

ポーラスシリコンクラスタの 電子基底状態および励起状態における安定構造

中央大学大学院物理学専攻 修士2年 石川幸奈

1 はじめに

水素分子や水素を含む物質が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効果はその物性に反映される可能性が高い。

最近、ポーラスシリコンの発光スペクトルの同位体効果が T.Matsumoto らの研究によって見出された [1]。この発光スペクトルの大きな同位体効果が生ずる機構の手がかりを得るため、本研究ではポーラスシリコンをシリコンクラスタの集まりであると考え、量子化学計算ソフト Gaussian09 を使用し、シリコンクラスタの電子状態を求め断熱ポテンシャルの詳細を調べた。

2 ポーラスシリコンとは

ポーラスシリコンはシリコンウェハをフッ化水素溶液中で陽極化成して得られる多孔質化したシリコンで、可視発光を示すことが知られている。T.Matsumoto らの研究 [1] によって、発光スペクトルに 0.1eV ほどのピークのシフトが観測された。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。もうひとつの特徴は何度も発光すると発光強度が小さくなるという劣化が生じることである。

発光の機構を明らかにする目的で、前々年度の清水は $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ クラスタに対して Hartree-Fock 法を用いた第一原理計算で発光スペクトルの性質を調べた [2]。また、前年度の内海は Si_5H_{12} クラスタと構造の異なる 2 つの $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ クラスタに対して密度汎関数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を調べた [3]。しかしその効果は小さく、実験値との一致は不十分だった。

本研究では水素で終端されたシリコンクラスタ $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ に着目し、断熱ポテンシャルの詳細を調べ、振動モードの解析を行う。また、不純物の効果も調べる。

3 計算方法

今回行った計算は Hartree-Fock 法を使い、基底関数は 3-21G である。この近似法を使って電子基底状態及び電子励起状態と緩和構造を計算した。Gaussian09 の構造最適化計算では与えられた構造での断熱ポテンシャルと原子核にはたらく力の計算を行い、力が緩和するように原子を変位させて新しい構造を生成するという手続きを繰り返すことで力のつり合いのとれた構造を得る。その構造から決まる基準振動モード全てに対する断熱ポテンシャル面上での曲率を調べ、曲率が正であれば安定構造が得られたことになる。そこで振動解析を行い、基準振動モードの振動数が虚数になった場合には、そのモードの変位を変化させて断熱ポテンシャルの振る舞いを調べた。

4 $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ クラスタ

4.1 安定構造

先行研究より $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ クラスタの電子基底状態の安定構造 (a_1) がわかっている。この構造 a_1 を電子第一励起状態 (B_1) で緩和させると、安定構造 a_1 とは異なる電子第一励起状態の構造 (b_2) が得られた (図 4.1 参照)。この構造は電子第一励起状態 (B_2) では虚数振動が見られなかったため、安定構造

である。この構造 b_2 を電子基底状態 (A_2) で振動解析をしたところ、2つの虚数振動モード (λ_1 , λ_2) が見られたので、このモードでの断熱ポテンシャルの変化を調べた (図 4.2、図 4.3 参照)。

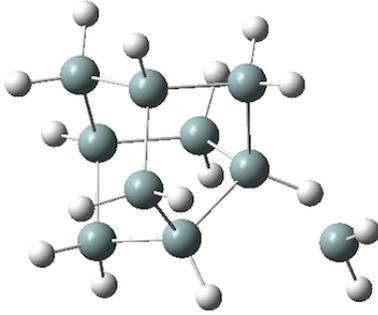


図 4.1: 構造 b_2 の原子配置

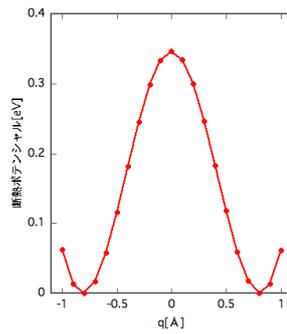


図 4.2: 虚数振動モード λ_1 の断熱ポテンシャル

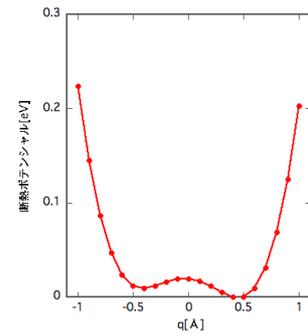


図 4.3: 虚数振動モード λ_2 の断熱ポテンシャル

安定構造 b_2 を電子基底状態 A_2 で緩和させると、新たな安定な状態 A_4 が得られた。このときの構造を電子第一励起状態 B_4 で緩和させると、また新たな安定な状態 B_5 が得られた。これを繰り返すと、図 4.4 のようなエネルギー準位が得られる。新たに見つかった電子基底状態で断熱ポテンシャルが極小になっている安定な状態は A_4 , A_6 , A_8 の3つ、新たに見つかった電子第一励起状態で断熱ポテンシャルが極小になっている安定な状態は B_2 , B_5 , B_7 の3つである。電子基底状態 A_9 は A_2 、電子第一励起状態 B_9 は B_2 と同じ状態だった。新たに見つかった安定な状態の構造の特徴はクラスターが作る五角形の頂点にあるシリコンと結合している水素に、 SiH_2 のシリコンが近づいていることである。図 4.5 はクラスターが作る五角形の模式図である。得られた構造はサイト3、4、5に SiH_2 がついた配置となっている。対称性から考えると、 SiH_2 がサイト2につく安定構造も存在すると考えられる。電子第一励起状態の安定構造の特徴はクラスターが作る五角形の面のほぼ中央に SiH_2 が位置する。構造の違いは SiH_2 の結合角や向きが異なることである。

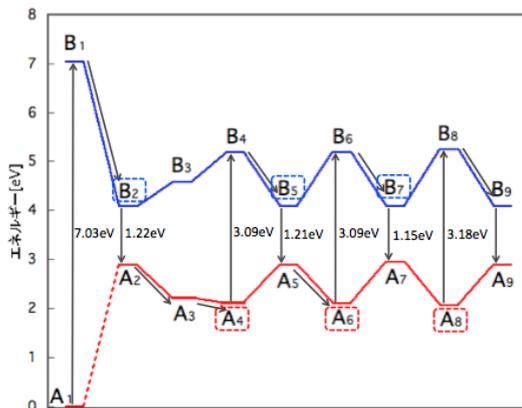


図 4.4: $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ のエネルギー準位図

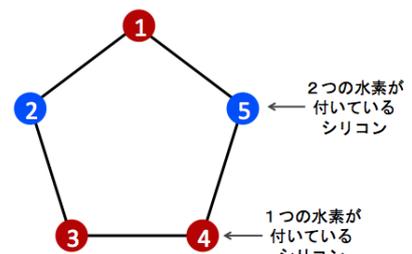


図 4.5: ポーラスシリコンクラスターが作る五角形の模式図

4.2 アイストープ効果

図 4.2 に示した虚数振動モード λ_1 での断熱ポテンシャル変化のエネルギースケールを変えて第一励起状態のエネルギー変化も示すと、図 4.6 のようになる。赤線が電子基底状態、青線が電子第一励起状態の変化である。図 4.6 からわかるように、虚数振動モードでは電子基底状態の断熱ポテンシャルと電子第一励起状態の断熱ポテンシャルの形が大きく異なる。基底状態と励起状態の断熱ポテンシャルの形が大きく異なると、零点振動エネルギーも第一励起状態と基底状態で大きく異なるので、この効果は発光にアイストープ効果を引き起こすと考えられる。

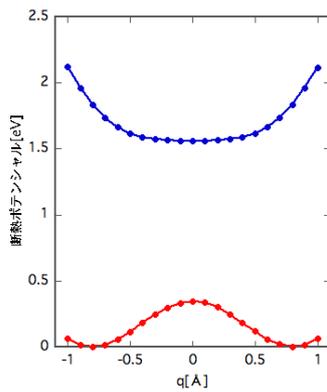


図 4.6: 虚数振動モード λ_1 のエネルギースケールを変えて見た断熱ポテンシャル変化。赤線が電子基底状態、青線が電子第一励起状態のプロットである。

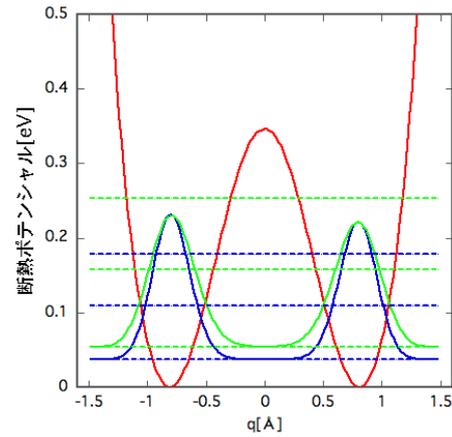


図 4.7: 数振動モード λ_1 の断熱ポテンシャル、及び水素と重水素の振動波動関数の q 依存性。赤線が断熱ポテンシャル、緑線が水素の振動波動関数、青線が重水素の振動波動関数である。破線でエネルギー準位が示してある。

虚数振動モード λ_1 において水素及び重水素の振動波動関数を数値計算した結果を図 4.7 に示す。計算結果は水素の零点振動エネルギーは 0.054eV 、重水素の零点振動エネルギーは 0.037eV である。同様に虚数振動モード λ_2 についても計算した。

虚数振動モード全ての振動モードに対する零点振動エネルギーを含めたエネルギー準位差は

$$\Delta E = \epsilon_0 + \frac{1}{2} \left(\sum_{q'} \hbar \omega'_{q'} - \left(\sum_q \hbar \omega_q \right) \right) \quad (4.1)$$

で与えられる。ここで ϵ_0 は電子基底状態準位と電子第一励起状態準位とのエネルギー差、 $\frac{1}{2} \sum_{q'} \hbar \omega'_{q'}$ は電子第一励起状態における全ての振動モードに対する零点振動エネルギー、 $\frac{1}{2} \sum_q \hbar \omega_q$ は電子基底状態における全ての振動モードに対する零点振動エネルギーである。図 4.7 に示した計算結果を取り入れてこの式を評価すると、水素のエネルギー準位差 ΔE^H 、重水素のエネルギー準位差 ΔE^D は

$$\Delta E^H = 1.215 + 3.896 - 3.974 = 1.137[\text{eV}] \quad (4.2)$$

$$\Delta E^D = 1.215 + 2.921 - 2.977 = 1.159[\text{eV}] \quad (4.3)$$

である。したがって、エネルギー準位差は重水素の方が大きく、 22meV のアイソトープ効果が現れる。

5 $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ の不純物効果

安定構造 a_1 のクラスターのシリコンに水素が 2 つ結合している位置に酸素を二重結合で置換した場合、クラスターのシリコンに水素が 1 つ結合している位置に OH 基を単結合で置換した場合、クラスターのシリコンに水素が 2 つ結合しているうちの 1 つの水素の位置にフッ素を単結合で置換した場合のそれぞれで電子基底状態及び電子第一励起状態の安定構造が得られた。これらの不純物を置換することで電子基底状態準位と電子第一励起状態準位のエネルギー差がポラスシリコンの場合と最大で約 3.67eV 変わった。

6 $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ クラスタと水分子の相互作用

安定構造 a_1 に水分子を 1 つ付加させて電子基底状態の安定構造 (c_1) が得られた (図 6.1 参照)。水分子は 6 つのシリコンが作る六角形の面の中心から約 2.5\AA 離れて位置し、水分子の水素は外側を向いている。クラスターは a_1 の構造をほとんどそのまま保っている。さらにこの構造に水分子を付加させ、

水分子が2つ、3つ、4つの場合の電子基底状態の安定構造 (c_2 、 c_3 、 c_4) が得られた。構造 c_2 、 c_3 の水分子はもうひとつの面に c_1 と同じように水素を外側にして位置している。構造 c_4 の3つの水分子は水素が外側を向き、1つは逆向きになっている (図 6.2 参照)。構造 c_4 の他に水分子を4つ付加して得られた安定構造が2つ (c_5 、 c_6) ある (図 6.3、図 6.4 参照)。ここで安定構造 a_1 の十分遠くに4つの水分子が存在している場合 (a_1+4H_2O) の基底状態準位と構造 c_4 、 c_5 、 c_6 の基底状態準位を比較する。 a_1+4H_2O よりも c_4 は 1.27eV 低い、 c_5 は 2.72eV 高い、 c_6 は 1.77eV 低い結果である。構造 c_5 、 c_6 の構造を見れば明らかなように、これらの結果はポーラスシリコンクラスターに水分子を付加させるとクラスターが壊れ、新しいクラスター分子ができることを示している。

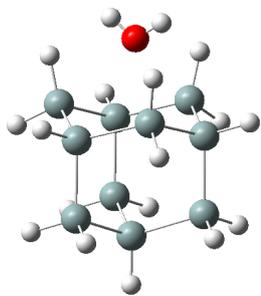


図 6.1: 構造 c_1 の原子配置

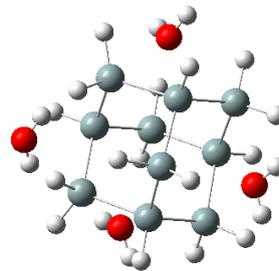


図 6.2: 構造 c_4 の原子配置

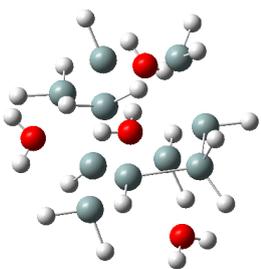


図 6.3: 構造 c_5 の原子配置

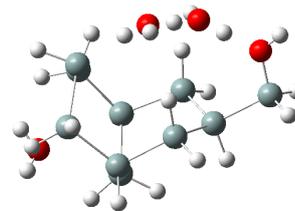


図 6.4: 構造 c_6 の原子配置

7 結論

- $Si_{10}H_{16}$ クラスターの電子基底状態の安定構造が新たに3つ、電子第一励起状態の安定構造が新たに3つ得られた。得られた構造の振動解析を行い、虚数振動モードの断熱ポテンシャルを計算して零点振動エネルギーを求めた。水素及び重水素の場合の零点振動エネルギーを含めた発光のエネルギーを計算すると、エネルギー差は 22meV でアイソトープ効果が見られた。
- 酸素原子や OH 基やフッ素といった不純物を置換することで、電子基底状態準位と電子第一励起状態準位のエネルギー差が変わる。この性質を利用すれば発光色を変化させることができる。
- $Si_{10}H_{16}$ クラスターに水分子を付加させると水分子がクラスターに入り込み、エネルギーを低下させる。このようなことがあると、クラスターが水分子によって壊されることになる。

参考文献

- [1] T.Matsumoto, et al. Nanotechnology, 11 (2000)
- [2] S.Shimizu:中央大学修士論文
- [3] K.Utsumi:中央大学修士論文