

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25800182

研究課題名(和文)高輝度反射高速陽電子回折による表面電荷移動を伴った新奇表面超構造の研究

研究課題名(英文) Novel surface superstructure accompanied by charge transfer studied by high-brightness reflection high-energy positron 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 先端基礎研究センター・研究副主幹

研究者番号：40370465

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電荷移動が表面超構造に与える影響を解明するために、反射高速陽電子回折を用いて、高濃度ボロンドープSi(111)表面にCsとSnが吸着した新奇表面超構造の原子配置と電荷移動量を調べた。ロックアップ曲線の測定と解析から、以下の3点が明らかになった。(1)Cs吸着の場合、Cs原子は単一の高さに吸着し、大きな電荷移動を伴う。(2)Sn吸着の場合、Sn原子は少なくとも2つの異なる高さに吸着し、Cs吸着の場合に比べ、電荷移動量は少ない。(3)基板のB原子の濃度減少に伴い、表面構造が徐々に変化する。以上の結果から、表面超構造は吸着原子と基板間の電荷移動により大きな影響を受けることがわかった。

研究成果の概要(英文)：We have investigated atomic configurations and charge transfer for the surface structures of Cs and Sn adsorbed on highly B-doped Si(111) surface by using high-brightness reflection high-energy positron diffraction. The Cs adatoms for the Cs/Si(111)-2 3×2 3-B surface have the same height, accompanied by a large amount of the charge transfer from the Cs to the substrate. For the Sn/Si(111)-2 3×2 3-B surface, the Sn adatoms have more than two different heights and the amount of the charge transfer is small as compared with the Cs/Si(111)-2 3×2 3-B case. The atomic configurations for the Sn/Si(111)-2 3×2 3-B surface gradually change with decreasing the concentration of the B atoms. We found that the atomic configurations of surface superstructure are affected by the charge transfer between the adatoms and the substrate.

研究分野：表面科学

キーワード：表面構造 陽電子 回折

1. 研究開始当初の背景

物質の表面では、物質内部(バルク)に比べ電子相関や電子・フォノン相互作用が強く働くため、バルク物質では観測されない多彩な新奇物性の発現が期待される。例えば、ボロン(B)原子が高濃度にドーブされたSi(111)表面上へのカリウム(K)原子吸着の場合、電子と格子が強く相互作用したバイポーロン絶縁体が形成される。B原子がドーブされていない表面では、バイポーロン絶縁体が形成しないことから、吸着原子と基板間の電荷移動により、表面構造と物性が大きく変化すると考えられた。しかし、これらの研究例は少なく、原子変位と電荷移動の関連については不明な点が多かった。したがって、電子相関や電子・フォノン相互作用が強く働く表面超構造の原子配置と電子状態の理解が非常に重要となっていた。

2. 研究の目的

本研究では、表面敏感な構造解析手法である反射高速陽電子回折(RHEPD)を用いて、高濃度にB原子をドーブしたSi(111)表面上へのセシウム(Cs)およびスズ(Sn)吸着により発現する新奇な表面超構造を対象として、吸着原子と基板間の電荷移動による原子配置への影響を解明する。

3. 研究の方法

実験は、最近高エネルギー加速器研究機構(KEK)にて開発した高輝度RHEPD装置にて行う。回折スポット強度の視射角依存性(ロッキング曲線)の測定と動力的回折理論に基づく強度解析から、表面構造の原子配置と電荷移動量を決定する。試料は、高濃度にB原子をドーブしたSi(111)表面をフラッシングとアニールにより清浄化した後、CsまたはSn原子を吸着させることにより、 $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ 表面超構造(図1参照)を作製する。

4. 研究成果

基板として用いた高濃度にB原子がドーブされたSi(111)表面は、表面偏析によりB原子が S_5 サイトのSi原子と置換することにより、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造を形成する。始めに、1200でのフラッシングと900での10分間のアニールを繰り返すことにより、広いドメインサイズを持つ $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造の形成を、走査型トンネル顕微鏡(STM)と反射高速電子回折(RHEED)を用いて確認した。続いて、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B表面上にCs原子を飽和吸着させ、 $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ 超構造の形成を確認した。

図2は、Cs/Si(111)- $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ -B表面からのRHEPDロッキング曲線の測定結果である。表面垂直方向の原子配置と電荷移動量を評価するため、これらの変化に敏感な入射方位([112]から7.5°オフ)で測定した。全反射領域にディップ構造が見て取れる。以前のK原子吸着した場合のロッキング曲線の測定結果と類似していることから、両者の原子配置

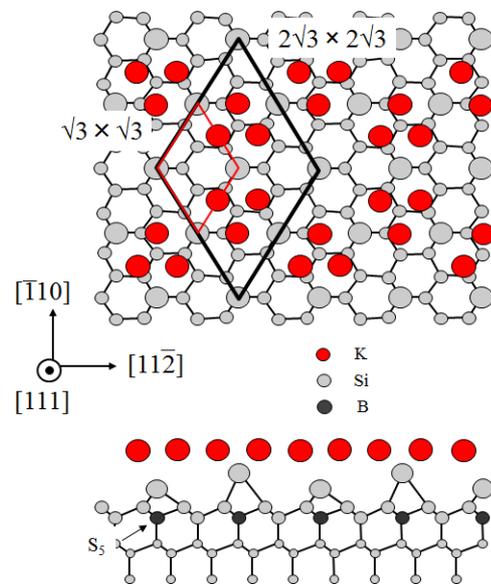


図1 以前の研究により決定されたK/Si(111)- $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ 表面の構造モデル。本研究の基本構造と考えられる。

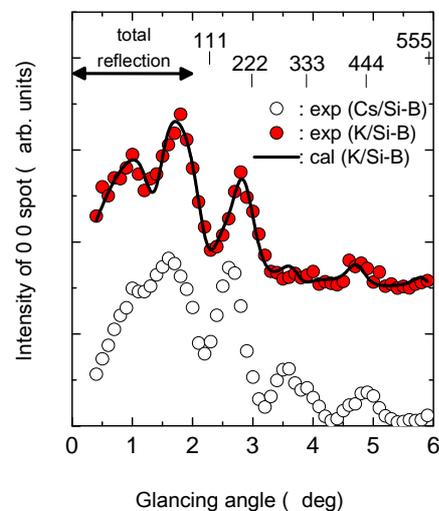


図2 Cs/Si(111)- $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ 表面からのRHEPDロッキング曲線の測定結果。比較のため、K/Si(111)- $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ 表面からの実験と計算結果も示す。

はほぼ同一であることが考えられる。したがって、Cs原子は単一の高さに吸着し、Cs原子1個当たり1個の電子を基板に供給していることが示唆される。

次に、吸着原子種の違いによる構造変化を調べるために、高濃度BドーブSi(111)表面上へのSn原子吸着構造の原子配置を調べた。図3は、Sn/Si(111)- $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ -B表面からのRHEPDロッキング曲線の測定結果である。Sn吸着の場合においても全反射領域にディップ構造が見て取れる。動力的回折理論に

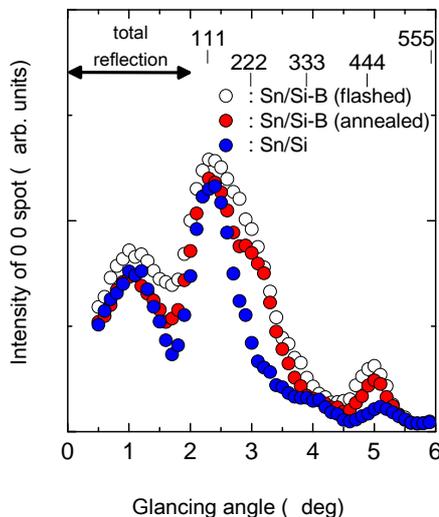


図 3 Sn/Si(111)- $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ 表面からの RHEPD ロッキング曲線の測定結果。ポロン原子の濃度が異なる 3 パターンの基板を用いた。

基づく強度解析から、Sn 原子が単一の高さに吸着する構造モデルでは、観測した曲線の形状を説明できず、少なくとも 2 つの異なる高さに吸着していることがわかった。また、Sn 原子吸着前の曲線と比べ、高角側のピークのシフトが小さいことから、Sn 原子の吸着による電荷移動量は少ないことが示唆される。 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B 表面上に K 原子を蒸着させると、同様に $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ 超構造を形成するが、K 原子吸着の場合は電荷移動量が大きく、また、単一の高さに吸着していることから、対称性は同じであるが、これらの構造は全く別の原子配置を持つことが考えられる。

次に、基板のアクセプター原子による表面超構造への影響を解明するために、B 原子の濃度を減らした基板を準備し、その表面上への Sn 原子吸着構造を調べた。基板のアニール時間を調整することにより、 S_5 サイトにおける B 原子の置換割合は約 75% と見積もられた。ロッキング曲線の測定の結果、約 100% を B 原子で置換した表面に比べ、全反射領域に見られるディップと 3° 付近の強度が減少し、 5° 付近の小さなピークがわずかに高角側にシフトした (図 3)。このことから、基板の B 原子の濃度変化により、最表面の Sn 原子の高さのシフトとわずかな電荷移動が引き起こされたと考えられる。同様にして、B 原子がドーブされていない Si(111) 表面上においても $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ 超構造を作製し、ロッキング曲線を測定した結果、B 原子の濃度が減少した基板上で観測された上記の変化がより顕著に観測された (図 3)。以上の結果から、アクセプター原子の濃度が変化するにつれて、吸着原子と基板間の電荷移動量が変化し、それに伴い最表面の吸着原子の位置も変化する

ることがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文) (計 17 件)

Y. Fukaya, S. Entani, S. Sakai, I. Mochizuki, K. Wada, T. Hyodo, and S. Shamoto, Spacing between graphene and metal substrates studied with total-reflection high-energy positron diffraction, *Carbon* **103**, 1-4 (2016). (査読有)
DOI: 10.1016/j.carbon.2016.03.006

I. Mochizuki, H. Ariga, Y. Fukaya, K. Wada, M. Maekawa, A. Kawasuso, T. Shidara, K. Asakura, and T. Hyodo, Structure determination of the rutile-TiO₂(110)-(1×2) surface using total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD), *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 7085-7092 (2016). (査読有)
DOI: 10.1039/c5cp07892j

深谷有喜, 全反射高速陽電子回折法 (TRHEPD) による最表面構造解析, *Journal of the Vacuum Society of Japan* **59**, 35-39 (2016). (査読有)

深谷有喜, 兵頭俊夫, ポジトロンビーム回折法による表面研究, *放射線と産業* **139**, 13-17 (2015). (査読無)

Y. Fukaya, M. Maekawa, A. Kawasuso, I. Mochizuki, K. Wada, T. Shidara, A. Ichimiya, and T. Hyodo, Total reflection high-energy positron diffraction: An ideal diffraction technique for surface structure analysis, *Applied Physics Express* **7**, 056601 (4 pages) (2014). (査読有)
DOI: 10.7567/APEX.7.056601

Y. Fukaya, M. Maekawa, I. Mochizuki, K. Wada, T. Hyodo, and A. Kawasuso, Reflection high-energy positron diffraction study on the first surface layer, *Journal of Physics: Conference Series* **505**, 012005 (6 pages) (2014). (査読有)
DOI: 10.1088/1742-6596/505/1/012005

T. Hyodo, Y. Fukaya, M. Maekawa, I. Mochizuki, K. Wada, T. Shidara, A. Ichimiya, and A. Kawasuso, Total reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD), *Journal of Physics: Conference Series* **505**, 012001 (5 pages) (2014). (査読有)
DOI: 10.1088/1742-6596/505/1/012001

M. Maekawa, K. Wada, Y. Fukaya, A. Kawasuso, I. Mochizuki, T. Shidara, and T. Hyodo, Brightness enhancement of a linac-based intense positron beam for total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD), *The European Physical Journal D* **68**, 165 (6 pages) (2014). (査読有)
DOI: 10.1140/epjd/e2014-40802-7

Y. Fukaya, I. Mochizuki, M. Maekawa, K. Wada, T. Hyodo, I. Matsuda, and A. Kawasuso, Structure of silicene on a Ag(111) surface studied

by reflection high-energy positron diffraction, *Physical Review B* **88**, 205413 (4 pages) (2013). (査読有)

DOI: 10.1103/PhysRevB.88.205413

Y. Fukaya, M. Maekawa, I. Mochizuki, K. Wada, T. Hyodo, and A. Kawasuso, Reflection high-energy positron diffraction: the past 15 years and the future, *Journal of Physics: Conference Series* **443**, 012068 (6 pages) (2013). (査読有)

DOI: 10.1088/1742-6596/443/1/012068

K. Wada, T. Hyodo, T. Kosuge, Y. Saito, M. Ikeda, S. Ohsawa, T. Shidara, K. Michishio, T. Tachibana, H. Terabe, R. H. Suzuki, Y. Nagashima, Y. Fukaya, M. Maekawa, I. Mochizuki, and A. Kawasuso, New experiment stations at KEK Slow Positron Facility, *Journal of Physics: Conference Series* **443**, 012082 (6 pages) (2013). (査読有)

DOI: 10.1088/1742-6596/443/1/012082

[学会発表](計41件)

深谷有喜, 全反射高速陽電子回折 (TRHEPD) による表面構造解析, 日本物理学会第 71 回年次大会 (東北学院大学 (宮城県・仙台市), 2016 年 3 月 21 日) (領域 10, 領域 1, 領域 9 合同シンポジウム: 陽電子が拓く物性物理の最前線) (招待講演)

Y. Fukaya, Total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD) for structure determination of topmost surface layer, 17th International Conference on Positron Annihilation (ICPA-17) (Wuhan (China), 24 September, 2015) (Invited)

深谷有喜, 圓谷志郎, 境誠司, 望月出海, 和田健, 兵頭俊夫, 社本真一, 全反射高速陽電子回折によるグラフェン・Co(0001)基板間への金属原子インターカレーションの研究, 日本物理学会 2015 年秋季大会 (関西大学 (大阪府・吹田市), 2015 年 9 月 16 日)

深谷有喜, 全反射高速陽電子回折による金属表面上のグラフェン・シリセンの構造解析, 第 5 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン若手研究会 (北九州国際会議場 (福岡県・北九州市), 2015 年 9 月 6 日) (招待講演)

Y. Fukaya, S. Entani, S. Sakai, I. Mochizuki, K. Wada, T. Hyodo, and S. Shamoto, Structure determination of graphene on metal substrate using total-reflection high-energy positron diffraction, 31th European Conference on Surface Science (Barcelona (Spain), 2 September, 2015)

深谷有喜, TRHEPD 法による表面原子構造解析, マイクロビームアナリシス第 141 委員会第 160 回研究会 (シーサイドホテル舞子ピラ神戸 (兵庫県・神戸市), 2015 年 5 月 27 日) (招待講演)

深谷有喜, 圓谷志郎, 境誠司, 望月出海, 前川雅樹, 和田健, 兵頭俊夫, 河裾厚男, 全反射高速陽電子回折法による金属表面上の

グラフェンの構造解析: 基板依存性, 日本物理学会第 70 回年次大会 (早稲田大学 (東京都・新宿区), 2015 年 3 月 23 日)

深谷有喜, 全反射高速陽電子回折法を用いた最表面構造の解明, 第 83 回表面科学研究会「深さ方向分析の最前線~表面から固体界面, 欠陥分析まで~」(東京理科大学 (東京都・新宿区), 2014 年 11 月 21 日) (招待講演)

Y. Fukaya, Total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD) for determination of topmost surface structure, 11th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics (AISAMP11) (東北大学 (宮城県・仙台市), 8 October, 2014) (Invited)

深谷有喜, 圓谷志郎, 境誠司, 前川雅樹, 望月出海, 和田健, 兵頭俊夫, 河裾厚男, 全反射高速陽電子回折法による Cu(111)表面上のグラフェンの構造解析, 日本物理学会 2014 年秋季大会 (中部大学 (愛知県・春日井市), 2014 年 9 月 8 日)

Y. Fukaya, I. Mochizuki, M. Maekawa, K. Wada, T. Hyodo, I. Matsuda, and A. Kawasuso, Structure determination of two-dimensional atomic sheet of silicene using TRHEPD, 23rd Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr 2014) (Montréal (Canada), 12 August, 2014) (Invited)

Y. Fukaya, I. Mochizuki, M. Maekawa, K. Wada, T. Hyodo, I. Matsuda, and A. Kawasuso, Structure determination of two-dimensional atomic sheet of silicene using total-reflection high-energy positron diffraction, 11th International Conference on the Structure of Surfaces (Coventry (UK), 25 July, 2014)

深谷有喜, 望月出海, 前川雅樹, 和田健, 兵頭俊夫, 松田巖, 河裾厚男, 全反射高速陽電子回折法による Ag(111)表面上のシリセンの構造解析, 日本物理学会第 69 回年次大会 (東海大学 (神奈川県・平塚市), 2014 年 3 月 28 日)

深谷有喜, 前川雅樹, 望月出海, 和田健, 兵頭俊夫, 河裾厚男, 全反射陽電子回折法による最表面原子配列の決定, 第 33 回表面科学術講演会 (つくば国際会議場 (茨城県・つくば市), 2013 年 11 月 26 日)

深谷有喜, 前川雅樹, 望月出海, 和田健, 兵頭俊夫, 河裾厚男, 全反射陽電子回折法による最表面原子配列の観測, 日本物理学会 2013 年秋季大会 (徳島大学 (徳島県・徳島市), 2013 年 9 月 27 日)

Y. Fukaya, M. Maekawa, I. Mochizuki, K. Wada, T. Hyodo, and A. Kawasuso, Reflection high-energy positron diffraction study on topmost surface layers, 13th International Workshop on Slow Positron Beam Techniques and Applications (SLOPOS13) (Munich (Germany), 16 September, 2013) (Invited)

〔図書〕(計1件)

深谷有喜(分担執筆), 共立出版, 問題と解説で学ぶ表面科学(現代表面科学シリーズ6) 日本表面科学会編集・松井文彦担当編集幹事, 2013, p. 152.

6. 研究組織

(1) 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 先端基礎研究センター・研究副主幹

研究者番号: 40370465