

3P036 グラファイト表面に担持したタングステン 2 量体の電子構造

(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

【序】固体表面上に担持されたクラスターでは、表面との相互作用によってその物性や反応性が変化する。我々はこの点に着目して、固体表面に担持されたクラスターの電子構造を調べている。本研究では、タングステン 2 量体 (W_2) 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) を用いてこれらの幾何構造、電子構造を調べた。

【実験】タングステンクラスターイオンをマグネトロンクラスター源で生成し、2 量体正イオン (W_2^+) のみを四重極質量フィルターを用いてサイズ選別した。これをグラファイト表面に並進運動エネルギー 70 eV で衝突させることにより、表面に堅固に担持した。 W_2 の担持は 5×10^{-8} Pa の真空中で、表面温度 300 K において行った。タングステン 2 量体を担持した表面を 5×10^{-8} Pa の圧力下で STM 室に移送した。圧力 1×10^{-8} Pa 以下、温度 77 K において STM 像を測定することにより、 W_2 の電子構造および幾何構造を調べた。電子構造の測定では、探針を表面から一定の距離に保ちながら走査し、トンネル電流値の変化を像として記録した (定高モード)。一方、幾何構造の測定では、トンネル電流が一定になるように探針の高さを変えながら走査し、その高さの変化を像として記録した (定電流モード)。

【結果と考察】 W_2 を担持したグラファイト表面の STM 像を図 1 に示す。(a)、(b) はそれぞれ試料バイアス電圧 $V_s = +0.7$ V および $+0.2$ V で、同じ領域に対して定高モードで測定した像である。 $V_s = +0.7$ V で測定された STM 像では、 W_2 に相当する輝点が約 50 個見られる (で示したものを含む)。一方、 $V_s = +0.2$ V で測定された STM 像では、 で示した位置に存在する 9 個の W_2 は観測されていない。以上より、 で示した W_2 は、グラファイトのフェルミ準位を基準として $+0.2$ eV 以下のエネルギーには非占有準位が存在しないと考えられる。従って、これらの W_2 は 0.2 eV より大きな HOMO-LUMO ギャップを持つことがわかる。それに対して 印の付い

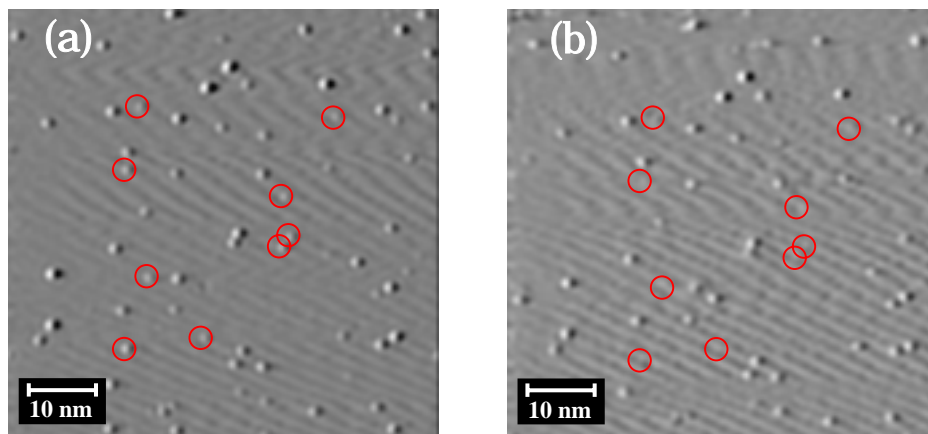


図 1 : グラファイト表面に担持した W_2 の STM 像 (定高モード) 試料バイアス電圧は、(a) $+0.7$ V、(b) $+0.2$ V。

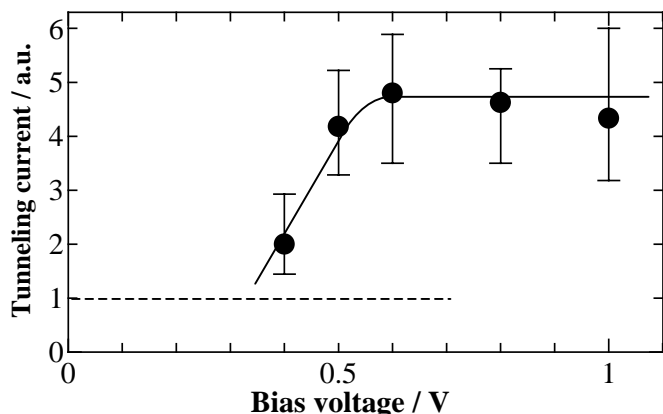


図 2 : W_2 の中心付近におけるトンネル電流値の試料バイアス電圧依存性。破線はグラファイト表面上で測定した電流値を示す。実線はアイガイド。

ていない W_2 の最低非占有準位(LUMO)は、フェルミ準位から+0.2 eV 以下のエネルギーに位置すると考えられる。従って、これらの W_2 は HOMO-LUMO ギャップが狭い、もしくはギャップを持たないと考えられる。

ギャップの広い W_2 の電子構造について、より詳しい測定を行った。ワイドギャップ W_2 の中心付近におけるトンネル電流値の V_s 依存性を図 2 に示す。縦軸はグラファイト上でのトンネル電流値で規格化してある。トンネル電流は $V_s = +1.0$ V から +0.6 V の領域でほぼ一定であるが、 $V_s = +0.6$ V から +0.4 V にかけて減少し、グラファイト表面で観測されるトンネル電流値に近づくことがわかる。この結果は、 W_2 の LUMO がグラファイトのフェルミ準位を基準として+0.4 eV 付近に存在することを示している。

ギャップの広い W_2 とギャップの狭い W_2 とでは、幾何構造も異なっていることがわかった。 $V_s = +1.0$ V において、定電流モードで測定した STM 像から求めた W_2 のプロファイルを図 3 に示す。(a)、(b)はそれぞれギャップの広い W_2 および狭い W_2 のプロファイルである。高さは両者で大きな違いが見られない。一方、半値幅(直径)はギャップの広い W_2 が約 0.6 nm、狭い W_2 が約 0.8 nm であり、ギャップの広い W_2 の方が直径が小さい。すなわち、ギャップの広い W_2 ではギャップの狭い W_2 に比べて、空間的により狭い領域に電子が局在していると考えられる。

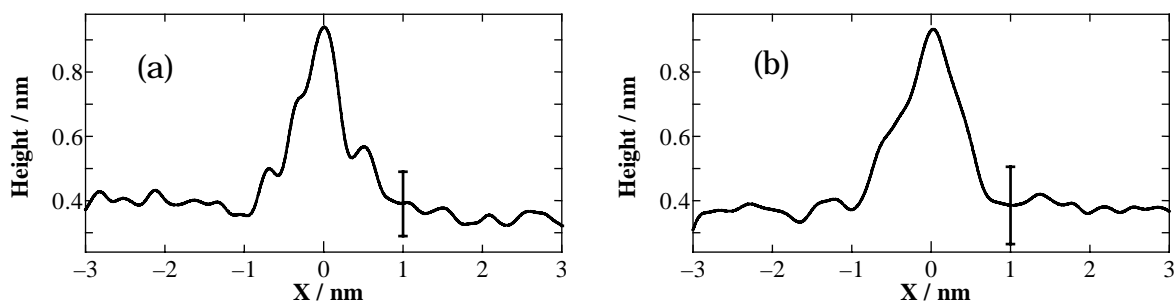


図 3 : 定電流モードで測定した STM 像($V_s = +1.0$ V)から求めた (a)「非金属的」、(b)「金属的」な W_2 のプロファイル。