\langle 111 \rangle$ のステップから構成されているから、 $\{110\}$ 面のすべりにより作られるクロススリップラインに相当していると考えられる。実際に加熱によりこのようなすべり変形が生じることは考えにくいだが、表面の Mo 原子が再配列をするときに、できるだけ表面密度を大きくするように移動するならば、すべりが生じたのと等価な表面構造となる。表面が理想的な (110) 面であれば、表面自身も最密面であるから、このような再配列は起こりそうにないが、実際の表面には必ず凹凸があり、そのような所が核となってすべり面が成長していくのであろう。

2-2-3 Si(511) 面の酸化積層欠陥に伴う一次元周期構造⁴⁴⁾

近年 Si 素子の高集積化、高品質化に伴い、素子製造プロセスにおいて、Si 結晶に生じる欠陥の制御が大きな問題となっている。特に最も基本的で重要なプロセスである酸化に伴う格子欠陥の発生は複雑であり、いまだによく解明されていない状態である。Si (511) 面は、(100) から (111) に向かって 約 16° 傾いたステップ面で、分子線エピタキシーによる結晶作成の際、このような高指数面を下地基板として用いると欠陥の少ない結晶を作成することができる。これは規則正しく並んだステップエッジが成長の核になるためであると考えられている。この Si(511) 面の清浄面と、酸化処理を行い酸化積層欠陥 (Oxidation induced Stacking Fault; OSF) を発生させた面の比較を RHEED により行った。

Si(511) 面に Ar⁺ イオン衝撃と、焼鈍およびフラッシュによる清浄化を何度か行い、得られた清浄表面からの RHEED 図形を Fig. 2-6 (a) に示す。これに 2-2-1 節の変換をほどこしたのが (b) で、それを平均化し、整理したのが (c) である。(c) において白丸が基本格子で、黒丸が超格子である。これより Si(511) 面は、(3s x 1) 構造を持つことがわかる。これは Olshanetsky らの結果と一致している⁴⁵⁾。一方、酸化により OSF を発生させた Si(511) OSF 面 (欠陥密度 ~ 140/cm²) からの RHEED 図形を Fig. 2-7 (a) に示す。(b) がその変換図形で、(c) はさらに整理したものである。これより Si(511) OSF 面には [011] 方向に二倍周期を持つ一次元周期構造が形成されていることがわかる。Fig. 2-6, 2-7 の結果を Fig. 2-8 にまとめた。次に Si(511) OSF-2(1d) 構造の形成要因について考察する。Si(511)-(3s x 1) 構造の秩序—無秩序転移温度は 1000 K と低く、加熱し過ぎると (311), (711) 等のファセットが生じやすい⁴⁵⁾。これらのファセットは (511) も含めて [011] の晶帯に属する。今、Fig. 2-9 に示すように [011] 方向に降りて行くようなステップ面で、ダングリングボンドの数が最小になるようなものを考えると、そのような面はすべて Fig. 2-10 に示す四種類の単位平面から構成されている。それらの簡略化記号をその下段に示す。単位平面の接続には規則があり、Fig. 2-11 に示すようにステップを降りる方向に向かって一つの単位平面に接続できるのは二種類しかない。なお b-c, c-b の組は、Si のへき開面である (111) 面を構成しており安定である。

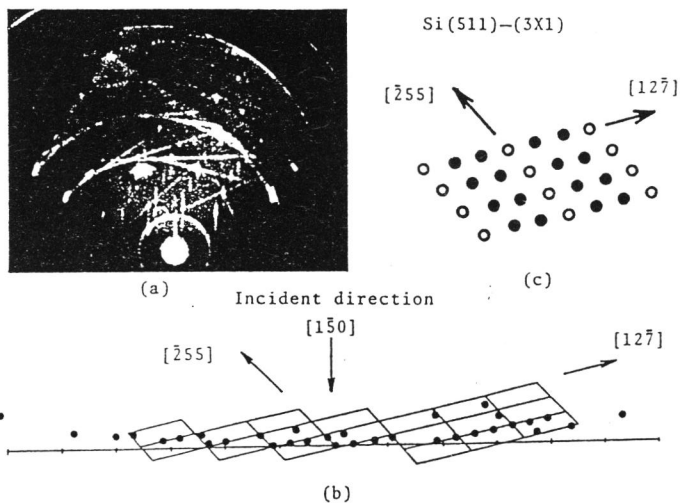


Fig. 2-6 (a) RHEED pattern of Si(511)-(3x1) structure, (b) the converted pattern of (a), (c) sketch of (b) in unit lattice; $E_p = 22.5$ keV, incident direction [150], open circle represents a fundamental lattice, and closed one a super-lattice.

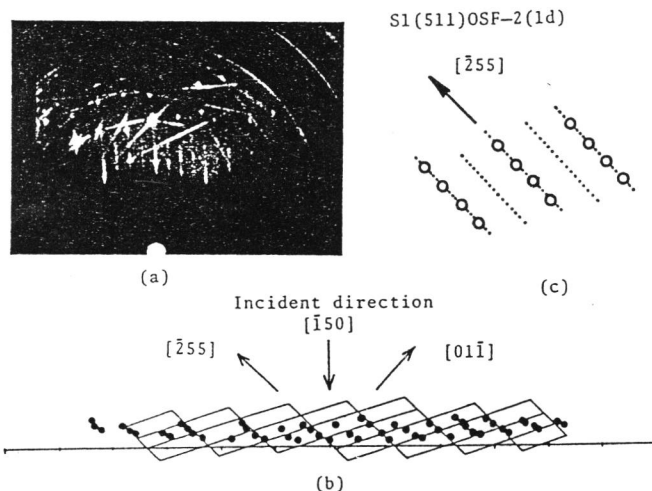


Fig. 2-7 (a) RHEED pattern of Si(511)OSF-2(1d) structure, (b) the converted pattern of (a), (c) sketch of (b) in unit lattice; $E_p = 22.5$ keV, incident direction [150], open circle represents a fundamental lattice, and a dashed line a reciprocal lattice sheet.

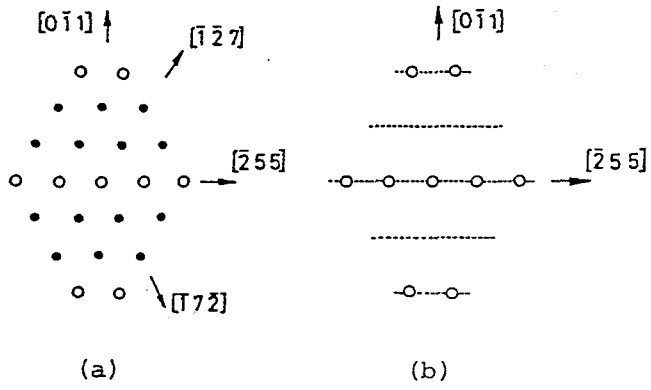


Fig. 2-8 (a) Si(511)-(3s×1) (b) Si(511)-2(1d)

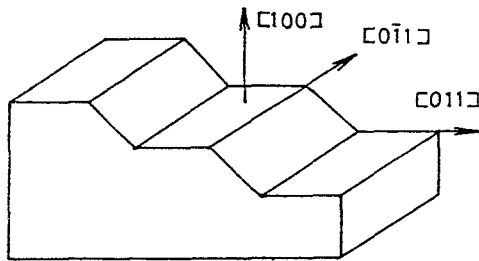


Fig. 2-9 Schematic illustration of a stepped surface belonging to [011] zone.

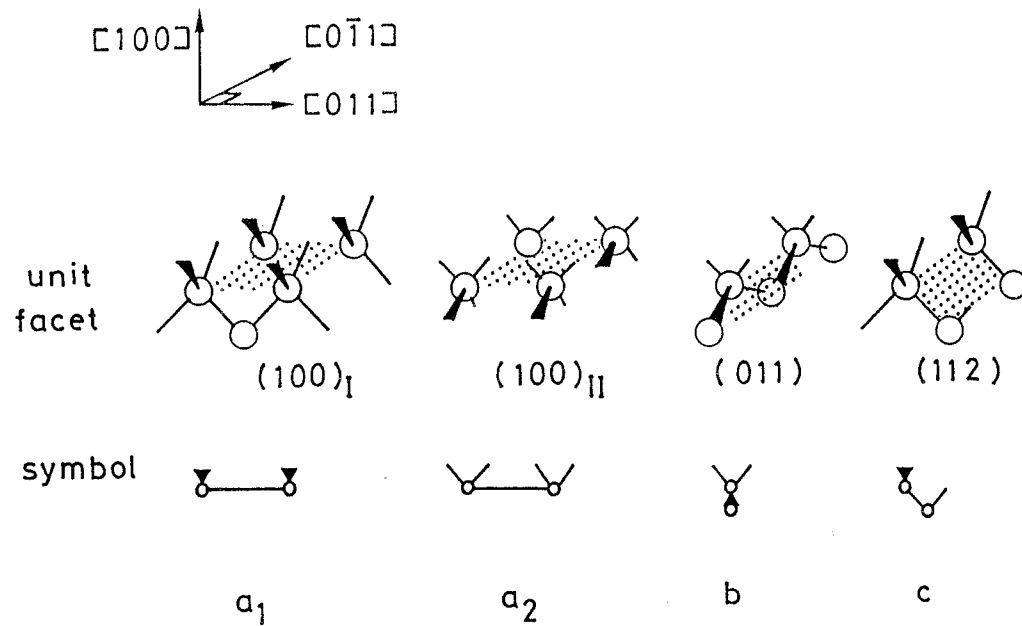


Fig. 2-10 Unit facets constructing the stepped surface belonging to $[0\bar{1}1]$ zone, and symbols of them.

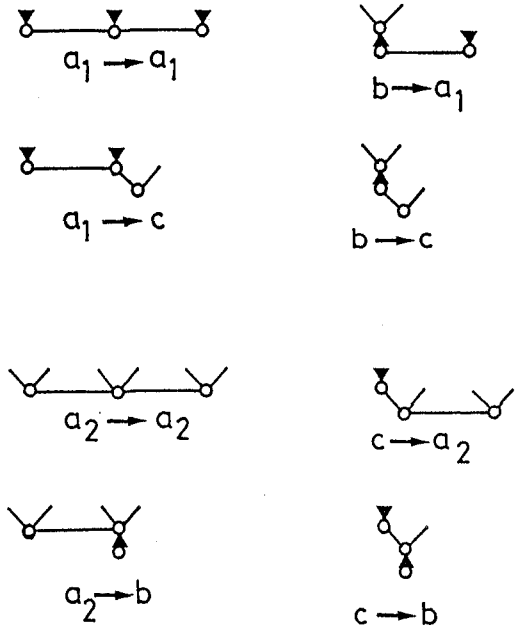


Fig. 2-11 The connection rule of unit facets constructing the stepped surface belonging to $[0\bar{1}1]$ zone in down step direction.

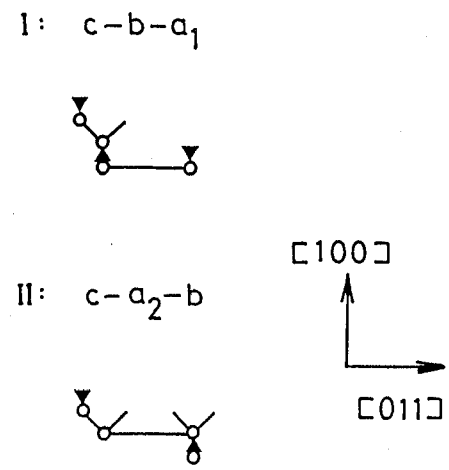
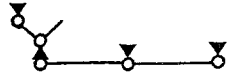
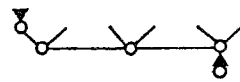


Fig. 2-12 Isomers of Si(311) surface

I: c-b-a₁-a₁



II: c-a₂-a₂-b



III: c-a₂-b-a₁

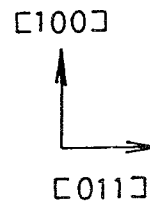
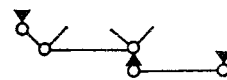
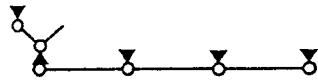


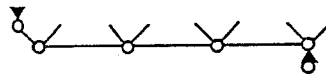
Fig. 2-13

Isomers of Si(511) surface.

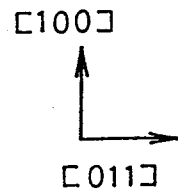
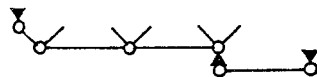
I: c-b-a₁-a₁-a₁



II: c-a₂-a₂-a₂-b



III: c-a₂-a₂-b-a₁



IV: c-a₂-b-a₁-a₁

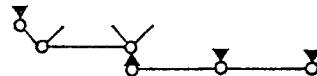


Fig. 2-14

Isomers of Si(711) surface.

Si の高指数面はいくつかの異性体を持ち、これを Fig. 2-10 の簡略記号を使うと見通し良く分類することができ、Fig. 2-12 ~ Fig. 2-14 のようになる。これらの異性体はダングリングボンドの数も等しく、少なくとも電子回折による識別は現在のところ不可能である⁴⁶⁾。しかし、先に述べたように、b-c, c-b の組は安定であるから、この並びを含む異性体の存在確率（その占める面積）が大きいことが予想される。従って(511) 面の場合ならば、タイプ I とタイプ II の存在確率が大きいものと思われる。この二つの異性体で大きく異なる点は、(100) テラスのダングリングボンドの方向である。また注目すべき点として、b-c, c-b の並びを含む異性体においては、いずれの面においても a_1 と a_2 が混在しないことが挙げられる。さて $[0\bar{1}1]$ 方向に二倍周期ができる原因として (100) テラスにできた (2×1) 構造が考えられる。Si(100)- (2×1) 構造には多くのモデルが提案されているが、

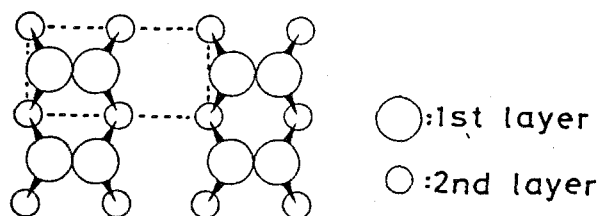


Fig. 2-15 Dimer model of Si(100)- (2×1) structure. (Schlier and Fransworth 1957)⁴⁷⁾

現在有力視されているのは、dimer model⁴⁷⁾およびその変形モデルである。Fig. 2-15 にその模式図を示す。このモデルを信じるならば、 $[0\bar{1}1]$ 方向に二倍周期を持つためには (100) テラスは a_1 でなければならない。また酸化積層欠陥 (OSF) は $\{111\}$ 面に入るが^{48, 49)}、これは (111) エッジ面をはぎ取ったり、加えたりする操作に対応している。このため (100) テラス面の幅が広くなったり、狭くなったりして、部分的に (311) 面や (711) 面が形成されることになる。そして (100) テラス面の多くが a_1 タイプであれば、 $[0\bar{1}1]$ 方向に二倍周期を持ち、 $[011]$ 方向にランダムに並んだ構造ができる。以上まとめると、Si(511) 面に

OSFが入ると局所的に(311), (711)等のファセットが生じ、このため(100)テラスの幅がまちまちになる。(100)テラスのほとんどがa₁タイプになれば、このテラス上に生じた(2 x 1)構造は、表面全体では[011]方向に二倍周期を持つ一次元周期構造を形成し、RHEED図形にストリークが現れる。

Siの高指数面は異性体を持つため、通常のステップ面の標記法(第1章、1-3-2-3節)がそのままでは適用できない。例えば、Si(511)面でタイプIとタイプIIの面は、それぞれ

$$\text{Si(S)}-[3(100)_{I} \times 3(111)], \quad (2-6)$$

$$\text{Si(S)}-[3(100)_{II} \times 3(111)] \quad (2-7)$$

となるが、タイプIIIは別の表現をとらなければならない。あえて書くならば、

$$\text{Si(S)}-[2(100)_{I} \times 2(112) + 2(100)_{II} \times 2(110)] \quad (2-8)$$

となる。今後、異性体によって異なるような物性が発見されればより適切な標記法が必要となるであろう。

2-3 屈折効果を考慮した RHEED 図形のシミュレーション⁵⁰⁾

2-3-1 屈折効果

RHEED図形はいくつかの種類の回折図形により構成されている。これらの図形は、それぞれ単独でも結晶構造の情報を持っているが、これらの図形の相対的な位置関係を知ることも表面波共鳴などの回折現象の研究に役立つ。まず、相対位置を知る上で重要な屈折効果について考察する。

エネルギー E₀ の電子が結晶に入射するとき、電子の波長は次式で示すように結晶内で平均内部ポテンシャル V₀ の分だけ変化する。

$$\text{真空中 } \lambda' = 1/|\vec{K}_0'| = 150.4/E_0^{1/2} \text{ [\AA]},$$

$$\text{結晶中 } \lambda = 1/|\vec{K}_0| = 150.4/(E_0 + V_0)^{1/2} \text{ [\AA]}. \quad (2-9)$$

ここで、 \vec{K}_0' , \vec{K}_0 は波数ベクトルで、境界条件は Fig. 2-16 に示すように

$$\vec{K}_0' \cos \theta = \vec{K}_0 \quad (2-10)$$

である。この \vec{K}_0 に関するエバルト作図からブラッグ角 θ が決まる。回折波 \vec{K} は

結晶の外で \vec{k}' となり、 θ は θ' に変化する。

$$\theta' = \cos^{-1} [\cos \theta (1 + V_0/E_0)^{1/2}] \quad [\text{rad}]. \quad (2-11)$$

従って一般には θ' は V_0 に依存する。ところが、二次元回折の場合、 θ は \vec{k}_0 に関するエバルト作図により求められた値と一致する。これは屈折の前後で波数

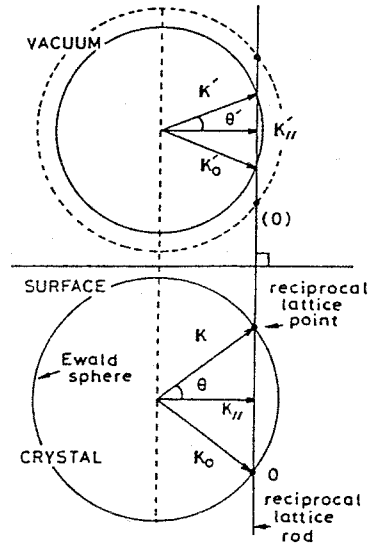


Fig. 2-16 The boundary condition for the refraction effect.

ベクトルの表面平行成分が保存されるためである。一次元回折においても同様な議論が成立する。つまり、一次元および二次元回折の運動学的な回折条件は、 V_0 の値に依存しない。平均内部ポテンシャル V_0 については、ここでは次のようにして求めた計算値を用いた。 V_0 は結晶ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ の 0 次のフーリエ係数に相当しており、結晶構造因子 $F(\vec{s})$ を用いて、

$$V_0 = (h^2/2\pi m e)(1/v_0)F(0),$$

$$F(\vec{s}) = \sum_j f_j(\mathbf{s}) \exp(-i\vec{s} \cdot \vec{r}_j), \quad \vec{s} = 2\pi(\vec{K} - \vec{K}_0) \quad (2-12)$$

と表現できる。ここで v_0 は単位胞の体積で、 $f_j(\mathbf{s})$ は j 番目の原子に対する電子の原子散乱因子である。 f_j については Smith and Burge の式⁵¹⁾を用いた。

$$f_j(\mathbf{s}) = \sum_l A_{jl} \exp(-B_{jl}s^2) \quad (2-13)$$

ここで A_{jl} , B_{jl} はフィッティングパラメータである。結局、

$$V_0 = (h^2/2\pi me)(1/v_0) \sum_j \sum_l A_{jl} \quad (2-14)$$

となる。

2-3-2 一次元および二次元回折

前節で考察したように一次元、二次元回折においては屈折効果を取り入れる必要がないので従来の解析法^{40, 42, 52)}の考え方がそのまま適用できる。ここでは2-2-1節の変換の逆変換を行うプログラムを開発して使用した。従って一次元回折については2-2-2節と同様に逆格子シートをロッドに分割する方法をとる。その様子を Fig. 2-17 に示す。このように一次元回折は二次元回折として取り扱うことができる。変換後 m の値が同じ点を直線で結ぶため、 Δd^* が小さいほど良い近似となる。Fig. 2-18 (a) は $M_0(110)$ 表面から得られた一次元回折図形である。(b) はそのシミュレーション図形で、(c) に逆格子シートの表面に平行な面での断面と基本逆格子を示す。

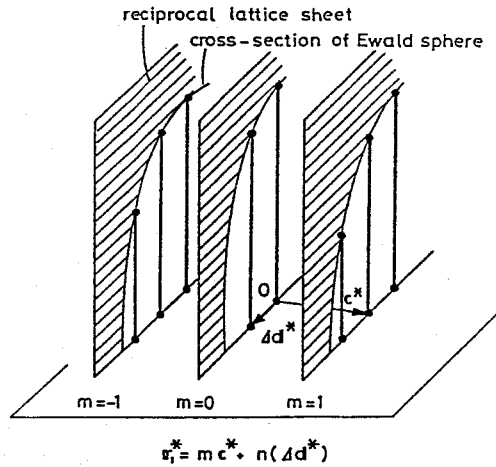


Fig. 2-17

Division of reciprocal lattice sheets.

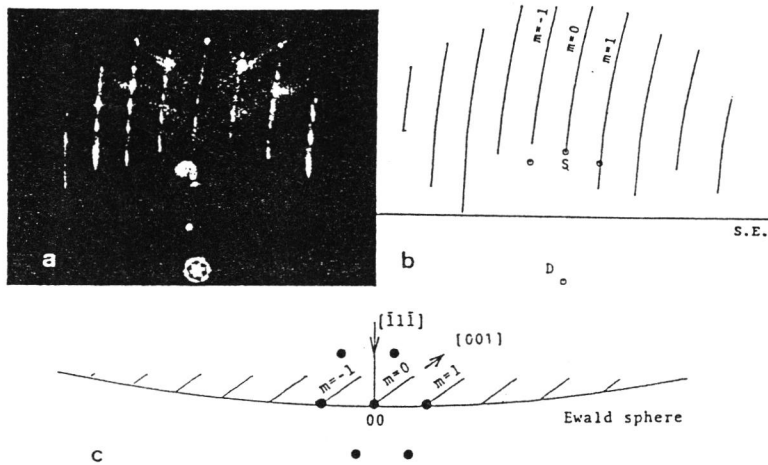


Fig. 2-18 (a) 1D-diffraction pattern of Mo(110), (b) simulated pattern of (a), (c) the cross sections of reciprocal lattice sheets and fundamental reciprocal lattice rods.

2-3-3 菊池像

Fig. 2-19 (a) に示すように指数 abc の菊池線について考える。逆空間で (abc) 面上に座標系 $x_k-y_k-z_k$ を x_k 軸と z_k 軸がそれぞれベクトル $[h'k'l'] = [abc] \times [uvw]$ と $[abc]$ に平行になるようにとる。 $[uvw]$ は表面に垂直なベクトルである。そして Fig. 2-19 (b) に示すように、座標系 $x_0-y_0-z_0$ を表面 (uvw) 上に z_0 軸とベクトル $[uvw]$ が平行になるようにとる。ここで $[hkl]$ は計算の都合上、表面上に任意に取った基準ベクトルである。 (abc) 面上で生じる菊池線は回折角 θ_k を持ち、 z_k 軸を中心軸に持つ円錐状に回折波が生じているものとみなすことができる。回折波の方向は、 θ_k と ϕ_k を用いて表現することができる。 θ_k はブラッグ条件から

$$\theta_k = \sin^{-1}(\lambda/2d_{abc}) = \text{const.}, \quad (2-15)$$

ここで d_{abc} は、 (abc) 面の面間隔で、 $0 \leq \phi_k < 2\pi$ である。回折波の波数ベクトルがエバルト球と接する点 $B_k(x_k, y_k, z_k)$ は次式によって与えられる。

$$\begin{pmatrix} x_k \\ y_k \\ z_k \end{pmatrix} = (1/\lambda) \begin{pmatrix} \cos \theta_k \cos \phi_k \\ \cos \theta_k \sin \phi_k \\ \sin \theta_k \end{pmatrix} \quad (2-16)$$

点 B_k の x_k - y_k - z_k 系から x_0 - y_0 - z_0 系への変換は x_0 軸のまわりの θ_1 の回転と z_0 軸のまわりの θ_2 の回転を連続して行えばよいから、

$$\begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta_2 & \sin \theta_2 & 0 \\ -\sin \theta_2 & \cos \theta_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta_1 & \sin \theta_1 \\ 0 & -\sin \theta_1 & \cos \theta_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_k \\ y_k \\ z_k \end{pmatrix} \quad (2-17)$$

ここで、

$$\begin{aligned} \cos \theta_1 &= [\text{abc}] \cdot [\text{uvw}], \\ \cos(\theta_2 + \pi/2 - \beta) &= [\text{hkl}] \cdot [\text{h}'\text{k}'\text{l}'] \end{aligned} \quad (2-18)$$

Fig. 2-3-5 において回折波が発散点 O より点 B_k に向かうとき、回折角は

$$\begin{pmatrix} \theta \\ \phi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tan^{-1}(z_0/(x_0^2 + y_0^2)^{1/2}) \\ \tan^{-1}(x_0/y_0) \end{pmatrix} \quad (2-19)$$

ここで θ は表面からの角度で、 ϕ は方位角である。屈折効果により θ は θ' に変化する。これは (2-11) 式で与えられる。Fig. 2-20 に示すように、RHEED スクリーン上に座標系 x - y - z をとると、回折斑点 $C(x, z)$ は次式により与えられる。

$$\begin{pmatrix} x \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (L/\cos \alpha') \tan \phi \\ L \tan(\theta' + \alpha') - L \tan \alpha' \end{pmatrix} \quad (2-20)$$

ここで、 L はカメラ長、 α' は視射角である。

Fig. 2-21 (a) は、 $\text{Si}(001)$ - (2×1) 構造の RHEED 図形で (b) はそのシミュレーションである。代表的な菊池線を示しているが、指数を () でくくったものは $V_0 = 0\text{V}$ として計算したもので、それ以外は $V_0 = 13.5\text{V}$ として計算したものである。シャドーエッチに垂直な菊池線はまったく変化しないが、水平な菊池線は平行移動している。斜めの菊池線はシャドーエッチに近づくにつれて屈折量が大きくなるため、曲線となる。屈折を考慮した場合、鏡面反射点 S と 008 の菊池線が重なり、ここで採用した $V_0 = 13.5\text{V}$ の値がほぼ適当であることがわかる。

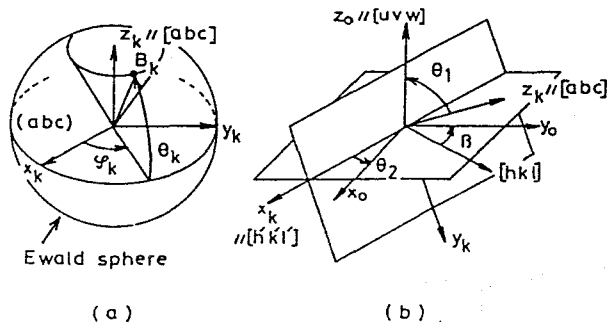


Fig. 2-19 (a) The coordination system $x_k-y_k-z_k$ on the (abc) plane. (b) The relationship between the $x_k-y_k-z_k$ system and the $x_0-y_0-z_0$ system which is set up on the (uvw) surface. $y_k // K_{01}$.

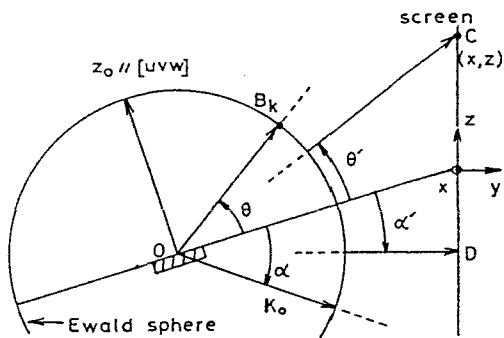


Fig. 2-20 The Ewald construction for Kikuchi-pattern simulation. α changes to α' and θ changes to θ' owing to refraction effect.

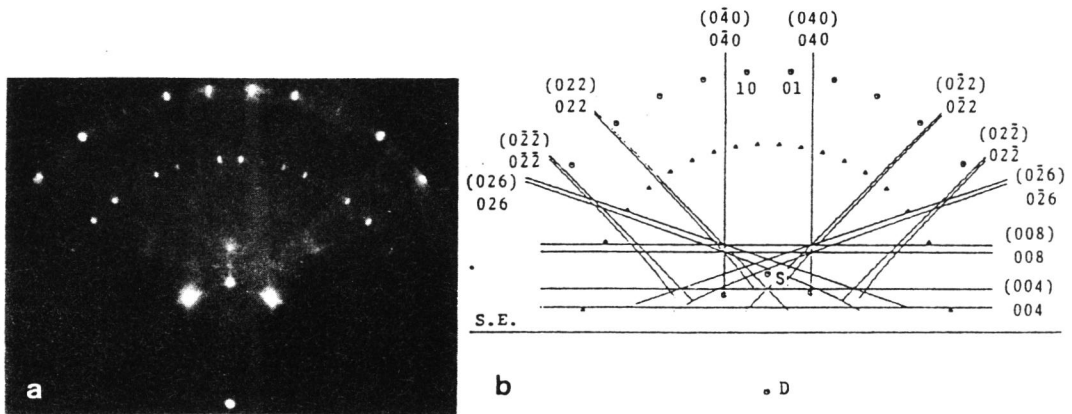


Fig. 2-21 (a) RHEED pattern from Si(001)-(2x1); incidence azimuth [100], glancing angle 2.6 deg. (b) The simulated pattern of Kikuchi-lines in (a). $V_0 = 13.5$ V. (hkl) means $V_0 = 0$ V.

2-3-4 表面波共鳴領域

電子線が 0 次ラウエゾーンの逆格子ロッド列に対して対称に入射する場合の共鳴条件はすでに報告されている^{33,34)}。ここではその条件を少し変形して一般化した、非対称入射の場合の条件を導出して用いる。Fig. 2-22 に示すように波数ベクトル $K_{\theta, \phi}$ と逆格子ロッド列のなす角を δ とすると、共鳴条件を満たす回折角 (θ, ϕ) は次のようになる。

$$\begin{pmatrix} \theta \\ \phi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin^{-1}(\lambda' \Gamma_0) \\ \sin^{-1}(\lambda' x) + \pi/2 - \delta \end{pmatrix},$$

$$x = (\Gamma_0^2 - |\vec{B}_n|^2 + V_0/150.4)/2|\vec{B}_n| \quad (2-21)$$

ここで \vec{B}_n は逆空間原点より n 番目のロッドまでのベクトルである。(2-21) 式は共鳴領域の下限を与え、 $V_0 = 0$ とおくと上限が得られる。

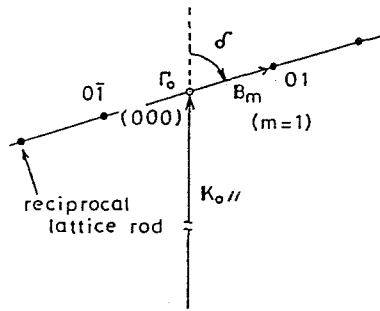


Fig. 2-22 B_m is a vector pointing from the origin perpendicular to m -th rod. δ is the angle between $K_0//$ ($//y_0$) and the row of reciprocal lattice rods in the zero-order Laue zone.³³⁾

2-3-5 Si(001) 面から得られる折れ線状菊池線コントラストと 表面波共鳴領域の関係⁵³⁾

前節のシミュレーションの応用例を示す。Fig. 2-23(a) は、Si(001)-(2 x 1) 構造の RHEED 図形で、0 次のラウエゾーンと 1 次のラウエゾーンの間 (2 x 1) の超格子が現れている。この RHEED 図形で菊池線の強度の大きい部分を抜き出すと Fig. 2-23 (b) のようになり、菊池線が折れ線状に接続しているのがわかる。この菊池線のコントラストと表面波共鳴領域の関係を調べてみる。まず、平均内部ポテンシャル V_0 の値を見積る。Fig. 2-23 (a) において鏡面反射点 S と直射点 D から入射角 $\theta_0 = 3.20 \pm 0.05 \text{ deg.}$ が得られる。今、008 菊池線が鏡面反射点と重なっているから、Fig. 2-23 (c) の 008 菊池線回折角の V_0 依存性のグラフより、 $V_0 = 11.9 \pm 2.2 \text{ V}$ が得られる。2-3-3 節で用いた $V_0 = 13.5 \text{ V}$ は誤差範囲に入っているが、すこし過大評価ぎみであることがわかる。また Horio らは RHEED の回折角の精密測定を行い、 $V_0 = 12 \pm 0.5 \text{ V}$ という値を得ており⁵⁴⁾、ここでは $V_0 = 12 \text{ V}$ として計算を行った。その結果が Fig. 2-23 (d) で、二重の曲線で囲まれた部分が共鳴領域である。0 次ラウエゾーンの三

つの回折斑点がすべて共鳴領域に入っていることがわかる。 Fig. 2-23 (e) は (d) と同じ条件で、 さらに高次の菊池線と共鳴領域をかきいれたものである。これらの重なり部分は、 Fig. 2-23 (b) とよく一致している。すなわち、 Fig. 2-23 (a) では菊池線と共鳴領域の重なった部分が強調されて観測されている。しかしながら、表面波共鳴によって菊池線が強調されているのか、それともバルク内での動力学的な効果によるのかいまのところ判断できない。このことをはっきりさせるためには動力学的効果を取り入れたシミュレーション実験を行う必要がある。ところで、試料の表面状態によっては、折れ線状菊池線ではなくて共鳴領域そのものが観測される場合がある。この違いは先の菊池線の強調が表面波共鳴によるものであると仮定すれば、次のように解釈できる。入射ビームが共鳴条件を満たしている場合、非弾性散乱による表面波を含め、多くの表面波が励起される。これらの表面波のうち、三次元回折条件を満たして表面から出てくるものが折れ線状菊池線を形成する (Fig. 2-24)。従って、折れ線状菊池線が観測される場合は表面の三次元性が高いこと、すなわち表面に凹凸があることが予想される。 Fig. 2-23 (a) の場合、 (2×1) 超格子がはっきりと観測されることから、表面に凹凸はあるが、部分的には平面性の良い領域がいくつか存在していることがわかる。このことは Si(001) 面が直交する二つの領域から構成されるステップ面であるという従来の考え方⁵⁵⁾と矛盾しない。

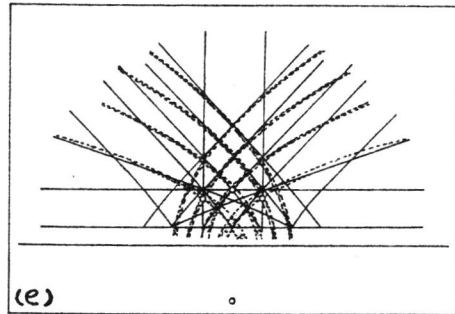
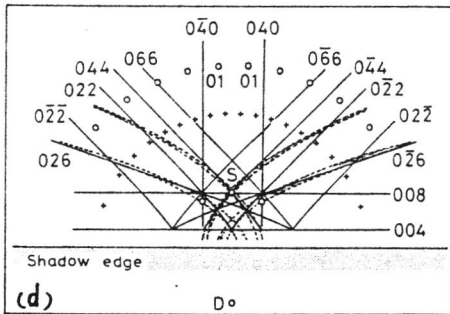
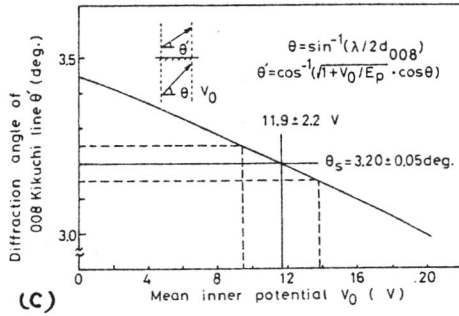
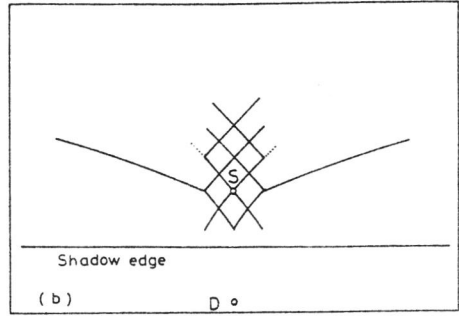
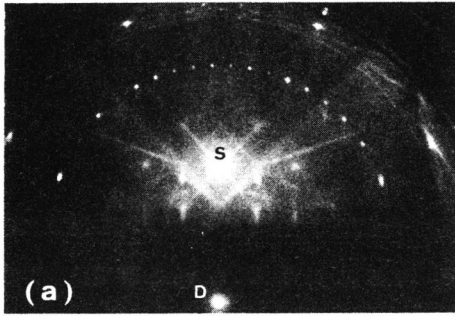


Fig. 2-23 (a) RHEED pattern of Si(001) observed under conditions; $E_p = 22.5$ keV, glancing angle 3.2 deg., incident azimuth [100]. (2x1) structure is also observed. (b) Schematic drawing of the branch-like Kikuchi pattern corresponding to the observation of (a). S represents the specular spot and D the direct beam spot. (c) The calculated diffraction angle of the 008 Kikuchi line for various mean inner potential V_0 . θ_s is the observed diffraction angle of the specular spot. The most probable value 11.9 V is obtained for V_0 from this figure. (d) The simulated pattern of (a) for $V_0 = 11.9$ V. Shaded zone between two broken lines represent surface wave resonance regions with Kikuchi-lines (solid lines) for various index. Open circle represents the fundamental diffraction spot and cross mark the spot due to (2x1) superstructure. (e) Higher order Kikuchi lines and resonance regions obtained by computer simulation.

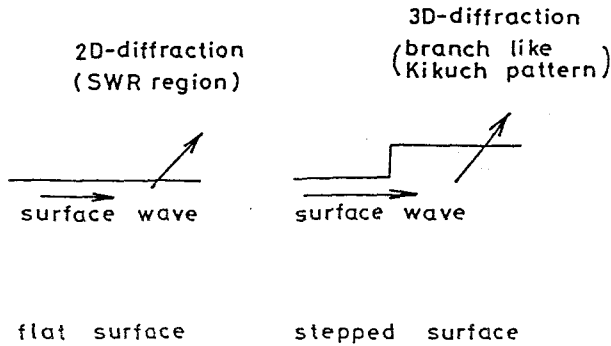


Fig. 2-24 Schematic drawing of model for branch-like Kikuchi pattern.

2-4 結言

Ino が球面スクリーンを用いた RHEED 装置を開発する以前には、RHEED の二次元回折図形の解析は主として 0 次ラウエゾーンの回折斑点の間隔のみを用いて行われてきた。そのため LEED 図形のような逆格子ロッド群の断面図を得るためにはいろいろな方位から写真を何枚か撮影し、それらの結果を合成しなければならなかった⁵⁶⁾。しかし、複数のラウエゾーンが現れている場合には、Ino の方法や 2-2-1 節で述べた変換法を用いて、一つの方角から撮影した写真だけで逆格子ロッド群の断面図を得ることができる。この手法は、超格子斑点が複雑に現れているとき等に特に有効である。この手法の応用として 2-2-2 節では Mo (110) 面からの一次元周期構造を解析し、Mo のすべり系との関連性について述べた。また 2-2-3 節では、Si(511) 面の酸化積層欠陥に伴う一次元周期構造を解析し、そのモデルを提案した。その際、Si 表面構造の異性体の分類に有用な簡略記号を新たに導入し、分類された構造の表記法についても触れている。また 2-3 節以下には RHEED 図形のシミュレーションについて述べ、2-3-5 節ではその応用として折れ線状菊池線の表面波共鳴領域との関係を調べ、その生成原因について考察した。本章では、回折図形の幾何学的な解析のみを行ったが、より詳細な議論のためには動力学的回折理論の適用が不可欠であることはいうまでもない。

第3章 Mo(110)面の表面構造とCOの吸着^{5,7)} (ESDによる表面構造の解析)

3-1 緒言

先に述べたように ESD イオンの脱離方向を決定する因子は、初期の結合の方向と、終状態での脱離粒子に働く相互作用の効果に大きく二分され、後者としては、

- 1) イオン中性化確率の異方性
- 2) 脱離するイオンに働く鏡像力
- 3) エネルギー分布の異方性

が考えられる(第一章 1-2-6-1 節参照)。Madey は、CO/Ru(001)系で得られた実験結果に対して簡単なモデルを適用し、上に述べた(1)~(3)のうち(2)の鏡像力が主にイオン飛跡に影響するのではないかと推論した³⁷⁾。これらの効果は、下地単結晶の対称性に依存した ESDIAD 図形を生ぜしめる。この他にも表面形状の効果がある。Madey は、O₂/W(110)ステップ面の系で系統的な実験をしており、ステップ面では、テラスに垂直な方向とステップを降りる方向に強く ESD イオンが放出されることを報告している⁵⁸⁾。表面形状の効果の特徴は、非対称な ESDIAD 図形が得られること、また比較的明瞭なスポットの分離が観測されることである。もちろん、それぞれのスポットは、初期状態(結合形状)に関する情報および終状態における(1)~(3)の効果に関する情報を含んでいる。

本章では、CO/Mo(110)系からの ESDIAD について述べる。第2章 2-2-2 節で述べたように Mo(110)表面には、加熱処理によってステップ構造が生じる。このステップと ESDIAD 図形の関係から先に述べた Madey の報告を確認することができた。

3-2 実験装置

3-2-1 真空排気系

Fig. 3-1 に本研究で用いた真空排気系の模式図を示す。真空容器は、ステンレス製の円筒型で、容積は約 7.5 l である。荒びきは油回転ポンプ (150 l/min) とソーブションポンプを用いて行い、約 1.3×10^{-3} Pa で 9 ~ 12 時間ベーキングしたあとでイオンポンプを作動させ、2 ~ 3 日で約 1.1×10^{-7} Pa の到達真空度を得るが、測定時には $1.3 \sim 2.6 \times 10^{-7}$ Pa 程度であった。イオンポンプなどからの残留磁場は、二組のヘルムホルツコイルにより、0 ~ 120 mG の範囲に抑えられている。

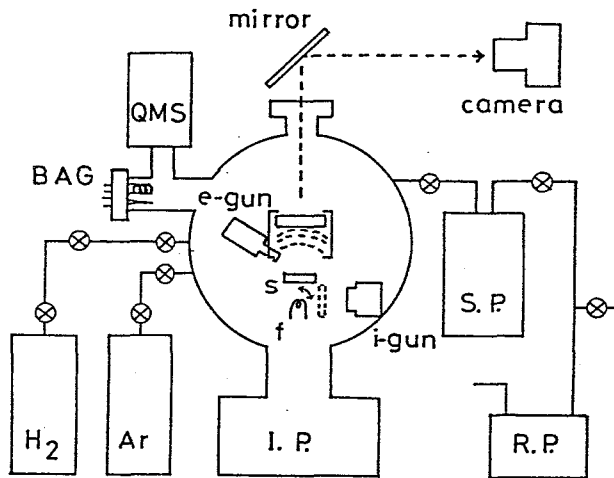


Fig. 3-1 Schematic illustration of the apparatus for measurements of LEED, AES, $\Delta\Phi$, TDS and ESD.

3-2-2 試料ホルダー

Fig. 3-2 に試料ホルダーの模式図を示す。試料は、試料と同じ材質のワイヤー (0.5 mm ϕ) に点溶接され、ホルダーに取り付けられる。

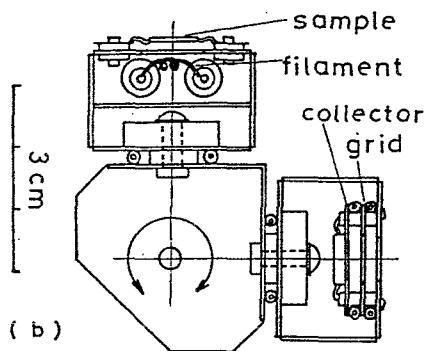
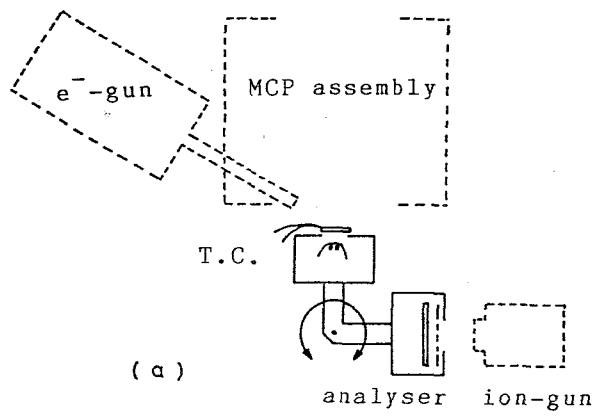


Fig. 3-2 Schematic illustrations of the sample holder.

これは試料から試料ホルダーへの熱伝導を極力抑えるためである。試料の裏側には、タングステンフィラメントが備えられており、放射熱あるいは電子衝撃により、試料を加熱することができる。フィラメントのまわりはステンレス板で覆われており、フィラメントからの光や電子の放出を抑えている。試料ホルダーを回転させると、イオン銃によりイオン衝撃ができる。このイオンビームのエネルギーは、試料ホルダーに取り付けられた平行平板阻止電位型エネルギーアナライザーにより測定することができる。

3-2-3 電子銃とイオン銃

電子銃は、TV ブラウン管用電子銃の酸化陰極を $0.15 \text{ mm } \phi$ のトリエイトドタングステンに交換したものをを用いている。

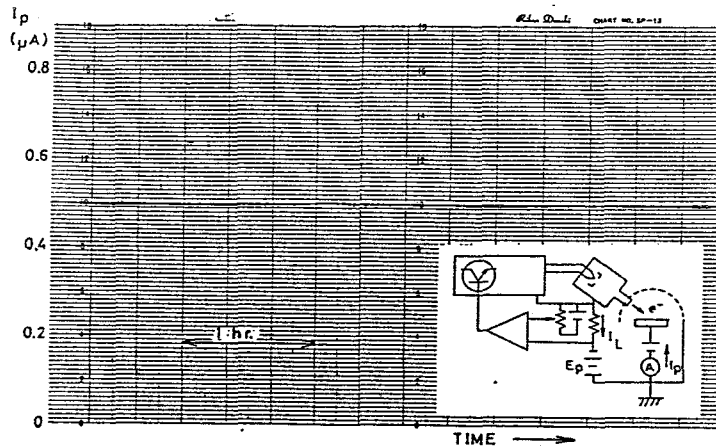


Fig. 3-3 Stability of electron beam current; $E_0 = 500 \text{ eV}$,
 $I_p = 0.5 \text{ } \mu\text{A}$; fluctuation of beam current is less than 1% / 6hr.

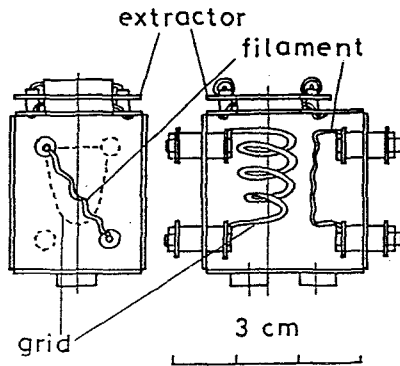


Fig. 3-4 Schematic illustration of the ion gun for sample cleaning.

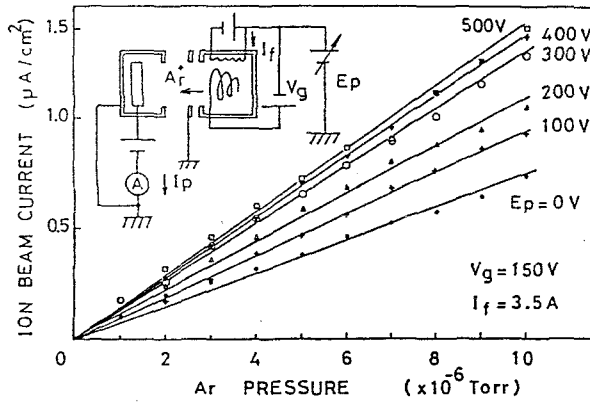


Fig. 3-5 Characteristics of the ion gun; ion beam current vs. Ar gas pressure.

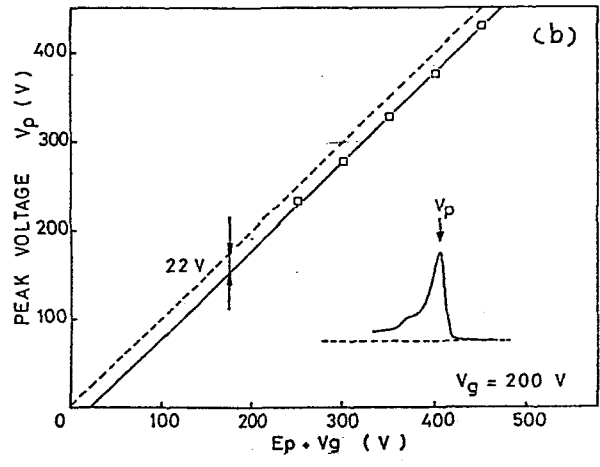
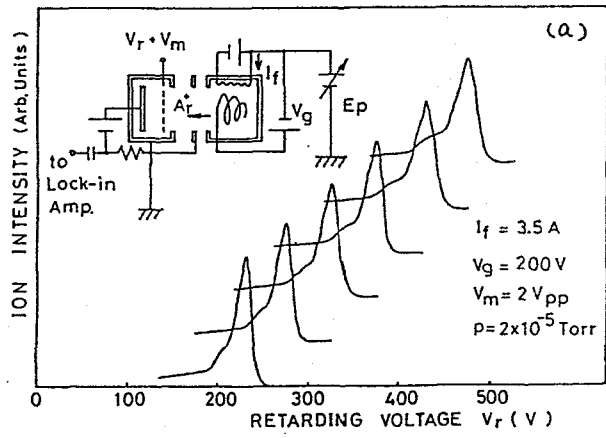


Fig. 3-6 Characteristics of the ion gun; ion energy distribution for various voltage primary energies (a), and peak voltage V_p of ion vs. primary voltage $E_p +$ electron bombardment voltage V_g , (b).

電子ビームの入射角は、試料に対して約 30° で、ビーム径は試料上で約 1mm ϕ である。本研究では、数時間に渡る信号変化を測定するため、入射電子電流が、その間一定でなければならない。そこで、電子銃電源の負荷電流を一定にするようにフィラメント電流を制御するエミッションコントローラーを製作し、使用した。Fig. 3-3 に電子ビーム電流の時間変化を示す。ビーム電流の変動は、 1% / 6hr 以下で、充分実用範囲に入っている。

表面清浄化のためのイオン銃は、Fig. 3-4 に示すように電子衝撃型のイオン化室と引き出し電極のみの簡単な構造である。Ar 圧力と Ar^+ イオンビーム電流の関係を Fig. 3-5 に示す。また、イオンビームのエネルギー分布を試料ホルダーに取り付けられた平行平板型エネルギーアナライザーで測定した結果を Fig. 3-6 (a) に示す。これらのスペクトルのピーク位置をプロットしたものが Fig. 3-6 (b) である。ピークエネルギーは、 $E_0 + V_0$ よりも約 22V 低下しているが、これは主としてイオン銃のグリッドのタングステンコイルの目が荒いために生じているものと思われる⁵⁹⁾。イオンビームエネルギーの絶対値が問題となるときには、この 22V の低下を考慮にいれなければならない。イオン衝撃の際に、エネルギーやビーム電流が大きいと Ni 試料の場合には、 (11n) 、 (01n) のファセットが生じやすいので⁶⁰⁾、以下の実験では Ar 圧力 $\sim 1.3 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 、 $E_0 = 300\text{ V}$ 、 $V_0 = 200\text{ V}$ 、 $I_f = 3.5\text{ A}$ 、 $I_0 = 1\ \mu\text{ A/cm}^2$ という条件で行っている。

3-2-4 LEED-ESDIAD 光学系

Fig. 3-7 に LEED-ESDIAD 光学系の模式図を示す。光学系は、半径 20mm ϕ の半球型グリッド G_1 、平面グリッド G_2 (それぞれ 100 meshes/inch)、二枚のマイクロチャンネルプレート (MCP) およびスクリーンよりなる。MCP は、ガリレオ社製のシェブロンタイプ CEMA 3040 で有効径 40mm ϕ 、スクリーンと一体になるように構成されている。これらの光学系は、電子銃と共に 203mm ϕ のコンフラットフランジ上に組み立てられている。この LEED-ESDIAD 装置の特徴は、チャンネルプレート前面の電位を切りかえることによって LEED 図形と ESDIAD 図形の観察が in-situ に行えること、MCP を用いているため、

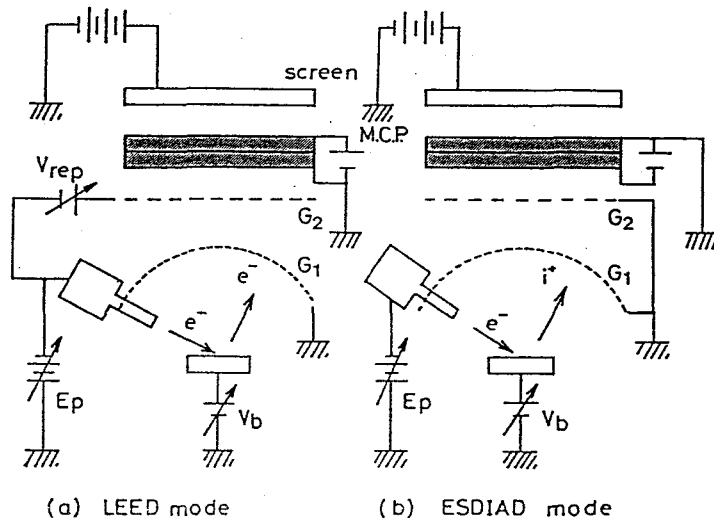


Fig. 3-7 Schematic drawings of LEED-ESDIAD optics, prototype 1; (a) LEED mode, (b) ESDIAD mode.

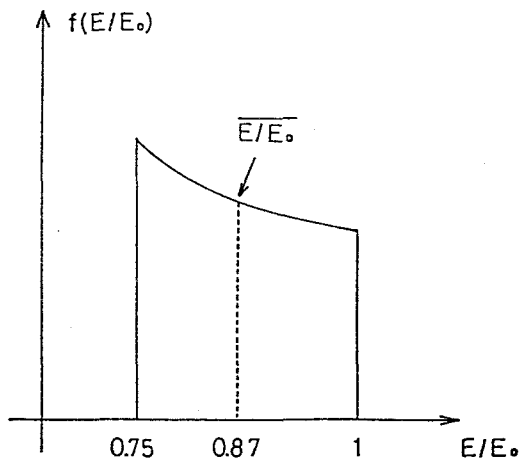


Fig. 3-8 Theoretical energy resolution of prototype 1, see text.

入射電子電流を小さくでき、吸着系に与える影響が小さいことである。通常 LEED モードで約 1×10^{-8} A、ESDIAD モードで $10^{-7} \sim 10^{-6}$ A 程度の入射電子電流を用いる。試料バイアス V_b は、ESDIAD 観測時に ESDIAD 図形を圧縮して像コントラストを高くするために印加する²²⁾。このため、脱離イオンの試料法線方向に対する角度（天頂角）は小さくなるが、図形の対称性（方位角）にはほとんど影響を与えない。また、LEED の観測時に非弾性散乱電子を追い返すためのリペラー電圧 V_{rep} を G_2 に印加するが、 G_2 が平板であるため、その中央部と周辺部では入射電子に対する実効的な電位が異なり、LEED 図形のバックグラウンドが中央へ行くほど大きくなってしまふ。このため、 V_b を印加して G_1 を補助的なリペラーとして併用し、バックグラウンドのむらをある程度解消した。この点について、第4章で用いた LEED-AES-ESD 装置では平面グリッドを球面グリッドに交換することによって改善している。

この装置では、 G_2 に阻止電位を印加しておおざっぱなエネルギー分析ができるが、 G_2 が平板であるため分解能はよくない。簡単な計算によると、 E_0 のエネルギーを持つ電子が当方的に放出されている時にアナライザーの感じる電子のエネルギー、 E の分布 $f(E/E_0)d(E/E_0)$ は次のようになる。

$$f(E/E_0)d(E/E_0) = (2 + \sqrt{3})(E/E_0)^{-1/2}d(E/E_0) \\ 0.75 \leq E/E_0 \leq 1 \quad (3-1)$$

定数 $(2 + \sqrt{3})$ および E/E_0 の範囲は、取り込み立体角で定まる。(3-1) 式を図示したものが Fig. 3-8 である。これから、この装置でエネルギー分析を行った場合の分解能は $\Delta E/E \sim 25\%$ であり、低エネルギー側に裾を引くことがわかる。

3-3 実験および結果

3-3-1 試料準備

試料 Mo(110) 面はエメリーペーパーで磨き、アルミナ研磨のあと、電解研磨で鏡面に仕上げた。

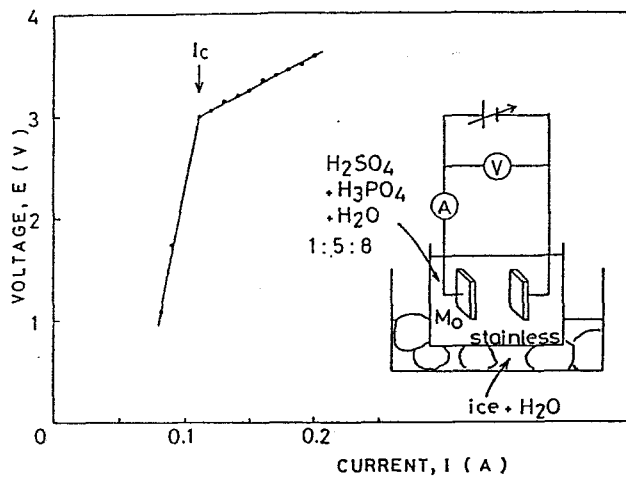


Fig. 3-9 E-I characteristics for electrolytic polishing of Mo(110).

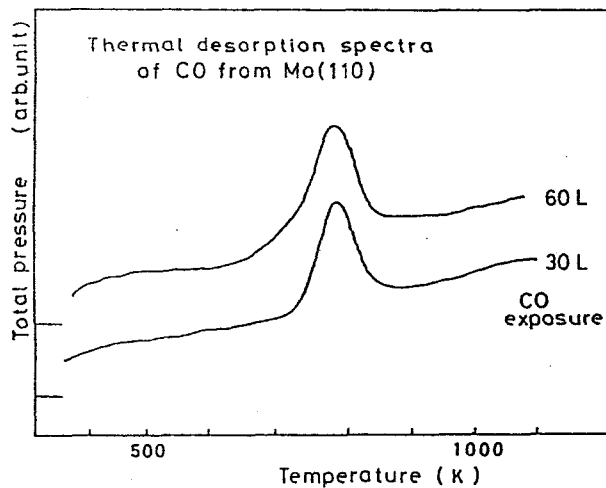


Fig. 3-10 Thermal desorption spectra of CO from Mo(110) surface measured by ion-gauge.

電解液には、硫酸、リン酸、純水を 1:5:8 の割合で混合したものをを用いた。研磨速度を遅くしたい時には、さらにエタノールを加える。電解研磨の I-E 特性を Fig. 3-9 に示す。I_c のところで Mo を支持しているステンレスワイヤーから気泡が出始める。I < I_c の領域では、Mo の表面にこげ茶色の酸化膜ができる。I >> I_c の領域では、Mo 表面に青色の膜ができるが、これは無水クロム酸 8 % 溶液で洗浄すると取り除くことができる。なお、Mo のイオンは、ほとんど無色であり、液が黄色に着色するときには、Mo は研磨されずステンレスが溶けている状態である。

3-3-2 TDS と ESDIED

Fig. 3-10 は、イオンゲージにより測定した昇温脱離スペクトルである。これより 700~800 K のあたりにピークがあることがわかる。Fig. 3-11 (a) は、阻止電位法で測定した ESD イオンのエネルギー分布（その積分形）である。各グリッドへの電位のかけかたは図中に示してあるが、このポテンシャルダイアグラムを Fig. 3-11 (b) に示す。このように電位をかけると、試料とコレクターの間で気相解離したイオンは、コレクターに到達できないという利点がある¹⁾。Fig. 3-11 (a) から主に脱離しているイオンのエネルギーは、ほぼ 0 V 付近に分布していることがわかる。但し、この値は試料とコレクターの仕事関数の差を補正していない。この測定法では、平板コレクターを阻止電極として用いるため、3-2-4 節で考察したように分解能は $\Delta E/E \sim 25\%$ と悪いが、E が充分小さいため平板コレクターの悪影響はあまり出ていないものと考えられる。

3-3-3 LEED と ESDIAD⁵⁷⁾

1.3×10^{-7} Pa 以下の到達真空度を得た後、試料を約 1100 K で ~2 分間加熱し、その直後に得られた Mo(110) 清浄表面の LEED 図形が Fig. 3-12 である。

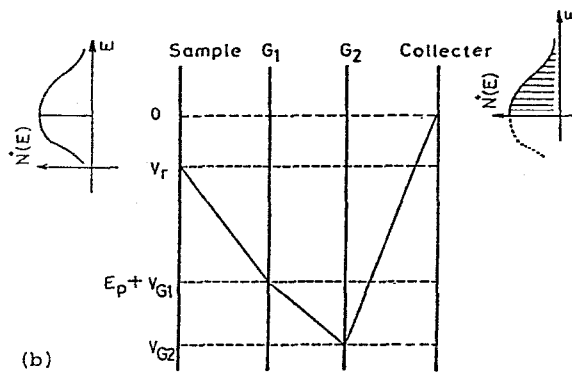
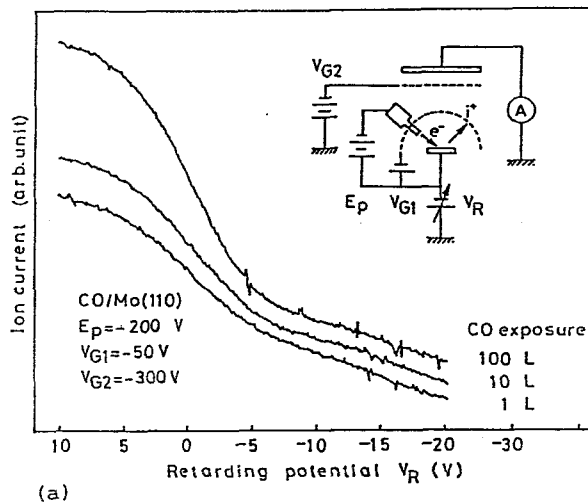


Fig. 3-11 (a) Integrated energy distribution of ESD ion from CO/Mo(110); (b) Potential diagram for measurement of energy distribution of ESD ion.

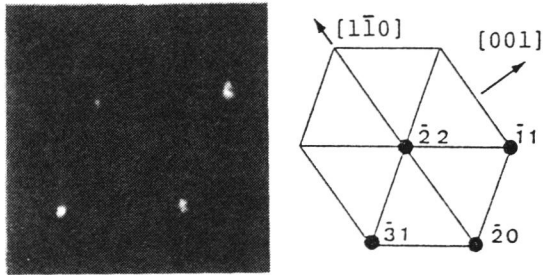


Fig. 3-12 LEED pattern of Mo(110) obtained after flashing at 1100 K ; $E_p = 115$ eV, $V_b = 45$ V, $I_p = 0.05\mu\text{A}$. Closed circles in the reciprocal lattice mean appeared diffraction spots on the screen.

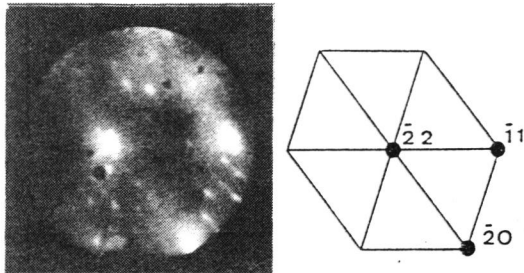


Fig. 3-13 Complex LEED pattern of CO/Mo(110) after heating at 600 K. CO exposure is 300 L, $E_p = 100$ eV, $V_b = 55$ V.

右側の図で実線は逆格子を表し、黒丸は写真の回折スポットに対応している。電子ビームの入射角は、約 30° なので鏡面反射スポットは見えていない。室温で CO ガスを 1.3×10^{-5} Pa で 50 分 (300 L) 露出し排気した。ここで用いた CO ガスは、高純度のものである (Research grade : 5N)。約三分間で真空度は 2.6×10^{-7} Pa に回復した。この時 LEED 図形のバックグラウンドが増加することから、CO は室温で Mo(110) 表面に無秩序に吸着することがわかる。これは、Jackson らの結果⁶⁾と一致している。この状態で試料を約 600 K で 4~5 分間加熱すると Fig.3-13 のような複雑な LEED 図形が得られる。これも Jackson らの結果と一致している。

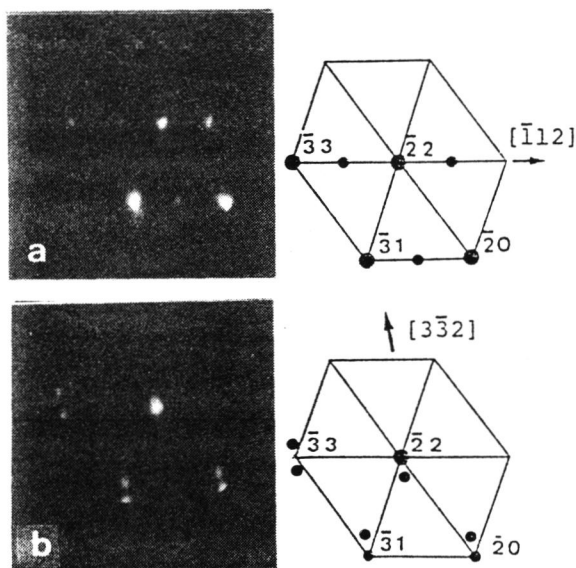


Fig. 3-14 LEED patterns from Mo(110) obtained after flashing at 1100 K. (a) (2x1) structure, $E_p = 176$ eV, $V_b = 55$ V. (b) Split pattern, $E_p = 153$ eV, $V_b = 68$ V.

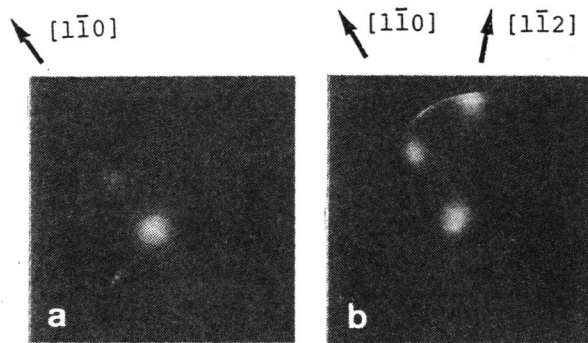


Fig. 3-15 ESDIAD patterns from CO/Mo(110). CO exposure is 300 L, $E_p = 100$ eV, $V_b = 143$ eV, $I_p = 1 \mu$ A. Difference between (a) and (b) is different of beam position.

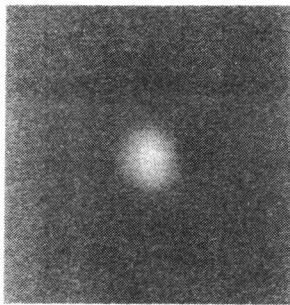


Fig. 3-16 ESDIAD pattern from CO/Mo(110) after heating at 800 K. CO exposure is 300 L, $E_p = 300$ eV, $V_b = 145$ V.

試料を約 1100 K に加熱すると、再び清浄面が得られるが、ガス吸着と試料加熱を数回繰り返すと、Mo(110) 表面には Fig. 3-14 (a) のような (2×1) 構造が形成され、1100 K に加熱してもこの超格子を完全に取り除くことはできない。この構造は、Jackson らによると偏析した炭素によるものであり、非常に安定で、この構造が一度できてしまうと Fig. 3-13 のような複雑な超格子はできない。但し、 $1/2$ 次のスポット強度は非常に弱く、また電子ビーム照射位置によってはまったく消えてしまう。ビーム照射位置を変えると Fig. 3-14 (b) のような $[\bar{3}32]$ 方向のスプリットが観測された。スプリットの間隔は、入射電子ビームのエネルギーに依存しており、このことから $[\bar{3}32]$ と直交する $[\bar{1}13]$ に平行なステップが部分的に形成されていることがわかる。このように、部分的に (2×1) 構造やステップ、ファセットが形成されている面に CO を 300 L 露出して得られた ESDIAD 図形が Fig. 3-15 (a) および (b) である。これらの図形は、電子ビーム照射位置が異なること以外は同じ条件で撮影されている。従ってこれらの図形の差異は、ビーム照射位置のミクロな表面形状の違いに起因している。中央のスポットは、ビーム照射位置によらず常に現れているので表面の平坦な領域や、ステップのテラスからの脱離イオンによるものと思われる。一方、外側の二つのスポットは、ビーム照射位置によって強度が変化し、消えたり現れたりするので、LEED の結果とあわせて考えると、ステップエッジからの脱離イオンによるものと思われる。この後、試料を 800 K に加熱すると Fig. 3-16 に示すように外側のスポットは消えてしまう。平坦な領域には、炭素の (2×2) 構造が部分的に残っており、この構造が比較的安定であるという LEED の結果とあわせて考えると、Fig. 3-16 の中央のスポットに寄与するイオンは、 C^+ である可能性もある。

3-4 考察

Ko et al. の報告によると、室温で CO は Mo 表面に解離吸着するが (β -CO) 表面に炭素が存在すると Fig. 3-17 に示すように非解離吸着 (α -CO) の割合が大きくなる⁶²⁾。Fig. 3-14 (a) の (2×1) LEED 図形から、この領域の炭素の表

面濃度は、約 0.7×10^{15} atom/cm² と見積られ、Fig. 3-17 から吸着している CO のうち約 80 % が非解離吸着していることになる。また、Fig. 3-11 (a) から ESD イオンの信号量は、少なくとも 10 L の露出量では飽和していないことがわかるが、Guillot et al.の報告によると、CO の初期付着確率はほぼ 1 で、 β -CO は約 4 L の露出量で飽和する⁶³⁾。また、イオンエネルギー分布のピークエネルギーが ~ 0 eV であることから、このイオンは CO⁺ であると考えられる⁶⁴⁾。以上のことから、得られた ESDIAD 図形に寄与するイオンは非解離吸着 (α -state) した CO から脱離した CO⁺ であると推定される。ここで得られた ESDIAD 図形は、非対称であることと、電子ビーム照射位置に依存することから、表面形状を反映したものであることがわかる。つまり、大まかに外側のスポットの配置を決めているのはステップなどの表面形状であり、イオンはエッジの法線方向に強く放出される。なお、エッジ面の吸着席の対称性や初期の結合状態に関する情報は、各スポットの広がりや形状として含まれている。Fig. 3-14 (b) の LEED 図形は、 $[\bar{3}32]$ 方向にスプリットしているから、

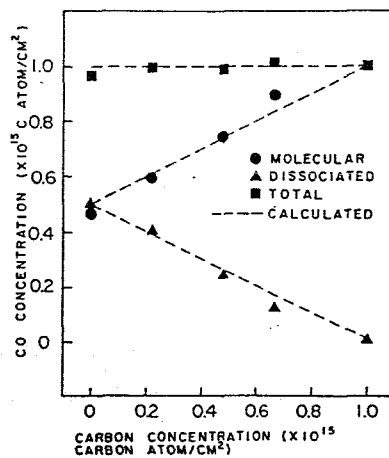


Fig. 3-17 Relative CO(α) and CO (β) saturation coverages on Mo(100)-C. (Ko et al. 1981)⁶¹⁾

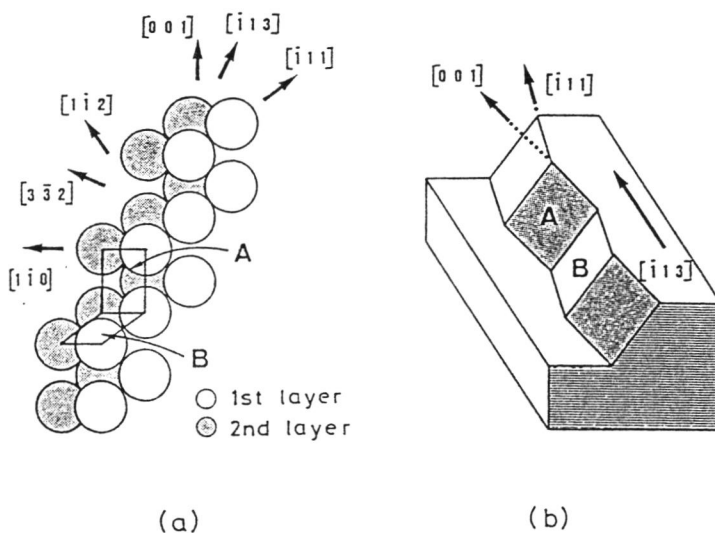


Fig. 3-18 (a) Marble model of a step edge of $[1\bar{1}3]$ direction on Mo(110) surface. (b) Schematic drawing of a step edge of $[1\bar{1}3]$ direction on Mo(110) surface.

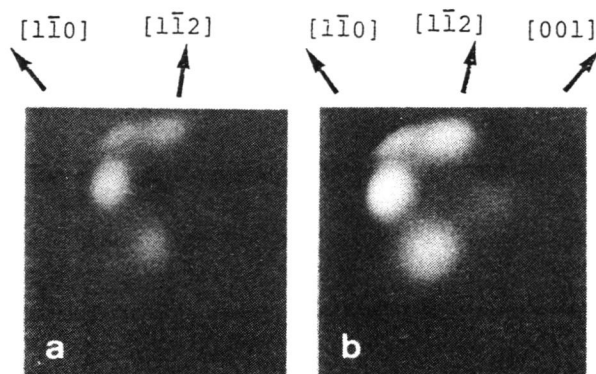


Fig. 3-19 ESDIAD patterns of $H_2/Mo(110)$. (a) H_2 exposure is 30 L, $E_p = 250$ eV, $V_b = 100$ V. (b) H_2 exposure is 300 L, $E_p = 342$ eV, $V_b = 150$ V.

これと直交する $\bar{[113]}$ を晶帯軸に持つようなステップエッチが形成されていることがわかる。このエッチは、Fig. 3-18 に示すように $[001]$ を晶帯軸に持つエッチ A と $\bar{[111]}$ を晶帯軸に持つエッチ B から構成されている。実際には、エッチ A の面積の広いところや B の面積の広いところもあると思われるが、LEED ではそれらの平均を観測していることになる。

Fig. 3-15 の ESDIAD 図形では、 $\bar{[110]}$ 、 $[1\bar{1}2]$ 方向にイオンが放出されている。これらの方向は、それぞれ $[001]$ 、 $\bar{[111]}$ と直交しているから、二つの外側のスポットは、それぞれエッチ A、エッチ B から脱離したものと考えることができる。逆に ESDIAD 図形から表面の形状を考えると、Fig. 3-15 (a) のビーム照射位置ではエッチ A が観測され、Fig. 3-15 (b) ではエッチ A とエッチ B が同時に観測されていることになる。ところが LEED では、それらを分離できず、Fig. 3-14 (b) のようにそれらの平均情報のみが観測されている。従って Madey が述べているように ESDIAD は LEED よりも局所的な形状に敏感であることがわかる⁶⁵⁾。

ところで ESDIAD 図形の大まかなスポット配置を決めるのが表面形状であるならば、これは吸着ガスの種類に依存しないはずである。このことを確かめるために、同じ Mo(110) 面に水素を吸着させて同様の実験を行った。Fig. 3-19 は、このとき得られた ESDIAD 図形である。Fig. 3-19 (a) は、露出量 30 L で、スポット径とスポット強度が異なること以外は Fig. 3-15 (b) によく似ている。従って、これら二つの外側のスポットは表面形状を反映したものである。スポットの形状や広がりには、ガスの結合状態や、脱離時の相互作用の情報が含まれていて、これはガスの種類に依存する。水素の場合、CO に比べて若干スポット径が大きいようだが、撮影条件が異なるためはっきりしたことはいえない。Fig. 3-19 (b) は露出量 300 L でビーム照射位置も変化している。新しく $[001]$ 方向のスポットが現れているが、これは、再度の加熱によりさらにファセット形成が進行し、 $\bar{[110]}$ に平行なステップが形成されたためであろう。なお、このステップは LEED では観測されなかった。

3-5 結言

本章では、ディスプレイタイプの LEED-ESDIAD 装置を用いて Mo(110) 表面からの CO の脱離を観測した。得られた ESDIAD 図形は、非解離吸着状態から脱離した CO⁺ イオンによるもので、Mo(110) 表面に局所的に形成されたステップを反映していることが確認され、またこのことから Mo(110) 表面には、加熱処理によって $\langle 111 \rangle$, $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ に平行なステップが形成されることが確認された。このように ESDIAD は、LEED では検出できないような表面欠陥の検出に対して有力な手法と成り得ることがわかった。しかし、この実験では、ガス被覆率の測定、不純物のモニターが成されておらず、さらに詳細で再現性のある結果を得るためには、オージェ電子分光法を併用することが望ましい。このことは、第 4 章で用いた LEED-AES-ESD 装置において解決されている。

第4章 Ni(111) 面への水素の二段階吸着²²⁾ (ESD による吸着過程の解析)

4-1 緒言

金属表面への水素の吸着は、室温においてはもっとも簡単な吸着系であり、吸着現象の基本的な研究に適していると考えられ、実験的研究や理論的研究が数多くなされてきた。吸着過程は、体積拡散の初期過程としても興味深い。水素吸着および体積拡散の研究の実用的応用範囲は広く、水素の関連した触媒、水素貯蔵材料、熱ポンプ、電子材料、核融合炉第一炉壁材料の開発等があげられる。金属中へ水素が溶解するとき、金属へ与える影響は様々であるが、特に VI ~ VIII 族の遷移金属へ溶解する場合の特色としては、

- 1) 溶解熱が正。すなわち、溶解するためにはエネルギーが必要。
- 2) 水素の溶解により、電気伝導性は壊されない。
- 3) 拡散係数は大きく、液体中におけるそれに匹敵する。

等があげられる。つまり、VI~VIII 族の遷移金属に水素は溶解しにくく、また金属と水素の相互作用は、弱いと考えられる。(ただし、VIII 族の Pd は例外的に水素をよく溶解する。)本研究では、下地金属として VIII 族の Ni(111) 表面を選んだ。Ni(111) 面は、水素吸着による再構成はせず⁶⁷⁾、また水素の下地への拡散も小さい⁶⁸⁾。従って、水素-Ni(111) 系は、水素-金属系の中でも特に単純な系であり、水素吸着の基本的研究の材料に適していると思われる。水素-Ni 系に対して初めて ESD 法を用いたのは、Lichtman et al.⁶⁹⁾ である。彼らの開発した Electron Probe Surface Mass Spectrometer (EPSMS) の原理は、表面吸着層に電子線を照射し、そこから脱離するイオンの質量を磁場型の質量分析器により分析するというものである。Lichtman et al. によると、Ni(001) と Ni(011) においては、検出される水素イオンの信号強度は、水素露出量が増加するに従ってあるところまで増加するが、その後減少する。これは二段階吸着過程と呼ばれ、次のように説明されている。水素はまず非解離(先駆)状態(state 1)に吸着し、それから解離状態(state 2)に遷移するという二段階の過程を経て吸着する(Fig. 4-1)。ここでいう先駆状態とは、ガスが表面に非常に弱く束縛されて二次

元ガスのようにになっている状態をさし、室温では TDS で検出されない。真空中から state 1 へ単位時間当たり入ってくる水素分子量は、表面被覆率が大きくなるにつれて次第に減少してくるが、これが state 1 から state 2 へ遷移する量より小さくなってくると、state 1 の水素量は減少し始める。この系に電子線が照射されるとき、state 2 からは水素はほとんど脱離せず、検出される水素イオンの信号強度は state 1 の水素の量に依存すると考えると、表面の水素濃度が減少していかないにもかかわらず脱離イオン信号強度が減少するという先に述べたような現象が説明できる。Lichtman et al. は、二段階吸着過程を次のようなレート方程式で表した。

$$\begin{aligned} d\theta_1/dt &= \alpha PF(\theta_1, \theta_2) - k_1 G(\theta_1) - d\theta_2/dt, \\ d\theta_2/dt &= k_2 H(\theta_1) - k_3 J(\theta_2) \end{aligned} \quad (4-1)$$

ここで

k_1 は、分子が state 1 から真空中へ脱離する率、

k_2 は、state 1 にある分子が state 2 へ遷移する率、

k_3 は、state 2 にあるとなりあった二つの原子が state 1 へ遷移する率、

θ_1 、 θ_2 はそれぞれ、site 1、site 2 にある水素の被覆率、

F、G、H、J は吸着あるいは脱離の確率で、 θ_1 、 θ_2 の関数となっている。

実験事実より k_1 は無視できるほど小さく、また室温では k_3 も非常に小さいので簡単のため $k_1 = k_3 = 0$ としている。F については、最も簡単な式

$$F(\theta_1, \theta_2) = \{1 - (\theta_1 + \theta_2)\}^2$$

を用い、また経験的に $H(\theta_1) = \theta_1^2$ としている。Lichtman et al. はこれらの数式を用いて数値計算を行い、実験との良い一致をみている。この二段階吸着過程は Ni(111) と多結晶 Ni の表面においては観測されていない。

本章では Ni(111) 表面への水素の吸着を LEED, AES, $\Delta\phi$, TDS, ESD により調べた。その結果、Ni(111) 表面においても Ni(001), Ni(011) 表面と同様な二段階吸着過程が観測された。

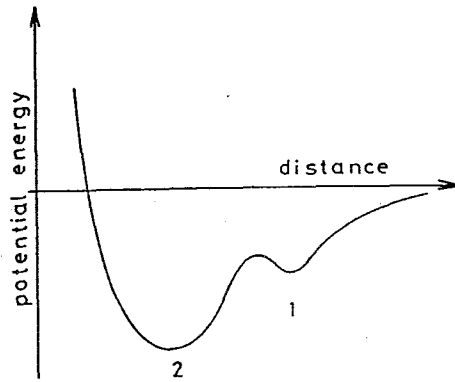


Fig. 4-1 Illustration showing relative potential energy vs. distance of hydrogen particle from surface. Physisorption or weak chemisorption and activated chemisorption are associated with state 1 and 2, respectively.

4-2 実験装置

4-2-1 LEED-AES-ESD 光学系

この光学系は、エネルギー分析の機能を持たせるために三枚の半球形グリッドを備えている。その模式図を Fig. 4-2 (a) に示す。検出立体角は、通常の阻止電位型アナライザーの $\sim 1/6$ で、 $\Omega/2\pi = 0.12$ (sr) である。グリッドには 100 meshes/inch の金メッキされたタングステンメッシュを用いているので、三枚のグリッドの透過率は、 $(0.798)^3 \sim 0.51$ となるから試料から等方的に信号が出ているとき、その約 6% が検出されていることになる。光学系はステンレス板により覆われており、試料以外からの電子やイオンの混入を防いでいる。また、LEED, ESDIAD 図形観測時に、イオンゲージや電子銃のフィラメントからの光を遮蔽する役割も果たしている。光学系は、203 mm ϕ のコンフラットフランジ上に電子銃と共に組み立てられている。外観写真を Fig. 4-2 (b) に示す。

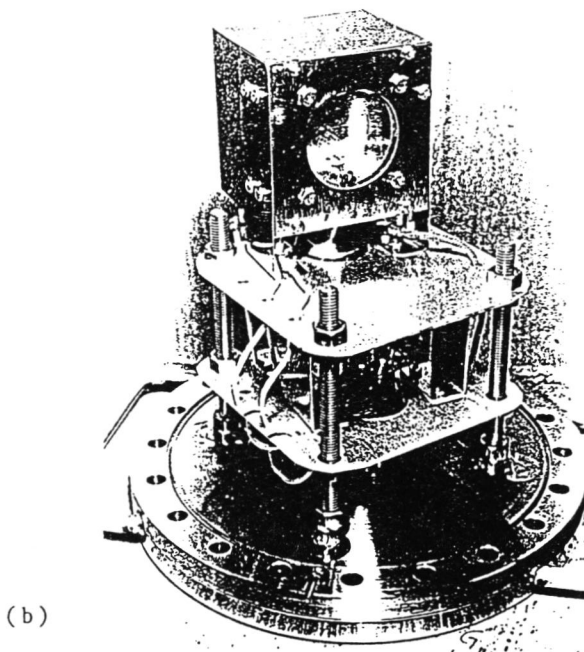
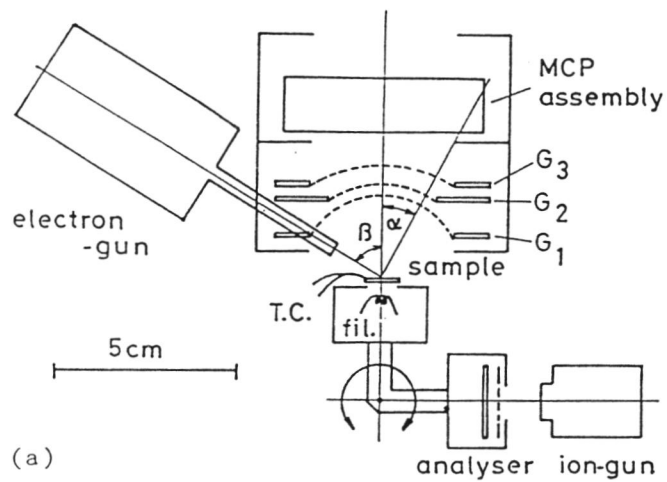


Fig. 4-2 (a) Schematic drawing of LEED-AES-ESD optics, prototype 2; $\alpha = 28^\circ$, $\beta = 60^\circ$. (b) Out view of prototype 2.

4-2-2 LEED, ESDIAD モード

LEED, ESDIAD モードの測定原理図を Fig. 4-3 に示す。LEED モードで G_2 をリペラーに用いるが、半球型なので 3 章で用いた LEED-ESDIAD 光学系のようにスクリーン中央部でバックグラウンドが大きくなるようなことはない。 G_1 に負の電位を印加すると、LEED 図形を拡大して観測することができる。また、ESDIAD モードでは、 G_1 は逆に縮小レンズとして働く。この装置は電子ビームが斜めに入射していることと、スクリーンが平板であることから、LEED 図形の解析は、通常の場合よりも少し複雑になる。Fig. 4-4 に示すように、試料上の発散点 O を原点として座標系 x - y - z をとる。今、スクリーン上に回折斑点 $A(X, Y, L)$ があるとす。点 O を中心として半径がカメラ長 L である球を想定すると、この球と直線 OA との交点 A' の座標 (x', y', z') は、球の方程式

$$x^2 + y^2 + z^2 = L^2 \quad (4-2)$$

と直線の方程式

$$x/X = y/Y = z/Z = k \quad (4-3)$$

から

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = [L/(X^2+Y^2+L^2)^{1/2}] \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \quad (4-4)$$

となる。この回折に対応する逆格子ロッドとエバルト球の交点 B の逆空間内での座標 (x^*, y^*, z^*) は、幾何学的な関係から

$$\begin{pmatrix} x^* \\ y^* \\ z^* \end{pmatrix} = (1/\lambda) \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad (4-5)$$

ここで逆空間内での座標原点を点 O から点 D へ移し、点 B の座標を点 D を含む表面と平行な面へ投影すると、電子線の入射角が θ の時、

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} X^* \\ Y^* \end{pmatrix} &= (1/L\lambda) \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} (1/\lambda)\cos\theta \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= (k/L\lambda) \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} - (1/\lambda) \begin{pmatrix} \cos\theta \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4-6)$$

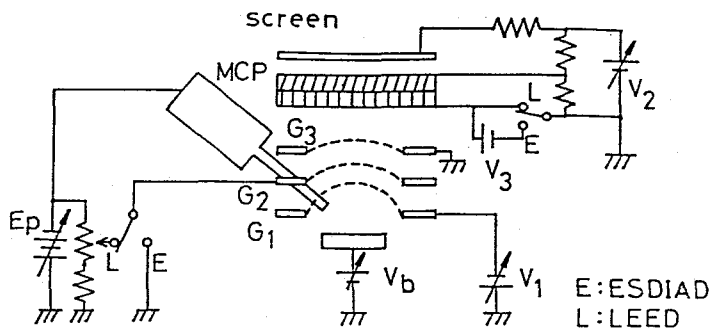


Fig. 4-3 Schematic diagram of prototype 2 for LEED and ESDIAD measurements.

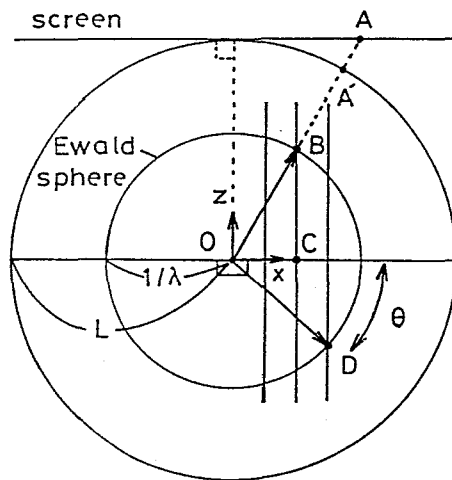


Fig. 4-4 The Ewald construction for LEED ; oblique incidence, planar screen.

この式は $k = 1$ 、 $\theta = 90^\circ$ のとき、通常の LEED 図形の解析公式と一致する。

4-2-3 ESDIED モード

電子励起脱離イオンのエネルギー分布 (ESDIED) を測定するためにロックインアンプ法を用いた。測定原理図を Fig. 4-5 に示す。信号を交流化するための変調電圧 V_m を印加する方法としては、Fig. 4-5 のように阻止電圧 (G_2) に重畳する方法と、試料バイアス電圧に重畳する方法 (4-2-5 節参照) を用いた。MCP で増幅された信号は、プリアンプ (40 dB) で増幅された後、ロックインアンプに入る。このプリアンプは、 G_2 からコレクターに電極間のキャパシタンスを介して直接入ってくる変調電圧のキャンセル機能を兼ね備えており、変調電圧のもれをノイズレベル以下に落とすことができる。プリアンプの回路図と周波数特性を Fig. 4-6 (a), (b) に示す。プリアンプの入力部に狭帯域フィルターを組み込むとさらに S/N が向上するであろう。

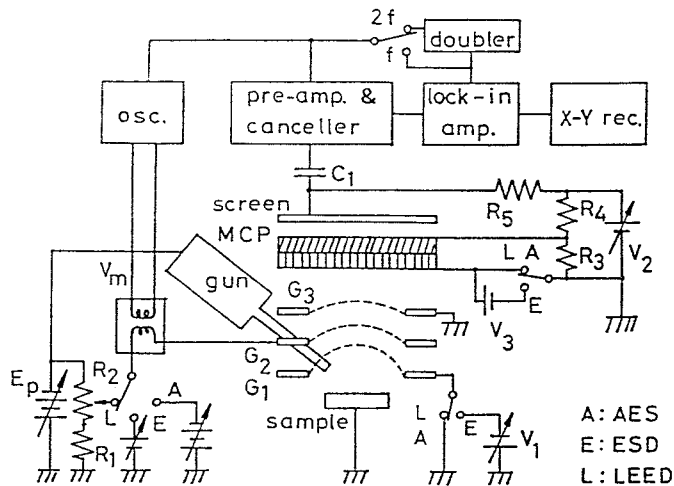
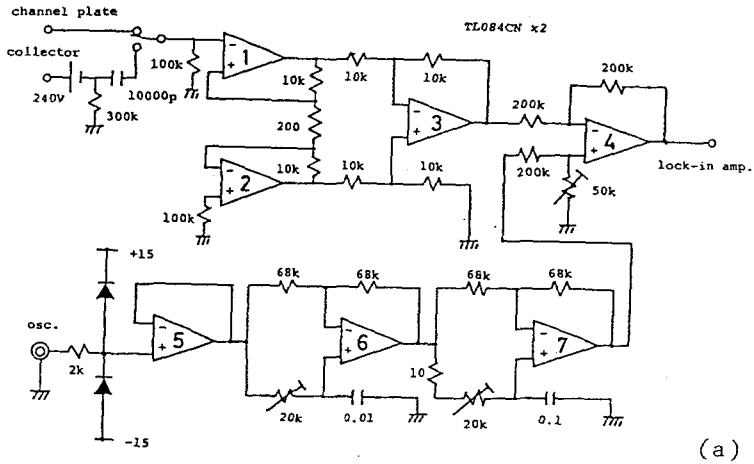
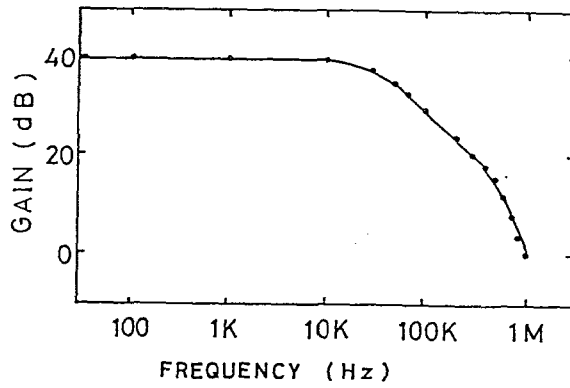


Fig. 4-5 Schematic diagram of prototype 2 for ESDIED, AES and LEED measurements.



(a)



(b)

Fig. 4-6 The pre-amplifier for the measurement of AES, SES and ESD: (a) a circuit; IC 1-3 - instrumentation amp., IC 4 - mixer, IC 5 - buffer, IC 6,7 - phase shifter, (b) f- characteristics.

4-2-4 AES, SES モード

Fig. 4-5 に示すように G_2 に周波数 f (通常 1.5 kHz) の変調電圧を重畳し、ロックインアンプで信号の f 成分を検出すれば二次電子のエネルギー分布 (SES)、また $2f$ 成分を検出すれば、その微分スペクトル (AES) が得られる。Fig. 4-7 に AES の測定例として Ni(111) 汚染面から得られた AES スペクトルを示す。このような阻止電位を変調する方法では、 ~ 10 eV 以下の低エネルギー領域において stray 電子による疑似ピークが生じやすく、これを避けるためには次節で述べるように試料バイアス変調法を用いなければならない。SES 測定時には、チャンネルプレート (MCP) の前面を単にコレクターとして用いるだけで充分である (Fig. 4-11)。AES 測定時には、入射電子電流が $\sim 1 \mu\text{A}$ 以上あれば MCP による信号の増幅は必要ないが、電流を $\sim 1 \mu\text{A}$ 以下に抑えたいとき、MCP を用いると良い S/N 比で測定ができる。Fig. 4-8 (a), (b) は、MCP を使わなかった場合と使った場合の Ni (MVV) オージェスペクトルである。(b) では入射電子電流を (a) に対して一桁少なくしているにもかかわらず、(a) と同様の S/N 比が得られている。またエネルギーが低いほど、MCP の感度が落ちてくるのでバックグラウンドの傾斜が緩やかになっている。MCP 利得の入射電子エネルギー依存性を調べるために、二次電子のエネルギー分布を MCP の前面をコレクターにする方法と MCP を用いる方法でそれぞれ測定し、各エネルギーで信号の強度比を取った。300 eV 以上ではほぼ一定となるので、300 eV での利得を 1 として規格化すると Fig. 4-9 のようになり、この特性カーブは MCP に印加する電圧にはほとんど依存しない。300 eV の電子に対する MCP 利得の印加電圧依存性を Fig. 4-10 に示す。Fig. 4-9 と Fig. 4-10 より任意の入射エネルギー、印加電圧に対する MCP の絶対利得が得られる。

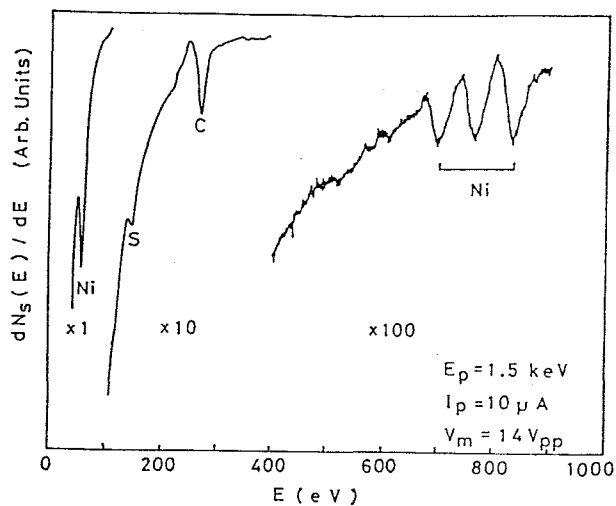


Fig. 4-7 Typical AES spectrum obtained from Ni(111) surface contaminated with carbon and sulphur; $E_p = 1.5 \text{ keV}$, $I_p = 10 \mu\text{A}$, $V_m = 14 \text{ V}_{pp}$ (750 Hz).

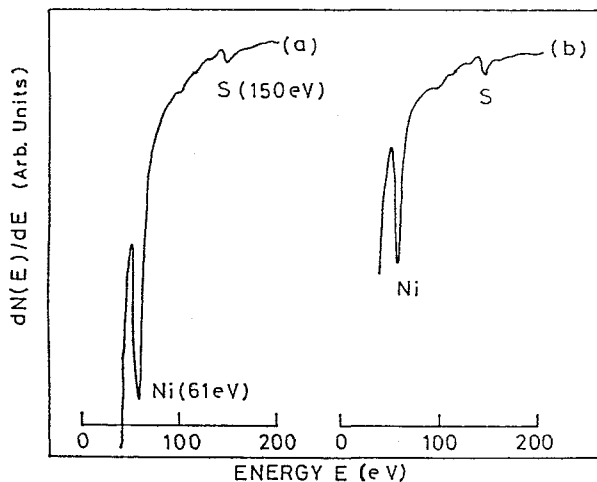


Fig. 4-8 Ni MVV Auger spectra measured by the collector (a), and Micro Channel Plate (b); (a) $E_p = 500 \text{ eV}$, $I_p = 2 \mu\text{A}$, $\tau = 10 \text{ s}$, $V_m = 7 \text{ V}_{pp}$ (750 Hz), (b) $E_p = 500 \text{ eV}$, $I_p = 0.1 \mu\text{A}$, $V_m = 7 \text{ V}_{pp}$ (750 Hz), applied voltage to MCP 1.6 kV.

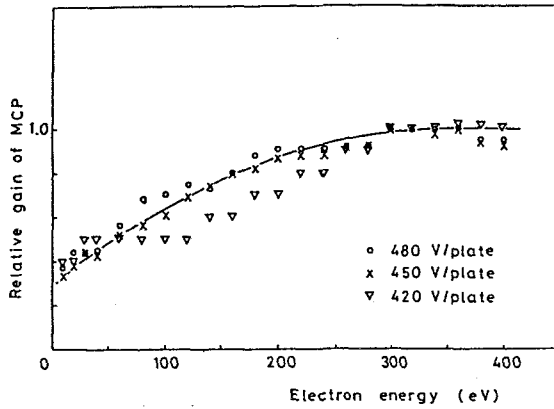


Fig. 4-9 Relative gain of MCP vs. incident electron energy, normalized by the value at 300 eV.

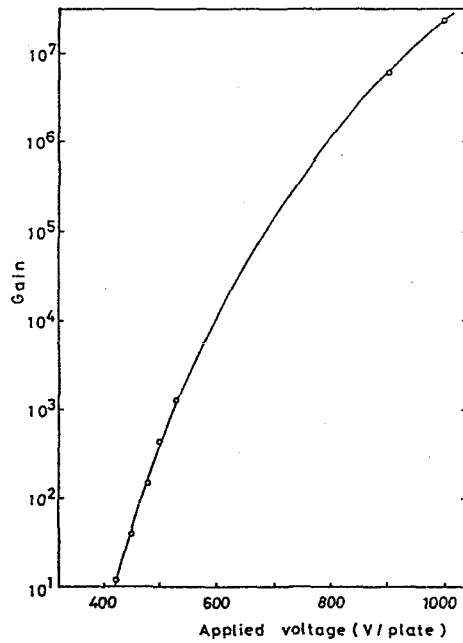


Fig. 4-10 Absolute gain of MCP vs. applied voltage for electrons which have 300 eV of incident energy.

4-2-5 SES, $\Delta\phi$ モード

数 10 eV 以下の低速二次電子のエネルギー分布 (SES) 測定時には、チャンネルプレート (MCP) の前面を単にコレクターとして用い、またグリッド などからの stray 電子の影響を少なくするために試料バイアス変調法を用いた。測定原理図を Fig. 4-11 に示す。二枚のグリッド G_1 , G_2 に阻止電位を印加するのは、分解能を良くするためで、 G_1 に正の電位 V_1 を印加するのは、空間電荷の影響を避けるためと、試料からの二次電子により励起された G_1 からの三次電子を G_1 に引き込むためである。 V_1 を変化させたときの二次電子スペクトルの変化のようすを Fig. 4-12 に示す。 V_1 が大きいほど低エネルギー側のバックグラウンドが下がるが、あまり大きいとエネルギー分布に歪が生じるので実際の SES 測定時には、 $V_1 = 15$ V とした。また二次電子分布の立ち上がり位置の移動量から仕事関数の変化 ($\Delta\phi$) を測定することができる。ここで立ち上がり位置の決め方が問題となるが、一例として、二次電子電流があらかじめ定められた値 (例えば全電流の 10%) になったときの阻止電圧の値を読み取る方法が挙げられる。この方法は、走査型電子顕微鏡 (SEM) やコンピュータ制御の計測システムと組み合わせるのに都合がよい^{70,71)}。しかし二次電子分布の形状が著しく変化する場合には、測定精度が悪くなってしまう。ここでは、スペクトルの接線と零レベルの交点を立ち上がり位置として定義する方法を用いた (Fig. 4-13 参照)。この方法の信頼性を確認するために、これまでに多くの測定例のある $O_2/Ni(111)$ 系の $\Delta\phi$ を測定し、比較を行った。Fig. 4-13 (a), (b) は、Ni(111) 面に酸素を吸着させて行ったときの各露出量における二次電子のエネルギー分布、 $N_s(E)$ である。(a) では a から g へ仕事関数が増加して行き、(b) では h から o へと減少していくようすが見られる。この変化を酸素露出量に対してプロットすると、Fig. 4-14 のようになる。横軸が対数スケールであるため、 10^0 L 以下の領域では露出量の誤差が見かけ上大きくなっているが、変化の傾向は他の研究者の結果と比較的よく一致しているといえる⁷²⁻⁷⁵⁾。また、Fig. 4-14 (b) は Ni (MVV) オージェスペクトルの変化のようすを示している。露出量 30~40 L くらいから $\Delta\phi$ の減少と対応してオージェピークが低エネルギー側へ移動し始め、約 100 L でその移動量は ~2 eV に達する。

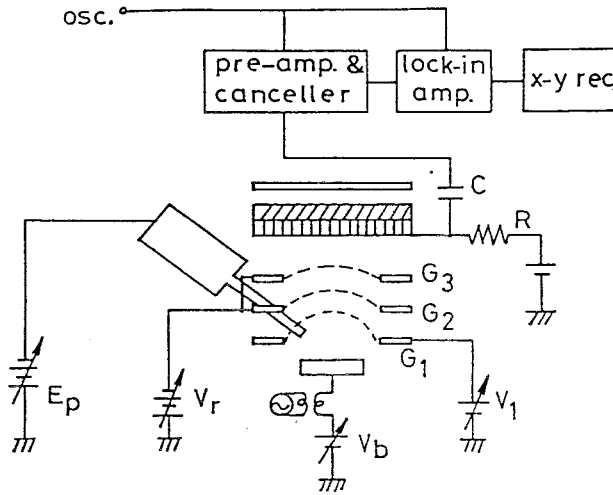


Fig. 4-11 Schematic diagram of prototype 2 for SES and $\Delta\phi$ measurements.

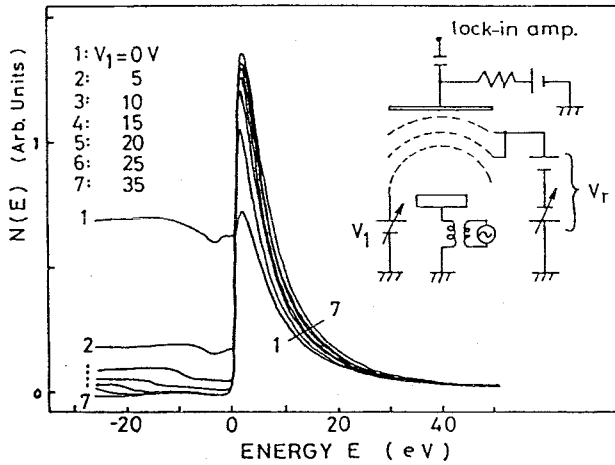


Fig. 4-12 Secondary electron spectra obtained from Ni(111) surface for various values of V_1 .

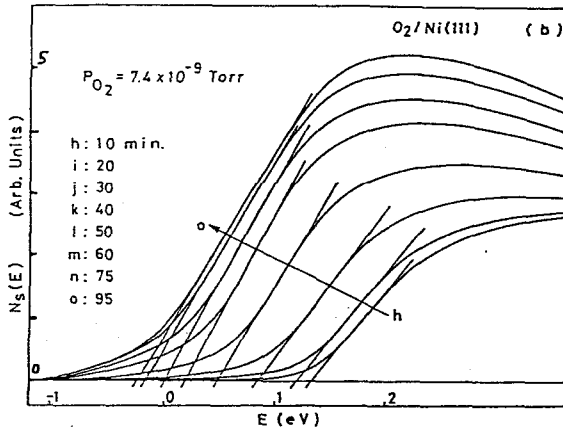
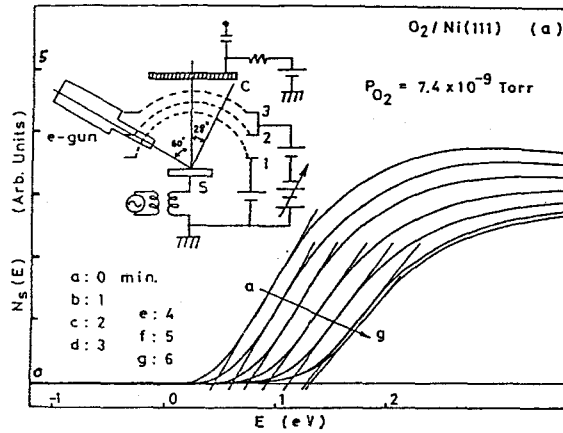


Fig. 4-13 The variation of secondary electron spectra, $N_S(E)$ measured for different amounts of oxygen on Ni(111) surface under following conditions; $E_p = 1.5$ keV, $I_p = 10 \mu A$, $V_m = 0.2$ V_{pp} (1.5 kHz).

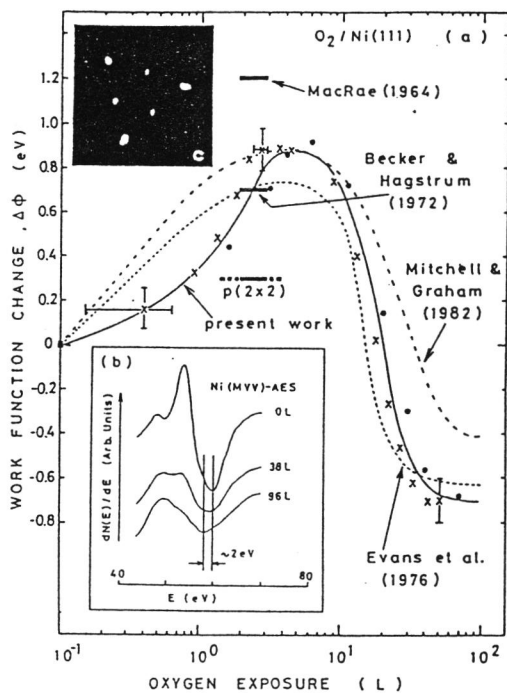


Fig. 4-14 (a) The work function change ($\Delta\phi$) of Ni during oxygen adsorption estimated from Fig. 3-5-14 with results of other workers; (b) Ni MVV Auger spectra measured under following conditions: $E_p = 1.5$ keV, $I_p = 10 \mu A$, $V_m = 2V_{pp}$ (750 Hz). Chemical shift corresponding to oxidation of Ni can be seen. (c) Ni(111)-p(2x2)-O LEED pattern.

これは、オージェピークのケミカルシフトと呼ばれる現象であり、Ni が酸化されたために生じるもので、Horgan and Dalins の結果⁷⁶⁾と一致している。Fig. 4-14 (c) は、 $p(2 \times 2)-0$ LEED 図形で、露出量 2~3 L、すなわち $\Delta\phi$ が最大となる少し手前で観測された。この構造も多くの研究者によって観測されているものと一致する。以上、ここで示した方法により仕事関数変化の測定が $\pm 0.1 \sim 0.2$ eV の精度 (ガス露出量誤差の影響を含む) で行えることが確認された。

4-2-6 TDS

昇温脱離法 (Thermal Desorption Spectroscopy; TDS) の測定原理図を Fig. 4-15 に示す。電子衝撃加熱により表面から脱離したガスを、イオンゲージや四重極質量分析器 (QMS) で検出する。フィラメントからの電子が試料以外の部分に当たらないように、フィラメントのまわりをステンレス板で覆い、さらに G_1 に負の電位 V_1 を印加している。 V_1 により、TDS スペクトルのバックグラウンドは、

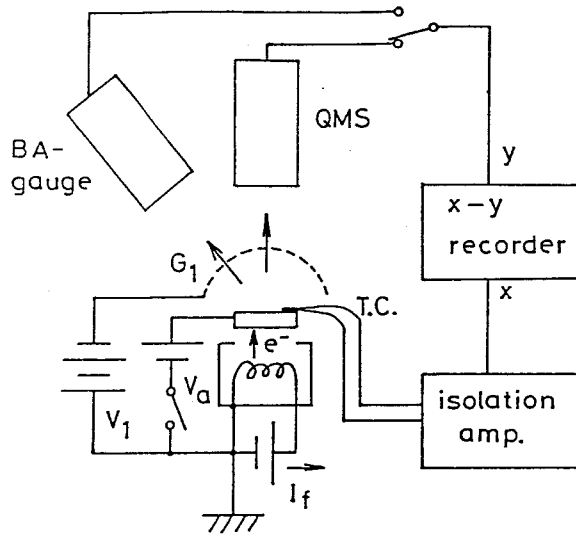


Fig. 4-15
Schematic diagram for thermal desorption spectroscopy.

Schematic diagram for thermal desorption spectroscopy.

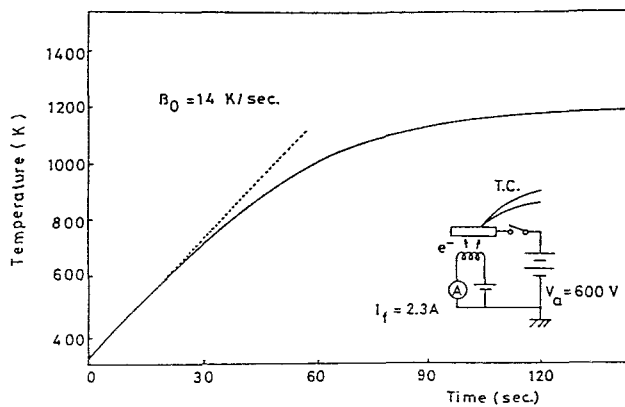


Fig. 4-16 Characteristics of sample heating by electron bombardment: $V_a = 600$ V, $I_f = 2.3$ A, initial temperature elevation rate $\beta_0 = 14$ K/sec.

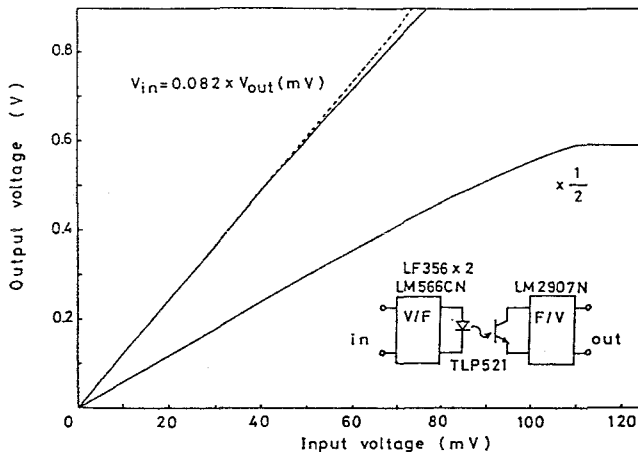


Fig. 4-17 Characteristics of the isolation amp.

かなり減少する。Fig. 4-16 は、加速電圧 $V_a = 600$ V、フィラメント電流 $I_f = 2.3$ A のときの試料昇温特性で、600 K までほぼ直線的に温度が上昇していることがわかる（昇温速度 $\beta_B = 14$ K/s）。TDS の測定は、この直線部分を利用して行った。なお、試料が高電位になるため、熱電対の出力は絶縁増幅器を介して取り出している。制作した絶縁増幅器の特性を Fig. 4-17 に示す。光アイソレーターの非線型特性を補うため周波数伝達方式を採用しており、実際に使用する入力電圧 0~40 mV の範囲では、良好な直線性が得られている。

4-3 実験方法

Ni(111) 表面は エメリーペーパーで磨き、電解研磨により鏡面を得た。電解研磨の条件は文献に従った⁷⁷⁾。真空排気後、Ar⁺ イオン衝撃（500 eV, $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 30 min）と焼鈍（1200 K, 10 min）を繰り返すことにより、清浄表面を得た。この操作後の AES 測定において不純物としては S のみが観測されたが、S(150 eV) と Ni(61 eV) の Auger peak to peak height (APPH) の比は 5×10^{-3} 以下であった。表面に吸着したガスを取り去るために試料を 1200 K まで加熱すると、真空容器内の圧力は 1.3×10^{-6} Pa まで上がる。ここで試料加熱電源を切ると、圧力と試料温度は急激に下がり、それぞれ室温、平衡圧力に戻る。このようすを Fig. 4-18 (a) および (b) に示す。加熱電源を切って約 10 分後に再吸着が始まるが（このことについては次節で述べる）、平衡圧力に達した真空容器内の残留ガス組成比を四重極質量分析器 (QMS) で調べると Fig. 4-19 のようであった。各ガスのイオン化効率を考慮すると、主成分の分圧比は H₂ (~76%)、H₂O (~6%)、CO (~18%) となる。従って、水素の再吸着が支配的であり、最初の約 10 分を除けば圧力はほぼ一定であるから、試料表面への水素の露出量は加熱電源を切った後の時間により制御することができる。ガス吸着の実験では、正確な露出量の制御が重要であるが、本実験においては、水素露出量の制御は上に述べた方法により再現性良く行われた。

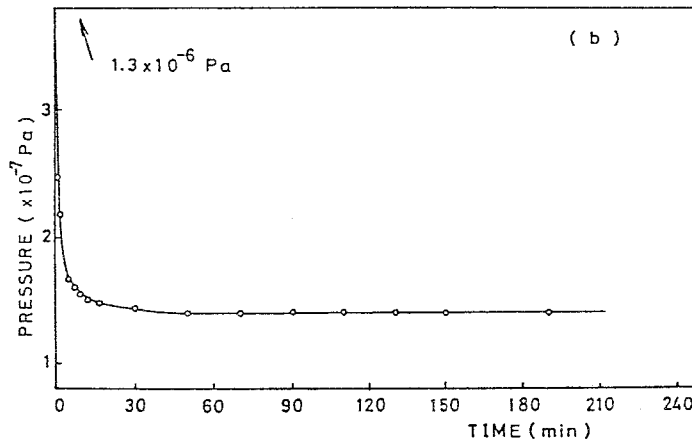
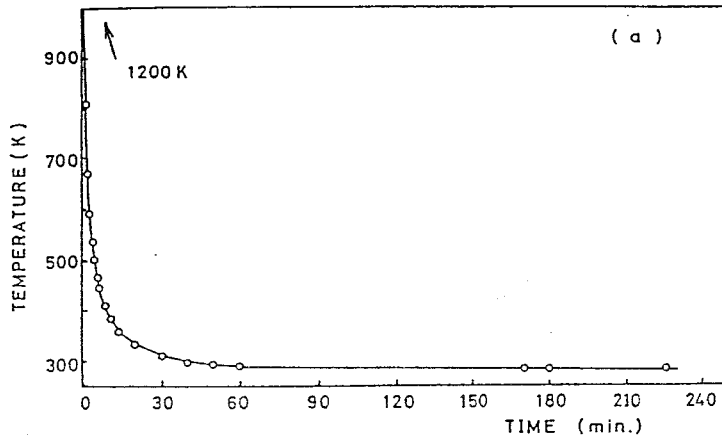


Fig. 4-18 Variations of sample temperature (a) and pressure (b) after heating power off.

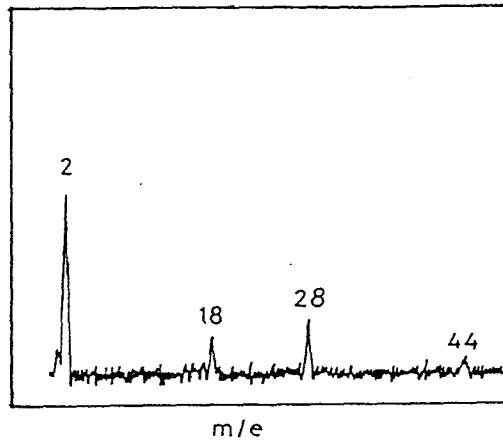


Fig. 4-19 Residual gas mass spectrum measured under the equilibrium pressure. The major gas constituents are estimated to hydrogen (~76%), water (~6%), carbon monoxide (~18%) by taking account of sensitivity of QMS.
 $P = 1.5 \times 10^{-7}$ Pa.

4-4 実験結果および考察

4-4-1 TDS と AES

Fig. 4-20 は $H_2/Ni(111)$ から得られた TDS スペクトルで、二つのピークが観測された。これらのピークは露出量の増加と共に低温側へ移動していることから、どちらも解離状態（それぞれ β_1 、 β_2 ）に対応していることがわかる。なお、 β_1 は ~30 L 以上の露出量で現れる。この結果は、Christman らの結果^{68,78}と一致しており、 $H_2/Ni(110)$ 、 $H_2/Ni(100)$ の場合と同様に非解離状態に対応するピークは観測されなかった。Fig. 4-21 (a) は ~30 L 以下の露出量において $H_2/Ni(111)$ からの TDS 信号 (β_2 に相当) をイオンゲージにより測定し、そのピーク高さの露出量に対する変化を示したものである。また Ni(MVV) オージェ信号の強度の変化も同時に示されている。Ni オージェ信号は、表面の水素量の増加によく対応して減衰しており、水素の吸着に対して非常に敏感であることがわかる。Seah と Dench⁷⁹ によると、吸着ガスに対するオージェ電子の平均自由行程

λ_n は、経験的に

$$\lambda_n = B_1 E^{1/2} = 0.64 E^{1/2} (\text{\AA}) \quad (4-7)$$

で与えられ、Ni(MVV) オージェ電子のエネルギーは 61 eV であるから $\lambda_n \sim 5 \text{ \AA}$ と見積られる。従って水素が単原子層吸着したとき、その厚さを $\sim 2.5 \text{ \AA}$ と仮定すれば、Ni オージェ信号強度は、 $I/I_0 = \exp(-2.5/5) \sim 0.6$ となり、Fig. 4-21 (a) の結果とほぼ一致する。これは非常に簡単な見積りであるが、Ni (MVV) オージェ信号が水素吸着に対して敏感であることに対する傍証になるものと思われる。水素自身は原理的に AES では検出できないが、このように下地の Ni の オージェ信号により、水素の吸着量をモニターすることができる。ところで Fig. 4-21 (a) では最初の 10 分間、Ni オージェ信号が増加しているが、この理由についてはまだよくわかっていない。しかし、Fig. 4-21 (b) に示すように水素圧力を変えても増加のようすに変化がないことから、オージェ信号の増加は、水素吸着によるものではないと結論できる。またこの結果から水素の再吸着が始まるのは試料加熱停止から約 10 分後であると推定できる。

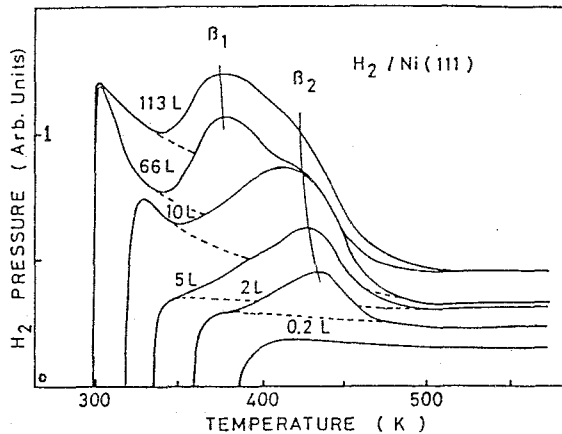


Fig. 4-20 Sequence of TDS spectra for $H_2/Ni(111)$; parameter is the H_2 exposure. Two dissociative states (β_1, β_2) can be observed.

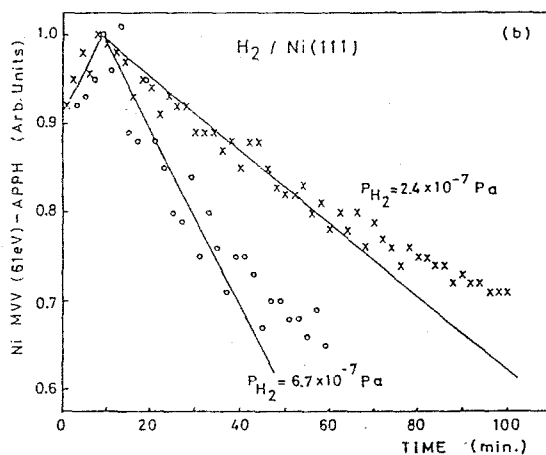
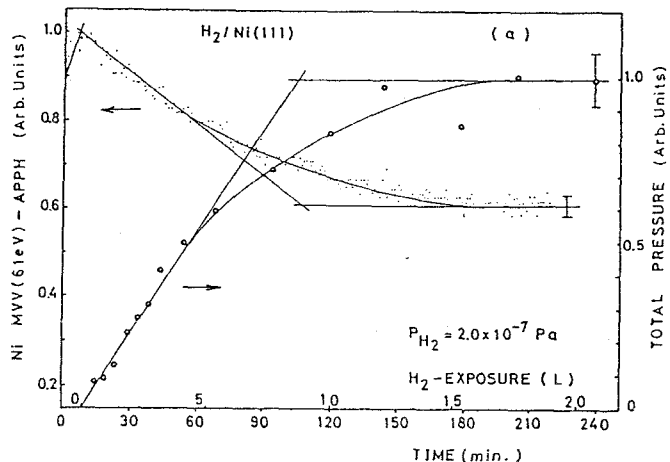


Fig. 4-21 (a) Variations of TDS signal intensity (β_2 state) measured by the ion-gauge from $H_2/Ni(111)$ and Ni MVV (61 eV) Auger peak to peak height vs. hydrogen exposure time with hydrogen pressure of 2.4×10^{-7} Pa. AES measurement was made under following conditions: $E_p = 212$ eV, $I_p = 0.4 \mu A$, $V_m = 14$ Vpp, $s = 100 \mu V$, $\tau = 1$ sec, pre-amp. gain is 40 dB. (b) Variations of Ni MVV (61 eV) Auger peak to peak height vs. hydrogen exposure time with pressures of 2.4×10^{-7} Pa and 6.7×10^{-7} Pa.

4-4-2 ESDIED、ESDIAD と LEED

$H_2/Ni(111)$ から得られた ESDIED スペクトルは、約 1 eV 付近にピークを持つ。Fig. 4-22 は、このピーク高さの水素露出量に対する変化を示したものである。このとき CO、CO₂、H₂O などのガスの成分である C、O は、AES の検知限界内で検出されなかったので、ESDIED に寄与しているイオンの大部分は H⁺ であると思われる。Fig. 4-22 において、ESD 信号強度は、水素露出量の増加と共に大きくなり、約 8 L で最大値を持つ。その後減少していくが、この減少は表面の水素量が減少したために生じたものではない。なぜなら、Fig. 4-21 (a) の AES および TDS のデータは、8 L をこえても表面の水素量が増加し続けていることを示しているからである。この ESD 信号強度の変化は、典型的な二段階吸着過程の特徴であり、検出される ESD 信号は非解離（先駆）状態の水素量に対応している。このような吸着過程は、 $H_2/Ni(001)$ 、 $H_2/Ni(011)$ の系ではすでに報告されているが、 $H_2/Ni(111)$ 系ではこれまで観測されていなかった⁶⁹⁾。今回試作した ESD 装置は検出立体角が大きいため、Lichtman らの用いた磁場型質量分析器では検出できなかった弱い信号を観測することができたものと考えられる。Fig. 4-23 (a) は、 $H_2/Ni(111)$ から得られた ESDIAD 図形である。どのような水素露出量においても、このように方位角依存性はまったく見られなかった。このことは、観測されているイオンが非解離（先駆）状態からの H⁺ であることに対する傍証となっている。すなわち、非解離吸着位置は、解離吸着位置に比べて表面から離れているため、脱離イオンの感じる表面ポテンシャルの方位角依存性はならされており、このような ESDIAD 図形が得られたものと思われる。Fig. 4-23 (b) は、清浄な Ni(111) 表面から得られた LEED 図形である。室温で水素を吸着させていくとバックグラウンドが上昇し、スポットがぼやけてくるが、超格子反射はまったく見られなかった。つまり水素は Ni(111) 表面に無秩序に吸着しており、これは Christman et al. の結果⁷⁰⁾と一致している。またステップ、ファセットなどの表面欠陥は、LEED、ESDIAD では検出されなかった。従って、前節で観測された二段階吸着過程が、表面に部分的に露出している (001)、(011) 面などで生じているという可能性はない。

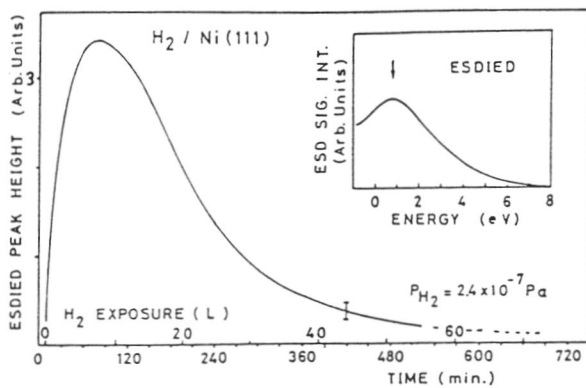


Fig. 4-22 Typical ESD ion energy distribution (ESDIED) obtained from H₂/Ni(111) and variation of ESDIED peak height vs. hydrogen exposure. The most probable energy is nearly 1 eV; E_p = 200 eV, I_p = 0.4 μA, V_m = 2 V_{pp}, s = 10 mV, τ = 1sec, pre-amp. gain is 40 dB.

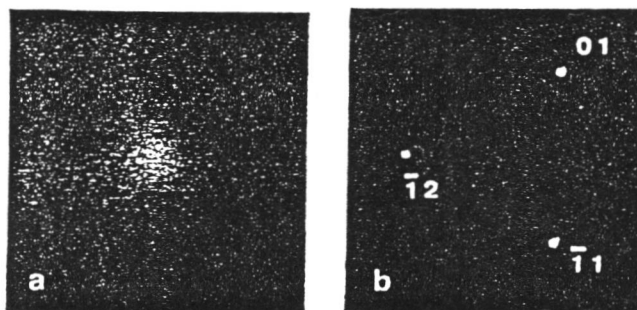


Fig. 4-23 (a) ESD ion angular distribution (ESDIAD) pattern obtained from H₂/Ni(111). E_p = 200 eV, I_p = 1 μA, hydrogen exposure 3 L. (b) LEED pattern obtained from the clean Ni(111) surface after flashing at 1200 K: E_p = 212 eV, I_p = 0.04 μA.

4-4-3 SES と $\Delta\phi$

Fig. 4-24 (a) および (b) は、Ni(111) 表面に水素を吸着させたときの二次電子エネルギー分布 $N_s(E)$ の水素露出量に対する変化のようすを示したものである。4-2-5 節で述べたように、この $N_s(E)$ スペクトルの立ち上りの移動量から仕事関数の変化を知ることができる。Fig. 4-25 にそれが示されており、また二次電子収率の変化も同時に示されている。二次電子収率は、露出量 0 L のときの値を 1 として規格化している。Fig. 4-24 と Fig. 4-25 から $N_s(E)$ スペクトルの変化は、以下のように大まかに二分されることがわかる。

1) Fig. 4-24 (a) に示すように、0 ~ 8 L の領域では、 $N_s(E)$ スペクトルの形状はほとんど変化せず、スペクトルの立ち上がり位置が露出量の増加につれて高エネルギー側へ移動しており、仕事関数が単調に増加していることがわかる。また、これに対応して二次電子収率も単調に減少している。

2) Fig. 4-24 (b) に示すように、8 L 以上の領域では、 $N_s(E)$ スペクトルの立ち上がり位置は、今度は低エネルギー側へ移動し、スペクトルの形状も露出量の増加にともなって次第に変化していく。従ってこの領域では、仕事関数の変化の機構は、1) の領域より複雑である。

このような仕事関数の変化は、Christmann et al. の結果⁶⁸⁾とよく似ている。また、8 L 以下の領域では、Fig. 4-22 の ESD 信号の変化とよく対応しており、このことから主として非解離状態の水素が表面の仕事関数を増加させているものと思われる。一方、二次電子収率は、8 L 以下の領域では仕事関数の増加にともなって減少し、その後仕事関数の減少にともなって増加する。この時仕事関数は ~20 L でほぼ一定となるが、二次電子収率は ~100 L 付近まで増加し続けている。表面の水素量が ~20 L でほぼ飽和していると考えられるにもかかわらず、このように二次電子収率が増加し続ける理由はまだわかっていない。

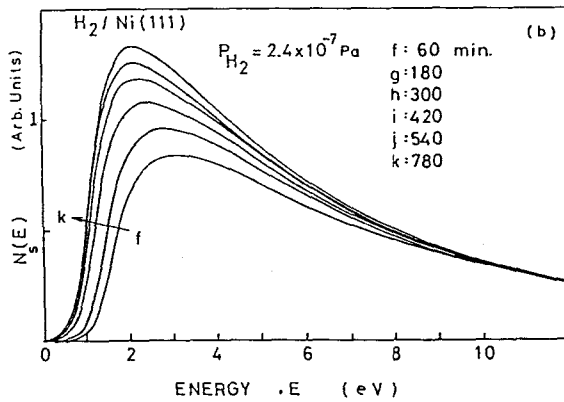
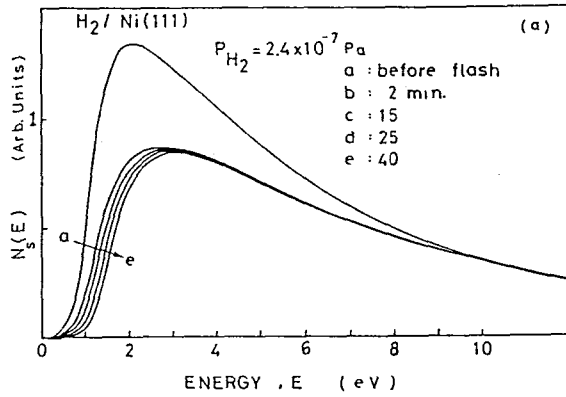


Fig. 4-24 Variation of the energy distribution of secondary electrons, $N_s(E)$; parameter is hydrogen exposure, $E_p = 200 \text{ eV}$, $I_p = 0.4 \mu \text{ A}$, $V_m = 0.2 \text{ Vpp}$, $\tau = 0.1 \text{ sec}$, $s = 10 \text{ mV}$, pre-amp. gain is 40 dB; (a) in the region from 0 to 8L, (b) in the region from 8 L to 100 L.

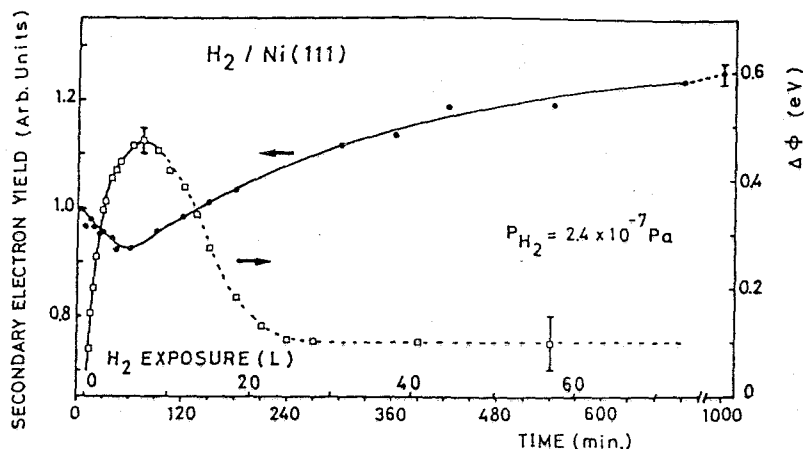


Fig. 4-25 Variations of secondary electron yield and the change of work function vs. hydrogen exposure.

4-4-4 水素の拡散について

表面の水素濃度が平衡状態に達しているにもかかわらず、二次電子収率が増加し続ける原因として、固体内へ水素が拡散することにより二次電子の生成機構そのものに変化が生じているという可能性も考えられる。そこで水素拡散の度合を見積るために Lichtman のモデルに拡散の効果を取り入れて簡単なモデル計算を行ってみた。Fig. 4-26 は、 H_2 あるいは H の $Ni(111)$ 表面との相互作用ポテンシャルダイアグラムである。ここで n_0 は、非解離（先駆）状態に対応し、 n_1 は、解離状態に対応する。 n_i ($i \geq 2$) は、固体中での水素の安定位置である。これらの状態間の遷移を次のようなレート方程式によって表現する。

$$\begin{aligned} \frac{dn_0}{dt} &= 2\Gamma S/N - f_0 n_0 - k_1 n_0 (1 - n_1) + f_1 n_1 (1 - n_0), \\ \frac{dn_i}{dt} &= k_i n_{i-1} (1 - n_i) - f_i n_i (1 - n_{i-1}) \\ &\quad - k_{i+1} n_i (1 - n_{i+1}) + f_{i+1} n_{i+1} (1 - n_i) \quad (i \geq 1). \end{aligned} \quad (4-8)$$

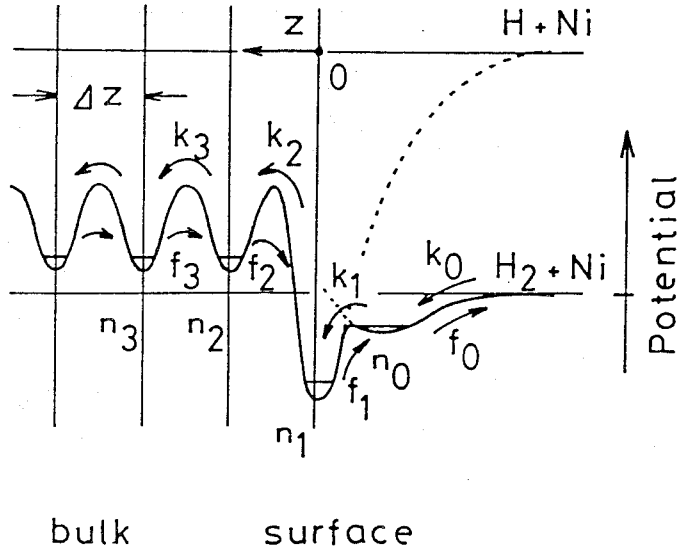


Fig. 4-26 Schematic potential diagram as a function of distance, z , from the surface: site 0 corresponds to the precursor state, site 1 the dissociative chemisorption state, site i ($i \geq 2$) the absorption state in bulk, k_i the rate constant for transition from site $(i-1)$ to site i , f_i the rate constant for transition from site i to site $(i-1)$, Δz_i the spacing of Ni(111) plane.

ここで n_i は、 i 番目の状態の水素原子濃度で、 k_i は状態 $i-1$ から状態 i への遷移に対するレート定数、 f_i は状態 i から状態 $i-1$ への遷移に対するレート定数である。 Γ は、単位時間に表面に飛来する水素分子の単位面積あたりの個数、 S は付着係数、 N は単位面積あたりの Ni 原子の個数である。簡単のために $f_i = 0$ ($0 \leq i \leq 2$)、 $k_i = f_i = k_D$ ($i \geq 3$) とする。付着係数は、King-Wells の式³⁰⁾

$$S(\theta) = S_0(1 - 2\theta) / [2(K - 1)\theta + 1] \quad (4-9)$$

を用いた。ここで S_0 は初期付着確率で、ここでは Steinruk らの測定結果 $S_0 = 0.025$ を用いた。 θ は、最外層での水素原子濃度で $\theta = n_0 + n_1$ である。また分子運動論より、

$$\Gamma = P_{H_2} / (2\pi mkT)^{1/2} \quad (4-10)$$

ここで P_{H_2} は水素圧力、 m は分子の質量、 k はボルツマン定数である。ESD 信号強度 I_E は n_0 に比例すると仮定する。すなわち、

$$I_E \propto n_0,$$

状態 i の水素原子によって Ni オージェ電子が $\alpha \cdot n_i$ だけ減衰すると仮定すると、Ni オージェ信号強度 I_A は、

$$\begin{aligned}
 I_A &= A_0 [1 - \alpha (n_0 + n_1)] \int_0^{\Delta z} A(z) dz \\
 &\quad + A_0 [1 - \alpha (n_0 + n_1)] \sum_{i=2}^i \left[\prod_{j=2}^i (1 - \alpha n_j) \right] \int_{(i-1)\Delta z}^{i\Delta z} A(z) dz \\
 &\sim A_0 [1 - \alpha (n_0 + n_1)] [A(0) + A(\Delta z)] \Delta z / 2 \\
 &\quad + A_0 [1 - \alpha (n_0 + n_1)] \sum_{i=2}^i \left[\prod_{j=2}^i (1 - \alpha n_j) \right] \\
 &\quad \quad \times [A((i-1)\Delta z) + A(i\Delta z)] \Delta z / 2 \quad (4-11)
 \end{aligned}$$

ここで Δz は、Ni(111) 面の面間隔で、 $\Delta z = 2.03 \text{ \AA}$

$$A(z) = \exp(-z/\lambda_A) \quad (4-12)$$

λ_A は、Ni オージェ電子の平均自由行程で $\lambda_A = 5 \text{ \AA}$ である。

$\int_0^{\infty} A_0 A(z) dz = 1$ より $A_0 = 0.2$ とした。以上の過程に基づいて I_A と I_E が実験データと一致するように各パラメータ (K, k_1, k_2, k_D) の値を変化させてコンピューターシミュレーションを行った。 K は水素露出時間に対する I_A の変化の最初の傾きに影響し、 k_2 は I_E と I_A の飽和値に、 k_D は I_A の飽和値にそれぞれ影響する。つまり、 I_E の変化の様子は主に K と k_1 によって決まってしまう、実質的に Lichtman et al. のモデルと等価である。最も良く実験データを再現するパラメータの値は、 $K = 0.4$, $k_1 = 3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $k_D = 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ であった。これらの値を用いてシミュレーションした結果を Fig. 4-27 と Fig. 4-28 に実験結果と共に示す。これらの図から、固体内へ拡散する水素の量は、吸着する水素の量に比べると非常に小さいことがわかる。また、 k_D を拡散定数に換算すると、 $D = k_D (\Delta z)^2 = 4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ となり、他の実験により測定されている水素原子の Ni 内での拡散定数 $\sim 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ に比べて 9 桁小さい。このことは、表面から固体中への水素の侵入がほとんどないことを示しているものと解釈できる。

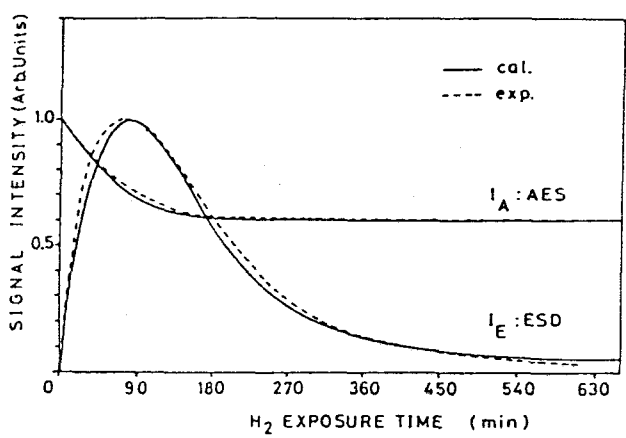


Fig. 4-27 Variations of signal intensity for ESD and AES vs. hydrogen exposure time. Solid lines represent the calculated signal intensities and dashed lines experimental results.

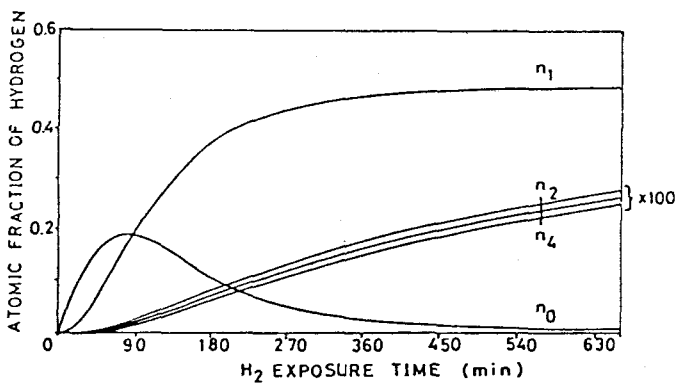


Fig. 4-28 Calculated atomic fractions of hydrogen of i-th state vs. hydrogen exposure time; $K = 0.4$, $S_0 = 0.025$, $P_{H_2} = 3.2 \times 10^{-7}$ Pa, $k_1 = 3 \times 10^{-4}$ /s, $k_2 = 3 \times 10^{-6}$ /s, $k_D = 1 \times 10^{-2}$ /s. Surface coverage of hydrogen $\theta = n_0 + n_1$.

4-5 結言

室温における Ni(111) 表面への水素の吸着過程を LEED、AES、 $\Delta\phi$ 、TDS、ESD によって調べた。その結果をまとめると次のようになる。

1) Ni (MVV) オージェ信号は、水素吸着に対して敏感であり、表面上の水素量の増加につれて Ni オージェ信号強度は単調に減少し、 ~ 20 L で飽和する。

2) $H_2/Ni(111)$ から得られた ESD イオンのエネルギー分布 (ESDIED) は、 ~ 1 eV 付近にピークを持つ。また ESD 信号強度は、非解離 (先駆) 状態に吸着した水素量に対応しており、露出量 8 L で最大値を持つ。これは二段階吸着過程の特徴であり、 $H_2/Ni(111)$ の系においても $H_2/Ni(001)$ 、 $H_2/Ni(011)$ の系と同様にこの過程が生じていることが確認された。

3) $H_2/Ni(111)$ から得られた ESD イオンの角度分布 (ESDIAD) には方位角異方はみられなかった。また LEED 図形においても ステップ、ファセットなどは観測されなかった。このことは、観測されたイオンはステップ、ファセットから脱離したものではないことを示している。

4) 露出量 8 L 以下では、仕事関数の変化は ESD 信号強度の変化とよく対応しているが、8 L を越えると両者は次第にずれてくる。しかし、変化の傾向はよく似ている。

5) 水素露出量が増加すると、二次電子収率は仕事関数の増加にともなって単調に増加するが、8 L を越えると仕事関数の減少にともなって増加し始める。その後仕事関数は ~ 20 L でほぼ一定となるが、二次電子収率は増加し続け、 ~ 100 L で飽和する。

より詳しく吸着過程を理解するために残された問題点としては、(4)、(5) の仕事関数、二次電子収率の変化の機構の理解、イオン種同定技術の確立などがあげられる。後者に対しては、飛行時間測定法 (Time of Flight method; TOF) が有力であろうと思われる。

第5章 総括

本論文は、結晶表面構造、ガス吸着構造および吸着過程の解析を目的とし、反射高速電子回折 (RHEED) 図形の解析法の開発とその応用、また電子励起脱離法を中心とする表面解析装置の製作とその応用について述べたものである。各章の主な内容を総括すると、以下ようになる。

第1章では、電子励起脱離法 (ESD) と反射電子回折法に関して、研究を進める上で必要な基礎的事柄について概説した。すなわち、

(1) ESD の発展と特徴について述べ、脱離機構のモデルを紹介し、この方法により測定される物理量 (脱離断面積、エネルギー分布、角度分布など) について説明した。

(2) 反射電子回折法に特有な構造標記法の紹介と、反射電子回折法によりしばしば観測される表面波共鳴現象について述べた。

第2章では、RHEED 図形のパーソナルコンピュータによる変換およびシミュレーションプログラムの開発とその応用について述べた。

(1) RHEED 図形に一次変換を施し、低速電子回折 (LEED) 図形と同等な図形を得るためのコンピュータプログラムを開発し、その応用により、

(2) Mo(110) 表面には、加熱処理により、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 113 \rangle$ 方向にステップが形成され、これらの方向は、Mo のすべり面 (高密度面) $\{112\}$ 、 $\{110\}$ 面と (110) 表面の交線に対応していることがわかった。また、

(3) Si(511) 表面 (ステップ面) に酸化処理を施して、酸化積層欠陥 (OSF) を生じさせると、 $\langle 011 \rangle$ 方向に下地の二倍周期を持つ一次元周期構造が形成されることがわかった。この構造に対して 幅のまちまちな (100) テラス上に (2 x 1) 構造ができているという簡単なモデルを提案した。その際、Si 表面の異性体の分類法についても述べた。

(4) RHEED で観測される一次元および二次元回折、菊池像、表面波共鳴領域に対して屈折効果を考慮したシミュレーションプログラムを開発した。その応用により、

(5) Si(001) 表面から得られた折れ線状菊池線は、通常の菊池線と表面波共鳴領域の重複する部分に相当していることがわかった。これに対して、表面波が三

次元回折したものであるというモデルを提案した。なおこのとき、屈折効果のパラメーターとなる平均内部ポテンシャルをシャドーエッジの位置と関係なく測定する方法を提案し、 $V_0 = 11.9 \pm 2.2 \text{ eV}$ という値を得た。

第3章では、LEED-ESDIAD装置を用いて行ったCO/Mo(110)系に関する実験について述べた。

(1) 得られたESDIAD図形は、Mo(110)表面に形成されたステップを反映していることが確認され、また、

(2) Mo(110)表面には加熱処理によって $\langle 111 \rangle$, $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ に平行なステップが形成されることが確認された。以上より、

(3) ESDIADはLEEDを補助的に用いると表面欠陥の検出に対して有力な手法となり得ることがわかった。

第4章では、LEED-AES-ESD装置を用いて行った、 $\text{H}_2/\text{Ni}(111)$ 系に関する実験について述べた。

(1) Ni(MVV)オージェ信号は、水素吸着に対して敏感であり、表面水素量の間接的なモニターとなり得ることを示した。

(2) $\text{H}_2/\text{Ni}(111)$ からのESDIADは、約1 eV付近にピークを持ち、その信号強度の水素露出量に対する変化から、水素はNi(001), Ni(011)面と同様に、Ni(111)表面にも二段階吸着することがわかった。この時、

(3) ESDIAD, LEEDでは、ステップ、ファセットなどは観測されなかったもので、このような表面欠陥部分で二段階吸着過程が生じているのではないことが確認された。

(4) 仕事関数の露出量に対する変化のようすは、ESD信号強度の変化のようすとよく似ていることがわかった。

今後の問題として、まず電子回折に関して、第2章で述べた内容は全て運動学的理論の域を出ておらず、さらに詳しい議論のためには動力学的効果を考慮したシミュレーションプログラムの開発が必要となるだろう。また電子励起脱離法に関して、本研究で用いたESD装置は、ESDイオンのエネルギー分布と角度分布を測定するものであり、現象のより深い理解のためには、さらにESDしきい値の測定、イオン種の同定を併せて行うことが望まれる。そのためには、 $\sim 10 \text{ eV}$ 以下で使用可能な低速電子銃と、質量分析機能を備えたエネルギー角度分析器の開発

が必要である。ESD 現象を研究する上で、イオン種の同定は非常に重要であって、これまでもいくつかの方法が試みられており、以下のように大別される。

- (1) 質量分析器を単独で用いる方法
- (2) エネルギー分析器の後に質量分析器を置く方法
- (3) 飛行時間測定法によりエネルギーと質量を測定する方法
- (4) エネルギー分析器と飛行時間測定法を組み合わせる方法

今後もいろいろな構造の装置が試みられるであろうが、光学系の明るさの点から、飛行時間測定法と組み合わせる形式が有力であるものと思われる。

参考文献

- (1) P.A. Redhead : Vacuum 13 (1963) 253.
- (2) D. Lichtman, R.B. McQuistan and T.R. Kirst :
Surf. Sci. 5 (1966) 120.
- (3) J.J. Czyzewski, T.E. Madey and J.T. Yates, Jr. :
Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 777.
- (4) H. Niehus : Surf. Sci. 80 (1979) 245.
- (5) T.E. Madey, R. Stockbauer, J.F. van der Veen and D.E. Eastman :
Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 187.
- (6) J.F. van der Veen, F.J. Himpsel, D.E. Eastman and P. Heiman :
Solid State Comm. 36 (1980) 99.
- (7) D. Menzel and R. Gomer : J. Chem. Phys. 41 (1964) 3311.
- (8) P.A. Redhead : Can. J. Phys. 42 (1964) 886.
- (9) M.L. Knotek and P.J. Feibelman :
Phys. Rev. Lett. 40 (1978) 964.
- (10) T.R. Pian, M.M. Traum, J.S. Kraus, N.H. Tolk N.G. Stoffel
and G. Margaritondo : Surf. Sci. 128 (1983) 13.
- (11) P.R. Antoniewicz : Phys. Rev. B21 (1980) 3811.
- (12) M. Nishijima and F.M. Propst :
J. Vac. Sci. Technol 7 (1970) 420.
- (13) M.L. Knotek : Surf. Sci. 91 (1980) L17.
- (14) E.R. Moog, J. Unguris and M.B. Webb :
Surf. Sci. 134 (1983) 849.
- (15) T.E. Madey, J.T. Yates, Jr., D.A. King and C.J. Uhlener :
J. Chem. Phys. 52 (1970) 5215.
- (16) W. Jelend and D. Menzel : Chem. Phys. Lett. 21 (1973) 178.
- (17) D.A. King and D. Menzel : Surf. Sci. 49 (1973) 399.
- (18) D. Menzel : Surf. Sci. 47 (1975) 370.
- (19) W.L. Clinton : Phys. Rev. Lett. 39 (1979) 965.
- (20) W.L. Clinton : Surf. Sci. 112 (1981) L791.
- (21) H.D. Hagstrum : Phys. Rev. 96 (1954) 336.
- (22) T.E. Madey, J.J. Czyzewski and J.T. Yates, Jr.
Surf. Sci. 49 (1975) 465.

- (23) D.P. Woodruff and D.J. Godfrey :
Solid State Comm. 34 (1980) 679.
- (24) D.J. Godfrey and D.P. Woodruff : Surf. Sci. 105 (1981) 438.
- (25) D.P. Woodruff : Surf. Sci. 124 (1983) 320.
- (26) J.W. Gadzuk : Surf. Sci. 67 (1977) 77.
- (27) T.E. Madey : Surf. Sci. 79 (1979) 575.
- (28) Z. Miskovic, J. Vukanic and T.E. Madey :
Surf. Sci. 141 (1984) 285.
- (29) E.A. Wood : J. Appl. Phys. 35 (1964) 1306.
- (30) R.L. Park and H.H. Madden, Jr.: Surf. Sci. 11 (1968) 188.
- (31) B.Lang, R.W. Joyner and G.A. Somorjai :
Surf. Sci. 30 (1972) 440.
- (32) M. Henzler : Appl. Phys. 9 (1976) 11.
- (33) A. Ichimiya and Y. Takeuchi : Surf. Sci. 128 (1983) 343.
- (34) A. Ichimiya, K. Kambe and G. Lehmpfuhl :
J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1980) 684.
- (35) M. Ichikawa and K. Hayakawa :
Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) 145.
- (36) J.J. Harris and B.A. Joyce : Surf. Sci. 108 (1981) L90.
- (37) T. Sakamoto, F. Funabashi, K. Ohta, T. Nakagawa, N.J. Kawai,
T. Kojima and Y. Bando :
Superlattice and Microstructure 1 (1985) 347.
- (38) S. Ino : Jpn. J. Appl. Phys. 16 (1977) 891.
- (39) K. Ueda and H. Hashimoto :
Technol. Rept. Osaka Univ. 33 (1983) 199.
- (40) M. Inoue and K. Ueda : "Shinku" 27 (1984) 19. (in Japanese)
- (41) A.G. Jackson and M.P. Hooker : Surf. Sci. 6 (1967) 297.
- (42) P. Delescluse and A. Massen : Surf. Sci. 100 (1980) 423.
- (43) "Buturi Jyosu Hyo",
eds. Iida et al., Asakura-shoten, Tokyo, 1969, p.108.
- (44) K. Ueda and M. Inoue : Surf. Sci. 161 (1985) L578.
- (45) B.Z. Olshanetsky and V.I. Mashanov :
Surf. Sci. 111 (1981) 414.
- (46) R. Kaplan : Surf. Sci. 116 (1982) 104.

- (47) R.E. Schlier and H.E. Fransworth : Semiconductor Surface Physics, Univ. of Pennsylvania Press, 1957, p.3.
- (48) G.R. Booker and W.J. Tunstall : Phil. Mag. 11 (1965) 1303.
- (49) R.J. Jaccodine and C.M. Drum : Appl. Phys. Lett. 8 (1966) 29.
- (50) M. Inoue, K. Ueda and H. Hashimoto : Technol. Rept. Osaka Univ. 35 (1985) 29.
- (51) G.H. Smith and R.E. Burge : Acta. Cryst. 15 (1962) 182.
- (52) I. Hernandez-Calderon and H. Hochst : Phys. Rev. B27 (1983) 4961.
- (53) M. Inoue and K. Ueda : Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) 165.
- (54) Y. Horio and A. Ichimiya : Surf. Sci. 133 (1983) 393.
- (55) M.J. Cardillo : Chemistry and Physics of Solid Surface IV, eds. R. Vanselow and R. Howe, Springer, Berlin, p.151.
- (56) G.J. Russel : Surf. Sci. 19 (1976) 27.
- (57) K. Ueda and M. Inoue : "Shinku" 27 (1984) 530. (in Japanese)
- (58) T.E. Madey : Surf. Sci. 94 (1980) 483.
- (59) Y. Yamauchi, E. Kawato, R. Shimizu and H. Hashimoto : Technol. Rept. Osaka Univ. 33 (1983) 327.
- (60) L.K. Verheij : Surf. Sci. 114 (1982) 667.
- (61) A.G. Jackson and M.P. Hooker : Surf. Sci. 6 (1967) 297.
- (62) E.I. Ko and P.J. Madix : Surf. Sci. 109 (1981) 221.
- (63) C. Guillot, R. Riwan and J. Lecante : Surf. Sci. 59 (1976) 581.
- (64) P.H. Dawson : Surf. Sci. 71 (1978) 247.
- (65) T.E. Madey : Surf. Sci. 94 (1980) 483.
- (66) M. Inoue and K. Ueda : Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) in press
- (67) G. Casalone, M. Cattania, M. Simonetta and T. Tescari : Surf. Sci. 72 (1978) 739.
- (68) K. Christmann, R.J. Behm, G. Ertle, M.A. van Hove and W.H. Weinberg : J. Chem. Phys. 70 (1979) 4168.
- (69) D. Lichtman, F.N. Simon and T.R. Kirst : Surf. Sci. 9 (1968) 325.
- (70) A.P. Janssen, P.A. Achter, C.J. Harland and J.A. Venables : Surf. Sci. 93 (1980) 453.

- (71) S. Nakanishi and T. Horiguchi : Surf. Sci. 125 (1983) 635
- (72) G.E. Becker and H.D. Hagstrum : Surf. Sci. 30 (1972) 505.
- (73) D.F. Mitchell and M.J. Graham : Surf. Sci. 114 (1982) 546.
- (74) S. Evans, J. Pielaszek and J.M. Thomas :
Surf. Sci. 56 (1976) 644.
- (75) A.U. MacRae : Surf. Sci. 1 (1964) 319.
- (76) A.M. Horgan and I. Dalins : Surf. Sci. 36 (1973) 526.
- (77) H. Kobayashi : Dr. thesis, Osaka Univ. (1968).
- (78) K.Christmann, O. Schober, G. Ertle and M. Neuman :
J. Chem. Phys. 60 (1974) 4528.
- (79) M.P. Seah and W.A. Dench :
Surface and Interface Analysis 1 (1979) 2.
- (80) D.A. King and M.G. Wells :
Proc. R. Soc. Lond. A. 339 (1974) 245.
- (81) H.P. Steinruck, K.D. Rendulic and A. Winkler :
Surf. Sci. 154 (1985) 99.
- (82) J. Volkl and G. Alefeld Topics in Applied Physics Vol. 28
= Hydrogen in Metals I,
eds. G. Alefeld and J. Volkl, Springer, 1978, p.327.

List of Publications

- 1) " RHEED パタンによる表面構造の解析法について "
井上雅彦, 上田一之 : 真空 27 (1984) 19.
- 2) " CO/Mo 系における電子励起イオン脱離の研究 "
上田一之, 井上雅彦 : 真空 27 (1984) 530.
- 3) " A Simple Method for Simulation of RHEED Pattern "
M.Inoue, K.Ueda and H.Hashimoto :
Technol. Rept. Osaka Univ. 35 (1985) 29
- 4) " A Study of Surface Defect of Si(511) by RHEED and LEED "
K.Ueda and M.Inoue : Surf. Sci. 161 (1985) L578.
- 5) " Interaction between Kikuchi Lines and Surface Waves
in RHEED Pattern of Si(001) Surface "
M.Inoue and K.Ueda : Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) 165.
- 6) " Two Step Adsorption Process of Hydrogen on Ni(111) Surface "
M.Inoue and K.Ueda :
Jpn. J. Appl.Phys. 25 (1986).(in press)
- 7) " Sequential Measurements of Work Function and Auger Electron
Spectroscopy for Oxygen Adsorbed Ni(111) Surface "
M.Inoue : submitted to Jpn. J. Appl. Phys.

謝辞

本研究は、大阪大学工学部応用物理学教室第三講座において行われたものである。研究を遂行するに当り、終始御指導並びに御助言を賜りました本学応用物理学教室教授 興地斐男先生に心より御礼申し上げます。また後期課程2年次まで御指導を賜りました本学名誉教授 橋本初次郎先生に厚く御礼申し上げます。本学応用物理学教室教授 三石明善先生、本学電子ビーム研究施設教授 塙輝雄先生には、本論文作製に当たって細部にわたる御検討並びに御教示を賜りました。謹んで御礼申し上げます。

また本研究を進める上で終始御指導、御助言、暖かい励ましを頂きました第三講座助教授 志水隆一先生、同助手 上田一之先生並びに遠藤久満先生に心より感謝いたします。

名古屋大学助教授 一宮彪彦先生には、表面波共鳴現象に関して有益な御助言を頂きました。また、大阪府立大学助教授 中西繁光先生には、仕事関数の測定法に関して有益な御助言を頂きました。両先生に深く感謝致します。

名古屋大学プラズマ研究所助教授 赤石憲也先生、同助教授 大谷俊介先生には、第2章および第3章で取り上げた Mo(110) 試料を頂き、また本学精密工学教室教授 梅野正隆先生、同助手 安武潔先生には第2章で取り上げた Si(511) 試料を頂き、多くの御助言を頂きました。深く感謝致します。

金属材料技術研究所 吉川明静部長には、金属内水素拡散について貴重な御助言を頂きました。また 三菱電気 LSI 研究所 松川隆行博士および小河育夫氏には、研究の最終段階でガス分析装置の使用について格別の御配慮を賜りました。同 LSI 研究所 小野田宏氏には、公私にわたって暖かい励ましを頂きました。また、名古屋大学博士課程 河藤栄三氏には、イオン収率に関する貴重な資料を提供して頂きました。これらの第三講座卒業生の諸先輩、友人の方々からの激励ならびに御助力は、研究を進める上で大きな力となりました。ここに心からお礼を申し上げます。

著者が第三講座に在籍した6年間に研究生活のみならずあらゆる面でお世話になりました同講座の諸先輩、諸兄に深く感謝の意を表します。一村信吾博士（現、電総研）、故奥谷剛博士、横田康広博士（現、日本電子）、高井義造博士（現、TDK）、姜熙載博士（現、韓国忠北大）、竹田真帆人博士（現、豊橋技科大）、山内泰博士（現、金材研）、味香夏夫博士（現、三菱電気 LSI 研）、富田雅人博士（現、東レリサーチセンター）、佐本典彦博士（現、日本電気）の諸先輩には、終始暖かい激励と御助言を賜りました。

木下敬之氏（現、神戸製鋼）、江夏昌郎氏（現、シャープ）、妻鹿哲也氏（現、川崎製鉄）、沖一郎氏（現、シャープ）の諸氏には研究協力並びに数多くの御討論を頂きました。後期課程 桑原真砂氏とは常に苦楽を共にし、またしばしば適切な御助言を頂きました。教務員 坪川純之氏、研究生 間瀬比呂志氏を始め、大学院、学部の諸兄、諸氏には、研究を進める上で、また論文を作製する上で有益な御助言、強力なる御支援と暖かい励ましを頂きました。以上の方々に心から深く感謝します。なお、論文作製に際し用いましたワードプロセッサは、遠藤先生、横田氏の御厚意により使用させて頂いたものであり、ここに記して感謝の意を表します。

最後に 両親と妻慶子、そして妻の両親に感謝します。