

2P-073

シリコン基板に担持された白金クラスターの 加熱による構造と電子状態の変化

(コンポン研究所¹、豊田工大²) 福井信志¹, 安松久登²

Morphology and electronic structure of size selected Pt cluster on Si substrate by heating process

(Genesis Research Institute Inc.¹, Toyota Technological Institute²)

Nobuyuki Fukui¹, Hisato Yasumatsu²

[序] 数個から数十個の金属原子から成るクラスターは、バルクまたは分子とも異なる原子間距離や配置を持ち、この点に起因した特異な電子状態（例えば、電荷局在）を持つ。このような特異的性質を機能として用いるためには、固体表面上へ固定することが最も適切な方法の一つである。我々は、白金クラスターがシリコン(111)-7x7表面上に固定された系[1]に着目している。この系では単原子層ディスクとして安定に固定されていることを明らかにした。また、このクラスターディスクの中央部と周辺部では、それぞれ正と負に電荷分極し、その結果として強い電場がクラスターディスクと基板との界面に誘起されていることを、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した[2,3]。この強い局所電場は、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、この系からは、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られる。触媒機能への展開として、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]。

この担持クラスター系のもう一つの特徴として、クラスターを構成する白金原子は、最近接距離をほぼ保ちながら、表面シリコンに白金シリサイド結合で固定されている点がある[1]。理論計算でも、この構造の安定性が支持されている[5]。従って、酸化物やグラフェンなどへのソフトランディングにより作成される担持クラスター系[6]が、400K程度で崩壊することに比べて、より高い温度でもクラスターの表面拡散や融合が起こらないと考えられる。すなわち、高温での機能性維持も期待できる。

本発表では、シリコン(111)-7x7表面上に担持された単一サイズ白金クラスターディスクやその近傍界面の形状や電子状態、およびクラスター密度が、加熱によりどのように変化するのかを、STMにより調べた結果を報告する。

[実験] マグネトロンスパッタ型クラスターイオン源にて白金クラスターイオンを生成し、四重極質量フィルターにより白金 30 量体(Pt₃₀)を選別した。これを超高真空中に保持されたデポジション室にて、シリコン(111)-7x7表面上に約 30 eV のエネルギーで衝突させた。クラスターイオン電流の時間積分により、担持量の絶対値を求めた。

同一試料に対して、STM 室内に設けたステージでの抵抗加熱と STM 観測を繰り返した。STM 像は室温にて、トンネルスペクトルは 80K にて測定した。

【結果と考察】 図 1 は、加熱前、およびその試料を 673 K にて 1 分加熱後、室温まで冷却して測定した STM 像を示す。この温度領域で、クラスターや基板表面の形状、ならびに、クラスター密度の変化も認められない。

図 2 に、クラスターの直径と高さ分布のヒストグラムを示す。直径、高さについても変化が認められない。以上より、673K までの加熱に対して、本系は安定であり、昇温脱離法から推定される安定性の結果を支持している。一方、これよりも高い温度まで加熱すると、系が壊れ始めることがわかった。温度変化の詳細、各段階の局所電子状態については、ポスターにて当日発表する

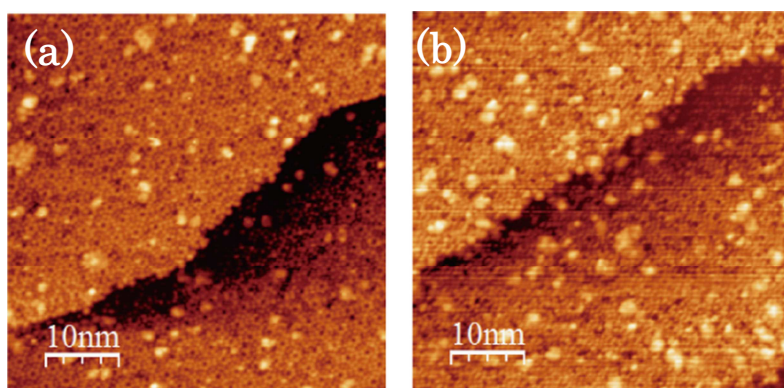


図 1 : Si(111)-7x7 表面上の Pt₃₀ ディスクの STM 像
(a) 加熱前、(b) 673 K にて 1 分加熱。

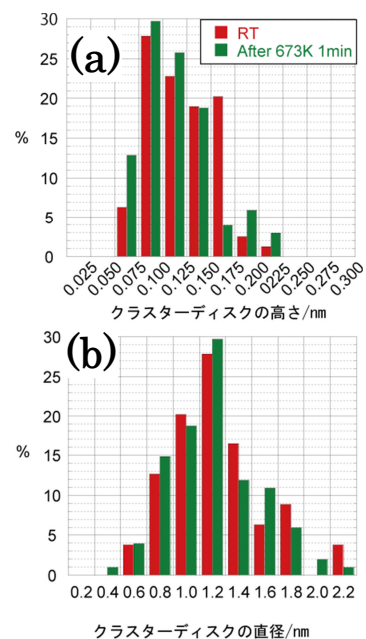


図 2 : Pt₃₀ ディスクの加熱前と 673 K で 1 分加熱した時の(a)高さ、(b)直径分布。

【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] H.Yasumatsu *et al.*, *Phys. Stat.Solidi B*, **6**. 1193(2012).
 - [6] S.Bonanni *et.al.*, *Eur. Phys. J. D.*, **63**, 241 (2011).
- M. Hugentobler *et al.*, *Eur.Phys. J. D.*, **63**, 215 (2011).