

論文の内容の要旨

論文題目 Chemical Bond at Surface and Interface Studied by X-ray

Absorption Fine Structure

(表面、界面における化学結合の XAFS による研究)

氏名

木口 学

序

表面、界面はバルクとは異なる物性を示す興味深い場である。しかし、表面、界面における原子間の化学結合がバルクの結合様式とどのように異なるのか、未だ明らかにされていない。EXAFS は、物質の局所的な構造解析手法として有効であるが、特に、光源として直線偏光をした放射光を用いることによって、表面・界面の化学結合の情報を選択的に取り出すことができる。そこで、放射光を光源にした EXAFS の偏光依存性、温度依存性の測定、及び、モンテカルロ計算によるシミュレーションから表面、界面の局所的な化学結合の状態を詳細に調べた。対象とした系は、(1) 絶縁体イオン結晶であるアルカリハライドのヘテロエピタキシャル膜、及び、(2) 金属微粒子との対比でも興味を持たれるグラファイト上の金属薄膜である。

(1) 界面における化学結合 (アルカリハライドヘテロエピタキシャル薄膜)

これまでアルカリハライド薄膜は絶縁体であるため、金属、半導体薄膜のような詳細な構造解析が行われてこなかった。しかし大きな格子不整合性を許すアルカリハライドヘテロ界面において、薄膜の原子間距離が基板の影響を受けてどのように変化しているのかを明らかにすることは興味深い。また、この研究が金属、半導体薄膜の成長様式を理解し、設計

するに当たって何らかの知見を与えることも期待される。そこで本研究では蛍光 XAFS という電子を用いない手法によりこのように興味深い界面の様子を明らかにする事を目的とした。

試料は大気中で劈開した KBr(100), NaBr(100)面を真空中で加熱清浄化した後、KCl, NaClを真空蒸着し作製した。Cl-K 吸収端 XAFS 測定は物質構造科学研究所、放射光研究施設、軟 X 線ビームライン BL-11B において蛍光 X 線収量法を用いて行った。本実験では X 線の入射角は表面に対し垂直とし、表面平行方向の結合を選択的に観測した。

まず KCl/NaBr(100)系において Cl-K 端 XANES を測定した。そのスペクトル形状から Cl の面内方向に Na が存在しないことが明らかになり、界面における混晶形成の可能性を否定することが出来た。Fig. 1 に K-Cl 薄膜の Cl-K 端 EXAFS スペクトルのフーリエ変換を示す。2.5 Å 付近のピークが面内最近接 K-Cl 間の散乱に起因するものである。格子定数が膜の KCl ($a_0=6.3$ Å) より大きい KBr ($a_0=6.6$ Å) 基板ではピーク位置が膜厚の減少とともに長い方へシフトし、逆に格子定数の小さな NaBr ($a_0=6.0$ Å) 基板では短い方へシフトしている事が分かる。ピークを詳しく解析することで原子間距離をもとめ、Fig. 2 に面内原子間距離の膜厚依存性をまとめた。図中の直線はバルクの原子間距離を示す。過去の RHEED の結果を再現し、膜厚の大きなところでは膜物質のバルクの値で、膜厚の減少とともに基板の値へ漸近した。一方、RHEED の実験では、界面で整合した結合が形成しているのではないかと考えられてきた。しかし EXAFS の実験結果は、1 ML 薄膜の系でも膜の原子間距離が基板の原子間距離と大きく異なり、むしろバルクの値に近いことを示している。

この回折法と EXAFS の差を説明するために2つの可能性を検討した。第1の可能性は、RHEED が表面敏感な手法ではあるが元素選択性を持たず、膜と基板の平均構造を与えるのに対し、元素選択性を持った EXAFS は

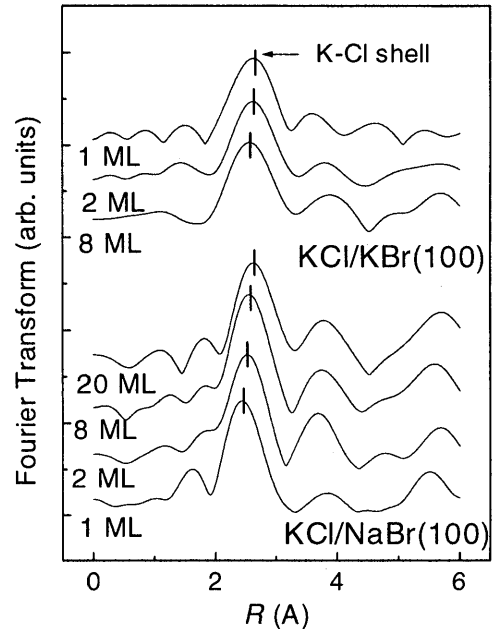


Fig. 1. Fourier transforms of EXAFS of the KCl films on KBr(100) and NaBr(100).

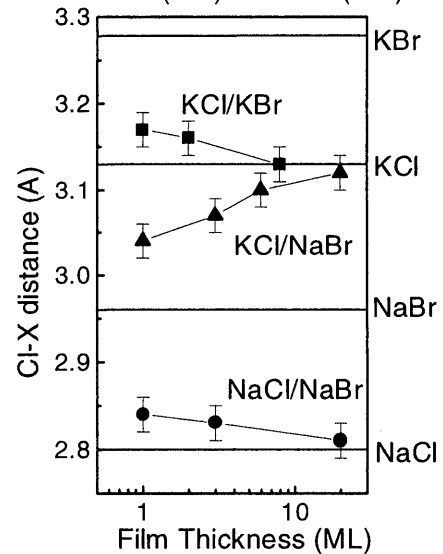


Fig. 2. The K-Cl and Na-Cl bond lengths as a function of film thickness.

膜だけの情報を与えるからというものである。一方、回折線は基板、膜由来の2本の回折線ではなく、常にシャープな1本線として現れる。このことは、基板も緩和している事を示唆している。これを検証するため、KCl/KBr(100)系についてモンテカルロ計算により基板第1層目の緩和の様子を調べた。計算では KCl 第1層目の面内の原子間距離は 3.20 Å とバルクの値 3.15 Å より伸び、実験結果を再現した。そして 基板第1層目の K-Br 原子間距離は 3.30 Å とバルクの値から全く変化しなかった。即ち、基板の緩和は起こっておらず、この可能性は否定される。第2の可能性は長距離秩序と短距離秩序の差に起因するものである。今回作製した薄膜のように多くの欠陥を含む系において、回折法の与える整列した部分と乱れた部分の平均値(長距離秩序)と、EXAFS の与える整列した部分の平均値(短距離秩序)とは異なる可能性がある。ところで固溶体 $\text{RbBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ において組成比 x を変化させ、X 線回折より格子定数、EXAFS により Rb-Br の原子間距離を調べた結果によると、格子定数は組成比に従って単調に変化し、回折線は常にシャープな1本線であった。しかし Rb-Br の原子間距離は組成比に従って変化するが、格子定数から予想される程は緩和しなかった。すなわち、長距離秩序と短距離秩序は必ずしも一致しないことになる。この固溶体と同様の現象が今回の薄膜で観測されたと考えている。

以上のように、格子不整合性の大きな系で pseudomorphic な成長をしていても、界面において整合した結合が形成されていないことが明らかになった。

(2) 表面における化学結合 (金属薄膜)

Cu, Ni などの金属は微粒子の状態で、原子間距離が減少し、熱振動、非調和性が増大

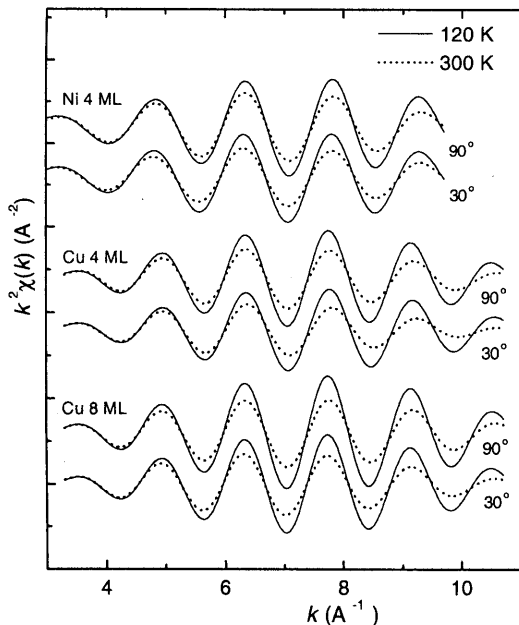


Fig. 3. Filtered EXAFS functions for the first nearest neighbor contributions of Ni and Cu films.

する事が知られている。これは表面の化学結合がバルクより軟らかいことを示している。本研究では相互作用の少ない基板の上に金属薄膜を蒸着し、EXAFS の温度変化から表面における原子間の熱振動を定量的に評価する事を目的とした。

試料は HOPG を大気中で劈開、超高真空下加熱清浄化した後、低温にて Ni, Cu を蒸着し、室温までアニールする事で作製した。このような処理によって(111)配向した層状薄膜が成長することが知られており、実際に LEED で6回対称の鮮明なスポットを確認した。XAFS 測定は硬 X 線ビームライン BL-7C, 12C にて蛍光 X 線収量法により行った。表面平行、垂直

方向の結合を区別して観測するために、X線の入射角を表面に対し直入射、30度入射の2偏光で測定した。また120, 300 Kの2つの温度でEXAFSを測定することで、熱振動に関する情報を得た。

Fig. 3は最近接Ni-Ni又はCu-Cu結合由来のEXAFS関数を抽出した図である。低温のスペクトルを解析することで配位数、原子間距離などを求め、その結果を表1に示した。配位数が薄膜、特に斜入射で小さいことが分かる。これは薄膜がきちんと成長していることを意味している。原子間距離はバルクから顕著な変化は見られなかった。さらにFig. 3から高温のスペクトルの振幅が小さく、また位相が遅れていることが分かる。

この振幅の減少から熱振動に関する情報(変位の2乗平均 ΔC_2)を、位相の遅れから非調和性の大きさに関する情報(変位の3乗平均 ΔC_3)を求めた。その結果、薄膜において ΔC_2 、 ΔC_3 いずれもバルクより大きく、特に斜入射における値が大きいことが分かった。これは表面、特に垂直方向において原子間の結合が軟らかく、非調和に富んでいることを示している。そこで表面における熱振動を定量的に評価する事を試みた。まずCuのスラブモデルについてモンテカルロ計算を行い熱振動の大きさの情報を求めた。ポテンシャルはembedded atom methodに基づく多体効果も取り入れたものを用いた。計算結果から表面第1層の面内、第1層-第2層の面間の振動がバルクと大きく異なっている事が分かった。そこでこの2つの結合を表面結合とし、他の結合をバルクと仮定して、銅における偏光依存性、膜厚依存性のデータからそれぞれの熱振動の値を求めた。さらにデバイモデルを仮定し、デバイ温度に換算した結果をFig. 4にまとめた。

以上、金属薄膜を用いることで、表面特に表面第1層面間の結合において原子間の熱振動が促進されていることを明らかにした。さらに定量的に表面におけるデバイ温度を求めることが出来た。

System	Angle (°)	配位数	R (Å)
Ni 4 ML	90	9.2	2.47(2)
	30	8.4	2.47(2)
Ni bulk		12	2.47
Cu 4 ML	90	10.1	2.54(2)
	30	8.6	2.53(2)
Cu 8ML	90	10.9	2.54(2)
	30	10.4	2.54(2)
Cu bulk		12	2.55

表1: Ni, Cu 薄膜の解析結果

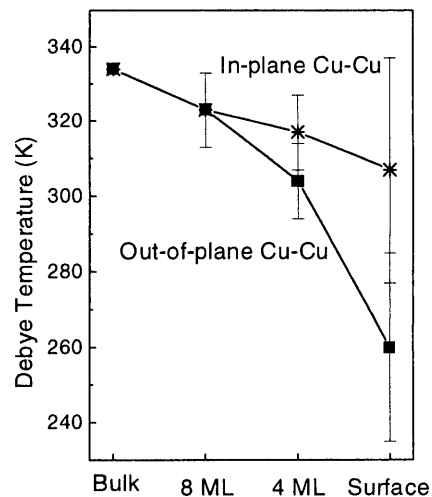


Fig. 4. Debye temperatures of the bulk Cu, Cu thin films and surface Cu atoms.