

学 位 論 文 題 名

Polarization Dependent Total-Reflection Fluorescence
X-ray Absorption Fine Structure Studies on
Interfacial Structures of Metal/Oxide Systems

(偏光全反射蛍光 XAFS による金属/酸化物界面の構造解析)

学位論文内容の要旨

酸化物表面に展開した金属種(クラスター、薄膜)は、触媒、センサーやデバイスとして幅広く応用されている重要な材料である。このような金属種の機能を理解し、より高機能な系を開発するためには酸化物表面における金属種の構造や電子状態に関する理解が不可欠である。このため構造が規定された酸化物単結晶表面を用いて、触媒作用、金属薄膜、金属クラスター形成機構、磁性発現機構を原子レベルで解明する研究が行われている。酸化物表面上の金属種の構造や物性は、酸化物の表面構造に大きく依存し、金属-酸化物複合材料の開発には酸化物と金属種の相互作用の理解が不可欠である。私は偏光全反射蛍光 XAFS 法を用いて酸化物単結晶表面上での金属種の界面を含む三次元構造を実験的に解析し、金属/酸化物相互作用において酸化物表面の酸素が重要な役割を果たし、金属単原子とクラスターでは相互作用のメカニズムが変化することを明らかにした。

Ni 単原子の α -Al₂O₃(0001), TiO₂(110)上での三次元吸着構造

相互作用のうち、最も基本的なものは金属単原子と酸化物の相互作用であり、酸化物表面上での金属単原子の吸着構造はこの最も基本的な相互作用を強く反映していると考えられる。しかし、単原子の吸着構造に関する実験的な研究は適当な手法がないことから、理論計算による研究がほとんどであるが、理論計算による研究も計算手法や条件により結果が大きく異なることもあり結論は出ていない。そこで私は水素化反応などに活性を示す Ni と担体との相互作用を理解するため、Ni 単原子の吸着構造を PTRF-XAFS により実験的に解析した。

1) Ni/ α -Al₂O₃(0001)

α -Al₂O₃(0001)へ Ni を 2×10^{13} atoms/cm² 真空蒸着により担持することで Ni が単原子状に分散したサンプルを調製し、偏光全反射蛍光 XAFS 法により Ni の EXAFS を測定した。モデル計算を用いた解析から Ni 単原子は酸素の three hold follow site に吸着していることが分かった。またこのサイトは α -Al₂O₃の結晶構造を考えた時、ちょうど次の Al 原子が位置するサイトに相当した。概報の理論計算の結果と比較すると、吸着サイト、Ni-O の結合距離ともに本研究の実験結果とは異なっており、本研究は理論計算の高精度化のためにも重要な結果となると期待される。

2) Ni/TiO₂(110)

同様に構造解析を行ったところ、単原子の吸着サイトはテラス上には存在せず、ステップ端であることが分かった。酸化物表面でのステップ端での金属原子の吸着構造、吸着サイトを明らかにした例は理論計算も含めて、本研究が世界初である。この吸着サイトは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ の場合と同様、 TiO_2 の結晶構造を考えたときにちょうど次の Ti 原子が位置するサイトに相当した。さらに、Ni-O 結合の解析から吸着構造は下地であるルチル型 TiO_2 の結晶構造を反映していることを見出した。Ni の位置が次の Ti 原子の位置という点では概報の理論計算とも一致していた。

2 つの結果をまとめると、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 、 $\text{TiO}_2(110)$ とも吸着サイトは下地のバルク構造を考えた時のカチオンサイト(Al^{3+} , Ti^{4+})に相当した。これは Ni 単原子は表面に露出したためにカチオンとの結合が切れた酸素と強く相互作用する、すなわち表面酸素のダングリングボンドが相互作用において重要な役割を担っていることを示している。このような研究結果は表面における金属-酸化物相互作用の本質的理解とともに、理論計算の高精度化のためのフィードバックにもつながる。

3) $\text{TiO}_2(110)$ 上での Ni クラスターの三次元吸着構造

金属単原子-酸化物の相互作用では表面酸素のダングリングボンドが重要なパラメータであることを明らかにした。では金属クラスターではどうであろうか？

$\text{TiO}_2(110)$ は STM が適用可能であるため、 $\text{TiO}_2(110)$ 上での金属クラスターに関する様々な研究が報告されている。STM による研究から、Cu、Ni、Ag といった金属を $\text{TiO}_2(110)$ 上に蒸着したとき、金属クラスターは蒸着量に対してクラスターサイズが変化せず、クラスターの個数が増加する"Self limited growth mode"が起こることが知られている。このクラスターが特定の大きさ以上に成長しない現象は酸化物と金属の相互作用によるものと考えられているが、実際にその相互作用がどのようなものなのかは全く分かっていない。これは STM ではクラスターの大体の形、大きさは分かるがクラスターおよび界面を含む結合構造に関する情報を得ることは出来ないためである。そこで私は、偏光全反射蛍光 XAFS により $\text{TiO}_2(110)$ 上での Ni クラスターの界面を含む結合構造を明らかにした。その結果 Ni クラスターは歪んだ $\text{Ni}(110)/\text{TiO}_2(110)$ という関係の構造で存在し、基板の格子とのマッチングとクラスター自身の歪みにより上記成長モードがおきていることを明らかにした。そしてクラスターと酸化物の相互作用においてはダングリングボンドをもつ酸素のみならず、配位飽和な酸素も重要な役割を担っていることを見出した。

以上のように私は博士課程において偏光全反射蛍光 XAFS 法を用いて酸化物単結晶表面上での金属種の界面を含む三次元構造を実験的に解析した。その結果、金属単原子/酸化物相互作用において表面に露出することでカチオンとの結合が切れた酸素が本質的な役割を果たす一方、金属クラスター/酸化物相互作用ではカチオンとの結合が切れた酸素とともに配位飽和な酸素も同等に役割を果たすようになっていることを見出した。これは単原子における相互作用が共有結合性の強い結合に由来するのに対し、金属クラスターにおける相互作用が静電的な比較的弱い相互作用からなるためであると考えられる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 朝 倉 清 高

副 査 教 授 澤 村 貞 史

副 査 教 授 鬼 柳 善 明

副 査 助 教 授 田 旺 帝

学 位 論 文 題 名

Polarization Dependent Total-Reflection Fluorescence X-ray Absorption Fine Structure Studies on Interfacial Structures of Metal/Oxide Systems

(偏光全反射蛍光 XAFS による金属/酸化物界面の構造解析)

酸化物表面に展開した金属種(クラスター、薄膜)は、触媒、センサーやデバイスとして幅広く応用されている重要な材料である。このような金属種の機能を理解し、より高機能な系を開発するためには酸化物表面における金属種の構造や電子状態に関する理解が不可欠である。このため、構造が規定された酸化物単結晶表面を用いて、触媒作用、金属薄膜、金属クラスター形成機構、磁性発現機構を原子レベルで解明する研究が行われている。酸化物表面上の金属種の構造や物性は、酸化物の表面構造に大きく依存し、金属-酸化物複合材料の開発には酸化物と金属種の相互作用の理解が不可欠である。著者は偏光全反射蛍光 XAFS 法を用いて酸化物単結晶表面上での金属種の界面を含む三次元構造を実験的に解析し、金属-酸化物相互作用において酸化物表面の酸素のダンダリングボンドが重要な役割を担っていることを明らかにした。

第3、4章においてはNi単原子の α - Al_2O_3 (0001)、 TiO_2 (110)上での三次元吸着構造に関して研究した。相互作用のうち、最も基本的なものは金属単原子と酸化物の相互作用であり、酸化物表面上での金属単原子の吸着構造はこの最も基本的な相互作用を強く反映していると考えられる。しかし、単原子の吸着構造に関する実験的な研究は適当な手法がないことから、理論計算による研究がほとんどであるが、理論計算による研究も計算手法や条件により結果が大きく異なることもあり結論は出ていない。そこで著者は水素化反応などに活性を示すNiと担体との相互作用を理解するため、Ni単原子の吸着構造をPTRF-XAFSにより実験的に解析した。

その結果、Ni単原子は α - Al_2O_3 (0001)の酸素の three hold follow site に吸着していることを明らかにした。またこのサイトは α - Al_2O_3 の結晶構造を考えた時、ちょうど次のAl原子が位置するサイトに相当している。概報の理論計算の結果と比較すると、吸着サイト、Ni-Oの結合距離ともに本研究の実験結果とは異なっており、本研究は理論計算の高精度化のためにも重要な結果となると期待される。さらに、 TiO_2 表面では、Ni単原子の吸着サイトはテラス上には存在せず、

ステップ端であることが分かった。酸化物表面でのステップ端での金属原子の吸着構造、吸着サイトを明らかにした例は理論計算も含めて、本研究が世界初である。この吸着サイトは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ の場合と同様、 TiO_2 の結晶構造を考えたときにちょうど次のTi原子が位置するサイトに相当した。Ni-O結合の解析から吸着構造は下地であるルチル型 TiO_2 の結晶構造を反映していることを見出した。Niの位置が次のTi原子の位置という点では概報の理論計算とも一致していた。以上の結果より、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 、 $\text{TiO}_2(110)$ とも吸着サイトは下地のバルク構造を考えた時のカチオンサイト(Al^{3+} , Ti^{4+})に相当した。これはNi単原子は表面に露出したためにカチオンとの結合が切れた酸素—表面酸素のダングリングボンドが相互作用において重要な役割を担っていることを示している。このような研究結果は表面における金属—酸化物相互作用の本質的理解とともに、理論計算の高精度化のためのフィードバックにもつながる。

さらに、著者は、第5章で、原子が集合した金属クラスターと $\text{TiO}_2(110)$ 表面の相互作用を偏光全反射蛍光XAFS法で研究した。STMによる研究から、Cu、Ni、Agといった金属を $\text{TiO}_2(110)$ 上に蒸着したとき、金属クラスターは蒸着量に対してクラスターサイズが変化せず、クラスターの個数が増加する“Self limited growth mode”という興味深い現象が起こることが知られている。このクラスターが特定の大きさ以上に成長しない現象は酸化物と金属の相互作用によるものと考えられているが、実際にその相互作用がどのようなものなのかは全く分かっていない。研究の結果Niクラスターは $\text{Ni}(110)$ を $\text{TiO}_2(110)$ 表面と平行にする1原子層Niクラスターという構造で存在することを明らかにした。このクラスターサイズは基板の格子とのマッチングとクラスター自身の歪みにより上記成長モードがおきていることを明らかにした。そしてクラスターと酸化物の相互作用においてはダングリングボンドをもつ酸素のみならず、配位飽和な酸素も重要な役割を担っていることを見出した。

これを要すると、著者は偏光全反射蛍光XAFS法により酸化物単結晶表面上での金属種の界面を含む三次元構造を実験的に明らかにし、金属—酸化物相互作用の新知見を得たものであり、量子ビーム工学および表面科学に対して貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。