

## 有機分子基板上における3-5族 遷移金属内包シリコンケージナノクラスター超原子の化学的安定性

<sup>1</sup>慶大理工, <sup>2</sup>慶大KiPAS

○鴨志田 寿明<sup>1</sup>, 渋田 昌弘<sup>2</sup>, 太田努<sup>1</sup>, 角山寛規<sup>1</sup>, 中嶋 敦<sup>1,2</sup>

### Chemical Stability of 3-5 Group Transition Metal-Encapsulating Si<sub>16</sub> Cage Nanocluster Superatoms on Organic Molecular Substrates

○Toshiaki Kamoshida<sup>1</sup>, Masahiro Shibuta<sup>2</sup>, Tsutomu Ohta<sup>1</sup>, Hironori Tsunoyama,<sup>1</sup> and Atsushi Nakajima<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University

<sup>2</sup> Keio Institute of Pure and Applied Science, Keio University

**【Abstract】**The chemical properties of metal-encapsulating Si<sub>16</sub> cage nanocluster superatoms (M@Si<sub>16</sub>) can be controlled by changing the central metal atom due to the nature of 68-electron shell closure. Specifically, when the group 3-5 metal atoms are utilized for the central metal atom, they respectively show the halogen-, rare gas-, and alkali-like behaviors. Here, we have investigated the chemical properties and chemical stabilities for the series of M@Si<sub>16</sub> (M = Lu (group 3), Hf (group 4), and Ta (group 5)) by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), where M@Si<sub>16</sub> are mass-selectively deposited on *n*-type fullerene (C<sub>60</sub>) and *p*-type hexa-*tert*-butyl hexabenzocoronene (HB-HBC, C<sub>66</sub>H<sub>66</sub>) overlayered substrates. From the XPS analysis, surrounding sixteen Si atoms and core metals of Hf@Si<sub>16</sub> and Ta@Si<sub>16</sub> have a uniform chemical state, both of which are stabilized by charge transfer interaction with a C<sub>60</sub> molecule. On the other hand, Lu@Si<sub>16</sub> is stabilized by a favorable charge transfer interaction with the *p*-type surface on an HB-HBC substrate.

**【序】** 金属内包シリコンケージナノクラスター(M@Si<sub>16</sub>)は高い幾何的対称性と 68 電子閉殻に由来する超原子的な安定性を有しており、3 族 (M = Sc, Y, Lu)、4 族 (M = Ti, Zr, Hf)、5 族 (M = V, Nb, Ta)の金属原子を内包することで、それぞれハロゲン様、希ガス様、アルカリ金属様の化学的性質を示すことが知られている。M@Si<sub>16</sub> を新規機能性材料として展開する上では、これらを薄膜にした際の化学的性質や基板との相互作用を系統的に理解することが重要である。本研究では精密合成した 3-5 族 M@Si<sub>16</sub> (M = Lu, Hf, Ta)を *n* 型および *p* 型の有機半導体であるフラーレン(C<sub>60</sub>)および hexa-*tert*-butyl hexabenzocoronene (HB-HBC, C<sub>66</sub>H<sub>66</sub>)分子を基板上に蒸着し、M@Si<sub>16</sub> の化学状態および基板との相互作用を X 線光電子分光(XPS)を用いて評価した。

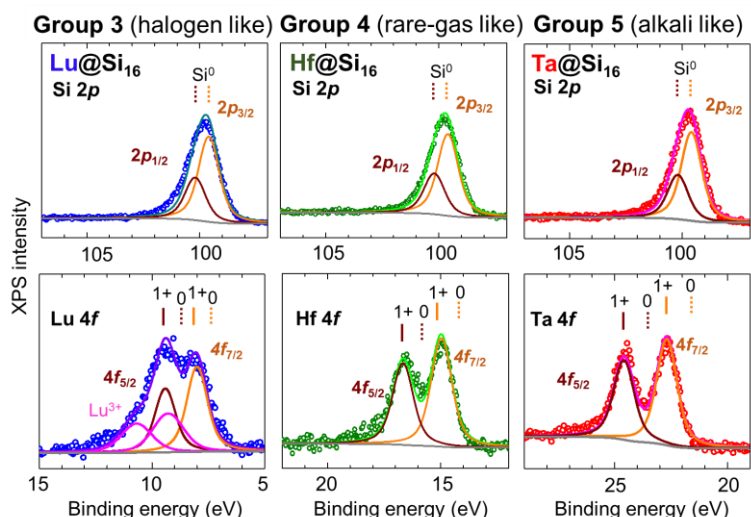
**【実験】** C<sub>60</sub> および HB-HBC 基板は、清浄化した高配向性熱分解グラファイト(HOPG)上に C<sub>60</sub> を 2 分子層(ML)または HB-HBC を 5 ML 蒸着することで作製した。M@Si<sub>16</sub> (M = Lu, Hf, Ta)は、マグネトロンスパッタナノクラスター合成装置(nanojima®-NAP01: アヤボ社)[1]によって M<sub>n</sub>Si<sub>m</sub> クラスターイオンを気相中で合成し、四重極質量選別フィルターを通じて M@Si<sub>16</sub> のイオン種のみを透過させ基板に 0.6 ML 蒸着した。なお、蒸着時における M@Si<sub>16</sub> イオンの基板への衝突エネルギーは、ソフトランディングを実現するために 0.3 eV/atom 以下に制御した。この試料を真空一貫で XPS ( $h\nu = 1253.6$  eV) システムに搬送し、電子物性の評価を行った。

**【結果・考察】** Fig. 1 に  $C_{60}$  基板上に蒸着した 3-5 族金属内包  $M@Si_{16}$  ( $M = Lu, Hf, Ta$ ) 薄膜の XPS スペクトルを示す。Si 2p および M 4f に由来する内殻準位のピークが明瞭に観測されたことは、各  $M@Si_{16}$  が  $C_{60}$  薄膜基板に固定化されたことを示している。それぞれの内殻準位について、XPS 装置の分解能とスピン軌道分裂のパラメータを用いてフィッティングを行ったところ、いずれの  $M@Si_{16}$  の蒸着においても Si 原子は単一の化学状態をとっていることが示され、 $M@Si_{16}$  が基板上にケージ構造を保った状態で薄膜化されていることがわかった。Si 2p のピーク位置はどの  $M@Si_{16}$  もバルクの値(0 価)と一致した。また、Ta および Hf 4f のピーク位置から、それぞれの中心金属は+1 価の状態をとっていることがわかった。従って、Hf@ $Si_{16}$  および Ta@ $Si_{16}$  はナノクラスター全体として+1 価の電荷状態をとっていると考えられる。Fig. 2 は  $M@Si_{16}$  蒸着前後における C 1s 内殻準位の XPS スペクトルである。 $C_{60}$  に由来するピークはいずれの  $M@Si_{16}$  の蒸着においても低束縛エネルギー側にシフトした。このピークシフトの方向と絶対値は  $C_{60}$  が電子を1つ受け取ったことを示しており、Ta@ $Si_{16}$  や Hf@ $Si_{16}$  が全体として+1 価であることを考えると、これらは  $C_{60}$  と 1 : 1 の電荷移動錯体 ( $M@Si_{16}^+C_{60}^-$ ) を形成することにより安定した担持形態をとっていると考えられる[2]。

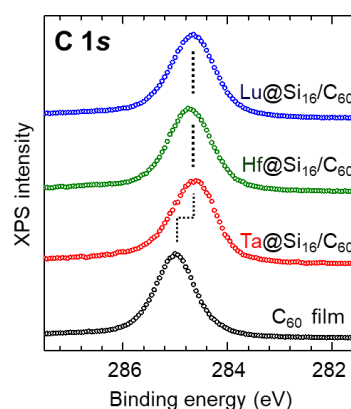
一方、Lu@ $Si_{16}$  の蒸着においては、 $C_{60}$  に由来する C 1s のピークシフトは他と同様に、 $C_{60}$  が電子を受け取ることを示すシフトを示し、Lu 4f のピークには酸化数の高い成分が現れたことから(Fig. 1 左下)、Ta@ $Si_{16}$ 、Hf@ $Si_{16}$  とは異なる化学状態で  $C_{60}$  基板上に担持されていることが示唆された。これは、ハロゲン様の Lu@ $Si_{16}$  を  $n$  型の  $C_{60}$  基板に蒸着しても、68 電子閉殻の Lu@ $Si_{16}$  負イオンとして担持できないためであると考えられる。そこで、Lu@ $Si_{16}$  を  $p$  型の性質をもつ HB-HBC 分子の薄膜基板に蒸着したところ、Si 2p と Lu 4f のピークは  $C_{60}$  基板の場合と比較して低エネルギー側にシフトし、Lu@ $Si_{16}$  全体が負電荷を帯びていることを示した。また、HB-HBC 由来の C 1s ピークシフトは、Lu@ $Si_{16}$  に電子1個を受け渡したことを示した。すなわち、HB-HBC 基板を用いることによって、Lu@ $Si_{16}$  を 68 電子閉殻の負イオンとして担持できることがわかった。これらの結果は、 $M@Si_{16}$  の化学特性の制御の上で、基板との電荷の授受の観点を踏まえて、有機基板を選択することが重要であることを示している。

**【謝辞】** HB-HBC 分子は横浜市立大学の塚田秀行教授に提供して頂きました。ここに謝意を示します。

**【参考文献】** [1] H. Tsunoyama, C. Xiang, H. Akatsuka, H. Sekiya, T. Nagase, A. Nakajima, *Chem. Lett.* **42**, 857–859 (2013)., [2] T. Ohta, M. Shibuta, H. Tsunoyama, T. Eguchi, A. Nakajima, *J. Phys. Chem. C* **120**, 15265–15271 (2016).



**Fig. 1.** XPS spectra for  $M@Si_{16}$ , ( $M = Lu, Hf, Ta$ ) on  $C_{60}$  substrates.



**Fig. 2.** C 1s XPS for  $M@Si_{16}$  deposited on  $C_{60}$  substrates.