

物構研におけるマルチプローブ利用研究のすすめ

～放射光，低速陽電子，中性子，ミュオンを使って新しい世界を見てみよう～

Vol. 30 No.4 から始まった「物構研におけるマルチプローブ利用研究のすすめ」。放射光と他の量子ビームとの違いや，各ビームラインの紹介，利用の手引きをご紹介した第1回目から一歩進み，Vol. 31 No.1 からは各ビームラインを使用して得られた研究成果について，2つのビームラインごとにご紹介してきました。今回が最終回となりますが，この連載はお楽しみ頂けましたでしょうか。これをきっかけの1つとして，マルチプローブ利用研究が益々活発に行われるようになることを願っております。

研究成果1 低速陽電子実験装置を利用して

Ge(001) 表面に形成される Pt 吸着ナノワイヤー構造の原子配置と相転移

望月出海¹，深谷有喜²，前川雅樹²，河裾厚男²，和田健¹，兵頭俊夫¹

¹物質構造科学研究所，²日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター

Study of Atomic Configuration and Phase Transition of Pt-induced Nanowire on a Ge(001) Surface

Izumi MOCHIZUKI¹, Yuki FUKAYA², Masaki MAEKAWA², Atsuo KAWASUSO²
Ken WADA¹, and Toshio HYODO¹

¹Institute of Materials Structure Science,

²Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency

Abstract

反射高速陽電子回折 (reflection high-energy positron diffraction, RHEPD) 法を用いて，Ge(001) 表面に形成された Pt 吸着ナノワイヤー構造の原子配置を調べ，提案されていた多くの構造モデルの中で，Vanpoucke らが理論計算より提唱した“Nano-Wire モデル” [D. E. P. Vanpoucke et al., Phys. Rev. B 77, 241308(R) (2008)] が，正しいことを突き止めた。加えて，100 K 近傍で観測される表面相転移の際に，ナノワイヤー上で起っている原子配置の変化についても詳細に調べた。

1. はじめに

近年，半導体素子微細化技術の進展に関連して，原子制御されたナノ構造が示す物性解明に大きな関心が持たれている。とりわけ，半導体結晶表面に自発的に原子が並んでできるナノワイヤーは，ナノスケール電極材料への応用や，低次元物質特有の相転移現象・電子輸送現象を発現することから，精力的に研究されている。しかしながら，理想的な一次元物性を発現する物質例は極めて少なく，その構造や電子状態の解明が表面研究において重要な位置付けにある。

2. Ge(001) 表面に形成される Pt 吸着ナノワイヤー構造と表面相転移

清浄な Ge(001) 面に Pt を 1 原子層程度吸着させると，幅 1.6 nm のナノワイヤー構造が表面に形成される [1]。このナノワイヤーは，サブミクロンスケールにわたって欠陥を伴わないため，理想的な一次元物性を発現する可能性があり，その物性解明が期待されている。表面の対称性はウッズの表記で“Ge(001)-p(4×2)-Pt”である。発見者の Gürlu らは，走査型トンネル顕微鏡 (STM) による詳細な観察から，ナノワイヤーが Pt 原子列で構成されていると考え，Platinum-Dimer (PD) モデル [1] (Fig. 1a) を提唱した。ところが，最近の第一原理計算は，実はその原子列が Ge で

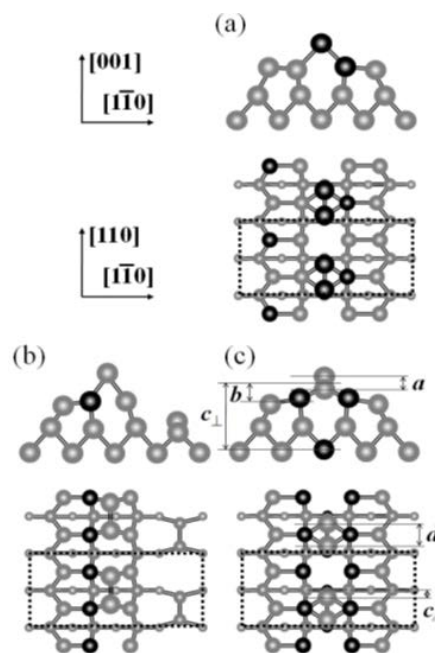


Figure 1 Schematic illustrations of Ge(001)-p(4×2)-Pt: (a) PD, (b) TDC and (c) NW models. The black and gray spheres represent Pt and Ge atoms, respectively. The dotted rectangles represent (4×2) unit cells. The interlayer and interatomic distances are labeled by a , b , c , c_{\perp} , and d .

構成されているという描像を支持しており、新たな構造モデルとして Tetramer-Dimer-Chain (TDC) モデル [2] (Fig. 1b) や、Nano-Wire (NW) モデル [3] (Fig. 1c) など、10種類以上が提唱されている ([3] の“NW モデル”は、一般的な一次元構造モデルという意味でなく、提唱者がつけた固有の名称であるので注意されたい)。また、ワイヤー方向に沿っての2倍周期が低温では4倍周期に構造転移することが観測されており、電荷密度波の形成を伴うパイエルズ転移である可能性が示唆されている [4]。

こうした議論が続くなかで、この系の構造解明は、相転移現象や物性解明の鍵を握る最重要課題である。そこで我々は、結晶最表面の構造解析にとりわけ威力を発揮する「反射高速陽電子回折 (RHEPD) 法」を用いて、このナノワイヤー構造の原子配置と、相転移に伴う原子変位について詳細に調べた。本記事では、最初に、RHEPD 法の特徴について簡単に紹介した後、構造解析についての成果を述べる。なお、最近、我々は RHEPD を「全反射高速陽電子回折 (TRHEPD) 法」と呼ぶことを提唱しているが、ここでは、従来からの RHEPD という名称を使うことにする。

3. RHEPD 法

RHEPD は、反射高速電子線回折 (reflection high-energy electron diffraction, RHEED) の陽電子版で、1992年に名古屋大学の一宮彪彦教授 (当時) によって提唱され [5]、日本原子力研究所 (現・日本原子力研究開発機構) の河裾厚男・岡田漱平によって実用化された [6]、純粋に日本発の研究手法である。実験では、10~20 keV 程度に加速された陽電子ビームを、表面すれすれの角度で結晶試料に入射させ、表面から反射してきた回折波を、ビーム前方のスクリーンに投影し、回折パターンを得る。陽電子を使うことを除けば、電子による RHEED と全く同じ手法である。しかしながら、ビーム強度が、通常、電子より6桁以上も小さいにもかかわらず陽電子を利用するのは、以下に説明する高感度性という大きなメリットがあるためである。

固体中の原子核と電子が作る静電ポテンシャルは正であり、負の電荷をもつ電子の結晶内のポテンシャルエネルギーは負である。このため、電子は表面すれすれ入射したとしても、結晶内に引き込まれて、結晶面への視射角が実質上大きくなり、最低次指数の回折スポットは得られない。これに対して、正電荷をもつ陽電子のポテンシャルエネルギーは正なので、結晶表面で反発され、ビームは浅い角度に曲げられて、最低次指数の回折スポットも観測できる。さらに、ある臨界角 (入射エネルギー及び物質によって異なるが $2^\circ \sim 3^\circ$) 以下の視射角で入射させると全反射する。全反射が起こらない電子の場合、微小な視射角で入射しても、必ず 1 nm 程度は結晶内に侵入する。これに対して全反射した陽電子は 0.1 nm 程度しか侵入できない。このため RHEPD は RHEED に比べて遥かに表面感度が高い。入射強度をそろえた場合の回折強度も2桁近く高い。因みに、X線も全反射を起こすが、散乱断面積が小さいため、全反射条件下でも 3 nm 程度は物質内部に侵入する。

4. 実験

実験は、全て超高真空 ($\sim 10^{-8}$ Pa) チェンバー内で行った。10 keV に加速した陽電子ビーム [7,8] を、試料表面すれすれの視射角 (θ) で入射させ、視射角を $\theta = 0.5^\circ \sim 6.0^\circ$ の範囲で 0.1° 毎に変化させて、56枚の回折パターンを得た。さらに、それらのパターンから鏡面反射スポットの回折強度を抽出し、その視射角依存性を示す「ロッキング曲線」を得た。Ge(001) 表面における全反射の臨界視射角は、入射陽電子エネルギー (10 keV) と、Ge 結晶ポテンシャル (14.3 V) [9] から計算すると、約 2.2° である。

構造解析では、実験で得られたロッキング曲線の形状を可能な限りよく再現できる正しい構造モデルを探すことが目的となる [5,10]。測定の際、ビームの入射方位角を自由に選べるが、ここでは解析の容易さを考慮して、 $[1\bar{1}0]$ 方向 (多波条件) の $[1\bar{1}0]$ 方向から約 23° ずらした方向 (1波条件) という、特定の2種類の方角を選択した。「一波条件」のロッキング曲線の形状は、表面垂直 (Z) 方向の原子位置と、それらの原子密度のみに依存し、表面平面 (X, Y) 方向の原子位置に依らない [11]。したがって、一波条件の解析では、X, Y 方向の原子位置を気にしないで、Z 方向の原子配置について精度良く決定できる。このため、比較的短時間に解析を終えることができ、多くの構造モデルの中から正しいモデルを峻別したい場合に非常に有効である。一方、「多波条件」のロッキング曲線形状は、X, Y 方向の原子位置にも依存する [11] ので、完全な3次元原子配置を決定することができる。そこで通常は、まず一波条件の解析を行って構造モデルを選別し、それから多波条件の解析を行って詳細な3次元原子配置を決めるという一連の流れで、最表面構造を決定する。

試料は、(001) 面に対してフラットに鏡面研磨した Ge ウェハを、短冊状 (5 mm \times 10 mm \times 0.5 mm) に切り出し、チェンバー内に導入した。そして、表面清浄化のため Ar⁺ イオンスパッタリング-アニーリング処理を繰り返し行った。スパッタリングは、イオン加速電圧を 800 V とし、試料を通電加熱により約 670 K に保時して 15 分間行った。続いて、約 850 K で 15 分間アニールした。表面の清浄化後、ナノワイヤー構造をつくるため、約 620 K に保持した試料に 1.2 ML 程度の Pt を蒸着した。ここでは、Ge(001) 理想切断面の原子密度 ($\cong 6.3 \times 10^{14}$ atoms/cm²) を 1 ML と定義する。

4-1. RHEPD によるナノワイヤーの構造決定

まず、多数提案されているナノワイヤー構造モデルから正しいモデルを峻別するため、一波条件における RHEPD ロッキング曲線の解析を行った。Fig. 2a に描かれた白抜丸は、室温において測定した一波条件のロッキング曲線である。また、PD モデル (Fig. 1a)、TDC モデル (Fig. 1b)、NW モデル (Fig. 1c) を用いて再現計算した3つのロッキング曲線を、それぞれ、灰色点線、灰色実線、黒実線で示した。これらを比較すると、PD モデルと TDC モデルは、 $\theta = 2^\circ$ 近傍のピーク形状を再現できておらず、構造モデルとして相応しくない (信頼因子: $R = 4.9, 4.6$)。一方、NW

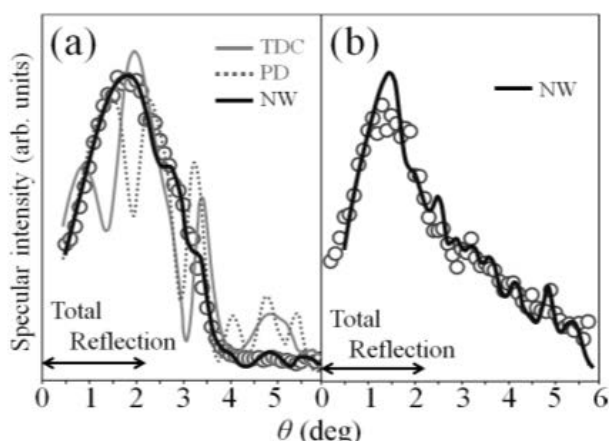


Figure 2 RHEPD rocking curves under (a) one-beam condition, and (b) many-beam condition. The open circles denote experimental data. The solid gray, broken gray, and solid black lines are the calculated curves for the TDC, PD, and NW models, respectively.

モデルは、原子位置の表面垂直 (Z 方向) の座標を微妙に調節することで、実験結果と矛盾なく、全体の曲線形状を非常に良く再現できた ($R = 1.2$)。また、ここで示した 3 つのモデル以外に、理論計算 [1-3,12] より提案されている 10 種類以上の構造モデルについても、同様にロッキング曲線を比較した結果、それぞれに調整を加えても、NW モデルのみが実験を良く再現できることを確認した [13]。従って、Vanpoucke らが提唱した Pt 被覆率 0.75 ML の NW モデルが、Ge(001)-p(4×2)-Pt ナノワイヤー構造に対する正しい構造モデルであることを実験的に突き止めた。即ち、最表面の原子列は、Pt 原子ではなく、Ge ダイマーによって構成されていることが分かった。

続いて、表面平行 (X, Y 方向) の座標を含めて、NW モデルの正確な 3 次元原子配置を決定するため、多波条件の RHEPD ロッキング曲線の解析を行った。Fig. 2b には、白抜丸で、室温測定した多波条件のロッキング曲線を示した。NW モデル (実線) は実験結果を良く再現できている ($R = 1.8$)。

4-2. 表面相転移

このナノワイヤー構造が形成された表面では、100 K 近傍の温度範囲で進行する相転移 [4,13] が観測され、室温の p(4×2) 周期構造 (高温相) が低温になると p(4×4) 周期 (低温相) に変化する。この対称性の変化が、ナノワイヤー構造のどのような原子変位に起因しているのか調べるため、低温相のロッキング曲線についても解析を行った。Fig. 3 は、一波条件のロッキング曲線の $\theta = 1^\circ \sim 4^\circ$ の範囲の拡大図であるが、灰色の丸が室温のデータ (Fig. 2a) のデータと同じもの、黒の丸が 35 K のデータを示す。室温から低温への温度降下と共に、 $\theta = 2.3^\circ \sim 3.2^\circ$ 付近の強度が低下して、曲線形状が変化しており、なにかの構造変化を伴った、変位型の構造転移が進行していると考えられる。

そこで、室温の解析から決定した構造モデルを元に、原子密度は変化させず、原子位置のみを調整することで実験

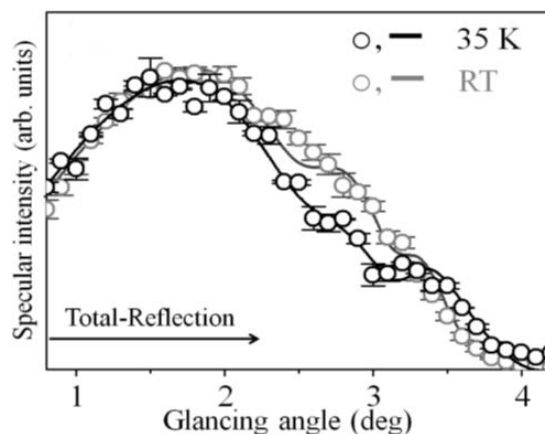


Figure 3 Comparison of the one-beam RHEPD rocking curves. The gray and black open circles show the experimental data at RT and 35 K, respectively. The solid lines are the calculated curves for the NW model.

Table 1 Interlayer and interatomic distances in the Pt-induced nanowire, as determined from the RHEPD rocking curve analysis. The labels a , b , $c (= \sqrt{c_{ij}^2 + c_{\perp}^2})$, and d are denoted in Fig. 1(c). Uncertainties are written in parentheses. The theoretical values [3] are also listed.

	a	b	c	d
This study (Å)				
Room temperature	0.04	0.64	3.3	2.9
(uncertainty)	(±0.09)	(±0.15)	(±0.2)	(±0.2)
Low temperature	0.22	0.74	3.4	2.9
(uncertainty)	(±0.10)	(±0.17)	(±0.2)	(±0.2)
Theory (Å) [3]	<0.03	0.52	3.13	2.72

結果を説明できる p(4×4) 周期構造ができないか探索した。その結果、(4×4) 単位胞の最表面に配置している、ワイヤー方向に沿って隣り合う 2 つの Ge ダイマーが、互い違いに傾いて非対称な形状になった構造が、データをよく説明できる 4 倍周期構造であることが分かった。ロッキング曲線の最適結果を Fig. 3 に黒色実線で示す。室温では最表面の Ge ダイマー原子間に高さ差が無い対称的な配置になり、2 倍周期となって、p(4×2) 構造が観測され、低温では Ge ダイマー原子間に高さ差が生じるため 4 倍周期となって、p(4×4) 構造が観測される。すなわち、ダイマーが非対称構造から対称構造へと変化することに起因した、変位型転移であることが明らかになった [13]。Ge ダイマー原子の高さ差の最適値は $a = 0.22 \pm 0.10$ Å である。Table. 1 には、Fig. 1c に図示した $a \sim d$ の原子間距離について、実験結果と理論計算 [3] の結果を並べて示した。

5. まとめ

RHEPD を用いて、Ge(001) 表面に形成される Pt 吸着ナノワイヤー構造について詳細に調べ、Vanpoucke らが提唱した、Pt 被覆率 0.75 ML の NW モデルが正しい構造モデルであることを突き止めた。また、相転移において、最表面 Ge ダイマーが、室温の対称構造から低温では非対称構造へ変位型転移をしていることを明らかにした。以上の結果は、Pt 吸着ナノワイヤー構造の原子配置を初めて実験

的に決定したもので、今後、理論計算などにより、このナノワイヤー構造におけるスピン状態や低次元電子状態 [14] の解明に関する研究の進展に波及するものと期待している。

引用文献

- [1] O. Gürlü *et al.*, Appl. Phys. Lett. **83**, 4610 (2003).
- [2] A. A. Stekolnikov *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 155434 (2008).
- [3] D. E. P. Vanpoucke *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 085410 (2010).
- [4] A. van Houselt *et al.*, Surf. Sci. **602**, 1731 (2008).
- [5] A. Ichimiya, Solid State Phenom. **28&29**, 143 (1992).
- [6] A. Kawasuso and S. Okada, Phys. Rev. Lett. **81**, 2695 (1998).
- [7] A. Kawasuso *et al.*, Rev. Sci. Instr. **75**, 4585 (2004).
- [8] K. Wada *et al.*, Eur. Phys. J. D **66**, 37 (2012).
- [9] G. Radi, Acta Crystallogr., sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr. **26**, 41 (1970).
- [10] A. Ichimiya, Jpn. J. Appl. Phys. **22**, 176 (1983).
- [11] A. Ichimiya, Solid State Phenom. **28–29** 143 (1992).
- [12] U. Schwingenschlögla *et al.*, EPL. **81**, 26001 (2008).
- [13] I. Mochizuki *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 245438 (2012).
- [14] K. Yaji *et al.*, Phys. Rev. B **87**, 241413(R) (2013).

著者紹介

望月出海 Izumi MOCHZUKI



高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 研究員

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

TEL: 029-864-5661

e-mail: mochizu@post.kek.jp

略歴：2012 年高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所研究員。博士（理学）。

最近の研究：高輝度・高強度陽電子ビーム回折法の開発と表面研究への応用

深谷有喜 Yuki FUKAYA



日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター 研究副主幹

〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町一二三番地

TEL: 027-346-9330 FAX: 027-346-9432

e-mail: fukaya.yuki99@jaea.go.jp

略歴：2001 年日本学術振興会特別研究員（DC2）。2003 年横浜市立大学大学院総合理学研究科博士後期課程修了。現在、日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター研究副主幹。博士（理学）。

最近の研究：全反射高速陽電子回折を用いた最表面原子配列の直接決定法の開発

前川雅樹 Masaki MAEKAWA



日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター 研究副主幹

〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町一二三番地

TEL: 027-346-9330 FAX: 027-346-9432

e-mail: maekawa.masaki@jaea.go.jp

略歴：1998 年日本原子力研究所（現日本原子力研究開発機構）研究員。博士（工学）。

最近の研究：スピン偏極陽電子ビームの開発、陽電子マイクロビームの開発

河裾厚男 Atsuo KAWASUSO



日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター 研究主幹

〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町一二三番地

TEL: 027-346-9331 FAX: 027-346-9432

e-mail: kawasuso.atsuo@jaea.go.jp

略歴：1995 年日本原子力研究所（現日本原子力研究開発機構）入所。理学博士。

最近の研究：スピン偏極陽電子消滅の基礎構築とスピントロニクス研究への応用

和田健 Ken WADA



高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 特別助教

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

TEL: 029-864-5661

e-mail: ken.wada@kek.jp

略歴：2005 年東京大学大学院総合文化研究科博士課程修了。2005 年東京大学教養学部附属教養教育開発機構助手（のち助教）、2010 年 KEK 物質構造科学研究所特別助教、現在に至る。博士（学術）。

最近の研究：高強度低速陽電子ビーム装置開発とそのビームを用いた物質研究

兵頭俊夫 Toshio HYODO



高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 特定教授

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

TEL: 029-864-5658

e-mail: toshio.hyodo@kek.jp

略歴：1971 年東京大学大学院理学系研究科物理学専攻中退、1971 同年東京大学教養学部物理教室助手、1992 年同教授、1996 年東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻教授、2005 年東京大学教養学部附属教養教育開発機構教授、2010 年 KEK 物質構造科学研究所特別教授、2013 年現職。理学博士。

最近の研究：陽電子科学（原子分子・固体・表面）。

表面 2 次元電子化合物

松田 巖¹, 深谷有喜²

¹ 東京大学物性研究所

² 日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター

Formation of a two-dimensional electron compound at a surface

Iwao Matsuda¹ and Yuki Fukaya²

¹ Institute for Solid State Physics, the University of Tokyo

² Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency

Abstract

固体表面それ自身が 2 次元であるため、系は低次元特有の物性を発現するだけでなく基板と吸着種の組み合わせによって多種多様な低次元新物質も生成される。中でも長距離秩序を有する“表面超構造”は古くから物性研究の対象となっていた。Si(111) 結晶表面に元素の異なる金属原子を共吸着させると $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 周期の表面超構造が形成される。その全金属被覆率は金属原子の種類によらず必ず 1.1~1.2ML であり、またユニットセル内の価電子数も常に 3 個である。このような価電子数/原子数比と結晶構造の 1:1 関係は、固体物理で良く知られる“Hume-Rothery 則”を思い出させ、 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面超構造は固体表面上の 2 次元電子化合物の特性を示した。陽電子回折による表面構造決定と光電子フェルミ面マッピングによる電子状態解析の結果、表面電子の 2 次元フリーデル振動を介したアドアトム間相互作用で 2 次元電子化合物が形成されていることが分かった。電子化合物 (Hume-Rothery 型化合物) の形成モデルを巡ってはこれまで 3 次元物質を対象に議論が続いていたが、今回表面 2 次元物質を研究することでその決着を付けることができた。

1. はじめに：Hume-Rothery 則と表面超構造

周期表に載っている元素を複数混ぜ合わせた合金は原料と異なる物性を発現し、工業的に価値のある材料となるだけでなくその特異な電子状態は物性研究の対象としても興味深い。これまでの合金研究 (*metallurgy*) によりこの合金の価電子状態と結晶構造の間には規則性があることが知られており、これは後に「Hume-Rothery 則」と呼ばれ物性科学の歴史の大事な成果の 1 つとして Kittel の有名な教科書などにも記載されている [1]。この名の経験則は幾つか存在し [2]、その中に「合金を構成する価電子数と原子数の比 (平均価電子数) に応じてその結晶構造が決まる」というものがあり実際に Table 1 のようになっている。このような原子数と電子数の関係で決まる物質は「電子化合物 (electron compound)」と呼ばれ、Hume-Rothery 則に従うものは特に「Hume-Rothery 化合物 (Hume-Rothery compound)」と呼ばれる [3,4]。この経験則の起源を巡って

は様々な理論研究が進められ、今のところ主に 2 つの理論モデルの間で議論が続いている [3,4]。

1 つは Jones モデルと呼ばれるもので、フェルミ面とブリルアンゾーンに注目し、周期ポテンシャルによるゾーン境界でのエネルギーギャップ形成を用いて説明するものである [3,4]。このエネルギーギャップがフェルミ準位近傍で形成されるとエネルギーの高い電子が減少するので系は安定化することになる。実際真鍮などで計算を行うと状態密度ではフェルミ準位にて擬ギャップが形成し、電子エネルギーは自由電子 (Free Electron, FE) でのいるよりも周期ポテンシャルの影響を受けている方 (Nearly Free Electron, NFE) が低いことになる。そして Hume-Rothery 則はこのフェルミ面の大きさとブリルアンゾーンの普遍的なバランスで説明することができる。

一方、もう 1 つのモデルでは各元素イオンの擬ポテンシャルの摂動論を展開したもの (擬ポテンシャルモデル) であり、その 2 次の摂動項で現れるフェルミ準位の電子 (伝導電子) を介したイオン間相互作用で説明するものである [3,4]。この摂動項は 2 つのイオン間 (イオンペア) のポテンシャルに書き換えることができ、伝導電子のフリーデル振動を介した相互作用として表すことができる。そのためイオンの位置すなわち原子構造に大きく依存し、これが Jones モデルと大きく異なるところである。

このように Hume-Rothery 則の起源を巡っては「フェル

Table 1 Hume-Rothery Rule: Crystal structure of binary metal changes with a ratio between numbers of valence electrons and atoms[1].

Alloys	fcc	bcc	γ	hcp
Cu-Zn	1.38	1.48	1.58-1.66	1.78-1.87
Cu-Al	1.41	1.48	1.63-1.77	
Cu-Si	1.42	1.49		
Ag-Cd	1.42	1.50	1.59-1.63	1.65-1.82

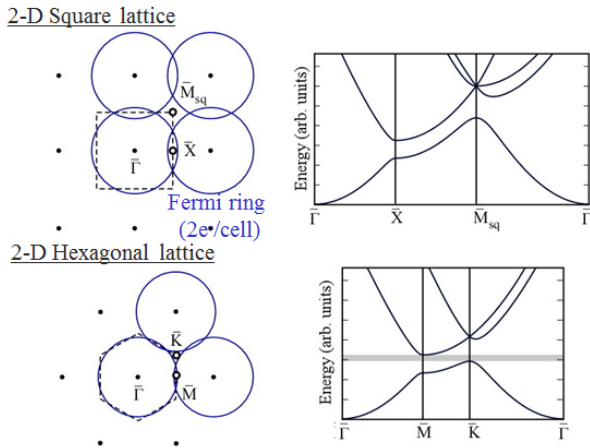


Figure 1 Two-dimensional (2-D) Brillouin zones of the square lattice or the hexagonal lattice with a 2-D Fermi surface (the Fermi circle) of two electrons in the unit cell ($2e^-/\text{cell}$). The nearly free electron (NFE) calculation shows that a system of the 2-D square lattice is metallic with electron filling of $2e^-/\text{cell}$, while that of the 2-D hexagonal lattice becomes insulating by $2e^-/\text{cell}$ and the system show the complete energy gap (shaded region).

ミ波数 (フェルミ面) と「結晶構造 (ブリルアンゾーン)」の関係として議論されてきたが、実際の物質系において2つのモデルを切り分けるのはこれまで困難であった。

さて、これまでの議論は3次元系であったがこれを2次元系にすると状況が劇的に変わってくる。Fig. 1は2次元フェルミ面 (フェルミ円) と2次元ブリルアンゾーンについて、単純なバンド計算を行ったものである。フェルミ面としては単位胞当たり2個の電子 ($2e^-/\text{cell}$) が詰まっているものを描いている。2次元正方格子の場合、系は電子を下から詰めていっても金属のままだが、2次元六方格子の場合では $2e^-/\text{cell}$ で絶縁体となる。すなわち Jones モデルでは3次元系の合金は擬ギャップの形成で電子的に安定になるが、2次元六方格子系での2次元合金層では真性なギャップが形成され最も高い安定エネルギーを得ることを意味する。

固体表面はそれ自身が2次元系であり、これまで何百も

の表面長距離秩序相が報告されてきた [5]。これら2次元表面相のうち「価電子数と原子数の比 (平均価電子数)」と「表面超構造」において一定の法則があり、且つそれが六方格子表面上で実現されていれば固体表面上の合金層において2次元電子化合物の実現が考えられる。また、Hume-Rothery 則にまつわる長年の論争にも決着を付けられる可能性もある。そこで我々は表面での2次元電子化合物の探索とその形成について研究を行ってきた [6-17]。

2. Si(111) 表面における2次元合金相: $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面超構造

ダイヤモンド構造を成すシリコン結晶の(111)面は六方格子を成している。この表面にアルカリ金属や貴金属の元素を(共)吸着させると $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 相が形成される [6-21]。Table 2のように、我々の研究もふまえてこれまで8種類の作製条件において同表面超構造が報告されてきた [6-21]。そのイメージの1例として Fig. 2 に走査型トンネル顕微鏡像を示す。 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面超構造の作製法は基本的に2種類である。1つは Si(111) 表面を単原子層 (1 ML) 分の Ag で終端した Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に室温以下で各金属原子を追加蒸着するもので、もう一方はその他の表面

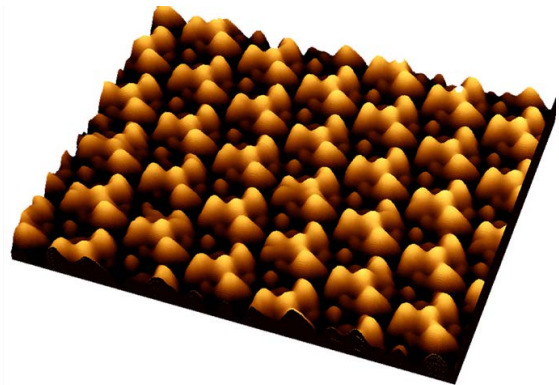


Figure 2 An example of the scanning tunneling microscope image of the $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ surface superstructure, prepared only with noble metal. The surface is prepared by the condition (2) in the table 2.

Table 2 Preparation conditions for $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ surface superstructure on the Si(111) substrate. The surface phase can be prepared by two types of the evaporation conditions. One is carried out by additional metal deposition on the Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface below room temperature (LT). The other is made by additional metal deposition on the other ordered surface typically at 450°C (HT). 1 ML is defined as surface atomic density of Si(111) 1×1 ($1\text{ML} = 7.8 \times 10^{14}$ atoms/cm²).

Initial surface phase (coverage)	adatom (coverage)	formation temprature	total coverage	a number of valence electrons
2-D surface phase		LT	1.1~1.2 ML	3/unit cell
(1) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag (1.0 ML)	Au (0.1~0.2 ML)	LT	1.1~1.2	3
(2) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag (1.0 ML)	Ag (0.1~0.2 ML)	LT	1.1~1.2	3
(3) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag (1.0 ML)	Na (0.1~0.2 ML)	LT	1.1~1.2	3
(4) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag (1.0 ML)	K (0.1~0.2 ML)	LT	1.1~1.2	3
(5) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag (1.0 ML)	Cs (0.1~0.2 ML)	LT	1.1~1.2	3
(6) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au (1.0 ML)	Ag (0.2~0.3 ML)	HT	1.1~1.2	3
1-D surface phase				
(7) 5×2 Au (0.4~0.5 ML)	Ag (~0.7 ML)	HT	1.1~1.2	3
(8) 3×1 -Ag (0.3 ML)	Au (0.8 ML)	HT	1.1~1.2	3

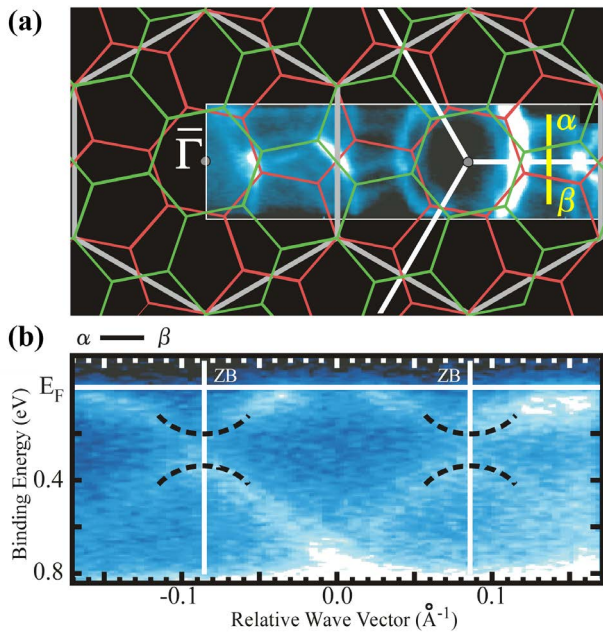


Figure 3 (a) Fermi surface and (b) band diagram at zone boundaries (ZB) of the $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ surface superstructure, prepared by the condition (2) in the table 2. The surface phase is composed of two domains and the individual Brillouin zones are depicted as green and red lines in (a). The band dispersion in (b) corresponds to that along wave vector line α - β in (a). The measurement was made with photon energy of 21.2 eV.

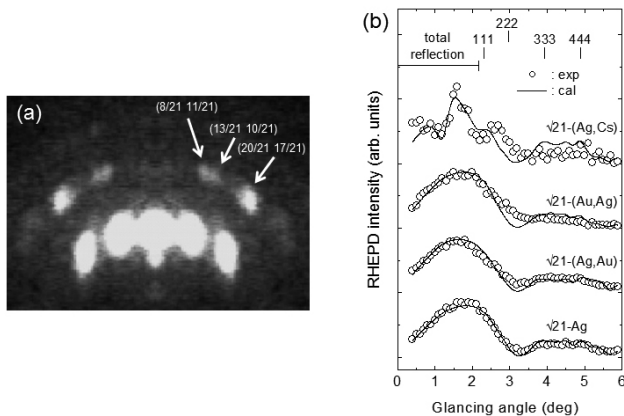


Figure 4 (a) RHEPD pattern of the $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ surface superstructure, prepared by the condition (2) in the table 2. The incident positron energy is 10 keV. The incident azimuth corresponds to the $[11\bar{2}]$ direction. The glancing angle is set at 2.7° . (b) Rocking curves of specular spots from the various $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ surface superstructures of $\sqrt{21}$ -(Ag,Cs) [(5) in table 2], $\sqrt{21}$ -(Au,Ag) [(7)], $\sqrt{21}$ -(Ag,Au) [(1)], $\sqrt{21}$ -Ag [(2)]. The data points are shown as white circles, while solid lines are results of the structure optimizations. The incident energy and azimuth are the same as (a).

秩序相に 450°C 程度で加熱しながら追加蒸着するものである。いずれの方法でも $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面超構造は全被覆率 (total coverage) が $1.1\sim 1.2$ ML で形成される [6-10,12,18-21]。

各表面のフェルミ面 (バンド構造) は角度分解光電子分光法で直接調べることができる。Fig 3(a) はその 1 例で、観測されるフェルミ面は $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ の単一ブリルアンゾーンよりも大きい。フェルミ面の面積は単位胞当りの電子数

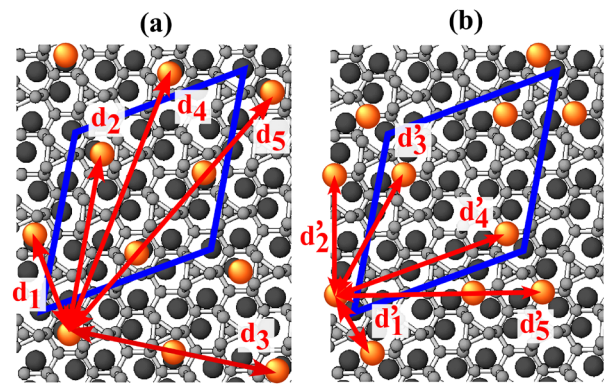


Figure 5 Atomic structure of the $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ surface superstructure (a) that contains alkali metal atoms or (b) that consists of only noble metal atoms. Representative interatomic distance (d_i , d'_i) between adatoms (orange circle), up to the fifth nearest neighbors, are indicated with (red) arrows in (a,b). The $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ unit cell is shown by blue lines. The black circles are metal atoms and the small gray figures are silicon atoms with their bonding network.

に対応し、ブリルアンゾーン単位胞の面積で 2 個の電子数 ($2 e^-/\text{cell}$) に相当する。Fig. 3 のように $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面超構造全てについて、ユニットセル 3 つの伝導電子がある [6,7,10,12,20,21]。

$\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面相の原子構造については、Table 2 のうち 4 つが陽電子回折によって決定されている [13-16]。Fig.4 はこれら表面の陽電子回折ロックング曲線である。貴金属のみで構成されている $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面超構造同士は曲線が似ているがアルカリ金属を含む $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面超構造の曲線とは大きく異なる。これは貴金属のみで構成されている $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面超構造同士は構造が類似しているのに対し、アルカリ金属を含む $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面超構造とは異なることを意味する。実際に陽電子回折ロックング曲線に合うように構造最適化を行うと、表面は Fig. 5 のような 2 種類となる。両表面とも貴金属からなる Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面のトライマー構造を基本とし、そこに $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ のユニットセルに対して 3 個のアダトム (adatom) が分配される。アルカリ金属を含む $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 相ではアダトム全てがアルカリ金属であり、そして均等に配置している (Fig. 5(a))。一方、貴金属のみの $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面超構造では 3 つの貴金属アダトムが集まっている (Fig. 5(b))。下地の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造の金属被覆率は 1 ML で、 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ のユニットセルの 3 個の金属原子は 0.14 ML に対応するので全被覆率は 1.14 ML となり、試料表面作製のための蒸着量と一致する。

これまでの表面電子構造の研究により Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面は非占有状態として自由電子的なバンドを有し、 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面相はそこに電子が 3 つ入り、さらに $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ の周期にバンドが折り返されたものに対応する [6,7,12,20,21]。Fig. 3(b) は角度分解光電子分光によるバンドマッピングの結果で、自由電子的なバンドはゾーン境界でギャップを生じた NFE バンドを形成し、Fig. 1 の 2 次元六方格子のものにまさに対応していることが分かる。 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面相でのアダトムの数はユニットセル内で

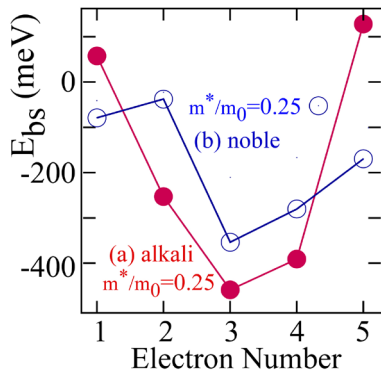


Figure 6 Calculation results for the stabilization energy (E_{bs}) of the $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ surface superstructure based on the pseudopotential model. E_{bs} of the individual structure model, alkali or noble metal adatom is calculated by varying a number of electrons in a unit cell or the Fermi vector, k_F . The phase shift, δ_F , is fixed at the optimized value for $3e/\text{cell}$.

3個なので、ちょうど1個のアダトムが1個の電子を表面状態バンドにドーブし、アダトムはそれぞれ一価イオンとして吸着している計算となる。実際、陽電子回折による構造解析からも、アダトムの吸着サイトでの結合距離はイオン半径から予想される値に近く、この結果を支持する [13-16]。

3. 表面2次元電子化合物

以上のように Si(111) 表面の金属共吸着で形成する全ての $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 合金秩序相は 1.14ML の被覆率とユニットセル内に3個の価電子数を有し、平均価電子数と表面結晶周期に 1:1 関係がある。これはまさに表面において「電子化合物」の形成を意味し、その安定性を Jones モデルと擬ポテンシャルモデルから考察する [6]。

Jones モデルでは系の安定性は FE のエネルギーと NFE のエネルギーの差から計算される。 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面相は2次元 NFE バンドを有し、ゾーン境界で真性なギャップを形成する。そのため計算すると $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面相はユニットセル内の電子数が2個の時に最も安定であり [6]、光電子分光の結果と一致しない [6,7,10,12,20,21]。そのため、Jones モデルは適当ではない。

一方、擬ポテンシャルモデルでは、系の安定エネルギー (Band structure energy, E_{bs}) は以下の2次元フリーデル振動の式 ($V(r_{ij})$) で与えられる [6]。

$$E_{bs} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(r_{ij}) \quad (1)$$

$$V(r_{ij}) \sim -\xi_F \left[\frac{2 \sin(\delta_F)}{\pi} \right]^2 \frac{\sin(2k_F r_{ij} - 2\delta_F)}{(k_F r_{ij})^2} \quad (2)$$

ここで $\xi_F (= \hbar^2 k_F^2 / 2m^*)$ と δ_F はそれぞれフェルミエネルギーと位相シフトである。上記の電子構造の議論により、フェルミ波数 (k_F) として表面状態バンドの値を代入し、イオン間隔 (r_{ij}) としてアダトム間の距離 (d_s, d'_s) を代入するのが妥当である。一方、アダトムでの位相シフト (δ_F) については、まず光電子分光による電子状態解析で決定した k_F と、陽電子回折の構造解析で決定したアダトム間距

離を (1) と (2) 式に代入する。そしてそのエネルギー (E_{bs}) 値が最小となる位相シフトの値を最適値として δ_F を求めた。Fig. 6(a) はその結果で、貴金属のアダトムの場合は $\delta_F = 0.67\pi$ でアルカリ金属のアダトムでは $\delta_F = 0.49\pi$ となる。この δ_F の値を用いて、電子数に対して E_{bs} を求めると Fig. 6(b) となり、ユニットセル内の価電子数が3個の時に最も系が安定となり、実験結果 (Table 2) を再現する。アルカリ金属の一価イオンではフリーデルの総和則を用いて δ_F を理論的に導出することができ [22]、 $\delta_F = 0.5\pi$ となる。また金属 (Cu) 表面上のアルカリ金属 (Cs) イオン回りのフリーデル振動の観測でも位相シフトは $\delta_F = 0.43 \pm 0.08\pi$ であり [23]、上記の δ_F の値は妥当であることが分かる。一方、貴金属の δ_F 値について調べるために、 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面を構成する3角 Ag クラスタ [6,8] を Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面に用意し、その周りのフリーデル振動から Ag 原子での位相シフトを調べたところ、 $\delta_F = 0.63 \pm 0.05\pi$ であり上記 E_{bs} の最小値から求めたものと一致した。

このように擬ポテンシャルモデルは $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面相の結晶周期と価電子数を明確に説明し、さらにアルカリ金属と貴金属の構成元素による表面原子構造の違いをアダトムの位相シフトの違いとして定量的に解釈することもできた。

4. まとめ

Si(111) 表面上に形成する $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面相は電子化合物としての特性を示し、光電子分光と陽電子回折の実験からその形成について研究した。電子化合物の安定性として提唱されている2つの理論モデルのうち、擬ポテンシャルモデルでは明確に電子構造と原子構造の実験結果を説明することができたが、Jones モデルではできなかった。実は Jones モデルは Anderson らによって Si(111)7x7 表面超構造の安定性を議論する上で提唱されたことがあった [24] が、後に不對電子 (ダングリングボンド) の数を減らすモデルが正しいことが分かった。 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面超構造と 7x7 表面超構造はその結晶周期が数 nm ある。そのため、このような長周期構造では単位胞内での原子配置の寄与も無視できないようであり、周期のみで議論する Jones モデルは不適切となり原子構造を元にした擬ポテンシャルモデルの方が妥当となったと考えられる。

本研究は光電子分光の電子構造解析と陽電子回折の原子構造解析の結果を合わせて、表面合金層形成の詳細に踏み込むことができた。現在両手法の高度化と高分解能化が著しく進んでおり、両者の連携によって今後も様々な珍しい表面物性が明らかになると期待される。

謝辞

本研究は中村史一氏、久保敬祐氏、平原徹氏、山崎詩郎氏、Won Hoon Choi 氏、成田尚司氏、橋本美絵氏、小野雅紀氏、Han Woong Yeom 氏、河裾厚男氏、長谷川幸雄氏、長谷川修司氏、小林功佳氏と共同で行いました。Photon Factory BL-18A において、これまで $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面の光電子分光実験が実施されてきました。

引用文献

- [1] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Chapter 21 (Wiley, 1995).
- [2] U. Mizutani, *Hume-Rothery Rules for Structurally Complex Alloy Phases* (CRC Press, 2011).
- [3] T. B. Massalski and U. Mizutani, *Prog. Mat. Sci.* **22**, 151 (1978);
- [4] G. T. de Laissardiere, D. Nguyen-Manh, and D. Mayou, *Prog. Mat. Sci.* **50**, 679 (2005).
- [5] V.G.Lifshits, A.A.Saranin, A.V.Zotov, *Surface Phases on Silicon: Preparation, Structures, and Properties* (Wiley,1994).
- [6] I. Matsuda, F. Nakamura, K. Kubo, T. Hirahara, S. Yamazaki, W. H. Choi, H. W. Yeom, H. Narita, Y. Fukaya, M. Hashimoto, A. Kawasuso, M. Ono, Y. Hasegawa, S. Hasegawa, and K. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **82**, 165330 (2010).
- [7] I. Matsuda, T. Hirahara, M. Konishi, C. Liu, H. Morikawa, M. D'angelo, S. Hasegawa, T. Okuda, and T. Kinoshita, *Phys. Rev. B* **71**, 235315 (2005).
- [8] C. Liu, I. Matsuda, M. D'angelo, S. Hasegawa, J. Okabayashi, S. Toyoda, and M. Oshima, *Phys. Rev. B* **74**, 235420 (2006).
- [9] C. Liu, S. Yamazaki, R. Hobara, I. Matsuda, and S. Hasegawa, *Phys. Rev. B* **71**, 041310(R) (2005).
- [10] M. D'angelo, M. Konishi, I. Matsuda, C. Liu, S. Hasegawa, T. Okuda, T. Kinoshita, *Surf. Sci.* **590**, 162 (2005).
- [11] Y. Fukaya, K. Kubo, T. Hirahara, S. Yamazaki, W. H. Choi, H. W. Yeom, A. Kawasuso, S. Hasegawa, and I. Matsuda, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **10**, 310 (2012).
- [12] I. Matsuda and S. Hasegawa, *J. Phys. Cond. Mat.* **19**, 355007 (2007).
- [13] Y. Fukaya, A. Kawasuso, and A. Ichimiya, *Surf. Sci.* **600**, 3141 (2006).
- [14] Y. Fukaya, A. Kawasuso, and A. Ichimiya, *Surf. Sci.* **601**, 5187 (2007).
- [15] Y. Fukaya, I. Matsuda, M. Hashimoto, K. Kubo, T. Hirahara, S. Yamazaki, W. H. Choi, H. W. Yeom, S. Hasegawa, A. Kawasuso, and A. Ichimiya, *Surf. Sci.* **606**, 919 (2012).
- [16] Y. Fukaya, I. Matsuda, R. Yukawa, and A. Kawasuso, *Surf. Sci.* **606**, 1918 (2012).
- [17] A. Ichimiya, H. Nomura, Y. Horio, T. Sato, T. Sueyoshi, and M. Iwatsuki, *Surf. Rev. Lett.* **1**, 1 (1994).
- [18] J. Yuhara, R. Ishigami, and K. Morita, *Surf. Sci.* **326**, 133 (1995).
- [19] J. Yuhara, M. Inoue, and K. Morita, *J. Vac. Sci. Technol. A* **115**, 2714 (1993).
- [20] H. M. Zhang, K. Sakamoto, and R. I. G. Uhrberg, *Phys. Rev. B* **64**, 245421 (2001); *Phys. Rev. B* **70**, 245301 (2004).
- [21] J. N. Crain, K. N. Altmann, C. Bromberger, and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. B* **66**, 205302 (2002).
- [22] P. Avouris, I.-W. Lyo, R. E. Walkup, and Y. Hasegawa, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 1447 (1994).
- [23] Th. von Hofe, J. Kröger, and R. Berndt, *Phys. Rev. B* **73**, 245434 (2006).
- [24] E. Tosatti and P. W. Anderson, *Solid State Commun.* **14**, 773 (1974).

著者紹介

松田巖 Iwao MATSUDA



東京大学物性研究所 准教授
〒 277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5
TEL: 04-7136-3402
Fax: 04-7136-3283
E-mail: imatsuda@issp.u-tokyo.ac.jp

略歴：2001年チューリッヒ大学物理学科博士研究員，同年東京大学大学院理学系研究科助教。2006年東京大学物性研究所 准教授。理学博士。最近の研究：時間分解真空紫外・軟X線分光による表面ダイナミクスの研究。

深谷有喜 Yuki FUKAYA



日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター 研究副主幹
〒 370-1292 群馬県高崎市綿貫町一二三番地
TEL: 027-346-9330 FAX: 027-346-9432
e-mail: fukaya.yuki99@jaea.go.jp

略歴：2001年日本学術振興会特別研究員（DC2）。2003年横浜市立大学大学院総合理学系研究科博士後期課程修了。現在、日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター研究副主幹。博士（理学）。最近の研究：全反射高速陽電子回折を用いた最表面原子配列の直接決定法の開発。

反射高速陽電子回折 (RHEPD) による TiO_2 (110) (1×2) 表面の構造解析朝倉清高¹, 有賀寛子¹, 望月出海², 深谷有喜³, 和田健², 兵頭俊夫²¹北海道大学触媒化学研究センター, ²物質構造科学研究所低速陽電子実験施設,³日本原子力研究開発機構先端基礎研究センターStructure Analysis of TiO_2 (110) (1×2) Surface by Reflection High Energy Positron Diffraction (RHEPD)Kiyotaka ASAKURA¹, Hiroko ARIGA¹, Izumi MOCHIZUKI², Yuki FUKAYA³, Ken WADA², Toshio HYODO²¹Catalysis Research Center, Hokkaido University, ²Slow Positron Facility, Institute for Materials Structure Science,³Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency

Abstract

TiO_2 (110) 表面にできる (1×2) 再構成構造を反射高速陽電子回折法 (RHEPD) により決定した。これまで提案されてきたいくつかのモデルでこの RHEPD のロッキング曲線を解析したところ Ti_2O_3 added row 構造だけが RHEPD のロッキング曲線を再現し、長年の懸案を解決した。

1. はじめに

表面はダンダリングボンドを持ち、安定化するために再構成する。こうした再構成表面を調べることは、表面物性を明らかにするだけでなく、固体触媒研究においては、原子レベルでの触媒の反応活性の理解に重要である。 TiO_2 (110) 表面は、典型的な酸化物で半導体的特性を持つため、最も盛んに研究がされてきた酸化物表面である。この表面は再構成構造として (1×2) 構造を示すことが知られていたが、その原子レベル構造についてはいくつかのモデルが提案され、決着がついていない。最近、我々は陽電子回折を用いて、この TiO_2 (110)(1×2) の再構成表面構造を研究し、表面構造を決定した。これまでの TiO_2 (110) に関する表面研究について簡単なレビューをし、本成果について述べる。

2. TiO_2 (110) 表面研究

TiO_2 は光触媒 [1,2] や金属ナノ粒子触媒の担体 [3-5] など触媒化学にとって重要な役割を果たす酸化物の一つである。 TiO_2 には、いくつかの結晶構造が知られているが、その代表は正方晶系に属するルチル $\text{P4}_2/\text{mnm}$ とアナターゼ $\text{I4}_1/\text{amd}$ の 2 種類である。特にルチルの (110) 面は安定であり、古くから研究が行われてきた [6]。Fig. 1 にルチル型結晶構造とその (110) 面構造を示す。Ti は基本的に 6 配位構造をとり、Ti-O、Ti-Ti の距離は、それぞれ 2 種類ある。(110) 面には、2 つの特徴がある。1 つは、表面から酸素が突きだしており、1 列に並んでいることである。すなわち、この表面には異方性がある。この表面に露出し、1 列に並んだ O を Bridging oxygen (ブリッジ酸素) とよぶ。2 点目は、Ti が表面に露出している点である。この表面に露出した 5 配位の Ti を 5-fold coordinated Ti と呼ん

でいる。一方、Bridging oxygen の下にある Ti は、通常の 6 配位 Ti であるので、6-fold coordinated Ti と呼んでいる。また、Bridging 酸素より 1 段下にあり、5-fold coordinated Ti と 6-fold coordinated Ti を結合する酸素は In plane oxygen (面内酸素) と呼ばれる。

TiO_2 は、半導体的性質をもち、超高真空中で加熱すると Ti^{3+} が生成して電流が流れるようになる。このため、 TiO_2 単結晶表面では 1970 年代から表面科学的な研究がなされている。さらに、電気伝導性を必要とする STM (Scanning Tunneling Microscopy) も早くから適用され、その結果、原子分解能を有する TiO_2 (110) 表面の像が取得されている (Fig. 1(c))。

この表面の吸着特性や反応性は主に 5-fold coordinated Ti と Bridging oxygen が担っている。 TiO_2 を還元していくと Ti^{3+} を生成し、 Ti_2O_3 になるが、その間にはマグネリ相と呼ばれる中間相をへる。表面ではこのマグネリ相が顔を出したりする [6,7]。また、還元反応の途中として、水素の吸着や Bridging 酸素の脱離で生じた欠陥についても STM で観測されている [8,9]。あるところまで還元を進めると、(1×2) のパターンが LEED (Low-energy electron diffraction) にあらわれるようになる。金属の (110) の (1×2) パターンの類推からこの構造は Bridging 酸素が 1 列おきに欠損した Missing row 構造 [10] ということが容易に推測された (Fig. 2)。ところが、この表面を STM で観測すると、近接した 2 重の輝線が観測され、それが (1×2) 構造をもっていた [11]。大西と岩澤らは、Fig. 2 に示す Ti_2O_3 構造を提案した [11]。この構造の特徴は、 Ti^{3+} が表面の酸素が取り囲む 4 配位サイトに吸着し、2 重の Ti^{3+} の列を 2 倍周期で生成するものである。その後、post missing row model [12]、 Ti_2O [13] や added row モデル [14,15] が提案された。こ

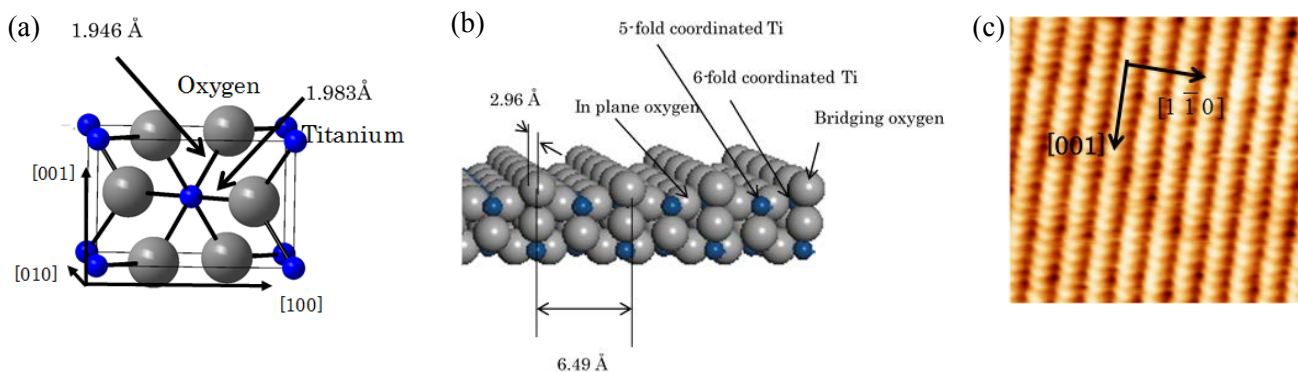


Figure 1 (a) Unit cell structure of TiO_2 rutile. (b) Surface structure of $\text{TiO}_2(110)$. (c) STM image of $\text{TiO}_2(110)$ surface, Sample Bias Voltage : + 1.5 V
Tunneling current : 0.2 nA.

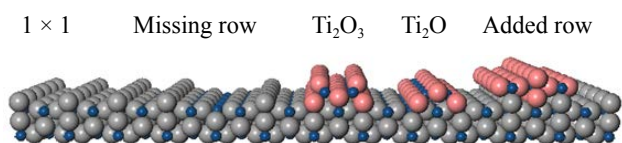


Figure 2 Various (1×2) reconstructed structure models of $\text{TiO}_2(110)$ surface.

のなかで、 Ti_2O_3 モデルが最有力とされているが [16,17], 近年、柴田らは、高分解能 HAADF STEM (High angle annular dark field scanning transmission electron microscopy) による $\text{TiO}_2(110)$ (1×2) の原子像観察に成功し、 Ti_2O モデルが妥当であるという主張をした [18]。このように $\text{TiO}_2(110)$ (1×2) 表面構造は発見されて 30 年が経ってもいまだ最終構造の決まっていない再配列表面である。

連携協定を結んでいる北海道大学と高エネルギー加速器研究機構との間で開かれた 2012 年度の定例連携シンポジウムにおいて、陽電子の表面研究の重要性が確認され、この古くからある未解決問題を、陽電子回折により共同して検証することになった。

3. RHEPD (Reflection high-energy positron diffraction)

陽電子を用いた表面科学構造解析手法である LEPD (Low-energy positron diffraction) は、電子を用いた LEED と比べ、電子との交換相互作用がないことおよびイオン芯との静電的反発により、物質との相互作用が単純化され、解析が容易になるとされている [19,20]。一方、RHEED (Reflection high-energy electron diffraction) の電子を陽電子に換えた RHEPD (Reflection high-energy positron diffraction) は、結晶内部に存在するイオン芯との反発により、臨界角以下では、陽電子が物質中に入らず、表面第一層から反射するため、著しく表面敏感になる [21-23]。従来は同位体から放出される陽電子が用いられてきた。KEK-PF においては、低速陽電子実験施設 (SPF) の専用ライナックを用いて発生させた高強度陽電子ビーム [24] を用いて、この RHEPD による表面科学研究が展開されている。最近では、 $\text{Ag}(111)$ 表面上のシリセンの構造解析が話題になった [25]。

4. $\text{TiO}_2(110)$ (1×2) 表面の RHEPD

実験は SPF にある RHEPD を有する超高真空チャンバーでおこなった。 $\text{TiO}_2(110)$ 表面は、Sputtering と通電加熱による annealing 後、30 分間 1200 K でアニールした。測定は $[1\bar{1}0]$ 方向から 22.5° ずらした方位角でビームを入射させ、入射視射角を $0\sim 6^\circ$ の範囲で変化させて (00) スポットの強度変化を調べ、RHEPD ロッキング曲線を取得した。ここでは異なる 2 枚の $\text{TiO}_2(110)$ 単結晶について合計 3 回の測定を行い、それらを平均した。また測定後に RHEED を用いて (1×2) パターンを確認した。

Fig. 3 にその結果を示す [26]。臨界角は 2.8° であり、これ以下の視斜角では表面第一層からの反射になると考えられる。この角度以下で、実験値 (○) は 1.5° 付近にピークを持つが、Missing row および added row モデルはなだらかに強度が上昇していくだけであり、表面構造としてはふさわしくないものと考えられる。一方、 Ti_2O_3 モデルおよび Ti_2O モデルは臨界角以下にピークを持っている。したがって、表面構造はこの 2 者に近いものと考えられる。

この 2 つの構造モデルに対して、さらにバルク原子の

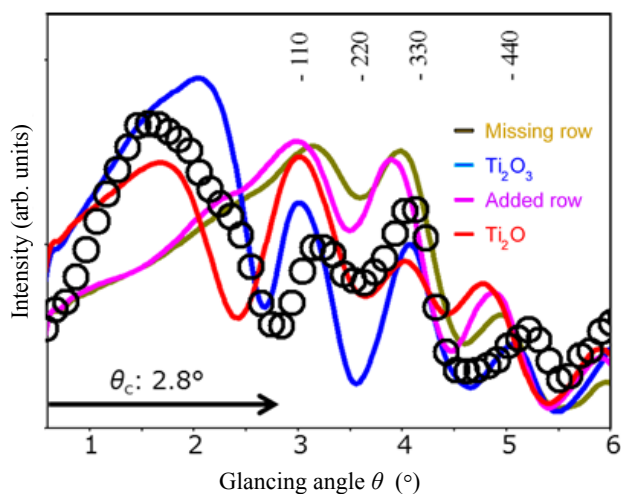


Figure 3 RHEPD rocking curve of 00 spot of the $\text{TiO}_2(110)$ (1×2) (open circle) and theoretical curves calculated with various model structures, missing row (purple), added row (green), Ti_2O_3 (Blue), Ti_2O (red). (Only the surface structure is correctly included.)

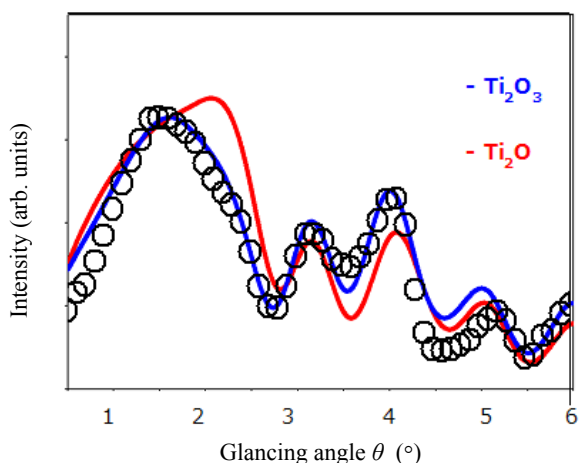


Figure 4 RHEPD rocking curve of 00 spot of the $\text{TiO}_2(110)$ (1×2) (Open circle) and theoretical curves calculated with various model structures, Ti_2O_3 (Blue) and Ti_2O (red) (Both surface and bulk structures are optimized.)

影響も加えて、原子位置、特に面に垂直方向の最適化を試みた [26]。すると Fig. 4 に示すように、 Ti_2O_3 モデルでは、 2.8° 以下の表面ピークを再現することができた (信頼係数: $R=1.7\%$)。さらに、バルク情報も含む臨界角以上の入射角においても Ti_2O_3 モデルは、実験を良く再現している。一方、 Ti_2O モデルでは、かなり原子位置を動かしても、信頼係数を改善することができなかつた ($R=3.1\%$)。したがって、 Ti_2O_3 モデルがもっとも妥当であると結論された。大西らが Ti_2O_3 モデルを提案してからも、20 年間議論が続いてきたが、RHEPD は Ti_2O_3 モデルの妥当性をはっきりと示した。特に、表面敏感なピークの一一致は、決定的なものと言える。 TiO_2 は触媒担体としても重要であり、その表面での金属の構造も研究されている [3,27,28]。とくに、 TiO_2 は低温酸化活性で知られる Au のナノ粒子の良い担体である。Au のナノ粒子も (1×2) 表面の Ti_2O_3 列にそって成長するといわれ、 Au_{55} の icosahedral 構造が観測されている [29,30]。こうした金属と担体との相互作用、特に界面構造については、まだ十分にわかっているとはいえない状況にあり、STEM, STM, XAFS などで精力的な研究がなされている [29-35]。これに RHEPD や LEPD などに加わることで、新しい展開が期待される。

5. 謝辞

本研究は、2013U002 の課題のもとに実験を行った。また、KEK 大学加速器支援事業の支援をいただいております。ここに改めて感謝したい。

引用文献

[1] A. Fujishima, K. Nakata, T. Ochiai, A. Manivannan and D. A. Tryk, *The Electrochem. Soc. Interface*, 22, 51 (2013).
 [2] A. Fujishima, X. Zhang and D. A. Tryk, *Surf. Sci. Reports*, 63, 515 (2008).
 [3] K. Asakura, *Catalysis J. J. Spivey and M. Gupta Editors*,

RSC publishing, Cambridge, 24, 281 (2012).

[4] M. S. Chen and D. W. Goodman, *Science*, 306, 252 (2004).
 [5] D. W. Goodman, *Catalysis Letters*, 99, 1 (2005).
 [6] U. Diebold, *Surf. Sci. Reports*, 48, 53 (2003).
 [7] G. S. Rohrer, V. E. Henrich and D. A. Bonnell, *Science*, 250, 1239 (1990).
 [8] S. Suzuki, K. Fukui, H. Onishi and Y. Iwasawa, *Phys. Rev. Lett.*, 84, 2156 (2000).
 [9] U. Diebold, J. Lehman, T. Mahmoud, M. Kuhn, G. Leonardelli, W. Hebenstreit, M. Schmid and P. Varga, *Surf. Sci.*, 411, 137 (1998).
 [10] P. J. Moller and M. C. Wu, *Surf. Sci.*, 224, 265 (1989).
 [11] H. Onishi and Y. Iwasawa, *Surf. Sci.*, 313, L783 (1994).
 [12] P. W. Murray, N. Condon, G. and G. Thornton, *Phys. Rev. B*, 51, 10989 (1995).
 [13] K. T. Park, M. H. Pan, V. Meunier and E. W. Plummer, *Phys. Rev. Lett.*, 96, 226105 (2006).
 [14] C. L. Pang, S. A. Haycock, H. Raza, P. W. Murray, G. Thornton, O. Gulseren, R. James and D. W. Bullett, *Phys. Rev. B*, 58, 1586 (1998).
 [15] R. A. Bennett, P. Stone, N. J. Price and M. Bowker, *Phys. Rev. Lett.*, 82, 3831 (1999).
 [16] M. Blanco-Rey, J. Abad, C. Rogero, J. Mendez, M. F. Lopez, J. A. Martin-Gago and P. L. de Andres, *Phys. Rev. Lett.*, 96, 055502 (2006).
 [17] M. Blanco-Rey, J. Abad, C. Rogero, J. Mendez, M. F. Lopez, E. Roman, J. A. Martin-Gago and P. L. de Andres, *Phys. Rev. B*, 75, 081402(2007).
 [18] N. Shibata, A. Goto, S.-Y. Choi, T. Mizoguchi, S. D. Findlay, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, *Science*, 322, 570 (2008).
 [19] I. J. Rosenberg, A. H. Weiss and K. F. Canter, *Phys. Rev. Lett.*, 44, 1139 (1980).
 [20] K. G. Lynn and H. Lutz, *Rev. Sci. Instrum*, 51, 977 (1980).
 [21] Y. Fukaya, M. Maekawa, I. Mochizuki, K. Wada, T. Hyodo and A. Kawasuso, *J. Phys. Conf. Ser.*, 443, 012068 (2013).
 [22] A. Ichimiya, *Solid State Phenom.*, 28, 143 (1992).
 [23] A. Kawasuso and S. Okada, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 2695 (1998).
 [24] K. Wada, T. Hyodo, A. Yagishita, M. Ikeda, S. Ohsawa, T. Shidara, K. Michishio, T. Tachibana, Y. Nagashima, Y. Fukaya, M. Maekawa and A. Kawasuso, *Eur. Phys. J. D*, 66, 1 (2012).
 [25] Y. Fukaya, I. Mochizuki, M. Maekawa, K. Wada, T. Hyodo, I. Matsuda and A. Kawasuso, *Phys. Rev. B*, 88, 205413 (2013).
 [26] I. Mochizuki, H. Ariga, Y. Fukaya, K. Wada, T. Hyodo, T. Shidara, K. Asakura, M. Maekawa, and A. Kawasuso, in preparation.
 [27] Y. Koike, K. Fujikawa, S. Suzuki, W. J. Chun, K. Ijima, M. Nomura, Y. Iwasawa and K. Asakura, *J. Phys. Chem. C*,

112, 4667 (2008).

- [28] Y. Koike, W. J. Chun, K. Ijima, S. Suzuki and K. Asakura, *Materials Transactions*, 50, 509 (2009).
- [29] Y. Maeda, T. Fujitani, S. Tsubota and M. Haruta, *Surf. Sci.*, 562, 1 (2004).
- [30] W.-J. Chun, K. Miyazaki, N. Watanabe, Y. Koike, S. Takakusagi, K. Fujikawa, M. Nomura, Y. Iwasawa and K. Asakura, *J. Phys. Chem. C*, 117, 252 (2013).
- [31] K. Asakura, S. Takakusagi, H. Ariga, W.-J. Chun, S. Suzuki, Y. Koike, H. Uehara, K. Miyazaki and Y. Iwasawa, *Faraday Discussions*, 162, 165 (2013).
- [32] W. J. Chun, K. Miyazaki, N. Watanabe, Y. Koike, S. Takakusagi, K. Fujikawa, M. Nomura and K. Asakura, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 119, 890 (2011).
- [33] N. Shibata, A. Goto, K. Matsunaga, T. Mizoguchi, S. D. Findlay, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, *Phys. Rev. Lett.*, 102, 136105 (2009).
- [34] M. S. Chen and D. W. Goodman, *Top. Catal.*, 44, 41 (2007).
- [35] D. W. Goodman, *Catal. Lett.*, 99, 1 (2005).

著者紹介

朝倉清高 Kiyotaka ASAKURA



北海道大学触媒化学研究センター 教授
〒001-0021 北海道札幌市北区北二十一条西十丁目

TEL: 011-706-9113 FAX: 011-706-9113

e-mail: askr@cat.hokudai.ac.jp

略歴：1984年東京大学大学院理学系研究科化学専攻中退，1984年東京大学理学部化学科助手，1992年東京大学理学部化学科講師。1995年東京大学理学部スペクトル化学研究センター助教授，1999年北海道大学触媒化学研究センター教授，理学博士。
最近の研究：量子ビームによる触媒表面構造。

有賀寛子 Hiroko ARIGA



北海道大学触媒化学研究センター 助教
〒001-0021 北海道札幌市北区北二十一条西十丁目

TEL: 011-706-9115 FAX: 011-706-9115

e-mail: ariga@cat.hokudai.ac.jp

略歴：2008年東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了博士（理学）取得，2008年ドイツ Fritz Harber Institute 博士研究員，2009年北海道大学触媒化学研究センター特任助教，2010年北海道大学触媒化学研究センター助教。
最近の研究：触媒・光触媒反応と表面構造の相関の解明。

望月出海 Izumi MOCHZUKI



高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 研究員

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

TEL: 029-864-5661

e-mail: mochizu@post.kek.jp

略歴：2012年高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所研究員。博士（理学）。最近の研究：高輝度・高強度陽電子ビーム回折法の開発と表面研究への応用。

深谷有喜 Yuki FUKAYA



日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター 研究副主幹

〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町一二三番地

TEL: 027-346-9330 FAX: 027-346-9432

e-mail: fukaya.yuki99@jaea.go.jp

略歴：2001年日本学術振興会特別研究員（DC2）。2003年横浜市立大学大学院総合理学研究科博士後期課程修了。現在，日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター研究副主幹。博士（理学）。最近の研究：全反射高速陽電子回折を用いた最表面原子配列の直接決定法の開発。

和田健 Ken WADA



高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 特別助教

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

TEL: 029-864-5661

e-mail: ken.wada@kek.jp

略歴：2005年東京大学大学院総合文化研究科博士課程修了。2005年東京大学教養学部附属教養教育開発機構助手（のち助教），2010年 KEK 物質構造科学研究所特別助教，現在に至る。博士（学術）。最近の研究：高強度低速陽電子ビーム装置開発とそのビームを用いた物質研究。

兵頭俊夫 Toshio HYODO



高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 特定教授

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

TEL: 029-864-5658

e-mail: toshio.hyodo@kek.jp

略歴：1971年東京大学大学院理学系研究科物理学専攻中退，1971同年東京大学教養学部物理教室助手，1992年同教授，1996年東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻教授，2005年東京大学教養学部附属教養教育開発機構教授，2010年 KEK 物質構造科学研究所特別教授，2013年現職。理学博士。
最近の研究：陽電子科学（原子分子・固体・表面）。