

1P064

クラスター衝撃法によりシリコン表面に担持された白金クラスターの
幾何構造のサイズおよび衝突エネルギー依存性

(コンポン研¹、豊田工大²) ○福井信志¹、安松久登²

Cluster-size and collision-energy dependences of morphology of Pt cluster
deposited on Si substrate by cluster impact

(Genesis Res.Inst.,Inc.¹ and Toyota Tech. Inst.²)

○Nobuyuki Fukui¹ and Hisato Yasumatsu²

【序】 クラスターは数個から数百個の原子から構成される原子集団であるため、バルクや分子とも異なる幾何構造や電子構造に由来した特異な性質を持つ。質量フィルターを用いて選別した単一サイズ（構成原子数）のクラスターイオンに対する気相中での研究から、サイズに特異的な性質が多く見出されている。このような特性を機能性に結び付けるために、基板へのクラスター担持とその特性計測が進められている。単一サイズクラスターの基板担持では、クラスター衝撃法[1]が有効である。すなわち、電場を用いて速度を精密に制御したクラスターイオンを基板へ衝突させることにより、決まった数の原子集団（クラスター）を基板の局所領域に同時に反応させることができる。従って、原子蒸着などの平衡過程を経た担持法では実現できない、特異的な担持クラスター基板表面を作成できる。

当研究グループでは、シリコン表面に担持された白金クラスターに着目している。サイズが20よりも小さいと、近接する白金原子間に基板由来のシリコン原子が貫入した2次元のクラスターディスク構造が形成される[2,3]。一方、サイズが20から40の場合は、白金原子間が金属結合距離のクラスターディスク構造となる[2]。この場合、シリコン基板とクラスターディスクとのサブナノ界面に電子が蓄積される[4,5]。この担持クラスター構造は400°C程度まで変化しない[6]。このような高温安定性と電荷蓄積に基づく触媒機能にも着目して研究を進めている[7,8]。

本報告では、シリコン表面に担持された30量体以上の白金クラスターの幾何構造、およびその衝突エネルギーに対する依存性を議論し、考察する。

【実験】 白金ターゲットに対してマグネトロンスパッタを行うことにより白金クラスターイオン (Pt_N^+ ; $N=30-80$) を生成し、四重極質量フィルターによりクラスターサイズの選別を行った。その速度を電場で調整し、超高真空下にて表面清浄化を行ったシリコン(111)- 7×7 表面へ室温で衝突させることにより担持した。この試料を走査トンネル顕微鏡 (STM) に搬送し、室温で担持クラスターの幾何構造を観察した。クラスターの担持、担持基板搬送、STM観察は、すべて超高真空下 ($1.0-9.0 \times 10^{-8}$ Pa) にて行った。

【結果と考察】 図1に、白金原子あたり1 eVで Pt_{30}^+ および Pt_{60}^+ をシリコン表面に衝突させて作成した担持クラスターの直径と基板表面からの高さの分布を示す。STM観察から求めたクラスターの表面担持密度は、クラスターイオンの照射量とそのビーム直径から計

算した密度とほぼ等しいため、クラスターの凝集や分解は起こっていないと考えられる。Pt₃₀ディスクは、白金原子1層分の2次元ディスク構造を持つ[5]。これに対して、Pt₆₀の直径は大きい、高さは0.14-0.3nmのものが多く、以上より、Pt₆₀もPt₃₀ディスクと同様に白金1原子層の2次元ディスク構造をしていると考えている。また、高さが0.3-0.4 nmの白金多層構造も存在している。

図2に、Pt₃₀⁺の衝突エネルギーを変化させたときに、担持されたクラスターの幾何構造の分布がどのように変わるかを示す。衝突エネルギーを高くすると、担持されたPt₃₀の直径や高さが大きくなった。その原因として、(1)白金原子とシリコン原子の衝突によるPt-Si結合の生成熱に由来した局所加熱[1]の領域が衝突エネルギーと共に大きくなる、(2)クラスターディスク生成時の局所加熱温度の増加により、より多くのシリコン原子がクラスターディスク内に溶け込んで体積が増加することなどを考えている[9]。

- [1] H. Yasumatsu and T. Kondow, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1783 (2003).
- [2] H. Yasumatsu *et al.*, *J. Chem. Phys.* **123**, 124709 (2005).
- [3] H. Yasumatsu *et al.*, *J. Chem. Phys.* **124**, 014701 (2006).
- [4] H. Yasumatsu *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **487**, 279 (2010)
- [5] H. Yasumatsu *et al.*, *Phys. Stat. Solidi B*, **6**, 1193 (2012).
- [6] N. Fukui and H. Yasumatsu, *Eur. Phys. J. D.*, **63**, 81 (2013)
- [7] H. Yasumatsu and N. Fukui, *Surf. Interface Anal.*, **46**, 1204 (2014)
- [8] H. Yasumatsu and N. Fukui, *J. Phys. Chem. C* **119**, 11217 (2015).
- [9] 福井信志、安松久登、第7回分子化学討論会(京都)、2 C-09 (2013)

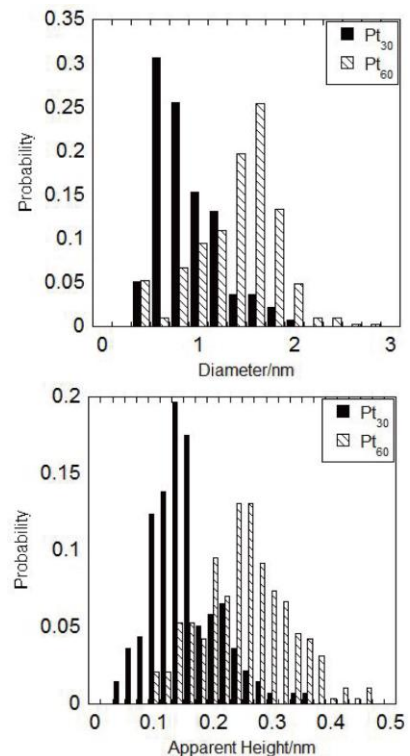


図1：シリコン表面に担持されたPt₃₀とPt₆₀の直径分布と高さ分布

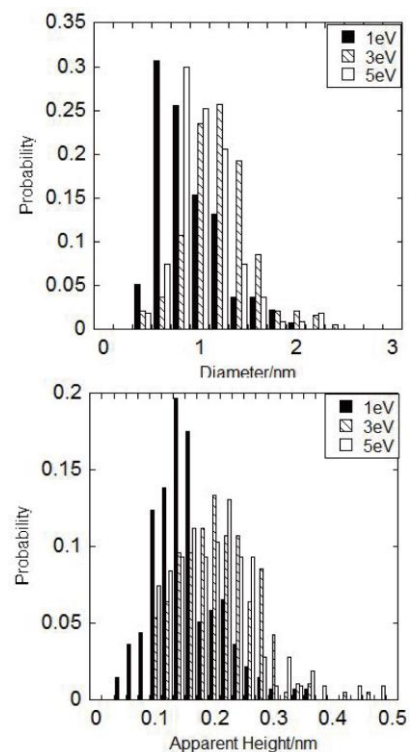


図2：Pt₃₀⁺の1白金原子あたりの衝突エネルギーを変えたときの直径と高さ分布の変化