

- 1142.
- 10) D. Stauffer: *Physica A* **186** (1992) 197. G. A. Kohring and D. Stauffer: *Int. J. Mod. Phys. C* **3** (1992) 1165. J. Kertész and D. Stauffer: *ibid.* **1275**. C. Münkkel, D. W. Heermann, J. Adler, M. Gofman and D. Stauffer: *Physica A* **193** (1993) 540.
- 11) J. Williams: *J. Phys. A* **18** (1985) 1781. M. Kikuchi and Y. Okabe: *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** (1986) 1359. N. Jan, L. L. Moseley and D. Stauffer: *J. Stat. Phys.* **33** (1983) 1. C. Kalle: *J. Phys. A* **17** (1984) L801. M. Kikuchi and Y. Okabe: *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 1220.
- 12) N. Ito and M. Suzuki: *Prog. Theor. Phys.* **77** (1987) 1391.
- 13) N. Ito: *Physica A* **192** (1993) 604.
- 14) S. Miyashita and H. Shiba: *J. Phys. Soc. Jpn.* **52** (1984) 1145. D. H. Lee, J. D. Joannopoulos, J. W. Negele and D. P. Landau: *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 333.
- 15) N. Ito and Y. Ozeki: 投稿準備中.
- 16) J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless: *J. Phys. C* **6** (1973) 1181.
- 17) J. Tobochnik: *Phys. Rev. B* **26** (1982) 6201.
- 18) M. S. S. Challa and D. P. Landau: *Phys. Rev. B* **33** (1986) 437.
- 19) A. Yamagata and I. Ono: *J. Phys. A* **24** (1991) 265.
- 20) S. F. Edwards and P. W. Anderson: *J. Phys. F* **5** (1975) 965.
- 21) M. Suzuki: *Prog. Theor. Phys.* **58** (1977) 1151.
- 22) 小口武彦:『スピニングラスとは何か』物理学最前線8(共立出版, 1984). 西森秀稔:『スピニングラスのゲージ理論』物理学最前線21(共立出版, 1988). 高山 一:『スピニングラス』(丸善, 1991).
- 23) H. Nishimori: *Prog. Theor. Phys.* **66** (1981) 1169.
- 24) K. Binder and A. P. Young: *Rev. Mod. Phys.* **58** (1986) 924.
- 25) Y. Ozeki and H. Nishimori: *J. Phys. Soc. Jpn.* **56** (1987) 1568.
- 26) H. Kitatani: *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** (1992) 4049.
- 27) N. Ito, T. Matsuhisa and H. Kitatani: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 1188.
- 28) Y. Ozeki and N. Ito: *J. Phys. A* **31** (1998) 5451.
- 29) N. Ito, Y. Ozeki and H. Kitatani: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 4547.
- 30) Y. Ozeki and H. Nishimori: *J. Phys. Soc. Jpn.* **56** (1987) 3265.
- 31) A. Baldassarri: *cond-mat/9607162*.
- 32) H. Takayama, H. Yoshino and K. Hukushima: *J. Phys. A* **30** (1997) 3891.
- 33) Y. Ozeki and N. Ito: 投稿準備中.
- 34) M. Suzuki: *Prog. Theor. Phys.* **56** (1976) 1454; *Quantum Monte Carlo Methods in Condensed Matter Physics*, ed. M. Suzuki (World Scientific, Singapore, 1993).
- 35) Y. Nonomura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 5.
- 36) Y. Nonomura: *J. Phys. A* **31** (1998) 7939.
- 37) B. M. McCoy: *Phys. Rev.* **173** (1968) 531.
- 38) Y. Nonomura: 投稿準備中.
- 39) J.-S. Wang: in *Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics XI*, ed. D. P. Landau, K. K. Mon and H.-B. Schüttler (Springer, Heidelberg, 1998).

(1999年1月11日原稿受付)

◆ ◆ 解説 ◆ ◆

シリコン表面超構造の物理——2次元および1次元金属——

長谷川修司* (東京大学大学院理学系研究科 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1 e-mail: shuji@phys.s.u-tokyo.ac.jp)

—1原子層程度の微量の異種原子がシリコン結晶表面に吸着すると、表面近傍の原子たちが並び替えを起こし、「表面超構造」と呼ばれる特殊な規則性を持った原子配列になります。そうすると、バルク結晶内部の電子状態とは似ても似つかぬ電子状態が表面近傍だけにでき、特異な現象と物性を示すこととなります。ここでは、2次元金属および1次元金属的な表面電子バンドを持つ表面超構造と、それらが示すおもしろい現象を紹介します。原子スケールの低次元構造の物性物理の舞台として、シリコン表面は魅力的だと読者の皆さんに感じていただけたら幸いです。

1. はじめに

シリコン結晶がダイヤモンド型格子を組んでいることは高校の教科書にも載っていることで、どなたもご存知のことでしょう。1個1個のシリコン原子は四つの「手」を持っていて、隣のシリコン原子と手と手をとりあって結合しているわけです(共有結合)。しかし、結晶の最上層を想像してみてください。そこにいる原子たちは、結合すべき相手が片側にはいないので、手が余ってしまいます。この余った手「ダングリング・ボンド」がたくさんあると不安定になるので、その数をなるべく減らすように表面原子たちは自ら並び替えを起こします。その結果、特異な、しかし規則的な原子配列が表面1, 2原子層だけにできあがって安定化するのです。これを「表面超構造」と言います。流行りの言葉で言えば、一種の「自己組織化」というわけで

* 科学技術振興事業団戦略的基礎研究と併任。

す。異種原子が吸着していない清浄な結晶表面上では、シリコン原子だけで並び替えを起こして「清浄表面超構造」を作ります。微量の異種原子が吸着すると、その原子とシリコン原子が入り交じって協同して「吸着表面超構造」を作りあげ、さらに安定な原子配列になります。今までに、周期律表にあるほとんどすべての種類の原子をシリコン表面上に吸着させ、その吸着量や熱処理温度をいろいろ変えるとさまざまな表面超構造が出現することが見出されてきました。その数、なんと300種類以上あります。¹⁾ 原子の並び方が違えば、当然、その電子状態も違います。表面超構造は最表面1, 2原子層だけにできるので、生来的に2次元的性格をもつ「表面電子バンド」を作ります。このことが、バンド彎曲によってヘテロ接合界面などに閉じ込められたバルク状態の2次元電子系と違うところです。また、ときには異方性の強い原子配列の表面超構造もあり、その

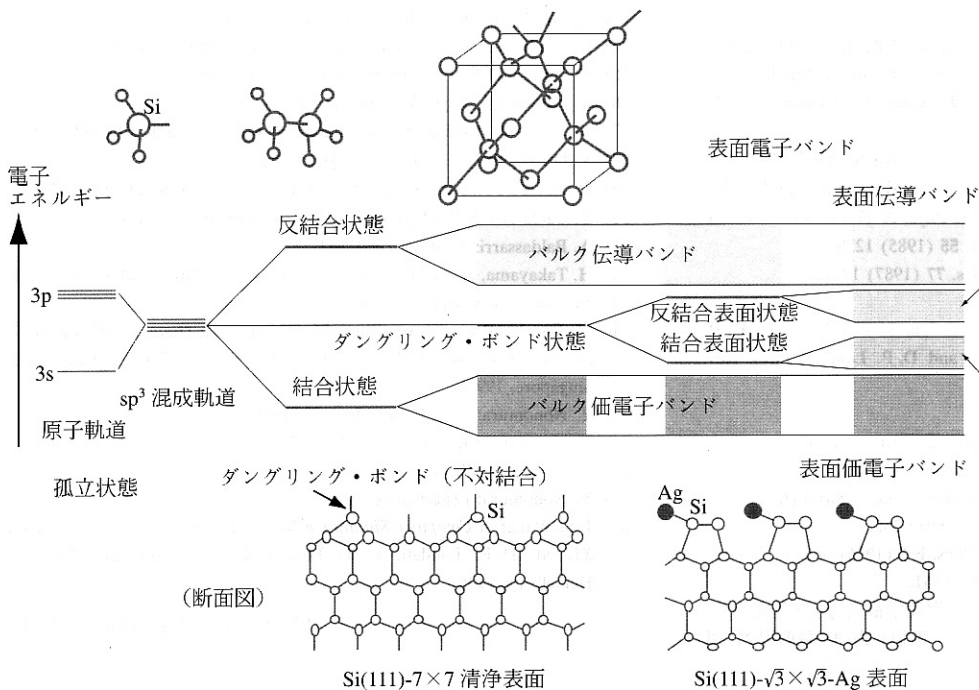


図1 シリコンの原子、分子、バルク結晶および表面のエネルギー模式図。

場合には1次元的な電子状態を示すこともあります。バルク結晶にはない原子配列と電子状態の特殊性を強調して、ときには「表面物質相」と呼ばれるほど表面近傍だけで多種多様な相をとることがわかってきたのです。

そうすると、次のステップとして、そのような特殊な表面超構造に固有な物性の研究に興味に向いてくるわけです。実際、表面電子バンドに由来する電気的、磁氣的、光学的物性をつかまえようとする試みが始まっています。本稿では、走査トンネル顕微鏡を使って、表面電子バンドの波動関数の低次元系に特有なふるまいを直接観察した例(2次元電子定在波とパイエルス転移に伴う1次元電荷密度波)と、表面電子バンドを通る電気伝導を検出した例を紹介しましょう。表面特有の現象と、「表面ならではの」観測手法のおもしろさを楽しんでいただきたいと思います。

2. 表面電子バンド

はじめに図1を使って表面電子バンドとは何かを説明しましょう。シリコン原子の四つの価電子(3s)²(3p)²がsp³混成軌道を作り、隣のシリコン原子と結合すると、そのエネルギー準位は結合状態と反結合状態に分裂します。電子は結合準位のみに入るので反結合準位は空になります。結晶の中では多数のシリコン原子が結合して周期的に並んでいますので、これらのエネルギー準位は広がって、それぞれ価電子バンドと伝導バンドになります。これが結晶内部の電子状態です。しかし、表面最上層の原子には、前述のように結合していない混成軌道(ダングリング・ボンド)があります。そのエネルギー準位は孤立原子の混成軌道に

相当するので、結合準位と反結合準位の間、つまり、エネルギー・ギャップの中に位置するでしょう。実際、Si(111) 清浄表面のダングリング・ボンド準位は、バンドギャップの中ほどに位置しています。しかし、表面に異種原子が吸着して最上層のシリコン原子と結合すると、このダングリング・ボンド状態も結合・反結合準位に分裂します。しかも、その異種原子を含む表面原子たちが周期的に並んで表面超構造を作り、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でしょ

う。これが、表面超構造に固有の表面電子バンド、というわけです。ですから、これらは結晶内部の電子バンドとは直接関係なく、全く異なる特徴を持ちます。

3. 2次元金属: Si(111)-√3×√3-Ag 表面

ひとつ例を示しましょう。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、√3×√3-Ag 構造と呼ばれる表面超構造ができます。図2(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、ダングリング・ボンドが全くない、きわめて安定な表面となります。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います。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ます。つまり、表面のわずか2原子層だけが異常な並び方をしているわけです。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√3倍なので、√3×√3と言います。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ため、特にHoneycomb-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す。²⁾

この表面の電子状態は、角度分解光電子分光法(Angle-Resolved Photo Emission Spectroscopy, ARPES)によって明らかにされています。³⁾ 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

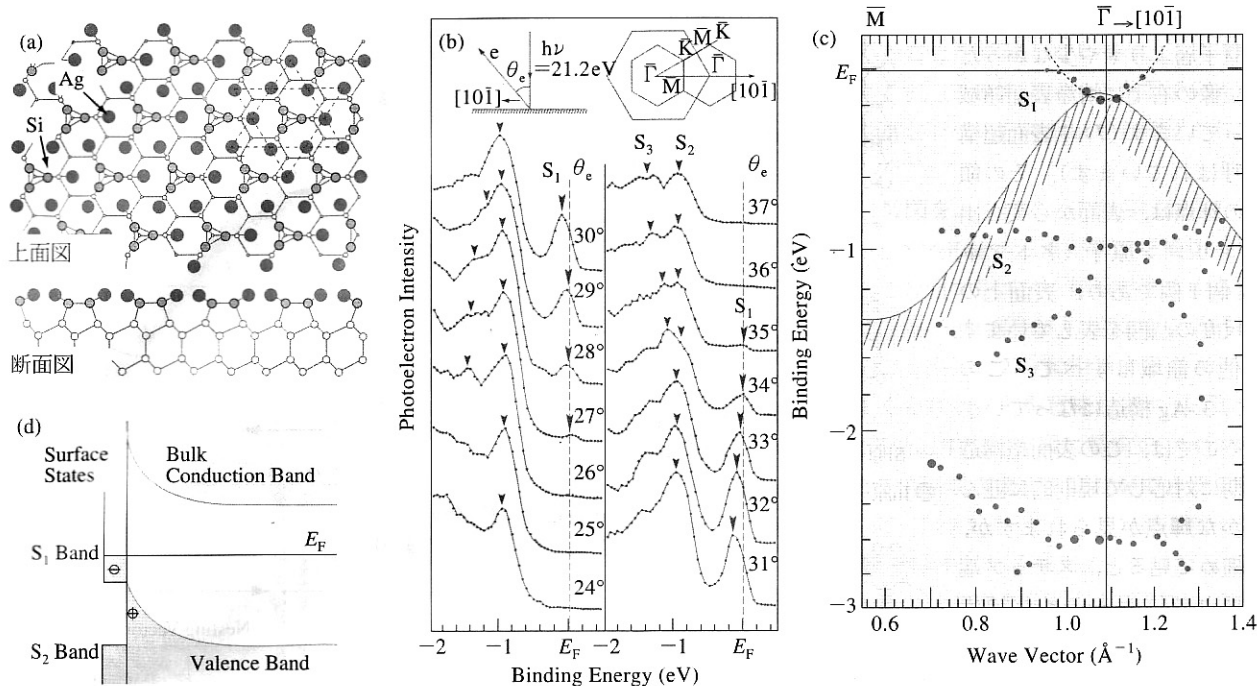


図2 Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面超構造. (a) 原子配列模式図. (b) 価電子バンドの角度分解光電子スペクトル.³⁾ E_F はフェルミ準位. (c) 表面電子バンドの分散図.³⁾ 斜線付きの実線は射影されたバルク価電子バンドの上端を示す. (d) この表面下のバルク状態, および表面状態のバンド・ダイヤグラム.

と波数(分散関係)を測定することができるのです. 図2(b)に示すARPESスペクトル中に S_1 , S_2 , S_3 と名づけられた三つのピークが観測されていますが, 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ります. これらのスペクトルからエネルギー-分散図を作ると図2(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ります. ここで興味深いのは, S_1 バンドがフェルミ準位を横切って一部電子によって占有されていることです. 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します. 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わけです.

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」という形で直接見て実感することができます.⁴⁾ 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ます)を表面に近づけ, 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す.⁵⁾ 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1V程度の電圧をかけるとトンネル電流 I_t が流れます. 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こととなります(κ は0.2nm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わけです. 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ます. (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)式は意味しています.

図3は, $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面を6Kに冷やして観察した

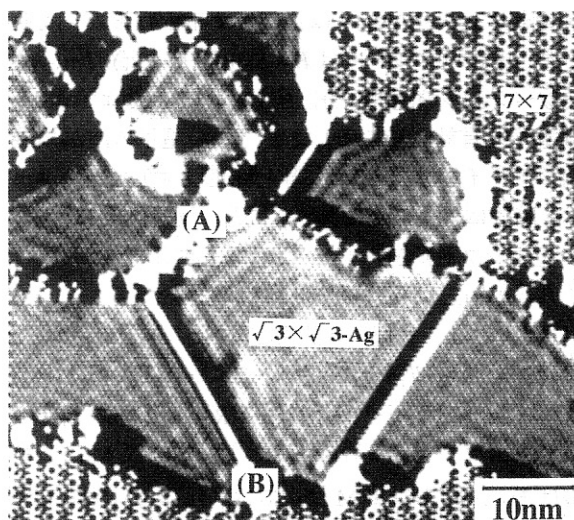


図3 Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面の6KでのSTM像.⁴⁾ 試料バイアス1.0V, トンネル電流0.18nA.

STM 像です。⁴⁾ 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ます(7×7表面超構造と呼ばれています)。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ます。その他の領域はすべて、この $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag構造になっています。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ますが、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2 nm程度の間隔で波模様が見えるでしょう。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す(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」とも呼ばれています)。電子の海のさざ波と言ってよいでしょう。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -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す。

表面電子バンド S_1 にいる電子を2次元ブロッホ関数

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

で表しましょう。 $u(x, y)$ は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 単位胞を表す周期関数です。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します。この電子の波がステップ端やドメイン境界(y軸に平行とします)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

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

が生じます。よって局所状態密度は

$$\rho(E, x, y) \propto |\Psi_i + \Psi_r|^2 \quad (4)$$

$$= |u(x, y)|^2 \cdot [1 + |R|^2 + 2|R| \cos(2k_x \cdot x - \eta)] \quad (5)$$

と書けます。図3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わけです。上の式は1次元的な

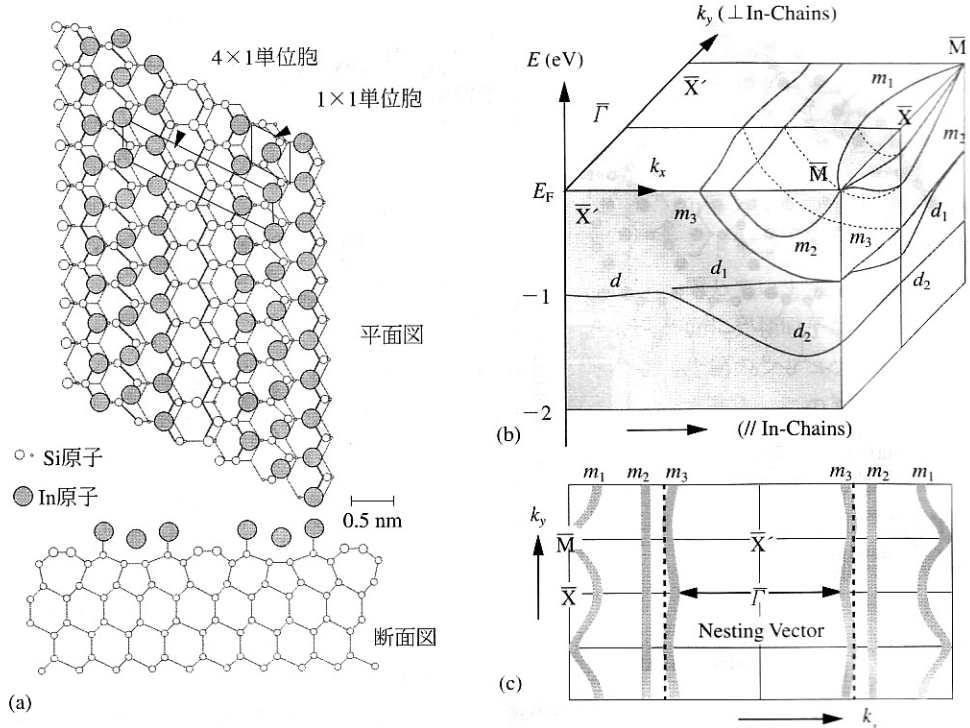


図4 Si(111)-4×1-Inの表面超構造。(a) 提案されている原子配列モデルの一つ。⁶⁾ (b) 表面電子バンド。⁷⁾ In原子鎖に沿う方向とそれに垂直方向の波数ベクトル成分 k_x, k_y とエネルギー E の分散関係を立体的に描いている。(c) 表面ブリュアン領域でのフェルミ面(線)プロット。

考察から導出されましたが、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 $\pi/k_{||}$ で与えられます($k_{||}$ は波数ベクトルの表面平行成分)。特定の電圧をシリコン・金属針間に印加したときに(つまり特定のエネルギー E で)観察される定在波の波長を測定することによって、表面電子バンドにいる電子のエネルギーと波数 $k_{||}$ を求められることになるので、2次元分散関係 $E(k_{||})$ も決められます。⁴⁾

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実感していただけたことでしょう。²²⁾ そうすると読者諸氏は、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されるでしょう。また、ある人は、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予想するでしょう。そのような議論は第5節でしましょう。

4. 1次元金属: Si(111)-4×1-In表面

別の表面超構造を紹介しましょう。同じSi(111)表面上に、今度はインジウム原子を3/4原子層に相当する量だけ吸着させて熱処理します。つまり、最上層のシリコン原子4個に対して3個のインジウム原子が吸着した状態です。そうすると、図4(a)に示すような4×1周期の表面超構造

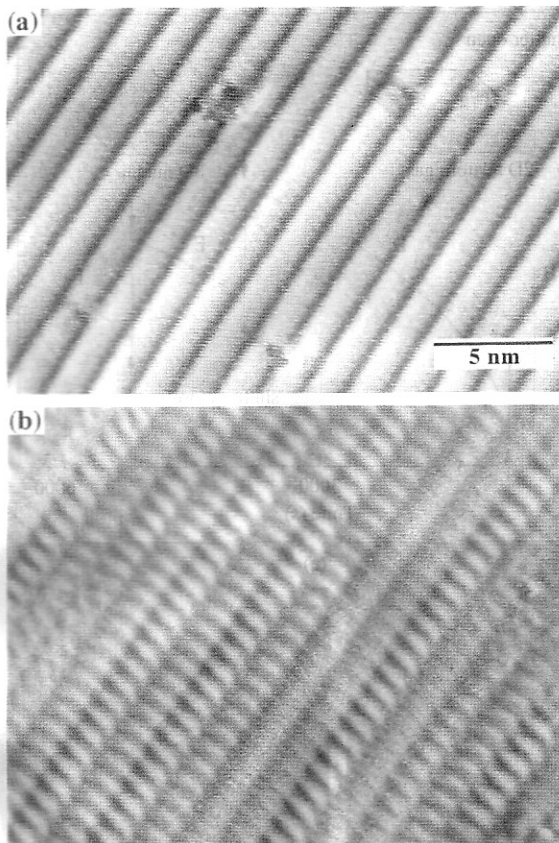


図5 Si(111)-4×1-In表面の(a)室温および(b)低温(70 K)でのSTM像.⁹⁾ 試料バイアス-1.0V, トンネル電流0.2 nA.

になります。インジウム原子が特定の結晶軸方向に沿って鎖状に並び、異方性の強い構造となっています。ただし、この原子配列は提案されている構造モデルの一つにすぎず、⁶⁾これが正しいというコンセンサスはまだ得られていません。が、インジウム原子が直線上に並んで原子鎖を作っていることは間違いなさそうです。この表面を室温でSTM観察すると、図5(a)のようなストライプ模様の画像が得られます。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ますが、この観察条件では1個1個の原子を分解して観察できていません。

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持ち、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、虻川ら⁷⁾のARPESによる表面電子状態の研究から明らかになっています。彼らの結果を図4(b)のバンド分散図にまとめました。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ます。ところが、インジウム原子鎖に直角方向(k_y 方向)では、それらのバンドは著しい分散を示していません。ということは、これらの表面電子バンドにいる電子は、図5(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ます。つまり、1次元金属というわけです。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ます。⁸⁾

図4(b)のバンド分散図をよく見ると、さらに面白いことに気がつきます。 m_3 バンドがフェルミ準位を横切っているところが、ちょうど表面ブリュ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ます(図4(c))。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します(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ができることを期待させます。²³⁾

そこで、この表面を冷やしてみました。⁹⁾はたして、2倍周期の変調が見えるではありませんか！図5(b)は70 Kで撮影したSTM像ですが、室温(図5(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」が見えています。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ります。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ます。このさざ波は、(1)式の局所状態密度 $\rho(x, y)$ の変調、つまり、期待したとおりの電荷密度波なのでしょうか？

低温での反射高速電子回折でも、ストライプに沿って2倍の超周期ができていることを確認しましたので、原子配列自体も2倍周期で変調されています。さらに、ARPESを測定した結果、室温では図4(b)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りました。つまり、金属・非金属転移が起こっているのです。というわけで、ネスティング・ベクトル、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、図5(b)で見られた「さざ波」は電荷密度波である、と言ってよさそうです。⁹⁾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ましたが、¹⁰⁾シリコンの表面でパイエルス転移が見られるなんて、いったい誰が予想したのでしょうか？

5. 表面電子バンドを通る電気伝導

2次元的または1次元的な表面電子バンドがくりひろげる現象の妙を、主にSTM観察を使って紹介してきました。読者の皆さんの中には「じゃー、表面電子バンドの電子輸送特性はどうなっているんだ？」と思われる方もおいででしょう。表面反転層などのバルク電子状態を通る電気伝導ではなく、表面超構造に固有な表面電子バンドを通る電気

伝導は、古くから興味を持たれていましたが、¹¹⁾ それを直接的にあいまいさなく検出・測定できたのは、つい最近のことです。¹²⁾ 第3節でおなじみになった Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面を使って、その実験を紹介しましょう。

5.1. 表面電気伝導度の測定

シリコンウエハを超高真空中に入れ(もちろん大気中では表面超構造が壊れますので)表面を清浄化し、さらに銀原子を蒸着して表面超構造を準備し、「その場 (*in situ*)」で通常の4端子法(プローブ間隔は数 mm 程度)で電気抵抗を測定しました。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の場合、銀原子が吸着していない清浄表面の場合との電気抵抗を、同じウエハで、室温で測定して比較しました。ここで、ウエハの厚さは 0.4 mm (なんと百万枚の Si 原子層が積み重なっています!)なので、表面最上層のわずか 1, 2 原子層の並び方が変わったからといって、検出できるほど抵抗が違ってくるのか? と訝しがっている人がいても当然でしょう(実際、私たちも実験する前は疑心暗鬼でした)。しかし、実際に測ってみると、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面構造の場合は清浄表面に比べて 15% 程度も抵抗が低くなることがわかりました(抵抗率が室温で 50 Ω cm のウエハで)。抵抗率のもっと高いウエハを使えば、この差はもっと大きくなるでしょうが、面伝導度 (sheet conductance) の差に換算すれば、バルクの抵抗率によらず同じ程度の伝導度の差 (約 1×10^{-4} S/平方) になります。

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面は予想どおり高い伝導度を示しました! これは、第3節で述べた自由電子的な表面電子バンド S_1 に起因していると結論していいのでしょうか?—残念ながら、そう簡単に問屋は卸してくれません。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面ができると、シリコンのバルク・バンドが、図 2(d) に示すように、表面直下で上方に彎曲し、そのために過剰なホールがバルク価電子バンド中に誘起されていることが知られています(表面空間電荷層)。一方、銀原子が吸着していない清浄表面の下は空乏層になっています。このような表面空間電荷層の違いによる伝導度の差を計算したところ、上述の実測された伝導度の差とほぼ一致してしまいました。ということは、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面が示した高い伝導度は、表面空間電荷層によるもので、残念ながら私たちが期待した表面電子バンド S_1 に起因するわけではない、という結論になります。¹³⁾

5.2. 追加吸着による変化

しかし、ここで諦めてはいけません。表面電子バンド S_1 による電気伝導は次のようにして実証されました。この

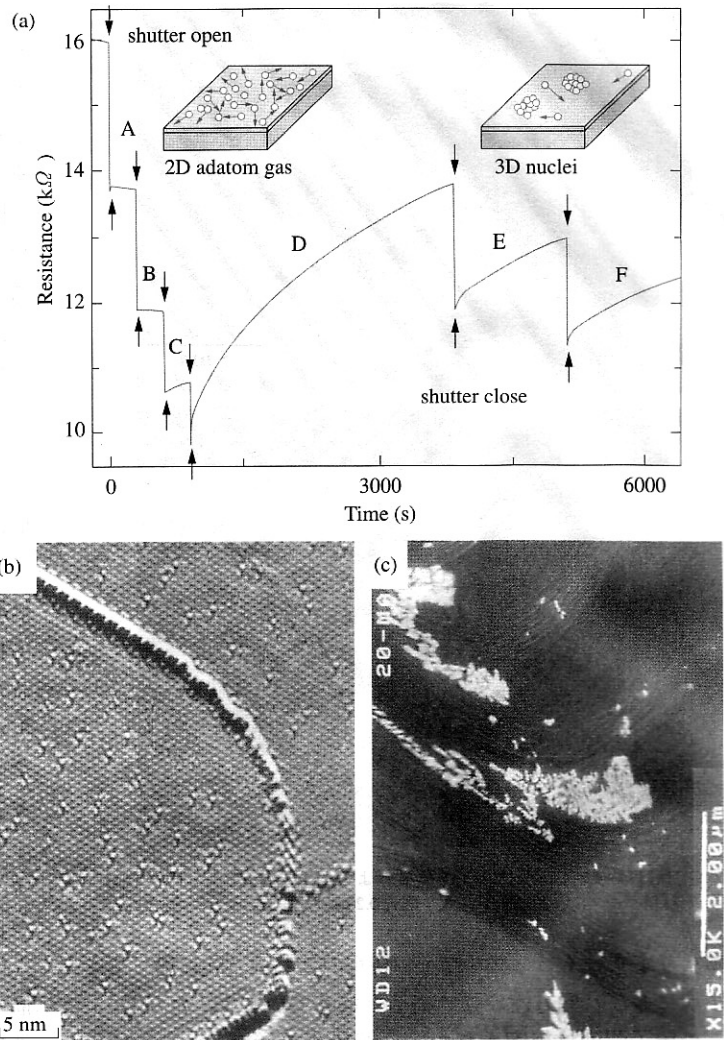


図6 (a) 室温に保った Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に銀原子を断続的に追加蒸着(蒸着速度=0.24 ML/min)したときのシリコンウエハの電気抵抗の変化。¹⁴⁾ 下向き矢印は蒸着開始時点、上向き矢印は蒸着終了時点を表す。各々の蒸着期間(約2秒間)で約 0.008 原子層分の銀原子を吸着させている。A~F は蒸着休止期間をさす。(b) 70 K に保った $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に微量(およそ 0.015 原子層分)の銀原子を追加蒸着したときの STM 像¹⁶⁾ (トンネル電流=0.5 nA, 試料バイアス電圧=1.0 V)。一部の銀原子はステップ端に吸着しているが、テラス上では孤立してばらばらに吸着している。(c) 室温に保った $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に約 0.4 原子層分の Ag を追加蒸着したときの走査電子顕微鏡像。¹⁴⁾ ステップバンドとコロニー状に凝集した銀の 3 次元安定核(微結晶)が見え、表面はほとんど「濡れ」ない。つまり、手垢で汚れた机の上にコップの水をこぼしても、水玉になって机の上はほとんど濡れないのと同じように、追加蒸着された Ag 原子は凝集してしまって基板表面をほとんど覆わない(Ag 原子濃度が臨界過飽和度を超過したので)。

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面を室温に保ったまま、その上にさらに微量の銀原子を断続的に蒸着しながら、シリコンウエハの抵抗の変化を連続的に測定しました。¹⁴⁾ すると、図6(a)に示すように、わずか 0.008 原子層分だけの銀原子を蒸着しただけで(最上層のシリコン原子 1,000 個に対して、わずかに 8 個の銀原子がバラバラと吸着した状態)、電気抵抗が 10% 以上も減少したではありませんか! 蒸着を中断しても抵抗が下がったままです(休止期間 A)ので、蒸発源からの熱や光による影響ではなさそうです。蒸着を再開

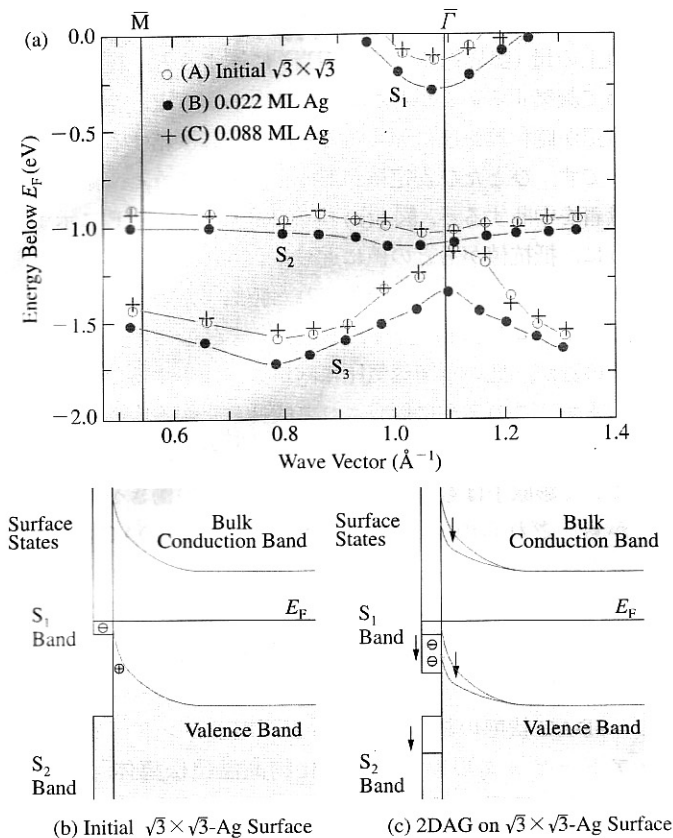


図7 (a)最初のSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面(A), その上に0.022原子層分の2DAGが吸着した表面(B), および, その上に0.088原子層分の3次元銀安定核(微結晶)が載った表面(C)での2次元バンド分散図。¹⁴⁾ (b)表面(A), および(c)表面(B)のバルク状態および表面状態のバンド・ダイアグラム。2DAGの吸着によって, バンドが高束縛エネルギー側にシフトする。

してさらに0.008原子層ほど蒸着するとさらに抵抗が下がり, また蒸着を中断する(休止期間B)と, やはりその時点での抵抗値を維持します。この現象は銀原子の吸着量が全部で約0.03原子層に達するまで見られました。蒸着された銀原子が表面上で繋がって電気伝導の道筋を作ったのでしょうか? 否, そのためには0.03原子層という量は少なすぎます(三角格子上のパーコレーション臨界被覆率は0.5原子層です)。

表面近傍の電子状態に何か変化があるはずですが, まず, 図2(d)で述べた表面直下の空間電荷層での過剰ホールが増えたのかどうか調べてみました。¹⁴⁾ つまり, 表面下でのバンド彎曲の変化を調べるため, Si 2p内殻準位のシフトをX線光電子分光法(表面鈍感の条件下)で調べた結果, 結合エネルギーが増える方向にわずかに(0.15~0.18 eV程度)シフトしていることがわかりました。これは, 微量の銀原子が $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面上に吸着することによって, 上方に彎曲していたバンド(図7(b))が平らになる方向に変化(空乏層化)したことを意味します(図7(c))。つまり, 表面空間電荷層に蓄積されていたホールの数が減少して, む

しろ伝導度が低くなっていることがわかりました。これは, 図6(a)で見られた電気抵抗の減少から期待される変化と正反対です。ということは, この抵抗の減少は表面空間電荷層では説明できない, ということになります。

5.3. 表面電子バンドによる伝導

それでは表面電子バンドの方はどうでしょう。約0.022原子層分の銀原子を $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面上に載せた状態でARPES測定をしました。¹⁴⁾ その結果得られたスペクトルは図2(b)に示したものとほとんど同じでした。しかし, スペクトル全体がわずかにシフトして結合エネルギーが増えていました。その様子をバンド分散図で表すと図7(a)のようになります。0.022原子層の銀原子の追加吸着によって, S₁, S₂, S₃の表面電子バンドがすべて0.15 eV程度下方にシフトしています。このシフトは上述のSi 2p内殻準位のシフトと同じで, ごく微量の銀原子を $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面上に吸着させると, バルク・バンドも表面電子バンドも等しく結合エネルギーが大きくなる方向にシフトするのです(図7(b)(c)参照)。ここでS₁バンドに注目してください。観測されたバンドシフトによって, S₁バンドがフェルミ準位を横切っている波数(フェルミ波数)が増加していることになります。つまり, S₁バンドの電子占有率が上がり, フェルミ円盤(2次元なのでフェルミ球ではありません)が大きくなったと言えます。そうすると, 電気伝導に寄与する電子の数が增加することになり, これこそが図6(a)で見られた電気抵抗の減少の原因であったわけです。かくして自由電子的な表面電子バンドS₁が実際に電気伝導に寄与していることを実証できました。

読者諸氏の中には, しかしながら, まだ私を信じない人がおいででしょう。「君の試料は厚さが0.4 mmもあるシリコンウエハで, それ全体の電気抵抗を測っているわけだから, その抵抗値のほとんどはバルクの抵抗値を反映しているはずだ。だから, 図6(a)で見られた抵抗の変化は, バルクの抵抗の変化が支配的に効いているに違いない。原因を表面電子バンドだけに帰せしめるのは短絡的だ!」室温のシリコンウエハにわずか0.01原子層程度の銀原子をパラパラと吸着させただけで, 表面空間電荷層より深い領域の基板結晶内部の伝導度が変化するとお考えですか? シリコン結晶内での銀の固溶度はほとんどゼロで, ましてや室温では銀原子はシリコン結晶内に拡散することはありません。吸着原子による影響が及ぶのは, 表面の下せいぜいデバイ長程度, つまり表面空間電荷層までで, それより深いバルク領域が何かの影響を受けるとは考えられません。だから, 図6(a)で見られた電気抵抗の「変化分」は, 「表面近傍の変化だけ」に起因すると考えざるを得ないのです。「表面近傍の変化」とは, 表面空間電荷層と表面電子バンドの変化の両方を含みますが, この場合, 上述のように表

面空間電荷層ではなく、表面電子バンドが支配的に効いたわけでは、

5.4. 表面電子バンドへのキャリア・ドーピング

さて、図7(a)に示したように、微量の銀原子を吸着させると S_1 バンドに入っている電子の数が増加したわけですが、その電子はどこから来たのでしょうか？—シリコン基板結晶から供給されたわけはありません。なぜなら、微量の銀原子の吸着によって表面空間電荷層がホール蓄積層から空乏層に変化しているの（図7(b)(c)）、むしろシリコン基板もどこからか来た電子を受け入れて過剰なホールを補償しているからです。そうすると、 S_1 バンドに注入された電子および表面空間電荷層のホールを補償するよう注入された電子は、蒸着された微量の銀原子から供給されたと考えられるしかありません。吸着銀原子が電子供与体（ドナー）として働き、それ自身は正に帯電することになります。この電荷の符号は、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上の銀原子のエレクトルマイグレーション現象で求められた符号と同じです。¹³⁾ また、図7(b) から (c) へのバンド彎曲の変化は、表面に正電荷が生じた（表面の負電荷が減少した）ことと首尾一貫しています。銀原子の蒸着量と S_1 バンドの電子占有率の増加量、および表面下の空間電荷の変化を計算すると、1 個の吸着銀原子がおおよそ 1 個の電子を供与していることとなります。

また、 S_1 バンド内の伝導電子数の増加 Δn (図7(a)のバンド分散図から見積もれる) と実測された伝導度の増加 $\Delta\sigma$ (図6(a)の抵抗の減少から換算) を使って、

$$\Delta\sigma = e \cdot \mu \cdot \Delta n \quad (6)$$

(e は素電荷) の関係式から移動度 μ を見積もると、 $\mu \sim 10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 程度となります。この値はバルクの伝導電子の移動度より 2 桁も低い値です。これは、表面電子バンドが究極的な「薄さ」の 2 次元電子系なので、フォノンによるキャリア散乱が厳しく効いてくること、および、図3の STM 像に示されているように、表面欠陥によるキャリア散乱も厳しいことに起因していると考えられます。しかし、表面電子バンドのキャリア散乱のメカニズムを明らかにするには、伝導度の温度変化を測定する必要があり、今、そのような測定の準備を進めているところです。

5.5. 2次元原子ガス

ところで、室温に保たれた $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に吸着したごく微量の銀原子は、STM では見えません。というのは、それらの原子は表面上を動き回っていて「2次元原子ガス (2-Dimensional Adatom Gas, 2DAG)」状態にあるらしいのです。しかし、70 K 程度に冷却した $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に吸着させると、その表面拡散がほとんど凍結されて、図6(b)の STM 像のように、テラス上のランダムな輝点として見えるようになります。¹⁶⁾

図6(a)から、実は、室温基板上の 2DAG が 0.03 原子層以上の量（臨界過飽和度に相当）に達すると、核形成を始めて凝集することがわかるのです。ちょうど、空気中の水蒸気が飽和蒸気圧に達すると水滴（霧）に凝結するようなものです。ひとたび安定核が形成されてしまうと、銀原子の蒸着を中断すると、図6(a)中の休止期間 D, E, F に示すように、抵抗値がもとの値に近づくように上昇してしまいます。これは、表面上に蒸着された銀原子が安定核に吸い込まれてしまい、孤立した 2DAG 状態として存在する銀原子の数が、低い平衡蒸気圧に向かって減少することに対応します。このように形成されて成長した銀安定核は、走査電子顕微鏡像（図6(c)）で観察できます。安定核に吸い込まれた銀原子はもはや電子供与体としての働きを失い、しかも、これらの安定核と平衡状態にある 2DAG 濃度は、安定核が形成される前の過飽和状態に比べて遥かに低いため、¹⁷⁾ 蒸着中断によって抵抗が上昇して初めの値に近づくのです。このことがやはり ARPES の測定から示されています。¹⁴⁾

2DAG 状態の銀原子による表面電子バンドへのキャリアドーピング現象は、銅酸化物高温超伝導体、例えば YBaCuO 結晶中で、Y 原子が 2 次元伝導面である CuO_2 面にキャリアをドーブする現象と似ています。

上述のように、2DAG 状態で吸着している原子が、伝導電子を表面電子バンドにドーピングして伝導度を増大させるという現象は、銀原子に限らないようです。他の貴金属原子（金と銅）、さらにアルカリ金属原子を $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上にごく微量吸着させてみましたが、それらはすべて伝導度を増大させました。これらの吸着原子に共通なのは 1 価の元素で、1 個の価電子を放出しやすいという特徴を持っていることです。つまり、これらはすべて S_1 表面電子バンドに対してドナーとして働くようです（金と銅については ARPES でドナー作用を確認しました）。

5.6. $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面超構造

表面電子バンドによる電気伝導の存在をあいまいさなく実証できた表面がもう一つあります。室温に保った $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に、銀原子の代わりに金原子を極く微量（0.1 原子層以下）吸着させた場合でも、それがドナーとして働いて伝導度が上昇すると上で述べました。吸着量をもっと増やしていくと、銀吸着の場合には 3 次元安定核に凝集するだけでしたが（図6(c)）、金吸着の場合には、金原子が 2 次元的に配列し始め、図8(a)の STM 像に示すように、 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ という新しい表面超構造を形成するのです。しかも、この構造の完成に同期して電気伝導度がさらに著しく増大するのです（図8(b)参照）。¹⁸⁾ 光電子分光法による電子状態の解析の結果、この場合も伝導度の増大は表面空間電荷層に起因するのではなく、図8(c)に示したバンド分

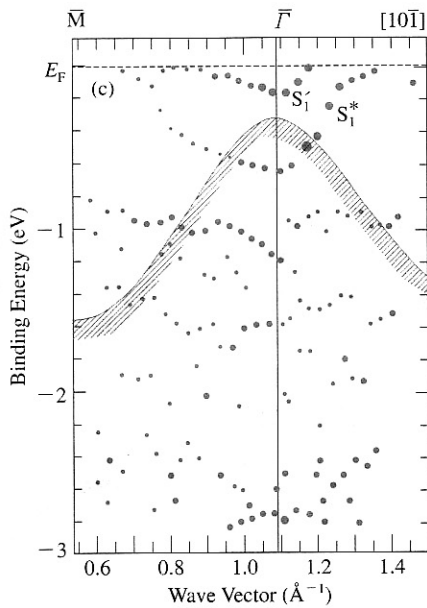
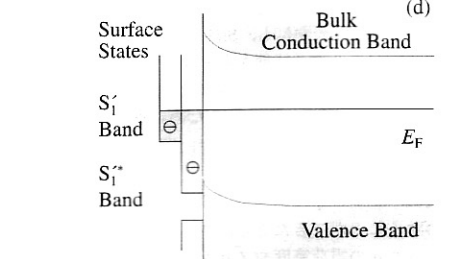
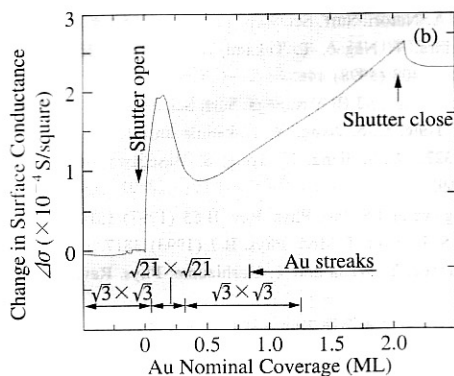
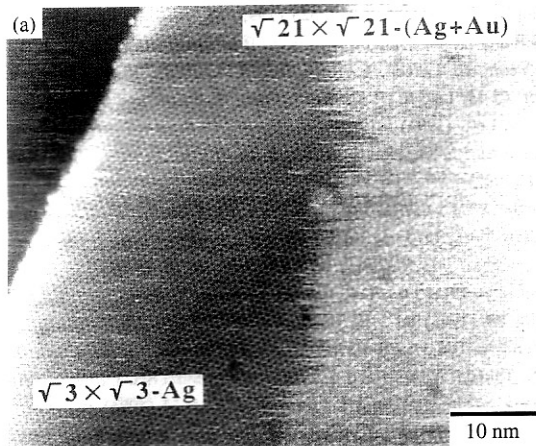


図8 (a)室温に保ったSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面上に約0.1原子層分の金原子を蒸着し、表面の一部が $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ 構造に変わったときのSTM像。約0.2原子層で表面全体がこの構造で覆われる。(b)室温に保ったSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面上に金を蒸着したときの表面伝導度の変化。¹⁸⁾金原子の蒸着量が0.2原子層前後で、 $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ 構造が完成し、そのときに伝導度がピークをとる。(c)上述の $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ 表面の2次元バンド分散図。³⁾斜線つき実線は射影されたバルクの価電子バンドの上端を示す。(d)その表面のバルク状態、および表面状態のバンド・ダイアグラム。

散図中に現れるS*という名前のバンド、つまり $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ 構造に固有な分散の大きい金属的な表面電子バンドが新しく形成され、そこに入っている伝導電子に起因することがはっきりしました。³⁾しかも、この $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ 表面超構造は、金だけでなく銅原子やアルカリ金属原子を、室温の $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面上に吸着させた場合にも形成され、それらは共通して高い伝導度を示します(低温に冷却すれば、Ag吸着でも $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ 超構造ができます¹⁹⁾)。 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面上に1価の原子が吸着した場合に起こる現象は共通のようです。実際、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面上に2価(例えばマグネシウムやカルシウム)および3価(例えばインジウム)の原子を吸着させてみると、全く異なる現象が見られまし

た。 $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ 超構造は形成されず、単に $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag構造が壊されるだけで、それに対応して伝導度が減少(抵抗が増加)しました。²⁰⁾

かくして表面電子バンドを通る電気伝導が、実際に検出可能だということがわかりました。しかし、その詳細な電子輸送特性、例えば、温度依存性や磁場中での特性、あるいは、表面ステップや表面超構造のドメイン境界の影響などについて、これからやるべきことが山積していると言えるでしょう。第4節で紹介した1次元金属、 4×1 -In表面の電子輸送特性なども大変興味あるところですが、紙数が尽きましたので、別の機会に紹介しましょう。

6. おわりに

本稿では、銀およびインジウム原子が吸着したシリコン表面を例にとり、それらの表面超構造に固有な表面電子バンドが主役を演じる現象を紹介しました。金属原子を半導体表面上に蒸着したのだから、金属的な電子状態になることも、電気伝導度が上がることも当たり前じゃないか!と簡単に考えないでください。蒸着された金属原子は、もはや銀やインジウム固有の性質を示すわけではないのです。基板のシリコン原子と共有結合を作って表面超構造を作っているのであって、金属原子間で金属結合を作って自由電子を生み出しているわけではないのです。ここがポイントで、もはやバルク物質の性質ではなく、「表面物質相」の物性と言えるわけです。

最近、異種原子がなにも吸着していないシリコン清浄表面上にあるダングリング・ボンド状態を通る電気伝導を、

STM画像中の特徴的な変化として検出したという報告が出ました。²¹⁾そこで見積もられている伝導度は、本稿で述べた $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面や $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ 表面での値より3~5桁も低い値です(そのため、私たちの巨視的な4端子法の測定では検出できなかったのです)。清浄表面のダングリング・ボンド状態は、金属的であるにもかかわらず、バンド分散が著しく小さいものです。したがって、そこに入っている電子はほとんど局在しており、そのために伝導度が著しく低いと考えられています。ダングリング・ボンドを持つ表面最上原子層のシリコン原子(アダトム)どうしが、バルク結晶中の原子間距離の約2倍も離れて配列していることを考えるとうなづける話です。このように、表面

電子バンドの特徴と、そのバンドを生み出している表面原子配列の特徴が、電気伝導に反映されているわけで、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面と比較すると大変教訓的だと思います。

表面電子バンドによる電子輸送現象は、これからますます重要性を増すでしょう。と言いますのは、半導体デバイスの極微化が進み、さらにはナノメータ・原子レベルの微細人工構造をデバイスに利用しようと考えられています。そのような極微構造の中では、ますます表面近傍だけの電子輸送特性が重要になってくるからです。究極的には1, 2原子層だけを通る電流で信号処理をすることになるでしょう。そこでは、バルク結晶の電子状態ではなく、まさに表面電子バンドが主役を演じることになります。原子尺度の構造制御と組み合わせれば、ここで紹介した研究は、物性物理としての興味だけでなく、そのようなナノ・サイエンス/テクノロジー研究のさきがけになるのではと考えています。

ここで紹介した研究の一部は、当研究室の長尾忠昭、佐藤昇男、武田さくら、白木一郎、姜春生(現理研)、佟曉(現理研)、中島雄二(現 NEC)、および鳥山亮之介(現日立)の各氏の寄与によるものです。また、パイエルス転移の研究については、東京大学大学院理学系研究科附属スペクトル化学研究センターの皆様、特に H. W. Yeom 氏にお世話になっています。ここに記して感謝いたします。本研究は科学研究費補助金、特に創成的基礎研究「表面・界面、異なる対称性の接点」(No. 09NP1201) および、科学技術振興事業団独創的個人研究育成事業「構造と機能物性」と戦略的基礎研究事業「量子効果等の物理現象」の援助を受けて行われました。

参考文献と註

- 1) V. G. Lifshits, A. A. Saranin and A. V. Zotov: *Surface Phases on Silicon* (Wiley, Chichester, 1994).
- 2) T. Takahashi and S. Nakatani: *Surf. Sci.* **282** (1993) 17.
- 3) X. Tong, C.-S. Jiang and S. Hasegawa: *Phys. Rev. B* **57** (1998) 9015.
- 4) N. Sato, T. Nagao, S. Takeda and S. Hasegawa: *Phys. Rev. B* **59** (1999) 2035.
- 5) G. Binnig and H. Rohrer: *Rev. Mod. Phys.* **59** (1986) 615 (ノーベル賞講演).
- 6) A. A. Saranin, A. V. Zotov, K. V. Ignatovich, V. G. Lifshits, T. Numata, O. Kubo, H. Tani, M. Katayama and K. Oura: *Phys. Rev. B* **56** (1997) 1017.
- 7) T. Abukawa, M. Sasaki, F. Hisamatsu, T. Goto, T. Kinoshita, A.

- Kakizaki and S. Kono: *Surf. Sci.* **325** (1995) 33.
- 8) I. G. Hill and A. B. McLean: *Phys. Rev. B* **56** (1997) 15725.
- 9) 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.* (1999) に投稿中.
- 10) T. Nishiguchi, M. Kageshima, N. Ara-Kato and A. Kawazu: *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 3187.
- 11) M. Henzler: *Surface Physics of Materials I*, ed. J. M. Blakely (Academic Press, New York, 1975) p. 241.
- 12) レビューとして、長谷川修司、佟曉、中島雄二、姜春生、長尾忠昭: *表面科学* **19** (1998) 114, 193. 長谷川修司、佐藤昇男、長尾忠昭: *固体物理* **34** (1999) 81. S. Hasegawa, C.-S. Jiang, Y. Nakajima, T. Nagao and X. Tong: *Surf. Rev. Lett.* **3/4** (1998) 803. S. Hasegawa, X. Tong, S. Takeda, N. Sato and T. Nagao: *Prog. Surf. Sci.* (1999) 印刷中.
- 13) C.-S. Jiang, S. Hasegawa and S. Ino: *Phys. Rev. B* **54** (1996) 10389.
- 14) Y. Nakajima, S. Takeda, T. Nagao, S. Hasegawa and X. Tong: *Phys. Rev. B* **56** (1997) 6782, **54** (1996) 14134.
- 15) H. Yasunaga and A. Natori: *Surf. Sci. Rep.* **15** (1992) 205.
- 16) X. Tong, Y. Sugiura, T. Nagao, T. Takami, S. Takeda, S. Ino and S. Hasegawa: *Surf. Sci.* **408** (1998) 146.
- 17) A. Natori, M. Murayama and H. Yasunaga: *Surf. Sci.* **357/358** (1996) 47.
- 18) S. Hasegawa, X. Tong, C.-S. Jiang, Y. Nakajima and T. Nagao: *Surf. Sci.* **386** (1997) 322. C.-S. Jiang, X. Tong, S. Hasegawa and S. Ino: *ibid.* **376** (1997) 69.
- 19) X. Tong, S. Hasegawa and S. Ino: *Phys. Rev. B* **55** (1997) 1310.
- 20) S. Hasegawa and S. Ino: *Int. J. Mod. Phys. B* **7** (1993) 3817.
- 21) S. Heike, S. Watanabe, Y. Wada and T. Hashizume: *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 890.
- 22) 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 P. Avouris: *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 1071. D. Fujita, *et al.*: *ibid.* **78** (1997) 3904. J. Li, *et al.*: *ibid.* **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。しかし、表面電子状態とバルク電子状態との重なり方が異なり、バルク状態への散乱が抑制されるため、Si(111)表面上の定在波の振幅のほうが大きいように思える。が、定量的な比較はこれからの課題である。
- 23) フェルミ面をある波数ベクトル 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 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単位まで電子が詰まって一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、ブリュアン領域境界が $\pm k_F$ 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、パイエルス転移は全エネルギーが減少するときのみ起こる。

(1998年12月18日原稿受付)