

### 高い時間・空間分解能を持つ表面X線回折を活用した構造物性研究

若林裕助<sup>1</sup>, 白澤徹郎<sup>2</sup>

<sup>1</sup>大阪大学基礎工学研究科(現所属:東北大理), <sup>2</sup>産業技術総合研究所

#### Structural materials science study based on surface X-ray scattering having high temporal- and spatial-resolution

Yusuke WAKABAYASHI<sup>1</sup>, Tetsuroh SHIRASAWA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Division of Materials Physics, Graduate School of Engineering Science, Osaka University (present address: Tohoku University),

<sup>2</sup> National Metrology Institute of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

#### Abstract

放射光共同利用実験課題 2015S2-009 で我々は多様な機能材料の表面・界面に注目し, その静的構造, あるいは動的構造を観測することで表面・界面の物性を微視的に理解する事を目的として研究を行った。その過程で表面構造に対する空間分解測定, 時間分解測定の技術向上を達成しつつ, 静的な遷移金属酸化物界面構造や有機半導体の表面構造, 秒の時間分解能での燃料電池の電極反応, ミリ秒分解能での電気化学的な金属の析出過程の測定など, 広い時空間範囲の現象を構造の視点で見通す事に成功した。本稿ではこの S2 課題で得られた代表的な成果を紹介する。

#### 1. はじめに

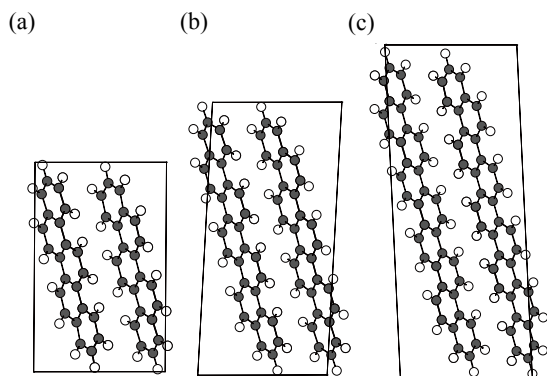
物質の構造を見る事で, その物質の性質・機能の起源を理解しよう, という研究のアプローチを構造物性研究と呼ぶ。PF のユーザーにはなじみのある研究の方向性であろう。古くは単結晶の構造解析や粉末回折による結晶の平均構造に基づく議論がなされてきたし, 平均構造からの小さなズレに着目した超格子反射, あるいは散漫散乱を通じた研究も行われてきた。特に微弱な超格子反射を見る研究は実験室線源ではしばしば困難であり, 放射光の威力が十分に発揮された例でもある。2015S2-009 では, この考え方を様々な性質を示す表面や界面に適用する事で, 表面の構造物性研究を推進する事を目指した。

試料表面が原子レベルで平滑な面で断ち切られている場合, 逆空間では表面に垂直な方向にロッド状に延びた散乱が観測される。このような表面起因の散乱を Crystal Truncation Rod (CTR) 散乱と呼び, 表面構造の研究に利用されてきた [1]。表面からの散乱強度はブラッグ反射近傍で強く, 単位胞に一つしか原子が無い場合にはブラッグ反射からの距離の 2 乗に反比例して弱くなる [2,3]。これは CTR 散乱の散乱振幅が階段関数のフーリエ変換で与えられることを考えれば理解できる。単位胞に複数の原子を持つ複雑な構造の物質では, ここに構造因子が乗ぜられ, さらに表面近傍で特殊な構造が実現する場合には, その分の散乱振幅が別に加えられる事となり, 表面から内部までの構造情報がロッド状の強度分布として記録される。得られる構造情報の精度は, 重元素であれば 0.1 Å を容易に上回る。原理的にはいわゆる構造解析と同様に, 高い Q まで測定すればその分だけ高い空間分解能が得られる。

このような表面構造測定に時間分解能を持たせるのはなかなか困難である。単色 X 線による回折実験で逆空間のあるロッドに沿った測定をしようとした場合, どうしても回折計を機械的に動かす事が要求される。表面では様々な質量移動を伴う現象が生じており, そこで期待される現象のタイムスケールは, フォノンの時間スケールであるピコ秒から, 液体中での物質拡散の時間スケールである 1 秒程度と大きな幅を持つ。物性研究に役立つ時分割測定を目指した場合, 1 秒を割る時間分解能は一つのマイルストーンと言えよう。これは元施設長の故松下正先生が 2012S2-001 で開発した波長角度同時分散型回折計で実現された [4]。高い時間・空間分解能を用いた表面構造物性研究が可能になったので, ここに新しい研究分野があると見込んで研究を開始した。

#### 2. 高い空間分解能を活用した研究

時間分解測定の前に静的な測定がきちんとできる必要がある。解析技術の開発も進んでおり, 一般的な最適化問題に適用できる手法は一通り試されている。表面に特徴的な手法として, 既知の基板構造を用いた表面ホログラフィ [5,6] が挙げられる。表面の研究をする際, 結晶構造は既にわかっているのが普通である。そこで, 既知の結晶構造のある面で断ち切った構造からの散乱振幅を参照波として, そこに表面近傍の未知構造からの散乱振幅 (これを物体波と扱う) が干渉した結果が観測されていると考えれば, CTR 散乱とはホログラフィが撮影されたのと同様の物であると見ることができる。これを用いて表面近傍の電子密度解析を行う研究が多く行われている。この手法の利点は,

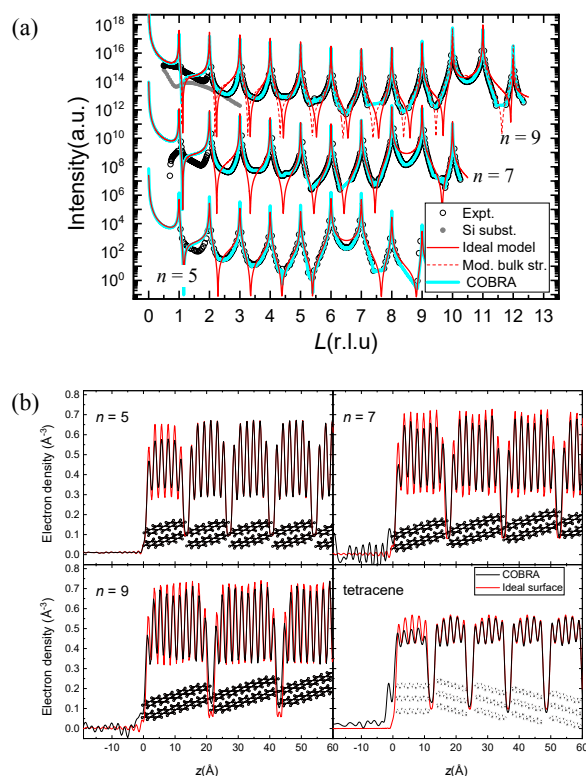


**Figure 1** Crystal structures of (a) [5]phenacene, (b) [7]phenacene, and (c) [9]phenacene. Figure is reproduced from ref.[8]. (c)[2018] ACS publications.

かなり複雑な構造の物質に対する解析でも手間が変わらない点にある。一方、表面近傍の構造がバルクの構造（あるいは想定した表面構造）から大きく異なってくると、うまく位相回復ができなくなる点が欠点である。我々はこの手法を有機半導体に適用し、非常に複雑な構造を持つ分子性固体でも表面構造の情報が得られることを2010年に確認した[7]。2015SS2-009ではこの手法を利用して、分子サイズを系統的に変えた際に表面構造緩和がどうなるかを実験的に知るため、[n]フェナセン(n=5, 7, 9)に対するCTR散乱測定を行い、電子密度解析を行った[8]。[n]フェナセンはFig. 1に示したような構造を持つ分子で、六員環の数nが増えるに連れて移動度が高く、半導体としての性能が高くなると報告されている[9]。n=5ではしっかりした単結晶が得られ、通常の単結晶構造解析の結果が報告されている。一方、nが6以上では単結晶構造解析ができるような厚みを持った結晶が得られていない。そこで今回、第一原理計算によって決めたバルクの結晶構造を用いた解析を試みた。

有機半導体は無機半導体と異なる特性を持つ。軽量・柔軟であり、また作製に高温のプロセスが必要なく、印刷法でデバイスを作る事も可能である[10]。このような有用な特性を持つ有機半導体であるが、当然ながらシリコンほどきちんと理解されているわけではない。電気伝導の機構についても研究が進められている段階である。有機半導体で電界効果トランジスタなどのデバイスを作製した際に電流が通る領域は、結晶表面の数分子層の領域であり、ここで我々が調べた表面構造は、まさに機能が出ている場所を見ていることに対応する。

実験結果と解析結果をFig. 2(a), (b)に示す。z=0が表面で、zが正の側が結晶内部、負の側が結晶外部である。第一原理計算で得た構造から少し分子を傾けるような補正を加えたバルクの結晶構造を用いることで、表面付近から結晶内部までの電子密度解析ができた。n=7についてはz<0の領域でやや大きめの電子密度が残っており、もしかしたら計算で得た結晶構造が現実とやや異なるのかもしれない。n=9はうまく解析ができているように見える。テトラセンでは表面一層目のみ大きな構造緩和が見られた。やや古い



**Figure 2** (a) CTR scattering intensity profiles of [n]phenacenes (n=5, 7 and 9). Open symbols show the measured profiles, and gray closed symbols show the scattering intensity from the substrate. Red curves show the calculated profiles from the ideal surfaces, the red dashed curve shows that from a modified bulk structure, and skyblue curves show the intensity profiles calculated from our COBRA analysis. (b) Electron density profiles of [n]phenacenes and tetracene as a function of depth. Figure reproduced from ref.[8]. (c)[2018] ACS publications.

ルブレン試料では表面1層目のみ大きめの原子変位パラメタが見られ[7,11]、[5]フェナセンでも同様な傾向が見られた。n=7, 9ではそのような傾向が見られなかった。全体として、何か構造に変化があるとしたら第一分子層のみであり、フェナセンに関しては分子サイズが大きくなるに連れて表面の構造安定性が増しているような結果が得られた。

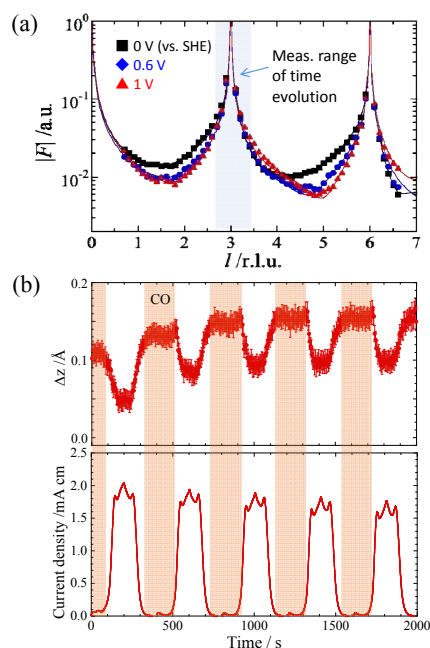
有機半導体に対してはCTR散乱によるホログラフィが極めて有効であった。一方で、酸化物に対して同様の解析を行った場合、極めて強い拘束条件をかけない限り物理的に妥当な解が得られないという事を我々は経験してきた。例えば酸素の位置に電子が15個いる、というような解がしばしば得られてしまう。そこで、自然に拘束条件をつけるために、具体的な構造モデルを作り、原子座標・原子変位パラメタ・占有率をベイズ推定によって最適化するソフトウェアの開発を行った[12]。2 nm厚程度のペロブスカイト酸化物のエピタキシャル膜に関する構造解析を行う場合、通常最小二乗法では無数にある局所解に落ちてしまい、正解が発見できない。我々が[12]で報告した手法では、モンテカルロ法によって局所解を回避している。計算時間は数時間から一晩程度かかるものの、かなり大雑把に決め

た初期構造からでも正解の構造を見出すことができる。このように本 S2 課題の中で、静的な表面 / 界面構造解析についてかなり有用な道具立てを用意でき、実際に多数の膜の構造を比較する研究 [13] に用いている。

### 3. 高い時間分解能を活用した研究

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、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、 $\text{Pt} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow (\text{CO})_{\text{ad}} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$  と、CO が Pt 表面に強く吸着した状態が中間状態 (CO 被毒) になり、表面吸着した OH などの酸素種と反応して  $\text{CO}_2$  となって脱離する ( $(\text{CO})_{\text{ad}} + (\text{OH})_{\text{ad}} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$ ) まで、反応が進行しない。白金表面に CO が吸着した状態と脱離した状態とは、白金からどれだけ電子を吸い出すかが異なるため、白金表面の原子間距離は前者の方が  $0.05 \text{ \AA}$  だけ後者より長くなる。この面間隔の変化を利用して白金の表面状態を測定した。

Fig. 3(a) に、白金の電位を  $0.0 \text{ V}$ 、 $0.6 \text{ V}$ 、 $1.0 \text{ V}$  にした際の CTR 散乱プロファイルを示した。003 ブラッグ反射周辺の CTR 散乱を見ることで、白金表面の面間隔の変化  $\Delta z$  を見ることができる。この部分に着目した時分割測定を行い、電位を  $0.0 \text{ V}$  と  $1.0 \text{ V}$  の間で三角波の形に掃引した際の  $\Delta z$  と電流の時間発展を同図 (b) に示した。ある電位で  $\Delta z$  が CO 吸着状態から CO 脱離状態 (あるいはその逆) にスイッチし、CO 脱離状態のときにのみ電流が流れている、すなわち電池の出力が得られていることが解る。この電位

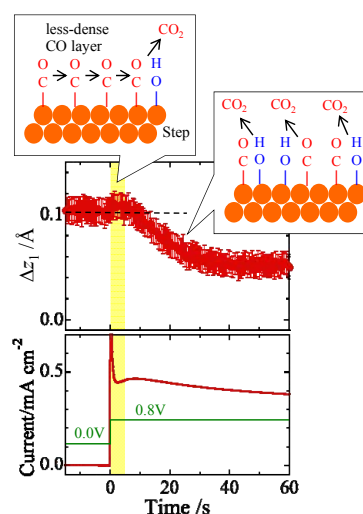


**Figure 3** (a) Measured (symbols) and calculated (lines) 00l profiles of the Pt(111) electrode at 0.0, 0.6, and 1.0 V in a 0.5 M  $\text{CH}_3\text{OH}/0.1 \text{ M HClO}_4$  solution. (b) Vertical displacement of the surface atomic layer of the Pt(111) electrode during a repeated cyclic potential sweep (0.0-1.0 V).

掃引速度を速くすると  $\Delta z$  のヒステリシスが大きくなる様子を観測した。すなわち、CO 吸着状態へ移行する電位は掃引速度にあまり依存せず、脱離状態へ移行する電位が高い掃引速度に追従できない様子が見られた。これは後者の移行にのみ kinematic な律速段階がある事を意味している。

CO 被毒が問題なのは専門家の合意がある事項であったが、定常状態の測定しか無く、「CO が取れて行く過程」を見た人がいなかった。本測定で出力電流と構造変化を同時測定し、CO 解離過程について調べた。Fig. 4 は、 $0.0 \text{ V}$  から  $0.8 \text{ V}$  に電位ステップした後の  $\Delta z$  および酸化電流の変化であり、電位ステップ後に数 10 秒かけて CO 吸着層が脱離することを示している。他方、逆方向の電位ステップ ( $0.9 \text{ V} \rightarrow 0.0 \text{ V}$ ) では CO 被毒層が数秒内に形成する [14]。電位ステップ直後の変化を詳しく見ると、興味深いことに、最初の約 5 秒間では  $\Delta z$  は減少せず、むしろわずかに増大している。この変化は、CO 脱離とともに CO 被毒面積が単調に減少するという単純なモデルでは説明がつかない。なぜなら、 $\Delta z$  は表面の平均情報であるため、CO 被毒層の面積とともに減少するはずだからである。第一原理計算によると、CO-CO 分子間には斥力相互作用が働き、CO 密度が小さくなると CO-Pt 相互作用は大きくなる [15]。すなわち、 $\Delta z$  の増加は CO 密度の小さな被毒層の形成を示唆している。表面のステップ端など OH が吸着しやすいサイトにおいて、CO との反応が優先的に起きること [16] を勘案すると、Fig. 4 の挿入図に示すモデルが考えられる。すなわち、CO 酸化脱離が表面ステップ端などの反応活性サイトで始まり、これにより生じた CO 被毒層の密度勾配を無くすようにテラス上の CO 分子が拡散することで、CO 密度が小さくかつ Pt 表面に強く吸着した被毒層が平均場的に形成する、というモデルである。

さらに速い反応過程を知るには、統計精度の問題もあり、シングルイベントでの測定は不可能になり、繰り返し



**Figure 4** Vertical displacement of the surface atomic layer of the Pt(111) electrode in a methanol solution after the potential scan from 0.0 to 0.8 V. Figure reproduced from ref. [14]. (c) [2017] ACS publications.

蓄積型の実験を行う事になる。金 (111) 表面上に金属単原子層を電気化学的に成長させることができる事が知られているが、本課題の中では、その単原子膜の成長過程を 0.5 ms 時間分解能の繰り返し蓄積型測定によって調べた。Cu, Ag, Bi 等様々な金属の成長過程を調べた結果、多くの金属は水和物が金表面に一度吸着してから脱水和する、という中間体を経る事がわかった。こちらの詳細は紙面の都合上、文献 [17] を参照頂きたい。

#### 4. まとめと将来展望

本 S2 課題を通して、静的・動的な表面構造観測を通じた物性研究の道具立てを揃え、また物質の研究への適用例を示す事ができた。表面や界面は、触媒、電池、鉄骨などの構造材料の腐食など、物質移動を伴う様々な機能を担う場である。これらの現象について、多くの教科書は各状態（始状態、終状態、中間状態）の自由エネルギーを軸に説明を行っているが、なぜそのような自由エネルギーになるのかを知るためにはきちんとした構造の情報が必要である。コヒーレント光による表面回折が十分に実施できるようになれば、より詳細な界面の動きが見えてくるはずである。今後の光源の発達を期待しつつ、それに対応できる解析法の開発、並びにその機能性界面への適用研究はユーザー側の責任として進めていきたい。

#### 謝辞

この研究は科研費 26105008 の補助を受けて行われました。2015S2-009 の実験は PF BL-3A, 4C, AR-NE7A, NW2A で行いました。ビームライン担当の先生方をはじめ、PF 関係の皆様の支援に感謝します。

#### 引用文献

- [1] Y. Wakabayashi, T. Shirasawa, W. Voegeli, and T. Takahashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 061010 (2018).
- [2] S. Andrews and R. Cowley, *J. Phys. C: Solid State Physics* **18**, 6427 (1985).
- [3] I. Robinson: *Phys. Rev. B* **33**, 3830 (1986).
- [4] T. Matsushita, T. Takahashi, T. Shirasawa, E. Arakawa, H. Toyokawa, and H. Tajiri, *J. Appl. Phys.* **110**, 102209 (2011).
- [5] T. Takahashi, K. Sumitani, and S. Kusano, *Surface Science* **493**, 36 (2001).
- [6] Y. Yacoby, M. Sowwan, E. Stern, J. Cross, D. Brewes, R. Pindak, J. Pitney, E. Dufresne, and R. Clarke, *Nature Materials* **1**, 99 (2002).
- [7] Y. Wakabayashi, J. Takeya, and T. Kimura, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 066103 (2010).
- [8] 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).
- [9] Y. Shimo, T. Mikami, S. Hamao, H. Goto, H. Okamoto, R. Eguchi, S. Gohda, Y. Hayashi, and Y. Kubozono, *Sci. Rep.*

**6**, 21008 (2016).

- [10] H. Minemawari, T. Yamada, H. Matsui, J. Tsutsumi, S. Haas, R. Chiba, R. Kumai and T. Hasegawa, *Nature* **475**, 364 (2011).
- [11] H. Morisaki, T. Koretsune, C. Hotta, J. Takeya, T. Kimura, and Y. Wakabayashi, *Nature Commun.* **5**, 5400 (2014).
- [12] M. Anada, Y. Nakanishi-Ohno, M. Okada, T. Kimura and Y. Wakabayashi, *J. Appl. Cryst.* **50**, 1611 (2017).
- [13] M. Anada, K. Kowa, H. Maeda, E. Sakai, M. Kitamura, H. Kumigashira, O. Sakata, Y. Nakanishi-Ohno, M. Okada, T. Kimura and Y. Wakabayashi, *Phys. Rev. B* **98**, 014105-1-8 (2018).
- [14] T. Shirasawa, T. Masuda, W. Voegeli, E. Arakawa, C. Kamezawa, T. Takahashi, K. Uosaki, and T. Matsushita, *J. Phys. Chem. C* **121**, 24726 (2017).
- [15] J. A. Steckel, A. Eichler, and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **68**, 085416 (2003).
- [16] J. Inukai, D. A. Tryk, T. Abe, M. Wakisaka, H. Uchida, and M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 1476 (2013).
- [17] M. Nakamura, T. Banzai, Y. Maehata, O. Endo, H. Tajiri, O. Sakata and N. Hoshi, *Sci. Rep.* **7**, 914 (2017).

(原稿受付日: 2019年3月22日)

#### 著者紹介

若林裕助 Yusuke WAKABAYASHI



東北大学大学院理学研究科 教授  
〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字  
青葉6-3

TEL: 022-795-7750

e-mail: wakabayashi@tohoku.ac.jp

略歴: 2001年慶應義塾大学理工学研究科博士課程修了, 2001年千葉大助手, 2002年物質構造科学研究所助手/助教, 2008年大阪大学基礎工学研究科准教授, 2019年4月より東北大理学研究科教授。博士(理学)。最近の研究: 情報科学による界面構造の新解析法の開発, 及びその応用による界面物性研究が近頃は多い。  
趣味: 剣道

白澤徹郎 Tetsuro SHIRASAWA



産業技術総合研究所 主任研究員  
〒305-8565 茨城県つくば市東

TEL: 029-861-5371 FAX: 029-861-4622

e-mail: t.shirasawa@aist.go.jp

略歴: 2006年九州大学大学院物質理工学研究科博士後期課程修了, 2007年東京大学物性研究所助教, 2016年産業技術総合研究所主任研究員。博士(理学)。最近の研究: 表面X線回折法の高速度化とエネルギー界面への応用。  
趣味: 音楽鑑賞, 野球。