

異原子付加によるシリコンクラスターの電子構造の解明

中嶋 敦^{*, **}・茅 幸二^{*, **}^{*}慶應義塾大学理工学部化学科 ㊦ 223 横浜市港北区日吉3-14-1^{**}理化学研究所 ㊦ 351-01 和光市広沢2-1

(1996年10月3日受理)

Study on Electronic Structures of Silicon Clusters by Hetero-Atom Doping

Atsushi NAKAJIMA and Koji KAYA

^{*}Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University
3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama 223^{**}The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)
Wako, Saitama 351-01

(Received October 3, 1996)

Electronic properties of small silicon clusters ($n \leq 11$), produced by a laser vaporization method, were investigated by photoelectron spectroscopy of their anions. The doping of F or Na atoms enables us to subtract or add an electron from/into the silicon clusters without any serious geometric rearrangement, revealing electronic structures of the silicon clusters. Both the doped F and Na atoms are attached onto the surface of the silicon clusters, which is in agreement with *ab initio* theoretical calculation on electronic and geometric structures of the Si-F and Si-Na binary clusters. The cluster size dependence of HOMO-LUMO gaps in the neutral silicon clusters were measured experimentally with the F atom doping, and the electronic structures above the LUMO of the neutral silicon clusters were revealed with the Na atom doping. The doping of C atoms, furthermore, induces some geometric change of the silicon clusters, and the substitution of Si atoms to C atoms results in a phase transition.

1. は じ め に

気相中で原子が数個から数千個程度凝集してできたマイクロクラスター（以下、単にクラスター）は、その構成原子のほとんどが表面に露出している。例えば、50原子が凝集したクラスターでは80%の原子が表面原子であり、また、残りの20%の原子も表面を感じており、クラスターではすべての構成原子が表面の影響を受けて存在する。クラスターの特徴の1つは、電子構造が原子数（クラスターサイズ）の変化にともなって不連続に変化する点である。これは、電子構造がクラスターサイズの変化によってその表面構造がどのように変化するかに強く依存するからである。このため、クラスターは固体と原子との間をつなぐ領域にとどまらず、新しい物性を示す中間相として位置付けられている。

半導体元素のクラスター、特にシリコンクラスター（Si_n）の研究は、電子素子の微細化に伴う特異化や、エ

ッチング反応過程とCVDによる薄膜生成機構との解明などの視点から、盛んに研究されている。Si_nクラスター自体の物性に関する成果は他の良い総説を参照していただくこととし¹⁻³⁾、ここではシリコンクラスターに異原子を付加させた際の電子構造と幾何構造の変化を中心に述べる。

2. シリコンクラスターの生成法と光電子分光法

2.1 レーザー蒸発法

シリコン元素は融点・沸点が極めて高く、また導体ではないので、るつぽによる加熱法や放電スパッタ法などが適用できない。そこで、気相Si_nクラスターの生成方法にはパルスレーザー蒸発法を用いる（Fig. 1参照）。この手法は試料の蒸発にパルスレーザーを利用した方法で、Smalleyら⁴⁾とBondybeyら⁵⁾によって独立に開発され、成形した固体試料ならばあらゆる化合物に対して用

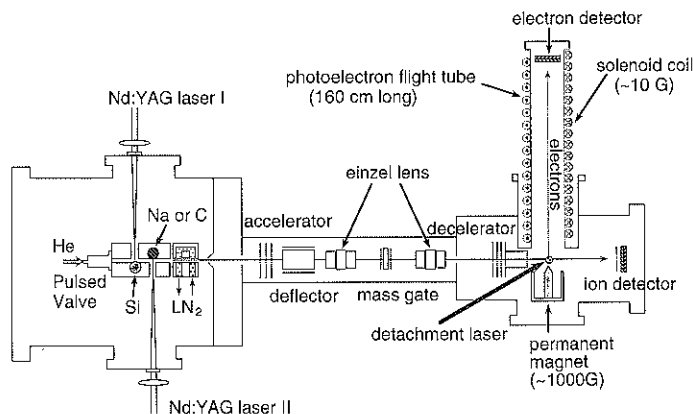


Fig. 1 A schematic diagram of experimental setup; this apparatus consists of three parts of laser-vaporization cluster source, time-of-flight mass spectrometer, and magnetic bottle type electron spectrometer.

いることのできる一般的で有効な方法である。具体的には、まず、真空槽内で1パルス当り10～50 mJのレーザー光を1 mm径以下に集光して固体試料に照射する。このとき、試料表面からは原子、イオン、電子、もしくは原子団などが高温のプラズマとなって放出されるので、ヘリウム気体でこれを冷却すると金属蒸気は凝結して、いろいろな原子数のクラスターに成長する。このレーザー蒸発法では、中性クラスターの他に正または負電荷をもつクラスターイオンも同時に生成されるので、これらのクラスターイオン源としてこの手法を利用することもできる。レーザー蒸発法の欠点は、レーザーによって生成した金属プラズマを冷却するために、大量のヘリウムガスを使うために、2000 l/s以上の大きな排気能力をもつ大型の真空装置が必要になる点や、高価なレーザーを用いる点である。ただし、ヘリウムの供給に応答速度が速いパルスノズルを用い、さらに低真空度でも排気速度を維持できるターボ分子ポンプを併用すると、コンパクトなクラスター源の製作も可能である。

2.2 光電子分光法

クラスターの電子構造の解明にはイオン化エネルギーの測定や光電子スペクトルの測定が強力である。光電子分光法のクラスターに対する応用では、クラスター負イオンを対象とした光電子分光法が多く行われている。それは、クラスター負イオンから出発することで予め質量分離を行って光電子スペクトルを測定ができる上、光電子の放出される終状態は中性クラスターの電子状態であるので、光電子スペクトルから中性クラスターの電子構造を明らかにできるからである。光電子の運動エネルギーの分析には、大きく分けて (A) 半球型エネルギー分析器と (B) 飛行時間型電子エネルギー分析器とがある。

このうち、半球型エネルギー分析器は連続レーザー光と連続クラスターイオン源との組み合わせが不可欠であるために、連続レーザー光では得られない紫外領域の測定やパルスレーザー蒸発によるクラスター生成源との組み合わせには不向きである。Si_nクラスターのようにパルスレーザー蒸発によってしか生成できないクラスターに適しているのが飛行時間型電子エネルギー分析器であり、特に磁気ボトル型の測定器は光電子の捕集効率も高く、分解能も最近では10 meV程度にまで向上している⁹⁾。ここでは、この磁気ボトル型電子エネルギー分析器について述べる。

この分析器はReadとKruitによって開発され⁹⁾、その後Smalleyら¹⁰⁾とLutzら¹¹⁾とによってクラスター負イオンの光電子分光に応用された。Fig. 1には我々のグループで用いている分析器を示した¹⁰⁾。シリコン2成分クラスター負イオンはレーザー蒸発法で生成させ、飛行時間型質量分析計で特定の負イオンだけを選択する。そして、その負イオンを減速して磁気ボトル型分析器に導く。磁場は200～1000 Gaussの強磁場と2～10 Gaussの弱磁場とから構成され、強磁場の磁石の直上で負イオンから光電子を脱離させる。脱離したほとんど全ての光電子はこの不均一磁場の磁力線に捉えられ、螺旋運動をしながら検出器の方向へと向かい、弱磁場によって1～2 m離れた検出器までガイドされる。そしてその飛行時間の分布を1～5 nsの精度で測定すると、光電子の運動エネルギー分布を求めることができる。

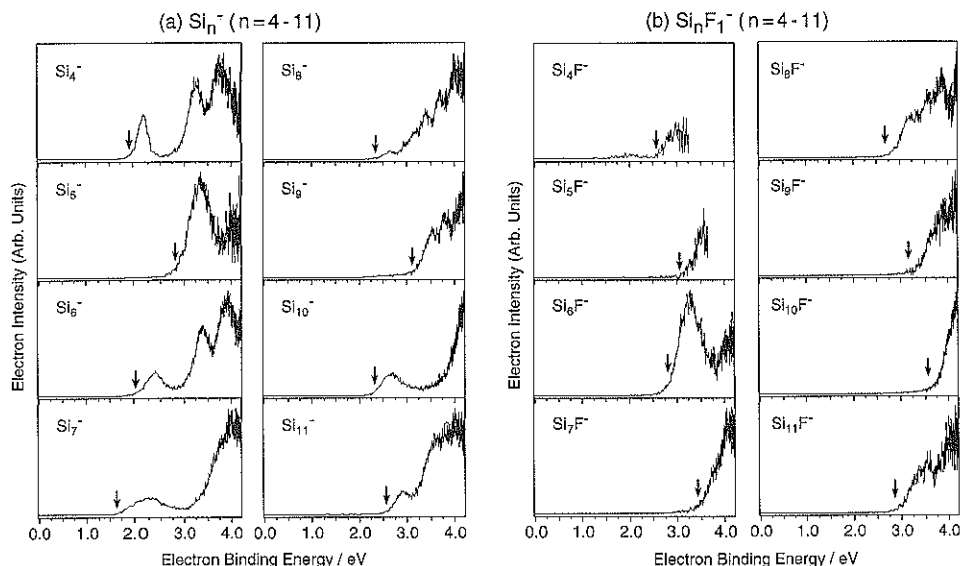


Fig. 2 Photoelectron spectra of (a) Si_n^- and (b) Si_nF^- ($n = 4-11$) at 266 nm (4.66 eV) detachment laser.

3. シリコン2成分クラスター負イオンの光電子スペクトル

3.1 シリコン-フッ素クラスター

Fig. 2 aには、 Si_n クラスター負イオン ($n = 4 \sim 11$) の光電子スペクトルを示した^{11, 12)}。スペクトルの横軸は電子結合エネルギーで、その値が大きくなるほど電子が強くクラスターに束縛されていることを示し、最も低エネルギー側のピークは中性クラスターの電子基底状態への遷移で、その立ち上がり（図中の矢印）はクラスターの電子親和力に対応する。そして、それ以降のピークは中性クラスターの電子励起状態への遷移である。Si原子は偶数個の価電子をもつので、そのクラスターも中性状態では偶数個の価電子（4個）をもち、縮重がない場合には最高被占軌道（HOMO）は閉殻となっている。クラスター負イオンは中性クラスターに比べて1電子を余剰に有するクラスターであるので、その余剰1電子は中性クラスターの最低非占有軌道（LUMO）に入る。従って、光電子スペクトルに現われる最初のピークはLUMOからの光電子脱離であり、2番目のピークは中性クラスターのHOMOからの光電子脱離に対応すると予想される。例えば、Fig. 2の中、 Si_6 クラスター6量体では2.4 eV付近にLUMOからのピークが観測され、3.4 eV付近にHOMOからのピークが観測されていると考えることができる。しかし、この予想はクラスターの電子準位が縮重していない場合にのみ正しく、この光電子スペクトルからは準位の縮重の有無は判断できない。そこで我々は、

この Si_n クラスターに異原子を付加させ、その際の光電子スペクトルの変化から Si_n クラスターの電子構造を明らかにすることを試みた。ここでは、電子吸引原子としてフッ素（F）原子を、電子供与原子としてナトリウム（Na）原子を Si_n クラスターへの異原子として用いた。

F原子は $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ の電子配置を有し、2p軌道に1電子の空きがある。このため、F原子は大きな電子親和力をもち、強い電子吸引力を示す元素として知られている。我々はこの特徴に注目し、 Si_n クラスターにF原子を付加させて Si_n クラスターから1電子を奪い、F原子付加の前後での光電子スペクトルの比較から Si_n クラスターの電子構造を明らかにできると考え、実験を行った。 Si_n クラスターへのF原子付加は、レーザー蒸発で用いるヘリウムガスに0.02%程度の F_2 気体を混ぜることによって行った。Fig. 3には得られたシリコン-フッ素（Si-F）クラスター負イオンの飛行時間型質量スペクトルを示した。質量スペクトル上には Si_n^- の他に Si_nF^- ($n \leq 15$)、 SiF_m^- ($m \leq 5$)が現われている。ここで注目すべきことは Si_6F^- と Si_{10}F^- とが多く観測されている点である。 Si_n クラスターの6量体と10量体は、中性クラスターとして生成量も多く極めて安定なクラスターとして知られており、この質量分布はF原子付加によって Si_n クラスター負イオンが中性化されていることを示唆している。そして次に、特定サイズのクラスターだけを選別し磁気ボトル型電子エネルギー分析器によって光電子スペクトルを得た（Fig. 2 b）。光電子脱離レーザーにはネオジウムヤグレーザーの第4高調波（266 nm; 4.66 eV）を使用した。

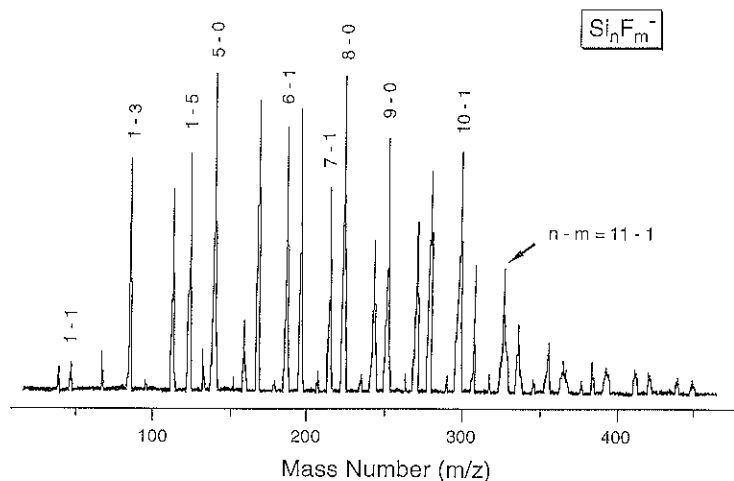


Fig. 3 Time-of-flight mass spectrum of silicon-fluorine binary cluster anions, Si_nF_m^- .

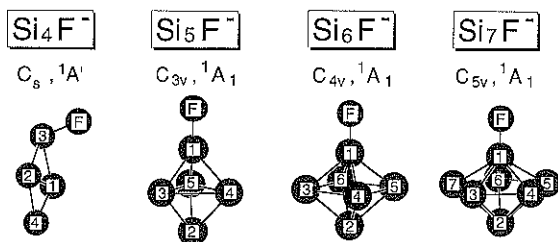


Fig. 4 Theoretically optimized structures of silicon-fluorine binary cluster anions, Si_nF_m^- .

F原子付加の前後のスペクトル (Fig. 2 a と Fig. 2 b) を比較すると、クラスターサイズが4, 6, 7, 8, 10, 11 量体では、F原子付加によって最初の小さなピークが消失し、そのあとに引き続くスペクトルの形状はほぼ保たれていることがわかる。このことは、(1) 純粋な Si_n クラスター負イオンの光電子スペクトルに現われていた最初の小さなピークは余剰電子1個が入っていた軌道からの光電子脱離であること、(2) F原子は Si_n クラスター骨格を変化させることなく付加する、つまり、 Si_n クラスターの表面にF原子が付着している、という2つの事実を示している。このことをさらに確かめるために、Si-Fクラスター負イオン ($n=4\sim7$) の構造を2次および4次のMøller-Plesset摂動論による非経験的理論計算 (MP2/MP4; 基底関数6-31G*) で求めてみた (Fig. 4)¹⁰⁾。図に示した通り、 Si_nF^- クラスターの最安定構造はF原子が Si_n 骨格の頂点に直接結合した形となり、F原子は Si_n クラスターの表面に位置し、その際に Si_n 骨格はほとんど変化しないことがわかった。そしてこの理論計算で得られる各サイズの電子親和力はFig. 5に示した通り非常によく一致し、計算で求めた構造が実験で生成したクラスターの

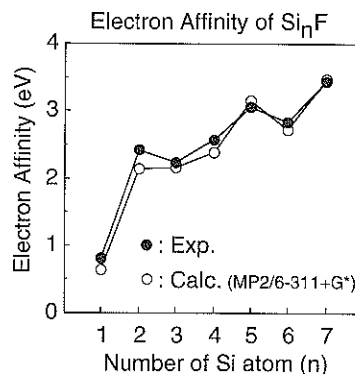


Fig. 5 Electron affinity of silicon-fluorine binary cluster, Si_nF_m ; exp. (solid circle) and calc. (open circle).

Table 1 HOMO-LUMO gaps of neutral silicon clusters (in eV).

Cluster size (n)	HOMO-LUMO gap
4	1.0
5	degenerate
6	1.1
7	1.5
8	0.5
9	degenerate
10	1.5
11	0.5

構造であることが確認できる。

これら実験・理論両面の結果から、Fig. 2に示した光電子スペクトルに現われるピークを同定でき、最初のピークと2番目のピークとの間隔から中性クラスターのHOMO-LUMOギャップの大きさを求めることができ (Table 1), HOMO-LUMOギャップは7量体, 10量体で大きいことがわかる。これらのクラスターは両錐五角形

構造, アダマンタン構造をそれぞれ有し, その幾何構造が安定なクラスターである。さらに, このF原子付加によってクラスターの電子構造を探る方法はゲルマニウムクラスターに対しても有効である¹⁴⁾。

3.2 シリコン-ナトリウムクラスター

次に, F原子の代わりに, ナトリウム (Na) 原子を異原子として混ぜたときの光電子スペクトルの変化について述べる。Na原子は $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$ の電子構造をもつ原子で, 1価電子を供与しやすい原子である。したがって, F原子付加と同様に Si_n 骨格を変化させることなく Na原子を付加できると, 中性クラスターの LUMO よりも高い位置にある電子準位について知ることができる。

Fig. 6にはシリコン-ナトリウム (Si_nNa_m^- ; $n=7\sim 10$, $m=0\sim 3$) の光電子スペクトルを示した¹⁵⁾。スペクトルの立ち上がりから電子親和力 (矢印) を求めて, Na原子の数を増加させたときの電子親和力の変化を見ると, Na原子を1個および3個付加させた時には, 電子親和力は変化しないか, または上昇するが, Na原子を2個付加させると低エネルギー側に新たに小さなピークが生じ電子親和力は大きく減少する。奇数個の Na原子付加での変化は, Si_n クラスター負イオンのもつ余剰な1電子が, 奇数個の Na原子からの価電子の流入で閉殻になるためであると考えられる。一方, 2個の Na原子の付加では, 負イオンの1電子が入っていた電子準位よりも1つ上の電子準位にも電子が入るために, 新たなピークの出現と電子親和力の大きな低下が観測されると解釈できる。従って, Na原子を複数個付加させると, Si_n クラスターの電子準位の間隔を

明らかにできることがわかった。このような Na原子付加の様子は, 理論計算でも確かめられており¹⁶⁾, Si原子のみのクラスターの構造と比較すると Na原子の付着によって Si_n クラスターの骨格はほとんど保持されている。また, 中性の Si-Na クラスター中の電荷分布を見ると Na原子の電荷は+0.5以上になり, Na原子の 3s 軌道上の電子は Si_n クラスター上に電荷移動していることが明らかになった。このことは, Si_n クラスターでは Si原子同士は共有結合を介して結びつき, 金属性の Na原子を中に取り込むことがないことを示しており, F原子付加と同様に, Na原子の付加が Si_n クラスターの電子状態のプロープとして利用できることが明らかになった。

3.3 シリコン-炭素クラスター

これまでに述べた Si_n クラスターへの異原子は1価電子が少なく, または1価電子が多い原子で電子構造が単純な元素であった。したがって, これらの異原子ドーピングによって Si_n クラスターの電子構造が明らかにできたわけである。ここでは, シリコン元素と周期律の上で同族の炭素原子を異原子として用いた場合について述べる。同族元素同士の場合には価電子構造が極めて類似しているので, 電子構造への影響よりも原子半径の違いによる幾何的な影響が顕著に観測できると期待される。しかし, 実際の物質を考えて見ると, 炭素には炭化水素や蛋白質をはじめとする有機化学, 生化学の領域があるのに対し, シリコンでは半導体などの物性材料の領域が中心で, 両者の電子物性も構造も大きく異なる。この性質の差は s 軌道と p 軌道との混成の違いに起因しており, 炭素では sp , sp^2 , sp^3 混成の全てが起こりうるが, シリコンでは

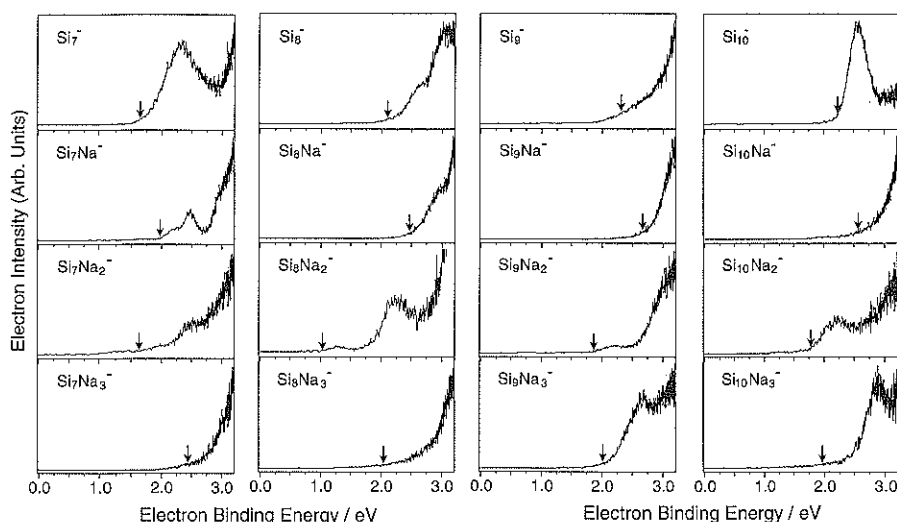


Fig. 6 Photoelectron spectra of silicon-sodium binary cluster anions (Si_nNa_m^- ; $n=7\sim 10$, $m=0\sim 3$) at 355 nm (3.49 eV) detachment laser.

sp^3 混成のみを主に起こすためである。クラスターでもシリコンと炭素とではその性質は大きく異なっており、例えば、炭素 (C_n) クラスターは鎖状構造を取りやすく、また、10原子以上のクラスターになると環状になり、さらにはサッカーボール状クラスター C_{60} で知られるような球状になるのに対し、 Si_n クラスターは鎖状構造を取らず、3次元の塊状の構造を取りやすい。ここでは、両者を混ぜ合わせたシリコン-炭素 ($Si-C$) クラスターの光

電子スペクトルについて述べる。この2つの元素を混ぜたシリコン炭素はバルクでのシリコンカーバイドとも関連して興味深い対象である。

Fig. 7は $Si-C$ クラスター負イオン ($n+m=4\sim6$) の光電子スペクトルである¹³⁾。Si原子だけのクラスターの光電子スペクトルとC原子が1個混ざったクラスターの光電子スペクトルとを比較すると、総原子数を同じにして見るとピークの形状や本数などのスペクトルの特徴が

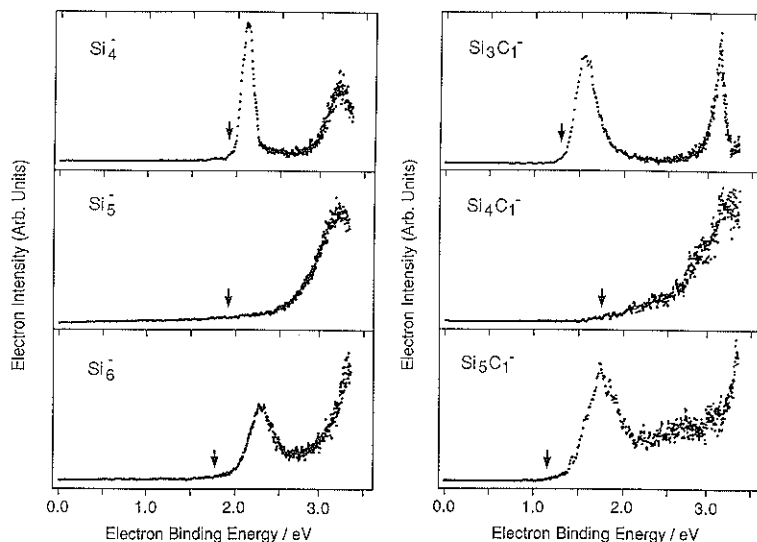


Fig. 7 Photoelectron spectra of silicon-carbon binary cluster anions ($Si_n C_m^-$; $n+m=4-6$) at 355 nm (3.49 eV) detachment laser.

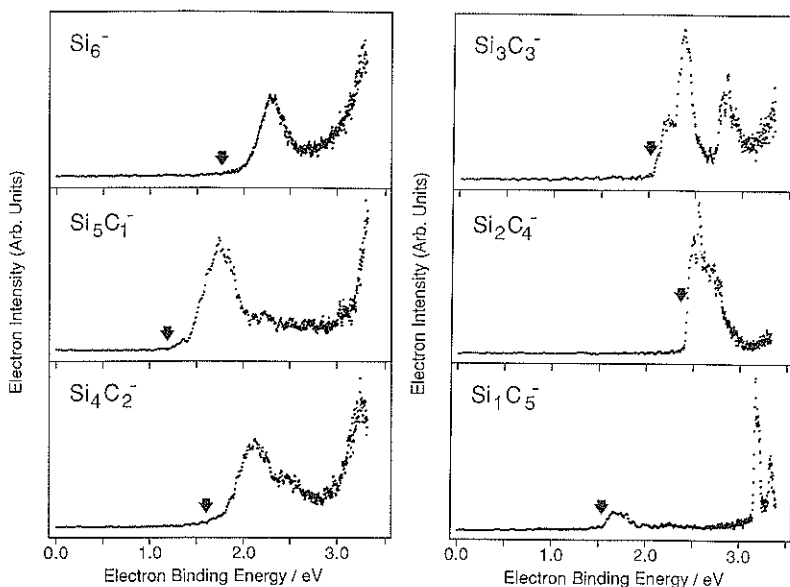


Fig. 8 Photoelectron spectra of silicon-carbon binary cluster anions, consisting of 6 atoms ($Si_n C_m^-$; $n+m=6$) at 355 nm (3.49 eV) detachment laser.

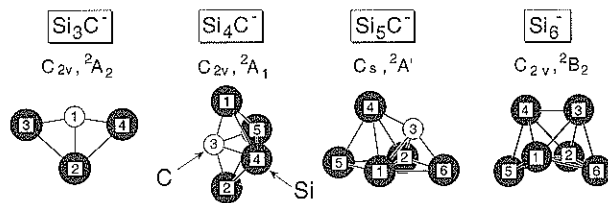


Fig. 9 Theoretically optimized structures of silicon-carbon binary cluster anions (Si_nC^- ; $n = 3-5$) and silicon hexamer anions, Si_6^- .

よく似ていることがわかる。これは、 Si_n クラスターにC原子を混ぜるとその1個目のC原子はSi原子のように振る舞うことを示している。

さらに複数個のC原子を Si_n クラスターに混ぜると、スペクトルの形状は大きく異なっていく。Fig. 8には、総計6原子のクラスターについて、その光電子スペクトルを示した。図からわかるように炭素原子2個までの置換では光電子スペクトルはあまり変わらないが、3原子以上の炭素原子置換では光電子スペクトルの形状が大きく変化し、構造が変形して相転移が起こっていることがわかる。そして、さらにC原子に置換すると、鎖状 C_n クラスター特有の鋭いピークのスペクトルへと変化していく。 Si_n クラスターの6量体は、3原子の上下に1原子ずつがキャップした両錐三角形構造の1面にさらに1原子(Si原子5番)が結合した構造をとるが(Fig. 9)¹⁰、2原子のC原子置換によって図中の3番と4番のSi原子がC原子に置換しても構造の骨格が変わらないために、光電子スペクトルの形状が保持されるものと考えられる。

Si-Cクラスターについても理論計算を行ってみると¹⁰、Fig. 9に示したようにSi原子1個をC原子に置き換えてもその骨格の対称性は維持され、実験で得られた結果を再現している。この計算で各Si原子のs-p混成の度合を求めると、各Si原子はクラスターの中でほとんどs-p混成をしていないが、最もs-p混成をしているSi原子がC原子に置換されることがわかった。これはC原子はs-p混成を起こしやすいことに対応していると考えられる。

以上のように、Si-CクラスターではSi原子とC原子との1個の置換はクラスター中に多く存在する原子のクラスターそれぞれの幾何構造を保持していると考えられ、同族元素としてある程度の類似性をもちうることがわかる。そしてこの結果は、シリコンへの微量の炭素のドーピングによって半導体特性、特に電子物性を制御しうることを示している。

4. む す び

本稿では、異原子をドーピングしたシリコンクラスターを生成させて、その負イオンの光電子スペクトルを測定す

ると、シリコンクラスターの電子構造や幾何構造の特徴を明らかにできることを述べた。この手法もまだ発展途上であって、光電子分光法の高分解能化への改良や、さらに短い波長の脱離レーザーの利用による高い電子励起状態の解明、そして大きなサイズのシリコンクラスターの効率的生成法の開発によって、このクラスター負イオンの光電子分光法は真に生きてくる。また、近年目覚ましい進歩を遂げている理論計算を用いることにより、シリコンクラスターのもつ特性が詳細に考察でき、定量的予測も可能であることも紹介した。シリコンクラスターのHOMO-LUMOギャップの大きさはサイズによって大きく異なり、また、構造上の安定性も不連続的な変化を示す。ここで述べたように、シリコンクラスターのサイズを変化させたり、シリコンクラスターにナトリウム原子や炭素原子などの異原子をドーピングすることにより、その電子物性を調節することができる。今後、光電子分光法の発展的应用とともに、電子物性を制御して選択的に生成させたクラスターを固体表面上に担持させ、ナノ構造電子材料への応用を目指していきたいと考えている。

謝 辞

この研究の一部は、理化学研究所のメゾフェイズプロジェクトの一環としてなされた。また、本稿の執筆に際しては、理論計算の上で分子科学研究所の岩田末廣教授に、実験と理論の両面において岸 令子さんに、また、実験では張 南、田桑哲也、川俣大志、早瀬貴介、根岸雄一君達にお世話になった。ここに深く感謝する。

文 献

- 1) M.F. Jarrold: "Cluster Ions", ed. by C.-Y. Ng, T. Baer and I. Powis (John Wiley & Sons, Chichester, 1993) p. 165.
- 2) M.L. Mandich: "Atomic and Molecular Clusters", ed. by E.R. Bernstein (Elsevier, Amsterdam, 1990) p. 69.
- 3) 富宅喜代一: 表面科学 **14**, 222 (1993).
- 4) D.E. Powers, S.G. Hansen, M.E. Geusic, A.C. Pulu, J.B. Hopkins, T.G. Dietz, M.A. Duncan, P.R.P. Langridge-Smith and R.E. Smalley: J. Phys. Chem. **86**, 2556 (1982).
- 5) V.E. Bondybey and J.H. English: J. Chem. Phys. **74**, 6978

- (1981).
- 6) H. Handschuh, G. Gantefoer and W. Eberhardt: *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 3838 (1995).
 - 7) P. Kruit and F.H. Read: *J. Phys. E* **16**, 313 (1983).
 - 8) O. Cheshnovsky, S.H. Yang, P.L. Pettiette, M.J. Craycraft and R.E. Smalley: *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 2131 (1987).
 - 9) G. Gantefoer, K.H. Meiwes-Broer and H.O. Lutz: *Phys. Rev. A* **37**, 2716 (1988).
 - 10) A. Nakajima, T. Taguwa, K. Hoshino, T. Sugioka, T. Naganuma, F. Ono, K. Watanabe, K. Nakao, Y. Konishi, R. Kishi and K. Kaya: *Chem. Phys. Lett.* **214**, 22 (1993).
 - 11) O. Cheshnovsky, S.H. Yang, C.L. Pettiette, M.J. Craycraft, Y. Liu and R.E. Smalley: *Chem. Phys. Lett.* **138**, 119 (1987).
 - 12) H. Kawamata, Y. Negishi, R. Kishi, S. Iwata, A. Nakajima and K. Kaya: *J. Chem. Phys.* **105**, 5369 (1996).
 - 13) R. Kishi, A. Nakajima, S. Iwata and K. Kaya: submitted to *J. Chem. Phys.*
 - 14) Y. Negishi, H. Kawamata, T. Hayase, M. Gomei, F. Hayakawa, A. Nakajima and K. Kaya: submitted to *J. Chem. Phys.*
 - 15) A. Nakajima, K. Nakao, M. Gomei, R. Kishi, S. Iwata and K. Kaya: *MRS Symposium Proceedings* **358**, 61 (1995).
 - 16) R. Kishi, A. Nakajima, S. Iwata and K. Kaya: *Chem. Phys. Lett.* **224**, 200 (1994).
 - 17) A. Nakajima, T. Taguwa, K. Nakao, M. Gomei, R. Kishi, S. Iwata and K. Kaya: *J. Chem. Phys.* **103**, 2050 (1995).
 - 18) R. Kishi, M. Gomei, A. Nakajima, S. Iwata and K. Kaya: *J. Chem. Phys.* **104**, 8593 (1996).