

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：82118

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26800170

研究課題名(和文)全反射高速陽電子回折法によるTiO₂(110)表面構造の解明研究課題名(英文) Determination of the rutile-TiO₂(110) surface using total-reflection high-energy positron diffraction

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・研究員

研究者番号：30579058

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、KEK低速陽電子実験施設において生成される高輝度陽電子ビームを用いて、(i) 実験取得データのS/N比を改善すること、(ii)30年来議論されてきたルチル型TiO₂(110)-(1×2)表面構造を解明すること、さらに(iii)新物質や未解決の表面構造を解明することを目的として研究を行った。その結果、(i)測定用検出器を改良することで、従来よりS/N比が100倍も改善された実験データを取得可能になり、それを用いて(ii)ルチル型TiO₂(110)-(1×2)表面構造を決定した。さらに、(iii)単結晶基板上に形成させたシリセンやグラフェンという新物質の構造決定に成功した。

研究成果の概要(英文)：By using a high-brightness positron beam at Slow Positron Facility, KEK, we tried (i) to make a new detector which improve a signal-to-noise-ratio (S/N) of TRHEPD patterns experimentally acquired, (ii) to determine the atomic positions of the structure of the rutile-TiO₂ (110) (1×2) surface which had been discussed over the past 30 years, and (iii) to determine those of brand-new materials. In this study, we succeeded (i) to make a new detector of which the S/N is 100 times more than that so far, (ii) to clarify the atomic coordinates of the (1×2) surface, and (iii) to settle the inter-layer distances between the topmost silicene or graphene layer and those underlying single-crystal substrates.

研究分野：表面科学

キーワード：全反射高速陽電子回折 表面・界面構造 チタニア グラフェン シリセン

1. 研究開始当初の背景

全反射高速陽電子回折(TRHEPD)法は、陽電子線源に放射性同位体(RI)を用いて発展してきたが、RI線源はビーム強度が 10^4 e⁺/s 程度と弱く、検出信号がバックグラウンドに埋もれ、高精度な解析を行える系が限られていた。そこで我々は、KEK-低速陽電子実験施設(SPF)において、専用ライナックを利用した高強度・高輝度陽電子ビームによる、従来の100倍(～ 10^6 e⁺/s)のビーム強度を達成した実験装置を開発した。こうして様々な未知の表面に対して、TRHEPD パターンの観測と、それによる構造解析が可能となった。

2. 研究の目的

上記の背景から、本研究では、(i) 高 S/N 比の TRHEPD パターンを取得する実験環境整備のため、新たにパルス増幅型の MCP 検出器を導入すること、(ii) 高強度・高輝度陽電子ビームと、本研究により改良された検出器を用いて、高 S/N 比の TRHEPD データ取得して構造解析を行い、30 年来議論されてきたルチル型 TiO₂(110)-(1×2)表面構造を解明すること、(iii) 様々な未解決の表面に上記手法を適用し、表面構造を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) パルス増幅型の MCP 検出器の導入

高 S/N 比の TRHEPD パターン取得のためパルス増幅型の MCP 検出器を新たに導入する。バックグラウンドノイズの原因の大半は、回折に無関係な装置内に浮遊するイオンや、MCP の暗電流がパターンに映り込んでしまうことである。幸いにも、我々はライナックより生成された、周波数 50 Hz (= 周期 20 ms)、幅 1 μs のパルス陽電子ビームを利用しており、パルスビームと同期するように MCP 増幅を ON・OFF することで、陽電子信号が来ない時間帯のノイズをカットでき、パターン検出の際の S/N 比が劇的に改善する。

(2) ルチル型 TiO₂(110)-(1×2)表面の構造解明

改良された検出器を用いて、ルチル型 TiO₂(110)-(1×2)表面のロッキング曲線を測定する。ここではまず測定方位を [1-10] 方向から 23°ずらした、対称性の悪い入射方位のロッキング曲線を取得する。これは「一波条件」と呼ばれ、解析の際に、構造パラメータを高さ(z)方向の原子配置と原子密度のみに限定できる。続いて対称性の良い [1-10] や [001] 入射条件のロッキング曲線を取得する。これらは「多波条件」と呼ばれ、解析時に 3 次元的な原子配置に関する構造パラメータが必要となる。一波条件の解析から、既に z

方向の原子配置と原子密度の情報は分かっているため、残りの x, y 方向の原子位置を確定して、(1×2)構造の原子配置を実験的に高精度に決定する。

(3) 新奇物性を発現する新物質の構造決定

また、本研究の発展として、TiO₂表面に限らず、様々な未解決の表面物質に上記手法を適用し、物性解明において重要な役割を果たす表面原子配置を解明する。

4. 研究成果

(1) パルス増幅 MCP 検出器を導入し、TRHEPD 実験測定環境を整備した。

具体的には、測定データの S/N 比改善のため、MCP 増幅電圧をパルス的に変動させるパルス電源を調達して設置した。また測定用 CCD カメラについても、パルスと同期を取ることでノイズ除去できる事が分かり、この手法も同時に採用できるよう測定系(カメラ、測定用 PC 整備など)の改良を行った。

上記改良の結果、測定データの S/N 比を従来の 100 倍程度まで向上させることに成功した。理論的には、ノイズを最大 1/20000 程度に減少させられると予想していたが、実際には測定データの検出効率とのトレードオフの関係があり、ノイズを 1/100 程度に減少させることが実用であることが分かった。

これにより高次の TRHEPD 回折点強度の観測が以前より非常に容易になったので、改良された検出器を用いて、シリコン結晶の (111) 表面の明瞭な TRHEPD パターンを取得し、TRHEPD 構造解析法の表面超高感度性を実証した[雑誌論文]。

次世代エレクトロニクス素子用の素材や、触媒など、固体の最表面の機能が重要な分野は今後ますます広がると予想され、それらの機能の解明には、最表面及び表面近傍における原子の配列を正確に知ることが不可欠である。本研究は、そのための手段として TRHEPD 法が非常に高感度で有用であることを証明した。

加えて、専用ライナックを用いて生成した高強度陽電子ビームのさらなる高輝度化に成功し、TRHEPD 法の高度化を実現した[雑誌論文]。

明瞭な THREPD パターンとロッキング曲線の測定が可能となったことで、S/N 比の悪さが原因となっていた、従来の分解能(誤差 0.1 ~)を超えた、高精度な原子位置決定の達成が期待される。

(2) 光触媒としてよく知られているルチル型酸化チタンの、30 年にわたり構造が未解明であった rutile-TiO₂(110)-(1×2)表面構造を確定した[雑誌論文]。

上記改良された検出器を用いて、TRHEPDパターンとロッピング曲線の測定に成功した。また、構造解析を行い、実験的に原子配置を確定した。ここでは従来から提唱されていた" Ti_2O_3 モデル"から原子配置を左右非対称型に修正したモデル(図1)により、実験結果を非常に良く説明できることが分かった。

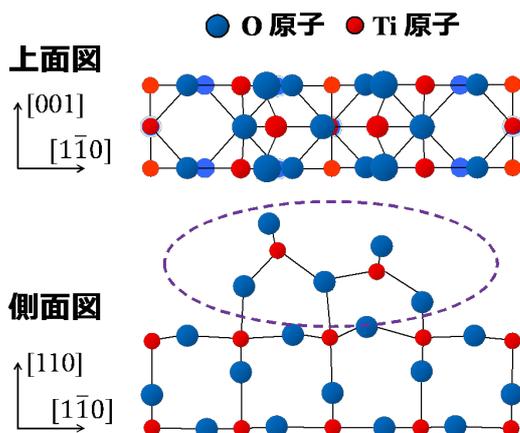


図1 原子配置を左右非対称型に修正した Ti_2O_3 モデル

今回、この表面の詳細な原子配置が解明されたことで、表面の触媒特性の理解や応用研究に弾みがつくと期待される。

(3) TRHEPD法を用いて、グラフェンと単結晶金属基板との間の界面構造の解明に成功した[雑誌論文]。

グラフェンは省エネかつ高速で動作する電子デバイスを実現するための新素材として注目され、現在、実用に向けた研究が世界中で進められている。しかし、応用上重要となるグラフェンと他の金属が接合した界面構造は、原子1~2個分の厚みしかなく、極薄領域の解析の困難さからあまりよく分かっていなかった。ここでは、金属としての性質が異なる銅とコバルトの2種類の金属上で合成したグラフェンに着目し、極めて高い表面感性を持つTRHEPD法を用いて銅とコバルトの上のグラフェンの高さを詳細に解析した。その結果、金属の元素の違いによるグラフェンとの結合の違いを世界で初めて実験的に明らかにした。

グラフェンの電子移動度などの物性は、界面の構造に応じて大きく変化することが知られており、今後、こうした知見をもとに、電子デバイス応用に向けた新規材料開発が期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計5件)

Y. Fukaya, S. Entani, S. Sakai, I. Mochizuki, K. Wada, T. Hyodo, S. Shamoto, "Spacing between graphene and metal substrates studied with total-reflection high-energy positron diffraction", Carbon, 査読有, **103**, 1-4, (2016)
DOI: 10.1016/j.carbon.2016.03.006

I. Mochizuki, H. Ariga, Y. Fukaya, K. Wada, M. Maekawa, A. Kawasuso, T. Shidara, K. Asakura, and T. Hyodo, "Structure determination of the rutile- TiO_2 (1×2) surface using total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD)", Physical Chemistry Chemical Physics, 査読有, **18**, 7085-7092, (2016)

望月出海, Pt 吸着した Ge(001)表面に形成されるナノワイヤの構造決定と相転移、陽電子科学、査読有, **5**, 27-31, (2015)

Y. Fukaya, M. Maekawa, A. Kawasuso, I. Mochizuki, K. Wada, T. Shidara, A. Ichimiya, and T. Hyodo, "Total-reflection high-energy positron diffraction: An ideal diffraction technique for surface structure analysis", Applied Physics Express, 査読有, **7**, 056601-1-4 (2014)
DOI: 10.7567/APEX.7.056601

M. Maekawa, K. Wada, Y. Fukaya, A. Kawasuso, I. Mochizuki, T. Shidara, and T. Hyodo, "Brightness enhancement of a linac-based intense positron beam for total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD)", The European Physical Journal D, 査読有, **68**, 165-1-6, (2014)
DOI: 10.1140/epjd/e2014-40802-7

[学会発表](計16件)

I. Mochizuki, H. Ariga, Y. Fukaya, K. Wada, A. Ichimiya, K. Asakura, and T. Hyodo, "Determination of the structure of rutile- TiO_2 (110)-(1×2) surface by using total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD)", 14th International Workshop on Slow Positron Beam Techniques & Applications, 2016年5月22日~5月27日, くにびきメッセ(島根県松江市)

望月出海, 有賀寛子, 深谷有喜, 和田健, 一宮彰彦, 朝倉清高, 兵頭俊夫, 全反射高速陽電子回折(TRHEPD)による rutile- TiO_2 (110)(1×2)表面構造の決定、日本表面科学会 第一回関東支部講演大会、2016年4月9日、東大駒場キャンパス(東京都目黒区)

望月出海, 有賀寛子, 深谷有喜, 和田健, 一宮彰彦, 朝倉清高, 兵頭俊夫, 全反射高速陽電子回折(TRHEPD)によるルチル型チタニア(110)(1×2)表面の構造決定、日本物理学会 第71回年次大会、2016年03月19日~3月22日、東北学院大学(宮城県仙台市)

I. Mochizuki, H. Ariga, Y. Fukaya, K. Wada, M. Maekawa, A. Kawasuso, K. Asakura, T. Shidara, A. Ichimiya, T. Hyodo, "Total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD) analysis for the determination of rutile- TiO_2 (110)-(1×2) surface structure", The International

Chemical Congress of Pacific Basin Societies
2015 (Pacifichem 2015), 2015年12月16日～12
月22日, Honolulu (USA)

望月出海, 有賀寛子, 深谷有喜, 和田健,
朝倉清高, 一宮彪彦, 兵頭俊夫, 全反射高速
陽電子回折(TRHEPD)による rutile-TiO₂(110)
(1×2)表面の構造決定、真空・表面科学合同講
演会、2015年12月3日～12月4日、つくば
国際会議場 (茨城県つくば市)

望月出海, 有賀寛子, 深谷有喜, 和田健,
一宮彪彦, 朝倉清高, 兵頭俊夫, 全反射高速
陽電子回折(TRHEPD)によるルチル型チタニ
ア(110)表面の構造決定、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」、2015年11月26日～11月27日、京大
原子炉実験所 (大阪府熊取町)

I. Mochizuki, Y. Fukaya, H. Ariga, K. Wada,
K. Asakura, A. Ichimiya, and T. Hyodo,
"Determination of Pt/Ge(001), Au/Ge(001) and
TiO₂(110) surface structures by rocking-curve
analysis of total-reflection high-energy positron
diffraction (TRHEPD)", The 17th international
conference on positron annihilation (ICPA-17),
2015年9月20日～9月25日, 武漢 (中国)

望月出海, 深谷有喜, 和田健, 一宮彪彦,
兵頭俊夫, 全反射高速陽電子回折 (TRHEPD)
による Ge(001)-c(2×8)-Au 表面の構造決定 II,
日本物理学会 2015 年秋季大会、2015 年 9 月
16 日～9 月 19 日、関西大学千里山キャンパ
ス(大阪府吹田市)

I. Mochizuki, K. Wada, T. Shidara, Y. Fukaya,
A. Ichimiya, and T. Hyodo, "Total-reflection
high-energy positron diffraction (TRHEPD)
analysis of the Ge(001)-c(8×2)-Au surface
structure", European Conference on Surface
Science (ECOSS-31), 2015年8月31日～9月4
日, Barcelona (Spain)

望月出海, 深谷有喜, 和田健, 前川雅樹,
河裾厚男, 兵頭俊夫, 全反射高速陽電子回折
(TRHEPD)による Ge(001)-c(2×8)-Au 表面構
造の決定、日本物理学会第 70 回年次大会、
2015年3月21日～3月24日、早稲田大学早
稲田キャンパス (東京都新宿区)

望月出海, 深谷有喜, 和田健, 前川雅樹,
河裾厚男, 設楽哲夫, 兵頭俊夫, 全反射高速
陽電子回折 (TRHEPD) による Au 吸着
Ge(001)表面の構造解析、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」、2014年11月28日～11月29日、京大
原子炉実験所 (大阪府熊取町)

望月出海, 深谷有喜, 和田健, 前川雅樹,
河裾厚男, 設楽哲夫, 兵頭俊夫, 全反射高速

陽電子回折 (TRHEPD) による
Ge(001)-c(8×2)-Au 表面の構造解析、第 34 回
表面科学学術講演会、2014 年 11 月 8 日～11
月 9 日、松江くにびきメッセ(島根県松江市)

I. Mochizuki, Y. Fukaya, K. Wada, M.
Maekawa, A. Kawasuso, T. Shidara, and T.
Hyodo, "Atomic configuration of Au-induced
nanowire on Ge(001) surface determined by
total-reflection high-energy positron diffraction
(TRHEPD)", The 7th International Symposium
on Surface Science (ISSS-7), 2014年11月2日
～11月6日 Kunibikimesse (Matue, Simane)

I. Mochizuki, H. Ariga, Y. Fukaya, K. Wada,
K. Asakura, M. Maekawa, A. Kawasuso, T.
Shidara, and T. Hyodo, "TRHEPD rocking curve
analyses of Pt/Ge(001) and TiO₂ (110)
surfaces", Twenty-Third Congress and General
Assembly of the International Union of
Crystallography, 2014年8月5日～8月12日,
Montreal (Canada)

I. Mochizuki, H. Ariga, Y. Fukaya, K. Wada,
K. Asakura, M. Maekawa, A. Kawasuso, T.
Shidara, and T. Hyodo, "Atomic configuration of
Ge(001)-(4×2)-Pt and rutile-TiO₂ (110)-(1×2)
surfaces determined by TRHEPD rocking-curve
analysis", 11th International Conference on the
Structure of Surfaces (ICSOS-11), 2014年7月
21日～7月25日, Coventry (U.K.)

望月出海, 深谷有喜, 和田健, 前川雅樹,
河裾厚男, 兵頭俊夫, 全反射高速陽電子回折
(TRHEPD)による Ge(001)表面の金ナノワイ
ヤの構造解析、第 51 回アイソトープ・放射
線研究発表会、2014年7月8日～7月9日、
東大本郷キャンパス (東京都文京区)

〔その他〕
ホームページ等
<http://pfwww.kek.jp/slowpos/>

6. 研究組織

(1)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
器研究開発機構・物質構造科学研究所・研
究員
研究者番号：30579058