
3D活性サイト科学

領域番号：2604

平成26年度（2014年度）～令和元年度（2019年度）
科学研究費助成事業（科学研究費補助金）
（新学術領域研究（研究領域提案型））
研究成果報告書

令和2年7月

領域代表者 大門 寛

公益財団法人 豊田理化学研究所・フェロー

はしがき

新学術領域「3D活性サイト科学」は、幅広い物質群における機能を司る「活性サイト」の詳細な3次元原子配列構造を解明し、その機能メカニズムの解明と新たな学理、新たな材料の創成を目的としていた。平成26年度(2014年度)に採択されてスタートし、平成30年度(2018年度)までの5年間精力的に活動を行い、無機材料からタンパク質の活性中心までの多くの成果を上げ、日本語と英語の教科書も出版し、新材料創成への指標も得て、2019年3月に無事に終了した。この5年間の領域メンバーの献身的な貢献により、ほぼ当初の目的は達成されたと考えている。この間、300近い試料の活性サイトの測定を行った。論文化には時間がかかることもあり、また、そこで培われた共同研究体制は助成期間終了後も続いているため、研究は継続して発展していて、論文の数は今も増えている。2019年度は、このプロジェクトが終了した次の年の成果発表の年であった。本成果報告書は、2014年度から2018年度までの研究成果についてまとめ、最後に、2019年度に行った成果発表を添えたものである。

研究組織

計画研究

領域代表者 大門 寛 (公益財団法人・豊田理化学研究所・フェロー)

(総括班)

研究代表者 大門 寛 (公益財団法人・豊田理化学研究所・フェロー)

研究分担者 小林 伸彦 (筑波大学・数理物質系・准教授)

研究分担者 松下 智裕 (公益財団法人 高輝度光科学研究センター・情報処理推進室・室長・主席研究員)

研究分担者 高橋 敏男 (東京学芸大学・教育学部・研究員)

研究分担者 林 好一 (名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授)

研究分担者 野村 琴広 (首都大学東京・理学研究科・教授)

研究分担者 山田 容子 (奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授)

研究分担者 細川 伸也 (熊本大学・大学院先端科学研究部・教授)

研究分担者 佐々木 裕次 (東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授)

研究分担者 鷹野 優 (広島市立大学・情報科学研究科・教授)

研究分担者 郷原 一寿 (北海道大学・工学研究院・教授)

研究分担者 若林 裕助 (大阪大学・基礎工学研究科・准教授)

研究分担者 室 隆桂之 (公益財団法人 高輝度光科学研究センター・利用研究推進部門・主幹研究員)

研究分担者 筒井 一生 (東京工業大学・科学技術創成研究院・教授)

研究分担者 木下 豊彦 (公益財団法人 高輝度光科学研究センター・利用研究推進部門・主席研究員)

研究分担者 大山 研司 (茨城大学・理工学研究科(工学野)・教授)

研究分担者 松井 文彦 (分子科学研究所・極端紫外光研究施設・主任研究員)

研究分担者 田尻 寛男 (公益財団法人 高輝度光科学研究センター・利用研究推進部門・研究員)

研究分担者 森川 良忠 (大阪大学・工学研究科・教授)

研究分担者 福村 知昭 (東北大学・材料科学高等研究所・教授)

(国際活動支援班)

研究代表者 大門 寛 (公益財団法人 豊田理化学研究所・フェロー)

研究分担者 佐々木 裕次 (東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授)

研究分担者 野村 琴広 (首都大学東京・理学研究科・教授)

研究分担者 林 好一 (名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授)

研究分担者 木下 豊彦 (公益財団法人 高輝度光科学研究センター・利用研究推進部門・主席研究員)

研究分担者 若林 裕助 (大阪大学・基礎工学研究科・准教授)

研究分担者 細川 伸也 (熊本大学・大学院先端科学研究部・教授)

研究分担者 松井 文彦 (分子科学研究所・極端紫外光研究施設・主任研究員)

研究分担者 筒井 一生 (東京工業大学・科学技術創成研究院・教授)

研究分担者 福村 知昭 (東北大学・材料科学高等研究所・教授)

研究分担者 森川 良忠 (大阪大学・工学研究科・教授)

研究分担者 小林 伸彦 (筑波大学・数理物質系・准教授)

研究分担者 郷原 一寿 (北海道大学・工学研究院・教授)

研究分担者 山田 容子 (奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授)

研究分担者 松下 智裕 (公益財団法人 高輝度光科学研究センター・情報処理推進室・室長・主席研究員)

研究分担者 鷹野 優 (広島市立大学・情報科学研究科・教授)

(A01 試料班 無機材料)

研究代表者 福村 知昭 (東北大学・材料科学高等研究所・教授)

研究分担者 内富 直隆 (長岡技術科学大学・工学研究科・教授)

研究分担者 白方 祥 (愛媛大学・理工学研究科・教授)

研究分担者 成塚 重弥 (名城大学・理工学部・教授)

研究分担者 Lippmaa Mikk (東京大学・物性研究所・教授)

(研究協力者 廣瀬 靖)

(A01 試料班 ナノ触媒)

研究代表者 野村 琴広 (首都大学東京・理学研究科・教授)

研究分担者 平野 雅文 (東京農工大学・大学院工学研究院応用化学部門・教授)

研究分担者 満留 敬人 (大阪大学・基礎工学研究科・准教授)

研究分担者 本倉 健 (東京工業大学・物質理工学院・准教授)

連携協力者 和田山 智正 (東北大学・大学院環境科学研究科・教授)

連携協力者 高谷 光 (京都大学・化学研究所・准教授)

連携協力者 稲垣 昭子 (首都大学東京・理学研究科・准教授)

連携協力者 轟 直人 (東北大学・大学院環境科学科・助教)

(A01 試料班 有機デバイス材料)

研究代表者 山田 容子 (奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授)

研究分担者 久保園 芳博 (岡山大学・異分野基礎研究所・教授)
研究分担者 笠原 裕一 (京都大学・理学研究科・准教授)
連携協力者 岩佐 義宏 (東京大学・工学研究科・教授)
連携協力者 鈴木 充朗 (大阪大学・大学院工学研究科・准教授)
連携協力者 江口 律子 (岡山大学・異分野基礎科学研究所・助教)
連携協力者 林 宏暢 ((奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・助教)

(A01 試料班 バイオ材料)

研究代表者 佐々木 裕次 (東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授)
研究分担者 久保 泰 (国立研究開発法人産業技術総合研究所・生命工学領域創薬分子
プロファイリング研究センター・副研究センター長)
研究分担者 関口 博史 (公益財団法人 高輝度光科学研究センター 利用研究促進部
門・主幹研究員)
研究分担者 柴山 修哉 (自治医科大学・医学部・教授)
研究分担者 宮澤 淳夫 (兵庫県立大学理学部大学院・生命理学研究科・教授)
研究分担者 一柳 光平 (高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・特任准
教授)
研究分担者 佐藤-富田 文菜 (自治医科大学・医学部・講師)
連携協力者 藤井 郁雄 (大阪府立大学・理学研究科・教授)
連携協力者 沈 建仁 (岡山大学・理学部・教授)
連携協力者 朴 三用 (横浜市立大学大学院・総合理学研究科・教授)

(A02 手法班 蛍光 X 線ホログラフィー)

研究代表者 林 好一 (名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授)
研究分担者 大山 研司 (茨城大学大学院 理工学研究科・教授)
研究分担者 細川 伸也 (熊本大学・大学院先端科学研究部・教授)
(研究協力者 木村 耕治)

(A02 手法班 光電子ホログラフィー)

研究代表者 木下 豊彦 (公益財団法人 高輝度光科学研究センター・利用研究推進部
門・ 主席研究員)
研究分担者 下村 勝 (静岡大学・創造科学技術大学院・教授)
研究分担者 大門 寛 (公益財団法人 豊田理化学研究所・フェロー)
研究分担者 松井 文彦 (分子科学研究所・極端紫外光研究施設・主任研究員)
研究分担者 室 隆桂之 (公益財団法人 高輝度光科学研究センター 利用研究促進部
門・主幹研究員)
連携協力者 高口 雅成 (株式会社 日立製作所・中央研究所・研究主幹)
連携協力者 横谷 尚睦 (岡山大学・異分野基礎科学研究所・教授)
連携協力者 脇田 高德 (岡山大学・異分野基礎科学研究所・特任講師)
連携協力者 寺嶋 健成 (岡山大学・異分野基礎科学研究所・特任講師)
連携協力者 松田 巖 (東京大学・物性研究所・准教授)
連携協力者 松田 博之 (奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・特任助

教)

連携協力者 山本 達 (東京大学・物性研究所・助教)

(A02 手法班 表面・界面ホログラフイー)

研究代表者 若林 裕助 (大阪大学・基礎工学研究科・准教授)

研究分担者 虻川 匡司 (東北大学・多元物質科学研究所・准教授)

研究分担者 白澤 徹郎 (国立研究開発法人・産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員)

研究分担者 高橋 敏男 (東京学芸大学・教育学部・研究員)

研究分担者 田尻 寛男 (公益財団法人 高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・研究員)

(研究協力者 高橋 正光)

(研究協力者 Wolfgang Voegeli)

(研究協力者 服部 賢)

(A02 手法班 ナノ構造体イメージング)

研究代表者 郷原 一寿 (北海道大学・工学研究院 教授)

研究分担者 塩谷 浩之 (室蘭工業大学・工学研究科・教授)

研究分担者 山崎 順 (大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・准教授)

(研究協力者 坂口 紀史)

(研究協力者 内田 努)

(研究協力者 山崎 憲慈)

(研究協力者 前原 洋祐)

(A03 理論班 第一原理・電子状態理論)

研究代表者 森川 良忠 (大阪大学・工学研究科・教授)

研究分担者 赤木 和人 (東北大学・材料科学高等研究所・准教授)

(研究協力者 稲垣 耕司)

(研究協力者 小野 倫也)

(研究協力者 木崎 栄年)

(研究協力者 濱本 雄治)

(研究協力者 宮崎 剛)

(A03 理論班 電子伝導理論)

研究代表者 小林 伸彦 (筑波大学・数理物質系・准教授)

研究分担者 柳澤 将 (琉球大学 理学部・准教授)

研究分担者 田村 宏之 (東京大学・先端科学技術研究センター・准教授)

(研究協力者 濱田 幾太郎)

(A03 理論班 分子動力学理論)

研究代表者 鷹野 優 (広島市立大学・情報科学研究科 教授)

研究分担者 石北 央 (東京大学・先端科学技術研究センター・教授)

研究分担者 米澤 康滋 (近畿大学・先端技術総合研究所・教授)
研究分担者 齋藤 徹 (広島市立大学・大学院情報科学研究科・助教)
研究分担者 兼松 佑典 (広島市立大学・大学院情報科学研究科・研究員)
(研究協力者 重田 育照)
(研究協力者 神谷 克政)
(研究協力者 庄司 光男)
(研究協力者 近藤 寛子)

(A03 理論班 像再生理論)

研究代表者 松下 智裕 (公益財団法人 高輝度光科学研究センター・情報処理推進室・室長・主席研究員)
研究分担者 八方 直久 (広島市立大学・情報科学研究科・准教授)
研究分担者 窪田 昌史 (広島市立大学・情報科学研究科・助教)
(研究協力者 中田 謙吾)

(A04 応用班 デバイス応用)

研究代表者 筒井 一生 (東京工業大学・科学技術創成研究院・教授)
研究分担者 若林 整 (東京工業大学・工学院・教授)
研究分担者 角嶋 邦之 (東京工業大学・工学院・准教授)
研究分担者 武田 さくら (奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・助教)
(研究協力者 佐藤 信太郎)
(研究協力者 森 大輔)
(研究協力者 星井 拓也)
(研究協力者 岩井 洋)
(研究協力者 川村 朋晃)

公募研究

- 研究代表者 山添 誠司 (首都大学東京・大学院理学研究科・教授)
- 研究代表者 廣瀬 靖 (東京大学・大学院理学系研究科・准教授)
- 研究代表者 近藤 敏啓 (お茶の水女子大学・基幹研究院自然科学系・教授)
- 研究代表者 大西 洋 (神戸大学・大学院理学研究科・教授)
連携協力者 橘田 晃宣 (産業技術総合研究所)
(研究協力者 笹原 亮)
(研究協力者 藤原 知也)
- 研究代表者 工藤 一貫(岡山大学・異分野基礎科学研究所・准教授)
(研究協力者 太田 弘道)
(研究協力者 野原 実)

- 研究代表者 安田 琢磨 (九州大学・稲盛フロンティア研究センター・教授)

- 研究代表者 中村 照也 (熊本大学 大学院先導機構・准教授)
 - (研究協力者 林 好一)
 - (研究協力者 細川 伸也)
 - (研究協力者 佐々木 裕次)
 - (研究協力者 柴山 修哉)
 - (研究協力者 佐藤 文菜)
 - (研究協力者 八方 直久)
 - (研究協力者 木村 耕治)
 - (研究協力者 松下 智裕)

- 研究代表者 高橋 正光 (量子科学技術研究開発機構・放射光科学研究センター・グループリーダー)
 - (研究協力者 佐々木 拓生)

- 研究代表者 坂本 一之 (千葉大学・大学院工学研究院・教授)
 - (平成 31 年 3 月より大阪大学・大学院工学研究科・教授)
 - (研究協力者 松井 文彦)
 - (研究協力者 小田 竜樹)
 - (研究協力者 黒田 健太)
 - (研究協力者 宮町 俊生)
 - (研究協力者 クリューガー ピーター)
 - (研究協力者 山添 誠司)

- 研究代表者 Voegeli Wolfgang (東京学芸大学・教育学部・准教授)
 - (研究協力者 松下 正)
 - (研究協力者 荒川 悦雄)
 - (研究協力者 山田 容子)
 - (研究協力者 鈴木 充朗)

- 研究代表者 久保 稔 (兵庫県立大学・大学院生命理学研究科・教授)
 - (研究協力者 富舎 武彦)
 - (研究協力者 木村 哲就)
 - (研究協力者 上野 剛)

- 研究代表者 中田 彩子 (国立研究開発法人 物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員)
 - (研究協力者 宮崎 剛)

- 研究代表者 山本 篤史郎 (宇都宮大学・大学院工学研究科・准教授)

- 研究代表者 鈴木 拓 (国立研究開発法人 物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主席研究員)
連携研究者 安達 裕 (物質・材料研究機構)
連携研究者 渡邊 賢 (九州大学大学院総合理工学府)
- 研究代表者 加藤 有香子(国立研究開発法人 産業技術総合研究所・先進パワーエレクトロニクス研究センター・主任研究員)
- 研究代表者 吉信 淳 (東京大学・物性研究所・教授)
(研究協力者 吉本 真也)
(研究協力者 山本 達)
- 研究代表者 清水 亮太(東京工業大学・物質理工学院・助教)
(研究協力者 白澤 徹郎)
(研究協力者 西尾 和記)
(研究協力者 一杉 太郎)
- 研究代表者 梅名 泰史(岡山大学・異分野基礎科学研究所・特別契約職員准教授)
(研究協力者 Artoni Kevin R.Ang)
(研究協力者 林 好一)
(研究協力者 八方 直久)
(研究協力者 松下 智裕)
- 研究代表者 岩佐 和晃 (茨城大学・フロンティア応用原子科学研究センター・教授)
(研究協力者 大山 研司)
(研究協力者 桑原 慶太郎)
- 研究代表者 峰本 紳一郎 (東京大学・大学院理学系研究科・助教)
(研究協力者 水野 智也)
(研究協力者 間嶋 拓也)
(研究協力者 柳下 明)
(研究協力者 島田 紘行)
- 研究代表者 横谷 尚睦(岡山大学・異分野基礎科学研究科・教授)
(研究協力者 寺嶋 健成)
(研究協力者 脇田 高德)
- 研究代表者 渡邊 聡 (東京大学・大学院工学系研究科・教授)
(研究協力者 南谷 英美)

- 研究代表者 宮崎 讓(東北大学・大学院工学研究科・教授)
(研究協力者 林 慶)
(研究協力者 齋藤 亘)
(研究協力者 安藤 郁美)

- 研究代表者 水口 将輝(東北大学・金属材料研究所・准教授)

- 研究代表者 菅 大介(京都大学・化学研究所・准教授)
(研究協力者 若林 裕助)
(研究協力者 島川 祐一)

- 研究代表者 三木 一司(兵庫県立大学・工学研究科・教授)
(研究協力者氏名：田尻 寛男)
(研究協力者氏名：唐 佳藝)
(研究協力者氏名：春山 雄一)
(研究協力者氏名：室 隆桂之)
(研究協力者氏名：松下 智裕)
(研究協力者氏名：木下豊彦)
(研究協力者氏名：林 好一)
(研究協力者氏名：木村耕治)
(研究協力者氏名：八方直久)
(研究協力者氏名：松田博之)
(研究協力者氏名：下村 勝)
(研究協力者氏名：倉又 朗人)

交付決定額(配分額)

	合計	直接経費	間接経費
平成 26 年度	298,220,000 円	229,400,000 円	68,820,000 円
平成 27 年度	301,262,000 円	231,740,000 円	69,522,000 円
平成 28 年度	329,030,000 円	253,100,000 円	75,930,000 円
平成 29 年度	325,780,000 円	250,600,000 円	75,180,000 円
平成 30 年度	237,315,000 円	182,550,000 円	54,765,000 円
令和元年度	3,900,000 円	3,000,000 円	900,000 円
総計	1,495,507,000 円	1,150,390,000 円	345,117,000 円

新学術領域「3D活性サイト科学」

平成26年度（2014年度）から平成30年度（2018年度）までの

5年間の研究成果

この章では、新学術領域「3D活性サイト科学」平成26年度（2014年度）から平成30年度（2018年度）までの5年間の研究成果について述べる。最初に成果の概要を述べ、その後各計画班、公募班の成果を述べる。

【5年間の成果概要】

【領域の目的】

機能材料の多くは、母物質の中のドーパントやヘテロ界面、ナノ物質などの局所的な構造体、すなわち「活性サイト」が機能発現の重要な役割を担っている。しかし、活性サイトは並進対称性を持たないためにX線回折などで構造解析ができず、正確な局所構造も分からず、統一的に理解する学理も存在していなかった。高度な先端材料分野における熾烈な国際競争を勝ち抜くには、ドーパント・界面構造・ナノ構造体等の活性サイトの正確な3D構造評価に基づく物質デザインが必要不可欠である。これらの局所構造を選択的に狙い、三次元原子配列を正確に決定できる3D原子イメージング技術が最近日本で開発された。①**ドーパント原子ホログラフィー**：着目原子から放射される光電子を利用する光電子ホログラフィーと蛍光X線を利用する蛍光X線ホログラフィー、②**表面・界面ホログラフィー**：基板からの回折X線を利用して表面・界面の原子配列を再生するホログラフィー、③**ナノ構造体イメージング**：電子回折パターンに位相回復法を適用してナノ構造の原子配列を再生する手法、の3つである。これらの手法を駆使して、触媒、太陽電池、スピントロニクス材料、そしてタンパク質分子等、極めて幅広い試料対象において、新学術研究として組織的に集中的に取り組んで「活性サイト」を解明し、それらがどのように周辺原子と協調して3次元的に機能発現しているのかを計測根拠のある深い探究で理解する新たな学理「局所機能構造科学」を創出し、新規デバイス創成の道筋を切り拓くことが目的であった。

【組織とその役割】

当領域の研究者数は計画研究代表者・分担者・連携研究員を合わせて95人、公募研究者を加えると120人ほどの大きなプロジェクトであった。公募班の数も、予想を超えた応募数のために前後期とも計画募集数より増加した(平成27-28年度期で15件(計画より+4件)、平成29-30年度期で16件(計画より+2件))。

領域全体として、次のような組織構成で推進した。実績のある無機物質からチャレンジングなバイオ試料までを試料班(A01、計画研究代表者：福村知昭、野村琴広、山田容子、佐々木裕次)が用意し、手法班(A02：林好一、木下豊彦、若林裕助、郷原一寿)が適切な3D原子イメージング技術によって活性サイト構造を解明し、理論班(A03：森川良忠、小林伸彦、鷹野優、松下智裕)が第一原理計算を駆使して活性サイトの機能解明を行う。得られた知見を統合し、新たな革新材料に対する提言を、応用班(A04：筒井一生)を中心に行う。計画研究

では応用班が手薄だったため公募班で重点的に補った。総括班は、これら計画班と公募班が連携して領域としての成果が出せるように統括するとともに、共通の大型装置の建設と整備を行い、円滑な利用を図った。更に2年次からは国際活動支援班を設け、海外研究者との交流や海外施設利用も含む共同研究も推進して、海外において主導的な役割を果たせるようにした。産業界とも連携して学術領域としての成果を国内外の学界・産業界へ発信することにより、日本の科学技術の大幅な向上・強化を行う**世界拠点**を形成することとした。

【共用プラットフォームの整備】

研究を効率的に進めるため、放射光実験施設 SPring-8 において、領域研究共用で利用する装置を整備した。導入した装置は、領域内研究者による利用の後、期間終了後は SPring-8 のユーザーにも開放されている。光電子ホログラフィーG（グループ）では、既存設備も含めて合計6種類の2次元表示型の光電子アナライザーの整備を行った。ほとんどは既製品でなく、本領域で開発したものである。嫌気性サンプルを含む多様な測定に対応するため、グローブボックスや超高真空スーツケース(スイスフェロボック社)などの設備を導入した。また、低温測定用のクライオスタットなども導入した。蛍光 X 線ホログラフィーG では、SPring-8 において新規の装置を開発した。また、X 線カメラ(Quantum Detectors 社)も整備することにより、測定時間を格段に短縮することが可能となった。また、マイクロビームを用いた数 μm 程度の微小領域測定にも有用である。また、円筒状グラファイト分光結晶など、海外での実験を行うための整備も行った。



DIANAに取り付けたUHVスーツケース。

【課題目標とその達成度】

領域発足当時に、次の4つの課題目標を設定した。

- ①一つの試料に対して複数の3D原子イメージング手法を適用し、より望ましい3D局所構造をデザインする指針を与える。
- ②困難なソフト及びバイオ系マテリアルの計測と、高速時分割計測を実践する。
- ③活性サイト原子構造データベースを構築する。
- ④公募研究を含め、タンパク質分子、有機太陽電池、触媒、スピントロニクス材料などの多くの機能材料に対して計測を行い、新しい材料創製に向けた知見を提供する。

上記の4つの研究項目の達成度は以下の通りである。

①：トポロジカル絶縁体や超伝導グラファイト層間化合物にターゲットを絞り、光電子・蛍光ホログラフィー、電子顕微鏡による多面測定を行い、詳細な構造決定を行うことができた。As 高濃度ドープ Si 及び ZnSnAs_2 系強磁性半導体については、**機能改善に繋がる具体的改善案を提唱することができた。**

②：タンパク質や有機分子などは測定系の工夫により、**放射線損傷を抑えて活性サイトを世界で初めてイメージングすることに成功した。**触媒反応時 XAFS、ポンププローブによるシリセンの時分割光電子回折、XFEL によるガス分子の光電子回折などで、**時分割**の研究が大きく進んだ。

③：光電子・蛍光 X 線ホログラフィー**解析プラットフォーム「3D_AIR_IMAGE」**を開発し、web で公開した。ダウンロード数は世界中から 1800 回以上(2019 年 3 月時点)ある。ホログラムの**データベース**も公開している。表面・界面ホログラフィーについても自動解析ソフトウェアを開発し、応用が進められている。

④：領域内において合計 300 以上の試料を 3D原子イメージングによって観測し、多くの新たな知見を材料開発者に提供できた。また、富士電機株式会社との界面不活性化処理の共同研究や、日亜化学工業との InGaN 量子井戸層における In の超格子構造の共同研究など、産学連携についても成果があった。

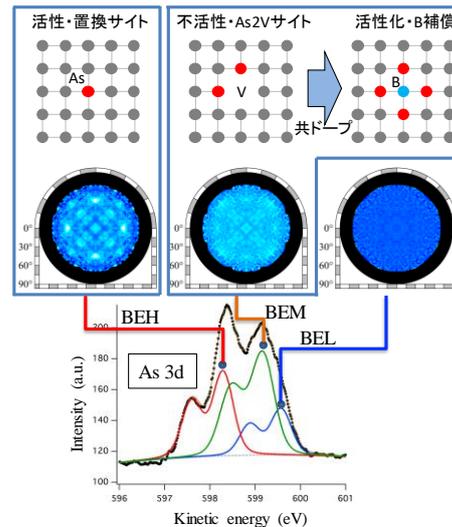
【代表的な研究成果】

多くの研究成果が得られたが、詳細については後述の報告を見てもらうこととして、ここでは無機物質とバイオ物質の二つの典型例を紹介する。

● 「高濃度 As ドープ Si におけるサイト選択解析と活性化向上のための共ドープ法の提案」

(A04 筒井 G、A02 木下 G、A03 森川 G、A03 松下 G)

高濃度ドーピング技術の確立はシリコンデバイス微細化・高効率化のために欠かせない課題である。高濃度 As ドープ Si に対し、As の光電子スペクトルの 3 成分 (右図の BEH, BEM, BEL) それぞれの光電子ホログラムを選別して測定することに成功した。解析の結果、BEH は置換サイトで活性であった。BEM と BEL は電気測定との対応からも不活性サイトと結論付けられた。BEM は、理論と組み合わせた精密構造解析の結果、空孔(V)周辺に As が集まる As_nV 型と呼ぶクラスター構造を有していることが分かった。特筆すべきは、不活性 As サイトの構造が解明され、これを活性化させるための具体的な方策(B との共ドープ)が第一原理計算を駆使して提案されたことである。



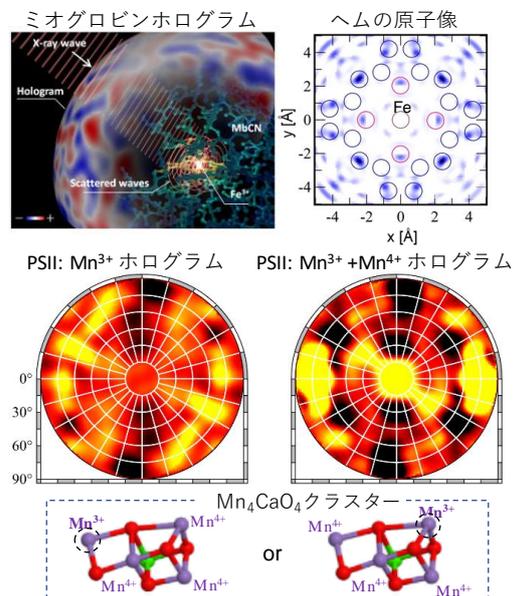
As光電子スペクトルの3成分とホログラム

シリコンデバイス微細化に向けた明確な指針を得ることができた。これは、本領域の大目標に合致した大きな前進であり、応用班がその提案をプロセスに取り入れ実践している。(K. Tsutsui, T. Matsushita, K. Natori, T. Muro, Y. Morikawa, T. Hoshii, K. Kakushima, H. Wakabayashi, K. Hayashi, F. Matsui, T. Kinoshita, "Individual atomic imaging of multiple dopant sites in As-doped Si using spectro-photoelectron holography", Nano Lett., 17, 7533-7538 (2017).)

● 「サイト選択蛍光 X 線ホログラフィーの開発と生体分子活性サイトのイメージング」

(A01 佐々木 G、A02 林 G、A03 鷹野 G、A03 松下 G、公募 梅名 G)

有機分子やたんぱく質分子等のソフトマテリアルは X 線照射による損傷が激しいため難易度が高く、多くのメンバーの連携と工夫が必要であった。合計 4 名の分担者の補強を行い、放射光ビームタイムも合計 100 日以上確保して実験を進めた。液体窒素吹き付け装置や、試料ホルダーからの散乱を避けるための透過型回転ステージを組み込むことによって、安定して測定できるシステムを開発し、ミオグロビンのヘムの原子像再生を達成できた。一方、光化学系 II(PSII)などのたんぱ



く質における金属含有活性サイトは、その金属元素の価数を変えることによって機能を発現している。そこで、PSII に価数選択蛍光 X 線ホログラフィーを適用し、その活性サイトである Mn_4CaO_4 クラスタにおける Mn^{3+} 及び Mn^{4+} の立体配位の評価を試みた。しかし、10 秒程度の照射でも Mn イオンが還元することが分かり、照射場所を走査させながらホログラム測定する技術開発を行うことによって初めて PSII の S1 及び S2 ステージの Mn^{3+} 及び Mn^{4+} の価数選択ホログラムを安定して測定することができるようになった。両ステージとも Mn^{3+} ホログラムはトータル (Mn^{3+} 及び Mn^{4+}) ホログラムと異なる特徴的なパターンが観測され、 Mn^{3+} 及び Mn^{4+} の立体配位が異なることが分かった。(A. K. R. Ang, A. Sato-Tomita, N. Shibayama, Y. Umena, N. Happon, R. Marumi, K. Kimura, T. Matsushita, K. Akagi, T. Sasaki, Y. C. Sasaki and K. Hayashi. "X-ray fluorescence holography for soft matter" Jpn. J. Appl. Phys. 59, 010505 (2020), STAP review.)

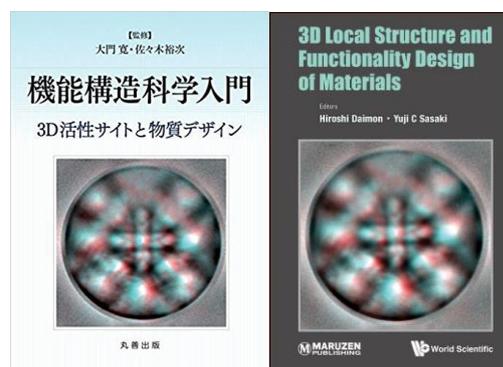
【「局所機能構造科学」学理の構築】

ドーパントが入るサイトについては、これまで実験できなかったためにもっともらしいサイトが想像されてきた。しかしながら、本領域の研究の結果、予測は不可能で、実験をしなければわからないことが多いことが示された。熱電材料である B ドープ Mg_2Si では、観測の結果、理論的な予測に反し、B が Si サイトではなく Mg サイトに入ることが明らかになった。また、酸化物高温強磁性半導体で観測された亜酸化ナノ構造体や、理論的に高活性を予測された Si 中の As-B ナノ構造体などは、実験結果を基にして理論解析することで初めて得られた構造である。このように、高機能材料の開発には、本学理の構築が必須であることが示された。

本学理では、特性の改変や向上に関する指針を出すことができることが示された。具体的な成果として、①Si 中の不活性 As サイトを活性化するための具体的な方針が得られた、②触媒合成においては、表面上に固定した Rh 錯体からなるモデル触媒表面の構造解析をもとに Pd 錯体と有機塩基 DABCO をシリカ表面上に固定した高効率の触媒開発に成功した、③室温強磁性半導体である Mn ドープ ZnSnAs_2 のドーパント金属の種類を変えることによって、より高いキュリー温度の強磁性半導体が作製できることが示した、などがある。

無機・触媒・有機・生体材料には様々な性格の異なる「活性サイト」があるが、「一様な環境中に生じたナノメートルオーダーの局所的な分子構造・電子構造の時間変化(ゆらぎ)や構造変化(ずれ)」が活性を生じるという統一的な見解を見出すことができた。この議論をもとに、活性サイトの共通表記として活性中心と取り巻く環境を用いたものを考案するとともに、「活性サイト原子構造データベース」として活性サイトの学理の共有化を図っている。

この学理の日本語と英語の教科書「機能構造科学入門—3D活性サイトと物質デザイン」(丸善、2016年7月)と「3D Local Structure and Functionality Design of Material」(World Scientific Pub Co Inc、2019年1月)を発刊した。また、欧文誌の特集号も2つ発刊しており(*Z. Phys. Chem.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*)、さらに2020年度には *JJAP-STAP* として発刊された。



「機能構造科学入門—3D活性サイトと物質デザイン」およびその英語版。

9 国際展開

「3D活性サイト科学」を世界的に普及させることを目的とし、国際シンポジウム・ワークショップを下の表の様に計4回行った。外国人研究者に多く参加してもらうために、これ

らの国際会議は全て海外で行ったことが特徴である。これらは、多くの国際共同研究や、「3D活性サイト科学」の海外拠点の足掛かりになった。

2015年4月	ドイツ・ボン	Element Specific Structure Determination in Materials on Nanometer and Sub-Nanometer Scales using modern X-Ray and Neutron Techniques
2016年6月	スイス・チューリッヒ	Local 3D atomic and electronic structure imaging of functionally active sites
2017年10月	スウェーデン・ルンド	Swedish-Japanese Workshop on Nano-Structure Science by Novel Light Sources
2019年2月	イギリス・ロンドン	Symposium on 3D Active-site Science in London

国内若手研究者の中長期の海外派遣や海外研究者の受入れを進めた。

- 1) 合計3名の若手外国人研究者をポスドクとして採用した。また、多くの教員(8名)や学生(3名)を、合計190日の短期滞在で受け入れた。
- 2) ポスドク派遣は一名であり、海外拠点のスウェーデン放射光施設 MAX-IV にビームラインスタッフとして採用されていて、本領域活動を推進するための装置開発を行っている。
- 3) 共同研究による派遣では、①分担者が指導学生ら(合計で10名)とともにスイス放射光施設に赴き、合計249日滞在した、②研究分担者や公募班の若手らと、ケンブリッジ大学などに、延べ日数として77日間滞在した、などの例がある。また、博士課程の学生2名が3ヶ月ずつ海外滞在している。

【若手研究者育成】

毎年初夏に、1泊2日で春の学校を開催し、若手研究者や学生を対象に本領域の基盤技術について講義とチュートリアルを実施した。国際的に活躍できる若手の育成のため、成果報告会のポスター発表では、合計20名の若手研究者や学生にポスター賞を授与し、国際会議の旅費を支援した。また博士後期課程の学生を、海外研究所に短期滞在させ、共同研究を推進させた。また、コンピューテーショナル・マテリアルズ・デザイン(CMD)・ワークショップでは200名近い参加者に講義した。



2015年度奈良春日野国際フォーラムにおいて開催された春の学校。

アウトリーチは、JST主催のサイエンスアゴラなどに毎年領域として参加し、小学生を中心とする多くの参加者に結晶の科学の面白さと奥深さを伝えた。

本領域に参画した若手研究者(39歳以下)の昇進は、教授への昇任1名(40歳以上は10名)、准教授昇任5名(40歳以上は6名)、講師3名、助教着任9名、ポスドク着任13名(研究員からの異動を含む)と目覚ましく、また公的研究機関内での研究員の昇任も3名に上った。また、海外拠点である放射光施設スウェーデン MAX-IV では、光電子ホログラフイーを習得した博士後期課程学生が採用されてビームラインスタッフとして活躍している。

領域での研究の成果により、延べ94名の若手研究者や学生が表彰された。文部科学大臣表彰若手科学者賞2件、日本化学会進歩賞1件、触媒学会優秀論文賞1件、触媒学会奨励賞1件、東工大挑戦的研究賞1件、大阪大学総長奨励賞1件、第6回ヤマト科学賞1件、学生も含めた学会での口頭発表賞19件、ポスター賞33件、*J. Appl. Phys.*誌、*Appl. Phys. Lett*誌などの一流国際誌の Editor's pick などの論文賞7件、各大学での卒業研究や大学院終了時の発表会での最優秀賞等23件、と若手の活躍が際立っている。

【総括班評価者による評価】

学術界からは東京大学名誉教授・東北大学 WPI-AIMR 元事務部門長の塚田捷先生、分子科学研究所所長の川合眞紀先生、茨城大学特命研究員 (元東北大学教授、元 JAEA 研究主幹) の新村信雄先生、産業界からは日本シエンタオミクロン社長の大岩烈様に総括班評価者となって戴き、領域の報告会や総括班会議に参加していただき、助言と評価を戴いた。

評価では、「粒子線ホログラフィー法を用いる画期的な局所構造計測手法を構築し、それを実現する実験方法と解析手法を確立することに成功したこと、大きなインパクトのある多数の成果を挙げることに成功した。3D 活性サイトという新概念によって新規な応用研究を創始させる多くの可能性を開いた。発足当時は、それぞれの専門を束ねただけで心配したが、数年後には有機的に研究が展開された。毎年海外での研究会も、国際的な認知度を高める上で大変有効だった。本領域の活動は、今後益々強化されてしかるべきなので、SPring-8 や J-PARC などの施設で半恒久的なサポートを期待したい。タンパク質結晶ホログラフィーにおいて、他の手法では大変困難な、金属タンパク質の活性金属の周りの構造が見えた意義は大きい。中性子ホログラフィーにおいて、即発ガンマ線(NPG)を利用して NPG を放出する原子の周囲の原子構造まで決められる全く新しい手法を開発した歴史的意義は大変高く、専用のビームラインを準備すべき位の価値ある成果である。このプロジェクトを成功へと導いたのは企画コンセプトである。班と班との連携の成果がプロジェクトを成功へと導いた。また、当初から目指してきた“新しい局所物性学の領域”も「機能構造科学入門 3D 活性サイトと物質デザイン」の刊行によって開拓された。」などと好評価のお言葉をいただきました。

【終わりに】

領域メンバーが 100 人以上という大規模な研究組織であるため、構成員の意識を領域の意識と一元化することに苦心した。当初は、計画研究代表者・総括班の各担当の長から三ヶ月に一回の報告書の提出を義務づけ、総括班会議で議論を頻繁に行った。但し、三ヶ月の報告書については負担にならぬようにという指摘が中間評価にあり、十分役割を果たしたと判断したため 4 年目以降は中止した。相互理解を深めるためのサイトビジットについても合計 9 回行い、領域代表者立ち合いの下、グループ個別に連携研究の強化についてきめ細かく話し合いを行った。

大型放射光実験施設における実験については、安定したビームタイムの確保が課題であった。総括班内の大型施設コーディネータが主導して、SPring-8 の長期利用課題と Photon Factory の S 課題を獲得し、また SPring-8 にの成果公開優先課題も総括班予算で年間 10 日程取得した。一般課題については、公募班も含め過去 5 年間に SPring-8 に 292 件の申請を行い、221 件が採択された。SPring-8 全体の平均的な採択率 6 割程度を大きく上回っており、提案書作成の指導が奏功した結果といえる。

このような多くの努力によって、多くの活性サイトの構造が解明され、新しい学理が構築された。若手の育成や国際的な認知度も上がり、装置的にもソフト的にも使いやすいプラットフォームが構築できて、新しい領域の創成に成功したものと考えている。これは、5 年間にわたる構成員の献身的な努力と、総括班評価者と学術調査官の適切な助言の賜物であり、この場をお借りして皆様のご尽力ご協力に深く感謝申し上げます。「3D 活性サイト科学」という新学術のプロジェクトは終了するが、ここで開拓された手法や学理は、このプロジェクトで育った皆さんの今後の活躍でこれから益々発展し、文字通りの新しい学術領域に育っていくものと確信しているし、期待している。

【各計画班の成果】

(A01 試料班 無期材料)

課題番号:26105002

研究課題名(和文)先端半導体・先端機能材料の 3D 活性サイト創製

研究課題名((英文)Invention of 3D Active sites in Advanced Semiconductors and Functional Materials

研究代表者 福村 知昭(Fukumura, Tomoteru) 東北大学・材料科学高等研究所・教授

研究成果の概要(和文)

活性サイト観測のための無機機能性材料を作製し、様々な化合物半導体や酸化物半導体中のドーパント・欠陥周辺の3次元構造とそれぞれの物性との関係を明らかにした。特に室温強磁性半導体 Co ドープ TiO₂ の Co 周辺のサブオキサイド構造の初めての観測や、可視光応答光触媒 Rh ドープ SrTiO₃ における Rh 周囲の局所構造の Rh 価数依存性や触媒特性との関係の解明は大きな成果である。また、各メンバーの多様な専門分野を活用した豊富な試料群においても、3次元原子構造や界面・表面構造を調べることで活性サイトの役割を明らかにすることができ、活性サイト材料の機能向上や、新しい活性サイトをもつ材料の開発につながることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化物や化合物半導体等の無機材料の単結晶および薄膜試料は、ホログラフィー測定に非常に適していた。その結果、X線回折等の一般的な手法での同定が困難なドーパント周辺の構造が、教科書的な単なるサイト置換でなく、母体の結晶構造と異なる局所構造が形成される場合さえあることがわかった。また、そのような局所構造が、強磁性や触媒活性といったマクロな機能と関わっている。これらの知見によって、たとえば新強磁性半導体や可視光応答光触媒材料の物質設計や機能評価へと研究が展開した。新たな活性サイトをもつ新材料も見つかっており、材料のマクロな機能に及ぼすミクロな構造の重要性が本研究で明らかになったといえる。

研究成果の概要(英文)

3D atomic structures around dopants and defects in various compound and oxide semiconductors and their relation with functionalities have been elucidated by fabricating a large number of functional inorganic materials for holography measurements. Notable achievements are (1) the first observation of suboxidic structure around Co in room temperature ferromagnetic semiconductor Co-doped TiO₂, and (2) the observation of microscopic structure in visible light photocatalyst Rh-doped SrTiO₃ and clarification of relationship between the local structure and the photocatalytic activity. In addition, roles of various active sites were clarified by investigating 3D atomic structures and interfacial and surface structures in a large number of functional materials. Consequently, these results contributed to improvement of their functionalities and to development of new functional materials possessing new active sites.

研究分野: 電子材料

キーワード: 結晶工学 半導体 スピントロニクス 酸化物エレクトロニクス エピタキシャル成長

1. 研究開始当初の背景

エレクトロニクスの最重要基盤技術の一つは電子材料である。物質合成・薄膜作製技術の発展にともない、電子材料の構造を微小スケールで制御することが可能になってきた。半導体の化学ドーピングによるキャリア制御など、多くの試みが見られる。しかし、それらの機能の源泉である局所原子構造「3D活性サイト」については十分に調べられていない。「3D活性サイト」の構造を理解することは、元素戦略という制約がある材料開発に多大な効用を及ぼすであろう。そのような3次元の情報を得るのに適した手法として、ドーピング原子ホログラフィーや表面・界面ホログラフィーがある。それらの手法の機能性材料への適用は始まったばかりで、国内のものづくりの研究グループと協同ネットワークを築くことによって、材料の構造の解明と計測技術の向上および汎用化が期待できる。

2. 研究の目的

3D活性サイトの3次元原子構造の解明のために、先端半導体・先端機能材料を作製し、各ホログラフィー技術で分析することにより、高性能かつ高機能を有する3D活性サイト材料の創製に資する。

【課題1】ドーパント活性サイトの創製と構造の解明

先端半導体・先端機能材料のドーパントや欠陥周囲の3次元原子構造をドーピング原子ホログラフィーと第一原理シミュレーションで解明し、機能の発現機構に迫る。

【課題2】表面・界面活性サイトの創製と構造・電子状態の解明

先端半導体・先端機能材料の表面・界面ナノ構造の原子構造と電子状態を表面・界面ホログラフィー、ナノ構造体イメージング、第一原理シミュレーションで解明する。

【課題3】3D活性サイト材料のデバイス応用と異物質融合による機能創出

得られた3D活性サイト原子構造を半導体デバイスの高性能・高機能化に活用する。また、有機機能材料や各種半導体材料等との異物質融合により、新機能の創出をねらう。

3. 研究の方法

【課題1】「3D活性サイト」を持つ無機機能性材料およびドーピングを施した材料の高品質試料をそれぞれ異なる作製技術を有する全メンバーで作製し、最先端計測を行う各評価班に提供する。そして、「3D活性サイト」の3次元原子構造および電子状態を明らかにする。

【課題2】グラフェンや酸化物ヘテロ界面等の表面・二次元・界面活性材料の高品質試料を作製し、各評価班に提供する。そして、表面・界面活性サイトの原子構造および電子構造を明らかにする。

【課題3】触媒材料や発光デバイス等の原子構造解析から、それらの応用材料の高性能化・高機能化に貢献する。また、作製技術の開発により異物質積層構造の作製と構造評価を試みる。

4. 研究成果

【課題1】 3D局所結晶構造解析

①化合物半導体材料 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

CIGS 太陽電池材料として知られる化合物半導体 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ は組成によりバンドギャップが異なるが、バンドギャップは真性欠陥等に起因した局所構造にも影響を受ける。分光学的手法により太陽電池特性の評価がされているが、局所構造に関する知見が少ない。CIGS 単結晶やエピタキシャル薄膜の Ga、Cu、および Se の $K\alpha$ 線による蛍光 X 線ホログラフィーを行った。Cu-In-Ga-Se 系について、X 線回折では区別がつかない結晶構造を蛍光 X 線ホログラフィーにより識別することができ、 CuIn_3Se_5 の結晶構造が Paszkowicz モデルに合うことがわかった(図1)。 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 単結晶の蛍光 X 線ホログラフィー測定の結果、In と Ga 原子を識別不能なもの Se 原子は明瞭に観測でき、組成に依存した局所構造の変化を見出した。

②室温強磁性酸化物半導体 Co ドープ TiO_2

Co ドープ TiO_2 は、室温で強磁性の電氣的制御が可能な室温強磁性半導体スピントロニクス材料である。しかし、遷移金属の希薄ドーピング

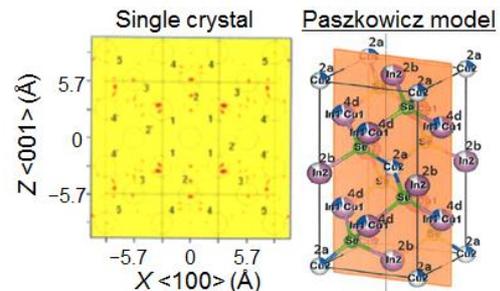
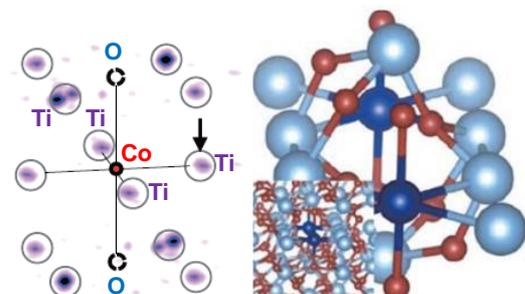


図1 CuIn_3Se_5 単結晶の原子像と Paszkowicz モデル



サブオキサイド構造

図2 ルチル型 Co ドープ TiO_2 の原子像(左) および第一原理計算による結晶構造(右)

で室温をはるかに超える約 600 K のキュリー温度は通常の理論の枠組みでは説明できず、室温強磁性の発現機構の解明が望まれている。酸素欠損を介したカチオン間の交換相互作用やスピノーダル分解による凝集構造が提案されているがそのような局所構造の直接観測に至っておらず、電界誘起室温強磁性の実験で実証された電子キャリア媒介強磁性の結果と矛盾する結果であった。今回、ルチル型 Co ドープ TiO_2 の蛍光 X 線ホログラフィー測定により、常磁性試料では TiO_2 中の Co サイト付近もルチル構造のままであるが、強磁性試料では Co サイト付近はルチル構造と異なる酸素欠損を取り込んだ 3 次元ネットワーク (サブオキサイド構造) を形成していることが明らかになった (図 2)。この結果は、ドーパント付近の 3 次元局所構造を観測できる蛍光 X 線ホログラフィーの長所を示している。このサブオキサイド構造が高いキュリー温度の起源である可能性があり、今後の室温強磁性材料の設計指針にも役立つであろう。非平衡成長で作製された酸化物薄膜におけるドーパント周囲のサブオキサイド構造の形成は他の物質でも見られることから、サブオキサイド構造が材料のバルク物性を決定するという意味で、今後の材料開発法の新手法としても興味深い。

③ 室温強磁性化合物半導体 Mn ドープ ZnSnAs_2

室温強磁性を示す強磁性化合物半導体の一つに Mn ドープ ZnSnAs_2 があるが、室温強磁性の発現機構がわかっていない。蛍光 X 線ホログラフィーにより、 ZnSnAs_2 はスファレライト構造であり、 $\text{ZnSnAs}_2:\text{Mn}$ の各結合長や結合角を導出することができた (図 3)。第一原理計算と結晶成長の両面から研究を進めてきたが、磁性原子 Mn の Sn サイトへの置換と Mn-As クラスタリングにより強磁性が発現することを検証した。一方、Cr ドーピングの場合に関して理論班が第一原理計算による磁性の評価を行った。Cr が Sn サイトを置換した場合と Zn サイトを置換した場合のカルコパイライト構造 Cr ドープ ZnSnAs_2 の磁性についての計算結果は、Sn サイト置換の場合は反強磁性が安定で、Zn サイト置換の場合は強磁性が安定である。MBE により Cr ドープ ZnSnAs_2 を作製したが、前者の Sn サイト置換を支持する結果であった。

【課題 2】 2D 局所結晶構造解析

① グラフェン析出成長メカニズム

大面積で高品質のグラフェンを得ることは容易ではないため、結晶成長様式を調べるのは重要である。そこで、量研機構高橋グループと共同で、グラフェンの直接析出成長をその場 X 線回折測定を用いて、サファイア基板上的アモルファスカーボン、Ni 触媒層、W キャップ層の積層試料を熱処理しながら観測した。昇温中に炭素原料が Ni 触媒中に固相拡散し WC 相が形成され、降温時に触媒金属からグラフェンが析出する様子をとらえた (図 4)。また、Ni 触媒が昇温により結晶化し優れた面内配向性をもつ様になること、それがサファイア基板とのエピタキシャル関係を示すことも判明した。これまで不明であったグラフェンの直接析出成長メカニズムに関する知見が得られ、結晶成長モデルを構築する鍵が得られた。

② 遷移金属酸化物のヘテロ界面

高移動度電子伝導を示すことが知られている $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ ヘテロ界面を変調した $\text{SrTiO}_3/\text{Ir}:\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ ヘテロ構造では特異な磁気伝導が見られているが、国際連携による構造評価により Ir の界面拡散が観測された。別の Ir 酸化物であるパイロクロア構造 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ においても、Ir 由来の欠陥が誘電性に影響を及ぼしていることがわかった。 SrTiO_3 に対する Rh や Ir ドーピングの結果も含め、これらの結果は、酸化物中における白金族元素サイトに関わる欠陥が物性に大きく影響することを示唆している。

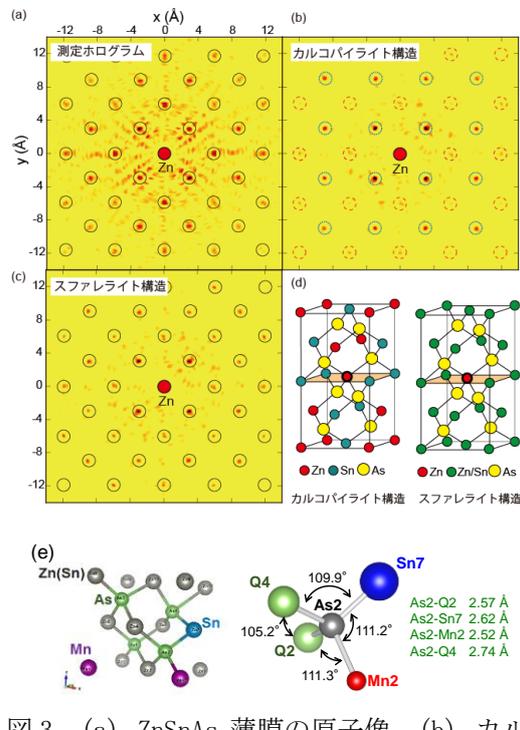


図 3 (a) ZnSnAs_2 薄膜の原子像、(b) カルコパイライト構造、(c) スファレライト構造のシミュレーション結果と (d) 結晶構造 (e) 蛍光 X 線ホログラフィーで得られた $\text{ZnSnAs}_2:\text{Mn}$ 薄膜の結晶構造

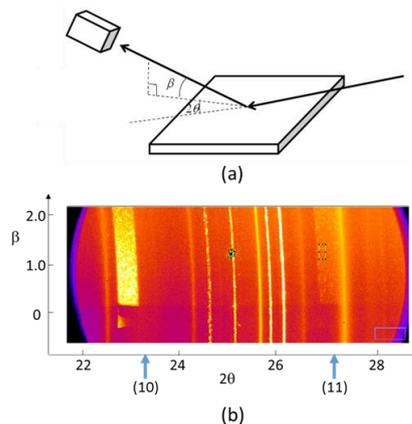


図 4 (a) 測定の概略図 (b) グラフェン薄膜試料の X 線回折パターン

【課題3】 3D活性サイトの機能

①可視光触媒酸化材料 Rh

ドーパ SrTiO₃

可視光応答光触媒は水分解用触媒として強く求められている。Rh ドープ SrTiO₃ 薄膜は Rh の価数が 3 価のものとは 4 価のものを作り分けることが可能であるが、このうち 3 価の Rh をもつ Rh ドープ SrTiO₃ は大きな可視光応答光触媒能を示す。しかし、価数の違いと光触媒能の関係が不明であった。それぞれの

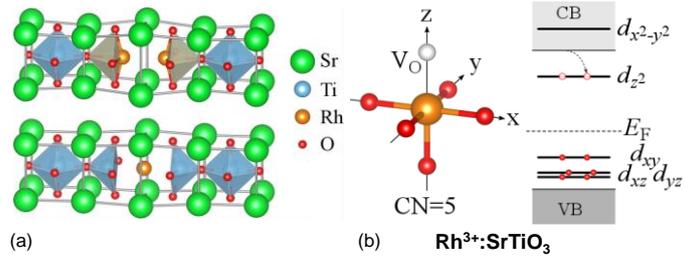


図 5 (a) SrTiO₃:Rh 薄膜の Rh-V_o-Rh クラスタと Ti-Rh-Ti 金属クラスタ。 (b) 5 配位の Rh のエネルギー準位。

の価数をもつ Rh ドープ SrTiO₃ の蛍光 X 線ホログラフィー測定の結果、SrTiO₃:Rh⁴⁺では Rh が Ti サイトを置換したペロブスカイト構造であったのに対し、SrTiO₃:Rh³⁺では Rh 付近がペロブスカイト構造と異なり、Rh-V_o-Rh や Ti-Rh-Ti のクラスタが存在することがわかった (図 5(a))。このように局所的な配位数がペロブスカイト構造と異なる場合、Rh の d 軌道の準位が可視光応答光触媒能を示すために都合のよい位置を占めることが第一原理計算によりわかった (図 5(b))。したがって、4 価の Ti に対して 3 価の Rh をドーピングすることで局所的な構造が母物質の構造と変わり、光触媒能に寄与している。また、このようなクラスタは薄膜中における金属ナノクラスタ生成の芽となっている可能性がある。実際に Ir ドープ SrTiO₃ では、Ir ナノピラーが成長し、高い触媒能を示すことも見出した。

②非平衡合成による新材料の創製

非平衡合成等を用いて様々な次元性の構造を持つ材料を合成した。0 次元構造として Fe₃O₄ ナノピラミッド構造、1 次元構造として可視光触媒材料 SrTiO₃:Ir の Ir 自己形成ナノピラー、2 次元構造として負の価数を持つ Bi 正方格子を含んだ層状酸化 Y₂O₂Bi やグラフェンである。この Bi 正方格子をもつ Y₂O₂Bi はエピタキシャル薄膜の作製がきっかけで、酸素過剰で c 軸が伸張した試料が新超伝導体であることがわかった。また、薄膜材料としてマイクロチャネルエピタキシーによる GaN や GaAs 薄膜、ペロブスカイト Mn 酸化物の強磁性/超伝導ジョセフソン接合、異常原子価をもつ希土類単酸化物シリーズである。これは希土類元素は 2 価の異常原子価をもつ酸化物であるが、1980 年以降ほとんど研究されていない。固相の YO が初めて得られ狭ギャップ半導体であることがわかり、価数選択蛍光 X 線ホログラフィーにより岩塩構造をもつことが明らかとなった。また、SmO は新しいヘビーフェルミオン金属、LuO は狭ギャップ半導体、LaO は約 5 K の T_c をもつ超伝導体であることがわかった。安定相である希土類セスキ酸化物は絶縁体であるが、希土類単酸化物では 2 価の希土類イオンが活性サイトとなって、高い電気伝導性をもち、様々な磁性を示しているといえる。

成果のまとめ

本計画班では、ホログラフィー手法による 3 次元原子構造観測のための機能性材料を作製し、ドーパント・欠陥周辺の 3 次元構造とそれぞれの物性との関係を明らかにし、試料の高品質化に活かすことが主な目的である。研究スタート当初は構造評価用の試料の作製や品質の最適化を進めていたが、時間が経つにつれ、蛍光 X 線ホログラフィーや光電子ホログラフィー、くわえて領域内の共同研究により段階的に向上した放射光設備へのアクセスの良さを活用した種々の試料評価の共同研究が進んだ。活性サイト試料の創製→活性サイトの構造評価→活性サイトの役割解明、というサイクルがうまく進み、いろいろな成果が得られた。3D 活性サイトのみならず、領域内の共同研究が促進され、作製した試料の先端構造評価や新材料開発など新しい研究テーマが立ち上がった。

本計画班で扱っている酸化物や化合物半導体等の単結晶および薄膜試料は蛍光 X 線ホログラフィーと相性がよく、X 線回折での同定が困難なドーパント周辺の構造が教科書的な単なるサイト置換でなく、母体の結晶構造と異なる局所構造が形成される場合さえあることがわかった。そのような局所構造が、強磁性や触媒活性といったマクロな機能と関わっている。これらの知見によって、たとえば新強磁性半導体や可視光応答光触媒材料の物質設計や機能評価へと研究が展開した。また、新たな活性サイトをもつ新材料も見つかっており、材料のマクロな機能に及ぼすミクロな構造の重要性が本研究で明らかになったといえる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 72 件)

- ① J. Yamada, H. Amano, S. Naritsuka et al., Transfer-free fabrication of graphene transparent electrode precipitated directly on GaN-based light emitting diode using direct precipitation method, Jpn. J. Appl. Phys. **58**, 040904-1-5 (2019) (査読有り) .
- ② J. R. Stelling, S. Hosokawa, N. Hoppo, H. Tajiri, T. Matsushita, K. Kaminaga, T. Fukumura, T.

- Hasegawa, K. Hayashi, A valence selective x-ray fluorescence holography study of an yttrium oxide thin film, *J. Appl. Crystallograph.* **50**, 1583–1589 (2017).
- ③ S. Shirakata, Y. Kitamura, N. Happo, S. Hosokawa, K. Hayashi, Local structure analysis of Cu(In,Ga)Se₂ by X-ray fluorescence holography, *Phys. Status Solidi C* **14**, 160171-1-4 (2017).
 - ④ M. Lee, R. Arras, B. Warot-Fonrose, T. Hungria, M. Lippmaa, H. Daimon, M. J. Casanove, Strain induced atomic structure at Ir-doped LaAlO₃/SrTiO₃ interface, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 28676-28683 (2017).
 - ⑤ S. Kawasaki, R. Takahashi, T. Yamamoto, M. Kobayashi, H. Kumigashira, J. Yoshinobu, F. Komori, A. Kudo, M. Lippmaa, Photoelectrochemical water splitting enhanced by self-assembled metal nanopillars embedded in an oxide semiconductor photoelectrode, *Nat. Commun.* **7**, 11818-1-6 (2016).
 - ⑥ K. Kaminaga, R. Sei, K. Hayashi, N. Happo, H. Tajiri, D. Oka, T. Fukumura, T. Hasegawa, A divalent rare earth oxide semiconductor: Yttrium monoxide, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 122102-1-4 (2016).
 - ⑦ K. Hayashi, N. Uchitomi, K. Yamagami, A. Suzuki, H. Yoshizawa, J. T. Asubar, N. Happo, S. Hosokawa, Large As sublattice distortion in sphalerite ZnSnAs₂ thin films revealed by x-ray fluorescence holography, *J. Appl. Phys.* **119**, 125703-1-9 (2016).
 - ⑧ W. Hu, K. Hayashi, T. Fukumura, K. Akagi, M. Tsukada, N. Happo, S. Hosokawa, K. Ohwada, M. Takahashi, M. Suzuki, M. Kawasaki, Spontaneous formation of suboxidic coordination around Co in ferromagnetic rutile Ti_{0.95}Co_{0.05}O₂ film, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 222403-1-6 (2015).

〔学会発表〕 (計 338 件)

- (1) 国際学会における招待講演 28 件
- (2) 国内学会における招待講演 20 件

〔図書〕 (計 2 件)

- ① T. Fukumura, D. Oka, 3D Local Structure and Functionality Design of Materials, Ed. H. Daimon, Y. C. Sasaki, World Scientific, 2019, pp.147-166.
- ② 福村知昭, 岡 大地, 機能構造科学入門 3D 活性サイトと物質デザイン, 監修 大門 寛, 佐々木裕次, 丸善出版, 2016 年, 計 186 ページ, pp.123-137.

〔その他〕

- (1) 広報誌・パンフレット (計 5 件)
 - ① Nanotech Japan Bulletin, ナノテクノロジープラットフォーム, 2017/7/28
 - (2) アウトリーチ活動 (計 4 件)
 - (3) 報道 (計 16 件)
 - ① 極薄超伝導シート, 日経産業新聞, 2016/8/25
 - ② 東大、太陽光による水分解を高効率化するナノコンポジット結晶を開発, 日本経済新聞電子版, 2016/6/3
- (4) 学生の受賞等 (計 14 件)
 - ① Applied Physics Letters 誌 Editor's Picks, 山本卓, American Institute of Physics, 2019/3/16
 - ② 2019 年応用物理学会春季学術講演会 Poster Award, 山本裕貴, 応用物理学会, 2019/3/9

6. 研究組織

(1) 研究分担者

- 研究分担者氏名：内富 直隆
ローマ字氏名：(UCHITOMI, Naotaka)
所属研究機関名：長岡技術科学大学
部局名：工学研究科
職名：教授
研究者番号：20313562
- 研究分担者氏名：白方 祥
ローマ字氏名：(SHIRAKATA, Sho)
所属研究機関名：愛媛大学
部局名：理工学研究科
職名：教授
研究者番号：10196610
- 研究分担者氏名：成塚 重弥
ローマ字氏名：(NARITSUKA, Shigeiya)
所属研究機関名：名城大学
部局名：理工学部
職名：教授
研究者番号：80282680
- 研究分担者氏名：リップマー ミック
ローマ字氏名：(LIPPMAA, Mikk)
所属研究機関名：東京大学
部局名：物性研究所
職名：教授
研究者番号：10334343

(2)連携協力者

連携研究者氏名：廣瀬 靖

ローマ字氏名：(HIROSE, Yasushi)

(A01 試料班 ナノ触媒)

課題番号:26105003

研究課題名(和文)3D 活性サイト制御による高性能ナノ分子触媒の創製

研究課題名(英文)Design and synthesis of efficient molecular nano catalysis by 3D active site control

研究代表者 野村 琴広(NOMURA, Kotohiro) 首都大学東京・大学院理学研究科・教授

研究成果の概要(和文)

新学術領域研究の連携による3D活性サイト解析の対象となる分子結晶・触媒活性種や担持ナノ触媒、特に特異な触媒作用を示す有機金属触媒やナノ粒子触媒、協奏機能触媒表面の設計・合成と反応化学や電子・構造解析に基づく活性サイト解析に取り組んだ。温和な条件下でのアミドの還元などに高活性・高選択性を発現する回収・再利用容易な高機能担持ナノ粒子触媒、既報より一桁高いオレフィンのヒドロシリル化活性を発現する協奏機能表面触媒、オレフィンメタセシス重合に有効な高性能バナジウム触媒など、次世代型の革新的高性能触媒を創製した。また、従来手法で不可能なバナジウム触媒溶液の活性種解析を可能とする溶液 XAFS 法を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の触媒開発ではモデル実験や反応解析を基に活性種解析・触媒設計に取り組んでいたが、本研究では新学術領域研究で測定班や理論班との連携を通じた複数の測定法による多面的な測定・解析でナノ触媒の正確かつ多角的な「3D活性サイトイメージング」が実現可能となった。

触媒活性サイトの解析結果を基盤に、次世代の環境低負荷社会の構築に有用な高性能触媒・革新的反応・基幹技術の創成に成功し、有用な設計指針・方法論・学理を提案した。さらに、新学術内の連携を通じて、今迄の測定法では不可能であった(観測できなかった)、バナジウム触媒溶液の活性種解析を可能とする新手法(溶液 XAFS 法)を確立した。

研究成果の概要(英文)

Synthesis, reaction chemistry of reactive organometallic species (V, Ti, Ru) for efficient C-C bond formations (olefin dimerization, polymerization, metathesis, linear cross-dimerization) have been explored. Highly active, thermally robust V catalysts for ring-opening metathesis polymerization, solution XAS analysis method for exploring active species in V catalysts for ethylene dimerization, polymerization and for dehydrogenative coupling using Pd-Cu catalysts, have been demonstrated. New nano-structured catalysts, exhibiting unprecedented high catalyst performances for green sustainable organic transformations under mild conditions (core-Pd/shell-Ag, core-Au/shell-CeO₂ nanoparticles), and Pt-V bimetallic nanoparticle catalyst that enables amide reduction under mild conditions, have been demonstrated. An interaction of bifunctional catalyst surface with Rh complex and organic base was conducted through measurement of X-ray reflectivity measurement of a model catalyst surface (SiO₂).

研究分野:触媒化学・有機金属化学・分子触媒化学・触媒設計学

キーワード:触媒・化学プロセス / 合成化学 / 有機金属化学 / 分子触媒化学 / 触媒設計学 / 協奏機能表面 / 環境調和型合成手法 / 効率炭素-炭素結合形成

1. 研究開始当初の背景

環境低負荷型の化学プロセスの構築には、高活性かつ高選択的に反応を制御する高性能分子触媒が必要不可欠で、「3D活性サイト」から得られる構造や電子状態に関する情報・知見は革新的触媒材料の開発に極めて重要である。特に固体触媒ではドーパントやヘテロ界面などの局所構造が活性サイトと提唱され、機能発現に極めて重要な役割を担うが、従来の解析手法は極めて限定的で、モデル実験や反応解析を基にした試行錯誤的な触媒開発が行われている。従って、本研究では複数の測定法による多面的な測定・解析でナノ触媒の正確かつ多角的な「3D活性サイトイメージング」を実現し、(従来手法と併せた総合的な)活性因子の解明を基盤に、次世代型の高性能触媒の設計指針を与える新しい方法論・学理の確立を目的に取り組んだ。

2. 研究の目的

上述の課題の解決に向けて、本新学術領域の申請時に以下の3課題を設定した。

【課題1】 3D活性サイトイメージングモデルとなる分子結晶・触媒活性種の合成
効率炭素-炭素結合形成反応に有効な高性能分子触媒(触媒活性種)を手法班に提供するための各種有機金属錯体の合成法を確立し、関連の反応化学に関する知見を確立する。

【課題2】 担持ナノ粒子触媒の3D活性サイトイメージング
ヘテロ接合界面での特異的な触媒作用が発現する粒子径の揃った担持ナノ粒子触媒の調製法を確立し、環境調和型物質変換を指向した多くの界面活性サイトを有する新規ナノ粒子触媒や新奇な協奏機能が発現する多機能触媒表面の設計・創製に取り組む。

【課題3】 3D活性サイトイメージングを基盤とした革新的触媒の創製
課題1や2の連携の成果を基盤に、従来概念で達成不可能な、グリーンイノベーションを基盤とした環境低負荷社会の構築に有用な高性能触媒・革新的反応・基幹技術の創製に取り組む。

3. 研究の方法

代表者が全体を統括し、各課題について以下の研究の方法で取り組んだ。

【課題1】 高効率炭素-炭素結合形成反応(オレフィンの精密重合や2量化、メタセシス反応)における「3D活性サイト」イメージングの対象となる触媒試料、特に反応性(配位子)の異なる有機金属錯体の合成・単離手法を確立し、関連化学の知見(活性や選択性)に関する知見を得て、それらの支配因子を解明・応用する。従来手法で観測・解析な触媒活性種の電子・構造情報の取得を目的に、溶液 XAFS 測定・解析に取り組む(共同研究)。

【課題2】 環境調和型の高効率分子変換を可能とする担持ナノ粒子触媒や多機能触媒表面の設計・創製に取り組む、電子回折によるナノ構造体3D原子イメージングや表面・界面ホログラフィー、理論班などとの連携を通じて、特異な触媒機能が発現する活性サイト解析に取り組む。

【課題3】 課題1及び2の成果を基盤に、本新学術領域の連携を基盤とした、従来概念では達成不可能な革新的触媒の創製に取り組む。

4. 研究成果

【課題1~3】 について、研究成果を紹介する。

【課題1】 3D活性サイトイメージングの対象となる、高効率炭素-炭素結合形成反応(オレフィンの精密重合・2量化、メタセシス、置換アルケンの鎖状交差2量化)に有効な各種有機金属錯体の合成・単離手法を確立し、関連化学の知見の確立に取り組んだ。特に班内や公募班との連携で、分子触媒の分野で検討例が希少な溶液 XAFS 測定に取り組んだ(SPring-8, BL01B1)。

図1のバナジウム触媒の溶液 XAFS 測定では、今迄解決できなかった重合時の活性種の酸化状態や近傍の構造情報が得られた(班内及び公募班・山添 G との共同研究)。メチルアルミノキサン(MAO)助触媒存在下でエチレン二量化に高活性・高選択性を示し、ハロゲン化有機 Al 助触媒では重合が進行する触媒 **1** において、モデルのジメチル錯体 **1'** の合成と反応や各種 NMR, ESR 測定、及び SPring-8, BL01B1 での各種バナジウム種の溶液 XAFS 測定を検討し、触媒反応系内では基本の配位構造や酸化状態を保持し、5 価のアルキルカチオン種が活性種として機能することを明らかにした(*Organometallics* **2017**, *36*, 530)。

図2の錯体触媒 **2** や **3** は、広く使用される MAO より安価な AlⁱBu₃ (*Organometallics* **2016**, *35*, 1778) や Me₂AlCl 助触媒の存在下、オレフィン重合に高活性を示す。この錯体溶液は、有機 Al との反応で ⁵¹V NMR におけるシグナルが消失し(常磁性体種の生成を示唆)、ESR スペクトルのシグナル強度も極めて低い。溶液 XANES

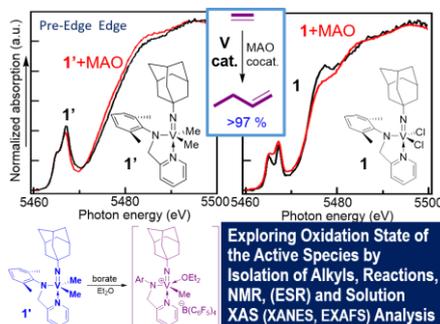


図 1. エチレン二量化触媒溶液の XANES スペクトル (トルエン中 25 °C)

スペクトルでは、有機 Al の添加によりプレッジピークの強度が低下し（四面体構造からの構造変化に起因）、吸収端が 4 価錯体より低エネルギー側にシフトすることから、3 価種の生成が示唆された。NMR や ESR スペクトルで観察できない、バナジウム 3 価種を直接観察した最初の報告例で、MAO との反応では価数変化は見られず、Al 助触媒により異なる価数・構造の活性種の生成が示唆された (*J. Jpn. Petrol. Inst.* **2017**, *60*, 256; **2018**, *61*, 282; *ACS Omega* **2017**, *2*, 8660.)。

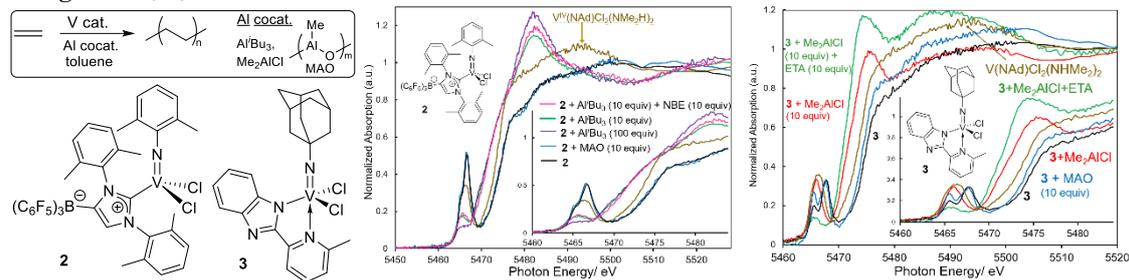


図 2. 有機 Al 助触媒存在下での錯体 2,3 の XANES スペクトル (トルエン中, 25 °C)

オレフィンやスチレン重合における各種チタン触媒溶液の XAFS (XANES, EXAFS) 測定を検討した。MAO 助触媒存在下、1-ヘキセンの重合では触媒溶液の価数変化は見られないものの、スチレンを添加すると系内で 3 価のチタン種が生成し、EXAFS 解析より Ti-O 結合を有する中性の 3 価種が生成することが示唆された。従って、スチレンの立体特異性重合 (シンジオタクチックポリマーの合成) には、中性の 3 価チタン種が活性種となることを明らかにした。

分子触媒の素反応における活性中間体の構造と電子状態 (単結晶表面上での触媒反応) 解析を目的に、光電子分光測定に向けた活性種モデルの Mo や Ru 錯体・単結晶のオフライン (静岡大) での予備検討を実施した (超高真空中での XPS 計測)。オフライン測定では明確なスペクトルを与えることから、SPring-8 に導入したグローブボックスシステムで実測定に向けた準備を行い、光電子ホログラフィー班と共同で BL25SU にて置換アルケンの鎖状交差二量化触媒となる Ru(0)錯体、[Ru(naphthalene)(1,5-cyclooctadiene)]、単結晶のホログラフィー測定を試みた (平成 29 年度 SPring-8 採択課題)。懸念されたチャージアップに有効な対策 (銅製マイクログリッドの利用) にもかかわらず、放射線損傷が大きく測定できなかった。そこで、光電子ホログラフィーはしばらく諦め、XAFS による原子配列解析に切り替えた (野村・平野)

後周期遷移金属触媒 (分担者・平野雅文)

(1) Pd(II)錯体および Cu(II)錯体を用いたフタル酸ジメチルの脱水素アレーンカップリング反応 (平野・班内共同研究) : 芳香族ポリイミドの原料は Pd と Cu を触媒とするフタル酸ジメチルの脱水素カップリング反応で商業生産されているが、200 °C 程度の高温かつ低触媒濃度でのみ触媒が機能する故、詳細な機構は不明であった。

触媒溶液の XAFS 測定と FEFF フィッティングによる構造解析、単結晶 X 線構造解析、DFT 計算、推定中間体の合成により機構解析に取り組んだ。[Pd(OAc)₂(phen)] (1a) とフタル酸ジメチルの反応で [Pd(OAc){C₆H₃(CO₂Me)₂-3,4}(phen)] (1b) や [Pd(OAc){C₆H₃(CO₂Me)₂-2,3}(phen)] (1c) が生成し、1b の不均化 (1d の生成) で目的生成物 2 と 1a を与えた。また、温度可変 NMR より 1b からアセタト配位子の解離で生成するカチオン性パラジウム錯体が不均化を促進する一方、1c ではこの配位子の解離が極めて遅い故、本反応では対称構造を有する生成物 2 が優先的に得られることも明らかにした (図 3)。なお、XAFS で解明された中間体を別途合成し、この錯体の

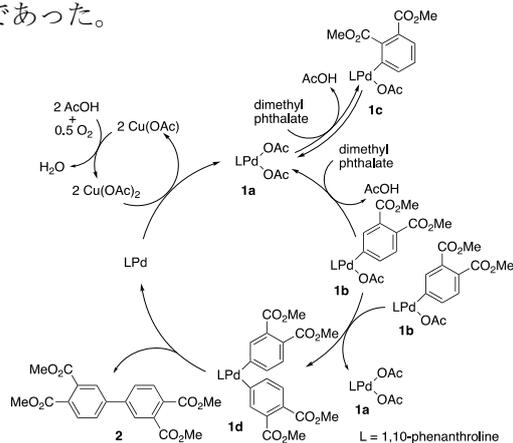


図 3. 脱水素アレーンカップリング反応の機構

触媒作用を確認した (*ACS Catalysis* **2018**, *8*, 5827.)。

(2) 酸化的カップリング機構による置換アルケンの鎖状交差 2 量化の触媒となる配位不飽和 Ru(0)錯体の合成と反応化学に取り組んだ (*ACS Catalysis* **2019**, *9*, 1408. Perspective)。この反応には [Ru(naphthalene)(1,5-cyclooctadiene)] などが高活性・位置選択性を発現し、ジベンゾシクロオクタテトラエンにフェニル基を導入した配位子を有する Ru 錯体では、共役ジエンとアクリル酸メチルの交差 2 量化に従来触媒より高活性を示した (*Organometallics* **2018**, *37*, 4173-4176.)。

(3) オレフィンのヒドロシリル化に、既報の白金触媒より Markovnikov 選択性に優れ、電子不足アルケンにも高活性を示す Pd 触媒を開発した。2,4-ペンタジエン酸メチルの反応では、

1,2-及び1,4-付加の選択性がホスフィンで制御できる (*Organometallics* **2015**, *34*, 432.)。

【課題2】 -環境調和型分子変換を可能とする担持ナノ触媒の開発 (分担者・満留敬人)

有害物質を使用・排出せず、望みのものを高効率につくり出す環境に調和した触媒反応プロセスの開発を目指し、“金属ナノ粒子”の優れた触媒機能に関する研究に取り組んだ。金属ナノ粒子と金属または無機酸化物を複合化すると、その接合界面で基質が活性化されることを見出し、それに立脚した様々な環境調和型触媒反応系を開発した。例えば、アルキンからアルケンへの部分水素化反応において、高い水素化能を有するが低いアルケン選択性を示す Pd ナノ粒子 (コア) を、低い水素化能を有するが高いアルケン選択性を示す Ag ナノ粒子 (シェル) で包み込んだコア-シェル型触媒 Pd@Ag は Pd ナノ粒子の高い水素化能と銀ナノ粒子の高いアルケン選択性を併せ持つ触媒となることを見出した (図 4, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 666.)。

ナノ構造体イメージング班 (郷原 G) による TEM や EDS-Mapping 解析及び XRD による触媒の構造解析により、Pd@Ag は平均粒子径 26.2 nm の球形のナノ粒子で、Pd ナノ粒子を約 1 nm の Ag 層で覆ったコア-シェル構造を有することが明らかとなった。アルキンの部分水素化に

有効な従来触媒 (リンドラー触媒) とは異なり、本触媒は有害な鉛やキノリンを用いる必要がなく、末端アルキンを含む様々なアルキンでも高選択的にアルケンを与えた。

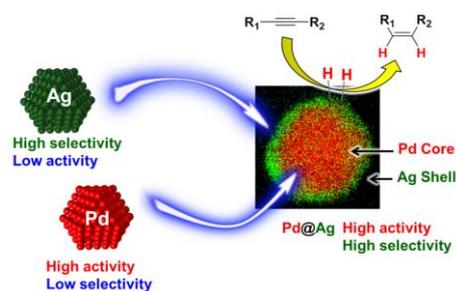


図 4. Pd@Ag によるアルキンの部分水素化

コアとなる金属前駆体とシェルとなる金属前駆体を逆ミセル中で混合し、両金属間のレドックス反応を進行させると、コア-シェル金属ナノ粒子を一段階合成できる (*J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13452; *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17962.)。例えば、平均粒子径 8 nm の金ナノ粒子をセリアナノ粒子で包み込んだ触媒 Au@CeO₂ は、還元剤の要らない一段階合成が可能で (図 5)、この触

媒はファインケミカル分野で重要な種々の化学選択的水素化を高効率に進行させる (Scheme 1)。

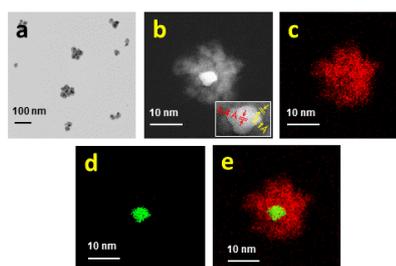
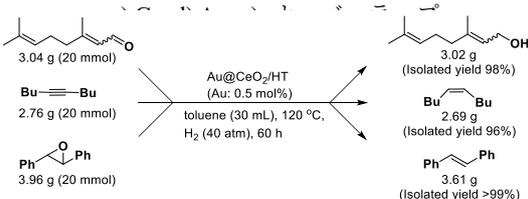


図 5. Au@CeO₂ の a) TEM 像, b) HAADF-STEM 像. 元素マッピング



Scheme 1. Au@CeO₂/HT による化学選択的還元反応

-多機能触媒表面の設計と高効率分子変換 (分担者・本倉)
多機能触媒表面の設計・開発指針を得るために、表面に固定した金属錯体の詳細な構造解析を目的として、SiO₂(0001)単結晶表面に Rh 錯体を固定したモデル触媒表面を調製し、表面・界面ホログラフィー班との連携によって SPring-8 のビームライン BL13XU にて X線反射率(XRR)測定を行った。測定結果のシミュレーション解析により、Rh 錯体中心は SiO₂ 基板表面から 4.5 Å 程度離れた位置に存在していることがわかった (図 6)。つまり Rh 錯体は SiO₂ 基板に約 60°傾いて固定・存在することで、固体表面において錯体と共存固定分子が近接しやすくなるといえる。

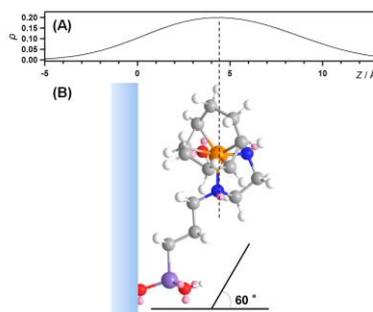


図 6. (A) 表面の電子密度分布と (B)

モデル触媒表面による研究結果より、固体表面での金属錯体と有機分子の近接による触媒性能の協奏効果が示唆

された。そこで、Pd ビスホスフィン錯体と有機強塩基 DABCO をシリカ表面上に高密度に固定した触媒を開発した (図 7)。XAFS 測定による詳細な触媒の構造解析より、Pd 錯体と DABCO がシリカ表面に近接して存在し、DABCO による錯体骨格の歪みの存在が示唆された。この触媒により種々の 1,3-ジカルボニル化合物を求核剤とするアリル化反応が極めて効率よく進行し、ほぼ定量的に目的生成物を与えた。多くの基質で触媒回転数 (TON) は 10000 回を超え、基質量の追添加により TON は最高で

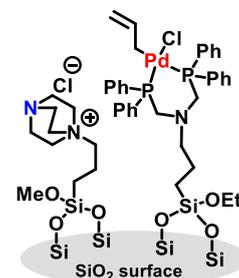


図 7. 固定化 Pd 錯体の表面構造

106000 に達した。この TON 値は求核剤のプロトン引き抜きを伴わない触媒系として最も高く、DABCO による求核剤の活性化効果が鮮明となった。

この知見から、メソポーラス担体内で固定化活性種が三次元的に近接した状態になると想定されるため、同担体の細孔内に Pd ビスホスフィン錯体と有機分子を共存させた触媒を開発した。この触媒によるケトエステルのアリル化反応では、Pd 錯体とアミノ基との近接により協奏効果が増幅し、細孔径の小さな触媒ほど高活性を示した。この触媒はビスフェノール A のダブルアリル化反応にも応用可能で、エポキシ樹脂前駆体のモノマーを収率 98% で合成し、Pd 基準の触媒回転数は 1960 に達した。水のみを副生成物とするアリルアルコールを用いる反応にも適用可能で、従来触媒を凌駕する触媒回転数 (TON=4500) を達成した。

【課題 3】当初計画 (平成 28 年度から着手予定) より早期に革新的触媒の創製に成功した。

環状オレフィンの開環メタセシス重合に、従来の Mo や Ru 触媒を超える高活性・高立体特異性を発現し、高温でも高性能を発現するバナジウム錯体触媒を創製した (代表者・野村)。さらに、立体特異的 (cis 特異的) 開環メタセシス重合に、高温で高活性・高選択性を示し、生成ポリマーの分子量制御及び両末端への官能基化が可能となる高性能バナジウム錯体触媒を開発した (図 8, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4662; **2016**, *138*, 11840; *Organometallics* **2017**, *36*, 4103.)。有機バナジウム錯体の反応性に関する研究 (*Organometallics* **2014**, *33*, 6585.) を基盤に、既存触媒より格段に超高活性を示す触媒の系内発生に成功した (*Chem. Commun.* **2018**, *54*, 13559.)。

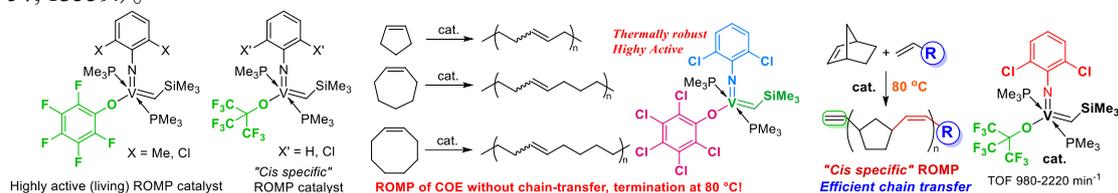


図 8. 高性能オレフィンメタセシス触媒の創製

同一表面に存在する活性点の協奏効果 (多機能触媒表面の設計) の概念を基盤に、シリカ表面に Rh 錯体とアミノ基を固定した触媒を開発し、種々のオレフィンのヒドロシリル化反応において、既報の固定化 Rh 触媒よりも一桁高い触媒回転数 (190 万回) を示す、高性能触媒を開発した。反応性の官能基 (シアノ基やエポキシ基等) を有するオレフィンでも、効率よく目的生成物を与えた (分担者・本倉: *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4637.)。

白金ナノ粒子とバナジウム酸化物を複合した新規ナノ粒子触媒を開発し、夢の反応である「温和な条件下でのアミドの還元反応」を進行させることに成功した (分担者・満留: 図 9, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9381.)。本成果は、

アメリカでのグリーンケミストリー会議にて決議された、次世代の医薬製造プロセスにおける革新的重要課題の 1 つを達成した世界で初めての例である。開発した触媒は、常圧水素や室温条件下という極めて温和な条件下でアミドを還元可能で、使用後の触媒はろ過により反応液から容易に分離可能で、再使用による活性や選択性の低下は見られない。郷原グループとの共同研究により Pt と V の局所構造解析に成功し、Pt と V がそれぞれ水素とアミドを同時に活性化していることを明らかにした。

本課題を通じて開発された担持ナノ触媒は、従来必須であった有害試薬を必要とせず、既存触媒より極めて高活性・高選択的に生成物のみを与え、かつろ過により触媒の回収・再使用が可能である。これらの研究は広範な選択的分子変換におけるナノ粒子触媒の有効性を示した先駆的成果で、環境調和型分子変換を指向する触媒の新しい設計指針となる。

5. 主な発表論文等

【雑誌論文】(計 52 件) 代表的な論文 18 件 (すべて査読あり)

(1) M. Hirano, Recent advances in linear cross-dimerizations, *ACS Catalysis*, **9**, 1408-1430 (2019). DOI: 10.1021/acscatal.8b04676

(2) Y. Chen, M. M. Abdellatif, K. Nomura, Olefin metathesis polymerization: Some recent developments in the precise polymerizations for synthesis of advanced materials (by ROMP, ADMET), *Tetrahedron (report)*, **74**, 619-643 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.12.041>

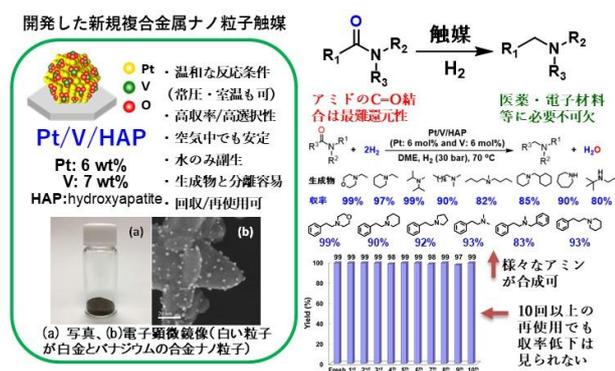


図 9. アミドの還元反応を促進する Pt-V バイメタル触媒

- (3) K. Nomura, T. Mitsudome, K. Tsutsumi, S. Yamazoe, Solution XAS analysis for exploring the active species in homogeneous vanadium complex catalysis, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **87**, 061014 (2018). <https://journals.jps.jp/doi/10.7566/JPSJ.87.061014>
- (4) M. Hirano, K. Sano, Y. Kanazawa, N. Komine, Z. Maeno, T. Mitsudome, H. Takaya, Mechanistic insights on Pd/Cu-catalyzed dehydrogenative coupling of dimethyl phthalate, *ACS Catalysis*, **8**, 5827-5841 (2018). DOI: 10.1021/acscatal.8b01095
- (5) K. Nomura, M. Oshima, T. Mitsudome, H. Harakawa, P. Hao, K. Tsutsumi, G. Nagai, T. Ina, H. Takaya, W.-H. Sun, S. Yamazoe, Synthesis, structural analysis of (imido)vanadium dichloride complexes containing 2-(2'-benzimidazolyl)pyridine ligands: Effect of Al cocatalyst for efficient ethylene (co)polymerization, *ACS Omega*, **2**, 8660-8673 (2017). DOI: 10.1021/acsomega.7b01225
- (6) S. Zhang, W. Zhang, K. Nomura, Synthesis and reaction chemistry of alkylidene complexes with titanium, zirconium, vanadium, and niobium: Effective catalysts for olefin metathesis polymerization and the other organic transformations, *Adv. Organomet. Chem.*, **68**, 93-136 (2017). doi:10.1016/bs.adomc.2017.08.001
- (7) T. Mitsudome, K. Miyagawa, Z. Maeno, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, J. Yamasaki, Y. Kitagawa, K. Kaneda, Mild hydrogenation of amides to amines over a platinum-vanadium bimetallic catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 9381-9385 (2017). <https://doi.org/10.1002/anie.201704199>
- (8) K. Motokura, K. Maeda, W.-J. Chun, SiO₂-Supported Rh catalyst for efficient hydrosilylation of olefins improved by simultaneously immobilized tertiary amines, *ACS Catal.*, **7**, 4637-4641 (2017). DOI: 10.1021/acscatal.7b01523
- (9) K. Nomura, T. Mitsudome, A. Igarashi, G. Nagai, K. Tsutsumi, T. Ina, T. Omiya, H. Takaya, S. Yamazoe, Synthesis of (adamantylimido)vanadium(V) dimethyl complex containing (2-anilidomethyl)pyridine ligand and selected reactions: Exploring the oxidation state of the catalytically active species in ethylene dimerization, *Organometallics*, **36**, 530-542 (2017). DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00727
- (10) K. Motokura, Development of multi-active site catalysts for surface concerted catalysis aimed at one-pot synthesis. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90**, 137-147 (2017). DOI: 10.1246/bcsj.201602911
- (11) K. Kaneda, T. Mitsudome, Metal-support cooperative catalysts for environmentally benign molecular transformations, *Chem. Rec.*, **17**, 4-26 (2017). <https://doi.org/10.1002/tcr.201600036>
- (12) K. Nomura, X. Hou, Synthesis of vanadium-alkylidene complexes and their use and catalysts for ring opening metathesis polymerization, *Dalton Trans.*, **46**, 12-24 (2017). Perspective DOI:10.1039/C6DT03757G
- (13) X. Hou, K. Nomura, Ring-opening metathesis polymerization of cyclic olefins by (arylimido)vanadium(V)-alkylidenes: Highly active, thermally robust *cis* specific polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 11840-11849 (2016). DOI: 10.1021/jacs.6b06330
- (14) T. Mitsudome, T. Urayama, T. Kiyohiro, Z. Maeno, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, On-demand hydrogen production from organosilanes at ambient temperature using heterogeneous gold catalysts. *Sci. Rep.*, **6**, Article Number: 37682 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep37682>
- (15) T. Mitsudome, T. Urayama, K. Yamazaki, Y. Maehara, J. Yamasaki, K. Gohara, Z. Maeno, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Design of core-Pd/shell-Ag nanocomposite catalyst for selective semihydrogenation of alkynes. *ACS Catal.*, **6**, 666-670 (2016). DOI: 10.1021/acscatal.5b02518
- (16) H. Noda, K. Motokura, Y. Wakabayashi, K. Sasaki, H. Tajiri, A. Miyaji, S. Yamaguchi, T. Baba, Direct estimation of the surface location of immobilized functional groups for concerted catalysis using a probe molecule, *Chem. Eur. J.*, **22**, 5113-5117 (2016). DOI: 10.1002/chem.201600263
- (17) X. Hou, K. Nomura, (Arylimido)vanadium(V)-alkylidene complexes containing fluorinated aryloxo, alkoxo ligands for fast living ring-opening metathesis polymerization (ROMP), Highly *cis*-specific ROMP, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 4662-4665 (2015). DOI: 10.1021/jacs.5b02149
- (18) T. Mitsudome, M. Yamamoto, Z. Maeno, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, One-step synthesis of core-Gold/shell-Ceria nanomaterial and its catalysis for highly selective semihydrogenation of alkynes. *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 13452-13455 (2015). DOI: 10.1021/jacs.5b07521

【学会発表】(招待講演計 115 件) 国際会議の招待講演 59 件より以下抜粋

- 1) K. Nomura, (Imido)vanadium(V) complex catalysts for olefin insertion/metathesis polymerization, 250th ACS National Meeting (Boston, USA, 2015 年 8 月)
- 2) K. Nomura, (Imido)vanadium complexes containing anionic ancillary donor ligands as efficient catalysts for olefin polymerization/dimerization, 10th International Vanadium Symposium: Chemistry, Biological Chemistry, & Toxicology (V10, Taipei, 2016 年 11 月)
- 3) K. Nomura, (Imido)vanadium(V)-alkylidene complexes: Highly active, thermally robust, *cis* specific ring-opening metathesis polymerization catalysts, 3rd International Conference on Molecular & Functional Catalysis (ICMFC-3, Singapore, 2017 年 2 月) Keynote 講演
- 4) K. Nomura, XAS Analysis for exploring the oxidation state of the catalytically active species in reaction with ethylene by (imido)vanadium complex catalysts, Asian Polyolefin Workshop 2017 (APO2017, Tianjin, China, 2017 年 10 月) Keynote 講演
- 5) K. Nomura, Precise olefin metathesis: Efficient methods for synthesis of advanced conjugated polymers, conversion of bio renewables, International Conference on Advanced and Applied Petroleum, Petrochemicals, Polymers 2018 (Bangkok, 2018 年 12 月) Keynote 講演
- 6) M. Hirano, Stoichiometric and catalytic reactions using (naphthalene)ruthenium(0) complexes, Symposium on Molecular Design (Melbourne, Australia, 2015 年 11 月) Keynote 講演
- 7) T. Mitsudome, Cooperative catalysis between metal and oxide for environmentally friendly molecular transformations, Forefront of Molecular Dynamics at Surfaces and Interfaces: from a single molecule to catalytic reaction (Tokyo Univ. 2018 年 11 月)

8) K. Motokura, et al., Concerted catalysis of Pd complex on mesoporous silica surface for acceleration of allylation of nucleophiles, The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8, Yokohama, 2018 年 8 月)

〔図書〕 (計 4 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件) ○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.3d-activesite.jp/> (3D 活性サイト科学) <http://tmu-orgchem-lab.com/> (首都大学東京研究室)

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：平野雅文	研究分担者氏名：満留 敬人
ローマ字氏名：MASAFUMI HIRANO	ローマ字氏名：MISTUDOMNE TAKATO
所属研究機関名：東京農工大学	所属研究機関名：大阪大学
部局名：大学院工学研究院応用化学部門	部局名：基礎工学研究科
職名：教授	職名：准教授
研究者番号 (8 桁)：70251585	研究者番号 (8 桁)：00437360

研究分担者氏名：本倉 健
ローマ字氏名：MOTOKURA KEN
所属研究機関名：東京工業大学
部局名：物質理工学院
職名：准教授
研究者番号 (8 桁)：90444067

(2)研究協力者

研究協力者氏名：和田山 智正	研究協力者氏名：高谷 光
ローマ字氏名：ワダヤマ トシマサ	ローマ字氏名：タカヤ ヒカル
研究協力者氏名：轟 直人	研究協力者氏名：稲垣 昭子
ローマ字氏名：トドロキ ナオト	ローマ字氏名：イナガキ アキコ

(A01 試料班 有機デバイス材料)

課題番号:26105004

研究課題名(和文) 有機ナノ結晶・有機デバイス界面の 3D 活性サイト科学の構築

研究課題名(英文) 3D Active Site of Organic Nanocrystals and Interfaces of Organic Electronic Devices

研究代表者 山田 容子(YAMADA, Hiroko) 奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授

研究成果の概要(和文)

ナノ構造制御による有機エレクトロニクス的高度化、化学的な金属ドーピングと電気二重層(EDL)による新規な物性物理の開拓を目的に研究を展開した。【課題1】ではナノ結晶構造制御による有機エレクトロニクスの性能向上；【課題2】では多様な金属原子を鉄系ならびに遷移金属原子系二次元層状物質、トポロジカル絶縁体、グラフェン、グラファイトにドーピングした超伝導物質の超伝導転移温度の圧力制御；【課題3】では二次元層状物質への電界効果キャリアドーピングによる物性研究、EDLを用いた新奇電子相の探索、フラーレン化合物超伝導体における超伝導-モット絶縁体転移、人工超格子による新奇電子相の探索に開いて成果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、新規材料を開発するだけでなく、それらの材料によってデバイス性能の向上と新規物性の開拓、ナノ構造と物性の相関の解明、新規現象の観測とその学理の深化を実現した。例えば、溶液プロセスによる薄膜界面およびナノ結晶構造制御による有機薄膜太陽電池や有機薄膜トランジスタの性能向上、金属ドーピング炭化水素超伝導体や2次元層状物質などの新規材料の開発や、超伝導を発現する金属ドーピング炭化水素超伝導体や2次元層状物質において、金属原子配置と超伝導の関係を明らかにするなど、学術的にも応用的にも大いに貢献する成果が得られた。

研究成果の概要(英文)

We aimed to develop high-performance organic electronics devices by nano-structure control and new condensed matter physics by chemical metal doping and electric double layer.

Subject 1 focused on the control of nano-structure and surface structure of organic semiconductor crystalline film to improve the performance of organic electronics devices. Subject 2 focused on the elucidation of the relationship between the location of intercalated metal atoms and superconducting properties in the metal-doped hydrocarbon superconductors and various two-dimensional (2D) layered materials. Subject 3 focused on the research for the physical properties by field-effect carrier doping to various two-dimensional (2D) layered materials, the search of the novel electron phase using EDL, a transition from a Mott insulator to a superconductor in alkali-doped fulleride superconductors, which was observed for the first time in three-dimensional materials, and the novel electron phase using superlattice.

研究分野:総合理工

キーワード: 有機エレクトロニクス・ナノ構造制御・有機超伝導体・トポロジカル絶縁体・イオン液体

1. 研究開始当初の背景

100年にわたる有機材料の電子機能研究は、有機半導体→有機金属→有機超伝導体→有機エレクトロニクスへと変遷を遂げ、特に前世紀終盤より、材料開発・物性研究からエレクトロニクス・デバイス研究へのパラダイムシフトが起こっている。このような歴史的な流れの中、山田チームは結晶性低分子有機半導体の塗布プロセスとして「前駆体法」を開発し、前駆体法による溶液プロセスで高品質な結晶性薄膜を形成し、本手法ではトップレベルのトランジスタ性能を実現した。さらにデバイスのチャンネルサイズで単結晶的な薄膜形成を進めること、多様な有機半導体で前駆体法を適用できるようにし、高度なデバイスとして結実させることが重要である。久保園チームは、フェナセン系有機分子の薄膜ならびに単結晶を使って、高性能トランジスタ研究を進め、[6]フェナセン薄膜トランジスタで $7.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の電界効果移動度、金属の高濃度ドーピングで超伝導転移を実現した。笠原チームは、逆に有機イオン液体を用いて無機物質の特性を引き出し、電気二重層(EDL)界面での電界による電子相制御を達成した。高性能トランジスタやEDL界面に関する研究では、久保園チーム・笠原チームは *Science*、*Nature* などの一流誌に論文が掲載されるなど本分野の研究を世界的に牽引していた。

2. 研究の目的

山田・久保園・笠原チームが一体になって手法・理論・応用班と協力し、有機エレクトロニクスの高度化、化学的な金属ドーピングとEDLによる新規な物性物理の開拓を図る。

【課題1】結晶成長・界面制御：表面・界面ホログラフィーと光電子ホログラフィー

前駆体法・蒸着による結晶性有機薄膜の構造制御を行い、結晶構造とトランジスタ特性の相関を明らかにし、結晶成長過程を原子レベルで追跡する。界面制御により生じる接触抵抗低減やしきい電圧シフトなどが起こる機構をホログラフィーによって解明する。

【課題2】化学ドーピング：ドーブ原子ホログラフィー

超伝導を発現する金属ドーブ炭化水素超伝導体や2次元層状物質において、金属原子配置を3次元可視化技術で精密に確定し、金属原子配置と超伝導の関係を明らかにする。

【課題3】EDLによる物性制御：表面・界面ホログラフィー

電気二重層界面における、電子伝導体(固体)側の電子・構造・ドーパント構造およびイオン伝導体(有機物)側の分子構造を決定し、静電蓄積された電荷の厚みやその結果発現する超伝導の2次元性などの基本的な物性を解明する。さらにモット絶縁体—金属転移など多様な電子相転移の電界制御を確立する。

3. 研究の方法

【課題1～3】について、研究の方法を記載する。

【課題1】山田チームは、溶液プロセスによる結晶性有機薄膜の構造制御に関する研究を中心に行った。“前駆体法”とは、通常的手法では合成しにくい難溶・不安定な π 共役拡張芳香族化合物を、溶媒に可溶性安定な前駆体として合成・精製し、最終段階で外部刺激(光・熱など)により定量的に目的生成物へと変換する手法である。薄膜や結晶中でも定量的に反応が進行するため、前駆体を塗布により成膜したのち、光照射や加熱で有機半導体薄膜に変換するとともに、薄膜結晶のナノ構造を制御することが可能である。この前駆体法を有機半導体薄膜構造制御に応用した。薄膜中での結晶成長過程を公募班 FogeliG との共同研究で、また、薄膜構造を電子理論班(小林G)との共同研究により検討した。

久保園チームは、新規なフェナセン系物質を用いたトランジスタに関する研究を遂行した。具体的には、5個のベンゼン環がW型につながったピセンから、11個のベンゼン環がW型につながった[11]フェナセンまでの分子を合成して、その分子を活性層とする電界効果トランジスタを作成することに成功した。このように系統的にベンゼン環数を増加させてフェナセン分子を作製した例はこれまでなく、その電界効果トランジスタを作製した例もない。その構造はCTR散乱原子イメージング(若林G)により検討した。

【課題2】久保園チームは、鉄セレン系の二次元層状物質や、トポロジカル絶縁体ならびにワイル半金属といった特殊な電子状態を有する物質系への金属原子のドーピング行って、その構造をホログラフィーによって明らかにし、電気輸送特性や磁性などを幅広い圧力ならびに温度領域で詳細に調べて、新規な物性を開拓する研究を進めた。その構造は蛍光X線ホログラフィー(林G)により検討した。

【課題3】久保園チームは、グラフェンを始めとする二次元層状物質や、トポロジカル絶縁体への電界効果キャリアドーピングを行い、電気輸送特性を詳細に調べるとともに、新規な超伝導の実現に向けた研究を行い、光電子ホログラフィー(木下G)や第一原理計算(森川G)、像再生理論(松下G)との共同研究を精力的に推進した。

笠原チームは以下の方法で研究を行った。(1) 様々な有機・無機化合物を電子伝導体とするEDLを作製し、強電界やキャリアドーピングによる新奇電子相を探索した。特に超伝導や磁性の制御を対象とした。(2) フラーレン化合物において、アルカリ金属ドーブによる超伝導—モット絶縁体転移の性質を明らかにした。(3) 重い電子系化合物を用いた人工超格子を作製することにより、新奇電子相、特に新奇超伝導状態を探索した。

4. 研究成果

【課題1～3】について、研究成果を紹介する。

【課題1】有機エレクトロニクスキャリア移動度は、活性層の薄膜結晶構造に依存し、薄膜構造と電荷移動度の相関の解明は重要である。本課題では高い電荷移動度を示す有機結晶性薄膜の材料と成膜プロセスの開発と、得られた薄膜の電荷移動度を評価した。

溶液プロセスによる結晶性薄膜構造制御は、実用化を視野に入れた有機エレクトロニクスの成膜プロセスとして重要である。山田チームは、光変換前駆体法を用いて有機薄膜太陽電池の界面構造を制御することにより、解放電圧を制御することに成功した。一般に V_{oc} はドナー材料の HOMO エネルギーレベルとアクセプター材料の LUMO エネルギーレベルにより規定される。しかし、溶液中で同じ酸化還元電位を有する C6-DBTA と EB-DBTA を i 層の p 材料に用いると 0.44 V も V_{oc} が異なりその結果 PCE も 2.5 倍程度差が出ることを見出した。Foegeli G (公募班) との共同研究により光変換前駆体法による薄膜中での結晶成長過程を明らかにした。

一方、溶液プロセスによる低分子有機薄膜構造制御を行った。有機薄膜トランジスタ (OTFT) の電荷移動度は化合物の結晶構造に大きく依存する。通常結晶性薄膜は蒸着により作製されるが、簡便に大面積の成膜を行うためには適切な溶液プロセスの開発が必須である。昨年度我々は、TIPS-BP の溶液プロセスによる結晶構造制御と有機薄膜トランジスタ特性の向上に成功した。Dip-coat 法で作製した 2D-stacking 構造では $1.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の正孔キャリア移動度を達成し、Drop-casting 法で作製した 1D-stacking 構造の薄膜の 40 倍の移動度であった (図 1)。今回、さらに平滑な薄膜を作製するためにオクチル基を導入した NODMS-BP とその Cu 錯体 (NODMS-CuBP) を合成した。Dip-coat 法で作製した膜は Herringbone 構造を示し、その OTFT における正孔キャリア移動度は、NODMS-BP で $3.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、NODMS-CuBP で $4.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と溶液プロセスで作製した薄膜としては高い値を示した。電子伝導理論小林 G によりその結晶薄膜構造の詳細を明らかにした。

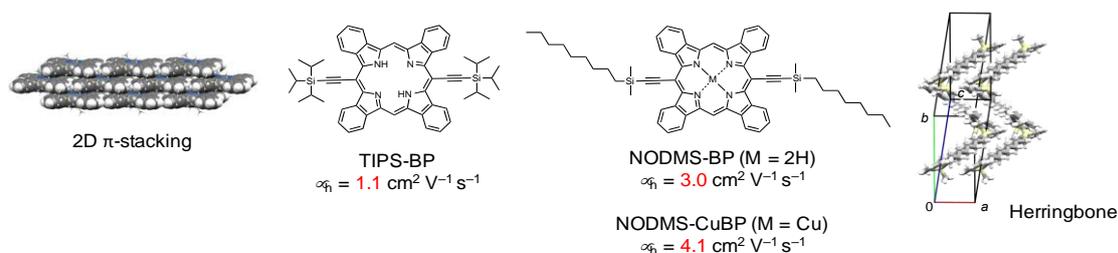


図 1. TIPS-BP と NODMS-BP の結晶構造と Dip-coat 法で作製した OFET の正孔移動度

さらに、エチニレン架橋ペンタセンダイマー (PenD) の新規合成法を開拓し、単結晶の 4 端子法による正孔移動度測定を吉信 G (公募班) との共同研究で行ったところ、 $0.24 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の値が得られた (図 2)。一方 Dip-coat 法により作製した結晶性薄膜の OTFT 特性も $0.24 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の値を示しており、簡便な Dip-coat 法による高い電荷移動度を実現した。

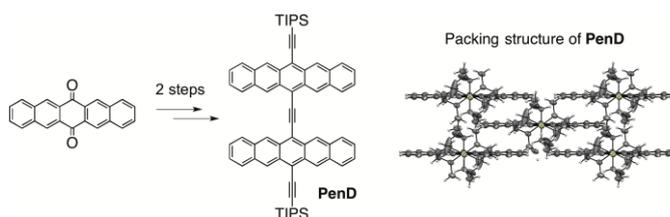


図 2. PenD の合成スキームとパッキング構造

久保園チームは 5 個のベンゼン環が W 型につながったピセンから、11 個のベンゼン環が W 型につながった [11]フェナセン分子の合成を進め、その分子の薄膜ならびに単結晶を活性層とする電界効果トランジスタを作成することに成功した。その結果、ベンゼン環数の増加とともに直線的に電界効果移動度が上昇していくことを見いだした。とくに、[9]フェナセン単結晶電界効果トランジスタで、 $13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の移動度を得ることができた (現段階では、[10]フェナセンと [11]フェナセンについては単結晶が作製できていないので、単結晶電界効果トランジスタの特性は調べていない)。上記の移動度は有機電界効果トランジスタの移動度としては世界最高レベルである。その構造を若林 G (手法班) が CTR 散乱原子イメージングにより明らかにした。また、多様な置換基を付けたフェナセン分子や、フェナセン骨格内に硫黄原子や窒素原子を導入した多様な分子を活性層とする電界効果トランジスタの作製にも成功している。現段階で、薄膜電界効果トランジスタでは、14 個の炭素原子からなるアルキル鎖が付いたピセン分子の薄膜電界効果トランジスタで $21 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の電界効果移動度が得られている。この他、多機能デバイスの作製の観点から、フレキシビリティや低電圧動作を示す電界効果トランジスタの実現ならびに反転回路や発振回路の作製などを進めた。

【課題2】超伝導物質等の局所構造の解明は蛍光 X 線ホログラフィー（林 G）の得意とするところである。本研究課題では、多様な金属原子を鉄系ならびに遷移金属原子系二次元層状物質、トポロジカル絶縁体、グラフェン、グラファイトにドーピングして多様な超伝導物質を作製することに成功し、また、それらの物質に圧力を印加して超伝導転移温度の制御に成功した。これらの材料を用いて積極的に共同研究を推進し大きな知見を得た。

具体的な例としては、久保園グループは、液体アンモニア法で、FeSe ならびに $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ にアルカリ金属原子やアルカリ土類金属原子を挿入して、その構造と T_c の関係を詳細に調べた。その結果、格子定数 c (FeSe の面間隔に対応) の増加とともに、 T_c が上昇するという超伝導相図を得ることができた。また、 $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_x\text{FeSe}$ に圧力を印加した場合には、 c の減少に伴って T_c が徐々に低下し超伝導性が失われるが、15 GPa 以上の高圧で超伝導が復活することを見いだした。ここで、低圧側の超伝導相を SC-I、圧力印加により現れる高圧超伝導相を SC-II とする。SC-II 相である 21 GPa では $T_c = 49 \text{ K}$ に到達し、その後緩やかに T_c が低下した。これまでの研究結果をまとめて $T_c - c$ 相図を作成すると、図3に示すように、 $c = 14 \text{ \AA}$ において不連続な T_c の飛びが観測され、圧力を印加すると c が縮小し $c = 14 \text{ \AA}$ となったときに高圧超伝導相(SC-II)が出現するという極めて興味深い特異な現象があることが確認された。現在、「 $c = 14 \text{ \AA}$ においてどのような電子構造の変化が生ずるか」を高圧下でのホール効果と X 線分光測定などから調べている。

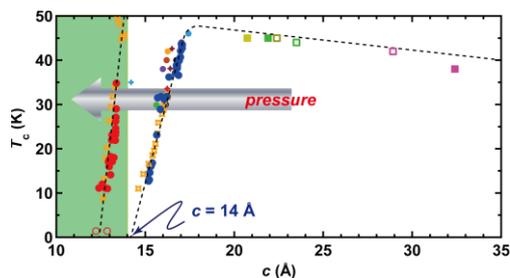


図3. $M_x\text{FeSe}$ の $T_c - c$ 相図.

トポロジカル絶縁体である Bi_2Se_3 に対して Ag をドーピングしたとき、蛍光 X 線ホログラフィーの結果から、Ag 原子が Bi と置換していることと、Se 層間に挿入されていることがわかった。この物質では、フェルミレベルが伝導帯の末端あたりまで低下している。このときの伝導特性は、低温まで金属的な振る舞いを示す Bi_2Se_3 とは大きく異なり、35 K 以上では温度の低下とともに抵抗率が上昇する絶縁体的な挙動であり、35 K を境に温度の低下とともに抵抗率が減少し始める。これについては、上述の Ag 原子の2種類のドーピングが鍵となっていることが明らかになりつつあり、論文を作成中である。

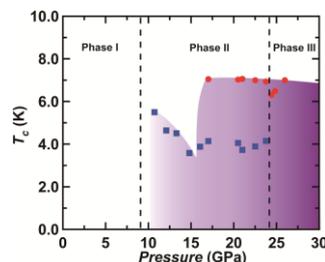


図4. $\text{Ag}_{0.05}\text{Bi}_{1.95}\text{Se}_3$ の T_c の圧力依存性.

$\text{Ag}_{0.05}\text{Bi}_{1.95}\text{Se}_3$ の組成を持つ物質に 0 から 30 GPa まで圧力印加して、粉末 X 線パターンを蛍光 X 線ホログラフィー（林 G）との共同研究により、Spring-8 の放射光 X 線を使って測定したところ、図4に示すように、0-9 GPa の領域で $R\bar{3}m$ (Phase I)、9-23 GPa において $C2/m$ (Phase II)、23-30 GPa において $I4/mmm$ (Phase III) となることがわかった。超伝導 ($T_c \sim 5 \text{ K}$) は $C2/m$ 結晶相 (Phase II) で出現し、その結晶相の途中から新たに $T_c = 7 \text{ K}$ 程度の高温超伝導相が出現する。 T_c の磁場依存性は p -wave polar モデルでフィットできたので、この超伝導はトポロジカル超伝導の可能性がある。現在、超伝導出現の際の電子状態の変化について、圧力下でのホール効果の結果から明らかにしようとしている。また、 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ の x と y を系統的に変え、フェルミレベルと Dirac 点の位置を制御した物質における超伝導研究を展開中であり、すでに高圧での超伝導相の出現を確認している。さらに、ローレンツ不変性が破壊されている type-II Dirac 半金属である PtTe_2 と PdTe_2 を基礎として、高温超伝導材料研究分野の秋光・小林グループにより作製された超伝導体である $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}\text{Te}_2$ について、圧力下での超伝導特性を詳細に調べている。

【課題3】久保園チームは、グラフェン、トポロジカル絶縁体、 LaOBiS_2 などの二次元層状物質への電界効果キャリアドーピングによる物性研究を展開した。これらの研究は、光電子ホログラフィー（木下 G）や第一原理計算（森川 G）、像再生理論（松下 G）との共同研究により大きな成果を得た。2層グラフェンの下面から電子をドーピングしたときと、さらに上面からホールをドーピングしたときの伝導特性を比較してみると、伝導度 σ の低温における減少が観測されており、上下からのキャリアドーピングによって垂直電界が生じた結果、バンドギャップが開いたことがわかった。有効に垂直電界を生成するためには、上下の吸着分子の位置を揃える必要があり、これを分子吸着時の温度制御によって実現できる可能性を示した。また、さらに、 LaOBiS_2 については、電界効果による電子ドーピングによって超伝導を発現させることにも成功している ($T_c = 3.6 \text{ K}$)。また、ジュネーブ大との共同研究で、 $\text{LaAlO}_3/\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 界面という新規試料を作製し、低温で強誘電体となる $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ が作り出す強誘電相が $\text{LaAlO}_3/\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 界面に出現する超伝導物性に対してどのような影響を及ぼすかを調べた。

笠原チームは3つのテーマに関して成果を得た。まず、EDL を用いた新奇電子相の探索に関しては、東大・岩佐 G（連携研究者）との共同研究を行い、層状化合物 ZrNCl , MoS_2 を

電子伝導体として用いた EDL 界面を作製し、電界誘起超伝導の研究を行った。ZrNCl においては、これまで未解明であった超伝導層の厚みを決定しただけでなく、磁場中渦糸相図を決定した。その相図はこれまでの金属薄膜で観測されるものとは大きく異なり、低温で量子効果が強く働き、渦がゆらぎ続けることが明らかとなった。MoS₂ においては、2次元超伝導面に平行に磁場を印加すると、上部臨界磁場が従来の予測(約 20 T)をはるかに凌駕する 52 T 以上となることを観測した。これが結晶対称性の破れとスピン軌道相互作用に起因するゼーマン型スピン分極によるものであることを明らかにした。

さらに東京大学・田中雅明 G、東大・岩佐 G (連携研究者) との共同研究により、無機磁性半導体(In,Fe)As を含む量子井戸 InAs/(In,Fe)As/InAs を用いた電気二重層トランジスタを作製し、電界による強磁性転移温度 T_c の制御に成功した。量子井戸型構造に閉じ込められた二次元電子の波動関数の形状制御という、新しい機構で強磁性を制御できることが明らかとなった。また、イオン伝導体としてイオン液体からポリマー電解質とすることで、電気化学反応を精密制御することにより、電子伝導体のキャリア濃度を精密制御することに成功した。層状窒化物 ZrNCl, HfNCl において、バルク物質合成では不可能であった低キャリア濃度領域の研究が可能となり、超伝導転移温度 T_c が絶縁体領域に向かって増大するふるまいが普遍的に現れることを明らかにした。また、低キャリア濃度領域において、現実の超伝導体では鉄系超伝導体 FeSe でしか実現していなかった BCS-BEC クロスオーバー領域に位置していることが明らかとなった。

フラーレン化合物超伝導体における超伝導-モット絶縁体転移に関しては、東大・岩佐 G (連携研究者) との共同研究を行い、フラーレン超伝導体 A₃C₆₀ (A:アルカリ金属元素) におけるモット絶縁体-超伝導体転移近傍における超伝導状態を調べるために、Rb_xCs_{3-x}C₆₀ の上部臨界磁場測定を行った。本研究により A₃C₆₀ におけるモット転移近傍の H_{c2} の決定に初めて成功し、最大で約 90 テスラ程度にまで達することが明らかとなった。これは立方晶構造をもつ超伝導体のなかで最大であり、超伝導磁石として広く普及し、かつ A₃C₆₀ と同じ立方晶構造をもつ Nb₃Sn に比べて 3 倍以上にもなる。また、モット絶縁体-超伝導体転移に近づくとともに電子間の引力相互作用が強められ、それに伴い大きな H_{c2} および T_c が実現していることが明らかとなった。

人工超格子による新奇電子相の探索に関しては、本研究グループで確立した分子線エビタキシー(MBE)法による希土類金属間化合物、いわゆる重い電子系化合物の薄膜作製技術を用いて、重い電子系 d 波超伝導体 CeCoIn₅ を含む超格子の作製が可能となった。これを応用し、CeCoIn₅ と 2 種の通常金属 YbCoIn₅ および YbRhIn₅ を交互積層したトリコロール(三色)超格子 CeCoIn₅/YbCoIn₅/YbRhIn₅ を作製した(図 5)。非対称な積層構造により空間反転対称性が破れるため、強相関 2 次元超伝導体に空間反転対称性の破れを人工的に導入することが可能となる。現実の物質では反転対称性の破れの度合いは結晶構造によって決まってしまうため、人工超格子を用いることにより現実物質では実現不可能な超伝導状態の出現が期待される。超伝導特性として上部臨界磁場 H_{c2} を詳細に調べると、スピナー重項/三重項混成効果の制御が可能となることが示されただけでなく、理論的に予言されていた高磁場超伝導相であるヘリカル超伝導相の存在を示唆する H_{c2} の特異な増大を初めて観測した。

また、 d 波超伝導体 CeCoIn₅ と反強磁性体 CeRhIn₅ を交互積層した人工超格子を作製し、界面を通じた超伝導と磁性の相互作用を調べた。圧力を掛けることで反強磁性転移温度 T_N を制御すると、 $T_N \rightarrow 0$ となる圧力で電子対の結合が増強されることが明らかとなった。このことは、界面を通じて反強磁性磁気ゆらぎが注入され、電子対間の引力相互作用が大きくなっていることを示している。本研究成果は、界面を通じた新しい超伝導状態の制御法を提案するものである。

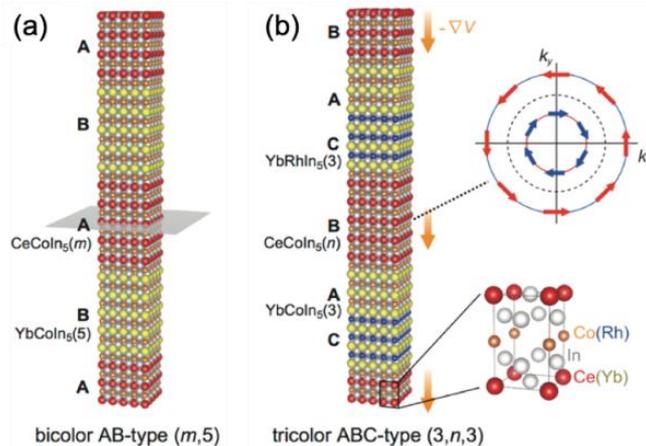


図 5. 重い電子系化合物を用いた (a) 二色超格子、(b) 三色超格子。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 78 件) 全て査読有。

- ① M. Suzuki, Y. Yamaguchi, K. Uchinaga, K. Takahira, C. Quinton, S. Yamamoto, N. Nagami, M. Furukawa, K. Nakayama, H. Yamada, Photochemical layer-by-layer solution process for preparing organic semiconducting thin films having right materials at right places, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 6614.
- ② Y. Wakabayashi, M. Nakamura, K. Sasaki, T. Maeda, Y. Kishi, H. Ishii, N. Kobayashi, S.

- Yanagisawa, Y. Shimo, Y. Kubozono, Surface Structure of Organic Semiconductor [n]phenacene Single Crystals, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 14046.
- ③ K. Kawano, H. Hayashi, S. Yoshimoto, N. Aratani, M. Suzuki, J. Yoshinobu, H. Yamada, Ethynylene-bridged pentacene dimer: two-step synthesis and charge transport property, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14916.
 - ④ T. He, X. Yang, T. Terao, T. Uchiyama, T. Ueno, K. Kobayashi, J. Akimitsu, T. Miyazaki, T. Nishioka, K. Kimura, K. Hayashi, N. Happo, H. Yamaoka, H. Ishii, Yen-Fa Liao, H. Ota, Y. Kubozono, Pressure-induced Superconductivity in $\text{AgxBi}_{2-x}\text{Se}_3$, *Phys. Rev. B* **2018**, *97* 104503.
 - ⑤ Y. Nakagawa, Y. Saito, T. Nojima, K. Inumaru, S. Yamanaka, Y. Kasahara, and Y. Iwasa, Gate-controlled low carrier density superconductors: Toward the two-dimensional BCS-BEC crossover, *Phys. Rev. B* **2018**, *98*, 064512.
 - ⑥ X. Miao, T. Terao, X. Yang, S. Nishiyama, T. Miyazaki, H. Goto, Y. Iwasa, and Y. Kubozono, Preparation of New Superconductors by Metal Doping of Two-Dimensional Layered Materials Using Ethylenediamine, *Phys. Rev. B*, **2017**, *96*, 014502.
 - ⑦ M. Naritsuka, P. F. S. Rosa, Yongkang Luo, Y. Kasahara, Y. Tokiwa, T. Ishii, S. Miyake, T. Terashima, T. Shibauchi, F. Ronning, J. D. Thompson, and Y. Matsuda, Tuning the Pairing Interaction in a *d*-Wave Superconductor by Paramagnons Injected through Interfaces, *Phys. Rev. Lett.* **2018**, *120*, 187002.
 - ⑧ Y. Kasahara, Y. Takeuchi, R. H. Zadik, Y. Takabayashi, R. H. Colman, R. D. McDonald, M. J. Rosseinsky, K. Prassides, and Y. Iwasa, Upper critical field reaches 90 tesla near the Mott transition in fulleride superconductors, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14467.
 - ⑨ K. Takahashi, B. Shan, X. Xu, S. Yang, T. Koganezawa, D. Kuzuhara, N. Aratani, M. Suzuki, Q. Miao, H. Yamada, Engineering Thin Films of a Tetrabenzoporphyrin toward Efficient Charge-Carrier Transport: Selective Formation of a Brickwork Motif, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*, 8211.
 - ⑩ F. Matsui, R. Eguchi, S. Nishiyama, M. Izumi, E. Uesugi, H. Goto, T. Matsushita, K. Sugita, H. Daimon, Y. Hamamoto, I. Hamada, Y. Morikawa, Y. Kubozono, Photoelectron holographic atomic arrangement imaging of cleaved bimetal-intercalated graphite superconductor surface, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 36258.

〔学会発表〕 (計 67 件) 招待講演のみ

- ① Hiroko Yamada, Morphology Control of Polycrystalline Films by Precursor Approach, 9th International Conference on Materials and Advanced Technologies, Suntech Singapore, 2017/6/19.
- ② Yoshihiro Kubozono, Transistor application of phenacene molecules, and superconductivity by carrier doping of 2D layered materials, Innovative Materials Science & Nanotechnology Conference. Valencia, Spain, 2018/7/9.
- ③ Yuichi Kasahara, Majorana fermions and non-abelian topological phase in a Kitaev spin liquid probed by thermal Hall effect, American Physical Society March Meeting 2019, Boston, U.S.A., 2019/3/8.

〔図書〕 (計 3 件)

- ① Physics and Chemistry of Carbon-Based Materials Ed. by Yoshihiro Kubozono, Springer, 2019 年
- ② 久保園芳博、山田容子、機能構造化学入門 3D 活性サイトと物質デザイン、監修 大門寛、佐々木裕次、丸善出版、2016 年、計 186 ページ、pp139-155
- ③

〔その他〕 (計 3 件)

(1) 受賞等

- ① IAAA Medal 2016, 久保園芳博、Advanced Materials Science & Technology、2016/8/24
- ② 日本化学会学術賞、山田容子、日本化学会、2018/3/17
- ③ 第 6 回ヤマト科学賞、笠原裕一、ヤマト科学、2019/4/17

6. 研究組織

研究分担者

研究分担者氏名： 久保園 芳博

ローマ字氏名： KUBOZONO, Yoshihiro

所属研究機関名： 岡山大学

部局名： 異分野基礎研究所

職名： 教授
研究者番号（8桁）： 80221935

研究分担者氏名： 笠原 裕一
ローマ字氏名： KASAHARA, Yuichi

所属研究機関名： 京都大学
部局名： 理学研究科

職名： 准教授
研究者番号（8桁）： 10511941

(A01 試料班 バイオ材料)

課題番号:26105005

研究課題名(和文) バイオロジーにおける 3D 活性サイト科学

研究課題名(英文) 3D Active Site Science in Biology

研究代表者 佐々木 裕次(Sasaki, Yuji) 東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究成果の概要(和文)

本研究は、バイオ材料に対する 2つの方法論、蛍光 X線ホログラフィーと X線 1分子追跡法を発展させることを目的とした。X線 1分子追跡法では、ジスルフィド結合(S-S)を標的にした分子標識法により金ナノ結晶標識を実現し、3次元分子動態計測をマイクロ秒時分割で成功させ、膜タンパク質分子の新規動態計測に成功した。また、無標識による全く新しい動態計測法を提案した。蛍光 X線ホログラフィーでは、ヘモグロビンやミオグロビンを通してタンパク質分子の重元素周囲 3D サイト構造決定に、世界で初めて蛍光 X線ホログラフィーを適応し実測した。最終目標である光合成主要蛋白質群 PSII の基礎データもすべて測定できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

生命科学の分野に日本発の 2つの新しい計測手法を確立させることができた。それらの新計測方法で、今まで得られなかった注目元素の価数評価や 3次元レベルの分子内部動態評価が可能になった。これらを軸に新しいタンパク質科学を発展させていく。

研究成果の概要(英文)

This study aimed to develop two methodologies for biomaterials, fluorescent x-ray holography and x-ray single molecule tracking. In X-ray single molecule tracking method, gold nanocrystal labeling is realized by molecular labeling method targeting disulfide bond (SS), three-dimensional molecular dynamics measurement is succeeded by microsecond time division, and new kinetic measurement of membrane protein molecules succeeded in. We also proposed a completely new dynamic measurements without labeling. In fluorescence X-ray holography, we applied and measured fluorescence X-ray holography for the first time in the world for determining the 3D site around heavy elements of protein molecules through hemoglobin and myoglobin. The basic data of the main target photosynthetic protein group PSII, which is the final goal, could also be measured.

研究分野: 生物物理学

キーワード: 蛍光 X線ホログラフィー X線 1分子追跡法 標識・無標識法

1. 研究開始当初の背景

現代の生命科学は、その主要機能素子であるタンパク質分子の構造自身を基盤情報として飛躍的な進展を遂げている。しかし、利用されている構造解析手法は極めて限られている。現在、巨大バイオ系分子構造を非結晶状態でかつ高分解能で決定する計測手法は存在しない。本研究では、全体構造を決定するのではなく、「3D活性サイト」を注視して構造決定を行う戦略をとる。この発想の大転換で、多くの方法論での可能性が広がる。

2. 研究の目的

本研究では、2つの方法論を中心に、着目するサイトの周辺構造や構造動態情報を Å 精度で決定し、その時分割的構造変化を追跡できる手法の確立を目指す。

3. 研究の方法

本研究では3つの課題を定義して、その解決を主軸に研究を進めることとした。

【課題1】分子標識法を用いた重元素周囲3D サイト構造決定法確立

ジスルフィド結合(S-S)を持つ低分子タンパク質分子において、イオウ S 元素に重金属を特異的に分子標識して重元素位置を3D 構造決定する。

【課題2】マイクロ抗体等低分子における S 元素周囲3D サイト構造決定法確立

水溶液中測定技術を進展させ、無標識系としてイオウ S 元素周囲の「3D 活性サイト」構造決定をマイクロ抗体やナノボディー等の比較的小さい分子系で実現する。

【課題3】PSII 等巨大分子における重元素周囲3D サイト構造決定法確立

巨大分子である Mn クラスター活性中心を持つ光合成主要蛋白質群 PSII を中心試料とし、光励起前後における Mn 周囲3D イメージングを実現し時分割法も確立する。

また、本研究で研究開発する方法論は、2つであり、蛍光X線ホログラフィーとX線1分子追跡法である。【課題1】【課題2】は、X線1分子追跡法関連の開発課題であり、【課題3】は、蛍光X線ホログラフィーに関する課題である。

4. 研究成果

【課題1】【課題2】は、X線1分子追跡法の開発課題であり、【課題3】は蛍光X線ホログラフィーに関する課題である。【課題1】ジスルフィド結合(S-S)を標的にした分子標識法により金ナノ結晶標識を実現し、3次元分子動態計測をマイクロ秒時分割で成功させ、生命科学の最先端分野で注目される膜タンパク質分子の新規動態特性を提案した。【課題2】マイクロ抗体やナノボディー等の小さい分子による標識技術を発展させ、無標識による全く新しい3次元分子動態計測法を提案することができた。今後、この新しい時分割回折X線明滅法の爆発的な利用が期待される。【課題3】ヘモグロビンやミオグロビンを通してタンパク質分子の重元素周囲3D サイト構造決定に、世界で初めて蛍光X線ホログラフィーを適応させ実現した。最終目標である Mn クラスター活性中心を持つ光合成主要蛋白質群 PSII の基礎データもすべて測定できた。3D サイト構造決定の最終段階に来ている。各方法論において、代表的な成果を1つずつ報告する。

蛍光X線ホログラフィーは、原子分解能を持つX線を利用した構造決定法の中で、その散乱波の強度情報だけでなく位相情報をも同時に計測できるユニークな撮像技術である。我々は、世界で初めて、蛍光X線ホログラフィー測定をタンパク質分子に適用するため、装置の改良を行い、世界で初めて血液中の酸素運搬タンパク質であるヘモグロビンの蛍光X線ホログラムの観測に成功した。この測定系を用いて、酸素貯蔵タンパク質であるミオグロビンの蛍光X線ホログラフィー測定を SPring-8 BL39XU 及び Photon Factory BL6C にて複数回を行い、信頼できるデータを今年度は蓄積することにも成功した。一般にタンパク質結晶では単位胞内に異なる配向の複数の分子が存在し、それぞれの活性サイトからの信号が重なって観測されるため、解析には困難を伴うことが多い。この問題を解決する一つの方法として、ヘモグロビンやミオグロビンなどが活性サイトに持つヘム(鉄-ポルフィリン錯体)の分子対称性を利用する解析法を試みた。ヘモグロビン(16サイト)と比べて、結晶中に含まれる異なる配向の分子が少ないミオグロビン(2サイト)においては、原子像再生時にヘムの D4h 対称性を利用することが有効であることが示された。

X線1分子追跡法(Diffracted X-ray Tracking: DXT)は、佐々木らによって1998年に考案され、困難と言われてきた巨大膜たんぱく質分子の1分子動態を実現してきた。DXTは目的のタ

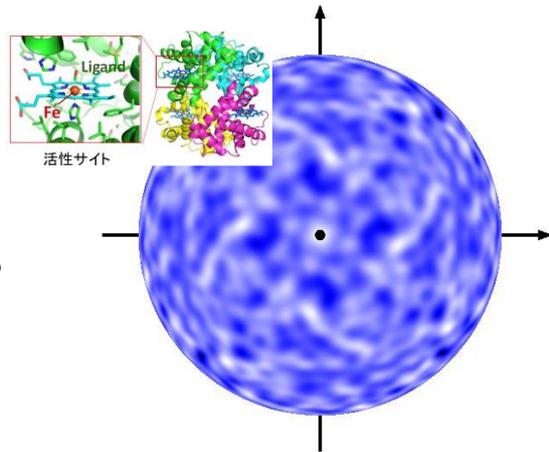


図 世界で初めて計測に成功したタンパク質分子からの蛍光X線ホログラムパターン

ンパク質をナノ結晶で標識し、ナノ結晶からの X 線回折スポット（ラウエ法）の角度変化を観測し、マイクロ秒の高時間分解能でかつナノメートルの高空間分解能で、タンパク質 1 分子の内部運動計測を実現した。しかし、現在まで DXT 法はそれほど普及していない。普及しない 1 つの理由に、白色 X 線を用いた計測であることが挙げられる。

そこで我々は、DXT を改良して多くのユーザーに使われることを目的に、単色 X 線を用いた回折強度の自己相関

を測定することで回折スポットの運動特性評価の可能性を提案し、実験的に確認することに成功した。この単色 X 線を使用した回折 1 分子計測法では、得られる回折スポットのすべての動きを追跡することはできないが、回折 X 線強度の明確な点滅（Blinking X-ray: X 線ブリンクング：図）を検出することができる。

我々は、この X 線ブリンクングから生体内の局所的な環境に依存した単一分子動態を評価した。X 線ブリンクングにおける回折スポットの自己相関は 1 分子の運動速度と高い相関を示し、また時間情報を含まない回折スポットの強度揺らぎからも 1 分子の運動速度を評価できることがわかった。さらに、相互相関解析を行なうことで、回転スポットの運動方向の情報を得ることができると示した。これらの実験は SPring-8 BL40XU 放射光施設での実現だけでなく、実験室 X 線光源（Rigaku FR-D を利用して行われ 100 ミリ秒の時分割性で実測することに成功した。

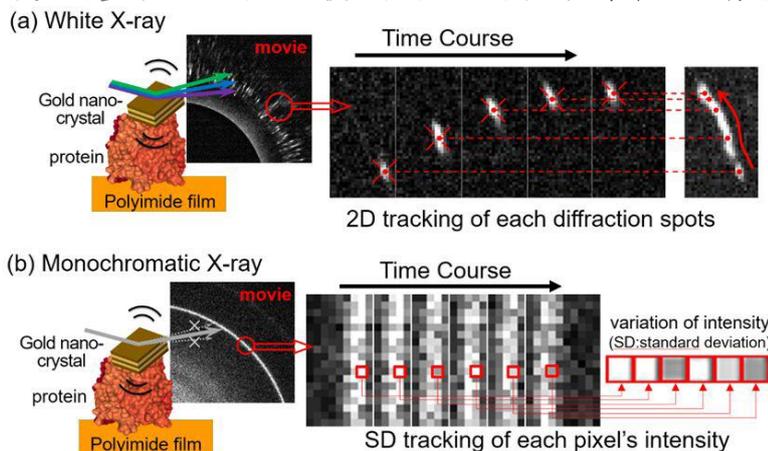


図 世界で初めて実験室 X 線光源で実現した X 線 1 分子動態計測(a)従来の Diffracted X-ray Tracking(DXT) (b)新しい Diffracted X-ray Blinking(DXB)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 15 件)

①A. K. R. Ang, T. Matsushita, Y. Hashimoto, N. Happo, Y. Yamamoto, M. Mizuguchi, A. S.-Tomita, N. Shibayama, Y. C. Sasaki, K. Kimura, M. Taguchi, H. Daimon, and K. Hayashi, Direct imaging of valence-sensitive X-ray fluorescence holograms of Fe_3O_4 , Phys. Stat. Sol. B 1800100 1-8 (2018). 査読あり

②H. Sekiguchi, M. Kuramochi, K. Ikezaki, Y. Okamura, K. Yoshimura, K. Matsubara, Jae-won Chang, N. Ohta, T. Kubo, K. Mio, Y. Suzuki, L. Chavas, Y. C. Sasaki, Diffracted X-ray Blinking Tracks Single Protein Motions, Scientific Reports (Nature Publishing Group), 8,17090 (2018). 査読あり

③Jae-won Chang, M.Nishijima, H.Sekiguchi, K. Ichianagi, M. Kuramochi, Y. Inoue, Y. C. Sasaki, X-ray observations of single bio-supramolecular photochirogenesis, Biophysical Chemistry, 242, 1-5 (2018). 査読あり

④Y. Hosoe, S. Inaba, H. Sekiguchi, Y. C. Sasaki, M. Oda, DNA-binding induced conformational change of c-Myb R2R3 analyzed using diffracted X-ray tracking, Biochem Biophys Res Commun. 503(1), 338-343 (2018). 査読あり

⑤A. Sato-Tomita, H. Sekiguchi, Y. C. Sasaki, Progression of 3D Protein Structure and Dynamics Measurements, J. Physical Society of Japan, 87, 6, 061015 (2018). 査読あり

⑥N. Ogawa, Y. Yamamoto, K. Abe, H. Sekiguchi, Y. C. Sasaki, A. Ishikawa, J. Frydman, M. Yohda, Time-Resolved Measurement of the ATP-Dependent Motion of the Group II Chaperonin by Diffracted Electron Tracking, International J. Molecular Science, 19(4), 950 (2018). 査読あり

⑦N. Ogawa, YY. Yamamoto, K. Abe, H. Sekiguchi, YC. Sasaki, A. Ishikawa, J. Frydman, M. Yohda: Time-Resolved Measurement of the ATP-Dependent Motion of the Group II Chaperonin by Diffracted Electron Tracking, INTERNATIONAL JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCES, 9, 4,950(2018). 査読あり

⑧Y. Matsushita, H. Sekiguchi, JW. Chang, M. Nishijima, K. Ikezaki, D. Hamada, Y. Goto, Y. C. Sasaki, Nanoscale Dynamics of Protein Assembly Networks in Supersaturated Solutions, Scientific Reports (Nature Publishing Group) 7, 13883 1-8, (2017). This paper is Collection 2017 Top 100 in Chemistry in Scientific reports (第 26 位) 査読あり

⑨D. Usui, S. Inaba, H. Sekiguchi, Y. C. Sasaki, T. Tanaka, M. Oda, First observation of metal on-induced structural fluctuations of α -helical peptides by using diffracted X-ray tracking, Biophysical Chemistry, 228, 81 (2017). 査読あり

⑩Y. Yamamoto, Y. Uno, E. Esha, K. Ikegami, N. Ishii, N. Dohmae, H. Sekiguchi, Y. C. Sasaki, M. Yohda, Asymmetry in the function and dynamics of the cytosolic group II chaperonin CCT/TRiC, PLoS One 2, e0176054 (2017). 査読あり

⑪A. S.-Tomita, N. Shibayama, N. Happo, K. Kimura, T. Okabe, T. Matsushita, S.-Y. Park, Y. C. Sasaki, and K. Hayashi, Development of an X-ray fluorescence holographic measurement systems for protein crystal, Rev. Sci. Instrum. 87, 063707 (2016). 査読あり

⑫Y. Sato, Y. Tanaka, S. Inaba, H. Sekiguchi, T. Maruno, Y. C. Sasaki, H. Fukada, Y. Kobayashi, T. Azuma, M. Oda; Structural dynamics of a single-chain Fv antibody against (4-hydroxy-3-nitrophenyl) acetyl, International J. Biological Macro Molecules, 91,151-157(2016). 査読あり

⑬Y. Matsushita, H. Sekiguchi, K. Ichianagi, N. Ohta, K. Ikezaki, Y. Goto, Y. C. Sasaki, Time-resolved X-ray Tracking of Expansion and Compression Dynamics in Supersaturating Ion-Networks, Scientific Reports (Nature Publishing Group) 5, 17647, 1-8, (2015). 査読あり

⑭Haruo Kozono, Yufuku Matsushita, Naoki Ogawa, Yuko Kozono, Toshihiro Miyabe, Hiroshi Sekiguchi, Kouhei Ichianagi, Noriaki Okimoto Makoto Taiji, Osami Kanagawa, Y.C. Sasaki, "Single Molecular Motions of MHC Class II Rely on Bound Peptides", Biophysical Journal, 108 (2), 350-359 (2015). 査読あり

⑮H. Sekiguchi, Y. Suzuki, Y. Nishino, S. Kobayashi, Y. Shimoyama, W. Cai, K. Nagata, M. Okada, K. Ichianagi, N. Ohta, N. Yagi, A. Miyazawa, T. Kubo, Y. C. Sasaki, Real Time Ligand-Induced Motion Mappings of AChBP and nAChR using X-ray Single Molecule Tracking, Scientific Reports (Nature Publishing Group) 4, 6384,1-9 (2014). 査読あり

〔学会発表〕 (計 件)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年 :

国内外の別：
〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：柴山 修哉

ローマ字氏名：(SHIBAYAMA, Naoya)

所属研究機関名：自治医科大学

部局名：医学部

職名：教授

研究者番号（8桁）：20196439

研究分担者氏名：関口 博史

ローマ字氏名：(SEKIGUCH, Hiroshi)

所属研究機関名：公益財団法人高輝度光科学研究センター

部局名：利用研究促進部門

職名：主幹研究員

研究者番号（8桁）：00401563

研究分担者氏名：宮澤 淳夫

ローマ字氏名：(MIYAZAWA, Atsuo)

所属研究機関名：兵庫県立大学

部局名：生命理学研究科

職名：教授

研究者番号（8桁）：60247252

研究分担者氏名：佐藤-富田文菜

ローマ字氏名：(SATO-TOMITA, Ayana)

所属研究機関名：自治医科大学

部局名：医学部

職名：講師

研究者番号（8桁）：50717709

研究分担者氏名：久保 泰

ローマ字氏名：(KUBO, Tai)

所属研究機関名：国立研究開発法人産業技術総合研究所

部局名：生命工学領域創薬分子プロファイリング研究センター

職名：副研究センター長

研究者番号（8桁）：10178030

(2)研究協力者

なし。

(A02 手法班 蛍光 X 線ホログラフィー)

課題番号:26105006

研究課題名(和文) 蛍光 X 線・中性子線ホログラフィーによるドーパ原子3D イメージング

研究課題名(英文) 3D imaging of dopants by X-ray fluorescence and neutron holography

研究代表者 林 好一(HAYASHI, Koichi) 名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究成果の概要(和文)

以下の4項目について重点的に研究を推進し、結果を得た。【課題1】多波長中性子ホログラフィーの開発に世界で初めて成功し、希土類やボロンなどのドーパント周辺の局所構造イメージングに成功した。【課題2】新しい円筒状グラフアイト分光器を導入し、超伝導材料におけるカルシウムやカリウムなどのホログラム測定に成功した。【課題3】放射線損傷を極力抑え、ヘモグロビンやミオグロビンのホログラムを測定することが可能となった。

【課題4】X線吸収端におけるしきい励起を利用して、Y₂O₃/YO 薄膜や YbInCu₄ の価数選択ホログラムを分別して測定することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

蓄電池や燃料電池等のエネルギー関連の材料は、リチウムや水素などの軽元素を利用したものが多く、軽元素に対応した蛍光 X 線ホログラフィーや中性子線ホログラフィーは、従来、困難としてきた、これら軽元素の局所構造を3Dで示すことができるために、材料科学におけるインパクトは非常に大きい。また、これまでに全く対象とされてこなかったバイオ物質に対して蛍光 X 線ホログラフィーが適用できることを示せたため、生物物理学分野への原子イメージングの展開が今後期待される。

研究成果の概要(英文)

We proposed four goals, such as (1): development of neutron holography, (2):light-element imaging, (3): active-site imaging in protein, and (4): sit-selective imaging.Regarding (1), multiple-wavelength neutron holography was successfully demonstrated with the sample of Eu-doped CaF₂ single crystal. Moreover, it was applied to the local structure characterization of B-doped materials. Regarding (2), a new apparatus of X-ray fluorescence holography equipped with a small cylindrical graphite analyzer was constructed and it was applied to the imaging of local structures around Ca and K in superconductors. Regarding (3), by introducing liq. N₂ flowing system and kai stage, we could establish the method of hologram measurement of proteins under low radiation damage. Then, holograms of hemoglobin and myoglobin proteins were measured to image heme structures around Fe. Regarding (4), using resonant excitation at absorption edges, valence-selective hologram measurements.

研究分野: 理工学

キーワード: 蛍光 X 線ホログラフィー 中性子ホログラフィー 局所構造 三次元原子像
たんぱく質 価数選択解析

1. 研究開始当初の背景

蛍光 X 線ホログラフィーは、結晶中の不純物や混晶系など通常の回折実験が苦手とする個々の元素まわりの原子配列観測が可能な手段として、申請者のグループによって大きな進展を見せている。その特長は、蛍光 X 線を出す特定の元素のまわりの局所原子配列を、3 次元的イメージとして 20 近接原子程度の遠方まで正確に得られることである。このため、近年注目されている様々な物質の機能発現の源である「活性サイト」の構造的特徴を浮き彫りにするのに最適な構造決定手法である。一方、カルシウム以下の軽元素の可視化は不得手である。しかし、社会の継続的発展に必要なリチウムイオン蓄電池、水素貯蔵物質などの環境材料、生体の機能発現に軽元素の役割は重要であり、技術的困難を克服して軽元素を対象としたホログラフィー研究を進展させる重要な時期にきていた。一方、中性子は、X 線と異なり軽元素に高い感度を持つだけでなく、ボロンなどの軽元素に捕獲され γ 線を放出する特色がある。この γ 線は蛍光 X 線ホログラフィーでの蛍光 X 線の役割を果たすため、中性子によりこれら軽元素の周辺像を可視化できる。但し、中性子ホログラフィーは、その線源の弱さから、単波長記録しかできない状況であった。このため、白色中性子を用いた多波長記録を行うための技術革新が望まれていた。

2. 研究の目的

上記に掲げた問題点を克服するために、具体的に、以下に示すような【課題 1】～【課題 3】を申請時に設定した。また、中間評価の書類作成時に【課題 4】を新たに設定した。

【課題 1】中性子による軽元素選択 3D 原子イメージング技術の確立

パルス中性子源 J-PARC でホログラフィー計測技術を確立し、ボロン等の活性サイト周辺の 3D 原子像を再生する。

【課題 2】軟蛍光 X 線ホログラフィー装置の開発

カルシウムやカリウムなどの軽元素を測定する蛍光 X 線ホログラフィーシステムを構築する。また、先端材料に本システムを応用する。

【課題 3】タンパク質中の 3D 活性サイトの観測

複雑な原子構造を持ち、かつ、放射線損傷に弱いタンパク質結晶の測定技術を確立し、ヘモグロビンや光合成に寄与するタンパク質である光化学系 PSII へ応用する。

【課題 4】サイト選択ホログラフィー技術の開発

サイト選択蛍光 X 線ホログラフィーの技術確立を行い、価数の異なる元素がドーブされている材料へ応用する。

3. 研究の方法

【課題 1～4】について、研究の方法を記載する。

【課題 1】J-PARC における白色パルス中性子を用いて Time of Flight (TOF) 技術でホログラムを測定することで、100 枚以上の異なる波長のホログラムを 1 度に測定する技術を確立する。実証実験では、Eu ドープ CaF_2 単結晶を用い、その後は、B をドーブした Si や SiC などの試料へ展開していく。

【課題 2】焦点距離の短い、軟蛍光 X 線の空気吸収を抑えられる新型円筒グラフィト分光結晶を構築し、超伝導試料に含まれる K や Ca の測定に応用する。また、蛍光 X 線ホログラフィーシステムも一新し、測定時間短縮化や微小試料への適用を目指す。

【課題 3】放射線損傷を抑えられるタンパク質結晶測定用のゴニオメーターを構築し、ヘモグロビンや光化学系 PSII に含まれる金属元素周辺の活性サイト測定へ応用する。

【課題 4】価数の違いによる X 線の吸収端の違いを利用し、価数選択ホログラフィーの実験を行う。ここでは特に、 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YO}$ 薄膜試料の測定に応用する。

4. 研究成果

【課題 1～4】について、研究成果を紹介する。

【課題1】 蛍光 X 線ホログラフイーの経験から多波長記録が、高精度な原子像再生に有効であることが分かっている。そこで、パルス中性子による TOF 技術を使って、一度のスキャンで多波長記録できるシステムの構築を行った。このシステムのデモンストレーションとして用いた試料は、1%の Eu をドーピングした CaF_2 であり、Eu は中性子捕獲によって高強度の γ 線を放出する。実験は、J-PARC のビームライン BL10 を用いた。Fig.1(a) は、Eu からの γ 線強度の TOF スペクトルである。このスペクトルを、各々の入射・回転角において測定することによって多波長ホログラムを記録することができる。Fig.1(b) は 34 枚のホログラムを動径方向に重ね合わせることで得られたボリュームホログラムである。このボリュームホログラムを三次元フーリエ変換 (Barton Algorithm) することにより、鮮明な原子像を得ることができる。Fig.1(c) 及び (d) は、それぞれ、実験及び計算によって得られたホログラムから再生した原子像である。ここで計算ホログラムに用いた原子配列モデルは、本来の CaF_2 構造の Ca を Eu と置換しただけのものである。従って、特段の格子歪みなどは与えていない。二つの原子像を見比べた場合、近接の Ca の原子像に大きな違いがある。Fig.1(c) の Ca 像は明らかに二つに分裂しており、周辺の Ca 副格子が歪んでいることが分かる。この発見は XAFS の結果によってもサポートされている。

最近の成果として、東北大宮崎 Gr との連携研究で、熱電材料である B ドープ Mg_2Si で B 周りの原子構造の可視化に成功した。 Mg_2Si は安価、安全、軽量というメリットをもつ熱電材料で、その n 型半導体としての性能向上のため B をドーピングする。B が Mg_2Si のどのサイトにはいるかでキャリアが変わることから、B 位置の制御が重要である。0.75%B ドープ Mg_2Si に対し実験を行った。Fig.2 は得られた B 周りの原子像で、明瞭な原子像が得られた。この結果、B が Mg 位置に入ったモデルのみが実験結果をよく説明することがわかった。したがって、B は Mg 位置を占めていると考えられる。これは第 1 原理計算の予想とは反するが、B が Mg 位置にはいると n 型となる事とは整合している。今後、第 1 原理計算との比較から、性能向上の議論を進められると期待している。

【課題2】 Fig.3 は、本領域で製作した新型蛍光 X 線ホログラフイー装置の写真である。大きな特徴としては、従来、最短測定時間が 3 時間程度であったものが 1 時間へと短縮されたことが挙げられる。また、 ϕ 軸の回転ステージの走査スピードが三倍になったことに加え、ディスクリミネーターやスケーラーの信号処理が 1GHz と従来の三倍程度のもので選定している。さらに、試料まわりには小型の自動 xyz ステージを組み込んであり、試料位置を微調整することが可能である。このため従来不可能だった 100 μm 程度の微小試料の測定も可能である。

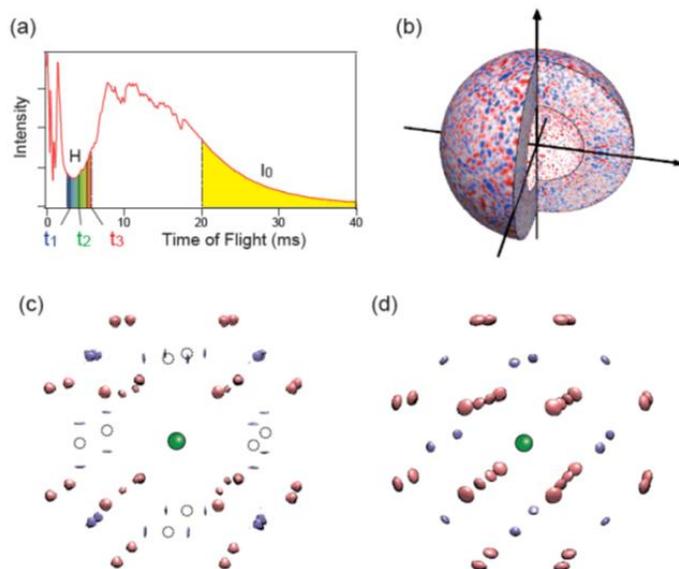


Fig.1 Eu ドープ CaF_2 からのホログラムと原子像。(a): γ 線強度の TOF スペクトル。(b): ホログラム。(c): 実験ホログラムからの原子像。(d): 計算ホログラムからの原子像。

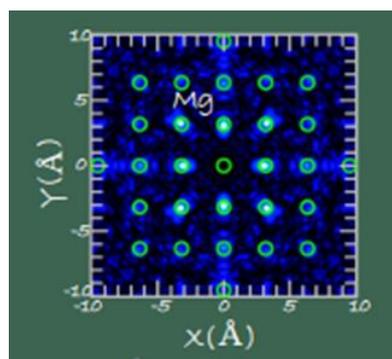


Fig.2 B ドープ Mg_2Si における B 周りの原子像。丸は、B が Mg 位置に入ったモデルでの予想原子位置。

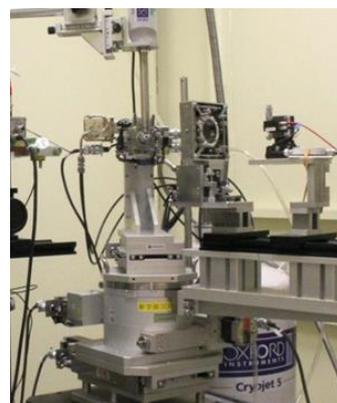


Fig.3 蛍光 X 線ホログラフイー装置。

本装置を用いて、超伝導物質である $\text{Ca}_x\text{K}_{1-x}\text{C}_y$ の蛍光 X 線ホログラムの測定を行った。同試料の光電子ホログラフィーの測定は高真空下で行われるため問題にはならなかったが、大気暴露によって試料酸化が進行する。このため、グローブボックス内でカプトン膜による試料のシールを行い、Ca 及び K の蛍光 X 線ホログラムの測定を行った。Fig.4(a)に、X線回折から得られる KC_8 と CaC_6 の結晶構造を示す。Fig.4(b)に Ca-K α XFH より再生した中心元素 Ca を含む(001)面の原子像を示す。図中には CaC_6 構造で予想される位置を○で示した。比較的強いアーティファクトも観測されるが近接原子は一致しており、Ca 周辺の構造は CaC_6 構造を形成していることが判明した。Fig.4(c)に、K-K α XFH より再生した中心元素 K を含む(001)面の原子像を示す。 KC_8 構造の場合に予想される位置を○で示している。第1近接の K 原子はほとんど観測されないが、それより遠方には丸内に原子像が見られ、K 周辺の構造

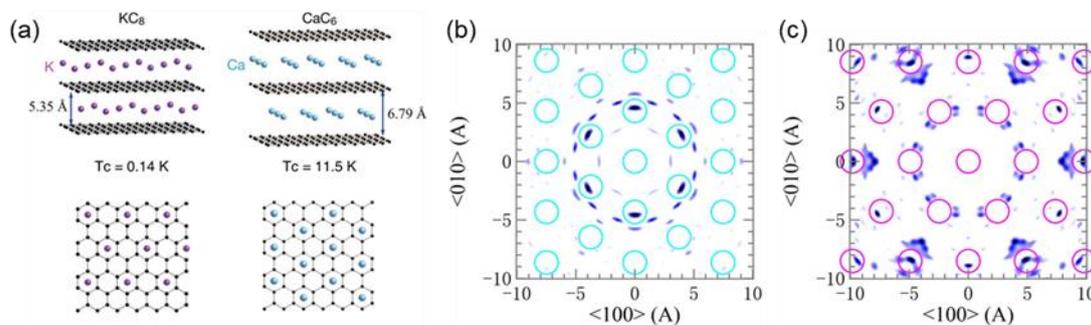


Fig.4 (a) : KC_8 と CaC_6 の結晶構造。(b) : Ca-K α XFH の再生像。CaC₆ における Ca 元素の位置を○で示した。(c) : Ca-K α XFH の再生像。KC₈ における K 元素の位置を○で示した。

は KC_8 構造となっていると考えられる。この結果は光電子ホログラフィーの結果と一致する。Ca は K とランダムに置換しているのではなく、ある程度偏って存在していることが予想される。

【課題3】 生体物質の機能の発現には、金属元素が重要な役割を果たしている。例えば、血液中のヘモグロビンでは、鉄原子が全身への酸素の運搬を担っている。我々は、このヘモグロビンに蛍光 X 線ホログラフィーを適用するにあたり、試料冷却システムの設置や専用試料ホルダーの作製、 χ ステージの導入等、いくつかの装置的な工夫を施した。その結果、放射線損傷を抑え安定してホログラムを測定できるようになった。一方、ヘモグロビンにおけるヘムの構造に α 型と β 型があることや、それぞれユニットセルに 8 個の異なるサイトが存在することから、鮮明にヘムを再生するためには特殊なアルゴリズムを開発する必要との結論に至っている。従って、ユニットセル内にヘムが 2 つしか存在しないミオグロビンに着目し測定を行った。ミオグロビンは、筋肉中で酸素貯蔵を担うタンパク質である。Fig.5 に、測定されたホログラムから再生したヘムの原子像を示す。ここでは、ヘム面の 4 回対称性を利用しているが、比較的良好にヘムの構造が再現されている。次に、蛍光 X 線ホログラフィーのノーマルモードを用いて、二次元検出器による光化学系 II(PSII)のホログラム測定も推し進めてきた。特に、ここでは CaMn_4 クラスタにおける Mn^{3+} 及び Mn^{4+} の配置を決定する必要があるために、Mn の K 吸収端におけるしきい励起を利用した価数選択ホログラムの測定を試みた。測定試料は、S1 及び S2 状態の PSII である

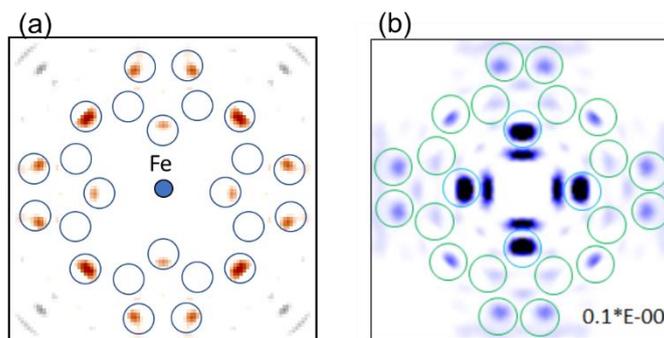


Fig.5 ミオグロビンにおけるヘムの原子像。(a):実験データ。(b):理論データ。

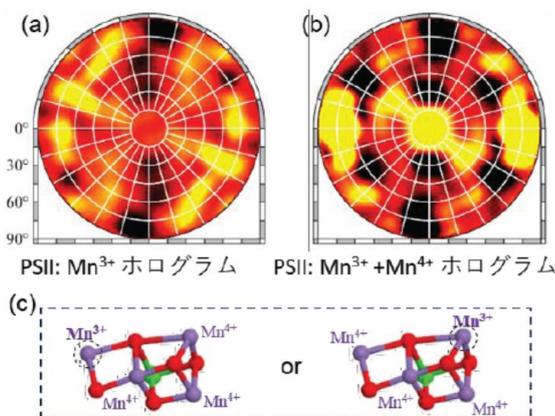


Fig.6 (a): S2 状態の CaMn_4 クラスタからの Mn^{3+} ホログラム。(b): 全 Mn からのホログラム。(c): 考えられる CaMn_4 クラスタの価数配置。

Fig.6 (a): S2 状態の CaMn_4 クラスタからの Mn^{3+} ホログラム。(b): 全 Mn からのホログラム。(c): 考えられる CaMn_4 クラスタの価数配置。

が、この状態は放射光に対して極めて不安定であるため、10 秒以内に照射位置を移動させるためのシステムも構築した。Fig.6 に示すように、価数の違いによる異なるホログラムパターンを観測することに成功した。

【課題4】 固相イットリウム酸化物は Y_2O_3 が最安定相で強固な絶縁性を示す。一方、単酸化物である YO の合成についての報告は皆無であった。福村 Gr による、パルスレーザー体積法を用い、固相 YO のエピタキシャル膜の合成に初めて成功した。YO 薄膜は Y_2O_3 と異なり高い電気伝導性を示す。YO 薄膜の構造は XRD によって岩塩構造であることが示唆されているが、決定打とはなっていなかった。また、YO 薄膜の表層には安定相である Y_2O_3 が必ず存在し、TEM の薄片試料作製時においても容易にそれが形成され、YO 相自体のキャラクタリゼーションを困難にしていた。我々は YO 薄膜と標準試料 Y_2O_3 薄膜の XANES を測定し、Fig.7(a)に示すように、確かに YO 薄膜特有の化学シフトがあることを確認した。また、この化学シフトを利用して、YO 相のみに起因するホログラムの測定を行った。Fig.7(b)にその結果を示すが、これは入射 X 線エネルギー17.071 keV で測定したホログラムから再生した原子像である。アーティファクトも少なく、確かに fcc 位置に Y と思われる原子像が強く再生されている。また、Fig.7(c)は、17.071 keV 及び 17.084 keV の差分ホログラムから再生した原子像であり、 Y^{3+} 周辺の原子像を表現している。岩塩構造の YO に比べ Y_2O_3 は複雑な結晶構造を有しているため、原子像も複雑なものとなっているが、標準試料である Y_2O_3 薄膜のホログラムの結果と良い一致を示した。

$YbInCu_4$ は、温度変化により Yb^{3+} と Yb^{2+} の割合が変化する価数揺動物質として知られる。 Yb および In はいずれも面心立方晶形の副格子を構成し、 Cu はそのすき間を埋めている。

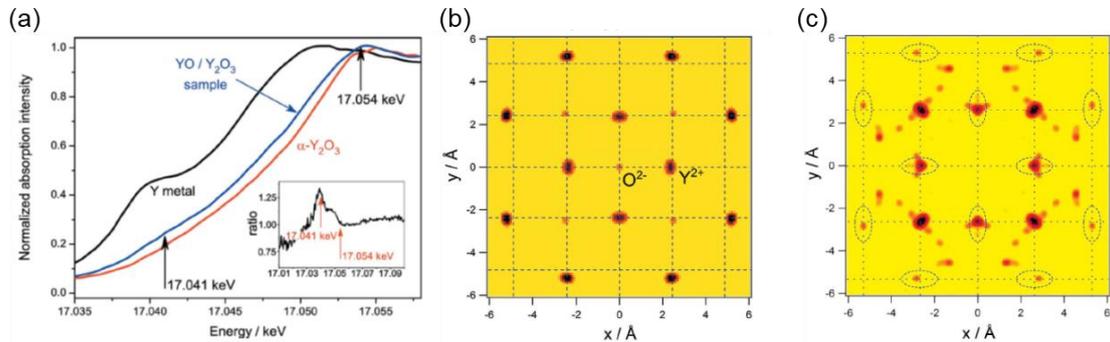


Fig.7 イットリウム単酸化物薄膜の吸収端を利用したホログラム測定。(a):XANES スペクトル。(b): 17.071 keV の X 線で測定したホログラムより再生した(002)面の原子像。(c): 17.084 keV 及び 17.071 keV で測定したホログラムの差分より得た Y^{3+} 周辺の原子像。

Yb の価数は温度を変化させることにより、 Yb^{3+} と Yb^{2+} の割合が変化する。価数変化の様子は、Fig.8(a)の XANES スペクトルにも Yb^{2+} を示すプレピークの大きな温度変化としても現れる。黒色は室温、赤色は 7 K における結果を示し、8941 eV 付近に見られる肩の部分が Yb^{2+} による構造を示す。この肩の大きさから Yb^{2+} の割合を概算でき、35% くらいの値を示す。XFH 実験は、入射 X 線エネルギーを、 Yb^{2+} を励起させる 8.941 keV と Yb^{3+} と Yb^{2+} の両方を励起させる 8.949 keV に設定して行った。Fig.8(b)及び(c)は、L1 正則化のスパース・モデリングを用いた解析の結果を示す。(b)においては、中心原子に対して隣接原子のイメージは、動径および角度の両方向に大きく広がっており、十字の形状をしている。それに対して、(c)では理想的な原子位置にほぼ正確に球形のイメージを観測できた。 Yb^{2+} 原子は Yb^{3+} と比較して原子サイズがかなり小さいため、 Yb^{2+} 原子のまわりに大きな自由体積が生じると考えられる。このとき、 Yb^{2+} 中心原子は格子点には存在せず、常に近接原子の方向にシフトしているとすれば、 Yb^{2+} 中心原子から見た近接原子は、Fig.8(b)に示すように十字形になると考えられる。

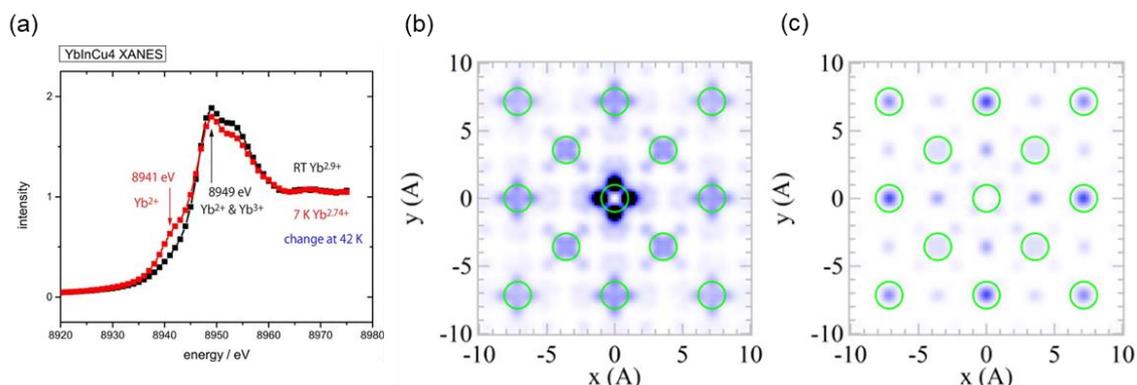


Fig. 8 YbInCu₄のYb L3吸収端を用いた価数選択ホログラム測定。(a):XANES スペクトル。(b):8.941 keVのX線で測定したホログラムより再生した原子像。(c):8.949 keVで測定したホログラムによる原子像。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 55 件)

- ① T. Nishioka, et al., “In-plane positional correlations among dopants in 10H type long period stacking ordered Mg₇₅Zn₁₀Y₁₅ alloy studied by X-ray fluorescence holography”, *Materialia* 3 256-259 (2018).
- ② T. He, et al., “Pressure-induced superconductivity in Ag_xBi_{2-x}Se₃”, *Phys. Rev. B* 97, 104503 (2018).
- ③ S. Hosokawa, et al., “Impurity position and lattice distortion in a Mn-doped Bi₂Te₃ topological insulator investigated by x-ray fluorescence holography and x-ray absorption fine structure”, *Phys. Rev. B* 96, 214207 (2017).
- ④ J. R. Stellhorn, et al., “A valence-selective X-ray fluorescence holography study of an yttrium oxide thin film”, *J. Appl. Cryst.* 50, 1583 (2017).
- ⑤ K. Hayashi, et al., “Multiple-wavelength neutron holography with pulsed neutrons”, *Sci. Adv.* 3, 1700294 (2017).

[学会発表] (計 80 件)

- ① K. Hayashi, “Element-selective structural analyses of disordered system by X-ray fluorescence holography”, International Symposium on Advanced Materials Having Multi-Degrees-of-Freedom 2018 (Kumamoto University, Kumamoto) Nov. 2018. (Invited talk)
- ② K. Hayashi, “Element-selective structural analyses of disordered system by X-ray fluorescence holography”, International Symposium on Advanced Materials Having Multi-Degrees-of-Freedom 2018 (Kumamoto University, Kumamoto) Nov. 2018. (Invited talk)
- ③ K. Hayashi, “Element-selective structural analyses of disordered system by X-ray fluorescence holography”, International Symposium on Advanced Materials Having Multi-Degrees-of-Freedom 2018 (Kumamoto University, Kumamoto) Nov. 2018. (Invited talk)
- ④ 細川伸也, 「スパースモデリングを用いたトポロジカル絶縁体 Bi₂Te₃ にドーパされた Mn の局所構造解析」、日本結晶学会 2018 年度年会 (東京工業大学 岡山キャンパス) 2018 年 11 月 10-11 日 (招待講演)
- ⑤ 林好一, 「蛍光 X 線ホログラフィーによる電子材料ドーパントの構造評価」、第 37 回電子材料シンポジウム (ホテル&リゾート長浜、滋賀県長浜市) 2018 年 10 月(招待講演)

[図書] (計 3 件)

- ① 林好一(分担執筆), 「新版 X 線反射率入門」 (講談社、桜井健次 編著、2018 年 6 月 29 日)、7.5.1-7.5.6 項、8.3 節、p.132 コラム
- ② 林好一(分担執筆), 「機能構造科学入門-3D 活性サイトと物質デザイン-」 (丸善出版、大門 寛、佐々木裕次 監修、2016 年 7 月 30 日)、第二章

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等 : <http://www.3d-activesite.jp/>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：細川伸也

ローマ字氏名：Shinya Hosokawa

所属研究機関名：熊本大学

部局名：大学院先端科学研究部

職名：教授

研究者番号（8桁）：30183601

研究分担者氏名：大山研司

ローマ字氏名：Kenji Ohoyama

所属研究機関名：茨城大学

部局名：大学院理工学研究科

職名：教授

研究者番号（8桁）：60241569

(2)研究協力者

研究協力者氏名：木村耕司

ローマ字氏名：Koji Kimura

(A02 手法班 光電子ホログラフィー)

課題番号:26105007

研究課題名(和文)顕微光電子ホログラフィーによる活性サイトの時間分解3D原子イメージング

研究課題名(英文)Time-Resolved Atomic Imaging of 3D Active Site by Micro-Photoelectron Holography

研究代表者 木下 豊彦(KINOSHITA, Toyohiko) 公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・主席研究員

研究成果の概要(和文)

半導体、超伝導物質などのドーパント、触媒反応の活性サイトなど、表面、界面近傍での「3D活性サイト」研究を進めるため、光電子ホログラフィーによる、3D原子配置の決定と、光電子・X線吸収分光による原子レベルでの電子状態の知見を得る目的で、以下の3つの課題を研究目標に掲げ、研究を進めた。

【課題1】エネルギー分解能向上による活性サイトの化学状態選別解析

【課題2】マイクロビームによる微小領域活性サイトのピンポイント研究

【課題3】外場に対して応答する活性サイトのダイナミクス研究

SPring-8の2本の軟X線ビームライン、BL07LSUとBL25SUを主な拠点とし、大学における実験室光源を利用した予備実験、あいちSRやフォトンファクトリー(PF)、ニュースバルなどを利用した予備実験を行い、成果が見込めるサンプルをSPring-8で測定する流れを作った。以上の測定環境を整えるための装置開発なども行い、3つの課題に関して所期の目的を達成した。スイス放射光での研究成果も出た。海外拠点としてSweden MAX IVとの連携も進めている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

【課題1】の成果として、半導体中の不純物ドーパントサイトの局所構造決定に成功したことがあげられる。(応用班筒井G、公募班横谷G、理論班森川&松下Gとの協同研究。)活性に働く不純物を大量にドーブしたいという要求は材料開発では必須であるが、濃度が高くなるほど不活性な物が多くなる。実際に活性と不活性でどのように構造が違うのかを明らかにする手段はなかったが、本研究でその方策が明らかとなった。今後の発展が期待される。また、【課題2、3】を実現するための装置開発、環境整備も、SPring-8の他のビームラインへのノウハウの共有や今後の国際協力につながっていく物となった。

研究成果の概要(英文)

The purpose on this research is to perform photoelectron holography measurements for a variety of materials, in which impurity sites of dopants, active sites of catalysis, and local structures of interfaces fulfil their important functions. Most of the studies are undergoing at the two soft-x-ray beamlines BL07LSU & 25SU at SPring-8 and some parts are in Swiss Light Source. We consider that the off-line measurements without using synchrotron radiation are also very important to get good quality of the data before starting the online measurements at the above beamlines. Aichi SR, Photon Factory and NEW SUBARU are used as well. In this project, we have realized the followings.

1. Distinguished imaging of active sites depending on chemical bonding conditions by using high-energy resolution apparatus.
2. Pinpoint analysis by using micron-size beam.
3. Time-resolved dynamical analysis under applying outer field.

The successful examples are investigation of As doped Si collaborating with Tsutsui group and P-doped Diamond collaborating with Yokoya group.

In order to obtain above results, we have constructed several apparatus such as new photoelectron analyzer systems using several beamlines at SPring-8. At BL25SU, we have achieved $\sim 5\mu\text{m}$ beam size. For the time-resolved measurements, we have finished to set experimental apparatuses, such as pump laser branch lines, soft-x-ray choppers and so on.

研究分野:理工系

キーワード:光電子ホログラフィー / 顕微 / 電子状態 / 時間分解 / 局所構造 / イメージング / ドーパント / サンプル移送 / 放射光 / 時間分解測定 / サイト選択 / 構造 / 表面処理 / マイクロビーム / 高分解能 / 時間分解計測

1. 研究開始当初の背景

表面・界面の様々な電子物性・機能・化学反応特性は、表面や界面の数原子層に存在する特異な活性サイトの3次元的な原子構造に起因する。このサイトは、これまで標準的な手法であった電子線、X線回折でその特定をすることはほとんど不可能であった。例えば、触媒サイト、ドーパントは、ある特定サイトでその機能を発揮しているものの、並進対称構造を持たないので、通常の回折手法では、その特定は難しい。活性に働く不純物を大量にドーブしたいという要求は材料開発では必須であるが、濃度が高くなるほど不活性な物が多くなる。実際に活性と不活性でどのように構造が違うのかを明らかにする手段はなく、今後の応用のため、その測定手法の確立が求められていた。

2. 研究の目的

本研究班では「内殻光電子ホログラフィー分光法」をこの特定に応用する。結晶の周りの原子と、この「3D活性サイト」との位置関係を決定し、しかも同時に光電子分光による電子状態の観測により、なぜ、その「3D活性サイト」が機能を発揮するのか、より効率的な機能の発揮のためにはどうすればよいのかを研究することができる。「内殻光電子ホログラフィー分光法」では、特定の活性原子、あるいはその周りの原子を、光電子のエネルギーで区別し、その回折パターンの解析から、活性サイトの特定が可能になる。特に表面や界面に敏感な手法であり、触媒反応サイトや界面の特定の活性サイト、表面からごく浅い位置にあるドーパントサイトなどの研究に威力を発揮する。

以下の3つの課題を研究目標に掲げ、研究を進めた。

【課題1】 エネルギー分解能向上による活性サイトの化学状態選別解析

【課題2】 マイクロビームによる微小領域活性サイトのピンポイント研究

【課題3】 外場に対して応答する活性サイトのダイナミクス研究

3. 研究の方法

【課題1】

放射光を利用した光電子ホログラフィーによって、物質内における、ドーパント、表面界面構造などの局所構造の解明を行う。領域内の試料班、応用班など（公募班やその他の協力研究者を含む）からサンプルのうけ、提供を光電子やオージェ電子のエネルギーを分析し、その角度分布を測定することで、ホログラフィーパターンを得る。得られた像を理論班の像再生グループと共同で解析し、さらには理論計算の支援も得ながら知見を試料班、応用班と共有することで新たな物質開発へつなげたり、学理構築を行ったりする流れを作った。

研究は主に、大型放射光施設 SPring-8 内の複数のビームラインで行われたほか、スイスの Swiss Light Source も利用した。放射光施設で確保できるビームタイムは限られている。領域内外の研究者との協同研究をより効率的に進めるため、ビームタイムの確保の努力の他、いくつかの工夫を行った。まず、実験実施前に、協同研究者との綿密な打ち合わせ、さらには大学や研究所での通常光源、あるいはあいち放射光、フォトンファクトリー、ニュースバルなど構内の他の放射光ビームラインでの光電子分光測定を予備実験として行うことで、効率化を図った。測定の主力として利用したのは軟 X 線ビームライン BL25SU に備え付けられている、光電子の2次元放出パターンを測定するのに適した DIANA(Display type Imaging ANalyzer)である。長年にわたって利用されてきたが、本領域研究でも主要な装置として利用した。本領域の期間中、嫌気性のある様々な物質に対する測定を可能とするため、装置にグローブボックスを備え付け、不活性ガスを充満させた中で試料を開封し、排気後装置に導入するシステムを構築した。実際、試料班の久保園グループ、触媒班の試料などの利用で大きく測定範囲が広がった。また、各研究室で作成した試料を真空を破らずに、超高真空チャンバー(UHV スーツケース)内に格納し、それを SPring-8 の装置に接続するシステムも構築した。(図1)。公募班の三木グループがニュースバル BL25SU との間での利用を始めた。

DIANA で数多くの成果は上がったが、ドーパントの活性、不活性サイトを区別した研究を進めるに当たっては、同一元素のわずかな内殻スペクトルのエネルギーシフトを利用した



図1 DIANA に接続した UHV スーツケース。

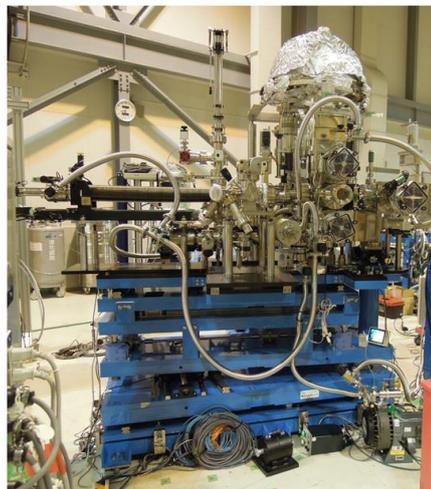


図2 BL25SU で整備された DA30 アナライザーを利用した光電子ホログラフィーセットアップ。

高エネルギー分解能測定が必要であり、そのための分解能が不足している。そこで、BL25SUでは、SCIENTA-OMICRON社製のDA30アナライザーを導入し(図2)、それを光電子ホログラフィー測定に応用した。このアナライザーは角度分解高分解能光電子測定が可能である。入射レンズにディフレクターがついており、そこに与える電圧を操作することで、試料を動かすことなく ± 15 度の範囲での角度分布測定が可能である。試料回転や対称操作の併用で光電子ホログラムを得ることができる。この装置の導入で課題1の達成が可能となった。

【課題2】

DA30に関しては、あらたに集光ミラーと組み合わせたシステムを整備した。課題1の目標達成とあわせ、いくつかの光電子ホログラフィー測定用のアナライザーも開発した。

【課題3】

本課題実現のための時間分解によるダイナミクス測定に関する装置整備も行った。

4. 研究成果

【課題1】

上記研究手法で説明したいくつかの装置、セットアップの開発が軌道に乗り、その利用を開始するとともに成果発表も行った。その中でもDA30を用いたSi中のAsのサイトを研究した成果(応用班筒井G,理論班松下、森川Gとの共同研究。)は特筆すべき物である。本研究では、Asドーパントの3つの異なる化学状態を分離した光電子ホログラム測定に成功して実空間像の再生に至っており、この論文が、Nano Letters誌に掲載された。また、同様に、岡山大横谷グループがDA30を用いて行った高濃度Pドーパダイヤモンドの高分解能光電子ホログラフィー実験では、プラズマ処理によって表面クリーニングした試料に対する実験から、2つのバルク化学サイトに対し異なる光電子ホログラフィーパターンを観測することに成功した。解析により、一方の化学サイトは置換位置に導入されたP原子によるものであることを同定した。もう一方の化学サイトは炭素が2つ欠陥を作り、その間にPが配置している構造によるものであることがわかった。(論文執筆中)

DIANA、およびスイス放射光を利用した主なものは以下の通りである。

- ・公募班鈴木拓グループらが、ガスセンサー用W/Pt系の光電子ホログラフィーを測定し、加熱処理により徐々に表面ではWが多く析出することを解明した。

- ・AgドーパBi₂Se₃試料について岡山大学小林夏野博士・久保園芳博教授と共同研究を進めた。以前、Ag5%ドーパの試料について測定を行い、AgがBiに置換している部分とvan der Waals層間にある部分が共存することを示唆するデータを得たが、これまでの大気での劈開を真空中で行うとAgの量の少ない置換型の部分が主となる部分で劈開されることを示唆するデータを得た。その後、スイス放射光施設にて高エネルギー分解能光電子回折の測定からSe欠損近くのBi原子からの光電子回折の分離に成功し、表面での詳細な構造に関する知見が得られるようになった。

- ・久保園グループとの共同で遷移金属ジカルコゲナイドTiSe₂、WSe₂、PtTe₂の光電子回折の測定を行った。それぞれドーパによりCDW相転移、ワイル半金属、超伝導など興味深い物性応答を示す母物質群である。

- ・無機材料班Lippmaaグループと共同で光触媒RhドーパSrTiO₃の原子構造を光電子回折にて研究してきた。不明であったRh³⁺イオンの局所構造について再測定を行ったところSr3dからのバックグラウンド成分の除去が困難を極めた。スイス放射光施設にて高エネルギー分解能光電子回折を測定し、Rh³⁺もRh⁴⁺同様表面付近ではTiサイトを置換していることを示唆する結果を得た。

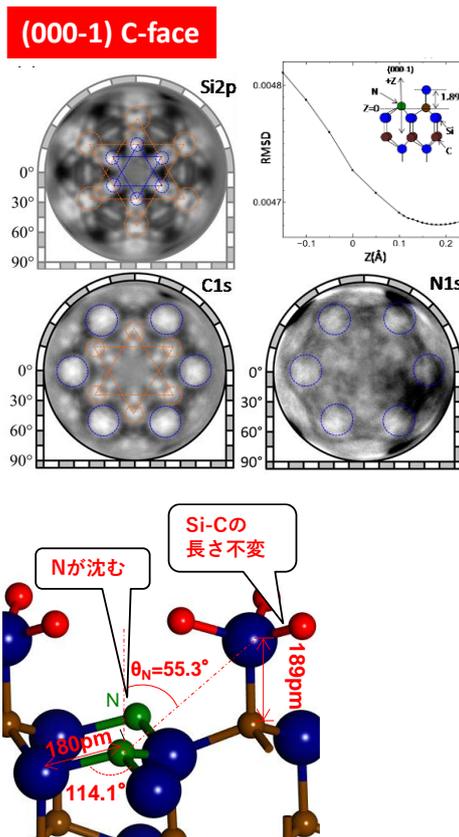


図3 SiCと絶縁膜界面の光電子ホログラフィーと構造模式図。

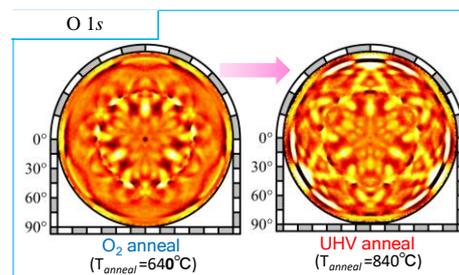


図4 BL07LSUに設置したDELMAで測定したBT0(111)/Pt(111)/SiのO1s光電子ホログラフィー。

・TiO₂(110)のTiのAuger電子回折円二色性の測定を行った。これまでrutile(110)表面の酸素欠陥による光触媒活性サイトの局所電子状態を共鳴光電子回折にて調べてきたが、同手法をanatase(001)表面についても適法し、この表面領域にあるTi3d局所電子状態の検出に成功した。

・SiCと絶縁膜界面のパッシベーション機構の解明はパワー半導体素子を開発する上でカギとなる。応用班の森グループと協同で様々な結晶面の窒素パッシベーションによる界面の局所構造について光電子回折にて明らかにした。(図3)。

・GaN表面および極薄絶縁膜/GaN界面の光電子回折を取得した。

表面に種々の表面処理による極薄絶縁膜を成長させたGaN表面の局所構造について光電子分光・回折にて研究を行った。一般産業利用課題による企業と奈良先端大との共同研究によるもので界面について原子レベルでの知見をプロセス過程にフィードバックできる成果を得た。

DELMAを用いた研究に関しては以下のような成果が上がってきている。

BL07LSUではSrドープLaMnO₄, MoS₂(若林G),希薄磁性半導体MnドープZnSnAs₂(内富G)、電荷密度波を示す1T-TiSe₂, 1T-TaS₂, Bドープダイヤモンド(加藤G)、銅酸化物高温超電導体Bi₂212, 二次元準結晶を発現するPt(111)上のBaTiO₃, 価数揺動を示すマグネタイト、金属絶縁体転移を示すVO₂の測定を、BL13XU, BL39XUではMnドープZnSnAs₂(内富G)、スピネル型触媒材料ZnFe₂O₄, MnFe₂O₄のバルク敏感HAXPESによる光電子回折実験を実施した。

モット絶縁体1T-TaS₂では、電荷密度波に伴うTa4fピーク分裂の測定に成功し、さらに、そのピーク分裂に角度依存性があることを見出した。ボロンドープダイヤモンドでは、2種類のドーパントサイト(活性サイトと不活性サイト)の存在を明らかにし、活性サイトと不活性サイトでの光電子回折パターンを取得に成功している。スピネル型触媒材料の測定では、K吸収端で測定したオージェ電子回折パターンにより、MnFe₂O₄のMn原子はAサイト、ZnFe₂O₄のZn原子はBサイト占有であることを明らかにした。Pt(111)上のBaTiO₃では、新奇な二次元準結晶の原子配列および発現メカニズムを解明する第一歩として、二次元準結晶由来であると思われる12回対称性をもつ光電子回折パターンの取得に成功した。(図4)。マグネタイトでは、DELMAの高いエネルギー分解能と±50°という広い取り込み立体角を生かして、価数分離光電子ホログラフィーの測定に成功している。

【課題2】

DA30と組み合わせた集光システムを実現し、5μm×5μm以下の集光サイズでの光電子ホログラフィー測定が可能となった。さらなる発展を目指し、新たなアナライザーの開発を進めた。室は理論班の松下と共同で、阻止電場型のアナライザー(RFA: Retarding Field Analyzer)を開発した。これは低速電子回折装置などでよく利用されている物であるが、新たにメッシュの間隔や電位を独自に設計し、メッシュ加工そのものにも工夫を凝らしてE/ΔEで1000を超える高エネルギー分解能と1度以下の角度分解能を達成した。コンパクトであるため、将来の他施設のビームラインでの展開や、マイクロビームとの併用にもメリットがある。(図5)。

松井も同様にコンパクトアナライザーの開発

を進めた。PESCATORA: Projection-type Electron Spectrometer with Collimator Analyzerと呼ばれる物で、コリメータプレートのバンドパス作用でエネルギー分析機能を持たせた物である。

大門、松田、田口は、これまで開発を進めてきたDELMA: Display-type Ellipsoidal Mesh AnalyzerをSCIENTA-OMICRONのR4000アナライザーと組み合わせた装置を実際の応用にまでつなげ、BL07LSU, BL13XU, BL39XUでの実験を開始した。13, 39XUでは、硬X線領域でのバルク敏感測定も可能となった。DELMAは、高い性能と引き換えに、長さが約3m、幅も1m以上ある大型の装置となっており、製造コストも高い。そのため、普及させるには装置のコンパクト化が不可欠であると思われる。このような目的で開発されたコンパクトサイズのDELMAは、新たなレンズシステムの発明(特願2018-091020)・開発により、1m×1mの架台に収まるサイズとなっており、製造コストも大幅に抑えられるものとなっている。テスト実験により、小型でありながら、DELMAと同等またはそれ以上の性能を見込めることもすでに実証済みである。現在、海外拠点の一つとしてMAX IV(Lund, Sweden)を考えており、その研究者と連絡を取りつつ導入に向けて設計を進めている。

【課題3】

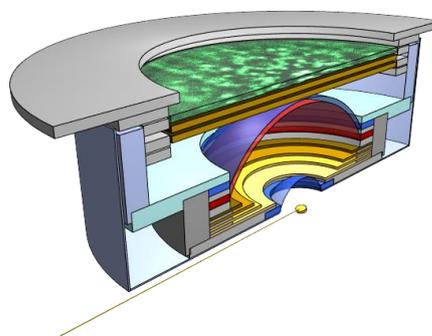


図5 Retarding Field Analyzerの模式図。Rev. Sci. Instrum.88, 123106(2017).

SPring-8 のハイブリッドバンチ運転モードの際、シングルバンチを切り出すための軟 X 線チョッパーを開発し超高真空を保持したままビームラインでの動作試験を行い、良好な結果を得た。また、レーザー励起によるポンプ&プローブ、電場によるポンプ&プローブ実験をこのチョッパーと組み合わせて実施するためのシステムも構築した。これらの開発は BL25SU で行っているが、開発ノウハウはすでに他のビームラインにも共有され、蛍光 X 線ホログラフィー班の林グループが、BL07LSU で予備的な時間分解光電子ホログラフィー測定を開始し、SPring-8 のパルス X 線と TOF 型分光器を組み合わせて、シリセンのレーザー照射による sub ns スケールの構造変化を追うことに成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 51 件)

“Overview of Three-Dimensional Atomic-Resolution Holography and Imaging Techniques: Recent Advances in Local-Structure Science”, H. Daimon, J. Phys. Soc. Jpn., Vol.87, 061001 (2018).

“Wide-angle display-type retarding field analyzer with high energy and angular resolutions”, T. Muro, T. Ohkochi, Y. Kato, Y. Izumi, S. Fukami, H. Fujiwara, T. Matsushita, Rev. Sci. Instrum. 88, 123106 (2017). など。

〔学会発表〕 (計 61 件)

基調講演、招待講演のみ 国内 24 件、国際 37 件

その他一般講演 多数

“3D Imaging of atomic arrangement around specific atoms using atomic-resolution stereography and holography”, H. Daimon, 2017 ASEAN Conference on Advanced functional Materials and Nanotechnology (SPVM-Physics Association in Visayas at Mindanao), University of San Carlos-Talamban CEBU, Philippines, 2017 年 10 月 20 日など。

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 3 件)

名称：阻止電位型エネルギー分析器

発明者：室 隆桂之、松下 智裕

権利者：

種類：特許

番号：PCT/JP2016/051742

出願年：2016 年

国内外の別：PCT 国際出願の後、各国に移行中

名称：静電レンズ、並びに、該レンズとコリメータを用いた平行ビーム発生装置及び平行ビーム収束装置

発明者：松井 文彦、松田 博之

権利者：国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学

種類：特許

番号：PCT/JP2016/070744 (特願 2015-141687)

出願年：2016 年

国内外の別：PCT 国際出願の後、各国に移行中

名称：減速比可変球面収差補正静電レンズ、広角エネルギーアナライザ、及び、二次元電子分光装置

発明者：松田 博之、大門 寛、トス ラスロ

権利者：国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学

種類：特許

番号：特願 2018-091020

出願年：2018 年

国内外の別：国内 (PCT 国際出願準備中)

〔その他〕

ホームページ等

3D 活性サイト：<http://www.3d-activesite.jp/>

SPring-8 プレスリリース：http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release

奈良先端大学大門研究室：<http://mswebs.naist.jp/LABs/daimon/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：大門 寛

ローマ字氏名：Daimon Hiroshi
所属研究機関名：奈良先端科学技術大学院大学
部局名：先端科学技術研究科
職名：教授
研究者番号（8桁）：20126121

研究分担者氏名：下村 勝
ローマ字氏名：Shimomura Masaru
所属研究機関名：静岡大学
部局名：創造科学技術大学院
職名：教授
研究者番号（8桁）：20292279

研究分担者氏名：室 隆桂之
ローマ字氏名：Muro Takayuki
所属研究機関名：公益財団法人高輝度光科学研究センター
部局名：利用研究促進部門
職名：主幹研究員
研究者番号（8桁）：50416385

研究分担者氏名：松井 文彦
ローマ字氏名：Matsui Fumihiko
所属研究機関名：分子科学研究所
部局名：極端紫外光研究施設
職名：主任研究員
研究者番号（8桁）：60324977

(2)研究協力者

研究協力者氏名：田口宗孝（東芝ナノアナリシス）
ローマ字氏名：Taguchi Munetaka

研究協力者氏名：横谷尚睦（岡山大異分野基礎研）
ローマ字氏名：Yokoya Takayoshi

研究協力者氏名：脇田高德（岡山大異分野基礎研）
ローマ字氏名：Wakita Takanori

研究協力者氏名：松田博之（奈良先端大物質創成）
ローマ字氏名：Matsuda Hirosyuki

研究協力者氏名：寺嶋健成（岡山大異分野基礎研）
ローマ字氏名：Terashima Kensei

研究協力者氏名：高口雅成（日立中研）
ローマ字氏名：Kouguchi Masanari

研究協力者氏名：松田巖（東大物性研）
ローマ字氏名：Matsuda Iwao

研究協力者氏名：山本達（東大物性研）
ローマ字氏名：Yamamoto Susumu

(A02 手法班 表面・界面ホログラフイー)

課題番号:26105008

研究課題名(和文)CTR 散乱による表面・界面3D原子イメージング

研究課題名(英文)Surface/interface 3D atomic imaging by CTR scattering

研究代表者 若林 裕助(Wakabayashi, Yusuke) 大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究成果の概要(和文)

二次元に広がった活性サイトに注目し、その構造から機能を解明する「界面構造物性研究」の学理を確立するために、表面あるいは界面の構造を明らかにする表面 X 線回折法の高度化・高度利用を行った。

静的な構造観測技術は大きく進展した。それによって有機半導体や遷移金属酸化物のエピタキシャル界面の構造解析がルーチン的に実施できるようになり、その結果に基づく物性研究を推進した。時分割測定では 100ps 時間分解能の高速反射電子線回折カメラの開発に成功し、遅い現象には波長角度同時分散型ラウエカメラを実用化した。これらを用いて TiO₂ 光触媒や白金燃料電池の反応過程を解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電池や多くの固体触媒等、近年重要性を増しているエネルギーデバイスの鍵となる部位は表面や界面である。従来、表面・界面の原子レベルの構造はあまり詳細には調べられず、推測を基に様々な開発が行われてきた。本課題では表面・界面の原子レベルでの構造を解明する道具の開発と、それを利用した物性の研究を推進した。その結果、静的構造観測では有機半導体等、極めて複雑な物質まで測定できるようになり、時間変化のある場合には電池の反応を追跡するような時間スケールで、電子の移動に伴う微小な構造歪みを検出して反応の詳細を解明するに至った。これにより様々な実用材料の高度な診断が可能になり、各分野で性能向上が見込まれる。

研究成果の概要(英文)

There are various phenomena activated by the surfaces or interfaces. We have studied surface or interface structures by means of the crystal truncation rod (CTR) scattering method, one of the surface diffraction techniques.

Technical improvement for the static structure we achieved allowed us to examine the surface/interface structures of various organic semiconductors and oxides. Time resolved instruments were also developed, 100 ps resolution reflection high energy electron diffraction streak camera and 100 ms resolution simultaneous multiple angle-wavelength dispersive X-ray reflectometer. Using them, we have clarified the reaction mechanisms of TiO₂ opto-catalytic reaction and fuel-cell reactions at the Pt surface.

研究分野: 物性物理

キーワード: 界面構造 表面・界面 酸化物デバイス 放射光 X 線 時分割測定 有機半導体 電池材料

1. 研究開始当初の背景

表面は触媒反応や電気化学反応の場であり、界面はトランジスタに代表される電子デバイスの機能を生じる場である。近年の金属酸化物の成膜技術の向上、あるいは有機半導体を利用した発光デバイスの実用化等に伴い、様々な物質の表面・界面の物性が応用上も重要になっている。多様な応用を持つ表面・界面の性質を微視的に理解するため、原子分解能、あるいは分極が観測できるピコメートル分解能の構造観測の必要性が高まってきた。また、特に触媒研究などで問題となるのが、非平衡・非定常な状況の理解である。そのため表面構造を、時間分解能を持って観測する事が求められているが、その実現は極めて難しかった。

2. 研究の目的

本計画研究では、表面や界面を活性サイトとする現象に着目し、高精度の表面/界面構造測定を通じた物性研究を行う。そのために【課題 1】時分割 CTR 散乱測定法の開発、【課題 2】CTR 散乱原子イメージングによる表面・界面構造物性研究の確立、【課題 3】CTR 散乱原子イメージングの普及に向けた自動解析手法の開発、の3つの目標を立て、表面・界面構造解析を基盤とした物性研究を推進した。

3. 研究の方法

【課題 1】は、繰り返し測定を行うポンププローブ法ではなく、シングルイベントの測定手法の開発を行う。物質との相互作用が強く表面からの信号強度が得やすい電子回折で高い時間分解能を目指し、信号強度が許す範囲での高速化を定量的な解析が電子回折より容易な X 線回折装置で行う。【課題 2】は様々な機能性材料に対する表面構造解析を行い、個別に物性の起源を探る。【課題 3】は課題 2 の経験をソフトウェア化する形で実現する。

4. 研究成果

【課題 1】時分割 CTR 散乱測定法の開発

RHEED を基にしたストリークカメラを開発することで、図 1 に示すように 100ps 時間分解能の測定が可能な装置ができた[1]。動作実証のため、Si(111)-7x7 表面にパルスレーザーを照射し、構造の時間変化を観測した結果を図 1 下段に示した。この装置は図 1 左下のように、表面平行方向の散乱ベクトルを横軸、時間を縦軸にした写真を撮影する装置である。

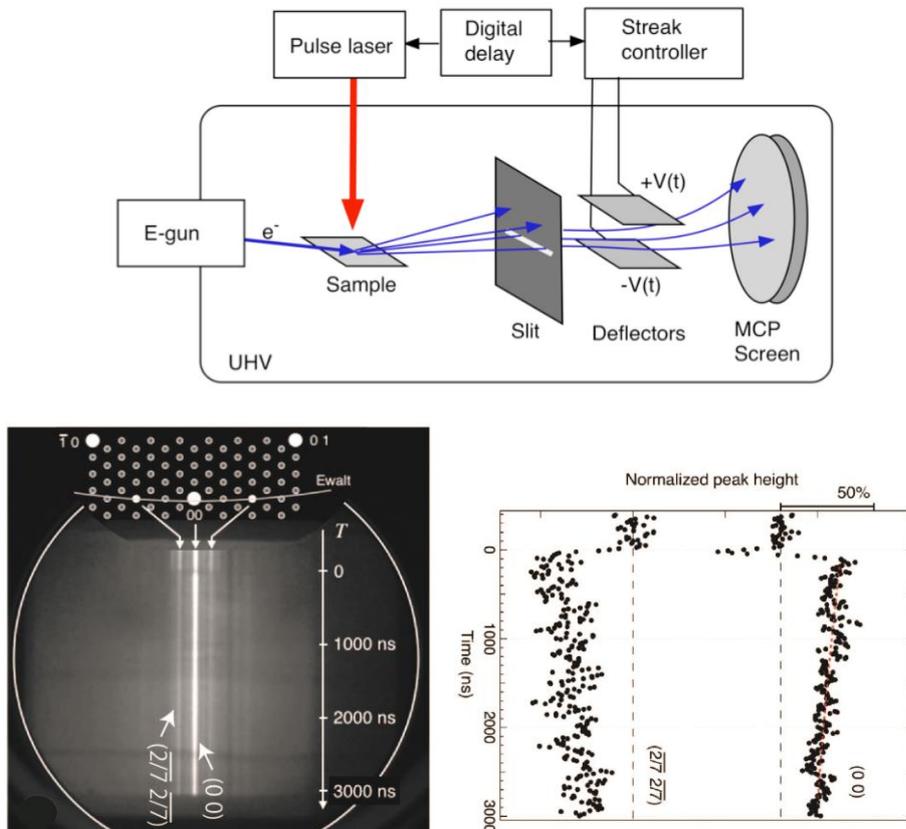


図 1：電子回折ストリークカメラの概念図と Si(111)に対する測定結果[1]

X線回折では機械動作なしに広い逆空間範囲を測定できる装置を開発した。これにより、統計精度が時間分解能を決める表面回折実験を実現した。その活用例を次節で示す。

● 時分割表面構造観測による表面構造物性[2]

メタノールと水を $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ と二酸化炭素に分解しつつ発電を行う直接メタノール燃料電池は、災害時や室外で使用できる可搬型電源として既に商品化されている。その燃料極では多くの場合、白金電極表面でメタノールが酸化分解される。実際の反応では

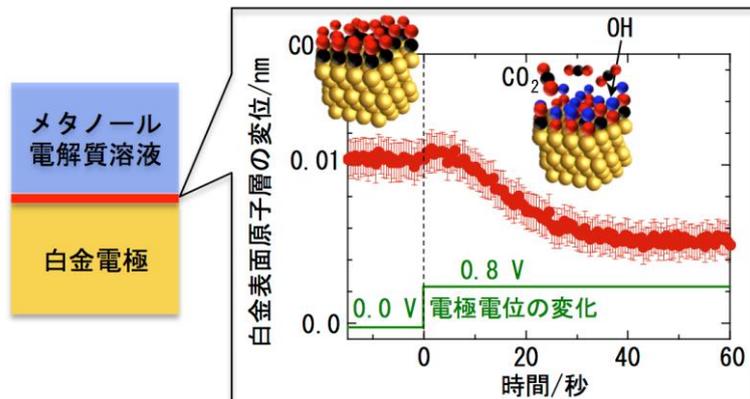
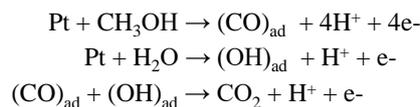


図2：メタノール電気分解中の白金電極表面原子層の変位[2]



と、COがPt表面に強く吸着した状態が中間状態になり、H₂OがOHになって表面に吸着するまで反応が進行しないために余計な電圧(過電圧)が必要になるといわれている。このCO被毒による触媒機能低下を微視的に解明する目的で、白金触媒表面でのメタノール酸化反応を時分割CTR散乱測定で観察した。中間体である吸着CO分子の脱離による過渡変化を時間分解能1秒で観察した。この結果をもとにCO被毒の影響を小さくする電極に求められる構造的特徴を提案した。

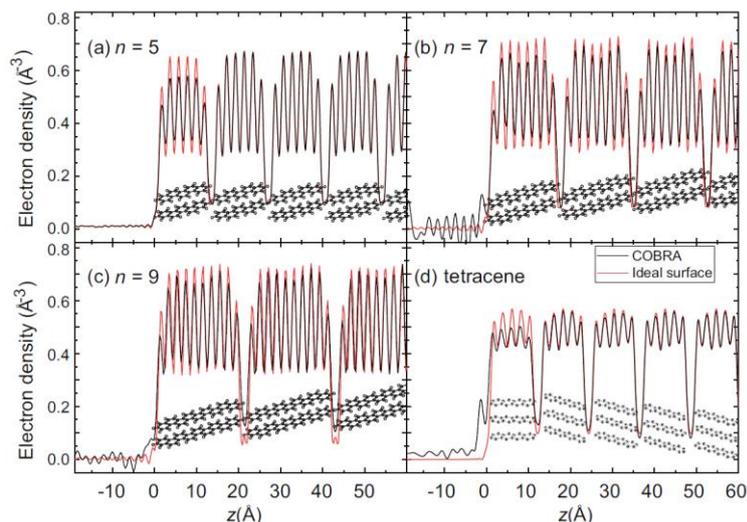


図3：[n]フェナセンとテトラセン表面近傍の電子密度分布[4]

【課題2】有機半導体の表面構造緩和[3,4]

有機ELをはじめとした有機半導体を用いたデバイスが実用化されているが、有機半導体の物性は完全に理解されているわけではない。分子性固体では分子間の電子の飛び移りを分子間の距離や角度といった構造が支配しているが、デバイスの機能を発現している表面や界面の構造はほとんど調べられてこなかった。CTR散乱を基にしたホログラフィによって、有機半導体の表面構造緩和を実験的に調べることが可能になった。図3に示したのは、有機デバイス材料班で作製した[n]フェナセン結晶の表面近傍の電子密度プロファイルであ

る。この解析のために必要なバルクの結晶構造は、結晶が厚みを持って成長せず通常の結晶構造解析が不可能であったため、電子伝導理論班が第一原理計算によって求めた。**試料班、手法班、理論班の3班共同研究**によって、[n]フェナセンはテトラセンと異なり大きな構造緩和を示さないこと、及び、有機半導体結晶の表面では、結晶内部と異なる構造が現れたとしても分子一層分に限られるようであることが明らかになった。

【課題3】自動解析法の開発

表面 X 線回折法は 30 年以上の歴史のある手法であるが、複雑な構造に対する定量的な解析は未だに困難であり、単結晶 X 線構造解析のような普及を見せていない。広い学問分野に影響を与えるには、専門家だけでなく利用できる程度に簡便に利用できることが必須である。そこで、解析を可能な限り自動化する手法開発を行い、**ベイズ推定**による表面構造解析ソフトウェアを開発した[5]。一般公開にはまだ至っていないが、我々が開発したソフトウェアによる解析の効率化によって、基板と厚さの異なる9種の遷移金属酸化物超薄膜の構造を一報の論文で報告する[6]など、従来では不可能であった研究を可能にした。

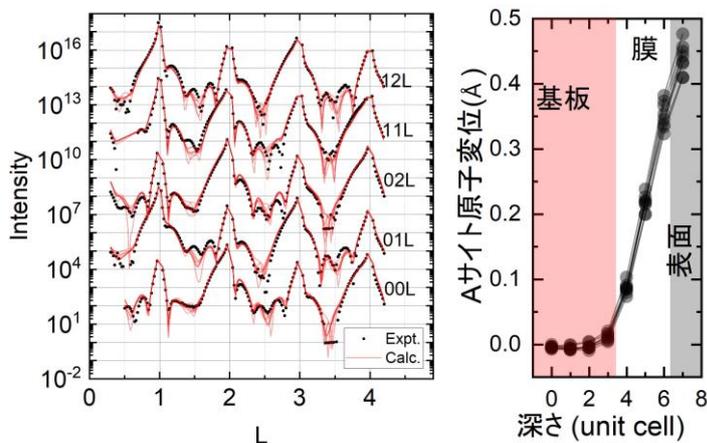


図4：ベイズ推定による表面構造解析ソフト[5]の開発

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 40 件)(査読有り)と書く。年代は最近のものを先に、古いものを後に書く。

1. K. Mukojima, S. Kanzaki, K. Kawanishi, K. Sato, T. Abukawa, Streak-camera reflection high-energy electron diffraction for dynamics of surface crystallography, *Surface Science* **636**, 25-30 (2015).
2. T. Shirasawa, T. Masuda, W. Voegeli, E. Arakawa, C. Kamezawa, T. Takahashi, K. Uosaki, and T. Matsushita, Fast Structure Determination of Electrode Surfaces for Investigating Electrochemical Dynamics Using Wavelength-Dispersive X-ray Crystal Truncation Rod Measurements, *J. Phys. Chem. C* **121**, 24726 (2017).
3. H. Morisaki, T. Koretsune, C. Hotta, J. Takeya, T. Kimura and Y. Wakabayashi, Large surface relaxation in the organic semiconductor tetracene, *Nature Commun.* **5** 5400 (2014).
4. Y. Wakabayashi, M. Nakamura, K. Sasaki, T. Maeda, Y. Kishi, H. Ishii, N. Kobayashi, S. Yanagisawa, Y. Shimo, and Y. Kubozono, Surface structure of organic semiconductor [n]phenacene single crystals, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 14046 (2018).
5. M. Anada, Y. Nakanishi-Ohno, M. Okada, T. Kimura and Y. Wakabayashi, Bayesian inference of metal oxide ultrathin film structure based on crystal truncation rod measurements, *J. Appl. Cryst.* **50** 1611-1616 (2017).
6. M. Anada, K. Kowa, H. Maeda, E. Sakai, M. Kitamura, H. Kumigashira, O. Sakata, Y. Nakanishi-Ohno, M. Okada, T. Kimura and Y. Wakabayashi, Spatial coherence of the insulating phase in quasi-two-dimensional LaNiO₃ films, *Phys. Rev. B* **98**, 014105-1-8 (2018).
7. T. Shirasawa, W. Voegeli, E. Arakawa, T. Takahashi, and T. Matsushita, Structural Change of the Rutile-TiO₂(110) Surface During the Photoinduced Wettability Conversion, *J. Phys. Chem. C*, **120** 29107-29115 (2016).
8. Y. Wakabayashi, T. Shirasawa, W. Voegeli, and T. Takahashi, Observation of Structure of Surfaces and Interfaces by Synchrotron X-ray Diffraction: Atomic-Scale Imaging and Time-Resolved Measurements, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 061010-1-12 (2018).
9. T. Shirasawa, S. Yoshizawa, T. Takahashi, and T. Uchihashi, Structure determination of the Si(111)- $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In atomic-layer superconductor, *Phys. Rev. B* (Rapid Communication), in press.

〔学会発表〕(計 186 件)

1. T. Shirasawa, Energy dispersive surface x-ray diffraction for real-time monitoring of interface

- phenomena, 2nd International Workshop on Phase Interfaces for Highly Efficient Energy Utilization, Baltimore, USA, 2018/11/26 (招待講演)
2. Y.Wakabayashi, Surface structure analyses of organic device materials, XXV International Materials Research Congress, Cancun, Mexico, 2016/8/14-8/18 (招待講演)
 3. Tadashi Abukawa, Structures of low dimensional metallic over-layers on Si substrate, IBS conference on Surface Atomic Wires, Pohang, Korea, 2016/8/17-8/20 (招待講演)

〔図書〕 (計 3 件)

1. 若林裕助, 機能構造科学入門(3 章), 丸善出版(2016).
2. 若林裕助, 構造物性物理と X 線回折, 丸善出版(2017).
3. W.Voegeli and Y.Wakabayashi, Chapter 3, Surface/Interface holography, 3D Local Structure and Functionality Design of Materials, World Scientific Publishing (2018).

〔その他〕

ホームページ等

電子デバイスの製造技術向上に期待！有機半導体界面での構造変化を初観測

http://resou.osaka-u.ac.jp/ja/research/2014/20141107_1

固体と液体の界面での原子の動きをリアルタイムに観察

http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2017/pr20171025/pr20171025.html

表面・界面の構造解析ソフトウェアを開発

http://resou.osaka-u.ac.jp/ja/research/2017/20171023_1

新聞報道 10 件

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：高橋敏男

ローマ字氏名：Toshio Takahashi

所属研究機関名：東京学芸大学

部局名：教育学部

職名：研究員

研究者番号 (8 桁)：20107395

研究分担者氏名：虻川匡司

ローマ字氏名：Tadashi Abukawa

所属研究機関名：東北大学

部局名：多元物質科学研究所

職名：准教授

研究者番号 (8 桁)：20241581

研究分担者氏名：田尻寛男

ローマ字氏名：Hiroo Tajiri

所属研究機関名：高輝度光科学研究センター

部局名：利用研究促進部門

職名：研究員

研究者番号 (8 桁)：70360831

研究分担者氏名：白澤徹郎

ローマ字氏名：Tetsuroh Shirasawa

所属研究機関名：産業技術総合研究所

部局名：計量標準総合センター

職名：主任研究員

研究者番号（8桁）：80451889

(2)研究協力者

研究協力者氏名：高橋正光

ローマ字氏名：Masamitsu Takahasi

研究協力者氏名：フォグリ

ローマ字氏名：WolfgangVoegeli

研究協力者氏名：服部賢

ローマ字氏名：Ken Hattori

(A02 手法班 ナノ構造体イメージング)

課題番号:26105009

研究課題名(和文)電子回折によるナノ構造体3D原子イメージング

研究課題名(英文)Nano-Structure 3D Atomic Imaging using Electron Diffraction

研究代表者 郷原 一寿(GOHARA, Kazutoshi) 北海道大学・工学研究院・教授

研究成果の概要(和文)

本研究課題では、活性サイトを原子分解能で明らかにするために、ナノ構造体を電子顕微鏡によりイメージングするための方法論の開拓と応用を目的に研究を展開した。【課題1】では、電子回折を用いるイメージングの高度化と応用のための実験手法の構築を進めた。【課題2】では、複数のナノ構造体に対して構造と機能に関する重要な結果が得られた。【課題3】では、グラフェン上ナノ構造体の3次元原子分解能イメージングに関する研究を進め、白金単原子を凝集することなく分散させることに成功し、原子配置と電子状態を解明した。原子、分子、クラスターのグラフェン上活性サイトに関して新たな知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現代の科学技術において、物質の構造を原子のスケールで明らかにすることは、分野を超えて大きな影響を与える。たとえば、DNA構造解明は原子が識別できる空間分解能で物質の構造を明らかにすることが、いかに大きな影響を社会に与えるかを示す典型的な例である。しかし、これは、周期性を持つ結晶を前提とする構造解析手法により得られた結果である。周期性のないナノスケールの物質に対して、3次元原子分解能イメージングは実現されていなかったが、ドブロイ波長の電子を用いたイメージング手法は原理的可能性があった。本研究で得られた研究成果は、生命・情報・環境・エネルギーなどの広範な分野への貢献が期待できる。

研究成果の概要(英文)

In order to clarify the active site with atomic resolution, we aimed at the development and application of atomic resolved nanostructure imaging method by electron microscope. In subject 1, we advanced the development of imaging using electron diffraction and construction of experimental method for application. Furthermore, we developed a new algorithm on the ensemble averaging method in real space and Fourier space. In subject 2, experimental verification of atomic resolved imaging using an aberration corrected electron microscope was carried out. Using X-ray diffraction together, several important results regarding structure and function were obtained for the several objects. In subject 3, we studied three-dimensional atomic resolved imaging of nanostructures on graphene. We succeeded in dispersing single atoms on graphene without agglomeration. Atomic arrangement and local electronic state of Pt atom were revealed. We found the active site of atoms, molecules and clusters.

研究分野: 応用物理学

キーワード: 電子顕微鏡 イメージング ナノ構造 グラフェン 単原子

1. 研究開始当初の背景

現代の科学技術において、物質の構造を原子のスケールで明らかにすることは、分野を超えて大きな影響を与える。たとえば、DNA の原子スケール構造解明とその後の展開は、原子が識別できる空間分解能で物質の構造を明らかにすることが、いかに大きな影響を社会に与えるかを示す典型的な例である。しかし、これは、周期性を持つ結晶を前提とする構造解析手法により得られた結果であり、周期性のないナノスケールの物質に対して、3次元原子分解能イメージングは実現されていなかった。ドブロイ波長の電子を利用する電子顕微鏡は、周期性のない単一の粒子に対しても3次元原子分解能イメージングを実現できる可能性があった。

2. 研究の目的

本研究では、原子分解能で活性サイトを明らかにするために、電子回折イメージングと収差補正電頭をさらに深化させ、ナノ構造体を原子分解能でイメージングする方法論の開拓と応用を行った。具体的には、以下に示す【課題1】～【課題3】を設定した。

【課題1】電子回折によるイメージングの高度化と応用
新たな実験手法の構築とアルゴリズムの開発を行う。

【課題2】原子分解能イメージングの実験的な検証
複数のナノ構造体に対して、収差補正電頭も併用した原子分解能イメージングを進める。

【課題3】グラフェン上ナノ構造体の3次元原子分解能イメージング
グラフェン上のナノ構造体に対して、3次元原子分解能で活性サイトを解明する。

3. 研究の方法

【課題1～3】について、研究の方法を記載する。

【課題1】再構成精度に影響を及ぼす重要な要素を特定し、新たなアルゴリズムを開発する。

【課題2】酸化膜、界面の原子配列、ナノ粒子、分子等の構造解析を行う。

【課題3】ナノ粒子のグラフェン上への担持方法を開発し、3次元イメージングを実現する。

4. 研究成果

【課題1～3】について、研究成果を紹介する。

【課題1】電子回折イメージングの再構成精度に影響を及ぼす重要な要素が、電子ビームの空間干渉性とレンズ収差であることを特定し、電子顕微鏡の像面に挿入した円形絞りからの Airy 回折図形を解析して、これらの擾乱要素を定量計測する手法を開発した。この Airy 回折強度分布への数値フィッティングによって、図1の右の表に一例を示すようにレンズ幾何収差、回折図形ボケ量等のパラメータを精密測定することが可能となった。さらにビー

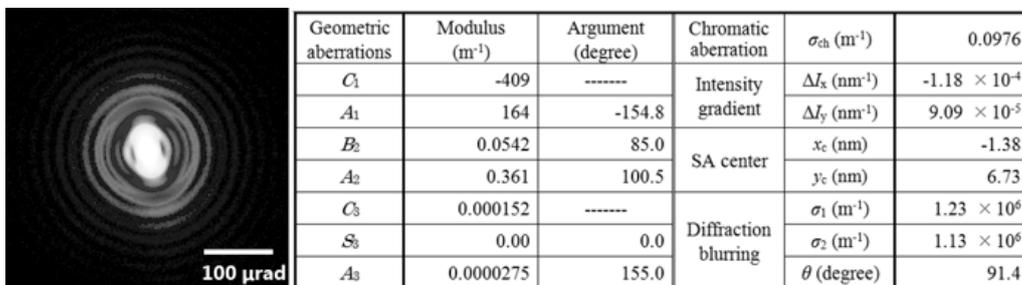


図1. レンズ収差の影響を受けた電子の Airy 回折図形(左)と幾何収差係数等の計測結果

ム径とボケ量の相関を解析することによって、部分干渉性から生じる成分とディテクターにじみから生じる成分に分離することに成功した。このようにして決定した点拡がり関数およびレンズ収差による位相変調を補正し、さらに(電子顕微鏡内での拡大像一回折モード切り替えに伴うレンズ磁場の変化に起因する)視野ズレも補正することによって、正しい位相像再構成が可能となり、位相精度 0.1rad、空間分解能 1nm を達成することに成功した。これらによって、原子レベル三次元計測に向けての新たな手法の基礎を確立することに成功した[1]。

また、図2に示すように、プローブ形状が観測不可能な環境を想定し、回折イメージングにおけるサポート構成法に対して、クラスタリングを用いた動的サポート構成法による、フー

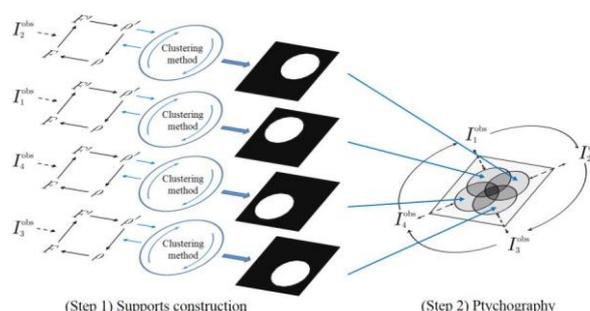


図2. クラスタリングを用いたサポート構成法

リエ空間でのアンサンブル平均化手法を援用したプローブ形状を一切仮定しない新たなアルゴリズムを開発した^[2,3]。

【課題2】収差補正電顕を用いた原子分解能イメージングの実験的な検証を進め、 Y_2O_2Bi 膜、 CaF_2 基板上エピタキシャル酸化膜の結晶構造、極性反転界面の原子配列構造、ナノ粒子のコアシェル構造、ポルフィセン分子の構造、白金クラスタの立体構造、金ナノクラスタの構造、Ag ドーピング Bi_2Se_3 構造などについて、X 線回折等のデータとの関連も検討し、構造と機能に関する複数の重要な結果が得られた。以下に例を示す。

収差補正 TEM 像による波動場振幅の結像特性に基づいて、格子縞コントラストが極小になるフォーカス位置からナノ粒子の高さ位置を読み取り、金ナノ粒子の高さ方向の情報を得た例を図3に示す。カーボン膜とその上に付

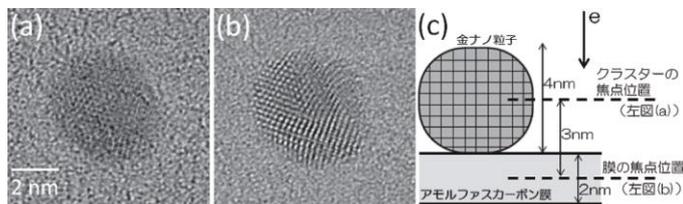


図3. 金ナノ粒子の TEM 像と 3D 再構成図

着した金ナノ粒子について、それぞれの像コントラストが最小となるフォーカス位置が 3nm ずれていることを計測した。粒子径が 4nm であることを考慮し、通常の電子顕微鏡技術では計測困難なアモルファス膜厚を 2nm と推定することに成功した。これによって約 1nm の高さ分解能でのナノ粒子位置計測およびそれに基づく 3 次元構造情報の取得が可能であることを実証した。また、 $Zr_{66.7}Ni_{33.3}$ 金属ガラスは内部に直径 1-2nm 程度の結晶的なクラスタ領域を中距離範囲秩序(MRO)構造として含んでおり、これらは通常の TEM 観察では上下のアモルファス母相に妨げられ観察不可能であるが、収差補正 TEM のフォーカスシリーズにより可視化することに成功した^[4,5]。

また、収差補正 TEM の高空間分解能および EDX 機能を、試料班の野村 G の満留 (阪大) らと、触媒ナノ粒子のイメージングに応用した^[6,7]。図4にその例を示す。Pd@Ag ナノ粒子触媒に関する共同研究が、“パラジウムナノ粒子を銀ナノ粒子で包み込んだコアシェル型ナノ構造体の創製とイメージング及び選択的水素化反応における高い触媒機能の発現”に関する成果としてまとめられた^[6]。さらに、温和な条件下でのアミドの還元反応を進行させる触媒の開発に成功し、その活性サイト構造を明らかにした^[7]。アミドを還元して得られるアミンは、医薬品・農薬・電子材料などの様々な高機能化学品に必要な不可欠な化合物である。アミドは難還元性の化合物であるため、これまでアミドの還元反応は、数百から数十気圧の高圧水素ガスの下、高温の厳しい反応条件下で行なわれており、温和な条件下でアミドの還元を行うことは、次世代の省エネルギーかつ安全な高機能化学品製造プロセスにおける夢の反応の一つに挙げられていた。

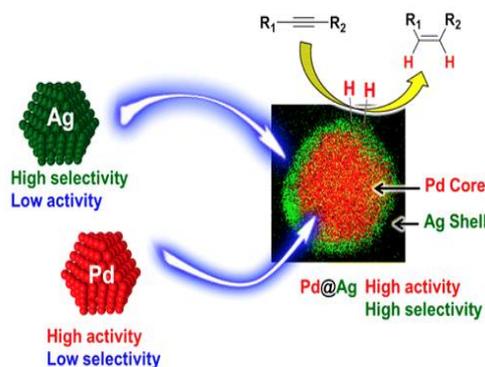


図4. Pd@Ag コアシェル型ナノ粒子触媒

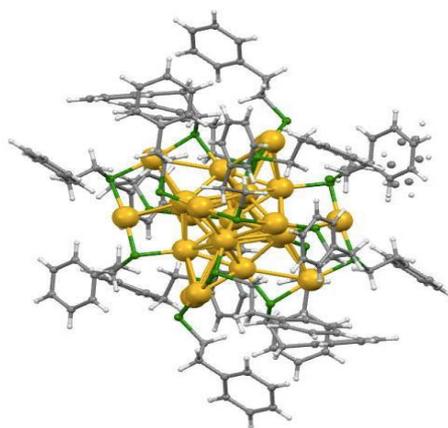


図5. 金ナノクラスタ

粒径 2 nm 以下の金属ナノクラスタは、サイズ、組成、幾何構造により多様な電子状態をとるためバルク金属では見られない特異な性質を示す。公募班の山添等 (首都大学東京) は配位子保護金属クラスタ (例えば $Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}$ 、図5を前駆体として用いることで、サイズ・組成を原子精度で制御した革新的な担持金属クラスタ触媒の開発を行っている。山添等が合成した金ナノクラスタの構造解明について、共同研究を進めた。一連の予備実験・改良を基に、マルチスライス計算を用いた 3D 構造再構成の方法が有効であることが分かり、結果をまとめて論文を進めている。

試料班の久保園 (岡山大) らが合成したメタルドーパトポロジカル絶縁体である Ag ドープ Bi_2Se_3 の構造同定を TEM/STEM の EDX・EELS により行っ

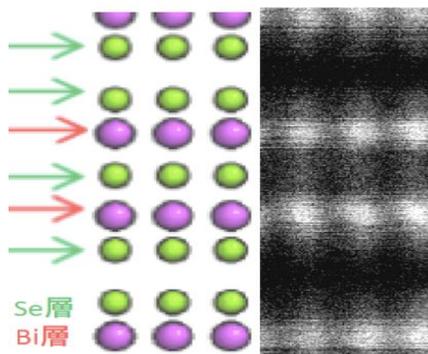


図6. Ag ドープ Bi_2Se_3 の STEM 像

た。この試料は、本領域の異なる計測手法で共通化して測定を行っているターゲット試料であり、X線グループと協力して研究を進めた（図6）。

【課題3】単原子、単分子、ナノクラスタなどのナノ構造体を、グラフェンを担持材料として、電子顕微鏡によって原子分解能イメージングする手法およびそれを応用する研究を進めた。

独自に開発したCVD装置を用いて、本領域の目的に合わせて最適化したレシピで銅箔上に単層グラフェンを成長させ、ラマン分光およびTEM回折パターンにより事前評価を行った。しかし、同一試料に対してラマンでは一層、TEMでは二層のグラフェンと判断されるケースが多くあり、TEM実像をマルチスライスシミュレーション像と比較することで、二層の層間距離は数十Åであり、通常一層の上に成長してできる二層の3.4Åとは大きく異なることが分かった（図7）。試料合成過程を詳細に検討した結果、銅箔の上下で成長した単層グラフェンが、転写の過程で重なることが明らかとなり、これを解決する方法を考案した^[8]。

グラフェン表面のテラスは化学的に不活性であることから、一般的には、炭素原子が抜けたボイドなどの欠陥に特定元素が吸着し、活性サイトになると考えられている。一方で、グラフェン上には炭素由来のコンタミネーションが発生しやすく、グラフェンの用途を制限している重要な問題であることは良く知られているにもかかわらず、原子構造は不明のままであった。詳細な解析の結果、その構造は3次元に積層したナノスケールのナノグラフェンであることが分かってきた（図8）^[9]。

また、ナノ構造体の極限の最小サイズである単原子そのものをイメージングのターゲットとするために、孤立した単原子を凝集することなくグラフェン上に分散する手法について研究した結果、プラズマスパッタリングによって白金（Pt）単原子の分散体を作成できる技術を確立した。TEM/STEMによる原子分解能イメージングにより、Ptは主にナノグラフェンのステップエッジに吸着しており、その原子配置を特定した（図9）。さらに、XPS（X線光電子分光）により、結合エネルギーがバルクに比べて約2eV大きくシフトしていることが明らかになった。実験により得られた結果を基に、結合エネルギーの絶対値を求められるDFT計算を開発した尾崎（東大）らと協力することによって、ナノグラフェンのステップエッジに吸着したPtの電子状態を解明した^[10]。森川（阪大）らもエッジ結合に対して詳細なDFT計算を行った。また、Ptを窒素（N）ガス中でスパッタリングすると、Pt単原子の分散性が大きくなることを見出した^[11]。さらに、シリコン（Si）、酸素（O）もステップエッジに吸着していることが分かってきており、理論班の鷹野 G らの計算^[12]と合わせて結果のまとめを進めている。

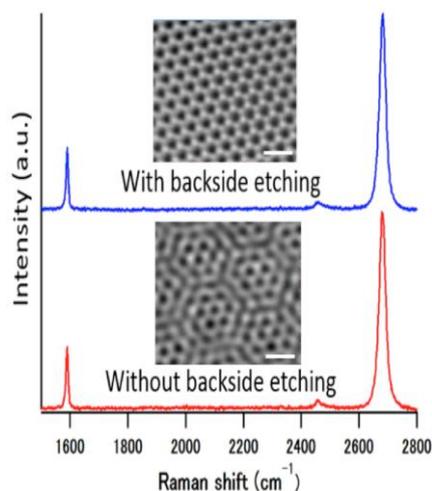


図7. ラマンとTEMによるグラフェン評

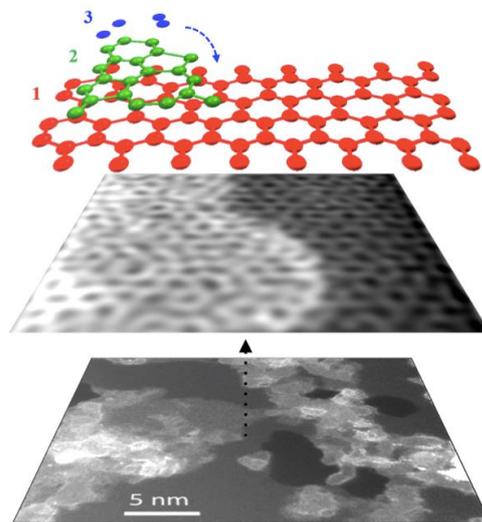


図8. グラフェン上のナノグラフェン

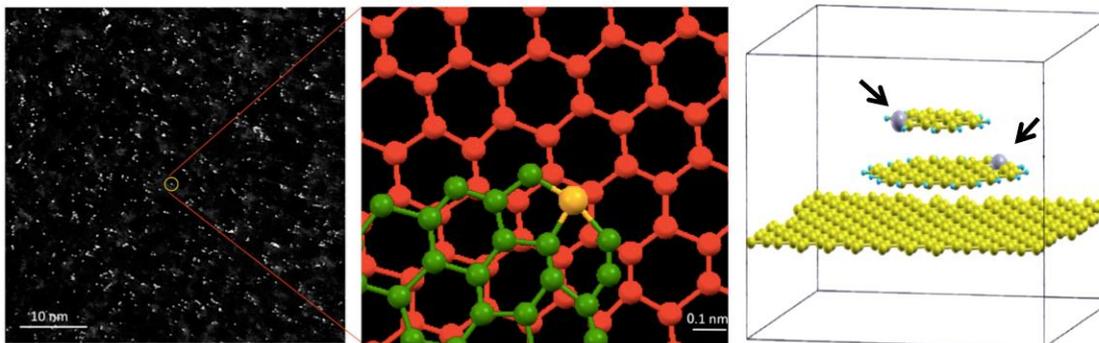


図9. ナノグラフェンのステップエッジが活性サイト

これらの研究で、白金原子に限らず、ナノグラフェンは炭素系材料の吸着現象にとって基本的な構造であり、ステップエッジは多数の元素、分子、クラスタのアンカーとなっており、活性サイトであることが明らかとなってきた。一連の研究は、核生成、ナノクラスタ形成、触媒活性などの物理的・化学的な反応過程を原子スケールで解明するための基礎研究への展開と、デバイスや単原子触媒への応用技術などに直結することが期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 24 件)(査読有り)と書くこと。代表者と分担者に下線を引くこと。現在から過去に向かって並べること。

1. J. Yamasaki, Y. Shimaoka, and H. Sasaki: Precise method for measuring spatial coherence in TEM beams using Airy diffraction patterns, *Microscopy*, **67**, 1-10, 2018.
2. S. Hattanda, H. Shioya, Y. Maehara, and K. Gohara: K-means clustering for support construction in diffractive imaging, *J. Opt. Soc. Am. A*, **31**, 470-474, 2014.
3. W. Dhammatorn and H. Shioya, *J. Computer and Communications*, **5**, 137-151, 2017.
4. J. Yamasaki, M. Mori, A. Hirata, Y. Hirotsu, and N. Tanaka: Depth-resolution imaging of crystalline nanoclusters attached on and embedded in amorphous films using aberration-corrected TEM”, *Ultramicroscopy*, **151**, 224-231, 2015.
5. J. Yamasaki, Y. Ubara, and H. Yasuda: Empirical determination of transmission attenuation curves in mass-thickness contrast TEM imaging, *Ultramicroscopy*, **200**, 20-27, 2019.
6. T. Mitsudome, T. Urayama, K. Yamazaki, Y. Maehara, J. Yamasaki, K. Gohara, Z. Maeno, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, and K. Kaneda: Design of Core-Pd/Shell-Ag Nanocomposite Catalyst for Selective Semihydrogenation of Alkynes”, *ACS Catalysis*, **6**, 666-670, 2016.
7. T. Mitsudome, K. Miyagawa, Z. Maeno, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, J. Yamasaki, Y. Kitagawa, K. Kaneda: Mild Hydrogenation of Amides to Amines over a Platinum-Vanadium Bimetallic Catalyst, *Angewandte Chemie*, **129**, 9509-9513, 2017.
8. K. Yamazaki, Y. Maehara, and K. Gohara: Characterization of TEM Moiré Patterns Originating from Two Monolayer Graphenes Grown on the Front and Back Sides of a Copper Substrate Using the CVD method, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **87**, 61011(1-6), 2018.
9. Y. Maehara, K. Yamazaki, and K. Gohara: Nanographene Growing on Free-standing Monolayer Graphene, *Crabon*, **143**, 669-677, 2019.
10. K. Yamazaki, Y. Maehara, C. Lee, J. Yoshinobu, T. Ozaki, and K. Gohara: Atomic Structure and Local Electronic States of Single Pt Atoms Dispersed on Graphene, *J. Phys. Chem. C.*, **122**, 27292-27300, 2018.
11. K. Yamazaki, Y. Maehara, R. Kitajima, Y. Fukami, and K. Gohara: High-density dispersion of single Platinum atoms by Plasma Sputtering in N₂ atmosphere, *Appl. Phys. Express*, **11**, 095101-1-4, 2018.
12. Y. Kanematsu, K. Gohara, H. Yamada, and Y. Takano, *Chem. Lett.*, **46**, 51, 2017.

〔学会発表〕(計 58 件)

1. J. Yamasaki: Advances in Diffractive Imaging, International Workshop of Ultra High-Resolution on Microscopy 2019, 日立基礎研究センター, 埼玉県鳩山町, 2019. (招待講演)
2. Jun Yamasaki, Yuya Ubata, Kazuyoshi Murata, Kazumi Takahashi, Shin Inamoto, Ryusuke Kuwahara: Correction of artificial density in 3D reconstructed micron-sized materials induced by nonlinear TEM image intensity, 4th International Congress on 3D Materials Science (3DMS 2018), Culture Yard, Elsinore, Denmark, June 10-13, 2018. (招待講演)
3. K. Yamazaki, Y. Maehara, and K. Gohara: Atomic Resolved Imaging of Nanostructures on Graphene by TEM, International Workshop on NanoScience and NanoOptics 2017, Sapporo, Japan, Nov 1, 2017. (招待講演)

〔図書〕(計 6 件)

1. 山崎 順, 「収差補正 TEM 像における高さ分解能と三次元ナノ構造情報の検出」, 顕微鏡, 49(3), 216-221, 2014.
2. 郷原一寿, 山崎 順, 塩谷浩之, 機能構造科学入門(4章), 丸善出版, 2016.
3. K. Gohara, J. Yamasaki and H. Shioya, Chapter 4, Surface/Interface holography, 3D Local Structure and Functionality Design of Materials, World Scientific Publishing, 2018.

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等：<http://www.3d-activesite.jp/>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：山崎 順
ローマ字氏名：YAMASAKI, Jun
所属研究機関名：大阪大学
部局名：超高压電子顕微鏡センター
職名：准教授
研究者番号（8桁）：40335071

研究分担者氏名：塩谷浩之
ローマ字氏名：SHIOYA, Hiroyuki
所属研究機関名：室蘭工業大学
部局名：工学研究科
職名：教授
研究者番号（8桁）：90271642

(2)研究協力者

研究協力者氏名：坂口紀史
ローマ字氏名：SAKAGUCHI, Norihito

研究協力者氏名：内田 努
ローマ字氏名：UCHIDA, Tutomu

研究協力者氏名：山崎憲慈
ローマ字氏名：YAMAZAKI, Kenji

研究協力者氏名：前原 洋祐
ローマ字氏名：MAEHARA, Yosuke

(A03 理論班 第一原理・電子状態理論)

課題番号:26105010

研究課題名(和文)第一原理シミュレーションによる活性サイトの構造・機能の解明とデザイン

研究課題名(英文)First-principles Theoretical Elucidation and Design of Active Sites in Functional Materials

研究代表者 森川 良忠(Morikawa, Yoshitada) 大阪大学・工学研究科・教授

研究成果の概要(和文)

本研究グループでは、第一原理電子状態計算手法を開発・駆使して、実験的には解明が難しいような原子レベルでの活性サイト構造やその構造が持つ機能を調べ、それらの物質の持つ性質を支配する要因を明らかにし、その知見を元により望ましい性質を持つ物質をデザインする指針を与えることを目指してきた。具体的には Si 中の高濃度 As ドープメント、グラフェンに担持した Pt 単原子触媒の構造と燃料電池電極としての反応性、ZnSnAs₂ 中にドープした Mn 周りの局所構造と磁性半導体としての機能、SrTiO₃ 中にドープした Rh の局所構造とその光触媒機能、BEDT-TTF 系材料における X 戦傷者損傷過程の解明、などで成果があった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究による成果で、物質の原子レベルでの局所構造を精度よく、且つ、効率的に求めることができる第一原理電子状態計算プログラムを開発・整備するとともに、それを用いる事により、これまで未解明であった触媒や半導体、有機材料中での局所構造とその物質の持つ物性や化学的反応性の関連が明らかになり、これらの機能を発現する要因が明らかになり、燃料電池電極触媒や Si 半導体、希薄磁性半導体、光触媒、メタノール合成触媒などでより望ましい性質を持つ物質をデザインする際の指針を与えることができた。

研究成果の概要(英文)

In this research project, we have developed first-principles electronic structure calculation program code that can accurately and efficiently calculate local structures of materials at the atomic level, and by using it, we have clarified the relation between local atomic geometries in materials and physical and chemical properties of those materials. Local atomic geometries of materials and the relation to their functions are quite often difficult to elucidate experimentally, and therefore, roles played by our first-principles simulations are very important in this field.

Specifically, we have succeeded in clarifying the atomic structures and electronic and chemical properties of highly doped As in Si semiconductor devices, Pt single-atom catalysts supported on graphene nanoribbon in fuel cell electrodes, Mn doped in ZnSnAs₂ for diluted magnetic semiconductors, Rh doped SrTiO₃ for photocatalysts, X-ray induced damage in BEDT-TTF organic materials.

研究分野: 量子シミュレーション

キーワード: DFT 表面科学 半導体 ドープメント 金属 触媒 酸化物

1. 研究開始当初の背景

第一原理電子状態計算手法は、ナノスケールでの構造が与えられれば、それらの構造の持つ安定性や機能を解明することを得意としている。しかしながら、ナノスケールの不規則な「3D 活性サイト」の正確な構造が実験的に与えられることは滅多にない。現実の界面構造は、有限温度や有限圧力の影響を受けて大きく「3D 活性サイト」構造を変え、その機能に重要な影響を及ぼす。重要な例が、自動車排ガス触媒等の不均一触媒である。温度や雰囲気ガスの成分によって構造を大きく変え、構造変化が触媒の反応性や寿命に大きな影響を与える。本研究では、これらの問題に真正面から取り組むため、第一原理電子状態計算と統計力学的手法を組み合わせ、第一原理電子状態計算の精度で有限温度・有限圧力でのナノスケールの「3D 活性サイト」構造を解明し、実験家と共同で実験的に実証し、さらに、試料班や応用班により良い材料を設計する指針を与えることを目指す。

2. 研究の目的

申請者らは第一原理電子状態計算手法を用いた物質研究を行ってきており、実験グループとの共同研究も数多く行ってきた。ナノスケールの構造等、実験的な情報だけでは不十分な場合が多いことを痛感してきている。一方、理論的にはモデル化しやすい規則的な構造について研究がなされてきたが、触媒反応の活性点としては表面欠陥等、ナノスケールの不規則な構造の場合が多い。そこで、理論的にこれらの不規則構造について統計力学的手法を用いて求める必要があるとの結論に至った。

本研究計画では、次の3項目について研究を進める。

【課題1】第一原理電子状態計算と統計力学的手法による構造・反応経路探索の確率

高精度な第一原理電子状態計算手法と統計力学的手法とを組み合わせ、複雑な表面や界面での「3D 活性サイト」構造や反応経路を効率的に探索する手法を確立する。

【課題2】触媒等への適用と実証実験

作成した手法を、自動車排ガス触媒、電極触媒界面、グラフェン担持金属クラスター、半導体酸化物界面等に適用し、求めた「3D 活性サイト」構造を実験グループと共同で実証実験する。

【課題3】「3D 活性サイト」構造の持つ機能を解明とデザイン

「3D 活性サイト」の持つ機能を第一原理計算から予測し、さらにそれらを支配する要因を明らかにし、応用班と共同でデバイスへの応用を検討する。

3. 研究の方法

各課題を達成するために、以下のような方法をとる。

【課題1】 酸化物やグラフェン等に担持されたナノスケールのクラスターや半導体中の格子欠陥、界面構造等の構造と反応過程を効率的に探索するため、第一原理電子状態計算に高精度な van der Waals 汎関数の実装を行い、また、統計力学的手法とを組み合わせることにより、複雑な表面や界面での「3D 活性サイト」構造や反応経路を効率的に探索する手法を開発する。

【課題2】 触媒等への適用と実証実験

不均一触媒反応や、半導体エッチング、グラフェン担持金属触媒、半導体不純物等、重要な課題に取り組み、構造と反応過程を理論的に予測することを試みる。試料班、手法班と連携して理論的予測や実証実験を行う。

【課題3】 求めた「3D 活性サイト」の構造を元に第一原理電子状態計算により機能解明を行い、より有用な材料をデザインする指針を与える。

4. 研究成果

【課題1～3】 について、研究成果を紹介する。

【課題1】

(1) ファン・デル・ワールス汎関数の実装

有機物質やグラファイトなどが関与する活性サイト構造を求めるためには、用いる汎関数の精度が重要になってくる。弱い吸着状態をかなり精度よく記述することができると報告されている濱田による van der Waals 密度汎関数法を第一原理電子状態計算プログラム STATE-Senri に組み込みを行った。非局所相関汎関数は

$$E_c^{nl} = \iint d\vec{r}d\vec{r}' \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')\Phi(\vec{r},\vec{r}')$$

と実空間中の二重積分で表されるため、計算量がかなり多くなる。これを Wu, Gigy らの提案したようにカーネル関数をスプライン補間することによりフーリエ空間での一重積分に変換する方法を採用した。これによって精度をほとんど落とさずに計算速度を格段に向上させることが可能となる。

実装したファン・デル・ワールス汎関数を用いて、典型的な物理吸着系について調べた。本研究ではグラフェンに吸着したナフタレン単層膜を考え、第一原理計算による IPS の解析を行った。まず van der Waals 密度汎関数法によりナフタレンの吸着構造を決定したとこ

ろ、 π - π 相互作用によりナフタレン分子は約 7 度傾斜し、実験と一致する結果が得られた。さらにバンド構造の詳細な解析から、グラフェンの IPS に加えてナフタレン分子層にも同様の IPS が出現し、これらの混成により吸着系の IPS が形成されることが分かった。分子層の最低の IPS はグラフェンと同程度の有効質量を持つため混成後も有効質量はほぼ変化せず、HOPG 上で観測された実験結果と定性的に一致する。さらにナフタレンの分子軌道とも混成し、有効質量が増加した IPS も形成されることが分かった。

(2) Co をドープした TiO₂ の構造解明とトポロジカルデータ解析

TiO₂ を母相として Co を 5% ドープすることで強磁性を発現した系の構造と電子状態（磁性発現メカニズム）の解明は、01 福村班や 05 林班と連携しつつ本新学術領域の期間を通して取り組み続けた課題である。その難しさは、蛍光 X 線ホログラフィー法や XAFS 測定が示唆する Co 周囲の局所構造を母相であるルチル型もしくはアナターゼ型の TiO₂ に適切に埋め込んで熱的に安定な全体構造を得ることにある。第一原理計算に条件付きランダム構造探索の手法の導入することで克服できたかと思えたが、ドーパント濃度との整合性や系の不均一性といった大域的かつ熱統計学的な情報も避けられない様相となった。

そこで、先端的な 3D イメージングによる原子配置の同定をトポロジカルデータ解析の手法で支援するという、これも本領域開始当初から模索してきたアプローチを加速した。これは、広視野の TEM 画像に含まれる局所構造の違いを非経験的かつ定量的に抽出し可視化する枠組みとして実装をほぼ終え、Co: TiO₂ への適用に向けて実証が進んでいる。

【課題 2】

(3) グラフェンに担持された Pt 単原子の構造とその触媒活性機構の解明

単原子触媒は、触媒活性を高め、使用される貴金属の量を減らすための有望な方法として注目を集めている。グラフェン上に担持された Pt 原子は、直接メタノール型燃料電池におけるメタノール酸化電極触媒として高い反応性を示すことが示された。しかしながら、その高い触媒活性の起源を理解するための鍵である原子構造はまだ明らかにされていなかった。従来、グラフェン上の Pt クラスタに関する研究が行われてきたが、そのようなモデルでは高い触媒活性は理解できなかった。本新学術領域の郷原グループ(A02 班)では高分解能電

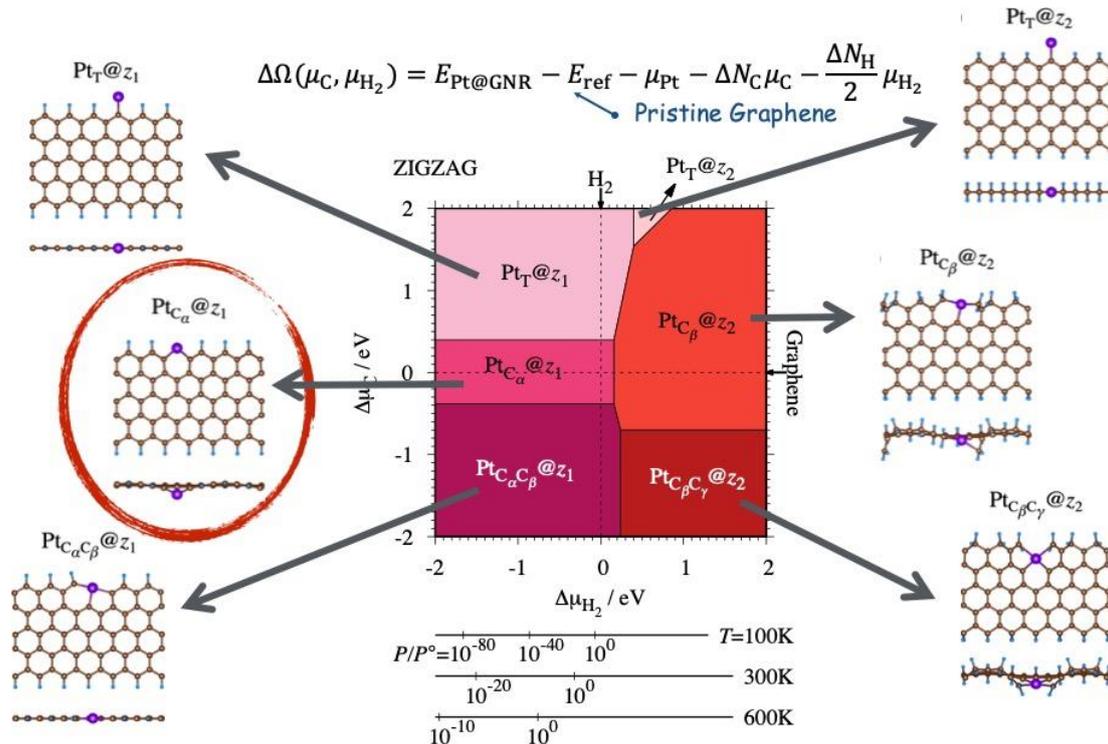


図 1. グラフェン・リボンのジグザグ・エッジに Pt 単原子が結合する場合の、炭素と水素の化学ポテンシャルの関数とした相図。それぞれの局所構造を示す。

子顕微鏡を用いて Pt をグラフェン上に担持した系の観察を行い、グラフェンエッジに Pt が結合していることを見出した。そこでグラフェンナノリボンの端部を中心に、グラフェンに吸着した白金の構造を調べるための計算研究を行い、その局所構造と触媒活性について解明を行なった。図に示すように Pt 原子がジグザグ・エッジの炭素と置換した構造が、実験条件下ではもっとも現れやすい構造である。この局所構造の持つ化学反応性を調べたところ、直接メタノール燃料電池のアノード電極触媒として CO 耐性が高い要因が明らかになった。

(4) Rh ドープした SrTiO₃ の電子状態の解明

水を光分解して水素を生成する取り組みは再生可能エネルギー開発の一翼としても期待されているが、その成否は高効率な光触媒電極のデザインにかかっている。そこで、近年、可視光域を利用した水の光分解触媒として有望視されている Rh をドープした SrTiO₃ (Rh:SrTiO₃) を対象に、Rh³⁺と Rh⁴⁺がギャップ中に作る準位について実験と理論の両面から理解を進めた。特に、その触媒活性を向上させる鍵となる光キャリアの長寿命化を担っている伝導帯近傍のギャップ準位(浅いアクセプタ準位)の起源について、Rh と酸素欠陥 (VO) との相互作用に注目しつつ、Lippmaa (A01 班) や林 (A02 班) らの実験結果を踏まえて hybrid 型の高精度な密度汎関数を用いた第一原理計算により理論的な解析を行った。

その結果、VO とは共存するが隣接しない Rh (6 配位) は 3 価の状態を取り浅いアクセプタ準位には寄与しない一方、VO と隣接する Rh (5 配位) は 1~3 価の状態を取り、特に 3 価の状態を取った場合に Rh の dz₂ 軌道由来の浅いアクセプタ準位を生成することが分かった (図 2.)。SrTiO₃ 中の VO は単独でも浅いアクセプタ準位を生成することは以前から指摘されていたが、ドープされた Rh が一定の濃度を超えると Rh-VO 間の相互作用に由来する上記のメカニズムが支配的になることを明らかにできた。

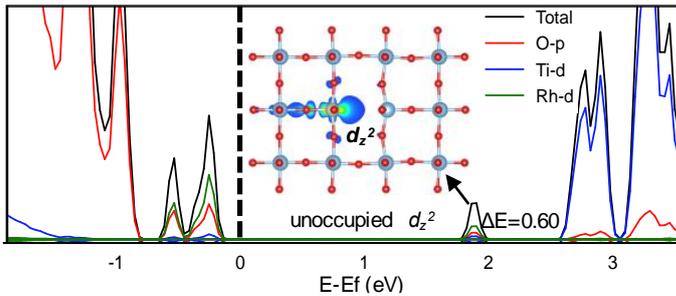
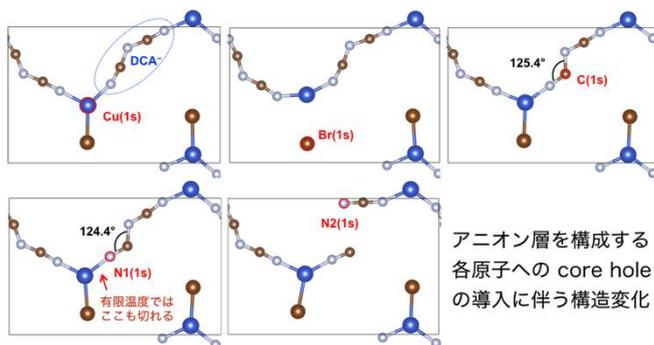


図 2. SrTiO₃ 中の Rh 局所構造と電子状

(5) BEDT-TTF 系材料における「X 線照射損傷の活性サイト」の解明

X 線の照射による試料の損傷は、特に有機物において避けられない問題であるが、「どこがどのように壊れやすいのか」を解析・予測するための計算機シミュレーションの活用はまだ進んでいなかった。そこで、十分に局在した内殻励起状態 (core hole) を持つ原子番号 Z の原子は原子番号が Z+1 になったように振る舞うとする「等価内殻モデル (ECM)」に着目し、これが内殻準位から電子を 1 個取り除いた擬ポテンシャルによる core hole の表現と相性の良いことを利用して、第一原理計算の枠組みで簡便に照射損傷を解析・予測できることを実験グループとの共同研究により実証した。対象としては、損傷の蓄積が緩やかであり、電気伝導度・電荷移動量・振動スペクトルの実験データの経時変化を参照できる BEDT-TTF 系におけるアニオン層 (Cu[N(CN)₂]Br) を選定した。

得られた結果は、X 線との相互作用が大きな Cu や Br は損傷に直接は関与せず、C や N といった軽元素への core hole の導入が決定的な役割を果たすという興味深いものであった (図 3.)。これを踏まえて軟 X 線光源により N の内殻だけを励起する実験 (05 林班と 06 木下班



の協力を得て共同研究者である東北大・金研の佐々木孝彦教授が実施) を行ったところ、実際に照射損傷の進行が確認された。

また、結合の切断が不可逆的な損傷に至るには、平行して隣接する 2 本の C-N 結合が同時に切断されてつなぎ替えを起こす必要があるが、タンパク質などの 3 次元的な有機物質では、ある切断が修復される前に近くの別の部位が切断されて結合のつなぎ替えが起きる確率が高くなり、より損傷を受けやすいであろう

ことが示唆された。

図 3. BEDT-TTF 系材料中の X 線損傷過程

【課題 3】

(5) Mn ドープ ZnSnAs₂ の磁性とその Mn 配置に関する距離依存性

半導体スピントロニクス実現のため室温強磁性を持つ希薄磁性半導体の作製が精力的に行われている。今まで (Ga,Mn)As のような III-V 族強磁性希薄磁性半導体がスピントロニクス材料として理論的にも実験的にもよく調べられてきた。最近、ZnSnAs₂:Mn における室温強磁性が報告され、II-IV-V₂ 族に Mn がドープされた系について再調査が行われている。本研究ではまず Zn(Sn,TM)As₂ 及び (Zn,TM)SnAs₂ (TM = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) における磁性を調べ

るため、それらの電子状態を KKR-CPA-LSDA 法による第一原理計算で調査した。また、平均場近似によりそれらのキュリー温度を見積もり、強磁性発現メカニズムについても調査した。その結果、 $\text{Zn}(\text{Sn},\text{V})\text{As}_2$ 、 $\text{Zn}(\text{Sn},\text{Cr})\text{As}_2$ 、 $\text{Zn}(\text{Sn},\text{Mn})\text{As}_2$ 、 $(\text{Zn},\text{V})\text{SnAs}_2$ 及び $(\text{Zn},\text{Cr})\text{SnAs}_2$ においてハーフメタリックで高スピン状態の強磁性状態となり高いキュリー温度を示すことがわかった。特に $\text{Zn}(\text{Sn},\text{Mn})\text{As}_2$ において最も高いキュリー温度を示した(図 4, 5)。これは Sn サイトに選択的に Mn を、あるいは Zn サイトに選択的に Cr、もしくは V を添加出来れば、高いキュリー温度を実現する可能性を示唆している。

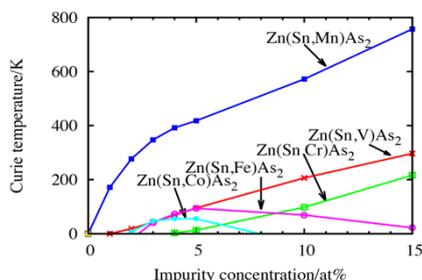


図 4. LDA で計算した $\text{Zn}(\text{Sn},\text{TM})\text{As}_2$ のキュリー温度

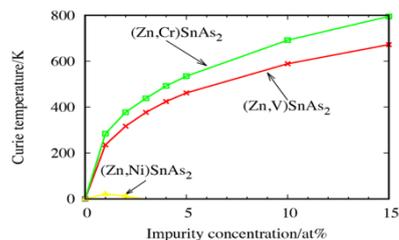


図 5. LDA で求めた $(\text{Zn},\text{TM})\text{SnAs}_2$ のキュリー温度

(6) 振動励起による CO_2 分子の水素化反応促進

CO_2 から蟻酸アニオンであるフォルメート(HCOO)への水素化は、Cu-Zn 系触媒により CO_2 と H_2 からメタノールを合成する触媒反応において最も重要な素過程の一つである。これまで、反応速度論的な考察によって、フォルメート合成は Eley-Rideal (ER)型機構で起こることが示唆されていた。ER 型反応機構では、触媒表面に衝突した CO_2 が直接吸着水素と相互作用して反応が進むため、入射する CO_2 の並進、回転、および振動のエネルギーを制御することによってフォルメート合成を促進できる可能性がある。高精度な van der Waals 汎関数による第一原理分子動力学法による解析の結果、フォルメート分解によって脱離する CO_2 の並進エネルギーは約 0.15 eV であるのに対し、O-C-O の変角振動モードは約 0.26 eV と大きな値を示すことが明らかとなった。これは、 CO_2 の O-C-O 変角振動モードを選択的に励起することによりフォルメート合成反応が格段に促進されることが理論的に予測される。これによってより効率的なメタノール合成を実現する触媒反応過程の設計につながる。と期待出来る。

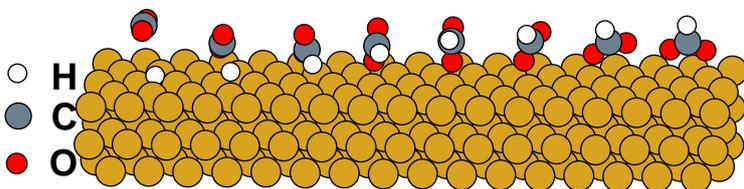


図 6. CO_2 の水素化反応過程

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 58 件) 全て査読有

- ① J. Quan, F. Muttaqien, T. Kondo, T. Kozarashi, T. Mogi, T. Imabayashi, Y. Hamamoto, K. Inagaki, I. Hamada, Y. Morikawa, J. Nakamura, “Vibration-driven reaction of CO_2 on Cu surfaces via Eley-Rideal-type mechanism”, Nature Chemistry, in press.
- ② S. A. Wella, Y. Hamamoto, Suprijadi, Y. Morikawa, and I. Hamada, “Platinum Single-atom Adsorption on Graphene: A Density Functional Theory Study”, Nanoscale Adv., **1**, 1165-11174 (2019).
- ③ H. Kizaki, and Y. Morikawa, “First-principles Study of ZnSnAs_2 -Based Dilute Magnetic Semiconductors”, Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 020306-1-4 (2018).
- ④ S. A. Wella, H. Sawada, N. Kawaguchi, F. Muttaqien, K. Inagaki, I. Hamada, Y. Morikawa, and Y. Hamamoto, “Hybrid Image Potential States in Molecular Overlayers on Graphene”, Phys. Rev. Materials, **1**, 061001-1-5 (2017).
- ⑤ F. Muttaqien, H. Oshima, Y. Hamamoto, K. Inagaki, I. Hamada, and Y. Morikawa, “Desorption Dynamics of CO_2 from Formate Decomposition on Cu(111)”, Chem. Comm., **53**, 9222-9225 (2017).
- ⑥ T. Hirakawa, Y. Uramoto, S. Yanagisawa, T. Ikeda, K. Inagaki, and Y. Morikawa, “First-Principles Molecular Dynamics Analysis of Ligand-Free SuzukiMiyaura Cross-Coupling in Water: Transmetalation and Reductive Elimination”, J. Phys. Chem. C., **121**, 19904-19914 (2017).

- ⑦ L. J. Kang, K. Akagi, K. Hayashi and T. Sasaki, "First-principles investigation of local structure deformation induced by x-ray irradiation in kappa-(BEDT-TTF)(2)Cu N(CN)(2) Br", Phys. Rev. B **95**, 7 (2017).
 - ⑧ S. Jung, F. F. Canova and K. Akagi, "Characteristics of Lithium Ions and Superoxide Anions in EMI-TFSI and Dimethyl Sulfoxide", J. Phys. Chem. A **120**, 364-371 (2016).
 - ⑨ K. Akagi and J. Yoshinobu, "The chemistry of simple alkene molecules on Si(100)c(4 x 2): The mechanism of cycloaddition and their selectivities", Surf. Sci. **652**, 304-311 (2016)
 - ⑩ Y. Hamamoto, I. Hamada, K. Inagaki, and Y. Morikawa, "Self-consistent van der Waals density functional study of benzene adsorption on Si(100)", Phys. Rev. B, 93, 245440-1-9 (2016).
- 他、計 58 件

〔学会発表〕 (計 24 件(招待・依頼講演のみ))

- ① Yoshitada Morikawa, "First-principles theoretical study of catalytic reactions at surfaces and interfaces", THE 21ST ASIAN WORKSHOP ON FIRST-PRINCIPLES ELECTRONIC STRUCTURE CALCULATIONS, Daejeon, Korea, 2018.10.29-31
 - ② Yoshitada Morikawa, "First-principles Theoretical Study of Catalytic Reactions for Energy and Environmental Problems", the 2018 International Conference on Environment (ICENV 2018), Park Royal Hotel in Batu Ferringhi Penang, 2018.12.11-12
- 他、計 24 件

〔図書〕 (計 3 件)

- ① 森川良忠、鷹野優, 「第一原理電子状態計算法と分子動力学」, 機能構造科学入門, p83-109 (丸善出版 2016).
- ② 大阪大学グローバル COE プログラム 高機能化原子制御製造プロセス教育研究拠点/精密工学会超精密加工専門委員会 編, 「超精密加工と表面科学 原子レベルの生産技術」, 森川良忠, 鷹野優, 他, 「第 1 部 第 1 章 表面ナノデザイン 1. コンピューターによるマテリアルデザイン, 2. 密度汎関数理論による第一原理シミュレーション」, 「第 1 部 第 3 章 表面反応過程シミュレーション 1. 表面構造・反応シミュレーション」 (大阪大学出版会, 2014)
- ③ H. Daimon and Y.C. Sasaki, (Eds), "3D Local Structure and Functionality Design of Materials", Chap. 5, Y. Morikawa and Y. Takano, "First-Principles Electronic Structure Calculation and Molecular Dynamics Simulation", (p.105-135), (2019, World Scientific, Singapore, and Maruzen Publishing Co., Ltd., Tokyo, Japan).

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www-cp.prec.eng.osaka-u.ac.jp/#showalumnia>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：赤木 和人

ローマ字氏名：AKAGI Kazuto

所属研究機関名：東北大学

部局名：材料科学高等研究所

職名：准教授

研究者番号 (8 桁)：50313119

(2)研究協力者

研究協力者氏名：稲垣 耕司

ローマ字氏名：INAGAKI Kouji

研究協力者氏名：小野 倫也

ローマ字氏名：ONO Tomoya

研究協力者氏名：木崎 栄年

ローマ字氏名：KIZAKI Hidetoshi
研究協力者氏名：濱本 雄治
ローマ字氏名：HAMAMOTO Yuji
研究協力者氏名：宮崎 剛
ローマ字氏名：MIYAZAKI Tsuyoshi

(A03 理論班 電子伝導理論)

課題番号:26105011

研究課題名(和文) 有機半導体の活性サイトの理論

研究課題名(英文) Theory of Active Sites of Organic Semiconductors

研究代表者 小林 伸彦(KOBAYASHI, Nobuhiko) 筑波大学・数理工学系・准教授

研究成果の概要(和文)

次の3つの課題の研究を行った。【課題1】第一原理電子状態計算による有機半導体の電子・結晶構造と活性サイトの理論。【課題2】有機半導体のキャリア伝導と活性サイトの理論。【課題3】有機半導体のフォノン場、フォトン場との相互作用と活性サイトの理論。そこで、領域内で連携して有機半導体の詳細な構造解析を行った。また、輸送特性、フォノン、フォトンとの相互作用を解析し、有機半導体の高性能新規材料開発のための理論を作成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フレキシブルで軽量の有機半導体は、近年、様々な新規分子合成による伝導機能の性能向上が著しく、塗布型プロセス製造法の発展による低コスト化も相まって、次世代電子デバイス材料として強く期待されている。この有機半導体のキャリア伝導特性の制御には、原子レベルでの詳細な原子構造解析を行い、様々な散乱機構を取り入れた量子伝導理論を用いたキャリア伝導解析による理論的体系を構築することが求められていた。ここで作成実証された理論は今後の有機半導体材料開発に貢献でき、学術的意義および社会的意義は大きい。

研究成果の概要(英文):

We studied the following three issues: 【Theme1】 Theory of electronic/atomic structures and active sites of organic semiconductor by first-principles calculations. 【Theme2】 Theory of carrier transport and active sites of organic semiconductors. 【Theme3】 Theory of interactions with photon/phonon fields and active sites of organic semiconductors.

We performed detailed structural analysis of organic semiconductors cooperating within the area. We analyzed transport properties and interaction with phonons and photons, and developed a theory for high performance new materials for organic semiconductors.

研究分野:物性理論

キーワード:有機半導体 活性サイト 理論

1. 研究開始当初の背景

フレキシブルで軽量な有機半導体は、強い共有結合で結ばれた分子が弱いファンデルワールス結合で凝集した結晶からなり、近年、単結晶化と様々な新規分子合成による伝導機能の性能向上が著しく、塗布型プロセス製造法の発展による低コスト化も相まって、次世代電子デバイス材料として強く期待されている。有機半導体はファンデルワールス結合に由来する柔らかい構造であるため、これまで構造変化に伴う不規則性に由来する様々な散乱によりキャリア移動度は大きくならなかったが、最近のルブレンやペンタセンに代表される高性能な単結晶有機半導体トランジスタはアモルファスシリコンの性能を凌駕し、現在そのキャリア伝導のメカニズム解明と更なる伝導特性の性能向上が大いに期待されている。

この有機半導体のキャリア伝導特性の解析およびその制御には、個々の分子の性質とそれが集合した固体の性質に加え、欠陥、静的および動的乱れ、熱揺らぎ、基板・電極界面等の不規則性に由来する散乱活性サイトの解明と制御が重要になっている。そのため、原子レベルでの詳細な原子構造解析を行い、様々な散乱機構を取り入れた量子伝導理論を用いたキャリア伝導解析による理論的体系を構築することが求められている。

その様々な散乱機構を考慮して原子レベルから有機半導体の伝導特性を解析することは、従来型の伝導理論では困難であったが、小林らは1億原子系の量子伝導計算が可能な独自の輸送特性解析法として時間依存波束拡散伝導法を開発し、田村とともに有機半導体の伝導機構を解析することに成功してきた。また、伝導解析において重要な原子配置やその乱れを解析する第一原理計算法において、有機半導体の解析に重要なファンデルワールス力を十分に扱うことが難しかったが、最近分子間力を高精度に計算する方法として、Lundqvistらのファンデルワールス密度汎関数 vdW-DF や濱田による有機系の計算に適した汎関数 rev-vdW-DF2 などが開発されてきた。さらに、それらを基に柳澤ら有機半導体へ応用し、多体相関効果を含めて原子・電子構造解析に成功してきた。

2. 研究の目的

この課題は、高精度に分子間力や多体相関を解析できる第一原理計算や様々な散乱機構を考慮したキャリア伝導理論の開発と応用に実績のある者で構成され、精密な構造解析とそれに基づいた輸送解析を連携して行い、実験グループとも共同して有機半導体の活性サイト理論の構築を行う。従来のモデル化された理論を越え、原子レベルからの高精度な理論による高性能有機半導体の理論的方法論を確立し、設計指針作成を目的として以下の3課題を研究目的とした。

【課題1】第一原理電子状態計算による有機半導体の電子・結晶構造と活性サイトの理論
第一原理電子状態計算法により有機半導体の結晶、薄膜の電子状態、原子配置を解析し、高精度な多体相関の解析を踏まえた電子構造やファンデルワールス力を考慮した原子配置を明らかにするとともに、エネルギー準位、分子間力、静的動的乱れ、熱揺らぎ、界面の効果とを定量的に評価する。これらを3D原子イメージングで得られた活性サイトの実験データと比較検討を行い、新規合成物質に対する理論解析の方法論を確立させる。

【課題2】有機半導体のキャリア伝導と活性サイトの理論
第一原理電子状態計算や3D原子イメージング解析による原子配置、エネルギー準位、分子間力、乱れ、揺らぎの解析を基に、時間依存波束拡散伝導理論を用いて有機半導体のキャリア伝導機構を解析し、散乱機構を明らかにするとともに、新規合成物質に対する伝導制御の理論作成を行う。

【課題3】有機半導体のフォノン場、フォトン場との相互作用と活性サイトの理論
有機半導体のフォノン場、フォトン場との相互作用を解析し、フォノンやフォトンとのエネルギー変換機構を明らかにするとともに活性サイト制御による新規材料開発のための理論を作成する。

3. 研究の方法

【課題1】第一原理電子状態計算による有機半導体の電子・結晶構造と活性サイトの理論
有機半導体の原子配置および構成分子間の相互配置を第一原理的に予測・再現し、そのような構造的要素の電子状態への影響を定量的に評価する枠組の確立を目指した。分子間のファンデルワールス(vdW)力を定量的かつ現実的な計算機負荷で取り扱い可能な第一原理計算法に、vdW密度汎関数(vdW-DF)がある。近年いくつか提案されたvdW-DFの中でも、濱田が開発したルブレン単結晶など有機結晶系の格子定数の再現の定量性が高いものを用い、対象とする有機半導体結晶の構造最適化を行った。

また、そのような原子配置や分子間の相互配置が、キャリア輸送や光学吸収などの物性にどう影響するのかを従来よりも定量的に評価する試みも行った。結晶中に注入されるキャリア(正孔・電子)への遮蔽効果の記述を、多体相関の記述で物理的に高度化した第一原理バンド計算法(*GW*近似)により行った。ここでは、一般に単位格子内の原子数が多くなる分子結晶系への扱いが可能になるよう、計算プログラムを独自に並列化・効率化し、適用を進めた。

【課題2】有機半導体のキャリア伝導と活性サイトの理論
第一原理電子状態計算や実験結果を基にした原子配置、静的動的乱れ、揺らぎの解析を踏

また、時間依存波束拡散伝導法により有機半導体のキャリア伝導を解析した。この計算理論では電子波束の時間発展計算と、荷電キャリアに伴う格子ひずみや分子運動を記述する分子動力学計算を連立させて解き、分子振動の熱揺らぎ、ポーラロン生成、トラップポテンシャル等の様々な散乱機構を同時に取り込み、キャリア輸送機構に対する活性サイトの解析を行うことができる。密度汎関数理論に基づく第一原理計算によって分子間相互作用、電子-フォノン相互作用を評価し、キャリア伝導機構を解析した。これにより、ホッピング伝導からバンド伝導までを統一的に取り扱うことができ、新規物質の物性予測に利用可能である。

【課題3】有機半導体のフォノン場、フォトン場との相互作用と活性サイトの理論

有機半導体中の電子移動における電子-フォノン相互作用の評価に加えて、励起子拡散、光電子物性等を解析する方法論を開発し、動的格子歪みや欠陥の影響下での伝導機構を解析した。また、有機薄膜太陽電池の光誘起電荷分離や一重項励起子分裂（シングレット・フィッション）を理論解析するため、第一原理的に決定したモデルハミルトニアンを考慮した量子ダイナミクス計算を行った。

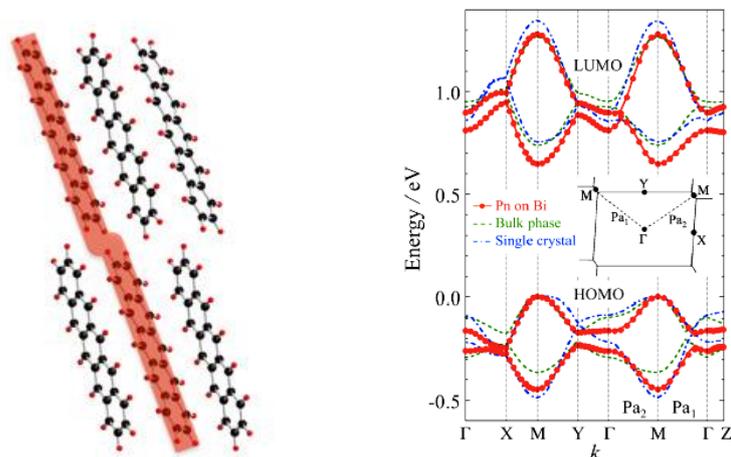
4. 研究成果

【課題1】第一原理電子状態計算による有機半導体の電子・結晶構造と活性サイトの理論

オリゴアセンやフタロシアニン系有機半導体単結晶の結晶構造最適化計算を rev-vdW-DF2 を用いて系統的に行った。その結果、実験的に知られる複数の結晶多形の格子定数が、実験値から 1% 程度の誤差で精度良く再現されることを確認した。得られた結晶構造下での価電子帯端の幅は、ARPES のデータとも一致が見られた。価電子帯端の幅 W や飛び移り積分の大きさが、結晶構造や構成分子同士の距離・配向に依存して鋭敏かつ複雑に変化することが示唆され、結晶構造や構成分子同士の相互配置の理解や制御が、有機半導体のキャリア輸送の制御においても重要であることを示した。本研究のアプローチによって、理論計算値と 0 K や低温下での結晶構造の実験値と極めて一致がよいことが分かったが、その一方で、有限温度下での構造の決定もより精度良く再現できるようにして、実デバイスが動作する室温付近での電子状態やキャリア輸送の性質の信頼性の高い予測につなげる必要があることも明らかにした。

有機半導体のバンド構造・バンドギャップの高精度な予測 (GW 近似) の取り組みも、前述の結晶構造の影響の観点から行った。頻用されてきた密度汎関数理論の近似 (LDA, GGA) では大幅に過小評価されていたのが、実験値との一致が良くなることを確認した。これは、光電子分光の実験における注入電荷 (正孔・電子) の遮蔽が、多体相関の記述によって物理的に正しく記述されるためである。このような遮蔽の効果が、温度に依存して結晶が熱膨張することで小さくなる効果も再現することができた。さらに、遮蔽の効果の大きさは、実験的には分極エネルギーとして、孤立分子と結晶におけるイオン化エネルギー (IE) や電子親和力 (EA) の変化として測定されるが、これらのエネルギーは、測定される表面の影響を受ける。その影響は、有機半導体の表面で注入電荷が受け、特に長距離的な静電相互作用の寄与として、LDA・GGA 程度の精度で表面での電子のポテンシャルを再現することが可能であり、バルクの GW 近似の計算によるバンドギャップにそのように見積もった表面での静電相互作用の効果をつけ足すことで、表面の分子配向に依存した IE や EA も比較的効率良く再現することが可能であることがわかった。

さらに、Bi(0001)基板上に成長したペンタセン薄膜について、表面 X 線回析のデータを出発点として理論計算によって構造最適化および電子構造の解析を行い、角度分解光電子分光の結果と一致することを示し、Bi 基板とペンタセン薄膜間の相互作用で誘起された結晶内の分子配向が異なる新しい結晶相の成長を明らかにした。ベンゼン環の数の増加とともに移動度も増加する傾向が明らかにされたフェナセン薄膜に対して、X 線 CTR 計測データ

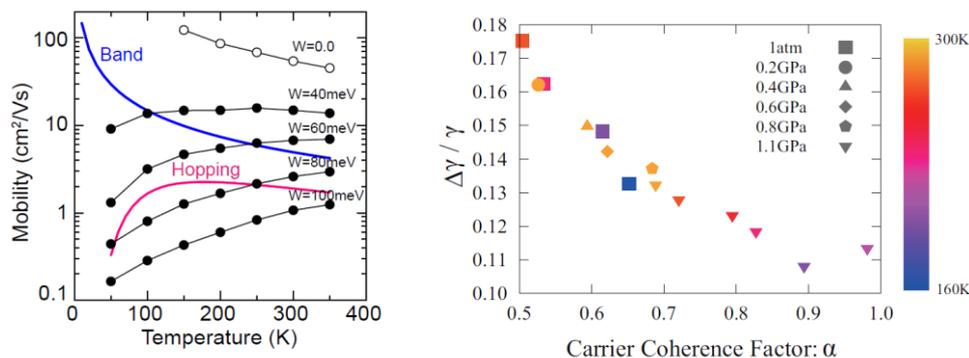


図：Bi 基板上の新しいペンタセン結晶相 (左) とそのエネルギーバンド構造 (右)

と理論計算によるバルク構造データを組み合わせて、フェナセンの表面構造解析を成功させた。このように有機半導体の結晶構造、電子構造の高精度な計算を実証した。

【課題2】有機半導体のキャリア伝導と活性サイトの理論

従来、熱活性型で低移動度な有機半導体の伝導機構は、マーカス理論で理解されてきた。これは1分子に局在したキャリアが分子間をホッピングして伝播する描像である。しかし最近の単結晶有機半導体は、アモルファスシリコンを凌駕するほど高移動度で、その温度依存性もバンド伝導的特徴を有する。またキャリアも数十分子に広がっていることが電子スピン共鳴スペクトル測定から明らかになっている。そこで我々は分子描像に立脚して、ホッピング伝導機構からバンド伝導機構までを一括して扱える計算理論として時間依存波束拡散法を開発してきた。静的動的乱れ、熱揺らぎ、ポーラロン生成、トラップポテンシャル等の様々な散乱活性サイトの効果を同時に取り込み、キャリア輸送機構に対する活性サイトの解析を行うことができる。実験や密度汎関数理論に基づく第一原理計算により決定された有機半導体結晶構造に対して、キャリア輸送特性、移動度、その異方性や温度依存性を解析した。従来の実験データを高精度に再現することができ、さまざまな材料の性能予測が可能なことを示した。また、結晶中の分子運動の熱揺らぎの理論解析とキャリアコヒーレンスの解析によって両者の相関を明らかにするとともに、熱揺らぎ制御によりバンド伝導機構の増強と高移動度化が可能なことを明らかにした。このように、原子レベルからの移動度計算を実証し、散乱活性サイトを明らかにするとともに、新規合成物質に対する伝導制御の理



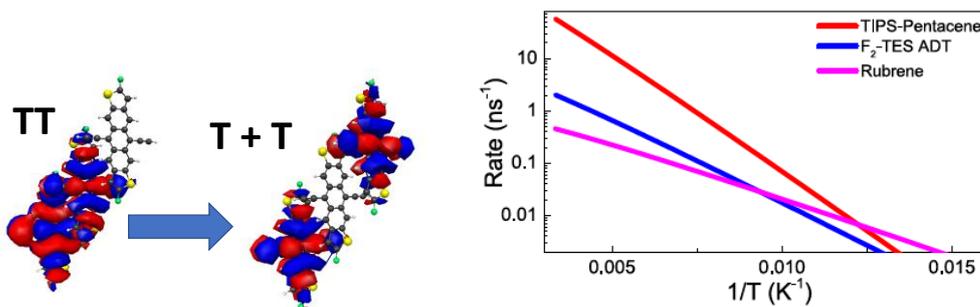
図：ペンタセン結晶の移動度の温度依存性（左）とキャリアコヒーレンスと熱揺らぎの相関（右）

論作成を行った。

【課題3】有機半導体のフォノン場、フォトン場との相互作用と活性サイトの理論

時間依存波束拡散伝導法の輸送解析においては、様々な散乱活性サイトの効果を同時に取り込んで伝導特性を解析し、支配的な散乱機構を明らかにすることができる。そこで、詳細な電子-フォノン相互作用の評価により、伝導特性に支配的なフォノンモードを明らかにした。また、ナノグラフェンとフラーレンの共結晶に関して、電子伝導特性を理論解析した。ナノグラフェン-フラーレン共結晶については光吸収による電荷分離が観察されており、デバイスへ応用するポテンシャルがあるが、電荷再結合の問題があるため実験的に電子伝導を観測することは困難である。我々は、 π スタックしたナノグラフェンの電荷移動度を第一原理計算と時間依存波束拡散伝導理論で解析し、欠陥の無いナノグラフェンでは電荷の非局在化によって数十 cm^2/Vs 程度の高い電荷移動度が実現可能なことを明らかにした。

有機太陽電池のエネルギー変換効率の向上のため、1つの光子から2つの電子・正孔対を生成するシングレット・フィッション（一重項励起子分裂）の解析を行った。有機半導体の光吸収で生成した一重項励起子は隣接する分子との相互作用で2つの三重項励起子に分裂する。我々は様々な有機結晶について、シングレット・フィッションの反応機構を第一原理計算と量子ダイナミクス計算で解析した。ペンタセン結晶中では電荷分離状態を経て超高速のシングレット・フィッションが起こるのに対し、ルブレンの π スタック構造は対称性のためシングレット・フィッションの速度が減少することが明らかとなった。また、第一原理計算によって三重項励起子対が分子間励起子相互作用によって安定化されることが示され、フリー三重項への解離は一般的に吸熱反応となることが明らかとなった。このように、電子格子相互作用の評価に加えて、光誘起電荷分離、励起子動力学、一重項励起子分裂の量子ダイナミクス計算を実証した。



図：分子結晶中のシングレット・フィッション。三重項励起子ペアの解離過程と Marcus–Levich–Jortner レート。

上記のように、従来困難であったファンデルワールス力で弱く結合した有機半導体結晶の構造、電子状態、輸送特性等の解析法を確立し、それぞれの【課題1】【課題2】【課題3】について当初の計画通り順調な成果を上げた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 54 件) (査読有り)

- ① Y. Wakabayashi, M. Nakamura, K. Sasaki, T. Maeda, Y. Kishi, H. Ishii, N. Kobayashi, S. Yanagisawa, Y. Shimo, and Y. Kubozono, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 14046 (2018).
- ② H. Ishii, N. Kobayashi, K. Hirose, *Phys. Rev. B* **95**, 035433 (2017)
- ③ C. Yong, A. Musser, S. Bayliss, S. Lukman, H. Tamura, O. Bubnova, R. K. Hallani, A. Meneau, R. Resel, M. Maruyama, S. Hotta, L. M. Herz, D. Beljonne, J. E. Anthony, J. Clark, and H. Siringhaus, *Nat. Commun.* **8**, 15953-1-12 (2017)
- ④ T. Kubo, R. Hausermann, J. Tsurumi, J. Soeda, Y. Okada, Y. Yamashita, N. Akamatsu, A. Shishido, C. Mitsui, T. Okamoto, S. Yanagisawa, H. Matsui, and J. Takeya, *Nat. Commun.* **7**, 11156 (2016).
- ⑤ F. Matsui, R. Eguchi, S. Nishiyama, M. Izumi, E. Uesugi, H. Goto, T. Matsushita, K. Sugita, H. Daimon, Y. Hamamoto, I. Hamada, Y. Morikawa, *Sci. Rep* **6**, 36258 (2016)

〔学会発表〕 (計 54 件)

- ① N. Kobayashi, Theory of charge and heat transport at the atomistic level, 25th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Atagawa, 2017/12/7-9 (invited)
- ② S. Yanagisawa, 3rd Computational Chemistry (CC) Symposium of ICCMSE 2017, Thessalonki, Greece, 2017/4/21-25 (invited)
- ③ H. Tamura, TSRC Workshop: Quantum dynamics and spectroscopy in condensed-phase materials and bio-systems, Colorado, USA, 2015/6/8-12 (invited)

〔図書〕 (計 3 件)

- ① N. Kobayashi, H. Ishii, K. Hirose, Theory of Electrical Conduction in *3D Local Structure and Functionality Design of Materials*, eds H. Daimon, Y. C Sasaki (World Scientific, 2018) p133-146
- ② 小林伸彦、石井宏幸、広瀬賢二、電気伝導理論、機能構造科学入門、監修 大門寛、佐々木裕次 (丸善 2016) p111-121
- ③ K. Hirose and N. Kobayashi, *Quantum transport calculations for nanosystems* (Pan Stanford Publishing, 2014)

〔その他〕

ホームページ等

新学術領域 3D 活性サイト科学 <http://www.3d-activesite.jp/>

筑波大学小林研 <http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~cmslab/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：柳澤 将

ローマ字氏名：YANAGISAWA, Susumu
所属研究機関名：琉球大学
部局名：理学部
職名：准教授
研究者番号（8桁）：1800140127

研究分担者氏名：田村宏之
ローマ字氏名：TAMURA, Hiroyuki
所属研究機関名：東京大学
部局名：先端科学技術研究センター
職名：准教授
研究者番号（8桁）：1130187528

(2)研究協力者

研究協力者氏名：濱田幾太郎
ローマ字氏名：HAMADA, Ikutaro

(A03 理論班 分子動力学理論)

課題番号 26105012

研究課題名(和文) 分子シミュレーションによる生体活性サイトの構造・機能相関の解明とデザイン

研究課題名(英文) Elucidation of Structure-Function Relationship of Biological Active Sites and New Material Design by Molecular Simulation

研究代表者 鷹野 優(Takano Yu) 広島市立大学・情報科学研究科・教授

研究成果の概要(和文)

金属タンパク質は、タンパク質が活性サイトを制御することで、高い触媒能、多機能性などの優れた特性を可能にする。本研究課題では、金属タンパク質として、特にヘムタンパク質における活性サイトの多機能性と光合成光化学系 II (PSII) の優れた触媒特性に着目した。これらの解明・応用に向けて、【課題1】「3D活性サイトの分子構造・電子状態の精緻化」、【課題2】「金属タンパク質の機能発現要素の抽出」、【課題3】「抽出された機能発現要素を用いた物質デザイン」を掲げ研究を遂行した。課題に取り組む中で、分子シミュレーション法の開発、活性サイトの構造や機能発現機構の解明、活性サイト設計について進展させることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

PSII の Mn_4CaO_5 錯体における水分解・酸素発生反応機構の解明に関しては、機構を利用した人工光合成の開発に大きく寄与し、エネルギー問題の解決につながるものと考えられる。また、ヘムの構造歪みに関する理論計算および統計解析により得られた結果は、ヘムタンパク質の演繹的な設計を可能にし、これまで経験的・網羅的であったバイオ材料設計から演繹的バイオ材料設計へとつながるものであろう。さらには、新たに開発された分子シミュレーション技術は金属タンパク質の機能発現に重要な構造変化をとらえることができ、生体分子の機能発現機構要素の詳細な理解にいたると期待できる。

研究成果の概要(英文)

Active sites in biomolecules are regulated by the protein environment and achieve important functions, such as highly specific molecular recognition and efficient catalysis. To understand and apply biochemical functions of metalloproteins, heme proteins and photosystem II (PSII) in photosynthesis, we addressed three issues: (1) investigation of the molecular and electronic structures of the active sites, (2) elucidation of the mechanism of the biochemical functions of metalloproteins, and (3) design of novel functional molecules utilizing it. In (1), we investigated the molecular and electronic structure of Mn cluster in PSII. In (2), proton releases, dioxygen formation, and substrate water incorporation was demonstrated in response to Mn_4CaO_5 oxidation in the protein environment by using a QM/MM approach. In (3), we showed the relationship between distortion of heme porphyrin and redox potential of heme, providing guidelines of the design of heme proteins.

研究分野: 生物物理学

キーワード: 活性サイト 金属タンパク質 ヘムタンパク質 光合成光化学系 II 分子シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

金属タンパク質は高い触媒能、多機能性などの優れた特性をもち生命活動に深く関わっている(図1)。従って、その機能発現要素の抽出は生命の本質に迫るだけでなく、新規機能性物質の創製につながる。しかし、金属タンパク質の「3D活性サイト」は酸化状態・スピン状態・配位構造が協働する複雑な電子状態のため、最近、その機能発現機構の理論解明は着手されたところである。その機構の解明には、精緻な「3D活性サイト」の情報(分子構造・電子状態)が必須となる。現在頻繁に使われるX線回折法、NMRでは、結晶化が必要、常磁性金属の取り扱いが困難等の問題のため、反応の理解に重要な金属サイトの酸化状態すら決定できない状況にある。これまで金属と生体分子の相互作用を研究する中で『タンパク質の機能発現ではタンパク質環境が「3D活性サイト」の固有に持つ性質を強め、制御している』ことを明らかにした。これは「3D活性サイト」とタンパク質が役割分担をしていることを意味する。これは「3D活性サイト」とタンパク質が役割分担をしていることを意味する。これを作業仮説として、本計画研究では、ヘムタンパク質の多機能性とPSIIの優れた触媒特性に着目し、これらに対して、(1)3D活性サイトの分子構造・電子状態の精緻化、(2)金属タンパク質の機能発現要素の抽出、(3)抽出された機能発現要素を用いた物質デザインを目指す。

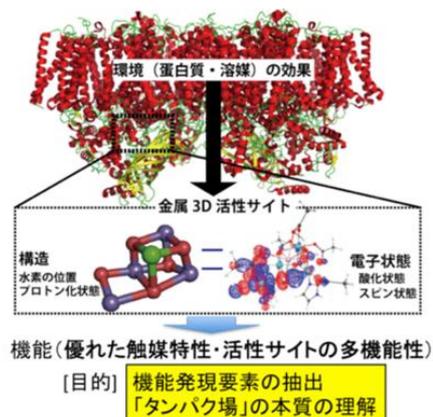


図1. 生体活性サイト

2. 研究の目的

金属タンパク質のもつ優れた触媒特性や活性サイトの多機能性の理解と応用を目指して同じ「3D活性サイト」を持ちながら異なる機能を示すヘムタンパク質と反応過程の分子構造・電子状態が完全に同定されていないPSIIのMnクラスターに着目し、それを利用した物質デザインを目指す。そのために、以下の課題を実施する。

【課題1】3D活性サイトの分子構造・電子状態の精緻化

分子シミュレーションを実施し、PSIIのMnクラスターなどの分子構造(水素原子位置、プロトン化状態)や電子状態(酸化状態)の精緻化を行う。

【課題2】金属タンパク質の機能発現要素の抽出

理論計算を用いてタンパク質による「3D活性サイト」の制御機構を解明し、機能発現に必要な要素を抽出する。さらに、無機・有機触媒と比較し、触媒科学での「タンパク場」の一般性・特異性を浮き彫りにする。

【課題3】抽出された機能発現要素を用いた物質デザイン

抽出された機能発現に必要な要素をもとに、タンパク質にこだわらず機能の本質を利用した機能性材料のデザインを行う。デザインした分子も分子シミュレーションで機能を調べ改良する。

3. 研究の方法

【課題1】では、タンパク質などの巨大分子系の3D活性サイトを取り扱うため、分子動力学法による構造変化探索の高効率化・電子状態計算の高速化が必要となる。まずはQM/MM計算プログラムの開発、DFTB-D法の実装など新しい分子シミュレーション技術の開発を実施した。続いて、光合成光化学系II(PSII)のMnクラスターの分子構造・電子状態の精緻化をQM/MM法で、グラフェンへの金属錯体やクラスターの吸着構造の精緻化をDFTB-D法を用いて実施した。

【課題2】では、光合成光化学系II(PSII)のMnクラスターの機能発現機構の解明、一酸化窒素還元酵素P450_{nor}のタンパク質静電場環境下における量子化学計算(QM/MM計算)を実施した。

【課題3】では、ヘムの構造歪みの統計解析に関しては、Protein Data Bankに登録されている酸化還元酵素と酸素運搬蛋白質中のヘムの骨格構造を取り出し、Fisherの線形判別法により機能ごとの構造分布の違いを特徴付けるベクトル(特徴ベクトル)を抽出した。得られた特徴ベクトルに沿って機能に関する2種の物性値(Fe(II)の酸化エネルギー、および酸素吸着エネルギー)を量子化学計算により求め、物性値と特徴ベクトル方向の歪みとの相関を調べた。

4. 研究成果

【課題 1-1】生体活性サイトの構造・機能解明に向けた新しいシミュレーション技術の開発

タンパク質などの生体高分子は、巨大かつヘテロな分子であり、また構造が時間とともに揺らぐ動的な系である。3D活性サイトの分子構造・電子状態の精緻化、金属タンパク質の機能発現に重要な構造変化は通常分子動力学法で追跡不可能なレアイベントである。そのため機能解明には、分子動力学法・電子状態計算の双方で新しい分子シミュレーション技術を必要とする。そこで図2に示すような、分子シミュレーション技術の開発を手がけ、分子動力学法によるタンパク質の機能発現に関わる効率的な構造変化探索法の開発（雑誌論文⑨）、長時間の古典力学分子シミュレーションに耐える分子力場の開発（雑誌論文⑩）、電子状態計算の計算コスト削減のための分割統治法による初期密度生成法の開発（雑誌論文⑪）、タンパク質の機能解析のためのQM/MMシミュレーションプログラムの開発（雑誌論文⑧）、金属タンパク質活性サイトの高速度電子状態計算手法 rPM6 の開発（雑誌論文③）を進め、その有効性を確認した。

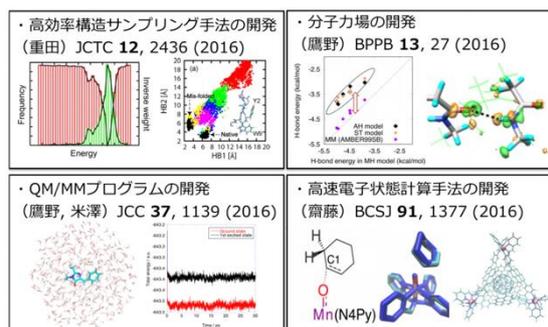


図2. 生体活性サイトの機能解明に向けて開発した分子シミュレーション法

【課題 1-2】光合成光化学系 II(PSII)の Mn クラスターの分子構造・電子状態の精緻化
光合成は光エネルギーを化学エネルギーに変換するシステムであり、光合成光化学系 II (PSII)では水を分解し酸素発生を発生する反応 (Kok サイクル) を行っている。2011年に原子分解能(1.9 Å)の X 線構造解析 (Umena et al., *Nature*, **473**, 55 (2011)) がなされ、初めて活性中心構造とその周りの水分子の立体的配置が明らかとなった。OEC の活性中心は CaMn_4O_5 クラスターが歪んだ椅子型構造になっている。しかしながら、反応中間体の一つ (S_1 状態) であり、他の中間体 (S_0 , S_2 - S_4 状態) は明らかにされていない。さらに S_1 状態もその電子状態 (プロトン化、酸化・スピン状態) に関しては同定されていない。そこで QM/MM 計算により構造最適化を行い、タンパク質の静電相互作用を考慮に入れた中間体の構造同定および Mn の酸化状態などの電子状態を決定し、「3D 活性サイト」の分子構造・電子状態の精緻化を行った。現在、Mn クラスターの構造、プロトン化状態および酸化数の解析を進めている。QM 領域として、Mn クラスターまわり 382 原子を量子力学で、PSII の他の部分を古典力学で取り扱った QM/MM 計算により、 S_0 状態、 S_1 状態、 S_2 状態の安定構造、最適のプロトン化状態および最安定の酸化状態 (S_0 状態: Mn^{III} , Mn^{IV} , Mn^{III} , Mn^{III} , S_1 状態: Mn^{III} , Mn^{IV} , Mn^{IV} , Mn^{III} , S_2 状態: Mn^{III} , Mn^{IV} , Mn^{IV} , Mn^{IV}) が決定された (学会発表②)。これらは 2011 年の X 線結晶構造解析のデータをもとにしているため放射線ダメージの影響が問題となっていたが、ごく最近 XFEL を用いたダメージレスの構造 (Suga et al., *Nature*, **517**, 99 (2015)) から、その酸化数が S_1 状態で Mn^{III} , Mn^{IV} , Mn^{IV} , Mn^{III} と報告され、理論計算と一致する結果となった。

【課題 1-3】グラフェン吸着の理論解析

(1) グラフェン表面には、従来、金属原子や酸素などの小さな分子の吸着が知られていたが、近年、比較的大きな金属錯体も吸着することが明らかになった。「タンパク場」の本質の理解を目指し、生体活性サイトと他の活性サイトとの構造の類似点・相違点の解明のため、A01 試料班の山田 G、A02 手法班の郷原 G と共同で、電子状態計算によってグラフェンに対するヘムの類似錯体 Pd-porphycene の吸着構造を解析した。原子吸着の理論解析に対しては密度汎関数法が用いられてきたが、計算コストのため、大きな金属錯体への吸着に対する適用は困難である。我々はより計算コストの低い密度汎関数強束縛法に分散力補正を加えた DFTB-D 法を実装し、金属錯体のグラフェン吸着構造の探索への応用可能性を検証し、その有効性を実証した。(雑誌論文⑦)。次にグラフェンの構造として、欠陥のないものに加え、2種の欠陥 ($[\text{I}_2(7557)]$, $[\text{V}_2(5-9)]$) を持つグラフェン、ナノサイズのグラフェンを積層したモデルをそれぞれ検討した。吸着エネルギーの計算より、Pd-porphycene がグラフェン

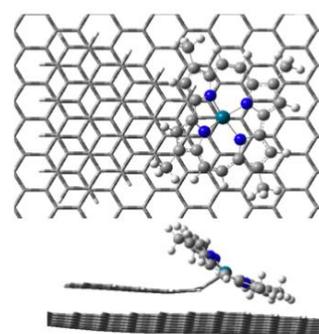


図3. グラフェンのステップエッジに吸着した Pd-porphycene

上に吸着する際には、積層したナノグラフェン周りのステップエッジが主要な吸着部位と期待されることが明らかとなった（図3）（論文準備中）。

(2) SiO_x ナノクラスターがナノグラフェン周りに平面的に集積することも明らかにされたが、分解能の制約によりその具体的構造を同定するには至っていない。そこで我々は、DFTB-D法を用いて、実験で得られた SiO_x ナノクラスターの構造の精緻化を目的とし、構造探索を行った。構造探索の前に、先行研究で提唱された単層、および2層の平面構造がDFTB-D法によって概ね再現できることを実証し、本系に対してDFTB-D法が有効であることを確認した。さらに、ナノグラフェン上への積層構造を探索したところ、ナノグラフェン末端からナノグラフェン上部への折り返し構造とナノグラフェンに平行な平面環状構造からなるケージ状構造が安定であることが見出された。この構造は、Siは二層以上に積層しないという実験からの示唆と矛盾しないことから、実験で得られた構造はこのケージ状構造を最小ユニットとし、環状構造によってナノサイズまで延伸した構造を取っていることが示唆された（論文準備中）。

【課題2-1】光合成光化学系II(PSII)の機能発現機構解明

光合成光化学系II(PSII)の Mn_4CaO_5 錯体における水分解・酸素発生反応は、2つの基質水分子から H^+ と電子を奪うことで進む。活性部位は $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1 \rightarrow \text{S}_2 \rightarrow \text{S}_3 \rightarrow \text{S}_4$ と酸化され、酸素発生後、再び S_0 状態へと戻る。最も低酸化状態からの酸化 $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ 遷移における H^+ 放出源は、基質水分子である可能性が高く、その同定が急務であった。私たちは、蛋白質静電場環境下における量子化学計算(QM/MM計算)により、 Mn_4CaO_5 錯体中のO4部位が S_0 状態で OH^- 、 S_1 状態で O^{2-} となることで H^+ が放出、さらに近傍の水分子鎖がその H^+ 移動経路として機能することを明らかにした(雑誌論文⑫)。この結果は、後ほど実験研究(時間分解赤外分光)により実証された(Shimizu et al., *J. Phys. Chem. B* **122**, 9460 (2018))。さらに私たちは、その先の $\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_3$ 遷移、 $\text{S}_3 \rightarrow \text{S}_0$ 遷移では、 Mn4 部位の酸化に伴って配位水 W1 より、水素結合アクセプターD1-Asp61を介した H^+ 共役電子移動が起こることをQM/MM計算で示した(図4)(雑誌論文④)。 H^+ 放出なくして水分解・酸素発生はあり得ないため、2つの水分子からの H^+ 放出機構を明らかにした本研究は、いずれ水分解反応機構を H^+ 放出の面からも矛盾なく示した独創的な研究として認められるだろう。

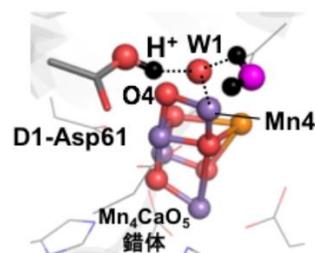


図4. Mn4 に配位した水分子 W1 のプロトンはD1-Asp61を経由して排出される。

【課題2-2】ヘムタンパク質の機能発現機構解明

地球上の窒素循環において有毒な NO を無毒な N_2O に変換する酵素が一酸化窒素還元酵素(NOR)である。この酵素は、好気呼吸で酸素を水に還元する酵素であるシトクロムc酸化酵素(CcO)と同じ祖先から進化したため、嫌気呼吸から好気呼吸への進化過程を明らかにする鍵となる。またその構造も CcO に似ている。カビ由来のNORの一種であるP450norに関して、 NO 結合状態である $\text{Fe}(\text{heme})\text{-NO}$ 構造を公募班久保Gが自由電子レーザーSACLAを用いて明らかにした(図5)。我々はその NO 結合状態に関して、QM/MM計算を実施し、 Fe-N 距離と Fe-N-O 角が反相関関係にあること、タンパク質環境により NO がより折れ曲がった形で配位していることを示し、これが NADH からのヒドリドの付加に有利となりうることを示唆した(雑誌論文⑥)。

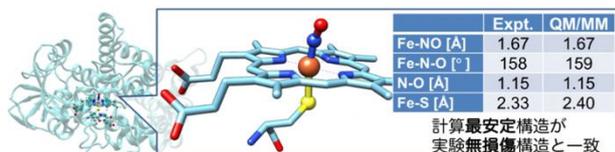


図5. P450norの構造とP450nor中のヘムの構造

【課題3-1】ヘムタンパク質中のヘムの構造歪みの電子状態解析と統計解析

(1) ヘムの多機能性の起源を明らかにするため、量子化学計算を用いてヘム単体の構造-機能相関を調べた。本研究では、ヘムの構造としてヘムの歪みを、機能として電子伝達や酸化還元反応に関わる酸化還元電位に着目した。まず歪みを定量的に表すため Normal-coordinate structural decomposition (NSD)法をヘムに適用した。NSD はヘムの歪みを振動モードごとに分解し歪みの成分を調べる手法である。振動解析により得られた振動モードに従って系統的にヘムの歪みを作り、それぞれの構造に対して量子化学計算を行い、歪みと酸化還元電位との関係を調べた。その結果、各振動モードと酸化還元電位の間に関連があることを明らかにした (図 6) (雑誌論文⑤)。この結果は振動モード方向の歪みを大きくすることで酸化還元電位の制御が可能であることを示唆している。

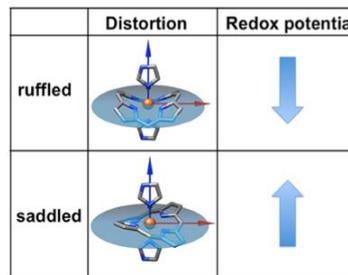


図 6.ヘムの構造歪みと酸化還元電位の関係

(2) ヘムタンパク質の多様性は、それぞれのタンパク質の持つ固有の化学的、静電的環境によってヘムの活性が用途に応じて調整されることで実現していると考えられる。本研究ではタンパク質中でのヘムポルフィリン環の構造歪みに着目し、ヘムの構造と機能の相関性を解明することを目的として、ヘムの構造の統計分布解析を行った。酸化還元酵素と酸素の輸送・貯蔵に関与するタンパク質のヘム骨格構造に対して、Fisher の線形判別解析により得られた特徴ベクトル方向の歪みに伴う酸化エネルギーと酸素吸着エネルギーの変化を調べた結果 (図 7)、酸化還元酵素では歪みにより吸着エネルギーが大きく酸化エネルギーが小さくなることで、酸素と強く結合し酸化が起りやすくなることと関連付けることができた。本解析によって機能活性化に寄与する構造的バイアス因子の抽出が可能であることが示唆された (雑誌論文①、学会発表①)。

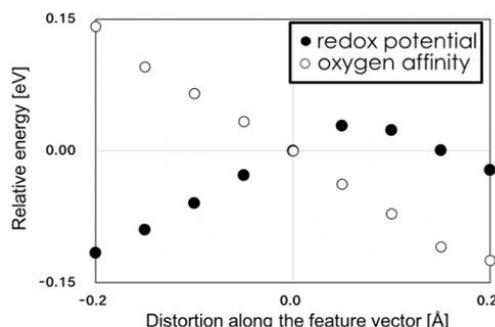


図 7. 特徴ベクトル歪みと酸化還元電位・酸素吸着エネルギーの関係

【課題 3-2】酸化反応の触媒となる高スピン型複核 Ni 錯体の開発

酸化反応は工業プロセスの 3 割を占める重要な物質変換反応である。sp³、sp²炭素の酸化反応は、様々な化学種により達成されている。実験化学的、理論化学的な検討から、これらの活性中心の多くは二つの金属中心を有する複核構造を形成していることが明らかとなっている。一方で、複核構造を有する遷移金属錯体については、反応性と安定性を両立したものがなく、その関係性については未だ完全に解明されていない。さらに、複核錯体については精密計算に大きなコストがかかることから、理論的な研究も比較的進んでいない状況にあり、複核の遷移金属活性酸素錯体について研究することで、高効率な分子変換を可能とする触媒の開発についての指針が得られると期待される。そこで、酸化反応の活性種となる bis(μ-oxido)dinickel(III) が合成され、その電子状態・スピン状態が実験と計算の双方から調べられた (図 8)。その結果、高い酸化数を持つ金属酸素二核錯体としては極めて珍しく、強磁性的に相互作用した錯体であることが明らかとなった (論文②)。

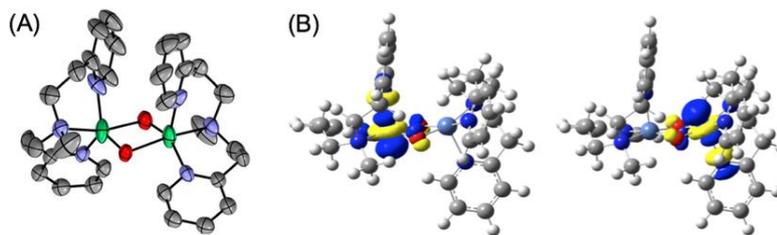


図 8. 合成された bis(μ-oxido)dinickel(III)(A) と correspond molecular orbital 解析で示された強磁性的相互作用(B)

5. 主な発表論文等

【雑誌論文】 (計 48 件) すべて査読あり。

- ① Y. Kanematsu, H. X. Kondo, Y. Imada, Y. Takano, "Statistical and quantum-chemical analysis of the effect of heme porphyrin distortion in heme proteins: Differences between oxidoreductases and oxygen carrier proteins", *Chem. Phys. Lett.* **710**, 108-112 (2018).
- ② Y. Morimoto, Y. Takagi, T. Saito, T. Ohta, T. Ogura, N. Tohnai, M. Nakano, *S. Itoh, "A Bis(μ-

oxido)nickel(III) Complex with a Triplet Ground State", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **57**, 7640-7643 (2018).

③ T. Saito, Y. Takano, "Transition State Search Using rPM6: Iron- and Manganese-Catalyzed Oxidation Reactions as a Test Case", *Bull. Chem. Jpn. Soc.* **91**, 1377-1389 (2018).

④ K. Kawashima, T. Takaoka, H. Kimura, K. Saito, H. Ishikita, "O₂ evolution and recovery of the water-oxidizing enzyme", *Nat. Commun.* **9**, 1247 (2018).

⑤ Y. Imada, H. Nakamura, Y. Takano, "Density functional study of porphyrin distortion effects on redox potential of heme", *J. Comput. Chem.* **39**, 139-142 (2018).

⑥ T. Tosha, T. Nomura, T. Nishida, N. Saeki, K. Okubayashi, R. Yamagiwa, M. Sugahara, T. Nakane, K. Yamashita, K. Hirata, G. Ueno, T. Kimura, T. Hisano, K. Muramoto, H. Sawai, H. Takeda, E. Mizohata, A. Yamashita, Y. Kanematsu, Y. Takano, E. Nango, R. Tanaka, O. Nureki, O. Shoji, Y. Ikemoto, H. Murakami, S. Owada, K. Tono, M. Yabashi, M. Yamamoto, H. Ago, S. Iwata, H. Sugimoto, Y. Shiro, M. Kubo, "Capturing an initial intermediate during enzymatic reaction of P450nor using time-resolved XFEL crystallography and caged-substrate", *Nat. Commun.* **8**, 1585 (2017).

⑦ Y. Kanematsu, K. Gohara, H. Yamada, Y. Takano, "Applicability of density functional tight binding method with dispersion correction to investigate the adsorption of porphyrin/porphycene metal complexes on graphene", *Chem. Lett.* **46**, 51-52 (2017).

⑧ Y. Takano, K. Nakata, Y. Yonezawa, H. Nakamura, "Development of massive multi-level molecular dynamics simulation program, Platypus (PLATform for dYnamic Protein Unified Simulation), for the elucidation of protein functions", *J. Comput. Chem.* **37**, 1125-1132 (2016).

⑨ R. Harada, Y. Takano, Y. Shigeta, "TaBoo SeArch (TBSA) algorithm with a modified inverse histogram for reproducing biologically relevant rare-events of proteins", *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 2436-2445 (2016).

⑩ Y. Takano, A. Kusaka, H. Nakamura, "Density functional study of molecular interactions in secondary structures of proteins", *Biophys. Physicobiol.* **13**, 27-35 (2016).

⑪ Y. Yonezawa, "A method for predicting protein conformational pathways by using molecular dynamics simulations guided by difference distance matrices", *J. Comput. Chem.* **37**, 1139-1146 (2016).

⑫ K. Saito, A. William Rutherford, H. Ishikita, "Energetics of proton release on the first oxidation step in the water oxidizing enzyme", *Nat. Commun.*, **6**, 8488 (2015).

〔学会発表 (招待講演のみ)〕 (計 73 件:国際学会招待講演 42 件、国内学会招待講演 31 件)

① Y. Takano, "Statistical and quantum-chemical analysis of the effect of heme porphyrin distortion in heme proteins: Differences between oxidoreductases and oxygen carrier proteins", ICPAC Langkawi 2018, Langkawi, Malaysia, 2018 年 10 月 31 日

② M. Shoji, "A development of the computational biosciences with supercomputers", AWEST2014, 兵庫, 2014 年 6 月 17 日

〔図書〕 (計 5 件)

① 鷹野 優(分担執筆)、「機能構造科学入門-3D 活性サイトと物質デザイン-」(丸善出版、大 門 寛、佐々木裕次 監修、2016 年)、5 章・8 章

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：石北 央

ローマ字氏名：(HISHIKITA, hiroshi)

所属研究機関名：東京大学

部局名：先端科学技術研究センター

職名：教授

研究者番号 (8 桁)：00508111

研究分担者氏名：米澤 康滋

ローマ字氏名：(YONEZAWA, yasushige)

所属研究機関名：近畿大学

部局名：先端技術総合研究所

職名：教授
研究者番号（8桁）：40248753

研究分担者氏名：齋藤 徹
ローマ字氏名：(SAITO, toru)
所属研究機関名：広島市立大学
部局名：大学院情報科学研究科
職名：助教
研究者番号（8桁）：80747494

研究分担者氏名：兼松 佑典
ローマ字氏名：(KANEMATSU, yusuke)
所属研究機関名：広島市立大学
部局名：大学院情報科学研究科
職名：研究員
研究者番号（8桁）：10765936

(2)研究協力者

研究協力者氏名：重田 育照
ローマ字氏名：(SHIGETA, yasuteru)

研究協力者氏名：神谷 克政
ローマ字氏名：(KAMIYA, katsumasa)

研究協力者氏名：庄司 光男
ローマ字氏名：(SHOJI, mitsuo)

研究協力者氏名：近藤 寛子
ローマ字氏名：(KONDO, hiroko x.)

(A03 理論班 像再生理論)

課題番号:26105013

研究課題名(和文)データ取得と3D原子イメージ再生アルゴリズムの研究

研究課題名(英文)Research on data acquisition and 3D atomic image reconstruction algorithm

研究代表者 松下 智裕(Matsushita, Tomohiro) 公益財団法人高輝度光科学研究センター・情報処理推進室・室長・主席研究員

研究成果の概要(和文):

原子分解能ホログラムを統一的に扱い、活性サイトの3D原子像を再構成するために、3つの課題を掲げて研究を行った。【課題1】「共通3D解析プラットフォームの構築」として3D原子像再生を統一的に行うソフトウェア「3D-AIR-IMAGE」を構築した。【課題2】「高精度低ノイズ計測系開発」として3D-AIR-IMAGEと連携する測定系を開発した。【課題3】「4D空間の高解像度再生」において、像再生のために計算の高速化を行い、約4,200倍の高速化を達成した。【課題4】「ホログラムのデータ処理技術」は途中で追加した課題であり、バックグラウンド処理を中心に開発した。これらの成果を他の研究班に提供し多くの活性サイトが解明された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物質に機能を発現させる為に微量の元素(ドーパント)を添加することは普遍的に行われている技術であり、科学技術の根幹である。このドーパント周囲の原子構造によって物質の機能が大きく変化する。機能発現機構を解明するには、この「3D活性サイト」の原子構造解析が必須であり、原子分解能ホログラフィーが3D構造の観測に最適である。本研究によって1枚のホログラムから鮮明な原子像を数十～数百個再生できる3D原子像の新計算法SPEA-L1を提唱し、より高精度で高速計算ができるようにした。様々なデータ処理をソフトウェア3D-AIR-IMAGEに集約し、多くの研究者が3D活性サイトの機能解明をできるようにした。

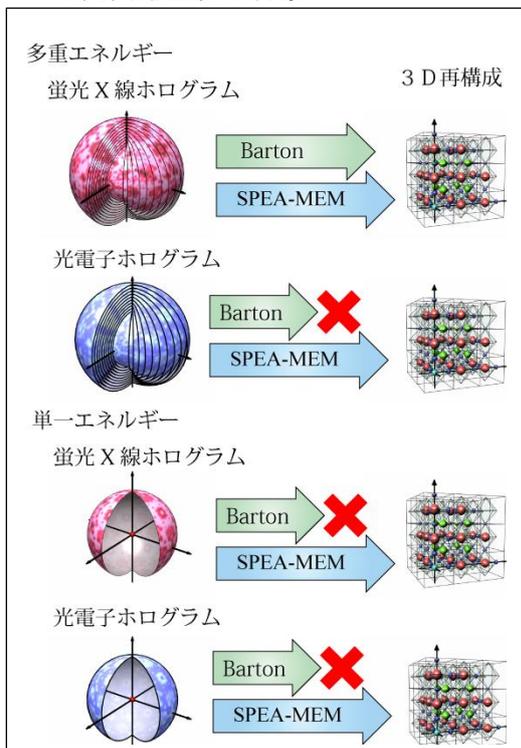
研究成果の概要(英文)

In order to treat the atomic resolution hologram uniformly and to reconstruct the 3D atomic image of "3D active site", we carried out research with four subjects. [Issue 1] "Construction of common 3D analysis platform". "3D-AIR-IMAGE" for uniformly reconstructing 3D atomic image of active site was constructed. [Issue 2] "Development of high precision, low noise measurement system". A measurement system of atomic resolution hologram which operates on "3D-AIR-IMAGE" was developed. [Issue 3] "High resolution reconstruction of 4D space". The research to speed up the calculation for image reconstruction of a large amount of the hologram was carried out. We achieved 4,200 times faster. [Issue 4] "Hologram data processing" the background processing and so on are developed. These developed softwares and systems were provided to other research group and many active sites were elucidated.

研究分野: 物性 II

キーワード: 物性実験 X線 理論 原子配列 ドーパント

1. 研究開始当初の背景



物質に機能を発現させる為に微量の元素(ドーパント)を添加することは普遍的に行われている技術である。このドーパントは母材の原子と置換したり、空隙に入ったり、凝集したりして、活性な原子サイトを形成する。活性原子サイトはキャリア放出や、触媒反応中心として機能するなど、機能物性の発現の元になる。機能発現機構を解明するには、この「3D活性サイト」の原子構造解析が必須であり、原子分解能ホログラフイーがこの3D構造の観測に最適である。測定法はドーパントを電子やX線で励起して、ドーパントから光電子や蛍光X線を放出させる。放出された光電子や蛍光X線は周囲の原子によって散乱され、放出角度分布上にホログラムを形成する。これを測定して計算で再構成するとドーパントの周囲、直径2~4 nmに渡って立体原子像が得られる。これを利用すれば「3D活性サイト」の機能発現機構の解明を行うことができる。3D原子像再構成計算法はBartonが1991年にフーリエ変換に基づく方法を提唱した。この方法は蛍光X線に関しては成功したが、光電子の場合は成功しなかった(左図)。また、エネルギー(波長)が異なった数十枚に及ぶ多重エネルギーホログラムを必要とし、長時間測定が必要で

ある。これらを解決するため、本研究代表者は光電子ホログラフイーの新しい計算法 SPEA-MEM(Scattering Pattern Extraction Algorithm with Maximum Entropy Method)を提唱した。フーリエ変換ではなく、フィッティングベースの計算法で、たった1枚のホログラムから鮮明な原子像を数十~数百個再生できる。また、光電子ホログラフイーでドーパントが測定可能であることも実証した。実用的に「3D活性サイト」を測定するには、実験中に解析し、実験へのフィードバックを可能にする必要がある。さらに、相転移の研究には高解像度化による原子位置の微小な変異の抽出が必須であり、大型分子に対する構造解析では大空間再生が必要となる。さらに、手法班 A02 で計画している原子構造の時間変化にも対応する必要がある。そこで、SPEA-MEMを発展させ、すべての原子分解能ホログラフイーを解析できる 共通3D解析プラットフォームの構築、広い空間と高分解能を達成するための 高精度のホログラムの計測・制御系の構築が必須であると考えた。さらに、時間変化する原子像、高解像度化、広い空間の像再生は計算量が莫大になるため大型計算機用コードの開発が必要になる。これらの総合的な開発を開始すべきであると確信するに至った。

2. 研究の目的

【課題1】共通3D解析プラットフォームの構築

SPEA-MEMを発展させてすべてのドーパント原子ホログラフイーを解析する共通プラットフォームを構築する。ターゲットは高性能パソコンで、直径2~4 nm、計算解像度10pm(ピコメートル)の原子像を1時間以内で再生することを目指す。この為の高速で軽量なアルゴリズムの開発を進める。また、「3D活性サイト」構造のデータベースを構築し、新分野の知見を蓄積する。

【課題2】高精度低ノイズ計測系開発

明瞭な原子像を得るためにノイズ抑制や測定精度向上を行う。手法班 A02 木下 G、林 G と連携してホログラムのノイズや精度が向上できる高精度な計測制御系を開発する。共通3D解析プラットフォームに直接データを送り込むようにし、実験中でもフィードバックが得られるようにする。

【課題3】4D空間の高解像度再生

高精度低ノイズのホログラムを利用すれば、3D再生像の高解像度化が可能になる。二次相転移などのわずかな原子配列変化を捉えるため、計算解像度を1pm程度まで向上することを目指す。また、手法班 A02 では原子の動きを捉える時分割計測が計画されており、時間軸方向も加え4Dの像再生が必要となる。しかしながら、解像度が2倍になると計算量が8倍になり、急激に計算量が増え、時間軸を加えると膨大な計算量になる。これに対応するため、大型計算機のコード開発を進める。

【課題4】ホログラムのデータ処理技術

研究期間の途中で追加した課題である。測定されたドーパント原子ホログラムのデータを処理するには、バックグラウンド処理や結晶の対称性を考慮した対称操作などを行う必要がある。これらを一元的に処理できる技術を開発する。

3. 研究の方法

【課題1】光電子と蛍光 X 線のホログラムのデータ処理を一元化して効率化プラットフォームソフトウェアを開発する。ターゲットはパソコンとし、光電子ホログラムや蛍光 X 線ホログラムなどのドーブ原子ホログラムを一元的に処理できるようにする。

【課題2】測定を測定制御ソフトウェアとともに高性能化し、課題1で作成したプラットフォーム上で動作するようにする。これにより、データ変換の手間の削減及び、複雑な動作が要求される測定に対応する。

【課題3】解像度を倍にすると計算量は8倍以上に膨れ上がる。したがって、パソコンでは計算が難しくなり、大型計算機が必須となる。大型計算機用や GPU 用の高速計算ソフトウェアを開発する。

【課題4】バックグラウンド処理や対称操作の処理は測定ごとにパラメータが異なるため、インタラクティブなデータ処理環境を開発する。

4. 研究成果



図 1: 共通解析プラットフォーム「3D-AIR-IMAGE」

初期の3つの研究課題「共通 3D 解析プラットフォームの構築」、「高精度低ノイズ計測系開発」、「4D 空間の高解像度再生」に加え、実施途中で「ホログラムのデータ処理技術」を追加上で研究を進めた。

【課題1】活性サイトの 3D 原子像再生を統一的去るために、ソフトウェアのプラットフォーム「3D-AIR-IMAGE」を製作した(図 1)。Ver 0.0.1 から開始し、2019 年 3 月 31 日現在では、Ver 0.0.82 までバージョンアップし、順次公開した。このプラットフォーム上にて、光電子ホログラフィー(PEH)、蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)のシミュレーションプログラムや、原子分解能ホログラムから原子像を再生するプログラムなどが動作するように設計した。まず、光電子のシミュレーションプログラム(TMSP)の開発を進めた。特に、本研究後半で

は今までのシミュレーションで再現できない高精度な光電子ホログラムが「光電子班」から供給されるようになり、理論のさらなる研究を行った。最終的には電子の平均自由行程と原子の温度振動効果を導入することで、非常に良い一致を示す高精度シミュレーションが可能になった。XFH のシミュレーションではすべての元素の原子散乱因子に対応した汎用的なシミュレーションを行えるようにした。いずれもマルチ CPU 対応で高速にシミュレーションできる。シミュレーションに用いる原子クラスターの生成方法としては、一般的に使用されている CIF ファイルやタンパク質データベースの PDB ファイルに対応した。

3D 原子像再生法は、フーリエ変換ベースの Barton 法、最大エントロピーを利用した計算法(SPEA-MEM)から、さらに研究を進めて、機械学習の理論(Lasso)を応用した SPEA-L1 を開発した。Barton 法は多重エネルギーの蛍光 X 線ホログラフィーと中性子ホログラフィーで高い信頼度で原子配列を再生できるため、よく利用される。一方で光電子ホログラフィーや単一エネルギーの原子分解能ホログラフィーには使用できない。まず、高速 Barton 法のアルゴリズムを開発し、通常アルゴリズムよりも計算時間を約 100 倍高速計算できるようにした[1]。これによりパソコンで 1 時間以内に原子像が得られるようになった。次に SPEA-L1 を開発した。これは本プロジェクトで理論班と連携することによってのみ達成できた原子像再生法である。SPEA-L1 は最小二乗法と機械学習で使われる Lasso を使った理論であり、原子像が疎な解であるという性質を使う [2,3](図 2)。ただし、単純なスパースモデリングでは像は再生できず、Threshold scaling 法を使うことで、単一エネルギーのホログラムからでも像が再生できるようになった。これは光電子ホログラフィーや蛍光 X 線ホログラフィーノーマルモードの解析に利用でき、従来の方法ではできなかった Bi₂Te₃ 中の Mn ドーパントの構造を解くことができた[4]。これらの機能を利用できるソフトウェアプラットフォーム 3D-AIR-IMAGE は光電子ホログラム、蛍光 X 線ホログラム、中性子ホログラムなど、多くの実験のデータ処理に利用された。

また、このプログラムには活性サイトデータベースがあり、光電子や蛍光 X 線ホログラムの計測結果を同梱した。このサンプルデータに加え、マニュアルも準備して利用しやすい環境を整えている。

【課題2】低ノイズで高精度のホログラムの計測・制御系を構築した。前述の「3D-AIR-IMAGE」上で動作するプラグインとして蛍光 X 線、中性子、光電子ホログラムの測定が可能になっている。蛍光 X 線ホログラフィーのピエゾモーター駆動による極低温測定システ

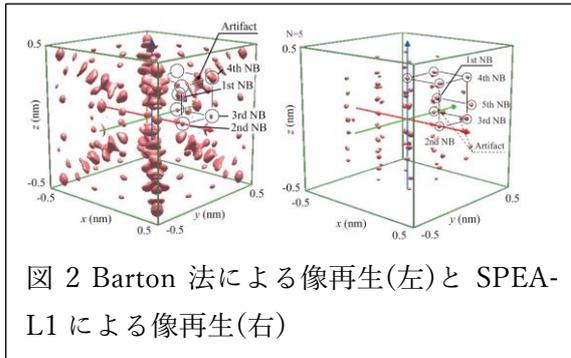


図 2 Barton 法による像再生(左)と SPEA-L1 による像再生(右)

光 X 線ホログラムから 101^3 の画素数のボリューム画像を再生するのに、Xeon X5660 3.8GHz 1 コアによる計算時間は 196483 秒であったが、PC クラスタ(Xeon X5660 3.8GHz6 コア×8 ノード)で 2200 秒と 89 倍に向上した。その後、Barton 法は GPU と相性が良く、より高速に計算できることがわかった。コンシューマーな GPU(GeForce GTX 1080Ti + OpenACC)を使用して、単精度計算で 106 秒(1853 倍の向上)と非常に高速に計算できることが分かった。最終的には NVIDIA TESLA V100 を導入し、倍精度計算でも 120 秒程度になり、96 コア搭載の PC Cluster での並列実行に比べ 56 倍、通常の CPU に比べ 4,200 倍もの高速化を達成することができた。これより多くのホログラムを短時間で処理できるようになった。

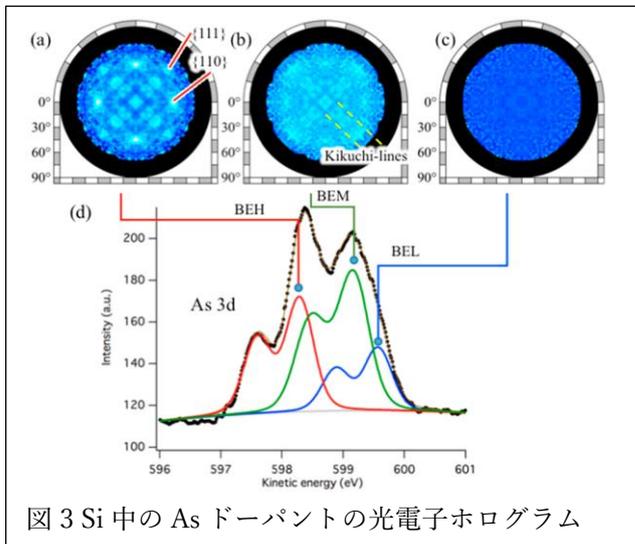


図 3 Si 中の As ドーパントの光電子ホログラム

ムの開発も成功した。蛍光 X 線ホログラフイーのノーマルモードの計測プログラムを追加した。放射線ダメージが懸念される試料では、短時間の照射ごとに位置を変えながら測定することを可能にした。また、光軸調整カメラシステムを開発し、サンプルと光軸を合わせる精度の向上を図った。

【課題 3】「3D-AIR-IMAGE」で高解像度な 3D 原子像の再生も行うこと可能にした。前述のように高速 Barton 法のアルゴリズムを開発したが、さらにマルチコア対応を行い高速計算できるようにした。21 枚の蛍

【課題 4】以下に開発した機能を羅列すると、実測のホログラムのバックグラウンド処理、XFH のノーマルモードの測定データの解析、ホログラムの結晶軸の探索、光電子のピークフィッティングによるサイト分離、色々な方位で計測されたホログラムの断片をつなぎ合わせて 1 枚のホログラムに合成する処理、3D-AIR-IMAGE と Python 言語連携のアプリケーションインターフェースなどである。これを利用して光電子ホログラフイー班と連携し、シリコン結晶中の As ドーパントの構造を解くことができた[5] (図 3)。

このように従来の方法で得られなかった原子構造を解析できる理論を研究してソフトウェアを開発し、他の研

究班に提供することで多くの成果を得ることができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 45 件) (査読有り)

1. Fast Calculation Algorithm Using Barton's Method for Reconstructing Three-Dimensional Atomic Images from X-ray Fluorescence Holograms, T. Matsushita, A. Kubota, N. Happo, K. Akagi, N. Yoshinaga, K. Hayashi, Z. Phys. Chem. 230, 449-455 (2015). DOI: 10.1515/zpch-2015-0652
2. Algorithm for Atomic Resolution Holography Using Modified L1-Regularized Linear Regression and Steepest Descent Method, T. Matsushita, Phys. Status Solidi B, 1800091-1-6 (2018). DOI: 10.1002/pssb.201800091
3. Atomic Image Reconstruction from Atomic Resolution Holography Using L1-Regularized Linear Regression, T. Matsushita, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. 14, 158-160 (2016). DOI: 10.1380/ejsnt.2016.158
4. Local structural analysis of In-doped Bi₂Se₃ topological insulator using X-ray fluorescence holography, K. Kimura, K. Hayashi, L. V. Yashina, N. Happo, T. Nishioka, Y. Yamamoto, Y. Ebisu, T. Ozaki, S. Hosokawa, T. Matsushita, H. Tajiri, Surf. Interface Anal. 51, 51-55 (2018). DOI: 10.1002/sia.6544
5. Individual Atomic Imaging of Multiple Dopant Sites in As-Doped Si Using Spectro-Photoelectron Holography, K. Tsutsui, T. Matsushita, K. Natori, T. Muro, Y. Morikawa, T. Hoshii, K. Kakushima, H. Wakabayashi, K. Hayashi, F. Matsui, T. Kinoshita, Nano Lett. 17, 7533-7538 (2017). DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b03467

〔学会発表〕 (計 170 件)

1. 松下智裕, Three-dimensional atomic imaging of dopants using atomic resolution holography, ICES2018, 2018年10月8日, 中国・上海 (招待講演).
2. 松下智裕, 原子分解能ホログラフィーの原理とドーパントの立体構造の観測, 非周期系物質の構造・物性研究の進化と深化 —異分野融合による材料開発への応用—, 日本物理学会 シンポジウム, 2018年3月24日, 東京理科大・野田キャンパス (招待講演).
3. 松下智裕, スパースモデリングによる原子分解能ホログラフィーの立体原子像再生, ポスト京重点課題(7) 次世代の産業を支える新機能デバイス・高性能材料の創成サブ課題 G 第6回共通基盤シミュレーション手法連続研究会, 2017年12月22日, 東京大学フューチャーセンター多目的ホール (招待講演).
4. T. Matsushita, Principles of Atomic Resolution Holography and New Atomic Image Reconstruction Algorithm, 11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '17 (ALC' 17), 2017年12月5日, Kauai, Hawaii, USA (招待講演).
5. T. Matsushita, 3D atomic image reconstruction algorithm for photoelectron holography and x-ray fluorescence holography, 5th International Symposium on Kumamoto Synchrotron Radiation (ISKSR5): Data Analysis and Data-Driven Science, 2017年11月29日, Kumamoto Univ. (招待講演).

〔図書〕 (計 1 件)

1. 機能構造科学入門 大門寛・佐々木裕次 監修、丸善出版(2016). (p.9-26)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称： 阻止電位型エネルギー分析機
 発明者：室隆桂之、松下智裕
 権利者：公益財団法人 高輝度光科学研究センター
 種類：出願中
 番号：PCT/JP2016/051742
 出願年：2016年
 国内外の別：国内、国外

〔その他〕

ホームページ等
<http://www.3d-activesite.jp/>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：八方直久
 ローマ字氏名：Naohisa HAPPO
 所属研究機関名：広島市立大学
 部局名：情報科学研究科
 職名：准教授
 研究者番号 (8桁)：30285431

研究分担者氏名：窪田昌史
 ローマ字氏名：Atsushi Kubota
 所属研究機関名：広島市立大学
 部局名：情報科学研究科
 職名：助教
 研究者番号 (8桁)：60305787

(2)研究協力者

研究協力者氏名：中田謙吾
 ローマ字氏名：Kengo NAKADA

(A04 応用班 デバイス応用)

課題番号:26105014

研究課題名(和文) 半導体中不純物の3D構造制御と低損失・高効率デバイスの開発

研究課題名(英文) Control of 3D atomic structures of impurities doped in semiconductors and its application to low-loss high efficient devices

研究代表者 筒井 一生(TSUTSUI, Kazuo) 東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究成果の概要(和文)

半導体デバイスの高性能化には不純物ドーピング、表面・界面の電子状態の制御が普遍的課題である。これらの制御には、電気的特性を支配する部分の原子レベルの構造を把握することが必要である。本研究では、光電子ホログラフィー法を用いて、Si中の砒素(As)の電氣的に活性化状態と不活性化するクラスター構造などの三次元原子配列構造や、SiC半導体では絶縁膜界面への添加原子の構造を明らかにすることに成功した。また、硫化モリブデン(MoS₂)層状物質半導体の特異な電子状態を明らかにし、デバイス化にも発展させた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光電子ホログラフィー法の感度とエネルギー分解能の向上により、半導体デバイス技術に重要なドーパされた不純物の構造解析に成功した。これは、分析技術として実証的に新しい領域を開拓したとともに、その結果として社会的に非常に重要な産業技術である半導体デバイスの製造技術の進化に貢献し得ることを示した。この点で、学術的意義と社会的意義はいずれも大きい。今や社会の基盤技術であるSi集積回路、省エネルギー社会を生み出す広バンドギャップ半導体による光デバイスやパワーデバイス、ヒューマンインターフェースの新境地が期待される層状半導体のそれぞれで材料技術の展開に新しい可能性を示唆する成果である。

研究成果の概要(英文)

Controls of impurity doping, electronic states of interfaces and surfaces are always significant problems for development of high performance semiconductor devices. Observation of atomic scale structures of particular sites governing their electrical properties is significant. In this project, photoelectron holography was employed as a main analytical method, and it was applied to silicon (Si), wide band gap semiconductors and layered material semiconductors. 3D structures of arsenic (As) doped in Si, electrically active substitutional As atoms and electrically inactive clustered As atoms, and additive atoms incorporated at the interface of SiC and dielectric film were successfully evaluated. Particular electronic states of MoS₂ films were also revealed.

Improvement of both sensitivity and energy resolution in the photoelectron holography technique realized analyses of impurity doped in semiconductors. New contributions to development of semiconductor technologies are expected.

研究分野:半導体工学

キーワード:半導体、不純物ドーピング、界面制御、光電子ホログラフィー

1. 研究開始当初の背景

半導体デバイスの特性は、不純物や表面・界面の性質に極めて敏感であり、これらは活性サイトの典型と言える。不純物ドーピングは、半導体の導電率と接合部の特性を広範囲に変える技術であり、デバイスの特性と性能を支配する基本的需要技術である。また、半導体と絶縁膜の界面の電子状態はしばしばデバイスの正否に関わる重要課題である。しかしこれまで、これらはマクロな観点からの最適化で開発が進められてきたところが多く、真に原子レベルのミクロな構造に立ち戻った研究は進んでいなかった。技術の高度化とともに、現象の基礎まで立ち戻った研究は益々重要になってきている。

集積回路用のシリコン(Si)デバイスでは、高濃度ドーピング時に電気的な活性化率が低下する問題がある。しかし、このメカニズムは充分理解されておらず、技術的指針も明確でなかった。また、窒化物系や炭化シリコン(SiC)、さらにはカルコゲナイド層状物質などの新材料でも、デバイス特性の支配要因が同様の活性サイトにあり、この解明が望まれていた。

一方、計測評価技術の動向が重要であった。既に多くの実績があった光電子ホログラフィー法を半導体中のドーパントの解析に用いるには、その濃度が低い問題と、共存する同じ元素の異なる状況を分離観測する課題があった。これに対応できる高感度と高エネルギー分解能を兼ね備えた新しい分析装置の環境が整ってきていたのが重要な意味を持っていた。

2. 研究の目的

光電子ホログラフィー法を主とした本領域での評価分析手法を活用し、この重要かつ未開拓の分野に新たなブレークスルーをもたらすことを目指した。対象とした半導体材料はSi、窒化物半導体(InGa系)、SiC、硫化モリブデン(MoS₂)の層状物質まで幅広くとり、それぞれのデバイス技術で重要な領域にフォーカスした。そして、本研究計画としては、以下の3段階の課題を目標として設定し、研究を進めた。

【課題1】半導体デバイス中の活性サイトの検出実証

各種半導体にドーパされた不純物の電気的活性/不活性の識別検出とその原子配列構造の明確化、SiCの絶縁膜界面特性の添加原子による界面制御とその構造の明確化、MoS₂等の層状物質中の活性サイトの探索を目的とした。

【課題2】活性サイトの原子レベル描出およびそのデバイス特性との関係明確化

検出した活性サイトに対して、理論計算と「3D活性サイト」評価技術を複合的に用いてその描像を原子レベルで明らかにし、その活性サイトの構造と出現する材料・デバイス特性との因果関係を明らかにする。

【課題3】新プロセス技術の創出とデバイス化実証

活性サイトの構造と機能をプロセスで制御し、活性不純物濃度の上限増大など、従来特性の限界打破を目指す。最終的にデバイス試作を通してその真価と実用性を実証する。

3. 研究の方法

光電子ホログラフィー測定の実施では、手法班 A02 の光電子ホログラフィーグループとの強い連携のもと、SPring-8 の BL25SU に設置されている DA30 分析システムを主に利用し、実験データの解析からは理論班 A03 の像再生理論グループ、第一原理・電子状態理論グループと共同で進めた。

【課題1】では、光電子ホログラフィー法、蛍光 X 線ホログラフィー法および角度分解光電子分光によりターゲットとした活性サイトの複数の構造の存在を検出し、構造解析の基礎データを得た。また、ホール効果測定により、対象試料のキャリア濃度と移動度を評価した。

【課題2】では、【課題1】で検出した活性サイトについて、理論計算とシミュレーションを組み合わせることで、ドーパントの3D原子配列構造を決定し、バンド分散から活性化ドーパント濃度を評価するなど電気的活性化との対応を調べた。

【課題3】では、ドーパントの活性化プロセスに依存した構造変化を調べ、理論計算も組み合わせ、特性向上の指針を探った。また、MoS₂では、薄膜の特性向上(無ドーパ時のキャリア濃度の低減)をトランジスタ動作で実証した。

4. 研究成果

本研究で得られた主な成果を【課題1】から【課題3】までの段階ごとに述べる。

【課題1】半導体デバイス中の活性サイトの検出実証

(1) SiにドーパされたAsの異なる状態を識別検出し光電子ホログラムを取得

実験試料は、Si(100)ウエハにAsを3keV、 $1.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ でイオン注入し、1000°CのSpike RTA(Rapid Thermal Annealing)法で活性化の後、更に活性化率を高めるために1050°Cで1分間の熱処理を加えたものである。この試料の表面から36nmエッチングした面で光電子ホログラフィーの計測を行った。これらのプロセス条件は、Asの濃度、化学シフトで分離されるピーク成分の大きさのバランスなどを計測の精度も考慮しながら最適化を図ったものである。

その結果、図1(a)に示すAs3d内殻スペクトルを得た。結合エネルギーの高い方からBEH,

BEM, BEL とラベル付けしたように、As は 3 種類の異なる化学結合状態で存在することが判明した。そして、これらのピーク毎に光電子ホログラムを取得できた (図 1(b)~(d))。構造の違いが示唆される明瞭なホログラムが得られ、半導体中の不純物に対する光電子ホログラフィーに初めて成功した。

合わせて、この観測面近傍でホール効果測定によりキャリア (電子) 濃度の深さ方向分布を測定し、電気的な活性化率から、BEH あるいは BEM のいずれかが活性な As であることを推測した。

(2) スパッタ成膜 MoS₂ 薄膜中の活性サイトの検出

デバイス化に向けたスパッタ法で成膜した MoS₂ 薄膜の電子状態を光電子分光により調べ、スペクトル中に現れる微細構造の解析を行った。図 2 に光電子スペクトルのエネルギーを部分的に区切ったもののフーリエ変換結果を示す。ここに現れる微細構造は周期をもち、それは高束縛エネルギーになるほど短くなる。ここには Mo 酸化物の存在が影響していることも明らかになった。この系について理論班 A03 の渡邊グループと連携して理論解析を進めた結果、MoS₂ 価電子帯とフォノンモードの非常に強い相互作用が示唆された。

(3) SiC の MOS 構造界面の活性サイトの検出

次世代のパワーデバイスとして研究が進められている SiC の MOS トランジスタにおける SiC/SiO₂ 界面に導入される N 原子の配置構造を光電子ホログラフィーで明らかにした。これは、電気的特性との議論と合わせて【課題 2】で詳細を述べる。

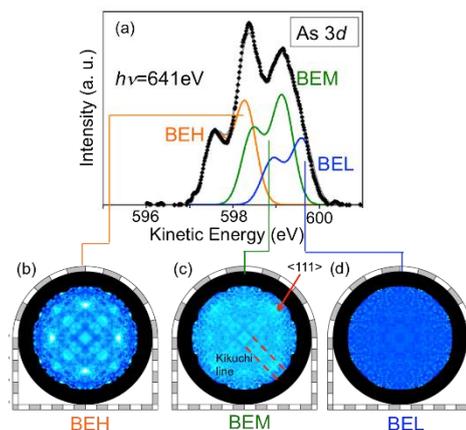


図 1 (a) As3d 光電子スペクトル、および分離されたピーク (b)BEH, (c)BEM, (d)BEL から得たホログラム。

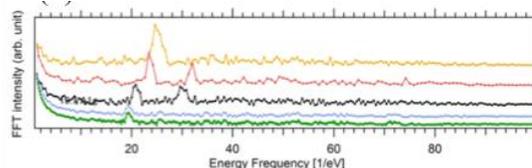


図 2 MoS₂ 薄膜の光電子スペクトルのフーリエ変換。

【課題 2】活性サイトの原子レベル描出およびそのデバイス特性との関係明確化

(1) Si 中 As の 3D 原子配列構造の解明と電気的活性化との関連明確化

図 1(b)~(d) に示す光電子ホログラムから原子配列構造を再生した (図 3)。まず、BEH のホログラムから As が Si 結晶の格子位置を占有している構造が明らかになった。同時に、再生像の特徴から As の周りの第 1 近接 Si の揺らぎの存在も示唆された。次に、BEM の As の構造について検討を進めた。BEM のホログラムからも、As が Si の格子位置を置換していることがわかったが、原子配列再生像からは第 2 近接原子が相互に大きくゆらいでいる状況が明らかになり、

格子置換 As によるクラスター形成が示唆された。しかし、ホログラフィー解析のみではそのいずれの構造であるかを決定するのは困難であった。そこで、第 1 原理計算により、候補となる As クラスター構造の結合エネルギーを計算し、実験で得られた光電子分光の化学シフトと合わせることで、BEM の As が As_nV(n=2~4)型とよ

ばれる Si 空孔のまわりに格子置換 As が 2~4 原子集合した構造の As クラスターであると結論した。最後に、BEL の As については、ホログラムに明瞭なパターンが現れないことから、As の周りの Si 格子がアモルファス状になっている状況を推察した [論文リスト 3]。

(2) サブバンド準位計測による MOS 反転層中の活性ドーパント濃度の定量評価

As がイオン注入された Si(001)基板を、超高真空中で 1075°C(高温)、及び 900°C (低温) でフラッシュアニールした。これらの試料の表面近傍に形成された p 型反転層中のサブバンド分散を角度分解光電子分光で測定した結果を図 4(a), (b)に示す。基底サブバンドと第一励起サブバンドのエネルギー間隔はそれぞれ 0.28eV, 0.39eV であった。ここから、準位間隔

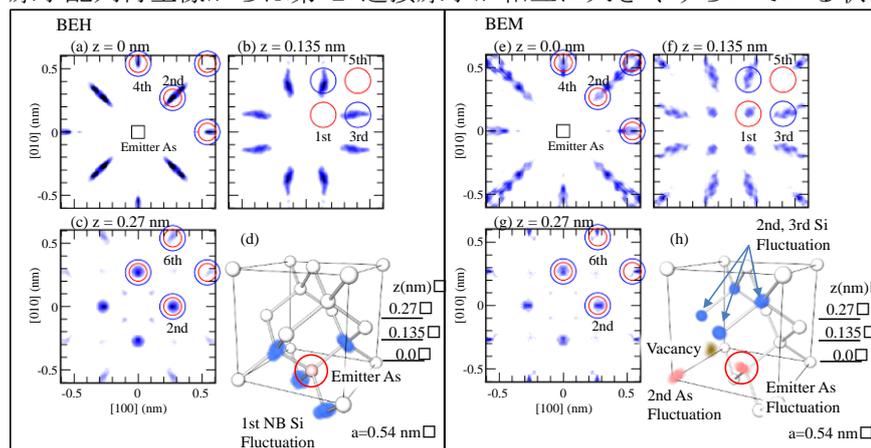


図 3 再構成された原子配列。(a)~(c) BEH における各 z での断面および (d) BEH における 3D 配列イメージ。(e)~(h) BEM における同様の図。

の大きい低温アニール試料では反転層幅が狭く活性ドーパント濃度が高いことがわかる。実際に準位間隔を再現する反転層を計算した結果が図3(c), (d)である。両試料とも反転層は表面から5nm程度の領域に形成されていることがわかる。この反転層形状から活性ドーパント濃度を求めると高温アニール試料で $1 \sim 2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、低温アニール試料で $3 \sim 5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であった。SIMS で得られた全

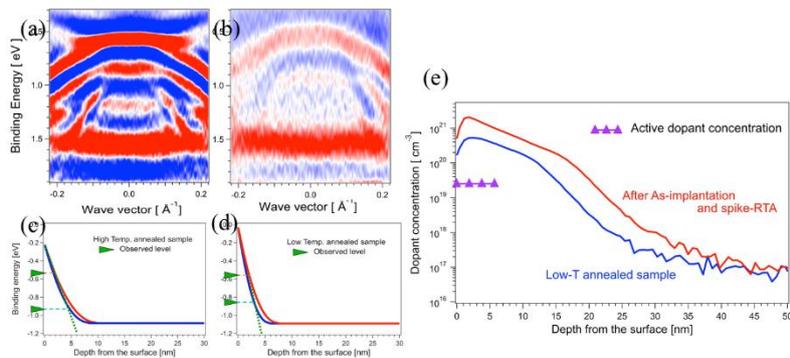


図4 (a)高温及び(b)低温アニール試料でのホールサブバンド分散の測定結果。(c) (d) サブバンド準位間隔から求められた反転層形状。(e) 全ドーパント濃度と活性ドーパント濃度の比較。

(活性+不活性) As 濃度は表面から 5nm の領域で高温アニール試料で $2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 、低温アニール試料で $3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 程度であった。これより表面近傍におけるドーパント活性化率は 10%程度であることが判明した。ホール効果測定では評価が困難な表面の極浅領域で活性ドーパント濃度の定量評価が可能な手法を開発し、(1)の構造解析の定量的裏付けに有用であった。

(3) 非平衡度の高い活性化プロセスでの Si 中 As の構造変化

活性化の熱処理をミリ秒程度の超短時間で行うフラッシュランプアニール (FLA) 法を用いて As を活性化した状態を観測解析した。この方法では高い活性化率が得られることが知られているが、実験結果から不活性な As が上記(1)の長時間熱処理の場合とは異なる構造のクラスターを形成することが示唆された。また、FLA 後に低温熱処理を加えると、活性化率が顕著に下がり、このとき不活性化する As は特定のクラスター構造を形成することがわかった。

(4) SiO₂/SiC 界面における N 原子配置の解析

SiC は Si の物性的限界を超えた高破壊耐量化、低損失化を実現できる次世代パワー半導体デバイス材料として注目されている。SiC MOS トランジスタの心臓部である SiO₂/SiC 界面に導入されている窒素(N)は、界面欠陥を低減するが、その効果には面方位依存性がある。トレンチ構造を用いる低抵抗 MOS においては N 効果の面方位依存性の制御が課題であり、SiC 界面のエンジニアリングを本質的な原子レベルの観点から理解するためには、導入した N の局所構造とその面方位依存性に関する情報が重要となる。本研究では光電子回折法を用いて、トレンチ構造でチャネルが形成される SiC(1-100)面における窒素の原子配置を明らかにした。

界面窒素における N 1s 光電子回折パターンを実験で取得した。一方、SiC(1-100)面における種々の結合サイトに窒素が置換した時の光電子回折パターンをシミュレーションで求めた。そして、実験で得たパターンを、シミュレーションによる複数ケースの合成パターンに Fitting 解析することで N 原子が図5に示す配置であり、SiC(0001)面と SiC(000-1)面のハイブリッド構造となることが明らかとなった[論文リスト1]。これにより、窒化による MOS 界面の改善プロセスの最適化に対して重要な知見を得ることができた。

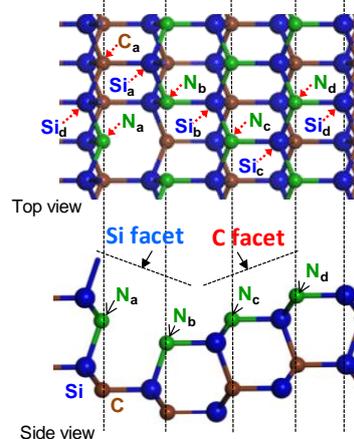


図5 4H-SiC (m 面) 表面における N 原子周りの局所原子配置モデル。

(5) InGaN 中の In 中距離局所構造の解析

光デバイスに広く使われている InGaN では、In と Ga のイオン半径の差により、In の局所的凝集などデバイス特性に影響する構造が生じやすいと考えられているが、その構造の評価には難しさがあった。本研究では、中距離秩序構造を捉えやすい蛍光 X 線ホログラフィーを適用し、In の局所構造を解析した。その結果、In の近い周辺では Ga と In は想定される格子サイトを占有しているが、離れるに従い位置の揺らぎが現れ、さらに数 nm 毎に準安定な構造が生じていることが示唆された。従来の評価方法ではわかりにくかった構造を検出することができた。

【課題3】新プロセス技術の創出とデバイス化実証

(1) 共ドーブ法によるドーパント高濃度活性化プロセスの提案

Si 中 As の構造解析のための理論計算を通して、As と同時に B が共ドーピングされると BEM に対応する As クラスタ中の空孔に B が入り安定化するとともに不活性な As が活性化することが示唆された。その実験検証は今後進めるが、構造解析から新プロセスの提案が期待される。

(2) スパッタ法成膜 MoS₂ 薄膜による MOS トランジスタ

Exfoliation や CVD 法よりも原子レベルでの量産性と制御性が高いと考えられるスパッタ法を用いた MoS₂ 薄膜の高品質化には S 欠損の構造解明とその制御が重要であった。この課題に対し、角度分解光電子分光の評価をフィードバックしながら、下地 SiO₂ 平坦化や S 欠損を補償する種々の熱処理プロセスを開発し、10¹⁴ cm⁻³ のキャリア濃度、300 cm²/V-s の Hall 効果移動度を実現した。そして、デバイス化ではバックゲート nMISFET 構造においてノーマリーオフの傾向を得た上でトップゲート MoS₂ nMISFET の動作を実証した (図 6)。

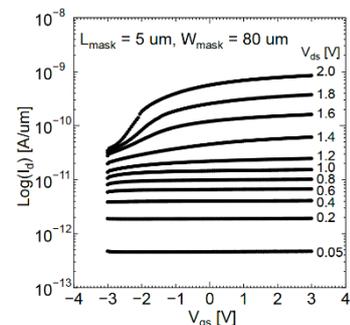


図 6 トップゲート MoS₂ n チャンネル FET の動作。

示すサブスレッショルド特性

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 22 件)

1. D. Mori, Y. Fujita, T. Hirose, K. Murata, H. Tsuchida and F. Matsui, "Atomic characterization of nano-facet nitridation at SiC (1-100) surface", 査読有, Applied Physics Letters, vol.112, 131603, (2018). DOI: 10.1063/1.5020098
2. K. Matsuura, J. Shimizu, M. Toyama, T. Ohashi, I. Muneta, S. Ishihara, K. Kakushima, K. Tsutsui, A. Ogura, H. Wakabayashi, "Sputter-Deposited-MoS₂ nMISFETs with Top-Gate and Al₂O₃ Passivation Under Low Thermal Budget for Large Area Integration", 査読有, Journal of Electron Device Society, vol.6, p.1251, (2018). DOI: 10.1109/JEDS.2018.2883133
3. K. Tsutsui, T. Matsushita, K. Natori, T. Muro, Y. Morikawa, T. Hoshii, K. Kakushima, H. Wakabayashi, K. Hayashi, F. Matsui and T. Kinoshita, "Individual Atomic Imaging of Multiple Dopant Sites in As-Doped Si Using Spectro-Photoelectron Holography", 査読有, Nano Letters, vol.17, p.7533, (2017). DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b03467
4. S. N. Takeda, A. Kuwako, M. Nishide, H. Daimon, "Disentangling hole subbands dispersion in Si(111): In- and out-of-plane effective masses and anisotropy", 査読有, Physical Review vol.93, 125418 (2016). DOI:10.1103/PhysRevB.93.125418

[学会発表] (計 84 件)

1. K. Tsutsui, T. Matsushita, T. Muro, Y. Morikawa, K. Natori, T. Hoshii, K. Kakushima, H. Wakabayashi, K. Hayashi, F. Matsui and T. Kinoshita, "Atomic Sites of Dopants in Si Visualized by Spectro-Photoelectron Holography", 2018 International Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, September, 9-13, (2018).
2. D. Mori, Y. Fujita, T. Hirose, Y. Terao, A. Saito, F. Matsui, "Local structure of nitrogen passivating SiO₂/SiC(1-100) interface" The International Conference on Silicon", Carbide and Related Materials (ICSCRM 2017), Washington, D.C., September, (2017).
3. 比嘉友大、武田さくら、江波戸達也、米田允俊、藤中秋輔、森田一帆、森本夏輝、Ang Kevin、Tan Xin、大門寛、筒井一生、「表面近傍の活性ドーパント濃度の熱処理依存性」、第 78 回応用物理学会秋期学術講演会、福岡、9 月 5 日～8 日、(2017)。

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：若林 整

ローマ字氏名：Hitoshi Wakabayashi

所属研究機関名：東京工業大学

部局名：工学院

職名：教授

研究者番号 (8 桁)：80700153

研究分担者氏名：角嶋 邦之

ローマ字氏名：Kuniyuki Kakushima

所属研究機関名：東京工業大学

部局名：工学院

職名：准教授

研究者番号 (8 桁)：50401568

研究分担者氏名：武田 さくら

ローマ字氏名：Sakura N. Takeda
所属研究機関名：奈良先端科学技術大学院大学
部局名：先端科学技術研究科
職名：助教
研究者番号（8桁）：30314537

(2)研究協力者

研究協力者氏名：佐藤 信太郎、森 大輔、星井 拓也、岩井 洋、川村 朋晃
ローマ字氏名：Shintaro Sato, Daisuke Mori, Takuya Hoshii, Hiroshi Iwai, Tomoaki Kawamura

【各公募班の成果】

【山添誠司】

課題番号: 17H05213, 15H01042

研究課題名(和文) 担持金属クラスターの 3D 構造制御と触媒作用の解明, サイズ・組成を原子精度で制御した担持金属クラスターの 3D 構造とその触媒作用の解明

研究課題名(英文) Structural control of supported metal clusters and their catalysis, Structural analysis of supported metal clusters and their catalysis

研究代表者 山添誠司(YAMAZOE, Seiji) 首都大学東京・大学院理学研究科・教授

研究成果の概要(和文):

ベンジルアルコール酸化反応活性に対する担持金属クラスター触媒の組成・サイズ依存性を幾何構造の点から考察した。Au₂₅クラスターへのPd 1原子ドープ効果では、PdからAuへの電子供与によりベンジルアルコール酸化活性が飛躍的に向上することを見出した。Auクラスターのサイズ効果では、サイズが100原子以上になると、酸化触媒作用が向上するが、結晶性のクラスターの形成が高い酸化触媒活性に寄与することをみいだした。さらに、カーボン上に固定化した配位子保護金属クラスターについて、焼成により正二十面体構造の担持金属クラスターが生成すること、これに電子線を照射することで面心立方構造の金クラスターが選択的に生成することを明らかにし、幾何構造の制御に成功した。また、高分解能透過型電子顕微鏡を用いることで直径2 nm、長さが10 nm以上の金ナノロッドの幾何構造を原子レベルで観察することに成功した。構造解析の結果、直径1.8 nmの金ナノロッドは面心立方構造を持つ金クラスターが双晶面を介して連なった連結体であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属クラスターはそのサイズが1原子異なるだけで、幾何構造、電子状態、物性が大きく変化する興味深い材料である。本研究の成果である、金属クラスターの幾何構造が触媒作用に及ぼす効果の解明により、金属クラスターの構造と触媒作用の関係を原子レベルで解明することに成功し、今後の触媒化学の発展に大きく貢献できる。また、結晶化が困難な配位子保護金属クラスターおよび配位子保護金属ナノ構造体の3D構造の解明は金属クラスターやナノ構造体の物性を解明する上で重要である。本研究では、高分解能の透過型電子顕微鏡によりこうした金属クラスターや金属ナノ構造体の幾何構造を原子レベルで解明することに成功し、得られた成果や手法はクラスター科学の発展に大きく貢献すると考えている。

研究成果の概要(英文):

We studied the effect of size and composition effects of supported metal cluster catalysts on benzyl alcohol oxidation in terms of their geometric structures. We found that the catalytic activities were enhanced by electron transfer from doped Pd to surrounded Au atoms and the formation of crystalline metal clusters. We also developed the structural control method of the supported metal clusters by the thermal treatment and electron irradiation. We successfully observed the geometric structure of ultrathin gold nanorods with the diameter of 1.8 nm with atomic precision by high-resolution TEM. Structural analysis revealed that the ultrathin gold nanorods have a multiply twinned crystal structures.

研究分野: クラスター科学, 触媒化学

キーワード: 金属クラスター, 幾何構造, 触媒, 金クラスター, 透過型電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

粒径 2 nm 以下の金属クラスターは、構成する原子の数（サイズ）と種類（組成）により新規かつ多様な幾何構造・電子状態をとるため、対応するバルク物質や原子では見られない特異な性質を示す。革新的な触媒を開発するには、サイズ・組成・界面構造等の構造因子を独立に制御する技術が必要であるが、幾何構造や界面構造を決定する一般的な手法がないため、担持金属クラスターの触媒作用は完全に理解されていない。研究代表者は金属数を原子精度で制御した有機配位子保護金属クラスターの開発およびそれらを前駆体に用いた担持金属クラスター触媒の開発を進めている。本研究では原子分解能をもつ電子線イメージング技術を新たに導入することで担持金属クラスターの 3 次元構造を明らかにする。さらに、3D 構造と触媒作用の関係を解明することで、より高活性な触媒設計指針を確立することを目指す。

また、粒径が 2 nm 以下の金属クラスターは、同じ組成の金属クラスターでもその幾何構造によって電子構造が激変する。電子構造の変化に伴い、分子との反応性も大きく変わるため、これら“構造因子（サイズ・組成・幾何構造）”を独立に緻密制御することで革新的な触媒の開発が期待できる。

2. 研究の目的

本研究では原子分解能をもつ高分解能透過型電子顕微鏡（HR-TEM）法を新たに導入することで（1）担持金属クラスターや（2）配位子保護金属クラスターの 3 次元構造解明、制御を行い、高機能な金属クラスターや触媒を設計するための指針の確立を目指した。本研究では、本領域のコア技術の 1 つである電子回折イメージング技術を最大限に活用し、担持金属クラスターの 3 次元（3D）構造制御技術を確立するとともに、触媒作用に対する幾何構造・サイズ・ヘテロ原子ドーピング効果を明らかにする。得られた結果を基に、サイズ・組成・幾何構造全ての構造因子を制御した高効率な担持合金クラスター触媒を開発する。

3. 研究の方法

（1）サイズ、組成が原子レベルで均一な配位子保護金属クラスターは既報に従って合成した¹。担持金属クラスター触媒は、配位子保護金属クラスターをカーボン担体上に吸着させた後、真空中で所定の温度で焼成し、保護配位子を除去することで得た。合成した触媒の構造や電子状態は HR-TEM、X 線吸収分光法により評価した。合成した触媒の触媒作用はベンジルアルコール酸化反応により評価した。反応は大気圧下、酸素雰囲気中、30°Cで行った。触媒反応後の生成物の定量はガスクロマトグラフィーにより行った。

（2）配位子保護金属クラスターおよび極細金ナノロッドは既報にしたがって合成した^{1,2}。合成した金属構造体は紫外可視吸収分光法、質量分析法により評価した。これら構造体の幾何構造を調べるために HR-TEM 測定を行った。

4. 研究成果

（1）担持金クラスター触媒によるベンジルアルコール酸化反応：サイズ効果

比表面積 2000 m²/g 以上のメソポーラスカーボン（HPC）にサイズの異なる配位子保護金クラスターを担持・焼成することでサイズ制御した担持金クラスター触媒を得た。HPC に金クラスターを担持後、550°Cで真空焼成した触媒の構造を評価した。TEM 像から Au_n/HPC (n = 25, 38, 144, ~330) の平均粒径はそれぞれ 1.0±0.2, 1.2±0.3, 1.6±0.1, 2.0±0.2 nm であった (Fig. 1)。これは、焼成前の前駆体のコアサイズ（例えば Au₁₄₄ のコアサイズは約 1.5 nm）と同程度であった。以上の結果より、クラスターの凝集を誘発することなく配位子が除去された担持金クラスター触媒の合成を確認した。また、HR-TEM により、Au₁₄₄/HPC や Au₃₃₃/HCP の構造を観察したところ、正二十面体 (Ih) 構造や面心立方 (fcc) 構造の金属クラスター粒子が観察された。一方、サイズの小さい Au₂₅/HPC や Au₃₈/HCP ではこのような構造は観察されず、アモルファス構造であることが予想された。続いて、Au_n/HPC の電子状態・構造を Au L₃ 殻 XAFS によって評価した。Au L₃ 殻 XANES に見られる 2p→5d 遷移に由来する吸収ピーク強度は金クラスターの

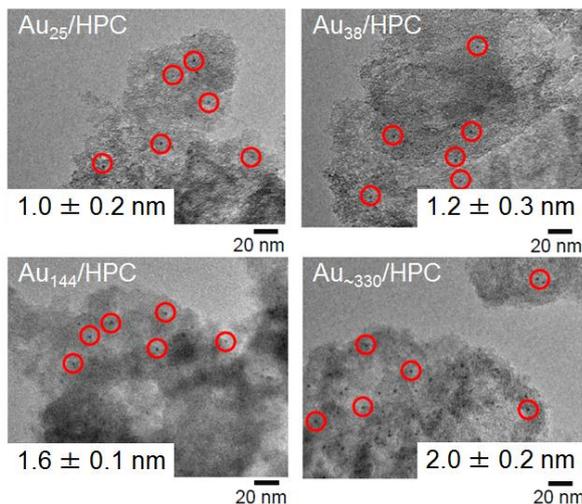


Fig. 1 TEM images and average diameters of Au₂₅/HPC, Au₃₈/HPC, Au₁₄₄/HPC, and Au_{~330}/HPC.

サイズに依存しないことがわかった (Fig. 2a). Au L₃ 殻 FT-EXAFS (Fig. 2b) の結果に対してカーブフィッティングを行ったところ (Table 1), サイズの小さい Au₂₅/HPC 及び Au₃₈/HPC では1種類の金-金結合でフィッティングできたが, サイズの大きい Au₁₄₄/HPC や Au₃₃₀/HPC では長さの異なる2種類の金-金結合を想定することではじめて妥当なフィッティングができた. このことは Au₂₅/HPC 及び Au₃₈/HPC の金クラスターはアモルファスもしくは面心立方 (fcc) 構造を, Au₁₄₄/HPC と Au₃₃₀/HPC の金クラスターでは動径方向と法線方向で金-金結合の長さが異なる正二十面体構造 (Ih) を形成していることを示唆している.

550°C で焼成して調製した Au_n/HPC 触媒によるベンジルアルコール酸化反応に対する触媒性能を Fig. 3 に示す. ベンズアルデヒド(1)、安息香酸(2)、安息香酸ベンジル(3)が生成物として得られた. ベンジルアルコールの転化率および表面金1原子あたりの触媒活性 (TOF) はサイズとともに向上し, Au₁₄₄/HPC が最も高い活性を示した (Fig. 3). このサイズ依存性は Au_n/PVP や Au_n/HAP で観測された傾向と大きく異なる. Au L₃ 殻 XANES の結果から金クラスターの電子状態はサイズによって大きく変化していないことから, 電子状態以外の要因が触媒活性に寄与しているものと思われる. TOF の高い Au₁₄₄/HPC や Au₃₃₀/HPC では Ih 構造が形成していることが示唆されていることから, 幾何構造の違いが触媒活性に寄与していると考えられる. 次に, XAFS により担持金属クラスターの局所構造解析を行った. これら触媒を使ってベンジルアルコール酸化反応を行ったところ, 担持 Au₁₄₄ 触媒が最も高い触媒活性を示した. X 線吸収分光法および HR-TEM により担持金クラスターの構造を調べた結果, 担持 Au₁₄₄ 触媒では正二十面体 (Ih) 構造が形成しており, Ih 構造が高い触媒反応活性を示すことが示唆された.

(2) 担持金クラスター触媒によるベンジルアルコール酸化反応:
Pd 1 原子ドープ効果

STEM で観察した PdAu₂₄/CNT の暗視野像及び明視野像のコントラスト解析によってクラスターの構成原子数が 25±2 と見積もられたことから, 焼成によるクラスターの凝集は無視できることが確認された. Fig. 4 に Au L₃ 殻 EXAFS フーリエ変換 (FT) スペクトルを示す. Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈ 由来の Au-S 結合が焼成により消失し, Au-C 結合や Au-Au(Pd) 結合によるピークが出現した. この結果は, 焼成により配位子が除去されることを表している. 一方, PdAu₂₄/CNT の Pd 近傍の局所構造を XAFS により調べたところ, Pd-Au 結合によるピークの他に Pd-C 結合に帰属されるピークが観

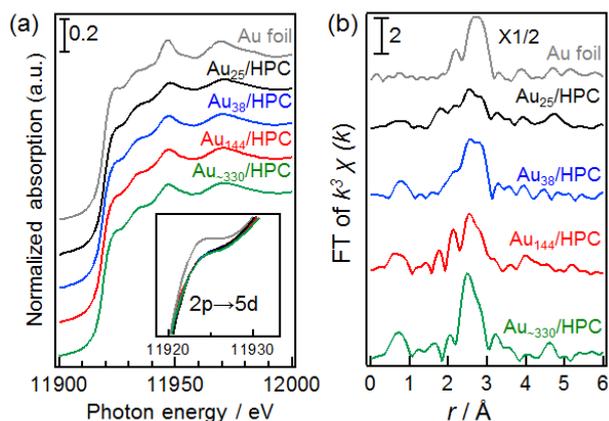


Fig. 2 Au L₃-edge (a) XANES and (b) FT-EXAFS spectra of Au₂₅/HPC, Au₃₈/HPC, Au₁₄₄/HPC, and Au₃₃₀/HPC.

Table 1. Curve fitting results of Au L₃-edge FT-EXAFS of Au₂₅/HPC, Au₃₈/HPC, Au₁₄₄/HPC, Au₃₃₀/HPC, and Au foil.

Sample	M ^[a]	CN ^[b]	r(Å) ^[c]	σ ² (Å ²) ^[d]	R(%) ^[e]
Au foil	Au	12(1)	2.845(2)	0.009(1)	4.1
Au ₂₅ /HPC	Au	5.6(5)	2.813(2)	0.011(1)	12.1
Au ₃₈ /HPC	Au	7.2(7)	2.806(5)	0.009(1)	12.1
Au ₁₄₄ /HPC	Au1	5.5(2)	2.799 (4)	0.008(1)	10.1
	Au2	2.0(2)	2.916 (11)	0.008(3)	
Au ₃₃₀ /HPC	Au1	5.2(2)	2.760(5)	0.003(2)	14.3
	Au2	3.0(2)	2.858(4)	0.002(3)	

[a] Neighbor atom. [b] Coordination number. [c] Bond length. [d] Debye-Waller factor. [e] $R^2 = (\sum(k^3\chi_{\text{sample}}(k) - k^3\chi_{\text{model}}(k))^2) / \sum(k^3\chi_{\text{sample}}(k))^2$. The standard deviation values are shown in parentheses.

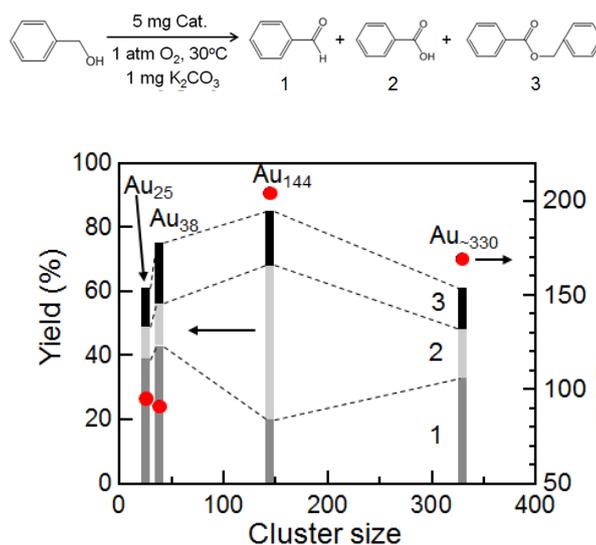


Fig. 3 Product yield and TOF values for the benzyl alcohol oxidation over Au₂₅/HPC, Au₃₈/HPC, Au₁₄₄/HPC, and Au₃₃₀/HPC.

測された。このことから、Pd は Au 原子に覆われた状態で CNT との界面に存在するものと推察される。合成した Au₂₅/CNT (カーボンナノチューブ) 及び PdAu₂₄/CNT を用いてベンジルアルコールの空気酸化反応を行った。その結果を Table 2 に示す。Au₂₅/CNT による 6 時間後の BA 転化率は 47.1%であったのに対して、PdAu₂₄/CNT では 75.3%であった。このことは、Pd を 1 原子ドーピングすることで触媒活性が劇的に向上することを表している。この活性向上の要因を調べるために、速度解析を行った。Au₂₅/CNT 上での BA 酸化反応の経時変化を調べたところ反応初期にベンズアルデヒド(1)が生成し、その後逐次的に安息香酸(2)、安息香酸ベンジル(3)が生成した。BA の転化率が同程度の時 Au₂₅/CNT と PdAu₂₄/CNT による生成物の選択率がほぼ同じであること (Table 1) は、Pd がクラスター内部に存在しており、直接活性サイトとしては働いていないことと矛盾しない。反応初期の BA 分解速度から Au₂₅/CNT による反応速度を求めたところ、BA と酸素の濃度に対して各々 0.2 次及び 0.4 次に比例することがわかった。

また、PdAu₂₄/CNT でも同様の結果が得られた。BA と酸素分子から 1 への酸化反応に対して Langmuir-Hinshelwood 機構を仮定して速度論解析をしたところ、クラスター表面に吸着した BA の □水素を酸素活性種が引き抜いてできる中間体(4)の分解脱離過程が律速段階であることがわかった。次に、Au₂₅/CNT 及び PdAu₂₄/CNT による BA 酸化

反応に対する活性化エネルギーをアレニウスの式から見積もったところ、それぞれ 35.2 及び 26.1 kJ mol⁻¹であった。以上の結果から Pd 原子をドーピングすることによって中間体 4 の分解脱離過程の活性化エネルギーが低下し、反応が促進することが明らかとなった。DFT 計算によると、PdAu₂₄ 内ではドーピングされた Pd からの電子移動によって周囲の Au 上の電子密度が増加し⁴⁾、中間体 4 の分解脱離が促進されたものと考えられる。

(3) 担持金クラスターの幾何構造制御

Ih 構造の Au₁₄₄(SC₂H₄Ph)₆₀ をカーボングリッド上に吸着させ、真空加熱中の幾何構造の変化を HR-TEM 観察した。配位子が脱離する 200°C 付近でも Ih 構造が保たれていることから、200°C 熱処理条件では金クラスターは Ih 構造を維持していることが示唆された。一方、配位子脱離後の Au₁₄₄ クラスターに電子線を室温で照射すると幾何構造が fcc 構造に変化した。以上より、Au₁₄₄ クラスターでは 200°C 熱処理では Ih 構造を有しているが、電子線処理により fcc 構造へと構造制御できることをみいだした。

(4) アミンで保護された金ナノロッドの 3D 構造⁴

オレイルアミンを保護剤として用い、シランを還元剤として用いることで直径が金属クラスターと同じ約 2.0 nm で長さが 10–500 nm の極細金ナノロッド・ワイヤー (AuNRs, AuNWs) を合成できることが報告された。しかし、金属クラスターとバルク金属の特徴を併せ持つこれら AuNRs や AuNWs に関して、その幾何構造が明らかになっていないのが現状である。幾何構造を理解することは光学特性や物性を理解する上で極めて重要である。そこで本研究では高分解能 TEM を用いてオレイルアミンで保護された AuUNRs の構造を評価した。観察した 500 個程度の AuUNRs のほとんどで、単一あるいは 2 つの fcc 結晶が接合された構造が観測された。このドメインにみられる結晶格子のパターンは 6 種類 (Type I–VI) に分類でき (Fig. 5)、Type I–VI の面積占有率はそれぞれ 44%、20%、18%、5%、2%、11%であった。これらの中で特徴的な Type III の原子配列像を高速フーリエ変換 (FFT) により詳細に解析した結果、対応する AuUNRs は fcc 構造の 111 面を共有して連結した双晶構造をもつことがわかった。TEM 像の解析の結果、Fig. 5 の Type III の AuUNR には 8 つの双晶面が確認された。6 種類の格子像を再現する構造モデルを探索したところ、全体の 80% 程度を占める Type I–III の像は、fcc 構造が双晶面で連結した構造を異なる結晶軸方向から投影した格子像であることがわかった。さらに、多重双晶を構成する結晶子サイズを計測した

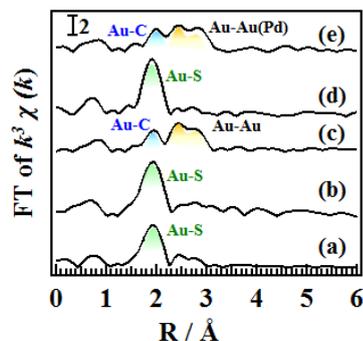


Fig. 4 FT spectra of Au L₃ edge EXAFS of (a) Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈, (b) Au₂₅(SC₁₂H₂₅)/CNT before calcination, (c) Au₂₅/CNT after calcination, (d) PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)/CNT before calcination, and (e) PdAu₂₄/CNT after calcination

Table 2 Benzyl alcohol oxidation over Au₂₅/CNT and PdAu₂₄/CNT

$$\text{Ph-CH}_2\text{-OH} \xrightarrow[\text{80 mol\% K}_2\text{CO}_3]{\text{Au(Pd)/CNT, 6hr, 1 atm O}_2, 30^\circ\text{C}} \text{Ph-CHO} + \text{Ph-COOH} + \text{Ph-COO-CH}_2\text{-Ph}$$

1 2 3

Entry	Catalyst	Time (h)	Conv. (%)	Yield (%)		
				1	2	3
1	Au ₂₅ /CNT	6	47.1	24.9	20.4	54.7
2	Au ₂₅ /CNT	10	71.6	10.2	43.2	46.6
3	PdAu ₂₄ /CNT	6	75.3	9.0	42.9	48.2

catalysts: 50 mg, benzyl alcohol: 12.5 mg

ところ、双晶面間の平均距離が 1.4 ± 0.8 nm であり、平均径が 1.9 ± 0.3 nm であった。この結晶子サイズと (111)面の格子間隔 (0.23 nm)、金原子の直径 (0.29 nm) を考え合わせると、大部分の AuUNRs が fcc 構造の立方八面体結晶が連結した多重双晶構造体であると結論した。AuUNRs の最も単純化されたモデル構造として、 Au_{147} 相当の立方八面体が双晶面を介して 111 方向に連結した一次元構造 (Fig. 6) を提案した。

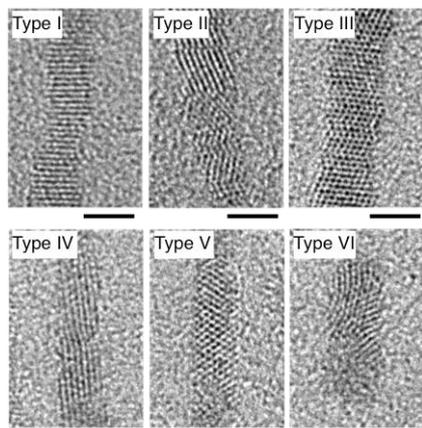


Fig. 5 HR-TEM images of AuUNRs. Scale bar: 2 nm

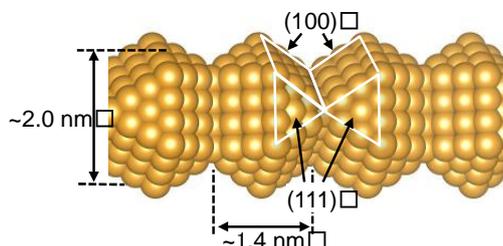


Fig. 6 model structure of Au UNRs

(5) HR-TEM による配位子保護金クラスターの 3D 構造評価

金属クラスターの幾何構造、電子状態はその幾何構造によって劇的に変化する。しかし、自由度の高い有機分子で保護された配位子保護金属クラスターでは結晶化が困難であるため、新しい構造解析手法の確立が望まれている。そこで、本研究では配位子保護金属クラスターの金属コア構造を原子レベルで解明するため、低電子線量下で高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM) 測定を行い、非破壊で配位子保護金属クラスターの幾何構造を直接観察することを試みた。 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 及び $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ を 5 nm 程度の薄いカーボングリッド上に乗せ、その構造を HR-TEM を用いて観察したところ、配位子保護金クラスターの原子像の観察に成功した。得られた像とシミュレーションの像を比較した結果、コアだけではなくコアの周囲を覆ったオリゴマー構造に由来する構造も観察することが出来た。また、一つのクラスターを観察していると、TEM 像に見られる原子像が刻一刻と変化していることがわかった。異なる角度からのシミュレーション像と一致したことから、配位子保護金クラスターは TEM グリッド上で揺らいでいることがわかった。

引用文献

- [1] T. Tsukuda, H. Häkkinen, *Protected Metal Clusters: From Fundamentals to Applications*, 1st ed.; Elsevier, B. V.: Amsterdam, The Netherlands, **2015**.
- [2] R. Takahata, S. Yamazoe, K. Koyasu, and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 8489-8492 (2014).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 4 件)

- [1] "X-Ray Absorption Spectroscopy on Atomically Precise Metal Clusters", S. Yamazoe, T. Tsukuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **92**, 193-204 (2019).
- [2] "Gold Ultrathin Nanorods with Controlled Aspect Ratios and Surface Modifications: Formation Mechanism and Localized Surface Plasmon Resonance", R. Takahata, S. Yamazoe, K. Koyasu, K. Imura, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 6640-6647 (2018).
- [3] "Structural model of ultrathin gold nanorods based on high-resolution transmission electron microscopy: Twinned 1D oligomers of cuboctahedrons", R. Takahata, S. Yamazoe, K. Koyasu, and T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 10942-10947 (2017).
- [4] "Controlled Synthesis of Carbon Supported Gold Clusters for Rational Catalyst Design", S. Yamazoe, T. Yoskamtorn, S. Takano, S. Yadnum, J. Limtrakul, and T. Tsukuda, *Chem. Rec.*, **16**, 2338-2348 (2016).

〔学会発表〕 (計 14 件)

- [1] S. Yamazoe [Invited]
"Structures, Physical Properties, and Reactivity of Metal Clusters Characterized by X-Ray Absorption

Fine Structure”

Asian Symposium on Nanoscience and Nanotechnology 2018, Tokyo University, Tokyo, 2018/5/13.

[2] S. Yamazoe, S. Hayashi, N. Sasaki, T. Tsukuda [Invited]

“Base catalytic application of polyanionic metal oxide clusters”

The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, Tokyo, 2018/8/8.

[3] S. Yamazoe [Invited]

“X-ray absorption fine structure: Local structural analysis and operando spectroscopy for metal clusters”

Workshop to Discuss the Future of Gas Phase Research, Taiwan, 2018/8/31

[4] S. Yamazoe [Invited]

“Atomically Precise Synthesis and Catalysis of Metal Clusters”

TMU and PetroMat Joint Mini Symposium on Catalysis and Advanced Materials 2018, International Center, Tokyo Metropolitan University, 2018/1/31.

[5] S. Yamazoe [Invited]

“Structural Study of Ligand-Protected Gold Clusters by XAFS”

International Symposium on Clusters, Thiruvananthapuram, India, 2016/3/10.

[6] 山添誠司 (招待講演)

“配位子保護金属クラスターの精密合成とその物性”

セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム, 名古屋工業大学, 2018/9/6.

[7] 山添誠司 (招待講演)

“XAFSを用いた金属クラスターの構造・物性解明”

PF XAFS ユーザーグループミーティング, つくば国際会議場, 2019/3/11.

[8] 山添誠司 (招待講演)

“多価アニオン金属酸化物クラスターの塩基触媒応用”

日本化学会第98春年会, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 2018/3/20.

[9] 山添誠司 (招待講演)

“金属クラスターの精密合成とその触媒応用”

相界面プロジェクトの年度末シンポジウム, 龍谷大学理工学部瀬田キャンパス, 2018/2/27.

[10] 山添誠司 (招待講演)

“金属クラスター触媒の精密合成とその触媒作用”

平成29年度触媒学会ファインケミカルズ合成触媒セミナー「ファインケミカルズ合成触媒の現在と新しいアプローチ」, 大阪大学大学院基礎工学研究科国際棟セミナー室, 2017/6/24.

[11] 山添誠司 (招待講演)

“サイズ・組成を精密制御した金属クラスター触媒の合成とその触媒作用”

触媒学会若手会「第28回フレッシュマンゼミナール」, 東京大学本郷キャンパス, 2017/5/13.

[12] 山添誠司 (招待講演)

“放射光による金属触媒表面における水素の吸着状態の研究”

第1回キャタリシスセミナー, 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 福島再生可能エネルギー研究所, 福島, 2016/9/17.

[13] 山添誠司 (招待講演)

“XAFSによる金属クラスターの構造解析”

日本化学会第97春季年会 化学者のための放射光ことはじめ-XAFS解析 基礎理論と測定の実際, 同志社大学京田辺キャンパス, 京都, 2016/3/26.

[14] 山添誠司 (招待講演)

“配位子保護金属クラスターの物性評価と触媒応用”

第9回日本電磁波エネルギー応用学会研究会, 産業技術総合研究所 臨海副都心センター別館, 東京, 2016/1/29.

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ : <http://www.comp.tmu.ac.jp/yamazoelab/>

6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

なし

【廣瀬 靖】

課題番号:15H01043

研究課題名(和文) Ta系酸窒化物強誘電体の活性サイトとしてのTaO₄N₂八面体の構造解明

研究課題名(英文) Structural analysis of TaO₄N₂ octahedra as the origin of ferroelectricity in Ta-based perovskite oxynitrides

研究代表者 廣瀬 靖(HIROSE, Yasushi) 東京大学・大学院理学系研究科・准教授

研究成果の概要(和文):

ペロブスカイト型酸窒化物 SrTaO₂N はバルクでは常誘電体だが、正方晶歪みを印可したエピタキシャル薄膜では室温強誘電性を示すことから、極性反転可能な光電変換素子などへの応用が期待されている。SrTaO₂N の強誘電性の起源として、TaO₄N₂ 八面体が *trans* 型のアニオン配列をとることが理論計算により予測されているが、軽元素である O と N の配列を一般的な X 線回折測定で決定することは困難である。また、薄膜試料は体積が小さいため、バルク試料において用いられる中性子散乱も十分な感度が得られない。そこで、元素・サイト選択的な分光法である直線偏光 XAFS により、ペロブスカイト型酸窒化物エピタキシャル薄膜の O と N の配列を決定する手法を考案した。また、(Ca, Sr) TaO₂N のエピタキシャル薄膜において、基板からの圧縮歪に伴って *trans* 型のアニオン配列の割合が増大することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ペロブスカイト型酸窒化物は顔料や水分解光触媒や非鉛誘電体材料として盛んに研究されている。最近の理論計算によって、ペロブスカイト型酸窒化物のバンドギャップ・(強)誘電性・触媒活性は結晶中のアニオン配列と密接に関係することが予測されているが、アニオン配列を制御する方法は未開拓であった。本研究課題では、基板からのエピタキシャル歪みを利用した異方的な圧力印加によって、準安定な *trans* 型配列を安定化することにはじめて成功した。これは、光触媒活性や強誘電特性に優れた材料の開発につながる結果である。また、本研究課題において提案したアニオン配列の解析法は、酸フッ化物や酸水素化物などの複合アニオン化合物にも原理的には適用可能であり、“固体配位化学”への展開の第一歩として学術的に意義がある。

研究成果の概要(英文):

Perovskite oxynitrides, ABO₂N, have been extensively studied as non-toxic pigments, visible-light active photocatalysts, and lead-free dielectric/ferroelectric materials. While theoretical calculation predicted that physical and photocatalytic properties of perovskite oxynitrides strongly depend on anion order in BO₄N₂ octahedra, no method has been developed for controlling the anion order in perovskite oxynitrides. We experimentally verified for the first time that metastable *trans*-type anion order in (Ca,Sr)TaO₂N, which induces ferroelectricity, was stabilized by applying compressive epitaxial strain from substrate. We also demonstrated that anion order in perovskite oxynitride thin film could be evaluated by linear polarized x-ray absorption near edge structure (LP-XANES).

研究分野:材料科学、無機固体化学

キーワード:酸窒化物、強誘電体、エピタキシャル歪み、アニオン配列、X線吸収

1. 研究開始当初の背景

強誘電体は不揮発性メモリや圧電素子として広く応用されているが、自発分極と光励起キャリアの相互作用を用いた化学・電気機能が新たに注目されている。これは自発分極が試料内部や界面・ドメイン壁につくる電界を電子正孔対の分離に利用するもので、光触媒反応の効率化[Energy Environ. Sci. 2, 364 (2009)]や極性反転可能な巨大光起電力の発生[Nature Nanotech. 5, 143 (2010)]などが報告されている。しかし、実用的な強誘電体材料のほとんどはバンドギャップが3 eV 以上で紫外光しか利用できないため、可視光域にバンドギャップをもつ強誘電体の開発が望まれている[Nature Mater. 11, 260 (2012), Nature 503, 509 (2013)]。このような背景のもと、我々は2014年にペロブスカイト型酸窒化物SrTaO₂Nのエピタキシャル薄膜が強誘電性を示すことを報告した[Sci. Rep. 4, 4987 (2014)]。SrTaO₂Nはバンドギャップが約2.3 eVのため、可視光を利用可能な光機能性の強誘電体材料として有望である。一方で、ATaO₂N化合物(A=Ca, Sr, Ba)はバルク焼結体では常誘電体であり[Chem. Mater. 19, 618 (2007)]、SrTaO₂N薄膜がなぜ強誘電性を示すのかは明らかでなかった。

ATaO₂Nにおける強誘電性の起源の有力な仮説はTaO₄N₂八面体中のOとNの配列の変化である(trans型/cis型:図1)。第一原理計算[Chem. Mater. 19, 4037 (2007)]によると、熱力学的に最も安定なcis型は常誘電性だが、準安定なtrans型はTaの八面体中心からのずれによる強誘電性を示す。ここで、cis型が立方晶に近い構造を取るのに対して、trans型は大きな正方晶歪みを有する(c軸/a軸比~1.06)ことから、エピタキシャル成長によってSrTaO₂Nに正方晶歪みが印可されると、強誘電性のtrans型配列が安定化すると予想される(図1)。実際、上記の実験で用いたSrTaO₂N薄膜も格子定数の小さなSrTiO₃基板上に合成しており、バルクより大きな正方晶歪み(c/a~1.02)を有していた。一方で、酸窒化物薄膜のアニオン配列の検証は容易でない。NとOは原子番号が共存カチオンと比べて小さく、隣り合うためX線回折で両者を区別することは難しい。常誘電性のバルク試料では中性子回折による解析が可能で、cis型配列が確認されているが[Nature Chem. 3, 47 (2011)]、試料体積の小さな薄膜試料には適用できない。このため、SrTaO₂Nを含む酸窒化物薄膜のアニオン配列を決定した例はなかった。

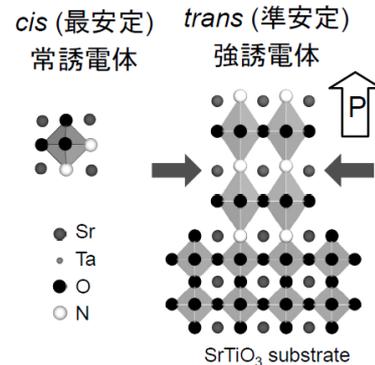


図1. エピタキシャル力による強誘電性trans型配列の安定化

2. 研究の目的

サイト・元素選択的な分光法を用いてSrTaO₂Nの活性ユニットであるTaO₄N₂八面体のアニオン配列を決定し、エピタキシャル歪みとの関係を明らかにする。また、得られた知見をもとに可視光応答強誘電体材料の設計指針を得る。

3. 研究の方法

バルク酸窒化物の構造解析に利用されてきた回折法では薄膜試料のアニオン配列の決定は困難である。そこで、エピタキシャル薄膜の単結晶性に着目し、元素・サイト選択的な分光法を用いてNおよびOのサイト(axial/equatorial)占有率を評価することでアニオン配列を決定する。あわせて、走査型透過顕微鏡を用いた原子分解能電子エネルギー損失分光法(STEM-EELS)によるアニオンサイトの直接観察も試みる。

4. 研究成果

我々は、SrTiO₃基板上に成長したSrTaO₂N薄膜で強誘電性を発見したが、典型的な強誘電体として振る舞うのは試料中の微小領域(面積比で数%程度)に限られることが圧電応答顕微鏡(PFM)観察によりわかった。これは、SrTiO₃基板とSrTaO₂N薄膜の格子定数のミスマッチ(-3%)が大きすぎるために転移が導入され、正方晶歪みが解消してしまうことが原因であった。一方、第一原理計算によると、正方晶歪みが大きいほどtrans型配列が相対的に安定化すると予想される[Sci. Rep. 4, 4987(2014)]。そこでまず、AサイトのSr²⁺の一部をイオン半径の小さなCa²⁺に置換したサンプルを合成し、SrTiO₃との格子定数のミスマッチを最適化することを試みた。図2に示すように、Sr量の増大とともに正方晶歪みは単調に増加し、Sr_{0.5}Ca_{0.5}TaO₂N/SrTiO₃においてc/aは~1.05まで増大した。一方、Sr量が0.5以上になると、

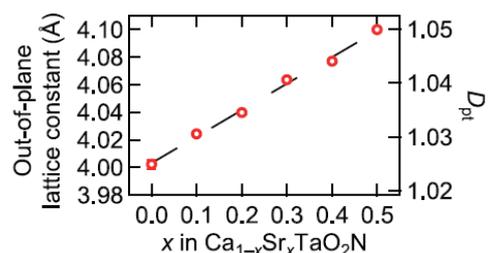


図2. Sr_{1-x}Ca_xTaO₂N/SrTiO₃薄膜のCa/Sr比とc/a値(D_{pt})の関係

エピタキシャル歪が緩和し、 c/a 比は減少した。

次に、得られた試料について電子線回折測定を行って O および N の占有サイトの決定を試みた。しかし、十分な S/N 比のイメージを得ることができなかつたため、直線偏光 X 線吸収 (LP-XANES) を用いたアニオンサイトの占有率評価を行うこととした。

(001) 配向した $ATaO_2N$ について N および O K の LP-XANES 測定を行うと、面内偏光 (IPP) では axial サイトと equatorial サイトのアニオンが π^* 軌道への遷移に活性を示すのに対して、面直偏光 (OPP) では equatorial サイトのアニオンのみが活性を示す (図 3)。したがって、理論計算で予想された trans 型配列 (面直方向に $N-Ta-N$ 列が配向) が生成すると、IPP 条件でより大きな N K 端吸収を示すはずである。測定の結果、正方晶歪みがほぼ緩和した $SrTaO_2N/SrTiO_3$ 薄膜 ($c/a \sim 1.02$) のスペクトルは偏光依存性をほとんど示さないのに対し、正方晶歪みが最大となる $Sr_{1-x}Ca_xTaO_2N/SrTiO_3$ 薄膜 ($c/a \sim 1.05$) では IPP 条件で、 N の π^* 軌道への遷移に対応する 397 eV 付近で明らかな九州の増大が観察された (図 4)。さらに、 Sr/Ca 比を振って正方晶歪みを連続的に変えた $Sr_{1-x}Ca_xTaO_2N/SrTiO_3$ および $Sr_{1-x}Ca_xTaO_2N/DyScO_3$ 薄膜を合成し、正方晶歪みの印可によって窒素の axial サイト占有率が単調増加し、最大で約 50% に達することを明らかにした。また、STEM-EELS によるサイト選択組成分析でも占有率を評価し、定量的に一致する結果を得た。

次に、このサイト占有率の変化が trans 型配列と cis 型配列の配向変化 (秩序化) のいずれに起因するかを明らかにするために、第一原理計算でシミュレーションした LP-XANES スペクトルと比較した。実験で得られた LP-XANES スペクトルの形状は trans 型配列のシミュレーション結果と良い一致を示し、正方晶歪みに伴う trans 型のアニオン配列の形成が確認された (図 5)。以上より、 $SrTaO_2N$ エピタキシャル薄膜の強誘電性は trans 型アニオン配列に起因することが実証された。これは、ペロブスカイト型酸窒化物において、準安定なアニオン配列を合成した初めての例であり、新たな光触媒活性や強誘電特性に優れた材料の開発につながる結果である。また、LP-XANES および STEM-EELS によるアニオン配列の解析法は、酸窒化物だけでなく、酸フッ化物や酸水素化物などにも適用可能であることから、これら複合アニオン化合物のエピタキシャル薄膜におけるアニオン配列の標準的な評価法となると期待される。

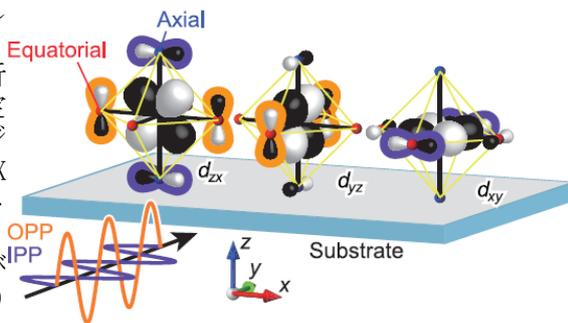


図 3. LP-XANES のサイト選択性。面内偏光は axial サイトと equatorial サイトの両方、面直偏光は equatorial サイトのみ活性を示す。

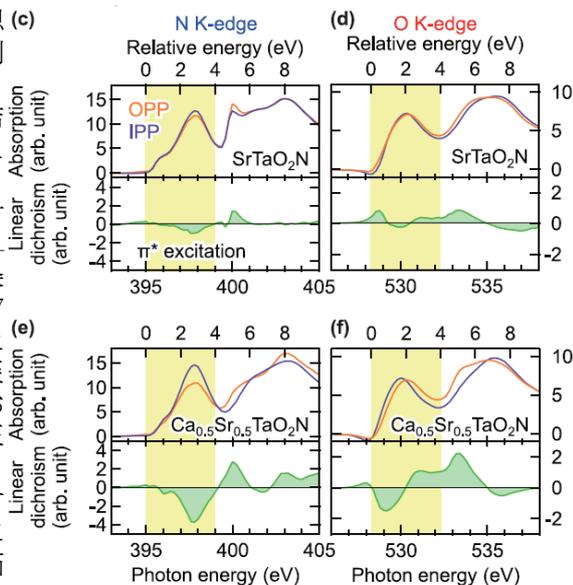


図 4. $Ca_{0.5}Sr_{0.5}TaO_2N/SrTiO_3$ および $SrTaO_2N/SrTiO_3$ の LP-XANES スペクトル

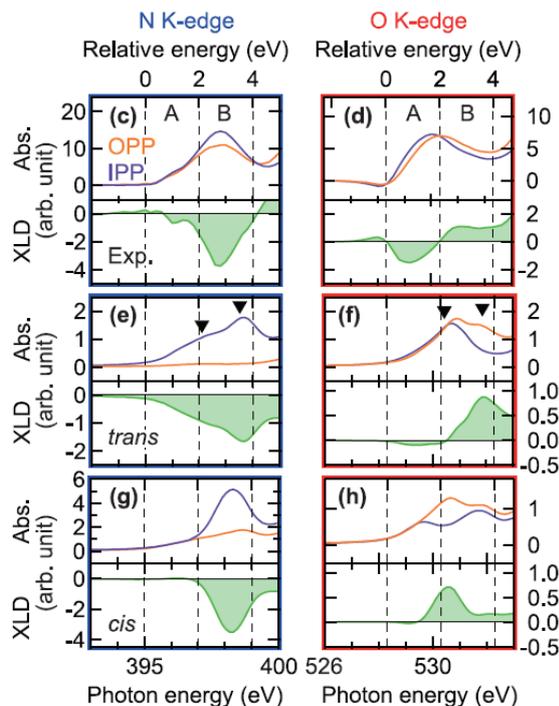


図 5. LP-XANES スペクトルの実測値 (上段)、trans 型 (中段) および cis 型 (下段) を仮定して計算したスペクトル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

[1] D. Oka, Y. Hirose, F. Matsui, H. Kamisaka, T. Oguchi, N. Maejima, H. Nishikawa, T. Muro, K. Hayashi, and T. Hasegawa, ACS Nano 11, 3860 (2017).

〔学会発表〕 (計 6 件)

[1] Y. Hirose (Invited)

“Inorganic materials with various functionality”

Swedish-Japanese Workshop on Nano-Structure Science by Novel Light Sources, Lund, Sweden, Oct. 2-3 (2017)

[2] 廣瀬 靖 (招待講演)

“薄膜合成を利用した遷移金属酸窒化物の機能探索”

第2回 材料設計討論会, 横浜市 (東京工業大学すずかけ台キャンパス), 2017年3月7日

[3] 廣瀬 靖 (招待講演)

“複合アニオン化合物の薄膜合成”

新学術研究領域 複合アニオン化合物の創製と新機能 第一回トピカル会議, つくば市 (産業技術総合研究所), 2016年10月24日

[4] 廣瀬 靖, 山崎 崇範, 岡大地, 関場大一郎, 原山勲 (招待講演)

“イオンビーム分析を活用した機能性薄膜材料開発 –複合アニオン酸化物を例として–”

MALT 共同利用開始 20 周年記念シンポジウム, 東京都 (東京大学本郷キャンパス), 2016年3月4日

[5] Y. Hirose (Invited)

“Electrical functionalities of oxynitride epitaxial thin films”

CEMS Topical Meeting on Oxide Interfaces, Wako, Japan, November 6 (2015)

[6] Tetsuya Hasegawa, Daichi Oka, Fumihiko Matsui, Hideyuki Kamisaka, Tamio Oguchi, Takayuki Muro, Kouichi Hayashi, Yasushi Hirose

“N and O K-edge linearly polarized X-ray absorption near edge structure of Ta-based oxynitride thin films”

11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '17 (ALC '17), Hawaii, USA, Dec. 3-8 (2017)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

プレスリリース 「配位構造の異なる酸窒化物結晶の作り分けに成功—格子歪みを使って酸素と窒素の並び方をコントロール—」 2017年3月29日

<https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2017/5317/>

6. 研究組織

(2) 研究協力者

なし

【近藤 敏啓】

課題番号: 15H01045

研究課題名(和文)異種金属上に形成した貴金属超薄層触媒の構築過程の追跡とその3D活性サイトの探索

研究課題名(英文)Structural Studies of Precious Metal Ultrathin Layers Formed on Foreign Metal Substrates and Its 3D Active Site Searches

研究代表者 近藤 敏啓(KONDO, Toshihiro) お茶の水女子大学・基幹研究院自然科学系・教授

研究成果の概要(和文):

電極/電解質溶液界面で起こる種々の電極触媒反応を厳密に理解し、電池やセンサに応用していくためには、電極触媒反応が起こっているその場で界面の構造を原子レベルで解明することが必要不可欠である。本研究では、種々の電極触媒反応の反応機構を明らかにするために、電極/電解質溶液界面の三次元構造を非常に高い空間分解能で評価可能な放射光利用表面X線散乱法を利用して、その場構造追跡を実施し3D活性サイトの探索を試みた。具体的には、1) 固体高分子形燃料電池のカソード反応である酸素還元反応に高い活性を示すPt(111)単結晶電極と種々の電解質溶液界面構造の電位依存性、2) 金微粒子サイズと格子定数との関係、3) リチウム・シリコン合金の電気化学的形成過程、における活性サイトの探索である。また、Au(111)単結晶上への新規なPt単原子層構築にも成功し、活性サイト探索の準備を整えた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、条件制御により原子配列を規制した単結晶電極表面での、種々の電極触媒反応の、反応が起こっている状態での放射光利用その場表面X線散乱測定によって、3D活性サイトを見つけ出し、その原子配列と触媒活性、さらには理論計算結果とを比較・検討することで高い触媒活性を有する新規触媒材料の創成法を提案した。したがって、詳細な原子配列評価と触媒活性とを結びつけたことに本研究の最大の学術的・社会的意義がある。

研究成果の概要(英文):

In order to strictly understand the electrocatalytic reaction, which takes place at the electrode/electrolyte interface, and to apply it the modern nanotechnology such as fuel cell and sensors, it is one of the most important to know the three-dimensional structure at the electrode/electrolyte interface *in situ*. Surface x-ray scattering (SXS) technique using synchrotron radiation as an x-ray source is most powerful technique to know the interfacial structure with an atomic dimension. Using this technique, in this study, several interfacial structures, such as Pt(111)/H₂SO₄ and HClO₄ interfaces, the relationship between Au nanoparticle size and lattice constant, and electrochemical formation of lithium – silicon alloys, were cleared and then their 3D active sites were tried to clear.

研究分野: 電気化学、界面物理化学

キーワード: 放射光利用表面X線散乱法、構造制御、単結晶電極、電極触媒

1. 研究開始当初の背景

一般社会の我々の生活は数多くの触媒反応によって支えられている。この触媒の高活性化／高効率化のために、これまで多くの研究がなされてきた。古くは触媒の微粒子化や合金化、最近では微粒子のサイズや形状制御、表面原子配列の制御について精力的に研究されている。しかしながら、その触媒反応の原子レベルでの理解、特に電極触媒反応のそれについては未だ明らかになっていないものが多い。その原因の1つとして、反応中の触媒表面の原子配列や吸着した基質の配列、および触媒表面の電子状態をその場観測する手法がほとんどなかったことがあげられる。

一方、放射光利用表面X線散乱法は、電極／溶液界面の3次元配列構造を電極触媒反応が起こっているその場で、非常に高い空間分解能を持ってその場決定することができる唯一の方法である。そこで本研究では、種々の電極触媒反応中の界面3次元構造を放射光利用表面X線散乱測定でその場決定することで、電極触媒反応の反応メカニズムを明らかにするとともに、3D活性サイトを特定することで、新規かつ高活性な触媒開発指針を得ることを目的として、研究を実施した。

2. 研究の目的

本研究では、種々の電気化学反応中の単結晶電極／電解質溶液界面の3次元構造を、放射光利用表面X線散乱法によってその場決定し、界面構造と触媒反応との関係を定量的に解明し、3D活性サイトを探索・特定することによって、新規かつ高活性な触媒開発指針を得ることを目指す。

3. 研究の方法

前処理した単結晶電極を、放射光利用表面X線散乱測定用の電気化学セルに装着し、雰囲気と電極電位を制御しながら電解質溶液をセルに注入し、放射光実験施設（PFまたはSpring-8）のビームライン既設の多軸回折計に固定する。雰囲気を制御しながら、電極電位を所望の電位に保持し、CTR（crystal truncation rod）や面内測定（surface x-ray diffraction; SXRD）を測定し、理論式にフィッティングさせることで、電極／溶液界面の静的3次元構造をその場決定する。特徴的な構造を示す回折点に検出器を固定し、電位や雰囲気を変えながらその散乱強度との関係を求めた動的構造変化を測定し、これらの結果より3D活性サイトを模索・決定していった。

4. 研究成果

まず最初に固体高分子形燃料電池のカソード反応である酸素還元反応（Oxygen Reduction Reaction）に高い活性を示すPt(111)単結晶電極と種々の電解質溶液界面構造の電位依存性について評価した。0.1 M HClO₄電解質溶液中の電流-電位曲線（CV）と各電位で測定した表面垂直方向を表すCTR（00）ロッドの結果を図1に示す。これらより静的な構造として、負電位側から水素吸着電位領域（0 V vs. RHE）から二重層領域にかけては（0.6 V）過塩素酸イオンおよび水分子が少量吸着し、Ptの表面第1層目と第2層目の層間距離がバルクより3%程度広がった構造をとり、0.6 Vから流れ出す酸化電流に伴ってPt(111)表面のアトップサイトに水酸基が吸着し、表面酸化種が形成し始める直前の0.9 Vではアトップサイトに吸着した水酸基の量が丁度最表面のPt原子数と等しくなった(1×1)構造をとっていることがわかった。また、0.8 V付近の鋭い酸化還元波のすぐ負電位側（0.75 V）では、吸着した水酸

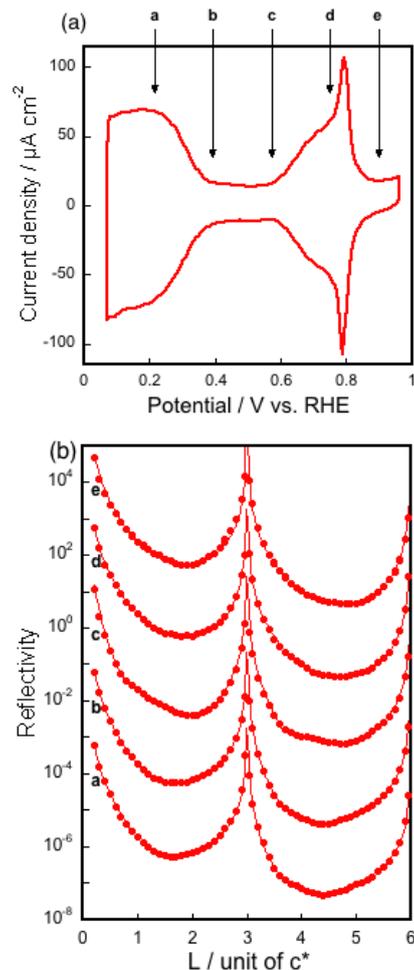


図 1: 0.1 M HClO₄ 電解質溶液中の Pt(111)単結晶電極の(a) CV、(b) 各電位で測定した(00)ロッド. a 0.22 V (vs. RHE)、b 0.39 V、c 0.57 V、d 0.75 V、e 0.90 V.

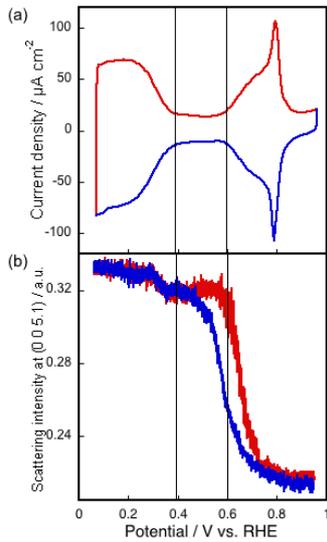


図2: 0.1 M HClO₄中 Pt(111)の(a) CV、(b) (0 0 5 1)点の回折光強度の電位依存性。

基が $p(2 \times 2)_{30}$ 構造をもっていることが SXR 測定結果より明らかになった。この $p(2 \times 2)_{30}$ 構造に対応した回折点に検出器を固定した動的構造変化をその場追跡すると、この $p(2 \times 2)_{30}$ 構造は (1×1) 構造へと移行する過程でとる準安定状態であることがわかった。酸素還元反応は、この水酸基の吸脱着の電位依存性とよく一致するため、アトップサイトが 3 D 活性サイトであることが示唆された。

一方、水酸基が吸着するより負電位側では、図 2 に示すように Pt の最表面層と第 2 層目との間の層間距離を反映する回折点に検出器の位置を固定して測定した動的構造変化の結果から、水酸基が吸着するまでは、水素の吸脱着だけでなく過塩素酸イオンや水分子の吸脱着、さらには水酸基の吸脱着も層間距離を変える大きな要因となっていることが明らかとなり、水素の吸脱着のみに依存するという従来の結果とは異なる新しい知見も得られた。

その他、本研究の成果として、金微粒子サイズが電気化学的に変化していく挙動を放射光利用表面 X 線散乱法によって系統的に調べることで、金属微粒子サイズと格子定数との定量的関係を明らかにすることに成功したことがあげられる。これによって、これまで理論計算のみであった金属微粒子サイズと格子定数との関係が実験的にも明らかになった。

リチウム系二次電池の負極材料として期待されるシリコンを用い、シリコン単結晶がリチウムと電気化学的に合金化する過程を放射光利用表面 X 線散乱法によって追跡した。その結果、まずシリコン単結晶と電解液との界面に $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 合金の単結晶相が形成し、バルク方向にリチウムが拡散するに従って、 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 合金のアモルファス相が形成するという二重構造を形成していることを、走査型電子顕微鏡 (SEM) 測定および軟 X 線発光分光 (SXES) 測定の結果から明らかにした。また、Si (111) 基板の [11-2] 方向および [01-1] 方向への面内測定の結果 (図 3) から、最表面に形成した $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 合金の単結晶相はシリコン基板の表面原子配列を反映した単一な単結晶相であり、面外方向のみならず面内方向も原子レベルで配列していることを明らかにした。

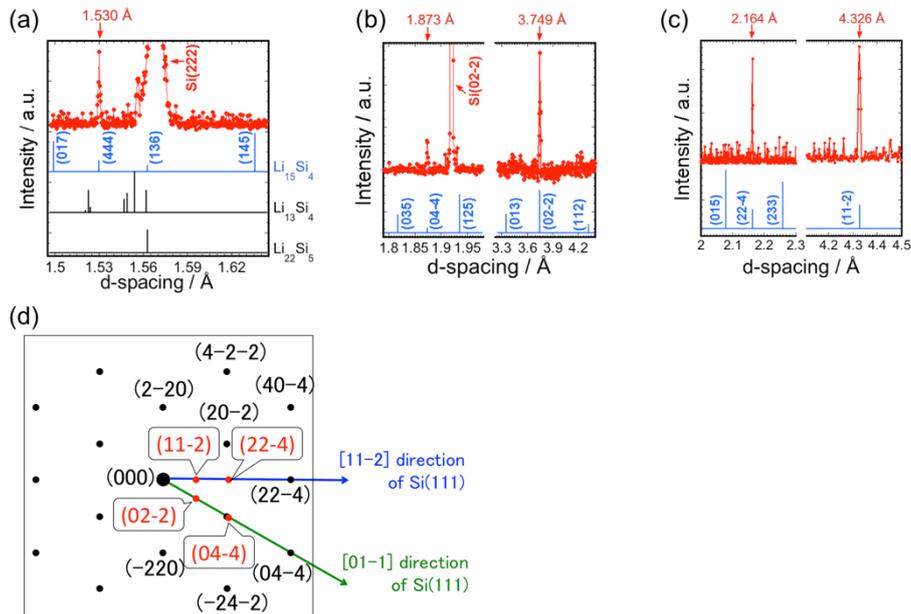


図3: Si(111)単結晶電極上に形成させた $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 単結晶相の(a) 面外 XRD プロファイル、(b) [01-1]方向に測定した面内 SXR プロファイル、(c) [11-2]方向に測定した面内 SXR プロファイル、(d) Si(111)基板の逆格子平面。黒字は Si 基板自身の回折点、赤字は $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 単結晶相から観測された回折点、青字・青線と緑字・緑線はそれぞれ Si(111) 基板表面の [11-2] 方向と [01-1] 方向を表す。

さらに、Au(111) 単結晶表面への Pt 原子層形成法として、水素終端化析出法を利用して調製した Pt 原子層が、基板の Au(111) 原子配列に沿った pseudomorphic な析出層であることを、放射光利用共鳴表面 X 線散乱法によって明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

- [1] T. Kondo, T. Masuda, M. Harada, O. Sakata, Y. Katsuya, K. Uosaki, *Electrochem. Commun.* 65, 35 (2016).
[2] N. Aoki, A. Omachi, K. Uosaki, T. Kondo, *ChemElectroChem* 3, 959 (2016).
[3] T. Kondo, T. Masuda, N. Aoki, K. Uosaki, *J. Phys. Chem. C* 120, 16118 (2016).

〔学会発表〕 (計 9 件)

- [1] A. Omachi, N. Aoki, K. Uosaki, T. Kondo
"Structural Study of Electrochemically Lithiated Si"
PRiME2016, Honolulu, U.S.A., Oct. 3 (2016).
[2] M. Hase, W.-J. Chun, T. Kondo
"Layer-by-Layer Construction of Three-Dimensional MOF [Cu₂(bdc)₂dabco]_n on Au Surface"
PRiME2016, Honolulu, U.S.A., Oct. 3 (2016).
[3] M. Ueda, T. Kondo
"Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction of Electrochemically Prepared Ni Core - Pt Shell Nanoparticles"
PRiME2016, Honolulu, U.S.A., Oct. 3 (2016).
[4] T. Kondo, N. Aoki, A. Omachi, K. Uosaki
"Electrochemical Lithiation/Delithiation Process of Si"
PRiME2016, Honolulu, U.S.A., Oct. 3 (2016).
[5] 近藤敏啓 (招待講演)
「軟X線発光分光を用いたリチウム系蓄電池のシリコン負極に関する研究」
日本顕微鏡学会第72回学術講演会, 仙台市, Jun. 15 (2016).
[6] M. Ueda, M. Hirota, T. Kondo
"Electrochemical Preparation of Ni Core - Pt Shell Nanoparticles and Their Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction"
第96回日本化学会春季年会, 同志社大学, Mar. 25 (2016).
[7] A. Shokai, Y. Ishikawa, M. Hase, T. Kondo
"Photoelectrochemical Characteristics of Two-dimensional Porphyrin Molecular Layers on Si(111)"
第96回日本化学会春季年会, 同志社大学, Mar. 25 (2016).
[8] M. Hase, W.-J. Chun, T. Kondo
"Layer-by-Layer Construction of Three-Dimensional Cu-MOF₂ on Au Single Crystal Surface"
第96回日本化学会春季年会, 同志社大学, Mar. 25 (2016).
[9] N. Aoki, A. Omachi, T. Kondo, K. Uosaki
"Electrochemical Lithiation Process into Si Substrate"
251st ACS National Meeting, San Diego, U.S.A., Mar. 15 (2016).

〔図書〕 (計 3 件)

- [1] T. Masuda, T. Kondo
"Solid-Liquid Interfaces" in "XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces", Y. Iwasawa, K. Asakura, M. Tada, Edited., Springer, Switzerland, Chap. 31, 505-524 (2016).
[2] T. Kondo, T. Masuda, K. Uosaki
"In Situ SXS and XAFS Measurements of Electrochemical Interface" in "X-ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization", C. S. S. Kumar, Edited., Springer, Berlin, Chap. 7, 368-449 (2016).
[3] 魚崎浩平, 近藤敏啓
「金属界面の基礎と計測」, 共立出版, 1-187 (2016).

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ: <http>

6. 研究組織

(2) 研究協力者: なし

【大西 洋】

課題番号: 15H01046

研究課題名(和文) 金属ドーパント tantalum 酸塩光触媒の活性サイト科学: 3D 解析を可能にする試料調製

研究課題名(英文) Perovskite-structured tantalate photocatalysts for artificial photosynthesis: local environment of metal doping cations

研究代表者 大西 洋(ONISHI, Hiroshi)神戸大学・大学院理学研究科・教授

研究成果の概要(和文):

半導体光触媒 (NaTaO_3 と KTaO_3) が世界最高レベルの量子収率で水を完全分解する反応のメカニズム解明を目標として、ホスト結晶にドーピングした金属カチオンの局所構造を 3D 解析した。(1) KTaO_3 単結晶に Ca カチオンをドーピングした光触媒モデルを構築して蛍光エックス線ホログラフィで Ca カチオンの 3D 構造を解析した。(2) Sr カチオンをドーピングした NaTaO_3 光触媒微粒子中に発生する Sr カチオン濃度傾斜を走査透過電子顕微鏡で可視化した。(3) SrTiO_3 結晶基板に NaTaO_3 結晶膜を水熱エピタキシー成膜して光触媒モデルを構築した。これらの実験結果を総合して、光触媒微粒子内に自然発生するドーピングカチオンの濃度傾斜が電子-正孔再結合を抑制し、量子収率を向上させる鍵となることを提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の光触媒研究は新規材料の探索と発見をめざすものが主流であったが、本研究は人工光合成光触媒を高活性を付与する普遍的メカニズム解明をめざす基礎研究として高い学術的意義をもつ。人工光合成光触媒の動作メカニズムを部分的にでも明らかにすることは有益かつ重要な基礎学理構築であり、より高性能な光触媒開発に貢献できる。

研究成果の概要(英文):

Photocatalytic splitting reaction of water is one of the promising processes for hydrogen fuel production. Perovskite-structured NaTaO_3 photocatalysts doped with heterometals have the highest quantum efficiencies. Our earlier studies revealed that favorable metal doping at B sites in NaTaO_3 restricted electron-hole recombination and enhanced quantum efficiency. Specific metal elements, despite being impurities in the host lattice, restrict recombination, but the mechanisms behind this restriction are still unknown. In this study, we have prepared a single-crystalline photocatalyst model, KTaO_3 wafer doped with Ca^{2+} at 15 mol% relative to Ta^{5+} . The model wafer was characterized with Ca-K α fluorescence X-ray holograms. The 3D distribution of atoms scattering X-ray was reconstructed. We assumed that Ta^{5+} , the most heavy element in the wafer, dominated X-ray scattering. On this assumption, the reconstructed distribution represents 3D distribution of Ta^{5+} at B sites of KTaO_3 relative to Ca^{2+} at the center. The most intense scattering was created by six Ta^{5+} at 0.39 nm on x , y and z axes, indicating Ca^{2+} embedded in the B site sublattice. The second most intense scattering appeared at eight corners of a cube of 0.43 nm corner-to-corner length and suggested a minor population of Ca^{2+} occupied A site in the perovskite-structured KTaO_3 lattice. In addition, the distribution of Sr^{2+} was observed in Sr-doped NaTaO_3 photocatalyst particles using TEM-EDS. Sr^{2+} segregation to particle surface was evident in a photocatalyst prepared by heating in NaCl flux at 1423 K for 1 h, while absent in another photocatalyst heated for 60 h at the same temperature. The Sr^{2+} segregation sensitive to heating time should be related to electron-hole recombination rate in photocatalysts prepared different heating times.

研究分野: 触媒化学、物理化学、機能物質化学、薄膜表面

キーワード: ペロブスカイト構造、金属イオンドーピング、電子励起状態、人工光合成

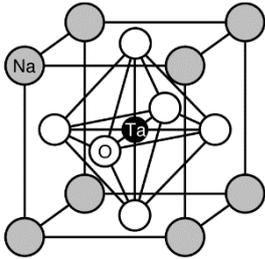


図 1. NaTaO₃ の結晶構造

1. 研究開始当初の背景

太陽光による水素燃料合成（広い意味での人工光合成）の実用化をめざして光触媒材料の探索がすすみ、エネルギー変換効率率は半導体光触媒がはじめて開発された 50 年前には考えられなかったほど高い水準に達している。たとえば、ペロブスカイト構造をとる tantalum acid sodium (NaTaO₃: 図 1) に適量の金属カチオン (1-5 mol% の Sr²⁺, La³⁺ など) をドーピングし、さらに微量の助触媒 (NiO クラスタなど) で表面を修飾すると、バンドギャップ励起による水の全分解反応速度が一桁向上して世界最高レベル (量子効率 50% 超) と

なる [Kudo, Kato, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *331*, 373]。この発見は日本における材料探索の輝かしい成果である。しかし、発見から 15 年を経た 2015 年においても「金属カチオンドーピングが量子効率を向上させるしくみ」は明らかになっていなかった。2015-2016 年度に実施した本研究プロジェクトでは、ドーピングした金属カチオンの局所構造を実験的に決定して「量子効率向上のしくみ」を明らかにすることを目標とした。

2. 研究の目的

タンタル酸ナトリウムに匹敵する高活性光触媒材料であるタンタル酸カリウム (KTaO₃) 結晶にドーピングした金属カチオンの局所構造を解析する。さらにタンタル酸ナトリウム光触媒微粒子内部のドーピングカチオン濃度分布を計測して光触媒反応速度との相関を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) KTaO₃ 単結晶に Ca カチオンをドーピングした光触媒モデルを構築し、八方直久 (計画研究 12)・林好一・木村耕治 (計画研究 05) と協働して蛍光エックス線ホログラフィで Ca カチオンの 3D 構造を解析した。(2) Sr カチオンをドーピングした NaTaO₃ 光触媒微粒子中に発生する Sr カチオン濃度傾斜を橘田晃宜 (連携研究者) と共に走査透過電子顕微鏡で可視化した。(3) SrTiO₃ 結晶基板に NaTaO₃ 結晶膜を水熱エピタキシー成膜して光触媒モデルを構築した。

4. 研究成果

(1) KTaO₃ 単結晶光触媒モデルの 3D 構造解析

KTaO₃ (100) 単結晶基板に Ca²⁺ を 15 mol% ドープした光触媒モデルの Ca-Kβ 線ホログラムを、SPring-8 (BL13XU) において大気中室温で測定した。軽元素 (原子番号 20) である Ca が発する蛍光エックス線は微弱であり、決して容易な測定ではなかったが、入射エックス線エネルギーを変えて測定したホログラムと像再生した散乱体の 3D 分布を図 2 に示す。重元素である Ta⁵⁺ (原子番号 73) がエックス線散乱を支配すると仮定して、得られた散乱体分布が Ca²⁺ 近傍の Ta⁵⁺ 分布をあらわすと解釈した。

もっとも強い散乱を与える散乱体 (Ta⁵⁺) は x 軸・y 軸・z 軸上の原点から 0.39 nm 離れた位置 (図 2d の赤矢印) に 6 個出現した。Ca²⁺ が Ta⁵⁺ のつくる八面体の中心に位置し、Ca²⁺-Ta⁵⁺ 距離が KTaO₃ の格子定数 0.399 nm に等しいことは、Ca²⁺ が Ta⁵⁺ を置換して B サイトを占有することを示している。これに加えて、Ca²⁺ を中心とする一辺 0.43 nm の立方体の頂点 (図 2e の緑矢印) に 8 個の散乱体が検出された。Ca²⁺ の一部が K⁺ を置換して A サイトを占有し、隣接する Ta⁵⁺ による散乱波を感受したと解釈できる。活性サイトの 3D 構

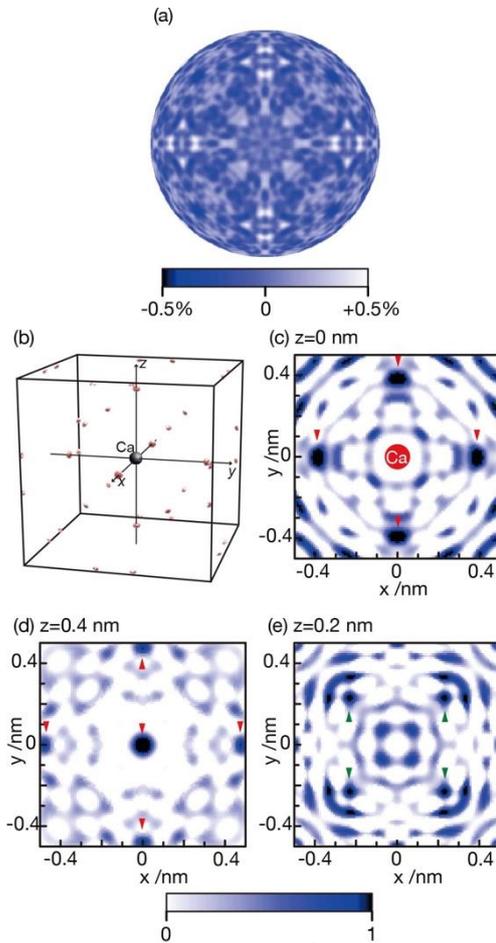


図 2. Ca カチオンをドーピングした KTaO₃ 結晶の蛍光エックス線ホログラム解析。

(a) 入射 X 線エネルギー 6.5 keV で励起した Ca-Kβ 線ホログラム。(b) 入射 X 線エネルギー 6.5-9.0 keV で励起した 6 枚のホログラムから再生した Ca カチオンまわりの散乱体 3D 分布。Ca²⁺ を中心とする一辺 1 nm の立方体をワイヤフレーム表示し、エックス線散乱体を小球であらわした。z = (c) 0, (d) 0.4, (e) 0.2 nm で切り出した xy 平面内の散乱体分布。

造をモデルフリーに決定する蛍光エックス線ホログラフィーの特長を活かして、同一結晶に共存する 2 種類の異なるドーパント構造を検出できた (論文作成中)。

(2) NaTaO₃ 光触媒微粒子中に発生する Sr カチオン濃度傾斜

熔融塩合成法 (1150°C で 1 時間加熱) によって Sr²⁺ を 2 mol% ドーピングした NaTaO₃ 光触媒微粒子の断面組成を走査透過電子顕微鏡 (加速電圧 300 kV) で画像化した (図 3)。表面から厚さ 2 nm の領域に Sr²⁺ 偏積が認められた。一方、同温度で 60 時間加熱して合成した光触媒微粒子に偏積は認められなかった。

これらの結果をもとにして、表面近傍の Sr²⁺ 濃度傾斜が電子-正孔再結合を抑制するしくみを提案した [総説 1]。純粋な NaTaO₃ のバンドギャップは 4.0 eV であり、吸収端は Sr²⁺ ドーピングによってわずかに短波長側へシフトする。シフトの原因は、長距離秩序をもつ Ta⁵⁺ カチオンの配列を B サイト置換した Sr²⁺ カチオンが分断することによって Ta5d 軌道の重なりが阻害され、伝導帯のエネルギー幅が縮小して伝導帯下端が上昇することにある。

1-5 mol% の Sr²⁺ カチオンドーピングによる吸収端シフトは 5 nm であり、バンドギャップ変化に換算すると伝導帯下端が 50 meV だけ上昇したことに相当する。NaTaO₃ 微粒子中心に Sr²⁺ カチオンが存在しないと仮定すると、Sr²⁺ カチオン濃度の高い微粒子表面にむかって伝導帯下端がなめらかに 50 meV 上昇する (図 4)。紫外光照射によって伝導帯に励起された電子は、伝導帯下端の傾きに沿って粒子中心方向へ運動するから、エネルギー傾斜をもたない価電子帯に生成した正孔から空間的に引き離される。空間的に分離した励起電子と正孔が再結合消滅する確率は減少し、光触媒反応に利用できる励起電子と正孔を増やすことができる。

(3) NaTaO₃ 結晶の水熱エピタキシー成膜

SrTiO₃ (格子定数 0.391 nm) の (100) 単結晶基板上に NaTaO₃ (同 0.393 nm) 膜を水熱反応によって合成した。ホログラム測定に際して SrTiO₃ 基板からの蛍光 X 線が妨害とならぬように、ドーピング元素を Ba に絞って合成条件の検討を続けた。図 5 に無ドープ NaTaO₃ (NTO) 膜と、Ba を 2 mol% (仕込量) ドーピングした NaTaO₃ (Ba-NTO) 膜の走査電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。SrTiO₃ 基板とエピタキシャルな関係を保って NaTaO₃ 膜が成長したことを蛍光 X 線ホログラムを用いて確認した [原著論文 1]。

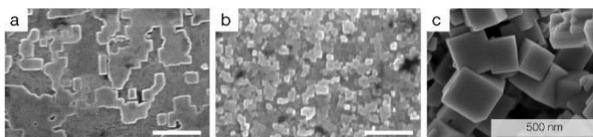


図 5. SrTiO₃(100) 基板上に水熱エピタキシャル合成した NaTaO₃ 薄膜の SEM 像。(a) NTO 膜 (X 線光電子分光で定めた組成比 Na:Ta=4:6)。(b) Ba-NTO 膜 (Na:Ta:Ba=4:6:0.3)。スケールバーの長さ 1 μm。断面 SEM 像から求めた無ドープ

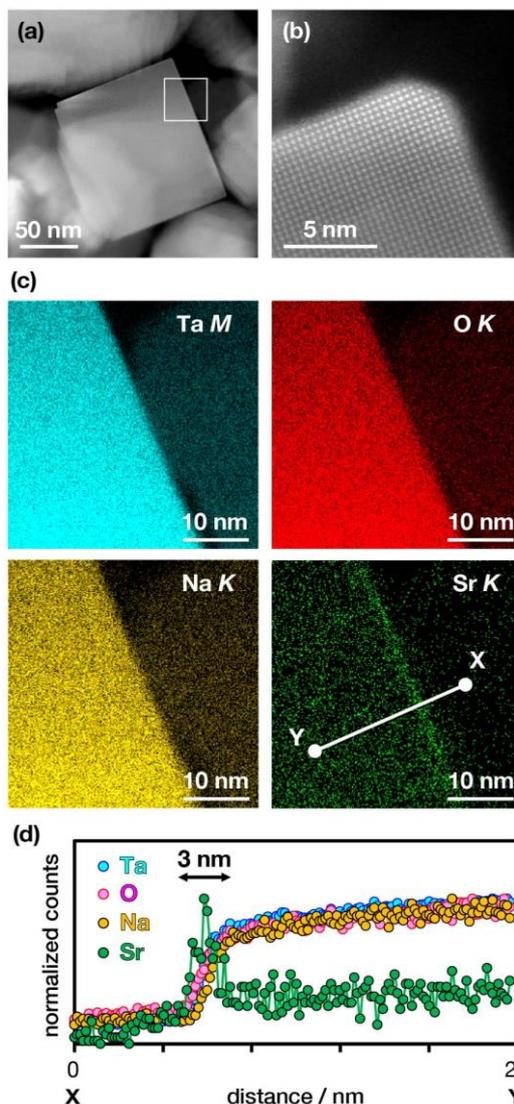


図 3. Sr カチオンをドーピングした NaTaO₃ 光触媒微粒子の走査透過電子顕微鏡像。(a) 暗視野像。(b) 結晶内で整列した Ta 原子カラム。像 (a) の白枠内を拡大観察した元素分布 (Ta, 酸素, Na, Sr) を (c) に示す。X-Y 線上の元素分布を (d) に示す。

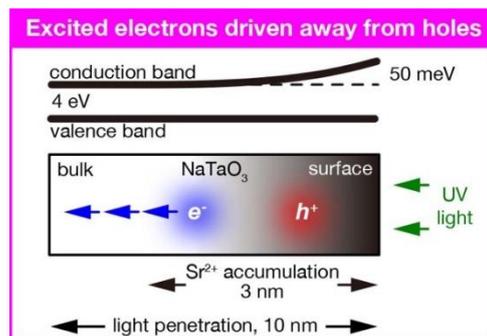


図 4. Sr²⁺ カチオンの濃度傾斜が駆動する励起電子と正孔の空間分離。

膜の膜厚は0.2 μm であった。比較のため、水熱合成したBa-NTO微粒子 (Ba濃度6.5 mol%)のSEM像を(c)に示す。

5. 主な発表論文等

〔原著論文〕(計 1 件)

[1] T. Fujiwara, L. An, Y. Park, N. Happo, K. Hayashi, H. Onishi, *Thin Solid Films*, **658**, 66-72 (2018).

〔総説〕(計 1 件)

[1] H. Onishi, *ChemSusChem*, **12**, 1825-1834 (2019).

〔学会発表〕(計 24 件)

[1] 笹原亮, 木村耕治, H. Sudrajat, 八方直久, 林好一, 大西洋
「金属ドーパント酸カリウムの蛍光X線ホログラフィー解析」
第123回触媒討論会, 大阪府, 3月19-20日(2019).

[2] 橋田晃宜, 大西洋
「固相焼成プロセスによる $\text{KTaO}_3(100)$ 基板からの $\text{NaTaO}_3(100)$ 結晶の作製」
第79回応用物理学会秋季学術講演会, 愛知県, 9月18-21日(2018).

[3] 藤原知也, 戎佳宏, 八方直久, 林好一, 大西洋
「Caをドーピングした KTaO_3 単結晶の局所構造解析」
第119回触媒討論会, 東京都, 3月21-22日(2017).

[4] 藤原知也, 朴ヨハン, 大西洋
「 NaTaO_3 エピタキシャル膜の溶媒熱合成」
第118回触媒討論会, 盛岡県, 9月21-23日(2016).

[5] 藤原知也, 安龍傑, 大西洋
「ペロブスカイト型タンタル酸塩単結晶膜の水熱エピタキシャル合成」
第35回表面科学学術講演会・第56回真空に関する連合講演会, 茨城県, 12月1-3日(2015).

[6] H. Onishi (Invited)
"Atom-Scale and Nano-Scale Architectures of NaTaO_3 Photocatalysts Doped with Guest Metal Cations"
Gordon Research Conference on Chemical Reactions at Surfaces, Instructive Surfaces: From Guiding Chemical Reactions to Controlling Protein Adhesion, Ventura, USA, Feb. 17-22 (2019).

[7] H. Onishi (Invited)
"Atom-Scale and Nano-Scale Architecture of NaTaO_3 Photocatalysts for Artificial Photosynthesis"
IUVSTA-86-ASEVA-28 Workshop, Nanoscale Oxides Systems in Physics and Chemistry, Avila, Spain, Jul. 1-6 (2018).

[8] H. Onishi (Invited)
"Sr-Doped NaTaO_3 Photocatalysts for Water Split Reaction: Mechanisms for Restricted Electron-Hole Recombination"
Chinese Academy of Science, Key Laboratory of Standardization and Measurement for Nanotechnology Forum, No. 157, Beijing, China, Jul. 6 (2017).

[9] 大西洋 (招待講演)
「エネルギー問題の救世主になれるか? 夢の化学「光触媒」」
夢ナビライブ2015, 大阪府, 6月20日(2015). ほかに15件

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

和文ホームページ <http://www.edu.kobe-u.ac.jp/sci-onishi/>

英文ホームページ <http://www.edu.kobe-u.ac.jp/sci-onishi/index-E.html>

大西洋 (研究代表者) が日本表面真空学会第23回学会賞を受賞。

http://www.kobe-u.ac.jp/research_at_kobe/NEWS/award/2019_05_22_01.html

受賞業績「金属酸化物単結晶表面の原子レベル観察とその触媒作用に関するパイオニア研

究」に本研究の成果が含まれる。

6. 研究組織

連携研究者氏名：橋田晃宜（産業技術総合研究所）

ローマ字氏名：KITTA Mitsunori

研究協力者氏名：笹原亮（神戸大学大学院理学研究科）

ローマ字氏名：SASAHARA Akira

研究協力者氏名：藤原知也（神戸大学大学院理学研究科）

ローマ字氏名：FUJIWARA Tomoya

【工藤 一貴】

課題番号: 15H01047

研究課題名(和文)ドープ原子ホログラフィーによる高臨界温度鉄系超伝導体の設計と創成

研究課題名(英文)Design and development of high-temperature iron-based superconductors using X-ray fluorescence holography

研究代表者 工藤 一貴(KUDO, Kazutaka) 岡山大学・異分野基礎科学研究所・准教授

研究成果の概要(和文):

ドープされた Pr の周囲で局所的な高温超伝導の発現が示唆されている鉄系超伝導体 $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ において、蛍光 X 線ホログラフィーの実験を行い、Ca と Pr の周りにおける As 原子の局所構造を調べた。母物質の CaFe_2As_2 において、As 原子位置が著しく揺らいでいることが分かった。Pr を 10% 置換した $\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の Pr 原子周辺では、As 原子の位置揺らぎが CaFe_2As_2 と比較してほとんど変化しなかった。一方、As 原子の位置揺らぎは Ca 原子の周りで著しく増加した。 CaFe_2As_2 が示した As 位置の揺らぎは、As 化学結合の高い自由度、および、複数の結晶構造がエネルギー的に拮抗していることと関係している。 CaFe_2As_2 において、Ca 原子の周りで As 原子の位置揺らぎが増加したことから、Pr 原子の周りでほとんど変わらなかったことは、ドープされた Pr 原子の周りでのみ局所的に高温超伝導が発現する原因の一つと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

As 原子の位置揺らぎの観測に基づき、鉄系超伝導体における As の役割に関する新しい展望を提案する点に、本研究成果の意義がある。私たちの実験結果は、As 原子の位置揺らぎが鉄系超伝導体の超伝導転移温度 T_c を決定する要素の一つであることを示唆する。系全体で As 原子の位置揺らぎを効果的に抑制する方法、例えば、その役割を果たすドーバントを見つけることができれば、より高い T_c を持つ鉄系超伝導体の開発に繋がる可能性が高い。したがって、As 原子の位置揺らぎを、ドープ原子と他原子の周りを区別して調べるのが極めて重要と考えられる。これらのことが、蛍光 X 線ホログラフィーによる元素選択的な局所構造解析により、初めて明らかになった。

研究成果の概要(英文):

The local structures of $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0, 0.1$) were studied by X-ray fluorescence holography. Significant fluctuations were observed in As positions for CaFe_2As_2 . The fluctuations increased strongly around Ca atoms by Pr substitution, while those around the substituted Pr atoms were largely unchanged. The inherent positional fluctuations of As in CaFe_2As_2 can be related to the various bonding forms of As and the complex structure with many energy minima suggested from the single-crystal and powder X-ray diffraction experiments. In $\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_2\text{As}_2$, the increased and unchanged fluctuations around Ca and Pr atoms, respectively, could explain the local superconductivity around Pr atoms and its absence around Ca atoms suggested from scanning tunneling microscopy/spectroscopy.

研究分野: 固体物理学

キーワード: 鉄系超伝導体、局所構造、As 原子の位置揺らぎ、蛍光 X 線ホログラフィー

1. 研究開始当初の背景

As は鉄系超伝導体の超伝導に対して重要な役割を演じる[1]。このことは、As が鉄系超伝導体の中で多様な化学結合を示すことと密接に関係している[1]。例えば、122 型 CaFe_2As_2 では、化学置換で誘起された超伝導が、FeAs 層間における As 二量化によって急激に抑制される[1]。一方、As が層内で二量化すると、10-4-8 型の鉄系超伝導体 $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)_5$ の構造が導かれる。この化合物は 38 K の超伝導転移温度 T_c を示す[1]。さらに、二量化した As が連結してジグザグ鎖を形成すると、112 型の鉄系超伝導体 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAs}_2$ の構造が派生する[1]。この化合物の As サイトに Sb をドーピングすると、さらに高い $T_c = 47$ K の超伝導が発現する[1]。

本研究では、鉄系超伝導体の物質開発における新しい指針を得るために、As の役割に着目した。対象としたのは CaFe_2As_2 である。この化合物は、特異な構造不安定性と化学置換効果を示す。 CaFe_2As_2 の X 線回折実験は、複数の結晶構造のエネルギー的な拮抗による構造不安定性を示唆している[2]。また、Pr を置換した $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の走査トンネル顕微分光 (STM/STS) 実験では、Pr の周りでのみ大きな超伝導ギャップが観測され、Ca の周りでは超伝導ギャップが観測されていない[3]。その化合物の磁化測定では、49 K 以下の温度において、超伝導体積分率が僅か数パーセントの超伝導が観測されている[4, 5]。X 線回折の結果は As 化学結合の高い自由度と関連しており、また、STM/STS の結果は Pr 周りの局所構造を調べることの重要性を示している。これらの実験事実に基づき、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ において As の局所構造とその Pr 置換効果を調べれば、鉄系超伝導体開発の新しい指針を得ることができるという認識に至った。

2. 研究の目的

蛍光 X 線ホログラフィーは、エミッターとして選択された元素周囲の局所的な原子配列を可視化する最先端技術である。本研究では、この手法により $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0, 0.1$) の As 原子像を Ca 原子と Pr 原子の周りで可視化し、それらの局所構造の違いから鉄系超伝導体の新たな開発指針を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

CaFe_2As_2 と $\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の単結晶をセルフフラックス法で育成し、粉末・単結晶 X 線回折で評価した。 $\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_2\text{As}_2$ について、エネルギー分散型 X 線分析により Pr 濃度(10%)を、磁化測定により超伝導転移温度 ($T_c = 40$ K) と超伝導体積分率 (2.8% at $T = 5$ K) を求めた。

SPring-8 の BL13XU において、蛍光 X 線ホログラフィーの実験を行った。エネルギーが 6.5 keV から 9.5 keV までの入射 X 線を使用し、0.5 keV 間隔で 7 枚ずつ、Ca $K\alpha$ と Pr $L\alpha$ のホログラムを測定した。原子像の再生には Barton 法のアルゴリズムを使用した。

4. 研究成果

図 1 に、 CaFe_2As_2 の (001) 面上における As 原子像を示す[6]。図 1(a) (b) は、それぞれ、実験で得た Ca $K\alpha$ ・ホログラム、理想構造のクラスターモデルに基づくシミュレーションで得たホログラムから再生した像である。実験で得た As 像は原子座標と格子定数から期待される位置 (図中の丸) に見えており、再生像の外観はシミュレーション像とよく一致している。一方、像強度については、実験とシミュレーションの間に大きな違いがあった。図 3(a) に、(001) 面上の As 原子像強度を Ca エミッターから測った距離の関数としてプロットした。シミュレーションで得た As 原子の像強度は最近接で最も高い値を示し、距離が増すにつれて減少する傾向を示した。これは、蛍光 X 線ホログラフィーの一般的な特徴である。対照的に、実験で得た As 原子像の強度は、Ca エミッターの近くで強く抑制されていることが分かった。蛍光 X 線ホログラフィーにおいて、像強度の減少は原子位置の揺らぎを示唆する。理想構造のクラスターモデルでは原子位置の熱揺らぎが考慮されているため、観測された像強度減少は熱揺らぎ以外の As 位置揺らぎによるものである。ただし、その揺らぎが静的か動的かは今のところ分かっていない。これは、ホログラムの測定に長時間 (3 時間/枚) を要するためである。ちなみに、通常、像強度の減少は像再生した原子とエミッター原子の位置揺らぎの複合効果として考えるべきものである。しかし、今回の結果では、Ca 原子像の強度が

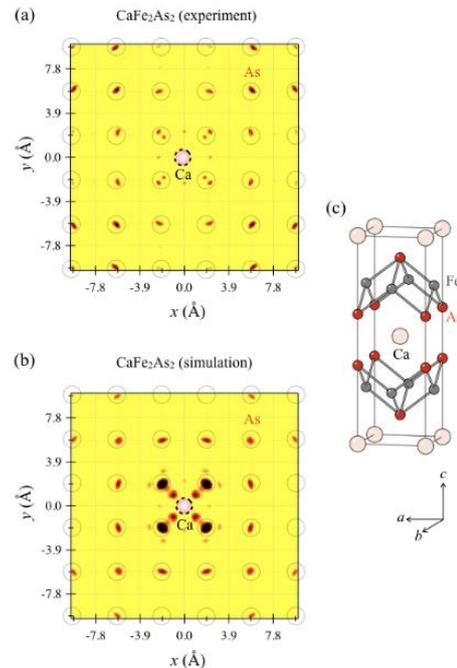


図 1: CaFe_2As_2 の (001) 面上における (a) 実験、(b) シミュレーションで得た As 原子像[6]。 (c) CaFe_2As_2 の結晶構造。

実験とシミュレーションでほぼ一致するため(図 3(a) 挿入図)、主として As 原子の位置揺らぎを反映した像強度の減少と考えて良い。

図 2 に、 $\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の (001) 面上における As 原子像を示す[6]。図 2(a) が Ca $K\alpha$ ホログラムから再生した Ca の周りの As 原子像、図 2(b) が Pr $L\alpha$ ホログラムから再生した Pr の周りの As 原子像である。Pr 周りでは、As の像が原子座標と格子定数から期待される位置に見えている(図中の丸)。一方、Ca の周りでは、As の像がエミッターの近くでほとんど見えず、エミッターから遠ざかるにつれて徐々に見えてくる。この傾向は、(001) 面上の As 原子像強度をエミッターから測った距離の関数としてプロットした図 3(b) に明確に現れている。Pr の周りでの像強度は CaFe_2As_2 に匹敵しており、これは Pr 周りの As 位置の揺らぎが CaFe_2As_2 と同程度であることを示唆する。一方、Ca の周りにおける像強度の抑制は、As の位置揺らぎが Ca の周りで大きく増加していることを示唆する。

$\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_2\text{As}_2$ において、Ca の周りでの As の像強度[図 3(b)]はエミッターから離れるにつれて増加し、(001) 面内でエミッターから 4 番目に近い位置で Pr の周りの像強度と同程度まで回復する。この結果は、 $\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の As 面には 2 種類の領域があることを示唆する。一つは(001) 面において Pr エミッターから 3 番目に近い As 原子で囲まれた領域[図 2(b) の緑点線]であり、そこでは、As 原子の位置揺らぎが抑制されている。もう一つは(001) 面内において Ca エミッターから 3 番目に近い As 原子で囲まれた領域[図 2(a) のピンク点線]であり、そこでは As 原子の位置揺らぎが増加している。これら 2 つの領域を一枚の As 面内で区別するには、Pr のクラスター形成を考える必要がある。もし Ca サイトに 10% ドープされた Pr が面内で均一に分布していたら、Pr 原子間の平均距離(約 12.3 Å)は、(001) 面内でエミッターから 3 番目に近い As 原子間の距離(約 11.7 Å)とほぼ一致する。この場合は、一つ目の領域によって As 面が埋め尽くされるため、観測結果と矛盾する。一方、Pr がクラスターを形成すれば、領域の間に空間を作ることができる。ちなみに、Pr 置換 CaFe_2As_2 における Pr のクラスター形成は、STM/STM、走査透過電子顕微鏡、電子エネルギー損失分光法の実験からも指摘されている[3]。

CaFe_2As_2 における As 原子の位置揺らぎは、As の化学結合が持つ高い自由度[1]、および、エネルギー的に拮抗した複数の結晶構造[2]と関連した現象と考えられる。また、 $\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_2\text{As}_2$ において、As の位置揺らぎが Ca の周りで増加し、Pr の周りで変化しなかったことは、Pr の周りで大きな超伝導ギャップが観測され、一方、Ca の周りで超伝導ギャップが観測されなかったこと[3]について、一つの説明を与えることができる。鉄系超伝導体では、正四面体の FeAs_4 が超伝導に有利であること[7]、また、Fe 面に対する As の高さには適切な値があること[8]が知られている。したがって、Ca 原子の周りの As 原子の大きな位置揺らぎは、超伝導を阻害する要因となり得る。結果的として、ドープされた Pr 原子によって As 原子の位置揺らぎが抑制されたため、局所的に高温超伝導が誘起されたと考えられることができる[6]。

本研究の結果[6]は、As 原子の位置揺らぎが、鉄系超伝導体の T_c を決定する要素の一つであることを強く示唆する。今後、異なる T_c を持つ様々な鉄系超伝導体において、As 原子の位置揺らぎをドープされた原子の周りとは他原子の周りを区別して調べるのが重要と考えられる。系全体で As 原子の位置揺らぎを効果的に抑制する方法を見つけること、例えばその役割を果たすドーパントを見つけることができれば、さらに高い T_c を持つ鉄系超伝導体の開発に繋がる可能性が高い。蛍光 X 線ホログラフィーの実験を行うことによって、これらのことが初めて明らかになった。蛍光 X 線ホログラフィーの実験とデータ解析は、計画研究班の八方直久(理論班)、林好一、細川伸也、木村耕治、田尻寛男(手法班)の各氏との共同研究によるものである。

<引用文献>

[1] For a review see, M. Nohara and K. Kudo, Adv. Phys.: X 2, 450 (2017).

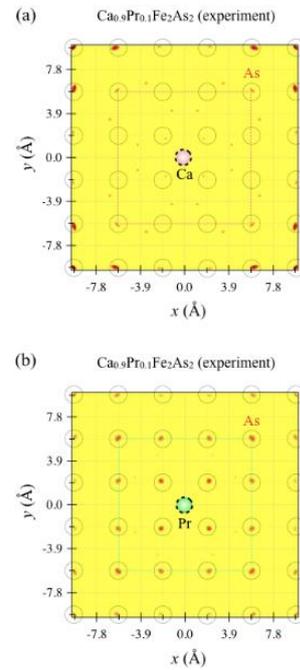


図 2: $\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の (001) 面上における (a) Ca 周り、(b) Pr 周りの As 原子像[6]。

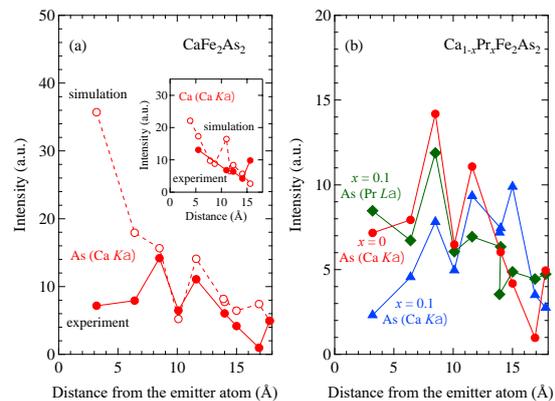


図 3: $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の (001) 面上における As 原子像強度の距離依存性[6]。

- [2] B. Sagarov *et al.*, Sci. Rep. 4, 4120 (2014).
- [3] K. Gofryk *et al.*, Phys. Rev. Lett. 112, 047005 (2014).
- [4] B. Lv *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 108, 15705 (2011).
- [5] S. R. Saha *et al.*, Phys. Rev. B 85, 024525 (2012).
- [6] K. Kudo *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 88, 063704 (2019).
- [7] C.-H. Lee *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 083704 (2008).
- [8] K. Kuroki *et al.*, Phys. Rev. B 79, 224511 (2009).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 14 件)

- [1] K. Kudo, S. Ioka, N. Happo, H. Ota, Y. Ebisu, K. Kimura, T. Hada, T. Kimura, H. Tajiri, S. Hosokawa, K. Hayashi, and M. Nohara, J. Phys. Soc. Jpn. 88, 063704 (2019).
- [2] T. Wakita (2 番目), K. Terashima (6 番目), K. Kudo (11 番目), M. Nohara (12 番目), T. Yokoya (13 番目), 他 9 名, Supercond. Sci. Technol. 32, 095001 (2019).
- [3] S. Hosokawa (2 番目), K. Kudo (6 番目), H. Ota (8 番目), M. Nohara (9 番目), 他 9 名, Phys. Status Solidi B 255, 1800200 (2018).
- [4] M. Nohara and K. Kudo, Adv. Phys.: X 2, 450 (2017).
- [5] K. Kudo (3 番目), M. Nohara (4 番目), 他 12 名, J. Phys. Soc. Jpn. 86, 123704 (2017).
- [6] K. Kudo (10 番目), M. Nohara (11 番目), 他 9 名, J. Phys. Soc. Jpn. 86, 113705 (2017).
- [7] K. Kudo (1 番目), M. Nohara (8 番目), 他 6 名, J. Phys. Soc. Jpn. 86, 063704 (2017).
- [8] K. Kudo (1 番目), M. Nohara (5 番目), 他 3 名, J. Phys. Soc. Jpn. 86, 035001 (2017).
- [9] H. Ota (1 番目), K. Kudo (2 番目), M. Nohara (7 番目), 他 4 名, J. Phys. Soc. Jpn. 86, 025002 (2017).
- [10] T. Wakita (3 番目), K. Terashima (7 番目), K. Kudo (11 番目), M. Nohara (13 番目), T. Yokoya (14 番目), 他 10 名, Sci. Rep. 6, 27646 (2016).
- [11] K. Kudo, H. Ishii, and M. Nohara, Phys. Rev. B 93, 140505(R) (2016).
- [12] K. Kudo (8 番目), 他 12 名, Sci. Rep. 6, 23611 (2016).
- [13] K. Kudo (11 番目), M. Nohara (12 番目), 他 11 名, Supercond. Sci. Technol. 29, 055006 (2016).
- [14] K. Kudo (8 番目), M. Nohara (9 番目), 他 9 名, Sci. Rep. 6, 18931 (2016).

〔学会発表〕 (計 10 件)

- [1] K. Kudo (Invited), "Exploration of novel superconductors in transition-metal pnictides and chalcogenides", Emergent Condensed-Matter Physics 2018 (ECMP2018), Hiroshima, Japan, Mar. 5-6 (2018).
- [2] K. Kudo (Invited), "X-ray fluorescence holography of $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ", 30th International Symposium on Superconductivity (ISS2017), Tokyo, Japan, Dec. 13-15 (2017).
- [3] 工藤一貴 (招待講演), 「中性子と放射光を利用した超伝導体の物質開発」, 東北大学金属材料研究所ワークショップ「中性子科学研究における J-PARC と JRR-3 の相補利用」, 仙台市, Nov. 21-22 (2017).
- [4] 工藤一貴, 井岡賢志, 八方直久, 太田弘道, 戎佳宏, 木村耕治, 波田拓馬, 木村拓海, 田尻寛男, 細川伸也, 林好一, 野原実, 「鉄系超伝導体 $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の蛍光 X 線ホログラフィー」, 第 11 回物性科学領域横断研究会 (領域合同研究会), 柏市, Nov. 17-18 (2017).
- [5] K. Kudo, S. Ioka, N. Happo, H. Ota, Y. Ebisu, K. Kimura, T. Hada, T. Kimura, H. Tajiri, S. Hosokawa, K. Hayashi, M. Nohara, "Atomic imaging around Pr atoms in $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ by x-ray fluorescence holography", J-Physics 2017: International Workshop on Multipole Physics and Related Phenomena, Iwate, Japan, Sept. 24-28 (2017).
- [6] K. Kudo (Invited), "Atomic imaging around Pr and Ca atoms in $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ by x-ray fluorescence holography", Meeting on Physics and Chemistry of Emerging Superconductors and Thermoelectric Materials, Rome, Italy, Sept. 13-15 (2017).
- [7] K. Kudo, S. Ioka, N. Happo, H. Ota, Y. Ebisu, K. Kimura, T. Hada, T. Kimura, H. Tajiri, S. Hosokawa, K. Hayashi, M. Nohara, "X-ray fluorescence holography of Pr-doped CaFe_2As_2 " 28th International Conference on Low Temperature Physics (LT28), Gothenburg, Sweden, Aug. 9-16 (2017).

[8] 工藤一貴 (依頼講演), 「蛍光 X 線ホログラフィーによる局所構造解析を利用した鉄系超伝導体の物質開発」, 物性研究所短期研究会「原子層上の活性サイトで発現する局所機能物性」, 柏市, Dec. 20-21 (2016).

[9] 工藤一貴, 井岡賢志, 八方直久, 太田弘道, 戎佳宏, 山本健太, 木村耕治, 木村拓海, 細川伸也, 林好一, 野原実, 「Pr ドープ CaFe_2As_2 の蛍光 X 線ホログラフィー: ドーパント周りの局所構造解析 II」, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢市, Sept. 13-16 (2016).

[10] 井岡賢志, 工藤一貴, 太田弘道, 木村拓海, 戎佳宏, 波田拓馬, 小関正哉, 八方直久, 林好一, 野原実, 「Pr ドープ CaFe_2As_2 の蛍光 X 線ホログラフィー: ドーパント周りの局所構造解析」, 日本物理学会第 71 回年次大会, 仙台市, Mar. 19-22 (2016).

6. 研究組織

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 太田 弘道 (岡山大学 自然生命科学研究支援センター)

ローマ字氏名: Ota Hiromi

研究協力者氏名: 野原 実 (岡山大学 異分野基礎科学研究所)

ローマ字氏名: Nohara Minoru

【安田 琢磨】

課題番号:15H01049

研究課題名(和文) 革新的有機光エレクトロニクスに向けた有機半導体の3D活性サイト材料科学

研究課題名(英文) 3D active-site science of organic semiconducting materials for innovative organic optoelectronics

研究代表者 安田 琢磨(YASUDA, Takuma)九州大学・稲盛フロンティア研究センター・教授

研究成果の概要(和文):

優れた光・電子機能の実現には、有機半導体分子の超分子的組織構造および電子構造の制御が重要である。ここでは、有機半導体材料におけるメゾスケールの3D活性サイト構造を解明し、これを制御することにより、高性能有機光エレクトロニクスデバイス(有機電界効果トランジスタ、有機発光ダイオード、有機光電変換デバイス)を開発した。特に、 π 拡張型チエノアセンの単結晶およびディップコートによる結晶性薄膜を用いた有機トランジスタを作製し、それぞれ10.1および7.3 cm^2/Vs の極めて高いキャリア移動度を実証した。Spring-8での微小入射角X線回折法などに基づく構造解析により、結晶薄膜中において電荷輸送に適した分子集積構造および配向構造が得られることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機半導体が有する潜在的な機能を最大限に発揮させるためには、分子の化学構造のデザインに留まらず、分子の高次集積構造をナノレベルから巨視的な階層スケールに渡って設計・制御していくことが求められる。従来の研究は、専らマクロなデバイス物性という巨視的な階層と、分子構造という超微視的な階層の両極に焦点を当てて進展しており、両極の階層間のギャップを埋める数ナノ～マイクロメートルに渡るメゾスケールの分子集積・配向の制御は十分に検討されておらず、本質の理解は不十分であった。有機半導体デバイス物性の鍵となるメゾスコピック階層領域での3D活性サイト構造を制御できれば、有機半導体の光・電子特性やデバイス物性の機能革新に繋がるものと考えられ、大きな波及効果が期待される。

研究成果の概要(英文):

Engineering the morphological and electronic structures of supramolecular assemblies based on organic semiconductors is crucial for the creation of high electronic and photonic functionalities. By clarifying and controlling the mesoscopic 3D active-site structures of organic semiconducting materials, high-performance organic electronic and optoelectronic devices, including organic field-effect transistors, organic light-emitting diodes, and organic photovoltaic devices have been developed. In particular, we fabricated organic field-effect transistors based on a single crystal and dip-coated thin film of a π -extended thienoacene exhibiting high hole mobilities of up to 10.1 and 7.3 cm^2/Vs , respectively. The grazing incidence X-ray diffraction analyses performed at Spring-8 revealed that the molecular packing structures suitable for charge transport were spontaneously formed in the thin films.

研究分野:有機エレクトロニクス、有機材料化学

キーワード:有機半導体、キャリア移動度、電界効果トランジスタ、メゾスコピック構造

1. 研究開始当初の背景

有機半導体分子の電子物性の鍵となる分子軌道は方向依存性を有するため、優れた電子・光機能を実現する場合、分子の高次集積構造および配向制御は極めて重要である。すなわち、有機半導体が本来有する潜在的な機能を最大限に発揮させるためには、分子の化学構造のデザインに留まらず、分子の高次集積構造をナノレベルから巨視的な階層スケールに渡って設計・制御していく集合体設計が求められる。従来の有機半導体デバイスの研究は、専らマクロなデバイス物性という巨視的な階層と、分子構造という超微視的な階層の両極に焦点を当てて進展しており、両極の階層間のギャップを埋める数ナノ～マイクロメートルに渡るメソスケールの分子集積・配向の制御はこれまで十分に検討されておらず、本質の理解は未開拓である。つまり、有機半導体を用いた有機エレクトロニクスデバイスのさらなる高効率化・高性能化に向けて、有機半導体における 3D 活性サイト構造の理解とその制御は極めて重要であり、本質的な課題である。

2. 研究の目的

本研究では、有機半導体デバイス物性の鍵となる分子レベル (1 nm) から実薄膜レベル (100 nm) 間に介在するメソスコピック階層領域での 3D 活性サイト構造に着目し、有機半導体分子の集積・配向を制御するアプローチに基づき、高効率・高性能な有機エレクトロニクスデバイス (有機電界効果トランジスタ、有機発光ダイオード、有機光電変換デバイス) の創製を目指す。メソスコピック構造と物性・機能の相関を解明し、革新的有機エレクトロニクス材料・デバイスの構築に向けた新たな指針を獲得する。

3. 研究の方法

優れた自己組織能を有する π 拡張チエノアセン化合物を設計・合成し、ディップコート法などの溶液プロセスにより結晶性超薄膜を作製した。放射光を用いた微小入射角 X 線回折法などの構造解析手法を駆使し、結晶性薄膜中における分子配向性や集積構造を解明した。さらに、これらの薄膜材料を活性層に用いた有機トランジスタや有機発光ダイオードを作製し、メソスコピック構造がデバイス特性へ与える効果について、計測実験と理論の双方から詳細に解析を行った。

4. 研究成果

我々は、これまでの研究においてジチエノチオフェン誘導体が自己組織的にマイクロリボン構造体を形成し、効率的な電荷輸送パスとして機能することを明らかにしてきた。本研究では、類似骨格を有する π 拡張チエノアセン化合物を新規に設計・合成し、溶液プロセスを用いた有機単結晶トランジスタおよび有機薄膜トランジスタの作製および電荷輸送特性の評価を行った。図 1 に示すように、トップコンタクト型単結晶トランジスタを構築し電荷輸送特性を評価したところ、 $10.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の極めて高いホール移動度を示した。オン・オフ比は、 10^5 であり良好な p 型トランジスタ特性を示すことが明らかとなった。有機半導体において、バンド伝導機構に基づく高速電荷輸送を実現した。

次に、本材料を用いてディップコート法による結晶性薄膜の作製と、これを活性層に用いた薄膜トランジスタの作製と評価を行った (図 2)。Spring-8 を用いた微小入射角 X 線回折 (GIXD) 法などにより、結晶薄膜中における分子配向性について評価したところ、分子長軸が基板に対して完全に垂直な状態で自己組織的に配列していること、さらに基板引揚方向に対して結晶 b 軸が水平となった異方的ヘリンボーンパッキング構造を形成していることが明らかとなった。原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた表面形態観察においても分子ステップに起因する約 3.0 nm の高さのテ

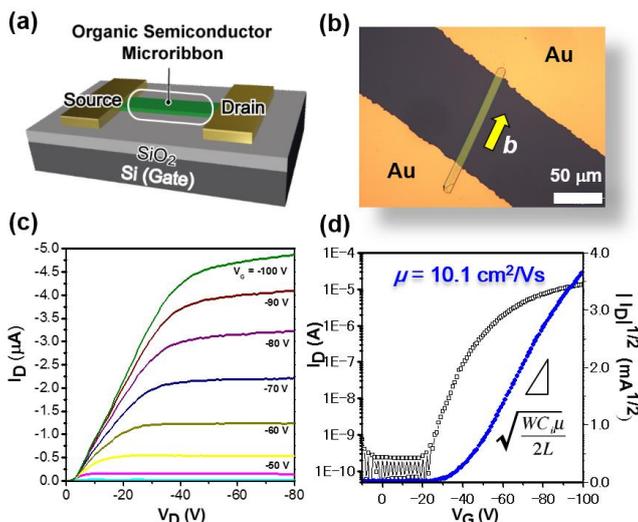


図 1: 単結晶トランジスタの (a) 構造模式図、(b) 偏光顕微鏡写真、(c) 出力特性、(d) 伝達特性

テ

ラス構造が明確に観測されており、先の X 線回折測定から得られた集積構造を支持する結果となった(図 2)。このような精緻な薄膜構造が自己組織的に形成された結果、薄膜トランジスタにおいて、引揚水平方向のホール移動度は、 $7.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達し、引揚垂直方向と比較して約 10 倍の明確な電荷輸送の異方性が観測された。溶液プロセスを用いて作製した薄膜においても単結晶に匹敵する高い電荷輸送特性を実現することができた。実験・計測と理論の双方向からの電荷輸送におけるメカニズムを解析することができ、高速電荷輸送を実現する有機半導体材料の設計に向けた有用な知見を得ることができた。

一方で、有機発光ダイオード(LED)の高効率化に向けて、最適な活性サイト構造を構築することにより、内部および外部量子効率を極限まで向上できる材料系の構築を目指して研究を実施した。特に、熱活性化遅延蛍光を発現する高効率な青色発光材料およびデバイスを開発することに成功した(図 3)。フェナザボリン骨格を有する新規発光分子(MFAc-AzB)を発光中心に用いた素子を作製・評価したところ、最大で約 20%の極めて高い外部量子効率を達成した。活性層中での分子配向制御と解析を進めた結果、発光に寄与する発光分子の遷移双極子モーメントが自発的に水平配向していることが明らかとなり、発光分子の配向制御により、デバイスの外部量子効率を大幅に向上できることを実験的に示すことができた。

また、これらの発光性有機半導体の技術を利用して、低エネルギーの近赤外光を高エネルギーの可視光へ変換可能な有機光アップコンバージョンデバイスの開発にも成功した。

これまでの研究で得られた知見に基づき、電荷輸送または電界発光に最適な活性構造をデザインして材料開発へと展開できれば、さらなる光・電子機能の向上が見込まれる。これらの高性能な有機半導体材料は、今後の有機エレクトロニクス分野の飛躍的發展に必要不可欠なキーエレメントであり、本研究の成果は、有機半導体材料の新パラダイムの創出に寄与するものと期待される。

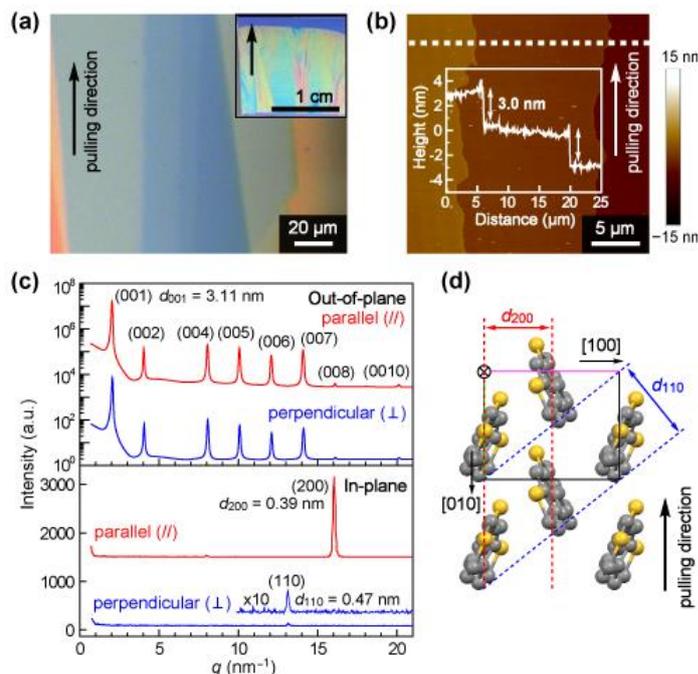


図 2: ディップコート法を用いた分子配向性結晶超薄膜の作製: (a) 光学顕微鏡像、(b) AFM 像、(c) XRD パターン、(d) 分子集積構造

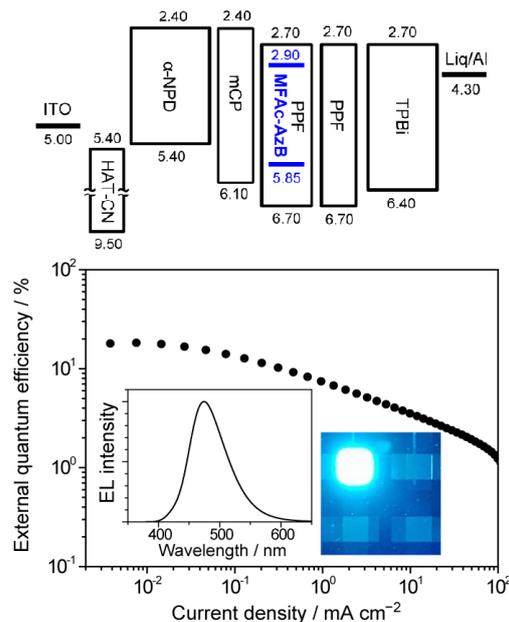


図 3: 高効率青色有機 LED のデバイス構造(上)、外部量子効率と EL スペクトル(下)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 20 件)

- [1] S. Y. Lee, T. Yasuda, I. S. Park, C. Adachi, Dalton Trans. 44, 8356 (2015).
- [2] Q. Zhang, D. Tsang, H. Kuwabara, Y. Hatae, B. Li, T. Takahashi, S. Y. Lee, T. Yasuda, C. Adachi, Adv. Mater. 27, 2096 (2015).
- [3] M. Numata, T. Yasuda, C. Adachi, Chem. Commun. 51, 9443 (2015).
- [4] M. E. Jang, T. Yasuda, J. Lee, S. Y. Lee, C. Adachi, Chem. Lett. 44, 1248 (2015).
- [5] I. S. Park, M. Numata, C. Adachi, T. Yasuda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 89, 375 (2016).
- [6] I. S. Park, S. Y. Lee, C. Adachi, T. Yasuda, Adv. Funct. Mater. 26, 1813 (2016).
- [7] S. Y. Lee, C. Adachi, T. Yasuda, Adv. Mater. 28, 4626 (2016).
- [8] R. Furue, T. Nishimoto, I. S. Park, J. Lee, T. Yasuda, Angew. Chem. Int. Ed. 55, 7171 (2016).
- [9] H. Komiyama, C. Adachi, T. Yasuda, Beilstein J. Org. Chem. 12, 1459 (2016).
- [10] I. S. Park, J. Lee, T. Yasuda, J. Mater. Chem. C, 4, 7911 (2016).
- [11] S. Furukawa, H. Komiyama, T. Yasuda, J. Phys. Chem. C 120, 21235 (2016).
- [12] N. Aizawa, C.-J. Tsou, I. S. Park, T. Yasuda, Polym. J. 49, 197-202 (2017).
- [13] I. S. Park, H. Komiyama, T. Yasuda, Chem. Sci. 8, 953 (2017).
- [14] J. Lee, N. Aizawa, M. Numata, C. Adachi, T. Yasuda, Adv. Mater. 29, 1604856 (2017).
- [15] J. Lee, I. S. Park, T. Yasuda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 90, 231 (2017).
- [16] H. Tachibana, N. Aizawa, Y. Hidaka, T. Yasuda, ACS Photonics 4, 223 (2017).
- [17] T. Oyama, Y. S. Yang, K. Matsuo, T. Yasuda, Chem. Commun. 53, 3814 (2017).
- [18] T. Mori, T. Oyama, H. Komiyama, T. Yasuda, J. Mater. Chem. C 5, 5872 (2017).
- [19] H. Komiyama, T. Oyama, T. Mori, T. Yasuda, Polym. J. 49, 729 (2017).
- [20] T. Oyama, T. Mori, T. Hashimoto, M. Kamiya, T. Ichikawa, H. Komiyama, Y. S. Yang, T. Yasuda, Adv. Electron. Mater. 2018, 4, 1700390 (2018).

〔学会発表〕 (計 7 件)

- [1] 安田 琢磨 (招待講演)
「有機半導体分子集積を基軸とした有機エレクトロニクスデバイスの開拓」
日本学術振興会 先端ナノデバイス・材料テクノロジー第151委員会 平成27年度第1回研究会, 東京都, Jul. 3 (2015).
- [2] 安田 琢磨 (招待講演)
「有機半導体の精密分子設計・制御が拓く有機光エレクトロニクス」
平成27年度 第3回光エネルギーセミナー, 大阪府, Jul. 25 (2015).
- [3] T. Yasuda (Invited)
"Self-organizing organic semiconductors for electronics devices"
Japan-Korea Joint Symposium 2015 (JKJS 2015), Fukuoka, Japan, Oct. 29 (2015).
- [4] T. Yasuda (Invited)
"Luminescent fusion materials for optoelectronic devices"
The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), Honolulu, USA, Dec. 20 (2015).
- [5] T. Yasuda (Invited)
"Development of high-efficiency organic light-emitting materials and devices"
The 70th Fujihara Seminar: International Symposium on New Development of Physical Organic Chemistry, Fukuoka, Japan, Apr. 19 (2016).
- [6] 安田 琢磨 (招待講演)
「光電子機能性分子が拓く有機エレクトロニクス」
先端物質化学講演会 -有機化学のフロンティア-, 福岡市, Aug. 30 (2016).
- [7] 安田 琢磨 (招待講演)
「光電子機能性分子が拓く革新的有機光エレクトロニクス」
第16回高分子材料研究会・日本液晶学会フォーラム講演会, 香川市, Oct. 7 (2016).

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ：<http://www.inamori-frontier.kyushu-u.ac.jp/optoelectronics/>

6. 研究組織

(2) 研究協力者：なし

【中村 照也】

課題番号:15H01050

研究課題名(和文) 蛍光X線ホログラフィーによる酸化ヌクレオチド加水分解酵素の活性サイトの観測

研究課題名(英文) Observation of the active-site in an oxidative nucleotide hydrolase by X-ray fluorescence holography

研究代表者 中村 照也(NAKAMURA, Teruya)熊本大学・大学院先導機構・准教授

研究成果の概要(和文):

酵素は、生命現象において重要な化学反応を担うタンパク質であり、自身の活性サイトに基質・金属イオンなどを結合、活性化することで基質から生成物への反応を触媒する。このような酵素反応機構を理解するには、金属イオン結合時の酵素活性サイトの構造に加え、反応中の構造変化を明らかにすることが必要不可欠である。本研究では、 Mg^{2+} もしくは Mn^{2+} イオン存在下で働く酸化ヌクレオチド加水分解酵素の活性部位のより詳細な構造情報を得て、酵素反応機構を解明することを目的として、蛍光X線ホログラフィー実験と時分割X線構造解析を行った。蛍光X線ホログラフィー実験は、本領域の試料班と手法班との連携により実施した。酸化ヌクレオチド加水分解酵素の結晶大型化条件を検討して成長させた結晶を用いて、蛍光X線ホログラフィーのデータを測定した。そして得られたホログラムから活性サイトのMn周辺の三次元原子像再生を試みた。その結果、高いS/N比で原子の存在を示すような像を得るには至らなかったことから、微弱なホログラムのシグナルを測定するには、さらなる結晶の大型化などの改善が必要であることが示唆された。時分割X線構造解析では、加水分解反応過程におけるいくつかの中間体構造を捉えることに成功したので、さらなる時間分解能の向上を進めている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

蛍光X線ホログラフィー実験では、活性部位における解釈可能な原子像を得るには至らなかったが、本研究で結晶大型化技術を確立できたことは、本酵素の超高分解能X線構造解析や中性子構造解析による精密解析を行うにあたっての大きな前進となった。また、時分割X線構造解析では、加水分解反応過程におけるいくつかの中間体構造を決定することができたため、さらに時間分解能を向上させることで全反応過程の可視化が期待できる。

研究成果の概要(英文):

In order to understand enzymatic reactions, it is essential to examine not only the active site structure but also its structural change through the reaction steps. The purpose of this research is to examine an active site structure of a hydrolase, which hydrolyzes oxidative nucleotides in the presence of Mg^{2+} or Mn^{2+} ions, by X-ray fluorescence holography and time-resolved X-ray crystallography. We grew larger crystals of a hydrolase and multiple energy X-ray holography measurement was carried out. However, a construable reconstruction of the atomic images is still not reached, indicating that further improvements of quality of crystals and holographic data are required. Second, we followed the hydrolysis reaction of oxidative nucleotides by time-resolved X-ray crystallography. Some intermediate structures in the hydrolysis process have been determined.

研究分野:生物物理化学、構造生物学

キーワード:蛋白質、蛍光X線ホログラフィー、酵素反応

1. 研究開始当初の背景

酵素は、生命現象において重要な化学反応を担うタンパク質であり、自身の活性サイトに基質・金属イオンなどを結合、活性化することで基質から生成物への反応を触媒する。このような酵素反応機構を理解するには、酵素および基質を介した金属イオンの配位構造、すなわち活性サイトの構造を決定すること、さらには、その活性サイトの反応中の構造変化の過程を明らかにすることが必要不可欠である。これまでに我々は「酵素は結晶状態であっても活性を保持しているという特徴」を利用して、酵素結晶中に金属イオンを浸漬させて反応を開始した後、結晶を急速凍結して反応を停止させ、反応時間毎の中間体構造を決定するという低温トラップ法を用いた時分割X線構造解析の研究を行ってきた。そして、DNAポリメラーゼが行うヌクレオチド転移反応過程を可視化し、DNAポリメラーゼの新規反応機構を提案した (T. Nakamura *et al.*, Nature 487, 196 (2012), T. Nakamura *et al.*, Biophysics 9, 31 (2013)). 本時分割法に加え、結晶構造中のさらに局所的な構造体を観察できる蛍光X線ホログラフィー実験を行うことで、酵素反応機構をより詳細に解析、議論することが可能になると考え、両手法を用いた酸化ヌクレオチド加水分解酵素の酵素反応機構の研究を行った。

2. 研究の目的

本研究では、 Mg^{2+} もしくは Mn^{2+} イオン存在下で働く酸化ヌクレオチド加水分解酵素の活性部位のより詳細な構造情報を得て、酵素反応機構を解明することを目的として、蛍光X線ホログラフィー実験と時分割X線構造解析を行った。

3. 研究の方法

蛍光X線ホログラフィーの試料は無機材料を中心としており、バイオ材料であるヘモグロビンをを用いた本領域内での先行研究から、大型結晶の調製が必要不可欠であることがわかった。そこで、酸化ヌクレオチド加水分解酵素の結晶大型化条件を検討して成長させた結晶を用いて実験を行った。蛍光X線ホログラフィーの実験は、本領域の試料班 A01 (計画研究 04 バイオ材料) と手法班 A02 (計画研究 05 蛍光X線ホログラフィー) との連携体制によって初めて実施することができ、SPring-8 BL39にてデータの測定を行った。時分割X線構造解析については、これまでに構造解析の実績のある酵素-基質複合体結晶に Mg^{2+} もしくは Mn^{2+} イオンを用いて反応を開始させた結晶を調製し、SPring-8 もしくは Photon Factory のビームラインでX線回折実験を行った。

4. 研究成果

本領域で開発されたタンパク質結晶用の蛍光X線ホログラフィー測定装置 (χ ステージ、 θ ステージ、結晶冷却装置、Silicon drift detector/Avalanche photodiode detector、イメージングプレート) を BL39XU に設置して実験を行った (図 1) (A. Sato-Tomita *et al.*, Rev. Sci. Instrum. 87, 063707 (2016)). タンパク質結晶は、X線損傷を受けやすいことから結晶冷却装置を導入し、イメージングプレートを用いることで、X線回折像によりX線損傷の度合いを確認しながらデータの測定を行った。

酸化ヌクレオチド加水分解酵素結晶については、これまでに確立した結晶化条件を基に、結晶化ドロップのサイズを大きくし、マクロシーディング法を取り入れることで、従来のX線回折実験と比較して~10 倍程度体積の大きい酵素-基質複合体結晶を調製した。調製した結晶を $MnCl_2$ を含んだ結晶化溶液に浸漬させ、結晶を不凍液 (20%グリセロールを含む) に移して・サークル上にマウントし、結晶を 100 K 下で冷却した (図 1B)。その際、母液の Mn 由来のシグナルを軽減させるため、カプトンフィルムで作成したクリスタルホルダーに結晶をのせた後、周りの母液を取り除いた (図 1B)。

これまでの予備的な実験でみられたデータ測定中の結晶のX線損傷を避けるため、1 もしくは 2 エネルギー毎に結晶を交換して、全エネルギーのデータ収集をインバースモードで行った。最終的に 7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、9.5、10.0、10.5 keV の計 8 エネルギー、 $\theta = 0 \sim 70^\circ$ 、2 エネルギー毎に

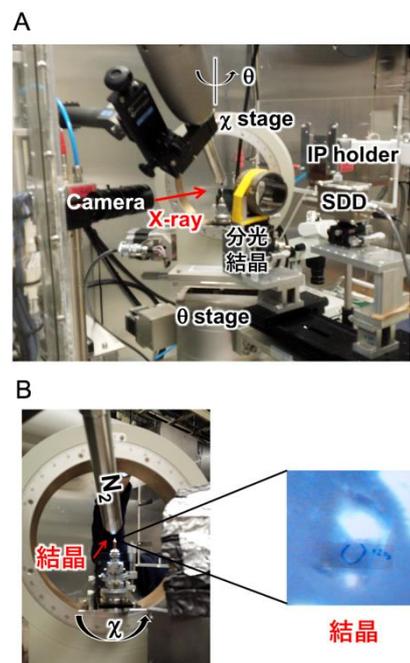


図 1: 蛍光X線ホログラフィーの実験レイアウト

結晶を交換し、合計4つの結晶を用いてデータ測定を行った。

得られた蛍光X線ホログラフィーのデータの一例を図2(9.5 keV)に示す。9.5 keV、 $\theta = 20^\circ$ における蛍光強度からわかるように(図2A)、 χ 軸の結晶の回転に対してバックグラウンドが大きく変化したデータとなった。この大きなバックグラウンドの変化は、測定に用いた結晶の厚みがいずれも不均一であったため、結晶の回転によりX線が結晶の厚い領域と薄い領域を通った時の蛍光強度の差に起因している。バックグラウンド補正を行い(図2B)、結晶の対称性を用いてホログラムの拡張を行った。そして、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、9.5、10.0、10.5 keVの計8エネルギーのデータを用いてMn周辺の三次元原子像再生を試みたが、高いS/N比で原子の存在を示すような像を得るには至らなかった。本領域の研究成果として、上述したヘモグロビン結晶を用いて、世界で初めてタンパク質結晶の蛍光X線ホログラムが観察されたが(A. Sato-Tomita *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* 87, 063707 (2016))、用いられた結晶の大きさは数~数十 mm^3 と非常に大型であったため、微弱なホログラムのシグナルを測定するには、さらなる結晶の大型化が必要不可欠であると考ええる。また、本結晶は厚みが均一でないため、測定中の結晶の回転によりバックグラウンドに大きな差が生じることも問題であった。結晶のさらなる大型化条件を検討すること、得られた結晶をレーザー照射により均一な大きさに加工することなどの改善も必要であると考ええる。

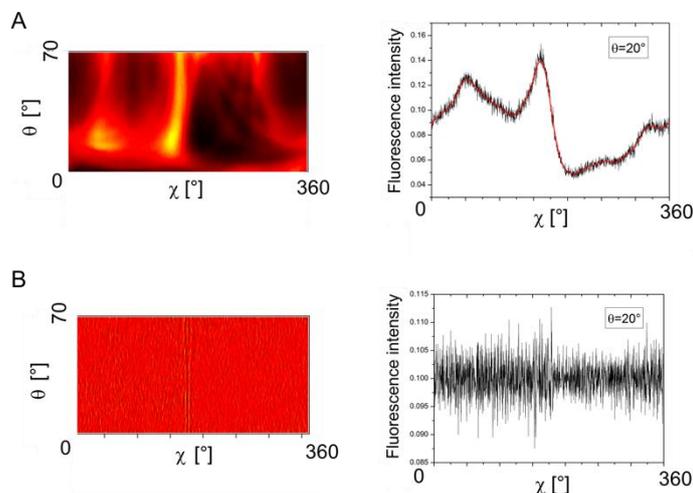


図2: 蛍光X線ホログラフィーのデータ (9.5 keV)。(A) バックグラウンド補正前。(B) バックグラウンド補正後。

時分割X線構造解析については、2種類の基質複合体結晶を調製し、結晶を MgCl_2 および MnCl_2 溶液に浸漬させた後、様々な反応時間後に100 K下で反応を停止させ、それぞれの中間体構造を決定した。 MnCl_2 で反応させた際は、高分解能での構造精密化のために波長1.0 Åに加え、 Mn^{2+} の異常分散シグナルの観察を目的とした波長1.5 Åの2波長のX線を用いて回折強度データ収集を収集した。その結果捉えた反応中間体構造から、反応が進行するにつれて、基質と活性部位の間に金属イオンが配位しはじめ、その金属イオン周辺に基質を求核攻撃する水分子が現れることで、生成物へと加水分解される過程を観察することに成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- [1] T. Nakamura, K. Hirata, K. Fujimiya, M. Chirifu, T. Arimori, T. Tamada, S. Ikemizu, Y. Yamagata, *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, 36, 360103 (2019)
- [2] S. Waz, T. Nakamura, K. Hirata, Y. Koga-Ogawa, M. Chirifu, T. Arimori, T. Tamada, S. Ikemizu, Y. Nakabeppu, Y. Yamagata, *J. Biol. Chem.*, 292, 2785 (2017)

〔学会発表〕(計 10 件)

- [1] 中村 照也 (招待講演)
「酵素の精密構造解析：抗がん剤標的分子の基質認識における水素原子の役割」
日本プロテオーム学会2019年大会 第70回日本電気泳動学会総会、宮崎市、Jul. 25 (2019).
- [2] 中村 照也 (招待講演)
「ヒト酸化ヌクレオチド加水分解酵素の構造学的研究 ～水素原子レベルでの酵素反応機構の解明を目指して～」
平成30年度 iBIX-JAXA-KEK 物構研-QST 合同タンパク質研究会、東京都、Aug. 25 (2018).
- [3] T. Nakamura
"Crystal structure of human oxidative nucleotide hydrolase in complex with a newly found substrate"
第56回日本生物物理学会年会、岡山市、Sep. 15 (2018).
- [4] T. Nakamura (Invited)
"High resolution and time-resolved X-ray crystallographic study on enzymatic

reaction of human oxidative nucleotide hydrolase”

第 55 回日本生物物理学会年会、熊本市、Sep. 19 (2017).

[5] 中村 照也 (招待講演)

「高品質タンパク質結晶の調製と大型化 ～ヒト酸化ヌクレオチド加水分解酵素を例として～Preparation of large and high quality crystals of human oxidative nucleotide hydrolase」

蛋白質研究所 中性子結晶構造解析研究会、吹田市、May 12 (2017).

[6] T. Nakamura

“Role of protonation at Asp residues in the broad substrate specificity of human oxidative nucleotide hydrolase”

2017 West Coast Protein Crystallography Workshop Explore the Future of Structural Biology, Asilomar, USA, Mar. 19 (2017).

[7] 中村照也

「新学術領域「3D 活性サイト科学」と医の連携」

第 4 回 熊本大学医工連携フォーラム、熊本市、Dec. (2016).

[8] T. Nakamura (Invited)

“Structural study on human oxidative hydrolase using high-quality crystals”

The 2nd International Symposium Space Science of High Quality Protein Crystallization Technology, 東京都、Oct. 21 (2016).

[9] T. Nakamura

“Unique mechanism for broad substrate specificity of human oxidative nucleotide hydrolase”

第 54 回日本生物物理学会年会、つくば市、Nov. 25 (2016).

[10] 中村 照也

「Structural and kinetic analysis of the broad substrate specificity of human oxidative nucleotide hydrolase」

第 16 回日本蛋白質科学会年会、福岡市、June 12 (2016).

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ : <http>

6. 研究組織

(2) 研究協力者

研究協力者氏名 : 林 好一 (名古屋工業大学大学院)

ローマ字氏名 : Hayashi Kouichi

研究協力者氏名 : 細川 伸也 (熊本大学大学院)

ローマ字氏名 : Hosokawa Shinya

研究協力者氏名 : 佐々木 裕次 (東京大学大学院)

ローマ字氏名 : Sasaki Yuji

研究協力者氏名 : 柴山 修哉 (自治医科大学)

ローマ字氏名 : Shibayama Naoya

研究協力者氏名 : 佐藤 文菜 (自治医科大学)

ローマ字氏名 : Sato Ayana

研究協力者氏名 : 八方 直久 (広島市立大学大学院)

ローマ字氏名 : Happo Naohisa

研究協力者氏名 : 木村 耕治 (名古屋工業大学)

ローマ字氏名 : Kimura Koji

研究協力者氏名 : 松下 智裕 (公益財団法人高輝度光科学研究センター)

ローマ字氏名 : Matsushita Tomohiro

【高橋 正光】

課題番号: 15H01054

研究課題名(和文) 半導体量子細線成長における金属触媒機能の原子レベルでの解明

研究課題名(英文) Atomistic Study of Metal Catalyst for Semiconductor Nanowire Growth

研究代表者 高橋 正光(TAKAHASI, Masamitsu) 量子科学技術研究開発機構・放射光科学研究センター・グループリーダー

研究成果の概要(和文):

次世代光・電子デバイスや高効率太陽電池などへの応用可能性から、金などの金属液滴を触媒とした半導体量子細線の成長が、近年、注目を集めている。この結晶成長において特異的なのは、金属液滴と結晶の界面が結晶成長の活性サイトとなっていることである。本研究では、放射光施設 SPring-8・BL11XU に設置されている化合物半導体成長装置と X 線回折計とを一体化した設備を用い、金属液滴/結晶界面の構造をその場 X 線回折測定した。X 線 CTR (Crystal Truncation Rod) 散乱プロファイルの測定結果から、原子レベルの層状構造の形成が確認され、GaAs 基板上の AuGa 触媒液滴内に層状の秩序構造が誘起されていることが確認できた。さらに、金触媒 GaAs 量子細線の成長のその場放射光 X 線回折測定をおこなった。GaAs は、バルク結晶では閃亜鉛鉱構造 (ZB) が最安定であるのに対し、量子細線の状態では、ウルツ鉱構造 (WZ) などを含む構造多形を示すことが知られている。その場放射光 X 線回折による結果から、(1) ZB 上の WZ 成長核、WZ 上の ZB 成長核が形成するさいの高いエネルギー障壁の存在、(2) 触媒液滴の形状変化が要因となる ZB 成長から WZ 成長への変化を明らかにした。さらに、その場 X 線回折測定により、金触媒を用いた InAs および InGaAs ナノワイヤ成長の成長条件を最適化した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、結晶成長における触媒機能を、成長条件下でその場測定する点に最大の特徴がある。すなわち、活きた状態での局所的な活性サイトの姿を明らかにしたもので、新規半導体デバイスの応用が期待されている半導体量子細線成長の本質的な理解につながるものである。触媒を介した量子細線成長においては、熱力学的なマクロな観点からの議論がほとんどであったのに対し、本研究で得られる微視的な視点は、第一原理計算との比較など、量子細線成長メカニズムの理解の精密化に大きく貢献する。

研究成果の概要(英文):

The atomic structure of the liquid-solid interface and the growth process of GaAs nanowires were investigated using in situ X-ray diffractometer integrated with a molecular-beam epitaxy (MBE) chamber at the synchrotron beamline 11XU at SPring-8. The X-ray diffraction (XRD) intensity along the specular and non-specular reciprocal rods from the Au-deposited GaAs(111)B surface showed intensity modulations attributed to the atomic order induced in the AuGa catalytic liquid in contact with the GaAs crystalline substrate. From these XRD profiles, the atomic structure of the AuGa/GaAs interface was determined. The in situ XRD study of the growth process of GaAs nanowires revealed how the polytypes of GaAs evolved during growth. It was found that the nanowire growth began with the formation of the zincblende (ZB) structure, followed by the appearance of the wurtzite (WZ) structure. The evolution of the observed X-ray profiles was well reproduced by simulations based on the classical nucleation theory in which a higher energy barrier for the heterogenic nuclei (a WZ nucleus on the ZB substrate or ZB on WZ) and the change in shape of the catalyst droplets were taken into consideration. Further, the growth conditions were optimized through the in situ XRD study of the Au-catalyzed growth of InAs and InGaAs nanowires.

研究分野: 薄膜・表面界面物性、結晶工学

キーワード: 量子細線、量子ビーム、表面界面物性、結晶成長

1. 研究開始当初の背景

液体と結晶の界面は、ぬれ性・摩擦・過冷却・化学反応などの物理的・化学的性質を決定づける場所であり、微小流路中の流体の制御・ casting・表面処理など工業的にもさまざまな場面で取り扱われる対象である。その原子レベルでの理解は、近年、放射光 X 線回折を有力な手段として進みつつある。非晶質である液体が結晶に接したとき、結晶表面の周期構造と相互作用して、液体中に秩序構造が誘起される興味深い現象が、Ga/ダイヤモンド、AuSi/Si などいくつかの系で見出されており、液体/結晶界面の示す多彩な機能の微視的な理解が始まろうとしている状況にある。

液体/結晶界面が示す重要な機能の一つに、結晶成長に対する触媒反応がある。金などの微小金属液滴を触媒とし、細線状のシリコン結晶が成長する現象 (Vapor-Liquid-Solid 成長、VLS 成長) は、すでに半世紀前から知られていた。その後、VLS 成長が、応用上重要な GaAs や InAs の直径 100nm 以下のいわゆる量子細線成長に対して有効であることが明らかとなり、次世代光・電子デバイスや高効率太陽電池などの応用に向け、活発な研究の対象となっている。

この結晶成長において特異的なのは、金属液滴と結晶の界面が成長フロントとなっていることである。分子線エピタキシー (MBE) など、一般の気相からの成長において、成長フロントである結晶表面の構造が成長を左右する重要な要素であることはよく知られている。これに対し、金属液滴と結晶の界面では、成長フロントの構造に、結晶表面の原子に加えて、液滴を構成する原子も関与していることが特徴的である。このような触媒液滴/結晶界面に構成される構造は、界面エネルギーを通じて触媒液滴の形状を決める要因であり、量子細線の直径や積層欠陥密度に大きく影響する。すなわち、この界面は、結晶成長を規定する活性サイトに他ならない。室温では、触媒金属が凝固して活性状態の性質を失ってしまうため、金属液滴/結晶界面活性サイトの原子レベルでの構造・機能を明らかにするには、その場測定をおこなうことが必須となる。その上、触媒金属液滴の直径は数十 nm 以上であり、その中に埋もれた界面構造を原子レベルで解析できる手段は限られる。これらの制約のため、金属液滴/結晶界面の構造に基づく量子細線成長メカニズムの議論は非常に困難であった。

2. 研究の目的

金などの金属液滴を触媒とした半導体量子細線の成長において特異的な、金属液滴 (液体) と結晶 (固体) の界面は、半導体量子細線の結晶成長を規定する活性サイトである。本研究では、このような触媒・結晶界面の構造を、成長温度や材料組成の違いなどさまざまな成長条件下で明らかにする。そのために、本学術領域で展開される表面界面ホログラフィー等の局所構造イメージング技術を用いた精密な三次元構造決定手法が活用される。これにより、原子レベルでの構造についての知見を基礎とした新たな結晶成長技術としての発展をめざす。

3. 研究の方法

放射光施設 SPring-8 の BL11XU に設置された分子線エピタキシー (MBE) 装置と X 線回折計とを一体化した設備を用い、化合物半導体量子細線の触媒となる AuGa 合金液体/GaAs 界面等の構造を表面界面ホログラフィーによって決定する。触媒が実際に機能している状態を測定するため、結晶成長条件下のその場測定をおこなう。また、触媒液滴と基板結晶の原子レベルでの界面構造がどのように量子細線成長の触媒機能に影響するのか、成長条件と関係付けて解明する。

4. 研究成果

4-1. AuGa/GaAs 界面の秩序構造

量子細線成長に使われる GaAs (111)B 表面に、基板温度 480°C で 13 nm 厚相当の金を蒸着した試料について、対称ロッド・非対称ロッドを含む計 11 本の X 線 CTR (Crystal Truncation Rod) 散乱プロファイルを測定した。この温度では、金は基板のガリウムと反応して合金を作り、液滴となっていることが別の測定により確認できているが、測定された X 線 CTR 散乱プロファイルには、図 1 に示すように、原子レベルの層状構造に由来する強度振動が認められた。これは、GaAs 基板上的 AuGa 触媒液滴内に層状の秩序構造が誘起されていることを示している。非対称配置で測定された CTR プロファイルにも変調構造が見られることから、AuGa 触媒内の原子配列は、面内方向にも秩序を有していることが確認できた。CTR ホログラフィーによる解析の結果、界面垂直方向については、界面から基板側にもすそを引く電子密度分布が得られた。さらに、非対称ロッドも用いた解析から、三次元電子密度分布も決めることができた。GaAs 基板と触媒液滴の界面の位置には、閃亜鉛構造 GaAs の Ga、As 原子の他に、別の電子密度が生じていることがわかった。これらは、GaAs 基板の周期性に誘起された Au 原子に相当すると考えられる。本結果は、金属液滴を触媒とする量子細線の成長メカニズムの理解に有益であるだけでなく、CTR ホログラフィーが固液界面の液体側に形成し

た不完全な配列構造の解析にも有効であることを示したという点でも意義がある。

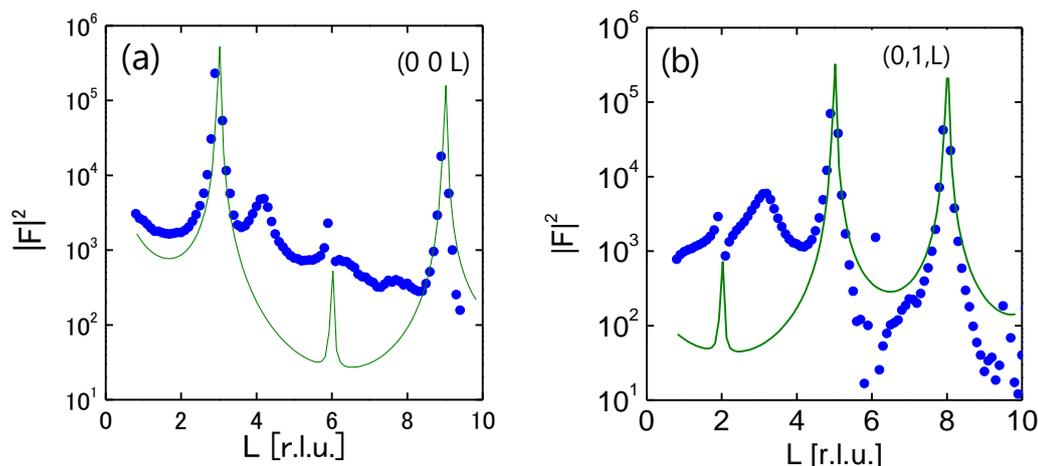


図1 AuGa/GaAs(111)Bの対称ロッド(a)および非対称10ロッド(b)のプロファイル。基板のみの場合のプロファイル(実線)からの変調構造が観測された。

4-2. 金触媒 GaAs 量子細線の構造多形形成メカニズム

GaAs は、バルク結晶では閃亜鉛鉱構造(ZB)が最安定であるのに対し、量子細線の状態では、ウルツ鉱構造(WZ)をはじめ、4H、6H などからなる構造多形を示すことが知られている。これらの結晶構造を制御することは、量子細線の応用上不可欠である。本研究では、金触媒を用いて分子線エピタキシャル成長させた GaAs 量子細線の構造多形をその場放射光 X 線回折法により評価し、積層欠陥密度など結晶構造の分布に関する情報を含めて決定した。核形成の熱力学的モデルに基づくシミュレーションとの比較により、構造多形の形成のメカニズムとして、以下が明らかになった。

- (1) ZB 上の WZ 成長核、WZ 上の ZB 成長核が形成するさいに、高いエネルギー障壁がある。
 - (2) ZB 成長から WZ 成長への変化は、触媒液滴の形状変化が要因である。
- これらは、触媒界面の原子構造と触媒機能との相関を考える上で前提となる極めて有用な知見である。

4-3. 金触媒 InGaAs ナノワイヤの成長

III-V 族化合物半導体の量子細線を光デバイス等に応用するには、InGaAs 混晶の成長によるバンドギャップの制御が不可欠である。In は、As との結合エネルギーが Ga に比べてかなり小さいため、GaAs 量子細線とは成長条件が大きく異なる可能性がある。本研究では、触媒液滴界面の構造の温度変化、および金触媒 InGaAs 混晶量子細線の成長過程を調べた。4nm 厚相当の金触媒を蒸着し、450°C に保持した GaAs(111)B 基板上に In、Ga、As を供給して InGaAs 量子細線を成長させたところ、In の組成を少しでも増やしていくと、量子細線の成長が持続しなくなることがわかった。基板温度 420°C では、In 組成 28% の InGaAs 量子細線の成長は、基板温度 450°C のときよりも持続する傾向が見られた。この結果は、高い基板温度では、量子細線中に In が取り込まれにくく、触媒液滴中に In が蓄積していくことによるものである。

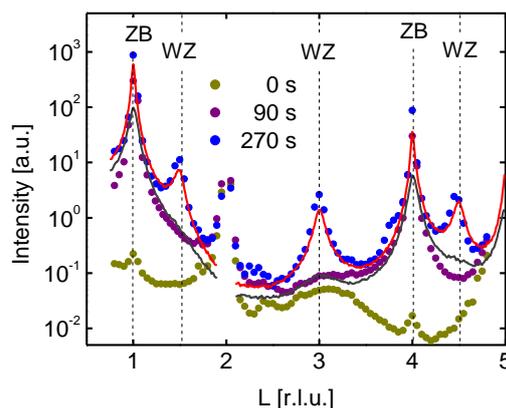


図2 金触媒 GaAs ナノワイヤ成長中にその場測定した、(0, 1, L) 逆格子点に沿った強度分布。閃亜鉛鉱構造(ZB)とウルツ鉱構造(WZ)の成長過程が熱力学的モデルに基づくシミュレーション結果(実線)とよく一致した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

- [1] M. Takahasi, M. Kozu, T. Sasaki and W. Hu, Cryst. Growth Des. 15, 4979 (2015).
- [2] M. Takahasi, M. Kozu, and T. Sasaki, Jpn. J. App. Phys. 55, 04EJ04 (2016).
- [3] T. Sasaki and M. Takahasi, J. Cryst. Growth 68, 135-138 (2017).

〔学会発表〕 (計 14 件)

- [1] M. Takahasi, M. Kozu and T. Sasaki, “In situ X-ray study on polytypism of Au-seeded GaAs nanowires grown by MBE”, 5th International Workshop on Epitaxial Growth and Fundamental Properties of Semiconductor Nanostructures, Lakeshore Hotel, Hsinchu, Taiwan (2015)
- [2] M. Takahasi, M. Kozu and T. Sasaki, “X-ray diffraction study of evolution of polytypes in Au-assisted GaAs nanowires”, The 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials, 札幌コンベンションセンター、札幌市 (2015)
- [3] 高橋正光(招待講演)、「半導体ナノワイヤにおける構造多形形成機構」、兵庫県立大学フロンティア機能物質創製センター第2回シンポジウム、兵庫県立先端科学技術支援センター (2016)
- [4] 高橋正光 (依頼講演)、「その場 X 線分析によるナノワイヤ形成機構の解明」、公益社団法人応用物理学会 結晶工学分科会主催 第 144 回結晶工学分科会研究会、東京都市大学 (2016)
- [5] 高橋正光 (依頼講演)、「化合物半導体の MBE 成長過程の X 線を用いたその場観察」、日本学術振興会第 161 委員会、主婦会館エフプラザ、東京 (2016)
- [6] 高橋正光、佐々木拓生 (招待講演)、「放射光 X 線によるエピタキシャル界面形成過程のその場測定」、第 35 回電子材料シンポジウム、ラフォーレ琵琶湖、守山市、(2016)
- [7] M. Takahasi (Invited), “In Situ X-Ray Measurement of Changes in Buried Structure during Crystal Growth”, The 43rd International Symposium on Compound Semiconductor, 富山国際会議場, 富山市 (2016)
- [8] 高橋正光、佐々木拓生、「Au/GaAs(111)B 界面に誘起される原子配列構造」、第 77 回秋季応用物理学会学術講演会、朱鷺メッセ、新潟市 (2106)
- [9] 高橋正光 (招待講演)、「化合物半導体結晶成長のその場放射光 X 線回折」、日本結晶学会平成 28 年度年会、茨城県立県民文化センター、水戸市 (2016)
- [10] 高橋正光、佐々木拓生、「半導体ナノワイヤ成長における触媒・基板界面構造」、第 30 回日本放射光学会年会、神戸芸術センター、神戸市(2017)
- [11] 高橋正光(招待講演)、「放射光 X 線による GaAs ナノワイヤ成長の微視的機構の解明」、日本表面科学会東北・北海道支部学術講演会、秋田大学 (2017)
- [12] 高橋正光 (招待講演)、「シンクロトロン放射光を用いた結晶成長プロセス評価」、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜、横浜市 (2017)
- [13] M. Takahasi (Invited), “Atomic order and nucleation at the AuGa droplet-GaAs crystal interface studied by in situ X-ray diffraction”, Nanowire Week 2017, Lund, Sweden (2017)
- [14] M. Takahasi (Invited), “Nano-scale monitoring of the growth of semiconductor photovoltaic materials using in situ X-ray diffraction”, International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth, The University of Electro-Communications, Tokyo (2017)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ:

6. 研究組織

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 佐々木 拓生 (量子科学技術研究開発機構 放射光科学研究センター)

ローマ字氏名: Sasaki Takuo

【坂本 一之】

課題番号: 15H01041, 17H05211

研究課題名(和文) トポロジカル絶縁体への新奇光誘起ドーピング機構の解明
光誘起ドーピングされたトポロジカル絶縁体のデバイス応用探索

研究課題名(英文) Investigation of the mechanism of a novel photo-induced doping effect on topological insulator

Investigation on the device application of photo-induced doped topological insulator

研究代表者 坂本 一之(Sakamoto, Kazuyuki)千葉大学・大学院工学研究院・教授
(平成 31 年 3 月より大阪大学・大学院工学研究科・教授)

研究成果の概要(和文)

ドーピングが簡便にできる、これまで報告のない全く新しい光誘起ドーピング方法を見出し、その機構を解明した。H₂O 雰囲気下において、わずかに炭素で汚染された Bi₂Se₃ に Se の内殻準位を励起するのに十分エネルギーの高い光を照射すると試料にホールがドーピングされる。このホール注入の活性サイトは最外層 Se と 1 層目 Bi の間で、3 つの Bi の重心位置に吸着した酸素であり、ドーパント形成サイトは表面上に吸着したエチレン分子である。また、同様の光誘起ドーピングが Bi₂Te₃ や TlBiSe₂ でも確認され、この手法の普遍性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

トポロジカル絶縁体を次世代スピントロクスデバイス材料として用いられるようにするための最も大きな課題であるナノメートルスケールでのドーピングを任意に制御できる手法を開拓したことにより、従来とは異なる原理でスピン流を制御する温度に強い安定なデバイス作製に大きな指針を与えたことから応用的な貢献をしたのみでなく、固体表面でのスピン流創製と制御の基礎研究として学術的な貢献もあると考えている。

研究成果の概要(英文)

Establishing a method that allows to control the amount of doping carriers into topological insulators in nanometer scale, is indispensable to realize semiconductor spintronics devices based on this material. In our project, we found a novel doping method for doping hole into n-type topological insulator Bi₂Se₃. By irradiating light on Bi₂Se₃ decorated with a small amount of carbon atoms and exposed to H₂O, we succeed to dope hole into the sample.

The local atomic structure around the activation site for hole doping, i.e. the chemisorbed oxygen, was investigated by O 1s photoelectron diffraction (PED). By comparing this experimentally obtained PED pattern with those obtained by simulations, we conclude that atomic oxygens are adsorbed between the outermost Se layer and the next Bi layer, and at the center of three Bi atoms. By using scanning tunneling microscope and first principle calculation, we found that the activation site for creating dopants is ethylene adsorbed on top of the surface.

The universality of this photo-induced doping was confirmed by observing the effect on Bi₂Te₃ and TlBiSe₂.

研究分野: ナノ構造物理

キーワード: トポロジカル絶縁体、ドーピング、局所原子構造、スピントロクス、表面物性

1. 研究開始当初の背景

トポロジカル絶縁体(TI)は、理想的にはバルクが絶縁体でエッジのみにスピン偏極した電子状態が存在することから、電子スピンの後方散乱が抑制された高品質半導体スピントロニクスデバイス材料として期待されている。しかし、現実のTIでは超高真空中で得た清浄な試料においても電荷がドーピングされ、多くの場合絶縁体であるはずのバルクが金属的になってしまっている。このため、表面のみを流れるはずの電子スピンはバルク中に拡散してしまい、期待されていた高効率スピン流が検出できない。この問題を解決するには清浄試料においてドーピングされた電荷と反対符号の電荷（清浄試料において電子がドーピングされてしまっていたらホールをドーピングするなど）する必要がある、これまで電子がドーピングされたTIに対して固体内へのアルカリ土類金属のドーピングや、酸素吸着による表面領域へのドーピング等が行われてきた。しかし、固体内がドーピングされた試料は時間の経過とともにバルクが金属的となり、酸素ドーピングでは大気中でドーピングをコントロールすることができないという問題がある。我々は、 H_2O 雰囲気下で電子ドーピングされた3次元TI、 Bi_2Se_3 、に真空紫外光を照射することで光を照射した領域のみホールがドーピングされてバルクの電子状態が絶縁体的になるという全く新しいドーピング効果を見出した。また、ドーパントが酸素原子であり、ドーパント形成には炭素の吸着が必要であるこの新奇ドーピング機構はこれまでの問題を解決する可能性を秘めているが、その詳細はわかっていなかった。

2. 研究の目的

本研究目的は、研究代表者が見出した新しい光誘起ドーピング法のメカニズムを解明し、同手法を用いた半導体スピントロニクスデバイスの実現へのTI利用に道筋を示すことである。そのために、ドーパント形成の活性サイトとホール注入の活性サイトの周囲の局所構造を原子レベルでまず決定し、 Bi_2Se_3 で見出したこのドーピング法の普遍性と安定性を明らかにして、同手法を用いたデバイスを提案することである。

3. 研究の方法

光誘起ドーピングは光エネルギーが可変であるフランスの放射光施設 SOLEIL の ANTARES ビームラインやイタリア ELETTRA の APE ビームライン、佐賀県立九州シンクロトロン光科学研究センターの BL13 など、国内外の放射光施設で行った。ドーピングによる電荷注入は、角度分解光電子分光による TI のディラック点の束縛エネルギー変化からもとめ、ドーピングに関わる元素に関する知見は X 線光電子分光による内殻準位測定により得た。ホール注入の活性サイト周囲の局所電子構造は SPring-8 の BL25SU と Swiss Light Source の PEARL ビームラインでの光電子回折によって、ドーパント形成の活性サイトに関する知見は走査トンネル顕微鏡により得た。

4. 研究成果

(1) 円偏光励起光電子回折による Bi_2Se_3 の構造解析

ドーピングによる原子構造への影響を知るため、まずはドーピングされていない清浄な Bi_2Se_3 結晶の原子構造に関する詳細な知見を得ることを目的に円偏光励起光電子回折測定を行った。円偏光で励起された光電子の回折パターンを解析することにより原子構造を直接立体的に可視化することが可能となる。 Bi_2Se_3 は $Se(1)-Bi-Se(2)-Bi-Se(1)$ の5層(QL)で1つのユニットを形成しているが、得られた光電子回折パターン(図1)から、QL内のそれぞれの層間距離のみでなく、QL-QL間の距離(ファンデルワースルギャップ)を見積もることができた。

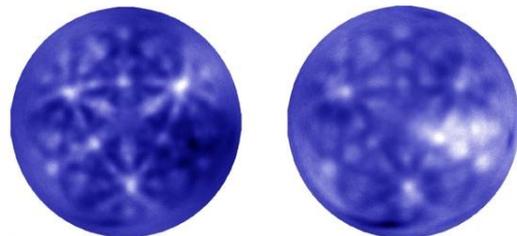


図1：(左)Se 3d内殻準位と(右)Bi 4d内殻準位からの光電子回折パターン。

(2) 光誘起ドーピングの局所性と安定性

超高真空中で光照射によってホールドーピングしてバルクが絶縁体となった Bi_2Se_3 試料を一度真空槽から取り出し、18時間後に再び真空槽に入れて光電子分光測定を行った。 Bi_2Se_3 へのホールドーピングは角度分解光電子分光測定でのバルク伝導帯のシフトの観測によって、またその要因が化学吸着した酸素であることを0.1s内殻準位の光電子スペクトルによって確認した。図2に試料の酸素濃度分布を示す。大気雰囲気下で18時間放置しても光誘起ドーピングを行ったところだけ酸素濃度が高いこと

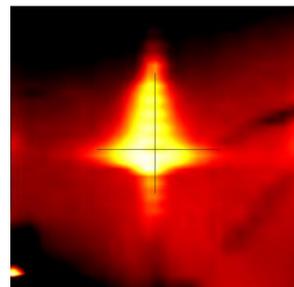


図2：光ドーピングを行った試料の酸素濃度分布。

がわかる。この結果は光誘起ドーピングが大気圧環境下でも安定であることを意味している。

(3) 光電子回折によるドーパント周りの局所電子構造

光電子分光を用いた内殻準位測定より、光誘起ドーピングによる Bi_2Se_3 のホール注入の活性サイトが H_2O の解離によって化学吸着した酸素原子であることがわかった。そこで、ホール注入活性サイト周囲の局所原子構造を解明するために測定した $0-1\text{s}$ 内殻準位からの光電子回折パターンを図 3(a) に示す。この結果を図 3(c) に示す構造モデルからの光電子回折パターンのシミュレーション結果 (図 3(b)) と比較した結果、中心付近の三回対称な輝点の位置と角度が良い一致を示すことがわかる。他の吸着位置を用いたモデルでのシミュレーションではこれらの輝点が再現できなかったことから、ホール注入のドーパントである酸素原子の吸着サイトが最外層 Se と 1 層目 Bi の間で、3 つの Bi の重心位置であると結論した。この結果は、光電子分光により観測されたホールドーピングによる Se と Bi の内殻準位シフトともよく整合するのみでなく、吸着酸素が大気圧環境下でも安定であることと矛盾しない。

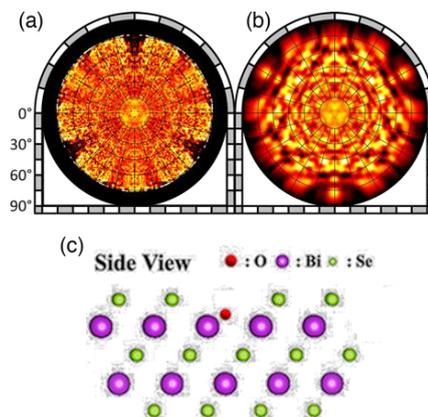


図 3: $0-1\text{s}$ 内殻準位からの光電子回折パターン (a) 実験と (b) シミュレーション。 (c) はシミュレーションに用いたモデル。

(4) 走査トンネル顕微鏡によるドーパント形成活性サイトの決定

光誘起ドーピングは、 H_2O 雰囲気下と光照射だけでは生じず、試料の清浄方法にも大きく依存する。具体的には、試料上に銀ペーストで固定したピンを倒す劈開法による清浄化では光誘起ドーピングは生じず、スコッチテープによる劈開法を用いた時のみドーピングは生じた。これら 2 つの方法で清浄化した試料を内殻準位測定したところ、両試料には炭素によるわずかな汚染の違いであることがわかった (光誘起ドーピングが起こる試料にのみ炭素の存在が確認された)。そこで、ドーパント形成サイトである炭素原子 (分子) の吸着構造を解明するために走査トンネル顕微鏡と走査トンネル分光により炭素に汚染された Bi_2Se_3 表面の構造と局所電子状態を測定した。その結果、吸着炭素が Bi_2Se_3 と弱く結合していることと、吸着量の増加により吸着炭素原子 (分子) が周期構造を形成することを明らかにした (図 4)。また、スコッチテープからの脱離ガスの分析と、理論計算より求めた走査トンネル顕微鏡像より、吸着子がエチレンであることと、 Bi_2Se_3 の吸着サイトを明らかにした。これら局所構造に関する結果は光誘起ドーピングのメカニズムを理解する上で極めて有用な知見である。

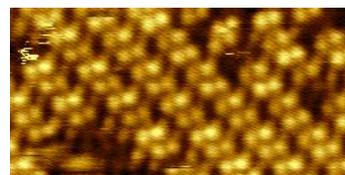


図 4: スコッチテープ剥離法により清浄化した後、テープの横に 3 時間放置した Bi_2Se_3 表面。

(5) 光誘起ドーピングの普遍性

光誘起ドーピングが Bi_2Se_3 のみでなく、他の TI でも起こる普遍的な現象であることを確認するため、まずは Bi_2Se_3 と同様の原子構造を有する Bi_2Te_3 での測定を行った。 Bi_2Se_3 と同様に低温で H_2O を吸着させた後、光エネルギー 100eV の光照射によるディラック点のシフトを観測した (図 5)。その結果、光照射前にフェルミ準位より約 300meV 下にあったディラック点がフェルミ準位までシフトすることを確認した。これは、さらなるドーピングで n 型であった Bi_2Te_3 が p 型となり得ることを示唆している。また、 Bi_2Se_3 と異なってファンデルワースルギャップを有さないが清浄状態で電子がドーピングされている TlBi_2Se_2 に対しても H_2O 曝露と光照射を行ったところ、 Bi_2Se_3 と Bi_2Te_3 と同様のホールドーピングが起こった。

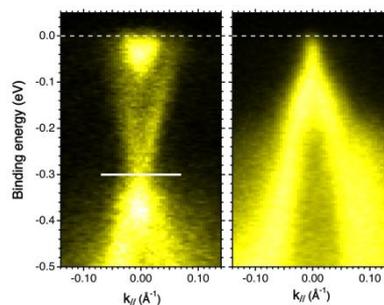


図 5: Bi_2Te_3 の光誘起ドーピング。

(6) Au ナノ粒子の電子状態

本新学術領域に参加することで、主課題のみでなく、新しく共同研究を始めることが可能となった。その 1 つが金ナノ粒子のサイズに依存した電子状態である。金はナノ粒子になると磁性が発現するなど特異な物性が報告されている。そこで、磁性発現のメカニズムを解明することを目的に、サイズ (Au 原子数) の揃ったナノ粒子の電子状態、特に Au 4f や価電子帯領域の Au 6s と 5d 準位を、イタリアの放射光施設 Elettra の APE ビームラインにおいて高分解能光電子分光により測定した。その結果、サイズに依存して Au 4f と 5d 準位に

ピーク形状の変化などが観測された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 11 件)

- [1] J. Nitta, K. Miwa, N. Komiya, E. Annese, J. Fujii, S. Ono, and K. Sakamoto, The actual electronic band structure of a rubrene single crystal, *Sci. Rep.* **9**, 9645 (2019).
- [2] 坂本一之、固体表面上の新奇ラッシュバスピネクスチャー対称性に誘起された特異なラッシュバ効果一、固体物理、査読有り、Vol.53、No.11、2018.
- [3] S.D. Stolwijk, A.B. Schmidt, K. Sakamoto, P. Krueger, and M. Donath, Valley spin polarization of Tl/Si(111), *Phys. Rev. Mat.* **1**, 064604-1-7 (2017). [4] S. Yoshizawa, E. Minamitani, S. Vijayaraghavan, P. Mishra, Y. Takagi, T. Yokoyama, H. Oba, J. Nitta, K. Sakamoto, S. Watanabe, T. Nakayama, and T. Uchihashi, Controlled Modification of Superconductivity in Epitaxial Atomic Layer-Organic Molecule Heterostructures, *Nano Lett.* **17**, 2287-2293 (2017).
- [5] J.-T. Sun, W. Chen, K. Sakamoto, Y. P. Feng, and A. T. S. Wee, Adsorption-enhanced spin-orbit coupling of buckled honeycomb silicon, *Physica E* **83**, 141-145 (2016). [6] E. Annese, T. Kuzumaki, B. Müller, Y. Yamamoto, H. Nakano, H. Kato, A. Araki, M. Ohtaka, T. Aoki, H. Ishikawa, T. Hayashida, J. R. Osiecki, K. Miyamoto, Y. Takeichi, A. Harasawa, K. Yaji, T. Shirasawa, K.-i. Nittoh, W. I. Yang, K. Miki, T. Oda, H. W. Yeom, and K. Sakamoto, Nonvortical Rashba spin structure on a surface with C_{1h} symmetry, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 16803-1-5 (2016).
- [7] M. Yamamoto, R. Suizu, S. Dutta, P. Mishra, T. Nakayama, K. Sakamoto, K. Wakabayashi, T. Uchihashi, and K. Awaga, Self-assembled honeycomb lattice in the monolayer of cyclic thiazyl diradical BDTDA (=4,4'-bis(1,2,3,5-dithiadiazolyl)) on Cu(111) with a zero-bias tunneling spectra anomaly, *Scientific Reports* **5**, 18359 (2015).
- [8] E. Annese, A. Rosi, J. Fujii, and K. Sakamoto, FePc/Metal Interfaces Driven by the Electronic States of Different Low-Dimensional Ag Structures Formed on Si(111), *J. Phys. Chem. C* **119**, 20065 (2015).
- [9] S.D. Stolwijk, K. Sakamoto, A.B. Schmidt, P. Krueger, and M. Donath, Spin texture with a twist in momentum space for Tl/Si(111), *Phys. Rev. B* **91**, 245420 (2015).
- [10] C. Seibel, H. Maaß, H. Bentmann, J. Braun, K. Sakamoto, M. Arita, K. Shimada, J. Minár, H. Ebert, and F. Reinert, The Rashba-split surface state of Sb₂Te₃(0001) and its interaction with bulk states, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **201**, 110 (2015).
- [11] K. Sakamoto, T. Oda, A. Kimura, Y. Takeichi, J. Fujii, R.I.G. Hurberg, M. Donath, H.W. Yeom, Symmetry induced peculiar Rashba effect on thallium adsorbed Si(111) surfaces, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **201**, 88 (2015).

〔学会発表〕 (計 3 5 件)

- [1] Kazuyuki Sakamoto (Invited)
“Spin Structures of Atomic Layers formed on Solid Surfaces”, The 17th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI-017) Shanghai, China, June 26, 2019.
- [2] Kazuyuki Sakamoto (Invited)
“Spin-polarized bands at solid surfaces”, The first international Workshop on Momentum Microscopy & Spectroscopy for Materials Science, Okazaki, Japan, Feb. 22, 2019.
- [3] Kazuyuki Sakamoto (Invited),
“Peculiar Spin Structure of Heavy Element Atomic Layers”, 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14), Sendai, Japan, Oct. 25, 2018.
- [4] Kazuyuki Sakamoto (Invited),
“Peculiar Rashba spin Textures of metal adsorbed surfaces”, The 3rd Asia-Pacific Symposium on Solid Surfaces, Pohang, Korea, Aug. 23, 2018.
- [5] 坂本一之 (招待講演)
“原子層物質の新奇電子状態”, PF 研究会「次世代光源で拓かれる光電子分光研究の将来展望」, つくば市、2017年10月.
- [6] Kazuyuki Sakamoto (Invited)
“Peculiar electronic structure of heavy element alloy formed on a semiconductor

surface”, 15th International conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI-15), Hiroshima, Japan, Nov. 17, 2015.

[7] Kazuyuki Sakamoto (Invited)

“Two-dimensional electronic structures of materials with strong spin-orbit coupling”, 28th Annual MAX IV laboratory user meeting (UM15), Lund, Sweden, Sep. 22, 2015.

[8] Y. Suda, M. Iwaoka, I. Yamamoto, J. Fujii, S. Yamazoe, K. Sakamoto, Size-dependent electronic structure of Au nanoparticles, 34th European Conference on Surface Science (ECOSS 34), Aarhus, Denmark, Aug. 30, 2018.

[9] Y. Nakata, K. Kasai, E.F. Schwier, A. Ino, K. Ueno, N. Aoki, and K. Sakamoto, “Micro-ARPES study of a Weyl semimetal candidate MoTe₂”, the 22th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, Higashi-Hiroshima, Japan, March 8, 2018.

[10] R. Suizu, M. Yamamoto, D. Hanamoto, T. Shirasawa, and K. Sakamoto,

“Self-assembled Honeycomb Lattice Formed by a Cyclic Thiazyl Diradical BDTDA Monolayer on Cu(111)”, the 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), Tsukuba, Japan, Oct. 26, 2017.

[11] D. Hanamoto, R. Suizu, H. Masu, K. Awaga, and K. Sakamoto,

“Thermal induced magnetic transition in 1D Ni(III)-dithiolene complex”, the 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), Tsukuba, Japan, Oct. 26, 2017.

[12] N. Minagawa, J. Nitta, Y. Sassa, S. Ono, and K. Sakamoto,

“Electronic structure of a DNTT single crystal”, the 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), Tsukuba, Japan, Oct. 24, 2017.

[13] J. Nitta, Y. Shuku, T. Shimano, I. Yamamoto, K. Awaga and K. Sakamoto,

“Temperature-dependent electronic state of a spin crossover complex [Fe(tdap)₂(NCS)₂] thin film”, the 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), Tsukuba, Japan, Oct. 23, 2017.

[14] M. Iwaoka, K. Koga, Y. Yaoita, Y. Zhang, Y. Sassa, J. Fujii, Y. Yoshida, Y. Hasegawa, S. Ichinokura, R. Akiyama, S. Hasegawa, and K. Sakamoto,

“Electronic properties of thallium single crystal thin film”, 33rd European Conference on Surface Science (ECOSS 33), Szeged, Hungary, Aug. 30, 2017. [15] K. Sakamoto,

“Electronic structures of organic single crystals”, Core-to-Core meeting, Montreal, Canada, May 25, 2017.

[16] K. Sakamoto,

“Non-vortical Rashba spin structure induced by the C_{1h} symmetry of the surface”, Symposium on Surface and Nano Science 2017 (SSNS’ 17), Furano, Japan, Jan. 13, 2017.

[17] K. Sakamoto, E. Annese, T. Kuzumaki, B. Müller, Y. Yamamoto, H. Ishikawa, H. Nakano, A. Harasawa, Y. Takeichi, K. Yaji, T. Shirasawa, K. Miyamoto, K.-i. Nitto, K. Miki, H.W. Yeom, T. Oda,

“Non-vortical Rashba spin structure induced by the C_{1h} symmetry of the surface”, 13th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN 2016), Rome, Italy, Oct. 13, 2016.

[18] J. Nitta, K. Miwa, E. Annese, J. Fujii, S. Ono, and K. Sakamoto,

“Electronic structure of high-quality rubrene single crystal”, 20th International Vacuum Congress (IVC-20), Busan, Korea, Aug. 24, 2016.

[19] M. Iwaoka, Y. Yaoita, Y. Zhang, Y. Sassa, J. Fujii, Y. Yoshida, Y. Hasegawa, and K. Sakamoto,

“Electronic structure of Tl single crystal film”, 20th International Vacuum Congress (IVC-20), Busan, Korea, Aug. 24, 2016.

[20] K. Sakamoto, E. Annese, T. Kuzumaki, B. Müller, Y. Yamamoto, H. Ishikawa, H. Nakano, A. Harasawa, Y. Takeichi, K. Yaji, T. Shirasawa, K. Miyamoto, K.-i. Nitto, K. Miki, H.W. Yeom, T. Oda,

“C_{1h} symmetry induced non-vortical Rashba spin structure”, 39th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2016), Zurich, Switzerland, July 6, 2016.

[21] K. Sakamoto,

“Electronic structure of Au nanoparticles”, Core-to-Core/Leverhulme Trust 4th Joing Workshop, St. Andrews, UK, April 12, 2016.

[22] Hirotaka Ishikawa, Toru Hazama, Takashi Hayashida, Yuichi Oda, Yuchi Yaoita, and Kazuyuki Sakamoto,

“Electronic structure of TlBi alloy formed on Si(111)”, the 31st European

- Conference on Surface Science (ECOSS-31), Barcelona, Spain, Sep. 3, 2015.
- [23] Hiroataka Ishikawa, Toru Hazama, Takashi Hayashida, Yuichi Oda, Yuchi Yaoita, and Kazuyuki Sakamoto,
“Electronic structure of a heavy element alloy TlBi formed on a Si(111) surface”, the 15th International Conference on Electron Spectroscopy and Structure (ICESS-15), Stony Brook, New York, USA, Oct. 1, 2015.
- [24] 坂本一之 (シンポジウム講演)
“有機分子吸着による表面原子層物質の電子状態変化”、日本物理学会第 74 回年次大会、九州大学、March 16, 2019.
- [25] 小林宇宏、中田慶隆、矢治光一郎、獅子堂達也、吉澤俊介、小森文夫、辛埴、内橋隆、坂本一之、
“In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-のフェルミ面における特異なラッシュバスピン”、日本物理学会 2018 年秋季大会、同志社大学、Sep. 12, 2018.
- [26] 坂本一之、
“光圧による相転移”、日本物理学会第 73 回年次大会、東京理科大学、March 24, 2018.
- [27] 坂本一之、
“固体表面上の特異なラッシュバスピン”、東大物性研短期研究会「光で見る・操る 電子物性科学の最前線～強相関、トポロジー、低次元、ダイナミクス～」、東京大学物性研究所、June 14, 2017.
- [28] 坂本一之
“固体表面における特異なスピン偏極電子バンド”、第 12 回励起ナノプロセス研究会、淡路夢舞台国際会議場、March 29, 2017.
- [29] 新田淳、珠玖良昭、山本勇、島野拓也、阿波賀邦夫、坂本一之
“スピנקロスオーバー錯体[Fe(tdap)₂(NCS)₂]薄膜の温度に依存した電子状態”、日本物理学会第 72 回年次大会、大阪大学、March 17, 2017.
- [30] 和気崇、岡本隆志、大門寛、M. Muntwiler、松井文彦、坂本一之
“X 線光電子回折による酸素吸着 Bi₂Se₃ の表面近傍原子構造”、日本物理学会第 72 回年次大会、大阪大学、March 17, 2017.
- [31] 岩岡睦月、八百板裕智、張一拓、Yasmine Sassa、藤井純、吉田靖雄、長谷川幸雄、坂本一之
“タリウム単結晶薄膜の電子構造”、日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学、Sep. 13, 2016.
- [32] 山崎洸、尾田裕一、日塔光一、三木一司、坂本一之
“Pb/Si(110)-(2×4)表面の電子構造”、日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学、Sep. 13, 2016.
- [33] 新田淳、E. Annese、藤井純、三輪一元、小野新平、坂本一之
“高品質ルブレ単結晶の電子構造”、日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学、Sep. 13, 2016.
- [34] 大場裕晃、新田淳、吉澤俊介、内橋隆、坂本一之
“CuPc 吸着 In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)表面の電子構造”、日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学、Sep. 13, 2016.
- [35] 尾田裕、山崎洸、沈、日塔光、三木一司、坂本一之
“Si(001)表面上の(擬)1次元 Bi 鎖の電子構造”、日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学、Sep. 13, 2016.

(他 4 件)

[その他]

ホームページ等: <http://surfnanophys.adv.chiba-u.jp/Welcome.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 松井文彦

ローマ字氏名: MATSUI Fumihiko

研究協力者氏名: 小田竜樹

ローマ字氏名: ODA Tatsuki

研究協力者氏名: 黒田健太

ローマ字氏名: KURODA Kenta

研究協力者氏名: 宮町俊生

ローマ字氏名: MIYAMACHI Toshio

研究協力者氏名：クリューガー ピーター

ローマ字氏名：KRUEGER Peter

研究協力者氏名：山添誠司

ローマ字氏名：YAMAZOE Seiji

【VOEGELI Wolfgang】

課題番号: 15H01044

研究課題名(和文) Time-resolved observation of surface and interface structures

研究課題名(英文) Time-resolved observation of surface and interface structures

研究代表者 VOEGELI Wolfgang 東京学芸大学・教育学部・准教授

研究成果の概要(和文):

表面や界面における活性サイトの機能を理解するには、活性サイト付近の構造変化を時分割で観察することが有効である。X線反射率や表面X線回折という手法は様々な試料環境で測定が可能で、その場観察に向いているが、従来の測定法では時分割測定が困難である。本研究では、秒程度の時分割測定が可能な測定法を改善し、表面や界面の動的現象の観察に応用する。

当測定法で二つの系を研究した。一つ目は、電気化学的に制御された電極とイオン液体の界面で起こる液体側の構造変化の時間依存性である。これはイオン液体を用いた電子デバイスの開発に重要である。二つ目は、大量かつ安価な生産法として注目されている光変換前駆体法による有機物半導体の薄膜形成のその場観察である。また、これらの研究を実施するため、既存の測定装置を改善した。

上記の測定法は白色放射光を必要とするが、白色放射光を利用できるビームラインはあまり多く存在しない。そこで、単色X線でも同様な測定できるよう、本方法を拡大した。これにより、先端的な放射光ビームラインで利用できるようになっただけでなく、一般的な実験室X線源でも測定できるようになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

The importance of observing technologically important processes at surfaces and interfaces in-situ to understand and improve them has increased in recent years. There are only a limited number of experimental methods that are suitable for this kind of investigation, however. This research has helped to establish a new method that gives time-resolved structural information. It can be expected to be used for many different systems in the future.

Regarding the two systems that have been investigated as part of this research, the observation of the dynamics of the ionic liquid-electrode interface is important both from the viewpoint of electrochemistry and for developing new electronic devices. The investigation of the photoconversion precursor method can provide hints for improving the performance of devices prepared with this method.

研究成果の概要(英文):

In order to understand the functionality of active sites at surfaces or interfaces, it is necessary to observe how the structure at and near the active sites changes under real conditions. In the present research, a method for time-resolved measurements of the specular X-ray reflectivity and surface X-ray diffraction (simultaneous multiple angle-wavelength dispersive method) was improved and applied to the in-situ observation of dynamical processes at surfaces and interfaces.

This method was applied to two systems: the first is the dynamics of the electric double layer at an ionic liquid/electrode interface, which is important for new electronic devices based on ionic liquids. The second is the investigation of structural changes during the formation of organic semiconductor thin films with the photoconversion precursor method, which has a great potential for cheap production of organic thin films for solar cells and other electronic devices. In order to conduct these investigations, the instrument was improved to increase the reliability of the measurement results.

The dispersive method used for the investigations above needs a white X-ray synchrotron source, which are only limited available. Based on the dispersive method, modifications that use monochromatic X-rays beams were developed. This makes it possible to use both standard laboratory X-ray sources and modern 3rd generation synchrotron sources.

研究分野: 表面・界面科学

キーワード: X線反射率, 表面・界面, 時分割測定, 有機物薄膜, イオン液体

1. Background at the start of this research

In the study of active sites at surfaces or interfaces, an important topic is how the structure of these sites changes when they are active, for example during chemical reactions or in growth processes. For this purpose, in-situ investigations are indispensable. X-ray scattering methods are well-suited for this, because they can be used with most sample environments, including gases or liquids. For studying surfaces and interfaces, specular X-ray reflectivity and surface X-ray diffraction are widely used. The former one can measure the electron density perpendicular to the surface on the scale of nanometers or less and thus gives information about the thickness, roughness and density of surfaces, interfaces or thin films. The latter one is used to obtain the atomic structure. In many cases, the active sites and their environments are not static, but change with time. Unfortunately, it is difficult to obtain time-resolved structural information with traditional surface/interface X-ray scattering methods, because they are too slow.

The recently developed simultaneous multiple angle-wavelength dispersive method (hereafter, dispersive method) for X-ray reflectivity and diffraction can measure the surface/interface X-ray scattering with a time resolution of seconds, which opened the way for studying the structural dynamics of a wide variety of processes at surfaces and interfaces.

2. Goal of the research

The goal of this research was to improve the dispersive method for time-resolved in-situ X-ray reflectivity and surface diffraction and apply it to the investigation of dynamical processes at surfaces or interfaces.

3. Method

In specular X-ray reflectivity measurements, the reflected intensity of an X-ray beam incident onto the sample at low angles is measured. From the reflectivity curve, the electron density distribution perpendicular to the surface of an interface or a thin film can be obtained, thereby providing information like density, roughness and film thickness. In surface X-ray diffraction, the diffracted X-rays are observed at larger off-specular scattering angles. This gives information about the atomic structure of a surface or interface.

The dispersive method uses a convergent fan-shaped X-ray beam with a range of wavelengths and incident angles onto the sample. The reflected or diffracted X-rays are observed with a two-dimensional detector. This makes it possible to obtain structural information from a single detector image, instead of having to measure many times at different sample and detector angles as in conventional methods. Typical measurement times are on the order of seconds. For the measurements, an instrument installed at beamline NE7A of the PF-AR ring at KEK was used.

4. Results

4.1. Structural response of an ionic liquid/gold interface to a potential step

Ionic liquids are salts of organic molecules that are liquid near room temperature. Their properties make them interesting for applications in electrochemistry, materials science, and electronic devices. In this research, the dynamics of the structure of the electric double layer at an ionic liquid/gold interface after a step in the applied potential were observed by time-resolved X-ray reflectivity. Evidence for slow structural relaxations that are not associated with charge flow was found.

The research was conducted in collaboration with Y. Wakabayashi of the A02-07 research group. These results help to further our understanding of the electric double layer of ionic liquids, which is important especially for their possible use in electronic devices.

4.2. Structural and chemical changes during the thermal and

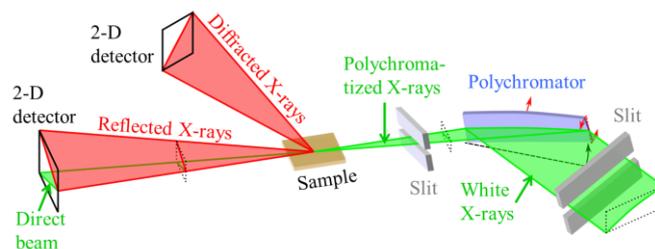


Fig. 1 The simultaneous multiple angle-wavelength dispersive method. A convergent X-ray beam is incident onto the sample. The reflected and diffracted X-rays are observed with 2D detectors.

photoconversion of organic semiconductor thin films

A promising method for low-cost and high-volume production of organic semiconductor thin films is the precursor method. It uses soluble precursor molecules that are applied to a substrate by spin-coating or ink-jet printing, and then converted to the target molecules by heating or photoirradiation. Not only the chemical state changes during the conversion of the precursor, but also the crystallinity and the morphology of the thin film, which are important for the performance of organic devices. By observing the structural changes in-situ, the factors influencing their evolution can be determined.

The evolution of the thickness, roughness and density of thin films during the conversion of the precursor pentacene-diketone to the organic semiconductor pentacene was determined by analyzing the reflectivity curve, and simultaneously the crystallinity was obtained from observing a low-angle pentacene Bragg peak. The films became rough in the early stages of the photoconversion process, and at the same time their density increased. The pentacene Bragg peak also appeared indicating crystallization of the converted molecules. The structure of the pentacene crystals as well as their size was found to depend on the temperature during the photoirradiation (Fig. 2). Similar experiments were also conducted for the thermal conversion of a precursor to benzoporphyrin. This research is a collaboration with H. Yamada and M. Suzuki of the A01-03 research group, and T. Shirasawa and T. Takahashi of the A02-07 research group.

4.3. Improvement of the method and extension to monochromatic X-rays

In order to improve the data quality, an X-ray mirror was installed to suppress higher-harmonic X-rays in the incident beam. With this mirror, the incident intensity can be determined directly by observing it after attenuation with the detector. The measurement of the incident intensity was greatly sped up and the data quality improved. A new focusing polychromator was also designed and implemented. Its performance was adequate, but it did not reduce the focus size as much as expected.

The dispersive method used for the investigations above needs a white X-ray synchrotron source, which are not widely available. In this research, the method was extended to use monochromatic X-rays. This has two goals: The first is to be able to use high-brightness undulator sources at 3rd generation synchrotrons or X-ray free electron lasers. The second goal is to be able to do experiments with laboratory X-ray sources.

Regarding the use of high-brightness undulator sources, experiments testing the X-ray optics were conducted at beamline 13XU of SPring-8, in collaboration with H. Tajiri, T. Shirasawa and T. Takahashi of the A02-07 research group. The results showed the potential of this method for time-resolved investigations of irreversible structural changes using specular reflectivity and diffraction with a time resolution in the millisecond to second range. A further modified version was recently used at beamline 11XU of SPring-8 to observe relaxation processes during the growth of III-V semiconductor thin films, in collaboration with M. Takahashi of the P08 research group.

The extension of the method to laboratory X-ray sources makes routine measurements possible, for example for monitoring the structure during growth or processing of thin-film samples. It was shown that the reflectivity can be measured with a time resolution of 10 s using a rotating anode X-ray source. X-ray diffraction / reciprocal space map measurements are also possible.

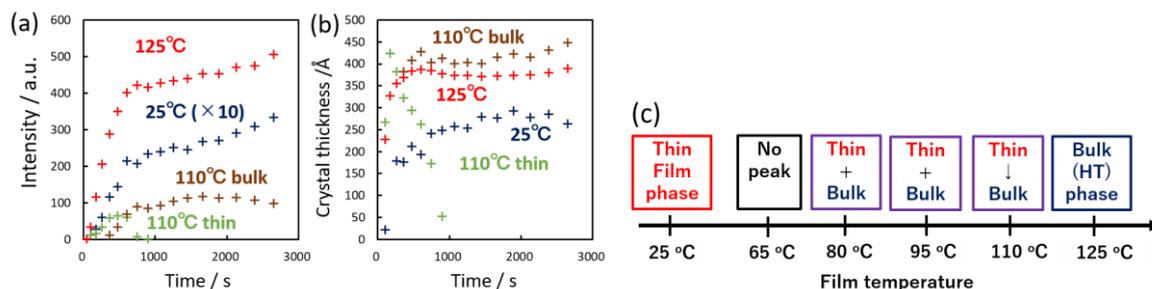


Fig. 2 (a) Integrated intensity from and (b) thickness of the pentacene crystals estimated from the Bragg peak. (c) Dependence of the structure of pentacene crystals on the film temperature during the photoconversion.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

- [1] W. Voegeli, E. Arakawa, T. Matsushita, O. Sakata, Y. Wakabayashi, *Z. Phys. Chem.*, 230, 577–585 (2016).
 [2] Wolfgang Voegeli, Chika Kamezawa, Etsuo Arakawa, Yohko F. Yano, Tetsuroh Shirasawa, Toshio Takahashi, Tadashi Matsushita, *J. Appl. Cryst.*, 50, 570–575 (2017).
 [3] Yusuke Wakabayashi, Tetsuroh Shirasawa, Wolfgang Voegeli, and Toshio Takahashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 87, 061010 (2018). (Review)

〔学会発表〕 (計 7 件)

- [1] Voegeli Wolfgang, 荒川悦雄, 高橋敏男, 白澤徹郎, 田尻寛男, 松下正
 「Dispersive X-ray Scattering Measurements Using Monochromatic Undulator Radiation: Towards Millisecond Time Resolution」
 日本物理学会 第72回年次大会, 大阪府豊中市, March 2017.
 [2] W. Voegeli, 荒川悦雄, 高橋敏男, 白澤徹郎, 田尻寛男, 松下正
 「Quick surface/interface X-ray scattering measurements using monochromatic undulator radiation」
 第30回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 兵庫県神戸市, Jan. 2017.
 [3] W. Voegeli, 荒川悦雄, 高橋敏男, 白澤徹郎, 鈴木充朗, 山田容子, 松下正
 「Time-Resolved X-ray Scattering Observation of the Photoconversion of Pentacene-Diketone Films to Pentacene」 (Poster)
 第30回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 兵庫県神戸市, Jan. 2017.
 [4] Voegeli Wolfgang, 荒川悦雄, 白澤徹郎, 鈴木充朗, 山田容子, 高橋敏男, 松下正
 「In-situ observation of the photoconversion of organic thin films」
 日本物理学会 2016年秋季大会, 石川県金沢市, Sep. 2016.
 [5] W. Voegeli, C. Kamezawa, H. Saito, E. Arakawa, T. Shirasawa, T. Takahashi, Y. F. Yano, Y. Takahashi, T. Matsushita
 「Quick thin film/multilayer characterization using convergent-beam X-ray scattering measurements」
 20th International Vacuum Congress, Busan, Korea, Aug. 2016.
 [6] フォグリ ヴォルフガング, 白澤徹郎, 荒川悦雄, 齋藤広和, 松下正
 「単色アンジュレータ光を用いた多角度同時分散型反射率計」
 第29回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, つくば, Jan. 2016.
 [7] W. Voegeli, E. Arakawa, T. Shirasawa, T. Takahashi, Y. F. Yano, T. Matsushita
 「Observation of irreversible structural changes of surfaces and thin films with time-resolved X-ray reflectivity and diffraction」
 588. WE-Heraeus-Seminar on 'Element Specific Structure Determination in Materials on Nanometer and Sub-Nanometer', ドイツ・Bad Honnef, April 2014.

〔図書〕 (計 1 件)

- [1] W. Voegeli, Y. Wakabayashi, "Surface/Interface Holography" in "3D Local Structure and Functionality Design of Materials", Chap. 3, ed. H. Daimon and Y. C. Sasaki, World Scientific (2018).

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

6. 研究組織

(2)研究協力者

研究協力者氏名：松下 正（高エネルギー加速器研究機構）

ローマ字氏名：Matsushita Tadashi

研究協力者氏名：荒川 悦雄（東京学芸大学 教育学部）

ローマ字氏名：Arakawa Etsuo

研究協力者氏名：山田 容子（奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科）

ローマ字氏名：Yamada Hiroko

研究協力者氏名：鈴木 充朗（奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科）

ローマ字氏名：Suzuki Mitsuharu

【久保 稔】

課題番号:15H01055

研究課題名(和文) SPring-8 オンライン赤外分光光度計の開発とバイオ活性サイトの反応過渡種計測

研究課題名(英文) Development of on-line IR spectrometer at SPring-8 structural genomics beamline and its application to reaction-intermediate analysis of bio-active sites

研究代表者 久保 稔(KUBO, Minoru)兵庫県立大学・大学院生命理学研究科・教授

研究成果の概要(和文):

赤外分光は、タンパク質機能部位(官能基)の化学構造や電子状態を決定できる実験手法であり、特に3次元構造情報と組み合わせることで、活性サイトの反応解析に有用である。本研究では、赤外分光とX線結晶構造解析との相補利用を促進するために、高輝度赤外光源を用いて、タンパク質結晶に適用可能な顕微赤外分光技術を開発した。常温下で結晶を固定するテーパー型フローセルや、低温下で凍結結晶を固定する結晶マウントシステムをSPring-8/BL43IRに導入し、一酸化窒素還元酵素(P450nor)のNO結合型の解析に応用した。さらにSACLA時分割構造解析で得られた3次元構造情報と組み合わせることで、P450norのヘム活性サイトに捕捉されたNOの配位構造及び電子状態の解明に成功した。また、SPring-8/BL26B2構造ゲノミクスビームラインにおいて、X線結晶構造解析との同時分光測定装置を開発した。装置の有用性は、X線照射時のP450norの可視吸収スペクトル変化をその場計測することで確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

X線結晶構造解析や蛍光X線ホログラフィーは3次元構造決定に強力な手法であるが、機能部位の反応解析に有用な赤外分光を相補活用することで、活性サイトの反応メカニズムをさらに詳しく解析することが可能となる。結晶の赤外分光技術を開発した本研究は、それら他手法を融合する試みの一つであった。タンパク質のような複雑系は、多くの手法を多角的に組み合わせて解析する必要がある。本研究のような試みが活発になり、タンパク質の反応の物理化学的理解が進展すれば、生命の原子レベルでの理解が達成されるほか、薬物分子設計やタンパク質工学といった応用科学分野にも大きな進展を与えるであろう。

研究成果の概要(英文):

IR spectroscopy allows us to determine chemical structures and electronic states of protein functional sites, and is useful for the active-site reaction analysis when combined with 3D structural analysis. To enhance the complementary use of IR spectroscopy and X-ray crystallography, we have developed the IR micro-spectroscopic techniques applicable to protein crystals, using a high brilliant IR source. Novel crystal mounting systems have been incorporated into SPring-8/BL43IR micro-spectrometer, and applied to the crystals of NO reductase (P450nor) in the NO-bound form at ambient and low temperatures. The obtained IR spectroscopic information was combined with time-resolved X-ray crystallography at SACLA, and the NO coordination structure and electronic state at the heme active site of P450nor were determined. Furthermore, we have developed an on-line spectroscopic system at SPring-8/BL26B2 structural genomics beamline. Through the visible absorption *in situ* measurement under X-ray irradiation to a P450nor crystal, the availability of the developed system was confirmed.

研究分野:構造生物学、生物物理学

キーワード:赤外分光、X線結晶構造解析、一酸化窒素還元酵素、ヘム活性サイト

1. 研究開始当初の背景

生体反応の特異性は、精緻に設計されたタンパク質の構造に基づいている。したがって、その設計原理を理解するためには、タンパク質の3次元構造を決定する必要がある。タンパク質の3次元構造を高い空間分解能で決定できる実験手法としては、X線結晶構造解析や蛍光X線ホログラフィーがあり、良質の結晶を用いればサブÅオーダーで原子配置を決定することも可能である。しかし、タンパク質には0.1Åよりもさらに微小な構造変化が存在し、機能と密接に関係する。例えばヘモグロビンでは、ヘム鉄とHisとの間の結合距離が0.01Å伸びただけでも、酸素親和性が大きく低下する。機能部位におけるこのような構造変化は、微小でも電子状態変化と共役しているため、化学反応性に大きな影響を与える。したがって、タンパク質の反応機構を解明するためには、機能部位の原子団の“電子構造にまで踏み込んだ”精密構造解析が必要不可欠である。

赤外分光法は、そのような精密構造解析が可能な振動分光法である。赤外分光法では、COOH/COO⁻やOH⁺⋯X、NH⁺⋯Xなどの官能基の振動を観測する。官能基の振動数は、0.01Åレベル（結合次数）のわずかな構造変化でも大きく変化し、電子状態を鋭敏に反映する。したがって、X線構造解析に加えて赤外分光法を相補的に活用することは、タンパク質の反応解析において大変有用であろう。赤外分光法のタンパク質への応用は、水の強い赤外吸収が妨害となるため、これまで非常に限られてきたが、最近われわれは、高輝度赤外光源の使用が水溶液中のタンパク質の測定に有効であることを明らかにした。

2. 研究の目的

本研究の目的は、赤外レーザーや赤外放射光といった高輝度赤外光源を用いて、タンパク質結晶（水含有量50~70%）に適用可能な顕微赤外分光技術を開発し、赤外分光とX線結晶構造解析との相補利用を促進することである。最終的にはX線結晶構造解析のビームラインでのon-line赤外分光計測を目指す。研究対象としたタンパク質は、脱窒カビ*Fusarium oxysporum*由来の一酸化窒素還元酵素(P450nor)である。P450norは、地球上の窒素循環において一酸化窒素(NO)を亜酸化窒素(N₂O)にまで還元する酵素である(2NO + NADH + H⁺ → N₂O + H₂O)。活性サイトにヘムを持っており、NOはヘム鉄に結合する。本研究ではヘムに結合したNOの構造と電子状態を解析する。

3. 研究の方法

常温・結晶化母液環境下でタンパク質結晶をマウントするテーパー型フローセルや、低温窒素ガス気流下(100K)で凍結結晶をマウントするシステムを開発し、SPing-8/BL43IR赤外顕微鏡に導入した。また、X線結晶構造解析と赤外分光測定を同時に行える光学系を開発し、SPring-8/BL26B2構造ゲノミクスビームラインやSACLAに導入した。NO結合型P450nor結晶は、NOガス、もしくは光照射によってNOを放出するケージドNOを用いて調製した。なお、NO結合型P450norにおけるNOの構造と電子状態の解析にあたっては、計画班の鷹野グループと連携し、QM/MM理論解析も行なった。

4. 研究成果

常温下で結晶の顕微分光を行なうために作製したテーパー型フローセルの流路断面図を図1(a)に示す。タンパク質結晶は、水含有量(50~70%)が高く、常温で放置すると水分が蒸発して壊れてしまう。テーパー型フローセルは、タンパク質結晶を常に結晶化母液に浸しておくことで結晶を安定に保つ。母液とともに結晶をテーパー型フローセルに流すと、結晶の厚みと流路の厚みが一致した位置で、結晶は留まる。その後母液を緩やかにフローし続けることで結晶位置が固定する。このセルの特長は、赤外光軸上に母液がほぼ存在しないため、水の強い赤外吸収による妨害を最小限に抑えられることである。このセルを用いて20°Cで測定したNO結合型P450nor結晶の赤外吸収スペクトルを図1(b)に示す。ヘム鉄(Fe³⁺)に結合したNOの伸縮振動数は1855cm⁻¹であった。この結果から、NOはほぼ中性ラジカル状態であり、N-O結合距離は1.15Åであることが示された(この距離情報は、SACLAを用いたX線結晶構造解析において、構造精密化に利用された)。

一方、低温窒素ガス気流下(100K)で凍結結晶をマウントするシステムも作製した。これはX線結晶構造解析でよく用いられるクライオルーブとゴニオメーターを用いたシステ

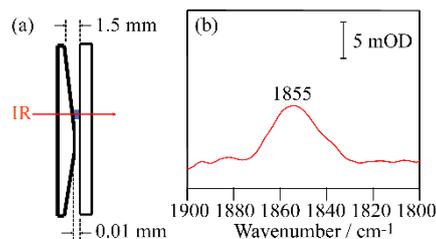


図1: 常温結晶の赤外吸収測定。(a)テーパー型フローセル断面図。(b)NO結合型P450nor結晶の赤外スペクトル。

ムである。テストとして、100K の低温条件で NO 結合型 P450nor 結晶の赤外吸収スペクトルを測定し、常温下とほぼ同様の NO 伸縮振動数 (1853 cm^{-1}) を観測することに成功した。以上より、SPring-8/BL43IR においてタンパク質結晶に対する顕微赤外分光技術を確立するに至った。

赤外分光と同時並行して、NO 結合型 P450nor の X 線結晶構造解析を行ない、本酵素の活性サイトを詳細に解析した。SACLA を用いて、常温・時分割条件 (20°C) および低温・凍結条件 (100K) で決定した構造を図 2 に示す。Fe-N-O の成す角は温度によらず 158° であった (slightly-bent form)。一般に NO は直立した配向でヘム鉄 Fe^{3+} に結合するが、P450nor は NO を 22° 傾けて捕捉していた。この傾きは Fe^{3+} -NO 間の電子移動を抑制し、NO を中性ラジカルに保つ効果がある。もし NO が直立に配位して NO から Fe に電子が移動すると、溶媒の OH⁻ に攻撃されて NO は解離してしまう ($\text{Fe}^{2+}\text{-NO}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HNO}_2$)。したがって、観測された slightly-bent form は、NO を安定に捕捉する P450nor 活性サイトの重要な特徴と言える。なお、われわれの構造および電子状態解析は、鷹野らの QM/MM 解析とも完全に一致し、さらに NO が傾く構造要因も理論的に明らかにされた。

以上、X 線結晶構造解析と赤外分光を密接に関連させて P450nor の活性サイトを解析した。P450nor 以外にも、チトクロム酸化酵素や光化学系 II において、X 線結晶構造解析と赤外分光の相関解析に成功している。最後に、本研究では X 線結晶構造解析と赤外分光の同時測定を目指した。この目標に向けて、X 線結晶構造解析との同時分光測定装置を開発し、SPring-8/BL26B2 構造ゲノミクスビームラインに設置した。装置のテストとして、X 線照射下での NO 結合型 P450nor 結晶の可視吸収スペクトルをその場測定した結果を、図 3 に示す。原理的にはこの装置に赤外光源と赤外検出器を導入すれば、赤外吸収スペクトルの同時測定も可能である。

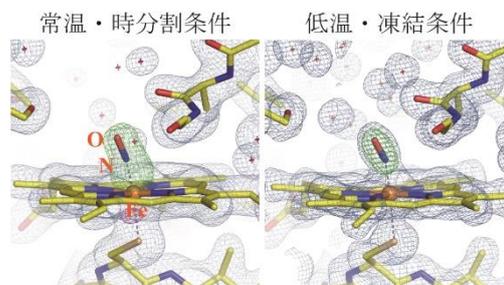


図 2: SACLA を用いた X 線結晶構造解析。

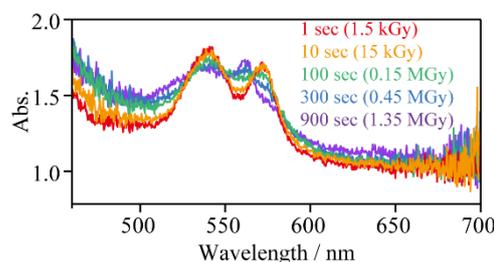


図 3: X 線照射下での NO 結合型 P450nor 結晶の可視吸収スペクトル変化。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 5 件)

- [1] T. Tosha, T. Nomura, T. Nishida, N. Saeki, K. Okubayashi, R. Yamagiwa, M. Sugahara, T. Nakane, K. Yamashita, K. Hirata, G. Ueno, T. Kimura, T. Hisano, K. Muramoto, H. Sawai, H. Takeda, E. Mizohata, A. Yamashita, Y. Kanematsu, Y. Takano, E. Nango, R. Tanaka, O. Nureki, O. Shoji, Y. Ikemoto, H. Murakami, S. Owada, K. Tono, M. Yabashi, M. Yamamoto, H. Ago, S. Iwata, H. Sugimoto, Y. Shiro, M. Kubo Nat. Commun. 8, 1585 (2017).
- [2] M. Kubo, E. Nango, K. Tono, T. Kimura, S. Owada, C. Song, F. Mafuné, K. Miyajima, Y. Takeda, J. Kohno, N. Miyauchi, T. Nakane, T. Tanaka, T. Nomura, J. Davidsson, R. Tanaka, M. Murata, T. Kameshima, T. Hatsui, Y. Joti, R. Neutze, M. Yabashi, S. Iwata J. Synchrotron Rad. 24, 1086 (2017).
- [3] A. Shimada, M. Kubo, S. Baba, K. Yamashita, K. Hirata, G. Ueno, T. Nomura, T. Kimura, K. Shinzawa-Itoh, J. Baba, K. Hatano, Y. Eto, A. Miyamoto, H. Murakami, T. Kumasaka, S. Owada, K. Tono, M. Yabashi, Y. Yamaguchi, S. Yanagisawa, M. Sakaguchi, T. Ogura, R. Komiya, J. Yan, E. Yamashita, M. Yamamoto, H. Ago, S. Yoshikawa, T. Tsukihara Sci. Adv. 3, e1603042 (2017).
- [4] M. Suga, M. F. Akita, M. Sugahara, M. Kubo, Y. Nakajima, T. Nakane, K. Yamashita, Y. Umena, M. Nakabayashi, T. Yamane, T. Nakano, M. Suzuki, T. Masuda, S. Inoue, T. Kimura, T. Nomura, S. Yonekura, L.-J. Yu, T. Sakamoto, T. Motomura, J.-H. Chen, Y. Kato, T. Noguchi, K. Tono, Y. Joti, T. Kameshima, T. Hatsui, E. Nango, R. Tanaka, H. Naitow, Y. Matsuura, A. Yamashita, M. Yamamoto, O. Nureki, M. Yabashi, T. Ishikawa, S. Iwata, J.-R. Shen Nature 543, 131 (2017)
- [5] M. Sakaguchi, T. Kimura, T. Nishida, T. Tosha, H. Sugimoto, Y. Yamaguchi, S. Yanagisawa, G. Ueno, H. Murakami, H. Ago, M. Yamamoto, T. Ogura, Y. Shiro, M. Kubo J. Synchrotron Rad. 23, 334 (2016).

〔学会発表〕 (計 10 件)

- [1] 久保稔 (招待講演)
「構造生物学における SACLA 時分割構造解析の展望と課題. SPring-8 シンポジウム」

- “時間軸でみる SPring-8/SACLA の利用研究”, 姫路, August 26 (2018).
- [2] M. Kubo (Invited)
“Capturing reaction intermediates of enzymes by time-resolved XFEL crystallography” Science@FELs 2018, Stockholm, Sweden, June 27, (2018).
- [3] 久保稔 (招待講演)
「Combining XFEL crystallography and single-crystal spectroscopy for studying reaction dynamics of respiratory metalloenzymes」
日本生物物理学会, 第 55 回年会シンポジウム “構造生命科学の新しい潮流”, 熊本, September 19 (2017).
- [4] 久保稔 (招待講演)
「蛋白質の時間分解 X 線結晶構造解析における分光の役割」
第 17 回日本蛋白質科学会年会, ワークショップ “SACLA における蛋白質構造科学研究の現状と展望”, 仙台, June 22 (2017).
- [5] M. Kubo (Invited)
“Time-resolved crystallography and IR spectroscopy of cytochrome *c* oxidase”
The 4th Ringberg Workshop on Structural Biology with FELs, Kreuth, Germany, February 11, (2017).
- [6] 久保稔 (招待講演) (オーガナイザー)
「Time-resolved XFEL crystallography of cytochrome *c* oxidase: Probing the interaction dynamics between two functional sites」
日本生物物理学会, 第 54 回年会シンポジウム “時空間精密構造解析による生体分子活性サイトの機能解明” (新学術「3D 活性サイト」共催), 筑波, November 25 (2016).
- [7] 久保稔 (招待講演)
「SACLA が拓く応用研究: 生体分子の動的構造観察」
日本分光学会関西支部, 平成 28 年度 最近の分光学の進歩に関する講演会 “自由電子レーザの進歩と実用”, 寝屋川, November 18 (2016).
- [8] 久保稔 (招待講演)
「タンパク質結晶の顕微赤外分光解析」
SPring-8 シンポジウム・サテライトミーティング “振動分光でわかること: 赤外分光の今後と方向性”, 三田, August 30 (2016).
- [9] 久保稔 (招待講演)
「膜タンパク質の反応解析に向けた赤外分光技術の開発と膜内在性金属酵素への応用」
蛋白研セミナー “膜タンパク質の構造ダイナミクス”, 吹田, May 13 (2016).
- [10] M. Kubo (Invited)
“Time-resolved SFX at SACLA and its application to bacteriorhodopsin photocycle”
The 2nd SACLA Workshop on Structural Biology with FELs “Update on some recent time-resolved experiments performed at SACLA & LCLS”, Sayo, Japan, February 2 (2016).

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ: <http>

6. 研究組織

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 當舎 武彦 (理化学研究所 放射光科学研究センター)

ローマ字氏名: Takehiko Tosha

研究協力者氏名: 木村 哲就 (神戸大学 理学研究科)

ローマ字氏名: Tetsunari Kimura

研究協力者氏名: 上野 剛 (理化学研究所 放射光科学研究センター)

ローマ字氏名: Go Ueno

【中田 彩子】

課題番号: 15H01052, 17H05224

研究課題名(和文)

(前期) 超大規模第一原理計算による担体上金属ナノ粒子触媒における活性サイトの研究

(後期) 金属ナノ粒子触媒の接続界面における活性発現機構に対する大規模 DFT 計算

研究課題名(英文)

(前期) Large-scale first-principles calculations of local atomic and electronic structures at active sites in metallic nanoparticle catalysts

(後期) Large-scale DFT calculations of active sites around the interface in metallic nanoparticle catalytic systems

研究代表者 中田 彩子 (NAKATA, Ayako) 物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員

研究成果の概要(和文):

本研究では、大規模第一原理 DFT 計算によって金属ナノ粒子触媒反応の活性サイトの構造・電子状態を解析した。具体的な対象として前期では主に Au ナノ粒子、後期では Pd@Ag コアシェルナノ粒子、リン化コバルト触媒を扱った。Au ナノ粒子触媒に関しては、頂点など各部位における構造や電子状態のサイト依存性を解析した。また、触媒反応環境に存在する O₂ が Au ナノ粒子表面の構造を局所的に変化させ、その周囲の Au 原子が正に帯電することで大きな電荷分布変化が生じ活性サイトが作られる機構を提案した。Pd@Ag ナノ粒子では、コアシェル界面で Fermi レベル近傍の電子状態が単元素ナノ粒子と大きく異なっていることや、コアシェル化により Pd シェルの分極が大きく変化することが示された。リン化コバルトでは、リンからコバルトへの電子移動が d 軌道を介して起こることを示し、吸着分子の解離反応を検討した。また、大規模 DFT 計算における効率的な電子状態解析手法の開発や反応エネルギー解析手法の導入も行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

当該領域における高精度構造測定と本研究での高精度構造最適化計算により、計算・実験の双方から活性サイトの詳細な構造解析や機能発現メカニズムの解明に取り組むことができることが本研究の特色である。大規模計算によって実験結果との直接的な比較が容易となるほか、実験的には実現できない仮定のもとでの計算も行うことにより、実験からは得られない新たな情報が得られる点に学術的意義がある。また、触媒という実社会に密接な関係のある材料を取り扱うことで、得られた知見が将来的に触媒産業に貢献できる可能性がある。

研究成果の概要(英文):

The purpose of this research is to analyze local atomic and electronic structures of metallic nanoparticles and clarify the active sites of catalytic reactions with the nanoparticles by using large-scale DFT calculations. The target systems in this research were Au nanoparticles, Pd-core/Ag-shell (Pd@Ag) nanoparticles and Co phosphide.

The size- and site-dependence of atomic and electronic structures of Au nanoparticles were investigated. It was found that the O₂ adsorption to the Au nanoparticle leads to the charge transfer from Au to O₂, changing the surface structure of Au nanoparticles locally. For Pd@Ag nanoparticles, we found that the shape of the d-bands of Pd and Ag atoms around the core-shell interface are quite different from those in Pd-only and Ag-only nanoparticles. Pd atoms around the interface are polarized significantly, this polarization is characteristic property of the core-shell nanoparticle. For Co phosphide catalysts, the charge transfer from P to Co through Co d-bands was demonstrated.

We also developed a method to analyze electronic structures of large-scale systems efficiently, using the Sakurai-Sugiura eigenstate calculation method. The blue-moon ensemble method was also implemented into CONQUEST to simulate chemical reactions.

研究分野: 材料科学、電子状態計算

キーワード: 大規模 DFT 計算、触媒、金属ナノ粒子、物性物理、理論化学

1. 研究開始当初の背景

化学反応の多くは、反応の活性サイトにおける局所的な構造・電子状態によって決定される。活性サイト近傍の構造は周囲と大きく異なり、電子状態や安定性が特異的な場合が多い。当該領域では3D原子イメージングなど先端技術による測定と新規試料合成、計算科学による解析を組み合わせ、触媒反応や生体反応、半導体材料などにおける活性サイトの構造を明らかにすることで、機能発現機構の解明やそれに基づく新しい材料のデザインを目指している。

表面・界面の構造や電子状態の解析において第一原理に基づく密度汎関数(DFT)計算は大変有力なツールである。しかし、表面に吸着分子が孤立して存在する状態や接続界面などの特異的なナノ表面構造を表すには数千~数万原子を含む大規模モデルを扱う必要があり、通常のDFT計算手法では計算コストの問題からこのような大規模系を扱うのは難しい。

これに対し、研究代表者らは大規模DFT計算に特化したプログラムCONQUESTを開発してきた[<http://www.order-n.org/>]。CONQUESTは大規模DFT計算で世界をリードするプログラムであり、電子密度を最適化してエネルギーや原子に働く力を計算することで、構造探索や各部位の安定性の議論が可能である。代表者らは、上記の大規模DFT計算を用いれば、活性サイトの局所的な構造や電子状態の解析が可能であると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、大規模第一原理DFT計算によって金属ナノ粒子触媒反応の活性サイトを特定、解析することを目指した。金属ナノ粒子を用いた触媒反応では、ナノ粒子の端、担体との接続界面やコアシェル粒子内の界面などが活性サイトの候補として考えられているが、通常のDFT計算手法では計算コストの問題からこのような複雑界面を取り扱うことは難しい。本研究では、研究代表者らが開発している大規模DFT計算プログラムCONQUESTを用いて上記の活性サイトにおける構造、電子状態や反応性を解析し、領域の実験研究者と協力しながら触媒活性発現機構の解明を試みた。

3. 研究の方法

本研究では、大規模DFT計算プログラムCONQUESTを用いて、金属ナノ粒子触媒の安定構造計算、電子状態解析を行った。CONQUESTでは、実空間局所軌道関数による密度行列の記述・オーダーN法の導入・超並列計算を考慮したプログラム設計により、通常のDFT計算プログラムでは困難な数千原子以上を含む大規模系を取り扱うことができる(「京」スーパーコンピュータを用いたオーダーN計算では100万原子系のDFT計算にも成功している)。高精度計算のためには局所軌道関数の数を増やす必要があるが、これは計算コストの増加につながる。それに対し、代表者らが近年開発したマルチサイト法では、精度を維持しながら局所軌道関数の数を減らすことができる。オーダーN法は金属系では不安定な可能性があるが、マルチサイト法を用いれば従来の対角化法を用いてもある程度大きな系の取り扱いが可能であり、金属系にも応用可能である。本研究ではこのマルチサイト法を用いて、金属ナノ粒子のDFT計算に取り組んだ。

また、オーダーN法やマルチサイト法を用いた際に電子状態を効率よく解析するための手法や、当該領域理論班の森川教授(阪大)らと共同で化学反応シミュレーション手法の一つであるBlue-moonアンサンブル法のCONQUESTへの導入を行った。

4. 研究成果

前期公募研究では、試料班の満留准教授(阪大)らによる実験研究との協力のもと、高効率・安全・低環境負荷な触媒として注目されているAuナノ粒子触媒によるシラン化合物酸化反応において、反応環境分子であるO₂がAuナノ粒子の構造および電子状態へ与える影響を解析した。

まず、高活性が確認されている3nmまでの複数のサイズの金ナノ粒子に関して、対称性の高い構造(Ih, Dh, fcc)における安定構造を計算し、その構造における電子状態を解析した。その結果、サイズが小さいときにはfcc構造が安定だが、1nmを超えたあたりからIh構造が安定化することが確認された。また、粒子サイズが大きくなるにつれサイト(頂点、辺、面)ごとの原子間距離の差が大きくなり面の平面性が崩れていくことが分かった。電子状態に関しては、dバンドの形状が、粒子の内側ではバルクに近いのに対し、表面ではより鋭くなりdバンド中心がFermiレベルに近づくことが示された。頂点や辺では面内の原子よりdバンドが鋭く

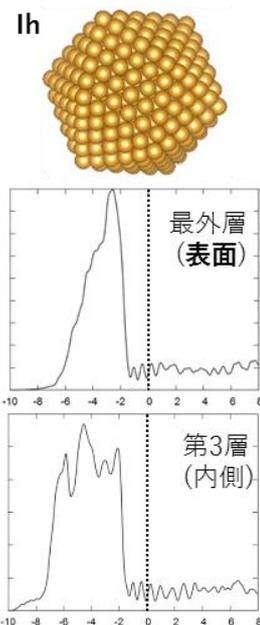


図1: Auナノ粒子(Ih構造, 3nm)の安定構造と状態密度図。

なるという表面内のサイト依存性も確認された。

次に、1 nm および 2 nm の Au ナノ粒子の安定構造にシラン (SiH₄) 分子を吸着させ、Si-H 結合長の変化を検討した。その結果、頂点に SiH₄ 分子が吸着した場合には Si-H 結合長が伸びやすいことが確認された (図 2)。Au ナノ粒子の電荷分布を計算したところ、Au ナノ粒子表面は全体的に負に帯電しているが、なかでも頂点の Au 原子は負に偏っていることが示された。Au ナノ粒子に O₂ 分子を吸着させた状態での安定構造と電子状態の解析も行った。その結果、Au ナノ粒子単独では Au 表面が負に帯電しており、O₂ 分子が吸着すると Au から O₂ 分子への弱い電子移動が起きることが分かった。特に、O₂ 分子が吸着した周囲の Au ナノ粒子表面の構造が大きく変化し局所的に大きく正に帯電する Au 原子が生じることが示され (図 2)、O₂ 吸着による電子分布変化によって頂点の他に活性サイトを生成する可能性が示唆された。

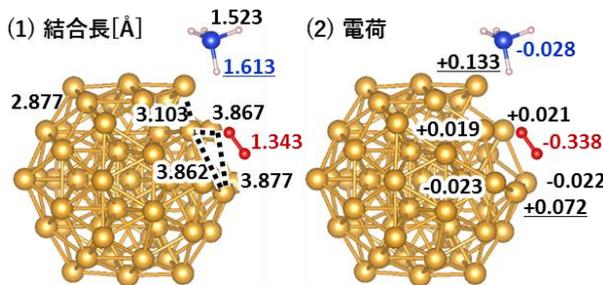


図 2: O₂ 分子吸着時の Au ナノ粒子表面の構造および電荷分布。

後期公募研究では、Pd コア-Ag シェル (Pd@Ag) ナノ粒子触媒の接続界面の構造・電子状態の解析に取り組んだ (図 3)。アルキン→アルケンの部分水素化反応に関して、Pd ナノ粒子は高活性・低選択率、Ag ナノ粒子は低活性・高選択率であることが知られている。そこで試料班の満留らは Pd@Ag ナノ粒子を合成し、高活性・高選択率を両立できる触媒を作ること成功した。本研究ではその活性発現機構を明らかにするため、Pd ナノ粒子、Ag ナノ粒子、Pd@Ag ナノ粒子の安定構造を求め、構造や電子状態の比較を行った。

本研究ではまず、0h (fcc) 構造を持つ 923 原子からなる約 3.5nm 程度の Pd 粒子・Ag 粒子・Pd@Ag 粒子に関して、安定構造を計算した。その結果、バルクとナノ粒子での構造差は Pd ナノ粒子よりも Ag ナノ粒子のほうが大きく、Pd@Ag コアシェルナノ粒子を形成した際にも Pd コアよりも Ag シェル側での構造緩和が大きいことが分かった (図 4)。

電子状態に関しては、Pd ナノ粒子では表面が正に帯電しているのに対して Ag ナノ粒子では負に帯電していること、また Pd@Ag ナノ粒子では Pd コアは正に、Ag シェルは負に帯電していることが示唆された (図 5)。特に、Pd ナノ粒子内での層間の分極は小さいのに対し、Pd@Ag ナノ粒子では Pd/Ag 界面の Pd が正に大きく分極するというコアシェルナノ粒子特有の挙動が明らかになった。また状態密度計算では、Pd@Ag ナノ粒子の Pd/Ag 界面では単元素ナノ粒子と比べて Fermi レベル近傍での電子状態に大きな変化が見られた。層厚に関して、シェルが厚い場合には界面での電子状態の変化は表面には影響しないが、シェルが 1 層のみで非常に薄い場合には表面においても電子状態の変化が起こることが示された。

また後期公募研究では、リン化コバルト触媒の電子状態解析も行った。Co 触媒は多くの反応で高活性を示すが、大気中で容易に酸化されるため取り扱いに多くの注意が必要である。最近、試料班の満留らは、ナノサイズのリン化 Co を用いることで、Co 触媒を超える活性を示しながら大気中でも安全に使用可能であることを発見した。

本研究では、単体コバルトとリン化コバルトの電子状態の比較を行った。原子ごとの電荷密度解析では、リン化コバルトでは P から Co へ若干の電子移動が起こっているもののほとんど変化がないことが示され、これは XANES 実験での傾向と一致した。一方、電子状態を軌道ごとに分割した部分状態密度図で解析すると、Fermi レベル近傍で Co の d 軌道への電子供与が起こっていることが確認され (図 3ab)、このことがリン化により Co が活性化する

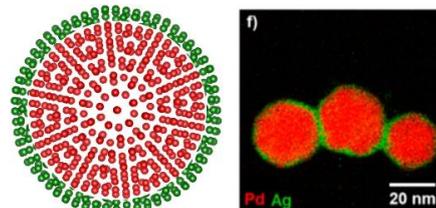


図 3: Pd@Ag ナノ粒子の計算モデルと実験での観測図 [T. Mitsudome et al., ACS Catal. 2016, 6, 666.].

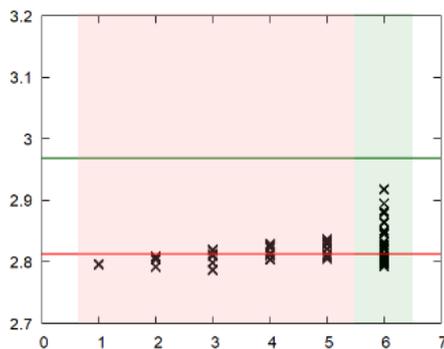


図 4: Pd@Ag ナノ粒子 (Ag シェル 1 層) の原子間距離 [Å] の分布。横軸は粒子内各層に対応している。赤実線はバルク Pd, 緑実線はバルク Ag における原子間距離。

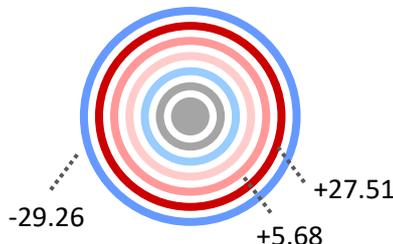


図 5: Pd@Ag ナノ粒子 (Ag シェル 1 層) の粒子内電荷分布。

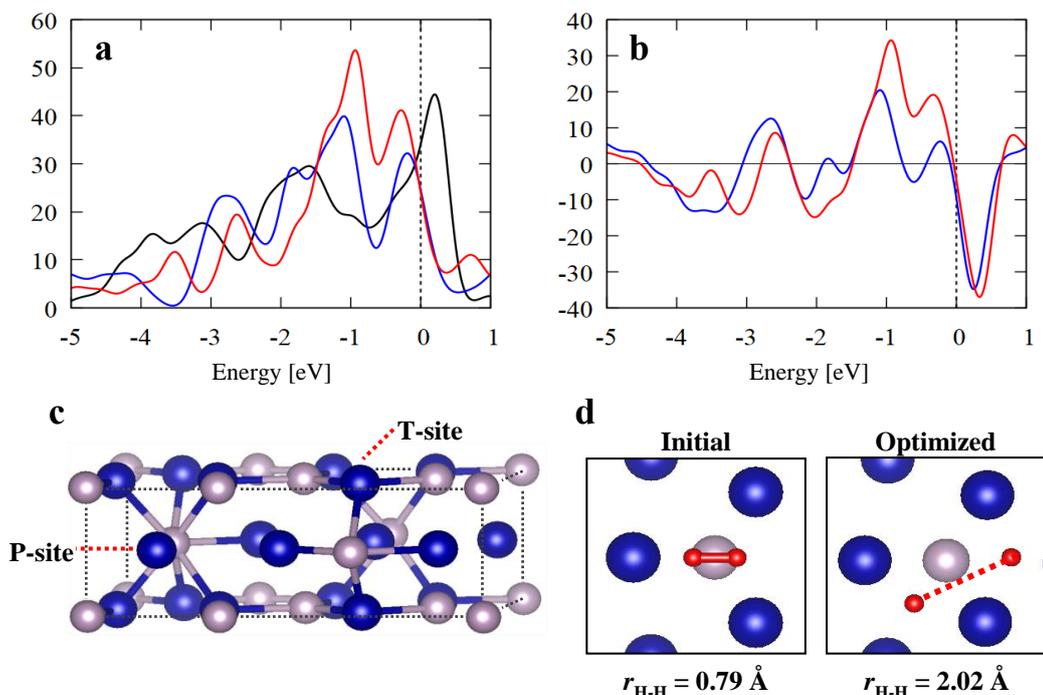


図6: Co_2P の電子状態計算. a: バルク Co(黒), バルク Co_2P (青), Co_2P 表面(赤)における Co 原子の部分状態密度図, b: Co 原子の状態密度のバルク Co からの差分, c: Co_2P のシミュレーションモデル, d: Co_2P 表面(T-site)上での H_2 分子解離.

要因であることが

示唆された。そこで Co_2P 表面での反応性を調べるため、 Co_2P の T-site 表面へ H_2 分子を吸着させ、安定構造計算を行った。その結果、 Co_2P 表面へ吸着した H_2 分子は、 Co_2P から H_2 の σ^* 軌道への電子移動が起こることにより解離すること、またその際の解離エネルギーは単体 Co へ吸着した場合よりも大きくなり得ることが明らかとなった。

本研究課題では、大規模計算における効率的な電子状態解析手法の開発にも取り組んだ。本課題で用いたマルチサイト法は、電子占有状態に関しては高精度な記述が可能であり、電子状態や構造最適化などの計算を高効率・高精度に行うことができる。一方で、電子非占有状態の記述精度は低下してしまい、化学反応や励起状態を考察する際に問題となる場合があった。そこで本研究では、指定した範囲の固有状態だけを高並列に計算することが可能な櫻井杉浦法を CONQUEST に導入した。マルチサイト法で最適化した電子密度を大きな局所基底空間に焼き直したうえで櫻井杉浦法による計算を行うことで、占有状態、非占有状態の双方を高精度に記述することが可能となった。この方法は、通常では固有状態が得られないオーダーN 計算にも応用可能であり、図8に示す例のように、オーダーN 計算で得られた構造における電子状態を、エネルギー範囲を絞って解析することができる。この方法により、十万原子を超える大規模系の電子状態解析が可能となった。

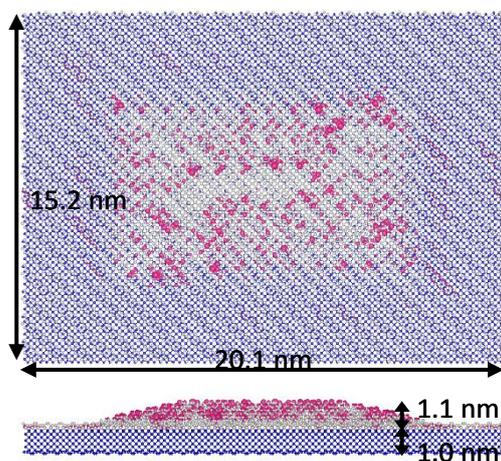


図8: Si(001)表面上の Ge クラスタ (23,737 原子) における Fermi レベル近傍での電子分布. 電子が Ge クラスタに局在化していることが分かる.

5. 主な発表論文等

【雑誌論文】(計 3 件)

[1] T. Mitsudome, M. Sheng, A. Nakata, J. Yamasaki, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, submitted.

[2] C. Romero-Muñiz, A. Nakata, P. Pou, D. R. Bowler, T. Miyazaki, R. Pérez, J.

Phys.: Condensed Matter 30, 505901 (2018).

[3] A. Nakata, Y. Futamura, T. Sakurai, D. R. Bowker, T. Miyazaki, J. Chem. Theory Comput., 13, 4146-4153 (2017).

〔学会発表〕 (計 14 件)

[1] 中田 彩子, 宮崎 剛

「大規模 DFT 計算による Pd@Ag コアシェルナノ粒子触媒の構造・電子状態解析」
第 22 回理論化学討論会, 札幌市, May 29 (2019).

[2] A. Nakata, T. Miyazaki

“Large-scale DFT simulation on metallic nanoparticle catalysts”

ACS 2019 National Meeting & Expo, Orlando, USA, Mar. 31 (2019).

[3] 中田 彩子, 宮崎 剛,

「Pd@Ag コアシェルナノ粒子触媒の構造・電子状態に関する大規模 DFT 計算」

日本物理学会第 74 回年次大会, 福岡, 2019 年 3 月.

[4] A. Nakata, D. R. Bowler, T. Miyazaki

“Large-scale DFT calculations on metallic systems using multi-site local orbitals in CONQUEST”

19th International Workshop on Computational Physics and Material Science: Total Energy and Force Methods, Trieste, Italy, Jan 10 (2019).

[5] 中田 彩子, 二村 保徳, 櫻井 鉄也, D. R. Bowler, 宮崎 剛

「大規模第一原理計算による材料の構造・電子状態解析」

原子分解能ホログラフィー研究会, 姫路市, Aug. 25 (2018).

[6] A. Nakata (Invited), Y. Futamura, T. Sakurai, D. R. Bowler, T. Miyazaki

“Eigenstate-Analysis using Sakurai-Sugiura Method with $O(N)$ -DFT Code CONQUEST”

MolSSI Workshop / ELSI Conference: Solving or Circumventing Eigenvalue Problems in Electronic Structure Theory, Richmond, USA, Aug. 17 (2018).

[7] A. Nakata (Invited), Y. Futamura, T. Sakurai, D. R. Bowler, T. Miyazaki

“Eigenstate calculations using Sakurai-Sugiura method with the large-scale electronic structure calculation code CONQUEST”

SIAM Conference on Parallel Processing for Scientific Computing, Tokyo, Japan, Mar. 8 (2018)

[8] 中田 彩子 (招待講演)

「大規模第一原理計算手法による材料シミュレーション」

透明酸化物光・電子材料第 166 委員会 第 78 回研究会, 東京, Jan. 26 (2018).

[9] A. Nakata (Invited), Yasunori Futamura, Tetsuya Sakurai, David R. Bowler, Tsuyoshi Miyazaki

“Efficient calculation of electronic structure with the large-scale DFT code CONQUEST”

International Workshop on Massively Parallel Programming for Quantum Chemistry and Physics 2018, Wako, Japan, Jan. 16 (2018).

[10] A. Nakata, T. Miyazaki

“Large-scale DFT calculations of local atomic and electronic structures at active sites in gold nanoparticle catalysts”

Swedish-Japanese Workshop on 3D-Active-Site Imaging by Novel Micro Beams, Lund, Sweden, Oct. 2 (2017).

[11] 中田 彩子, 宮崎 剛,

「金ナノ粒子触媒の構造・電子状態のサイズ依存性に関する大規模 DFT 計算」

日本物理学会 2017 年秋季大会, 盛岡市, Sep. 21 (2017).

[12] A. Nakata, D. R. Bowler, T. Miyazaki

“Large-scale DFT calculations using multi-site support functions in CONQUEST”

APS March Meeting 2017, New Orleans, USA, Mar. 13 (2017).

[13] A. Nakata, D. R. Bowler, T. Miyazaki

“Optimized multi-site local orbitals in the large-scale DFT code CONQUEST”

18th International Workshop on Computational Physics and Materials Science: Total Energy and Force Methods, Trieste, Italy, Jan. 13 (2017).

[14] 中田 彩子, 宮崎 剛

「金ナノ粒子触媒の構造及び電子状態に関する大規模第一原理計算」

物性研究所短期研究会「原子層上の活性サイトで発現する局所機能物性」, 柏市, Dec. 20 (2016).

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ： CONQUEST: Linear Scaling DFT <http://www.order-n.org/>

6. 研究組織

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：宮崎 剛（物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点）

ローマ字氏名：MIYAZAKI Tsuyoshi

【山本 篤史郎】

課題番号: 15H01040 17H05210

研究課題名 (和文) 高比強度・低弾性率を両立する構造・生体用チタン合金の添加元素近傍局所原子構造

(和文) 新世代アルミニウム合金中の高強度化サイトの構造解析と原子空孔可視化の挑戦

研究課題名 (英文) Local atomic arrangement near additive elements in structural and biocompatible Ti alloys exhibiting high strength and low elastic modulus

(英文) Visualization of vacancies near strengthening site in aluminum alloys for the next generation

研究代表者 山本 篤史郎 (YAMAMOTO, Tokujiro) 宇都宮大学・大学院工学研究科・准教授

研究成果の概要(和文):

金属材料は工業製品に最も広く用いられているが、代表的な金属材料である鉄鋼材料を高比強度金属に置き換えることにより、大幅な省エネルギー化が期待される。本研究では、高比強度金属の代表であるチタン合金とアルミニウム合金、そして、新たに注目を集めている高エントロピー合金について、添加元素近傍の三次元局所構造解析を蛍光 X 線ホログラフィーにより行った。チタン合金中で添加元素の果たす役割、アルミニウム合金中の局所構造が添加元素により異なる様子、高エントロピー合金の原子配列が室温時効により変化することを、それぞれ明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

実用金属材料には、スパイスとも表現される複数種類のレアメタルが少量ずつ含まれている。しかし、レアメタルを添加すると材料特性が向上することは経験的に知られているが、個々のレアメタルが具体的にどんなメカニズムで材料特性を向上しているのかは不明である。蛍光 X 線ホログラフィーは少量添加されたレアメタル近傍の原子配列を解析するために極めて有効で、レアメタルが果たす役割を原子配列の観点から明らかにできると期待される。本研究では、実際に、同じ効果があるとされているレアメタルの種類によって、その近傍の原子配列が異なることを明らかにし、レアメタル添加によって得られる効果に差があることを示した。

研究成果の概要(英文):

Metals are the most widely used for industrial products among various materials. A large amount of energy saving is expected by substituting low yield ratio high strength metals for steels, which are the most typical metallic materials. In this study, titanium and aluminum alloys, which are typical low yield ratio high strength metals, and high entropy alloys, attracting much interest, were subjected to X-ray fluorescence holography to examine local structure near some composing elements.

The effect of beta stabilizing elements on local structure in titanium alloys, the difference of local structure near additive elements in aluminum alloys, and the structural relaxation by room temperature aging in a high entropy alloys were studied by X-ray fluorescence holography.

Industrial materials often contain a small amount of several rare-metals to improve various properties of materials. But, how those rare-metals improve the properties is unknown. X-ray fluorescence holography is one of the most useful techniques to study local structure near small amount of rare-metals and is expected to clarify the effect of rare-metals in industrial materials.

研究分野: 金属材料学

キーワード: チタン合金 アルミニウム合金 高エントロピー合金 添加元素 局所構造 蛍光 X 線ホログラフィー

1. 研究開始当初の背景

軽量で高強度を示す構造用金属材料は、航空機・鉄道・自動車など輸送機器の燃費や二酸化炭素排出量を左右する、極めて重要な社会基盤材料である。金属材料を高強度化する方法は大きく三種類あり「結晶粒微細化」「固溶強化」「析出強化」と呼ばれている。中でも「析出強化」は、アルミニウム合金の高強度化に極めて重要な役割を果たしている。アルミニウム合金を200~400°Cの中温域で時効熱処理すると、数10nm~数100nmサイズのメゾ析出物が生成する。近年、その既知のメゾ析出物の生成以前に、メゾ析出物の前駆体となる数nmサイズのクラスターが生成し、高強度化活性サイトとして機能していることがわかった。特に、Al-Mg-Zn-Ag合金の前駆体クラスター中では、Agの近傍に空孔が存在しやすいという報告がある。空孔は原子の拡散に不可欠であることから、Ag近傍の局所構造を明らかにできれば、高強度化活性サイトであるクラスターを短時間で多数析出させる機構について知見を得ることができる。

また、チタン合金においてもその機械的特性が添加元素により高機能化される。高強度・低弾性率を示す β チタン合金は人骨に近い弾性率を有することから、既存のチタン合金に代わる生体用材料として特に注目されている。その高機能化を発現するサイトが β 相中に含まれる ω 相である。チタンにNb, Ta, Vなどの高価なレアメタル元素を5~30%添加し、時効熱処理をすることによって試料中に ω 相が生じ、室温で β チタン合金を利用できるようになる。これらの元素は同様の効果があると考えられているが、同時に添加されることが多いことから、 ω 相析出に関する個々の添加元素の効果を明らかにできれば、添加すべき必要最小限のレアメタルの量が明らかになる。

最近、鉄鋼材料を代替し得る、高強度と高延性を兼ね備えた新規な構造用材料として高エントロピー合金の研究が盛んに行われている。高エントロピー合金には4~5種類以上の元素が概ね等モル比で含まれており、高強度を発現する原子配列モデルに関する研究が注目されている。

2. 研究の目的

Al-Mg-Zn-Ag合金の高強度化活性サイトである前駆体クラスター中のAg近傍三次元局所構造を、モデルフリーで解析が可能な蛍光X線ホログラフィーにより明らかにする。Ag近傍の特定の格子位置が空孔である傾向が高ければ、特定の格子位置の原子像は他の原子像と強度や位置が異なると期待される。

β チタン合金に添加されるNb, Ta, Vなどのレアメタルの濃度は元素によって異なり、NbやTaで10~30at%, Vで5at%前後と大きく異なる。各添加元素近傍の三次元局所構造を蛍光X線ホログラフィーにより解析し、添加元素の効果を明らかにする。

高エントロピー合金は基本的に固溶体であるため、従来の透過電子顕微鏡による構造解析が難しい。また、原子番号が近い元素を含むことが多いため、EXAFSによる局所構造解析も難しい。そこで、蛍光X線ホログラフィーにより各構成元素近傍の局所構造解析を行い、高強度化を発現するような、単なる固溶体とは異なる特徴的な原子配列が見られないか調査する。

3. 研究の方法

チタン合金は浮遊帯域溶融法により作製した単結晶試料を用いて、また、アルミニウム合金と高エントロピー合金については、溶解後に凝固させた多結晶試料中の1個の粗大粒について、蛍光X線ホログラフィー実験を行った。また、多結晶試料中の粗大粒の蛍光X線ホログラフィー実験では、結晶方位を示すホログラム中の定在波線が解析上重要である。ところが、単結晶試料であるチタン合金を含む多くの試料で、定在波線が不明瞭であった。そこで、Ni単結晶表面の仕上げ研磨の条件を変えたときのホログラムの変化についても調査した。蛍光X線ホログラフィー実験は計画班・蛍光X線ホログラフィー班と、実験結果の解析は計画班・像再生理論班と連携して行った。

4. 研究成果

(1) β チタン合金

代表的な β チタン合金の添加元素であるNb, Ta, Vを20at%含む二元系チタン合金単結晶について、各添加元素近傍の局所構

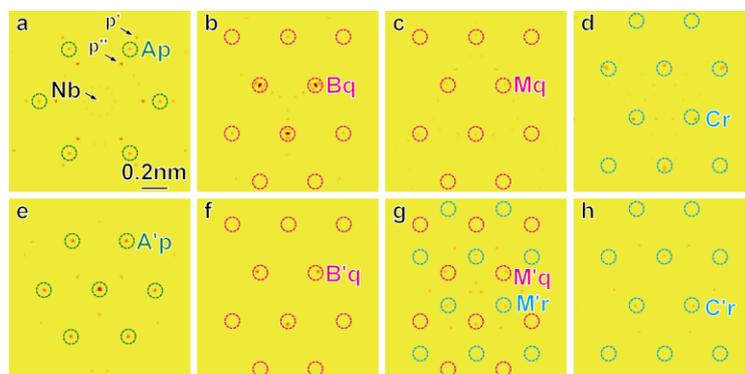


図1: Ti-20Nb合金中Nb近傍の β 相の{111}面と ω 相の(0001)面の再生原子像。Nbからの距離はそれぞれ(a) 0.00 nm, (b) 0.09nm, (c) 0.14nm, (d) 0.20nm, (e) 0.28nm, (f) 0.40nm, (g) 0.44nm, (h) 0.48nm。

造解析を蛍光 X 線ホログラフィーで行った。βチタン合金は BCC 構造の β 単相ではなく、その内部に六方晶の微細な ω 相が析出している。ω 相は β 相の {111} 面が <111> 方向に変位する無拡散変態で生成するため、β 相の {111} 面と ω 相の (0001) 面が平行となる結晶方位関係が保たれている。添加元素は β 相と微細 ω 相の両方に含まれる。したがって、添加元素近傍の原子像を β 相の {111} 面と平行に再生させると、BCC 構造の β 相の原子像と、六方晶構造の ω 相の原子像が同時に再生される。β 相の {111} 面と ω 相の (0001) 面は 1 種類の A 面を共通として、β 相の {111} 面である A 面、B 面、C 面と ω 相の (0001) 面である A 面、M 面が、発光原子を含む A 面から順に、ABMCA、ABMCA、ABMCA の順に再生される。このうち発光原子から最も近い最初の周期の ω 相の M 面に添加元素の違いによる差異が見られた。

図 1 は Ti-20Nb 合金中の Nb 近傍の β 相の {111} 面と ω 相の (0001) 面を発光原子からの距離の関係として、蛍光 X 線ホログラフィーで再生させた原子像である。Nb から最も近い ω 相の M 面は、ω 相が生成する際に β 相の B 面と C 面の一部が変位することにより生じるとされている。しかし、B 面から変位する原子は再生されているのに対し、C 面から変位する原子は再生されていない。つまり、β 相の C 面に含まれる原子は、ω 相生成時に ω 相ではなく β 相の BCC 構造を維持していた。同様に Ti-20V 合金中の V 近傍では、V 原子から最も近い M 面の原子像がほぼ再生されなかったことから、C 面だけでなく B 面の原子も ω 相生成時に変位せず、β 相構造を維持していた。また、Ti-20Ta 合金中の Ta 近傍では、Ta 原子から最も近い M 面の原子像が再生されたことから、Ta 近傍では特に β 相の構造を維持する様子は見られなかった。

これらの結果から、高強度・低弾性率を示す β チタン合金を室温で活性化する添加元素の効果の強さを添加元素近傍の局所構造の観点から整理すると、V > Nb > Ta であることがわかった (図 2)。

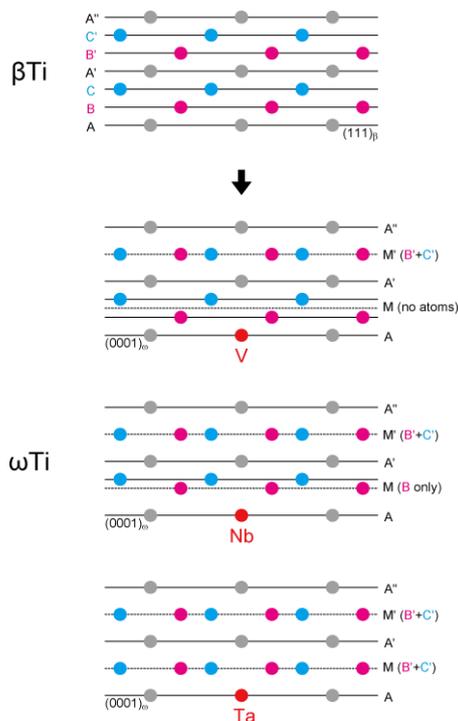


図 2: β 相チタン合金中の ω 相中局所構造に及ぼす添加元素の影響。

(2) アルミニウム合金

神戸製鋼所真岡製造所にて铸造した Al-2Mg-2Zn-0.07Ag (数字は at%) 合金の溶体化処理材に、クラスターを生じさせる時効熱処理を行った。この試料について Ag と Zn 近傍の局所構造解析を蛍光 X 線ホログラフィーにより行った。この試料は固溶体であるので、FCC 構造の格子位置に原子像が再生されるはずであるが、Ag 近傍では FCC 格子位置付近に再生される原子が少なかった。また、再生された原子も FCC 格子位置からずれていることが多かった。図 3(b) では Ag の最近接原子の再生像強度が、より遠方にある隣接原子像の強度より低下している。今後、空孔が Ag の最近接原子位置に局在化することでこの原子像強度の低下を説明できるか、理論計算ホログラムから再生した原子像強度との比較等により検討する。

図 4 は Zn 近傍の局所構造であるが、Zn 近傍では Ag 近傍よりも FCC 格子位置に再生される原子が多かったが、Zn の最近接原子がうまく再生されなかった。Zn 近傍では第三近接原子が再生できていることから、Zn 近傍で FCC 構造とは異なる局所構造をとっている可能性がある。

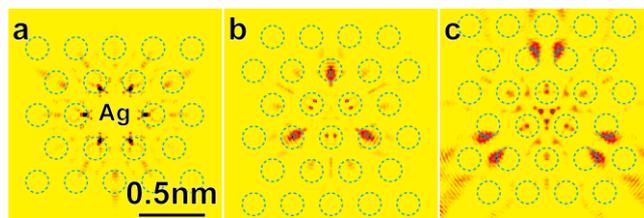


図 3: Al-2Mg-2Zn-0.07Ag 合金 170°C60 分時効材の Ag 近傍局所構造。Ag からの各 {111} 面の距離はそれぞれ (a) 0.00 nm, (b) 0.24nm, (c) 0.47nm.

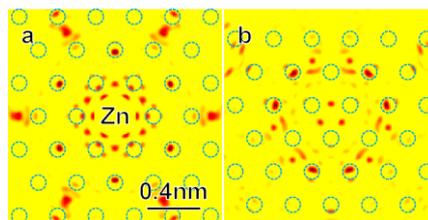


図 4: Al-2Mg-2Zn-0.07Ag 合金 170°C60 分時効材の Zn 近傍局所構造。Zn からの各 {111} 面の距離はそれぞれ (a) 0.00 nm, (b) 0.24nm.

(3) 蛍光 X 線ホログラムの定在波線に及ぼす仕上げ研磨の影響

チタン合金の一部と特にアルミニウム合金では蛍光 X 線ホログラム中の定在波線が、他の研究例と比較して非常に弱く、解析が困難であった。ホログラム中の定在波線は走査電子顕微鏡に付属の EBSP で利用する菊地線と類似するが、計画班によると定在波線は X 線なので表面の影響を受けにくいと説明を受けた。しかし、この問題が解決できないとその後の研究に支障をきたすので、仕上げ研磨条件が異なる純 Ni 単結晶を用いてその影響を調べた。

純 Ni 単結晶をエメリー紙で機械研磨した後、 $3\mu\text{m}$ と $1\mu\text{m}$ のダイヤモンド砥粒で機械研磨を行った。この状態では機械研磨による加工変質層が残留している可能性があるため、仕上げ研磨を電解研磨で行った。電解研磨仕上げの純 Ni 単結晶試料の表面を走査電子顕微鏡で EBSP を観察したところ、明瞭な菊地線が観察されたことから、加工変質層が除去されていることを確かめた。電解研磨により加工変質層を除去した試料表面を、 $3\mu\text{m}$ のダイヤモンド砥粒ならびに #2000 のエメリー紙で機械研磨を行い、研磨条件の異なる試料を準備した。各単結晶試料の表面の法線方向は同じか、裏返しの関係である。

同じ条件で蛍光 X 線ホログラムを測定した結果が図 5 である。電解研磨仕上げの試料について測定されたホログラム中には、定在波線が明瞭に測定されており、結晶方位を正確に決定できた。一方、電解研磨後に #2000 エメリー紙で機械研磨を行った試料のホログラムは、定在波線が弱く結晶方位を確認するのが難しかった。

機械研磨で生じる加工変質層は結晶方位が乱れているため、塑性変形能を有する金属単結晶試料の蛍光 X 線ホログラムを測定する際は、機械研磨で生じる加工変質層を除去することが重要であることがわかった。本実験では入射 X 線強度にモノクロメータに起因する振動が含まれており、再生原子像にもその影響が現れていた。今後、追試を行い、再生原子像に及ぼす仕上げ研磨の影響についても調査する。

(4) 高エントロピー合金

高エントロピー合金は、狭義には 5 種類以上の金属元素を概ね等原子比含む固溶体を指す。高強度と高延性を両立することから、新規な工業用高比強度材料として現在盛んに研究が行われている。原子配列は金属材料の機械的特性を大きく左右するため、FCC 構造を有する高エントロピー合金 $\text{Al}_{0.3}\text{CrFeCoNi}$ の Ni 近傍の局所原子配列を添加元素近傍について調査した。急冷凝固直後の高エントロピー合金のホログラムには明瞭な定在波線が観察されたにもかかわらず、全く同一の結晶粒について 18 ヶ月後にホログラムを再測定すると定在波線が不明瞭であった。定在波線は結晶中のひずみを精密に評価するのに用いられることから、この高エントロピー合金が室温時効を生じて原子配列が変化していると考えられる。このような変化は XAFS 構造解析では捕らえることができなかった (図 6)。

高エントロピー合金は、狭義には 5 種類以上の金属元素を概ね等原子比含む固溶体を指す。高強度と高延性を両立することから、新規な工業用高比強度材料として現在盛んに研究が行われている。原子配列は金属材料の機械的特性を大きく左右するため、FCC 構造を有する高エントロピー合金 $\text{Al}_{0.3}\text{CrFeCoNi}$ の Ni 近傍の局所原子配列を添加元素近傍について調査した。急冷凝固直後の高エントロピー合金のホログラムには明瞭な定在波線が観察されたにもかかわらず、全く同一の結晶粒について 18 ヶ月後にホログラムを再測定すると定在波線が不明瞭であった。定在波線は結晶中のひずみを精密に評価するのに用いられることから、この高エントロピー合金が室温時効を生じて原子配列が変化していると考えられる。このような変化は XAFS 構造解析では捕らえることができなかった (図 6)。

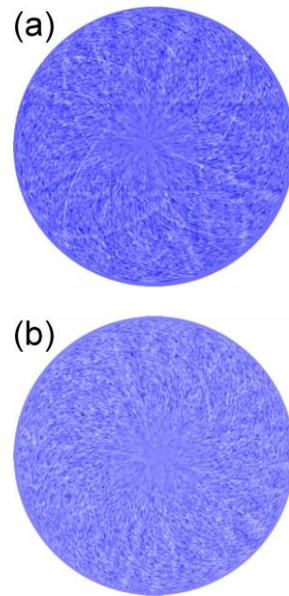


図 5: (a) 電解研磨仕上げと (b) #2000 エメリー紙による機械研磨仕上げの純 Ni 単結晶の蛍光 X 線ホログラム。入射 X 線 10.5keV , Ni $K\alpha$ 線で記録。

塑性変形能を有する金属単

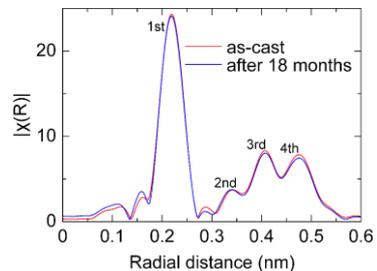


図 6: XAFS 構造解析で得られた $\text{Al}_{0.3}\text{CrFeCoNi}$ 高エントロピー合金中 Ni 近傍の動径分布関数。(a) 作製直後、(b) 18 ヶ月室温時効後。

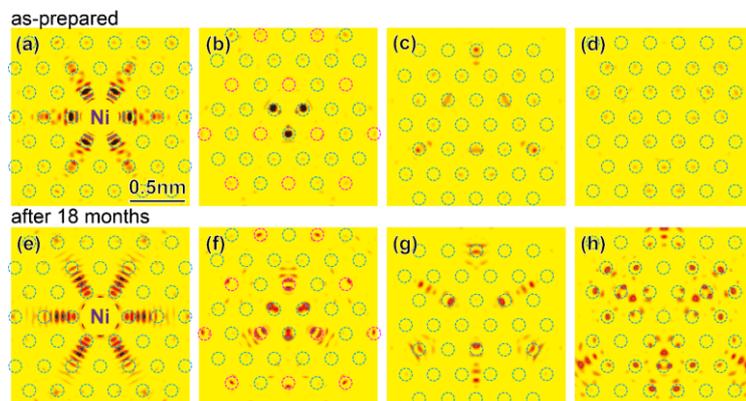


図 7: $\text{Al}_{0.3}\text{CrFeCoNi}$ 高エントロピー合金中 Ni 近傍の再生原子像。(a-d) 作製直後、(e-h) 18 ヶ月室温時効後。Ni からの距離はそれぞれ (a, e) 0.00nm , (b, f) 0.21nm , (c, g) 0.42nm , (d, h) 0.62nm 。

図7は蛍光X線ホログラフィーにより再生した、試料作製直後と18ヶ月室温時効後の高エントロピー合金のNi近傍原子像を{111}面で再生した結果である。試料作製直後は(a-d)のいずれの{111}原子面でも多くの原子がFCC格子位置に概ね正確に再生された。一方、18時間時効後は、特に(f)の赤い破線の丸で示した格子位置の原子像が強く再生された。また、(c)の中央付近に再生された3個の原子像が<110>方位に伸びているのが特徴的である。この原子像強度を詳しく調べると、図8の(a, c)のPQに示すように、作製直後は2点で極大を示している。したがって、FCC格子位置から<110>方位に0.04nm変位している可能性があ

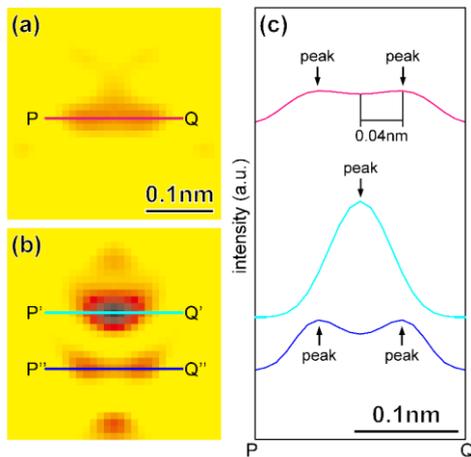


図8: 室温時効による $\text{Al}_{0.3}\text{CrFeCoNi}$ 高エントロピー合金中Ni近傍の再生原子像の変化の詳細。(a) 図7(c)中で伸びて再生された原子像は2点で極大を示した(PQ)が、(b) 図7(g)では1点で極大を示した(P'Q')。(c)は原子像強度の断面図。

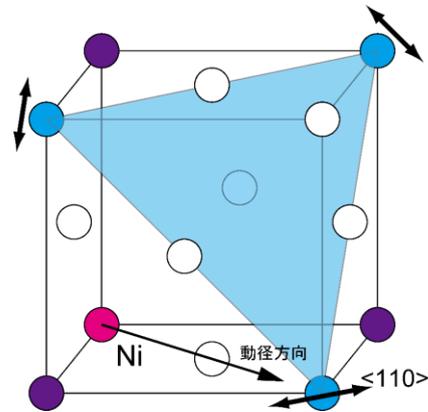


図9: 図7(c)中で伸びた再生像を示した原子の変位モデル。

る。この原子像は室温時効により、(b, c)のP'Q'に示すように、1点で極大を示すように変化した。急冷された高エントロピー合金の原子位置が、室温時効によって徐々に変化していることを示している。なお、図9に示すように、この<110>方位の0.04nmの変位は、Ni原子から見ると動径方向と垂直であるので、XAFS構造解析では捕らえられなかったと考えられる。

5. 主な発表論文等

【雑誌論文】(計 3 件)

- [1] 山本 篤史郎, 林好一, チタン, 66 (2018) 199-204.
- [2] T. Yamamoto, K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, H. Tajiri, Acta Materialia, 131 (2017) 534-542.
- [3] T. Yamamoto, K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 230 (2016) 509-517.

【学会発表】(計 14 件)

- [1] 仁木惇平, 塩田諒介, 山本篤史郎, “蛍光X線ホログラフィー法による $\text{Al}_{0.3}\text{CrFeCoNi}$ 高エントロピー合金中Co近傍局所構造解析”, 日本材料学会材料 WEEK, 京都市, Oct. 16 (2018).
- [2] 仁木惇平, 塩田諒介, 山本篤史郎, 戎佳宏, 木村耕治, 林好一, 八方直久, 細川伸也, 田尻寛男, 尾崎徹, “蛍光X線ホログラフィーによる $\text{Al}_{0.3}\text{CrFeCoNi}$ 高エントロピー合金中NiならびにCo近傍の局所構造解析”, 日本金属学会, 仙台市, Sep. 19 (2018).
- [3] 塩田諒介, 仁木惇平, 山本篤史郎, 戎佳宏, 木村耕治, 林好一, 八方直久, 細川伸也, 田尻寛男, 尾崎徹, “ $\text{Al}_{0.3}\text{CrFeCoNi}$ 高エントロピー合金の局所構造ならびにピッカース硬度に及ぼす室温時効の影響”, 日本金属学会, 仙台市, Sep. 21 (2018).
- [4] (Invited) T. Yamamoto, R. Shioda, J. Niki, Y. Ebisu, K. Kimura, K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, H. Tajiri, T. Ozaki, “Local structure near a Ni atom in a rapidly quenched $\text{Al}_{0.3}\text{CrFeCoNi}$ high entropy alloy”, ISMANAM2018, Rome, Italy, Jul. 6 (2018).
- [5] T. Yamamoto, Y. Ebisu, K. Kimura, K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, H. Tajiri, T. Ozaki, “Local atomic arrangement near Nb and V in aged βTi alloys”, THERMEC2018, Paris, France, Jul. 12 (2018).

- [6] R. Shioda, T. Yamamoto, Y. Ebisu, K. Kimura, K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, H. Tajiri, T. Ozaki, "Local atomic arrangement near a Ni atom in an FCC Al-Cr-Fe-Co-Ni high entropy alloy", THERMEC2018, Paris, France, Jul. 13 (2018).
- [7] 塩田諒介, 仁木惇平, 山本篤史郎, 戎佳宏, 木村耕治, 林好一, 八方直久, 細川伸也, 田尻寛男, 尾崎徹, "Al_{0.3}CrFeCoNi 高エントロピー合金中の Ni 近傍局所構造に及ぼす室温時効の影響", 日本金属学会, 習志野市, Mar. 19 (2018).
- [8] 山本篤史郎, "蛍光 X 線ホログラフィー法による金属構造材料中局所構造解析", 第 11 回物性科学領域横断研究会, 柏市, Nov. 17 (2017).
- [9] R. Shioda, T. Yoshida, T. Yamamoto, Y. Ebisu, T. Ozaki, K. Kimura, K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, "Local structure near a nickel atom in an Al-Cr-Fe-Co-Ni high entropy alloy", 粉体粉末冶金協会創立 60 周年記念国際会議 JSPMIC2017, 京都市, Nov. 7 (2017).
- [10] 山本篤史郎, 塩田諒介, "高エントロピー合金 Al_{0.3}CrFeCoNi の Ni 近傍の局所構造解析", 日本材料学会材料 WEEK, 京都市, Oct. 10 (2017).
- [11] T. Yamamoto, Y. Ebisu, K. Kimura, K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, H. Tajiri, T. Ozaki, "Local atomic arrangement near additive elements in aged β -Ti alloys", Swedish-Japanese Workshop on Nano-Structure Science by Novel Light Sources, Lund, Sweden, Jul. 12 (2018).
- [12] 山本篤史郎, 塩田諒介, 吉田剛之, 戎佳宏, 木村耕治, 林好一, 八方直久, 細川伸也, 田尻寛男, "蛍光 X 線ホログラフィーによる Al_{0.3}CrFeCoNi 高エントロピー合金中 Ni 近傍局所構造解析", 日本金属学会, 札幌市, Sep. 6 (2017).
- [13] 山本篤史郎, 吉田剛之, 塩田諒介, "蛍光 X 線ホログラフィー法による Ti-20V 合金の V 近傍局所構造解析", 軽金属学会, 名古屋市, May 20 (2017).
- [14] 吉田剛之, 山本篤史郎, "蛍光 X 線ホログラフィー法による Ti-20Ta 合金の Ta 近傍局所構造解析", 軽金属学会, 名古屋市, May 20 (2017).
- [15] (招待講演) 山本篤史郎, "原子分解能ホログラフィー法による金属構造材料の 3D 局所原子配列観察", 兵庫県立大学第 4 回放射光産業利用支援講座・計算科学連携セミナー, 姫路市, Mar. 10 (2017).
- [16] 山本篤史郎, 林好一, 八方直久, 細川伸也, "蛍光 X 線ホログラフィー法による Ti-Nb 合金単結晶中マルテンサイト相の Nb 近傍局所原子構造解析", 軽金属学会第 130 回春期大会, 吹田市, May 29, (2016).
- [17] 山本篤史郎, 林好一, 八方直久, 細川伸也, "蛍光 X 線ホログラフィー法による Ti-Nb 二元系合金単結晶中 ω 相の Nb 元素近傍局所構造解析", 軽金属学会第 129 回秋期大会, 習志野市, Nov. 22 (2015).
- [18] 山本篤史郎, 林好一, 八方直久, 細川伸也, "蛍光 X 線ホログラフィー法による Ti-20Nb 二元系合金中 Nb 元素近傍局所構造解析", 日本金属学会 2015 年秋期大会 (第 157 回), 福岡市, Sep. 16 (2015).
- [19] T. Yamamoto, K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, "X-Ray Fluorescence Holography of Ti-20Nb β -Ti Alloy Single Crystals", 588. WE Heraeus Seminar, Bad Honnef, Germany, April. 27 (2015).

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mech.utsunomiya-u.ac.jp/microstruct/>

<http://www.utsunomiya-u.ac.jp/topics/2017/04/004939.php>

6. 研究組織

研究分担者なし

【鈴木 拓】

課題番号:15H01053

研究課題名(和文) 高性能ガスセンサー実現のための活性表面の作製と評価

研究課題名(英文) Development of High-Performance Gas Sensors by Controlling the Active Surface of Sensing Materials

研究代表者 鈴木 拓(SUZUKI, Taku) 物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・首席研究員

研究成果の概要(和文):

ZnOにWをドーピングすることで、ガスセンサー特性が向上することが最近見出されている。センサーの動作温度(数百℃)では、ドーピングされたWの一部は表面に偏析しており、最表面に偏析したWが活性サイトとしてセンサー特性の向上を担っていると考えられる。したがって、W-ZnOのガスセンシングメカニズムを解明し、その特性向上を目指すには、Wが偏析したZnO最表面の構造解析が不可欠である。本課題では、SPring-8で整備が進む光電子回折法を適用した局所構造解析を利用して、ガス吸着前の、Wドーパントの局所構造を同定することを目的とした。具体的には、BL25SUにおける角度分解分析器(DIANA、及びDA30)を用いた二次元光電子分光実験を行った。その結果、W-ZnOの最表面は酸素面で終端していること、また表面に偏析したWが第二層目のZn置換サイトに位置していることが明らかになった。このようにWの偏析により最表面に形成される特異なW-ZnO構造が、センシング特性の一端を担っていると示唆される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

原子分解能3Dホログラフィーとイオンビーム分析とを相補的に利用して最表面の原子配列を同定する試み自体が新しく、また学術的な意義もあるが、活性表面の早期の産業応用を実現するためには、本研究の中でガスセンサー特性の評価までを行うことが必要であった。本研究では、センサー特性研究と試料作製研究との連携研究から、ZnOにドーピングされたWの一部が表面に偏析する結果、特異な構造を有するW-ZnO薄膜が表面に形成されることを明らかにした。このように、ドーピングによるセンシング特性向上の理解に向けて大きく前進した。

研究成果の概要(英文):

Owing to the increasing awareness of environmental issues and human health, more and more focuses are put on detecting, monitoring and forewarning of hazardous and toxic gases. Oxide based gas sensor materials such as zinc oxide (ZnO) have been widely studied for detecting several gases, such as H₂, CO, CH₄, NO, and ethanol. Because the redox reaction takes place on the sensing material surface, the surface modification is an important approach to obtain the better sensing properties.

We recently found the surface of ZnO doped with W exhibits superior gas sensing properties. Since the surface structure of W-ZnO is a key to understand the mechanism of the superior gas sensing properties, we analyzed the W-ZnO surface structure by photoelectron diffraction in the present study.

We observed that the segregation coefficient was related to the crystal quality of the film, where slower segregation occurs in higher-quality crystalline films. We found that the W-ZnO surface terminates with an O-layer, and W is located in a substitutional site of Zn at the second surface layer as a consequence of segregation. On the other hand, we observed no indication that W occupies certain sites in the ZnO lattice at the subsurface. The segregation of the W atom may be accompanied by two Zn vacancies.

研究分野:材料科学、表面科学

キーワード:ガスセンサー、ドーピング、表面偏析

1. 研究開始当初の背景

ガスセンサーは、燃料に使われる可燃性ガスの漏れ検出を始めとして、工業原料や排気ガスに含まれるガスの検知に広く用いられている。また最近では、大気汚染ガスの検出にも利用が広がっており、環境エネルギー分野での高性能ガスセンサーの重要性が増している。

無機材料をセンシング材料として用いるガスセンサーの代表的なものとしては、酸化スズ (SnO_2)、酸化亜鉛 (ZnO) などを利用する半導体ガスセンサーがある。このセンサーでは、表面でガスが吸着・反応することにより生じる電気抵抗変化を検出する。半導体ガスセンサーは安価、小型、長寿命、高感度、取り扱いが容易などの特徴を兼ね備えており、今後想定されるガスセンサーの集積化・インテリジェント化に対しては最も有望視されているガスセンサーの一つである。研究代表者らの研究により、W を添加した ZnO において優れた感度と被検ガス選択性が発現することが見出されており、そのようなセンシング特性を担う表面構造の道程が課題となっていた。

2. 研究の目的

本研究者はこれまで、低速イオン散乱分光法 (LEIS) を用いて酸化物表面の原子配列について解析を行ってきた。LEIS によるこれまでの研究から、W-ZnO 活性表面 (ZnO にドーブした W が偏析した表面) では、偏析したタングステン原子は亜鉛の置換サイトに位置することが強く示唆されている。本研究では LEIS と 3D 原子分解能ホログラフィーとを組み合わせ、W-ZnO 活性表面の原子配列のユニークソリューションを精密に決定する。

3. 研究の方法

本研究では、研究代表者 (鈴木拓) と連携研究者 (安達裕、渡邊賢) の研究体制の下で、試料作製から活性表面の作製・評価、さらにガスセンサー特性の評価に至るまでを一気通貫で行う。このように合成からデバイス評価に渡る異なるバックグラウンドの研究者が協力することで、原子分解能 3D ホログラフィーが活性表面の原子配列解析に有用であることを示すのみならず、それが産業応用に直結するガスセンサーの創製にも役立つことを示すことができる。

4. 研究成果

SPring-8 で整備が進む光電子回折法を適用した局所構造解析を利用して、ガス吸着前の、W ドープの局所構造を同定することを目的とした。具体的には、BL25SU における角度分解分析器 (DIANA、及び DA30) を用いた二次元光電子分光実験を行った。実験で用いた試料は、W を 4mol% ドープした ZnO を c 面でサファイヤ基板上にエピタキシャル成長させたものとした。試料の表面清浄化は、2keV Ar+イオンビームによるスパッタリングと 600°C 程度の試料加熱により行った。光電子回折パターンは、光電子の運動エネルギーが 800 eV の条件で測定した。

図 1 は W-ZnO 試料清浄表面 (600°C で加熱後) での Zn 3p による光電子回折パターンである。観測されている前方散乱ピーク (丸で囲んだ点) は全て酸素終端した c 面 ZnO 単結晶表面からのパターンと符合することから、W-ZnO の最表面は酸素面で終端していることが明らかになった。一方、W 4f による光電子回折パターン (図 5) のピークフィット、及び前方散乱ピークについての円二色性の検討から、表面に偏析した W が第二層目の Zn 置換サイトに位置していることが明らかになった (図 6)。すなわち、ドーブされた W の一部が表面に偏析する結果、特異な構造を有する W-ZnO 薄膜が表面に形成されることが分かった。このように、ドーピングによるセンシング特性向上の理解に向けて大きく前進した。

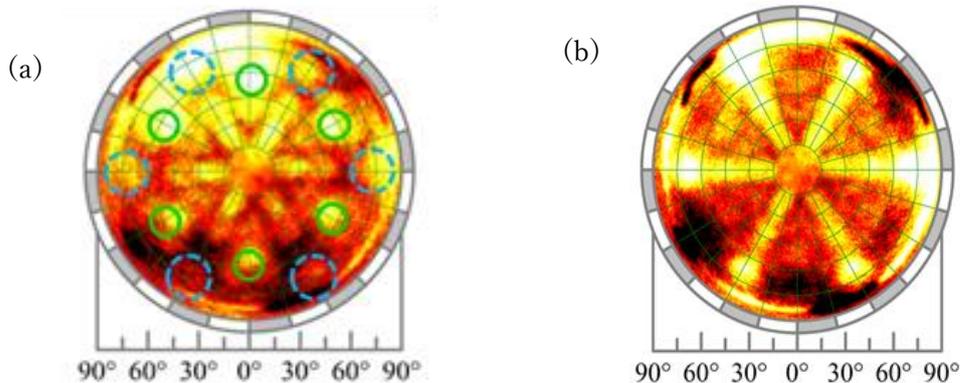


図 1 (a) Zn 3p による光電子回折パターン、(b) W 4f による光電子回折パターン

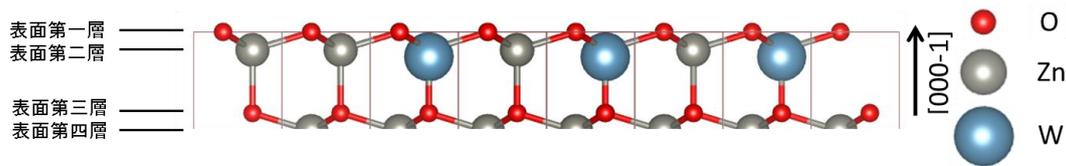


図2 光電子回折実験から得られた W-ZnO 最表面構造モデル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 7 件)

- ① T. T. Suzuki, I. Sakaguchi, “Selective concentration of ultra-trace acetone in the air by cryogenic temperature programmed desorption (cryo-TPD)”, *Analytical Sciences*, 32 (2016) 1181.
- ② T. T. Suzuki, O. Sakai, “Oscillatory spin asymmetric scattering of low-energy He^+ ions on Sn surfaces”, *NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION B*, 382 (2016) 2.
- ③ T. T. Suzuki, I. Sakaguchi, “Temperature Programmed Desorption of Quench-condensed Krypton and Acetone in Air; Selective Concentration of Ultra-trace Gas Component”, *Analytical Sciences*, 32 (2016) 449.
- ④ H. Zhang, J. Tang, J. Yuan, Y. Yamauchi, T. T. Suzuki, N. Shinya, K. Nakajima, Lu-Chang Qin, “An ultra-bright and monochromatic electron point source made of a LaB6 nanowire”, *Nat. Nanotechnol.* 11 (2016) 273.
- ⑤ T. T. Suzuki, O. Yanagimachi, S. Ichinokura, T. Hirahara, S. Hasegawa, “Target element dependent spin-orbit coupling in polarized 4 He^+ ion scattering” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 354 (2015) 163.
- ⑥ K. Bajo, C. T. Olinger, A. J. G. Jurewicz, D. S. Burnett, I. Sakaguchi, T. T. Suzuki, S. Inoue, M. Ishihara, K. Uchino, R. Wieler, H. Yurimoto, “Depth profiling analysis of solar wind helium collected in diamond-like carbon film from Genesis” *Geochem. J* 49 (2015) 559.
- ⑦ 一ノ倉聖, 平原徹, 柳町治, 長谷川修司, 鈴木拓 “ビスマス表面におけるスピン依存イオン散乱” *JOURNAL OF THE SURFACE SCIENCE SOCIETY OF JAPAN* 36 (2015) 408-411.

〔学会発表〕 (計 17 件)

- ① 藤本憲次郎、石塚 雄斗、山口 祐貴、相見 晃久、坂口勲、鈴木拓、日本セラミックス協会-第 29 回秋季シンポジウム、2016/09/07、広島大学
- ② 鈴木拓、酒井治、坂口勲：“Sn 表面における低速ヘリウムイオンの振動的な非対称性散乱” 日本物理学会 第 71 回年次大会、2016/03/19、東北学院大
- ③ 深見駿、鈴木拓、安達裕、渡邊賢、坂口勲、田口宗孝、辻川大地、吉田泰輔、橋本雄介、李美希、室隆桂之、松下智裕、松井文彦、大門寛：“二次元光電子分光による、W ドープ ZnO 半導体の表面構造解析” 日本物理学会第 71 回春季年次大会、2016/03/19、東北学院大
- ④ 酒井治、鈴木拓、西野正理：“スピン偏極 He^+ ビーム散乱における異常なスピン軌道相互作用の起源 III” 日本物理学会第 71 回年次春季大会、2016/03/19、東北学院大
- ⑤ 坂口勲、安達裕、渡邊賢、齋藤紀子、鈴木拓：“W 添加酸化亜鉛と Zn 添加酸化スズ薄膜のセンサ特性” 日本セラミックス協会 2016 年 年会、2016/03/14、早稲田大学
- ⑥ 深見駿、鈴木拓、安達裕、坂口勲、渡邊賢、橋本由介、岡本隆志、田中一光、米田允俊、太田紘志、嶽太輔、吉田喜紀、室隆桂之、松下智裕、田口宗孝、松井文彦、大門寛：“二次元光電子回折法による W ドープ ZnO 単結晶薄膜の表面終端構造解明” 3D 活性サイト科学 第三回成果報告会 (公開)、2016/03/07、名工大
- ⑦ 鈴木拓、安達裕、渡邊賢：“高性能ガスセンサ実現のための活性表面の作製と評価” 3D 活性サイト科学 第三回成果報告会 (公開)、2016/03/07、名工大
- ⑧ 鈴木拓、柳町治、坂口勲：“Spin-orbit coupling in He^+ ion - surface collisions” 第 16 回「イオンビームによる表面・界面」特別研究会、2015/12/05、奈良女子大学
- ⑨ K. Bajo, I. Sakaguchi, T. Suzuki, S. Itose, M. Matsuya, M. Ishihara, K. Uchino, H. Yurimoto：“MICRODISTRIBUTION OF SOLAR WIND HELIUM ON ITOKAWA PARTICLES” HAYABUSA 2015 3rd Symposium of Solar System Materials、2015/11/18、JAXA
- ⑩ Y. Adachi, I. Sakaguchi, K. Watanabe, N. Saito, T. Suzuki：“Effects of Impurity Doping on Gas Sensing Properties of ZnO Films Grown by Pulsed Laser Deposition” STAC-9、2015/10/19、つくば国際会議場

- ⑪T. Suzuki, O. Yanagimachi, Y. Adachi, K. Watanabe, N. Saito, I. Sakaguchi, N. Ohashi, S. Hishita : “Low-energy He⁺ ion scattering spectroscopy; Recent topics in fundamentals and applications” 21st International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions、2015/10/18、スペイン
- ⑫安達裕, 渡邊賢, 齋藤紀子, 鈴木拓, 坂口勲, 大橋直樹 : “Al 添加酸化亜鉛薄膜のガスセンサ特性” 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム、2015/09/16、富山大学
- ⑬酒井治, 鈴木拓, 西野正理 : “スピン偏極 He⁺ビーム散乱における異常なスピン軌道相互作用の起源 II” 日本物理学会[物性] 2015 年 秋季大会、2015/09/16、関西大学
- ⑭安達裕, 渡邊賢, 齋藤紀子, 鈴木拓, 坂口勲, 大橋直樹 : “酸化亜鉛薄膜のガスセンサ特性” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015/09/13、名古屋国際会議場
- ⑮鈴木拓, 坂口勲 : “凝縮固体表面における昇温 TOF-SIMS” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015/09/13、名古屋国際会議場
- ⑯K. Bajo, I. Sakaguchi, T. Suzuki, S. Itose, M. Mtsuya, M. Ishihara, K. Uchino, M. Kudo, K. Nagao, Y. Seto, H. Yurimoto : “Measurement for a regolith particle recovered from asteroid Itokawa by Sputtered Neutral Mass Spectrometry with tunneling ionization” SISS-17、2015/06/25、成蹊大学
- ⑰T. Suzuki, Y. Adachi, K. Watanabe, N. Saito, I. Sakaguchi, N. Ohashi, S. Hishita : “Modification of ZnO surfaces by W segregation and their gas sensing properties” 2015 EMN Qingdao Meeting、2015/06/14、中国

〔図書〕(計 1 件)

- ①鈴木拓、他 “材料イノベーションを加速する先進計測テクノロジーの現状と動向 物質・材料研究のための先進計測テクノロジー” 査分析室レポート NIMS-RAO-FY2016-3、[ISBN] 978-4-9900563-7-7

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 1 件)
名称：ガス分析装置およびガス分析方法
発明者：鈴木拓、坂口勲
権利者：物質・材料研究機構
種類：特許
番号：特願 2015-227765
出願年月日：平成 27 年 11 月 20 日
国内外の別：国内

- 取得状況 (計 1 件)
名称：電子スピン偏極イオンビーム発生方法及びその発生装置
発明者：鈴木拓、山内泰
権利者：物質・材料研究機構
種類：特許
番号：特許第 5804256 号
取得年月日：平成 27 年 9 月 11 日
国内外の別：国内

〔その他〕

- ホームページ等
http://samurai.nims.go.jp/SUZUKI_Taku-j.html

6. 研究組織

連携研究者
安達 裕 (ADACHI, Yutaka)
物質・材料研究機構
電子セラミックスグループ
主幹研究員
研究者番号：30354418

渡邊 賢 (Watanabe, Ken)
九州大学大学院総合理工学府
物質理工学専攻
準教授
研究者番号：90552480

【加藤 有香子】

課題番号:(前期)15H01056、(後期)17H05226

研究課題名(和文)(前期)ドーパントによるワイドギャップ材料の機能化機構の解明、
(後期)活性サイト解析による導電性ダイヤモンドの合成プロセス最適化

研究課題名(英文)(前期)Active dopant-site analysis of Wide Bandgap Materials、
(後期)Active Dopant-site analysis of Conductive Diamond for Power Devices

研究代表者 加藤 有香子(KATO, Yukako) 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 先進パワーエレクトロニクス研究センター・主任研究員

研究成果の概要(和文):

ドーパントを添加することによって高耐圧パワーデバイス材料としての機能を発現するワイドギャップ半導体、特に次々世代材料として知られるダイヤモンドに着目した。ダイヤモンドが p 型の電気特性を発現するにはボロンの存在が欠かせないが、その活性化技術はまだ発展途上であり、不純物準位を形成しているのは一部のボロンだと考えられている。ここでは、光電子回折パターンと光電子スペクトルからダイヤモンドの原子構造と複数のボロンの化学状態について解析した。その結果、ダイヤモンドのエピタキシャル成長膜の格子の伸長と、そのエピタキシャル成長膜中のボロンの 2 つの化学状態を見出した。また、気相合成法と高温高圧合成法でもボロンの化学状態が異なることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ダイヤモンドパワーデバイス研究において、経験的な知見からのデバイス材料設計ではなく、原子構造に起因する材料物性を基軸としたデバイス材料設計が可能になることは、応用研究にとって有意義であると考えられる。

研究成果の概要(英文): Epitaxial boron-doped diamond was grown on a type-Ib single-crystal diamond (001) plate by a plasma-assisted CVD method. A boron atomic concentration estimated from SIMS was $2 \times 10^{20} / \text{cm}^3$. The resistivity was $1.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ at 300 K. X-ray photoelectron diffraction (XPD) measurements were performed in a vacuum of $8 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ at soft-x-ray beamline BL07LSU of SPring-8 using DELMA²⁾, which enables acquisition of a two-dimensional angular distribution snapshot of specific kinetic energy electrons. Photoelectron diffraction calculations were performed by using the Total-analysis Multiple Scattering Pattern (TMSP) program package. The C 1s XPD patterns show the photoelectron intensity angler distribution (PIAD), the clear four-fold symmetric pattern and exhibits good agreement with the calculation of PIAD of diamond structure. This result means the homoepitaxial growth process of boron-doped diamond (001). In the case of B 1s, there are several chemical-sifted sub peaks. These several sub peaks are observed not only CVD diamond but also diamond grown under the condition, high pressure and high temperature. By using calculation, it can firmly conclude that one sub-peak is caused by the boron at an interstitial dopant site and the other sub-peak is from a substitutional boron dopant site. This is consistent with the idea that the binding energy of interstitial boron (the valency number is 0) should be higher than that of substitutional boron (the valency number is -1).

研究分野:工学

キーワード:ダイヤモンド パワーデバイス 活性サイト

1. 研究開始当初の背景

絶縁破壊電界が高いワイドギャップ材料は次世代パワーデバイス材料とみなされており、特に5.5 eVのバンドギャップを有するダイヤモンドは電気破壊強度が約 10^7 V/cmで、炭化ケイ素(SiC)より1桁、シリコンより2桁高い[四戸, 東芝レビュー(2004)]。そのため、同程度の高耐圧特性を有するデバイスを作製した場合、ダイヤモンドパワーデバイスはより低い順方向電圧でのオン動作、すなわち低損失動作が可能になると考えられている。また、ダイヤモンド独自の物性を利用した、高いキャリア移動度と低い誘電率による高速スイッチング動作への期待も大きい。耐圧1 kV以上のダイヤモンドショットキーバリアダイオード(ダイヤモンドSBD)[Teraji *et al.*, pss RRL (2009)]、200 V-0.8 Aと出力は小さいが、250 °Cでの安定した高速スイッチング動作(15 ns)とスイッチング損失(60 nJ)を示すダイヤモンドSBD[Funaki *et al.*, IUMRS-ICEM, Yokohama (2012)]はダイヤモンドのデバイス応用研究の一例である。しかし、自動車市場に投入できる75kW, 100A 超絶デバイスを実用化に向けた一里塚と考えると、さらに3~4倍の高耐圧化、2桁の大電流化を達成する技術の模索が必要不可欠である。

2. 研究の目的

大電流化に向けた技術開発の一端として、ダイヤモンド結晶品質の向上に着目した。ダイヤモンドデバイス研究において、ボロン濃度に対してホール濃度は2~3桁少なく[Barjon *et al.*, pss(a) (2012)]、効率的なキャリアドーピング技術が確立されていないことが課題の一つとなっている。ドーピングによるデバイス機能発現機構が解明できれば、デバイス実用化の後押しとなるが、機能の起源となるボロンの状態(活性サイト)とデバイス特性を関連付ける知見はない。これは、『キャリア濃度による耐圧特性の制御』および、『理想的なダイオードの電流密度-電圧特性を得るための欠陥制御』が必要不可欠なp-層において、特に深刻な問題である。p+層はp-層の下地なので電気伝導性の確保と格子歪みの最小化のバランスの最適化が課題となる。今のところ、格子伸長の報告[Kawano *et al.*, PRB (2010)]、理論計算によるボロンのクラスターの示唆[Muramatsu *et al.*, DRM (2013)]といった断片的な情報しか得られていない。本研究では、ダイヤモンドのパワーデバイス応用を目指して、導電性ダイヤモンドの『活性サイト』の解明を通じたデバイス材料作りの指針を得ることを目的としている。

3. 研究の方法

二次元光電子回折像と光電子強度の放出角度依存性のデータから、ボロンドーパダイヤモンドの活性サイト解析実験を行った。3D活性サイト評価実験の他、電気特性評価、ホール測定、二次イオン質量分析(SIMS)法によるボロン濃度の同定を行い、ドーパントサイト、電気特性、キャリア濃度、ボロン濃度など複数のデータから、ドーピングによるデバイス機能発現機構の解明とデバイスに適した合成手法について考察を試みた。評価試料は、ボロン濃度が異なる3種類のボロンドーパダイヤモンドである。ボロン濃度は、ショットキーバリアダイオードのp+層や、縦型デバイスの基板として用いている導電性基板を想定したもので、二次イオン質量分析法(SIMS)によりボロン濃度を確認している。

4. 研究成果

図1に、合成した試料と過去の文献から抽出した室温での抵抗率とボロン濃度のグラフを示す。ボロン濃度が 10^{20} /cm³以上になると抵抗率が急激に低下するのは、不純物濃度が高くなり、電気伝導メカニズムがバンド伝導によるものだけでなく、ホッピング伝導も寄与するためだとされている。赤い星印が、今回合成(もしくは購入)・評価した試料から得られたデータである。ボロン濃度はSIMS法により同定した。今回評価した試料(ボロン濃度範囲: $6 \times 10^{19} \sim 4 \times 10^{20}$ /cm³)は、ダイヤモンドパワーデバイスでは伝導層(コンタクト層)として機能する。3つのデータのうち2つ(①、②)は、Ib型ダイヤモンド基板上にマイクロ波気相成長法により合成されたボロンドーパダイヤモンド(001)(CVDダイヤモンド)で、原料ガスにメタンと水素を用いて(C/B=0.5%)1・m合成した後、水素プラズマによる水素終端処理を施した。ボロン濃度はそれぞれ、 2.7×10^{20} /cm³と 3.5×10^{20} /cm³である。

もう1つ(③)は高温高压合成法により得られたボロンドーパダイヤモンド(001)基板(HPHTダイヤモンド基板)で、市販品である。こちらは熱混酸洗浄後に水素プラズマによる水素終端処理を施した。ボロン濃度は 5.2×10^{19} /cm³であった。それぞれ、疑似縦型ショットキーバリアダイオード、縦型ショットキーバリアダイオードのコンタクト層を想定して選定した試料で通常のデバイスプロセスではこの上に低濃度ボロンドーパダイヤモンドを合成する。

準備した3つのボロンドーパダイヤモンド中のボロンの原子配列を解析するため、SPRING-8 BL07LSUのフリーポートに接続した高分解能広立体角2次元光電子顕微分光器(DELMA)を用いて二次元光電子分光実験を行った。また、一部の光電子分光実験はあいちシンクロトロン光センターBL6N1で実施した。

はじめに、試料①の二次元光電子分光実験結果を図2に示す。図2a-dはC 1sの二次元光電子像[E_{kin}=600eV] (a)、TMSP[Matsushita *et al.*, J. Electron. Spectrosc. Relat.

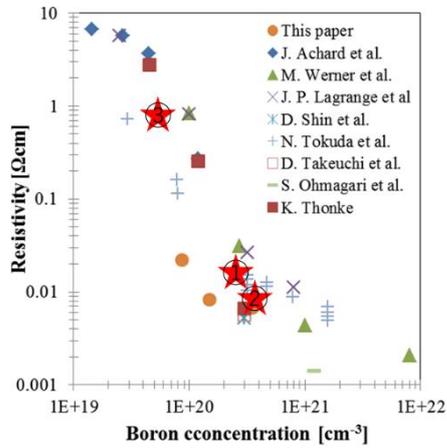


Fig. 1 ボロンドープダイヤモンドの抵抗率 (ボロン濃度依存性)。既報からの引用データと、本研究のデータ (赤い星印)。

1s の光電子スペクトルを測定した。その結果、光電子強度に放出角度依存性が見られないピーク A と放出角度依存性が見られるピーク B という二つのピークが検出された。二つのピークのエネルギー差は約 2 eV であった。図 2 に示すように、試料①の主な原子配列はダイヤモンド構造をとっている。この場合、ボロンから放出された光電子の検出強度は放出角度依存性が見られるはずなので、ピーク B が置換位置あるボロンからの光電子ピークであると推測した。この原子置換位置にあるボロンの電荷状態は -1 で、電気的に活性でアクセプタとして機能するボロンだと考えられる。

一方、ピーク A は放出角度依存性が見られない。図 1 の二次元光電子回折像の計算例のように様々なドーパントサイトモデルを用いて光電子強度の放出角度依存性をシミュレーションした結果、tetrahedral 格子間サイトにボロンが位置すれば、図 3 のこの傾向を説明できることを見いだした。また、ピーク A の結合エネルギーがピーク B よりも高いことから、ピーク A が示すボロンの電荷はピーク B よりも高く、tetrahedral 格子間サイトは不活性サイトであることが推測される。

Phenom. (2010)] を用いて描画した二次元光電子像 [E_{kin}=600 eV] (b)、ダイヤモンド結晶構造の模式図 (c) および、ダイヤモンドの結晶構造と二次元光電子像との対応を示した図 (d) である。図 2a の実験結果は、図 2b の計算結果とよく一致している。ボロンの共有結合半径 (r_B=0.88 Å) は炭素 (r_C=0.77 Å) に比べて大きいため、ボロンを添加したダイヤモンドの結晶格子は伸長する傾向がある。実験結果と計算結果の一致は、高濃度ボロンドープダイヤモンド (001) が等方的に格子伸張しながら結晶成長していること、すなわちドーパントサイトに結晶方位依存性がない事を示唆している。この傾向は、試料②の C 1s 二次元光電子像でも見られた。

次に、図 3 に CVD ダイヤモンド (試料①) の B 1s スペクトルの放出角度依存性を示す。光電子回折効果によって光電子強度はその試料の原子配列と結晶方位すなわち光電子の放出角度に依存する。そこで、図 3 の左に示す通りに <001>, <101>, <111> の軸上に検出器が位置するような実験配置にして B

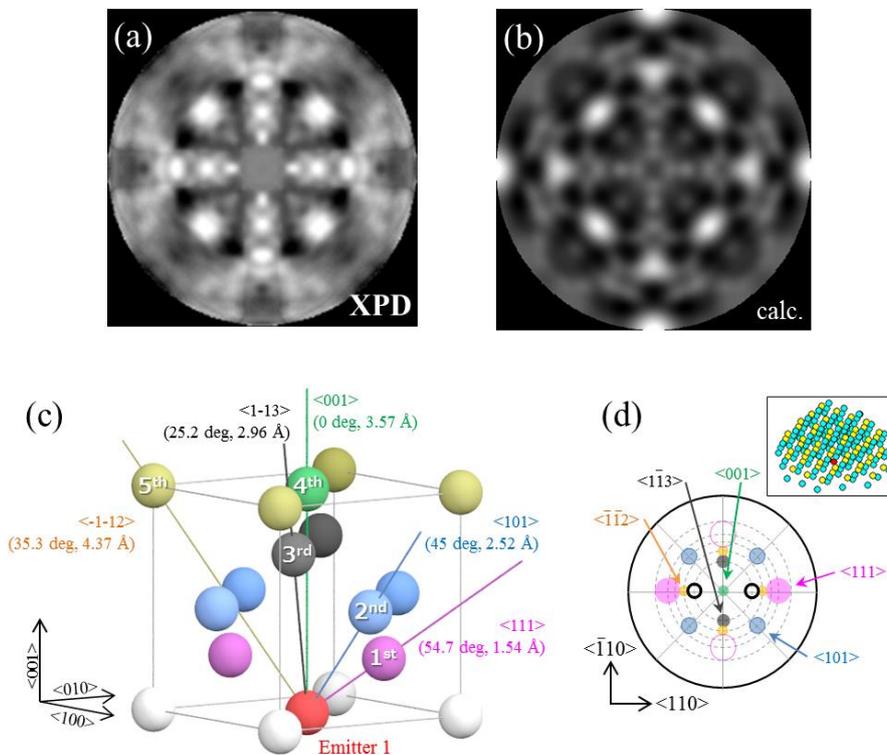


Fig. 2) 試料①の C1s の二次元光電子像

(a) 実験データ、(b) 計算データ、(c) ダイヤモンド (001) の原子配列、(d) 二次元光電子像と原子配列の対応図

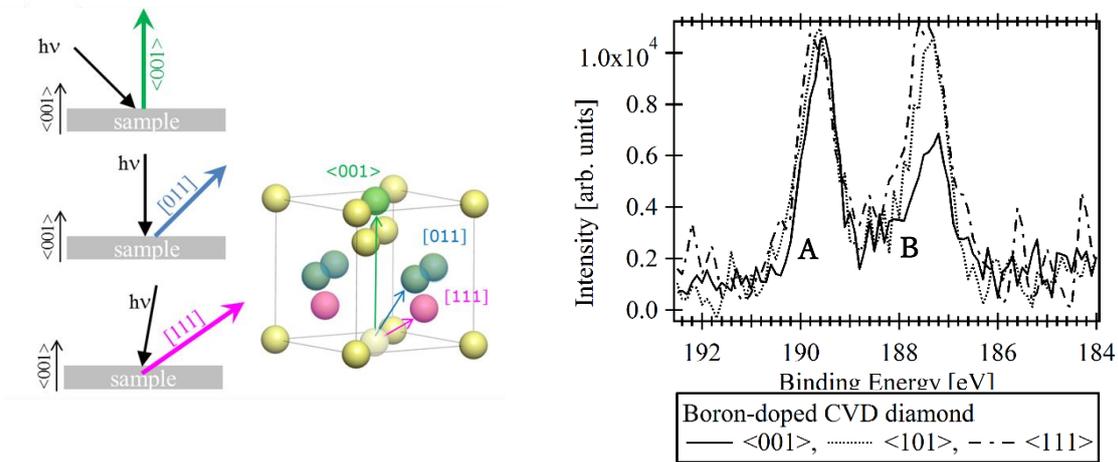


Fig. 3) CVD ダイヤモンド(試料①)の B 1s スペクトルの放出角度依存性

(左)実験配置、(右)B 1s スペクトル。ピーク A ではダイヤモンド構造から想定される光電子強度の放出角度依存性がみられない。

本研究では直接的に構造を示唆するボロンの二次元光電子回折像を得ることはできなかったが、炭素の二次元光電子回折像とボロンの光電子スペクトルから、試料①のボロンの半数が活性であることを見いだすことができた。試料②でも①と同様の B 1s の光電子強度の放出角度依存性が見られた。

さらに、HPHT ダイヤモンド(試料③)と CVD ダイヤモンド(試料①)の B 1s スペクトルを比較したグラフを図 4 に示す。比較のために低結合エネルギー成分のピーク高さで光電子の強度を正規化した結果、HPHT ダイヤモンドでは CVD ダイヤモンドで見られるピーク A とは異なる結合エネルギーを持つピーク C が見られることが明らかになった。このピーク C はピーク A よりも結合エネルギーが約 0.5 eV 低い、ピーク B よりも結合エネルギーが高いことから、ピーク C が示すボロンは、活性ボロン(ピーク B)よりもプラスの電荷状態にあり、不活性状態だと考えられる。このように HPHT ダイヤモンドに特有のピークが見られたことで、等方的に結晶が成長する HPHT ダイヤモンドとレイヤーバイレイヤー成長をする CVD ダイヤモンドでは、その成長様式の違いによって不活性ボロンのドーパントサイトもしくは、置換位置以外のボロンの化学状態が異なることが推測される。

最後に、CVD ダイヤモンド(試料①、②)と HPHT ダイヤモンド(試料③)の B 1s$\langle 101 \rangle$ スペクトルとピーク解析結果を図 5 に示す。図 4 と同様に、比較のために低結合エネルギー成分のピーク高さで光電子の強度を正規化している。

抵抗率が高い試料の B 1s スペクトルを一番上にして 3 つのデータを並べたところ、置換位置のボロン由来であるピーク B に対して、不活性ボロンのピークと位置づけたピーク A および C はいずれも高結合側で観察される。ということ以外に、抵抗率とピーク A のピークトップ強度が正の相関関係にあることが確認できる。つまり、ピーク A はボロンドーパダイヤモンドの活性・不活性状態を定量的に表す指針として活用できることが今回の実験の解析結果により見いだすことができた。なお、活性ボロンすなわちピーク B と不活性ボロンすなわちピーク A とのエネルギー差は約 2eV と大きい。ピーク C はピーク A に埋もれる可能性が大きい、身近にある実験室光源を使った光電子分光装置でもこの指針が得られる。試料を破壊してボロン濃度を同定する SIMS や、電極形成が必要なホール効果測定と比較して、光電子分光という非破壊的な手法により得られるこの指針は、ダイヤモンドパワーデバイス開発にとって有用であると考えている。

B

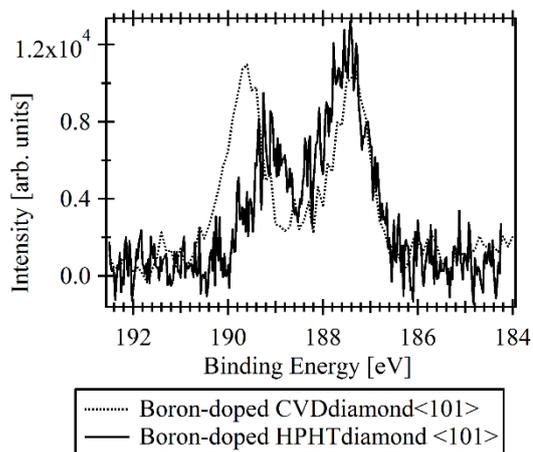


Fig. 4) HPHTダイヤモンド(試料③)とCVDダイヤモンド(試料①)のボロンドープダイヤモンドの B 1s 光電子スペクトルの比較(放出方向: <101>)

B 1s <101>

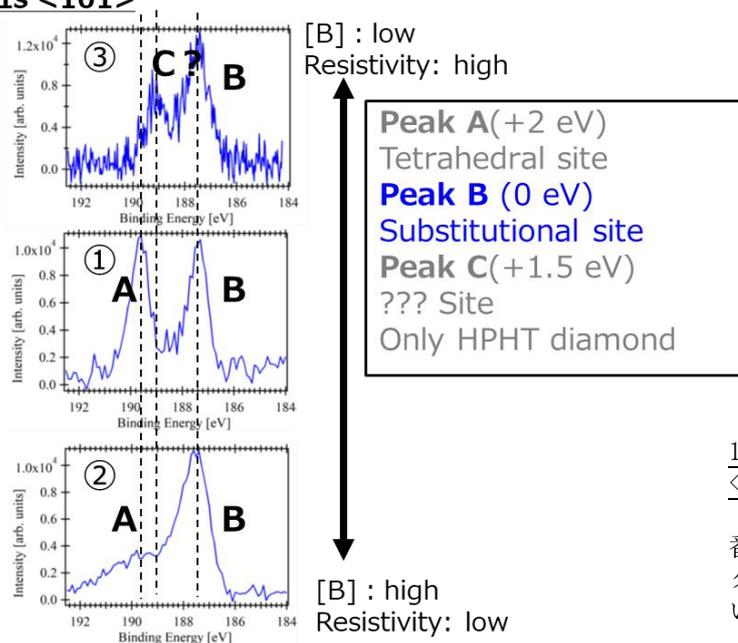


Fig. 5) ボロンドープダイヤモンドの B 1s 光電子スペクトルの比較(放出方向: <101>)と3つのピークの同定結果のまとめ
グラフの左上に記した丸数字は、試料番号①、②、③に対応している。また、スペクトルは試料番号順ではなく、抵抗率が高い試料から順に並べている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- [1] Y. Kato, H. Kawashima, T. Makino, M. Ogura, A. Traoré, N. Ozawa and S. Yamasaki, “Estimation of Inductively Coupled Plasma Etching Damage of Boron - Doped Diamond”, *physica status solidi (a)* **214**, 11 (2017)
- [2] Y. Kato, D. Tsujikawa, Y. Hashimoto, T. Yoshida, S. Fukami, H. Matsuda, M. Taguchi, T. Matsushita and H. Daimon, “Three-dimensional atomic arrangement around active/inactive dopant sites in boron-doped diamond”, *Applied Physics Express* **11**, 061302 (2018)

〔学会発表〕(計 6 件)

- 1. “半導体ダイヤモンドの材料評価”, 加藤 有香子, マイクロビームアナリシス第 141 委員会 定例研究会、奈良女子大学, 2016
- 2. “ダイヤモンド結晶構造評価”, 加藤 有香子, 「ダイヤモンド電子デバイス実用化のための調査研究」ワークショップ、産総研つくばセンター, 2016
- 3. “Estimation of ICP etching damage of boron-doped diamond by using x-ray photoelectron spectroscopy”, Y. Kato, H. Kawashima, T. Makino, Hasselt Diamond Workshop 2017(SBDD XXII), 2017
- 4. “Active dopant-site analysis of heavily boron-doped diamond”, Y. Kato, S. Yamasaki, H. Daimon, Hasselt Diamond Workshop 2017(SBDD XXII), 2017
- 5. “ボロンドープダイヤモンドの ICP エッチングによる表面損傷”, 加藤 有香子、川島

宏幸、牧野 俊晴, 第 64 回 応用物理学会春期学術講演会、2017、パシフィコ横浜, 2017
6. “ボロンドープダイヤモンドの活性/非活性ドーパントの原子配列”, 加藤 有香子、辻川 大地、橋本 由介、吉田 泰輔、深見 駿、小倉 政彦、松田 博之、田口 宗孝、松下 智裕、大門 寛, 第 79 回 応用物理学会秋期学術講演会、名古屋国際会議場, 2018

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

該当なし

6. 研究組織

- (1) 研究分担者
- (2) 研究協力者

【吉信 淳】

課題番号:17H05212

研究課題名(和文) 原子レベルで制御された触媒における反応と活性サイトのオペランド表面分光による研究

研究課題名(英文) Catalytic reaction and active sites on atomically controlled model catalysts using operando spectroscopy

研究代表者 吉信 淳(YOSHINOBU, Jun) 東京大学・物性研究所・教授

研究成果の概要(和文)

我々は、表面分光(光電子分光および赤外分光)や局所プローブ顕微鏡を用いて、原子レベルで制御されたモデル触媒の電子状態・化学状態と反応を研究した。具体的に研究を行なった系は、郷原グループにより作製されたグラフェンに担持された次元とサイズが規定された Pt 触媒、単結晶表面に作製された金属合金モデル触媒と表面反応、水素透過 Pd 合金表面における水素の吸着・吸蔵過程である。また、山田グループが合成した新規有機分子の薄膜 FET 特性や単分子層 FET に対する気体曝露効果について、独立駆動 4 探針電気伝導装置を用いて研究した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

(1) 希少貴金属である Pt の単原子およびクラスターがグラフェンに担持された時の化学状態と局所構造を解明した。(2) 温室効果ガスの一つである二酸化炭素の水素化によるメタノール合成反応の重要なステップであるフォルメートの水素化を単原子合金触媒 Pd/Cu を用いて低温で達成した。(3) 水素透過合金膜として工業的に利用されている PdAg 合金および PdCu 合金への水素の吸着・吸蔵と、その過程に伴う表面組成の関係を解明した。(5) 有機単分子層 FET 特性は気体曝露に非常に敏感で、ドメイン境界への分子の物理吸着が伝導を妨げていることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)

We have investigated electronic and chemical states of atomically-controlled model catalysts fabricated on well-defined surfaces using surface spectroscopy (photoelectron spectroscopy and infrared spectroscopy) and local probe methods. The present research subjects include size- and dimension-controlled Pt model catalysts on graphene fabricated by Gohara Group, alloy catalysts prepared on single crystal surfaces, hydrogen permeable Pd alloy surfaces. In addition, we have studied FET properties of organic thin films which were newly synthesized by Yamada group and the gas exposure effect on monolayer organic FET using independently driven four probe conductivity measurement system.

研究分野:物理化学、表面科学、不均一触媒反応、

キーワード:表面科学、触媒、合金、水素、吸着、吸蔵、光電子分光、有機デバイス

1. 研究開始当初の背景

単結晶金属表面をモデル触媒とした研究は数多く行われてきた。近年、超高真空中での吸着・表面反応・脱離だけでなく、気体雰囲気中での X 線光電子分光 (AP-XPS) が国内外で導入され、雰囲気中での表面状態、吸着種および気相分子を同時にオペランド観測できるようになった。それに基づき、理想表面と現実表面における反応を比較検討し、触媒反応について本質的な議論がなされている。原子や単純な分子の吸着・分解の場合は XPS により表面化学種を同定することができるが、より複雑な表面反応では、表面振動分光により吸着種や反応過程を明らかにすることができる。一方、原子スケールでモデル触媒表面を評価するためには、電子顕微鏡や走査プローブ顕微鏡が用いられてきた。

2. 研究の目的

本研究の研究目的は、我々のグループが保有している表面分光装置（光電子分光および赤外分光）や局所プローブ顕微鏡を、表面反応のオペランド観測に利用し、原子レベルで制御されたモデル触媒における反応と活性サイトの相関を明らかにすることである。具体的な研究対象としては、郷原グループ (A08) により作製された次元とサイズが制御されたグラフェン担持 Pt 触媒、良く規定されたステップを含む金属合金モデル触媒における反応、水素透過 Pd 合金触媒などを研究対象とする。さらに、山田グループ (A03) が作製した有機薄膜の FET 特性や、単分子層 FET への気体曝露効果を、その場測定できる独立駆動 4 探針電気伝導測定装置を用いて研究する。

3. 研究の方法

物性研究所吉信研究室では軌道放射研究施設と協力して SPring-8 BL07LSU のフリーポートで測定できる雰囲気光電子分光装置を保有し運用している。放射光ビームタイムのみならず、ツインアノード X 線源によりオフラインのオペランド光電子分光実験も可能である。雰囲気 X 線電子分光 (AP-XPS) は、触媒表面と吸着種の電子状態・化学状態をオペランド観測することができる極めてパワフルな分析手法である。一方、実験室では、超高真空中での赤外反射吸収分光と透過赤外吸収分光により吸着系の振動分光を行う。赤外吸収分光は化学種の同定に不可欠である。また、物性研実験室では既設の超高真空低温 STM や温度可変 STM、および KEK-PF BL13B における光電子分光システムも使用する。これらの観測手段により、原子レベルで制御された触媒における反応と活性サイトの相関を明らかにする。さらに、有機分子 FET の局所的な伝導測定を非破壊で測定できる液体金属独立駆動 4 探針電気伝導測定装置を利用して、有機 FET 特性を測定する。

4. 研究成果

(1) 北海道大学・郷原グループ (A08) で作製されたグラフェン担持 Pt 単原子、2 次元 Pt クラスタ、3 次元 Pt 微粒子を高分解能内殻光電子分光 (XPS) で評価した。大気中から光電子分光システムに導入したそのままの状態と、真空中で 500°C に加熱後の状態の Pt4f ピークを比較した。加熱後にそれぞれのサンプルを取り出し、郷原グループが透過電子顕微鏡 (TEM) で観察した。その結果、500°C の加熱により Pt 単原子は Pt 単原子と 2 次元 Pt クラスタに、3 次元 Pt 微粒子はシンタリングにより Pt 薄膜 になっていることが TEM 観察により明らかになった。500°C に加熱後の XPS スペクトルでは、Pt 単原子に由来する Pt4f_{7/2} のコンポーネントは 72.1eV (図 1 a: Pt2)、Pt クラスタに由来する Pt4f_{7/2} のコンポーネントは 71.8eV (図 1 a: Pt1)、Pt 薄膜(バルク)に由来する Pt4f_{7/2} ピークは 70.9eV に観測された (図 1 b)。これらの結果から、500°C 加熱後、一部酸化されていた Pt は還元され、Pt のモルフォロジーも変化したことがわかった。

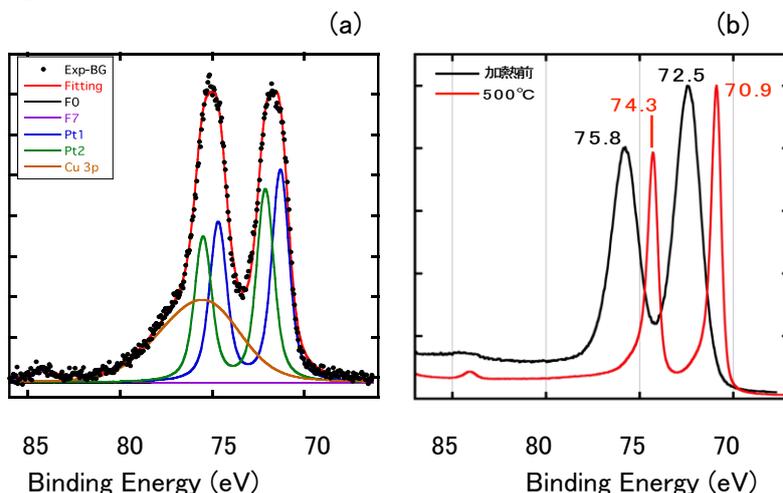


図1 (a)500°C加熱後の Pt単原子, (b)3次元 Pt微粒子の加熱前と500°C加熱後の XPS

(2) 液体金属 GaIn を金属探針先端に付着させた独立駆動 4 探針電気伝導測定装置 (図 2) を用いて、Si 酸化膜基板表面に蒸着したペンタセン単分子膜および多層膜の FET 特性を測定した。さらに、ペンタセン単分子層および多層膜 FET を、酸素、窒素あるいは Ar に曝露させ、FET 特性の変化をその場測定した。その結果、ペンタセン単分子層 FET 特性は、気体曝露に非常に敏感で、いずれの場合も移動度が大きく低下することがわかった。XPS および UPS スペクトルには変化がないこと及び原子間力顕微鏡観察の結果 (図 3) から、気体曝露による移動度減少の原因は、単分子層ドメインの境界にトラップされた超微量の原子・分子による効果であると推察される。

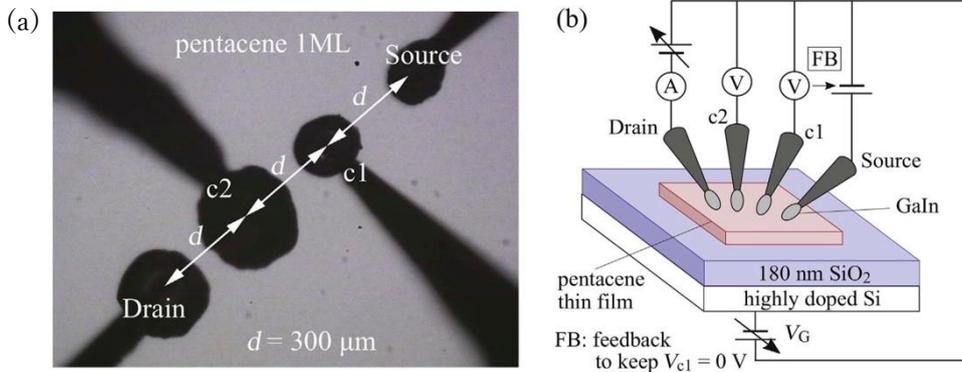


図 2 独立駆動 4 探針電気伝導測定装置 (a) GaIn 付着探針の写真 (b) FET 特性測定の様式図

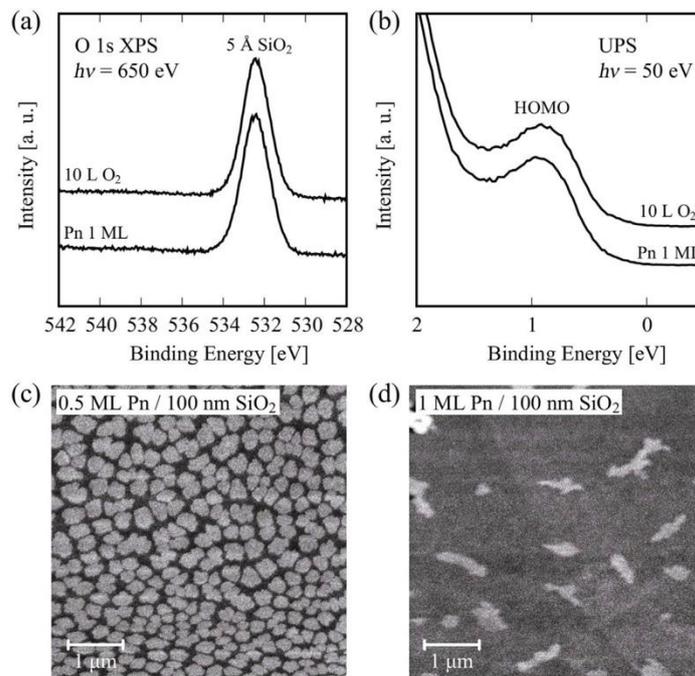


図 3 (a) 1 ML ペンタセン単分子膜の O 1 s XPS, (b) 1 ML ペンタセン単分子膜の UPS, (c) 0.5ML ペンタセン単分子膜の AFM 像, (d) 1ML ペンタセン単分子膜の AFM 像。

(3) 奈良先端大・山田研究室で合成されたエチニレン架橋ペンタセンダイマー結晶の FET 特性を、独立駆動 4 探針電気伝導測定装置により測定し、移動度を見積もった。また、基板にディップコートした TIPS-ペンタセン膜の FET 測定を測定し、電気伝導度に著しい異方性を観測した。

(4) SPring-8BL07LSU の準大気圧 XPS 装置および KEK-PF BL13B の超高真空光電子分光装置を用いて、PdAg 合金および PdCu 合金の水素吸着・吸蔵・脱離に伴う表面組成および化学状態の変化を雰囲気光電子分光装置で明らかにした。

(5) Cu(111), Cu(997), Zn-Cu(111), Zn-Cu(997) 表面をモデル触媒として作製し、これらの表面におけるギ酸の吸着と表面反応について XPS, IRAS, TPD を用いて系統的に研究を行った。その結果、ステップサイトはギ酸の OH 結合の切断に活性であること、助触媒の Zn は生成したフォルメートを安定化することを明らかにした。また、Cu(997) 表面における Zn の表面合金化過程を走査トンネル顕微鏡で観察し、ステップの Cu 原子が合金化に重要な役割を演じていることを明らかにした。

(6)単原子合金触媒 Pd/Cu(111)を作製し、ギ酸の解離反応で生成したフォルメート種の水素化を研究した。その結果、80KのPd/Cu(111)表面で水素分子は解離し、PdサイトだけでなくCuサイトへスピルオーバーする。その結果、低温でフォルメートの水素化が進行し、加熱による脱離生成物としてホルムアルデヒドとメタノールを300K以下で観測した。CO₂からの低温メタノール合成へ向けた重要な成果であると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計9件)

- ・ T. Koitaya, S. Yamamoto, Y. Shiozawa, Y. Yoshikura, M. Hasegawa, J. Tang, Jiayi, K. Takeuchi, K. Mukai, S. Yoshimoto, I. Matsuda, J. Yoshinobu "CO₂ Activation and Reaction on Zn-Deposited Cu Surfaces Studied by Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy" ACS Catal. **9**, 4539-4550 (2019).
- ・ J. Tang, S. Yamamoto, T. Koitaya, A. Yoshigoe, T. Tokunaga, K. Mukai, I. Matsuda, and J. Yoshinobu, "Mass transport in the PdCu phase structures during hydrogen adsorption and absorption studied by XPS under hydrogen atmosphere" Applied Surface Science **480**, 419-426 (2019).
- ・ J. Tang, S. Yamamoto, T. Koitaya, Y. Yoshikura, K. Mukai, S. Yoshimoto, I. Matsuda, J. Yoshinobu, "Hydrogen Adsorption and Absorption on a Pd-Ag Alloy Surface Studied using in-situ X-ray Photoelectron Spectroscopy under Ultrahigh Vacuum and Ambient Pressure", Applied Surface Science **463**, 1161-1167 (2019).
- ・ S. Yoshimoto, R. Miyahara, Y. Yoshikura, J. Tang, K. Mukai, and J. Yoshinobu, "Initial gas exposure effects on monolayer pentacene field-effect transistor studied using four gallium indium probes", Organic Electronics **54**, 34-39 (2018).
- ・ K. Yamazaki, Y. Maehara, C.C. Lee, J. Yoshinobu, T. Ozaki, and K. Gohara, "Atomic Structure and Local Electronic States of Single Pt Atoms Dispersed on Graphene", J. Phys. Chem. C, **122**, 27292-27300 (2018).
- ・ K. Kawano, H. Hayashi, S. Yoshimoto, N. Aratani, M. Suzuki, J. Yoshinobu, and H. Yamada, "An Ethynylene-Bridged Pentacene Dimer: Two-Step Synthesis and Charge-Transport Properties", Chem. Eur. J. **24**, 14916-14920 (2018).
- ・ T. Koitaya, Y. Shiozawa, Y. Yoshikura, K. Mukai, S. Yoshimoto, S. Torii, F. Muttaqien, Y. Hamamoto, K. Inagaki, Y. Morikawa, J. Yoshinobu, "Electronic states and growth modes of Zn atoms deposited on Cu(111) studied by XPS, UPS and DFT", Surface Science **663**, 1-10 (2017).
- ・ T. Koitaya, Y. Shiozawa, Y. Yoshikura, K. Mukai, S. Yoshimoto, and J. Yoshinobu, "Systematic study of adsorption and the reaction of methanol on three model catalysts: Cu(111), Zn-Cu(111) and oxidized Zn-Cu(111)" J. Phys. Chem. C **121**, 25402-25410 (2017).
- ・ S. Yoshimoto, K. Takahashi, M. Suzuki, H. Yamada, R. Miyahara, K. Mukai and J. Yoshinobu, "Highly anisotropic mobility in solution processed TIPS-pentacene film studied by independently driven four GaIn probes" Appl. Phys. Lett. **111**, 073301 (2017).

〔学会発表〕 (計10件) うち主要な5件を以下に示す。

- ・ J. Yoshinobu, "Gas Exposure Effects on Monolayer Pentacene FET Studied by Using Non-Invasive GaIn Probes" ASOMEA-IX, 2018/11/25, Schluchsee, Germany. <招待講演>
- ・ 吉信淳、徳永拓馬、向井孝三、吉本真也「単原子合金触媒Pd/Cu(111)におけるギ酸の吸着と水素化反応」触媒討論会、北海道教育大学函館キャンパス、2018/9/26。
- ・ 柴田悠宇、吉本真也、向井孝三、吉信淳「Znを蒸着したCu(997)表面の低温STMによる局所状態観察」日本物理学会2018年年会、東京理科大学野田キャンパス、2018/3/25。
- ・ 吉本真也、高橋功太郎、鈴木充朗、山田容子、向井孝三、吉信淳「有機半導体NODMS-BPの電界に依存した電気伝導度異方性」日本物理学会2017年秋季大会、岩手大学、2017/9/23。
- ・ 向井孝三、塩澤佑一朗、芳倉佑樹、宮原亮介、吉本真也、山崎憲慈、前原洋祐、郷原一寿、吉信淳、「グラフェンに担持したPt原子およびクラスターの電子状態：内殻光電子分光による研究」、日本物理学会2017年秋季大会、岩手大学、2017/9/23。

〔図書〕 (計0件)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計0件)
- 取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ：<https://yoshinobu.issp.u-tokyo.ac.jp>

6. 研究組織

・研究協力者

研究協力者氏名：吉本真也

ローマ字氏名：YOSHIMOTO, Shinya

研究協力者氏名：山本達

ローマ字氏名：YAMAMOTO, Susumu

【清水 亮太】

課題番号:17H05216

研究課題名(和文) 負極反応の活性サイト制御による水素化物の全固体 Li イオン電池への新展開

研究課題名(英文) Development of All-Solid-State Li battery using metal-hydride anodes by Active Site Control in Electrochemical Reaction

研究代表者 清水 亮太(SHIMIZU, Ryota) 東京工業大学・物質理工学院・助教

研究成果の概要(和文):

全固体 Li 電池は高い安全性などから次世代の二次電池として注目されている。しかしながら、高出力化にはまだ課題があり、これは電極/固体電解質の界面における Li 移動のしにくさに起因している。従って、埋もれた界面を原子スケールで理解し、Li 移動がしやすい状態にすることが重要となる。本研究では、放射光 X 線回折を用いて、Li 電池の電極/固体電解質界面構造の非破壊観察を行った。薄膜型で電池を作製することで、原子レベルで界面の原子配列構造を決定することに成功した。その結果、この原子配列の乱れが少ないほど界面における Li が移動しやすいことがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で作製した Li 電池の電極/固体電解質の界面における Li 移動のしやすさは、実用化されている液系電池と同等レベル(界面抵抗: $< 10 \cdot \text{cm}^2$)を達成している。そのため、全固体 Li 電池における高出力化の課題は、界面の作製・修飾技術を駆使することで解決できることを示している。実用化されている液系 Li 電池の仕様を満たしつつ、さらなる高容量化、安全性をもつ二次電池の作製が今後期待される。

研究成果の概要(英文): All-solid-state Li batteries are a promising candidate for next-generation secondary batteries. However, it is currently difficult to operate them with high output power due to low Li mobility (large resistance) at the interface composed of electrodes and solid electrolyte. Accordingly, it is of significant importance to understand such buried interface at the atomic level, and to make Li ions more mobile at the interface. In this study, using synchrotron X-ray diffraction, we non-destructively observed atomic-scale arrangements at the interface composed of electrodes and solid electrolyte. A use of thin-film-type Li battery enabled us to determine the atomic-scale arrangements at the interface. Furthermore, we found that less disordering lead to high mobility of Li at the interface.

研究分野:無機固体化学・固体電気化学

キーワード:全固体 Li 電池、界面構造制御、金属水素化物、金属酸化物

1. 研究開始当初の背景

電気自動車やポータブルデバイスへの高まる需要に伴い、Li 二次電池の性能向上が切望されている。その中でも、重量エネルギー密度の向上と電極界面抵抗の低減は、電気自動車の走行距離増大や急速充電のための喫緊の課題である。その解決方策としては、

- 1: 負極(正極)に標準電極電位の低い(高い)材料の使用
- 2: 負極・正極に Li 吸蔵容量の大きな軽い材料の使用
- 3: 電極/固体電解質界面で発生する抵抗成分の低減

の3点が挙げられる。1-2は電極に使用する材料の選定、3は使用する電極・固体電解質の物理・化学的相性の問題や、電池素子の作製プロセスにも依存する難しい問題である。

2. 研究の目的

上記の課題に対し、とりわけ2と3に着目した。

2の課題について、負極材の有望な候補として金属水素化物(容量: >1000 mAh/g)に着目し、配向の異なる TiH₂、MgH₂の薄膜電極を用いた薄膜の作製と構造解析を行い、充電・放電状態の構造について明らかにすることを目的とした。

3の課題について、最も一般的な酸化物の正極材料である LiCoO₂に着目し、薄膜 Li 電池の特性と固体電解質(アモルファス Li₃PO₄)との界面における原子配列構造の相関を調べた。特に、Li₃PO₄/LiCoO₂界面の系に対して、~1 nm の LaAlO₃を修飾すると界面での Li 移動を促進させることができることを見出し、この LaAlO₃の有無における構造の変化を調べた。

3. 研究の方法

一般に界面は埋もれているため、構造情報を得ることが容易ではない。本研究では、界面で結晶が切断された際に生じる Crystal Truncation Rod (CTR)に着目し、放射光 X 線を用いて CTR の散乱の測定を行った。得られた結果を再現するような構造モデルを構築し、界面がどのように整然と並び、あるいは乱れているかについて構造解析を行った。

サンプルには、2の課題として TiH₂/MgO(110)、MgH₂/MgO(100)薄膜を用いた。

3の課題として、Li₃PO₄(50 nm)/LiCoO₂(5 nm)/(LaAlO₃ 0-1nm)/Nb:SrTiO₃(100)のサンプルを準備し、Spring-8 BL13-XUにて測定を行った。

4. 研究成果

A. TiH₂、MgH₂ 極薄膜の構造解析

まず、TiH₂(蛍石構造、 $a = 0.446$ nm)のエピタキシャル成長の配向制御を目指した。蛍石構造の最安定面である(111)配向の薄膜が Al₂O₃(0001)基板上に作製できたのに加え、水素分圧を適切にチューニングすることで、MgO(100)、MgO(110)基板上に cube-on-cube のエピタキシャル成長を実現した(図1)。また、走査型透過電子顕微鏡観察により、TiH₂(111)/Al₂O₃(0001)界面では原子スケールで急峻に接続することを見出した。同様に MgH₂薄膜でも、MgH₂(110)/MgO(100)、MgH₂(001)/TiO₂(001)の配向の異なる薄膜が作製できることがわかった。

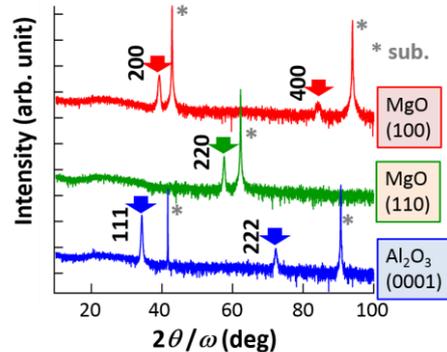


図1: TiH₂ エピタキシャル薄膜の配向制御

これらの結果は、Li 電池負極の界面構造を規定したモデル電極構築が可能であることを示している。そこで、TiH₂/MgO(110)、MgH₂/MgO(100)の2つの薄膜試料を用いて X 線 CTR 散乱測定を行った。TiH₂ではかろうじて薄膜の結晶面に由来する回折ピークが見られるものの(図2)、MgH₂ではそもそも薄膜の Bragg ピークを観測できず(図は掲載していない)、金属水素化物薄膜/基板界面がそれほど単純に接続されていないことがわかった。そのため、金属水素化物界面の詳細な構造解析は難しいと判断し、より高い結晶性が高く、原子レベルでの界面構造が作製可能な酸化物の薄膜を用いた界面構造の研究にシフトした。

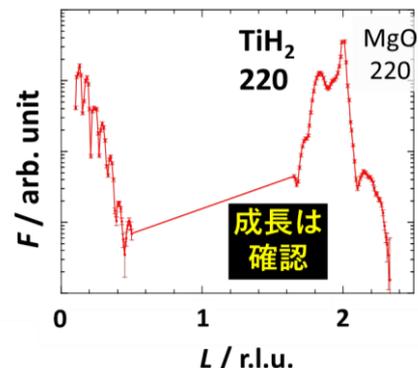


図2: TiH₂/MgO(110)の放射光 X 線回折パターン。成長は確認できるが、フリッジパターンは明瞭とは言い難い。

B. Li_3PO_4 (50 nm) / LiCoO_2 (1.2 nm) / (LaAlO_3 0-1nm) / $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ (100) の構造解析

SrTiO_3 単結晶基板は、酸化物の基板の中でも Nb のドーピングによる導電性の制御が容易であることから、縦型素子を作製する際の集電体基板として頻りに使用されている。しかしながら、Li 電池の正極材である LiCoO_2 を直接 $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ 基板上に堆積した素子は電池動作がうまくいかないことが知られている。これは p 型伝導である LiCoO_2 と n 型伝導である $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ の仕事関数差によるショットキー障壁に起因すると考え、 LiCoO_2 と $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ の界面に 1 nm の LaAlO_3 を挿入して界面ダイポール形成を行い、発生する内部電場による Li 移動の促進を目指した。

具体的な素子の構造は Li (1.2 nm) / Li_3PO_4 (500 nm) / LiCoO_2 (30 nm) / LaAlO_3 (0-1 nm) / $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ (100) となっており、 LaAlO_3 の有無によるサイクリックボルタンメトリの違いを図 3 に示す。わずか 1.2 nm (3 層分) の LaAlO_3 修飾で分極が劇的に低減され、電池動作が改善されることを見出した。なお、0-3 u.c. で段階的に変化することも確認している。

この動作の違いを明らかにするため、 Li_3PO_4 (50 nm) / LiCoO_2 (1.2 nm) / LaAlO_3 (1.2 nm) / $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ (100) 試料の X 線 CTR 散乱測定を行った。結果を図 4 に示す。 LaAlO_3 を挿入することで、フリンジパターンがより明瞭に観察され、 LiCoO_2 結晶内の乱れが少ないことがわかった。またフィッティングによって収束した構造の原子変位の方向は、 LaAlO_3 から発生する内部電場の影響とコンシステントである。これらより、 LaAlO_3 極薄膜挿入による界面ダイポールの形成により内部電場が発生し、 $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ への Li の自発的拡散が抑制されたのではないかと考えている。現在、理論計算とも照合しながら内部電場と原子変位の関係について検証し、電池動作との関係を調べている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

[1]: Y. Sasahara, R. Shimizu, H. Oguchi, K. Nishio, S. Ogura, H. Morioka, S. Orimo, K. Fukutani, T. Hitosugi, "A hysteresis loop in electrical resistance of NbH_x observed above the β - λ transition temperature", AIP Advances **9**, 015027 (2019).

[2]: R. Shimizu, I. Sugiyama, N. Nakamura, S. Kobayashi, T. Hitosugi, "Pulsed laser deposition of oxide thin films by the fifth harmonic of a $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Nd:YAG) laser", AIP Advances, **8**, 095101 (2018).

[3]: R. Shimizu, Y. Sasahara, H. Oguchi, K. Yamamoto, I. Sugiyama, S. Shiraki, S. Orimo, T. Hitosugi, "Fabrication of atomically abrupt interfaces of single-phase TiH_2 and Al_2O_3 ", APL Materials **5**, 086102 (2017)

[学会発表] (計 12 件)

<Invited>

[1]: 清水 亮太 (招待)

“金属水素化物薄膜のエピタキシャル成長と物性制御”

平成 30 年度仙台プラズマフォーラム、東北大学、Jan. 21 (2019).

[2]: R. Shimizu (Invited)

“Hydrogen-content-dependent physical properties observed in metal hydride epitaxial thin films”,

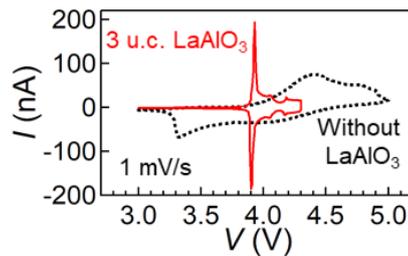


図 3: $\text{Li}/\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{LiCoO}_2/(\text{LaAlO}_3)/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3(100)$ 薄膜 Li 電池のサイクリックボルタモグラム。3 層 (3 u.c.) の LaAlO_3 挿入で、酸化・還元ピーク位置が一致し、シャープになることから、電池素子内の分極が低減したことを示している。

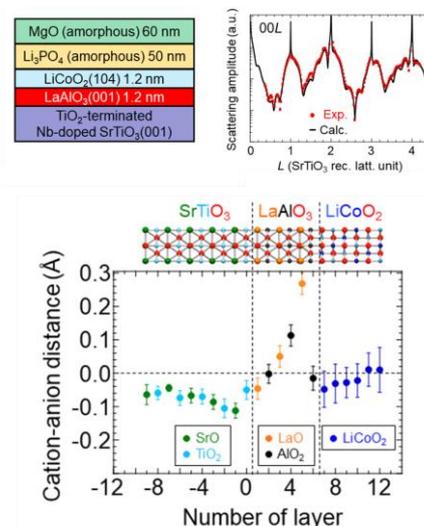


図 4: X 線 CTR 散乱プロファイルとモデルから得られた各層の原子変位。 LiCoO_2 (1.2 nm) / LaAlO_3 (1.2 nm) / $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ (100)。 LaAlO_3 層において、内部電場が発生している様子が確認できる。

The 4th Japan-Korea Joint Symposium on Hydrogen in Materials, Buyeo, Korea, Nov. 15 (2018).

[3]: 笹原 悠輝、清水 亮太、小倉 正平、西尾 和記、杉山 一生、大口 裕之、福谷 克之、折茂 慎一、一杉 太郎 (講演奨励賞招待講演)

“ NbH_x ($0 \leq x < 1$) エピタキシャル薄膜の構造相転移と電子伝導特性”
第 65 回応用物理学会春季学術講演会、早稲田大学、Mar. 17 (2018).

[4]: 清水 亮太 (招待)

“金属水素化物薄膜のエピタキシャル成長と物性制御”、筑波大数物系・第二回プレ戦略研究会「次世代物質・デバイス戦略開発拠点」、筑波大学、Jan. 19 (2018)

<Oral>

[5]: 西尾 和記、中村 直人、小林 安貴、清水 亮太、一杉 太郎

“絶縁体の挿入による集電体/正極界面抵抗の低減”
第 44 回 固体イオニクス討論会、京都大学、Dec. 7 (2018).

[6]: 小林 成、西尾 和記、清水 亮太、渡邊 佑紀、一杉 太郎

“ Li_3PO_4 固体電解質/ LiCoO_2 正極界面への吸着ガス導入による界面抵抗変化”
第 44 回 固体イオニクス討論会、京都大学、Dec. 7 (2018).

[7]: 小松 遊矢、清水 亮太、西尾 和記、宮内 雅浩、一杉 太郎

“イットリウム酸水素化物エピタキシャル薄膜のフォトクロミック特性評価”
第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、Sep. 19 (2018).

[8]: 西尾 和記、中村 直人、小林 安貴、清水 亮太、一杉 太郎

“界面ダイポールエンジニアリングによるエピタキシャル LiCoO_2 薄膜リチウム電池の正常動作”、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、Sep. 18 (2018).

[9]: 小林 成、清水 亮太、渡邊 佑紀、西尾 和記、一杉 太郎

“ Li_3PO_4 固体電解質/ LiCoO_2 正極のガス吸着界面形成による電池特性変化”
第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、Sep. 18 (2018).

[10]: 笹原 悠輝、清水 亮太、西尾和記、大口 裕之、小倉 正平、折茂 慎一、福谷 克之、一杉 太郎、“ TiH_2 エピタキシャル薄膜の水素欠損と余剰電子キャリアの生成”

第 14 回固体イオニクスセミナー、湯沢ニューオータニ、Sep. 2-3 (2018).

[11]: 笹原 悠輝、清水 亮太、西尾 和記、大口 裕之、小倉 正平、森岡仁、折茂 慎一、福谷 克之、一杉 太郎、“ NbH_x ($x \sim 0.8$) エピタキシャル薄膜の電子輸送特性における温度ヒステリシスの発現”、第 3 回固体化学フォーラム研究会、京都大学、Jun. 12 (2018).

[12]: 清水 亮太、笹原 悠輝、小倉 正平、大口 裕之、折茂 慎一、福谷 克之、一杉 太郎、“核反応分析法を用いた金属水素化物薄膜内の水素量深さ分布解析”、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、福岡国際会議場、Sep. 6 (2017).

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ:

6. 研究組織

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 白澤徹郎 (産業技術総合研究所)

ローマ字氏名: SHIRASAWA Tetsuroh

研究協力者氏名: 西尾和記 (東京工業大学物質理工学院)

ローマ字氏名: NISHIO Kazunori

研究協力者氏名: 一杉太郎 (東京工業大学物質理工学院)

ローマ字氏名: HITOSUGI Taro

【梅名 泰史】

課題番号: 17H05219

研究課題名(和文) X線ホログラフィーによる光化学系II蛋白質の活性サイト Mn クラスターの構造研究

研究課題名(英文) Structural analysis of the Mn₄Ca-cluster in Photosystem II with X-ray fluorescence holography

研究代表者 梅名 泰史(UMENA, Yasufumi) 岡山大学・異分野基礎科学研究所・特別契約職員准教授

研究成果の概要(和文):

光合成の酸素発生反応を行っている光化学系II蛋白質(PSII)の活性サイト Mn₄CaO₅ クラスター(Mn クラスター)はIIIとIV価の混合原子価状態で存在し、光エネルギーによって酸化力を高めて水分解反応サイクルを行っている。Mn クラスターの分子構造はPSIIの結晶構造解析によって明らかになったが、各Mnの価数ははっきりとは決まっておらず、また、どのMnの価数が変化するかも様々な議論が行われている。

本研究は、これまで金属化合物結晶などで用いられていた蛍光X線ホログラフィー法(XFH法)を生体試料であるPSII結晶に適応して、Mnクラスターにおける各Mnの価数を特定し、またレーザー閃光を照射して一段階反応を進めたPSII結晶から、どのMnの価数が変化するかを明らかにした。研究に際して、PSIIのMnクラスターはX線によって容易に損傷を受けることが知られている。そのため、試料は100Kの極低温で保持し、X線の照射位置を連続的に走査させる手法でX線による還元作用を抑えた。測定は蛍光X線を波源とするノーマルXFH法を用い、結晶ごとに方位を変えながら二次元検出器でホログラムパターンを収集した。様々な方位のホログラムパターンを繋ぎ合わせ、結晶の対称性で拡張することで、PSII結晶由来のMnクラスターのホログラム像を得ることができた。金属の価数の違いによってX線吸収がシフトするため、吸収端で測定したホログラム像には価数の違いによって濃淡があり、励起前後には僅かな違いがあった。価数を仮定したシミュレーションのホログラム像との比較から、安定状態のMnクラスターの価数の配置と共に、1段階励起によって変化するMn原子を特定した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

XFH法は結晶試料を用いた3次元のホログラム像により、個々の原子の位置と価数の情報が得られるため、結晶構造解析と相補的に用いることで、金属蛋白質の反応を電子状態に基づいて構造化学的に理解できると思われる。PSIIにおけるMnクラスターによる水分解触媒反応の理解は、水と光からエネルギーを作り出す「人工光合成」技術の手がかりになると期待されている。PSIIのような多核金属を持つ酵素は、自然界に数多く存在するため、これらの金属含有酵素のより深い理解のためにXFH法を利用することで、学術的な波及効果が期待される。

研究成果の概要(英文):

Photosystem II (PSII) is a membrane protein complex, which works in the light-induced water-splitting photosynthetic reaction. The active-site in PSII is composed of 4 Mn and 1 Ca atoms in mixed valence Mn metal cluster as a Mn₄CaO₅-cluster, which undergoes a series of oxidation and reduction in the reaction cycle. The detailed structure of the cluster in PSII was determined by crystallographic analysis, however, the valence number of each of four Mn atoms in the cluster has not been concluded yet. In this study, we use valence sensitive X-ray fluorescence holography (XFH) to reveal the valence number in each Mn atom using PSII crystals. We measured both stable S1 state and second intermediate S2 state and compared between both simulated and experimental holograms. As a result, we successfully recorded XFH data without radiation damage using slide-oscillation method, in which the holograms were collected from multiple PSII crystals. The processed patchy holograms were smoothly combined and extended by the symmetry operation allowed recording of an almost full hologram in k-space. Preliminary conclusion showed that Mn (III) in the cluster in second intermediate state (S2) occupied at Mn1 position in the cluster.

研究分野: 構造生物学

キーワード: 金属蛋白質、蛋白質結晶、光合成蛋白質、蛍光X線ホログラフィー

1. 研究開始当初の背景

植物や藻類が行う光合成反応では、光化学系 II 蛋白質 (PSII) (図 1 A) が水を分解して、光エネルギーから電子への変換反応を行い、その過程で酸素ガスを大気に放出している。PSII は 20 個のサブユニット蛋白質と色素分子、脂質、金属イオンなどで構成される複合体蛋白質である。この水分解反応中心には、 Mn_4CaO_5 クラスタ (Mn クラスタ) が存在しており、2011 年に初めてその分子構造が好熱性シアノバクテリア由来 PSII の X 線結晶構造解析によって明らかにされた (Y. Umena, *et al*, *Nature*, 2011) (図 1B)。Mn クラスタによる水分解反応サイクルは、5 段階の中間状態を遷移する S 状態モデル (Kok モデル) が提唱されており、もっとも安定な S1 状態では、III, III, IV, IV の価数となっており、次段階の S2 状態において、4 つのうち 1 つの Mn が酸化されて III, IV, IV, IV に変わると考えられている (図 1C)。

これまでの研究により、Mn クラスタの分子構造は結晶構造解析によって明らかになったが、4 つの Mn 原子の価数についてはまだ解決していない。また、S2 状態へはどの Mn が IV 価に変わるかもはっきりしていない。結晶構造解析で明らかになった Mn クラスタの分子構造に加えて、各 Mn の電子状態が解明されることで、PSII で起こる水分解反応を構造化学的に議論することが可能となる。PSII の水分解反応の理解は、無尽蔵に存在する水から電子源を作り出す、人工光合成反応の実用化の基盤知識になると期待されており、社会的に意義の大きい研究と言える。

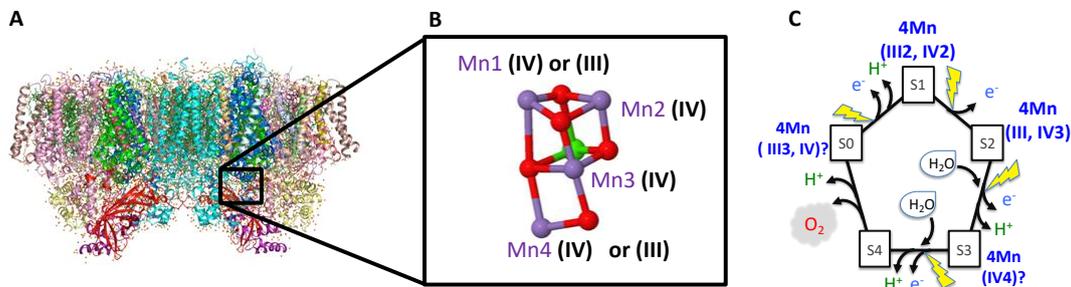


図 1 光化学系 II 蛋白質の反応中心 (A) 光化学系 II 蛋白質 (PSII)、(B) 水分解反応中心 Mn_4CaO_5 クラスタ (Mn クラスタ)、(C) Mn クラスタによる水分解反応の S 状態モデル

2. 研究の目的

PSII による水分解反応機構を理解するためには、結晶構造解析で明らかになった、Mn クラスタの分子構造と水分子やアミノ酸側鎖の活性サイト全体の構造情報に加えて、4 つの触媒金属である Mn の電子状態を理解することが必要である。

本研究は、金属化合物結晶の構造と金属の価数を特定するため用いられている蛍光 X 線ホログラフィー (XFH) 法を生体試料の PSII 結晶の Mn クラスタへ活用する研究である。XFH 法は価数に鋭敏な蛍光 X 線を 3 次元で測定するため、結晶構造解析ではできない、金属原子の価数と構造の両方の情報を得ることができる。本研究では、安定状態 S1 状態および励起した次段階 S2 状態それぞれの PSII 結晶の XFH 測定を行い、各 Mn の価数および S2 状態に変化する Mn を明らかにすることを目的とする。最終的に、XFH 法で得られた価数の情報と結晶構造解析による活性サイトの精密な立体構造から、Mn クラスタによる触媒機構の理解を目指す。

3. 研究の方法

PSII 結晶は好熱性シアノバクテリア *Thermosynechococcus vulcanus* から PSII を抽出・精製し、結晶化を行った。PSII 結晶はポリエチレングリコール (PEG) を沈殿剤としたバッチ法を 12 °C にて行い、3-7 日程度で、長軸が 300-500 μ m 程度の結晶が得られた。析出後の結晶は、高濃度 PEG 等の抗凍結液に浸漬して凍結固定処理を行った。PSII 結晶はメッシュ素材のピンに乗せ (メッシュループ)、蛍光 X 線の減衰要因となる結晶母液を極力除いた (図 2A)。結晶を低温窒素ガス吹付け装置によって瞬間凍結することで、ガラス状に PSII 結晶を固定した。低温で固定して測定することにより、X 線照射によって発生するラジカル種の拡散を防ぎ、蛋白質の損傷を軽減することができる。

励起 S2 状態の PSII 結晶は、低温窒素ガス吹付け装置のシャッターと連動した 20 mJ の Nd:YAG レーザー (532nm) を 1 回閃光照射し、0.5m 秒後にシャッターが開き S2 状態に凍結固定した。S2 状態への遷移の確認は、X 線吸収スペクトル (XAS) による、Mn の K-吸収端のシフト量から検証し、0.6 eV 程度のシフトが観測され、先行研究との比較から十分に S2 状態ができていることが確認された (J. Yano, *et al*, *J. Biol Chem*, 2013)。安定状態 S1 および閃光照射をした中間状態 S2 の結晶を各ビームタイムにおいて、それぞれ 20 個ずつ用

意して XFH 測定を行った。測定は放射光施設 SPring-8 の BL39XU ビームラインにて、手法班の林グループと理論班の松下グループの協力を得て 18 シフト（6 日間）のビームタイムで実験を行った。

XFH 測定では、試料位置から X 線に対して直交する方向にホログラムデータ収集用の二次元検出器 Merlin、X 線光路下流に結晶のラウエ回折画像収集用に二次元検出器 Pilatus を設置した(図 2B)。PSII 結晶は 100K の低温窒素ガス気流にて保持し、照射位置を結晶全体に走査して分散させることで、X 線による損傷を極力抑させた局所領域のホログラムデータを収集した(図 2C)。ラウエ回折画像から結晶の方位を求めて、ホログラム像が現れる空間領域を決定した。PSII 結晶の Mn-XAS 測定から、価数の違いが蛍光強度の違いとして現れる K-吸収端エネルギーを 6551 eV として決定し、すべての Mn から同等の蛍光 X 線が発生する高エネルギー領域の 6565 eV、Mn 以外の散乱を除くためのバックグラウンドとして 6535 eV、以上の 3 つのエネルギーのホログラムデータをそれぞれの結晶から収集した(図 2D)。PSII 結晶はメッシュループに様々な方位を向くように乗せられており、試料位置のゴニオメーターの角度も変えることで、限られた面積の二次元検出器 Merlin から様々な領域のホログラムデータを収集した。XFH 測定による X 線損傷と、S2 状態への遷移状況は、結晶毎の測定前後に XAS 測定を行って確認した。

ホログラフィーデータの分析では、林グループの Artoni Kevin Roquero Ang 博士と松下グループに解析の協力を得て、二次元検出器 Merlin で得られたホログラム像を結晶の方位に展開し、優位なシグナルの抽出、6535 eV データからのバックグラウンド処理、測定上のノイズの除去、バンドパスフィルター等の処理を施し、ホログラム像を構築した。Barton 法によるアルゴリズムによってフーリエ変換して、構造を再構築した (J. J. Barton, *Phys. Rev. Lett.*, 1991)。また、仮想構造から S1 および S2 状態のシミュレーションのホログラム像の計算を行った。S2 状態の Mn クラスタでは 1 つの Mn だけが III 価になっているため、シミュレーションと実験のホログラム像の比較から特徴的なパターンを見つけ出し、III 価の場所を特定した。

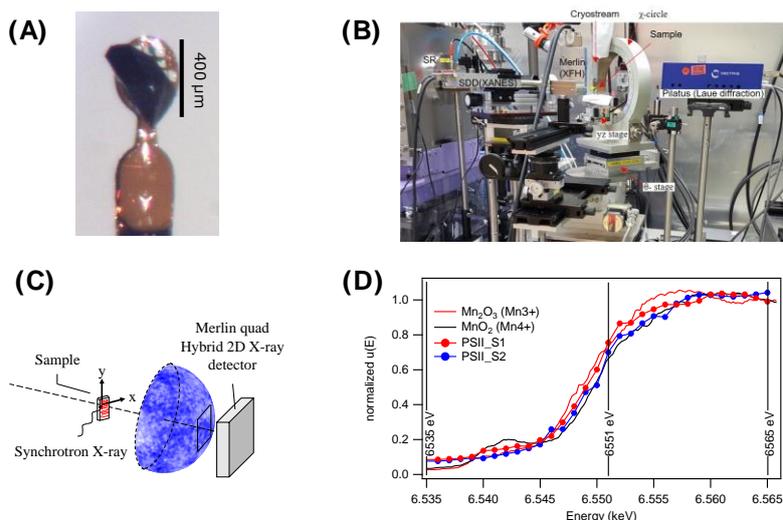


図 2 PSII 結晶の XFH 測定 (A) メッシュループに貼り付けた PSII 結晶、(B) ノーマル・モード XFH 測定装置のセットアップ、(C) 二次元検出器による蛍光ホログラム測定の模式図、(D) 安定 S1 状態と励起 S2 状態の PSII と酸化 Mn 化合物の XAS スペクトルの比較

4. 研究成果

PSII 結晶を用いた XFH 測定の結果、ホログラム像の像再生による Mn 原子周辺の構造については現段階ではまだ議論の途上となっている。しかし、5 Å のクラスターサイズでのシミュレーションホログラム像とのパターンを比較すると、S2 状態のホログラム像にいくつかの特徴的な領域が認められた(図 3A, B)。その結果、S2 状態では Mn1 の位置に Mn (III) が残っている構造の可能性が得られた(図 3C)。このことは、EPR による先行研究から、スピン状態が S=1/2 の Mn クラスタの構造になっている可能性がある (N. Cox, *et al*, *Science*, 2014)。ただ、この先行研究に関する理論計算研究 (M. Retegan, *et al*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014) から、スピン状態が S=5/2 の Mn4 が Mn(III) の構造が共存し平衡状態にある可能性が示されている。PSII のホログラム像のパターンに不確定な領域があることから、確実な判断はまだ議論が必要と思われる。

XFH 法の多くは金属化合物などの無機物を対象として行われており、生体高分子への応用はインバース・モードで測定されたヘモグロビンのヘム鉄の測定の 1 例だけである (A. Sato-Tomita *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* 2016)。本研究は、ノーマル・モードで取り組まれた生体試料としては初の成果といえる。一般に、蛋白質試料は X 線による損傷が無機物よりも大きく、特に PSII の Mn クラスタは X 線還元が起こるため、本研究の大きな課題

であった。そのため、二次元検出器によるノーマル・モード及びX線を走査させる分散測定が行われた。林グループと松下グループの連携により、シグナルの弱い各走査データの積算と様々なデータ処理によって、ホログラム像へと構築が可能となった。また、PSII 結晶の単位格子における Mn の数は 32 個あり、像再生が不可能なレベルで難しいことも課題であった。そのため、S1 および S2 状態とそれぞれのシミュレーションホログラム像の比較を行い、価数が増えた Mn 原子を特定することに注力した。そのため、本研究は単に無機物の手法を応用した検証実験ではなく、従来の結晶構造解析の課題であった個々の Mn の価数を XFH 法で決定し、Mn クラスターの機能解明へと繋げる相補的な位置付けとなっている。Mn クラスターの電子状態の情報が加わることで、PSII の水分解反応を構造化学的に解明できると期待される。

本研究により、XFH 法を蛋白質結晶に応用できることが検証され、測定および解析の技術基盤も整った。結晶試料も一般的な蛋白質結晶構造解析で使われるサイズであることから、構造生物学領域への普及が期待される。PSII のように多核金属を持つ蛋白質の結晶構造は数多く発表されているが、各金属の電子状態については議論が不鮮明なことが多い。同じ方法で測定試料を調製できるため、X線結晶構造解析と XFH 法は親和性が高いと思われることから、両者を併用する研究が広まることで金属蛋白質の反応機構の理解がより深くなるものと期待される。

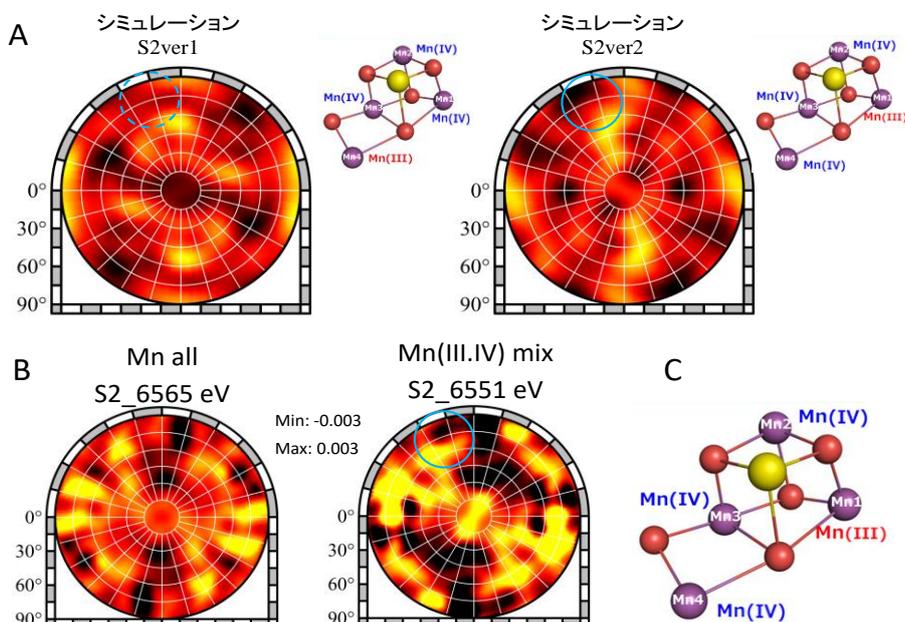


図3 Mn クラスターの XFH 測定 のホログラム比較 (A) 2 種類 の構造 のシミュレーションホログラム、(B) 励起 S2 状態 の 2 種類 のエネルギー のホログラム、(C) 想定される Mn クラスター の各 Mn の酸化数

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕 (計 2 件)

1. A. K. R. Ang, T. Matsushita, N. Happo, M. Mizuguchi, A. Sato-Tomita, N. Shibayama, Y. Umena, Y. Sasaki, K. Kimura1, H. Daimon and K. Hayashi1, *Site-Selective X-ray Fluorescence Holography using a Hybrid 2D X-ray Detector*. 14th International Conference on Atomically controlled surfaces interfaces and nanostructures (ACSIN-14), 8月 2018年, 仙台
2. Artoni Kevin R. Ang, A. Sato-Tomita, N. Shibayama, Y. Umena, Y. Yamamoto, Y. Sasaki, N. Happo, K. Kimura1, K. Hayashi. *X-ray Fluorescence Holography of Photosystem II*. 第31回日本放射光学会年会, 1月 2018年, 茨城

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究分担者：なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：Artoni Kevin R. Ang (名古屋工業大学・大学院物理光学・博士研究員)

研究協力者氏名：林 好一 (Hayashi Koichi) (名古屋工業大学・大学院物理学・教授)

研究協力者氏名：八方 直久 (Happo Naohisa) (広島市立大学・大学院情報科学・准教授)

研究協力者氏名：松下 智裕 (Matsuhita Tomohiro) (JASRI/SPring-8・主席研究員)

【岩佐 和晃】

課題番号: 17H05209

研究課題名(和文) 電荷と磁気モーメントのドーピングによる高次多極子秩序に拮抗する自由度の活性化

研究課題名(英文) Activation of electronic degrees of freedom competing with high-rank multipole orders by charge and magnetic-moment doping

研究代表者 岩佐 和晃(IWASA, Kazuaki)茨城大学・フロンティア応用原子科学研究センター・教授

研究成果の概要(和文):

永久磁石や発光材料に用いられる希土類元素における不対 $4f$ 電子は、原子に束縛された局在電子状態にあり、電子スピンと軌道角運動量が結合して磁化や結晶電場エネルギー準位が観測される。一方、結晶格子の対称性によっては、磁化を持たない量子状態も許され、高次テンソルで表される電気/磁気多極子が固有状態として活性となりうる。さらに、 f 電子が伝導電子と混成して物質中を伝導する遍歴性を帯びる近藤効果も知られており、その場合キャリアの有効質量は重くなる。さらに、電子軌道の混成によって形成されるバンドギャップによる近藤半導体や近藤半金属が生じる。本研究では、構造不安定性を伴う電子秩序相転移や、カイラル(対掌)構造相転移を示す近藤半金属における異常磁性を対象とした電子物性研究を目指し、さらにそれらへの元素置換効果を含めて、主に X 線と中性子の散乱実験によって研究した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

2016 年のノーベル物理学賞は「トポロジカル相転移と物質のトポロジカル相の理論的発見」が授賞テーマとなった。トポロジカル電子状態は従来の金属-半導体-絶縁体といった分類とは様相が異なり、たとえばバルク物質としては絶縁体であっても表面に電気伝導が生じる有名な現象が知られている。この場合、電子が存在する空間の反転対称性が破れている、あるいは電子が低次元空間に閉じ込められるなどの物質の特殊な対称性が重要であると考えられている。さらにディラックフェルミオンと呼ばれるトポロジカルな状態では有効的に質量のない電子状態が実現しうるなど、将来的に新たな電子デバイスに繋がる可能性が指摘されている。本研究では、その一つとして、結晶構造のカイラル(対掌)対称性による反転対称性の破れに起因する新たなトポロジカル電子状態を追究してきた。希土類化合物における多彩な電荷やスピンの自由度をもつ電子が、そのようなトポロジカルな状態にどのように組み込まれるかは、従来のいわゆる強相関電子系の学理に次のステップを与えうるものとして意義があると言える。さらに元素置換により構造相転移を低温に抑制させることで得られる構造的量子臨界現象を期待して、カイラル対称性を持つトポロジカル物質へのキャリアドーピングと物性変化に新たな知見を与えることを目指した。

研究成果の概要(英文):

Unpaired $4f$ electrons of rare-earth elements, which have been applied to permanent magnets and photoluminescence devices, are localized to the atomic potential. The combined state of an electronic spin and an angular momentum causes magnetization and crystal-electric-field level splitting. In contrast, nonmagnetic quantum states are available owing to crystal-lattice symmetry, and higher-order multipoles become active. Moreover, in so-called Kondo-effect materials, the $4f$ electron can hybridize with the conduction electron, and show itinerant behaviors. This effect induces modification of electron effective mass, Kondo semiconductor/semimetal associated with the hybridization gap, etc. In the present study, we studied electronic ordering phase transitions with the structural anomalies and anomalous magnetic behaviors in the Kondo semimetal systems showing a chiral structural transformation, using x-ray and neutron scattering techniques.

研究分野: 物性物理学

キーワード: 希土類化合物 強相関電子系 カイラル対称性 X線散乱 中性子散乱

1. 研究開始当初の背景

伝導電子と希土類 f 電子の混成によってもたらされる多体電子状態は、重い電子状態・近藤半導体の出現や、磁氣的性質が全く消失した状態をも含む高次多極子自由度の顕在化として観測される。その結果、低温電子状態は新たな秩序相の発達や電気伝導性など巨視的性質をとまなう。このような性質を示す物質に対する元素置換は、電荷やスピンの量的変化をもたらす、多体電子の競合あるいは協力をこれまで知られていない状態に変化しうる。

研究開始当初、プラセオジムの $4f$ 電子による高次電気多極子の長周期秩序がもたらす $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ における金属-非金属転移への不純物効果をテーマとした[1, 2]。たとえばセリウム置換により金属-非金属転移がリエントラントになる現象に対して、多極子秩序に伴って生じる構造相転移における原子変位が不純物イオン周りで抑制される効果を検討することを目指した。さらに、 $R_3T_4\text{Sn}_{13}$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$; $T =$ 遷移金属元素)における La 系での超伝導と Ce 系での半金属状態についても[3, 4]、純良試料合成と X 線・中性子散乱実験により研究を進めた。特にカイラル超格子となる結晶構造相転移においてトポロジカル電子状態が実現するかを探索し始めた。さらに元素置換で構造相転移を抑制することで絶対零度での量子臨界点を創出し、その近傍での超伝導の安定化や非フェルミ液体的挙動といった新たな電子状態を見出すことを目的とした。

2. 研究の目的

本研究の目的は、希土類化合物における強相関電子現象（金属-非金属転移・超伝導・半金属状態）が、元素置換による結晶構造相転移温度の抑制とともに臨界的振る舞いを示すことに着目し、その機構をもたらす原子レベルのマイクロ構造を明らかにすることである。

3. 研究の方法

フラックス法で試料を合成し（茨城大学研究者と協力）、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光実験施設や高輝度光科学研究センター SPring-8 での X 線測定（計画班と協力）、大強度陽子加速器施設 J-PARC の物質・生命科学実験施設 MLF やフランス Laboratoire Léon Brillouin での中性子散乱実験により、結晶構造相転移・磁気状態・電子構造を調べた。

4. 研究成果

(1) 3次元物質 $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ における 1次元反強磁性

$\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ は Ce^{3+} イオンの $4f$ 電子が伝導電子と混成する近藤効果がもたらす重い電子金属であると指摘された[5]。しかし、温度依存性が緩やかな低温の電気抵抗や、また低温磁気比熱が温度に対して指数 0.26 のべき乗である現象は十分には解明されていなかった。このような低温電子物性は、磁気構造や結晶構造などの秩序相転移が絶対零度で消失する近傍での量子ゆらぎが支配的な非フェルミ液体状態である可能性を着想した。

そこで $R_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$) の物質合成、X 線回折による結晶構造の検証、磁化率測定、および中性子散乱による磁気励起の観測を行った[6]。図 1 (a) に結晶構造を示した。希土類イオンは立方晶単位胞の側面にあり、図 1 (b) に示した副格子をとる。合成した試料のうち、1 mm 以上の大きさを持つ単結晶は $R_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ である一方で、50 μm 程度の単結晶が Ru_3Sn_7 であることが放射光 X 線回折実験により明らかとなった。さらに細かい微粒子は両者の混合多結晶試料であった。

また先行研究において $R_3T_4\text{Sn}_{13}$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$; $T = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) は超格子構造相転移を示すことが知られている[7, 8]。 $R_3T_4\text{Sn}_{13}$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$) では、 $T = \text{Co}$ が 160 K、 $T = \text{Rh}$ が 350 K 以下で、図 1 (a) に示した構造から単位胞の各基本ベクトル方向に 2 倍周期の構造に変化する。特にこれらがカイラル対称構造（空間群 $I2_13$ ）であるため、Weyl fermion 状態が期待されている。さらに本科学研究において $R_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$) も合成し、先行研究で報告されていた $\text{Ce}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ [9] に加え、 $\text{La}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ にも 600 K 程度での構造相転移を見出した。

対照的に $R_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$) では 4 K の低温でも超格子構造相転移が見られない。以上から第 9 族元素 (Co, Rh, Ir) の T イオンが超格子構造形成に必要な条件であると考えられる。 $R_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ の磁化率測定により、先行研究で報告されていた $R = \text{La}$ での超伝導が確認できた[10]。一方、 $R = \text{Ce}$ の磁化率

に 4.3 K で最大値が現れた。さらに図 2 に示したように、中性子非弾性散乱で捉えたエネルギー 0.5~1.5 meV の磁気励起スペクトルが、散乱ベクトルに依存するピーク構造をおよ

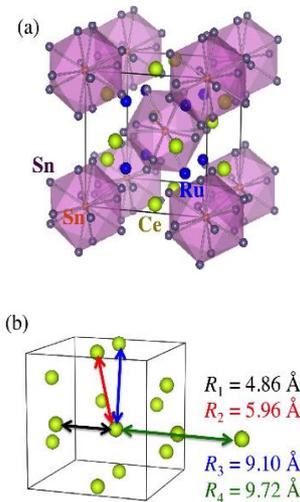


図 1 (a) $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ の結晶構造。(b) Ce イオン副格子。

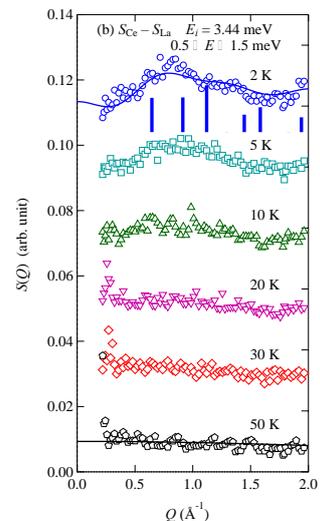


図 2. $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ での磁気励起の散乱ベクトル依存性。

そ 10 K 以下で示した。は、図 1(b)に示した距離 R_1 にある Ce イオン間に 1 次元反強磁性の動的相関が発達するモデルで説明でき、本研究での試料合成により先行研究には見出されていなかった磁性現象を初めて明らかにした。この結果を踏まえ、 R_3 ($R_{1-x}Ru_x$) $_4Sn_{13}$ および R_3 ($Co_{1-x}Fe_x$) $_4Sn_{13}$ の合成にも着手し、カイラル構造相転移の元素置換による抑制、さらにその超伝導や 1 次元反強磁性の発達に対する効果を明らかにする研究へ展開している。

(2) 少数キャリア近藤物質 $Yb_3Ir_4Ge_{13}$ における反強磁気相関

上記の $Ce_3T_4X_{13}$ の類縁物質 $Yb_3Ir_4Ge_{13}$ (正方晶、空間群 $I4_1/amd$) においては、電気抵抗が 20 K までプラトーを示したあとに低温で増大する現象を示し、少数キャリアが近藤効果に関与して、特異的に散乱される機構が提案されている [11]。

米国 Rice 大学グループが合成した $Yb_3Ir_4Ge_{13}$ の中性子非弾性散乱実験を行った [12]。60 meV までの磁気励起スペクトルに Yb の結晶場分裂はほとんど観測されず、Yb 4f 電子と伝導電子の強い混成が考えられる。一方、図 3 に示した 3 meV 以下の磁気励起が 20 K 以下で増大する。さらにスペクトルの散乱ベクトル依存性は動的反強磁性相関を示している。以上から、反強磁気転移臨界点に近い常磁性状態でのスピンゆらぎが少数キャリアを散乱する機構が考えられる。

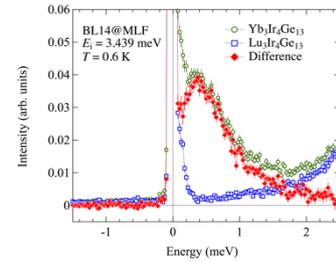


図 3. $Yb_3Ir_4Ge_{13}$ の低エネルギー磁気励起スペクトル。

(3) 三元希土類化合物に対する放射光蛍光 X 線ホログラフィー測定の実験的進捗

上記のような強相関電子系は多彩なバンド構造を実現するため三元素以上を含む化合物が多く、さらに不純物導入あるいは元素置換により電子物性や物理特性が顕在化する。特に上記の $R_3T_4Sn_{13}$ におけるカイラル対称性のもとでの電子物性とその不純物置換による量子臨界現象は新たな研究舞台である。そこで Ce L 端や Co K 端近傍の 6~8 keV での蛍光 X 線ホログラフィー (XFH) 測定による $Ce_3Co_4Sn_{13}$ における局所原子配置相関観測のフィージビリティスタディーを高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光実験施設 BL-6C を用いて行った。この研究は、ホログラフィーを専門とする計画班メンバー (林好一教授、細川信也教授、八方直久准教授、大山研司教授) との連携により実施した。

$Ce_3Co_4Sn_{13}$ の Co K 端近傍の XFH 測定で得られたホログラムに定在波線が観測され、Co 近傍の局所原子配置に関する情報を引き出すことができることを見出した。一方、この測定時間は典型的な XFH 測定の 2 倍以上をかけており、局所構造解析を実施するために十分な統計精度を確保することが容易ではない。通常、複数の異なる波長の入射 X 線を用いて同様のホログラム像を取得して原子配置再生を行うので、より高強度の X 線を供給する SPring-8 での XFH 実験も推進し、さらに低温物性の議論が可能な冷凍機を併用する測定方法の確立も試みている。

参考文献

- [1] K. Saito et al., PRB **89**, 075131 (2014). [2] K. Iwasa et al., Physics Procedia **75**, 179 (2015). [3] A. Ślebarski et al., PRB **88**, 155122 (2013). [4] E. L. Thomas et al., J. Solid State Chem. **179**, 1642 (2006). [5] A. Ślebarski et al., J. Alloys and Compounds **615**, 921 (2014). [6] K. Iwasa et al., in preparation. [7] Y. Otomo et al., PRB **94**, 075109 (2016). [8] K. Suyama et al., PRB **97**, 235138 (2018). [9] C. Nagoshi et al., Physica B **359-361**, 248 (2005). [10] A. Ślebarski et al., PRB **95**, 125111 (2014). [11] B. K. Rai et al., PRB **99**, 085120 (2019). [12] K. Iwasa et al., arXiv:1810.11238.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 5 件)

[1] K. Iwasa, T. Onimaru, T. Takabatake, R. Higashinaka, Y. Aoki, S. Ohira-Kawamura, K. Nakajima, “Inelastic neutron scattering study on 4f-electron multipole system $PrTr_2X_{20}$ (Tr : transition metal, X : Al and Zn),” Physica B **551** (2018) 37-40.

[2] K. Suyama, K. Iwasa, Y. Otomo, K. Tomiyasu, H. Sagayama, R. Sagayama, H. Nakao, R. Kumai, Y. Kitajima, F. Damay, J.-M. Mignot, A. Yamada, T. D. Matsuda, and Y. Aoki, “Chiral-crystal-structure transformations and magnetic states of $R_3Rh_4Sn_{13}$ ($R = La$ and Ce),” Phys. Rev. B **97** (2018) 235138 [9 pages].

[3] K. Iwasa, F. Iga, T. Moyoshi, A. Nakao, and T. Ohhara, “Magnetic-Ordering Propagation Vectors of Terbium Hexaboride Revisited,” J. Phys. Soc. Jpn. **87** (2018)

064705 [5 pages].

[4] K. Iwasa, K. T. Matsumoto, T. Onimaru, T. Takabatake, J.-M. Mignot, and A. Gukasov, "Evidence for antiferromagnetic-type ordering of f-electron multipoles in $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$," *Physical Review B* **95** (2017) 155106 [10 Pages].

[5] K. Iwasa, Y. Otomo, K. Suyama, K. Tomiyasu, S. Ohira-Kawamura, K. Nakajima, and J.-M. Mignot, "Crystal-electric-field excitations and spin dynamics in $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ semimetallic chiral-lattice phase," *Physical Review B* **95** (2017) 195156 [9 pages].

〔学会発表〕(計 9 件)

[1] 岩佐和晃, 狩野遼河, 宮川貫伍, 桑原慶太郎, 佐賀山基, 佐賀山遼子, 熊井玲児, 河村聖子, 菊地龍弥, 中島健次「 $\text{Ce}_3\text{Tr}_4\text{Sn}_{13}$ (Tr : Co, Ru, Rh)の半金属状態における結晶構造と磁気状態の量子ビーム散乱研究」日本物理学会 2018 年秋季大会 (同志社大学京田辺キャンパス、2018. 9. 9-9. 12) (ポスター発表) .

[2] K. Iwasa, "Neutron and x-ray scattering studies on semimetal systems $\text{Ce}_3\text{Tr}_4\text{Sn}_{13}$ (Tr : transition metal)," 東京大学物性研究所短期研究会 "Present and Future of Neutron Scattering Research on Condensed Matter Physics ~Future Perspective of US-Japan Cooperative Program on Neutron Scattering~" (東京大学物性研究所、2018 年 6 月 4 日-5 日) (依頼口頭発表).

[3] 岩佐和晃, 伊賀文俊, 茂吉武人, 中尾朗子, 大原高志「 TbB_6 における磁気-構造相転移の再検証」日本物理学会第 73 回年次大会 (東京理科大学、2018. 3. 22-3. 25) (口頭発表) .

[4] 岩佐和晃, 大友優香, 巢山和哉, 富安啓輔, 狩野遼河, 宮川貫伍, 佐賀山基, 佐賀山遼子, 中尾裕則, 熊井玲児, 村上洋一, 河村聖子, 中島健次, J.-M. Mignot, A. Gukasov, B. Gillon, S. Raymond, P. Steffens「 $\text{Ce}_3\text{Tr}_4\text{Sn}_{13}$ におけるカイラル構造相転移と磁気励起」2017 年度量子ビームサイエンスフェスタ (第 9 回 MLF シンポジウム, 第 35 回 PF シンポジウム) (茨城県立県民文化センター、2018. 3. 2-3. 4) (ポスター発表).

[5] 岩佐和晃, 鬼丸孝博, 高畠敏郎, 東中隆二, 青木勇二, 河村聖子, 中島健次, Jean-Michel Mignot, Arsen Gukasov 「Pr1-2-20 系の非磁性基底状態と多極子秩序の中性子散乱研究」日本中性子科学会第 17 回年会 (福岡大学、2017. 12. 2-12. 3) (口頭発表) .

[6] 岩佐和晃「チョッパー分光器による磁気励起観測から見た f 電子の局在と遍歴」MLF チョッパーユーザーミーティング DIRECTION 2017 (いばらき量子ビーム研究センター、2017. 10. 16-10. 17) (口頭発表).

[7] 岩佐和晃, 鬼丸孝博, 高畠敏郎, 東中隆二, 青木勇二, 河村聖子, 中島健次, Jean-Michel Mignot, Arsen Gukasov 「Pr1-2-20 系の f 電子状態に関する中性子散乱研究」日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学上田キャンパス、2017. 9. 21-24) (22pPSA-39).

[8] K. Iwasa, K. T. Matsumoto, T. Onimaru, T. Takabatake, J.-M. Mignot, A. Gukasov, "Neutron-diffraction evidence for 4f-electron multipole ordering in $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$," International Conference on Strongly Correlated Electron Systems SCES2017, The Clarion Congress Hotel Prague (Prague, Czech Republic), 16 - 21 July 2017 (Poster session).

[9] K. Iwasa, T. Onimaru, T. Takabatake, R. Higashinaka, Y. Aoki, S. Ohira-Kawamura, K. Nakajima, "Inelastic neutron scattering study on 4f-electron multipole system $\text{PrTr}_2\text{X}_{20}$ (Tr : transition metal, X : Al and Zn)" International Conference on Neutron Scattering ICNS2017, The Daejeon Convention Center, Korea, 10 - 14 July 2017. (Poster session).

〔その他〕

ホームページ : <http://msp.fas.ibaraki.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者 なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名 : 大山研司 (茨城大学大学院 理工学系研究科)

ローマ字氏名 : Kenji Ohoyama

研究協力者氏名 : 桑原慶太郎 (茨城大学大学院 理工学系研究科)

ローマ字氏名 : Keitaro Kuwahara

【峰本 紳一郎】

課題番号：17H05214

研究課題名(和文) 光電子回折法による反応活性サイトの実時間追跡

研究課題名(英文) Real time observation of reaction active site by photoelectron diffraction

研究代表者 峰本 紳一郎 (MINEMOTO, Shinichirou) 東京大学・大学院理学系研究科・助教

研究成果の概要(和文):

本研究では、X線・真空紫外領域の超短パルス光源である自由電子レーザー (FEL) を使い、光電子ホログラフィによって化学反応途中の分子の構造変化を明らかにすることを目的に技術開発を行っている。特に、真空紫外 FEL (EUV-FEL) と光学レーザーとの同期実験を行い、時間分解光電子分光の技術開発を行った。

例えば、Ar 原子からの 3p 光電子において、光学レーザーと EUV-FEL の時間が一致したときのみ、エネルギーシフトしたピークとして現れるサイドバンドの観測に成功した。理論計算によってこのサイドバンドの強度や角度分布を再現し、時間ジッターの評価を行った。また、光学レーザーによって非断熱的に配列した二酸化炭素分子の光電子角度分布を測定した。得られた角度分布の配列依存性は理論シミュレーションとよく一致しており、私たちの方法論が正しいことを示している。時間分解光電子ホログラフィの観測は目前に迫っている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超短パルスレーザーを用いた化学反応ダイナミクスの研究は多くの興味を惹いている。特に、分子の構造の変化を直接観測することによって、化学反応の本質を詳細に理解することができる。

研究成果の概要(英文):

The present study aims to observe the structural dynamics during ultrafast photochemical reactions by the photoelectron diffraction using the free electron laser (FEL), the ultrashort pulses in the X-ray and extreme ultraviolet (EUV) regions. Among other techniques, we focus on developing the time-resolved photoelectron spectroscopy by synchronizing the optical laser and EUV-FEL pulses. One example is the sideband spectra of Ar 3p photoelectrons by the optical laser and EUV-FEL pulses, which appear only when the two pulses are temporally overlapped. The observed intensities and the angular distributions of sidebands are reasonably reproduced by theoretical simulations by considering the timing jitter between the two pulses.

Another examples are the photoelectron angular distributions of CO₂ molecules nonadiabatically aligned by optical laser pulses. The observed alignment dependence of the angular distributions is well reproduced by theoretical simulations, which ensures the validity of our time-resolved measurement methodology.

研究分野:物理化学

キーワード:光電子回折・自由電子レーザー・超高速現象・光化学反応

1. 研究開始当初の背景

超短パルスレーザー技術の進展に伴い、超高速に進行する光化学反応の研究が精力的に行われているが、これまでは多くが電子状態変化の観測に限られていた。近年、X線・極紫外領域の超短パルスである自由電子レーザー（FEL）が出現し、光化学反応における「分子構造の変化」を直接観測することができるようになりつつある。本研究代表者らはこれまで、X線回折と電子線回折の弱点を補う手法として、気相分子版の光電子ホログラフィである「光電子回折法」に着目し、日本のX線FEL（XFEL）施設SACLAにて光電子回折実験を行い、XFELによって気相分子の構造決定が可能であることを示してきた（参考文献[1, 2]）。

2. 研究の目的

本研究では、超短パルスX線パルスと可視・紫外のレーザー光を組み合わせ、光電子回折法を用いて、超高速分子化学反応を可視化することを目的としている。特に、光電子回折法が最も得意とする光異性化反応に着目し、超高速に進行する光化学反応の可視化、すなわち「分子ムービー」を撮影するためのプロトコルを確立する。

3. 研究の方法

超高速光電子回折法を実現するためには、試料分子を空間的によく揃える（分子配列）こと、比較的短時間でデータを取得できること、FELと光学レーザーの遅延時間を信頼性良く制御すること、の3点が重要である。そのため、イオン化断面積の大きい極端紫外のFEL（EUV-FEL）を用い、光学レーザーとの同期実験を行った。遅延時間を変えながら試料分子から生成する光電子の角度分布を測定し、時間依存性の大きな現象を探索した。

4. 研究成果

(1) 超短パルスEUV-FELと光学レーザーによる2色超閾イオン化信号の観測（論文[4]）

高強度レーザー電場中に存在する原子や分子をEUV領域の光子でイオン化した際、レーザー電場の光子エネルギー分だけ光電子がエネルギーを獲得・放出したようなサイドバンドピークがみられる。この2色超閾イオン化信号は、高強度レーザーとEUV光とが時間的に一致しているときのみ観測できることから、サイドバンドの強度や次数分布を調べることによって、光学レーザーとEUV-FELとの時間的重なりやパルス幅などを評価することができる。このような動機から、Ar原子などに対して、サイドバンドの観測を行った。

実験では、EUV-FEL（33 eV、数百 fs）と光学レーザーの出力（1.55 eV、～500 fs）を同時にAr試料に集光照射した。その結果得られた光電子の2次元イメージを逆アーベル変換することによって3次元分布が得られる（図1）。EUV-FELのみを照射した場合（a）、Ar⁺の終状態に対応するAr 3p光電子リングが観測された。ここに、ピーク強度 4×10^{13} W/cm²のTi:sapphireレーザーを併せて照射すると（b）、光電子のメインリングからTi:Sapphireレーザーの光子エネルギー分離した間隔で複数のサイドバンドが観測された。

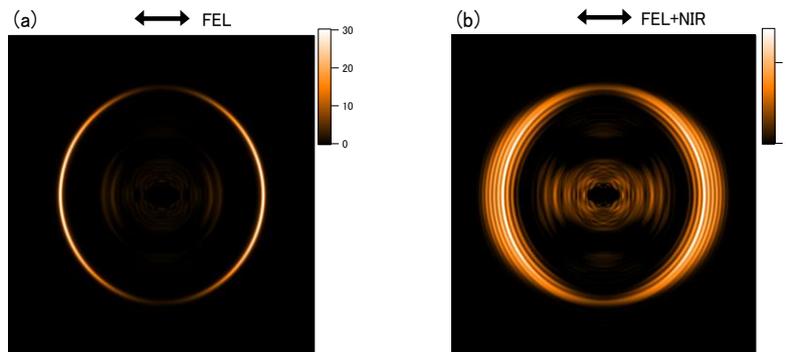


図1: 逆アーベル変換によって得られたAr原子の光電子の3次元運動量分布。(a) FELのみを照射した場合。(b) FELと同時にピーク強度 4×10^{13} W/cm²のTi:sapphireレーザーを併せて照射した場合。Ti:sapphireレーザーの光子分離した間隔でサイドバンドが観測される。

ここで、サイドバンドのTi:sapphireレーザー強度への依存性は、光電子の波動関数をVolkov-stateで記述することによって解釈できる。さらに、EUV-FELとTi:sapphireレーザーとの時間ジッター約1 psを考慮することにより、サイドバンドの相対強度や角度分布をも定量的に再現できた。すなわち、サイドバンドの強度や角度分布から時間ジッターを評価できることが分かった。

(2) 配列した分子からの時間分解光電子スペクトルの観測（論文[2]）

比較的強度の強い超短パルス光学レーザーを分子に照射すると、コヒーレントに回転波束が励起され、時々刻々分子の向きが変化する。この非断熱的配列過程を利用し配列した二酸化炭素分子を試料とし、EUV-FELによって生成する光電子角度分布の配列依存性を調べた。ここで、上述したように、EUV-FELパルスと光学レーザーとの遅延時間には1 psほどの時間ジッターが必然的に伴っている。そこで、光電子のイメージと同時にフラグメントイオンの2次元イメージを測定し、フラグメントイオンの分布を基にしてショットごとにイメージを並べ替えることによって、より精密に光電子角度分布の配列依存性を得た。

図2上にフラグメントイオン (CO^+) から評価した CO_2 分子の向きの遅延時間 (Δt) 依存性を示す。分子の向きを表す指標として、 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ (θ はフラグメントイオンの検出された角度) の平均値を用いており、ランダム配列では $1/3$ 、完全配列では 1 となる。ポンプ光照射後、 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ が時々刻々変化する様子が分かる。図2下にはランダム配列 ($\Delta t = -0.4$ ps)、偏光方向に直交 ($\Delta t = 22.0$ ps)、平行 ($\Delta t = 43.6$ ps) のときに、HOMO から放出される光電子の角度分布を示す。特に分子の向きが EUV-FEL の偏光と平行な時、ランダム配列のときとは光電子の角度分布が大きく異なることが分かる。これは分子軸方向による双極子モーメントの違いを反映しており、理論計算ともよく一致している。

このように、時間分解光電子分光もスムーズに進められることが分かり、最終目標である時間分解光電子ホログラフィは目前に迫っている。

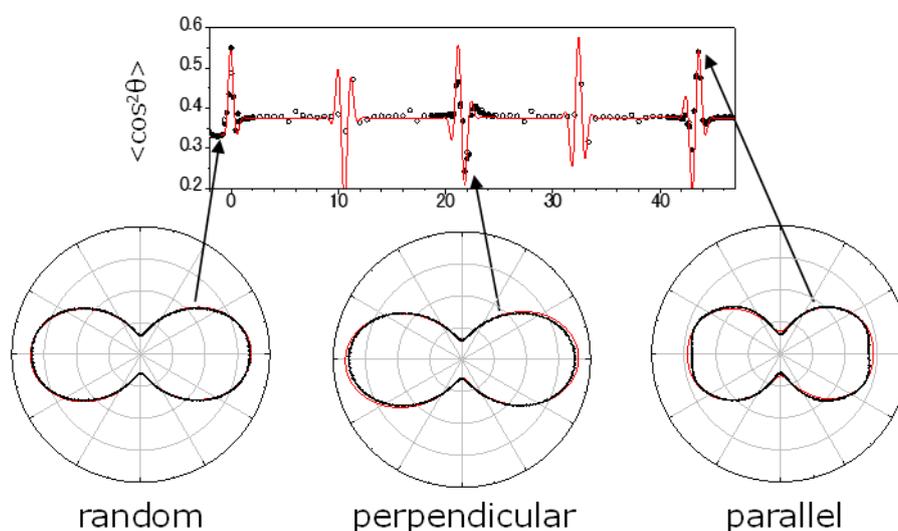


図 2: (上) CO_2 分子の向きを表す指標 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ の遅延時間依存性。(下) 遅延時間 -0.4 ps (ランダム)、 22.0 ps (偏光に直交)、 43.6 ps (偏光に平行) などときに HOMO から放出される光電子の角度分布。

【参考文献】

- [1] K. Nakajima et al., Sci. Rep. 5 (2014).
- [2] S. Minemoto et al., Sci. Rep. 6 (2015).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 4 件)

- [1] H. Shimada, K. Komatsu, W. Komatsubara, T. Mizuno, S. Miyake, S. Minemoto, H. Sakai, T. Majima, S. Owada, T. Togashi, M. Yabashi, and A. Yagishita, "Two and three photon double ionization of helium by soft X-ray free-electron laser pulses," J. Phys. B: Atomic, Molecular, and Optical Physics, accepted (2019).
- [2] S. Minemoto, H. Shimada, K. Komatsu, W. Komatsubara, T. Majima, S. Miyake, T. Mizuno, S. Owada, H. Sakai, T. Togashi, M. Yabashi, P. Decleva, M. Stener, S. Tsuru, and A. Yagishita, "Time-resolved photoelectron angular distributions from nonadiabatically aligned CO_2 molecules with SX-FEL at SACLA," J. Phys. Commun. 2, 115015 (2018).
- [3] H. Shimada, S. Minemoto, K. Komatsu, W. Komatsubara, S. Yoshida, T. Majima, T. Mizuno, S. Owada, H. Sakai, T. Togashi, M. Yabashi, and A. Yagishita, "Photoelectron spectroscopy of Rydberg excited states in singly charged molecular

ions CS_2^+ by NIR laser pulses,' J. Phys. B: Atomic, Molecular, and Optical Physics 51 225601 (2018).

[4] S. Minemoto, H. Shimada, K. Komatsu, W. Komatsubara, T. Majima, T. Mizuno, S. Owada, H. Sakai, T. Togashi, S. Yoshida, M. Yabashi, and A. Yagishita, "Ar 3p photoelectron sideband spectra in two-color XUV+NIR laser fields," J. Phys. B: Atomic, Molecular, and Optical Physics 51, 075601 (2018).

〔学会発表〕 (計 17 件)

[1] S. Minemoto, "Femtosecond structure determination of molecules in an alignment laser by photoelectron diffraction with a XFEL," International Symposium on (e,2e), Double Photoionization and Related Topics & 19th International Symposium on Polarization and Correlation in Electronic and Atomic Collisions, Australia, Aug. 2017.

[2] Shinichirou Minemoto, Hiroyuki Shimada, Kazuma Komatsu, Wataru Komatsubara, Takuya Majima, Soichiro Miyake, Tomoya Mizuno, Satoru Takano, Hirofumi Sakai, Shintaro Yoshida, and Akira Yagishita, "Electron spectra in short-pulse two-color (EUV+NIR) photoionization of atoms and molecules," 33rd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Nagoya, 2017.

[3] Shinichirou Minemoto, Hiroyuki Shimada, Kazuma Komatsu, Wataru Komatsubara, Takuya Majima, Tomoya Mizuno, Shigeki Owada, Hirofumi Sakai, Tadashi Togashi, Shintaro Yoshida, Makina Yabashi, and Akira Yagishita, "Two-color above threshold ionization of atoms by using femtosecond XUV free electron laser and NIR laser pulses," XXI International Conference on Ultrafast Phenomena, Hanburg, Germany 2018.

[4] Shinichirou Minemoto, Hiroyuki Shimada, Kazuma Komatsu, Wataru Komatsubara, Takuya Majima, Soichiro Miyake, Tomoya Mizuno, Hirofumi Sakai, and Akira Yagishita, "Time-resolved photoelectron imaging of nonadiabatically aligned CO_2 molecules," 34th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Uji, 2018.

[5] 小松和真、峰本紳一郎、島田紘行、小松原航、間嶋拓也、水野智也、三宅聡一郎、酒井広文、柳下明「EUV-FEL を用いた He イオンの多光子共鳴イオン化過程の観測」、日本物理学会 2018 年秋季大会、2018 年。

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ : <http>

6. 研究組織

(2) 研究協力者

研究協力者氏名 : 水野 智也 (東京大学 物性研究所)

ローマ字氏名 : Mizuno Tomoya

研究協力者氏名 : 間嶋 拓也 (京都大学 量子ビーム研究所)

ローマ字氏名 : Majima Takuya

研究協力者氏名 : 柳下 明 (高エネルギー加速器研究機構)

ローマ字氏名 : Yagishita Akira

研究協力者氏名 : 島田 紘行 (高エネルギー加速器研究機構)

ローマ字氏名 : Shimada Hiroyuki

【横谷 尚睦】

課題番号:17H05220

研究課題名(和文) 転移温度向上を目指したダイヤモンド超伝導体の三次元ドーパント構造解明

研究課題名(英文) Elucidation of 3-dimensional dopant local structure of diamond

superconductor aiming at increasing superconducting critical temperature

研究代表者 横谷 尚睦(YOKOYA, Takayoshi) 岡山大学・異分野基礎科学研究科・教授

研究成果の概要(和文):

化学状態を区別してドーパント局所構造を解明することを目的として、高濃度ドーパドダイヤモンドの高分解能光電子ホログラフィー研究を行った。高濃度ホウ素ドーパドダイヤモンドの研究からは、複数の化学状態を区別して光電子ホログラムを取得することに成功した。三次元原子像再生の結果、これまでの研究から金属性/超伝導性に関連すると考えられる化学状態(活性サイト)を含めいずれの化学状態も置換位置に導入されたホウ素が関与することを確認した。その一方で、再生原子像の強度などに違いがあることも分かった。このことは、置換位置に導入されたホウ素原子の一部が水素との複合体を形成しているとする従来の理論予測と矛盾しない。一方、高濃度リンドーパドダイヤモンドの解析を進めることにより、これまでの研究から明らかになっていた二つのバルク化学状態が、置換位置に導入されたリン原子およびリン原子と二つの欠陥の複合体であることを明らかにした。加えて、置換位置に導入されたリン原子がダイヤモンド格子中で結晶学的に異なる二つのサイトのうち的一方に優先的に導入されることを見出した。これらの結果は、本手法が化学状態はもとよりエネルギー的には等価であるが結晶学的に異なるサイトまで区別したドーパント局所構造の研究に対して有効であることを示す。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究から、光電子ホログラフィーが、化学状態はもとよりエネルギー的には等価であるが結晶学的に異なるサイトを区別してドーパント局所構造を解明できる実験手法であることが示された。この手法は、例えば量子コンピュータ技術の素子として注目されているダイヤモンド中の窒素-欠陥中心のような、機能性ドーパント複合体の構造の直接観測やその形成過程の研究に貢献できる。

研究成果の概要(英文):

In order to determine the chemical-site resolved dopant local structure, we have performed high-resolution photoelectron holography of heavily doped diamond. For heavily boron-doped diamond, we succeeded to obtain chemical-site-selective photoelectron holograms. The reconstructed three-dimensional dopant structures show that doped-boron atoms are introduced into "substitutional site", irrespective of chemical sites. We also found small differences in the reconstructed image, which indicate that substitutionally doped boron atoms are located in different chemical environments. This is in line with theoretical predictions that some of doped boron atoms form boron-hydrogen complexes. For heavily phosphorous-doped diamond, we found that the two bulk chemical sites correspond to a site of substitutionally incorporated phosphorous atoms and a site of a complex of a phosphorous atom and two vacancies. In addition, we observed that there is a preferential incorporation of phosphorous atoms into two crystallographically inequivalent sites in diamond lattice. These results demonstrate that high-resolution photoelectron holography is a very useful tool to study local structure of different chemical sites and even of crystallographically inequivalent crystal sites having equivalent energy.

研究分野:物質科学

キーワード:光電子ホログラフィー、ドーパント局所構造、活性サイト、ダイヤモンド

1. 研究開始当初の背景

高濃度ホウ素ドーパダイヤモンドは、炭素由来の高周波数フォノンと炭素-炭素間の共有結合性による強い電子-格子相互作用により室温に迫る超伝導転移温度 (T_c) の可能性が理論的に予測されている超伝導体である。 T_c はキャリア濃度に依存して上昇する傾向が見られ現時点での T_c の最高値は 11.4 K であるが、高濃度領域においてホウ素原子の固溶限界により T_c が制限されていると考えられている。高濃度ドーパ領域におけるキャリアの有効な導入手法を確立することが高い T_c 実現の鍵である。

高濃度ドーパ領域ではドーパ原子が孤立して置換サイトを占める割合は低く、ダイマーやクラスターなどを形成する可能性が高くなると予想される。実際、我々のグループの行った高分解能内殻光電子分光実験から複数の化学状態の存在が明らかになった。一方、B1s 内殻準位の研究から特定の化学状態の相対強度比がキャリアドーパ量や T_c と良い相関を示すこともわかった。しかし、このキャリア導入に有効な化学状態「活性サイト」が、キャリア放出を担うと予想される孤立置換ホウ素原子なのかは決定されていない。また、それ以外の化学状態のホウ素原子の導入状態も分からない。キャリアの有効な導入手法の確立には化学状態ごとにドーパホウ素原子周辺の局所構造を理解する必要がある。

低濃度領域におけるドーパ原子の導入位置はチャネリング等により研究された。しかし、この手法は原子が置換位置または挿入位置に入るとは判別できてもドーパ原子周りの立体構造は与えない。これに対して、光電子ホログラフィーはドーパントの局所立体構造を明らかにできる唯一の手法である。しかし、高濃度ホウ素ドーパダイヤモンド (HBDD) の光電子ホログラフィー実験からホウ素の導入位置についての先駆的な研究があるものの、濃度の低い不純物からのわずかな光電子強度を増やす為にエネルギー分解能を低下 (10 eV 程度) させなければならず、異なる化学状態を区別して局所構造を解明することは難しかった。しかしながら、最近 SPring-8 BL25SU に整備された高分解能光電子ホログラフィー装置 (エネルギー分解能 < 0.2 eV) により、化学状態間のエネルギー差が 1.7 eV のリンドーパダイヤモンドについては、微量のリン原子ドーパ量 (0.1 at%) にもかかわらず、化学状態を区別して光電子ホログラフィー像を得ることができるようになり、高濃度ホウ素ドーパダイヤモンドの「活性/不活性サイト」の局所構造を研究する準備が整った。

2. 研究の目的

高濃度不純物ドーパ半導体においては孤立して置換型以外に導入されるドーパ原子数が増加する。これらの化学状態の理解は試料の物性発現の理解や物性の向上・制御には不可欠である。本研究課題において我々は、HBDD の T_c の向上を目指し、高分解能光電子ホログラフィー実験により HBDD 超伝導体において、金属性/超伝導性を担う「活性サイト」およびキャリア導入を阻む「不活性サイト」周辺の局所構造を実験的に解明することを目的として研究を行う。

3. 研究の方法

HBDD のホウ素原子周辺の局所立体構造を化学状態の違いを区別して明らかにするために、SPring-8 BL25SU において計画班の室氏、木下氏が開発してきた高分解能光電子ホログラフィー装置を共同利用し実験を行う。得られたホログラフィー像を計画班の松下氏の開発した原子像再生アルゴリズム手法により解析する。局所構造の同定には大阪大の小口氏が構造最適化計算により予測した局所構造モデルも用いる。高品質ホモエピタキシャル (111) ホウ素ドーパダイヤモンド試料は NIMS/早稲田大の高野氏/川原田氏により提供を受ける。

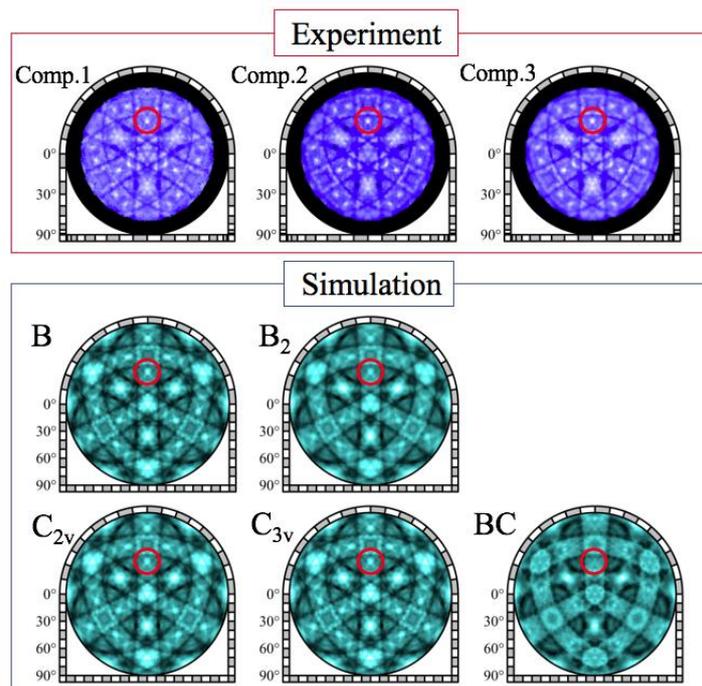


図1 HBDD のバルク由来と考えられている化学状態の光電子ホログラム (上) と、提案されているホウ素局所構造モデルの光電子ホログラムのシミュレーション(下)。

4. 研究成果

HBDD の高分解能光電子ホログラフィー研究から、複数の化学状態を区別して光電子ホログラムを取得することに成功した。

図 1 に HBDD のバルク由来と考えられている化学状態ごとに作成した光電子ホログラム (Comp. 1-3) を示す。大まかに見てみて、どのホログラムも似たようなパターンを示している。このことは、これらの化学状態を形成するホウ素原子が、似たような局所構造をとることを示唆する。比較のために、ダイヤモンド中のドーパホウ素原子に対して提案されている、複数の局所構造モデルに対する光電子ホログラムのシミュレーション結果も示した。B と B₂ はそれぞれ置換位置に導入されたホウ素原子とホウ素原子ダイマーを意味する。C_{2v}、C_{3v} 及び BC はどれも 1 個のホウ素原子と 1 個の水素原子からなる複合体である。そのうち C_{2v} と C_{3v} は「置換位置」に導入されたホウ素原子に水素原子が C_{2v} と C_{3v} の対称性で付加された構造を、一方 BC は水素原子がホウ素原子と炭素原子の結合の中間に位置する構造を意味する。実験的に得られたホログラムが置換位置導入のシミュレーションに似ていることは、これらの化学状態中でホウ素原子が置換位置に近い局所構造をとることを示唆する。HBDD 中のホウ素原子の位置としては、格子間位置や格子間に挿入された複数のホウ素原子によるクラスター形成の可能性も議論されていたが、光電子ホログラフィーの結果は、これらの局所構造は HBDD 中のホウ素原子の主要な局所構造ではないことを示す。

シミュレーションとの比較から更に候補を絞り込むことができた。赤丸で示した領域中に着目すると、強度の強いスポットが BC にだけ見られない。実験結果では同じ領域に強度の強いスポットが観測されるので、BC も主要な局所構造ではないことがわかる。

実験ホログラムの強度分布は大まかには似ているが、細かな部分に違いが見られる。それに対応して、三次元再生原子像の位置や強度にも違いがあることも分かってきた。HBDD のホウ素化学状態の正体を実験的に解明するために、光電子ホログラム及び三次元再生像に現れる微小な変化をより詳しく解析することが必要である。

高濃度リンドーパダイヤモンド (HPDD) の解析を進めることにより、これまでの研究から明らかになっていた二つのバルク化学状態が、置換位置に導入されたリン原子およびリン原子と二つの欠陥からなる複合体 (split vacancy complex (SVC)) であることを明らかにした。SVC は、ダイヤモンド結晶から二つの隣接する炭素原子を抜き取り、代わりにその結合の中央にリン原子が導入された構造を持つ。

図 2 は、HPDD の二つのバルク化学状態に対する光電子ホログラムと、置換サイト及び SVC に対する光電子ホログラムのシミュレーション結果である。実験結果とホログラムシミュレーションがよく対応することから、Comp. 1 が置換位置に導入されたリン原子、Comp. 2 が SVC であることが実験的に示された。SVC はキャリアを補償するサイトであることが知られているので、この化学状態の導入を抑制できれば、より有効的にキャリアを導入することができる。

実験とシミュレーションの比較から、リン原子導入のサイト選択性も明らかになった。Comp. 1 では、ダイヤモンド結晶中においてエネルギー的には等価であるが結晶学的に異なるサイト (A サイト、B サイト) ごとに作成したシミュレーションを足し合わせることで、実験結果を再現した。足しあわせの相対比が、A サイトと B サイトの占有率に対応する。その結果、ドーパされたリン原子は、ダイヤモンド格子中で結晶学的に異なる二つの結晶サイトのうち A サイトに優先的に導入されることがわかった (A サイト : B サイト = 82:18)。SVC についても、V-P-V 結合の方向が炭素

原子の 4 本の結合手に対応して 4 つあるが、結晶の (111) 方向に V-P-V が向く場合 PV^v とそれ以外 PV^h に差があり、P 原子が (111) 方向に向いた V-P-V として導入されやすいことがわかった。サイト選択性や方向選択性は化学気相法での試料の堆積プロセスと関係している

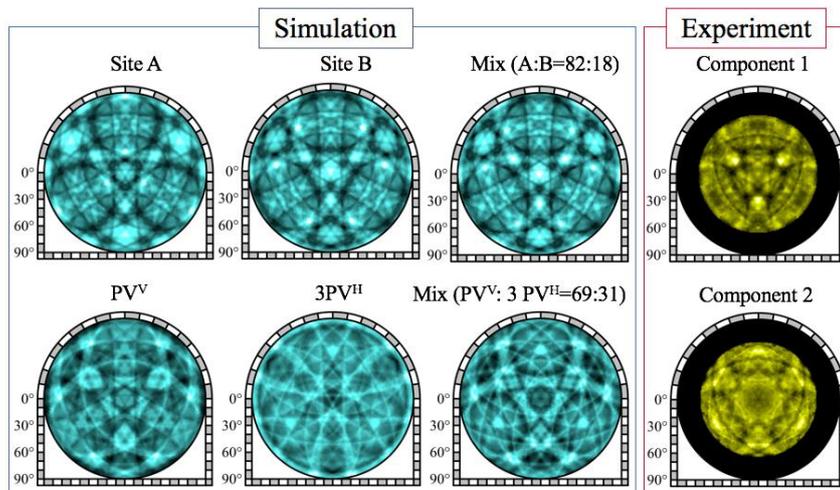


図 1 HPDD の二つのバルク化学状態の光電子ホログラム (右) と置換サイト及び SVC に対する光電子ホログラムのシミュレーション (左)。

原子の 4 本の結合手に対応して 4 つあるが、結晶の (111) 方向に V-P-V が向く場合 PV^v とそれ以外 PV^h に差があり、P 原子が (111) 方向に向いた V-P-V として導入されやすいことがわかった。サイト選択性や方向選択性は化学気相法での試料の堆積プロセスと関係している

と考えている。これらの結果は、本手法が化学状態を区別したドーパント局所構造の研究に対して有効であるだけでなく、エネルギー的には等価であるが結晶学的には異なる結晶サイトを区別したドーパント局所構造や複合体の方向を同定する研究に対しても有効な手法であることを示す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計1件)

[1] T. Yokoya, T. Yokoya, K. Terashima, A. Takeda, T. Fukura, H. Fujiwara, T. Muro, T. Kinoshita, H. Kato, S. Yamasaki, T. Oguchi, T. Wakita, Y. Muraoka, T. Matsushita, Nano Letters, accepted for publication.

〔学会発表〕 (計5件)

[1] 横谷尚睦

「高分解能光電子ホログラフィーによるドーパダイヤモンドのドーパント局所構造」
日本物理学会 第73回年次大会 (2018年), 東京理科大学野田キャンパス, March 23 (2018).

[2] 横谷尚睦 (招待講演)

「高分解能光電子ホログラフィーによる高濃度ドーパダイヤモンドのドーパントサイト解析」第16回 SPring-8ユーザー共同体顕微ナノ材料科学研究会 第13回 日本表面科学会放射光表面科学研究部会 第2回 日本表面科学会プローブ顕微鏡研究部会合同シンポジウム, 東京大学物性研究所 6階大講義室, March 27 (2018)

[3] Takayoshi Yokoya (Invited)

“Dopant local structures of doped diamond studied by high-resolution photoelectron holography”, E-MRS 2018 Fall, Symposia & program Special materials “Emerging layered functional materials and their characterization”, Sep. 19 (2018).

[4] 横谷尚睦

「高分解能光電子ホログラフィーでみる高濃度ドーパダイヤモンドのドーパント局所構造」第12回 物性科学領域横断研究会 (領域合同研究会), 奈良先端科学技術大学院大学 ミレニアムホール, Nov. 30 (2018).

[5] 横谷尚睦 (招待講演)

「ダイヤモンドにドーパされたドーパントの数種類の局所構造」
第32回 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 福岡国際会議場, Jan. 11 (2019).

〔図書〕 (計1件)

① 東北放射光施設推進会議推進室編集, アグネ技術センター, 放射光利用の手引き-農水産・医療, エネルギー, 環境, 材料開発分野などへの応用-, 178 (2019).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし。

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 寺嶋健成

ローマ字氏名: Kensei Terashima

研究協力者氏名: 脇田高德

ローマ字氏名: Takanori Wakita

【渡邊 聡】

課題番号:17H05215

研究課題名(和文) 活性サイト導入による層状物質の物性変調の第一原理解析

研究課題名(英文) First-principles analyses on the property modulation of layered materials by introducing active sites

研究代表者 渡邊 聡(WATANABE, Satoshi) 東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究成果の概要(和文):

様々な層状物質への活性サイト導入による物性変調を密度汎関数理論に基づく第一原理計算で調べ、1) 二層六方晶窒化ホウ素へのLi挿入時のフォノン誘起機構による超伝導転移温度がグラフェンへの挿入時より高くなる、2) Li挿入二層二硫化モリブデンへの圧縮歪の印加で超伝導転移温度が高くなる、3) 炭化シリコン-グラフェン界面で未結合手を持つSi原子により特徴的な低エネルギー界面フォノンが生じ、このため未結合手を持つSi直上と他の場所でSTM微分コンダクタンスが違ってくる、4) 2次元酸化モリブデンにおけるキャリアのフォノンによる散乱レートが価電子帯頂点や伝導帯底で低くなる、等を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の理論解析により、ドーピングや界面による層状物質のフォノン関連物性の変調を明らかにすることができた。フォノン関連物性の活性サイトによる変調についてはこれまで知見が少なかったので、本研究の学術的意義は大きい。また、層状物質を様々な情報素子・エネルギー素子に応用する際に、本研究の知見は有用である。

研究成果の概要(英文):

We have examined the property modulation of various layered materials by introducing active sites from first principles. We have found that 1) the superconductivity transition temperature of Li-intercalated bilayer hexagonal BN is higher than that of Li-intercalated bilayer graphene, 2) the superconductivity transition temperature of Li-intercalated bilayer MoS₂ becomes higher as the compressive strain increases, 3) Si atom with a dangling bond at the graphene/SiC substrate interface involves characteristic low-energy phonons, which causes the difference in STS differential conductance between the site just above the Si with the dangling bond and the other sites, and 4) carrier scattering rates by phonon in 2-dimensional MoO₃ are low at the top of valence band and bottom of conduction band.

研究分野:計算材料学

キーワード:層状物質、第一原理計算、物性理論、活性サイト、ナノ構造物性、フォノン関連物性

1. 研究開始当初の背景

グラフェンに代表される層状物質は、極薄膜でありながら伝導体・半導体・超伝導体といったデバイス応用可能な様々な物性を有する特徴から、次世代のデバイス材料として着目されている。層状物質の物性を変調し、さらなる応用可能性を引き出すと期待されるものが、吸着や原子置換、インターカレーションによるドーピングや欠陥といった活性サイトの導入である。例えばグラフェンでは、欠陥による磁気モーメントの発現や、ボロン・窒素等のドーピングによる酸素還元反応の活性化等、グラフェンが有しない物性の活性サイト導入による発現が報告されている。

他方、重い元素のハニカム格子 (stanene、germanene など) や MXene 等、新たな層状物質も合成されたり発見されたりしており、層状物質に対する注目は一層大きくなっている。

2. 研究の目的

上記の背景から、活性サイトの導入により様々な層状物質の物性がどのように変調されるかを理解することは重要と考えられる。しかし、この点に対する我々の理解は一部の層状物質、一部の活性サイトにまだ限られており、不十分である。

そこで本研究では、様々な層状物質における活性サイトの導入による物性変調とその応用可能性を密度汎関数理論に基づく第一原理計算により探求した。そして、層状物質における新たな欠陥エンジニアリング・構造エンジニアリングの新領域を切り拓くことを目指した。

3. 研究の方法

基板上に載せたり、不純物原子をドーピングしたりする等の形で活性サイトを導入した層状物質について、第一原理計算により電子状態を調べた。対象とした物性は、フォノン物性、超伝導、電気特性、電場応答、トポロジカル物性等、多岐にわたるが、近年フォノン関連物性への関心が高まりつつあるとともにその第一原理計算が可能になってきたことに鑑み、電子-フォノン相互作用や超伝導特性といったフォノン関連物性に特に注力した。

電子状態には主に Quantum Espresso パッケージを用いた。電子-フォノン相互作用は密度汎関数摂動法により計算可能であるが、この方法は計算量が大変多いため、最大局在化ワニエ関数 (Wannier90 パッケージを利用) と組み合わせることによって計算コストを軽減した EPW パッケージを用いて電子-フォノン相互作用を計算した。

4. 研究成果

研究期間中に得られた主な成果は以下のとおりである。

(1) 六方晶ボロンナイトライド (h-BN) へのアルカリ金属ドーピングによる超伝導：層状物質に

対するアルカリ金属のインターカレーションによる超伝導化の可能性については、特にグラフェンをターゲットとして盛んに研究されている。h-BN は絶縁体であるために超伝導には有利でないと思われていたが、二層 h-BN において Li をインターカレートした場合のフォノン誘起メカニズムによる超伝導特性を計算したところ、超伝導転移温度が 25K と予測された (図 1 参照)。これはグラフェンにインターカレートした場合よりずっと高い温度である。解析の結果、この高い超伝導転移温度は、フェルミレベル近傍に形成される上下の層内のボロン原子をつなぐような電子状態に由来することが判明した。この状態は、Li の面内振動と強く結合する。他方、グラフェンの場合にはこのような状態は形成されない。

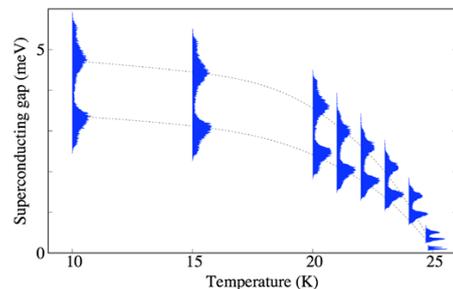


図 1：エリアシュベルグ方程式により評価した Li 挿入二層 h-BN の超伝導ギャップの温度依存性

(2) 硫化モリブデン (MoS₂) へのアルカリ金属ドーピングによる超伝導：h-BN 以外の層状物質として、二層 MoS₂ に対しても Li 挿入によるフォノン誘起超伝導特性の発現について検討した。この系については超伝導特性の理論計算の先行研究があるが、本研究で得られた転移温度 1.2K は先行研究の 10K よりずっと低かった。検討の結果、この違いは計算に用いた最安定構造の原子配置がわずかに異なっていることによりフォノンバンド構造が異なることに起因する可能性が高いとわかった。さらに本研究では、先行研究では不安定とされた積層構造が圧縮歪の印加により安定化されることを示した。またこのように安定化した積層構造では、6%の圧縮歪み印加時に 21K と高い超伝導転移温度が期待できることを示した。

(3) SiC-グラフェン界面のフォノン: SiCの熱分解によるエピタキシャルグラフェンは、高品質なグラフェンが得られるものの電子移動度が理論値よりもずっと低い。この低下の主因の一つが、基板-グラフェン界面に存在するフォノンであることを念頭に、界面フォノンの解析に取り組んだ。その結果、共同研究者の実験によるトンネル電子のフォノンとの衝突によるエネルギー損失という非弾性過程の空間依存性のSTMによる計測と、我々の第一原理計算による界面構造と電子・フォノン状態の相関の理論解析との協同により、ダングリングボンドを持つSi原子によって24meVの特徴的な低エネルギー界面フォノンが生じていることを解明した。さらに、ダングリングボンドを持つSiの直上とそれ以外の場所でのSTM微分コンダクタンスに差が現れ、それが前述の界面フォノンと電子の相互作用に由来することを明らかにした。図2にダングリングボンドを有するSi原子の直上と持たないSi原子の直上の2点でのSTM微分コンダクタンスのシミュレーション結果を示す。両者で微分コンダクタンスの形状が異なっているが、このシミュレーション結果は、実験データとよく一致している。

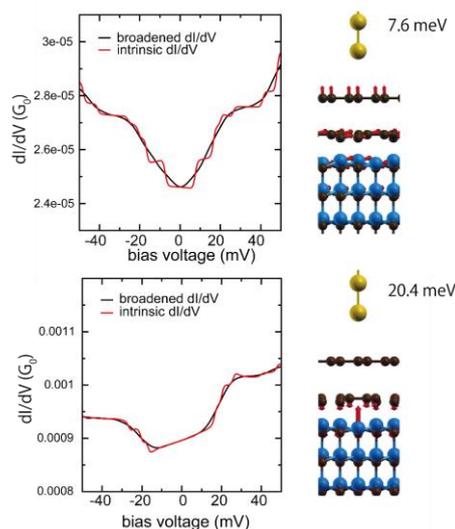


図2: フォノンによる散乱過程を含むSTM微分コンダクタンスのシミュレーション結果

(4) MoO₃におけるフォノンおよび電子-フォノン相互作用の挙動: 領域内の電子デバイス班でキャリア濃度がよく制御されたアモルファスMoS₂結晶の光電子分光測定で電子-フォノン相互作用に由来すると考えられる特徴的なスペクトル形状が得られている。このスペクトルは、MoS₂と合わせて形成されていると考えられているMoO₃に起因すると推測されている。他方、2次元 α -MoO₃は電子移動度がMoS₂よりも高いことから、電界効果トランジスタ等への応用が期待されている。以上を踏まえ、2次元 α -MoO₃におけるキャリアのフォノンによる散乱レートのエネルギー及び波数依存性を計算した(図3参照)。図より、価電子帯の頂点および伝導帯の底においてはキャリアの散乱レートが低いことがわかる。これは、2次元 α -MoO₃の電子移動度が高いという事実とよく整合する計算結果である。

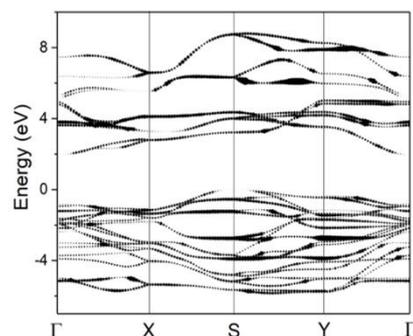


図3: 2次元 α -MoO₃におけるキャリアのフォノン散乱レートのエネルギー及び波数依存性の計算結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計3件)

- [1] N. H. Shimada, E. Minamitani, S. Watanabe, Appl. Phys. Express 10, 093101 (2017).
- [2] E. Minamitani, R. Arafune, T. Frederiksen, T. Suzuki, S. M. F. Shahed, T. Kobayashi, N. Endo, H. Fukidome, S. Watanabe, T. Komeda, Phys. Rev. B 96, 155431 (2017).
- [3] E. Minamitani, N. Takagi, R. Arafune, T. Frederiksen, T. Komeda, H. Ueba, S. Watanabe, Prog. Surf. Sci. 93, 131 (2018).

〔学会発表〕 (計5件)

- [1] E. Minamitani, R. Hiraoka, R. Arafune, N. Tsukahara, S. Watanabe, M. Kawai, N. Takagi
“Atomic scale manipulation of the competition between Kondo effect and spin-orbit interaction in a single molecule”, 8th International Symposium on Surface Science, Tsukuba, Oct. 24 (2017).
- [2] Z. Ni, E. Minamitani, Y. Ando, S. Watanabe
“Germanene and stanene on 2D substrates: Dirac cone and Z₂ invariant”, 8th International Symposium on Surface Science, Tsukuba, Oct. 25 (2017).
- [3] Emi Minamitani¹, Ryuichi Arafune², Thomas Frederiksen^{3,4}, Hirokazu Fukidome⁵,

Satoshi Watanabe, Tadahiro Komeda

“Atomic-scale Investigation of the Interfacial Phonon at Graphene/SiC”, 5th Ito International Research Conference “Forefront of Molecular Dynamics at Surfaces and Interfaces: From a single molecule to catalytic reaction”, Tokyo, Nov. 23 (2017).

[4] E. Minamitani, R. Hiraoka, R. Arafune, N. Tsukahara, S. Watanabe, M. Kawai, N. Takagi

“Controlling the competition between Kondo effect and spin-orbit interaction in a single molecule by atomic manipulation”, DPG Spring Meeting, Berlin, March 12 (2018).

[5] L. Zhou, E. Minamitani, S. Watanabe

“First-Principles Calculation of Electron-Phonon Interaction in 2D/3D α -MoO₃”
14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14), Sendai, Oct. 23 (2018).

〔その他〕

ホームページ等

<http://cello.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：南谷 英美

ローマ字氏名：(MINAMITANI, Emi)

【宮崎 讓】

課題番号: 17H05207

研究課題名(和文) 格子間活性サイトエンジニアリングの開拓と熱電発電材料・デバイス開発への応用展開

研究課題名(英文) Interstitial Active Site Engineering for Highly Efficient Thermoelectric Materials and Devices

研究代表者 宮崎 讓(MIYAZAKI, Yuzuru) 東北大学・大学院工学研究科・教授

研究成果の概要(和文):

溶融合成法とブリッジマン法を用いて、熱電発電材料として注目されているマグネシウムシリサイド(Mg_2Si)、マグネシウムスタナイド(Mg_2Sn)、およびそれらにホウ素(B)をドーブした試料の大型単結晶を育成した。これにより、中性子ホログラフィーによる局所原子構造の解析と、単結晶 X 線回折を用いた格子欠陥量の定量評価が可能となった。実際に、 Mg_2Si にドーブした B の周辺の局所原子構造を調査し、B が Mg サイトに侵入して活性化することを明らかにした。また、 Mg_2Sn 単結晶を育成する時の雰囲気を変化させることで、 Mg_2Sn 単結晶に含まれる Mg 正規サイト(Mg_R)の欠損量を制御できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来、 $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ 熱電発電材料の性能向上は、部分置換や元素添加によってキャリア密度を制御して行われてきた。本研究成果は、部分置換あるいは添加した元素がどのサイトに入っているのか、中性子ホログラフィーによって可視化できることを示したものであり、漫然と試みられてきた $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ の性能向上の研究に革新をもたらすものと期待される。また、本研究で明らかになった Mg_R 欠損量の制御法は、格子欠陥を有する熱電発電材料の開発研究の指針として有用な知見となるものと考えられる。

研究成果の概要(英文):

We succeeded in growing large single crystals of Mg_2Si , Mg_2Sn , boron (B)-doped Mg_2Si , and B-doped Mg_2Sn by using a melting method or a Bridgman method. Using the Mg_2Si and Mg_2Sn single crystals, we measured X-ray photoelectron spectra (XPS) of Mg 2p. The Mg 2p peak of Mg_2Si consists of two peaks which may originate from Mg atoms at the interstitial and regular sites. On the other hand, the Mg 2p peak of Mg_2Sn has been found to be a single peak, indicating the absence of interstitial Mg. From neutron holography measurements of B-doped Mg_2Si , B atoms are revealed to be partially substituted for the regular Mg site of Mg_2Si . In addition, the amount of deficiency in the regular Mg site appears to be controlled by changing the atmospheric pressure during the growth of the Mg_2Sn single crystal.

研究分野: 数物系科学

キーワード: マグネシウムシリサイド マグネシウムスタナイド 格子欠陥 格子間活性サイト 局所原子構造

1. 研究開始当初の背景

$Mg_2(Si_{1-x}Sn_x)$ 系熱電発電材料は、Sn 置換量 x の変化により伝導型が制御できることから、p 型・n 型両素子ともに同一構造で実現できる可能性がある。我々は、単結晶 X 線回折 (XRD) を用いて、 Mg_2Si の格子間サイトに Mg が微量存在 (Mg_I と名付ける) することを実証した。さらに、 x の置換量の増加に伴い、 Mg_I 占有率が減少するとともに、正規サイトの Mg (Mg_R と名付ける) の占有率も減少する、つまり Mg_R 欠損が増加することを発見した。 Mg_I は、活性化して電子 2 個を放出するドナー型の欠陥であるのに対し、 Mg_R 欠損はホールを 2 個生成するアクセプター型の欠陥であることから、 Mg_I 占有率の増加と Mg_R 欠損の増加が伝導型の変化をもたらしたと考えられる。

$Mg_2(Si_{1-x}Sn_x)$ の更なる性能向上に向けては、部分置換あるいは添加した元素が、Mg 正規サイト、格子間サイト、Si サイトのどこに入るのか調査するとともに、そのときの Mg_I や Mg_R 欠損を評価することが重要である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、 $Mg_2(Si_{1-x}Sn_x)$ の格子欠陥の定量解析を行うとともに、 $Mg_2(Si_{1-x}Sn_x)$ に部分置換あるいは添加した元素が、どのサイトに入って活性化しているか調査することである。

3. 研究の方法

Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、およびそれらに元素添加した単結晶を育成し、単結晶 XRD を用いて結晶構造解析を行った。また、蛍光 X 線/光電子/中性子ホログラフィー測定を用いて、特定の元素周辺の局所原子構造の調査を試みた。さらに、作製した試料の格子欠陥と伝導型の関係を明らかにするために、ゼーベック係数を測定した。

4. 研究成果

(1)ブリッジマン炉の製作と大型単結晶の作製

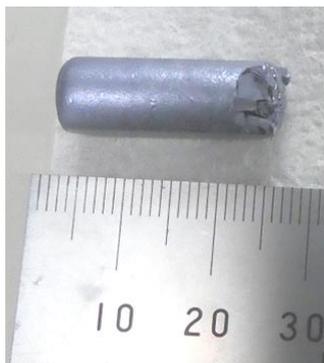


図 1：作製した B ドープ Mg_2Si の単結晶。

中性子ホログラフィー測定に用いる単結晶は、5 mm 角より大きいことが望ましいことから、大型の単結晶を育成できるブリッジマン炉を製作した。溶融した試料を、温度勾配をつけた電気炉の中でゆっくりと移動させるために、縦型電気炉に昇降機構を取り付けるとともに、試料を封入するための石英ロッドを新たに設計・作製した。封入時の雰囲気は真空から Ar 陽圧まで変えられるようになっている。

図 1 に、ブリッジマン法で作製したホウ素 (B) ドープ Mg_2Si 単結晶の写真を示す。当初の溶融合成では数ミリ角程度の大きさだったが、ブリッジマン法を適用することにより、直径 7 mm × 長さ 25 mm の大型単結晶を得ることに成功した。同様に、 Mg_2Sn および B ドープ Mg_2Sn の単結晶についても直径 7 mm × 長さ 25 mm 程度の大型単結晶を育成することができた。

(2) Mg_2Si 単結晶と Mg_2Sn 単結晶の X 線光電子分光 (XPS)

蛍光 X 線/光電子ホログラフィー測定では試料表面が清浄であることが求められるため、溶融合成で作製した Mg_2Si と Mg_2Sn 単結晶を大気中で劈開して準備した (111) 面の清浄性を XPS で調査した。劈開後の表面を XPS チャンバー内でイオンエッチングすると、清浄表面が得られることを確認した。

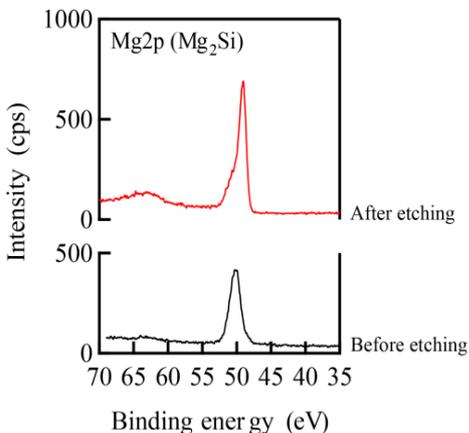


図 2： Mg_2Si 単結晶の Mg 2p XPS スペクトル。

次に、Mg 2p の XPS スペクトルを測定した。 Mg_2Si 単結晶の測定結果を図 2 に示す。イオンエッチング前には Mg 2p はシングルピークに見えるのに対し、エッチング後は Mg_2Si で明確に 2 つのピークが重畳している様子がわかる。 Mg_2Si には Mg_I が存在すること、一方で Mg_2Sn には Mg_I が存在せず、また 2 つのピークも観察されなかったことから、 Mg_2Si で見られる 2 つのピークは Mg_I と Mg_R に対応していると考えられる。ピーク間のエネルギー差が約 1 eV あることから、 Mg_I に対応する Mg 2p ピークの角度分布パターンを測定することで、 Mg_I 周辺の局所原子構造を解明できると考えられる。

(3) B ドープ Mg_2Si 単結晶の中性子ホログラフィー

大山研司教授(茨城大)と林好一教授(名工大)の研究グループに依頼して、溶融合成で作製した B ドープ Mg_2Si 単結晶(図 1)の中性子ホログラフィーを J-PARC MLF BL10 で測定した。解析には、 $3.5\text{--}0.67\text{\AA}$ の波長範囲で得られた 60 種類の手帳プログラムを用いた。図 3 に中性子ホログラフィーの結果を示す。B が存在する赤の面、それから $1/4$ ずれた緑の面と $1/2$ ずれた青の面における原子像を示している。考え得る種々のモデルのうち Mg サイトに B が入ったと考えると、図 3 中央のように、赤と青の面では周囲の Mg 原子が観測されていると解釈することができる。したがって、中性子ホログラフィーからは B は Mg サイトに入って活性化し、電子ドープする可能性が高いと結論できる。

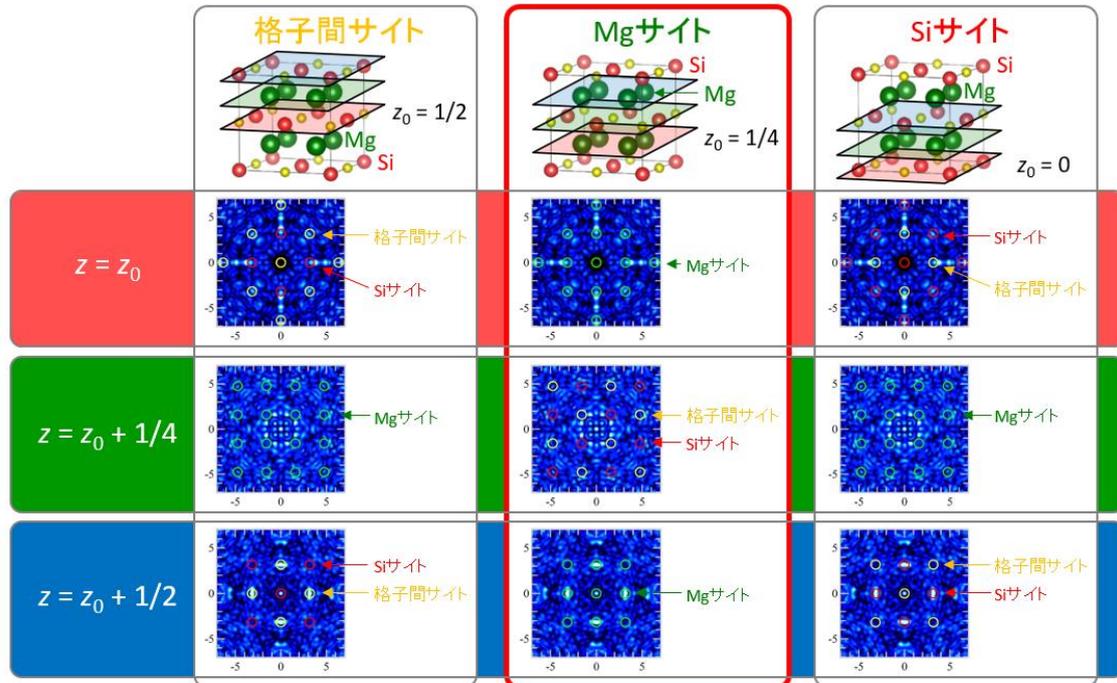


図 3 : B ドープ Mg_2Si 単結晶の中性子ホログラフィー

(4) Mg_2Sn 単結晶の Mg_R 欠損量と熱電性能の関係

Mg_2Sn 単結晶育成時の雰囲気を変化させて、 Mg_2Sn 単結晶に存在する Mg_R 欠損量の制御を試みた。育成時の圧力を増加させることで、 Mg_R 欠損量が 5% から 9.5% まで増加することが明らかになり、 Mg_R 欠損量の増加にともない、 $\sigma_{R,T}$ と $S_{R,T}$ の絶対値がともに減少することがわかった。 Mg_R 欠損はアクセプター型の欠陥であることから、 Mg_2Sn の電子キャリア密度が Mg_R 欠損の増加にともなって減少し、n 型から p 型へと伝導型が遷移していく様子を反映しているものと考えられる。このことから、 Mg_2Sn の熱電性能を向上する際には、作製時の雰囲気を制御して Mg_R 欠損量を調整したうえで、部分置換や元素添加を行う必要があることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

- [1] 林 慶, 窪内将隆
マグネシウムケイ化物の結晶構造と熱電性能
まてりあ, 56 巻, 546-553 (2017).

〔学会発表〕 (計 11 件)

- [1] 杉本和哉, 上地昇一, 金澤雄輝, 本陽平, 山本隆文, 大山研司, 林好一, 八方直久, 原田正英, 及川健一, 稲村康弘, 林 慶, 齋藤 亘, 宮崎 讓 (口頭発表)
白色中性子ホログラフィーによる熱電材料 B ドープ Mg_2Si の研究
日本物理学会 第 74 回年次大会 (3 月 14-17 日, 2019 年, 福岡市).
- [2] K. Sugimoto, S. Uechi, Y. Kanazawa, Y. Fukumoto, T. Yamamoto, K. Ohoyama, K. Hayashi, N. Happo, M. Harada, K. Oikawa, Y. Inamura, K. Hayashi, W. Saito, Y. Miyazaki (Poster)
Determination of dopant position of thermoelectric material B-doped Mg_2Si by white neutron holography

ISSP - J-PARC Joint Workshop on Science Frontier by Neutron Scattering ~ The 17th Korea-Japan meeting on Neutron Science ~ (January, 2019, Ohta).

- [3] 齋藤 亘, 林 慶, 宮崎 讓 (口頭発表)
Mg₂Sn の結晶構造と伝導型に関する研究
応用物理学会東北支部 第73回学術講演会 (12月6-7日, 2018年, 仙台市).
- [4] 杉本和哉, 上地昇一, 金澤雄輝, 福本陽平, 山本隆文, 大山研司, 林好一, 八方直久, 原田正英, 及川健一, 稲村康弘, 林 慶, 齋藤 亘, 宮崎 讓 (ポスター)
白色中性子ホログラフィーによる熱電材料Bドーブ Mg₂Si の研究
日本中性子科学会 第18回年会 (12月4-5日, 2018年, 水戸市).
- [5] 杉本和哉, 上地昇一, 金澤雄輝, 福本陽平, 山本隆文, 大山研司, 林 好一, 八方直久,
原田正英, 及川健一, 稲村康弘, 林 慶, 齋藤 亘, 宮崎 讓 (ポスター)
白色中性子ホログラフィーによる熱電材料Bドーブ Mg₂Si の研究
第8回3D活性サイト科学成果報告会 (10月13-14日, 2018年, 水戸市).
- [6] 林 慶, 齋藤 亘, 宮崎 讓, 杉本和哉, 上地昇一, 金澤雄輝, 福本陽平, 山本隆文, 大山研司, 林 好一, 八方直久, 原田正英, 及川健一, 稲村康弘 (口頭発表)
マグネシウムシリサイド熱電材料における活性サイトの研究
第8回3D活性サイト科学成果報告会 (10月13-14日, 2018年, 水戸市).
- [7] 齋藤 亘, 林 慶, 宮崎 讓 (口頭発表)
Mg₂Sn の伝導型と結晶構造に対する格子欠陥の効果
第15回日本熱電学会学術講演会 (9月13-15日, 2018年, 仙台市).
- [8] W. Saito, K. Hayashi, Y. Miyazaki (Poster)
Effect of Lattice Defects on the Seebeck Coefficient of Mg₂Sn
37th International and 16th European Conference on Thermoelectrics (ICT & ECT 2018) (1 - 5 July 2018, Caen).
- [9] 齋藤 亘, 林 慶, 永井宏樹, 宮崎 讓 (口頭発表)
Mg₂Sn の伝導型に対する格子欠陥の効果
第65回応用物理学会春季学術講演会 (3月17-20日, 2018年, 東京).
- [10] M. Kubouchi, K. Hayashi, Y. Ogawa, W. Saito, Y. Miyazaki, and R. Funahashi (Poster)
Analysis of point defects in Mg-Si-Sn ternary thermoelectric compounds
The 15th International Conference on Advanced Materials IUMRS-ICAM 2017 (27 August - 1 September 2017, Kyoto).
- [11] W. Saito, K. Hayashi, M. Kubouchi, and Y. Miyazaki (Poster) Lattice defects in Mg₂Sn studied by band structure calculation and single-crystal X-ray diffraction
The 36th International Conference on Thermoelectrics ICT2017 (31 July - 3 August 2017, Pasadena).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ

<http://www.apph.tohoku.ac.jp/y Miyazaki-lab/>

6. 研究組織

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 林 慶

ローマ字氏名: HAYASHI Kei

研究協力者氏名: 齋藤 亘

ローマ字氏名: SAITO Wataru

研究協力者氏名: 安藤 郁美

ローマ字氏名: ANDO Ikumi

【水口 将輝】

課題番号:17H05208

研究課題名(和文) スピントロニクスデバイスを基盤とした局所原子配列と磁気機能の
相関解明

研究課題名(英文) Synthesis of relation between local atomic arrangements and
magnetic properties for spintronics devices

研究代表者 水口 将輝(MIZUGUCHI, Masaki) 東北大学・金属材料研究所・准教授

研究成果の概要(和文):

本研究では、スピントロニクスデバイスにおける局所活性サイトと磁気機能の相関解明を目指し、ホログラフィ技術を用いて三次元原子レベル解析を行った。トンネル磁気抵抗素子に電圧を印加した状態で蛍光 X 線ホログラフィを測定した結果、ホログラフィパターンに電圧に起因した明確な変化が観測された。これは、電圧の印加により、試料の Fe 原子周辺の局所的な原子配置が変化したことを示唆する結果である。また、高い磁気抵抗比を示すトンネル磁気抵抗素子の障壁層材料である、スピネル薄膜の電子線ホログラフィを測定した結果、O 1s、Mg 2s、Al 2s の光電子ホログラムパターンの強度分布が異なることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義は、スピントロニクスデバイスにおける重要な機能性の一つである、垂直磁気異方性のような磁気機能の発現機構を解明するため、その場・非破壊観察技術を通じた三次元活性サイトの局所的なイメージングを行うことにより、原子レベルでの情報を引き出そうとする点にある。例えば、トンネル磁気抵抗素子について電圧印加状態のホログラフィ測定を行い、磁気異方性変化のメカニズムを解明するというアプローチは、これまでの研究では全く行われていない手法であり、オリジナルな着想である。本研究を遂行し、スピントロニクス素子に関する学術的知見が得られれば、新たなスピンドバイス技術のパラダイムを拓くことが見込まれ、その意義は学術的にも社会的にも意義のあるものとなる。

研究成果の概要(英文):

Three-dimensional atomic level analysis using holographic techniques is performed to clarify the correlation between local active sites and magnetic functions in spintronic devices. X-ray fluorescence holography of an MTJ structure under an electrical field reveals that holography patterns substantially change depending on the applied voltage. This implies that an atomic local structure of Fe changes by electric field. Atomic structures of spinel films, which is employed in magnetic tunnel junctions with large magnetoresistance are investigated by electron holography. It is found that intensities of hologram patterns for O 1s, Mg 2s, and Al 2s photoelectrons are different.

研究分野:数物系科学

キーワード:X 線 表面・界面物性 スピンエレクトロニクス

1. 研究開始当初の背景

来たるべき高度 IT 社会を支える基盤技術として、電子の電荷とスピンの双方の性質を同時に取り入れて、既存のシリコンテクノロジーでは実現できない新機能デバイスの実現を図る、スピントロニクス技術が注目されている。この新技術を利用することにより、次世代のハードディスク用磁気ヘッドや新しい不揮発性メモリ (MRAM) の開発などが精力的に行われている。特に磁化が薄膜面垂直方向にそろった“垂直磁気異方性薄膜”がキーテクノロジーとされており、例えば MRAM では極薄多層膜界面に誘起される垂直磁気異方性を利用して記憶メモリセルの増加を図っている。一方、素子に電流を流さずに垂直磁気異方性を制御する、電圧印加型スピンデバイスの研究も、低消費電力デバイスへの応用を背景に、盛んに研究が行われている。この様に、垂直磁気異方性が注目を集めているが、その物理的メカニズムは現象論にとどまり、明らかになっていない点も多い。また、理論計算からは実験結果が定量的に説明できないだけでなく、電圧印加による磁気異方性変化の符号すら両者で一致しないことが多く見受けられる。そこで、垂直磁気異方性に代表される磁気機能のメカニズムを明らかにするためには、原子レベルでのその場・非破壊観察技術を通じた局所的なイメージングが必須となる。

2. 研究の目的

本研究では、スピントロニクスデバイスにおける局所活性サイトと磁気機能の相関解明を目指し、いくつかのホログラフィ技術を用いて三次元原子レベル解析を行う。金属多層膜や強磁性金属/絶縁体などのヘテロ界面における局所的な原子配列は、磁気機能に対する活性サイトであり、その存在により特異な磁気異方性が発現していると考えられる。そのため、多層膜の深さ方向に対して原子分解能を有する各種ホログラフィ技術を駆使し、最表面から埋もれた界面の情報を取得することにより、磁気異方性などの磁気機能におけるミクロなメカニズムの解明を目指す。具体的には、(1)電圧印加スピン素子における磁気異方性変化の機構の原子レベル解析を蛍光 X 線ホログラフィにより行うこと、および(2)トンネル磁気抵抗素子におけるトンネル障壁層の原子レベル解析を電子線ホログラフィにより行うことを目的とした。

3. 研究の方法

本研究で測定対象とした薄膜は、マグネトロンスパッタリング法あるいは分子線エピタキシー法により作製した。蛍光 X 線ホログラフィ用試料として、 $L1_0$ -FeNi (20 nm) / MgO(001) 基板および Ru (5 nm) / Cr (10 nm) / MgO (3 nm) / Fe (0.7 nm) / Cr (40 nm) / MgO (5 nm) / MgO(001) 基板の層構造を有する薄膜を作製した。MgO / Fe 界面構造については、微細加工を施し、 $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ あるいは $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ の大きさのデバイスにし、電圧印加用の電極を取り付けた。電子線ホログラフィ試料として、 MgAl_2O_4 (30 nm) / Fe (30 nm) / Cr (40 nm) / MgO(001) 基板および $\text{Mg}_2\text{Al-O}_x$ (30 nm) / Fe (30 nm) / Cr (40 nm) / MgO(001) 基板の層構造を有する薄膜を作製した。

蛍光 X 線ホログラフィの測定は、SPring-8 の BL13XU および BL39XU にて行った。7.5-11.0 keV の X 線を試料に入射し、室温・大気中で Fe $K\alpha$ 蛍光 X 線ホログラムの測定を行った。円筒状分光結晶と APD を用いて X 線を高カウントレートで検出し、試料方位を操作しながら、蛍光 X 線強度変化を検出することによりホログラムを計測した。安定化電源を用いて $\pm 1 \text{ V}$ までの定電圧を印加した状態で、ホログラムを計測した。

電子線ホログラフィの測定は、SPring-8 の BL25SU にて行った。二次元表示型球面鏡分析器 (Display-type spherical mirror analyzer/DIANA) を用いて、550 eV の運動エネルギーを有する光電子放出強度の角度分布を測定して、0 1s, Mg 2s, Al 2s の各光電子ホログラムパターンを取得した。

4. 研究成果

(1) 電圧印加スピン素子における磁気異方性変化の機構の原子レベル解析

まず、垂直磁気異方性が誘導された薄膜の X 線ホログラフィパターンを確認するため、 $L1_0$ 型 FeNi 規則合金薄膜を作製し、そのホログラフィ測定を行った。その結果、FeNi の長距離規則度の変化に依存したホログラフィパターンを取得することができた。

続いて、電圧を印加することができるトンネル磁気抵抗素子の蛍光 X 線ホログラフィ測定を行うことにより、磁気異方性が変化するメカニズムを解明

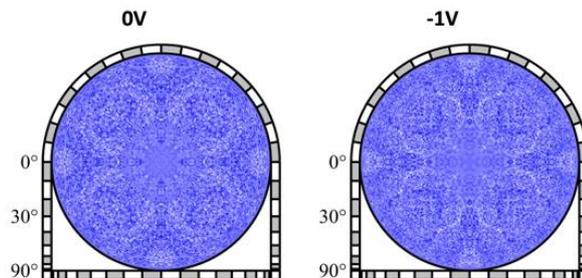


図 1 : 7.5 keV の X 線を入射して測定した Ru (5 nm) / Cr (10 nm) / MgO (3 nm) / Fe (0.7 nm) / Cr (40 nm) / MgO (5 nm) / MgO(001) 基板構造の Fe $K\alpha$ 蛍光 X 線ホログラムパターン。左に電圧印加無し、右に-1 V の電圧印加時のパターンを示す。

することを試みた。図1に、7.5 keVのX線を入射して測定したRu (5 nm) / Cr (10 nm) / MgO (3 nm) / Fe (0.7 nm) / Cr (40 nm) / MgO (5 nm) / MgO(001)基板構造のFe K α 蛍光X線ホログラムパターンを示す。左に電圧印加無し、右に-1 Vの電圧印加時のパターンを示す。膜厚がわずか 0.7 nmの埋もれたFe層からのホログラムが得られたことが分かった。電圧を印加することにより、ホログラフィパターンに明確な変化が観測された。これは、電圧の印加により、試料のFe原子周辺の局所的な原子配置が変化したことを示唆する結果である。ホログラムパターンから、原子位置イメージを再構成した。図2に、上記素子について、10.0 keVのX線を入射して測定したホログラムパターンから再構成したFe面の原子位置を示す。左に電圧印加無し、右に+1 Vの電圧印加時の原子位置を示す。電圧の印加により、特に第二近接位置にあるFeの原子位置が動いていることが分かった。また、-1 Vの電圧を印加した場合にも、0 Vとは異なる原子配置になることが分かった。

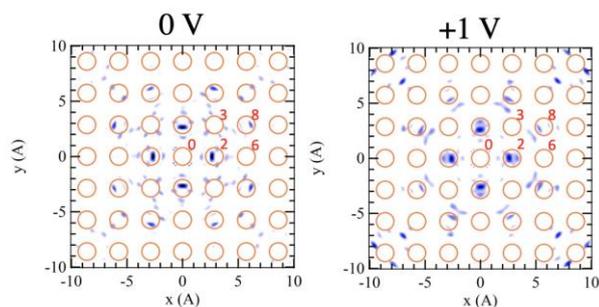


図2：10.0 keVのX線を入射して測定したRu (5 nm) / Cr (10 nm) / MgO (3 nm) / Fe (0.7 nm) / Cr (40 nm) / MgO (5 nm) / MgO(001)基板構造のFe K α 蛍光X線ホログラムパターンから再構成したFe面の原子位置。左に電圧印加無し、右に+1 Vの電圧印加時の原子位置を示す。図内の数字は、Feの近接数を表す。

図2に、上記素子について、10.0 keVのX線を入射して測定したホログラムパターンから再構成したFe面の原子位置を示す。左に電圧印加無し、右に+1 Vの電圧印加時の原子位置を示す。電圧の印加により、特に第二近接位置にあるFeの原子位置が動いていることが分かった。また、-1 Vの電圧を印加した場合にも、0 Vとは異なる原子配置になることが分かった。

今後は、電圧の印加による原子移動のモデルを立てて実験との相関を調べるとともに、本研究により得られた知見を基盤とし、垂直磁気異方性変化のメカニズムとの相関を明らかにしたいと考えている。

(2) トンネル磁気抵抗素子におけるトンネル障壁層の原子レベル解析

高い磁気抵抗比を示すトンネル磁気抵抗素子の障壁層材料として、スピネル(MgAl₂O₄)が注目されている。この材料を障壁層として用いたトンネル磁気抵抗素子では、スピネルの陽イオンの原子配列が不規則な方が、磁気抵抗比が高くなることが分かっているが、その不規則構造は明らかになっていない。また、最近、Mg組成が多いスピネル(Mg₂Al-0_x)を用いることにより、さらに磁気抵抗比が高くなることが報告された。そこで、上記のスピネル薄膜の電子線ホログラフィを取得して、その原子配列を明らかにすることを試みた。図3に、MgAl₂O₄ (30 nm) / Fe (30 nm) / Cr (40 nm) / MgO(001)基板構造における0 1s, Mg 2s, Al 2sの各光電子ホログラムパターンを示す。対称操作を施してホログラムパターンを作成した。いずれのs軌道のパターンも形状は類似しているが、強度分布が明確に異なることが分かる。さらに、陽イオン原子の組成比に応じてホログラムパターンも変化することが分かった。今後は、本研究により得られた知見を基盤とし、陽イオン原子の不規則性や組成比に依存した原子構造の変化を明らかにしたいと考えている。

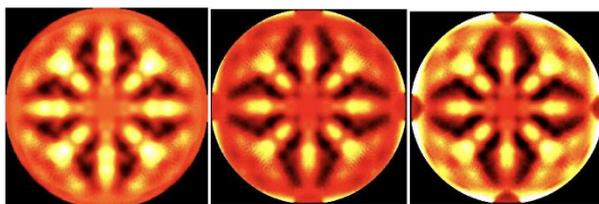


図3：MgAl₂O₄ (30 nm) / Fe (30 nm) / Cr (40 nm) / MgO(001)基板構造における0 1s, Mg 2s, Al 2sの各光電子ホログラムパターン。対称操作を施した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

[1] Takayuki Tashiro, Masaki Mizuguchi, Takayuki Kojima, Tomoyuki Koganezawa, Masato Kotsugi, Takumi Ohtsuki, Kazuhisa Sato, Toyohiko Konno, Koki Takanashi, Journal of Alloys and Compounds, **750**, 164 (2018)

[2] Artoni Kevin R. Ang, Tomohiro Matsushita, Yusuke Hashimoto, Naohisa Happo, Yuta Yamamoto, Masaki Mizuguchi, Ayana Sato-Tomita, Naoya Shibayama, Yuji C. Sasaki, Koji Kimura, Munetaka Taguchi, Hiroshi Daimon and Kouichi Hayashi, Physica Status Solidi (b), **255**, 1800100 (2018)

〔学会発表〕(計 2 件)

[1] 水口 将輝、介川 裕章、三谷 誠司、林 好一、八方 直久、「規則合金スピントロニクス材料の電子状態・結晶構造解析」、第6回実用スピントロニクス新分野創成研究会、2018年3月6日、兵庫県佐用郡

[2] 水口 将輝、Sharma Himanshu、介川 裕章、三谷 誠司、林 好一、八方 直久、「規則合金スピントロニクス材料の結晶構造・電子状態解析」、第8回実用スピントロニクス新分野

創成研究会、2019年3月7日、京都府宇治市

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ：<http://www.mizuguchi-gr.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者
なし

(2) 研究協力者
なし

【菅 大介】

課題番号:17H05217

研究課題名(和文) 原子レベル構造制御による垂直磁気異方性を持つ3d遷移金属酸化物の開発

研究課題名(英文) Exploration of perpendicularly-magnetized 3d transition metal oxide by atomic-level structural engineering

研究代表者 菅 大介(KAN, Daisuke) 京都大学・化学研究所・准教授

研究成果の概要(和文) :

ヘテロ構造化した遷移金属酸化物は、バルクよりも優れた特性をしばしば示す。この物性は、ヘテロ構造化によって変調された「遷移金属-酸素結合」を起源とする。しかし、ヘテロ構造化した遷移金属酸化物中の「遷移金属-酸素結合」の可視化は容易ではない。なぜなら、「軽い」(原子番号の小さい)酸素原子の観察が必要だからである。ここでは、垂直磁気異方性を有するRu酸化物SrRuO₃薄膜に対して放射光X線CTR散乱測定を適用し、酸素原子の三次元座標を決定することで「Ru-O結合」を可視化した。基板からの圧縮ストレインのために「Ru-O結合」は薄膜面間方向に伸張され、面内方向には圧縮されていることを定量的に明らかにした。またこの「Ru-O結合」の変調の結果、軌道磁気モーメントが誘起され垂直磁気異方性が安定化されていることも見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

垂直磁気異方性(試料表面に対して垂直方向に磁化が向く)を有する材料の開発は磁気記録装置の高機能化に直結する重要な課題である。しかしながらこれまでに知られている垂直磁気異方性を有する磁性材料は限定的であり、その開発は容易ではない。本研究課題では遷移金属酸化物における「金属-酸素結合」と垂直磁気異方性を明らかにし、さらには得られた知見を基にした材料設計指針の有用性を示した。今後、材料開発を継続することで、垂直磁気異方性を持つ新材料の実現につながると期待できる。

研究成果の概要(英文) :

While precisely determining atomic positions of both cations and oxygens in oxide heterostructures is experimentally challenging, we employed synchrotron x-ray diffraction technique and quantitatively evaluated oxygen octahedral distortions by precisely determining atomic positions of cations and oxygen in thin films of ferromagnetic oxides. We successfully identified close correlations between metal-oxygen bonds and magnetic anisotropy, providing atomic-level understanding of the origin for the perpendicular magnetic anisotropy in transition metal oxides. We also show that by introducing structural distortions that are related to the perpendicular orbital magnetic moment into 3d transition metal oxides, perpendicular magnetic anisotropy is stabilized.

研究分野:材料科学、無機固体化学

キーワード:遷移金属酸化物、構造制御、磁気異方性、格子歪み

1. 研究開始当初の背景

近年の高度情報化に伴い、記録装置のハードディスクドライブ(HDD)の大容量化や小型化を目指した記録密度向上が強く要求されている。記録密度向上のために実用されているのが、高い垂直磁気異方性を有する(試料表面に対して垂直方向に向いた磁化をもつ)磁性体材料を用いた「垂直磁気記録方式」である。その一方で、垂直磁気異方性を有する磁性材料は白金とコバルトからなる合金や超薄膜などその種類は限定されており、垂直磁化膜の新規開発は磁気記録装置の高機能化に直結する重要な課題となっている。

垂直磁化の実現にはスピン軌道相互作用(SOI)による垂直磁気異方性の導入が鍵です。遷移金属酸化物においても、薄膜化やヘテロ構造化することで、その磁気異方性を含めた磁気特性がバルク状態に比べて大きく変化することが知られていた。このような薄膜試料やヘテロ構造試料に特有の機能物性の発現には、ヘテロ構造中の「遷移金属-酸素結合」が重要な役割を果たしていると考えられている。しかしながら、ヘテロ構造化した遷移金属酸化物のような体積の小さい試料においては、酸素原子などの軽元素の観察は実験的に難しく、ヘテロ構造化によって「遷移金属-酸素結合」がバルクに比べてどのように変調されているか、また機能特性とどのような相関があるかは実のところよくわかっていなかった。このような原子レベルでの構造-機能相関に関する知見の欠落は材料開発における「障壁」となっていた。

2. 研究の目的

酸化物エピタキシャル薄膜やヘテロ構造試料に対して、これまで観測が難しかった酸素原子を含めた全ての構成原子を可視化することで、「遷移金属-酸素結合」と磁気異方性との相関を明らかにする。また得られた知見を基に、垂直磁気異方性を有する新しい薄膜材料の開発を目指す。

3. 研究の方法

薄膜試料やヘテロ構造試料などの体積の小さい試料中における軽元素(例えば酸素など)の原子位置の精密決定には、走査型電子顕微鏡観察における明視野像法や放射光X線回折が必要となる。本研究では後者の手法を採用した。放射光X線回折強度を再現するように構造モデルを構築することで、薄膜試料中の全構成元素の三次元原子座標を決定することが可能になる。これは、走査型電子顕微鏡観察を用いた軽元素可視化技術にはない利点となる。

4. 研究成果

我々は、遍歴強磁性体ペロブスカイト酸化物であるSrRuO₃(SRO)を構成要素としたヘテロ構造に着目した。SROをヘテロ構造化し、RuO₆酸素八面体歪みを変調することで磁気異方性が制御できることが明らかになっている。また最近では「異常ホール効果の電界変調」や「トポロジカルホール効果の振舞いの発現」など興味深い特性も相次いで見出されている。これらの物性の理解にはヘテロ構造中の「遷移金属-酸素結合」に関する知見が重要になる。そこで我々は、放射光X線回折によってヘテロ構造化したSRO中のRu-O-Ru結合の可視化に取り組んだ。試料にはパルスレーザー堆積法によって(110)NdGaO₃(NGO)基板の上にSRO薄膜(膜厚2および10nm)をエピタキシャル成長させることで作製したSRO/NGOヘテロ構造を用いた。作製した薄膜試料の磁気輸送特性評価から強磁性転移温度は150K程度であり、垂直磁気異方性を有していることを確認した。放射光X線回折測定はSPring-8のBL13XUにて行い、計39本の逆格子ロッドに沿ってCTR(Crystal Truncation Rod)散乱を測定した。膜厚の異なる試料からのCTR強度を比較することで、薄膜/基板界面に特有の局所構造に関する情報の取得も期待できる。

次に、図1には、SRO/NGOヘテロ構造から得られた(1/2 3/2 L)プロファイルを示している。SRO層の膜厚が10nmのヘテロ構造においては、(1/2 3/2 L)ブラッグ反射(L=0.5, 1.5および2.5)に加えて明瞭なラウエフリンジが観測された。これらの観測されたブラッグ反射はペロブスカイト構造中の酸素原子変位に由来するものであり、薄膜中のRuO₆酸素八面体が回転している(Ru-O-Ru結合角

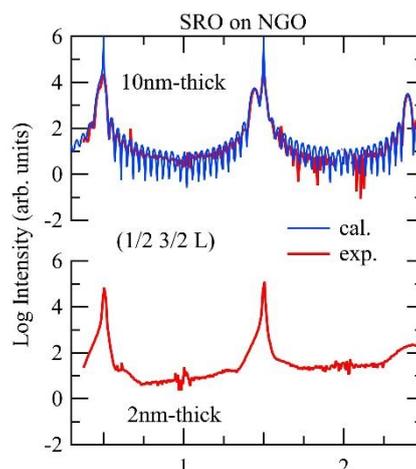


図1: SRO/NGOヘテロ構造のCTRプロファイル。上段: SRO層の膜厚10nm、下段: 2nm

度が 180° 未満である) ことを意味している。また観測された全ての回折プロファイルは $a^0a^0c^-$ パターンの RuO_6 酸素八面体回転(図 2)を考慮した構造モデルを用いることで再現できることが分かった。同定された回転パターンは SRO パルクにおけるパターン($a^+b^+a^-$)とは異なり、薄膜面内における RuO_6 回転が消失していた。このことは、酸素八面体回転によって格子定数が短くなることに加えて、基板からの圧縮ストレインによる格子変形を考慮することで理解できる。つまり薄膜格子は圧縮ストレインによって面直および面内方向にそれぞれ伸張および縮小している。この格子変形は薄膜面内における八面体回転を抑制し、面直方向の回転を増強するということが分かる。

また SRO 層の膜厚をより薄くした場合には、CTR プロファイルの振舞いも変化するも見出した。(1/2 3/2 L) ブラッグ反射(L=0.5, 1.5 および 2.5)は観測されるものの、フリッジ構造は消失していることが分かる。この観測された CTR プロファイルは空間的に均一な酸素八面体回転 (Ru-O-Ru 結合角度) を考慮した単純な構造モデルでは再現できなかった。この結果は、薄膜/基板界面近傍での Ru-O-Ru 結合角度は膜厚方向に対して空間依存性を有しており、界面特有の局所構造が安定化されていることを意味している。

これまでの放射光構造解析の結果は、SRO 薄膜が有する垂直磁気異方性の起源に対して解釈を与えるものである。すなわち、薄膜中の Ru^{4+} は $4d\ t_{2g}^4$ の電子配置を有しているが、 RuO_6 酸素八面体の格子歪みによって、 d_{yz} および d_{zx} 軌道が優先的に電子占有される。またこれらの軌道の混成が促進されることで、面直方向の軌道磁気モーメントが誘発され、垂直磁気異方性が実現したと理解できる。

上記の SRO 薄膜に関する結果は、ほかの強磁性酸化物に対して垂直磁気異方性を付与するための指針を与えるものである。すなわち、 d 電子が t_{2g} 軌道を占有している酸化物に対して、圧縮ストレインを印加することで、垂直磁気異方性を誘起できることを示唆している。

そこで我々はこの指針を基に遍歴強磁性体である $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (LSCO) に対して圧縮ストレインを印加することで、垂直磁気異方性の付与を試みた。パルスレーザー堆積法を用いて LSCO を (001) LaAlO_3 (LAO) 基板にエピタキシャル成長させることで圧縮ストレインを印加した。また比較のために、(001) LSAT 基板上でも引張ストレイン下にある LSCO 薄膜を作製し、ストレインが磁気異方性に与える影響を調べた。図 3 には LAO および LSAT 基板上の薄膜から得られた磁気ヒステリシス曲線を示す。LAO 基板上の薄膜では薄膜面直および面内方向に沿って測定したヒステリシス曲線はほぼ同じであるのに対して、LSAT 基板上の薄膜では面内方向の曲線においてのみ明瞭なヒステリシスが観測された。これらの結果は、磁化の方向つまり磁気異方性が基板からのストレインに依存していることを意味している。LAO 基板上の薄膜では磁化が面直方向から約 45° 傾いており垂直磁気異方性が誘起されているのに対して、LSAT 基板上の薄膜では磁化は面内方向に平行であり面内磁気異方性を有している。またこれらの薄膜試料に対して SPring-8 の BL13XU にて放射光 X 線 CTR 散乱測定を行ったところ、LAO 基板上の薄膜の面直および面内方向の Co-O 結合距離はそれぞれ 1.949 \AA および 1.897 \AA であり、LSAT 基板上の薄膜中の結合距離はそれぞれ 1.897 \AA および 1.934 \AA であることが分かった。つまり、基板からのストレインによって Co-O 結合距離が変化し t_{2g} 軌道混成が変調されたために、LAO 基板上の薄膜 (圧縮ストレイン下) では面直方向の軌道磁気モーメントが誘起され、垂直磁気異方性が付与されたと解釈できる。これらの結果は、酸化物中の「遷移金属-酸素結合」(酸素八面体歪み) を原子レベルで制御することが、酸化物遍歴強磁性体の磁気異方性制御、さらには垂直磁気異方性の安定化に有用であることを示している。

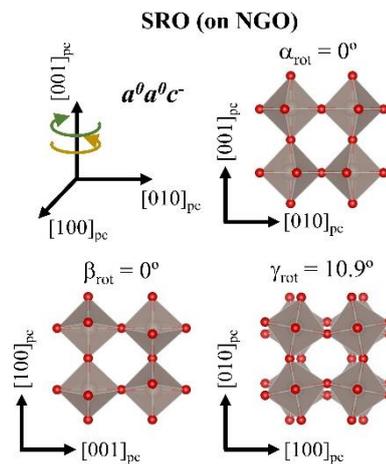


図 2: SRO (膜厚 10nm)/NGO ヘテロ構造中における RuO_6 酸素八面体回転。

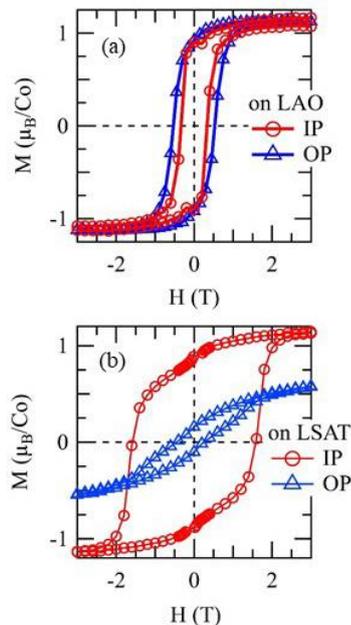


図 3: LAO 基板および LSAT 基板上に作製した LSCO 薄膜の磁気ヒステリシス曲線. 測定温度は 20K で、それぞれの薄膜試料に対して面直(OP)と面内(IP)方向にそって測定.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 2 件)

- [1] Y. Heo, D. Kan, M. Anada, Y. Wakabayashi, H. Tajiri, Y. Shimakawa Phys. Rev. B 99, 174420 (2019).
[2] D. Kan, M. Anada, Y. Wakabayashi, H. Tajiri, and Y. Shimakawa, J. Appl. Phys. 123, 235303 (2018). selected as Editor's Pick

〔学会発表〕 (計 8 件)

- [1]D. Kan (Invited)
"Anomalous magnetotransport behavior in an itinerant ferromagnetic oxide"
7th International Symposium Transparent Conductive Materials and 4th E-MRS & MRS-J Bilateral Symposium (IS-TCMs), Crete, Greece, Oct. 18 (2018).
[2]D. Kan (Invited)
"Anomalous magnetotransport behavior in an itinerant ferromagnetic oxide with interfacially engineered metal-oxygen bonds"
2018 Hsinchu Oxide Forum, Hsinchu, Taiwan, Sep. 22 (2018).
[3]菅 大介 (招待講演)
「原子レベル構造制御で発現する 4d 遷移金属酸化物の新奇な磁気輸送特性」
第 3 回固体化学フォーラム研究会, 京都市, Jun. 12 (2018).
[4]D. Kan (Invited)
"Interface engineering of transition metal oxide as a new route for exploring functional properties"
Electronic Materials and Applications (EMA) 2018, Orlando, USA, Jan. 19 (2018).
[5]D. Kan (Invited)
"Atomic engineering of transition metal oxides as a new route for exploring their functional properties"
The 3rd East-Asia Microscopy Conference, Busan South Korea, Nov. 8 (2017).
[6]D. Kan (Invited)
"Interface engineering of metal-oxygen bonds as a new route for exploring functional properties of transition metal oxides"
IUMRS-ICAM 2017 The 15th International Conference on Advanced Materials, Kyoto, Japan, Sep. 1 (2017).
[7]菅大介 "原子レベル構造制御による遷移金属酸化物の機能開発" 「ポスト新機能物質開発のための戦略会議」 東京大学本郷キャンパス 工学部 Nov. 13 (2017).
[8]菅 大介 (「研究進歩賞」受賞記念講演)、島川 祐一
「原子レベル構造制御による遷移金属酸化物の機能開発」
粉体粉末冶金協会 秋季大会, 京都市, Nov. 10 (2017).

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ: <http>

6. 研究組織

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 若林 裕助 (大阪大学 基礎工学研究科)

ローマ字氏名: Wakabayashi Yusuke

研究協力者氏名: 島川 祐一 (京都大学 化学研究所)

ローマ字氏名: Shimakawa Yuichi

【三木 一司】

課題番号:17H05225

研究課題名(和文)IV 族半導体中磁性不純物の2次元構造創成とスピン注入電極への応用

研究課題名(英文) 2 dimensional arraying of magnetic dopants in IV group semiconductors and its application to spintronic electrode

研究代表者 三木 一司(MIKI, Kazushi) 兵庫県立大学・工学研究科・教授

研究成果の概要(和文):

ドーパントは半導体のキャリア量の制御に使われているアクティブサイトである。このドーパントに低次元秩序を導入できる可能性を示すことに成功した。我々は Ge/Si 界面に 0.5ML の Mn (磁性不純物) 鎖構造体を結晶成長手法を用いて埋め込み、TEM 観察では平坦な界面を有する事が分かり、放射光施設 SPring-8 に於ける偏光 EAFS 測定では一次元構造を保持したまま Si 基板と上部 Ge 層との結合している可能性が高いことを初めて見出した。この埋め込み構造は異常磁気抵抗を示しスピントロニクスデバイスのスピン注入電極として応用が期待できる。更に、提案内容を超えて、より複雑なワイドギャップ酸化物半導体の主要なドーパントサイトの局所構造を決めることにも成功した。Sn ドープ β 型酸化ガリウムのドーパントの蛍光 X 線ホログラムを、放射光施設 SPring-8 で計測する事に成功し、ドーパントは局所構造が異なる 2 つのガリウムサイトのうち Ga2 と呼ばれるサイトと原子置換していることを明らかにした。この結果は n 型ドーパントが酸素アニールにより不活性化する謎を解く手掛かりになるとと思われる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ドーパントはシリコン LSI 用途、化合物半導体のデバイス用途に研究開発が進んできた。現在、ドーパントはキャリア濃度制御以外にスピンが関与するドーパントや、量子情報処理を志向した低次元系配列化なども重要な研究課題になっている。本研究では Mn による低次元系ドーパントの構造実現がかなり強く示唆される結果が得られており基礎科学のみならず産業的にも重要な意義がある。また、日本初のパワーデバイスの新材料の β 型酸化ガリウムのドーパントの局所構造解析が可能となったことで、産業応用上重要な基礎データを提供できる貢献ができた。

研究成果の概要(英文):

We realize Mn δ -doping into Si and Si/Ge interfaces using Mn atomic chains on Si(001). Highly sensitive X-ray absorption fine structure techniques reveal that encapsulation at room temperature prevents the formation of silicides / germanides while maintaining one-dimensional anisotropic structures. This is revealed by studying both the incident X-ray polarization dependence and post-annealing effects. A comprehensive magnetotransport study reveals magnetic ordering within the Mn δ -doped layer, which is observed at around 120 K. We also characterized local structure of Sn dopant in Sn: β -Ga₂O₃ widegap oxide semiconductor using X-ray Fluorescence Holography that mainly Ga2 sites could be major for atomic substitutional site for Sn dopant.

研究分野:結晶工学

キーワード: 界面構造 スピントロニクス 低次元構造 酸化物 ドーパント 局所構造 ホログラフィー

1. 研究開始当初の背景

半導体のドーパントはキャリア量制御を行う活性サイトであり、LSI 用のシリコン半導体では P, B, As の 3 元素に限定して極限的なドーピング量や狭いドーピングプロファイル等が研究開発されてきた。ドーパントはスピン源ともなることが、特に化合物半導体系で実証されて、特に Mn を主力にしてスピントロニクス概念が日本で発案された。この流れとは別に、様々なスピンを使った量子情報処理の提案がなされて来て、半導体中のドーパントを使って量子情報処理を行う提案がオーストラリアや英国からされている。特に低次元系の配列体があれば技術の発展が大きく進むだろうという提案に思える。このような背景の下で、申請者は Mn の一次元構造体を結晶成長手法によって Ge/Si ヘテロ界面に挟み込むことで、スピン源及びキャリア源になるドーパントの低次元構造を作製してきた。

半導体のもう一つの流れはワイドギャップ半導体のドーパント探索である。日本ではパワーエレクトロニクスの立役者であるワイドギャップ半導体の研究が歴史的に盛んで、SiC、GaN に加えて、最近新しい材料、 β 型酸化ガリウムが最近登場した。ワイドギャップ半導体特有の問題である p 型ドーパントの探索は SiC、GaN の研究開発初期のように苦難に晒されている。n 型は既に見つかっており、ショットキバリアーダイオードの開発まで到達している。しかし、研究開発期間が短いために n 型ドーパントの基礎的な知見は少なく、ドーパントの局所構造すら知見が少ない状態である。そのため酸素中高温アニールでドナーが不活性化するような現象の追及もできない状態にある。申請者は n 型 β 型酸化ガリウム中のドナーの局所構造を決める基礎的研究を行った。

2. 研究の目的

本研究では IV 族半導体中の Mn ドーパントの低次元構造を持つことと、この低次元構造をスピン注入検出電極へ応用するデバイス化の研究を行う。更に領域研究の協力体制を利用して、最初の提案内容を超えて、パワーデバイス新材料である β 型酸化ガリウムのドーパントの局所構造を蛍光 X 線ホログラフィーにより直視し、ドーパントの局所構造を明らかにすることも狙った。

3. 研究の方法

研究は Ge/Si (001) 中に形成された磁性不純物の規則構造、Si (001) 上 Mn 鎖構造体のデータを偏光 XAFS 法により解析し、DFT 計算によりモデル化を行う。同じ構造の試料から、ゲート電極を有するホールバー形状に加工し、キャリア輸送特性の異常ホール効果と磁気抵抗効果の観測を通して、強磁性層の発現を実証する。

β 型酸化ガリウムのドーパントの局所構造を蛍光 X 線ホログラフィーにより直視し、ドーパントの局所構造を明らかにする。

4. 研究成果

Ge/Si 界面に 0.5ML (飽和量) の Mn 鎖構造体を埋め込み、偏光 EAFS 測定で一次元構造の異方性を保持していることが分かった、この測定試料はシングルドメインの Si (001) 表面に Mn 鎖構造体を作製したため、基板全面で構造体の形成方向は同じ方向に揃っている。つまり面内ではある方向のみに Mn 鎖構造体が一次的に形成されている。また、この構造体は Ge/Si (001) ヘテロ界面に形成したために、構造体より下は Si 基板、上は Ge 層であり、z 方向は構造体を挟んで別の結合になっている。この試料構造が幸いして冒頭の結果が得られた。測定結果を基に DFT 計算から得られた構造を図 1 示す。構造モデルは 2 つの可能性が残っている。

同構造の磁気抵抗を調べた結果が図 2 で、100K 辺りで異常磁気抵抗を示すことが分かり、スピントロニクスのスピン注入電極として使える可能性がある。

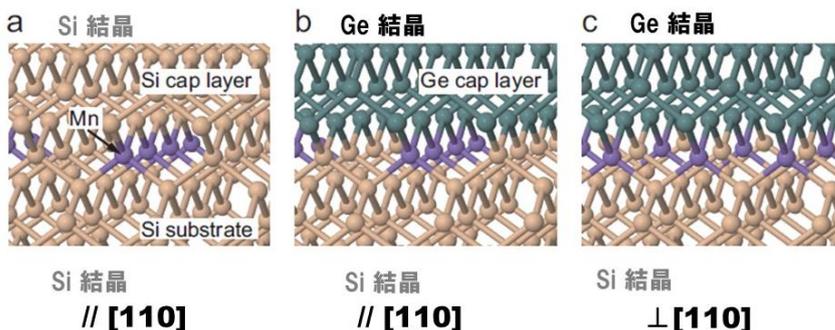


図 1
Si/Si (a), Ge/Si (b, c) 界面に埋め込まれた Mn 鎖構造のモデル。現在、Ge/Si (001) 界面の構造モデルは 2 つ残っている。

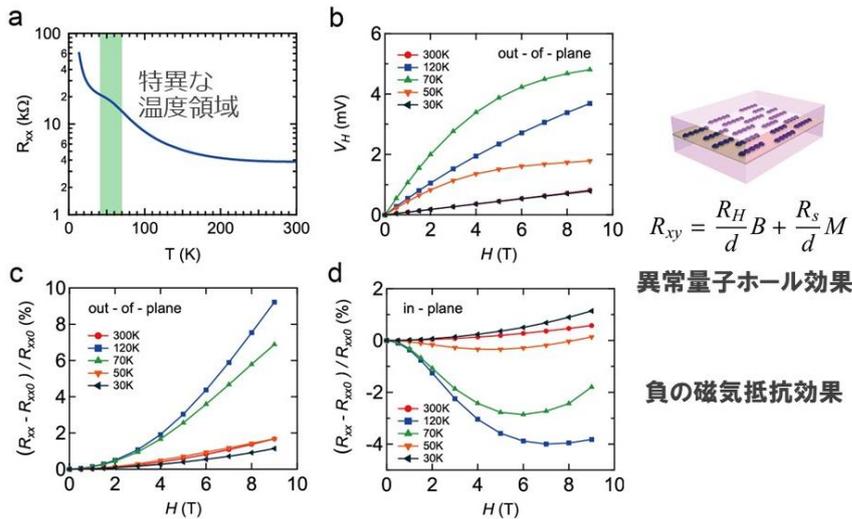


図2 Ge/Si 界面に埋め込まれた Mn 鎖構造の磁気抵抗。

Sn ドープの n 型 β 型酸化ガリウムの Sn の蛍光 X 線ホログラフィーを計測して Sn 周辺の局所構造を直視した。Sn ドープの局所構造を図 3 (b) に示す。(a) に示すように置換サイトは二つあり、Ga2 は対称性から、周辺構造の配置には二つの可能性がある。3 つの可能性に対応するのは (b) の ↓ 下部の ○ 部分で Ga1 よりも Ga2 の位置に原子が存在している可能性が高いことが分かる。この事から、Sn ドープは主に Ga2 サイトと原子置換していると結論した。

現在、Sn ドープは純酸素中でのアニールで不活性化することが知られており、この上記知見はこの解明につながる可能性が高い。

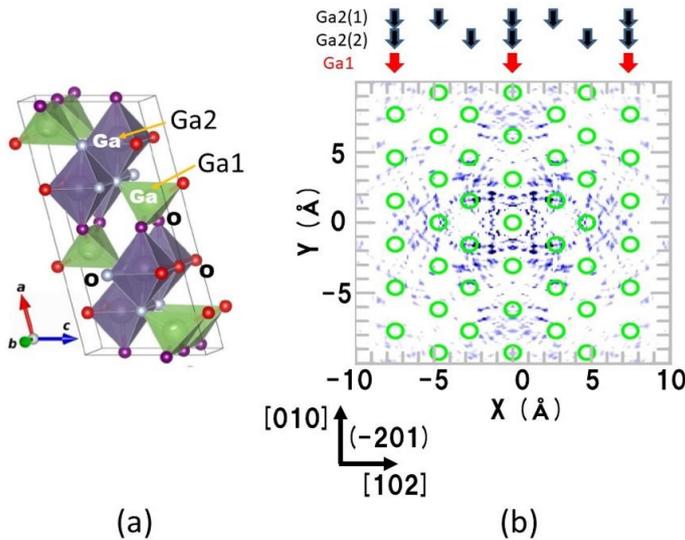


図3 Sn: β 酸化ガリウムのホログラムから得た Sn の局所構造。○に示す箇所が Ga 原子の配置を示す。3 つの配置が重なっており、3 つのサイトは上記にある ↓ で示す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

- [1] Koichi Murata, Christopher Kirkham, Masaru Shimomura, Kiyofumi Nitta, Tomoya Uruga, Yasuko Terada, Koh-ichi Nittoh, David R Bowler and Kazushi Miki, J. Phys.: Condens. Matter 29, 155001 (2017).
- [2] Koichi Murata, Kazushi Miki, and Susumu Fukatsu, Appl. Phys. Lett. 111, 152104 (2017).
- [3] Koichi Murata, Christopher Kirkham, Satoshi Tsubomatsu, Takashi Kanazawa, Kiyofumi Nitta, Yasuko Terada, Tomoya Uruga, Koh-ichi Nittoh, David R. Bowler and Kazushi Miki. Nanoscale 10, 295-301 (2018).

〔学会発表〕 (計 15 件)

- [1] K. Murata, K. Miki, C. Kirkham, S. Tsubomatsu, T. Kanazawa, K. Nitta, Y. Terada, T. Uruga, K. Nittoh and D.R. Bowler
“Doping of wired-Mn magnetic impurities at Ge/Si interface”

The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), Tsukuba, Oct. 22, 2017.

[2] Kazushi Miki, Koichi Murata, Christopher Kirkham, Masaru Shimomura, Kiyofumi Nitta, Tomoya Uruga, Yasuko Terada, Koh-ichi Nittoh, David R Bowler

“Dopant activation mechanism of Bi wire-doping into Si crystal”

14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14), Sendai, Miyagi, Oct 24th, 2018.

[3] 村田 晃一、三木 一司、Kirkham Christopher、坪松 悟史、金澤 孝、新田 清文、寺田 靖子、宇留賀 朋哉、日塔 光一、David R. Bowler

“界面ナノ構造を利用したGe/Si界面へのMn δ ドーピング”

第78回応用物理学会秋季学術講演会、福岡、Sep. 8th, 2017.

[4] 三木 一司、河裾 厚男、前川 雅樹、田尻 寛男、八方 直久、Ang Artoni Kevin Roquero、林 好一

“Si結晶中へのBiのイオン注入ドーピング”

第79回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋、Sep. 19, 2019

[5] 三木 一司、八方 直久、木村 耕治、佐々木 公平、唐 佳藝、縄田 皓太郎、北藤 滉、北村 真也、尾崎 ひかる、久常 健太郎、山口 亮太、田尻 寛男、山腰 茂伸、林 好一、倉又 朗人

“Sn: β 型酸化ガリウムのドーパント局所構造”

第66回応用物理学会春季学術講演会、東京、Mar. 11.

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/outline/faculty/miki/index.html>

6. 研究組織

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：田尻 寛男

ローマ字氏名：Hiroo Tajiri

研究協力者氏名：唐 佳藝

ローマ字氏名：Jiayi Tang

研究協力者氏名：春山 雄一

ローマ字氏名：Yuichi Haruyama

研究協力者氏名：室 隆桂之

ローマ字氏名：Takayuki Muro

研究協力者氏名：松下 智裕

ローマ字氏名：Tomohiro Matsushita

研究協力者氏名：木下豊彦

ローマ字氏名：Toyohiko Kinoshita

研究協力者氏名：林 好一

ローマ字氏名：Yoshikazu Hayashi

研究協力者氏名：木村耕治

ローマ字氏名：Koji Kimura

研究協力者氏名：八方直久

ローマ字氏名：Naohisa Happo

研究協力者氏名：松田博之

ローマ字氏名：Hiroyuki Matsuda

研究協力者氏名：下村 勝

ローマ字氏名：Masaru Shimomura

研究協力者氏名：倉又 朗人

ローマ字氏名：Akito Kuramata

新学術領域「3D活性サイト科学」

平成31年度（2019年度）の成果発表の成果

はしがき

新学術領域「3D活性サイト科学」は、平成26年度（2014年度）から平成30年度（2018年度）までの5年間精力的に活動を行い、多くの成果を上げて2019年3月に無事に終了した。この間、300近い試料の活性サイトの測定を行った。論文化には時間がかかることもあり、また、そこで培われた共同研究体制は助成期間終了後も続いているため、研究は継続して発展していて、論文の数は今も増えている。2019年度は、このプロジェクトが終了した次の年の成果発表の年であった。ここでは、2019年度に行った成果発表についてまとめる。

研究発表

雑誌論文 計 131 件（うち査読付論文 126 件／うち国際共著論文 50 件／うちオープンアクセス 40 件）

1. Daimon Hiroshi, Atomic-resolution holography for active-site structure, *Japanese Journal of Applied Physics* 有 59 2019 010504-1-11
2. Momono Hiroki, Matsuda Hiroyuki, Toth Laszlo, Daimon Hiroshi, Development of Simple Display-type VD-WAAEL Analyzer, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* 有 18 2020 57-61
3. Takashi Yamanaka, Azusa N. Hattori, Liliany Noviyanty Pamasi, Shohei Takemoto, Ken Hattori, Hiroshi Daimon, Kazunori Sato, Hidekazu Tanaka, Effects of Off-Stoichiometry in the Epitaxial NdNiO₃ Film on the Suppression of Its Metal-Insulator-Transition Properties, *ACS Appl. Electron. Mater* 有 1 2019 2678-2683
4. Takemoto Shohei, Hattori Ken, Someta Masaaki, Hattori Azusa N., Tanaka Hidekazu, Kurushima Kosuke, Otsuka Yuji, Daimon Hiroshi, Shape-fitting analyses of two-dimensional X-ray diffraction spots for strain-distribution evaluation in a β -FeSi₂ nanofilm, *Journal of Applied Crystallography* 有 52 2019 732-744
5. HATTORI Azusa N., TAKEMOTO Shohei, YANG Haoyu, HATTORI Ken, DAIMON Hiroshi, TANAKA Hidekazu, Development of Methods of Creating and Observing Atomically-ordered Side-surfaces on Three dimensionally Architected Si Substrates, *Vacuum and Surface Science* 有 62 2019 427-432
6. Kan Daisuke, Shimakawa Yuichi, Strain effect on thermoelectric properties of SrRuO₃ epitaxial thin films, *Applied Physics Letters* 有 115 2019 022403-022403
7. Kobayashi Kento, Kan Daisuke, Matsumoto Sho, Mizumaki Masaichiro, Shimakawa Yuichi, Orbital Magnetic Moments in Strained SrRuO₃, *Thin Films Journal of the Physical Society of Japan* 有 88 2019 084708-084708
8. Nitta Jun, Miwa Kazumoto, Komiya Naoki, Annese Emilia, Fujii Jun, Ono Shimpei, Sakamoto Kazuyuki, The actual electronic band structure of a rubrene single crystal, *Scientific Reports* 有 2019 9645-1-7
9. Minamitani Emi, Ogura Masayoshi, Watanabe Satoshi, Simulating lattice thermal conductivity in semiconducting materials using high-dimensional neural network potential, *Applied*

Physics Express 有 12 2019 095001-095001

10. Ni Zeyuan、Minamitani Emi、Kawahara Kazuaki、Arafune Ryuichi、Lin Chun-Liang、Takagi Noriaki、Watanabe Satoshi, Mechanically Tunable Spontaneous Vertical Charge Redistribution in Few-Layer WTe₂, The Journal of Physical Chemistry C 有 124 2019 2008-2012
11. 清水 亮太、大口 裕之、一杉 太郎, 金属水素化物エピタキシャル薄膜の成長と電子物性, 応用物理 有 89 2020 20-24
12. Shimizu Ryota、Oguchi Hiroyuki、Hitosugi Taro Metal Hydrides: Epitaxial Growth and Electronic Properties Journal of the Physical Society of Japan 有 2020 051012-051012
13. Shimizu Ryota、Kakinokizono Takuya、Gu Igseon、Hitosugi Taro, Epitaxial Growth of Single-Phase Magnesium Dihydride, Thin Films Inorganic Chemistry 有 58 2019 15354-15358
14. Shiozawa Yuichiro、Koitaya Takanori、Mukai Kozo、Yoshimoto Shinya、Yoshinobu Jun, The roles of step-site and zinc in surface chemistry of formic acid on clean and Zn-modified Cu(111) and Cu(997) surfaces studied by HR-XPS, TPD, and IRAS, The Journal of Chemical Physics 有 152 2020 044703-044703
15. Koitaya Takanori、Yamamoto Susumu、Matsuda Iwao、Yoshinobu Jun, Surface Chemistry of Carbon Dioxide on Copper Model Catalysts Studied by Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 有 17 2019 169-178
16. Yamamoto Susumu、Kato Hiroyuki S.、Ueda Akira、Yoshimoto Shinya、Hirata Yasuyuki、Miyawaki Jun、Yamamoto Kohei、Harada Yoshihisa、Wadati Hiroki、Mori Hatsumi、Yoshinobu Jun、Matsuda Iwao, Direct Evidence of Interfacial Hydrogen Bonding in Proton-Electron Concerted 2D Organic Bilayer on Au Substrate, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 有 2019 49-55
17. MATSUSHITA Tomohiro, Local Atomic Structure Analysis of the Dopants Using Photoelectron Holography Using L1 Regularization, Nihon Kessho Gakkaishi 有 2020 17-25
18. Ebisu Yoshihiro、Matsushita Tomohiro、Happo Naohisa、Ozaki Toru, Cluster Size Effect of X-Ray Fluorescence Hologram Simulation Using Sr_{0.95}La_{0.05}TiO₃, Transactions of the Materials Research Society of Japan 有 44 2019 75-78
19. 横地恒平、木村耕治、玉置範一、八方直久、岩田真、林好一, マルチフェロイック物質 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2}O₃) の単結晶育成と蛍光 X 線ホログラフィーによる構造評価, Journal of Flux Growth 有 14 2019 3-5
20. Kondo Hiroko X.、Kiribayashi Ryo、Kuroda Daisuke、Kohda Jiro、Kugimiya Akimitsu、Nakano Yasuhisa、Tsumoto Kouhei、Takano Yu, Effects of a remote mutation from the contact paratope on the structure of CDR-H3 in the anti-HIV neutralizing antibody PG16, Scientific Reports 有 9 2019 19840-1-9
21. Kondo Hiroko X.、Kusaka Ayumi、Kitakawa Colin K.、Onari Junta、Yamanaka Shusuke、Nakamura Haruki、Takano Yu, Hydrogen bond donors and acceptors are generally depolarized in α -helices as revealed by a molecular tailoring approach, Journal of Computational Chemistry 有 40 2019 2043-2052

22. Tamura Hiroyuki, Azumaya Koki, Ishikita Hiroshi, Long-Range Exciton Diffusion via Singlet Revival Mechanism, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 有 10 2019 7623-7628
23. Kim Vincent O., Broch Katharina, Belova Valentina, Chen Y. S., Gerlach Alexander, Schreiber Frank, Tamura Hiroyuki, Della Valle Raffaele Guido, D'Avino Gabriele, Salzmann Ingo, Beljonne David, Rao Akshay, Friend Richard, Singlet exciton fission via an intermolecular charge transfer state in coevaporated pentaceneperfluoropentacene thin films, *The Journal of Chemical Physics* 有 151 2019 164706-164706
24. Yanagisawa Susumu, Yamashita Takeshi, Egawa Ryusuke, Enhancement of the GW Space-Time Program Code for Accurate Prediction of the Electronic Properties of Organic Electronics Materials, Sustained Simulation Performance 2018 and 2019 有 2020 - 225-234
25. S. Yanagida, S. Yanagisawa, and N. Murakami, Quantum chemistry molecular modelling for mitochondria targeted chemotherapy: Verification of oxidative stress on mitochondria and anticancer medicines, *Integrative Molecular Medicine* 有 7 2020 1-7
26. Yanagisawa Susumu, Determination of the ionization energy and the electron affinity of organic molecular crystals from first-principles: dependence on the molecular orientation at the surface, *Japanese Journal of Applied Physics* 有 59 2020 031002-031002
27. Ishii Hiroyuki, Obata Shigeaki, Niitsu Naoyuki, Watanabe Shun, Goto Hitoshi, Hirose Kenji, Kobayashi Nobuhiko, Okamoto Toshihiro, Takeya Jun, Charge mobility calculation of organic semiconductors without use of experimental singlecrystal data, *Scientific Reports* 有 10 2020 59238-1-10
27. Ishii Hiroyuki, Kobayashi Nobuhiko, Hirose Kenji, Carrier transport calculations of organic semiconductors with static and dynamic disorder, *Japanese Journal of Applied Physics* 有 58 2019 110501-110501
28. Kuroda Yuki, Ishii Hiroyuki, Yoshino Sayaka, Kobayashi Nobuhiko, Second highest occupied molecular orbital effects on the valence band structure of organic semiconductors, *Japanese Journal of Applied Physics* 有 58 2019 SIIB27-SIIB27
29. Wella Sasfan Arman, Hamamoto Yuji, Iskandar Ferry, Suprijadi, Morikawa Yoshitada, Hamada Ikutaro, Atomic and molecular adsorption on single platinum atom at the graphene edge: A density functional theory study, *The Journal of Chemical Physics* 有 152 2020 104707-104707
30. Pham Thanh Ngoc, Hamamoto Yuji, Inagaki Kouji, Son Do Ngoc, Hamada Ikutaro, Morikawa Yoshitada, Insight into Trimeric Formation of Nitric Oxide on Cu(111): A Density Functional Theory Study, *The Journal of Physical Chemistry C* 有 124, 2020, 2968-2977.
31. TSUTSUI Kazuo, MORIKAWA Yoshitada, Analyses of three-dimensional atomic arrangements of impurities doped in Si relating to electrical activity by spectro-photoelectron holography, *Japanese Journal of Applied Physics*, 010503-1-8, 2019, 010503-1-9.
32. Kizaki Hidetoshi, Morikawa Yoshitada, First-principles theoretical study on carrier doping effects induced by Zn vacancies in Mn-doped ZnSnAs₂, *Japanese Journal of Applied*

- Physics, 58, 2019, 110601~110601.
33. Wong Yee Jie, Koh Mei Kee, Khairudin Nor Fazila, Ichikawa Satoshi, Morikawa Yoshitada, Mohamed Abdul Rahman, Development of Co Supported on Co-Al Spinel Catalysts from Exsolution of Amorphous Co-Al Oxides for Carbon Dioxide Reforming of Methane, ChemCatChem, 11, 2019, 5593~5605.
 34. Quan Jiamei, Muttaqien Fahdzi, Kondo Takahiro, Kozarashi Taijun, Mogi Tomoyasu, Imabayashi Takumi, Hamamoto Yuji, Inagaki Kouji, Hamada Ikutaro, Morikawa Yoshitada, Nakamura Junji, Vibration-driven reaction of CO₂ on Cu surfaces via Eley-Rideal-type mechanism, Nature Chemistry, 11, 2019, 722~729.
 35. Putra Septia Eka Marsha, Muttaqien Fahdzi, Hamamoto Yuji, Inagaki Kouji, Hamada Ikutaro, Morikawa Yoshitada, Van der Waals density functional study of formic acid adsorption and decomposition on Cu(111), The Journal of Chemical Physics, 150, 2019, 154707~154707.
 36. Tan Siew San, Yanagisawa Susumu, Inagaki Kouji, Kassim Mohammad B., Morikawa Yoshitada, Experimental and computational studies on ruthenium(ii) bis-diimine complexes of N,N'-chelate ligands: the origin of changes in absorption spectra upon oxidation and reduction, Physical Chemistry Chemical Physics, 21, 2019, 7973~7988.
 37. Wella Sasfan Arman, Hamamoto Yuji, Suprijadi Suprijadi, Morikawa Yoshitada, Hamada Ikutaro, Platinum single-atom adsorption on graphene: a density functional theory study, Nanoscale Advances, 1, 2019, 1165~1174.
 38. Takahata Ryo, Yamazoe Seiji, Maehara Yosuke, Yamazaki Kenji, Takano Shinjiro, Kurashige Wataru, Negishi Yuichi, Gohara Kazutoshi, Tsukada Tatsuya, Electron Microscopic Observation of an Icosahedral Au₁₃ Core in Au₂₅(SePh)₁₈ and Reversible Isomerization between Icosahedral and Face-Centered Cubic Cores in Au₁₄₄(Sc₂H₄Ph)₆₀, The Journal of Physical Chemistry C, 124, 2020, 6907~6912.
 39. Uchida Tsutomu, Furukawa Maho, Kikawada Takahiro, Yamazaki Kenji, Gohara Kazutoshi, Trehalose uptake and dehydration effects on the cryoprotection of CHO-K1 cells expressing TRET1, Cryobiology, 90, 2019, 30~40.
 40. UCHIDA Tsutomu, FURUKAWA Maho, KIKAWADA Takahiro, YAMAZAKI Kenji, GOHARA Kazutoshi, Viabilities of long-term cryopreserved CHO-TRET1 cells with trehalose and DMSO, Bulletin of Glaciological Research, 37, 2019, 1~9.

*この他の91報は、下記のサイトに掲載した実績報告書に記載してあります。

「3D 活性サイト科学のHP」

<https://sites.google.com/a/3d-activesite.jp/3d-activesite/>

実績報告書のダイレクトリンク先は下記の通りです。

<https://drive.google.com/file/d/1-sMolOv7QfdGM8-5Z1u9Mve2xNWw0dfJ/view>

学会発表 計 150 件 (うち招待講演 83 件/うち国際学会 94 件)

1. Hiroshi Daimon 3D ATOMIC ARRANGEMENT AROUND SPECIFIC ATOMS REVEALED BY ATOMIC-RESOLUTION HOLOGRAPHY 14th Asia-Pacific Physics Conference (APPC14) 2019
2. William Dee Rieken, Atit Bhargava, Rie Horie, Jun Akimitsu, Hiroshi Daimon Advances in

- Novel YBa₂Cu₃O_{x-δ} Superconducting Materials The 32nd International Symposium on Superconductivity ISS2019 2019
3. Hiroshi Daimon 3D atomic-resolution holography around non-periodic active atoms Materials Research Meeting 2019 (MRM2019) 2019
 4. H.Matsuda, H.Momono, Laszlo Toth, and H.daimon Development of High-Energy-Resolution Display-type Analyzer Materials Research Meeting (MRM2019) 2019
 5. Yukako Kato, Daichi Tsujikawa, Yusuke Hashimoto, Taisuke Yoshida, Shun Fukami, Hiroyuki Matsuda, Munetaka Taguchi, Tomohiro Matsushita and Hiroshi Daimon Active/Inactive Dopant-site in Boron-doped diamond in diamond power device Materials Research Meeting 2019 (MRM2019)2019
 6. Hiroshi Daimon New Display-type Analyzer Compact-DELMA for Nano-area Atomic-Resolution Holography Symposium on Surface and Nano Science 2020 2020
 7. Jun Yamasaki, Yuya Ubata, and Hidehiro Yasuda Precise analysis of transmission attenuation in mass-thickness contrast TEM images 12th Asia-Pacific Microscopy Conference (APMC-2020) 2020
 8. 山崎憲慈、前原洋祐、郷原一寿 グラフェンステップエッジ上 Pt 単原子の原子分解能イメージングとコアレベルシフトの観測 応用物理学会 2019
 9. K. Gohara, K. Yamazaki Single-atom dispersion of platinum on graphene using plasma sputtering MRM2019 2019
 10. 室隆桂之 SPring-8 BL25SU における軟 X 線マイクロビーム ARPES 第 24 回 HiSOR 研究会 最先端光電子分光で拓く量子物質科学研究に関するワークショップ 2019
 11. Takayuki Muro, Yasunori Senba, Haruhiko Ohashi, Tomohiro Matsushita, Toyohiko Kinoshita, and Shik Shin Microbeam ARPES and high-resolution RFA: Soft x-ray photoemission stations developed at BL25SU of SPring-8 The 40th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX19)2019
 - 12.Takayuki Muro, Yasunori Senba, Haruhiko Ohashi, Tomohiro Matsushita, Toyohiko Kinoshita, and Shik Shin Soft x-ray microbeam ARPES and High-Resolution RFA: New Photoemission Endstations at BL25SU of SPring-8 Materials Research Meeting 2019 (MRM2019)2019
 - 13.Takayoshi Yokoya Dopant local structures determination in diamond by high-resolution photoelectron holography OptoX-NANO 2019 2019
 14. T. Yokoya, W. Hosoda, T. Taniguchi, K. Terashima, H. Fujiwara, Y. Yano, T. Matsushita, T. Muro, T. Kinoshita, Y. Takano, T.Kageura, H. Kawarada, T. Oguchi, T. Wakita, Y. Muraoka High-resolution photoelectron holography of heavily boron-doped diamond Materials Research Meeting 2019 2019
 15. 横谷尚睦 ダイヤモンド中のドーパント化学サイトの立体構造 新規事業研究会 2020
 16. F. Matsui, S. Makita, H. Ota, H. Matsuda, T. Matsushita, and M. Muntwiler Resonant Auger Electron Diffraction and Resonant Photoelectron Spectroscopy International Symposium 2019 ALC19 2019
 17. 松井文彦 光電子を用いた 2 次元層状物質の原子レベル解析 マイクロビームアナ

リシス第 141 委員会第 179 回研究会 2020

18. 松井文彦 2次元物質の角度分解共鳴光電子分光測定 第5回「ポストグラフェン材料のデバイス開発研究会」2019
19. S. Hosokawa, N. Happo, K. Hayashi, K. Kimura, T. Matsushita, J. R. Stellhorn, M. Mizumaki, M. Suzuki, H. Sato, and K. Hiraoka Valence-selective x-ray fluorescence holographic study of YbInCu₄ valence transition material Materials Research Meeting 2019 2019
20. K. Kimura, T. Nishioka, Y. Yamamoto, K. Hagihara, H. Izuno, N. Happo, S. Hosokawa, E. Abe, M. Suzuki, T. Matsushita, K. Hayashi Local Structural Analysis of Mille feuille Structured Mg-Zn-Y Alloy using X-ray Fluorescence Holography Materials Research Meeting 2019
21. 木村耕治、近藤陸弥、萩原丈皓、横地恒平、漆原大典、尾原幸治、八方直久、浅香透、松下智裕、岩田真、林好一 マルチフェロイック物質 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ の単結晶育成と磁気転移による局所構造変化の観測 第14回 日本フラックス成長研究会 2019
22. K. Ohoyama, Y. Kanazawa, T. Yamamoto, S. Uechi, K. Sugimoto, S. Arase, S. Noda, T. Ishizaki, K. Hayashi, N. Happo, M. Harada, K. Oikawa, Y. Inamura, T. Sato, S. Orimo CHALLENGE OF DETERMINATION OF HYDROGEN POSITIONS IN HYDRIDES BY WHITE NEUTRON HOLOGRAPHY 1st Int. Symposium "Hydrogenomics" combined with 14th Int. Symposium "Hydrogen & Energy 2020
23. 大山研司 物質科学に J-PARC が必要なわけ -- 新しい原子イメージング法「白色中性子ホログラフィー」 J-PARC センター会議 サイエンスフォーラム 2020
24. 細川伸也、八方直久、Artoni K. R. Ang、木村耕治、林好一、松下智裕 蛍光 X 線ホログラフィーによる Fe₃O₄ マグネタイトの価数選択性原子配列の探索 第33回日本放射光学会 2020
25. 木村耕治 蛍光 X 線ホログラフィーによる構造・機能材料の元素選択局所構造解析 第33回 日本放射光学会 2020
26. Mg-Zn-Gd 合金結晶粒への蛍光 X 線ホログラフィー適用の試み 木村耕治、江草大佑、A.K.R. Ang、八方直久、阿部英司、林好一 日本金属学会 第166回講演大会 2020
27. K. Ohoyama Novel usage of neutrons for materials science White neutron holography 4th International Symposium of Quantum Beam Science at Ibaraki University 2019
28. J. R. Stellhorn, S. Hosokawa, N. Happo, K. Hayashi, T. Matsushita, N. Kawaguchi, and T. Yanagida Local structure of a Nd:LaF₃ scintillator by x-ray fluorescence holography 14th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials 2019
29. K. Hayashi, L. Cong, A.K.R. Ang, K. Ohwada, W. Hu, T. Matsushita, N. Happo, S. Hosokawa, A.A. Bokov, and Z.-G. Ye 3D atomic imaging around Ti in lead zirconate-titanate 14th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials 2019
30. S. Hosokawa, N. Happo, T. Matsushita, A. K. R. Ang, K. Kimura, and K. Hayashi Valence-selective x-ray fluorescence holography on an Fe₃O₄ mixed valence crystal 14th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials 2019

*この他の120件は、下記のサイトに掲載した実績報告書に記載してあります。

「3D 活性サイト科学の HP」

<https://sites.google.com/a/3d-activesite.jp/3d-activesite/>

実績報告書のダイレクトリンク先は下記の通りです。

<https://drive.google.com/file/d/1-sMolOv7QfdGM8-5Z1u9Mve2xNWw0dfJ/view>

図書 4件

1. Hiroshi Daimon, Koichi Hayashi, Toyohiko Kinoshita, and Kazuo Tsutsui IOP Science Jpn. J. Appl. Phys. Selected Topics in Applied Physics “Frontier of active site science: new insights on material functions 2019 200
2. Chapter 1 Ritsuko Eguchi, Fumihiko Matsui; Chapter 2 Hidenori Goto; Chapter 8 Yoshihiro Kubozono et al, Chapter 9 Hiroko Yamada Springer Physics and Chemistry of Carbon-Based Materials Basics and Applications 2019 327
3. Chapter 9 Mitsuharu Suzuki, Hiroko Yamada Chapter 10 Hideki Okamoto, Yoshihiro Kubozono Jenny Stanford Publishing Light-Active Functional Organic Materials 2019 236
- 4 清水亮太、一杉太郎 NTS 出版 人と共生する AI 革命 ～活用事例からみる生活・産業・社会の未来展望～ 11.1 節 分担執筆 2019 6

産業財産権

出願 0件

取得 1件

- 1.産業財産権の名称 Retarding potential type energy analyzer
発明者 室 隆桂之、松下智裕 権利者同左
産業財産権の種類、番号、特許、US 10,319,578 B2
取得年 2019
国内・外国の別 外国

その他

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
ドイツ	カールスルーエ工科大学
	ドイツ・ブラウンシュバイク工科大学
	マールブルク大学
スウェーデン	MAX IV
フランス	欧州シンク トロン放射光研究所
	Universite de Toulouse
	Ecole Polytechnique
スイス	Swiss Light Source
	Paul Scherrer Institut
	Universitaat Zuerich
ハンガリー	デブレチェン大学
	ハンガリー科学院

ホームページなどの公開サイト

1. 新学術領域研究「3D 活性サイト科学」
<http://www.3d-activesite.jp/home>
2. Y o u T u b e 新学術領域研究「3D 活性サイト科学」
<https://www.youtube.com/channel/UChw9VgK5N5Lx7O2hrj6QzBA>
3. 3D Active-Site Science
<http://www.en.3d-activesite.jp/>

研究成果

2019年度は、新学術領域研究（研究領域提案型）「3D 活性サイト科学」が終了した次の年の成果発表の年であった。プロジェクト終了後もこれまでの成果が引き続き多くの論文発表（計131件／うち国際共著論文 50件／オープンアクセス 40件）、講演発表（計150件／うち招待講演 83件／国際学会 94件）、図書の出版4件として公開された。共同研究も引き続き活発に行われ、プロジェクト終了後も領域が順調に発展していることが示された。

領域の成果の国際発表会として国際会議での領域シンポジウムを行った。日本では初めての物質関係の総合的な国際会議 Materials Research Meeting 2019（December 11-12, 2019、横浜）が開催される機会に、海外からの招待講演者6名を交えてシンポジウムを開催した。この会議は米国のMRSの開催方式に倣い、32のシンポジウムから構成された。我々の新学術「3D 活性サイト科学」のシンポジウムは、下記の表にあるように、その筆頭のシンポジウム Symposium A-1 であり、Fundamentals for Materials というクラスターAの一翼を担っていた。クラスターAの他の3つは、他の新学術とJ-PARCのグループであった。5年間の成果を国際的に発信することができたので、ここに報告する。

Clusters		Symposia		Rep. Organizer	Cor. Organizer
A	Fundamentals for Materials	A-1	Local Atomic Structure Analysis on the Active Center of Functional Materials	Hiroshi Daimon	Kouichi Hayashi
		A-2	Hydrogen in Functional Materials	Shin-ichi Orimo	Hidenori Hiramatsu
		A-3	Recent Advances in Computational Materials Science: Bridging Computations and Experiments	Taisuke Ozaki	Taisuke Ozaki
		A-4	Neutrons for Materials Research	Toshiji Kanaya	Makoto Hayashi

Symposium A-1 :

“Local Atomic Structure Analysis on the Active Center of Functional Materials”

「機能活性サイトの局所構造解析」

Organizers :

Hiroshi DAIMON (Toyota Physical and Chemical Research Institute)

Kouichi HAYASHI (Nagoya Institute of Technology)

Phil Woodruf (University of Warwick)

Ian McNulty (MAX IV)

- クラスターKeynote

- **Prof. Kenji Ohoyama**, Ibaraki University, Japan, “White Neutron Holography – New Probe of Local Atomic Structures around Dopants in J-PARC”
- シンポジウム招待講演
 - **Dr. Matthias Muntwiler**, Photon Science Department, Paul Scherrer Institut, Switzerland, “Observing Switching of Ferroelectric Materials by Operando Photoelectron Diffraction”
 - **Prof. Carsten Westphal**, Fakultät Physik - TU Dortmund, Dortmund, 44221, Germany, “Holography with Electrons at High Kinetic Energies: Chemical Selective Imaging of Structures at and below Surfaces”
 - **Prof. Karina Morgenstern**, Physical Chemistry I, Department of Chemistry and Biochemistry, Ruhr-University, Bochum, Germany, “Electronically-driven surface restructuring investigated at the local scale”
 - **Prof. Gareth Parkinson**, TU Wien, Vienna, 1050, Austria, “How Local Structure Affects CO Binding in Model Ir₁/Fe₃O₄ and Rh₁/Fe₃O₄ Single-Atom Catalysts”
 - **Dr. Stefan Förster**, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Germany, “The atomic and electronic structure of two-dimensional oxide quasicrystals”
 - **Prof. Guy Le Lay**, Aix-Marseille University, PIIM-CNRS, Marseille, France, “Novel 2D Artificial Forms of Elemental Si, Ge, Sn, and Pb : From Silicene to Plumbene”
 - **Dr. Tsuyoshi Miyazaki**, International Center for Materials Nanoarchitectonics (WPI-MANA), National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba, 305-0044, Japan, “Large-scale DFT study of complex nano-structured materials with the CONQUEST code”



図1 MUNTWILER 博士



図2 WESTPHAL 教授



図3 松下博士



図4 久保園教授

本シンポジウムでは、無機材料からタンパク質までの幅広い物質群における機能を司る「活性サイト」の詳細な3次元原子配列構造解析と、それに基づく機能メカニズムの解明に関する議論を行った。発表は招待講演7件、オーラル14件、ポスター48件の合計69件

で、2日間(12/11-12)にわたり、約100名の参加者によって質疑応答が活発に行われた。この中で、外国人研究者による発表は17件であり、国際会議らしい雰囲気の中で討論を行うことができた。「原子分解能ホログラフィー」、「表面と触媒」、「二次元物質と活性サイト」、「活性サイトの理論的アプローチ」をテーマとしたオーラルセッションを設け、それぞれ初日の午前・午後、二日目の午前・午後に割り当てた。

初日午前の招待講演として、MUNTWILER 博士(ポール・シェラー研究所)(図1)から「オペランド光電子回折による強誘電材料への応用」、及び、WESTPHAL 教授(ドルトムント工科大)(図2)から「高エネルギー放出電子ホログラフィー」についての講演が行われた。

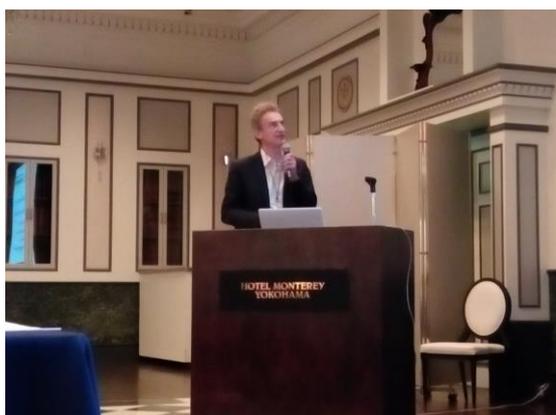


図5 Krüger 教授



図6 筒井教授

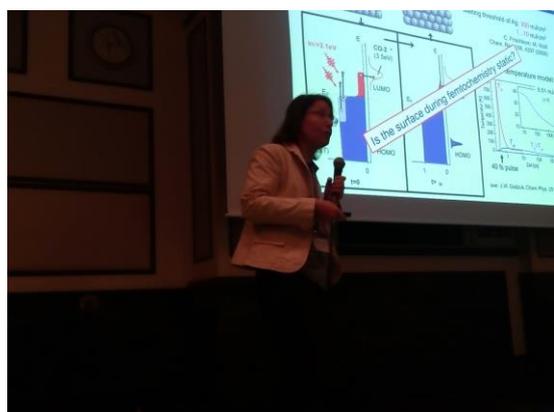


図7 MORGENSTERN 教授



図8 PARKINSON 教授



図9 本倉准教授



図10 Lippmaa 教授

松下博士(図3)、久保園教授(図4)、Krüger 教授(図5)、筒井教授(図6)の口頭発表

とともに、最先端の3D局所構造解析手法について活発な議論が行われた。

初日午後には、MORGENSTERN 教授(ルール大) (図 7) から「電子誘起表面再構成」、及び、PARKINSON 教授(ウィーン工科大) (図 8) から「単原子触媒と局所構造」についての講演が行われた。続く本倉准教授(図 9)、Lippmaa 教授(図 10)、川村博士(図 11)の口頭発表とともに、触媒活性サイトについての理解を深めることができた。



図 11 川村博士

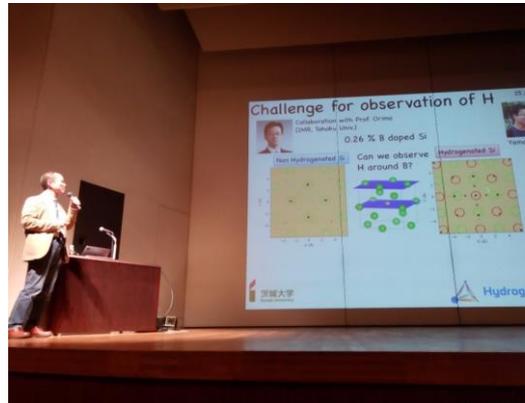


図 12 大山教授



図 13 懇親会(1)



図 14 懇親会(2)

初日はこの後、クラスターAの合同セッションが開催され、キーノート講演として大山研司教授(茨城大学)(図 12)から「白色中性子ホログラフィー」に関する発表が行われた。初日の講演会の後で、招待講演者を交えての懇親会が催された(図 13,14)。



図 15 鷹野教授



図 16 大門教授

二日目午前は、FÖRSTER 博士(ハレ大)から「二次元準結晶の構造と電子状態」、及び、LE LAY 教授(マルセイユ大)から「シリセンからプランベンまでの原子層膜合成」についての講演が行われた。続く柚原教授、佐々木教授、郷原教授、高橋博士の口頭発表においても関連の発表が行われ、幅広い情報を共有することができた。午後には、宮崎剛博士(NIMS)による「CONQUEST による大規模第一原理計算」についての講演が行われた。ここでは、無機-生体物質の活性サイトの役割について様々な視点から議論を進めることができた。小林教授、森川教授、鷹野教授(図 15)の講演の後で、大門(図 16)による口頭発表と総括が行われた。集合写真を図 17 に示す。



図 17 集合写真

夕刻 16 時 30 分より、48 件のポスター発表が行われ、賑やかにセッション A1 を締めくくることができた。このように、ドイツ、オーストリア、フランスから関連著名研究者を招待し、領域メンバーと発表会やポスター発表で多くの質疑応答を行うことができ、5 年間の成果を国際的に発信することができた。