

3P055 C/W(110)表面の電子構造と水素吸着:角度分解光電子分光による研究

(東大院理) 池内淳一, 登野健介, 近藤 寛, 太田俊明

【序】タングステン炭化物は、プラチナと類似した触媒活性を持つことから燃料電池触媒への応用の可能性が期待されている。我々は、タングステン炭化物触媒のモデル系として、タングステン基板の上に作成した炭化物層における気体分子の吸着・反応特性を調べてきた。特に、炭化物層作成前後の表面電子構造および気体分子吸着特性の変化に注目し、炭化物層における炭素原子の役割を明らかにすることを目的としている。これまで昇温脱離(TDS)などの実験によって、タングステン基板を炭化すると水素吸着特性が大きく変化することがわかっている。今回は、この変化の機構を詳しく理解するために、W(110)清浄表面およびC/W(110)表面の電子構造とそれらの水素吸着による変化を角度分解光電子分光(ARPES)などを用いて調べた。

【実験】実験は主に KEK-PF BL-7B で行った。W(110)の単結晶は酸素中(1×10^{-8} Torr)でのアニール(1500 K)とフラッシュアニール(2200 K)によってクリーニングした。(15x3)R14°-C/W(110)面、(15x12)R14°-C/W(110)面は 10 L (Langmuir)のエチレンに曝した後、それぞれ 1500 K、2200 K にアニールすることで作成した。清浄表面および炭化物表面は低速電子線回折(LEED)と ARPES によってチェックした。水素吸着は 150 K 以下、それ以外の測定は室温で行った。ARPES はエネルギー分解能が 0.2 eV、角度分解能が 2° であった。

【結果と考察】炭化物表面と清浄表面の光電子スペクトル(PES)を図 1 に示す。W(110)清浄表面では 1.2 eV (SR)と 1.7 eV (A)にピークが観測された。SR は表面共鳴バンド、A はバルクバンドに由来することが知られている[1]。

(15x3)R14°-C/W(110)面では 0.4 eV (S)、3 eV (B)、4 eV (C)、5 eV (D)に新たなピークが現れた。また、表面共鳴バンドは弱くなった。光エネルギーを変えて、波数ベクトルの垂直方向成分によるこれらのピークの分散を測定したところ、S と C はほとんど分散が見られなかった。したがって S と C は表面状態である可能性がある。そのうち、S は後で述べるように水素吸着によってシフトするので表面状態であると言える。アニール温度 1200-2000 K(エチレン 10 L)、エチレンのドーズ量を 1-10 L(~1300 K)の範囲では少なくとも B,C,D については強度にほとんど変化がなかった。X 線光電子分光によると、この範囲で炭素の量は大きく変化した。炭素の量が異なるのにピークに変化がないのでこれらのピークはバルク由来であり、清浄表面では見えなかったバンドが表面の周期性が変化することでウムクラップ過程により現れたものと考えられる。また、同時に炭素の量が変化しても表面の周期構造が変わらないことも推測される。

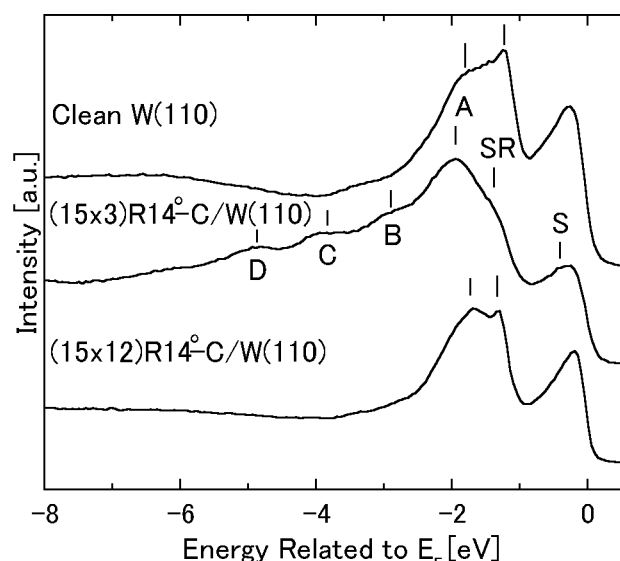


図 1 W(110)清浄表面および炭化物表面の PES。
光電子出射方向は表面垂直方向。

(15x12)R14°-C/W(110)面では、(15x3)R14°-C/W(110)面で現れた 4 つのピークが見えなくなり、SR の強度が元に戻っていた。これらのことから、(15x12) R14°-C/W(110)面では、高温のアニールによって表面炭素が基板内部にもぐりこみ、表面に W 清浄表面が現れていると考えられる。過去の研究によると STM 像にモアレのような模様が観測されている[2]。これらの結果から、(15x12)R14°-C/W(110)面では、表面に W 層が形成し、内部の炭化物によってその表面 W 層が歪んだ構造になっているのではないかと推測できる

水素吸着による仕事関数変化を図 2 に示す。水素吸着によって 5.1 ± 0.1 eV から 4.1 ± 0.1 eV まで単調に減少した。減少は約 1500 L までは急激に進み、その後緩やかに減少した。図中に示すように、W(110)清浄表面では 5.2 ± 0.1 eV から 4.8 ± 0.1 eV まで 0.4 eV だけ減少した。それに比べて(15x3)R14°-C/W(110)面では減少量が 1.0 eV と大きい。仕事関数減少の要因としては、(1)d 軌道が真空側にのびる度合い(2)吸着サイトと基板からの距離 (表面のスミージング効果との兼ね合い) (3)水素原子の分極の効果、などが考えられる。現段階ではどの効果が重要かはっきりということとはできないが、後で述べるように表面状態と水素の軌道の混成が進む様子が観測されており、要因(3)の影響が明らかに見てとれる。

水素吸着による PES の変化を見ると、1500 L 付近でスペクトルが大きく変化している。(図 3) 1000 L まではスペクトルに大きな変化はなく、S ピークだけが低エネルギー側にシフトしていった。このことから 1000 L 間での領域で

S バンドが水素の電子軌道と混成していることが分かる。また、仕事関数変化と PES 変化の対応から、この混成による表面の分極が主に仕事関数の減少に寄与していると考えられる。これに対して 1500 L を越える辺りから S が消えていき、 ~ 6.7 eV に新しいピーク H が現れ、ドーズ量の増加に伴って強くなっていった。また、スペクトルが全体になまって A,B,C,D のピークが弱くなっていった。1500 L 以上では仕事関数はあまり変化していないので、H ピークに関わる水素吸着は仕事関数にあまり影響しない。

参考文献 [1] J.Feydt et al., Phys.Rev.B 58,14007(1998)

[2] M. Bode et al., Surf.Sci. 344,185(1995)

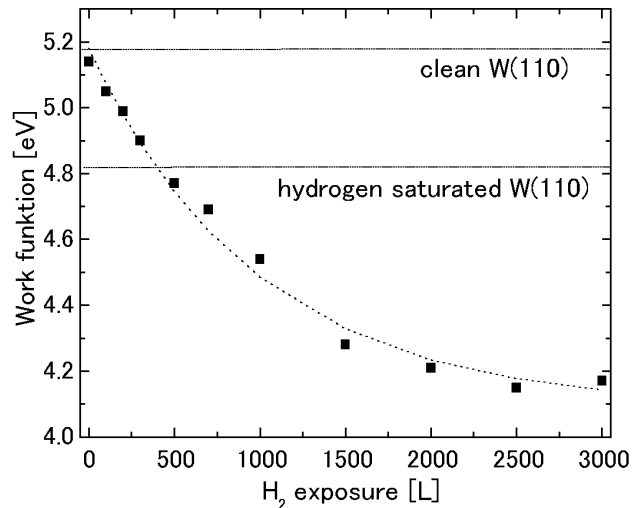


図 2 (15x3)R14°-C/W(110)の仕事関数の水素吸着依存性

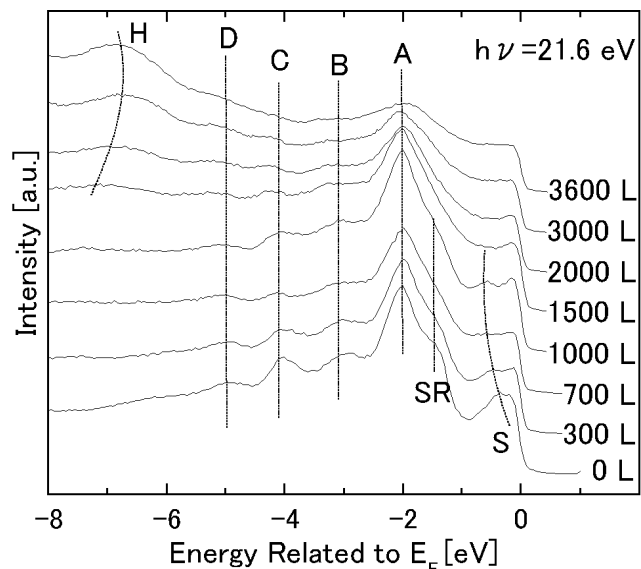


図 3 (15x3)R14°-C/W(110)面の PES の水素吸着依存性