

1E16

クラスター衝撃法を用いた白金クラスターのシリコン表面への担持とその形状制御
(コンポン研¹、豊田工大²) ○福井信志¹、安松久登²

Geometry control of uni-size platinum cluster on silicon substrate
deposited by cluster impact

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

○Nobuyuki Fukui¹ and Hisato Yasumatsu²

[序] 固体表面に担持したクラスターは、担持の際の原子衝突ダイナミクスや電子的相互作用に依りて、気相クラスターおよびバルク物質とは異なる、特有の原子配置や特性を持つ。特に、サイズの小さい担持クラスターでは、原子配置のわずかな違いが、局所的な電子構造や分子吸着サイトに対して、著しく大きな影響を及ぼす。従って、触媒反応等の機能を付帯させる際には、その幾何構造の制御が重要となる。

本研究は、クラスター衝撃法による担持クラスターの幾何構造と機能の制御を目指している。クラスター衝撃法では、あらかじめ気相でサイズ選別されたクラスターイオンを、電場を用いて速度を精密に制御して固体表面に衝突させる[1]。この方法では、数が精密に定まった複数の原子を、数ピコ秒程度の短時間内に同時に固体表面の局所領域と反応させることができる。その結果、クラスターと基板間の結合の生成に伴う発熱による局所的な急熱と、数ピコ秒の急冷を経て固定される[2]。従って、原子の表面拡散、凝集を利用した蒸着法では実現が困難な、精密に制御された金属クラスター/表面界面がクラスター衝撃により形成できる。

クラスターサイズが20より小さい白金クラスターを白金原子あたり1 eVの衝突エネルギーに揃えて、シリコン表面にクラスター衝撃させると、白金原子間にシリコン原子が陥入した白金シリサイドとして担持される。一方、サイズが20-40の場合は、白金原子同士が金属結合で結ばれた単層のクラスターディスク構造が形成される[3,4]。これらは、急熱、急冷による準安定構造である。このクラスターディスクは、電荷の蓄積[5,6]、高温安定性[7]、触媒機能[8-10]を持つことを見出している。

本報告では、クラスターサイズと衝突エネルギーの変化に伴い、シリコン表面に担持された白金クラスターの形状がどのように変化するかを議論する。

[実験] 白金ターゲットに対して直流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^+ ; $N=1-80$)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を選別し、室温のSi(111)-7x7表面に対して衝撃させた。白金クラスターイオンの衝突エネルギーは、電場により制御した。走査トンネル顕微鏡 (STM) に搬送し、室温にて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、表面作成、搬送、STM観察は、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、 Pt_{60}^+ を白金原子あたり0.5、1、3 eVのエネルギーでクラスター

衝撃させて形成した担持クラスターの、シリコン表面からの高さ分布を示す。0.5 eVでは、主に0.18 - 0.2 nmに分布しているのに対し、1 eVでは、より高いクラスターも観察され、分布幅が広がった。一方、3 eVでは、0.2 nm以下のクラスターが主に観察された。

バルクのPt-Si および Pt-Pt の原子間距離は、それぞれ0.25 nm、0.24 ~ 0.28 nm である[3]。従って、0.5 eVでは、表面と結合した白金単層構造（クラスターディスク）、1 eVでは、白金多層構造や白金原子間にシリコン原子が陥入した白金シリサイド構造からなる、多数の構造異性体が形成されている。また、3 eVでは、0.5 eVの衝撃より低い分布であるため、担持クラスターが基板に打ち込まれたと考えている。

これらの幾何構造の違いは、白金シリサイド結合の安定性と局所的な急熱、急冷の過程の違いにより定性的に説明できる。本実験条件でのPt₆₀⁺の衝突の時間スケールは、数ピコ秒である。一方、余剰エネルギーの基板への熱散逸の時間スケールもピコ秒である[2]。そのため、本実験条件においては、衝突による局所的な急熱と、生じた高温状態からの急冷が同時に起こっている時間が存在する。衝突時間が長い、すなわち遅い衝突においては、担持されたクラスター界面が準平衡状態にある時間が長いため、より安定な白金シリサイドが形成される（クラスターディスク構造）。一方、衝突時間が半分になると、単位時間あたりの余剰エネルギーの発生量は2倍になるため、有効温度が高くなる。一方、その持続時間は短くなるためより急速に冷却される。従って、準安定構造の数が増え、分布幅が広がる。

衝突速度が大きいと、より深い領域のシリコンとも反応するようになる。そのため、3 eVの衝撃では、クラスターが基板へ打ち込まれる。

担持クラスターのサイズ依存性については、当日議論する。

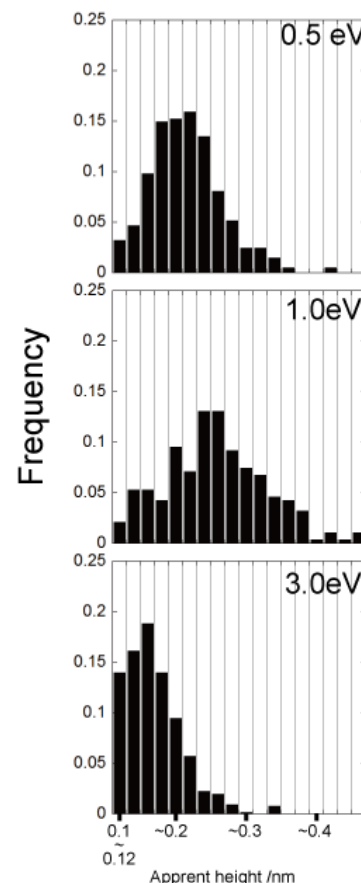


Fig.1: Height distribution of Pt₆₀/Si(111) by cluster impact

- [1] H. Yasumatsu and T. Kondow, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1783 (2003).
- [2] H. Yasumatsu, Y. Yamaguchi and T. Kondow, *Mol. Phys.* **106**, 509-520 (2008)
- [3] H. Yasumatsu *et al.*, *J. Chem. Phys.* **123**, 124709 (2005).
- [4] H. Yasumatsu *et al.*, *J. Chem. Phys.* **124**, 014701 (2006).
- [5] H. Yasumatsu *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **487**, 279 (2010)
- [6] H. Yasumatsu *et al.*, *Phys. Stat. Solidi B*, **6**, 1193 (2012).
- [7] N. Fukui and H. Yasumatsu, *Eur. Phys. J. D.*, **63**, 81 (2013).
- [8] H. Yasumatsu and N. Fukui, *Surf. Interface Anal.*, **46**, 1204 (2014).
- [9] H. Yasumatsu and N. Fukui, *J. Phys. Chem. C* **119**, 11217 (2015).
- [10] H. Yasumatsu and N. Fukui, *Cat. Sci. Tech.*, in press (2016); DOI: 10.1039/C6CY00623J.