

## 極低温トンネル分光によるシリコン(111)-7x7 表面に担持された白金クラスター電子構造の個別観測

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

### 【序】

クラスターの構造揺らぎなどによってその電子状態は敏感に変化するため、その物性や反応性に著しく大きな変化をもたらす。これは少数多体系の本質的な性質の一つである。しかし、揺らぎと統計分布とを区別した測定はなされていない。クラスターを固体表面に担持して走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いてクラスターを個別に観測することにより、揺らぎと統計分布とを分離して、その電子・幾何構造を知ることができる。これまで、サイズの揃った白金クラスターイオンをシリコン(111)-7x7 表面に照射することにより、サイズの揃った白金クラスターが解離・融合することなく表面に堅固に担持されることを示した<sup>1)</sup>。また、このクラスターは、白金原子一層から構成され (2次元構造)<sup>1)</sup>、77 K では、その化学ポテンシャル近傍に 0.1 - 0.7 eV のエネルギーギャップを持ち<sup>2)</sup>、その価電子はクラスター内で非局在化している。本研究では、この白金クラスターを 18 K まで冷却して STM 観測およびトンネル分光を行うことにより、幾何構造と電子構造の温度効果を調べた。

### 【実験】

マグネトロン型クラスターイオン源により白金クラスター正イオンを生成し、四重極質量フィルターを用いてそのサイズを揃えた。サイズ領域は 1 - 40、サイズ選別後のクラスターイオンの電流は 950 - 50 pA である。クラスターイオンの並進エネルギーを白金原子当たり 1.5 eV に設定し、温度 300 K のシリコン(111)-7x7 表面に衝突させてクラスターを表面に担持した。この表面の温度を 18 K に保ち、 $5 \times 10^{-9}$  Pa 以下の圧力で、単一白金クラスターの STM 像観測およびトンネル分光を行った。トンネル分光では、シリコン表面に印加したバイアス電圧  $V_s$  の関数として、トンネル電流  $I$  および  $I$  の  $V_s$  に関する微分値  $dI/dV_s$  を測定した。また、探針 (タングステン製) の位置固定精度は 0.2 nm であった。

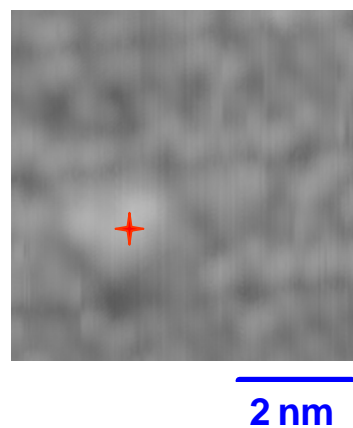


図 1 : シリコン(111)-7x7 表面に担持された白金クラスター 30 量体の走査トンネル顕微鏡像 (定電流トポグラフィ像、18 K にて測定)。十字記号は図 2 のスペクトルを測定した場所を示す。

## 【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 量体の STM 像を示す。18 K に冷却しても、クラスターの STM 像内には原子配列に起因する微細構造(原子構造)が観測されない。また、クラスターの見かけの直径および高さは温度に依存しない。このクラスターの最も高い場所(図 1 内に十字で示す)の直上に探針を置き、18 K でトンネルスペクトルを測定した(図 2)。クラスターの占有および非占有電子準位に由来する構造が、それぞれ負および正の  $V_s$  領域に存在している。また、クラスターの占有および非占有準位の局所電子状態密度は、エネルギーギャップの両端から急激に増加している。一方、77 K では、より緩やかに増加する<sup>2)</sup>。図 1 に示すクラスターには、化学ポテンシャル( $V_s=0$  V) 近傍に 1.1 eV のエネルギーギャップが 18 K で観測された。図 3 に、異なる 13 個の白金クラスター30 量体に対して 18 K で測定したエネルギーギャップの分布を示す。平均値は 1.1 eV、標準偏差は 0.3 eV である。これに対し、77 K での平均値は 0.3 eV、標準偏差は 0.2 eV であった<sup>2)</sup>。

## 【考察】

クラスターの STM 像に原子構造が観測されなかったことから、18 K でもクラスターの価電子はクラスター内で非局在化していると考えられる。クラスターの化学ポテンシャル近傍に 1 eV 程度のエネルギーギャップが観測されたことから、クラスターは非金属的な性質を持つと考えられる。18 K と 77 K でのエネルギーギャップの差は、これらの熱エネルギー差よりも著しく大きいことから、温度上昇に伴うエネルギーギャップの減少は電子の熱励起だけに起因するのではないと考えられる。さらに、クラスターの局所電子状態密度のエネルギーに対する変化率が、77 K に比べて 18 K でより大きくなることから、18 K ではバンド幅の収縮が起こっていると考えられる。以上の電子構造変化は、電子がクラスター内で非局在化しているため、クラスターおよびその近傍表面の幾何構造変化に伴う電子構造変化や振電相互作用が大きいことに起因していると考えられる。異なるクラスターではエネルギーギャップやトンネルスペクトルが異なることも、この説明を支持する。従って、ゆらぎの効果は著しく大きいと結論できる。

## 参考文献

- 1) Hisato Yasumatsu, et al. *J. Chem. Phys.* in press (2005).
- 2) Hisato Yasumatsu, et al. *J. Chem. Phys.* submitted.

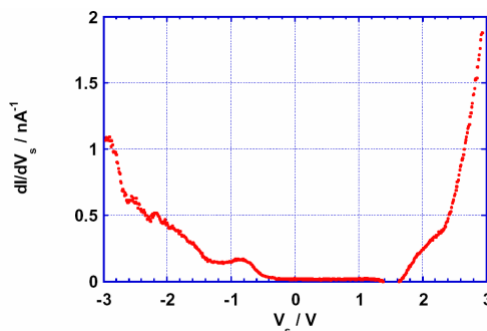


図 2: シリコン(111)-7x7 表面に担持された白金クラスター30 量体の直上で測定したトンネルスペクトル(18 K にて測定)。測定場所を図 1 内に十字記号で示す。

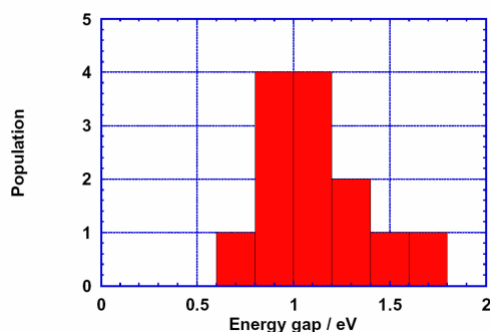


図 3: シリコン(111)-7x7 表面に担持された異なる 13 個の白金クラスター30 量体のエネルギーギャップのヒストグラム。トンネル分光により 18 K にて測定した。