低速電子回折法の動力的解析による Ir(111) 清浄表面 および水素吸着表面構造の研究*

松本 益明^{*1}・小倉 正平^{*1}・福谷 克之^{*1}・岡野 達雄^{*1}・岡田美智雄^{*2}

Dynamical Low-energy Electron Diffraction Analyses of Clean and H-adsorbed Ir(111) Surfaces

Masuaki MATSUMOTO^{*1}, Syohei OGURA^{*1}, Katsuyuki FUKUTANI^{*1},
Tatsuo OKANO^{*1} and Michio OKADA^{*2}

^{*1}Institute of Industrial Science, University of Tokyo, 4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505, Japan

^{*2}Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University,
1-1 Machikaneyama-cho, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan

(Received November 24, 2005, Accepted January 14, 2006)

Structures of Clean and H-adsorbed Ir(111) surfaces were studied by dynamical analyses of low-energy electron diffraction (LEED). LEED pattern for the Clean Ir(111) surface was 1×1 . Dynamical analysis of LEED spot intensity vs incident electron energy (I - V) curves for the clean Ir(111) surface revealed that the layer distance between the 1st and the 2nd layers (d_{12}) equals to 0.2207 ± 0.002 nm, which is almost equal to the bulk value (0.2217 nm). It appears that our result contradicts an previous report, which concluded that d_{12} equals to 0.216 nm which is 2.6% smaller than the bulk value. However their error bar was so large (± 0.01 nm) that it is suggested that our result is the accurate atomic structure of the clean Ir(111) surface. LEED pattern was almost unchanged by H adsorption of 1 ML ($1.56 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) at 80 K. The difference between LEED I - V curves before and after hydrogen adsorption was very small and it was impossible to determine the adsorption structure on Ir(111) but it can be concluded that no reconstruction occurs and only a very small relaxation occurs by the adsorption of hydrogen on Ir(111) surface.

1. はじめに

水素は遷移金属表面で解離吸着し、配位数の多いサイト、つまり(111)表面では3配位の hollow site (Fig. 3(g)参照)に吸着する傾向があるが、Ir(111)については、Hagedornらは高分解能電子損失分光法(HREELS)の実験結果から、低被覆率では水素が非局在化し、高被覆率においては1配位の ontop site に吸着すると報告しており¹⁾、中西らは第一原理計算を用いてやはり ontop site への吸着が fcc hollow site よりも安定であると報告する²⁾など、特異である可能性がある。本報告において、我々は原子構造の決定に最適な低速電子回折法(LEED)の回折点強度の入射電子エネルギー依存性(I - V 曲線)の動力的解析を用いてIr(111)の水素吸着表面についての構造解析を試みた。水素による電子の散乱は非常に小さいため、水素位置の確定はかなり困難である予想されるが、水素の吸着は基板原子の緩和や再構成を伴う場合が多く、間接的ながら水素の吸着構造に関する情報を得ることは可能であり、最近ではW(110)³⁾、Ni(111)⁴⁾やIr(100)^{5,6)}等への吸着に関する報告がある。水素による基板の変化を正確に求めるためには、まず清浄表面の構造解析に高い精度が必要である。Ir(111)清浄表面の構造解析は1970年代にChanらによりなされているが、彼らの解析は異なる入射角での鏡面反射点の I - V 曲線のみを使用しており、精度が ± 0.01 nmとあまり良くないものであった⁷⁾。そこで、まず清浄表面の構造について高精度の解析を行った後、水素吸着による影響を調べた。

2. 実験および計算方法

実験はベース圧力 7×10^{-9} Paの超高真空中で行った。Ir(111)試料(5 mm角、厚さ2 mm)の清浄化は約 1×10^{-5} Paの酸素雰囲気中において約1050 Kで5-7分間アニールした後、酸素を排気して 10^{-7} Pa台の圧力において約1分間1500 Kでフラッシングするという処理を数十回繰返すことにより行った。表面の清浄さはLEEDパターンで確認した。LEEDの測定と水素の吸着は、約80 Kの試料温度で行った。水素の吸着は真空容器を約 2.66×10^{-4} Paの圧力の水素ガスで約500秒満たすことにより(曝露量1000 L (1 L = 1.33×10^{-4} Pa·s))行った。これは別の真空容器における昇温脱離法(TDS)および核反応法(NRA)の測定で、80 Kで1000 L曝露することにより、水素は吸収されずに表面に被覆率1 ML ($1.56 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)で飽和吸着し、水素ガス排気後も実験に必要な数十分程度の時間では被覆率がほとんど変化しないという結果が得られたことに合わせたためである^{8,9)}。パーソナルコンピューター(PC)でLEED制御電源と冷却CCDカメラを制御し、入射電子エネルギーを50 eVから516 eVの範囲で約2 eVの間隔でLEEDパターンを自動的に撮影および保存した。清浄表面と水素吸着表面との実験条件をできるだけ合わせるために、水素曝露の前後で試料、LEED光学系及びCCDカメラは固定したままとし、エミッション電流などの条件もできるだけ同一にして測定を行った。実験終了後、保存されたパターンから信頼できるエネルギー範囲のみについて回折点強度の測定とバックグラウンドの除去を行って I - V 曲線を抽出した。Ir(111)清浄表面及び水素吸着表面のLEEDパターンはどちらも 1×1 で、抽出

* 平成17年11月9日 第46回真空に関する連合講演会で発表

した I - V 曲線は (1, 0), (0, 1), (1, 1), (2, 0), (0, 2) の 5 本であり、それぞれ等価な回折点の信頼できる領域の平均をとった上で、さらにフーリエ変換を利用して高周波成分を除去する形で平滑化を行った。

動力学的な解析には英国ケンブリッジ大学の G. Held らにより開発された CLEED パッケージを用いた¹⁰⁾。これは、一般に多く使われている M. A. Van Hove らの Symmetrized Automated Tensor (SAT) LEED package¹¹⁾と異なり、C 言語で書かれており、比較的取扱いが容易である。またテンソル法を用いず、完全に動力学的な計算のみで実験結果と計算結果の比較因子 (R -factor) が極小となる構造を自動的に探索するプログラムとなっている。垂直入射条件が満たされていない場合にも比較的容易に I - V 曲線の計算が可能であり、撮影時の電子ビームの垂直入射条件については、等価な I - V 曲線ができるだけ同じピーク位置を持つように調整したが、動力学的解析で最適化した結果、垂直から約 0.75 度傾いていたことがわかった。パッケージは動力学的計算、 I - V 比較、最適構造自動探索の 3 つのプログラムから構成されており、独立して実行可能である。コンパイルと実行には UNIX が必要だが、通常の PC 上の Linux や Microsoft Windows 上に UNIX 環境を構築可能な Cygwin 等でも可能である。最近 PC の性能が向上したため、数年前のワークステーションよりも安価かつ高速に計算でき、今回のように単位格子が小さく、パラメータ数の少ない系では数十秒で動力学的計算が可能であった。しかし自動探索には動力学的計算を数十回から数百回繰り返す必要があるため、数十分から数時間を必要とした。

重い元素の場合には相対論の効果が現れるため 100 eV 以下のエネルギー領域を使用しないことが勧められており¹¹⁾、逆に高エネルギーの領域ではバックグラウンドが高くなり正確な回折点強度が得られないと考えたため、最大で 100–450 eV のエネルギー範囲のみを計算に使用した。 R -factor には Pendry により提唱されているもの (R_p) を用いた¹²⁾。全エネルギー範囲、Pendry のダブル R -factor (RR) は、清浄表面と水素吸着表面でそれぞれ 1390 eV, 0.1516 と 1230 eV, 0.1649 であった。これとパラメータを一つだけ変化したときの R_p の変化の様子 (パラメータスキャン) から、 R_p の最小値 $R_{\min}$ を用いて $R_p < R_{\min} \times (1 + RR)$ で誤差を評価した¹²⁾。今回の動力学的な計算で用いたフェーズシフトは Van Hove らのプログラムを用いて計算し¹¹⁾、各原子に対して 9 個 ($I_{\max} = 8$) を用いた。この数は部分波の数に対応し、多いほど計算精度が上がるが、計算時間も急激に増大するため、部分波の数による誤差が上記の誤差の範囲内に十分入る値として決めた。ポテンシャルの実部は固体内部での電子のエネルギーを左右し、 I - V 曲線のピーク位置をシフトさせるため、最適化の過程で変化した。虚部は電子の減衰を表し、主に I - V 曲線のピークの幅を決める。これは事前の計算では -4 eV から -6 eV の範囲で上記の誤差内に十分入った。本研究では -4.5 eV を用いた。Ir と H のデバイ温度はそれぞれ 420 K と 105 K とし、表面とバルクで同じ値を用いた。デバイ温度は原子の熱的な振動を反映しており、表面とバルクでも異なっているため、表面原子のデバイ温度

を評価するためには LEED 回折点強度の温度依存性を測定する必要がある。しかしながら I - V 曲線のピーク位置への影響は小さいため構造解析への影響は小さい。事前の計算では 150 K から 600 K の範囲で上記の誤差の範囲に十分収まっていたため、理科年表に記載されていたバルクの値を用いた¹³⁾。

3. 実験および計算結果と考察

Fig. 1 に清浄表面 (実線) と 1000 L の水素曝露後 (破線) の LEED の I - V 曲線を示す。一見して分かるように曝露前後での I - V 曲線の変化は非常に小さい。そこで我々はまず清浄表面の構造決定を行い、その最適構造での計算結果を水素吸着表面での実験で得られた I - V 曲線と比較することにより、このような微小な I - V 曲線の相違がどの程度構造の違いを反映しているかを調べた。

Ir は格子定数 0.384 nm の面心立方格子であるため、清浄表面の初期条件ではすべての層間距離をバルクと同じ 0.2217 nm とした。また、LEED パターンは 1×1 のみが観察されるため、垂直方向の原子層間距離の緩和のみが起きると仮定した。構造解析で変化したパラメータは第 1–2 層間距離 (d_{12})、第 2–3 層間距離 (d_{23})、第 3–4 層間距離 (d_{34}) の 3 つである。清浄表面について R_p が最小となるように最適化を行った結果、5 本の I - V 曲線の R_p の平均が 0.139 と、かなり良い一致が得られた。その時の I - V 曲線を Fig. 2 に、パラメータを Table 1 の Clean の行に示した。誤差は各パラメータスキャン (Figs. 3(a)–3(c)) の結果を元に、上記の計算により $R_p \leq 0.16$ として評価した。Table 1 に示したように d_{12} と d_{23} については誤差の範囲でほぼバルクの値であり、ごくわずかに縮んでいる可能性が高いのに対し、 d_{34} はバルクの値よりもわずかに伸びているという結果となった。これは過去に行われた Chan らによる動力学的解析結果で $d_{12} = 0.216$ nm と最上層間距離が約 2.6% 縮むという結果が得られていたこととは大きく異なっているように見える⁷⁾。しかし、彼らの解析は誤差が ± 0.01 nm と我々の結果に比べてはるかに大きく、また d_{12} のみをパラメータとして使用していたという問題点がある。我々の結果は d_{12} に関しては彼ら

Fig. 1 Comparison between LEED I - V curves for the clean surface (solid lines) and those for the surface after the exposure to 1000 L H_2 (dashed lines).

Fig. 2 The result of optimization ($R_p = 0.139$). Comparison between the experimental (solid lines) and the best theoretical (dashed lines) LEED I - V curves. The numbers below the indices are the R_p values for each curves.

Table 1 The parameters for the optimized structure for the Clean Ir (111) and three models for the H-adsorbed Ir (111) surface. The allowed adsorption sites are the ontop, fcc hollow and hcp hollow sites. Bond length of H-Ir, or percentage extension of the layer distance from bulk value are shown in the lower column of each column.

Model	$d_{\text{H-Ir}}$ (nm) bond length (nm)	d_{12} (nm) extension (%)	d_{23} (nm) extension (%)	d_{34} (nm) extension (%)	R_p
Clean		0.2207 ± 0.002 -0.45 ± 0.9	0.2202 ± 0.0025 -0.68 ± 1.13	0.2246 ± 0.003 $+1.31 \pm 1.35$	0.139
ontop	0.1233 0.1233	0.2230 ± 0.0025 $+0.56 \pm 1.13$	0.2212 ± 0.0033 -0.24 ± 1.49	0.2248 ± 0.0042 $+1.40 \pm 1.89$	0.182
fcc	0.1025 0.1873	0.2227 $+0.44$	0.2209 -0.36	0.2249 $+1.46$	0.179
hcp	0.0715 0.1722	0.2227 $+0.46$	0.2208 -0.41	0.2249 $+1.44$	0.178

の誤差の範囲に入っており、**Fig. 3(a)–3(c)**に示すようにパラメータの変化による R_p の変化が大きく、かなり広い領域における最小値として非常に小さな R_p が得られたことから、実験や解析法の改善による解析精度の向上で、以前より誤差の少ない結果が得られたのであろうと考えている。

次に清浄表面の最適構造についての計算結果を水素吸着表面で測定した実験結果と比較した。すると R_p は0.1988に増大した。これは清浄表面で誤差を評価する際に使用した R_p の値0.16よりも大きく、水素の吸着によって構造に変化が起きたことを示唆している。そこで、水素は解離吸着すると仮定し、その吸着位置として、**Fig. 3(g)**に示したような1配位の ontop site、3配位の fcc hollow site、hcp hollow site の3つの位置を考えたモデルで、上の3つのパラメータに水素と最上層の Ir 原子までの距離の表面垂直方向成分 ($d_{\text{H-Ir}}$) を加えて動力的な解析を行った。計算の結果得られた最適構造パラメータを3つの吸着位置についてそれぞれ Table 1 に示す。また、 $d_{\text{H-Ir}}$ による R_p の変化を調べた結果を **Fig. 3(d)–3(f)** に示す。最小の R_p が得られたのは hcp hollow site

Fig. 3 (a)–(c) The variations of R_p by (a) d_{12} , (b) d_{23} , (c) d_{34} for the clean Ir(111) surface. The arrows show the error bars estimated by the Pendry's method¹²⁾. A vertical line shows the bulk layer distance. (d)–(f) The variations of R_p by $d_{\text{H-Ir}}$ for the H adsorption on the (d) ontop, (e) fcc hollow and (f) hcp hollow sites. (g)–(h) The (g) top and (h) side views of the schematical surface model and the parameters used in the calculation. The three possible adsorption sites are shown in (g).

に吸着した場合であったが、3つの構造モデル間の差は非常に小さく、 $d_{\text{H-Ir}}$ を変化させたときに R_p があまり変化していない。また Table 1 に示した H-Ir 結合長はどれも Ir と H の原子半径の和 (0.1728 nm) よりもかなり小さい事などから、得られた構造は真の最適構造ではないと考えられる。特に ontop site での変化の様子には Ir と H の原子間距離が近づきすぎたため計算がうまくいかなかった様子が現れている。従って、残念ながら今回の結果からは水素の吸着位置を決定することはできなかった。これは Ir と比べて H による電子の散乱が非常に小さいためであり、予想された結果ではあった。水素吸着による基板の緩和については Table 1 に示されているように水素の吸着位置によらず同じ傾向の結果が得られており、水素の吸着による I - V 曲線の変化は主に基板の緩和により引き起こされていることが分かる。結果は第1層が少し外側に伸びて層間距離がバルクの値よりもわずかに大きくなる事を示しているが、伸びは非常に小さく、誤差の範囲ではバルクの値から変化していないと言える。以上のことから Ir(111) 清浄表面および水素吸着表面についてはどちらも緩和の大きさは非常に小さく、ほぼバルクの構造を保持しているということが結論できる。これは Ni(111)面⁴⁾や Ir(100)面^{5,6)}で、水素の吸着により表面再構成が起きて基板最上層が大きくバックリングしていることは非常に対照的で Ir(111)表面の安定性を示していると言える。

最後に水素吸着表面で得られた R_p が清浄表面と比べて高い原因について考察する。0.18という値は LEED の構造解析結果としては十分小さな値ではあるが、LEED の構造解析には考慮したモデル以外についての情報は全く得られない

という避けられない欠点がある．今回の計算で考慮したモデルは他の研究を参考にして仮定した 1×1 構造から考えられる最も一般的なもののみである^{1,2)}．これらのモデルの中に決定的なものは存在しなかったが，全く異なる構造モデルが正しいという可能性は捨てきれない．またもう一つの可能性として水素の非局在化による影響が考えられる．Hagedornらは低被覆率領域で水素が非局在化している可能性を指摘したが，本研究で測定した高被覆率領域においても幅の広いピークが HREELS で観察されているため¹⁾，これらの水素が LEED の解析に影響を与えている可能性がある．現在の LEED パッケージでは非局在化した原子による電子散乱は考慮されていないため，正確な構造解析を行うには理論面からの研究も必要である．

4. 結 論

Ir(111) 清浄表面および水素吸着表面について LEED の I - V 曲線を測定し，CLEED パッケージを用いた動力的解析を行った．清浄表面については，過去の報告より高精度の構造解析を行い，最表面層の原子はほとんど動いていないかわずかに内側に緩和していることを示した．また，水素吸着表面については，水素の位置の決定はできなかったが，基板の緩和を調べ，最上層原子が水素の吸着によりわずかに外へ動いているものの，その移動量は非常に小さいことがわかった．Ir(111) 面は水素の吸着によりほとんど変化しない安定な表面であると考えられる．

謝辞

CLEED プログラムを提供し，計算に関する助言を与えてくださった G. Held 博士に感謝します．

〔文 献〕

- 1) C. J. Hagedorn, M. J. Weiss and W. H. Weinberg: Phys. Rev., B **60** (1999) R14016.
- 2) 中西 寛, 笠井秀明, 福谷克之, 岡田美智雄: 日本物理学会 2005 年秋季大会予稿集第 4 分冊, p726.
- 3) M. Arnold, G. Hupfauer, P. Bayer, L. Hammer, K. Heinz, B. Kohler and M. Scheffler: Surf. Sci., **382** (1997) 288.
- 4) L. Hammer, H. Landskron, W. Nicht-Pecher, A. Fricke, K. Heinz and K. Müller: Phys. Rev., B **47** (1993) 15969.
- 5) K. Heinz and L. Hammer: J. Phys. Chem. B, **108** (2004) 14579.
- 6) L. Hammer, W. Meier, A. Klein, P. Landfried, A. Schmidt and K. Heinz: Phys. Rev. Lett., **91** (2003) 156101.
- 7) C. M. Chan, S. L. Cunningham, M. A. VanHove, W. H. Weinberg and S. P. Withrow: Surf. Sci., **66** (1977) 394.
- 8) M. Okada, K. Moritani, T. Kasai, W. A. Dino, H. Kasai, S. Ogura, M. Wilde and K. Fukutani: Phys. Rev., B **71** (2005) 033408.
- 9) 岡田美智雄, 笠井俊夫, 小倉正平, Markus Wilde, 福谷克之, 信原邦啓, 中西寛, Wilson Agerico Dinõ, 笠井秀明: 日本物理学会 2004 年秋季大会予稿集第 4 分冊, p784.
- 10) G. Held and W. Braun: <http://www.ch.cam.ac.uk/staff/gh.html>.
- 11) A. Barbieri and M. A. Van Hove: <http://electron.lbl.gov/software>
- 12) J. B. Pendry: J. Phys. C: Solid St. Phys., **13** (1980) 937.
- 13) 国立天文台編: 理科年表 2000, 丸善株式会社.