

グラファイト結晶に対する RHEED 波動場

RHEED Wave Field for Graphite Crystal

堀尾吉巳* 山崎 涼**

Yoshimi Horio, Ryo Yamazaki

Summary

We demonstrate the behavior of wave field formed on graphite crystal surface by reflection high-energy electron diffraction (RHEED). The used sample is highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), which is a polycrystalline (mosaic crystal) having domains of a few micrometer size rotated in plane. For this sample surface, the azimuth of the incident beam of RHEED can be regarded random. In this situation, one-beam dynamical calculation is proved to be effective to analyze the distance between the interatomic planes. We restrict the distribution of wave field on normal to the plane. The calculated results demonstrate characteristic behavior of the wave field. Auger electron intensity of C-KLL excited by RHEED incident electron beam have been measured while changing the glancing angle, which is named as beam rocking Auger electron spectroscopy (BRAES). It has been found that anomalies in the measured BRAES profile nearly correspond to the calculated wave field intensities on the atomic planes.

キーワード : 反射高速電子回折、波動場、オージェ電子分光、グラファイト

Keywords : Reflection high-energy electron diffraction (RHEED), wave field, Auger electron spectroscopy (AES), graphite

1. はじめに

これまで我々は幾つかの結晶表面や吸着表面に対し、入射電子が形成する入射電子密度分布（これを波動場と呼ぶ）を調べてきた¹⁻⁶⁾。特に表面波共鳴 (SWR) 条件下において、形成される波動場は表面に局在するばかりでなく、入射方位に平行な定在波を形成することが明らかにされた。

一方、Bragg 条件下の波動場は表面垂直方向に定在波を形成することが予想される。ただし、この場合には多波を励起しない one beam 条件、すなわち入射電子波と鏡面反射電子波が主たる回折波となる条件が必要と考えられる。本研究では、グラファイト結晶表面を用

い、Bragg 条件下の波動場の振る舞いを検証する。具体的には波動場により励起される炭素の KLL オージェ電子強度の振る舞いを観測することで間接的ではあるが、表面垂直方向の波動場の振る舞いを明らかにすることを目的とする。

ここでは RHEED の入射電子の視射角を変化させながらオージェ電子強度の変化に注目するが、この手法を beam rocking Auger electron spectroscopy (BRAES) と呼ぶ。Bragg 反射条件下で入射電子により励起される特性 X 線強度の異常の研究は既に山中らにより RHEED-TRAXS 法を用いて報告されているが⁷⁾、Auger 電子については初めてである。

最近、二次元結晶の研究が、その学術的及び応用的

* 電気電子工学科

** 工学研究科 電気・電子工学専攻

見地から注目されている⁸⁻¹⁰⁾。用いたグラファイト結晶も二次元結晶の性質を有し、天然鉱物と人工結晶の2種類ある。前者は単結晶ではあるが、表面の平坦性或いはサイズにおいて RHEED 観察に適さない。後者は高配向性熱分解グラファイト (HOPG) として知られ、平坦性及びサイズの点で RHEED 観察に適する。しかしながら、数ミクロン程度の小さな結晶分域が無秩序に面内回転する多結晶 (モザイク結晶) である。小さな結晶分域が面内回転することにより、面内方向の原子配列の周期性は平均化され、表面垂直方向の原子配列の周期性のみが RHEED で検知できることになる。即ち、入射方位に無関係な one beam 条件が成立する系であると考えられる。この系に対して one beam 動力学的計算^{11,12)}が有効に機能するかをロッキング曲線の解析からまず検証する。

2. 実験方法

実験は RHEED-AES 装置を用い、基本真空度 1×10^{-9} Torr の下で行われた。装置の詳細は参考文献¹³⁾を参照されたい。オージェ電子の検出は試料表面真上に設置した円筒鏡面型分析器 (CMA) を用いた。入射電子線の視射角変化は電子銃を 0.01° の精度で機械的に角度制御した。RHEED ロッキング曲線は、入射電子線の視射角を $0 \sim 6^\circ$ まで変化させ CCD カメラを用いて測定し、そのデータは自動的にコンピュータに保存する画像処理システム (KSA400) を用いた。同時に RHEED 入射電子により励起されたオージェ電子強度を CMA で検出し A/D 変換した後、BRAES データをコンピュータに保存した。ここで、オージェ電子強度はエネルギー微分された peak to peak をその強度として取り扱った。

用いた試料表面はパナソニックグラファイト結晶 (PGCX05) であり、そのサイズは $12 \times 12 \times 1 \text{ mm}^3$ である。平均分域サイズは数 μm であり、分域から成るモザイクの微傾斜は $0.51 \sim 0.6^\circ$ と仕様に記載されている。

試料は実験真空チャンバー内に装填する直前に、大気中で劈開してフレッシュな表面を露出させた。しかしながら、劈開後たとえ素早く試料を装置に装填しても、排気後の超高真空中で AES 測定を行うと図 1(a) に示すように僅かに汚染酸素の吸着が認められた。もちろん汚染炭素元素も存在すると思われるが、グラファイトの炭素元素と識別ができない。このような汚染元素の存在のためか、RHEED パターンはバックグラウンド強度の高い明瞭性に欠けるものであった。

そこで本研究では、真空中で劈開する方法も取り入れた。予め、図 2 に示すように試料表面にスコッチテープを貼り付け、そのテープの端を長めに取り、反転

させて粘着面が表に出るようした。超高真空中において、予めテープの粘着面が表に出るように巻き付けた自在可動棒を試料表面から伸びるスコッチテープの粘着面に接触・接着させて剥ぎ取ることにより、超高真空中でフレッシュなグラファイト表面を露出させた。この表面の AES 測定結果は図 1(b) に示すように酸素の汚染元素の存在はほとんど認められず、RHEED パターンは大気劈開のパターンよりも明瞭であった。

3. 実験結果及び考察

図 3(a) はグラファイト表面から得られた RHEED パターンである。入射方位を変えてもパターンはほとんど変化ないことから結晶分域が面内回転しているモザイク構造であることがわかる。因みに図 3(b) は $\langle 100 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ の 2 方位からの逆格子点を重ねたもので、円の面積は結晶構造

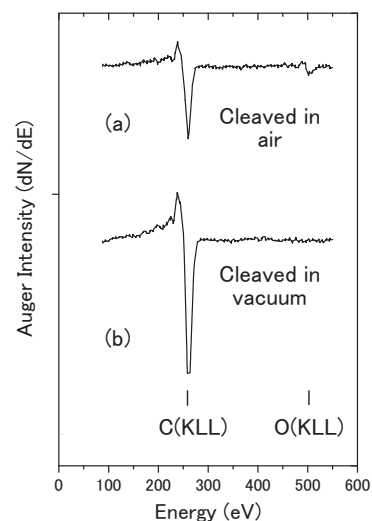


Fig. 1 Auger spectra from graphite surface of (a) cleaved in air and (b) cleaved in vacuum.

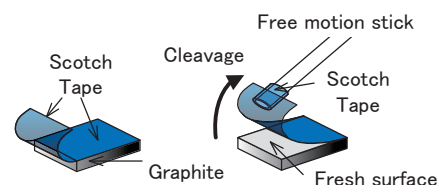


Fig. 2 Cleavage method

因子に比例させた。禁制反射やスポット強度等は図 3(a) の実験パターンをよく反映していることが確認される。更に、低速電子回折 (LEED) パターンを観察したところ、図 4(a) に示すような同心円状のパターンであった。このことからモザイク

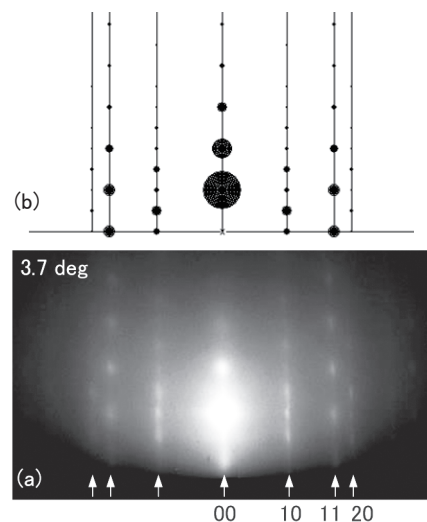


Fig. 3 (a) RHEED pattern from HOPG surface cleaved in vacuum and (b) crystal structure factor

結晶であることがわかる。

グラファイト表面を真上から眺めた実空間と逆格子

空間を図4(b)に示すが、面内回転により10 ロッドと11 ロッドが円筒面を形成する。エワルドの作図から両ロッドの円形状パターンが LEED パターンに観察され、また、方位に依存しないロッド群が RHEED パターンに観察されることが理解される。

このようなモザイク結晶表面に対し、解析では one beam 動力学的計算を行った。それは結晶分域の面内回転により、結晶の表面平行成分は平均化され、あたかも周期性のない様な原子面として捉えることができ、表面垂

直方向のみに周期性を有すると見なすことができるためである。この解析法の有効性については後で実験と計算との比較から検討する。結晶ポテンシャルはドイルとターナーによる値¹⁴⁾を採用した。また、グラファイトの第1原子層の緩和を仮想し、第2原子層との層間距離 r を -0.2 \AA から 0.4 \AA まで変化させて計算を行った。ここで負の値は圧縮緩和、正の値は拡張緩和を示す。図5は、その結果であり、 10 keV の入射電子を視射角 $0.5^\circ \sim 6.5^\circ$ まで変化させた時の計算から求めた鏡面反射電子強度のロッキング曲線を示す。いずれのロッキング曲線も Bragg 反射条件下でピークが現れる。また、圧縮緩和ではピークの高角側に、拡張緩和ではピークの低角側にテールが現れ、ピーク強度比も変化することがわかる。

実験ロッキング曲線と計算ロッキング曲線との比較を図6に示す。図6の(a)と(b)はそれぞれ大気中及び真空中で劈開したグラファイト表面からの実験ロッキング曲線であり、図6(c)は図5(c)と同じ緩和のない理想表面からの計算ロッキング曲線である。(a)、(b)の実験ロッキング曲線は共に Bragg 反射条件下でピークが現れるが、大気劈開表面の(a)は真空劈開表面の(b)

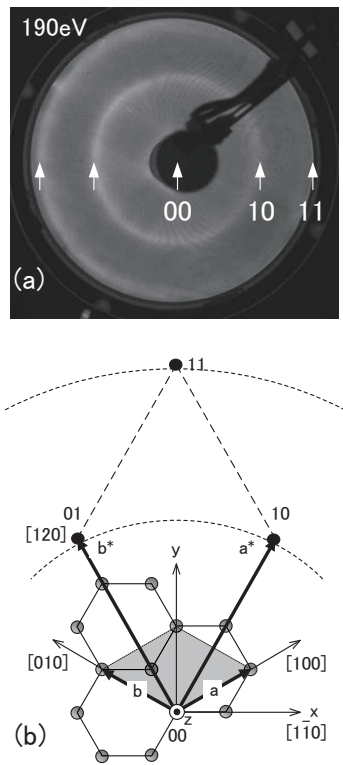


Fig. 4 (a) LEED pattern HOPG surface and (b) its reciprocal lattice points rotated in plane

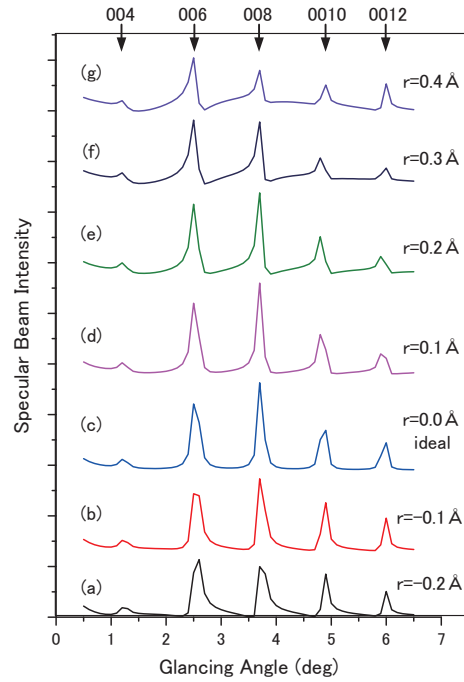


Fig. 5 Calculated rocking curves of specular spot depending on the surface relaxation, which is denoted by relaxation parameter r . Arrows indicate Bragg reflections

と比べてバックグラウンド強度が高い。大気劈開の(a)は RHEED パターンにおいても真空劈開の(b)と比べ、バックグラウンドは高い。これはコンタミ元素が無秩序に表面に吸着していることによるものと考えられる。表面緩和のない計算結果(c)はピークの位置と強度比において(b)の実験結果よく再現していることがわかる。以

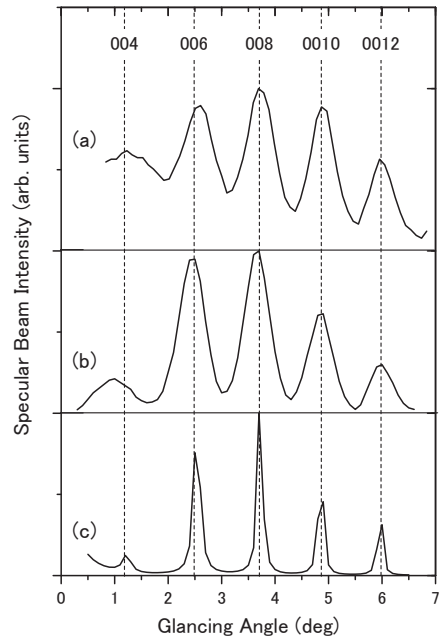


Fig. 6 Comparison of rocking curves; (a) experimental result for HOPG cleaved in air, (b) that cleaved in vacuum and (c) calculated result by one beam method

上のことから真空中で劈開したグラファイト表面は緩和のない理想表面と考えられ、また同時に one beam 計算の有効性が確認された。ただし、計算(c)の各 Bragg ピークの半値幅は実験(b)と比べてシャープである。この主たる要因は入射電子のビーム幅が計算では考慮されていないためと考えられる。そこで後で示す図では入射ビームの半値幅を 0.3° として計算した結果を実験結果と比較して示す。

上記ロッキング曲線の解析から one beam 計算の有効性が確認されたため、波動場も同様な計算手法で求めた。図 7 に真空中からグラファイト表面の第 1 原子層 (L_1) を経て第 4 原子層 (L_4) までの深さ領域における波動場強度の計算結果を視射角 0.5° から 6.5° まで 0.1° きざみで変化させて示す。まず、わかることは 004 から 0012 までの各 Bragg 反射条件において強い定在波が発生することである。ただし、002 Bragg 反射は屈折効果により出現しない。定在波の腹もしくは節の数は、 $00n$ Bragg 反射であれば深さ方向の格子定数 (c 軸の長さ) 6.7 \AA (これは原子層間距離の 2 倍に相当する) あたり n 個存在することが認められる。ここで注目すべきは各原子面上の波動場強度が Bragg 反射近傍で視射

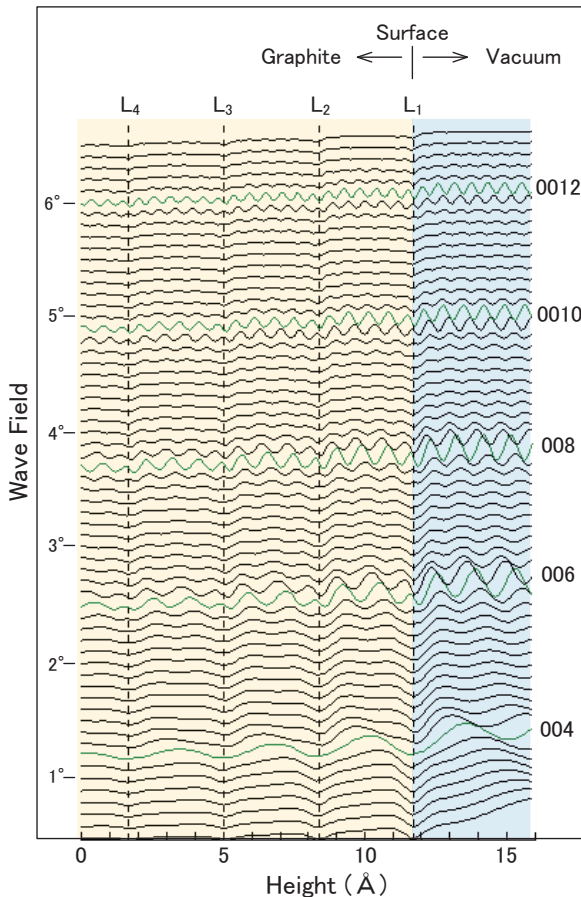


Fig.7 Change of wave field intensity in surface region depending on the glancing angle from 0.5° to 6.5°

角変化とともにどのように変化するかであり、その振る舞いがオージェ電子の励起確率に反映する。

そこで、第 1 原子層 (L_1) から第 4 原子層 (L_4) までの 4 原子層上の波動場強度を視射角変化に対して計算したので図 8 に示す。図よりいずれの原子層上においても波動場の振る舞いは似ており、Bragg 反射条件を挟んで僅かに低角側で波動場強度のピークが、僅かに高角側でディップが生じることがわかる。また、各原子層上の波動場強度は L_1 層から L_4 層に向けて全体的に強度減衰が認められる。オージェ励起確率が波動場強度に比例するとすれば、BRAES プロファイルにはこのような各原子層からの強度異常の総和が現れるものと期待される。

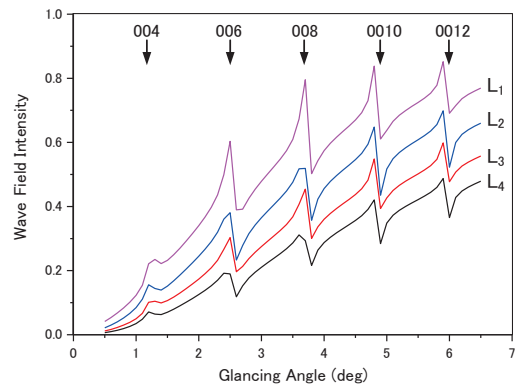


Fig. 8 Change of wave field intensity on each atomic layer of L_1 - L_4 depending on the glancing angle

表面第 1 層 (L_1) から第 4 層 (L_4) までの波動場強度に比例するオージェ励起確率を考慮し、更に各原子層で発生したオージェ電子が表面まで到達するまでの減衰を考慮した計算 BRAES プロファイルを図 9(a) に示す。注目すべきグラファイト炭素の KLL オージェ電子は約 270 eV の運動エネルギーを有する。この電子の減衰長¹⁵⁾をここでは 5 \AA として指数関数的減衰を考え、各層からのオージェ強度の総和をとったものである。また、計算では入射電子線の半値幅 0.3° を考慮し、より現実的な値とした。

図 9(b) は C-KLL オージェ電子の実験 BRAES プロファイルである。この実験 BRAES プロファイルにも破線円で示すように Bragg 条件下で強度異常が現れており、図 9(a) の計算 BRAES プロファイルの異常強度とほぼ対応することがわかる。ただし、実験 BRAES プロファイルのバックグラウンドは約 3° を越えると単調に減少するが、計算では単調増加を示す。これは実験における入射電子線の光軸の僅かなずれによるものと考えられる。ここではバックグラウンドを除外した強度異常について注目するが、実験と計算の強度異常を詳細に比較

するとピーク位置の僅かなずれも認められる。これについては、オージェ電子の表面脱出深さが大変浅く（表面数原子層程度）、表面の状態に大変敏感に影響を受けるためと考える。すなわち超高真空中で試料を劈開する際のステップの発生や劈開の不完全性に起因するものと考えられる。大気中でも完璧な劈開表面の作成は困難であるが、真空中では更に困難さを極める。実際に試料表面の状態が BRAES プロファイルはかなり敏感に変化することを経験している。

図 9(c) と (d) はそれぞれ計算及び実験ロッキング曲線である。入射電子線のビーム広がり 0.3° を考慮することで計算結果は実験結果をピーク強度、ピーク位置において大変よく再現することがわかる。この結果からグラファイトの表面構造緩和は認められない。

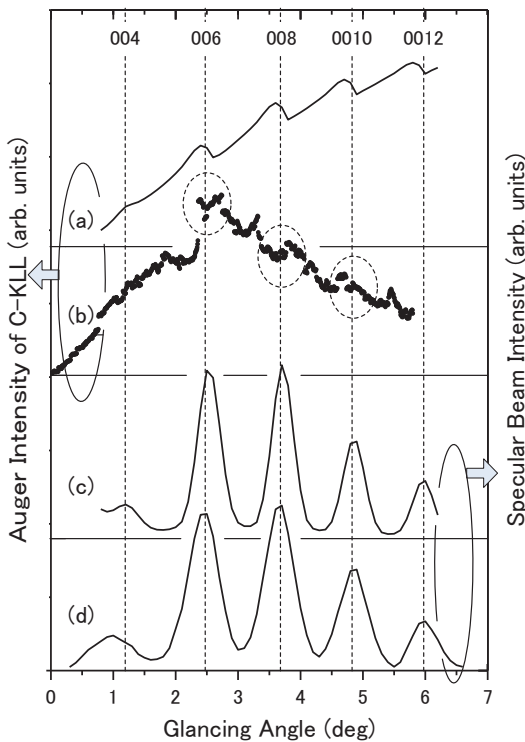


Fig. 9 (a) and (b) are calculated and experimental BRAES profiles, respectively. (c) and (d) are calculated and experimental rocking curves, respectively.

4. まとめ

我々は HOPG 結晶表面の RHEED 観察によりモザイク構造であることを確認した。そのようなモザイク表面に対し、構造解析手法の一つである one beam 動力学的計算が有効に適用できることを示した。その結果、グラファイト表面原子層の緩和は認められなかった。一方、

C-KLL オージェ電子強度の BRAES プロファイルを測定したところ、Bragg 反射条件下で強度異常が現れることを見出した。このような振る舞いは波動場強度の計算結果からも認められ、波動場と BRAES プロファイルとの相関性を検証した。BRAES プロファイルに現れる強度異常は表面に極めて敏感であり、表面構造や吸着構造にも有効に利用できるものと期待されるため、今後更に他の系についても検証する予定である。

謝辞

本研究の一部は物質・デバイス領域共同研究拠点における支援ならびに JSPS 科研費 16K04967 の助成を受けたものであり、感謝の意を表す。

参考文献

- 1) Y. Horio and A. Ichimiya, *Physica B* 117 & 118, 792 (1983).
- 2) A. Ichimiya and Y. Takeuchi, *Surf. Sci.* 128, 343 (1983).
- 3) Y. Horio and A. Ichimiya, *Surf. Sci.* 164, 589 (1985).
- 4) Y. Horio, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, L164 (1998).
- 5) Y. Horio and D. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 48, 066501 (2009).
- 6) Y. Horio, Y. Takakuwa and S. Ogawa, *Surf. Interface Anal.* 46, 1165 (2014).
- 7) T. Yamanaka, T. Hanada, and S. Ino, *Phys. Rev. Lett.* 75, 669 (1995).
- 8) Y. Fukaya, S. Eatani, S. Sakai, I. Mochizuki, K. Wada, T. Hyodo, and S. Shamoto, *Carbon* 103, 1 (2016).
- 9) Y. Fukaya, I. Mochizuki, M. Maekawa, K. Wada, T. Hyodo, I. Matsuda, and A. Kawasuso, *Phys. Rev. B* 88, 205413 (2013).
- 10) Y. Fukaya, I. Matsuda, B. Feng, I. Mochizuki, T. Hyodo, and S. Shamoto, *2D Mater.* 3, 035019 (2016).
- 11) A. Ichimiya, *Jpn. J. Appl. Phys.* 22, 176 (1983).
- 12) A. Ichimiya and P. I. Cohen, *Reflection High Energy Electron Diffraction*, (Cambridge, UK, 2004).
- 13) Y. Horio, Y. Takakuwa, S. Ogawa and K. Abe, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* 14, 92 (2016).
- 14) P. A. Doyle and P. S. Turner, *Acta Crystallogr. A* 24, 390 (1968).
- 15) D. Briggs, M. P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 2nd ed. John Wiley, Chichester (1990).