

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13681

研究課題名(和文) 表面分光による液体金属表面の電子状態解明と化学反応探索

研究課題名(英文) Spectroscopic investigation of electronic states and chemical reaction on a liquid metal surface

研究代表者

吉信 淳 (YOSHINOBU, Jun)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：50202403

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：液体金属表面の光電子分光測定用にサンプルホルダーを試作した。液体金属試料として、無害で蒸気圧が低いGaInを選んだ。まず、大気中から真空チェンバーに導入したそのままの状態のXPS測定を行なった。その結果、表面は数層にわたりGa酸化物で覆われていることがわかった。次に、液体金属の表面を清浄化するために、液体窒素で冷却しGaInを固化してArイオン・スパッタリングを行なった。表面のGa酸化物はほぼなくなり、液体GaIn清浄表面のXPSスペクトルが得られた。液体GaIn清浄表面に酸素を室温で導入しXPS測定を行なった。1111 Lまで酸素曝露後、Gaの酸化が段階的に進行することがわかった。

研究成果の概要(英文)：A sample holder was fabricated for photoelectron spectroscopy of a liquid metal surface. We selected GaIn as a liquid metal sample, because it is harmless and has low vapor pressure. First, XPS measurement of the as-installed GaIn sample was carried out. As a result, we found that the surface was covered with Ga oxide over several layers. Next, in order to clean the liquid metal surface, cooling with liquid nitrogen was carried out to solidify GaIn, and Ar ion sputtering was performed. The Ga oxide in the surface region almost disappeared and the XPS spectra indicated the liquid GaIn clean surface. Oxygen molecules were introduced at room temperature on the liquid GaIn clean surface and XPS measurement was carried out. After exposure up to 1111 L (Langmuir), we found that oxidation of Ga progresses as a function of coverage.

研究分野：表面科学

キーワード：液体金属 表面 清浄表面 光電子分光 酸化

## 1. 研究開始当初の背景

これまで表面科学では良く規定された結晶を基板として、真空中の固体表面、固気界面、固液界面について研究が行われてきた。我々のグループは、超高真空中での固体(金属、半導体、酸化物)表面の電子状態と分子の吸着状態および表面反応について、各種の表面分光法や局所プローブ顕微鏡を用いて研究を行ってきた。最近、研究の対象が現実に近い条件へと拡張され、雰囲気中の固気界面や固液界面の状態について、雰囲気光電子分光や軟 X 線吸収/発光分光などを利用した研究が行われている。それによると、超高真空中とは異なる表面物性や反応がしばしば報告されている。

液体金属の研究の歴史は古く、日本では金属物性基礎講座第5巻「金属液体の構造と物性」(丸善)が1978年に出版されている。そこでは、液体金属の構造、ダイナミクス、電子状態、電子輸送などが量子力学に基づいた精緻な理論によって記述されている。一方、液体金属表面についての記述は無い。応用化学の分野では、「Catalysis and Surface Properties of Liquid Metals and Alloys」(K.Ogino ed., CRC press)が1987年に出版されており、液体金属を利用した触媒反応についてまとめられている。しかし、表面分析は最終章に含まれているだけで、液体金属表面の電子状態・化学状態はほぼブラックボックスのままである。その後、液体表面の電子状態や吸着種を現代的な表面科学の手法で微視的に研究した例はほとんど無い。

最近、雰囲気中の金属表面では常温付近でも金属原子が自由に拡散し吸着分子を活性化することや、原子分子の吸着により大規模な金属原子の移動や表面再構成が起ることが見いだされている。例えば、前者はCuステップ表面の拡散原子による吸着分子の活性化が挙げられる。後者の例は、水

素雰囲気中のPd(110)表面原子の大規模な原子移動と表面再構成である。これらの例は、高温でなくても雰囲気中で金属表面原子が動的に移動し液体的に振る舞うこと、あるいは移動する表面原子は気体分子に対して高活性であることを示していると言える。

このような背景から、最新の表面分光を駆使して、室温付近における液体金属表面の電子状態と表面化学種を精緻に研究する必要があると考えた。本挑戦的萌芽研究では、室温付近で液体となる金属を試料として、まず清浄な液体金属表面の作製方法を確立する。次に光電子分光を用いて清浄な液体金属表面を評価し、さらに気体の吸着状態を研究する。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、現代表面科学としてはほぼ未開拓の対象である液体金属表面の物性と反応を探索することである。液体金属としては融点での蒸気圧が低いGaIn合金を研究した。大気中の液体GaIn合金の表面はGa酸化物で覆われていることが知られている[L. Cademartiri et al., J. Phys. Chem. C 2012, **116**, 10848–10860.]。

本研究では、光電子分光測定に適した液体金属試料ホルダーを試作した。まず、GaIn液体金属表面の清浄化方法を確立し、清浄なGaIn液体金属表面を評価することを目的とした。次に、GaIn液体金属清浄表面に対して酸素分子曝露を行い、表面の状態を光電子分光で調べた。

## 3. 研究の方法

### ・液体金属試料と試料ホルダーの試作

本研究では、液体金属試料としてGaInを選んだ。常温で液体であり蒸気圧は極めて低く、超高真空(UHV)中での表面科学的手法による実験に適している。また、我々は金属プロ

ープ先端を GaIn 金属液滴で修飾することにより有機単分子膜の FET 特性測定を試料に対して無侵襲で行うことができる方法を構築し、有機単層膜の電界効果トランジスタ特性等を評価した [S. Yoshimoto et al., Appl. Phys. Lett. **111** (2017) 073301; Organic Electronics **54** (2018) 34]。

実験では、液体金属を安定に保持して、真空チャンバー内で移送できるサンプルホルダーの準備が不可欠である。KEK-PF BL13B に設置されている高分解能光電子分光装置 (SES200) で使用するサンプルホルダーに GaIn 液体金属を安定に保持するための試作を行った(図 1)。Ta 板に細工をして、0.03 (100mesh) の金メッキタングステンメッシュを 3 枚重ねて固定した。Ta 板をサンプルホルダーにネジで固定し、メッシュの中央部に GaIn を塗布した。大気圧中では GaIn 表面は Ga 酸化物で覆われており(前述)、薄皮が張った状態である。サンプルホルダーの方向を変えても、多少の衝撃を加えても GaIn がメッシュから落下しないことを確認した。



図1 GaIn 液体金属用サンプルホルダー

#### 4. 研究成果

##### (1) GaIn 液体金属表面の清浄化

Ar イオンスパッタリングにより、室温で GaIn 液体金属表面の清浄化を行なったが、効

率よくスパッタリングを行うことが難しかった。そこで、液体窒素を用いてサンプルホルダーを冷却し、GaIn を固化させてスパッタリングを行ったところ、Ga 酸化物はほぼ除去された。

KEK-PF の BL13B で測定した Ga3d と In4d の XPS スペクトルの生データを図 2 に示す。約 21eV の Ga 酸化物のピークがほとんど無くなり、GaIn 合金の Ga3d ピークが 18~19eV にかけて、In4d のピークが 16.5~17.5eV にかけて観測された。文献値と比較すると、それぞれ GaIn 合金における金属的なピークであり、清浄表面が得られたと判断した。導入直後の GaIn 試料では、主に Ga 酸化物により表面が覆われているため、In 由来のピークがほとんど観測されなかった。

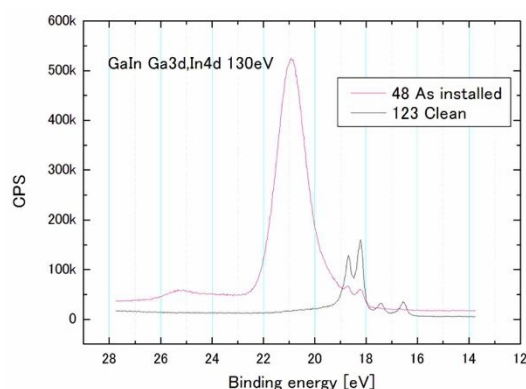


図2 Ar イオンスパッタリング清浄化前後の XPS スペクトル(KEK-PF BL13B の SES200 で測定)

スパッタリングによる清浄化後、室温で試料の形状を観察すると GaIn 液体金属の形状が変化した(図 3)。薄皮の張った状態(図 1)から、水銀のようにドーム型に凝集した状態となっている。これは、GaIn 液体金属表面に存在していた Ga 酸化物膜が除去され、表面張力が変化したためと考えられる。



図3 スパッタリング清浄化後の GaIn 液体金属試料 (室温、超高真空中)

### (3) GaIn 液体金属表面への酸素曝露

GaIn 液体金属清浄表面が得られたので、反応性を調べるために、 $O_2$  を真空中に導入して XPS 測定を行った(図4)。曝露量は積算で 1 ~1111 L (ラングミュア :  $1 L = 1 \times 10^{-6} \text{Torr} \cdot \text{s}$ ) である。

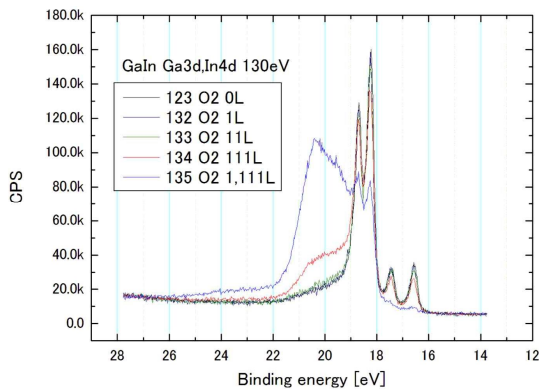


図4 室温の GaIn 液体金属に対して酸素曝露を行った後の XPS スペクトル。清浄表面(0 L;ラングミュア =  $1 \times 10^{-6} \text{Torr} \cdot \text{s}$ )から段階的に酸素曝露量を増加させた。積算曝露量(L)を表示。(KEK-PF BL13B の SES200 で測定)

スパッタリングによる清浄化後、室温で酸素曝露量を増していくと、19~22eV にかけて Ga 酸化物 ( $GaO_x$ ) に由来すると考えられるピークが徐々に増加し、一方、金属的な Ga のピーク (18~19eV) は減少する。Ga ピークの減少したピーク面積よりも  $GaO_x$  に由来するピークの面積が大きいことに着目したい。清

浄な GaIn 表面では金属的な Ga と In が存在するが、酸素曝露により Ga が酸化されて表面領域には Ga 酸化物 ( $GaO_x$ ) が優先的に存在すると解釈できる。今後、定量的な XPS 解析を行い、国内学会での報告や原著論文として発表の予定である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計0件)

[学会発表](計0件)

[図書](計0件)

[産業財産権]

なし

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

吉信 淳 (YOSHINOBU, Jun)  
 東京大学・物性研究所・教授  
 研究者番号 : 50202403

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

吉本 真也 (YOSHIMOTO, Shinya)  
 東京大学・物性研究所・助教  
 研究者番号 : 90507831

### (4)研究協力者

なし