IV族, VI族元素マイクロクラスター配列物質の作製と電子機能

粕谷 厚生*

1. 序

原子が数個から数千個結合してできた極微小な粒子はナノメータのサイズを持ち、マイクロクラスターと呼ばれている⁽¹⁾。この粒子の性質を調べてみると、サイズが大きくなるに連れて原子から固体の状態へ滑らかに移行変わって行くのではなく、構成原子数に強く依存して不連続に変化しつつ次第に固体の状態へ近づいて行くことがわかる。このナノメータサイズの粒子は物質科学の分野に新しい形態の素材を提供する。

粒子自身の形は多面体のみならず、鎖状、リング状、籠状、円筒状、網状と様々である。この形を反映して材料学的な性質も3次元的に周期性をもつ固体とは全く異なり、顕著な形状効果、低次元性、局所性を示す。また極微小であることから粒子表面の効果が強く現れ、反応性に富むことも大きな特徴である。これらの特異な性質は実際に真空中に蒸発させた金属元素などを急冷してマイクロクラスターを作る実験で実証されつつある⁽¹⁾。

一例を図1に示す。上図および下図はヴァナジウムクラスター V_n についてそれぞれ、イオン化エネルギー(仕事関数)と水素化反応の n (サイズ)依存性を測定した結果である⁽²⁾。何れも不規則に変化しつつ、やがて固体(バルク)の値に近づいて行くことがわかる。また2価の金属であるCd, Zn, Hgなどは原子数10以下のクラスターでは互いにファンデルワールス力で結合した絶縁体であるが、サイズの増大とともに急激に金属的な結合に変わって電流を通すようにな

図1 ヴァナジウムクラスター V_n のイオン化エネルギー(a), と水素化反応(b)の n (サイズ)依存性。

ることが光電子分光の測定で明らかになっている⁽³⁾。これらの測定からわかるようにマイクロクラスターはサイズに依存して性質が極端に変化することから、これを材料とするならば、組成と構造に加えてサイズの制御による新しい材料の合成や機能の最適化が期待できる。

このマイクロクラスターを集めて固体に組み上げることができれば更に新しい素材が生まれる。通常の固体は原子あるいは分子が最小構成単位として周期的に配列したものである。マイクロクラスターは原子/分子に比べて遥かに多様な形状と性質を示すことから、これを組合せてマクロに並べた物質を作れば従来の固体と比べて飛躍的に変化に富む構造と特性を有する材料が作れる。

マイクロクラスターを基本単位としてできている物質は希ではあるが自然界にも存在する。例として、硫黄とSeの結晶が古くから知られている。両元素ともマイクロクラスターとしてリング状で安定であり、サイズもそれぞれ $S_6 \sim S_{20}$ ⁽⁴⁾

* 東北大学助教授；金属材料研究所(〒980-77 仙台市青葉区片平2-1-1)

Fabrication and Electronic Functions in Microcluster Arrays of Group IV and VI Elements; Atsuo Kasuya(Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

Keywords: microcluster, self-organized materials, carbon clusters, C_{60} , selenium clusters

1996年5月13日受理

および、 $\text{Se}_6 \sim \text{Se}_8$ ⁽⁵⁾が単離されている。固体としてはリング状の S_6 , S_8 あるいは Se_8 が凝集して結晶化した幾つかの多形が見つかった⁽⁶⁾。ボロンも原子12個(B_{12})でできた正20面体クラスターが多数並んで結晶を作っている。図2は α -菱面体ボロンの結晶構造である⁽⁷⁾。

上記の結晶は何れもマイクロクラスターが集合してできた物質であるという点で注目されることは少なかったが、最近の C_{60} などの炭素系クラスターを始めとする安定なマイクロクラスターの発見と単離方法の開発により、この新物質相とも言える一群の物質系の創製が行えるようになり、新しい視点と概念に基づく材料機能の探索が可能になってきた。

このマイクロクラスター集合組織に最も特徴的なことは組織内原子の配列がナノメートルの単位でグループ化した特殊な構造をとっていることである。このような物質ではマイクロクラスターの構造およびサイズと物性との関係を系統的に解析することができる。またマイクロクラスターが互いに集まりあるいはマトリックス中に埋め込まれた試料では、更に隣接効果、干渉効果、界面効果による特性の向上や新しい機能の出現が期待できる。

実際どのような材料も、完全結晶を除けば何らかの局所的構造がその特性を生み出していると言える。それは数十原子の集団である場合もあるし、集団同士の界面でもあり得る。このように考えるとマイクロクラスター集合体についてサイズを揃え、マトリックスを選択して系統的に物性解析を行えば、局所構造と物性との関係が明らかとなり、既に優れた材料特性が見出されつつある非晶質材料、複合材料、グラニュー物質などを理解することや材料設計の具体的指針を得ることもつながる。

以上の観点からマイクロクラスターおよび集合体を作り、その材料学的特性を調べる実験を始めた。系を簡単にして解析を容易にするため、特に幾何学的に特徴的な形状を持つマ

イクロクラスターを取り上げ、これを固体表面に吸着あるいは配列させた試料について物性測定を行っている。その結果の一部を以下に紹介する。

2. 測定装置

本実験ではナノスケールと言う極微小な大きさを持つ物質の構造と物性を詳細に調べる必要があり、このための装置として走査トンネル顕微鏡(STM)と高分解能電子エネルギー損失分光装置(HRELS)を組合せた複合解析装置を特に設計製作した⁽⁸⁾。良く知られたようにSTMは固体表面などに存在する非周期的構造を原子レベルで観察、操作できる装置である。マイクロクラスターのように微小でしかも局所的に複雑な構造を取る物質の観察に最も適している。一方HRELSも同じく表面に最も敏感な分光法として検出感度が0.01単原子/分子層以下、分解能が1 meV[†]以下の測定も可能である。この装置で振動単位など、系の結合の様子を直接調べることができる。したがってこれらを組合せ相補的複合装置で、クラスターとその配列構造を原子レベルで同定し、結合状態を高感度高分解能で解析することが可能になり、幾つかの新しい電子的機能を見出すことができた⁽⁸⁾⁻⁽¹⁶⁾。

3. 試料の作製

幾何学的に特徴的な形状のマイクロクラスターとしてリング構造を持つⅥ族元素クラスター、籠状構造をもつⅣ族元素クラスターを取り上げ、これをグラファイトあるいはシリコン表面に規則的に並べて物性の解析を行い更に、クラスターの配向と配列状態を外場(レーザー照射、電場、温度)で制御する手法を見出し、ナノスケール構造を基本とする新電子機能を調べた。

4. 固体表面上のⅥ, Ⅳ族マイクロクラスターの配列と電子的機能

(1) Se リングクラスターのグラファイト表面配列と STM 探針による制御

Ⅳ族元素クラスターとして Se_n をとりあげた。まず非晶質Seを二硫化炭素に溶かした溶液を蒸発乾燥させて粉末試料を得た。この試料を超高真空中で420 Kに加熱してグラファイト表面上に蒸着し、 Se_6 または Se_8 を長方格子に規則的に配列させた。配列状態をSTMで観察した結果を図3に示す⁽⁹⁾。Se リングクラスターによる超格子の周期はグラファイトの面内周期のちょうど3倍に一致することがわかった(図4)。

この配列状態は試料表面にかけたバイアス電圧がSTM探

[†] 1 eV $\equiv$ 1.6×10^{-19} J

図2 α -菱面体ボロンの結晶構造。

図3 グラファイト表面上で長方格子に規則配列した、 Se_6 マイクロクラスターの STM 像。バイアス電圧は+147 mV。

図4 グラファイト表面上で長方格子に規則配列した、 Se_6 マイクロクラスターの模式図。

図5 グラファイト表面上で長方格子に規則配列した、 Se_6 マイクロクラスターの STM 像。バイアス電圧は-152 mV。

針に対して正のときは安定であるが、負になると-70 mV 以下で不安定となり、Se クラスターが分解して無秩序な配列に急激に変化することがわかった(図5)。この結果は固体表面上にあるマイクロクラスターの構造や配列がバイアス電圧という外場で制御可能であることを意味し、ナノメートル尺度の新しい電子的機能と見ることができる。超高集積度記憶

素子など様々な応用が考えられる。

(2) 炭素クラスターの Si 表面配列と光照射による配向制御

もう一例としてIV族元素クラスター集合体である C60 多層膜の結果を示す(図6)⁽¹⁰⁾。Se と同様に溶媒抽出した C60 を Si 基板に蒸着すると C60 が最密充填構造に配列する。この表面に波長 514.5 nm、強度 100 kW/m² のアルゴンレーザーを照射すると図のように処々で C60 の像が変化する(図7)。この結果は以下のように解釈できる。多層膜中の C60 は室温で回転しており、STM 像は時間平均化されて分子内構造は観測されず単に球状にみえる。レーザー照射すると処々で、球状ではあるが周りの C60 よりは小さなスポット状の構造が現れる。この構造は1点のスポットに見えるもの

図6 Si(111) 基盤に蒸着された C60 多層膜の STM 像。

図7 波長 514.5 nm、強度 100 kW/m² のアルゴンレーザーを 900 s 照射後の C60 膜の STM 像。

図8 アルゴンレーザー照射後のC60膜の配向模式図.

と2点に分かれたものがあるが、いずれもレーザー照射によりC60の回転が止まったために分子内構造として現れたものである。C60は炭素の6員環と5員環でできており、5員環の部分は炭素の1重結合で結ばれていて6員環の部分より電子密度が少ない状態になっている。この為STM探針でC60表面上を走査すると、5員環のところより多くの電子が引き付けられて流れ込みSTM像に明るく映し出される。スポットが1点の場合は5員環一つが真上を向いて静止しており、2点の場合は2つが並んで真上を向いた状態で止まっていることになる(図8)。

このようにマイクロクラスターが配列した物質では配列以外に基板に対するマイクロクラスターの配向も状態変化の一つの要素に加わることになり、新しい材料機能として利用できる。STMは試料表面の局所的電子状態を検出しており、光照射で配向を変えることにより、ナノメートル尺度の局所的電子状態が制御可能であることを意味する。光スイッチング素子など広範な応用が可能である。

(3) 炭素クラスターとSi表面上の化学反応とSiC膜の生成

上記のSi表面に成長したC60の多層膜を高温で加熱しても1120 Kまでは殆どなんの変化もなく、依然として球状に近いC60がSTMで観測される。しかし1143 KでSi基板の表面構造が7×7から1×1に相転移する。この相転移に伴って単層膜の構造も大きく乱れる。図2に示すごとく、C60の球状構造自体が乱れ、配列構造も消失する(図9)⁽¹¹⁾。

ここで生じた変化が何であるかをSTM像のみから追跡することはむずかしい。そこでHREELSの測定を行った。図10に結果を示す。一番下がC60を室温のSi基板に蒸着直後のスペクトルである。横軸0 meVの原点に見られるピークが試料表面から弾性散乱でエネルギー損失無しに反射した電

図9 室温でSi(111)7×7表面に蒸着されたC60薄膜を1143 Kに10 s間加熱した試料のSTM像。C60の球状構造は喪失し、C60よりは大きく不規則な像が観測される。

図10 Si(111)7×7表面に蒸着されたC60薄膜の電子エネルギー損失スペクトル。温度は試料熱処理温度。

子によるものである。その右側に損失電子のスペクトルが見られるが、65 meVおよび、120~180 meV付近のピークはC60分子の内部振動準位によるものである。これらの損失ピークの形状は加熱温度1120 Kまで殆ど変化しないが、図11からわかるように1143 Kで様相が変わり、新たに100 meV付近にピークが強く現れ、温度の上昇とともに強度は

図11 Si(111)7×7と(100)2×1表面に蒸着されたC60薄膜の電子エネルギー損失スペクトルにおける116 meVのSiCピークの温度依存性。

飽和する。1273 Kで116 meVとなるが、このエネルギーはSiCの表面フォノンのエネルギーに相当する。したがって、C60は1143 K以上でSiと反応してSiC膜を作ることがわかる。

ここで観測されたC60とSi(111)表面の反応もマイクロクラスターのナノメータ尺度で生じた特殊な現象と見ることができる。C60はグラファイトに比べて不安定な状態にある。一方Si(111)面も7×7構造で安定化しているが、1×1に相転移した段階で化学的に活性となりC60を分解してSiCになると考えられる。グラファイトとSi表面の反応はこの温度では生じない。またSi(100)表面はSi(111)面より活性な為、より低温で反応の進むことが図11に示した結果から理解できる。

このSiC膜の生成は、Si基板上への良質のSiC膜堆積の技術として利用できそうである。炭素は単原子としては蒸発し難いが、C60としてならば、容易にしかも正確に必要な量をSi基板上に堆積可能であり、他の炭素系物質では容易に実現せぬ特徴的な利点として活用できる。

5. ま と め

マイクロクラスターを固体表面に配列させた物質を作製しその材料的機能を探した実験例をいくつか紹介した。これらの実験的試みは最近の半導体材料の分野で注目され始めた自己組織膜の形成に先駆けたものであり、今後は同分野での研究に発展して行くと思われる⁽¹⁷⁾。

このような実験を進めて行くためには、より多種類のサイズの揃った安定なマイクロクラスターを合成することが必要である。IV族、VI族元素系クラスターについては幾つかの大量合成法⁽¹⁸⁾や化学修飾・重合化など⁽¹⁹⁾が報告されつつある。またIV族元素以外に、BNなどのIII-V族元素クラスター⁽²⁰⁾、WS₂などの層状物質⁽²¹⁾や金属炭化物クラスター⁽²²⁾の合成も発表されている。

特にここでは触れなかったが、ゼオライト⁽²³⁾やリガンド

物質⁽²⁴⁾に担持された金属クラスター、ボロン⁽²⁵⁾やシリコンクラスレート⁽²⁶⁾のようなクラスター化合物の合成などと合わせ、大きな可能性を秘めた材料開発の新しい方向として今後の発展に期待したい。なお、本研究は金属材料研究所新素材設計開発施設ナノ構造研究部を主体とする研究組織による協同研究で行われている。研究代表者を始め分担者、協力者および論文共著者各位に深く御礼申し上げます。

文 献

- (1) 例えば, Proceedings for 7th International Symposium for Small Particles and Inorganic Clusters, Surface Review and Letters, **3**(1996).
- (2) K. Rademann, B. Kaiser, U. Even and F. Hensel: Phys. Rev. Lett., **59**(1987), 2319.
- (3) A. Kaldor, D. M. Cox, D. J. Trevor and M. R. Zakin: Z. Phys., **D3**(1986), 195.
- (4) R. Steudel, H.-J. Mausle, D. Rosenbauer, H. Mockl and T. Freyholt: Argew. Chem. Int. Ed. Engl., **20**(1981).
- (5) R. Steudel and E.-M. Strauss: Z. Naturforsch., **36b**(1981), 1085.
- (6) A. Kasuya, K. Watanabe, T. Takahashi, K. Toji, K. Motomiya and Y. Nishina: Mat. Sci. and Engineering A., (1996) (in press).
- (7) D. Emin: Physics Today, **55**(1987).
- (8) A. Kasuya, R. Czajka, B. Abmayr and Y. Nishina: Mat. Sci. Engineering, **B19**(1993), 44.
- (9) S. Suto, A. Kasuya, O. Ikeno, C.-W. Hu, A. Wawro, R. Nishitani and Y. Nishina: Jap. J. Appl. Phys., **33**(1994), L1489.
- (10) A. Kasuya, C.-W. Hu, R. Czajka and Y. Nishina: World Scientific, (1996) (in press).
- (11) C.-W. Hu, A. Kasuya, S. Suto, A. Wawro and Y. Nishina: Surface Review and Letters, **3**(1996), 933.
- (12) A. Wawro, A. Kasuya, R. Czajka, N. Horiguchi and Y. Nishina: Surface Coatings Technology, **67**(1994), 173.
- (13) S. Suto, A. Kasuya, C.-W. Hu, A. Wawro, T. Goto and Y. Nishina: Surface Review and Letters, **3**(1996), 927.
- (14) A. Wawro, A. Kasuya, R. Czajka and Y. Nishina: Surface Review and Letters, **3**(1996), 979.
- (15) R. Czajka, A. Kasuya, A. Wawro, N. Horiguchi and Y. Nishina: Surface Review and Letters, **3**(1996), 969.
- (16) A. Wawro, A. Kasuya, R. Czajka and Y. Nishina: J. Vac. Sci. Tech., (1996) (in press).
- (17) P. Melinon, V. Paillard, V. Dupuis, A. Perez, P. Jensen, A. Hoareau, J. P. Perez, J. Tuillon, M. Broyer, J. L. Vialle, M. Pellarin, B. Baguenard and J. Lerme: Int. Journal of Modern Physics, **B9**(1995), 339.
- (18) K. Toji, H. Takahashi, Y. Akiyama, T. goto, B. Jeyadevan and I. Matsuoka: Mat. Sci. Engineering A, (1996) (in press).
- (19) F. Diederich and C. Thilgen: Science, **271**(1996), 317.
- (20) N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie and A. Zettl: Science, **269**(1995), 966.
- (21) R. Tenne, L. Margulis, M. Genut and G. Hodes: Nature, **360**(1992), 444.
- (22) B. G. Guo, K. P. Kerns and A. W. Castleman Jr.: Science, **255**(1992), 1411.
- (23) 寺崎 治, 野末泰夫, 平賀賢二: 本特集号, 876頁.
- (24) G. Schmid: Polyhedron, **7**(1988), 2321.
- (25) K. Kimura: Mat. Sci. Engineering, **B19**(1993), 67.
- (26) 山中昭司, 川路 均, 堀江洋臣, 石川満夫: 固体物理, **30**(1995), 488.