アルカリ土類金属吸着 Si(001) 表面の原子配列*

寺本 拓矢*¹・垣谷 公徳*¹

Atomic Arrangement of Alkali Earth Metal Adsorbed on the Si(001) Surface

Takuya TERAMOTO and Kiminori KAKITANI

Department of Electronic Engineering, Graduate School of Engineering,
Okayama University of Science Ridai-cho 1-1, Okayama 700-0005, Japan

(Received, November 9, 2005, Accepted May 13, 2006)

We study the adsorption structures of Mg and Ba adsorbed on Si(001) surface, respectively, with the first principles calculation based on the density functional theory and the pseudo potential method. We use repeated slab models with a 2×2 unit cell and seven Si layers. In particular, we focus on atomic structure, the adsorption energy and the geometrical information of the adsorbed alkali earth metal atoms and the Si dimers on this surface. It has been found that the most stable adsorption site of the Mg/Si(001) surface is the T4 site and that of the Ba/Si(001) surface is the T3 site. The estimated interaction between the adsorbed Ba is repulsive.

1. はじめに

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吸着誘起表面再構成構造が現れる. 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いるが, AEM については十分な研究がされているとはいえない. この論文では Mg と Ba を取り上げ, その吸着構造について議論する.

Mg 吸着系については M. R. J. van Buuren 等による XPS¹⁾ や P. Hutchison 等による STM²⁾ などをはじめとしていくつかの報告があるが, well-defined な表面再構成構造としては, 2×2 構造や 2×3 構造が, E. S. Cho 等による XPS³⁾, Y. Kawashima 等による LEED/AES⁴⁾ 等, O. Kubo 等による STM⁵⁾ 等の実験により観察されている. E. S. Cho らの結果³⁾から, 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. また, Ba 吸着 Si(001) 表面でも, Ba の被覆度に依存する様々な吸着構造をもつことが報告されている. 中でも, STM によって観察された Ba/Si(001) 表面上の 2×3 と $c(2 \times 6)$ 構造⁶⁾ に対して提案された構造模型は対称な Ba ダイマーの形成を, 一方 " 1×2 " 構造^{7,8)} に対する模型は非対称な Ba ダイマーの形成を示唆する. しかしながら, これらの表面の理論的分析もほとんど行われていない.

この論文では, 特に Mg 吸着 Si(001) 2×2 構造と Ba 吸着 Si(001) " 1×2 " 構造とに対象を絞り, 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

第一原理分子動力学計算によって, Si(001) 表面 AEM 吸着系の吸着構造を決定するために表面平行方向に 2×2 単位

格子を, 表面垂直方向には Si 原子層 7 層からなる周期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る. CAMP で開発された Dacapo package programme⁹⁾ 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のカットオフが 24.99 Ry の平面波を用いた. プ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 $5.4316 \text{ \AA}$ を用いた.

3. 結果と議論

吸着サイトとしては Fig. 1 に示すような 3 つの異なったサイトに Mg および Ba 原子が吸着した系についてそれぞれ計算を行った. AEM 付加原子と基板の表面第 4 層までの Si 原子とに対し, 各原子に働く力が $200 \text{ meV/\AA}$ 以下の値に減少するまで構造最適化を実行し, 各吸着サイトに対する最小エネルギー構造を得た.

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} , AEM 単原子のエネルギーを E_{AEM} とすると, AEM 原子の吸着エ

Fig. 1 Possible adsorption sites on Si(001)
The pale disks with T3, T4 and H4 indicate the possible adsorption sites of AEM on the Si(001) surface, respectively. A dashed rectangle is a 2×2 surface unit cell used for the first principles calculations.

* 平成17年11月9日 第46回真空に関する連合講演会で発表

*¹ 岡山理科大学 (〒700-0005 岡山市理大町 1-1)

Table 1 Adsorption energies at 1/4 ML and 1/2 ML

	θ [ML]	T3	T4	H4
Mg/Si(001)	1/4	1.10	1.92	1.44
	1/2	1.62	1.92	1.43
Ba/Si(001)	1/4	4.13	3.79	3.84
	1/2	4.11	3.05	3.69

The unit is [eV].

Table 2 The estimated interaction parameters between Mg atoms and/or Ba atoms

	T3	T4	H4	Ba dimer
Mg/Si(001)	-1.04	0.00	0.07	—
Ba/Si(001)	0.04	1.48	0.31	2.62

The unit is [eV].

エネルギー $E_{\text{ad(AEM)}}$ は,

$$E_{\text{ad(AEM)}} = E_{\text{Si}} + nE_{\text{AEM}} - E_{\text{total}} \quad (1)$$

と表すことができる. ここで n は AEM 単原子の数を表す. Si(001) 清浄表面の全エネルギー E_{Si} には, 拘束条件の下での計算結果である -3776.15 eV を, AEM 単原子のエネルギー E_{AEM} として Mg の場合は計算結果の -1077.64 eV を, Ba の場合には計算結果の -1228.27 eV を用いて計算した吸着エネルギーを **Table 1** にまとめた. また, 1/2ML のときの AEM 原子の吸着エネルギーを $E_{\text{ad(AEM-AEM)}}$ とすると, 吸着 AEM 原子間の相互作用 $E_{\text{AEM-AEM}}$ は, 近似的に

$$E_{\text{AEM-AEM}} = E_{\text{ad(AEM-AEM)}} - 2E_{\text{ad(AEM)}} \quad (2)$$

で与えられる. **Table 2** に, 相互作用の結果をまとめた.

3.1 Mg/Si(001)

Table 1 より, Mg/Si(001) 2×2 では, 1/4ML でも 1/2ML でも, T4 サイトの吸着エネルギーが一番大きく, 最安定な吸着位置は, T4 サイトであるという結果を得た. これは E. . Cho らの研究³⁾で得られた XPS の結果と一致している. また, 1/4ML と 1/2ML との吸着エネルギーを比較すると, 最安定吸着位置である T4 サイトでは, ほとんど相互作用が働かないのに対して, 準安定な T3 サイトでは, Mg 原子に引力が働いていることがわかる.

次に, 第一層の Si 原子のダイマーに着目して, 最適構造について考察しよう. **Fig. 2** で θ_1 と θ_2 は 2 つの表面 Si ダイマーの傾きを, A_1 と A_2 は Si ダイマーの Si 原子間距離を表している. $\theta_1, \theta_2, A_1, A_2$ の最適構造での値を **Table 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 が異符号のときに, 清浄表面の安定なダイマー配列に対応している. Table 3 に示す 1/4 ML のときのダイマー構造では, 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. 一方, 1/2 ML のときのダイマー状態を見ると, ほとんど対称な Si ダイマーを形成していることがわかる. Si ダイマーの Si 原子間距離は, 清浄表面上の値 2.36 Å より大きくなっており, 1/4 ML から 1/2 ML に

Fig. 2 Si dimers on the Si(001) surface

Asymmetric surface Si dimers are formed on the Si(001) 2×1 reconstructed surface. θ_1, θ_2 and A_1, A_2 are indicate the tilt angles and dimer lengths of the adjacent asymmetric Si dimers, respectively.

Table 3 Structural parameters of Mg adsorbed on the Si(001) surface Estimated values at 0 ML are calculated on a clean surface.

θ [ML]	site	θ_1 [°]	A_1 [Å]	θ_2 [°]	A_2 [Å]
0		19.3	2.36	-19.3	2.36
1/4	T3	18.2	2.42	-18.3	2.42
	T4	15.9	2.34	-18.1	2.35
	H4	16.5	2.32	-16.3	2.32
1/2	T3	1.1	2.71	-1.0	2.70
	T4	1.1	2.57	-1.1	2.57
	H4	4.4	2.49	-3.3	2.55

Table 4 Structural parameters of Ba adsorbed on the Si(001) surface Estimated values at 0 ML are calculated on a clean surface.

θ [ML]	site	θ_1 [°]	A_1 [Å]	θ_2 [°]	A_2 [Å]
0		19.3	2.36	-19.3	2.36
1/4	T3	13.4	2.40	-13.4	2.40
	T4	19.7	2.38	-19.1	2.30
	H4	10.4	2.42	-10.4	2.42
1/2	T3	1.1	2.52	-1.1	2.52
	T4	19.3	2.27	-19.3	2.30
	H4	1.7	2.57	-1.7	2.58

被覆度が増加すると, Si 原子間距離はさらに大きくなっていくことがわかる. これらは, Mg から Si ダイマーの反結合性軌道への電荷移動により, ダイマー結合が弱められているためだと考えられる.

3.2 Ba/Si(001)

Mg 原子の最安定吸着位置が T4 サイトであったのに対して, Ba/Si(001) 2×2 では 1/4ML でも 1/2 ML でも, **Table 4** に示すように, T3 サイトの吸着エネルギーが一番大きく, 最安定な吸着位置¹⁰⁾は, T3 サイトであるという結果を得た. また, 1/2 ML のときより, 1/4 ML ときのほうが,

Ba の吸着エネルギーが高いことから、Si(001)2×2-Ba 表面では、Ba 原子間に反発力が働いていることがわかる。これは Ba が Mg に比べて大きなイオン半径を持つこととも対応している。この表面の“1×2”構造では、Ba 付加原子が T3 サイトをまたぐようにダイマーを形成する模型が STM の結果から提案されている⁷⁾。Table 2 の Ba dimer 欄は、提案された Ba ダイマー構造に対する Ba-Ba 間相互作用の計算結果である。ただし、このダイマー構造は今回の計算では安定構造ではなかったため、Ba-Ba 間距離を 2.81 Å に固定した計算のみを行った。このとき、Ba の吸着エネルギーは、2.48 eV で、T3 や H4 の吸着エネルギーよりも小さく、少なくともこの距離では Ba ダイマーは安定に形成されないと考えられる。また、この構造を初期構造として、Ba-Ba 間距離を緩和させた場合、Ba 原子間の間隔が広がり、Ba 原子が T4 サイトまで移動して、エネルギーが極小となった。また、T4 サイトへの吸着は T3 サイトに比べると遥かに不安定なことから、この被覆度領域では、Ba ダイマーは安定に形成されることがわかった。また、Table 2 で示すように Ba 原子間の相互作用は、1/4 ML と 1/2 ML とのエネルギー比較からは反発力であるから、少なくとも、これらの被覆度領域では Ba ダイマーは安定に形成されないと考えられる。このことは、Ojima らの研究で得られた STM の結果⁶⁾とは異なっており、これについては、他の実験との対応などの詳細な検討が今後必要であると考えられる。

次に、第一層の Si 原子のダイマーに着目して、最適構造について考察してみよう。最適構造での $\theta_1, \theta_2, A_1, A_2$ の値を Table 4 にまとめた。1/4 ML の場合と、最安定吸着位置である T3 サイトの傾向は Mg のときと同じであるが、1/2 ML の場合、T4 サイト以外はほとんど対称な Si ダイマーを形成しているのに対して T4 サイトでは Si ダイマーは非対称なままであり、Si 原子間距離も大きくなっていないことからダングリングボンドの状態がほとんど変化せず、表面 Si 原子と Ba 原子間の化学結合は非常に弱いと考えられる。また、Ba は二価の金属であり、アルカリ金属に比べるとイオンになる傾向が小さいことも起因しているものだと考えられる。

4. 結 論

Si(001)p(2×2)表面上の 3 つの異なったサイト (T3, T4, 及び H4) 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 Mg の最安定な吸着位置は、T4 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 XPS の結果³⁾と一致している。一方、Ba の最安定な吸着位置は、T3 サイトであるという計算結果を得た。相互作用については Si(001)2×2-Mg 表面では、Mg 原子間にはほとんど相互作用が働いていないことがわかる。一方、Ba 原子の吸着エネルギーは 1/2 ML のときより 1/4 ML ときのほうが高いことから、Ba 吸着表面では、Ba 原子間に反発力が働いていることがわかった。Ba 原子間の相互作用は反発力なので、少なくとも、これらの被覆度領域では、Ba ダイマーは安定に形成されないと考えられる。Mg が 1/4 ML 吸着した場合、表面 Si ダイマーは非対称ダイマーの配列をよく保っている。このことは XPS の解析において Si ダイマーが対称ダイマーであるとの結論に反する。また Ba 吸着系の場合も同様の現象がおこった。AEM が二価の金属であることと、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、我々の結果は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。

〔文 献〕

- 1) M. R. J. van Buuren, C. L. Griffiths and H. van Kempen: *Surface Science*, **314** (1994) 172.
- 2) P. Hutchison, M. M. R. Evans and J. Nogami, *Surface Science*, **411** (1998) 99-110.
- 3) E. S. Cho, C. H. Lee, C. C. Hwang and J. C. Moon: *Surface Science*, **523** (2003) 30-36.
- 4) Y. Kawashima, H. Tanabe, T. Ikeda, H. Itoh and T. Ichinokawa: *Surface Science*, **319** (1994) 165.
- 5) O. Kubo, A. A. Saranin, A. V. Zotov, T. Harada, T. Kobayashi, N. Yamaoka, J. T. Ryu, M. Katayama and K. Oura: *Jpn. J. Applied Physics*, **39** (2000) 3740-3743.
- 6) K. Ojima, M. Yoshimura and K. Ueda: *Surface Science*, **491** (2001) 169.
- 7) K. Ojima, M. Yoshimura and K. Ueda: *Physical Review*, **B65** (2002) 075408.
- 8) Y. Yagi, K. Kakitani, H. Kaji and A. Yoshimori: The 7th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-7 Nara 2003), Nara, Japan (2003).
- 9) CAMP open software project, Center for Atomic-scale Materials Physics, Denmark.
- 10) T. Teramoto and K. Kakitani: VASSCAA-3, Singapore (2005).