

1Pa106

DFT-PBC 法を用いた Si(111)洗浄表面上への Tl 原子の吸着に関する理論的研究

(九大院総理工・九大院理) 茂木孝一・○鹿子木亮太・関谷博

[序] シリコン単結晶の表面に異種原子を吸着させることにより、表面新物質を作り、その原子配列を決定し、新物性を探索する研究が盛んに行われている。表面の研究では、原子の配列等の表面構造の決定が重要な因子であり、低速電子回折(LEED)等の実験的研究が行われている。例えば、第 13 族元素である Al, Ga, および In 原子の Si(111)表面への吸着は、 T_4 (3-fold filled) サイトへの吸着であり、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ 構造であることが明らかにされている。これら表面構造においては、第 13 族原子が +3 価の状態をとっており、各原子が第 1 層の Si 原子の 3 個のダングリングボンドと 3 個の化学結合を形成している。それらの結合により、表面のダングリングボンドは全て打ち消され、表面は熱力学的に安定化する。同じ 13 族原子である Tl 原子が Si(111)表面へ吸着する場合も、同様の表面構造であることが予想される。しかし、Tl 原子は +3 価だけでなく +1 価の状態を示すことが知られており、梶原等は Si(111)-(1 $\times$ 1)-Tl 構造における Tl 原子の吸着サイトが T_4 サイトであることを実験的に決定した。¹⁾ この系に関して過去に行われた理論的研究では、クラスターモデルが用いられており、高い電子相関を考慮した分子軌道計算 (MRSDCI 計算等) によっても調査がなされている。それらの研究では、Al, Ga, および In 原子については実験結果と一致した結果が得られているが、Tl 原子に関しては一致しておらず、 T_1 (on-top) サイトへの吸着エネルギーが T_4 サイトより大きいという結論に至っている。Si(111)洗浄表面において等価な Si 原子は、本来、等価な電荷分布を示すはずだが、これらの研究においてはクラスターモデルが用いられているため、その描象をうまく記述できていない。そこで本研究では、周期境界条件を用いた密度汎関数法 (PBC-DFT) を用いて Tl / Si(111) の構造決定を行い、実験値と比較すると同時に、Tl / Si(111) においてどのような原子・分子間相互作用がみられるかなどを分子軌道法の観点から理論的に検討した。

[方法] 図 1 に今回 PBC-DFT 法による計算を実行するにあたって用いた Si(111)表面の Unit cell を示す。PBC 計算には、Si 洗浄表面の第 4 層まで考慮した Unit Cell を用いた。なお、第 4 層の Si 原子のダングリングボンドは H 原子を用いて terminate した。構造最適化には密度汎関数の一種である PBE/PBE 法を用いた。基底関数として、ECP の一種である SBKJJC 基底関数を用いた (Tl : 5111/5111/311)。さらに、Si に関しては、d 分極関数を加えた (Si : 31/31/1, d=0.45)。

[結果および考察] 図 2 に Si(111)表面 Unit cell の Mulliken 電子密度解析の結果を示す。理論計算に PBC を取り入れることにより、Si(111)洗浄表面にお

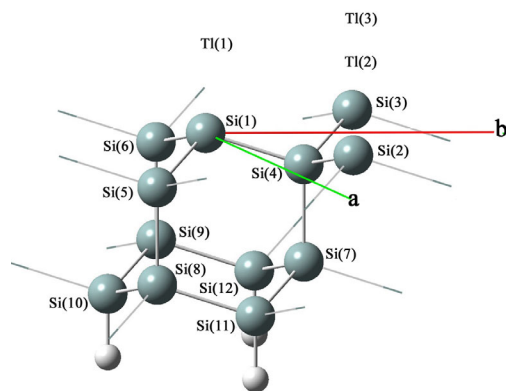


図 1 Unit cell for Si(111) surface.
(a,b は transition vector を示す。)

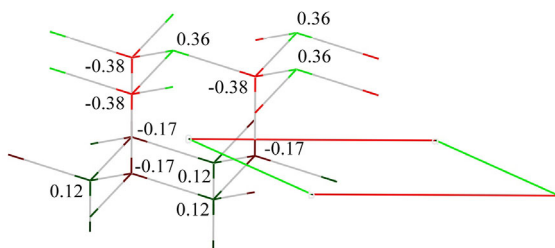


図 2 Si(111)表面の Unit cell についての Mulliken 電子密度解析

いて等価な Si 原子は等価な電荷分布を示すという描象が図 2 から明らかに分かる。また、Unit cell における第 1 層の Si 原子はカチオン性、第 2 層の Si 原子はアニオン性をおびているが、このことから、吸着原子である Tl 原子がカチオン状態をとりやすいことを考慮すると、第 2 層の Si 原子（つまり T_4 サイト）に配位しやすいことが示唆される。

表 1 には、今回の研究により得られた Tl / Si(111)に関する、サイト、吸着構造、Tl 原子の酸化数、及び Si(111)洗浄表面に Tl 原子が 1 個吸着することにより得られる安定化エネルギー $\Delta E_{\text{stabilization}}$ を示す。また、構造最適化を行った系に関しては、Tl 原子-Si 距離 (Re) も示す。表 1 から、Tl / Si(111)では Si(111)-(1x1)-Tl 構造をとり Tl 原子は+1 価の状態が存在しているということ、また、この構造における Tl 原子の吸着サイトが T_4 サイトであるという実験結果と一致していることが分かる。さらに、 $T_4(1x1)$ における Re に関しては、実験値と完全に一致した結果が得られた。

表 1 $\Delta E_{\text{stabilization}}$, Tl 原子の酸化数及び Re

Site(structure)	Oxidation number of Tl	$\Delta E_{\text{stabilization}}$ (eV)	$Re(\text{\AA})$
$T_1(1 \times 1)$	+1	-6.86	2.85
$T_4(1 \times 1)$	+1	-8.35	3.16
$T_1(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$	+3	-2.00	2.74
$T_4(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$	+3	-2.99	2.86
$T_1(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$	+1	-2.07	-
$T_4(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$	+1	-2.45	-

図 3 に Si(111)-(1x1)-Tl 構造において Tl 原子が T_4 サイトにどのような相互作用で吸着しているかが最も明瞭に現れている occupied MO 一例を示す。vdW 半径の大きい+1 価の状態の Tl 原子間には結合性の MO がみられ、また、その結合性の MO は Si(111)表面のダングリングボンドにも張り出している。Si(111)-(1x1)-Tl 構造において Tl 原子が T_4 サイトに吸着した表面では、表面に吸着した各 Tl 原子は、最近接する 6 個の Tl 原子により 6 配位されており、Tl 原子間で電子が非局在化した金属結合が形成されていることがわかる。このような吸着した Tl 原子間での相互作用の存在は、ほかの 13 族原子の Si(111)洗浄表面への吸着機構との大きな相違点となっている。また、ダングリングボンドを持つ第 1 層の Si 原子は吸着した Tl 原子から 3 配位されており、第 1 層の Si 原子は、電子が非局在化した Tl 原子団に対して SP^3 結合を形成していることもわかる。

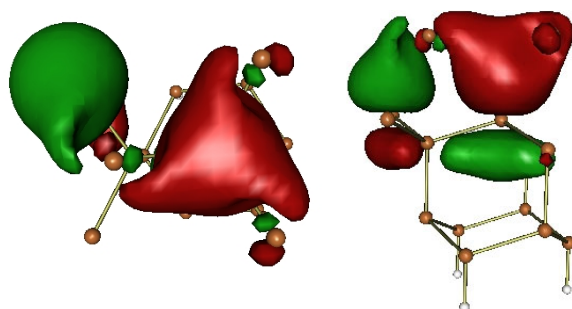


図 3 Si(111)-(1x1)-Tl 構造における Tl 原子の T_4 サイトへの吸着に関与している occupied MO。左図は Top of view で右図は Side of view を示す。