グラファイト表面への原子アンカーによるタングステンクラスターの担持

(コンポン研¹、豊田工大²)早川鉄一郎¹、安松久登²、近藤保²

固体表面上に担持されたクラスターでは、表面との相互作用、クラスターサイ ズや原子配置によって電子構造などの性質が特徴的に変化する。例えばタングステ ンクラスター W_nがグラファイト表面の炭素原子と結合すると、タングステンカーバ イドが生成されて非金属的になるなどの変化が予想される。しかし、ダングリング ボンドが存在しないグラファイト(0001)表面に W_nを結合させるためのエネルギー障 壁が高いため、一般には W_nの担持とともに解離も進行してしまう。本研究では、サ イズの揃った W_nをグラファイト(0001)表面上に堅固に担持するための新しい方法を 開発した。すなわち、まずグラファイト表面にタングステン原子を担持してアンカ ーとし、次に W_n⁺を照射してタングステン原子同士で金属結合させることにより W_{n+1} として固定する。この方法では、アンカーがクラスターと同じタングステンである ため不純物が無いこと、表面と結合を作るのがアンカーの1原子に限定されること、 などの長所がある。

W⁺を並進運動エネルギー 70 eV でグラファイト(0001)表面に衝突させることに より W アンカーを作成した。この方法によりタングステン原子が表面に堅固に固定 されることはこれまでの研究[1]から分かっている。次にこの表面に W_n⁺を並進運動 エネルギー 2 eV/atom で入射した。このエネルギーはタングステンの結合エネルギ ーより小さいため、W_nの解離は起こらないと考えられる。作成した表面は~10⁻⁹ Pa、 77 K にて STM により観察した。W_n⁺はマグネトロンスパッタ源により生成し、四



図 1 (a): W アンカー上に W₆を担持したグラファイト(0001)表面の STM 像。 (b): W アンカーのみを担持したグラファイト(0001)表面の STM 像。

重極質量フィルターによってサイズ選別した。W および W_nの担持は~10⁸ Pa、300 K にて行った。

W アンカーに対して W₆*を照射したグラファイト(0001) 表面の STM 像を図1 (a)に示す。アンカー用の W⁺の照射密度は約 2.0×10¹⁰ atoms/mm²、W₆⁺の照射密度 は 1.5×10¹⁰ clusters/mm² である。比較のため W アンカーのみの STM 像を図 1 (b) に示す。W₆⁺を照射した表面の STM 像には面積の異なる輝点が観測される。一方、 ₩ アンカーのみの表面で観測される輝点の面積はほぼ全て等しい。₩。⁺を照射した 表面 (図 1 (a)) および W アンカーのみの表面 (図 1 (b)) の STM 像で観測された輝 点の面積 S の分布を、それぞれ図 2 (a)、(b)に示す。図 2 (a)には S = 1.3, 2.3, 3.5 お よび 6.8 nm² 付近にピークが見られるのに対し、図 2 (b)では S = 1.4 nm² 付近にのみ ピークが見られる。従ってS = 1.3-1.4 nm²にピークを持つ輝点はクラスターの結合 していない W アンカーに帰属できる。一方、より大きな面積の輝点はタングステン クラスターに帰属できる。W アンカーに対する W₆⁺の照射量やピーク幅などから、S= 3.5 nm² 付近のピークは W アンカーに W₆ クラスターが結合した W₍₆₊₁₎であると考え られる。さらに S = 6.8 nm² 付近の小さいピークは 1 つの W アンカーに 2 つの W_{6} クラスターが結合した W₍₆₊₆₊₁₎であると推定される。これらの輝点は STM 走査など によって移動しないことから、W,はグラファイト(0001)表面に堅固に担持されてい ると結論できる。



図 2:STM 像 (図 1) で観測された輝点の面積の分布。(a)W アンカー上に W_6^+ を照 射したグラファイト表面。(b)W アンカーのみを担持したグラファイト表面。