

半導体表面の電子輸送 — 原子スケール低次元電子系としてのシリコン表面電子バンド —

長谷川修司

東京大学大学院理学系研究科 & 科学技術振興事業団戦略的基礎研究

1 原子層程度の微量の異種原子がシリコン結晶表面上に吸着すると、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になります。このサブゼミでは、2次元金属および擬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。具体的には、走査トンネル顕微鏡 (STM)、光電子分光法 (PES)、電子エネルギー損失分光法 (EELS)、それにマイクロ4端子プローブ法など表面科学特有の実験手法によって明かにされた表面電子バンドが主役を演じる様々な現象 (対称性の破れを伴う表面での相転移、電子定在波、電荷密度波、2次元プラズモン、電気伝導現象) 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感じていただけたら幸いです。

I. 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4つの「手」を持っていて、隣のシリコン原子と手と手を取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」といいます。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おこして「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様々な表面超構造が出現することが見い出されてきました。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。バルク結晶には無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が向いてくるわけです。実際、表面電子バンドに由来する電氣的、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。本サブゼミでは、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紹介しましょう。具体的には、2次元金属的な表面電子状態が示す電子定在波やシートプラズモン、擬1次元金属的な表面電子状態が示すパイエルス転移などです。そして最後に、表面電子バンドへのキャリアドーピング現象や、マイクロ4端子プローブ法という新しい実験手法を利用して、表面電子バンドを通る電気伝導を直接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。

II. 表面電子バンド

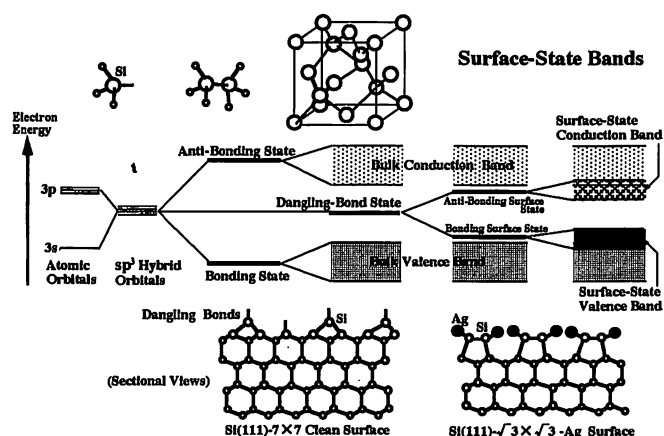


FIG. 1. A schematic illustration of energy diagram of atoms, molecules, and also in bulk and at surface of a silicon crystal.

はじめに図1を使って表面電子バンドとは何か、説明しましょう。シリコン原子の4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) 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 [2,3]。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、隣り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。だから、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。

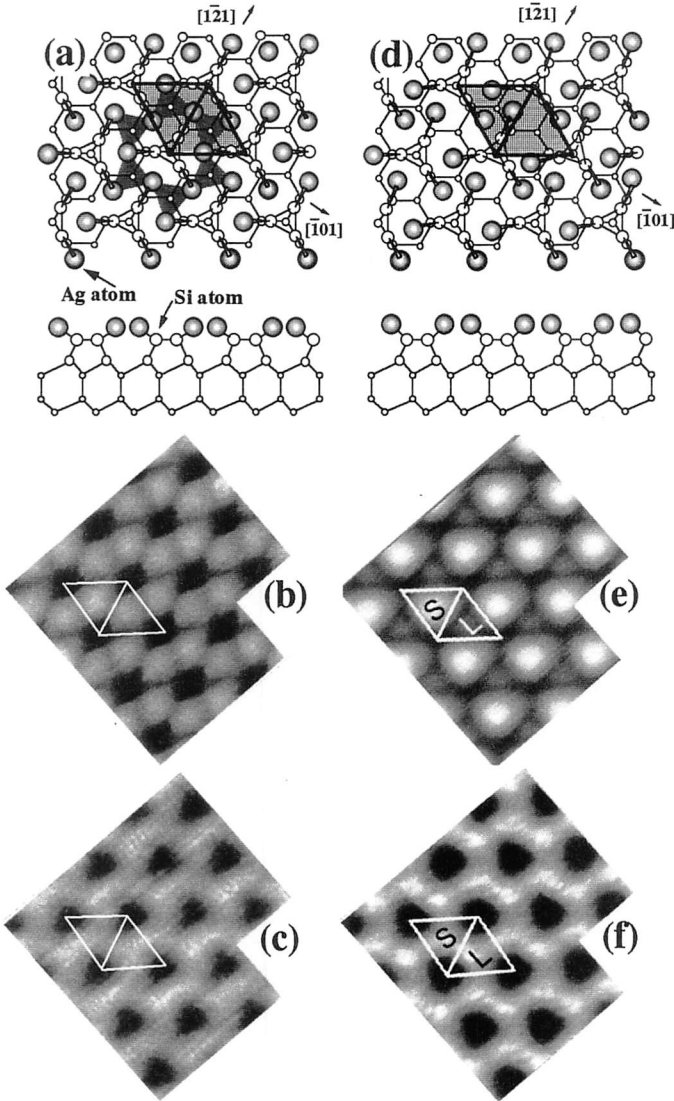


FIG. 2. (a)(d) Schematic illustrations of atomic arrangements (upper panel: plan view, lower panel: sectional view), and (b)(c)(e)(f) STM images of the Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface superstructure. (a) Its excited-state structure (so-called a honeycomb-chained triangle (HCT) structure). Filled circles are Ag atoms, and open circles are Si ones. A $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ unit cell is drawn. (b) Its empty-state and (c) filled-state STM images at RT. (d) Its ground-state structure (so-called an inequivalent triangle (IET) structure). (e) Its empty-state and (f) filled-state STM images at 62K.

III. 2次元金属：Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面

A. 原子配列

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、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造と呼ばれる表面超構造ができます。1原子層とは、Si(111) 結晶面に顔を出している原子数密度 (7.8×10^{14} atoms/cm²) に相当します。この表面超構造は、表面科学において長い間、最もよく研究された表面の一つで、今もって非常にたくさんの研究が続いています。それは、これからお話するように、原子構造や電子状態、それに電子輸送特性についておもしろい物理が次々と明らかになっているからです [4-6]。まず、原子配列について紹介すると、20年以上にもわたる長い論争の末、図2 (a) の模式図に示すような原子配列であると解き明かされました。銀原子は最上層のシリコン原子とイオン結合的な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 $\sqrt{3}$ 倍なので、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ と言います。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 単位胞の中に、二つの銀原子が作る三角形がありますが、その三角形が蜂の巣状に繋がっているので、特に Hentycomb-Chained Triangles (HCT) 構造と呼ばれており、高橋らが表面 X 線回折によって解き明かした原子配列です [7,8]。この原子配列モデルは、STM 像 (図2 (b) の非占有状態像と図2 (c) の占有状態像) を良く説明することが理論的に示されています [9,10]。非占有状態像 (b) では、輝点が蜂の巣格子状に並んでいます、これは、図2 (a) で示した銀原子の三角形の中心に状態密度の極大値があるからです。この表面は、現在、金属原子が吸着した半導体表面の典型的な「標準サンプル」になりつつあり、例えば、高分解能光電子分光法 (photoemission spectroscopy, PES) [11]、原子間力顕微鏡 (atomic force microscopy, AFM) [12-14]、X 線回折による埋もれた界面の解析 [15,16]、ショットキー障壁の形成 [17]、第2次高調波分光法 [18]、STM からの発光現象 [19]、シートプラズモン [20]、第1原理理論 [9,10,21-23] などの研究対象となり、また、C₆₀ 分子層の成長や [24-27]、2次元原子ガス吸着の基板 [28] として利用されたり、あるいは、この表面の上に他の原子を吸着させて他の表面超構造などを形成させる基板として、幅広く利用されています [29-37]。

しかしながら、昨年、この HCT 構造は、基底状態ではないことが見い出されました。自発的に対称性が破れた状態がエネルギー的にさらに安定であることがわかり、その構造は、「非等価三角形 (InEquivalent Triangle, IET) 構造」と呼ばれています [21,38]。実際、62 K の低温で STM 観察すると、その非占有状態は図2 (e) のように六方格子状に見え、図2 (b) で示した室温での蜂の巣格子状とは明かに違います [38]。この低温 STM 像が、IET 構造 (図2 (d)) に対応しています。図2 (a) で示した HCT 構造では、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 単位胞内にある二つの銀原子三角形が同じ大きさだったのが、図2 (d) に示すように IET 構造では、

そのうちの一方が縮み、他方が大きくなっているのです。大きい三角形がある方を L-half と呼び、小さい三角形の方を S-half と呼びます。つまり、HCT 構造では $[1\bar{2}1]$ 方向に鏡面が存在し、 $p31m$ の 2 次元空間群に属していた表面が、IET 構造では、その鏡面が消え、 $p3$ の空間群となり、対称性が低くなってしまいます。低温での非占有状態 STM 像 (図 2 (e)) での輝点は、S-half の小さな銀原子三角形の中心に対応します。第一原理理論による計算によると、IET 構造は、HCT 構造に比べて $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 単位胞あたり 0.1 eV だけエネルギー的に安定です [21]。

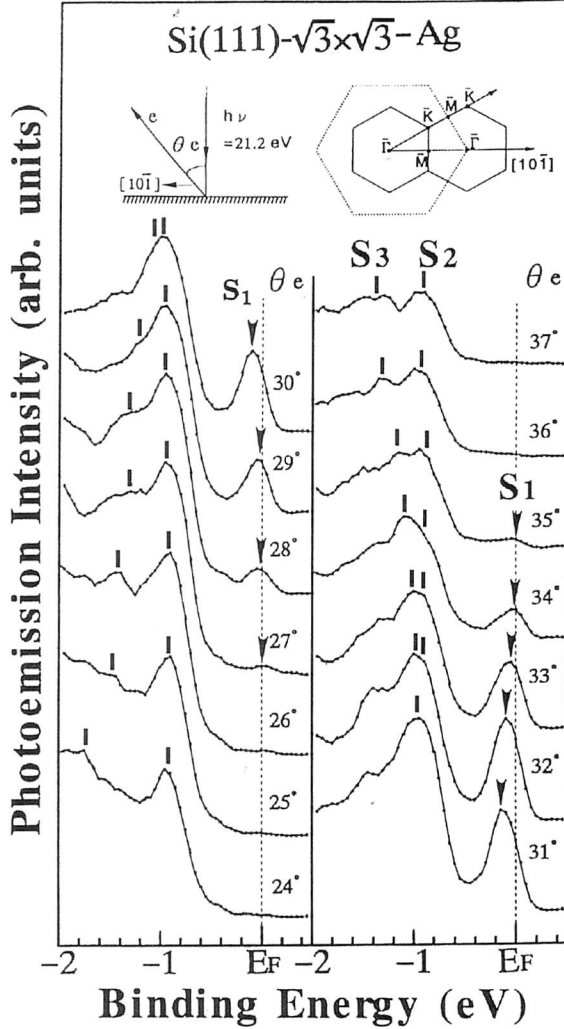


FIG. 3. A series of angle-resolved photoemission spectra taken from the $\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-\text{Ag}$ surface at RT along $[10\bar{1}]$ direction [41]. θ_e is the electron detection angle with respect to the surface normal. The unpolarized light of 21.2 eV from a He lamp irradiated the sample with normal incidence.

そうすると、次の新たな疑問に直面します。つまり、HCT と IET 構造の関係です。冷却することによって、この二つの構造の間で相転移があるはずですが、それはどんな性質の相転移なのでしょう？ また、大きさの違う二つの銀原子三角形が時間的に揺らいでいて、時間平均すると大きさの等しい三角形に見えているだけかもしれません。つまり、室温で見られた HCT 構造は、実は激しく揺らいで

いる IET 構造の時間平均なのかもしれません。これは、ちょうど、 $\text{Si}(001)$ 清浄表面の 2×1 構造で考えられていた対象ダイマー構造が、実は、低温で見られる非対称ダイマー構造の揺らぎの時間平均であったのと同じことなのかもしれません。この $\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-\text{Ag}$ 表面は、まだまだ魅力的な研究対象で、汲めども尽きぬ泉のようです。

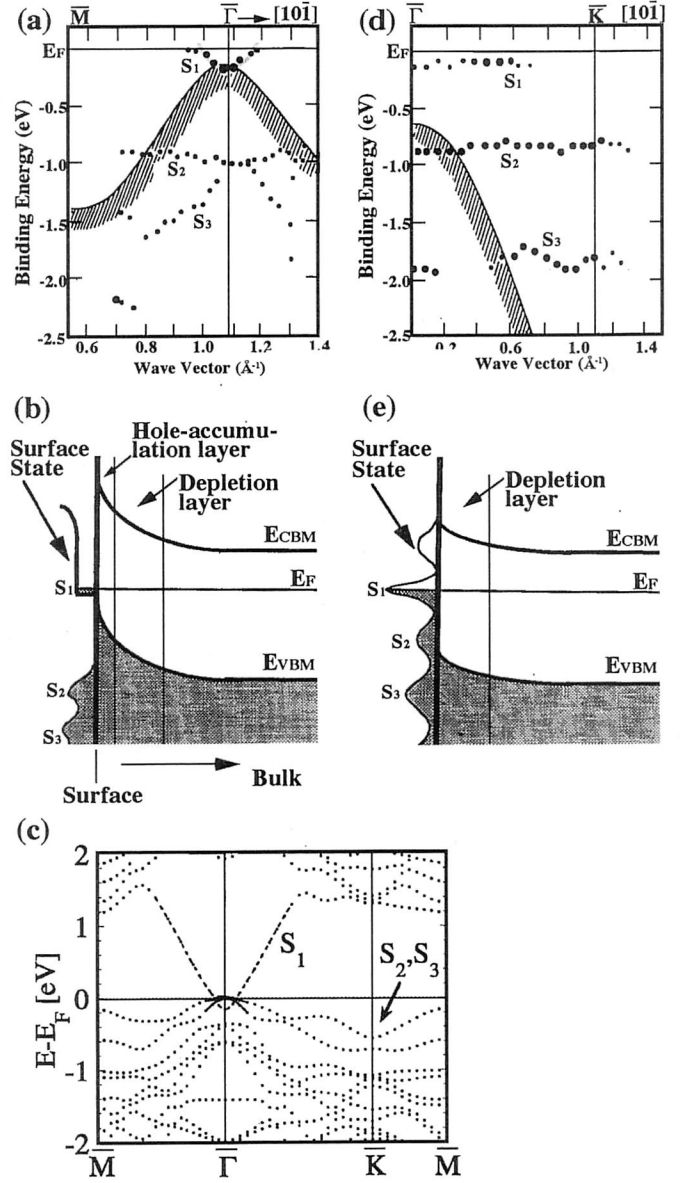


FIG. 4. Electronic structures of (a)(b)(c) the $\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-\text{Ag}$ surface and (d)(e) the $\text{Si}(111)-7 \times 7$ clean surface. (a)(d) 2D band dispersion diagrams of surface states, determined by ARPES [41,40]. $\bar{\Gamma}$ and $\bar{K}$ in (d), and $\bar{\Gamma}$ and $\bar{M}$ in (a) are symmetric points in the 1×1 and $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ surface Brillouin zones, respectively. The projected band structures of the bulk states are also included by curves with hatching. (c) 2D-band dispersion diagram obtained by a first-principles calculations [21]. (b)(e) Schematics of band diagrams showing surface states and surface space-charge layers. E_{VBM} : valence-band maximum, E_{CBM} : conduction-band minimum, E_F : Fermi level.

B. 電子状態

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 [39–41]。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と波数 (分散関係) を測定することができます。図 3 に示す ARPES スペクトル中に、 S_1 , S_2 , S_3 と名付けられた 3 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 4 (a) のようになり、それぞれ 3 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 (E_F) 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。このバンドの底は、フェルミ準位から約 0.2 eV 程度下に位置しているため、いくらかの電子 (およそ 1.6×10^{13} electrons/cm²) がこのバンドに蓄積されています。また、図 4 (c) に示すように、この放物線的なバンド S_1 は、第一原理理論計算によってよく再現されています [21]。それによると、 S_1 状態は、銀原子の 5p 軌道間の結合性状態であり、 S_2 と S_3 状態は、銀原子の 5s 軌道に由来しています [23]。表面電子バンド S_1 は、銀原子層にのみ存在するので、表面 1 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、ユニークな低次元電子系として、特異な物性の発現が期待されています。といいますのは、普通の 2 次元電子ガス (2DEG) 系は、半導体のヘテロ接合界面や表面反転層などに形成されますが、その「厚さ」は 10 原子層から 100 原子層に及び、表面電子バンドが作る 2 次元電子系に比べてずっと厚いからです。また、後で説明するように、表面上に適当な原子を吸着させると、この表面電子バンド内の電子密度を変えることができ、物性を制御する可能性があるからです。

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」の形で直接観て実感することができます [42]。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。試料表面と金属針との距離 d を 1 nm 程度に保ち、両者の間に 1 V 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、

$$I_t(x, y) \propto \rho(x, y) \cdot e^{-d(x, y)/\kappa} \quad (3.1)$$

と書け、 (x, y) 地点での試料表面・金属針間距離 $d(x, y)$ が小さい程たくさんの電流が流れることになります (κ は 0.2 nm 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 (3.1) 式は意味しています。だから、STM 像には、表面の凸凹と同時に、局所状態密

度の変化も画像に重なって写し出されているわけです。たとえば、Si(111)- 7×7 清浄表面では、STM 画像形成に寄与する電子状態は、最上原子層のシリコン原子のダングリングボンド状態であり、この電子状態は、各原子に局在しているので、一個一個の原子が分離して輝点として観察され、表面の凸凹と一致します。ところが、広がった波動関数を持つ電子状態を使って STM 画像を作る場合には、事情が多少違います。その場合、2 次元ブロッホ関数で波動関数を記述すると、そのうちの周期関数 (Cell 関数、単位胞内の構造を表す) の部分だけでなく、平面波の部分も画像形成に寄与し、今から述べる電子定在波を作ります。

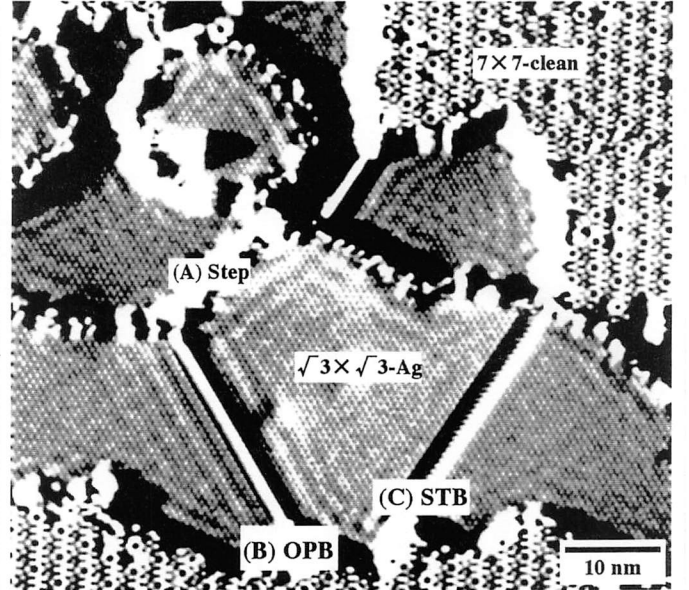


FIG. 5. An empty-state STM image of the Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface (partially the 7×7 structure remains) taken at 6K. The tunneling current is 0.18 nA with sample bias of 1.0 V [42].

図 5 は、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面を 6 K に冷やして観察した STM 像です。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 7×7 清浄表面構造領域が残っています。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

$$\Psi_i = u(x, y) \cdot e^{i(k_x x + k_y y)} \quad (3.2)$$

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

$$\Psi_r = R \cdot u(x, y) \cdot e^{i(-k_x x + k_y y)} \quad (3.3)$$

が生じます。よって局所状態密度は

$$\rho(E, x, y) \propto |\Psi_i + \Psi_r|^2 \quad (3.4)$$

$$= |u(x, y)|^2 \cdot \{1 + |R|^2 + 2|R|\cos(2k_x \cdot x - \eta)\} \quad (3.5)$$

と書けます。図5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) [45]。異なる電圧をシリコン・金属針間に印加すると (つまり異なるエネルギー準位 E で観察すると)、画像中の細かな原子尺の凸凹の周期は変化せず定在波の波長だけが変わります。これは、この表面電子バンドにいる電子のエネルギーと波数 $k_{//}$ の関係、つまり2次元分散関係 $E(k_{//})$ に従って変化します [42]。このことから、観察された干渉パターンは、表面モルフォロジーではなく、電子状態に由来していることがはっきりしました。

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。そうすると、皆さんは、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 [44]。

この表面とは対照的に、 7×7 清浄表面の S_1 バンドはフェルミ準位近傍でほとんど分散していません (図4 (d) 参照)。この S_1 バンドは、表面最上層の Si 原子のダングリングボンド状態であることが知られており、これは、図5の 7×7 清浄表面領域の輝点に対応しています。この電子状態がほとんど分散していないことから、この状態は局在状態であると言え、それゆえ電子定在波は期待できず、さらにこの表面電子状態を通る電気伝導度も低いのではないかと予想できます。実際、その伝導度は $10^{-8} S/\square$ 程度で [46]、これは第5節で述べる $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の伝導度よりおよそ4桁も低い値となっています。

図5の中のドメイン境界 (B) は普通の位相境界 (out-of-phase boundary, OPB) で、隣り合うドメインの間での位相のミスマッチに起因して形成されます [38,6]。その詳細は、図6 (a)(b) に示されています。一方、図5中の境界 (C) は、「表面双晶境界 (surface twin boundary, STB)」というもので、前述した低温での対称性の破れに伴って形成されるものです。その詳細は図6 (c)(d) に示されています。図5を見ると、位相境界 (B) でははっきりと定在波ができていないのに対して、表面双晶境界 (C) では定在波

が見えていません。言い換えると、表面双晶境界は、表面電子バンドの電子に対して透明で、ポテンシャル障壁にはならないということです。

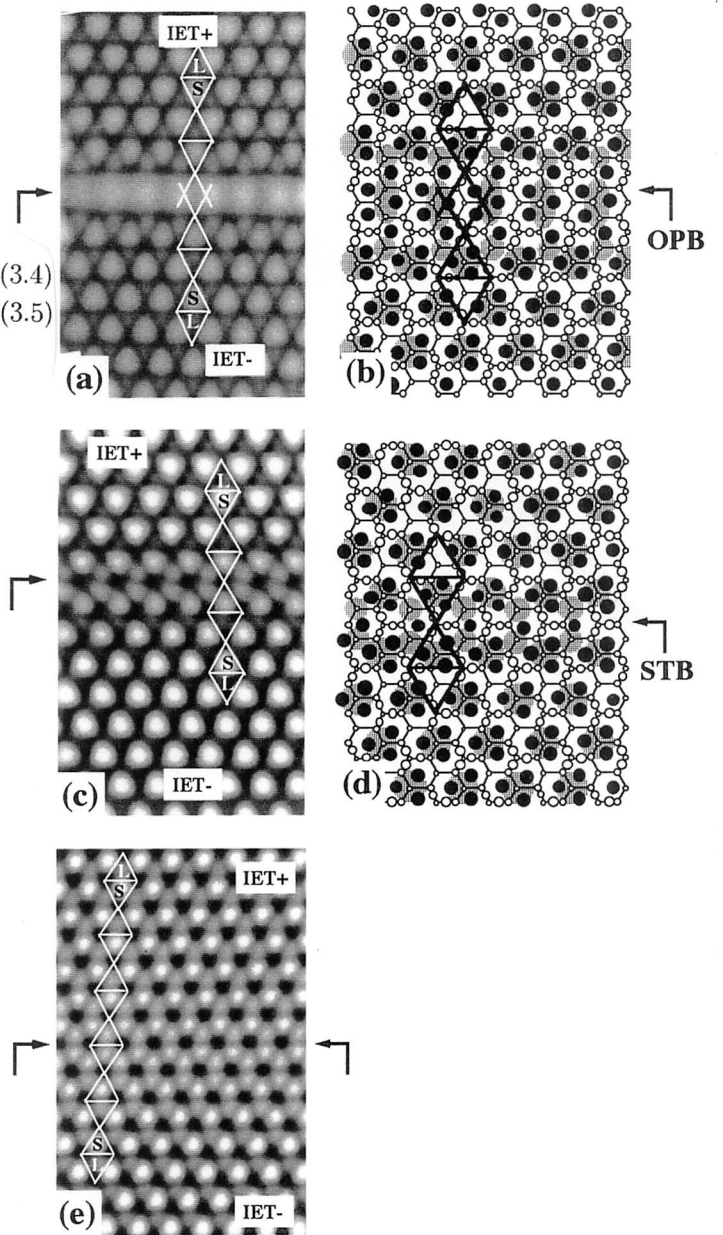


FIG. 6. STM images (a)(c)(e) and schematics (b)(d) of two-type domain boundaries on the Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface; (a)(b) out-of phase boundary (OPB), and (c)(d)(e) surface twin boundary (STB).

そうすると、ここで重要な疑問がわいてきます: ステップ端や位相境界、双晶境界などの各境界で、電子波動関数の透過率は、何%なのだろうか? 幾つかの論文では [45,47-50]、ステップ端を hard wall と仮定して電子定在波を解析しています、つまり、透過率はゼロを仮定しています。しかし、それは、ほんとうなのでしょうか? この透過率は、表面電子の移動度を決定する重要な物理量なので、きちんと測定する必要があります。たしかに図5を見ると、表面キャリ

アがステップ端やドメイン境界で散乱され、移動度が低くなっていることは容易に想像できますが、どの程度移動度を低くしているのか、定量的に知る必要があります。実際、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag の表面キャリアの移動度は、シリコンのバルク結晶中のキャリア移動度に比べ、およそ2桁も低いという測定結果があります [51]。

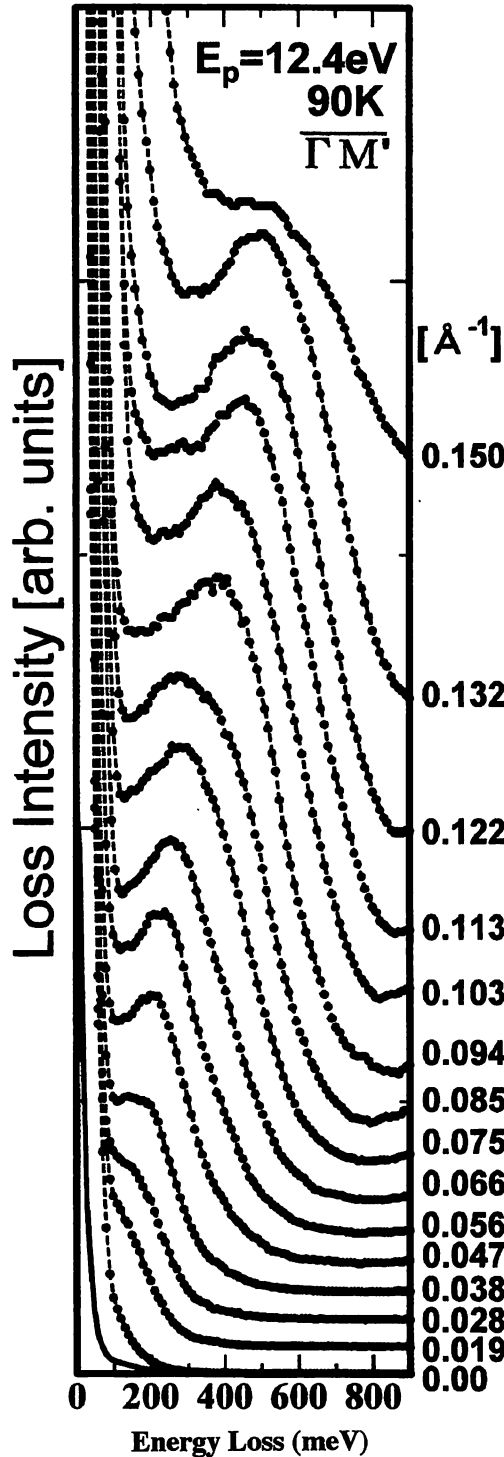


FIG. 7. Electron-energy-loss spectra taken from the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface at 90 K at different detection angles along $\Gamma - M$ direction in the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -surface Brillouin zone [20].

表面に下やや深いところに形成される表面空間電荷層の様子も、 7×7 清浄表面超構造と $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面超構造では異なります。図4 (b)(e) に示すように、 7×7 構造の下は空乏層状態となっているのに対し、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造の下は、バルクバンドが急峻の上に彎曲してホール蓄積層になっています。従って、表面のやや下層領域を通る電気伝導度もこの二つの表面で異なることが予想できます。このような電子輸送現象も、第5節で詳述します。

C. 表面電子バンド中のプラズモン

バルク金属結晶に荷電粒子や電磁波を照射するとプラズモンが誘起されますが（バルクプラズモン）、その類推から、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に存在する金属的な表面電子バンド S_1 中の電子が集団振動して、「表面電子バンドプラズモン、surface-state plasmon」ができてもおかしくありません。この surface-state plasmon は、普通の表面プラズモンとは全く違うものです。普通の表面プラズモンは、金属中で誘起されたバルクプラズモンが表面に顔を出したものであり、基本的にはバルク電子状態中のプラズマ振動なのですが、surface-state プラズモンは、文字通り表面電子バンド中のキャリアの振動なのです。

プラズモンを検出するには多くの場合、電子エネルギー損失分光法（electron-energy-loss spectroscopy, EELS）という実験手法が使われます。それは、単色化した低速電子線を試料表面に照射し、そこから散乱されてきた電子線のエネルギー分布を検出方向を変えながら測定します。ちょうど角度分解光電子分光法のように。そのエネルギースペクトルには、弾性散乱されてきた電子の他に、プラズモンを励起して、その分だけエネルギーを失った非弾性散乱電子のピークが検出されるのです。

図7は、12.4 eV の電子線を $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面に照射して得られた EELS スペクトルで、検出方向を一定方位に沿って変化させながらとったものです [20]。大きな弾性散乱ピーク（エネルギー損失がゼロ）の隣に非弾性散乱ピークがはっきり見えます。しかもそのピークは、検出方向を変えると、エネルギーが変化して 600 meV 程度まで分散していることがわかります。このデータから分散図（エネルギー vs 波数の関係）を作ることができます。このようにして得られた分散関係は、バルク Si 結晶の不純物ドーピング濃度やタイプ、それに照射する電子線のエネルギーに依存しないことがわかったので、スペクトルに現れたロスピークはバルク内部や表面空間電荷層での励起過程に起因するのではないということが言えます。つまり、前述した2次元自由電子的な表面電子バンド S_1 でのプラズモン励起だと言えます。実際、このプラズモンの分散関係から見積もった電子密度は、図4 (a) の S_1 バンドから見積もった電子密度にほぼ一致していました。このように、surface-state プラズモンを観察した例は他になく、これが世界で始めてになります [20]。

IV. 擬1次元金属：Si(111)-4×1-In 表面

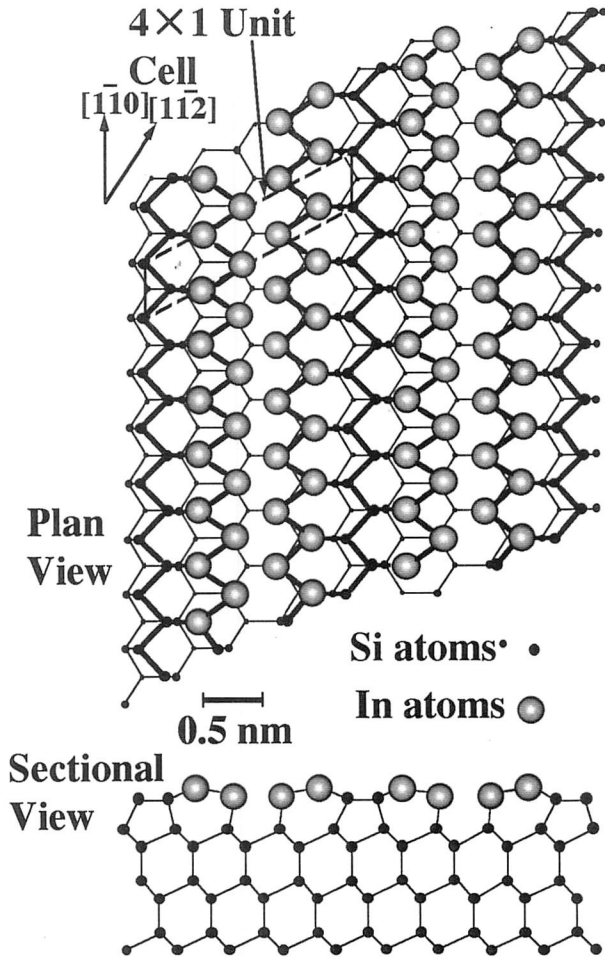


FIG. 8. A model of atomic arrangement of the Si(111)-4×1-In surface [53].

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1原子層に相当する量だけ吸着させて 300 °C 程度で熱処理します。そうすると、Si(111)-4×1-In と呼ばれる表面超構造が形成されます。しかし、その具体的な原子配列はまだ確定したとは言えない状況です [52]。図8に示したのは、最近、表面 x 線回折法による解析から提案された原子配列モデルです [53]。インジウム原子が特定の結晶軸方向に沿って四列の鎖状に並んで、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、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9 (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1本がインジウム原子鎖4本に対応し、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、この表面の電子状態は非常に異方的です。つまり、インジウム原子鎖に沿う

方向には金属的な性格をもち、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 [54]。彼らの結果を図10(a) 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) には、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9(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 [55]。

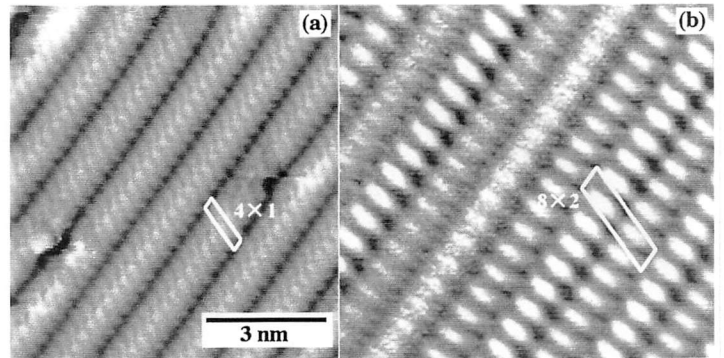


FIG. 9. (a) Empty-state STM images of the Si(111)-4×1 surface (a) at room temperature and (b) 70 K. The tunneling current was 0.2 nA with a bias voltage of 1.0 V [57].

図10(a) 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、ちょうど表面ブリル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10(b)）。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 [56]。

そこで、この表面を冷やしてみました [57]。はたして、2倍周期の変調が見えるではありませんか！ 図9 (b) は、70K で撮影した STM 像ですが、室温（図9 (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。だから周期性は4×2になります（実際の周期性は、8×2であることが電子回折からわかっていますが）。さざ波がはっきり見えるストライプもあれば、その隣りのストライプでは、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、(3.1) 式の局所状態密度 $\rho(x, y)$ の変調、つまり、期待した通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 [57]。最近の X 線回折によると [58]、4列のインジウム原子鎖のなかで原子の位置ががわずかに移動して三量体を作り、その結果2倍

の超周期が形成されるということです。さらに、ARPES 測定した結果、室温では図 10(a) 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 9(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 [57]。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 [59,60]、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？

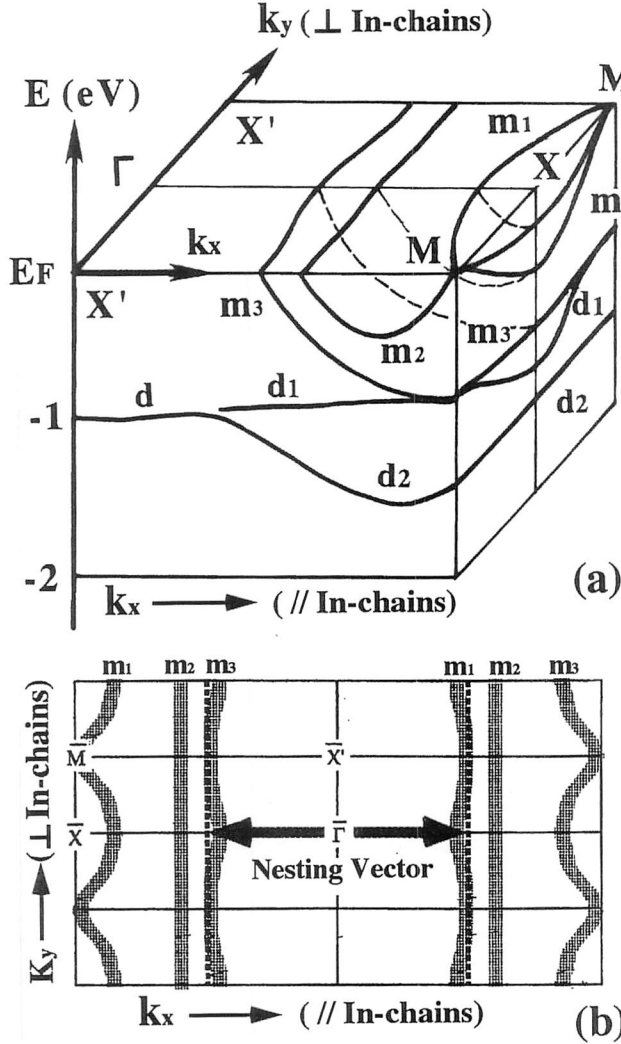


FIG. 10. Surface-state bands of the Si(111)- 4×1 -In structure, determined by ARPES at RT [54]. k_x and k_y are the components of wavevector along the indium chains and its perpendicular direction, respectively. (a) Band dispersion is drawn three dimensionally. (b) Fermi surface in the surface Brillouin zone.

この 4×1 -In 表面に関し、さらにおもしろそうな研究テーマは非フェルミ液体的な振る舞いの可能性です。1 次元金属は、一般に強い電子相関のために朝永-Luttinger 液体になると言われています [61]。低温の ARPES で観察

されたように、フェルミ準位近傍で金属端が消え、スペクトル強度が無くなっていることは、ひょっとしたらこの非フェルミ液体的な振る舞いの証拠になる可能性があります [62]。

V. 表面電子バンドを通る電気伝導

ここまで、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。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？」と思われる方も多いでしょう。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 [63]、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 [4]。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。

A. 超高真空中での 4 端子プローブ測定

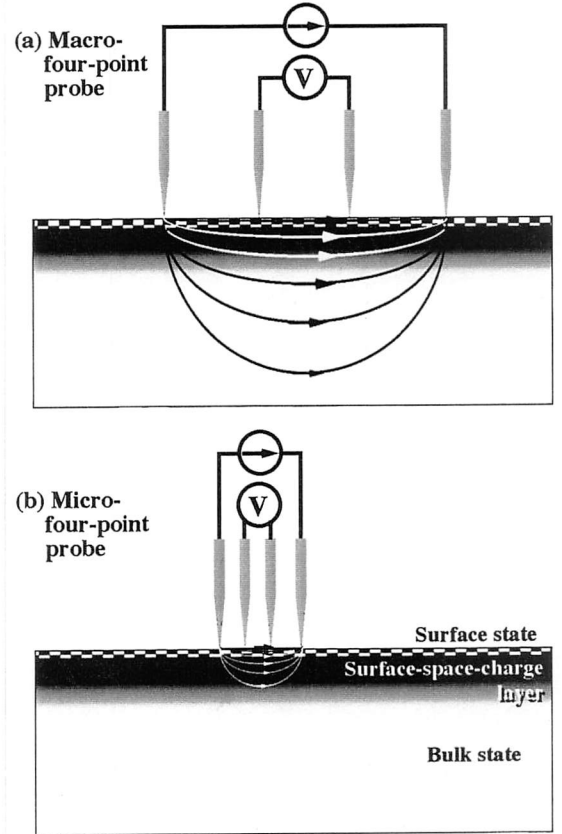


FIG. 11. Linear four-point probes in (a) macroscopic and (b) microscopic scales, with schematic illustrations of current paths near a semiconductor surface.

2 本のリード線を巨視的な距離において半導体表面に接触させ (例えば図 11(a) に示した 4 端子プローブ法によ

る電気伝導度の測定の際の外側の2本のプローブのように、その2本のリード線に電圧印加すると、半導体試料中または表面近傍を電流 I がながれます。そのときの電流の通り道は3つ考えられます [63]。(1) 最表面に形成される表面電子バンド (表面上にきちんとした表面超構造ができていない時)、(2) 表面の下表面空間電荷層でのバルク電子バンド (バンド彎曲が十分急峻な時)、(3) もっと内部のバルク電子バンド (表面構造や表面処理に依存しないバルク結晶の伝導度)。

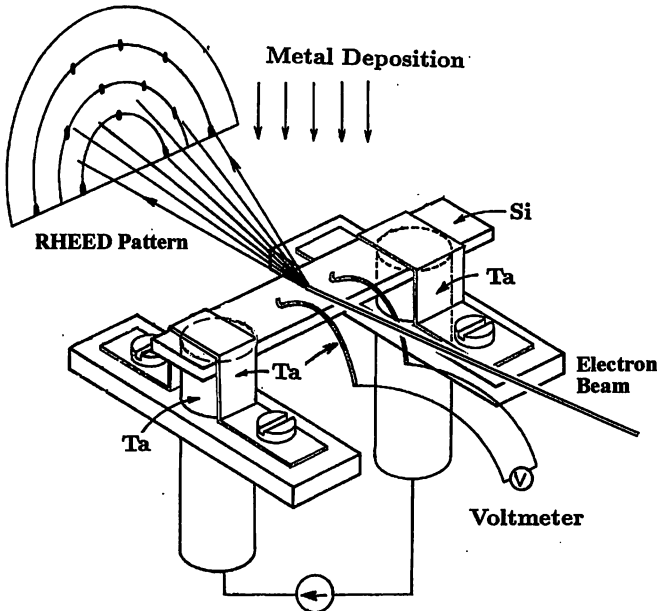


FIG. 12. A RHEED sample holder for *in-situ* electrical conductivity measurements in UHV using a "four-probe" method. After the surface superstructures are confirmed by using RHEED, the electron beam is always turned off during the subsequent conductivity measurements.

図 11(a) の内側 2 本のプローブで測定した電圧降下 V を使って、電気抵抗は、 $R = V/I$ と求められます (幾何学的な形状因子による補正がありますが今は簡単のため省略しています)。この 4 端子プローブ法によれば、プローブと試料との接触抵抗が効いてこないで、プローブとの接触がオーミック接触でもショットキー接触でもかまいません。しかしながら、このようにして測定された電気抵抗は、上述の 3 つのチャネルすべての寄与を含んでおり、3 つの寄与を別々に測定しているわけではありません。大気中での測定の場合、普通、表面は酸化・汚染されており表面超構造は形成されていませんので、測定された電気抵抗は上述の (3) だけのバルクの値だと解釈してもかまいません。しかし、バルクバンドが表面下で急峻に彎曲して電子蓄積層やホール蓄積層などの表面空間電荷層が形成されている特殊な場合、あるいは、超高真空中できちんとした表面超構造が保たれた試料の電気抵抗を測定する場合などは、上述の (1) と (2) の寄与が無視できなくなります。しかしながら、たとえ、そのような場合でさえ、(1) と (2) の寄与は極めて小さいでしょう。というのは、図 11(a) に示したように、プローブ間隔が巨視的な距離の場合、測定電流のほとんどはバルク結晶の内部を流れてしまうからです。

しかし、これから説明するように、実際に上述の (1) 表面電子バンドを通る電気伝導を検出することができました。

超高真空中での電気伝導度の「その場」測定に実際に使われた試料ホルダーを図 12 に示します。これによって、金属の蒸着や RHEED (反射高速電子回折) 観察が同時にでき、表面超構造を試料結晶上全面に作る事ができます [64,4]。試料表面の準備がすんだら、両端の Ta クランプから微小電流を試料に流し込み、細い 2 本の Ta 線によって試料中央部分での電圧降下を測定して抵抗を求めます。普通、Ta 線のプローブ間隔は 10mm 程度です。

このように室温で測定した同じウエハの電気抵抗を、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の場合と、銀原子が吸着していない 7×7 清浄表面の場合とで比較しました。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、測定された抵抗 R から $\sigma = (L/W)(1/R)$ (L はプローブ間隔、 W は試料結晶の横幅) なる関係式から面伝導度 (sheet conductance) σ 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) になりました。

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面は予想通り高い伝導度を示しました! これは、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、そう簡単に間屋はおろしてくれません。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面ができると、シリコンのバルクバンドが、図 4(b) 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) [65]。一方、銀原子が吸着していない 7×7 清浄表面の下は空乏層になっています (図 4(e)) [2,3]。このような表面空間電荷層の違いによる伝導度の差は、表面でのフェルミ準位の位置とバルク内部での位置がわかっていれば、半導体デバイスの教科書に書いてある方法で簡単に計算できます [66]。その計算をしたところ、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、表面空間電荷層の違いによるもので、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 [67]。

B. 追加吸着による伝導度の変化

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 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -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 [68]。すると、図 13(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 1000 個に対して、わずかに 8 個の銀原子がパラパラと吸着した状態)、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。

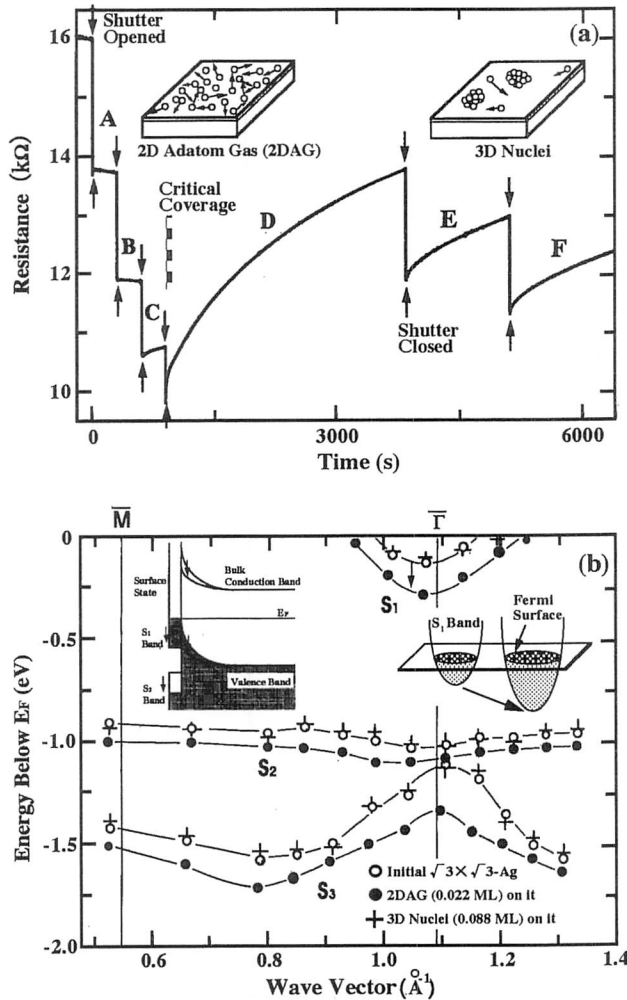


FIG. 13. (a) A resistance change of a Si wafer during intermittent Ag depositions (rate=0.24 ML/min) onto the Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface at RT. The Si wafer is n -type of 100 Ωcm resistivity. Downward arrows indicate the starting points of depositions, and upward arrows their end points. Ag atoms of amount of 0.008 ML are deposited during each deposition period (two seconds). A~F indicate the interruption intervals. (b) Two-dimensional band dispersion diagram of the S_1 , S_2 , and S_3 surface states for the three samples; the initial $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface (open circles), the same surface covered with 2DAG of 0.022 ML Ag (filled circles), and the same surface covered with 3D nuclei of 0.088 ML Ag (crosses). The spectra were recorded in $[01\bar{1}]$ direction, corresponding to the $\bar{\Gamma}-\bar{M}-\bar{\Gamma}$ direction in the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -surface Brillouin zone [51]. Thin solid lines are only for eye guide. Left inset: Change in band bending due to the 2DAG adsorption. Right inset: Change in Fermi disk due to the 2DAG adsorption.

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（三角格子上でパーコレーション臨界被覆率は0.5原子層です [69]）。

表面近傍の電子状態に何か変化があるはずですが、図4(b)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。つまり、表面の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（0.15~0.18eV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4(e)）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13(b)の左側の挿入図）。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13(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。

C. 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価電子帯のARPES測定をしました。その表面は、だいたい図13(a)の休止期間Cのときに相当します。その結果得られたスペクトルは、過剰な銀原子が吸着していない $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面のもの（図3）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左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13(b)の黒丸のようになります。0.022原子層の銀原子の追加吸着によって、 S_1 , S_2 , S_3 の表面電子バンドがすべて0.15eV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、極く微量の銀原子を $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -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13(b)左側挿入図参照）。ここで、 S_1 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、 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となります。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（図13(b)の右側挿入図）。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（およそ $1.6 \times 10^{13} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ から $3.5 \times 10^{13} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ に増加）、これこそが、図13(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た [51]。

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0.4mm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（図11(a)の測定電流はバルク内部を主に流れている

ではないか!)、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 13(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 13(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す。

D. 表面電子バンドへのキャリア・ドーピング

さて、図 13(b) 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だから (図 13(b) の左側挿入図)、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なければなりません。つまり、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ロマイグレーション現象で求められた符号と同じです [70]。また、図 13(b) の左側挿入図に示した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 個の価電子を供与していることとなります [4,40,51]。このような過剰な銀原子の吸着によって S_1 バンドの電子数が増加したことは、第 3 節で述べた surface-state プラズモンの分散関係の変化からも確認されています [20]。

また、 S_1 バンドはほぼ等方的な分散を示すので、そのバンド内の伝導電子数の増加 Δn は、図 13(b) のバンド分散図から見積もれます。また、実測された伝導度の増加 $\Delta \sigma$ は図 13(a) の抵抗の減少から換算できます。従って、

$$\Delta \sigma = e \cdot \mu \cdot \Delta n \quad (5.1)$$

(e は素電荷) の関係式から、この表面電子バンド内のキャリアの移動度 μ を見積もると、 $\mu \sim 10 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 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 5 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ます。今、そのような測定の準備を進めているところです。また、第 6 節で述べるマイクロ 4 端子プローブ (プローブ間隔が $8 \mu\text{m}$) を使うと、表面原子ステップを避けて伝導度を測定できますが、その結果から計算された移動度は、上述の巨視的なプローブ法で測定された値に比べて約 1 桁も高いことが分かってきました。この結果は、とりもなおさず、プローブ間隔が $10 \mu\text{m}$ 程度の巨視的な 4 端子プローブ法で求められた低い移動度はみかけのもので、表面原子ステップやドメイン境界によるキャリア散乱が支配的に効いていることを意味しています。

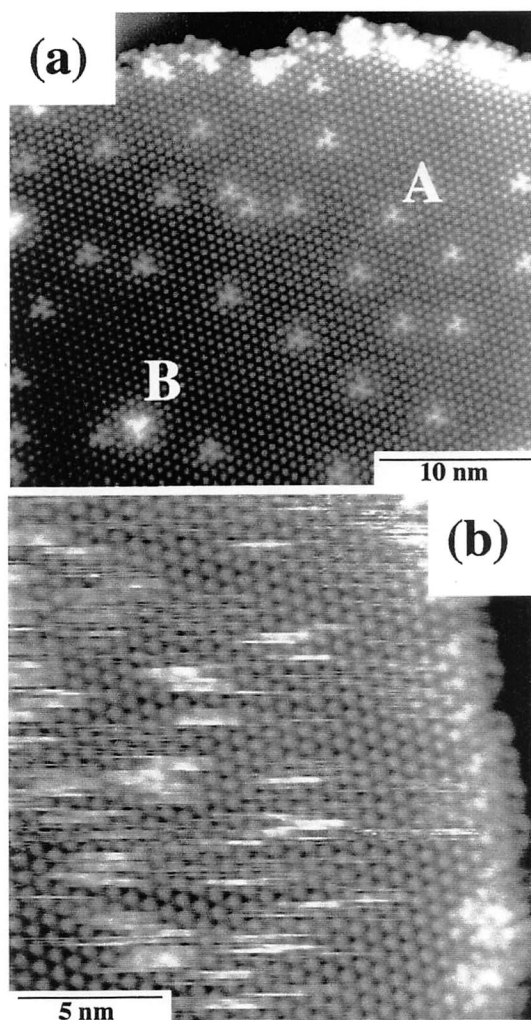


FIG. 14. Two-dimensional adatom gas (2DAG) of Ag on top of the Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface (a) frozen at 6 K, and (b) migrating at 65 K [28]. Star-like protrusions indicated by A are assumed to be single Ag adatoms because they are minimum units observed, while clusters indicated by B are thought to be composed of three Ag adatoms.

E. 2次元原子ガス (2DAG)

上述のように、室温に保たれた $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に吸着した極く微量の銀原子は電子ドーピングの働きをしますが、そのような銀原子はSTMでは観えませんが、それらの原子は表面上を動き回っている「2次元原子ガス (2-Dimensional Adatom Gas, 2DAG)」状態にあるらしいのです [68]。しかし、基板を低温に冷却して、そのような原子の表面上拡散を抑えて凍結させると、観るようになります [28]。図 14(a) は、6 K で撮影した STM 像ですが、過剰に吸着した銀原子が星状の輝点として観察されています。図 14(b) は 65 K で撮影した同様の表面で、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に追加蒸着された銀原子はもはや固定されていず、STM 探針の走査によって引きずられているのがわかります。この観察から想像するに、室温では、このような過剰吸着銀原子は、表面上の特定の場所に固定されず、非常にすばやく表面上を右往左往していることが容易に想像されます。これが、2DAG と呼んでいる所以です。

図 13(a) から、実は、室温基板上的 2DAG が、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 13(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 [71]。つまり、0.03 ML 以下の蒸着量では、2DAG が過飽和で定常状態にあるのです (過飽和度は約 1.0 にもなります)。臨界過飽和度を超えてガス状銀原子が凝集して形成された銀安定核は、走査電子顕微鏡で観察でき、10 nm 程度の大きさです [68]。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、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。つまり、図 13(b) 中の+で示されたデータは、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に臨界被覆率以上の 0.088 原子層を蒸着して 2DAG を凝集させた表面から測ったものですが、銀原子を追加蒸着させていない初期表面のデータ (白丸) に戻っていることがわかります。つまり、2DAG の吸着によって一度大きくなったフェルミ円盤がもとの小さなものに戻ったということです。これが、銀蒸着を止めると電気抵抗が上昇する理由です。この 2DAG の凝集過程で、表面下でのバンド彎曲は初期表面のホール蓄積層状態に戻っていることがわかりましたので、この場合も表面空間電荷層では抵抗の変化は説明できません。逆に言えば、図 13(a) の休止期間 D、E、F などでの抵抗上昇の様子は、銀原子の凝集過程についての情報を持っているわけです [68,4]。

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 CuO₂ 面にキャリアをドープ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 [41,72,73]。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 S₁ 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 [73])。

実際、Ca や Mg などの 2 価金属や In や Ga などの 3 価金属原子を $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に蒸着してみました。どれも伝導度の上昇をひき起しませんでした。単に $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面超構造を破壊して伝導度を下げる働きしかしませんでした [74]。

F. $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面超構造

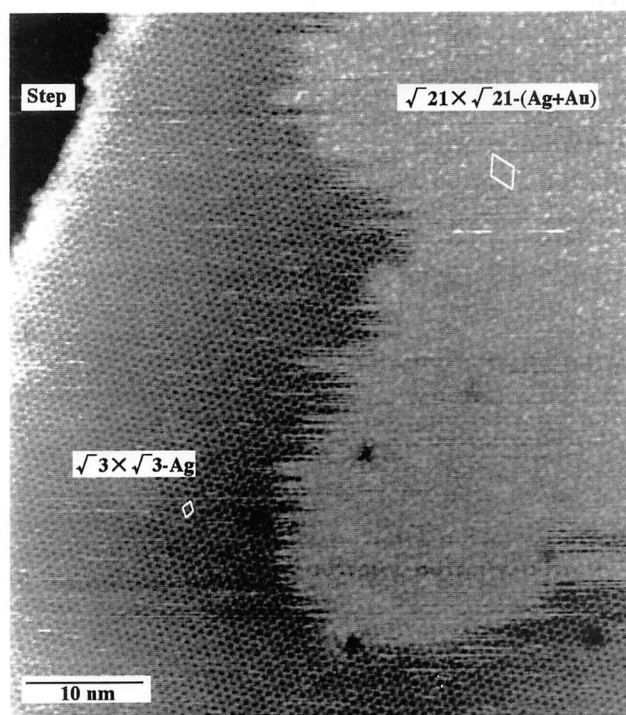


FIG. 15. STM image after Au deposition of about 0.1 ML coverage on top of the Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface at RT, showing formation of the $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ domains. Unit cells of the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ and $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ superstructures are shown by lozenges. The domain boundaries are very fuzzy because of mobile atoms. At about 0.2 ML coverage of Au, the surface is wholly covered with the $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ phase.

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、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 [41]。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、金吸着の場合には、金原子が 2

次元的に配列し始め、図 15 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。

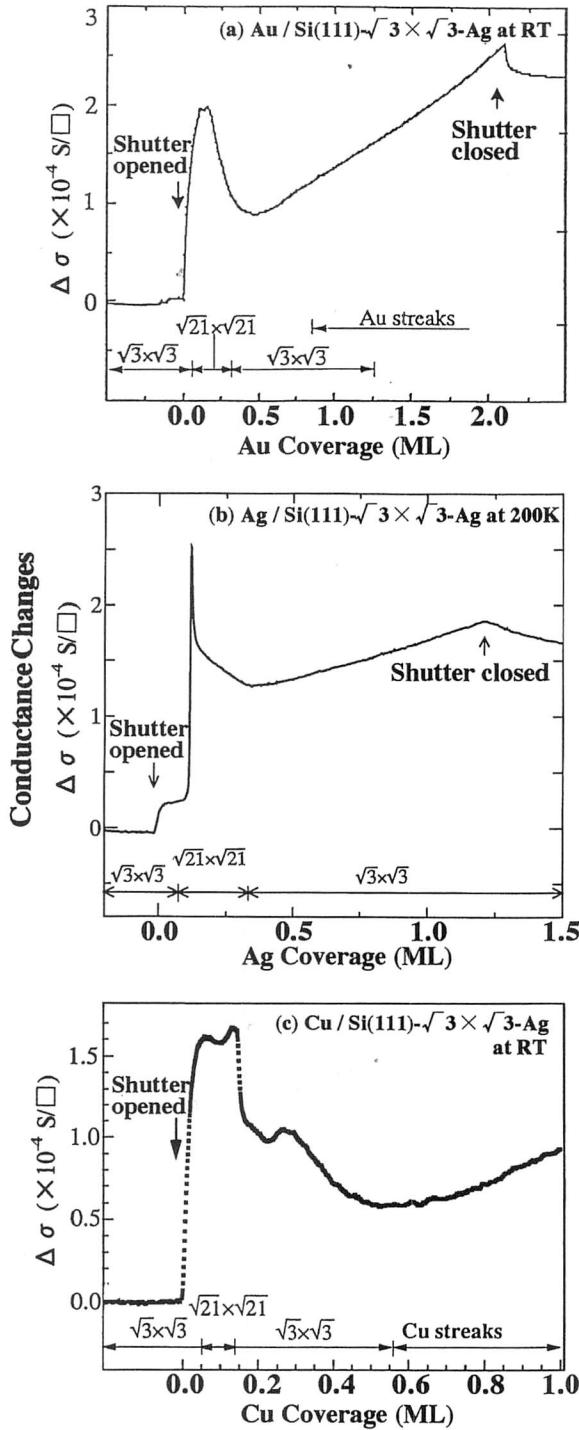


FIG. 16. Changes in sheet conductance of a Si wafer during depositions of (a) Au, (b) Ag, and (c) Cu on the Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface at (a)(c)RT and at (b) 200K, respectively. The measurements were done continuously during the metal depositions. The surface structures indicated at the respective coverage ranges were confirmed by RHEED in the separate runs of depositions under the same conditions.

しかも、金の被覆率がおよそ 0.2 原子層のときにこの超構造が表面全面覆い、それと同期して電気伝導度がさらに著しく増大するのです (図 16(a) 参照)。さらに金を蒸着し続けると $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 構造が壊され、別種の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 超構造 (金と銀の表面合金相と考えられています) になると伝導度が著しく減少します。つまり、 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 構造だけが非常に伝導度が高いと言えます。

図 16(c) に示すように、金原子の代わりに銅原子を室温の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に蒸着した場合でも、被覆率 0.1 ~ 0.15 原子層付近で同様の $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 構造が形成され、それと同期して伝導度が急上昇しています。銀原子の追加蒸着の場合でも、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面を 250 K 以下の低温に冷却すれば、同様の $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 構造が形成され、伝導度が上がることもわかりました (図 16(b))。0.2 原子層以上の貴金属原子を蒸着してしまうと、すべての場合に $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 構造が壊され、伝導度が減少しています [73]。

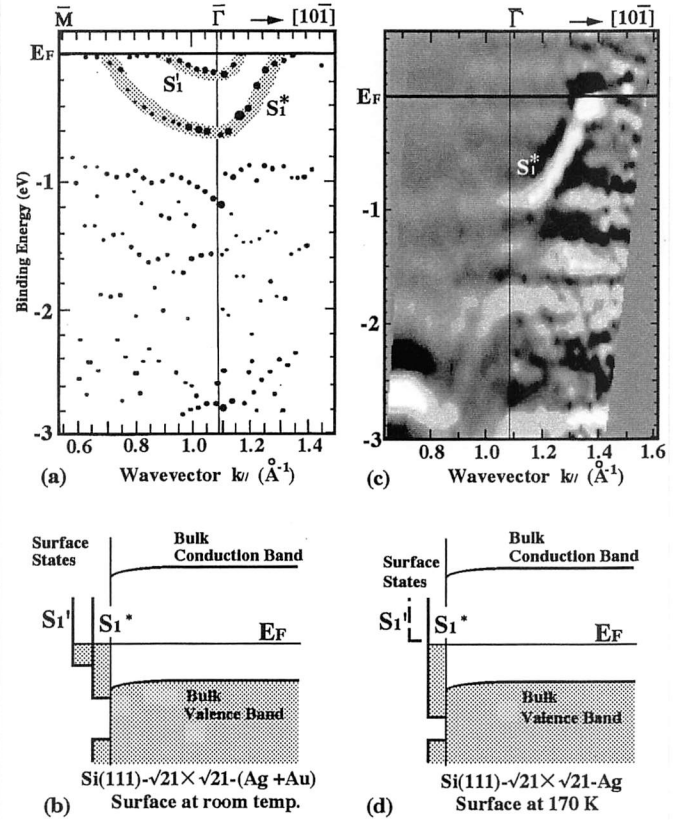


FIG. 17. Electronic structures of (a)(b) Si(111)- $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Ag+Au) surface at RT, and (c)(d) Si(111)- $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -Ag surface at 170 K. (a)(c) 2D band dispersion diagrams constructed from ARPES measurements [41,75]. Although both of the S_1' and S_1^* states are observed on the Au-induced $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ phase, only the S_1^* state appears on the Ag-induced $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ surface; its S_1' band may be located above E_F . (b)(d) Band diagrams representing the surface states and bulk states.

同様の現象、つまり $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面超構造の形成と伝導度の急上昇、は室温に保った $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上にアルカリ金属原子を (2DAG の臨界被覆率以上の量を) 吸着させても引き起こされることが見い出されました [72]。このよ

うに、0.1 原子層以下の極微量の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に吸着させると 2DAG が形成され、そのガス原子が基板の表面電子バンドにキャリアドーピングをして伝導度を上昇させるが、0.2 原子層程度の吸着量になると共通して $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 超構造を作り、さらに伝導度が上がります [4]。

貴金属原子の吸着によって形成される $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 超構造について、光電子分光法を用いて表面電子バンドと表面下のバンド彎曲を調べた結果、これらの超構造が示す高い表面電気伝導は表面空間電荷層に起因するのではなく、あたらしく形成された金属的な表面電子バンド S_1^* に起因していることがわかりました。その S_1^* バンドは、図 17(a)(c) のバンド分散図に示すように、もともとの $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の S_1 バンドに比べて大きなフェルミ波数を持って放物線的に分散しているバンドです [41,73,75]。

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。

VI. マイクロ 4 端子プローブ

4 端子プローブ法による電気伝導度の測定において、図 11(b) に示すように、プローブ間隔を極めて小さくすれば、測定電流の大部分が表面近傍のみを流れるようになるので、図 11(a) に示した巨視的な 4 端子プローブ法に比べて、表面感度が向上することが予想されます [76]。実際の試料内での電流分布は、図 11 に模式的に描いたほど単純ではないでしょう。それは、表面電子状態とバルク電子状態との間にショットキー障壁ができる場合もありますし [46]、あるいは表面空間電荷層とさらに内部のバルクとの間に pn 接合ができる場合もあるからです。しかし、プローブ間隔の縮小とともに表面感度が向上するという直感的な期待は多かれ少なかれ正しいことが我々のマイクロ 4 端子プローブを使った測定によって示されました。また、4 端子プローブを微小化することによって、表面上にある原子ステップやドメイン境界などの欠陥を避けて伝導度を測定することも可能となり、表面電子輸送特性をより明瞭に調べることが出来ます。

図 18 は、デンマーク工科大学マイクロエレクトロニクスセンターで開発されたもので [77-79]、プローブ間隔が 4、8、10、20、60 μm などいろいろなチップがシリコンの微細加工技術（原子間力顕微鏡に使われるカンチレバーを作るプロセスと似た手法）によって作られています。4 本のプローブはとても弾性変形しやすいので、試料表面に 4 本のプローブが完全に平行にセットされていない場合でも、単純に押し付けることによって全てのプローブを試料表面に簡単に接触することが出来ます。このマイクロ 4 端子プローブを超高真空走査電子顕微鏡 (SEM) / 分子線エピタキシー (MBE) 装置に装着しました [80]。このプローブチップを XYZ の 3 軸方向に微動できるようにピエゾアクチュエーターに取り付けました。SEM で観ながらプロ

ブを試料表面に接近させて接触させますので、狙った表面領域にソフトランディングできます。

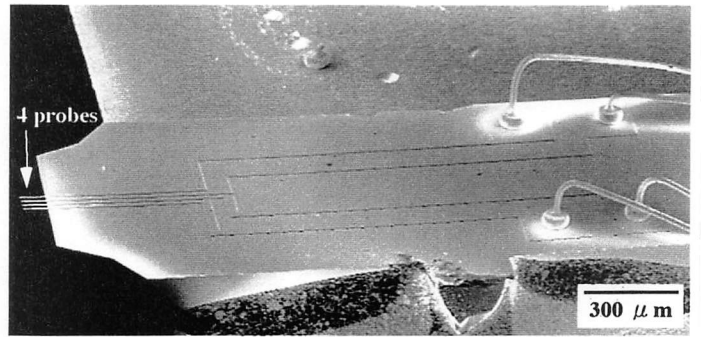


FIG. 18. A SEM image of a micro-four-point-probe chip [80].

ここで、10 μm 程度の広い領域でほとんどステップフリーの表面を作るためのテクニックを紹介します。このような表面が作れば、マイクロ 4 端子プローブでステップの影響を避けて電気伝導度を測定できるわけです。Si(111) ウエハを 1200°C 程度の高温で長時間通電加熱すると、シリコン原子のエレクトロマイグレーションによってステップが密集したステップバンチ領域とステップがほとんど無い真つ平らなテラス領域に分離します [81]。そのような表面の SEM 像を図 19 に示します。この場合、30 ~ 50 段のステップが密集した幅 2 μm 程度のステップバンチ領域と、ステップが 2、3 本しか走っていない幅 10 μm 程度のテラス領域とが交互にできていることがわかります。この顕微鏡像では、単原子高さのステップを可視化するため、450 °C に基板を保ちながら 0.1 原子層程度の銀原子を吸着させました。そうすると、ステップ近傍のみに $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造ができ、図 19(a) で白い線状の領域として観察されます。その他の黒い領域は、銀原子が吸着していない 7×7 清浄表面構造領域です。銀原子の吸着量を増やして 1 原子層までにすると、表面全面が $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造で覆われます (図 19(c))。

このようなステップバンチと広いテラス領域に分離した表面を作り、全面を 7×7 清浄表面構造か、または $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造で覆います。その表面に、図 20(a) に示すようにマイクロ 4 端子プローブを接触させます (プローブ間隔が 8 μm のチップを使っています)。4 本すべてのプローブが同一テラス上に接触することはできませんが、電圧降下を測定する内側 2 本のプローブだけは同一テラス上に接触してステップバンチを跨いでいません。一方図 20(b) では、プローブチップを少し移動させ、内側 2 本のプローブの間にステップバンチ領域が走っている状態で電気抵抗を測定しています。

このようにして、SEM で観察しながらプローブをポジショニングできるため、電気伝導に与えるステップの影響を実験的に測定することが出来ます。実際、同じ表面超構造でも、図 20(b) のように、ステップを跨いで測定すると、図 20(a) のようにテラス上で測定した場合より電気抵抗が著しく高いことが分かってきています [80,82]。これは、表面原子ステップが、表面電子バンド中のキャリアや空間電荷層中のキャリアを散乱して余分な電気抵抗を生じていることを直接示す結果です。このようなキャリア散乱

は、図5に示した電子定在波から容易に想像できることではありましたが [28]。

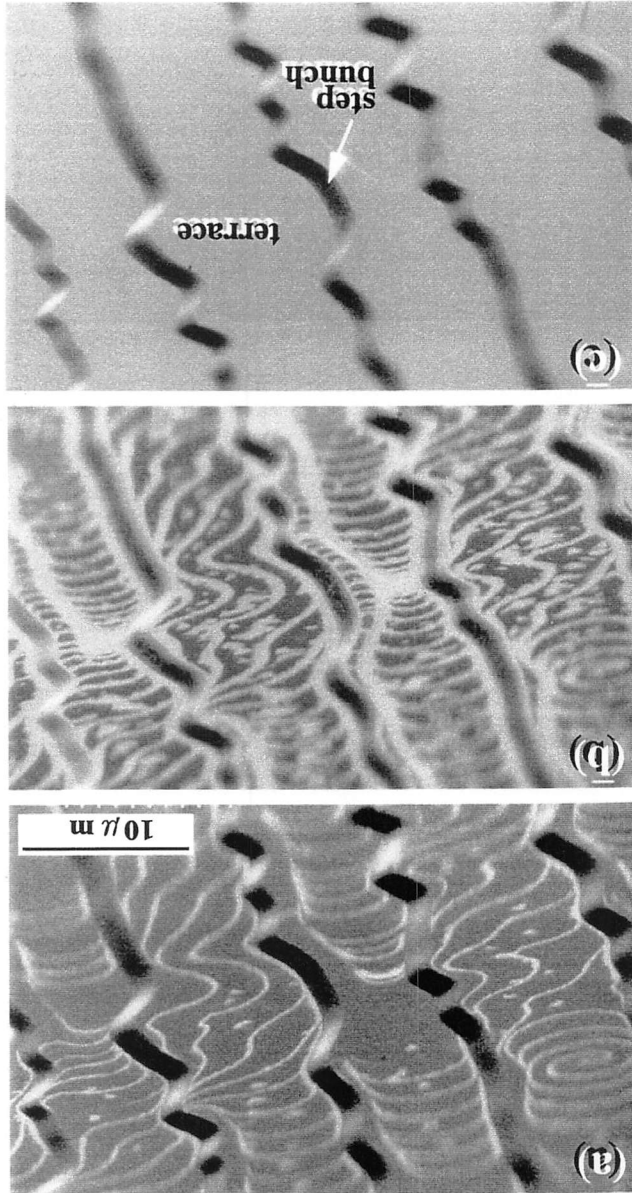


FIG. 19. Grazing-incidence scanning electron micrographs of a step-bunched Si(111) surface. (a)(b) Partially Ag-covered surface, coexisting the 7×7 (dark areas) and $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag (bright areas) domains. Ag coverages are around 0.1 and 0.4 monolayer, respectively. (c) Wholly Ag-covered $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface with one-monolayer Ag.

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面と 7×7 表面について、ステップの影響をなるべく減らすため、図 20(a) のようにテラス上で抵抗値を測定して比較すると、前者の表面がおおよそ 2 桁も低い値を示しました [80,82]。この結果と、第5節で述べた巨視的な 4 端子プローブ法で測定した結果（この二つの表面での抵抗値の差は 15% にすぎなかった！ [67]）を比較すると、マイクロ 4 端子プローブの威力が歴然とわかります。つまり、図 11 で期待したように、プローブ間隔を小

さくすれば表面感度が上がり、またさらに、ステップの影響を避ければ、表面超構造の違いに起因する伝導度の本来の差を明瞭に検出することができるのです。

マイクロ 4 端子プローブで測定された電気抵抗値を面伝導度に換算して解析すると、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面が示す非常に高い表面電気伝導度は、表面電子バンドに由来することがわかりました。第5節で述べたように、巨視的な 4 端子プローブによる測定では、 7×7 表面との伝導度の絶対値の比較だけでは表面電子バンドの伝導を結論できなかったわけですが（追加蒸着によるキャリアドーピングという形でのみ結論できました）、マイクロ 4 端子プローブによって、伝導度の単純な絶対値比較だけから表面電子バンドの伝導を確認することができました [82]。

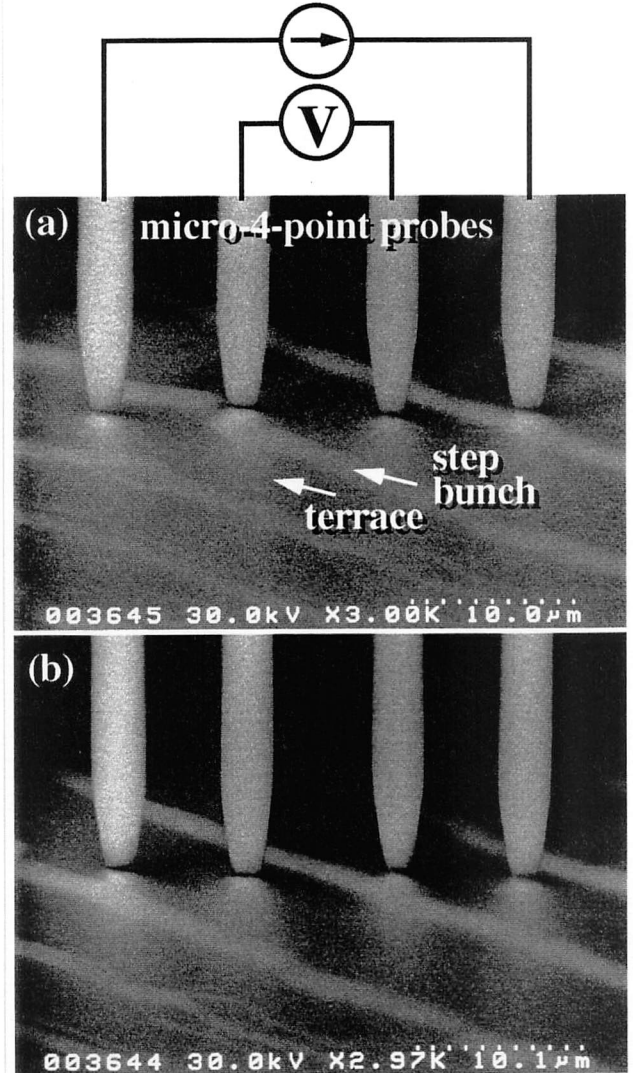


FIG. 20. Scanning electron micrographs showing the micro-four-point probes contacting to a silicon surface. Slightly brighter bands on the surface are step bunches, and wider darker bands are terraces. The probes were shifted between (a) and (b) [80].

VII. おわりに

ここでは、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 7×7 清浄表面上にあるダングリング・ボンド状態(図4(d)の S_1 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出ました[46]。そこで見積もられている伝導度は、ここで述べた $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面や $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面での値より約4桁も低い値です。彼等の結果は、我々の解析において 7×7 清浄表面での表面電子バンドによる伝導度を無視してきたことを正当化しています。図4(d)中の S_1 バンドで表されている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(ほぼ half-filled)、バンド分散が著しく小さいものです。従って、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(アドアトム)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が、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。

謝辞

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(現NTT)、武田さくら(現 奈良先端大)、白木一郎(現 学振)、姜春生(現 テキサス大)、イ冬暁(現 科学技術振興事業団)、中島雄二(現 NEC)、鳥山亮之介(現 日立)、大内暁(現 松下)の各氏の寄与によるものです。また、パイエルズ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と H. Y. Yeom 氏(現 韓国 Yonsei 大)にお世話になっていま

す。マイクロ4端子プローブでの研究は、デンマーク工科大学マイクロエレクトロニクスセンターの François Grey 氏のグループとの共同研究です。プラズモンに関しては、ハノーバー大学の Martin Henzler 教授との共同研究です。塚田捷教授と相澤秀昭博士には理論的な側面からご協力いただいています。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。

- [1] V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, *Surface Phases on Silicon*, Wiley, Chichester, 1994.
- [2] F. J. Himpsel, G. Hollinger, and R. A. Pollak, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 7014.
- [3] J. Viernow, M. Henzler, W. L. O'Brien, F. K. Men, F. M. Leible, D. Y. Petrovykh, J. L. Lin, and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 2321.
- [4] For review, S. Hasegawa, X. Tong, S. Takeda, N. Sato, T. Nagao, *Prog. Surf. Sci.* **60** (1999) 89.
- [5] For review, S. Hasegawa, C.-S. Jiang, Y. Nakajima, T. Nagao, and X. Tong, *Surf. Rev. Lett.*, **3/4** (1998) 803.
- [6] S. Hasegawa, N. Sato, I. Shiraki, C. L. Petersen, P. Boggild, T. M. Hansen, T. Nagao, F. Grey, *Jpn. J. Appl. Phys.* (2000), in press.
- [7] T. Takahashi, S. Nakatani, N. Okamoto, T. Ishikawa, and S. Kikuta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L753; *Surf. Sci.* **242** (1991) 54; T. Takahashi and S. Nakatani, *Surf. Sci.* **282** (1993) 17, and references therein.
- [8] M. Katayama, R. S. Williams, M. Kato, E. Nomura, and M. Aono, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 2762.
- [9] S. Watanabe, M. Aono, and M. Tsukada, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 8330.
- [10] Y. G. Ding, C. T. Chan, and K. M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 1454; *ibid.* **69** (1992) 2452.
- [11] G. LeLay, M. Goethelid, A. Cricenti, C. Hakansson, and P. Perfetti, *Europhys. Lett.* **45** (1998) 65.
- [12] K. Yokoyama, T. Ochi, Y. Sugawara, and S. Morita, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 5023.
- [13] N. Sasaki, H. Aizawa, and M. Tsukada, *Appl. Surf. Sci.* in press (2000).
- [14] T. Yamaguchi, Meeting Abstracts of the Physical Society of Japan, Vol. 54, Issue 1, Part 2, p. 301 (Hiroshima Univ., March 1999).
- [15] H. Hong, R. D. Aburano, D. S. Lin, H. Chen, and T.-C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 507; *Phys. Rev. B* **52** (1995) 1839.
- [16] K. Akimoto, M. Lijadi, S. Ito, and A. Ichimiya, *Surf. Rev. Lett.* **5** (1998) 719.
- [17] H. H. Weitering, J. P. Sullivan, R. J. Carolissen, W. R. Graham, and R. T. Tung, *Surf. Sci.* **70/71** (1993) 422; *Appl. Surf. Sci.* **70/71** (1993) 422; *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 7820.
- [18] T. Komizo, H. Hirayama, and K. Takayanagi, Meeting

- Abstracts of the Physical Society of Japan, Vol. 54, Issue 2, Part 4, p. 831 (Iwate Univ., September 1999).
- [19] S. Kagami, H. Minoda, and N. Yamamoto, Meeting Abstracts of the Physical Society of Japan, Vol. 55, Issue 1, Part 4, p. 780 (Kansai Univ., March 1999).
 - [20] T. Nagao, T. Hildebrandt, M. Henzler, and S. Hasegawa, submitted to Nature.
 - [21] H. Aizawa, M. Tsukada, N. Sato, and S. Hasegawa, Surf. Sci. **429** (1999) L509.
 - [22] Y. Kondo, J. Nakamura, and S. Watanabe, Abstracts of International Symposium on Surface Science for Micro- and Nano-Device Fabrication, p19 (Waseda Univ. Tokyo, Nov. 1999).
 - [23] H. Aizawa and M. Tsukada, Phys. Rev. **B59** (1999) 10923.
 - [24] G. LeLay, M. Gothelid, V. Yu Aristov, A. Cricenti, M. C. Hakansson, C. Giammichele, P. Perfetti, J. Avila, and M. C. Asensio, Surf. Sci. **377-379** (1997) 1061.
 - [25] T. Nakayama, J. Onoe, K. Takeuchi, and M. Aono, Phys. Rev. **B59** (1999) 12627.
 - [26] K. Tsuchie, T. Nagao, and S. Hasegawa, Phys. Rev. **B60** (1999) 11131.
 - [27] K. Iizumi, K. Ueno, K. Saiki, and A. Koma, Meeting Abstracts of the Physical Society of Japan, Vol. 54, Issue 2, Part 4, p. 815 (Iwate Univ., September 1999).
 - [28] N. Sato, T. Nagao, and S. Hasegawa, Phys. Rev. **B60** (1999) 16083.
 - [29] A. Ichimiya, H. Nomura, Y. Horio, T. Sato, T. Sueyoshi, and M. Iwatsuki, Surf. Rev. Lett. **1** (1994) 1.
 - [30] J. Nogami, K. J. Wan, and X. F. Lin, Surf. Sci. **306** (1994) 81.
 - [31] I. Homma, Y. Tanishiro, K. Yagi, in The Structure of Surfaces 3, S. Y. Tong, M. A. Van Hove, K. Takayanagi, and X. D. Xie, (Eds.), Springer, Berlin (1991) p. 610.
 - [32] Z. H. Zhang, S. Hasegawa, and S. Ino, Phys. Rev. **B52** (1995) 10760.
 - [33] C.-S. Jiang, X. Tong, S. Hasegawa, and S. Ino, Surf. Sci. **376** (1997) 69.
 - [34] X. Tong, S. Hasegawa, and S. Ino, Phys. Rev. **B55** (1997) 1310.
 - [35] X. Tong, Y. Sugiura, T. Nagao, T. Takami, S. Takeda, S. Ino, and S. Hasegawa, Surf. Sci. **408** (1998) 146.
 - [36] T. Nagao, S. Ohuchi, Y. Matsuoka, and S. Hasegawa, Surf. Sci. **419** (1999) 134.
 - [37] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, and M. Katayama, Surf. Sci. Rep. **35** (1999) 1.
 - [38] N. Sato, T. Nagao, and S. Hasegawa, Surf. Sci. **442** (1999) 65.
 - [39] L. S. O. Johansson, E. Landemark, C. J. Karlsson, and R. I. G. Uhrberg, Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 2092; *ibid.* **69** (1992) 2451.
 - [40] S. Hasegawa, X. Tong, C.-S. Jiang, Y. Nakajima, and T. Nagao, Surf. Sci. **386** (1997) 322.
 - [41] X. Tong, C.-S. Jiang, and S. Hasegawa, Phys. Rev. **B57** (1998) 9015.
 - [42] N. Sato, S. Takeda, T. Nagao, and S. Hasegawa, Phys. Rev. **B59** (1999) 2035.
 - [43] J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. **B31** (1985) 805.
 - [44] 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 Ph. Avouris, Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 1071; D. Fujita, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 3904; J. Li, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **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 e 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。
 - [45] Ph. Avouris, I.-W. Lyo, and R. E. Walkup, J. Vac. Sci. Technol. **B12** (1994) 1447.
 - [46] S. Heike, S. Watanabe, Y. Wada, and T. Hashizume, Phys. Rev. Lett. **81**, 890 (1998).
 - [47] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, and S. Crampin, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 3332.
 - [48] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, and E. J. Heller, Surf. Rev. Lett. **2** (1995) 127.
 - [49] T. Yokoyama, M. Okamoto, and K. Takayanagi, Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 3423.
 - [50] T. Yokoyama, and K. Takayanagi, Phys. Rev. **B59** (1999) 12232.
 - [51] Y. Nakajima, S. Takeda, T. Nagao, S. Hasegawa, and X. Tong, Phys. Rev. **B56** (1997) 6782.
 - [52] A. A. Saranin, V. G. Lifshits, M. Katayama, and K. Oura, Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L306.
 - [53] O. Bunk, G. Falkenberg, J. H. Zeysing, L. Lottermoser, R. L. Johnson, M. Nielsen, F. Berg-Rasmussen, J. Baker, and R. Feidenhans'l, Phys. Rev. **B59** (1999) 12228.
 - [54] T. Abukawa, M. Sasaki, F. Hisamatsu, T. Goto, T. Kinoshita, A. Kakizaki, S. Kono, Surf. Sci. **325** (1995) 33.
 - [55] I. G. Hill and A. B. McLean, Phys. Rev. **B56** (1997) 15725.
 - [56] 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準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、ブリルアン領域境界が $\pm k_F$ 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、パイエルズ転移は、全エネルギーが減少するときのみ起る。
 - [57] 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. **82** (1999) 4898.
 - [58] C. Kumpf, O. Bunk, J. H. Zeysing, Y. Su, M. Nielsen, R. L. Johnson, and R. Feidenhans'l, submitted to Phys. Rev. Lett.
 - [59] T. Nishiguchi, M. Kageshima, N. Ara-Kato, and A. Kawazu, Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 3187.
 - [60] M. Ishida, T. Mori, and H. Shigekawa, Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 596.

- [61] G. Grüner, *Density Waves in Solids* (Addison-Wasley, Reading, MA, 1994).
- [62] G. LeLay, S. Hasegawa, V. Yu. Aristov, L. Giovanelli, S. Takeda, H. Enriquez, V. Derycke, P. Soukiassian, R. Belkhou, and A. Taleb-Ibrahimi, to be published.
- [63] M. Henzler, in *Surface Physics of Materials I*, ed. J. M. Blakely (Academic Press, New York, 1975) p. 241.
- [64] S. Hasegawa and S. Ino, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 1192.
- [65] S. Kono, K. Higashiyama, T. Kinoshita, T. Miyahara, H. Kato, H. Ohsawa, Y. Enta, F. Maeda, and Y. Yaegashi, Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 1555.
- [66] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed. (John Wiley & Sons, NY, 1981).
- [67] C.-S. Jiang, S. Hasegawa, and S. Ino, Phys. Rev. B **54** (1996) 10389.
- [68] Y. Nakajima, G. Uchida, T. Nagao, and S. Hasegawa, Phys. Rev. B **54** (1996) 14134.
- [69] N. E. Cusack, *The Physics of Structurally Disordered Matter* (Adam Hilger, Bristol, 1987).
- [70] H. Yasunaga and A. Natori, Surf. Sci. Rep. **15** (1992) 205.
- [71] A. Natori, M. Murayama, and H. Yasunaga, Surf. Sci. **357/358** (1996) 47.
- [72] S. Hasegawa, K. Tsuchie, K. Toriyama, X. Tong, T. Nagao, Appl. Surf. Sci. (2000), in press.
- [73] X. Tong, C.-S. Jiang, K. Horikoshi, and S. Hasegawa, Surf. Sci. **449** (2000) 125.
- [74] S. Hasegawa and S. Ino, Int. J. Mod. Phys. **B7** (1993) 3817.
- [75] X. Tong, S. Ohuchi, T. Tanigawa, I. Matsuda, T. Nagao, and S. Hasegawa, Phys. Rev. B, to be submitted
- [76] S. Hasegawa, Current Opinion in Solid State & Materials Science, (2000) in press.
- [77] P. Bøggild, C. L. Petersen, F. Grey, T. Hassenkam, T. Bjørnholm, I. Shiraki, S. Hasegawa, Proc Transducer 99 (Sendai, Japan, June 1999).
- [78] C. L. Petersen, "Microscopic four-point probes", Ph. D Thesis, Mikroelektronik Centret, DTU bldg. 345 east, DK-2800 Lyngby, Denmark (1999).
- [79] Micro-four-point probes are now commercially available; <http://www.capres.com>.
- [80] I. Shiraki, C. L. Petersen, P. Bøggild, T. M. Hansen, T. Nagao, F. Grey, and S. Hasegawa, Surf. Rev. Lett., in press.
- [81] A. V. Latyshev, A. B. Krasilnikov, and A. L. Aseev, Surf.Sci. **311** (1994) 395.
- [82] I. Shiraki, C. L. Petersen, P. Bøggild, T. M. Hansen, T. Nagao, F. Grey, and S. Hasegawa, submitted to Nature.