



## 全反射高速陽電子回折法による 最表面構造解析の新展開



深谷 有喜  
Fukaya Yuki

(日本原子力研究開発機構)

### 1 はじめに

物質の表面は、物質と真空との界面であり、原子、分子、クラスターなどと相互作用する場である。また近年では、物質の表面はナノテクノロジーを研究する重要な舞台となっている。表面の原子配置は、表面エネルギーを下げるように物質内部（バルク）のものから変位し、バルクとは異なった新たな構造を形成する。そのため、表面の構造物性を研究するには、バルクからの情報をできるだけ排除し、表面だけの情報を引き出さなければならない。このように、実験プローブには極めて高い表面感性が要求される。

本稿では、陽電子を用いた回折法である全反射高速陽電子回折（Total-reflection high-energy positron diffraction, TRHEPD）<sup>1)</sup> 法の最近の進展について紹介する。これまでに、陽電子ビームを用いた回折法として、低速陽電子回折（Low-energy positron diffraction, LEPD）<sup>2)</sup>、TRHEPD<sup>3,4)</sup>、透過型陽電子顕微鏡（Transmission positron microscope, TPM）<sup>5)</sup> の3種類の構造解析法が開発されてきた。いずれの手法もそれぞれの特徴を生かし、物質科学の研究に有用であることが示されている。筆者らは、表面研究における陽電子ビームの有用性を実証するために、様々な表面構造の解析にTRHEPD法を適用してきた<sup>6)</sup>。最近、加速器を用いて発生させた高強度の陽電子ビームを利用することにより、この手法の高度

化に成功している<sup>7)</sup>。

### 2 物質表面における陽電子ビームの全反射

図1は、TRHEPD法の実験配置を示す。TRHEPD法では、10 keV程度に加速させた陽電子ビームを試料表面に対してすれすれの視射角 ( $\theta$ ) で入射させ、スクリーンに映し出される陽電子の回折パターンのスポット強度を解析することにより、表面の原子配置を決定する。

陽電子は電子の反粒子であり、電子とは逆のプラスの電荷を持つ。そのため、陽電子に対する結晶ポテンシャルはプラスであり、障壁として働く。陽電子ビームを低い視射角で入射した場合、入射ビームエネルギーの仮想的な表面垂直成分が結晶ポテンシャルエネルギーより低くなるため、陽電子ビームは結晶中に進入できずに全反射を起こす<sup>8)</sup>。全反射

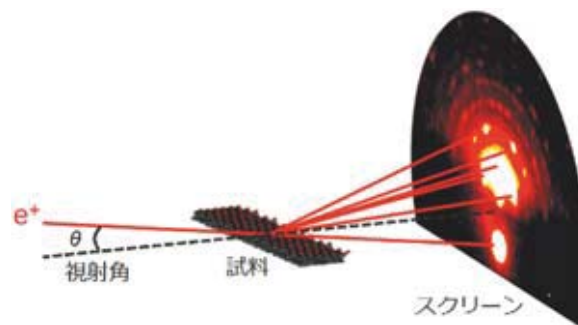


図1 TRHEPD法の実験配置

の臨界角 ( $\theta_c$ ) は、スネルの式により求められ、近似的には次の単純な形で表される。

$$\theta_c = \sqrt{eV/E}$$

ここで、 $eV$  は陽電子に対する結晶ポテンシャルエネルギーであり、 $E$  は入射陽電子ビームのエネルギーである。一般的に原子番号が大きい原子ほど結晶ポテンシャルの値は大きくなるため、重元素で構成された物質では大きな臨界角を得ることになる。したがって、全反射の臨界角は物質ごとに異なるものの、陽電子ビームは全ての物質において全反射を起こす。このため、TRHEPD は物質の種類を選ぶことなく、全ての物質に対してその表面敏感性を発揮できる。

図2 は、10 keV の陽電子ビームを Si 結晶に入射したときの侵入深さの計算値を示す。議論を単純化するため、計算には階段ポテンシャルを仮定した。Si の結晶ポテンシャルエネルギーは 12 eV であるため、全反射の臨界角は  $2.0^\circ$  と求められる。したがって、視射角が  $2.0^\circ$  以下の場合は全反射を起こし、その侵入深さは  $0.5 \sim 1.0 \text{ \AA}$  程度である。この値は 1 原子層分の厚さに相当するため、全反射条件下における陽電子ビームは主に最表面だけをプローブすることになる。臨界角を超えた角度で入射させると、視射角が大きくなるにつれて侵入深さが徐々に大きくなる。一方、電子ビームでは、陽電子の場合とは逆に、結晶ポテンシャルは全ての物質においてマイナスの値を取るため、引力として働く。そのため、電子ビームでは  $0^\circ$  近くの極めて低い視射角で入射したとしても、10 原子層程度を同時にプローブして

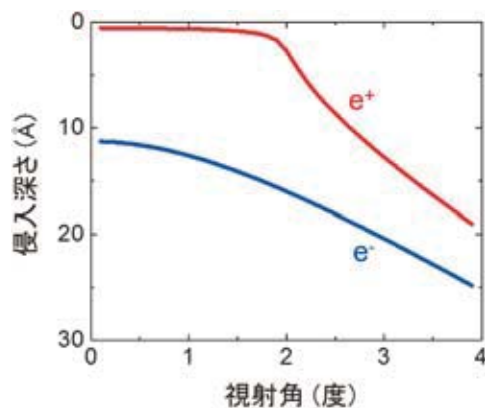


図2 陽電子と電子ビームの Si 結晶中への侵入深さの視射角依存性

しまうため、これより浅い領域において、個々の原子層の情報を別々に得ることは原理的に不可能である。しかし陽電子ビームは、視射角を調整することにより、最表面から数原子層までの各原子層の情報を分解して得ることが可能である。

### 3 TRHEPD の高度化

電子ビームを用いた反射高速電子回折 (RHEED) は、回折パターンの観測や回折スポット強度の解析などを通して表面構造の周期性や原子配置を決定する表面構造解析法として用いられている<sup>9)</sup>。また、RHEED は結晶成長中において観測される回折スポット強度の振動の周期が、結晶表面上での 1 原子層の成長に対応することから、薄膜成長のモニターとして表面科学だけでなく様々な分野で広く利用されている。1992 年に一宮が RHEED において電子を陽電子に置き換えた TRHEPD 法を提唱し、全反射を利用した最表面に極めて敏感な構造解析法の可能性を理論的に示していた<sup>8)</sup>。特に、全反射条件下で測定した回折スポット強度の温度依存性から、最表面の熱振動状態 (表面デバイ温度) を、バルクの影響なしに正確に決定できること、また、回折スポット強度の視射角依存性 (ロッキング曲線) では、全反射領域に現れるくぼみ (ディップ) の位置から表面上に吸着した付着原子の高さに関する情報が得られる可能性も示していた<sup>8)</sup>。1998 年には、河裾と岡田が放射性同位体 ( $^{22}\text{Na}$ ) の  $\beta^+$  崩壊から放出される陽電子を用いた実験装置を開発した<sup>3)</sup>。その後、ビームの輸送効率の改善や小径のビーム形成などの改良を経て、TRHEPD 法は実際に表面デバイ温度の高精度決定や様々な表面構造解析に適用されてきた<sup>10-12)</sup>。線源法では、ビーム強度が半減期で減衰するものの、実験装置をコンパクトに作製できるため、実験室レベルでの実験が実施可能である。さらに安定したビーム電流が得られる利点もある。しかし、そのフラックスは 2,000 個/秒程度が限度であり、測定に時間を要するだけでなく、表面構造由来の回折スポットの大部分が、検出器のバックグラウンドに埋もれて観測不可能なことが多い。TRHEPD においては、鏡面反射スポットの強度が極めて強いいため、入射ビーム強度が弱くてもこれを用いた構造解析は実施可能である。しかし、詳細な構造解析に

は用いるデータ（回折スポット）数をさらに増やす必要がある。この問題を解決するためには、ビーム発生源の陽電子の強度を増強することが求められる。そこで、筆者らは加速器を用いて発生する高強度な陽電子に着目し、2010年より高エネルギー加速器研究機構（KEK）低速陽電子実験施設にて新たな TRHEPD 装置の開発に着手した。

回折実験においては、干渉性の良いエネルギーと方向が揃ったビームが必要である。加速器を用いて発生する陽電子はエネルギー幅の広がりが大きいため、コリメータにより方向をそろえただけでは回折実験には適用できない。筆者らは、陽電子ビームの輝度を増強するために、透過型の輝度増強システム<sup>13,14)</sup>を TRHEPD チャンバーの前段に導入した。輝度増強システムでは、陽電子ビームを W 薄膜中に打ち込み、いったん熱エネルギーまで減速させ、その後裏面に到達した陽電子が負の仕事関数により自発的に放出される。このような再放出陽電子はエネルギーと方向がそろっているため、目的のエネルギーまで再加速させることにより、回折実験の入射ビームとして用いることができる。

図3(a)は、加速器ベースの高強度陽電子ビームを用いて観測した Si(111)-7×7 表面からの回折パターンである。Si(111) 表面では、バルクの単位格

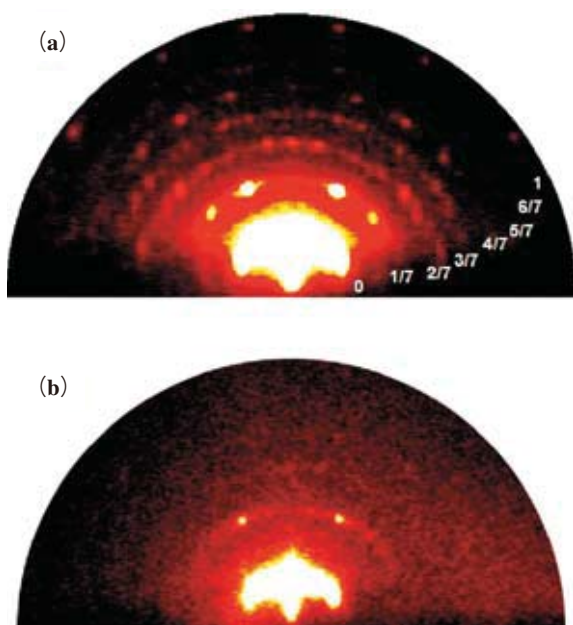


図3 Si(111)-7×7 表面からの TRHEPD パターン ((a) : 加速器ベース, (b) : 線源ベース) 視射角は全反射条件をわずかに超えた  $\theta=2.1^\circ$  に設定した

子に比べ一辺が7倍もの巨大かつ複雑な超構造を形成する<sup>15)</sup>。これまでの線源ベースの陽電子ビームを用いて測定したもの（図3(b)）と比べると、1/7から6/7と記した円弧上に位置する7×7構造由来の回折スポットを多数観測できていることがわかる。図4は、Si(111)-7×7 表面からの鏡面反射スポットの強度を視射角に対してプロットしたロッキング曲線である。線源ベースのものに比べ100倍近く増大した回折スポット強度を得ることに成功した。これまで観測できなかった回折スポットを構造解析に用いることにより、高精度な原子配置の決定が可能となるだけでなく、これまで得ることができなかった情報も引き出すことが可能となった。次章でその一例を紹介する。

#### 4 陽電子の侵入深さの実験的検証と構造解析への適用例

前述のように、シミュレーションから予想される陽電子ビームの Si 結晶中への侵入深さは、全反射条件下では 0.5~1.0 Å であるが、実際には実験結果との比較から侵入深さを検証しなければならない。しかし、これまでの鏡面反射スポットのみの観測では、単一の視射角において回折スポットの相対強度を得ることができないため、実験的に侵入深さを評価することは不可能であった。加速器の利用により高強度な陽電子ビームが得られ、多数の回折スポッ

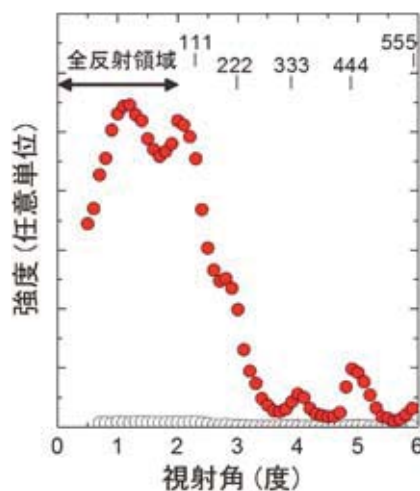


図4 Si(111)-7×7 表面からの TRHEPD ロッキング曲線 赤丸と白丸はそれぞれ加速器ベースと線源ベースの陽電子ビームを用いた実験結果である

トを観測できるようになったため、TRHEPD 実験における実際の陽電子ビームの侵入深さを再検証した。

図 5 (a) は、全反射条件における Si(111)-7×7 表面からの回折パターンの実験結果である。回折スポットの強度分布を見やすくするため、白黒反転させて表示させている。試料として Si(111)-7×7 表面を用いた理由は、この表面の原子配置が既に確定し<sup>15,16)</sup>、原子配置のあいまいさによる侵入深さの誤差をできるだけ排除するためである。図 5 (b) は、Si(111)-7×7 表面の最表面原子である付着原子 (図 5 (c) 参照) のみを考慮に入れた計算結果である。7×7 構造のような巨大な超構造において、わずか 12/49 の密度しか持たない付着原子のみを考慮に入れてだけで実験で観測される強度分布をほぼ再現していることが見て取れる。実際には密度が低い付着原子の間でその下層である第 1 層原子の一部が真空にさらされているため、これらの原子も計算に考慮に入れることにより、実験と計算間のわずかな不一致を改善できる<sup>1)</sup>。したがって、全反射条件下における陽電子ビームは最表面原子の情報を大半含み、最表面原子の密度が低い表面においては、その直下の原子層の情報もわずかに含まれることが実験的に分かった。

最近、この表面感受性を最大限に利用し、金属基板上的グラフェン (炭素の二次元原子層物質)<sup>17)</sup> とシリセン (グラフェンのシリコン版)<sup>18)</sup> の構造解析に TRHEPD 法を適用している。グラフェンは極めて高いキャリア移動度や熱伝導度など、従来のバルク物質をはるかに凌駕する多くの有用な物性を発現するため、基礎と応用の両面から近年精力的に研究されている<sup>19)</sup>。ここで筆者らは基板上的グラフェンの構造に着目した。グラフェンは下地の影響によりその電子状態を変化させることが知られている<sup>20)</sup>。これらの電子状態の変化は、グラフェンと金属基板との間隔と相関があることが予測されているが、実験的にはこれらの間隔はほとんど決定されていない。筆者らは、遷移金属である Co と貴金属である Cu 基板上に着目し、TRHEPD 法を用いてグラフェンとの間隔を実験的に決定した。

図 6 は、Co(0001) と Cu(111) 基板上に合成した

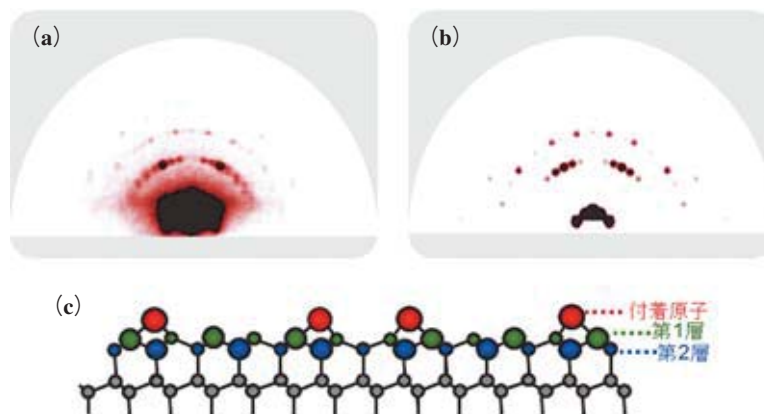


図 5 全反射条件下 ( $\theta=1.3^\circ$ ) における Si(111)-7×7 表面からの TRHEPD パターン ((a): 実験, (b): 計算)。 (c) Si(111)-7×7 表面構造の断面図

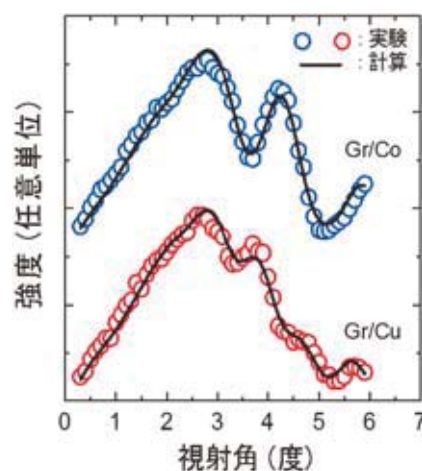


図 6 Co(0001) と Cu(111) 基板上的グラフェンからの TRHEPD ロッキング曲線。丸は測定値であり、実線は構造最適化後の計算値である

グラフェンからのロッキング曲線を示す。基板の種類によりピーク位置が異なることが見て取れる。ブラッグの式から類推されるピークの間隔は層間距離に逆比例するため、TRHEPD の表面感受性を考慮すると、グラフェンと Co(0001) 基板との間隔は、Cu(111) 上のものに比べ狭いことが予想される。実際に、動力的回折理論<sup>9)</sup> を用いて詳細な構造解析を行ったところ、Co(0001) と Cu(111) 基板上的グラフェンの間隔をそれぞれ 2.06 Å と 3.34 Å と決定した。前者はグラファイトの層間距離に比べ小さく、後者はそれとほぼ等しい。したがって、グラフェンは、Co 基板と強く化学結合し、Cu 基板上ではファンデルワールス力に基づく弱い結合を形成していると考えられる。構造解析においては、グラフェ

ンがバックリング（座屈）構造を形成する可能性も考慮に入れたが、両者の基板ともにバックリング構造を形成せず、平坦な構造であることがわかった。シリセンの構造解析では、バックリング構造を持つことがわかり、平坦な構造を持つグラフェンとは対照的な結果である。

二次元原子層物質の物性は、基板との間隔、バックリングの有無とその大きさにより大きく変化する。TRHEPD が得意とするプローブ領域は、二次元原子層物質の厚さによく対応しているため、今後 TRHEPD 法は、これらの構造解明に威力を発揮すると期待される。

## 5 将来展望

加速器を用いて発生した陽電子を利用することにより、TRHEPD 法は飛躍的に進歩した。観測できる回折スポットのデータ数が増加したことにより、これまでは不可能であった詳細な表面の原子配置の決定が可能となった。今後、加速器のパワーの増大や、高効率なエネルギー単色化、ビーム輸送と収束性の改善により、物質表面で起こる原子拡散や相転移などのダイナミクスをバルクからの情報に邪魔されることなく議論することも可能となってくる。まだ本手法は線源法から加速器法に移行し、再スタート地点に立ったばかりであり、今後表面構造の解明にますます威力を発揮していくものと期待している。

### 【謝辞】

本研究は、圓谷志郎、境誠司、和田健、前川雅樹、河裾厚男（以上、量研機構）、望月出海、設楽

哲夫、兵頭俊夫（以上、KEK）、松田巖（東大）、一宮彪彦（名大）、社本真一（原子力機構）各氏との共同研究の成果である。本研究は、PF-PAC 課題番号 2012G653、2014S2-004 のもとで実施された。また本研究の一部は、JSPS 科研費 (S) 24221007、(若手 B) 25800182 の助成を受けたものである。

### 参考文献

- 1) Y. Fukaya, *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **7**, 056601 (2014)
- 2) I. J. Rosenberg, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 1139 (1980)
- 3) A. Kawasuso *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2695 (1998)
- 4) 当時は反射高速電子回折 (RHEED) に倣い、反射高速陽電子回折 (RHEPD) と呼ばれていたが、混乱を避けるため、本稿では当時のものを引用する場合も全反射高速陽電子回折 (TRHEPD) と呼ぶことにする。
- 5) M. Matsuya, *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods A* **645**, 102 (2011)
- 6) Y. Fukaya, *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **443**, 012068 (2013)
- 7) M. Maekawa, *et al.*, *Eur. Phys. J. D*, **68**, 165 (2014)
- 8) A. Ichimiya: *Solid State Phenom.*, **28&29**, 143 (1992)
- 9) A. Ichimiya *et al.*, *Reflection High-Energy Electron Diffraction* (Cambridge University Press, Cambridge, 2004)
- 10) Y. Fukaya, *et al.*, *Surf. Sci.*, **600** (2006)
- 11) Y. Fukaya, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **70**, 245422 (2004)
- 12) Y. Fukaya, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **75**, 115424 (2007)
- 13) A. P. Mills, Jr. *et al.*, *Phys. Rev. A*, **26**, 490 (1982)
- 14) M. Fujinami, *et al.*, *Anal. Sci.*, **24**, 73 (2008)
- 15) K. Takayanagi, *et al.*, *Surf. Sci.*, **164**, 367 (1985)
- 16) K. D. Brommer, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1355 (1992)
- 17) Y. Fukaya, *et al.*, *Carbon*, **103**, 1 (2016)
- 18) Y. Fukaya, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **88**, 205413 (2013)
- 19) A.K. Geim: *Science*, **324**, 1530 (2009)
- 20) G. Giovannetti, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 026803 (2008)