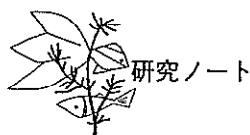


# 光励起による半導体表面原子のボンド切断と構造変化



谷村 克己\*

Laser-induced electronic bond rupture and structural changes on semiconductor surfaces

Key Words : semiconductor, Surfaces, Laser, Electronic excitation

## 1. はじめに

3次元の対称性が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の電子系エネルギーの低下をその駆動力としているが、実現し得る構造は、その低下と格子系の弾性エネルギー損失とのバランスによって決定される。従って、再構成表面は、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。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、準2次元の構造相が出現し、再構成構造に対応して表面固有の擬2次元の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、制限自由度やスクリーニング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次元の物質相と特徴づける事ができる。実際、強い電子格子相互作用と電子相関効果の特徴が、擬2次元系という低次元性と合間って、表面においては、半導体結晶内部では発生し得ない興味ある現象が誘起される。ここでは、表面における光誘起構造変化現象に関する我々の研究結果を紹介する。

## 2. 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、Si(111)面の7x7構造の模式図を示す。この構造は、長年にわたって表面科学の課題として精力的研究がなされてきたものであるが、現在では、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構造に対応して表面固有の2次元の電子状態が形成されるが、その性質は、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

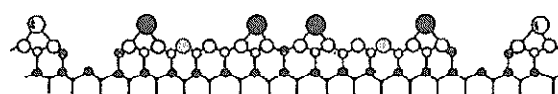
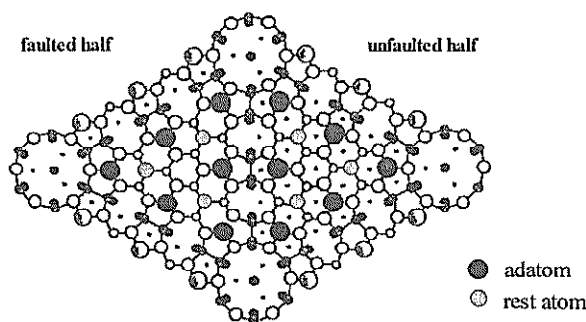


Fig.1 Si(111)-(7x7)表面に対するDimer-Adatom-Stacking fault(DAS)モデル [Ref.1].



\* Katsumi TANIMURA  
 1949年12月生  
 大阪大学大学院工学研究科原子力工学専攻修了  
 現在、大阪大学産業科学研究所・高次制御材料科学研究部門、教授、工学博士、光物性物理学、表面科学  
 TEL 06-6879-8490  
 FAX 06-6879-8494  
 E-Mail tanimura@sanken.osaka-u.ac.jp

ルスレーザーで励起し、それによる表面構造変化を、走査型トンネル顕微鏡 (STM) による表面原子像観察と、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。その結果、レーザー励起による純粋な電子励起効果として、 $7 \times 7$  構造を構成する adatom の選択的ボンド切断と原子放出が生じる事を明らかにした<sup>[2-4]</sup>。我々の研究以前には、「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」とされていたが、励起光強度が十分に弱い領域では、以下の特徴を有する電子的過程が支配的である事を明らかにした。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、20 unit 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。この vacancy 生成効率のサイト依存性は、照射の蓄積効果などではなく、単一のパルス内で発生する現象固有の特徴であり、励起レーザーの波長や強度には依存しない。光誘起による adatom のボンド切断の第2の特徴は、

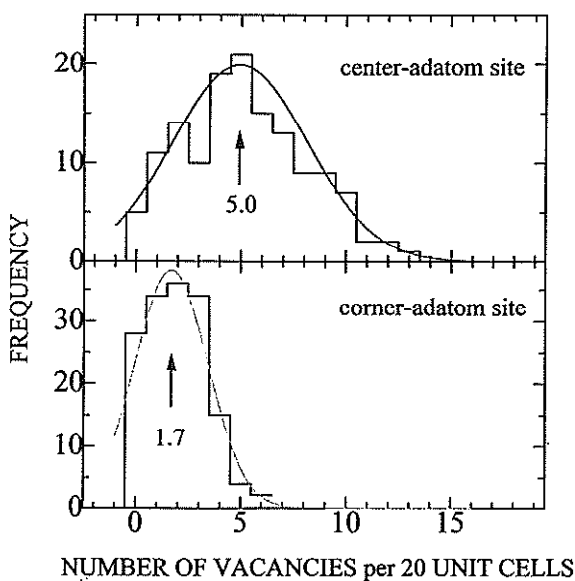


Fig. 2 レーザー照射によって20ユニットセルあたりに発生した center adatom と corner adatom の生成確率の比較

効率の非線形的励起強度依存性である。Fig. 3 に、単一パルスによって生ずる adatom vacancy の生成効率 (図の黒丸) を励起強度の関数として求めた結果を示す。この効率が、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1光子による化学反応の現象ではない事を示している。

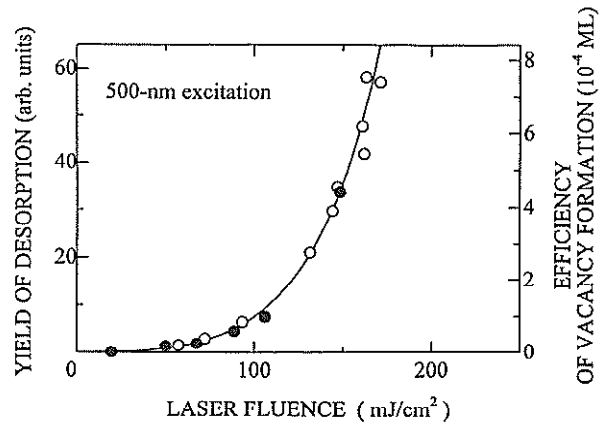


Fig. 3 Si(111)-(7x7)表面 adatom のボンド切断効率の励起強度依存性

adatom のボンド切断によって、真空中に Si 原子が放出される。イオンではなく、電子的基底状態にある中性の Si 原子が主要な放出種である事がこの現象の第3の特徴である。共鳴イオン化分光による放出原子の高感度測定によって得られた放出原子収量の励起強度依存性を図3に白丸で示したが、STM による adatom vacancy 生成効率と全く同様の非線形的依存性を示している。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。励起レーザーパルスと Si 原子のイオン化レーザーパルスとの時間差を系統的に変化させる事によって、放出 Si 原子の速度分布が測定出来る。その結果から、Si 原子は並進エネルギーとして約  $0.15 \text{ eV}$  のエネルギーを持って表面から真空中へ放出される事がわかった。このエネルギーは、励起強度および励起波長に依存しない。従って、光励起以後の緩和の最終段階で発生する反応状態は、同一の状態である。

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。現象が非線形的であるため、通常の効率の定義は適応できない。ここでは、「一定励起強度下の収量」として

効率を定義し、その値を求めた。Fig.4にその結果を示す。この結果から、adatomのボンド切断(原子放出)が、2eVの光子エネルギーに対して最も効果的に発生する事がわかる。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、バルクでの光吸収は表面構造変化には、主要には寄与していない事が結論出来る。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、 $S_3 \rightarrow U_1$ ,  $S_2 \rightarrow U_2$ の表面状態間の遷移がどちらも2eV付近に存在しており、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強く示唆している。

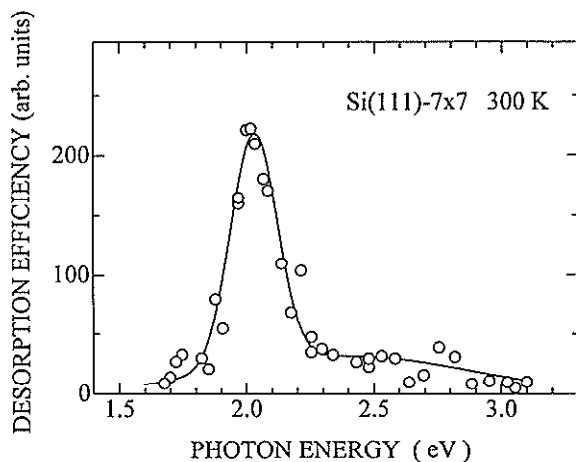


Fig.4 adatomのボンド切断効率の励起波長依存性

### 3. ま と め

以上の結果から、Si(111)-7x7表面上で、電子系の励起効果によってボンド切断を伴う構造変化が誘起され、その構造変化が、表面電子励起状態のcenter-adatom siteへの優先的・非線形局在によって発生するものであると結論できる。この非線形局在による構造変化の発生は、従来の化学反応や固体内の

光誘起局所的構造変化の諸機構と極めて対照的な相違を見せており、電子励起状態が誘起する構造変化の中では、極めて新しい問題であると思われる。ここでは紹介し切れなかったが、光励起による表面構造変化は、(7x7)構造のみならず、Siの他の表面でも、またInPなどの化合物半導体表面でも共通して見られる現象である。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、通常の実現不可能な、励起下のみ固有な構造が発生する(誘起性)。第3は、熱的な励起に比べて著しく原子移動度が活性化される(促進性)。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).

