

Investigation on the Effect of Different Transition Metals Doped Silicon Clusters

Mei Xue*, Dongsheng Zhang, Xin Zhao, Xiuzhen Li

Taishan Medical University, Taian Shandong
Email: *mxue126@163.com

Received: Aug. 26th, 2018; accepted: Sep. 10th, 2018; published: Sep. 17th, 2018

Abstract

The trend toward continued miniaturization of microelectronics has led to the pursuit of nanostructure construction, and the nature of silicon clusters has received much attention for its importance in applied science and basic science. The incorporation of metal atoms or hydrogenation can saturate the dangling bonds and induce the formation of caged silicon clusters. Different transition metal doping causes the silicon clusters to have different effects. This paper describes in detail the effects of different transition metal doping on the main silicon clusters, including magnetic effects, stable structural effects, and electronic structure effects.

Keywords

Silicon Cluster, Transition Metal, Effect

不同过渡金属原子掺杂硅团簇效应的研究

薛美*, 张东升, 赵昕, 李秀珍

泰山医学院, 山东 泰安
Email: *mxue126@163.com

收稿日期: 2018年8月26日; 录用日期: 2018年9月10日; 发布日期: 2018年9月17日

摘要

持续的微电子技术小型化的趋势引发了对纳米结构构建的追求, 硅基团簇的性质因其在应用科学和基础科学中的重要性而备受关注。掺入金属原子或氢化可以使悬空键饱和并诱导笼状硅簇的形成。不同的过渡金属掺杂使硅团簇具有了不同的效应。为了寻找能够比较稳定地存在于半导体材料的过渡金属元素,

*通讯作者。

本文详细介绍和比较了不同的过渡金属掺杂对主硅团簇的影响，包括磁效应、稳定结构效应、电子结构效应。

关键词

硅团簇，过渡金属，效应

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在各种半导体元件中，硅已经并将继续成为最广泛的材料之一，例如太阳能电池和微电子。而持续的微电子技术小型化的趋势引发了对纳米结构构建的追求，对芯片构建模块的研究始于 20 世纪 90 年代，在当前的半导体工业中，使用光刻技术构造纳米电子器件，团簇在这项任务中发挥着关键的作用，硅基团簇的性质因其在应用科学和基础科学中的重要性而备受关注。与碳相比，硅更喜欢通过 sp^3 杂化形成 CY 键，从而产生三维结构[1]，与碳团簇不同，对于某些尺寸，硅团簇具有高度对称性和高稳定性。研究表明，硅团簇结构倾向于采用扁长结构[2]，并且没有形成富勒烯内的笼状颗粒[3]。然而，掺入金属原子或氢化可以使悬空键饱和并诱导笼状硅簇的形成。众所周知，在适当的掺杂下，团簇的几何结构和化学反应性可以显著改变。用 d 壳未填充的过渡金属原子进行掺杂是创造具有新特性硅簇的最有效的方法，而且可以改变硅团簇的光电特性，提高团簇的稳定性[4]，形成高对称性的稳定结构和非反应性笼，这对于纳米技术装置中可能的构建块而言是非常重要的。一些小尺寸的硅团簇，如 Si_4^+ ，已经可以将理论和实验研究结合起来。近几年，研究者已经对含有多达 100 个原子的小硅团簇展开了广泛研究[5][6]。本文通过比较不同过渡金属掺杂硅团簇发现，硅 s 和 p 轨道与过渡金属原子的 d 轨道间强烈的相互作用湮灭了后者的磁矩，两个非磁性原子组成的团簇 $Si_{12}Cr$ 可以恢复磁矩；掺杂剂可以简单地添加到纯硅簇中，替代纯簇的 Si 原子，或者进行结构重建产生新的几何形状，过渡金属原子可能稳定簇并诱导对称内嵌笼的形成。不同的过渡金属掺杂对主硅团簇的影响主要包括磁效应、稳定结构效应、电子结构效应。

2. 磁效应

当掺杂原子的 d 或 f 层只有部分被填充时，原子可以携带一个磁矩，成为实现制造磁性纳米尺寸硅颗粒的一种方法，这一点已经被广泛的应用，包括磁流体，生物技术，磁共振成像和数据存储[7]。最重要的是，自旋电子器件的潜在应用促进了对磁性半导体的更多研究[8]。尤其是对于构建具有尺寸依赖性的磁性硅团簇。结果表明，当镧系元素原子嵌入硅笼中时，由于 $4f$ 电子与 Si 原子键合的参与有限，镧系元素原子可以保留其原子磁矩的重要部分，然而，在用磁性 $3d$ 过渡金属原子掺杂硅团簇时，通过对小尺寸团簇的计算，如 Si_nCr ($n \geq 8$)， Si_nFe ($n \geq 9$) [9]， Si_nCo ($n \geq 7$) [10]， Si_nNi ($n \geq 3$) [11]，结果证明，硅 s 和 p 轨道与 TM 原子的 d 轨道间强烈的相互作用湮灭了后者的磁矩。

当 TM 掺杂剂被封装在 Si 笼中时，局部磁性经常被湮灭，例如 VSi_n^+ ($n = 12\sim 16$) 团簇。即使是有磁性的过渡金属原子，例如 $TM @ Si_{12}$ ($TM = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) [12]，理论研究表明，掺杂的硅团簇可能处于最低自旋状态[13]。另一方面，Singh 等人预测可以通过选择合适的掺杂剂，调整得到六棱柱结构，从

而构建 TM 掺杂硅纳米管的磁性能, 需要特强调的是 Fe 和 Mn 原子在有限硅纳米管中显示出很高的局部磁矩, 而 Co 具有相当低的对应值, Ni 掺杂的硅纳米管根本不具有磁性。最近的文献提出, 两个非磁性原子组成的团簇 Si_{12}Cr 可以恢复磁矩[14]。遗憾的是, 目前还没有关于掺杂硅簇的磁性的实验数据来验证这些理论预测。处于基态的 Mn 原子的特征在于半填充的 3d 壳和填充的 4s 壳, 具有 $6 \mu\text{B}$ 大的磁矩。锰因为它所具有的特殊的自旋耦合行为, 被认为是最复杂的磁性元素之一。例如, 虽然中性 Mn_2 二聚体在其单重基态具有反铁磁耦合, 但已发现 Mn_2^+ 阳离子的高自旋基态的铁磁耦合。Mn 基材料的磁性应该与 Mn^+ 阳离子或 Mn^{2+} 阳离子的 3d 壳中的最大未配对电子数有关。尽管如此, 在 20 世纪 60 年代早期的研究中, 用锰掺杂硅晶体时, 在取代和间隙位置, Mn 原子只携带很小的磁矩。

3. 团簇稳定结构效应

过渡金属原子可能稳定簇并诱导对称内嵌笼的形成, 其中掺杂剂原子位于笼的中心, 这与新型硅基纳米结构器件有关[15]。Beck 首次通过实验实现过渡金属掺杂硅簇, 他发现了特定尺寸的幻数, 并提出了团簇的内嵌结构。

许多理论和实验研究致力于识别团簇的结构和性质[16][17]。然而, 不同掺杂剂对主体硅簇的结构性质的影响, 特别是控制所有物理和化学特性演变的增长机制仍然知之甚少。到目前为止, 没有一种实验方法可以直接提供有关隔离气相团簇几何结构的详细信息。然而, 结合理论研究, 可以对其结构进行详细的了解。光电子能谱可以澄清簇的电子结构, 主要用于阴离子物种[18], 而光解离实验指出稳定的簇尺寸, 离子迁移率测量给出其碰撞截面的信息。拉曼和红外光谱提供了有关聚类结构的更多直接信息。最近, 研究表明, X 射线吸收光谱可应用于尺寸选择的阳离子簇, 并已用于研究许多内嵌掺杂 Si 团簇的电子结构。

在理论方面, 对于给定的团簇, 通常存在许多能量密切的异构体, 能量的差异在计算的当前误差范围内, 特别是对于密度泛函理论(DFT)方法($\pm 0.3 \text{ eV}$) [19]。显然, 单独的理论是难以准确地预测聚类的全局最小几何形状的。由于可能的几何排列量大得多, 二元聚类的问题更加严重。尽管有大量的理论研究, 但确定硅团簇的结构仍然存在许多不确定性。例如 Si_6 之类的小团簇[20], 尽管已经进行了广泛的理论研究, 但其基态几何学直到最近仍然是一个备受争议的课题。

IR 和拉曼光谱反映了分子系统的内在结构, 并包含有关其几何形状的很多信息。最近, Fielicke 和同事证明了这一点。红外多光子电离(IR-MPD)光谱技术应用于团簇和稀有气体原子之间的聚合物, 可以确定气相中尺寸特定的远红外光谱, 确定聚合物中产生的团簇的几何形状。通过与理论预测的 IR 光谱比较获得实验。使用这种方法, 最近已经确定了 Si^+ 的结构, 而之前的研究错过了真正的基态。使用组合的实验和计算光谱, 能够详细研究过渡金属掺杂硅簇的生长机制。并与纯硅簇的结构进行比较, 了解掺杂剂的效果。

最近的文献报道了组合实验 IR-MPD 的初步结果和关于由 V 或 Cu, Si_nV^+ 和 Si_n 掺杂的小的表面硅簇的结构的理论研究[21]。已经证明, 掺杂剂可以简单地添加到纯硅簇中, 替代纯簇的 Si 原子, 或者进行结构重建产生新的几何形状。过渡金属 V 和 Cu 具有不同的电子构型, 预计会导致与硅团簇不同的键合现象。由于 Cu 只有一个不成对的电子可以更方便地进行处理, 因此 Cu 掺杂的硅簇已有大量的理论研究。虽然 V 掺杂硅簇中存在大量数据, V 在笼中形成非常稳定的 VSi_{16}^+ 团簇是一个突出的例子, 但钒在外部掺杂的硅团簇目前存在的数据不多(图 1)。

富勒烯笼和 Frank-Kasper (FK)多面体是四面体密堆积结构, 包含具有配位数 12, 14, 15 或 16 的互穿多面体, 预测用于 Ti 和 V 掺杂硅团簇。至少 12 个 Si 原子[22]。但是, 如果 Si 原子不足以完全包围掺杂剂原子, 则会形成篮状结构。虽然质谱和光解离实验显示特定过渡金属掺杂硅簇的稳定性增强, 但没

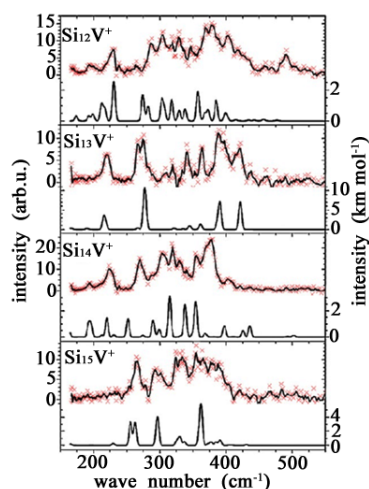


Figure 1. IR-MPD spectra of Si_nV^+
图 1. Si_nV^+ 的 IR-MPD 光谱

有一个实验提供有关其结构的详细信息。Claes 等通过将实验红外多光子解离(IR-MPD)光谱与量子化学计算相结合, 并获得了所选择的内嵌掺杂硅簇的尺寸结构。

4. 电子结构效应

掺入过渡金属原子是一种改变硅簇的电子、磁性和光学性质的方法。充分了解团簇对其尺寸、成分和电荷状态的依赖性对于制造具有特定应用特征的材料至关重要。

最近, 已经通过许多不同的实验技术结合理论研究非常详细地研究了带电的掺杂硅簇。通过分析监测电子结构的阴离子簇的电子光谱和光解离实验, 可以识别团簇结构的大小或具有增强稳定性的亚基。软 X 射线吸收光谱已被用于研究掺杂剂的局部电子结构并测量掺杂硅簇的 HOMO-LUMO 间隙, 还可以通过红外光谱研究获得了关于阳离子掺杂硅簇的更直接的结构信息。

从实验的角度来看, 中性星团更难以研究, 因为常见的质谱技术, 如质量选择或捕获, 不能直接应用。气相中的中性簇的实验通常在分子束中进行, 后电离是检测簇的先决条件。因此, 中性掺杂簇的实验数据量是有限的。另一方面, 已经对纯硅和过渡金属掺杂, 中性硅簇进行了几项理论研究, 特别是这些结构的几何形状, 但很少有实验数据可用于确认预测的结构。低温基质中的中性 Si_n ($n \leq 7$) 团簇的结构, 已经通过测定硅原子与稀有气体的共缩聚产生的簇, 在质量选择和低能沉积后, 可在红外光谱以及的拉曼光谱中获得。扫描红外光子能量然后允许记录红外吸收光谱, 用于识别 Si_n 的几何形状。

5. 结语

本文通过比较不同的过渡金属掺杂对主硅团簇的影响, 寻找硅团簇在不同过渡金属原子掺杂下的稳定结构及性质, 期待对设计新的纳米材料做出理论指导。

基金项目

山东省自然科学基金项目号 ZR2013BL013。

参考文献

- [1] Muskat, J., Wander, A. and Harrison, N.M. (2001) On the Prediction of Band Gaps from Hybrid Functional Theory. *Chemical Physics Letters*, **342**, 397-401. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00616-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00616-9)

- [2] Martin, R.M. (2004) *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, Cambridge, 9-10. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511805769>
- [3] Adamo, C. and Barone, V. (1998) Exchange Functionals with Improved Long-Range Behavior and Adiabatic Connection Methods without Adjustable Parameters: The mPW and mPW1PW Models. *Journal of Chemical Physics*, **108**, 664-675. <https://doi.org/10.1063/1.475428>
- [4] Oku, T., Nishiwaki, A., Narita, I., *et al.* (2003) Formation and Structure of B₂₄N₂₄ Clusters. *Chemical Physics Letters*, **380**, 620-623. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.08.096>
- [5] Granqvist, C.G. and Buhman, R.A. (1976) Ultrafine Metal Particles. *Journal of Applied Physics*, **47**, 2200-2219. <https://doi.org/10.1063/1.322870>
- [6] Devienne, F.M., Combarieu, R. and Teisseire, M. (1981) Action of Different Gases, Specially Nitrogen, on the Formation of Uranium Clusters; Comparison with Niobium and Tantalum Clusters. *Surface Science*, **106**, 204-211. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(81\)90202-8](https://doi.org/10.1016/0039-6028(81)90202-8)
- [7] Boustani, I., Quandt, A., Hernandez, E., *et al.* (1999) New Boron Based Nanostructured Materials. *The Journal of Chemical Physics*, **110**, 3176-3185. <https://doi.org/10.1063/1.477976>
- [8] Khanna, S.N. and Linderoth, S. (1991) Magnetic Behavior of Clusters of Ferromagnetic Transition Metals. *Physical Review Letters*, **67**, 742-745. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.742>
- [9] Cox, D.M., Trevor, D.J., Whetten, R.L., Rohlfing, E.A. and Kaldor, A. (1985) Magnetic Behavior of Free-Iron and Iron Oxide Clusters. *Physical Review B*, **32**, 7290-7298. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.7290>
- [10] Douglass, D.C., Cox, A.J., Bucher, J.P. and Bloomfield, L.A. (1993) Magnetic Properties of Free Cobalt and Gadolinium Clusters. *Physical Review B*, **47**, 12874-12889. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.12874>
- [11] Boustani, I. (1995) Structure and Stability of Small Boron Clusters. A Density Functional Theoretical Study. *Chemical Physics Letters*, **240**, 135-140. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00510-B](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00510-B)
- [12] Boustani, I. (1997) Systematic *ab Initio* Investigation of Bare Boron Clusters: Determination of the Geometry and Electronic Structures of B_n (n = 2 - 14). *Physical Review B*, **55**, 16426-16438. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.16426>
- [13] Kant, A. and Strauss, B. (1964) Dissociation Energies of Diatomic Molecules of the Transition Elements. II. Titanium, Chromium, Manganese, and Cobalt. *The Journal of Chemical Physics*, **41**, 3806-3808. <https://doi.org/10.1063/1.1725817>
- [14] Deshpande, M., Kanhere, D.G. and Pandey, R. (2005) Structures, Energetics, and Magnetic Properties of Ni_nB Clusters with n = 1 - 8, 12. *Physical Review A*, **71**, 63202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.71.063202>
- [15] Feng, X.J. and Luo, Y.H. (2007) Structure and Stability of Al-Doped Boron Clusters by the Density-Functional Theory. *Journal of Physical Chemistry A*, **111**, 2420-2425. <https://doi.org/10.1021/jp0656429>
- [16] Lv, J., Zhang, F.Q., Jia, J.F., *et al.* (2010) First-Principles Study of Structural, Electronic and Magnetic Properties of Co_{13-n}M_n (n = 1, 2, M = Mn, V and Al) Clusters. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **955**, 14-22. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2010.05.008>
- [17] Wang, M., Huang, X., Du, Z., *et al.* (2009) Structural, Electronic, and Magnetic Properties of a Series of Aluminum Clusters Doped with Various Transition Metals. *Chemical Physics Letters*, **480**, 258-264. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.09.027>
- [18] Zhao, J.J., Han, M. and Wang, G.H. (1993) Ionization Potentials of Transition-Metal Clusters. *Physical Review B*, **48**, 15297-15300. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.15297>
- [19] Li, Q., Gong, L. and Gao, Z. (2004) Structures and Stabilities of B₇, B₇⁺ and B₇⁻ Clusters. *Chemical Physics Letters*, **390**, 220-227. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.03.079>
- [20] Rohlfing, E.A., Cox, D.M. and Kaldor, A. (1984) Photoionization of Isolated Nickel Atom Clusters. *The Journal of Physical Chemistry*, **88**, 4497-4502. <https://doi.org/10.1021/j150664a011>
- [21] Zhai, H.J., Wang, L.S., Alexandrova, A.N., *et al.* (2003) Photoelectron Spectroscopy and *ab Initio* Study of B₃⁻ and B₄⁻ Anions and Their Neutrals. *Journal of Physical Chemistry A*, **107**, 9319-9328. <https://doi.org/10.1021/jp0357119>
- [22] Lau, K.C., Deshpande, M. and Pandey, R. (2005) A Theoretical Study of Vibrational Properties of Neutral and Cationic B₁₂ Clusters. *International Journal of Quantum Chemistry*, **102**, 656-664. <https://doi.org/10.1002/qua.20464>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7567，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：app@hanspub.org