

Title	半導体表面におけるレーザー誘起構造変化と原子放出 ：現象・機構・応用
Author(s)	谷村, 克己
Citation	大阪大学低温センターだより. 2004, 126, p. 2-6
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/12318">https://hdl.handle.net/11094/12318</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

# 半導体表面におけるレーザー誘起構造変化と 原子放出：現象・機構・応用

産業科学研究所 谷村克己 (内線 8490)

E-mail: tanimura@sanken.osaka-u.ac.jp

## 1. はじめに

走査型トンネル顕微鏡の出現に端を発したプローブ顕微鏡技術の発展は、固体の表面を原子レベルから研究し理解することを可能にした。そして、近年のナノテクノロジー研究の進展は、表面・界面研究を、急速な勢いで活性化している。固体の表面が演ずる触媒反応や高度な光エレクトロニクス機能の発現など、応用面での表面・界面の重要性は言及するまでもないが、ここでは、応用的観点から少し離れ、固体表面を物性科学の対象としての観点から、まず検討したい。そもそも、固体表面は結晶内部と比べてどのような異なる物性を示すのか、そしてそれはなぜなのか？これらの疑問を基に、多様な視点からの多くの表面研究が展開されてきたが、このノートでは、「光に対する構造的応答」という視点から、この問題を考える。対象は、半導体表面である。

Siをはじめとする半導体結晶（アモルファスSiは別にして）に光をあてて電子や正孔を発生させても、また電流注入によって電荷間の再結合を誘起しても、創製された素子の原子構造がそれによって変化する事などは、当然のことながら無視されている。固体 (solid) である所以であり、「そんな事は起こらない」という、事実に基づく確信があるからである。しかし、素子サイズを小さくし、その結果、表面や界面の相対的割合が増加するナノ構造素子においても、われわれはその確信を持ち続けることが出来るのだろうか？極端な場合、分子においては、光励起によって構造変化（光化学反応）が発生する事に化学者は何の疑問も抱いていない。従って、光励起によって敏感な構造的応答を示す分子と光励起に対して極めて resistive な固体の間には、どこかにサイズと物性に関連する何らかの境界がある。その境界と理由を見定める事も、ナノスケール素子の今後を想定する上で重要な視点になる。ここで紹介する半導体表面が示す「光励起に対する敏感な構造的応答」が、分子からマクロな固体までを結ぶ凝縮物質系の物性に関する統一的な理解に対する一助になる事を期待しつつ、以下、我々の研究内容を紹介する事にする。

## 2. 半導体表面の特徴

3次元対称性が1方向に関して完全に欠如している固体表面、特に、共有結合性半導体表面では、種々の条件に依存しつつ多様な再構成構造が出現する。この表面再構成は、最外層原子が有するダングリングボンド（非共有原子軌道）が持つ電子系エネルギーの低下をその駆動力としつつも、実現し得る構造は、その電子系エネルギーの低下と格子系弾性エネルギー増加（損失）との balan

スによって決定される。従って、再構成表面は、そもそも、電子系と格子系の強い相互作用によって規定される構造である。このような表面再構成は原子変位の自由度が大きい表面層のみに限定され、その結果、擬2次元的構造相が出現し、それに対応して表面固有の擬2次元的な表面電子状態が形成される。この表面2次元電子系においては、制限自由度や電子系の遮蔽効果の低減等によって電子間の相関効果が極めて大きくなる。従って、半導体再構成表面は、強い電子格子相互作用と電子相関を内包する擬2次元物質相と特徴づける事ができる。これらの特徴が、低次元性と合間って、表面においては、結晶内部では発生し得ない光励起に対する敏感な構造的応答現象が発現する。

### 3. Si (111)-7x7再構成表面上での光誘起構造変化

最も典型的な再構成表面として、Fig.1に示すSi (111)面の7x7構造を考えよう。この図には、ここで述べる光誘起構造変化機構のあらすじも図示してある。この構造に対しては、高柳ら<sup>[1]</sup>が提唱したDimer-Adatom-Stacking fault (DAS)モデルが確立している。DAS構造は、単位胞あたり12個の「adatom」と呼ばれる最上層のSi原子を含み、単位胞の境界にはdimerが配列しつつ、表面第4層に至るまでの再構成が誘起されている構造である。この再構成によって、仮想表面では49個あるはずのダングリングボンドが19個に減少している。DAS構造に対応する表面固有の2次元電子状態の性質は、分散関係も含めて、光電子分光、逆光電子分光、トンネル分光等によって明らかにされている。

我々は、Si (111)-7x7表面を可視領域のナノ秒パルスレーザーで励起し、その効果を走査型トンネル顕微鏡 (STM) による表面原子像観察と、励起によって真空中に放出される中性原子の超高感度検出を併用して、系統的に研究した。極微量の中性原子の検出は、通常の4重極質量分析法では困難であるが、我々は、放出された中性粒子を別のレーザー光で共鳴的にイオン化し (共鳴イオ

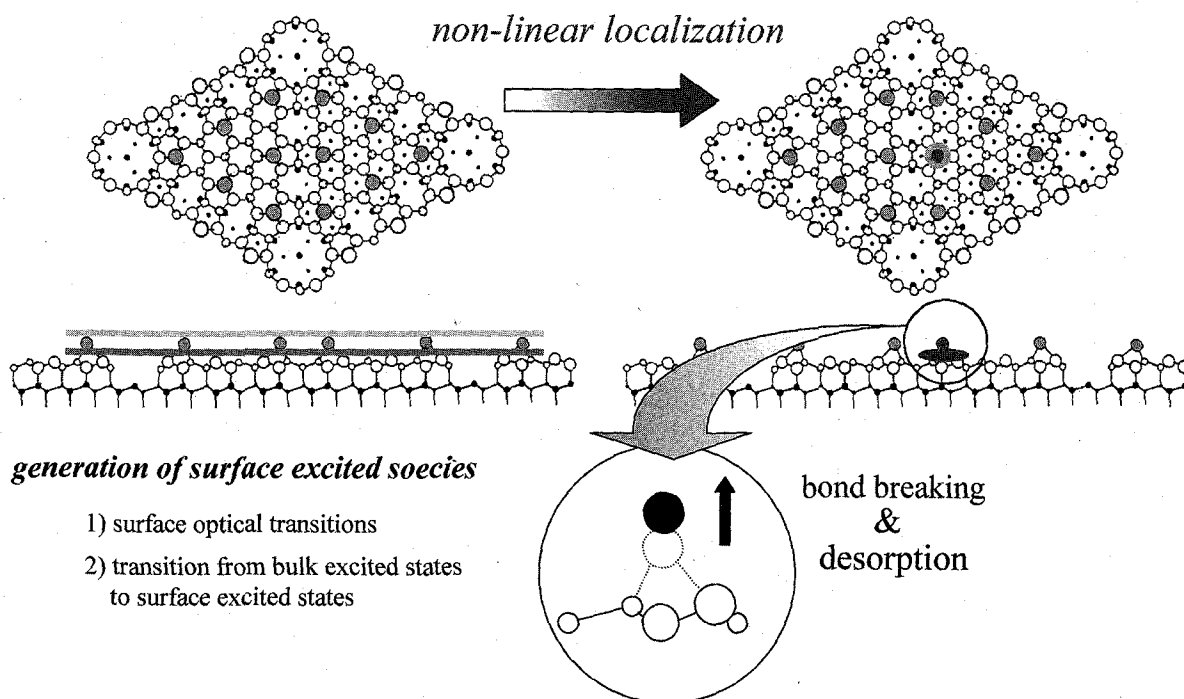


図1 Si (111)-(7x7)表面の構造模式図とこの表面における光誘起構造変化の概略図

ン化分光法)、超高感度に検出することに成功した。その結果、レーザー照射による純粋な電子励起効果によって、7x7構造を構成する adatom のサイト選択的なボンド切断と中性原子の放出が生じる事を明らかにした<sup>[2-4]</sup>。この研究以前には、「レーザー照射による半導体表面構造変化は全てレーザー加熱による表面の溶融に起因する」と考えるのが定説であったが、励起光強度が十分に弱い領域では、電子的過程が支配的になる事、そして半導体表面が光励起に対して敏感な構造的応答をボンドの切断という形で発現させる事、を明らかにした事になる。

この光誘起ボンド切断現象の第1の特徴は、強いサイト依存性である。DAS構造における12個の adatom は、幾つかの構造上の区分が可能である。STM像の統計的解析から、3角形の辺を占めている adatom (center adatom)と頂点を占めている corner adatom は著しい相違を示す。Fig.2は、その統計的解析の1例である。これは、20unit cell 中に含まれる光励起によって発生した adatom vacancy 数の分布を2種の adatom サイトに区分して表したものである。図から、center-adatom がほぼ3倍の効率で除去されている事がわかる。第2の特徴は、効率の非線形的励起強度依存性である。Fig.3に、

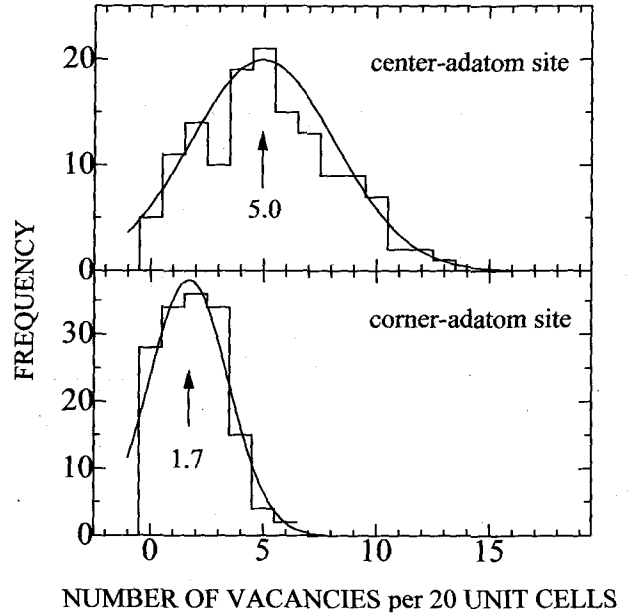


図2 Si (111)-(7x7)表面における adatom のボンド切断効率のサイト依存性

単一パルスによって生ずる adatom vacancy の生成効率 (図の黒丸)と放出原子収量 (図の白丸)を表面励起強度の関数として求めた結果を示す。ボンド切断の効率が励起強度に対して非線形的に増加している事は明らかであり、通常の化学反応

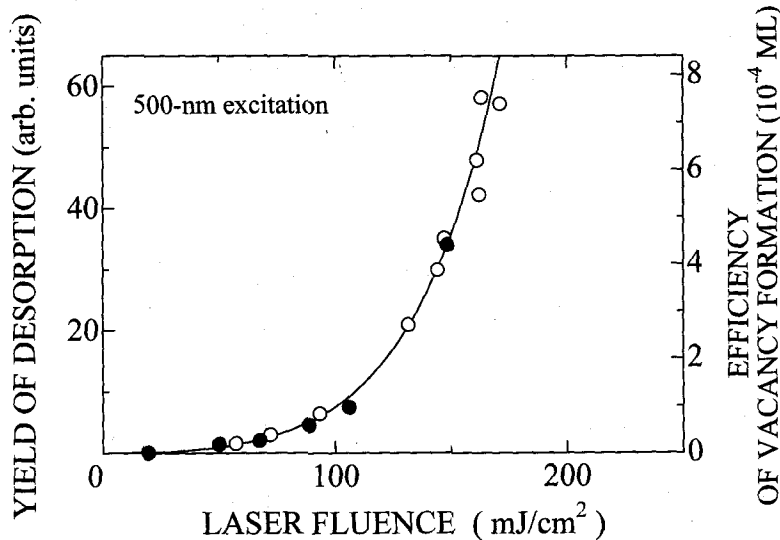


図3 Si (111)-(7x7)表面における adatom のボンド切断効率の励起強度依存性。STM 観察による表面空格子サイトの実測 (●)と放出中性 Si 原子の検出 (○)の結果。

的現象ではない事を示している。この励起強度依存性の特徴は、励起強度の弱い領域では、次数が2-3の冪関数で近似されるが、励起強度の増加と共にその収量は増加し、高強度領域では指数関数的に増加する。

Si (111)-7x7表面での adatom のボンド切断を引き起こす電子励起状態を明確にする為、ボンド切断 (原子放出) 収量の励起波長依存性を測定した。その結果、adatom のボンド切断 (原子放出) は、2 eV の光子エネ

ルギーに対して最も効果的に発生する事が明らかになった。バルク Si の光学スペクトルには、これに対応するピークは全く存在せず、一方、現在までに得られている表面電子構造の知見によれば、7x7表面における表面状態間の遷移が2eV 付近に存在している。すなわち、構造変化が表面電子励起状態の発生によって誘起される事を示している。以上の結果を踏まえて想定される機構を図示したものが、Fig.1である。光励起によって発生した表面励起状態が、特定の表面原子サイトに非線形的に局在してボンド切断を誘起し、原子の真空への放出をもたらす、と考えられる。Si (111)-(7x7)以外の、Si (111)-(2x1)、Si (001)-(2x1)、InP (110)-(1x1)等の他の半導体表面に対しても、基本的には同一の結果がえられており、その考察から、ボンド切断を誘起する励起種は表面価電子帯の正孔であり、同一サイトへの正孔局在によるクーロン斥力がボンド切断の駆動力であることが明らかになりつつある。

では、なぜこのような光励起に対する構造的な応答が表面のみで発生し、結晶内部では生じないのだろうか？その答えは、キャリアの局在という事象が生ずる確率の質的相違にある。結晶、表面をとわず、原子の周期的配列が存在する並進対象場では、電子状態は波動としてのブロッホ波で記述される。その結果形成されるバンドは、半導体の場合10eV 程度、もしくはそれ以上の幅を有する。キャリアが特定の1サイトに局在する事を想定すると、その安定化は周辺の原子配置を変えてポテンシャルエネルギーを増加させる電子格子相互作用がその要因となるが、それによって得られるエネルギーは、数eV 程度であり、バンド幅よりも小さいと評価される。従って、結晶全体にひろがる波動として振舞ったほうがエネルギー的に安定である。ところが、表面電子状態においては、低次元的性質のため、バンド幅が結晶内部に比べて極端に小さくなり（高々数eV 程度）、それと共に、大きな原子変位可能性のために、局在した場合の原子変位を通じての安定化を得るのが容易になる。その結果、キャリアの局在が高い確率で発生し、構造変化を誘起する事が可能になる。すなわち、表面の構造的・電子的性質とキャリアの局在による構造変化の発生という事象の間には、物理的に本質的な関連がある。

ところで、表面サイトへの正孔の局在が表面構造変化の原因であるとする、価電子帯に多くの正孔が存在するP型半導体表面では、有限の確率でこのような表面原子サイトへの2正孔局在が発生し、ボンド切断と原子の放出を誘起する事が予測される。このP型半導体表面の「自発崩壊」は、実際に、III-V族化合物半導体の表面でSTMによる研究によって確認されており<sup>[5]</sup>、その効率が、光誘起構造変化と同じく、2正孔局在理論によって定量的に説明できることが理論的に示されている<sup>[6]</sup>。

#### 4. まとめ

半導体表面においては、光励起によって、表面電子励起状態の特定サイトへの優先的・非線形局在を通じて構造変化が発生する。現在までの成果を総合的にみると、表面での光誘起原子過程は、以下の重要な特徴を示す。第1は、熱的な効果と異なり、多成分原子種のうちで特定の原子種、もしくは特定のサイトに存在する原子のみが選択的かつ優先的に力をうけボンド切断を誘起する（選択性）。第2は、通常の処理では実現不可能な、励起下にもみ固有な構造が発生する（誘起性）。従っ

て、このような特徴を示す機構を明確に理解し、かつ、その制御手法を確立すれば、極めて斬新かつ強力な原子・分子の操作方法へと展開できる。我々は、以上の基礎的知見に立脚し、励起誘起の表面原子過程を、原子・分子のナノメートル領域での完全な組織化が強く要求されるナノテクノロジーにおける新たな1つの構造創製法へと発展さすべく、研究を展開している。

- [1] K. Takayanagi et al. J. Vac. Sci. Technol. **A3**, 15802 (1985).
- [2] K. Ishikawa, J. Kanasaki, K. Tanimura, and Y. Nakai, Solid State Commun. **98**, 913 (1996).
- [3] J. Kanasaki, T. Ishida, K. Ishikawa, and K. Tanimura, Phys. Rev. Lett. **80**, 4080 (1998).
- [4] J. Kanasaki, K. Iwata, and K. Tanimura, Phys. Rev. Lett. **82**, 644 (1999).
- [5] U. Semmler, M. Simon, Ph. Ebert, and K. Urban, J.Phys.Chem. **114**, 445 (2001).
- [6] K. Tanimura, Phys. Rev. B **69**, 033301 (2004).