

ナノスケール構造機能材料科学研究グループ Research Group for Nanoscale Structure and Function of Advanced Materials

福谷 克之 ナノスケール構造機能材料科学研究グループ

Katsuyuki FUKUTANI Research Group for Nanoscale Structure and Function of Advanced Materials



概要

ナノスケールサイズの物質は、しばしばバルク物質とは異なる物性を持ちます。これは、対称性や次元性が低下した結果、バルクとは異なる電子状態を持つことに起因します。ナノスケール構造機能材料科学研究グループでは、新たなナノスケール物質の合成と量子ビームを利用した構造と物性解析を中心に、機能性ナノ材料の開発に取り組んでいます。当グループの最近の研究と取り組みを紹介します。

1. 研究の背景

クラスターや2次元物質、量子ドットや不純物、さらに表面や界面は、ナノメートルスケールのサイズで規定された構造を持ちます (図1(a))。このようなナノスケール物質は、しばしばバルク物質にはない特異な性質を示します。これは、3次元的に広がりを持つバルク物質に比べて、対称性と次元性が低下することに起因しています。対称性が低下すると、バルクでは縮退していた電子状態・原子の振動状態の縮退が解け、新たな電子・振動状態が出現します。また、次元性が低下すると、それに伴い電子の運動が制限を受けることとなります。バルクでは磁性を持たない、あるいは伝導性を持たない物質も、表面では磁性を示したり伝導性を示したりする場合があります。一方ナノクラスターや表面は、原子の運動の自由度が大きいという特徴があります。気相・液相と界面を持つと、触媒反応や電気化学反応の舞台となります。広く物質やエネルギー・情報の移動と制御機能を担っています。

ナノスケール物質は、たとえ元素組成が同じであっても、バルクとは異なる新たな物質相と見なすことができます。近年は、バルク物質の中に、低次元の構造が構成要素として含まれ、それが物性を担う例があり、それも一つの例といえます。新たなナノ構造の合成は、これまでにない新規物性の探索には不可欠な手段となりつつあります。

物性発現の起源は、その物質系の持つ原子構造と電子状態に起因するため、対象となる物質の原子配列構造と電子状態を解析することが肝要です。しかしナノスケールの物質では、機能発現を担う構造サイズが微細なため、その解析はしばしば困難を伴います。本研究グループでは、図1(b)に示すように、陽電子・ミュオン・中性子などの量子ビームのほか、テラヘルツ・赤外・紫外の光や走査トンネル顕微鏡 (STM) を駆使して、ナノスケール構造とその物性解析を行い、新規機能性ナノ材料の探索を行っています。

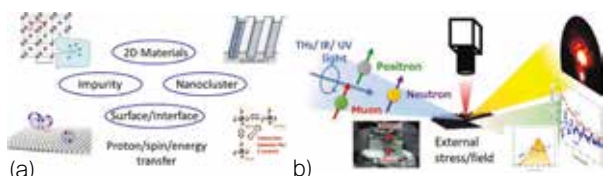


図1 (a) 種々のナノスケール構造とその機能。 (b) 量子ビームを用いたナノ構造・機能解析。

Fig. 1 (a) Various nanoscale structures and functions. (b) Structural and functional analysis of nanoscale structures by quantum beams.

Abstract

Nanoscale materials often reveal fascinating properties different from bulk materials. This essentially originates from the lowered symmetry and dimensionality. The Research Group for Nanoscale Structure and Function of Advanced Materials aims at development of exotic and functional nanoscale materials by actively conducting synthesis of novel nanoscale materials and sophisticated analysis with advanced quantum beams. The recent research activities of our group are introduced here.

1. Background

Nanometer-scale structures include clusters, two-dimensional materials, quantum dots, impurities, surfaces and interfaces among others (Fig. 1(a)). These nanoscale materials often reveal fascinating features as compared to bulk materials, which essentially originate from the lowered symmetry and dimensionality. Due to symmetry breaking, the degeneracy of electronic and vibrational states degenerated in bulk materials, is lifted, and new electronic and vibrational states appear. Moreover, the electronic and atom motion is significantly limited by the lowered dimensionality. Owing to this, bulk materials without magnetism or conductivity may show magnetism or conductivity on their surfaces. Typical examples are the magnetism at the nanoparticles and surfaces of nonmagnetic materials, and metallic conductivity at surfaces of insulating materials. Compared to bulk materials, atom motion is enhanced at nanoclusters and solid surfaces, thereby offering stages where catalytic and electrochemical reactions take place as the interfaces between gas/liquid and solid phases. As such, nanoclusters and solid surfaces play important roles in exchanging energy, materials, and information.

Nanoscale materials can be regarded as different substances from bulk even though they might have identical chemical composition. Some bulk materials contain low-dimensional structures as important building blocks for the manifestation of materials properties, which can also be regarded as nanoscale materials. Synthesizing novel nanoscale structures is indispensable for exploration of new functional materials.

As manifestation of materials properties originates from their atomic and electronic structure, understanding the atoms and electrons of the materials is essential and highly desired. However, the size of the nanoscale materials is substantially small compared to bulk materials, we often

2. 最近の研究

本研究グループでは、ナノスケールサイズの“新規物質合成”と“機能解析”を2本柱として研究を進めています。2次元物質である炭素1シートからなるグラフェン、ポストグラフェンと呼ばれるシリコンやゲルマニウム、スズからなるシリセン・ゲルマネン・スタネンについて、その合成と原子配列解析に取り組み、いくつもの構造決定に成功しました(深谷)。グラフェンについては、成長のその場観察可能な輻射顕微鏡を利用することで、高品質のグラフェン合成に成功するとともに、プロトン透過機能を発見、周期歪導入による光学特性のチューニングに成功しています(保田、寺澤)。グラフェンと並んで近年注目を集めているのが、層状構造を持つ遷移金属カルコゲナイドです。2次元層を構成要素とする超伝導物質について、 μ SR法を利用して超伝導とf電子系との相関を(髭本)、さらに中性子非弾性散乱を利用して磁気励起の存在を明らかにしました(社本)。遷移金属酸化物では、やはり μ SR法を利用して不純物水素の電子物性への影響を解明しています(伊藤)。シリコン表面には多様な再構成超周期構造が出現することが知られ、これまで精力的に研究がおこなわれてきました。その中で、Si(110)表面に出現する16倍周期の異方性超周期構造が注目を集めています。この構造について、歪や酸化・還元反応を利用することで、異方性や超周期ドメインサイズの精密制御に成功するとともに、この超周期構造を利用して新規量子ドットやグラフェンナノリボンの合成にも成功しています(朝岡、矢野、町田)。固体表面やクラスターは、しばしば触媒活性を示します。分子の核スピン異性体を対象として、表面や分子クラスターにおけるスピン転換とエネルギー移動の機構を明らかにしました(植田、山川)。以下では、最近の研究成果から3つの研究例を紹介します。

2.1 全反射高速陽電子回折による新規超伝導物質の解析

近年の2次元物質の話題として、超伝導特性があります。界面の効果や積層角の影響により、バルクに比べて高い転移温度を示したり、異なる磁気応答を示したりすることから、新規超伝導材料として注目されています。その一つに、アルカリ土類金属を挿入したグラフェンがあります。しかし、金属がどこに侵入し超伝導を発現しているのか不明で、問題となっていました。我々は、これまで独自に開発してきた全反射高速陽電子回折(TRHEPD)を用いて、カルシウムが挿入された2層グラフェンの原子配置の解明に成功しました[1]。TRHEPD法では、電子の反粒子である陽電子をプローブとして用います。プラスの電荷を持つ陽電子が物質最表面で全反射を起こすため、物質最表面に特化した構造解析が可能となります。カルシウムが挿入されたバルクグラファイト層間化合物の類推から、これまで、カルシウム原子は2層グラフェンの層間に入ることが予測されていました。図2(a)はTRHEPD入射角依存性の実験結果です。特徴的な振動構造が観測され、予想される原子配置を元に理論計算結果と比較したところ、図2(b)に示すように、2層グラフェンの層間ではなく、グラフェン層の直下、基板との界面に入ることが初めて見出されました。電気伝導測定においても、この原子配置においてのみ超伝導を発現することを確認しました。

今回、基礎となる原子配置がわかったことにより、グラフェンを利用した2次元化合物の超伝導をはじめとする多様な新規物性発現メカニズムの解明につながると期待されます。

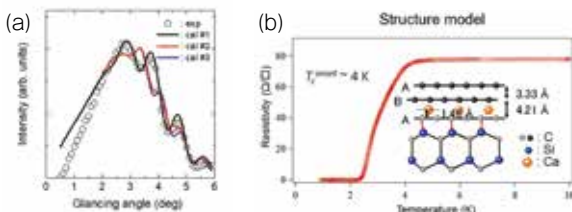


図2 (a) TRHEPD ロッキング曲線の測定結果と3つのモデル構造を仮定した理論計算結果。 (b) 超伝導を示す抵抗の温度依存性と TRHEPD 最適化により得られた構造 [1]。

Fig. 2 (a) TRHEPD rocking curve under the one-beam condition with calculated curves for three possible structures. (b) Temperature dependence of sheet resistance in Ca-intercalated graphene and the structure model obtained from the TRHEPD analysis [1].

encounter difficulties in analyzing their structures. To overcome this difficulty, our group employs quantum beams as shown in Fig. 1(b) such as positron, muon, and neutron as well as scanning tunneling microscopy (STM) and photons at THz, infrared, and ultraviolet regions, which allow us to analyze nanoscale materials in detail thereby enabling us to explore novel functional materials.

2. Recent research

The main activity of our group encompasses “synthesis of novel nanoscale materials” and “analysis of materials functions”. Recent research results are briefly summarized below. The structures of two-dimensional materials including graphene consisting of one sheet of carbon layer and post-graphenes such as silicene, germanene, and stanene on substrates were precisely analyzed (Fukaya). High-quality graphene was synthesized on substrates with an assistance of in-situ observation with the radiation microscope. In the course of these studies, an efficient proton transmission property was discovered (Yasuda), and the optical property of graphene was successfully tuned by introducing artificial strain (Terasawa). Along with graphene, transition-metal dichalcogenides having layered structures have recently acquired much attention. In these regards, the relation between superconductivity and f-electrons was analyzed in detail with μ SR (Higemoto), and the presence of magnetic excitation in an Fe-based superconductor was clearly shown with inelastic neutron scattering (Shamoto). As for transition-metal oxides, the effects of hydrogen impurity on the electronic properties of oxides were clarified with μ SR (Ito). Silicon surfaces often reveal fascinating superstructures, which have been extensively studied to date. The anisotropic 16×2 superstructure that appears on the Si(110) surface offers a good playground to synthesize nanoscale structures, where Si quantum dots and graphene nanoribbon were successfully fabricated by tuning the anisotropy and domain size by applying strain and oxidation/reduction reactions (Asaoka, Yano, Machida). In addition to the synthesis of the nanoscale structures, solid surfaces often exhibit catalytic activities towards chemical reactions. The mechanism of spin conversion and energy dissipation occurring on surfaces and molecular clusters has been clarified for nuclear-spin isomers of hydrogen, water and methane molecules (Ueta, Yamakawa). Some of the recent studies in our group are detailed in the following.

2.1 Structural analysis with total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD)

A recent topic of the two-dimensional materials is superconductivity; due to the interface effect and tilted stacking effect, they might have a higher critical temperature for superconductivity and a different magnetic response than bulk materials. Although the Ca-intercalated bilayer graphene on a SiC substrate shows a superconducting behavior, the intercalation structure was controversial. We have successfully elucidated the atomic structure of the Ca-intercalated graphene on a SiC substrate with our original technique of TRHEPD [1]. Since positron undergoes total reflection at the material surface, TRHEPD allows for extremely surface-sensitive structure analysis. Figure 2(a) shows a TRHEPD rocking curve, which exhibits an oscillating feature against the glancing angle of the positron beam. By comparing with the theoretical curves on the basis of some structure models, contrary to a naive expectation that Ca atoms are intercalated in the interlayer between the two graphene layers, it has been shown that Ca atoms are intercalated in the graphene-buffer interlayer as shown in Fig. 2(b).

It is expected that this result leads to further elucidation

2.2 高品質グラフェンの合成とプロトン移動制御

グラフェンは、高い電子移動度ゆえ電子デバイスへの応用が期待され、そのために高品質、大規模なグラフェン合成が求められています。我々は、化学気相堆積法により金や銅の表面に高品質グラフェンを合成することに成功しました。さらに金上に成長させたグラフェンの場合、金との相互作用が弱いという解析結果を踏まえて、このグラフェン/金を電気化学反応の電極に应用することを着想しました。溶液中で電気化学的に水素発生反応を誘起したときに観測したSTM像を図3に示します[2]。反応前には見られなかったナノサイズのバブル構造が形成されることがわかりました。電極表面では、 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ という過程で水素分子が生成します。溶液側からプロトンがグラフェンを透過、金表面から電子を受け取ることで水素分子を形成、しかし発生する水素分子はグラフェンを透過できないため、水素分子がグラフェンと金との界面に閉じ込められ、ナノバブルを形成したものと考えられます。すなわち、プロトンと水素分子のグラフェンでの透過能の違いから、水素分子からなるナノバブルが形成されたこととなります。興味深いことに、同様の実験を重水を用いて重水素発生反応の実験を行ったところ、ナノバブルがほとんど発生しないことがわかりました。このことは、プロトンに比べて重水素イオンのグラフェン透過が極めて遅く、グラフェンは水素と重水素を選別する機能を有することを示唆します。この現象は、グラフェンを用いた新たな水素貯蔵法や同位体分離への応用が考えられます。

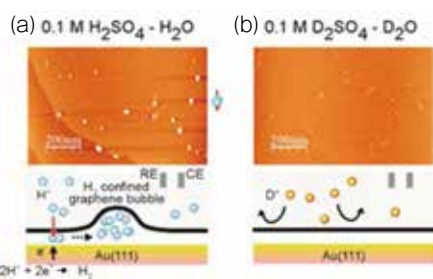


図3 金表面にグラフェンを成長させた基板を電極として、酸性溶液中で (a) 水素および (b) 重水素発生反応を誘起したのちに測定したSTM像 [2]。

Fig. 3 STM images taken after (a) hydrogen and (b) deuterium evolution reactions on graphene grown on a gold substrate in acidic solution [2].

2.3 遷移金属酸化物における水素不純物機能

遷移金属酸化物は、誘電性・磁性・光学応答など多彩な物性発現の舞台として興味を集める物質です。ペロブスカイト構造を持つSrTiO₃は、量子常誘電性や種々の酸化物成長基板として精力的に研究されてきましたが、近年、水素化による大きな物性変化が注目を集めています。しかし、多くの実験手法が水素に対して感度を持たないため、未解明の謎となっています。我々はこの現象について微視的な知見を得るために、 μ SR法により調べました。 μ SR法では、スピン偏極した μ 粒子を試料に打ち込み、 μ スピンの回転・緩和を測定することで、試料内部での局所電子状態や磁場を調べることができます。特に、 μ は陽子の1/9の質量を持ち、物質中で電子を捕獲して形成するミュオニウム (Mu) は水素の擬似同位体とみなすことができるため、物質中での水素の電子状態を調べることができる数少ないユニークな研究手法です。

純粋なSrTiO₃試料で μ SR測定を行ったところ、格子間水素に対応するMu欠陥が生成されることが見いだされました[3,4]。その電子状態を詳細に調べたところ、図4(a)に示すように、ミュオニウムはイオン化されたMu⁺として格子間に存在し、隣接するTiサイトに局在した不対電子を伴っていることが明らかになりました。さらに、この常磁性複合欠陥はわずかな熱エネルギーにより容易に解離することがわかりました。この過程で放出された電子は電気伝導に寄与すると考えられます。一方、意図的に酸素空孔を導入した試料 (SrTiO_{3-x}) についても同様の測定を行いました。図4(b)はミュオンスピン緩和率の温度依存性の結果であり、この解析から、挿入図に示すようにMuが格子間を拡散した後、酸素空孔VOに捕獲される様子を捉えることに成功しました。この結果から、酸素空孔に捕獲されたMuが格子間Muとは全く異なる電子状態をもつことが示唆されます。

of the mechanisms of various novel phenomena in two-dimensional materials as well as superconductivity.

2.2 Synthesis of high-quality graphene and application to proton transfer control

Synthesis of high-quality and large-scale graphene is highly desired in view of application to electric devices owing to its high electron mobility. We have successfully synthesized high-quality graphene on gold and copper surfaces. Taking advantage of weak interaction between the graphene and gold, this graphene/Au stack was applied to the electrode for an electrochemical reaction. Figure 3 shows STM images of the electrode surface taken after the electrochemical hydrogen evolution reaction [2]. It is found that many nano-sized bubbles are formed on the surface after the reaction. This is induced by the reaction of $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ on the electrode surface, where two protons penetrate graphene and recombine with each other forming molecular hydrogen by capturing two electrons from the gold substrate. Since molecular hydrogen, on the other hand, can't penetrate graphene, molecular hydrogen is trapped between the Au substrate and graphene layer. Interestingly, little bubbles were formed after electrolysis of D₂O. This suggests that the penetration probability of deuteron is substantially smaller than that of proton implying that graphene has an ability to distinguish proton from deuteron. By further tuning the graphene functionality, this is potentially applied to hydrogen storage and isotope separation.

2.3 Electronic effects of hydrogen on transition-metal oxides

Transition-metal oxides have acquired considerable attention due to their fascinating features such as dielectric, magnetic, and optical properties. SrTiO₃ with a perovskite structure has been extensively studied because of its quantum paraelectricity and high-quality surface for the fabrication of oxide heterostructures. A recent hot topic is the effects of hydrogen on its electronic properties, which are yet to be elucidated due to the difficulty to experimentally observe hydrogen in materials. We have studied the electronic state of hydrogen in SrTiO₃ with the μ SR method. In the μ SR experiment, a spin-polarized μ beam is introduced in the sample, and the rotation and relaxation of the μ spin is measured, which allows us to analyze the local electronic and magnetic state in the target sample. Since μ has 1/9 of the proton mass, the muonium (Mu) state formed by capturing an electron in materials is regarded as an isotope of hydrogen. Therefore, the μ SR method has a unique feature capable of investigating the electronic state of hydrogen in materials.

When μ SR is conducted for pure SrTiO₃, it is found that Mu is formed at the interstitial site of the sample [3,4]. Figure 4(a) shows the electronic state of the Mu in pure SrTiO₃, obtained from the μ SR analysis, where Mu exists as an ionized state in an interstitial site accompanying an unpaired electron in the neighboring Ti site. It is furthermore clarified that this paramagnetic complex is dissociated at a high temperature, which is expected to contribute to electric conductivity. In an oxygen-deficient SrTiO_{3-x} sample, on the other hand, from the muon spin relaxation Mu is found to migrate in the interstitial sites and eventually be trapped at the oxygen vacancy site as displayed in the inset of Fig. 4(b) [3,4]. The results suggest that the electronic state of Mu in the oxygen vacancy is completely different from that at the interstitial site.

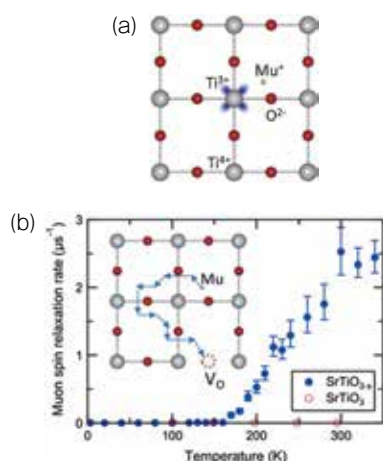


図4 (a) SrTiO₃中のMuの構造と電子状態。(b) ミュオンスピン緩和率の温度依存性と酸素空孔のあるSrTiO_{3-x}におけるMuの振る舞い[4].

Fig. 4 (a) Structure of Mu and its electronic state in SrTiO₃. (b) Temperature dependence of muon spin relaxation measured for SrTiO₃ and SrTiO_{3-x}, and the behavior of Mu in SrTiO_{3-x} [4].

3. 今後の展望

これまで紹介したように、ナノスケールの物質はバルクとは異なる物性を示し、これからの材料開発において重要な役割を担うことが期待されます。そのとき、構造・電子状態・機能の詳細な解析が欠かせません。今後も、新規ナノ物質の開発と機能解析のための手法開発を2つの柱として研究を進めていきます。

2.2で紹介したように、グラフェンにはプロトンの移動制御機能があることがわかってきました。現在は、グラフェンを修飾したり、プロトンのエネルギーを変化させたりすることで、プロトン透過と同位体効果の詳細なメカニズムを解明し、高機能グラフェンの開発を目指して研究に取り組んでいます。このような技術は、水素のエネルギー利用や触媒反応にも寄与できると考えています。一方、2.3で紹介したように、遷移金属酸化物では水素が電子物性を大きく左右することが明らかになりつつあります。金属酸化物に限らず金属においても、微量の水素侵入することでその特性が変化する場合があります。金属の力学的特性が影響を受け破壊につながる水素脆性は、長年の大きな問題となっています。μSR法を用いると、金属格子を介した水素間相互作用の詳細を明らかにでき、水素脆性メカニズム解明にもつながると期待され、現在研究に取り組んでいます。また水素を利用すると、表面超周期構造や2次元物質と界面の相互作用を制御できる例が報告されています。最近では、金属中に水素が多量に含まれる金属水素化物が、高温の超伝導を示したりフォトクロミックな性質を示したりするなど、注目を集めています。水素をうまく利用することで、新たなナノスケール物質や新機能を開拓できると期待されます[5]。

水素は電子と陽子1個ずつから構成され、上で述べたように、プロトンの移動や反応が主役を演じる場合と、電子的性質が顕著になる場合があります。すなわち水素は、“プロトン”と“電子”という2面性を持った元素と言えます。電子と陽子はどちらもスピン1/2を持つため、スピン自由度の制御も重要です。水素や水などの分子では、陽子のフェルミ統計性に起因した核スピン異性体が存在し、異性体間の転換は孤立分子では通常起こりません。しかし、表面に吸着したり分子クラスターを形成したりすると、磁氣的相互作用を通じて転換が促進されることが知られています。これは、表面や分子クラスターがスピン転換機能を有することにほかなりません。フェルミ統計性を反映して核スピン異性体は通常異なるエネルギー状態を取るため、スピンの移動はエネルギーの移動を伴うことから、分子-表面間のエネルギー移動のモデル現象としても興味深く、現在精力的に研究に取り組んでいます。

水素は、宇宙空間に最も豊富に存在し、宇宙科学においても、将来のエネルギー問題においても重要な役割を担います。“水素機能”を中心に、新たなナノスケール構造・機能の開拓を目指して研究を進めています。

3. Perspectives

Nanoscale materials have different properties from bulk materials, which are expected to play important roles in the development of novel materials. Since the detailed understanding of the atomic and electronic structure of nanoscale materials is indispensable, our group will continue to conduct synthesis of high-quality novel nanoscale materials and advanced analysis of nanoscale materials with our unique experimental methods.

As described in 2.2, graphene is found to possess an ability to control the proton motion. The detailed mechanism of the proton transmission and isotope selectivity will be examined by chemically and physically modifying graphene and tuning the proton energy. This will eventually enable us to develop highly functional materials, which are expected to be applied to isotope separation, hydrogen energy and catalytic reactions. On the other hand, hydrogen exerts significant effects on the electronic properties of transition-metal oxides as detailed in 2.3. Besides metal oxides, we often encounter situations, in which hydrogen affects the host material properties. A longstanding problem is hydrogen embrittlement, where a trace amount of hydrogen induces fatigue of metals. The μSR method is expected to clarify the inter-hydrogen interaction via the metal lattice, which might contribute to the understanding of the hydrogen embrittlement. As to the surface and interface properties, hydrogen is known to significantly alter the surface structure and passivate surface/interface states. In recent years, furthermore, metals containing a large amount of hydrogen are reported to exhibit high-temperature superconductivity, metal-insulator transition and photochromic properties among others. By utilizing hydrogen, it is expected to explore exotic properties in nanoscale materials [5].

As mentioned above, hydrogen consisting of a proton and an electron has a dual nature; whereas the proton transfer and reaction are important on graphene and solid surfaces, electronic effects due to hydrogen are of significance in metal oxides and metals, although the electron and proton motions are not separable and correlated to each other. As both proton and electron have spin 1/2, the spin degree of freedom is also important. Hydrogen, water and methane molecules among others have nuclear-spin isomers originating from the Fermi statistics of proton, and the interconversion between the isomers is usually forbidden. Interacting with solid surfaces and molecular clusters, however, the interconversion is considerably promoted. This means that molecular clusters and solid surfaces are able to catalyze the spin conversion. As the nuclear-spin isomers have different energy levels, the spin conversion is accompanied by energy transfer between the molecules and surfaces/clusters. This is essentially interesting and important for the molecule-surface interaction, which is being intensively investigated.

Hydrogen is most abundant in the universe, and plays important roles as a future energy source as well as in astronomical science. Our group aims at exploration of exotic nanoscale materials with a central focus on hydrogen functions.

参考文献 References

- [1] Y. Endo, Y. Fukaya, I. Mochizuki, A. Takayama, T. Hyodo, S. Hasegawa, Carbon in press.
- [2] S. Yasuda et al., submitted.
- [3] T. U. Ito, W. Higemoto, A. Koda, and K. Shimomura, Appl. Phys. Lett. 115, 192103 (2019).
- [4] T. U. Ito, W. Higemoto, K. Shimomura, J. Phys. Soc. Jpn. submitted.
- [5] 福谷他, 固体物理 53, 661 (2018).