

1P047 グラファイト上のタングステンクラスターによる超構造形成とその電子構造の特徴

(コンポン研¹・豊田工大²・早大理工³)

早川鉄一郎¹，安松久登²，小泉真一¹，田上勝規³，塚田捷³，近藤保²

【序】 固体表面上に担持されたクラスターは、表面との相互作用によって、その物性や反応性が変化する。一方で、担持クラスターによって、その近辺の表面特性も変化を受けると推定される。我々は、そのような点に着目して、固体表面に担持したクラスターおよび近傍表面の電子構造を調べてきた。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)表面上に担持し、STM (走査型トンネル顕微鏡) 像およびトンネル分光を用いて、クラスターおよびその周囲に生じた超構造の電子構造を調べた。これらの結果を解釈するため、原子空孔を持つグラファイトの局所状態密度をタイトバインディング近似により計算し、実験で得られた電子構造との比較を行った。

【実験】 グラファイト試料を大気中で劈開し、圧力 $\sim 10^8$ Pa、温度 300 K の条件でその劈開面 (0001 面) に 50 eV の Ar^+ を照射した。さらに、その表面にサイズの揃ったタングステンクラスターイオン (W_n^+) を、並進運動エネルギー 10~100 eV で照射した。このような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 像の観察とトンネル分光測定を行った。 W_n^+ はマグネトロンスパッタ源からのイオンをサイズ選別して作った。

【結果】 図 1 はグラファイト表面上にある W_{10} およびその周囲の STM 像である。×印を中心とした直径約 1 nm の明るい部分が W_{10} であると考えられる。さらにその周囲直径約 8 nm の領域に $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 超構造が明瞭に観測される。このクラスターの中心 (×印) で測定したトンネルスペクトルを図 2 (a) に示す。グラフ横軸は試料バイアス電圧 V であり、グラフ縦軸は dI/dV (I はトンネル電流) で、電子状態密度を表す。このスペクトルには $V = 0$ 付近に $dI/dV = 0$ となる領域が存在し、約 0.7 eV のエネルギーギャップを持つことを示し

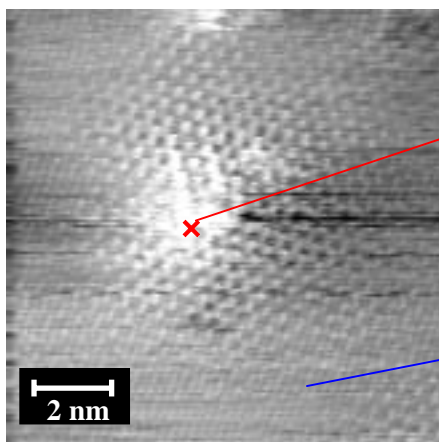


図 1 : グラファイト(0001)表面にデポジットされた W_{10} の STM 像。

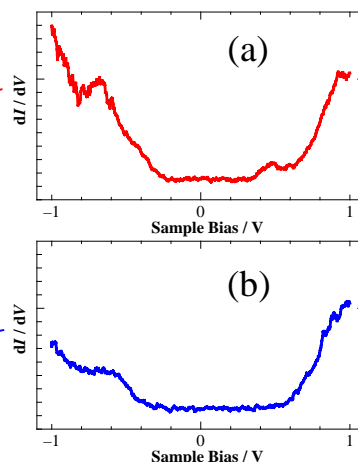


図 2 : (a) グラファイト上の W_{10} および (b) W_{10} から約 4nm 離れたグラファイトのトンネルスペクトル。

ている。一方、クラスターから約 4 nm 離れた位置 (印) で測定したトンネルスペクトルにも同様のエネルギーギャップが見られる (図 2 (b))。

【計算】 炭素原子の p_z 電子がクラスターと結合に作ることにより、周囲の炭素原子との結合は弱まると考えられる。そこで、クラスターと結合した炭素原子が欠損したものとして、タイトバインディング近似を用いた電子状態の計算を行った。約 10 nm×12 nm の平面に約 5000 の炭素原子を 2 次的に配置し、その中心付近に数原子の空孔を作り、周期的境界条件の下でハミルトニアンを対角化することにより各炭素原子での局所電子状態密度を計算した。この局所状態密度をエネルギーに対して積分することにより局所状態数を計算し、その空間分布を STM 像とした。図 3 は 2 原子空孔周囲の STM 像である。図中に示したように、原子空孔から数 nm の領域に $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 超構造が見られる。計算によって求めた局所状態密度を図 4 に示す。原子空孔から約 0.4 nm の近傍 (図 4 (a)) では、フェルミエネルギー付近で状態密度が減少していることがわかる。一方、原子空孔から 2 nm 以上離れた原子 (図 4 (b)) でもフェルミエネルギー付近の状態密度は変化していることが分かった。さらに原子空孔の形状による周囲の電子構造の変化も調べた。例えば単原子空孔周囲の局所電子密度ではフェルミエネルギー付近に鋭く強度の大きいピークが見られた。

【考察】 清浄なグラファイトがエネルギーギャップを持たないのに対して、クラスター中心で測定したスペクトルにはエネルギーギャップが見られた。さらにクラスターから約 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のエネルギーギャップが見られた。この結果は、クラスターが存在することにより周囲数 nm の範囲で電子構造が変化していることを示している。一方タイトバインディング近似による計算結果は、原子空孔周囲数 nm の範囲で電子構造が変化し、同程度の範囲で STM 像に超構造が現れることを示している。すなわち数 nm の範囲に及ぶ超構造や電子構造の変化は、グラファイトとクラスターとの結合を原子空孔としてモデル化することによって近似的に説明できる。また様々な対称性を持つ原子空孔に対する計算結果との比較から、実験で観測したクラスターは 2 原子空孔に近い対称性で表面と結合していることが推測される。

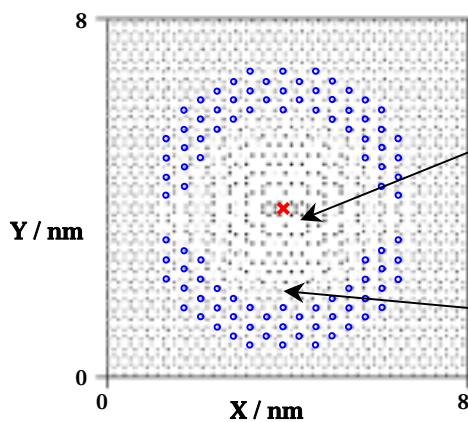


図 3 : 計算から得られた原子空孔 (2 原子が欠損) 周囲のグラファイトの STM 像。
 × : 原子空孔、 : $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 超構造。
 黒点の濃さが STM 強度をあらわす。

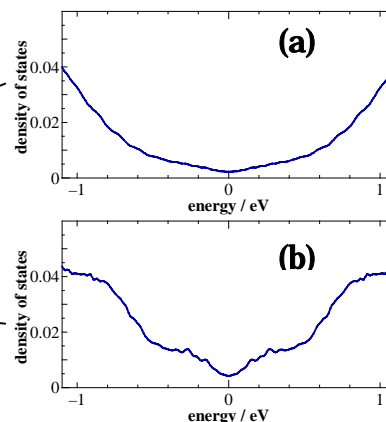


図 4 : 原子空孔から (a) ~0.4 nm、(b) ~2 nm 離れた原子位置での局所状態密度。
 energy = 0 がフェルミエネルギー。