

気相精密大量合成とソフトランディング法による超原子ナノクラスター集積膜の作製とその電気特性評価

(慶大理工) ○横山 高穂・千葉 竜弥・平田 直之・渋谷 昌弘・中嶋 敦
 Fabrication and Electrical Characterization of Naked Superatom Assembled Films based on High Intensity Nanocluster Source and Soft Landing (*Fac. Sci. Tech., Keio Univ*) ○Takaho Yokoyama, Tatsuya Chiba, Naoyuki Hirata, Masahiro Shibuta, Atsushi Nakajima

Temperature dependent electrical characteristics of group 5 metal encapsulating silicon cage superatom ($M@Si_{16}$) films were evaluated, revealing that conduction mechanism can be described by Efros-Shklovskii variable range hopping. The mechanism suggests small transfer integral between $M@Si_{16}$ superatoms, which is consistent with multiple-node structure of the singly occupied molecular orbital (SOMO) of isolated $M@Si_{16}$.

Keywords : Superatom; Nanocluster; Soft landing; Sputtering; Silicon

新奇な電子材料の創製に向けて、数個から数百個の原子集合体であるナノクラスターから構成される集積機能物質の創出が期待されている。中でも、金属原子1個を16個のケイ素原子から成るカゴで内包させた金属内包シリコンケージナノクラスター($M@Si_{16}$)は金属原子の種類を変えることで電子物性を制御できることからボトムアップ的アプローチによる機能設計が可能となる。しかしながら、レーザー蒸発に代表される従来の合成法では収量が少ないことと基板上に非破壊で蒸着する難しさから、集積薄膜を作製することに課題があった。本研究では高強度なナノクラスターイオン源とソフトランディング法を用いることで高効率に $M@Si_{16}^+$ を合成し、基板上へと非破壊的に蒸着することで集積薄膜を作製した。さらに、嫌気一貫システムにより真空低温プローバーへと搬送することで、電気伝導度の温度変化を観測した。

マグネトロンスパッタリングナノクラスター合成装置²⁾(nanojima®-NAP01, ayabo Corp.)により5族金属であるV, Nb, Taのいずれかを内包させた $M@Si_{16}^+$ を合成し、くし型電極(Au)パターンを表面に有するSi基板上に質量選択的にソフトランディングさせた。作製した集積薄膜において電流-電圧測定を90~300 Kの範囲で行い、電気伝導度の温度依存性を評価した。

$V@Si_{16}$ 薄膜の電気伝導度(G)の温度依存性は図に示すように、 $\ln G$ と $T^{-1/2}$ が良い直線関係にあることから、 $V@Si_{16}$ 薄膜の電気伝導メカニズムはEfros-Shklovskiiの広域ホッピング伝導(ES-VRH)であることがわかった。また、Nb, Taを内包した $M@Si_{16}$ でも伝導機構は同様の解析からES-VRHであることがわかった。ES-VRHはキャリアが局在した電子準位を移動し、キャリア間のクーロン相互作用が大きい場合の伝導機構である。DFT計算を用いて $M@Si_{16}$ ($M=V, Nb, Ta$) の構造として提案されている2つの異性体^{3),4)}の正イオンにおいて構造最適化を行ったところ、電気伝導に関与する軌道はいずれも節が多い。この節の多い電子準位間の伝導では、隣接する $M@Si_{16}$ 間の軌道の重なりが小さいと考えられ、電子状態が局在しているという電気伝導機構と対応していると考えられる。

1) K. Koyasu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4998. 2) H. Tsunoyama *et al.*, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 857. 3) H. Tsunoyama *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 20507. 4) J. Liu *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 6861.

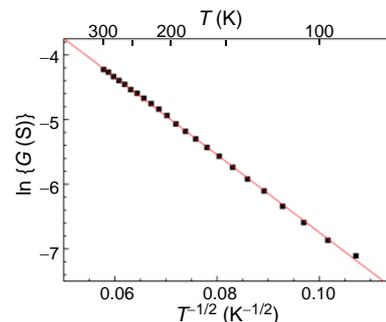


図 ES-VRH モデルに基づく $V@Si_{16}$ 薄膜の電気伝導度 G の温度($T^{-1/2}$)依存性