

【緒言】

Si(111)表面上に種々のアルカリ土類金属原子を吸着させると Honeycomb-chain channel や Seiwatz model などの多彩な表面周期構造が現れることが知られているが、その構造をはじめ、表面付近に局在する電子状態、また表面-吸着子相互作用の描像はいまだ解明されていない点が多い。Si(111)-Ca の場合、被覆率 $\theta=0.5$ で発現する Si(111)-Ca (2x1)構造については完全に構造決定がなされていない上、過去に提唱されている構造モデル[1]では Ca 原子が3つの dangling bond と結合しているが、その間の結合状態について明確に判明していない。そこで本研究では特に Si(111)-Ca (2x1)における吸着子-表面間相互作用に注目し、理論的な手法を用いて表面電子状態の解析を行なうことを目的とする。

【計算】

第一原理電子状態計算パッケージである VASP を用いて理論計算を行なった。計算モデルとして Ca が H3 サイト、T4 サイトのそれぞれに吸着した二種類のモデルに対して周期境界条件の下で構造最適化計算を行った。構造最適化には一般化勾配近似を用いた密度汎関数法を用い、交換-相関汎関数として PBE を用いた。スラブ間の真空層は 12 Å とし、k 空間における積分は $16 \times 16 \times 1$ の Monkhorst-Pack mesh で近似した。PAW 法を用いて波動関数を平面波で展開し、Energy-Cutoff 値は 350eV とした。

また、最適化計算より得られた構造から Ca/Si(111)-(2x1)表面を再現するようなクラスタモデルを作成し、Through space/Through bond(TS/TB)解析を行い、各原子間の相互作用について解析を行った。さらにクラスタモデルを Elongation 法により伸長させ局所状態密度(LDOS)を求めた。また同クラスタモデルに対して結合次数解析を行い、Ca と Si の間の結合について検討した。

【結果】

上記の手法を用いて、様々なモデルに対して表面構造の最適化を行なったところ、T4 サイト吸着モデル(Fig.1) が最安定構造であるという結論を得た。Fig.1.において、黒色の原子は Si(111)表面を、また青色、赤色の原子はそれぞれ over layer における Si, Ca 原子を示す。また H3 サイト吸着モデルは T4 サイト吸着モデルより

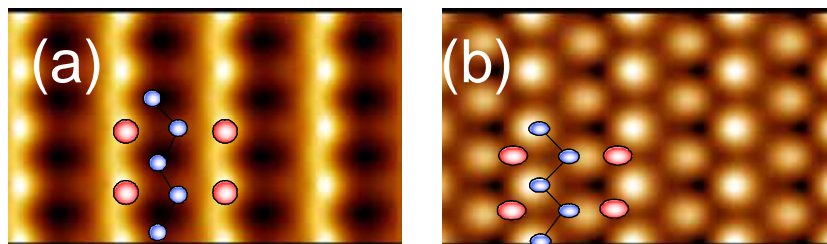


Fig.1.Si(111)-Ca(2x1)Seiwatz model

Fig. 2. 理論計算で得られた T4 site に吸着した Seiwatz model の STM 像
bias 電圧:(a)-1.5eV、 (b)+1.5eV

0.09eV/unit cell 不安定であった。また、この T4 サイト吸着モデルに対して STM イメージを理論的に計算したところ、empty

state image(Fig. 2(a))には鎖上の吸着 Ca に沿ったストライプが確認できる。これらの結果は過去の理論[2]及び実験結果[3]と一致し、T4 サイト吸着モデルが Si(111)-Ca (2x1)の最安定構造であるということを支持する。しかしながら同時に STM filled state image(Fig2.(a))については過去の STM の実験と大きく異なるため、なにより詳細な検討が必要である。これらの結果は過去の理論[2]及び実験結果[3]と一致し、T4 サイト吸着モデルが Si(111)-Ca (2x1)の最安定構造であるということを支持する。

一方、ab initio 分子軌道計算により、吸着 Si および表面 第一層の Si から吸着 Ca へ電荷の移動が発生し、静電的相互作用があることがわかっている。Seiwatz model における吸着 Ca と表面 Si 間の結合状態を明らかにするために、得られた最適化構造よりクラスタモデルをくりぬき、TS/TB 解析法を用いた軌道間相互作用の解析を行った。その結果、吸着した Ca の価電子は主としてダングリングボンドを有する Si(Fig.1 における Si1 と Si2)原子上に電荷移動を起こしていることがわかった。また、Ca 直下の Si(Fig.1 における Si6)はダングリングボンドを有していないが、有する Si(Si1 と Si2)と同程度の電荷移動が起きていることも確認できた。

最適化構造より Ca をひとつ含むように切り出したユニットに Elongation 法を適用し、10 ユニットまで伸長させ、中心部ユニットの Si および Ca における吸着前後の LDOS の変化を調べた。その結果、Fig.3.に示したように Ca から Si 表面への電荷移動により、Ca の HOMO 付近の状態が非占有軌道側となり、Si/Ca吸着系において-115eV付近に存在する Si の 2p 由来のピークが増大していることがわかる。

このクラスタモデルの各 Si と Ca の間の結合次数を Table.1.に示す。これより、Ca とダングリングボンドをもつ Si の間の結合次数が Ca とそのほかの Si の間の結合次数に比べて高いことがわかる。また、Si2 の結合次数が Si1 と比べてほぼ倍の値となっているのは、Si2 はひとつの Ca と結合するのに対して、Si1 は等距離に存在している二つの Ca と結合するからであると考えられる。Fig.1.の TOP View において、予想される結合を黄色の線で示した。

さらに、TS/TB 解析法、NBO 解析法を用いることにより、Ca と Si 表面の相互作用について調べ、他の表面周期構造の場合と比較検討を行う。

【参考文献】

- [1] S.C.Erwin et al, Phys.Rev.Lett.81, 2296(1998).
- [2] Sukmin Jeong et al. Phys.Rev.B. 72, 193309(2005).
- [3] A.A.Baski et al. Surf.Sci.,476,22(2001))

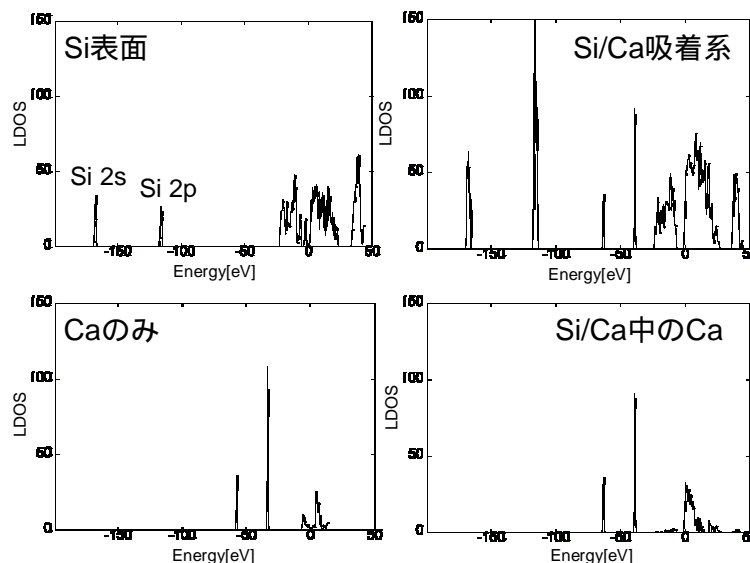


Fig. 3. Si/Ca および Ca,Si クラスターの LDOS

Table.1. Ca と各 Si 間の原子間距離と結合次数

Si	原子間距離()	結合次数
Ca-Si1	2.89	0.0906
Ca-Si2	3.58	0.2755
Ca-Si3	3.23	0.0096
Ca-Si4	3.33	0.0118
Ca-Si6	3.08	0.0160
Si1-Si3	2.48	0.9553