# STM 探針から Si(111)7×7 表面に付与された Si 吸着子の振る舞い<sup>†</sup>

# 内田裕久・渡邉 聡\*・倉持宏実\*\*

岸田 優・金 周映・青野正和\*\*

豊橋技術科学大学工学部電気電子工学系 〒441 8580 愛知県豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘11 \*東京大学大学院工学系研究科材料学専攻 〒113 8656 東京都文京区本郷731 \*\*大阪大学大学院工学研究科精密科学専攻 〒565 0871 大阪府吹田市山田丘21

(2002年4月15日受付;2002年6月12日掲載決定)

#### Behavior of Si Adsorbate Deposited from STM Tip onto the Si(111)7 × 7 Surface

Hironaga UCHIDA, Satoshi WATANABE<sup>\*</sup>, Hiromi KURAMOCHI<sup>\*\*</sup>

Masaru KISHIDA, Jooyoung KIM and Masakazu AONO\*\*

Department of Electric and Electronic Engineering, Toyohashi University of Technology, Tempaku, Toyohashi, Aichi 441 8580 \*Department of Materials Engineering, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 8656

\*\* Department of Precision Science and Technology, Osaka University, Yamada-oka, Suita, Osaka 565 0871

(Received April 15, 2002; Accepted June 12, 2002)

We investigate adsorption of Si atoms on the Si(111)7  $\times$  7 surface by STM experiments and by molecular orbital calculations. In experiments where Si atoms are deposited from an STM tip, not only "staying" Si adsorbates but also noise-like "diffusing" Si ones are observed. To identify their geometries, stable positions, transition states and electron density iso-surfaces for extra Si atoms on cluster models are obtained using molecular orbital calculations. Calculated stable geometries for both one and two Si atoms agree well with the observed STM images of the staying Si adsorbates. For one Si atom, however, calculated energy barrier around a rest atom is only several tenth eV, while it is more than 1 eV for two Si atoms. Therefore, we propose that the staying Si and diffusing Si adsorbates correspond to two Si atoms and one Si atom, respectively.

# 1.はじめに

原子スケールの分解能を持つ走査トンネル顕微鏡 (STM)は,これまでに表面構造の解析や表面で起こる 現象の解明に重要な役割を果たしてきた。S(111)7×7 表面の構造解析もそのひとつであり,現在,これはDAS モデル<sup>1</sup>で表される7倍の超周期をもつ複雑な再構成表 面であることが知られている。このS(111)7×7表面上 でのエピタキシャル成長は,STM<sup>2-7)</sup>や他の実験装置を 使って活発に研究が行われてきた。エピタキシャル成長 過程において, S(111)ア×7表面へのSi原子の吸着は重要であり,STMを使った初期の研究では,蒸着されたSi原子がダングリングボンドを持つレストアトムの上に吸着することがKöhlerらによって報告されている<sup>2</sup>)。 我々は,STMを用いてS(111)ア×7表面から引き抜いたSi原子を同表面に付与するという原子操作<sup>8)</sup>の手法を用いて,Si原子がレストアトムの上に吸着することを示したが<sup>9,10)</sup>,その後の詳細な実験データの解析と分子 軌道計算の結果から,Si原子はレストアトムの真上ではなく,レストアトムとアドアトムとの間に吸着することを報告した<sup>11,12</sup>。このSi吸着子は,STM像において止まっているように見える。一方,SatoらはS(111)ア×7表面に蒸着したSi原子をAtom-tracking STMによっ

<sup>+</sup> 第 21 回表面科学講演大会(2001 年 11 月 27 日~11 月 29 日) にて発表

E-mail: uchida@eee.tut.ac.jp

て観察し,1個のSi原子が7×7表面の半単位胞の中で 拡散すること,そしてその拡散領域が温度によって変化 することを見出した<sup>13</sup>。したがって,S(111)7×7表面 には,吸着して止まって見えるSiと拡散して動いてい るSiの両方が存在することになる。Si表面へのSi原子 の吸着という一見単純な反応ではあるが,これら2種類 の吸着状態の違いは明らかになっていない。

本研究では,STM 探針から Si 原子を Sí 111 )7×7表 面へ付与し,そこで観察された Si 吸着子の振る舞いに ついて議論する。まず,我々の実験において表面で止ま って見える Si 吸着子だけでなく,拡散している Si 吸着 子も観察されることを示す。次に,Sí 111 )7×7表面で の Si 原子の吸着を STM による実験結果だけで解析する ことは難しいため,分子軌道法によるシミュレーション の結果を加え考察する。Sí 111 )7×7 DAS 構造の一部を 持つクラスターモデルを作製し,付与する Si 原子の数 を変えて,それぞれの安定構造,遷移構造および電子密 度を求め,STM によって Si 表面上で観察された2種類 の Si 吸着子の違いを考察する。

#### 2.実験および計算方法

実験は,市販のUHV-STM (JEOL JSTM-4500 XV)を 用いて1×10<sup>-8</sup>Paの真空中で行った。STM 探針は,直 径0.3 mmのW線を電解研磨法によって先鋭化し,真空 中で電子衝撃加熱したものを用いた。S(111)ウェハか ら短冊形に切り出した試料を通電加熱し,さらにフラッ シュ加熱をすることで7×7再構成表面を得た。Si原子 の付与は,あらかじめSTM 探針でSi表面から引き抜い ておいたSi原子を,試料へ4.5~6Vの電圧パルスを加 えることで行った。

S(111)ア×7表面のシミュレーションでは, *ab initio* 分子軌道計算プログラム Gaussian 98<sup>14</sup>)(基底関数 6-31 G)と半経験的分子軌道計算プログラム Mopac 97<sup>15</sup>)の AM1法<sup>16</sup>を用いた。S(111)ア×7 DAS 構造表面のクラ スターモデルとして,原子数が異なる大小2種類の Sin3H16とSis1H44を用いた。各原子の座標は,Brommer 6<sup>17)</sup> によって第一原理分子動力学計算で得られた値を使用し た。表面をクラスター化する時に現れるダングリングボ ンドは,水素原子を使って終端した。計算では,クラス ターモデルの上にSi原子を置き,このSi原子とモデル 表面のアドアトムおよびレストアトムの座標について構 造最適化を行い,付与したSi原子の安定位置を求めた。 Sis1H44 クラスターモデルでは,安定構造の間にある遷移 構造を求め<sup>18)</sup>,振動数解析および構造最適化によって遷 移構造であることを確認した。

# 3.結果

#### 3.1 実験結果

STM 探針から Si(111)7×7表面に付与した Si 吸着子 が原子1個ほどの大きさである場合,それはレストアト ムとアドアトムとの間に吸着する。Fig.1(a)にレスト アトムとコーナーアドアトムとの間(以下,コーナーア ドアトム側と呼ぶ)に付与された Si 吸着子, そして(c) にレストアトムとセンターアドアトムとの間(センター アドアトム側と呼ぶ)に付与された Si 吸着子の STM 像 を示す。(b)と(d)は,それぞれを拡大し,等高線表 示したものである。これらは STM 像中で止まって吸着 しているように見える。コーナーアドアトム側およびセ ンターアドアトム側にあるどちらの Si 吸着子の形状も, 表面の Si アドアトムと比較すると大きく, かつその広 がり方に異方性が見られる。STM 像中の最も高い位置 を吸着位置であると仮定し,吸着子の分布を計測した結 果を Fig. 2 に示す。この図から, Si 吸着子はレストアト ムを中心とし, コーナーアドアトム側とセンターアドア トム側に寄って分布していることがわかる。吸着子が分 布している領域の数は,半単位胞当たりコーナーアドア トム側が3個そしてセンターアドアトム側が6個ある。 したがって、1領域当たりに換算すると、コーナーアド アトム側に分布している Si 吸着子の数は, センターア ドアトム側にあるものよりも約1.5倍多いことになる。 また, STM 探針から Si 原子を付与するこの実験では, 積層欠陥の有無は Si 吸着子の数に影響を及ぼさないこ ともわかった。

実験では,Si(111)7×7表面上で止まって見えるSi吸 着子 (Fig. 1) だけでなく, Fig. 3 に示すような拡散して いる吸着子も観察された。ノイズのように見える吸着子 は,三角形の半単位胞の中に局在しており,STM 像で 一般に見られる振動や電気ノイズと区別することができ る。これは, STM の探針走査速度よりも大きな拡散速 度をもつ吸着子が,時々探針先端の下に入って来ること でトンネル電流が一時的に増加し,そのために STM 像 中でノイズのような軌跡が現れたものと考えられる。こ の拡散している吸着子は, Si を蒸着した Si(111)7×7表 面上で, Sato らによって観察された拡散している Si 吸 着子<sup>13)</sup>と非常によく似ている。したがって,我々の実験 では,表面で止まって見えるSi吸着子と拡散している Si 吸着子の両方が観察されたことになる。しかし, Sato らの実験と異なり,探針から Si 原子を付与した我々の 実験では, 拡散している Si 吸着子の数は, 止まって見 える Si 吸着子よりもはるかに少なかった。



Fig. 1 STM topographic images of staying Si adsorbates (a) between a rest atom and a corner adatom, and (c) between a rest atom and a center adatom on the Si(111)7  $\times$  7 surface. (b), (d) Magnified contour maps of each Si adsorbates. Images were taken at a sample bias of 2 V and a tunneling current of 0.6 nA.



Fig. 2 Distribution of staying Si adsorbates around the rest atom of the Si(111)7 × 7 surface. Deposited Si adsorbates on an upper center adatom side are transferred to an equivalent lower-right center adatom side by mirror reflection.



**Fig. 3** STM topographic image of a noise-like diffusing Si adsorbate inside a half unit cell of the Si(111)7 × 7 surface.

#### 3.2 計算結果

Sǐ(111)7×7 DAS 構造のような多数の原子から成るク ラスターモデルの構造最適化を ab initio 分子軌道法で行 うためには長い計算時間が必要になる。また,半経験的 分子軌道法では,短時間で計算を終えることができるけ れども,その計算精度が問題となる。そこで,半経験的 AM1法をSi原子の計算に使用することができるかを判 断するため, ab initio 法による計算結果との比較を行う。 コーナーアドアトムとレストアトムをそれぞれ1個ずつ 持つ Si13H16 クラスターモデルを使用し, その上に Si 原 子を1個置き *ab initio* 法の Gaussian 98(基底関数 6-31G) と半経験的 Mopac 97・AM 1 法によって得られた最安定 構造を Fig.4(a) に示す。付与された Si 原子(1 また は1')は、レストアトム(2または2')とコーナーアド アトム(3または3))とを結ぶ線上からずれた位置にあ リ,そのSi原子は近接する原子と3本の結合を形成す る。Fig.4(b)は2番目に安定な構造であり,付与され



Fig. 4 (a) The most stable structures and (b) the second most stable structures of the Si<sub>13</sub>H<sub>16</sub> cluster model with an extra single Si atom calculated by semi-empirical AM 1 method of Mopac 97 and *ab initio* method of Gaussian 98 with 6-31G basis.

た Si 原子 (1 または 1') はレストアトムとコーナーア ドアトムとを結ぶ線上に位置し,近接するそれらの原子 と2本の結合を作る。Fig.4(a)と(b)に示した安定 構造から, ab initio 法と半経験的 AM 1 法では,よく似 た結果が得られることがわかる。Mopac 97 の PM 3 法で はこれらと全く異なった構造が得られ, STM 像で吸着 原子が高い位置にあるという実験結果を説明することが できなかった。Si表面へのAM1法の適用例として,Si (100)2×1 表面にベンゼン分子が吸着した系があり,基 底関数 3-21 G\*を用いた ab initio 計算で求めた安定構造 と似た結果がAM1法で得られると報告されている<sup>19)</sup>。 したがって,以下の計算では半経験的AM1法を用いて, より多くの Si 原子から成る Si51H44 クラスターモデル上 での Si 原子の吸着について調べる。また, 以前に STM 観察の結果から付与された Si 原子はレストアトムの上 に吸着すると報告した<sup>9,10</sup>。レストアトムにはダングリ ングボンドがあり, Si 原子が化学吸着をする可能性が ある。しかし,計算ではレストアトムの上に Si 原子の 安定位置は得られなかった。言い換えると、エネルギー の局所的最小点は得られなかったことになる。レストア トムの上に Si 原子が吸着したとしても, 結合が1本し か形成されないため不安定な構造となり, それよりも Fig.4に示した3本または2本の化学結合を形成する吸 着構造の方が安定なのは明らかである。

Sis<sub>1</sub>H<sub>4</sub> クラスターモデル上の Si 原子の数を1個から6 個まで変えて安定な構造と電子密度を求めた。荒い近似 をするならば,等電子密度面は定電流モード(Constant current mode) STM 像に相当すると考えられる。Fig.5 に Si 原子を(a)1個,(b)2個そして(c)3個付与し た場合の安定構造と等電子密度面を示す。表面で止まっ て見える Si 吸着子の STM 像(Fig.1)と類似している 等電子密度面は,Si 原子が1個または2個吸着してい る場合のものである。3個以上の Si 原子が吸着した場 合,等電子密度面はFig.5(c)のようにクラスターモ デル上で広がってしまい,STM 像において止まって見 える Si 吸着子(Fig.1)と異なる形になった。したがっ て,Si 表面で止まって見える吸着子が,3個以上の Si 原子によって構成されている可能性は小さいと考えてよ いであろう。

Fig.6(a)に,Sis1H44クラスターモデル上での1個の Si 原子の安定位置(黒丸)と遷移状態の位置(白丸), およびそれらを結んだ拡散経路(点線)を示す。最安定 位置(1a)は,コーナーアドアトム側にあった。2番目 の安定位置(1b)もコーナーアドアトム側にあり,その 全エネルギーは最安定位置(1a)のものと比較して0.12 eV 高かった。これらの安定位置は,前述のSin3H16クラ



Fig. 5 Optimized structures and electron density iso-surfaces of the  $Si_{51}H_{44}$  cluster model with extra Si atoms obtained by AM 1 method. (a) The second most stable structure for one extra Si atom, (b) the most stable structure for two extra Si atoms, and (c) the most stable structure for three extra Si atoms are shown. Adsorbed extra Si atoms are indicated by arrows.

スターモデル上で得られた安定位置(Fig. 4)とほとん ど同じである。また,センターアドアトム側にも,最安 定位置(1a)より全エネルギーが0.47 eV以上高いが, 安定位置が存在した。センターアドアトム側にある安定 位置は,レストアトムとセンターアドアトム側にある安定 位置は,レストアトムとセンターアドアトムとを結ぶ線 上(1d),そしてその線上からずれた位置(1c,1e など) にあった。このような1個のSi原子の安定位置は,平 面波を用いた密度汎関数法による計算結果と似たものに なった<sup>20,21</sup>)。レストアトム周辺以外にも,全エネルギー の高い安定位置が得られた。例えば,コーナーアドアト ムのバックボンドに入り込む位置(0.74 eV),センター アドアトムのバックボンドに入り込む位置(1.05 eV), そしてセンターアドアトムの上(1.15 eV)などである (Fig. 6 (a))

Si 原子1個が吸着したときの安定構造と遷移構造に 対する全エネルギー曲線をFig.6(b)に示す。クラス ターモデル上でSi 原子が移動するときのエネルギー障 壁は,遷移構造と安定構造の全エネルギーの差で求めら れる。最もエネルギーが低いコーナーアドアトム側の安 定位置(1a)からセンターアドアトム側の安定位置(1d) へSi 原子が移動するためには,遷移状態(T1b)のエネ ルギー障壁0.78 eVを越える必要がある。これはレスト アトム周辺で主要なエネルギー障壁となる。コーナーア



Fig. 6 (a) Stable positions (small solid circles), transition state positions (small open circles) and diffusion paths (dashed lines) for an extra Si atom on the  $Si_{51}H_{44}$  cluster model, and (b) total energy difference curve for an extra Si atom. Representative stable and transition state positions are labeled as 1a to 1h, and T1a to T1e, respectively.

ドアトム側の最安定位置(1a)にある Si 原子は,2つの 等価な拡散経路上にあるこのエネルギー障壁を越えて, 近接するセンターアドアトム側の安定位置(1dまたは 1f)へ移動することができる。また,最安定位置(1a) にある Si 原子が隣のレストアトムの領域へ移動する場 合,安定位置(1e)から遷移状態位置(T1e)と安定位 置(1g)を通って,隣の領域にある安定位置(1h)へ移 動する拡散経路が得られた。この場合のエネルギー障壁 の高さは1.0 eV であった。我々の計算では,付与した Si 原子,アドアトムおよびレストアトムだけを緩和させて いるが,さらに大きなクラスターモデルを用いて,アド アトムのバックボンドに結合する Si 原子までも緩和さ せた計算を行うならば,エネルギー障壁はもう少し小さ くなるかもしれない。

Fig.7 にクラスターモデルの上に置いた1個の Si 原子 に対する全エネルギーの分布図を示す。ここでは付与し た Si 原子の位置を固定し, アドアトムとレストアトム の位置を最適化した。Fig.7(a)はクラスターモデルか ら離れた高さでの全エネルギー面 A であり, これはセ ンターアドアトムの上で得られた Si 原子の安定位置と 同じ高さである(エネルギー面の位置は(d)と(e)を 参照)。Fig.7(b)は2番目の安定位置(1b)の高さで の全エネルギー面 B であり,(c)は最安定位置(1a) の高さでの全エネルギー面Cである。全エネルギー面 BおよびCで示されているように, クラスターモデル から近い位置に Si 原子 1 個が存在する場合,安定な領 域はレストアトムとコーナーアドアトムとの間に存在 し,これは Fig. 6 に示した安定位置の分布と一致する。 しかし,全エネルギー面Aのようにクラスターモデル から離れた位置に Si 原子が存在する場合には, アドア トムの上が安定な領域になった。

Fig.8(a)に2個のSi原子がクラスターモデルの上 に吸着した場合の安定な配置(黒丸の対)と遷移状態の 配置(白丸の対,一部を表示)を示す。最も安定な配置 (2a)はコーナーアドアトム側にあり,レストアトムと コーナーアドアトムとを結ぶ線上に2個のSi原子が対 を形成して吸着する。2番目に安定な配置(2f)はセン ターアドアトム側にあり,レストアトムとセンターアド アトムとを結ぶ線上にSi原子の対が吸着し,その全エ ネルギーは最安定配置(2a)と比較して0.29 eV 高くな った。Fig.8(a)に示すように,これら以外にも全エネ ルギーの高い安定配置がレストアトム周辺で得られた。

Fig.8(b)に2個のSi原子に対する安定構造と遷移 構造の全エネルギー曲線を示す。コーナーアドアトム側 にある最安定配置(2a)から,センターアドアトム側に ある安定配置(2f)へSi原子2個が移動するためには,



Fig. 7 Total energy surfaces for one extra Si atom above the Si<sub>51</sub>H<sub>44</sub> cluster model. (a) Total energy surface at a height of plane A (at a stable position above a center adatom), (b) one at a height of plane B (at the second most stable position), and (c) one at a height of plane C (at the most stable position). Positions of plane A, B and C are shown on the cluster model in (d) and (e).

遷移状態(T2b)のエネルギー障壁1.42 eVを越える必要があり,これがレストアトム周辺で主要なエネルギー 障壁となる。したがって,吸着した2個のSi原子がレ ストアトム周辺で拡散するためのエネルギー障壁は,1 個のSi原子の場合よりも1.8倍高いことになる。また, 2個のSi原子が隣にあるレストアトムの領域へ移動す る場合,遷移状態配置(T2f)と安定配置(2h)を経由 する拡散経路が得られた。これらの配置では,全エネル



Fig. 8 (a) Stable configurations (small solid circles) and transition state configurations (small open circles) on the Si<sub>51</sub>H<sub>44</sub> cluster model for two extra Si atoms, and (b) total energy difference curve for two extra Si atoms. Representative stable and transition state configurations are labeled as 2a to 2h, and T2a to T2f, respectively.

ギーの差はそれぞれ 3.4 eV (エネルギー障壁)と3.3 eV のように非常に大きくなった。このとき2個のSi原子 はセンターアドアトムのバックボンドに入り込む。これ 以外に,付与されたSi原子によってセンターアドアト ムが押し出され,2個のSi原子のうち1個がセンター アドアトムの位置に残るという原子の置換えを含んだ拡 散が考えられるが,この場合,センターアドアトムの複 数の結合を切断する必要があるため,エネルギー障壁は 大きくなることが予想される。

これまで Si 原子が対を保って移動する場合のエネル ギー障壁について述べたが,次に Si 原子対が分離し,1 個ずつ移動する場合の障壁について考える。2 個の Si 原子がレストアトムの近くで分離して吸着するとき,全 エネルギーは増加する。言い換えると,Si 原子1 個の 安定位置(1b)と安定位置(1d)に分かれて吸着する場 合(この配置を(1b+1d)とする),その全エネルギー は2 個の Si 原子が対を作って吸着する最安定配置(2a) よりも1.8 eV 高くなった。この配置(1b+1d)は,配 置(2a)で吸着している2 個の Si 原子が分離して1 個 ずつ拡散し,配置(2f)になるまでの拡散の途中にある 安定配置であると考えられる。そこで,配置(2a)と配 置(1b+1d)との間の遷移構造を,構造探索キーワード<sup>(8)</sup> を用いた最適化計算によって求めようとしたが,近くに 存在する全エネルギーの低い遷移構造(T2c)が得られ てしまった。これは自動的にエネルギーが低い構造が探 索されてしまうためである。しかし,配置(2a)と配置 (1b+1d)との間に存在する遷移構造の全エネルギーは, 少なくとも1.8 eV以上になるはずである。したがって, 2 個のSi原子が分離して拡散する場合のエネルギー障 壁(1.8 eV以上)は,Fig.8(b)に示したSi原子2個 が対を保ちながら移動する場合の障壁1.4 eVよりも大 きいことになる。S(111 )×7表面上でSi原子対が一度 形成されると,対を壊す分離しての拡散は,対を保った ままの拡散よりも起こりにくいと考えられる。

## 4.考 察

S(111) ア×7 表面上で観察された2種類のSi吸着子の 違いを分子軌道法によるシミュレーションの結果を使っ て考察する。結論を先に述べると,表面で止まって見え るSi吸着子は原子が2個吸着したものであり,それに 対して表面を拡散しているSi吸着子は原子1個から成 ると考えられる<sup>22</sup>)。その理由を以下に述べる。第1に, S(111) ア×7 表面に吸着した2個のSi原子に対するエネ ルギー障壁は,1.4 eV と大きかったが,1個のSi原子が 吸着した場合のエネルギー障壁は,0.78 eV のように2 個吸着した場合の半分ほどであった。したがって,2個 の Si 原子が対を形成して吸着した場合,室温で移動す ることは困難であると考えられる。第2に,付与された 2 個の Si 原子付近の等電子密度面(Fig.5(b))は,Si 原子が1 個吸着(Fig.5(a))したものと比べると,広 がっており,その形状に異方性が見られる。STM 像(Fig. 1)において表面で止まって見えるSi 吸着子の形は,ア ドアトムと比較すると大きくかつ異方的である。したが って,止まっているSi 吸着子は原子2個が吸着してい るものに相当すると考えられる。それに対し,表面で拡 散しているSi 吸着子(Fig.3)は,原子1個から成って いると言える。

STM 探針から Si 原子を Si(111)7×7表面へ付与した 我々の実験では,表面で止まって見える Si 吸着子が多 く, 蒸着によって Si 原子を供給した Sato らの実験では 拡散している Si 吸着子が多い。その理由を考察する。 蒸着された Si は単原子として表面へ飛来し<sup>23)</sup>, 蒸着量 が少ない場合,半単位胞に1個のSi原子が吸着し拡散 する<sup>13)</sup>。我々の実験では, STM 探針から付与された Si は,探針の近くで対向している Si 表面の局所的な領域 に吸着する。あらかじめ Si 原子を引き抜いておいた STM 探針先端の表面には,複数の Si 原子が存在してい ると考えるべきである。したがって, 探針から Si 原子 を付与する方法と蒸着によって供給する方法では,半単 位胞内に吸着する Si 原子の数が異なると考えられる。 半単位胞に付与された Si 原子が1個である割合が多け れば,拡散している Si 吸着子が多数観察され, Si 原子 が複数である割合が多ければ,止まって見える Si 吸着 子が多く観察されることになるであろう。また,我々の 実験では積層欠陥の有無による吸着原子の数に差は見ら れなかった。これは,STM 探針からランダムな位置に 付与された2個のSi原子が半単位胞の境界を越えるこ となしに安定な位置に吸着することを示唆している。

S(111)ア×7表面上を拡散するSi原子は,低温ではレ ストアトムとコーナーアドアトムとの間の領域に長い時 間滞在する<sup>13</sup>)。これは我々の分子軌道計算の結果と一致 する。すなわち,Si原子1個に対する最安定位置はレ ストアトムとコーナーアドアトムとの間にあり(Fig.6), さらにクラスターモデルに近い高さでの全エネルギー面 BとC(Fig.7(b)と(c))もエネルギーの低い領域が そこにあることを示している。しかし,室温でSi原子 が拡散する領域は3個のセンターアドアトム周辺である ことが報告されており<sup>13)</sup>,我々の計算結果と一致しない。 この原因は,表面での原子のホッピング速度が温度とと もに指数関数的に変化するため<sup>24)</sup>,Atom-tracking 法でも

原子の動きを追うことができずに平均的な原子の位置を 観察したためかもしれない。最近報告されたモンテカル □法による Si(111)/3×√3-Ag 表面の STM 像の解析結 果においても STM が平均的な原子の位置を観察する例 が示されている<sup>25</sup>。しかし,我々の計算では,クラスタ -モデルから離れた高さでの全エネルギー面A(Fig.7 (a)) において, エネルギーの低い安定な領域がアドア トムの上に変わり, さらにセンターアドアトムの上の領 域がコーナーアドアトムの上よりもやや安定であること を示しているものの,特に3個のセンターアドアトムの 上に Si 原子が長い時間滞在する理由は説明できない。 別の原因として,STM 観察時に必ず存在する探針と試 料表面との間の電界の影響が考えられる。温度によって 拡散する領域が変化する理由がこの点から説明できるか どうかを明らかにするためには,現実のSTM 観察下に 近い状態の計算,つまり熱エネルギーおよび電界の影響 を考慮した計算が必要になるであろう。

## 5.ま と め

本研究では,STMを用いてS(111) % × 7 表面から引き抜いたSi原子を同じ表面に付与し,その表面上でのSi吸着子の振る舞いを調べた。ここでは,表面で止まって見えるSi吸着子と拡散しているSi吸着子の違いを調べるため,STMによる実験の結果と分子軌道法によるS(111) % × 7 表面でのSi原子吸着のシミュレーションの結果を共に用いて解析を行った。その結果,Si表面で止まって見えるSi吸着子は原子2個が対を形成して吸着しているものであり,拡散しているSi吸着子は原子1個に相当するという新しい提案を行った。最近,STMで得られた結果を考察するため,計算で求めた安定構造と電子密度を用いた議論が行われているが,本研究の結果はそれが十分でない場合もあることを示している。つまり,安定構造の間に存在する遷移状態まで含めて検討しなければならない場合もあると考えられる。

#### 謝辞

大阪大学の桑原裕司助教授,緒方智行,高見和宏の各 氏,そして豊橋技術科学大学の間瀬将教,梅田隆司,高 崎哲英,蔦井生樹の各氏には,有用な議論と技術的支援 をしていただきましたことを厚くお礼申し上げます。

## 文 献

- K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi and M. Takahashi: Surf. Sci. 164, 367 (1985).
- 2) U. Köhler, J.E. Demuth and R.J. Hamers: J. Vac. Sci.

Technol. A 7, 2860 (1989).

- A. Ichimiya, T. Hashizume, K. Ishiyama, K. Motai and T. Sakurai: Ultramicroscopy 42 44, 910 (1992).
- H. Tochihara and W. Shimada: Surf. Sci. 296, 186 (1993).
- H. Tanaka, T. Yokoyama and I. Sumita: Jpn. J. Appl. Phys. 33, 3696 (1994).
- 6) H. Grube and J.J. Boland: Surf. Sci. 407, 152 (1998).
- T. Hoshino, T. Ishimaru, H. Kawada and I. Ohdomari: Jpn. J. Appl. Phys. 38, 1858 (1999).
- H. Uchida, D. Huang, F. Gery and M. Aono: Phys. Rev. Lett. 70, 2040 (1993).
- H. Uchida, D.H. Huang, J. Yoshinobu and M. Aono: Surf. Sci. 287/288, 1056 (1993).
- D. Huang, H. Uchida and M. Aono: J. Vac. Sci. Technol. B 12, 2429 (1994).
- S. Watanabe, D.H. Huang, H. Uchida and M. Aono: 22nd Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, World Scientific, Singapore, 513 (1995).
- H. Uchida, S. Watanabe, M. Mase, H. Kuramochi and M. Aono: Thin Solid Films 369, 73 (2000).
- 13) T. Sato, S. Kitamura and M. Iwatsuki: J. Vac. Sci. Technol. A 18, 960 (2000); Surf. Sci. 445, 130 (2000).
- 14) M.J. Frisch et al.: Gaussian 98 (Revision A.9), Gaussian Inc., Pittsburgh, PA (1998).

- J.J.P. Stewart: Mopac 97, Fujitsu Ltd., Tokyo, Japan (1998).
- 16) M.J.S. Dewer, E.G. Zoebisch, E.F. Healy and J.J.P. Stewart: J. Am. Chem. Soc. 107, 3902 (1985).
- 17) K.D. Brommer, M. Needels, B.E. Larson and J.D. Joannopoulos: Phys. Rev. Lett. 68, 1355 (1992).
- In the calculation, we used keywords "Saddle" and "TS" in Mopac 97.
- R.A. Wolkow, G.P. Lopinski and D.J. Moffatt: Surf. Sci. 416, L 1107 (1998).
- 20) K. Cho and E. Kaxiras: Europhys. Lett. 39, 287 (1997).
- 21) C.M. Wei and C.M. Chang: Proceedings of 3rd Japan-Korea Joint Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Tsukuba, Japan (2000).
- 22) H. Uchida, S. Watanabe, H. Kuramochi, M. Kishida, J. Kim and M. Aono: to be published.
- 23) H.Tanaka and T. Kanayama: J. Vac. Sci. Technol. B 15, 1613 (1997).
- 24) T. Hitosugi, Y. Suwa, S. Matsuura, S. Heike, T. Onogi, S. Watanabe, T. Hasegawa, K. Kitazawa and T. Hashizume: Phys. Rev. Lett. 83, 4116 (1999).
- 25) Y. Nakamura, Y. Kondo, J. Nakamura and S. Watanabe: Phys. Rev. Lett. 87, 1561021 (2001); Surf. Sci. 493, 206 (2001).