

審査の結果の要旨

氏名 内田 紀行

クラスターは、原子の数個から数千個の集合体であるが、孤立した原子とも固体とも異なる特異な物性を持ち得る。その物性は、クラスターを構成する原子数やクラスター構造によって敏感に変化する。特異な物性の起源は、クラスターの電子状態が、孤立した原子の原子軌道の混成によって元の原子軌道と異なるが、固体のようにエネルギーが連続的に分布するバンドにまでならず、エネルギーの離散的な状態を取ることである。また、クラスターの構成原子数は固体に比べて桁違いに少ないので、1原子の出入りで結合状態や構造が大きく変換し、物性が劇的に変化する可能性もある。構造や物性を保存したまま、クラスターを堆積させて薄膜やナノ構造を作製することができれば、その特異な物性を生かした材料やデバイスを創製することが期待できる。本研究は、構造を制御したクラスターを作製し、構造を保存して堆積し、クラスターを構成単位とした薄膜やナノ構造を創製するための基礎的知見を得ることを目的としている。具体的には、原子数を制御したクラスターを作製できる四重極イオントラップ (EQSIT) 法を用い、基板上で安定な水素化シリコンクラスター (Si_nH_x^+) の構造制御法を見出し、クラスターの構造を保存して堆積する方法を確立し、堆積したクラスターの状態を走査トンネル顕微鏡 (STM) や走査トンネル分光 (STS) を用いて評価している。また、密度汎関数法を用いた量子化学計算を行い、実験と計算の結果を比較して議論することにより、有用な方針や結論を得ている。論文は、5章より構成されている。

第1章は序論で、本研究の背景となる従来の研究について概観し、研究の目的と論文の構成について述べている。

第2章では、EQSIT を用いたクラスター堆積システムで Si_nH_x^+ を合成し、選択的に引き出し、 $\text{Si}(111)\cdot(7\times 7)$ 表面に堆積時のクラスターイオンの運動エネルギー (E_d) を制御し、STM により表面挙動に対する E_d の影響を評価している。モノシランガス SiH_4 を原料にして、 $\text{Si}_n\text{H}_x^+(n=1-6)$ 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、堆積したと述べている。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 18eV で、半値全幅が約 2eV であることから E_d を $\pm 1\text{eV}$ の精度で制御できている。 E_d が 2eV 以上で 10pA 以上の電流値が得られ、単位面積当たりのイオン供給量としては $10^{12}\text{ions/cm}^2\text{h}$ のオーダーであると述べている。幾つかの E_d で堆積後、STM で観察された輝点の高さ分布を調べ、 E_d と Si 原子当たりの結合エネルギーを比較することにより、 Si_6H_x^+ を壊さずに表面上に供給するには、Si 原子当たり約 2eV 以下の低いエネルギーで堆積する必要があることを明らかにした。

第3章では、 Si_6H_x^+ の水素組成を制御する方法を見出し、 x の違いによる $\text{Si}(111)\cdot(7\times 7)$ 表面上での表面挙動や電子状態の違いを STM および STS で評価している。トラップのパラメータによりトラップされているクラスターの運動エネルギー (E_k) を制御し、 x の

大きな共有結合的クラスターと、 x の小さい金属結合的なクラスターを作り分けることに成功している。トラップされている Si_nH_x^+ は、中性の SiH_4 と衝突する際、成長してもしなくても、 E_k の一部はクラスターの内部エネルギーに変換されると考えている。 Si_nH_x^+ は、上昇した内部エネルギーを H_2 分子の脱離によって放出するため、 E_k が大きな場合は、より多くの H を失うと議論している。表面上のクラスターの吸着サイトは、 $x=10-13$ のクラスターに対しては特定のサイト (**faulted half** の **center adatom** 上) であったのに対して、 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することを明らかにしている。イオン供給量と STM で観察されたクラスターの密度が近いことから、 $x=10-13$ のクラスターはクラスター自体が比較的安定なので、**unfaulted half** には吸着せずに、反応活性が高い **faulted half** まで移動して吸着したと考察している。STS 測定により、**faulted half** の **adatom** 上に吸着した Si_6H_x^+ に対して、 $x=10-13$ の場合は HOMO-LUMO ギャップが $3.9-4.4\text{eV}$ と大きく、 $x=0-5$ の場合 $2.1-2.3\text{eV}$ と小さいことを明らかにした。これは、量子化学計算の結果とも定性的に一致していることを指摘している。以上の結果から、**Si** 表面上で Si_6H_x^+ の表面挙動や電子状態を制御する上で、クラスターの水素組成が重要なパラメータになると結論している。

第4章では、遷移金属の **Ta** を含んだ $\text{TaSi}_n\text{H}_x^+$ を合成すると共に、量子化学計算による安定構造の決定を行い、**Ta** を中心とした **Si** ケージクラスターを選択的に取り出して堆積し、STM 観察と計算で得られた電子状態を比較して議論している。EQSIT 内に SiH_4 の他に **Ta** 蒸気を導入すると、クラスター成長が促進され、**Si** 原子 14 個程度の組成まで成長するが、水素組成は 6 個以下で、クラスター全体の荷電子数が偶数になるように、常に偶数となる ($\text{Si}_n\text{H}_x^+(n=1-14, x \leq 6)$) ことを明らかにした。特に、 $n \geq 10$ で構成されるクラスターは、**Ta** を中心とした安定なケージ構造を形成することが示唆されたと述べている。さらに、 $n=12$ の場合は、**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ため、脱水素化した $x=0$ がクラスター成分の主体となることを明らかにしている。具体的な最安定構造は、六角柱プリズムであることを示している。このクラスターが主体となる条件で **Si**(111)・(7×7) 表面に堆積すると、上記の構造に対応する高さ分布を持った輝点が 70% は **faulted half** 上で観察され、前章と同様に、安定なクラスターが吸着サイトまで表面移動したと結論している。STM 像には二十縞が観測され、六角柱プリズムが 4 角形面を下にして吸着している内部構造に対応すると述べている。この考えが、量子化学計算から見積もられた電子親和力からも妥当であることを指摘している。

第5章は、本論文の総括と展望である。

以上、要するに、この研究は、クラスターを構成単位とした薄膜やナノ構造を創製しようとする試みの一環であり、そのための基礎的知見を提供している。特に、具体的なクラスターとして取り上げた水素化シリコンクラスターに対して、作製、構造制御、選別、堆積、表面挙動の評価を、一連の研究として行っており、薄膜やナノ構造創製に近付いている。これらの成果は、物質科学や材料学の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。