

令和元年6月24日現在

機関番号：14401

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2014～2018

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

研究者番号：40334205

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 70,900,000円

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】

(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[8]。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。

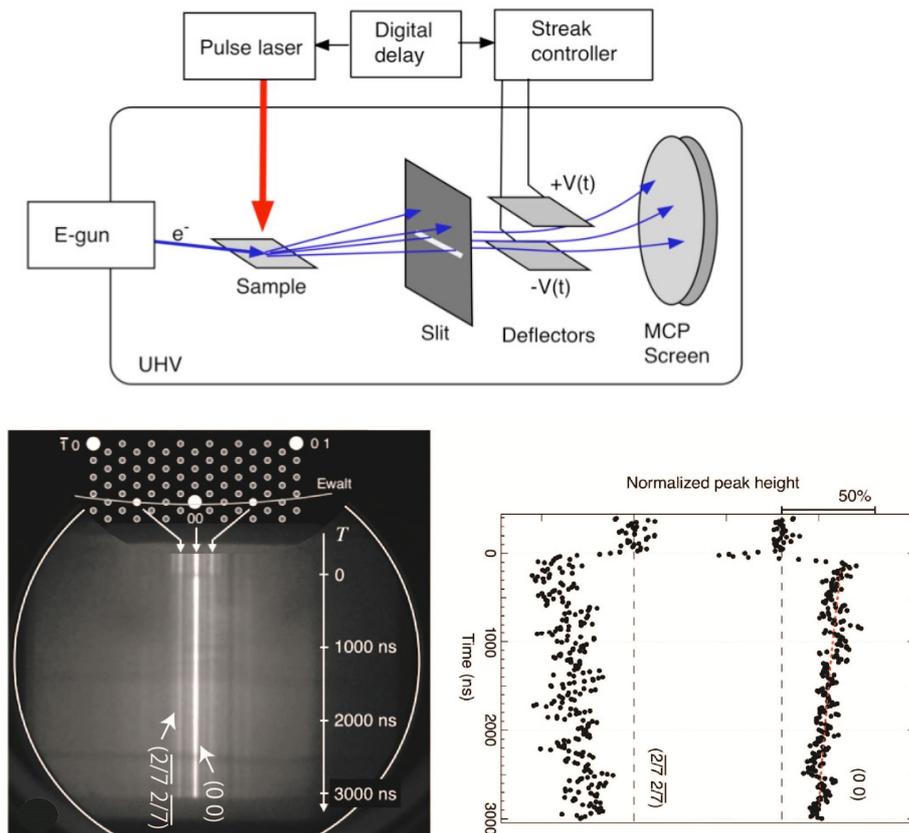
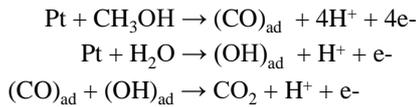


図1：電子回折ストリークカメラの概念図と Si(111)に対する測定結果[8]

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。

(2) 時分割表面構造観測による表面構造物性[6]

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



と、CO が Pt 表面に強く吸着した状態が中間状態になり、 H_2O 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。

【課題 2】

(1) 有機半導体の表面構造緩和[4,9]

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

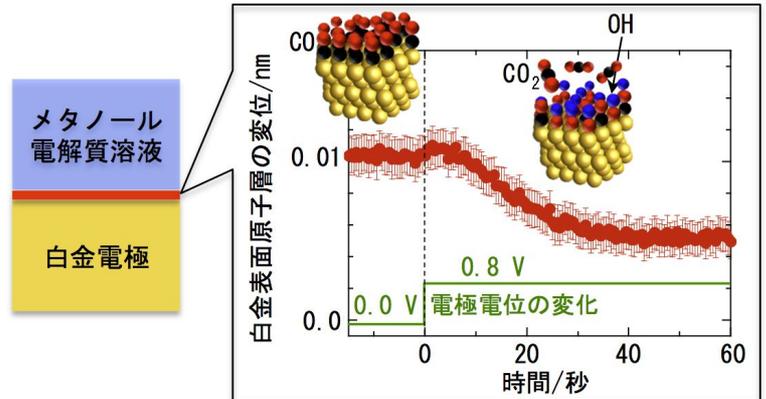


図 2 : メタノール電気分解中の白金電極表面原子層の変位[6]

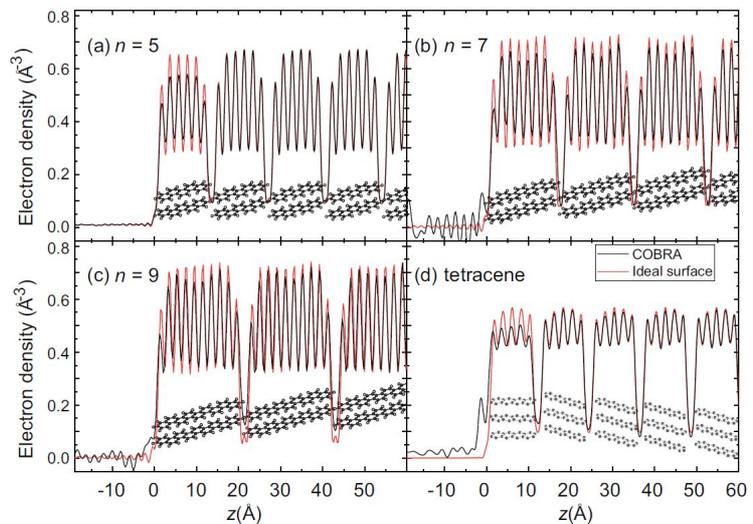


図 3 : [n]フェナセンとテトラセン表面近傍の電子密度分布[4]

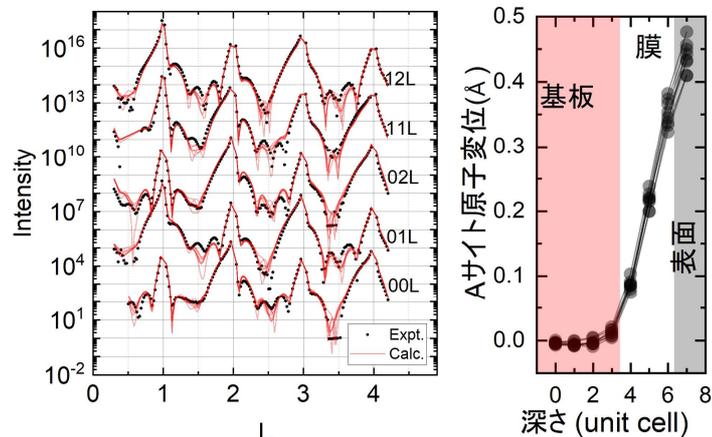


図 4 : ベイズ推定による表面構造解析ソフト[5]の開発

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，専門家でなくても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[3]など，**従来では不可能であった研究を可能にした**。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 40 件)

1. T. Shirasawa, S. Yoshizawa, T. Takahashi, and T. Uchihashi, Structure determination of the Si(111)- 7×3 -In atomic-layer superconductor, *Phys. Rev. B* **99**, 100502(R). (査読有り)
2. 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). (査読有り)
3. 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). (査読有り)
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). (査読有り)
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). (査読有り)
6. 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). (査読有り)
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). (査読有り)
8. 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). (査読有り)
9. 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). (査読有り)

〔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. T. 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

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 Takahashi

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

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。