

# シリコンの表面構造と電子輸送

東京大学大学院理学系研究科 長谷川修司\*・佐藤昇男・長尾忠昭\*

(\* 科学技術振興事業団戦略的基礎研究)

結晶の最上表面, 1,2 原子層だけに現れる「表面超構造」は, バルク結晶とは似ても似つかぬ原子配列と電子状態を持っているので, 特異な物性を示すはずでず。その物性研究の手始めとして, 表面超構造に固有な「表面電子バンド」を通る電気伝導が実際に存在し, 検出できることを示した研究を紹介しましょう。

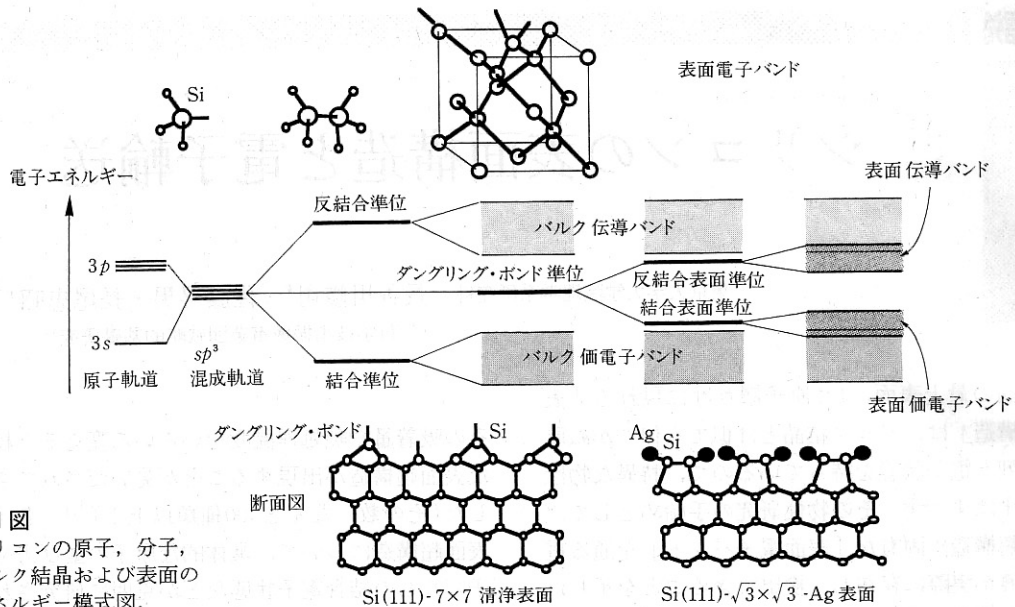
## §1 はじめに

結晶を半分に分けてみましょう。表面に顔を出した原子たちは, いままでと同じように並ぶのでしょうか? 否, それらの原子たちは, 置かれている環境が結晶内部とは全く違うことを自覚して, 自ら並びかえるのです。特に, 半導体結晶の表面では, 共有結合を作る相手が片側にいなくなるので, 表面原子が未結合手(ダングリング・ボンド, dangling bonds)を持つことになり, 不安定になってしまいます。そのため, ダングリング・ボンドの数をできるだけ減らして安定になろうとする結果, 結晶内部では見られない特異な周期を持つ「表面超構造(surface superstructures)」を作ります。表面 1,2 原子層だけたとえばダイヤモンド構造とは似ても似つかぬ原子配列となり, しかも, その特殊な原子配列に起因して, その下も数原子層にわたって結晶格子が歪むのです。しかし, すべては全エネルギーが下がる方向に変化します。清浄表面ばかりでなく, 異種原子が 1 原子層程度吸着しても, その異種原子と基板結晶の原子が協同して並びかえを起こし, 新たな(吸着)表面超構造が形作られます。今までに, 周期律表にあるほとんどすべての原子を Si 表面に吸着させ,

その吸着量や熱処理温度をいろいろ変えると様々な表面超構造が出現することが見いだされてきました(その数, なんと 300 種類以上!)<sup>1)</sup>。各々の表面超構造について, 具体的な原子の並び方や原子どうしの結合電子状態などが克明に研究されています。バルク結晶には無い原子配列構造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構造をとることがわかってきたのです。

そうすると, 賢明なる読者諸氏はこう問うでしょう。「そのような特殊な表面超構造って, どんなおもしろい物性を示すんですか?」——残念ながら, これぞ「表面超構造ならではの」物性だ, と胸を張って言えるものはまだ見つかっていません(と私は思います)。表面超構造は生来的に 2 次元なので, あるいは, 1 次元性の強い表面超構造も種々あるので, バルク結晶には見られない新規な物性の発現が期待されてきましたが, 他分野の研究者もおもしろいと納得してくれる新規な現象・物性はまだ見いだされていない, と行ってよいでしょう。

私たちは, 表面超構造に固有な「表面電子バンド(surface-state bands)」の電子輸送現象を調べています。上述のように, 表面超構造は, バルク結晶とは全く異なる原子配列と周期性を持つので, バルク電子状態とは似ても似つかぬ電子バンドが表面近傍だけにできるのです。本稿では, 表面電子バンドを通る電気伝導が実際に存在することを実証した実験を紹介します<sup>2)</sup>。表面電子バンドは表面最上の 1,2 原子層のみに局在しているので, 今までに知られている表面反転層やヘテロ接合界



第1図 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。

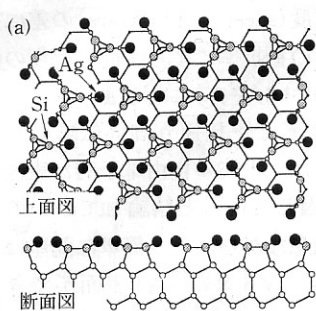
面での反転層などに比べれば、究極的な「薄さ」の2次元電子系とみなせるし、しかも、原子・ナノスケールで表面超構造を修飾・制御できるので、その影響を敏感に受けるはずで、このような特徴を持っていますので、表面電子バンドの輸送特性の研究は、「表面超構造ならでは」の物性探索の端緒になるのではないかと、期待に胸膨らませて研究しています。

## §2 表面電子バンドとは

はじめに第1図を使って表面電子バンドとは何か、説明しましょう。Si原子の価電子(3s)<sup>2</sup>(3p)<sup>2</sup>がsp<sup>3</sup>混成軌道を作り、さらに隣の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っています。結晶の中では多数のSi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拡がって、それぞれ価電子バンドと伝導バンドになります。これがバルク結晶の電子状態です。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)が残っています。そのエネルギー準位は、孤立原子の混成軌道

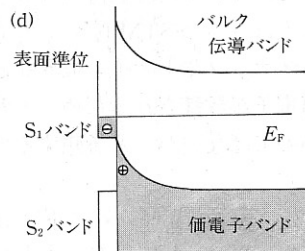
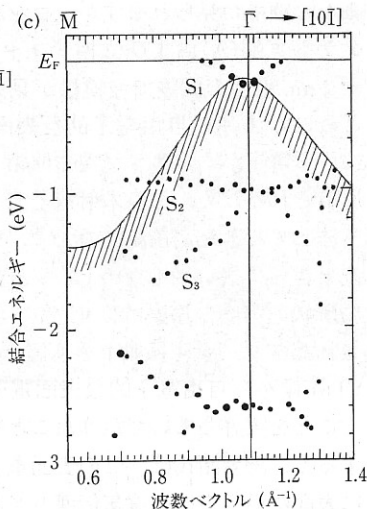
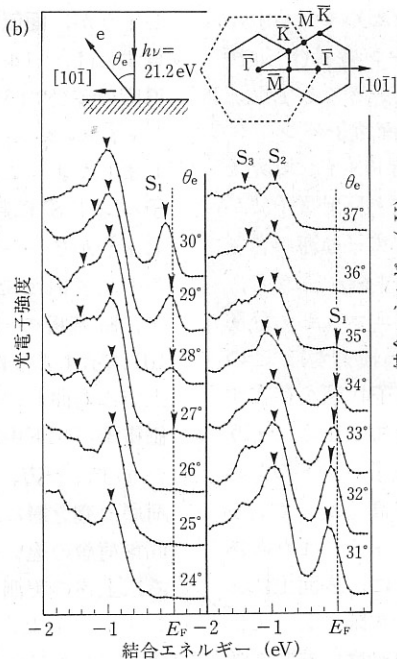
に相当するので、結合準位と反結合準位の中間、つまり、エネルギー・ギャップの中に位置するでしょう。実際、Si(111)-7×7清浄表面のダングリング・ボンド準位は、バンドギャップの中程に位置しています。しかし、表面に(異種)原子が吸着して表面Si原子と結合すると、このダングリング・ボンド状態も結合・反結合準位に分裂します。しかも、その異種原子を含む表面原子たちが周期的に並んで表面超構造を作り、隣の軌道と重なりが出てくると、その結合・反結合準位も拡がってバンドになるでしょう。これが、表面超構造に固有な表面電子バンド、というわけです。だから、これらはバルク結晶の電子バンドとは直接関係なく、全く異なる特徴を持ちます。

ひとつ例を示しましょう。Si(111)表面にAgを1原子層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。第2図(a)の原子配列模式図のように、Ag原子は最上層のSi原子と共有結合を作って吸着するため、ダングリング・ボンドが全く無い安定な表面となります。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ます<sup>3)</sup>。第2図(b)に示すARPESスペクトル中に、S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>,



第2図

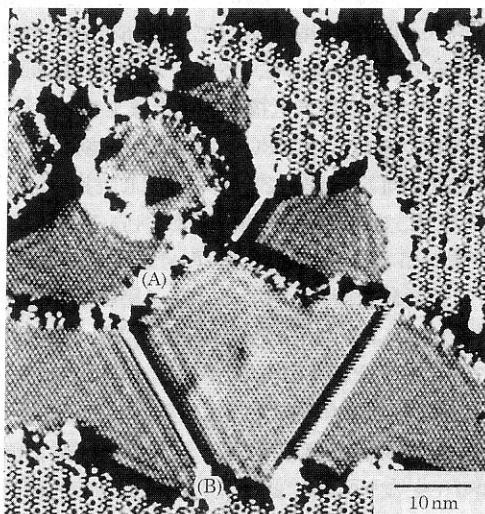
- (a) Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面超構造の原子配列模式図。  
 (b) この表面から取った価電子バンドの角度分解光電子スペクトル<sup>3)</sup>。  
 (c) この表面の2次元バンド分散図<sup>3)</sup>。斜線付きの実線は、射影されたバルク価電子バンドの上端を示す。



(d) この表面下のバルク状態および表面状態のエネルギー・ダイアグラム。

$S_3$  と名付けられた3つのピークが観測され、それぞれ、光電子の放出角  $\theta_e$  に依存して特徴的に動いているのがわかります。それらは、第2図(c)のエネルギー分散図に示すような表面電子バンドを形成します。ここで興味深いのは、 $S_1$  バンドは分散が大きく、しかも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。さらに、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(Ag 5p 軌道と Si 混成軌道との結合状態)、表面2原子層程度だけに局在した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、いわゆる「表面電子定在波」という形で直接観ることができます<sup>4)</sup>。第3図は、この表面を6Kに冷やして観察した走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy, STM)像です。Ag 蒸着量が1原子層よりやや少なかったため、像の右上に7×7清浄表面領域が残っていますが、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。この表面超構造の周期に対応して規則的に並んだ



第3図 Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の6Kでの非占有状態STM像<sup>4)</sup>。  
 トンネル電流 0.18 nA, バイアス電圧 1.0 V。

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。電子の海のさざ波と言ってよいでしょう(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」とも言われます)。このSTM像から自由電子的な表面電子状態が存在することを実感していただけたことでしょうか。そうすると、読者諸氏は、この表面電子バンドのために表面に沿う方向の電気伝導度が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。

### §3 表面電子バンドへの キャリア・ドーピング

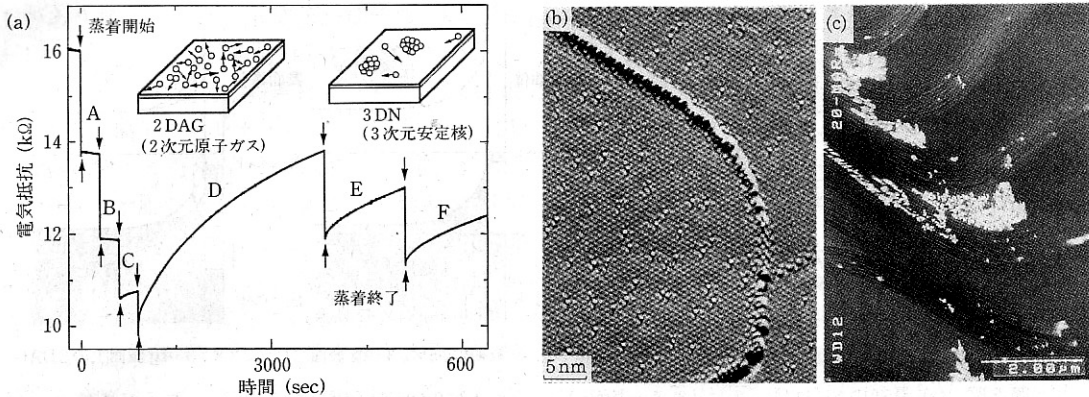
それでは、電気伝導度を実際に測ってみましょう。Siウエハを超高真空中に入れ(もちろん大気中では表面超構造が壊れますので)、表面を清浄化し、さらにAgを蒸着して表面超構造を準備して、その場で4端子法(プローブ間隔は数mm程度)でウエハの電気抵抗を測定しました。7×7清浄表面の場合と $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面の場合の電気抵抗を、同じウエハで室温で測定して比較しました。ここで、ウエハの厚さは0.4mm(なんと百万枚のSi原子層が積み重なっています!)なので、表面最上層のわずか1.2原子層の並び方が変わったからといって、抵抗が検出できるほど変化するのか?と訝しがって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、抵抗率が室温で50 $\Omega\cdot\text{cm}$ のウエハでは、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面構造の場合は7×7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 $1\times 10^{-4}$ S/平方)になります。

$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面は予想通り高い伝導度を示しました! これは、上述の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、そう簡単に問屋はおろしてくれません。 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面ができること、Si基板のバルク結晶中のバンドが、第2図(d)に示すように、表面近傍(表面空間電荷層)で上方に弯曲し、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。一方、7×7清浄表面の下の表面空間電荷層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。

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 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面を室温に保ったまま、その上にさらに微量のAgを断続的に蒸着しながらSiウエハの抵抗の変化を連続的に測定したのであります。すると、第4図(a)に示すように、わずか0.008原子層分だけのAgを蒸着しただけで電気抵抗が10%以上も減少しただけではありませんか! 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Ag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Ag原子が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(三角格子上で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



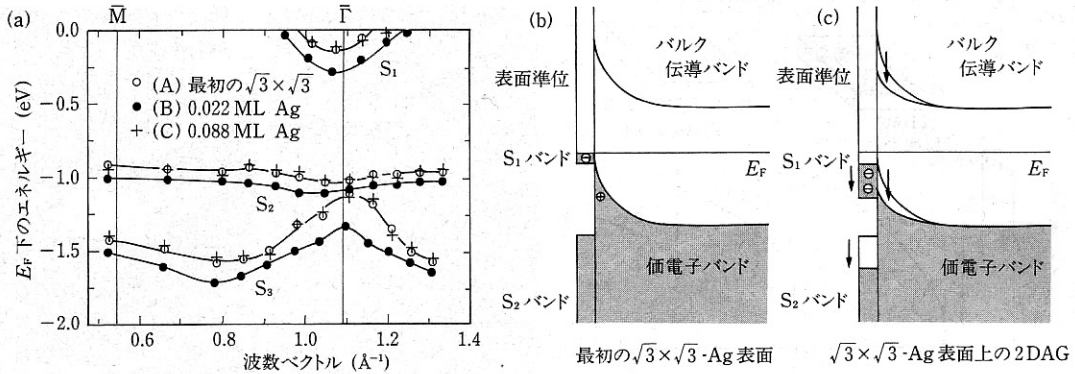
第4図 (a) 室温に保った  $\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-\text{Ag}$  表面上に  $\text{Ag}$  を統断続的に追加蒸着 (蒸着速度  $=0.24 \text{ ML/min}$ ) した時のシリコンウエハの電気抵抗の変化<sup>5)</sup>. 下向き矢印は蒸着開始時点を, 上向き矢印は蒸着終了時点を表わす. 各々の蒸着期間 (約2秒) で約0.008原子層分の  $\text{Ag}$  を吸着させている. A~Fは蒸着休止期間をさす.  
 (b) 70 K に保った  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}-\text{Ag}$  表面上に微量 (およそ0.015原子層分) の  $\text{Ag}$  を追加蒸着したときの占有状態STM像 (トンネル電流  $=0.5 \text{ nA}$ , トンネル電圧  $=1.0 \text{ V}$ ). 一部の  $\text{Ag}$  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  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}-\text{Ag}$  表面上に約0.4原子層分の  $\text{Ag}$  を追加蒸着したときの走査電子顕微鏡像<sup>9)</sup>. ステップバンドとコロニー状に凝集した  $\text{Ag}$  の3次元安定核 (微結晶) が見え, 表面はほとんど「濡れ」ない.

す。まず, 第2図(d)で述べた表面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。つまり, バンド弯曲を調べるため,  $\text{Si } 2p$  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<sup>5)</sup>。これは, 微量の  $\text{Ag}$  原子が  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}-\text{Ag}$  表面上に吸着することによって, 上方に弯曲していたバンド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。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, 第4図(a)で見られた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, この電気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。

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  $\text{Ag}$  を  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}-\text{Ag}$  表面上に載せた状態でARPES測定をしました<sup>5)</sup>。その結果得られたスペクトルは第2図(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わすと第5図(a)のようになります。  $S_1, S_2, S_3$  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  $\text{Si } 2p$  内殻準位のシフトと同じで, 極く微量の  $\text{Ag}$  原子を  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}-\text{Ag}$  表面上に吸着させると, バルクの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ことがわかりました(第5図(b), (c)参照)。ここで,  $S_1$  バンドに注目してください。このバンドシフトによって,  $S_1$  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,  $S_1$  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増加することになり, これこそが, 第4図(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  $S_1$  が実際に電気伝導に寄与していることを実証できまし



第5図 (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2次元Ag原子ガスが吸着した表面(B), および, その上に0.088原子層分の3次元Ag安定核(微結晶)が載った表面(C)での2次元バンド分散図<sup>3)</sup>. (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エネルギー・ダイアグラム.

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Si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、第4図(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Siウエハにわずか0.01原子層程度のAgを吸着させただけで、表面空間電荷層より深い領域の基板バルク結晶の伝導度が変化するとお考えですか? Si結晶内でのAgの固溶度はほとんどゼロで、ましてや室温ではAg原子はSi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は何の影響も受けないと考えるのが自然でしょう。だから、第4図(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。

別の見方をしてみましょう。私たちが測っている試料は、バルク(表面空間電荷層より深い領域)と表面空間電荷層、および表面電子バンド、の三つの導体が並列に繋がった等価回路とみなせます。否、表面電子バンドによる伝導を認めたくない諸氏のために、試料をバルクと表面空間電荷層

の二つの導体の並列接続とみなしましょう。そうすると、微量のAg原子の吸着によって、上述のように、表面空間電荷層がホール蓄積層から空乏層に変化したので伝導度が下がり、その結果、二つの導体に流れ込む電流の比が変わり、バルク領域に流れる電流が相対的に増加することになります。しかし、バルク領域の抵抗値は微量のAg原子の吸着によって変わり得ないのだから、結果として測定される試料全体の抵抗は増加するでしょう。だから、第4図(a)で見られた抵抗の減少を説明するためには、もうひとつの導体を並列につないで、その伝導度が増大すると考えなければならぬのです。それは、吸着したAg原子が繋がって生じる伝導ではなく、基板の表面電子バンドの伝導なのです。

第5図に示したように、0.022原子層分の微量のAg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?——Si基板から供給されたわけはありません。なぜなら、微量のAg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(第5図(b), (c))、むしろSi基板もどこから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Ag原子から供給されたと考え

しかありません。Ag 吸着原子が電子供与体(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 Ag 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なので、上述のドナー・モデルと矛盾しません。Ag 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 Ag 吸着原子がおよそ 1 個の電子を供与していることになります。

また、 $S_1$  バンド内の伝導電子数の増加  $\Delta n$  (第 5 図(a)のバンド分散図から見積もられる)と実測された伝導度の増加  $\Delta\sigma$  (第 4 図(a)の抵抗の減少から換算)を使って、 $\Delta\sigma = e \cdot \mu \cdot \Delta n$  ( $e$  は素電荷)の関係式から移動度  $\mu$  を見積ると、 $\mu \sim 10 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$  程度となります。この値はバルクの伝導電子の移移動度より 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、第 3 図に示したように、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る、今、そのような測定の準備を進めているところです。

ところで、室温に保たれた  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に蒸着された極く微量の Ag 原子は STM では観えません。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 表面上に蒸着すると、その表面拡散がほとんど凍結されて、第 4 図(b)の STM 像のように、テラス上のランダムな輝点として観えるようになります。ところで、室温基板上の 2 次元原子ガスは、0.03 原子層以上の量(臨界過飽和度に相等)に達すると核形成を始めて凝集します。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、Ag の蒸着を中断すると、第 4 図(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 Ag 原子が安定核に吸い込まれてしまい、孤立した 2 次元原子ガス状態として存在する Ag 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 Ag 安定核は、走査電子顕微鏡像(第 4 図(c))で観察できます。安定核に吸い込まれた Ag 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 2 次元 Ag 原子ガス濃度は、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<sup>6)</sup>、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<sup>5)</sup>。

Ag 吸着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、たとえば、YBaCuO 結晶中で、Y 原子が 2 次元伝導面である Cu-O 面にキャリアをドーピングするという現象に似ています。

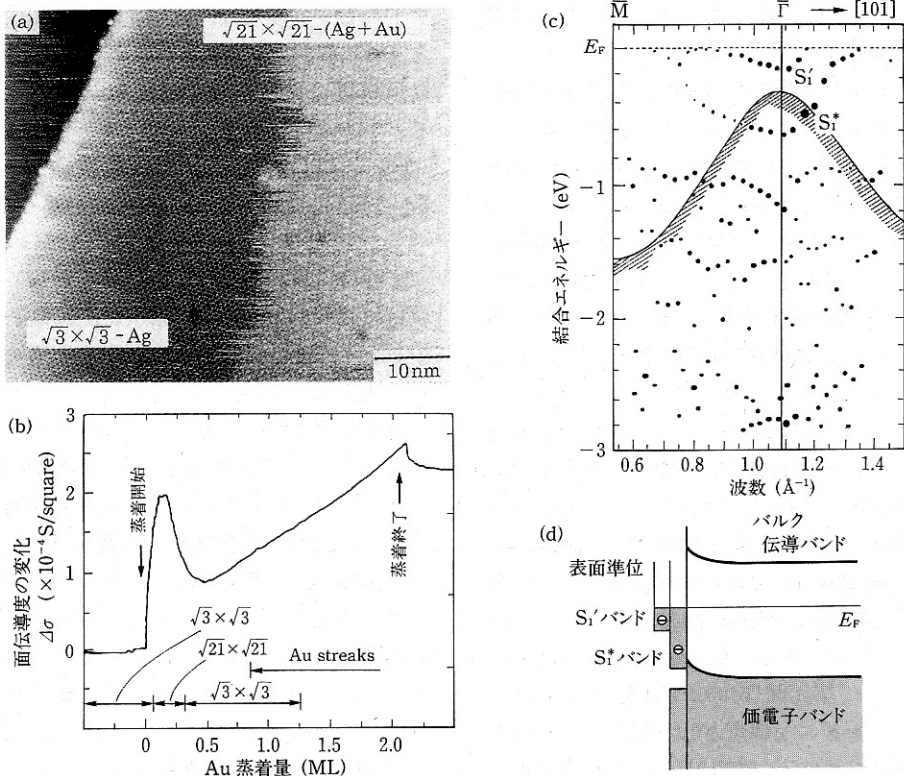
## §4 その他の例

上述のように、2 次元原子ガスとして孤立した状態で吸着している Ag 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、Ag 原子に限らないようです。他の貴金属原子(Au と Cu)、さらにアルカリ金属原子を  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に極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。それではアクセプターとして働く吸着子はないのでしょうか?—フラレン  $C_{60}$  分子を  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に吸着させたら、なんと電気伝導度が減少(抵抗が増加)しました! まだ光電子分光による測定はしていないので確定的なことは言えませんが、 $C_{60}$  分子の電子親和力が非常に大きいことを考えると、基板表面から電子を吸い取っている、つまりアクセプターとして働いている可能性が高いと予想しています。

表面電子バンドによる電気伝導の存在をあいま

いさ無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、Ag の代わりに Au 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述べました。吸着量をもっと増やしていくと、Ag 吸着の場合には3次元安定核に凝集するだけでしたが、Au 吸着の場合には、Au 原子が2次的に配列し始めます。第6図(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(第6図(b)参照)<sup>7)</sup>。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、第6図(c)中の  $S_1^*$  で示す  $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$  構造に固有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<sup>3)</sup>。しかも、この  $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$  表面超構造は、約0.2原子層の量の Cu やアルカリ金属を室温の  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -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)。  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -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



第6図 (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 Au を蒸着し、表面の一部が  $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$  構造に変わった時の STM 像。約0.2原子層で表面全体がこの構造に覆われる。  
 (b) 室温に保った Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に Au を蒸着したときの面伝導度の変化<sup>7)</sup>。Au 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<sup>3)</sup>。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エネルギーダイアグラム。



際、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に 2 価(Mg と Ca)および 3 価(In)の原子を吸着させてみると、まった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 基板の構造が壊されるだけで、それに対応して伝導度が減少しました。

## §5 むすび

本稿では Ag が吸着したシリコン表面の電気伝導の研究例を紹介しました。金属原子を半導体表面上に蒸着したのだから、電気伝導度が上がるのは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 Ag 原子は、もはや Ag ではないのです。Ag 原子は Si 基板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、Ag 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」の物性と言えらるわけです。

最近、清浄表面の  $7 \times 7$  表面超構造のダンダリング・バンドが作る表面電子バンドを通る電気伝導を、STM 画像中の特徴的な変化として検出したという報告ができました<sup>9)</sup>。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)。  $7 \times 7$  表面のダンダリング・バンド電子バンドは金属的であるにもかかわらず、分散が著しく小さいので、そこに入っている電子はほとんど局在しているために伝導度が著しく低いと考えられています。ダンダリング・バンドを持つ表面最上原子層の Si 原子(アダトム)ですが、バルク結晶中の Si 原子間距離の約 2 倍も離れていることを考えるとうなづける話です。この  $7 \times 7$  表面は、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面白い例となっており、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -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るようになっていますが、そのような極微構造中では、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、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、当研究室の大学院生および卒業生、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、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 戦略的基礎研究事業「人工ナノ構造の機能探索」の援助を受けて行われました。

## 【参考文献】

- 1) V. G. Lifshits, A. A. Saranin, and A. V. Zotov: *Surface Phases on Silicon* (Wiley, Chichester, 1994).
- 2) 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; S. Hasegawa, C.-S. Jiang, Y. Nakajima, T. Nagao, and X. Tong: Surf. Rev. Lett., 3/4 (1998) 803; S. Hasegawa, X. Tong, K. Horikoshi, S. Takeda, N. Sato, and T. Nagao: Prog. Surf. Sci. (1999) in press.
- 3) X. Tong, C.-S. Jiang, and S. Hasegawa: Phys. Rev. B57 (1998) 9015.
- 4) N. Sato, T. Nagao, S. Takeda, and S. Hasegawa: Phys. Rev. B59 (15 Jan. 1999).
- 5) Y. Nakajima, S. Takeda, T. Nagao, S. Hasegawa, and X. Tong, Phys. Rev. B56 (1997) 6782; *ibid.* B54 (1996) 14134.
- 6) A. Natori, M. Murayama, and H. Yasunaga, Surf. Sci. 357/358 (1996) 47.
- 7) 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: Surf. Sci. 376 (1997) 69.
- 8) S. Heike, S. Watanabe, Y. Wada, and T. Hashizume: Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 890.