2Cp14

シリコン(111)-7x7 表面上にデポジットされた 白金クラスターの電子構造およびそのクラス ターサイズ依存性

(豊田工大・コンポン研) 〇安松 久登, 早川 鉄一郎, 小泉 真一, 近藤 保

【序】固体表面に担持されたクラスターは、気相中のクラスターとは異なった物性・反応性を持つ と考えられる。これらの基礎的性質を調べることにより、クラスター触媒や光素子などに代表される、 表面に担持されたクラスターに特有な諸現象の根本を解明することができる。その物性や反 応性は、表面の種類、クラスターの担持される表面サイト、表面への貫入深さ、クラスター サイズ、幾何構造・電子構造などにより著しく、かつ特徴的に変化する。従って、これらの 物性・反応性を明らかにするためには、(1)サイズの揃ったクラスターを固体表面上に安定か つ大量に固定し、(2)一つ一つのクラスターを区別して観測する必要がある。これまでの研究に より、代表的な触媒金属である白金のクラスター正イオン、(Pt)⁺ (*n*=5 - 40)、をサイズ選別して、 清浄なシリコン(Si(111)-7x7)表面に衝突させることにより、その表面上に(Pt), を安定に坦持できる ことがわかった[1]。本研究では、走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いたトンネル分光(STS)によ り、Si(111)-7x7表面に担持された単一白金クラスターの電子構造を調べた。





図1:クラスターデポジション・STM観測装置の平面断面図。

よびイオンを生成し、これらをヘリウム (30 Pa、115 K) 中で凝集させて、白金クラスター イオンを生成した。(Pt)⁺を八重極イオンガイドに導入し、この中でヘリウム (1 Pa、115 K) と衝突させることにより、(Pt)⁺の並進・内部エネルギーを減少させた。これを八重極イオン ガイドで四重極質量フィルターに導き、(Pt)⁺のサイズ (n) を選別した。(Pt)⁺の強度および サイズ範囲は、30 - 1000 pA (毎秒 10⁸ - 10¹⁰ 個に相当)および 1 - 45 である。(Pt)⁺の並進エネル ギーを白金原子 1 個あたり 0.5 - 3 eV に調整して Si(111)-7x7 表面に衝突させ、(Pt)ⁿ を表面に 担持した。衝突時の圧力および Si 表面の温度は、それぞれ 6x10⁻⁸ Pa、300 K である。この表 面を STM 装置に搬送し、圧力 5x10⁻⁹ Pa 以下、温度 160 K で STM・STS 測定を行った。STS 測定では、位相検波による変調微分法を用いて、トンネル電流(I)の試料バイアス電圧(V_s) に対する微分(dI/dV_s)を V_s の関数として測定した。タングステン製 STM 探針は、水酸化 カリウム水溶液中での電解研磨により先鋭化し、 $5x10^7$ Pa 以下で電子衝撃加熱して調整した。 一方、Si(111)-7x7 表面は、砒素ドープn型Si(111)ウエハー(信越化学)を $5x10^8$ Pa 以下で 1500 K に加熱後、1170 - 900 K でアニールして調整した。

【結果】 図 2 に、Si(111)-7x7 表面上に担持された(Pt)₅ の STM 像を示す。シリコン表面は原子分解能で測定さ れているが、クラスターには構造が見られない。クラスタ ーの見かけの高さおよび直径は、0.7 nm および 4.5 nm である。これらの結果は、STM 探針先端の有効曲率半 径およびクラスターと探針との間のトンネル電子移動距 離が有限の値を持っていることで説明される[2]。

図 3 に、(Pt)sの直上で測定したトンネルスペクトルを 示す。このスペクトルは、同一のクラスターに対して 50 回の測定を行い、それらの結果を平均したものである。 探針もしくはシリコン表面がドリフトしているため、STS 測 定を行った場所 50 個所は、クラスターの半径程度の範 囲内に分布している。トンネルスペクトルには V_s=2.5 V にピークが存在する。ピークを与える V_s は、クラスター サイズ n の増加と共に単調に減少する。

【考察】トンネルスペクトル中に観測されたピークは、 清浄な Si(111)-7x7 表面では観測されなかったこと、 および、ピークを与える V_sがnとともに変化することか ら、これらのピークは白金クラスターの電子励起状態 に由来すると結論した。すなわち、V_s=2.5 V で、STM 探針の伝導電子が(Pt)₅の非占有電子軌道へトンネル 移動するためにピークが現れる。V_sがnの増加と共に 減少することから、関与している非占有電子軌道のエ ネルギーがクラスターサイズと共に低下していると考 えられる。すなわち、クラスターサイズの増加に伴っ て電子の存在する空間の大きさが増加するため、電 子軌道準位間隔(バンドギャップ)が狭くなると説明さ れる。ピークを与える V_sをnの指数関数を用いてフィ ットした結果、V_sはnのほぼ平方に反比例して減少す ることがわかった。



10 nm 図2:シリコン(111)-7x7表面上にデ ポジットされた白金クラスター5量 体、(Pt)₅、のSTM像。



図3:シリコン(111)-7x7表面上にデポ ジットされた(Pt)5のトンネルスペク トル。

[1] 4A09 安松久登、早川鉄一郎、小泉真一、近藤 保、分子構造総合討論会、2002 年。 [2] 3J2-53 安松久登、早川鉄一郎、小泉真一、近藤 保、日本化学会第 83 春季年会、2003 年。