

シリコン表面構造と表面電気伝導 (2)

長谷川修司・佟 暁^{*,†}・中島雄二^{††}・姜 春生^{†††}・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^{*,†}, Yuji NAKAJIMA^{††},
Chun-Sheng JIANG^{†††} 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)

Based on the introductions on the surface superstructures and surface electrical conductions, described in the previous issue, the present paper shows our main results on the electrical conduction through surface-state bands that are inherent in the superstructures. The references and figures are cited with serial numbers followed from those in the previous article.

5. 表面電子準位バンドを通る電気伝導

Fig. 6 に, Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上にそれぞれ (a) 室温で Au を, および (b) 200 K で Ag を連続的に蒸着した時の電気伝導度の変化および RHEED パターンの変化を示す。Au または Ag の蒸着量が 0.08~0.3 ML 程度の範囲でのみ $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 構造が出現する (それぞれの構造を $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Ag+Au) および $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -Ag と記す)。Fig. 7 には, $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -Ag の RHEED パターンと STM 像を示す。これらの観察から, 低温基板への蒸着にもかかわらず, 長距離秩序がよく形成されていることがわかる。Fig. 4 (b) と Fig. 5 で述べたように, 室温の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に Ag を蒸着しても, 3 次元 Ag 微結晶が形成されるだけで表面超構造の変化は見られなかったが, 250 K 以下の低温に維持した $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上

では, 蒸着された Ag 原子の表面拡散が抑えられて $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -Ag 超構造が形成されるのである²⁶⁾。Au の場合には, 表面拡散がずっとしにくいので, 室温において $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Ag+Au) 超構造が形成される。どちらの場合も, 約 0.15 ML の蒸着量で $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 超構造が完成し, STM 観察²⁷⁾と RHEED ロッキング曲線の測定²⁸⁾によると, 両者はほとんど同じ原子配列をしているらしい。これらの $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 構造の出現に対応して, Fig. 6 (a) (b) とともに電気伝導度が著しく増大しているのがわかる。

蒸着量が約 0.3 ML を越えると $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 構造は消えて $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造に戻るが, その RHEED 超格子スポット間の相対強度比が最初の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造とは異なるので, 周期性は同じでも原子配列の異なる別の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 超構造が形成されている (Au 蒸着の場合, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Ag+Au) と記す)。 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 構造が消滅してこの $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造が現れると, 電気伝導度は急激に減少し, その後, 蒸着量の増加とともにゆっくりと増加していく。実は, Au や Ag の代わりに Cu を吸着させても同様の $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 超構造が形成され, 電気伝導度も同様に急増し, しかも原子配列構造も類似していることを見いだしてい

[†] 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

^{††} 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

^{†††} 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

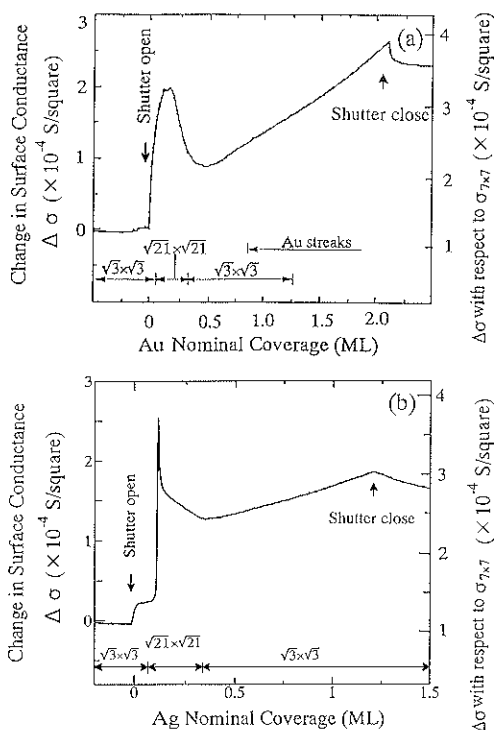


Fig. 6 Changes in conductance and RHEED pattern of a Si wafer with Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface continuously measured during (a) Au deposition at room temperature, and (b) Ag deposition at 200 K [4]. The Si crystal was p-type with 20 Ω cm resistivity.

る²⁷⁾。しかし、ここでは紙数の制限から $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Ag+Au)構造に焦点を絞って詳述する。

Fig. 6 (a)においてAu蒸着量が0.15 ML付近で伝導度が最大値をとるが、この値から $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Ag+Au)表面の σ_s を求め、それをFig. 2にプロットした。このデータ点は、計算曲線から著しくずれていることがわかる。このAu蒸着過程での表面 E_F の位置のシフト(つまりバンド湾曲)をXPSで測定した結果をFig. 8に示す。Au蒸着前の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面では前述のように E_F が E_{VBM} から測って約0.1 eVの位置にあったが、 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Ag+Au)構造が形成されると E_{VBM} から約0.3 eVの位置(ほぼバルクの E_F 位置)まで上昇した。この位置はバルク内部での E_F 位置とほぼ等しいので、バンドはほぼ平坦になったことがわかる。これは、最初にはホール蓄積層だった表面空間電荷層が、Au吸着によって、その過剰なホールが排斥されたことを意味している。だから、Fig. 2の計算曲線が示すように、この E_F 位置のシフト(0.1 eVから0.3 eV)によって表面空間電荷層による伝導度 σ_{sc} は減少しているはずである。それにもかか

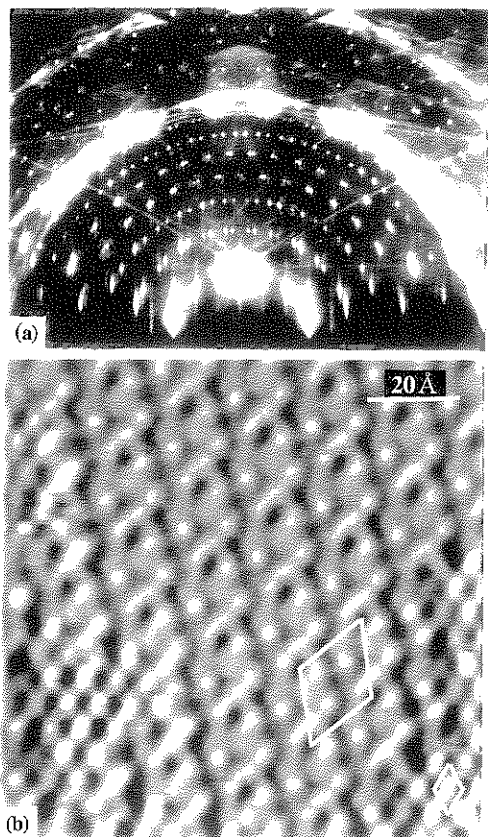


Fig. 7 Si(111)- $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -Ag superstructure. (a) Its RHEED pattern observed *in situ* at 160 K during Ag deposition onto the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface [26]. (b) Its STM image observed at 60 K, prepared at ~ 150 K. The coverage of additional Ag was less than the saturation coverage (~ 0.15 ML), so that the underlying $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag domains still remain (for example, at the lower left corner). Large and small lozenges indicate the unit cells of the $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ and $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ superstructures, respectively.

わらず、測定された表面電気伝導度 σ_s は、 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Ag+Au)構造の出現とともに著しく増大しているのである。一方、この $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Ag+Au)構造を作るのに必要なAuの蒸着量(約0.15 ML)は、2次元三角格子にパーコレーション経路を作るには少なすぎる²⁸⁾。よって結論として、 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Ag+Au)超構造の表面電子準位バンドによって電気伝導度が増大したと考えざるを得ない⁹⁾。

それでは、この表面の E_F 近傍の電子状態はどうなっているのだろうか?そこでARUPS測定を行った。そのスペクトルをFig. 9に示す。光電子放出角度 θ_e が25 \sim 35 $^\circ$ の範囲で、小さな矢頭で示されたピーク(S'₁バンド

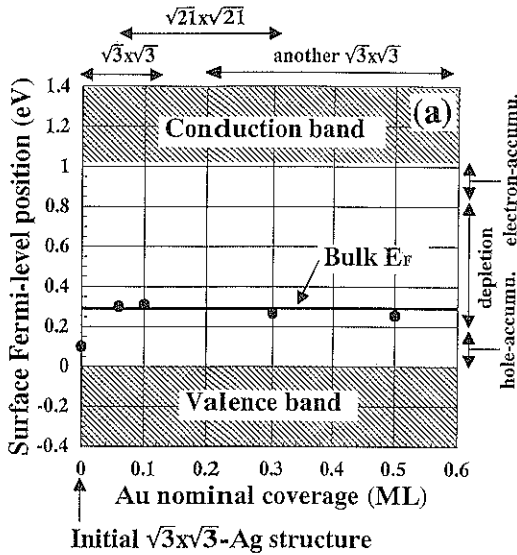


Fig. 8 Shifts of the surface Fermi-level position during Au adsorption onto the Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface at room temperature, measured through Si 2p core-level shifts in bulk-sensitive XPS [4]. The Si crystal was p-type with 20 Ω cm resistivity.

と呼ぶ)が E_F 近傍に観測されている。これは、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面での表面電子準位 S_1 (Fig. 1 (e) 参照)によく似た電子状態に対応している。 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Ag+Au)表面に固有な電子状態は、 θ_e が30~40°の範囲で大きな矢頭で示されているピーク(S_1^* バンドと呼ぶ)に対応し、これは $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面には見られないものである。この測定結果から2次元バンド分散図を作るとFig. 10となる。 S_1^* バンドも S_1' バンドも、もともとの S_1 バンド(Fig. 1 (e))と同様に Γ 点近傍のみに現れ、 E_F を横切る上向きに分散の強いバンドである。しかも、 S_1^* バンドの底が E_F よりも約0.6 eVも低エネルギー側に位置し、バルクバンドの射影領域の中に一部入っている。バンドが E_F を横切るところでの波数が、それぞれのバンドのフェルミ波数 k_F を与えるわけだが、 S_1^* バンドの k_F はおよそ 0.2 \AA^{-1} であるのに対し、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面の S_1 バンドのそれはおよそ 0.1 \AA^{-1} である。つまり、フェルミ円(2次元電子系なのでフェルミ球ではない)の半径が2倍以上に大きくなっているのだから、伝導に寄与する電子数が倍増していることになる。このように表面電子準位に入っている電子数が増加しているわけだが、その電子はバルク基板から供給されたものではなく、すべて吸着したAu原子から供給されたものである。というのは、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag構造から $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -Ag構造に変化すると、表面空間電荷層はホール蓄積層から平坦バンドに変化し

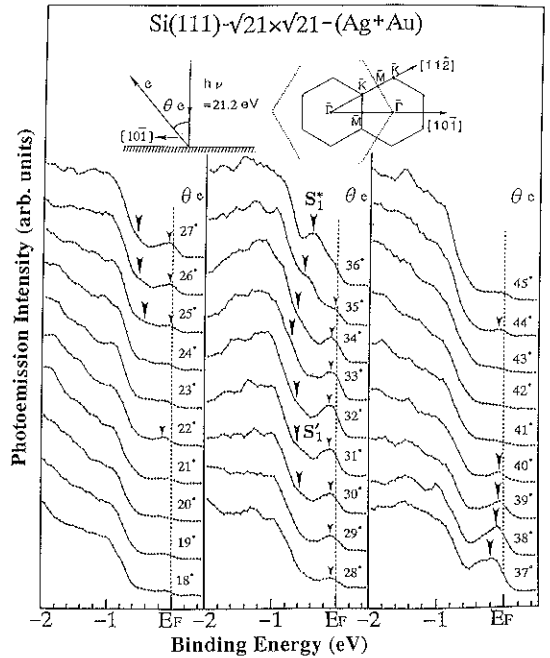


Fig. 9 Angle-resolved ultraviolet photoelectron spectra taken from the Si(111)- $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Ag+Au) surface. The electron analyzer was scanned in [101] direction, and the electron emission angle θ_e were measured from the surface-normal direction. The range of θ_e shown here correspond to around the Γ point in the second surface Brillouin zone. He I resonance light (21.2 eV) was used for excitation with irradiation in surface-normal. When the angle of incidence of the UV light was set off from the surface-normal, the peak intensities of the surface states indicated by arrowheads were strongly suppressed, and almost disappeared at 45° incidence [4, 27].

ているので、むしろ表面からバルクへ電子が移動しているからである。詳しい見積りによると²⁷⁾、1個のAu原子がおおよそ0.5個の電子を提供している。つまり、Au原子はドナーの働きをして表面電子バンドに電子を供給し、さらに同時に表面空間電荷層にも一部の電子を供えて、そこにあったホールを潰す働きもしていることになる。

このようなわけで、 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Ag+Au)表面が高い表面電気伝導度を示すのは、この S_1^* バンドに起因することが明らかとなった⁴⁾。このように表面電子準位バンドによる電気伝導 σ_{ss} を実験的に確認し、しかも、そのバンドを特定したという例は他にほとんど無い。また、 S_1^* バンドと S_1 バンドに入っている電子密度の差 Δn をFig. 1 (e)とFig. 10から見積り、それとFig. 2で与えられている伝導度の差 $\Delta\sigma_s$ を組み合わせると、キャリア

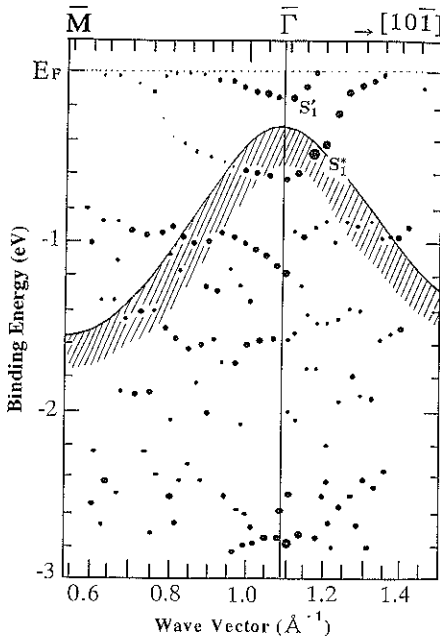


Fig. 10 2D band-dispersion diagram for the Si(111)- $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Ag+Au) surface. $\bar{\Gamma}$ and \bar{M} are symmetric points of the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ surface Brillouin zone [4, 27]. The projected bulk band structures are also included. The $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ symmetry in S_1^* and S_1' surface states are confirmed by scanning in other directions [27].

の移動度 μ は $\Delta\sigma_s = e \cdot \mu \cdot \Delta n$ から見積もることができる。その結果、 $\mu \sim 20$ V sec/cm² となった。この値は、バルク中の伝導電子の移動度 $\mu = 1500$ V sec/cm² よりずっと小さく、表面欠陥によるキャリア散乱はもとより、単原子層厚さの2次元電子系なのでフォノン散乱も顕著に効いているものと思われる。しかし、この表面電子準位バンド内のキャリアの移動度を直接測定して、この見積もりを確認しなければ輸送特性を明らかにしたとはいえないので、現在、その測定の準備を進めているところである。

ところで、この S_1^* バンドの起源、つまり原子配列構造との関連はどうなっているのだろうか? $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Ag+Au) 構造自体がまだ解明されていない今、この問いに答えるのは不可能である。しかし、この表面は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造の枠組みを壊さずに Au 原子が単純に吸着して周期的に並んでいると予想されているので^{30, 31}、ある程度の推測はできる。つまり、吸着 Au 原子から基板表面へ電子が移動した結果、 S_1 状態が部分的に変調された状態が S_1^* および S_1' 状態であると予想できる。 S_1 状態の局所状態密度は HCT 構造の Ag 三量体の中心で最大値をとることを思い出すと¹⁰、例えば、Ag 三量体の

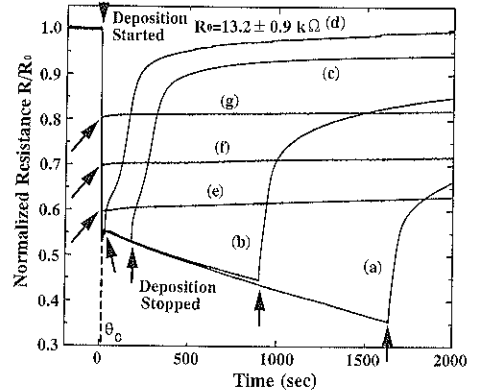


Fig. 11 Resistance changes of a Si wafer with Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface at room temperature during and after additional Ag depositions (rate = 0.16 ML/min). The Si crystal was *n*-type 100 Ω cm resistivity and $30 \times 4 \times 0.5$ mm³ in size. The depositions were stopped at Ag coverages of (a) 4.5 ML, (b) 2.1 ML, (c) 0.52 ML, (d) 0.081 ML, (e) 0.025 ML, (f) 0.015 ML, and (g) 0.0079 ML, respectively [5].

うち、その上に Au 原子が吸着した三量体の状態が S_1^* 状態となり、Au 原子が吸着しなかった Ag 三量体が S_1' 状態に対応するのではないかと。 S_1' 状態は S_1 状態がほとんどそのまま残ったものであり、これは Au の被覆率が 0.15 ML 程度と極めて低いことを考えるともっともらしい。しかし、詳細は正しい構造モデルに基づいた電子状態の理論計算を待たなければならない。

6. 吸着原子のダイナミクスと表面電気伝導

さて、Fig. 4 (b) で観測された奇妙な電気抵抗の変化の謎を解明しよう。わずか 0.03 ML の Ag 原子を $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面に吸着させただけで、厚さ 0.4 mm の Si ウエハの抵抗が数十%も減少するという現象をどう理解すればよいのか? また、Fig. 4 (b) では、Ag の蒸着量が 4.3 ML に達したところで蒸着源のシャッターを閉じて蒸着を止めているが、そうすると、図示のように抵抗が速やかに増加し、元の値に近付いている。Fig. 11 (a), (b), (c), (d) では、Ag の蒸着量がそれぞれ 4.5, 2.1, 0.52, 0.081 ML に達した時点で蒸着を止めているが、やはり同様に抵抗は速やかに増加してほとんど元の値に戻っている。しかし、Fig. 11 (e), (f), (g) では、蒸着量がそれぞれ 0.025, 0.015, 0.0079 ML に達した時点で蒸着を止めた。つまり、蒸着開始直後、急激に抵抗が減少している途中で蒸着を止めたのである。そうすると驚いたことに、抵抗値はその後増加せず、蒸着を止めた時点の値を保っているではないか! つまり、Fig. 4 (b) や Fig. 11 の抵抗変化曲線で、Ag 蒸着量が 0.03 ML 程度 (臨界

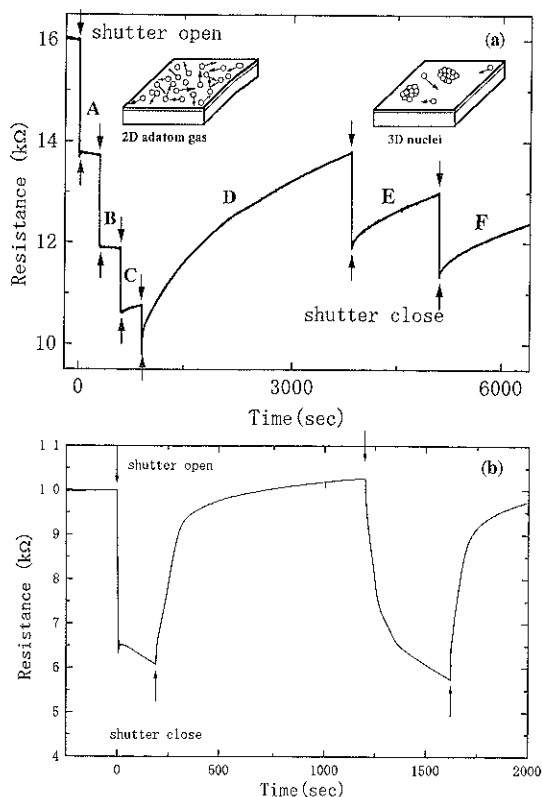


Fig. 12 (a) A resistance changes of a Si wafer during intermittent Ag depositions (rate=0.24 ML/min) onto the Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface at room temperature. The Si wafer was *n*-type 100 Ω cm resistivity. Downward arrows indicate the starting points of depositions, and upward arrows their end points. Ag atoms of amount of 0.008 ML are deposited during each deposition period of two seconds. A~F indicate the interruption intervals [5]. (b) A resistance change during two successive Ag depositions on the same surface. Ag of 0.5 ML is deposited at the first deposition, and after about 17-min interval, 2.2 ML is deposited at the second period [5].

被覆率 θ_c と呼ぶ) を境にして、それより蒸着量が多い場合と少ない場合とでは現象が全く異なるのである⁵⁾。 θ_c は、Fig. 4 (b) および Fig. 11 の抵抗変化曲線で、蒸着開始直後の急激な抵抗減少の後に現れる小さな overshoot の谷底での蒸着量におよそ対応している。

Fig. 12 (a) では、Ag 蒸着を小刻みに断続的に行った時の抵抗変化を示している⁵⁾。この場合でも、Ag 蒸着量が θ_c に達する前で蒸着を止めると、その時点での抵抗値を保つ (休止期間 A, B, C) が、蒸着量が θ_c をひとたび越えてしまうと、休止期間中 (D, E, F) で抵抗が増大して元の値に近付いていることがわかる。

RHEED および SEM の観察 (Fig. 5) によると、室温の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に蒸着された Ag 原子は凝集して 3 次元微結晶を形成する。この観察から上述の抵抗変化を次のように解釈できる。一般に、蒸着された原子が凝集して核形成を始めるためには、蒸着された原子の濃度がある臨界値 θ_c (過飽和度の限界) を越えなければならない。逆に言えば、蒸着量が θ_c より少なければ安定核の形成が起こらず、個々の原子は表面上を動き回って準安定な「2次元ガス相」(2DAG) の過飽和状態を保つ。よって、安定核 (3次元微結晶) に取り込まれる前の 2次元ガス相の Ag 原子が電気抵抗を下げる働きをすると仮定すると、Fig. 4 (b), Fig. 11, および Fig. 12 (a) で観測された抵抗の減少分が、ガス相にある Ag 原子の濃度の増加に対応していると考えられる。蒸着量が θ_c に達するまでは、蒸着によって 2次元ガス相の濃度が上昇し、それに対応して抵抗が減少する。この段階で蒸着を止めても、その後、準安定なガス相の濃度に変化が無いので抵抗は減少したまま一定値を保つ。しかし、蒸着量が θ_c をひとたび越えると、核形成が始まり、ガス相にいる Ag 原子が核に捕まり始める。この段階で蒸着を止めると、ガス濃度が急激に減少して非常に低い平衡濃度まで下がるので、抵抗が増加して元の値に近づくと考えられる。このような 2次元ガス相にある原子濃度の変化は、モンテカルロシミュレーションによっても示されている³²⁾。RHEED, SEM, STM では 2次元ガス相にあって動き回っている個々の原子を直接見ることはできないが²⁾、形成された安定核 (3次元微結晶) は観察できる。Fig. 5 の SEM 写真にあるように、3次元微結晶の「コロニー」どうしの間の距離が 1 μm 程度に達することから、2次元ガス相の Ag 原子は表面ステップも乗り越えて自由に動きまわっており、表面拡散長が非常に長くなっていることがわかる。

この 2次元ガス相による電気抵抗の減少というシナリオを裏付ける別の現象も観測している⁵⁾。Fig. 12 (b) は、室温に保たれた $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に連続した 2 回の Ag 蒸着を行った時の抵抗変化を示している。1 回目の蒸着で 0.5 ML の Ag を蒸着し、約 17 分間休止した後に蒸着を再開して 2.2 ML の Ag を蒸着した。1 回目でも 2 回目でも大略同様の抵抗変化を示している。つまり、蒸着開始直後の急激な減少、その後続く緩やかな減少、そして蒸着を止めた後の急激な上昇が同じように観測されている。しかし良く見ると、1 回目の蒸着で 0.03 ML の蒸着量の時点で現れている小さな overshoot の谷が、2 回目の蒸着時では観測されていない。これは核形成における kinetic overshoot の有無に対応していると解釈できる。つまり、フレッシュな (つまり、Ag 原子の拡散距

離の範囲内に安定核が無く、飛来した Ag 原子の吸い込み口が無い) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上で核形成が開始される時には、過飽和度の限界を一時的に越えてしまう。それが Fig. 12 (b) の 1 回目の蒸着時の抵抗変化曲線で overshoot として観測されている (Fig. 4 (b) や Fig. 11 でも見られる)。しかし、2 回目の蒸着時では、1 回目の蒸着時に形成された安定核が拡散距離の範囲内にすでに存在しているので、飛来した Ag 原子は速やかにその安定核に捕獲されてしまい、過飽和度の限界を著しく越えることはない。そのために抵抗変化曲線に overshoot が現れないのである。このような観察結果を逆に言えば、電気抵抗の測定は、顕微鏡では見えない表面原子のダイナミクスを実時間でモニターできる方法にもなり得ると言える。

さて、次なる問題一何故、2 次元ガス相の Ag 吸着原子が電気抵抗を下げる働きをするのか? 3 次元微結晶に凝集した Ag 原子は何故、その働きを失うのか? この問いに答えるため、(a) 室温のフレッシュな $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面 (Ag 追加蒸着量 = 0 ML), (b) その上に 2 次元ガス相を載せた表面 (Ag 追加蒸着量 = 0.022 ML < θ_c), および (c) その 2 次元ガス相を 3 次元微結晶に凝集させた表面 (Ag 追加蒸着量 = 0.088 ML > θ_c) について、光電子分光測定を行った。Fig. 11 (e), (f), (g) に示す

ように、2 次元ガス相は少なくとも 1 時間以上表面上に存在して電気抵抗を下げる働きを持続することがわかっている。その状態のままでも光電子分光測定が可能なのである。まず、3 章で述べたようにそれぞれの表面下でのバンド湾曲を調べるために XPS を測定した。Si 2p 内殻準位のピークは、表面 (a) から (b) に変化させるると束縛エネルギーが大きくなる方向に約 0.18 eV シフトしたが、表面 (c) になると (a) の状態に戻っていることがわかった⁶⁾。つまり、前編 2 節で述べたように、フレッシュな $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面ではバンドが上に著しく湾曲して表面空間電荷層がホール蓄積層になっていることを思い出すと、2 次元ガス相をこの表面に載せることによって、表面 (a) で上に湾曲していたバンドが表面 (b) で平らになる方向に変化し、その結果、表面空間電荷層が空乏層化したことになる。したがって、2 次元ガス相は表面空間電荷層を通る電気伝導度 σ_{sc} を低下させる働きをしていることになり、Fig. 4 (b) や Fig. 11 で観測された電気抵抗の減少と全く逆の効果を生み出している。したがって、ここでもまた、 σ_{ss} 、つまり表面電子準位バンドによる電気伝導を持ち出さざるを得ない。もちろん、0.03 ML 以下という極めて微量の吸着量なのでパーコレーション経路の形成も考えられないからである。

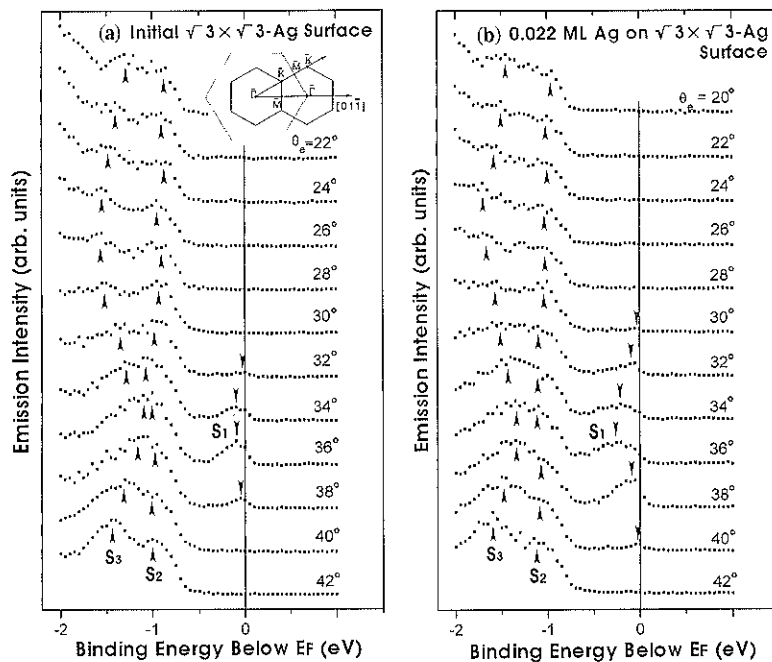


Fig. 13 ARUPS measurements in the same way as in Fig. 9 for (a) “fresh” $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface and (b) the same surface with 2 DAG (2 dimensional adatom gas) of 0.022 ML Ag on it, respectively [6].

そこで、次にそれぞれの表面について ARUPS の測定を行った。Fig. 13 に表面 (a), (b) それぞれから測定したスペクトルを示す⁶⁾。これらは、 $[10\bar{1}]$ 方向で第 2 ブリルアン領域の $\bar{\Gamma}$ 点近傍をスキャンしたものである。矢頭で示したピークが三つの表面電子状態 S_1 , S_2 , S_3 であり (Fig. 1 (e) 参照), (a) と (b) を比較すると、その特徴はほとんど変化していない。しかし、それぞれの束縛エネルギーがシフトしていることに気がつく。これらの結果を 2 次元バンド分散図にまとめた Fig. 14 を見ると、その変化がよくわかる。フレッシュな $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面 (a) では、Fig. 1 (e) に示した分散図と同じで、これに 2 次元ガス相を載せた表面 (b) では、これらのバンドが全体的に低エネルギー側に約 0.15 eV だけシフトしていることがわかる。さらに、(c) 2 次元ガス相を凝集させると、表面 (a) の状態にほぼ戻っている。

特に、 E_F を横切っている S_1 バンドに注目してみると、(a) から (b) への変化で、 S_1 バンドの電子占有率が上昇していることになり、それに対応して Fig. 13 のスペクトルの S_1 ピークの強度も増している。つまり、表面伝導バンドである S_1 バンドに、より多くの電子が入っていることになり、そのために電気伝導度が上昇したといえる。正確にいうと、5 節でも出てきたように、表面 (a) でのフェルミ波数 k_F が約 0.1 \AA^{-1} で、表面 (b) で

のそれがおよそ 0.15 \AA^{-1} と増加して、フェルミ円が大きくなっているため、電気伝導に寄与する電子数も約 1.5 倍になり、その結果、電気伝導度が増大したといえる⁶⁾。つまり、2 次元ガス相の Ag 吸着原子はドナーの働きをし、表面伝導バンド S_1 に伝導電子をドーピングしたことになる。また、同時に表面空間電荷層にも電子を供給して過剰なホールをつぶす働きもしている。

S_1 バンドおよび表面空間電荷層に供給された電子数の和を見積もってみると、2 次元ガス相の Ag 吸着原子 1 個がちょうど 1 個の電子を放出し、そのうちの 97% が S_1 バンドに入り、残りの 3% が表面空間電荷層に移ったことになる⁶⁾。また、伝導度の上昇分 $\Delta\sigma_s$ と S_1 バンド中の電子数密度の増加分 Δn の比から、 S_1 バンド中の伝導電子の移動度 μ が求められ、 $\mu = \Delta\sigma_s / e \cdot \Delta n \sim 10 \text{ cm}^2/\text{V sec}$ 程度となる。この値は、5 節で述べた $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Ag+Au) 表面の場合での値と同程度となっており、やはりバルク中の伝導電子の移動度と比べると非常に小さい。

吸着原子が表面電子準位バンドに電子をドーピングするという現象は、5 節で述べた $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Ag+Au) 超構造での Au 原子の場合と似ているが、2 次元ガス相の場合には、 S_1^* と S_1' のようにバンドが分裂することなく、単に S_1 バンドがシフトしただけである。また、Ag 吸着

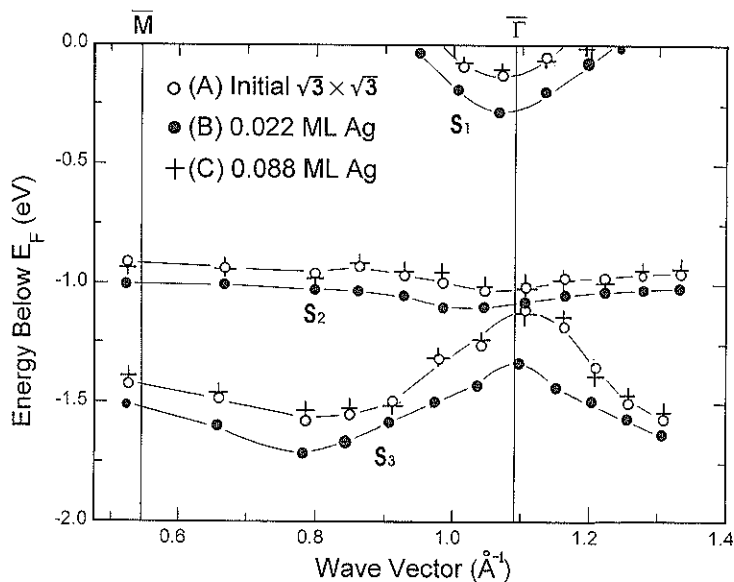


Fig. 14 2 D band-dispersion diagram obtained from the spectra in Fig. 13 for three surfaces (A) "fresh"- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface (open circles), (B) 0.022 ML-Ag 2 DAG on it (closed circles), and (C) 0.088 ML-Ag 3 D microcrystals on it (crosses), respectively. Three surface states S_1 , S_2 , and S_3 are plotted. $\bar{\Gamma}$ and \bar{M} indicate the symmetric point in the second $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ surface Brillouin zone [6].

原子はドナー的なので正に帯電していることになり、この電荷の符号はエレクトロマイグレーションの観察³³⁾と首尾一貫している。また、表面 (c) の測定結果が表面 (a) と同じ状態にほぼ戻っていることから、ガス相の Ag 吸着原子が核形成して凝集すると、ドナーとしての働きも無くなり、基板表面との電荷のやり取りが無くなる(減少する)ので、結果として電気伝導度も減少してほとんど元の抵抗値に戻ったのである。

7. おわりに

—表面電子準位が作る二次元電子系—

本稿では、Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面を舞台にして、表面電子準位バンドを通る電気伝導を実証した一連の研究を紹介した。この現象は、ここで扱った表面だけに特有な現象ではなく、伝導性の高い表面電子準位バンド(必ずしも金属的である必要はない)を持つ表面ならば見られる一般的な現象であると思う。このような言わば究極的な二次元電子系の輸送特性の本格的な研究はこれからであるが、そこでは必ず表面原子配列構造との相関が本質的に重要となる。この点が従来のメゾスコピック系の物理と異なるところである。例えば、種々の表面 irregularity によるキャリア散乱の問題がある。単結晶の金や銅の表面電子準位バンドにある電子が、原子ステップや孤立吸着原子によって散乱され、電子定在波を作ることが STM 像として美しく捉えられている^{34, 35)}。あの像から想像できるように、表面電子準位バンド内のキャリアの移動度は、原子配列構造に敏感に依存するにちがいない。しかし一方、バルク結晶構造には無い表面超構造の多様性を利用すれば、電子輸送特性を様々な形で制御することもできそうである。近い将来、シリコン表面上の原子配列構造や表面電子状態の解析・制御の研究で従来から蓄積された成果が生かされて、真の意味での「表面

物性」の研究に結実するに違いないと考えている。

謝辞

この研究は、科学研究費補助金、特に東京工業大学の八木克道教授のもとでの創成的基礎研究 (No. 08 NP 1201, No. 09 NP 1201) および国際学術研究 (No. 07044133) による補助を受けて行われました。また、大阪大学の青野正和教授のもとで、科学技術振興事業団の戦略的基礎研究による援助も受けました。また、井野正三教授 (現宇都宮大学)、武田さくら、堀越孝太郎、鳥山啓之亮の各氏から有益な議論や実験協力をいただきました。ここに記して感謝いたします。

文 献

- 26) X. Tong, S. Hasegawa and S. Ino: Phys. Rev. B **55**, 1310 (1997); Z.H. Zhang, S. Hasegawa and S. Ino: Phys. Rev. B **52**, 10760 (1995).
- 27) X. Tong, C.-S. Jiang and S. Hasegawa: Phys. Rev. B **57** (1998) in press; X. Tong: 博士論文 (東京大学, 1997).
- 28) M. Lijadi, H. Iwashige and A. Ichimiya: Surf. Sci. **357/358**, 51 (1996).
- 29) R. Schad, S. Heun, T. Heidenblut and M. Henzler: Phys. Rev. B **45**, 11430 (1992).
- 30) J. Nogami, K.J. Wan and X.F. Lin: Surf. Sci. **306**, 81 (1994).
- 31) A. Ichimiya, H. Nomura, Y. Horio, T. Sato, T. Sueyoshi and M. Iwatsuki: Surf. Rev. Lett. **1**, 1 (1994).
- 32) A. Natori, M. Murayama and H. Yasunaga: Surf. Sci. **357/358**, 47 (1996).
- 33) H. Yasunaga and A. Natori: Surf. Sci. Rep. **15**, 205 (1992).
- 34) Y. Hasegawa and Ph. Avouris: Phys. Rev. Lett. **71**, 1071 (1993).
- 35) M.F. Crommie, C.P. Lutz and D.M. Eigler: Nature **363**, 524 (1993).