

4P068

シリコン表面上に構築された 単一サイズ白金クラスターディスクの熱安定性

(コンボン研*, 豊田工大**) ○福井信志*, 安松久登**

【序】 構成原子数が数個から数十個の金属クラスターは、様々な原子配置を持ったり電荷の局在が起こるなど、非常に特異的な性質を持っている。このような特異的な性質から機能を引き出すためには、固体表面上に担持することが最も適切な方法の一つである。この例として、白金クラスターは、室温でシリコン(111)表面上に単原子層ディスクとして安定に固定される[1]。このクラスターの中央部と周辺部では、それぞれ正と負に分極し(ナノ空間電荷)、その結果として強い電場がクラスターと基板との界面に誘起されていることが、走査トンネル顕微鏡(STM)と空間分解トンネル分光によって明らかになった[2,3]。強い局所電場は、電子放出や電子移動の効率を著しく高くする効果が期待できるため、このクラスターディスクからは、分子分極や電荷移動に基づいた触媒や光電変換の機能が抽出できると考えている。これを目指して、シリコン表面に担持された白金クラスターディスクによる一酸化炭素の熱酸化反応を昇温脱離質量分析法により調べている[4]。

シリコン(111)-7x7 再構成面は最外層にダングリングボンドが存在しているため、白金クラスターは白金・シリコン結合により固定される。従って、室温に置いても動かない。この特徴は、グラファイトなどの不活性な界面には、原子アンカー[5]や欠陥[6,7]を導入しないとクラスターが固定できない現象とは対称的である。一方、白金/シリコンの二成分からなる薄膜は、加熱処理によって、その構成比や温度に応じた様々な白金薄膜の表面再構成[8]や、白金/シリコンの二成分ドメイン[9]が形成されていることが知られている。これらの二成分系での熱安定性を原子数が一意に定まったクラスターを担持したシリコン表面で調べることにより、白金による表面再構成やドメイン形成に及ぼすクラスターサイズの影響を明らかにできる。

以上の点に着目し、シリコン(111)-7x7 再構成表面上の白金クラスターの熱安定性を、クラスター形状、担持サイト、およびその電子状態の変化について STM を用いて評価した結果について報告する。

【実験】 本報告で用いた装置を図1に示す[1]。アルゴン/ヘリウム混合気体の存在下にて白金ターゲットをマグネトロンスパッタすることにより、白金クラスターイオンを大量に生成し、四重極質量フィルターにてサイズ選別を行った。デポジション室(ベース圧力 5.0×10^{-8} Pa, クラスター蒸着時 1.0×10^{-7} Pa)にて、単一サイズのクラスターイオンを白金原子あたり 1 eV まで減速させ、シリコン(111)-7x7 表面に単一サイ

ズクラスターを担持させた。

白金クラスターの担持後、STM室(2.0×10^{-8} Pa)にサンプルを移動し、室温にて STM 観察を行った。サンプルの熱安定性を計測するために、STM 室内に設けたサンプルヒーターにより通電加熱し、室温まで冷却後 STM 測定を行った。

シリコン(111)- 7×7 表面は、シリコン(111) (n 型, $0.02 \Omega \text{ cm}$ 以下, $500 \mu\text{m}$ 厚) を $3 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ に切り出した後、準備室 (1.0×10^{-8} Pa) にて 1450 K まで通電加熱によるフラッシングを繰り返して作成した。

【結果】 図 2 には、 Pt_{10} を担持した基板を 1450 K までフラッシング加熱した後に測定した STM 像を示す。 $\text{Si}(111) -7 \times 7$ の構造は壊れ、表面が再構成している様子が確認できた。この温度領域まで加熱すると、クラスターとしての形状を保つことができず、原子として表面拡散を起こしていることがわかった。

より低温で加熱した結果については、ポスターにて当日発表する。

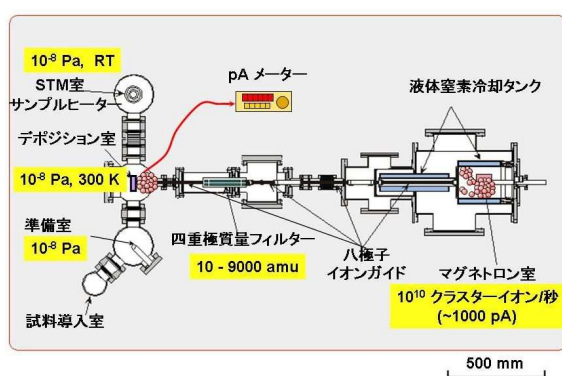


図 1 : クラスターイオン評価装置

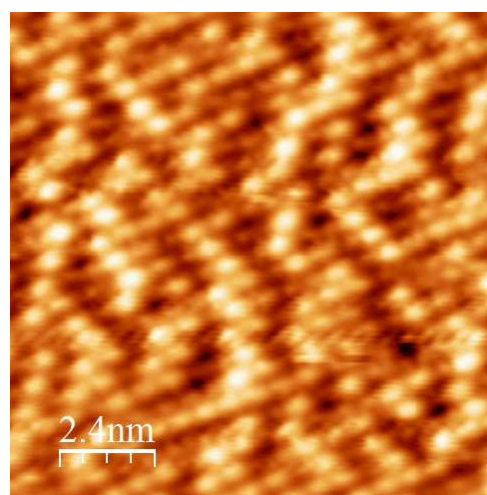


図 2 : フラッシング後のクラスター担持基板の STM 像
(サンプル電圧 2.0V, トンネル電流 0.5nA)

参考文献

- [1] H.Yasumatsu *et al.*, *J.Chem.Phys.* 123. 124709(2005)
- [2] H.Yasumatsu *et al.*, *J.Chem.Phys.* 124. 014701(2006)
- [3] H.Yasumatsu *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* 487. 279 (2010)
- [4] 安松久登、早川鉄一郎 第 4 回分子科学討論会 2010 大阪、3D08
- [5] T.Hayakawa *et al.*, *Eur.Phys.J. D* 52, 95-98 (2009)
- [6] W.Yamaguchi and J.Murakami, *Chem.Phys.Lett.*, 455, 261(2008)
- [7] M.Di Vece *et al.*, *Phys.Rev. B*, 72, 073407(2005)
- [8] 一例として P.Höpfner *et al.*, *Phys.Rev. B*, 82, 075431(2010)
- [9] A. Wawro *et al.*, *Phys.Rev. B*, 72, 205302(2005)