

氏名	岸 健太郎
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第2273号
学位授与の日付	平成13年1月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	Al/Pd(100)系における2原子層構造を有する表面合金の構造・成長・物性
論文調査委員	(主査) 教授 高野 幹夫 教授 西嶋 光昭 助教授 有賀 哲也

論文内容の要旨

固体表面においては、表面平行方向に2次元的な広がりを持ちつつ、表面垂直方向には数原子層以下のサイズしか持ち得ない物質——「表面物質」が形成されることがわかってきた。本研究で対象とする「表面合金」は、典型的な表面物質であり、バルク的な3次元合金では見られない組成・構造をとる、表面に特有な物質である。

表面合金は、合金触媒のモデルケース、薄膜磁性、低次元金属物性などさまざまな観点から注目されており、最近その詳細な研究がさかんに行われるようになってきた。しかし、表面合金という物質系の科学はまだきわめて不完全であり、さまざまな材料科学への応用の基礎として、その構造・形成機構・物性を研究して総合的な知見を得ることが必要である。

Al/Pd(100)は、2原子層の規則原子配列を有する表面合金を形成する系として知られており、ラネー触媒の活性構造のモデルとなりうる可能性もある。申請者は、Al/Pd(100)系についてその表面合金の構造・形成機構・物性に関する知見を得るため、走査トンネル顕微鏡 (STM)、低速電子回折法 (LEED)、高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS) などの手法を用いて研究を行った。

1. Pd(100)-p(2x2)-p4g-Al 表面合金の原子配列と形態

従来の研究から、Pd(100)表面にAlを蒸着した後700K程度まで加熱すると、p(2x2)-p4g対称性を有する表面合金が形成されることが知られている。LEEDの動力的解析により、表面第一層はp(2x2)-p4gに変位した1MLのPd層からなり、第二層はPdとAlがc(2x2)対称で配列した合金層であると結論されていた。申請者は、この表面の高分解能STM像を観察し、表面第一層p(2x2)-p4g対称性に変位した1ML原子層であることを直接確認した。これは、LEEDによる構造モデルの表面最外層の構造と一致する結果である。

さらに、Alの初期蒸着量を変化させたときの700K加熱後の表面の形態変化を調べた。その結果、Alの初期蒸着量が0.5ML以上の場合、表面合金は常に2原子層の高さを持った2次元島として、清浄なPd(100)-(1x1)基板の上に形成されることを見出した。

2. Pd(100)-(2x2)-p4g-Al 表面合金の形成機構

表面合金の形成機構を調べるために、Alの蒸着量、加熱温度を変化させた際の表面合金の形態変化を詳細に調べた。

初期蒸着量を一定にし、加熱温度を変化させた際の表面合金の形成の様子を調べた結果、450Kを超えると、表面の格子欠陥等とは無関係に表面の任意の場所で表面合金形成がはじまることがわかった。さらに、Alの初期蒸着量と、加熱後に形成される表面合金の領域との定量的な関係を調べた結果、その比は初期蒸着量によらず一定(0.44)であり、蒸着したAlのおよそ1/4が合金を構成するのに使われている事がわかった。しかも、表面合金が形成される過程で、基板表面上に存在するAl原子とPd原子の総数は常に一定に保たれていることを見いだした。

これらの結果をもとに、2原子層表面合金の形成機構のモデルを提案した。(1)室温で蒸着したAl原子は、Pd表面上に層状成長する、(2)450K以上で、表面上のAl原子のバルクPd内への固溶が始まる、(3)このとき、Al原子によって置換さ

れた Pd 原子が表面に析出する、(4)析出した Pd 原子が表面に存在する Al 原子と反応して、表面合金を形成する。Pd と Al の置換が 1:1 の化学量論を保って起こると考えると、初期蒸着量と表面合金の領域の比は 0.5 になり、実験結果とよく一致する。従来、表面合金は、蒸着した金属が基板金属と相互拡散することにより本来の基板の表面層内に形成されると、なかば暗黙裡に考えられてきたが、本研究結果は、これとは異なる形成機構の存在を示すものである。

500K までの加熱で表面合金形成反応が完了したのち、さらに高温に加熱すると、より大きなサイズのアイランドが形成されることを見いだした。500K 加熱後の規格化サイズ分布関数では、平均サイズの 20% 程度のところに鋭いピークが観測される。より高温に加熱すると分布は徐々にブロードになり、表面合金の分解が開始する 700K まで加熱した後の規格化サイズ分布関数は、Smoluchowski 機構に基づいて理論的に予言されたスケーリング関数と実験誤差の範囲内で一致する。一方、このサイズ分布は、Ostwald 機構において期待されるものとは明確な不一致を示している。このことから、500K 以上において、この表面合金アイランドは 2 原子層構造を壊すことなく Pd 基板上を拡散し、合体を繰り返すことにより、より大きなアイランドを形成していると考えられる。アイランドの形態もこの結論を支持している。本研究は、今までに例のない 2 原子層アイランドの拡散・合体を示すとともに、「スケーリング関数の動的選択」仮説を実験的に支持するものである。

3. Pd(100)-p(2x2)-p4g-Al 表面合金への水素吸着

従来の研究で、この表面合金に吸着した水素には 2 種類の状態が存在することが確認されている。この表面合金での水素の吸着状態を調べるために EELS による振動スペクトルを測定したところ、双極子活性な 77meV の損失ピークのみを観測した。これは表面に吸着している水素の状態が 1 種類しかないことを示唆しており、もう 1 種類の水素は表面直下あるいはバルクに吸収されている水素であると考えられる。

Pd 単結晶の種々の表面上に吸着した水素の研究結果と比較することにより、この表面合金上に吸着した水素原子は、表面 Pd4 原子からなる 4 配位サイトに吸着していると同定した。

論文審査の結果の要旨

遷移金属や半導体などの表面において形成される数原子層厚さの物質は、固体の関与する化学反応、とりわけ不均一触媒反応において重要な働きをしていると考えられることや、いわゆるナノテクノロジーに関連して新しい極微小デバイスの素材となる可能性があることから、最近、興味を持たれている。本申請論文は、Pd(100) の表面上に形成される Al-Pd 系の 2 原子層厚さの表面合金に関して、走査トンネル顕微鏡 (STM)、低速電子回折 (LEED)、高分解能電子エネルギー損失分光 (EELS) などを用いて研究し、その表面最上層の原子配列、微視的な形成機構、水素の解離吸着サイトなどを明らかにしたものである。

申請者は、自ら開発した超高真空 STM により、Pd(100)-p(2x2)-p4g 表面合金の表面最上層の高分解能原子像を観測した。平坦な金属表面は、電子密度の凹凸が小さいため、一般に原子像を得るのは困難であるとされているが、申請者は、p(2x2)-p4g 対称性に歪位した Pd 原子層の STM 像を得ることに成功している。これは、LEED の動力学的回折に基づいて提唱されていた構造モデルを支持する結果である。

さらに、申請者は、Pd(100) 表面に蒸着された Al 単原子層が、昇温にともなって 2 原子層厚さの表面合金層に変換される過程を STM により検討した。このような過程において個々の原子の運動を追跡することは困難であるが、その代わりに、広範囲にわたって表面形態を測定し、これを定量的に解析した。その結果、Al の初期被覆率によらず、表面の Al 原子と基板の Pd 原子が 1 対 1 の比率で化学量論的に置換していることを示した。そして、置換反応によって表面上に押し出された Pd 原子が、表面上の残りの Al 原子と反応することによって、表面合金の形成が進むと結論した。

また、表面合金の 2 次元島が形成されたのち、500K 以上の高温において、2 次元島の面積が大きくなっていく現象を見いだした。広範囲にわたる STM 像から、2 次元島の規格化サイズ分布関数を求め、この現象が、2 次元島の拡散と合体によるもの (Smoluchowski 機構) であることを結論した。また、測定された規格化サイズ分布関数の挙動は、「スケーリング関数の動的選択」仮説を支持するものと考えられている。

さらに、この表面合金の上への水素分子の解離吸着について、電子エネルギー分光による研究を行い、解離吸着した水素原子の吸着サイトを決定した。

以上、申請者の研究は、固体表面に形成される2次元物質の構造、形成機構、物性を詳細に研究したもので、その成果によって表面化学およびその周辺分野に多大な貢献をしたといえる。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。

本論文および参考論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連した研究分野について口頭試問した結果、合格と認めた。