

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2009～2011

課題番号：21244048

研究課題名（和文） 表面電子励起状態および吸着子のダイナミクス

研究課題名（英文） Excited states of surface electrons and dynamics of adsorbates

研究代表者

小森 文夫 (KOMORI FUMIO)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：60170388

研究成果の概要（和文）：

固体表面に局在した低次元電子状態を対象に、表面原子および電子状態の知識を基礎として、電子と原子の動き方を調べる研究を行った。新たに創製した1次元的なナノ構造をもつ表面系では、それらの電子状態分布と電子運動量の緩和時間に一軸性の異方性があることをみいだした。表面電子系が局所的にエネルギーを受け取り、そのエネルギーが表面原子系に移り、その振動を引き起こし、最終的に表面原子移動に至ることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

We have studied dynamics of the atoms and electrons of low-dimensional systems localized at solid surface on the basis of the knowledge of their atomic and electronic structures. Uniaxial anisotropy is found in the distribution of electronic states and the relaxation of electron momentum for newly-fabricated surface systems with one-dimensional and nanometer-scale structures. Motion of atoms at surface is induced by electron energy injected to the surface electronic states through the energy transfer from kinetic energy of the electrons to surface vibration energy of the lattice systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	24,300,000	7,290,000	31,590,000
2010年度	7,900,000	2,370,000	10,270,000
2011年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
年度			
年度			
総計	37,500,000	11,250,000	48,750,000

研究分野：表面物理

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：グラフェン、ゲルマニウム表面、電子状態、走査トンネル顕微鏡、光電子分光

## 1. 研究開始当初の背景

価電子励起電子状態およびそのエネルギー緩和とそれに伴う表面原子移動過程は、半導体表面や金属表面において多くの研究が行われ、電子励起機構と電子系から格子系へのエネルギー移動に関する理解が深まってきた。しかし、基底状態の電子状態や原子構造研究と比較すると、実験が困難なため定量

的な議論が不十分であった。

研究代表者のグループは連携研究者と協力し、フェムト秒パルスレーザーの高次高調波発生による真空紫外・軟X線を用いた表面研究用の時間分解角度分解・内殻二光子光電子分光法を開発していた。この手法を用いると波数空間での電子状態緩和過程を調べることができる状況であった。

また、代表者のグループは、表面状態電子のダイナミクスを実空間でマイクロに調べる新しい手法の一つとして、走査トンネル顕微鏡 (STM) から固体表面に電子やホールを局所的に注入し、その後の表面原子構造変化率を測定することにより、電子励起の格子振動への緩和を調べる方法を開発していた。

そこで、異種原子が吸着したゲルマニウム (Ge) 表面に特色ある低次元金属系を実現して電子状態を調べ、それを基礎として STM を用いた電子および原子ダイナミクスを調べる研究を計画した。半導体表面では、注目する表面金属電子状態がバルク結晶のバンドギャップ内にあるために、表面のみの電子状態を選択的に測定できるという利点がある。

これに加えて、新たな研究として、研究分担者と共同して傾斜シリコンカーバイド (SiC) 基板上に成長したナノグラフェンの成長と電子状態の研究を始めていた。そこで、線形な分散を持つグラフェンの電子状態とその電子ダイナミクスの研究を進展させることを計画した。また、同時期に、スピン偏極した線形な分散をもつ表面金属状態があるトポロジカル絶縁体の研究を研究協力者とともに始めていた。この系も、本研究で行うこととした。

## 2. 研究の目的

本研究は、半導体・絶縁体基板表面に形成した低次元金属電子系の電子状態の知識を基礎として、そこでの原子および電子ダイナミクスを明らかにしようとするものである。特に、特色のある表面系としていくつかの試料を選び、以下を目的とした。(1) 傾斜 SiC 基板上に欠陥が極めて少ない単層グラフェンを作製する方法を開発し、その価電子ディラックバンドとナノ構造の関係および非占有電子状態の電子ダイナミクスを明らかにする。(2) 異元素が吸着した Ge 表面の金属電子状態を調べ、そこに STM 探針からキャリアを注入し、その結果として生じる表面のナノ構造の変化を調べ、表面電子および原子ダイナミクスを明らかにする。(3) スピン偏極した表面電子状態とそのダイナミクスを明らかにする。

## 3. 研究の方法

(1) 二光子時間分解角度分解・内殻光電子分光実験手法の開発とその利用

この時間分解角度分解・内殻光電子分光装置は、連携研究者とともに開発を進めた。チタンサファイアフェムト秒パルスレーザーの2倍波を希ガスに照射することにより、最大 60eV のエネルギー、パルス幅 40 fsec 程度の高調波を発生させる。この光をプローブ光、2倍波をポンプ光とする時間分解角度分解光電子分光装置の改良性能向上を行った。

これは、グラフェンディラック電子の非占有電子状態のダイナミクスの研究に用いた。

## (2) 極低温 STM

極低温 STM を用いた局所キャリア注入電子励起による高分解能原子移動観察手法を改良した。本装置を用いて表面観察を行い、試料の原子構造やナノ構造とそれらの時間変化やキャリア注入による変化を調べた。また、走査トンネル分光、表面定在波観察、表面準粒子干渉測定を行い、占有、非占有電子状態の分散関係や局所電子状態密度を測定した。

## (3) 角度分解光電子分光

研究室の角度分解光電子分光 (ARPES) 装置を改良して使用し、また、必要に応じて物質構造研究所フォトンファクトリーの ARPES 装置を用いて、価電子状態を調べた。

## (4) エピタキシャルグラフェン

定量的なグラフェン電子状態解明には、高品質のグラフェン試料を作製する必要がある。そのために、ガス雰囲気中の熱分解と分子線エピタキシー (MBE) を用いた。作製した試料の評価には、ラマン分光、電子回折、原子間力顕微鏡、STM、ARPES、X線光電子分光 (XPS) を用いた。

## (5) ゲルマニウム表面

ゲルマニウム (001) および (111) 基板を清浄化した後、スズ、シリコンおよび金を蒸着した表面を用いた。スズとシリコンは室温基板に、金は基板を 400°C に加熱した状態で蒸着した。

## (6) トポロジカル絶縁体

研究協力者から単結晶試料の提供を受け、それを、超高真空中でへき開して、そのまま、ARPES 測定、STM 観察と準粒子干渉測定を行った。

## 4. 研究成果

### (1) グラフェン作製

グラフェンの作製基板としては、[1-100] と [11-20] 方向に傾斜した SiC (0001) 基板 (シリコン面) を用いた。熱分解法では、基板アニールの温度と時間、アニール中のガス雰囲気をも最適化することにより、100nm 四方に点欠陥がないグラフェンを作製することができた。傾斜基板を用いることで欠陥が極めて少ないグラフェンが成長できる機構として、グラフェンが基板ステップ付近から成長することを明らかにした。また、MBE グラフェンでは、成長時の基板温度と炭素蒸着速度をも最適化することによりテラスに点欠陥の少ないグラフェンの作製に成功している。しかし、基板ステップ近傍には炭素微粒子が存在し、熱分解と同じ品質のグラフェンはまだで

きていない。

熱分解法では、テラス上とともにステップの上にもグラフェンが成長する。図1は、そのSTM像を3次元表示したものである。テラスの上にもステップ部にもグラフェンの蜂の巣状の格子が認められる。この系のテラス上では、平坦基板上的グラフェンと同じように、基板とグラフェンの界面には $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 超構造を持つ界面層が存在する。このため、グラフェンにも同じ超周期の凹凸ができる。また、異なるテラス上のグラフェンは、ステップ上の曲率をもったグラフェンで連続的につながっている。

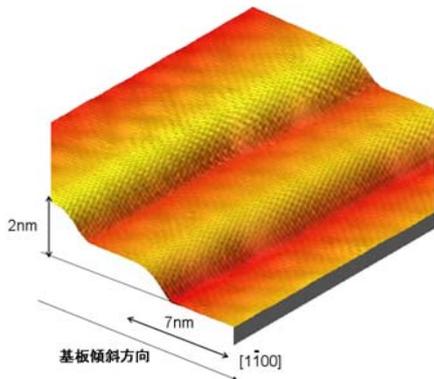


図1  $[1-100]$ と $[11-20]$ 方向に傾斜したSiC(0001)基板上に成長したグラフェンのSTM像。

このように傾斜面に高品質の熱分解単層グラフェンを作製できるのは、本研究グループだけである。そして、独自のナノ構造をもつ高品質グラフェン研究は、他にはみあたらない。また、欠陥の少ないMBEグラフェンを作製できるのも本研究グループだけである。

## (2) ナノ構造グラフェンの電子状態

熱分解によって作製したナノ構造グラフェンの電子状態をARPESによって研究した。このグラフェン系では、 $\pi$ および $\pi^*$ バンドのグラフェン電子は、曲率をもつ部分で運動量を変化させる散乱を受ける。この基板では、ステップは一方向にそろっているので、グラフェンが曲率をもつ方向はそろっている。そのために、光電子スペクトルの線幅は、異方性をもつ。図2(a, b)には、測定された2方向のK点でのバンド構造を示した。バンド形状に異方性はないが、図2(c)のようにフェルミエネルギー付近の線幅は異方性があり、電子散乱時間は曲率あるグラフェン電子が通る方向が短いことがわかる。一方、結合エネルギー0.4eV付近では、テラスの電子は曲率のある部分に来る前に散乱されてしまう。

曲率を持つグラフェンと平坦なグラフェンが交互に並んでいる系では、バンド構造に

も異方性が期待できる。これは、図3のように観測された。8度オフ基板上(図3(c, d))では、基板傾斜方向に2箇所のK点付近のフェルミ面が伸びている。

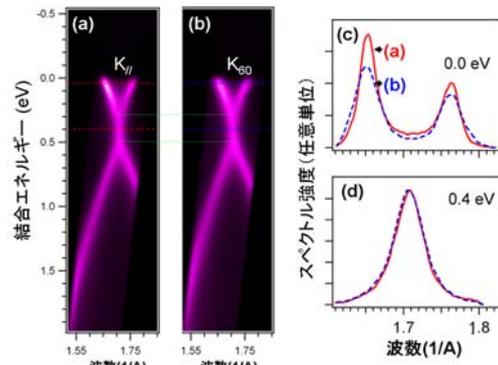


図2 (a, b)4度オフ基板のステップに平行方向(a)と60度回転した方向(b)のK点付近のバンド構造。(c, d)フェルミエネルギー付近(c)と結合エネルギー0.4eV付近(d)の線幅。

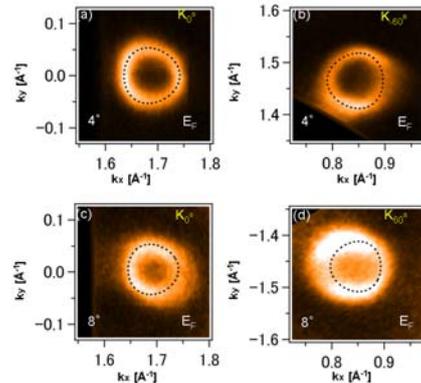


図3 4(a, b)および8(c, d)度オフ基板上のグラフェンのフェルミ面マッピング。x軸が基板傾斜方向に平行である。

この系のK点付近の非占有電子状態の寿命を2光子時間分解角度分解光電子分光によって測定した。ポンプ光は3eV、プローブ光は21eVを用いた。フェルミエネルギー直上の電子の寿命は0.1ps程度であり、これはK点付近のグラフェン電子系が強く光学フォノンと結合していることが原因であると考えられる。

半導体基板上の高品質のグラフェンでかつナノ構造を持つ試料を用いた電子状態研究は、世界的にみても他にない。金属基板上のグラフェンでは、3回対称のナノ構造をもつグラフェンが作製でき、国外で研究が行われている。しかし、電子散乱時間の異方性や一軸性異方性の結果は、金属表面では実現されていない。また、グラフェン電子系のダイナミクスの研究は、主として国外で可視光・赤外レーザーを用いた光学的手法によって

行われてきた。我々の結果は、電子状態を直接観察している点で優れている。真空紫外レーザー光を用いた光電子分光の実験は、欧米の2, 3の研究機関でも始まっており、競争となっている。

### (3) Ge(001)表面の電子格子相互作用による振動寿命

最初に、Ge(001)清浄表面観察中のホール注入による探針直下の局所構造変化率を測定して、電子励起による表面 Ge ダイマー振動励起を調べた。その結果、表面 Ge ダイマーの $\pi$ 状態とバックボンド $\sigma$ 状態にホールを注入すると、構造が変化することがわかった。一方、研究協力者と協力して理論計算を行い、図4に示した二つのダイマー振動モードがこの二つの表面電子状態と強く結合していることを明らかにした。実験結果と理論の解析を用いて、探針からの局所ホール注入によってこの二つのモードの振動が励起され、Ge ダイマーの傾きが変化すると結論した。

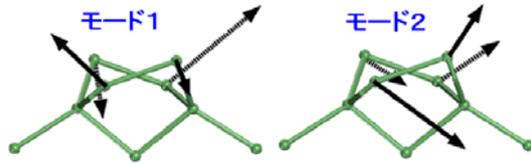


図4 Ge(001)表面の $\pi$ と $\sigma$ 電子状態に強く結合した二つの表面振動モード。

次に、この表面に少量のシリコンまたはスズを蒸着した試料を用いて、これらとゲルマニウムでできているヘテロダイマーについてホール注入による構造変化率を測定した。Sn-Ge ダイマーの振動励起頻度は、Ge-Ge ダイマーに比べて小さく、Si-Ge ダイマーでは頻度が大きいことを明らかにした。

これまでの研究では、ひとつの電子あるいはホールの注入によって、構造変化が生じる一電子過程を観察していた。電子ダイナミクスとしては、複数のキャリア注入が同時に関与する多電子励起過程も重要である。本系においてもこのような過程が、キャリア注入時の電流を増加させることによって実際に生じることを明らかにした。特に、この過程の結果できた局所表面超構造が、一電子過程の結果できた構造とは異なることがわかった。また、これにより、表面ダイマーの振動励起状態の寿命を議論した。

本研究に類似した電子励起による表面原子移動や振動励起に関する研究は、国内外で吸着分子を使って行われている。この場合は、振動励起が分子に局在しているのに対して、本系の振動は2次元的に広がっている点に特徴がある。広がった低次元電子系と2次元的な格子振動との相互作用を議論した研究は他にはない。

### (4) 金吸着 Ge 表面

金吸着 Ge(001)面では、一次元的な原子構造をもつにもかかわらず、異方的な二次元金属的な電子構造となることを明らかにした。図5はそのSTM像である。表面は一次元鎖が並んでいる。この一次元鎖は原子サイズでジグザク構造をしており、鎖方向に結晶格子間隔の8倍の超周期がある。そして、このジグザク構造の一部は、室温のSTM観察中に動くことがある。しかし、隣り合う鎖の間は1nm近くの深さがあり、原子配列がSTMでは観察できない。そのために、詳細な原子構造はまだわかっていない。

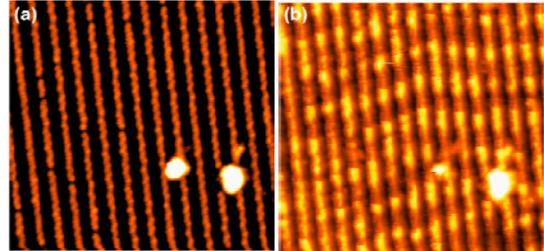


図5 金吸着 Ge(001)面のSTM像。バイアス電圧は $-1.0\text{ V}$  (a) と $0.2\text{ V}$  (b) であり、図の一辺は $27\text{ nm}$ 。

傾斜表面を利用することにより、一次元鎖が基板全体にわたって1方向にそろっている試料を作製することに成功した。これを用いたARPESによる電子状態測定を行った。その結果を図6に示す。この結果から、一次元鎖状になっている方向には電子バンドの分散が小さく、それと垂直方向に分散が大きいことが明らかにした。興味深いことは、この金属状態のフェルミ面が一次元鎖と垂直方向に一次元的になっていることである。

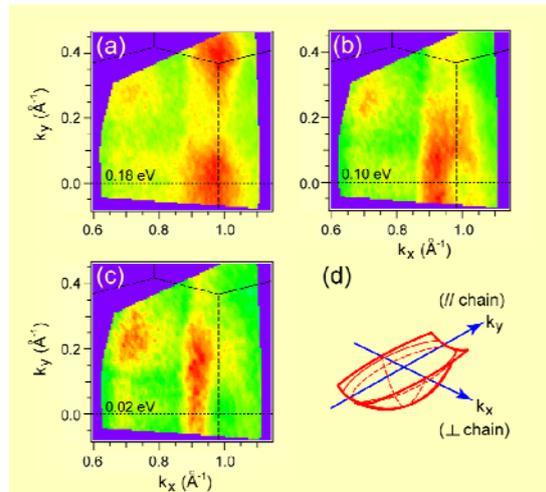


図6 金吸着微傾斜 Ge(001)面の金属表面状態のバンドマッピング(a-c)とバンドモデル(d)。バンドマッピング図は図中の結合エネルギーでの光電子強度。赤い部分ほど光電子強度が大きい。

金吸着 Ge(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  面では、最初に、電子的なバンドとホール的なバンドの二つの表面金属バンドがあり、この二つのバンドのフェルミ面は六角形であることを、ARPES測定により明らかにした。また、研究協力者と共同でバンド構造を理論的に調べ、電子的なバンドは表面の金原子トライマーを起源とし、ホール的なバンドは表面のゲルマニウム原子を起源としていることがわかった。さらに、どちらのバンドもスピン偏極した二つのバンドに分裂していること、スピン向きは単純なラッシュバ分裂のように表面垂直方向ではなく、表面構造とスピン軌道相互作用を正確に取り入れるることによって初めて理解できることも明らかにした。

次に、この表面の電子的バンドが、表面に余剰にある金原子によって、選択的に電子ドーピングされることを明らかにした。この表面電子バンド構造は、バンド計算の結果と定性的には一致している。しかし、ARPESの結果によれば、表面に蒸着した金原子密度が平均1原子層(1ML)を越えると表面の電子的バンドの底が選択的に深くなり、他のバンドのエネルギー変化は小さい。STMによる表面観察によれば、金原子密度が平均1MLを越えると、三角形のナノ構造が増える。図7は、その様子を示すSTM像である。したがって、この三角形ナノ構造が表面金原子起源の電子的バンドを選択的にドーピングしていると結論した。

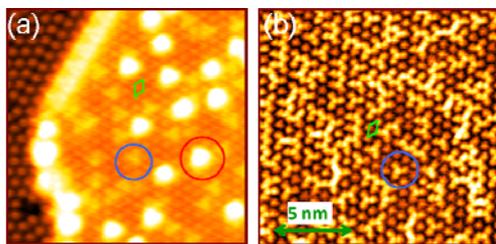


図7 金の平均膜厚が0.7ML (a)と1.3ML (b)の表面の80KにおけるSTM像。(a)では、左側に清浄表面がみえており、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 面には、明るい3角形と丸いクラスターがある。(b)では、明るい3角形のみがあり、その密度は(a)よりも大きい。

金の平均膜厚が1ML以下の時、この表面の室温のSTM像には、たくさんのノイズ信号が観察される。これは、表面を動く原子が存在することを意味している。特に、室温では、観察されるクラスター密度は小さい。また、クラスターと三角形ナノ構造の移動が観察された。このことから、室温ではクラスターを形成している原子が多数動いており、さらに三角形ナノ構造を形成する原子も動いていることがわかった。一方、80Kでは、通常の1nA以下のトンネル電流でSTM観察するとクラスターと三角形のナノ構造も移動しなかった。室温で安定な構造は、理論計

算や回折測定から決められた金トライマーからなる規則原子構造である。平均の金蒸着量が1MLを超えるとクラスターがなくなり、三角形ナノ構造が増えることから、室温で移動する余剰な原子のうち、三角形のナノ構造を形成するものが表面電子バンドのドーピングに寄与していると結論した。

どちらの表面も欧米の研究者が同時期に研究を行っていて世界的に注目を浴びていた系である。金吸着 Ge(001)面では、ドイツと米国の研究者が共同で、彼らの不十分な実験結果に基づき表面鎖構造に平行に強い分散をもつ一次元電子系であるという誤った結果を主張していた。我々が行ったバイアス電圧に依存した高分解能のSTM像、電子回折パターン、傾斜面上で表面鎖構造が一方向に揃った試料でのARPESバンドマッピング測定などにより、上記のように彼らの主張が誤りであることを明確にした。また、金吸着 Ge(111)面では、我々が発見した2つの金属バンドの存在やそのスピン軌道相互作用による分裂などは、ドイツのグループによって確認された。室温で動く原子、クラスター、三角形ナノ構造、電子ドーピングに関する研究は、他では行われていない。これらの系は、スピン偏極している金属的なバンドを有する数少ない系のひとつである。さらに、傾斜基板を使って一次元性を付加するなどの手法で、低次元電子系の物理を深める研究への発展させている。

##### (5) トポロジカル絶縁体表面状態

研究協力者と共同で、合金組成  $x$  が異なるトポロジカル絶縁体  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$  の表面状態をARPESとSTMを用いた準粒子干渉で調べた。ARPESでは占有電子状態のバンド分散を精度よく決めた。また、スピン分解光電子分光により、スピン偏極バンドのスピン向きを決定し、占有バンドの帰属を決定した。準粒子干渉では、非占有状態のバンド分散も測定できるので、5本あるスピン偏極金属バンドがどのように接続されているかを明らかにした。同じ手法を用いて、試料の組成変化に応じて、トポロジカル分類の異なる表面状態間の遷移も観察した。さらに、この表面バンド構造の温度依存性を測定し、5Kと130Kで、バンドエネルギーが変化することをみいだした。

国内外の複数のグループがトポロジカル絶縁体表面状態の研究を行っている。その中で、 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$ における上記の表面状態は、本研究によって、初めて明らかになった。最近も新しいトポロジカル絶縁体が発見され、それらと通常の物質との界面の性質が理論的に解析されている。本研究で用いた実験手法を適用し、新しいトポロジカル絶縁体表面状態の研究を発展させることができる。

## 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 12 件)

- ① K. Nakatsuji, T. Yoshimura, K. Morita, S. Tanaka and F. Komori: Uniaxial deformation of graphene Dirac cone on a vicinal SiC substrate, Phys. Rev. **B85** (2012) 195416, 1-6.
- ② K. Nakatsuji, Y. Motomura, R. Niikura, and F. Komori: Shape of metallic band at single-domain Au-adsorbed Ge(001) surface studied by angle-resolved photoemission spectroscopy, Phys. Rev. **B84** (2011) 115411, 1-4.
- ③ K. Nakatsuji, R. Niikura, Y. Shibata, M. Yamada, T. Iimori, and F. Komori: Anisotropic splitting and spin polarization of metallic bands due to spin-orbit interaction at the Ge(111)( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°-Au surface, Phys. Rev. **B84** (2011) 035436, 1-4.
- ④ K. Nakatsuji, Y. Shibata, R. Niikura, F. Komori, K. Morita and S. Tanaka: Shape, width, and replicas of bands of single-layer graphene grown on Si-terminated vicinal SiC(0001), Phys. Rev. **B82** (2010) 045428, 1-5.
- ⑤ A. Nishide, A. A. Taskin, Y. Takeichi, T. Okuda, A. Kakizaki, T. Hirahara, K. Nakatsuji, F. Komori, Y. Ando, and I. Matsuda: Direct mapping of the spin-filtered surface bands of a three-dimensional quantum spin Hall insulator, Phys. Rev. **B81** (2010) 041309 (R), 1-4.
- ⑥ K. Tomatsu, K. Nakatsuji, M. Yamada, F. Komori, B. Yan, C. Yam, and T. Frauenheim, Y. Xu, and W. Duan: Local vibrational excitation through extended electronic states at germanium surface, Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 266102, 1-4.

[学会発表] (計 78 件)

- ① 中辻寛, 飯盛拓嗣, 吉村継生, 石田行章, 山本貴士, 辛埴, 金井輝人, 渡部俊太郎, 栗栖悠輔, 梶原隆司, 田中悟, 小森文夫: 微傾斜SiC上グラフェン $\pi$ 電子状態の時間分解光電子分光 II、日本物理学会(関西学院大学、平成24年3月26日)。
- ② K. Nakatsuji, T. Yoshimura, K. Morita, S. Tanaka and F. Komori: Graphene Band Engineering on One-Dimensionally-Modulated SiC Substrate,

AVS 58th International Symposium (Nashville, U.S.A. Oct. 31, 2011).

- ③ K. Nakatsuji, Y. Motomura, R. Nikura, T. Iimori, T. Yoshimura, Y. Iwasaki and F. Komori: Metallic surface state at a single-domain Au-adsorbed Ge(001) surface studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy, ECOSS-28 (Wrocław, Poland, Aug. 31, 2011)
- ④ K. Morita, S. Tanaka, N. Uehara, K. Nakatsuji, and F. Komori: Enhanced anisotropic growth of graphene on vicinal SiC surfaces - Formation of graphene nanoribbons, MRS Fall Meeting (Boston, Nov. 30, 2010)
- ⑤ K. Nakatsuji, R. Niikura, Y. Shibata, M. Yamada, T. Iimori, Y. Oda, A. Ishii and F. Komori: Two dimensional electronic structure of Ge(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au surface, ECOSS-27 (Groningen, Aug30, 2010)

[その他]

ホームページ等

<http://komori.issp.u-tokyo.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小森 文夫 (KOMORI FUMIO)  
東京大学・物性研究所・教授  
研究者番号: 60170388

### (2) 研究分担者

中辻 寛 (NAKATSUJI KAN)  
東京大学・物性研究所・助教  
研究者番号: 80311629  
田中 悟 (TANAKA SATORU)  
九州大学・工学系研究科・教授  
研究者番号: 80281640

### (3) 連携研究者

渡部 俊太郎 (WATANABE SHUNTARO)  
東京大学・物性研究所・教授  
研究者番号: 50143540  
辛 埴 (SHIN SHIKI)  
東京大学・物性研究所・教授  
研究者番号: 00162785