

4B05

グラファイト上に担持したタングステンクラスターの幾何構造と そのサイズ依存性

(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、この障壁を越えるエネルギーを注入して W_n の担持を試みても W_n の解離が進行してしまう。この問題を克服するために、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[1]。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^+ を低エネルギーで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。本発表では、この方法を用いて担持した W_{n+1} の幾何構造とそのサイズ依存性について報告する。

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、タングステン原子を表面の炭素原子と結合させて W アンカーとした。次にこの表面に W_n^+ ($n = 6-12$) を並進運動エネルギー 2 eV/atom 以下で入射した。このエ

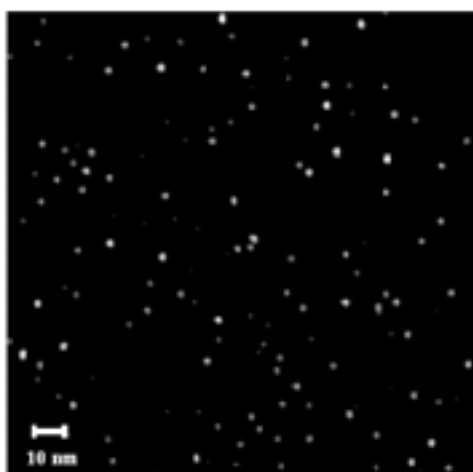


図1: W アンカー作成後に W_9^+ を入射したグラファイト表面の STM 像。試料バイアス+1.0 V、トンネル電流 0.4 nA で測定。

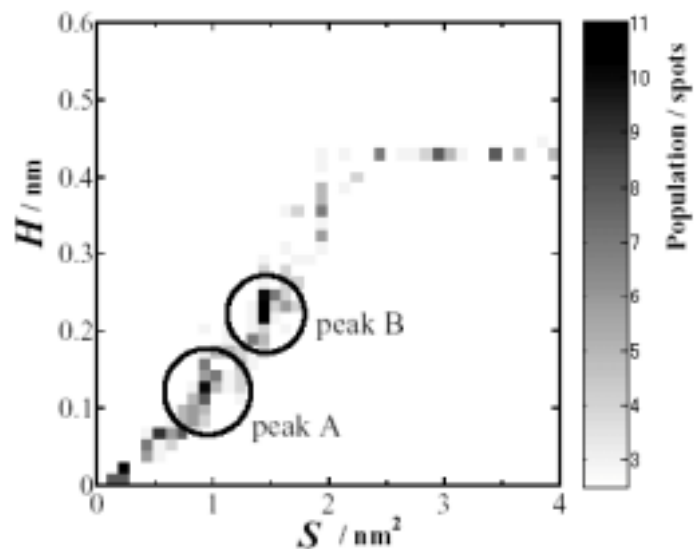


図2: 図1の STM 像における輝点の面積 (S)、高さ (H) の分布。

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 $\sim 10^{-9}$ Pa、300 KにてSTMにより観察し、担持されたクラスターの高さおよび2次元的な広がりを測定した。 W_n^+ はマグネトロンスパッタ源により生成し、四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 $\sim 10^{-8}$ Pa、300 Kにて行った。

図1にWアンカー作成後に W_9^+ クラスターを入射したグラファイト(0001)表面のSTM像を示す。 W^+ の照射密度は約 2.0×10^{10} atoms/mm²、 W_9^+ の照射密度は約 0.5×10^{10} clusters/mm²である。 W アンカーおよび W クラスターが輝点として観測される。またどの輝点もSTM走査によって動かないことから、 W アンカーおよび W クラスターは表面に堅固に固定されていることがわかる。図1に見られる輝点の面積(S)と高さ(H)の分布を図2に示す。 $(S, H) = (\sim 0.9 \text{ nm}^2, \sim 0.13 \text{ nm})$ のpeak A、 $(S, H) = (\sim 1.5 \text{ nm}^2, \sim 0.24 \text{ nm})$ のpeak Bという2つのピークが見られる。このうちpeak Aは W アンカーのみを担持したグラファイト表面のSTM観測においてもほぼ同じ位置に見られることから、クラスターの付着していない W アンカーに相当すると考えられる。一方、peak Bは W アンカーのみ担持した際には観測されないことから W_9^+ クラスターの入射により生じた W_{9+1} に相当すると考えられる。同様の方法で W_{n+1} ($n = 6, 12$)についてもグラファイト表面上での高さを求めた。図3にクラスターの高さ H の平均値のサイズ依存性を示す。クラスターサイズと共にクラスターの高さが増加している。したがってグラファイト表面上でクラスターが平面的ではなく、3次元的な構造を持っていると考えられる。

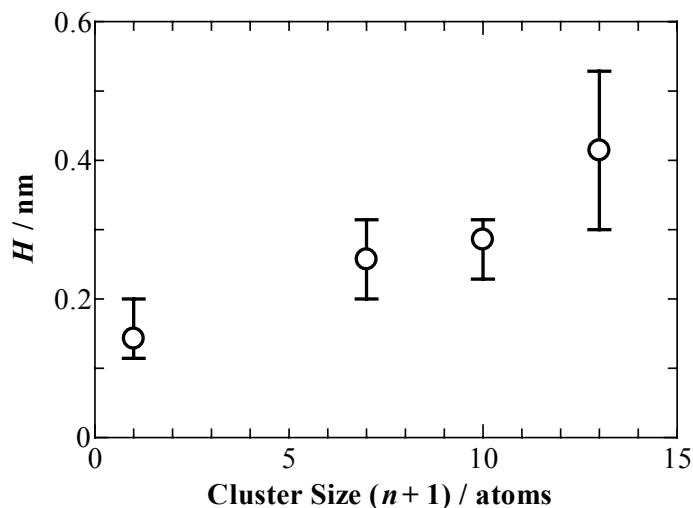


図3：グラファイト表面上に担持した W_{n+1} の高さ(H)のサイズ依存性