

全反射高速陽電子回折（TRHEPD）：理想的な表面構造解析手法

Total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD):

An ideal technique for the surface structure analysis

高エネルギー加速器研究機構(KEK) 物質構造科学研究所\*1

兵頭 俊夫

(HYODO, Toshio)

1. はじめに

電子線による表面構造解析法として、LEED (Low energy electron diffraction) と RHEED (Reflection high-energy electron diffraction) が広く使われている。これらにおいて電子を陽電子に置き換えたものが LEPD (Low-energy positron diffraction) と TRHEPD (Total-reflection high-energy positron diffraction) であり、ともに実用化されている。本講演では、TRHEPD の特徴と最近の成果について述べる。LEPD の方はまだ我が国で測定が行われたことがない。現在、KEK 物構研の電子リニアックを用いて生成した高輝度・高強度陽電子ビームを使用した装置を作製中である。

TRHEPD は純日本発の手法で、一宮（名大）によって提唱され[1,2]、河裾・岡田（JAEA）によって、<sup>22</sup>Na を陽電子源として実用化された[3]。2010 年には、JAEA の測定チャンバーを KEK 物構研に移設して、高輝度・高強度陽電子ビームによる測定が開始された。その後、装置は物構研の改良型装置に置き換えられた[4]。

2. TRHEPD 法の表面超高感度性

RHEED や TRHEPD は 10 keV 程度以上のエネルギーのビームを用いるので、RHEED の場合でも交換相互作用を考慮する必要はなく、違いは、電荷の符号のみである。実際、TRHEPD の解析プログラムは、RHEED のために開発されたものを、入射粒子の符号を変えるだけで使っている。しかし、全ての物質で内部の静電ポテンシャルが普遍的に正なので、この符号の違いが、TRHEPD の以下のような優れた二つの特徴を生んでいる[5]。

特徴の一つは、臨界角  $\theta_c$  以下の視射角で入射すると、陽電子は全反射することである。全反射条件下での回折パターンは最表面のみの情報をもたらす。TRHEPD の回折パターンは通常視射角  $\theta < 6^\circ$  の範囲で得られる。陽電子の全反射臨界角は  $\theta_c = 2 \sim 3^\circ$  なので、回折の測定範囲と全反射の角度範囲が十分重なっている。これは、全ての量子ビームの中で陽電子だけがもつユニークな特徴である。

ポテンシャルが正であるために生じるもう一つの特徴は、陽電子を臨界角  $\theta_c$  を超えた視射角で入射すると、物質内に侵入して表面に近づく向きに屈折することである。これに対して電子では、正の静電ポテンシャルによって引き込まれ、表面から離れる向きに屈折する。その様子を図 1 に示している。そもそも RHEED でも TRHEPD でも、物質内に侵入したビームの表面感度の高さは、非弾性散乱によってもたらされる。すなわち、侵入した(陽)電子は、非弾性散乱されると干渉性を失い回折スポットに寄与しなくなる。回折パターンを観測する限り、非弾性散乱の平均自由行程

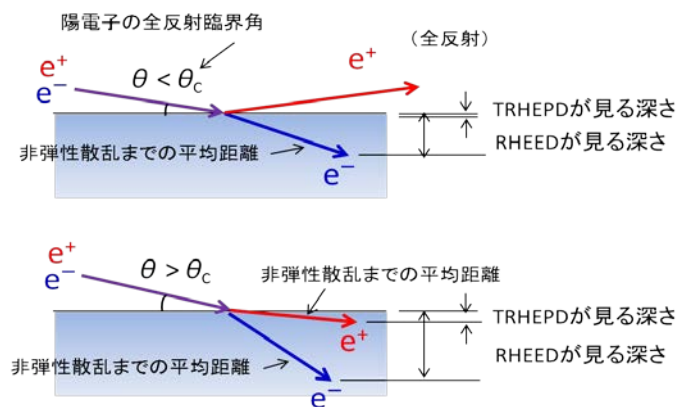


図 1 陽電子の全反射臨界角より大きな（小さな）同じ視射角で入射した電子と陽電子

程度の範囲までの情報のみを見ることになる。それより深い位置からのバックグラウンドとなる情報は皆無である。10 keV 程度の電子と陽電子で非弾性散乱の平均自由行程はほぼ同程度である。そこで、屈折の方向の違いが重要になる。

図 1 から明らかなように、同じ距離だけ進んでも、表面に近づくように屈折した陽電子の場合は表面からの垂直距離（深さ）が小さい。臨界角  $\theta_c$  をわずかに超える視射角で入射したときの垂直深さ 0.1nm 程度から、視射角を大きくしていけば次第に深い範囲までの情報が得られる。陽電子は下の層についての既知の情報の有無に関係なく、最表面から構造を決めていくことができるプローブである。一方電子の場合は、視射角がほとんど  $0^\circ$  で入射しても、表面から離れる方向に屈折して進んで深く入ってしまう。そのため、最も少なくとも数層の原子層について同時に解析しなければならない困難をもつ。

陽電子回折は、このような表面感度の高さから、放射光（X 線）回折が新物質やタンパク質の結晶の 3 次元構造の決定に果たしているような役割を、最表面（2 次元）や表面近傍（ $2+\delta$  次元）の構造の決定に果たすようになるものと期待される。

### 3. 電子（RHEED）と陽電子（TRHEPD）の具体的な比較

図 2 は、よく知られた Si(111)-(7×7)再構成表面に視射角  $1.3^\circ$  で入射したエネルギー10keV の電子(右)と陽電子(左)の回折パターンの、実験データ（上）と動力的理論に基づく計算の結果（下）を示す[6]。この入射条件では、陽電子は全反射している。計算には RHEED 用に開発された解析プログラムをそのまま両方に用い、入射粒子の電荷の符号だけを変えた。

陽電子と電子のパターン（左右）に差があるのは、見ている深さが違うことで理解できる。しかし実験と計算（上下）の一致の程度が陽電子はよく電子があまりよくないのは一見理解しにくい。これは、計算で仮定した構造が、吸着原子層から第 3 層までは (7×7) 再構成配置の文献値、その下については緩和（原子位置の変化）を無視したバルクの文献値を仮定したことによると思われる。すなわち、Si(111)-(7×7)再構成表面の下にはまだ未知の緩和が存在していることを示していると考えられる。それにもかかわらず陽電子の計算が合うのは、実験も計算も表面に露出している原子層だけで結果が決まっており、下の層の正しい緩和の情報は必要ないからである。

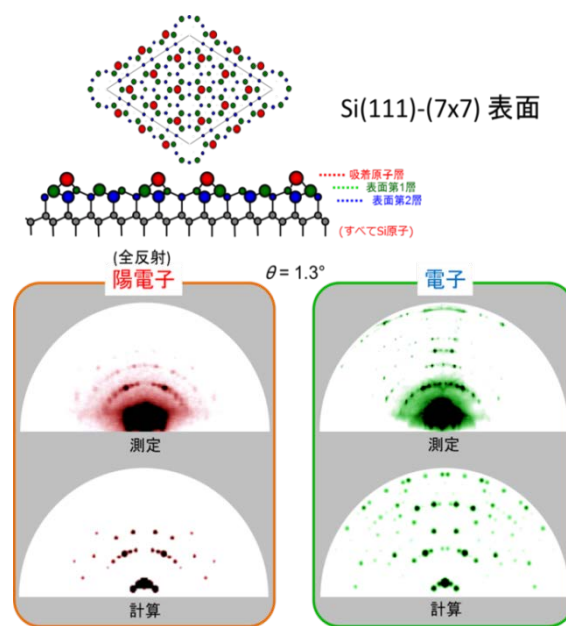


図 1 Si(111)-(7×7)面に視射角  $1.3^\circ$  で入射した時の TRHEPD と RHEED のパターン

TRHEPD の解析手法はまだ十分に開発されているとは言えない。現在のところもっぱら、回折スポットのロッキング曲線（視射角依存性）が用いられている。この手法では、視射角を変えながら回折パターンを撮影し、特定の指数の回折スポットの強度を視射角に対してプロットする。KEK の高強度ビームを用いるようになってから、1 枚のパターンの撮影は 3 分程度で可能になっている。解析は、表面構造を想定して動力的理論に基づく回折強度からロッキング曲線を計算し、測定データとの一致の良さを R 因子

$$R = \sqrt{\sum_i |f_{\text{exp}}(\theta_i) - f_{\text{cal}}(\theta_i)|^2} \times 100 (\%)$$

で比較する。ここで、 $f_{\text{exp}}(\theta_i)$  と  $f_{\text{cal}}(\theta_i)$  はそれぞれ、各視射角でのスポット強度の実験値と計算値

である。ただしあらかじめ、 $\sum_i f_{\text{exp}}(\theta_i) = \sum_i f_{\text{cal}}(\theta_i) = 1$  のように規格化しておく。実験と計算の一致がよいほど  $R$  の値は小さくなる。

#### 4. 最近の成果

以下に、最近の成果をいくつか紹介する。

##### (1) Ge(001)-(4x2)-Pt ナノワイヤ表面の構造(原子配置)

Ge(001)面の上に Pt を 1ML 以下蒸着すると、図 3 に示すようなきれいな一次元構造(原子ナノワイヤ構造)ができる。走査トンネル顕微鏡による発見の当初、これは Pt が並んだものと考えられたが、その後、Pt は表面下に潜っており、一番上には Ge がある方が安定であるという理論が複数出された。図 3 下にはそのいくつかを示す。しかし結局 10 年経ってもどれが正しいか分かっていなかった。そこで我々は TRHEPD でこれを調べることにした。回折法では一般に原子からの散乱の干渉でパターンが生じるので、図 3 右上に示すようにロッキング曲線は原子の種類や位置の違いに非常に敏感で、奥に潜り込んでいる異種原子の位置もよくわかる。その結果、提案されているモデルの中から正しいもの(図 3 では NW と表記されている)を、あいまいさなく選ぶことができた[7]。

##### (2) TiO<sub>2</sub>(110)-(1x2) 表面の構造(原子配置)

TRHEPD は非常に感度が高く、現在の KEK 物構研の測定は電流値 0.1pA で行っている。このため、試料が絶縁体でも帯電を気にしないで測定が可能である。そこで、ルチル型チタニア TiO<sub>2</sub>(110)-(1x2)表面の構造確定に北大触媒研との共同で挑戦し、成功した[8]。この表面は、ルチル型チタニア TiO<sub>2</sub>(110)-(1x1)表面を熱処理するとできるが、発見以来 30 年の間、さまざま実験手法や第一原理計算によって多くのモデルが提案されていたが、確定していなかった。図 4 右に示すような TRHEPD ロッキング曲線の解析の結果、組成は大西・岩澤[8]提案の Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> でよいが、原子配置については隣あった表面 Ti のまわりの対称性の制約を外した Wang らのモデル(図 4 左[9])で説明ができた。

##### (3) Cu(111)表面および Co(0001)表面上のグラフェンのバックリングの有無と表面からの距離

炭素原子一層で構成されたグラフェンは、極めて高い電子移動度や熱伝導度、優れた機械特性など多くの有用な物性を発現し、省エネ・高速で動作する電子デバイスを実現するための新素材として注目

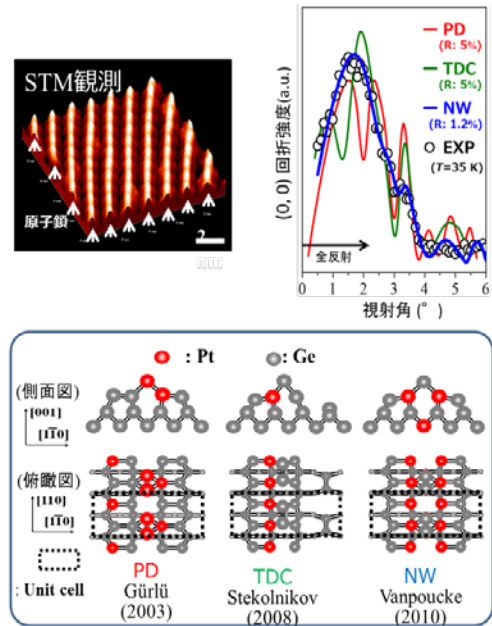


図 3 Ge(001)-(4x2)-Pt ナノワイヤ表面のモデルとロッキング曲線

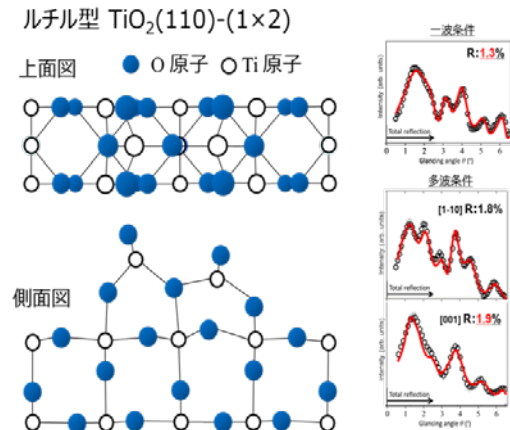


図 4 TRHEPD で決定した TiO<sub>2</sub>(110)-(1x2) 表面の構造

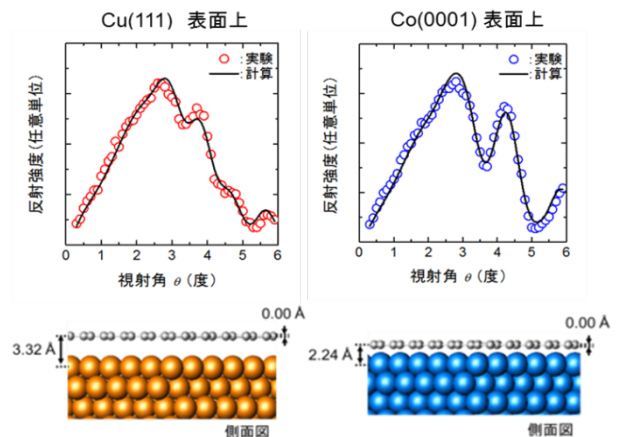


図 5 TRHEPD で決定した、異なる金属の表面上のグラフェンの位置

されている。最近さまざまな金属基板上にグラフェンを成長させることができるようになった。その電子状態を解釈する上で、基板との距離や、バックリング（凸凹構造）の有無を確定することは重要である。

そこで我々は、金属としての性質が異なる銅とコバルトの表面上で合成したグラフェンについて TRHEPD で調べた。その結果、どちらの金属基板上でもグラフェンにバックリングはなく、Cu(111)面との距離は 3.32 Å、Co(0001)面との距離は 2.24 Å であった。金属によって高さが異なることは理論的には予想されていたが、実験的にはこの研究で世界で初めて確かめられた。

#### (4) Ag(111)表面上のシリセンのバックリングの大きさと Ag 表面からの距離

グラフェン研究に触発されて、C と同じ 14 族の元素である Si についても、シート状の構造をした状態（シリセン）ができないか、探索がされてきた。理論的な研究も行われ、層状構造の固体（グラファイト）が存在する C と違って、ダイヤモンド型構造しかない Si では、1 層だけでもバックリングのある構造をしていると予想されていた。シリセンのエネルギーバンドはバックリングの大小によって敏感に変わることが理論的に知られており、その値の決定は極めて重要である。そこで、最近合成法が見いだされた Ag(111)表面上のシリセンについて、構造を TRHEPS で調べた。結果は理論の予想とよく一致する、バックリングのある構造 ( $d = 0.78 \text{ \AA}$ ,  $d = 2.17 \text{ \AA}$ ) であった[10]。

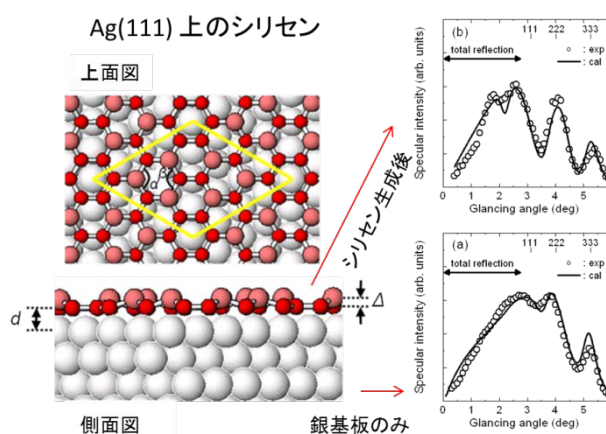


図 6 TRHEPD で決定した Ag(111)面上のシリセンの構造

本研究は、朝倉清高氏、有賀寛子氏、一宮彪彦氏、圓谷志郎氏、河裾厚男氏、境誠司氏、設楽哲夫氏、社本真一氏、深谷有喜氏、前川雅樹氏、望月出海氏、和田健氏らとの共同研究です。サポートを頂いた KEK 物構研放射光施設および同加速器研究施設入射器のスタッフの皆様に感謝いたします。また、本研究は科研費基盤（S）課題 24221007 のもとで行われました。

#### 参考文献

- [1] A. Ichimiya, *Solid State Phenom.* **28&29**, 143 (1992).
- [2] 一宮彪彦, *日本物理学会誌* **70** 683 (2015).
- [3] A. Kawasuso and S. Okada, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2695 (1998).
- [4] M. Maekawa, K. Wada, Y. Fukaya, et al., *Eur. Phys. J. D* **68**, 165 (2014).
- [5] 深谷有喜・兵頭俊夫, *放射線と産業*, No.139, 13 (2015)
- [6] Y. Fukaya, M. Maekawa, A. Kawasuso, et al., *Appl. Phys. Express* **7**, 056601 (2014).
- [7] I. Mochizuki, Y. Fukaya, A. Kawasuso, et al., *Phys. Rev. B* **85**, 245438 (2012).
- [8] H. Onishi and Y. Iwasawa, *Surf. Sci.*, **313**, L783 (1994,).
- [9] Q. Wang, A. R. Oganov, Q. Zhu, X. F. Zhou, *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 266101 (2014).
- [10] I. Mochizuki, H. Ariga, Y. Fukaya, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 7085 (2016)

Chemistryworld:<http://www.rsc.org/chemistryworld/2016/03/surface-bulk-analysis-positron-spectroscopy-titanium-dioxide-structure>

- [11] Y. Fukaya, I. Mochizuki, M. Maekawa, et al., *Phys. Rev. B* **88** (2013),205413.
- [12] Y. Fukaya, S. Entani, S. Sakai, et al., *Carbon* **103**, 1 (2016).

\*<sup>1</sup> Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

その後の文献（ゲルマネン）：Y. Fukaya, I. Matsuda, B. Feng, et al. *2D Materials* **3**, 035019 (2016).