

# 全反射高速陽電子回折 (TRHEPD) 法による アナターゼ型チタニア表面とその超構造の解明

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所低速陽電子実験施設 望月出海

Structural Analysis for the Anatase-TiO<sub>2</sub> Surface using Total-Reflection High-Energy  
Positron Diffraction (TRHEPD)

Izumi Mochizuki

The Slow Positron Facility, Institute of Materials Structure Science,  
High-Energy Accelerator Research Organization (KEK)

反射高速電子回折(RHEED)の陽電子版である全反射高速陽電子回折(TRHEPD, トレプト)法をもちいて、これまで20年以上議論されてきた anatase 型 TiO<sub>2</sub> (001) (4 × 1) 表面の原子配置を決定した。ここでは陽電子回折パターンの 00 反射強度の視射角依存性(ロッキング曲線)を取得し、動力学的回折理論をもちいて、過去に提案されている複数の構造モデルによる再現計算と比較した。結果、Lazzeri と Selloni が提案した added-molecule モデル [M. Lazzeri and A. Selloni, Phys. Rev. Lett. 87, 266105 (2001)] による表面の原子組成によって、実験結果を最も良く再現できることが分かった。

The structure of the anatase-TiO<sub>2</sub> (001) (4 × 1) surface, which had been under debate for the past 20 years, was investigated using the newly developed technique of total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD), which is a positron counterpart of reflection high-energy electron diffraction (RHEED). The rocking curves for the 00-spot extracted from the experimental diffraction patterns were compared with the curves for various models calculated using a full-dynamical diffraction theory. The rocking curves matched those for a surface coordinates consisting of the added-molecule model, originally proposed by Lazzeri and Selloni [M. Lazzeri and A. Selloni, Phys. Rev. Lett. 87, 266105 (2001)].

## 1. はじめに

TiO<sub>2</sub> は、チタニアまたは二酸化チタンとも呼ばれ、担持金属触媒、センサー材料、汚染除去、殺菌、太陽電池などの触媒<sup>1-5)</sup>として実用化されているほか、光触媒や触媒担体の研究における標準物質<sup>6)</sup>として扱われてきた。一方で、最近では、光励起によるキャリア制御<sup>7)</sup>といった、半導体デバイスの新材料開発という新たな一面も注目され始めている。

ここでは anatase 型 TiO<sub>2</sub> (001) (4 × 1) 表面に着目した。この表面は、近年、酸素欠損型キャリアドープに起因した2次元電子状態の形成が報告<sup>7)</sup>され、新たな低次元量子物性の舞台として注目されている。しかし欠陥導入によるキャリア注入は、表面構造を破壊し電気伝導を阻害するため、詳細な電子物性の議論やデバイス応用には適さないと考えられていた。ところが、最近になって LaAlO<sub>3</sub> (001) 基板上に欠陥を伴わない高品質な anatase 型 TiO<sub>2</sub> (001) 表面が合成できると報告<sup>8)</sup>されたことから、この表面の原子配置、電子状態、

光-キャリア励起反応など、物性解明の研究が一躍脚光を浴びている。

Anatase 型  $\text{TiO}_2$  (001) ( $4 \times 1$ ) 表面の正しい原子配置がどのようになっているのかについては、過去 20 年にわたる研究の中で、複数の表面構造モデル<sup>9-12)</sup>が提案されてきた。Fig.1 に、議論となっている 3 つの代表的なモデルである、(a) added-molecule モデル<sup>9, 10)</sup>、(b) added-and-missing-low モデル<sup>11)</sup>、(c) micro-facet モデル<sup>12)</sup>を示した。このように、表面の起伏に富んだ複雑さから、実験的に原子配置を決定することが難しく、回折手法による詳細な原子位置座標の決定も未だなされていなかった。

本研究は、全反射高速陽電子回折 (total-reflection high-energy positron diffraction, TRHEPD, トレプト) 法<sup>13-16)</sup>をもちいて、この表面の構造決定を試みた。その結果、added-molecule モデル (Fig. 1(a)) が、一連の実験結果を上手く説明できることが分かった。これにより、20 年間議論されてきた anatase 型  $\text{TiO}_2$  (001) ( $4 \times 1$ ) 表面の構造モデルに関する論争に決着をつけられたものと考えている。

本稿では、はじめに TRHEPD 法の特徴について簡単に紹介した後、本手法による構造解析の詳細について述べる。

## 2. 実験

### 2.1 TRHEPD法の特徴

TRHEPD 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 (当時) の一宮彪彦教授によって提唱<sup>13)</sup>され、1998 年に日本原子力研究所 (当時) の河裾厚男・岡田漱平氏らによって実用化<sup>14)</sup>された日本発の手法である。

実験では、10 keV 程度の高輝度陽電子ビーム<sup>15, 16)</sup>を試料表面にすれすれ視射角で打ち込み、進行方向に配置したスクリーンで回折パターンを得る。陽電子を使うことを除けば、電子による手法 (RHEED) と全く変わらない。ビーム強度 ( $\sim 0.1$  pA) は電子に比べて 7 桁低いが、回折強度が大きいために micro-channel plate を用いたパターン取得<sup>17)</sup>に十分である。また、低強度であるために荷電粒子衝突による試料表面の破壊や絶縁体表面における帯電の影響を抑えられる。そして、以下の理由で、TRHEPD 法は最表面と表面直下への感度が非常に高い。

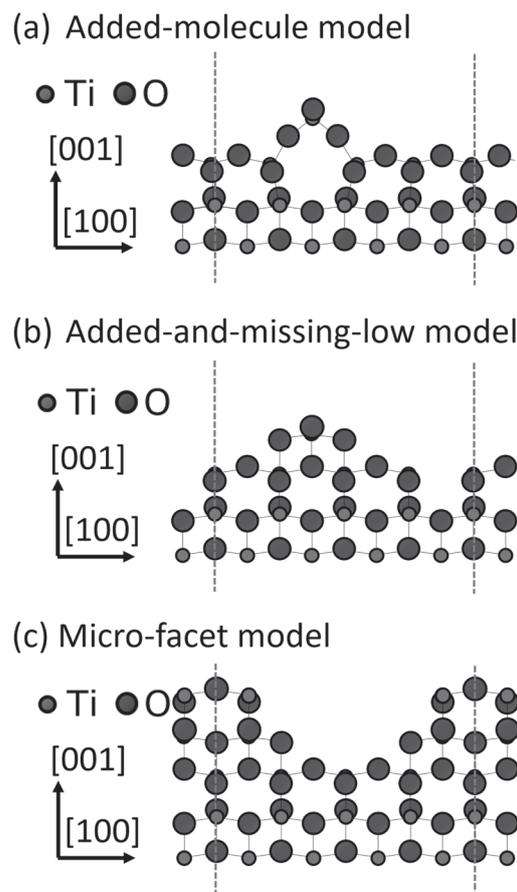


Fig. 1 Schematic views of the anatase- $\text{TiO}_2$  (001) ( $4 \times 1$ ) surface; (a) the addedmolecule, (b) the added-and-missing-low, and (c) the micro-facet models. Dotted lines indicate a ( $4 \times 1$ ) unit cell along the [100] direction. Light and dark grey circles represent Ti and O atoms, respectively.

物質中で原子核と電子がつくる静電ポテンシャルは正であり、そのため負電荷をもつ電子の物質中でのポテンシャルエネルギーは負である。すなわち Fig. 2 に示したように、ある視射角( $\theta$ )で物質に進入した電子は、必ず内部に引き込まれる方向に屈折し、物質中の実質上の視射角が大きくなる。例えば 10 keV の電子ビームを Si 結晶に打ち込むと、たとえ微小な  $\theta$  であっても、この間、必ず 1 nm 程度は深さ方向に侵入してしまう。

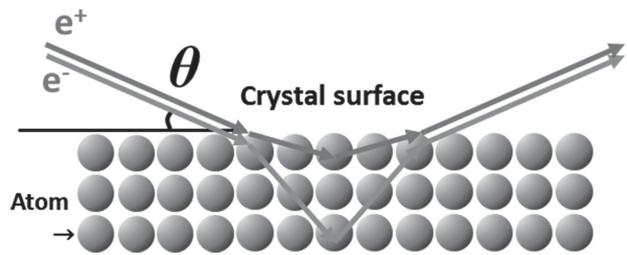


Fig. 2 The refracted beams of the positron (dark-grey lines) and the electron (lightgrey lines).

これに対して、正電荷をもつ陽電子の物質中でのポテンシャルエネルギーは正である。したがって、陽電子は必ず表面へ押し出される方向に屈折し、物質中の実質上の視射角が小さくなる。結果、回折に寄与する陽電子は浅い領域を通過する。

加えて、ポテンシャルエネルギーが正であることの顕著な効果として、 $\theta$  をある臨界角 ( $\theta_c$ : 入射エネルギー及び物質により異なるが  $\theta_c = 2\sim 3^\circ$ ) 以下にして打ち込むと、陽電子は「全反射」して、その際は 0.1 nm 程度しか内部に侵入しない。

上記の理由から、TRHEPD は RHEED に比べて遥かに表面感度の高い構造解析が可能<sup>13, 17)</sup>で、表面とその直下層に絞って、感度良く高精度に原子位置座標を決定できる。因みに X 線回折でも全反射は起こるが、散乱断面積が小さいために、その条件でも物質内部に数 nm 入ってしまう。

## 2.2 TRHEPD 構造解析と実験条件

実験は、現在、世界唯一の TRHEPD 装置が稼働する、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 (slow positron facility, SPF) ビームライン SPF-A3<sup>15, 16)</sup>にて行った。ここでは入射ビームの視射角を  $\theta = 0.5\sim 6.0^\circ$  の範囲で  $0.1^\circ$  毎に変化させ、56 枚の TRHEPD パターンを取得した。パターン 1 枚取得に必要な時間は 2 分程度であった。それらパターンから 00 回折点強度を抽出し、 $\theta$  に対する反射強度依存性であるロッキング曲線を取得した。

Anatase 型  $\text{TiO}_2$  表面における全反射の臨界角  $\theta_c$  は、陽電子ビームエネルギー (10 keV) と結晶ポテンシャルの値 (19 V) から、 $\theta_c = 2.6^\circ$  と算出される。また、TRHEPD パターンを取得する際には、打ち込むビームの試料面内の方向、すなわち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、[100] 方向から  $22.5^\circ$  ずらした「一波条件」<sup>18)</sup>の方位と、[100] 方向に平行な「多波条件」<sup>18, 19)</sup>の方位の 2 つを測定した。

本解析では、このロッキング曲線を可能な限り正しく再現できる構造モデルを探索する。一波条件で取得したロッキング曲線の形状は、表面垂直 ( $z$ ) 方向の原子変位のみ依存し、表面平行 ( $x, y$ ) 方向の変位に依らない<sup>18)</sup>。したがって  $x, y$  面内の原子配置に関するパラメータを考慮せずに、 $z$  方向の配置だけに集中して精度良く短時間に構造決定できる。すなわち、多くのモデル候補がある場合、まず一波条件の結果を解析して、 $z$  方向の配置が正しいものだけをふるい分けることができる。

一方で、多波条件のロッキング曲線の形状は、 $x, y$  方向も含めた 3 次元の原子変位に依存する<sup>18, 19)</sup>。したがって、一波条件の解析から定まった  $z$  方向の座標を固定し、残りの  $x,$

y面内の原子配置をパラメータとして解析することで各原子の3方向の座標を決定できる。この一連の流れで表面構造を特定する。

試料基板には、 $\text{LaAlO}_3$  (001) 基板の上に合成した anatase 型  $\text{TiO}_2$  (001) 単結晶表面<sup>8)</sup> (短冊型:  $5\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ ) をもちいた。表面処理は、全て測定チェンバ(到達圧力:  $1 \times 10^{-8}\text{ Pa}$ ) 内で行った。表面の清浄化は、試料を測定チェンバ内にロードロックシステムを介して真空を破らず導入し、その場で焼鈍( $\sim 870\text{ K}$ ,  $30\text{ min}$ ) することで行った。この処理により、表面の広範囲に均一に  $(4 \times 1)$  周期構造が現れることは RHEED パターンで確認した。

ただし本番では、RHEED 電子ビームによる損傷を防ぐため、全く同様に処理した試料に対して、先に TRHEPD 測定を行い、その後に RHEED を観測することで、 $(4 \times 1)$  表面が確かにできていたことを確認した。これにより測定による表面への損傷がなかったことも保証される。

### 3. 結果と考察

Figure 3 (a) の白抜丸は、一波条件で測定した  $(4 \times 1)$  表面のロッキング曲線の実験結果である。過去に提案された3つの代表的なモデル<sup>9-12)</sup> の文献値そのままの原子位置座標を仮定して計算したロッキング曲線も重ねて示した。それぞれ、実線は added-molecule モデル<sup>9, 10)</sup>、破線は added-and-missing-low モデル<sup>11)</sup>、点線は micro-facet モデル<sup>12)</sup> に対応する曲線である。

Added-and-missing-low モデル(破線)と micro-facet モデル(点線)の曲線は、全反射領域内の  $\theta = 2.2^\circ$  付近のピーク強度や位置、そして  $\theta = 3.5^\circ$  付近に現れるピーク強度を再現できていない。実際に、曲線形状の一致度合いを示す信頼因子( $R$ )<sup>18)</sup> は、それぞれ 3.1%、5.2% と算出され、どちらも 2% を超えてしまっており、経験的に、構造モデルとして正しいものとは言えない。

一方で、added-molecule モデル(実線)による曲線は、 $R$  値が 1.4% と非常に小さくなり、また、このモデルのみが 2% を切る値となった。

したがって、一波条件の TRHEPD 解析から、 $(4 \times 1)$  表面の  $z$  方向の原子配置を正しく説明できるモデルとして、Lazzeri と Selloni が 2001 年に提案した added-molecule モデルの組成と配置<sup>9)</sup> を満たす必要がある

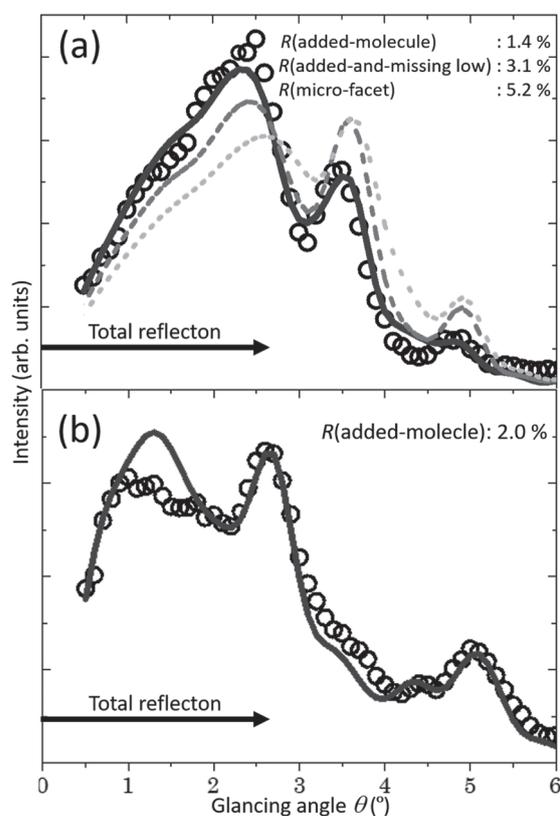


Fig. 3 TRHEPD rocking-curves for the anatase- $\text{TiO}_2$  (001)  $(4 \times 1)$  surface. Open circles in (a) are the experimental data obtained under a one-beam condition, and those in (b) are obtained under a many-beam condition. The calculated results are shown by the curves: the solid curve for the added-molecule; the broken curve for the added-and-missing-low; the dotted curve for the micro-facet. The curves are calculated by using the atomic coordinates published in the original studies<sup>9-12)</sup>.

と判断した。

続いて、Fig. 3(b)に多波条件のロックンク曲線の実験結果を白抜丸で示した。一波条件から峻別した added-molecule モデルの  $x, y$  面内の原子配置を仮定したロックンク曲線の計算結果(実線)も重ねて示した。計算結果は、概ね実験を再現したが、 $\theta = 1 \sim 2^\circ$  付近の曲線形状が異なっており、とりわけ、実験に現れた  $\theta = 1^\circ$  付近のピーク形状を再現できていない。その結果を反映して、 $R$  値は 2.0%であった。

多波条件では、視射角  $\theta$  が臨界角  $\theta_c = 2.6^\circ$  以下の全反射領域において、計算結果が実験を精度良く再現できていない。この原因として、added-molecule モデルで最表面層に存在する Ti, O 原子の  $x, y$  面内の原子位置座標が、文献値そのままでは正しくない可能性が考えられる。今後、 $x, y$  面内の原子位置座標をパラメータとした詳細なフィッティング解析や、方位角プロット法による高精度な構造解析を行い、added-molecule モデルの  $x, y$  面内の正しい原子位置座標を実験的に確定する必要がある。

#### 4. 結 論

Anatase 型  $\text{TiO}_2(001)$  ( $4 \times 1$ ) 表面に対して TRHEPD ロックンク曲線を用いた構造解析を行った。一波条件の解析では、added-molecule モデルが実験結果を最も良く再現でき、 $R$  値も最も小さい 1.4%であった。したがって、この表面の  $z$  方向の原子配置を正しく説明するモデルとして、Lazzeri と Selloni が 2001 年に提案した added-molecule モデルの組成と配置を満たす必要があることが分かった。これにより 20 年間議論されてきた anatase 型  $\text{TiO}_2(001)$  ( $4 \times 1$ ) 表面の構造モデルに関する論争に決着をつけられたものと考えている。

一方、多波条件の解析では、added-molecule モデルの  $x, y$  面内の原子位置座標を仮定した計算は、概ね実験を再現できているものの、全反射領域の曲線形状に関しては一致が悪かった。結果、 $R$  値も 2.0%であった。この原因として、added-molecule モデルの最表面層に存在する Ti, O 原子の  $x, y$  面内配置が、文献値そのままでは正しくない可能性が考えられる。

#### 5. 謝 辞

本研究は、平成 29 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行いました。ここに深く感謝申し上げます。また本研究を KEK 低速陽電子実験施設にて行うにあたり、物質構造科学研究所フォトンファクトリーと加速器研究所の皆様のサポートを頂きました。

#### 6. 参考文献

- 1) S. J. Tauster, S. C. Fung, R. T. K. Baker and J. A. Horsley, *Science* **211**, 1121 (1981).
- 2) B. Karunakaran, P. Uthirakumar, S. J. Chung, S. Velumani and E. K. Suh, *Materials Characterization* **58**, 680 (2007).
- 3) J. Huang and M. Haruta, in *Bridging Heterogeneous and Homogeneous Catalysis: Concepts, Strategies, and Applications*, ed. C. Li and Y. Liu, Wiley-VCH, Weinheim, p. 397-424 (2014).
- 4) A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).
- 5) A. Fujishima, K. Nakata, T. Ochiai, A. Manivannan and D. A. Tryk, *The Electrochem. Soc. Interface* **22**, 51 (2013).

- 6) U. Diebold, Surf. Sci. Rep. **48**, 53 (2003).
- 7) T. C. Rödel et al., Phys. Rev. B **92**, 041106 (2015).
- 8) M. Emori et al., Phys. Rev. B **85**, 035129 (2012).
- 9) M. Lazzeri and A. Selloni, Phys. Rev. Lett. **87**, 266105 (2001).
- 10) W. Yuan, H. Wu, H. Li, Z. Dai, Z. Zhang, C. Sun, and Y. Wang, Chem. Mater. **29**, 3189 (2017).
- 11) G. S. Herman, M. R. Sievers, and Y. Gao, Phys. Rev. Lett. **84**, 3354 (2000).
- 12) Y. Liang, S. Gan, and S. A. Chambers, and Eric I. Altman, Phys. Rev. B **63**, 235402 (2001).
- 13) A. Ichimiya, Solid State Phenom. **28/29**, 143 (1992).
- 14) A. Kawasuso and S. Okada, Phys. Rev. Lett. **81**, 2695 (1998).
- 15) 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**, 37 (2012).
- 16) M. Maekawa, K. Wada, Y. Fukaya, A. Kawasuso, I. Mochizuki, T. Shidara and T. Hyodo, Eur. Phys. J. D **68**, 165 (2014).
- 17) Y. Fukaya, M. Maekawa, A. Kawasuso, I. Mochizuki, K. Wada, T. Shidara, A. Ichimiya and T. Hyodo, Appl. Phys. Express **7**, 056601 (2014).
- 18) A. Ichimiya, Surf. Sci. **192**, L893 (1987).
- 19) Y. Horio, Y. Takakuwa and S. Ogawa, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **12**, 380 (2014).