

クラスター衝撃法を用いた基板担持白金クラスターの 形状制御とその熱安定性

¹コンボン研, ²豊田工大

○福井信志¹, 安松久登²

Geometry control of uni-size platinum clusters bound to substrate by cluster impact and their thermal stability

○Nobuyuki Fukui¹, Hisato Yasumatsu²

¹East Tokyo Laboratory, Genesis Research Institute, INC., Japan

²Cluster Research Laboratory, Toyota Technological Institute, Japan

【Abstract】 The geometry and thermal stability of size-selected Pt_N cluster on Si and HOPG substrates prepared by cluster impact were investigated. The Pt₁₀Si_x disk prepared by Pt₁₀⁺ impact at 1 eV per atom is decomposed at lower temperature than the close-packed Pt_N disk (N > 20), probably because of weaker Pt-Pt metallic interaction in the Pt₁₀Si_x disk than the Pt_N one. The diameter of pits constructed by cluster impact on HOPG is similar to those of isolated cluster ions. The diameters of Pt clusters deposited on Si are also similar to those of isolated Pt_N⁺. These similarities indicate that a local area as small as the cross section of cluster is heated by the cluster impact.

【序】 固体表面に担持されたクラスターの原子配置や特性は、一般に気相クラスターやバルク体とは異なり、固体表面との相互作用に応じて変化する。特に、小さいサイズのクラスターでは、わずかな原子配置の違いが局所的な電子構造や分子吸着サイトに大きな影響を及ぼす。従って、担体との強固な結合による構造制御や安定化も機能の抽出に必要である。

我々はこの観点に基づき、クラスター衝撃法により固体表面に担持された金属クラスターの幾何構造の制御、安定性および機能性の抽出を目指している[1,2]。クラスター衝撃法は、気相でサイズ選別されたクラスターイオンを、印加電場で速度を制御して、固体表面へ衝突させる手法である。原子あたり数 eV 程度の衝突エネルギーでは、数ピコ秒以内にクラスターを構成する全原子を衝突させることができる[1]。その結果、衝突によるエネルギー移動およびクラスターと基板間の結合形成に伴う発熱による局所的な急熱と、周辺部との温度差に由来する熱緩和による急冷が起こるため、クラスターは、最安定構造まで緩和できず準安定構造となる。

白金原子あたり数 eV 程度にて、白金クラスターイオンをシリコン基板上に衝撃担持させると、白金原子を飛散させることなく担持クラスターの形状を制御できる[2,3]。例えば、サイズ 20-40 の白金クラスターイオンを白金原子あたり 1 eV で衝撃担持させると単原子層クラスターディスクが形成される。その界面は電荷分極しているため[4]、優れた CO 酸化触媒能を示す[5]。また、バルク PtSi よりも高い耐熱性を併せ持つ[6]。

しかし、担持クラスターの構造や耐熱性の衝撃条件に対する依存性やその機構について系統的な報告はない。本発表では、シリコンや HOPG 基板に対して様々な条件でクラスター衝撃を行い、クラスターサイズや衝撃条件に対する担持クラスターの幾何構造と耐熱性の依存性、基板の特性と急熱・急冷機構の関連について議論する。

【方法 (実験)】 白金ターゲットに対する直流マグネトロンスパッタにより、白金クラスターイオン (Pt_N^+ ; $N=1-71$) を生成し、下流に設置した四重極質量フィルターにより、目的のサイズの Pt_N^+ を選別した。目的の衝突速度まで加減速を行った Pt_N^+ を垂直入射により室温の $\text{Si}(111)-7\times 7$ および HOPG に対して衝突させ、試料とした。試料は、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、試料加熱および STM 観察は、超高真空下 (9.0×10^{-8} Pa 以下) で行った。

【結果・考察】 サイズ 20 以下では、単原子層を持つ白金シリサイドが形成される。図 1 に示す通り、白金原子あたり 1 eV のエネルギーで Pt_{10} をシリコン基板に衝撃にして形成させた $\text{Pt}_{10}\text{Si}_x$ は 673 K での繰り返し加熱により高さが増加した。同衝撃条件で作成した Si 基板上的 Pt 原子は、500 K にて Pt や Si の凝集が観察されることや、白金シリサイド薄膜の相転移温度 (600 K : $\text{Pt}_2\text{Si} \rightarrow \text{PtSi}$) [7] から、 $\text{Pt}_{10}\text{Si}_x$ は薄膜と同様か少し高い耐熱性を持ち、高さ分布のシフトは周辺のシリコン原子の $\text{Pt}_{10}\text{Si}_x$ 内への溶解に伴う体積変化に起因すると結論した [8]。一方、 Pt_{30} クラスターディスクは、673 K の加熱を繰り返しても形状が変化しない。この耐熱性の違いは、Si 原子の溶解が、 $\text{Pt}_{10}\text{Si}_x$ よりも Pt-Pt 結合が支配的なクラスターディスクで起こりにくいからである [6,8]。

クラスター衝撃の局所加熱による急熱・急冷の効果を知るために、 Pt_{30}^+ を HOPG 基板に対して白金原子あたり 9 eV で衝突させた (図 2)。クラスター衝撃により局所加熱されて破壊された穴径は 2 nm 程度であり [9,10]、入射イオン径 (0.87 nm) よりわずかに大きい。Si 基板に担持された Pt クラスターの直径はサイズや衝突条件を変えても、孤立 Pt_N^+ の直径と同等程度で変化しない [5]。これらの結果は、クラスター衝撃がクラスター直径程度の局所的な領域を加熱できるという特徴に由来する。

【参考文献】

- [1] H. Yasumatsu and T. Kondow, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1783 (2003).
- [2] H. Yasumatsu et al., *J. Chem. Phys.* **123**, 124709 (2005).
- [3] 福井信志、安松久登、第10回分子科学討論会, 1E-016 (2016).
- [4] H. Yasumatsu et al., *J. Chem. Phys.* **124**, 014701 (2006).
- [5] H. Yasumatsu and N. Fukui, *J. Phys. Chem. C* **119**, 11217 (2015).
- [6] N. Fukui and H. Yasumatsu, *Eur. Phys. J. D.*, **63**, 81 (2013).
- [7] G. Larrieu et al., *Appl. Phys.* **94**, 7801 (2003).
- [8] N. Fukui and H. Yasumatsu, *Eur. Phys. J. D.*, **71**, 186 (2017).
- [9] H. Yasumatsu, Y. Yamaguchi and T. Kondow, *Mol. Phys.* **106**, 509-520 (2008).
- [10] V. N. Popok et al., *Phys. Rev.* **B80**, 205419 (2009).

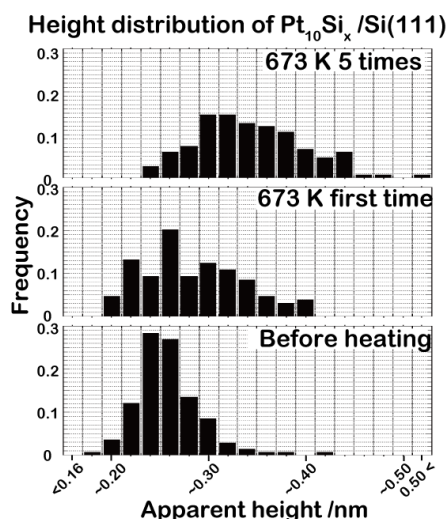


Fig. 1. Height distribution of $\text{Pt}_{10}\text{Si}_x$ constructed by Pt_{10}^+ cluster impact at 1 eV per Pt atoms before and after heating. [8]

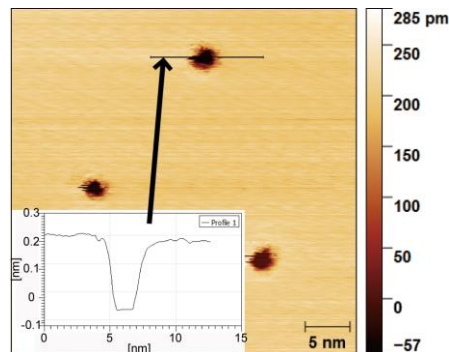


Fig. 2 STM image of pit structure on HOPG prepared by Pt_{30}^+ cluster impact at 9 eV per Pt atoms