

2P026

シリコン表面上に担持した  
サブナノ白金クラスターディスクのサイズと熱安定性の関係  
(コンポン研究所<sup>\*</sup>、豊田工大<sup>\*\*</sup>) ○福井信志<sup>\*</sup>, 安松久登<sup>\*\*</sup>  
Cluster-size dependence of thermal stability of Pt cluster disk  
constructed on silicon substrate  
(Genesis Research Institute Inc.<sup>\*</sup>, Toyota Technological Institute<sup>\*\*</sup>)  
○ Nobuyuki Fukui<sup>\*</sup>, Hisato Yasumatsu<sup>\*\*</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持つため、クラスターの構成原子数（クラスターサイズ）に依存した特異的な電子状態を持つ。このクラスターから機能を抽出するには、固体表面上への担持が最適な手法の一つであり、機能発現時においても安定で強固に固着していることが重要である。さらに、担持によりクラスターと基板との間に相互作用が働くため、クラスターの幾何・電子構造も、孤立クラスターとは異なる。そのため、目的に叶った機能を得るためには、担持状態まで含めた設計指針を確立する必要がある。

走査トンネル顕微鏡（STM）は、基板上の局所電子状態密度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、代表的なモデルとして白金クラスターが Si(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にて多点で強固に固定された単原子層ディスクであることを、実験と理論計算で確かめている[2]。さらに、このクラスターディスクとシリコン基板との界面には電子が蓄積されているため[1-4]、局在電子を活かした触媒機能を調べている。

昨年の本会にて、白金クラスターディスク 30 量体の加熱による変化を STM により観察し、熱安定性と高温におけるディスク構造の変化について報告した。このクラスターディスクは、超高真空下 673 K までの温度領域では、安定なディスク構造を保つ。900 K までの温度領域では、基板を構成するシリコン原子がクラスターディスク内へ陥入するため、ディスクの直径や高さが増加する[5]。さらに、1000 K に加熱すると、白金原子のシリコン基板内への拡散によりディスク構造が消失し、部分的に薄膜構造が形成される。

本発表では、白金原子イオンや様々なサイズの白金クラスターイオンを表面に照射し、表面に形成した構造とその加熱による変化を、STM により観察することにより、クラスターディスクの熱安定性や、高温での挙動とサイズ依存性に関して報告する。

**[実験]** マグネトロン型クラスターイオン源を用いて、様々なクラスターサイズの白金クラスター正イオン( $Pt_N^+$ ;  $N=1-30$ )を生成し、四重極質量フィルターを用いてサイズ選別した。単一サイズの  $Pt_N^+$  を、あらかじめ超高真空下において調整した室温の Si(111)-7x7 表面に対し

て照射することにより、基板担持クラスターディスクを作成した。このとき、衝突エネルギーが白金 1 原子あたり 1 eV 程度となるように調整した。担持量は、クラスターイオン電流の時間積分により制御した。

同一試料に対して、STM 室内での抵抗加熱と、室温まで放冷後の STM 観察を繰り返した。

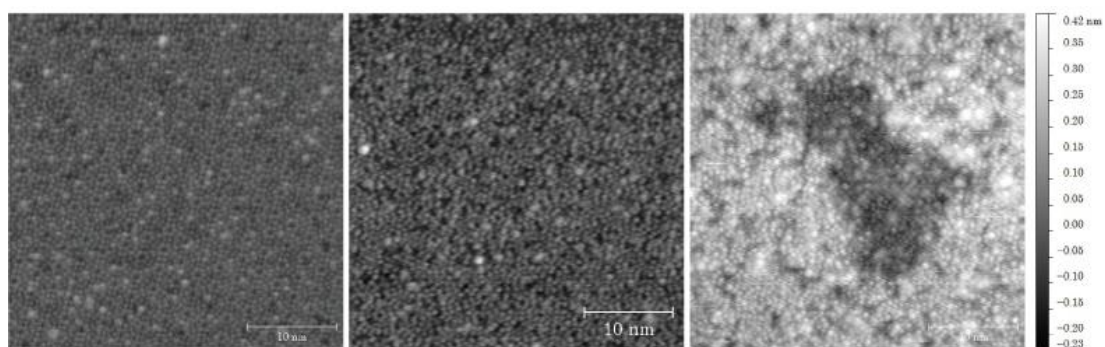
**[結果と考察]**  $Pt_1^+$  を 10 nm x 10 nm に 10 個の密度で照射した Si(111) 基板では、ほぼ均一な高さの突起構造が観察された。突起構造の密度は  $Pt_1^+$  の照射密度と等しかった。これを 600 K まで加熱しても、担持密度や表面構造に大きな変化が起きなかった(図 a,b 参照)。シリコン上の白金薄膜を 600 K 以上に加熱した時の最安定組成が、PtSi であることを考慮すると、室温での  $Pt_1^+$  イオンビーム照射により現れた突起構造は、表面に固定された PtSi と考えられる[6]。これは、 $Pt_{30}^+$  から形成したクラスターディスクが Pt-Si 結合で固定されていると同様である。

一方、1000 K まで加熱すると、突起構造や Si(111) 基板の周期的なステップ構造が失われ、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造等の微小ドメインから成る超格子構造を持つ上層と、Si(111)  $7 \times 7$  構造を持つ下層が同時に観察された(図 c 参照)。この表面構造は、ほぼ同量の白金原子数が表面に存在するように調整した  $Pt_{30}^+$  クラスターディスクを 1000 K まで加熱した際にも同様に観察される。以上から、この上層の表面構造はシリサイド合金であり、その形成には表面上を拡散する白金原子が寄与しており、局所的に白金原子が凝集したクラスターディスク構造は必要無いと考えられる。

発表では、 $Pt_{10}^+$  等他のクラスターサイズの熱安定性についても議論する。

#### [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] G. Larrieu *et al.*, *J. Appl. Phys.* **94**, 7801 (2003)



a) 担持直後                      b) 600 K 加熱後                      c) 1000 K 加熱後

図 :  $Pt_1^+$  を照射したシリコン基板の加熱による変化を示した STM 像。

高さの基準は Si(111) 基板の最表面。