

2P035 グラファイト表面上のタングステンクラスターと超構造の STM 観測

(コンボン研¹・豊田工大²) 早川鉄一郎¹, 安松久登², 小泉真一¹, 近藤保²

【序】固体表面上にデポジットされたクラスターの物性や反応性は表面との相互作用によって変化し、同時にクラスター周囲の表面特性も変化することが期待される。我々はクラスターと表面との相互作用を理解することを目的として、固体表面にデポジットしたクラスターおよび近傍表面の電子構造を調べている。本研究では、サイズ選別したタングステンクラスター(W_n)をグラファイト(0001)表面上にデポジットし、STM(走査型トンネル顕微鏡)観察およびトンネル分光測定により、クラスターおよびその周囲に生じた超構造について調べたので報告する。

【実験】タングステンクラスターイオンはマグネトロンスパッタ源を用いて生成し、四重極質量フィルターによってサイズ選別した。グラファイト試料は空気中でへき開し、 $\sim 10^{-8}$ Pa の真空中で Ar^+ スパッタ(運動エネルギー 50 eV、入射量約 5×10^{10} ions/mm²) 前処理したのち、その表面に並進運動エネルギー 10~100 eV、入射量約 2×10^{10} clusters/mm² で W_n^+ を衝突させてデポジットした。前処理を行っていない試料にはクラスターが安定に固定されなかった。前処理や W_n デポジションは室温で行った。クラスターをデポジットした表面を超高真空中で STM 室に移送し、圧力 10^{-8} Pa 以下、温度 77 K において STM 観察およびトンネル分光測定を行った。

【結果】STM で観測した単位面積当たりのクラスター数は、入射クラスターイオン量から推算される数と同程度であった。また、STM くり返しスキャンによって STM 像が変化しないことから、クラスターはグラファイト表面に安定に固定されていると結論できる。図 1 にグラファイト表面上に衝突エネルギー 30 eV でデポジットされた W_{10} の STM 像を示す。直径約 1 nm の W_{10} が中心部に見られ、その周囲直径約 8 nm の領域には、グラファイト格子間隔よりも周期の大きな超構造が明瞭に現れている。図 1 の A-B 断面のプロファイル

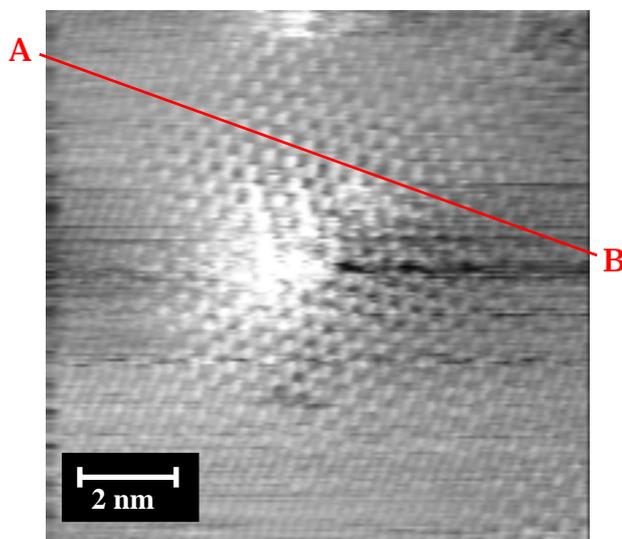


図 1 : グラファイト(0001)表面にデポジットされた W_{10} の STM 像

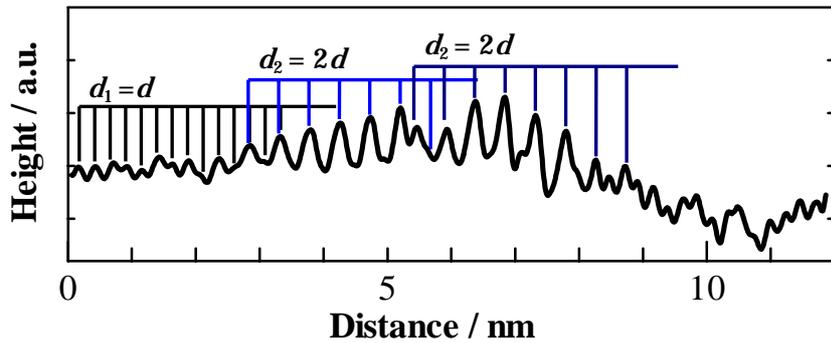


図2：図1のA-B断面の高さプロファイル
(d はグラファイト原子列間隔)

図2に示す。超構造の周期はグラファイト原子列間隔の2倍になっている。このクラスターの中心および清浄なグラファイト表面で測定したトンネルスペクトルを図3(a)、図3(b)にそれぞれ示す。グラフ横軸は試料バイアス V 、グラフ縦軸はトンネル電流 I の微分 dI/dV で、電子状態密度に強く関連した量である。清浄なグラファイトのスペクトルが $V = 0$ を中心とした放物線的な形状をしているのに対して、クラスター中心でのスペクトルでは $V = 0$ を挟んだ約 0.6 V の領域で $dI/dV = 0$ となっている。さらにこのクラスターから約 4 nm 離れた位置で測定したトンネルスペクトルにも同様な特徴が見られた。

【考察】 クラスター周囲に見られた超構造は、図2に示した周期などから $(3 \times 3)\text{R}30^\circ$ 超構造であると結論される。この超構造は、グラファイト表面のステップや欠陥、吸着分子などによって散乱された伝導電子の干渉により生じるものであると報告されている (G.M. Shedd and P.E. Russell, Surf. Sci. 266 (1992) 259.など)。本実験で観測された超構造はクラスターが散乱中心になって生成していると考えられる。この超構造の観測された領域 (直径約 8 nm) はこれまで報告されているものと比べて2倍程度広いことから、クラスターによる散乱強度は非常に大きいと推測される。一方、クラスター中心でのトンネルスペクトルから、クラスターの電子構造には約 0.6 eV の HOMO-LUMO ギャップが存在すると考えられる。また、クラスターの周囲数 nm の範囲でもバンドギャップが存在していることがトンネルスペクトルから明らかになった。この結果は、この領域でグラファイト表面が非金属的になっていることを示している。

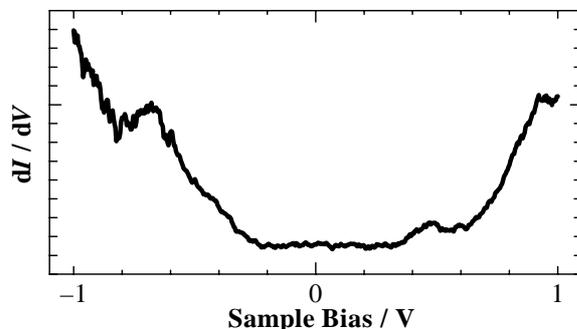


図3(a)：グラファイト(0001)表面にデポジットされた W_{10} のトンネルスペクトル

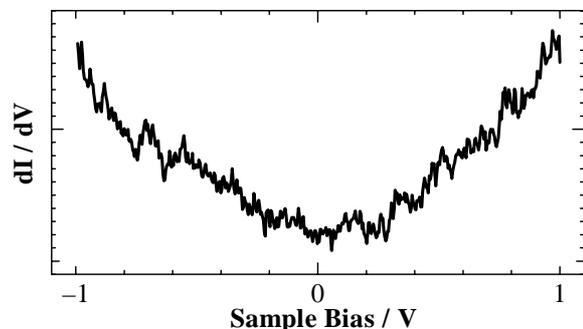


図3(b)：清浄なグラファイト(0001)表面のトンネルスペクトル