

金属内包シリコンナノクラスター薄膜の創成とその化学的安定性

Creation and Characterization of Metal Atom Encapsulating Silicon Nanoclusters

○中嶋 敦^{1,2,3}、渋田 昌弘^{2,3}、中谷 真人^{1,3}、太田 努¹、角山 寛規^{1,3}、江口 豊明^{1,3}

(1. 慶大理工、2. 慶應 KIPAS、3. JST-ERATO)

○Atsushi Nakajima^{1,2,3}, Masahiro Shibuta^{2,3}, Masato Nakaya^{1,3}, Tsutomu Ohta¹, Hironori

Tsunoyama^{1,3}, Toyooki Eguchi^{1,3} (1.Keio Univ., 2.KiPAS, 3.JST-ERATO)

E-mail: nakajima@chem.keio.ac.jp

シリコン(Si)原子 16 個が遷移金属原子 1 個を内包したシリコンケージナノクラスター ($M@Si_{16}$: $M = Sc^-, Ti, V^+$) が気相中で特異的な安定性を有することが見出され[1]、その原子集団が原子であるかのように考えられる「超原子」(superatom)として振る舞うことから、ナノメートルスケールにおける集積制御の構成要素として注目を集めている[2]。本研究では、新たに開発した高出力インパルスマグネトロンスパッタリング法[3]を用いて、V 原子と同族のタンタル金属原子(Ta)とシリコン原子が混合したナノクラスターを生成させた。このナノクラスターの中から、金属原子 1 個がシリコン原子 16 個で内包された $TaSi_{16}^+$ ナノクラスターのみを質量選別することで、単一化学種のイオンビーム技術を構築した。このナノクラスターを固体基板へ非破壊蒸着させ、その蒸着形態と化学的安定性を走査プローブ顕微鏡と光電子分光によって評価した。

C_{60} 薄膜上に $TaSi_{16}^+$ ナノクラスターを蒸着するとナノクラスターが非破壊かつ孤立状に担持できることを走査トンネル顕微鏡/分光法 (STM/S) を用いて詳細に調べた。幾何構造・電子状態の解析から、 C_{60} 上における $TaSi_{16}$ が、気相中と同様、アルカリ原子様の超原子であることを明らかにした[4]。また、X 線光電子分光法 (XPS) を用いてグラファイト (HOPG) 表面上に蒸着した $TaSi_{16}$ について Si 2p および Ta 4f の XPS スペクトルを得た(右下図) [5]。HOPG 上では $TaSi_{16}$ が凝集体を生成してしまうことが STM 観察により示されたが、これらの XPS の強度比 Si/Ta は 1.58 と、 $TaSi_{16}$ に対する理論値 1.53 と良く一致し、表面吸着後も気相中での組成比が保たれていた。さらに、ピーク形状を詳しく解析したところ、Si と Ta のいずれのピークも単一の成分で再現できたことから、Si と Ta がともに一様な化学結合環境にあることがわかった。これらの結果は、 $TaSi_{16}$ が Ta 原子を中心として 16 個の Si 原子が周囲を取り囲むケージ構造を保っていること示しており、 $Ta@Si_{16}$ と表記されるナノクラスターであることを実験的に実証した。 $Ta@Si_{16}$ は 720 K に加熱した後でも同様の化学状態を保っており、 $Ta@Si_{16}$ が高い熱耐性をもつことから、新たな「2 成分超原子(binary superatom)」のナノ構造体[2]であると位置づけられる。

- [1] K. Koyasu, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4998 (2005).
- [2] M. Akutsu, et al. *J. Phys. Chem. A* **110**, 12073 (2006).
- [3] H. Tsunoyama, et al. *Chem. Lett.* **42**, 857 (2013).
- [4] M. Nakaya, et al. *Nanoscale* **6**, 14702 (2014).
- [5] M. Shibuta, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 14015 (2015).

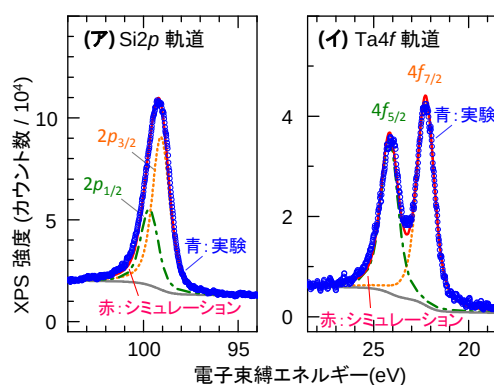


図. HOPG 表面上に蒸着した $Ta@Si_{16}$ の Si 2p と Ta 4f の XPS スペクトル