

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01877

研究課題名(和文) 新たな表面電子回折法の開発と電子密度分布導出のための基礎構築

研究課題名(英文) Development of new surface electron diffraction method and evaluation of electron density distribution

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) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、物質表面の原子配置及び電子密度分布を実験的に決定することを目的に、収束ビーム反射高速電子回折(収束ビームRHEED)装置を開発した。電子銃は2段のコンデンサーレンズから構成され、試料及びスクリーン位置での収束角を任意に変化できる。収束角 0.5° の電子ビームを用いて、Si(111)- 7×7 表面からの明瞭な回折ディスクを観測し、表面構造に付随する微細な強度分布を確認した。今後の解析の高度化により、原子配置の詳細だけでなく、物質表面の電子密度分布を実験的に決定することが可能となる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物質表面は原子分子と反応する最前線であり、ナノ構造を創製する重要な舞台でもある。物質表面やナノ構造の特性を理解するには、その原子配置と電子密度分布の双方の情報が欠かせない。これまで、表面ナノ構造の複雑な原子配置を決定する手法は確立しているものの、それと同時に電子密度分布まで決定するには至っていない。本研究の成果は、表面ナノ構造の特異な構造物性の理解を促進するとともに、それを基にした新たな物質設計にもつながる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed convergent-beam reflection high-energy electron diffraction to obtain the information on atomic coordinates and electron density distributions at material surfaces. The electron gun consists of two condenser lens and enables to vary the convergence angle of the electron beam at sample and screen positions. We measured diffraction discs for a Si(111)- 7×7 surface and confirmed the intensity distribution originated from the surface structure. By further improvement of the intensity analysis, we are able to determine the electron density distributions at material surfaces, together with the atomic configurations.

研究分野：表面科学

キーワード：電子回折 表面 電子密度分布

1. 研究開始当初の背景

物質表面は原子・分子との反応の場であり、ナノ構造の創製のための重要な舞台となる。物質表面が示す特異な構造物性の理解には、その原子配置と電子密度分布の双方の情報が欠かせない。現在の電子回折法を用いれば、物質表面の複雑な原子配置を正確に決定できる。しかし、原子配置と同時にその電子密度分布までを決定するには至っていない。

原理的には、電子密度分布は電子回折の散乱強度に反映される。実際に、収束電子回折法によるバルク材料の構造解析では、原子配置と電子密度分布の同時決定が可能であり、現在までにいくつもの顕著な成果が報告されている[1]。現在の電子回折の技術制度をもってすれば、表面ナノ構造においても原子配置と電子密度分布の双方を同一の実験データから抽出できると考えた。

これを達成するための実験手法として、収束ビーム反射高速電子回折(収束ビーム RHEED)法に着目した。通常の RHEED 法では、細く絞った平行ビームを用いてスポット状の回折パターンを得るが、収束ビーム RHEED 法ではある立体角を持った収束ビームを用いるため、ディスク状の回折パターン(回折ディスク)が得られることになる。この手法自体は、1980 年代初頭に開発され、表面波共鳴現象の解明に用いられていたが、現在ではこれを用いた研究は鳴りを潜めている[2]。しかし、収束ビーム RHEED 法は、様々な視射角や入射方位の回折強度を一度に得られるため、極めて高精度な構造解析を実現できる可能性を持つ。そこで本研究では、物質表面の原子配置と電子密度分布の同時決定を目指し、収束ビーム RHEED 法を構築した。

2. 研究の目的

本研究では、収束ビーム RHEED 装置を開発するとともに、強度解析法を高度化することにより、物質表面の原子配置と電子密度分布の同時決定を目指す。

3. 研究の方法

実験手法の高度化においては、電子ビームの収束・発散が可能な電子銃を開発する。電子銃の最短のワーキングディスタンスは 50 mm とし、収束角 1° の電子ビームの形成を可能にする。これと同時に通常の RHEED 実験を可能にするため、ワーキングディスタンス約 200 mm において平行ビームの形成も可能にする。電子ビーム発生部のフィラメントはタングステン及び LaB_6 の両者を使用でき、真空度や目的に応じて交換して使い分けることができよう構築する。収束ビーム RHEED 電子銃のワーキングディスタンスに対応した、専用の超高真空チャンバーを製作する。

強度解析の高度化においては、電子密度分布を独立に取り扱える結晶ポテンシャルを定式化し、動力学的回折理論に組み込む。具体的には、X 線回折で用いられている展開式にならって、結晶ポテンシャルを価電子密度分布とその他の項に分離し、原子位置と電子密度分布を独立のパラメーターとして取り扱えるように強度計算プログラムを整備する。

4. 研究成果

始めに、超高真空下で動作できる収束ビーム RHEED 電子銃を開発した。図 1 は、本研究で開発した収束ビーム RHEED 電子銃である。主に、2 つのコンデンサーレンズ(対物レンズ及び投影レンズ)とアパーチャーから構成され、電子ビームの収束角を様々に変化できる。アパーチャーは、真空を破ることなく 4 種類の孔径を選択することができる。動作時にはフィラメント部分が高温となり、それによる真空度の悪化を防ぐため、作動排気ポートが設けられている。収束ビーム RHEED 電子銃は、ワーキングディスタンスを考慮して専用に設計した超高真空チャンバーに設置した。

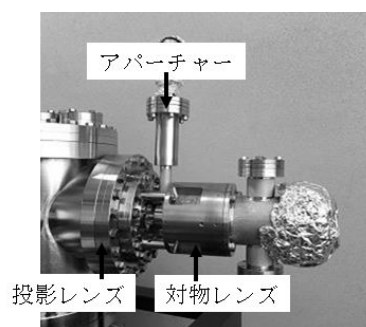


図 1 本研究で開発した収束ビーム反射高速電子回折装置の電子銃

続いて、開発した収束ビーム RHEED 電子銃の動作試験を実施した。動作試験のため、電子ビーム発生部のフィラメントはタングステンをを用いている。そのため、実際の測定で使用する LaB_6 フィラメントに比べ、電子ビームの輝度は 1 桁小さいものとなる。

図2は、収束角を変化させたときの蛍光スクリーン上の収束電子ビームの写真とそのラインプロファイルである。電子ビームの収束角が大きくなるにつれて蛍光スクリーン上に映る電子ビームの系は大きくなるが、多少ばらつきはあるものの、ビーム内部の強度はガウス型ではなくほぼ一定であることがわかる。このばらつきは、積算時間を増やすことで改善できる。ビーム内部の強度が一定であることは、実際の回折ディスクの強度解析において極めて有用である。電子ビームの収束発散の特性は、レンズ公式に従って正しく動作していることを確認した。

開発した電子銃の動作試験の前に、強度シミュレーションを用いて、物質表面の電子密度分布が RHEED 強度に与える影響を調べた。強度シミュレーションは動力学的回折理論に基づいて実施した。図3は、Si(111)理想表面からの RHEED ロッキング曲線の計算結果である。加速電圧と入射方位はそれぞれ 10 kV と $[11\bar{2}]$ に設定した。表面の電子密度分布の効果は、Si の価電子がガウス分布しているものと仮定し、これを仮想的なダングリングバンドと見なして計算に取り入れた。強度シミュレーションの結果から、 1° 近傍の低い視射角領域だけでなく、 $3\text{-}4^\circ$ の表面波共鳴条件を満たす視射角領域においても電子密度分布の影響が表れることがわかった。このことから、物質表面の原子配置と電子密度分布の同時決定のための実験条件として、これらの視射角領域に着目して測定を行うことが重要である。

実際の物質表面を用いた動作試験では、Si(111)- 7×7 表面を試料として用いた。Si(111)- 7×7 表面は、表面科学分野における標準的試料であり、超高真空中のフラッシングにより清浄表面が得られやすいことから、本動作試験において最適な試料である。電子ビームの加速電圧は 10 kV に設定した。視射角及び方位角はそれぞれ 2.8° と $[11\bar{2}]$ に設定した。試料は、1200 で数回フラッシングすることにより清浄表面を作製した。

図4は、収束角を変化させたときの Si(111)- 7×7 表面からの収束ビーム RHEED パターンである。電子ビームの収束角を 0.1° 以下に設定したときの収束ビーム RHEED パターンは、通常の RHEED 電子銃を用いて得られる回折パターンと同じである(図4(a))。収束角を 0.5° に設定すると回折パターンの様子はがらりと変わり、スポット(回折ディスクの中心)の位置は、通常の RHEED のものと同じであるが、それぞれのスポットは収束角を反映した回折ディスクに置き換わる(図4(b))。図4(b)に示すように、鏡面反射(00)スポットだけでなく、高次のラウエゾーンの分数次スポット全体にわたって鮮明な収束ビーム RHEED パターンが得られていることがわかる。実際に測定で得られる回折ディスクは、蛍光スクリーンの配置との関係から円状とはならず、楕円状になる。また、回折ディスクの下側 $1/4$ 程度が欠けているが、これは今回電子源としてタングステンフィラメントを用いたことにより電子ビームの輝度が

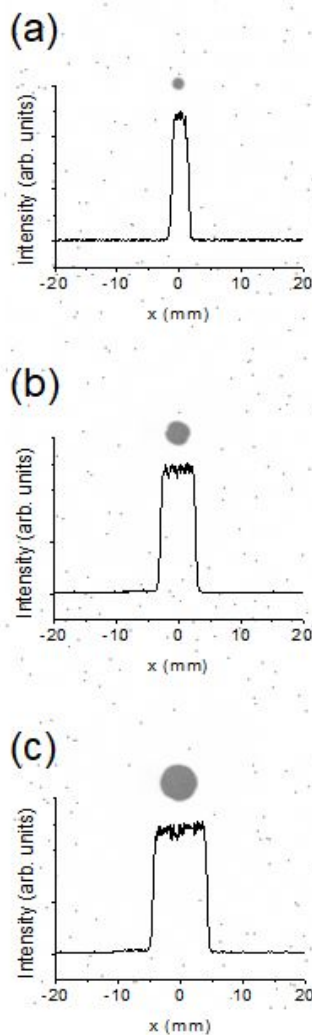


図2 収束角を変化させたときの蛍光スクリーン上の収束電子ビーム及びそのラインプロファイル((a) 収束角 0.7° 、(b) 収束角 1.5° 、(c) 2.3°)

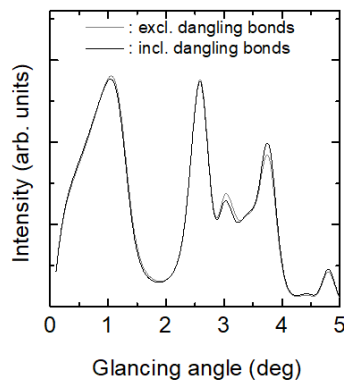


図3 Si(111)理想表面からの RHEED ロッキング曲線(灰色: ダングリングバンドなし、黒色: ダングリングバンドあり)

1桁減少し、結果としてビームサイズが広がった(ビームの一部が試料表面に当たっていない)ことが原因である。このことと関連するが、今回用いた試料の幅が2 mmと短くしたことも原因の一つである。したがって、電子源をLaB₆フィラメントに変更又は試料の幅を3 mm程度に広げることで、本来の収束ビームRHEEDパターンが得られることになる。

図5に00ディスクを拡大して表示したものと、そのラインプロファイルを示す。測定した回折ディスクは明瞭ではないが、実験と計算の大まかな強度分布は似ているように見える。しかし、それぞれのラインプロファイルと比較すると、ピークの間隔及び相対強度がそれぞれ異なっていることがわかる。図3の強度シミュレーションの結果では、この入射条件では電子密度分布の影響が顕著に表れるため、実験と計算との差異は電子密度分布の効果よると現在のところ推測している。今後、詳細な強度解析を実施し、表面の原子配置と電子密度分布を実験的に決定する。

本研究では、収束ビームRHEED装置を立ち上げ、Si(111)-7×7表面からの明瞭な回折ディスクを得ることに成功した。予備的な解析では、回折ディスク内に電子密度分布からの影響と考えられる強度変化を見出した。今後、詳細な原子配置と電子密度分布のフィッティングを実施するとともに、グラフェンへのインターカレーションなど、原子位置と電子密度分布が劇的に変化する系に本手法を適用していく。

参考文献

- [1] 例えば、K. Tsuda *et al.*, *Acta Cryst. A* **58**, 514 (2002).
- [2] A. Ichimiya, K. Kambe, and G. Lehmpfuhl, *J. Phys. Soc. Jpn.* **49**, 684 (1980).

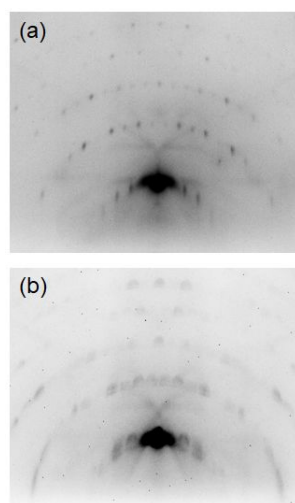


図4 Si(111)-7×7表面からのCB-RHEEDパターン((a)収束角0.1°以下、(b)収束角0.5°)

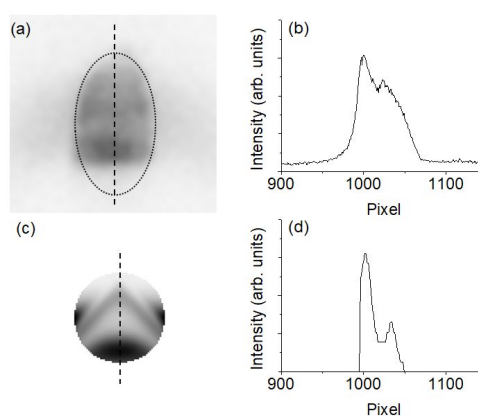


図5 00ディスクの拡大図((a)実験、(c)計算)及び(b)ラインプロファイル((b)実験、(d)計算)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 3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, and 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 -

1. 著者名 Y. Fukaya, G. Zhou, F. Zheng, P. Zhang, L. Wang, Q.-K. Xue, and S. Shamoto	4. 巻 31
2. 論文標題 Asymmetrically optimized structure in a high-Tc single unit-cell FeSe superconductor	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 055701 ~ 055701
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/aaf2d9	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. Fukaya, A. Kawasuso, A. Ichimiya, and T. Hyodo	4. 巻 52
2. 論文標題 Total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD) for structure determination of the topmost and immediate sub-surface atomic layers	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Physics D: Applied Physics	6. 最初と最後の頁 013002 ~ 013002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6463/aadf14	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 11
2. 論文標題 全反射高速陽電子回折によるゲルマネンの構造決定	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 陽電子科学	6. 最初と最後の頁 41-44
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14件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 1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

1. 発表者名 深谷有喜, B. Feng, 福谷克之, 松田巖
2. 発表標題 Ag(111)基板上的水素終端シリセンの原子配置
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 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
2. 発表標題 Caインターカレート2層グラフェン/SiCの構造: 全反射高速陽電子回折
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 深谷有喜
2. 発表標題 全反射高速陽電子回折による2次元物質の構造決定
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会(シンポジウム: 陽電子回折を中心とした表面科学の新展開と高速化データ駆動科学)(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 深谷有喜, 松田巖, 福谷克之
2. 発表標題 Al(111)基板上的シリセンとゲルマネンの構造
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 深谷有喜, 松田巖, 福谷克之
2. 発表標題 Al(111)基板上のシリセンの原子配置
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Fukaya
2. 発表標題 Structure analysis of two-dimensional materials by total-reflection high-energy positron diffraction
3. 学会等名 18th International Conference on Positron Annihilation (ICPA-18) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計3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	

1. 著者名 Y. Fukaya (分担執筆)	4. 発行年 2018年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 232
3. 書名 Monatomic Two-Dimensional Layers: Modern Experimental Approaches for Structure, Properties, and Industrial Use (Micro and Nano Technologies)	

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------