遷移金属内包シリコンケージクラスター薄膜の電気伝導特性

Electrical Conductivity of Metal-Encapsulating Si_{16} Cage Nanocluster Thin Films

慶大理工 [1]，Philipps 大 [2]　○横山 高穂 [1]，千葉 竜弥 [1]，平田 直之 [1]，角山 寛規 [1]，渋田 昌弘 [1,2]，中嶋 敦 [1]

Keio Univ. [1], Philipps Univ.[2], ○Takaho Yokoyama[1], Tatsuya Chiba[1], Naoyuki Hirata[1], Hironori Tsunoyama[1], Masahiro Shibuta[1,2], Atsushi Nakajima[1]

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

原子が数個から数百個凝集したナノクラスター (NC) は、バルク物質とは異なる特異な電子・幾何構造を有するナノ物質である。このうち、金属原子 1 個を内包したシリコンケージ NC (M@Si_{16} ; Fig. 1) は、16 個のケイ素原子のかご構造内に内包される金属の種類を変えることで幾何構造を保ったまま物性を制御することができる[1]。この M@Si_{16} は太陽電池等のナノデバイスのボトムアップ型の単位として期待されるが[2]、合成収量の低さや酸化されやすいといった課題から集積膜としての物性評価は進められていなかった。本研究では高強度 NC イオン源と嫌気一貫システムを用いて、5 族の金属であるタンタル (Ta) 原子を内包した Ta@Si_{16} 集積薄膜の電気伝導特性を評価した。

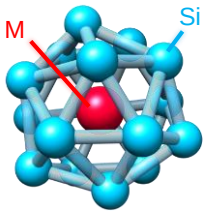

Fig. 1 Geometric structure of M@Si_{16}

Ta@Si_{16} NC はマグネトロンスパッタリング NC 合成・蒸着装置 (NAP01-nanojima®, ayabo Corp.) により質量選択的に基板へと 25 層程度蒸着した[3]。蒸着基板には、表面に SiO_2 (~80 nm) を有する Si 基板を用い、金によるチャネル長 5 μm のくし型電極パターンを施している。試料はグローブボックス ([O_2] < 1 ppm, [H_2O] < 1 ppm) を介して、大気曝露することなく真空槽内の温度可変ステージへと搬送し、<10^{-1} Pa の真空下において 2 端子法により電流-電圧 (*I-V*) 測定を 90 ~ 300 K の範囲で行った。

Fig. 2 には、(a) 絶対温度(*T*)の逆数、(b) *T* の–1/4 乗に対する、電気伝導度 (σ) の自然対数 ln σ のプロットをそれぞれ示した。ln σ は 1/*T* に比例しないことから、電気伝導は電子が原子間に広がった波としてふるまうバンド伝導によるものではないことがわかる。一方、広域ホッピング伝導の表式である *T* の–1/4 乗のプロット(Fig. 2(b))では比例関係になることから、Ta@Si_{16} 集積体の電気伝導は広域ホッピング伝導であることがわかり、その要因としては、Ta@Si_{16} 集積薄膜において Ta@Si_{16} NC の電子軌道間の重なりが小さいことが考えられる。実際、Ta@Si_{16} NC は開殻の電子構造であり、その最外殻の電子は節の多い軌道に収容されることが量子化学計算から示されている[4,5]。

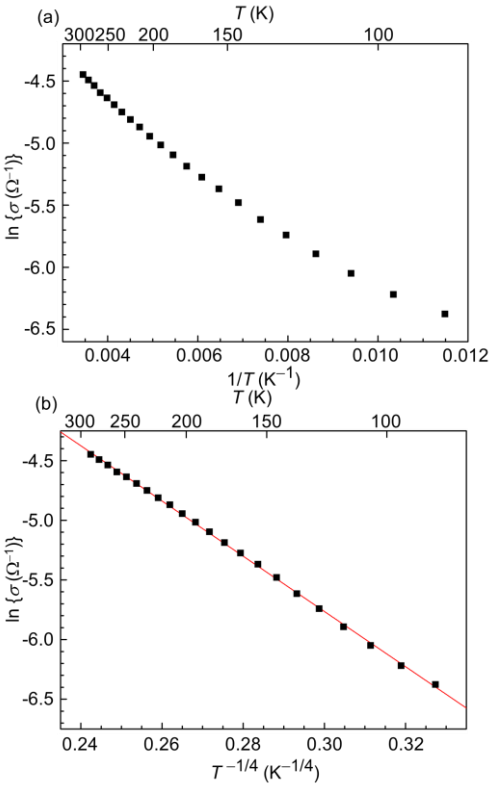

Fig. 2 Temperature dependent conductance of Ta@Si_{16} thin films. (a) Arrhenius plot, (b) plot based on variable range hopping.

以上のように、本研究では Ta@Si_{16} 集積薄膜の電気伝導特性を評価し、その電気伝導は、高い構造対称性を有する Ta@Si_{16} NC に局在した軌道を介した広域ホッピング伝導であることを明らかにした。

参考文献 [1] K. Koyasu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4998 (2005). [2] T. Iwasa and A. Nakajima, *J. Phys. Chem. C* **116**, 14071 (2012). [3] H. Tsunoyama *et al.*, *Chem. Lett.* **42**, 857 (2013). [4] M. B. Torres *et al.* *Phys. Rev. B* **75**, 205425 (2007). [5] H. Tsunoyama *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **121**, 20507 (2017).

© 2020年 応用物理学会