

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 21 日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2012～2016

課題番号：24221007

研究課題名(和文)高輝度・高強度陽電子ビーム回折法の開発と表面研究への応用

研究課題名(英文)Development of high-brightness and high-intensity positron diffraction and its application to surface studies

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・特別教授

研究者番号：90012484

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 165,700,000円

研究成果の概要(和文)：電子加速器を用いて生成した高輝度・高強度低速陽電子ビームによる全反射陽電子回折(TRHEPD)および低速陽電子回折(LEPD)の装置を開発し、実用的な時間内での陽電子回折実験を世界で初めて実現した。TRHEPD装置を用いて、陽電子回折が結晶最表面の原子配置に非常に敏感であることを実証し、10年間確定していなかったGe表面上のPtナノワイヤの構造や30年間確定していなかったルチル型TiO<sub>2</sub>(110)(1×2)表面の構造を確定した。また、グラフェン、シリセン、ゲルマネンなど第14族単原子層物質の性質の理解に決定的に重要な、バックリングの大小や原子層と基板表面との距離の大小を高精度で測定した。

研究成果の概要(英文)：A total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD) apparatus and a low-energy positron diffraction (LEPD) machine were developed using an accelerator-based high-intensity positron beam, followed by the first realization of positron diffraction data acquisition within a practical measurement time frame. The TRHEPD measurements demonstrated the exceedingly high sensitivity of positron diffraction to the details of the outermost and near surface atomic geometry. TRHEPD was used to determine the atomic arrangement of the Pt atomic nanowires on a Ge surface and that of the rutile-TiO<sub>2</sub>(110) (1×2) surface, matters which had not been settled for a decade and for more than 30 years, respectively. Particular efforts were made to determine the amount of buckling and the distance to the substrate surface of single layer sheets of the group 14 atoms in the periodic table, such as graphene, silicene, and germanene, which information is crucial to the understanding of these materials.

研究分野：物理学

キーワード：陽電子回折 高強度低速陽電子ビーム TRHEPD LEPD 表面構造 グラフェン 第14族単原子層物質  
二酸化チタン

### 1. 研究開始当初の背景

ナノ、バイオ、エネルギーなど多くの高度新規技術の研究開発・製造・品質管理の現場において、様々な表面構造解析技術が役立っている。中でも、電子線による低速電子回折 (low-energy electron diffraction, LEED) および反射高速電子回折 (reflection high-energy electron diffraction, RHEED) は、広く使われている。

これらの手法において電子をその反粒子である陽電子に置き換えたものが、低速陽電子回折 (low-energy positron diffraction, LEPD) および反射高速陽電子回折 (reflection high-energy positron diffraction, RHEPD) である。

従来の理論的、実験的研究から、陽電子が電子より表面に敏感であるとされていた<sup>[1]</sup>。しかし実験では放射性同位体からの陽電子を用いていたため、十分な強度が得られていなかった。そのため、加速器等の利用によって従来より格段に高輝度・高強度にした陽電子ビームによる陽電子回折法の開発が求められていた。

### 2. 研究の目的

KEK低速陽電子実験施設の専用加速器 (電子リニアック) で生成した高強度・高輝度陽電子ビームを利用するLEPD装置およびRHEPD装置を開発する。この手法をさまざまな固体の表面に応用して、半導体表面上の貴金属原子ナノワイヤ、触媒単結晶表面、金属基板上の単原子層物質など、これまで詳細が確定していなかった結晶表面の原子配置を決定する。重い元素に対しても有効な陽電子回折の特性を活かして、電子回折では困難なトポロジカル絶縁体やラシュバ効果を示す表面構造の解明も試みる。さらに発展的課題として、表面原子位置の直接的決定手法の開発も目指す。

なお、RHEPDについては、本研究の過程で、全反射高速陽電子回折 (total-reflection high-energy positron diffraction, TRHEPD) と改称した。

### 3. 研究の方法

これまでにない高輝度・高強度のビームによる陽電子回折実験を行うために、まず、KEK物質構造科学研究所の高強度低速陽電子ビームを高輝度化して利用した。これには、陽電子独特の手法である、負の陽電子仕事関数をもつ金属薄膜による「透過型輝度増強法」を採用し、W薄膜を用いて輝度増強したTRHEPDステーションとNi薄膜を用いて輝度増強したLEPDステーションを製作した。

TRHEPDステーションを用いて、電子回折法では困難とされてきたさまざまな表面および表面直下に隠れた構造 (各原子の詳細な位置) の解析を行った。

### 4. 研究成果

(1) TRHEPD装置の開発: TRHEPDは日本の極めて高感度な表面構造解析手法である<sup>[2-4]</sup>。本研究課題では、従来の放射性同位体からの陽電子を用いた装置では強度が不十分であるという難点を克服するため、KEK低速陽電子実験施設の電子リニアックで生成した高強度陽電子ビームを利用するのにふさわしい、図1のようなTRHEPD測定装置を開発した<sup>[5]</sup>。このビームは  $5 \times 10^7$  slow  $e^+/s$  という世界最高クラスの強度をもつが、ビーム径が約20mmと大きく、そのままでは回折実験に使えない。そこで、陽電子に対して-3eVの負の仕事関数を持つWの表面からの再放出過程を利用してビーム輝度を約1000倍に増強した。これによって、放射性同位体を用いたビームに比べて60倍強いビームで実験ができるようになった (測定時間が従来の1/60)。これは申請時の予定であった20倍を大幅に上回る成果である。

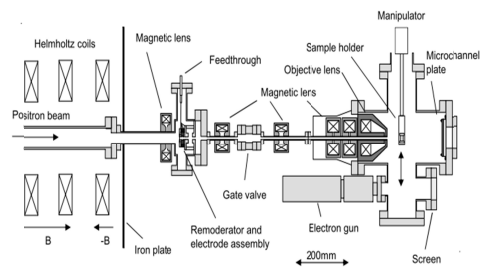


図1 TRHEPD測定装置<sup>[5]</sup>

15 keVに加速して低速陽電子生成ターゲット部からソレノイドあるいはヘルムホルツコイルによる磁場で輸送されてきた陽電子をTRHEPD測定チェンバーの手前で非磁場領域に解放し、磁場レンズで10 keVの電位に保った厚さW薄膜上の1点に5 keVの運動エネルギーで集束させる。陽電子は薄膜内で熱化し、薄膜の反対側の面の一点から負の仕事関数で決まるエネルギー3 eVで放出される。これによって一点から放出されるエネルギー10 keVの高輝度陽電子陽電子ビームができる。

それを電磁レンズで平行ビームにして試料表面に入射し、回折パターンを測定する。試料マニピュレータは試料への陽電子入射の視射角と表面垂直軸のまわりの方位角を変える事ができ、試料温度は約20 Kから約1200 Kまで調節が可能である。回折パターンは蛍光スクリーン上の輝点として得られ、それをCCDカメラで記録する。

輝度増強によって、今までバックグラウンドに埋もれていた、表面超構造の分数次の回折スポットがはっきり観測できるようになった。また、それまで、陽電子ビームを用いた試料の方位調整を、PCにデータを蓄積してからモニタに映して判断していたが、リアルタイムでモニタを見ながら行えるようになった。また、測定時間も大幅に短縮できた。これによって、真に表面構造解析の手段とな

ったといえる。

データの質も飛躍的によくなったので、陽電子の全反射を有効に利用していることを明確にするために、RHEPD を TRHEPD と改称した。

(2) パルス伸張セクションの設置：強度  $5 \times 10^7$  slow  $e^+$ /s の陽電子ビームは電子リニアックの長パルスモード (50Hz、幅  $1.2 \mu\text{s}$ ) で生じるが、このままでは 1 パルス内の陽電子密度が高すぎて、LEPD 装置の回折パターン検出に用いる遅延アノード検出器 (DLD) による陽電子入射位置敏感検出においてパイルアップによる誤認が生じる。そこで、ビームライン上流にパルス伸張セクションを組み込んだ。これにより、5 keV の幅  $1.2 \mu\text{s}$  のパルスを最大 20 ms まで伸張でき、パイルアップによる誤認を避けられるようになった。

(3) LEPD 装置の開発：通常の LEED 装置では、お椀型の電子加速グリッド系の背後に蛍光スクリーンがあり、スクリーン上の回折パターンをさらにその背後からカメラで撮影する。電子は、加速グリッド系やスクリーンの中央に開いた小さな穴から突き出た細いフィラメントの先から出て加速され、試料に入射するのでそれが可能である。ところが LEPD 装置では輝度増強された陽電子ビー

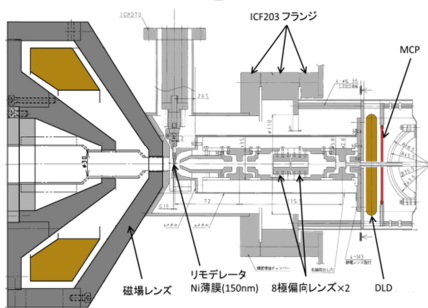


図 2 LEPD 装置

ムが蛍光スクリーン背後からビームライン真空配管内を進んでくるので、パターンをカメラで撮影することが困難である。そこで我々は、蛍光板を使わずに電子的に位置情報を得ることができる遅延アノード検出器 (DLD) 型の LEED 装置の電子フィラメントを外したものを組み込んだ (図 2)。測定に際しては、既に述べたパルス伸張セクションでパルス幅を広げてから輝度増強した陽電子ビームを入射する。この装置の輝度増強には、厚さ 100 nm の Ni 薄膜を用いた。Ni の陽電子に対する仕事関数は  $\sim 1$  eV である。装置の試料マニピュレータは試料への陽電子入射角と表面垂直軸のまわりの方位角を調節する事ができ、試料温度は室温から約 1200K までの加熱が可能である。この装置を用いて、Ge(001) 表面の回折パターンを測定し、装置が完成していることを確認した。時

間切れで、構造が未知の試料表面の測定までには至らなかった。

(4) 表面超高感度の実証：Si(111)-(7×7)再構成表面を利用して、TRHEPD が結晶最表面の原子配置に非常に敏感で、次のような優れた特徴をもつことを実証した [ ]。(i) 固体内部で陽電子のポテンシャルエネルギーが正のため、臨界視射角  $\theta_c$  以下で入射した陽電子は全反射され、回折パターンは最表面だけの情報を与える。(ii) 陽電子は全反射領域とブラッグ反射領域が十分重なる唯一の粒子である。(iii)  $\theta_c$  より大きな視射角で入射すると、固体中に侵入するが、その際、表面に近づく向きに屈折する (図 3)。そのため、視射角を徐々に増しながら測定すれば、表面直下から順に所望の深さまでの構造を解析できる。

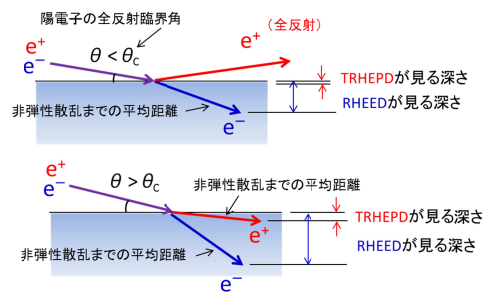


図 3 陽電子の全反射と表面に近づく屈折

(5) 半導体表面上の貴金属ナノワイヤ構造の確定：半導体表面に貴金属を蒸着して熱処理すると、ナノワイヤと呼ばれる一次元構造ができることがある。Ge(001) 表面に Pt を蒸着した際に生じる Ge(001) (4×2)-Pt はその例で、欠陥も少なく、一次元電子状態の優れた系として研究されている。しかしその構造は Ge 表面に大きな起伏を生じていて、発見以来 10 年近く、Ge と Pt の原子配置の詳細が確定していなかった。本研究課題では、TRHEPD の (0,0) 回折スポット強度のロッキング曲線解析を行い、それを確定させた [ ]。

(6) 単原子層物質 (グラフェン、シリセン、ゲルマネン) のバックリングや層間距離の決定：層状結晶であるグラファイトの一層のみを取り出したグラフェンは古くから理論的研究がされてきた。2004 年にその簡単な製法が報告されて以来、第 14 属元素 (C、Si、Ge 等) の単原子層物質 (グラフェン、シリセン、ゲルマネン等) が、基礎科学的な興味、および高速電子デバイスへの応用の期待から、盛んに研究されるようになった。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、省エネルギー・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されている。最近では、シリセンやゲルマネンも基板上に合成する方法が見つかった。これ

らの電子状態を理解し、応用につなげる上で、原子層と基板の距離や、バックリング（凸凹構造）の大きさの測定が極めて重要になっている。

本研究課題では、まず、Ag(111)表面上のシリセンについて、TRHEPDの(0,0)回折スポットのロッキング曲線を測定し、バック

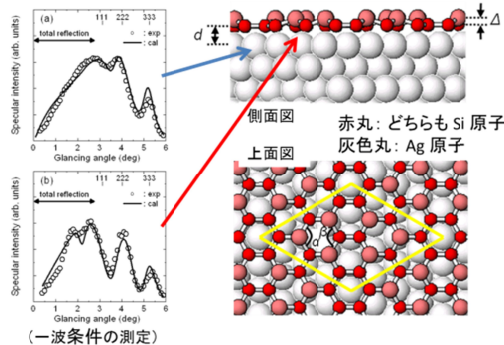


図 4 Ag(111)表面上のシリセンの構造の決定 [ ]

リングの大きさ、吸着高さ（Si 原子層と基板の Ag 原子との距離）、Si-Si 結合間の角度を、実験的に初めて求めた（図 4） [ ]。結果は理論の予想と一致した。

グラフェンは、貴金属基板上に生成した場合は特徴的な Dirac cone と呼ばれるバンドが保たれるのに対し、遷移金属基板上ではバンドが大きく変わることが理論的に予想されていた。また両者で基板表面との距離も大きく異なるといわれていた。そこで我々は、Cu(111)表面上と Co(0001) 表面上に合成したグラフェンの構造を TRHEPD で調べた

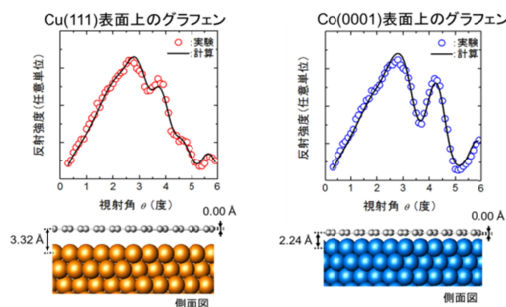


図 5 Cu(111)表面上および Co(0001)表面上のグラフェンの構造 [ ]

[ ]。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、Co(0001)面との距離は 2.24 で大きく異なることを、初めて実験で明らかにした（図 5）。

周期表の第 14 族で Si の下に位置する Ge の単原子層物質であるゲルマネンも、ごく最近作製することができるようになった。本研究課題では、Al(111)表面上に生成したゲルマネンの構造を調べた。この物質は対称的なバックリングが理論的に予想されていた。TRHEPD のロッキング曲線で解析したとこ

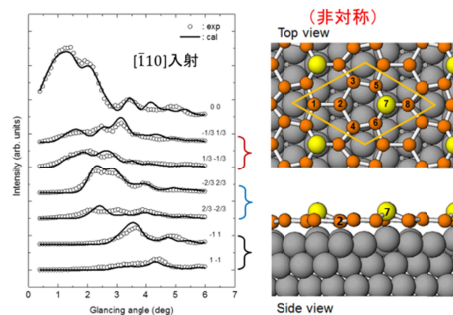


図 6 Al(111) 表面上のゲルマネンの非対称的な構造を提案した。 [ ]

ろ、実はこれ非対称的であることがわかり、新しい構造を提案した [ ]（図 6）。

### (7) 二酸化チタン

二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) は、光触媒機能をはじめさまざまな触媒機能を生かして広く用いられている。しかし、たとえばルチル型  $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$  面を超高真空中で熱処理して得られるルチル型  $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$  表面は、30 年来、表面原子配置の詳細がわかっていなかった。我々は、TRHEPD 法を用いてこの表面の構造解析に挑戦した [ ]。その結果、大西・岩澤によって提唱されていた  $\text{Ti}_2\text{O}_3(iv)$  モデルの対称性を崩した非対称  $\text{Ti}_2\text{O}_3(iv)$  モデルが正しいとわかった（図 7）。

ほぼ同じ構造が 2014 年に Oganov のグル

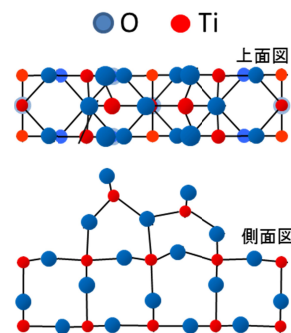


図 7 TRHEPD で確定したルチル型  $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$  表面の構造 [ ]

ープから提唱されており、理論、実験の両面から構造が確定されたことになる。最表面の酸素原子の有無の判別や、最表面の構造と内部のバルク層との位相が異なる  $\text{Ti}_2\text{O}_3(iv)$  と  $\text{Ti}_2\text{O}_3(ih)$  の区別は、他の手法では不可能と報告されていたが、これらを容易に区別できたことは特筆に値する。我々の結論は、Royal Society of Chemistry が発行している Chemistry News に紹介された。

### (8) まとめ

陽電子回折が表面の構造（原子配列）に極めて敏感であることを証明し、確定されていなかったさまざまな結晶表面に適用した。そ

のインパクトは大きく、最近、ドイツのミュンヘン工科大学でも、TRHEPD 装置の建設が始まった。今後陽電子回折は、表面構造解析の決定的手法として、3次元結晶の構造解析でX線回折が担っているような役割を担うようになるであろうと期待される。

#### <引用文献>

S.Y. Tong, Why is the positron an ideal particle for studying surface structure?, Surface Science 457, L432-L436 (2000).

A. Ichimiya, Reflection high-energy positron diffraction (RHEPD), Solid State Phenom. 28&29, 143-147 (1992).

A. Kawasuso and S. Okada, Reflection High Energy Positron Diffraction from a Si(111) surface, Phys. Rev. Lett. 81, 2695-2698 (1998).

一宮 彰彦, 我が国における反射高速電子回折の発展と全反射陽電子回折への展開, 日本物理学会誌 70, 683-693 (2015)

M. Maekawa, et al., 5. 主な発表論文等 [雑誌論文]

Y. Fukaya, et al., 5. 主な発表論文等 [雑誌論文]

I. Mochizuki, et al., Atomic configuration and phase transition of Pt-induced nanowire on Ge(001) surface studied by scanning tunneling microscopy, reflection high-energy positron diffraction and angle resolved photo-emission spectroscopy, Phys. Rev. B 145438-1-6 (2012).

Y. Fukaya, et al., 5. 主な発表論文等 [雑誌論文]

Y. Fukaya, et al., 5. 主な発表論文等 [雑誌論文]

Y. Fukaya, et al., 5. 主な発表論文等 [雑誌論文]

I. Mochizuki, et al., 5. 主な発表論文等 [雑誌論文]

#### 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 19 件)

Y. Fukaya, I. Matsuda, B. Feng, I. Mochizuki, T. Hyodo, S. Shamoto, Asymmetric structure of germanene on an Al(111) surface studied by total-reflection high-energy positron diffraction, 2D Materials, 査読有, 3, 035019-1-8 (2016). doi:10.1088/2053-1583/3/3/035019

Y. Fukaya, S. Entani, S. Sakai, I. Mochizuki, K. Wada, T. Hyodo, S. Shamoto, Spacing between graphene and metal substrates studied with total-reflection

high-energy positron diffraction, Carbon, 査読有, 103, 1-4 (2016).

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-TiO<sub>2</sub> (110) (1×2) surface using total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD), Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有, 18, 7085-7092 (2016). DOI: 10.1039/c5cp07892j

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, Appl. Phys. Express, 査読有, 7, 056601-1-4 (2014). DOI:10.7567/APEX.7.056601

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)" Eur. Phys. J. D, 査読有, 68,165-1-6 (2014), 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, Phys. Rev. B, 査読有, 88, 205413-1-4 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.205413

[学会発表](計 173 件)

T. Hyodo, Application of Total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD) to the analysis of the graphene structures, GRAPHENE CANADA, 2016年10月18日 - 20日、モントリオール(カナダ),

I. Mochizuki, "Determination of structure of the rutile-TiO<sub>2</sub> (110)-(1×2) surface by using total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD)", ACSIN2016, 2016年10月9日 - 15日、ローマ(イタリア)

兵頭 俊夫、全反射高速陽電子回折 (TRHEPD):理想的な表面構造解析手法、第53回アイソトープ・放射線研究発表会、2016年7月6日~8日、東京大学弥生講堂(東京都文京区)

Y. Fukaya, Surface structure analysis by TRHEPD, SLOPOS14, 2016年6月22 - 27日, くにびきメッセ (島根県松江市)

K. Wada, Pulse stretching of a linac-based slow-positron beam for materials science, SLOPOS14, 2016年6月22 - 27日, くにびきメッセ (島根県松江市)

T. Hyodo, Total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD), 11th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry (PPC-11), 2014年11月9日 - 14日, ゴア(インド)

Y. Fukaya, Structure determination of two-dimensional atomic sheet of silicene using TRHEPD, 23rd Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr 2014), 2014年8月5日 - 12日, モントリオール(カナダ)

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況(計 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ: <http://pfwww.kek.jp/slowpos/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

兵頭 俊夫 (HYODO, Toshio)  
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・特別教授  
研究者番号: 90012484

### (2) 研究分担者

高橋 敏男 (TAKAHASHI, Toshio)  
東京学芸大学・教育学部・研究員  
研究者番号: 20107395

### (3) 研究分担者

深谷 有喜 (FUKAYA, Yuki)  
日本原子力研究開発機構・原子力開発研究部門・先端基礎研究センター・研究主幹  
研究者番号: 40370465

### (4) 研究分担者

藤浪 真紀 (FUJINAMI, Masanori)  
千葉大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 50311436

### (5) 連携研究者

和田 健 (WADA, Ken)  
量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所・主幹研究員  
研究者番号: 10401209

### (6) 連携研究者

白澤 徹郎 (SHIRASAWA, Tetsuro)  
産業技術総合研究所・物質計測標準研究部門・主任研究員  
研究者番号: 80451889

### (7) 連携研究者

河裾 厚男 (KAWASUSO, Atsuo)  
量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所・プロジェクトリーダー  
研究者番号: 20354946

### (8) 連携研究者

前川雅樹 (MAEKAWA, Masaki)  
量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所・主幹研究員  
研究者番号: 10354945

### (9) 連携研究者

設楽 哲夫 (SHIDARA, Tetsuo)  
高エネルギー加速器研究機構・研究支援戦略推進部・研究支援企画室・主任 URA  
研究者番号: 50132684

### (10) 連携研究者

一宮 彪彦 (ICHIMIYA, Ayahiko)  
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: 00023292

### (11) 研究協力者

望月 出海 (MOCHIZUKI, Izume)  
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・特任助教  
研究者番号: 30579058