

論文の内容の要旨

論文題目 Theoretical Analysis of Stable Structures and Phase Transition in the Au/Si(111) System (Au/Si(111)表面における構造と相転移の理論解析)

47162 野田真史

1. 緒言

Si 表面に金属を吸着した系の物性は、デバイス作製に有用な知見を与えるだけでなく、物理としても興味深い。複雑な相図で特徴付けられる Au/Si(111)表面もまた、興味深い現象が現れる系であることから、物性の理解の基礎的な知見となる構造解析と物性を議論する上で重要となるバンド構造の解析が実験理論双方からなされてきた。しかし、これまでの Au/Si(111)平坦表面及び微斜面のほとんどの理論解析においては固定された Au 吸着量のみの議論をしており、異なる Au 吸着量を持つ他の構造に相分離する可能性を考えていない。このことを考慮した計算例[1, 2]においても $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 相のみを念頭に置いているため、他の相を考慮した際にその構造が現れなくなる可能性がある。そこで本研究では、様々な Au・Si 吸着量の構造に対し第一原理計算を行い、その結果を総合的に解析することによって、金吸着シリコン表面の統一的な理解を目指すとともに、他の複雑な表面を解析するための指針を与えることを目指す。

2. 計算手法

吸着量依存による表面の安定構造を求める際には Northrup らによる手法[3]が広く用いられているが、本研究ではその手法と等価な方法であり、かつ 2 成分系においてはより簡単に安定構造を評価できる方法を用いた。この手法では、まず考えられる限りのあらゆる構造について表面エネルギーを計算し、それを Au・Si 吸着量に対してプロットする。そして任意の 3 点で示される構造の共存構造と、ある 1 つの構造の表面エネルギーを比較し、出現しない構造を求める。その後、出現しない構造を示す全ての点を取り除く。残った点を結んで得られる凸面を Convex Hull といい、これは全ての安定構造を含んでいる。

全エネルギーの計算には第一原理計算プログラムパッケージ VASP を使用した。基底には Projector Augmented Wave (PAW)、交換相関ポテンシャルには Generalized Gradient Approximation (GGA)-PBE を用いた。表面エネルギーは全エネルギーと吸着子の化学ポテンシャルの差として求めた。

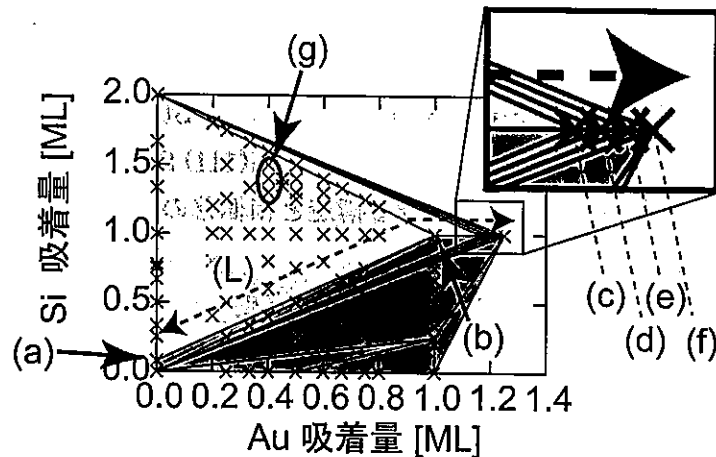


図 1: 計算された Convex Hull。計算された構造は×印で示されている。明るい灰色の領域と暗い灰色の領域は、それぞれ Si 原子の化学ポテンシャルが基板のそれよりも高い領域及び低い領域を示している。

3. Convex Hull による平坦表面の安定構造の評価

まず、Au/Si(111)平坦表面についての構造安定性を調べた。Convex Hull を作製するために計算した構造の総数は 283 である。図 1 に計算で得られた Convex Hull を示す。Si 原子に関する平衡条件は線(L)上で満たされることがわかったため、Au 吸着量を増加させる際に現れる構造は、(a)から(f)の順である。(a)は 7×7 Dimer Adatom Stacking fault (DAS)構造、(b)は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の周期性を持つ Conjugated Honeycomb Chained Trimer 構造である[1]。また、(c)から(f)は 6×6 構造[4]であり、それぞれ Au 吸着量が 6×6 単位胞あたり 1 個ずつ異なっている。

我々の計算結果と実験結果との違いとして $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造で領域が埋められる吸着量が異なることが挙げられるが、この違いは本研究では考慮されていない Domain Wall に起因すると考えられる。さらに、実験では観測されている 5×2 が我々の計算結果においては出現していない点異なる。過去に提唱された 5×2 構造の全てのモデルについての結果が図 1(g)として含まれているにもかかわらず、いずれも安定な構造として出現しなかった。この主な原因として、まだ調べられていない 5×2 構造が安定である可能性と、ステップにより安定になる可能性が考えられる。そこでこの二つの可能性を検証した。

4. 5×2 構造モデルの検証

まずは安定な 5×2 構造として有力視されている E 構造[5]及び N 構造[6]に Si 原子もしくは Au 原子のどちらか 1 個を様々な位置に吸着させた構造を検証した。しかし表面エネルギーが減少することはなかった。次に、本研究では考慮されていない外的な要因が安定化に影響している可能性が考えられるため、E、E⁺、N、及び N⁺構造(+は Si adatom

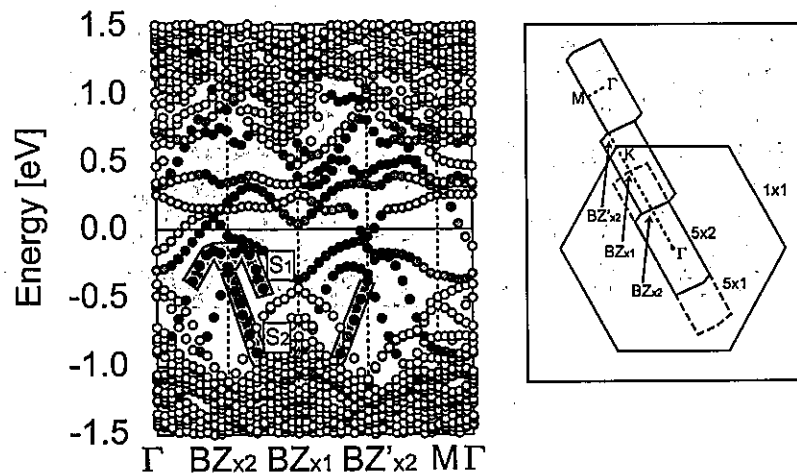


図 2: N 構造のバンド図。S₁、S₂は Matsuda らの表記[8]を用いている。色の濃い円は表面の成分が強いことを示している。

の吸着を示す)が走査トンネル顕微鏡(STM)像[7]と角度分解光電子分光(ARUPS)[8]の実験結果をどの程度再現できるかを調べた。ARUPS については、E、E⁺構造は再現性が悪く、N、N⁺構造については図 2 に示すように比較的再現性が良いという結果が得られた。しかし、STM 像についてはどちらのモデルにおいても再現性は良くなかった。E(5×4)構造と N(5×4)構造の STM 像を図 3 に示す。ここに、E(5×4)構造は E、E⁺構造を、N(5×4)構造は N、N⁺構造を交互に並べたものである。まず E(5×4)構造については、Yoon ら[7]が指摘しているように、輝点の位置が非対称である点、Y 字の位置がずれている点、実験では見られない強い局所状態密度が見られる点がある等の不一致が見られた。また N(5×4)構造についても、輝点が円形でない、輝点に対する Y 字の位置が相対的に異なるという不一致が見られた。以上より、観測されている 5×2 構造はこれまでに提案されたモデルと異なる構造を持つ可能性が強く示唆される。

5. Au/Si(111) 微斜面の安定構造の評価

5×2 構造の成長に関してはステップ近傍で 5×2 構造が核生成するという実験結果が報告されている。そこでまずは核生成の最初の段階を検討した。そのために、テラスに Au 原子 1 個が吸着した場合とステップ近傍に Au 原子 1 個が吸着した場合とで、それぞれの場合について安定構造を評価し吸着エネルギーを求めた結果、前者の吸着エネルギーは+0.15eV、後者は-0.70eVであった。すなわち、核生成はステップで起こりやすいといえる。

次に、これまで提唱された 5×2 構造が微斜面上で安定になる可能性について考察した。吸着量依存を考慮し Si(775)微斜面上での安定構造を評価した結果、過去に提唱された 5×2 構造は Si(775)表面上でも安定ではないことがわかった。この結果も 5×2 構造がこれまで提案されたモデルとは異なる可能性を示唆している。

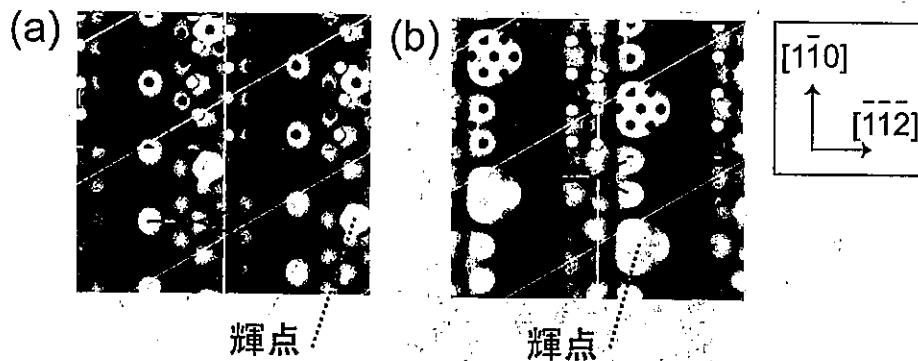


図 3: (a) E(5×4)及び (b) N(5×4)構造の STM 像($V_{\text{sample}} = -0.4\text{V}$)。上部の白及び灰色の球はそれぞれ Au 原子、Si 原子を示す。

6. 結言

吸着量変化を考慮して Au/Si(111)表面の安定構造の評価を行った結果、DAS 構造と 6×6 構造については、実験結果を再現する結果を得た。しかし、5×2 構造の出現に関しては実験とは一致しない結果を得た。実験結果との比較、およびステップの影響を考慮した計算の結果、観測される 5×2 構造の原子配列はこれまで提案されている有力なモデルとは異なっている可能性が高いことがわかった。本研究の解析の手法は Au/Si(111)表面以外の表面に対しても応用でき、新しい相や安定構造を発見する上で有用である。さらに、5×2 構造に対する新しいモデルを探索する必要性を提言したことから、本研究を契機に Au/Si(111)表面の理解を目指した研究がさらに進むものと期待される。

参考文献

- [1] Y. G. Ding et al., Surf. Sci. 275, L691 (1992).
- [2] T. Kadohira et al., e-J. Surf. Sci. Nanotech. 2, 146 (2004).
- [3] J. E. Northrup, Phys. Rev. B 44, 1349 (1991); Phys. Rev. B 44, 1410 (1991).
- [4] D. Grozea et al., Surf. Sci. 418, 32 (1998).
- [5] S. C. Erwin, Phys. Rev. Lett. 91, 206101 (2003).
- [6] S. Riikonen and D. Sánchez-Portal, Phys. Rev. B 71, 235423 (2005).
- [7] H. S. Yoon et al., Phys. Rev. B 72, 155443 (2005).
- [8] I. Matsuda et al., Phys. Rev. B 68, 195319 (2003).