

概要集

KEK 物構研 PF 低速陽電子実験施設
陽電子回折研究会
Symposium on Positron Diffraction

KEK 物構研 低速陽電子実験施設では、2010年に高強度低速陽電子ビームを用いた全反射高速陽電子回折 (Total-reflection high-energy positron diffraction, TRHEPD) 実験の整備を開始しました。物構研の支援と科研費基盤Sによって、表面研究に必要な超高真空での短時間測定が可能なステーションが完成し、未知の表面構造 (詳細な原子配置) 決定の成果が挙がるようになりました。また2016年からはTIA(つくばイノベーションアリーナ)連携「かけはし」による調査研究も行われています。

そこで、これまでの成果を報告し、今後の展望を拓くための研究会を企画しました。

研究会世話人： 兵頭俊夫・望月出海
(KEK 物構研 PF 低速陽電子実験施設)

主催：KEK 物構研 PF 低速陽電子実験施設
共催：KEK 物構研低速陽電子実験施設ユーザーアソシエーション (SPF-UA)
協賛：日本表面科学会 日本陽電子科学会
日時：2017年1月20日(金) 12時50分より(受付12時30分より)
場所：KEK つくばキャンパス 4号館1階セミナーホール
参加費：無料
連絡先：兵頭俊夫 (029-864-5658, toshio.hyodo@kek.jp)

プログラム

- 12:50 池田 進 (KEK TIA 推進室長) あいさつ
13:00 兵頭俊夫 (KEK) 「KEK 物質構造科学研究所低速陽電子実験施設の低速陽電子ビームと陽電子回折ステーション」
13:20 深谷有喜 (JAEA) 「全反射高速陽電子回折の立ち上げと最表面構造解析の新展開」
13:40 松田 巖 (東大) 「量子ビームのマルチプローブ利用：新規物質探索からオペランド測定まで」
14:00 三木一司 (NIMS) 「Si(001)表面上の Mn 鎖状一次元構造の TRHEPD 測定」
14:20 休憩 (15分)
14:35 望月出海 (KEK) 「全反射高速陽電子回折による TiO₂ 単結晶表面の構造解析」
14:55 湯川 龍 (KEK) 「K 吸着 Anatase TiO₂ (001)表面の2次元電子状態」
15:15 平川 力 (AIST) 「酸化チタン光触媒の超親水性表面構造の解析」
15:35 有賀寛子 (北大) Ni₂P の表面構造と触媒反応特性
15:55 休憩 (15分)
16:10 高山あかり (東大) 「TRHEPD を用いた2層グラフェン層間化合物 C₆LiC₆ の構造解析」
16:30 田中 悟 (九大) 「SiC(0001)上のIV族原子層膜の形成」
16:50 和田 健 (QST) 「加速器ベース低速陽電子ビームを用いた低速陽電子回折(LEPD)実験装置の開発状況」
17:10 満汐孝治 (東理大) 「エネルギー可変高品質ポジトロニウムビームの開発と表面散乱・回折研究への展開」
17:45 頃より 懇親会 (会費 2,500円)

KEK 物質構造科学研究所低速陽電子実験施設の低速陽電子ビームと 陽電子回折ステーション

兵頭俊夫、望月出海、和田健*

KEK 物質構造科学研究所 PF 低速陽電子実験施設

(*現所属) QST 高崎量子応用研究所

電子の反粒子である陽電子は、最も広く応用されている反粒子である。それを入手する方法は大きく分けて二つある。一つは陽電子を放出する放射性同位体を用いることであり、他の一つは高エネルギーの γ 線やX線からの電子・陽電子対生成で作った陽電子を用いることである。前者は当該放射性同位体の使用許可が得られている実験室で使用が可能という手軽さがあり、後者は高強度の線源が得られるという利点がある。

KEK 低速陽電子実験施設[1]では、図1に示すように、専用の電子リニアックを用いて電子を50 MeVに加速して厚さ4 mmの金属タンタル(Ta)の板に入射する。そこで生じた制動放射X線の一部はTa板内で電子・陽電子対生成(しきい値 $2mc^2 \sim 1\text{MeV}$)を起こす。

このようにして生じた陽電子は高いエネルギーをもっているが、陽電子仕事関数が負(-1eV \sim -3eV)であることが知られているW、Cu、Ni等の金属に入射すると、陽電子は短時間のうちに熱化し、表面に戻ってきたものが仕事関数の絶対値のエネルギーで放出される。当施設のビームラインでは、これを35keV程度までの任意のエネルギーに加速した後に、0.015T程度の磁場で実験ステーションまで輸送する。

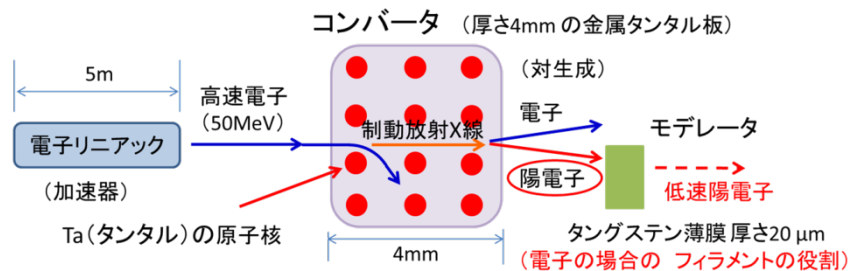


図1 低速陽電子生成法：電子リニアックで加速した電子をTa板に当てて陽電子を生成し、タングステンのもつ負の陽電子仕事関数で低速にする。

ビームラインは、実験ステーションごとに分岐している。共同利用では、各ステーションが割り当てられたビームタイムの間ビームを専用する。現在稼働中のステーションは、SPF-A3分岐の全反射高速陽電子回折(TRHEPD)ステーション、SPF-B1分岐のポジトロニウム負イオン実験ステーション、SPF-B2分岐のポジトロニウム飛行時間(Ps-TOF)実験ステーションである。SPF-A4分岐では、低速陽電子回折(LEPD)ステーションを建設中である。

TRHEPDステーションとLEPDステーションのそれぞれ手前で、W(TRHEPD)やNi(LEPD)の薄膜にビームをフォーカスし、裏面から点光源状の陽電子ビームを取り出す輝度増強を行っている[2]。このようにして生成した高輝度高強度ビームにより、一方位のTRHEPDパターンを2時間程度で観測でき、また、00スポットのロッキング曲線を得るための観測は1点(1パターン)2分程度なので1曲線を得る測定も2時間程度で可能である。ビーム輸送部の真空は 5×10^{-7} Pa程度、測定チェンバの真空は 4×10^{-8} Pa以下である。

TRHEPDはRHEEDの陽電子版、LEPDはLEEDの陽電子版であるが、それぞれ電子版より表面感度が高い。TRHEPDやRHEEDでは10keV程度のビームを使うので、電子でも交換相互作用は効かないから、散乱因子にあまり差はない。しかし、物質中の静電ポテンシャルが正であるために、電子は引き込まれ陽電子は反発される。このため、陽電子の場合、ある臨界角以下の視射角で入射すると全反射が起きて、最表面の原子だけを観測することができる。また、臨界角より大きな視射角で入射すると、物質内に進入するが、表面に近づくよう

に屈折するため、表面第1層から順に観測深さを変えて測定できる。これに対して RHEED では表面下の何層かを常に同時に観測するので、解析がその分、難しい。

一方、LEED と LEPD では 100eV 程度のビームを使うので、電子には交換相互作用が効く。

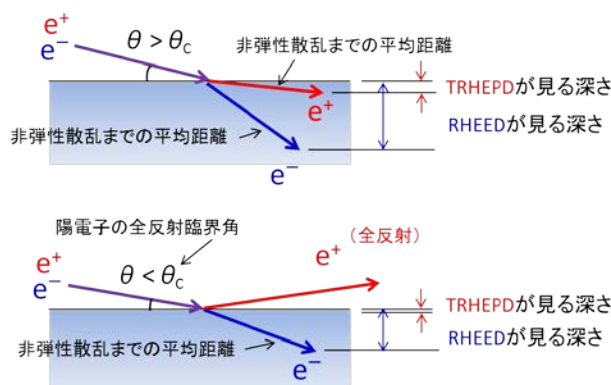


図 2 すべての物質の内部の静電ポテンシャルは正であるため、陽電子は入射の視射 θ が臨界角 θ_c より大きいと表面に近づくように屈折して進入し、小さいと全反射する。

また、電子は内殻に引き込まれるので内殻電子との相互作用も正確に扱う必要がある。陽電子は物質電子との交換相互作用がなく、また原子核から反発されるので外殻電子との相互作用が主要である。このため、LEPDの方が解析の精度が出やすい。

TRHEPDは1992年一宮[3,4]が提唱し、1998年に河裾・岡田[5]が実証した純日本発の表面構造解析手法である。その後の発展も、先ず原子力機構高崎研究所（現量研機構高崎量子応用研究所）でのみ、引き続きKEK物質構造科学研究所でのみ行われてきている。国外では、最近ようやく、ミュンヘン工科大学で装置建設が開始されたところである。

本施設ではこれまで、TRHEPDの表面超高感度性の実証[6]や、TRHEPDのロッキング曲線解析を用いた、Ge/Pt原子ワイヤ構造[7]、Ag(111)面上のシリセンの構造[8]、Cu(111)およびCo(0001)面上のグラフェンの構造の比較[9]、Al(111)面上のゲルマネンの構造[10]、ルチル型 $\text{TiO}_2(110)$ (2x1)表面の構造[11]などを世界に先駆けた決定を行ってきた。

また、アルカリ金属を蒸着したW表面からポジトロニウム負イオン (Ps^-) が高効率で放出されることが長嶋によって見いだされ、これを利用して、 Ps^- を静電場で望むエネルギーまで加速した後にレーザーで電子を1個だけはぎ取って(光脱離)中性化するという方式で、エネルギー可変ポジトロニウムビームを生成することが可能になった。このビームは、従来の陽電子と気体分子の反応で生成したPsビームと違って超高真空となじみがよいので、今後その散乱や回折が固体表面の研究に利用されると期待されている。

引用文献

- [1] K. Wada, T. Hyodo, A. Yagishita, et al., *Eur. Phys. J. D* **66**: 37 (2012).
- [2] M. Maekawa, K. Wada, Y. Fukaya, et al., *Eur. Phys. J. D* **68**: 165 (2014).
- [3] A. Ichimiya, *Solid State Phenom.* **28&29**, 143 (1992).
- [4] 一宮 彪彦, 日本物理学会誌 **70** 683 (2015).
- [5] A. Kawasuso and S. Okada, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2695 (1998).
- [6] Y. Fukaya, M. Maekawa, A. Kawasuso, et al., *Appl. Phys. Express* **7**, 056601 (2014).
- [7] I. Mochizuki, Y. Fukaya, A. Kawasuso, et al., *Phys. Rev. B* **85**, 245438 (2012).
- [8] Y. Fukaya, I. Mochizuki, M. Maekawa, et al., *Phys. Rev. B* **88** (2013), 205413.
- [9] Y. Fukaya, S. Entani, S. Sakai, et al., *Carbon* **103**, 1 (2016).
- [10] Y. Fukaya, I. Matsuda, B. Feng, et al., *2D Materials* **3**, 035019 (2016)
- [11] I. Mochizuki, H. Ariga, Y. Fukaya, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 7085 (2016)

<https://www.chemistryworld.com/may-2016/3036.issue?cmd=GoToPage&val=5>

全反射高速陽電子回折の立ち上げと最表面構造解析の新展開

深谷 有喜

日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター

全反射高速陽電子回折 (TRHEPD) は、陽電子が持つプラスの電荷の特性を最大限に利用した、物質の最表面に極めて敏感な構造解析手法である。陽電子は電子とは逆のプラスの電荷をもつため、陽電子に対する物質の結晶ポテンシャルは全ての物質においてプラスの値をとる。このため、陽電子ビームを物質に入射させると、結晶ポテンシャルが障壁として働き、物質中への侵入深さが抑えられる。特にすれすれ入射の場合、陽電子ビームは結晶ポテンシャル障壁を越えられず、全反射が起こる。この時の侵入深さは 0.5 \AA 程度であり、原子 1 層分にしか満たない。これまで、表面構造決定における TRHEPD 法の有用性を実証するために、線源ベースの陽電子ビームを用いて様々な表面構造解析を実施してきた[1]。

陽電子ビームの弱点であるビーム強度の問題を克服し、TRHEPD 法を高度化させるため、2010 年より KEK 物質構造科学研究所低速陽電子実験施設にて、電子線形加速器を利用した新たな TRHEPD 装置の建設を開始した。加速器を用いて発生した陽電子ビームは、強度は強いもののエネルギー幅が大きく、そのままでは回折実験に用いることはできない。そのため、TRHEPD 装置の前段に陽電子の負の仕事関数による再放出現象を利用したエネルギー単色化システムを導入した。これにより、陽電子ビームのエネルギー幅と発散角を低減させることに成功し、鮮明な陽電子回折パターンの取得を可能にした[2]。この高度化した TRHEPD 法は、現在のシリセン、ゲルマネンに代表される原子シートの詳細な構造決定[3,4]につながっている。

引用文献

- [1] 例えば、Y. Fukaya, A. Kawasuso, K. Hayashi, and A. Ichimiya, *Phys. Rev. B* **70**, 245422 (2004).
- [2] M. Maekawa, K. Wada, Y. Fukaya, A. Kawasuso, I. Mochizuki, T. Shidara, and T. Hyodo, *Eur. Phys. J. D* **68**, 165 (2014).
- [3] Y. Fukaya, I. Mochizuki, M. Maekawa, K. Wada, T. Hyodo, I. Matsuda, and A. Kawasuso, *Phys. Rev. B* **88**, 205413 (2013).
- [4] Y. Fukaya, I. Matsuda, B. Feng, I. Mochizuki, T. Hyodo, and S. Shamoto, *2D Mater.* **3**, 035019 (2016).

量子ビームのマルチプローブ利用

新規物質探索からオペランド測定まで

松田巖

東京大学物性研究所

単原子層または単原子シート材料はデバイス素子微細化の究極的な形であり、昨今その合成とデバイス化が世界中で急速に行われている。単原子シートの代表的なものとして、グラフェン(C,半金属)、h-BN(絶縁体)、MoS₂(半導体)があり、これらは既に2次元シートトランジスタ(FET)の絶縁層やゲート電極として使用されている。また黒リン単原子シート(P,半導体)などの新材料の合成も相次いでいる。ギャップの異なる半導体や金属特性の異なる伝導層など、今後もエレクトロニクス of 機能性単原子シート材料の開発はますます進むと期待される。一方、シリセン(Si)やゲルマネン(Ge)などではスピン軌道相互作用が大きく、単原子シートとして2次元トポロジカル絶縁体などの研究も行われている。

単原子シートの物性を理解するためには、その基本である原子構造と電子状態の決定が不可欠である。陽電子回折は最表面層の構造決定が高精度で実施でき、一方、真空紫外線を用いた光電子分光法は表面電子状態を直接観察できる。また、昨今の高輝度放射光や短波長レーザーの光源発展に伴い、光電子分光測定は動作環境下での機能性を調べることができるオペランド実験へと技術展開も進んだ。このようにこれらの量子ビームのマルチプローブ利用による単原子シートの研究は基礎から産業利用まで一連の流れの中でそれぞれ重要な役割を果たすことが実証されてきた。

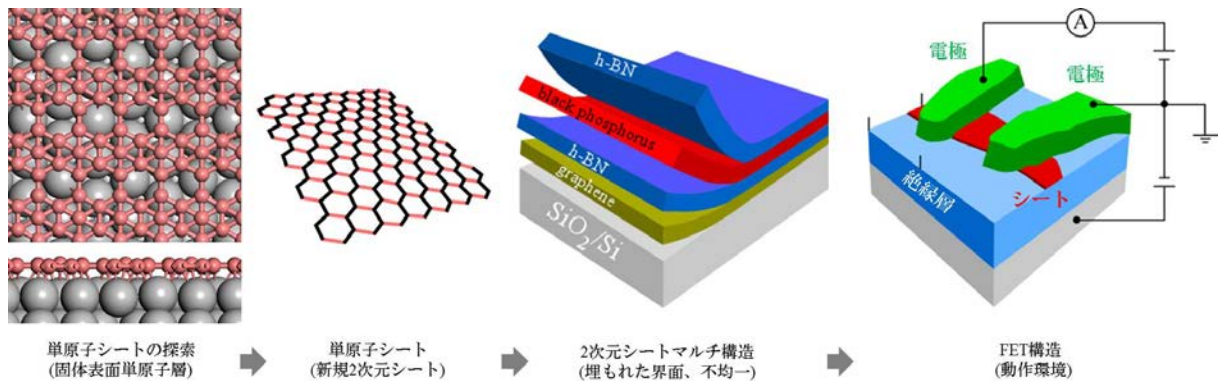


図1 新規単原子シートの開拓とデバイスへの応用展開の流れ

我々は各プロセスの中でも「物質探索」と「オペランド実験（時間分解光電子分光測定）の技術開発」を主に行っている。本講演では「物質探索」研究の中でも、最近発見したボロン単原子シート(B)について紹介する。本シートの構造決定はまだ実施されておらず、今後の陽電子回折実験の試料候補として是非検討していただきたい。

Si (001) 表面上の Mn 鎖状一次元構造の TRHEPD 測定

三木一司^{1,2}、一宮彪彦³、望月出海³、和田 健³、深谷有喜⁴、兵頭俊夫³
¹物質・材料研究機構、²筑波大物理工学系、³KEK 物質構造科学研究所、⁴日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター

本文

Si (001) 基板に常温で Mn を蒸着すると 1 次元構造を形成することが走査トンネル顕微鏡及び原子間力顕微鏡を使った観察により報告されている [1-3]。この構造は、更に Si 又は Ge を積層する事により、磁性を誘起する可能性が高い [4-6]。Ge/Mn/Si (001) のモデル化の最大の問題は、元になる Mn/Si (001) の提唱モデルが実験データを説明できない為 [3, 7] に構造決定が終結していない点である。図 1 に示す Mn 鎖状一次元構造は走査トンネル顕微鏡では明瞭に観察されているが、高速電子線回折では Si (001) と同じ対称性を保っていることと、良いポテンシャルが無いために DFT 計算の信頼性が低い点にある。この行き詰った状態を打開するには、実験的に構造モデルを決定することと、ポテンシャルを改善する為の実験データ（動径分布関数等）を取得する必要がある。

本報告で現在進行中の Si (001) 表面上の Mn 鎖状一次元構造の TRHEPD 測定及び解析の暫定的な結果について述べる。

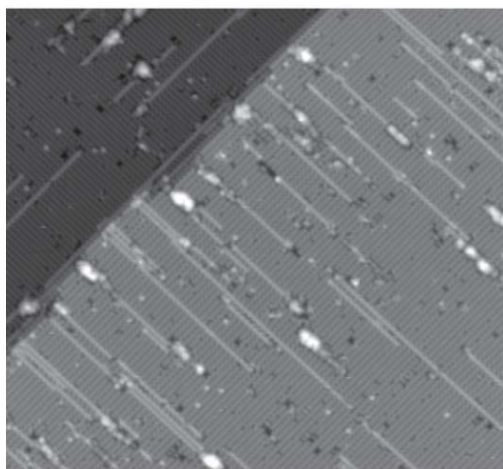


図 1 Mn/Si (001) の STM 像

引用文献

- [1] H. Liu, P. Reinke, Surf. Sci. 602 (2008) 986.
- [2] C.A. Nolph, H. Liu, P. Reinke, Surf. Sci. 605 (2011) L29.
- [3] R. Villarreal, M. Longobardi, S. A. Köster, Ch. J. Kirkham, D. Bowler, Ch. Renner, Phys. Rev. B 68, 155203 (2003)
- [4] A. Stroppa et al.; PRL 96, 027211 (2006)
- [5] M. C. Qian et al.; PRL 98, 117202 (2007)
- [6] J.-T. Wang, C. Chen, E. Wang, Y. Kawazoe, Phys. Rev. Lett. 105 (2010) 116102.
- [7] Rev. Lett. 115 (2015) 256104.

全反射高速陽電子回折(TRHEPD)による TiO₂ 単結晶表面の構造解析

望月出海

高エネルギー加速器研究機構 (KEK)

触媒研究においては、実用状態での機能探索が主に行われているが、その素過程の解明には、単結晶をもちいて表面構造(詳細な原子配置)を明確にしながらか機能解明することが重要である。我々は、全反射高速陽電子回折(total-reflection high-energy positron diffraction, TRHEPD)法をもちいて、これまで未解決の TiO₂ 単結晶表面の構造解明を試みてきており、その成果について発表する。

(1)ルチル型 TiO₂(110)(1×2)表面の構造解明

チタニア(TiO₂)は、その結晶形態の1つであるルチル型 TiO₂(110)(1×1)表面が最安定として良く知られ、古くから LEED、SXR、ARPES、STM、AFM、LEIS などの手法で構造解明されてきた[1]。その(1×1)表面を高温処理すると、酸素脱離により、起伏が大きく複雑な(1×2)構造に変化する。その原子配置は、多くの表面・触媒科学者を巻き込み30年以上議論されながら未解決であった。これが注目されていたのは、触媒やセンサー材として重要な RuO₂、SnO₂などの構造研究が、標準物質である TiO₂の構造理解を元に築かれ、そうした研究への波及効果が大きいためである。最近、我々は TRHEPD をもちいて、この(1×2)表面の構造解明に成功した[2]。この成果は関連分野で反響を呼び、英国化学会(Royal Society of Chemistry)発行の Chemistry-world 誌 News 欄にも紹介された[3]。

(2)アナターゼ型 TiO₂(001)(4×1)表面の構造解析

結晶形態の異なるアナターゼ型 TiO₂(001)表面では、酸素欠陥型のキャリア導入により2次元電子状態が形成[4]され、低次元量子物性の新たな舞台として注目されている。しかし、酸素欠陥は表面構造を破壊し電気伝導を阻害するので、詳細な物性理解に適さない。そこで最近、SrTiO₃(001)基板上に欠陥を伴わない高品質なアナターゼ TiO₂を合成する手法が開発され、その精緻な物性解明が求められている。我々は TRHEPD をもちいて、高品質な単結晶薄膜アナターゼ TiO₂(001)表面において未解決の表面原子配置の解明を試みている。

(3)「TRHEPD 方位角プロット」法による新たな構造解析法の開発

TRHEPD は、反射高速電子回折(RHEED)の電子を陽電子に置き換えた新しい手法であり、陽電子が物質表面で全反射する特徴を利用して、最表面に超高感度な構造解析を行うことができる。その従来の解析法は、主に 00 スポットのロッキング曲線解析という RHEED から引継いだ伝統的手法が採用されてきた。本研究では、表面構造を最表面から順々に下層まで決定できるという TRHEPD の強みをさらに有効に活かせる「方位角プロット法」という新しい手法を試みており、それについても紹介する。

引用文献

- [1] U. Diebold, Surf. Sci. Rep. **48**, 53 (2003)
- [2] I. Mochizuki et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **18**, 7085 (2016)
- [3] <https://www.chemistryworld.com/may-2016/3036.issue?cmd=GoToPage&val=5>
- [4] A. Thomas et al., Phys. Rev. B **75**, 035105 (2007)

K 吸着 Anatase TiO₂ (001) 表面の 2 次元電子状態

湯川龍^A, 簗原誠人^A, 三橋太一^{A,B}, 北村未歩^A, 志賀大亮^{A,B},
小林正起^A, 堀場弘司^A, 組頭広志^{A,B}
KEK-PF^A, 東北大院理^B

近年、アナターゼ型酸化チタン (a-TiO₂) の表面において光照射による酸素欠陥に起因した 2 次元電子状態が形成されることが報告され[1]、新たな量子物性探索の場として注目が集まっている。しかしながら、光照射では酸素欠損 (電子ドナー) の分布が一意に決まらないため、2 次元電子状態の起源を特定することが難しいという問題がある。そのため、今回我々は、表面への電子ドープ手法として、a-TiO₂ 表面へのポタシウム (K) 吸着を試みた[2]。K 吸着により a-TiO₂ (001) 表面に擬似的な電界効果型トランジスタ (FET) 構造を形成させることで、よく定義された電子ドープを行い、表面に誘起された 2 次元電子状態を角度分解光電子分光 (ARPES) により明らかにしたので報告する。

図 1 (a) に a-TiO₂ (001) 清浄面における K 吸着前後でのフェルミ面を示す。K 吸着に伴いフェルミ面の面積が増大していることが見て取れる。このことは、K/a-TiO₂ 擬 FET 構造の形成により a-TiO₂ (001) 表面に電子がドープされたことを示している。このドープされた電子が 2 次元性を示すことを調べるために、図中の cut A で ARPES 測定を行った結果を図 1 (b) に示す。明瞭なサブバンド構造が見られることから、a-TiO₂ (001) 表面に 2 次元電子状態が形成していることが示された。さらに、三角ポテンシャル近似を用いた詳細な解析の結果、ドープされた電子は表面近傍 1~2 nm の領域に閉じ込められていることが明らかになった。

引用文献

[1] S. Moser *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 196403 (2013).

[2] Y. K. Kim *et al.*, Science **345**, 187 (2014).

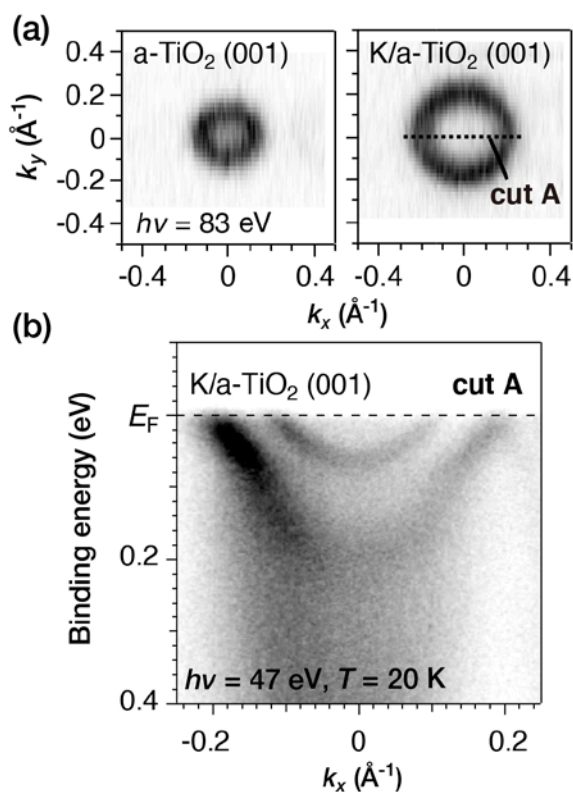


図 1. K 吸着前後における a-TiO₂ 表面のフェルミ面 (a) と cut A における ARPES イメージ (b)。

酸化チタン光触媒の超親水性表面構造の解析

平川 力

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
環境管理研究部門 反応場設計研究グループ

はじめに

酸化チタン(TiO_2)の光触媒作用により、超親水性が発現することが知られている。[1] この超親水性は、光誘起された正孔により結晶表面を構成する酸素原子が酸化され、酸素原子欠陥が形成され水酸基が増加すると報告されている。[2] これとは別に、結晶表面上に吸着している疎水性有機分子が光触媒作用により分解されることで、親水的な酸化物表面の面積が増大する説も報告されている。[3] また、光照射の熱的効果により水滴の表面張力が低下する説も報告されている。これらのすべての機構が超親水性の発現に寄与していると考えられているが、結晶表面に水酸基が増加する詳細な機構はいまだ明らかになっていない。

我々は親水化機構を活性酸素種の関与及び還元反応の視点から研究を行っている。[4] これまでに、親水化機構には励起電子による還元反応が必要であること、分子状酸素及び結晶表面を構成する酸素原子または水酸基が酸化されることで生成される過酸化水素の関与している可能性を示唆する結果を得ている。[5] しかしながら、これらの反応が水のかい離吸着の起こりにくい表面等でも可能か否か、また、結晶表面の酸素原子欠損の生成による水酸基の増加については、明らかにできない。

このような反応機構に関する研究とは別に、高エネルギー加速器研究機構(KEK)の兵頭教授のグループでは、結晶表面の第1層の原子配列の解析を可能とする全反射高速陽電子回折(TRHEPD)を研究・開発しており、ルチル型 TiO_2 単結晶(110)面の(1×2)オフセット面の配列の構造を決定することに世界で初めて成功している。[6] このTRHEPDを用いることで、これまで明らかにされていない超親水 TiO_2 結晶表面構造を明らかできる。

そこで、2016年度は、超親水性効果を発現した TiO_2 の結晶表面の構造の解析が可能か否かについて調査した。

調査結果

我々がこれまでに多結晶薄膜および粉末薄膜を超親水性効果の研究に用いている。TRHEPDでは単結晶を必要とする。超親水性効果に関する研究は、ルチル単結晶を用いてもおこなわれていることから[2]、既に報告されているルチル単結晶について調査した。文献で用いられている単結晶に関してオフセット面に関する情報を得ることはできなかったが、前処理条件により超親水化現象の発現の活性に大きく影響し、また、繰り返し試験においても活性が変化することなどの情報を得ることができた。TRHEPDによる測定では、超高真空化で Ar^+ イオンスパッタにより計測対象表面を清浄にし、 O_2 ガスにより熱処理を実施することで結晶表面の欠陥を埋める処理を行っている。[6] 超親水表面を発現した結晶表面は、酸素原子欠陥が発生しているため計測条件の検討が必要となることを示している。

TRHEPDによる測定は、超高真空(1×10^{-8} Pa)下で実施される。これまでの研究報告から、

超高真空下では疎水化することが報告されている。[3] これについては接触角測定を大気圧に戻して計測していたため、その過程で有機物の吸着があった可能性が示唆される。これとは別に、高真空中の TiO₂ 結晶表面に水分子が吸着することも報告されている。[7] 超親水性は、光照射が行われなくても数日間維持される。疎水化の進行が、制御できないレベルでの有機物の吸着によるものか結晶表面が復元するからなのかは不明であるが、後者である場合、超高真空は復元を加速している可能性が考えられる。

これらとは別に、同じルチル型 TiO₂ 単結晶 (110) 面を用いても、オフセット面 (1×1) では光を照射しても結晶表面には変化が認められないが、(1×2) では酸素原子欠陥が生成されることが超高真空 STM 計測の結果として報告されている。[8] この報告では、超親水性効果との相関性については報告していないため、(110) 面のオフセット面と超親水性の関係については引き続き調査および研究が必要と考えられる。

現在までの調査結果から、以下のことがまとめられる。

- ・超親水化にはルチル単結晶の結晶表面依存性がある。
- ・超親水化にはルチル単結晶の種々の結晶表面においてオフセット面依存性がある。
- ・超親水性効果が発現した結晶表面が超高真空下で維持されているか不明（水の吸着が観測されているので可能？）
- ・超親水性効果が発現した結晶表面が TRHEPD 計測に必要な前処理後においても維持されているか不明。（条件を変更して計測可能か？）

現状と今後

TRHEPD による測定にはいくつかの課題があることが分かった。特に、前処理については検討が必要と考えられる。また、超親水性の発現とあわせて TRHEPD による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がある。

引用文献

- [1] Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Chikuni, M.; Kojima, E.; Kitamura, A.; Shimohigoshi, M.; Watanabe, T. *Nature* **1997**, *388*, 431.
- [2] Sakai, N.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3023.
- [3] Takeuchi, M.; Sakamoto, K.; Martra, G.; Coluccia, S.; Anpo, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15422.
- [4] Tseng, Y.H.; Kuo, C.S.; Huang, C.H.; Hirakawa, T.; Negishi, N.; Bai, H.L. *Mic. Nano. Lett.*, **2010**, *5*, 81.
- [5] 平川 力、村上能規、野坂芳雄、日本化学会 3月 (2011) 論文未発表
- [6] Mochizuki, I.; Ariga, H.; Fukaya, Y.; Wada, K.; Maekawa, M.; Kawasuso, A.; Shidara, T.; Asakura, K.; Hyodo, T. *PCCP* **2016**, *18*, 7085.
- [7] White, J. M.; Szanyi, J.; Henderson, M. A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9029.
- [8] Mexhnny, S.; Maksymovych, P.; Thompson, T. L.; Diwald, O.; Stahl, D.; Walck, S. D.; Yates, Jr. J. T., *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *369*, 152.

Ni₂P の表面構造と触媒反応特性

(北大) 有賀 寛子 ありがひろこ

STM 観察と LEED-IV 測定から、Ni₂P(0001)と(10-10)表面の構造を検討し、それぞれの表面の原子レベル構造モデルを提案した。両表面共に P により終端されており、Ni₂P は、表面に露出する Ni の dangling bond を Ni-P 結合により減少させることで表面を安定化していることが示唆された。

Ni₂P・水素化脱硫触媒・再構成表面構造
ariga@cat.hokudai.ac.jp

1. 緒言

Ni₂Pは水素化脱硫触媒反応に高い活性を示すことが見出され¹⁾、次世代水素化脱硫触媒として注目されているが、この触媒上での反応機構は未だ明確でない部分も多い。我々は、Ni₂Pの活性点構造、及び、反応機構を原子レベルで解明することを目的に、Ni₂P単結晶の低指数表面を触媒表面モデルとし、表面微細構造と反応性の相関を追跡している。本発表では、STM観察とLEED-IV解析に基づいた(0001)と(10-10)再構成表面構造の構造モデルを報告する。

2. 実験

実験は、全て単結晶を用い超高真空下で行った。Ni₂P表面はAr⁺スパッタリングとアニーリングを繰り返すことで清浄化した。LEED-IV測定は、電子線が表面に対し垂直入射条件下で行った。解析には、ソフトウェアSATLEED²⁾を用い、表面から第3層までの原子をPendryの信頼度因子(R_p)³⁾を用いて構造最適化した。

3. 結果と考察

図1に(0001)表面(a)、(10-10)表面(b)のSTM画像を示す。(0001)表面は、bulkと同じ周期構造を持つ1x1構造を形成している。一方、(10-10)表面は、[0001]方向にzigzag構造をした輝線が観察された。隣接する輝線のzigzag構造は半周期ずれており、c(2x4)の周期構造を形成していた。これらの結果はLEED画像から得られた周期構造と一致していた。

更に、詳細に構造を検討するために、LEED-IV測定を行った結果と構造モデルを図2(a)と(b)に示す。(0001)bulk終端表面は、Ni₃P₂とNi₃P₁の組成表面が存在するため、初期構造として以下の6つの構造を与えた；Ni₃P₂ bulk終端表面構造、Ni₃P₁ bulk終端表面構造、Ni₃P₂ bulk終端表面からPのみを除いた構造、Niのみを除いた構造、Ni₃P₁ bulk終端表面からPのみを除いた構造、Niのみを除いた構造。経験的に、

R_p<0.2の時、構造モデルが実際の表面構造と一致している可能性が高いと考えられおり、初期構造6個の中で、Ni₃P₁ bulk終端表面からNiのみを除いた構造(R_p=0.18)のみが、この条件を満たした。この構造では、Ni₃P₂ bulk終端表面上のP(adatom)が、Niのdangling bondをNi-P結合により減少させている(図2c)。また、(10-10)表面でも、(0001)表面と同様にNiのdangling bondをNi-P結合で減少させるように構造モデルを構築すると、STM画像が説明できる(図2d)。

以上より、Ni₂Pは、Ni₂PはNiのdangling bondを減らすようにP adatomが表面を終端することで安定化しているものと考えられる。

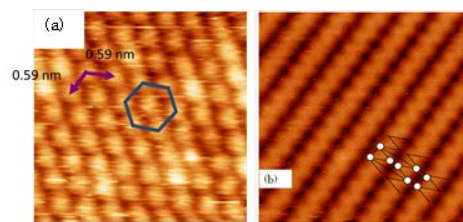


図1. Ni₂P表面のSTM画像。(a) (0001)表面(4.8x4.8 nm², V_s: +1.7 V, I_t: 0.35 nA)、(b) (10-10)表面(10x10 nm², V_s: -1.5 V, I_t: 5 nA)。

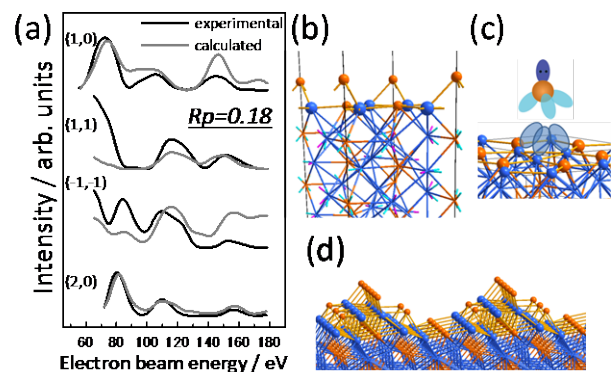


図2. (a) Ni₃P₁ bulk終端表面からNiのみを除いた構造のLEED-IVスペクトルとSATLEEDによるシミュレーションの結果。(b) (a)の構造の構造モデル。(c) 表面Ni-P結合の軌道の方向性を示した。(d) (10-10)表面構造のP終端構造モデル(濃い灰色: Ni, 薄い灰色: P)。

1) S. Ted Oyama, *J. Catal.*, **216**, 343 (2003)

2) www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove.htm

3) J. B. Pendry, *J. Phys.*, **C13**, 937 (1980)

TRHEPD を用いた 2 層グラフェン層間化合物 C_6LiC_6 の構造解析

高山あかり, 遠藤由大, 望月出海^A, 深谷有喜^B, 兵頭俊夫^A, 長谷川修司
東大理, KEK 物構研^A, 原子力機構先端基礎研^B

近年、新規超伝導発現の舞台として、半導体・絶縁体基板上の単～数原子層物質や2次元シート物質における低次元超伝導の研究が盛んに行われている。我々の研究グループでは、超伝導転移が報告されているグラファイト層間化合物 [1] について、その極限である2層グラフェン層間化合物 C_6CaC_6 の超伝導転移 ($T_c = 2K$) を観測した [2]。また、最近では、Li をドープした単層グラフェンにおいても超伝導が発現するとの報告があり [3]、グラフェン物質群における超伝導に注目が集まっている。これらの研究では、基板との相互作用や構造が超伝導に寄与する可能性が示唆されており、このような表面超構造や超薄膜における超伝導発現機構の解明には、表面数層の構造解析を得意とする全反射高速陽電子回折 (TRHEPD) による構造解析が重要となる。

SiC 基板上のグラフェンは、図 1 に示すように、通常、各グラフェン層がずれた AB stacking 構造を持つが、 LiC_6 や CaC_6 などのグラファイト層間化合物では挿入原子により層間距離が広がり AA stacking 構造に転移することが知られている [4]。一方で、2 層グラフェン層間化合物においては、SiC 基板とグラフェンの間にバッファ層が存在するため、金属を挿入した系での正確な構造は明らかになっていない。本研究では、SiC 基板上に成長した 2 層グラフェンへの金属元素の挿入による構造変化を明らかにするため、2 層グラフェン層間化合物 C_6LiC_6 に着目した。2 層グラフェンへの Li 挿入・脱離における TRHEPD 測定の結果、図 2 に示すように、(00) スポット強度のロックンク曲線が C_6LiC_6 のみで明らかに異なることを観測した。講演では、実験結果の詳細およびロックンク曲線の解析状況を併せて報告する。

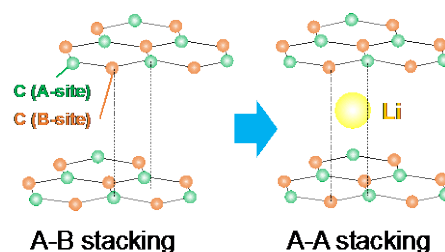


図 1: グラフェンにおける金属元素挿入前後の構造模式図

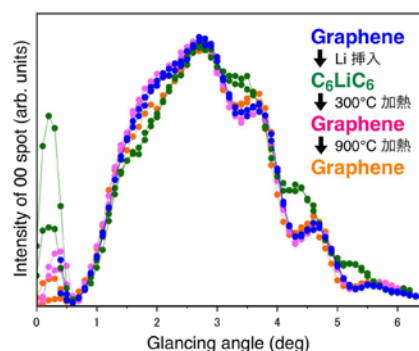


図 2: TRHEPD 測定による SiC 基板上の 2 層グラフェンおよび Li 挿入・脱離における (00) スポット強度のロックンク曲線の比較

- [1] N. Hannay *et al.*, Phys. Rev. Lett. **14** (1965) 225.
- [2] S. Ichinokura *et al.*, ACS Nano **10** (2016) 2761.
- [3] B. M. Ludbrook *et al.*, PNAS. **112** (2015) 11795.
- [4] D. Guerard and A. Herold, Carbon **13** (1975) 337.

SiC(0001) 上の Sn 原子層の形成

林 真吾, 田中 悟

九州大学大学院工学研究院エネルギー量子工学専攻

はじめに

Graphene を始めとした原子層物質の研究において, 同じ IV 族元素である Sn の原子層 (stanene) の形成が試みられている [1]. Stanene は 2 次元トポロジカル絶縁性 [2] やスピン量子ホール効果 (SQHE) などの物性が期待されている. そこで我々は SiC 上への stanene 形成を目的として, SiC 上の Sn の吸着-成長に関する研究を行っている. SiC は $6\sqrt{3}$ バッファ層を介してグラフェンのエピタキシャル成長が生じる. また, 化学的安定性やワイドギャップ半導体であることから, 2 次元物質の成長及び物性測定に適した基板材料である. また, SiC 上の Sn はモット絶縁体の状態を調べる研究対象にもなっており, 吸着 Sn 同士の大きな相互作用に関しても注目されている [3].

本研究では SiC(0001)-adatom Si に現れる様々な表面構造に着目し, Sn 吸着状態や成長モードへの影響を調べた. 過去の研究において Si(111) 7×7 表面の Sn は, 再表層の Si ダングリングボンドを終端し, Si との混成がないことが報告されている [4]. 今回, Si- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$, $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{13})$ 構造上及びグラフェン/SiC 界面への Sn 成長を行い, 形成された構造を XPS・ARPES・LEED 等を用いた解析を行った.

実験および結果

試料は高温水素ガスエッチングにより表面の平坦化を行った 6H-SiC(0001) (Si 面) 基板を使用した. 超高真空チャンバー内で Si フラックスにより Si- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ 及び $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{13})$ 構造を形成した後, 基板温度 500°C で Sn の照射を行った. 基板表面は RHEED によりその場観察を行った. Sn 照射により Si- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ 上には (3×3) , Si- $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{13})$ 上には (3×3) 及び (4×4) 構造が形成した. SiC(0001) ($a=3.078\text{\AA}$) の 3 倍と planer (バックリングなし) の stanene ($a=4.676\text{\AA}$; DFT [3]) の 2 倍は格子整合に近いが RHEED の鏡面反射点の強度回復によれば (4×4) 構造がより平坦であることを示していた. この (4×4) サンプルの XPS 測定では, Sn-Sn 結合のピークが観測されたことから, Sn が層状に成長している可能性を示唆している. LEED では (4×4) のみが観察されたことから, Si 層を介して SiC にコヒーレントに成長している (buckled 構造 ($a\sim 4.1\text{\AA}$)) 可能性がある. しかしながら, 現状では LEED-IV による構造解析が困難であるため, 陽電子回折 (TRHEPD) を用いた解析が望まれる. サンプルを *in-situ* ARPES で評価したところ stanene に予想されるような Γ 点の電子状態を観察することはできなかった. 一方でグラフェン/SiC 界面にインターカレーションした Sn 層の形成を確認しているが, 構造が複雑であるために解析が困難な状況である. この構造は Sn 層の酸化が生じないことから SQHE 等の測定には有効である.

参考文献

- [1] F. Zhu *et al.*, Nat. Mater. **14**, 1020 (2015)
- [2] Y. Xu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **111**, 136804 (2013)
- [3] S. Glass *et al.*, Phys. Rev. Lett. **114**, 247602 (2015)
- [4] C. Tornevik *et al.*, Surf. Sci. **314**, 179 (1994)

加速器ベース低速陽電子ビームを用いた低速陽電子回折(LEPD)実験装置の開発状況

和田健¹, 白澤徹郎², 望月出海³, 藤浪真紀⁴, 前川雅樹¹, 河裾厚男¹, 兵頭俊夫³

¹量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学研究部門 高崎量子応用研究所

²産業技術総合研究所 計量標準総合センター 物質計測標準研究部門

³高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

⁴千葉大学大学院工学研究科 共生応用化学専攻

低速陽電子回折(Low-energy positron diffraction, LEPD)は、物質表面構造解析のツールとして広く利用されている低速電子回折(Low-energy electron diffraction, LEED)の陽電子版である。LEPD装置は1980年頃から2000年頃にかけて、米国Brandeis大学において、放射性同位体(RI)からの陽電子の静電輸送によるビームを用いて開発が進められた。一連の研究により、陽電子回折は電子回折に対して様々なアドバンテージを持つことが明らかとなっている。陽電子-電子間には交換相互作用が存在せず、かつ正電荷の入射陽電子は、原子核から反発されるため相対論的効果を生じにくい。そのため、複雑な電子の散乱因子と比較して、陽電子の散乱因子の角度依存性はX線の散乱因子のように単純な卵形となる。また、原子が配列している方向への散乱が強くなるforward-focusingという現象が起こる電子とは逆に、陽電子は原子の配列方向への散乱が弱くなるforward-shadowingが起こって多重散乱が少ない。さらに、結晶中の陽電子の状態は空で除外すべき終状態が無いため、電子よりも非弾性散乱されやすく、非弾性散乱までの平均自由行程は電子よりも短い。そのため陽電子回折はより表面敏感である。

本研究では、高エネルギー加速器研究機構(KEK)物質構造科学研究所の低速陽電子実験施設におけるリニアックベースの高強度パルス陽電子ビームを利用したLEPD装置を開発している。パルス陽電子ビームは磁場輸送されて各実験ポートまで導かれているが、これを回折実験に利用するには、まずは陽電子を非磁場領域へ解放しつつ必要なビーム輝度を確保しなければならない。そのための厚さ150 nmのNi薄膜を用いた透過型リモデレータによるビーム輝度増強システムを開発し、500 eV以下の高輝度低速陽電子ビームを輸送するためのレンズ系を構築した。また、輝度増強システムとの干渉の問題で回折パターンの観測にカメラが使用できないので、MCP背面に遅延アノード検出器(Delay-line detector, DLD)を配して位置情報を得る市販のDLD-LEED装置を改造して陽電子輸送レンズ系を組み込み、LEPD実験用チャンバーに取り付けてビームラインと接続した。DLDはパイルアップを許さないが、最大強度が得られるパルス幅約1 μ s、繰り返し50 Hz運転によるロングパルスモードのパルス中には陽電子の数が多くパイルアップが懸念されるので、パルスを数百 μ sから繰り返し上限の20 ms程度までの任意の幅に引き伸ばすパルス伸張システムを開発した。パルス伸張した輝度増強ビームでLEPD実験における試料位置でビーム試験を行なった所、300 eVで直径1.3 mm、発散角度 ± 1 mradと回折実験に十分な質のビームが得られ、ビーム強度は500 個/s程度であった。今後慎重に試料を選択し、回折パターン初取得に向けて実験を継続する。

エネルギー可変高品質ポジトロニウムビームの開発と 表面散乱・回折研究への展開

満汐孝治¹, Luca Chiari¹, 田中文¹, 大島永康², 長嶋泰之¹

¹東京理科大学理学部, ²産業技術総合研究所

電子と陽電子の束縛状態であるポジトロニウムが結晶表面に入射すると、ポジトロニウム中の陽電子が表面電子と対消滅する過程の他に、結晶との散乱による鏡面反射[1]やスピン交換反応[2]が起こることが知られている。単色かつ空間的にコヒーレントなポジトロニウムビームを表面に照射すれば、散乱波の干渉に起因する回折が発現することも予想される。ポジトロニウムは種々の物質表面に対して負の親和力を有するため、全反射条件下では最表面層で反射すると考えられる。こうした表面散乱研究を通じて、ポジトロニウムと結晶最表面との相互作用に関する知見が抽出可能であるが、電氣的に中性であるポジトロニウムのビーム化技術の開発が僅かであり、研究例が乏しいのが現状である。

我々のグループでは、ポジトロニウム - 表面散乱研究の新領域開拓を目指して、ポジトロニウムビームの開発を進めている。これまでに、高エネルギー加速器研究機構の低速陽電子実験施設において、ポジトロニウム負イオン(電子2個と陽電子1個の束縛状態)のレーザー光脱離を利用した、エネルギー可変ポジトロニウムビームの発生原理を実証した[3]。現在、ビーム発生装置の高度化を目的として、東京理科大学において新たな装置を建設し、得られたビームを用いて表面散乱実験を進行中である。

ポジトロニウムビーム発生装置は、低速陽電子源と蓄積型ビームパルス化装置、ポジトロニウム負イオン生成系、IRパルスレーザー光源から構成される。²²Na線源と固体Ne減速材から得られる低速陽電子ビームを、ペニングトラップと冷却ガス導入系からなる蓄積装置[4]で捕捉・蓄積し、これを高速で引き出すことで陽電子ビームの短パルス化(パルス幅2 ns FWHM、繰り返し周波数50 Hz)を行った。得られたパルスビームをソレノイド磁界と磁界レンズで0.5 mm FWHMに集束し、Naを蒸着したW(100)薄膜(100 nm厚)に打ち込んだ。この表面では、陽電子が2個の電子と束縛してポジトロニウム負イオンを形成し、高い効率(~2%)で表面から自発放出される[5]。薄膜の裏面で形成されたポジトロニウム負イオンを電界レンズで加速・集束した後に、同期したIRパルス光(波長1064 nm、フルエンス0.2 J/cm²)で照射して電子を脱離することで、エネルギー可変のポジトロニウムビームを作り出した。ビームの運動エネルギーは、加速電界を変化させることで0.3 keVから3.3 keVまで可変可能である。ビーム径は9 mm FWHMであり、コリメーターを用いることで2 mm FWHM(発散角<0.2°)のコヒーレントなビームも得られている。

本講演では、ポジトロニウムビーム発生装置の開発状況を報告すると共に、現在進行中のPs - 表面散乱実験についても紹介する。

[1] M. Weber et al., Phys. Rev. Lett. 61 (1998) 2542.

[2] D. B. Cassidy et al., Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 195006.

[3] K. Michishio et al., Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 254102.

[4] R. G. Greaves and J. Moxom, AIP Conf. Proc. 692 (2003) 140.

[5] Y. Nagashima, Phys. Rep. 545 (2014) 95.