第一原理計算による Ge(001) 表面の Ag 原子吸着構造の 解析と STM シミュレーション[†]

制野かおり・石井 晃*

Institut für Festkörpertheorie und Theoretische Optik, Friedrich-Schiller-Universität Jena Max-Wien-Platz 1, 07743 Jena, Germany *鳥取大学工学部応用数理工学科 壺 680 8552 鳥取県鳥取市湖山町南 4 101

(2001年2月28日受付;2001年5月7日掲載決定)

Study of Surface Structure and STM Simulation on Ag Adsorption on Ge(001) Surface Using First-Principle Calculations

Kaori SEINO and Akira ISHII*

Institut für Festkörpertheorie und Theoretische Optik, Friedrich-Schiller-Universität Jena Max-Wien-Platz 1, 07743 Jena, Germany *Department of Applied Mathematics and Physics, Tottori University, 4 101 Koyama-Minami, Tottori 680 8552

partment of Applied Mathematics and Physics, Totton University, 4 Tot Koyama-Minanii, Totton 680 8.

(Received February 28, 2001 ; Accepted May 7, 2001)

The adsorption of Ag on Ge(001) surface has been studied with first-principle calculations for a coverage range from an isolate Ag adatom up to second Ag atom on the surface. Some stable sites of Ag adatom on Ge(001)-2 \times 1 reconstructed surface were found. The scanning tunneling microscopy (STM) images of each stable or metastable site for the adsorption of a low-coverage of Ag adatom are calculated. Two-dimensional Ag islands observed by STM experiments consist of Ag ad-dimers which lie on the trenches between two Ge dimer rows. The ad-dimers are parallel to the underlying Ge dimer direction.

1.はじめに

半導体表面の上に金属元素を吸着させる系は広範囲に わたり研究されている。半導体表面上の原子サイズ細 線¹等,人工微細構造への工業的な応用が広いことのみ ならず基礎的物性の物理としての面白さという観点から もこのような系は注目を集めている。Ge や Si のような 単元素半導体の基板上に貴金属原子が吸着する界面は, GaAs のような化合物半導体を基板に用いたり,吸着す る金属として遷移金属を用いる場合よりもはるかに単純 な界面である。これらの中で,我々は Ge(001)表面上 の Ag 原子の吸着をとりあげる。超高真空中で Ge(001) 表面上へ Ag 原子を蒸着させた系に関して,ここ 20 年 ほどで徐々に興味が高まってきている²⁻⁹⁾。Ag/Ge(001) は,Siと同様に典型的な半導体である。しかしながら, Ge 表面上に金属を吸着させた系の研究は,金属/Si界面 ほど活発に行われていない。加えて,理論的な見解がほ とんどなされていない系の1つでもある。これよりも多 くの研究がなされている Ag/S(001),Ag/S(111),お よび Ag/Ge(111)など基板の原子種や面指数を変えた 他の系においても表面構造の決定に関してはまだ議論の 余地は残されている。とはいえ,Ag/Ge(001)以外の系 に関しては,秩序化されたドメインの観測およびそのモ デルの提案はなされている。しかしながら,Ag/Ge(001) では秩序化されたドメイン構造の提案がほとんどなされ ていない。

Ag と Ge といった原子の組み合わせであるが, Ag と Ge でなす界面は非常に反応性が低く, 合金にはなりに くいことが知られている。そして, これらは混じり合わ

^{*} 第 20 回表面科学講演大会(2000 年 11 月 29 日~12 月 1 日) にて発表

E-mail: seino@ifto.physik.uni-jena.de

ないということから,シャープな界面が形成される。したがって,Ge基板上のAg原子が基板中に拡散していく可能性は無いと考えられている。これはGe基板上のAg原子が吸着するという場合だけではなく,組み合わせを逆にしたAg基板上にGe原子が吸着するという場合についても同様である¹⁰。さらに,Agの格子定数(4.09

)とGeの格子定数(5.65)の差は大きく,この界 面での結晶成長は格子不整合の大きい界面での結晶成長の例として考えると非常に興味深い。

Ag/Ge(001)は,実験的な報告^{2~6)}が何件かなされて いるものの,つい最近までは表面吸着構造のモデル立て がほとんどなされていなかった。そのため,室温におい ての成長モードですら,2次元島を形成しながら成長を 行う Stranski-Krastanov (SK) 成長モードなのか3次元 的な島を形成して成長を行う Volmer-Weber (VW) 成長 モードなのかについての議論が解決していなかった。ま た,この系は低温における超伝導性としての興味が持た れているために,低温における界面物性に関する事柄に 関しても意見が様々であった5~7)。最近になり,いくつ かの走査トンネル顕微鏡(STM)による観察がなされ7~9), 成長モードに関する論争に終止符を打った。その結果, 室温(300K)においてはGeダイマーの基板上に3次 元的に島が成長する VW 成長モードであり, 100 K 程度 の低温領域においては初期成長過程で2次元的な島を形 成したあとで,たくさんの3次元的な島が成長するとい う SK 成長モードであることがわかった^{8,9)}。

Ge(001) 表面上の Ag 原子の吸着に関して, STM 観 察を基にした表面吸着構造モデルの提案がなされてい る⁹⁾。しかし,これらのモデルの検証が行われていない のが現状である。表面吸着構造モデルを理解することは, この界面での結晶成長を制御する観点からも必要不可欠 な事柄であり,成長機構のさらなる解析や様々な物性を 考える上でも重要な事柄である。SK 成長モードで Ag 原子が成長する低温において,2次元的な島の形成によ ってはじめの1層が積層されるまでの初期成長過程での 表面構造は特に興味深い。STM 観察によって得られて いる様々な情報を基にして,我々は第一原理計算を用い てこれらの現象を取り扱う。まずは, Ge(001) 表面上 の Ag 原子の単原子吸着での最安定構造を探り,次に1 次元的な鎖や2次元的な島を構成している「1つのユニ ットの表面原子配置」がどのようになっているかを解明 していくことを目的とする。さらに,安定的な原子配置 における STM 像のシミュレーションを行い,実験との 比較を行う。

多くの実験的研究が取り組まれている半導体上の金属 吸着系においては,計算物理学的研究もしくは理論研究 とが連携して研究を行うことは非常に重要である。また, 計算物理学的研究の立場としては,半導体上の金属蒸着 を利用して新しいデバイスを計算機の中からデザインし ていく可能性が秘められている。

2.計算条件

計算は,密度汎関数理論に基づき,擬ポテンシャルと 平面波展開を用いた第一原理計算によって行った¹¹⁾。擬 ポテンシャルは,Troullier-Martins型擬ポテンシャルを 用いた¹²⁾。また,平面波展開の運動エネルギーのカット オフとしては18 Ryの値を用い,詳細に調べる部分にお いては35 Ry でのカットオフでの比較も併用した。k点 のサンプリングは4点とした。

表面原子は、2次元方向には4×2の大きさのユニットのスーパーセルを用いた。Ge(001)表面の下地はc(4×2)構造とした。スーパーセル内には5層のGe原子と5層相当分の真空層,及び下部水素終端が含まれており,第一原理計算による原子位置の最適化は、表面4層分のGe原子とAg吸着原子に対して行った。ユニットセル内にAg原子が1個だけ吸着させた場合(Agの被覆率:0.125 ML)およびさらにもう1個のAg原子が吸着した場合(Agの被覆率:0.25 ML)について、さまざまな原子配置に対して全エネルギーを計算し、その相対的なエネルギー差によって表面構造の安定性を議論した。

3.結果および考察

3.1 安定吸着構造の解析

まず,ユニットセル内に Ag 原子が1 個だけ吸着させ たときの安定吸着サイトを第一原理計算を用いて調べ た¹³⁾。計算の結果, Fig. 1 の中に示されている5 つのサ イト(B1,D,B2,H,M)に Ag 原子が吸着するとき に安定となった。(4×2構造)をなす Ge(001)表面上 に Ag 原子が吸着するときのポテンシャルエネルギー面 を Fig. 2 に示した。Fig. 2 の中の黒い部分が, Ag 原子が



Fig. 1 A schematic top view of Ge(001) surface with $c(4 \times 2)$ structure. The 4×2 unit cell is indicated by dashed lines. The B 1, B 2, D and H sites are indicated.



Fig. 2 Potential energy surface for Ag adsorption on Ge (001) surface for physisorption. The site D at the short-bridge is a physisorption without breaking the dimer.

吸着しやすい部分である。先ほどの5つのサイトはいず れもグレースケールの黒い部分に属する。サイトB1と サイトB2は,表面Geダイマーのバックリングしてい る原子の配向で区別した。サイトB1はGeダイマーの 上側の原子側のダイマー間の谷を表し,サイトB2はGe ダイマーの下側の原子側のダイマー間の谷を表してい る。サイトDは,ダイマーを切断しない物理吸着状態 である。計算により,ダイマー列とダイマー列の谷とな る位置であるB1とB2が最安定吸着サイトであること がわかった。本計算において,これらの2つの間にエネ ルギーの差はほとんどないという結果が得られた。

最安定吸着サイトである B1および B2は,ポテンシャルエネルギー面を描くと非常に狭いエネルギー安定領域であり,これらのサイトへ直接的に吸着する確率は低い。他のサイトへ吸着後に表面をマイグレーションをして,このサイトへ落ち着くことは考え得る。そこで,サイト間のマイグレーションについて考慮する必要がある。Fig.2の結果から推察すると,大きなポテンシャルエネルギー面の谷を形成するサイトHとMが含まれる領域から,サイトB1もしくはB2へマイグレーションするために越えるべく障壁の高さは,概算でも0.5 eV以上ある。この値は,低温においては越えにくいと判断できる。つまり,低温でのAg原子の吸着においては,表面上に複数の準安定な吸着サイトが存在することになると考えられる。

上ではサイトDに対しては物理吸着状態の安定吸着 構造を考えたが,Ag原子の吸着によりGeダイマーの 結合を切断する化学吸着としての吸着構造も考え得る。 サイトDにおいて化学吸着を考慮して計算を行ったと きのポテンシャルエネルギー面をFig.3に示す。ここで, サイトDに対しての化学吸着に関しては,以降の議論



Fig. 3 Potential energy surface for Ag adsorption on Ge (001) surface for physisorption. Physisorption without breaking the dimer takes place on site D at the short-bridge.



Fig. 4 Potential energy surface for Ag adsorption on Ge (001) substrate with zig-zag dimer row.

においてサイト D として区別することにする。サイト D への化学吸着状態は,物理吸着状態であるときより もさらに安定となった。このときのサイト D での全系 のエネルギー値は,サイト B 1 とサイト B 2 のエネルギ ー値と同程度のエネルギー値をもつことが計算によりわ かった。物理吸着,化学吸着のどちらにしても,サイト B 1 からサイト B 2 への Ag 原子のマイグレーションを 考える際には,2 つのポテンシャルの山を越えねばなら ないことがわかる。これらの2 つのポテンシャルエネル ギーの大きさはともに 0.86 eV である。

Ge(001) 基板表面の構造を変化させたときのポテン シャルエネルギー面を調べ、その結果を Fig. 4 に示した。 下地の構造によって、異なるポテンシャルエネルギー面 が得られることがわかった。

次に,ユニットセル内にAg原子が2個吸着したときの安定サイトについて考える。ここで2個吸着させる場合に,Ag原子を1個吸着させた時の位置に固定してさらにAg原子を付着するという観点よりは,Ag原子が2

個セットで配置される場合にどこに吸着しやすいかという立場で進めていく。我々は,2個のAg原子をユニットセル内に置く場合に可能なあらゆる構造を想定し,それら全てについて全系のエネルギーを計算し,比較を行った¹³。

基板 Ge ダイマー列に対して互いに斜めの位置に2個 の Ag 原子が配置される場合,計算上は常に最安定のサ イトでのエネルギー値に比べて高い。また,2個の Ag 原子が離れて配置されるよりもある程度の距離に接近し て吸着する方が安定となることがわかった。この距離は 2.74 で,面心立方格子のバルク Ag(110)面での格子 間距離である 2.89 に近い値となることがわかる。つま リ, Ag 原子は ad-dimer として吸着するほうが安定化さ れることが,これらのエネルギーの比較よりわかる。Si (001) 表面や Ge(001) 表面に金属原子が吸着する他の 系においても, このような ad-dimer 構造について報告 がなされている^{14~17})。Si系で見られるような3個のAg 原子による trimer を形成する場合や4個以上が集まる場 合も想定できないことはないが,STM 実験でそれらに 相当するような画像が見られていないので、今回の計算 では対象外とした。このようにして,2個のAg原子に よるいろいろな吸着構造についての全系のエネルギーに ついての計算を行った結果から得られた最安定構造の候 補は, Fig.5 に示す2つの構造となった。1つは, ダイ マー列とダイマー列の間に Ge ダイマーに対して平行に ad-dimer を成して吸着するもの('parallel dimer model') であり,もう1つはダイマー列とダイマー列の間にGe ダイマーに対して垂直に ad-dimer を成して吸着するも の('orthogonal dimer model')である。このとき, orthogonal dimer model は, parallel dimer model よりも約0.1 eV 高いエネルギー値をとる。この2つの配置以外の配置に 対しての全系のエネルギーは,いずれも0.2 eV以上高 い。また,この ad-dimer が成長核になると考えると, Ag 原子が(110)面を成して成長を行う可能性を示唆する



Fig. 5 Adsorption model for two Ag atoms on Ge(001) surface.

結果となる。

3.2 STM 像シミュレーション

次に前節で示された安定構造について,STM像にお いてどのように観察されるかについてのシミュレーショ ンを行う¹⁸⁾。シミュレーションの方法は,Tersoff-Hamann の方法^{19,20}に基づいて行った。STM像のシミュレーシ ョンは filled-state 像と empty-state 像の2種類について行 った。ここでのシミュレーションは最もシンプルなもの であり,パイアス電圧および探針と試料の距離を一定と した距離一定モードでのシミュレーションを行った。シ ミュレーションにおけるパイアス電圧は実験を基に設定 をし,filled-state 像での電圧値は - 3.0 V, empty-state 像 での電圧値は + 1.0 V とした。

まず,ユニットセルの中にAg原子が1個存在する場合についての安定吸着構造および準安定吸着構造に対してのSTM像を計算した。Fig.6(a)とFig.6(b)は,それぞれ最安定サイトの1つであるサイトB1へAg原子が吸着した構造におけるfilled-stateとempty-stateのSTMシミュレーションの像である。Fig.6(a)でのfilled-state像では,バックリングしたGeダイマーの上側の原子とAg吸着原子に対応する位置が薄明るく表現されている。一方,Fig.6(b)の特に明るい部分は,Ag吸着原子とその原子の両脇にあるバックリングしたGeダイマーの下側の原子および上側の原子に相当する。つまり,Ag原子の吸着に関わるダイマーに含まれる原子のそれぞれが明るい部分になっている。

Fig.7(a)は、サイトDへAg原子が吸着した構造に おける filled-state での STM シミュレーションの像であ り、Fig.7(b)は、サイトDへAg原子が吸着した構造 における empty-state での STM シミュレーションの像で ある。Fig.7(a)では、Ag吸着原子が存在している部 分が明るくなっていて、バックリングした Ge ダイマー の上側の Ge 原子の部分が薄明るい領域となっている。 一方で、empty-state の像である Fig.7(b)を見ると、Ag 吸着原子が含まれるダイマー全体が明るく輝いている。

Fig.8(a)とFig.8(b)は、それぞれ最安定サイトの 1つであるサイトB2へAg原子が吸着した構造におけ る filled-stateとempty-stateのSTMシミュレーションの 像である。Fig. & a)の filled-state像を見る限りでは、Fig. 7(a)ほどはAg吸着原子に対応する位置が明るくはな いが、薄く明るい領域の一部に相当することがわかる。 filled-state像に関しては、サイトB1へAg原子が吸着 した構造に対してのSTM像であるFig.6(a)と良く類 似している。一方、Fig.8(b)の特に明るい部分は、Ag 吸着原子とその原子の両脇にあるバックリングしたGe ダイマーの上側の原子に相当する。その他のダイマーを



Fig. 6 (a) Filled-state STM image of site B1 acquired with sample bias of - 3.0 V. (b) Empty-state STM image of this structure acquired with sample bias of + 1.0 V. For clarity, a ball-and-stick structural model is drawn. The solid and open circles represent Ag and Ge, respectively.



Fig. 7 (a) Filled-state STM image of site D acquired with sample bias of - 3.0 V. (b) Empty-state STM image of this structure acquired with sample bias of + 1.0 V. For clarity, a ball-and-stick structural model is drawn. The solid and open circles represent Ag and Ge, respectively.

(a)

構成している Ge 原子は明るくなっていない。filled-state 像ではサイト B1 に対する像と類似していたが, このサ イト B2 に対しての empty-state 像ではバックリングし た Ge ダイマーの上側の原子だけが明るくなっている点 で Fig. 6(b) とは異なる。

最安定構造である B1 および B2 を含めた Fig. 6~Fig. 8 の STM 像から, filled-state の像での明るい部分の候補 となるのは吸着した Ag 原子もしくはバックリングした ダイマーであり, Ag 原子に関わる部分は必ず明るいこ とがわかる。また, STM での輝点は円形をなす特徴を 持っている。empty-state 像では,領域として大きな輝点 が形成される場合と個々の原子が輝点となる場合があ る。

(b)

実験により得られた2次元島を構成しているSTM 像^{8,9}を注意深く見るとAg原子が吸着していると思わ れる部分の像が円形ではなく楕円形をなしていることが わかる。この実験事実と我々の計算とを考え併せれば, 2次元島を構成しているユニットがAg原子の単原子吸 着によるものではないことが言える。

次に,ユニットセルの中にAg吸着原子が2個存在する場合についての安定配置である'Agad-dimer'構造をなすときのSTM像を計算した。先に示した2つの安定



Fig. 8 (a) Filled-state STM image of site B2 acquired with sample bias of - 3.0 V. (b) Empty-state STM image of this structure acquired with sample bias of + 1.0 V. For clarity, a ball-and-stick structural model is drawn. The solid and open circles represent Ag and Ge, respectively.



Fig. 9 Filled-state STM image of the parallel Ag ad-dimer structure acquired with sample bias of - 3.0 V. For clarity, a ball-and-stick structural model is drawn. The solid and open circles represent Ag and Ge, respectively.

配置の候補のうちの 'parallel dimer model ' についての filled-state での STM シミュレーション像を Fig.9に示 す。この図からわかることとしては,Ag 原子が1個存 在する場合の filled-state 像と同様に吸着したAg 原子に 相当する部分が特に明るい部分となっており,バックリ ングした Ge ダイマーの上側の原子が薄明るくなってい ることである。そして,Ag 原子に起因する明るい部分 の像の形は,円形の像が2つ存在するのではなく楕円に 近い1つの像として表されている。Ag 原子の4s 軌道 は円形をなしていると考えると Ag 原子が複数個存在す ることにより楕円形の像を形成するのではないかと思わ れる。この STM 像が実験で観測されている STM 像の ユニットに似ていることから,個々のAg原子が孤立し ているのではなく,2個のAg原子が対をなし'ad-dimer' となって吸着していることを示唆するものである。した がって,実験のSTM像で見られている島はこの'addimer'構造から構成されているものであると推測され る。

4.ま と め

AgとGeの格子定数の差は大きく,格子不整合の大 きい金属/半導体ヘテロ成長の典型的な例としてAg/Ge (001)は位置づけられる。この系の基礎的メカニズムの 解明は表面科学において重要であると思われるので,第 一原理計算を用いた初めての理論的アプローチを行っ た。初期吸着表面として0.125 ML および0.25 MLの被 覆率における表面構造モデルを提案し,Ag原子のaddimer 構造が安定になることを示した。実験で観察され ている STM 像と直接的に比較を行うために,STM 像の 理論シミュレーションも行い,2次元的な島はAg原子 のad-dimer により構成されていることを示唆した。こ こで得られた結果は,実験で得られる像の解析の助けに なるであろう。

謝辞

本研究全般にわたり,有意義な意見を頂いた鳥取大学 工学部の逢坂 豪教授に感謝いたします。東京大学物性 研究所の小森文夫助教授,中辻 寛博士,内藤賀公博士, ならびに奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究 科の服部 賢助教授には,Ag/Ge(001)の研究を進める 上での有用な議論や詳細な STM 像を提供して頂きまし た。また,本研究における第一原理計算は,荻津 格氏 が中心となって作成した東京大学物性研究所常行研究室 のプログラム,および無機材質研究所の小林一昭氏が作 成した擬ポテンシャルを用いています。本研究は,文部 省科学研究費創成的基礎研究「表面・界面 異なる対称 性の接点の物性」の支援を受けて行われました。また, 一部の計算は理化学研究所 VPP 700 を用いて行われま した。

文 献

- 1) 渡邊 聡:日本物理学会誌 53,421 (1998).
- J.R. Lince, J.G. Nelson and R.S. Williams: J. Vac. Sci. Technol. B 1, 553 (1983).
- T. Miller, E. Rosenwinkel and T.-C. Chiang: Phys. Rev. B 30, 570 (1984).
- M.J. Burns, J.R. Lince, R.S. Williams and P.M. Chaikin: Solid State Commun. 51, 865 (1984).
- Y. Liu, B. Nease and A.M. Goldman: Phys. Rev. B 45, 10143 (1992).
- A. Iraji-zad and M. Hardiman: Solid State Commun. 83, 467 (1992).
- 7) K. Hattori, Y. Takahashi, T. Iimori and F. Komori: Surf.

Sci. 357/358, 361 (1996).

- F. Komori, K. Kushida, K. Hattori, S. Arai and T. Iimori: Surf. Sci. 438, 123 (1999).
- K. Kushida, K. Hattori, S. Arai, T. Iimori and F. Komori: Surf. Sci. 442, 300 (1999).
- H. Oughaddou, B. Aufray, J.P. Bibérian and J.Y. Hoarau: Surf. Sci. 429, 320 (1999).
- M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos: Rev. Mod. Phys. 64, 1045 (1992), and references therein.
- 12) N. Troullier and J.L. Martins: Phys. Rev. B 43, 1993 (1991).
- 13) K. Seino and A. Ishii: Surf. Sci. 467, 177 (2000).
- 14) J. Nogami, A.A. Baski and C.F. Quate: Phys. Rev. B 44, 1415 (1991).
- 15) G. Brocks, P.J. Kelly and R. Car: Phys. Rev. Lett. 70, 2786 (1993).
- 16) D. Winau, H. Itoh, A.K. Schmid and T. Ichinokawa: Surf. Sci. **303**, 139 (1994).
- 17) N. Takeuchi: Phys. Rev. B 61, 9925 (2000).
- 18) K. Seino and A. Ishii: Surf. Sci., in press.
- J. Tersoff and D.R. Hamann: Phys. Rev. Lett. 50, 1998 (1983).
- 20) J. Tersoff and D.R. Hamann: Phys. Rev. B 31, 805 (1985).