

# 偏光全反射蛍光 XAFS による表面高分散金属種の研究と ERL への期待 Polarization dependent total reflection fluorescence XAFS Studies on the highly dispersed species and its ERL application

朝倉清高  
Kiyotaka Asakura

Catalysis Research Center, Hokkaido University, Kita Sapporo 001.0021, Japan.

\*e-mail: askr@cat.hokudai.ac.jp

Metal species on oxide surfaces have been studied by Total reflection fluorescence XAFS and we have found the metal anionic interaction plays important role to determine the structure and properties of metal species. We will discuss the possibility of ERL as a new source of total reflection fluorescence XAFS.

## 1. 序

酸化物表面上に Ni, Cu, Pt, Au などの遷移金属が高分散した金属/酸化物複合材料は触媒, ガスセンサー, エレクトロニクスデバイス, 磁気デバイスなど様々な分野で用いられている。<sup>1</sup>こうした材料において, 金属/酸化物相互作用は表面の遷移金属種の構造, 分布, 物性に大きな影響をあたえる重要なパラメータである。なかでも, 金属単原子と酸化物との相互作用や反応はもっとも基本的で, 金属薄膜形成の初期過程において現れる相互作用である。ところで, その相互作用を理解する上で重要な構造情報, 化学的知見は未だ確立しているとは言い難い。

我々は  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ ,  $\text{TiO}_2(110)$  単結晶表面 (図 1) をモデル酸化物表面として, この表面に Ni や Cu を蒸着し, その間の相互作用を偏光全反射蛍光 XAFS により調べた。

## 2. 偏光全反射蛍光 XAFS 法

表面に展開した Ni や Cu の量は,  $10^{13}$ - $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  と低い。そこで, 蛍光 X 線による測定が考えられるが, X 線をそのまま入射すると, バルク内部に浸透し, 散乱 X 線を放出するため, 蛍光 X 線量は散乱 X 線に隠され, 測定することは

難しい。一方, X 線を表面すれすれの角度で入射すると, 全反射が起こり, バルク内部への浸透が小さくなる。このため表面からの蛍光 X 線を高い S/B で測定可能となり, かなりの低担持量まで測定が可能となる。しかも, 表面法線方向と電場ベクトルの方向を規定できるので, 偏光依存測定が可能となり, 基板の方向を様々に変えることで, 3 次元的な構造情報を取得できる。<sup>2,3</sup>

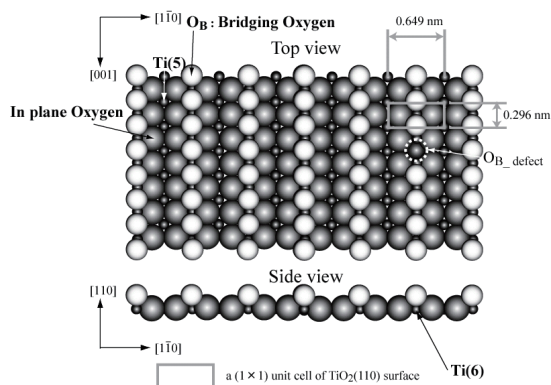


図 1  $\text{TiO}_2(110)$  表面 酸素や Ti が表面に突きだし, 1 次元構造をなしている。

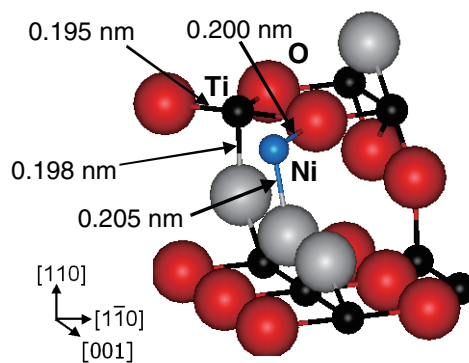


図 2  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  Ni の構造

## 3. 実験

測定は高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設 BL9A, BL12C で行った。Ni, Cu は真空蒸着や有機錯体の CVD 法で表面に導入した。解析は、FEFF と実空間モデルシミュレーションを組み合わせで行った。<sup>4</sup>

#### 4. Ni on TiO<sub>2</sub> (110)

Ni を低担持量  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  蒸着すると、原子状に展開される。このときに第 1 配位は酸素であるが、テラスのいろいろなサイトを模してその XAFS 振動をシミュレーションしたが、良い一致を得ることができなかった。一方、図 2 に示すように、表面に存在する  $[1\bar{1}n]$  ステップに Ni をおいて EXAFS をシミュレーションしたところ、よい一致を示した。<sup>5</sup> この位置は本来結晶において、Ti が存在するサイトである。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)表面においても表面の本来 Al の存在するべきところに、Ni が存在する。<sup>6</sup> これらから、Ni は、酸素原子のダングリンボンドと相互作用していることを結論した。さらに、 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  の Ni を載せると、Ni クラスターができる。この Ni クラスターの構造を偏光全反射蛍光 XAFS で調べると、図 3 に示すように Ni fcc(110)面表面に平行に存在している構造であると結論した。<sup>7</sup> こうした構造は Cu を CVD 法で蒸着した場合でも観測されており、<sup>8</sup> 表面につきだした酸素と強く相互作用して成長しているものと考えられる。このように、表面のアニオン(ドナー)と強く相互作用して Ni や Cu が存在すると考えられる。こうした考えを元にとすると表面を金属と結合しやすいもので修飾することで、高分散の Cu を作ることができることが予想される。実際に、チオフェンカルボン酸で表面を修飾すると、Cu を原子状に高分散させることができる。<sup>9</sup>

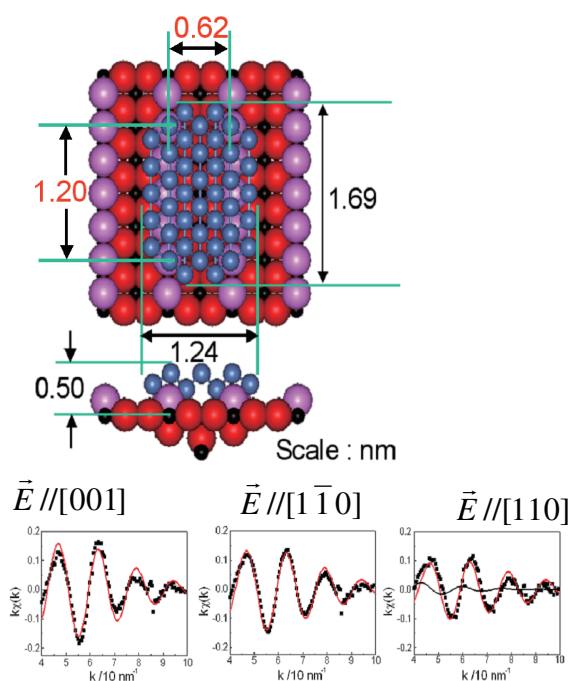


図 3  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  Ni on TiO<sub>2</sub> (110) Model structure and XAFS oscillations for three directions.

#### References (参考文献)

- [1] H. J. Freund ; Surface Science **500**, 271, (2002).
- [2] K. Asakura, W.J. Chun, Y. Iwasawa, Topics in Catalysis **10** (2000) 209.
- [3] W.J. Chun, Y. Tanizawa, T. Shido, Y. Iwasawa, M. Nomura, K. Asakura, J.Synchrotron Rad. **8** (2001) 168.
- [4] W.J. Chun, K. Asakura, Y. Iwasawa, Catalysis Today **44** (1998) 309.
- [5] Y. Koike, K. Ijima, W.J. Chun, H. Ashima, T. Yamamoto, K. Fujikawa, S. Suzuki, Y. Iwasawa, M. Nomura, K. Asakura, Chem. Phys. Lett. **421** (2006) 27.
- [6] K. Ijima, Y. Koike, W.-J. Chun, Y. Satio, Y. Tanizawa, T. Shido, Y. Iwasawa, M. Nomura, K. Asakura, Chem. Phys. Lett. **384** (2004) 134.
- [7] Y. Koike, K. Fujikawa, S. Suzuki, W.J. Chun, K. Ijima, M. Nomura, Y. Iwasawa, K. Asakura, J. Phys. Chem. C. **112** (2008) 4667.
- [8] Y. Tanizawa, T. Shido, Y. Iwasawa, M. Nomura, W.-J. Chun, K. Asakura, J. Phys. Chem. **107** (2003) 12917.
- [9] W.J. Chun, Y. Koike, K. Ijima, K. Fujikawa, H. Ashima, M. Nomura, Y. Iwasawa, K. Asakura, Chem. Phys. Lett **433** (2007) 345; W.J. Chun, Y. Koike, H. Ashima, K. Kinoshita, K. Ijima, K. Fujikawa, S. Suzuki, M. Nomura, Y. Iwasawa, K. Asakura, Chem. Phys. Lett. in press.