

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：82110

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22134

研究課題名（和文）電子回折により表面上の水素の位置を決定する方法

研究課題名（英文）A method for structure determination of hydrogen on surfaces using electron diffraction

研究代表者

深谷 有喜（Fukaya, Yuki）

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・研究主幹

研究者番号：40370465

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、物質表面上の水素の原子配置を実験的に決定するために、反射高速電子回折（RHEED）専用の磁界レンズシステムを開発した。本システムは3段の磁界レンズから構成され、設計上約20倍まで回折パターンを拡大できる。実際にSi(111)-7×7表面を用いて、スクリーンとカメラの位置を変化させることなく回折パターンを拡大できることを確認した。これにより、水素の位置変化に敏感な低散乱角領域の回折強度の測定が可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、水素はクリーンなエネルギー媒体として注目されている。実際、燃料電池などの実用化も進んでいる。しかし、水素は検出しにくい元素であるがゆえにまだまだ未知な点が多い。本研究は、水素と物質が反応する最前線である表面水素の原子配置の高精度決定に向けた実験手法開発である。今後、本研究で開発した電子レンズシステムを活用し、表面水素の原子配置の解明が実施される。この基礎的な知見を基に、物質表面における水素の理解が促進することが期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed the magnetic lens system for reflection high-energy electron diffraction (RHEED) to determine the atomic positions of hydrogen on a material surface. The system is composed of three kinds of magnetic lens and enables to magnify RHEED patterns by a factor of 20 times. We verified the magnified pattern from a Si(111)-7x7 surface using the magnetic lens system. Thus, it is possible to measure the RHEED intensities at very low grazing incidences, which are sensitive to the atomic displacements of surface hydrogens.

研究分野：表面科学

キーワード：電子回折 表面 水素

### 1. 研究開始当初の背景

水素はクリーンなエネルギー媒体として注目され、現在、燃料電池などの実用化も進んでいる。物性研究においても水素は重要な役割を果たし、二次元物質への水素吸着ではディラックコーンにおけるバンドギャップのチューニング[1]やハーフ半金属の出現[2]など新規物性発現のための重要な元素となっている。水素の役割を理解するには、反応の最前線である物質表面上の水素の位置の特定が第一歩となる。しかし、水素原子は、最も軽く小さな元素であり、それゆえ観測しにくい元素でもある。そのため、これまで物質表面上の水素の原子位置は実験的にほとんど解明されていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究では、物質表面上の水素の高精度位置決定を目的としている。本研究では、表面構造解析において一般的な手法である反射高速電子回折 (RHEED) に着目して、これを高度化させることにより水素の高精度位置決定の実現を模索した。

### 3. 研究の方法

本研究では表面構造解析において一般的な手法である RHEED に着目して、表面水素の高精度位置決定実現のための可能性を探索する。始めに、RHEED 強度シミュレーションにより、表面水素の影響がどこに現れるかを探索した。続いて RHEED 強度シミュレーションの結果を基にして、RHEED 実験の高度化を実施する。以下で示すように、 $0.5^\circ$  以下の低い視射角領域における回折スポット強度が水素位置に敏感であることがわかったため、ダイレクトビームと分離して低散乱角の回折スポットを観測可能な電子レンズシステムを開発する。また、電子レンズシステムのワーキングディスタンスを考慮して、専用の超高真空チャンバーを設計・製作する。試料として、Si(111)- $7\times 7$  表面を採用する。 $7\times 7$  超構造からの各回折スポットの間隔は他の表面構造に比べ狭いことから、電子レンズシステムのカメラ長を実測するうえで最適な系である。動作試験では、各種レンズのパラメーターを最適化し、カメラ長を変化させた回折パターンを観測する。

### 4. 研究成果

始めに、RHEED 強度シミュレーションにより、物質表面上の水素の位置に敏感な実験条件を探索した。RHEED 強度シミュレーションは動力学的回折理論に基づいて正確に実施した。図 1 は、Si(001)理想表面上に水素が 0.1 原子層吸着したときの RHEED ロッキング曲線の変化を示す。主に視射角  $0.5^\circ$  以下の反射強度に水素吸着の影響が見て取れる。この傾向は Si(111)理想表面などの他の表面においても共通してみられる傾向である。しかし通常の RHEED 装置では、視射角  $0.5^\circ$  以下の低い視射角領域の反射強度はダイレクトスポットとの重なりにより測定が困難である。そこで本研究では、低い視射角領域の反射強度を通常の超高真空チャンバーにおいて観測するため、カメラ長可変の電子レンズシステムを開発した。

電子顕微鏡において、カメラ長可変は標準的な仕様である。本研究では、制限視野電子回折装置を参考にして、RHEED 専用の、カメラ長可変の電子レンズを設計・製作した。今回開発した電子レンズ本体の写真を図 2 に示す。電子レンズ本体は 3 段の磁気レンズ (回折レンズ・中間レンズ・投影レンズ) と蛍光スクリーンで構成される。磁気レンズの配管のパイプ径の制約上、蛍光スクリーン部分のコンダクタンスが著しく悪くなるが、作動排気用ポートを設けることにより、真空度の悪化を防いだ。電子レンズシステムは設計上、散乱角  $6^\circ$  までの回折スポットを観測可能であり、最大 20 倍までカメラ長を拡大できる。

電子レンズシステムの動作試験は、Si(111)- $7\times 7$  表面からの回折スポットを観測することで実施した。Si(111)- $7\times 7$  表面は、バルクの単位胞に対して  $7\times 7$  倍もの巨大な超構造を形成し、回折パターンにはそれに付随した間隔の狭い分数次スポットが出現することから、カメラ長の拡大率の判定に有効である。図 3 は、カメラ長を変えたときの Si(111)- $7\times 7$  表面からの RHEED パターンである。加速電圧は 10 kV であり、視射角と入射方位はそれぞれ約  $1^\circ$  と [112] に設定した。超高真空チャンバー内で試料を 1200 度で数回フラッシングすることにより清浄表面を得

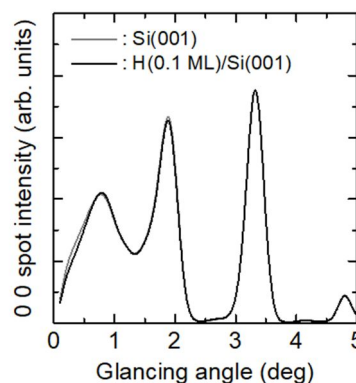


図1 Si(001)理想表面上に水素が0.1原子層吸着したときの RHEED ロッキング曲線の計算値 (灰色: 水素吸着前、黒: 水素吸着後)

た。実験は全て室温で実施した。

図 3(a)は、電子レンズを動作させていない、通常の RHEED パターンである。スクリーン上では、鏡面反射 (0 0) スポットと  $1/7$   $1/7$  スポットのみが観測される。ここでは、磁気レンズの配管のパイプ径の制約上、0 0 スポットを含む第 0 ラウエゾーンの回折スポットのみが観測され、それよりも高次のスポットは観測できない。ただし、電子レンズシステムには回折パターンの偏向機構を備えているため、第 0 と高次のラウエゾーンの同時観察はできないが、個々の回折スポットは観測可能である。

図 3(b)は、各電子レンズのパラメーターを調整し、カメラ長を 2 倍にしたとき RHEED パターンである。図 3(a)と比べ 0 0 スポットと  $1/7$   $1/7$  スポットの間隔が 2 倍に増加している。カメラ長の拡大は回折パターンの回転を伴うため、図 3(a)のときと比較して観測される回折パターンは約  $110^\circ$  回転している。また、カメラ長の拡大とともに視野が広がり、 $1/7$   $1/7$  スポットの隣に位置する  $2/7$   $2/7$  スポット (ストリーク) も観測される。さらにカメラ長を 6 倍にしたとき RHEED パターンが図 3(c)である。同様にして、0 0 スポットと  $1/7$   $1/7$  スポットの間隔が 6 倍に増加し、回折パターンは約  $170^\circ$  回転している。電子レンズシステムではさらなるカメラ長の拡大が可能であるが、6 倍以上のカメラ長拡大においては 0 0 スポットと  $1/7$   $1/7$  スポットのどちらかが蛍光スクリーンの範囲外に出るため、カメラ長の実測は不可能である。しかし、通常 Si (111)- $7 \times 7$  表面よりも巨大な超構造を形成する表面はまれにしか存在しない。さらに、本研究で実証したカメラ長の拡大率 (6 倍) においても、他のスポットと十分に分離した回折パターンを観測できることから、低い視射角領域における回折スポット強度の高精度測定が実現可能である。

本研究での電子レンズの開発により、通常の RHEED 装置を用いても低視射角領域の回折強度の観測が可能となった。今後、水素吸着表面からの低視射角領域における RHEED 強度を測定し、表面水素の高精度位置決定につなげる。

#### 参考文献

- [1] R. Balog *et al.*, Nat. Mater. 9, 315 (2010).
- [2] G. Liu *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. 6, 4936 (2015).

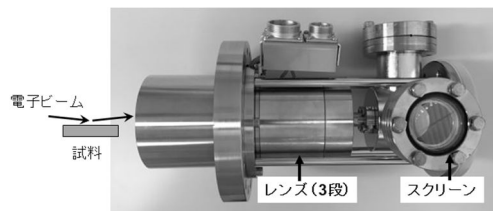


図 2 今回開発した電子レンズ本体。

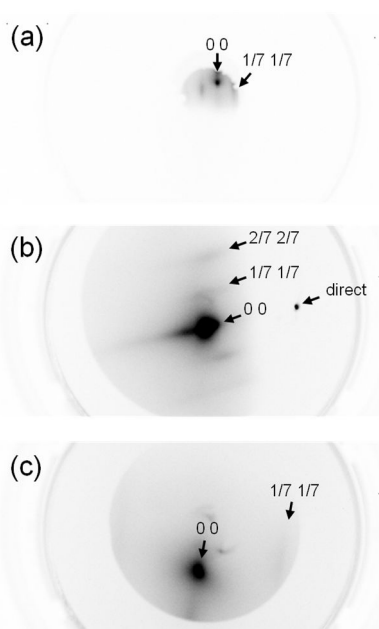


図 3 カメラ長を変えたときの Si (111)- $7 \times 7$  表面からの RHEED パターン ( (a) 電子レンズオフ時、(b) カメラ長 2 倍、(c) カメラ長 6 倍 )。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

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 全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 A. Fleurence, C.-C. Lee, R. Friedlein, Y. Fukaya, S. Yoshimoto, K. Mukai, H. Yamane, N. Kosugi, J. Yoshinobu, T. Ozaki, and Y. Yamada-Takamura	4. 巻 102
2. 論文標題 Emergence of nearly flat bands through a kagome lattice embedded in an epitaxial two-dimensional Ge layer with a bitriangular structure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 201102(R)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.201102	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 該当する
1. 著者名 Y. Sato, Y. Fukaya, M. Cameau, A. K. Kundu, D. Shiga, R. Yukawa, K. Horiba, C.-H. Chen, A. Huang, H.-T. Jeng, T. Ozaki, H. Kumigashira, M. Niibe, and I. Matsuda	4. 巻 4
2. 論文標題 Electronic structure of a (3×3)-ordered silicon layer on Al(111)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 64005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.4.064005	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 該当する
1. 著者名 Y. Endo, Y. Fukaya, I. Mochizuki, A. Takayama, T. Hyodo, S. Hasegawa	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 深谷有喜	4. 巻 13
2. 論文標題 全反射高速陽電子回折法 (TRHEPD)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 陽電子科学	6. 最初と最後の頁 3~10
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 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 川村隆明, 深谷有喜, 福谷克之
2. 発表標題 RHEEDによる表面水素の位置決定と必要な回折条件
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 深谷有喜
2. 発表標題 回折
3. 学会等名 日本表面真空学会 東北・北海道支部 関東支部合同セミナー「特別企画：これまでの表面薄膜分析シリーズを振り返って」(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川村隆明, 深谷有喜, 福谷克之
2. 発表標題 RHEEDによるPd(100)表面の水素位置決定
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 佐藤祐輔, 深谷有喜, M. Cameau, A.K. Kundu, 志賀大亮, 湯川龍, 堀場弘司, C.-H. Chen, A. Huang, H.-T. Jeng, 尾崎泰助, 組頭広志, 新部正人, 松田巖
2. 発表標題 (3×3)-Si/Al(111)原子層の電子構造: 密度汎関数法による計算との比較
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 佐藤祐輔, 深谷有喜, M. Cameau, A.K. Kundu, 志賀大亮, 湯川龍, 堀場弘司, C.H. Chen, A. Huang, H.T. Jeng, M. D'angelo, 組頭広志, 新部正人, 松田巖
2. 発表標題 Al(111)基板上的シリコン原子層の電子構造
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Yao, R. Negishi, D. Takajo, Y. Fukaya, M. Takamura, Y. Taniyasu, Y. Kobayashi
2. 発表標題 Growth mechanism of twisted graphene layers on graphene/silicon carbide template
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤祐輔, 深谷有喜, M. Cameau, A.K. Kundu, C.H. Chen, A. Huang, H.T. Jeng, M. D'angelo, 新部正人, 松田巖
2. 発表標題 Al(111)基板上的シリセンの電子構造の研究
3. 学会等名 2019年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤祐輔, 深谷有喜, M. Cameau, C.H. Chen, A. Huang, H.T. Jeng, M. D'angelo, 新部正人, 松田巖
2. 発表標題 Al(111)基板上的シリセンの電子構造の研究
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 深谷有喜 (分担執筆)	4. 発行年 2020年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 448
3. 書名 ポストグラフェン材料の創製と用途開発最前線	

1. 著者名 深谷有喜 (分担執筆)	4. 発行年 2020年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 1570
3. 書名 2020版 薄膜作製応用ハンドブック	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究協力者	福谷 克之  (Fukutani Katsuyuki)		

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	大門 寛  (Daimon Hiroshi)		

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