

ポーラスシリコン中の水素の振動状態

中央大学大学院物理学専攻 修士2年 内海啓輔

1 はじめに

水素を含む物質は自然界に数多く存在する。これらの物質では水素原子の質量が小さいことから、ほかの原子に比べて量子論的な性質が種々の物性に反映される可能性が高い。水素の質量効果が特に強く現れる現象として、同位体効果がある。水素は1つのプロトンを原子核として持つ非常に軽い原子なので、その同位体である重水素(1個のプロトンと1個の中性子からなる)に置換すると質量が2倍となり、その違いが顕著な同位体効果として現れることが予想される。

最近、水素の同位体効果の1つとして、ポーラスシリコン発光スペクトルのピーク位置のシフトが T.Matsumoto ら [1] によって見いだされた。

この同位体効果の原因を解明することをめざして、本研究では量子化学計算ソフトウェア Gaussian09 を使用したポーラスシリコンクラスターの電子状態と原子振動状態の計算を行なった。

2 ポーラスシリコンのクラスターモデル

ポーラスシリコンとは、シリコンウエハーをフッ化水素溶液中で陽極化することで得られる多孔質化したシリコンで、可視発光を示す事が知られている。T.Matsumoto らの研究 [1] によって観測されたポーラスシリコンの光スペクトルの特徴を図 2.1 に示す。この発見は表面に分布している水素が重要であることを示しており、ポーラスシリコンの可視発光が発見されて以来の謎であった発光のメカニズムを解明する手がかりを与えた。

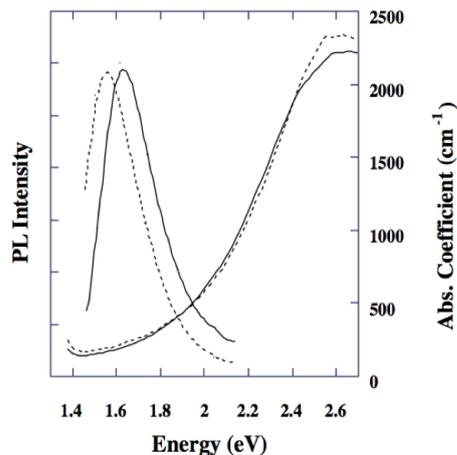


図 2.1: ポーラスシリコンのアイソトープ効果 [1]。点線が H-PS、実線が D-PS のプロットである。グラフ左側が発光スペクトル、右側が吸収スペクトルである。発光スペクトルにピークのシフト (0.1[eV] のピークのずれ) が見て取れる。

ここでは発光機構を明らかにするために、ポーラスシリコンがサイズの異なる Si_nH_m クラスターの集まりであるとするモデルを考える。前年度の清水は $Si_{10}H_{16}$ クラスターに対して Hartree-Fock 法を用いた第一原理計算で 発光スペクトルの同位体効果が得られることを示した [2]。しかし、実験値との一致は良くなく改善が求められた。

本研究では、サイズの異なる六つのクラスターについて IR スペクトルと中性子散乱スペクトルの計算を行ない、クラスターモデルの妥当性を検討する。電子状態の計算は密度汎関数法の B3LYP を使い、基底関数に 3-21g を用いた。

3 電子基底状態の安定構造

今回計算した六つのクラスター (Si_5H_{12} 、 $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ 、 $\text{Si}_{26}\text{H}_{32}$ 、 $\text{Si}_{35}\text{H}_{36}$ 、 $\text{Si}_{51}\text{H}_{52}$ 、 $\text{Si}_{71}\text{H}_{60}$) の電子基底状態安定構造を図 3.1 ~ 図 3.6 に示す。 Si_5H_{12} では水素原子核がシリコンに三つ付いており、 $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ よりも大きいクラスターでは水素原子核が一つ付いているものと、水素原子核が二つ付いているものが得られた。

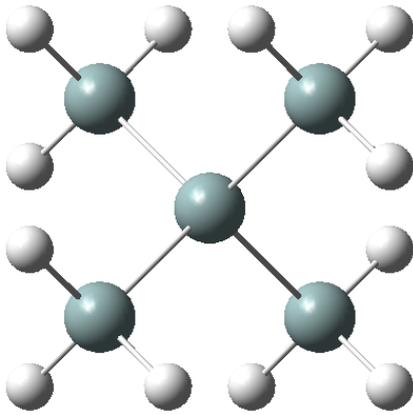


図 3.1: Si_5H_{12}

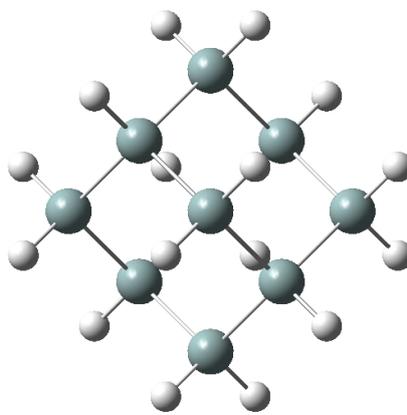


図 3.3: $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$

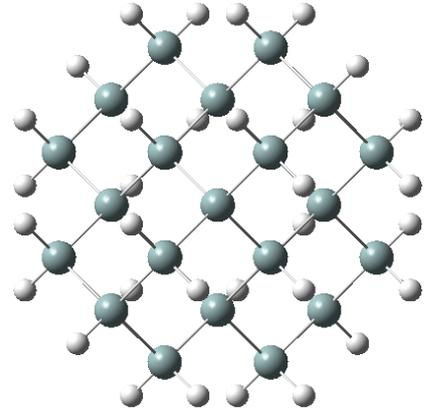


図 3.5: $\text{Si}_{26}\text{H}_{32}$

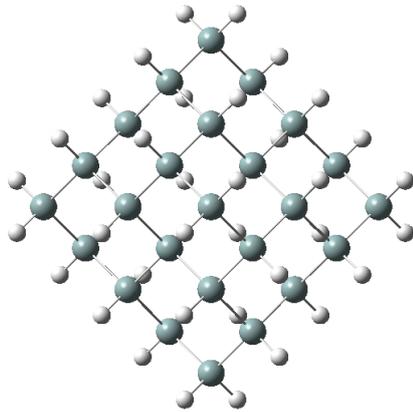


図 3.2: $\text{Si}_{35}\text{H}_{36}$

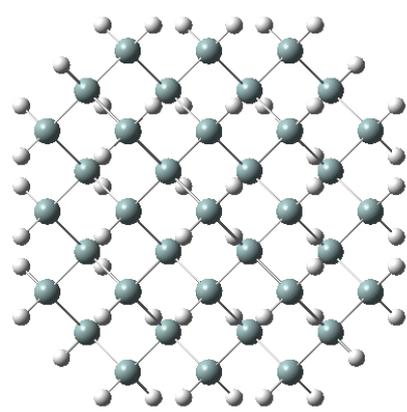


図 3.4: $\text{Si}_{51}\text{H}_{52}$

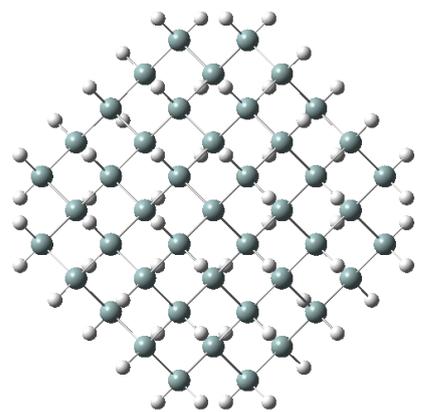


図 3.6: $\text{Si}_{71}\text{H}_{60}$

4 電子基底状態での原子振動状態

4.1 IR (赤外吸収) スペクトル

電子基底状態安定構造での、IR スペクトルを計算した。図 4.1 は $\text{Si}_{71}\text{H}_{60}$ の IR スペクトルの計算結果である。横軸はエネルギーで単位は cm^{-1} 、縦軸は吸収の強度である。クラスターによる多少のスペクトル構造の違いはあるが、全てのクラスターで三つの強いピークが得られた。これらピークの位置は 700cm^{-1} (87 meV)、 900cm^{-1} (110 meV)、 2150cm^{-1} (260 meV) である。この計算結果と実験結果 [1] を比較するとよい一致が得られていることがわかる。

4.2 中性子散乱スペクトル

電子基底状態安定構造において、中性子インコヒーレント非弾性散乱スペクトルを計算した。散乱強度 I は

$$I \propto \sum_l |\langle f | \hat{b}_l \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_l) | i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_f + E_i) \quad (4.1)$$

の関係がある。クラスターの方位は散乱ベクトル \vec{Q} に対していろいろな方向を向いていることを考慮して、 I の \vec{Q} 積分

$$\int \int \int |I|^2 d\vec{Q} = \int \int \int |I|^2 Q^2 \sin\theta dQ d\theta d\phi \quad (4.2)$$

を計算した。ポーラスシリコンは多数のサイズのクラスターの集合だと考えられるので、クラスターをある割合で混ぜ合わせる必要がある。ここでは簡単のために、六つのクラスターの散乱強度を同じ重みで足したスペクトルを図 4.2 に示す。図の横軸はエネルギーで単位は meV、縦軸は散乱の強度である。足し合わせた結果、80meV のモードでの散乱強度が最も大きくなり、二番目が 10meV のモード、三番目が 260meV のモードとなった。尚、ここでの計算は振動基底状態から振動第一励起状態への遷移のみである。

計算結果と実験結果 [3] を比較すると、実験では弾性散乱が強く観測されてしまうため、10meV のピークを隠れてしまっていた。80meV と 260meV のピークは実験でも大きな散乱強度になっている。また、計算結果には現れなかった 160meV にも実験ではピークが観測された。これは 80meV モードの第二励起状態が観測されていると考えられる。

従って、振動モード解析の計算結果は中性子散乱実験もよく再現している。

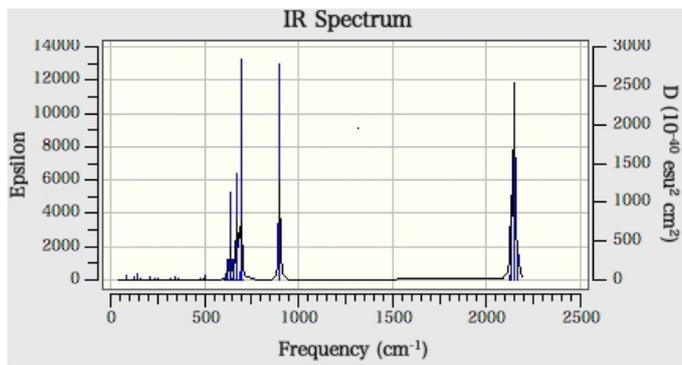


図 4.1: $\text{Si}_{71}\text{H}_{60}$ の IR スペクトル

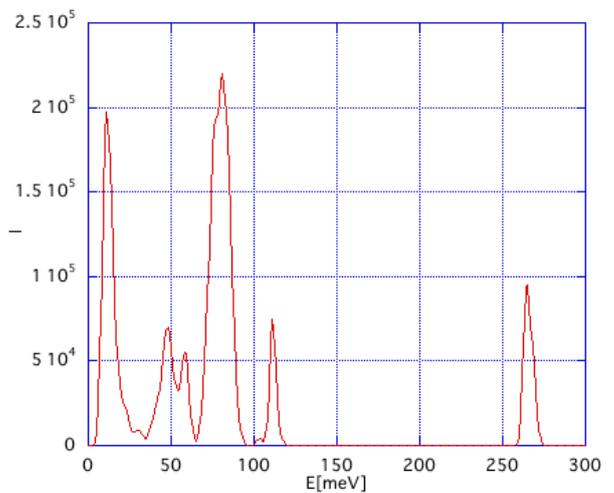


図 4.2: 全てのクラスターの散乱強度を足し合わせた中性子散乱スペクトル

5 光スペクトル

発光過程については次のように考えるのが一般的である (図 5.1): ポーラスシリコンは蛍光物質なので、電子基底状態安定構造での電子基底状態から光吸収により電子励起状態に遷移し、その後構造緩和が起こり電子励起状態安定構造に変形する。ここから発光して電子基底状態に移り、構造緩和の後に電子基底状態安定構造に戻る。

この過程では電子基底状態安定構造において、電子基底状態から電子励起状態への励起エネルギー E_a (各状態の断熱ポテンシャルの差) を光吸収のエネルギーであると考えることが出来る。また同様に電子励起状態安定構造において、電子第一励起状態から電子基底状態への遷移エネルギー E_b を発光エネルギーと見なせる。

E_a は図 5.2 のように変化し、Si 原子数の増加によって E_a が減少するというサイズ効果があることがわかる。この振る舞いを見ると、より大きなクラスターでも E_a は 3~4eV になると考えられる。これは実験の値 [1] 約 2.5eV と乖離が大きい。

E_b は電子励起状態安定構造を計算してから求めなければならないが、今回は全てのクラスターについて計算することが出来なかった。計算出来たものは Si_5H_{12} と $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ である。 $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ では二つの電子励起状

態安定構造 ($\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ 1、 $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ 2) を発見した。これらの構造から求めた E_b はほぼ同じで 1.6eV であった。この値は一般に報告されているポラスシリコンの発光エネルギーと一致する。

また、 E_b について原子振動エネルギーを計算し、同位体効果を求めたところ、その値も三つの構造 (Si_5H_{12} 、 $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ 1、 $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ 2) で変わらず、約 0.02eV となり実験 [1] の 1/5 の値を得た。この乖離の詳細な原因はわかっておらず、同位体効果の解明には更なる研究が必要である。

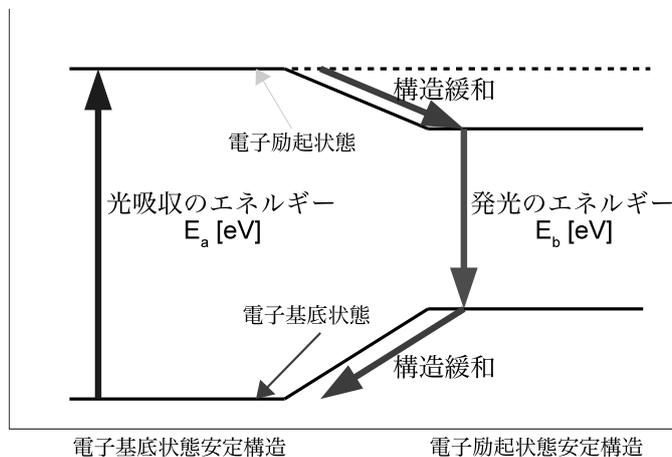


図 5.1: 発光過程の模式図

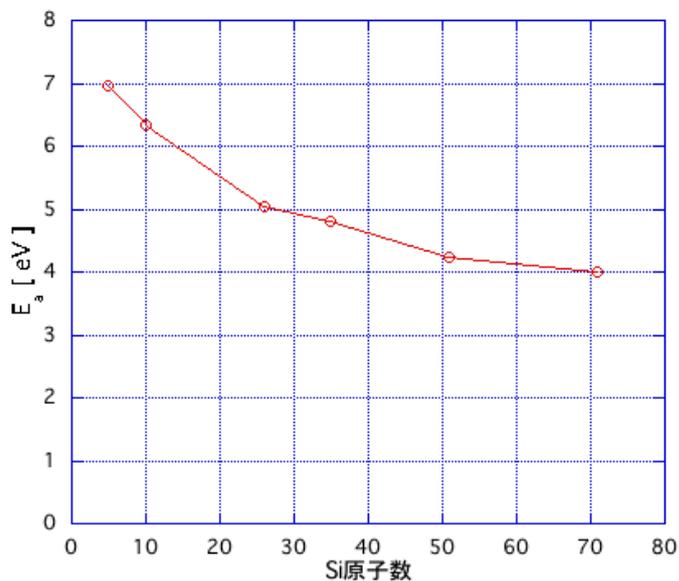


図 5.2: 光吸収のエネルギー E_a

6 結論

Gaussian09 を使用して Si_nH_m クラスターの諸性質を計算した。計算結果から以下の事が言える。

- 基底状態安定構造での IR スペクトルと中性子散乱スペクトルは実験結果とよく一致した。
- 光吸収のエネルギーに関しては実験値との一致がよくない。検討が必要である。
- $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ における電子励起状態安定構造を二つ見出だした。これは他の Si_nH_m クラスターについても電子励起状態安定構造が複数存在する可能性を示唆している。
- 今回発見した Si_5H_{12} と $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ の電子励起状態安定構造から求められる発光エネルギーは実験値と一致がよい。
- Si_5H_{12} と $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ クラスターの今回計算した安定構造では、同位体効果は実験値より小さな値 (0.02eV) となった。原子振動状態の詳細な解析が必要である。

参考文献

- [1] T.matsumoto, et al. Nanotechnology, 11 (2000)
- [2] S.Shimizu:中央大学修士論文
- [3] S.Ikeda et al.:未発表