

## 2C-09

### シリコン表面上に担持形成した サブナノ白金クラスターディスクの熱安定性と高温での挙動 (コンポン研究所<sup>1</sup>、豊田工大<sup>2</sup>) ○福井信志<sup>1</sup>、安松久登<sup>2</sup>

#### Thermal stability and behavior of Pt cluster disk constructed on silicon substrate

(Genesis Research Institute Inc.<sup>1</sup>, Toyota Technological Institute<sup>2</sup>)

○ Nobuyuki Fukui<sup>1</sup>, Hisato Yasumatsu<sup>2</sup>

**[序]** 数個から数十個の金属原子から成るクラスターは、バルクないし分子とも異なる原子間距離や配置を取るため、その電子状態も特異である。従って、気相中におけるサイズ制御技術を駆使した機能性の探索や、液相における簡便な大量合成法の開拓が盛んに行われている。一方、クラスターの持つ機能性の実用化のためには、固体表面上への担持が最適な手法の一つであり、機能動作時においても安定で強固に固着した環境が必要である。

走査トンネル顕微鏡 (STM) は、局所電子密度分布を直接観察できるため、クラスターの担持状態を評価するのに最適な分析手法の一つである。我々は、白金クラスターがシリコン(111)-7x7 表面上に担持された系に着目している[1]。この系では、白金原子間距離は最密充填距離と等しく、シリコン原子と白金原子がシリサイド結合で固定された単原子層ディスクであることが、実験と理論計算により明らかになっている[5]。従って、多点にて強固に基板に固定されている。さらに、このクラスターディスクは電荷分極しているため[1-4]、そこに誘起される高い局所電場を活かした触媒への展開を目指し、高温での安定性を調べている。

昨年の本会において、白金 30 量体から形成された白金クラスターディスクを加熱したときの形状の変化と耐熱性について発表した。超高真空下、673 K の加熱では、加熱履歴によらず、その形状や密度に有意な変化が認められないため、少なくともこの温度領域までは安定であることを見出した。しかしながら、より高温環境では、ディスクの崩壊物により表面が覆われてしまったため、その詳細は不明であった[5]。本発表では、崩壊物の影響を抑制可能な、低密度にて担持した表面に対する STM 観察を通じて、クラスターディスクの安定性とクラスターと表面の高温下の挙動について議論する。

**[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 Pt<sub>30</sub><sup>+</sup>を選別した。これを超高真空中にて、シリコン(111)-7x7 表面に約 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 室内に設けた加熱装置での抵抗加熱を行った後に室温まで放冷し STM 装置に搬送、室温観察を繰り返した。

**【結果と考察】** 693 K 以上の加熱において、Pt<sub>30</sub><sup>+</sup>の担持量よりも多くの表面付着物が観察された。このことから、表面、クラスター共に安定で存在できるクラスターディスクとしての閾温度が、これまでの報告値である 673 K 程度であること確認できた。

図 1、2 に、STM 観察結果から見積もられたクラスターディスクおよび表面付着物の高さとその直径分布の加熱による変化を示した。表面形成物の高さ分布は、高温になるにつれ高くなる方にシフトしたのに対し、直径分布は、顕著な変化を示さなかった。シリコン表面上に形成した白金蒸着膜において、673 K にて、表面上のシリコン原子が白金膜表層まで拡散し、白金シリサイド層が最上層に形成すると報告されている [6]。本実験により観察された高さの増加も、同様の機構で、表面シリコン原子が、クラスターディスク内に溶け込んだためであると考えている。すなわち、ナノサイズの白金シリサイド単原子層膜を作成する方法を示している。

より高温におけるクラスター担持表面の変化については、当日発表する。

### 【参考文献】

- [1] H.Yasumatsu *et al.*, *J.Chem.Phys.* **123**, 124709(2005).
- [2] H.Yasumatsu *et al.*, *Phys. Stat. Solidi B*, **6**, 1193(2012).
- [3] H.Yasumatsu *et al.*, *J.Chem.Phys.* **124**, 014701(2006).
- [4] H.,Yasumatsu *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **487**, 279 (2010).
- [5] N.Fukui and H.Yasumatsu., *Eur.Phys.J.D.*, **63**, 81 (2013)
- [6] A.Wawro *et.al.*, *Phys.Rev.B* **72**, 205302 (2005)

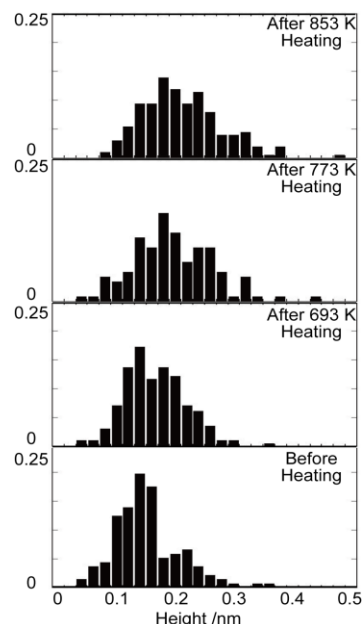


図 1：表面付着物の高さの温度による変化

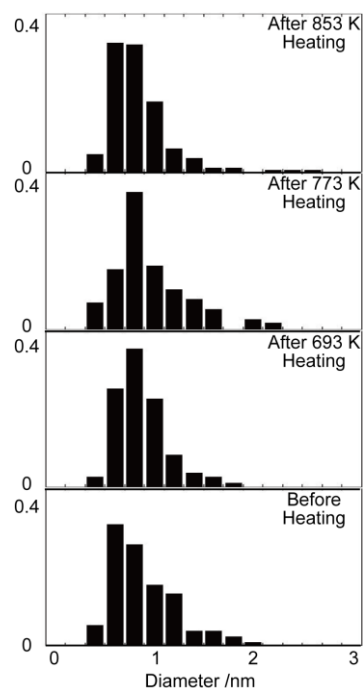


図 2：表面付着物の直径の温度による変化