

AP-XPS による機能性材料の表面過程の *in situ* 観測

豊島 遼

慶應義塾大学理工学部 〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1

近藤 寛

慶應義塾大学理工学部 〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1

要旨

ガス雰囲気中での *in situ* 観測が可能な雰囲気制御 X 線光電子分光 (Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy, AP-XPS) を用いて、従来の光電子分光では困難であった物質表面で起こる原子プロセスをリアルタイムで追跡することが可能となった。我々はセンサや不均一触媒など表面を利用する機能性材料を対象として、ガス雰囲気下での機能と表面構造・表面状態との関係解明を目指して研究を進めている。本稿では、幾つかの例を挙げながら、機能発現・維持につながる表面原子プロセスの解明に向けてこの手法によって新たに見えてきた内容を紹介する。

## 1. はじめに

X 線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) は、よく知られているように、試料に X 線を入射し、表面から放出される光電子の運動エネルギーを分析することで試料の化学状態を決定する手法である。XPS は、内殻軌道電子の束縛エネルギーが元素種ごとに異なることを利用して、測定する領域を選ぶことで特定元素の情報を得られる点、発生した光電子が試料内で非弾性散乱を受けやすい性質によって試料の表面近傍の情報を得られる点で特徴的な分析手法であり、表面プロセスを利用した機能性材料の解析に広く用いられている。ただし、試料から脱出した光電子は周囲の気体分子によっても散乱されるため、測定は一般的に(超)高真空環境で行われる。一方、実環境中の機能性材料は大気圧、また時にはそれ以上の圧力条件で動作する。このような圧力条件の違いは、現実の表面プロセスを理解する上で重大な問題となる。この問題は Pressure Gap と呼ばれ、XPS は勿論のこと、真空環境を必要とする多くの表面分析装置に共通した課題であった。

しかし、2000年代に入ってから、差動排気系を利用して大気圧に近い環境下での測定を可能とした雰囲気制御 X 線光電子分光 (Ambient-Pressure XPS, AP-XPS) の開発が急速に進んでおり、実作動条件に近い温度・圧力条件で反応が進行する最中をリアルタイムで観測する *in situ/operando* 測定が可能となった。本稿で取り上げる AP-XPS 以外にも、高圧走査型トンネル顕微鏡 (HP-STM) や偏光変調赤外反射吸収分光 (PM-IRAS) などの大気圧環境において表面を直接観測するいくつかの手法が開発されている。現在主流となっている AP-XPS は、米国の放射光施設 Advanced Light Source (ALS) や独国の放射光施設 Berlin Electron Storage Ring Society for Synchrotron

Radiation II (BESSY II) を中心として初期の開発が行われた<sup>1)</sup>。これによって、例えばガス雰囲気に依存した二元合金触媒のコアーシェル構造の反転や触媒表面のフェセット構造の可逆的な形成などの重要な成果が得られた<sup>2)</sup>。

その後、世界各国の放射光施設に技術が普及し、現在では全世界で20台以上の AP-XPS 装置が稼働中である<sup>3)</sup>。現在、東北大学サイト内で建設が進んでいる次世代放射光施設においても導入が予定されている。また、放射光施設のみならず、実験室光源を用いた装置も普及している。我々は ALS での利用経験に基づき、高エネルギー加速器研究機構フォトン・ファクトリー (KEK-PF) のアンジュレータ軟 X 線ビームライン BL-13B にて、独自の AP-XPS 装置を立ち上げた<sup>4)</sup>。

これまで、この装置を用いて CO 酸化反応 ( $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ ) に代表される小分子の不均一触媒反応を対象として、その微視的な反応メカニズムの解明に焦点を当てた研究を進めてきた。これにより、触媒表面が周囲環境によって大きく変化し、条件によっては、これまで超高真空の実験結果を基に考えられていた反応メカニズムとは異なる反応メカニズムで触媒が動作していることを見出している<sup>4)</sup>。一部の内容については、以前の放射光誌でも紹介している<sup>5)</sup>。一方で、実用材料に目を向けると、機能を担う材料が十分に動作するように様々な工夫を施した“機能性デバイス”として使用される。そこでは材料のサイズ・形態は様々であり、また使用中の周囲のガス環境も時々刻々と変化する。我々は触媒を機能性デバイスとして捉え、これまで行ってきた触媒反応メカニズムの研究を拡張して、デバイスとして機能していくのに必要な要素過程の理解を目指した取り組みを開始している。最近では測定対象を触媒だけでなく、化合物半導体、化学センサにも広げており、ガス雰囲気、温度、電圧、光などの外部環境の変化

に対する材料表面の化学状態や構造の時空間的な応答をその場測定によって明らかにする研究を進めている。本稿では、このような AP-XPS によるアプローチによって見えてくる機能性材料の表面応答について紹介する。

以下、2 節で我々の AP-XPS 装置の概要を紹介し、3 節以降でガス雰囲気下の *in situ* 測定から明らかになった機能性材料表面の変化を実際の測定例を挙げて紹介する。具体的には、3 節では化合物半導体ヒ化ガリウム (GaAs) の酸素 ( $O_2$ ) ガス雰囲気下での表面酸化応答について、4 節では大気酸化したロジウム (Rh) ナノ粒子の触媒反応条件下での還元応答について、5 節ではナノメートルオーダーの厚さの白金 (Pt) 薄膜を用いた水素 ( $H_2$ ) ガスセンサにおける  $H_2$  検出時の Pt 薄膜表面の応答について紹介する。最後に、6 節でまとめと今後の展望について述べる。

## 2. AP-XPS 装置の概要と *in situ* 測定への応用

AP-XPS の測定原理は通常の (超) 高真空 XPS と基本的に同じであり、ここでは改めてその詳細に立ち入ることはしないが、多量のガスが存在する環境中で発生した光電子を効率的に検出するために装置内部に工夫が施されている。我々の AP-XPS 装置の概略図を Fig. 1 に示す。4 段の差動排気系とアパチャーを用いておよそ 1 Torr 圧力環境下に置かれた試料の測定を可能にしている (Fig. 1a)。さらに、温度やガス組成に応じて変化する触媒活性や抵抗変化といった試料の機能を XPS と同時に分析するための各種計測器を取り付けている。試料近傍の反応種・生成種の分圧変化から触媒活性をリアルタイムで取得するため、差動排気系に入るガスの一部を質量分析計 (MS) で計測する。試料温度は熱電対 (TC) と Pyrolytic Boron Nitride (PBN) ヒーターを組み合わせた PID 制御により、室温から  $400^\circ\text{C}$  の範囲で制御可能であり、ソースメジャーユニット (SMU) を用いた電圧印加、抵抗計測などを同時に行うことが可能となっている (Fig. 1b)。特に光源として放射光を利用することで、実験室光源と比較してより短時間で S/N 比の高いデータを取得できる。これによって、時々刻々と変化する表面をリアルタイムで分析可能なことに加えて、エネルギー可変なことから元素に依らず分析深さのある範囲で自由に選択可能であり、調べたい内容によって物質の最表面から内部まで幅広く分析を行うことができる。また、アンジュレータの偏光可変性を活かして、同じ試料に対する X 線吸収分光の偏光依存性測定も可能であり、XPS と相補的な非占有状態と局所構造に関する情報を得ることもできる。

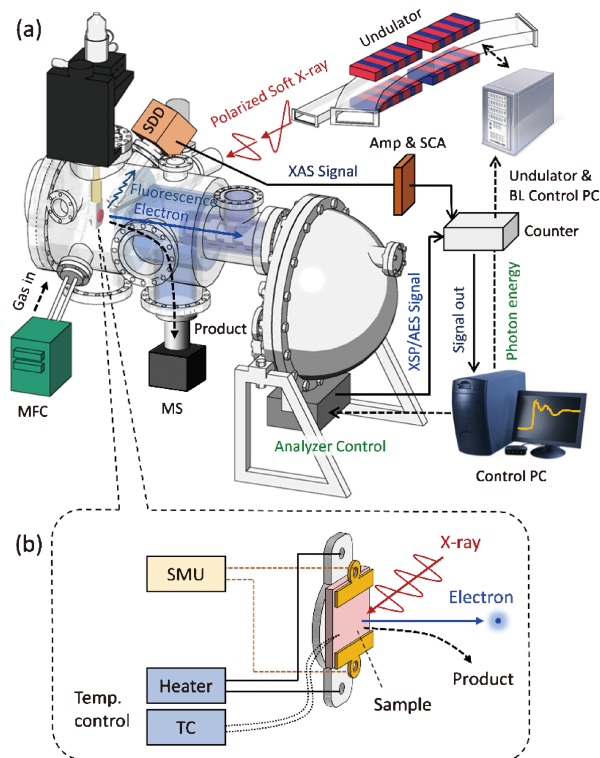


Fig. 1 (Color online) Schematics of the AP-XPS apparatus; overview (a) and close-up view around the sample (b). The differential pumped electron analyzer is combined with a mass spectrometer (MS), temperature control system (sample heater and thermo-couple (TC)) and source measure unit (SMU). The sample surface is irradiated by the synchrotron-radiation X-ray at an incident angle of  $75^\circ$  from the normal, and the emitted photoelectrons are collected at the normal emission.

## 3. 化合物半導体 GaAs の表面酸化プロセスの解明

化合物半導体の一種である GaAs は、シリコン (Si) と比較して電子移動度が約 6 倍で、現在普及が進んでいる 5G 通信や自動運転技術に欠かせない高速通信デバイスの中心材料の 1 つである。デバイスの特性は表面・界面の化学状態に大きく影響されるため、高性能化、生産性向上に向けた酸化プロセスの理解が重要となる。Si 表面における酸化過程は既にその詳細が調べられている。Si 酸化物の成長は主に Deal-Grove モデルで説明され、その活性化エネルギーは酸化の段階にも依るがおよそ  $1\sim 2\text{ eV}$  程度である<sup>6)</sup>。ただし、 $O_2$  によるドライ酸化の初期には、活性化エネルギーが  $0.3\text{ eV}$  程度と極めて小さい領域が存在することが知られている<sup>7)</sup>。化合物半導体においては、2 種類 (以上) の元素が存在するため、その酸化過程はより複雑なものとなる。GaAs は化合物半導体の中では早期から研究・産業利用がはじまった材料であり、その酸化プロセスはおおよそ Si と同様と理解されているが、酸化の初期段階とその活性化エネルギーに関する原子レベルでの

理解は十分ではない。そこで我々は GaAs 基板表面で起こる酸化プロセスを O<sub>2</sub> ガス雰囲気下のその場測定によって調べた<sup>8)</sup>。

測定には、半絶縁性 GaAs (100) 基板を使用した。初期の GaAs 基板表面には自然酸化層と空気中の汚染物質が付着している。表面を清浄化するために、純水中30分間の超音波洗浄を行い、その後ただちに AP-XPS 装置に導入した。測定前に試料を真空中で673 K で10分間加熱し、表面の汚染物質を減少させた。試料最表面からの XPS スペクトルを得るために、X 線エネルギーは150 eV に設定した。この時の分析深さは約1.5 nm となる。なお、ここでは分析深さを光電子の非弾性平均自由行程 (IMFP) の3倍としている。エネルギー軸補正は、カーブフィッティングから得られた As 3d<sub>5/2</sub> 軌道の GaAs ピークを40.9 eV としている。

**Fig. 2** に10 mTorr の O<sub>2</sub> ガス環境下、573 K の条件において酸化が進行する最中の GaAs 表面の変化を示す。Fig. 2a から、As 3d XPS スペクトルでは、経時によって41 eV 付近の GaAs ピークが減少し、44 eV と46 eV に2種

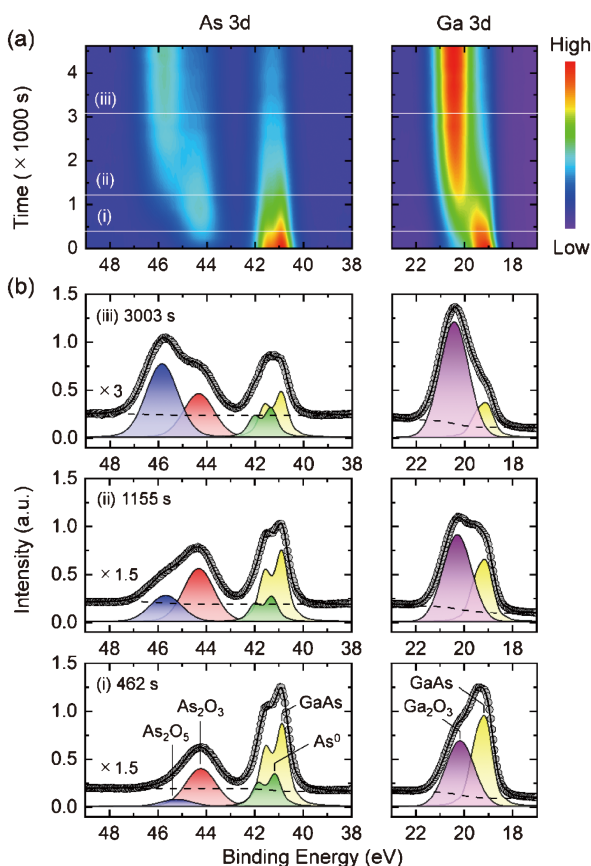
類の酸化ピークが現れる。Ga 3d XPS スペクトルでも、19 eV 付近の GaAs ピークが減少し、20.5 eV 付近に酸化ピークが現れる。Fig. 2b は時刻  $t=462$  s (i), 1155 s (ii), 3003 s (iii) で測定した Ga 3d と As 3d の XPS スペクトルであり、フィッティング解析の結果から As 3d XPS には4つ、一方 Ga 3d XPS には2つの状態が存在することが分かった。As 3d XPS では、40.9 eV の GaAs と41.2 eV の原子状 As (As<sup>0</sup>) が隣接して存在する。原子状 As は、酸化した GaAs 表面でしばしばその存在が観測されている。44 eV と46 eV の酸化成分はそれぞれ As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (As<sup>3+</sup>) と As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (As<sup>5+</sup>) である。Si の場合、酸化はいくつかの準安定な SiO<sub>x</sub> 種を経由して最も安定な SiO<sub>2</sub> となる。GaAs では、初期の As 酸化物として As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が形成され、その後により酸化が進んだ As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> になる。O<sub>2</sub> 分子・O 原子は酸化膜の表面から取り込まれるため、As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ドメインは表面近傍に存在することになる。Ga 3d XPS では、20.5 eV 付近の Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分は時間によって徐々に高束縛エネルギー側にシフトしている。これは、Ga<sub>2</sub>O や GaO などの過渡的な酸化種を経由しながら酸化が進行していることを示唆している。

Ga 3d と As 3d の XPS スペクトルから酸化膜の厚さの見積もりを行った。膜厚  $d$  は、Strohmeier の式を用いて計算した<sup>9)</sup>。

$$d = \lambda_0 \sin \theta \times \text{Ln} \left( \frac{\sigma_s n_s \lambda_s I_0}{\sigma_o n_o \lambda_o I_s} + 1 \right).$$

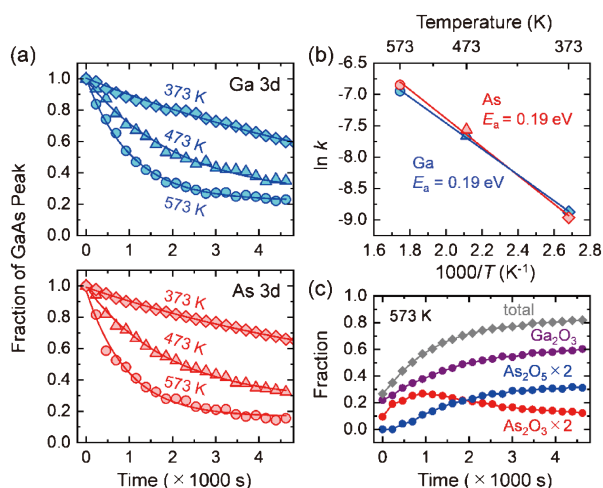
ここで、 $\lambda, \sigma, \theta, n$  はそれぞれ IMFP, 光イオン化断面積, 光電子放出角, 密度である。ここでは酸化層 (O) が GaAs 基板表面 (S) の上に一様に積層している構造を仮定している。その結果、573 K で4600秒の酸化処理の後では酸化物の厚さは0.91 nm と見積もられた。この結果は、本測定が GaAs 表面酸化の初期段階を捉えていることを表している。酸化開始前の As (Ga) 全体の表面占有率は約40% (60%) と見積もられた。これは、表面洗浄工程で673 K まで加熱した際に、As の一部が酸化物として昇華したためと思われる。酸化時間と温度に依存して、As の表面占有率は徐々に減少し、最終的に573 K では30% となった。このことから As 原子の一部が表面からバルクに移動しており、反対に Ga 原子のバルクからの表面偏析が起こることが示唆される。

連続測定した XPS スペクトルから酸化過程の定量解析を行った (**Fig. 3**)。Fig. 3a は、Ga 3d と As 3d XPS から求められる GaAs ピーク強度の時間変化を示している。ここでは、温度を373 K, 473 K, 573 K の3条件で行っており、温度が上がるにつれて、反応速度が上がっていることがわかる。対応するアレニウスプロットを Fig. 3b に示す。酸化の活性化エネルギー ( $E_a$ ) は、GaAs ピークの強度減少から求められ、Ga, As とともに0.19 eV と見積もら



**Fig. 2** (Color online) (a) Contiguous XP spectra of the Ga 3d and As 3d levels at 573 K under O<sub>2</sub> ambient (10 mTorr) as a function of exposure time. The XP spectra were recorded by about 230 s step. (b) The Ga 3d and As 3d XP spectra taken at (i) 462 s, (ii) 1155 s and (iii) 3003 s. Reproduced from Ref. 8 with permission from the Royal Society of Chemistry.



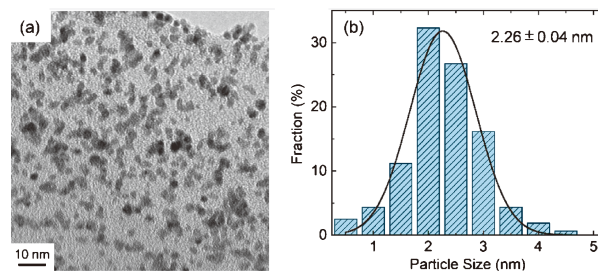


**Fig. 3** (Color online) (a) Time evolution of the fraction of GaAs deduced from the peak intensities of Ga 3d (top) and As 3d levels (bottom). The data were recorded under O<sub>2</sub> ambient (10 mTorr). (b) Arrhenius plot calculated from the time evolution of GaAs (a). Here, the rate constant  $k$  is calculated assuming the first-order reaction kinetics. (c) Time evolutions of fraction of oxide species during the oxidation recorded at 573 K. Reproduced from Ref. 8 with permission from the Royal Society of Chemistry.

れた。ここでは酸化反応を一次反応と仮定している。この結果は、GaAsの酸化の初期過程においてSi同様に活性化エネルギーが小さいことを示している。**Fig. 3c**では、GaとAsの時間に対する化学状態変化を示している。Gaの酸化物は単調に増加していくが、一方でAsの酸化物(As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAs<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)は互いに相関しており、はじめにAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が成長するが、約2000秒後にはAs<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が主要な酸化物となる。このように表面に形成される酸化物が次第に移り変わる過程は*ex situ*測定に基づいた先行研究でも言及されていたが、今回の測定により酸化中の変化を直接的に捉えることができた。

#### 4. ガス雰囲気下におけるRh/SiO<sub>2</sub>ナノ粒子触媒のその場測定

サイズを規定したRhナノ粒子触媒を用いて、実際の三元触媒反応を模擬した反応条件下におけるRh表面の振る舞いをその場測定した<sup>10)</sup>。実際の自動車用三元触媒においては、走行状況に応じてエンジンから触媒に流れ込んでくる排気ガスの組成や温度が絶えず変化している。どのような環境においても触媒が十分な機能を発揮し、排気ガスに含まれる有害ガスを浄化することが求められる。触媒機能を一定レベル以上に維持するには、ガス組成や温度と触媒表面の化学状態の関係を正確に理解することが重要になる。特にRhは一酸化窒素(NO)を窒素(N<sub>2</sub>)に還元する役割を持ち、Rhの化学状態が触媒活性に直結すると考えられている。Rhは酸化されるとNOを還元することが



**Fig. 4** TEM image (a) and corresponding size distribution (b) of the Rh nanoparticle deposited on HOPG. Reproduced from Ref. 10 with permission from IOP Publishing.

できないので、酸化されたRhは排気ガスそのものによって還元して触媒能を取り戻す必要がある。ここでは、SiO<sub>2</sub>基板上に蒸着したRhナノ粒子をモデル触媒として2つの反応条件(CO + O<sub>2</sub>およびCO + NO + O<sub>2</sub>)において、温度の上昇とともにRh表面が還元される様子を観察した。

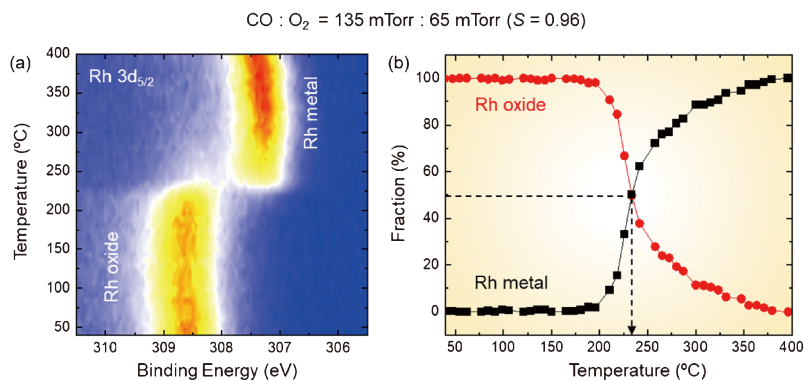
まず、Rhナノ粒子の形状と大きさを評価した。**Fig. 4**は、Rhナノ粒子を高配向性熱分解グラファイト(HOPG)上に堆積させた場合の透過電子顕微鏡(TEM)像と対応するサイズ分布である。Rhナノ粒子は、ヘリウムガス気流を用いた真空蒸着法により表面に蒸着された。この結果から、Rhナノ粒子は表面上にほぼ均一に分布しており、その平均粒径は約2 nmであった。

XPS測定では、反応前の大気酸化された触媒を再現するため、試料表面は1気圧(10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> balance)、300°C、10 minで還元した後、1気圧(20% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> balance)、500°C、10 minで酸化された。触媒反応条件における還元性ガスと酸化性ガスの組成比は、化学量論数 $S$ (以下、 $S$ -factor)によって定義される。これは、モデル混合ガスの酸化還元特性を表すために用いられ、CO、O<sub>2</sub>、NOの混合ガスの場合、以下の式で表される。ここで $p$ はそれぞれのガスの分圧を表す。 $S$ -factorが1以上の場合は酸化雰囲気、1未満の場合は還元雰囲気を表す。

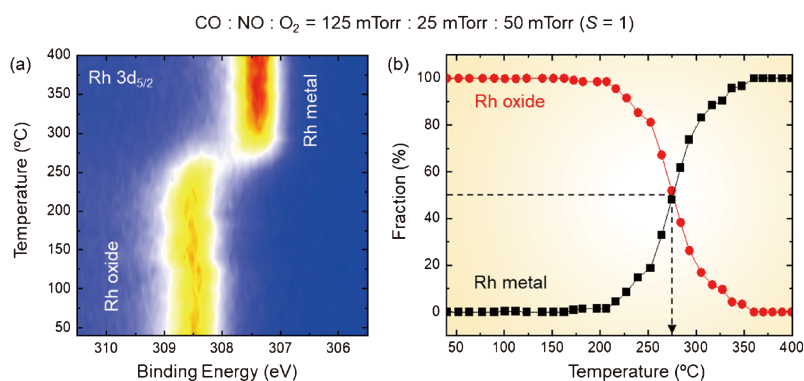
$$S = \frac{p_{\text{NO}} + 2p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}}}$$

酸化されたRhナノ粒子をAP-XPS装置に導入し、CO + O<sub>2</sub>、またはCO + NO + O<sub>2</sub>の混合反応ガス環境中における表面状態の変化を測定した。**Fig. 5**は、反応条件下でのRh表面のその場測定結果を示している。ここで、COとO<sub>2</sub>のガス圧はそれぞれ135 mTorrと65 mTorrとした。このとき、対応する $S$ -factorは0.96となり、これはCO酸化反応(2CO + O<sub>2</sub> → 2CO<sub>2</sub>)がほぼ化学量論的に進むことを意味する。**Fig. 5a**は、反応条件下で測定したRh 3d<sub>5/2</sub>XPSスペクトルを示す。Rh表面の化学状態は200°C付近まで変化していないが、これはCOによるRh酸化物の還元が低温では進行しないためである。200°C以上では、金





**Fig. 5** (Color online) (a) *In situ* reduction of the oxidized Rh nanoparticles under catalytic reaction conditions. The gas pressures of CO and O<sub>2</sub> are set to be 135 mTorr and 65 mTorr, respectively ( $S=0.96$ ). (b) Temperature evolution of Rh metal and oxide on the surface during the reduction which is estimated from the Rh 3d<sub>5/2</sub> XPS (a). Reproduced from Ref. 10 with permission from IOP Publishing.



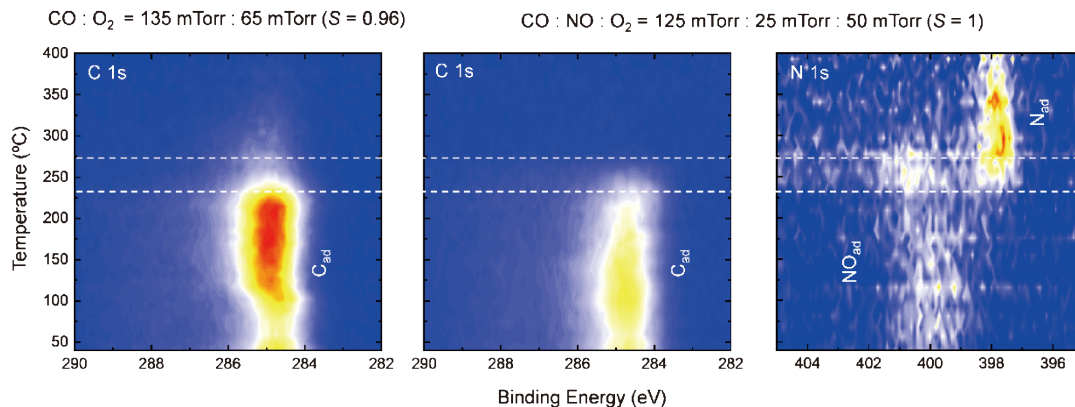
**Fig. 6** (Color online) (a) *In situ* reduction of the oxidized Rh nanoparticles under catalytic reaction conditions. The gas pressures of CO, NO and O<sub>2</sub> are set to be 125 mTorr, 25 mTorr and 50 mTorr, respectively ( $S=1$ ). (b) Temperature evolution of Rh metal and oxide on the surface during the reduction which is estimated from the Rh 3d<sub>5/2</sub> XPS (a). Reproduced from Ref. 10 with permission from IOP Publishing.

属 Rh の割合が急増しており、酸化された表面が CO によって素早く還元されることが分かる。Rh 酸化物から金属 Rh に還元される最中に表面酸化物の様な安定な中間体は観察されなかった。**Fig. 5b** は、Rh 3d XPS スペクトルの変化から見積もった還元中の Rh 金属と酸化物の存在割合を示している。ここで、金属と酸化物の割合が同量 (50%) になる温度を  $T_{50}$  と定義すると、その温度は 230°C となった。

**Fig. 6** は、NO を共存させた触媒反応条件下でのその場測定結果である。ここで、CO, NO, O<sub>2</sub> のガス圧はそれぞれ 125 mTorr, 25 mTorr, 50 mTorr とした。このとき、対応する  $S$ -factor は 1 となり、前述の CO+O<sub>2</sub> の場合 (0.96) とほぼ同じになる。CO+O<sub>2</sub> の場合と同様に、200°C 以上から Rh 表面の化学状態の還元が始まること分かる。しかし、求められた  $T_{50}$  は 275°C と高温側にシフトしており、NO の存在下で表面還元が抑制されていることがわかる。

**Fig. 7** は、触媒反応条件下 (CO+O<sub>2</sub> および CO+NO+O<sub>2</sub>) で同時に測定した C 1s および N 1s XPS スペクトル

である。どちらの条件においても低温時には表面は炭化水素 (C<sub>ad</sub>) で覆われている。温度を上げると、CO+O<sub>2</sub> 条件では  $T_{50}$  に近い 230°C 付近で触媒反応により C<sub>ad</sub> が消滅する。C<sub>ad</sub> の消失は、CO+O の触媒酸化の開始と Rh の還元開始に相当する。この過程は、2つの条件で共通している。しかし、NO 共存条件では、230°C 付近から NO の解離により金属表面に原子状 N 種 (N<sub>ad</sub>) と NO 種 (NO<sub>ad</sub>) が急激に増加することが確認された。これは、NO の存在下で原子状 N と NO 種が金属 Rh 表面を覆い、CO の表面への吸着が妨げられ、金属表面下の酸化 Rh のさらなる還元が抑制されていると推定される。約 275°C で NO 種が消失し、CO が金属 Rh 表面にアクセスできるようになり、Rh 酸化物が還元されるようになる。したがって、共存する NO 分子は、Rh 上への CO 分子の吸着を阻害して還元を抑制すると考えられる。その結果、 $S$ -factor はほぼ同じであるにもかかわらず、NO の存在下で還元温度が高温側にシフトさせることにつながる。NO リッチな排気ガスの場合には、含窒素種による被毒によって Rh 酸化物の金属



**Fig. 7** (Color online) C 1s and N 1s XP spectra taken under catalytic reaction conditions. (left panel) The gas pressures of CO and O<sub>2</sub> are set to be 135 mTorr and 65 mTorr, respectively. (center and right panels) The gas pressures of CO, NO and O<sub>2</sub> are set to be 125 mTorr, 25 mTorr and 50 mTorr, respectively. Here, the intensity of N 1s XPS is rescaled by 10 times. Reproduced from Ref. 10 with permission from IOP Publishing.

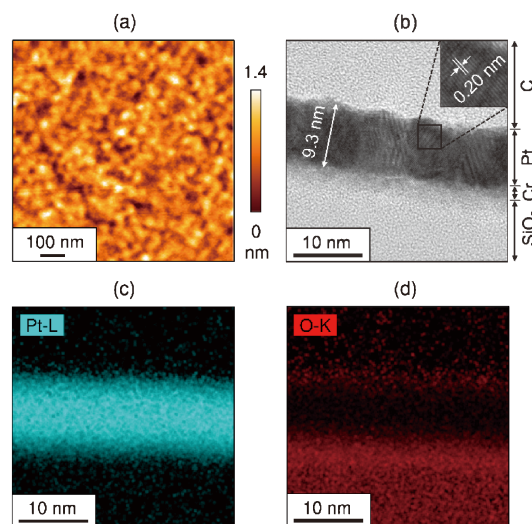
への還元が抑制されることを考慮した触媒運用が必要になる。

最後に、ここで紹介した Rh ナノ粒子以外にも、より実用に近い粉末状の二元金属から成る排気ガス触媒<sup>11)</sup>や水素化分解触媒<sup>12)</sup>の分析や、Pd-Au<sup>13,14)</sup>、Pt-Ni<sup>15)</sup>などの合金単結晶表面上で進行する触媒反応や酸化過程についても実験を行っており、単体金属では見られない特有の現象を明らかにしている。

## 5. Pt 薄膜ガスセンサの動作メカニズム解明

人間の呼吸に含まれる小分子ガスのセンシングを用いた健康状態診断は、非侵襲、簡便な状態診断方法として期待されている。既に NO ガスを使った喘息の状態診断機などは一般の病院への導入が進んでいる。同様に H<sub>2</sub> ガスを使った大腸がんの診断装置の開発が進められている。近年、およそ 10 nm 厚の Pt 薄膜を用いて、その電気抵抗の変化から H<sub>2</sub> ガスを ppm オーダーで高感度に認識する化学センサが開発された<sup>16)</sup>。またこのセンサは一般的な酸化スズ (SnO<sub>2</sub>) などの酸化物半導体を用いたセンサよりも低温で動作可能な特徴を持つ。Pt 表面は大気中の O<sub>2</sub> によって酸化されている。Pt 表面に H<sub>2</sub> が吸着することで還元が起こり、これによって表面での電子散乱が抑制されるため電気抵抗が変化すると予想されるが、その原子レベルでの理解は不十分であった。我々は、AP-XPS を用いて Pt 薄膜センサ表面で起こるセンサ応答と表面状態の関係解明を目指した<sup>17)</sup>。

**Fig. 8** に原子間力顕微鏡 (AFM) ならびに TEM, エネルギー分散型 X 線分光 (EDX) によって観測した Pt 薄膜センサの構造を示す。AFM 像(a)から、表面の凹凸が nm オーダー程度であることがわかる。断面 TEM 像(b)から、Pt 層は均一な膜構造を形成しており AFM の結果と一致する。Pt 層の厚さは約 10 nm であった。EDX マッピング



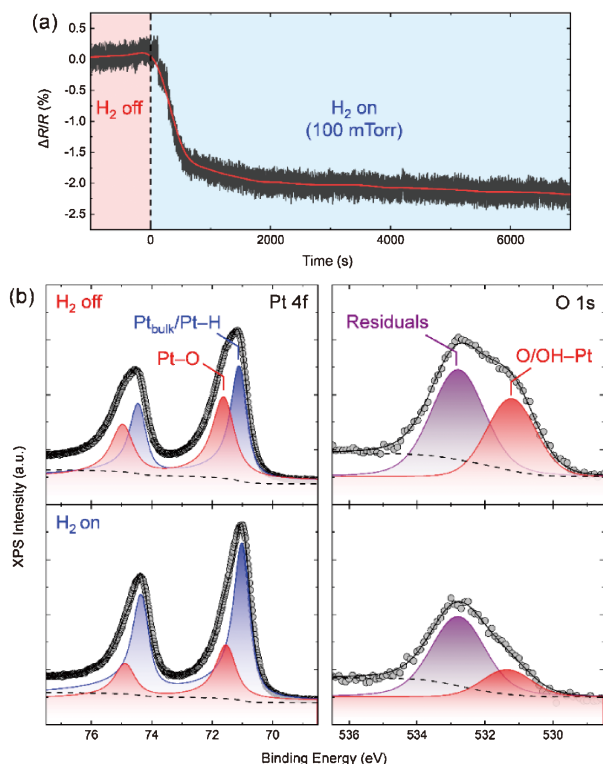
**Fig. 8** (Color online) Microscopic characterization of the as-prepared pristine Pt thin-film sensor: AFM image (a), cross-sectional TEM image (b) and EDX mappings for the Pt-L edge (c) and O-K edge (d). Reproduced from Ref. 17 with permission from the Royal Society of Chemistry.

(c, d) から、O が表面近傍に偏析していることがわかる。この結果は、後述する XPS の結果と一致している。

Pt 薄膜表面を用いたセンサ動作条件下でのその場測定を実施した (**Fig. 9**)。ここでは、最表面 Pt の化学状態を分析するため、入射 X 線のエネルギーを 150 eV に設定した。この時の分析深さは約 1.2 nm となる。**Fig. 9a** は、動作前の超高真空条件 (H<sub>2</sub> off) と動作中 (H<sub>2</sub> on) の抵抗率の時間変化を示している。H<sub>2</sub> ガスを導入すると、抵抗率の相対変化量 ( $\Delta R/R$ ) は約 2% 減少した。**Fig. 9b** は、対応するその場 XPS 測定の結果を示している。センサ動作条件 (H<sub>2</sub> on) において、スペクトルは時刻  $t=2000\sim 3500$  s の間に測定された。Pt 4f, ならびに O 1s 軌道のスペクトル形状は、H<sub>2</sub> ガスの導入によって変化している。

Pt 4f 軌道のスペクトルは低束縛エネルギー側にシフトしており、表面が還元されていることが示唆される。O 1s 軌道も酸化物の強度が減少し、同様の傾向を示している。

Pt 4f XPS スペクトルは Pt<sub>bulk</sub>/Pt-H と Pt-O とラベルし

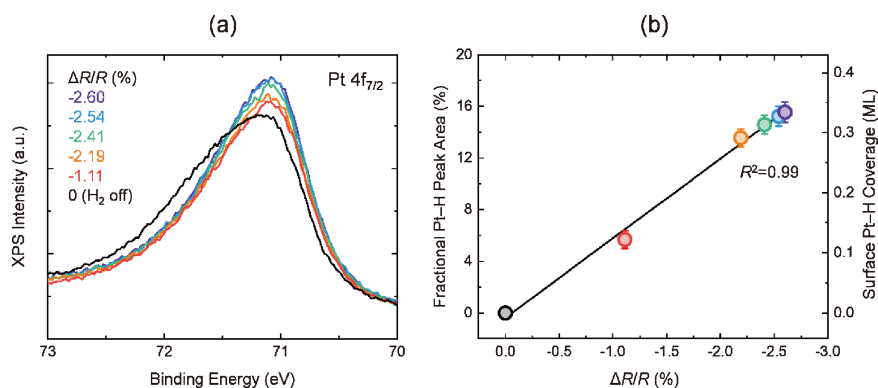


**Fig. 9** (Color online) *In situ* analysis under working conditions for the Pt thin-film sensor surface. (a) Evolution of resistivity and (b) Pt 4f and O 1s AP-XP spectra before ( $H_2$  off) and under ( $H_2$  on) working conditions. Under the working conditions, the Pt surface was exposed to 100 mTorr  $H_2$  ambient at room temperature. The AP-XP spectra are curve-fitted, and each peak assignment is shown in the figure. Reproduced from Ref. 17 with permission from the Royal Society of Chemistry.

た 2 成分にフィットされた。Pt<sub>bulk</sub>/Pt-H のピークは内部のバルク Pt と H 原子に結合した表面 Pt、Pt-O は O 原子に結合した表面 Pt と考えられる。はじめ、Pt 4f XPS スペクトルを構成する Pt-O 成分の比率は 47% であった。Pt と O の結合状態にはいくつかの種類がある<sup>18)</sup>。初期には表面で解離吸着した O 原子が結合した化学吸着 O が形成され、その後、表面酸化物 PtO が形成される。最終的に、3 次元な結晶構造の変化を伴うバルク酸化物 PtO<sub>2</sub> が形成される。Pt が深く酸化されると、Pt 4f 軌道のピークが高束縛エネルギー側にシフトする。先行研究の結果と比較すると、今回観測された Pt-O 成分は化学吸着 O と表面酸化物の中間体または混合物であることが示唆された。なお、表面には大気からの典型的な汚染物質である C と N が存在するため、Pt-O のピークには Pt-C と Pt-N の寄与がある可能性がある。このことは、長時間の  $H_2$  曝露でも Pt-O ピークが完全に消失しない原因の 1 つとも考えられる。動作環境下では、Pt 4f XPS スペクトルの Pt-O 成分の比率は 31% まで減少した。一方で Pt<sub>bulk</sub>/Pt-H ピークは増加し、さらに低束縛エネルギー側へ約 0.1 eV シフトしており、これは  $H_2$  曝露により Pt 表面の還元と Pt-H 結合形成が起きていることを示唆している。

**Fig. 10** は、抵抗率と Pt 化学状態の対応関係を示したものである。ここでは、 $H_2$  環境下で経時変化する抵抗率と XPS スペクトルを連続的に測定した結果から求めている (**Fig. 10a**)。Fig. 10b は XPS スペクトルから推定される抵抗率変化と Pt-H ピーク面積の相関を示す。これによって抵抗率と Pt-H 被覆率の間に直線的な関係があることが明らかになった。

Strohmeier の式を用いて表面の Pt-O 層の厚さを計算した。ここでは、Pt-H 層/Pt-O 層/Pt バルクの積層構造としてモデル化しており、求められた厚さは各層を一様な膜状と仮定した場合の値である。加えて、Pt-O 成分には、表面不純物の Pt-C 成分や Pt-N 成分も含まれていることに



**Fig. 10** (Color online) (a) Time evolution of Pt  $4f_{7/2}$  AP-XP spectra under the working conditions (100 mTorr  $H_2$ ). (b) Linear-relationship between resistivity ( $\Delta R/R$ ) and surface chemical state (Pt-H peak area). The Pt-H peak area is furthermore converted to the Pt-H surface coverage. Each point is deduced from the curve-fitting procedure for the corresponding AP-XP spectrum shown in (a). Reproduced from Ref. 17 with permission from the Royal Society of Chemistry.



注意されたい。計算から求められた酸化膜厚は0.25 nmであり、表面近傍のみでPtとOが結合していることが分かる。このことから、センサ応答が1原子レベルのPt表面の局所的な状態変化により引き起こされていることが明らかになった。

次に、表面の化学状態と電気抵抗の関係を考える。固体表面の吸着種が関与する抵抗率変化 ( $\Delta R/R_{0,Pt}$ ) は以下の式で記述される<sup>19)</sup>。

$$\frac{\Delta R}{R_{0,Pt}} = \frac{3}{16} \frac{\lambda_{Pt} n_{Pt}}{t_{Pt}} \theta_{ad} \Sigma_{ad}$$

ここで、 $t_{Pt}$  は膜厚、 $\lambda_{Pt}$  は伝導電子の平均自由行程、 $n_{Pt}$  は表面の原子密度であり、固体表面に依存する因子である。一方で  $\theta_{ad}$  と  $\Sigma_{ad}$  はそれぞれ吸着種の表面被覆率と電子散乱断面積を表す。ここから、表面に存在する吸着種の量が増える、または吸着種による電子散乱が生じやすくと抵抗が増加する。よく知られるようにフェルミ準位近傍の電子構造は電子伝導に大きな影響を与える。第一原理計算からフェルミ準位近傍の状態密度が O/Pt 表面系では O 原子に局在し、H/Pt 表面系では H 原子にほとんどないことが確認されている<sup>16)</sup>。初期状態では、Pt 表面は Pt-O 相で覆われている。このとき、センサ表面近傍を移動する電子は酸化層によって散乱される可能性が高く、抵抗が高くなる。この表面を H<sub>2</sub> ガスに曝露すると、Pt-O 相は Pt-H 相に変化する。Pt-H 相が増えると、電子散乱が抑制され抵抗は小さくなる。なお、今回の実験ではフェルミ準位のスペクトル変化は観測されなかったが、これは上記のように表面の Pt-H 相が極めて薄いためと考えられる。これまでの内容をまとめた概要図を Fig. 11 に示す。Pt 薄膜センサが SnO<sub>2</sub> を用いた従来型センサに比べて低温で動作す

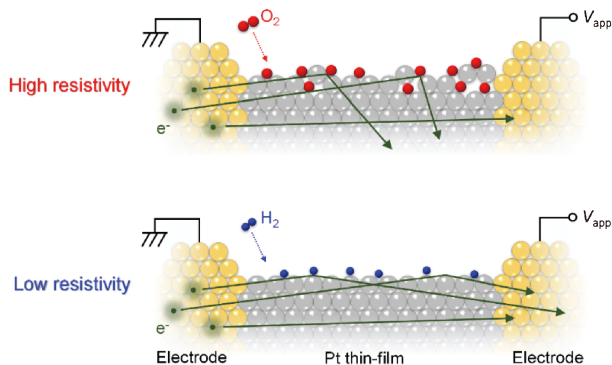
る、すなわち低消費電力である理由は、結合の強さの観点から理解できる。解離エネルギーを比較すると、Pt-O 結合 (439 kJ/mol) は Sn-O 結合 (528 kJ/mol) よりも小さく、一方で Pt-H 結合 (330 kJ/mol) は Sn-H 結合 (264 kJ/mol) よりも大きい。このことは、Pt 薄膜センサが低消費電力で高い H<sub>2</sub> 検知感度を示すことを簡潔に説明する。

Pt 薄膜センサの現在の課題として、呼気中に H<sub>2</sub> と共に含まれるアンモニア (NH<sub>3</sub>) やメタン (CH<sub>4</sub>) などの別分子に対する選択性が悪いことが挙げられる。これらの分子も内部に H 原子を含むため、センサ表面に吸着後に分解し、H 原子を発生させるために誤検知を生じると考えられる。このような課題に対して、合金化などによって H<sub>2</sub> の選択性を向上させる工夫が検討されている。

## 6. まとめと今後の展望

本稿では、AP-XPS を活用したその場測定により明らかになった機能性材料の表面過程について紹介した。3, 4 節では雰囲気ガスと材料表面の相互作用に駆動される酸化・還元反応が材料にどのように影響を与えるか、さらに 5 節ではそれがどのように機能につながるかについて述べた。これまで推定しかできなかった表面過程の原子プロセスを実験的に調べられるようになったことは、表面が機能する機能性材料の様々な側面を理解し、それに基づいて合理的に改良を施す道筋を後押しするものである。表面科学における長年の課題であった Pressure Gap を克服し、反応条件下で実際に動作する触媒の姿を明らかにすることを 1 つの目標として発展してきた AP-XPS は、現在では触媒化学に加えて、電気化学、電池材料、薄膜材料、半導体デバイスなど様々な分野に応用が広がっている。このようなアプローチは今後広く波及していくものと推測される。

技術的な観点での今後の発展を見てみると、放射光のナノビーム化や電子レンズ系の高度化による顕微分光としての発展に大きな期待が寄せられている。今でも触媒をはじめとする機能性材料の AP-XPS による研究ではモデル試料を用いるのが主流であるが、Pressure Gap の克服に伴い、このような Material Gap も確実に縮められつつある。そのような中で、実デバイスの解析への要望は高まっており、不均一性の高い多くの実デバイスの解析には顕微分光が必須である。単に不均一性を克服して注目する場所の局所解析ができるようになるだけでなく、ミクロスケールの複合構造が協奏的に働いて機能を発現する様子が見えてくる可能性もある。また、時間分解能についても二次元検出器の利用とガス組成の切替をトリガーとすることで数十ミリ秒のスケールでの触媒反応中の表面構造の変化を追跡する手法が報告されている<sup>20)</sup>。より時間分解能の高い検出器 (例えば Delay Line Detector) とパルスレーザーによるトリガーを組み合わせることによって、さらに高速の現象を AP-XPS で追いかけることができるように



**Fig. 11** (Color online) Schematics of the atomistic operating principle of the Pt thin-film sensor. The O attachment on the Pt surface increases the electron scattering, resulting in high resistivity. In contrast, the H attachment decreases the electron scattering, resulting in low resistivity.  $V_{app}$  means the applied voltage. Reproduced from Ref. 17 with permission from the Royal Society of Chemistry.

なるだろう。最近では、テンダー、あるいは硬 X 線領域の X 線を光源として 1 気圧環境での測定が達成されており、また一方では高圧対応型の赤外分光や走査型トンネル顕微鏡といった相補的な分析装置を測定システムに取り付けて多面的な測定を行うことも試みられている。これらを駆使して、究極の機能性システムとも言える生きた細胞の表面の機能を化学状態と構造の視点から複合的に観察することも可能になるかもしれない。

機能する表面はたくさんある。将来、それらをバリアなく自由に観測できるようになることを期待したい。そのときに、AP-XPS はその重要な一角を担っていることを期待しているところである。

## 謝辞

本稿で紹介した AP-XPS 装置の開発および実験は高エネルギー加速器研究機構の阿部仁博士、間瀬一彦博士、雨宮健太博士、山口大学の吉田真明博士、韓国 GIST の B. S. Mun 博士、東京大学の内田建博士、田中貴久博士、マツダ株式会社の住田弘祐博士、國府田由紀博士、名古屋大学の八木伸也博士を始め多くの皆様のご協力によって行われました。本研究は科学研究費補助金（26248008, 18H05247）によって支援され、フォトン・ファクトリーの共同利用実験課題（2015S2-008, 2018S2-005）として行われました。この場を借りましてお礼を申し上げます。

## 参考文献

- 1) (a) D. Ogletree, H. Bluhm, G. Lebedev, C. S. Fadley, Z. Hussain and M. Salmeron: *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 3872 (2002). (b) M. Salmeron and R. Schlögl: *Surf. Sci. Rep.* **63**, 166 (2008).
- 2) F. Tao and M. Salmeron: *Science* **331**, 171 (2011).
- 3) J. Schnadt, J. Knudsen and N. Johansson: *J. Phys.: Condens. Matter* **32**, 413003 (2020).
- 4) H. Kondoh, R. Toyoshima, Y. Monya, M. Yoshida, K. Mase, K. Amemiya and B. S. Mun: *Catal. Today* **260**, 14 (2016).
- 5) 近藤 寛, 豊島 遼: *放射光* **26**, 317 (2013).
- 6) B. E. Deal and A. S. Grove: *J. Appl. Phys.* **36**, 3770(1965).
- 7) H. Watanabe, K. Kato, T. Uda, K. Fujita, M. Ichikawa, T. Kawamura and K. Terakura: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 345 (1998).
- 8) R. Toyoshima, S. Murakami, S. Eguchi, K. Amemiya, K. Mase and H. Kondoh: *Chem. Commun.* **56**, 14905 (2020).
- 9) B. R. Strohmeier: *Surf. Interface Anal.* **15**, 51 (1990).
- 10) R. Toyoshima, K. Ueda, Y. Koda, H. Kodama, H. Sumida, K. Mase and H. Kondoh: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **54**, 204005 (2021).
- 11) Y. Jing, Z. Cai, C. Liu, T. Toyao, Z. Maeno, H. Asakura, S. Hiwasa, S. Nagaoka, H. Kondoh and K. Shimizu: *ACS Catalysis* **10**, 1010 (2020).
- 12) R. Toyoshima, J. Kawai, K. Isegawa, H. Kondoh, A. Junkaew, A. Nakayama, T. Asano, M. Tamura, Y. Nakagawa, M. Yabushita and K. Tomishige: *J. Phys. Chem. C* **125**, 4540 (2021).
- 13) R. Toyoshima, N. Hiramatsu, M. Yoshida, K. Amemiya, K. Mase, B. S. Mun and H. Kondoh: *Chem. Commun.* **53**, 12657 (2017).
- 14) R. Toyoshima, K. Amemiya, K. Mase and H. Kondoh: *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 9249 (2020).
- 15) J. Kim, W.-H. Park, W.-H. Doh, S.-W. Lee, M.-C. Noh, J.-J. Gallet, F. Bournel, H. Kondoh, K. Mase, Y. Jung, B. S. Mun and J.-Y. Park: *Sci. Adv.* **4**, eaat3115 (2018).
- 16) T. Tanaka, S. Hoshino, T. Takahashi and K. Uchida: *Sens. Actuators B Chem.* **258**, 913 (2018).
- 17) R. Toyoshima, T. Tanaka, T. Kato, K. Uchida and H. Kondoh: *Chem. Commun.* **56**, 10147 (2020).
- 18) D. J. Miller, H. Öberg, S. Kaya, H. S. Casalongue, D. Friebe, T. Anniyev, H. Ogasawara, H. Bluhm, L. G. M. Pettersson and A. Nilsson: *Phys. Rev. Lett.* **107**, 195502 (2011).
- 19) J. I. Cohen and R. G. Tobin: *J. Chem. Phys.* **146**, 144703 (2017).
- 20) J. Knudsen, T. Gallo, V. Boix, M. D. Strømsheim, G. D'Acunto, C. Goodwin, H. Wallander, S. Zhu, M. Soldemo, P. Lömker, F. Cavalca, M. Scardamaglia, D. Degerman, A. Nilsson, P. Amann, A. Shavorskiy and J. Schnadt: *Nat. Commun.* **12**, 6117 (2021).

## 著者紹介

**豊島 遼**

慶應義塾大学理工学部 助教

E-mail: toyoshima@cham.keio.ac.jp

専門：表面化学

**【略歴】**

2016年3月 慶應義塾大学大学院理工学研究科後期博士課程修了。博士(理学)。  
2016年4月 住友電気工業株式会社解析技術研究センター研究員。2019年4月より現職。

**近藤 寛**

慶應義塾大学理工学部 教授

E-mail: kondoh@cham.keio.ac.jp

専門：表面化学, X線内殻分光

**【略歴】**

1990年 東京大学大学院理学系研究科修士課程修了, 1995年 博士(理学)。1990年-1998年 工業技術院化学技術研究所 研究員, 物質工学工業研究所 主任研究官。1998年-2008年 東京大学大学院理学系研究科講師, 准教授を経て, 2008年4月より現職。

## *In situ* observation of surface processes of functional materials with ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy

**Ryo TOYOSHIMA** School of Science and Technology, Keio University, 3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-Ku, Yokohama, Kanagawa 223-8522

**Hiroshi KONDOH** School of Science and Technology, Keio University, 3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-Ku, Yokohama, Kanagawa 223-8522

**Abstract** Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy (AP-XPS) enables *in situ* observation under near-atmospheric gas environments. It can be used to real-time monitoring of atomic processes proceeding on material surfaces, which is hardly conducted with conventional photoelectron spectroscopy. We have been focusing on understanding of the relationship between functions and surface structure and chemical state under gas environments for functional materials such as sensors and heterogeneous catalysts. Here, we introduce some examples of the results obtained by the AP-XPS technique for elucidating surface atomic processes related to emerging and sustaining of the functions.