

Ni(111) 表面上単原子層グラファイトの構造解析[†]

蒲生康男・長島礼人*・若林 聖・寺井真之・大島忠平

早稲田大学理工学部 169 新宿区大久保3-4-1

*東京工業大学理学部 152 目黒区大岡山2-12-1

(1996年5月22日受付; 1996年7月15日受理)

Atomic Structure of Monolayer Graphite Formed on Ni(111)

Yasuo GAMO, Ayato NAGASHIMA*, Masaru WAKABAYASHI,
Masayuki TERAJ and Chuhei OSHIMA

Department of Applied Physics, Waseda University, Shinjuku-ku, Tokyo 169

*Department of Physics, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo 152

(Received May 22, 1996; Accepted July 15, 1996)

The atomic structure of monolayer graphite formed on a Ni(111) surface was investigated by means of LEED intensity analysis. We measured the I - V curves of the (1,0), (0,1) and (1,1) diffraction spots from a 1×1 atomic structure, and analyzed them by using the Van Hove's analytical program based on dynamical theory. Three different atomic structures meeting the experimental requirement of the 3-m symmetry were evaluated with Pendry's reliability factor. The final best-fit structure characterized by the minimum Pendry's reliability factor of 0.22 is as follows; one carbon atom in a unit cell of the graphite overlayer is located at the on-top site of the topmost Ni atoms, while another carbon atom exists at the fcc-hollow site. The spacing between the flat overlayer and the topmost Ni layer is $2.11 \pm 0.07 \text{ \AA}$, which is much narrower than the interlayer spacing in bulk graphite ($3.35 \text{ \AA}$).

1. はじめに

グラファイト結晶は典型的な層状物質であり、面内の結合は強く最隣接炭素原子間距離は $1.45 \text{ \AA}$ と短い、層間の結合はファンデルワールス力で弱く、層間距離は $3.35 \text{ \AA}$ と離れている。遷移金属や遷移金属化合物を炭化水素ガス雰囲気中で加熱すると、基板表面上にグラファイトが成長する¹⁾。特に、温度と炭化水素気体の暴露量を調節することにより膜厚を正確に制御することができるため、きわめて均一な厚さの良質な単原子層グラファイト膜 (Monolayer Graphite; MG) を作製することができる^{2, 3)}。

グラファイト結晶の層間と同様に、固体表面上に成長したMGと基板間には強い化学結合はなく、MGの性質はグラファイト結晶と似ていると長く考えられてきた。しかし最近、高分解能電子エネルギー損失分光法

(HREELS) により、MGのフォノン分散関係曲線が測定され、基板によってはMGのフォノン分散曲線がグラファイト結晶から大きく変化していることが報告された^{4, 5)}。

また、角度分解型紫外線光電子分光 (ARUPS) を用いてNi, Pt, TaC, TiC表面上のMGのバンド構造が測定され、フォノンの変化に対応してMGの π 電子のエネルギー分散曲線はグラファイト結晶から大きく変化しており、基板の表面電子とMGの π 電子の間で軌道混成が発生していることが指摘されている⁶⁻⁸⁾。

更に、MG/TiC(111)のバンド計算は、MGと基板との層間距離に近いほど軌道混成の程度は大きくなる傾向を示し、層間距離が $2.16 \text{ \AA}$ の時に実験で観測した π 電子と下地電子の軌道混成をよく説明した⁹⁾。この層間距離はグラファイト結晶の層間距離 ($3.35 \text{ \AA}$) と比較して著しく狭い。

Ni(111)の格子定数 ($2.49 \text{ \AA}$) はグラファイトの格子定数 ($2.46 \text{ \AA}$) と非常に近いことMG/Ni(111)の原子配列は単純な 1×1 構造となり、多くの研究が行われている。

[†] 第15回表面科学講演大会 (1995年11月28日~11月30日) にて発表

このMGのフォノン分散関係にも大きな変化が観測され、エネルギーバンド構造はMGの π 電子とNi(111)の d 電子の混成の存在を示している¹⁰⁾。しかし、この系の構造はRoseiら¹¹⁾により表面広域電子エネルギー損失微細構造 (Surface Extended electron Energy Loss Fine Structures; SEELFS) を使い解析され、最外層とMG間距離は広い ($d_{\text{Ni, Mg}} = 2.80 \pm 0.08 \text{ \AA}$) と結論されている (以後この構造をRoseiモデルと呼ぶ)。そして、この構造に基づいた電子状態のエネルギーバンド計算では、 $d_{\text{Ni, Mg}}$ が大きすぎるため観測した軌道混成を説明できない^{12, 13)}。このように、最近のARUPS実験結果はRoseiモデルでは説明できない。このため本研究では、表面構造解析で現在、最も広く使用されている低速電子回折法 (Low Energy Electron Diffraction; LEED) を使用してMG/Ni(111) 1×1 構造の解析を試みた。

従来のLEED強度解析は長い計算時間を必要としたが、最近Van Hoveらによって開発されたテンソルLEED法では計算時間は大幅に短縮できる^{14, 15)}。本研究の解析にはこのテンソルLEED法を使用した。

2. 実験・解析

実験は、4枚グリッドLEED光学系、角度分解型XPS-UPS装置、および表面清浄化用イオン銃、エチレングス導入機構が装備されている超高真空容器内 (到達圧力: $\sim 1 \times 10^{-9} \text{ Pa}$) で行った。測定中の圧力は $\sim 3 \times 10^{-9} \text{ Pa}$ であった。Ni(111)面はイオンスパッタと超高真空中アニール (800°C) を繰り返して清浄にし、その清浄表面はXPSとLEEDにより確認した。

600°CのNi(111)をエチレングスに数百L ($1 \text{ L} = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr-s}$) 曝露しMGを作製した。以前に報告したようにMGが完成するにつれ表面の反応活性度が急激に低下し、MGが完成するとグラファイトの成長は事実上、停止する⁶⁾。このためきわめて均一な単原子層の膜を作製できる。

LEED回折斑点は高感度冷却CCDカメラ (浜松ホトニクス製C5985) で撮影し、画像データを測定プログラム (VG製VGX-920) で処理した。入射電子線のエネルギーを変え、回折斑点の強度変化を測定することで I - V 曲線を得た。

入射電子のエネルギーを110から300 eVまで2 eV刻みで変化させ (1, 0), (0, 1), (1, 1) の3つの回折斑点の強度を測定した。この I - V 曲線は入射電子線の入射角に敏感であり、入射角が垂直入射から0.5°ずれただけで、等価な回折斑点の I - V 曲線は非等価となった。本研究では、仰角と極角を独立に調整できる試料ホルダーを使用し、等価の回折斑点の I - V 曲線が一致するように入

射方向を精密に調節した。3種類の斑点の最終的な I - V 曲線は等価な I - V 曲線を平均化することで得た。

参照構造に対する I - V 理論曲線と、この実測した I - V 曲線の一致により構造を決定した。2つの曲線の一致はPendryの信頼因子 (Pendry's Reliability factor; R_p) で評価した¹⁶⁾。Pendryの R_p はピーク強度の絶対値よりもピーク位置を重視した評価指数である。0~1の値をとり良い一致ほど小さくなり、完全に一致すると0となる。本研究で得た R_p の最小値は0.22であった。

多重散乱を考慮した動力学的計算はワークステーション (IBM RISC 6000) で行った。解析に使用したプログラムはM. A. Van Hoveらの厚意により彼らが開発したテンソルLEEDプログラムを使用させていただいた¹⁷⁾。このプログラムは2段階の計算から成り立っている¹⁸⁾。まず参照構造から動力学的に I - V 曲線を計算する。次に参照構造近傍で僅かに原子位置を動かし、そのときの I - V 曲線の変化をテンソルLEED法で計算し、より小さな R_p となる構造を求める。この操作を繰り返し行い、最小値の R_p を示す構造を求めた。本計算では位相シフトは8個 ($l_{\text{max}} = 7$) まで取り入れ、入射電子線の減衰係数を決める内部ポテンシャルの虚数成分 V_0 は-5.0 eVとした。

本研究で使用する実験装置および解析方法全体の信頼性を確認するため、MGの構造解析に先だち既にLEED強度解析により構造が報告されている 1×1 構造のNi(111)清浄表面を構造解析した。90~300 eVの範囲で2 eV刻みで (1, 0), (0, 1), (1, 1) の3つの回折斑点の I - V 曲線を測定し、結晶内の原子間隔を参照構造として、テンソルLEEDを繰り返すと、 R_p の最小値は0.08まで減少した。得られた構造の表面最外層と第2層の層間距離は $2.03 \pm 0.02 \text{ \AA}$ となり、以前に報告された構造と良く一致した^{19, 20)}。

3. 結果と考察

MG/Ni(111)のLEED像は、 1×1 構造の3-m対称性を持つ回折斑点であった。(1, 0), (0, 1), (1, 1)の回折斑点の I - V 実測曲線をFig. 1に実線で示す。入射電子のエネルギーが110 eV以下の領域では回折斑点の強度がバックグラウンド以下となり、また300 eVを超える領域でもバックグラウンドが高くなり我々の計測システムでは信号強度を正確に測定できなかった。このため本解析には、回折強度の強い110~300 eVの領域のデータを使用した。

観察した3-m点群対称性と 1×1 構造を満たす表面構造として、Fig. 2に示した3つのモデルが考えられる。第1のモデル (a) はRoseiらが以前に提案したモデルと同様に、すべての炭素原子はNi(111)表面のホローサイト

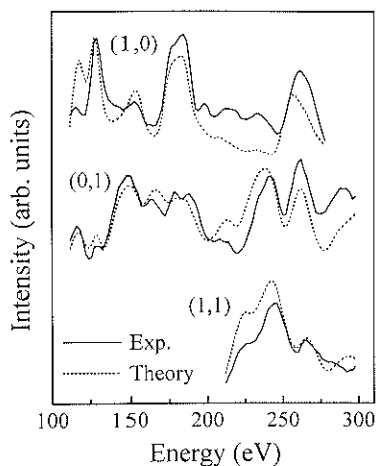


Fig. 1 The observed I - V curves of the (1,0), (0,1) and (1,1) diffraction spots from the MG/Ni(111). Experimental data are shown by the solid curves, and the dotted curves represent the theoretical calculations with the minimum R_p factor.

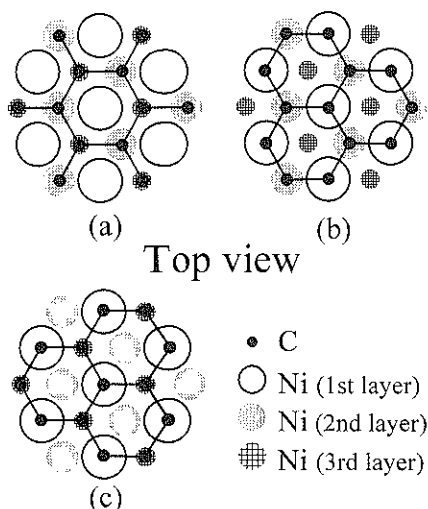


Fig. 2 Three structural models meeting the experimental requirements of a 3-m symmetry. The model (a) is called Rosei model.

に吸着する。第2のモデル (b) ではグラファイトの単位格子の内の1つの炭素原子は最外層のNi原子の真上 (オントップサイト) に位置し、他の炭素原子は第2層Ni原子の真上 (hcpホローサイト) に位置する。モデル (c) では第1層Ni原子と第3層Ni原子の真上 (fccホローサイト) に炭素原子は吸着する。

まずはじめにNi(111)基板の原子位置を清浄表面の状態のままに保持し、Fig. 2で示した3つのモデルのMG層

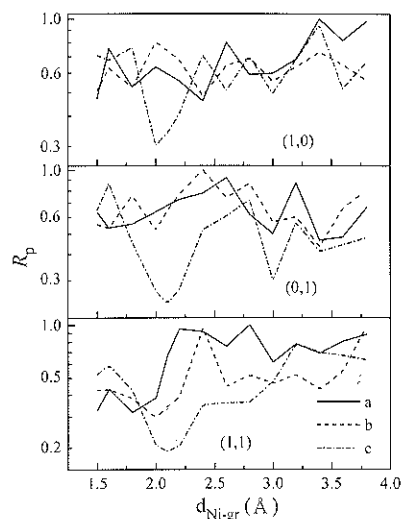


Fig. 3 The R_p factor of each spot as a function of $d_{\text{Ni-gr}}$ after single full dynamical calculation and Tensor LEED approximation.

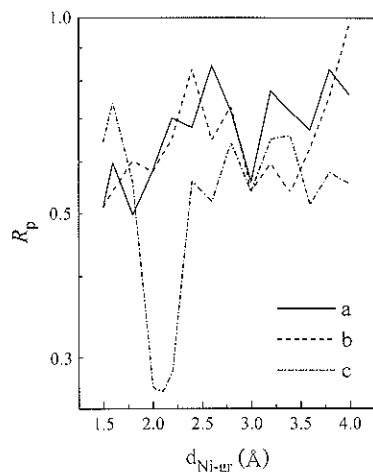


Fig. 4 The averaged R_p factor as a function of $d_{\text{Ni-gr}}$.

とNi第1層の層間距離 ($d_{\text{Ni-gr}}$) のみを1.5 Åから4.0 Åまで変え、動力学計算とテンソルLEEDを行った。求めた R_p の計算結果をFig. 3と4に示す。Fig. 3に各回折斑点ごとに計算した R_p の変化を示す。どの回折斑点においてもモデル (c) に対する計算結果は $d_{\text{Ni-gr}} = 2.1$ Å付近で R_p の極小値をとる。つまり、3つの回折斑点の強度変化はいずれも、モデル (c) を支持し、その層間距離は2.1 Å程度であることを示している。次に3つの斑点全体で評価した結果をFig. 4に示す。Fig. 3の結果を反映して、モデル (c) の場合、 $d_{\text{Ni-gr}}$ が2.1 Å付近で R_p が非常に小さくなっているが、モデル (a), (b) では R_p が特別小さくな

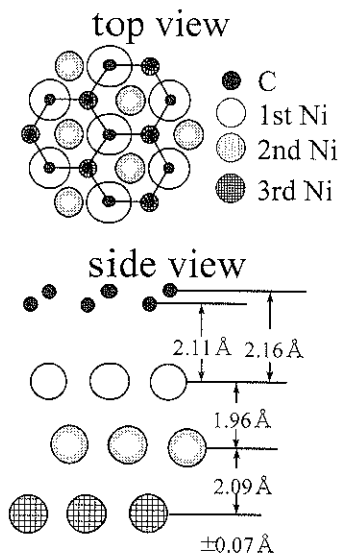


Fig. 5 The final best-fit structure with the minimum R_p of 0.22.

る領域はない。Fig. 2のRoseiモデル ($d_{\text{Ni-gr}} = 2.8 \text{ \AA}$) での R_p は0.75程度であり、一致の程度は悪い。

更に基板の原子位置を変える自由度を加えて、テンソルLEED法を行い R_p がより小さくなる構造を探す計算を繰り返したが、モデル (c) 以外では R_p が0.5以下になることはなかった。

最小の R_p (0.22) は $d_{\text{Ni-gr}} = 2.1 \text{ \AA}$ のモデル (c) を参照構造として、テンソルLEED法と動力学的計算の操作を繰り返すことで得た。最小の R_p に対応する原子構造をFig. 5に示し、 I - V 理論曲線をFig. 1に点線で示す。Fig. 5でMGとNi第1層の層間距離は $2.11 \pm 0.07 \text{ \AA}$ となり、グラファイト結晶の層間距離 $3.35 \text{ \AA}$ や、Roseiらの値 $2.80 \text{ \AA}$ と比べかなり短い。最近、本研究で求めたFig. 5の構造に基づいて行われた理論計算はARUPSで観測したMGの π 電子とNi原子の d 電子との混成軌道をよく説明している²¹⁾。また、この層間距離はMG/TiC(111)で実験した電子状態のエネルギー分散をよく説明する計算モデルの値 $2.16 \text{ \AA}$ に近い。

最後に、我々の得たモデルが、Roseiらが観測したSEELFSのデータをどの程度説明するか検討した。Roseiが用いたSEELFS構造解析法は表面X線吸収微細構造(Extended X-ray Absorption Fine Structure; EXAFS)と同様に、スペクトルをフーリエ変換した曲線 (Fig. 6 (b)) とモデルから得られる理論曲線 (Fig. 6 (a)) を比較することで構造モデルを評価する。Fig. 5の構造をもとに計算した曲線をFig. 6 (c)に示す。ピークの強度は実験値と多少、異なっているがピークの数、その原子間距離は実験の曲線と良く一致している。つまり、本研究で求めた構

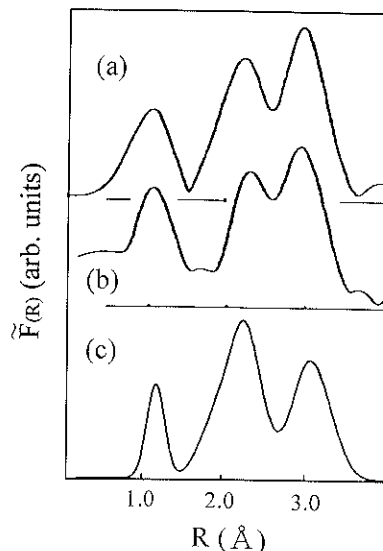


Fig. 6 Fourier transforms of EXAFS model calculation (a, c) and experimental curve (b)¹¹⁾.

造モデル (Fig. 5) はRoseiの実験結果も定性的に説明することができるが、逆にRoseiモデルではLEEDの I - V 曲線やARUPSの結果をまったく説明できないと結論される。

4. 結 論

LEED強度解析により、MG/Ni(111)系を構造解析した。従来、多くの人が引用してきたRoseiモデルと異なる新たな構造を提案した。このモデル構造は次の通りである。MGの単位格子中1つの炭素原子はオントップサイトに、もう1つの炭素原子はfccホローサイトに位置する。 $d_{\text{Ni-gr}}$ は $2.11 \pm 0.07 \text{ \AA}$ であり、グラファイト結晶の層間距離に比べかなり短い。また、ランプリングはほとんどない。提案した構造モデルは、Roseiの実験結果だけでなく、我々が最近測定したUPSの結果も説明する。

謝 辞

発表前の計算結果を御教示していただいた、惣津 寧博士に感謝致します。

文 献

- 1) N.J. Wu: Surf. Sci. **163**, 51 (1985).
- 2) J.C. Hamilton and J.M. Blakely: Surf. Sci. **91**, 199 (1980).
- 3) T. Aizawa: J. Surf. Sci. Soc. Jpn. **11**, 398 (1990).
- 4) T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa and C. Oshima: Phys. Rev. Lett. **64**, 768 (1990).
- 5) T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa, H. Hirano, K. Tanaka and C. Oshima: Surf. Sci. **237**, 194 (1990).

- 6) A. Nagashima, N. Nuka, K. Satoh and C. Oshima: *Surf. Sci.* **287/288**, 609 (1993).
- 7) 奴賀謙治, 長島礼人, 大島忠平: *表面科学* **14**, 175 (1993).
- 8) 長島礼人, 大島忠平: *表面科学* **14**, 486 (1993).
- 9) K. Kobayashi and M. Tsukada: *Phys. Rev. B* **49**, 7660 (1994).
- 10) A. Nagashima, N. Tejima and C. Oshima: *Phys. Rev. B* **50**, 17487 (1994).
- 11) R. Rosei, M. De Crescenzi, F. Sette, C. Quaresima, A. Savia and P. Pertetti: *Phys. Rev. B* **28**, 1161 (1983).
- 12) Y. Souzu and M. Tsukada: *Surf. Sci.* **226**, 42 (1995).
- 13) K. Yamamoto, M. Fukushima, T. Osaka and C. Oshima: *Phys. Rev. B* **45**, 11358 (1992).
- 14) P.J. Rous and J.B. Pendry: *Surf. Sci.* **219**, 355/373 (1989).
- 15) P.J. Rous, J.B. Pendry, D.K. Saldin, K. Heinz, K. Mueller and N. Bickel: *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2951 (1986).
- 16) J.B. Pendry: *J. Phys. C* **13**, 937 (1980).
- 17) P.J. Rous, M.A. Van Hove and G.A. Somorjai: *Surf. Sci.* **226**, 15 (1990).
- 18) P.J. Rous and J.B. Pendry: *Comput. Phys. Commun.* **54**, 157 (1989).
- 19) D.E. Gardin, A. Barbieri, J.D. Batteas, M.A. Van Hove and G.A. Somorjai: *Surf. Sci.* **304**, 316 (1994).
- 20) J.E. Demuth, P.M. Marcus and D.W. Jepsen: *Phys. Rev. B* **11**, 1460 (1975).
- 21) 惣津 寧: 学位論文 (東京大学, 1995).