

2012年3月

Cu(100)表面に吸着したカリウム原子の構造と局所電子状態 ：低温 STM による研究

物質系専攻 47-106039 水澤 岳

指導教員：吉信 淳（教授）

キーワード：カリウム、Cu(100)、STM、local barrier height

【研究背景】

アルカリ金属が金属表面に吸着するとアルカリ金属から金属基板へ電子が移動し、仕事関数が減少する。さらに、触媒反応が促進される等の効果が報告されている。例えば、アルカリ金属を助触媒として利用するものとして、Fischer Tropsch 反応やアンモニア合成など様々な研究例が報告されている[1]。

アルカリ金属による触媒反応の活性化に対するモデル系として、銅表面におけるカリウム原子と一酸化炭素分子の共吸着について、多くの研究例が報告されている[2]。光電子分光や電子エネルギー損失分光による研究によると、CO の $2\pi^*$ レベルの状態密度が増大すること、CO 分子内伸縮振動のエネルギーが著しく低くなることが報告されている[3]。CO 伸縮振動が低くなることは CO 結合が弱くなることを意味し、CO の解離反応が期待されるが、K/Cu(100)での解離反応は確認されていない。一方、K/Cu(115)のような微斜面上では CO 解離反応が報告されており[4]、その反応機構は次のように説明されている。ステップ近傍で K 原子から CO 分子の $2\pi^*$ 軌道へ直接、もしくは間接的に電子が移動する。 $2\pi^*$ 軌道は反結合性軌道であるため、その結果 CO 伸縮振動が弱くなり、最終的に解離反応が生じる。しかし、現在までに原子スケールでの実験は報告されておらず共吸着系の局所的な構造や電子状態はおろか、吸着 K 単原子の局所電子構造も実験的にはわかっていない。

以上のような背景を踏まえ、本研究では極低温走査トンネル顕微鏡 (LT-STM) を用いて吸着 K 原子の局所構造と電子状態を明らかにすることを目的とした。

【実験方法】

本研究では CREATEC 社製の極低温走査トンネル顕微鏡を用いた。測定は全て 2×10^{-8} Pa 以下の超高真空、6 K の極低温で行った。Cu(100)表面は Ne^+ スパッタリングとアニーリングを繰り返し行うことで清浄化した。その後 K 原子蒸着源 (SAES Getters) を用いて K 原子を室温で吸着させた。また、K 原子を吸着して 6 K まで冷却した Cu(100)表面を CO ガスに曝露することで、CO を表面に吸着させた。

【結果と考察】

1. 構造

図 1 に Cu(100)表面に K 原子を吸着した時の STM 像を示す。一つの輝点が一つの K 原子に対応している。吸着量が極少量の領域ではテラスに比べてステップに吸着している K 原子

の割合が多くなっている。これは、K 原子は室温で容易に拡散し、ステップに吸着して安定化していることを示している (図 1a)。また、吸着量を増やしていくとテラス上の K 原子も増加するが、アイランドやクラスターのような凝集した構造は見られなかった (図 1b-d)。さらに、テラス上の K 原子に関して動径分布関数をとると図 2 のようになった。被覆率が 0.011 ML のときは約 20 Å 毎にピークが現れるが、0.026 ML のときは約 14 Å 毎になっている。被覆率が大きくなるにつれて K 原子が規則的に配列すること、その原子間距離が徐々に小さくなっていくことが見てとれる。これは K 原子が Cu(100) 表面に吸着する際、基板に電子が移動してある程度カチオン化しており ($\delta+$) K 原子間に電気的な反発力が働いているためだと考えられる。

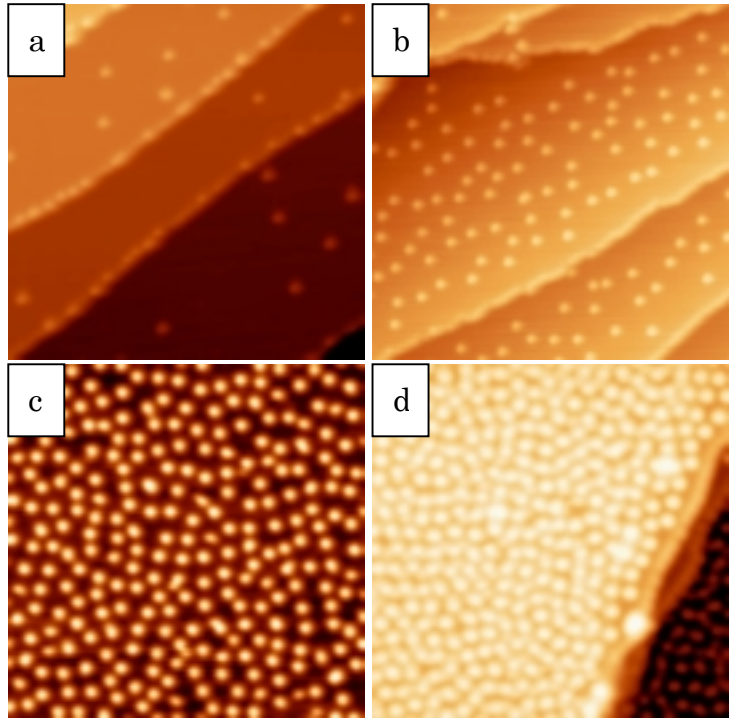


図 1 K/Cu(100)の STM 像

(a) $500 \times 500 \text{ \AA}^2$, 0.002 ML (b) $500 \times 500 \text{ \AA}^2$, 0.007 ML
(c) $400 \times 400 \text{ \AA}^2$, 0.011 ML (d) $300 \times 300 \text{ \AA}^2$, 0.026 ML

図 3 にステップ近傍の STM 像および図中のラインに沿ったクロスセクションを示す。K 原子は他の多くのドナーと同様にステップ上端に吸着する。ステップに吸着した K 原子はテラス上の K 原子よりも小さく観測された。ステップ上端はスモルコフスキー効果によって電子密度が小さく、ステップに吸着した K 原子はテラス上の K 原子よりもカチオン化の度合いが強い。K 原子半径と K^+ カチオン半径ではカチオンのほうが小さいため、ステップに吸着した K 原子はより小さい輝点として観測されていると考えられる。また、ステップに吸着した K 原子間の距離は約 10 Å とテラス上の K 原子間隔よりも狭いのは反発力よりも安定化エネルギーが大きいためだと考えられる。

2. 電子状態

一般的にアルカリ金属を金属表面に吸着させると仕事関数は減少することが知られており、トンネル障壁高さも減少すると考えられる。本研究では STM の機能を

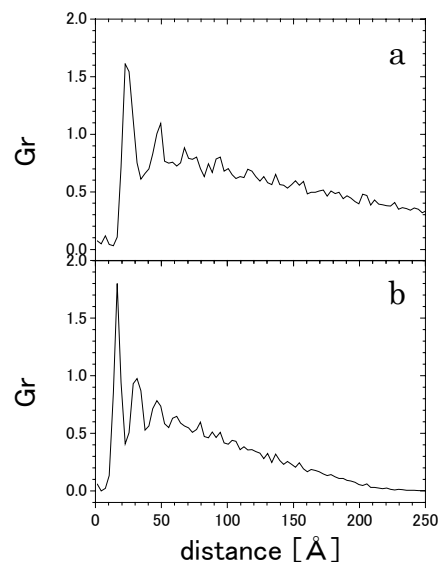


図 2 K 原子の動径分布関数 G_r

(a) 0.011 ML 時のもの
(b) 0.026 ML 時のもの

利用して、様々な場所で局所障壁高さを測定した。その結果、Cu(100)清浄表面で測定した場合は $\phi=3.15$ eV であるが、極微量の K 原子を吸着させたとき ($\theta_K < 0.001$ ML)、K 原子からかなり離れた場所でも $\phi=2.95$ eV まで障壁高さが減少していた。このことから、K 原子を吸着させたとき、K 原子から基板に供給された電子はかなり広い範囲に非局在化していると考えられる。さらに、K 原子近傍での局所障壁高さを測定した。その結果を図 4 に示す。K 原子直上では大きな障壁高さ変化は見られなかったが、K 原子から 4~6 Å 離れたところで障壁高さが極小、および極大となる点が存在した。K 原子から離れたところで大きな変化が見られた原因は、K 原子から Cu(100)基板に供給された結果、K 原子の周囲に局所状態密度の高い領域ができたためだと考えられる[5]。

図 3 ステップ近傍の STM 像とクロスセクション

(a) 90×90 Å²、ステップは K 原子に修飾されている
(b)(a)中の線に沿った高さの断面

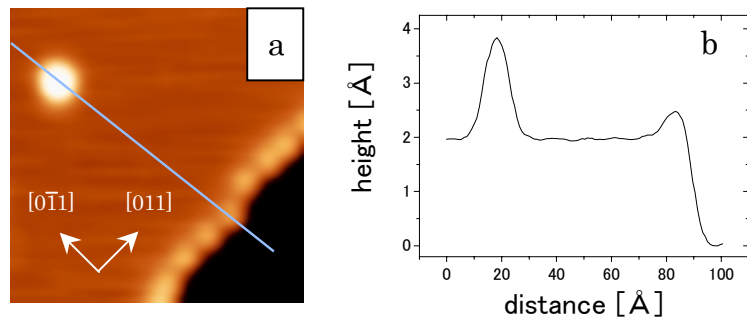
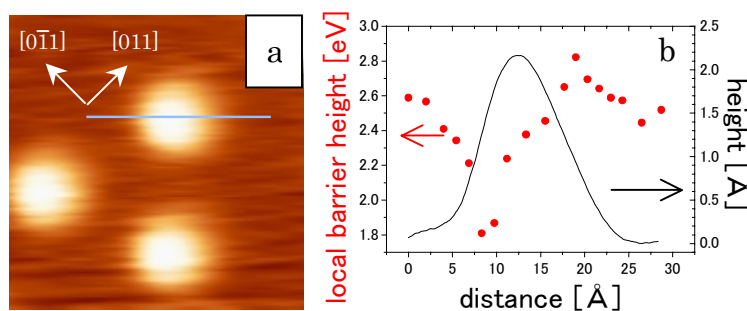


図 4 K/Cu(100)の STM 像と K 原子近傍の仕事関数変化

(a) 46×46 Å²、 $V_s=0.1$ V、 $I_t=3.4 \times 10^{-11}$ A
(b) (a)中の線に沿った障壁高さ変化および高さの断面



【まとめ】

Cu(100)表面に K 原子を吸着し、STM を用いて低被覆率での構造を観察した。その結果、吸着量が少ない領域では K 原子はステップに優先的に吸着することがわかった。テラスでは電気的な反発力によって吸着量が増加しても孤立吸着する。さらに K 原子近傍の局所障壁高さを測定することで、基板に供給された電子の分布が場所によって異なることが明らかになった。

【参考文献】

- [1] H. P. Bonzel and G. Pirug, *The Chem. Phys. of Solid Surfaces*, vol. 6, p. 51, Elsevier, Amsterdam, 1993
- [2] D. Heskett, I. Strathy, E. W. Plummer and R. A. de Paola, *Phys. Rev. B* **32**, 6222 (1985)
- [3] L. H. Dubois, B. R. Zegarski and H. S. Luftman, *J. Chem. Phys.* **87**, 1367 (1987)
- [4] J. Onsgaard *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **322**, 247 (2000)
- [5] C. Stampfl and M. Scheffler, *Surf. Rev. and Lett.* **2**, 317 (1995)