

低真空雰囲気下での放射光 X 線光電子分光による固体表面化学反応素過程の解明
—シリコン酸化膜上に形成したアルカリハライド微結晶の水和・溶解過程のその場観察—

Elucidation of chemical reactions on solid surfaces by synchrotron radiation X-ray
photoelectron spectroscopy under ambient pressure

In-situ observation of hydration and dissolution of alkali halide nanocrystals on SiO₂

大阪大学大学院工学研究科 有馬 健太

Graduate School of Engineering, Osaka University Kenta ARIMA

派遣期間 2007年11月1日～2008年10月31日

November 1, 2007 – October 31, 2008

研究機関 Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory

1 Cyclotron Road, Berkeley, California 94720, USA

研究指導者 Prof. Miquel Salmeron

英文要旨

Solvation of alkali halide nanocrystals on SiO₂ is investigated by both scanning polarization force microscopy (SPFM) and ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy (APPEs). First, KBr nanocrystals are formed on an SiO₂ surface at a dry condition and relative humidity (RH) is increased in an SPFM setup. At low RH, water adsorbs on both the KBr nanocrystals and the SiO₂ surface, which hides the initial corrugation of surface potentials formed at the dry condition. Above a medium RH region, the apparent solvation of the nanocrystals is detected in topographic images. All KBr nanocrystals dissolve in water above the deliquescence point, and a deliquesced droplet is observed. It shows more negative surface potentials than those of surroundings, which derives from the segregation of Br⁻ to the droplet surface. Secondly, the ratio of Br to K is investigated as a function of RH by APPEs, and the beam damage of Br by X-rays is evaluated in detail. The dependence of the amount of deposited KBr on water layer thicknesses is measured. It reveals that the more KBr is, the thicker the water layer grows. In addition, characteristic chemical shifts are detected on both K and Br signals, which indicate the hydration of potassium and bromine atoms by water molecules.

1. はじめに

近年、気体と液体の界面反応を微視的に理解する試みが注目を集めている。特に、大気とアルカリハライド溶液表面との相互作用は、大気成層圏中でのオゾン層破壊に繋がる化学反応素過程に直結することから、大きな関心が寄せられている。南極の上空で毎年春頃に、オゾン層が大きく減少する現象（オゾンホール形成）はよく知られているが、近年の研究より、同時期に臭素の化合物（ HOBr 、 Br_2 、 BrO_x ）が大気中で増加していることが判明した。臭素の発生源として最も可能性が高いのは海水由来の“塩”であり、これらがエアロゾルとして大気成層圏中に巻き上がった際に、オゾンガスと反応を起こし、その分解を促進したと考えるのが自然である。しかし一方で、海水中の臭素と塩素の存在比率は1 : 660であり、塩素よりも臭素が特にオゾン層破壊に寄与するメカニズムが明確でない。幾つかの仮説の中で最も有力な案の一つは、海水由来の“塩”により構成されるエアロゾルが大気中で水和した際に、その液滴表面に臭素イオンが集積し、これによりオゾンガスとの反応レートが高まっているというものである。実際、分子動力学計算や質量分析、分光学的な実験手法により、アルカリハライド単結晶の飽和水溶液においては、重いハロゲンイオンほど溶液表面に局在しやすいことが報告されている。しかし、実際のエアロゾルにおいては、海水からの“塩”を主成分とする成分と、陸（主に砂丘）からの“砂”を主成分とする成分が成層圏中で混ざり合っている。“砂”は鉱物から成っているが、その主成分はシリコン酸化物（ SiO_2 ）である。すなわち、 SiO_2 上に形成された臭素系アルカリハライド微結晶の水和・溶解過程を詳細に理解し、溶けた陽・陰イオンの分布を把握することが極めて重要である。そこで本研究の目的は、非接触状態で表面形状と静電気力画像の両方を同時に取得することが可能な原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy: AFM)及び、放射光を光源とし、数 Torr という低真空雰囲気下で動作する X線光電子分光法(Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy: APPEs)とを用いて、 SiO_2 上に形成されたアルカリハライド微結晶の水和・溶解過程を詳細に理解することである。

2. 結果及び考察

まず AFM 測定においては、市販シリコン基板（p 型 Cz 基板、抵抗率 $0.001\Omega\cdot\text{cm}$ ）上に乾燥条件下で臭化カリウム微結晶群を形成した。その後、水蒸気を含む窒素ガスをガラスベルジャー内に導入することによって相対湿度の制御（8%~98%）を行い、 $\pm 1\%$ の変動内において表面形状像及び表面ポテンシャル画像の同時測定を行った。測定手順としては、まず、導電性カンチレバーに 3.5V の振幅を有する交流正弦波（周波数 ω : 4.5-6.0 kHz）を印加した。そして、これを試料表面に近接させた際のカンチレバーの振動状態を光てこ方式にて検知し、 2ω 成分と 1ω 成分とをロックインアンプにて分離した。 2ω 成分と 1ω 成分のそれぞれにフィードバックをかけることにより、誘電率により変調された表面形状像及び表面ポテンシャル画像を得た。本手法は Scanning Polarization Force Microscopy (SPFM) と呼ばれ、固体表面上に形成された液体の観察に適している (J. Hu et al., *Science*,

268, 267 (1995)他)。今回の実験ではまず、乾燥条件下において、臭化カリウム微結晶の表面ポテンシャルが明瞭な正の値を呈していることを明らかにした。しかし、少量の水蒸気導入によりその表面ポテンシャル形状は消滅した。これは、臭化カリウム微結晶及び SiO_2 表面の両方に水が吸着し、元々の表面ポテンシャルの分布を覆い隠した為であると考えられる。さらに相対湿度を上昇させると、臭化カリウム微結晶が水和する過程が観測された。具体的には、小さい微結晶が早々に消滅するのに対して、大きい微結晶はさらにその大きさを増した。これは、小さい微結晶表面で水和した可動イオンが大きい微結晶に吸収された為であると考えられる。しかし、ここで形成された大きい微結晶も潮解点を越えると完全に消滅し、これが溶けた液滴が観測された。液滴は 9nm 程度の高さを有し、その表面ポテンシャルは周囲の SiO_2 上と比して 15mV 程度低かった。この負のポテンシャルは、液滴表面に集積された臭素イオンが誘起したものであり、 SiO_2 上に形成されたアルカリハライド液滴においても、陰イオンが液滴表面に局在することを明らかにした。また臭化カリウム以外に、塩化カリウム、フッ化カリウム、塩化ナトリウムの微結晶もそれぞれ SiO_2 上に形成し、90%以上の高湿度条件下において、潮解後の液滴の顕微観察を行った。その結果、臭素イオンと塩素イオンは液滴表面に局在化するが、フッ素イオンは液滴中に均一に分布することを明らかにした。

次に、APPEES により同じ系の観測を行った。APPEES では、X 線照射時に試料表面から放出される光電子が雰囲気内のガス分子と非弾性的に衝突する前に電子分光器に導入するものである。これを高い感度で実現するために、電子分光器の入射ヘッドを試料の極近傍に近づけると共に、分光器内に差動排気機構と静電レンズを配している (F. Ogletree et al., *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 3872 (2002) 他)。また、軟 X 線領域で最も高い輝度を有する、ローレンスバークレー国立研究所内の放射光施設 (Advanced Light Source、ビームライン 11.0.2) に装置を設置し、ここで得られる放射光を X 線源としている。これにより、水蒸気や各種ガス存在下における平衡状態での試料表面の XPS 測定を高いシグナル強度を保ったままで行うことが可能である。本 APPEES は、今回のターゲットであるアルカリハライドの水和・溶解過程を始めとして、金属表面の濡れ性、ナノ微粒子の触媒反応特性等、幅広い分野への応用が進められている (M. Salmeron et al., *Surf. Sci. Rep.* **63**, 169 (2008)他)。本実験においてはまず、臭化カリウムを真空チャンバー内で蒸着により SiO_2 表面上に形成した。蒸着量は 0.3~0.6 nm であった。XPS 測定においては、Br3d、K2p、Si2p、O1s ピークに着目した。相対湿度 (0%~100%) は、真空チャンバー内に導入した水蒸気 (1.5Torr) と、ペルチェ素子による基板の冷却により制御した。得られた Br3d と K2p のピーク面積をビーム電流、フォトンフラックス、散乱断面積、検出器感度のそれぞれにより校正し、その存在比 (臭素/カリウム) の相対湿度依存性をプロットした。その結果、乾燥条件下から相対湿度を上昇させると一旦、臭素/カリウムは大きく減少し、その後、高い相対湿度において回復するという特異なカーブを得た。この存在比の大きな減少は主に、試料表面上の水蒸気に X 線が照射されることにより発生するラジカルと臭素との反応、及びそれに伴

う気相中への臭素の放出が主たる要因であることを突き止めた。また高い相対湿度における存在比（臭素/カリウム）の回復は、試料表面上に厚い水の層が形成されることに伴う、臭素脱離の抑制が寄与していることを明らかにした。次に、臭化カリウムの堆積量と吸着水層厚みとの相関関係を明らかにした。吸着水層の厚みは、**Si2p** と **O1s** とを解析することにより得られる。その結果、全ての相対湿度域において、堆積量が増すにつれて、吸着水層の厚みが増すことが明らかとなった。これは、臭化カリウムの吸湿性を反映したものである。さらに、**Si2p** におけるバルク **Si** の結合エネルギー（99.4eV）を基準として、**K2p** 及び **Br3d** の結合エネルギーを較正し、相対湿度上昇時のピーク位置の変化をモニターした。その結果まずカリウムにおいては、相対湿度の上昇と共に、ピーク位置が連続的に負の方向にシフトすることを見出した。それに対して臭素においては、メインピークの位置は終始ほぼ不変であるが、高い相対湿度領域においては正の側に離散的な第二のピークが現れるという極めて特徴的な変化を検出することに成功した。また深さ方向分析から、臭素におけるこの第二のピークは、吸着水層の表面近傍に局在していることを明らかにした。これらの特徴的な化学シフトは、カリウム及び臭素における水分子との水和過程を表している可能性が極めて高く、現在さらなる調査を進めている最中である。