

## シリコン表面構造と表面電気伝導 (1)

長谷川修司・佟 曉<sup>\*,†</sup>・中島雄二<sup>††</sup>・姜 春生<sup>†††</sup>・長尾忠昭

東京大学大学院理学系研究科物理学教室 ☎ 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1  
\*科学技術振興事業団戦略的基礎研究「量子効果等の物理現象」 ☎ 332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8

(1997年6月5日受理)

### Structures and Electrical Conduction on Silicon Surfaces

Shuji HASEGAWA, Xiao TONG<sup>\*,†</sup>, Yuji NAKAJIMA<sup>††</sup>,

Chun-Sheng JIANG<sup>†††</sup> and Tadaaki NAGAO

Department of Physics, School of Science, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

\*Core Research for Evolutional Science and Technology (CREST), Japan Science and Technology Corporation (JST)  
4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012

(Received June 5, 1997)

With a variety of surface superstructures formed on silicon surfaces, we have clarified close correlations between the atomic-scale structures on surfaces and surface electrical conduction phenomena. In particular, we have succeeded for the first time in experimentally confirming the electrical conduction via surface-state bands that are inherent in the surface superstructures. An important phenomenon has also been found that atoms adsorbed on the surface donate the carriers into the surface-state band, resulting in remarkable enhancement in conductivity. The ultimate two-dimensional electron systems made up from surface-state bands, which was revealed by our study, are expected to provide a new stage in surface physics as well as a precursory stage leading to atomic-scale electronics devices. This article is an introductory part, followed by a main part on the next issue. Here, two of our sample surface superstructures, Si(111)-7×7 clean and Si(111)-√3×√3-Ag surfaces, are introduced in detail on their atomic and electronic structures. Then, fundamentals on electrical conduction near semiconductor surfaces and our experimental methods are described. Based on these introductions, the article on the next issue will describe our main results on the electrical conduction through surface-state bands.

### 1. はじめに

シリコンの表面は表面科学の最も重要な研究対象であり、膨大な知識が蓄積されてきた。清浄表面は当然として、単原子層程度の異種原子が吸着した時に形成される「吸着表面超構造」も 300 種類以上知られており、それぞれについて原子配列や電子状態などが詳しく研究されている<sup>1)</sup>。しかし、このような表面特有の構造が実際にどんな特異な物性を示すのか? という観点からの研究

は非常に少ない。これこそが「表面物性」研究の真骨頂であるはずだが、構造の解析と状態分析だけでも手ごわいので、物性測定まで手がまわらない、というのが現状のようだ。

私たちは、シリコン表面の様々な吸着表面超構造を利用し、表面上の僅か一原子層程度の原子配列の変化が電気伝導にどんな影響を与えるのか、という素朴な疑問から出発して研究を始めた<sup>2)</sup>。思い起こせば、半導体の表面電気伝導の問題は、現代的な表面物理研究の端緒となったトランジスタ発明の時代から続く古いテーマであったわけだが<sup>3)</sup>、近年の「原子スケールでの構造・状態解析」の研究という流行の影に隠れてしまっている感がある。表面近傍の電気伝導の研究は、むしろ原子配列構造には「無縁」なデバイス物理やメソスコピック物理の中

<sup>†</sup>現所属 理化学研究所半導体工学研究室 ☎ 351-0106 埼玉県和光市広沢 2-1

<sup>††</sup>現所属 日本電気株式会社 ULSI デバイス開発研究所 ☎ 229-1134 神奈川県相模原市下九沢 1120

<sup>†††</sup>現所属 理化学研究所表面界面工学研究室 ☎ 351-0106 埼玉県和光市広沢 2-1

心テーマになっていった。そこで、今こそ、私たちは、原子尺度での構造と電子輸送特性を関連づけることによって、半導体表面物理学の原点に戻りたいと考えている。

実際、以下に述べるように、表面電気伝導と言えば、今までは表面空間電荷層を通る伝導だけを意味していたが、それとは別に、表面超構造に由来する表面電子準位バンドを通る電気伝導も存在することを見だし（後編5節参照）、原子配列構造と電気特性が密接に関連する具体例を示すことができた<sup>9)</sup>。このタイプの伝導は、言わば表面最上原子層だけに局在した生来的に二次元的な電子系によるものである。だから、ヘテロ接合界面の空間電荷層や表面反転層に形成される従来の二次元電子系とは異なる物性を示すことが期待できる。特に、表面上の原子尺度の構造修飾による新しい物性の発現、およびその制御の可能性がある。また、表面上を動き回っている吸着原子（吸着原子の2次元ガス相）が、表面電子準位バンドにキャリアをドーピングして電気伝導度を著しく増大させる現象も見出した（後編6節参照）<sup>8)</sup>。しかも、2次元ガス相が核形成を起こして凝集してしまうと、このドーピング効果が消失するのである。また逆に、このような現象を利用すれば、どんな顕微鏡や回折法でも見えない表面原子ダイナミクスの実時間モニター法として、電気伝導の測定が有用であるという認識も出てきた。この解説では、シリコンの表面電気伝導特性が、表面の原子尺度の構造およびその動的変化に決定的に影響されることを示した一連の研究を紹介する。

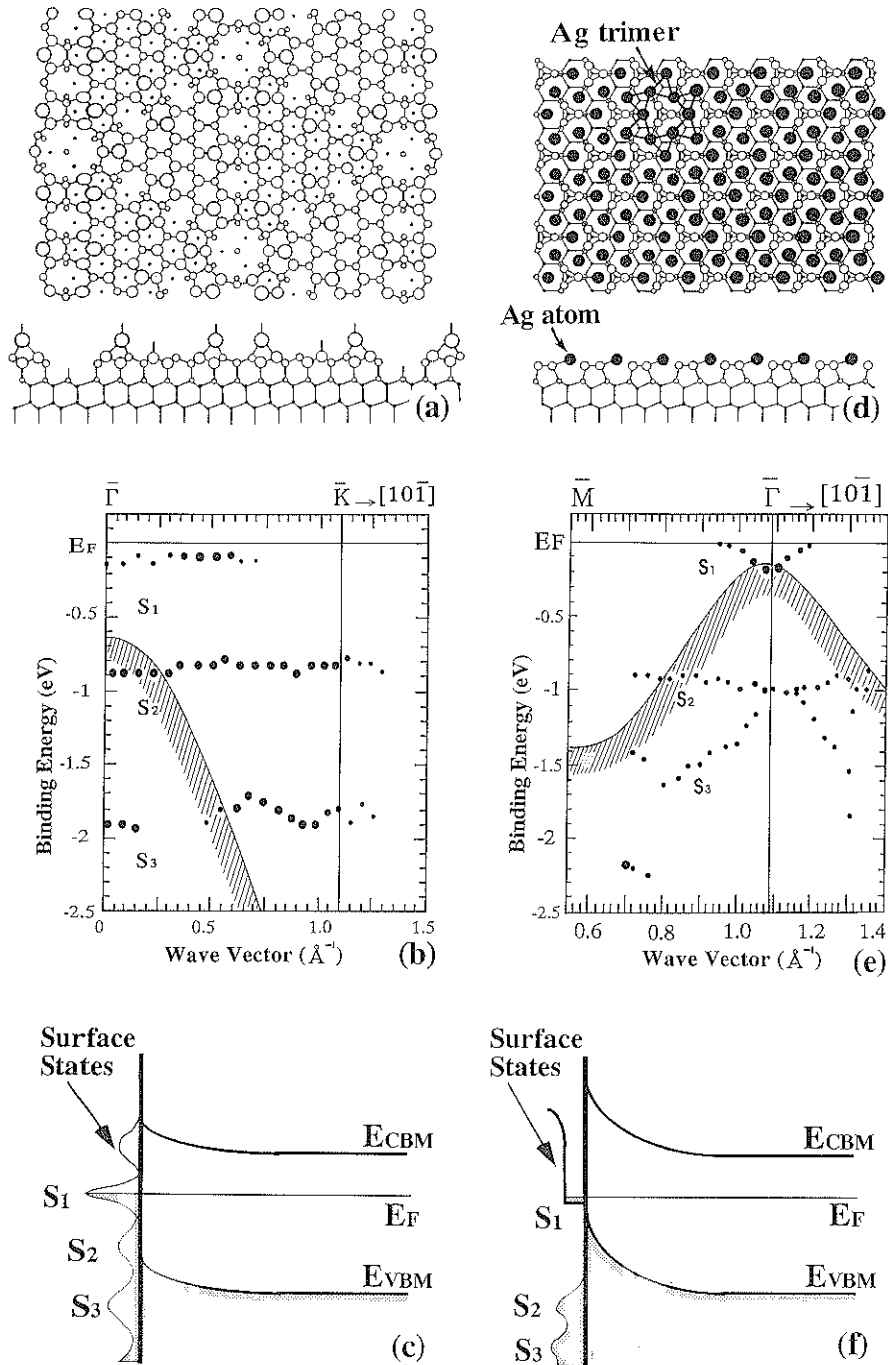
前編では、表面超構造（2節）と表面近傍を通る電気伝導（3節）についての基礎的事項、および私たちの実験手法（4節）を解説する。後編で、表面超構造に固有な表面電子準位バンドを通る電気伝導に焦点を絞って、私たちの研究を紹介する。引用文献と図には、前編・後編を通して番号が付けられている。

## 2. Si(111)-7×7 清浄表面と Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 吸着表面

本稿で取り上げる二つの表面超構造を紹介しておく。Si(111) 清浄表面は、7×7表面超構造に再構成されるが、その原子配列が DAS (dimer-adatom-stacking fault, 二量体・吸着原子・積層欠陥) 構造であることが解明されている (Fig. 1 (a))<sup>7)</sup>。この表面上に存在するダングリング・ボンドの数は、仮想切断 (111) 面に比べればはるかに少なくなって安定化しているが、それでもすべて無くなったわけではない。Fig. 1 (a) に示すように、「アドアトム」と呼ばれる最上層原子にダングリングボンドが存在し、そのエネルギー準位は、角度分解紫外線光電子分光法 (angle-resolved ultraviolet photoelec-

tron spectroscopy, ARUPS) によって測定された2次元バンド分散図 (Fig. 1 (b)) において、 $S_1$  と名付けられた表面電子準位バンドを形成している。このバンドは、半分以上電子に占有された金属的なバンドで、しかも状態密度が十分高いのでフェルミ準位 ( $E_F$ ) を強くピン止めしている (だから、Fig. 1 (b) では、 $S_1$  バンドを  $E_F$  に一致させて描くべきだが、ARUPS のピーク位置を単純にプロットしてあるので、電子分光器の分解能の影響で  $E_F$  より 0.1 eV ほど下に描いてある)。また、このバンドは、ほとんど分散が無く平らである。これは、隣り合った「アドアトム」の不对電子波動関数どうしの重なりが少なく、その電子は各々の「アドアトム」にほとんど局在していることを意味している。したがって、金属的なバンドとは言っても、この  $S_1$  バンドによる電気伝導度はそれほど高いとは考えられない。実際、このダングリング・ボンド電子状態  $S_1$  を通る電気伝導度が低いことを示唆する報告がある<sup>8)</sup>。また、 $S_1$  バンドにピン止めされた表面  $E_F$  は、Si 基板のドーピング濃度や種類に依らず常にバンドギャップの中程に位置しているので<sup>9)</sup>、7×7表面下は常に空乏層状態になっている (Fig. 1 (c))。したがって表面空間電荷層を通る電気伝導度も低い。

一方、この Si(111) 表面に Ag を 1 ML (monolayer, 原子層) 吸着させ、400°C 程度に加熱して室温に戻すと、Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面超構造が形成される。ご存じのように、これも表面研究の恰好のターゲットとなり、長年の論争の末、その原子配列構造 (Fig. 1 (d)) が、高橋らの提案した HCT (honeycomb-chain trimer, 蜂の巣状連結三量体) 構造モデルによって解明されている<sup>10, 11)</sup>。この表面では、吸着した Ag 原子が基板の Si 原子と共有結合を作るため、ダングリングボンドは存在しない。その結果、表面電子準位は結合状態と反結合状態に分裂し、その間にエネルギーギャップが形成されるという半導体的な表面電子構造となる<sup>12)</sup>。Fig. 1 (e) のバンド分散図の  $S_1$  および  $S_2$  がそれぞれ表面原子結合の反結合および結合電子状態である。特に、 $S_1$  状態は、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -表面ブリルアン領域の  $\bar{\Gamma}$  点近傍だけに現れる分散の強いバンドを形成し、 $E_F$  を横切っている<sup>13)</sup>。つまり、反結合状態のバンドが部分的に電子に占有されているわけで、縮退した n 型半導体の電子構造と類似の状況になっている。したがって、この分散の強い  $S_1$  バンドは波動関数が広がった電子状態を意味しており、高い電気伝導度が期待できる（「表面伝導バンド」）。この性質は、前述の7×7表面の局在したダングリング・ボンド電子状態と対照的である。これらの状況はバルク基板 Si のドーピングに依存しない。第一原理計算によると<sup>14)</sup>、HCT 構造の Ag 原子三量体の中心で  $S_1$  状態の局所状態密度が



**Fig. 1** (a)(b)(c) Si(111)-7×7 clean surface and (d)(e)(f) Si(111)-√3×√3-Ag surface. (a)(d) Schematics of atomic arrangements (upper: plan view, lower: sectional view). (b)(e) Two-dimensional band dispersion diagrams of surface states determined by ARUPS. Solid circles represent surface-state peaks in spectra, of which sizes roughly correspond to their intensities.  $\bar{\Gamma}$  and  $\bar{K}$  in (b), and  $\bar{\Gamma}$  and  $\bar{M}$  in (e) are symmetric points in the 1×1 and √3×√3 surface Brillouin zones, respectively. The projected band structures are also included. (c)(f) Schematics of band diagrams showing surface states and surface space-charge layers.

高いことがわかっており、STM像で確認されている<sup>15)</sup>。したがって、隣り合うAg原子三量体の間を電子が容易に移動して電気伝導が生じると予想できる。また、この表面での $E_F$ は、常にバルク価電子バンドの上端近傍に位置していることが知られており<sup>16, 17)</sup>、Fig. 1 (f) に示すようにバルクの電子バンドが著しく上に湾曲して、表面空間電荷層がホール蓄積層になっている。よって、表面空間電荷層による電気伝導度も高い。

### 3. 表面空間電荷層

上述のように、半導体表面近傍の電気伝導と一口に言っても単純ではないが、大きく分けて次の三つの種類に分類できる<sup>17)</sup>。

(1) 表面空間電荷層を通る伝導：表面電子準位に過剰な電荷が蓄積されると、それによる電場によって表面近傍でバンドが湾曲する。その結果、過剰なキャリアが蓄積されたり、キャリアが欠乏したりする表面空間電荷層が形成され、伝導度が増減する。その層の厚さは純度の高い半導体の場合にはミクロン程度にも達する。バルク結晶のバンドでの伝導ではあるが、表面電子状態によって決定的に伝導度が支配される。

(2) 表面電子準位バンドを通る伝導：表面超構造が形成されると、その表面電子準位が2次元的なバンドを形成し得る。この表面電子準位バンド内のキャリアは表面に沿って移動でき、原理的には伝導に寄与するはずである。表面電子状態が金属的であるか、半導体的であるかに依存して伝導度が変わる。また、もちろん、その2次元バンド内のキャリアの移動度も表面構造に敏感に依存するはずである。

(3) 成長した原子層を通る伝導：例えば、半導体基板を十分低温に冷却すれば絶縁体となるので、その表面上に金属原子層が成長してパーコレーション経路が形成されれば、金属原子層を通る伝導が支配的になる。このいわゆる「薄膜」での電気伝導の研究は古くから続けられている<sup>18)</sup>。この場合、主に原子層の表面・界面でのキャリアの散乱が問題となり、原子層の成長様式やキネティクス、表面モルフォロジーなどが伝導度に影響するので、この場合でも結局は表面構造に敏感に依存することになる。

本稿では上述の(3)で述べた金属原子層を通る伝導が始まる前の、蒸着量が非常に少ない場合を扱い、(1)、(2)のタイプの伝導が主に関与する状況を議論する。

このようなわけで、実験的に表面電気伝導度 $\sigma_s$ を測定しても、表面空間電荷層(バルクの電子バンド)による伝導度 $\sigma_{sc}$ (SCはspace-charge layerの略)と表面電子準位バンドによる伝導度 $\sigma_{ss}$ (SSはsurface-state bandの

略)の両方の寄与が存在するので( $\sigma_s = \sigma_{sc} + \sigma_{ss}$ )、両者を分離して評価する必要がある。幸いにも $\sigma_{sc}$ の見積り方は1950年代にすでに確立しており<sup>19)</sup>、電界効果トランジスタなど半導体エレクトロニクスデバイスの動作原理の基礎となっている。つまり、表面 $E_F$ の位置さえわかれば、バルク $E_F$ 位置との差からバンド湾曲を計算し、ポアソン方程式を解いて表面空間電荷層に蓄積される過剰キャリア濃度を求めることができるのである。そして、移動度を乗じて伝導度 $\sigma_{sc}$ を計算できるわけだが、この時、非常に強いバンド湾曲でない限り、キャリア移動度はバルク中での値を用いて大過ない。このよう

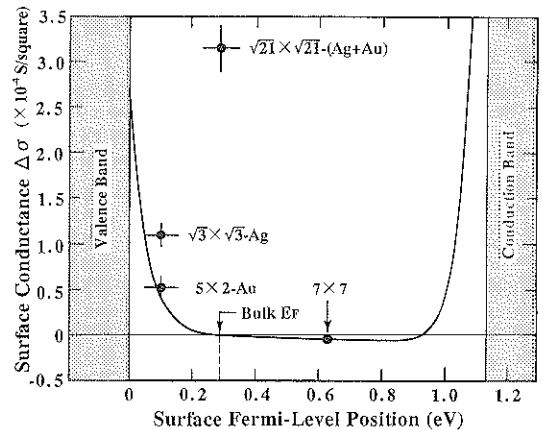


Fig. 2 A curve shows the conductance  $\sigma_{sc}$  through the surface space-charge layer, calculated as a function of the surface- $E_F$  position for a p-type Si crystal of 20  $\Omega$  cm resistivity at room temperature. The difference of  $E_F$  positions between at surface and in deep bulk determines the band bending near surface, under which condition we have solved the Poisson equation to obtain the excess carrier concentrations accumulated in the surface space-charge layer. By multiplying the mobilities with the calculated carrier concentrations, we have finally got  $\sigma_{sc}$ . The  $\sigma_{sc}$  under the flat-band condition (under which the surface  $E_F$  coincides with the bulk  $E_F$ ) is defined as zero, because no excess or depleted carriers are accumulated near the surface (the carrier concentrations are the same as in deep bulk). Moreover, by assuming that the extra conductivity due to the surface-state bands  $\sigma_{ss}$  is zero on the 7 $\times$ 7 clean surface, its data point is made located on the calculated curve. The measured values of  $\sigma_s$  for the metal-covered surfaces ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag, 5 $\times$ 2-Au, and  $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Ag+Au)), with reference of  $\sigma_s$  of the 7 $\times$ 7 clean surface, are plotted at the respective  $E_F$  positions. The  $E_F$  positions are determined by bulk-sensitive XPS. The data points of the  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag and 5 $\times$ 2-Au surfaces are located near the calculated curve, while that of the  $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Ag+Au) surface is significantly above the curve [4].

に、表面  $E_F$  の位置の関数として  $\sigma_{sc}$  を計算した結果が Fig. 2 の曲線である。

表面  $E_F$  がバルク価電子バンドの上端  $E_{VBM}$  近傍に位置しているとき、バンドは上向きに湾曲するので過剰なホールがバルク価電子バンドに誘起され、表面空間電荷層はホール蓄積層になる。その結果、電気伝導度が増大する。逆に、表面  $E_F$  がバルク伝導バンドの下端  $E_{CBM}$  近くに位置している時には、バンドが下向きに湾曲するので、今度は過剰な電子が伝導バンドに誘起され、電子蓄積層が形成されて、この場合も伝導度が増す。表面によるキャリア散乱効果を考慮に入れば移動度が減少するはずで、その結果、Fig. 2 の曲線において、バンドギャップの両端での上昇が緩やかになる。これらの両極端の中間の状態が空乏層の状況であり、表面  $E_F$  がバンドギャップの中程に位置し、キャリアが表面近傍に存在しなくなるため、 $\sigma_{sc}$  が低くなる。

それぞれの吸着表面超構造での表面  $E_F$  の位置は、 $7 \times 7$  清浄表面での  $E_F$  位置を基準にして決定できる<sup>9)</sup>。すなわち、表面に鈍感なエネルギー領域での X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) によって Si 2p 内殻単位のシフトを測定すれば、表面化学シフトの効果を無視できるので、バルクバンドの湾曲を測定できる。このような方法で  $7 \times 7$  清浄表面と  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の  $E_F$  位置は  $E_{VBM}$  から測ってそれぞれ  $0.63 \text{ eV}$ <sup>9)</sup> と  $0.10 \text{ eV}$ <sup>10)</sup> の位置にあると測定されている。

Fig. 2 の曲線からそれぞれの  $E_F$  位置での  $\sigma_{sc}$  を比べてみると、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の  $\sigma_{sc}$  の方が  $7 \times 7$  表面より  $5 \times 10^{-5} \text{ S/square}$  程度高いことになる。しかし、4 節で述べる方法で表面電気伝導度  $\sigma_s$  を実際に測定すると、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の  $\sigma_s$  は  $7 \times 7$  表面より  $1.1 \times 10^{-4} \text{ S/square}$  程度高く、 $\sigma_{sc}$  の計算値より 2 倍程度高かった。その実験データ点を Fig. 2 中にプロットすると、計算された  $\sigma_{sc}$  の曲線の上側に位置することになる。これは  $\sigma_{sc}$  の他に  $\sigma_{ss}$  の寄与が存在することを示唆している。しかし、表面  $E_F$  の位置や  $\sigma_s$  の測定誤差、あるいは  $\sigma_{sc}$  の計算に用いたキャリア移動度の値の信頼性などを考慮すると、表面電子準位バンドの寄与  $\sigma_{ss}$  の存在を断定することは早計かもしれない<sup>20)</sup>。ところが、まぎれもなく表面電子準位バンドを通る電気伝導  $\sigma_{ss}$  の存在を確認できたのは、後編 5 節で述べる Si(111)- $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Ag+Au) 表面であった<sup>4)</sup>。Fig. 2 に示すように、その表面の  $\sigma_s$  のデータ点は  $\sigma_{sc}$  の計算曲線から疑いの余地無く著しく上側にずれており、大きな  $\sigma_{ss}$  の寄与の存在を意味している。また、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の表面電子準位バンド  $S_1$  を通る電気伝導  $\sigma_{ss}$  の存在は、後編 6 節で述べるように、吸着原子による  $S_1$  バンドへのキャリアドーピングという形で

確認された<sup>5, 6)</sup>。

#### 4. 超高真空中での表面電気伝導の「その場」測定

Si 表面の僅か 1, 2 原子層の原子の並び方を変えただけで、巨視的な厚さ (0.4 mm) の Si ウエハの電気抵抗が、検出できるほど顕著に変化するのだろうか?—それを確かめるため、同一の Si ウエハ上に異なる表面超構造の領域を同時に作り、それぞれの領域の電気抵抗を同時に測定した<sup>20)</sup>。Fig. 3 のように、Si ウエハに Ag を蒸着して、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面超構造を作るとき、表面の半分を蒸発 Ag ビームからマスクして、ウエハの半分を  $7 \times 7$  清浄表面構造に保った。それぞれの表面領域の電気抵抗を測定するため、両端の Ta クランプを通してウエハに一定の微小電流 (1~200  $\mu\text{A}$ ) を流し、2 組の探針 (Ta 線) をそれぞれの領域に押し付けて、それぞれの電圧降下を測定した。このような「六端子法」によれば、たとえバルクの電気伝導度に変化したとしても (表面の清浄化のために真空中で行う高温フラッシュ加熱によってバルク中の不純物分布や濃度に変化することに起因する)、表面構造の違いだけに起因する電気伝導度の差を求めることができる。このように測定した  $7 \times 7$  清浄表面の  $\sigma_s$  と  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の  $\sigma_s$  との差を Fig. 2 にデー

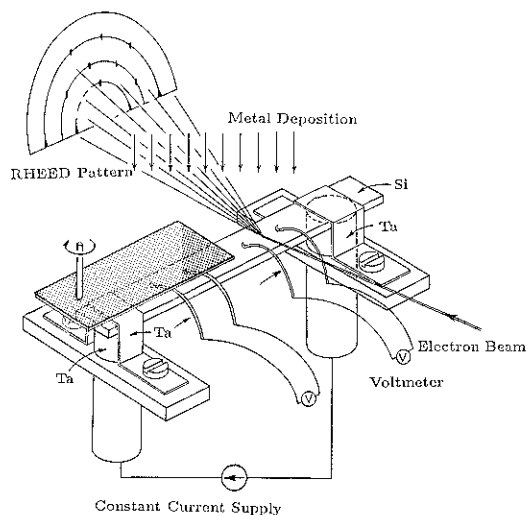
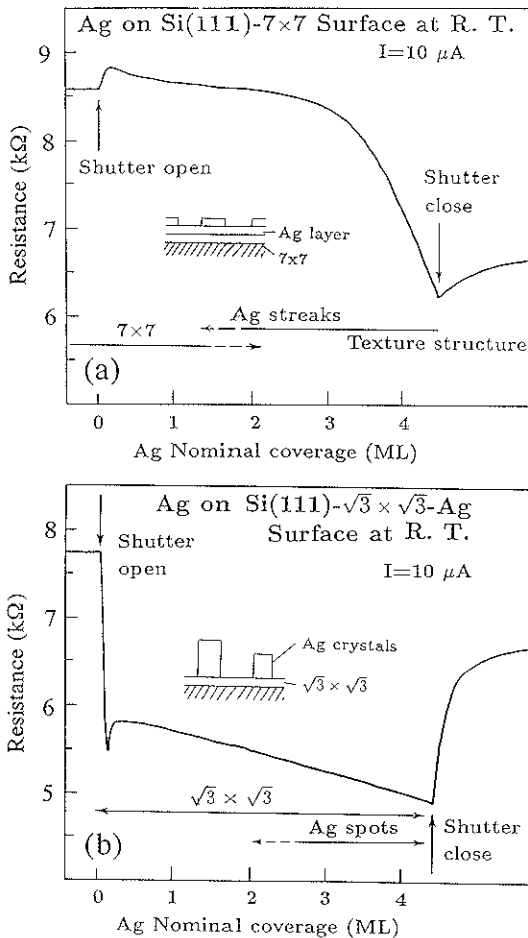


Fig. 3 RHEED sample holder for the electrical conductance measurements. Four Ta wires are pressed on the Si surface to pick up the voltage drops. By making the Si wafer flash heated up to  $1200^\circ\text{C}$  for cleaning with the Ta wire and Si wafer tend to be stabilized. Since the electron beam for RHEED severely disturbs the electrical measurements, it is always turned off except for intermittent observations of RHEED pattern [20].



**Fig. 4** Resistance changes continuously measured during Ag depositions onto (a) Si(111)- $7 \times 7$  clean surface and (b) Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface at room temperature. The Si crystal was  $25 \times 4 \times 0.4$  mm<sup>3</sup> in size and n-type with  $48 \sim 50$   $\Omega$ cm resistivity. Changes in RHEED patterns observed in the separate runs of depositions under the same conditions are also indicated. Since the electrical conductivity in the deep bulk of Si wafer can not be changed by this deposition, the resistance changes detected here are due to the conductivity changes only near the surface [2].

タ点としてプロットしてある。

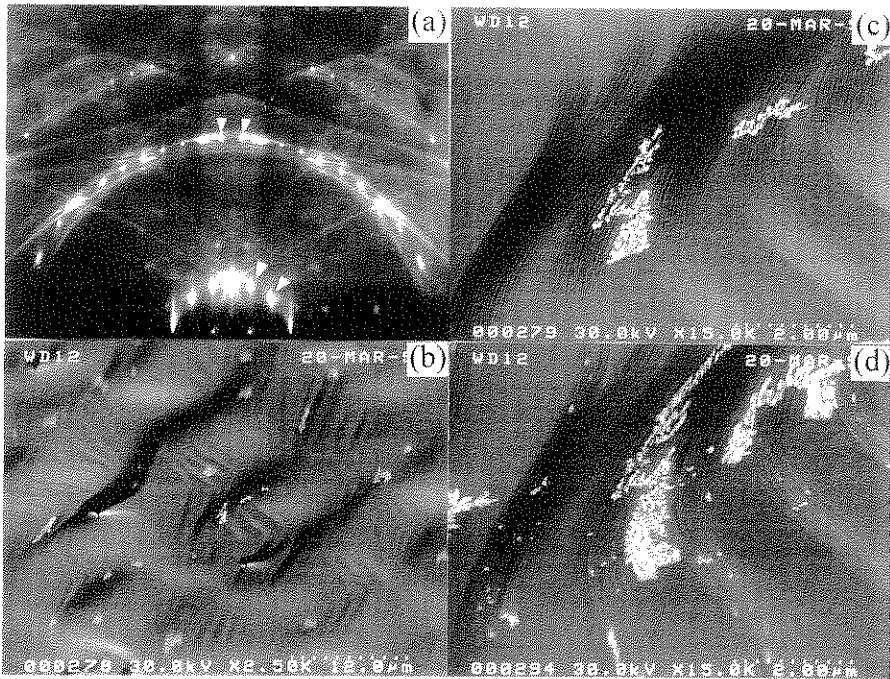
また、金属の蒸着の最中でも、反射高速電子回折 (reflection-high-energy electron diffraction, RHEED) によって原子配列構造の変化を確認しながら、四端子法によって「その場」で電気抵抗の実時間測定が可能となり、表面原子配列の動的変化 (原子層の成長様式や構造相転移など) と表面電気伝導の変化を関連付けることができる。

**Fig. 4** には、室温に保った (a)  $7 \times 7$  清浄表面および (b)  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に Ag を一定速度で連続的に蒸

着した時の電気抵抗の変化を示す<sup>2)</sup>。Fig. 4 (a) では、Ag の蒸着量が 3 ML 程度に達して、 $7 \times 7$  RHEED パターンが消えるまで、抵抗はほとんど変化しない。この過程で表面  $E_F$  の位置が約 0.25 eV 程移動して価電子バンドに近付くが<sup>24, 25)</sup>、この  $E_F$  シフトは小さいので、表面空間電荷層が空乏層の状態のままにとどまり、その結果、抵抗はほとんど変化しない。また、Ag が吸着することで  $7 \times 7$  表面上のダングリング・ボンド表面電子準位が消滅するが、2 節で述べた理由から、もともとこの表面電子準位による伝導度は低いので<sup>8)</sup>、ほとんど抵抗の変化に影響しない。蒸着量が 3 ML を越えて Ag 原子層が成長すると、その繊維構造<sup>23)</sup>を示す RHEED パターンが現れて急激に抵抗が減少し始める。この時、Ag は平板状の微結晶を作りながら成長し、その金属 Ag 微結晶どうし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 Fig. 4 (b) では著しく異なった振舞を示す。Ag 蒸着開始直後に (Ag の蒸着量がわずか 0.03 ML 程度で) 急激に抵抗が数十%も減少し、小さな overshoot の谷間を作った後、蒸着量の増加とともに穏やかに減少し続ける。この過程で RHEED では Ag の 3 次元微結晶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 (Fig. 5 (a))。これは、蒸着された Ag 原子が容易に表面拡散して 3 次元微結晶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。それは Fig. 5 に示す UHV-SEM (超高真空走査電子顕微鏡) 観察からも確認できる。一見すると、表面がほとんど覆われていないにもかかわらず電気抵抗が減少するのである。しかし、Fig. 4 (b) に示すように、蒸発源のシャッターを閉じて蒸着を止めると、抵抗が急激に増加して元の値に近付く。一見すると、この抵抗変化は Ag 蒸発源からの輻射の影響かと思われるかもしれない。しかし、空の蒸発源を同じ高温まで加熱して輻射だけを試料に曝しても Fig. 4 (b) の抵抗変化は観測されなかったので、まぎれもなく Ag 原子の吸着が抵抗変化を引き起こしているのである (文献 2 の最初の論文の Fig. 3 を参照)。このような  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上での奇妙な現象には、2 節で述べた「表面伝導バンド  $S_1$ 」が重要な働きをしており、後編 6 節でその謎解きをする。

このように、同じ Si と Ag の組合せでも、基板の表面超構造に決定的に依存して電気伝導の変化が全く異なるのである。Au<sup>2, 22)</sup> や In<sup>2, 24)</sup>、Pb<sup>25)</sup> の蒸着過程でも、子細は異なるが同様に表面構造に敏感に依存して電気伝導度に変化する現象を見いだしている。



**Fig. 5** (a) RHEED pattern taken after 4.5 ML Ag deposition onto the Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface at room temperature. The intensities of the fractional-order spots indicated by arrowheads scarcely decrease by the deposition. This means that the deposited Ag atoms tend to nucleate into microcrystals, resulting in the surface scarcely covered. In fact, transmission-type diffraction spots from 3 D Ag microcrystals are seen in the pattern. (b) UHV-grazing-incidence scanning electron micrograph taken after deposition of about 0.2 ML Ag onto the Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface at room temperature. (c) Its magnified image showing surface steps and "colonies" of 3 D Ag microcrystals. (d) After additional deposition of about 0.2 ML Ag onto the surface (c), the existing microcrystals do not grow, but rather additional microcrystals are newly formed. This is an heterogeneous nucleation process [5].

## 文 献

- 1) V.G. Lifshits, A.A. Saranin and A.V. Zotov: "Surface Phases on Silicon" (John Wiley and Sons, Chichester, 1994).
- 2) S. Hasegawa and S. Ino: Phys. Rev. Lett. **68**, 1192 (1992); Surf. Sci. **283**, 438 (1993); Thin Solid Films **228**, 113 (1993); Int. J. Mod. Phys. B **7**, 3817 (1993); in "Nanostructures and Quantum Effects", ed. by H. Sakaki and H. Noge (Springer-Verlag, Berlin, 1994) p.104.
- 3) 菊池 誠: 日本物理学会誌 **51**, 21 (1996).
- 4) C.-S. Jiang, X. Tong, S. Hasegawa and S. Ino: Surf. Sci. **376**, 69 (1997); S. Hasegawa, X. Tong, C.-S. Jiang, Y. Nakajima and T. Nagao: Surf. Sci. **386**, 322 (1997).
- 5) Y. Nakajima, G. Uchida, T. Nagao and S. Hasegawa: Phys. Rev. B **54**, 14134 (1996).
- 6) Y. Nakajima, X. Tong, T. Nagao, S. Takeda and S. Hasegawa: Phys. Rev. B **56**, 6782 (1997).
- 7) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takashi: J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 1502 (1985); Surf. Sci. **164**, 367 (1985).
- 8) V.A. Gasparov and K.R. Nikolaev: Phys. Low-Dim. Struct. **1/2**, 53 (1996); Ph. Avouris, I.-W. Lyo and Y. Hasegawa: in "Chemical, Structural and Electronic Analysis of Heterogeneous Surfaces on Nanometer Scale", ed. by R. Rosei (Kluwer, Dordrecht, 1997) p.1.
- 9) F.J. Himpsel, G. Hollinger and R.A. Pollack: Phys. Rev. B **28**, 7014 (1983).
- 10) T. Takahashi and S. Nakatani: Surf. Sci. **282**, 17 (1993), and references therein.
- 11) M. Katayama, R.S. Williams, M. Kato, E. Nomura and M. Aono: Phys. Rev. Lett. **66**, 2762 (1991).
- 12) T. Yokotsuka, S. Kono, S. Suzuki and T. Sagawa: Surf. Sci. **127**, 35 (1983).
- 13) L.S.O. Johansson, E. Landemark, C.J. Karlsson and R.I. G. Uhrberg: Phys. Rev. Lett. **63**, 2092 (1989); *ibid.* **69**, 2451 (1992).
- 14) S. Watanabe, M. Aono and M. Tsukada: Phys. Rev. B **44**, 8330 (1991); Y.G. Ding, C.T. Chan and K.M. Ho: Phys.

- Rev. Lett. **67**, 1454 (1991); *ibid.* **69**, 2452 (1992).
- 15) K.J. Wan, X.F. Lin and J. Nogami: Phys. Rev. B **45**, 9509 (1992).
- 16) S. Kono, K. Higashiyama, T. Kinoshita, T. Miyahara, H. Kato, H. Ohsawa, Y. Enta, F. Maeda and Y. Yaegashi: Phys. Rev. Lett. **58**, 1555 (1987).
- 17) M. Henzler: "Surface Physics of Materials I", ed. by J.M. Blakely (Academic Press, New York, 1975) p.241.
- 18) 例えば, J.T. Coumts: "Electrical Conduction in Thin Metal Films" (Elsevier, Amsterdam, 1974); M. Jalochowski and E. Bauer: Phys. Rev. B **37** (1988) 8622; Phys. Rev. B **38**, 5272 (1988); Surf. Sci. **213**, 556 (1989).
- 19) D.R. Frankl: "Electrical Properties of Semiconductor Surfaces" (Pergamon, Oxford, 1967); S.M. Sze: "Physics of Semiconductor Devices" (John Wiley and Sons, New York, 1981).
- 20) C.-S. Jiang, S. Hasegawa and S. Ino: Phys. Rev. B **54**, 10389 (1996).
- 21) J.-J. Yeh, J. Hwang, K. Bertness, D.J. Friedman, R. Cao and I. Lindau: Phys. Rev. Lett. **70**, 3768 (1993); A. Sam-savar, T. Miller and T.-C. Chiang: Phys. Rev. B **42**, 9245 (1990).
- 22) S. Hasegawa, C.-S. Jiang, X. Tong and Y. Nakajima: Adv. Colloid Interface Sci. **71/72**, 125 (1997).
- 23) Y. Goto and S. Ino: Jpn. J. Appl. Phys. **17**, 2097 (1978); Thin Solid Films **109**, 255 (1983).
- 24) S. Takeda, T. Nagao, S. Ino and S. Hasegawa: Surf. Sci. 印刷中.
- 25) X. Tong, K. Horikoshi and S. Hasegawa: Phys. Rev. B. 投稿準備中.

## Bookstand

### 界面活性剤の話

北原文雄著

(発行 東京化学同人 (1997年6月10日) B6判 133ページ 1,260円 (本体価格1,200円))

本書は「科学のとびら」シリーズの一冊である。本の後ろの広告を見ると、このシリーズが科学の幅広い分野のトピックスを、わかりやすいかたちで紹介したものであることがわかる。本書でも、身近な、しかしそれとは意識しないで毎日お世話になっている界面活性剤について、高校程度の化学の知識で理解できるように書かれている。実際、父親が娘に語って聞かせるというスタイルで書かれている。いくつかのイラストは著者の大学生のお孫さんが描かれたとあり、お孫さんとの対話が行間から聞こえてきそうである。このように紹介すると、難しい専門書を相手にされている表面科学の読者は、本書が初歩的な本だと思われるかもしれない。しかし、自分の専門外の知識は、案外、高校以来増えていないと感ずるのは不勉強な評者だけであろうか。本書の構成（界面活性剤の利用例 (2, 6章), 界面活性剤に共通な性質 (3, 4, 5章), 一風変わった界面活性剤 (7, 8章), 環境と安全性 (9, 10章)) からわかるように、本書では基礎的な事柄から、応用に至るまでの幅広い内容が盛り込まれている。まえがきで著者が述べているように「私たちの身体にも含まれているこの界面活性剤という一群の物質を科学的に理解しておくことは、健全な常識人として物事を判断し、行動するために必要なことではないだろうか。」

(木村恒久)