

Struktur und Reaktivität von Siliciumclustern in der Gasphase

Von Thomas Lange* und T. Patrick Martin*

Die vielfältigen Eigenschaften von Clustern – das sind kleinste Aggregate, die aus drei bis zu einigen hundert Atomen bestehen – rücken zunehmend in den Blickpunkt des Interesses von Chemikern und Physikern. Man erhofft sich die Entwicklung von Materialien mit neuartigen Eigenschaften aus Clustern, und die seit kurzem erhältlichen Fullerene sind hierfür ein erstes Beispiel. Vor dem Hintergrund von immer kleiner werdenden Halbleiterstrukturen in der Mikroelektronik sind insbesondere Siliciumcluster ein interessantes Forschungsobjekt. Sofort taucht die Frage nach der Struktur dieser Si_n -Cluster auf. Da sich die Strukturen bisher nicht auf direktem Wege durch Beugungsexperimente bestimmen lassen, müssen indirekte Methoden verwendet werden, z.B. die Untersuchung der chemischen Eigenschaften der Si_n -Cluster.

Reaktionen von Si_n -Clustern mit einem Gas lassen sich untersuchen, indem man die zuvor massenselektierten Si_n^+ -Ionen einem Reaktionsgas unter kontrollierbaren Druck- und Temperaturbedingungen für eine bestimmte Zeit aussetzt. Durch Analyse der Produkte läßt sich feststellen, welche und wieviel Reaktionsschritte stattgefunden haben. Abbildung 1 illustriert das Verfahren am Beispiel der Reaktion von Si_n^+ -Ionen mit Ethylen^[1, 2]. Aus den durch Laserver-

dampfung entstehenden Clustern (A) wurden im Quadrupolmassenspektrometer Si_{40}^+ -Ionen „extrahiert“ (B). Nachdem die Si_{40}^+ -Cluster die mit Ethylen gefüllte Reaktionskammer durchlaufen hatten, erschienen die Reaktionsprodukte im Massenspektrum als $\text{Si}_{40}^+(C_2H_4)_m$ Cluster mit $m = 0, 1, 2$ (C). Aus dem Verhältnis der Si_{40}^+ - und $\text{Si}_{40}^+(C_2H_4)$ -Intensitäten konnte die Reaktivität der Si_{40}^+ -Cluster gegenüber Ethylen bestimmt werden.

Reaktionen von Si_n^+ -Clustern mit C_2H_4 , CO , O_2 , NH_3 und H_2O zeigten, daß die Oberfläche der Siliciumcluster weit weniger reaktiv ist als die Oberfläche des Festkörpers^[2, 3]. Da freie Siliciumvalenzen („dangling bonds“) bei Reaktionen an der Oberfläche eines Festkörpers eine entscheidende Rolle spielen, lag die Vermutung nahe, daß die Oberfläche eines Clusters weniger freie Valenzen aufweist als eine entsprechend große Festkörperoberfläche. Am Beispiel von Si_{10} lässt sich dies erläutern^[4]: Im linken Teil der Abbildung 2 ist ein zehnatomiges Bruchstück aus einem Siliciumgitter dargestellt. Die Atome haben maximal drei Bindungs-

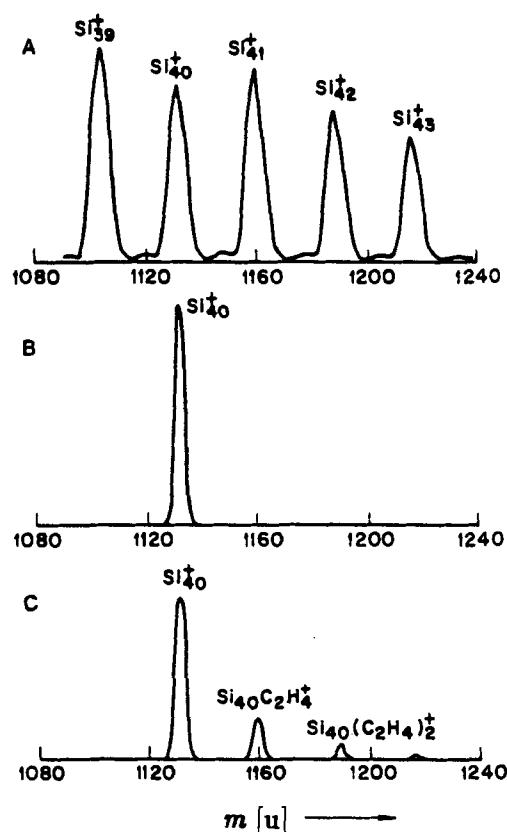


Abb. 1. Verfahren zur Bestimmung der Reaktivitäten von Siliciumclustern gegenüber Ethylen am Beispiel von Si_{40}^+ . A: Ausschnitt aus einem Si_n^+ -Massenspektrum. B: Massenspektrum nach der Selektion von Si_{40}^+ -Clustern. C: Massenspektrum nach der Reaktion der Si_{40}^+ -Cluster mit Ethylen. Aus dem Verhältnis der Si_{40}^+ - und $\text{Si}_{40}^+(C_2H_4)$ -Intensitäten kann die Reaktivität der Si_{40}^+ -Cluster gegenüber Ethylen ermittelt werden.

* Dipl.-Phys. T. Lange, Dr. T. P. Martin
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

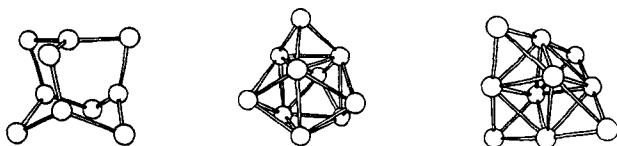


Abb. 2. Links: Ausschnitt von 10 Atomen aus dem Siliciumgitter. Mitte und rechts: zwei Strukturen von Si_{10} , die nach Berechnungen minimale Gesamtenergie haben. Sie sind beide um etwa 5 eV stabiler als das zehnatomige Festkörperbruchstück.

partner, weisen also mindestens eine ungesättigte Valenz auf. In der Mitte und rechts sind zwei Strukturen dargestellt, die nach Berechnungen zwei Gesamtenergieminima (nahezu gleicher Energie) repräsentieren. Interessant ist, daß sich bei beiden Strukturen die Anzahl der Siliciumbindungen auf Kosten der Anzahl der freien Valenzen wesentlich erhöht hat. Die Strukturen von noch größeren Clustern lassen sich nicht mehr berechnen. Es erscheint jedoch plausibel, ihre Reaktionsträgheit ebenfalls auf eine Rekonstruktion der Clusteroberfläche unter Verringerung der Anzahl von freien Valenzen zurückzuführen. Die chemischen Eigenschaften dieser Cluster lassen also eine allgemeine Aussage über die Struktur von kleinen Si_n -Clustern zu. Bei welcher Größe ein Siliciumcluster die Gitterstruktur des Festkörpers annimmt ist bisher allerdings noch nicht bekannt.

Die Strukturbestimmung von Siliciumclustern wird durch den Umstand erschwert, daß Si_n -Cluster einer festen Anzahl von Atomen nicht alle in der gleichen Struktur vorliegen müssen. Ab einer gewissen Größe des Clusters ist eine ständige Umordnung der Atome während des Wachstumsprozesses in die jeweils günstigste Konfiguration nicht mehr möglich. Dies führt zum Auftreten von Strukturisomeren. Smalley et al.^[5] und Jarrold et al.^[6] konnten zeigen, daß sich solche Isomere trotz ihrer Massengleichheit unterscheiden lassen. Beide nutzten die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der Isomere aus. Jarrold et al. wiesen nach, daß die meisten Si_n^+ -Cluster im Größenbereich $11 \leq n \leq 50$ (mindestens) zwei Reaktionsgeschwindigkeiten gegenüber

C_2H_4 aufwiesen. Smalley et al. fanden ein ähnliches Verhalten bei der Reaktion von Si_{39}^+ -Clustern. Beiden Gruppen gelang es, durch eine thermische Behandlung das weniger stabile Isomer teilweise in die stabilere Form zu überführen. Dabei wurden die Cluster entweder durch Erwärmung mit einem Laser (Smalley et al.) oder durch energiereiche Stoßprozesse mit Edelgasatomen (Jarrold et al.) „aufgeschmolzen“ und durch nachfolgende Kühlung in das stabilere Isomer umgewandelt. Dabei kann das stabilere Isomer durchaus reaktionsfreudiger als jenes Isomer sein, aus dem es erzeugt wurde. Beispielsweise zeigt im Falle von Si_{26}^+ das stabilere Isomer eine erhöhte Reaktivität, im Falle von Si_{39}^+ erwies es sich als reaktionsträger.

In manchen Fällen ist sogar eine Aussage über die Struktur eines Clusters auf chemischem Wege möglich. Jarrold et al. stellten fest, daß die Reaktivität kleiner Si_n^+ -Ionen gegenüber einer Reihe von Reaktionsgasen auffällige Schwankungen in Abhängigkeit von n aufweist. Cluster, die aus $n = 13, 14$ und 23 Atomen bestehen, zeigen gegenüber C_2H_4 eine etwa $10\text{--}100$ fach geringere Reaktivität als die übrigen Cluster^[11]. Wählte man H_2O als Reaktionsgas^[12], so erwiesen sich die Cluster mit $n = 11, 13, 14, 19$ und 23 Atomen als besonders reaktionsträger, gegenüber O_2 galt gleiches für $n = 13$ und 14 ^[8]. Es liegt nahe, dieses Verhalten der Cluster auf spezielle Strukturen zurückzuführen, die besonders wenige freie Si-Valenzen aufweisen. $n = 13$ ist exakt die Zahl von Atomen, die zum Aufbau eines Ikosaeders benötigt werden. $n = 19$ und $n = 23$ werden bei zusätzlichen abgeschlossenen Überdeckungen von Teilflächen dieses Ikosaeders erhalten. Diese Strukturen bieten eine plausible Erklärung für die Reaktionsträgheit der entsprechenden Cluster. Welche Struktur der Reaktionsträgheit der Si_{14}^+ -Cluster zugrunde

liegt ist bisher noch nicht geklärt. Bei größeren Siliciumclustern gelang es Smalley et al., ebenfalls eine Reihe besonders reaktionsarmer Cluster ($n = 21, 25, 33, 39, 45$) zu beobachten^[9]. In diesem Größenbereich ist die Zuordnung einer Struktur jedoch bereits recht spekulativ (siehe hierzu auch das direkt folgende Highlight).

Die erwähnten Ergebnisse spiegeln am Beispiel von Silicium den gegenwärtigen Stand der Clusterforschung wider, die zum Ziel hat, die physikalischen und chemischen Eigenschaften kleinster Materiestücke zu erforschen und zu verstehen. Von einer technologischen Verwertung solcher Eigenschaften ist man im Falle von Silicium noch weit entfernt. Dennoch gibt es bereits erste experimentelle Ansätze in diese Richtung: Jarrold et al. gelang es vor kurzem, massenselektierte Si_{10}^+ -Cluster auf Oberflächen aufzubringen und ihre chemischen^[10] und elektronischen^[11] Eigenschaften zu untersuchen. Es ist nicht auszuschließen, daß eines Tages Siliciumclusterstrukturen in der Mikroelektronik Bedeutung erlangen werden.

-
- [1] M. F. Jarrold, J. E. Bower, K. M. Creegan, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3615.
 - [2] M. F. Jarrold, *Science (Washington D.C.)* **1991**, *252*, 1085.
 - [3] M. L. Mandich, V. E. Bondybey, W. D. Reents, Jr., *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 4245.
 - [4] K. Raghavachari, *Phase Transitions* **1990**, *24*–*26*, 61.
 - [5] S. Maruyama, L. R. Anderson, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 5349.
 - [6] K. M. Creegan, M. F. Jarrold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3768.
 - [7] U. Ray, M. F. Jarrold, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 2631.
 - [8] M. F. Jarrold, U. Ray, K. M. Creegan, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 224.
 - [9] J. M. Alford, R. T. Laaksonen, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 2618.
 - [10] J. E. Bower, M. F. Jarrold, unveröffentlicht.
 - [11] Y. Kuk, M. F. Jarrold, P. J. Silverman, J. E. Bower, W. L. Brown, *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 11168.

Si₆₀, ein Analogon zu C₆₀?

Von Christian Zybill*

Halbleitercluster werden im Hinblick auf „quantum size“-Effekte und die damit verbundene großenabhängige Variation ihrer optoelektronischen Eigenschaften sehr intensiv untersucht. Dabei konnten in der Gaspause durch Laserverdampfung und Ionensputtern elementarer Silicium-Targets Siliciumcluster Si_n mit $n \leq 100$ massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Das Methodenspektrum reicht von Photofragmentierungs- und kollisionsinduzierten Fragmentierungsexperimenten bis zu chemischen Reaktionen (Molekularstrahluntersuchungen, Bestimmung von Reaktionsquerschnitten) negativer, neutraler und (in den meisten Fällen) kationischer Cluster sowie kinetischen Untersuchungen. Die Stabilität der Cluster-Ionen variiert deutlich mit der Clustergröße; vor allem für Si_4^+ , Si_6^+ , Si_{13}^+ , Si_{19}^+ , Si_{21}^+ , Si_{25}^+ , Si_{33}^+ , Si_{39}^+ , Si_{45}^+ und Si_{60}^+ ^[11] (magische Zahlen^[12]) wird experi-

mentell eine im Vergleich zu den übrigen Clustern deutlich verringerte Reaktivität gefunden.

Die Strukturen der Siliciumcluster sind nicht nur für Clusterforscher, sondern auch für Hauptgruppen-Anorganiker von großem Interesse. Ab-initio-Rechnungen auf HF- und UHF-Niveau ergaben folgende Grundzustandsgeometrien^[3, 4] (Abb. 1): Si_3 ist gewinkelt, Si_4 hat eine rhombische Struktur; für Si_5 wird eine gestauchte trigonale Bipyramide und für Si_6 ein Oktaeder vorhergesagt. Si_7 hat ähnlich wie Li_7 , Na_7 oder Ag_7 ^[13] eine pentagonale Bipyramide als Grundzustand. Die wahrscheinlichste Struktur für Si_8 ist ein Oktaeder mit zwei zusätzlichen flächenüberbrückenden Si-Atomen in *trans*-Position. Aufgrund einer Jahn-Teller-Verzerrung (Triplet-Grundzustand) wird diese D_{3d} -Struktur aber zu C_{2h} -Geometrie reduziert. Für Si_9 führt ebenfalls eine Jahn-Teller-Verzerrung (Symmetriereduktion von C_{3v} auf C_s) zu einem dreifach überbrückten Oktaeder; Si_{10} schließlich kann durch ein vierfach flächenüberbrücktes Oktaeder beschrieben werden.

[*] Dr. C. Zybill

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching