

3B02

アルカン単分子層テンプレートによるパラジウムナノクラスターのサイズ形状制御

Size and shape control of Pd nano-cluster on template of n-alkane monolayer

(東京農工大¹、千葉大²、KEK-PF³)

○遠藤 理¹、中村 将志²、雨宮 健太³ 尾崎 弘行¹

[序] ナノドットやナノワイヤーなどの金属や半導体の低次元構造は、量子効果を研究する対象として興味深く、しばしば固体表面を利用して作成される。金(111)清浄表面は第一層の原子が一軸方向に圧縮された herringbone 再構成構造をとる。この表面にパラジウムを蒸着すると、herringbone の elbow 近辺に、幅約 5 nm で単原子層厚のクラスターが分散形成する[1]。一方金(111)再構成表面において、直鎖アルカンは長軸を表面に平行にしてラメラ状に凝集した単分子層を形成する。直鎖アルカン単分子層の上で金属ナノクラスターを形成し、クラスターのサイズや形状を制御することができれば、金表面と電子的な結合を持たないクラスターのナノスケールパターンニング法となる。本研究では $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ 単分子層で被覆した金(111)再構成表面にパラジウムを蒸着し、超高真空中で走査トンネル顕微鏡観察(STM)を行った。

[実験] 大気中で水素アニールにより清浄化した Au(111)面を純 n -ヘキサンで冷却し、 $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ のヘキサン溶液に浸した後、純ヘキサンでリンスした。試料を真空槽へ移送し、420 K で 1 時間加熱後、室温で STM 観察を行った。 $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ 単分子層の生成を確認し、室温でパラジウムを蒸着した。蒸着量は時間で制御した。

[結果と考察] 図 1a に金(111)再構成表面に形成した $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ 単分子層の STM 像を示す。分子長に対応する幅約 5 nm のラメラ構造が観察されており、長軸が表面に平行に吸着していることを示している。また、金表面の再構成構造は維持されており、herringbone パターンとラメラ軸の方向から、分子軸が金の原子列に平行に並んでいることが示唆される。図 1b-f に $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ 単分子層上に蒸着したパラジウムの STM 像を示す。蒸着時間はそれぞれ 1、3、5、6、21 分である。図 1b に示した吸着の初期段階では herringbone の elbow 近辺にクラスターが成長している様子が見られ、elbow サイトの飽和と前後してラメラ直上への成長が始まる(図 1c)。蒸着量をさらに増大させると、ラメラに垂直な方向に長辺が揃った異方的な形状に成長する(図 1d)。また、丸で囲んだ一部のクラスター上に明るい箇所が存在することから、二層目の成長が始まっていると考えられる。さらに蒸着量の多い図 1e では、分子軸方向にクラスターが伸長し、二層目の量も増大している。最終的に図 1f ではほぼ表面が覆い尽くされ、異方的な成長をしていたクラスター同士が結合している。図 2a に初期吸着で得られた elbow 付近のクラスターの拡大 STM 像、図 2b にその断面図を示す。断面図から見積もったクラスターの幅は約 5 nm、高さは約 0.25 nm であり、この値は金属状態におけるパラジウム原子間距離 0.275 nm に近いことから、単原子層であることを示している。一方、ラメラ直上に分子長程度の長さ(約 5 nm)で幅約 1 nm のナノロッドが生成する場合があった(図 2c)。図 2d にナノロッド長軸、短軸方向の断面図を示す。ナノロッドの高さはおよそ 0.3 nm であり、クラスターよりも少し高く観測されている。ナノロッド長軸方向は分子軸方向に沿っており、分子の配列がパラジウムの成長に影響を与えていると考えられる。このことを考察するため、 $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ —パラ

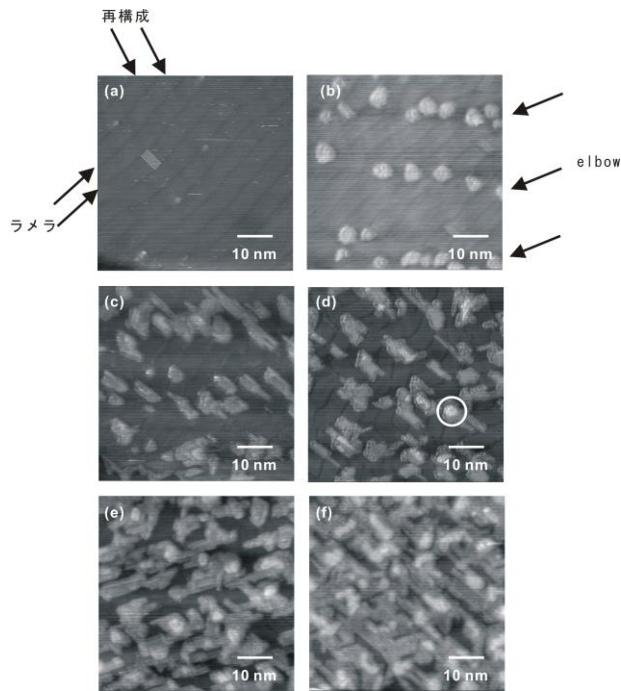


図 1. $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}/\text{Au}(111)$ 再構成表面に蒸着したパラジウムナノクラスターの STM 像 ($55 \times 55 \text{ nm}^2$)。 (a)蒸着前。 $V = -2.0 \text{ V}$, $I = 30 \text{ pA}$ 。 (b) 蒸着時間 1 分。 $V = -1.0 \text{ V}$, $I = 30 \text{ pA}$ 。 (c) 3 分。 $V = -1.75 \text{ V}$, $I = 12 \text{ pA}$ 。 (d)5 分。 $V = -1.0 \text{ V}$, $I = 15 \text{ pA}$ 。 (e) 6 分。 $V = -1.5 \text{ V}$, $I = 15 \text{ pA}$ 。 (f) 21 分。 $V = -1.0 \text{ V}$, $I = 15 \text{ pA}$ 。

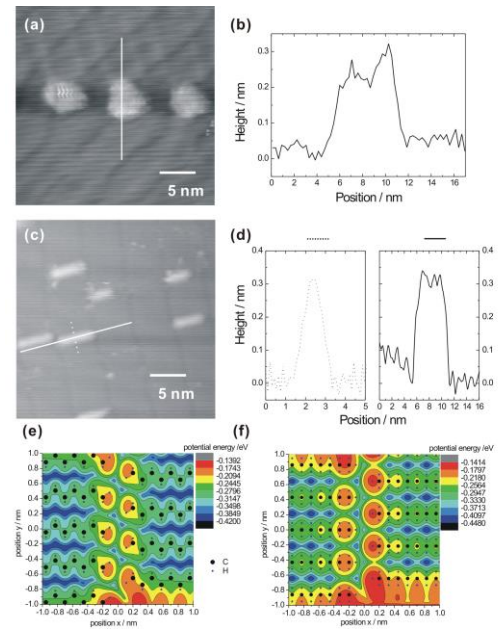


図 2. $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}/\text{Au}(111)$ 再構成表面に蒸着したパラジウムナノクラスターの拡大 STM 像 ($28 \times 28 \text{ nm}^2$) (a) および断面図 (b)。 $V = -0.75 \text{ V}$, $I = 30 \text{ pA}$ 。 (c) パラジウムナノロッドの STM 像 ($28 \times 28 \text{ nm}^2$)。 (d) 断面図。 $V = -1.75 \text{ V}$, $I = 20 \text{ pA}$ 。 (e) および (f) パラジウム $-n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ 間ポテンシャル図。 flat-on 配向 (e) および edge-on 配向 (f)。

ジウム間のレナードジョーンズポテンシャルを計算した。ラメラ境界付近で単分子層表面上の各点において最安定となる高さにおけるエネルギーの値をプロットしたものが図 2e および f である。計算モデルではラメラ内の分子の炭素骨格面を基板に平行 (flat-on) (e) および垂直 (edge-on) (f) な配向に設定し、ラメラ間距離を 4.8 nm 、ラメラ内の分子間距離を 0.464 (flat-on) および $0.426 \text{ (edge-on)} \text{ nm}$ とした。レナードジョーンズパラメーターは $\epsilon_{\text{Pd}} = 0.426 \text{ eV}$, $\sigma_{\text{Pd}} = 0.252 \text{ nm}$ [2] および $\epsilon_{\text{C}} = 0.0026 \text{ eV}$, $\epsilon_{\text{H}} = 0.0013 \text{ eV}$, $\sigma_{\text{C}} = 0.402 \text{ nm}$, $\sigma_{\text{H}} = 0.222 \text{ nm}$ [3] を用い、 $\epsilon_{\text{Pd-C}} = (\epsilon_{\text{Pd}} \cdot \epsilon_{\text{C}})^{1/2}$, $\sigma_{\text{Pd-C}} = (\sigma_{\text{Pd}} + \sigma_{\text{C}})/2$ などの関係から $\epsilon_{\text{Pd-C}} = 0.0333 \text{ eV}$, $\sigma_{\text{Pd-C}} = 0.327 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{Pd-H}} = 0.0235 \text{ eV}$, $\sigma_{\text{Pd-H}} = 0.237 \text{ nm}$ と算出した。図 2e および f から、どちらの配向でもラメラ内のアルキル鎖間が最安定であり (青色で表示)、分子直上はこれよりも 0.1 eV 程度不安定 (緑色で表示) であることが分かる。また、ラメラ間に 0.2 eV 程度の障壁 (赤色で表示) が存在することから、ロッドが分子軸に平行に成長し、長さが分子長と同程度に制御されているものと考えられる。

【参考文献】

- [1] C. S. Casari, et al., Phys. Rev. B, 79(2009) 195402.
- [2] P. Brault et al., Eur. Phys. J. Appl. Phys. 28(2004)43.
- [3] M. Freindorf et al., J Comput Chem 26(2005)1270.