

4D12

## 有機分子薄膜上へ担持された金属ナノクラスターの 走査トンネル顕微法／分光法による評価

(JST ERATO, 慶大理工) 中谷真人, 岩佐豪, 角山寛規, 江口豊明, 中嶋敦

### Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of Metal Nanoclusters Adsorbed on Molecular Thin Films

(JST ERATO, Keio Univ.) M. Nakaya, T. Iwasa, H. Tsunoyama, T. Eguchi, A. Nakajima

**【はじめに】**ナノクラスターは構成原子数の僅かな変化に依存してその構造・機能が著しく変化する。このため、生成されたナノクラスターを精密に質量選別し、その構造を破壊することなく固体表面上へ自在に集積できれば、機能が精密設計されたナノ構造体を創製するための要素技術として利用価値が高い。一方、固体表面におけるナノクラスターの担持では、クラスター本来の幾何構造および電子構造が基板表面との相互作用やナノクラスター同士の凝集によって損なわれることが問題視されている。これまで我々のグループでは、気相合成した有機金属ナノクラスターを質量選別し、有機分子膜を介して固体表面上へ担持する研究を進めてきた<sup>1</sup>。有機分子薄膜は、一般的に金属や半導体の清浄表面に比べ化学活性度が低く、特徴的な周期構造を形成することが多いので、ナノクラスター配列制御のためのナノテンプレートとして利用できると期待できる。本研究では質量選別された銀ナノクラスター ( $Ag_n$ ) の有機分子薄膜への固定化・配列化について、走査トンネル顕微法/分光法 (STM/STS) によって検討したので報告する。

**【実験方法】**マグネトロンスパッター法によって気相合成された  $Ag_n$  イオンを八重極イオンガイドおよびイオン偏向器を介して四重極質量選別器へ導入し、所定のサイズに選別した後に基板表面上に蒸着した。本研究では、正20面体構造をとることが予想される  $Ag_{13}^+$  および  $Ag_{55}^+$  を、5 eV の運動エネルギーでイオン電流 ~100 pA の条件で基板表面へ供給した。  $Ag_n$  イオンの合成、選別、蒸着、及び STM/STS 評価は真空一貫で行った。  $Ag_n$  蒸着用の有機分子薄膜として  $C_{60}$  多層膜とオリゴチオフェン単層膜を準備した。各有機分子薄膜は  $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}R30^\circ$ -Ag 表面上へ 3.5 ML 及び 1.0 ML の  $C_{60}$  及び  $\alpha$ -Sexithiophene 分子をそれぞれ真空蒸着することで形成した<sup>2,3</sup>。

**【実験結果】**図1aは  $Ag_{55}^+$  を蒸着したオリゴチオフェン薄膜のSTM像である。蒸着時に発生するイオン電流値と蒸着時間から概算した供給クラスターの面密度は  $\sim 3\times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> である。サイズ ~200 nm の島状構造体は  $Ag_{55}^+$  の蒸着後に形成された構造であり、それ以外の領域ではオリゴチオフェン分子膜に特徴的なライン/スペース構造が観察される(図1b)。STM像の断面プロファイル(図1c)から見積もった島状構造体の高さ (~2.5 nm) は、正20面体構造の  $Ag_{55}$  の理論的なサイズ (~1.4 nm) に比べて大きいことがわかる。このことは、オリゴチオフェン薄膜上へ蒸着された  $Ag_n^+$  は3次的に凝集していることを示唆している。

一方、図1dは  $Ag_{55}^+$  を蒸着した  $C_{60}$  薄膜表面のSTM像である。  $C_{60}$  薄膜上ではドット形状の構造体(青矢印)が形成され、その面密度は  $\sim 5\times 10^{11}$  個/cm<sup>2</sup> である。この蒸着試料の作成において、表面へ供給された

クラスターの面密度は $\sim 1.4 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>であることから、観測された構造体は1~数個のAg<sub>55</sub>によって構成されていることが示唆される。また、Ag<sub>13</sub><sup>+</sup>をC<sub>60</sub>薄膜上へ同じ条件で蒸着した場合も、ほぼ同様の形状の構造体が形成された。

次に、ドット状の構造体の個々の高さを統計的に調べたところ、Ag<sub>55</sub>/C<sub>60</sub>膜およびAg<sub>13</sub>/C<sub>60</sub>膜では、それぞれ $\sim 1.2$  nm及び $\sim 0.8$  nmをピークとした分布が得られた(図1e及びf)。正20面体構造のAg<sub>55</sub>およびAg<sub>13</sub>の、直径(Ag<sub>55</sub>:  $\sim 1.4$  nm、Ag<sub>13</sub>:  $\sim 0.85$  nm)は、各ドット状の構造体の高さとはほぼ一致することから、個々のAg<sub>n</sub>クラスターは3次元構造を保持したままC<sub>60</sub>薄膜上に固定されていると考えられると良い一致を示す。また、Ag<sub>13</sub>/C<sub>60</sub>膜では、高さ $\sim 0.2$  nmをピークとした分布も僅かに確認できる。これらの低い高さのドットの形成は、蒸着されたAg<sub>13</sub><sup>+</sup>の一部が表面で破壊されることに起因すると考えられ、実際に、より低運動エネルギーのAg<sub>13</sub><sup>+</sup>を蒸着することで減少する傾向を示した。

以上の結果より、Ag<sub>n</sub>を適切な条件でC<sub>60</sub>薄膜へ蒸着するとその幾何構造を保持した状態で表面に担持できることがわかった。さらに、Ag<sub>n</sub><sup>+</sup>の供給量を制御することで、C<sub>60</sub>薄膜表面を上述のAg<sub>n</sub>ドットによって一様に被覆できる。この被覆過程においてC<sub>60</sub>薄膜の破壊やAg<sub>n</sub>の3次元的凝集は観察されず、Ag<sub>n</sub>/C<sub>60</sub>膜の界面は、深さ方向に対して混合層のない急峻な界面であることが示唆される。本講演では、Ag<sub>n</sub>/C<sub>60</sub>接合の電子的性質についても走査トンネル分光の結果を基に議論する。

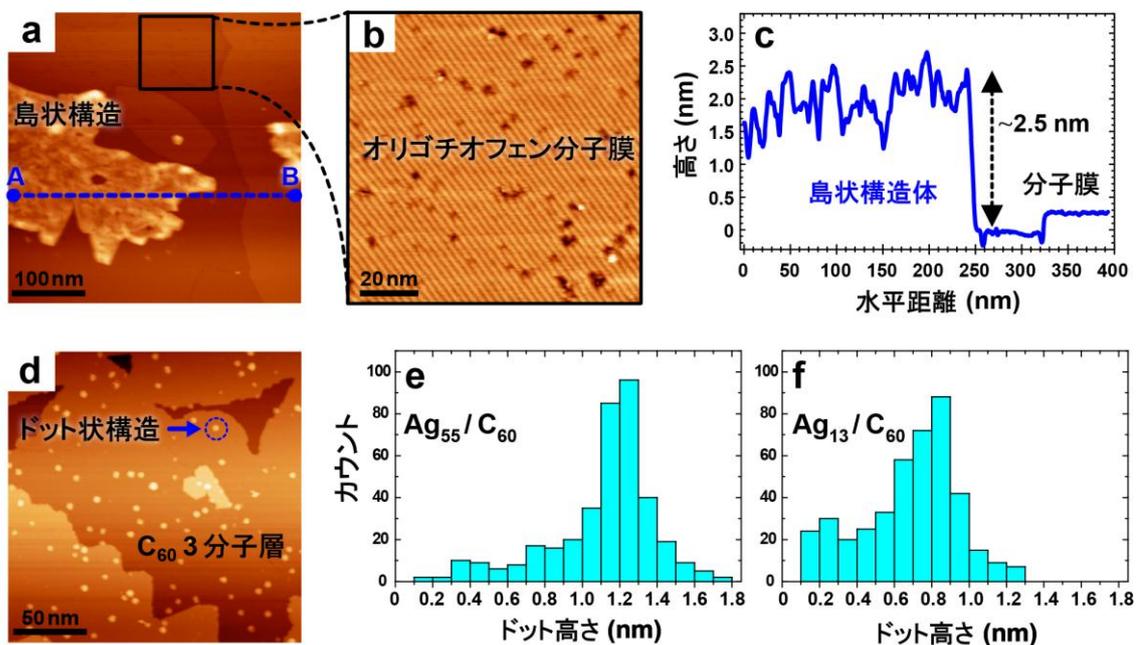


図 1. a,b; Ag<sub>55</sub><sup>+</sup>を蒸着したオリゴチオフェン薄膜の STM 像。c; a 中の線分 AB の断面プロファイル。d; Ag<sub>55</sub><sup>+</sup>を蒸着した C<sub>60</sub> 薄膜の STM 像。e, f; Ag<sub>55</sub>/C<sub>60</sub> 膜および Ag<sub>13</sub>/C<sub>60</sub> 膜中に形成された各ドットの高さのヒストグラム。

[1] S. Nagaoka *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18719.

[2] M. Nakaya *et al.*, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1622.

[3] T. Kakudate *et al.*, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, *12*, 4007.