

4P067

グラファイト表面に結合したタングステンクラスタの幾何構造と そのサイズ依存性

(コンボン研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。こうした表面との相互作用がクラスターの電子状態や幾何構造に及ぼす影響を調べるためには、クラスターと表面との相互作用を相対的に変化させてその物性を測定することが望ましい。このような観点から、不活性なグラファイト (0001) 表面に 1 原子のみを介してクラスターを固定する方法 (原子アンカー法) を開発した[1]。担持するクラスターのサイズを変化させることにより、クラスターと表面との相互作用をほぼ一定に保ちながらクラスター内相互作用のみを変化させることができる。本研究では、このようにして担持したタングステンクラスタの幾何構造とそのサイズ依存性を STM を用いて測定することにより、クラスターの幾何構造における表面との相互作用の影響を調べた。

W^+ 照射により W アンカーを作成した後、(a) W_9^+ および (b) W_{15}^+ を照射したグラファイト表面の STM 像を図 1 に示す。観測された輝点はクラスターの付着していない W アンカーおよび W_n がアンカーに固定された W_{n+1} に帰属される。図 1(a) と (b)

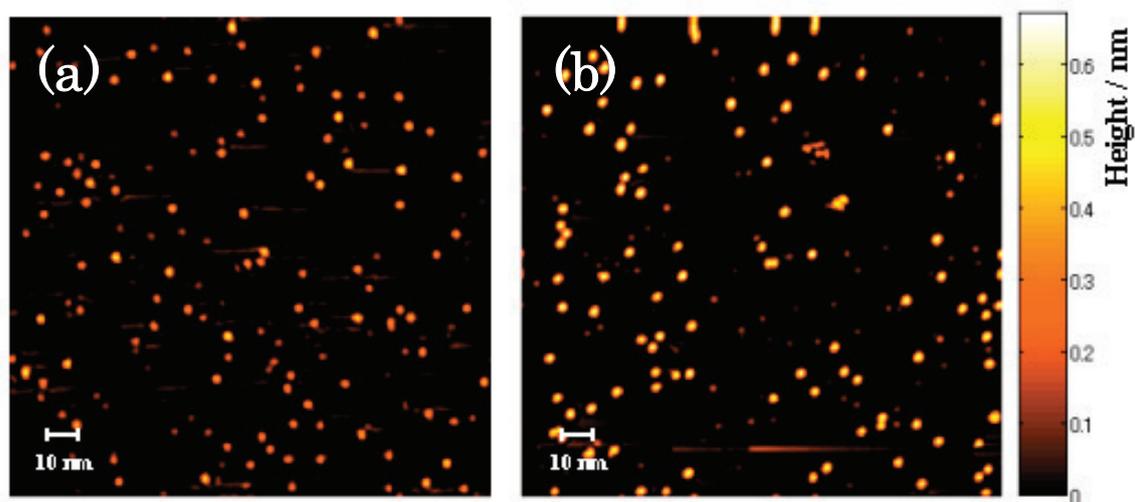


図 1 : W アンカー作成後に (a) W_9^+ 、(b) W_{15}^+ を入射したグラファイト表面の STM 像。試料バイアス +1.0 V、トンネル電流 0.4 nA で測定。

を比較すると W_{15+1} は W_{9+1} よりも明らかに高いことが分かる。実際に高さ分布を解析すると W_{9+1} の高さが約 0.2 nm、 W_{15+1} の高さが約 0.7 nm という結果が得られた。

図 2 にクラスター高さのサイズ依存性を示す。 $n+1=10$ 以下では高さが約 0.2 nm で変化していない。この高さはバルク炭化タングステンの W-C 原子間距離とほぼ等しいことから、クラスターが単原子層を成していることが結論できる。一方 W_{12+1} 、 W_{15+1} の高さはそれぞれ約 0.4 nm、約 0.7 nm で、2 原子層、3 原子層に相当する。すなわち $n+1=10$ 以下では単原子層の平面構造であったグラファイト表面上の W_{n+1} が、 $n+1=13$ 以上で 3 次元的な構造に変化している。これはクラスターとグラファイト表面の結合がアンカーの 1 原子に限定されているため、サイズの増加に伴ってタングステン原子間相互作用が支配的になっていることに由来すると解釈できる。すなわち、タングステン原子間結合の数が単原子層構造よりも多く、凝集エネルギーが大きくなる 3 次元構造がより安定になると考えられる。

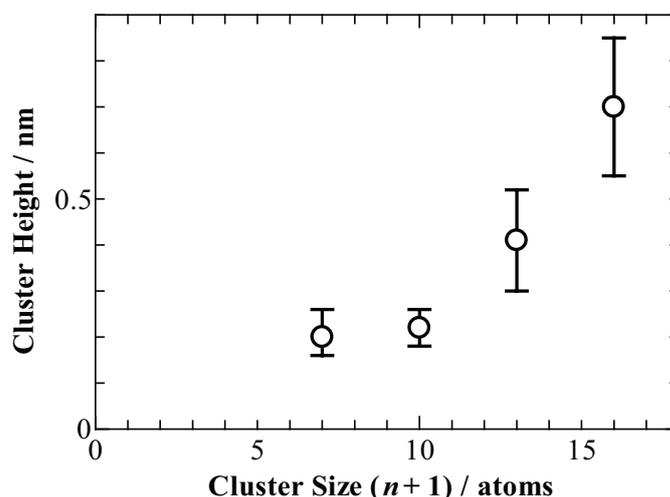


図 2 : グラファイト表面上に担持した W_{n+1} の高さのサイズ依存性

-
- [1] 早川、安松、近藤 : 第 1 回分子科学討論会 ポスター発表 2P23、
早川、安松、近藤 : 第 2 回分子科学討論会 口頭発表 4B05、
T. Hayakawa, H. Yasumatsu, and T. Kondow, Eur. Phys. J. D **52**, 95 (2009).