

Si クラスターとその固体相の構造と電子状態

斎藤 晋

東京工業大学理学部物理学科 152 東京都目黒区大岡山2-12-1

(1997年1月28日受理)

Geometries and Electronic Structure of Si Clusters and Si-Cluster Solids

Susumu SAITO

Department of Physics, Tokyo Institute of Technology
2-12-1 Oh-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152

(Received January 28, 1997)

The electronic structure of Si clusters strongly depends on their bond network. Various Si solids including amorphous Si and Si-cage compounds can be considered to be cluster solids not only from their geometries but also from the electronic structure since many important features of cluster electronic structure are conserved in their solid phases. Si clusters and their solids are scientifically interesting and technologically very important in terms of the systems.

1. はじめに

1980年代以降、有限個の原子の集合体であるクラスター相が、新しい物質相として注目を集め、その研究が進められてきた。これは、実験面では、クラスタービームの技術の進歩、そして、理論面では、第一原理に基づく電子構造計算による構造・物性予測研究手法の進展によるところが大きい。

たとえば、Na等の金属クラスターでは、球形ポテンシャルに束縛された電子系モデルが良く成立し、原子核中の核子と同様、少数フェルミ粒子系の特徴である殻構造を示すことが明らかとなった¹⁾。金属クラスターでは安定性・イオン化エネルギー・分極率などのサイズ依存性は、電子系が主役として支配しており、構造=原子配置の細部にはよらない。後者は、電子系に舞台を提供するわき役となっている。他方、原子間の2体中心力である分散力により凝集していると考えられるAr, Xe等のクラスターでは、正20面体型の幾何構造を基本構造として持っていることが判明している²⁾。この場合、金属クラスターとは逆に、原子配置が主役の座を占めていることになる。

これら周期表の両端の元素群のクラスターに比較する

と、真中の位置にあるIV族半導体クラスターの研究は、遅れているのが現状である。もちろん、これは、研究者の興味の度合いの差によるものではない。むしろ、半導体テクノロジーがナノメートルサイズの領域の構造を扱うようになりつつある現在、Si等の半導体クラスター研究の重要性は大きくなりつつある。

半導体クラスターでは、原子間共有結合性からも予測されるように、電子構造と幾何構造とが密接に絡み合っている。そして、両者が主役の座を演ずるといふ、その複雑さが、統一的モデルの構築を難しくしているのである。このような状況から、半導体クラスターに対しては、多様な理論的アプローチが試みられてきた。それらは、結合の方向性を取り込んだ原子間ポテンシャルによる構造・安定性の研究³⁾、そして、第一原理電子構造計算に基づく研究に大別される⁴⁾。それぞれの長所として、前者は、より大きなクラスターに適用可能であること、後者では、結果の信頼度が高いことがあげられる。(もちろん、それらの裏返しはそれぞれの短所である。)

筆者らは、以前、SiをはじめとするIV族クラスターの物理の実験研究に先立つ予測と解明を目指し、上記2つのアプローチを組み合わせた研究を行った。即ち、4面体配置を取るsp³モデル原子系による幾何構造と安定性

の研究⁵⁾,そして、それらを出発点としての第一原理電子状態計算に基づく構造最適化を行った⁶⁾。それらの中には、現在でも未確認の重要課題や、最近、新たに合成されたSi化合物との関連から以前にも増して重要となったクラスターなどがある。

モデルポテンシャル計算によると、通常のIV族固体結晶のダイヤモンド相の局所構造に相当する6員環 (Fig. 1 (a)) を基本構造に持つクラスター群の他に、5員環 (Fig. 1 (b)) を基本構造に持つ系列も得られた。この5員環系列の中でも高い対称性を示すものが、12面体型20原子からなるクラスターである (Fig. 2)。この構造を持つ C_{20} は、1990年以降、 C_{60} をはじめとする籠状炭素クラスターであるフラーレンファミリーの研究が進むにつれ、その最小メンバーとして再発見され、注目されることとなった。さらに、最近、同型の Si_{20} がbcc格子を組んだ固体相として基本的に理解できる物質系で超伝導現象が見つかり⁷⁾,注目を集めている。本稿では、これらIV族クラスター研究の中で、特にSiクラスターに関する部分の今日的意義づけとともに、Siクラスター固体の構造と電子状態の特徴について概説する。

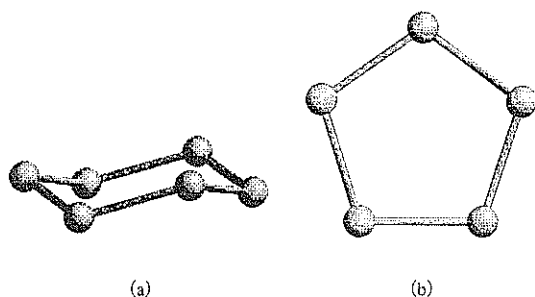


Fig. 1 (a) Six-membered-ring cluster and (b) five-membered-ring cluster obtained by using the sp^3 model potential.

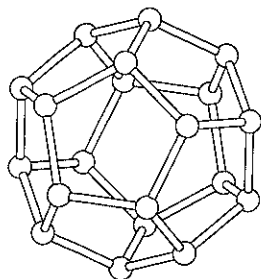


Fig. 2 20-atom regular dodecahedron cluster by the sp^3 model potential.

2. Si クラスターの構造と電子状態

2.1 ダングリングボンドとその相互作用

前述のように、Si クラスターに対する第一原理電子構造計算に基づく構造決定の試みがいくつか行われている。しかし、その多くは、各クラスターサイズの安定系 (の一つ) を羅列するにとどまっている感があり、物理・化学的議論があまりなされない場合が多かった。これは、第一原理計算の功罪の負の面ともいえるべき点で、経験的パラメータを定める必要がない反面、計算結果 (データ) から対象とする系の持つ普遍的性質の理解と予測を引き出す過程が逆に難しい状況となっているのである。しかも、共有結合性の物質では、10個程度の原子があれば、十分に構造異性体の存在が考えられる。 $T=0$ での安定構造のみ解明しても、系全体の理解には達し得ない恐れもある。

他方、無限系から超微粒子へと、大きい方から小さい方に向かって外挿する考え方をとると、クラスター系を「表面」に囲まれた系として捉えることも可能である。このように考えると、半導体表面の構造安定性や物性を考える上で最も重要なキーワードである「ダングリングボンド」の概念が、IV族クラスターでも重要な役割を演ずる可能性があることがわかる。実際、我々の sp^3 モデルポテンシャル計算では、5員環系列、6員環系列それぞれにおいて、ダングリングボンド数が極小となるクラスターが比較的安定となっている⁸⁾。Fig. 3 (a) にその一つである Si_{10} クラスターを示す。

このようにクラスターを表面系として考えた場合、次に考慮すべきことは、ダングリングボンド間の相互作用に基づく構造再構成 (reconstruction) である。もちろん、これは、 sp^3 モデルポテンシャルでは取り扱うことができない。そこで、密度汎関数法に基づく電子構造計算により、各原子に働く力の場の解析を行った。そして、6員環系列では、Si (111) 表面上の原子配列に現れる3角形が縮小しようとする普遍的傾向が見いだされた⁹⁾。実際、 Si_6 , Si_{10} において、力の方向に構造を緩和させて得られた安定形では、4つの3角形が2割ほど縮小している⁹⁾。 sp^3 構造からの変形が、ダングリングボンド間の相互作用に起因するものであることが、電子状態の変化から理解できる。Fig. 3 (a), (b) には、 Si_{10} の最高被占状態にある電子の分布を、3枚の面上で濃淡に従い区分して示した。初期の sp^3 構造では、まさにダングリングボンド状態であったものが、安定形に緩和した後にはお互いが強く結合していることがわかる。

他方、現実のシリコンクラスターでは、各クラスターサイズにおいて、複数の安定構造を取ることが実験的

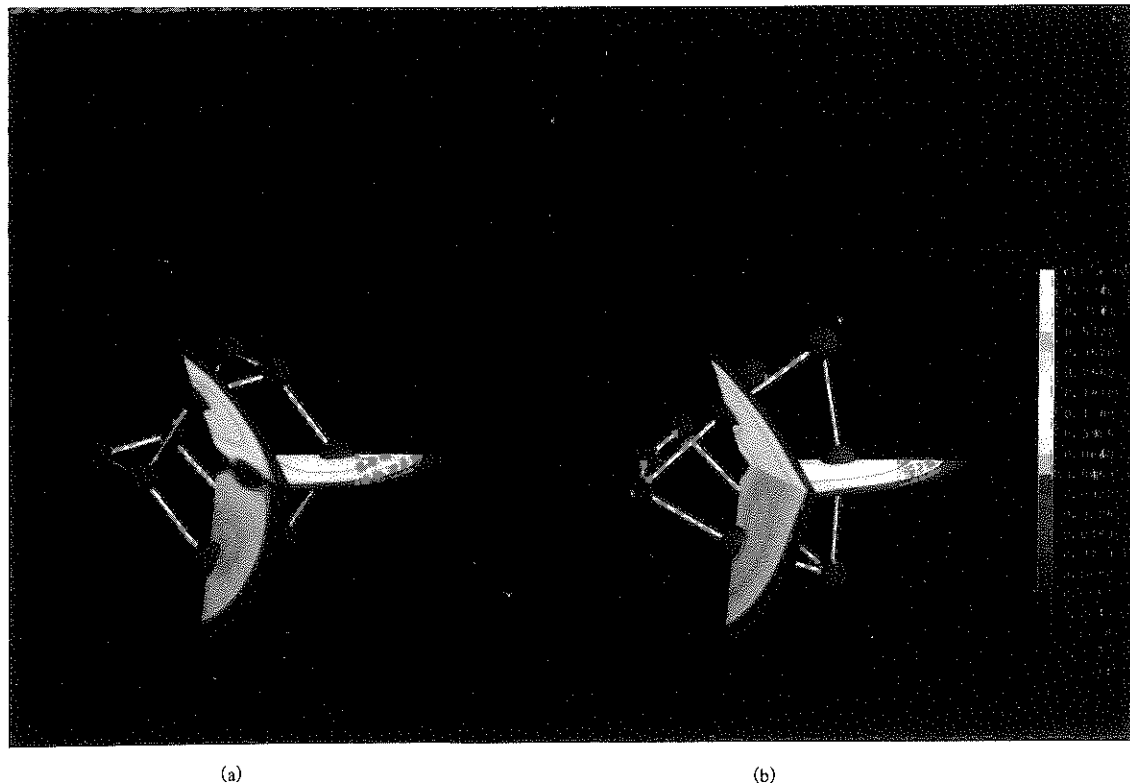


Fig. 3 Si_{10} cluster geometries with the highest-occupied-state electron density given by using the density-functional theory. (a) and (b) correspond to the initial sp^3 geometry and the optimized geometry, respectively.

に示されている⁹⁾。すなわち、クラスターの反応性が、アニーリングによって大きく変化することが確認されているのである。 Si_{10} でも、前述の T_d 対称性の安定構造の他、3角プリズム形の Si_6 の底面を除く4面に原子を置いた形も同程度安定と考えられている⁹⁾。これらのことから、最安定構造の候補の探索だけでは、 Si クラスターを「理解」したことにはならないことがわかる。

2.2 5員環 Si クラスターとアモルファス Si

sp^3 モデルポテンシャルを用いた安定形の探索では、ダイヤモンド格子の一部をなす6員環構造を持つクラスター系列の他に、前述のように5員環(五角形)を基本構造単位とする系列が得られる⁹⁾。これは、 sp^3 混成軌道間の理想角 $109^\circ 28'$ が、正五角形の内角 108° に非常に近いためである。これら5員環からなるクラスターでは、同じサイズの6員環からなるクラスターよりも一般に結合の本数が増え、そのため、エネルギー的にも安定となる。

この5員環構造がビーム中の自由な Si クラスターの構造を推測する際の良い出発点となっているかどうかは、

注意が必要である。ただ、上述の5員環系列クラスターが主要な基本構造となると考えられる重要な系が、いくつか存在する。

まず、その一つが、最近、Kanayamaら¹⁰⁾により研究が進められている水素化 Si クラスター系(Si_nH_m)である。これらの系では、 H 原子は、 Si クラスターのダングリングボンドを終端させる役割をはたすため、 sp^3 構造がそのまま安定構造の有力候補の一つとなる。この系では、 H 原子数(M)がダングリングボンド数よりも少ない場合、 M に大きく依存した構造と電子状態の出現が考えられる。現在、第一原理計算により、それらも精力的に研究がなされている¹¹⁾。

5員環が重要となると考えられるもう一つの系が、アモルファス Si (a-Si)である。周知の通り、急冷によりアモルファス層は合成される。この時、局所局所で温度の低下の度合いが異なるため、まず、温度が周囲よりも下がった有限領域にて固化が始まるであろう。その場合、固化領域周囲のダングリングボンドは、まわりの Si により終端され得るため、そのまま安定化し、やはり5員環

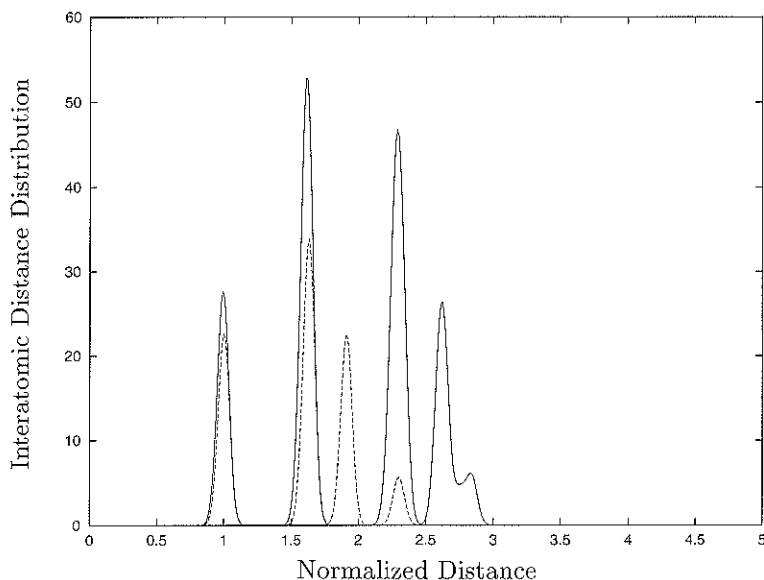


Fig. 4 Interatomic distances in Si_{30} cluster given by the gaussian broadening. (The broken line is for the six-membered-ring Si_6 cluster.)

を基本構造とする系が実現されることが期待される。このことは、a-Siの構造と電子状態の実験データからも支持される。

Fig. 4に I_h 対称の Si_{30} クラスターにおける原子間距離の分布（離散分布に対し、ガウス分布で幅をつけたもの）を示す⁹⁾。6員環からなるクラスターの場合と比較すると、非常に興味深い特徴の存在に気づく。即ち、6員環系列の第1, 第2ピークに相当するピークを持つにもかかわらず、第3ピークに相当するものが存在しないことである。実は、この場合と同じ第3ピークの消失は、a-Siの動径分布関数をSi結晶と比較した場合にも起きている。a-Si動径分布関数には、その先、かなり長距離まで凹凸構造が残っているため、単に長距離秩序が消えたためのピーク消失とは考えられない。むしろ、局所構造が基本的に異なっていると考えるのが自然である。このような共通の特徴から、12面体 Si_{30} クラスターの原子間距離分布は、a-Siの動径分布と良く対応している。a-Siにおいて5員環が主要な構成ユニットの一つであるとする考えを支持する重要な実験事実である。

さらに、a-Siの価電子バンドの状態密度分布をみると、やはり、主要構造ユニットとしての5員環の存在が浮かび上がってくる。

Fig. 5に、 Si_6 及び Si_{30} クラスターの電子状態密度分布を示す。最高被占状態付近は、いわゆる前述のダングリングバンドに対応している状態が集中することになる。しかし、価電子バンドの深い方に相当する部分では、Si-Si

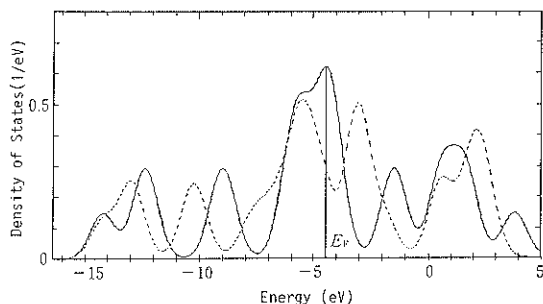


Fig. 5 Gaussian-broadened density of states for valence electrons in Si_6 (solid line) and Si_{30} (broken line).

の結合状態に対応した状態からの寄与がほとんどと考えられる。このことは、 Si_6 における価電子の状態密度が、Si結晶の状態密度の深い部分と非常に良く対応することからもわかる。すなわち、6員環ユニットを集め、組み上げることで、ダイヤモンド格子が過不足なく構成できることから成立する対応である。同一ユニット間の相互作用により、各電子状態に幅がついた極限として固体のバンドを捉えられるのである。この Si_6 クラスターは、点群の対称性としては、 D_{3d} であるのに対し、前述の Si_{10} クラスターは T_d と、Si結晶と同一である。しかしながら、この Si_{10} のみを無限個集めて組み上げただけでは、ダイヤモンド格子を構成できない。実際、 Si_{10} クラスターの状態密度とSi結晶の状態密度との対応は、 Si_6 クラスターほどは良くない。

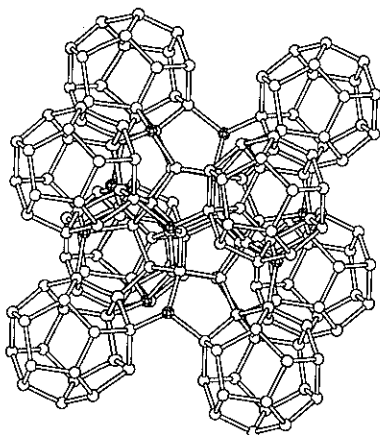


Fig. 6 Si_{46} lattice which can be considered to be the bcc-type lattice of Si_{20} clusters.

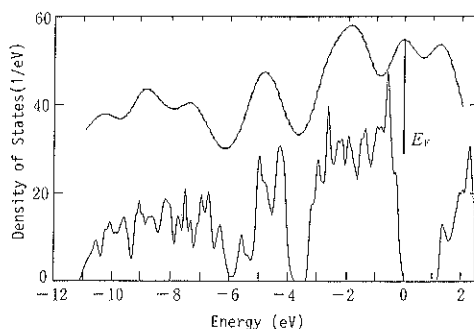


Fig. 7 Comparison of the Si_{20} -cluster density of states (upper curve) and the Si_{46} -lattice density of states (lower curve).

このように、局所構造と価電子バンドの低エネルギー部分の状態密度とは、密接な関連があることがわかる。他方、a-Siの特徴として、価電子バンドの低エネルギー部分では、明確な構造を持たない平坦な状態密度を持つことが知られている。そこで着目されるのが、 Si_6 と Si_5 の状態密度のピーク位置の違いである。それぞれ、別々のエネルギー値にピークを持つことから、もし両者が同程度混在すれば、平坦な状態密度が実現するはずである。このように、電子構造からも5員環がa-Siの主要構造単位の一つであることが支持される。

3. Siクラスター固体の電子構造

ダイヤモンド格子が6員環ユニットのみを組み上げて実現できることから、Si結晶は Si_6 クラスターからなるクラスター固体との見方も可能である。実際、金属元素のとりf, hcp, bcc等の格子系と比較してダイヤモンド

ド格子はかなり低密度で、方向性を持つ結合ネットワークに支えられた格子系である。では、5員環からなる Si_5 あるいは Si_{20} クラスターを組み上げた結晶は存在するであろうか？

厳密に Si_5 あるいは Si_{20} のみからなる系は、残念ながら見つかっていない。ただ、 Si_{20} クラスターが格子を組んだ系としてほぼ捉えられる系があることが、最近、筆者らにより指摘された¹²⁾。それは、Fig. 6に示す Si_{46} 格子系である。この系は、1960年代にNaなどのアルカリ金属を包接したネットワーク系として合成されたものである。ただし、これまででは、多面体による空間充填の視点からのみその構造が考慮されてきた。即ち、 Si_{24} ユニットに相当する14面体と、 Si_{20} ユニットに相当する12面体とが、単位胞にそれぞれ6個と2個存在する構造とされ、前者が主要構造単位として捉えられてきた。しかし、系を構成する単位クラスターは、前述のようになるべく過不足のないように格子を組み上げることのできるユニットでなければならない。その点からすると、面（即ち頂点のSi原子）を共有している Si_{24} クラスターは、構成単位とはなり得ない。他方、 Si_{20} クラスターはお互いに共有する部分はない。実際、 Si_{46} 格子は、この Si_{20} がbcc格子を組んだ系として基本的に理解できる。ただし、体心位置の Si_{20} は、立方体頂点位置の Si_{20} と90°回転した向きを取る（単位胞としては、 $(\text{Si}_{20})_2$ 、結晶格子はsimple cubic）。この回転により、1格子点あたり6個あるbcc格子の格子間位置（4格子点に囲まれている）は、3個ずつ、2種に分類される。そして、取り囲む4つの Si_{20} すべてからダングリングボンドが集中する方の格子間位置に、Si原子を加えると、 $(\text{Si}_{20}\text{Si}_{20})_2 = \text{Si}_{46}$ となる（Fig. 2）。各 Si_{20} クラスターの持っていた20本のダングリングボンドは、 Si_{20} ユニット間結合で8本、 Si_{20} ユニットと格子間位置Siとの結合で残り12本すべてが消去される。結局、すべてのSi原子が4配位を取る系となっている。

この Si_{46} 格子系では、実験的には、包接された金属が入っているものしか合成されていない。しかし、理論的には、 Si_{46} 格子自身、構造最適化可能であり、安定系であると予測されている¹²⁾。しかも、5員環が87%と圧倒的多数を占めており、6員環100%のダイヤモンド格子を組むSi結晶とは全く異なる物性が期待される。 Si_{46} 格子を Si_{20} クラスター固体とする見方は、構造のみならず、その電子状態からも支持される。Fig. 7に、 Si_{46} 格子の状態密度を Si_{20} クラスターの状態密度と比較したものを示す。両者の対応が非常によいことがわかる。

4. 終わりに

クラスター系は、物質の新しい相としてその新奇な物

性が研究対象とされてきた。しかるに、本稿で示した通り、近年、固体結晶を形成する際の構成ユニットとしての興味深い側面が着目され、研究が新たな広がりを見せている。そして、クラスター系に関するこれまでの研究の蓄積が、新物質としてのクラスター固体の研究の基盤となっている。クラスター系は、自然科学から工学にまたがる広範な分野において興味を持たれている。中でも、本稿で取り上げたSiクラスター系の研究は、今後も様々な展開を見せ、発展していくものと期待される。

文 献

- 1) W.A. de Heer, W.D. Knight, M.Y. Chou and M.L. Cohen: "Solid State Physics", ed. by H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull (Academic, New York, 1987) Vol.40, p.98.
- 2) O. Echt, K. Sattler and E. Rehnagel: Phys. Rev. Lett. **47**, 1121 (1981).
- 3) J.R. Chelikowsky and J.C. Phillips: Phys. Rev. B **41**, 5735 (1990).
- 4) K. Raghavachari and C.M. Rohlfing: J. Chem. Phys. **89**, 2219 (1988); P. Ballone, W. Andreoni, R. Car and M. Parrinello: Phys. Rev. Lett. **60**, 271 (1988).
- 5) S. Saito, S. Ohnishi and S. Sugano: Phys. Rev. B **33**, b7036 (1986).
- 6) S. Saito, S. Ohnishi, C. Satoko and S. Sugano: J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 1791 (1986).
- 7) H. Kawaji, H. Horie, S. Yamanaka and M. Ishikawa: Phys. Rev. Lett. **74**, 1427 (1995).
- 8) S. Saito, S. Ohnishi, C. Satoko and S. Sugano: Z. Phys. D **14**, 237 (1989).
- 9) S. Maruyama, L.R. Anderson and R.E. Smalley: J. Chem. Phys. **93**, 5349 (1990).
- 10) H. Murakami and T. Kanayama: Appl. Phys. Lett. **67**, 2341 (1995).
- 11) T. Miyazaki, T. Uda, I. Stich and K. Terakura: Chem. Phys. Lett. **261**, 346 (1996).
- 12) S. Saito and A. Oshiyama: Phys. Rev. B **51**, 2628 (1995).