

令和 4 年 8 月 24 日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K12634

研究課題名(和文)全反射高速陽電子回折によるSi(111)7x7再構成表面の原子座標の決定

研究課題名(英文) Determination of the atomic coordinates of the Si(111)7x7 reconstructed surface by total-reflection high-energy positron diffraction

研究代表者

兵頭 俊夫 (Hyodo, Toshio)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・協力研究員

研究者番号：90012484

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、最表面近傍の原子座標を高精度に決定できる全反射高速陽電子回折(TRHEPD、トレプト)を利用してSi(111) 7x7再構成表面の構造を解析した。

ノイズを低減するためのチャンバーの改良を行った。自動的な解析法を開発した。さらに再構成表面の超構造からの回折スポットが重なっているデータを解析するための方法も開発した。得られたデータから、これまでに提案されている2つの基本的なモデルを比較し、いわゆるDASモデルが正しいことを確認した。引き続き、DASモデルの中でこれまで報告されてきた原子座標の正しさを調べ、再構成されたすべての原子の3次元座標のTRHEPDによる決定を行う。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物質表面の特性や機能は構成原子の種類と配列で決まるので、構造(原子配列)決定は表面研究に不可欠である。高性能半導体素子や先端触媒においては、最表面の活用がますます盛んになっており、材料製造過程において表面の原子配列の制御が注目されつつある。

TRHEPDは、様々な手段のなかでも、最表面から4原子層までに感度が高く、再構成表面の原子座標を3次元的に決定するには最適である。第一原理計算で測定されたデータを再現するのではなく、第一原理計算に頼らず、むしろ、それとつきあわせるための実験データを与える回折による構造解析法の中でも、表面感度の高いTRHEPDの利用は今後ますます重要になると思われる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we measured diffraction spots from the Si(111) 7x7 reconstructed surface using total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD), which can determine the atomic coordinates near the topmost surface with high precision, and analyzed the structure.

The measurement chamber was improved to reduce noise. An automatic analysis method was developed. A method was also developed to analyze data with overlapping diffraction spots from the superlattice of the reconstructed surface. From the obtained data, we confirmed that the so-called dimer adatom stacking-fault (DAS) model is correct. We then check the correctness of the previously reported atomic coordinates in the DAS model and perform TRHEPD determination of the 3D coordinates of all reconstructed atoms.

研究分野：表面科学

キーワード：陽電子回折 TRHEPD 表面構造 Si(111)7x7表面 再構成表面 動力学的回折理論

1. 研究開始当初の背景

1950年代末に発見された Si(111)7×7 表面構造は、極めて複雑な再構成表面として知られている。その 7×7 単位胞内部の原子配置の詳細は、様々な表面構造解析法で研究されてきた。それが、ダイマー、アドアトム、積層欠陥 (dimer, adatom, and stacking-fault) から成る、高柳らが提唱した「DAS モデル[1, 2]」で決着したのは、四半世紀後の 1980 年代であった。

しかし未だに、その単位胞内の全ての原子位置座標が第 1 原理計算の結果 (理論)、およびそれと独立な測定結果 (実験) を比較して一致を確認することで確定しているとは言いがたい。というのも、7×7 倍周期をもつことは量子ビーム回折のパターンから分かるが、最表面の下何層かの原子も含めてすべての原子の位置座標を決定するには、回折スポットの強度の精密な解析が必要だからである。

2. 研究の目的

この Si(111) 7×7 再構成表面の原子位置の詳細を、最近新たな表面構造解析手法として発展している全反射高速陽電子回折 (Total-reflection high-energy positron diffraction, TRHEPD、トレプト) [3, 4] を用いて定めることを目的とする研究を行った。TRHEPD は、反射高速電子回折 (RHEED) において電子を陽電子に置き換えた実験手法であるが、電子と陽電子の電荷の違いのために結晶表面選択性と表面感度がより高い。さらに 2020 年になって、この再構成表面に対する新たな原子配置 (interdigitated faulted adatom structure, DFA) モデルが Demuth [5] により提唱された。このことも、の問題が未だ解決していないことを示している。そこで、まず、DAS モデルと DFA モデルのいずれが基本構造としてより適切かを判定することにした。

3. 研究の方法

実験は、KEK 物構研の低速陽電子実験施設 (SPF) に稼働中の超高真空 TRHEPD 装置を用いた。また、データのバックグラウンドノイズを画期的に少なくするため、反射防止処理を施したビューイングポートを作製して使用した。TRHEPD 構造解析には、東大物性研の計算機センターで開発・公開された汎用表面構造解析フレームワーク 2DMAT [6] と、2DMAT 用に開発された動力的回折理論による順問題ソルバ sim-trhepd-rheed [7] を利用した。

TRHEPD は陽電子ビームをすれすれの角で入射して得られる回折パターンの 00 スポットの強度の視射角依存性であるロッキング曲線を得る。一方で、想定する結晶配列モデルに対して動力的回折理論を使ってロッキング曲線を計算し、実験データとの差の評価関数である R 因子を最小にするように原子位置座標を最適化する。

TRHEPD では、エネルギー 10 keV の陽電子ビームを使うため、波長が $\lambda = 0.012$ nm と結晶の格子定数より遙かに短く、そのためビーム進行方向の格子間隔には敏感でない。しかし進行方向に垂直な格子間隔には敏感である。ビームを結晶の対称性のよい方向から視

射角（表面から測った角度） θ が 5° 程度以下のすれすれの角で入射すると、表面付近の原子配列の各原子の、表面に垂直な座標（ z 成分とする）と、面内の座標（ x 成分とする）に敏感なパターンが得られる。続いてもう一つの対称性のよい方向である x 方向からビームを入射して測定すると、面内座標の y 成分に敏感なパターンも得られるので、3次元の座標を決定できる。さらに、面内座標に敏感でなくなるように注意深く選んだ対称性の悪い方向からビームを入射すると、座標の z 成分と原子の占有率（各 z における各原子の数密度）のみに依存するデータが得られる[8]。これを「一波条件」の測定といい、対称性のよい方向から入射する測定を「多波条件」の測定という。実際の測定では、まず一波条件の測定データを解析して、各原子の z 座標と数密度を定め、その後で、2個の独立な多波条件のデータから面内の2方向の座標を定める。

測定には KEK 物構研低速陽電子実験施設の望月出海氏の協力を得た。また解析には望月氏と東北大学金属材料研究所の花田貴氏の協力を得た。

4. 研究成果

始めに、Si(111) 7×7 再構成表面の基本構造として、図 1 に示した DAS モデルと DFA モデルのどちらがより適切かを調べた。

まず、陽電子ビームを $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方位から 7.2° ずらした「一波条件」のロッキング曲線を測定して、モデルを比較した。DAS モデルによる理論計算の結果[2]の z 位置座標と占有率を構造パラメータ初期値として利用した。結果、TRHEPD 測定と計算によるロッキング曲線の間には非常に良い一致が見られ、R 因子[8]は約 1.5%であった。経験的に、R 因子が 2%より小さければ、原子配置（ここではその z 位置座標と占有率）は概ね正しいと判断することができる。

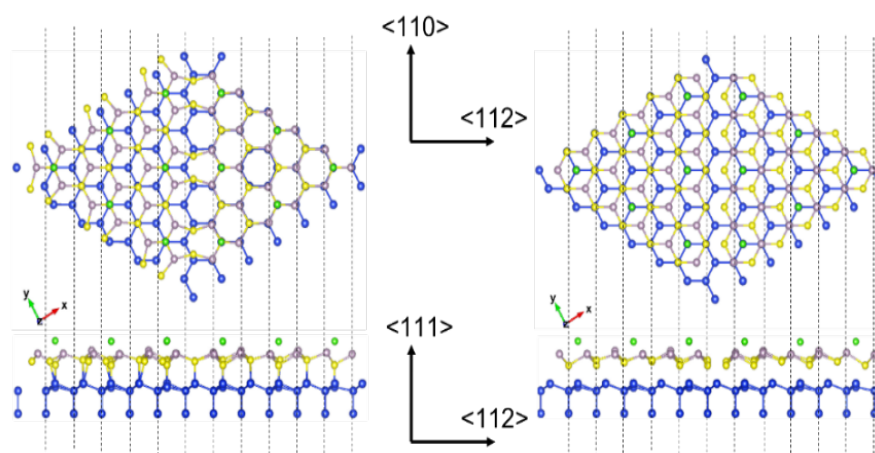


図 1 DASモデルとDFSモデル ([2, 5])

DFA モデルについても調べたところ、R 因子は DAS モデルと同様に十分に小さくなった。原子の占有率に関して、DFA モデルは DAS モデルとほとんど違いがないため、

z 座標の最適化だけで同じような結果が得られたのである。このため両モデルの峻別には、面内 x , y 成分の原子配置に敏感な多波条件の実験データの利用が必須であることが確認された。

面内座標については、図 1 の DAS モデルと DFA モデル間の原子配置を比較すると、上から 3 層目に並ぶ黄色で示した Si 原子群について、 z 成分は同じでも、 $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方向には配置が大きく異なっている。このため、 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 入射の多波条件のデータを解析すれば、両者の峻別が可能と予想される。

そこで引き続き、互いに垂直な対称性関係にある $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ と $\langle 11\bar{2} \rangle$ 入射の「多波条件」で測定したロックンク曲線の解析を進めた。この条件では、 z 位置座標と占有率に加えて、 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 入射では $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方向 (x 成分)、 $\langle 11\bar{2} \rangle$ 入射では $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向 (y 成分) の感度が加わる。実際の解析では、既に一波条件の解析で確立した原子座標の z 成分と占有

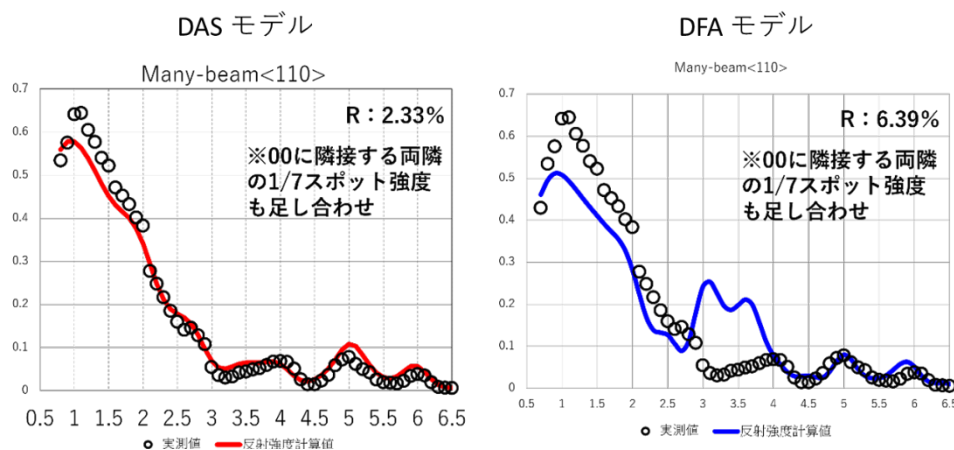


図 2 $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方向の多波条件測定に対する DAS モデルと DFA モデルの最適化率を前提として、面内の 1 成分 (x もしくは y 成分) を求める。図 2 (左) は、 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 入射、すなわち $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方向 (x 成分) に感度を持つ TRHEPD 実験結果に対して、DAS モデルを最適化した結果である、R 因子は約 2.3% であり、比較的良好一致である。一方、図 2 (右) は DFA モデルを最適化した結果を示す。 $\theta = 3.2^\circ$ や 3.7° 近傍に実験結果には見られないピークが出ており、一致はよくない。その結果、R 因子は約 6.4% となった。両モデルで差が出たのは、既に述べたように、上から 3 層目に並ぶ Si 原子配置 (x 成分) が違うからである。一方、 $\langle 11\bar{2} \rangle$ 入射、すなわち原子座標の $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向成分 (y 成分) に感度を持つ実験結果についても比べると、DAS モデルを最適化したときの R 因子は約 2.1%、DFA モデルを最適化したときの R 因子は約 2.8% で、やはり DAS モデルの方が一致がよかった。

以上のように、 $\langle 110 \rangle$ 入射の多波条件の測定結果に対する R 因子の計算値の比較が決定的な理由で、Si(111) 7×7 再構成表面の 3 次元の原子位置座標 (x, y, z 成分) は、DAS モデルが正しいとわかった。

残る課題は、Si(111)7×7再構成表面のすべての原子について3次元原子位置座標を高精度に確定することである。現在、上記ロッキング曲線をもちいた構造パラメータのフィッティング計算を進めると共に、方位角 ϕ の関数として測定した 00 スポット強度データ（方位角プロット）の解析もトライしている。方位角プロットは、視射角 θ が全反射臨界角 θ_c 以下である場合には、吸着原子と第1層の原子位置座標の面内成分のみに感度を持つ[9]。また、 θ を徐々に大きくして取得した測定データを逐次的に解析することで、下層原子の位置座標も上から順々に高精度を保ちつつ決められると考えられる。このように各原子座標の x、y、z 成分を独立に、上の層から決めることで、原子位置座標の決定精度を、これまでの方法より飛躍的に向上させられると期待している。

- [1] K. Takayanagi, *et al.*, *Surf. Sci.* **164**, 367 (1985)
- [2] G.-X. Qian *et al.*, *Phys. Rev. B* **35**, 1288 (1987).
- [3] Y. Fukaya, *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52**, 013002 (2019)
- [4] 兵頭俊夫, 固体物理 **53**, 705 (2018年11月号 p.141)
- [5] J. E. Demuth, *J. Phys. Chem. C* **124**, 22435 (2020)
- [6] <https://www.pasums.issp.u-tokyo.ac.jp/2DMAT>
- [7] T. Hanada, *et al.*, *Comp. Phys. Commun.* 277 108731 (2022)
- [8] A. Ichimiya, *Surf. Sci.* **192**, 893 (1987).
- [9] Y. Fukaya *et al.*, *Appl. Phys. Express* **7**, 056601 (2014)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Hoshi T., Sakata D., Oie S., Mochizuki, I., Tanaka S., Hyodo T., and Hukushima K.	4. 巻 271
2. 論文標題 Data-driven sensitivity analysis in surface structure determination using total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Comp. Phys. Comm.	6. 最初と最後の頁 108186-1 ~ 10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cpc.2021.108186	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 遠藤由大, 深谷有喜, 望月出海, 高山あかり, 兵頭俊夫, 長谷川修司	4. 巻 16
2. 論文標題 反射高速陽電子回折 (TRHEPD) によるCa挿入2層グラフェン超伝導材料の原子配列解明	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 陽電子科学	6. 最初と最後の頁 23-29
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 遠藤由大, 深谷有喜, 望月出海, 高山あかり, 兵頭俊夫, 長谷川修司	4. 巻 38(2)
2. 論文標題 グラフェン超伝導材料の原子配列解析	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 フォトンファクトリーニュース	6. 最初と最後の頁 9 ~ 14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Tanaka K., Hoshi T., Mochizuki I., Hanada T., Ichimiya A., Hyodo T.	4. 巻 137
2. 論文標題 Development of Data-Analysis Software for Total-Reflection High-Energy Positron Diffraction (TRHEPD)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Acta Physica Polonica A	6. 最初と最後の頁 188 ~ 192
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.12693/APhysPoIA.137.188	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Endo Y., Fukaya Y., Mochizuki I., Takayama A., Hyodo T., Hasegawa S.	4. 巻 157
2. 論文標題 Structure of superconducting Ca-intercalated bilayer Graphene/SiC studied using total-reflection high-energy positron diffraction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 857 ~ 862
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2019.10.070	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計38件 (うち招待講演 9件 / うち国際学会 10件)

1. 発表者名 I. Mochizuki, T. Hanada, and T. Hyodo
2. 発表標題 Structural analysis of Si (111) 7×7 reconstructed surface by using total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD)
3. 学会等名 19th International Conference on Positron Annihilation (ICPS-19) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 I. Mochizuki, K. Wada, and R. Ahmed, T. Hyodo
2. 発表標題 Equipment of a general-purpose sample-preparation chamber at Slow Positron Facility
3. 学会等名 19th International Conference on Positron Annihilation (ICPS-19) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Enomoto, K. Wada, T. Hyodo, I. Mochizuki, T. Shidara, T. Abe, T. Higo, T. Natsui
2. 発表標題 Major upgrade plan of the slow positron facility in KEK using high energy accelerator technologies
3. 学会等名 19th International Conference on Positron Annihilation (ICPS-19) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 望月出海, 花田貴, 兵頭俊夫
2. 発表標題 全反射低速陽電子回折(TRHEPD)によるSi(111) 7×7 再構成表面の構造解析
3. 学会等名 第59回アイソトープ・放射線研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 武田朋也, 濱田雅史, 辻川夕貴, 望月出海, 星健夫, 兵頭俊夫, 高山あかり
2. 発表標題 SiC 上グラフェンにおける構造の層数依存性: 全反射高速陽電子回折法
3. 学会等名 日本表面真空学会関東支部講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 庄司誠, 武田朋也, 濱田雅史, 飯塚陸登, 望月出海, 兵頭俊夫, 高山あかり
2. 発表標題 全反射高速陽電子回折を用いたAl基板上ポロフェンの構造解析
3. 学会等名 日本表面真空学会関東支部講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 武田朋也, 濱田雅史, 辻川夕貴, 望月出海, 星 健夫, 兵頭俊夫, 高山あかり
2. 発表標題 SiC 上グラフェンにおける構造の層数依存性: 全反射高速陽電子回折
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 辻川夕貴, Xiaoni Zhang, 望月出海, 和田 健, 兵頭俊夫, 堀尾真史, 近藤剛弘, 松田 巖
2. 発表標題 Cu(111)基板上ホウ素の二次元物質の構造決定
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 濱田雅史, 武田朋也, 辻川夕貴, 阪田大志郎, 望月出海, 星健夫, 兵頭俊夫, 高山あかり
2. 発表標題 Pb/Si(111)- 3× 3表面超構造における構造の原子密度依存性: 全反射高速陽電子回折法とデータ駆動科学による構造解析
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 望月出海, 和田健, アハメドレズワン, 兵頭俊夫, 永井康介
2. 発表標題 汎用試料準備チェンバーの整備
3. 学会等名 低速陽電子実験施設研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 濱田雅史, 武田朋也, 辻川夕貴, 阪田大志郎, 望月出海, 星健夫, 兵頭俊夫, 高山あかり
2. 発表標題 TRHEPDを用いたPb/Si(111)表面超構造の構造と原子密度解析
3. 学会等名 低速陽電子実験施設研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 武田朋也, 濱田雅史, 辻川夕貴, 望月出海, 星健夫, 兵頭俊夫, 高山あかり
2. 発表標題 全反射高速陽電子回折によるPb蒸着SiC基板上グラフェンの構造解析
3. 学会等名 低速陽電子実験施設研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 濱田雅史, 武田朋也, 辻川夕貴, 阪田大志郎, 望月出海, 星健夫, 兵頭俊夫, 高山あかり
2. 発表標題 Pb/Si(111)- 3× 3表面超構造における構造の原子密度依存性: 全反射高速陽電子回折法とデータ駆動科学による構造解析
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 阪田大志郎, 星健夫, 尾家翔太郎, 望月出海, 田中悟, 兵頭俊夫, 福島孝治
2. 発表標題 全反射高速陽電子回折 (TRHEPD)におけるデータ駆動科学と Si405N3/6H-SiC(0001)-(3× 3) R30° 多層表面
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 和田健, 望月出海, 兵頭俊夫, 永井康介, 保住弥紹, 井上均, 高富俊和, 岩瀬広, 峠暢一
2. 発表標題 KEK物構研 低速陽電子実験施設におけるビーム生成ユニットの更新
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Toshio Hyodo
2. 発表標題 Positron diffraction (TRHEPD and LEPD) for the surface structure analysis
3. 学会等名 4th QST International Symposium -Innovation from Quantum Materials Science- (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 濱田雅史, 辻川夕貴, 望月出海, 星健夫, 兵頭俊夫, 高山あかり
2. 発表標題 全反射高速陽電子回折(TRHEPD)法とデータ駆動科学を用いたPb/Si(111)表面超構造の構造解析
3. 学会等名 2020年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中司湧星, 濱田雅史, 田中和幸, 篠原彩, 望月出海, 星健夫, 兵頭俊夫, 高山あかり
2. 発表標題 全反射高速陽電子回折(TRHEPD)法とデータ駆動科学による格子非整合系表面超構造Cu/Si(111)の原子配列解析
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 星健夫, 田中和幸, 阪田大志郎, 尾家翔太郎, 望月出海, 田中悟, 兵頭俊夫
2. 発表標題 全反射高速陽電子回折(TRHEPD)を用いたSi405N3 / 6H-SiC (0001)-(3 × 3) R30°多層表面構造解析
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 濱田雅史, 田中和幸, 辻川夕貴, 望月出海, 星健夫, 兵頭俊夫, 高山あかり
2. 発表標題 全反射高速陽電子回折法とデータ駆動科学を用いたPb/Si(111)表面超構造の構造解析
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 兵頭俊夫
2. 発表標題 Total-reflection High-energy Positron Diffraction (TRHEPD)
3. 学会等名 第99回先端基礎研究センターコロキウム(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Hyodo
2. 発表標題 Total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD) and low-energy positron diffraction (LEPD) stations and experiments at KEK
3. 学会等名 4th Japan-China Joint Workshop on Positron Science (JWPS1019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 I. Mochizuki, Y. Fukaya, Y. Endo, A. Takayama, S. Hasegawa, A. Ichimiya, T. Hyodo
2. 発表標題 Recent Studies of Surface Structure Analysis with Total-Reflection High-Energy Positron Diffraction (TRHEPD) at Slow-Positron Facility, KEK
3. 学会等名 15th International Workshop on Positron Beam Techniques and Applications (SLOPOS-15) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K.Tanaka, T.Hoshi, I. Mochizuki, A. ichimiya, T. Hyodo
2. 発表標題 Data-scientific software for the surface structure analysis by total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD)
3. 学会等名 15th International Workshop on Positron Beam Techniques and Applications (SLOPOS-15) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中和幸, 星健夫, 望月出海, 一宮彪彦, 兵頭俊夫
2. 発表標題 高速化データ駆動科学を用いた全反射高速陽電子回折(TRHEPD)のデータ解析
3. 学会等名 第56回 アイソトープ・放射線研究発表会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

低速陽電子実験施設, https://www2.kek.jp/imss/spf/ Slow Positron Facility, https://www2.kek.jp/imss/spf/eng/

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------