

ナノスケールにおける水素原子の表面拡散およびマニピュレーション

(理研¹, 東北大・通研², 東大・新領域³) ○片野 諭^{1,2}, 金 有洙¹, 川合 眞紀^{1,3}

1. はじめに

金属表面に吸着した水素は、触媒、水素吸蔵などの応用利用において重要である [1-2]。しかしながら、局所領域において吸着水素が金属表面でどのように振る舞うのか良く理解されていない [2-4]。我々は、原子分解能を有する低温走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて Ni (110) 表面に吸着した水素原子を脱離させることに成功した。また、同一領域の連続 STM スキャンにより、水素吸着にともなう表面再構成の様子をリアルタイムに STM 観察した結果について報告する。

2. 実験方法

実験は、超高真空装置 (真空度: 3×10^{-11} Torr) 内に設置された低温 STM を用い、測定温度 77–90 K にて行った。Ar⁺スパッタリングおよびアニーリングにより清浄化された Ni (110) 表面を測定温度まで冷却した。本研究では軽水素 (H) を用い、低吸着量領域ではチャンバー内に残存する水素により水素吸着表面を準備した。

3. 結果および考察

基板温度 77 K において、水素原子を 1.5 ML 吸着させた Ni (110) 表面の STM 像を Figure 1(a) に示す。1 ML 以上の水素原子を Ni (110) 表面に吸着すると、 (1×2) -H/Ni (110) 表面を形成することが知られている。このとき表面 Ni 原子層の再構成が起こり、Figure 1(b) に示すような paired-row 構造を形成することが過去の低速電子回折 (LEED) により明らかにされている [1]。サンプルバイアスを低く設定 (1 V 以下) して表面を走査した場合、Figure 1(a) に示すように paired-row 構造を安定に観察することができた。しかしながら、サンプルバイアスを高く設定して Ni 表面を走査したところ、表面構造が大きく変化することが分かった。

Figure 2(a) は、paired-row 構造を形成した水素吸着 Ni (110) 表面をサンプルバイアス 2 V で走査した後、サンプルバイアスを下げて (0.02 V) 同一領域を走査したときに得られた STM 像である。新たに明るく (高く) 観察される領域が現れ、表面構造が大きく変化したと考えられる。個々の Ni 原子が確認できた高解像度 STM 像より、明るく観察された領域は (1×1) 構造で構成されており、また暗く観察された領域

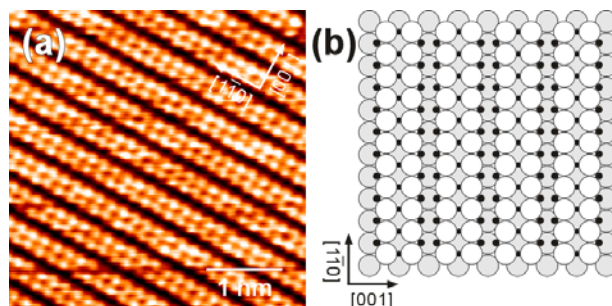


Figure 1 (a) An STM image of (1×2) -H/Ni(110) surface. The STM image was obtained with the sample bias of 0.02 V and tunneling current of 1.0 nA. The schematic model of the hydrogen-adsorbed Ni(110) surface are shown in (b).

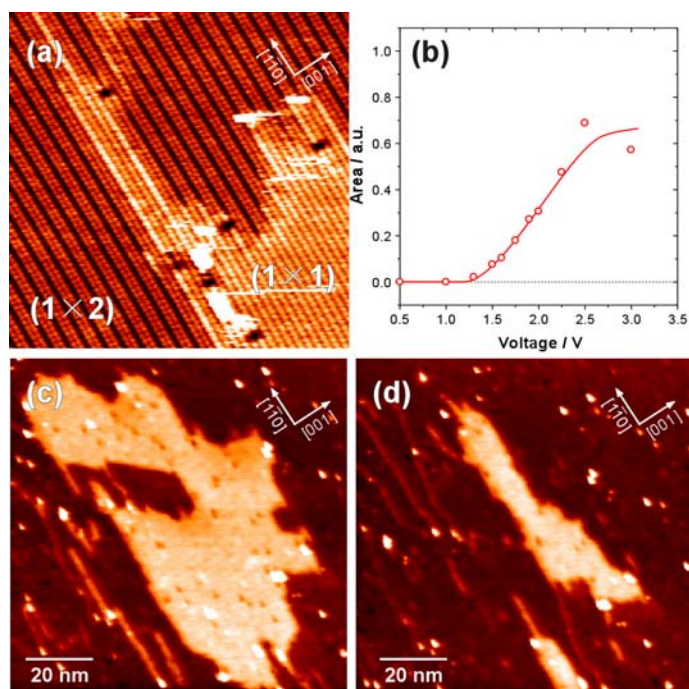


Figure 2 (a) An STM image of H/Ni(110) surface obtained after scanning the (1 × 2)-H/ Ni(110) surface with the sample bias of 2.0 V and tunneling current of 1.0 nA. The bright region shows the surface on which the adsorbed hydrogen atoms were removed. (b) Bias dependence of the desorption yield of hydrogen. The tunneling current was set at 1.0 nA. (c) and (d) Time-elased STM images of (1 × 2)-H/ Ni(110) surface obtained after scanning the surface with the sample bias of 2.0 V and tunneling current of 1.0 nA. Each image was obtained (c) 203 s and (d) 4060 s after high bias scanning. All STM images were obtained with the sample bias of 0.02 V and tunneling current of 1.0 nA.

は(1×2)構造で構成されていることが明らかとなった。つまり、高バイアスで走査した際、表面に吸着した水素の一部が脱離して部分的に Ni 清浄表面になったと考えられる。さらに、探針—試料間の電位差を変化させて、表面から水素が脱離した領域の大きさを見積もった結果を Figure 2(b)に示す。サンプルバイアスが 1.5 V を超えると水素脱離が起こり、電圧が高くなるに従って水素の脱離量が大きくなることが分かった。

また、気相中に存在する水素がさらに基板表面に吸着することで、電圧印加によって水素が脱離された領域が再び(1×2)-H/ Ni(110)表面に戻ることが分かった。その際、Ni 清浄表面から均一に表面再構成されるのではなく、(1×2)構造と(1×1)構造の境界において表面再構成が進行する様子を連続 STM 観察により得ることができた (Figure 2(c)と 2(d))。また、この表面再構成は水素吸着量に対して 0.5 次で進行することが分かり、これは(1×2)構造と(1×1)構造の境界で再構成が起こる STM 観察の結果と一致する。さらに、この表面再構成を様々な基板温度で観察しアレニウスプロットしたところ、(1×1)構造から(1×2)構造に転移する活性化障壁が 90 meV となることを見いだした。

4. 参考文献

- [1] K. Christmann, *Surf. Sci. Rep.* **9** (1988) 1.
- [2] M. Nishijima, H. Okuyama, N. Takagi, T. Aruga and W. Brenig, *Surf. Sci. Rep.* **57** (2005) 113.
- [3] M. Salmeron, *Topics in Catal.* **36** (2005) 55.
- [4] L. J. Lauhon and W. Ho, *Phys. Rev. Lett.*, **85** (2000) 4566.