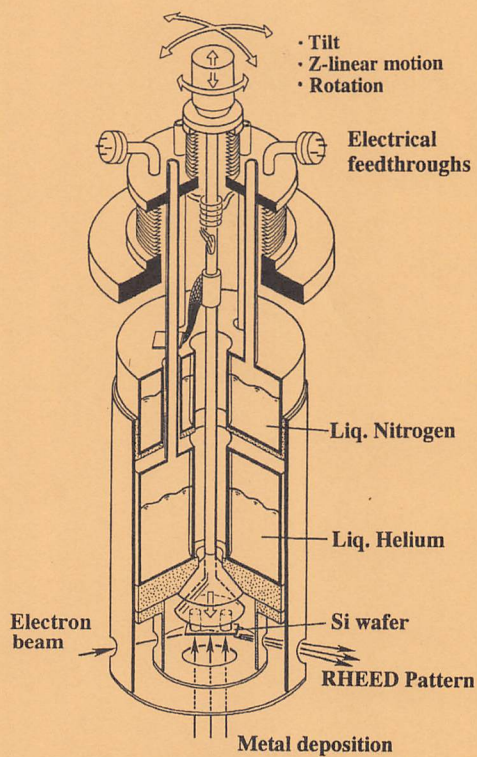


低温センターだより

第 20 号

1995 年 8 月



東 京 大 学

低 温 セ ン タ ー

低温領域での表面物理

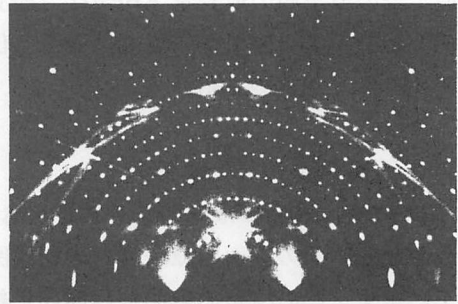
大学院理学系研究科 物理学専攻 長谷川 修司

(内線4167)

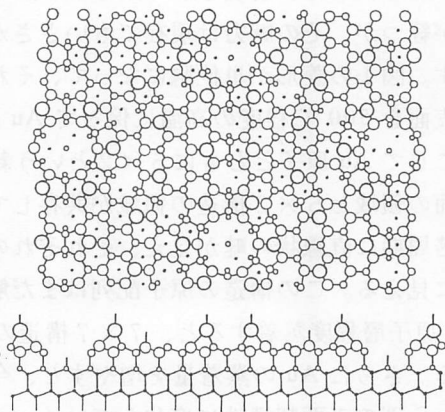
1 はじめに

半導体・金属・酸化物などの単結晶表面やエピタキシャル(コヒーレント)超薄膜では、通常のバルク結晶には見られない特異な原子配列構造と電子状態が形成される。そのような表面構造は大気中では汚されて破壊されることが多く、超高真空中でのみ制御性良く作ることができる。わたしたちは表面構造を原子レベルで解析・制御して、通常の状態では現れない特異な物性を見出し、その発現機構を解明し、さらにはそれらの制御をめざして研究を行なっている。例えば、シリコン表面の僅か1、2原子層に形成される表面超構造が電気伝導にどのような影響を与えるのか、というような研究を行っている。そのために、表面超構造の解析・制御を反射高速電子回折(RHEED)や走査トンネル顕微鏡(STM)で、電子状態の解析を光電子分光法や走査トンネル分光法(STS)で行ない、さらにその電気特性の測定を超高真空中で同時に「その場」で行う実験をしている。

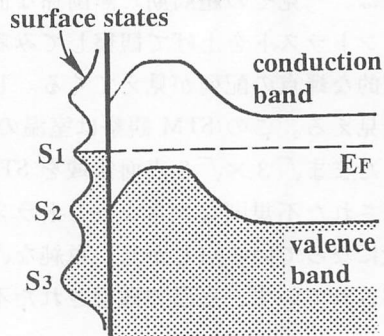
表面の酸化膜や汚染物質を除去するため、超高真空中で試料を高温に加熱したり、表面原子の並び換えを引き起こすために高温アニーリングをする必要がある。そのため今までの表面物理の研究は主に室温以上の高温領域で行うことが多かった。しかし、最近、室温以下の低温領域での表面構造の相転移が発見されたり、様々な物性の測定が低温で行なわれるようになり、観測温度範囲が広がってきた。そのため、超高



(a)



(b)



(c)

図1. Si(111)-7x7 清浄表面。(a) RHEEDパターン。(b) 原子配列の模式図(平面図と断面図)。コーナーホールと呼ばれる4つの穴を結ぶ菱形が単位胞となる。(c) バンド図。最上原子層にある原子(アドアトム)にはダングリング・ボンドがあり、その電子状態 S1 がバンドギャップの中程に位置し、半分だけ電子に占有された金属的な電子状態となっている。フェルミ準位はこの表面電子状態にピン止めさる。

真空、高温、低温という三つの実験技術が必要になってきている。井野・長谷川研究室では低温領域の実験を始めて間もないが、ここでは、それに関連する研究の一端を紹介したい。第2節では、導入として表面構造とは何なのか、を典型的な例で紹介し、第3節で、表面上での原子層の成長を RHEED で観測した例を示し、第4節で、表面構造と電気伝導の関連を採った実験を紹介する。

2 表面超構造の STM 観察

Si(111) 清浄表面には有名な 7×7 超構造が形成される。その表面の原子配列の模式図を図1に示す。この構造の解明には四半世紀以上かかり、また、解明されてからすでに10

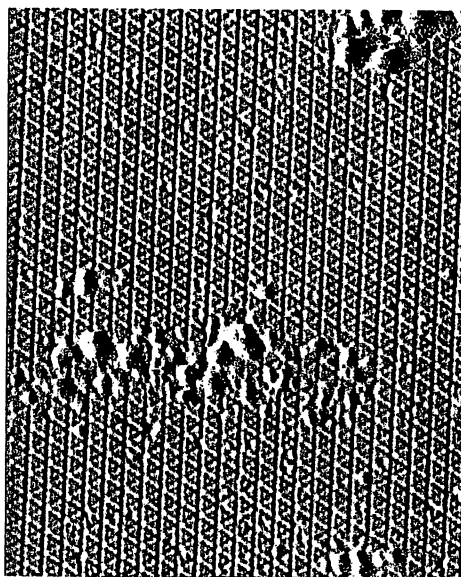


図2. Si(111)-7x7 清浄表面の STM 像。

年が経つが、その魅力は現在でもいささかも衰えていない。その表面の STM 像を図2に示す。図1の菱形が単位胞になって、それが美しく表面上に並んでいるのがわかる。この表面を 500°C 程度の高温に保って Au 原子を蒸着すると、表面の Si 原子が並び換えを起こして Au 原子とともに 5×2 という新しい表面超構造を作る。図3(a)は 7×7 清浄表面の領域と 5×2 構造の領域が共存している表面の STM 像である。 5×2 構造では、5倍周期に直線状の畦が見え、それぞれの畦の上に輝点がランダムに散らばっているように見える。この構造の原子配列はまだ解明されていず、色々議論されている。Au を 0.5 原子層程度蒸着すると、 7×7 構造の領域が消えて表面全体がこの 5×2 構造に覆われる。さらに Au の蒸着量を増やすと、今度は 5×2 領域の一部が徐々に $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造という別の表面超構造に変化していく。その時の STM 像を図3(b)に示す。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 領域では、一見その超周期と無関係な曲線的なコントラストが見える。この領域を拡大してコントラストを上げて観察してみると、図3(c)のように、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 周期に対応する規則的な輝点の配列が見えてくる。しかし、そのほかに不規則な大きなコントラストが常に見える。この STM 観察は室温の試料で行われたものだが、試料温度を 500°C 程度に保ったまま $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面領域を STM 観察すると、図3(d)のような像が得られる。(c)で観察された不規則な大きなコントラストはもはや観察されず、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 周期の規則的な像になっている（しかし、単純な $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 周期ではない）。この表面超構造もまだ解明されていず、室温で観察された不規則なコントラストの正体もよくわかっていない。

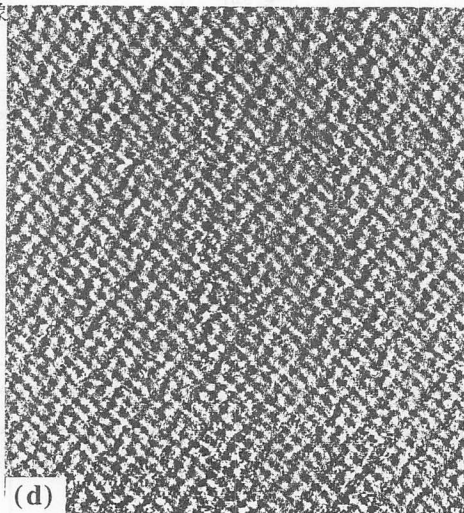
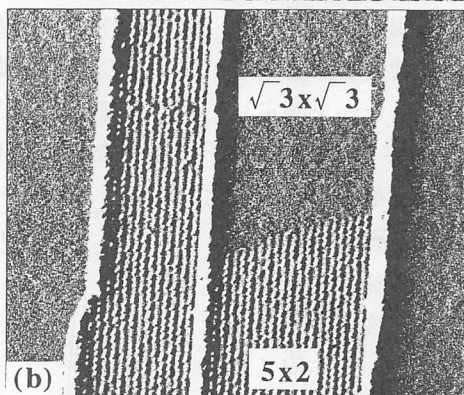
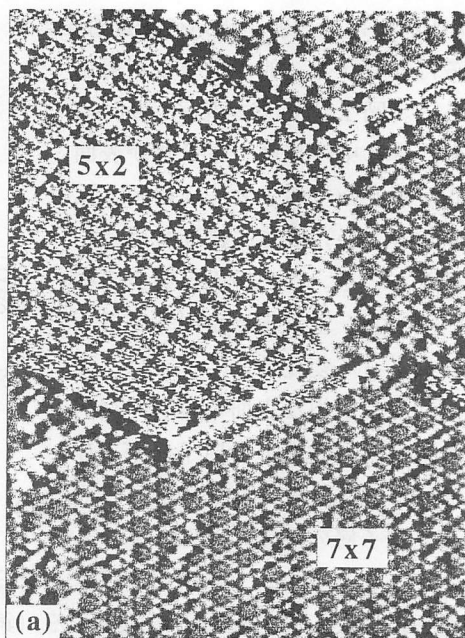
このように、1 原子層程度の異種原子の吸着によって、表面原子配列が劇的に変化し、具体的な原子配列まではわからないが、その様子が STM 観察によって直接的に観察できる。表面の僅か 1、2 原子層といえども、このような劇的な変化が起こっているならば、

様々な物性、例えば表面電気伝導にもなんらかの影響を及ぼしているのではないだろうか？という素朴な疑問が沸いてくるのは自然である。それについては第4節で紹介する。

3 RHEED 強度振動

ここで RHEED を簡単に説明しよう。図4に示すように Si ウエハ表面に電子線（エネルギー；7~15keV程度、ビーム径；0.1mm程度）をすれすれに（視射角 0.5~5° 程度）入射させ、前方散乱された電子を前方に置かれた蛍光スクリーンで検出し、パターンとして観察する。図1(a)に示す RHEED パターン中のスポットのうち、強いスポットがバルク Si のダイヤモンド構造に起因する回折点で基本格子反射点と言う。その間を7等分する細かいスポットが7×7構造に由来する超格子反射点である。この超格子反射点の並び方から、表面超構造の周期性がわかる。

図3. Au を蒸着して新しい表面超構造を作った Si(111) 表面の STM 像。(a) 7x7 清浄ドメインと 5x2-Au 超構造ドメインが共存している表面 (Au の吸着量が平均で 0.2 原子層程度)。(b) 5x2-Au ドメインと $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au ドメインが共存している表面 (Au の吸着量が平均で 0.6 原子層程度)。(c) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au ドメインの拡大像。(d) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au ドメインを 500℃ 程度で観察した STM 像。



RHEED には表面超構造の周期性を見るだけでなく、他の重要な利用法がある。図 1(a) の基本格子反射点のうち、真ん中の点は、電子線が表面で正反射した（つまり、入射角と反射角が等しい）点で、鏡面反射点と呼ばれている。この鏡面反射点の強度、つまり、電子線の反射率が表面状態によって変化する。例えば、原子レベルで平坦な表面の場合の反射率は高いが、表面上で原子層が 1 原子層ずつ成長していく途中では、表面が 1 原子層の段差で凸凹している

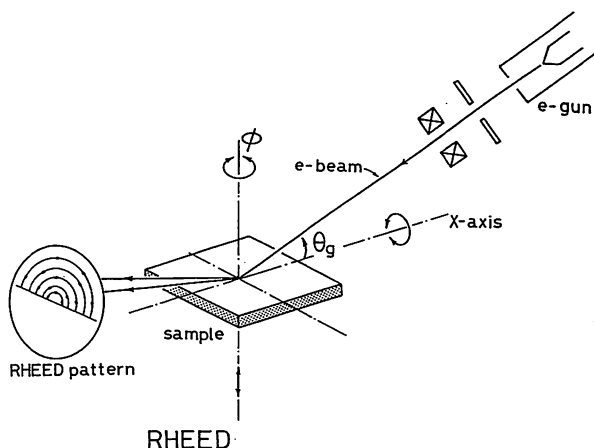


図 4. RHEED 観察のための実験配置図。上下逆に描いてある。

ことになり、そのときの反射率は低くなる。しかし、1 原子層の成長が完成すると再び表面が平坦になるので反射率が回復する（鏡面または粗面による光の反射率の差と直観的には同じ現象）。つまり、鏡面反射点の強度は、1 原子層の成長毎に振動することになる。表面に物質を蒸着しながら、この強度振動を観測していれば、層状成長する場合、何原子層成長したかを測定したり、制御したりできる。

図 5(a) は、室温に保った清浄な Si(111)-7×7 表面上に Ag を蒸着し続けながら測定した鏡面反射点の強度変化である。2 回しか強度振動が見えないことから、最初の 2 原子層

だけ Ag 層が層状に成長し、その後は 3 次元的な島成長に変わったことを意味している。同じ測定を 160K の低温で行うと、図 5(b) のように多数回の振動が観察され、層状成長がより長く持続することがわかる。温度を下げると、蒸着された Ag 原子の基板表面上での拡散距離が短くなり、また、臨界核サイズが小さくなって、あちこちに 2

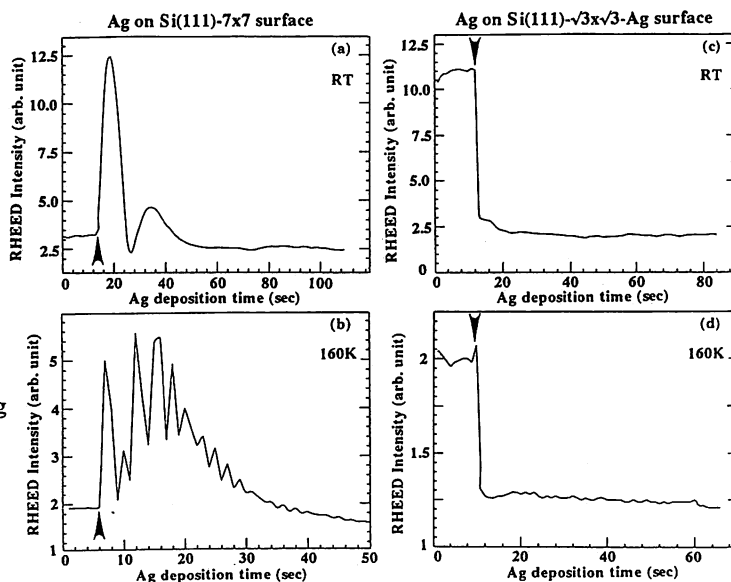
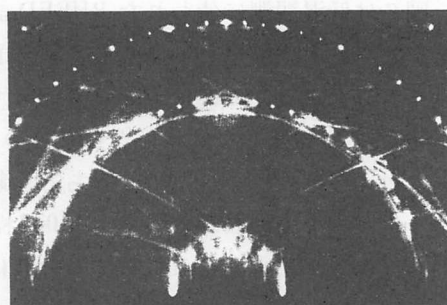


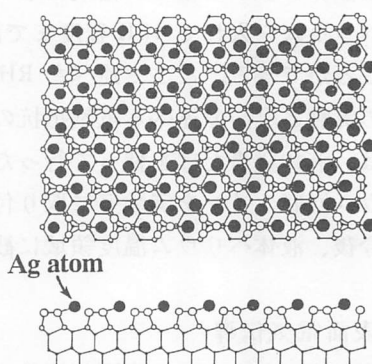
図 5. Si 表面に Ag を蒸着しながら測定した RHEED 鏡面反射点の強度変化。(a)(b) 基板表面が Si(111)-7×7 清浄表面の場合。(c)(d) 基板表面が Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の場合。基板の温度が、(a)(c) 室温、(b)(d) 160K。

次元島形成のための核が形成される。これによって3次元島の形成が抑えられ、層状成長モードが続くことになる。

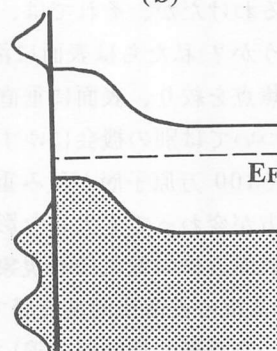
一方、400℃程度の高温に保ったSi(111)- 7×7 清浄表面上にAgを1原子層蒸着すると $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 周期の表面超構造が形成される。この表面に関してここ数年間でコンセンサスの得られる原子配列構造モデルが得られた。それを図6に示す。図1の 7×7 構造と見比べると、表面の1、2原子層の原子だけが並び変わっていることがわかる。また、 7×7 表面原子にあったダングリング・ボンド（不對結合）はすべてAg原子によって飽和されており、表面エネルギーが著しく低くなっているのが特徴である。この表面を室温にもどして、上と同様にこの表面にAgを蒸着しながらRHEED鏡面反射点の強度を測定した。その結果が図5(c)である。蒸着開始直後に強度が落ち、それ以後振動せずに一定値を保つ。Si ウエハを160Kに冷却した場合でも結果は同じである(図5(d))。これは、室温でも低温でも、蒸着されたAg原子は全く層状成長せず、3次元的な微結晶となることを意味している。実際、RHEEDパターン中に、3次元的Ag微粒子からの透過回折スポットが観察される。このように、蒸着されたAg原子の成長様式が、 7×7 基板表面(a)(b)と全く異なる。これは、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 表面は 7×7 表面より著しく表面エネルギーが低く、また、飛来したAg原子の表面拡散のための活性化エネルギーも非常に小さいので、拡散長が長くなり、3次元島成長様式となるためである。つまり、 7×7 表面上には、ダングリング・ボンドやコーナーホール、アドアトムと呼ばれる原子的な凸凹があって、それらが蒸着されたAg原子の表面拡散を妨げるが、一方、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 表面は飛来したAg原子にとってスケートリンクのようにツルツルに



(a)



(b)



(c)

図6. Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面。(a) RHEEDパターン。(b) 原子配列の模式図（平面図と断面図）。●がAg原子、○がSi原子を表す。Ag原子と結合することによって、表面Si原子のダングリング・ボンドは無くなっている。(c) エネルギー・バンド図。表面電子状態にもバンドギャップが存在し、半導体的な表面となっている。フェルミ準位はピン止めされていない。超高真空中での高温処理によってSiウエハの表面近傍の不純物の分布が変化し、バルクがn型でも表面近傍は常にp型になっていると言われている。

見えるという訳である。RHEEDでは、このように表面原子のダイナミクスに関する情報を得ることができ、STM と相補的な実験手法といえる。

図7は低温観測に使われた RHEED 試料ホルダーである。低温用といっても、Si 表面をクリーニングするためには、その場でSi ウエハを1200℃まで加熱しなければならないので、高温にも耐えなければならない。もちろん超高真空チャンバー中で使われるので、200℃程度の長時間ベーキングにも耐える材質でなければならない。RHEED パターン観察には試料の回転、傾斜、平行移動が可能である必要もある。液体窒素槽と液体ヘリウム槽の二槽式になっている。液体ヘリウムを入れて40K程度まで試料を冷却することができる。ここで述べた RHEED 強度振動の実験と次節で述べる電気抵抗の低温での

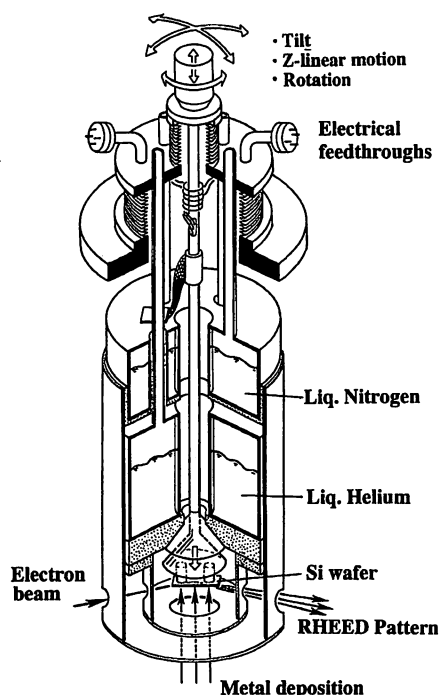


図7. 低温試料ホルダー。RHEED 観察と同時に4端子法による電気抵抗の測定もできる。で、今後、液体ヘリウム温度領域に観測温度範囲を広げる予定である。

4 表面電気伝導

前節で述べたように、表面超構造の違いによって、その上に成長する原子層の構造が著しく異なるわけだが、それでは、そのような差異が電気伝導にどのような影響を与えているのだろうか？ 私たちは表面に沿った方向の電気伝導を主に研究しているので、ここではそれに焦点を絞り、表面に垂直方向の電気伝導（ショットキー障壁高の表面構造依存性など）については別の機会にゆずる。実験に使われるSiウエハは厚さ0.5mm程度で、それはおよそ100万原子層が積み重なっているわけだから、表面の僅か1、2原子層の原子の並び方が変わっても大した影響は出ないだろう、というのが素朴な考え方であろう。

半導体表面近傍の電気伝導現象は次の三つのタイプに分類できる。

(1) 半導体基板の表面空間電荷層での伝導

蓄積層、空乏層、反転層の違いによって電気伝導度が異なるが、そういったバンド湾曲は表面電子状態と密接に関連する。すなわち、(a) 表面超構造の違いによって表面下でのバンド湾曲が異なる、また、(b) 異種原子の吸着によって引き起こされるバンド湾曲の変化、(c) 表面電子状態による Fermi 準位のピン止め効果によってバンド湾曲が固定される、(d) 電界効果は表面に誘起される電荷がどのような準位に入るかに依存するので表面構造によって異なる、(e) 表面構造によってキャリアの表面散乱の diffusivity が異なって

易動度が変化する、(f) 表面準位を介した励起が関与する光伝導、などの現象を通して表面構造が電気伝導度に影響するはずである。

(2) 表面電子準位を介した伝導

表面電子状態が二次元バンドを形成すれば、それによる伝導が出てくるはずである。もちろん、その伝導度は表面バンドが金属的か半導体的かに依存する。このタイプの伝導の実験的証拠と思われる報告があるが確定的ではない。

(3) 吸着した原子層の伝導

例えば、半導体表面上に成長させた金属原子層がある臨界値より厚くなると、2次元 percolation 伝導が始まる。この種の報告例として、低温での金属層の層状成長に伴い、

RHEEDの強度振動と同時に、金属層の伝導度も振動的に変化するという観測例がある。これは、成長表面の粗さと伝導電子の表面散乱の specularity factor の周期的な変化に起因するが、これも原子層の成長様式とカイネティクスに密接に関連する。

私たちは、表面構造や原子層の成長構造を RHEED で確認し、超高真空中で Ag を蒸着しながら、Si ウエハの電気抵抗とホール係数を同時に「その場」で測定するため、図 8 のような試料ホルダーを作った。4 探針法に似せ、電圧降下測定のために、Ta ワイヤの点接触端子を表面上に付けた。電気的な測定中は RHEED 電子線を止める。

図 9 は、室温に保った (a) Si(111)- 7×7 清浄表面および (b) Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面上に Ag を蒸着しながら測定した Si ウエハの電気抵抗の変化である。(a) では、Ag の蒸着量が 3 原子層程度まで抵抗はほとんど変化しないが、その後急激に減少し始める。この時、Ag は層状成長から 3 次元島成長に近い様式で成長し、その金属 Ag 島が繋がって伝導性の高いパーコレーション経路ができ始めたと解釈できる。それに対して (b) では著しく異なった振舞を示す。Ag 蒸着開始直後に急激に抵抗が減少し (Ag の蒸着量がわずか 0.1 原子層程度で電気抵抗が 10 % 以上も激減する!)、その後、穏やかに減少し続ける。この過程で、前節でのべたように、RHEEDでは Ag の 3 次元島の生成を示す透過スポットが観察されたが、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 表面超構造のスポットの強度はほとんど減少しなかった。これは、蒸着された Ag 原子が容易に表面拡散して 3 次元核に取り込まれてしまい、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 表面をほとんど覆わないためである。また、蒸発源のシャッターを閉じて蒸着を止めると、抵抗が急激に回復する。これは、蒸着された Ag 原子の nucleation 過程に対

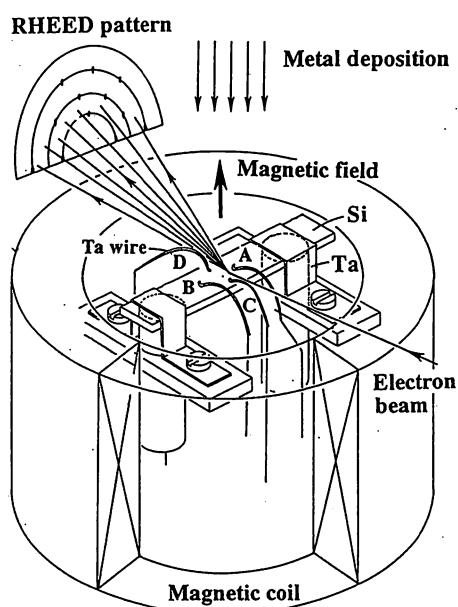


図 8. 室温での電気抵抗とホール効果の同時測定が可能な RHEED 試料ホルダー。Si ウエハの両端の Ta クランプから一定電流を流し、Ta ワイヤ接点 AB 間の電圧降下から電気抵抗を測定する。測定電流にほぼ直角方向に取り付けられたもう一組の Ta ワイヤ接点 CD 間でホール電圧を測定する。金属を蒸着しながら連続的に磁場を反転させて測定する。

応している。この現象は、図 9 (c) に示すように、Ag 蒸発源のシャッターの開閉に対応して繰返される。つまり、抵抗を下げる原因は、蒸着された Ag 原子のうち、3 次元 Ag 島に取り込まれる前に表面上を動き回っている孤立原子であり、蒸着を止めるとその孤立原子が速やかに 3 次元 Ag 島に取り込まれてしまうので抵抗が回復するのである (図 9 (d))。このような電気抵抗の変化は、蒸着された Ag 孤立原子が基板表面との間

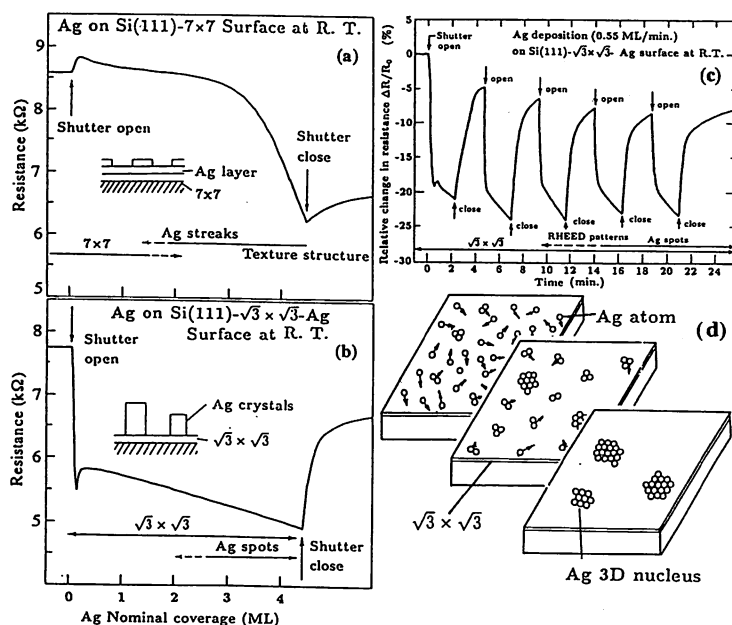


図 9. 室温の Si 表面に Ag を蒸着しながら測定した Si ウエハの電気抵抗の変化。基板表面が (a) Si(111)-7x7 清浄表面、(b) Si(111)-√3x√3-Ag 表面の場合。(c) (b) で Ag の蒸着を中断した場合。(d) Si(111)-√3x√3-Ag 表面上に蒸着された Ag 原子が 3 次元核に取り込まれていく様子を描いた模式図。

で電荷をやり取りして、表面近傍のバンドを湾曲させてキャリアを増加させ、半導体に不純物をドーピングした時と同じメカニズムで伝導度を変化させるものと考えられている。7 × 7 清浄表面でこのような現象が観測されないのは、表面原子のダンゲリング・ボンドの金属的な表面電子状態によって表面フェルミ準位がピン止めされているためと考えられている。このように、同じ Si と Ag の組合せでも、基板表面の僅か 1、2 原子層の構造に敏感に依存してエピタキシャル成長の様子が異なり、さらに電気伝導も著しく影響を受けることがわかった。その他の元素との組み合わせでも、子細は異なるが、やはり表面構造が電気伝導に敏感に影響することが見いだされている。

表面を低温に冷やすとどうなるか？ 表面上に飛来した Ag 原子の動きが多少なりとも抑えられるはず---。図 5 (c) (d) の RHEED 鏡面反射点の強度変化では、√3 × √3-Ag 表面の場合、室温と 160K で違いが見られなかった。しかし、RHEED パターンの超格子反射点を見ると、低温にした時のみ、√21 × √21 や 6 × 6 周期を示す新しい表面超構造が 0.1~0.3 原子層の Ag の蒸着によって現れる。これは、室温の場合、√3 × √3 表面は飛来した Ag 原子にとってスケートリンクのようなものなので、図 9 (d) のように 3 次元微結晶に Ag 原子が速やかに集まってしまったが、実はそのスケートリンクには浅い窪みが周期的に並んでおり、低温にすると飛来した Ag 原子がその窪みにトラップされて超周期構造ができるのである。そのトラップから逃れるための活性化エネルギーが室温の熱エネルギーより小さいと考えられる。しかし、これらの新しい超構造の具体的な原子配列は

まだ解明されていない。

低温の Si ウエハに Ag を蒸着しながら電気抵抗を測定すると、図 10 に示すように、 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ や 6×6 構造の出現とともに電気抵抗が特徴的に変化する。低温では、バルクの電気伝導の寄与が少なくなるので、表面状態の変化が電気伝導の変化に相対的にさらに大きく効いてくるわけだが、それにしても、わずか 1 原子層以下の微量な Ag 原子の吸着によってかくも著しく電気抵抗が変化するのは驚きである。この変化は表面空間電荷層の変化だけでは説明できず、今のところわからない。

5 おわりに

いわゆるメゾスコピック物理では、伝導電子のフェルミ波長程度の寸法の微細構造が舞台となる。一方、上述のように表面物理では原子レベルの構造を常に意識する。だから、現段階では両者は接点がほとんど無いように見える。しかし、上述の表面電気伝導の研究は、メゾスコピック物理的な物性研究と表面物理的な構造制御を融合した内容を含んでおり、「ナノスコピック物理」とでも呼べる新しい分野に発展するのではないかと期待している。例えば、Si(111)- 7×7 清浄表面領域と Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面領域を同一 Si ウエハ表面上に隣接して作ることができるが、その境界は電気特性にどう作用するのだろうか？片や金属的電子状態を持つ表面であり、片や半導体的電子状態の表面なので、ある意味で金属/半導体接合になるはずである。そのような特性を評価するには、どうしてもバルクからの信号を抑えるために冷却する必要がある。これからの表面物理は室温以下の低温領域がおもな舞台となるのは必至である。私たちの研究室でも、6K まで冷える超高真空 STM/STS 装置を購入し、現在立ち上げ中で（第 2 節で示した STM 像はその装置で撮ったもので、高温でも観察可能である）、それを使って本格的に低温表面に挑戦していく計画である。

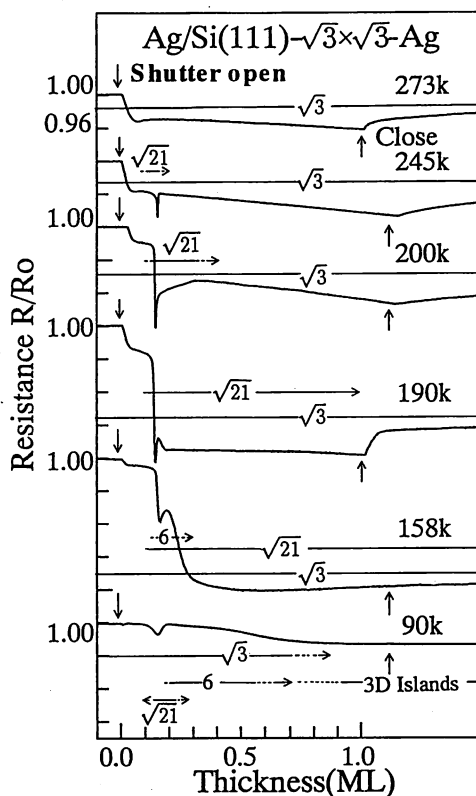


図 10. 低温の Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面に Ag を蒸着しながら測定した Si ウエハの電気抵抗の相対的な変化。