

2003 年度 博士論文

窒素吸着W(001)表面と  $\text{Ni}_2\text{P}(0001)$   
表面の構造に関する研究

横浜国立大学大学院工学府 物理情報工学専攻

01SD201 金間大介

指導教官：田中正俊教授

横浜国立大学附属図書館



11472878

# 目次

<はじめに>

## 第一章 TDS を用いた W(001)表面における窒素吸着・吸収の研究

(指導教官：田中正俊教授)

### 1. 序論

1-1 本研究の目的

1-2 W(001)面上の表面構造

### 2. 実験方法

### 3. 結果及び考察

3-1 LEED による規定された表面の確認

3-2-1 窒素露出に対する TDS スペクトルの変化

3-2-2 窒素同位体を用いた TDS スペクトルの考察

3-2-3 窒素吸収に対する表面欠陥の効果

3-2-4 Vicinal 表面上への窒素吸着過程

### 4. 結論

参考文献

## 第二章 XPS による Ni<sub>2</sub>P(0001)表面特性の解明

(指導教官：David F. Cox 教授)

### 1. 序論

1-1 本研究の目的

1-2 Ni<sub>2</sub>P の構造

### 2. 実験方法

### 3. 結果及び考察

3-1 LEED

3-2 Ni<sub>2</sub>P(0001)表面における XPS 測定

3-3. XPS により得られる Ni と P の比

3-4. Ni 2p のメインピークとサテライトピークの考察

### 4. 結論

### 参考文献

<まとめ>

### 付録

1. 低速電子線回折 (LEED)

2. 昇温脱離法 (TDS)

3. X 線光電子分光 (XPS)

## <はじめに>

固体表面に関する研究において、表面の原子配列構造の研究、電子状態に関する研究、並びに吸着機構の研究が重要となっている。これは金属の酸化・腐食及び触媒反応の基礎的過程となっているためである。また清浄表面に吸着した単原子吸着層は基板表面とも吸着原子だけの薄膜とも異なった、表面構造の影響を強く受けた興味深い性質を示し、特異な機能を持ち合わせたものとなる。このような表面吸着系の制御により新しく人為的に造られた物質形成の可能性も広がってくるといえるだろう。

今日、真空技術の飛躍的な発展により、超高真空が実用可能となり、原子レベルでの清浄表面を得てより信頼のおける結果を導き出すことが可能となった。すなわち、正確な解明の妨げになっていた残留ガスによる吸着が起こる前に目的の気体の吸着を行うことが可能となり、詳細な吸着機構の解明や新たな吸着状態の知見を得ることが期待されている。

本研究では、表面科学の重要な役割の一つで、触媒への応用が期待される遷移金属化合物の基礎物性解明に重点をおいた。例えば、Mo や W は高い触媒能を有し、その化合物は触媒製造上の重要な原料として利用されている。他の触媒原料に比べて毒性も低いことから、環境問題が注目される現在においてますますその重要性が高まっている。こういった背景のもと、我々は W 単結晶表面の基礎物性の解明がこのような触媒の発展に重要な役割を担っていると位置付け、その(001)表面に触媒との反応に最もよく用いられる気体の一つである窒素を吸着させ、その構造の詳細な解明を行った。この結果を第一章としてまとめる\*)。

また今日、自動車排気ガス、特にディーゼル車の排気ガスに含まれる窒素酸化物や粉塵といった粒子状物質による大気汚染は、大都市を中心にますます深刻な問題となって

おり、これら NO<sub>x</sub> 等の低減が緊急課題となっている。そのためにはディーゼル車等の基本燃料である軽油中の窒素や硫黄分の更なる低減が必須の条件であろう。国内での現行の硫黄分規制は 500ppm 以下であるが、2004 年 12 月までに 50ppm 以下の低硫黄軽油の供給が求められ、欧米ではさらに 15ppm 以下といった規制も検討されている。こういった世界全体の規制の動きを受けて、脱硫・脱窒素等の触媒の研究が広く行われるようになった。その中で我々は上記のような厳しい条件を満足させるため、触媒としては全く新しい物質、リン化金属に注目した。本研究では、その中でも最も反応性が高いとされるリン化ニッケルに焦点を当てて、Ni<sub>2</sub>P(0001)表面の基本特性を探った。この結果を第二章に収める\*)。

---

\*) 第一章にまとめた窒素吸着W(001)表面の研究は、横浜国立大学 田中正俊教授指導のもとで、また第二章にまとめた Ni<sub>2</sub>P(0001)表面の研究は、アメリカ・バージニア工科大学 (Virginia Polytechnic Institute and State University) David F. Cox 教授指導のもとで行われた。

## 第一章

昇温脱離法(TDS)を用いたW(001)表面における窒素吸着・吸収の研究

指導教官：田中正俊教授

## 1. 序論

### 1-1. 本研究の目的

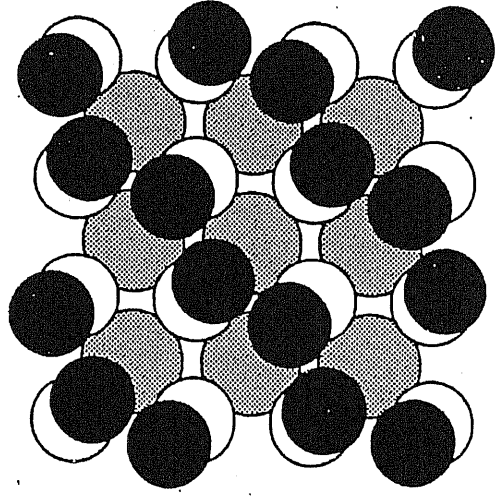
タングステン (W) は高融点金属の典型元素であり、原子レベルでの表面の清浄化に適しているという点、また表面が非常に活性であるため吸着機構の研究に適しているという点からその研究は盛んに行われてきた。W(001)上の窒素吸着は遷移金属と気体の吸着における典型的な吸着系として広く研究がなされている。例えば W フィラメントにおいて、長寿命で電気効率の良い物をめざす場合、W 上の気体吸着による仕事関数の変化が重要視されるであろう。また気体吸着による防食の研究も重要となる。これらの研究の基礎過程として原子レベルでの表面構造の知見を得る事は最も有用なことである。

本研究は体心立方構造を持つタングステン単結晶の (001) 表面に窒素分子を露出し、その吸着、脱離過程の特性、特にその構造について調べるものである。真空中にタングステン単結晶を設置し、窒素分子を露出していくと、窒素は (001) 面上に、fourfold hollow site と呼ばれる吸着状態を示す ( $\beta_2$  状態)。この状態は窒素の被覆率が 0.5ML (monolayer) となるまで、つまり下地表面の最上面層のW原子数に対して、窒素原子数は 1/2 となる状態まで吸着することが知られている<sup>1-6)</sup>。このときの c (2×2) 構造は安定で、(001) 表面に露出された窒素は直ちにこのサイトに吸着していくことがわかっている。

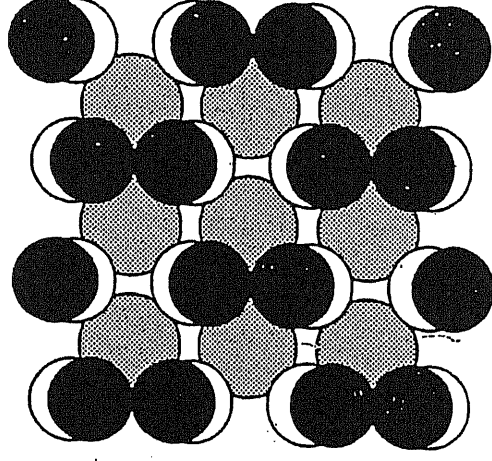
さらに窒素露出量を増やしていくと、新たな吸着サイト ( $\beta_1$  状態) が出現することが、昇温脱離法(TDS)の実験からも示唆されている。しかしながらその吸着状態、特に吸着種および吸着構造については、次節に述べるようにいくつかの提案がなされているが、まだ確定的な結論は得られていない。本研究では TDS により得られる吸着種、吸

着量、および結合エネルギーについての情報を元に、W (001) 面上の窒素の吸着状態について、新しい知見を得ることを目的としている。さらに我々はタングステン試料として、従来の(001)面に平行に削りとられた表面を持つ singular 試料に加え、(001)面から4度傾いた微斜面を持つ vicinal 試料の使用や、また吸着子として質量数 15 の窒素同位体を用いることにより、新しい情報が得られることが期待できる。





(a) p2mg



(b) c2mm

Fig.1-1 室温での (a)W(001)清浄表面における再構成構造(Dabe-King Model)

(b)水素吸着における W(001)表面での再構成構造

## 1-2. W(001)面上の表面構造

### <清浄表面>

タングステン表面は非常に活性であり、其れ故に様々な問題が持ち上がってくる。W(001)表面の清浄は古くから再構成構造を持たないと考えられていたのだが、近年になって低温域で再構成構造が確認された。当初、W(001)表面は室温以下の冷却により  $c(2 \times 2)$  構造を形成することが示されたが<sup>7)</sup> 超高真空内での主要残留成分は水素であることから、主に水素などの残留成分の吸着によって引き起こされた構造の変化と解釈された。

しかし、M.K. Debe と D.A. King は冷却された W(001)表面の再構成構造は残留している水素の影響でなく、W(001)表面自身が引き起こした再構成構造であることを示した<sup>8)</sup>。彼らは仕事関数、AES 測定及び低速子線回折(LEED)測定により、370K 以下で清浄 W(001)表面自身が  $p(1 \times 1)$  から  $c(2 \times 2)$ へと再構成を起こし、またこれとは構造は異なるが、水素吸着によって引き起こされた構造も  $c(2 \times 2)$ を示すことが分かった。それらの構造を Fig.1-1 に示す。今日確立されているその構造は、清浄 W(001)表面については 370K 以下で[110]方位に平行にジグザグな列を形成した  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$  といわれるモデルである。そしてこれらについて本研究室でも詳細に研究され、フラッシング後 20 分までは (370K 以上) W(001)表面は  $p(1 \times 1)$ のみの構造であると考えられている<sup>9)</sup>。

### <窒素吸着系>

窒素は一般にW表面には吸着しにくい気体であるが、W (001) 面に対しては例外的で、常温に於ける付着確率は大きく、低露出量の窒素に対しても表面電位の変化が起り始める。Fig1-2 はW(001)面上の常温での窒素吸着が示す仕事関数の変化である<sup>10)</sup>。窒素の露出量に対して仕事関数が減少するのは特異である。仕事関数は極小値をとった

後再び増大傾向を示すことから、窒素吸着は比較的強い結合状態を示す $\beta_2$ 状態と、それよりもやや弱い結合状態を示し、被覆率が0.5ML以上で現れてくる $\beta_1$ 状態が存在することが提案された。これら二種類の吸着状態を総称して $\beta$ 状態と呼ぶ。

ここからの詳細な研究は主に低速電子回折 (LEED) によって成されているので、その変遷を追うことにする。

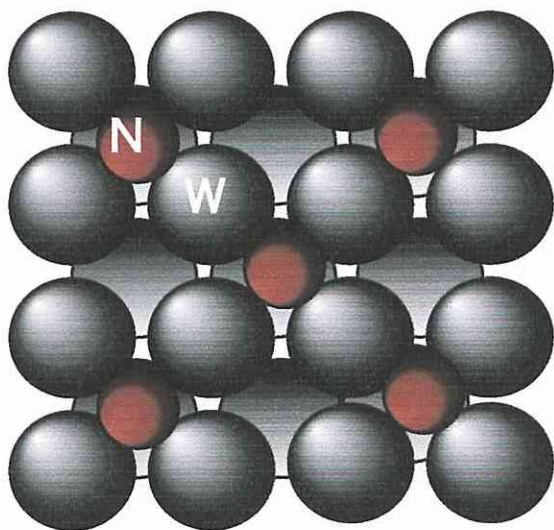
まず、Estrup と Anderson<sup>2)</sup>により、W(001)面上の $\beta_2$ 相窒素原子は被覆率 $\theta = 0.5\text{ML}$ においては基板タングステン表面を fourfold hollow site に1つおきの $c(2 \times 2)$ 構造を形成して吸着すると確認された。その後 Adams と Germer<sup>1,3)</sup>によって、 $\theta < 0.2\text{ML}$ の低被覆では、弱く、拡散した LEED パターンが半整数のポジションで交差した形で見られ、この交差は、それぞれが $c(2 \times 2)$ 構造を持ちある一定の方向に吸着した窒素原子による antiphase domain 構造により解釈された。 $\theta = 0.3 \sim 0.4\text{ML}$ において LEED の半整数スポットに4つに分離したパターンが観測され、平均16個の窒素原子で形成される $(4 \times 4)$ アイランドがこの解釈として提案されている。さらに被覆率を $\theta = 0.5\text{ML}$ まで上昇させると、半整数 LEED パターンははっきりとしたものになり、800K 以上のアニールでより明確なパターンが観察されている。Griffiths や D. A. King<sup>11-13)</sup>らは先程の $\theta = 0.4\text{ML}$ において観測される半整数スポットが4つに分離するパターンの強度が非対照的であることから、表面タングステン層が収縮した contracted-island 構造を形成しているということを提案した (Fig. 1-2)。

窒素の高露出で生じる $\beta_1$ 状態の存在は、複数の表面分析法によって認められているが、その吸着構造についてはいまだ確立されていない。 $\beta_1$ 状態の発生起源についてこれまで考えられてきた仮定として、吸着した $\text{NH}_3$ からの転移<sup>14-18)</sup>、170K や 190K での低い温度での露出により形成される $\gamma$ 相からの転移<sup>19)</sup>、高露出の窒素による表面再構成<sup>20)</sup>などが提案されている。しかしその吸着種や表面構造はまだ未知の部分が多く残されている。

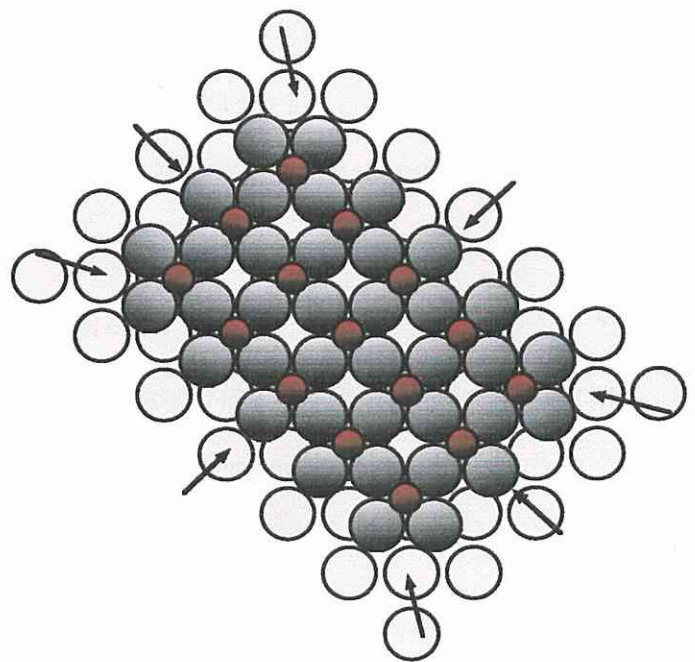
☆被覆率  $\theta$

at 300K

$\theta \leq 0.5\text{ML}$	$\theta > 0.5\text{ML}$
$\beta_2$ 状態	$\beta_1$ 状態 + $\beta_2$ 状態



Fourfold hollow site  
 $c(2 \times 2)$



Contracted domain構造

Fig.1-2 W(001)面上の窒素吸着

## 2. 実験方法

### <試料>

本研究では吸着系の基板表面として、面方位(001)に平行に切り出したタングステン単結晶試料(singular)と,(001)面に対して4°の傾斜をつけて切り出された試料(vicinal)の二種類を使用した。vicinalの試料には約2.15nm毎にステップがあることになる。そしてこれは二次元格子の格子定数のおよそ7倍である。試料の大きさは、ともに厚さ3mm、直径9mm円状のものである。タングステン結晶構造は体心立方格子(bcc)であり、格子定数は0.316nmである。原子番号は74、原子量は183.85、融点は3600Kである。

面方位の精度は±0.5°以内であり、試料表面の鏡面仕上げの工程として、まず表面の荒削りとしてラッピングダイヤ液(9μm)を用いて、ラッピングディスク上で約30~60分程度回転研磨を行う。ここで表面の凸凹が大きい場合は、ラッピングディスクに傷をつけてしまうので粗めの紙やすりで削る必要がある。荒削り後、洗浄をしてから、ポリッシングダイヤ液(1μm)をもちいてポリッシングディスク上で約30分ほど回転研磨を行い、最後に擦り傷をなくすため濃度約10パーセントのNaOH溶液を用いて約30秒電解研磨を行った。

### <試料の清浄化>

真空槽内を超高真空(ベース圧力:  $3.0 \times 10^{-8}$  Pa)まで排気し、試料表面及び内部の不純物を取り除くため、電子衝撃昇温法による加熱を行った(Fig.2-1)。タングステンフィラメントに最大約40Aの直流電流を流し、試料に0.8~1.3kVの直流電圧をかけ、フィラメントから放出される熱電子を試料の裏側に当てることによって試料を徐々に加熱していく。最

最終的に2300Kまで到達させ、この温度で合計20時間以上保持する。表面の不純物を取り除くために、試料温度を2500Kほどまであげ約5秒保つことを数回繰り返した。これによって試料の清浄化を完了とし、その評価として低速電子回折（LEED）を用いた。

### <LEEDによる清浄化の評価>

表面の清浄化を確認するためにLEEDを用いた。低速電子の回折により結晶表面の二次元格子の回折像が見られる。スクリーンで観察できるLEED像は結晶表面の二次元格子に対応する逆格子を表わし、二次元格子の対称性、格子定数が得られる。今回の実験で用いた装置は、真空槽内に電子銃、グリッド、蛍光スクリーンを設置し、スクリーンの像を対向する窓を通してカメラで撮影するものである。

本実験ではsingular・vicinal両試料ともに、清浄な表面で $1\times 1$ 構造、窒素をほぼ飽和吸着させた状態で $c(2\times 2)$ 構造を確認することで、規定された表面であることを確認した。

### <TDS実験手順>

試料を約2500Kで5秒ほどフラッシングし表面を清浄した後、15分後、表面温度約400Kで窒素をバリアブルリークバルブより槽内に導入した。露出の単位はLangmuir(L： $1\text{L}=1.33\times 10^{-4}\text{ Pa}\cdot\text{s}$ )を用いた。各窒素の露出量は0.5L～64Lの間で変化させた。露出終了後、ベース圧力付近まで排気したのちに試料の昇温を行った。昇温速度は5K/sとなるように電源の電流・電圧をあらかじめ調整して制御した。同位体を吸着させた際の四極子質量分析器(QMS)の測定質量数は同じ露出量に対して、14、15の二種類でおこない、窒素とその同位体の脱離を別々に評価した。実験中のQMS信号と放射温度計の試料表面の温度は、同時にマルチメーターに取り込まれパソコンに出力した。

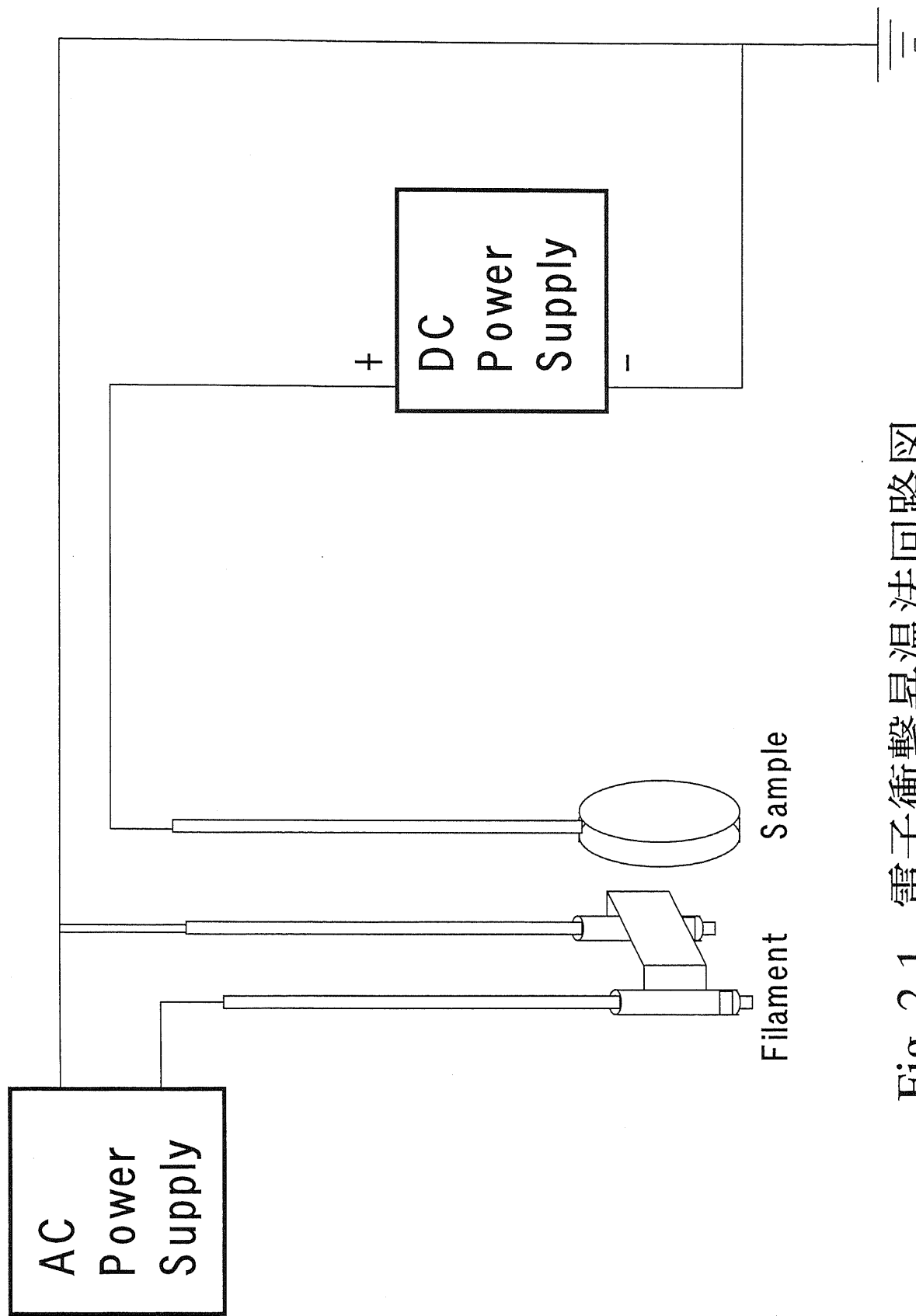


Fig. 2-1 電子衝擊昇溫法回路図

### 3. 結果及び考察

#### 3-1. LEED による規定された表面の確認

今回の研究ではまず、タングステン試料表面の清浄性を確認する必要がある。そこで表面の結晶の周期的な配列を観察できる、最も簡単な手法の一つとして LEED を用いた。

singular 試料を十分清浄化した後の表面と、更にその後窒素を 4L 露出した後の表面の LEED 像をそれぞれ Fig.3-1, Fig.3-2 に示す。ここで電子銃から出射された電子が試料表面の原子によって散乱回折されて、蛍光スクリーンを発光させている点が写真の中で青白く光っている点である。中心に見える影は試料の影であり、左のすみに見える光は電子銃のフィラメントの光が試料で反射したものである。同様に vicinal の試料についての LEED 像を Fig.3-3, Fig.3-4 に示す。

まず、フラッシング後の試料の LEED 像 (Fig.3-1, Fig.3-3) をみると、 $1\times 1$  の周期で回折点が現れておりこれによって表面の原子配列が  $1\times 1$  であることがわかる。次に窒素を 4L 露出した後の singular, vicinal の LEED 像がそれぞれ Fig.3-2, Fig.3-4 であるが、この写真はフラッシング後の表面と同じ角度、感度で撮影されたものである。したがって映っている点は、前述の回折点と同じ点であるとみなすことができ、この像は W 表面に窒素が吸着したときの  $c(2\times 2)$  構造と考えることができる。

以上の結果により、両試料ともフラッシング後は清浄な表面であるということができ、また露出された窒素は fourfold hollow site に吸着していることが確認できた。



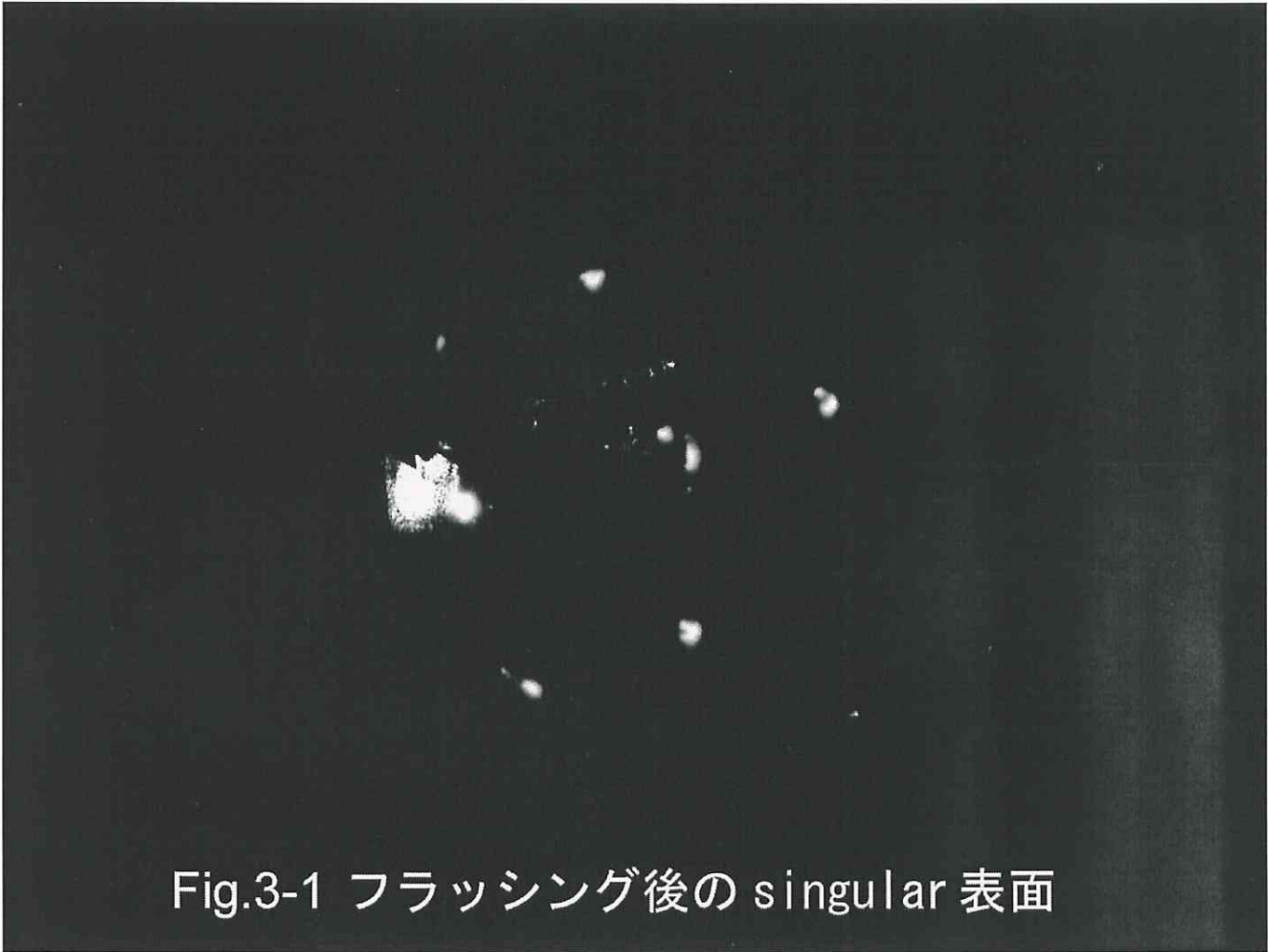


Fig.3-1 フラッシング後の singular 表面



Fig.3-2 4Lの窒素を露出した singular 表面



Fig. 3-3 フラッシング後の vicinal 表面



Fig. 3-4 4Lの窒素を露出した vicinal 表面

### 3-2-1. 窒素露出に対する TDS スペクトルの変化

Fig.3-5 は窒素を 0.5~20L の範囲で露出した W(001)上からの窒素の脱離スペクトルである。横軸は表面温度 (K)、縦軸は質量数 14 の QMS 信号強度 (intensity) である。

このスペクトルから得られる情報として、まず  $\beta_2$  状態ではピーク温度が 1330K 付近に現れ、露出量と共に低温側にシフトしていること、さらに 4L まではピーク強度が一定の割合で増え続け、それ以上になると増える割合が小さくなっていることが挙げられる。また  $\beta_1$  状態は 9L あたりからピーク温度 980K 付近に現れ始め、高露出になってもシフトはしていない。そしてその後飽和しているように見える。

以上のことから、 $\beta_2$  ピークの脱離が 2 次過程に従うと推定し、さらに Polanyi-Wigner 式を使って  $\beta_2$  ピーク温度付近における  $\ln(n_0 T_p^2)$  対  $1/T_p$  ( $n_0$ : 初期吸着量、 $T_p$ : ピーク温度) のアレニウスプロットが直線になることにより確認した (Fig. 3-6)。また脱離スペクトルを  $\beta_2$  ピークと  $\beta_1$  ピークに分離し、 $\beta_1$  ピークの温度が露出量に依存しないことにより、 $\beta_1$  ピークの脱離は一次過程に従うことを確認した。

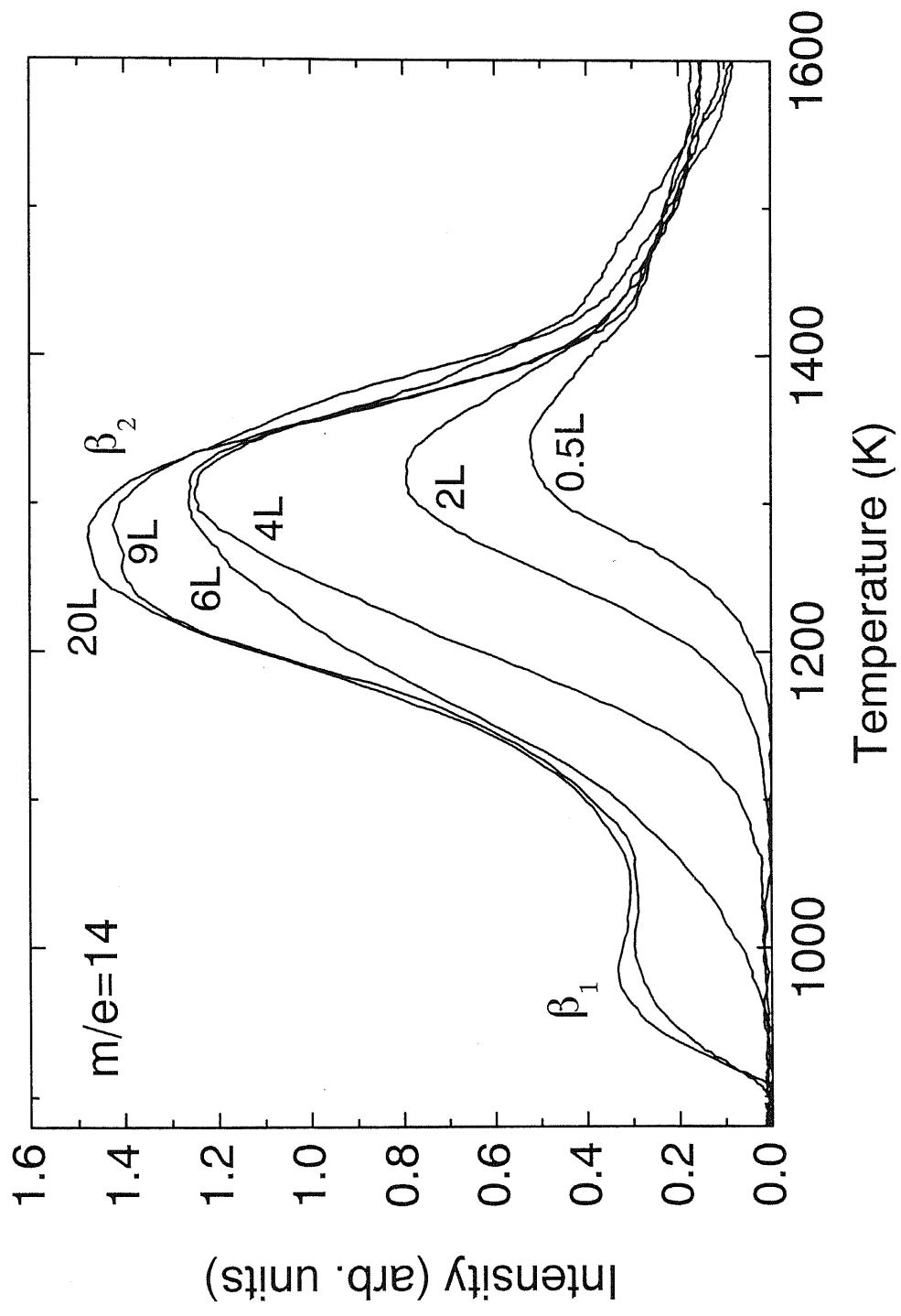


Fig. 3-5 singular表面上のTDSスペクトル

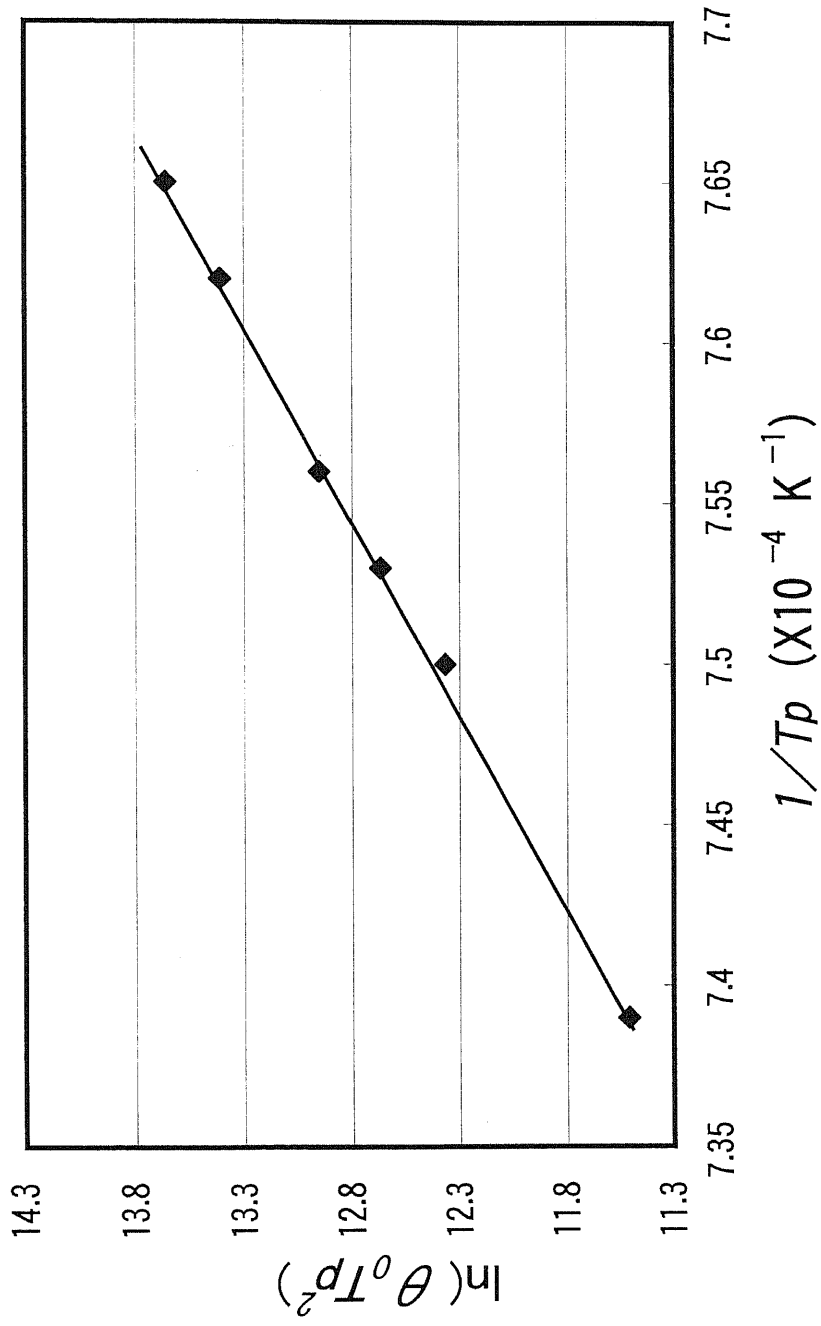


Fig.3-6  $\beta_2$ ピークにおける $\ln(\theta_0 T_p^2)$ 対 $1/T_p$

### 3-2-2. 窒素同位体を用いた TDS スペクトルの考察

今回の研究の大きな特徴として、さまざまな吸着状態からの脱離スペクトルを分離して観察するために、質量数 14 の窒素のほかに質量数 15 の窒素を用いて実験を行った。

まず  $^{14}\text{N}_2$  を fourfold hollow site の飽和点とみられる 4L まで露出し、その後  $^{15}\text{N}_2$  をさまざまな露出量で露出する。脱離の測定の際には、QMS の測定質量数を 14 と 15 の 2 チャンネルで測定を行った。

Fig.3-7 はこの方法で測定を行った結果で、露出速度、昇温速度など基本的な設定は Fig.3-5 と同じである。 $^{14}\text{N}$  のスペクトル(Fig.3-7(a))では  $\beta_2$  に相当するピークと、さらに  $\beta_1$  に相当するピークも見られる。 $\beta_2$  のピークはピーク温度、強度ともに Fig.3-5 の 4L とほぼ同じで、そのことから fourfold hollow site からの脱離であることが推測できる。また  $^{15}\text{N}$  のスペクトル(Fig.3-7(b))では、 $\beta_1$  のピークは全く見られず、 $\beta_2$  のピークもわずかに見られるのみである。

実験前我々は、このスペクトルでは 4L 分の  $\beta_2$  のみがピークとしてでてくると予想していた。つまり先に 4L 露出し fourfold hollow site をすべて占有させておいて、その後  $^{15}\text{N}$  で  $\beta_1$  状態へ吸着させ観察しようと考えていた。しかし結果は逆に  $^{14}\text{N}$  のスペクトルで  $\beta_1$  状態が見られ、 $^{15}\text{N}$  では  $\beta_1$  状態は全く見られなかった。

我々は当初、 $\beta_1$  の吸着状態は試料表面に存在するステップから直接、試料内部への進入するという過程を考えていた。しかし今回の実験結果はこの予想とは異なり、一旦ステップへ吸着した窒素はその場にとどまり、その後、さらに露出された  $^{15}\text{N}$  の窒素が step site の窒素を表面下へ押し込む可能性を示している。さらに押し込んだ  $^{15}\text{N}$  はそのまま  $\beta_2$  状態もしくは step site に吸着し、脱離スペクトルに  $\beta_2$  ピークとして現れると考えられる。これに非常に類似した現象がパラジウム(001)表面上でも観察されており、先に吸着した水素が後から露出された水素原子に押し込まれるとされている<sup>21-23</sup>)。この



ことから、我々の系での表面下への窒素進入の可能性が支持される。

また窒素進入を示唆する曲線として、Fig.3-8 を示す。これらの曲線はそれぞれ  $^{14}\text{N}$  のスペクトルの  $\beta_1$  ピークのみの面積(a)と、 $^{15}\text{N}$  のスペクトルの  $\beta_2$  ピークの面積(b)を露出量に対してプロットしたものである。これら二つの曲線は非常によく一致しており、先にステップへ吸着して内部へ押し込まれた窒素 ( $\beta_1$  状態) と、押し込んでその場へ吸着した窒素 ( $\beta_2$  状態) の原子数がほぼ等しいことを示している。

なお、 $^{14}\text{N}_2$  と  $^{15}\text{N}_2$  の露出の順序を逆にしても、やはり同様の結果が得られている。

ここで、表面下への窒素原子の進入経路を考察する。 $\beta_2$  状態がほぼ飽和した後に  $\beta_1$  状態が成長することから、表面下への進入はテラスではなくてステップを通して起こると推測できる。

その理由として、ステップ付近のテラスの fourfold hollow site に飽和に近い量の窒素が吸着すると、それらの窒素は最上面の W 原子と共に収縮する作用が働くため<sup>24)</sup>、ステップ付近の原子間距離が広がるので進入しやすくなることが考えられる。Ref.11 によると、0.3~0.4ML で最上面 W 原子を伴った (4×4) アイランドやもっと大きいアイランドが、窒素吸着により作られるとある。Ref.13 でも同様に、窒素吸着によって最上面 W 原子の収縮を招き、contracted island を作る とある。さらに Ref.20 では、窒素を高露出した場合、最上 W 原子は長方形型のアイランドへ収縮し、それに伴って 0.5ML 以上で表面に吸着した窒素原子は最上 W 原子面下へ入り込む可能性があると言われている。これらの結果を総合すると、窒素吸着によってテラス上にある最上面 W 原子はある程度の大きさを持ったアイランドを形成することになり、テラスの間に存在するステップの原子間隔は広げられると予想される。したがってステップ近傍に吸着している N はあとから露出された N によって表面下に押し込まれやすくなり、 $\beta_1$  の脱離に寄与するものと考えられる。

このような格子緩和が起こると、テラス上でもアイランド間の原子間隔が広げられ、その隙間から窒素は進入しやすくなるという推測も立てられる。しかし下記のように窒素の進入経路や、その際の格子変形の容易さを考慮すると、アイランドの隙間から進入する可能性は低く、ステップから進入するほうが容易であろうと考えられる。

表面下に進入した窒素原子が占めるサイトは恐らく最も空間の広い正八面体サイトであろう。bcc 構造を持つ W 単結晶では、この正八面体サイトへ進入するには、必ず Fig.3-9 中に示した 2 等辺三角形をとおらなければならず、そこにポテンシャル障壁が存在する。正八面体サイトへ進入するにはステップからは 1 回障壁を通過すればよいのに対し、アイランドの隙間からでは 2 回通過する必要がある。ステップではこの三角形は最表面に露出しているために、窒素の進入の際にもひずみや変形が起こりやすく、より容易に窒素が通過できると考えることができる。しかし最終的にはアイランドの隙間からの進入も完全には否定できず、上述した推測を結論付けるにはより詳細な窒素吸着表面構造の研究が必要であろう。

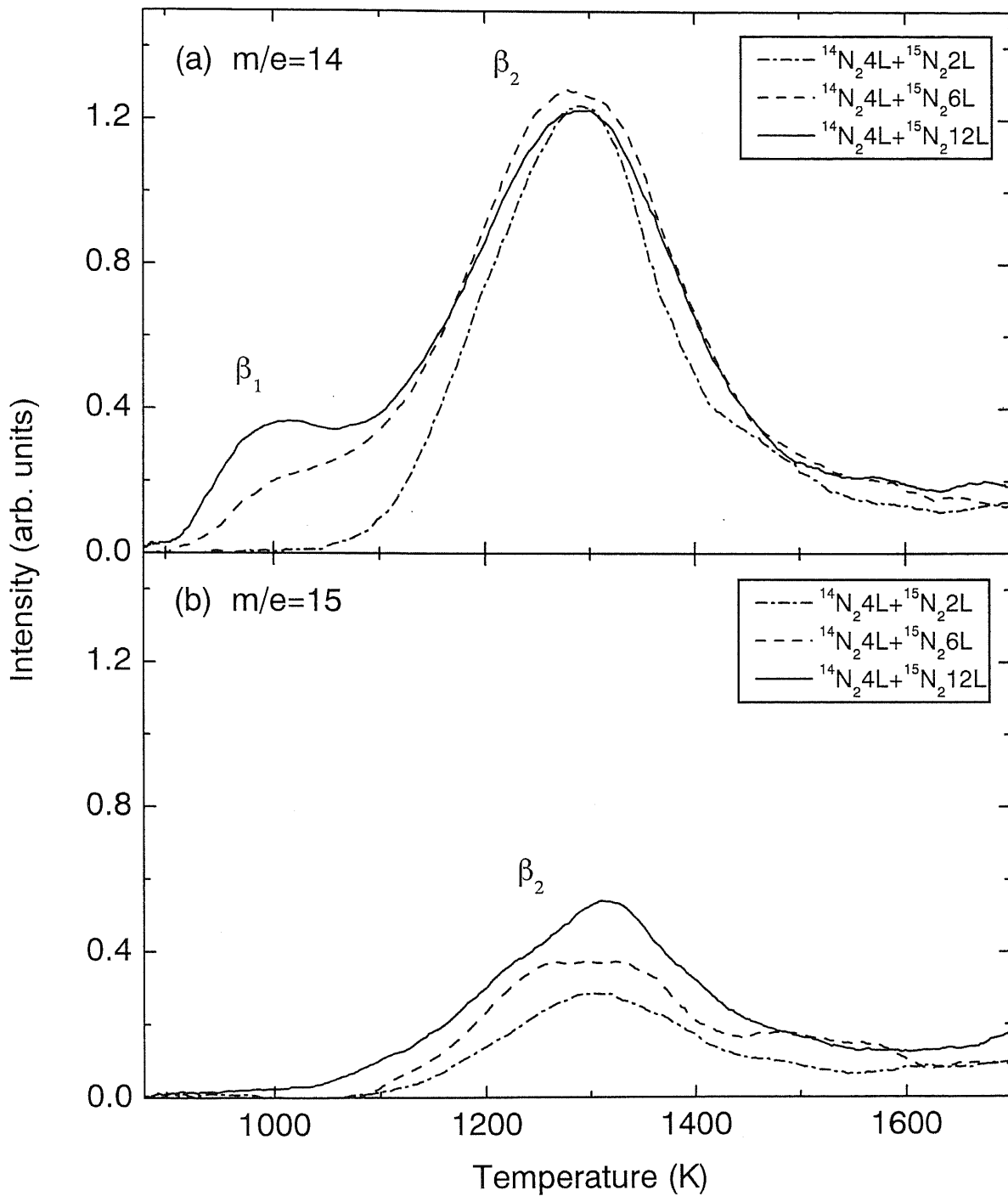


Fig.3-7 singular表面上のTDSスペクトル:  $^{14}\text{N}$  (a)と $^{15}\text{N}$  (b)

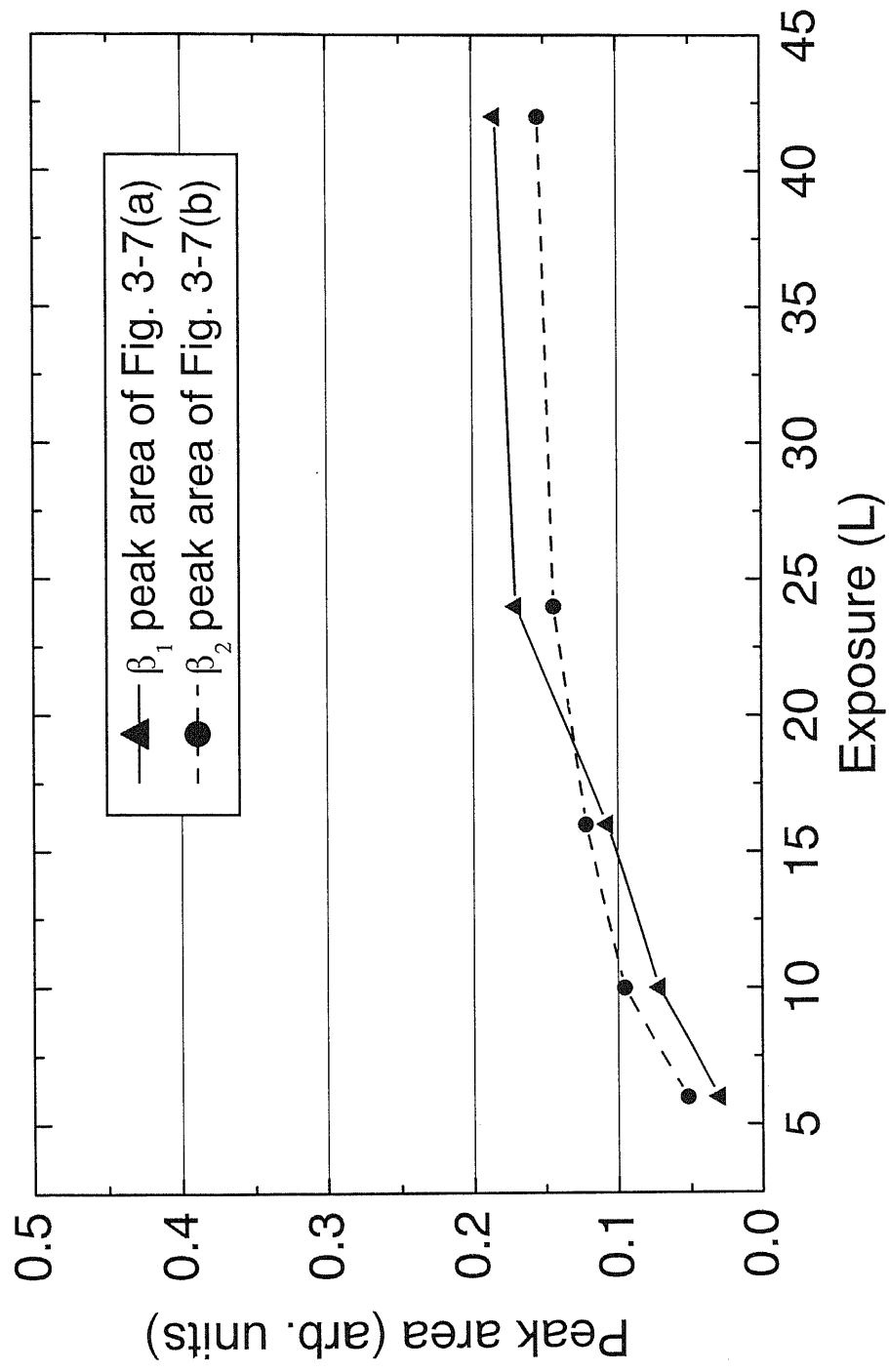


Fig.3-8 Fig.3-7のTDSスペクトルにおける  
 $\beta_1$  (a)と $\beta_2$  (b)のピークエリア

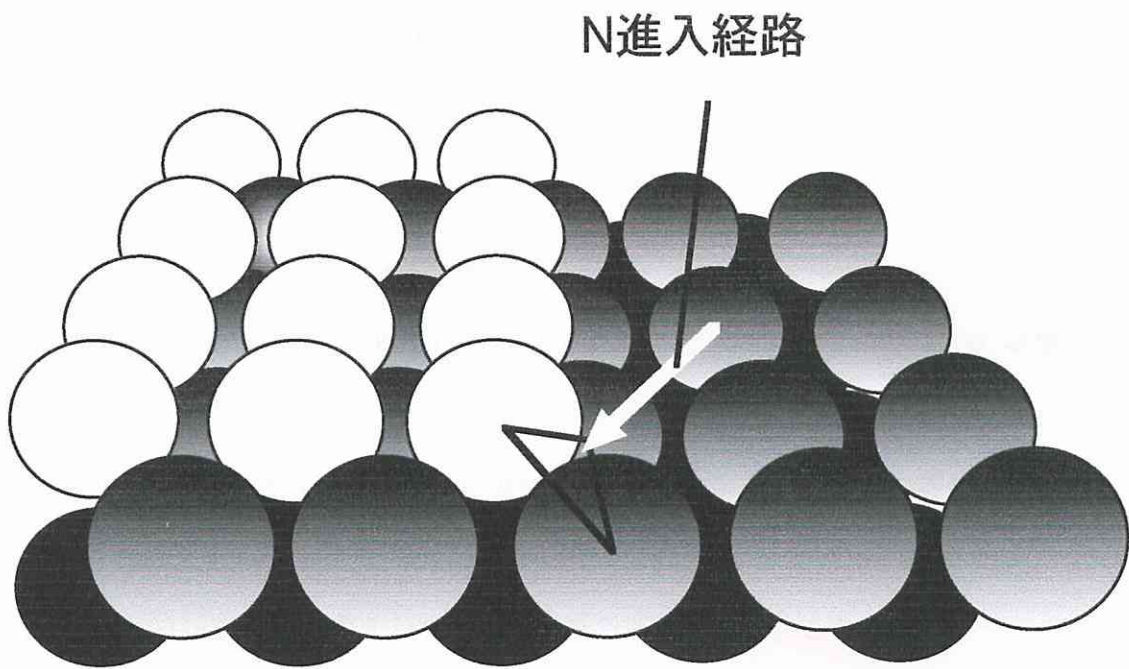


Fig. 3-9 W(001)表面のボールモデル図

### 3-2-3. 窒素吸収に対する表面欠陥の効果

高露出領域におけるステップからの N の進入を検証するために、よりステップ密度の大きい、4 度(001)面から傾いた表面を持つ vicinal 試料を使って singular 試料と同様の実験を行なった。その結果を Fig.3-10 に示す。

その図から次の 3 つの特徴が、singular 試料と比べて注目される。

- (1)  $\beta_1$  ピークはほとんど見られず、わずかに 30L 以上 (singular では 6L から) で見られる。
- (2)  $\beta_2$  ピークは 4L を超えても成長しつづけ、最終的に 64L 付近でようやく飽和しているように見える。
- (3) 1480K 付近に、小さなピークが見える。

以上のことから、vicinal では singular にくらべて窒素吸着速度が遅く、 $\beta_1$  状態も成長しにくいことが推測される。vicinal で  $\beta_1$  ピークがほとんど観測されなかったのは、原子間距離の広がったステップの量が少なく、吸着した窒素が表面下へ進入しがたいためであると考えられる。原子間距離が十分でないことは窒素吸着によるテラス上の contracted island の形成が十分でないことを意味している。このアイランドの成長を阻害する原因としては、ステップや点欠陥、さらにステップが集まってできたと考えられる(011)ファセット面等の表面欠陥の可能性が最も高い。したがって、vicinal 表面ではステップ数は多いが、表面欠陥によってアイランドの成長が阻害されるため最表面の W 原子層の収縮が抑制され、ステップの原子間距離が広がらず表面下に窒素原子が進入しにくいと考えられる。30L 以上では小さな  $\beta_1$  ピークが見られる (特徴(1)) ことから、高露出領域ではアイランドの形成による表面下への進入がわずかに行われていると推測できる。

一方、 $\beta_2$  状態の吸着速度が遅いこともやはり vicinal 表面に多くの表面欠陥が存在す

ることで説明できる。この理由については次の章で述べる。

以上のように、vicinal 試料について観測された結果は、§ 3-2-2 で提案された contracted island によって広げられたステップから押し込みにより表面下へ進入するモデルと表面欠陥の存在で、うまく説明できる。

次に第一章で紹介したいくつかの参考文献による  $\beta_1$  状態の解釈について議論する。

(1) 残留ガス中の水素と露出された窒素により形成されるか、もしくは直接露出された  $\text{NH}_3$  分子の吸着によって、 $\beta_1$  状態が形成される<sup>14-18)</sup> という解釈であるが、もしこの解釈が正しいとすると、我々の実験において、 $^{15}\text{N}$  の TDS スペクトル上 (Fig.3-7(b)) にも、vicinal 試料の TDS スペクトルにも  $\beta_1$  ピークが現れるはずである。この解釈は我々の実験結果を説明できない。

(2)  $\gamma$  相からの熱的な転移<sup>19)</sup> であるが、窒素露出は 78K で行なわれ、TDS 測定のための 300K までの加熱サイクルの繰返しにより  $\beta_1$  状態が発生したものと解釈されており、室温で窒素露出を行った我々の実験結果から可否を論ずことは難しい。

(3) 窒素の高露出により引き起こされた表面再構成に伴い窒素が表面第一層 W 原子下へ潜り込む<sup>20)</sup> という解釈は、一見我々の結論とよく似ているように思われる。しかし  $\beta_1$  ピークは再構成した表面の様々なサイトからの脱離と考えられており、 $^{15}\text{N}$  の TDS スペクトルに  $\beta_1$  ピークは見られないという我々の結果とは矛盾している (Fig.3-7(b))。

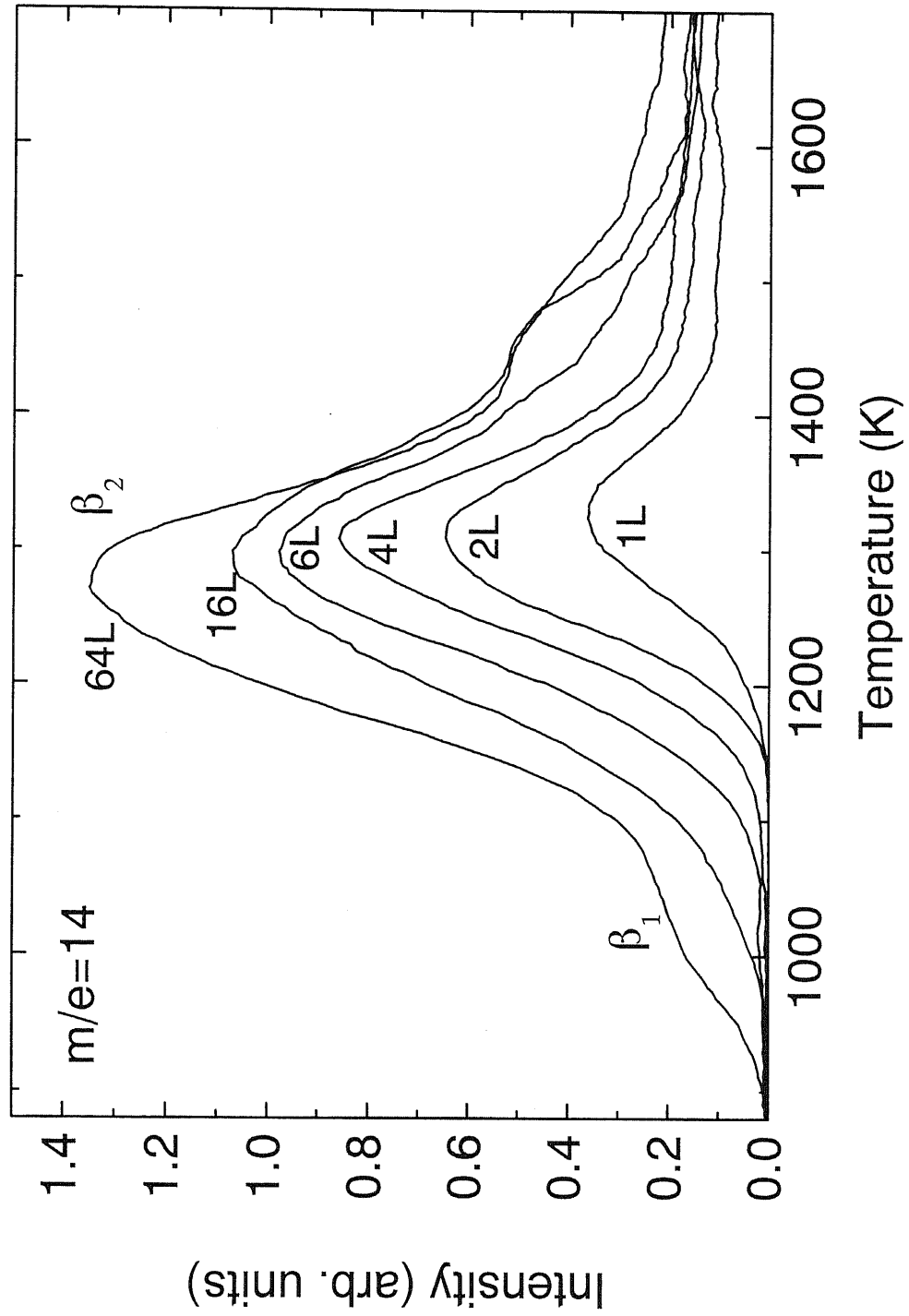


Fig.3-10 vicinal表面上のTDSスペクトル



#### 3-2-4. vicinal 表面上への窒素吸着過程

vicinal 試料のテラス上への吸着過程について詳しく考察する。Fig.3-11 は露出圧力を変化させて測定した vicinal 試料の TDS スペクトルである。露出量は全て 4L であるが、露出時間が長いほうが吸着量も多い。この現象は singular 試料では見られない。vicinal 試料では吸着量は露出圧力に依存している、つまり吸着過程にはボトルネックが存在し吸着を遅くしていると考えられる。

最も可能性の高いボトルネックとして、吸着過程における前駆状態から化学吸着状態への転移があげられるだろう。W (001) 面上における precursor 状態の存在はいくつかの研究で確認されている<sup>25)</sup>。おそらく vicinal 試料表面上には singular 表面上よりもはるかに多くの点欠陥やステップ、ファセット等の表面欠陥が存在しており、それらが次のように vicinal 面上の吸着速度の遅さにつながっていると考えられる。0.2ML 以下の低い窒素吸着量では、窒素原子は fourfold hollow site に、一定の方向に antiphase domain 構造を作りながら吸着が進むことが確認されている<sup>1,3)</sup>。しかし vicinal 表面上ではこのような一次元的な吸着構造の成長が表面欠陥によって止められるため、吸着が遅くなり vicinal 表面上での吸着過程のボトルネックとなっていると推測される。

また、(011) 面は bcc 構造の中で最も安定で密な面であるため、vicinal 表面の欠陥の中でも特に(011)ファセット面が形成されている可能性が高い。(011)面にも窒素原子はわずかに吸着し<sup>10,26)</sup>、1450K ± 50K で脱離することが確認されている<sup>26-29)</sup>。

Fig.3-10 の 1480K 付近における小さなピークはこの(011)面からの脱離と考えられ、(011)ファセット面の存在と確認できる。

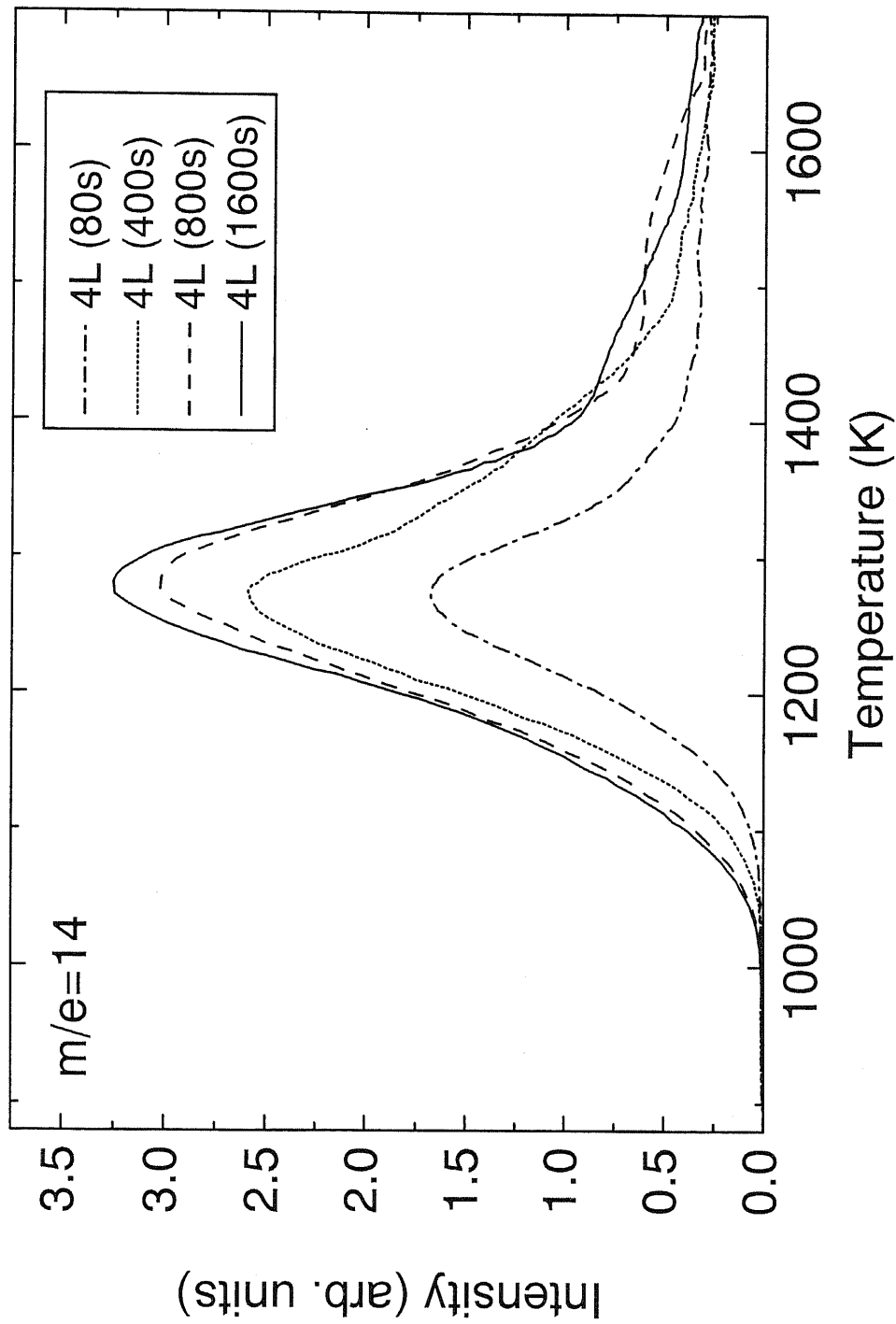


Fig.3-11 vicinal表面上におけるTDSスペクトルの  
露出圧力に対する依存性

#### 4. 結論

質量数 15 の窒素同位体を用いる、及び微斜面 (vicinal) を吸着面として用いるという二つの新しい研究手法により、W(001)表面上の窒素吸着・吸収過程が新たに観察され、 $\beta_1$ 及び $\beta_2$ 状態の特性が明らかになった。

同位体を用いた実験では、4L の  $^{14}\text{N}_2$  が先に露出され、 $^{15}\text{N}_2$  が後から露出されたにもかかわらず、 $\beta_1$ 、 $\beta_2$ ピーク共に  $^{14}\text{N}$  の TDS スペクトルにおいて観測された。一方  $^{15}\text{N}$  のスペクトルではわずかな  $\beta_2$  ピークのみで、 $\beta_1$  ピークは全く見られなかった。以上の結果より、 $^{15}\text{N}$  が表面上に吸着している  $^{14}\text{N}$  を表面下へ押し込み、それが  $\beta_1$  状態になったと結論づけた。吸着した窒素は最表面 W 原子と共に contracted island を形成することがわかっており<sup>11, 13, 20)</sup>、これに伴って原子間距離を広げられたシングルステップから窒素原子は進入すると考えられる。進入した窒素原子の存在する場所として、表面第一層と第二層の間にある八面体サイトが最も可能性が高い。

vicinal 試料を用いた実験では、小さな  $\beta_1$  ピークのみが観測された。これは contracted island の形成が無数の表面欠陥によって遮られるためであろう。また吸着量は露出時間に依存しており、 $\beta_1$ 、 $\beta_2$  共に吸着は遅いが、これも表面に存在する多くの欠陥が、低い吸着量の段階から吸着ドメインの一次元成長を阻害するためと考えられる。

## 参考文献

1. D. L. Adams and L. H. Germer: Surf. Sci. 27 (1971) 21.
2. P. J. Estrup and J. Anderson: J. Chem. Phys. 46 (1967) 567.
3. D. L. Adams and L. H. Germer: Surf. Sci. 26 (1971) 109.
4. M. P. Bessent, P. Hu, A. Wander, and D. A. King: Surf. Sci. 325 (1995) 272
5. J. E. Houston and R. L. Park: Surf. Sci. 21 (1970) 209.
6. N. R. Palmer and D. A. King: Phys. Scr. T4 (1983) 122.
7. K. Yonehara and L. F. Schmidt: Surf. Sci. 25 (1971) 238.
8. M. K. Debe and D. A. King: Surf. Sci. 81 (1979) 193.
9. 東出功一: 本学修士学位論文 (1999)
10. B. J. Hopkins and S. Usami: in G. A. Somorjai (Ed), The Structure and Chemistry of Solid Surfaces, Wiley, New York, 1968.
11. K. Griffiths, C. Kendon, D. A. King and J. B. Pendry: Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 1584.
12. K. Griffiths, D. A. King, G. Caers and J. B. Pendry: J. Phys. C15 (1981) 4921.
13. J. Jupille, K. G. Purcell and D. A. King: Solid State Commun. 58 (1986) 529.
14. P. J. Estrup and J. Anderson: J. Chem. Phys. 49 (1968) 523.
15. J. Anderson and P. J. Estrup: Surf. Sci. 9 (1968) 463.
16. J. W. May, R. J. Szostak and L. H. Germer: Surf. Sci. 15 (1969) 37.
17. K. Matsushita and R. S. Hansen: J. Chem. Phys. 51 (1969) 472.
18. C. Egawa, S. Naito, and K. Tamaru: Surf. Sci. 131 (1983) 49.
19. L. R. Clavenna and L. D. Schmidt: Surf. Sci. 22 (1970) 365.
20. H. F. Winters, P. Morgen, S. Tougaard and J. Onsgaard: Proc. 4<sup>th</sup> Int. Conf. Solid

Surf. Suppl. Rev. Vide. 201 (1980) 303.

21. H. Okuyama, W. Siga, N. Takagi, M. Nishijima, and T. Aruga: Surf. Sci. 401 (1998) 344.

22. H. Okuyama, T. Nakagawa, W. Siga, N. Takagi, M. Nishijima, and T. Aruga: Surf. Sci. 411 (1998) L849.

23. H. Okuyama, T. Nagagawa, W. Siga, N. Takagi, M. Nishijima, and T. Aruga: Surf. Sci. 427-428 (1999) 277.

24. K. Ota, M. Tanaka and S. Usami: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 88-91 (1998) 571.

25. C. T. Rettner, H. Stein and E. K. Schweizer: J. Chem. Phys. 89 (1988) 3337.

26. T. E. Madey and J. T. Yates, Jr.: Nuovo Cimento (Suppl. 2). 5 (1967) 483.

27. P. W. Tamm and L. D. Schmidt: Surf. Sci. 26 (1971) 286.

28. C. Somerton and D. A. King: Surf. Sci. 89 (1979) 391.

29. K. Besocke and H. Wagner: Surf. Sci. 87 (1979) 457.

## 第二章

# X線光電子分光(XPS)による Ni<sub>2</sub>P(0001)表面特性の解明

指導教官：David F. Cox 教授

## 1. 序論

### 1-1. 本研究の目的

近年、日本や欧米諸国の間で、軽油に代表されるような運送用燃料に含まれる窒素や硫黄含有量の厳しい低下が求められており、水素脱硫等の新しい触媒の研究がさかに行われている。これまで工業的に使われている触媒は主に Mo や W からなる硫化物で、近年これらが Co や Ni に置き換えられ発展してきた<sup>1)</sup>。しかし今日、リン化金属が水素脱硫のための新たな触媒として注目されている。これらの化合物の表面は硫化金属のそれに比べて非常に活性で<sup>2)</sup>、これまでの研究で、MoP<sup>3-7)</sup>、WP<sup>8,9)</sup>、Ni<sub>2</sub>P、Co<sub>2</sub>P<sup>10-12)</sup>が石油の水素脱硫や水素脱窒素において高い活性を示すことが報告されている。またこれらのリン化物は機械的強度も高く、そして化学的にも安定で、さらに硫化物と比べても高価ではない。

これらリン化物の中でも Ni<sub>2</sub>P が最も活性であり<sup>2)</sup>、今後のさらなる脱硫・脱窒素性能の向上をはかるために、その基礎物性を探ることが非常に重要であるとの考えのもと、我々は Ni<sub>2</sub>P(0001)表面における原子配列構造、化学結合状態、価電子状態の解明を本研究の目的とした。なおこの Ni<sub>2</sub>P(0001)表面の研究を行うのは我々が初めてであり、その分析結果が広く期待された。

### 1-2. Ni<sub>2</sub>P の構造

Ni<sub>2</sub>P は Fe<sub>2</sub>P と類似の六方晶構造を持ち、その格子定数は  $a=b=0.5859$  nm、 $c=0.3382$  nm である (Fig.1-1)。またこの物質は金属と同様の伝導性を示すことがわっている<sup>13,14)</sup>。

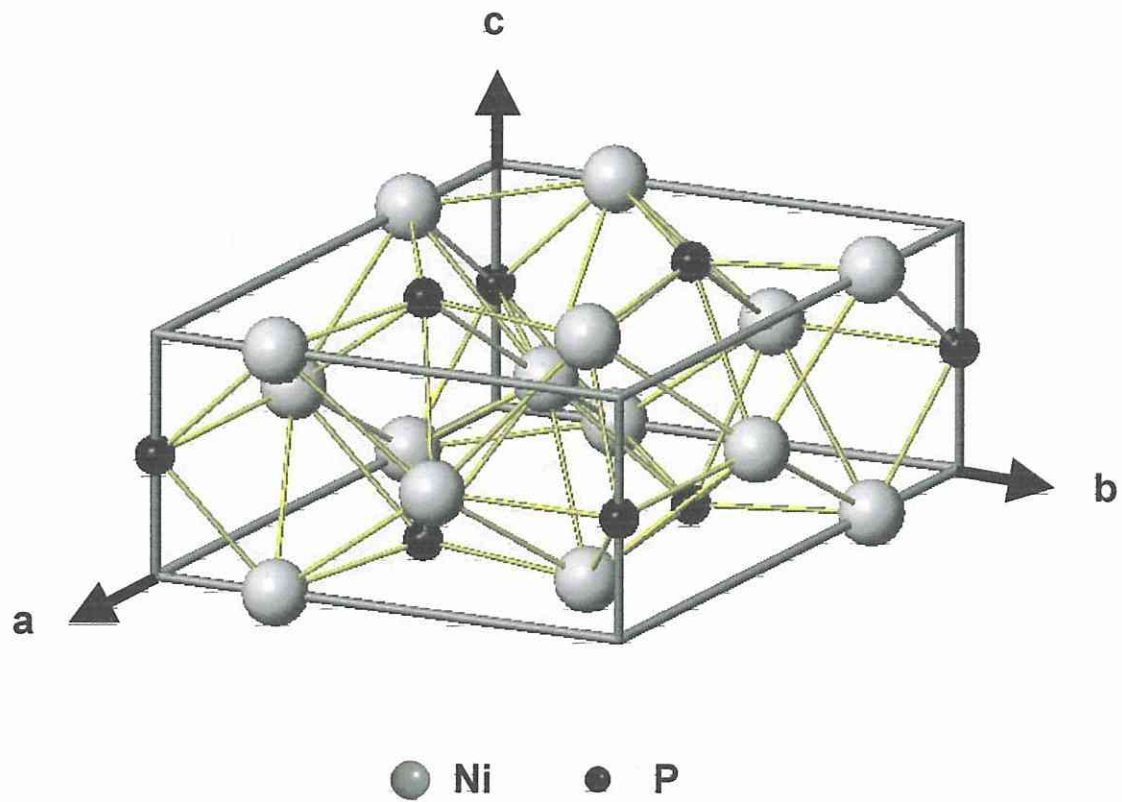


Fig.1-1 Ni<sub>2</sub>Pの構造



## 2. 実験方法

全ての実験は横に二槽につながれたデュアル超高真空槽内で行われた。X線光電子分光 (XPS) 及び紫外線光電子分光 (UPS) は、MgX 線源と、Leybold 製半球型アナライザーが設置された測定用チャンバーで行われた。一方試料の加熱、低速電子回折 (LEED) 観察、及びアルゴンイオン衝撃によるスパッタリングは全て準備用チャンバー内で行われた。これらの真空槽は両方とも  $1.3 \times 10^{-8}$  Pa 以下のベース圧力に保たれた。

### <試料>

本研究で用いた  $\text{Ni}_2\text{P}$  試料は[0001]方向に沿って一層おきに異なった構造を持つ二層構造になっており、各層はそれぞれ  $\text{Ni}_3\text{P}$  と  $\text{Ni}_3\text{P}_2$  の構造を持っている。この二層の繰返しによって全体として  $\text{Ni}_2\text{P}$  の組成を持つことになる。各層のボールモデルを Fig.2-1 に示す。どちらの(0001)面においても、表面の P 原子の配位数は 6、バルク内の P 原子の配位数は 9 である。

ラウエ背面反射法により試料の方位が誤差  $1^\circ$  以内であることを確認し、これを真空槽内にある横方向の移動及び回転が可能なマニピュレーターに設置した。マニピュレーターには通電加熱用の銅製のロッドが固定されており、これがタンタル製の試料ホルダーまでつながれている。試料ホルダーは通電により加熱され、試料の温度を上昇させる仕組みになっている。試料温度は試料背面に固定された熱電対によって測定した。

### <スパッタリング及びアニーリング>

本研究では規定された試料表面を得るためにアルゴンイオン・スパッタリングとアニーリングを行った。試料表面に 3kV に加速したアルゴンイオンをイオン電流約  $10 \mu\text{A}$  で 30 分間照射した。その後、通電加熱により、400K から 1000K までの間で 100K 刻

みでアニール温度を設定し、各温度で5分間保持した。なお450Kから480Kの間ではアニール後のLEEDパターンに変化がみられたので5K刻みで行った。それぞれの温度でのアニールの後、試料温度を室温に戻し、LEED、XPSの各測定を行った。

### <XPS, UPS>

全てのXPS測定は60eVのパスエネルギーで行われた。また図に示されているXPSスペクトルは全てX線サテライトピークの除去<sup>\*)</sup>と、Shirleyバックグラウンド除去法<sup>16,17)</sup>によって修正されている(Fig.2-2)。これらのスペクトルの修正を行ったのち、NiとPのそれぞれのピークエリアを計算して、Leybold原子感度因数を用いてXPSのNi/P比を算出した。なおShirleyバックグラウンド除去法はContiniとTurchiniによるCONTURプログラム<sup>18)</sup>を用いて行われた。

全てのUPS測定は10eVのパスエネルギーで行われ、光源としてHe I (21.2eV)とHe II (40.8eV)が用いられた。

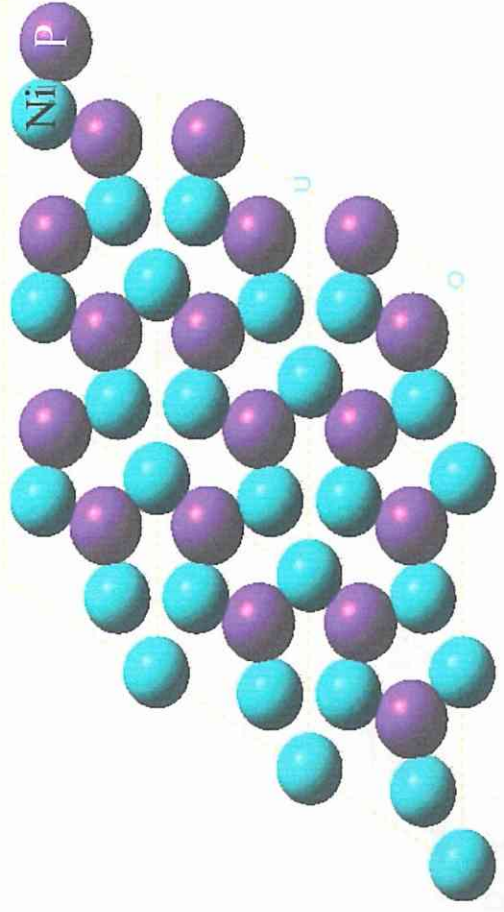
ここで、MgK $\alpha$ 線( $h\nu=1253.6\text{eV}$ )を用いて全範囲(survey scan)において測定したNi<sub>2</sub>P試料表面のXPSスペクトルを示す(Fig.2-3)<sup>15)</sup>。試料はアルゴンイオン・スパッタリングを30分間行った後(次節で詳しく説明)、600Kで5分間アニール処理をしたものである。X線の入射角は42°、アナライザーのパスエネルギーは100eV、それに伴う分解能は2.1eVである。

スペクトル中にはNiとPの2sから3pまでの準位が現れており、さらにNiのオーージェ効果による電子放出も見られる。なおスペクトル中にはTaの内殻準位も見られるが、これはサンプルホルダーがTa製であることに起因する。

---

<sup>\*)</sup> ここで除去したサテライトピークは、メインピークより低い結合エネルギー側にでているもので(Fig.2-2)、主にX線源等の装置の影響によるものである。このサテライトピーク除去後もメインピークより高い結合エネルギー側にサテライトピークが見られるが、この起源については次節で説明する。

3 Ni, 2P termination



3 Ni, 1P termination

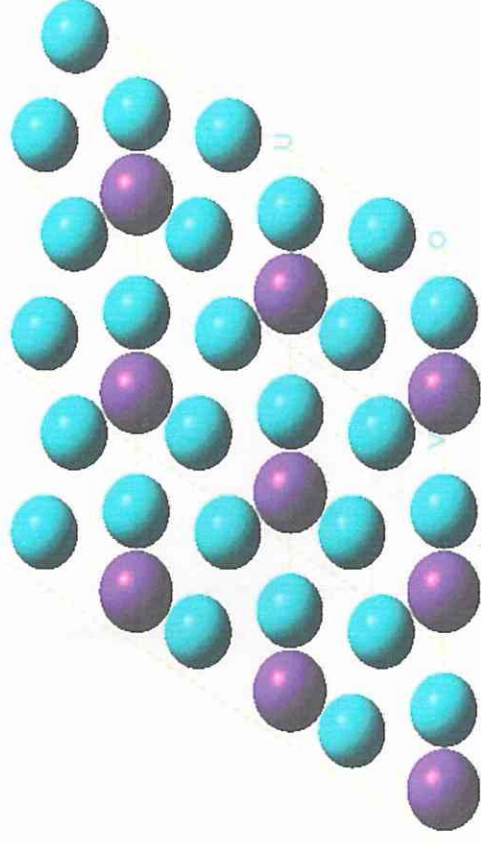
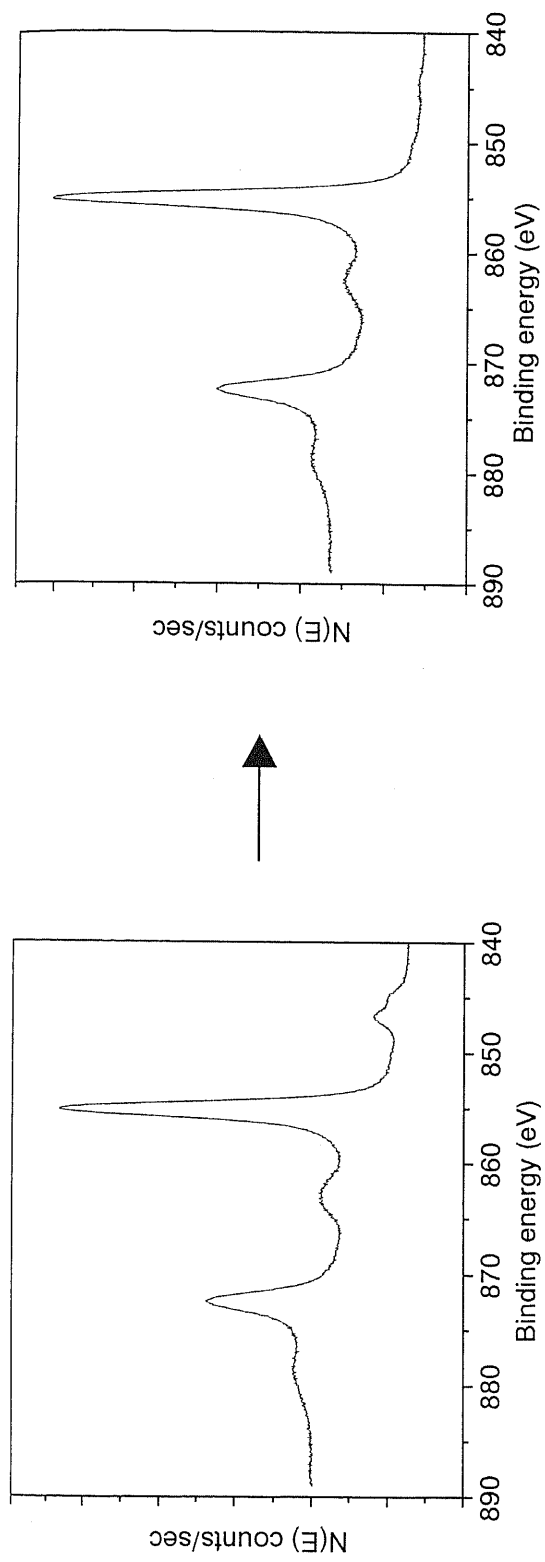
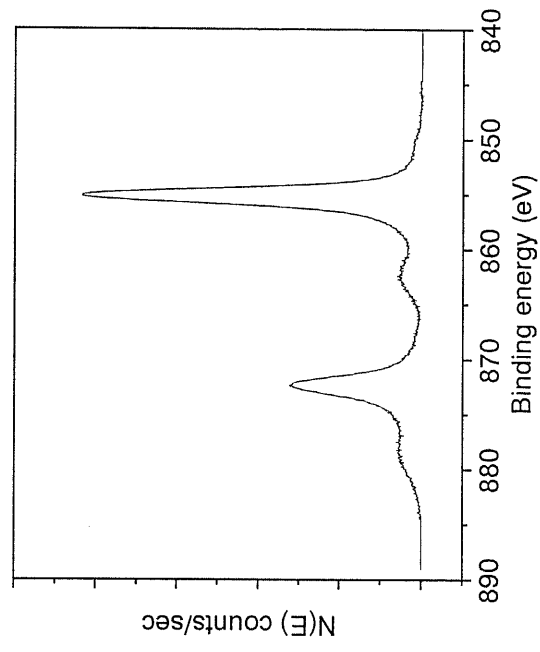


Fig.2-1 Ni<sub>2</sub>P(0001)面の構造



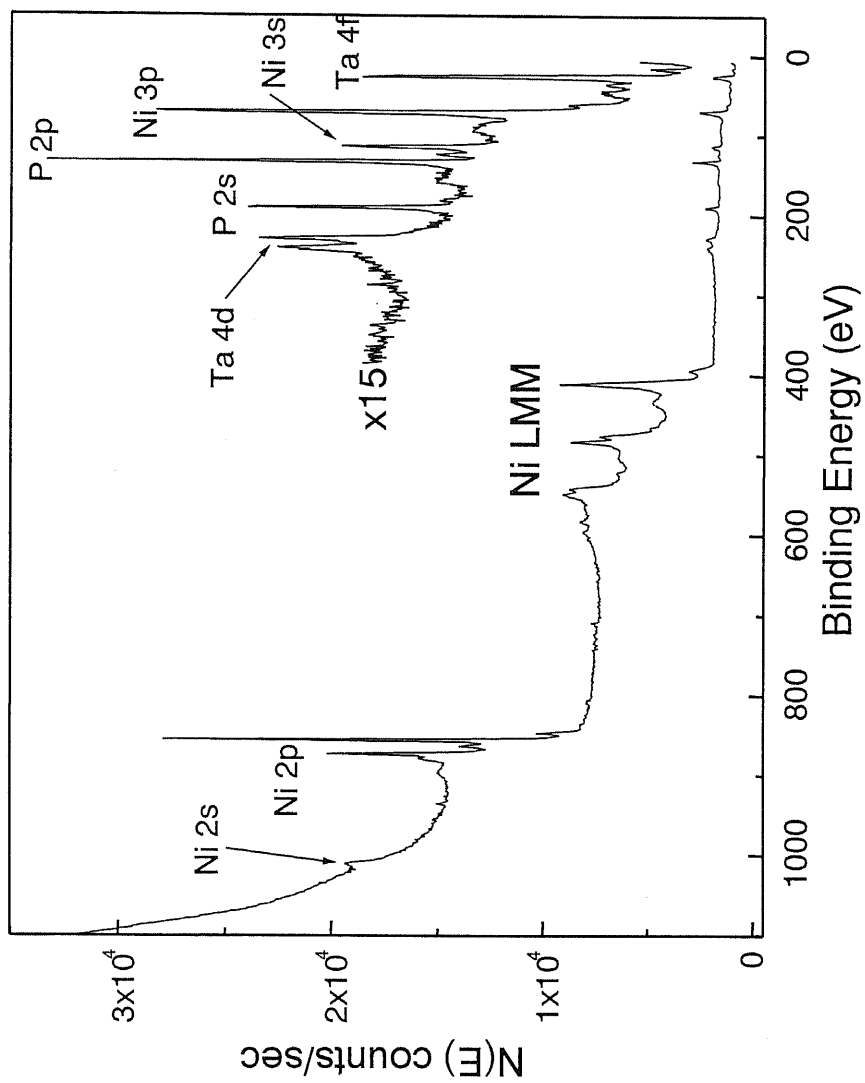
Raw data

After satellite subtraction



After satellite and Shirley background subtraction

**Fig. 2-2 サテライト及びShirleyバックグラウンドの除去**



**Fig. 2-3  $\text{Ni}_2\text{P}(0001)$ 表面における  
XPS全範囲測定 (survey scan)**

### 3. 結果及び考察

#### 3-1. LEED

アルゴンイオンによるスパッタリング後、及び 450K 以下のいずれのアニーリングの後でも、スポットの拡散したバックグラウンドのみが見られた。455K と 460K のアニーリング後では、やや拡散した (1×1) の六角形型 LEED スポットが観察され、この温度領域で表面の (1×1) 構造形成が始まることが示唆された。さらに 465K 以上のアニーリング後においては LEED パターンはさらにはっきりとし、逆にスポットの拡散したバックグラウンドは見られなかった。Fig.3-1 に 600K でアニーリングをした後の表面の LEED パターン (ビームエネルギー 66eV) を示す。この (1×1) の六角形型 LEED スポットは、1000K までのアニーリングを行った後でも変化はなかった。

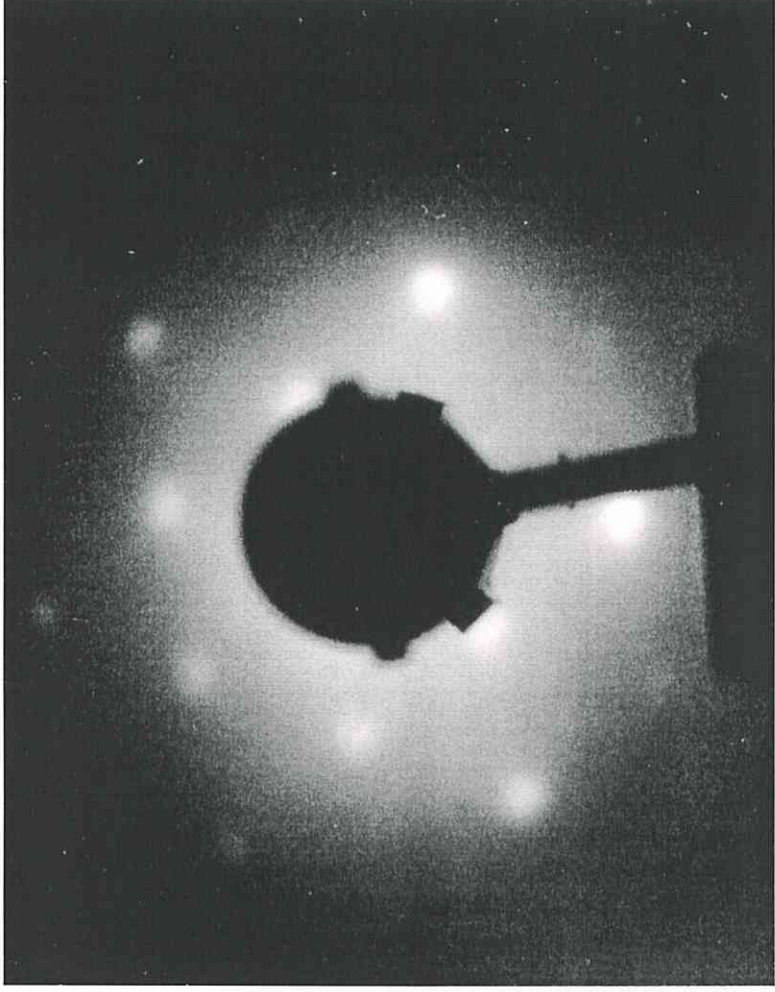


Fig.3-1 600Kで5分間加熱した後のLEEDパターン

### 3-2. Ni<sub>2</sub>P(0001)表面における XPS 測定

Fig.3-2 に各アニール温度での Ni と P の 2p の領域における XPS スペクトルを示す。図中の 300K はスパッタリング直後の表面のことを表している。Ni 2p の XPS スペクトルには 2p<sub>1/2</sub> と 2p<sub>3/2</sub> のピークが存在しており、それら二つのピークにはそれぞれサテライトピークが見られる。このメインピークとサテライトピークは光励起過程において、二つの終状態が存在することに起因しており、第 3-4 節で詳しく説明する。さらに Ni 2p のスペクトルはアニールによって結合エネルギーの高い方へシフトしているのがわかる。そのシフト幅は、メインピークが 2p<sub>1/2</sub>、2p<sub>3/2</sub> ともに 0.6eV で、2p<sub>3/2</sub> のサテライトピークが 1.4eV とである。

また P 2p のスペクトルは全て Ni 2p の後に測定された。P 2p のピークにおいても上述のようなピークシフトが見られるが、そのシフト幅はわずかに 0.2eV である。



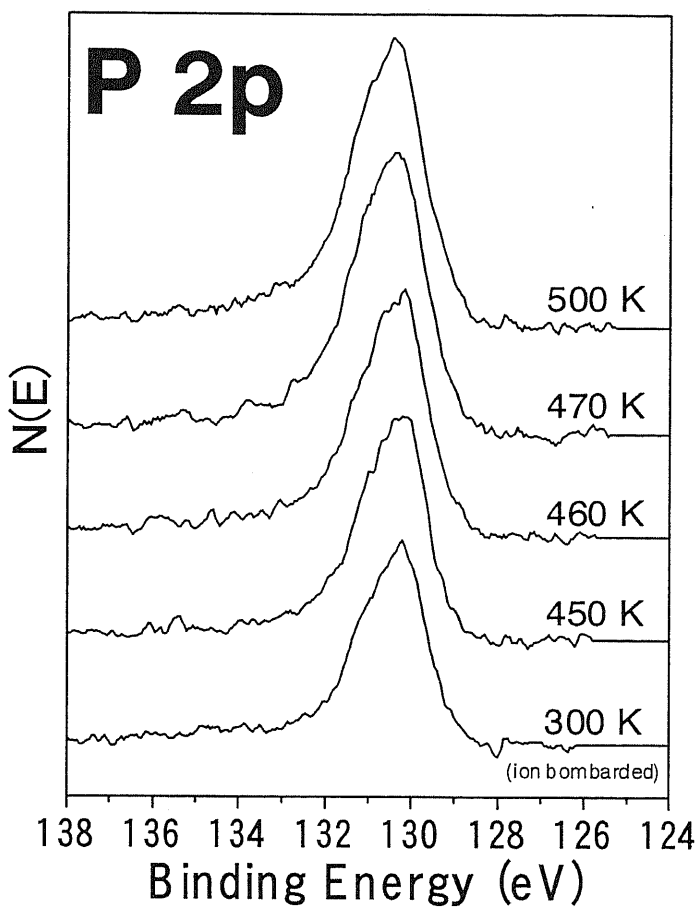
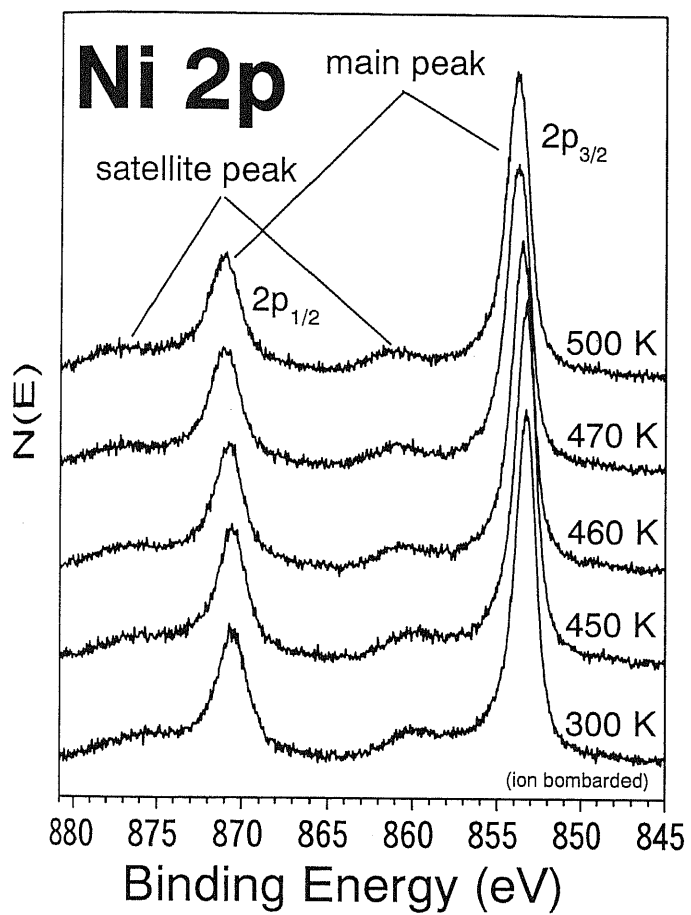


Fig.3-2 Ni 2p及びP 2pのXPSスペクトル

### 3-3. XPSにより得られる Ni と P の比

#### <アニール温度に対する Ni/P 比>

Fig.3-3 に、XPS のピーク面積から算出された Ni と P の存在比と、Ni  $2p_{3/2}$  ピークの結合エネルギーをアニール温度に対して示す。Ni  $2p$  は  $1/2$  と  $3/2$  を合わせた面積を算出した。まず Ni/P 比はスパッタリング直後は約 2.0 を示し、450K までのアニールで 1.8 に減少する。その後 450K から 470K までの間に大きな減少を示し、470K で約 1.2 となる。ちょうどこの温度領域で LEED パターンもはっきり現れる。さらに 700K アニールまでに Ni/P 比は約 1.0 となり、それ以上の温度では 1.0 に近い値となる。Ni/P 比の 2.0 から 1.0 への減少は、Ni  $2p$  ピーク面積の約 20%の減少と、P  $2p$  ピーク面積の約 60%の増加によるものなので、300K から 700K にかけての表面組成の変化はバルクから表面への P 原子拡散によるものということがわかる。

次に Ni  $2p_{3/2}$  ピークの結合エネルギーはスパッタリング直後は 853.3eV を示し、その後アニール温度と共に増加し、450K のアニールでは約 853.5eV となる。次に、Ni/P 比の急激な減少が起こると全く同じ温度範囲（450K-470K）で 853.9eV へ急激に増加することが見てとれる。以上の結果より、この温度範囲で形成される（1×1）六角形構造では、Ni/P 比は 1.0、Ni  $2p_{3/2}$  ピーク結合エネルギーは 853.9eV であることがわかる。なお、470K 以上の温度では結合エネルギーは大きく変化しない。

#### <Ni/P 比の考察>

我々は当初、上記の 2.0 から 1.0 付近へ減少する Ni/P 比は、スパッタリングによってバルクに近い組成比を持つ表面が形成され、その後のアニールによって P 原子が割合的に増加し、NiP に近い組成比を持つ表面ができているのではと考えた。これは実験前、スパッタリングでより軽い原子が飛ばされることが多いという事実から、スパッタ

リングによって P 原子が除去され、比較的 Ni 原子の多い表面ができるのではないかと  
いう予想と反するものであった。しかしながらこれらの実験結果と、Ni 2p、P 2p 各  
電子の平均自由行程を元に計算された Ni/P 比とを比較することで、再び新たな知見が  
得られた。この計算は、9.45 Å (Ni 2p) と 19.7 Å (P 2p)<sup>19-21)</sup> の非弾性平均自由行程  
の値を用いて、各層から表面の外側 (真空) まで放出される 2p 電子の強度を総和する  
ことで得られた。ちなみにこの計算は表面付近でも各層間の距離はバルクのそれと変わ  
らないものとして計算されている (Fig.3-4)。それにより得られた Ni/P 比として、最  
表面層 (Fig.2-1) が Ni<sub>3</sub>P<sub>1</sub> の時が 1.02 で、Ni<sub>3</sub>P<sub>2</sub> の時が 0.99 となった。これらの計算  
結果は、Ni<sub>2</sub>P(0001)面で得られる XPS の Ni/P 比はその組成から想像される値 2.0 では  
なくて、1.0 に近い値だということを直接的に示している。つまり我々の実験結果にお  
いては、バルクと等しい構造をもつ表面は 470K 以上のアニールで得られ、アルゴンイ  
オン・スパッタリングによって P 原子が飛ばされた (Ni 原子の割合が多い) 表面が得  
られることがわかった。残念ながら二種類の各層どちらが最表面に出ているとその差は  
わずかに 0.03 しかなく、これは実験上の誤差の範囲内に収まってしまうことから、そ  
れらの違いに対する知見は得られなかった。

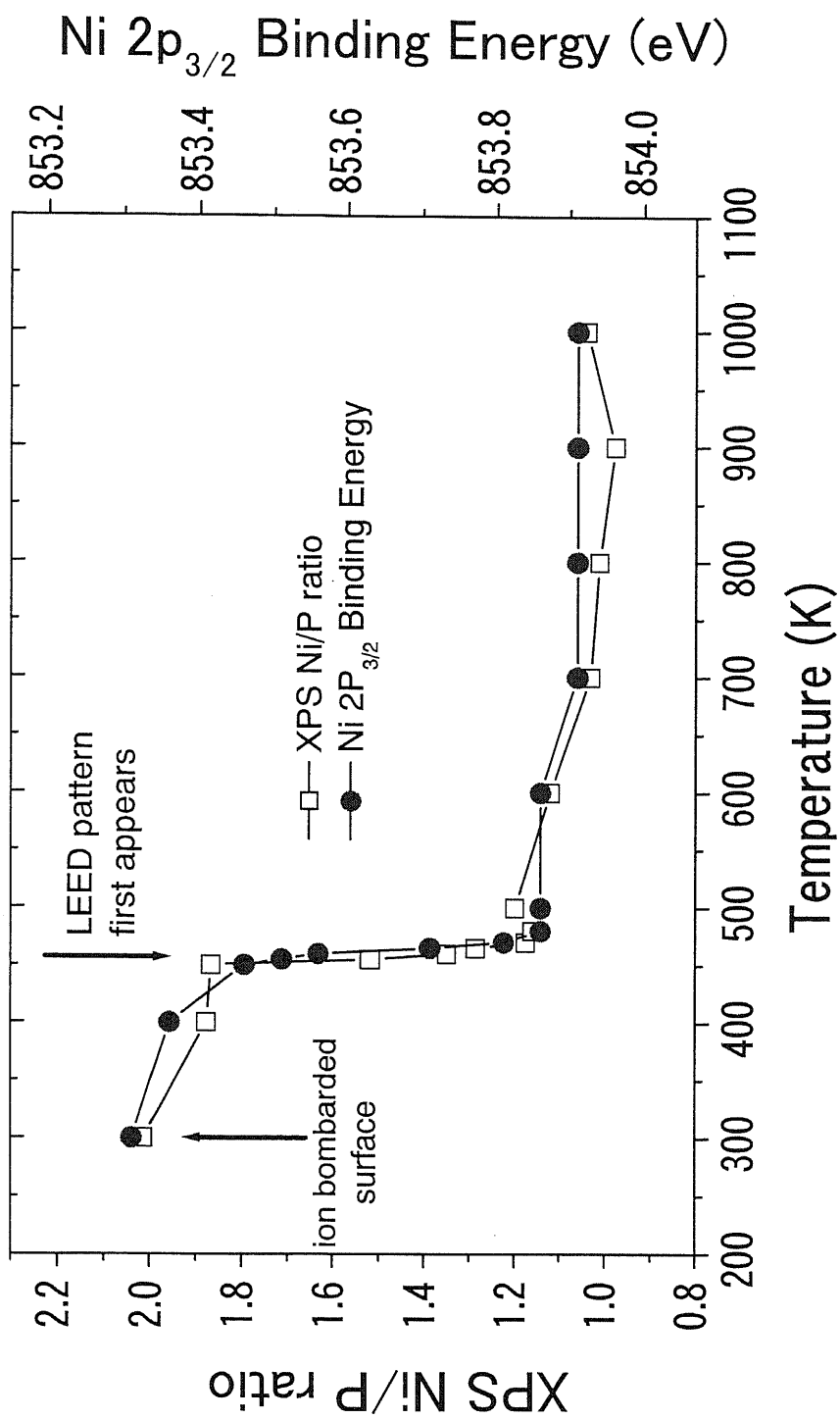


Fig.3-3 Ni/P比とNi 2pのピークエネルギーの変化

$$N_{i_{\text{IMFP}}} = 9.45 \text{ \AA}, P_{\text{IMFP}} = 19.7 \text{ \AA}$$

$$I_{\text{Ni}} = 3e^{-(d/\cos\theta)/\lambda_{\text{Ni}}} \quad I_{\text{P}} = e^{-(d/\cos\theta)/\lambda_{\text{P}}} \quad (3\text{Ni}+1\text{P}, 1\text{st layer})$$

$$I_{\text{Ni}} = 3e^{-(d/\cos\theta)/\lambda_{\text{Ni}}} \quad I_{\text{P}} = 2e^{-(d/\cos\theta)/\lambda_{\text{P}}} \quad (3\text{Ni}+2\text{P}, 2\text{nd layer})$$

$$+ I_{\text{Ni}} = 3e^{-(d/\cos\theta)/\lambda_{\text{Ni}}} + I_{\text{P}} = 2e^{-(d/\cos\theta)/\lambda_{\text{P}}} \quad (3\text{Ni}+2\text{P}, 50\text{th layer})$$

---


$$I_{\text{Ni total}} / I_{\text{P total}} \cong 1.02$$

**Fig. 3-4 Ni-2p と P-2p の非弾性平均自由行程を用いた Ni/P の計算**

### 3-4. Ni 2p のメインピークとサテライトピークの考察

#### <UPS>

XPS 測定の時と同様のスパッタリングとアニーリングをした後の表面で UPS を測定した (Fig.3-5)。スパッタリングを行った直後 (300K) の UPS スペクトルは、Ni 表面のそれに酷似している<sup>22,23)</sup>。結合エネルギーが 1eV 付近のメインピークの主成分は、Ni 3d 軌道であることがわかっている<sup>24)</sup>。Ni/P 比の減少や、(1×1)LEED パターンが現れる 450K-475K の範囲のアニールによって、UPS スペクトルには小さなショルダーが価電子帯上端の約 0.2eV 付近に現れる。同時に、メインピークの値がわずかに高結合エネルギー側にシフトし、フェルミレベル付近のスペクトル強度もわずかに減少する。700K 以上のアニールではメインピークは約 1.5eV までシフトし、フェルミレベル付近の状態密度もさらに大きく減少する。これらの形状の変化に加え、価電子帯全体の強度もやや減少しているが、これは 450K 以上のアニールにより表面に拡散してきた P 原子によるものと考えられる。

#### <メインピークとサテライトピークの起源>

Ni<sub>2</sub>P における Ni 2p 内殻準位の光電子放出に伴って、XPS スペクトルにはメインピークと、それより 6.7~7.5eV 高い結合エネルギーを持つサテライトピークが現れる (Fig.3-2)。メインピークとサテライトピークは光励起における二つの終状態によって説明されている<sup>25-29)</sup>。近年 Nesbitt らによって行われた伝導性を持つ Ni 系物質 (Ni、NiS、NiAs) に対する研究<sup>25)</sup> で、メインピークは全て類似していることから、S や As のような陰イオンの存在にはあまり影響されないことが示されている (Table 1)。つまり二つの終状態 (メインとサテライト) の起源は Ni 原子の性質であり、S や As の影響は少ないとされている。従って Ni と同様、NiS や NiAs においても、二つの終状態

は Ni の原子軌道を用いて  $c^{-1} 3d^{10} 4s^1$  と  $c^{-1} 3d^9 4s^2$  で表される ( $c^{-1}$  は内殻ホールを意味する)<sup>26)</sup>。Fig.3-6 に Hufner によって提案され Nesbitt らによってさらに詳細に描かれた始状態と二つの終状態の概念図を示す。内殻ホールの発生によって引き起こされた Ni 原子核へのクーロン力の増加により、価電子帯やそのすぐ上に存在する占有されていない伝導体の電子軌道は、核内方向にフェルミレベル以下まで引き寄せられ、結果その非占有状態も占有されることになる。このとき  $3d^{10}$  軌道が占有されるか、もしくは  $4s^2$  軌道が占有されるかで二つの異なる終状態が発生する。今回我々が扱った  $Ni_2P$  試料もまた NiS や NiAs と同様に伝導性を持つ物質であることから、上述と同様の解釈が適用できると考えられる。そこでそれらのメインとサテライトピークの値も、Table 1 にあわせて示しておく。

### <ピークシフトの考察>

Table 1 に見られるように、Ni、NiS、NiAs におけるメインピークの結合エネルギーの違いは 0.5eV と小さいのに対し、サテライトピークの方は 2.2eV と比較的大きい。Nesbitt らは二つの終状態は直接的には Ni 原子内の電子軌道に起因するが、サテライトピークは、間接的にはあるが、S や As 等の陰イオンの存在に影響を受けると述べている。また、NiS と NiAs のサテライトピークの結合エネルギーの比較から、S や As との結合に Ni 3d 電子が使われると 3d 電子は減少し、内殻ホールが及ぼす価電子帯のスクリーニング (シールドイング) も減少することになり、これが結合エネルギーの増加につながると主張している。そして、As ( $4s^2 4p^3$ ) は S ( $3s^2 3p^4$ ) に比べて一つ多く電子を Ni 3d から供給されるためスクリーニング効果が弱くなり、NiAs は NiS に比べてサテライトピークの結合エネルギーが大きくなるとしている。

ここで我々の実験結果に注目すると、 $Ni_{2p_{3/2}}$  のメインピークとサテライトピークの間隔はスパッタリング直後に比べアニール後の方が大きい (Table 1)。アニール後のピ

一ク間隔 7.4eV は NiAs の 7.5eV と非常に近い。P 原子の電子配置 ( $3s^2 3p^3$ ) は As の電子配置 ( $4s^2 4p^3$ ) に類似していること、そしてアニールによる Ni 表面から Ni<sub>2</sub>P 表面への変化に伴って UPS の Ni 3d ピークの強度が減少することは、上述した Nesbitt らの説明を支持している。



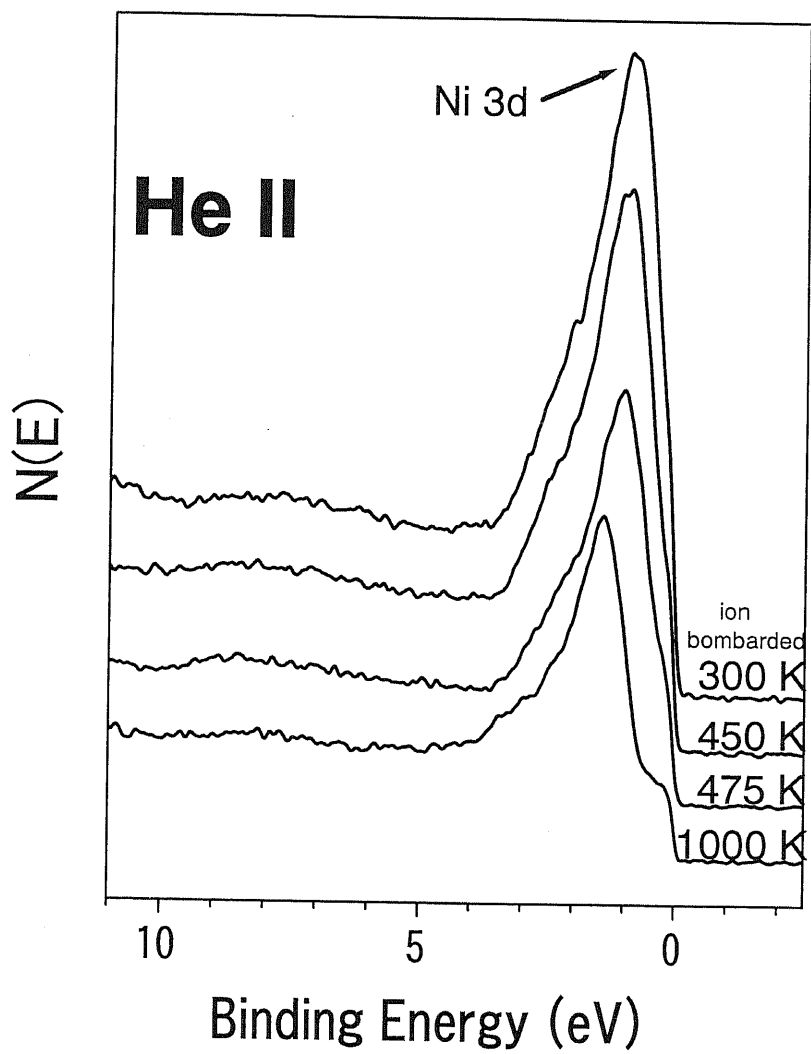


Fig.3-5 アニール温度の違いによる  
UPSスペクトルの変化

Table 1. Ni金属及びNi<sub>2</sub>P、NiAs、NiSにおけるXPSのメインピークとサテライトピークのエネルギー値

Compound	Peak		Binding Energy (eV)			Ref.
			After Sputtering	Annealing to 500 K	ΔBE sat-main	
Ni <sub>2</sub> P	Ni 2p <sub>3/2</sub>	Main	853.2	853.8	6.7   7.4	this work
		Satellite	859.9	861.2		
	P 2p		130.3	130.5	n/a	
NiAs	Ni 2p <sub>3/2</sub>	Main	853.0		7.5	25,30,31
		Satellite	860.5			
NiS	Ni 2p <sub>3/2</sub>	Main	853.1		6.6	25,30,31
		Satellite	859.7			
Ni metal	Ni 2p <sub>3/2</sub>	Main	852.6		5.7	25,30,31
		Satellite	858.3			

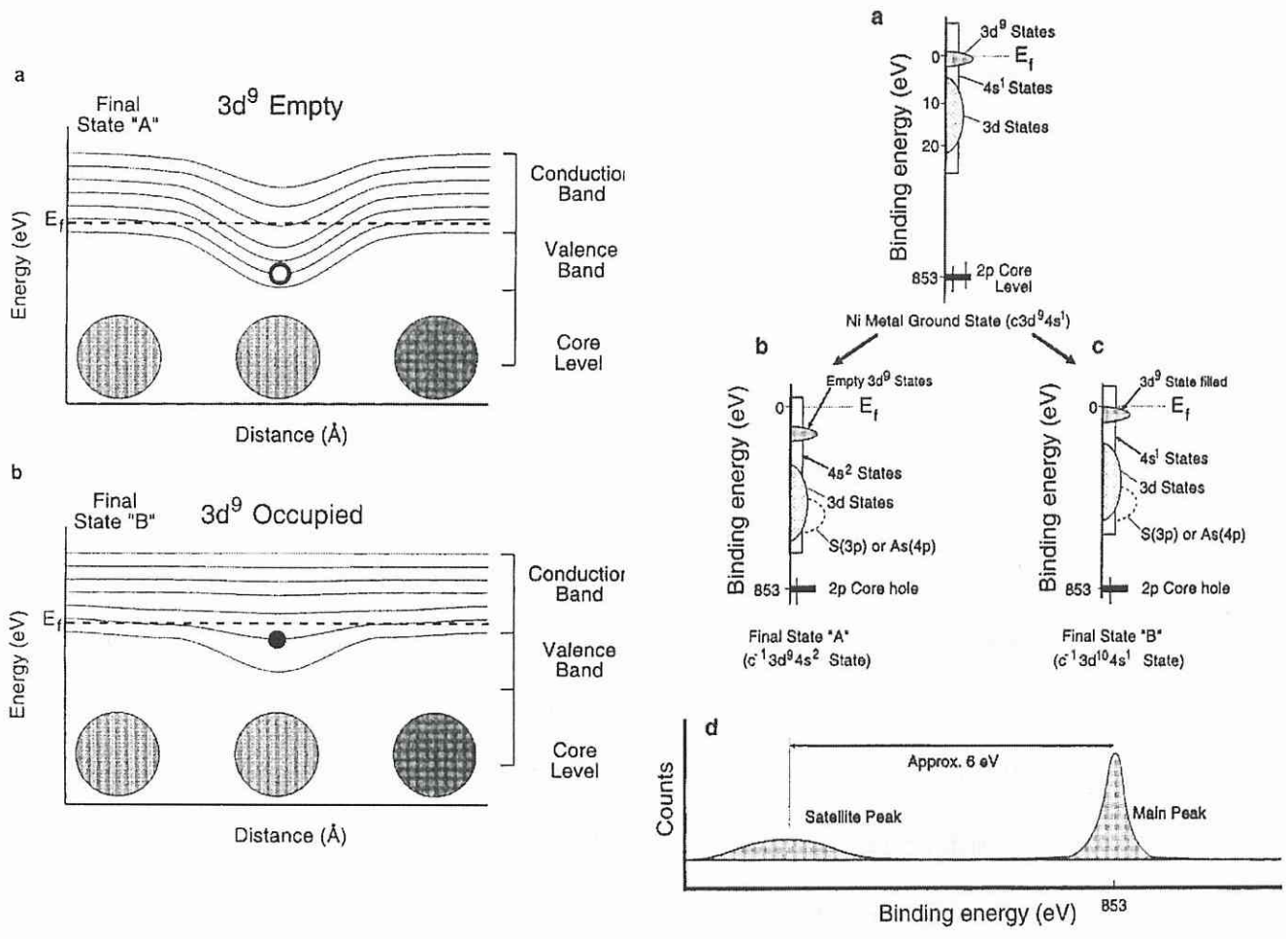


Fig. 3-6 コアホールの形成によって引き込まれた価電子帯・伝導帯の電子軌道 (左) と、二つの終状態 ( $c^1 3d^9 4s^2$ 、 $c^1 3d^{10} 4s^1$ ) とそれに関連した二つのピーク (右) (H. W. Nesbitt et al, Phys. Chem. Minerals 27 (2000) 357)

#### 4. 結論

今回の研究で我々は、 $\text{Ni}_2\text{P}(0001)$ という新しい触媒活性な物質の表面を観察することで、原子配列構造と電子状態に関して以下のような興味深い知見を得た。この表面は、アルゴンイオンによるスパッタリングと 470K 以上へのアニーリングにより、理想的な表面構造に極めて近い  $(1 \times 1)$  の六角形構造を示す。スパッタリングは Ni 原子より P 原子を多く取り除き、表面を Ni 原子の多い不規則な構造にする。しかし 470K 以上のアニーリングにより P 原子がバルク内から拡散し化学量論的に正しい  $(1 \times 1)$  構造を形成する。

XPS の Ni 2p スペクトルにおいてメインとサテライトの二つのピークが観測された。これは Nesbitt らが提案した二つの終状態： $c^{-1} 3d^{10} 4s^1$  と  $c^{-1} 3d^9 4s^2$  に起因していることが確認された。メインピークとサテライトピークのピーク間隔は、表面の P 原子の濃度上昇、 $(1 \times 1)$  表面構造の形成と共に増加する。この変化は UPS 測定で得られた Ni に近い表面電子構造から  $\text{Ni}_2\text{P}$  の表面電子構造への変化と非常によく対応している。

以上、 $\text{Ni}_2\text{P}(0001)$ の規定された表面を調整する方法、ならびにスパッタリング直後の表面から規定された表面が形成される過程について知見が得られた。本研究の結果は将来、触媒作用の解明を目指して行われるであろう様々な気体分子の吸着・脱離過程の研究の足がかりを与えるものであり、今後そのような研究を可能にした意義は大きい。

## 参考文献

1. F.L. Platenga, R. Cerfontain, S. Eijsbouts, F. van Houtert, G.H Anderson, S. Miseo, S. Soled, K. Riley, K. Fujita, Y. Inoue, Surf. Sci. Catal. **145** (2003) 407.
2. S.T. Oyama, J. Catal. **216** (2003) 343.
3. W. Li, B. Dhandapani, S.T. Oyama, Chem. Lett. (1998) 207.
4. C. Stinner, R. Prins, T. Weber, J. Catal. **191** (2000) 438.
5. C. Stinner, R. Prins, T. Weber, J. Catal. **202** (2001) 187.
6. D.C. Phillips, S.J Sawhill, R. Self, M.E. Bussell, J. Catal. **207** (2002) 266.
7. P. Clark, X. Wang, S.T. Oyama, J. Catal. **207** (2002) 256.
8. P. Clark, W. Li, S.T Oyama, J. Catal. **200** (2001) 140.
9. S.T. Oyama, P. Clark, X. Wang, T. Shido, Y. Iwasawa, S. Hayashi, J.M. Ramallo-López, F.G. Requejo, J. Phys. Chem. **106** (2002) 1913.
10. W.R.A.M. Robinson, J.N.M. van Gastel, T.I. Korányi, S. Eijsbouts, J.A.R. van Veen, V.H.J. de Beer, J. Catal. **161** (1996) 539.
11. X. Wang, P. Clark, S.T. Oyama, J. Catal. **208** (2002) 321.
12. T.I. Korányi, Appl. Catal. A: Gen. **237** (2002) 1.
13. B. Aronsson, T. Lundström, S. Rundqvist, Borides, Silicides and Phosphides, (Methuen, London and Wiley, New York, 1965).
14. D.E.C. Corbridge, Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 10, 4th Ed., (Elsevier, Amsterdam, 1990).
15. D. Kanama, S. T. Oyama, S. Otani and D. F. Cox: Ni<sub>2</sub>P(0001) XPS. Surf. Sci. Spectra. **8** (2001) 220.
16. D.A. Shirley, Phys. Rev. B **5** (1972) 4709.

17. P. Swift, D. Shuttleworth and M.P. Seah, in: Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, eds. D. Briggs and M.P. Seah. (J. Wiley & Sons, Chichester, 1983) Appendix 3, p. 465.
18. G. Contini, S. Turchini, *Comp. Phys. Comm.* **94** (1996) 49.
19. C.J. Powell and A. Jablonski, NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database –Version 1.1, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (2000).
20. S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **21** (1994) 165.
21. W.H. Gries, *Surf. Interface Anal.* **17** (1991) 911.
22. T. Yokoyama, A. Imanishi, S. Terada, H. Namba, Y. Kitajima, T. Ohta, *Surf. Sci.* **334** (1995) 88.
23. H. Conrad, G. Ertl, J. Kippers E.E. Latta, *Surf. Sci.* **57** (1976) 475.
24. J.J. Yeh and I. Lindau, *At. Data Nucl. Data Tables* **32** (1985) 1.
25. H.W. Nesbitt, D.L. Legrand, G.M. Bancroft, *Phys. Chem. Minerals* **27** (2000) 357.
26. S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy (Springer, New York 1996).
27. A. Kotani, Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **35** (1973) 1073.
28. A. Kotani, Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **35** (1973) 1082.
29. A. Kotani, Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **37** (1974) 912.
30. D.L. Legrand, H.W. Nesbitt, G.M. Bancroft, *Am. Mineral.* **83** (1998) 1256.
31. H.W. Nesbitt, M. Reinke, *Am. Mineral.* **84** (1999) 639.

## 付録

### 1. 低速電子回折 (LEED : Low-Energy Electron Diffraction)

LEED は表面構造解析に非常に有効な手法である。回折波の方向、対称性から、表面構造の二次元的周期性を知ることができる。この手法の原理を Fig.A1 に示す。またこの装置図を Fig. A2 に示す。

20eV ~ 500eV 程度のエネルギー領域の低速電子は、固体の原子間隔と同程度の波長を持っている。この電子は原子によって散乱されやすく、この電子の散乱方向及び強度から固体表面の原子配列に関する情報が得られる。Fig.A1 に示すように、波長 $\lambda$ の電子が $d$ の間隔で配列する同種の原子により散乱される場合には、 $d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$  ( $n$ : 整数) を満たす $\theta$ の方向に回折波が生じる。加速電圧が $V$  (eV) の波長 $\lambda$ は、 $\lambda = (150/V)^{1/2}$  で与えられるので、回折波の方向 $\theta$ を定することにより、原子間隔を求めることができる。本実験では表面の原子配列を求めるために使用する。

電子の散乱強度が強まる条件は、各原子で散乱された電子の行路差 (Fig.A1 の点線の部分) が、 $\lambda$ の整数倍になるときである。つまりこのことは間隔の大きい原子間で散乱された電子の方が、小さい角度で共鳴することを示している ( $\theta_2 < \theta_1$ )。よって、LEED によって得られた映像が、表面の結晶構造の逆格子として現れていることが理解できる。

波長 $\lambda$  の入射電子

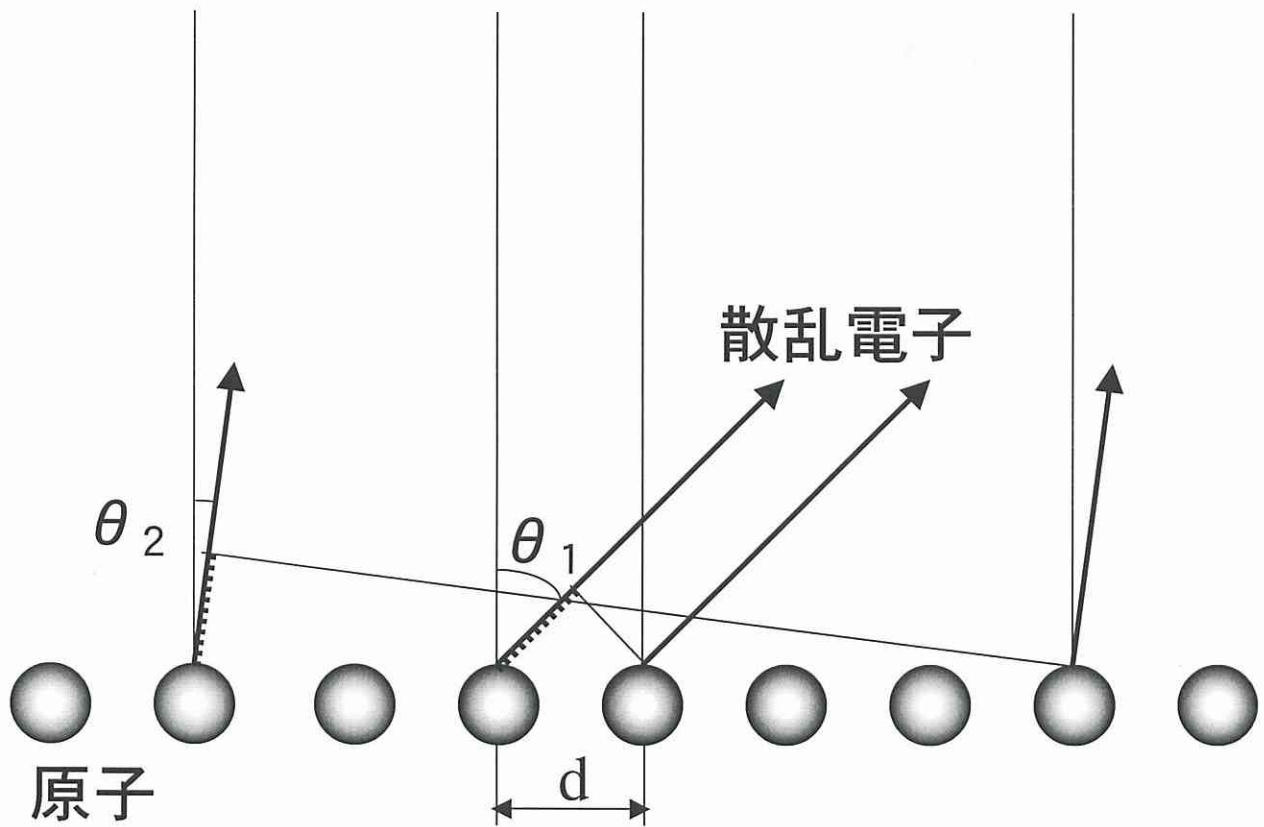


Fig.A1 LEEDの原理



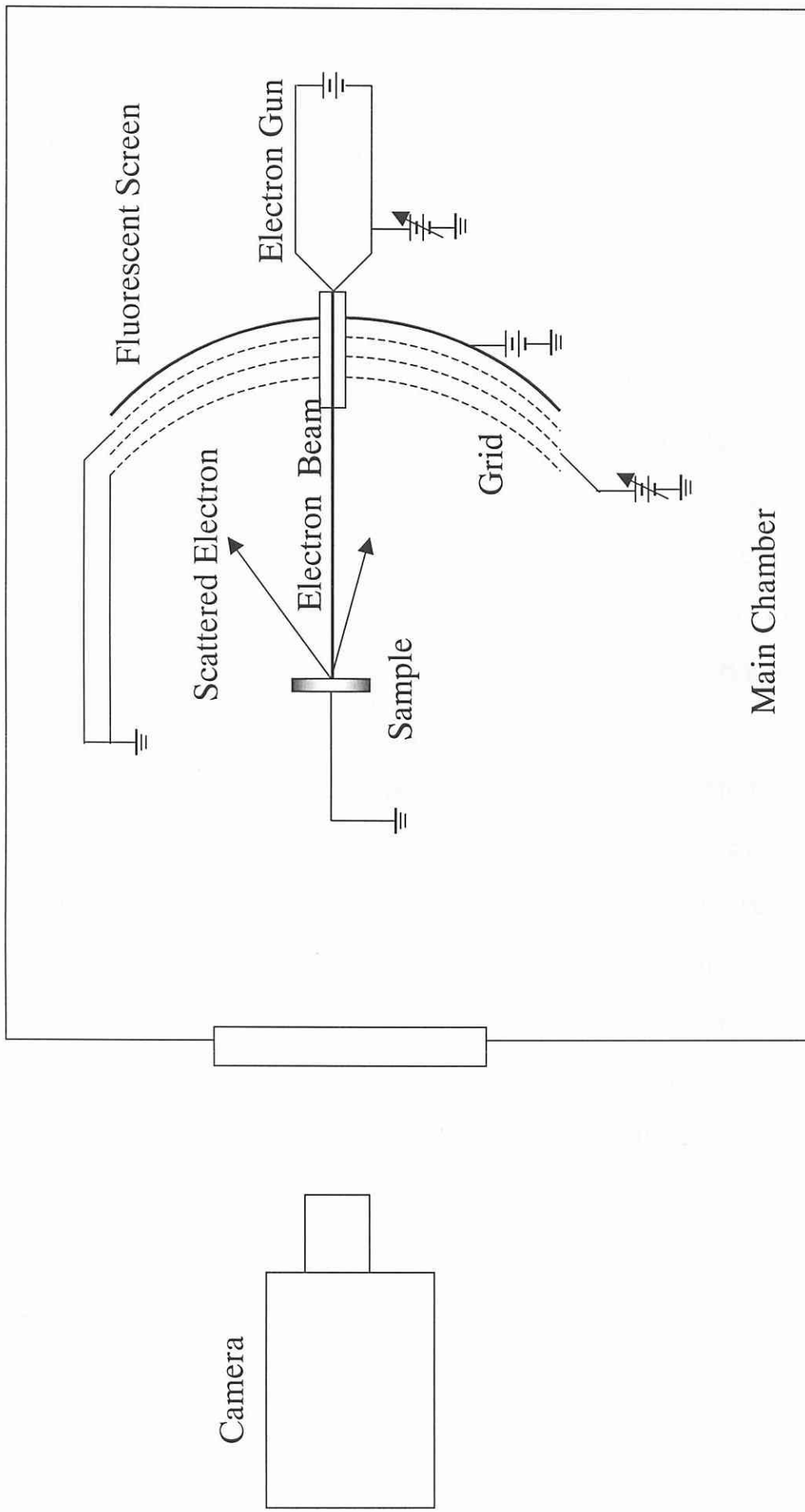


Fig. A2 LEED装置図

## 2. 昇温脱離法 (TDS : Thermal Desorption Spectroscopy)

### <概説>

固体表面に吸着している化学種を定性的に、そして定量的に分析する手段に熱脱離特性が利用されている。気体分子が表面に吸着する際、ファンデルワールス力(物理吸着)、あるいは化学吸着によって表面のつくるポテンシャルの井戸(well)の底に落ちつく。吸着ポテンシャル中に捕獲された吸着子は昇温とともに、熱的に活性化されポテンシャルの障壁を越えて表面から脱離する。その脱離現象には吸着における結合エネルギー、吸着種の同定、吸着量、反応速度、あるいは吸着子間相互作用の効果についての情報が含まれている。例えば脱離反応の次数は、脱離過程を決定する初期段階の性質を示すものである。

表面温度を制御して変化させた場合の脱離速度の変化から、脱離の活性化エネルギーなど吸着状態に関する情報を得ようとする方法に昇温脱離法(TDS)がある。この方法は定量性が高く高感度であり、また他の分析法との併用も容易であるため、固体表面分析法の中で最もよく使われている手法である。TDS法の開発された初期における理論、解析法の研究は Ehrlich<sup>A1)</sup>、Smith<sup>A2)</sup>らにより進められ、Redhead<sup>A3)</sup>らによってほぼ確立されたものといえる。TDS理論において最も重要な点は脱離速度をどのように定式化するかという点である。Redheadらによる脱離速度の表式は Polanyi-Wigner 速度式<sup>a)</sup>もしくは Arrhenius 速度式と呼ばれるものである。Polanyi-Wigner 速度式は理想気体系について成立する式であり、吸着子間の相互作用は考慮されていない。実際、吸着子密度が低い場合は、ほぼ理想的とみなすことができ、吸着子間相互作用は無視できる。現在まで行われてきたTDSの解析はほとんど Polanyi-Wigner 式によるものである。

### <その他の脱離速度式>

先に述べたように理想系やそれに近い系では Polanyi-Wigner 速度式で表せるが、しかしながら実際に観測される TDS スペクトルの中には、Polanyi-Wigner 速度式で表せないものがあり、より一般的で複雑な速度式の導出が大きく分けて二方向に展開された。一方は前駆状態 (precursor state) の存在を考慮に入れる考え方で、もう一方は吸着子間の相互作用を速度式に取り入れる考え方である。

precursor 状態とは、化学吸着状態から真空中へ脱離する過程で通過する過渡状態であり、ポテンシャル的には化学吸着状態よりも束縛エネルギーの小さい状態である。付着確率 (sticking probability) の表面被覆率に対する変化、吸着子の脱離スペクトルの形状などからその存在が系によっては确实視されている<sup>A4)</sup>。

一方、吸着子間相互作用に関する展開として、近年、特異な TDS スペクトルとしてゼロ次脱離が観測されたが<sup>A5)</sup>、これは脱離速度が吸着子密度に依存しない、即ち脱離反応の次数がゼロであるような TDS スペクトルである。その解釈は、Nagai らによって改良された絶対反応速度論による TDS 脱離速度式の表式を用いて与えられた<sup>A6)</sup>。

---

a) 一般に Polanyi-Wigner 速度式は次のように表される。

$$N(t) = -\frac{dn}{dt} = v_l n^l \exp\left(-\frac{Ed}{RT}\right) \quad (1)$$

ここで  $n$  は吸着子の表面密度、 $v_l$  は前指数因子、 $l$  は脱離反応の次数、 $Ed$  は脱離の活性化エネルギー、 $R$  は気体定数である。また等速昇温の場合、試料温度  $T$  は次のように表される。

$$T = T_0 + \alpha t \quad (2)$$

### 3. X線光電子分光 (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy)

XPS は、X線を試料に照射することによって飛び出してくる光電子のエネルギーと数を測定することによって、表面近傍に存在する元素の量やその元素の周囲の環境、すなわち化学結合状態を特定するのに非常に有効である。試料表面にエネルギー幅の狭いX線（エネルギー： $h\nu$ ）を照射すると、光電効果により試料中の原子の内殻電子が真空中に放出される。この光電子のエネルギー $E_k$ は元の原子内で占めていた電子軌道の結合エネルギー $E_b$ を反映することになり、次式で表される。

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi_s \quad (1)$$

ここで $\Phi_s$ は試料の仕事関数である。 $E_b$ は元素固有の値であり、またその元素の化学結合状態等で変化する。

X線源としてはAlK $\alpha$ 線やMgK $\alpha$ 線などの軟X線が用いられることが多く、またエネルギー分析器には分解能にすぐれた半球型エネルギー分光器が広く用いられている。その半球型分析器の一般的な模式図をFig.A3に示す。

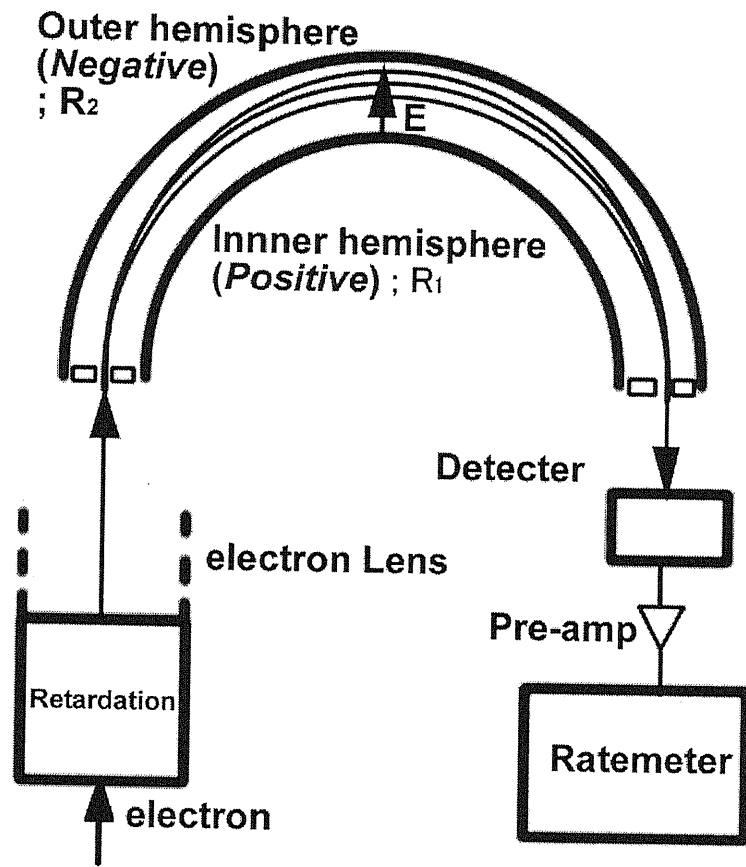


Fig. A3 半球型分析器

## 付録 参考文献

- A1. G. Ehrlich: J. Appl. Phys. 32 (1961) 4.
- A2. A. W. Smith and S. Aranoff: J. Phys. Chem. 62 (1958) 684.
- A3. P. A. Redhead: Vacuum 12 (1962) 203.
- A4. D. A. King and M. G. Wells: Proc. R. Soc. London Ser. A. 339 (1974) 245.
- A5. R. Oplia and R. Gomer: Surf. Sci. 48 (1981) 1.
- A6. K. Nagai: Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 2159.

## <まとめ>

本研究は、表面科学の重要な課題の一つである、触媒への応用が期待される物質の基礎物性解明を目的として行われた。

第一章では、体心立方構造を持つW単結晶の(001)表面に窒素分子を露出し、その吸着・吸収過程の特性についてまとめた。窒素はW(001)面上に被覆率が0.5ML(monolayer)となるまで、fourfold hollow site と呼ばれる吸着状態( $\beta_2$ 状態)を示すことが知られている。しかしさらに窒素露出量を増やしていくと、新たな吸着サイト( $\beta_1$ 状態)が出現することがこれまでも示唆されており、その吸着状態、特に吸着種および吸着構造についてはいまだ確定的な結論は得られていない。そこで本研究の大きな特徴として、TDS により得られる情報に加え、二つの新しい実験手法を導入してこの高露出領域での吸着構造を解明したことが挙げられる。新しい実験手法とは、W試料として(001)面に平行な表面を持つ singular 試料に加え、(001)面から4度傾いた微斜面を持つ vicinal 試料を使用したこと、並びに吸着子として質量数15の窒素同位体を用いたことである。

同位体を用いて行われた実験結果として、先に吸着している窒素が後から露出された窒素によって表面下へ押し込められ、それが $\beta_1$ 状態に起因していると結論づけた。吸着した窒素は最表面W原子と共に contracted island を形成することがわかっており、これに伴って原子間距離を広げられたシングルステップから窒素原子は進入すると考えられる。進入した窒素原子の存在する場所として、表面第一層と第二層の間にある八面体サイトが提案された。vicinal 試料を用いた実験では、 $\beta_1$ 状態はほとんど観測されなかった。これは contracted island の形成が多数の表面欠陥によって遮られるためであろう。また吸着量は露出時間に依存しており、 $\beta_1$ 、 $\beta_2$ 状態共に吸着は遅いが、これも表面に存在する多くの欠陥が、低い吸着量の段階から吸着ドメインの一次元成長を阻害するためと考えられる。

第二章では、X線光電子分光(XPS)から得られる情報を元に、Ni<sub>2</sub>P(0001)表面における原子

配列構造、化学結合状態、価電子状態の解明を行った。

結果として、アルゴンイオンによるスパッタリングと 470K 以上へのアニーリングにより、この表面は理想的な表面構造に極めて近い(1×1)の六角形構造を示すことが明らかになった。スパッタリングは Ni 原子より P 原子を多く取り除き、表面を Ni 原子の多い不規則な構造にする。しかし 470K 以上のアニーリングにより P 原子がバルク内から拡散し化学量論的に正しい(1×1)構造を形成する。XPS の Ni 2p スペクトルにおいてメインとサテライトの二つのピークが観測されたが、これは二つの終状態： $c^{-1} 3d^{10} 4s^1$  と  $c^{-1} 3d^9 4s^2$  に起因していることが確認された。メインピークとサテライトピークのピーク間隔は、表面の P 原子の濃度上昇、(1×1)表面構造の形成と共に増加する。この変化は UPS 測定で得られた Ni に近い表面電子構造から  $Ni_2P$  の表面電子構造への変化と非常によく対応している。

以上、第一章では W(001)表面上における高露出領域での窒素の吸着・吸収過程が明らかになった。近年、W や Mo のような遷移金属の窒化物の薄膜形成技術の向上につれて、これら遷移金属窒化物は貴金属触媒、市販の Co-Mo・Ni-Mo 系触媒に匹敵する触媒活性をもつことが明らかになっている。それらは硫黄や窒素を含んだ縮合環化合物の水素化脱硫や脱窒素反応の向上に利用されることが期待されており、本研究の結果は、将来このような遷移金属窒化物の触媒作用の解明を目指して行われると予想される様々な研究の足がかりを与えるものとなろう。また第二章では  $Ni_2P(0001)$  の規定された表面を調整する方法、ならびにスパッタリング直後の表面から規定された表面が形成される過程について知見が得られた。リン化金属は石油の水素脱硫や脱窒素において、他にはない高い活性を示すことが近年報告されており、今後は本研究の結果を糧として、アルコール類や更には芳香族を中心とした難脱硫性硫黄化合物の吸着・脱離過程の研究が急ピッチで進んでいくことであろう。