



平成 28 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」 調査研究報告書(公開版)

【研究題目】原子配置の正確な決定に基づく物質表面特性の理解に関する連携の調査研究

【整理番号】TK16-42

【代表機関】 KEK

【調査研究代表者(氏名、連絡先 TEL & Mail)】

兵頭俊夫 029-864-5658 toshio.hyodo@kek.jp

【TIA 内連携機関：連携機関代表者】

AIST 平川 力

NIMS 三木一司

筑波大 佐々木正洋

東京大 長谷川修司

【TIA 外連携機関】 なし

【報告書作成者】 兵頭俊夫

【報告書作成 2017 年 4 月 3 日】

【連携推進(具体的な連携推進活動内容とその活動の効果等)】

物質の特性や機能はそれを構成する原子の種類と配置で決定されている。したがって、特性・機能の研究と原子配置の研究は、物質・材料の研究の二本柱である。3次元のバルク結晶では、X線(放射光)回折が決定版として用いられている。結晶表面(2次元系)に対しては、電子の反粒子である陽電子を用いることによって極めて高い表面原子配置感度を達成した TRHEPD(全反射高速陽電子回折)が、構造解析法の決定版になりうると期待されている。

TRHEPDはKEK物構研において整備が進み、画期的な結果が出はじめている。本調査研究では、TIA 参画機関との連携によって、正確な原子配置の知識が得られることで格段の進展が期待される研究について調査し、THERPD法のさらなる可能性を探った。

具体的な連携推進活動としては、2016年7月25日に、KEKのPF研究棟2階会議室において「TIA かけはし物質表面特性第1回打ち合わせ」を行い、研究の方針を確認した。また2017年1月20日には、KEKの4号館セミナーホールにおいて、科研費・TIA研究会「陽電子回折研究会」を開催して、今年度の成果を報告した。

【調査研究内容(実験等中心に背景・課題と実行された課題解決の内容と結果)】

すべての物質の内部の静電ポテンシャルは正である。このため、すれすれの視射角で表面に入射した陽電子は、視射角がある臨界角以下であれば全反射され、その条件下での回折パターンは最表面のみの原子配置の情報を与える。さらに、臨界角より大きな視射角で入射すると結晶中に侵入するが、その際、表面に近づくように屈折する。そのため、視射角を少しずつ変えながら測定するこ

とで、最表面から順に深いところまで含むデータを得ることができる。このような特徴を持つ表面構造解析手段は他になく、TRHEPD が究極の表面構造解析法と見なされるゆえんである。

KEK では、この特徴を最大限に活かすため、従来行ってきた視射角の関数として 00 スポットの強度を解析する「ロッキング曲線法」に加えて、視射角を固定して陽電子ビームの入射方位角の関数として鏡面反射強度を解析する「方位角法」の開発を開始した。既にその有用性が明らかになりつつある。

AIST では、超親水性効果を発現した TiO_2 の結晶表面の詳細な構造解析の可能性について調査・検討した。特に、酸化チタンのルチル単結晶を用いた親水化現象の観察条件、手法、減圧下での取り扱いなどについて議論をし、今後研究方針について検討した。

現在までの調査結果から、以下のことがまとめられる。

- ・超親水化の結晶表面・オフセット面依存性がある
- ・超高真空下における超親水性表面構造の変化の可能性
- ・TRHEPD 計測前処理後の超親水性結晶表面構造の変化の可能性

これらのことに基いた議論から、超高真空下で行われる TRHEPD 測定で超親水性現象を解明するにはいくつかの課題があることが分かった。このような測定に最適な結晶表面およびオフセット面について追加調査を実施して絞り込む必要性もわかった。特に、TRHEPD 測定を行う超高真空下において、親水化表面の構造が維持されるか否かについて、前段階として減圧下における LEED による計測を先行して実施する必要性が有るだろうことが議論された。

NIMS と筑波大では、Si (001) 表面上の Mn 鎖状一次元構造を埋め込んだ新規機能材料の開発に関連して、モデル化に必要な情報を得るために、従来の走査プローブ顕微鏡の他に、TRHEPD の調査研究を実施した。この一次元構造体はシリコン又はゲルマニウム半導体層中に埋め込むことが可能で、スピントロニクスに利用できる可能性をもつ新規材料である。本調査研究で、一次元構造体のモデル化が有望である事が分かり、機能性材料の開発に TRHEPD が有効であることが示された。

東京大では、基板との相互作用が寄与する可能性が示唆されている 2 層グラフェン層間化合物の超伝導転移に対して、その解明には基板まで含めた構造解析が非常に重要であると考え、TRHEPD による SiC 基板上に作成した 2 層グラフェンおよび 2 層グラフェン層間化合物の構造解析を試みた。測定の結果、2 層グラフェンの層間距離がバルクグラファイトと同等であることを実験で初めて明らかにし、このような研究における TRHEPD の有用性が示された。また Li インターカレーションにより、グラフェン間、およびバッファ層とグラフェン層の層間が広がることを明らかにした。このことは、Li がグラフェン層間だけではなく、バッファ層/グラフェン層間にもインターカレーションしていることを示唆している。

【今後の予定】

2016 年度の成果を踏まえ、表面の特性・機能の測定と TRHEPD による精密な表面原子配置決定の連携による表面研究の新たな形を探る。

KEK では、TRHEPD の新しい使い方である方位角プロット法の完成を目指し、未知の表面構造の解析に用いる。また、確立しているロッキングカーブ法を用いて、KEK および他機関の参加研究者の興味に従った表面の解析を行う。また、陽電子回折のもう一つの手法である LEPD (低速陽電子回折) の開発を進める。

NIMS と筑波大では、Si (001) 表面上の Mn 鎖状一次元構造の TRHEPD 測定の解析を更に進め、別途行っている偏光 XAFS 測定の結果を併せてモデル化を進め、DFT 計算及び電気的特性結果を含めて総合的な知見をまとめる。

AIST では、TRHEPD による測定に最適な超親水性発現のある結晶表面およびオフセット面について追加調査を実施して絞り込む。また、単結晶表面での親水化現象について、TRHEPD の実施の前段階として、減圧下における結晶表面の構造の変化を LEED による試験を実施して、本現象の観察が可能か否かについて検証する。そこで、TRHEPD 計測用に用いる TiO_2 単結晶及び代表的なルチル単結晶表面、アナターゼ単結晶表面を用いた種々の予備試験及び調査を検討する。

東京大では、構造の観点からグラフェン群の超伝導特性を明らかにするため、これまでの研究をさらに発展させ、SiC 上の単層グラフェンにアルカリ金属 (Li, K) をドーピングした試料について TRHEPD



測定と構造解析を予定している。これらの原子層構造についても超伝導転移が報告されているが、正確な構造決定には至っていない。本目的を達成するため、まず東京大において試料作成方法の確立および物性測定を行う。試料評価は電子線回折による回折パターンから構造の概要を決定する。その後、超伝導特性を示す構造について TRHEPD 測定により構造決定を行う。

また、TIA 参画各機関において、陽電子回折、特に、既に確立している TRHEPD の広報を行い、表面および表面直下の構造解析によって大幅な進展が期待される研究を掘り起こす。