

平成 22年5月20日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19340083

研究課題名（和文） 電子励起によって半導体低温表面に出現する非平衡相

研究課題名（英文） Non-equilibrium phases appearing on semiconductor surfaces at low temperatures induced by electronic excitation

研究代表者 栃原 浩 (TOCHIHARA HIROSHI)

九州大学・大学院総合理工学研究院・教授

研究者番号：80080472

研究成果の概要（和文）：本研究をスタートさせる以前に、我々は Si(001)c(4×2) 清浄表面構造が約 50 K 以下の低温では低速電子線によって乱れるのを見出していた。本研究では、Ge(111)-Sn 吸着系においても、約 40 K 以下の低温においてのみ起こる低速電子線による表面構造の無秩序化を見出すのに成功した。Si(001)に続く第2の例である。この現象が起こる一般的条件を明らかにするとともに、その微視的メカニズムを提案した。

研究成果の概要（英文）：Just before starting the present study (2005), we had found that the structure of clean Si(001)c(4×2) surfaces undergoes the disordering induced by the irradiation of low-energy electron beam only below about 50 K. In this study we have succeeded to find another example of electron-beam-irradiation induced disordering of the surface structure on the Ge(111)-Sn adsorption system only below 40 K. We have clarified the conditions for the occurrence of this phenomenon, and proposed its microscopic mechanism.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,700,000	2,910,000	12,610,000
2008年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：4302

キーワード：Ge(111)表面、Sn吸着、表面構造、半導体表面、電子線照射効果、低速電子回折、相転移、低温

1. 研究開始当初の背景

Si(001)表面の最安定構造と考えられていた傾斜ダイマーの c(4×2)配列とは異なる異常な表面構造が、低温（約 50 K 以下）での走査トンネル顕微鏡 (STM) 観察により、相次い

で報告され、最安定構造は何か再び注目されていた。申請者らは、STM では電界効果や大きな電流密度が影響していると考え、 10^{-8} も低い電流密度の低速電子回折 (LEED) を用いて最安定構造を調べた [T. Shirasawa et

al., Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 195502]。24 K での LEED パターンは明確な $c(4 \times 2)$ 構造であり、傾斜した Si 原子のジグザグ配列構造であり、最安定構造は $c(4 \times 2)$ であることを示した。しかし、電子線照射を続けると $1/2$ 次のストリークの LEED パターンに変化した。 $1/4$ 次のスポット ($c(4 \times 2)$ 構造に対応) 強度は電子線照射時間に対して急速に減少した。照射後の表面構造は、傾斜ダイマーのジグザグ配列が規則的 ($c(4 \times 2)$) でなく、ダイマー列間の秩序が失われている。実は、このような構造変化は、新たな相転移であると誤って提案されていた。

2. 研究の目的

1章で引用した 2005 年の我々の論文において、低温でのみ起こる電子線照射による Si(001) 表面構造の変化について、以下のようなメカニズムを提案した。「励起した電子の緩和過程で発生する多数のフォノンの蓄積により傾斜ダイマーの反転が起こり、傾斜ダイマーの配列が無秩序化する。上記のフォノンの蓄積は低温でのみおこる。その理由は、表面価電子帯でのバンド内励起による緩和が凍結されるのにしたがって、フォノンの脱励起が禁止されるためである。したがって、電子線照射による構造変化がおこる表面には、半導体的表面価電子バンドが存在すると考えられる。このような電子線照射効果は他の半導体的性質を持つ表面系でも起こるのではと考えた。以上の点に考慮し、以下の 3 つの表面構造に注目した。

(1) Ge(111)-Sn 吸着系

Ge(111) $c(2 \times 8)$ 清浄表面に Sn を蒸着しアニールすると、 $(3 \times 3)R30^\circ$ 表面構造が形成するのが知られている。この表面を冷却すると (3×3) 構造に相転移する。相転移温度は 223 K であり、 (3×3) 構造は秩序構造であるのに対して、 $(3 \times 3)R30^\circ$ 構造は無秩序構造であることがヘリウム原子線回折により証明された。また、 (3×3) 構造が表面 X 線回折で決定された。この構造については 3 章で模式図を示す。秩序・無秩序転移を起す要因は、バルク終端表面に吸着した Sn 原子の高さの揺らぎにある。Si(001) $c(4 \times 2)$ 表面では、それは傾斜ダイマーの傾く向きであった。2006 年になって、30 K 以下に冷却すると、 (3×3) 構造は $(3 \times 3)R30^\circ$ に変化するという実験報告が出て、低温での $(3 \times 3)R30^\circ$ 構造はモット絶縁体であると結論している。本研究においては、 (3×3) 構造の $1/3$ 次スポットの電子線照射による強度変化を調べ、低

温において電子線照射効果が起こるかどうかを調べるのが目的である。

(2) Ge(111)-Pb 吸着系

Ge(111)-Pb 系は (1) の Ge(111)-Sn 系と同じく高温側で秩序・無秩序転移する。低温秩序相の (3×3) は 76 K 以下で無秩序化することが STM により見出された。(1) と同様な研究を行う。

(3) Si(111)-In 系

Si(111) 7×7 清浄表面に In をつけ加熱すると、室温では (4×1) 構造が形成する。この低温相は、半導体的表面電子構造を持ち、電子・フォノン相互作用が強い表面系であることが示されているので、この構造も電子線照射効果を受けている可能性が高い。実際、低温相の構造には無秩序性があることは STM の他、LEED におけるストリークの出現の観察からも確実である。

3. 研究の方法

(1) Ge(111)-Sn 吸着系

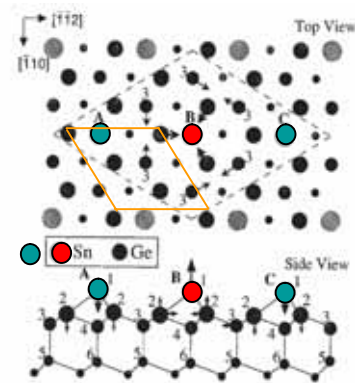


図 1. Ge(111)-(3×3)-Sn の構造模型。破線が (3×3) 単位格子を示す。Sn 原子のうち、真空側に張り出した原子を赤丸、バルク側に変位した原子を青丸で示し、それぞれ up 原子、down 原子と呼ぶ。

Ge(111) $c(2 \times 8)$ 清浄表面に Sn を蒸着しアニールすると、 $(3 \times 3)R30^\circ$ 表面構造が形成するのが知られている。この構造は、図 1 のオレンジ色の実線で囲った部分が単位格子であり、1 個の Sn 原子がバルク終端表面上で 4 層目の Ge 原子の上に相当する場所 (T4 サイトと呼ぶ) にある。この表面を冷却すると (3×3) 構造に相転移する。相転移温度は 223 K であり、 (3×3) 構造は秩序構造であるのに対して、 $(3 \times 3)R30^\circ$ 構造は無秩序構造である。 (3×3) 構造が表面 X 線回折 (SXRD) で決定された。図 1 では原子変位の方向を矢印で示している。図 1 に示されているように T4 サイトに吸着した Sn 原子 (3×3 単位格子あたり

3個)のうち1個は真空側に飛び出し、2個はバルク側に変位して、one up-two down配列である(1U2Dモデル)。高温相の(3×3)R30°は2種類のSn原子の配列が無秩序化したものと考えられている。

本研究においては、Si(001)の時に使った低温LEED装置を改良したものをを用い、(3×3)の1/3次スポットの電子線照射による強度変化を調べ、Si(001)c(4×2)構造のような電子線照射効果が起こるかどうかを明らかにする。さらに、最安定構造が(3×3)であることをLEEDにより確認する。このような研究成果が得られた場合、Ge(111)-Sn系はSi(001)表面での物理過程と本質的に一致しており、電子励起により発生した半導体低温表面の非平衡相の2つ目の出現例とる。

(2) Ge(111)-Pb系についての実験をおこなう。Ge(111)-Sn系と同様に秩序・無秩序転移(3×3)R30° \leftrightarrow (3×3)が観測されていて、T4サイトに吸着したPb原子が縦方向の変位の秩序・無秩序転移と考えられている。秩序相の(3×3)構造のSTMで見られた輝点の規則配列が無秩序化していくのがさらに低温の約76 K以下で観察されている。低温Si(001)のSTMで観察されたように、注入する電子により電子励起が起こったと考えられる。

(3) 3番目の系として、Si(111)-In系を選ぶ。この系は数年前から非常に注目され、パイエルズ転移を起す系として有名である。すなわち、高温相の(4×1)構造は金属的であるが、冷却すると約130Kで相転移を起し半導体的な(8×2)となる。半導体相のLEEDパターンには無秩序の存在を示すストリーク(1/2次)が存在しているので電子線照射が十分に効いていて、表面は既に無秩序構造になっているのではないかと想像される。しかし、さらに低温にしても、このストリークは残るといふ報告がある。(1)(2)と同様な方法により、電子線照射効果を確認する。

4. 研究成果

結論から述べると、本研究の第1ターゲットであるGe(111)-Sn吸着系で、低温においてのみ発現する電子線照射による表面構造の無秩序化の発見に成功した[T. Shirasawa et al., Phys. Rev. B 81 (2010) 081409(R)]。以下に、実験証拠について簡単に述べる。

図2(a)は(3×3)構造の1/3次のスポット強度を電子線照射時間に対してプロットしたもので、80 Kでは緩やかに強度は減少するのに対して、14 Kでは、初期段階において急速に減少する。80 Kの減衰は表面の汚染が時間とともに進むことを意味しているため、そ

の効果を差し引いて強度の減衰を各温度において示したのが図2(b)であり、その初期減衰の傾きから求めた減衰係数((3×3)構造領域の面積の減少速度定数k)を電子線強度に対してプロットしたものが図2(c)である。また、図2(d)から、このような表面構造の無秩序化は約40 K以下の低温でしかおこらないことがわかる。これらの結果は、Si(001)c(4×2)のケースとよく一致している。本研究成果は、最初に発見したSi(001)清浄表面に続く第2の例として非常に価値がある。

得られた成果の国内外における位置づけとインパクトは、以下のように考えている。すなわち、Ge(111)-Sn系の低温の(3×3)から(3×3)R30°への構造変化は、電子線照射効果による表面構造の無秩序化であることを確定したことである。低温のSi(001)c(4×2)で観測された電子線照射効果による表面構造の無秩序化が、Si(001)c(4×2)表面においてのみおこるといものではなく、半導体表面バンド構造をもつ系では普遍的な現象ではないかというインパクトを国内外に与えたと思われる。

最後に今後の展望について以下にまとめた。

低温での電子線照射効果による表面構造の変化は、半導体表面バンド構造をもつ系であれば必ずおこるものではない。その

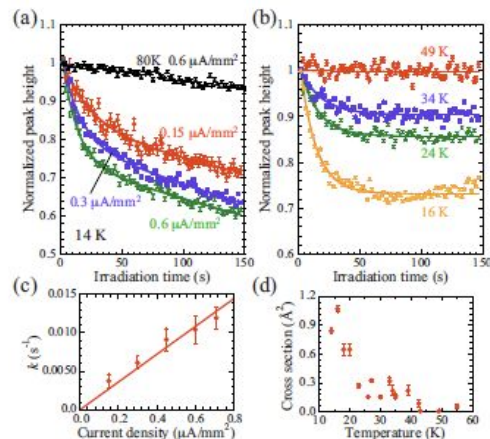


図2. Ge(111)-(3×3)-Sn 表面構造の電子線照射効果。

ほかの条件が必要と考えられる。これまでに発見した2つのケースに共通することは、構造の要素(Si(001)ではダイマー、Ge(111)-Sn系では、1U2DのSn吸着原子)がエネルギー的に双安定構造をもつ、及び、

電子・格子相互作用が強いことである。今後は、これらの条件の精密化と他の条件の存在の探索をおこなうことが必要であるとともに、第3、第4の例を見出すべきであろう。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

(1) T. Shirasawa, H. Tochiara, K. Kubo, W. Voegeli, T. Takahashi, The Ground State of the Sn/Ge(111)-3×3 Surface and its Electron-Beam-Induced Disorder. Phys. Rev. 査読有、 B 81、2010 081409(R)1-4.

[学会発表](計3件)

- (1) 白澤 徹郎, 栃原 浩, 高橋 敏男、電子線照射による Sn/Ge(111)-3×3 表面構造の変化、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 25 日、熊本大学
- (2) Tetsuroh Shirasawa, Hiroshi Tochiara, and Toshio Takahashi、Electron-beam-induced disordering of the Sn/Ge(111)-3×3 structure、26th European Conference on Surface Science、2009 年 9 月 2 日、パルマ(イタリア)
- (3) 久保公孝、白澤 徹郎、高橋 敏男、Sn/Ge(111) 及び Sn/Si(111) 低温相の LEED による検証、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 29 日、立教大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

栃原 浩 (TOCHIHARA HIROSHI)
九州大学・大学院総合理工学研究院・教授
研究者番号：80080472

(2) 研究分担者

高橋 敏男 (TAKAHASHI TOSHIO)
東京大学物性研究所・教授
研究者番号：20107395
白澤 徹郎 (SHIRASAWA TETSUROH)
東京大学物性研究所・助教
研究者番号：80451889