

金属原子内包ゲルマニウム-遷移金属二成分クラスターの生成

(慶大理工¹, JST-CREST²)

○跡部 純子¹, 小安 喜一郎¹, 阿久津 稔¹, 三井 正明¹, 中嶋 敦^{1,2}

【序】 クラスタを機能単位とした新しい材料創製が期待されるなかで、クラスタの安定性を支配する要因を解明することが極めて重要な課題となっている。近年、当研究室では半導体元素であるケイ素のクラスターに対して金属原子を混入することで、金属内包構造を有する安定クラスターを生成することに成功してきた。そこで本研究では、ケイ素と同族のゲルマニウムのクラスターに対してもさまざまな遷移金属をドーピングすることによってさらに新奇な安定複合クラスターの探索を行った。そしてそれらの安定性を、水分子の吸着反応性実験や負イオン光電子スペクトルの測定から評価した。

【実験方法】 気相中でゲルマニウム(Ge)と遷移金属(M = Sc, Ti, V, Tb, Lu, Hf, Ta)のそれぞれの試料棒に対し二重レーザー蒸発法と分子ビーム法を適用し、ゲルマニウム-遷移金属二成分クラスター: Ge_nM を生成させた。生成したクラスタービームを飛行時間型質量分析器に導入して質量スペクトルを測定した。中性クラスターの場合には F_2 レーザー (7.90 eV) を照射してイオン化した後に加速電場を印加して、光イオン化質量スペクトルを測定した。生成したクラスターは、He で希釈した水分子 (H_2O) を導入した反応槽を通過させ、反応前後のクラスター生成量変化から吸着反応性を見積もった。また、質量選別した負イオンクラスターに $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザーの第5高調波 (5.83 eV) を照射して光電子を脱離させ、磁気ボトル型電子エネルギー分析器を用いて光電子スペクトルを測定した。

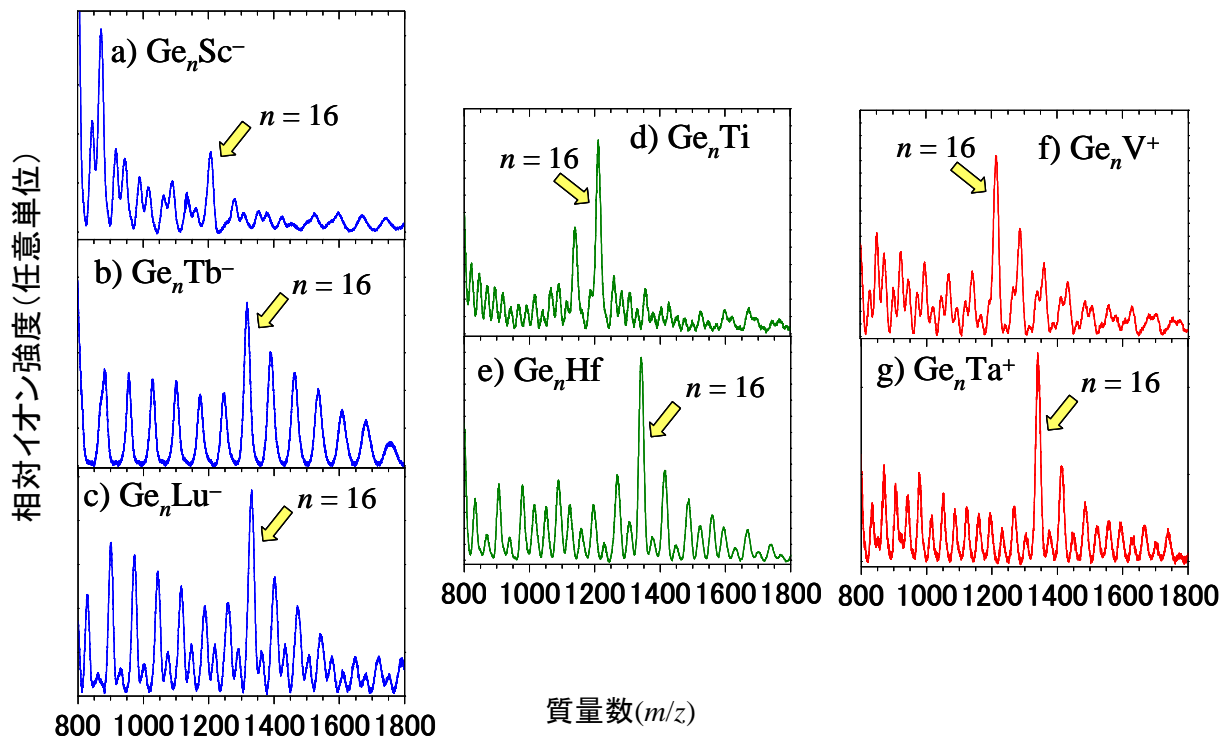


図1 Ge_nM (M = Sc, Tb, Lu (負イオン) Ti, Hf (中性) V, Ta (正イオン)) の質量スペクトル

【結果と考察】 さまざまな遷移金属をゲルマニウムクラスターにドーピングした複合クラスターの生成分布を測定したところ、図 1 に示すように、3 族の Sc, Tb, Lu (図 1-a~c) では負イオンで、4 族の Ti, Hf (図 1-d, e) では中性で、5 族の V, Ta (図 1-f, g) では正イオンで Ge_{16}M の顕著な生成が確認された。一方、ケイ素の場合にも 4 族、5 族では同様に $\text{Si}_{16}\text{M}^{0/+}$ が顕著に生成し、3 族では $\text{Si}_{16}\text{Sc}^-$ が顕著に生成した。しかしながら $\text{Si}_{16}\text{Tb}^-$, $\text{Si}_{16}\text{Lu}^-$ は顕著に生成しなかった。

このようなケイ素との違いについて検討するため、ゲルマニウムでは顕著に生成した $\text{Ge}_{16}\text{Tb}^-$ および $\text{Ge}_{16}\text{Lu}^-$ クラスターに対して水分子 (H_2O) との吸着反応性実験を行った。するとケイ素においては $\text{Si}_{16}\text{Tb}^-$, $\text{Si}_{16}\text{Lu}^-$ とともに H_2O との反応性が高かったのに対して、 $\text{Ge}_{16}\text{Tb}^-$, $\text{Ge}_{16}\text{Lu}^-$ では H_2O との反応性は極めて低かった。 H_2O は金属原子との反応性が高くゲルマニウム(ケイ素)との反応性が低いいため、金属原子がゲルマニウム(ケイ素)ケージに内包されている場合には反応性が低くなる。つまり $\text{Si}_{16}\text{Tb}^-$, $\text{Si}_{16}\text{Lu}^-$ は金属原子が内包されていないが、 $\text{Ge}_{16}\text{Tb}^-$, $\text{Ge}_{16}\text{Lu}^-$ では金属原子が内包されていると考えられる。原子半径を考えると、Tb が 1.78 Å, Lu が 1.72 Å と他の金属 (Sc: 1.63 Å, Ti: 1.45 Å, V: 1.31 Å, Hf: 1.56 Å, Ta: 1.43 Å) に比べて大きいことから、 Si_{16} ケージ内部の空隙には入りきらなかったものが、ケイ素よりも原子半径の大きいゲルマニウムでは Ge_{16} ケージ内部の空隙が広がり、Tb, Lu とともに内包されたと考えられる。

次に電子状態を検証するため Ge_{16}M^- クラスターの負イオン光電子スペクトルを測定したところ、中性で顕著に生成した 4 族 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Hf}$) で低エネルギー側に小さなピークが観測された (図 2-a, A)。 Ge_{16}Ti より 1 電子少ない $\text{Ge}_{16}\text{Sc}^-$ では、 Ge_{16}Ti の低エネルギー側のピークのみが消失した光電子スペクトル (図 2-b) が得られたことから、この小さなピークは 1 電子分、つまり中性 Ge_{16}Ti クラスターの最低空軌道 (LUMO) に占有されている負イオンの余剰電子の脱離に由来していると考えられる。すなわち Ge_{16}Sc は負イオンで閉殻電子配置であり、 Ge_{16}Ti は中性で閉殻電子配置であることがわかった。特に中性 Ge_{16}Ti クラスターは大きな HOMO-LUMO ギャップ (~ 2.0 eV) を持っていることがわかった。また、 $\text{Ge}_{16}\text{Tb}^-$ (図 2-c) $\text{Ge}_{16}\text{Lu}^-$ (図 2-d) においても $\text{Ge}_{16}\text{Sc}^-$ と類似した光電子スペクトルが得られ、ともに負イオンで閉殻電子構造をもつことがわかった。

以上の結果から、ゲルマニウム-遷移金属二成分クラスターにおける安定クラスターの生成には、ケイ素の場合と同様に金属原子内包という幾何的要因と、閉殻電子配置という電子的要因の二つの要因が重要あることがわかった。

※本研究は科学技術振興機構戦略創造プログラム「ナノ構造体」の一環として行われた

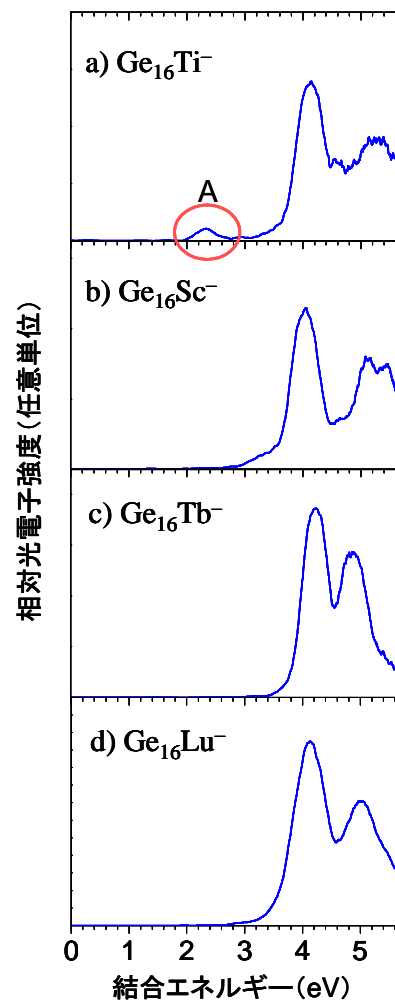


図2 Ge_{16}M^- の光電子スペクトル