

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01819

研究課題名（和文）新しい反射高速電子回折法による表面水素の高精度位置決定

研究課題名（英文）Accurate determination of atomic positions of surface hydrogen using new RHEED method

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） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、物質表面における水素原子の高精度位置決定のため、反射高速電子回折（RHEED）法の高度化及び強度シミュレーションによる最適なRHEED条件の探査を実施した。RHEED法の高度化では、液体窒素温度でのロックンク曲線及び方位角プロットの高精度測定を可能にした。動力学的回折理論に基づく強度シミュレーションにより水素位置に敏感なRHEED条件を探査し、水素吸着Ni(111)表面からのロックンク曲線の測定を実施した。特に、対称性のよい方位から数度ずらした入射方位において、水素吸着に伴う強度変化を明瞭に観測することに成功し、RHEED法が物質表面の水素位置の決定に有効な手法であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物質表面における水素原子の吸着・拡散について理解は、基礎・応用の両面からその重要性が認識されているが、いまだに不明な点が多い。これは、物質表面上の水素の位置が実験的に特定困難であることによる。本研究成果により、物質表面における水素の位置決定及び水素の振る舞いの理解が促進し、クリーンなエネルギー媒体として重要な水素の新たな利活用への展開も期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we improved a reflection high-energy electron diffraction (RHEED) apparatus and investigated RHEED conditions sensitive to the atomic positions of hydrogen on material surfaces by intensity simulations in order to determine the atomic positions of hydrogen on material surfaces with high accuracy. The RHEED apparatus improved make it possible to measure rocking curves and azimuthal plots from surfaces at low temperatures. Under the specific conditions found by intensity simulations, rocking curves and azimuthal plots were measured for hydrogen-adsorbed Ni(111) and Pd(001) surfaces. In particular, a definite change in the intensities due to the hydrogen adsorption was obtained at a few degrees off from the symmetric azimuth. Consequently, we found that through the combined use of the advanced RHEED apparatus and intensity simulations, RHEED technique is useful for the determination of the atomic positions of hydrogen on material surfaces.

研究分野：表面科学

キーワード：電子回折 水素 表面

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在、水素原子は脱炭素化に向けたクリーンなエネルギー媒体としてその重要度がますます増している。水素原子の振る舞いを理解するには、物質表面における水素の位置を特定することが第一歩となるが、現状としては水素原子自体の検出の困難さからいまだ不明な点が多く残されている。

原子位置の決定には回折法が最も強力な手法である。しかし水素原子は最も軽い元素であるがゆえに他の元素に比べて圧倒的に散乱強度が弱く、基板表面上においてはそこからの散乱強度に容易に埋もれてしまう。表面構造研究で広く用いられている電子回折法を用いても表面上における水素原子の位置決定は現在もなお困難な課題である。最近我々は表面水素の位置決定に特化した反射高速電子回折 (RHEED) 強度シミュレーションによる検討から、一般的に用いられる対称性のよい入射方位から数度ずれた付近で水素位置に敏感な RHEED 条件が存在することを見出した[1]。この結果は、従来の実験手法では困難な表面水素の位置決定が RHEED により実現可能であることを意味する。

2. 研究の目的

本研究では、RHEED 法の高度化及び強度シミュレーションによる最適な RHEED 条件の探査により、物質表面上の水素の原子位置を高精度に決定することを目的とする。

3. 研究の方法

実験は、視射角偏向機能を備えた超高真空 RHEED 装置にて実施した。試料は、これまでに実験及び理論計算で多くの研究成果が報告されている水素吸着 Ni(111)及び Pd(001)表面を選定した。始めに、冷媒貯蔵型の試料冷却機構を作製し、現有のマニピュレーターに組み込んだ。液体窒素を用いた冷却試験により、約 10 分で試料温度が 100 K に到達することを確認した。また、マニピュレーターのモーター駆動機構を整備し、方位角プロットの自動測定を可能にした。

実験装置の高度化と並行して、動力学的回折理論に基づいた強度シミュレーションにより表面水素の位置決定に最適な RHEED 条件の探査を行った。

4. 研究成果

始めに、Ni(111)-1×1 清浄表面の実験を実施した。一般的な金属表面のクリーニング法であるスパッタ・アニールにより清浄表面を得た。図 1(a)は、Ni(111)-1×1 清浄表面からの RHEED パターンである。明瞭なキクチラインとともにシャープな整数次スポットを観測した。図 2(a)、2(b)の黒色の実線はそれぞれ[10] ([1 $\bar{1}$ 0]方位)及び[11] ([11 $\bar{2}$]方位)における Ni(111)-1×1 清浄表面からの RHEED ロッキング曲線である。本装置により、ばらつきの極めて少ない高精度な RHEED ロッキング曲線の測定が可能であることを示している。図 3(a)、3(b)の黒色の実線はそれぞれ図 2(a)、2(b)の黒色の実線に対応する計算値である。計算は、ランプリングのない表面構造を仮定し、動力学的回折理論に基づいて行った。デバイ温度等のパラメーターの最適化が未実施のため細かな差異は見られるものの、実験のロッキング曲線の形状をほぼ再現していることが見て取れる。

続いて、100 K に保たれた Ni(111)-1×1 表面に水素曝露を行った。図 4 は水素曝露中に測定した 2×2 スポットの強度変化である。5~6 ラングミュア (L) の曝露量で 2×2 スポット強度が最大となり、2×2-2H 超構造が発現する。この結果は以前の報告と矛盾しない。図 1(b)は Ni(111)-2×2-2H 表面からの RHEED パターンである。シャープな 2×2 スポットが観測できることから、広いドメインを持つ 2×2-2H 超構造が形成していることが示唆される。

図 2(a)、2(b)の灰色の実線はそれぞれ[10] 及び[11]における Ni(111)-2×2-2H 表面からの RHEED ロッキング曲線である。図 2(a)、2(b)の黒色の実線と比較すると、これらの対称性の良い入射方位においては、水素吸着に伴うロッキング曲線の形状変化は大きくなく、[10]における 00 スポットのわずかなピークシフト (2~3°) 及び[11]における 00 スポ

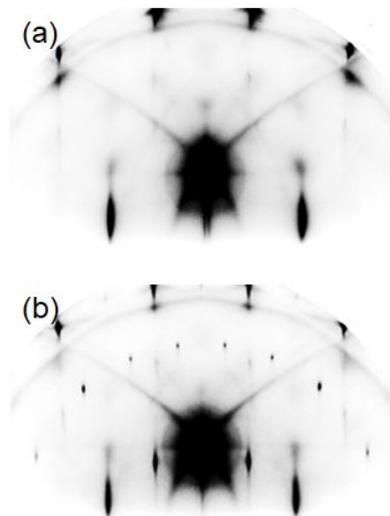


図 1 (a) Ni(111)-1×1 清浄表面及び(b) Ni(111)-2×2-2H 表面からの RHEED パターン (加速電圧: 15 kV、入射方位: [11])

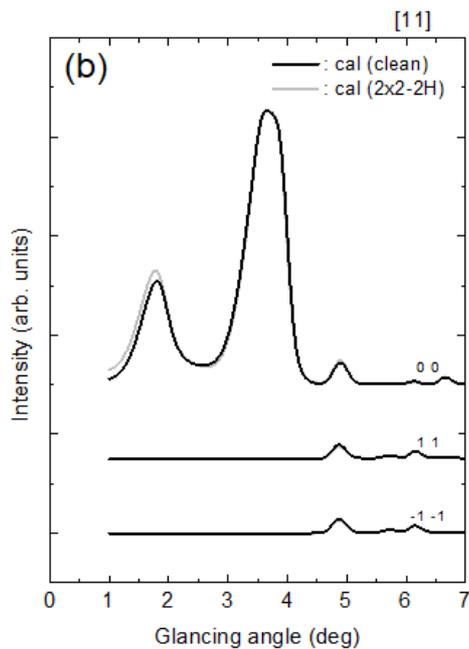
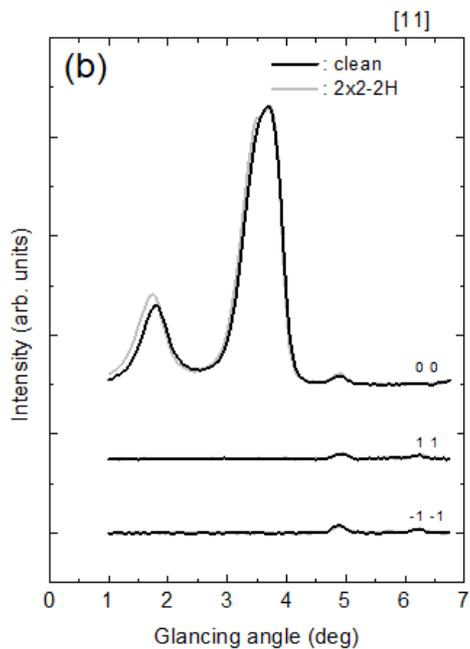
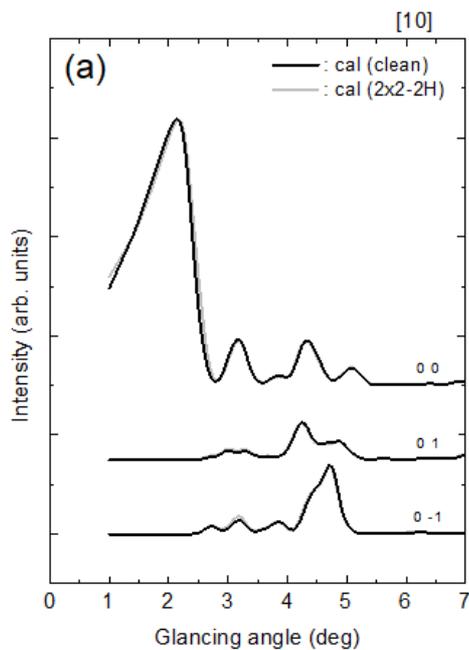
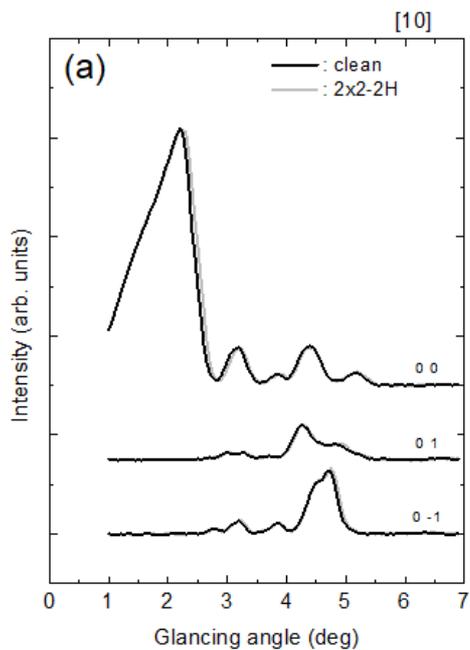


図 2 Ni(111)-1×1 表面及び Ni(111)-2×2-2H 表面からの RHEED ロッキング曲線の実験値 ((a):[10]方位、(b):[11]方位)

図 3 Ni(111)-1×1 表面及び Ni(111)-2×2-2H 表面からの RHEED ロッキング曲線の計算値 ((a):[10]方位、(b):[11]方位)

ットわずかなピークシフト(1~2°)が観測されるのみである。図 3(a)、3(b)の灰色の実線はそれぞれ図 2(a)、2(b)の灰色の実線に対応する計算値である。計算に用いた 2×2-2H 超構造の原子位置は文献値[2]を採用した。図 3(a)、3(b)の黒色の実線と比較すると、実験で観測された水素吸着によるわずかなピークシフトが計算においても再現されている。この結果は、水素の高精度位置解析に耐えうる実験結果が得

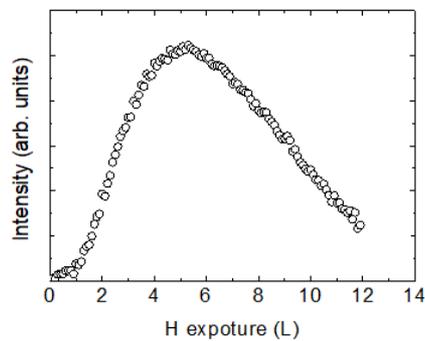


図 4 水素曝露中の 2×2 スポットの強度変化

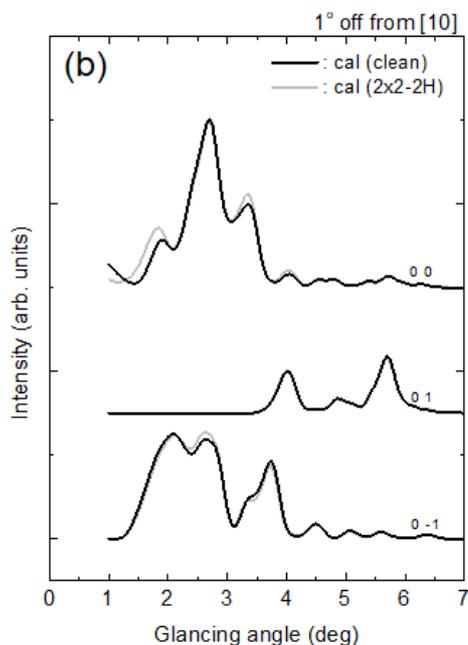
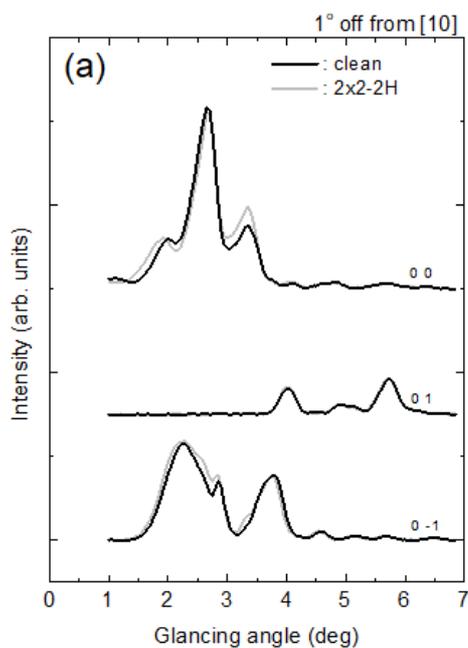


図5 [10]方位から 1° ずらした入射条件におけるNi(111)- 1×1 表面及びNi(111)- $2 \times 2-2H$ 表面からのRHEED ロッキング曲線 (a): 実験値、(b): 計算値)

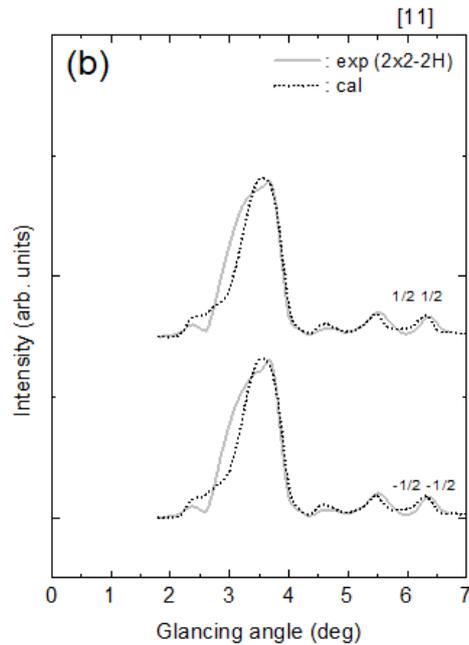
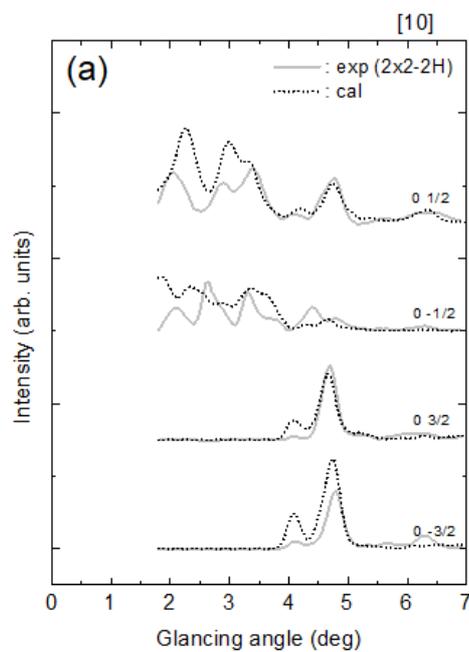


図6 Ni(111)- $2 \times 2-2H$ 表面における 2×2 スポットのRHEED ロッキング曲線の実験値と計算値 ((a): [10]方位、(b): [11]方位)

られている証明である。

事前の強度シミュレーションにおいて、水素位置に敏感なRHEED条件として[10]から 1° ずらした入射方位を見出している[1]。その入射条件で測定した結果を図5(a)に示す。図5(a)の黒色と灰色の実線はそれぞれNi(111)- 1×1 清浄表面とNi(111)- $2 \times 2-2H$ 表面からのRHEED ロッキング曲線である。水素吸着による顕著な変化として、特に、 2° 付近に見られる00スポットの大きな形状変化と 3.5° 付近における00スポットのピーク強度の増大が挙げられる。事前の強度シミュレーションにおいて示されているように[1]、これらの変化は計算結果からも確認できる(図4(b))。以上の結果は、強度シミュレーションにより表面水素の位置決定に最適なRHEED条件を事前に探査することにより、効果的かつ高精度に水素の位置決定を実現できることを示している。

上記の結果に加え、対称性の良い入射方位において微弱な 2×2 スポットのロッキング曲線も測定可能であることがわかった(図6)。この結果は当初の予想外であったが、 2×2 スポット自体を構造解析に利用できることは、表面水素位置決定における RHEED 法の有用性をさらに高めることになる。実際、先行研究により得られている水素の原子配置及び Ni(111)表面の第1層のランプリング[2]を考慮することにより、[11]においてはおよそその形状を再現できることがわかった(図6(b))。しかし、[10]においては実験と計算との一致度は良くないため(図6(a))、先行研究の水素位置は改善の余地があることもわかった。今後の解析により実験と計算の一致度を改善することで、RHEED による高精度な水素位置決定を実現できると考えられる。

上記の Ni(111)- 2×2 -2H 表面の研究に加え、応用上も重要とされる Pd(100)表面上の水素吸着に着目して強度シミュレーションを実施した。シミュレーションの結果、対称性のよい[10]での低視射角入射の回折強度が水素位置に敏感なことがわかったが、そこから方位角を $1 \sim 3^\circ$ ずらした入射条件では回折強度が水素位置に対してより敏感に変化することを突き止めた。RHEED 波動関数の詳細な解析から、表面波共鳴とは異なった新しいタイプの表面局在現象により水素位置の敏感性が増強されることがわかった[3]。

強度シミュレーションと並行して、水素吸着 Pd(001)- 2×2 -H 表面の実験を実施したが、水素曝露により発現する 2×2 スポットの強度は弱く、現在のところ広いドメインを持つ 2×2 超構造の形成には至っていない。強度シミュレーションにより水素位置に敏感な RHEED 条件の探査は終わっているため、今後、最適な 2×2 超構造の形成条件を見出し、Pd(001)表面及びサブサーフェスに位置する水素の位置決定の可能性について検証を進める。

参考文献

- [1] T. Kawamura and K. Fukutani, *Surf. Sci.* **688**, 7 (2019).
- [2] L. Hammer, H. Landskron, W. Nichtl-Pecher, A. Fricke, K. Heinz, and K. Müller, *Phys. Rev. B* **47**, 15969 (1993).
- [3] T. Kawamura, Y. Fukaya, and K. Fukutani, *Surf. Sci.* **722**, 122098 (2022).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kawamura T., Fukaya Y., Fukutani K.	4. 巻 722
2. 論文標題 Finding RHEED conditions sensitive to hydrogen position on Pd(100)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Surface Science	6. 最初と最後の頁 122098 ~ 122098
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.susc.2022.122098	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 Fukaya Yuki, Zhao Yuhao, Kim Hyun-Woo, Ahn Joung Real, Fukidome Hirokazu, Matsuda Iwao	4. 巻 104
2. 論文標題 Atomic arrangements of quasicrystal bilayer graphene: Interlayer distance expansion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 L180202
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.104.L180202	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 Zhao Y., Suzuki T., Imori T., Kim H.-W., Ahn J. R., Horio M., Sato Y., Fukaya Y., Kanai T., Okazaki K., Shin S., Tanaka S., Komori F., Fukidome H., Matsuda I.	4. 巻 105
2. 論文標題 Environmental effects on layer-dependent dynamics of Dirac fermions in quasicrystalline bilayer graphene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 115304
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.105.115304	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

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 T. Kawamura, Y. Fukaya, and K. Fukutani
2. 発表標題 RHEED for Retrieval of Hydrogen Position on Metal Surface
3. 学会等名 The 22nd International Vacuum Congress (IVC-22) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川村隆明, 小倉正平, 深谷有喜, 福谷克之
2. 発表標題 RHEEDによる 2×2 -C ₂ H ₂ -Ni(111)の構造決定精度
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川村隆明, 深谷有喜, 福谷克之
2. 発表標題 金属表面上の水素位置に敏感なRHEED回折条件
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Kawamura, Y. Fukaya, and K. Fukutani
2. 発表標題 RHEED intensity analysis of H on metal surfaces by enhancing H contribution
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science -Toward Sustainable Development- (ISSS-9) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 日本表面真空学会	4. 発行年 2021年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 576
3. 書名 図説 表面分析ハンドブック	

〔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 分担者	福谷 克之 (Fukutani Katsuyuki) (10228900)	東京大学・生産技術研究所・教授 (12601)	

	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	川村 隆明 (Kawamura Takaaki) (20111776)	山梨大学・名誉教授 (13501)	

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