

# 論文内容の要旨

論文題目 Ge(001)表面の STM による局所構造変化過程の研究  
Local modification of surface structure on Ge(001) by STM

氏名 高木 康多

近年のナノテクノロジーの発達により、固体表面における分子・原子レベルでの制御や物性の解明が可能となった。そして固体表面は今後の新しい科学・技術の展開の場として広く認識されている。固体表面は固体内部の構造と異なった原子配置をとり、また基板温度や吸着物質などで様々な構造をとることから多くの研究者の興味を集め、様々な構造解析手法を用いて解析が進められてきた。その解析手法の中で特に走査トンネル顕微鏡(STM)はその解像度の高さから表面分析の手法として広く使われている。そして近年では STM は探針が表面を走査し測定するという特徴から高い精度を持つ表面修飾の手法の装置としても研究が行われている。例えば STM の探針から表面吸着分子にトンネル電流が流れることによる分子の脱離や、STM の探針の影響によっておこる構造変化などがこれまでに報告されている。

本研究では Ge(001) 清浄表面の STM 測定時のバイアス電圧による表面構造の変化を研究した。Ge は Si と同じ IV 族に属し有名な半導体表面のひとつである Si(001)表面と同様の構造を持つ。これまでの低電子回折や STM の実験結果から基板温度 80 K 以下の Ge(001)清浄表面では基底状態として  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  構造をとることが知られてきた。しかし本研究によって STM による測定では基板温度 80 K 以下においてバイアス電圧  $V_b$  を 0.8 V 以上にして表面を走査することにより表面構造が  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  構造から  $2\times 2$  構造に変化することが明らかになった。さらにその  $2\times 2$  構造になった表面もバイアス電圧を  $-0.7$  V 以下にして走査することにより再び  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  構造に戻すことができ

る。またバイアス電圧が $-0.5\text{V} \leq V_b \leq 0.5\text{V}$ の範囲では表面構造は変化せずバイアス電圧を変更する前の構造を保つ。このように Ge(001)表面の構造はバイアス電圧に対しヒステリシスを持って変化することが明らかになった。

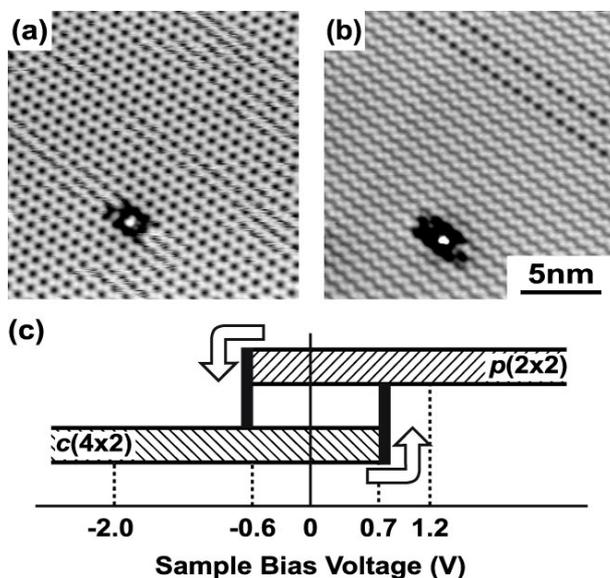


fig. 1 Ge(001) 清浄表面のSTM像 (T=80K)  
 (a)  $V_b = -2.0\text{V}$  (b)  $V_b = 1.2\text{V}$   
 (c) バイアス電圧と表面構造の関係

これらの構造変化は STM の探針から表面へかかる電場と探針-表面間を流れるトンネル電流により起こると考えられる。 $c(4x2)$ 構造と  $p(2x2)$ 構造の違いはダイマー列間のバックリング方向の位相が異なるだけであり、この両構造のエネルギー差は小さい。第一原理計算によると外場がない場合には  $p(2x2)$ 構造よりも  $c(4x2)$ 構造のエネルギーの方が低いことがわかっている。しかし表面に探針から電場が加えられると表面構造のエネルギーは変化し、表面に正バイアス電圧がかかっている場合にはエネルギーの大小が逆転し  $p(2x2)$ 構造が基底状態になり、逆に負バイアス電圧がかかっている場合には  $c(4x2)$ 構造が基底状態になる。ただしこのふたつの構造間には 80K 以下の低温での熱エネルギーよりも大きいエネルギー障壁がある。この障壁のために表面構造はバイアス電圧に対してヒステリシスを持って変化する。このような表面に探針からの電場がかかった状態で探針から表面へのトンネル電流が流れると、トンネル電子が表面原子と非弾性散乱を起こしふたつの構造間にあるエネルギー障壁を越えるエネルギーが格子に加わる。このことにより正のバイアス電圧がかかっている場合には  $p(2x2)$ 構造になり、表面に負のバイアス電圧がかかっている場合には  $c(4x2)$ 構造になることができる。このような機構により STM の走査時のバイアス電圧によって表面構造が変化すると考えられる。

また本研究では STM の走査による表面構造の変化以外に探針を固定しバイアス電圧をパルス的に変化させることによる構造変化も調べた。構造が変化しないバイアス電圧の範囲( $-0.5\text{V} \leq V_b \leq 0.5\text{V}$ )で表面を観察し、その走査の途中で探針を固定しバイアス電圧をパルス的に構造が変化す

る範囲( $V_b \leq -0.7 \text{ V}$ ,  $V_b \geq 0.8 \text{ V}$ )に変えることにより表面構造を変化させ、その後バイアス電圧を構造が変化しない範囲に( $-0.5 \text{ V} \leq V_b \leq 0.5 \text{ V}$ )に戻してから探針の走査を再開し構造変化後の表面を観察する。この方法で構造を変化させた場合、トンネル電流が表面に流れる位置は探針を固定しパルスを加えた点だけになり構造変化範囲とトンネル電流の関係がよくわかるようになる。

$c(4 \times 2)$ 構造の領域にバイアス電圧  $V_b \geq 0.8 \text{ V}$  の正電圧パルスを加えた場合、表面のダイマーのバックリングが変化し表面構造は  $p(2 \times 2)$ 構造になる。その時にダイマー列が十分に長い場合にはダイマーの変化はパルスを加えたひとつのダイマー列のみで起こり、しかもその変化はダイマー列方向にのみ遠くまで伝わる。その結果、ダイマー列 1 本が変化した一次元的な  $p(2 \times 2)$ 領域ができる。一方、 $p(2 \times 2)$ 構造の領域に  $V_b \leq -0.7 \text{ V}$  の負電圧パルスを加えると表面構造は  $c(4 \times 2)$ 構造になる。しかしこの時の負電圧のパルスによるダイマーの変化はダイマー列平行方向および垂直の両方向に広がるがその範囲は狭く表面には局所的な  $c(4 \times 2)$ 領域ができる。

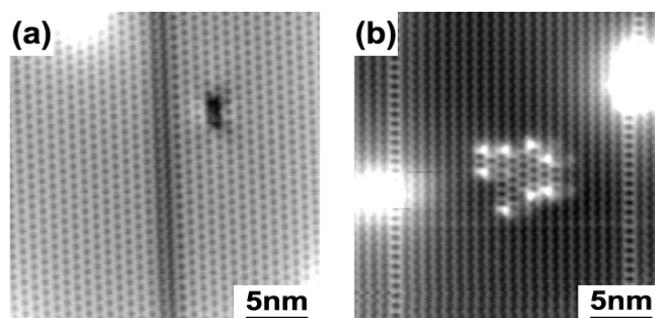


fig. 2 バイアス電圧パルスによる表面構造変化  
(a)  $V = 0.9 \text{ V}$  のパルスにより形成された一次元的な  $p(2 \times 2)$  構造  
(b)  $V = -0.8 \text{ V}$  のパルスにより形成された局所的な  $c(4 \times 2)$  構造

ダイマー列内での  $c(4 \times 2)$ 構造と  $p(2 \times 2)$ 構造の境界にはバックリングが同じ方向を向いたダイマーの組ができる。この構造を kink と呼ぶ。kink は他の  $c(4 \times 2)$ 構造や  $p(2 \times 2)$ 構造の部分に比べエネルギー的に不安定でありトンネル電子によって簡単にそのダイマーのバックリング方向を変化させダイマー列内を移動する。Ge(001)表面の構造変化はダイマー列内での kink の生成と移動により起こると考えられる。したがって、表面に加えた電圧パルスによって起こる kink の移動について調べることにより、上記のような正負の電圧パルスによって変化する領域が異なる理由が理解できる。

パルス位置と kink が移動する範囲の位置関係を調べるとバイアス電圧が大きくなるほど電圧パルスの影響範囲が広がることがわかった。また正電圧パルスの場合では影響範囲はダイマー列平行方向と垂直方向で異方性があり、パルス電圧  $V_b = 0.7 \text{ V}$  の場合にはダイマー列垂直方向には  $10 \text{ nm}$  程度の範囲にしか影響が広がらないが、ダイマー列平行方向には  $100 \text{ nm}$  以上離れたところの kink も変化させることができる。一方、負電圧パルスの場合では、その影響範囲は正電圧パルスに比べ狭く、ダイマー列平行方向、垂直方向で正電圧パルスほど大きい異方性は見られなかった。

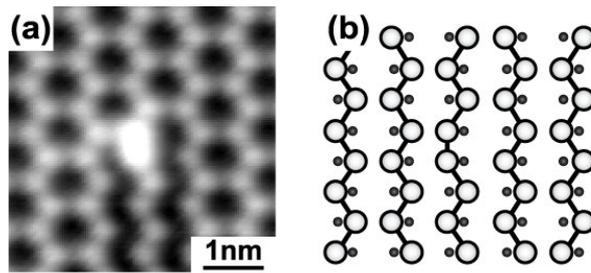


fig. 3 kinkの (a) STM像 ( $V_b = -0.4V$ ) と (b) 模式図

これらの電圧パルスに対する kink の影響範囲の差異は Ge(001) 表面の表面電子構造が反映されている。正電圧パルスでは探針から表面の  $\pi^*$  バンドに電子が注入され、負電圧パルスでは探針から表面の  $\pi$  バンドにホールが注入されていると考えられる。これらふたつの電圧パルスで表面の構造変化が起こる範囲が異なるのはキャリアの表面方向に対する移動度が  $\pi$  および  $\pi^*$  バンド内で異なることに関係する。正電圧パルスにより探針から電子が注入される  $\pi^*$  バンドはダイマー列平行方向に分散が大きく逆に垂直方向には分散が少ない、よって探針から注入された電子はダイマー列平行方向へ移動しやすい。また  $\pi^*$  バンドは Ge のバルクのバンドギャップ内に存在しているため、探針から注入された電子がバルク内部へ拡散する割合が少なく表面バンドを長時間移動でき、その結果、パルスを加えた位置から遠い位置まで変化が伝わる。一方、負電圧パルスによりホールが注入される  $\pi$  バンドは分散が  $\pi^*$  バンドよりも小さく、さらにバルクのバンドとの重なりも大きいため探針から注入されたホールはバルクへすぐに拡散する、よってダイマーの変化はパルス位置近傍でしか起こらない。このような理由から正電圧パルスの影響範囲は広範囲におよびしかも方位に対して異方性を持つ、その一方で、負電圧パルスの影響範囲はパルス位置近傍の局所的な範囲にしか伝わらないことが理解できる。

これらのことを考慮するとバイアス電圧パルスの正負によって変化する構造範囲が異なることも理解できる。電圧パルスによる kink の移動範囲はその電圧パルスの影響範囲と一致すると考えられる。正電圧パルスの場合、探針から表面に注入された電子は  $\pi^*$  バンドに入りダイマー列平行方向には多く流れ、逆にダイマー列垂直方向には流れない。よって構造変化は探針直下の電子が注入されたダイマーでしか起こらない、しかし正電圧パルスは影響範囲が広いと探針直下で生成した kink は遠くまで移動し、その結果、正電圧パルスではダイマー列 1 本が変化した一次元的な  $p(2 \times 2)$  領域ができる。一方、負電圧パルスの場合は探針から表面に注入されたホールは  $\pi$  バンドに入り、ダイマー列平行方向、垂直方向へ伝わる、よって kink はトンネル電流を注入したダイマー列以外にもできる。しかしその影響範囲は狭いため kink はパルス位置付近にとどまる、よって負電圧パルスでは局所的な  $d(4 \times 2)$  領域ができると考えられる。