半導体表面におけるレーザー光誘起脱離とその電子的機構

金崎 順一*1・谷村 克己*1

Laser-induced Desorption from Semiconductor Surfaces
and its Electronic Mechanism

Junichi KANASAKI and Katsumi TANIMURA

Institute of Scientific and Industrial Research Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan

(Received April 17, 2006, Accepted June 3, 2006)

1. はじめに

半導体結晶をある面方位に沿って切断し、結晶内部の周期構造がそのまま終端した表面を仮想的につくったとする。その表面には真空側に伸びた、多数の非共有電子対（ダングリングボンド）が存在する事になる。現実の表面では、このダングリングボンドの存在からくる電子系のエネルギー増加を減少させるべく、その数を減少させたり、表面原子の軌道再混成とダングリングボンド間の電荷移動を起こし、その結果として、結晶の面指数や表面構成原子の組成、温度などに依存しつつ、表面数原子層に局限された表面固有の構造を形成する¹⁾。これに対応して、表面電子状態も表面構造に固有の特徴を有する。従って、半導体表面の原子構造と電子構造は、一般に、結晶内部の構造とは大きく異なっている。この様な表面再構成の結果発生した半導体表面は、結晶内部とは異なる性質を有する新規な擬2次元的凝縮相と特徴付けることができ、半導体結晶内部では起こらない種々の現象が、表面固有の現象として発生する。本稿では、その代表的な例として、レーザー光励起に対する半導体表面の構造的応答と表面原子脱離の物理について、我々の研究結果に基づいて解説する。

表面を含め結晶等の凝縮系の物性は、通常、電子系の運動と格子系の変化を区分して考える断熱的描像に基づいて理解されている。しかし、凝縮相における原子間結合様式は構成原子の電子状態に強く依存し、原子構造と電子状態は密接不可分の関係にある。このことは、原理的に、光や電子線等の外的刺激で凝縮系の電子状態を変化させると、凝縮構造が大きな変化を受ける可能性を内包している事を意味しており、実際に、3次元結晶においても、光誘起構造変化を示す物質が幾つか確認されている。半導体結晶内部においてはこのような光誘起構造変化は起こらないが、これは電子状態の変化に対して原子構造を安定に保つ幾つかの機構が作用している事による。しかしながら、表面においては、電子間スクリーニング効果の低減によるクーロン相関効果の増大や大きなキャリア有効質量、さらに、表面格子系の大きな緩和自由度がこの安定化機構の効力を低下させ、電子状態の変化が大きな構造変化を発生させる可能性を有する。最近、結晶内部にお

いては電子系と格子系との相互作用の弱いシリコンにおいても、その表面をレーザー光や電子線で励起すると、表面固有の原子構造が電子的な過程によって変化することが確認されている²⁻¹⁴⁾。このような電子系の励起によって誘起される半導体表面構造の不安定性は、擬2次元的凝縮系である表面固有の現象として物性物理学的に興味深いだけでなく、表面プロセッシングなどの工学的側面からも極めて重要である。

表面とレーザー光との相互作用については、これまで、レーザーアニーリングやレーザーアブレイションなど、応用面からの興味により膨大な知見が蓄積されてきた。表面と光との相互作用の初期過程は電子系の励起である。この電子系に付与されたエネルギーは、その後格子系へと伝達され、熱エネルギーへと変換される。励起光の強度が増大し、変換された熱エネルギーがあるしきい値を越えると、表面溶融が誘発される。この場合、レーザー加熱と溶融に起因する表面構造相の転移・破壊や表面構成原子の蒸発等がマクロなスケールで発生する¹⁵⁻¹⁶⁾。これに対し、本稿で扱う励起強度は溶融閾値よりも十分に低い領域である。そのような弱励起領域においても、表面構造の変化や構成原子の脱離は誘起される。しかしながら、表面原子結合の切断が局所的に起こるのが特徴であり、強励起領域において観察される現象とは本質的に異なる²⁻¹⁰⁾。本稿では、代表的半導体表面であるSi(111)-(7×7)をモデルケースとして取り上げ、トンネル顕微鏡(STM)を用いた表面構造変化の原子スケールでのその場観察及びレーザーイオン化分光法による表面脱離中性粒子の高感度測定の結果を紹介し、レーザー光励起により表面原子結合が電子的に切断される機構について解説する。

2. Si(111)-(7×7) 表面における光誘起構造変化

Si(111)面の7×7再構成表面の構造モデルをFig. 1(a)に示す。図中には、光誘起構造変化機構の概略も示されている。この表面では、数層にわたる大きな原子変位によって7×7という大きな基本格子が形成される¹⁷⁾。空孔（コーナーホール）及び2量体によって囲まれた表面基本格子は、12個の最上層シリコン原子（アドアトムと呼ぶ）とレストアトムと呼ばれる6個の第一層原子を含む。表面基本格子内に含まれる12個のアドアトムは、その幾何学的配置や化学的性質により、4つの種類に分類することができる¹⁸⁾。まず、この基本格子は6つの2量体で囲まれた2つの正三角形の領域に区分することができ、そのうち半分の領域(Fig. 1(a))

*1 大阪大学産業科学研究所（〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘8-1）

Fig. 1 A schematic lattice diagram of dimmer-adatom-stacking fault model of (7×7) reconstruction on Si(111) surface, (a), and STM images of this surface before, (b), and after, (c), excitation with 600 nm laser pulses of 23 mJ/cm^2 .

左側領域)では表面第一原子層が第四原子層に対して積層欠陥を形成している (faulted half unit; FH) のに対して, もう一方の領域は積層欠陥を含まない (un-faulted half unit; UFH). さらに, 各領域に含まれる6つのアドアトムは, コーナーホールに隣接する3つのアドアトム (コーナーアドアトム) と隣接していない3つのアドアトム (センターアドアトム) に分類することができる. これらアドアトムとレストアトムに加え, コーナーホールの中央に位置する第四層原子を加えた合計19個の原子がダングリングボンドを有しており, この再構成構造に固有な表面電子状態をフェルミ面近傍に形成する¹⁾. この表面のSTM像を **Fig. 1(b)**に示す. 図中実線で囲まれた領域が表面基本格子であり, 格子内に見られる12個の輝点は最外層アドアトムに対応する.

この表面に波長600 nm, パルス幅20 nsec のレーザー光を照射した後に得たSTM像を **Fig. 1(c)**に示す. ここで用いた励起光の強度は 23 mJ/cm^2 で, この表面の溶融しきい値強度の1/10以下に相当する. 照射後の構造を見ると, 光励起によりアドアトムサイトに空格子点が多数形成されていることがわかる. 空格子点サイズの分布を統計的に解析した結果, 生成される空格子点の80%が単一のアドアトムサイトのみを含む孤立空格子点であり, 複数のアドアトムサイトにまたがる空格子点クラスターはほとんど生成されないことが明らかとなった. このように, 溶融しきい値以下の弱励起下においては, 表面アドアトムサイトにおける局所的な結合切断が主要な過程であることがわかる. すなわち, 照射後においても, 基本的には (7×7) 周期構造は保たれており, 溶融しきい値以上の強励起下において観察される表面溶融や準安定構造の形成等とはまったく異なる現象であることがわかる.

表面の同一スポットにパルス光を繰り返し照射し, 空格子点サイト全数密度の増加分 N_t , そして, コーナー及びセンターアドアトムサイトにおける空格子点生成量の比 R を, 励起パルス数 (照射ドーズ量; m) の関数として測定した.

Fig. 2 The concentration of laser-induced adatom vacancies, (a), and the ratio of the number of vacancies located at the corner-adatom site relative to that at the center-adatom site, (b), as a function of the number of 600-nm laser pulses of 23 mJ/cm^2 . (Adapted from ref. 3.)

Fig. 3 The efficiency of adatom-vacancy formation (solid circle) and the yield of Si-atom desorption induced by irradiation with a single shot of a 600-nm laser pulse (open squares). Solid curve pertaining to data points is the best-fit curve of the formula derived from the two-hole localization mechanism (see text).

その結果をそれぞれ **Fig. 2(a)** 及び **(b)** に示す. 図から明らかのように, N_t は表面原子密度の6%程度まで m に比例して増大する. 一方, 空格子点密度の増加に依存せず, $R \approx 0.3$ でほぼ一定の値を示す. すなわち, センターアドアトムサイトでは, コーナーアドアトムサイトに対して3倍程度高い効率で空格子点が生成される. これに対し, FH と UFH ユニットに対して, 実質的な結合切断効率の差は観測されなかった. **Fig. 2** の結果は, アドアトムの結合切断過程にいかなるパルス積算効果もなく, 観察された結合切断の強いサイト依存性は単一パルス内で誘起される結合切断過程の特徴である事を示す. 同様の振る舞いは, 266–700 nm の広い励起波長領域において共通に観察される現象であり, この表面における励起誘起結合切断の重要な特徴の一つに挙げることができる.

N_t - m 依存性の傾きより, 単一パルス当たりの空格子点生成の効率 (結合切断効率) を定義することができる. 幾つか

の励起強度に対して同様の測定を行い、結合切断効率の励起強度依存性を得た。600 nm 励起での結果を **Fig. 3** 内黒丸で示す。結合切断効率は、 10^{-6} – 10^{-5} ML/pulse (ML: 原子層) 程度の大きさで、励起強度に対して非線形に増大している事がわかる。

3. Si(111)-(7×7) 表面における光誘起 Si 原子脱離

前節において、光励起により表面完全格子サイトにおける原子結合が局所的に切断されることを示した。照射後の表面に吸着原子やその集合体が観察されないことから、除去された表面構成原子の大半は表面に留まることなく真空中へ放出されると考えられる。従って、光脱離する粒子種を分光学的に測定することにより、この表面での光誘起結合切断過程に関する重要な知見が得られるものと期待できる。しかしながら、2 節で述べたように、単一パルス当たりの結合切断効率は極めて低い上、表面からの脱離種は一般に中性である²⁻⁸⁾。従って、脱離測定では、極微量 ($\sim 10^{-6}$ ML/pulse) の中性脱離粒子を検出することが本質的に重要となる。従来の脱離測定において用いられた 4 重極質量分析器は、検出感度が 0.1 ML 程度と低い^{16,19,20)}。従って、脱離測定時において巨視的な表面構造破壊を回避することができず、表面擬 2 次元系固有の現象を明らかにすることは極めて困難である。ここでは、ナノ秒レーザー共鳴イオン化分光^{2,3)}及び、フェムト秒レーザー非共鳴イオン化分光^{5,8,21)}による高感度脱離中性粒子検出法について概説した後、Si(111)-(7×7) 表面におけるレーザー励起 Si 原子脱離についてレーザーイオン化法による分光測定をおこなった結果を紹介する。

共鳴・非共鳴イオン化分光による脱離原子高感度検出システムの概略を **Fig. 4** に示す。測定では、励起用のパルス光 (励起光) とイオン化用のパルス光 (イオン化光) として 2 つの独立した光源を用い、パルス遅延発生器により 2 つの光パルスの時間差を調整した。励起光から時間遅延させたイオン化レーザー光を表面に平行に入射し、励起光の照射スポットの前方で集光させる。励起光により脱離した中性原子のうち、設定した遅延時間後にこの集光領域 (イオン化領域) に到達した原子のみが、共鳴あるいは非共鳴多光子吸収過程によりイオン化される。さらに、イオン化された粒子は、電場により飛行時間型分析器へと誘導され、質量 (M/e) 分析後、マイクロチャンネルプレートにより検出される。ナノ秒共鳴イオン化においては、イオン化光エネルギーに共鳴した原子内許容遷移を有する脱離種のみを選択的かつ高感度に検出する^{3,4)}。一方、フェムト秒非共鳴多光子イオン化の場合、イオン化光フラックスを高める事により非共鳴多光子吸収を効果的に誘起させる。そのため、粒子種やその電子状態に関わらず全ての脱離粒子を同時高感度に検出することが可能で、イオン化ポテンシャルの大きい非金属元素の検出や複数の脱離種の同時検出に対して特に有用である^{5,8,21)}。

ここでは、Si(111)-(7×7) 表面からの光励起脱離種をナノ秒共鳴イオン化法により測定した結果について述べる。脱離測定で用いた励起光の強度は、**Fig. 3** で示した STM 観察の場合と同程度に設定している。従って、表面での結合切断

Fig. 4 Schematic diagram of experimental setup for high-sensitive desorption measurements by means of post-ionization spectroscopy technique.

Fig. 5 The ion yield as a function of photon energy of ionization laser pulses, (a), and as a function of power of ionization laser pulses at a photon energy of 4.928 eV, (b). The surface was excited with 200-fsec laser pulses of 406 nm. The pulse width of the ionization laser pulse is 20 nsec.

効率はパルス当たり 10^{-7} – 10^{-5} ML 程度と評価できる。

Fig. 5(a) は、イオン化光の光子エネルギーを変化させ、質量 M/e=28 のイオン強度を測定した結果である。検出されたイオンの強度は、光子エネルギーが 4.928 eV において共

Fig. 6 Time-of-flight spectra of Si atoms desorbed from Si (111)-(7×7) irradiated by 532-nm laser pulses of fluence of 84 mJ/cm² (open circles) and of 245 mJ/cm² (solid circles). The yields are normalized to give the same peak intensity.

鳴的に増大していることがわかる。この光子エネルギー (4.928 eV) は、シリコン原子の基底電子状態 $^3P_0(3s^23p_2)$ から励起状態 $^3P_1(3s^23p_4s)$ への遷移エネルギーに一致する²²⁾。次に、イオン化光の光子エネルギーを4.928 eV に固定し、その強度を変化させたときの $M/e=28$ イオン強度を測定した結果を **Fig. 5 (b)** に示す。イオン強度は、イオン化光強度の2乗で増大した後飽和している。これらの結果は、電子の基底状態で脱離されたシリコン原子が、イオン化光により励起状態 3P_1 へ共鳴的に遷移し、更に、イオン化光のパルス内にもう一つの光子を吸収することによりイオン化 (イオン化ポテンシャル8.1 eV) されたことを示している。以上の結果より明らかなように、脱離種の共鳴イオン化分光法は、極微量脱離原子検出に有効である上、主要な光脱離種の電子状態に関する知見も与える。

既に述べたように、励起光とイオン化光との遅延時間は、シリコン原子が表面からイオン化領域まで到達するまでに要した飛行時間に対応する。従って、遅延時間を変化させてイオン強度を測定する事により脱離シリコン原子の飛行時間スペクトルを測定することが可能である。**Fig. 6** に2つの異なる励起強度 (84, 245 mJ/cm²) に対して得られた脱離 Si 原子の飛行時間スペクトルを示す。ここでは、スペクトルの分布形状に注目するため、ピーク強度が一致するよう検出イオン強度を規格化している。励起強度が3倍程度異なるにもかかわらず、脱離シリコン原子は同一のピーク飛行時間及び分布形状を示している。これに対し、レーザー蒸発による脱離原子の速度分布は、励起強度の増大につれてピーク飛行時間が小さい方向へ移動することが報告されている¹⁶⁾。飛行時間分布が励起強度に対して変化しないという結果は、レーザー蒸発の場合と全く異なっており、シリコン原子脱離過程が、熱的でなく、電子的であることを強く示唆している。

得られた飛行時間分布より、並進運動エネルギー ϵ に対する脱離 Si 原子の数密度 $N(\epsilon)$ を評価した。次節で述べる一次元脱離モデルとの相関を考慮し、エネルギー分布に変換する際に、得られた脱離強度を位相空間因子として速さの2乗 v^2 で除している²³⁾。いくつかの異なる励起波長及びパルス幅の励起光に対する結果を **Fig. 7** にまとめる。 $N(\epsilon)$ は 0.02 eV の位置で急激に立ち上がり、0.06 eV でピークを形

Fig. 7 The translational energy distribution of Si atoms desorbed by the laser-induced electronic bond breaking of adatoms of Si(111)-(7×7). Excitation was made at 300 K with laser pulses of different characteristics in wavelengths, fluences and temporal widths. Data for different types of laser lights are normalized to provide the same peak height. (from ref. 4.)

成した後、0.6 eV まで指数関数的に減衰している。また、この並進エネルギー分布形状は、励起光の強度・波長・パルス時間幅に依存せず同一である。これらのスペクトルは、単一パルスあたり $10^{-7} \sim 10^{-5}$ ML 程度の脱離粒子を測定して得られた結果であり、低感度測定においてしばしば問題となる、気相中での脱離粒子間の衝突による効果は無視する事が出来る²⁴⁾。従って、**Fig. 7** の結果は、脱離粒子への並進エネルギー付与に関与する電子の結合切断の最終過程を特徴づける重要な知見である。並進エネルギー分布形状が一致するという結果は、結合切断を発生させる緩和励起状態が励起条件によらず共通であることを強く示唆している。

ここで、脱離と表面アトムサイトでの空格子点生成との相関を確認しておく必要がある。**Fig. 3** 中の白丸は、600 nm 励起でのシリコン原子脱離収量をいくつかの励起強度に対して測定した結果である。励起強度に対して、結合切断効率 (空格子点生成効率) と全く同じ非線形性を示す事がわかる。この結果は、シリコン原子脱離が7×7表面上のアトムサイトにおける結合切断により直接的に引き起こされる事象であることを実証している。励起強度に対する脱離効率の非線形性は、波長やパルス幅など励起光の条件に関係なく共通して観測される結果であり、この表面での励起誘起結合切断の重要な特徴の一つである⁷⁾。

脱離収量が励起強度に対して非線形に依存するため、一般的な意味での脱離断面積を評価する事は出来ない。そこで、便宜上、同一励起強度に対する脱離収量を‘脱離効率’と定義し、異なる励起波長における脱離効率を比較した。**Fig. 8** にその結果を示す。2.05 eV の位置で効率が共鳴的に増大している。このエネルギー領域において、バルクの光吸収係数は光子エネルギーに対して単調に増大するのみで、観測されるような共鳴的な構造を示さない。従って、結晶内部での光学遷移がこの表面での光誘起脱離過程に関与している可能性は考えにくい。既に報告されている Si(111)-(7×7) 表面の電子バンド構造によれば¹⁾、1) レストアトムダングリングボンドに起因する占有バンドからアトムバックボンドに起

Fig. 8 Photon energy dependence of the desorption efficiency of Si atoms from the Si(111)-(7×7) surface for a fluence of 150 mJ/cm² (from ref. 3).

因する非占有バンドへ、2) アドアトムバックボンドに起因する占有バンドから、アドアトムダングリングボンドに起因する非占有バンドへ、という2つの表面状態間の遷移エネルギーが2.0 eV近傍に位置する。Fig. 8の結果は、この表面における電子的結合切断に、表面固有の電子バンド間遷移が重要な役割を果たしている事を強く示唆している。

4. 励起誘起構造不安定性の電子的機構

前節で示した様に、電子的な過程により Si(111)-(7×7) 表面の完全格子サイトにおいて局所的結合切断が発生し、表面構成原子が脱離すると共に表面空格子点が発生する。すなわち、観測された電子励起誘起構造不安定性は、この表面擬2次元構造に固有な現象である。脱離効率の励起波長依存性における共鳴的増大は、表面バンド間遷移エネルギーに対応しており、光学遷移により生成される電子励起状態は、2次元的に広がったプロホップ状態と考えられる。一般に、原子結合を局所的に切断するためには、電子励起種がその原子サイトに局在することが不可欠である²⁵⁾。従って、結合切断効率の強い非線形性は、結合切断に関与する表面励起種の局在過程に非線形な過程が含まれている事を示している (Fig. 1 (a)参照)。非線形の結果を説明するモデルの内、光励起により生成された2正孔の局在による結合切断モデルが、半導体表面における励起誘起不安定性の特徴を最も合理的に説明することがわかった²⁻⁸⁾。このモデルでは、2つの自由正孔が同一表面原子サイトに局在し、ネガティブU状態を生成する際に伴う大きな格子緩和と、2正孔局在状態での正孔間の強いクーロン反発力が結合切断の実効的駆動力と考える²⁰⁾。ここでは、住²⁶⁾及び谷村ら²⁷⁾の取り扱いに従って2正孔局在効率を定式化し、励起誘起結合切断の実験結果と2正孔局在モデルとの整合性について示した後、2正孔局在から結合切断に至る電子的機構を考える事とする。

表面単一原子サイトに2つの自由正孔が引き続いて局在する事により2正孔局在状態が生成すると仮定すると、2正孔局在効率は $K = N_d \xi$ と表現する事ができる。ここで、 N_d は第1正孔が局在した状態の表面密度、 ξ は第1正孔が既に局在している表面サイトに第2の自由正孔が局在して2正孔局在状態を形成する効率である。脱離測定で用いた励起波

長の領域では結晶内部におけるバンド間遷移も発生するため、光照射により表面に自由正孔が生成される過程として以下に示す2つのチャンネルを考えることができる。第1は、結晶内部における電子遷移により生成されたバルク正孔が表面に遷移することによるチャンネルである。第2は、表面バンド間の光励起により直接的に表面正孔が生成されるチャンネルである。谷村らは、光励起下における表面及びバルクキャリアのダイナミクスを考慮し、非平衡状態下にある擬2次元系での表面2正孔局在効率を定式化した²⁷⁾。この場合、バルク正孔が表面へ遷移することによる第一正孔局在状態の密度 N_{db} は、表面近傍の正孔に対する準フェルミレベル Ψ_h を用いて $N_{db} = N_0 \exp[-(E_d - \Psi_h)/kT]$ と表現できる。ここで、 N_0 は第1正孔を捕獲できる表面ボンドの密度、 E_d は価電子帯上端からの測った第一正孔局在状態のエネルギーである。一方、表面状態間の光学遷移により直接的に生成される第一正孔局在状態の密度は $N_{ds} = N_0 \phi \tau \sigma_s(\epsilon)$ で近似できる。ここで、 ϕ は励起光フラックス、 $\sigma_s(\epsilon)$ は光子エネルギーでの表面状態間遷移断面積、 τ は表面正孔の寿命である。従って、 N_d はこれら2つの寄与の和 ($N_d = N_{ds} + N_{db}$) で表す事が出来る。これに対し、第2正孔局在確率 ξ は、対象とする表面の電子的性質で決まる定数を C として、 $\xi \approx C \exp(\Psi_h/kT)$ で近似することができる^{27,28)}。

定式化された2正孔局在効率を用いて、Si(111)-(7×7) 表面における結合切断効率を考える。アドアトムの結合を切断するには、そのバックボンドに正孔を局在させることが必須である。そこで、実際に、表面上のアドアトムのバックボンドに正孔が局在する場合について、2つのチャンネルの寄与を評価してみる。光電子分光の測定によれば、アドアトムバックボンドの占有状態は、価電子帯上端より1.2 eV程度下に位置する¹⁾。この場合、バルク正孔による N_d への寄与分は $N_{db}/N_0 = \exp[-(E_d - \Psi_h)/kT] \leq 10^{-7}$ で決定される。一方、波長600 nm、強度20 mJ/cm²、パルス幅 ω 20 nsec の励起条件において、 $\tau = 10^{-13}$ sec、 $\sigma_s \approx 10^{-17}$ cm²²⁹⁾ として表面光学遷移による寄与分を評価すると、 $N_{db}/N_0 = \Phi \sigma_s(\epsilon) (\tau/\omega) \approx 10^{-5}$ となる。すなわち、この表面での2正孔局在におけるバルク正孔の寄与は、表面光学遷移による寄与に比べて無視できるほど小さい。実際に、Fig. 6に示した脱離効率の共鳴的な増大は、結合切断に関与する初期光学遷移として表面バンド間遷移が重要である事を強く示唆している。そこで、 $N_d \approx N_{ds}$ として、パルス当たりの2正孔局在効率を励起強度に対して計算し、結合切断効率の励起強度依存性の結果を最適化した³⁰⁾。結果をFig. 3内実線で示す。効率の非線形的振る舞いばかりでなくその値の大きさについても、実験値と2正孔局在モデルによる解析解とがよい一致を示していることがわかる。これは、この表面における電子的結合切断を説明するモデルとして2正孔局在モデルが合理的である事を立証している。

この表面のアドアトムはその直下の原子と弱い結合を形成していることが知られている^{31,32)}。このため、正孔局在によりダングリングボンドの電荷量に変化が生じると、アドアトムの結合の性質は大きく変化し、表面に垂直な振動が誘起される可能性がある。先に述べたように、この第1正孔が局

Fig. 9 Schematic of the model of phonon kick process following two-hole localization at adatom sites. Adiabatic potentials V_1 , V_2 , and V_f show the state of the second hole staying in the free state in addition to the first localized hole, that of two-hole localized, and that of the final state of the bond breaking (from ref. 4).

在したアドアトムサイトに第2の正孔が局在すると、ネガティブ-U 相互作用によりさらに大きな格子緩和が誘起されると考えられる。ここでは、第2正孔が局在する際に発生する激しい格子振動（フォノンキック）がアドアトムの結合切断を誘起するというフォノンキック機構⁴⁾に基づき脱離粒子のエネルギー分布の結果を解析する。

反結合性の断熱ポテンシャル面を有する電子励起状態への遷移およびそのポテンシャル面に沿った脱離を仮定した場合、脱離粒子には励起光の光子エネルギーと同程度の並進エネルギーが与えられる事になる。脱離粒子の並進運動エネルギーが励起光の光子エネルギーに比べて充分小さいという結果は、この表面からの脱離が単一の反結合性ポテンシャル面上の運動だけでは説明できない事を示す。さらに、電子的基底状態のシリコン原子が脱離するという結果より、表面アドアトムにおける sp^3 タイプの電子状態から自由原子の s^2p^2 タイプの電子状態へのポテンシャル面間の遷移が脱離過程に含まれるはずである。上記の点を考慮し、フォノンキックによる結合切断モデルを模式化した (Fig. 9)。 V_1 で示す双曲線群は1つの正孔が表面原子サイトに局在し、第2の正孔が自由な状態を表す断熱ポテンシャル、 V_2 は第1正孔局在サイトに第2正孔が局在した状態、 V_f は結合切断が発生する最終状態、すなわち、電子的基底状態に在るシリコン原子の脱離を表す断熱ポテンシャルである。第2正孔の局在に伴うフォノンキックを V_2 上での波束の運動により考える。発生した波束（発生直後の全エネルギーを E_i とする）は、 V_2 上で減衰振動する間に V_f との交差点 R をエネルギー E ($E < E_i$) で n 回通過し、最終的には消滅するものとする。この緩和過程において、波束は R 点を通過する度に、確率 P で V_f へ遷移し、シリコン原子として脱離するものとする。この場合、並進エネルギー $\varepsilon = E - E_0$ で脱離する原子の数密度 N は、 n と P の積に比例する。 V_2 上での波束の運動を単純な減衰振動と仮定し $n \propto 1/E$ とする。また、 P は Landau-Zener の式 $P_{LZ} = [1 - \exp(-T^2/hv_R|F_R|)]$ で近似する³³⁾。

ここで、 T は断熱ポテンシャル間の遷移行行列要素、 $|F_R|$ は R 点における V_2 と V_f のエネルギー差の座標に対する微係数、 v_R は R 点における波束の速度である。 $E > E_R$ のエネルギー領域において、遷移確率は $P = (\alpha/E) [1 - \exp(-\beta/\sqrt{E})]$ と近似でき、波束のエネルギー E が R 点でのエネルギー E_R に等しいとき最大を示し、 E の増大につれて確率の値は指数関数的に減衰する。一方、 $E < E_R$ では $P = 0$ となるため、 $E = E_R$ において鋭い立ち上がりを示すはずである。 Fig. 7 中の実線はフォノンキックモデルによる近似式において、 α , β をフィッティングパラメーターにして実験データを再現した結果である。モデルでは、収量の急激な立ち上がりを示す並進エネルギーは、 E_R と脱離原子が表面から充分はなれた場合のポテンシャルエネルギー E_0 との差で決定される。このモデルが、脱離収量のエネルギー分布における鋭い立ち上がりとそれに続く指数関数的減少といった特徴を良く再現している事が分る。

5. ま と め

本稿では、レーザー光による半導体表面の構造変化と脱離の電子的機構について、代表的な擬2次元凝縮相である Si (111)-(7×7) 表面の結果に基づいて解説した。この表面では、電子的な過程による局所的結合切断が表面上の完全サイトにおいて誘起され、表面空格子点が生成されると共に、表面構成原子が脱離する。表面原子結合の光誘起切断は、Si (001)-(2×1)⁵⁾, Si (111)-(2×1)⁶⁾, 化合物半導体 InP, GaAs (110)-(1×1) 表面⁸⁾ など、異なる構造的・電子的性質を示す表面においても共通して確認されており、共有結合性半導体表面における一般的現象といえる。

半導体表面における励起誘起結合切断は、励起強度に対する効率の強い非線形や励起条件に依存しない脱離原子の並進エネルギー分布など、共通した特徴を示す。一方、励起波長依存性については、その定性的に異なる特徴に基づいて2つのグループに分類する事が出来る²⁷⁾。第一のグループは、本稿で紹介した (111)-(7×7) 表面の場合と同様に、結合切断効率がある励起波長近傍において共鳴的なピークを示す場合で、Si (001)-(2×1) 表面がこのグループに属する。(001) 表面での2正孔局在効率は、(111)-(7×7) と同様に、表面光学遷移により表面バックボンド状態へ直接的に注入された正孔の密度に支配されると解釈することができる。これに対し、第二のグループは、結合切断効率が励起波長に対して共鳴的なピークを示さない場合で、Si (111)-(2×1) 及び化合物半導体 (110) 表面が含まれる。このグループの表面では、バルク光学遷移を起こす広い波長領域での励起により結合切断が誘起されることが分っており、バルク正孔の寄与を考慮する事により励起強度依存性の結果も定量的に説明することができる。その詳細については文献27を参照されたい。このように、表面光学遷移による表面正孔の直接的注入とバルク正孔の表面遷移との相乗効果を考慮する事によって、2正孔局在モデルは観測した全ての半導体表面における励起誘起結合切断効率の振る舞いを統一的かつ定量的に説明できる。さらに、2正孔局在に伴うフォノンキックによる結合切断機構は、脱離種の電子状態変化及び運動エネルギー分

布の結果を矛盾なく表現することができ、半導体表面における電子の結合切断過程を合理的に説明する。

謝辞

本研究の一部は、文部科学省研究費補助金の援助により行った。また、筑波大学物質工学系住斉教授には、理論的考察において貴重なご意見をいただきましたことをここに感謝いたします。本稿の内容は石川憲一博士、稲見栄一氏との共同研究の成果である。ここに改めて感謝します。

〔文 献〕

- 1) W. Monch: *Semiconductor Surfaces and Interface*, (Springer, Berlin, 2001).
- 2) K. Ishikawa, J. Kanasaki, K. Tanimura and Y. Nakai: *Solid State Commun.* **98** (1996) 913.
- 3) J. Kanasaki, T. Ishida, K. Ishikawa and K. Tanimura: *Phys. Rev. Lett.*, **80** (1998) 4080.
- 4) J. Kanasaki, K. Iwata and K. Tanimura: *Phys. Rev. Lett.*, **82** (1999) 644.
- 5) J. Kanasaki, M. Nakamura, K. Ishikawa and K. Tanimura: *Phys. Rev. Lett.*, **89** (2002) 257601.
- 6) E. Inami, K. Ishikawa and K. Tanimura: *Surface Science Letters*, **540** (2003) L587.
- 7) J. Kanasaki and K. Tanimura: *Phys. Rev.*, **B66** (2002) 125320.
- 8) T. Gotoh, S. Kotake, K. Ishikawa, J. Kanasaki and K. Tanimura: *Phys. Rev. Lett.*, **93** (2004) 117401.
- 9) X. H. Chen, J. C. Polanyi and D. Rogers: *Surf. Sci.*, **376** (1997) 77.
- 10) J. Xu, S. H. Overbury and J. F. Wendelken: *Phys. Rev.*, **B53** (1996) R4245.
- 11) J. P. Long, S. S. Goldenberg and M. N. Kabler: *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992) 1014.
- 12) H. Kwak, K. C. Chou, J. Guo and H. W. Tom: *Phys. Rev. Lett.*, **83** (1999) 3745.
- 13) B. Y. Han, K. Nakayama and J. H. Weaver: *Phys. Rev.*, **B60** (1999) 13846.
- 14) Y. Sugita, J. Kanasaki and K. Tanimura: *Surf. Sci.*, **593** (2005) 168.
- 15) R. S. Becker, J. A. Golovchenko, G. S. Higashi and B. S. Swartzentuber: *Phys. Rev. Lett.*, **57** (1986) 1020.
- 16) B. Stritzker, A. Pospieszczyk and J. A. Tagle: *Phys. Rev. Lett.*, **47** (1981) 356.
- 17) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3** (1985) 1502.
- 18) Ph. Avouris and R. Wolkow: *Phys. Rev.*, **B39** (1989) 5091.
- 19) A. Namiki, S. Cho and K. Ichige: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987) 39.
- 20) N. Itoh and T. Nakayama: *Phys. Lett.*, **A92** (1982) 471.
- 21) J. Kanasaki, N. Mikasa and K. Tanimura: *Phys. Rev.*, **B64** (2001) 035414.
- 22) C. E. Moore: *Atomic Energy Levels as Derived from the Analyses of Optical Spectra* (National Standard Reference Data Series—National Bureau of Standards 35, Washington, D. C. 1971).
- 23) F. M. Zimmermann and W. Ho: *J. Chem. Phys.*, **100** (1994) 7700.
- 24) I. NoorBatcha and R. R. Lucchese: *J. Chem. Phys.*, **86** (1987) 5816.
- 25) M. Ueta, H. Kanzaki, K. Kobayashi, Y. Toyozawa and E. Hanamura: *Excitonic Processes in Solids* (Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 60, Springer, Berlin, 1986).
- 26) H. Sumi: *Surf. Sci.*, **248** (1991) 382.
- 27) K. Tanimura and J. Kanasaki: *J. Phys.: Condensed Matter*, **18** (2006) 1479.
- 28) K. Tanimura: *Phys. Rev.*, **B69** (2004) 033301.
- 29) G. Chiarotti, S. Nannarone, R. Pastore and P. Chiaradia: *Phys. Rev.*, **B4** (1971) 3398.
- 30) 正孔に対する表面での準フェルミレベル ψ_h の値は、表面正孔密度から算出できる。ここでは、まず、生成項・消滅項を含めたキャリアの拡散方程式を解き、光照射下での表面近傍深さ方向に対する正孔の密度分布を求めた後、得られた表面正孔密度の値を用いて ψ_h の値を評価した。実験結果を再現するため、正孔の表面再結合速度をパラメーターとして用いた。詳細は文献27を参照されたい。
- 31) W. Daum, H. Ibach and J. M. Muller: *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987) 1593.
- 32) I. Stich, K. Terakura and B. E. Larson: *Phys. Rev. Lett.*, **74** (1995) 4491.
- 33) L. D. Landau and E. M. Lifshits: *Quantum Mechanics* (Pergamon Press, New York, 1956).