

2P032 金属原子をドーブしたケイ素クラスターの電子的安定性

(慶大理工¹,JST-CREST²)○小安 喜一郎¹, 阿久津 稔¹, 跡部 純子¹, 三井 正明¹, 中嶋 敦^{1,2}

【序】

半導体元素として有用なケイ素は、不純物元素のドーブによって電気特性を向上させることができる。そのため、遷移金属をドーブすることによってケイ素クラスターとは生成分布が変化する金属-ケイ素クラスターは興味深い研究対象である。理論や実験による研究から、金属を内包したケイ素クラスターが生成することが示され、金属内包ケイ素クラスターの顕著な生成は、主に幾何構造に由来するとされてきた。しかし、クラスターが安定に生成するためには、価電子の状態も大きな影響を与えることが知られている。そこで本研究では、ケイ素クラスターにさまざまな金属原子をドーブして、金属ドーブの前後での生成分布の変化を測定した。そして、ケイ素クラスターと金属-ケイ素クラスター、それぞれの負イオン光電子スペクトルから中性クラスターの価電子の状態を比較し、ドーブした金属との相互作用について議論した。

【実験方法】

ケイ素(Si)と金属(M = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb)のそれぞれの試料棒に対して2重レーザー蒸発法と分子ビーム法を適用し、金属-ケイ素クラスター:Si_nMを生成させた。生成したクラスターのうち、中性の場合にはF₂レーザー(157 nm = 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で希釈した反応性気体(H₂O, F₂)を導入した反応槽を通過させ、反応性気体の有無による生成量変化から吸着反応性を見積もった。

【結果と考察】

図1に示すようにさまざまな金属をケイ素クラスターにドーブしてSi_nMクラスターの生成分布を測定した。これらのうちTiをドーブした場合には、Si_nTiの中でも中性のn = 16が顕著に生成することがわかった(図1-b)。Si₁₆Tiに対する理論計算から、このクラスターはTi原子がケイ素骨格に内包された構造をもつことが予測されている。そこで、クラスターの構造を検証するためにSi_nTiクラスターに対して水分子の吸着反応性を測定したところ、H₂Oとの吸着反応性が高いTi原子と比較してSi₁₆Tiの吸着反応性がケイ素クラスターと同様に低いことがわかった。このことからSi₁₆Tiが金属内包構造をもつことを確認した。

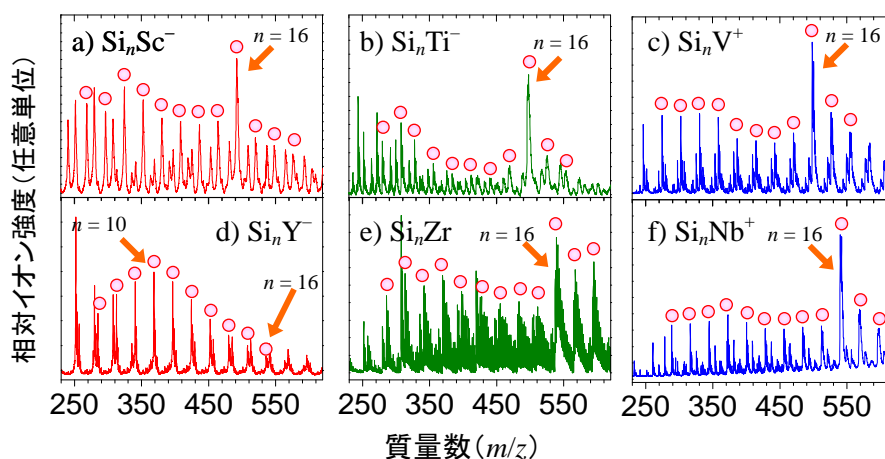


図1 Si-M クラスターの質量スペクトル

金属内包構造という幾何的な安定性をもつ $n = 16$ と周辺のサイズの光電子スペクトルを測定すると、 $\text{Si}_{16}\text{Ti}^-$ の場合にのみ低エネルギー側にピークが観測された(図 2-a 丸印)。このピークは、中性クラスターの最低空軌道(LUMO)に負イオンの余剰電子が占有されていることを示している。そこで、このピークが余剰電子1つ分に相当することを確かめるために、1電子を受容しやすいF原子を付加させたところクラスターの余剰電子がフッ素へと移動してピークが消失した(図 2-b)。このことから、 Si_{16}Ti の HOMO-LUMO ギャップは 1.9 eV であると決定できた。さらに価電子数の影響について検証するため、Ti ($[\text{Ar}](3d)^2(4s)^2$)よりも価電子数が1つ少ない Sc ($[\text{Ar}](3d)^1(4s)^2$)をドープしたところ、正イオンや中性の生成分布ではケイ素クラスターのものを反映するのみで新たな魔法数を生じなかったのに対し、負イオンでは $\text{Si}_{16}\text{Sc}^-$ が中性の Si_{16}Ti と同様に、顕著に生成することがわかった(図 1-a)。このような生成分布に対するクラスターの電荷の影響は、Ti よりも価電子数が1つ多い V ($[\text{Ar}](3d)^3(4s)^2$)の場合にも観測され、Si-V クラスターでは正イオンである Si_{16}V^+ が顕著に生成した(図 1-c)。

すなわち、ドープする金属原子の価数が4価であるときに Si_{16}M クラスターが顕著に生成する。ここで、ケイ素1原子が1電子を価電子としてクラスターに提供していると仮定すると、ケイ素の価電子16個に金属原子からの価電子4つを加えた20電子でクラスターが安定化されていると考えられる。この電子数は、ジェルウムモデルによる2s軌道までの閉殻電子数に一致することから、電子殻形成が電子的安定性に寄与していると考えられる。そこで Ti よりも価電子数が1つ少ない Sc をドープした $\text{Si}_{16}\text{Sc}^-$ クラスターの光電子スペクトルを測定した。すると、 $\text{Si}_{16}\text{TiF}^-$ クラスターの光電子スペクトルと同様にピークが観測されず、 $\text{Si}_{16}\text{Sc}^-$ クラスターが閉殻電子配置であることが確認できた(図 2-c)。

以上のように、3d遷移金属では Si_{16}M の安定な生成が観測されたので、次に 4d 遷移金属である Y ($[\text{Kr}](4d)^1(5s)^2$), Zr ($[\text{Kr}](4d)^2(5s)^2$), Nb ($[\text{Kr}](4d)^3(5s)^2$)をドープした。すると、Zr と Nb をドープした場合にも、3d 遷移金属と同様に Si_{16}M が顕著に生成することがわかり(図 1-e, f), $\text{Si}_{16}\text{Zr}^-$, および $\text{Si}_{16}\text{Nb}^-$ の光電子スペクトルがそれぞれ $\text{Si}_{16}\text{Ti}^-$, および Si_{16}V^- のものに類似していることから、原子半径を増加させても同様の電子状態を形成していることがわかった。しかし、 Si_nY クラスターの場合には中性およびイオンクラスターのいずれにおいても Si_{16}Y は顕著に生成せず、 Si_{10}Y を極大とする生成分布(図 1-d)が得られた。この生成分布は、 Si_{12} 以降で急激に生成量が減少する Si_n クラスターのものとも異なる。一方、光電子スペクトルの測定から、 Si_{16}Y^- も $\text{Si}_{16}\text{Sc}^-$ と類似した電子状態であることがわかった(図 2-d)。 Si_{16}Y^- は $\text{Si}_{16}\text{Sc}^-$ と同様な光電子スペクトルを与えるにもかかわらず、電子的な安定性が Si_nY クラスターの生成分布に反映されていないことから、 Si_nY では幾何的な安定性が Si_nZr と Si_nNb に比べて小さいものと推定される。

※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

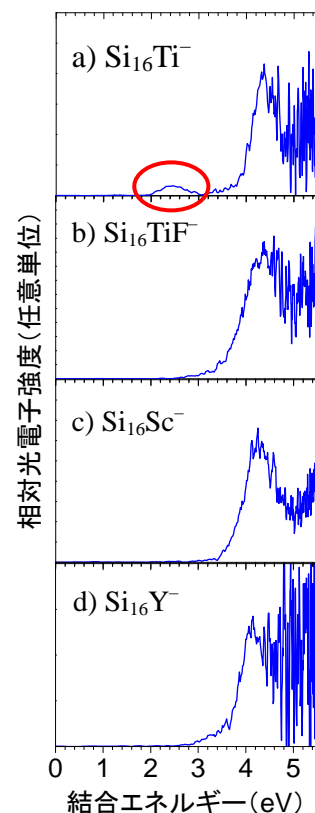


図 2 Si-M 負イオンクラスターの光電子スペクトル