

2P034 シリコン(111)-7x7 表面に担持された単一白金クラスタ ーの電子構造の空間分解測定

(豊田工大¹・コンボン研²) 安松久登¹, 早川鉄一郎², 小泉真一², 近藤 保¹

【序】

固体表面に担持されたクラスタの物性・反応性は、クラスタを構成する原子数（クラスタサイズ）およびクラスタや表面の原子配置（幾何構造）などに著しく依存する。これらの諸パラメータとクラスタの物性・反応性を一対一に関連付けることにより、少数原子集団が示す特徴的な物性・反応性の本質を明らかにすることができる。直径数ナノメートル程度の白金超微粒子は高い触媒活性を持つことが知られている。しかし、これよりも小さなサイズ領域では全く異なる特性を持つ可能性があり、また、顕著なサイズ依存性も期待される。以上の点に着目し、クラスタサイズ領域を 5 - 40 に設定し、この領域でサイズの揃った白金クラスタを清浄なシリコン表面に担持し、空間分解してトンネル分光を行うことにより、その電子構造を単一クラスタレベルで調べた。

【実験】

マグネトロン型クラスタイオン源により白金クラスタ正イオンを生成し、四重極質量フィルターを用いてそのサイズを揃えた。クラスタイオンの並進エネルギーを白金原子あたり 1.5 eV に設定して、温度 300 K のシリコン(111)-7x7 表面に衝突させることにより（クラスタ衝撃）その表面にクラスタを担持した。これまでの研究により、この条件では、白金クラスタはシリコン表面に安定に担持され、かつ、クラスタは移動・分裂・融合などを起こさないことを確かめている。このシリコン表面の温度を 14.5 K もしくは 77 K に保ち、 5×10^{-9} Pa 以下の圧力で、単一白金クラスタの STM（走査トンネル顕微鏡）像観測およびトンネル分光を行った。トンネル分光の際の探針（タングステン製）の位置分解能は 0.2 nm である。

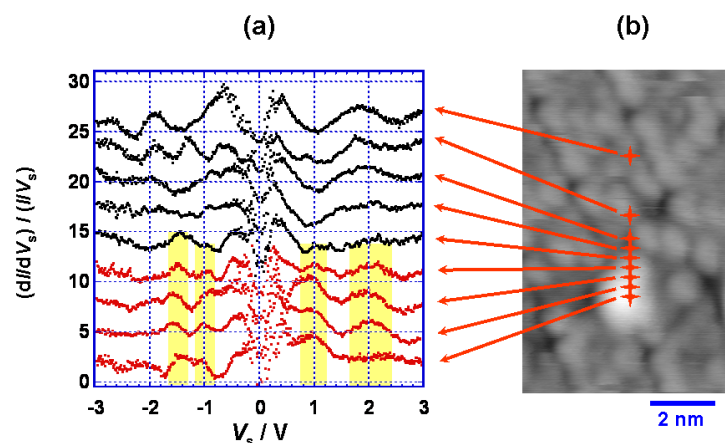


図 1: (a) シリコン(111)-7x7 表面に担持された白金クラスタ 30 量体の直上およびその周囲の異なる場所で測定したトンネルスペクトル。(b) シリコン(111)-7x7 表面に担持された Pt₃₀ の走査トンネル顕微鏡像。十字記号は (a) 図のスペクトルを測定した場所を示す。試料バイアス電圧 (V_s) を -3.00 V に設定し、トンネル電流 (I) を 1.00 nA に保ちながら測定した（定電流トポグラフィ像）。

【結果】

図 1 に、シリコン(111)-7x7 表面に担持された白金クラスター30 量体に対して、その直上および周囲の異なる場所に探針を固定して測定したトンネルスペクトル(77 K で測定)を示す。トンネル電流 (I) の試料バイアス電圧 (V_s) に対する微分値を規格化した値、 $dI/dV_s/(I/V_s)$ 、を V_s の関数として示す。正負両バイアス電圧にピークが存在する。トンネルスペクトルの観測位置をクラスターの中心から周辺部へ移動させると、白金クラスター由来のピーク高さが徐々に減少し、代わって、シリコン(111)表面由来のピークが強くなる。一方、クラスターおよびシリコンに由来するピークを与える V_s はほとんど変化しない。

【考察】

トンネルスペクトル中で、正の V_s に観測されたピークは、探針の伝導帯からクラスターの非占有準位への電子移動に起因する。一方、負の V_s に観測されたピークは、クラスターの占有準位から探針の伝導帯への電子移動に起因する。 $dI/dV_s/(I/V_s)$ 値は観測場所での局所電子状態密度にほぼ比例する。一方、ピークを与える V_s 値は、化学ポテンシャルに対する電子準位のエネルギーを示す。クラスターに由来するピークはクラスターの STM 像の境界付近で消失することから、白金クラスターの電子状態密度はクラスターに局在していると考えられる。また、その局所電子状態密度はクラスターの中心直上で最大であり、周辺部に行くに従って減少することがわかる。

局所電子状態密度の空間分布は電子準位により異なる。図 2 に、白金クラスターのトンネルスペクトル(図 1(a)参照)中に観測された 1 eV に位置する非占有準位、および、-1.5 eV に位置する占有準位に由来するピークの高さを探針位置の関数として示す(それぞれ および 印)。ピーク高さの最大値が等しくなるように規格化を行った。これらのプロットはそれぞれのエネルギーにおける局所電子状態密度の空間分布を示す。比較のため、 $V_s = -3.00$ V に設定して $I = 1.00$ nA に保ちながらこの軸方向に探針を掃引した場合の探針高さ変化を併せて示す(実線)。この曲線は、局所電子状態密度を 0 から -3 eV まで積分した値の空間分布を示す。1 eV の局所電子状態密度は -1.5 eV のものよりもクラスターのより内部に分布していることがわかる。一方、-1.5 eV の局所電子状態密度は状態密度の積分値とほぼ同様な空間分布を持つ。これらの空間分布の違いは、クラスターと固体表面との相互作用が場所により変化していることを示している。

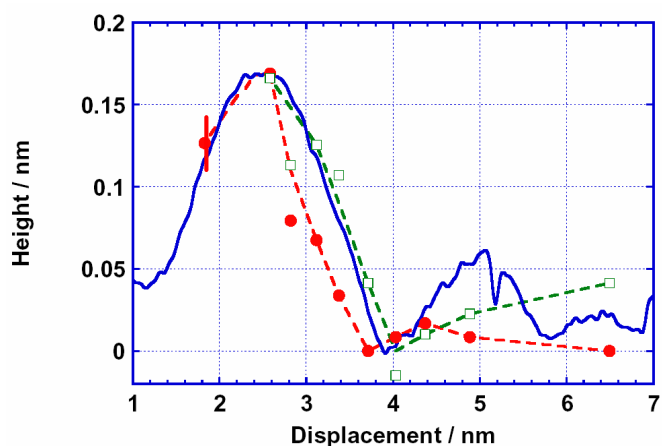


図 2 : シリコン(111)-7x7 表面に担持された白金クラスター30 量体のトンネルスペクトル(図 1(a)参照)中に観測される白金クラスター由来のピーク高さの空間分布。トンネルスペクトル観測時の探針位置の関数として示す。 : 1 eV に位置する非占有準位に由来するピーク、 : -1.5 eV に位置する占有準位に由来するピーク。実線は、試料バイアス電圧を -3.00 V に設定してトンネル電流を 1.00 nA に保ちながらこの軸方向に探針を掃引した場合の探針高さ変化。