

ナノテクのための電気伝導 — 半導体結晶の表面状態電気伝導を中心に —

長谷川 修司

東京大学大学院理学系研究科物理学専攻

昨今、ナノサイエンス・ナノテクノロジーという言葉がマスコミにも頻繁に登場するようになり、また、この名のもとに国内外で莫大な研究費が投入されている。一口にナノテクと言っても、バイオテクノロジーから物質科学、半導体デバイスなど極めて広範な分野にわたっており、その意味は漠然として明確でないが、既存の学問・技術分野を横断する融合分野であることは間違いない。ここではおもにその物理的側面、つまり、ナノメートルスケールでの構造と電気伝導という観点から、従来のメゾスコピック物理や表面物理、低次元物性物理などの融合分野としてナノサイエンス・ナノテクノロジーをとらえてみる。その基礎となる物性物理を解説する。主に人為的に制御して造られた原子尺度で微視的な構造体の例として半導体結晶上に形成される表面超構造と、それに固有の表面電子状態とその電気伝導の物理を中心に解説し、ナノ物理への展開のフロンティアを紹介する。

I. ナノサイエンス・ナノテクノロジーとは

ナノメートル ($10^{-9}m$) の世界は、マイクロメートル ($10^{-6}m$) やミリメートルの世界と著しく異なる性質を持つ、という漠然とした期待から、ナノサイエンス・ナノテクノロジーというキャッチフレーズが現在脚光を浴びている¹。しかし、本質的に新しい性質・現象がナノメートルの世界にあるのか？という疑問が常に付きまとっている。また、量子力学で記述されるミクロな世界は従来からさんざん研究されてきたわけで、なぜ今さらナノメートルのスケールが脚光を浴びるのか？—そのような疑問に対する答えは、よく使われているが、二つある。一つは、「トップダウン」と呼ばれる考え方である。Fig.1 に示すように²、パソコンなどに使われている LSI (大規模集積回路) などの半導体デバイスは日進月歩で微小化され続けており、現在では、その最小構造体の寸法が $0.1 \mu m$ にまで達している。これは、バクテリアより小さい。しかし、この先、さらに微細化を推し進めてナノメートルの領域にまで入り込むのはいろいろな意味で難しいのではないかと、という見方が出てきたことに端を発している。ナノメートルの領域では、少なくとも現在の半導体デバイスの動作原理は通用しなくなるので、ナノスケール特有の性質・現象を利用した新しい動作原理の「ナノデバイス」を模索する必要があるというわけである。もう一つの考え方は「ボトムアップ」と呼ばれる考え方である。従来の量子力学は、原子や小さな分子、あるいはそれらによって構成される(無限大の)結晶固体などを正確に記述することができたが、例えば DNA 分子やたんぱく質高分子など、まさにナノメートルスケールの物質、つまり数百から数千個、数万個の原子から構成される「ナノマテリアル」の記述は苦手だった。とくに、それらを原子レベルに立ち返って記述・操作することはほとんど不可能だったので、逆に、そこがサイエンス・テクノロジーでの一つのフロンティアと認識されるようになった。このように、ナノメータ領域は、それより大きな寸法の世界からのアプローチと、それより小さな寸法の原子・分子の世界からのアプローチが合流する領域であり、いろいろな背景を持つ研究領域が融合する分野となりつつある。その意味で、異分野との交流が必須であり、今までに無い研究スタイルが求められている。ナノサイエンス・ナノテクノロジーとは、そのような新しい側面を持つため、漠然と、本質的に新しい「何か」が出てくるのではないかと、という期待感がある。しかし、まだその目玉とな

る成果・方向性は出ておらず、研究者は右往左往しているというのが現状であろう。

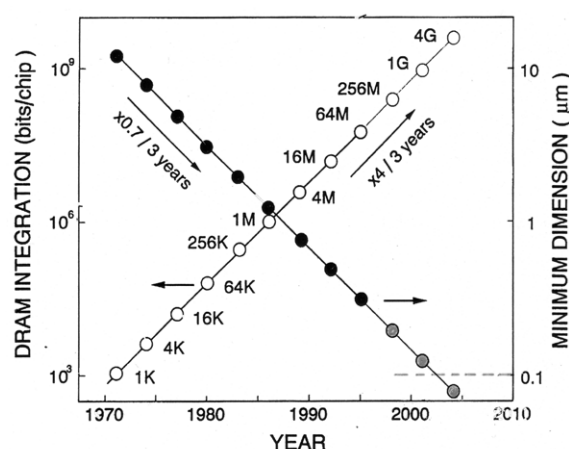


FIG. 1: ムーアの法則。LSI の集積度は 3 年で 4 倍に向上し、それに対応して構造の微細化が進んできた。文献²より転載。

もう一つ、ナノサイエンス・ナノテクノロジー研究の隆盛を支えているのは、新しい研究ツールの出現である。実験技術としては特に走査トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscopy, STM) に代表される走査プローブ顕微鏡が 1980 年代の半ばに発明され、ナノテクには不可欠なツールとなっている。単なる顕微鏡ではなく、ナノスケールでの構造操作や物性測定に威力を発揮すると考えられている。一方、理論的なツールとしては、第一原理にもとづく大規模な理論計算が計算機で可能となり、取り扱える系が年々大きくなっており、解析的には到底解けない数百個の原子系の構造や電子状態を求めることが可能になったことが大きい。

ここでは、このような分野のフロンティアの一つと目されている人工微細構造体 (原子鎖、原子・分子架橋、量子ドット、カーボンナノチューブ、表面超構造など) のうち、おもに半導体結晶上に形成される表面超構造について、その構造、電子状態、機能物性としての電気伝導などを解説する。系の寸法が電子のドブロイ波長や可干渉距離と同程度になると、いろいろな面白い現象がおきることは、従来から「メゾスコピック物理」として研究されてきたが、系の

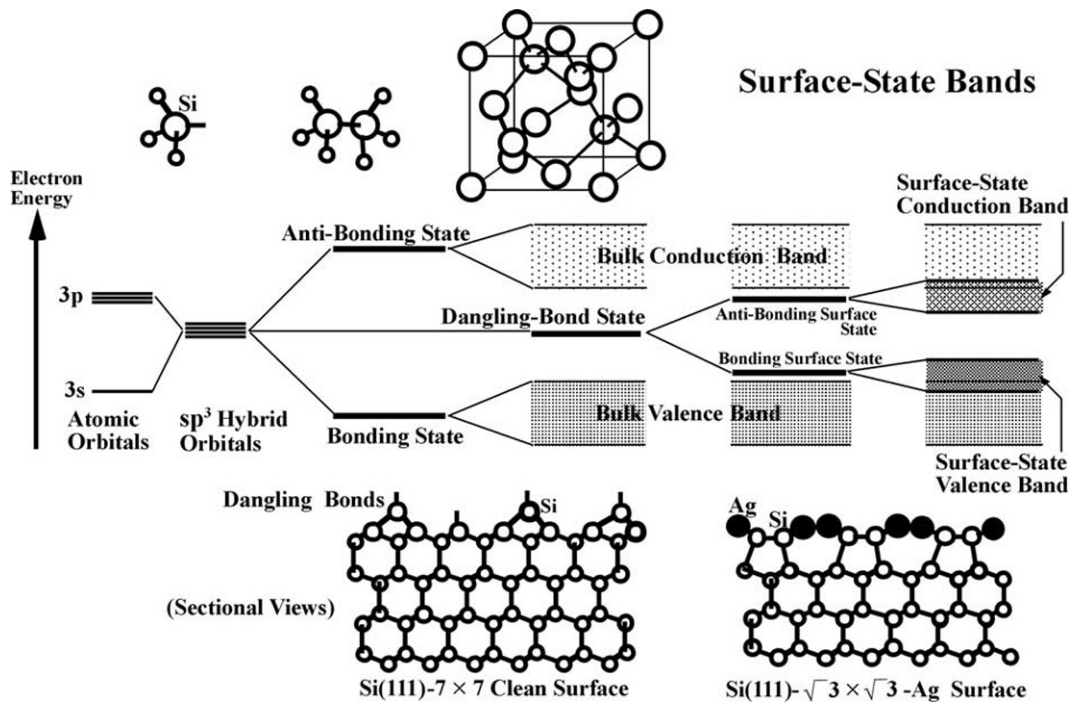


FIG. 2: シリコン原子、 SiH_4 分子、バルク結晶の内部、および表面での電子エネルギー・ダイアグラムの模式図。

寸法がさらに小さくなり、ナノメートルのサイズになるとどうなるのか？メゾスコピック系とは違う新しい物理が出てくるのか？研究者は今悪戦苦闘しているところである。

II. 「マイクロテクノロジー」での電気伝導

ここで、Fig.2 を使って、3 次元的に無限大の半導体結晶中での電気伝導の基礎を復習しておこう。シリコンを例にとると、Si 原子の 4 つの価電子 ($3s^2 3p^2$) が sp^3 混成軌道を作り、隣の Si 原子と結合すると、そのエネルギー準位は結合状態と反結合状態に分裂する。電子は結合準位のみに入るので反結合準位は空になる。結晶の中では多数の Si 原子が結合して規則的に並んでいるので、これらのエネルギー準位は広がって、電子によって占有されている価電子バンドと、電子がほとんど占有しない伝導バンドとなり、そしてその間にバンドギャップが存在する。このようなバンド理論によって結晶内部の電子状態は記述される。電気伝導の担い手であるキャリアは、伝導バンドを流れる電子と価電子バンドを流れるホール の 2 種類がある。例えば、電界効果トランジスタは、Fig.3 に示すバンド図のように、外部電極（ゲート電極）から半導体に電界を印加してバンドを湾曲させ、ゲート直下のチャンネルを流れるキャリアの濃度を増減させて、ソースとドレイン電極の間に流れる電流を増減させる。その結果、ON-OFF のスイッチングをしたり、電圧信号を電流信号に増幅したりできる。

バンド湾曲を利用すると、3 次元的に動き回っていた電子を 2 次元的に閉じ込めることができる。Fig.4 に示すように、GaAs 結晶と GaAlAs 結晶の界面近傍でのバンド湾曲を急峻にして、「2 次元電子ガス (2DEG)」系を作ることができる。これは、界面垂直方向にエネルギー準位が量

子化され、界面平行方向には自由電子として振舞うことができる電子系となっている。このような 2 次元電子系は、量子ホール効果やさまざまな干渉現象など興味深い現象を示すことが知られ、ここ 20 年間の「メゾスコピック物理」のメイン舞台となってきた。

このような低次元電子系の実現は、分子線エピタキシー (molecular beam epitaxy, MBE) や CVD (chemical vapor deposition) と呼ばれる結晶成長技術の進歩に負うところが大きい。つまり、Fig.5 に示すように、所望の原子を所望の原子層だけ積み重ねて、自然には存在しない人工的な結晶構造を作ることができる技術である³。これは江崎玲於奈がはじめて GaAs 系の結晶でいわゆる「超格子構造」を作ったことから広がり始め、今では携帯電話での送受信デバイスの作成などに実用的に用いられている技術である。このときから、半導体結晶の構造を原子レベルで制御して、設計通りの特性をもつ「人工結晶」を作るという発想が始まっている。そのような人工結晶は、メゾスコピック物理などの基礎研究からデバイスへの応用研究まで幅広い領域で取り扱われ、現在のナノテクの先駆的役割を果たしたといつてよい。

III. ナノ構造と電子状態

従来の「マイクロテクノロジー」では、上述したように 3 次元バルク結晶のバンド構造とそこでのキャリアの操作であり、従来デバイスはこれらを利用していた。しかし、例えば、半導体結晶の表面最上層に目を向けてみよう。Fig.2 に示すように、その最上原子層の原子には、結合すべき相手が片側にいないので、結合していない混成軌道が余っている。この余った手を「ダングリング・ボンド

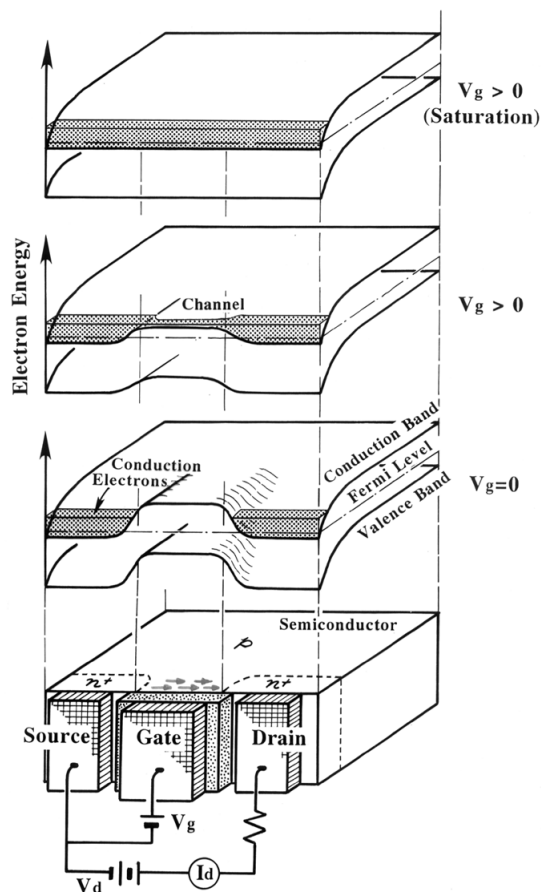


FIG. 3: 電界効果トランジスタの動作をバンド湾曲として表現した模式図。

(未結合手)」と呼ぶ。そのエネルギー準位は、結合していないので、結合準位と反結合準位の中間、つまり、バンドギャップの中に位置する (Fig.2 参照)。しかし、表面に異種原子が吸着して最上層の Si 原子と結合すると、このダングリング・ボンド状態も結合・反結合準位に分裂する。しかも、その異種原子を含む表面近傍の原子が周期的に並んで「表面超構造」を作って、隣の軌道と重なりが出てくると、その結合・反結合準位も広がってバンドになる。これが、表面 1, 2 原子層に特有な「表面電子バンド」であり、表面にだけに存在するものなので、生来的に 2 次元であり、結晶内部のバンドとは全く異なる性質を持つ。原子配列が異方的な場合、表面電子バンドは 1 次元的な性質を持つことも多い。

このように半導体の微細加工技術を使うわけではなく、ある条件下で自然に形成される特異なナノメートル・スケールの構造を作ることができる。このような表面超構造以外に、現在盛んに研究されているナノ構造体として、分子・原子架橋構造、カーボンナノチューブ (Carbon Nano Tube, CNT)、フラーレン分子群、DNA 分子、量子ドット、原子鎖などが挙げられる。これらのほとんどは、上述の表面超構造と同様に特殊な条件下で「自己組織的」に作られる構造体であり、半導体微細加工のような人為的操作だけでできるものではない。図 5 に示す超格子構造も原子一個一個を人間が並べて作ったわけではなく、自己組織

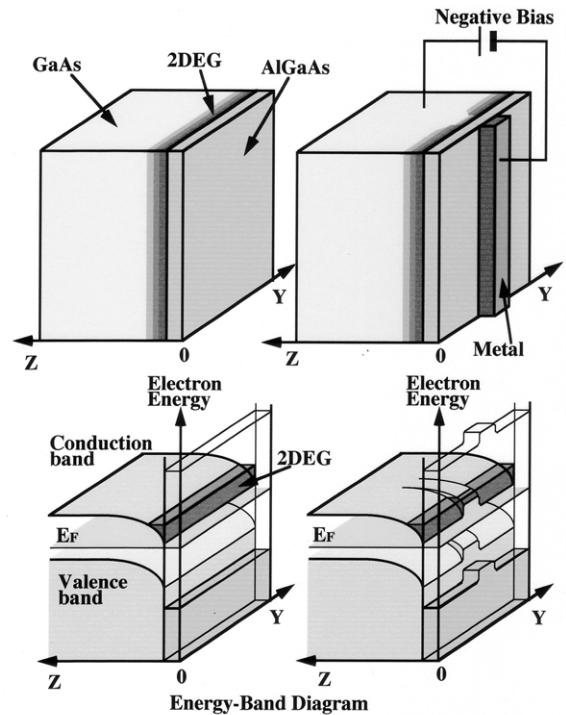


FIG. 4: GaAs/GaAlAs 界面に形成される 2 次元電子系をバンドダイアグラムで表現した模式図。

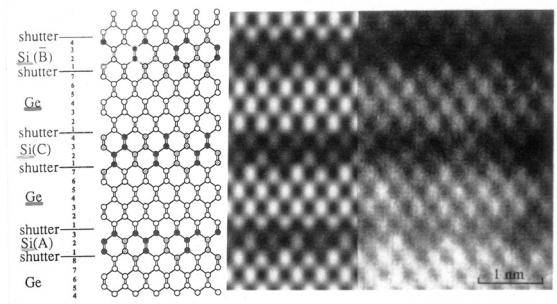


FIG. 5: Ge/Si 超格子構造の断面 TEM (透過型電子顕微鏡) 像と構造模式図³。

化によって作られたといえる。人間は適切な条件をそろえて、自己組織化現象が起こるのを手助けしているだけなのである。この自己組織化という概念は、ナノスケールの構造体を語る場合、重要なキーワードとなろう。

もう一つ、重要な点は、従来のミクロン程度の微細構造体を扱っていた「マイクロテクノロジー」では、構造体の寸法と形状が重要な制御パラメータであったが、ナノ構造体では、それに加えて個々の原子の種類と原子配列・結合が、その構造体の性質を左右する決定的に重要な因子であるということである。「マイクロテクノロジー」では、構造体の適切な寸法や形状によって電子を閉じ込めたり、エネルギー準位を離散化させて運動を制限したりした。構造体は、あくまでもキャリアーを入れる「容器」でしかなかった。しかし、ナノメートルスケールになると、構造体を作る個々の原子の種類や配列、結合様式が、電子状態や電子

輸送特性に直接的に影響してくる。その意味で、ナノテクノロジーは、原子レベルの構造制御と解析・分析・測定が要求される。ここでは、半導体結晶上の表面超構造を例にとり、3次元結晶には無い特徴的な原子配列構造と電子状態、電気伝導を紹介する。

A. 2次元金属：Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面超構造

ここでは、2種類の表面超構造を例にとり、3次元バルク結晶には見られない特異な原子配列と電子状態の例を示し、次節での電気伝導の解釈の準備をする。

Si(111) 表面上に銀原子を1原子層に相当する量だけ吸着させて熱処理すると、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造と呼ばれる表面超構造がでる。Fig.6(a) の原子配列模式図に示すように、銀原子は最上層のシリコン原子と共有結合を作って吸着するため、ダンダリング・ボンドが全く無いきわめて安定な表面となる。最上層の銀原子層とそれに直接結合しているシリコン原子層だけが特異な原子配列をしており、それより下の原子層は通常の結晶と同じ配列でシリコン原子が並んでいる。つまり、表面のわずかに2原子層だけが異常な並び方をしている。表面内の2次元単位胞の一辺の長さがバルク結晶のその $\sqrt{3}$ 倍なので、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ と呼ばれている。銀原子が三角形に並び、その三角形が蜂の巣状に繋がっているので、特に Hencycomb-Chained Triangles (HCT) 構造と呼ばれており、20年以上にわたる論争の結果、高橋らが解きあかした原子配列である⁴。

この表面の電子状態は、角度分解光電子分光法 (Angle-Resolved PhotoEmission Spectroscopy, ARPES) によって明らかにされている⁵。一定エネルギーの光（この場合は 21.2 eV の紫外線）を表面に照射し、光電効果によって飛び出してきた光電子のエネルギーと飛び出す方向を測定すると、電子が表面電子バンドにいたときの束縛エネルギーと波数（分散関係）を測定することができる。Fig.6 (b) に示す ARPES スペクトル中に、 S_1 , S_2 , S_3 と名付けられた3つのピークが観測されているが、それぞれ、光電子の放出角 θ_e に依存して特徴的に位置を変えているのがわかる。これらのスペクトルからエネルギー分散図を作ると Fig.6 (c) のようになり、それぞれ三つの表面電子バンドを形成していることがわかる。ここで興味深いのは、 S_1 バンドがフェルミ準位 (E_F) を横切って一部電子によって占有されていることである。しかも、このバンドは放物線の形をしているので、自由電子的な状態を意味する。つまり、この表面電子バンドは、Ag-Si 原子層によって作られているので、表面2原子層だけに局在した金属的な2次元自由電子系になっている。

この特徴的な表面電子バンド S_1 は、走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy, STM) を使って、いわゆる「表面電子定在波」という形で直接観て実感することができる⁶。STM とは、鋭く尖らせた金属針（その先端には1個の原子がくっついている）を表面に近付け、表面に接触させることなく表面に平行に走査することによって、原子尺度で表面の凸凹が観察できる顕微鏡である⁷。試料表面と金属針との距離 d を 1nm 程度に保ち、両者の間に 1 V 程度の電圧をかけるとトンネル電流 I_t が流れる。表面内に座標 (x, y) を設けると、大雑把には、

$$I_t(x, y) \propto \rho(x, y) \cdot e^{-d(x, y)/\kappa} \quad (1)$$

と書け、 (x, y) 地点での試料表面・金属針間距離 $d(x, y)$ が小さいほどたくさんの電流が流れる (κ は 0.2 nm 程度の定数)。だから針を表面に平行に走査しながらトンネル電流の変化を検出すれば表面の原子尺度の凸凹が検出できる。しかし、STM 像には表面の凸凹だけでなく、表面の電子状態の情報も含まれている。 (x, y) 地点での表面の局所状態密度 $\rho(x, y)$ が高いほどトンネル電流が流れやすくなることを (1) 式は意味している。

Fig.7 は、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面を 6 K に冷やして観察した STM 像である⁶。銀原子の吸着量が1原子層よりやや少なかったため、像の右上に清浄表面領域が残っている (7×7 表面超構造と呼ばれている)。その領域での輝点は、表面から突き出したシリコン原子 (アドアトム) 1個1個であり、表面上の原子尺度の凸凹を表している。その他の領域はすべて、この $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造である。そこでは、この表面超構造の周期に対応して規則的に並んだ細かな輝点が見られるが、目を細めて見ると、ステップ端 (A) および位相ドメイン境界 (B) 近傍に 2nm 程度の間隔で波模様が見える。これは、上述の自由電子的な表面電子バンド S_1 にいる電子が、ステップ端や位相ドメイン境界で反射されるため、その入射電子波と反射電子波が干渉してできた定在波なのである（もっと正確に言うと、局所状態密度の振動的変化で、「エネルギー分解されたフリーデル振動」とも呼ばれている）。電子の海のさざ波と言える。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造は、清浄シリコン表面の 7×7 構造と違って凸凹が少ない滑らかな表面なので、STM 像には主に表面の局所状態密度 $\rho(x, y)$ が反映されているのである。

表面電子バンド S_1 にいる電子を2次元ブロッホ関数

$$\Psi_i = u(x, y) \cdot e^{i(k_x x + k_y y)} \quad (2)$$

で表す。 $u(x, y)$ は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 単位胞を表す周期関数。そのエネルギーは $E = E_0 + \hbar^2(k_x^2 + k_y^2)/2m$ 、 k_x , k_y は波数ベクトルの面内成分、 E_0 はバンド底のエネルギー、 m は電子の有効質量を表す。この電子の波がステップ端やドメイン境界 (y 軸に平行とする) などのポテンシャル障壁によって跳ね返されると、反射係数 $R = |R|e^{i\eta}$ (η は位相シフト) を使って、反射電子波

$$\Psi_r = R \cdot u(x, y) \cdot e^{i(-k_x x + k_y y)} \quad (3)$$

が生じる。よって局所状態密度は

$$\rho(E, x, y) \quad (4)$$

$$\propto |\Psi_i + \Psi_r|^2 \quad (5)$$

$$= |u(x, y)|^2 \cdot \{1 + |R|^2 + 2|R|\cos(2k_x \cdot x - \eta)\} \quad (6)$$

と書ける。Fig.7 の STM 像中では、 $|u(x, y)|^2$ が $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 周期の細かな輝点として観察され、余弦関数の干渉項が定在波として観察されている。上の式は1次元的な考察から導出されたが、2次元に拡張しても結果はほとんど同じで、定在波の波長は $\pi/k_{||}$ で与えられる ($k_{||}$ は波数ベクトルの表面平行成分)。

このようにして、この STM 像から自由電子的な表面電子バンドが存在することを可視化して実感できる⁸。そうすると、表面に沿った方向の電気伝導度が、この表面電子バンドのために高くなっているのではないかと期待できる。あるいは逆に、この STM 像が示すように、表面上にあるステップやドメイン境界などの欠陥によって伝導電子

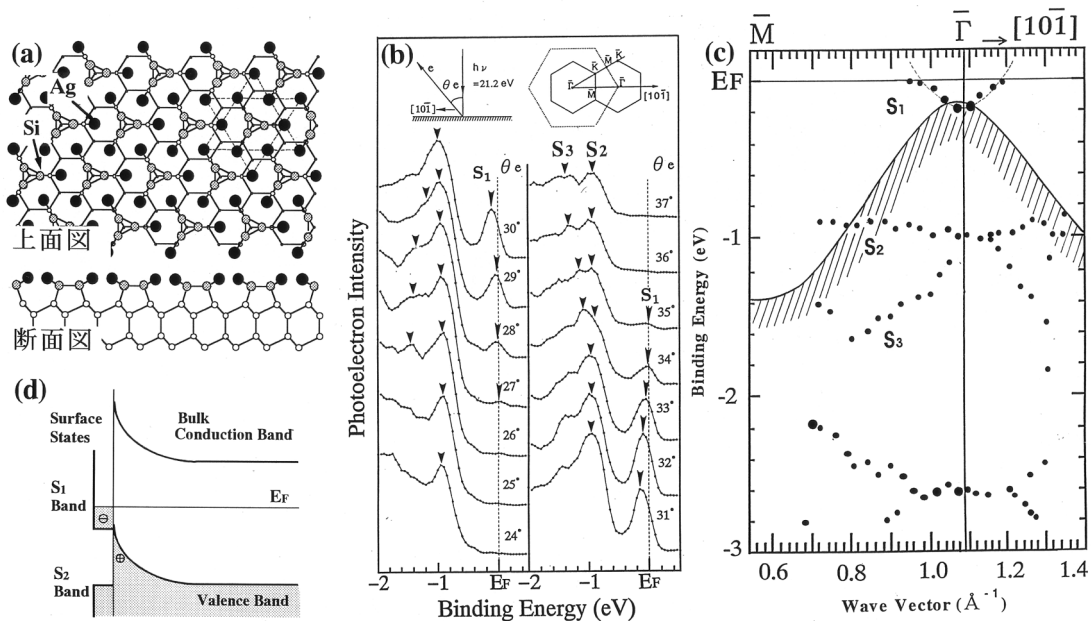


FIG. 6: Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面超構造。(a) 原子配列模式図。黒丸が Ag 原子、その他が Si 原子。(b) 価電子バンドの角度分解光電子スペクトル⁵。 E_F はフェルミ準位。(c) 表面電子バンドの分散図⁵。斜線付きの実線は、射影されたバルク価電子バンドの上端を示す。(d) この表面下のバルク状態、および表面状態のバンド・ダイアグラム。

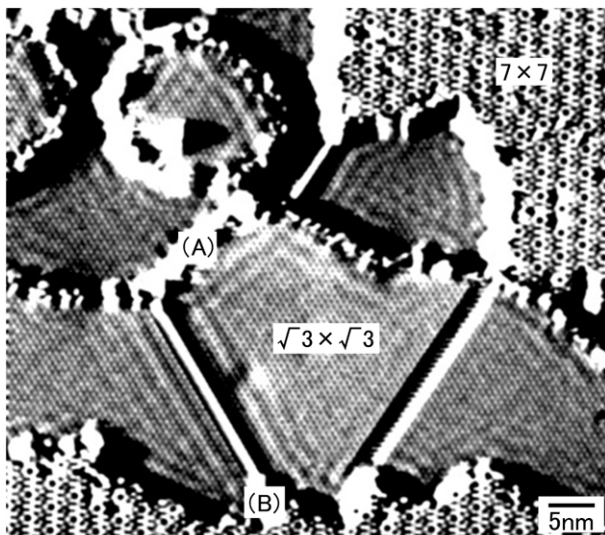


FIG. 7: Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の 6 K での STM 像⁶。

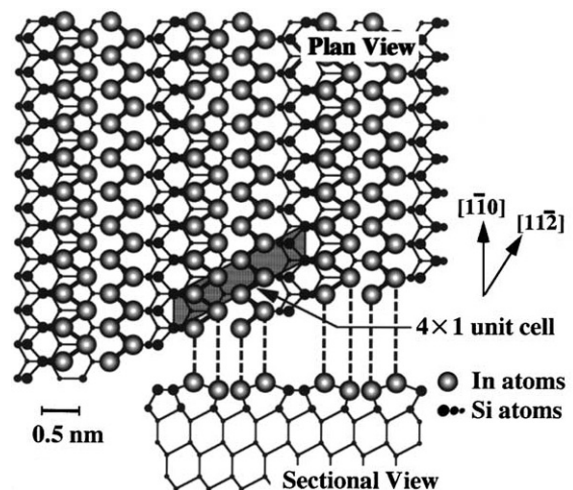


FIG. 8: Si(111)- 4×1 -In の表面超構造の原子配列モデル⁹。

が散乱されるため、その移動度は非常に低いのではないかと、とも考えられる。そのような議論は次節で述べる。

B. 1次元金属：Si(111)- 4×1 -In 表面超構造

別の表面超構造を紹介する。同じ Si(111) 表面上に、今度はインジウム原子を 1 原子層に相当する量だけ吸着させて熱処理する。そうすると、Fig.8 に示すような 4×1 周期の表面超構造が形成される。インジウム原子が特定の

結晶軸方向に沿って鎖状に並んで、異方性の強い構造となる。この表面を室温で STM 観察すると、Fig.9(a) のようなストライプ模様の画像が得られる。このストライプがインジウム原子鎖に対応し、それらの間隔が 4 倍の超周期に対応しているが、この観察条件では 1 個 1 個の原子を分解して観察されていない。

この原子配列から想像できるように、インジウム原子鎖に沿う方向には金属的な性格をもち、それに直角方向には絶縁体的な性格を持つということが、蛇川らの ARPES による表面電子状態の研究から明らかになっている¹⁰。彼ら

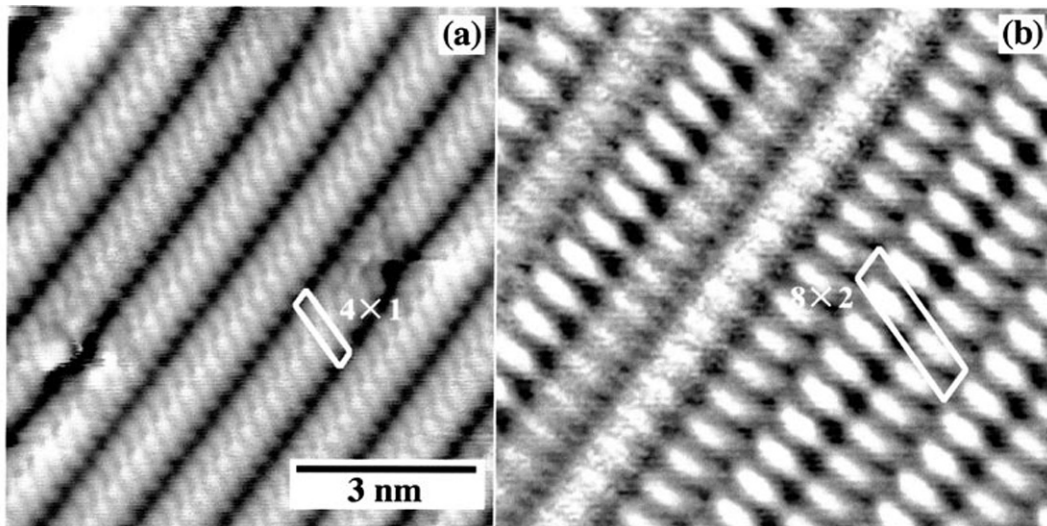


FIG. 9: Si(111)- 4×1 -In 表面の (a) 室温および (b) 低温 (70K) での STM 像¹³。

の結果を Fig.10 のバンド分散図にまとめられている。インジウム原子鎖に沿った方向 (k_x 方向) に分散の著しい三つのバンド m_1 , m_2 , m_3 があり、それらすべてがフェルミ準位を横切っているため金属的なバンドになっている。ところが、インジウム原子鎖に直角方向 (k_y 方向) には、それらのバンドは著しい分散を示していない。ということは、これらの表面電子バンドにいる電子は、Fig.9(a) の STM 像のストライプに沿って動きやすいけれど、隣のストライプには飛び移りにくいことを意味している。つまり、1次元金属というわけだ。この性格は、逆光電子分光法によって、非占有の表面電子バンドについても確認されている¹¹。

Fig.10 のバンド分散図をよく見ると、さらに面白いことに気づく。 m_3 バンドがフェルミ準位を横切っているところが、ちょうど表面ブリルアン領域のまん中あたりで、しかも、そのフェルミ面 (線) が k_y 軸にほぼ平行になっている。これは、 $2k_F$ に相当するネスティング・ベクトルがうまくとれることを意味する (k_F はフェルミ波数)。そうすると、1次元金属に特有のパイエルス不安定性によって、2倍周期の電荷密度波 (CDW) ができることを期待させる¹²。

そこで、この表面を冷やしてみるとた¹³、はたして、2倍周期の変調が見えるではないか！ Fig.9 (b) は、70K で撮影した STM 像であり、室温 (Fig.9 (a)) のときに見られたストライプ1本1本に、2倍周期の「さざ波」が見えている。さざ波がはっきり見えるストライプもあれば、その隣のストライプでは、さざ波が「ゆらいで」いて、はっきり見えないところもある。また、隣り合うストライプの間でさざ波の位相がずれているところも観察されている。このさざ波は、(1) 式の局所状態密度 $\rho(x, y)$ の変調、つまり、期待した通りの電荷密度波なのだろうか？

低温での反射高速電子回折 (RHEED) でも、ストライプに沿って2倍の超周期ができていたことが確認され、原子配列自体も2倍周期で変調されている。さらに、ARPES を測定した結果、室温では Fig.10 に示すような金属的な電子状態であった表面が、低温では、フェルミ準位近傍の状態密度がすべて消えていることがわかった。つまり、金

属・非金属転移が起っていることを意味している。というわけで、フェルミ面のネスティング条件、原子の変位、そして電子状態の変化など、すべての観点から、この 4×1 -In 表面はパイエルス転移を起こし、そして、Fig.9 (b) で見られた「さざ波」は電荷密度波である、と言える¹³。パイエルス転移は、1次元有機物質などで見られることが知られていたが¹⁴、シリコンの表面状態でパイエルス転移が確認されたのは初めてである。

C. 表面状態と表面空間電荷層

Fig. 6(c) のバンド分散図において、斜線付きの実線はバルク価電子バンドの上端を示している。そうすると、 S_1 表面バンドはそれよりエネルギー的に高い状態にあるので、バルクのバンドギャップの中に位置していることになる。そのような状況は特に興味深い状況を生み出す。結晶最表層での表面電子バンドが、その直下の下地結晶に存在する表面空間電荷層の性質を支配するのである。過剰の正 (負) の電荷が表面電子バンドに蓄積している場合、それを打ち消す反対符号の電荷が表面空間電荷層に蓄積される。その結果、Fig.11 (a) (b) に示すように、バルク電子バンドが表面近傍で湾曲する (バンド湾曲)。このように表面空間電荷層がキャリア蓄積層になるか、空乏層か、あるいは反転層になるかは、表面電子状態によって決まる。この表面空間電荷層に、いわゆる2次元電子 (ホール) ガスが形成され、量子ホール効果や電界効果トランジスタ作用など、多様な電子輸送現象の舞台となってきた。

しかしながら、ここでは表面空間電荷層での電子輸送現象ではなく、表面電子バンド自体の輸送特性に光を当てる。たとえば、普通の半導体の場合、バルクのバンドギャップ中にフェルミ準位が位置しているが、前節で紹介したように表面電子バンドがフェルミ準位を横切る表面超構造が存在する (「金属的」な表面)。その場合、その表面は伝導度が実際に高く、表面1, 2原子層だけ電子輸送特性が下地バルクと全く異なる。これが表面超構造を厚さ1, 2原子層の「ナノマテリアル」と呼ぶ所以である¹⁵。

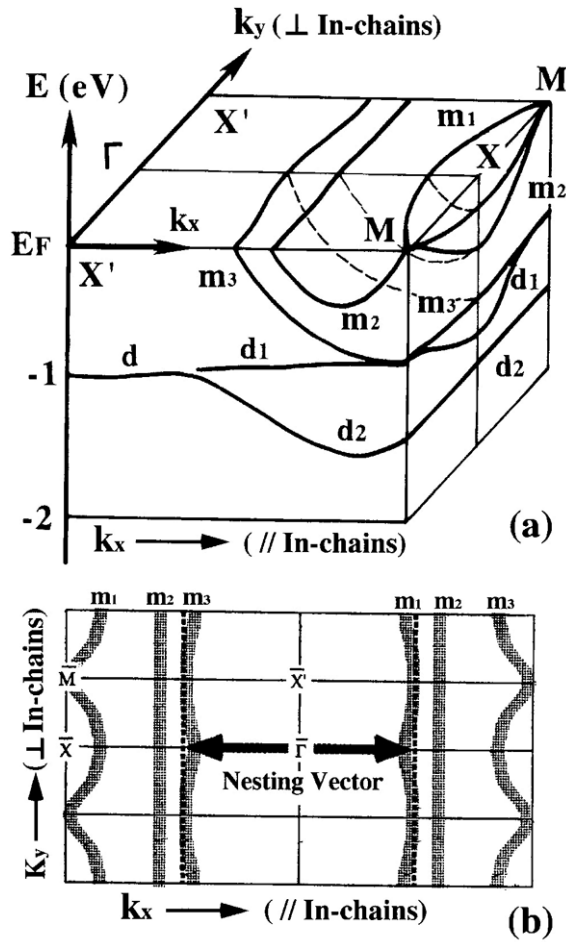


FIG. 10: (a) Si(111)- 4×1 -In の表面超構造の表面電子バンド。In 原子鎖に添う方向とそれに垂直方向の波数ベクトル成分 k_x 、 k_y とエネルギー E の分散関係を立体的に描いている。(b) 表面ブリルアン領域でのフェルミ面 (線) プロット。

IV. ナノ構造の電気伝導

A. 4端子プローブ法とは

物質の電気伝導度を測定するには、Fig.12(a) に示す 4 端子プローブ法がよく用いられる。外側 2 本のプローブから電流を試料に流し込み、試料の電気抵抗のために生じる電圧降下を内側 2 本のプローブを電圧計に接続して測定する。このとき、この電圧計の入力インピーダンスが十分大きければ、内側 2 本のプローブにはほとんど電流が流れない。その結果、プローブ接触点での接触抵抗の影響を受けずに、試料での電圧降下 V だけを測定できる。測定電流を I とすると 4 端子プローブ法による電気抵抗は $R = V/I$ で与えられる (定量的にはこれに試料の形状に依存した補正因子を乗じる)。

Fig. 12 (a) のように、プローブ間隔が表面空間電荷層の厚さよりずっと大きい場合 (これが普通の伝導度測定の場合であるが)、測定電流は次の三つのチャネルを流れる¹⁶: (1) 表面最上層での表面電子バンド (表面超構造が形成されている場合)、(2) 表面空間電荷層 (表面直下

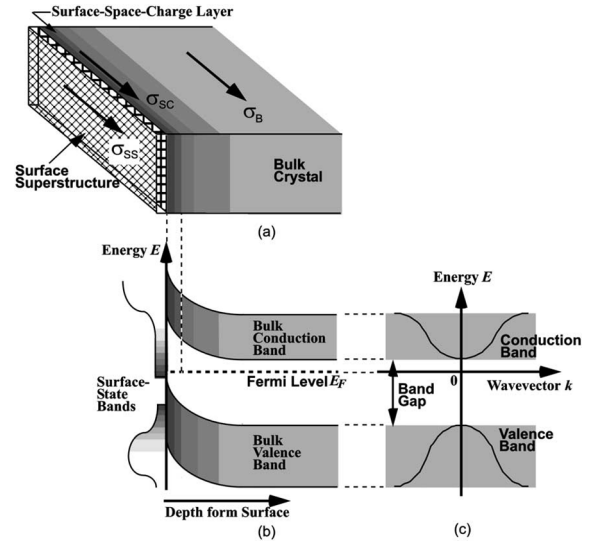


FIG. 11: 半導体結晶表面近傍での三つの電流チャネル、および表面電子状態と表面空間電荷層の関係を示す模式図。(a) 実空間、(b) バンドダイヤグラム、(c) バルクバンドの分散図。

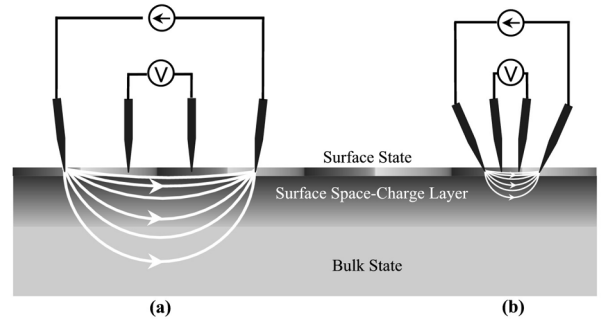


FIG. 12: 4 端子プローブ法の模式図。(a) マクロ 4 端子プローブ法、(b) ミクロ 4 端子プローブ法

でバルク電子バンドが湾曲してキャリア濃度が結晶内部と異なる場合)、(3) バルク電子バンド (結晶の十分内部の領域なので表面の状態や構造に依存しない)。

4 端子プローブ法で測定される伝導度は、これら三つのチャネルすべての寄与を含んでおり、普通は、その各々の寄与を分離することは難しい。大気中での測定の場合、結晶表面には表面超構造ができていない場合が多いので、測定された電気抵抗はバルクの電気抵抗 (上述の (3)) であると解釈してよい。特殊な場合を除いて、表面空間電荷層の伝導度の寄与さえ無視してよい。というのは、Fig. 12 (a) に示すように、プローブ間隔がミリメートル程度と大きい場合、測定電流のほとんどはバルク結晶内部を流れるので、表面層の寄与はあったとしても相対的に非常に小さ

いからである。しかし、巨視的4端子プローブのこのような「表面鈍感さ」という欠点にも関わらず、超高真空中できれいな表面超構造を準備して「その場で」注意深い測定を行えば、表面空間電荷層や表面電子バンドの電気伝導度を検出できることが可能である^{17,18}。

初期の表面科学研究において、半導体結晶の表面電気伝導度を測定したという実験がいくつか報告された。ここでは実験データはバルクバンドの湾曲による表面空間電荷層の伝導として解釈され、表面電子バンドによる伝導は考慮されていなかった。といのは、表面状態伝導は（根拠薄弱のまま）極めて低いと考えられていたからである。Brattain と Bardeen は、半導体表面に異なるガス雰囲気中に曝すと、バンド湾曲を可逆的に変えられることを見出した（Brattain-Bardeen サイクル）¹⁹。彼らの実験は、UHV 中で清浄表面を扱っていたわけではないので、雰囲気ガスは、半導体表面を覆っている酸化膜の上にイオンとなってランダムに吸着したので、そのイオンによる電場が酸化膜を通して表面空間電荷層まで浸透したのである。そのためにガスの暴露によってバンド湾曲が変化し、実際に伝導度が変化した。逆に、伝導度の変化から、バンド湾曲の量を求めたりしていた²⁰。

超高真空（UHV）中で、良く制御された形で表面超構造を変化させ、そのときの表面電気伝導度の変化を始めて測ったのが Moench らであった²¹。彼らは、清浄な Si および Ge 結晶の表面で実験を行い、表面構造の変化と表面電気伝導度の変化が密接に相関していることを示し、その結果から、表面構造の変化に伴う表面下でのバンド湾曲の変化を求めた。バルクバンドの表面直下での湾曲は、表面電子状態に蓄積された電荷に依存して変わるので、表面再構成が起こるとその表面電荷も再分布するので、表面空間電荷層も表面超構造に依存して変わると解釈したわけである。これらのパイオニア的研究ではいずれも表面状態伝導は全く考えられていなかった。それは極めて小さな伝導度しかないはずであると信じられていたからである。

表面状態伝導は巨視的なプローブ間隔の4端子法を使って、表面電子バンドへのキャリアドーピングという形で始めて確認された²²。その後、他の表面の金属的な表面電子バンドによる極めて高い伝導度が見出された¹⁸。

表面状態伝導を測定する別な手法として、4端子プローブをマイクロ化するという方法がある。プローブ間隔を小さくして表面空間電荷層の厚さと同程度にすると、Fig. 12(b) に示すように、測定電流が深さ方向にプローブ間隔と同程度しか流れないので、その大部分が表面近傍のみを流れることになる。その結果、Fig. 12(a) に示したマクロな4端子法に比べて、より「表面敏感」な測定になる¹⁷。試料結晶内での実際の電流分布は、Fig. 12 の模式図のように単純ではないかもしれない。なぜなら、表面電子状態とバルク電子状態との間にショットキー障壁が存在するかもしれない²³、あるいは表面空間電荷層とさらに内部のバルク電子状態との間に *pn* 接合が存在する場合もあるからである。しかし、Fig. 12 の簡単なモデルは少なくとも定性的には正しいことが最近の測定で示された²⁴⁻²⁷。マイクロな4端子プローブとして、2種類のものを後ほど紹介する。

表面電子バンドは、新しいクラスの低次元電子系、あるいはナノメートルスケールの電子系とみなせる。しかも、他の種類の低次元電子系と比べて次のような新しい特徴を持っているので、その輸送特性の研究がますます興味

深いテーマとなっている。

(1) **多様性**：たとえば Si 表面上に1原子層程度の異種原子を吸着させただけで300種類以上の表面超構造が発見されている²⁸。それらの表面電子バンドが極めて多様な性質を示すことが知られている。その二例を前節で紹介した。これらを使って、低次元系特有の現象のほとんどすべてを Si 結晶表面だけで研究することも可能である。もちろん他の物質表面を使えば、さらに多様な表面電子バンドを手に入れることができる。

(2) **寸法**：セクション III-A で紹介したように、2次元自由電子的な表面電子バンドが存在する。それは、表面反転層やヘテロ接合近傍の空間電荷層に形成される従来の2次元電子ガス（2 DEG）系と似ている（Fig. 13(a)）。しかし、その違いは、その「厚さ」にある。表面電子バンド系は1, 2原子層程度の厚さで、通常の2 DEG 系の10nm程度に比べてずっと「薄い」（Fig. 13 参照）。その結果、表面垂直方向の閉じ込めポテンシャル内に形成される量子化エネルギー準位の間隔がずっと大きくなる。そのため、室温においてさえ、最低エネルギー準位だけが現象に関与すると考えてよいのに対し、通常の2 DEG 系では低温でさえ、より高いエネルギー準位も現象に関与することがしばしばある。その他の表面電子状態の例として、セクション III-B で紹介した数原子列からなる1次元原子鎖が作る1次元金属的なバンドがある。これは、今までに知られている量子細線で最も細いものである。このように、表面電子バンド電子系は原子スケールの寸法をもつため、これを利用すれば、非常に短いフェルミ波長の電子系として、ナノメートルスケール・デバイスに適した量子効果の発現を期待できる。

(3) **制御性**：いまや、半導体結晶表面の構造は、極めて精密に制御し、作り分けることが可能となっている。それには、自己組織化現象（原子が自発的に並びかえて規則的な表面超構造を作る現象）を利用したり、原子・分子操作（原子や分子を一個一個「原子ピンセット」で摘んで並び替える）テクニックを利用できる²⁹。このような原子スケールあるいはナノメートルスケールの加工技術と組みあわせれば、今までに無いやりかたで電気伝導を制御できるかもしれない。

B. 単プローブ法による表面状態伝導の測定

上で述べたように、4端子プローブ法が最も正確で直接的に電気伝導度を測定する方法であるが、「単プローブ法」、つまり STM 探針を1本のプローブとして使った方法でも表面電子輸送の研究がある程度可能である。4端子プローブ法を述べる前に、その研究例を紹介する。

Hasegawa(Y), Lyo, Avouris は、Fig. 14 に示すように、STM 探針（W 針）を Si(111)-7×7 清浄表面に直接接触させてナノメートル程度の点接触を作り、この金属・半導体接合での電流・電圧特性を測定した³⁰。その結果、このダイオード特性に現れるリーク電流が、W と Si の間に形成されるショットキー障壁から見積もられる値よりはるかに大きいことを見出した。彼らは、このショットキー障壁を乗り越えて W から Si 内部に流れ込む電流より、接触領域の外縁から横方向に、つまり Si 表面に沿う方向に流れるリーク電流の方がはるかに大きいためであると推論した。これは、接触領域の半径を r とすると、金属・半導

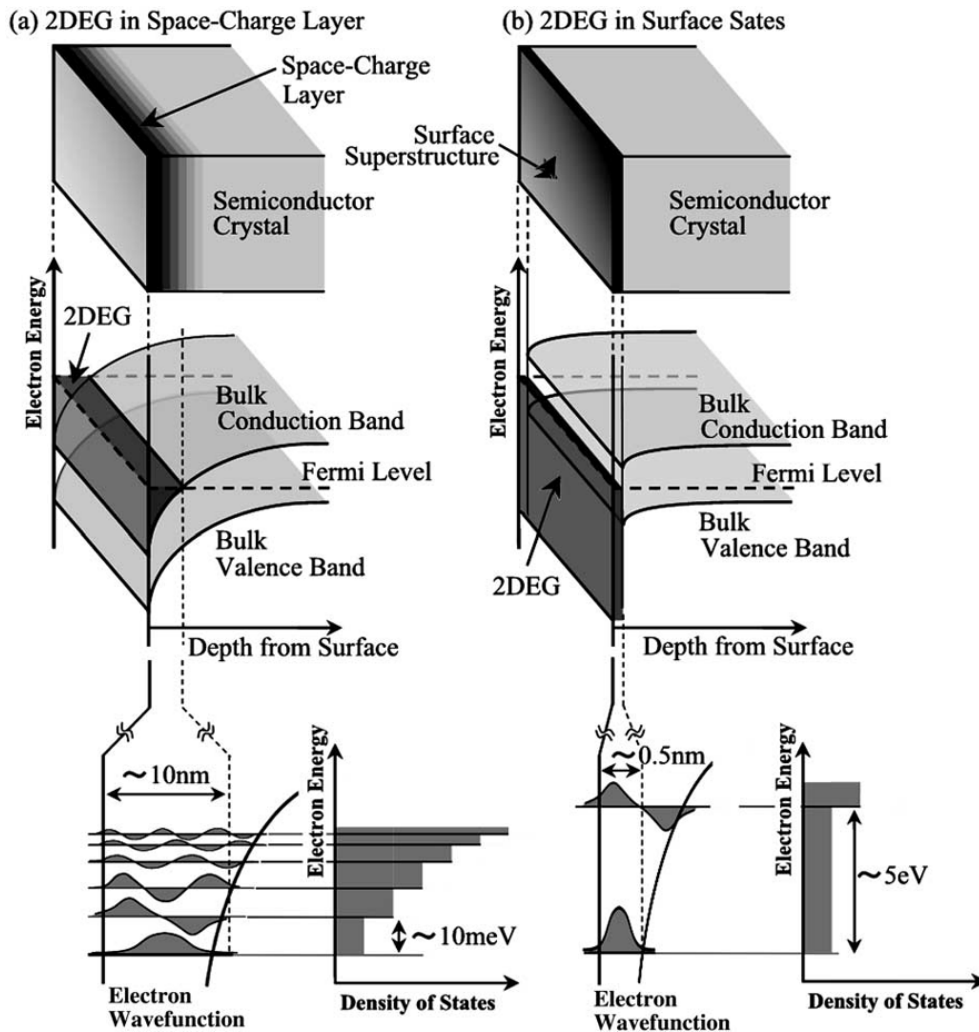


FIG. 13: バルクバンドの湾曲によって作られた 2DEG(a) と、表面電子状態によって作られた 2DEG(b) の比較。

体界面を通過する電流は r^2 に比例するが、接触領域の外周から横方向に Si 表面に沿って流れ出る電流は r に比例するので、 r がナノメートル程度になると、後者が前者を凌駕するというわけである。この Si 表面に沿って流れるリーク電流は、 7×7 表面のダングリング・ボンド表面状態を通して流れるので、結局、表面状態伝導度を見積もれることになる。

このようにして測定した Si(111)- 7×7 清浄表面の表面状態伝導度は、面伝導度に換算すると $10^{-6} \Omega^{-1}/\text{square}$ 程度となった。この値は、Si バルク結晶のドーピング濃度や種類に拠らないことから、表面状態伝導を検出したと考えられている。また、この値は、同じ方法で測定した Si(001)- 2×1 清浄表面の伝導度より 2 桁も大きな値であり、 7×1 表面に特有の「金属的な」ダングリング・ボンド状態によると解釈されている。

STM 探針による表面状態伝導の測定例として、もうひとつ重要な研究がある。Fig. 15 に示すように、Heike らは STM を使った微細加工技術を利用して、Si(111)- 7×7 表面上に絶縁体的な溝を作って電流の流れる方向を制限した。つまり、STM 探針からトンネルして試料に流し込

んだ電流を、試料表面に沿って一定方向にのみ流れるようにした²³。そうすると、この電流は表面状態を流れるので、その電気抵抗のために電流経路に沿って電圧降下が生じる。その電圧降下は、STM 画像の輝度のゆるやかな変化として観察された。この手法は、走査トンネル・ポテンシオメトリーと呼ばれる手法である³¹⁻³³。実測された電圧降下と等価回路によるシミュレーションの比較から、 7×7 表面の表面状態伝導度が見積もられ、面伝導度に換算して $10^{-8} \Omega^{-1}/\text{square}$ 程度となった。これは、上述の (Y)Hasegawa らの値より 2 桁も小さな値である。この不一致の原因として、前者の方法は表面状態だけでなく、表面空間電荷層の伝導度も同時に測ってしまっているのではないかと、後者の方法は、電流の通る道筋を狭い範囲に制限してしまっているため、本来の伝導度より低めに測定されているのではないか、などと推測されているが、どちらの値が正しいのか、まだ決着がついていないというのが実情である。いずれにしても、Si(111)- 7×7 清浄表面は、後述する Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面より数桁も低い伝導度しかない。

このように、「単プローブ法」では、プローブの接触点

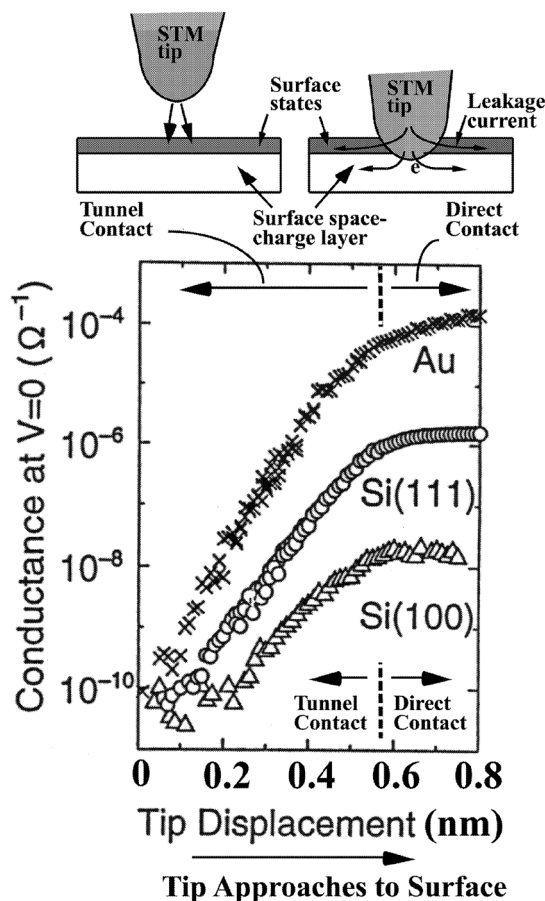


FIG. 14: STM 探針を試料表面に近づけながら測定した伝導度を探針の移動距離の関数として測定した³⁰。試料として Si(111)-7×7、Si(001)-2×1 清浄表面、および Au 表面を用いた。上部の図は、トンネル接触および直接触接状態での電流の流れ方を示す模式図。

での状況がよくわからなかったり、シミュレーションとの比較が必要だったりして、直接的な測定が困難である。そんなわけで4端子プローブ法が有用になる。

C. マクロな4端子プローブ法

プローブ間隔がミリメートルからセンチメートル程度の4端子プローブ法を用いて、Si 表面の電気伝導を UHV 中で測定したときの試料ホルダーを Fig.16 に示す^{18,34}。これは、金属などを蒸着したりして反射高速電子回折 (RHEED) によって表面超構造を確認したあと、「その場」で伝導度を測定できるものである。試料結晶を固定している両端の Ta クランプから微小測定電流を流し込み、試料表面に押し付けられている2本の Ta 線で電圧降下を測定するもので、Si 表面の清浄化などに必要な高温加熱に耐えられる方法である。

Fig.12(a) で述べたように、この手法ではプローブ間隔が大きいため、表面敏感な測定とはならないが、特別な工夫をすると表面状態伝導を検出することができた。Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に極微量 (0.01 原子層程度)

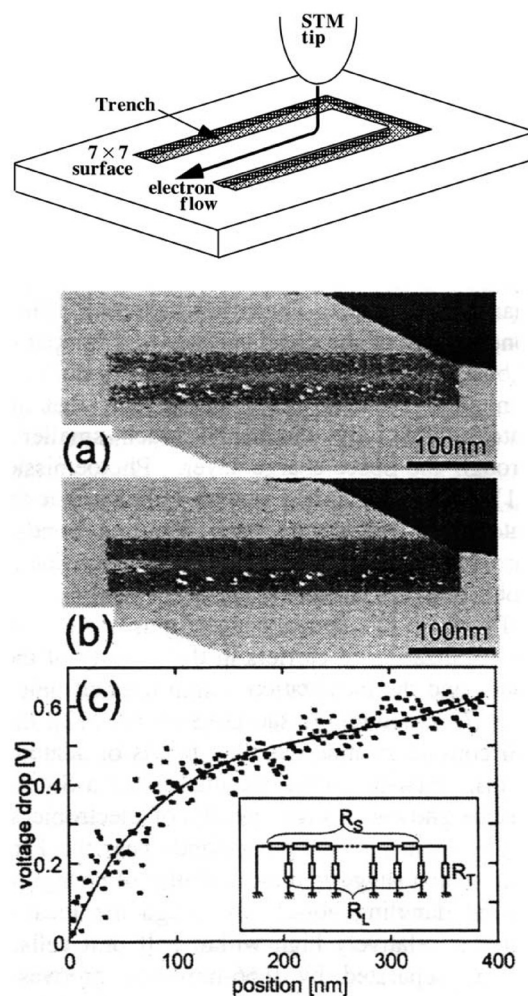


FIG. 15: 上図: STM 探針から試料表面 (コの字型の溝を描いた Si(111)-7×7 清浄表面) に流れ込んだ電流分布の模式図。(a) その表面の STM 占有状態像および (b) 非占有状態像。(a) では、コの字の内部が平坦に見えるが、(b) では右端に近づくに従って暗く観察されている。(c) 非占有状態像 (b) から見積もった電圧降下の測定値、およびシミュレーションした電圧降下分布²³。

の1価金属原子 (貴金属あるいはアルカリ金属) を吸着させると、電気伝導度が急増する³⁵。光電子分光法によって電子状態の変化を調べてみると、この吸着した1価金属原子がその価電子を Si 表面に受け渡し、その電子が Fig.6(b) で説明した2次元自由電子的な表面電子バンド S_1 に入り、その結果その表面状態伝導度が増大したことが明らかになった^{22,35}。このとき、表面下でのバンド湾曲も調べた結果、表面空間電荷層は伝導度の増大に寄与していないことも確認されている。この現象は、半導体のバルク結晶中の極微量の不純物原子がドナーとして働いてバルク結晶の伝導度を増大させていることと同じことで、その「表面版」といえる。

さらに、この1価金属原子の吸着量を増大させて0.15 原子層程度になると、その原子たちが規則的に並んで新しい表面超構造である $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 構造を形成する^{18,36}。そうすると、表面電気伝導度がさらに飛躍的に増大する。こ

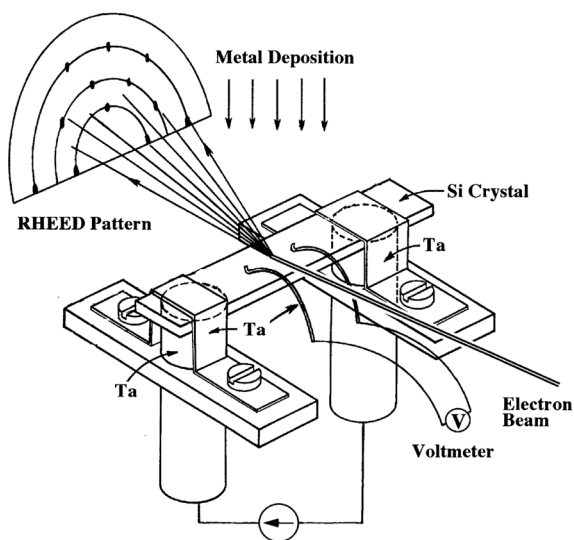


FIG. 16: マクロ4端子法による電気伝導測定が可能なRHEED試料ホルダー。2本のTa線接触の間隔は数ミリメートル。RHEEDによって表面構造を確認して伝導度の測定が可能。

これは、この表面超構造に固有な大きな分散を持った金属的な表面バンドが形成され、それによる表面状態伝導の増大に起因していることが明らかとなった^{5,37}。この場合も、表面空間電荷層は空乏層化して、伝導度の増大には寄与していない。

この2つの例、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面と $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面の表面状態伝導は $10^{-4} \Omega^{-1}/\text{square}$ 程度と極めて高く、 7×7 清浄表面の伝導度より2～4桁も高いので、表面鈍感なマクロな4端子プローブ法でも検出できたのである。

D. 4探針STM法

Fig.12で述べたように、プローブ間隔を狭くすればするほど表面状態伝導に対する測定感度が向上すると期待できる。また、もちろん、プローブをマイクロ化すれば表面感度の向上だけでなく、局所的な伝導度の測定も可能となり、種々の欠陥を避けて測定したり、逆に故意に欠陥部分の伝導を測定したりすることも可能となる。また、プローブを表面平行に走査し、伝導度の2次元マッピングを行うこともできる³⁸。ここでは、私たちが最近開発している2種類のマイクロな4端子プローブ法を紹介する。まずはじめに4本の探針を持つ走査トンネル顕微鏡 (STM)・4端子プローバーを紹介する^{17,26,27,39}。

1. 装置

さらにプローブ間隔を狭くして、例えばナノメータ領域での伝導度を測定するため、いくつかのグループで多探針STMの開発が試みられている。複数本のSTM探針をナノプローブとして用いて、表面伝導だけでなくカーボンナノチューブなどの極微構造の電子輸送特性を研究しようとするものである。複数本のSTM探針を独立に操作するこ

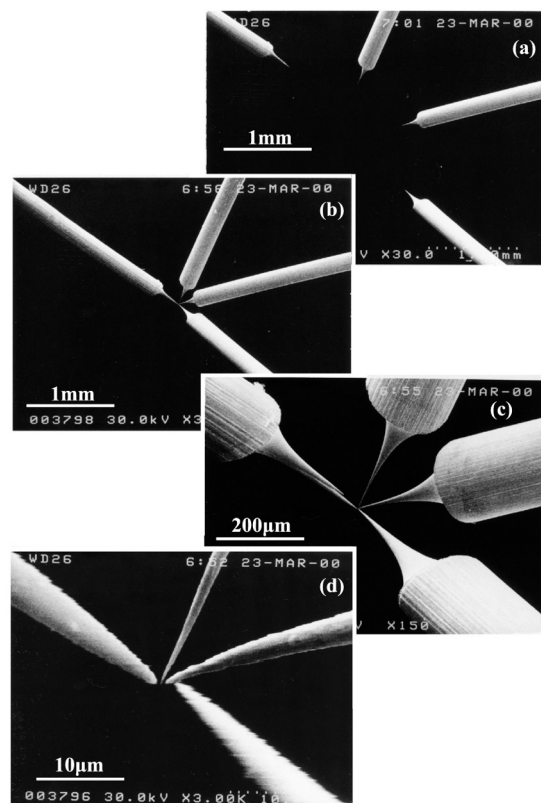


FIG. 17: 4探針STMの4本の探針のSEM像。

とは、実験技術として極めて難しい。しかし、プローブ間隔や配列を任意に変えられるので、その有用性は極めて大きいと期待されている。多探針STMの理論的考察も行われている⁴⁰。

最初の2探針STM装置は、単一のスキャナー上に電氣的に独立した2本の探針を作りつけたもので⁴¹、探針の間隔を変えることはできなかった。2本の探針を独立に駆動して探針間隔を自由にえられるタイプのUHV型2探針STMは青野らによって試作された⁴²。その装置では、2本の探針を最小で100nm程度まで近づけることができたが、それ以上近づけると探針同士の間でトンネル電流が流れてしまった。各探針が電氣的に絶縁された状態で到達できる最小プローブ間隔は、探針先端の曲率半径で決まるので、よりアスペクト比の大きい鋭い探針を使えば、さらに小さなプローブ間隔が実現できると思われる。

Fig. 17に、我々が開発した独立駆動4探針STM装置の4探針を駆動しているときの走査電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。(a)ではプローブ間隔が1mm程度だが、それぞれのプローブを近づけて(b)-(d)では1μm程度の間隔になっている。この装置では、それぞれの探針で独立にSTM動作が可能で、同時にプローブ間隔と配置を任意に変えて、4端子プローブ法による電気伝導度の測定も可能となっている。4端子プローブ測定の時にもそれぞれの探針は、トンネル電流によってアプローチ制御を4本同時に行っている。4本の探針をトンネル状態で試料表面に接触させた後、さらに既定の距離だけ探針を試料表面に向かって前進させ、直接接触状態にして4端子プローブ測定を

行っている。このとき、プリアンプは、トンネル電流測定モードから4端子測定モードにすばやく切り替えられる。

Fig. 18に試料まわりのゴニオメータステージの写真を、Fig. 19には装置全体の模式図を示す。試料ステージ上には試料を取り巻くように4つの探針およびそれらの粗動・微動機構が配置されている。このステージは、超高真空顕微鏡用ゴニオメータ上に設置されており、このステージ全体を3方向への並進および1軸回転させることができる。中心に位置する試料はステージに対して360°の方位角回転が可能である。これらの駆動機構によって、SEM電子ビームに対するチルト角と方位角を任意に設定でき、試料表面の斜入射SEM観察だけでなく、反射高速電子回折(RHEED)および走査型反射電子顕微鏡(SREM)観察が可能となっている。これによって、4本の探針位置・配置だけでなく試料表面構造も同定でき、さらに試料表面上の所望の位置にプローブを接触させることができる。それぞれの探針は、試料表面から45°の角度で近づく。探針および試料はトランスファー機構によって真空を破らずに交換可能となっている。探針の粗動機構には、Omicron社のMicroSlide(慣性駆動型の piezoアクチュエータ)を、微動にはチューブ型 piezoスキャナーを使用している。ただし、この装置の探針はスキャナーチューブの軸から外れているので、通常のSTMスキャナーと異なり、スキャナーをS字型に変形させることで、試料表面に平行に探針を走査している。各々の探針によるSTM像ではまだ原子分解能を得ていないが、単原子高さのステップは観察が可能である。この装置の詳細は文献²⁶に記述されている。

2. プローブ間隔依存性

Si(111)結晶上に形成される二つの表面構造を例に取り上げ、比較しながら実験結果を紹介する。ひとつは、超高真空中で結晶を1250°C程度に加熱すると得られる7×7清浄表面であり、もうひとつは、その表面上に1原子層のAg原子を蒸着して400°C程度に加熱すると得られるSi(111)-√3×√3-Ag表面(セクションIII-Aで紹介した)である。それらの原子配列構造と電子状態はすでによく研究されているので^{18,43}、ここでは詳しく述べないが、後者の表面は、セクションIII-Aで述べたように2次元自由電子的で金属的な表面電子状態を持つのに対し、7×7清浄表面では金属的ではあるが局在した表面電子状態(ダングリングボンド状態)を持つことがわかっている。このように対照的な特徴を持っているので、この2つを比較しながら研究を進めてきた。

Fig.20(a)(b)は、これら2つの表面について、超高真空中において室温で、探針間隔を5μmに設定して一列に4本の探針を並べて行った4端子プローブ法測定データである。試料としたSi結晶は、3×15×0.4mm³の短冊型の形状でn型、バルク抵抗率5~10Ωcmのウエハである。外側2本の探針から流し込んだ測定電流(横軸)と内側2本の探針で測定した電圧降下(縦軸)が線形に比例してオームの法則が成り立っている。この傾きから求めた抵抗値は、7×7表面の場合が31±3KΩ、√3×√3-Ag表面が200±20Ωであった(誤差は同一表面上の異なる場所で測定した結果のばらつきを表す)。

厚さ0.4mmのSi結晶の最表面上にわずか1原子層のAg原子を吸着させただけで、電気抵抗が2桁以上も減少

してしまったわけで、読者はこの結果をにわかには信じられないかもしれない。しかし、これはいくつもの試料で再現性を確かめている。プローブ間隔が10mm程度の巨視的な4端子プローブ法で測定すると、両者の差はわずか10%程度だったので⁴⁴、プローブ間隔をマイクロ化することによって、表面構造の差異に起因する電気伝導度の違いを極めて敏感に検出していることがわかる。

そこで、この事実をさらに明確に示すため、それぞれの探針を独立に移動できるというこの装置の特徴を生かして、プローブ間隔を1mmから1μmまでの範囲で変化させて、同様に4端子プローブ測定を行った。その結果がFig.21である[4]。横軸はプローブ間隔 d 、縦軸はFig.20と同様な電流電圧直線の傾きから求めた微分抵抗値であり、プローブ間隔や試料形状に依存した幾何補正因子を乗じていない生の値である。丸印が7×7清浄表面、四角印が√3×√3-Ag表面のデータである。この結果を見ると、抵抗値のプローブ間隔依存性が2つの表面で全く異なることがわかる。7×7清浄表面では、 d を変化させると特徴的に抵抗値が著しく変化し、特に $d < 10\mu\text{m}$ になると急激に増大している。一方、√3×√3-Ag表面の抵抗値の変化は、それに比べると極めて緩慢で、しかも7×7表面と反対に d の減少に伴って抵抗値が減少している。これは、両者で電気伝導の様子・メカニズムが全く異なることを意味している。また、 $d \sim 1\text{mm}$ 程度の巨視的4端子プローブ法の状態では、両者の表面の抵抗値にそれほど差が無いが、 $d < 10\mu\text{m}$ 程度のマイクロ4端子プローブ法の状態になると両者の差は2~3桁にも増大する。この結果は、Fig.12で概説したように、 d が小さくなるほど表面敏感な伝導度測定になっていることを改めて示すものである。

このデータを定性的に解析してみる。まず、試料のSi結晶を半無限の様な抵抗体とみなすと、簡単な電磁気学の演習問題にあるように、抵抗値 R は

$$R = \frac{\rho}{2\pi d} \quad (7)$$

と書ける(ρ はバルク結晶の抵抗率[Ωcm])。つまり、測定される抵抗値はプローブ間隔 d に逆比例するはずである。この予想を、使用した試料のSiウエハの ρ ($\rho = 5 \sim 10\Omega\text{cm}$)を使ってFig. 21に描いてみると灰色の帯となる。 $10\mu\text{m} < d < 100\mu\text{m}$ では、灰色の帯と測定データ点がほぼ一致している。つまり、このプローブ間隔では、Fig.21の挿入図(b)に模式的に示したように、測定電流は主にバルク結晶中を流れるので、測定値はバルクの抵抗率で説明できる。また測定電流が試料裏面まで到達しないので、試料の厚さが無限の様な抵抗体とみなした(7)式とよく一致する。

しかし、プローブ間隔がこれより大きくなると($d > 100\mu\text{m}$)、この理論式より大きな抵抗値を示す。これは、Fig.21の挿入図(c)に示すように、測定電流が試料裏面まで到達し、その結果電流分布が歪められる影響が現れ、見かけ上抵抗値が高くなる。

他方、プローブ間隔が非常に小さくなった場合でも($d < 10\mu\text{m}$)、(7)式で予想される値より高い抵抗値となる。その理由は $d > 100\mu\text{m}$ の場合と全く違う。挿入図(a)に示すように、プローブ間隔が小さくなって表面空間電荷層の厚み(この試料では $\sim 1\mu\text{m}$)に近づく、測定電流は主に表面空間電荷層のみを流れて下地のバルク状態にはあまり流れなくなると考えられる。7×7表面ではダングリン

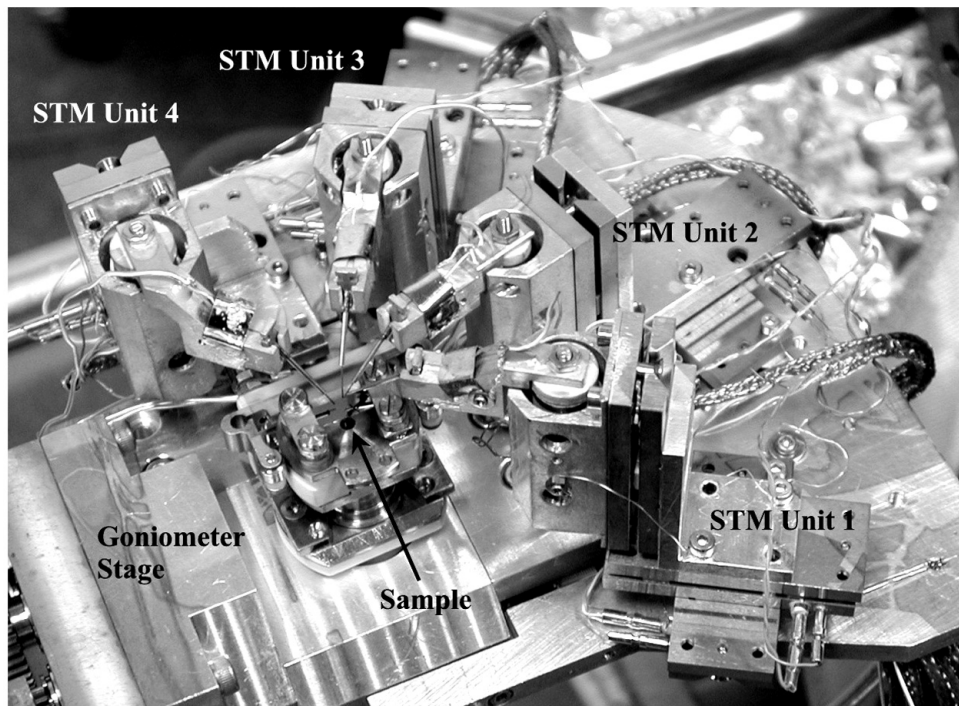


FIG. 18: 4探針STM装置のゴニオメータステージの写真。

グボンダ準位がバルクのバンドギャップのちょうど真ん中に存在してフェルミ準位をピン止めしていることが知られているので⁴⁵、表面空間電荷層はバルクのフェルミ準位の位置に関わらず空乏層となっている。そのため、測定される抵抗値はバルクの値より高くなる。

一方、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の電気抵抗は、(7) 式には全く当てはまらない。無限大の2次元シートの抵抗体があった場合、その電気抵抗を等間隔の4端子プローブで測定すると、これまた簡単な古典電磁気学の演習問題であるが、 R は d に依存しない一定値を示す；

$$R = \frac{\ln 2}{2\pi} \cdot R_S \quad (8)$$

ここで、 R_S はシート抵抗 [Ω]。Fig.21 に示した $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の測定データは、3次元的な半無限物体を仮定した(7)式よりむしろこの2次元抵抗体の場合に近い。つまり、この表面の場合、伝導度の高い2次元自由電子的な表面電子バンドを持ち、さらに表面空間電荷層がホール蓄積層になっているので、バルク内部の伝導度に比べて表面近傍の伝導度の方がはるかに高い。次の節で詳述するように、特に表面電子バンドの寄与が大きいことが明らかになっている。

このように、プローブ間隔を変えることによって、電気伝導測定をバルク敏感モードから表面敏感モードに切り換えることができ、3次元的な電気伝導か2次元的な電気伝導か、明確に区別することもできる。

3. 表面状態伝導

上述のように、 7×7 表面に比べて $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面がきわめて低い抵抗値、つまり非常に高い伝導度を示すことが実証されたわけだが、これは表面空間電荷層に由来するのか、それとも表面電子状態に由来するのか、という質問が当然出てくる。この疑問に答えるためにまず、表面空間電荷層での伝導度を見積もってみよう。バルク内部でのフェルミ準位の位置は不純物ドーピング濃度から割り出せるので、表面でのフェルミ準位の位置 (E_{Fs}) さえわかれば、表面下でのバンド湾曲が見積もれ、結局、表面空間電荷層での伝導度を計算できる⁴⁶。Fig.22 に示す曲線は、われわれの試料について、表面空間電荷層での伝導度を E_{Fs} の関数として計算した結果である。フラットバンド状況での伝導度からの増減として描いてある。空間電荷層が空乏層か (E_{Fs} がバンドギャップの中ほどに位置して伝導度が低い領域)、キャリア蓄積層か (E_{Fs} がバルク伝導バンド下端 E_C に近く伝導度が増大している領域)、あるいは逆転層か (E_{Fs} がバルク価電子バンド上端 E_V に近く伝導度が増大している領域) に依存して伝導度が変化しているのがわかる。

幸い、 7×7 および $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面での E_{Fs} は光電子分光法によって測定されており⁴⁵、バルク価電子バンドの上端 E_V から測ってそれぞれ 0.63 eV、0.1~0.2 eV 程度である。この値は、バルク結晶のドーピング量やタイプに依存しない。よって、計算曲線からそれぞれの表面での空間電荷層伝導度を見積れる。 7×7 表面は空乏層の領域に入っているが、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面は弱いホール蓄積層の領域に入っているため、後者は 7×7 表面より若干高い伝導度を持つはずである。そこで、測定された伝導度 (つま

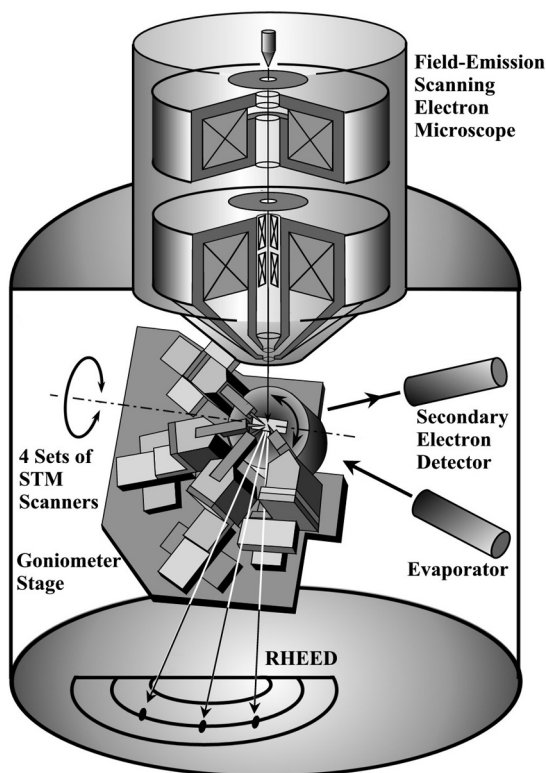


FIG. 19: 4 探針 STM が組み込まれた超高真空 SEM-RHEED システム。

り、Fig.21 から求めた $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面と 7×7 表面の面伝導度の差（詳しくは Fig.22 の説明を参照）を Fig.22 のなかにプロットすると、プローブ間隔に依存して黒丸付の黒棒で示した位置となる。つまり、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面での実測値は、空間電荷層の伝導度から期待される値よりはるかに高いのである。特に、プローブ間隔が $1 \mu\text{m}$ 程度になると、表面空間電荷層の伝導度より 1 桁以上も高い伝導度を示す。つまり、結論として、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面が示す高い伝導度は、表面空間電荷層では説明できず、表面電子状態の伝導度が支配的に寄与していると言える。

この結論は、すでに巨視的な 4 端子プローブ法を用いて、表面電子状態へのキャリアドーピングによる伝導度の増大という現象によって導かれていたが^{22,35}、今回、マイクロな 4 端子プローブ法により、伝導度の単純な比較だけで確認されたことになる。つまり、プローブ間隔が空間電荷層の厚みと同程度のマイクロな 4 端子プローブ法は、表面状態伝導を高感度で測定するのに有効な手法であるといえる。表面状態伝導は 1970 年代から検出が試みられてきたにも関わらず、決定的な実験がなされないままだったので¹⁶、この実験結果の意義は極めて大きいものと考えている。

ちなみに、Fig.22 には、プローブ間隔が 10mm の巨視的 4 端子プローブ法での実験結果⁴⁴ も示されている（白丸）。このデータ点は、フェルミ準位の位置の測定や伝導度の測定での誤差を考慮すれば、計算曲線から有意に上方にずれているとは言えない。従って、巨視的 4 端子プローブ法によって 7×7 および $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面で測定された伝導度の単純な比較だけでは表面状態伝導度を結論でき

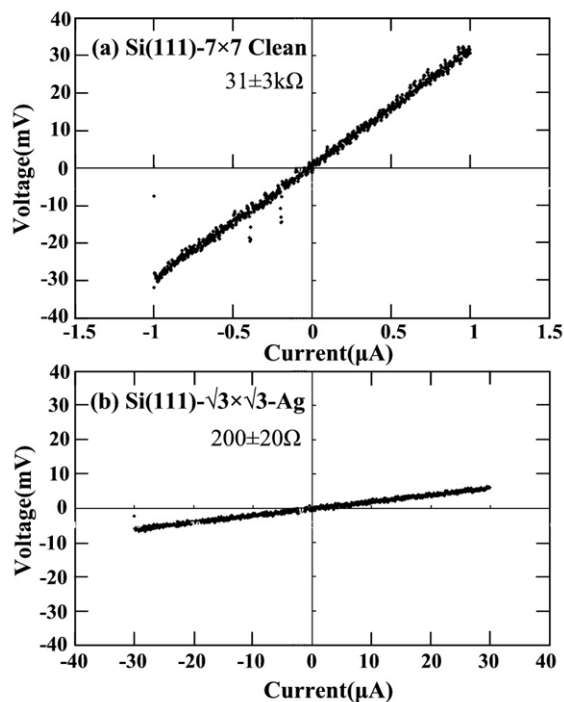


FIG. 20: (a) Si(111)- 7×7 清浄表面および (b) Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面で測定された電流電圧曲線。探針間隔 $5 \mu\text{m}$ 、室温で測定。

なかった [9]。つまり、繰り返しになるが、マクロ 4 端子法ではバルク結晶の伝導度が支配的に測定されてしまうので、表面状態伝導を正確に測定できていなかったと考えられる。

しかし、この理屈には疑問が残る。つまり、Fig.22 から、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面では、表面状態伝導の方が表面空間電荷層やバルク状態よりけた違いに高い伝導度を持つので、巨視的な 4 端子法での測定といえども、伝導度の圧倒的に高い表面状態伝導が主に測定にかかってくるはずで、さらに、(8) 式が示すように、プローブ間隔に依存せずに一定値を示すはずだ。上述の理屈はおかしい、という疑問である。単純な古典電磁気学のオームの法則によれば、前述したように、無限大の 2 次元シート伝導体をプローブ間隔 d の 4 端子プローブ法で測定すると、上述の (8) 式で書け、 d に依存せずに一定値をとるはず。欠陥などのキャリア散乱中心が一樣に分布しており、その間隔がプローブ間隔に比べて十分小さければ、プローブ間隔、つまり測定領域の寸法に関わらず、シート抵抗 R_s は一定値をとるので、測定される R はプローブ間隔に依存しないというわけである。Fig.22 中のデータ点、あるいは同じことだが Fig.21 の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面での測定結果は明らかにこれに矛盾する。これは何故か？

それは、伝導度を決めている表面欠陥の影響が、マクロな測定とマイクロな測定で異なることを意味していると考えられる。たとえば、表面原子ステップを考えてみる。ステップ端で表面電子状態を流れるキャリアが散乱されるので (Fig. 7 の定在波がそれを直接的に示している)、伝導度に甚大な影響を与える。ところが、ミリメートル程度の巨視的な測定の場合、測定領域内でのステップの曲がり方の統計的な分布などが効くことが容易に想像できる（同じス

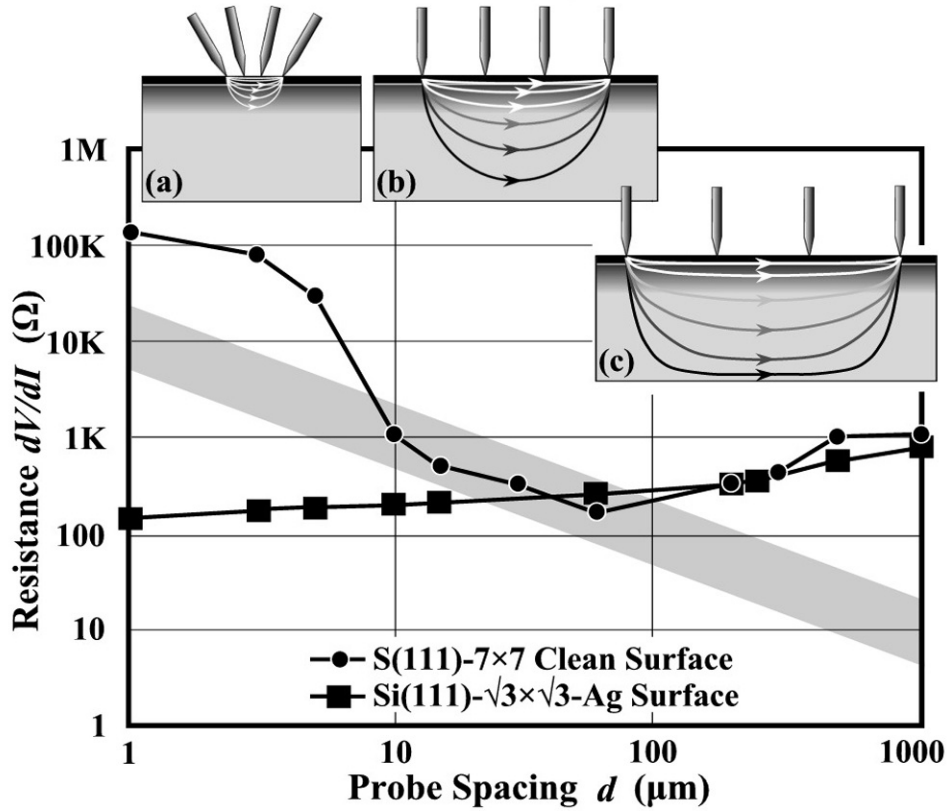


FIG. 21: Si(111)-7×7 清浄表面、または $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面超構造を持つ同一 Si 結晶の電気抵抗のプローブ間隔依存性。室温での測定。挿入図は測定電流分布の模式図。

テップ密度でも直線的なステップが分布している場合と曲がりくねったステップが表面上に分布している場合では、キャリア散乱の頻度は著しく異なるだろう。しかし、ステップ間隔と同程度のミクロなプローブ間隔で測定する場合には、測定領域内ではむしろステップは直線的であるとみなせる。このように測定領域の寸法の違いによって、実効的な R_S の値が異なると考えられる。ミクロな測定ほど intrinsic な伝導度を測定できることになる。

さて、 $1\mu\text{m}$ 間隔のプローブが微小だと言っても、表面電子状態を流れるキャリアがバルク状態に散乱されることなく $1\mu\text{m}$ もの距離を走れるのだろうか、という疑問が次に出てくる。そこで、キャリアの平均自由行程を見積もってみよう。前にも述べたように、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag の表面電子状態は2次元自由電子的なバンドであるので、ボルツマン描像によれば表面電子状態による面伝導度 σ_{SS} は

$$\sigma_{SS} = S_F \cdot \frac{e^2 L}{2\pi h} \quad (9)$$

と書ける。ここで、 S_F はフェルミ円盤の周長、 L はキャリアの平均自由行程、 h はプランク定数である。フェルミ波数 k_F が角度分解光電子分光の測定によって $k_F = 0.15 \pm 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ と求められているので^{5,22}、 $S_F = 2\pi k_F$ から S_F を計算できる。また Fig.22 での $d = 1\mu\text{m}$ のデータから表面状態伝導度 $\sigma_{SS} = 1.5 \times 10^{-3} \Omega^{-1}/\text{square}$ と求められるので、結局、平均自由行程 $L = 25 \pm 3 \text{ nm}$ 程度と

なる。この値は、典型的なドメインサイズやステップ間隔 ($\sim 100 \text{ nm}$) に比べて1桁程度短いので、その他の表面欠陥（点欠陥や過剰吸着原子）やフォノンによる散乱が支配的に効いて、単一ドメイン内あるいは単一テラス内でも diffusive な伝導であることを意味している。しかし、詳しいキャリア散乱の機構の解明には温度依存性を測定する必要があり、現在、その測定の準備を進めている。ここで注意することは、キャリアが 25 nm 程度の距離を走って何かに散乱されても、必ずしもバルク状態に散乱されるとは限らないということである。

次に移動度 μ を見積もってみよう。平均自由行程 L はフェルミ速度 V_F と緩和時間 τ を使って $L = \tau V_F$ と書け、さらに移動度 μ は

$$\mu = e\tau/m^* \quad (10)$$

と書ける。有効質量 m^* は角度分解光電子分光によるバンド分散の測定から $m^* = (0.29 \pm 0.05)m_e$ と求まっており^{5,22}、また $V_F = \hbar k_F/m^*$ から V_F も計算できるので、結局、 $\mu = 250 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ となる。この値は、シリコンのバルク結晶中での伝導電子の移動度 $1500 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ に比べ1桁程度低く、表面欠陥およびフォノンによるキャリア散乱が激しいことを意味している。しかし、ここで求められた移動度の値は、プローブ間隔が 10 mm 程度の巨視的な4端子プローブ法で測定した値²² より1桁以上高い。つまり、上述したようにプローブをミクロ化したことで、測

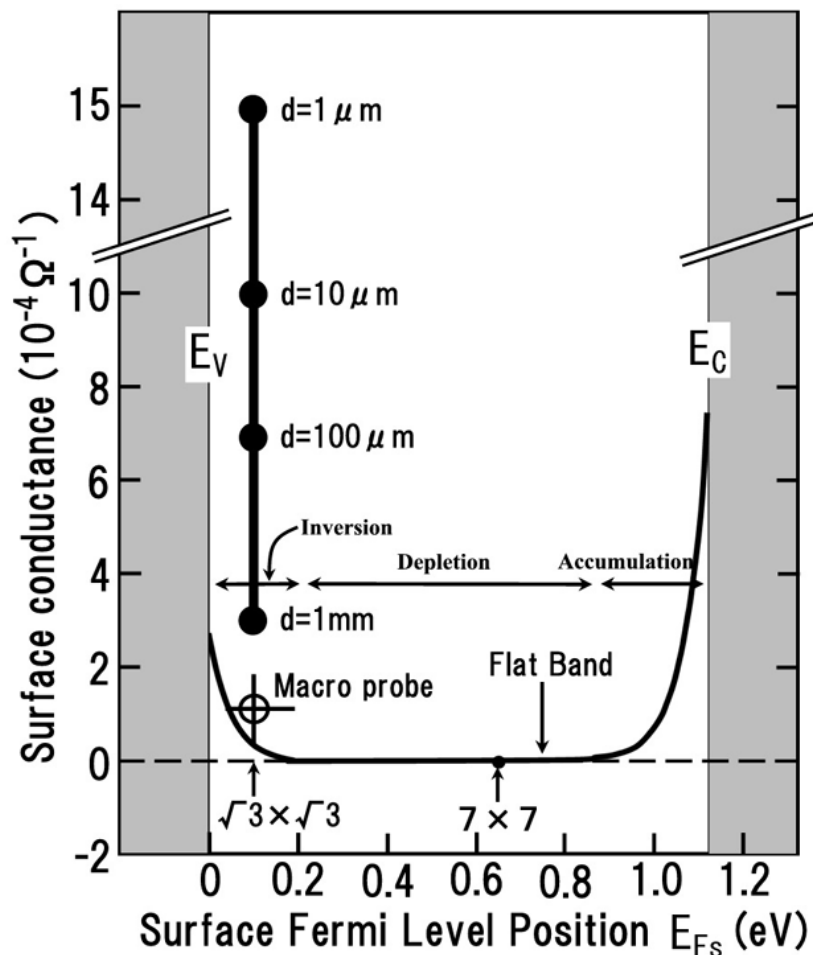


FIG. 22: 曲線は、表面空間電荷層の伝導度を表面フェルミ準位 (E_{Fs}) の位置の関数として計算した結果を示す。フラットバンド状態を基準にして縦軸が設定されている。この計算値を実測された伝導度と比較するには、まず各表面でのフェルミ準位の位置を知る必要があるが、それは光電子分光によってすでに求められている。 7×7 表面でのフェルミ準位 E_{Fs} は、バルク価電子帯上端 E_V から 0.63 eV の位置にあり、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面では E_V から $0.1 \sim 0.2 \text{ eV}$ の位置にある。次に、実測された電気伝導度との比較であるが、計算曲線はフラットバンド状態からの増減分しか示していないので、実測値と直接比較できない。そこで、まず 7×7 表面で実測された伝導度はすべて表面空間電荷層の伝導度であって表面状態伝導が無いと仮定すると、 7×7 表面の実測データ点は計算曲線と一致することになる。そうすると、 7×7 表面と $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面との伝導度の差が実測されているので、それを $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面でのフェルミ準位の位置にプロットしたのが縦棒付きの黒丸である。Fig. ?? に示すように、プローブ間隔が縮小するほど、その差は増大する。これらの黒丸は計算曲線より上にはずれているので、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面で実測された高い伝導度は空間電荷層だけで説明できず、表面状態伝導が支配的に寄与していると言える。また、もし 7×7 表面についての上述の仮定が崩れて、 7×7 表面の伝導度に表面状態伝導が寄与しているとすると、その分だけ 7×7 表面での伝導度が計算曲線から上方にずれるので、それに従って $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面でのデータ点もさらに上方にずれることになり、結局ますます計算曲線からずれることになる。つまり、ますます表面状態伝導の寄与が大きいという結論になるので、上述の仮定は、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面で表面状態伝導が存在するという結論に影響するものではなく、かえって表面状態伝導度を過小評価していることになる。 7×7 清浄表面の表面状態伝導度は $10^{-6} \sim 10^{-8} \Omega^{-1}$ という報告もあり、ここで問題にしている $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag の表面状態伝導度より 2 桁から 4 桁も低い値なので、いずれにしても 7×7 表面の表面状態伝導度の有無はここでの議論に影響しない。

定領域に含まれる表面欠陥の影響が相対的に減少した測定になっているので、測定される見かけの移動度が増大したと考えられる。測定される移動度は測定領域が小さくなるほど増大するのである。もし、さらに極微細なプローブを用いて表面欠陥のほとんど無い領域だけを測定できれば、さらに高い移動度が期待できる。

キャリアを散乱すると考えられる表面原子ステップの影響を、もう一つのタイプのマイクロな 4 端子プローブ法で直接測定した実験をセクション E で紹介する。

4. 正方 4 端子プローブ法による伝導度の異方性の測定

Fig.8 で紹介した表面超構造が、Fig.10 で示される擬 1 次元金属的な表面電子状態を持つので、電気伝導度が異方的であることが予想される。つまり、In 金属原子鎖に沿う方向の伝導度は、それと直角方向の伝導度に比べてはるかに高いと考えられる。4 探針 S T M 装置を用いて、そのような方向に依存して異なる表面電気伝導度を別々に測定した実験を紹介する⁴⁷。

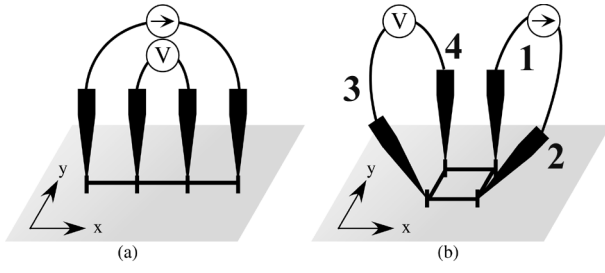


FIG. 23: (a) 線形、および (b) 正方 4 端子プローブ法。

Fig. 23(a) に示すように、4 本のプローブを等間隔で一列に並べた「線形 4 端子プローブ法」によって、シート伝導度 $\sigma [\Omega^{-1}/\text{square}]$ を持つ無限大の等方的な 2 次元伝導体を測定すると、外側の一対のプローブ間に電流 I を流し、内側の一対のプローブ間で測定した電圧降下 V とすると、(8) 式と同じ関係式であるが、

$$I/V = \frac{\pi}{\ln 2} \sigma \quad (11)$$

と書ける。一方、無限大の異方的な 2 次元伝導体の測定を考える。Fig. 23 のように xy 座標を伝導体上に設定し、 x 方向の伝導度を σ_x 、 y 方向の伝導度を σ_y とすると、簡単な古典電磁気学のポアソン方程式を解くことにより、

$$I/V = \frac{\pi}{\ln 2} \sqrt{\sigma_x \sigma_y} \quad (12)$$

と書ける。よって、プローブの設置方向を 90° 回転させると、 σ_x と σ_y が入れ替わるだけで測定値は変わらない。つまり、4 本のプローブを x 軸方向に置こうが y 軸方向に置こうが測定値は同じであり、プローブの設置方向には依存しない。言い換えれば、線形 4 端子プローブ法では、 σ_x と σ_y を別々に求めることはできず、常にその相乗平均値しか測定できないので、伝導度の異方性を測定することはできない。2 本の電流プローブを結ぶ線上の電位分布は解析的に求めることができ、伝導度の異方性やプローブの設置方向に依存せず常に不変であることがわかっている。

一方、Fig. 23(b) に示すように、4 つのプローブを正方形形状に並べて試料表面に接触させる場合を考える。そうすると、同様にポアソン方程式を解くことにより、等方的な 2 次元導体の場合には、

$$I/V = \frac{2\pi}{\ln 2} \sigma \quad (13)$$

となり、線形 4 端子プローブ法の (11) 式と比べると因子 2 が異なるだけである。異方的な 2 次元伝導体の場合は、Fig. 23(b) でプローブ 1 と 2 の間に電流を流し、プローブ 3 と 4 の間で電圧を測定すると、

$$I_{12}/V_{34} = \frac{2\pi}{\ln \left(1 + \frac{\sigma_y}{\sigma_x}\right)} \sqrt{\sigma_x \sigma_y} \quad (14)$$

と書ける。よって、この正方形を 90° 回転させると、あるいは、電流端子と電圧端子の組み合わせを変えて電流を流す方向を 90° 変え、上式の σ_x と σ_y が入れ替わるの

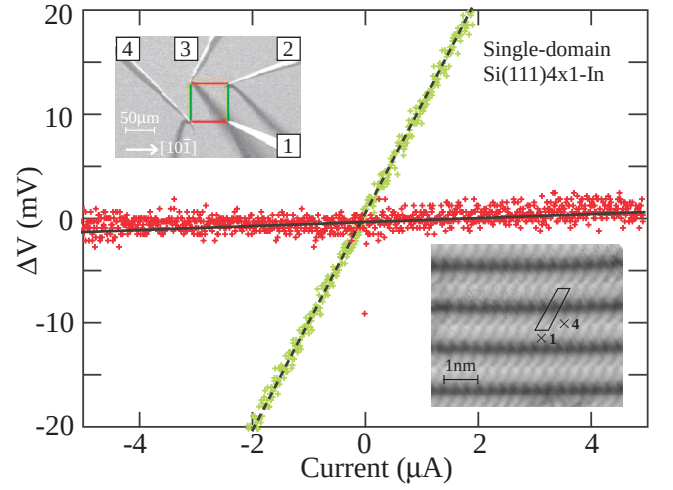


FIG. 24: プローブ間隔 $60\mu\text{m}$ の正方 4 端子プローブ法によって、シングルドメイン Si(111)-4 $\times$ 1-In 表面から測定した電流・電圧曲線。実線は、プローブ 1 と 4 の間に電流を流し (In 原子鎖に平行方向)、プローブ 2 と 3 間で電圧降下を測定した結果、点線は、プローブ 1 と 2 の間に電流 (In 原子鎖に垂直方向)、プローブ 3 と 4 の間で電圧測定をした結果である。左上の挿入図は、測定中のプローブおよび表面の SEM 像である。In 原子鎖は、この像中で水平方向 ([101]) に走っている。右下の挿入図は、別の STM 装置によって撮った 4 $\times$ 1-In 表面の STM 像。

で、異なる測定値となる；

$$I_{14}/V_{23} = \frac{2\pi}{\ln \left(1 + \frac{\sigma_x}{\sigma_y}\right)} \sqrt{\sigma_x \sigma_y} \quad (15)$$

これは、プローブ 1 と 4 の間に電流を流し、プローブ 2 と 3 の間で電圧を測定するという配線である。よって、この正方 4 端子プローブ法によって求めた I_{12}/V_{34} と I_{14}/V_{23} の 2 つの値から、(14) 式と (15) 式を連立させると、 σ_x と σ_y を別々に求めることができる。

これを実験で確かめてみる。

Figure 24 は、Si(111)-4 $\times$ 1-In 表面を試料とし、4 探針 STM 装置を使った正方マイクロ 4 端子プローブ法 (プローブ間隔 $60\mu\text{m}$) による電流・電圧特性の測定結果である。横軸が、2 つの隣り合うプローブ間に流した電流、縦軸が、その他の一対のプローブ間で測定した電圧降下である。左上の挿入図の SEM 像において、プローブ 1(2) と 4(3) を結ぶ方向が In 原子鎖に平行、プローブ 1(3) と 2(4) を結ぶ方向が In 原子鎖に垂直方向である。電流方向を 90° 変え、測定される電圧が大きく異なることがわかる。それぞれの直線の勾配から得られた 2 つの電気抵抗値 $V_{23}/I_{14} = 192\Omega$ と $V_{43}/I_{12} = 10.3\text{k}\Omega$ が得られ、約 50 倍もの違いとなった。これが、(14) 式と (15) 式に対応し、伝導度の異方性を検出できたことを意味する。また、下地 Si 結晶の伝導度は等方的なので、異方性が検出されたということは、表面状態の伝導を間違いなく検出したことを意味する。また、プローブ 1 と 3 の間に電流を流し、プローブ 2 と 4 の間で電圧を測定すると、 $V_{42}/I_{13} = 9.83\text{k}\Omega$ となった。そうすると、 $V_{23}/I_{14} + V_{42}/I_{13} \sim V_{43}/I_{12}$ が成立し、グリーンンの相反定理が成り立ち、オーミックな測定となっていることが確認できる。

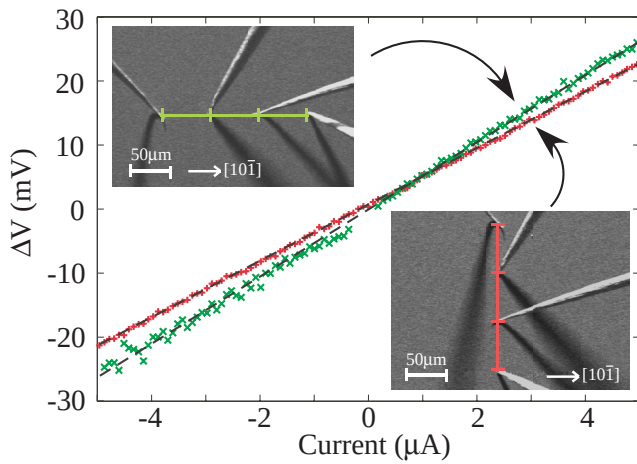


FIG. 25: プローブ間隔 $60\mu\text{m}$ の線形4端子プローブ法によって、シングルドメイン $\text{Si}(111)\text{-}4\times 1\text{-In}$ 表面から測定した電流・電圧曲線。点線および実線が In 原子鎖に平行または垂直にプローブが設置されたときの結果。In 原子鎖は、挿入図の SEM 像で水平方向に並んでいる。

これに対して、Fig. 23(a) の線形4端子プローブ法での測定結果を見てみよう。Figure 25 は、In 原子鎖に平行方向、および垂直方向に4本のプローブを一行に並べて測定した電流・電圧特性である。その時の SEM 像を挿入図に示す。In 原子鎖はこの像で、水平方向に並んでいる。2本の直線の傾きから 4.6 and $5.1\text{ k}\Omega$ の抵抗値が求められたが、これは、実験誤差の範囲内で一致していると言える。他の方向にプローブを設置しても得られた抵抗値はほぼ同じ値であった。このように、Fig. 24 と Fig. 25 の結果は、(12) から (15) 式の予想が正しいことを示している。

Fig. 24 の正方4端子プローブ法で求めた2つの抵抗値から、(14), (15) 式を連立方程式と解いて、 σ_x と σ_y を別々に求めることができる。しかし、さらに測定精度を向上させるため、Fig. 26 の SEM 像に示すように、1本1本のプローブの位置を動かして、4本のプローブで作る正方形を 15° 間隔で回転させながら抵抗値を測定し、たくさんのデータを集めた。その結果を Fig. 26 に示す。ここで、回転角 θ は、2つの電流プローブを結ぶ方向と In 原子鎖が走る方向 (SEM 像では水平方向) がなす角度である。それぞれの回転角度で電流プローブと電圧プローブの組み合わせを変えて2つの抵抗値 V_{23}/I_{14} と V_{43}/I_{12} を測定した。図に示すように、回転角の関数として、抵抗値が大きく変化していることがわかる。

一方、ポアソン方程式を解くと、正方4端子プローブでの測定値は、回転角 θ の関数として、

$$\frac{V}{I} = \frac{1}{2\pi\sqrt{\sigma_x\sigma_y}} \times \ln \sqrt{\frac{(\sigma_x/\sigma_y + 1)^2 - 4\cos^2\theta\sin^2\theta(\sigma_x/\sigma_y - 1)^2}{(\sin^2\theta + \sigma_x/\sigma_y\cos^2\theta)^2}} \quad (16)$$

と書ける。(14) 式および (15) 式は、(16) 式に $\theta = 90^\circ$ および $\theta = 0^\circ$ を代入すると得られる。この (16) 式を Fig. 26 のデータ点にフィッティングすると、 σ_x と σ_y が別々に求められ、それぞれ $7.2 (\pm 0.6) \times 10^{-4} \Omega^{-1}/\text{square}$ および

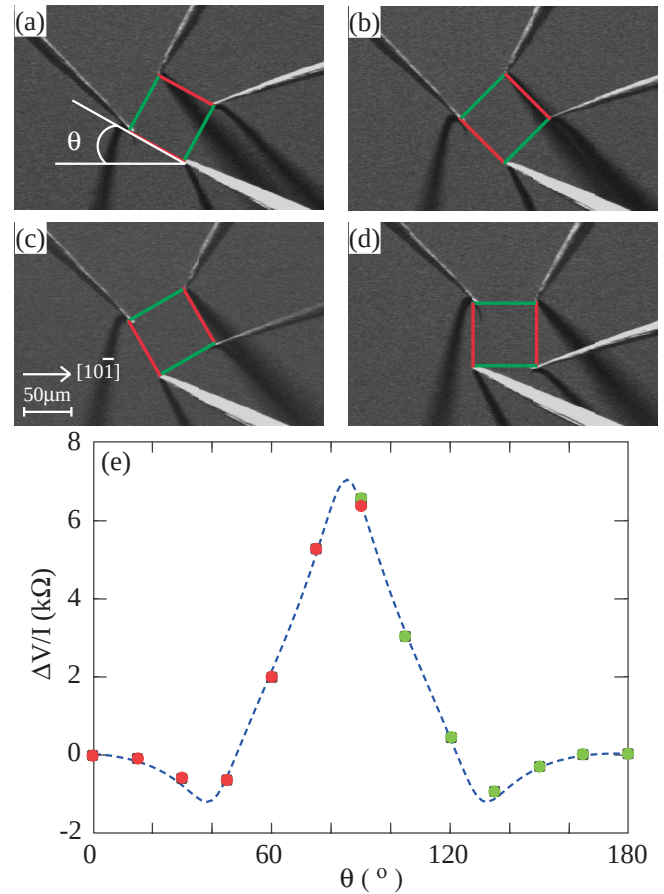


FIG. 26: 回転正方マイクロ4端子プローブ法 (プローブ間隔 $60\mu\text{m}$) で測定中の SEM 像。回転角 θ が、(a) 30° , (b) 45° , (c) 60° , および (d) 90° 。(e) シングルドメインの $4\times 1\text{-In}$ 表面で測定された抵抗値 V/I の回転角依存性。点線は、(16) 式をデータにフィットした結果。

$1.2(\pm 0.1) \times 10^{-5} \Omega^{-1}/\text{square}$ という値となる。その異方度 σ_x/σ_y は ~ 60 にもなる。ここでの測定誤差は、実際のプローブの位置が正方形の頂点からわずかにずれることに起因している。また、Fig. 26 の結果をみると、ある θ の範囲で電圧が負になっているが、これは誤りでなく、極度に異方的な電位分布のために生じる電圧逆転現象である。

ここまで述べた正方4端子プローブ法での測定は、プローブ間隔が $60\mu\text{m}$ であったが、これを $30\mu\text{m}$ や $120\mu\text{m}$ にして同じ測定を行った結果、得られた抵抗値および異方度は実験誤差の範囲内で一致していた。これは、線形4端子プローブ法での (8) 式と同様に、正方4端子法においても、2次元伝導体の場合、測定結果はプローブ間隔に依存せず一定であることを示している⁴⁸。

また、他の表面超構造について正方4端子プローブ法による測定を行った。 $1\times 1\text{-In}$ (or $\sqrt{31}\times\sqrt{31}\text{-In}$) 構造は、 $4\times 1\text{-In}$ を作るより多目の In を蒸着して、やや高めの温度でアニールすると形成されるが⁴⁹、この表面は等方2次元金属的な表面電子状態を持っていることが知られている⁵⁰。この表面で測定された異方度は、 $1.1\sim 1.8$ であり、 $4\times 1\text{-In}$ 表面に比べ、はるかに低い値となっている。よって、逆に、上述の $4\times 1\text{-In}$ 表面で測定された大きな異方度は、この表面超構造に本質的な性質であるといえる。

次に、測定された異方的な表面伝導度の定量的な解析をする。一般に、Fig. 12で述べたように、測定される伝導度 σ は、表面状態伝導度 σ_{SS} と表面空間電荷層の伝導度 σ_{SC} とさらに内部のバルクの伝導の寄与 σ_b の和である； $\sigma = \sigma_{SS} + \sigma_{SC} + \sigma_b$ このうち、 σ_{SC} は、Fig. 22に示したように、表面直下でのバンド湾曲がわかれば計算できる。光電子分光法の測定から⁵¹、フェルミ準位がバルク価電子バンドの上端から 0.12 (± 0.01) eV 上に位置していることがわかっている。これは、4 × 1-In 表面状態によって、フェルミ準位がピンングされているためである。そうすると、 n 型結晶を使っているので、表面空間電荷層は反転層となっている。つまり、下地基板と表面空間電荷層の間には、 p/n 接合が形成されており、そのため、プローブから流し込まれた測定電流は下地のバルク領域まで流れ込むことができない。よって、下地バルク領域の伝導度の寄与 σ_b は無視することができる。というわけで、我々が測定している領域は、表面最表層の表面電子状態と表面空間電荷層のみとなり、いずれにしても2次元的な層を測定していることになる。これは、上述のプローブ間隔依存性から出した結論と矛盾していない。この反転層の形成は、電気抵抗の測定をより表面敏感にするために重要な働きをしている。

それでは、表面フェルミ準位およびバルク中でのフェルミ準位の位置がわかったので、バンド湾曲がわかり、従って、ポアソン方程式を解くことによって σ_{SC} を計算できる^{46,52}。計算の結果、反転層の厚さは 160 nm (for $\rho=1\Omega\text{ cm}$) ~ 490 nm (for $\rho=10\Omega\text{ cm}$) であり、そこでの伝導度 σ_{sc} は、 $1.2(\pm 0.4) \times 10^{-5} \Omega^{-1}/\text{square}$ (for $\rho=1\Omega\text{ cm}$) ~ $1.9(\pm 0.5) \times 10^{-5} \Omega^{-1}/\text{square}$ (for $\rho=10\Omega\text{ cm}$) であることがわかった。そうすると、 σ_{sc} は、In 原子鎖に垂直方向の伝導度 σ_y と同程度の値であり、In 原子鎖に平行方向 σ_x の伝導度の約 1/60 であることがわかった。つまり、 σ_x は主に表面状態を通る電気伝導 σ_{SS} であり、 σ_y は σ_{SC} が支配的に寄与していると言える。

次に、Fig. 10に示すように、表面電子バンドおよびフェルミ面がわかっているの、これをもとにボルツマン描像で σ_x および σ_y を計算してみる。ボルツマン方程式から、2次元伝導度は、フェルミ面での群速度から次の式から計算できる；

$$\sigma_{ij} = \frac{e^2 \tau}{2\pi^2 \hbar} \int \frac{v_{ki} v_{kj} dk_F}{|v_k|}. \quad (17)$$

ここで、キャリアの緩和時間 τ は波数に依らず一定とする近似を使っている⁵³。 k_F 、 v_{ki} はそれぞれフェルミ波数と i 方向のフェルミ速度成分であり、 $v_k = \nabla_k E_k / \hbar$ から計算できる。この式にバンド分散図から得られる数値を代入して、フェルミ面全体で積分すると伝導度テンソルが計算でき、結局、 $\sigma_x (= \sigma_{xx}) = 1.4 \times 10^{11} \times \tau_x [\Omega^{-1}/\text{square}]$ 、 $\sigma_y (= \sigma_{yy}) = 7.2 \times 10^9 \times \tau_y [\Omega^{-1}/\text{square}]$ と求まった。ここで、 τ_i は i 方向のキャリア緩和時間である。この計算結果と測定値の σ_x から、In 原子鎖に沿う方向のキャリア緩和時間 $\tau_x = 5.2(\pm 0.8) \times 10^{-15}$ sec と求まる。この値は、Drude モデルで計算された In のバルク結晶中の値と同程度であり、他の金属の値に比べ 1 桁程度小さな値となっている⁵⁴。さらに、In 原子鎖に沿ったキャリアの平均自由行程をこの結果とフェルミ面での群速度から計算でき、それは約 5 nm となった。また、 $\tau_x = \tau_y$ を仮定すると、異方向が 19 と計算でき、これは、実験で求められた異方向と同程度の値と

なり、伝導が表面電子バンドによることを裏付けている。

このように、独立駆動4探針STM装置では、それぞれの探針を任意の位置に設置できることから「回転正方マイクロ4端子プローブ法」による伝導度の測定が可能となり、それによって、Si(111)-4×1-In 表面状態の異方的伝導度を初めて測定することができた。測定データをポアソン方程式から求められた解析解にフィッティングすることにより、In 原子鎖に沿う伝導度とそれに直角方向の伝導度を別々に求めることができた。

5. カーボンナノチューブの伝導度測定

表面伝導の測定だけでなく、カーボンナノチューブ (CNT) の伝導度測定にも4探針STM装置を適用している Fig. 27は、基板上にばら撒いたCNTの1本を探針で拾い上げ、2本の探針間に架橋して電流を流している時のSEM像である。この状態で第3の探針をCNTの任意の個所に接触させ、CNTに沿った電位分布を測定することによって、探針とCNTとの接触抵抗の影響を排除して伝導度を測ることができる。

6. グリーン関数 STM

現在のところ到達できる最小プローブ間隔は 100 nm 程度で⁴²、これは探針先端の曲率半径から来る限界である。伝導キャリアのコヒーレンス長はこれより短い場合が多いので、弾道伝導や量子干渉効果を直接測定することはできない。そのために、探針間隔を 10 nm 程度まで近づける努力と、探針・試料全体を極低温まで冷却した「極低温型4探針STM」の開発の努力が行われている。前者のために、金属探針の先端にCNTを取り付け、それをプローブとして利用しようとする試みも始まっている^{55,56}。そうすると、新しい測定、つまりグリーン関数の直接測定が可能となることが理論的に予言されている⁴⁰。Fig. 28に示すように、二つの探針を試料表面にトンネルコンタクトさせた状態を考える。通常の単一探針STMの場合（例えば Fig. 28で探針1だけの場合）、トンネルコンダクタンス σ_1 はトンネル電流 I_1 をバイアス電圧 V_1 で微分した量であり、それはその探針の位置での局所状態密度 $\rho(r_1)$ に比例する；

$$\sigma_1 = \frac{\partial I_1}{\partial V_1} \propto \rho(r_1). \quad (18)$$

次に2本の探針があるとき、探針1に印加するバイアス電圧 V_1 を変化したとき、探針2に流れるトンネル電流 I_2 の変化を Transconductance σ_{21} と呼び、それは、2本の探針の位置 r_1 と r_2 に関する1粒子グリーン関数 $G(r_1, r_2; \epsilon = eV_1)$ の絶対値の二乗に比例する；

$$\sigma_{21} = \frac{\partial I_2}{\partial V_1} \propto |G(r_1, r_2; \epsilon = eV_1)|^2. \quad (19)$$

ひとたびグリーン関数が求まれば、電子バンド構造はもちろんのこと、電子系の様々な応答関数の情報も求めることができ、電子輸送特性やその他のダイナミクス特性についての究極的な測定となる。また、2探針ではなく、4探

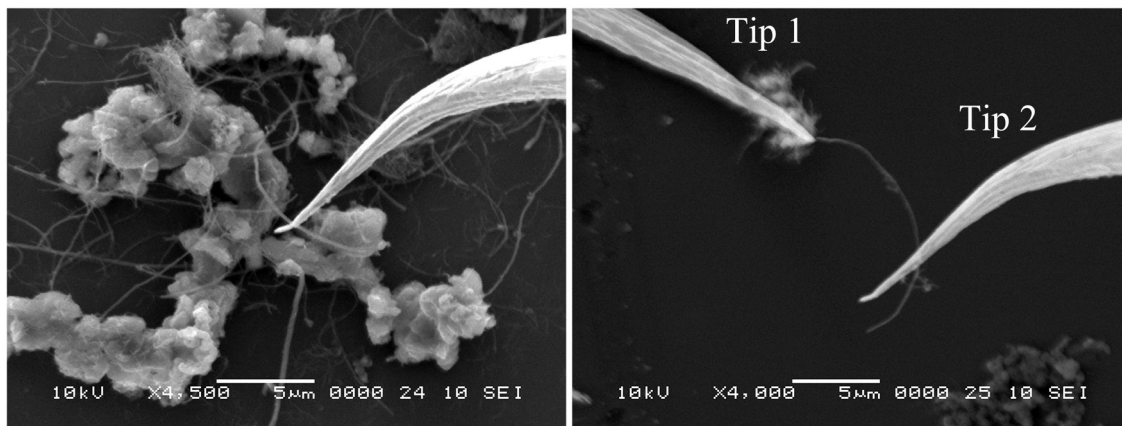


FIG. 27: 2 探針を使ってカーボンナノチューブの伝導度を測定中の SEM 像。

針を用いれば多粒子グリーン関数さえ測定でき、電子相関に関する情報も得られる。しかも、この測定は、電子のコヒーレンス長より探針を近づけて初めて可能となるものなので、必然的にナノメートルスケールの特性を測定することになり、ナノサイエンスの極めて有力なツールとなることは間違いない。近い将来、この「グリーン関数 STM」が実現し、STM は単なる顕微鏡でなく、ユニークな物性測定装置としてますます重要性を増すものと期待している。

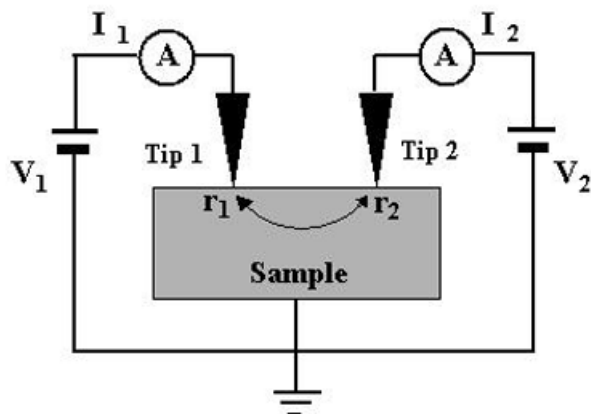


FIG. 28: グリーン関数 STM の原理図。

E. monolithic マイクロ 4 端子プローブ

1. デバイスと装置

Fig.29(a) に、シリコン微細加工技術を駆使して作られたマイクロ 4 端子プローブ・チップの SEM 像を示す。これは、デンマーク工科大学マイクロエレクトロニクスセンターにおいて、原子間力顕微鏡のカンチレバーの作成と同様な手法・プロセスで開発・製作され²⁴、販売されている⁵⁷。プローブ間隔は 2 ~ 100 μm の様々なものが用意されており、最近では、数百ナノメートル間隔のプローブも試験的に製作されている。酸化膜に覆われたシリコン結晶が

土台となり、その上に必要な部分だけ金属膜を蒸着して伝導路を形成している。Fig.29(a) の挿入図のように、試料表面から 30° 程度の角度をもって試料とプローブを接触させる。すると、カンチレバー部分がたわみ、4 本全部のプローブを容易に試料に接触させることができる。

このプローブを超高真空 SEM-RHEED 装置内に装着した²⁵。その装置の模式図を Fig.30 に示す。冷陰極電界放射電子銃を備えた UHV-SEM を改造し、RHEED および SREM 観察によって試料結晶の表面構造を同定することができる。試料表面の清浄化は直接通電加熱でおこなない、また様々な物質を蒸発源から試料表面上に蒸着してエピタキシャル成長膜や吸着表面超構造を作成することができることは、前節で述べた 4 探針 STM 装置と同じである。電子線を斜入射させて表面感度を向上させているため、ここで示す SEM 像は、縦方向に沿って 1/5 程度に寸詰まっている。

試料の加熱や蒸着時には直線導入機構を使って試料からプローブ・チップを遠ざけておき、試料作成が終えたあとと接近させる。プローブは XYZ の 3 方向に微動可能な piezo actuator (移動可能距離 5 mm, Omicron 社製の Microslide) に設置されているので、粗動機構で試料にある程度接近させた後、この微動機構を使って 10 nm 程度の精度で前進・後退、あるいは試料表面上の所望の位置にポジショニングし、接触させることができる。

Fig.29(b)(c) は、試料表面 (Si(111)-7 × 7 清浄表面) とプローブ (プローブ間隔 8 μm) を SEM で観察しながら接触させているときの像である。この SEM 像では、上述の寸詰り効果によってプローブと試料表面が直角に接触しているように見えるが、実際は、Fig.29(a) 挿入図のような接触の仕方をしている。Fig.29(c) では、Fig.29(b) の位置からプローブを横方向に約 5 μm 移動させている。このようにプローブを微動させながらそれぞれの地点での局所的な電気抵抗を測定できる。この例からわかるように、プローブの移動が極めて容易であり、前節で紹介した 4 探針 STM プローブと相補的な特徴を持つ。

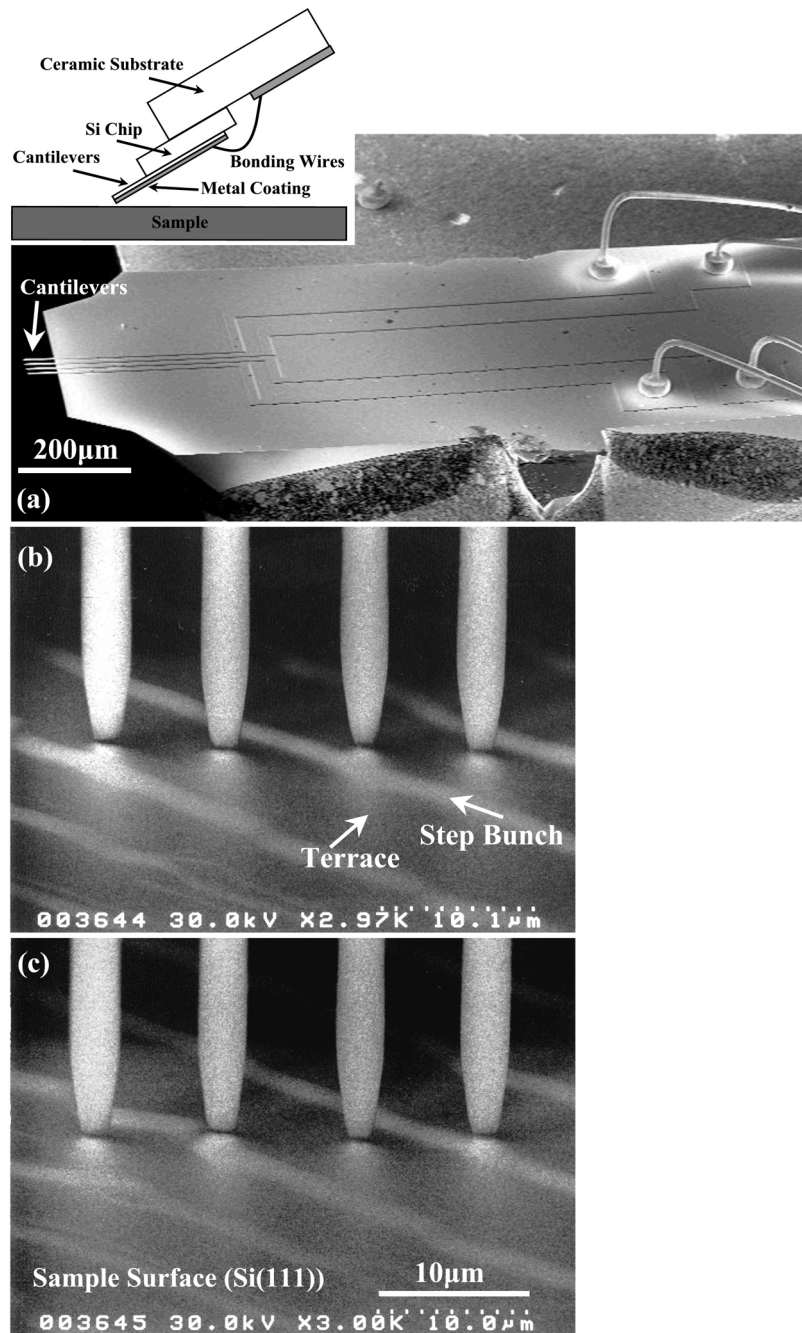


FIG. 29: (a) ミクロ 4 端子プローブが作り付けられたシリコンチップの SEM 像²⁴。左端から突き出ている 4 本のプローブは酸化シリコンで作られており、その上に金属層を付けて伝導路を形成している。右端のパッドから外部回路に配線が接続されている (b) UHV 中でマイクロ 4 端子プローブ（プローブ間隔 $8\mu\text{m}$ ）を Si(111) 試料表面に接触して電気伝導度を測定するときの斜入射 SEM 像。 (c) ピエゾ駆動により、(b) からプローブ位置を $5\mu\text{m}$ 横に移動させた。

2. 表面ステップの影響

通常のシリコン結晶表面上に存在する原子ステップの間隔は $1\mu\text{m}$ 以下であり、それが一様に分布している (regular step 表面)。従って、Fig.29 に示したプローブ間隔 $8\mu\text{m}$ のマイクロ 4 端子プローブでステップの影響を測定するためには、ステップを束ねて (step bunching)、ステップの

存在しない領域をプローブ間隔より広くする必要がある。そうすれば、ステップの無い領域とステップが密集しているバンチ領域で抵抗値をそれぞれ測定して比較することによってステップの影響を抽出できる。

幸い、ステップ配列の制御の仕方がすでに考案されているのでそれを利用する⁵⁸。Fig.31(a) のように、あらかじめシリコン結晶表面に小さな孔の列を作っておく。孔の

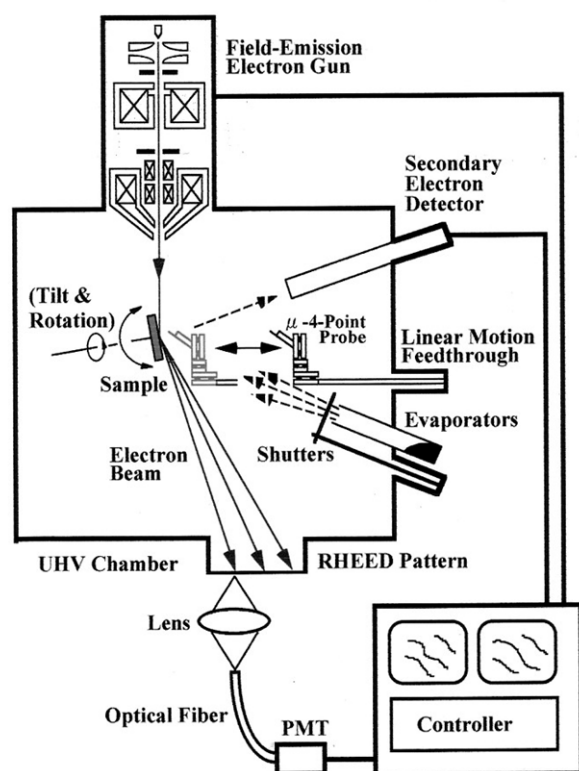


FIG. 30: マイクロ4端子プローブを装着した超高真空走査電子顕微鏡・電子回折装置の模式図。

直径・深さとも $1\mu\text{m}$ 程度、孔と孔との間隔は $20\mu\text{m}$ 程度である。この結晶に加熱直流電流を小孔列と直角方向に流して超高真空中で 1250°C 程度に加熱すると、表面が清浄化されるのと同時に、Fig.31(b)(c)に見られるように、加熱時間とともに徐々に表面ステップが移動し、さらに小孔が消滅していく。これは、Si 原子が表面から昇華していき、ステップが後退するためである。最終的には Fig.31 (d) のように、最初の小孔列の位置にステップが密集する。このステップバンチと隣のバンチとの間の領域は、ほとんどステップの存在しない平坦なテラス領域となる。このテラス領域の幅は、最初の小孔列の間隔と同じであり、ここでは約 $20\mu\text{m}$ となっているので、プローブ間隔より広くすることができる。この場合、ステップバンチの領域には約 300 本の単原子高さのステップが密集して、いわば「段々畑」状態になっている。Fig.29(b)(c)での試料の Si 結晶も同様にして作成された表面で、SEM像中、試料表面上にやや明るく見える帯状の領域が斜めに数本走っているが、これが上述のステップバンチであり、やや暗くて幅広い領域が平坦なテラス領域である。Fig.29 (b) では、内側 2 本のプローブの間にステップバンチが走っており、つまり、ステップバンチを跨いで電圧降下を測定しているのに対して、Fig.29 (c) ではプローブを微動させて、内側 2 本のプローブをステップバンチを跨がずにテラス領域に接触させている。この両者での電気抵抗値を比較すると、Fig.29 (b)の方がステップの影響を著しく受けているはずである。このように、プローブを微動させ、SEMで観察しながら測定領域を選択することができる。

Fig.32 は、このようなステップバンチングを起こした Si(111)- 7×7 清浄表面 (Fig.32 (a)) を 450°C に保って Ag 原子を蒸着していったときの変化を連続的に SEM 観察した結果である⁴³。はじめ、Fig.32 (b) に示すように白い領域が線状に現れる。これは、蒸着した Ag 原子が単原子高さのステップ端に捕獲され、ステップに沿って $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 構造のドメインが形成されるためである。だから、明るい領域が $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag、暗い領域が 7×7 構造のドメインである。これを見ると、幅が $10\mu\text{m}$ 程度の平坦なテラス領域は、実は完全にはステップフリーではなく、2, 3本の単原子高さのステップが横切っていることがわかる。しかし、ステップバンチ領域には 100 本以上のステップが密集しているので、それに比べれば桁違いに低いステップ密度である。

Ag 蒸着量の増加とともに明るい領域の幅が広がってゆき (Fig.32 (c)(c')), 同時にステップ端以外の場所からも明るい領域が発生してくる (Fig.32 (d)(d'))。最終的に 1 原子層の Ag を蒸着すると、Fig.32 (e) のように、ステップバンチ領域もテラス領域も区別なく表面全体が明るい領域、つまり、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 構造で覆われる。しかし、ステップバンチングと幅広いテラスの形状は Fig.32 (a) の清浄表面の場合と同じである。

Fig.33 (a)(b) は、それぞれ、Fig.32(a)(e) のような形状をした Si(111)- 7×7 および $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面上で、4 端子プローブを表面に沿って直線的に移動させて、各地点で電気抵抗を測定した結果である。横軸はプローブの移動距離を示し、データ点は 4 本のプローブの中心位置にプロットした。グラフ下部には、SEMによって観察された試料表面のステップバンチ・テラス形状の断面図を模式的に示した。期待した通り、ステップバンチを跨いだときには (Fig.29(b)の配置であり、Fig.33 では濃いシャドウで示した領域)、大きな抵抗値を示し、テラス上では (Fig.29(c)の配置で、Fig.33 ではもっとも淡いシャドウで示した領域)、小さな値となった。 7×7 と $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の両方に対して定性的には同様の結果となったが、変化量は著しく異なる。 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag の場合 (Fig.33(b))、前節で述べたように、表面状態伝導が支配的に効いているので、この結果は、期待通り、表面状態伝導がステップによってある程度途切れることを意味している。これは、ある意味では当たり前かもしれない。というのは、Fig. 7 に示した通り、低温 STMによって、ステップ近傍に表面状態電子の定在波が形成されていることが報告されているが⁶、それはとりも直さず表面状態電子がステップで散乱されることを意味していたからである。しかし、ここでの結果は、表面原子ステップでのキャリア散乱による電気抵抗の増大を直接検出した最初の例であり、この結果から、1 つの単原子高さのステップで生じる抵抗値が求められ、それからステップ端での電子波動関数の透過率 (と反射率) などが求められる。 7×7 表面の場合 (Fig.33(a))、前節で述べたように、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面に比べて伝導度が 2~3 桁以上低く^{23,30}、表面状態伝導が支配的なのか、表面空間電荷層伝導が支配的なのか、あるいは両者の寄与が同程度なのか、まだわかっていない。もし、表面状態伝導が支配的なならば上述の $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の場合と同様に解釈できる。また、もし表面空間電荷層伝導が支配的だとしても、そこを流れるキャリアも表面上のステップバンチングの影響を受けることが予想される。というのは、古典的な Fuchs-Sondheimer の表面散乱の考え方をを用いれば^{59,60}、

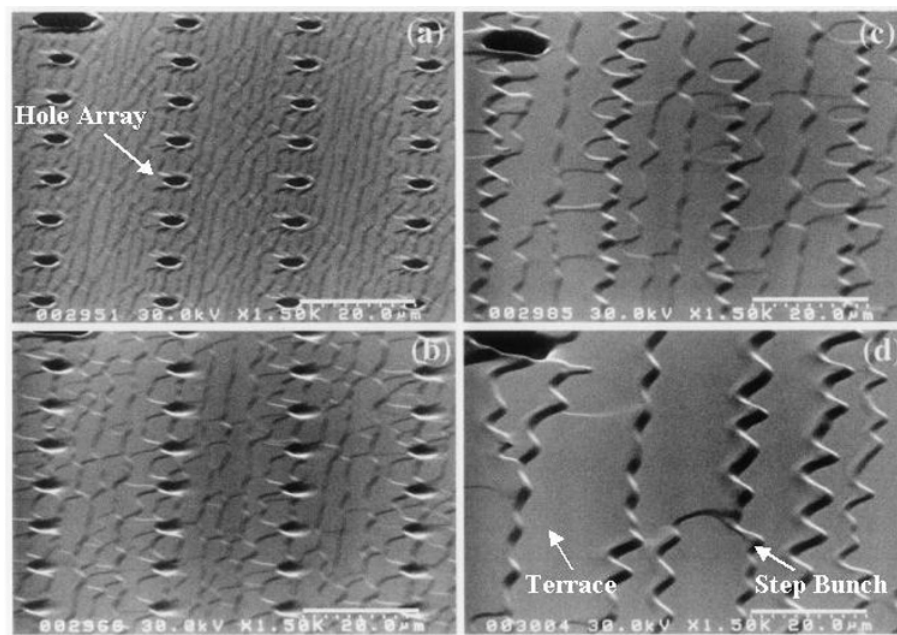


FIG. 31: 小孔列のパターニングを施した Si(111) 表面上でのステップバンチング形成過程を示す斜入射 UHV-SEM 像。1250°C のフラッシュ加熱を繰り返すと、7×7 清浄表面が得られるのと同時に、ステップが局在化してバンチングを起こす。

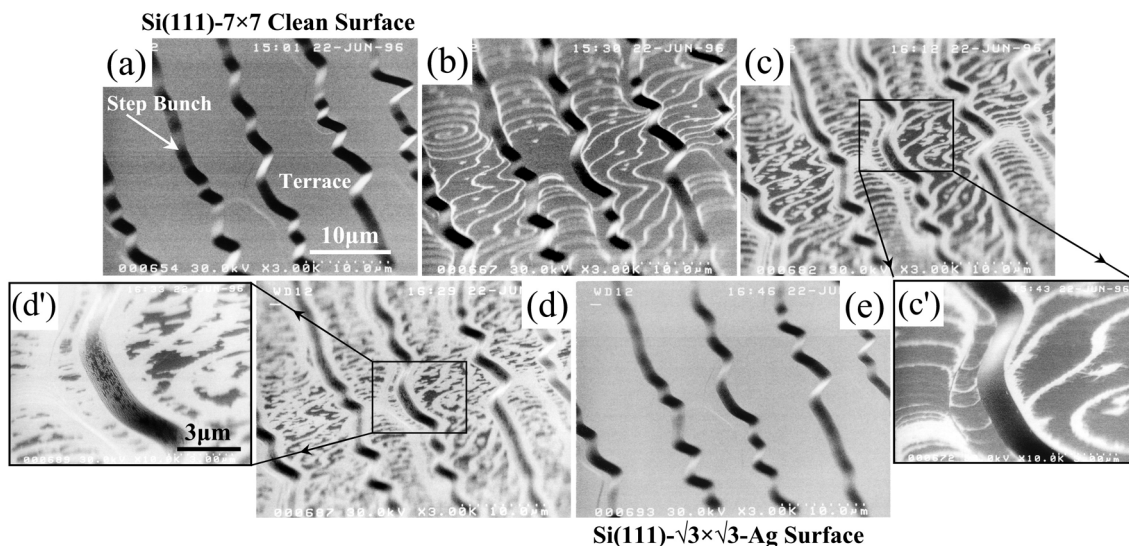


FIG. 32: ステップバンチングしている Si(111)-7×7 清浄表面 (a) を 450°C に保って、Ag を蒸着していったときの過程を「その場」観察した斜入射 UHV-SEM 像。Ag 蒸着量の増加に伴って、単原子段差のステップ端から発生した明るい領域 ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造のドメイン) が広がり、逆に黒い領域 (7×7 清浄表面のドメイン) が減少して (b)-(d)、最後には表面全体が明るい領域に一樣に覆われる (e)。(c') と (d') は拡大像で、ステップバンチ領域での狭いテラス領域も同様に構造変化していることを示す。(a) から (e) への表面構造変化にも関わらず、全体的な表面モルフォロジーはステップバンチ・テラス構造のまま維持される。

Fig.33(a) の下部に模式的に描いたように、表面空間電荷層を流れるキャリアが表面散乱されるとき、平坦なテラス領域では specular 反射が起こりやすく、ステップバンチ領域では表面粗さのために diffuse 散乱が起こりやすいと考えられる。また、ステップ端固有の電子状態に蓄えられた電荷によって、ステップ端直下でバンド湾曲が乱され、それによるキャリア散乱も考えられる。よってステップバンチング領域が高い抵抗値を示すことは自然である。

単原子高さのステップ端で表面電子状態は途切れているはずだが、表面状態キャリアはそこを通り抜けて隣のテラスの表面電子状態に伝導する。もちろん透過率は 100%ではないが、ゼロでもない。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造の表面電子状態のように広がった電子状態なら透過率は高いだろうが、7×7 清浄表面のように局在性の強い表面電子状態の場合には透過率は低いことが予想される。よって、後者の表面の方が、表面ステップの影響は甚大かもしれない。

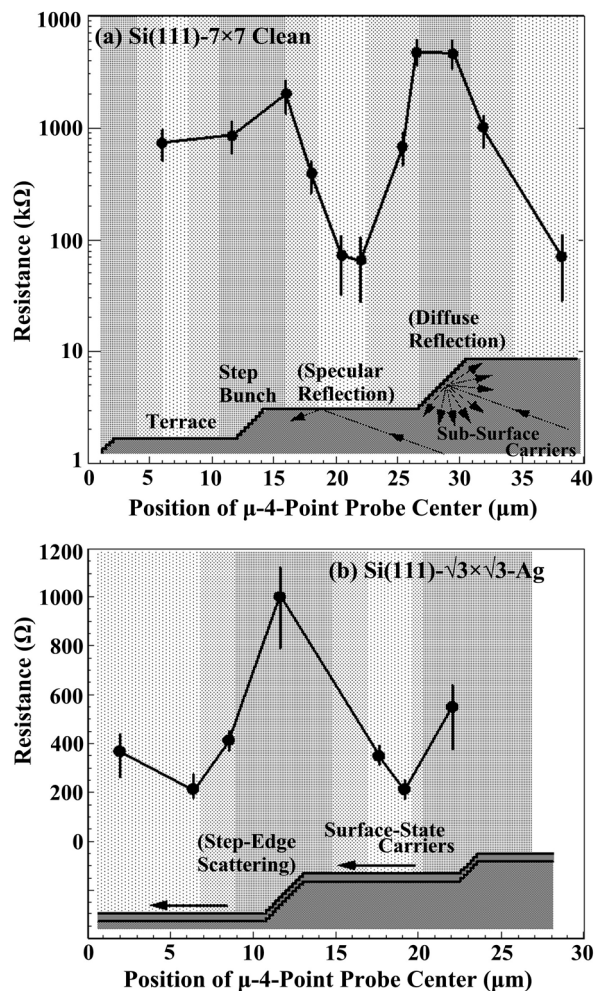


FIG. 33: 室温に保った (a) Si(111)- 7×7 清浄表面と (b) Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面について、マイクロ4端子プローブを表面に沿って移動させながら測定した電気抵抗の「1次元プロファイル」。グラフ下部には、SEM像で観察された試料表面のステップバンチ・テラス構造の表面モルフォロジーを模式的に示した。濃いシャドウ領域は、4端子プローブのうち内側2本のプローブの間にステップバンチが走っている場合を示す (Fig.29(b) のように)、最も淡いシャドウの領域は、その2本のプローブが同一テラス上に接触している場合を示す (Fig.29(c) のように)。中間の濃さのシャドウ領域は、内側2本のプローブうち、1本がテラス上に接触し、他方がステップバンチ領域に接触しているプローブ位置を示す。

実際、Fig.33(a)を見ると、 7×7 表面ではステップバンチを跨ぐと2桁も抵抗値が増大するのに対して、Fig.33(b)の $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の場合には、3~4倍程度の増加にとどまっているのは、このような違いに起因しているのかもしれない。このような素朴な予想には理論的な裏付けがもちろん必要だが。

3. 表面相転移の影響

Fig. 8で紹介したSi(111)- 4×1 -In 表面超構造は、Fig. 9で示すように、130K付近で $8\times 2'$ 構造に可逆的な相転移を起こすことが知られている。これは、擬1次元金属的な表面電子状態に特有なパイエルス転移と言われている。そうすると、高温相での金属的な状態からCDWを形成する低温相は絶縁体的な表面電子状態に変化しているはずである。実際、光電子分光法の測定によってそのような状態変化が観察されている^{13,61}。そうすると、電気伝導度も劇的に変化することが期待できるので、それを温度可変マイクロ4端子プローブ装置によって測定した⁶²。

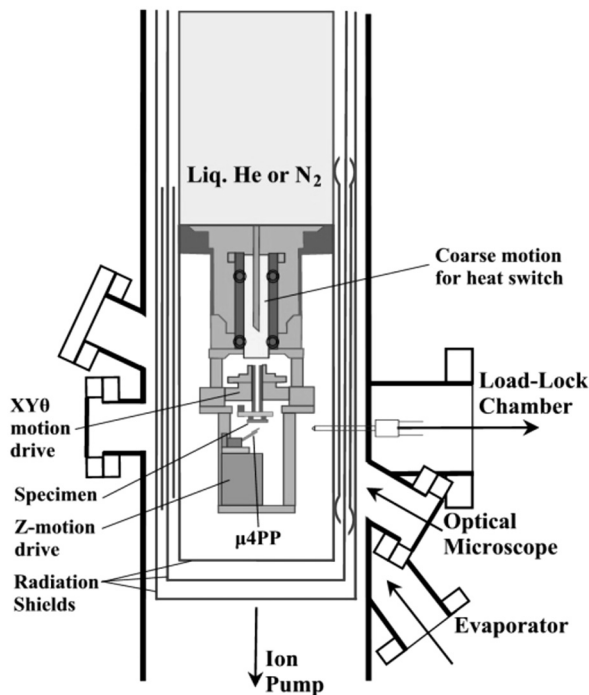


FIG. 34: 温度可変マイクロ4端子プローブ装置の模式図。

Fig. 34は、温度可変マイクロ4端子プローブ測定装置の模式図である。これは、超高真空中で試料表面をRHEEDを使って準備し、その場で伝導度を温度の関数として測定することができる。これによって、10K~400Kの温度範囲で、表面構造と伝導度を曖昧さなく対応づけられる。プローブの駆動は piezo 慣性駆動装置によって行い、真空槽の外部からビューポートを通して光学顕微鏡で動きを観察して試料表面に接触させる。ここでの実験には、プローブ間隔 $8\ \mu\text{m}$ のマイクロ4端子プローブを使用した。試料およびプローブは液体窒素・ヘリウムタンクの底部に設置されたステージに取り付けられており、三重の輻射シールドで覆われている。

4×1 -In 表面超構造を準備し、室温から冷却しながら、各温度で電気抵抗の測定を行った。その結果を Fig. 35に示す。 n 型基板結晶の場合 (黒丸データ点)、130K以上の温度範囲では、ほとんど一定の抵抗値を示しているが、130K以下になると温度の低下とともに急激に抵抗が増大し、90Kでは約3桁も上昇した。この冷却過程で間欠的に観察したRHEEDパターンも Fig. 35に示してある。Fig.

35(d) に示した 4×1 -In 構造パターンは室温から 200K の間で観察された。200K から 130K の温度範囲では、 $1/2$ 次のストリークが現れ (Fig. 35(c) の矢頭で示す)、 $4 \times' 2'$ 構造になっていることを示している (Fig. 35(c))。これは、In 原子鎖に沿って 2 倍の周期の変調が現れたことを意味しているが (鎖内秩序の形成)、その 2 倍周期の変調は、隣り合う原子鎖間には相関が無いので、 $1/2$ 次のスポットにはならずストリークになる。130K 以下になると、Fig. 35(b) に示す $8 \times' 2'$ 構造になった。これは、隣り合う原子鎖がペアを組んで、鎖間方向に周期が 2 倍になったことを意味する (鎖間秩序の形成)。急激な電気抵抗の増大は、鎖内秩序の形成 ($4 \times' 2'$ 相の形成) ではなく、鎖間秩序の形成 ($8 \times' 2'$ 相の形成) に対応して起こっている。

一方、 p 型基板結晶の場合には、上述のような電気抵抗の劇的な変化は見られなかった。Fig. 35(a) の白丸のデータが示すように、温度の低下とともに単調に抵抗が下がり続けるだけで、130K 付近で何の異常も見られない。それにも係わらず、RHEED パターンは n 型基板の場合と同じように $4 \times 1 \rightarrow 4 \times' 2' \rightarrow 8 \times' 2'$ と変化していた。このように、表面相転移による電気伝導度の変化は、 n 型 (およびノンドープ) 基板の場合にのみ観察され、 p 型結晶では観測されることがわかった。

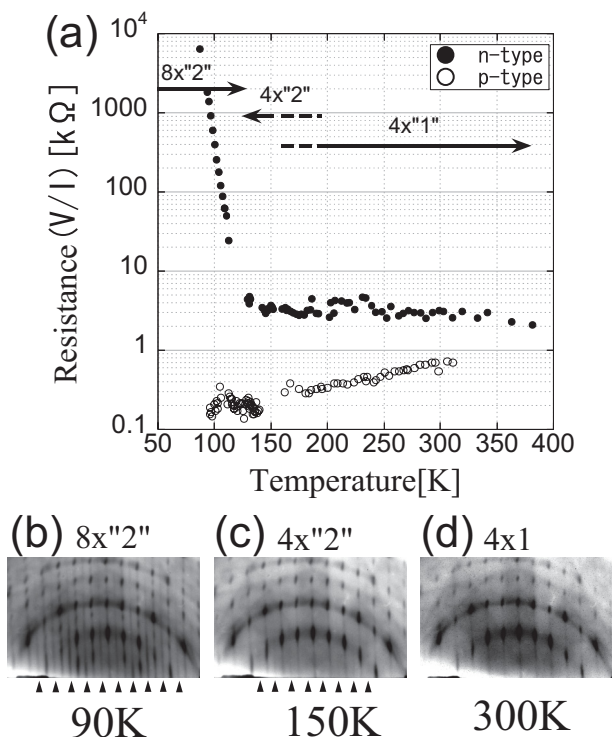


FIG. 35: (a) Electrical resistance of the Si(111)- 4×1 -In surface on an n -type and on a p -type substrates measured as a function of temperature. RHEED patterns observed at temperature ranges indicated in (a) are shown; (b) 4×1 at 300 K, (c) $4 \times' 2'$ at 150 K, and (d) $8 \times' 2'$ at 90 K.

何故、 n 型だけで伝導度の劇的な変化が見られて p 型で見られないのか？それは、セクション D-4 で説明した、表面直下のバンド湾曲に起因している。つまり、 4×1 -In 表面状態によってフェルミ準位がピン止めされているため、 n

型結晶の場合、前述したように表面空間電荷層は反転層となり、 p 型結晶の場合にはホール蓄積層になっている、という違いに起因する。つまり、 n 型基板の場合、表面空間電荷層とバルク内部との間に pn 接合ができているが、 p 型基板の場合にはできていない。そのため、プローブによって結晶表面から流し込まれた電流は、表面空間電荷層での多数キャリアはホールなので、 n 型基板の場合には、それ以上内部には侵入できないのに対し、 p 型基板の場合には内部深くまで測定電流が侵入してしまう。よって、 n 型基板の場合には、測定電流が表面状態と表面空間電荷層だけに流れるので極めて表面に敏感な測定となるが、 p 型基板の場合にはバルク内部からの寄与が圧倒的に大きく、表面鈍感な測定となってしまっている。このようなわけで、表面状態での相転移の影響を p 型基板上では検出できていないのである。Fig. 35 に示した p 型基板の結果は、バルク Si 結晶の伝導特性を測っているにすぎない；温度の低下に伴い、キャリア移動度が增大するため、電気抵抗が緩やかに減少するだけである。

以後、 n 型 (およびノンドープ) 結晶の結果を議論する。(11) 式により、測定された電流・電圧特性から表面電気伝導度 σ を計算し、その結果を Fig. 36 に示す。130K 付近を境にして、伝導度の振る舞いが劇的に変化していることがわかる。

セクション D-4 で述べたように、各温度での 4×1 -In 表面の下でのバルクバンド湾曲は、光電子分光法によって測定されているので、表面空間電荷層の伝導度 σ_{SC} は、セクション D-3 で述べた方法によって計算できる。その結果は、Fig. 36 の影のついた領域で示されている。この σ_{SC} の計算値は、測定された伝導度に比べ、非常に小さいことがわかる。特に、170K 以下の低温領域においては無視できるくらい小さな値となっている。つまり、測定された伝導度は、 σ_{SC} ではなく、表面状態伝導度 σ_{SS} が支配的に寄与しているといつてよい。つまり、我々の測定は、基板の伝導度の寄与を差し引くことなく、 σ_{SS} を直接測定していることになり、そのため、表面相転移にともなう劇的な伝導度の変化を検出することができた、と言える。

次に、130K 以下での低温相での伝導特性をより詳しく調べてみる。低温相は、先に述べたように C DW 形成によって C DW ギャップ 2Δ がフェルミ準位のところに形成されて絶縁体相になっていると考えられるので、伝導度は

$$\sigma_{SS} \sim \exp[-\Delta/k_B T] \quad (20)$$

と書ける。Fig. 36 のデータ点にこの式をフィットすると、 $2\Delta \sim 300 \text{ meV}$ という値を得る。つまり、この程度のエネルギーギャップが低温相では実際に開いて絶縁体相になっていることを、伝導度の温度依存性として直接測定できたことになる。表面電子状態での金属・絶縁体転移をこのような形で捉えたのは世界的にも初めてのことである

V. まとめ

読者の中には、Si 結晶表面上に金属原子を吸着させたのだから、表面電気伝導度が高くなることは何ら驚くことではないと思われる方がいるかもしれない。しかし、そんなに話は単純ではないということがご理解いただけたと思う。吸着した金属原子は、もはやその金属の 3 次元バルク結晶固有の性質は示さない。基板の Si 原子と結合を作っ

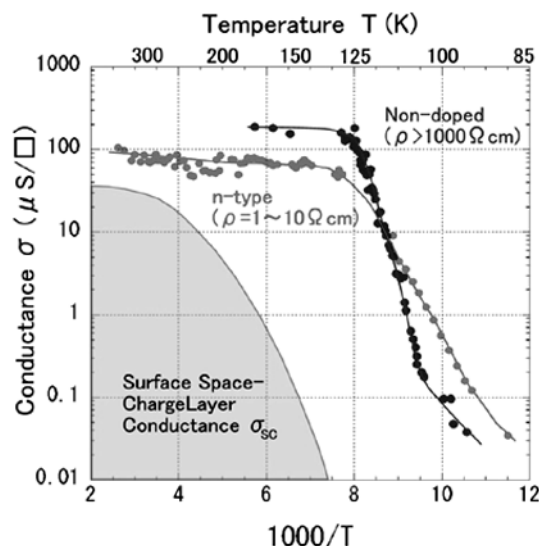


FIG. 36: (a) n 型およびノンドーピング基板結晶について測定された表面電気伝導度 σ を、温度の逆数 $1/T$ に対してプロットした。影をつけた領域は、表面空間電荷層の伝導度 σ_{sc} を示す。

て、特徴的な電子状態を生み出している。ここが表面超構

造のポイントであって、構成原子のバルク結晶とは全く異なる性質を持つ「ナノマテリアル」と呼ばれる所以である。だから表面超構造でのユニークな原子配列とその結果形成される表面電子状態が、特異な電子輸送特性を生み出しているのである。

表面電子バンドの電子輸送は、デバイス応用の観点からも物性物理の観点からも、これからますます興味が持たれてくると思う。デバイスの極微化に伴って、電流は半導体結晶の表面/界面近傍のみを流れるようになる。究極的には1, 2原子層を流れる電流で信号処理を行うようになる。そうすると、もはやバルク状態ではなく表面状態が主役を演じることになる。そういうわけで、原子尺度での構造形成・制御のテクニックと組み合わせれば、表面電子状態伝導の研究がナノテクノロジーの重要な一翼を担う可能性がある。そのためには、ここで紹介したマイクロ多探針プローブが必要不可欠になってくる。半世紀以上も前に発明された点接触トランジスタ^{63,64}の「末裔」は、表面科学とマイクロエレクトロニクスにこれからも多大な影響を与え続けるのである。

謝辞 本研究は科学研費補助金によって行われた。また、独立駆動型4テイスツSTMプローブ装置は、科学技術振興事業団戦略的基礎研究の援助によって完成した。ここに記して感謝する。

- ¹ K. エリック・ドレクスラー著、相澤益男訳：創造する機械（パーソナルメディア、1992）。
- ² Y. Wada, Surf. Sci. **386** (1997) 265.
- ³ D. E. Jesson, *et al.*, in *SiGe Based Technologies*, 1992.
- ⁴ T. Takahashi and S. Nakatani, Surf. Sci. **282** (1993) 17.
- ⁵ X. Tong, C.-S. Jiang, and S. Hasegawa, Phys. Rev. **B57** (1998) 9015.
- ⁶ N. Sato, T. Nagao, S. Takeda, and S. Hasegawa, Phys. Rev. **B59** (1999) 2035.
- ⁷ G. Binnig and H. Rohrer, Rev. Mod. Phys. **59** (1986) 615 (ノーベル賞講演)。
- ⁸ 表面電子定在波は、主に貴金属表面で詳しく研究されている (M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, Nature **363** (1993) 524; Science **262** (1993) 218; Y. Hasegawa and Ph. Avouris, Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 1071; D. Fujita, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 3904; J. Li, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 3332)。貴金属 (111) 表面にも、Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面と同様に2次元自由電子的な表面電子状態が存在するため、同様の電子定在波が立つ。
- ⁹ O. Bunk, G. Falkenberg, J. H. Zeysing, L. Lottermoser, R. L. Johnson, M. Nielsen, F. Berg-Rasmussen, J. Baker, and R. Feidenhans'l, Phys. Rev. **B 59**, 12228 (1999).
- ¹⁰ T. Abukawa, M. Sasaki, F. Hisamatsu, T. Goto, T. Kinoshita, A. Kakizaki, and S. Kono, Surf. Sci. **325** (1995) 33.
- ¹¹ I. G. Hill and A. B. McLean, Phys. Rev. **B56** (1997) 15725.
- ¹² フェルミ面をある波数ベクトル $\mathbf{q}$ だけ平行移動させて、フェルミ面の他の部分と重ねあわせることができたとき、ネスティングするという。このとき、波数ベクトル $\mathbf{q}$ の電荷密度やスピン密度の相関関数が異常に増大し、電荷密度波 (CDW) やスピン密度波 (SDW) 状態に相転移することがある。厳密な1次元金属では、フェルミ面が点なので必ず $q = 2k_F$ の

ベクトルでネスティングする。だから、高温相では、通常の金属のようにフェルミ準位まで電子が詰まって様な電子密度であったものが、冷却すると、不安定となり、波数 $2k_F$ の CDW ができ、ブリルアン領域境界が $\pm k_F$ に新たに形成されて、エネルギー・ギャップを開く。同時に、電子・格子相互作用によって格子も波数 $2k_F$ で歪む。電子系はエネルギー・ギャップが開くことで安定化するが、格子は歪みエネルギーによって逆に損をするので、パイエルズ転移は、全エネルギーが減少するときのみ起る。

- ¹³ H. W. Yeom, S. Takeda, E. Rotenberg, I. Matsuda, K. Horikoshi, J. Schaefer, C. M. Lee, S. D. Kevan, T. Ohta, T. Nagao, and S. Hasegawa, Phys. Rev. Lett. **82**, 4898 (1999).
- ¹⁴ T. Nishiguchi, M. Kageshima, N. Ara-Kato, and A. Kawazu, Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 3187; M. Ishida, T. Mori, and H. Shigekawa, Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 596.
- ¹⁵ 長谷川修司, 日本物理学会誌 **54**, 347 (1999).
- ¹⁶ M. Henzler, in: J. M. Blakely (Ed.), Surface Physics of Materials I, Academic Press, New York, 1975, p.241.
- ¹⁷ 長谷川修司、ほか:半導体表面での電子輸送 - 点接触トランジスタから多探針STM -, 応用物理 **70** (10), 1165 (2001): 長谷川修司、白木一郎、田邊輔仁、保原麗、金川泰三、谷川雄洋、松田巖、Christian L. Petersen, Torben M. Hanssen, Peter Boggild, Francois Grey, 表面科学 **23** (2002) 740.
- ¹⁸ レビューとして, S. Hasegawa, X. Tong, S. Takeda, N. Sato, T. Nagao, Prog. Surf. Sci. **60** (1999) 89: 長谷川修司, 日本物理学会誌 **54** (1999) 347: 長谷川修司, 佐藤昇男, 長尾忠昭: シリコンの表面構造と電子輸送, 固体物理 **34** (1999) 81.
- ¹⁹ W. H. Brattain and J. Bardeen, Surface Properties of germanium, Bell System Tech. J. **32** (1953) 1.
- ²⁰ J. Bardeen and S. R. Morrison, Surface barriers and surface conductance, Physica **20** (1954) 873.

- ²¹ W. Mönch, On the correlation of geometrical structure and electronic properties at clean semiconductor surfaces, *Surf. Sci.* **63** (1977) 79.
- ²² Y. Nakajima, S. Takeda, T. Nagao, S. Hasegawa, and X. Tong, Surface electrical conduction due to carrier doping into a surface-state band on Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag, *Phys. Rev.* **B56** (1997) 6782.
- ²³ S. Heike, S. Watanabe, Y. Wada, and T. Hashizume, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 890.
- ²⁴ C. L. Petersen, F. Grey, I. Shiraki, S. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3782 (2000).
- ²⁵ I. Shiraki, T. Nagao, S. Hasegawa, C. L. Petersen, P. Boggild, T. M. Hansen, F. Grey, *Surface Review and Letters* **7**, 533 (2000).
- ²⁶ I. Shiraki, F. Tanabe, R. Hobara, T. Nagao, S. Hasegawa, *Surface Science* **493**, 633 (2001).
- ²⁷ S. Hasegawa, I. Shiraki, F. Tanabe, and R. Hobara, *Current Appl. Phys.* **2**, 465 (2002).
- ²⁸ V. G. Lifshits, A. A. Saranin, and A. V. Zotov, *Surface Phases on Silicon*, Wiley, Chichester (1994).
- ²⁹ M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, and E. L. Heller, *Surf Rev Lett* **2** (1995) 127.
- ³⁰ Y. Hasegawa, I.-W. Lyo, and Ph. Avouris, Measurement of surface state conductance using STM point contacts, *Surf. Sci.* **357/358** (1996) 32.
- ³¹ J. R. Kirtley, S. Washburn, and M. J. Brady, Direct measurement of potential steps at grain boundaries in the presence of current flow, *Phys Rev Lett* **60** (1988) 1546.
- ³² A. D. Kent, I. Maggio-Aprile, Ph. Niedermann, and O. Fischer, Direct measurements of the effects of inhomogeneities on the normal-state transport properties of YBaCuO thin films, *Phys Rev* **B39** (1989) 12363.
- ³³ P. Muralt, GaAs pn junction studied by scanning tunneling potentiometry, *Appl Phys Lett* **49** (1986) 1441.
- ³⁴ S. Hasegawa and S. Ino, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 1192.
- ³⁵ Y. Nakajima, G. Uchida, T. Nagao, and S. Hasegawa, *Phys. Rev.* **B54** (1996) 14134.
- ³⁶ S. Hasegawa, K. Tsuchie, K. Toriyama, X. Tong, T. Nagao, *Appl. Surf. Sci.* **162/163** (2000) 42.
- ³⁷ X. Tong, C.-S. Jiang, K. Horikoshi, and S. Hasegawa, *Surf Sci* **449** (2000) 125.
- ³⁸ P. Boggild, et al., *Rev. Sci. Instrum.* **71** (2000) 2781; *Adv. Mater.* **12** (2000) 947.
- ³⁹ 長谷川修司、白木一郎、田邊輔仁、保原麗、金川泰三、松田 巖, *電子顕微鏡* **38**, 36 (2003).
- ⁴⁰ Q. Niu, M. C. Chang, and C. K. Shih, Double-tip scanning tunneling microscope for surface analysis, *Phys. Rev.* **B51** (1995) 5502; J. M. Byers and M. E. Flatte: *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 306.
- ⁴¹ S. Tsukamoto, B. Siu, N. Nakagiri, *Rev. Sci. Instrument.* **62** (1991) 1767.
- ⁴² 青野正和、他：表面科学 **19** (1998)698.
- ⁴³ S. Hasegawa, N. Sato, I. Shiraki, C. L. Petersen, P. Boggild, T. M. Hansen, T. Nagao, F. Grey, *Japanese Journal of Applied Physics* **39**, 3815 (2000).
- ⁴⁴ C.-S. Jiang, S. Hasegawa, and S. Ino, *Phys. Rev.* **B 54**, 10389 (1996).
- ⁴⁵ J. Viernow, M. Henzler, W. L. O'Brien, F. K. Men, F. M. Leibsle, D. Y. Petrovykh, J. L. Lin, and F. J. Himpsel, *Phys. Rev.* **B57** (1998) 2321.
- ⁴⁶ 半導体表面の基礎については、W. Moench, *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, (Springer, Berlin, 1995). を参照。
- ⁴⁷ T. Kanagawa, R. Hobara, I. Matsuda, T. Tanikawa, A. Natori, and S. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.*, submitted.
- ⁴⁸ J. D. Wasscher, *Philips Res. Repts.* **16**, 301 (1961).
- ⁴⁹ H. Hirayama, S. Baba, and A. Kinbara, *Appl. Surf. Sci.* **33-34**, 193 (1988).
- ⁵⁰ H. W. Yeom and E. Rotenberg, private communication.
- ⁵¹ T. Abukawa, *et al.*, *Surf. Sci.* **325**, 33 (1995).
- ⁵² H. Lüth, *Surfaces and interfaces of solid materials*, (Springer,1995).
- ⁵³ T. Hamaguchi and K. Taniguchi, *Physics of Semiconductor Device* (Asakura, 1990)
- ⁵⁴ N. W. Ashcroft and N. D. Merimn, *Solid State Physics* (Saunders College, 1976).
- ⁵⁵ Y. Shingaya, *et al.*, *Physica* **B323** (2002) 153.
- ⁵⁶ M. Ishikawa, *et al.*, *Japan. J. Appl. Phys. Part 1* **41** (2002) 4908.
- ⁵⁷ Micro-four-point probes are now commercially available; <http://www.capres.com>.
- ⁵⁸ T. Ogino, *Surf. Sci.* **386** (1997) 137.
- ⁵⁹ E. H. Sondheimer, *Adv. Phys.* **1** (1952) 1.
- ⁶⁰ K. Fuchs, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **34** (1938) 100.
- ⁶¹ H. W. Yeom, *et al.*, *Phys. Rev.* **65**, 241307(R).
- ⁶² T. Tanikawa, Doctor Thesis, University of Tokyo, 2003.
- ⁶³ J. Bardeen and W. H. Brattain, The transistor, a semiconductor triode, *Phys. Rev.* **74** (1948) 230.
- ⁶⁴ J. Bardeen and W. H. Brattain, Physical principles involved in transistor action, *Phys. Rev.* **75** (1949) 1208.