

3P071

金属内包シリコンケージクラスターの低次元ナノ構造の電子物性
(慶大理工, JST-ERATO) 岩佐豪, 中嶋敦

Electronic properties of low-dimensional nanostructures for metal-encapsulating silicon cage clusters

(Keio Univ., JST-ERATO) Takeshi Iwasa, Atsushi Nakajima

【序】 金属原子(M)を内包した魔法数シリコンケージクラスター $M@Si_{16}$ は気相中で他のサイズに比べて特異的な安定性を示し [1]、高い対称性の幾何構造と原子様の電子構造をもつことが知られている [2,3]. 内包金属原子を 3d 金属から 4f 金属と多岐に渡って対称性を崩さずに置換可能であることから [4]、 $M@Si_{16}$ はその安定性と相まって新たな機能単位と見なせる. 金属内包シリコンケージクラスター有限個の集積体に関しては、同一種のクラスターによる集積構造とその電子物性 [5]、あるいは異なる金属原子を内包したクラスターから構成される異種粒子界面の電子物性に関する理論計算 [6]から、クラスター集積体が個々の形状と性質を保持したまま光誘起電荷移動などの機能を新たに発現することが明らかにされてきた。この高い対称性の構造は内包金属原子の種類によらないので、様々な金属元素を内包したクラスターを高次集積しても格子整合の良い均一なバルク構造になると期待される。本研究では、中性状態で安定な $Ti@Si_{16}$ クラスターの低次元集積体について、その電子物性をバンド計算を用いて検証した結果を報告する。

【計算】 $Ti@Si_{16}$ クラスターの単体、1次元鎖、2次元平面構造に対する電子状態を SIESTA 3.1 で密度汎関数理論に基づいて計算した。汎関数として PBE、基底関数は DZP を用いた。価電子は $Si(3s^23p^2) \cdot Ti(4s^23d^2)$ とし、内殻電子はノルム保存型擬ポテンシャルとして扱った。MeshCutoffは 200 Ry、SCF の収束基準を 10^{-4} eV とした。k 点は Monkhorst-Pack 法に基づいて 1次元鎖(鎖軸:z)に対して $1 \times 1 \times 4$ 点、2次元平面(xy 面)に対して $2 \times 2 \times 1$ 点をサンプリングした。構造最適化は

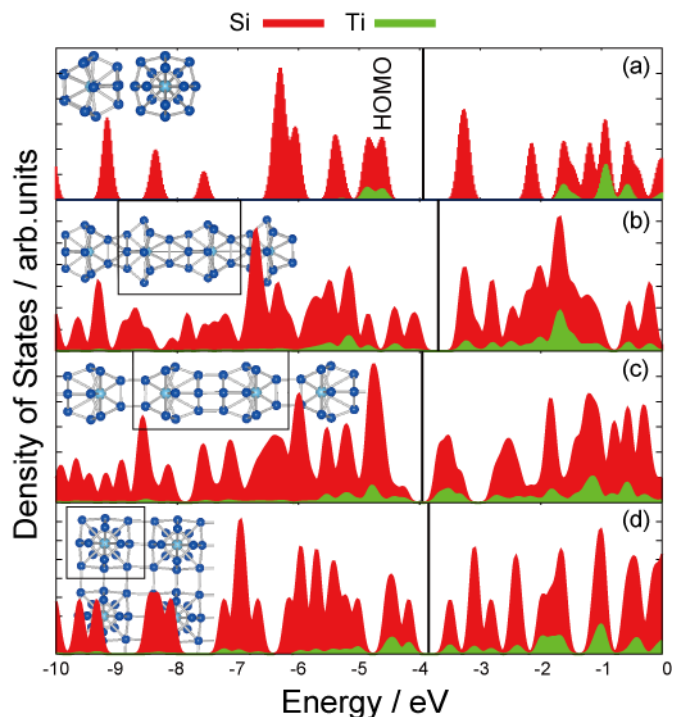


図 1: $Ti@Si_{16}$ の(a)単量体、(b)1次元 staggered 構造、(c)1次元 eclipsed 構造、(d)2次元正方格子に対する構造と状態密度。単量体は上面と側面図を乗せた。(b)-(d)については単位格子を黒線で示した。Si の状態密度を赤で、Ti は緑で示した。グラフ内の縦線は各構造のフェルミエネルギーを表す。

Conjugate Gradient 法を用い、収束基準は 0.04 eV/\AA とした。

Ti@Si₁₆ クラスターの構造は 2 つの向かい合う Si₄ 面をもつ D_{4d} 対称性の Fullerene 構造を採用し、一次元鎖は Si₄ 面同士が同位相、並びに 45 度回転した二つの直線構造を採用した。2 次元平面として Si₄ 面同士を結ぶ線を z 軸として、xy 面内において正方格子構造を計算した。構造最適化は単位セル内とセルサイズの両方を行った。

【結果と考察】 図 1 に Ti@Si₁₆ の (a) 単量体、(b),(c)一次元構造、(d)2 次元構造とその状態密度(DOS)を示す。クラスター間の Si-Si 距離は b: 2.45 \AA 、c: 2.40 \AA 、d: $2.34/2.77 \text{ \AA}$ である。(b)と(c)を比べると同じ一次元構造でも結合様式の違いによってわずかにフェルミエネルギー(E_F)が異なる。Ti(3d)の状態密度に注目すると、(a)では E_F 近傍のいくつかの軌道に局在しているが、(b)-(d)では E_F 近傍の軌道に幅広く広がっている。

2 次元正方格子(図 1 (d))の状態密度をバンド図とともに図 2 に示す。 E_F 近傍のバンド分散は xy 方向が x/y 方向に比べて大きい、これは E_F 近傍の分子軌道には xy 方向に広がりをもつもの

が多いからと考えられる。状態密度からは E_F 近傍での状態がほとんど存在せずにギャップが開いているように見えるが、バンドを見るとギャップはゼロであり、Ti@Si₁₆ 薄膜は伝導性を有すると期待される。一方、1 次元鎖構造ではバンドギャップが約 0.5 eV と開いており、ここには示していないがバンド図によれば(b)は占有バンド上端、伝導バンド下端共に Γ 点であり、(c)では上端が 1 次元鎖の軸方向で下端が Γ 点であるため、(b)と(c)の光遷移はそれぞれ直接/間接遷移になると予想される。Ti を内包しているため、一次元、二次元構造のバンドギャップは、ともにバルクの Si($\sim 1.1 \text{ eV}$)に比べて小さい。

以上の結果は、TM@Si₁₆ を機能単位として集積制御したナノワイヤーや薄膜において、バンド分散に由来する伝導性や新たな光学特性が発現しうることを示している。

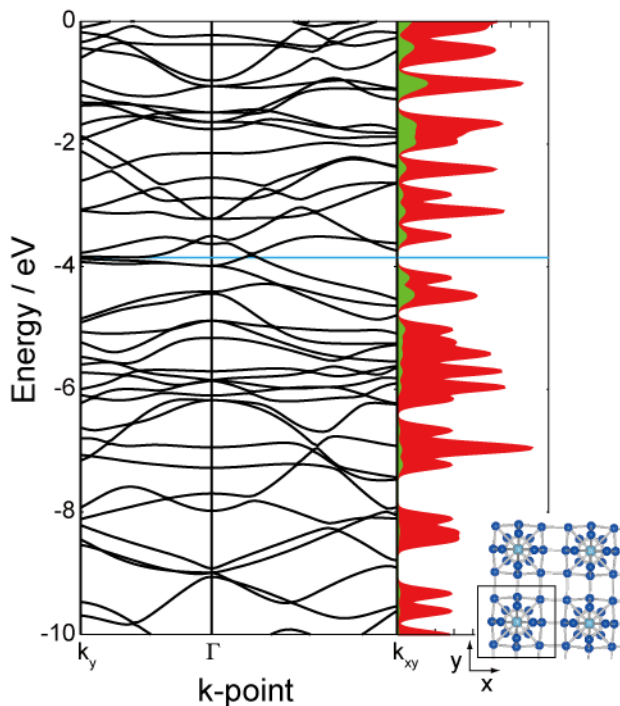


図 2 : Ti@Si₁₆ の 2 次元構造のバンド図と DOS. 幾何構造、単位格子、x/y 軸を併せて示した。

[1] K. Koyasu et al., J. Am. Chem. Soc. **127**, 4998 (2005). [2] K. Koyasu, et al., J. Phys. Chem. A **111**, 42 (2007). [3] J. Lau, et al., Phys. Rev. A **79**, 053201 (2009). [4] K. Koyasu et al., J. Chem. Phys. **129**, 214301 (2008). [5] M. B. Torres et al., J. Phys. Chem. C **115**, 335 (2011). [6] T. Iwasa and A. Nakajima, J. Phys. Chem. C **116**, 14071 (2012).