

論文の内容の要旨

論文題目 水素化シリコンクラスターイオンのシリコン表面への堆積と表面挙動に関する研究

氏名 内田 紀行

1 緒言

固体基板上へ堆積したクラスターを、さながらブロックの様に扱いナノ構造やナノ構造材料を形成することは、新機能材料を創製するための有効な手段であると期待されている。クラスターの物性はその大きさと構造によって大きく変化することを利用すると、クラスターの構造や表面上での配列状態を制御して堆積できれば、様々な物性を固体表面に発現させることができると考えられる。

主要な半導体材料であるシリコンに関しては、クラスターの生成実験や、理論計算による安定構造の議論などの報告が多数なされている [1]。しかし、原子レベルで構造を制御した Si クラスターを生成し堆積する実験は、技術的な困難を伴うため、あまりなされていない。良く知られているように、Si クラスターは金属的なコンパクト構造を持つことが知られている。これは、Si は sp^2 が安定でないため、Si だけでは構造を多様化することが難しいことを示している。最近の研究では [2]、Si のダングリングボンドを水素で終端することで、クラスター内の Si 原子の結合ネットワークを、金属結合的なものから共有結合的なものまで制御することが可能であり、Si クラスターの水素化が、クラスターの構造制御に対して有効であることが分っている。それに増して、内部に原子価の大きな遷移金属原子を内包することで、内部からダングリングボンドを終端し、安定な Si ケージクラスターを形成できることが確認されている [3]。これらの方法を利用して、Si クラスターの構造の多様化を実現できる可能性は高い。

近年、ガスを原料に質量の揃ったクラスターイオンを発生する装置として四重極イオントラップ EQSIT (External Quadrupole Static attraction Ion Trap) が開発された [4]。この EQSIT を利用して、モノシランガス (SiH_4) を材料に水素化シリコンクラスターイオン Si_nH_x^+ を生成が報告されている [5]。また、遷移金属を内包した Si ケージクラスター MSi_nH_x^+ (M=遷移金属) の合成も報告されている [3]。

そこで、本研究では、EQSIT をクラスター源に利用した堆積システムを用いて、質量の揃った Si_nH_x^+ や MSi_nH_x^+ を固体表面上に堆積し、表面構造を走査型トンネル顕微鏡 (STM) で観察し、表面上でのクラスターの安定性を評価することを試みた。また、堆積表面の電子状態の評価を走査型トンネル分光 (STS) を用いて行った。それらの知見から、 Si_nH_x^+ や MSi_nH_x^+ をシリコン表面上での挙動を制御する方法を確立し、クラスターを用いたナノ構造形成やクラスターを単位とした薄膜形成の可能性を探索することを目的とした。

2 四重極イオントラップ法による水素化シリコンクラスターの成長と堆積

2.1 四重極イオントラップと堆積システム

クラスター発生源として用いている EQSIT は、中心の四重極電極とそれを囲むケージ電極とから構成されている (図 1 (a))。四重極に加えた直流電圧によって静電的にイオンを引き付け、同時に、四重極に交互に位相の反転した交流電圧を供給し、斥力を発生させる [4]。その結果、四重極とケージの間の、静電引力と斥力のつり合う位置にイオンが捕獲される。この様に、イオントラップ内にイオンを電気的に閉じ込めて、これにラジカル等を供給し反応させることで、イオンを種として、クラスターを成長させることができる。さらに、この四重極電

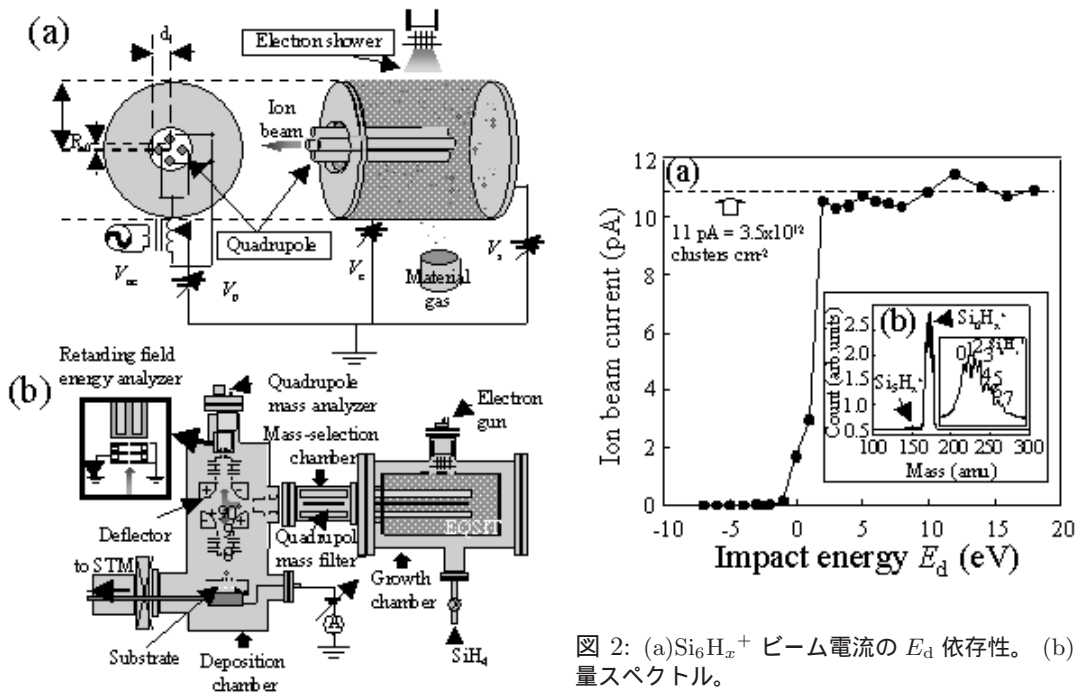


図 1: (a) 四重極イオントラップ (EQSIT)。 (b) EQSIT を組み込んだクラスターイオン堆積システム。

図 2: (a) Si_6H_x^+ ビーム電流の E_d 依存性。 (b) 質量スペクトル。

極は、イオンの捕獲だけでなくマスフィルターの役割も果たし、所定の質量にまで成長したクラスターを、4本の電極の内部の領域を通してイオントラップの外部へ自動的に引き出すことができる。つまり、この EQSIT は、質量選択的なクラスターイオンビーム源として機能する [6]。

本研究に用いた、EQSIT を組み込んだクラスターイオン堆積システムを図 1 (b) に示す。EQSIT から引き出したクラスターイオンを、200 eV 程度エネルギーに加速し、静電偏向器で 90° 偏向して、ビーム中に含まれる電気的に中性な成分を取り除いた後、静電レンズ系で減速し、超高真空中で固体基板に堆積する。また、逆方向に即ち -90° 方向に偏向した位置に、四重極質量分析器 (Q-mass) が設置してあり、ビームの質量スペクトルが測定できる。このシステムを用いて、 $\text{Si}(111)$ 基板表面に Si_nH_x^+ や MSi_nH_x^+ を超高真空中で堆積した後、サンプルをすみやかに STM チャンバーに搬送し、表面構造の観察を行った。

2.2 計算方法

Si_nH_x^+ や MSi_nH_x^+ をナノ構造などの材料として使用するために、構造や電子状態は重要な情報である。本研究では、密度汎関数法を用いクラスターの構造と電子状態を議論した。計算に用いたプログラムは、 gaussian 社の Gaussian 98 W である。グラディエント補正交換汎関数に Becke の 3 パラメーター形式を、グラディエント補正相関汎関数に Perdew-Wang 91 を組み合わせた Becke の混成汎関数を用いた。Ta などの重い遷移金属を扱うために、基底系には、主に、LanL2DZ を用いた [8]。

2.3 EQSIT を用いたクラスター堆積システムによる Si_nH_x^+ の成長、輸送、堆積

ナノ構造やクラスター薄膜の構成材料として Si_nH_x^+ を利用するために、構造の揃った Si_nH_x^+ を大量に作り出し、壊すことなく輸送し、固体基板に堆積する必要がある。そこで、EQSIT を用いたクラスター堆積システ

ムの Si_nH_x^+ の成長、輸送、堆積特性の評価を行った。その結果、 Si_nH_x^+ ($n=1-6$) を効率良く成長する条件を見出し、その中から、最も質量の大きな Si_6H_x^+ を、質量選択的に引き出し、 $\text{Si}(111)-(7\times 7)$ 表面上に堆積した。ビームの平均エネルギーは、EQSIT 内でのトラッピングポテンシャルの極小値を反映して 18 eV で、半値全幅が約 2 eV とよく揃っていた。これは、堆積時のクラスターイオンの運動エネルギー (E_d) を ± 1 eV の精度で制御できることを意味する。実際、 Si_6H_x^+ ビーム電流値の E_d 依存性を調べた結果、上記の分布幅を反映して、 $E_d=1$ eV 付近まで減少させることが可能で、実際に 11pA 以上の電流値が得られた (図 2(a))。また、 Si_6H_x^+ の水素の数は、質量スペクトルから、 $x=0-7$ であることが分る (図 2(b))。この時のビーム直径が半値幅で 2 - 3 mm であることから、単位面積当たりのイオン供給量は $\sim 10^{12}$ ions/cm²h のオーダーで、低エネルギーでの堆積に利用できることが判明した。

実際に、この Si_6H_x^+ ビームを用いて $\text{Si}(111)-(7\times 7)$ 表面にクラスターを、 $E_d=3-30$ eV で堆積後、 E_d の影響を評価するために、STM で表面の観察を行った。図 3 に見られるように、クラスターを堆積した領域では、基板の (7×7) 構造の上に輝点が観察された。これらの輝点の高さ h 分布をとってみると、 $E_d=3$ eV では、 h が 0.30 - 0.40 nm に分布しているが、18eV では、0.25 nm 付近にもピークが現れる。30 eV になると、0.30 - 0.40 nm の分布はほぼ消滅し、代わりに低い 0.10 - 0.20 nm 付近に分布を持つようになる。この STM 観察に用いたバイアス条件では、堆積表面の占有状態を観察しているので、クラスターの最高占有軌道 (HOMO) を観察したことになる。 $\text{Si}(111)-(7\times 7)$ 表面は、金属的な表面であるので、 Si_6H_x^+ ($x=0-7$) は表面上で、電気的に中性化すると考えられる。量子化学計算によると、 $\text{Si}_6\text{H}_{0-7}$ の HOMO は、Si 原子もしくは Si-Si 結合に広がっており、STM 像では、 $\text{Si}_6\text{H}_{0-7}$ クラスターの Si 骨格構造を観察したことになる。 $\text{Si}_6\text{H}_{0-7}$ の Si 骨格構造の直径は、量子化学計算によると、0.380 - 0.413 nm であるので、3 eV で堆積した場合は、 h の分布がこれに一致している。つまり、観測された、0.30 - 0.40 nm の高さを持つ輝点はクラスターである。クラスターの内部構造が観察できない理由は、クラスターと (7×7) 表面との相互作用が弱く、室温では、クラスターが回転してしまい、表面上に固定できていないためと考えられる。一方、18 eV で堆積した場合の $h=0.25$ nm 程度の輝点や、30 eV で堆積した時の 0.10 - 0.20 nm の高さの輝点は、高い衝突エネルギーのために、クラスターが表面と衝突する際に壊れたフラグメントである。実際、量子化学計算で見積もった Si_6H_x の結合エネルギーは、クラスターに含まれる H 原子の数によって変化するが、1 つの Si 原子あたり、2.61 - 4.47 eV である。これと衝突エネルギーを比較すると、 $E_d=3$ eV = 0.5 eV/Si atom, 18 eV = 3.0 eV/Si atom, 30 eV = 5.0 eV/Si atom, なので、一部のクラスターでは、18 eV の時に、衝突エネルギーがクラスターの結合エネルギーを上回る様になる。つまり、18 eV では堆積した一部のクラスターが、30 eV ではほとんど全てのクラスターが解離してしまうことになる。これは、実験結果を良く説明している。

3 水素化シリコンクラスターイオンの構造制御

量子化学計算によると、 Si_6H_x^+ の構造が、水素数 x の増加によって、金属結合的なものから共有結合的なものまで変化することが予想されている。本研究では、EQSIT を用いて、水素数を調節しながら Si_6H_x^+ を合成し、上述と同様に $\text{Si}(111)-(7\times 7)$ 表面に堆積し、 x を変えたことによるクラスターの振る舞いや、堆積表面の電子状態の変化を、STM や STS によって調べた。

図 1 に示したように、クラスターは、EQSIT 内部で、トラッピングポテンシャルによって捕獲されている。トラップされているクラスターの運動エネルギー E_k は、トラップのパラメータによって制御でき、 Si_nH_x^+ は、 $\text{Si}_{n+1}\text{H}_x^+$ に成長する際に、この E_k を持って SiH_4 と衝突することになる。その時、 E_k の一部がクラスターの内部エネルギーに変換される。また、衝突によりクラスターが成長しなくても、クラスターの内部エネルギーに変換される。クラスターは、この内部エネルギーによってアニールされた後、安定構造に落ち着く。衝突や成長などいくつかのプロセスが混在するため、 E_k の何%がクラスターの内部エネルギーに変換されるのか精密に議論することは難しいが、 E_k が増加すれば、変換される内部エネルギーも増加する。

実際に E_k を 0.14-0.58 eV の範囲で変化させて、 Si_6H_x^+ を成長し、質量スペクトルを測定した。図 4(a) に示したスペクトルから、Si の同位体組成で予想される分布をフィッティングし、水素数を見積もった結果が図 4(b) である。横軸に水素数 x 縦軸にクラスターの相対強度をとっている。 $E_k=0.14$ eV では、ポリシラン ($\text{Si}_n\text{H}_{2n,2n+2}$) に近い組成を持つクラスターが、優位に合成されるが、 $E_k=0.58$ eV では、少ない水素数のクラスターが優位に

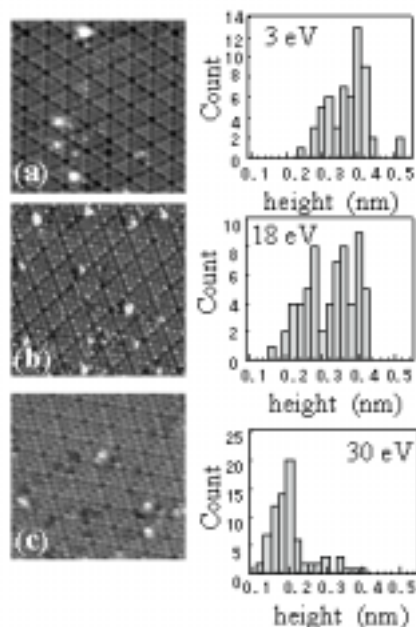


図 3: Si_6H_x^+ ($x = 0 - 7$) を低い密度 (3.5×10^{12} ions/cm²) の密度で、Si (111)-(7×7) 表面に堆積した時の STM 像 ($15 \times 15 \text{ nm}^2$) と輝点の高さ h 分布。 E_d は、(a) 3, (b) 18, (c) 30 eV、測定条件は、(a) -2.3 V/0.2 nA, (b) -2.0 V/0.2 nA, (c) -1.8 V/0.2 nA。

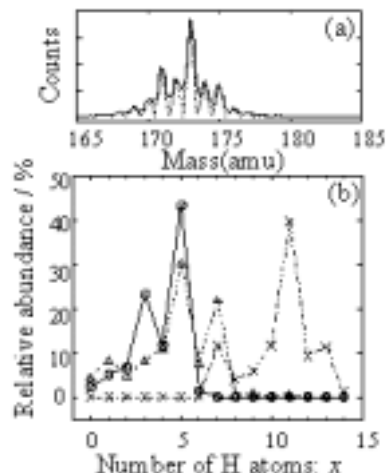


図 4: (a) Si_6H_x^+ ビームの高分解能質量スペクトルのフィッティング。(b) ビームの水素組成の変化 ($E_k = 0.14 - 0.58$ eV)。

なる。この違いは、 Si_nH_x^+ が、上昇した内部エネルギーを H_2 分子の放出によって放出するため、より大きな内部エネルギーの上昇を得たクラスターは、その分多くの H を失うことになったために起こったと考えられる。これを利用すれば、水素数の少ない Si_nH_x^+ 、つまり、金属的な Si 結合ネットワークを持つクラスターと、共有結合的な Si 結合ネットワークを持つポリシランに近い組成を持つクラスターを作り分けることができる。

これらのクラスターを $E_d = 3$ eV で、(7×7) 表面に堆積した。上述のように、この程度のエネルギーであれば、クラスターの Si 骨格構造を壊さずに (7×7) 表面上に供給できる。実際、STM 測定によると、クラスターを堆積した領域には、基板の (7×7) 構造の上に $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の密度で図 3 と同様な輝点が現れた。これは、ビーム電流から見積もったクラスターのドーズ量とほぼ一致していた。また、高さ分布も 0.22-0.34 nm で分布していることから、クラスターは壊れずに (7×7) 表面上に吸着していると結論付けられる。

図 5 に、クラスターが観察された Si(111)-(7×7) 表面上の吸着サイトを示した。吸着サイトは 6 種類に分類され、A、A' サイトはコーナーアダトムの上に、B、B' サイトは 3 個のセンターアダトムで囲まれた中心に、C、C' サイトは、センターアダトムの上にある。A、B、C と A'、B'、C' との違いは、それぞれが、(7×7) 表面の faulted half (F) と unfaulted half (U) 上にあることを示している。それぞれのサイトの占有率を、堆積した Si_6H_x^+ ビームの x をパラメータにして、表 1 に示す。 $x \leq 5$ の場合では、クラスターがほぼ等しい占有率で faulted half と unfaulted half 上で観察されたのに対して、 x の量が増加するに伴い、faulted half が高い占有率を持つ様になった。特に、 $x = 10 - 13$ のクラスターに対しては、C サイトが高い占有率を持つ。これは、 x が減少すると、 Si_6H_x が化学的に活性な状態になり、どの吸着サイトへも高い付着確率で吸着したためと考えられる。一方、faulted half は、unfaulted half に比べて電子の状態密度が高く [9]、反応活性が高いことが知られている。実際、フラレン (C_{60}) の付着確率は、faulted half の方が高いことが報告されている [10]。この様に、吸着サイトの占有率がクラスターの水素量で変化する一つの理由は、 x や吸着サイトによって、 Si_6H_x が表面に到達した際の付着確率が変化するためと考えられる。また、他の理由としては、クラスターが表面に到着する際に、表面 migration を起こした可能性がある。つまり、 $x = 10 - 13$ などの水素数の多いクラスターは、クラスター自体

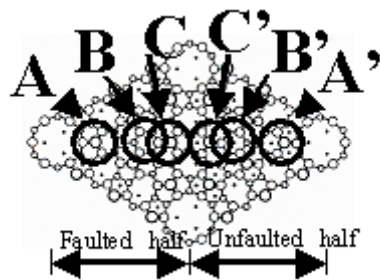


図 5: (a)Si(111)-(7×7) 構造における Si_6H_x の吸着サイト。

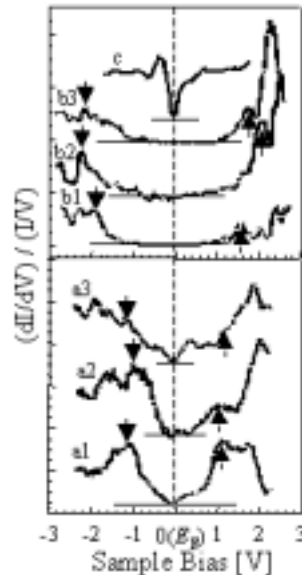


図 6: Si_6H_x を堆積した Si(111)-(7×7) 表面の STS。アドアトム上の $\text{Si}_6\text{H}_{0-5}$ (a1-a3)、 $\text{Si}_6\text{H}_{10-13}$ (b1-b3)、(7×7) 構造のアドアトムの状態 (c)、上向き矢印は LUMO、下向きは HOMO を表す。

が比較的安定なので、unfaulted half には吸着せずに、(7×7) 表面上で安定な吸着サイトである faulted half まで、移動するというプロセスを経て吸着したと考える。実際、堆積ビーム電流値から見積もられるクラスターのドーズ量と、STM で観察されたクラスターの密度とが近い値であることは、このプロセスを支持している。

これら Si_6H_x を堆積した表面の STS を図 6 に示す。これらのスペクトルは、STM モードでスキャン中 (サンプルバイアス: -2.0V、トンネル電流: 0.5 nA) に、クラスターの中心直上で測定したものである。吸着サイトの違いによる影響を除くために、STS を行うクラスターは、faulted half のアドアトムに吸着したものを選択した。図 6 のスペクトルは、状態密度を求めるために、測定した I/V スペクトルを指数関数でフィッティングし、その微分 dI/dV をフィットした I/V で規格化したものである [11]。カーブ c は、Si(111)-(7×7) 表面上の Si アドアトムから得られた STS スペクトルで、文献 [9] に見られる (7×7) 表面のアドアトムの状態密度分布に起因するピークが、-0.4、0.35、0.65 V の位置に観測された。一方で、カーブ a1-a3、b1-b3 には、電子状態のギャップがはっきりと観察された。カーブ a1-a3 と b1-b3 は、それぞれ、 $\text{Si}_6\text{H}_{0-5}$ と $\text{Si}_6\text{H}_{10-13}$ に対して測定したものである。 $\text{Si}_6\text{H}_{10-13}$ の方が、 $\text{Si}_6\text{H}_{0-5}$ に比べて広いギャップを持つことが分る。よって、このスペクトルの変化は、堆

表 1: 吸着サイトの占有率。

Adsorption site	$x = 0 - 5$	$x = 0 - 7$	$x = 10 - 13$
Faulted half	52.1%	62.3	68.4
A	25.5	34.8	21.5
B	8.51	2.90	2.53
C	18.1	24.6	44.3
Unfaulted half	47.9	37.7	31.6
A'	25.5	18.1	11.4
B'	5.32	0.72	1.27
C'	17.0	18.8	19.0

積した Si_6H_x クラスターの水素組成の差による電子状態の変化を反映している。STS スペクトルには、 $(\text{Si}_6\text{H}_x$ クラスターの電子状態に起因するピークが観察できる。カーブ a1-a3 に見られる -1.1 V と 1.0 - 1.2 V のブロードなピークは、カーブ C には観察されていないので、それぞれ、 $\text{Si}_6\text{H}_{0-5}$ クラスターの HOMO と最低空軌道 (LUMO) に相当し、 $\text{Si}_6\text{H}_{10-13}$ の HOMO と LUMO は、それぞれ、カーブ b1-b3 中の、 -2.3 V と 1.6 - 2.1 V のブロードなピークに相当する。また、カーブ a1-a3 のギャップ中には、小さなピークが 3 つ見られるが、これは、カーブ C に見られる (7×7) 表面上の Si アドアトムの状態に一致する。つまり、アドアトムの状態がクラスターを透過して染み出したものであると考えられる。以上の解析結果は、 Si_6H_x クラスターが、 $\text{Si}(111)$ - (7×7) 表面上でもクラスター固有の電子状態を保持し、 x が大きいほど大きな HOMO-LUMO ギャップを持つことを示している。

4 遷移金属を内包した Si 籠状クラスターの合成と堆積

4.1 遷移金属を内包した Si ケージクラスターの合成

遷移金属を内包した Si ケージクラスター MSi_n は、安定なシリコンケージ構造を形成することが可能であり、M と n の組み合わせ次第で、クラスター物性を人為的に調節できるので、ナノ構造やナノ構造材料の形成単位として有用だと考えられる [3, 12, 13]。クラスターをこの様に利用するためには、固体基板表面との相互作用に関する知見が必要であり、STM は、この目的にすぐれた力を発揮すると考えられる。しかし、これら Si ケージクラスターを固体表面への堆積は報告されておらず、本研究の一部として、はじめて行われた [14]。

Si_nH_x^+ クラスターを合成する場合と同様に、EQSIT 内に、モノシランガス SiH_4 (3.0×10^{-3} Pa) を導入する。そこへ、電子ビーム加熱により金属蒸気を導入して金属イオンを生成し、EQSIT に捕獲した。捕獲した金属イオンを SiH_4 との反応で、 MSi_nH_x^+ (M = Nb, Ta) を成長した。図 7(a) に EQSIT から取り出した $\text{TaSi}_n\text{H}_x^+$ ビームの質量スペクトルを示す。同様の SiH_4 ガス圧では、金属蒸気の無い場合、Si 原子が 6 個までのクラスター ($\text{Si}_{1-6}\text{H}_x^+$) しか合成できないのに対して、Ta の蒸気を導入すると、クラスター成長が促進され、1 個の金属原子に対して Si 原子 14 個程度の組成まで成長している。つまり、これらの遷移金属原子が、クラスターの成長核として作用している。比較的大量に合成されるクラスターの組成は、 $\text{TaSi}_{9-13}\text{H}_x^+$ であった。クラスターの水素組成は、どの $\text{TaSi}_n\text{H}_x^+$ クラスターの場合も $x \leq 6$ であった。この水素組成は、 $\text{TaSi}_n\text{H}_x^+$ 中の Si 原子のネットワークが、ポリシラン ($\text{Si}_n\text{H}_{2n,2n+2}$) とは異なり、Si-Si 結合を主としたコンパクトな構造であることを示している。また、Nb、Ta いずれの場合も、 $n \geq 10$ のクラスターが大量に生成されていることは、それらが安定な構造をしていることを示しており、 $n = 10$ 付近で Si 原子が球殻状のケージ構造を形成し始めることを示唆している。理論計算からも、これを支持する結果が得られた。他にも、 $n = 10$ 付近での Si ケージ形成を支持する実験結果が、Sanekata[15] らや Ohara[16] らによって報告されており、本研究の結果と良い整合性を見せている。

Si ケージ構造を持つ MSi_nH_x^+ クラスターを Si 固体基板に堆積するために、EQSIT の質量選別機能を活用し、 $n \geq 10$ で構成されるクラスターイオンビームを形成した。 $\text{TaSi}_{10-13}\text{H}_x^+$ イオンビームの高分解能質量スペクトルを図 7(b) に示す。Si 原子数の異なるクラスターの存在比は、スペクトルから、 $\text{TaSi}_{10}\text{H}_x^+$ が 42.8%、 $\text{TaSi}_{11}\text{H}_x^+$ が 25.5%、 $\text{TaSi}_{12}\text{H}_x^+$ が 16.5% そして $\text{TaSi}_{13}\text{H}_x^+$ が 10.4% である。このスペクトルに対して、Si の同位体組成で予想される分布をフィッティングし、水素数を見積もった結果を図 7(b) に示す。Ta の同位体分布は、 ^{180}Ta : 0.012%、 ^{181}Ta : 99.988% であり、Si に比べるとほとんど分布していないと言えるので、 ^{180}Ta は、H の同位体分布同様無視をしてフィッティングした。クラスターの x は常に偶数 ($x = 0, 2, 4, 6$) であり、奇数のものはほとんど観測できなかった。これは、 x が偶数の場合、クラスター全体の荷電子の数が偶数になるためであると考えられる。図 7(b) において、特筆すべきなのは、 $\text{TaSi}_{10}\text{H}_x^+$ や $\text{TaSi}_{11}\text{H}_x^+$ では、 $x = 4, 6$ のものが優位であるのに対して、Si 原子の数が 12 になると、脱水素化し $x = 0$ がクラスター成分の主体になることである。水素化したクラスターを合成している狙いは、Si のダングリリングボンドを終端し、クラスターを安定化させるところにあり、この脱水素化は、 $n = 12$ において、Si ケージのネットワークが完成し、結合が閉じた構造が形成されることを示している。

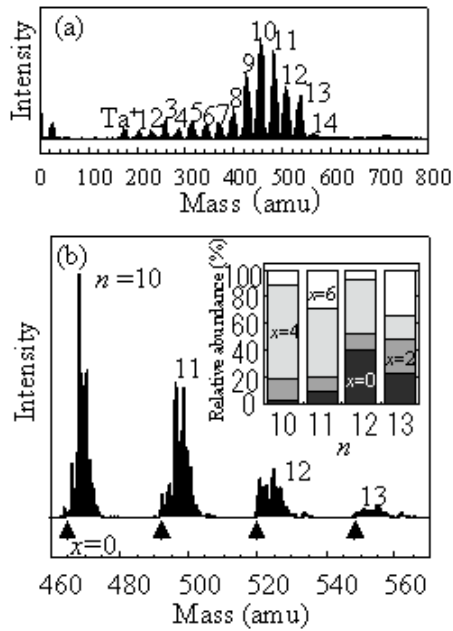


図 7: (a) $\text{TaSi}_n\text{H}_x^+$ を ($n=1-14$) の質量スペクトル。
(b) $\text{TaSi}_{10}\text{H}_x^+$ を ($n=10-13$) の高分解能質量スペクトル、及び水素組成フィッティングの結果。

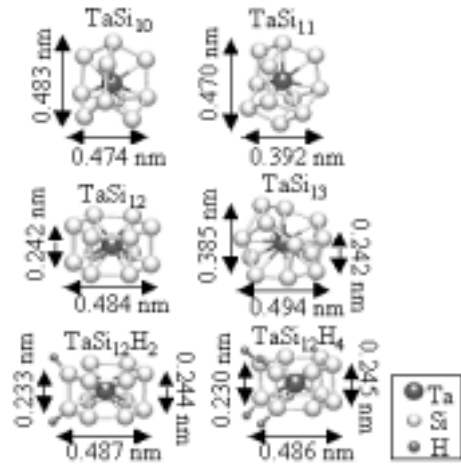


図 8: TaSi_n ($n=10-13$) と $\text{TaSi}_{10}\text{H}_x$ ($x=2, 4$) の安定構造。(Gaussian98 B3PW91/LanL2DZ)。

4.2 遷移金属を内包した Si ケージクラスタの安定性

$\text{TaSi}_{10-13}\text{H}_x^+$ の構造を詳しく調べるために密度汎関数法による量子化学計算を行い安定構造を求めた。その結果を図 8 に示す。いずれのクラスターの場合も、Ta を中心とした Si ケージ構造を持つことが分った。水素は、Ta に結合するのではなく、Si ケージに結合する方が安定であり、6 個程度の水素では、Si のケージ構造が大きく変わらないことを確認した。

図 7(b) に示した $\text{TaSi}_{10-13}\text{H}_x^+$ イオンビームを、 $\sim 10^{12}$ ions/cm²h の密度で、 $E_d = 18$ eV で、Si(111)-(7×7) 表面に堆積した。その試料表面の STM 像を図 9(a) に示す。(7×7) 表面上に、クラスターのドーズ量に相当する密度の輝点が観察され、輝点の高さ分布 (0.20-0.44 nm) が、図 8 に示した Si ケージの直径 (0.242-0.494 nm) と整合することから、クラスターは、壊れることなく軟着陸していると言える。 TaSi_{10-13} から、Si を 1 個引き抜くのに必要なエネルギーを見積もると、-4.87 から -3.81 eV となり、 $E_d = 18$ eV が 4 個以上の Si に分配されるとすればこの値を下回ることになる。Si がケージ構造をしていることから、その様な状況は十分考えられる。STM 像をより詳細に解析すると、クラスターの 70% が (7×7) 構造の Faulted 上で観察されることが分った。これは、 Si_6H_x^+ の場合と同様、吸着サイトとクラスターの組み合わせによる確率の変化や、クラスターの表面 migration の結果だと考えられる。また、観察したクラスターの約 6.2% に、図 7(c) に示した様な二重縞が観測された。このクラスターは、高さ h が 0.34-0.40 nm、縞の幅 d が 0.23-0.26 nm であり、これは、6 角柱プリズム Si ケージを持つ TaSi_{12} クラスタを 4 角形面から眺めた形状と良い一致を見せている (図 10)。この構造の HOMO が 6 角形面上に主に局在し、中心金属の位置で節を持っていることも、二重縞の STM 像と整合している。つまり、二重縞は、4 角形面で Si に吸着している TaSi_{12} の内部構造に対応すると考えられる。これは、 TaSi_{12} が TaSi_{10} や TaSi_{11} などの他のクラスターと比較して、Si 表面と強く相互作用するため、表面上に固着し、内部状態が観測可能になったことを示唆している。量子化学計算から見積もられた TaSi_{12} の電子親和力は 4 eV 以上であり、他の堆積したクラスターに比べて非常に大きいこと、金属的な表面である (7×7) 表面から電子移動が生じ強く相互作用したと考えるのは妥当である。

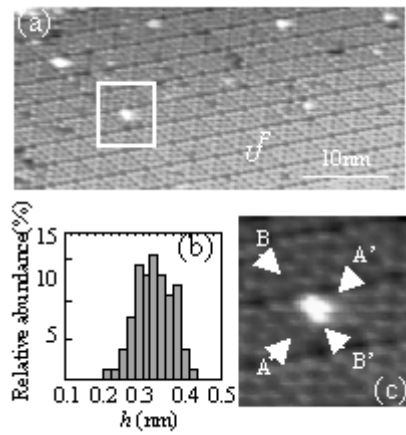


図 9: (a)TaSi₁₀₋₁₃H_x⁺ を 18eV で堆積した Si(111)-(7×7) 表面の STM 像。(-2.5V, 0.2nA) (b) 輝点の高さ分布。(c) 二重編構造の拡大 STM 像。矢印の A,A',B,B' は、図 10 のラインプロファイルの方向を表す。

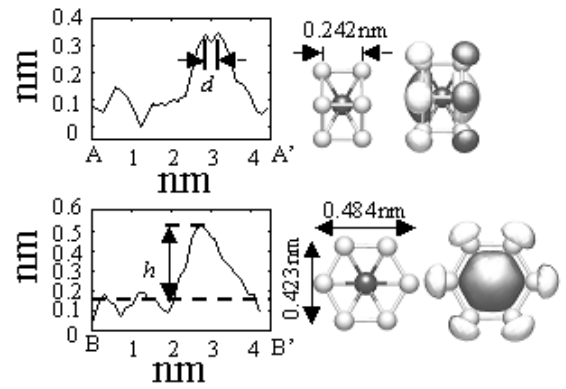


図 10: 二重編構造のラインプロファイル、及び、TaSi₁₂ の構造と HOMO。

5 総括

EQSIT を用いたクラスター堆積システムで、Si_nH_x⁺ を合成し、Si₆H_x⁺ を選択的に取り出して、E_d の影響を評価するために、E_d=3 - 30 eV で堆積後、表面の STM を観察を行った。その結果、Si₆H_x⁺ を壊さずに表面上に供給するには、数 eV 程度の低エネルギーが必要であることが分った。

次に、Si₆H_x⁺ を水素組成を制御しながら合成し、Si(111)-(7×7) 表面に堆積を行い、x の違いによるクラスターの振る舞いや電子状態の違いを STM、STS で観察した。その結果、x の変化に伴う、クラスターの吸着サイトや表面 migration の違いを観察した。(7×7) 表面のアドアトム上に吸着したクラスターに対して STS を行ったところ、Si₆H₀₋₅ と Si₆H₁₀₋₁₃ の場合とで明らかに異なる電子状態を持つことが判明した。Si 表面上で Si₆H_x⁺ クラスターの振る舞いや電子状態を制御する上で、クラスターの水素組成は重要なパラメータになることが分った。

Ta を中心とした Si ケージクラスターを合成し、E_d = 18 eV で Si(111)-(7×7) 表面に堆積し、STM 観察を行った。Si ケージ構造が壊れることなく表面に吸着し、この構造が Si 表面上で安定な構造であることが分った。

以上の様に、Si_nH_x⁺ や MSi_nH_x⁺ クラスターを、ナノ構造やナノ構造材料の材料として利用し、新機能材料を創製する第一歩として、これらクラスターの Si 表面上での安定性について、有用な知見を得ることができた。

参考文献

- [1] M. F. Jarrold: Science **252**, 1085 (1991).
- [2] T. Miyazaki, T. Uda, I. Štich, and K. Terakura, Chem. Phys. Lett. **284**, 12 (1998).
- [3] H. Hiura, T. Miyazaki and T. Kanayama: Phys. Rev. Lett. **86**, 1733 (2001).
- [4] T. Kanayama: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L1792 (1994).
- [5] H. Hiura, and T. Kanayama: Chem. Phys. Lett. **328**, 409-414 (2000).
- [6] N. Uchida, L. Bolotov and T. Kanayama: Jpn. J. Appl. Phys.**42**,707 (2003).
- [7] N. Uchida, L. Bolotov and T. Kanayama: Jpn. J. Appl. Phys.**42**,L204 (2003).

- [8] Eelen Frisch, Michael J. Frisch: Gaussian 98 User's Reference Second Edition (Gaussian, Inc., 1998).
- [9] R. J. Hamers, R. M. Tromp and J. E. Demuth, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 1972.
- [10] T. Sakurai, X. D. Wang and T. Hashizume: *Cluster Assembled Materials*, ed. K. Sattler (Trans Tech Publications, Switzerland, 1996) Vol. 232, p. 119.
- [11] R. M. Feenstra: Phys. Rev. B **50** (1994) 4561.
- [12] V. Kumar and Y. Kawazoe: Phys. Rev. Lett. **87**, 045503 (2001).
- [13] V. Kumar, C. Majumder, Y. Kawagoe: Chem. Phys. Lett. **363**, 319 (2002).
- [14] N. Uchida, L. Bolotov and T. Kanayama: J. Phys. D **36**,L43 (2003).
- [15] M. Sanekata, T. Koya, S. Nagao, Y. Negishi, A. Nakajima and K. Kaya: Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **25**, 1003 (2000).
- [16] M. Ohara, K. Miyajima, A. Pramann, A. Nakajima and K. Kaya: J. Phys. Chem. A **106**, 3702 (2002).