

令和元年6月12日現在

機関番号：82118

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14136

研究課題名（和文）結晶最表面構造解析のための全反射高速陽電子回折による新手法開発

研究課題名（英文）Azimuthal-plot analysis for titania surfaces using total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD)

研究代表者

望月 出海 (MOCHIZUKI, IZUMI)

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低速陽電子実験施設・助教

研究者番号：30579058

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：全反射高速陽電子回折（TRHEPD、トレプト）法は、反射高速電子回折（RHEED）において電子を陽電子に置き換えたものである。陽電子は、電子との電荷符号の違いのため、結晶表面深さ選択性と表面感度において圧倒的に優れ、表面構造解析の理想的プローブといえる。一方、現行のTRHEPD解析法は、ロッキング曲線法という、RHEEDにおいて伝統的に採用されてきた手法を踏襲しており、一度に表面奥深くまで解析せねばならず、陽電子の表面超高感度性をフルに活かせていない。本研究は、この課題を克服し、既存手法を凌駕する新たな表面構造解析法を確立させるため、「TRHEPD方位角プロット法」の開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本科学研究費により一連の装置&手法開発を完了し、TRHEPD方位角プロット法の手法構築を達成した。これを構造が既知のルチル型TiO<sub>2</sub>(110)(1×1)表面に適用し、その表面の原子配置を上から順に一層ずつ、精緻に構造決定できることを示した。チタニア表面は、金属酸化物の触媒研究における標準物質として扱われており、そうした重要な表面材料に本手法を適用して構造決定できると実証した波及効果は大きい。金属酸化物には、未だ解明されていないものを含む様々な超構造が存在する。それらの物質についても構造解明の道が開けたという点で、本成果の学術的意義は大きいと考えている。

研究成果の概要（英文）：Total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD) is the positron counterpart of reflection high-energy electron diffraction (RHEED). It provides an ideal technique for the determination of the topmost and the subsurface structure of a crystal. In this study, we developed the TRHEPD azimuthal-plots analysis as a method to make full use of exceeding surface sensitivity of the positron. The azimuthal-plots under the total-reflection condition give the information on the topmost structure. Those at the glancing angle slightly larger than the critical angle can be focused on the immediate subsurface, on the premise that the topmost structure has already been determined under the total-reflection condition. By progressing to larger glancing angles in this way, the surface structure is determined from the top downward. The rutile-TiO<sub>2</sub> (110) (1×1) surface of which the atomic arrangements are well-known was measured as a checking example for this method.

研究分野：表面科学

キーワード：表面構造解析 陽電子回折 全反射高速陽電子回折 TRHEPD チタニア

### 1. 研究開始当初の背景

全反射高速陽電子回折 (TRHEPD, トレプト) 法は、反射高速電子回折 (RHEED) において電子を陽電子に置き換えたものであるが、電子と陽電子の電荷の違いのために結晶表面深さ選択性と表面感度に大きな差がある。臨界角以下の視射角  $\theta$  (表面との間の角) で入射された陽電子 (図 1 上) は、全反射されて最表面のみの情報をもたらす。また、臨界角  $\theta_c$  を超えると (図 1 下)、物質中に侵入して表面に近づく向きに屈折するので、表面直下の原子配列も良く分かる。

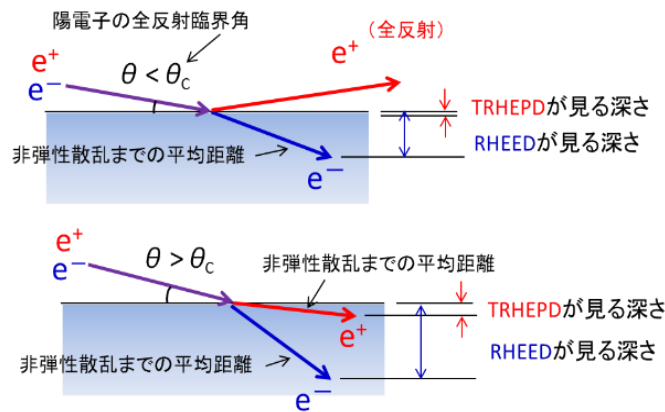


図 1

図 2 に、エネルギー 10 keV の陽電子と電子を Si 表面に入射したときのプローブ深さを、視射角  $\theta$  の関数として示した。陽電子 (TRHEPD, 赤線) は、最表面から徐々に侵入するので  $\theta$  の調整によってプローブ深さを自在に変えることができる。一方で電子 (RHEED, 青線) は、 $\theta$  が幾ら小さくても、最初から表面 3 原子層より深くまで侵入してしまう。

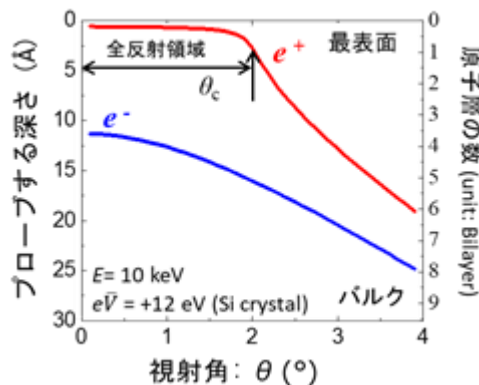


図 2

すなわち、TRHEPD では、すれすれ入射した陽電子 ( $\theta < \theta_c$ ) は全反射し、 $\sim 2 \text{ \AA}$  程度しか入らずに最表面の構造情報のみを持つ。解析では最表面原子だけを考慮すれば良く、構造決定が精緻かつ非常に容易になる。さらに、視射角  $\theta$  が臨界角  $\theta_c$  を超えれば、視射角  $\theta$  を調節することで、最表面から順々に、所望の深さまでの構造情報を得ることができる。

### 2. 研究の目的

陽電子は、上記のように表面構造解析において理想的プローブといえる。しかしながら、現行の TRHEPD による構造解析法は、ロッキング曲線法[1]という、RHEED において伝統的に採用されてきた手法をそのまま踏襲してきた。そこでは、データ取得時に視射角  $\theta$  を変えてしまうので、一度に表面奥深くまでの原子配置の全てを解析しなければならない。結果、膨大な数の原子位置座標がパラメータとなり、精緻な構造決定は容易でない。この問題を解決するため、本研究では、TRHEPD による「方位角プロット法[2]」という手法開発に取り組んだ。方位角プロット法をもちいれば、陽電子の特徴である、全反射による表面超高感度性と、視射角  $\theta$  の調節による表面深さ選択性を両立でき、表面の上から順々に一層ずつ原子を選んで、少ないパラメータで精緻に構造決定することが可能である。こうして現状の課題を克服し、TRHEPD による既存手法を凌

駕する新たな構造解析法を確立することを目的とした。

### 3. 研究の方法

ここでは、図3に示したように、入射ビーム視射角 $\theta$ を所望の角度に固定し、試料を $z$ 軸回転させて入射ビーム方位角 $\varphi$ を、対称性の良い方向から $\pm 3^\circ$ の範囲で変化させながらTRHEPDパターンを撮影した。それらデータセットから00スポット強度の $\varphi$ 依存性を抽出し“方位角プロット”を取得した。

解析では、方位角プロットに対して、構造モデルを仮定した動力学的な再現計算の結果をフィッティングさせることで構造決定を試みた。

本研究は新手法開発の要素が大きいため、手始めに、解析ノウハウが十分にある、ルチル型 $\text{TiO}_2$ (110)(1 $\times$ 1)表面の解析に本手法を適用し、方位角プロット法による構造決定の有効性を検証した。

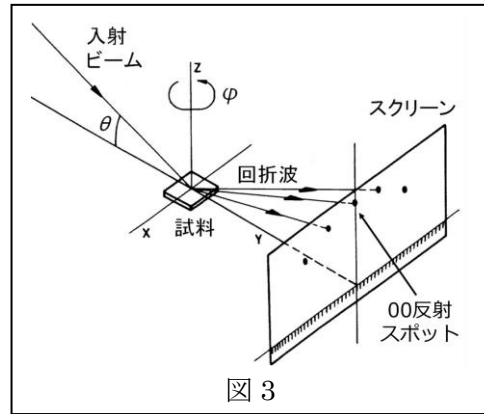


図3

### 4. 研究成果

まず、データ取得の効率向上のため試料ホルダ形状を改良した。これにより、方位角の広範囲( $\varphi = \pm 45$ 度以上)を1つの試料で測定できるようになり、1回の実験で十分な精度の方位角プロット実験データを得られるようになった。加えて、試料マニピュレータ上で絶縁体試料の電子衝撃加熱を行えるように、試料ホルダの高圧印加対策、高圧フローティング電源製作、PCによる温度制御機構を導入した。これらにより、in-situでの $\text{TiO}_2$ 試料表面の清浄化を不備なく行えるようになった。これらの装置開発を完了し、TRHEPD方位角プロットの解析に必要な実験データの取得が可能となった[雑誌論文②, 学会発表⑪, ⑫]。

続いて本手法開発の成果について述べる。図4の(b)-(d)には、(b)視射角 $\theta = 1.6^\circ$ 、(c) $\theta = 2.4^\circ$ 、(d) $\theta = 3.0^\circ$ で測定した方位角プロットの実験値(白抜丸)と、既知のルチル型 $\text{TiO}_2$ (110)(1 $\times$ 1)表面の構造モデル[3](図4(a))を仮定して計算した再現結果(黒線)をそれぞれ重ねて示した。この表面の臨界角 $\theta_c = 2.5^\circ$ なので、(b)は全反射条件、(c)は臨界角近傍、(d)は臨界角を超えた視射角の条件に対応している。実験と計算結果は非常に良く一致した。すなわち、これまでに提案されている原子配置[3]と、本手法による構造解析結果の両者が、共に正しいことが確認された。

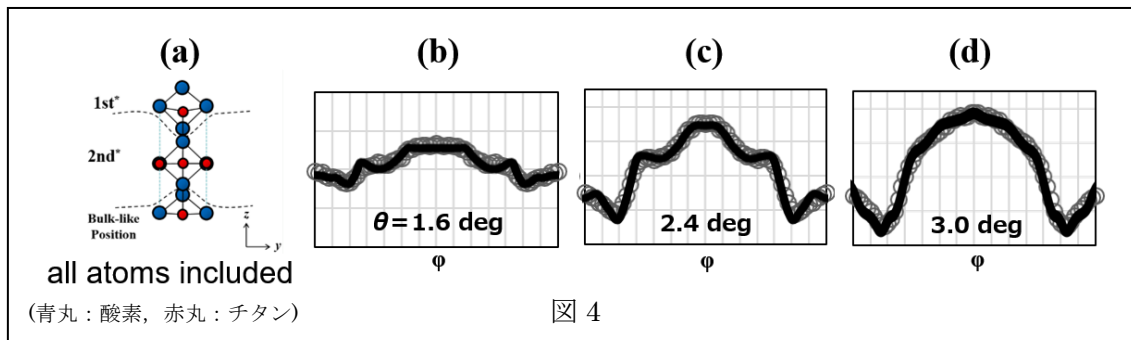
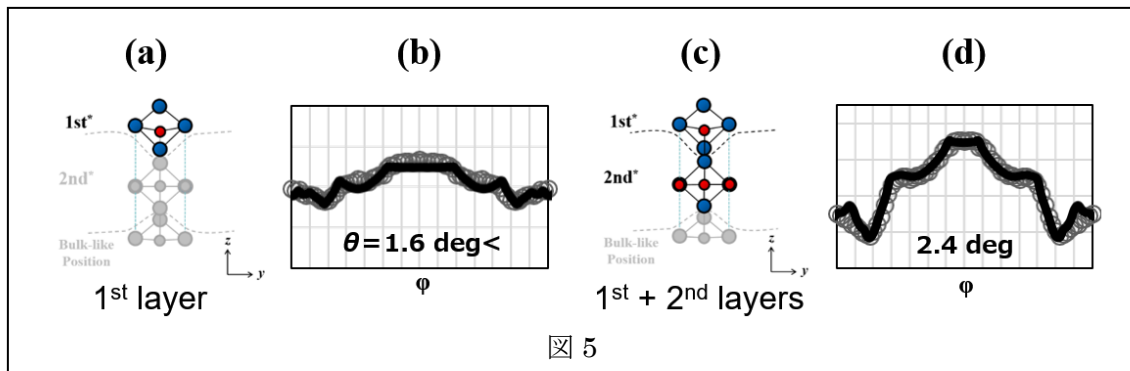


図4

図5(b)には、視射角 $\theta = 1.6^\circ$ の(図4(b)と同じ)全反射条件の実験値(白抜丸)と、表面第一層の原子のみの仮想モデル(図5(a))で計算した再現結果(実線)を重ねて示した。計算では表面第一層のみを考慮しただけにも関わらず、実験と計算結果は非常に良く一致した。視射角 $\theta = 1.6^\circ$ の全反射条件では、陽電子は、実際に、物質内に侵入せず最表面のみを見ており、再現結果も、それを正しく反映しており、第一層の原子の情報だけあれば十分であることが分かった。こうして構造パラメータが大きく減ぜられ、第一層のみの精緻な構造決定が可能であると実証した。

図5(d)には、視射角 $\theta = 2.4^\circ$ の(図4(c)と同じ)臨界角近傍の実験値(白抜丸)と、表面第一、第二層の原子のみの仮想モデル(図5(c))で計算した再現結果(実線)を重ねて示した。実験と計算結果は非常に良く一致した。臨界角近傍では、量子力学的な滲み出し効果もあり、陽電子は、表面第二層まで侵入している。再現結果もそれを正しく反映しており、第二層までの原子の情報だけで十分であることが分かった。さらに、第一層の原子は、全反射条件で既に配置が決めているので、ここでは構造パラメータを第二層の原子のみに制限できる。これを繰り返すことで、上の層から順に、一層ずつ、精緻な構造決定が可能であると実証した[雑誌論文①]。



TRHEPD による方位角プロット法をもちいて、ルチル型  $\text{TiO}_2$  (110) (1×1)表面の解析を試み、従来の構造モデルをもちいた再現計算との比較により、実験結果を精度良く再現できることを示した。すなわち本手法を用いて、表面から一層ずつ、下層まで精緻な構造決定が可能であることを実証した。チタニア表面は、金属酸化物の触媒研究における標準物質として扱われている重要な物質である。触媒材料として重要な金属酸化物の中には、未だ解明されていないものを含む様々な超構造が存在する。本研究によって、それらの物質について構造解明の道が開けたという点で、学術的意義は大きい。

これらの成果については、物理学会・表面学会・陽電子科学研究会・放射線アイソトープ研究会、国際学会等[学会発表①-⑨]で発表した。現在、成果をまとめ論文を執筆中である。

#### <引用文献>

- [1] A. Ichimiya, Jpn. J. Appl. Phys. **22**, 176, (1983)
- [2] Z. Mitura et al., J. Phys.: Condens. Matter **8**, 8717, (1996)
- [3] G. Cabailh, et al., Phys. Rev. B **75**, 241403(R), (2007)

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① T. Hyodo, I. Mochizuki, K. Wada, N. Toge, and T. Shidara, "Slow-positron applications at slow-positron facility of institute of materials structure science, KEK", AIP Conference Proceedings, 査読有, **1970**, 040004-1-10, (2018)  
doi: 10.1063/1.5040216
- ② T. Hyodo, K. Wada, I. Mochizuki, M. Kimura, N. Toge, T. Shidara, Y. Fukaya, M. Maekawa, A. Kawasuso, S. Iida, K. Michishio, Y. Nagashima "Research progress at the slow-positron facility in the institute of material structure science, KEK", Journal of physics: Conference series, 査読有, **791**, 012003-1-8, (2017)  
doi: 10.1088/1742-6596/791/1/012003

[学会発表] (計 12 件)

- ① 望月出海, 深谷有喜, 一宮彪彦, 兵頭俊夫, 全反射高速陽電子回折(TRHEPD)方位角プロット法によるチタニア表面構造解析、第 66 回応用物理学会春季学術講演会シンポジウム「陽電子回折による表面科学の新展開と高速化データ駆動科学」、2019 年 3 月 9 日、東京工業大大岡山キャンパス(東京都目黒区)
- ② 望月出海, 深谷有喜, 一宮彪彦, 兵頭俊夫, 全反射高速陽電子回折(TRHEPD)による方位角プロットを用いた構造決定 III、京都大学複合原子力科学研究所専門研究会「陽電子科学とその理工学への応用」、2018 年 12 月 6 日～12 月 7 日、京都大学複合原子力科学研究所(大阪府泉南郡熊取町)
- ③ I. Mochizuki, Y. Fukaya, A. Ichimiya, and T. Hyodo, "Azimuthal-plot analysis of a rutile- $\text{TiO}_2$  crystal surface by using total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD)", 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14), 2018 年 10 月 21 日～10 月 25 日, Sendai (Japan)

④ I. Mochizuki, Y. Fukaya, A. Ichimiya, and T. Hyodo, "Azimuthal-plot analysis in total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD)", 18th International Conference on Positron Annihilation (ICPA-18), 2018年8月19日～8月24日, Orlando (USA)

⑤ 望月出海, 深谷有喜, 一宮彪彦, 兵頭俊夫, 全反射高速陽電子回折(TRHEPD)の方位角プロットによる表面構造解析の試み、日本アイソトープ協会第55回アイソトープ・放射線研究発表会、2018年7月4日～7月6日、東京大弥生キャンパス(東京都文京区)

⑥ 望月出海, 深谷有喜, 一宮彪彦, 兵頭俊夫, 全反射高速陽電子回折(TRHEPD)による方位角プロット構造解析 III、日本物理学会 第73回年次大会、2018年3月22日～3月25日、東京理科大学野田キャンパス(千葉県野田市)

⑦ 望月出海, 深谷有喜, 一宮彪彦, 兵頭俊夫, 全反射高速陽電子回折(TRHEPD)による方位角プロットを用いた構造解析 II、京都大学原子炉実験所専門研究会「陽電子科学とその理工学への応用」、2017年12月7日～12月8日、京都大学原子炉実験所(大阪府泉南郡熊取町)

⑧ I. Mochizuki, Y. Fukaya, H. Ariga, R. Yukawa, M. Minohara, K. Asakura, H. Kumigashira, A. Ichimiya, and T. Hyodo, "Structural analysis of the rutile-TiO<sub>2</sub> (110) (1x2) and the anatase-TiO<sub>2</sub> (001) (1x4) surfaces using total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD)", International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth (NENCS), 2017年10月28日～10月30日, Tokyo (Japan)

⑨ I. Mochizuki, Y. Fukaya, A. Ichimiya, and T. Hyodo, "Azimuthal-plots analysis of the rutile-TiO<sub>2</sub> (110) (1x1) structure by using total-reflection high energy positron diffraction (TRHEPD)", The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), 2017年10月22日～10月26日, Tsukuba (Japan)

⑩ 望月出海, 湯川龍, 深谷有喜, 和田健, 簗原誠人, 組頭広志, 一宮彪彦, 兵頭俊夫, 全反射高速陽電子回折によるアナターゼ TiO<sub>2</sub> (001) (1x4)表面の構造解析、日本物理学会 2017年秋季大会、2017年9月21日～9月24日、岩手大学上田キャンパス(岩手県盛岡市)

⑪ I. Mochizuki, Y. Fukaya, H. Ariga, R. Yukawa, K. Wada, M. Minohara, H. Kumigashira, K. Asakura, A. Ichimiya, and T. Hyodo, "Structure determination of TiO<sub>2</sub> crystal surfaces using total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD)", 12th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry (PPC12), 2017年8月28日～9月1日, Lublin (Poland)

⑫ 望月出海, 深谷有喜, 一宮彪彦, 兵頭俊夫, 全反射高速陽電子回折(TRHEPD)パターンの方角プロット解析, 第37回表面科学学術講演会、2017年8月17日～8月19日、横浜市立大学金沢八景キャンパス(神奈川県横浜市)

[その他]

ホームページ等

<http://pfwww.kek.jp/slowpos/>

International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth において"NENCS Poster Award (General)"を受賞