

STM/STS による金サブナノクラスターの電子構造の研究

(東大院総合¹・分子研²・総研大³・理研⁴) 渡辺量朗¹・大下慶次郎^{2,4}・井口佳哉²・
根岸雄一^{2,3}・佃 達哉^{2,3}・高木紀明³・松本吉泰^{2,3}・西 信之²・永田 敬¹

【序】サイズ制御されたナノクラスターの合成法が確立されて以来、触媒・電子デバイス・発光材料としての実用化や量子サイズ効果の実証に向けた研究が盛んになされている。クラスターのサイズがナノメートルオーダーになると、量子効果によって電子エネルギー準位が離散的になる。このことは、フォトルミネッセンスや走査トンネル分光法(STS)などの実験によって確かめることができる。STS を用いれば、単一クラスターのフェルミレベル近傍のエネルギー準位と状態密度の情報を得ることが可能である。

今回我々は、チオール還元法で合成した金 12 量体(Au_{12})サブナノクラスター(直径<1 nm)に着目した[1]。このクラスターは紫外光(波長 400 nm 以下)励起により可視光(約 630 nm)を発光するが、その電子構造はまだよく知られていない。本研究では、このクラスターを固体基板上に吸着させて走査トンネル顕微鏡 (STM)で観察し、STS によってその電子構造を解明することを試みた。

【実験】今回用いた Au_{12} サブナノクラスターは、 AuCl_4^- イオンを水中で DMSA(ジメルカプトコハク酸)によって還元し、TOABr(テトラオクチルアンモニウムブロマイド)トルエン溶液で抽出して調製した[1]。この溶液を適宜希釈し、新たに剥離した HOPG 基板上に滴下し乾燥させた。

実験は、試料を 10 K まで冷却可能な超高真空(5×10^{-11} Torr)極低温 STM 装置[2]を用いて行なった。探針はタングステン線(0.3 mm 径)を電解研磨して作成した。

STS 測定の様式図を図 1 に示す。有機保護膜(波模様で表示)で包まれた金クラスターがタングステン探針と HOPG 基板に挟まれてトンネル電流が流れる。この配置は右の等価回路でモデル化でき、二重障壁トンネル結合 (DBTJ, double barrier tunneling junction)と呼ばれる。

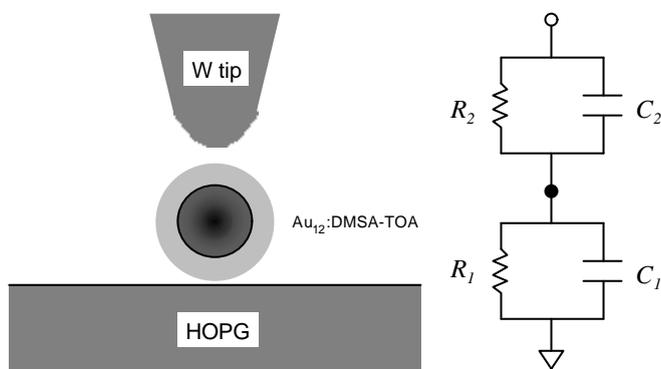


図 1. STM/STS 実験の様式図

【結果と考察】図 2 に(a)室温および(b)10 K において観測した HOPG 表面上の Au_{12} サブナノクラスターの STM 像を示す。(a)において金クラスターは直径約 1.2 nm の粒として観測されている。一方、(b)では直径約 0.8 nm の粒としてグラファイトの格子と共に鮮明に現れている。これらは透過型電子顕微鏡による観察結果(直径<1 nm)とほぼ一致している。一般的にクラスターの STM 像は保護膜の厚さや探針の曲率の影響を受けて広がるので、金コアの直径はこれらの値よりも小さいと考えられる。

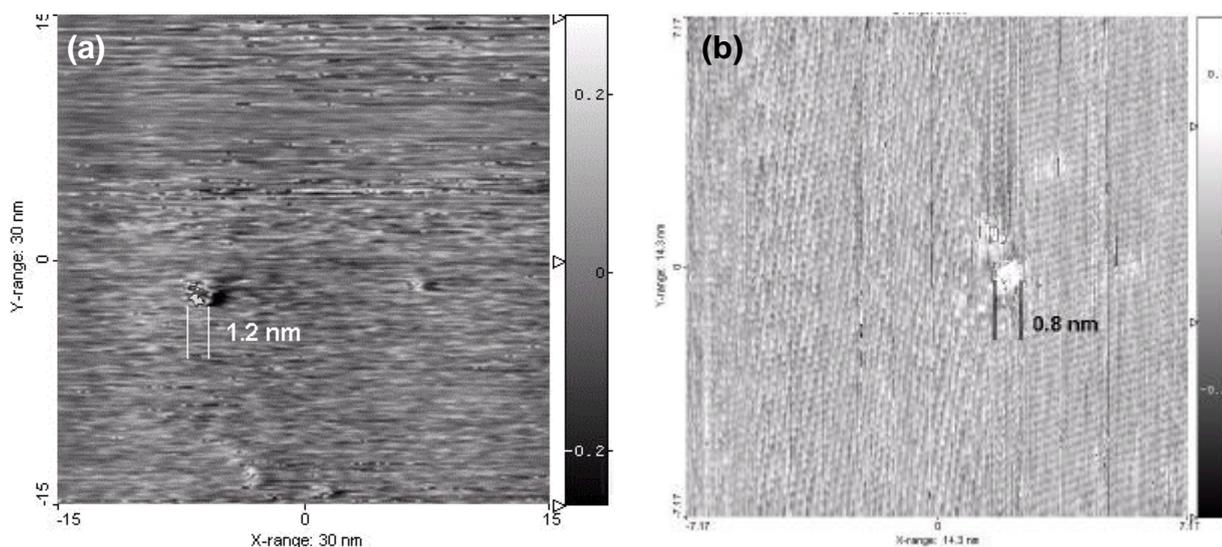


図 2. $\text{Au}_{12}/\text{HOPG}$ の STM 像。(a) 室温 ($30 \times 30 \text{ nm}^2$)、(b) 10 K ($14.3 \times 14.3 \text{ nm}^2$)。図中の数字はクラスターの直径を示す。

図 3 は図 2(a)に現れているものと同じクラスターの位置に探針を合わせて観測した電流-電圧 (I-V)特性とその微分(dI/dV)である。ゼロバイアス付近 \pm 約 1 V まではトンネル電流がほとんど流れないが、それ以降は概ねバイアス電圧に比例した階段状の増加が見られる。前者はクラスターの HOMO-LUMO ギャップによるものと考えられる。このギャップはフォトルミネッセンスの発光ピーク波長(約 630 nm, 約 2 eV)とよく一致する。一方、後者の階段状の構造は、

クラスターの離散エネルギーレベルおよび DBTJ でしばしば見られるクーロン階段 (Coulomb Staircase) からの寄与の重ね合わせによるものと考えられる。dI/dV 曲線に見られる多数のピークの中からクラスターのエネルギーレベルに由来するものを抽出するためには、より精度の高いデータが必要である。ポスター講演では、極低温における高分解能の測定結果に基づきさらに詳細に議論する。

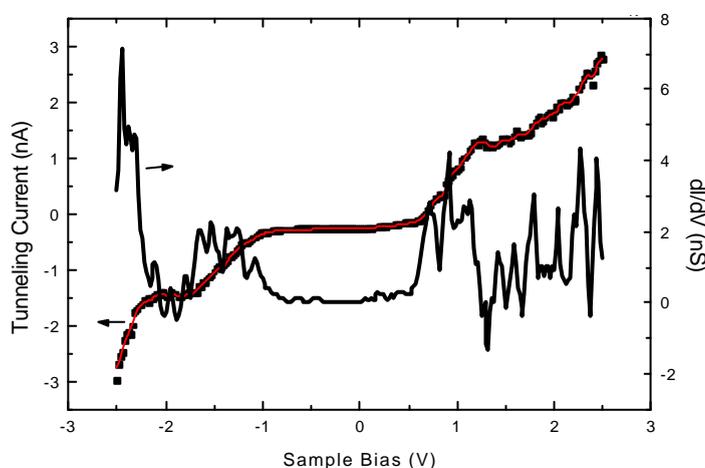


図 3. 探針を図 2(a)のクラスター上に合わせ室温で観測した I-V 曲線とその微分(dI/dV)。

【謝辞】本研究は、文部科学省のナノテクノロジー総合支援プロジェクトの支援を受けて実施されました。

- 1 Y. Negishi and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4046-4047 (2003).
- 2 大下ら、分子構造総合討論会 2002, 3P046.