



Title	強電界下における表面反応の第一原理分子動力学シミュレーション
Author(s)	小野, 優也; 広瀬, 喜久治; 遠藤, 勝義 他
Citation	大阪大学低温センターだより. 2004, 125, p. 31-34
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/11370">https://hdl.handle.net/11094/11370</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 強電界下における表面反応の 第一原理分子動力学シミュレーション

超精密科学研究センター 精密科学専攻

小野倫也、広瀬喜久治、遠藤勝義、  
森 勇藏（内線7290）

E-mail: ono@upst.eng.osaka-u.ac.jp

## 1. はじめに

近年、走査型プローブ顕微鏡の探針等を用いて、ナノ構造体を構築する技術が注目されている<sup>[1]</sup>。今日では、試料と探針の間にパルス電圧を印加することにより、原子ひとつひとつを電界蒸発させ、表面に吸着または表面から除去することが可能である。原子の電界蒸発<sup>[2]</sup>は、Arrhenius の公式<sup>[3]</sup>で表されるような熱活性状態を伴うプロセスであると考えられており、試料と探針の間の電圧は、原子が蒸発するためのエネルギー障壁を大きく変化させるため、重要な役割を担っている。これまで、電界蒸発現象を理論的に裏付けるため、経験的なパラメータを用いた計算による研究が行われてきた。ところが、この現象を原子・電子レベルのミクロな観点から理解するには、電界印加による表面電子状態の変化とその電子状態の変化による電場の変化まで考慮した第一原理計算を行うことが必要である。

本稿では、我々が独自に開発した第一原理分子動力学計算手法を用いて、様々な表面原子構造をもったシリコン(001)表面から表面原子が電界蒸発するための閾値電界とエネルギー障壁を調べた。

## 2. 計算手法と計算モデル

我々が開発した第一原理分子動力学シミュレーションプログラムは、実空間差分法<sup>[4,5]</sup>という計算手法に基づいている。この計算手法は、従来よく用いられている平面波展開法と異なり、基底関数を全く用いないため任意の境界条件の設定が可能である。特に、電界が印加されたモデルでは周期性が崩れるため、このようなシミュレーションを行う場合には適した方法と言える。図1に、本研究で用いたシリコン(001)表面のモデルを示す。本計算モデルは49~60個のシリコン原子と、裏面のシリコン原子の結合を終端する24個の水素原子から成っている。各モデルは、あらかじめ電界を印加しない状態で最適化を行った原子構造を初期構造としている<sup>[6]</sup>。シリコン原子と水素原子は Kleinman-Bylander の分離形<sup>[7]</sup>を用いてノルム保存型擬ポテンシャル<sup>[8]</sup>で近似し、電子間相互作用には、密度汎関数理論<sup>[9]</sup>の局所スピン密度近似<sup>[10]</sup>を用いた。また、外部電界は、表面に垂直な方向に印加した。

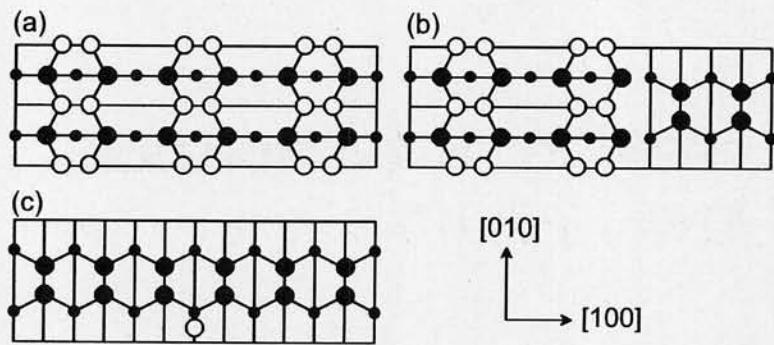


図1 計算に用いたシリコン(001)の表面モデルの上面図。(a)原子レベルで平らなテラス表面(テラスモデル)、(b)SAステップのある表面(SAステップモデル)、(c)原子1個が吸着したテラス表面(adatomモデル)。表面第3層までの原子を書いてある。白丸は第一層原子、大黒丸は第二層原子、小黒丸は第三層原子である。

### 3. 強電界下における表面原子の挙動

まず、それぞれの表面に30 V/nm の電界を印加したところ、どのモデルからも表面原子が電界蒸発しなかった。次に、35 V/nm の電界を印加したところ、図2のように adatom モデルから吸着していた原子が蒸発した。この結果から、シリコン表面から原子が電界蒸発するためには少なくとも30~35 V/nm の電界強度が必要であることが分かる。この閾値電界は、電界イオン顕微鏡を用いた実験により得られた結果と一致する。最後に、40 V/nm の電界を印加したところ、図3のように SA ステップモデルから、ステップ端の原子2個が電界蒸発した。蒸発した原子は、どちらのモデルも陽イオンとなっていた。一方、テラスモデルからは、40 V/nm 以下の電界で表面原子が電界蒸発することはなかった。

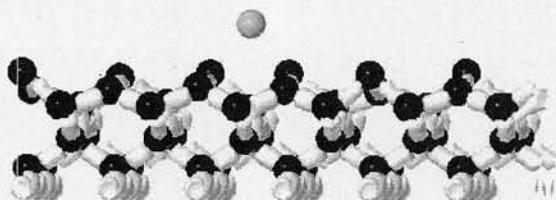


図2 adatom モデルに35 V/nm の電界を印加した結果。薄色球は、電界蒸発した表面第一層シリコン原子、濃色球は第2から第5層のシリコン原子、第一層シリコン原子のバックボンドが切れ、表面から蒸発していく様子がわかる。

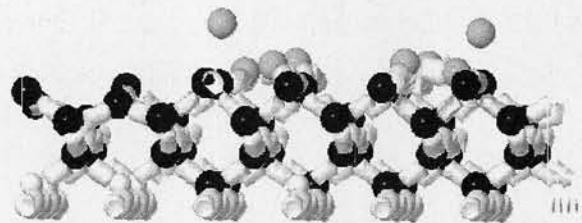


図3 SAステップモデルに40V/nm の電界を印加した結果。両ステップ側のシリコン原子のバックボンドが切れ、表面から蒸発していく様子がわかる。

### 4. エネルギー障壁

電界蒸発の一つの利点は、表面原子の表面との結合の強さを知ることができることである。そこで、外部電界を印加した状態で、表面原子1個を強制的に引き上げ、原子を除去するためのエネルギー障壁を計算した。結果を表1に示す。電界を印加しない場合のエネルギー障壁は表面原子の吸着エネルギーに一致し、テラスモデルで6.03 eV、SAステップモデルで5.86 eV、adatom モデル

表 1 表面原子が電界蒸発するためのエネルギー障壁 (単位: eV)

	0 (V/nm)	30 (V/nm)	35 (V/nm)	40 (V/nm)
Terrace	6.03	1.45	0.52	0.24
S <sub>A</sub> step	5.86	1.05	0.13	0.00
Adatom	5.04	0.09	0.00	0.00

で5.04 eVであった。この障壁は、電界強度が大きくなるにつれて小さくなっている。

電界蒸発が起こる頻度は、Arrhenius の公式によるとエネルギー障壁の大きさに依存することから、Si (001) 面に外部から強電界を印加すると、adatom モデル、S<sub>A</sub> ステップモデルの順に電界蒸発を起こしやすく、テラスモデルは最も電界蒸発を起こしにくいことが分かる。すなわち、蒸発する原子と表面との結合は、adatom モデルが最も弱く、テラスモデルが最も強い。このシミュレーションは、0 Kで行っているため強い電界が必要であるが、温度は電界蒸发现象に非常に大きな影響を与えるため、室温ではもう少し弱い電界で蒸発することが報告されている<sup>[11]</sup>。また、adatom やステップ端の原子から優先的に除去されることから、表面に強電界を印加することにより表面を平坦化することができる事が分かる。

## 5. 電子分布と電場の変化

図 4 に電界印加前後での表面の電子分布の変化を、図 5 に電場の変化を示す。表面近傍の電子密

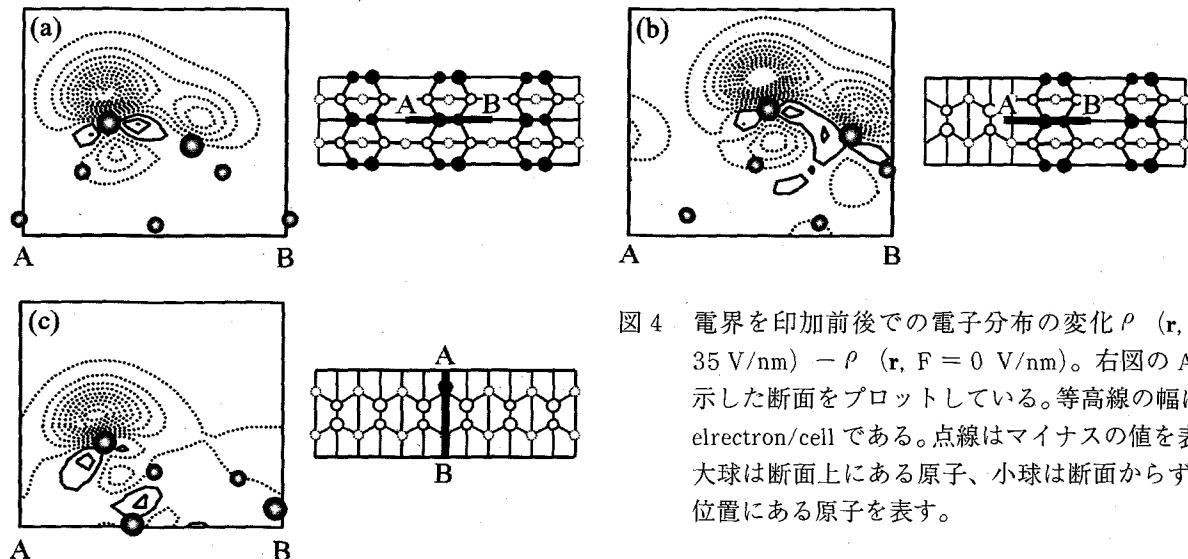


図 4 電界を印加前後での電子分布の変化  $\rho$  ( $\mathbf{r}, F = 35 \text{ V/nm}$ ) -  $\rho$  ( $\mathbf{r}, F = 0 \text{ V/nm}$ )。右図の AB で示した断面をプロットしている。等高線の幅は 6.7 elrectron/cell である。点線はマイナスの値を表す。大球は断面上にある原子、小球は断面からはずれた位置にある原子を表す。

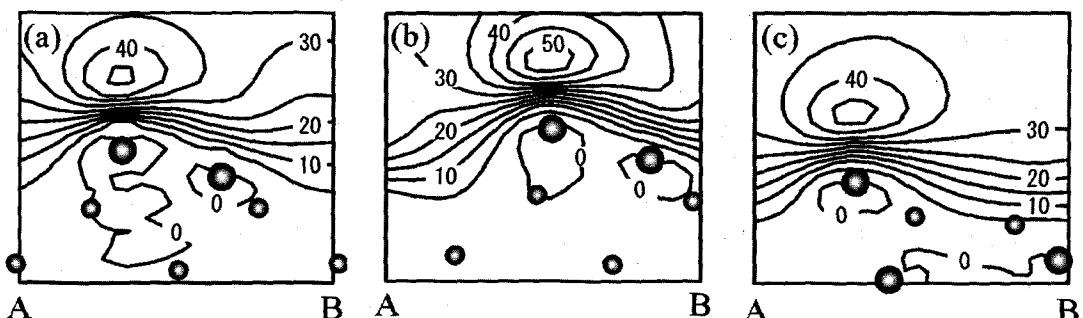


図 5 電界を印加前後での電場の変化。等高線の幅は 5 V/nm である。大球は断面上にある原子。小球は断面からはずれた位置にある原子を表す。

度は全体的に減少し、蒸発する表面原子が陽イオンとなっている。一方、電場の方は、表面上方で大きくなっているが、表面深部や電界蒸発する原子の近傍ではそれほど大きくない。このことから、電界蒸発は蒸発する表面原子のまわりでの電界集中によるものではなく、蒸発する原子がイオンになることによって起こることが分かる。

## 6.まとめ

第一原理計算により、様々な原子構造をしたシリコン表面から表面原子が電界蒸発する過程を調べた。表面原子が電界蒸発する閾値電界は、30 V/nm から 35 V/nm の間であり、電界イオン顕微鏡を用いた実験結果と一致した。電界蒸発は adatom モデル、 $S_A$  ステップモデルの順に起こりやすく、テラスモデルでは 40 V/nm 以下の電界では蒸発しなかった。また、adatom モデルの吸着原子やステップモデルのステップ端原子から優先的に蒸発することから、表面に強電界を印加することにより、表面の平坦化が行える可能性があることが分かった。さらに、電界印加前後の電子分布の変化と表面近傍の局所電界を調べることにより、電界蒸発現象が電界集中によって発生するのではなく、蒸発する原子が陽イオンになることにより起こることが分かった。

このように、我々は独自に第一原理計算手法を開発し、それを各種加工現象を始めとする様々な固体表面現象や化学反応に適用することにより、未知の表面現象の解明と応用技術の開発、半導体デバイスの製造技術の開発等に貢献できることを目指して、現在研究を進めているところである。

## 謝 辞

本研究は、文部科学省科学研究費補助金 COE 形成基礎研究費「完全表面の創成」(平成 8 年度～平成 14 年度)の支援を受けたことを付記し、謝意を表します。

## 参考文献

- [1] See for example D.M. Eigler and E.K. Schweizer in *Nature* **344**, 524 (1990), and J.-W. Lyo and P. Avouris in *Science* **253**, 173 (1991).
- [2] T.T. Tsong, *Atom Probe Field Ion Microscopy*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1990), and references are therein.
- [3] S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.* **4**, 226 (1889).
- [4] J. R. Chelikowsky, N. Troullier, and Y. Saad, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1240 (1994) ; J. R. Chelikowsky, N. Troullier, K. Wu, and Y. Saad, *Phys. Rev. B* **50**, 11355 (1994).
- [5] T. Ono and K. Hirose, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5016 (1999).
- [6] T. Ono and K. Hirose, *J. Appl. Phys.* **95**, 1568 (2004).
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [8] N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [9] L. Kleinman and D.M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).
- [10] J.P. Perdew and A. Zunger: *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [11] K. Sudoh and H. Iwasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 4621 (2000).