

## STM と DFT シミュレーションを用いた表面物性計測： Si(100)表面におけるドーパント分子の吸着

極限計測ユニット 表面物性計測グループ 鷺坂 恵介

### 1. 背景・目的

STM で検出されるトンネル電流は、STM 探針と表面の電子雲の重なりによって生じる。したがって、STM は表面の波動関数の二乗すなわち電荷密度分布を画像化している。共有結合性の強い半導体などの物質表面では電荷密度と原子核の位置が一致しない場合があり、STM で得られる画像が直接表面の原子配列を反映していないことがある。そのため、STM 像の厳密な解釈には密度汎関数 (DFT) 法に基づく STM シミュレーションが有効である。実際に STM を用いた表面科学研究では、実験データと計算科学データの両方を取り扱った解析法が主流になりつつある。このような背景から、DFT 法 STM シミュレーション技術を取り入れた表面計測法の確立を目指し、DFT 計算技術の習得を行うとともに、Si(100)表面に吸着したリン原子および分子の構造および電子状態研究へと応用した<sup>1)</sup>。

### 2. 研究成果

実験：清浄な Si(100)基板の上にリン分子を吸着させた表面を試料とした。STM 観察は超高真空・低温装置を用いて、試料温度 78 K で行った。観察は全て電界イオン顕微鏡で前処理したタングステン探針を用いて行った。

計算：DFT 計算は vasp コードを用いて行った。擬ポテンシャルには PAW 法、交換相関ポテンシャルには GGAPBE を用いた。構造最適化を行った後、電荷密度データを用いて、STM 像のシミュレーションを行った。STM シミュレーションには bskan コードを用いた。

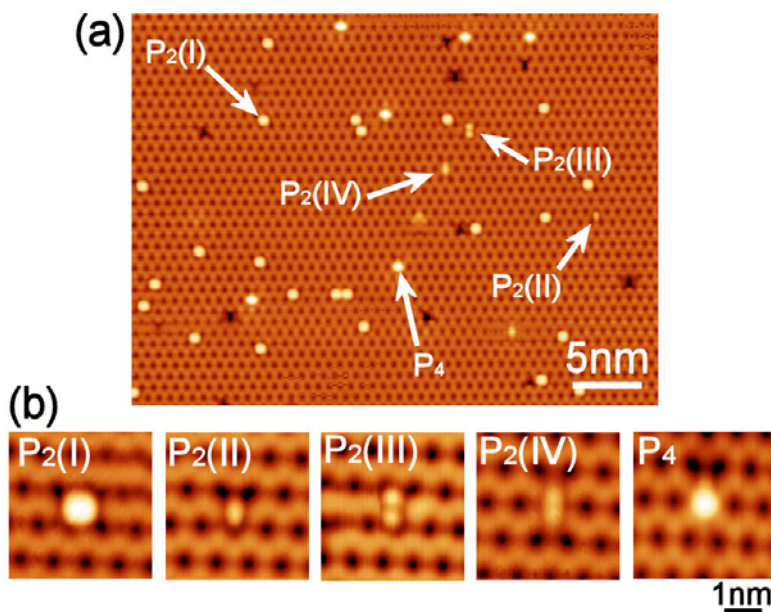


図 1 (a) リン分子吸着後の Si(100)表面の STM 像. (b) 5 種類の吸着構造の拡大像.  $V_s = -1.5$  V,  $I = 0.3$  nA,  $T = 78$  K.

図 1 にリン分子吸着後の STM 像を示す。明るく画像化されている輝点が Si(100)表面に吸着したリン分子に相当する。(暗い構造は Si(100)表面の清浄化プロセスで形成されたダイマー欠損欠陥である。) STM 像の特徴から吸着リン分子には 5 種類の構造が存在することが判明した。そこで様々な吸着モデルを構築し、STM シミュレーションを行った結果から、各吸着構造を決定した。その結果を図 2 に示す。図 2 の上段は各吸着構造モデルを、下段はそれに対応する STM の実験像と計算像を示す。5 種類の吸着構造のうち、4 種類は二原子分子である二リンが Si ダイマー列と同方向あるいは垂直方向のいずれかの向きで、Si ダイマー上あるいは Si ダイマー列間に吸着していることがわかった。計算像では実験像の特徴が良く再現されている。特に、正の試料バイアスで画像化された非占有状態像は吸着分子の構造モデルから予測できず、シミュレーションを行わずに正確な構造決定ができない。一方、図 2 の最右列の構造は四リンが Si ダイマー列間に吸着したもので、興味深いことに四リンの唯一の吸着構造である。半導体表面の STM シミュレーションの場合、基本的に DFT 計算ではスラブ寸法の制約などから基板のドーピング状態を正しく取り扱うことができないので、フェルミ準位や基板と目的の構造とのバンド位置がずれることがあるので注意が必要である。また、系によっては、フェルミ準位を単純にずらすだけで、正しい STM 像を再現することができることがある。

DFT 計算の結果から、5 種類の吸着構造の中で、二つの Si ダイマーに跨いで吸着した P<sub>2</sub>(I)構造が

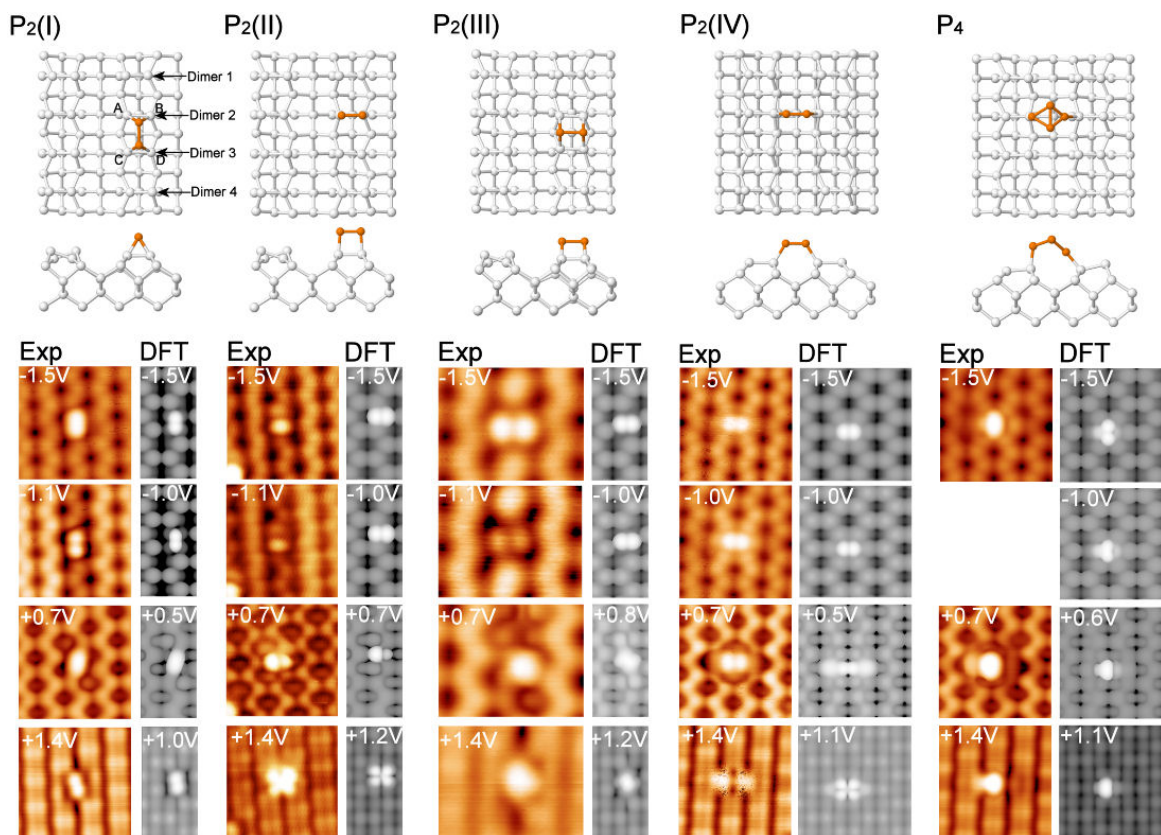


図 2 上段 : Si(100)表面におけるリン分子の 5 種類の吸着構造モデル. 下段 : それぞれの吸着構造に対する STM の実験像とシミュレーション像との比較. 実験データはトンネル電流 0.3 nA, 温度 78 K で測定.

基底状態であることが判明した。そこで、その他の 4 種類の構造に対して、通常の画像化に用いる試料バイアスより大きな電圧を印加することで基底状態に構造変換が可能か確かめた(図 3)。その結果、4 種類全ての吸着構造を基底状態に変換することができた。しかし、基底状態から別の構造への変換には一度も成功していない。

以上に示したように、STM と DFT 計算を組み合わせた表面物性計測法は、基礎的な表面物性解析のための強力なツールとなる。

### 3. 展望

STM と DFT 計算の相性の良さから、両者を用いた表面物性研究はますます盛んになっていくと予想される。さらに、データ科学と組み合わせでマテリアルインフォマティクス分野への進展も望まれる。

### 謝辞

DFT-STM シミュレーションを実施するにあたり、University College London の David Bowler 教授から多くの指導を頂いたので、感謝の意を表します。また、本研究の一部は科研費基盤 C(21760242)による助成を受けました。

### 参考文献

- 1) K. Sagisaka et al. Phys. Rev. B 87, 155316 (2013).

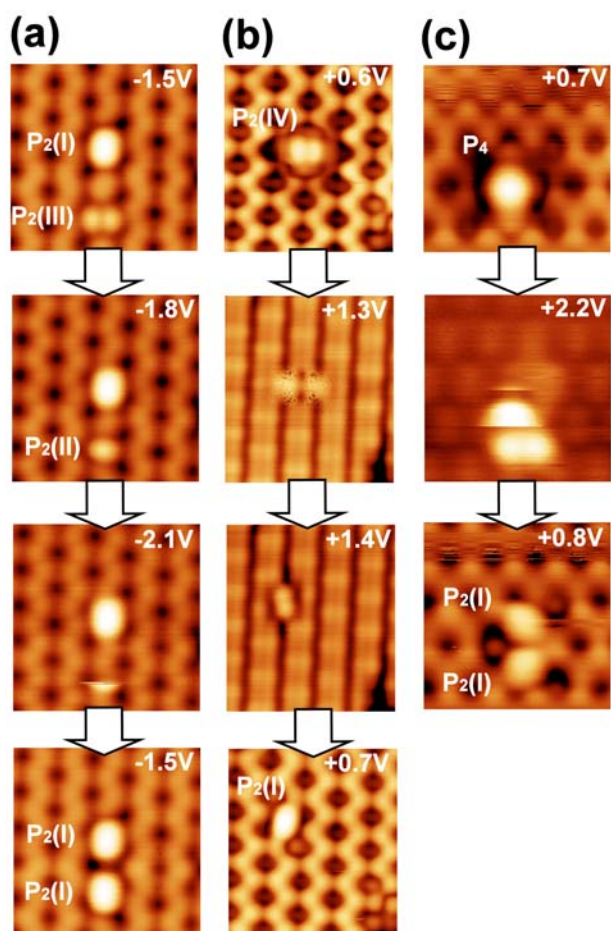


図 3 STM による Si(100)上のリン分子の構造変換. 各 STM 像の試料バイアスは図中に示してある通り. (a) および (c)  $I = 0.5$  nA, (b)  $I = 0.3$  nA,  $T = 78$  K.