

## グラファイト表面に結合したタングステンクラスターにおける 幾何構造と電子構造の相関

(コンボン研<sup>1</sup>、豊田工大<sup>2</sup>) 早川鉄一郎<sup>1</sup>、安松久登<sup>2</sup>

固体表面上に担持されたクラスターの性質は、クラスター内相互作用とクラスター表面間相互作用によって決定される。例えば金属的なクラスターがグラファイトと結合して炭化物を形成すると、クラスターの占有状態と非占有状態との間にギャップが生じて非金属的になることが予想される。従ってクラスターの特性を解明するためには、クラスター内相互作用とクラスター表面間相互作用を独立に制御して電子構造を測定する必要がある。この点に着目し、グラファイト表面に1原子を通じて固定された金属クラスターを測定対象に選んだ。グラファイト表面は化学的に不活性であるため、クラスターサイズが変わってもクラスターと表面との相互作用を常に原子一点に限定することができる。一方サイズを変えることにより、クラスター内相互作用を定量的に変化させることができる。このようなクラスター担持は、我々の開発した原子アンカー法[1]を用いて実現することができる。実際にこの方法により担持したタングステンクラスター  $W_{n+1}$  の幾何構造から、サイズと共にクラスター内相互作用が相対的に大きくなっていることを明らかにした。図1にSTM観察により得られた  $W_{n+1}$  の高さのサイズ依存性を示す。 $n+1 \leq 10$  ではクラスターが単原子層を成しており、 $n+1 \geq 11$  でクラスターは3次元的な構造を取っていることが分かる。すなわちサイズの増加に伴ってクラスター内相互作用が支配的になる。本研究では、原子アンカー法でグラファイト表面上に担持した単一サイズ  $W_{n+1}$  の電子構造をトンネル分光法により測定することにより、電子構造と幾何構造との相関を明らかにした。

トンネル分光測定は室温、超高真空下 ( $\sim 1 \times 10^{-8}$  Pa) でタングステン探針を用いて行った。探針を固定して、試料バイアス電圧  $V$  を +1 V から -1 V の範囲で掃引しながらトンネル電流値  $I$  およびその微分  $dI/dV$  を測定した。探針と試料との距離は  $V = +1$  V で  $I = 0.4$  nA となるように設定した。試料ドリフト速度は毎分 0.05 nm であり、トンネル分光繰り返し測定に要する時間 (約 1 分) でのドリフト距離は無視できる。

図2に  $W_{12+1}$  を担持したグラファ

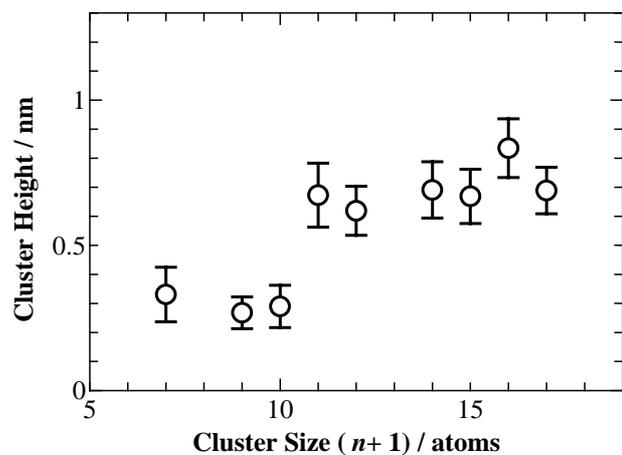


図1：原子アンカー法によりグラファイト表面に担持した  $W_{n+1}$  クラスターの高さのサイズ依存性。

イト表面の STM 像を示す。図中の ×(a) (グラファイト上) ならびに ×(b) ( $W_{12+1}$  上) にてトンネル分光測定を行った。図 3 にこれら 2 ヶ所で測定したトンネルスペクトルおよび  $W_{8+1}$  の中央直上で測定したスペクトルを示す。試料バイアス 0 V が試料のフェルミエネルギー( $E_F$ )に相当し、正電圧側は非占有状態、負電圧側は占有状態に対応している。図 3 (a)グラファイトのスペクトルでは負電圧側に  $\pi$ バンド、正電圧側に  $\pi^*$ バンドが観測されており、両者の間にギャップは見られない。これに対してクラスタのスペクトルでは占有状態と非占有状態の間にギャップが存在することから、グラファイト上に担持された  $W_{12+1}$ 、 $W_{8+1}$  が非金属的であることが分かる。ギャップの大きさは  $W_{12+1}$  で  $\sim 0.4$  eV なのに対し、 $W_{8+1}$  では  $\sim 0.5$  eV となっている。この変化は、 $W_{8+1}$  が単原子層構造を持つためタングステン原子の配位数が減少し、5d バンドの幅が狭くなるためであると考えられる。

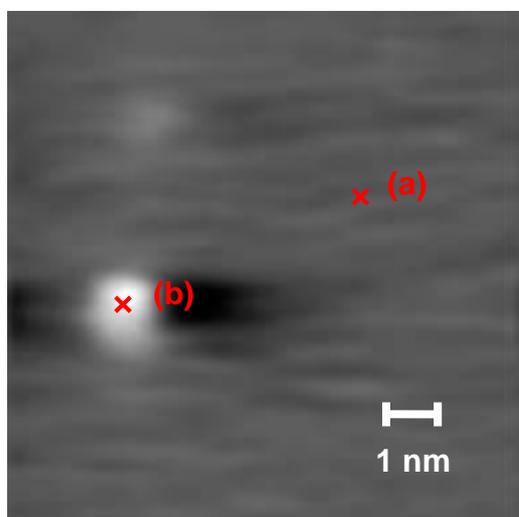


図 2 :  $W_{12+1}$  を担持したグラファイト表面の STM 像。×はトンネル分光測定を行った位置を示す。

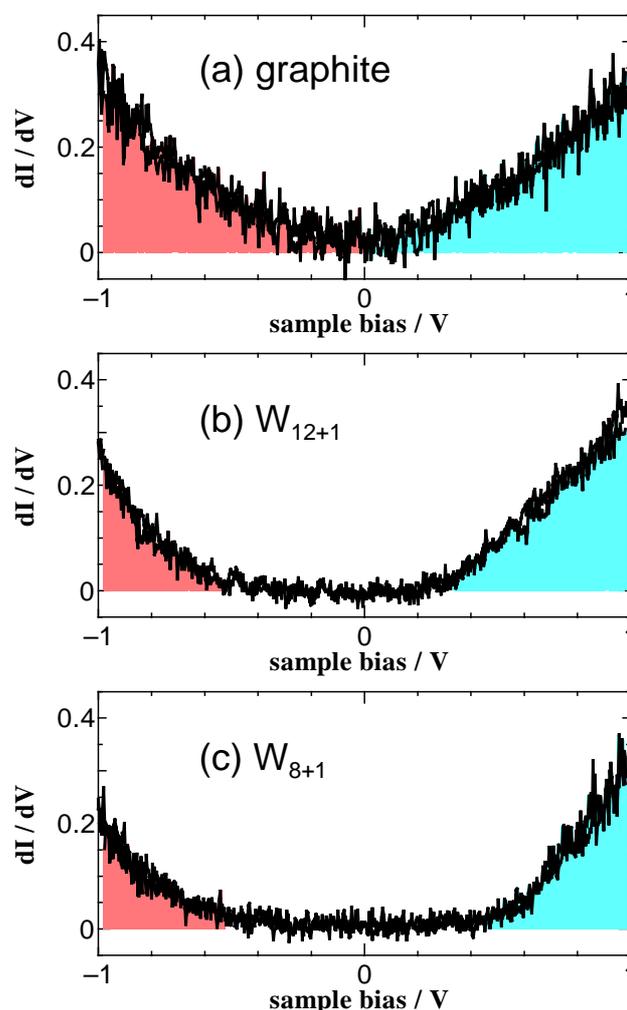


図 3 : (a)グラファイト表面および(b) $W_{12+1}$ 、(c) $W_{8+1}$  のトンネルスペクトル。赤色は占有状態、青色は非占有状態を示す。

[1] T. Hayakawa, H. Yasumatsu, and T. Kondow, Euro. Phys. J. D **52**, 95 (2009).