

Si(001)表面上に吸着したMgの吸着構造

寺本拓矢*・谷本直也**・六角志津磨**・垣谷公徳**

*岡山理科大学大学院工学研究科修士課程電子工学専攻

**岡山理科大学工学部電子工学科

(2005年9月29日受付、2005年11月7日受理)

1 序論

アルカリ金属(Alkali metal; AM)およびアルカリ土類金属(Alkali earth metal; AEM)をSi表面上に吸着させると様々な規則正しい構造が現れる。これらの秩序構造の多くは、吸着種には依存しない共通の構造であり、LEEDにより観察されている。このような共通の構造は、一般に特定の吸着位置に依存した金属原子と表面Si原子との化学結合によって引き起こされるため、Si表面上に吸着したAMおよびAEMの吸着構造の研究は、吸着のメカニズムを理解する上で非常に重要である。Si(001)表面上のAM吸着については歴史的に多くの研究がなされており、吸着サイトはSiダイマー列間のbridgeサイトであり、Siダイマーは清浄表面での非対称ダイマーからAM吸着により対称ダイマーに変化することが知られている。しかしながら、AEMについては十分な研究がされているとはいえない。

MgがSi(001)表面上で形成する2×2構造及び2×3構造については、M. R. J. van Buuren等によるXPS[1]、Y. Kawashima等によるLEED/AES[2]、P. Hutchison等とO. Kubo等によるSTM[3,4]などの実験的研究により、Mgの吸着サイトはbridgeサイトであると考えられており、Si(001)表面上のSiダイマーは清浄表面の非対称ダイマーとは異なり、対称なダイマーを持つとされている。

この論文では、AEM吸着Si(001)表面に対する系統的な研究の一環としてMg吸着系について第一原理計算を行ったところ、実験的に提案されている原子配列とは異なる結果を得たので、それを報告する。

2 方法

我々は、第一原理分子動力学計算を使って、Si(001)表面AEM吸着系の吸着構造を研究した。表面平行方向に2×2構造を単位とする周期境界条件を用い、表面垂直方向にはSi原子層7層からなるリピーテッドスラブ模型を用いた。各スラブは、Si原子層間隔を単位にして7層分の真空層で隔てられてい

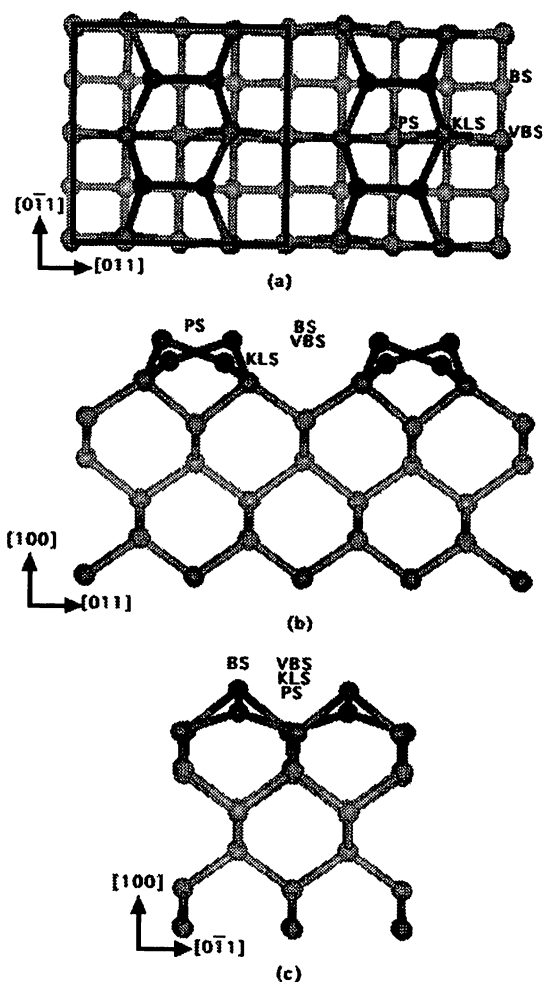


図1 Mgの吸着位置の候補

Si(001)表面に対する吸着サイト。表面を(100)として、(a)は上面図、(b)と(c)はそれぞれ[011]と[0-11]方向からみた側面図を示している。記号はそれぞれ、BS (Bridge Site)、VBS (Valley-Bridge Site)、PS(Pedestal Site)、KLS(Kubo-Like Site)を表す。また、(a)の黒色の四角は2x2表面ユニットセルを表す。

る。CAMPで開発されたDacapo package programme[5]を使用し、密度汎関数理論の範囲内で一般化勾配近似と擬ポテンシャル法を用いて、全エネルギーと原子間に働く力を計算した。基底関数は運動エネルギーカットオフが24.99Ryの平面波を用いた。ブリルアンゾーンの中の積分はChadi-Cohenのスペシャルポイント6点で実行した。Siの格子定数は実験で得られている5.4316Åを用いた。

まず、最初に7層のSi原子層のうち6層、もしくは3層をバルク位置に固定し、他のSi原子を最小のエネルギー位置になるように緩和させた。このように原子位置を最適化することによりSi(001)2×2清浄表面の再構成構造を決定した。Si表面層を4層緩和する事により、構造の対称性はp(2×2)、Siダイマー長が2.32Å、Siダイマーの傾き角が約19°のとき最も低い全エネルギーをもつことがわかった。これらの結果は、実験のダイマー長の値2.40±0.10Åと良い一致を示す。

3 結果と議論

Si(001)p(2x2)表面上の4つの異なったサイトにMg原子が吸着した系についてそれぞれ研究した。図1は計算に使用したSi(001)2×2-Mg表面でのMg原子の吸着位置の候補を表している。今回考慮した4つの吸着サイトはそれぞれ、Mg原子が2つのSiダイマー列間にあり、2つのSiダイマーの中心に位置するbridgeサイト(BS)、Mg原子が2つのSiダイマー列間にあり、4つのSiダイマーの中心に位置するvalley-bridgeサイト(VBS)、Mg原子がSiダイマー列内の隣接する2つのSiダイマーの中心に位置するpedestalサイト(PS)、O.Kuboらが提案した吸着構造に類似した構造をとる吸着サイト(KLS)である。図1に示すようにBSはSi第四層上のSi原子位置に相当し、VBSとPSはSi第三層上のSi原子位置に、KLSはSi第二層上のSi原子位置に相当する。この研究では、基板のMg付加原子と

表1 実験で得たエネルギー

| | BS | VBS | PS | KLS |
|-----|-------|-------|-------|-------|
| (a) | -1.80 | -1.23 | -1.66 | -1.86 |
| (b) | -1.92 | -1.11 | -1.44 | -1.73 |

(a)はSi原子を第一層だけ緩和させ、(b)はSi原子を第四層まで緩和させたときのMgの吸着エネルギー E_{ad} である。数値の単位は[eV]である。

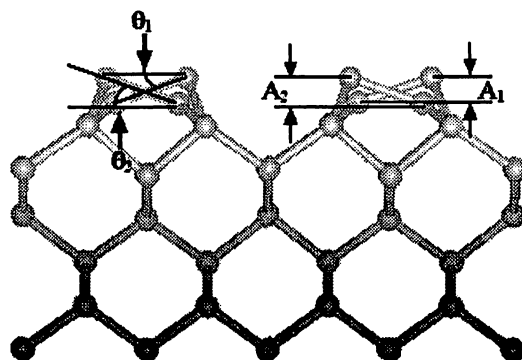


図2 Si原子のダイマー状態

第一層のSi原子のダイマー状態を表した図。 θ_1 と θ_2 は上昇した原子と下降した原子の傾きを表している、それに対応する A_1 と A_2 はSiダイマーのSi原子から第二層のSi原子までの鉛直方向の距離を表す。

Si原子層の各Si原子の力が200meV/Å以下の値に減少するまで構造最適化を実行し、それらの最小エネルギー構造を得た。

この計算で得た計算結果を表1にまとめた。表1に記載した結果は、Si原子を表面第一層だけ緩和し、第二層以下のSi原子はバルク位置に固定して得た計算結果(a)と、表面第四層まで緩和し、第五層以下のSi原子をバルク位置に固定して得た計算結果(b)とである。各構造に対して制約条件下での構造最適化後の全エネルギーを E_{total} 、Si(001)清浄表面の全エネルギーを E_{Si} 、Mg単原子のエネルギーを E_{Mg} とすると、Mgの吸着エネルギー E_{ad} は、

$$E_{ad} = E_{Si} + E_{Mg} - E_{total} \quad (1)$$

で与えられる。ここで、Si(100)清浄表面の全エネルギー E_{Si} には(a)及び(b)の拘束条件の下での計算結果で

表2 Si原子を第一層だけ緩和させたときの表面Si原子のダイマーの状態

| | θ_1 [°] | A_1 [Å] | θ_2 [°] | A_2 [Å] |
|-----|----------------|-----------|----------------|-----------|
| BS | -19.4 | 1.01 | -12.9 | 0.53 |
| VBS | 0.5 | 0.02 | -11.2 | 0.46 |
| PS | -3.0 | 0.11 | -9.2 | 0.36 |
| KLS | 0.4 | 0.01 | -7.2 | 0.29 |

ある -3775.72eV と -3776.15eV を、Mg単原子のエネルギー E_{Mg} には計算結果の -1077.64eV を用いた。

表1の結果より、表面第一層Si原子の緩和のみを考慮した場合(a)はKLSが一番吸着エネルギーが大きく、最安定な吸着位置は、Si第二層のSi原子上に位置するという結果に対し、より正確な計算結果と考えられる第四層のSi原子の緩和まで考慮した場合(b)は、BSが一番吸着エネルギーが大きく、最安定な吸着位置は、bridgeサイトであるという結果を得た。

そこで、表1の(a)で示した第一層Si原子しか緩和させなかったときの計算結果がE.S.Cho等[6]の実験で安定とされているbridgeサイトとなぜ異なったのか、第一層のSi原子のダイマーに着目して、最適構造について検証してみる。図2で θ_1 と θ_2 は上昇した原子と下降した原子の傾きを表していて、それに対応する A_1 と A_2 はSiダイマーのSi原子から第二層のSi原子までの鉛直方向の距離を表している。 θ_1 、 θ_2 、 A_1 、 A_2 の最適構造での値を表2と表3にまとめた。清浄表面ではこの2つのダイマーは互い違いに傾いている構造が最安定構造であることが知られている。すなわち、 θ_1 と θ_2 が異符号のときが、清浄表面の安定なダイマー配列に対応している。表2を見るとBSの構造とPSの構造では符号が同じになっており、両方のダイマーが同じ方向に上昇していることが分かる。これは、Mgが二価の金属であることを考えると表面のSiダングリングボンド二つと結合することができるBSもしくはKLSが化学結合の観点からは有利であるが、Siダイマーの状態を考えるとそれらは非常にストレスのかかった状態になっていると考えられる。

表面第四層Si原子までの動きを緩和した場合についての計算結果が表1(b)である。表3に示すダイマー状態を見ると、全ての構造で θ_1 と θ_2 が異符号になっていて、清浄表面で安定なダイマー配列と同じダイマー配列を形成していることがわかる。すなわち表面での非対称ダイマーの形成によるストレスの緩和

には表面第四層までに及ぶ原子位置の緩和が必要であり、その結果化学結合的にもダイマー配列の観点からも有利なBSが最安定な吸着位置になると考えられる。

4 結論

Si(001)p(2x2)表面上の4つの異なったサイト(Bridge, Valley-Bridge, Pedestal及びKuboらが提案した吸着サイト)について全エネルギー計算と構造最適化を行った。その結果表1の(b)の値で示すように最安定な吸着位置は、bridgeサイトであるという計算結果を得た。これはE.S.Choらの研究で得られた角度分解光電子分光の結果と一致している。この吸着サイトはAM原子でよく知られている最安定吸着位置であり、吸着位置に関してはAEMもAMと同様な性質をもつことが期待される。実際我々の最近計算によるとSi(001)Ba吸着表面でもbridgeサイトが最安定である結果を得ている。[7]

今回の計算機実験ではSi原子を第一層だけを動きを緩和したものと、Si原子を第四層まで動きを緩和したものと2種類の計算結果を比較検討したところ、表面ダイマーの形成と吸着構造の安定化の双方で格子のストレスを十分に緩和するためには表面最上層から第四層にいたる広範囲で格子緩和が必要であることが判った。

また、基板第一層のSi非対称ダイマーの配列はMg吸着によって壊されておらず、その形をよく保っている。AM原子の吸着では表面Siダイマーが対称ダイマー変化することが知られており、AEMでも同様の現象が予想されている。実際、XPSの解析においてはMg吸着表面でのSiダイマーは対称ダイマーであると結論している。しかしながら、今回の計算結果では、最安定構造でのSiダイマーは清浄表面と同様に非対称ダイマーになっており、これはXPSの解析結果と異なっている。Mgが二価の金属であること、AMに比べればイオンになる傾向が小さいことを考えると、我々の結果の方がより理解しやすいものであると言えるが、これについてはSTMなど他の実験との対応など、より詳細な検討が今後必要であると考えられる。

参考文献

- [1] M.R.J. van Buuren, C.L.Griffiths, H. van Kempen, Surf. Sci. 314 (1994) 172.
- [2] Y.Kawashima, H.Tanabe, T.Ikeda, H.Itoh, T.Ichinokawa, Surf. Sci. 319 (1994) 165.

表3 Si原子を第四層まで緩和させたときの表面Si原子のダイマーの状態

| | θ_1 [°] | A_1 [Å] | θ_2 [°] | A_2 [Å] |
|-----|----------------|-----------|----------------|-----------|
| BS | 15.9 | 0.64 | -18.1 | 0.73 |
| VBS | 13.4 | 0.57 | -13.5 | 0.57 |
| PS | 16.5 | 0.66 | -16.3 | 0.65 |
| KLS | 18.2 | 0.73 | -15.2 | 0.62 |

- [3] P.Hutchison, M.M.R.Evans, J.Nogami, Surf. Sci. **411** (1998) 99-110.
- [4] O.Kubo, A.A.Saranin, A.V.Zotov, T.Harada, T.Kobayashi, N.Yamaoka, J.T.Ryu, M.Katayama, K.Oura, Jpn. J. Appl. Phys. Rev. B **54** (1996) 4456.
- [5] CAMP open software project, Center for Atomic-scale Materials Physics, Denmark.
- [6] E.S.Cho,C.H.Lee,C.C.Hwang,J.C.Moon,Surf. Sci. **523** (2003) 30-36.
- [7] T.Teramoto et.al, VASSCAA-3,Singapore(2005).

Surface structure of Mg adsorbed on Si(001) surface

Takuya Teramoto*, Naoya Tanimoto**, Shizuma Rokkaku** and Kiminori Kakitani**

Department of Electronic Engineering,

**Graduate School of Engineering,*

***Faculty of Engineering,*

Okayama University of Science

1-1 Ridai-cho, Okayama 700-0005, Japan

(Received September 29, 2005; accepted November 7, 2005)

Recently, it has been reported that Mg adsorbed on the Si(001) surface has various adsorption structures. The 2x2 and 2x3 structures on the Mg /Si(001) surface have been observed by XPS, LEED/AES, and STM. The experimental results of this surface system revealed that Mg atoms are preferably adsorbed at the bridge sites. However, there have been few theoretical analyses of 2x2 and 2x3 structures on the Mg/Si(001) surface. In this paper, we study the adsorption structures of Mg adsorbed on Si(001) surface with the first principles calculation based on the density functional theory and the pseudo potential method. We use repeated slab models with a 2x2 unit cell and seven Si layers. In particular, we focus on the atomic structure, the adsorption energy of the Mg adatom and the geometrical information of the Si dimers on the this surface. It has been found that the most stable adsorption site is the bridge site.