水分子と相互作用するシリコン単結晶(001)水素終端化表面の第一原理分子動力学シミュレーション*

広瀬 喜久治** 後 藤 英 和*** 土 屋 八 郎***
森 勇 藏† 遠 藤 勝 義† 山 内 和 人†

First-principles Molecular-dynamics Simulations of H-terminated Si(001) Surface Interacting with H₂O Molecule

Kikuji HIROSE, Hidekazu GOTO, Hachiro TSUCHIYA, Yuzo MORI,
Katsuyoshi ENDO and Kazuto YAMAUCHI

First-principles molecular-dynamics simulations of H-terminated Si(001) surface interacting with H₂O molecule are carried out on the basis of density-functional theory, norm-conserving pseudopotential and plane-wave basis set. Stable atomic structure, charge density, atomic population, bond population and local energy are calculated about H-terminated Si(001) surface without H₂O, with H₂O, without surface step and with one atomic layer surface step. The following results are obtained: H-terminated Si(001) surface atom is stable, but as for the step edge atom interacting with H₂O, the backbond is weakened and the local energy rises higher than that of Si bulk atom. It suggests the possibility of removal chemical process of the step edge atom with the interaction of H₂O molecule.

Key words: hydrogen-terminated silicon surface, water molecule, surface step, first-principles molecular-dynamics, density-functional theory, norm-conserving pseudopotential, plane-wave basis, population analysis, local energy

1. 緒 言

固体表面反応を利用した超精密除去加工プロセスによる、シリコン単結晶表面の原子レベルの超平坦化加工の可能性が指摘されている。これは、水素終端化されたシリコン単結晶表面の単原子層ステップ端に純水中の水酸基イオンが作用し、ステップ端直下のシリコン原子の水素終端化を行いながらステップ端原子が選択的に除去されることによって進行するものと考えられている¹⁾。

このような表面反応を利用した超精密加工プロセスを開発するためには、反応プロセスを設計し、高精度に制御する技術を確認しなければならない。そのためには、反応素過程の反応機構、反応特性の定量的な把握が必要であるが、まだ不明な点が多いのが現状である。

現在、量子力学の第一原理に基づく分子動力学シミュレーションの技術が進歩し、物性予測や表面原子構造解析など多方面に応用されつつある^{2,3)}。このような定量的に信頼できる計算機実験を表面反応機構の解析に応用し、その結果を反応プロセスの設計・制御パラメータとして有効に利用することができれば、表面反応を利用した加工技術の開発をより効率的に行うことが可能になると考えられ、超精密加工技術の発展に寄与できるものと期待される。

本研究では、水素終端化処理されたシリコン単結晶表面原子と純水との反応過程を定量的に明らかにすることを最終的な目的とし、水分子と相互作用する(001)表面の第一原理分子動力学シミュレーションを行った。

2. 計 算 方 法

2.1 電子状態の計算方法

密度汎関数法によれば、固体の電子状態は次式で示されるような一電子方程式(Kohn-Sham方程式)によって決定される(ハートリー単位系)⁴⁾。

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1)$$

ここに、 $\rho(\mathbf{r})$ は、位置 $\mathbf{r}$ における電荷密度、 $V(\mathbf{r})$ は原子核と内殻電子の与えるポテンシャル、 $\mu_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ は交換・相関ポテンシャル、 $\psi_i(\mathbf{r})$ は一電子波動関数、 ϵ_i はエネルギー固有値である。

本研究では、原子核と内殻電子の与えるポテンシャルとして、ノルム保存型擬ポテンシャルを用いた⁵⁾。また、基底関数として平面波を用い、交換・相関ポテンシャル項は参考文献6)に従った。

分子動力学シミュレーションの方法は、Car と Parrinello の方法^{7,8)}に従い、最急降下法にレーリー・リッツの補正を加える収束法によって電子状態を決定²⁾した後、原子を運動させた。

2.2 計算機実験の手順と計算条件

平面波基底を用いる場合の基本単位となるスーパーセルの大きさは、 x, y 方向(表面に沿う方向)が格子定数 $a_0 = 5.428 \text{ \AA}$ の2倍、 z 方向が4倍とし、平面波の最大エネルギーは $11R_y (= 150 \text{ eV})$ とした。この値が大きいほど計算結果の信頼性は高くなるが、計算機への負荷は増大する。本研究では、次章で述べるように 2×1 再構成表面原子配置が、理想表面よりも安定な構造として再現されたことから、基礎段階の計算に対する設定条件としては適切な値であると判断した。また、バルクの場合は1単位格子をスーパーセルとした。

* 原稿受付 平成5年7月1日
** 正 会 員 大阪国際女子大学(守口市藤田町6-21-57)
*** 正 会 員 京都工芸繊維大学工学部(京都市左京区松ヶ崎御所海道町)
† 正 会 員 大阪大学工学部(吹田市山田丘2-1)

Fig. 1 Flow chart of simulation

原子配置は、スーパーセル内に5層の原子層（原子40個）を設定し、底2層（原子16個）の原子はバルク結晶の位置に固定した。スーパーセル内の真空層の厚さは12原子層である。

本研究では、水分子がシリコン表面原子に与える影響を把握することを第一の目的とした。そこで、計算機への負荷の大きい有限温度での動的なシミュレーションは行わず、絶対0度における安定原子配置と電子状態から、有限温度における反応の進行方向や反応性を予測することとした。すなわち、水分子を表面の適当な位置に速度0で配置した後、各原子に働く力（Hellmann-Feynman力）を計算する。そして、系全体のエネルギーが低下するように、断熱ポテンシャル曲面に沿って各原子を移動させ、安定原子配置を求める。従って、各ステップにおいて原子の速度は0に設定し、時間ステップは2~5 fsとした。

反応の進行方向や反応性は、population解析¹⁰⁾や、局所エネルギーの計算結果から予測した。population解析によって、注目する原子間の共有結合に関与している電子数が算出でき、反応による共有結合強度の変化が評価できる。また、局所エネルギーは、全系のエネルギーを各原子に分配した量であり、各原子のエネルギー的な安定度の変化が評価できるものと考えられる。これらの計算方法は、筆者らによって定式化され報告されている³⁾。

図1に計算のフローチャートを示す。原子座標と初期波動関数を与え、前節で述べた方法によって電子状態を決定する。さらに、全エネルギー⁹⁾、原子に働く力（Hellmann-Feynman力）の計算⁹⁾を行い、運動方程式に従って原子座標を更新する。

3. 計算結果と考察

3.1 シリコン単結晶バルク

シリコン単結晶バルクにおける原子1個の局所エネルギーは

Fig. 2 Si(001) ideal surface

Fig. 3 Atomic and bond population of Si(001) ideal surface

-108.5 eV, atomic populationは4.0, bond populationは0.39であった。この値は、後の計算結果との比較に利用する。

3.2 シリコン単結晶 (001) 理想表面および2×1再構成表面

5原子層のシリコン薄膜によって、バルク表面を十分にモデル化できる保証はない。そこで、(001)表面において2×1再構成表面が安定構造として実現されるかどうかを確認し、現実の表面現象を再現する計算機実験が可能であるかどうかを判断することにした²⁾。

理想表面の場合のスーパーセル内の原子配置を図2に、表面第1層と第2層原子に対するpopulation解析の結果を図3に示す。また、表面第1層原子の局所エネルギーは-96.6 eVであった。

次に、再構成表面に対する分子動力学シミュレーションを行った結果、スーパーセルあたりのエネルギーが理想表面に比べて6 eV低い安定構造であることが確認され、本研究で用いた計算方法と計算条件は有効であると判断した。

3.3 シリコン単結晶 (001) 水素終端化表面原子と水分子との相互作用

シリコン単結晶 (001) 水素終端化表面、および表面原子付近に水分子を配置した場合について安定構造を求め、水分子の作用によってシリコン表面原子の隣接原子との結合状態、および局所エネルギーがどのように変化するかを検討した。また、単原子層ステップが存在する表面についても計算を行い、水分子のステップ端原子への影響を解析した。

3.3.1 原子ステップのない水素終端化表面

水分子が作用していない場合について、安定原子配置を求めた。図4に原子配置、図5に(-110)面の電荷密度分布、図6に表面第1層と第2層原子に対する局所量の計算結果を示す。

Fig. 4 H-terminated Si(001) surface
; H

Fig. 5 (-110) charge density distribution of H-terminated Si(001) surface

Fig. 6 Atomic, bond population and local energy of H-terminated Si(001) surface

水素終端化された表面原子の局所エネルギーはバルクの場合よりも約40 eV低下している。従って、水素終端することによって表面原子はエネルギー的に安定化し、化学的に安定な不活性表面が得られるものと考えられ、これは実験事実とも合致している¹¹⁾。また、表面原子のバックボンドの結合強度は低下していないことがわかる。

次に、水分子が安定に作用することが可能な原子配置を探索した。図7は、スーパーセル内の原子配置の上面図である。最表面原子を終端する水素原子と第4層までのシリコン原子が示されている。分子動力学シミュレーションにおける水分子の初期配置として、シリコン原子の垂直上方を選んだ。このとき、原子配置は高い回転対称性を有し、幾何学的な考察からも安定配置が実現されると予想される。図7中のA, B, C, Dは、第1層

Fig. 7 Top view of H-terminated Si(001) surface
○; H, ●; 1st layer Si, ●; 2nd layer Si, ●; 3rd layer Si, ●; 4th layer Si, a_0 ; lattice constant

Fig. 8 Top view of H-terminated Si(001) surface interacting with a H_2O molecule
○; H, ○; O, ●; 1st layer Si, ●; 2nd layer Si, ●; 3rd layer Si, ●; 4th layer Si, a_0 ; lattice constant

から第4層までのシリコン原子を示しているが、このなかでD原子の位置が最も低いため、その上方には水分子を配置するための大きな空間が確保されている。実際に水分子を作用させた状態で全エネルギーの計算を行ったところ、水分子をD原子の上方に配置した場合に最も低い値が得られ、かつ安定な原子配置が実現した。そこで、今回のシミュレーションでは、水分子の初期配置としてD原子の上方を選択し、酸素原子をD原子の上方4.1 Åに配置した。なお、水分子中の水素原子の初期位置は酸素原子の上方とした。

図8に、水分子が作用した場合の安定原子配置に対する、原子配置の上面図を示す。酸素原子は、D原子の上方3.5 Åに位置している。また、図8中にa, b, c, d, eで示した表面原子に対する局所量の計算結果を図9に示す。水分子に近接するシリコン原子のバックボンドがひずんでいる。また、水分子が作用していない場合に比較して、シリコン表面原子の局所エネルギーが上昇し、バックボンドの結合強度も低下している。しかし、依然としてバルクの場合よりも安定であった。

3.3.2 単原子層ステップの存在する水素終端化表面

水分子が作用していない場合について、安定原子配置を求めた。図10, 11に原子配置とその上面図、図12に(-110)面の電荷密度、図13に表面原子a, b, c, dに対する局所量の計算結果を示す。ステップの存在しない場合に比較してシリコン表面原子の局所エネルギーは上昇しており、その値はバルク内部の

Fig. 9 Atomic, bond population and local energy of H-terminated Si(001) surface interacting with a H₂O molecule

Fig. 10 H-terminated Si(001) surface with one atomic layer step (○; H)

Fig. 11 Top view of H-terminated Si(001) surface with one atomic layer step
○; H, ●; 1st layer Si, ●; 2nd layer Si, ●; 3rd layer Si, ●; 4th layer Si, ●; 5th layer Si, a_0 ; lattice constant

原子と同程度である。また、バックボンドの結合強度は低下していないことがわかる。

次に、水分子を作用させた場合について、安定原子配置を求めた。図14に原子配置の上面図を示す。酸素原子は、D原子の上方3.9 Åに位置している。また、図15に(-110)面の電荷密度分布、図16に表面原子a, b, c, dに対する局所量の計算結果を示す。水分子に近接する、ステップ端シリコン原子のバックボンドがひずみ、水分子が作用していない場合に比較し

Fig. 12 (-110) charge density distribution of H-terminated Si(001) surface with one atomic layer step
●; Si, ○; H

Fig. 13 Atomic, bond population and local energy of H-terminated Si(001) surface with one atomic layer step

Fig. 14 Top view of H-terminated Si(001) surface step interacting with a H₂O molecule
○; H, ○; O, ●; 1st layer Si, ●; 2nd layer Si, ●; 3rd layer Si, ●; 4th layer Si, ●; 5th layer Si, a_0 ; lattice constant

て、その結合強度は低下している。また、局所エネルギーは上昇し、バルク内部や表面原子よりも不安定になることがわかる。これは、ステップ端原子が除去加工されやすくなっているものと考えられ、ステップ端原子が水分子によってエッチングされ、平坦化が進行する可能性を示唆している。

今後の課題として、基底数を増加させて精度の高い計算を行うとともに、有限温度における幅広い反応経路を考慮した動的なシミュレーションを行い、除去加工が実現されるかどうかを

Fig. 15 (110) charge density distribution of H-terminated Si(001) surface step interacting with a H₂O molecule
●: Si, ○: H

Fig. 16 Atomic, bond population and local energy of H-terminated Si(001) surface step interacting with a H₂O molecule

確かめる必要がある。

4. 結 言

以上の結果と、得られる結論をまとめると以下のである。

- (1) シリコン単結晶(001)水素終端化表面原子はエネルギー的に安定であり、化学的不活性表面である。
- (2) シリコン単結晶(001)水素終端化表面に水分子が作用すると表面原子は不安定化するが、その場合でもバルク内部の原子よりも安定である。

- (3) シリコン単結晶(001)水素終端化表面単原子層ステップ端原子は、ステップの無い場合の表面原子よりは不安定であるが、バルク内部の原子と同程度に安定である。
- (4) シリコン単結晶(001)水素終端化表面単原子層ステップ端に水分子が作用するとステップ端原子はバルク内部や表面原子よりも不安定化する。すなわち、選択的な除去加工がされやすくなる。
- (5) population解析や、局所エネルギーの計算結果を利用することによって、表面原子の反応性や被加工性を評価することが可能である。

謝 辞

本研究は、京都工芸繊維大学大学院卒業生である、小南賢市氏のご協力により行われたこと、および平成4年度文部省科学研究費補助金(奨励研究(A)(04750102))により行われたことを付記し謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) S. Watanabe, N. Nakayama and T. Ito: Homogeneous Hydrogen-terminated Si(100) Surface Formed Using Aqueous HF Solution and Water, Appl. Phys. Lett., 59, (1991) 1458.
- 2) 宇田 毅: 第一原理分子動力学によるシリコン表面の構造予測, 精密工学会誌, 59, 6 (1993) 886.
- 3) 広瀬喜久治, 後藤英和, 土屋 八郎, 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人: 材料表面現象の第一原理分子動力学シミュレーション——シリコン単結晶(001)表面の水素終端化反応, 精密工学会誌, 60, 3 (1994) 402.
- 4) W. Kohn and L. J. Sham: Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev., 140, 4 A, (1965) 1133.
- 5) G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schlüter: Pseudopotentials that Work: From H to Pu, Phys. Rev., B 26, 6, (1979) 4199.
- 6) J. P. Perdew and A. Zunger: Self-interaction Correction to Density-functional Approximations for Many-electron Systems, Phys. Rev., B 23, 10, (1981) 5048.
- 7) R. Car and M. Parrinello: Unified Approach for Molecular Dynamics and Density - Functional Theory, Phys. Rev. Lett., 55, 22, (1985) 2471.
- 8) I. Stich, R. Car, M. Parrinello and S. Baroni: Conjugate Gradient Minimization of the Functional: A New Method for Electronic Structure Calculation, Phys. Rev., B 39, 8, (1989) 4997.
- 9) M. T. Yin and M. L. Cohen: Theory of Lattice-dynamical Properties of Solids: Application to Si and Ge, Phys. Rev., B 26, 6, (1982) 3259.
- 10) 大野公一: 量子物理化学, 東京大学出版会, (1989) 144.
- 11) 高萩隆行: シリコンウエハ表面の水素不活性化, 精密工学会超精密加工専門委員会第15回研究会資料, (1993) 15.