

## 最近の研究から

# 全反射高速陽電子回折 (TRHEPD) を用いた 表面構造決定におけるデータ駆動型感度解析 Data-driven sensitivity analysis in surface structure determination using total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD)

鳥取大学 工学部機械物理系学科, 鳥取大学 工学部附属先進機械電子システム研究センター,  
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 低速陽電子実験施設  
星 健夫\*

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 低速陽電子実験施設 望月 出海  
九州大学 工学研究院エネルギー量子工学部門 田中 悟

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 低速陽電子実験施設 兵頭 俊夫  
東京大学 大学院総合文化研究科 福島 孝治

**Abstract:** A data-analysis method was proposed for total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD), an innovative two-dimensional material structure analysis method using positrons. The method consists of structure optimization and data-driven sensitivity analysis (eigenvalue analysis of the variance-covariance matrix). The method was successfully applied to a novel two-dimensional semiconductor material  $\text{Si}_4\text{O}_5\text{N}_3/6\text{H-SiC}(0001)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$  surface system. The sensitivity analysis showed the surface selectivity of the TRHEPD measurement by data-driven science. The present analysis method is versatile and can be applied to many experiments besides TRHEPD.

**Keywords:** data analysis method for measurement experiments, two-dimensional material, total-reflection high-energy positron diffraction experiment, variance-covariance matrix

## 1. 緒言

新規計測手法が、データ解析のブレークスルーにより、その潜在能力を最大限開花することがある。最近では、クライオ電子顕微鏡法 (2017 年ノーベル化学) が記憶に新しい。

本記事では、陽電子を使った新規計測手法として、全反射高速陽電子回折 (Total-Reflection High-Energy Positron Diffraction, TRHEPD, トレプト) を取り上げる (レビューとして, Fukaya<sup>1,2</sup>); 図 1 に概要図)。TRHEPD の日本語

記事として、深谷<sup>3,4</sup>、遠藤<sup>5</sup>、望月<sup>6</sup>、兵頭<sup>7</sup>、などがある。TRHEPD は新しい 2 次元物質向け構造解析 (原子座標特定) 手法として、注目されている。2 次元物質とは、原子数層 (サブナノメートル) の厚みしかない極薄膜物質をさす。2 次元物質は、3 次元物質 (結晶) とは異なる機能を発現するため、次世代電子デバイスや次世代触媒などへ応用が期待されている。デバイスや触媒の特性は電子状態に起因するが、電子状態は原子の種類と配列で決まるため、そのメカニズム解明のためは構造解析が必須である。一般に 3 次元物質 (結晶) の構造解析に対してはエックス線回折実験がデファクトスタンダードである。一方、2 次元物質は構造の種類が多い上に、圧倒的に体積 (散乱に寄与する原子の数) が小さいため、構造解析技術は十分確立されておらず、材料設計のボトルネックとなっている。TRHEPD は表面付近の原子だけを選択的に捉えられる計測技術であり、ゲームチェンジャーの期待が大きい。

TRHEPD のデータ解析ソフトとして、我々は「2DMAT (ツーディーマツト)」(<https://www.pasums.issp.u-tokyo.ac.jp/2DMAT/>) や関連ソフトを開発してきた (Tanaka<sup>8,9</sup>、Hoshi<sup>10</sup>、Kohashi<sup>11</sup>、Hanada<sup>12</sup>、Motoyama<sup>13</sup>、Yamamoto<sup>14</sup>)。2DMAT の特徴として、今日

Takeo HOSHI\* (Department of Mechanical and Physical Engineering, Tottori University; Advanced Mechanical and Electronic System Research Center, Tottori University; Slow Positron Facility, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK)), Izumi MOCHIZUKI (Slow Positron Facility, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK)), Satoru TANAKA (Department of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, Kyushu University), Toshio HYODO (Slow Positron Facility, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK)), Koji HUKUSHIMA (Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo), 〒680-8552 鳥取県鳥取市湖山町南 4 丁目 101 番地  
TEL: 0857-31-5630, E-mail: hoshi@tottori-u.ac.jp

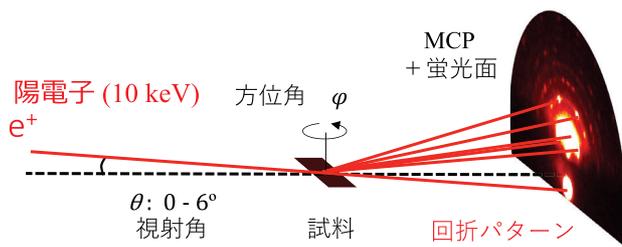


図1 TRHEPD 実験の概要図。

の計算機は小型計算機からスーパーコンピュータまでが並列計算機であることに着目し、これら計算機に適した並列アルゴリズムを用いている。富岳など、スーパーコンピュータを使った研究も始まっている。2DMATによって、人的試行錯誤によっていた解析作業を、数値アルゴリズムに基づく自動化プロセスに置きかえ、不確かさを陽に扱うことができる高信頼解析が可能となった。2DMATの解析アルゴリズムは汎用であり、TRHEPD以外の計測にも適用できる。

本記事では主に、TRHEPD計測に対するデータ解析手法として、構造最適化法とデータ駆動型感度解析を導入し、新奇2次元半導体物質  $\text{Si}_4\text{O}_5\text{N}_3/6\text{H-SiC}(0001)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$  表面系 (SiON系; Shirasawa<sup>15,16</sup>, Mizuno<sup>17</sup>); 図2に側面図) に適用した論文 Hoshi<sup>10</sup> を紹介する。

## 2. 背景

### 2.1 TRHEPD法

TRHEPD実験の概要を図1に示した。TRHEPD法では、陽電子ビームを物質の表面すれすれに入射し、その回折波強度(回折パターン)のスポット強度を測定する。反射高速電子回折(Reflection High-Energy Electron Diffraction, RHEED)実験において、電子を陽電子に置きかえた実験とみなせる。TRHEPDは陽電子の物理的性質により、表面選択性が高い。TRHEPDは1992年に一宮によって提唱され(Ichimiya<sup>18</sup>), 1998年に河裾と岡田によって最初の実験データが得られた(Kawasuso<sup>19</sup>)。TRHEPDは高度な実験技術が必要であり、現在、高エネルギー加速器研究機構における物質構造科学研究所低速陽電子実験施設(<https://www2.kek.jp/imss/spf/>)のみで実用的測定が行われ、全国共同研究に供されている。

### 2.2 TRHEPDの理論

TRHEPDの理論を概観する。以下では、図1において方位角 $\phi$ を固定し、視射角 $\theta$ を変えた計測を想定する。実空間座標 $r \equiv (x, y, z)$ において、試料表面に垂直な方向を $z$ 軸とする。陽電子波動関数 $\Psi(r)$ は、動的回折理論に

基づく偏微分方程式

$$(\Delta + |\mathbf{K}|^2 - U(r))\Psi(r) = 0 \quad (1)$$

を解くことで与えられる。ここで $\Delta$ はラプラシアン、 $\mathbf{K} \equiv (\mathbf{K}_x, \mathbf{K}_y, \mathbf{K}_z)$ は入射波の波数ベクトルであり、 $U(r)$ は原子による散乱ポテンシャルである。散乱ポテンシャル $U(r)$ は $xy$ 平面内で周期性を持っており、回折パターンの各スポット強度は、2次元逆格子点を指定するインデックス $(h, k)$ で区別されるため、 $I_{hk}(\theta)$ と書く。 $\theta$ を変えたスポット強度 $I_{hk}(\theta)$ のグラフをロッキング曲線と呼ぶ。試料表面に含まれる原子座標全体を $X$ とおくと、計算で与えられるロッキング曲線は $I_{hk}^{(\text{cal})}(\theta; X)$ と書ける。

ロッキング曲線 $I_{hk}^{(\text{cal})}(\theta; X)$ の具体的な計算手法のひとつに、一宮によるマルチスライス法(Ichimiya<sup>20,21</sup>)がある。入射方位を低指数方向から意図的にずらした条件での計測(例として、深谷<sup>4</sup>)の図7、兵頭<sup>7</sup>)の図10)は、一波(one-beam)条件と呼ばれる。一波条件での理論(Ichimiya<sup>21</sup>)では、 $(h, k) = (0, 0)$ を満たすスポット(00スポット)が圧倒的に大きくなり、その強度 $I_{00}(\theta)$ は各原子の $z$ 座標のみで支配される。この場合、散乱ポテンシャル $U(r)$ は $z$ のみの関数となる( $U(x, y, z) = U_{00}(z)$ )。波動関数は $\Psi(x, y, z) \equiv c_{00}(z) \exp(i(\mathbf{K}_x x + \mathbf{K}_y y))$ と書き直せて、式(1)は $c_{00}(z)$ に対する常微分方程式

$$\left( \frac{d^2}{dz^2} + |\mathbf{K}|^2 \sin^2 \theta - U_{00}(z) \right) c_{00}(z) = 0 \quad (2)$$

に帰着される。一波条件での計測を行うことで、 $z$ 座標のみを選択的にプローブできることは、TRHEPDの大きな特徴といえる。

### 2.3 計測データ解析の数理的基礎

TRHEPDにおける計測データ解析は、実験ロッキング曲線( $I_{hk}(\theta)$ )を与えて原子座標の組 $X$ を探す手続きとなる。具体的には、実験で得られるロッキング曲線 $I_{hk}(\theta)$ と計算で得られるロッキング曲線ができるだけ近くなる( $I_{hk}^{(\text{cal})}(\theta; X) \approx I_{hk}(\theta)$ )ような原子座標 $X$ を探す。構造 $X$ が与えられた元で式(1)または式(2)を解いてロッキング曲線( $I_{hk}^{(\text{cal})}(\theta; X)$ )を導く理論を順問題解析と呼ぶと、ここではロッキング曲線が与えられた元で、構造 $X$ の推定が目的となり、これは探索型逆問題解析と呼べるものである。以下では一波条件を扱い、実験・計算のロッキング曲線の残差である「信頼性因子(reliability factor, R-factor)」

$$R(X) = \left( \sum_i |I_{00}^{(\text{cal})}(\theta_i; X) - I_{00}(\theta_i)|^2 \right)^{1/2} \quad (3)$$

を目的関数とする。ただし式(3)での $I_{00}(\theta)$ 、 $I_{00}^{(\text{cal})}(\theta; X)$ は規格化した値を用いる( $\sum_i |I_{00}^{(\text{cal})}(\theta_i; X)|^2 = 1, \sum_i |I_{00}(\theta_i)|^2 = 1$ )。求めたい原子座標は、R-factor関数の最小点 $X^* = \text{argmin}_X R(X)$ と考えることができる。ただし、計測データ

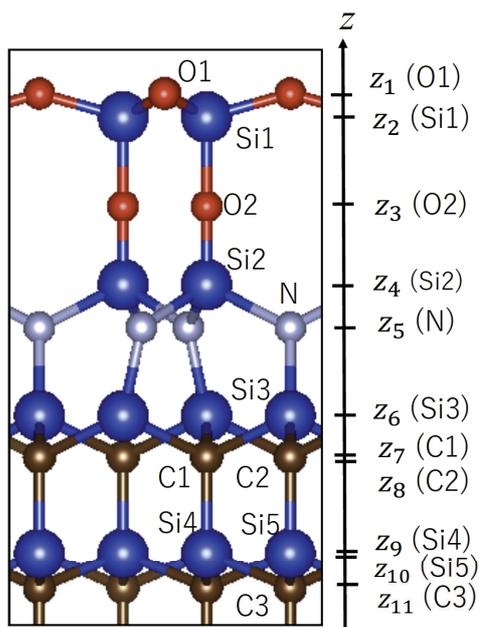


図 2 新規 2 次元半導体物質  $\text{Si}_4\text{O}_5\text{N}_3/6\text{H-SiC}(0001)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$  表面構造 (SiON 系) の側面図 (Shirasawa<sup>14,15</sup>, Mizuno<sup>16</sup>). Hoshi<sup>10</sup> より図を再録。

解析特有の問題として、実験 (実験装置・実験条件) 由来の不確かさを考える必要がある。

### 3. 実験

本記事では、新規 2 次元半導体物質  $\text{Si}_4\text{O}_5\text{N}_3/6\text{H-SiC}(0001)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$  表面系 (SiON 系; Shirasawa<sup>15,16</sup>, Mizuno<sup>17</sup>) を扱う。図 2 (側面図) で、O1, Si1, O2 などの原子サイト名称は論文 Mizuno<sup>17</sup> による。本研究での試料は  $5 \times 10 \text{ mm}^2$  のサイズであり、6H-SiC(0001) 基板上にエピタキシャル成長させている (Shirasawa<sup>14</sup>)。SiON 系に対しては低速電子回折 (Low-Energy Electron Diffraction, LEED) 実験による座標決定論文 2 編 (Shirasawa<sup>15</sup>, Mizuno<sup>17</sup>) があり、2 論文で得られた原子座標は非常に近い。

本研究での TRHEPD 計測は、リニアックによる輝度増強陽電子ビーム (エネルギー 10 keV) を使用した。一波条件での計測であり、ビーム方位角を  $[11\bar{2}0]$  方向から  $7.5^\circ$  ずらした状態での計測である。

### 4. データ解析

SiON 系に対する計測データ解析として、2 段階解析を行なった (Hoshi<sup>10</sup>)。第 1 段階は構造最適化解析であり、第 2 段階は分散・共分散行列を用いたデータ駆動型

感度解析である。以下では、図 2 における原子の  $z$  座標表記  $z_1, z_2, \dots, z_{11}$  を用いる。また、 $z_{11}$  を座標原点とする ( $z_{11} \equiv 0$ )。  $z_{11}$  より下層 ( $z < z_{11}$ ) の原子は、バルクの原子座標とした。解析ソフト 2DMAT に、順問題ソルバー (TRHEPD シミュレータ) sim-trhepd-rheed (Hanada<sup>12</sup>); <https://github.com/sim-trhepd-rheed/> を接続することで、解析が実現された。

#### 4.1 構造最適化解析

R-factor 関数  $R(X)$  に対して、構造最適化解析を行なった (Hoshi<sup>10</sup>)。従来研究 (Fukaya<sup>11</sup>) では、R-factor 値が 0.02 を下回る ( $R < 0.02$ ) と解とみなされている。最適化アルゴリズムとしては、目的関数の勾配 ( $\nabla_X R(X)$ ) を明示的に与える必要がない (gradient-free) Nelder-Mead 法 (Nelder<sup>22</sup>, Wright<sup>23</sup>) を用いた。初期座標  $X^{(ini)}$  を入力データとして与え、局所的更新を反復し、収束座標  $X^*$  に至る。本研究では p31m 対称性を仮定した研究 (Mizuno<sup>16</sup>) における座標を初期座標  $X^{(ini)}$  に採用した。構造最適化解析においては、8 原子層の座標  $X \equiv (z_1, \dots, z_8)$  を変数とし、さらに下の原子層の座標 ( $z_9, z_{10}, z_{11}$ ) は、理想結晶からのずれがほとんどないと考えられている領域であるので、理想結晶の値に固定した。上部の 5 原子層 ( $z_1, \dots, z_5$ ) は SiON 領域であり、下部の 3 原子層 ( $z_6, z_7, z_8$ ) は SiC (基板物質) 領域である。Nelder-Mead 法は 42 回の反復で収束し、R-factor 関数値は初期座標  $X^{(ini)}$  では  $R^{(ini)} \equiv R(X^{(ini)}) = 2.28 \times 10^{-2}$  であったが、収束座標  $X^*$  では  $R^* \equiv R(X^*) = 0.91 \times 10^{-2}$  に減少した。初期座標と収束座標の差異 ( $\delta z_i \equiv z_i^* - z_i^{(ini)}$ ) は、 $(\delta z_1, \delta z_2, \delta z_3, \delta z_4, \delta z_5, \delta z_6, \delta z_7, \delta z_8) \approx$

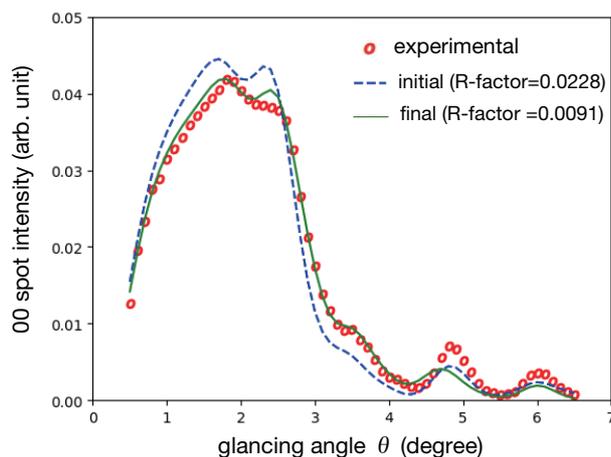


図 3 8 変数 ( $X \equiv (z_1, \dots, z_8)$ ) 構造最適化における、実験ロッキング曲線  $I_{00}(\theta)$  (丸)、初期座標に対する計算ロッキング曲線  $I_{00}^{(cal)}(\theta; X^{(ini)})$  (破線)、収束座標に対する計算ロッキング曲線  $I_{00}^{(cal)}(\theta; X^*)$  (実線) の比較。Hoshi<sup>10</sup> より図を再録。

( $-0.10 \text{ \AA}, 0.00 \text{ \AA}, -0.01 \text{ \AA}, 0.15 \text{ \AA}, -0.03 \text{ \AA}, 0.00 \text{ \AA}, 0.01 \text{ \AA}, 0.00 \text{ \AA}$ )であった。

図3に、実験ロッキング曲線  $I_{00}(\theta)$ 、初期座標に対する計算ロッキング曲線  $I_{00}^{(\text{cal})}(\theta; X^{(\text{ini})})$ 、収束座標に対する計算ロッキング曲線  $I_{00}^{(\text{cal})}(\theta; X^*)$  を比較した。構造最適化により、計算ロッキング曲線が実験ロッキング曲線により近くなっていることがわかる。一方、構造最適化によって変化した座標値は  $0.1 \text{ \AA}$  程度 ( $|\delta z_i| \leq 0.15 \text{ \AA}$ ) と微小であることから、TRHEPD が表面付近の原子座標に対して高い感度を持っていることを示唆している。

#### 4.2 感度解析

構造最適化解析に続いて、R-factor 関数  $R(X)$  がどのような情報をどの程度含んでいるのかを解明する、データ駆動型感度解析を行なった (Hoshi<sup>10</sup>)。ここでの感度解析は、最適点の近傍での R-factor 関数の数値的振る舞いを調べた上で、各原子層、およびそれらの組み合わせが、どの程度回折に寄与するかについて定量解析することである。そのため、最適点  $X^* \equiv (z_1^*, z_2^*, \dots, z_n^*)$  の近傍での R-factor 関数  $R(X)$  の数値的振る舞いに着目する。データ空間次元  $n = \dim(X) (= 8)$  が高く、各変位成分 ( $z_1 - z_1^*, z_2 - z_2^*, \dots, z_n - z_n^*$ ) が相関を持つ際には、 $R(X)$  の異方的振る舞い、すなわち、 $R(X)$  に対する各原子層の寄与がどの程度異方的に振舞うか、を検出することが重要となる (ここでの相関の意味は後述する)。そのため、R-factor 関数  $R(X)$  に対して、 $(8 \times 8)$  の分散共分散行列  $S$  を計算する。分散共分散行列は統計学の初等的教科書に現れる概念であり、本問題では、その  $(i, j)$  成分は、

$$S_{ij} \equiv \frac{1}{\Omega} \int (z_i - z_i^*)(z_j - z_j^*) W(X) dX \quad (4)$$

で定義される ( $i, j = 1, 2, \dots, 8$ )。ただし、重み関数

$$W(X) \equiv e^{-(R(X)-R^*)/s} \quad (5)$$

および、規格化定数

$$\Omega \equiv \int W(X) dX \quad (6)$$

を用いている。ここでスケールパラメータ  $s = 0.002$  を導入し、R-factor 関数値に対する許容不確かさ (tolerable uncertainty) の尺度を与えている。スケールパラメータ  $s$  の役割は、重み関数  $W(X)$  が大きな値をとる、最適点近傍局所領域  $\Gamma: R \leq R(X) \leq R^* + s$  を定義することである。局所領域  $\Gamma$  は、R-factor 値が「ほぼ」最適値になる領域を指している。「ほぼ」とは不確かさを許容していることであり、許容された不確かさの定量的尺度が  $s$  である。TRHEPD 解析では典型的な最適値は  $R^* \approx 0.02$  であるため、パラメータ  $s = 0.002$  は、 $R^*$  より一桁低い値に設定している。図4に関数  $R(X)$  の等高線の例 (概念図) を示した。等高線図で囲まれた楕円領域が局所領域  $\Gamma$  の描像と

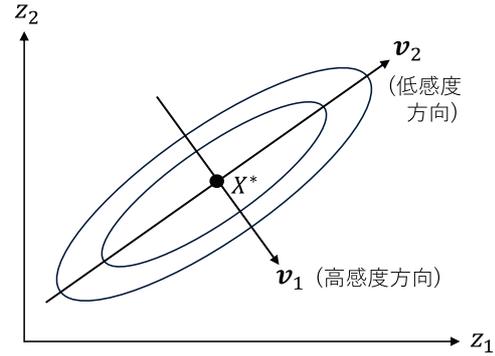


図4 関数  $R(X)$  の異方的広がり (概念図)。2変数 ( $X = (z_1, z_2)$ ) 解析で、最適点近傍 ( $X \approx X^*$ ) における関数  $R(X)$  の等高線を表現した。

なる。

分散共分散行列  $S$  は、上記局所領域  $\Gamma$  の空間的広がりを与え、異方的感度解析の数理基盤を与える；局所領域  $\Gamma$  が1方向に (図4のベクトル  $v_2$  方向のように「谷」状に) 広がっている場合、その方向へ原子座標  $X$  を微小変位させても ( $X^* \Rightarrow X^* + \epsilon v_2$ ;  $\epsilon$ : 微量)、関数値  $R(X)$  はほとんど上昇しない。この場合、その方向への「感度が (他の方向に比べて比較的) 低い」ことになる。例えば、上記局所領域で関数  $R(X)$  が2次テイラー展開で近似できる ( $R(X) \approx R^* + \sum_{i,j} \alpha_{ij} (z_i - z_i^*)(z_j - z_j^*)$ ) とする。この場合局所領域は、行列  $S$  の固有ベクトル (図4のベクトル  $v_1, v_2$ ) を主軸とする楕円体状の空間的広がりを持つ。各固有値は、対応する固有ベクトル (主軸) 方向の分散値 (方向分散) となり、固有値の平方根は各主軸上における局所領域  $\Gamma$  の広がり (図4の楕円における長径・短径) の程度を表す。図4では楕円の主軸がどの座標軸 ( $z_1$  または  $z_2$ ) にも並行でないが、このような時に「 $z_1$  方向と  $z_2$  方向は相関がある」という。できるだけ  $R(X)$  の値を変えないように  $z_1$  に変位を導入しようとする、( $v_2$  方向の変位になるように)  $z_2$  にも変位を導入する必要がある、という意味である。

分散共分散行列  $S$  の数値計算は、式 (4), (6) の積分をグリッド積分することで行なった。グリッド点としては、最適点  $X^*$  近傍の点  $z_i := z_i^* + mh$  (グリッド間隔  $h = 0.05 \text{ \AA}$ ,  $m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ ) を用いた。8次元空間全体でのグリッド点数は  $N_{\text{grid}} = 7^8 = 5,764,801$  となる。全グリッドにおける R-factor 値  $R(X)$  計算の総演算量は大きい、グリッド点ごとの計算は独立した計算であるため、現代的スーパーコンピュータ (超並列型計算機) を用いることで、短時間で処理できる。スーパーコンピュータ Oakforest-PACS (東大・筑波大; Intel Xeon Phi 7250 式 CPU 搭載機) 2,048CPU を用いた Message Passing Interface (MPI) 型並列計算では、約 1.5 時間で終了した。仮に小型計算機

(1CPU 計算) で計算を行なった場合は, 1.5 時間  $\times$  2048 = 約 3000 時間 (=約 125 日) かかる計算になる.

得られた分散共分散行列は  $10^{-3} \text{ \AA}^2$  単位で,

$$S = \begin{pmatrix} 7.39 & 6.59 & 3.38 & 3.20 & 0.43 & -0.02 & 0.04 & 0.19 \\ & 7.52 & 3.18 & 2.58 & 1.30 & 0.33 & -0.47 & 0.12 \\ & & 8.18 & 1.07 & 0.23 & 0.53 & 0.02 & 0.08 \\ & & & 7.59 & 2.04 & 1.41 & -0.40 & 0.13 \\ & & & & 9.02 & 0.63 & -0.05 & 0.17 \\ & & & & & 8.93 & -1.06 & 0.05 \\ & & & & & & 10.66 & 0.01 \\ & & & & & & & 9.87 \end{pmatrix} \quad (7)$$

となった.  $S$  は実対称であり, 式 (7) では上三角成分のみを示している. 変数  $(z_1^*, z_2^*, \dots, z_8^*)$  間の相関の強さは,  $q_i \equiv (\sum_{j \neq i} |S_{ij}|) / |S_{ii}|$  の大きさととらえることができ,  $q_1 = 1.87$ ,  $q_2 = 1.94$ ,  $q_3 = 1.04$ ,  $q_4 = 1.43$ ,  $q_5 = 0.54$ ,  $q_6 = 0.45$ ,  $q_7 = 0.19$ ,  $q_8 = 0.08$  となった. この結果から, 特に上部層 ( $i = 1, 2, \dots, 5$ ) においては相関が重要 ( $q_i > 0.5$ ) であることがわかる.

局所領域  $\Gamma$  の異方的広がり方位を求めするため, 分散共分散行列  $S$  の固有値問題

$$S v_k = \lambda_k v_k \quad (8)$$

を解いた. ここで行列  $S$  は半正定値行列 ( $0 \leq \lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \dots \leq \lambda_8$ ) であり, 固有ベクトルは規格化条件 ( $|v_k| = 1$ ) を満たすものとする. 固有値として,  $\lambda_1 = 0.73 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ ,  $\lambda_2 = 4.53 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ ,  $\lambda_3 = 6.18 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ ,  $\lambda_4 = 8.20 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ ,  $\lambda_5 = 9.62 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ ,  $\lambda_6 = 9.92 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ ,  $\lambda_7 = 11.3 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ ,  $\lambda_8 = 18.7 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$  を得た. 固有ベクトル  $v_k$  ( $k = 1, 2, \dots, 8$ ) は, 原論文 (Hoshi<sup>10</sup>) に掲載した.  $k$  番目の固有値  $\lambda_k$  は,  $v_k$  方向の方向分散を表している. 例えば, 最小固有値  $\lambda_1$  に対する固有ベクトル  $v_1$  は, (図 4 の  $v_1$  方向のように) 方向分散が最小となる変位方向を表している. いいかえると,  $v_1$  方向への微小変位に対して感度が高い ( $v_1$  方向への微小変位を考えると R-factor 値が大きく変化する) ことになる.

計算結果から,  $v_1 = (0.73, -0.67, -0.03, -0.12, 0.09, 0.04, -0.03, -0.01)$  であった.  $v_1$  の第 1, 第 2 成分の大きさは  $1/\sqrt{2} \approx 0.71$  に近く, 他成分はこれよりはるかに小さいため,  $z_1 - z_2$  平面に含まれるベクトル  $v_1 \approx (1/\sqrt{2})(1, -1, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$  と近似できる. 上記結果を視覚的に確認するために, 図 5(a) に  $z_1 - z_2$  平面での R-factor 値の等値プロットを示した. 図 5(a) でベクトル  $v_1 \approx (1/\sqrt{2})(1, -1, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$  は, 右斜め下 45 度に向かう方向 (図 5(a) 中の矢印) となる. 図 5(a) から, 原子座標  $X$  をベクトル  $v_1$  方向へ微小変位させる ( $z_1 \Rightarrow z_1^* + \epsilon$ ,  $z_2 \Rightarrow z_2^* - \epsilon$ ;  $\epsilon$ : 微量) と, 関数値  $R(X)$  が急激に上昇することがわかる. これは  $v_1$  方向の感度が高いことを意味する. ベクトル  $v_1$  方向への変異は第 1 層と第 2 層の層間距離 ( $z_1 - z_2$ ) を変化させることに他ならないので, TRHEPD 測定は層間距離 ( $z_1 - z_2$ ) に非常に感度が高い, と結論づけられる. TRHEPD は回折現象であるた

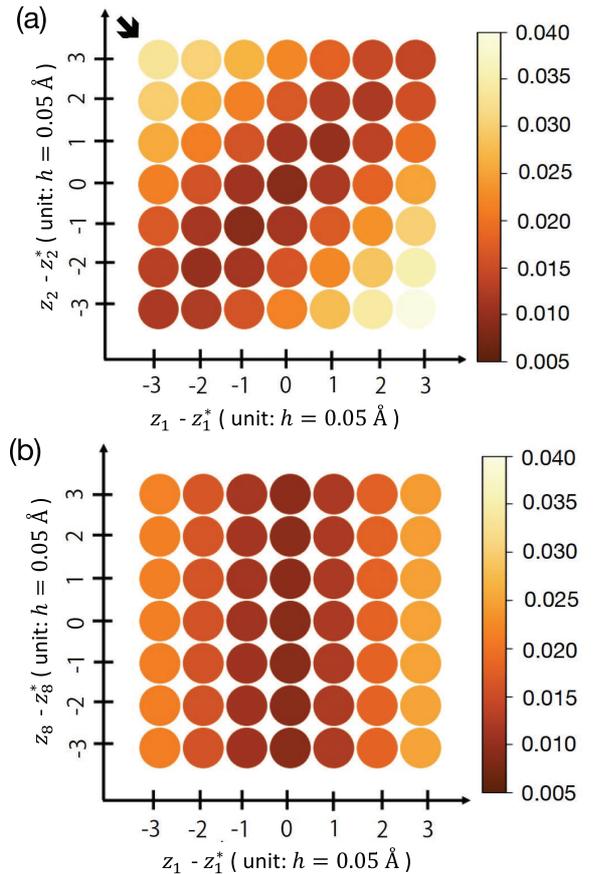


図 5 (a)  $z_1 - z_2$  平面での R-factor 値の等値プロット ( $z_i = z_i^*$ ,  $i = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ ). グリッド点ごとに R-factor 値を濃淡で示した.  $(\delta z_1, \delta z_2, \delta z_3, \delta z_4, \delta z_5, \delta z_6, \delta z_7, \delta z_8) = (1, -1, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$  方向の変位を, 図中の矢印で示した. (b)  $z_1 - z_8$  平面での R-factor 値の等値プロット ( $z_i = z_i^*$ ,  $i = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ ). Hoshi<sup>10</sup> より図を再録.

め, 層間距離に強く依存することは妥当である. また, 第 1 層と第 2 層の層間距離にもっとも強く依存することは, TRHEPD の表面選択性が反映されているといえる. 上記のような物理的知見が, データ駆動科学として得られたことになる. 比較対象として, 図 5(b) に  $z_1 - z_8$  平面での R-factor 値の等値プロットを示した. この図からは,  $z_1$  軸方向の変位と  $z_8$  軸方向の変異には相関がほとんど見られないこと,  $z_8$  軸方向の変位に対しては感度が低い ( $z_8$  軸方向の変位に対して R-factor 値がほとんど変化しない) ことがわかる. 固有値解析から得られる他の知見は, 原論文 (Hoshi<sup>10</sup>) にまとめた.

感度解析による 1 つの結論は, この TRHEPD データは表面第 6 層までの座標データ ( $z_1, z_2, z_3, z_4, z_5, z_6$ ) が主に寄与していることである. この結論を確かめるために, ( $z_1, z_2, z_3, z_4, z_5, z_6$ ) のみを変数とした 6 変数最適化を行い,

8 変数最適化とほぼ区別がつかないロッキング曲線が得られた (原論文 (Hoshi<sup>10</sup>) の図 5)。これは TRHEPD の表面選択性を、データ駆動科学から示したことになる。

最後に、データ駆動型感度解析の一般性についてコメントする。分散共分散行列  $S$  は数理的に汎用であり、任意の変数セットについて定義できる。本記事では、変数は原子座標のみであったが、各原子サイトの占有数  $f_i$  (欠損がある場合に重要) や、デバイ因子 (原子座標における熱振動強さ) など、変数になりうる。

## 5. まとめと展望

陽電子を用いた革新的 2 次元物質構造解析手法である TRHEPD について、構造最適化解析とデータ駆動型感度解析からなるデータ解析手法を提案した。解析は、自作データ解析ソフト 2DMAT で行った。提案手法を新規 2 次元半導体物質  $\text{Si}_4\text{O}_5\text{N}_3/6\text{H-SiC}(0001)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$  表面系に適用し、 $z$  方向 (物質表面に垂直な方向) の原子座標が決定した。さらに、TRHEPD の表面感度が高いことを、データ駆動科学 (分散共分散行列の固有値解析) から裏付けた。

展望としては、本研究終了後に 2DMAT に実装された解析手法 (並列化モンテカルロ法による高信頼ベイズ推定、並列化ベイズ最適化など) を利用したデータ解析が挙げられる。例えば本研究で利用したグリッド計算はデータ次元数  $n = \dim(X)$  が大きくなると演算量がさらに膨大になり、スーパーコンピュータを用いたとしても実用的ではなくなる。そのような場合には、並列化モンテカルロ法による高信頼ベイズ推定を用いるべきである。

もう 1 つの展望としては、データ解析原理 (探索型逆問題解析) の数理的汎用性を活かして、TRHEPD 以外へ適用であげられる。2DMAT はすでに、表面エックス線回折 (Surface X-ray diffraction, SXRD) ・低速電子回折 (LEED) にも対応しており、順問題ソルバルーチンを入れ替えることにより、他実験への適用も容易である。TRHEPD ・SXRD ・LEED は、2 次元物質構造計測 (原子座標決定) 向けの実験手法であり、同一試料を複数手法で計測することも多い (マルチプローブ計測)。このような場合に、2DMAT を利用することで、統一的知見から解析することができる。

## 謝 辞

本記事の一部内容は、科研費 (19H04125, 19K12651, 19K12634, 20H00581, 21K19773)、文科省ポスト「京」プロジェクト重点課題 (7) 「次世代の産業を支える新機能デバイス・高性能材料の創成」の支援を受けた。解析ソフト 2DMAT の開発は、2020 年度・2021 年度東京大学物性研究所ソフトウェア開発・高度化プロジェクト

(<https://www.pasums.issp.u-tokyo.ac.jp/>) などの支援を受けた。2DMAT は下記スーパーコンピュータ上においても開発された；「富岳」(課題番号 hp210228, hp210267, hp220248)、Oakforest-PACS (筑波大学学際共同利用プログラム課題、および、JHPCN 課題 jh200045-NAH)、東京大学物性研究所スーパーコンピュータ、京都大学情報環境機構スーパーコンピュータ。

## 参 考 文 献

- 1) Y. Fukaya, A. Kawasuso, A. Ichimiya, T. Hyodo: J. Phys. D- Appl. Phys. **52** (2019) 013002.
- 2) Y. Fukaya: *Chapter 4 Diffraction: Determination of atomic structure*, in *Monatomic Two-Dimensional Layers* (Elsevier, 2019) p.75.
- 3) 深谷 有喜: 陽電子科学 **11** (2018) 41.
- 4) 深谷 有喜: 陽電子科学 **13** (2019) 3.
- 5) 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: 陽電子科学 **16** (2021) 23.
- 6) 望月 出海, 有賀 寛子, 深谷 有喜, 和田 健, 前川 雅樹, 河裾 厚男, 設楽 哲夫, 朝倉 清高, 兵頭 俊夫: 表面科学 **37** (2016) 451.
- 7) 兵頭 俊夫: 固体物理 **53** (2018) 705.
- 8) K. Tanaka, T. Hoshi, I. Mochizuki, T. Hanada, A. Ichimiya, T. Hyodo: Acta. Phys. Pol. A **137** (2020) 188.
- 9) K. Tanaka, I. Mochizuki, T. Hanada, A. Ichimiya, T. Hyodo, T. Hoshi: JJAP Conf. Proc. **9** (2023) 011301.
- 10) T. Hoshi, D. Sakata, S. Oie, I. Mochizuki, S. Tanaka, T. Hyodo, K. Hukushima: Comput. Phys. Commun. **271** (2022) 108186.
- 11) H. Kohashi, H. Iwamoto, T. Fukaya, Y. Yamamoto, T. Hoshi: JSIAM Lett. **14** (2022) 13.
- 12) T. Hanada, Y. Motoyama, K. Yoshimi, T. Hoshi: Comput. Phys. Commun. **277** (2022) 108371.
- 13) Y. Motoyama, K. Yoshimi, I. Mochizuki, H. Iwamoto, H. Ichinose, T. Hoshi: Comput. Phys. Commun. **280** (2022) 108465.
- 14) Y. Yamamoto, S. Kudo, T. Hoshi: JSIAM Lett. **14** (2022) 147.
- 15) T. Shirasawa, K. Hayashi, S. Mizuno, S. Tanaka, K. Nakatsuji, F. Komori, H. Tochihara: Phys. Rev. Lett. **98** (2007) 136105.
- 16) T. Shirasawa, K. Hayashi, H. Yoshida, S. Mizuno, S. Tanaka, T. Muro, Y. Tamenori, Y. Harada, T. Tokushima, Y. Horikawa, E. Kobayashi, T. Kinoshita, S. Shin, T. Takahashi, Y. Ando, K. Akagi, S. Tsuneyuki, H. Tochihara: Phys. Rev. B **79** (2009) 241301(R).
- 17) S. Mizuno, T. Matsuo, T. Nakagawa: Surf. Sci. **661** (2017) 22.
- 18) A. Ichimiya: *Reflection High-Energy Positron Diffraction (RHEPD)*, in *Positrons at Metallic Surfaces* (Trans Tech Publications Ltd., 1992) p.143.
- 19) A. Kawasuso, S. Okada: Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 2695.
- 20) A. Ichimiya: Jpn. J. Appl. Phys. **22** (1983) 176.
- 21) A. Ichimiya: Surf. Sci. **192** (1987) L893.
- 22) J. A. Nelder, R. Mead: Comput. J. **7** (1965) 308.
- 23) M. H. Wright: *Direct search methods: Once scorned, now respectable*, in *Numerical analysis 1995* (Longman, 1996) p.191.

(2023 年 3 月 9 日受付)

## 著者紹介



星 健夫: 1995 年東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻修士課程修了後、同大学院同専攻助手、鳥取大学工学部応用数理工学科助教授・准教授を経て、現在、同大学工学部機械物理系学科准教授、博士（工学）。専門は計算物性物理学、数理科学、データ駆動科学。趣味は料理（ただし、永遠の初心者）。



望月 出海: 2010 年横浜市立大学国際総合科学研究科博士後期課程修了（博士（理学））。2010 年日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター博士研究員。2012 年から現所属。専門は表面科学。趣味はヨット。最近の研究は高輝度・高強度陽電子ビーム回折法の開発と表面研究への応用。



田中 悟: 1984 年早稲田大学理工学部卒。千代田化工建設を経て、1995 年ノースカロライナ州立大学 Ph.D. 理化学研究所半導体工学研究室基礎科学特別研究員、北海道大学電子科学研究所助教授を経て、2006 年九州大学大学院工学研究院教授。現在にいたる。趣味はツーリング。2 次元材料のナノ構造物性に興味がある。



兵頭 俊夫: 1971 年東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士課程退学。東京大学大学院総合文化研究科・教養学部教授、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を経て、現在、同協力研究員。東京大学名誉教授。理学博士。専門は陽電子科学、表面科学、放射線計測、物理教育。趣味はフルート、囲碁、水泳、合気道。



福島 孝治: 1996 年筑波大学博士課程物理学研究科修了後、東京大学物性研究所助手、東京大学大学院総合文化研究科准教授を経て、現在同大教授。博士（物理学）。専門は統計物理学、計算物理学。趣味はテニスと観る碁。