

# 3P175 Si(111) 表面へのBiの吸着に関する理論的研究

(九大院総理工) 和田 祐一, 茂木 孝一, 青木 百合子

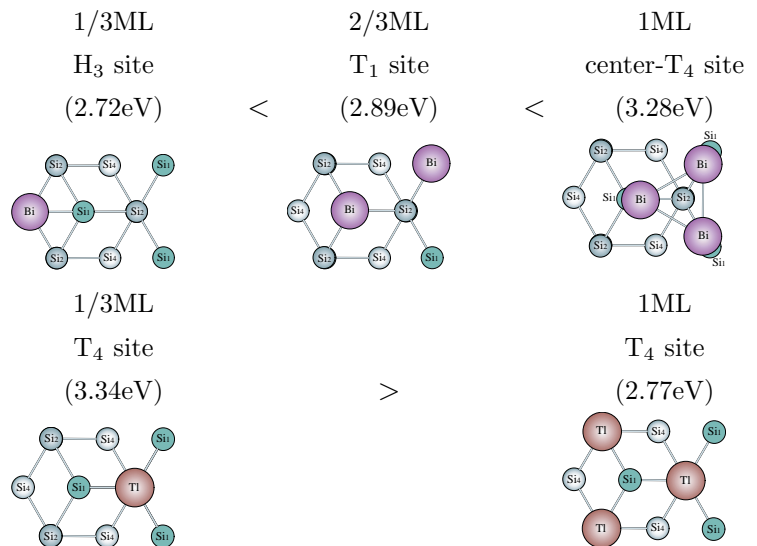
【序】 Si(111) 表面への金属の吸着構造について、これまでに 13 族重金属 Tl に関して複数の吸着構造があることを検討してきた。この Tl/Si(111) に関しては、Lee らのグループ [1] によって実験的な報告がなされ、当研究室によって理論的な報告がなされている。15 族の吸着構造でも軽金属である P、As、Sb では 1 種類しか存在しないが、重金属の Bi では吸着量によって複数の吸着構造をなすことが実験的に報告されている。これらの特徴は、各吸着構造による異なった電子状態に由来していると考えられる。同族の金属でも重金属にのみ、複数の吸着構造が見られることは大変興味深い。そこで本研究では、15 族金属の Bi に着目し、Bi/Si(111) の各吸着構造の決定と電子状態の解明を理論的視点から検討し、Tl/Si(111) の結果と比較した。

13 Group		15 Group	
	B		N
1/3ML	$\sqrt{3} \times \sqrt{3} (T_4)$		
	Al		P
1/3ML	$\sqrt{3} \times \sqrt{3} (T_4)$		1×1
	Ga		As
1/3ML	$\sqrt{3} \times \sqrt{3} (T_4)$		1×1
	In		Sb
1/3ML	$\sqrt{3} \times \sqrt{3} (T_4)$	1/3ML	$\sqrt{3} \times \sqrt{3} (T_4)$
	Tl		Bi
1/3ML	$\sqrt{3} \times \sqrt{3} (T_4)$	1/3ML	$\sqrt{3} \times \sqrt{3} (T_4)$
		2/3ML	honeycomb ( $T_1$ )
1ML	1×1 ( $T_4$ )	1ML	milkstool (c- $T_4$ )

表 1: Si(111) 表面における各吸着構造

【Bi/Si(111) 吸着モデルおよび理論計算方法】 実験的報告 [2]-[3] によると、Bi/Si(111) の吸着構造は 1/3ML で  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°( $T_4$ )、2/3ML で honeycomb 構造 ( $T_1$ )、1ML で milkstool 構造 (center- $T_4$ ) が提唱されている。吸着サイトモデルとして、実験的に報告されている各被覆率に対し、今回の理論計算では異なる 3 つのサイト  $T_1$  サイト ( $Si_{1st}$ )、 $T_4$  サイト ( $Si_{2nd}$ )、 $H_4$  サイト ( $Si_{4th}$ ) について考慮した (括弧内の Si サイトの真上に吸着する)。本研究では、SLAB 周期境界条件を考慮し、一般化勾配近似 (Generalized Gradient Approximation: GGA) の密度汎関数法である PBEPBE 法を用いて、理論計算を行った。基底関数としては、量子化学計算で良く用いられるガウス基底関数展開 GTO(Gauss-Type Orbital) を使用した。各々の原子には、相対論的補正を行った有効内核ポテンシャル (Effective Core Potential: ECP) の CEP-31G を適応し、Si にはさらに分極関数を加えている。

【結果及び考察】 Bi/Si(111) について各被覆率での最安定構造と、各被覆率での最安定構造の 1 原子あたりの吸着エネルギーを算出した。比較のために Tl/Si(111) のデータも付記する。吸着エネルギーの関係は Bi と Tl では全く逆の傾向を示し、Bi の場合 1ML の milkstool 構造 ( $T_4$ ) で最安定、Tl の場合 1/3ML の  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°( $T_4$ ) 構造のとき最安定となる。1/3ML Bi/Si(111) に関しては、 $H_3$  サイトの吸着エネルギーが実験で提唱されている  $T_4$  サイトよりも明らかに大きい。また  $T_4$  サイトが最安定である Tl/Si(111) と違う吸着サイトであった。



1/3ML 1/3ML Bi/Si(111) では  $H_3$  サイトが最安定構造であり、 $T_4$  サイトが最安定構造とする実験的報告と異なる。ここで Bi/Si(111) の  $T_4$ 、 $H_3$  の両サイト吸着構造および Tl/Si(111) の  $T_4$  サイト吸着構造について Mulliken charge 電子密度と軌道相関図を図 1 に示した。1/3ML 構造の場合、いずれの金属でも形式電荷は+3 価で吸着するが、15 族の  $Bi^{3+}$  は 13 族の  $Tl^{3+}$  より 2 電子だけ多い。Bi および Tl のいずれの金属でも Si(111) 面に水平な Bi-Si(111) $\pi$  性結合軌道が存在するが、Bi/Si(111) ではさらに垂直方向への Bi-Si(111) $\sigma$  性結合軌道が HOMO に存在する。このことから、Bi-Si(111) 結合は  $\sigma$  結合と 2 つの  $\pi$  結合の両方を有し、 $sp^3$  性の配位様式である。つまり 1/3ML では、Bi および Si はいずれも  $sp^3$  性の配位様式になっている。したがって Bi-Si<sub>1st</sub> は  $sp^3$  性結合をするので、 $H_3$  サイトに吸着することにより Si 結晶の  $sp^3$  性を保持すると考えられる。共有結合性が強い 1/3ML Bi/Si(111) では、Bi が  $H_3$  サイトに吸着することにより、Si(111) の各層 Si の電子密度は等価となる。一方 Tl-Si(111) 間結合には、 $\pi$  結合性軌道のみが関与し、 $\sigma$  性結合軌道が存在しない。このため、Tl-Si(111) 結合には静電相互作用によるイオン性結合となっている。したがって Tl/Si(111) では、カチオン性の  $Tl^{+3}$  とアニオン性の第 2 層 Si との間で強い相互作用が生じ、 $T_4$  サイトが最安定構造となる。

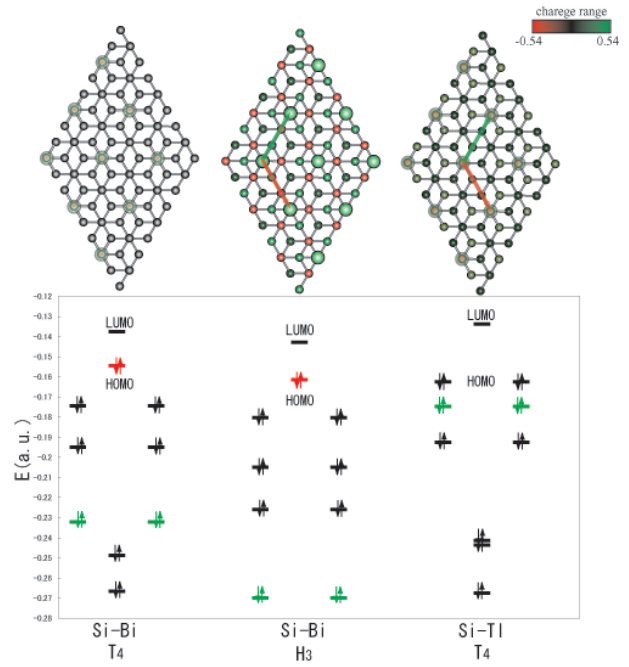


図 1: 電荷密度と軌道相関図 (1/3ML)

1ML 図 2 に両金属の 1ML について Mulliken charge 電子密度と軌道相関図を結果を示す。1ML Bi/Si(111) の milkstool 構造では、 $D_{3h}$  構造をなす  $Bi_3$  が骨格となり Si(111) へ吸着する。つまり  $Bi_3$  は Bi 間で  $\sigma$  結合と  $\pi$  結合を形成し、この  $Bi_3$  の  $\pi$  軌道が Si(111) 表面のダンゲリングボンドと結合に関与している。よって  $Bi_3(\pi)$ -Si(111) の結合軌道が安定化するために、1ML の milkstool 構造 ( $T_4$ ) が最安定となると考えられる。milkstool 構造で各 Bi 原子あたり最も吸着エネルギーが大きくなるのは、Bi-Si(111) 結合だけでなく、 $Bi_3$  を形成したことにより Bi-Bi 間同士の結合も含まれているからである。Tl/Si(111) の場合、Tl は形式電荷が+1 価で配位し、Tl-Si(111) 間には  $\sigma$  結合性軌道と  $\pi$  結合性軌道が関与する弱い  $sp^3$  結合軌道を成しているが、Tl-Tl 間の結合はほとんど無い。そのため、Tl 原子は第 2 層 Si の真上に吸着する。1ML Tl/Si(111) では、各層の電子密度は等価となり共有結合性を示す。

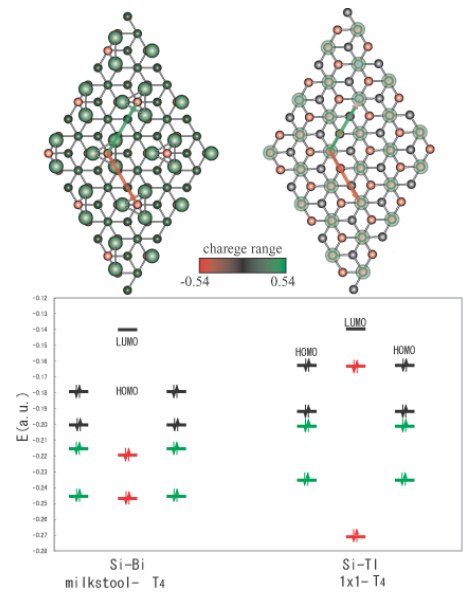


図 2: 電荷密度と軌道相関図 (1ML)

当日は、各吸着構造に対しバンド計算を行った結果を発表する。

## 参考文献

- [1] S.S.Lee, H.J.Song, N.D.Kim, and J.W.Chung, Phys.Rev.B 66,23312 (2002)
- [2] K.J.Wan, T.Guo, W. K.Ford, and J.C.Hermanson, Phys.Rev.B 44,3471 (1991)
- [3] J.C.Woicik, G.E.Franklin, Phys.Rev, 50,12246 (1994)