



平成 29 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】表面機能・特性研究と陽電子回折による表面構造解析の連携の調査研究

【整理番号】TK17-048

【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 hyodot@post.kek.jp

【TIA 内連携機関：連携機関代表者】

AIST 平川 力

筑波大 山田洋一

東京大 長谷川修司

【TIA 外連携機関】 QST、JAEA、東北大、立教大、京都大、兵庫県立大、九州大

【報告書作成者】 兵頭俊夫

【報告書作成 2018 年 3 月 29 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おり、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。

電子回折の RHEED(反射高速電子回折)と LEED(低速電子回折)があるように、陽電子回折にはそれらにおいて電子の代わりに陽電子を用いた TRHEPD(全反射高速陽電子回折)と LEPD(低速陽電子回折)がある。中でも 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 参画内外の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、主として代表機関と連携内外機関の個別の打ち合わせや測定を行い、2018 年 3 月 30 日に、KEK の 3 号館 1 階会議室において本 TIA 連携研究課題とポスト「京」重点課題 7 の共催による研究会「第 2 回陽電子回折研究会」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）】

本年度は連携機関および連携期間外の協力者から提案された新奇な表面原子配列の TRHEPD による解明の可能性、「方位角法」と呼ばれる TRHEPD の新しい解析法の可能性、および LEPD による表面原子配列決定の可能性について検討した。

KEK では、TIA 連携内外の機関の研究者から提案された新奇表面の原子配列を TRHEPD で決める可能性を探索した。連携外の立教大学とは、薄膜化することで触媒活性が著しく増すことが知られている Ag(100)表面上のバナジウム酸化物超薄膜の構造を探索した。また、九州大学とは、半導体基板上でのスタネンを含む IV 族元素原子層の構造を探索した。共に、大学と KEK の実験チェンバの装備が異なるために、KEK での安定的な試料作成に至らなかったため、探索を継続する。

また、前年に引き続き TRHEPD の表面選択性を大限に活かす「方位角法」の開発をおこなった。これは陽電子ビーム入射の視射角を固定して入射方位角の関数として鏡面反射強度を解析するものである。表面の原子配列が既によく知られている $\text{TiO}_2(110)(1\times 1)$ を利用して実測データとこの方法による理論曲線を比較したところ極めてよい一致が得られ、有望な方法であること示された。さらに、LEPD 装置を完成させて測定が開始されたので、LEED の専門家、LEPD にも関心が深く、LEPD を利用した表面ホログラフィ法を提案している中国・南方科学技術大学の S.Y. Tong 教授の下に連携外機関の研究者（LEPD 装置開発の主要研究者）を派遣して、意見交換を行った。その後の本格的測定も同教授との深い連携の元に行っている。これらの結果は、ISSS-8 等の国際会議、日本物理学会、日本表面科学会等の大会、及び第 2 回陽電子回折研究会で報告した。

AIST では、光触媒機能である親水化現象に関する昨年度までの調査結果を基に、光照射前後におけるアナターゼ単結晶表面構造の TRHEPD 計測を実施した。光は、TRHEPD 計測用のチャンバ一の窓ガラスの外側から照射した。TRHEPD 計測の結果、22.5 時間の光照射後、多波条件における計測結果に変化が観察された。この結果から、アナターゼ単結晶の表面構造が光照射により平面的に変化していることが示唆された。

筑波大と兵庫県立大では、 $\text{Si}(001)$ 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、XAFS 及び磁気抵抗測定に加えて、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、TRHEPD で得られたデータを基にして DFT 計算を用いたモデル化がかなり進行しており、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、超伝導転移が報告されている 2 層グラフェン層間化合物について、構造の観点から物性との関連を議論するため、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。Li を挿入した試料および Li を Ca で置換した試料を用いた測定の結果、どちらの構造もこれまで予想されていた構造モデルとは異なる構造を持つことを明らかにした。また、Li/Ca 置換の各過程で測定したロッキング曲線を比較することで、試料作成条件と構造の対応を明確化した。今回明らかにした構造および置換プロセスは、金属原子で修飾した単層グラフェンでも超伝導が発現することを示唆しており、本研究で確立した試料作成条件をもとに、今後グラフェン系超伝導のさらなる物性解明を行う。以上の研究結果は、日本物理学会および第 2 回陽電子回折研究会で報告した。

【今後の予定】

2017 年度の成果を踏まえ、表面の特性・機能の測定と陽電子回折による精密な表面原子配列決定の連携による表面研究の探索を継続する。

KEK と TIA 連携内外の機関と協力して行う未知の表面原子配列の決定の試みとしては、 $\text{Ag}(100)$ 表面上のバナジウム酸化物超薄膜、半導体基板上でのスタネンを含む IV 族元素原子層の構造、 SiC 上の単層グラフェンや 2 層グラフェンにアルカリ金属やアルカリ度金属をドーピングした試料の構造、光照射前後におけるチタニア単結晶の表面構造の変化の研究を行う。また、TRHEPD の「方位角プロット法」を完成させ、さらに、LEPD を既知の表面に適用して、この手法の感度の高さや、表面ホログラフィ法の実用性を探索する。

また、TIA 参画各機関において、陽電子回折の広報を行い、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。