

Ni₂P(10-10)の表面電子状態のリン偏析に伴う変化 Change in the Surface Electronic Structure Induced by P Segregation

枝元一之^{1,*}, 今西沙織¹, 掛札洋平¹, 小澤健一²

¹立教大学理学部, 〒171-8501 東京都豊島区西池袋 3-34-1

²東京工業大学物質科学専攻, 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Kazuyuki Edamoto^{1,*}, Saori Imanishi¹, Yohei Kakefuda¹, Ken-ichi Ozawa²

¹Rikkyo University, 3-34-1 Nishi-Ikebukuro, Toshima-ku, Tokyo 171-8501, Japan

²Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan

1 はじめに

遷移金属リン化合物は、石油中に含まれるイオウ分を取り除く水素化脱硫反応(HDS)に対して高い触媒活性を有することが最近見出された[1]。中でも、Ni₂P は特に活性が高く、ジベンゾチオフェンを用いたモデル反応の研究では 100%近い驚異的な転化率を持つことが報告されている[1]。最近、燃料中のイオウ分について世界的に法的規制が強まっており、HDS についてさらなる高機能性触媒の必要性が高まるなか、Ni₂P は次世代の高機能 HDS 触媒として注目を集めている。

Ni₂P をはじめとする化合物触媒において、反応活性点は金属サイトと考えられている。しかし、金属サイトの活性が強すぎると、HDS において吸着した S 原子が強く結合して脱離しないため、活性点が被毒されて触媒活性は失われてしまう。Ni₂P においては、P 原子が部分的に活性点をブロックする（アンサンプル効果）、あるいは Ni との結合により電子状態を安定化させる（リガンド効果）等の効果により、Ni の活性を適度に下げて触媒活性を維持すると考えられている。我々は、Ni₂P(10-10)表面において、300°C以上に加熱すると表面上にリンが偏析し、それに伴い LEED パターンが(1×1)から c(2×4)に変化することを見出した[2]。STM による構造解析においても、Ni₂P(10-10)を加熱すると 200°Cで(1×1)表面が得られ、それ以上に加熱するとリンの偏析により表面第 1 層が P 原子となる c(2×4)領域が形成されてこれが(1×1)領域と共存することが報告されている[3]。加熱に伴うリンの偏析は、アンサンプル効果およびリガンド効果の増大を通じて表面の触媒活性に大きく影響すると考えられる。したがって、リンの偏析挙動とそれに伴う表面電子状態の変化を解明することは、Ni₂P の触媒活性の本質を解明する上で重要である。今回、我々は、放射光を用いた角度分解光電子分光(ARPES)により、Ni₂P(10-10)の表面電子状態のリンの偏析に伴う変化について研究を行った。

2 実験

研究に用いた Ni₂P 単結晶は、物質・材料研究機構において大谷茂樹博士により作成されたものである。(10-10)サンプルは、放電加工により厚さ約 1 mm のディスク状に切り出し、ダイヤモンドペーストおよびアルミナ懸濁液で鏡面になるまで研磨した。その後サンプルは超高真空系内に設置し、Ar⁺イオン衝撃(3 keV、試料電流 20 μA、15 分)と加熱(400°C、30 分)のサイクルを繰り返すことにより清浄化した。以上の手順で清浄化した Ni₂P(10-10)表面では、オージェ電子スペクトルにおいて不純物は観測されず、LEED では c(2×4)パターンが観測された。

光電子分光測定は、高エネ研、PF の BL-3B で行った。ARPES 測定は、電子検出系としてマルチチャンネルプレートを装着した 180°同心半球型電子エネルギー分析器(VSW HA54)を用いて行った。測定系の角度分解能は±1°、全エネルギー分解能は $h\nu = 41$ eV において 120 meV であった。入射角は一貫して 45°であり、入射面および検出面はともに[-12-10]方向に平行とした。超高真空系のベース圧は、 1.0×10^{-10} Torr であった。

3 結果および考察

図 1 は、Ni₂P(10-10)の、検出角 0°および 7°で測定した ARPES スペクトルである。1.2 eV 付近に見られるバンドは、バルクの Ni3d-P3p 混成バンドに帰属されている[4]。実線は、400°Cに加熱後の表面のスペクトルであり、グレーの線はそれを軽微に Ar⁺イオン衝撃(0.5 keV, 1 μA, 5 分)した後のスペクトルである。軽微なスパッタリングの結果、バルクバンドはほとんど影響を受けないが、1 eV 以下にみられる 3 つのピーク(S₁, S₂, S₃)はほぼ消失する。したがってこれらのピークの始状態は表面の状態に敏感であり、表面に局在したものと考えられる。これらは波数ベクトルの表面平行成分に関して分散を示すため、微量の不純物に起因するものとは考え難く、よってこれらを表面構造に敏感な表面準位に同定した。

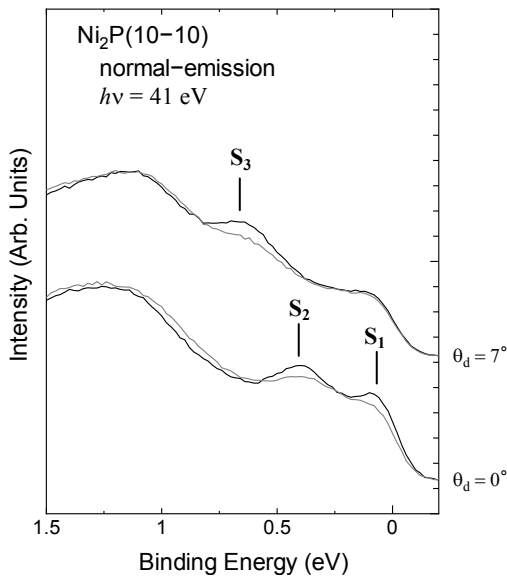


図 1. Ni₂P(10-10)の ARPES スペクトル。

図 2 は、Ni₂P(10-10)の[-12-10]方向で測定した検出角に依存した ARPES スペクトルの二次微分強度を、波数ベクトルの表面平行成分に関してグレイスケールでプロットしたものである。Ni₂P(10-10)の(1×1)および c(2×4)構造の表面ブリルアンゾーンの模式図を図 2 の上部に示した。

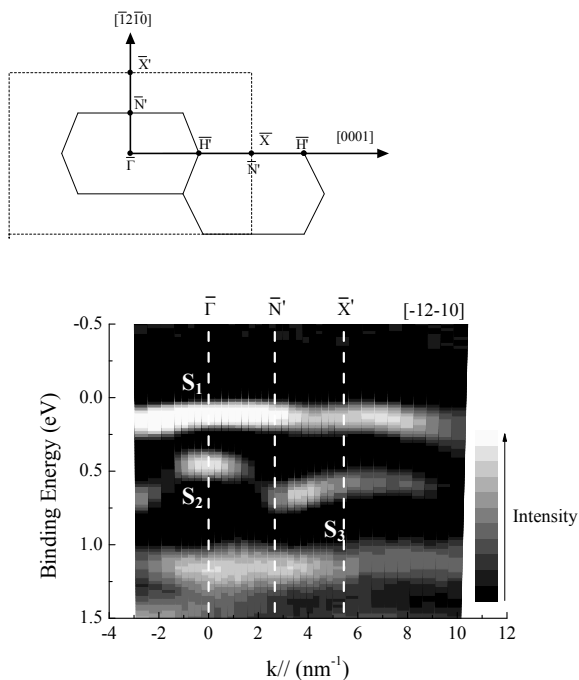


図 2. Ni₂P(10-10)の(1×1) (点線) および c(2×4)構造(実線)の表面ブリルアンゾーンと、[-12-10]方向の二次元バンド構造。

以前に我々は Ni₂P(10-10)について[0001]方向にそって ARPES 測定をおこない、[0001]方向のΓ点、および N'点近傍にそれぞれ 0.4 eV および 0.6 eV に表面準位を見出した[4]。これらは、それぞれ S₂ および S₃ 準位に対応すると考えられる。S₁ 準位は今回新たに見いだされた。この準位のピークは、光のエネルギーが高くなるにつれて強度が減衰するため、前回の実験条件(hν = 68 eV)では検出できていなかった可能性がある。

図 3 は、軽微な Ar⁺イオン衝撃を行った表面(a)、およびその表面を 200°C (b)、240°C (c)、280°C (d)、320°C (e)、360°C (f)で加熱した後測定した ARPES スペクトルを示したものである。左右のパネルは、それぞれ検出角 0°および 7°で測定したスペクトルを示している。軽微な Ar⁺イオン衝撃により、全ての表面準位はほぼ消失する。その表面を 200°C で加熱すると、鋭い S₂ 準位のピークが出現する。しかし、加熱温度の上昇とともにこのピークは幅広くなり、強度は減衰する。一方、S₁ および S₃ のピークは 200°C に加熱した表面ではほとんど観測されず、240°C 以上の温度で加熱すると加熱温度の上昇とともに強度が増大する。ピーク強度の増大は、300°C 以上ではほぼ飽和に達する。S₁、S₂、S₃ のピーク強度を加熱温度に関してプロットした図を図 4 に示す。図 4 には、P LMM オージェピークと Ni MVV オージェピークの強度比を加熱温度に関してプロットした図を、挿入図として示した。

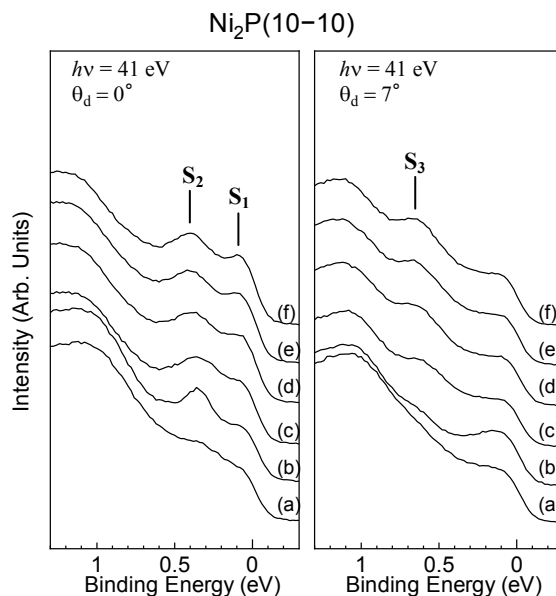


図 3. 軽微な Ar⁺イオン衝撃を行った表面(a)、およびその表面を 200°C (b)、240°C (c)、280°C (d)、320°C (e)、360°C (f)で加熱した後測定した ARPES スペクトル。左右のパネルは、それぞれ検出角 0° および 7°で測定。

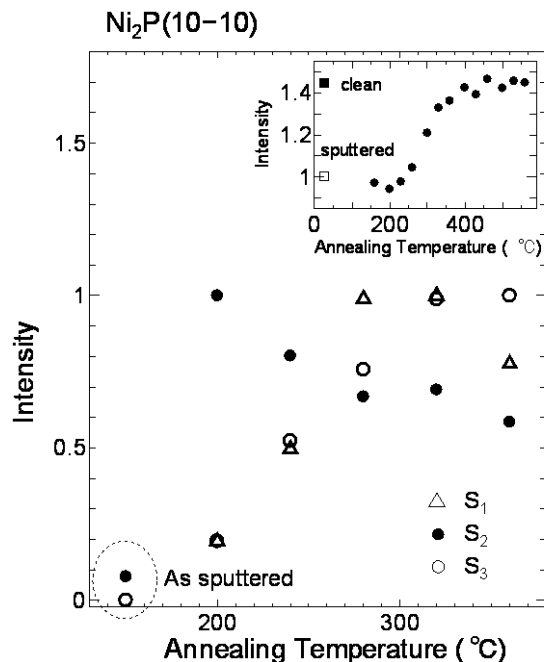


図 4. S_1 , S_2 , S_3 のピーク強度の加熱温度依存性。(ピーク強度は、それぞれのピーク強度の最大値を 1 として規格化。) 挿入図は、P LMM / Ni MVV オージェピーク強度比の加熱温度依存性。

従来の研究により、 Ar^+ イオン衝撃した $\text{Ni}_2\text{P}(10-10)$ 表面を加熱すると、加熱温度 200°C において理想表面に近い (1×1) 表面が形成され、それ以上に加熱すると 260°C – 330°C の加熱温度領域で P の表面上への偏析が起こり、偏析した P 原子により $c(2 \times 4)$ 領域が形成され、それ以上の温度では (1×1) 領域と $c(2 \times 4)$ 領域が共存した表面となることが示されている[2,3]。 260°C – 330°C においてリンの表面への偏析が急速に進むことは、図 4 挿入図においてこの温度領域で P LMM / Ni MVV オージェピーク強度比が急速に増大することからも示される。 200°C で極大となり、それ以上の温度で加熱すると減少する S_2 のピーク強度の挙動は、 (1×1) 領域の面積の変化と対応していると考えられ、 S_2 準位は $\text{Ni}_2\text{P}(10-10)$ 表面における (1×1) 領域に形成されている表面準位と結論できる。一方、 S_1 および S_3 のピークは、リンの偏析の進行とともに強度が増大しており、これは $c(2 \times 4)$ 領域の面積の変化に対応していると考えられる。したがって、 S_1 および S_3 は、 $c(2 \times 4)$ 領域に局在した表面準位と結論できる。 $\text{Ni}_2\text{P}(10-10)$ における $c(2 \times 4)$ 表面の構造について、Guo らは STM と DFT 計算による解析を行い、 $[0001]$ 方向の Ni ズグザグ原子列が 1 列ごとに欠損し、残った Ni ズグザグ原子列上に P 原子列が $[0001]$ 方向に延びる、Missing Row + Added Row モデル(MRAR モデル)を提案している[3]。この場合、最表面は付け加わった P 原子列となる。 S_1 および S_3

のピーク強度の入射光エネルギー依存性は、Ni 3d の光イオン化断面積特有の共鳴[5]を示さず、これはこれらの準位が $c(2 \times 4)$ 領域において表面第 1 層を形成する P 原子列中に形成されていることを示唆するものである。よって、本研究の結果は、STM により提案されている MRAR モデルを支持するものと言える。

4 まとめ

$\text{Ni}_2\text{P}(10-10)$ 表面の電子状態について、放射光を用いた ARPES による研究を行った。 Ar^+ イオン衝撃(3 keV、試料電流 $20 \mu\text{A}$ 、15 分)と加熱(400°C 、30 分)のサイクルを繰り返すことにより清浄化した表面は $c(2 \times 4)$ LEED パターンを示した。この表面には少なくとも 3 つの表面準位が形成されていることが ARPES スペクトルの解析により分かった。スペクトルの加熱温度依存性の解析より、 Γ 点近傍に 0.4 eV 付近に形成されている表面準位は (1×1) 領域に局在しており、他の 2 つの表面準位は $c(2 \times 4)$ 領域に局在していることが分かった。共鳴光電子分光の解析より、 $c(2 \times 4)$ 領域における 2 つの表面準位は、第 1 層 P 原子列中に形成されていることが示唆された。

謝辞

Ni_2P の単結晶試料をご提供いただいた物質・材料研究機構の大谷茂樹博士に、心より感謝いたします。また、測定においてお世話になった PF のスタッフの皆様にも心より感謝いたします。本研究は、文部科学省私立大学戦略的基盤形成事業 (2008 – 2012) により実施したものである。

参考文献

- [1] S. T. Oyama, *J. Catal.* **216**, 112 (2005).
- [2] S. Imanishi et al. *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **10**, (2012) 45.
- [3] D. Guo et al. *Surf. Sci.* **604**, 1347 (2010).
- [4] K. Edamoto et al. *Solid State Commun.* **150**, 1120 (2010).
- [5] K. Edamoto, *Appl. Surf. Sci.* **269**, 7 (2013).