

RHEED 波動場によるオージェ励起とプラズモン励起

Auger and plasmon excitations by RHEED wavefield

堀尾吉巳*

Yoshimi Horio

Summary

This study aims to develop the reflection high-energy electron diffraction (RHEED) method. Instead of focusing on electrons escaping into the vacuum as in the conventional method, we investigate the formation of the density distribution of incident electrons (called the "wavefield") on the crystal surface or inside a few atomic layers. The wavefield has been verified by using the correlation with the Auger electron intensity for Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface. The change in Auger intensity depending on the glancing angle, so called BRAES (Beam Rocking Auger Electron Spectroscopy), showed an increase when the wavefield was on a particular atomic row. The correlation between the wavefield and plasmon excitation was also investigated for Si(111)7 × 7 surface by using newly constructed energy filtered RHEED system. It has been found that the mean number of surface and bulk plasmon excitations correlates with the wavefield for the first time.

キーワード : 反射高速電子回折、波動場、オージェ電子分光、プラズモン、Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag、Si(111)7 × 7

Keywords : reflection high-energy electron diffraction (RHEED), wavefield, Auger electron spectroscopy, Plasmon, Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag, Si(111)7 × 7

1. 研究背景

反射電子回折法は表面電子回折法とも呼ばれ、表面の原子配列に関する情報を得る有力な手法である。入射電子のエネルギーにより、反射電子回折法は数百 eV 以下の低速電子回折 (LEED) 法、数 keV 程度の中速電子回折 (MEED) 法、そして 5keV 程度以上の反射高速電子回折 (RHEED) 法に分類される。入射電子エネルギーが高くなると入射電子の侵入深さは深くなるとともに、散乱方向も後方散乱から前方散乱が支配的となる。このような特性を踏まえ、表面の構造情報をより有効に得るべく、上記 3 種の反射電子回折法は入射電子の視射角や蛍光スクリーンの形状・配置を変えている。

反射電子回折法は透過電子回折法のように試料を薄片化する必要はなく、観測対象の試料表面を清浄化する手法とともに超高真空環境が備わっていれば観測可

能である。特に結晶試料表面上に薄膜形成させる場合、RHEED 法は“その場観察”の手法として有効である。薄膜の原子レベルでの成長・制御のモニターとして半導体デバイス製作や先端デバイス開発の分野などで広く活用されている。他にも表面の構造観察として走査トンネル顕微鏡 (STM) が広く用いられるようになったが、原子座標の詳細な議論には回折法が依然として有効である。特に STM では局所的な領域の原子配列状態を実空間像として直接観察できるため、比較的容易に構造評価できる。しかしながら、電子回折法は入射電子が照射される表面領域の平均的な構造情報が逆空間情報として得られるため、構造解析には計算が必要となる。

反射電子回折法において、入射電子は固体表面原子との相互作用により弾性散乱と非弾性散乱を含む多重散乱を経て試料に吸収される。一部の入射電子は試料

* 大同大学工学部電気電子工学科

表面から真空中に反射して、蛍光スクリーンに到達する。蛍光スクリーン上で発光する回折斑点の幾何学的配置やその斑点強度は結晶表面の原子配列周期や原子位置に関する情報を提供する。従来、このような蛍光スクリーンに映る回折図形が反射電子回折法の主たる情報源であった。また、弾性散乱電子の多重散乱に関してはその理論的発展もあり、計算シミュレーションによりその強度を求めることが可能となり、表面構造の解明に貢献している。

入射電子を試料表面に照射すれば、表面原子を励起し、その緩和過程として特性 X 線やオージェ電子が放出される。そのような 2 次的派生物のエネルギー分析を行えば表面元素分析に活用できることは構造解析としての反射電子回折法に複合分析法としての性格を付与する。また、反射回折電子のエネルギー分析を行えば、特にプラズモン励起を経た非弾性散乱電子の割合やその励起頻度も知ることができる。このように反射電子回折法には広く応用が期待される。しかしながら、そのような現象の基礎的理解は未だ不十分である。従来の真空中に飛び出して回折図形を形成する電子に注目するだけでなく、結晶表面近傍で入射電子が形成する電子密度分布(波動場)を理解することは反射電子回折法の更なる発展と応用に極めて重要である。

2. 研究の目的

本研究は、反射電子回折法の発展的展開を目指すものである。従来の真空中に脱出する電子群に注目するのではなく、結晶表面ないし数原子層内部に入射する電子の振舞い、すなわち入射電子の密度分布(波動場)の形成を計算から求め、実験的に検証するものである。波動場の検証はこれまでオージェ電子強度との相関性を用いた。すなわち、入射電子の視射角変化に対するオージェ強度の変化(これを BRAES と呼ぶ)を測定し、計算から求めた波動場が特定の原子列上に乗るとき、BRAES プロファイル上に強度増大が認められるかの検証を行ってきた。本研究では、これまでの BRAES 測定の課題を克服すべく対策を取ると共に新たにプラズモンの励起確率にも注目する。本研究では清浄な (i)Si(111)7 × 7 表面構造 とその表面上に Ag を蒸着することで形成される (ii)Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面構造、そして Ge(111)基板上的 Ag 薄膜に対し、Ge の熱拡散により表面偏析する (iii)ゲルマネン 2 次元結晶 を研究対象とした。それらの結晶構造と波動場の振舞いと相関性を調べ、波動場の実態と役割を明らかにすることを本研究の目的とする。

2.1 波動場とオージェ励起

従来注目されてきた反射回折電子強度は、逆空間情報として結晶構造や吸着原子サイトの解明に利用され、多くの成果を生んだ。しかしながら本研究で扱う入射電子波動場は結晶内で発生する多くの回折電子波の干渉により形成される定在波状の電子密度分布であり、実空間に視点を移したものである。このような観点で反射電子回折現象を眺めることは、直感では予測し難い多重散乱電子の結晶内の振舞いを理解するのに役立つ、学術的に意義深い。また、元素識別を伴う新たな構造分析手法に発展する可能性や、特定な周期の原子列に入射電子を局在させ、集中的に励起させる可能性も有する。

入射電子が結晶表面に形成する波動場は、特に表面波共鳴(SWR)条件を満たすとき強く表面に局在し、面内定在波を形成することが知られている。このとき反射電子回折図形は全体的に明るくなると同時に表面構造を反映する超格子斑点強度が強くなる。すなわち、SWR 条件は表面の情報を取得する格好の入射条件と言える。このような特殊な入射条件下ではオージェ電子強度も増大するが¹⁻³⁾、波動場の計算からもそれを支持する結果は既に得られている⁴⁻⁸⁾。面内定在波を形成する波動場から原子列の識別は理論上可能と考えられるが、まだ明確にそこまで至っていない。その理由としては、RHEED の 10keV 程度の高速入射電子線はオージェ励起の初期過程である内殻電子の励起を担うことにより非弾性散乱電子となり、結晶内に散漫する。しかしながら、その散漫的非弾性散乱電子は更に何回も内殻励起できるエネルギーを保有するため、2 回、3 回、…と複数回のオージェ励起を担う。実際にこのような非弾性散乱電子がオージェ電子励起の大部分を担う。一方、入射電子波動場は弾性散乱理論に基づいて計算されるため、実験 BRAES プロファイルとの相関性は鈍ると考えられる。実験 BRAES に現れる強度異常を解釈するには非弾性散乱電子の分布も重ねた総和としての電子密度分布を用いる必要があるが、本研究では非弾性散乱電子の関与する割合を減らす対策を施す。即ち、非弾性散乱電子が関与する割合を低減させるため、RHEED 入射電子のエネルギーを 10 keV から 5 keV まで下げ、一度内殻励起を担った非弾性散乱電子が更なる内殻励起を起こす頻度を低下させるようにする。本研究では、このように非弾性散乱電子の影響を低減させた BRAES プロファイルと計算波動場との比較検証を行うことを第一の目的とする。

2.2 波動場とプラズモン励起

これまで波動場の検証にオージェ電子強度を用いた

が、新たに表面プラズモン損失ピークにも注目する。これはエネルギー損失スペクトル (EELS) に現れる弾性散乱ピーク直下に付随する一連のピークであるため、疑似弾性散乱電子と見なす事ができる。また、表面プラズモンとバルクプラズモンはそれぞれの固有エネルギーが異なるため、表面とバルクを識別して波動場の深さ分布との比較検討が可能である。更に、異種基板上に形成される 2 次元結晶を試料として用いれば、基板と 2 次元結晶ではプラズモンエネルギーも異なるため、波動場の深さ分布との相関性も議論できる。そこで入射電子の視射角を変えながら複数の (高次までの) プラズモン損失ピーク強度を測定し、そのピーク強度のポアソン分布からプラズモンの平均励起回数を求め、波動場との相関性を検証することを第二の目的とする。このような波動場とプラズモンとが関わる研究は前例がなく、独自性かつ創造性を有する研究目的である。

3. 研究の方法

3.1 実験装置

本研究では RHEED 入射電子で励起される BRAES プロファイル或いは反射回折電子の EELS スペクトルが波動場と如何なる相関性があるかを調べるため、図 1 に示すエネルギーフィルター型 RHEED-AES 装置⁹⁻¹¹⁾を用いた。

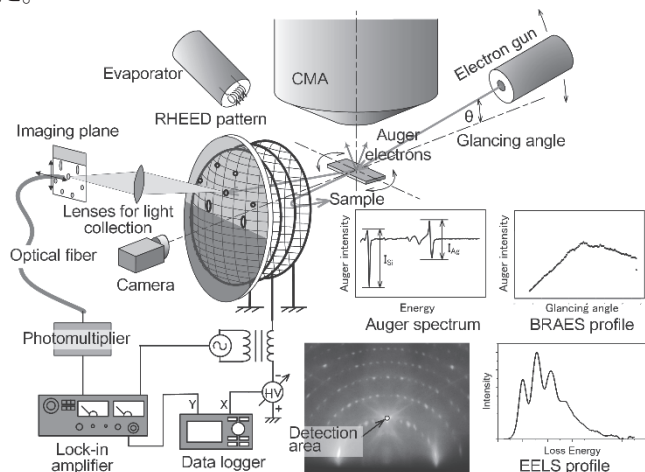


図 1 エネルギーフィルター型 RHEED-AES 装置

基本真空度は 4×10^{-7} Pa、入射電子線の加速電圧は 5 kV と 10 kV の 2 種類を用いた。本装置の特徴は以下の通りである。

1) 電子銃の傾斜 (入射電子の視射角) は機械的にコンピュータ制御可能である。新たな設計の下に、電子銃を支える支柱の長さをステッピングモータにより伸縮させることで極めて滑らかかつ高精度で視射角の制御が可能となった。ステッピングモータに送るパルス信号が 17523 パルスで視射角 1° に相当

するため、単純に計算すれば $5.7 \times 10^{-5}^\circ$ の角度分解能を有する。

- 2) 試料真上約 1 cm にはエネルギー分析器 (CMA) が設置されているため、RHEED 入射電子で励起されるオージェ電子を検出できる。このオージェ電子分光は RHEED 観察と同時測定可能である。
- 3) 本装置では蛍光スクリーンの試料側に 3 枚のグリッドが設置され、反射回折電子のエネルギーフィルターとして作用する。中央のグリッドには阻止電圧を印加し、両側のグリッドは電場のシールド用として接地されている。このエネルギーフィルターはハイパスフィルターとして作用するため、阻止電圧には高周波 ω のモジュレーション電圧が重畳され、ロックインアンプにより 2ω の周波数成分を抽出・増幅することによりバンドパスフィルターとして測定できる。過去にエネルギーフィルター通過後の電子をチャンネルトロンにより直接検出したが^{12,13)}、本研究では蛍光スクリーンに映る回折斑点の光強度を光ファイバーで光電子増倍管に導く手法を採用した¹⁴⁾。これにより任意の回折斑点を大気中で容易に選択でき、また空間分解能も 1/10 に高めることができた。

3.2 試料

用いた試料表面は (i) 清浄な Si(111) 7×7 表面、(ii) Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面、そして (iii) Ag(111) 薄膜上のゲルマネン 2 次元結晶である。(i) は $8 - 10 \Omega\text{cm}$ の n 型 Si(111) 単結晶を $15 \times 4 \times 0.5 \text{ mm}^3$ のサイズに切り出し、大気中で化学エッチした後、超高真空中で約 1200°C のフラッシュ加熱を数回行った試料である。その RHEED 図形は明瞭な 7×7 超格子斑点が現れ、清浄表面であることを確認した。(ii) はその Si(111) 7×7 表面を基板として、約 450°C に保った状態で Ag を約 1 原子層蒸着することで形成した表面である。(iii) は Ge(111) 単結晶基板上に Ag 薄膜を $30 - 50 \text{ nm}$ ほど形成した後、繰り返シパッタ・アニールにより表面平坦化し、約 500°C で加熱処理した。それにより、基板の Ge 原子が Ag 薄膜中を熱拡散し、薄膜表面上に析出した Ge がゲルマネンを形成する。重要な点は、前処理として Ar スパッタとアニールを繰り返して薄膜表面を平坦化することであるが、残念ながら良質な結晶は得られなかったため、外部研究機関から提供していただいた試料を用いた。

3.3 実験測定の方法

3.3.1 BRAES の測定

入射電子線の視射角を $2^\circ/\text{min}$ の速度で変化させながら Si-LVV (運動エネルギー 91eV) と Ag-MNN (運動エネルギー

ギー356eV)のオージェ電子強度を測定した。前者の測定では83~96 eVの13 eVのエネルギー範囲を、後者の測定では348~368 eVの20 eVのエネルギー範囲を繰り返し走査することにより、peak to peak 強度をデータロガーに記録した。

3.3.2 ロッキング曲線の測定

上記と同様の速度で入射電子線の視射角を変化させながら、約1秒毎にRHEED図形をCCD撮影し、メモリーに保存した。このような画像撮影はKSA-400システムを用いた。実験後は自作プログラムにより注目する回折斑点を抽出し、積分強度を算出した。

4. 研究成果

4.1 BRAES プロファイルと波動場¹⁵⁾

4.1.1 表面波共鳴(SWR)条件

RHEEDの入射電子線がSWR条件を満たすとき、オージェ電子強度の異常が現れることをこれまでの研究から得ている。そこで、図2にSi(111)7×7表面を例にSWRの条件について図示する。図2の(a)と(b)は[112]入射方位における10keVと5keVの入射電子エネルギーを用いた場合の計算RHEED図形であり、(c)と(d)は[101]入射方位での10keVと5keVの入射電子エネルギーを用いた場合の計算RHEED図形である。ここでSWRを満たす領域は一对の放物線で挟まれる領域で表されており、[112]方位では±n±n逆格子ロッド(nは1から3で、符号は複号同順)、[101]方位では±n0逆格子ロッド(n

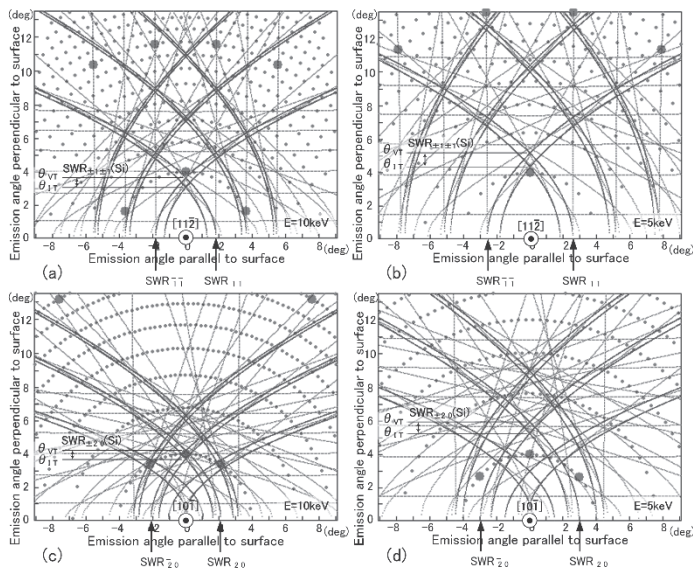


図2 Si(111) 7×7表面に対する計算RHEED図形。(a)と(b)は10 keVと5 keVの入射電子エネルギーを用いた場合の[112]入射方位の図形であり、(c)と(d)は同じく10 keVと5 keVの入射電子エネルギーを用いた場合の[101]入射方位の図形である。表面波共鳴(SWR)領域は一对の放物線で挟まれた領域で示される。

は1から3)に関するSWR領域が描かれている。これら全ての図において、入射電子の視射角は4°であり、基本反射斑点と超格子反射斑点はそれぞれ大と小の点で示され、菊池線は薄い線で描かれている。

SWR領域を満たす入射電子の視射角θは式(1)により求められる。

$$\tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{B_m^2 - U}}{K_{0t}}\right) < \theta < \tan^{-1}\left(\frac{B_m}{K_{0t}}\right) \quad (1)$$

ここで、 $U = 2meV_0/\hbar^2$ であり、 V_0 は平均内部電位である。Siの場合は $V_0 = 12$ Vであり、Agの場合は $V_0 = 21$ Vである。 m 、 e そして \hbar はそれぞれ電子の質量、素電荷、ディラック定数である。 K_{0t} は真空中の入射電子の波数ベクトルの表面平行成分である。2次元逆格子ベクトル(ロッドベクトル) B_m は、 K_{0t} に垂直で表面に平行である。特に、[112]入射方位のBRAESプロファイルでは±1±1逆格子ロッドに関する、[101]入射方位では±20逆格子ロッドに関するSWR条件に注目する。なお、式(1)の視射角θの下限值は表面内側(結晶内)の閾値 θ_{IT} 、上限値は表面外側(真空中)の閾値 θ_{VT} を表す。

4.1.2 入射方位[112]におけるBRAESプロファイル

図3(a)及び(b)は10 keV及び5 keV入射電子を用いた場合の[112]方位のBRAESプロファイルと鏡面反射強度のロッキング曲線である。両者とも下段には7×7表面、上段には $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面に対してSi-LVV、Ag-MNNのオージェ強度を測定した結果である。グレーの影の領域は±1±1逆格子ロッドのSWR領域である。

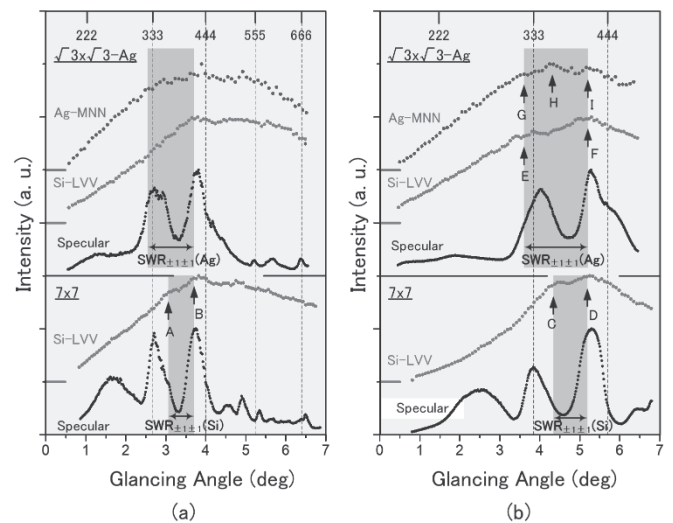


図3 [112]入射方位における(a)10keV及び(b)5keVの入射電子を用いた場合のBRAESプロファイルと鏡面反射強度のロッキング曲線。(a)、(b)共に下段はSi(111) 7×7表面、上段はSi(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面に対する結果。

7×7表面では(a)、(b)共に SWR 領域の両端 θ_{IT} と θ_{VT} で Si-LVV オーজে強度は増大することが観測される(矢印 A、B と矢印 C、D)。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面での Si-LVV オーজে強度も程度は鈍るもののやはり θ_{IT} と θ_{VT} で Si-LVV オーজে強度は増大する。ただし、この表面では Ag の平均内部電位が Si より大きいため θ_{IT} は Si 表面よりも低角となる。Ag-MNN について(a)では S/N の悪さで明瞭ではないが、(b)では Si-LVV (矢印 E と F) と同様に SWR 領域両端の矢印 G と I で強度増大が認められるが、その領域内部の矢印 H で示す強度増大が Si-LVV には認められないことは注目すべき点である。(a)と(b)を比べれば、(b)の方が(a)より BRAES プロファイルの強度異常が感度高く観測できることがわかる。

4.1.3 入射方位 $[10\bar{1}]$ における BRAES プロファイル

図 4(a)及び(b)は 10 keV 及び 5 keV 入射電子を用いた場合の $[10\bar{1}]$ 方位の実験 BRAES プロファイルと鏡面反射強度のロッキング曲線である。両者とも下段には 7×7表面、上段には $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面に対して Si-LVV、Ag-MNN のオーজে強度を測定した結果である。なお、影の領域は ± 20 逆格子ロッドの SWR 領域である。

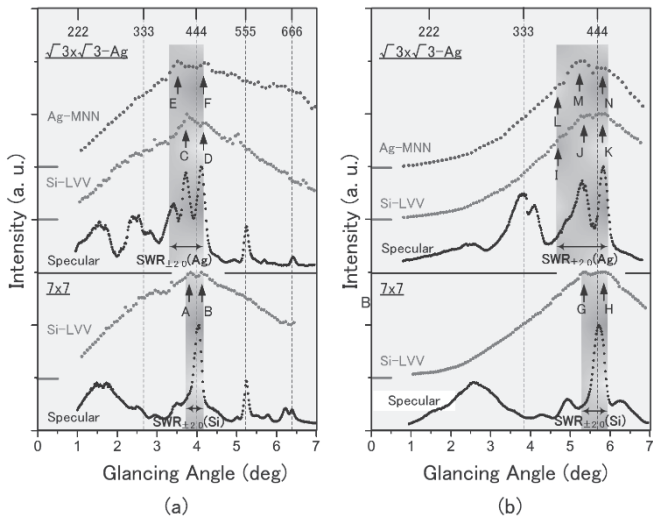


図 4 $[10\bar{1}]$ 入射方位における (a) 10keV 及び (b) 5keV の入射電子を用いた場合の BRAES プロファイルと鏡面反射強度のロッキング曲線。(a)、(b)共に下段は Si (111) 7×7表面、上段は Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面に対する結果。

$[11\bar{2}]$ 方位と同様に 7×7表面では(a)と(b)共に SWR 領域の両端で Si-LVV オーজে強度は増大する(矢印 A、B と矢印 G、H)。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面での Si-LVV オーজে強度も 7×7表面(矢印 A と B 或いは矢印 G と H) とほぼ同様な視射角で強度増大が観測される(矢印 C、D と矢印 J、K)。更に Ag-MNN オーজে強度もほぼ同様な視射角で強度増大が観測される(矢印 E、F と矢印 M、

N)。この方位でもやはり(b)の方が(a)より BRAES プロファイルの強度異常が感度高く観測できることがわかる。

以上の結果より、当初の予想通り低エネルギーの 5 keV 入射の方がオーজে強度異常の回折条件依存性はより顕著に現れることが示された。そこで 5 keV 入射の BRAES プロファイルの強度異常についてまとめれば、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面に対して $[11\bar{2}]$ 入射では Si と Ag のオーজে強度異常の振舞いには違いがあり(図 3(b)の矢印 H のピーク)、 $[10\bar{1}]$ 入射では両者の振舞いはほぼ同じである。この現象を表面構造と波動場の関係から次に考察する。

4.1.4 Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面に対する BRAES 強度異常と入射電子波動場との関係

Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面構造は HCT (honeycomb chained-triangle) モデル^{16,17)}が Takahasi らの X 線回折実験により提案された後、IET (inequivalent-triangle) モデル¹⁸⁻²⁰⁾が Aizawa らの第一原理計算から予言された。その後、Nakahara らの RHEED ロッキング曲線の解析から 150 K 以上の温度では IET の Ag の 3 角形が $\pm 6^\circ$ の間を回転運動する r-HCT (rotating honeycomb chained-triangle) モデル²¹⁾が提案されている。本研究ではこの r-HCT モデルに基づき、定性的な波動場の振舞いから前述の BRAES 強度異常について考察した。

図 5 は Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面に対する r-HCT モデルの平面図と断面図であり、少し大きめの丸で Ag 原子、少し小さな丸で Si 原子を示す。(a)は $[11\bar{2}]$ 方位、(b)は $[10\bar{1}]$ 方位で電子線を入射させた場合の図である。この表面構造モデルは Ag の三角形が $\pm 6^\circ$ の間を熱振動している。そこで、 0° と $\pm 6^\circ$ の特徴的な 3 つの瞬間を重ねて描いたため、Ag 原子の輪郭と一部の Si 原子の輪郭は薄くぼけている。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 単位網が表面に菱形で示されており、その単位網内の 3 つの代表的 Si 原子と Ag 原子はそれぞれ A-C と D-F の記号で示す。また、SWR 条件下で表面に形成される定性的波動場が縦縞で描かれている。波動場の電子密度の高い場所は薄く、低いところは濃く表示されているが、明瞭に示すためそれぞれ実線と破線で併記した。(a)は $\pm 1 \pm 1$ 逆格子ロッドの SWR 条件を満たす波動場であり、その周期は 1.92 Å である。(2)は ± 20 逆格子ロッドの SWR 条件を満たす波動場であり、その周期は 1.66 Å である。

$[11\bar{2}]$ 入射方位では波動場が D で示される Ag 原子上に乗るとき、E と F で示される他の 2 つの Ag 原子上には中間状態の波動場強度となっており、全体として Ag のオーজে強度は増大すると考えられる。この時、A で示される Si 原子上に波動場は乗るが、B と C で示

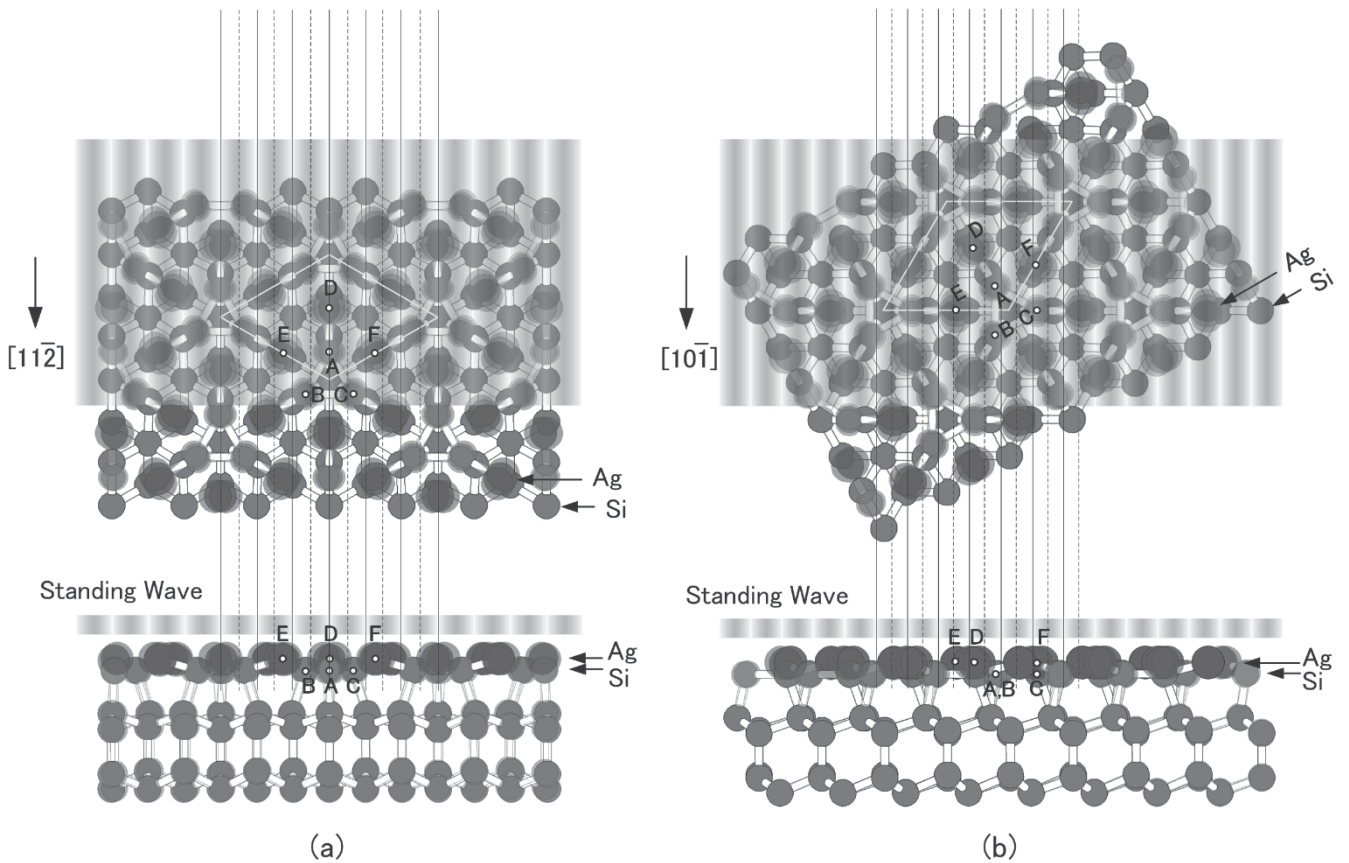


図5 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面に対する r-HCT モデルの平面図と断面図。(a)は $[11\bar{2}]$ 入射方位、(b)は $[10\bar{1}]$ 入射方位。この表面構造モデルは Ag の三角形が $\pm 6^\circ$ の間を熱振動により回転するが、図では 0° と $\pm 6^\circ$ の特徴的な瞬間を重ねて描かれている。(a)は $\pm 1 \pm 1$ 逆格子ロッドの SWR 条件下の波動場の周期が、(b)は $\pm 2 \ 0$ 逆格子ロッドの SWR 条件下の波動場の周期が実線と破線で描かれている。実線と破線はそれぞれ入射電子密度の高い場所と低い場所を示す。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 単位網内の3つの代表的 Ag と Si がそれぞれ A-C と D-F の記号で示されている。

される残りの2つの Si 原子上には波動場が乗らないため、全体として Si のオージェ強度は減少すると考えられる。このことが Si-LVV と Ag-MNN のオージェ強度異常に違いを生む要因と考えられる。

一方、 $[10\bar{1}]$ 入射方位では D と F で示される2つの Ag 原子上に波動場が乗るとき、E で示される1つの Ag 原子上には乗らないが、全体として Ag のオージェ強度は増大すると考えられる。この時、C で示される1つの Si 原子上には波動場が乗るが、A と B で示される2つの Si 原子上では中間状態の波動場強度であるため、全体として Si のオージェ強度は増大すると考えられる。これにより Si-LVV と Ag-MNN は類似した強度異常を示すものと考えられる。

4.1.5 まとめ

Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面に対して、入射電子のエネルギーを 10keV から 5eV に下げることにより、BRAES プロファイルに現れる強度異常をより明瞭に観測できた。入射方位を変えて Ag-MNN と Si-LVV のオージェ強度を測定したところ、 $[11\bar{2}]$ 入射方位では両オージェ強度

異常に違いが見られ、 $[10\bar{1}]$ 入射方位では類似しているという特徴が得られた。r-HCT モデルを基に波動場の周期性から定性的ではあるが、強度異常の特徴を検証できた。詳細には動力的計算による波動場の振舞いを検討する必要がある、現在進行中である。

4.2 RHEED-EELS スペクトルと波動場²²⁾

4.2.1 スペクトル分解

図6に図1の装置を用いて測定した RHEED-EELS スペクトルの一例を示す。Si(111) 7×7 表面に対し、10 keV の入射電子を $\langle 112 \rangle$ 方位かつ視射角 1.42° で入射したときの鏡面反射電子のエネルギー損失スペクトルである。弾性散乱ピークに付随する非弾性散乱ピークは主として表面プラズモン励起によるロスピーク群である。本研究ではバルクプラズモン励起による小さなロスピーク群もピーク分解した。そこでは表面プラズモンとバルクプラズモンのカップルされたピークも存在する。また、バックグランド強度はフォトマルに入力される光強度に比例するものと仮定した。

各プラズモンピークは Voigt 関数で表現され、その強

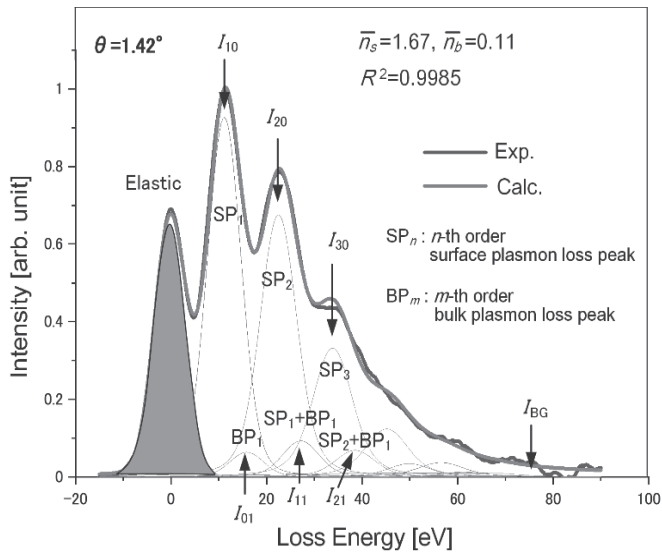


図6 RHEED-EELSの解析例。濃い色と少し薄い2つの太い実線はそれぞれ実験結果と最適フィットした計算結果を示す。エネルギー0の塗りつぶされたピークは弾性散乱ピークであり、 SP_n と BP_m はそれぞれn次表面プラズモンとm次バルクプラズモンによるエネルギー損失ピークを示す。 I_{nm} はn次表面プラズモンロスとm次バルクプラズモンロスのカップルされたピーク強度であり、 I_{BG} はバックグラウンド強度である。

度 I_{nm} はエネルギー積分して求めた。n次の表面プラズモン励起とm次バルクプラズモン励起のカップルされたプラズモンピーク強度 I_{nm} は次式のポアソン分布を想定した式(2)で表現される。

$$I_{nm} = \frac{\bar{n}_s^n \exp(-\bar{n}_s)}{n!} \cdot \frac{\bar{n}_b^m \exp(-\bar{n}_b)}{m!} \quad (2)$$

最終的には実験スペクトルに最も一致するように表面プラズモンの平均励起回数 \bar{n}_s とバルクプラズモンの平均励起回数 \bar{n}_b を求めた。そのピーク分解の詳細は割愛するが、最終的に得られた計算スペクトル $I_{cal}(i)$ と実験スペクトル $I_{exp}(i)$ との一致の程度は式(3)に示す決定係数で評価した。

$$R^2 \equiv 1 - \frac{\sum_{i=1}^N |I_{exp}(i) - I_{cal}(i)|^2}{\sum_{i=1}^N |I_{exp}(i) - \bar{I}_{exp}|^2} \quad (3)$$

ここでiはスペクトルのi番目のエネルギーであり、0.1 eV 刻みである。Nはスペクトルのエネルギー範囲の中のデータ数、そして \bar{I}_{exp} は実験スペクトルの平均強度である。 R^2 の値が1の場合、計算スペクトルは実験スペクトルを完璧に再現し、0の場合は全く一致しないことを意味する。

4.2.2 7×7表面構造モデルと回折強度の動力的計算

清浄な Si(111)表面に現れる7×7表面構造は 1986 年高柳らにより DAS (dimer-adatom-stacking fault) モデル

²³⁾が提案され、その構造の実態が明らかにされた。しかしながら、報告されている原子座標の詳細な値には若干の幅がある。そこで、過去に報告した原子座標²⁴⁾を用いてロッキング曲線と波動場の動力的計算^{25, 26)}を行った。その DAS 構造の平面図と断面図を図7に示す。図7(a)の平面図では菱形の7×7単位網が示されており、1辺の長さは26.9Åである。断面図を眺めれば、最表面に DAS 構造層があり、その下に第1二重層(1st BL)、第2二重層(2nd BL)、…と続く。<112>入射方位では表面平行方向に周期性が認められるが、それから7.5°ずらした one-beam 入射方位では表面平行方向の周期性はなくなり、垂直方向の周期性のみが存在する。そこで、ロッキング曲線と波動場の計算では、<112>入射方位において0次ラウエ帯上の15本の逆格子ロッド($\bar{1}\bar{1}, \bar{6}/7\bar{6}/7, \dots, \bar{1}/7\bar{1}/7, 00, 1/71/7, \dots, 6/76/7, 11$

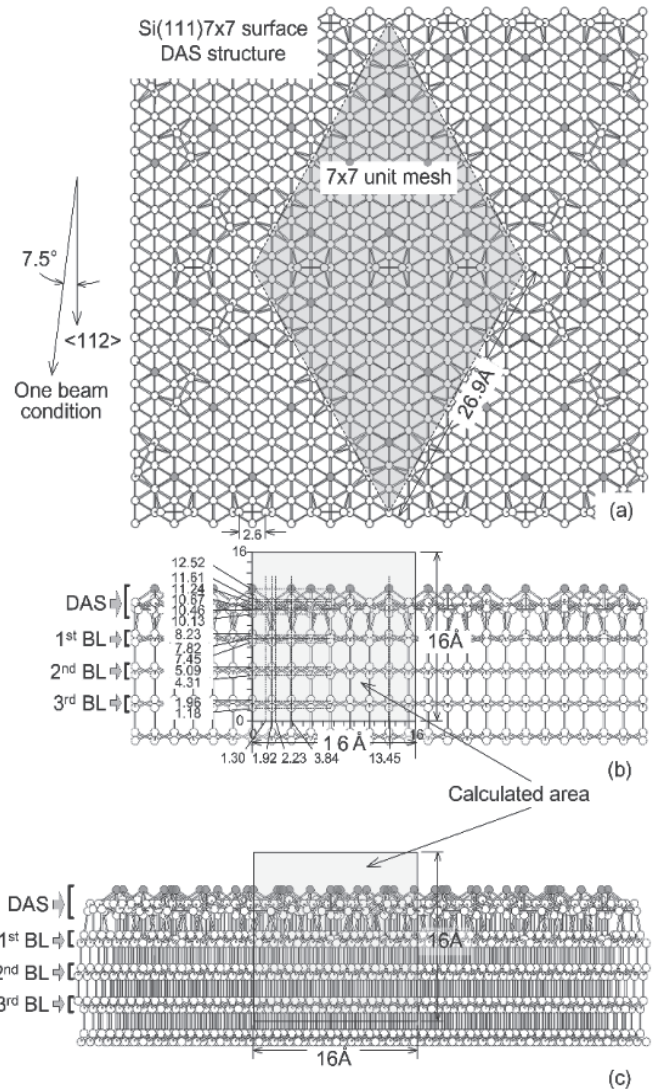


図7 DAS 表面構造モデル。(a)は平面図、(b)と(c)はそれぞれ<112>入射方位とそれから7.5°ずらした one-beam 入射方位の断面図。表面の塗りつぶされた丸は Si の吸着原子を示す。両入射方位に対して計算された波動場は16Å×16Åの正方形領域内である。

ロッド) を考慮し、one-beam 入射方位において 0 0 ロッドのみを考慮した。動力学的計算はマルチスライス法^{27, 28)}を用い、結晶ポテンシャルは Si の平均内部電位が 12V²⁹⁾となるように Doyle-Turner の値³⁰⁾に 86.3% の補正を施した。

波動場の計算領域は図 7 (b), (c)の断面構造に示す $16 \times 16 \text{ \AA}^2$ の正方形内部であり、そこには DAS 構造層から内部に向かって第 3 二重層までを含む。第 3 二重層と第 4 二重層の中間の深さ位置を原点と決めれば、最表面の吸着 Si 原子位置は 12.52 \AA である。

4.2.3 プラズモンの平均励起回数とロッキング曲線

視射角 θ に対する表面プラズモンの平均励起回数の理論値は 10keV の電子に対し、Lucas の式(4)で与えられる。ただしここでは補正係数 β を加えた。

$$\bar{n}_s = \beta \frac{e^2}{8\epsilon_0 \hbar v \sin \theta}$$

$$= 5.79 \times 10^{-2} \frac{\beta}{\sin \theta} \quad (4)$$

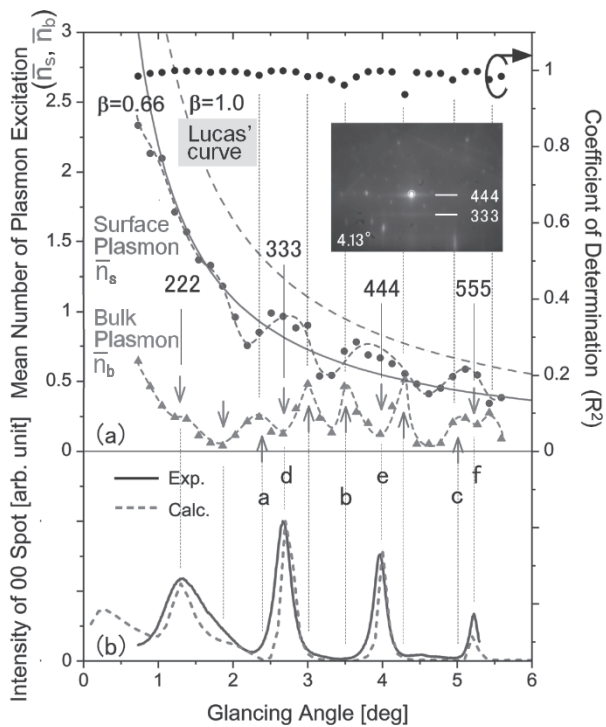


図 8 one-beam 入射方位における (a) 表面及びバルクプラズモンの平均励起回数 \bar{n}_s 、 \bar{n}_b の視射角依存性と (b) ロッキング曲線。ドットと三角印はそれぞれ \bar{n}_s 、 \bar{n}_b を示す。単調減少の破線は Lucas の理論曲線 ($\beta = 1$)、実線はそれに $\beta = 0.66$ の補正を行った。上部のドットは決定係数 R^2 で、その値は右軸に記す。(b) は鏡面反射強度のロッキング曲線であり、実線は実験結果、破線は計算結果。a-f の視射角における波動場計算結果は図 10 に示す。

ここで、 ϵ_0 、 \hbar 、 v 、 e はそれぞれ真空の誘電率、ディラック定数、電子の速度、素電荷を表す。

図 8 及び図 9 はそれぞれ one-beam 入射方位及び $\langle 112 \rangle$ 入射方位における (a) プラズモン平均励起回数と (b) ロッキング曲線を示す。ドットと三角印はそれぞれ表面プラズモンの平均励起回数 \bar{n}_s とバルクプラズモンの平均励起回数 \bar{n}_b を示す。 \bar{n}_s はいずれの入射方位においても視射角の増大とともに減衰する様相が見られるが、 \bar{n}_b はほぼ 0.5 以下の起伏のある値を示す。

\bar{n}_s の減衰は $1/\sin \theta$ に比例し、Lucas の理論³¹⁾に従うが、その理論式に補正を入れない (即ち、補正係数 $\beta = 1$) 場合は破線で示すように実験結果とずれが生じる。図 8(a) の one-beam 入射方位では $\beta = 0.66$ 、図 9(a) の $\langle 112 \rangle$ 入射方位では $\beta = 0.71$ とすると理論曲線はほぼ実験曲線と一致する。したがって、RHEED-EELS における表面プラズモンの平均励起回数 \bar{n}_s は Lucas の理論値の約 70% であることがわかった。

\bar{n}_s の更なる特徴として one-beam 入射方位では 333、444、555 等の Bragg 反射近傍で緩やかな増大が見られ

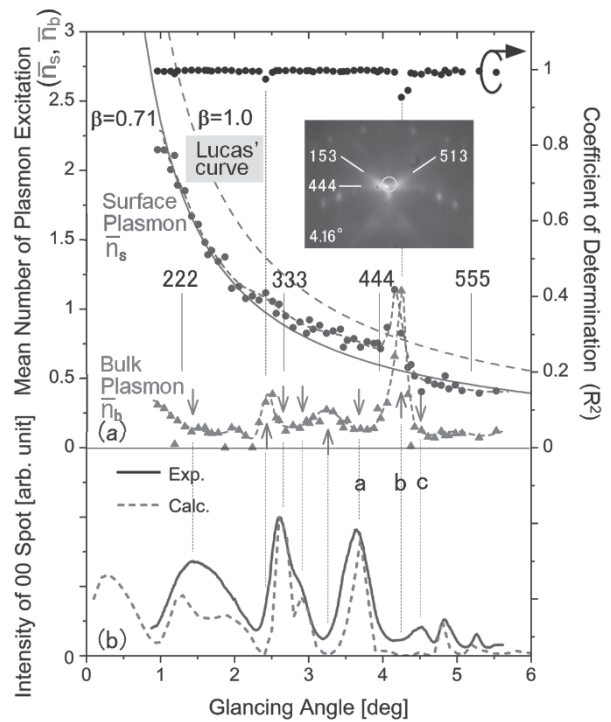


図 9 $\langle 112 \rangle$ 入射方位における (a) 表面及びバルクプラズモンの平均励起回数 \bar{n}_s 、 \bar{n}_b の視射角依存性と (b) ロッキング曲線。ドットと三角印はそれぞれ \bar{n}_s 、 \bar{n}_b を示す。単調減少の破線は Lucas の理論曲線 ($\beta = 1$)、実線はそれに $\beta = 0.71$ の補正を行った。上部のドットは決定係数 R^2 で、その値は右軸に記す。(b) は鏡面反射強度のロッキング曲線であり、実線は実験結果、破線は計算結果。a-c の視射角における波動場計算結果は図 11 に示す。

る。一方、 $\langle 112 \rangle$ 入射方位においても 333、444 の Bragg 反射付近で \bar{n}_s の緩やかな増大が見られ、それに加えて視射角 $\theta = 4.2^\circ$ で鋭いピークが現れた。この現象は過去に別の RHEED-EELS 測定システムを用いて計測した場合においても確認された現象である^{32, 33)}。この時の鏡面反射電子強度は図 9(b)に見られるように極めて弱く、また図 9(a)の挿絵 (RHEED 図形)に見られるように 4 4 4、5 1 3、1 5 3 の菊池線が交差する位置にある。即ち、 $\theta = 4.2^\circ$ は鏡面反射電子よりも菊池電子が検出領域に多く含まれる入射条件である。また、そこでは決定係数 R^2 の値が 1 より低下している。これは一連の表面プラズモンピーク群がポアソン分布するという想定自体に問題がある可能性がある。

バルクプラズモンの平均励起回数 \bar{n}_b は one-beam 入射方位において $\theta = 2.4^\circ$ 、 3.0° 、 3.5° 、 4.2° そして 5.0° (図 8 の上向き矢印) で増大するが、そこでは鏡面反射強度は減少する。そして下向き矢印で示すように $\theta = 1.3^\circ$ 、 1.9° 、 2.7° 、 4.0° そして 5.2° で \bar{n}_b は減少する

が、鏡面反射強度は Bragg 反射条件 ($\theta = 1.9^\circ$ は除くが) を満たして増大するといった相反する現象が見られる。一方、 $\langle 112 \rangle$ 入射方位では図 9(a)に示すように、 \bar{n}_b は \bar{n}_s と同様に $\theta = 4.2^\circ$ で特徴的なピークを示す。また、 \bar{n}_b は $\theta = 2.4^\circ$ と 3.2° で増大する時 (図 9 の上向き矢印)、鏡面反射強度は減少する。そして $\theta = 1.4^\circ$ 、 2.6° 、 2.9° 、 3.7° そして 4.5° では下向き矢印で示すように \bar{n}_b は減少し、その時の鏡面反射強度は増大するといった相反する現象は one-beam 入射方位と同様である。

4.2.4 結晶内の波動場

バルクプラズモン励起を考察するため、まず one-beam 入射方位における結晶内の入射電子波動場を計算した。図 10 は off-Bragg 条件の (a) $\theta = 2.4^\circ$ 、(b) $\theta = 3.5^\circ$ そして (c) $\theta = 5.0^\circ$ と on-Bragg 条件である (d) $\theta = 2.7^\circ$ 、(e) $\theta = 4.0^\circ$ そして (f) $\theta = 5.2^\circ$ の波動場の計算結果を示す。計算結果には結晶表面構造の断面図も薄く重ねて表示し、各図の左側の縦軸には太線で DAS 構

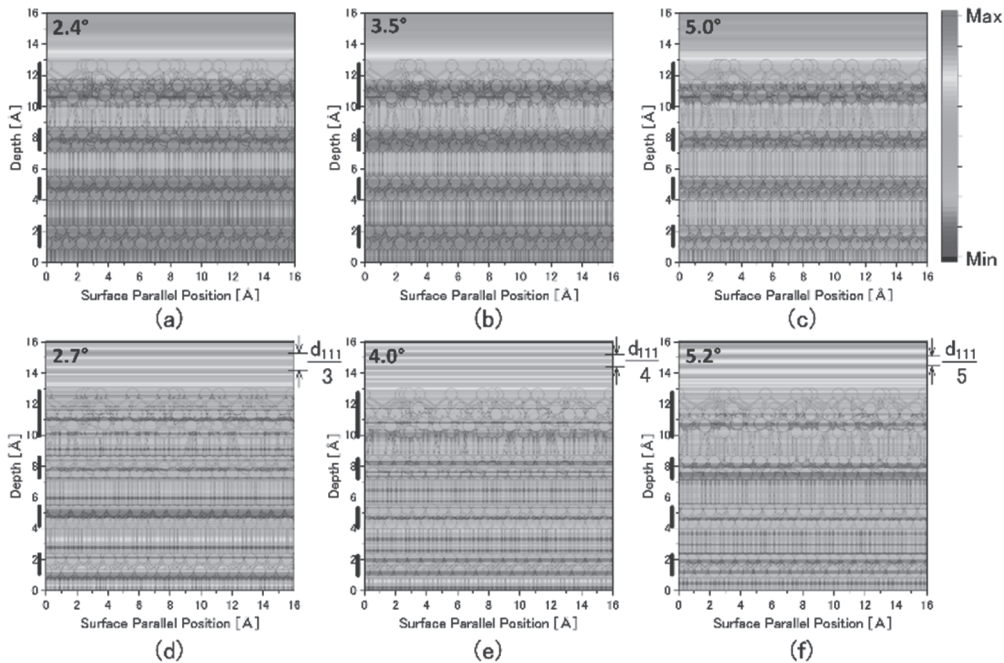


図 10 波動場の計算結果。(a)~(f)は図 8 の a~f の視射角に対応する。(a)~(c)は off-Bragg 条件、(d)~(f)は on-Bragg 条件。

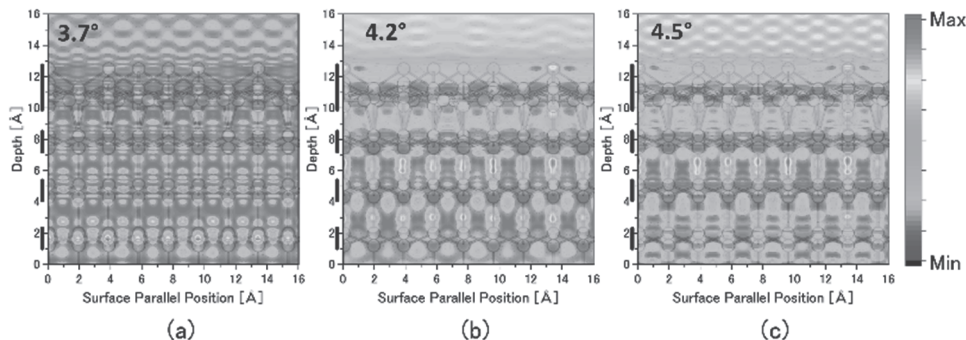


図 11 波動場の計算結果。(a)~(c)は図 9 の a~c の視射角に対応する。

造層と3つの二重層の深さ位置を示す。(a)~(f)は図8のa~fの視射角に相当する。off-Bragg条件(a)~(c)の波動場の特徴は互いに似ており、周期的な二重層と二重層を結ぶ垂直結合手上に電子密度が局在する。このような波動場の分布は垂直結合手を担う価電子のバルクプラズモン励起を増大させる。また二重層の原子上には波動場が乗らないことから、散乱は抑制されて入射電子は結晶内に深く侵入し、バルクプラズモン励起を増大させたものと考えられる。しかしながら、(d)~(f)のon-Bragg条件において真空中の波動場にはnnn Bragg反射による定在波が d_{111}/n の間隔で存在するものの、結晶内では層状構造の周期性はなく、原子層上にも波動場が乗っている。これにより原子散乱が増大し、入射電子のバルク侵入が抑制されてバルクプラズモン励起は減少したものと考えられる。

<112>入射方位における波動場の計算結果は、図11に示す。(a) $\theta=3.7^\circ$ 、(b) $\theta=4.2^\circ$ 、そして(c) $\theta=4.5^\circ$ の条件は図9のa~cにそれぞれ対応する。 $\theta=4.2^\circ$ はバルクプラズモンの平均励起回数 \bar{n}_b が鋭く増大する視射角であり、その時の波動場は図11(b)に示すように極めて整然と垂直結合手上に波動場が局在する状況であり、これが結晶内深くまで垂直結合手の価電子がバルクプラズモン励起を担ったものと考えられる。 $\theta=3.7^\circ$ の波動場ではそのような垂直結合手上の波動場の分布は見られず、二重原子層上にも波動場が乗っている。 $\theta=4.5^\circ$ の波動場では一見 $\theta=4.2^\circ$ の波動場分布と似ているが、結晶内の第3二重層付近から波動場が乱れていることがわかる。以上の結果から垂直結合手上の波動場の局在がバルクプラズモン励起を増大させたものと考えられる。しかしながら、one-beam入射方位のoff-Bragg条件の場合でもせいぜい $\bar{n}_b=0.5$ 程度であり、 \bar{n}_b が1を超えるような $\theta=4.2^\circ$ の鋭いピーク強度は弾性散乱理論に基づく波動場だけでは説明できず、非弾性散乱の菊池電子の影響が強いものと考えられる。

4.2.5 真空中の波動場

表面プラズモン励起を考えるためには表面近傍の真空中の入射電子や反射電子を考える必要がある。これらの電子にとって表面プラズモン励起可能な距離を相互作用距離と呼び、図12の t で示す。視射角 θ で入射し、反射する電子の相互作用距離内の行路長は $2t/\sin\theta$ で表されるが、それは表面プラズモンの平均自由行程 l に表面プラズモンの平均励起回数 \bar{n}_s をかけた値に等しい。即ち

$$l \cdot \bar{n}_s = 2t/\sin\theta \quad (5)$$

TanumaらのTPP-2M式³⁴⁾を用いて計算すれば $l=180\text{\AA}$ となり、 $\beta=0.7$ と置いて式(4)を用いれば $t=3.6\text{\AA}$

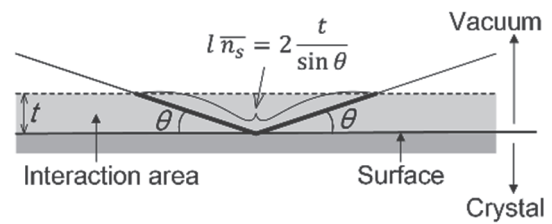


図12 相互作用距離 t 内の入射電子と反射電子の行路長(太線)

と見積もられる。

表面プラズモン励起可能な入射電子密度を見積もるため、表面から相互作用距離($=3.6\text{\AA}$)までの真空中の波動場強度を積分した結果を図13に示す。図13(a)と(b)はそれぞれone-beam入射方位と<112>入射方位の結果である。なお、T1からT4は積分範囲を相互作用距離($=3.6\text{\AA}$)に保ったまま、その位置を少しずつ表面内部にずらして計算した結果である。図13(c)に示すように、T1は積分の下限を吸着原子の中心位置とした場合、T2は吸着原子を含む積分範囲の場合、T3はDAS構造内の吸着原子と第1層を含む積分範囲の場合、そしてT4はDAS構造層全体を含む積分範囲の場合である。

図13(a)のone-beam入射方位では333, 444, 555等のBragg反射条件で波動場の積分強度の増大が見られ、Bragg条件下の \bar{n}_s の増大と関連することがわかった。即ち、表面プラズモン励起の増大は副表面を含む真空中の強い定在波状の波動場の形成に関わっていると考えられる。その傾向はT1よりもT3(或いはT4)の方が顕著であることから、DAS構造層の波動場が真空中よりも強く表面プラズモン励起に関わっているものと考えられる。

図13(b)の<112>入射方位においては矢印A($\theta=3.7^\circ$)と矢印C($\theta=4.8^\circ$)の位置で強度増大が見られる。矢印Aの位置は111及び $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ の両サイドビームの出射する入射視射角(3.64°)に相当し、矢印Cの位置は624と264の回折条件を満たす入射視射角(4.76°)に相当し、これら2つのピーク位置で図9(b)のロッキング曲線にピークが現れ、また図9(a)の表面プラズモン励起にわずかな増大が見られる。しかしながら、 $\theta=4.2^\circ$ の矢印Bでは波動場の積分強度には増大が見られないことから、図9(a)の表面プラズモンの異常励起が現れる $\theta=4.2^\circ$ のピークは真空中の波動場では説明できないことがわかった。

4.2.6 まとめ

・表面プラズモンの平均励起回数 \bar{n}_s の視射角依存性はLucasの理論曲線と同様に $1/\sin\theta$ に比例するが、その値は約70%であることが見いだされた。また、その値を基に表面プラズモン励起の相互作用距離は表面か

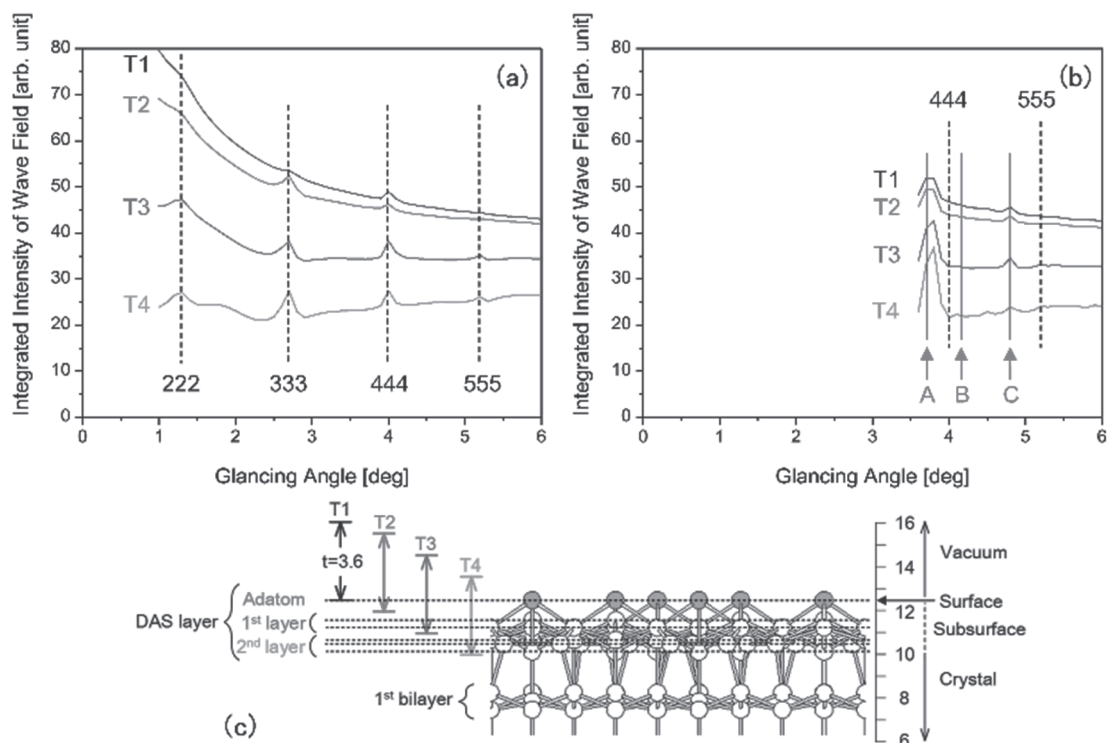


図 13 (a)と(b)はそれぞれ one-beam 入射方位と<112>入射方位における波動場の積分強度の視射角依存性。(c)は積分範囲 $t = 3.6 \text{ \AA}$ を維持したまま T1 から T4 までずらした位置を示す。ここで、DAS 構造層は吸着原子、第 1 層、第 2 層から成る。

ら真空に向かって 3.6 \AA であることがわかった。

- ・ one-beam 入射方位において、表面プラズモン励起は Bragg 反射条件下で緩やかな増大を示し、それは相互作用距離内の強い定在波状の波動場と相関する。

- ・ バルクプラズモンの平均励起回数 \bar{n}_b は視射角変化に対して 0.5 以下で増減し、それは鏡面反射強度と相反する振舞いを示す。

- ・ バルクプラズモン励起が増大する off-Bragg 条件下で、結晶内の波動場は Si の二重層と二重層を結ぶ垂直結合手の上に局在する。その時、入射電子の侵入距離は増大し、垂直結合手を形成する価電子がバルクプラズモン励起に寄与したと考えられる。反対にバルクプラズモン励起が抑制される Bragg 条件下では、結晶内波動場は二重層の上にも乗ることにより、原子による散乱を促し、入射電子の侵入は抑制されたと考えられる。

- ・ <112>入射方位において、視射角 4.2° で表面とバルクのプラズモンの平均励起回数が異常増大することが確認された。この時、鏡面反射強度は極めて弱いため、その異常増大は検出領域内に含まれる菊池電子によるものと考えられる。バルクプラズモン励起の増大はある程度波動場で説明できるが、表面プラズモン励起の増大は波動場では説明できない。菊池電子に対するプラズモン励起の新しい理論展開が今後の課題である。

4.3 Ag 薄膜上の Ge 2次元膜に対する RHEED-EELS スペクトル

4.3.1 加熱処理に対する表面組成

本試料は Ge(111)基板表面に Ag 薄膜を約 30nm 形成し、薄膜表面をスパッタ・アニールで平坦後、約 500°C の加熱処理により基板の Ge 原子が表面に析出してゲルマネンを形成したものである³⁵⁾。しかしながら、表面には多種コンタミ元素が存在していた。本実験装置には図 1 に示すようにエネルギー分析器 (CMA) が設置されているためオージェ分光法で確認したところ、本来の Ag と Ge 以外にコンタミ元素として C、O、S、Cl、N のオージェピークが確認された。これらは Ag 薄膜の作成途上で付着したものか、大気中搬送で付着したものか不明である。

そこで、加熱処理を行うことで表面に付着したコンタミ元素の脱離を試みた結果を図 14 に示す。加熱方法として直接 Ge 基板に通電加熱する方法では Ag 薄膜にダメージを与える可能性があるため、Ge(111)基板の下に Ta 箔を敷きそこに通電して加熱し、試料表面温度は放射温度計で確認した。各温度の加熱温度は 1 分間とし、慎重に加熱温度を上昇させた。オージェ強度は微分スペクトルの peak to peak 強度として処理し、図 14 では Ag のオージェ強度で規格化した。図から Cl は 570°C で脱離し、S は 600°C でほぼ脱離した。その後、O は

600°C付近で急激に脱離が始まり、630°C付近ではほぼ消失した。CもOと同様に600°C付近で急激に脱離が始まるものの650°C付近でも強度は2/3程度に留まっている。GeもCと同様な変化を示しており、GeCの存在が示唆される。700°C付近でもGeのオージェ強度は存在しており、これはGeがAg薄膜表面上に偏析したものであると思われる。念のため、このような加熱処理した後の試料表面をSEM観察したところ、Ag薄膜の溶融や脱離、島形態化などの変化は認められず、依然として平坦であった。650°Cから700°Cに向かってGeの強度が少し増加していることは更なるGeの表面析出が考えられる。なお、Nは高温加熱により減少してゆく傾向があるが、700°C付近でも弱いながら残存しており、Ag薄膜形成時に膜内に取り込まれた可能性がある。

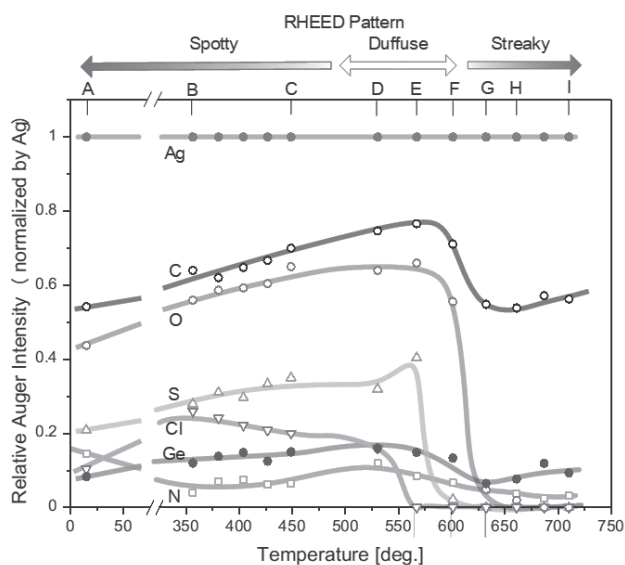


図14 Ag薄膜上の表面偏析Ge試料の熱処理過程に対するオージェ強度変化

4.3.2 加熱処理に対する表面構造

このような熱処理過程の中で表面の形態や結晶性を評価するためRHEED観察を行ったので図15に示す。記号A(室温)からI(710°Cの加熱)は図14に記載する各熱処理温度に対応している。これらのRHEED図形はAg(111)薄膜に対し<110>入射方位で10keVの入射電子を0.85°の低視射角で観察したものである。未処理表面のAでは少し配向性を乱したAgの微結晶が存在する。D-Fではディフューズとなり、G,Iになると鏡面反射斑点はストリーク状になることから、表面は原子レベルでかなり平坦化したように考えられる。視射角を上げると、Agのサイドビームが現れAg(111)薄膜の結晶性はよいことがわかった。その薄膜表面上にはオージェ分析からGeが存在していることが確認された。しかしながら、ゲルマネン結晶を反映する回折斑点が見られないことから、二次元的にGeは配置してい

るものの、Cと結合しているためか結晶性を失っている可能性が高いと思われる。

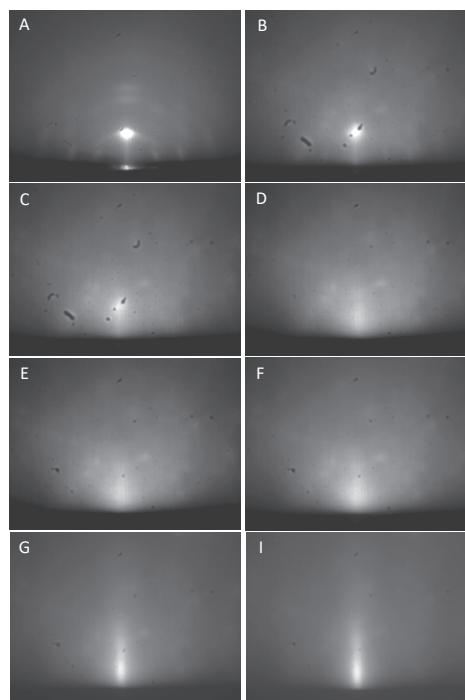


図15 Ag薄膜上の表面偏析Ge試料の熱処理過程に対するRHEED図形変化

4.3.3 加熱処理に対するRHEED-EELSスペクトル

このように加熱処理した試料表面は組成変化(コンタミの脱離)と構造変化が観測された。同時に各加熱処理に対して詳細なRHEED-EELS測定を行ったので図16に示す。記号A(室温)からH(660°Cの加熱)は図14に記載する熱処理温度に対応している。全体として弾性散乱ピークの半値幅は図6に示すSi(111)7×7表面の場合(約10eV)と比べて図16では約15eVと広がっている。興味深い点は、AからHに向かって表面の清浄化と平坦化が進むにつれて非弾性散乱成分の強度が一様に増加してゆく点である。価電子密度から計算されるバルク及び表面のプラズモンエネルギーはAgに対してそれぞれ7.3eVと5.2eVであり、Geに対してそれぞれ15.5eVと10.9eVである。Siに対してはそれぞれ16.5eVと11.7eVであり、Siに比べればAgのプラズモンエネルギーは特に小さい。Ag薄膜上に析出したGeはせいぜい1-2原子層程度と考えられるため、GeよりはAg薄膜によるプラズモンロスが支配的と考えられる。しかしながらAgのプラズモンエネルギーは小さいため、弾性散乱ピークに重なれば、ピーク分解が困難になる。それが弾性散乱ピークの幅を広め、さらに弾性散乱ピーク位置から起伏のない非弾性散乱強度が尾を引く形状となったものと考えられる。また、AからHに向かって表面の清浄化と平坦化が進み、高次のプラズ

モン励起が増大するためか（平均励起確率の増大）、ロスエネルギーに沿った一連の非弾性散乱成分が一様に増大した可能性があると思われる。この結果はAg薄膜の清浄性、結晶性、平坦性が大きく関与するものと考えられる。

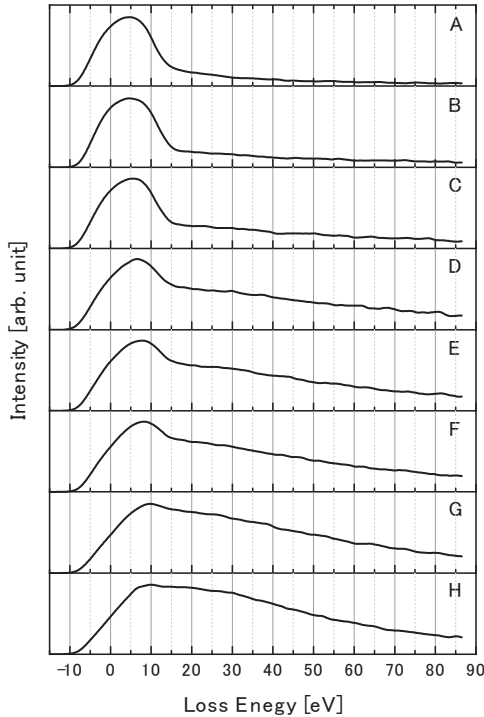


図 16 Ag 薄膜上の表面偏析 Ge 試料の熱処理過程に対する RHEED-EELS

4.3.4 まとめ

今回、残念ながら良質なゲルマネン結晶の形成に至らなかったため、その2次元結晶がEELSに与える影響についての知見は得られなかった。しかしながら、Ge(111)基板上のAg薄膜試料を加熱処理したところ、Geの表面析出を確認した。また、加熱温度の上昇に伴い、コンタミの脱離及び表面の平坦化が進行するとともにEELSスペクトルには系統的变化、即ち、非弾性散乱強度が尾を引く大変興味深い現象が観測された。この特徴的变化は何に起因するのかも含め、今後の更なる研究が望まれる。

謝辞

本研究はJSPS科研費19K05277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) Y. Horio, Y. Takakuwa, S. Ogawa and K. Abe, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **14**, 92 (2016).
 8) Y. Horio, R. Yamazaki, J. Yuhara, Y. Takakuwa and M. Yoshimura, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **16**, 88 (2018).
 9) Y. Horio, Y. Hashimoto, K. Shiba and A. Ichimiya, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 5869 (1995).
 10) Y. Horio, Y. Hashimoto and A. Ichimiya, *Appl. Surf. Sci.* **100/101**, 292 (1996).
 11) Y. Horio, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 3559 (1996).
 12) Y. Horio, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L736 (2002).
 13) Y. Horio, *Hyomen Kagaku*, **24**, 145 (2003) (in Japanese).
 14) H. Nakahara, T. Hishida and A. Ichimiya, *Appl. Surf. Sci.* **212/213**, 157 (2003).
 15) Y. Horio, H. Nakahara, J. Yuhara and Y. Takakuwa, *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **18**, 139 (2020).
 16) T. Takahashi, S. Nakatani, N. Okamoto, T. Ishikawa, S. Kikuta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L753 (1988).
 17) T. Takahashi, H. Tajiri, K. Sumitani, K. Akimoto, H. Sugiyama, X. Zhang, and H. Kawata, *Surf. Rev. Lett.* **10**, 519 (2003).
 18) H. Aizawa, M. Tsukada, N. Sato, and S. Hasegawa, *Surf. Sci.* **429**, L509 (1999).
 19) I. Matsuda, H. Morikawa, C. Liu, S. Ohuchi, S. Hasegawa, T. Okuda, T. Kinoshita, C. Ottaviani, A. Cricenti, M. D'angelo, et al., *Phys. Rev. B* **68**, 085407 (2003).
 20) K. Kakitani, A. Yoshimori, H. Aizawa, and M. Tsukada, *Surf. Sci.* **493**, 200 (2001).
 21) H. Nakahara, T. Oya, Y. Saito and A. Ichimiya, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **4**, 414 (2006).
 22) Y. Horio, H. Nakahara, J. Yuhara, Y. Takakuwa, *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **20**, 76 (2022).
 23) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi, *Surf. Sci.* **164**, 367 (1985).
 24) Y. Horio and A. Ichimiya, *Surf. Sci.* **219**, 128 (1989).
 25) Y. Horio and A. Ichimiya, *Surf. Sci.* **348**, 344 (1996).
 26) Y. Horio, *Phys. Rev. B* **57**, 4736 (1998).
 27) A. Ichimiya, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, 176 (1983).
 28) A. Ichimiya and P. I. Cohen, *Reflection High Energy Electron Diffraction* (Cambridge University Press, Cambridge, 2004).
 29) Y. Horio and A. Ichimiya, *Surf. Sci.* **133**, 393 (1983).
 30) P. A. Doyle and P. S. Turner, *Acta Crystallogr. A* **24**, 390 (1968).
 31) A. A. Lucas and M. Šunjić, *Phys. Rev. Lett.* **26** (1971) 229.
 32) Y. Horio, in; *Development of diffracted electron spectroscopy in*

RHEED and its application to structural and morphological study on crystal surface, Research Report of KAKEN (11650034), 2001.

- 33) T. Hara, *Plasmon energy loss in RHEED*, Master's thesis, Daido University, 2002.
- 34) S. Tanuma, C.J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **21**, 165 (1994).
- 35) J. Yuhara, H. Shimazu, K. Ito, A. Ohta, M. Araidai, M. Kurosawa, M. Nakatake, and G. Le Lay, *ACS Nano* **12**, 11632 (2018).