

2P135

Si(111)上のアルカリ土類金属吸着と表面再構成に関する電子状態の研究
(九大院総理工¹, JST,PRESTO²) 金城 政信¹, 三浦 雅典¹, 白澤 徹郎¹, 栃原 浩¹, 青木 百合子^{1,2}

【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。その中で、Ca/Si(111)表面は 550 ~ 800 において Ca の被覆率の増加に伴い清浄表面(7x7)から(3x1)、(5x1)、(7x1)、(2x1)へと周期構造が変化することが報告されている。しかしながら、(2x1)構造については、Seiwatz model が有力なモデルとして提案されているものの、まだ完全な構造決定に至っていない。そこで、本研究では LEED を用いた表面構造決定と、第一原理を用いた理論計算を行い Si(111)-Ca(2x1)における Seiwatz model の妥当性について検討した。同時に Si(111)-Ca(2x1)における表面電子状態や吸着原子の結合状態について理論的な立場から検証した。

【実験】試料は Boron をドープした p-type の Si(111)ウェハーを用いた。表面の清浄化は(111)劈開面を 500 で 24 間加熱した後、約 1250 で 3 秒間 flashing して行なった。得られた(7x7)表面に室温、 2.0×10^{-10} Torr 以下の超高真空下で Ca を蒸着させた後に 700 で annealing を行ない、得られた(2x1)構造の I-V 曲線の測定を行なった。

【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。Fig. 2 に、計算で用いた Si(111)-Ca-(2x1)の 6 層スラブモデルを示す。計算で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 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、その際の Energy-Cutoff 値は 350eV とした。LEED で得られた Seiwatz model を初期構造として構造最適化を行い、得た構造を LEED による実験結果と比較した。また、これらの最適化構造を用いて STM 像を計算した。

【結果】Fig. 1 に室温で測定した Si(111)-Ca-(2x1)の LEED パターンを示す。回折スポットは基板となる Si(111)面が 3 回で対称あるため triple domain を示す。LEED パターンから明瞭な half-order spot が観察でき、この表面が(2x1)周期構造を形成していることが確認できる。我々はいつかのスポットに対し I-V 曲線を測定し、テンソル LEED 法により得た理論 I-V 曲線と比較することで、この表面の構造決定を行なった。理論 I-V 曲線の計算は被覆率 0.5ML の Seiwatz model に類似の構造であると仮定し、Ca が a) T4 site, b) H3 site 及び c), d) 吸着 Si 原子の直上に吸着したモデルを用いて行なった。各モデルについて得られた実験及び理論 I-V 曲線を比較し、Pendry の信頼度因子 R_p を計算した結果、Ca が T4 site に

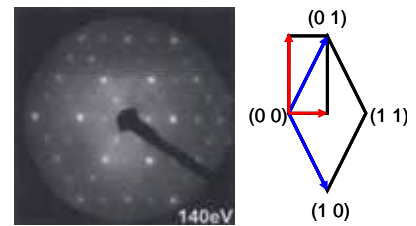


Fig. 1. 室温で測定した Si(111)-Ca の LEED パターン (右図は Si(111)-(1x1)及び(2x1)の逆格子ベクトル)

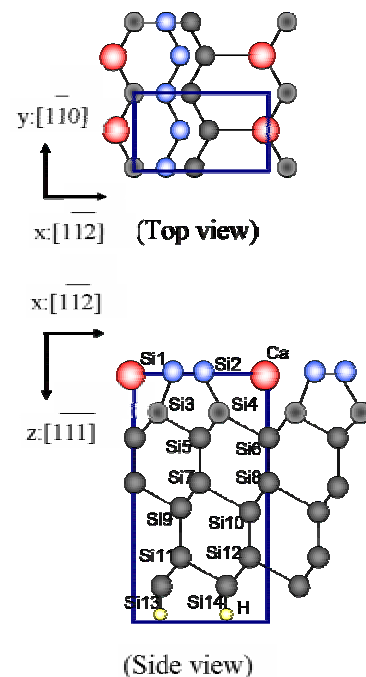


Fig. 2. Si(111)-Ca(2x1)Seiwatz model

吸着した Seiwatz model ($R_p=0.33$)が最も有力なモデルであることが分かった。テンソル LEED 法で得たこのモデルの最適化構造を Table. 1 及び Table. 2 に示す。

Fig. 2 に計算で用いた Si(111)-Ca-(2×1)の 6 層スラブモデルを示す。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 の原子を示す。図中の枠は unit cell を表す。LEED を用いた実験により得られた構造を初期構造とし、上記の計算によって構造最適化を行なった。最適化は unit-cell の形状と cell 内の内部座標のいずれに対しても行い、実験値との比較を行った。結果を Table 1 及び Table 2 に示す。Table. 1 は実験及び理論計算で得られた表面近傍の主な原子間距離を示す。計算値と実験値を比較すると、Ca と Si の原子間距離に一部大きな差があることがわかる。これは Ca 原子の z 方向の高さが実験では表面吸着 Si よりも低いのにに対して、計算では同程度の高さになっていることが原因を考えられるため、他の local minimum の存在の可能性について調べている。また Si1-Si2 結合距離は実験ではバルク構造における 2.35 よりも大きく伸びているのに対して計算ではさほど伸びていない。さらに基板表面における第 1 層目と第 2 層目の bilayer の層間距離は実験と計算で大きな差があり、この原因として上述した over layer 付近の構造の違いが影響を及ぼしていることが考えられる。Fig. 3 に理論計算より得た STM イメージを示す。これらの内、filled state(Fig. 3(b))については Si 付近にはっきりとした輝点が見取れる。また empty state(Fig3.(a))については鎖上の吸着 Ca に沿ったストライプが確認できる。これらは過去の理論計算の結果[1]と一致するが、いくつかの実験の報告[2]と食い違う点が見られるため、現在検討中である。当日は他のモデルについても検討し、表面電子状態や吸着 Ca の結合状態などについても解析し、実験結果と比較する予定である。

Table 1 本計算で得られた最適化構造と LEED で得られた表面近傍の主な原子間距離 R ()

	$R_{calc.}$	$R_{exp.}$	$R_{calc.}-R_{exp.}$
Ca-Si1	2.89	2.64	0.25
Ca-Si2	3.58	3.24	0.34
Ca-Si3	3.23	2.99	0.24
Ca-Si4	3.33	3.20	0.13
Ca-Si6	3.08	2.77	0.31
Si1-Si2	2.38	2.52	-0.14
Si1-Si3	2.48	2.45	0.03
Si2-Si4	2.43	2.45	-0.02
Si3-Si5	2.35	2.40	-0.05
Si4-Si5	2.35	2.38	-0.03
Si4-Si6	2.43	2.36	0.07
Si5-Si7	2.32	2.30	0.02
Si6-Si8	2.39	2.40	-0.01

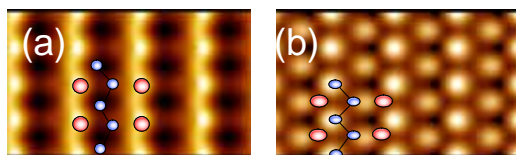


Fig. 3. 理論計算で得られた T4 site に吸着した Seiwatz model の STM 像。bias 電圧:(a)-1.5eV、(b)+1.5eV

Table 2 本計算で得られた最適化構造と LEED による実験によって得られた表面構造の比較 x 軸方向および z 軸方向における Si bulk 構造との変位()

	x_{calc}	x_{exp}	$x_{calc}-x_{exp}$	z_{calc}	z_{exp}	$z_{calc}-z_{exp}$
Si1	1.03	0.89	-1.03	-0.02	0.05	0.91
Si2	-0.88	-0.79	0.88	-0.09	0.15	-0.70
Si3	0.08	0.13	-0.08	0.00	0.01	0.13
Si4	-0.14	0.04	0.14	-0.09	0.08	0.13
Si5	-0.02	0.08	0.02	-0.19	0.20	0.27
Si6	-0.03	0.10	0.03	0.05	-0.06	0.05
Si7	-0.01	0.05	0.01	-0.13	0.15	0.18
Si8	0.00	0.07	0.00	0.04	-0.01	0.03
Si9	-0.03	-0.05	0.03	-0.04	0.07	-0.01
Si10	0.02	0.07	-0.02	0.02	0.04	0.05
Si11	-0.03	0.01	0.03	-0.01	0.05	0.02
Si12	0.02	0.04	-0.02	0.04	0.02	0.00
Si13	0.00	0.06	0.00	0.03	-0.02	0.03
Si14	0.00	0.04	0.00	0.12	0.05	-0.08

- 【参考文献】 [1] Sukmin Jeong *et al.* Phys.Rev.B. 72, 193309(2005).
 [2] A.A.Baski *et al.* Surf.Sci. 476, 22(2001).