

表面 X 線回折の最近の動向と位相問題

田尻寛男 高輝度光科学研究センター 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
高橋敏男 東京大学物性研究所 〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

要旨 表面 X 線回折は、放射光の利用と共に本格化し、現在では信頼のおける表面構造解析手法として、その活躍の場を広げてきた。超高真空装置と表面回折計を用いた定量測定法が確立された今、新手法による表面 X 回折測定の高効率化の気運が高まっている。すなわち、高効率、高精度化である。他方、表面 X 線回折における結晶学的直接法の進展も注目される。このような測定法、解析法の両側面の状況を概観し、今後の X 線回折による表面構造解析の展望について述べる。

1. はじめに

普段、我々が接するものは有限の大きさを持ち、たとえば机を思い浮かべればわかるように、物には表面が必ず存在する。同様に、原子が周期的に並んでいる結晶にも表面があり、そこでは結晶のもつ三次元の周期性の内、深さ方向の周期性が失われることになる。このような結晶表面の原子は、結晶内部の原子とは著しく環境が異なるため一般にエネルギー的に不安定で、結晶内とは違った原子配列をとって安定化する。

表面構造は多種多様であり、実際、シリコン結晶表面に限ってみても、吸着相を含めると規則性を保った表面相は低指数面だけで三百種以上が知られているし¹⁾、実験により決定された千四百近い表面構造をデータベース²⁾から参照できる。原子配列の違いは電子状態の違いと端的に結びついているから、表面では結晶内部とは異なる固有の物性が現れる。それゆえ、目的に適う表面新物質を作製したり、触媒作用³⁾といった表面機能を理解する上で、その原子配列を知ることがまず出発点となる。

表面の原子配列を調べる手法は多種存在し、長距離秩序の平均構造を知るには電子線回折、表面 X 線回折や X 線定在波などが利用され、局所構造を知るには光電子回折、イオン散乱、表面 X 線吸収微細構造、走査プローブ顕微鏡、電子顕微鏡を利用する方法が代表的である⁴⁾。

この中でも回折法は、結晶構造解析の場合と同様、決定される原子配列の信頼性が高く、1927年の Davission-Germer の電子の波動性に関する実験⁵⁾に端を発する低速電子線回折は、今日においても表面構造決定の牽引役である。X 線と物質との間の相互作用は小さく、散乱に関わる表面の原子数も結晶のそれに比べ圧倒的に少ないため、大強度光源である放射光が利用可能となった1980年代から表面構造解析に表面 X 線回折^{6,7)}が利用されるようになった。

Marra ら⁸⁾は、1979年、Al/GaAs 界面からの X 線回折実験を行い、X 線を試料表面すれすれに入射し、すれすれに出射してくる回折 X 線を測定する微小角入射配置をとれば表面・界面感度が得られることを示した。これは、X 線の全反射臨界角付近の入射角では、その侵入深さが数十 nm 程度に抑えられ結晶内部からの散乱が低減されるためである。続いて、1981年には Eisenberger ら⁹⁾が、Ge (001)- 2×1^{10} について、同様の実験配置で超高真空 (ultra-high vacuum: UHV) 装置と放射光を用いた表面 X 線回折実験を行っている。1986年には、Robinson¹¹⁾が、表面で結晶の周期性が切断されることに由来して表面垂直方向に X 線回折強度分布をもつ、いわゆる CTR (crystal truncation rod) 散乱が観測されることを報告している。CTR 散乱も表面感度があり、これら二種の回折・散乱測定が表面 X 線回折の基本である。

近年では、表面 X 線回折の高効率測定、高精度測定に向けた実験技法の進展が注目される。歴史的には、微弱な表面 X 線回折強度の定量的な測定法を確立すべく、ポイント検出器を用いた回折計法によるロッキングカーブ測定が主に行われてきた。表面 X 線回折は一回散乱により記述できるため解析が簡便であり、一般に多重散乱を考慮する必要のある電子線回折と対照的である。そのため、他の表面解析手法に比べ原子配列の決定精度は一桁以上高く、今日では、非常に信頼性の高い表面構造解析手法である、と認識されている。一方、結果的に多くの時間を消費する測定になりがちであり、測定時間の短縮と、高精度測定を両立する測定法の開発が進められている。

ところで、結晶中の電子密度は回折 X 線の複素振幅と Fourier 変換で結ばれている。しかし、X 線の振動数は非常に高いためこの波動場を直接観測することはできないから、一般に位相が失われた回折強度のみが観測される。いわゆる位相問題である。したがって、観測値から逆 Fouri-

er 変換によってただちに電子密度を求めることはできない。三次元の周期構造，すなわち結晶の場合には，位相問題に対処する強力な方法として，回折強度間の相関から位相情報を引き出す結晶学的直接法¹²⁻¹⁵⁾が知られている。

しかし，表面 X 線回折では 4 節で詳述する問題のため，伝統的な結晶学的直接法が適用できず，解析の簡便さを利点としつつも，新しい物性の発現が期待される複雑な表面の構造解析には難があった。1990年代になって，表面 X 線回折における位相問題を解決するための有効手段が報告されるようになり，また，回折強度から直接，表面原子像を得るための新たな解析手法の研究も活発である。

この解説では，表面 X 線回折による表面構造決定について，従来の測定法，解析法を概観した後，測定の高精度，高効率化，および表面 X 線回折における位相問題への取り組みについて紹介する。

2. 表面 X 線回折

結晶をある結晶面で切断した場合，結晶構造が保たれたままの理想表面は一般に不安定で，表面原子配列の再構成や格子緩和を生じてより全エネルギーが低く安定な構造をとる。あるいは，原子吸着によっても同様に表面再構成を起す。その結果として多くの場合，結晶内部に比べ対称性の低い面内周期性を有する長周期構造を形成する。深さ方向には，数原子層程度にわたって結晶の周期性が失われている。

したがって，表面長周期構造を考えた場合，その回折条件は二次元格子による回折条件として与えられる。すなわち，散乱ベクトル $\mathbf{K} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ と逆格子ベクトル $\mathbf{G}_{hk}(l) = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ を用いて，

$$\mathbf{K} = \mathbf{G}_{hk}(l), \quad (1)$$

である。ここで， h, k は整数又は分数， l は任意の実数値をとる。 $\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f$ は，それぞれ入射波，反射波の波数ベクトル（大きさは X 線波長の逆数）， $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ は，表面の 1×1 基本格子に対する基本逆格子ベクトルであり， $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ は面内方向， \mathbf{b}_3 は表面に垂直な方向にとってある。Ewald の作図では，回折条件は表面垂直方向に伸びた逆格子ロッドと Ewald 球の交点で満たされることになる（Fig. 1(a) 参照）。

散乱過程が一回散乱で記述される運動学的回折理論では，結晶構造因子 $F(\mathbf{K})$ は，単位胞内の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ と Fourier 変換で結ばれている。

$$F(\mathbf{K}) = \int_{\text{cell}} \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (2)$$

ここで， \mathbf{r} は単位胞内での位置ベクトルである。

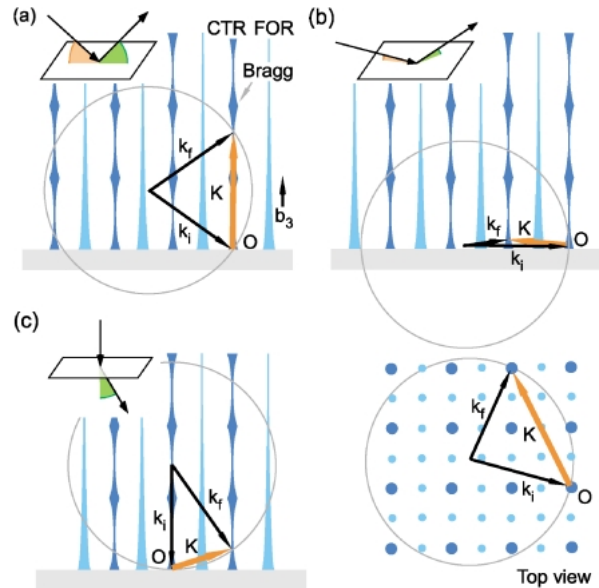


Fig. 1 Reflection geometry for (a) out-of-plane, and (b) in-plane surface X-ray diffraction. (c) Transmission geometry for more time-effective and precise data acquisition. Gray circles denote Ewald spheres. Diffraction conditions are satisfied where either crystal truncation rods (CTRs) or fractional-order rods (FORs) intersect the Ewald sphere.

逆格子ロッドには， h, k が共に整数である整数次ロッドと h, k の少なくとも一方が分数である分数次ロッドがある。整数次ロッドは CTR のことであり，ロッドに沿った回折強度には表面層だけでなく，深さ方向の周期性が表面の存在によって途切れた結晶からの散乱も寄与する。分数次ロッドは，表面再構成によって面内周期性が変化し，単位胞が大きくなった表面長周期構造によって生じる。CTR 散乱強度 $I_{\text{CTR}}(l)$ は，比例定数を無視すれば，

$$I_{\text{CTR}}(l) = \left| \sum_{n=-\infty}^0 F_{hk}^B(l) e^{2\pi i n l} + F_{hk}^S(l) \right|^2, \\ = \left| \frac{F_{hk}^B(l)}{1 - e^{-2\pi i l}} + F_{hk}^S(l) \right|^2, \quad (3)$$

と表わされる。ここで， $F_{hk}^B(l), F_{hk}^S(l)$ はそれぞれ結晶内部および表面層の結晶構造因子である。結晶の寄与は，表面から結晶内部に向かう半無限個の単位胞からの散乱を足し合わせたものになっている。 l が整数の場合は結晶の Bragg 反射に対応し，(3)式の右辺は発散する。したがって，結晶の Bragg 点近傍では多重散乱を取り入れた動力学的回折理論による取り扱いが必要になるが，結晶の Bragg 幅に比べ十分に Bragg 点から外れると，動力学的回折理論においても(3)式と同一の結果が得られる¹⁶⁾。表面 X 線回折では，通常，この条件は満たされている。Bragg 点からずれると CTR 散乱に対する結晶の寄与と表面の寄与が同程度になり，Fig. 2 のように表面構造に敏感な強度分布を与える。この CTR 散乱の特徴を利用して，

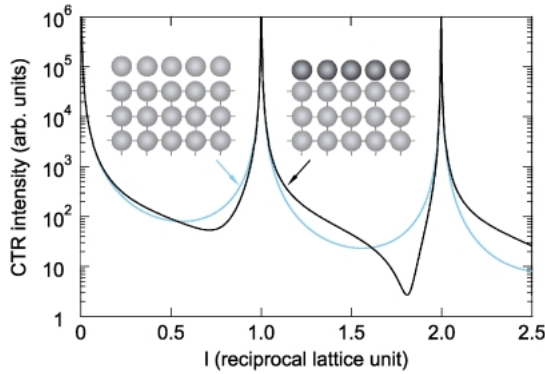


Fig. 2 Calculated intensity of crystal truncation rod (CTR) scattering from a simple cubic crystal with a surface. Blue curve is CTR intensity from an ideal crystal that surface atoms are in the same positions as they would be in the bulk. Solid curve shows CTR intensity from a crystal in which the top layer is relaxed inward by 7%. The results demonstrate that CTR is sensitive to a surface structure.

表面原子の結晶との位置関係，主に深さ方向の表面原子の位置を知ることができる。

分数次ロッドに沿った散乱強度 I_{FOR} には，表面層の原子のみが寄与し，

$$I_{\text{FOR}}(l) = |F_{hk}^S(l)|^2, \quad (4)$$

となる。 $I_{\text{FOR}}(l)$ は，熱振動等により l が増加するに従い減衰してしまうので，ロッドの根元付近 ($l=0.1$ 程度) が主に測定される。したがって，散乱ベクトルは表面にほぼ平行になり，散乱強度から表面面内構造についての情報を得ることができる。このような測定を行うために，**Fig. 1 (b)**のように試料表面すれすれに X 線を入射し，すれすれに出射した回折線を測定する微小角入射配置がとられる。例として，**Fig. 3** に微小角入射配置で測定された Si(111)- 7×7 からの面内回折強度を示す。

表面 X 線回折では，測定した CTR 散乱と面内回折強度を再現する妥当な構造モデルを Patterson 法や試行錯誤法で見つけ出し，最小自乗法によって精密化することで表面の原子配列が決定される⁶⁾。

また，試料は通常，汚染を避けるために圧力が 1×10^{-8} Pa 程度以下の UHV 環境におかれる。表面 X 線回折装置は，UHV 槽と回折計の組み合わせからなり，6 軸回折計¹⁷⁾や S4+D2 回折計¹⁸⁾ (S4 は試料軸に 4 軸，D2 は検出器軸に 2 軸を割り当てるという意味) が標準的な表面 X 線回折計として用いられている。良く知られた最小自乗法による表面構造解析プログラムとして，ROD¹⁹⁾がある。

3. 測定法の進展

3.1 従来法とその限界

表面 X 線回折は，光源として第三世代放射光が利用可

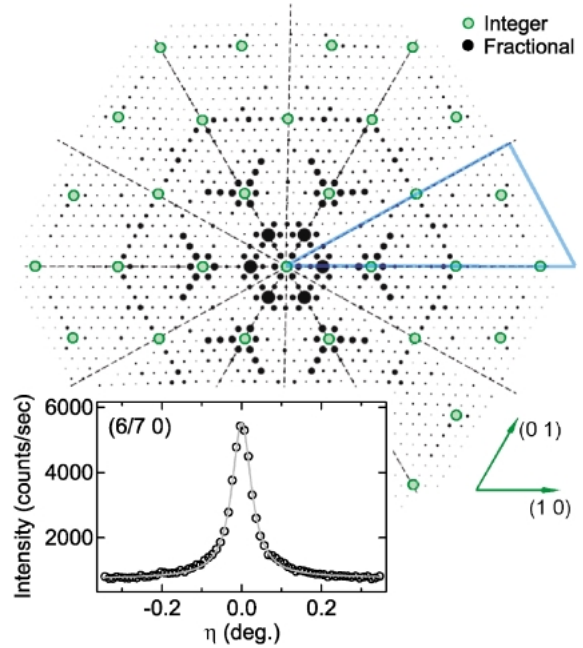


Fig. 3 Intensity map of in-plane diffraction from a Si(111)- 7×7 . Fractional-order reflections are indicated by solid circles of which area are proportional to the related structure factors. Green circles denote integer-order reflections. An irreducible area in symmetry is represented by blue lines. The inset shows a typical rocking curve of the (6/7 0) in-plane reflection obtained in grazing incidence geometry. X-ray energy used was 15 keV.

能となったこと，自由度が最適化された表面 X 線回折装置，定量的解析方法も整備されたことによって軽元素を含む結晶表面構造を高い精度で決定できる手法として広く認知されている。加えて，非破壊であること，X 線の侵入深さが深いことを利用して固体界面，気体雰囲気や溶液中の表面等，様々な環境での観察が可能であることも表面 X 線回折の利点である。

しかし，電子線回折や電子顕微鏡といった電子線を線源とするより簡便な測定法に比べて，測定時間を要し利便性で劣っている。さらに，高い測定精度という利点も，厳しい眼を向けると，表面電子密度を議論できる程度まで十分な精度を得ることは容易ではない。この状況は，微小角入射配置による面内回折強度測定で顕著である。一方で，表面 X 線回折による表面熱振動の非調和解析²⁰⁾や電子密度解析²¹⁾も散見され，より広範な元素に着目した精密解析を行うための高精度回折データ取得の気運は今後高まっていくであろうと思われる。

歴史的には，表面 X 線回折では回折計試料軸の一軸を回転させながら回折ピークを測定するロッキングカーブ測定が主に行われてきた (**Fig. 3** 参照)。表面の原子数が結晶内部に存在する原子数に比べ圧倒的に少なく (原子数にして $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 程度)，結晶からの散乱と表面からの微弱な信号を分離して検出する必要があったからである。ロッキ

ングカーブ測定は定量性も十分吟味されており²²⁾, 表面 X 線回折による構造決定の信頼性を高めるのに一役買っている。

以上の理由から, 測定に時間がかかる点についてはこれまで目を伏せていた。しかし, 一, 二日程度の測定時間は必要であり, その間表面を汚染させずに保持できる, あるいは化学的に不活性な表面に測定対象が限定されることも多い。したがって, より精度の高い測定を行うこと, より短時間で効率の良い測定を行うこと, この二点が, 表面 X 線回折の実用範囲を広げるための基本方針だといえる。そこで, 定量性, 効率性の観点から最近の実験技法の進展について述べる。

ロッキングカーブ測定では, 結晶の Bragg 反射の場合と異なり, Fig. 1(a)のように逆格子ロッドと Ewald 球は常に交差するので, 検出器前にスリットを置き, 試料を回転することで逆格子ロッドの一部分からの積分回折強度 $I_{\text{integ}}(\mathbf{K})$ を得る。装置の分解能を考慮した次の補正式²²⁾により, ロッキングカーブ測定による積分回折強度から結晶構造因子の絶対値に比例する量が求められる。

$$I_{\text{integ}}(\mathbf{K}) \propto |F(\mathbf{K})|^2 PLC_{\text{rod}} C_{\text{area}} C_{\text{det}} C_{\text{beam}}. \quad (5)$$

P は偏光因子補正項, L は Lorentz 因子補正項, C_{rod} は逆格子ロッドの積分領域補正項, C_{area} は X 線照射領域補正項, C_{det} は検出器の受け入れ角補正項, C_{beam} は入射 X 線の強度分布による補正項である。ロッキングカーブ測定は, 微小角入射配置での定量測定に有効である。一方で, 逆格子ロッドの l 成分が大きな高角入射あるいは高角出射の実験配置では, 常に回折条件が満たされることを利用し, 試料をロッキングさせない静止モードのほうが測定精度は高くなる²²⁻²⁴⁾。また, 静止モードは測定時間の短縮に有効である。このような測定法としては, 一次元検出器を使った先駆的な研究がある²⁵⁾。近年は検出器の進歩にとともに, 例えば, 放射光施設 Swiss Light Source では, 一光子計測が可能な二次元検出器であるピクセル検出器²⁶⁾を使用し, 静止モードによる測定で, SrTiO₃ 表面からの 27本の CTR 散乱測定 (測定点は 1800 点以上) が約 10 時間で行われている²⁷⁾。

さらに, イメージングプレートや CCD (charge coupled device) カメラといった二次元検出器による回折スポットの同時測定の機運も増している。例えば, Hong ら²⁸⁾は, 反射高速電子線回折に似た配置で CCD カメラを使った時分割 X 線回折パターン測定を行い UHV 中の膜成長をその場観察しているし, Sakata ら²⁹⁾は, イメージングプレートを用いた大気中の迅速 X 線回折法として, 25 keV 程度の比較的高いエネルギーの入射 X 線を用いて, 微小角入射配置で Al₂O₃ (0001) 上の NiO 細線や Si (001) 界面の Bi 一次元鎖からの微弱なストリーク状あるいは円弧状の回折パターンを同時に多数, 観測している。

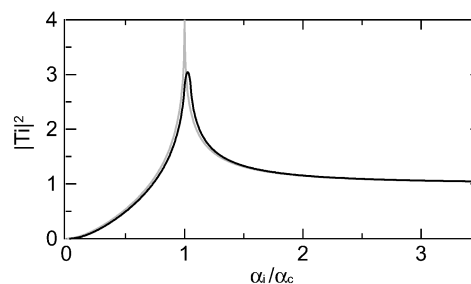


Fig. 4 Transmission coefficient $|T_i|^2$ versus incident angle α_i near the critical angle α_c . $T_i = 2\alpha_i / (\alpha_i - \alpha')$, where $\alpha'^2 = \alpha_c^2 - \alpha_c^2 \sin^2 \theta$. The gray and solid lines represent the curves ideal and folded by a rocking curve width of 0.05° on the assumption that the critical angle is 0.3° , respectively.

ところで, ポイント検出器を使ったロッキングカーブ測定による微小角入射配置での面内回折強度の測定誤差は, 6%程度³⁰⁾が最小のようである。二次元検出器による静止モード測定では, 実効的な入射 X 線の強度補正, 試料面での X 線照射領域補正を慎重に行った場合, 測定誤差が約 5%程度という結果が得られている²⁷⁾。CTR 散乱測定では, 測定誤差を比較的容易に小さくできるが, 微小角入射配置では, 面内回折強度の高精度測定に限度がある。(5)式では補正できない, 次に述べる系統誤差が含まれるからである。

X 線は臨界角 (0.1° 程度) 以下で物質表面に入射すると全反射を起こす。臨界角付近での入射, 出射条件, いわゆる微小角入射配置では, 光学的効果によって回折強度は, Fig. 4 に示す鏡面反射の透過率 $|T(\alpha_i)|^2 |T(\alpha_f)|^2$ にも比例する。ここで, α_i, α_f はそれぞれ, 入射波, 回折波の入射角, 出射角である。したがって, 入射角ともに臨界角で面内回折強度を測定するほうが原理的には感度が高く, 全反射条件下では X 線の侵入深さが数 nm 程度に抑えられるため結晶からの散乱を抑える効果もある。初期の実験^{8,9)}では, この表面敏感性が積極的に利用されたが, 入射角が光学的な表面方位の調整精度に影響されるため, 系統誤差を生じる原因にもなる。現在では, 定量性を保証するために臨界角より十分大きな入射角 (3 倍から 5 倍程度) で面内測定がなされることが多い。その場合, 散乱ベクトルに表面垂直成分 (l 成分) が少なからず含まれるので純粋な面内回折強度は得られず, 上記以外に無視できない系統誤差も生じる。

3.2 透過 X 線回折

我々は以上の状況を反省した結果, 実効的な測定時間を短縮し (高効率), 且つ測定精度の向上も見込める測定法として表面からの透過 X 線回折 (transmission X-ray diffraction: TXD) に注目している³¹⁾。草分けの研究として, 1991年にエネルギー分散型の表面 TXD の報告がある³²⁾。

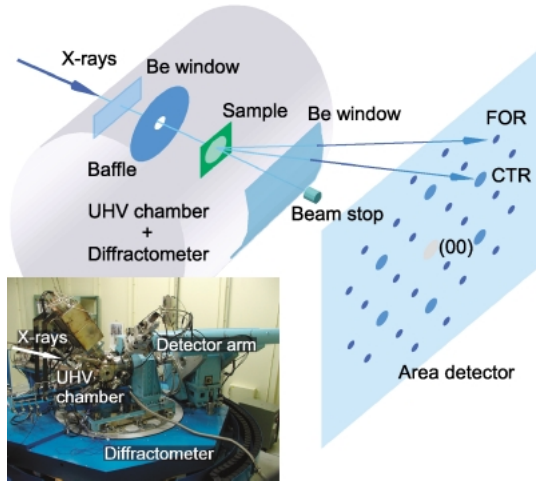


Fig. 5 Experimental setup of transmission X-ray diffraction for surface. The photograph (courtesy of Dr. O. Sakata) shows the ultra-high vacuum (UHV) chamber on the S4+D2 diffractometer at BL13XU, SPring8.

表面 TXD には大きく分けて三つの利点がある。一点目は、透過配置の場合も Ewald 球と多数の二次元逆格子ロッドが常に交点を結ぶため、どのような場合にも回折条件が満たされることである (Fig. 1(c) 参照)。したがって、写真法によりこれら多数の回折スポットを二次元検出器を使って回折パターンとして撮影すれば、効率よく回折強度を収集することができる。二点目は、X 線ビームを全て試料表面に照射できることである。反射配置、特に微小角入射配置では、試料がビームに完全に浴する状況になりビームの一部しか表面に照射できないため効率が悪かった。三点目は、逆格子ロッドの根元の回折強度、つまり純粋な ($l=0$ における) 二次元面内回折強度が測定可能であることである。このことによって、微小角入射配置での系統誤差の問題を解消することができる。

実験配置を Fig. 5 に示す。UHV 装置内の試料に X 線をほぼ垂直に入射し、回折パターンを二次元検出器で観測する。入射 X 線による Be 窓からの寄生散乱は、遮蔽板やビームストップによって除かれている。試料の方位調整は、CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) フラットパネル X 線検出器³³⁾で基板からの散乱および鏡面反射を観察しながら行っている。Fig. 6(a) に示すように、厚い結晶、例えば厚さ $400\ \mu\text{m}$ 程度の Si(111) ウェハからは、Si 結晶からの強い熱散漫散乱 (thermal diffuse scattering: TDS) が観測される。逆格子点近傍に広がった強い TDS は、低振動数の音響フォノンに由来する³⁴⁾。

一方、Fig. 6(b) のように、向こうが透けて見える程度まで中心部を薄膜化した、およそ $5\ \mu\text{m}$ 厚の Si(111) 基板を用いて表面 TXD 測定を行った結果を Fig. 6(c) に示す。試料表面は UHV 中でその場作製した Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30°-Ag である。この表面では、Si(111) 上の Ag 原子が一層からなる二次元のネットワーク構造を構成している。

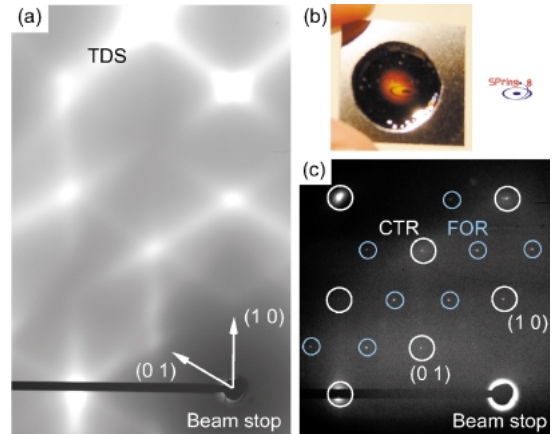


Fig. 6 (a) Thermal diffuse scattering (TDS) from a thick Si substrate. (b) Photograph of a thin Si sample $10 \times 10\ \text{mm}$ in size, and ca. $5\ \mu\text{m}$ thick in the center. The SPring-8 logo can be seen through the sample. (c) Transmission X-ray diffraction pattern from a Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30°-Ag with a thin Si substrate. Fractional-order rod (FOR) scatterings originating from the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ surface reconstruction are clearly observed in addition to crystal truncation rod (CTR) scatterings by suppression of TDS. X-ray energy used was 30 keV.

Si 結晶からのすじ状 TDS が低減され、Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30°-Ag 由来の分数次スポットが CTR 散乱である整数次スポットのまわりに六方格子状に撮影されているのが確認できる。イメージングプレートを使用した実験では、例えば Si(111)- 7×7 の場合、15 keV の入射 X 線を使い約 40 本の分数次ロッドからの回折スポットを同時に測定できている。この同時測定による高効率測定が表面 TXD の利点である。

使用する X 線のエネルギーについて言えば、Ewald 球が大きければ大きいほど、すなわち、X 線エネルギーが高ければ高いほど、回折条件を満たす逆格子ロッドの数は増え、測定可能な逆格子空間領域も増大していく。したがって、表面 TXD では、これまで表面 X 線回折には積極的に利用されていない 30 keV 以上の高エネルギー X 線も活用できる。

つぎに、測定精度の観点から見ると、表面 TXD では $l=0$ における構造因子を測定することができる。このことは、従来の微小角入射配置に比べ面内回折強度の測定精度を大きく向上させる。我々は、表面 TXD により Si(111)- 7×7 からの分数次ロッドの回折強度分布を $l=0$ 付近で測定し、従来法では生じてしまう系統誤差 (5% 程度) を解消できることを確認している³¹⁾。エネルギーが 10~30 keV の入射 X 線であれば、Fig. 1(c) のように垂直入射条件では前方散乱に近い低角の回折スポットの l 成分はほぼゼロであり、高角に向かうにしたがって l 成分が大きくなる。高角反射を $l=0$ で測定するには試料を少し傾け入射角を調整すればよく、また、ロッドに沿った散乱強度分布測定も効率的に行える。散乱角によって l 成分が変化する

るこの傾向は高エネルギー X 線を利用すれば低減される。さらに、透過配置では反射配置で問題となる試料方位の調整精度の影響を避けることができる。したがって、測定誤差数%程度まで面内回折強度の精度向上が見込め、今後、表面垂直方向に投影された二次元の表面電子密度について議論できるようになると考えている。

透過配置は反射配置に比べ広い作業領域を確保できる。それゆえ、仕掛けが大掛かりになりがちな温度、圧力、磁場等外場条件を変える装置を表面 X 線回折装置に組み込むのに都合がよく、外場誘起表面現象を調べるのに適している。また、マイクロビームとの相性もよく、集光素子と組み合わせてビーム径を絞れば表面の単分域観察も視野に入る。

他方、X 線回折による表面物性の新たな研究手段として TDS 測定があげられる。格子熱振動による散乱である TDS は、結晶構造解析では取り除かれるべき余分なバックグラウンドと考えられることが多いものの、フォノンの分散関係を知る上で価値ある情報を含んでいる。TDS の歴史は古いが³⁵⁾、近年、第三世代放射光を用いた TDS の迅速測定による結晶格子振動の研究が活発に行われている^{34,36)}。

表面フォノンの様子を知るには、He 原子散乱や電子エネルギー損失分光によるのが一般的であるが、Fig. 6(a)のような厚い結晶からの TDS 測定と同様、薄い試料を用いて表面からの TDS を測定することができれば、表面格子振動について新たな知見を提供できるはずである。表面 TXD は、このような広い逆格子空間に広がった散漫な散乱の測定にも有効である。実験技法と実験精度の向上によって、近年、典型的な半導体表面や金属吸着半導体表面も低温で新たな相転移現象が見出されるなど新鮮な展開があり^{37,38)}、測定対象として表面相転移におけるフォノンのソフト化などが良い標的であろう。ただし、TDS の散乱断面積は Bragg 反射に比べ二桁以上小さいため、表面ではまだ定量的な議論に至っていない。将来の話題である。一方、ごく最近、放射光核共鳴非弾性散乱が原子層一層でも充分感度があることが示され³⁹⁾、表面の格子振動研究が今後大きく進展することが期待される。

以上、表面における透過 X 線回折の利点と関連する実験技法の進展について述べた。現段階では表面 X 線回折の高効率、高精度測定の一つの可能性を示したにすぎない。未知表面の構造解析によってこれらの利点を実証することが今後の目標である。

4. 表面における直接法

4.1 表面固有の問題

表面 X 線回折では、測定した CTR 散乱と面内回折強度を再現する妥当な構造モデルを Patterson 法や試行錯誤法で見つけ出し、最小自乗法によって精密化することで表面

の原子配列が決定される。

表面の Patterson 関数⁴⁰⁾は、分数次反射のみを使って計算される部分 Patterson 関数である。Robinson らが初期の表面 X 線構造解析の際に行った部分 Patterson 解析⁴¹⁾から明らかのように、構造が複雑になってくるとピーク位置を原子間ベクトルに対応させる素直な解釈は実際上困難になる。単位胞に含まれる原子の数 n に対し $n(n-1)$ 個のピークが部分 Patterson マップに含まれるが、 n が増えるにつれピークの重なりが頻発するとともに、負の領域も存在するためピーク位置がずれたり、ピークが消失してしまうからである。したがって、その解釈は構造モデルに頼った試行錯誤法に近くなる。ここで問題となるのは、結局のところ、どうやって妥当な構造モデルを見つけ出すかである。

この問題に対処する方法論は、現在大きく二系統がある。いわゆる結晶学的直接法¹²⁻¹⁵⁾と、既知構造である基板結晶の CTR 散乱への寄与を利用するホログラフィーの原理による方法である。結晶学的直接法とは、測定反射強度に含まれている情報と、結晶の電子密度の非負性と原子性(局在性)とを結びつけることによって、結晶構造を導き出す方法である。たとえば多重解直接法では、規格化構造因子と強い反射のランダムな初期位相からその他の反射の位相を決めていき、得られた Fourier マップから正しい構造を選ぶことになる。なお、本稿ではホログラフィーを用いる方法も、構造モデルを用いず直接原子配列を求めるという意味で一種の直接法として分類することにする。

このうち、表面における結晶学的直接法は未だ確立しているとはいえ、複雑な構造をもつ表面の未知構造解析には難がある。一般に、表面吸着原子の被覆率や、格子緩和等により表面再構成が表面何層にまで及んでいるかを知ることが走査プローブ顕微鏡など他の手法を用いても難しいし、絶対反射率測定⁴²⁾という方法もあるが普及には至っていない。このように、

1. 表面再構成に寄与する原子総数が未定であること
2. 結晶にくらべ物理・化学的に多彩な原子配列が可能であること
3. 整数次反射には結晶内部、表面原子双方からの散乱が寄与すること
4. 分数次反射のみを用いる解析では電子密度が負の値をとりうること
5. 位相推定に重要な強い反射をすべては取得できないこと
6. 多数の反射を測定することが困難なこと
7. 測定精度の問題
8. 表面の安定性や表面欠陥、分域、準安定構造の共存といった表面固有の問題のため結晶学的直接法で前提となる条件が満たされておらず、既存の結晶学的直接法を適用できない、あるいは推定された位相の精度が低いからである。

Marks ら⁴³⁾は、表面電子線回折データ（分数次反射）を用いて、結晶学的直接法を表面構造解析に初めて適用した。しかし、複雑な構造には効果が低く、実際、Si(111)-7×7の未知構造解析では限定的な結果が得られるにとどまっていた⁴⁴⁾。その後、表面における直接法ににわかに進展がみられるので報告する。

4.2 表面における直接法の進展

表面 X 線構造解析における直接法の研究はいくつかのグループで進められている。面内回折データを考えたとき、整数次反射には表面長周期構造からの反射成分に加え、結晶からの反射成分が含まれるため表面長周期構造からの反射成分をあからさまに取り出せない。したがって、整数次反射における表面長周期構造からの強度は未定となり、面内回折データは、整数次反射強度が欠損したものとなる。整数次反射が抜けた構造因子を逆 Fourier 変換した場合に得られる電子密度には必ず負の領域があらわれる。それゆえ、正の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ とその自乗分布 $\rho^2(\mathbf{r})$ との相似関係を利用する Sayre の式⁴⁵⁾や tangent 式^{12,46)}は有効でなくなるのである。

Rius は、正負どちらの値もとりのう差分電子密度 δ を導入して、表面に限らず一般に長周期構造の超格子反射強度のみからその差分構造を解く直接法の基本式として、 δ と、三乗分布 δ^3 の相似関係を利用した tangent 式を導出した⁴⁷⁾。その後、Torrelles らは、差分電子密度 δ を表面電子密度に見立て Rius の直接法を表面面内回折データに適用できるよう拡張した⁴⁸⁾。この Rius の直接法により解かれた表面構造例として、C₆₀/Au(110)-p(6×5)⁴⁹⁾がある。130点の独立な面内反射強度による直接法解析から、その構造は走査トンネル顕微鏡によって観察された最外 C₆₀ 層の浪打ち（波状）構造のみならず、C₆₀ 単層と Au 結晶界面の Au 層の大きな構造変位を明らかにしている。この手法は主に面内回折データの解析に利用されている。

CTR 散乱のうち基板結晶からの寄与を参照波、表面層からの寄与を物体波と見做すインラインホログラフィーの原理⁵⁰⁾を利用した直接的なイメージング法も提案されている⁵¹⁾。そのホログラムは表面層の構造因子を顕に含む形になるので、逆 Fourier 変換をほどこせば表面層の原子に直接対応する像が得られる。Bragg 反射付近の比較的強い CTR 散乱を測定すれば初期構造を構築するのに十分な構造情報が得られるので、迅速に測定・評価できる利点がある。そのうち、従来法で構造解析に必要なデータを取得し、構造精密化を行うことになる。

Saldin らは、同様に CTR 散乱を一種のホログラムと見做し、不完全で誤差を含むデータからの位相回復の手助けとして最大エントロピー法による指数型の構造モデリング手法と組み合わせた表面構造解析を行っている⁵²⁾。表面再構成構造は一般に、結晶構造に比べ対称性が低下するため、分域が形成される。したがって、X 線照射領域の各

分域からの回折の寄与があり、それらを分離することが必要となる。そこで、この手法は複数分域を有する構造の場合にも拡張が試みられ、簡単な分域構造の解析例として Ge(001)-2×1 のテスト計算も行われている⁵³⁾。一方で、GaAs(111)-2×2 の解析例⁵²⁾では、CTR の正しい位相からのずれは40度程度、分数次反射の位相のずれは85度程度である。すなわち、CTR 散乱と分数次反射を共に用いている解析法であるが、推定された分数次反射の位相の信頼性は低い。したがって CTR 散乱をホログラムと見做す方法は、長周期構造への適用に限界がある。

Marks らは、伝統的な結晶学的直接法による表面構造解析の試みから、遺伝的アルゴリズム等の汎用最適化法と Sayre の式の組み合わせ⁵⁴⁾や、エントロピー最小化アルゴリズム等を組み入れた射影オペレータによる解法⁵⁵⁾などの多重解法の研究へと進んだ。後者の解法は、射影、写像理論やそれらを用いた画像回復理論の立場からこれまでの結晶学的直接法を一般的に捉えなおす新しい観点である⁵⁶⁾。この手法の要点は、多重解法によって数ある構造モデルの中から適切な表面構造モデルを見つけ出すことである。現在、Si(111)-4×1-In や Si(111)-6×6-Au などの他、十数種類の表面構造がこの方法によって解かれている⁵⁷⁾。また、後で述べる逆格子ロッドに沿った過剰標本化条件と上記アルゴリズムを利用した表面構造の三次元構造解析も試みられている⁵⁸⁾。

このように、多くの表面における直接法が提案されている。Rius, Torrelles の方法⁴⁷⁻⁴⁹⁾は問題 4. に、Takahashi の方法⁵¹⁾は問題 3. に、Saldin の方法^{52,53)}は問題 3. と 8. に、Marks の方法⁵⁴⁻⁵⁸⁾は問題 4. と 5. に対して効果的な解析法である。今後の目標は問題 1. に答えを出すこと、対となる問題 3. と 4. を同時に解決できる処方箋を示すことである。そして、3 節で述べた実験技法の進展は、問題 5, 6, 7, 8. を解決する方向を目指している。

4.3 反復解法

これまでに述べた表面における直接法では、そのアルゴリズムに反復解法を含むものが多い。ここでは、その方法について概観する。

周期性をもつ結晶の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は、位相を含む結晶構造因子 $F(\mathbf{K}) = |F(\mathbf{K})| e^{i\phi(\mathbf{K})}$ の Fourier 級数で表わされる。

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{K}} |F(\mathbf{K})| e^{i\phi(\mathbf{K})} e^{-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}. \quad (6)$$

V は単位胞の体積をあらわす。伝統的な結晶学的直接法では、逆格子空間での各結晶構造因子の関係から位相を推定するのに対し、反復解法では実空間の電子密度関数を操作して構造因子の位相を推定する。すなわち、反復解法とは、ある種の演算を電子密度関数 $\rho^k(\mathbf{r})$ に繰り返し行うこ

とで位相 $\phi(\mathbf{K})$ を推定し電子密度を得る方法である。

$$\rho^{k+1}(\mathbf{r}) = P_4 P_3 P_2 P_1 \rho^k(\mathbf{r}). \quad (7)$$

ここで、 P は Fourier 変換等の演算を表し、上付きの k は、(7)式の一連の操作を k 回繰り返して得られた電子密度関数であることを表す。

さて、反復解法により表面 X 線回折データから結晶表面の構造解析を行った具体例を示そう。演算として、 P_1 に Fourier 変換、 P_2 に Fourier 成分の絶対値を測定値に置き換える演算、 P_3 に逆 Fourier 変換、 P_4 に電子密度が負である場合には、その値がゼロに近づくような演算を用いた。すなわち P_4 は、 $\eta^k(\mathbf{r}) = P_3 P_2 P_1 \rho^k(\mathbf{r})$ とした場合に、 β を定数として、

$$\rho^{k+1}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \eta^k(\mathbf{r}), & (\eta^k \geq 0) \\ \rho^k(\mathbf{r}) - \beta \eta^k(\mathbf{r}), & \text{otherwise,} \end{cases} \quad (8)$$

となる演算であり、ここに、電子密度は正であるという拘束条件が含まれている。電子密度関数 $\rho^k(\mathbf{r})$ が収束したかどうかの評価関数には、測定された結晶構造因子の絶対値と $\rho^k(\mathbf{r})$ より計算される構造因子の絶対値の残差自乗和を使用し、ある値より低くなった時点で収束したと判断した。なお、電子密度関数の各点の初期値はランダムに選び、空間群対称性はあらかじめ仮定した。

解析には Fig. 7(a) の面内回折データのみを用いたので、得られる情報は表面構造を表面法線方向に投影した二次元構造である。取り扱った表面は、Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Ag であり、Fig. 7(b) のような表面構造をとる。まず、整数次反射、分数次反射ともに表面層からの寄与のみを考慮した、理想的なシミュレーションデータを使って反復解法による解析を行った。結果は Fig. 7(c) に示す通りで、図の各点が最終的な $\rho^k(\mathbf{r})$ である。単位胞内の表面第一層の Ag 原子、および第二、第三層の Si 原子が明瞭に見て取れる。次に、表面 X 線回折の実測値に反復解法を適用した。整数次反射には結晶内部の寄与が含まれるので除外してある。Fig. 7(d) のように、実測値の場合にも、Ag 原子および表面第二層の Si 原子がはっきりと見える。一方、 1×1 周期配置に近い表面第三層の Si 原子は見えていない。これは整数次反射が抜けている場合、 1×1 周期の構造情報が抜け落ちるためである。

この反復解法、特に繰り返し演算に電子密度の一部をゼロにする演算を含む方法は、蛋白質構造解析でいえば、Solvent-flattening 法、密度修正法、あるいは Shake-and-Bake 法としてよく知られる方法¹⁵⁾に類似している。また、結晶構造解析の反復解法では Charge-flipping アルゴリズム⁶¹⁾が、その位相推定能力の高さから最近注目されている。これは(8)式を、ある閾値以下の密度関数の符号を反転させる操作に変えたものである。あるいは、より一

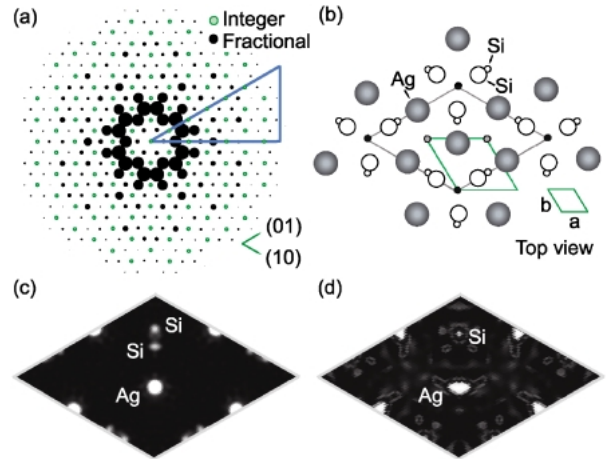


Fig. 7 (a) Experimental in-plane intensity map of a Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Ag at room temperature⁵⁹⁾. Blue lines indicate an irreducible unit. (b) Top view of the corresponding, so called, “honeycomb-chained-triangle” model⁶⁰⁾. A fundamental lattice is denoted by green lines. (c) Reconstructed image by an iterative approach from calculated complete in-plane data including both integer-order and fractional-order reflections. (d) Reconstructed image from the experimental data shown in (a). The Ag atoms and the Si atoms of the second layer are clearly recognized. On the other hand, the third layer Si atoms with only slight deviations from bulk in-plane positions disappear because integer-order reflections are not considered in the algorithm.

般的な反復アルゴリズムとして Elser のアルゴリズム⁶²⁾がある。

以上のように、解析手法を眺めれば類似の手法が数多くみられるが、問題は、このような繰り返し判定条件を満たすように収束するか、得られる解は一つなのか多数あるのか、である。位相問題とは、回折・散乱強度のみが与えられた場合に構造因子の位相を決定できるか、という問題であるが、散乱体の大きさ a の逆数の半分 $1/2a$ より細かい間隔で散乱振幅の絶対値が得られれば、この離散的な絶対値のみから連続的な振幅分布の絶対値を完全に回復できることが Shannon の標本化定理⁶³⁾により保証されている⁶⁴⁾。この条件を過剰標本化 (オーバーサンプリング) という。そして、過剰標本化された振幅の絶対値のみから位相回復を行う場合、解の一意性は二次元の場合にはほぼ確実であることが知られている^{65,66)}。X 線回折でいえば、Bragg 点間隔の半分の間隔で回折・散乱強度が測定できれば、結晶構造因子の絶対値のみからその位相を決定できることを意味する。もちろん、結晶の X 線回折では鋭い Bragg ピークのみしか測定できないが、コヒーレント光源を用いた非周期構造の X 線散乱測定ではそれが可能で回折顕微鏡⁶⁷⁻⁶⁹⁾と呼ばれている。回折顕微鏡の表面構造への適用例を挙げれば、Robinson ら⁷⁰⁾は、ナノメートルサイズの金粒子のイメージングに成功している。

回折顕微鏡では、(8)式の場合分けて電子密度がゼロであるとあらかじめわかっている領域とそうでない領域とに

分ける、Fienup の HIO (hybrid-input-output) アルゴリズム⁷¹⁾を位相回復に用いるのが常套である。先に示した表面構造の反復解法による構造解析に用いたアルゴリズムはこの HIO アルゴリズムを変形したものである。

翻って、通常の X 線回折では Bragg 反射が測定できるのみで、標本化定理の観点からは不足標本化 (アンダーサンプリング) 条件になっている。つまり、X 線回折強度のみから位相を決定できない。しかし、現実として数えきれないほどの結晶構造が決定 (位相が決定) されている事実から、Bragg 反射からなる不足標本化データであっても電子密度の非負性や原子性 (局在性) を付加情報として取り入れれば、回折強度のみから位相を一意に決めることができる、と期待してよいのかもしれない。

一番簡単な例を挙げる。原子が立方体からなる単位胞のある領域に集中して存在し、電子密度がゼロでない実効的な単位構造の長さが単位胞の長さの二分の一以下であれば、その結晶からの Bragg 反射は過剰標本化条件を満たしていることになる。この場合、位相は HIO アルゴリズム等で一意に決定できる。今後、原子性といった結晶の特殊性を利用して Bragg 反射データが過剰標本化条件を満たすための結晶構造の条件が数学的に見出されれば、あるいは同条件を満たすような人工格子を作製できれば、結晶模型のような近似の世界ではなく実際の極微の世界を反復解法によって Bragg 反射データから直接可視化できるようになる。これは、大きなインパクトである。X 線回折における標本化条件や位相回復の一意性については、よい解説^{66,72)}がある。

ただし、表面 X 線回折の実測値にはデータ欠損および誤差が必ず含まれる。実際の解析に耐えるには、アルゴリズムが誤差に強いことが重要であり、最大エントロピー法⁷³⁾といった電子密度の平滑化法、反射強度の推定手法を導入することも一案であると思われる。

他方、逆格子ロッドに沿っては連続的な反射強度分布が得られるので、表面 X 線回折では表面垂直方向の回折データは過剰標本化することができる。このことから、少なくとも一軸方向のみ過剰標本化条件を満たしていれば三次元構造であっても、いくつかの成分の位相が既知であれば、反復解法によって位相回復できるとの報告がある⁷⁴⁾。さらに、CTR 散乱を使えばバルクの位相のみが必要で未知構造の初期位相は全く不要である、というより強い意見もある⁷⁵⁾。また、X 線反射率といった純粋な一次元プロファイルについても過剰標本化条件下での位相回復が試みられている^{76,77)}。

しかし、一般に一次元の場合において、過剰標本化条件だけでは反射強度のみから位相は一意に決定できない^{66,78,79)}ので注意を要する。逆格子ロッドに沿っての過剰標本化条件を利用する、このような方法は、限られた条件では結果的に正しい位相が求まる可能性はあるが、その条件や必要な付加情報についてまだよくわかっておらず、詳

細な検討が待たれる。

5. おわりに

以上、表面 X 線回折の基本から出発し、最近の動向を眺めながら、表面における位相問題にも触れた。現状の問題点に紙面の多くを割いたが、表面 X 線構造解析法がルーチン化、整備されていることが理解される一方、X 線回折による表面の構造解析から構造の可視化へ向かう観点からは、この伝統的な解析手法の新しい発展が期待できる、と思われる。

ここでは触れる機会がなかったが、元素選択的な表面構造解析法として、異常分散を利用した表面 X 線回折法^{30,80)}や、X 線定在波法が知られている。X 線定在波法の最近の動向については、文献⁸¹⁾が詳しい。これらは、放射光の波長選択性を十分に利用した実験技法と言える。また、表面構造、表面物性に関する話題として、酸化物表面および金属・酸化物界面の X 線構造解析⁸²⁾、固液、固気界面の表面 X 線回折や表面 X 線磁気回折⁸³⁾を挙げておく。

いずれにしても、表面機能の解明には数多くの state-of-the-art な解析手法を揃えることが肝要である。表面 X 線回折が今後もそのような役割を担うことを期待したい。

謝辞

本研究は、日本板硝子材料工学助成会平成16年度研究助成、日本原子力研究所平成16年度黎明研究および科学研究費補助金 (若手研究 (B) : 17740206) の援助の下で行われた。表面 X 線回折実験は、SPring-8 のビームライン BL13XU で SPring-8 利用課題 (J03B13XU-0501N, 2004B0052-ND1d-np, 2005A0549-ND1d-np, 2006A1027) として行われた。

最後に、本稿を発表する機会を与えて下さった「放射光」編集委員会に心より感謝申し上げる。

参考文献

- 1) V. G. Lifshits, A. A. Saranin and A. V. Zotov: *Surface Phases on Silicon: Preparation, Structures, and Properties* (John Wiley & Sons, Chichester, 1994).
- 2) P. R. Watson, M. A. V. Hove and K. Hermann: *NIST Surface Structure Database*, Ver. 5.0 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2004).
- 3) http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007/sci.html; C.T. Campbell, *Surf. Sci.* **601**, ix (2007); 2007年のノーベル化学賞は、固体表面の化学反応の研究に対して G. Ertl に授与された。
- 4) D. P. Woodruff and T. A. Delchar: *Modern Techniques of Surface Science*, 2nd ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 1994); 日本表面科学会編: “新訂版・表面科学の基礎と応用” (エヌ・ティー・エス, 2004).
- 5) C. Davisson and L. H. Germer: *Phys. Rev.* **30**, 705 (1927).
- 6) R. Feidenhans'l: *Surf. Sci. Rep.* **10**, 105 (1989).
- 7) I. K. Robinson: *Handbook on Synchrotron Radiation*, Vol. 3,

- edited by G. Brown and D. Moncton (Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1991), ch.7; I. K. Robinson and D. J. Tweet: Rep. Prog. Phys. **55**, 599 (1992).
- 8) W. C. Marra, P. Eisenberger and A. Y. Cho: J. Appl. Phys. **50**, 6927 (1979).
 - 9) P. Eisenberger and W. C. Marra: Phys. Rev. Lett. **46**, 1081 (1981).
 - 10) ここでは、表面二次元格子の表記に、Woodの表示法を用いる。基板原子をA、吸着原子をBとする。例えば、Miller指数(hkl)に対応する結晶面で結晶を切り出した表面A(hkl)を考える。結晶の基本格子ベクトルに対する二次元表面格子ベクトルの長さの比をそれぞれp, qとし、表面格子の基本格子からの回転角を θ とすれば、その表面は、 $A(hkl)-(p \times q)R\theta-B$ と表わされる。回転角が 0° の場合はRの部分は省略し、吸着原子がない場合は $-B$ は不要である。面心格子の場合は $c(p \times q)$ のように、cをつける。
 - 11) I. K. Robinson: Phys. Rev. B **33**, 3830 (1986).
 - 12) H. A. Hauptman: Rep. Prog. Phys. **54**, 1427 (1991).
 - 13) 細谷資明: 日本結晶学会誌 **VI**, 2 (1964).
 - 14) 桜井敏雄: 日本結晶学会誌 **28**, 281 (1986); **28**, 327 (1986); **28**, 387 (1986).
 - 15) C. Giacovazzo: *Direct Phasing in Crystallography: Fundamentals and Applications* (Oxford University Press, Oxford, 1998).
 - 16) T. Takahashi and S. Nakatani: Surf. Sci. **326**, 347 (1995).
 - 17) M. Lohmeier and E. Vlieg: J. Appl. Cryst. **26**, 706 (1993); S. Ferrer and F. Comin: Rev. Sci. Instrum. **66**, 1674 (1995); M. Takahashi, S. Nakatani, Y. Ito, T. Takahashi, X. W. Zhang and M. Ando: Surf. Sci. **357-358**, 78 (1996); M. Albrecht, H. Antesberger, W. Moritz, H. Plockl, M. Sieber and D. Wolf: Rev. Sci. Instrum. **70**, 3239 (1999).
 - 18) H. You: J. Appl. Cryst. **32**, 614 (1999); M. Takahashi, Y. Yoneda, H. Inoue, N. Yamamoto and J. Mizuki: Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 6247 (2002); O. Sakata, Y. Furukawa, S. Goto, T. Mochizuki, T. Uruga, K. Takeshita, H. Ohashi, T. Ohata, T. Matsushita, S. Takahashi, H. Tajiri, T. Ishikawa, M. Nakamura, M. Ito, K. Sumitani, T. Takahashi, T. Shimura, A. Saito and M. Takahashi: Surf. Rev. Lett. **10**, 543 (2003).
 - 19) E. Vlieg: J. Appl. Cryst. **33**, 401 (2000).
 - 20) H. Meyerheim and W. Moritz: Appl. Phys. A **67**, 645 (1998).
 - 21) J. Ciston, L. D. Marks, R. Feidenhans'l, O. Bunk, G. Falkenberg and E. M. Lauridsen: Phys. Rev. B **74**, 085401 (2006).
 - 22) E. Vlieg: J. Appl. Cryst. **30**, 532 (1997).
 - 23) E. D. Specht and F. J. Walker: J. Appl. Cryst. **26**, 166 (1993).
 - 24) X. Torrelles and J. Rius: J. Appl. Cryst. **37**, 395 (2004).
 - 25) T. Takahashi, S. Nakatani, T. Ishikawa and S. Kikuta: Surf. Sci. **191**, L825 (1987).
 - 26) B. Schmitt, C. Bronnimann, E. F. Eikenberry, G. Hulsen, H. Toyokawa, R. Horisberger, F. Gozzo, B. Patterson, C. Schulze-Briese and T. Tomizaki: Nucl. Instrum. Methods A **518**, 436 (2004).
 - 27) C. M. Schlepütz, R. Herger, P. R. Willmott, B. D. Patterson, O. Bunk, C. Brönnimann, B. Henrich, G. Hülse and E. F. Eikenberry: Acta Cryst. A **61**, 418 (2005).
 - 28) H. Hong, Z. Wu, T.-C. Chiang, P. Zschack, P. Jemian, H. Chen, and R. Aburano: Rev. Sci. Instrum. **71**, 3132 (2000); H. Hong, Z. Wu, T.-C. Chiang, P. Zschack and H. Chen: *ibid.* **73**, 1720 (2002).
 - 29) O. Sakata, M. Takata, H. Suematsu, A. Matsuda, S. Akiba, A. Sasaki and M. Yoshimoto: Appl. Phys. Lett. **84**, 4239 (2004); O. Sakata, W. Yashiro, D. R. Bowler, A. Kitano, K. Sakamoto and K. Miki: Phys. Rev. B **72**, 121407 (2005).
 - 30) M. Takahashi and J. Mizuki: Phys. Rev. Lett. **96**, 055506 (2006).
 - 31) H. Tajiri, O. Sakata and T. Takahashi: Appl. Surf. Sci. **234**, 403 (2004).
 - 32) T. Takahashi, S. Nakatani, N. Okamoto, T. Ishikawa and S. Kikuta: Surf. Sci. **242**, 54 (1991).
 - 33) N. Yagi, M. Yamamoto, K. Uesugi and K. Inoue: J. Synchrotron Rad. **11**, 347 (2004).
 - 34) Z. Wu, H. Hong, R. Aburano, P. Zschack, P. Jemian, J. Tischler, H. Chen, D.-A. Luh and T.-C. Chiang: Phys. Rev. B **59**, 3283 (1999).
 - 35) R. W. James: *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays* (Ox Bow Press, Woodbridge, 1962).
 - 36) M. Holt, Z. Wu, H. Hong, P. Zschack, P. Jemian, J. Tischler, H. Chen and T.-C. Chiang: Phys. Rev. Lett. **83**, 3317 (1999); M. Y. Chou and M. Choi: *ibid.* **84**, 3733 (2000); M. Holt and T.-C. Chiang: *ibid.* **84**, 3734 (2000); R. Xu and T. C. Chiang: Z. Krist. **220**, 1009 (2005).
 - 37) A. Mascaraque and E. G. Michel: J. Phys.: Condens. Matter **14**, 6005 (2002).
 - 38) M. E. Davila, J. Avila, M. C. Asensio and G. L. Lay: Surf. Rev. Lett. **10**, 981 (2003).
 - 39) T. Ślezak, J. Łażewski, S. Stankov, K. Parlinski, R. Reitingger, M. Rennhofer, R. Ruffer, B. Sepiol, M. Ślezak, N. Spiridis, M. Zajac, A. I. Chumakov and J. Korecki: Phys. Rev. Lett. **99**, 066103 (2007); S. Stankov, R. Röhlsberger, T. Ślezak, M. Sladeczek, B. Sepiol, G. Vogl, A. I. Chumakov, R. Ruffer, N. Spiridis, J. Łażewski, K. Parliński and J. Korecki: *ibid.* **99**, 185501 (2007).
 - 40) A. L. Patterson: Phys. Rev. **46**, 372 (1934).
 - 41) J. Bohr, R. Feidenhans'l, M. Nielsen, M. Toney, R. L. Johnson and I. K. Robinson: Phys. Rev. Lett. **54**, 1275 (1985); W. S. Yang and R. G. Zhao: *ibid.* **56**, 2877 (1986); J. Bohr, R. Feidenhans'l, M. Nielsen, M. Toney, R. L. Johnson and I. K. Robinson: *ibid.* **56**, 2878 (1986).
 - 42) S. Nakatani, T. Takahashi, Y. Kuwahara and M. Aono: Phys. Rev. B **52**, R8711 (1995); T. Takahashi and S. Nakatani: Surf. Sci. **357-358**, 69 (1996).
 - 43) L. D. Marks, R. Plass and D. Dorset: Surf. Rev. Lett. **4**, 1 (1997).
 - 44) C. J. Gilmore, L. D. Marks, D. Grozea, C. Collazo, E. Landree and R. D. Twisten: Surf. Sci. **381**, 77 (1997).
 - 45) D. Sayre: Acta Cryst. **5**, 60 (1952).
 - 46) J. Karle and H. Hauptman: Acta Cryst. **9**, 635 (1956).
 - 47) J. Rius, C. Miravittles and R. Allmann: Acta Cryst. A **52**, 634 (1996).
 - 48) X. Torrelles, J. Rius, F. Boscherini, S. Heun, B. H. Mueller, S. Ferrer, J. Alvarez and C. Miravittles: Phys. Rev. B **57**, R4281 (1998); X. Torrelles, J. Rius, C. Miravittles and S. Ferrer: Surf. Sci. **423**, 338 (1999); X. Torrelles, J. Rius, A. Hirnet, W. Moritz, M. Pedio, R. Felici, P. Rudolf, M. Capozzi, F. Boscherini, S. Heun, B. H. Mueller and S. Ferrer: J. Phys.: Condens. Matter **14**, 4075 (2002).
 - 49) M. Pedio, R. Felici, X. Torrelles, P. Rudolf, M. Capozzi, J. Rius and S. Ferrer: Phys. Rev. Lett. **85**, 1040 (2000).
 - 50) D. Gabor: Nature **161**, 777 (1948).
 - 51) T. Takahashi, K. Sumitani and S. Kusano: Surf. Sci. **493**, 36 (2001); K. Sumitani, T. Takahashi, S. Nakatani, A. Nojima, O. Sakata, Y. Yoda, S. Koh, T. Irisawa and Y. Shiraki: Jpn. J. Appl. Phys. **42**, L189 (2003).
 - 52) D. K. Saldin, R. Harder, H. Vogler, W. Moritz and I. K. Robinson: Comput. Phys. Commun. **137**, 12 (2001).
 - 53) D. K. Saldin, R. J. Harder, V. L. Shneerson and W. Moritz: J. Phys.: Condens. Matter **14**, 4087 (2002).
 - 54) E. Landree, C. Collazo-Davila and L. D. Marks: Acta Cryst. B **53**, 916 (1997).

- 55) L. D. Marks and E. Landree: *Acta Cryst. A* **54**, 296 (1998); L. D. Marks, E. Bengu, C. Collazo-Davila, D. Grozea, E. Landree, C. Leslie and W. Sinkler: *Surf. Rev. Lett.* **5**, 1087 (1998).
- 56) L. D. Marks, W. Sinkler and E. Landree: *Acta Cryst. A* **55**, 601 (1999).
- 57) L. D. Marks, N. Erdman and A. Subramanian: *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 10677 (2001).
- 58) L. D. Marks: *Phys. Rev. B* **60**, 2771 (1999).
- 59) H. Tajiri, K. Sumitani, S. Nakatani, A. Nojima, T. Takahashi, K. Akimoto, H. Sugiyama, X. Zhang and H. Kawata: *Phys. Rev. B* **68**, 035330 (2003).
- 60) T. Takahashi and S. Nakatani: *Surf. Sci.* **282**, 17 (1993).
- 61) G. Oszlányi and A. Suto: *Acta Cryst. A* **60**, 134 (2004).
- 62) V. Elser: *J. Opt. Soc. Am. A* **20**, 40 (2003); *Acta Cryst. A* **59**, 201 (2003).
- 63) R. N. Bracewell: *The Fourier Transform and Its Applications*, 3rd ed. (McGraw-Hill, Singapore, 2000).
- 64) D. Sayre: *Acta Cryst.* **5**, 843 (1952).
- 65) N. E. Hurt: *Phase Retrieval and Zero Crossings* (Kluwer Academic Publishers, London, 1989).
- 66) R. P. Millane: *J. Opt. Soc. Am. A* **7**, 394 (1990).
- 67) J. Miao, P. Charalambous, J. Kirz and D. Sayre: *Nature* **400**, 342 (1999).
- 68) F. van der Veen and F. Pfeiffer: *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 5003 (2004).
- 69) 西野吉則, 石川哲也: *日本放射光学会誌* **19**, 3 (2006).
- 70) I. K. Robinson, I. A. Vartanyants, G. J. Williams, M. A. Pfeifer and J. A. Pitney: *Phys. Rev. Lett.* **87**, 195505 (2001).
- 71) J. R. Fienup: *Opt. Lett.* **3**, 27 (1978); *Appl. Opt.* **21**, 2758 (1982).
- 72) R. P. Millane: *J. Opt. Soc. Am. A* **10**, 1037 (1993).
- 73) N. Wu: *The Maximum Entropy Method* (Springer-Verlag, Berlin, 1997).
- 74) J. C. H. Spence, U. Weierstall, T. T. Fricke, R. M. Glaeser and K. H. Downing: *J. Struct. Biol.* **144**, 209 (2003).
- 75) P. F. Lyman, V. L. Shneerson, R. Fung, R. J. Harder, E. D. Lu, S. S. Parihara and D. K. Saldin: *Phys. Rev. B* **71**, 081402 (2005).
- 76) E. Bengu, M. Salud and L. D. Marks: *Phys. Rev. B* **63**, 195414 (2001).
- 77) P. Fenter and Z. Zhang: *Phys. Rev. B* **72**, 081401 (2005).
- 78) R. H. T. Bates: *Optik* **61**, 247 (1982).
- 79) H. Stark, ed.: *Image Recovery: Theory and Application* (Academic Press, San Diego, 1987).
- 80) K. Akimoto, K. Hirose and J. Mizuki: *Phys. Rev. B* **44**, 1622 (1991).
- 81) 坂田修身: *日本結晶学会誌* **47**, 371 (2005).
- 82) G. Renaud: *Surf. Sci. Rep.* **32**, 5 (1998).
- 83) S. Ferrer and Y. Petroff: *Surf. Sci.* **500**, 605 (2002).

● 著者紹介 ●

**田尻寛男**

高輝度光科学研究センター・研究員

E-mail: tajiri@spring8.or.jp

専門: X 線表面結晶学

【略歴】

2002年3月東京大学大学院工学系研究科物理学専攻博士課程修了。工学博士。
2002年4月より現職。

**高橋敏男**

東京大学物性研究所・教授

E-mail: ttaka@issp.u-tokyo.ac.jp

専門: 回折物理学, 表面物理学

【略歴】

1976年3月東京大学大学院工学系研究科物理学専攻博士課程中退。工学博士。東京大学生産技術研究所助手, 同工学部助手, 同物性研究所助教授を経て2004年3月より現職。

The phase problem and perspectives of surface X-ray diffraction

Hiroo TAJIRIJapan Synchrotron Radiation Research Institute,
1-1-1, Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan**Toshio TAKAHASHI**Institute for Solid State Physics, University of Tokyo,
5-1-5, Kashiwanoha, Kashiwa-shi, Chiba 277-8581, Japan

Abstract The emergence of synchrotron radiation sources has accelerated the application of diffraction techniques to surface sciences. Surface X-ray diffraction has become the state-of-the-art technique for determining ordered structures of atoms on crystal surfaces. We introduce surface X-ray diffraction briefly from the historical point of view and describe the concept that not only determine constellation of surface atoms but also view surface atoms as image. The progress in experimental and theoretical studies of surface X-ray diffraction including crystallographic direct methods is reviewed.