

Title	金属内包シリコンケージナノクラスター超原子の電子機能薄膜の創製
Sub Title	Fabrication of electronic functional thin layers with metal-atom encapsulating silicon nanocluster superatom
Author	中嶋, 敦(Nakajima, Atsushi)
Publisher	慶應義塾大学
Publication year	2022
Jtitle	学事振興資金研究成果実績報告書 (2021. )
JaLC DOI	
Abstract	<p>原子が数個から数百個程度集まった原子集合体であるナノクラスターは、バルク状態の固体、液体では見られない特異な幾何構造、および、価電子が非局在化した電子構造を有する。このため、ナノクラスターは構成原子数と組成に鋭敏に変化する物性を示す。特に幾何的、電子的に高い安定性を有するナノクラスターは「超原子」と呼ばれ、新奇な幾何・電子構造をもつ超原子を単位とした集積化によって、新たなナノ材料としての機能設計が期待されている。本研究では、大量合成された超原子を機能性物質としての活用することを目指して、超原子集積構造体の作製とその機能評価法の構築を、電子的、および、幾何的な安定性を有する金属原子内包ケージ型シリコン超原子で実現させた。作製した超原子集積薄膜の物性評価をから、個々の超原子の電子・幾何構造と集合体物性の相関を明らかにした。</p> <p>具体的な超原子として、周期律で左から5番目の5族金属原子を内包したシリコンケージ超原子(M@Si16)を気相中でパルスマグネトロンスパッタリング法を用いて大量合成し、ソフトランディング法によって集積薄膜を作製した。大気曝露しない環境下で合成、試料搬送、伝導度測定を行う手法を構築して、超原子集積膜の電気伝導特性の測定を行なった。そのM@Si16超原子集積膜の電気伝導度の温度依存性から、集積膜の電気伝導機構が局在した電子準位を電荷が電子相関を感じながら移動するエフロフーシュクロフスキ(Efros-Shklovskii)の広域ホッピングであることを明らかにした。また、その電気伝導機構について、孤立系でのM@Si16超原子の電子構造との相関を議論した。興味深いことに、異なる5族金属(M = V, Nb, Ta)原子を16原子のシリコンケージ内に内包させてM@Si16超原子の集積薄膜を作成すると、伝導特性が各超原子の電子状態の拡がりとの相関をもつことがわかった。</p> <p>以上、M@Si16超原子の集合体物性における周期律に基づく振る舞いを解明した。</p> <p>Nanoclusters, composed of several to several hundreds of atoms, exhibit novel physical and chemical properties based on their unique geometric and electronic structures. Nanoclusters that are stabilized geometrically and/or electronically at a specific size and composition are called "superatoms" because the behavior of atomic aggregates mimics an atom in the periodic table. The fabrication of the superatom assembled materials toward solid phase material would lead to functionally designed nanomaterials via a bottom-up approach, in which the electronic properties of superatoms are designable with atom substitutions. In this study, superatom assembled films composed of naked superatoms of metal-atom encapsulating silicon cage nanoclusters is achieved. The electric properties of the assembled films are evaluated, revealing the correlation between collective properties of assembled films and geometric/electronic structures of individual superatoms.</p> <p>For group 5 metal encapsulating silicon cage superatoms (M@Si16), the assembled films composed of gas phase synthesized superatoms are fabricated by the soft-landing technique onto a substrate. The electrical conductivity of the M@Si16 superatom films were measured at different substrate temperatures, and the temperature dependent electrical conductance shows that electrical conduction mechanism in the M@Si16 superatom films is Efros-Shklovskii variable range hopping. In the electric conduction, carriers are transferred via localized electronic states with strong electron correlation, which is consistent with the electronic structure of isolated M@Si16 superatoms. Interestingly, the characteristics of M@Si16 superatom films depend on central metal atom (M = V, Nb, and Ta), where electronic dispersion of each M@Si16 is associated with the metal atom character.</p> <p>This study reveals the periodicity of superatom assemblies in terms of electric conductivity of M@Si16 superatom.</p>
Notes	
Genre	Research Paper
URL	<a href="https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=2021000003-20210018">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=2021000003-20210018</a>



研究代表者	所属	理工学部	職名	教授	補助額	200 (B) 千円
	氏名	中嶋 敦	氏名 (英語)	Atsushi Nakajima		
研究課題 (日本語)						
金属内包シリコンケージナノクラスター超原子の電子機能薄膜の創製						
研究課題 (英訳)						
Fabrication of Electronic Functional Thin Layers with Metal-Atom Encapsulating Silicon Nanocluster Superatom						
1. 研究成果実績の概要						
<p>原子が数個から数百個程度集まった原子集合体であるナノクラスターは、バルク状態の固体、液体では見られない特異な幾何構造、および、価電子が非局在化した電子構造を有する。このため、ナノクラスターは構成原子数と組成に鋭敏に変化する物性を示す。特に幾何的、電子的に高い安定性を有するナノクラスターは「超原子」と呼ばれ、新奇な幾何・電子構造をもつ超原子を単位とした集積化によって、新たなナノ材料としての機能設計が期待されている。本研究では、大量合成された超原子を機能性物質としての活用することを目指して、超原子集積構造体の作製とその機能評価法の構築を、電子的、および、幾何的な安定性を有する金属原子内包ケージ型シリコン超原子で実現させた。作製した超原子集積薄膜の物性評価をから、個々の超原子の電子・幾何構造と集合体物性の相関を明らかにした。</p> <p>具体的な超原子として、周期律で左から 5 番目の 5 族金属原子を内包したシリコンケージ超原子(M@Si16)を気相中でパルスマグネトロンスパッタリング法を用いて大量合成し、ソフトランディング法によって集積薄膜を作製した。大気曝露しない環境下で合成、試料搬送、伝導度測定を行う手法を構築して、超原子集積膜の電気伝導特性の測定を行なった。その M@Si16 超原子集積膜の電気伝導度の温度依存性から、集積膜の電気伝導機構が局在した電子準位を電荷が電子相関を感じながら移動するエフロフーシュクロフスキ(Efros-Shklovskii)の広域ホッピングであることを明らかにした。また、その電気伝導機構について、孤立系での M@Si16 超原子の電子構造との相関を議論した。興味深いことに、異なる 5 族金属(M = V, Nb, Ta)原子を 16 原子のシリコンケージ内に内包させて M@Si16 超原子の集積薄膜を作成すると、伝導特性が各超原子の電子状態の広がりとの相関をもつことがわかった。</p> <p>以上、M@Si16 超原子の集合体物性における周期律に基づく振る舞いを解明した。</p>						
2. 研究成果実績の概要 (英訳)						
<p>Nanoclusters, composed of several to several hundreds of atoms, exhibit novel physical and chemical properties based on their unique geometric and electronic structures. Nanoclusters that are stabilized geometrically and/or electronically at a specific size and composition are called “superatoms” because the behavior of atomic aggregates mimics an atom in the periodic table. The fabrication of the superatom assembled materials toward solid phase material would lead to functionally designed nanomaterials via a bottom-up approach, in which the electronic properties of superatoms are designable with atom substitutions. In this study, superatom assembled films composed of naked superatoms of metal-atom encapsulating silicon cage nanoclusters is achieved. The electric properties of the assembled films are evaluated, revealing the correlation between collective properties of assembled films and geometric/electronic structures of individual superatoms.</p> <p>For group 5 metal encapsulating silicon cage superatoms (M@Si16), the assembled films composed of gas phase synthesized superatoms are fabricated by the soft-landing technique onto a substrate. The electrical conductivity of the M@Si16 superatom films were measured at different substrate temperatures, and the temperature dependent electrical conductance shows that electrical conduction mechanism in the M@Si16 superatom films is Efros-Shklovskii variable range hopping. In the electric conduction, carriers are transferred via localized electronic states with strong electron correlation, which is consistent with the electronic structure of isolated M@Si16 superatoms. Interestingly, the characteristics of M@Si16 superatom films depend on central metal atom (M = V, Nb, and Ta), where electronic dispersion of each M@Si16 is associated with the metal atom character.</p> <p>This study reveals the periodicity of superatom assemblies in terms of electric conductivity of M@Si16 superatom.</p>						
3. 本研究課題に関する発表						
発表者氏名 (著者・講演者)	発表課題名 (著書名・演題)	発表学術誌名 (著書発行所・講演学会)	学術誌発行年月 (著書発行年月・講演年月)			
Takaho Yokoyama, Tatsuya Chiba, Naoyuki Hirata, Masahiro Shibuta, Atsushi Nakajima	Electrical Conduction of Superatom Thin Films Composed of Group-V-Metal-Encapsulating Silicon-Cage Nanoclusters	The Journal of Physical Chemistry C	2021 年 8 月			
Naoyuki Hirata, Yui Katsura, Hiroyuki Gunji, Masahide Tona, Keizo Tsukamoto, Mika Eguchi, Toshihiro Ando, Atsushi Nakajima	Platinum Nanocluster Catalysts Supported on Marimo Carbon via Scalable Dry Deposition Synthesis	RSC Advances	2021 年 12 月			
Masahiro Shibuta, Tomoya Inoue, Toshiaki Kamoshida, Toyoaki Eguchi, Atsushi Nakajima	Al13- and B@Al12- superatoms on a molecularly decorated substrate	Nature Communications	2022 年 3 月			