高電界下での表面過程

渡 辺 一 之

東京理科大学理学部 162 東京都新宿区神楽坂 1-3

(1992 年 12 月 4 日受理)

Surface Processes in High Electric Fields

Kazuyuki WATANABE

Department of Physics, Faculty of Science, Science University of Tokyo
1-3 Kagurazaka, Shinjuku, Tokyo 162

(Received December 4, 1992)

固体表面の精密な組成分析や構造分析, またその電子状態の解析のための実験法にはしばしば外部静電界が用いられる。原子スケール制御といった最近の新技术においても電界は欠かせない。では, その原子スケール, すなわちオングストロームの表面世界で電界はどのような役割を担うのであろうか? 従来の経験的手法にたよらず, 第一原理電子論の方法を用いて電界効果の解析を試みた。固体表面に強電界 ($\sim 1 \text{ V/\AA}$) が印加された場合に表面電荷分布, 原子配置がどのような変更を受けるかを探るために, 重要な物質面である Si(100) 表面を調べた。表面緩和の特徴は, 電界の方向により異なり, 電荷分布の変形は表面で突出した原子近傍で顕著である。表面原子が電界蒸発する際の原子位置と電界強度の関係を求め, 蒸発機構の予測を行った。

1. はじめに

昔から, 電界 (あるいは電圧) は系の電気的性質, ミクロにはその電子状態を変えるために使われてきた。物質に電流を流すことから始まり, 電気分解, 原子のイオン化, 絶縁体中の電子トンネリング, など数多くの応用がある。最近, 半導体デバイスの超微細化に触発され, “原子単位制御” に関連した研究が注目を集めてきているが, そこでも電界は重要な役割を演じる。

走査型トンネル顕微鏡 (STM) 針を用いて, Ni 表面に Xe 原子 35 個からなる “IBM” の原子文字を作りあげた Eigler の仕事¹⁾は衝撃的であった。その後, Si 表面の原子単位加工²⁾, 原子スイッチ³⁾ など単一原子制御が STM を舞台に実現しつつある。

STM では, 電界・電流のある状況で表面原子が STM 針と相互作用する。したがって, 原子の配置を制御するためには, 表面束縛ポテンシャルの形状が, STM 針との距離と電界の強さによってどう変形するかを知らなければならない。電界が表面原子近くの電子状態を大きく変えることは, STM が発明される 20 年以上も前に電界

イオン顕微鏡 (FIM)⁴⁾ において認識されていた。特に電界脱離・蒸発⁵⁾は FIM の動作原理に電界が本質的役割を果たしていることを示すよい例である。これらの現象に対する物理的解釈は現象論によってなされてきた。すなわち, 電界がつくる表面束縛ポテンシャルは古典電磁気学の範囲で経験的に導入されたものであった。しかし, 原子スケールでの表面素過程を理解するには, もはや経験論は不適切であり, 特に表面新物性を予測するという観点からも, 量子論による電界効果の微視的解析が必須となる。

ここでは, 量子論的 (第一原理) 分子動力学法⁶⁾ という安定な原子配置と電子状態を同時に決定する数値解析法を用いて, 電界が加わった Si(100) 表面の原子配置, 表面電荷分布を調べたので紹介する。また, Si 原子が電界蒸発するときの原子位置とそのときの電界強度の関係を求めることができたので, 蒸発機構についても考えてみたい。

2. 表面電界

具体的な問題に入る前に, 表面電界の基本的なふるま

図 1 ジェリウム表面における電界

左半分がジェリウム、右半分が真空。黒丸、白丸はそれぞれ固体表面原子、吸着原子のおおよその位置

(a) 電界 F_0 を加えたときのジェリウム表面への電界の進入の様子

(b) 負電界（ジェリウムが負の電位）を加えたときの表面電荷分布の変形部分⁸⁾

いについて見てみよう。現実の結晶は電子と正イオンからなるが、正イオン部分を空間的に均一にならし、電子状態だけを正確に取り扱う方法にジェリウムモデルがある。密度汎関数法 (DF) (詳しくは文献7)を参照されたい) といういわゆるバンド計算の理論的手法を、外部電界がかけられたジェリウム表面に適用して得られた結果の特徴を図 1⁸⁾ に示す。図の左半分が固体で右半分が真空である。図 1(a) には外からかけた電界の固体への侵入の様子が描かれている。表面電子の遮蔽効果によって、電界は表面から数 $\text{\AA}$ のあたりでゼロに近くなる。古典論によると、真空中で一定な電界は固体内に入ると不連続的にゼロになることを思い起こされたい。図 1(b) には負の電界（表面が負の電位）が加わったときの表面電荷分布の変形部分が描かれている。真空部分にしみだしている様子がわかるであろう。逆方向の電界をかけると、固体内部に電荷が押し込まれるように変形する。実質的な表面の位置はジェリウムの境界とは異なり、表面

図 2 半球突起のある表面での電界
半球突起直上で、加えた電界の 3 倍の強度に達する

電荷分布の形状によって決まるので、電界の強さ、方向によってその表面位置は容易にずれることになる。

ジェリウムのような理想的に平な表面ではなく、実際の結晶表面のように原子による凹凸がある場合には、表面電界はどのようになるのか？ 量子論からの帰結は 4 章で説明することにして、ここでは古典論の範囲で見てみる。図 2 からわかるように、半球の形の突起をもった表面に一樣電界 F_0 をかけると、半球から遠く離れた地点では電界強度はほぼ F_0 に等しいが、半球に近づくとき増加し、半球直上では $3F_0$ になってしまう。

さて、ジェリウムでもなく古典的半球突起でもない実際の結晶表面で電界分布はどうなっているのだろうか？ 答は 4 章で見ることにしよう。

3. シミュレーションの方法

結晶の安定構造は、原子の配置と電子状態とともにその系の全エネルギーを最小にするときに得られる。電界をかけた場合、系を安定化させるために電荷分布が変形するとともに原子配置もずれる。いわゆる表面緩和現象が期待される。この構造最適化を行う最も良い方法として第一原理分子動力学法（以下、FPMD と呼ぶことにする）がある。その数学の詳細は文献6)を見ていただくことにして、簡単にその概念を紹介する。

図 3 を見ていただきたい。系の全エネルギー E は電子状態 ϕ と原子配置 R で決まる。したがって、エネルギー曲面 $E(\phi, R)$ の最低位置が結晶の安定構造に対応

図3 第一原理分子動力学法の概念図

エネルギー曲面 E は電子状態 ψ と原子配置 R で決まる。たとえば初期状態 P から出発し、運動方程式を解いてエネルギー最小値を与える安定状態 Q に向かう

する。計算上の初期位置が P であるとき、摩擦項を含むニュートンの運動方程式にしたがって“仮想粒子”が E というポテンシャル曲面に沿って安定位置 Q に到達する。これが最適化のプロセスである。ここで、伝統的な(古典)分子動力学法との違いは、原子間ポテンシャルが逐次そのときの電子状態によって決定されていくという点にある。これが“第一原理”の意味するところでもある。今回の計算では電界と電子・原子との相互作用がエネルギー E に付け加わることになる。

4. 強電界下での Si(100) 表面

Si(100) 表面は二量体(ダイマー)を基本単位として (2×1) , $p(2 \times 2)$, $c(4 \times 2)$ などの構造をとるが、ここでは最も基本的な (2×1) 構造についての電界効果^{9,10)}を見ることにする。

4.1 表面原子、電荷分布と電界

まず、電界の方向を変えることにより表面原子配置がどうずれるかを見てみる。図4には Si(100) 表面のダイマー近くの原子が示されている。正、負の電界が加わった場合のずれた原子位置が、図4(a), 4(b)にそれぞれ実線で描かれている。全体として原子位置の動きが小さいのは計算上使われた系が小さいという理由からで、実際にもう少し大きいと予想される。それでも電界の方向による特徴的な変化がわかる。正電界(図4(a))の場合は真空中に突出した原子Uが大きく動き、他の原子にはほとんど変化が見られない。一方、負電界(図4(b))の場合はほとんどの表面原子は動く。このような特徴は加えた電界が強い ($\pm 1.8 \text{ V/\AA}$) という理由のほかにダ

図4 表面原子緩和

破線の丸が電界のかかっていないときの原子配置で、実線の丸が電界のかかったときの原子配置
(a)正電界 ($1.8 \text{ V/\AA}$) が加かったとき
(b)負電界 ($-1.8 \text{ V/\AA}$) が加かったとき、縦の2本の点線は図5を描くときの位置

イマーのように比較的強く束縛されている二原子の構造が原因となっているのかもしれない。この点に関しての正確な物理的解釈はまだ得られていない。

つぎに電荷分布のずれを正電界の場合に見てみよう。図5にダイマーのU原子とD原子近傍のふるまいを示した。表面電荷が侵食されていく様子がU, Dどちらの原子近くにも見られる。これは正電界が表面電子に反発力を与え、内部へ電子を押しやった結果で、ジェリウム表面においても見られた現象であった。しかし、図5(a)と5(b)の違いからもわかるように、突出原子U付近での電荷分布の変化が原子D付近に比べ顕著になるという点はジェリウムモデルからは当然推測できなかった。

傾いたダイマー(非対称ダイマーという)に電界をかけることにより、原子UはDの位置に近づき(図4(a)), さらに電界分布の形状(図5(a), (b)の実線)がUとD付近で似てきて、対称ダイマーに近づく様子が見える。

つぎに局所電界強度の分布を見てみよう。外から 1.8

図 5 正電界中の表面電荷分布

破線，一点鎖線，実線がそれぞれ， $F_0=0, 1.2, 1.8 (\text{V}/\text{\AA})$ の場合

- (a) 図 4 の左側の点線上 (U 原子上) での電荷分布
(b) 図 4 の右側の点線上 (D 原子上) での電荷分布

$\text{V}/\text{\AA}$ の電界を加えた場合，表面近くでその電界強度が場所によってどう変化しているかを見たのが，図 6 である。原子 U と D の位置をこの面に射影して書いてある。強度は突出原子 U の位置で最も大きく，表面原子から遠い位置（図の左右端）ではほとんど印加した電界強度に等しい。原子 U 近傍ではおよそ 30% 増大していた。この現象はジェリウム表面（図 1(a)）からはまったく想像できず，また古典論（図 2）の結果である 3 倍とも大きくかけはなれていた。このことは，第一原理的解析の重要性を意味する。

4.2 電界蒸発

強い正電界を表面にかけると，いくつかの表面原子は正イオンとなって真空中に飛び出てくる。これは電界蒸発といわれる現象で FIM によって実験的に確かめられてきている。いままでは蒸発機構の説明は経験的に導入された電界ポテンシャルによって現象論に立脚してなされてきた。そこで，今回の第一原理的解析にもとづいて得られた電界蒸発の発生条件について見てみる。

図 6 表面近くの局所電界

U 原子から $2.5 \text{\AA}$ 真空側へ離れた面における外部電界強度。突出原子 U 直上では 30% ほど増大している

強電界 F_0 (数 $\text{V}/\text{\AA}$) 下での表面原子は熱振動などの原因で表面上の安定位置から真空側へ移動し，ある特徴的な距離 X_c はなれると，原子上の電子が表面側にトンネルしてゆく確率が急に増大し，原子は正に帯電しイオンとなって蒸発してゆく。その臨界距離 X_c は加えた電界の強度 F_0 によって変化する。図 7 に $X_c - F_0$ の関係をつぎの三つの場合に分けて示す。

- (a) 正電界下で 1 個の原子（正イオン）が蒸発するとしたとき。
(b) 正電界下で 2 個の原子（正イオンダイマー）が同時に蒸発するとしたとき。
(c) 負電界下で 1 個の原子（負イオン）が蒸発するとしたとき。

それぞれの曲線の右上側の電界強度あるいは原子位置で蒸発可能である。したがって，蒸発しやすい順序に並

図 7 電界蒸発の条件

原子が表面の安定位置から X_c 離れたとき，蒸発するための必要な電界強度 F_0

- (a) 正電界下の単原子蒸発
(b) 正電界下のダイマー蒸発
(c) 負電界下の単原子蒸発

べると、正イオン>正イオンダイマー>負イオン、ということになる。FIMにおいてSi 負イオン蒸発が観測されていないという実験事実を裏づけている。

最近、小林ら¹¹⁾によって報告されたSTM 観察によると、負イオンダイマー蒸発も起こっているようである。今回の理論結果と従来の FIM の実験から、STM の針との相互作用によって負イオンが蒸発しやすくなっていると考えるのが自然である。しかし今のところ、STM 針の役割を電界蒸発機構に取り込んだ第一原理的電子論はない。これからの課題である。

5. おわりに

強電界が固体表面に印加されたとき何が起こるかを、特に Si(100) 表面を例に挙げて見てきた。電界は表面電荷分布を変形し電子状態を変え、また電子自身を表面内部から真空へ放出することもある。電子に対してだけでなく、電界は表面原子緩和、再構成を引き起こし、原子の表面束縛ポテンシャルも変え、ときには原子を表面から引き剥がすこともある。これらの表面過程の機構を原子スケールで理解するためには、電界の果たす役割を従来の現象論によって考えるだけでは不十分で、第一原理的電子論の枠組みの中で調べ直さなければならない。さらに、そうして得られた電界効果に対する定量的理解によって、表面の新物性を予測することができ、電界を積

極的に用いた物質設計が可能になると考えられる。電界は古くて新しい道具ということになるのであろうか？

文 献

- 1) D. M. Eigler and E. K. Schweizer: *Nature* **344**, 524 (1990).
- 2) I.-W. Lyo and P. Avouris: *Science* **253**, 173 (1991).
- 3) D. M. Eigler, C. P. Lutz and W. E. Rudge: *Nature* **352**, 600 (1991).
- 4) T. T. Tsong: "Atom-Probe Field Ion Microscopy" (Cambridge University Press, Cambridge, 1990).
- 5) 渡辺一之, H. J. Kreuzer: *応用物理* **59**, 175 (1990).
- 6) 小口多美夫, 佐々木泰造: *固体物理* **25**, 857 (1990).
- 7) N. D. Lang: "Solid State Physics" **28**, H. Hrehnreich, F. Seitz and D. Turnbull, (eds.) (Academic Press, 1973) p. 225
- 8) K. Watanabe, S. H. Payne and H. J. Kreuzer: *Surf. Sci.* **202**, 521 (1988).
- 9) K. Watanabe and K. Watanabe: *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 419 (1992).
- 10) K. Watanabe and T. Satoh: to appear in *Surf. Sci.*
- 11) 小林中, F. Grey, 青野正和: 日本物理学会 1992 年秋の分科会 28 a-Y-8.