

シリコン表面上にある白金クラスターの2次元構造と価電子の空間分布

(豊田工大¹・コンボン研²) 安松久登¹, 早川鉄一郎², 近藤 保¹

【序】

金属クラスターを固体表面に担持すると、両者の相互作用により、クラスターサイズに依存した特徴的な幾何構造や電子構造を持つようになる。これらの諸特性を明らかにすることを目的として、シリコン (Si) (111)-7x7 表面に担持されたサイズの揃った白金クラスターPt_n (n=5 - 40) に対して、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて研究を行っている。これまでの研究により、サイズが 20 程度以上の領域では、Pt_n は細密充填された白金原子一層の 2 次元構造を持ち¹⁾、その電子構造は主に白金原子間相互作用により決定される²⁾ことを明らかにした。本研究では、単一の Pt_n に対して空間分解トンネル分光を行うことにより、Pt_n の価電子の局所状態密度を測定した。この結果から、Pt_n の価電子の空間分布を電子エネルギー準位毎に求めて、サイズ依存性や幾何構造との関連を議論した。

【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¹⁾。サイズ領域は 1 - 45、サイズ選別後のクラスターイオンの電流は 1000 - 100 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 Si(111)-7x7 表面に衝突させて Pt_n をその表面に担持した。この表面の温度を 77 K に保ち、5x10⁻⁹ Pa 以下の圧力で、単一 Pt_n 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、STM 探針位置制御用の帰還電子回路を切断して探針位置を固定した後、Si 表面に印加したバイアス電圧 V_s を変化させながら、トンネル電流 I およびその V_s に関する微分値 dI/dV_s を同時に測定した²⁾。Si 表面と平行面内における探針の位置固定精度は ±0.01 - 0.06 nm である。また、探針の高さは、各測定場所で V_s = -3.0 V で I = 1.0 nA となるように設定した。

【結果】

図 1 に、Si(111)-7x7 表面に担持された Pt₃₀ の STM 像、ならびに、クラスター上およびその近傍の Si 表面上の 9 個所に STM 探針を固定して測定したトンネルスペクトルを示す。Pt₃₀ 上で測定したスペクトルには、V_s = 2.2、1.1、-0.6、-1.0 および -1.6 V に Pt₃₀ の非占有準位 (正バイアス) および占有準位 (負バイアス) に由来するピークが存在する。一方、探針を Si 表面上に移動させるとこれらのピークは消失し、代わって、Si に由来するピークが現れる。

Pt_n の局所状態密度を求めるために、探針と Pt_n との距離および V_s に対する依存性を考慮して、dI/dV_s を I/V_s で規格化した。この方法により求めた (dI/dV_s)/(I/V_s) は、Pt_n の局所状態密度にほぼ比例する量である³⁾。図 2 に、Pt₃₀ 価電子の局所状態密度の空間分布を示す。化学ポテンシャルに対して 1.1 eV 高い位置に存在する非占有準位、ならびに同 1.6 eV 低い位置の占有準位の局所状態密度を示す。両準位の局所状態密度とも、クラスターの中央部で最も高く、周辺部に向けて単調に減少する。一方、非占有準位の局所状態密度は、占有準位よりも狭い空間分布を持つ。

【考察】

Pt₃₀の価電子に帰属される局所状態密度は、クラスターの中央部で最も高く、周辺部に向けて単調に減少する。Pt₄₀の1.0 eVに存在する非占有準位の局所状態密度を測定した結果、Pt₃₀と同様の振る舞いを示すことがわかった。局所状態密度は電子の存在確率に比例することを考慮すると、Pt₃₀およびPt₄₀の価電子はクラスターと同程度の領域内に閉じ込められており、その存在確率は単調に変化すると考えられる。以上の結果、ならびにPt₃₀およびPt₄₀共に白金原子一層が細密充填された構造をとっており¹⁾、白金原子間の相互作用が大きい²⁾ことから、Pt₃₀およびPt₄₀の価電子は、その2次元面内で非局在化しており、自由電子的な挙動をしていると考えられる。

価電子の空間分布は、準位により異なることがわかった。Pt₃₀の1.6 eVの占有準位にある価電子のSi表面と平行面内での空間分布は半値幅が約2 nmであるのに対し、1.1 eVの非占有準位に電子が詰まると、半値幅が1.0–1.5 nmとなる。このPt₃₀の直径(断面形状の半値幅)が1.7 nmであることを考慮すると、非占有準位はクラスター内部に閉じ込められており、占有準位はクラスター外に染み出していると結論できる。

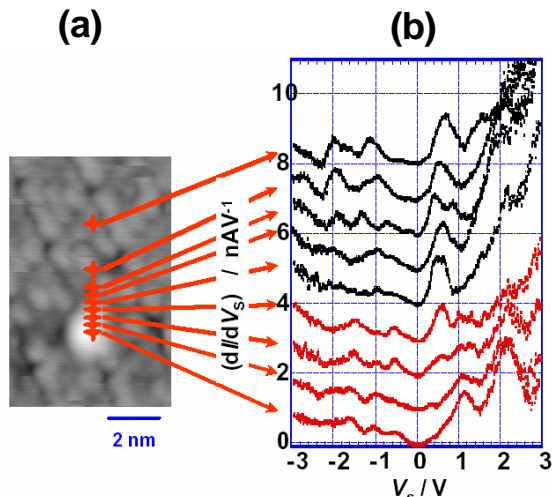


図1 : (a) Si(111)-7x7表面に担持されたPt₃₀のSTM定電流トポグラフィ像。十字記号は(b)図のスペクトルを測定した場所を示す。(b) Si(111)-7x7表面に担持されたPt₃₀およびその近傍の表面上で測定したトンネルスペクトル。

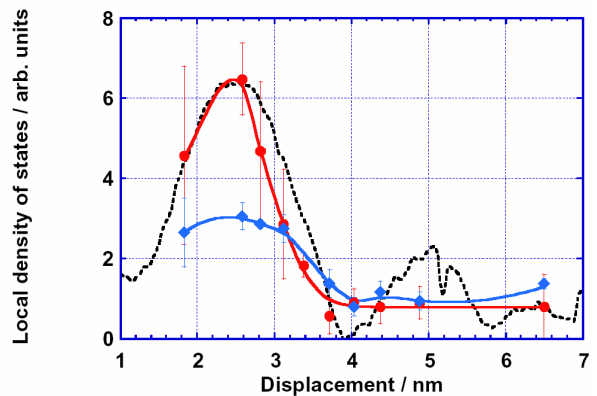


図2 : Si(111)-7x7表面に担持されたPt₃₀の局所状態密度の空間分布。化学ポテンシャルより1.1eV高い非占有準位(○)および、1.6 eV低い占有準位(●)を示す。破線は、STM定電流トポグラフィ像より求めたPt₃₀の断面形状。

参考文献

- 1) H. Yasumatsu, et al. *J. Chem. Phys.* **123**, 124710 (2005).
- 2) H. Yasumatsu, et al. *J. Chem. Phys.* **124**, 014701 (2006).
- 3) R. J. Hamers, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **40**, 531 (1989).