

1D20

水素終端シリコン基板に担持された金属ナノ粒子の2光子光電子分光
(慶大理工¹・東大院教養²・JST-CREST³)

○中村恒幸¹・松本剛士¹・川端小百合¹・宮島 謙²・三井正明¹・中嶋 敦^{1,3}

【序】

原子、分子、クラスター、ナノ粒子等が基板に吸着すると、表面近傍に吸着誘起の電子状態が新たに形成される。特に触媒や光物性の観点から注目されるナノ粒子に対しては、基板に担持されたナノ粒子の電子状態が、ナノ粒子表面で起こる化学反応の素過程や電子移動に関して、その基礎を与えると考えられる。本研究では、表面近傍に形成された吸着誘起の電子状態を分光的に測定可能な2光子光電子分光法(2PPES) [1]を用いて、金ナノ粒子を蒸着させた水素終端シリコン基板に注目し、金属ナノ粒子—基板表面の占有・非占有電子状態を測定した。金ナノ粒子の蒸着量を変化させることにより金ナノ粒子吸着による電子状態の変化を明らかにした。

【実験方法】

Si(111)基板(3×7×0.3 mm³, n型, ~0.05 Ωcm)をピラニア溶液 (conc. H₂SO₄:30%H₂O₂=3:1) に浸漬させ、基板表面の有機物を除去すると共に、酸化膜を形成させた。次に、基板を5%フッ化水素酸、40%フッ化アンモニウム液に順次浸漬させエッチングを行ない、水素終端されたシリコン基板[H-Si(111)]を得た。

また低圧 He 雰囲気下(~20 hPa)で金試料(99.95%)にNd:YAGレーザーの第二高調波(532 nm, 30 Hz, 90 mJ/pulse)を照射することによって生成させた金ナノ粒子(平均粒径3 nm: 図1にTEM像を示す)を微分型電気移動度粒径選別器(DMA) [2]により粒径選別して基板に蒸着した。得られた金ナノ粒子蒸着基板は測定用μメタルチャンバー(到達真空度1.2×10⁻¹⁰ Torr)に搬送し、XYZθマニピュレータに保持した。その後、試料にバイアス電圧(-1.00 V)を印加し、Ti:Sapphireレーザーの第三高調波(4.36~4.60 eV)の照射によって放出された光電子の運動エネルギーを半球型電子エネルギー分析器(Thermo VG Scientific Alpha 110)により測定して2PPEスペクトルを得た。

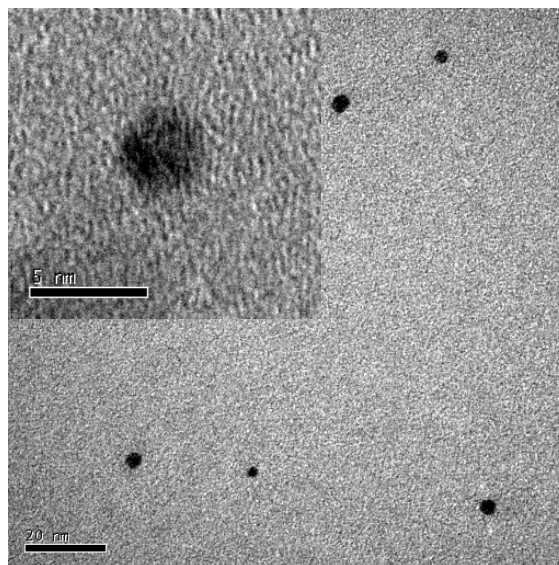


図1 Au ナノ粒子のTEM像
(左上:5 nm, 全体20 nmスケール)

【結果および考察】

まず金ナノ粒子の蒸着量を変化させ測定した2PPEスペクトルを示す。図2は金ナノ粒子を下から0, 0.5, 1分子層相当蒸着させた水素終端シリコン基板の2PPEスペクトル（照射光：4.36 eV）である。図2の最下に示した清浄な水素終端シリコン基板の2PPEスペクトルでは、価電子帯に由来したピークが観測されている。それに対して、金ナノ粒子の蒸着により、水素終端シリコン基板由来のピークは減少し、その一方で、新たなピークが3.7 eV付近に出現することがわかった。

このピークの由来を明らかにするために、照射光の波長を変えて2PPEスペクトルを測定した。図3は金ナノ粒子を1分子層相当蒸着させた水素終端シリコン基板に4.36, 4.48, 4.60 eVのレーザー光を照射して測定した2PPEスペクトルである。金ナノ粒子蒸着により新たに出現したピークは、照射光のエネルギーを変化させても中間状態エネルギー基準でシフトしないため、非占有準位由来であることがわかった。単結晶金の逆光電子分光[3]および2光子光電子分光[4]、走査トンネル分光[5]の結果と比較すると、このピークはバルクの金のバンド端(L_1)に帰属できる。この結果から、シリコン基板由来の電子準位に加え、金ナノ粒子に由来する非占有準位が表面近傍に形成されることが明らかとなった。

【文献】

- [1] W. Steinmann, *Appl. Phys. A*, **49**, 365 (1989).
- [2] Y. Naono *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mat.*, **7** (2), 209 (2006).
- [3] D.P. Woodruff *et al.*, *Phys. Rev. B*, **34** (2), 764 (1986).
- [4] C.D. Lindstrom *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 6913 (2007).
- [5] P. Kowalczyk, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 4036 (2007).

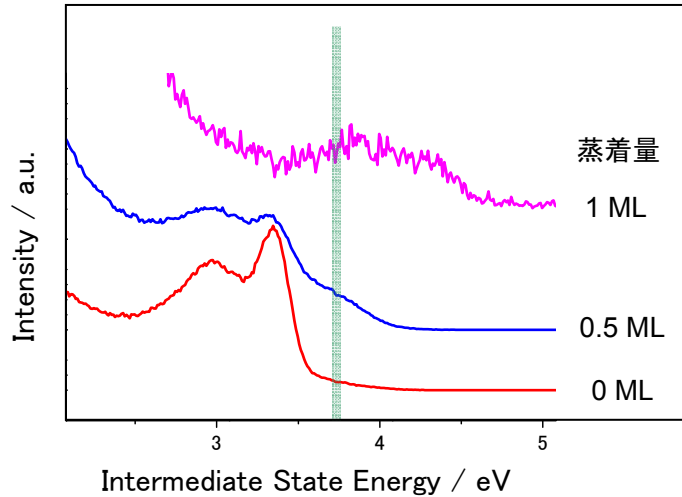


図2 Au ナノ粒子蒸着 H-Si(111)の2PPE スペクトルの蒸着量による変化

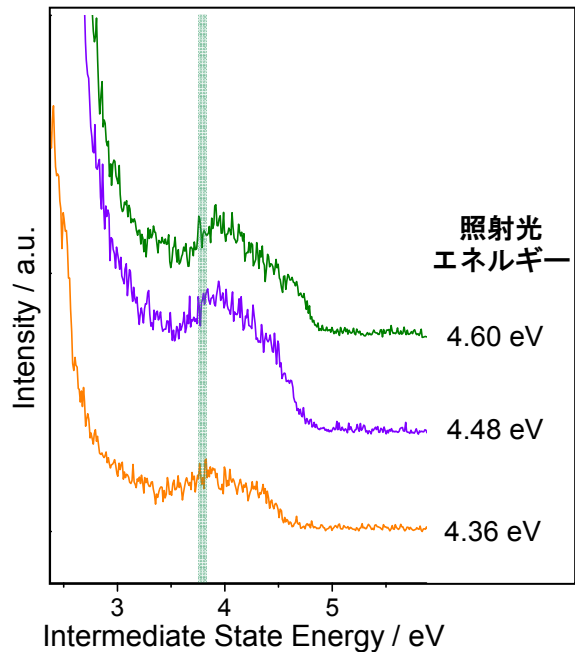


図3 Au ナノ粒子蒸着 H-Si(111)の2PPE スペクトルの波長依存性