

半 導 体 表 面 での 電 子 輸 送

—点接触トランジスタから多探針STM—

長谷川 修 司* ・ 白 木 一 郎*
田 邊 輔 仁* ・ François Grey**

前世紀の最も重要な発明であるトランジスタは、半導体表面の電気特性、特に表面電子状態の研究から生まれた。しかし、表面電子状態そのものによる電気伝導については、今日に至るまでよくわかっていない。この「表面状態伝導」は、結晶表面のわずかに、2原子層だけを通るものなので検出するのが容易ではない。しかし、超高真空中で動作する四探針型走査トンネル顕微鏡やマイクロな四端子プローブなど、最近の新しい実験手法によって直接測定が可能となり、その結果、きわめて興味深い伝導特性が明らかにされ始めた。表面電子状態はバルク電子状態とはまったく異なる独自の特性をもつので、それ自体を「ナノマテリアル」と呼ぶほどである。近い将来、これは、ナノメートル・スケール低次元電子系の物性物理の舞台としてだけでなく、電子デバイスにとっても重要な役割を演じる可能性がある。

Keywords : surface electronic transport, point-contact transistor, scanning tunnelling microscopy, four-point probe, surface-state band

1. ま え が き

半導体表面についての科学は、いろいろな意味で、1947年の Shockley, Bardeen, Brattain による固体トランジスタの発明に端を発している。それ以前に Shockley らは、電界効果トランジスタを作ろうとしたが失敗している。そのアイデアはきわめて単純で、図1(a)に示すように、薄い絶縁体を挟んで半導体薄膜と金属(ゲート)電極を対向させ、両者の間に電圧を印加する。すると、半導体内に過剰の電荷が誘起され、それがキャリアとなって流れるので伝導度が変化すると期待した¹⁾。

しかし、そのようには動作しなかった。何が原因でうまくいかないのか、それを解明するには Bardeen の理論的頭脳が必要だった。彼は、半導体表面(絶縁体との界面)に特殊な電子状態が存在し、それが帯電することでゲート電極からの電界を遮へいしてしまうのではないかと考えた²⁾。つまり、ゲート電圧によって半導体側に誘起された電荷が、その「表面電子状態」にトラップされて動けなくなる。そのため、半導体内部では電極の影響をほとんど受けなくなり、電流を制御できない。これはきわめて重要な洞察であった。Brattain と Bardeen はこの遮へい効果を低減する方法を探し始めた。2本の金属針を接近させて Ge 結晶の表面上に接触させる。一方の針(エミッター)から電流を Ge 結晶に注入しているとき、その周りの電位分布をもう一方の針(コレクター)をプローブとして使って測定していた。

そのような実験中に彼らは増幅作用を偶然発見した。こ

れが点接触トランジスタである(図1(b))³⁾。エミッターに印加した微小な電圧信号が、大きな電圧信号になってコレクター側に出力されたのである(図1(b)下図)。その増幅度は、Ge 結晶に印加する電圧(ベース電極)に依存して変化した。このように、皮肉なことに彼らが発明したのは電界効果トランジスタと似ても似つかないものであった。点接触トランジスタでは、少数キャリアをバルクの電子バン

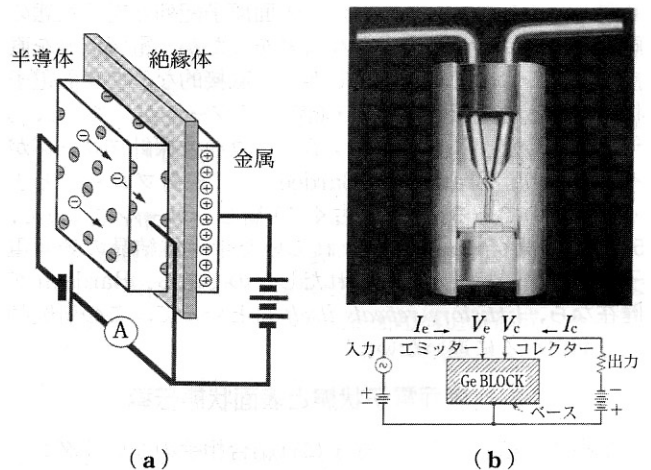


図1 (a) Shockley らが試みた電界効果トランジスタの模式図¹⁾。(b) Brattain と Bardeen が発明した点接触トランジスタのカットモデル³⁾。下図は、トランジスタ動作させるための回路図。

*東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1.

分類番号 2.2, 3.1

E-mail: shuji@surface.phys.u-tokyo.ac.jp

**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

Electronic transport at semiconductor surfaces — From point-contact transistor to multi-tip STM —. Shuji HASEGAWA*, Ichiro SHIRAKI*, Fuhito TANABE* and François GREY**.

*Department of Physics, University of Tokyo (7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033)

**MIC, Technical University of Denmark (Bldg. 345east, DK-2800, Lyngby, Denmark)

ドに注入することが本質的であり、表面電子状態が主役を演じるものではなかった。しかしながら、その後、電界効果トランジスタが実現したわけだが、それは Bardeen の鋭い洞察力のおかげであった。つまり、彼がはじめに考えたとおり、表面(界面)電子状態を可能な限り除去して、ゲート電界の遮へい効果を低減した半導体表面を見つけたことがブレークスルーになった。

現代的な表面科学の観点から見れば、Bardeen と Brattain が使った Ge 結晶の表面は汚く、「ill-defined」なものだった。なぜなら、彼らの実験は超高真空 (ultrahigh vacuum, UHV) 中ではなく、大気中で行われていたからだ。だから、Bardeen の表面電子状態という理想的な描像は、彼らの結晶表面には当てはまらなかったであろう。しかし、今日では、UHV 中で半導体表面の構造・組成を原子スケールできわめて精度よく制御することが可能となった。特定の原子を決められた数だけ表面に吸着させ、特定の周期で並べられる。その結果、「表面超構造」と呼ばれる特異な、しかし規則正しい原子配列構造を、結晶表面 1, 2 原子層だけに作ることができる⁴⁾。表面での原子配列構造を制御して表面電子状態を変えることができるのである。

もし、Brattain と Bardeen が、彼らの二探針プローブを使って、今日われわれが扱っている「well-defined」な表面超構造にアクセスしたら、彼らはいったい何を発見したのだろうか？ 彼らの点接触トランジスタの実験からすでに半世紀以上たっているが、不思議なことにそれ以後、彼らのような多探針プローブを使った研究は表面科学の世界からほとんど消えてしまい、表面電子状態の伝導特性の研究は途絶えてしまった。そのかわりこの 50 年間、電子・X 線回折による表面原子配列の研究や光電子分光法による表面電子状態の研究などが大いに進歩した。走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunnelling Microscope: STM) は、Brattain と Bardeen の二探針プローブのうち 1 本の針で動作する装置といえるかもしれないが、表面原子配列と電子状態の両方の研究にきわめて大きな貢献をしたが、電気伝導を直接測定するものではない。しかし、直接的な形で表面電子状態を通る電気伝導を検出・測定するツールが、ここ 2, 3 年で登場した。ここで紹介するマイクロな多探針プローブがそれであり、Brattain と Bardeen の二探針プローブとよく似たものである。この (古くて) 新しいツールによって、50 年もの間ヴェールに包まれていた半導体結晶の表面電子状態の輸送特性が研究されだしたのである。Bardeen が健在なら、「History repeats itself!」といって、この研究動向を面白がるに違いない。

2. 表面電子状態と表面状態伝導

半導体の結晶表面での原子には結合相手のない「ダングリングボンド(未結合手)」が存在するため、表面の 1, 2 原子層で劇的な原子の並び替えが起こってこの数を減らそうとする。その結果、形成される表面原子の特異な、しかし規則的な原子配列を「表面超構造」と呼ぶ。さらに、表面上に 1 原子層程度の極微量の異種原子を吸着させると、基板結晶の表面原子も巻き込んで並び替えがさらに進行し、まったく異なる表面超構造となり、さらに表面自由エネルギーの低い状態に落ち込む。吸着原子の種類や量を制御すると多種多様な表面超構造が形成され、今までにシリコン結晶表面上だけで 300 種類以上発見されている⁴⁾。この「吸

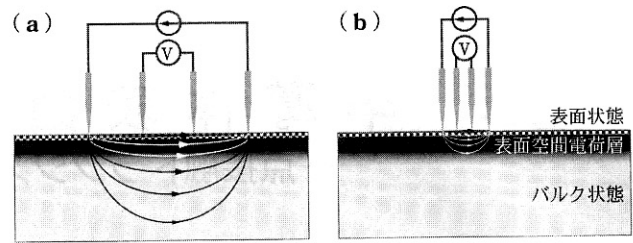


図2 四端子プローブ法の模式図。(a) マクロ四端子プローブ法、(b) ミクロ四端子プローブ法。

着表面超構造」では、吸着原子のバルク結晶やシリサイドのバルク結晶とはまったく異なる原子配列をとることが多いので、ユニークな電子状態が形成される。これが表面電子状態、あるいは「表面電子バンド (surface-state bands)」である。

この表面電子バンドが、表面直下に存在する表面空間電荷層の性質を支配する。過剰の正(負)の電荷が表面電子バンドに蓄積している場合、それを打ち消す反対符号の電荷が表面空間電荷層に蓄積され、その結果、バルク電子バンドが表面近傍で湾曲する(バンド湾曲)。このように、表面電子状態によって表面空間電荷層がキャリア蓄積層になるか、空乏層か、あるいは反転層かが決まる。この表面空間電荷層にいわゆる二次元電子(ホール)ガスが形成され、量子ホール効果や電界効果トランジスタ作用など、多様な電子輸送現象の舞台となっている。しかしながら、この解説では、表面空間電荷層ではなく、表面電子バンド自体の輸送特性に注目する。

物質の電気抵抗を測定するには、図 2 (a) に示す四端子プローブ法がよく用いられる。外側 2 本のプローブから電流を試料に流し込み、試料の電気抵抗のために生じる電圧降下を内側 2 本のプローブで測定する。このとき、この電圧プローブにはほとんど電流が流れないため、プローブ接触点での接触抵抗の影響を受けずに、試料での電圧降下 V だけを測定できる。測定電流を I とすると四端子プローブ法による電気抵抗は $R = V/I$ と求まる(定量的にはこれに試料の形状に依存した補正因子を乗じる)。

図 2(a) のように、測定電流は試料内の三つのチャネルを流れ得る⁵⁾：(1) 表面最上層での表面電子バンド(表面超構造が形成されている場合)、(2) 表面空間電荷層(表面直下でバルク電子バンドが湾曲してキャリア濃度が結晶内部と異なる場合)、(3) バルク電子バンド(結晶の十分内部の領域で、表面の状態や構造に依存しない)。

四端子プローブ法で測定される伝導度は、これら三つのチャネルすべての寄与を含んでおり、そのおのおのの寄与を分離することは難しい。大気中での測定の場合、結晶表面には表面超構造ができていない場合が多いので、測定された電気抵抗はバルクの電気抵抗(上述の(3))であると解釈してよい。特殊な場合を除いて、表面空間電荷層の伝導度の寄与さえ無視してよい。というのは、図 2(a) に示すようにプローブ間隔がミリメートル程度と大きい場合、測定電流のほとんどはバルク結晶内部を流れるので、表面層の寄与はあったとしても相対的に非常に小さいからである。

初期の表面科学研究において、半導体結晶の表面電気伝導度を測定したという実験がいくつか報告された^{6,7)}。

UHV 中でよく制御された形で表面超構造を変化させ、そのときの表面電気伝導度の変化を初めて測ったのが Moench らであった⁸⁾。彼らは、清浄な Si および Ge 結晶の表面で実験を行い、表面構造の変化と表面電気伝導度の変化が密接に相関していることを示した。しかし、これらのパイオニア的研究ではいずれも表面状態伝導 (上述の(1)) はまったく考えられておらず、バルク電子バンドの湾曲による表面空間電荷層の伝導 (上述の(2)) として解釈されていた。

表面状態伝導は、「表面鈍感さ」という欠点にもかかわらずマクロなプローブ間隔の四端子法を使って、表面電子バンドへのキャリアドーピングという形で初めて確認された^{9,10)}。その後、ほかの金属的な表面電子バンドによるきわめて高い伝導度が見いだされた¹⁰⁾。詳しくはほかの解説にある¹¹⁾。

表面状態伝導を測定する別な手法として、四端子プローブをマイクロ化するという方法がある。プローブ間隔を小さくして表面空間電荷層の厚さと同程度かそれ以下にすると、図 2(b) に示すように、測定電流が深さ方向にプローブ間隔と同程度しか侵入しないので、その大部分が表面近傍のみを流れることになる。その結果、図 2(a) に示したマクロ四端子法に比べて、より「表面敏感」な測定になる¹²⁾。マイクロ四端子プローブとして、2 種類のを第 4 章で紹介する¹³⁻¹⁵⁾。

表面電子バンドは、新しい種類の低次元電子系と見なせる。しかし、現状では、ほかの低次元電子系と比べて次のような特徴をもつので、その輸送特性の研究がますます興味深いテーマとなっている。

多様性：例えば、Si 表面上に 1 原子層程度の異種原子を吸着させただけで 300 種類以上の表面超構造が形成される⁴⁾。それらの表面電子バンドはきわめて多様な性質を示す。例えば、二次元金属¹⁶⁾、擬一次元金属¹⁷⁾、モット絶縁体¹⁸⁾、パイエルス絶縁体¹⁹⁾、朝永-ラッティンジャー液体、などの性質が明らかにされつつある。

寸法：表面反転層や半導体ヘテロ接合近傍の空間電荷層に形成される従来の二次元電子ガス (2DEG) 系の「厚さ」は 10 nm 程度なのに対し、表面電子バンド系は 1, 2 原子層程度の厚さで、ずっと「薄い」。そのほかの表面電子状態の例として、幅が数原子列の原子鎖が作る一次元金属的なバンドも知られている¹⁷⁾。これは、今までに知られている量子細線で最も細いものである。このように、表面電子バンド系は原子スケールの寸法をもつため、非常に短いフェルミ波長の電子系として、ナノメートルスケール・デバイスに適した量子効果の発現が期待できる。

制御性：今や半導体結晶表面の構造はきわめて精密に制御でき、作り分けることができる。それには、自己組織化現象を利用したり、原子・分子操作テクニックを利用したりする。このような原子スケールあるいはナノメートルスケールの加工技術と組み合わせれば、今までにないやり方で、電気伝導を制御できるかもしれない。

3. シリコン(111)表面；ケーススタディー

第 4 章で述べる電気伝導測定の試料として用いた表面超構造を紹介する。

3.1 Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面：二次元金属

250°C 以上に保った Si(111) 結晶表面上に 1 原子層の Ag 原子を蒸着すると、これが形成される。この具体的な原子

配列は、いわゆる「蜂の巣状連結三角形 (Honeycomb-Chained Triangle, HCT) 構造」として知られている (図 3(a))²⁰⁾。おのおのの Ag 原子が基板の Si 原子とイオン性の共有結合を作るため、ダングリングボンドがまったくない、きわめて安定な表面である (最近の研究によると、基底状態はこの HCT 構造ではなく、対称性の下がった原子配列であることがわかっている²¹⁾)。

この表面は、特徴的な表面電子バンドをもつことが角度分解光電子分光法^{16,22)} および第一原理理論計算²¹⁾ によって明らかにされた。図 3(b) の S_1 で示されているように、放物線の形をした表面電子バンドがフェルミ準位 E_F を横切っている。つまり、二次元自由電子的な状態を意味し (このバンドは等方的なので)、電子は表面に沿って自由に動ける進行波として振る舞う。また、このバンドは部分的に電子によって満たされているので金属的であり、それは、Ag 原子層とそれに結合している最上 Si 原子層だけに閉じ込められている。二次元金属と呼ばれるゆえである。

この二次元自由電子状態は、低温 STM によっていわゆる「電子定在波」として可視化できる²³⁾。この現象は、表面上を自由に動く電子の進行波が、原子ステップや欠陥などに反射されて形成される自己干渉パターンとして状態密度が変調されるものである。これは、表面状態伝導の直接的な測定ではないが、表面電子バンドを電子波が流れることを「実感」させる。

図 3(c) は、この $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の 6 K での STM 像である (Ag の蒸着量が 1 原子層より少なかったので 7×7 清浄ドメインが部分的に残存している)。 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag ドメインでは細かな周期で輝点が配列しているが、これがこの表面超構造の原子配列に対応する。それに加えて、原子ステップ端 (A) やドメイン境界 (B) 近傍に平行定在波パターンが重なって見える。画面中央やや右上の小さなドメインはステップやドメイン境界によって囲まれており、そこには同心円的な形の干渉パターンが見える。

この電子定在波パターンを見ていると、表面状態伝導に関する重要な疑問がわいてくる：ステップやドメイン境界で表面電子バンドの電子波が反射されているわけだが、そのときの電子波動関数の透過率 (あるいは反射率) はいくつだろうか？ この量は、表面電子バンドのキャリアの移動度という重要なパラメータを支配することになる。

3.2 Si(111)- 7×7 清浄表面：伝導性の低い金属

Si(111) 表面上に何も異種原子が吸着していない清浄な状態では、Si 原子だけで 7×7 表面超構造が形成される²⁴⁾。この表面にはダングリングボンドが残存しており、その状態に入っている電子が STM 像の輝点となって見えている (図 3(c) の 7×7 ドメインを見よ)。このダングリングボンドはお互いに最隣接位置ではないので、お互いの波動関数の重なりがほとんどない。それゆえ、ダングリングボンド・バンドはほとんど平坦である¹⁰⁾。

このような表面電子バンドの特徴のため、表面電子は進行波というよりは局在した電子として振る舞う。そのため、この表面電子バンドはフェルミ準位近傍に位置して金属的な性質を示しているにもかかわらず、図 3(c) の 7×7 ドメインでは電子定在波がみられないのである。この局在した表面電子状態のために、前述の $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面より 4 けた近くも低い表面状態伝導しか示さないことが報告されている²⁵⁾。

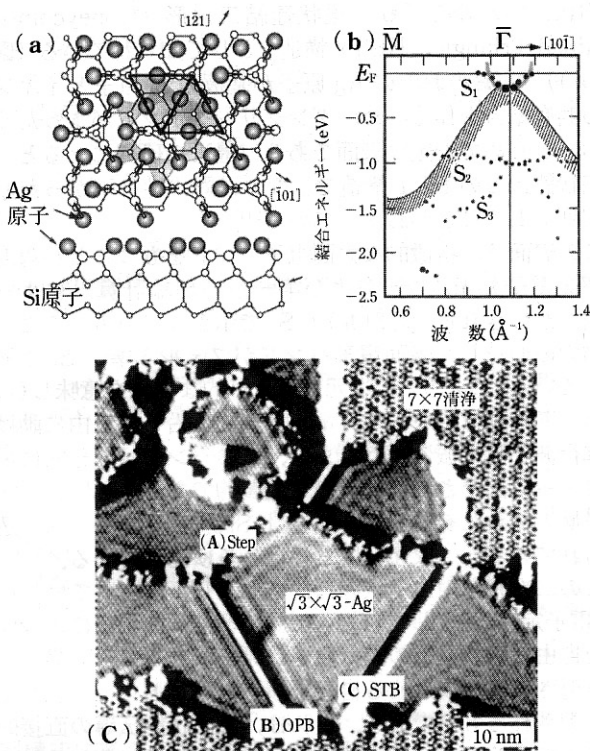


図3 Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面超構造. (a) 原子配列の模式図(いわゆる HCT モデル²⁰⁾(上: 平面図, 下: 断面図). (b) 角度分解光電子分光法から求められた表面電子バンドの分散図¹⁰⁾. 斜線つきの曲線はバルク価電子バンドの上端を表す. (c) この表面の 6 K での非占有状態 STM 像²³⁾. OPB: 位相ドメイン境界, STB: 表面双晶境界.

4. 表面状態伝導を直接測る

プローブ間隔がミリメートルからセンチメートル程度のマクロ四端子プローブ法による研究はすでに解説があるので¹¹⁾, ここではマイクロな四端子プローブ法に限る.

4.1 作り付けのマイクロ四端子プローブ法

間隔を $2\ \mu\text{m}$ まで小さくしたマイクロ四端子プローブがシリコン微細加工技術を駆使して作られた¹³⁾. その一つを図 4 に示す. これは, また物質表面での局所的な伝導度のマッピングにも使われている²⁶⁾.

このマイクロ四端子プローブを微動機構にセットし, UHV 装置に入れて Si 結晶表面の電気伝導の「その場」測定を行った. この装置では, 反射高速電子回折 (RHEED) でモニターしながら表面超構造を準備し, 走査電子顕微鏡 (SEM) で観察しながら試料表面上の所望の場所の伝導度

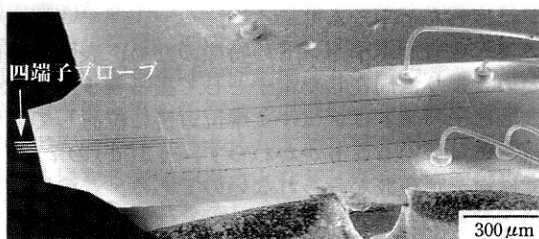


図4 ミクロ四端子プローブが作り付けられた Si チップの SEM 像¹⁴⁾.

が測定できる. 図 5 (a), (b) は $8\ \mu\text{m}$ 間隔の四端子プローブが試料の Si 結晶表面に接触して電気抵抗を測定しているときの SEM 像である. このように室温で測定された Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面での電気抵抗は, 同じ結晶 (厚さ $0.4\ \text{mm}$, 抵抗率 $50\sim 100\ \Omega\cdot\text{cm}$ の n 型) でも 7×7 清浄表面のときに比べて 2 けたも低いことがわかった¹³⁾. プローブ間隔が $10\ \text{mm}$ 程度のマクロ四端子プローブ法では, この二つの表面の電気抵抗はわずか 10% しか差がなかったことと比較すると²⁷⁾, 図 2 で述べたように, プローブのマイクロ化によって表面近傍の伝導度の違いを高感度で検出していることがわかる.

さて, この $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面と 7×7 清浄表面での伝導度の差は, 表面状態伝導に起因しているのか, あるいは表面空間電荷層の伝導の違いに起因しているのか? 表面下でのバルク・バンドの湾曲の定量的な解析の結果, 表面空間電荷層での伝導度の差は, 測定された伝導度の差の 1/10 程度しかないことがわかった¹³⁾. 表面空間電荷層より内部のバルク結晶での伝導は両者で同じなので, 残るのは表面状態伝導しかなく, 結局, 図 3 (b) で述べた $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の二次元自由電子的な表面電子バンド S_1 を通る伝導度が大きく寄与していることがわかった¹³⁾. この表面電子バンドを通る電気伝導はマクロ四端子プローブ法ですでに検出されていたが¹¹⁾, そのときには, 吸着不純物原子によるキャリアドーピングという現象によって初めて確認できたのであった. しかし, ミクロ四端子プローブ法では, 伝導度の直接比較によって表面状態伝導を確認できたのである.

ところで, 結晶表面上には原子ステップが必ず存在するが, それが表面電子を散乱することは図 3 の電子定在波の像が直接示すところである. そうすると, このキャリア散乱によって余分な電気抵抗がステップ端で発生するはずで, 実際それをマイクロ四端子プローブで測定した例を紹介

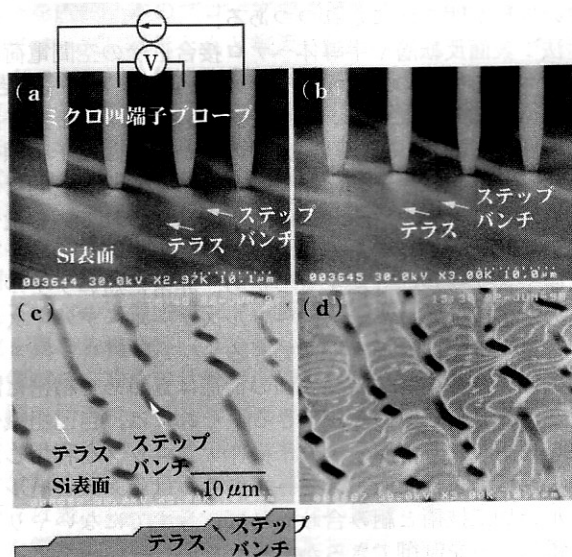


図5 (a), (b) UHV 中で Si 結晶表面にマイクロ四端子プローブを接触させて電気抵抗を測定しているときの SEM 像. Si 表面上でやや明るく見えている帯状の領域がステップバンチで, それ以外の暗い領域がテラス¹⁴⁾. (c) 試料の Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 結晶表面の斜射 SEM 像と, ステップバンチ・テラス構造を示す断面模式図. (d) (c) と同じ形状の 7×7 清浄表面上に微量の Ag を吸着させて単原子高さのステップ端を修飾したときの SEM 像. テラス上にも 2, 3 本のステップが走っているのがわかる.

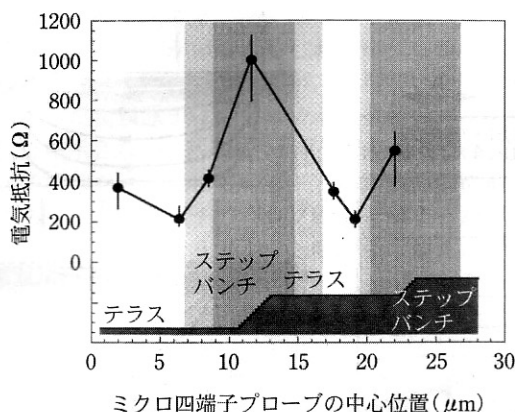


図6 ミクロ四端子プローブ（プローブ間隔 $8 \mu\text{m}$ ）を $\text{Si}(111)-\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ 表面上で一定方向に微動させながら測定した「電気抵抗のラインプロファイル」。各データ点は4本プローブの中心位置にプロット²⁹⁾。濃い灰色領域は、内側2本のプローブがステップバンチをまたいでいる状態を示し、薄い灰色領域は、内側2本のプローブのうち1本がステップバンチに、他方がテラス上に接触している状態を示す。シャドウのない領域は、内側プローブの2本とも同一テラス上に接触している状態を示す。

しよう。

まず、すでに知られている方法を使って²⁹⁾、ステップがほとんどない領域（テラス）とステップが密集している領域（ステップバンチ）を結晶表面上に作る。図5(c), (d)はそのような試料Si表面のSEM像である。10 μm 程度の幅のテラス領域と約2 μm 幅のステップバンチ領域が交互に形成されている。テラス領域ではステップが2, 3本しか走っていないので原子尺度で平坦だが（図5(d)）、ステップバンチ領域では、約300本の単原子段差のステップが密集して、いわば「だんだん畑」状態になっている。このような表面全面に 7×7 や $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ 表面超構造を作ると、広いテラス上にも狭い「だんだん畑」にも一様にこれらの表面超構造が形成される。

次に、SEMで観察しながらミクロ四端子プローブの内側2本を、試料表面上のテラス領域に接触させて電気抵抗を測定すると（図5(b)）、原子ステップの影響をほとんど受けはないはずである。一方、内側2本のプローブがステップバンチをまたいだ格好で試料に接触させて伝導度を測定すると（図5(a)）、ステップの影響をより多く受けるはずである。このように、プローブを微動させ、SEMで観察しながら測定領域を選択することができる。

図6は、このような形状をした $\text{Si}(111)-\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ 表面上で、四端子プローブを特定方向に直線的に移動させながら各地点で電気抵抗を測定した結果である。期待したとおり、ステップバンチをまたいだときには高い抵抗値を示し、テラス上では低い値となった。この結果はある意味では当たり前かもしれないが、表面原子ステップでのキャリア散乱による電気抵抗の増大を直接検出した最初の例であろう²⁹⁾。この測定から、一つの単原子高さのステップで生じる抵抗値が求められ、それからステップ端での電子波動関数の透過率（と反射率）が求められる。

4.2 独立駆動の多探針型 STM

さらに、プローブ間隔を狭くして、例えばナノメートル領域での伝導度を測定するため、いくつかのグループで多

探針STMの開発が試みられている。複数本のSTM探針をナノプローブとして用いて、表面伝導だけでなくカーボンナノチューブなどの極微構造の電子輸送特性を研究しようとするものである。複数本のSTM探針を独立に操作することは、上述の作り付けのマイクロ四端子プローブに比べてはるかに難しい。しかし、プローブ間隔や配列を任意に変えられるので、その有用性ははるかに大きいと期待されている。多探針STMの理論的考察も行われている^{30,31)}。

最初の二探針STM装置は、単一のスキャナー上に電気的に独立した2本の探針を作り付けたもので³²⁾、探針の間隔を変えることはできなかった。2本の探針を独立に駆動して探針間隔を自由にえられるタイプのUHV型二探針STMは青野らによって試作された³³⁾。その装置では、2本の探針を最小で100 nm程度まで近づけることができたが、それ以上近づけると探針同士の間でトンネル電流が流れてしまった。各探針が電気的に絶縁された状態で到達できる最小プローブ間隔は、探針先端の曲率半径で決まるので、よりアスペクト比の大きい鋭い探針を使えば、さらに小さなプローブ間隔が実現できると思われる。

ここまでくると、この2本の探針は見かけ上、図1(b)に示した点接触トランジスタのエミッターとコレクターの2本の針と同じ配置になっていることに気づく。しかし、Bardene-Brattainの当時とは違って、UHV中で表面構造がよく制御され、さらにナノメートル程度までプローブを近づけて半導体表面にキャリアを注入することができるのである。このような実験技術の進歩を思うと、そこから新しい何かが出てくるのでは、という漠然とした期待を抱くのは自然である。

図7は、われわれが製作した四探針型UHV-STM装置で4本のW探針を独立に駆動しているときのSEM像である¹⁵⁾。初め探針

間隔がミリメートル程度であるが、 piezo素子を使った微動機構によって探針間隔を600 nm程度までに近づけている。この装置を使って同一のSiウエハー（厚さ0.4 mm, n型抵抗率5~10 $\Omega\cdot\text{cm}$ ）を試料として、 $\text{Si}(111)-7\times 7$ 清浄表面と $\text{Si}(111)-\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ 表面の場合の電気抵抗を室温で測定した。プローブ間隔 d を1 mmから1 μm まで変化させて測定した結果が図8である¹⁵⁾。縦軸は、電流-電圧特性直線の傾き dV/dI

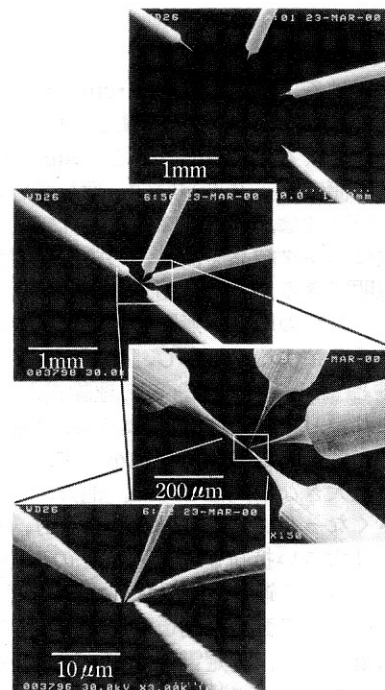


図7 四探針STM装置で4本のW探針を駆動しているときのSEM像¹⁵⁾。

(微分抵抗 R) そのものであり、プローブ間隔や試料形状に依存した幾何補正因子を乗じていない生の値である。

この結果をみると、抵抗値のプローブ間隔依存性が二つの表面でまったく異なることがわかる。7×7 清浄表面では、 d を変化させると特徴的に抵抗値が著しく変化し、特に $d < 10 \mu\text{m}$ になると急激に増大している。一方、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の抵抗値の変化は、それに比べるとときわめて小さい。これは両者で電気伝導の様子・メカニズムがまったく異なることを示す。また、 $d \sim 1 \text{mm}$ 程度のマクロ四端子プローブ法の状態では、両者の表面の抵抗値にそれほど差がないが、 $d < 10 \mu\text{m}$ のマイクロ四端子プローブ法状態になると両者の差は2~3けた

にも増大する。ちなみに、4.1 節で述べたプローブ間隔 $8 \mu\text{m}$ のマイクロ四端子プローブでの測定では、両者の差は2けた程度だったが、図8の結果とよく合う。プローブ間隔が $1 \mu\text{m}$ になると3けたもの差異になる。この結果は、図2で概説したように、 d が小さくなるほど表面敏感な伝導測定になっていることを改めて示すものである。

このデータを定性的に解釈してみる。まず、試料の Si 結晶を半無限の様な抵抗体と見なすと、簡単な電磁気学の演習問題にあるように、

$$R = \frac{\rho}{2\pi d} \quad (1)$$

と書ける (ρ は抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$])。この予想を、使用した試料の Si ウエハの ρ を使って図8中に描いてみると灰色の帯となる。 $10 \mu\text{m} < d < 100 \mu\text{m}$ では、灰色の帯と7×7表面の測定データ点がほぼ一致している。つまり、このプローブ間隔では、図8(B)に模式的に示したように、測定電流は主にバルク結晶を流れるので、測定値はバルクの抵抗率で説明できる。また、測定電流が試料裏面まで到達しないので、試料の厚さが無限の様な抵抗体と見なした(1)式とよく一致する。しかし、プローブ間隔がこれより大きくなると ($d > 100 \mu\text{m}$)、この理論式より大きな抵抗値を示す。これは、図8(A)に示すように、測定電流が試料裏面まで到達し、その結果電流分布がゆがめられる影響が現れ、見かけ上大きな抵抗値となる。他方、プローブ間隔が非常に小さくなった場合でも ($d < 10 \mu\text{m}$)、(1)式で予想される値より大きい抵抗値となる。その理由は $d > 100 \mu\text{m}$ の場合とまったく違う。図8(C)に示すように、プローブ間隔が小さくなって表面空間電荷層の厚み(この試料では $\sim 1 \mu\text{m}$) に近づくと、測定電流は主に表面空間電荷層を流れて下地のバルク状態にはあまり流れなくなると考えられる。7×7表面ではダングリングボンド準位がバルクのバンドギャップのちょうど真ん中に存在してフェルミ準位をピン止めしていることが知られているので²⁴⁾、表面空間電荷層はバル

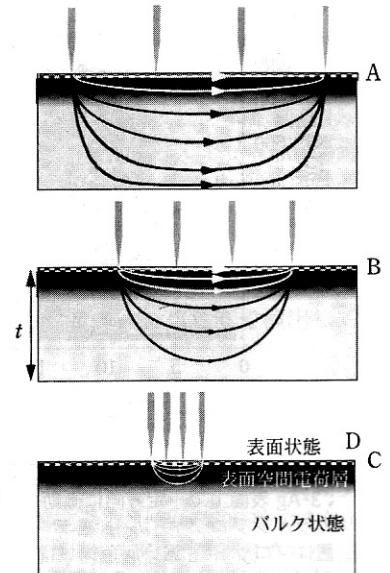
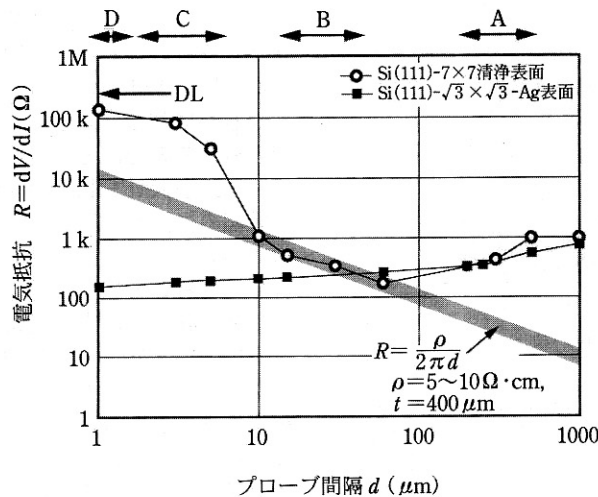


図8 四探針 STM 装置を使って室温で測定した Si 単結晶の電気抵抗のプローブ間隔依存性。結晶表面が Si(111)-7×7 清浄表面の場合、(○)と Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag の場合、(■)²⁹⁾。右図は、プローブ間隔に依存して測定電流分布が変化する様子を表した模式図。

クのフェルミ準位の位置にかかわらず空乏層となっている。そのため、測定される抵抗値はバルクの値より高くなるのである。

一方、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の電気抵抗は、(1)式にはまったく当てはまらない。無限大の二次元シートの抵抗体があった場合、その電気抵抗を等間隔の四端子プローブで測定すると、これまた簡単な電磁気学の演習問題であるが、 R は d に依存しない一定値を示す。図8に示した $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の測定データは、三次元的な半無限物体を仮定した(1)式よりむしろこの二次元抵抗体の場合に近い。つまり、この表面は、今までに述べてきたように、伝導度の高い二次元自由電子的な表面電子バンドをもつので、バルク内部の伝導度に比べて表面近傍の伝導度のほうがはるかに高いのである。

このように、プローブ間隔を変えることによって、電気伝導測定をバルク敏感モードから表面敏感モードに切り替えることができ、同時に、三次元的な電気伝導か二次元的な電気伝導か、明確に区別することもできる。

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の $d = 1 \mu\text{m}$ での抵抗値は面伝導度に直すと $10^{-3} \Omega^{-1}$ 程度になる。このきわめて高い伝導度のほとんどは表面電子バンドによるものであることは上に述べたとおりである。表面電子バンド S_1 の電子密度 n は光電子分光の測定から(図3(b))、 $n \sim 1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 程度なので、伝導度 $\sigma = e\mu n$ の関係式から移動度 $\mu \sim 1000 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ と求められる。この値は、バルク Si 結晶中での電子やホール移動度と同程度である。しかし、現状では $1 \mu\text{m}$ プローブ間隔で測定したとはいっても、その測定領域には原子ステップやドメイン境界がいくつか存在しているので、この移動度の値はこれらの欠陥による散乱のために下がっており、intrinsic な移動度はもっと高いと考えられる。

5. む す び

読者の中には、Si 結晶表面上に金属原子を吸着させたの

だから、表面電気伝導度が高くなることは何ら驚くことではないと思われる方がいるかもしれない。しかし、そんなに話は単純ではないということが、ご理解いただけたと思う。吸着した金属原子は、もはやその金属のバルク結晶固有の性質は示さない。基板のSi原子と結合を作って、特徴的な電子状態を生み出している。ここが表面超構造のポイントであって、構成原子のバルク結晶とはまったく異なる性質をもつ「ナノマテリアル」と呼ばれるゆえんである。だから、表面超構造でのユニークな原子配列とその結果形成される表面電子状態が、特異な電子輸送特性を生み出すはずである。しかし、まだ、これぞといえる特徴的な電子輸送現象は見つかっていないが、表面状態伝導を直接検出して測定できるようになったので、その期待がますます膨らんでいる。

表面電子バンドの電子輸送は、デバイス応用の観点からも物性物理の観点からも、これからますます興味をもたれてくると思う。デバイスの極微化に伴って、電流は半導体結晶の表面/界面近傍のみを流れるようになる。究極的には1, 2原子層を流れる電流で信号処理を行うようになる。そうすると、もはやバルク状態ではなく表面状態が主役を演じることになる。そういうわけで、原子尺度での構造形成・制御のテクニックと組み合わせれば、表面電子状態伝導の研究がナノテクノロジーの重要な一翼を担う可能性がある。そのためには、ここで紹介したマイクロな多探針プローブが必要不可欠になってくる。半世紀以上も前に発明された点接触トランジスタの「末裔」は、表面科学とマイクロエレクトロニクスにこれから多大な影響を与え続けるのである。

謝辞

ここで述べた研究は、長尾忠昭博士(現 東北大金研)をはじめとする東京大学理学部物理学教室 長谷川研究室のメンバーや、Christian L. Petersen, Peter Boeggild, Torben M. Hansen の各氏(いずれもデンマーク工科大学)との共同研究の成果である。また、この研究は、文部科学省科研費、特に創成的基礎研究(No. 09 NP 1201)と国際学術研究(No. 11694059)、および科学技術振興事業団の戦略的基礎研究の補助によって行われた。

文 献

- 1) W. Shockley and G. L. Pearson: Phys. Rev. **74**, 232 (1948).
- 2) J. Bardeen: Phys. Rev. **71**, 717 (1947).
- 3) J. Bardeen and W. H. Brattain: Phys. Rev. **74**, 230 (1948).
M. Riordan and L. Hoddeson: *Crystal Fire* (Norton Publishers, 1997).
- 4) V. G. Lifshits, A. A. Saranin and A. V. Zotov: *Surface Phases on Silicon* (Wiley, Chichester, 1994).
- 5) M. Henzler: *Electronic Transport at Surfaces, in Surface Physics of Materials I*, ed. J. M. Blakely, p. 241 (Academic Press, New York, 1975).
- 6) W. H. Brattain and J. Bardeen: Bell Syst. Tech. J. **32**, 1 (1953).
- 7) J. Bardeen and S. R. Morrison: Physica **20**, 873 (1954).
- 8) W. Moench: Surf. Sci. **63**, 79 (1977).
- 9) Y. Nakajima, et al.: Phys. Rev. **B 56**, 6782 (1997).
- 10) 総説として S. Hasegawa, et al.: Prog. Surf. Sci. **60**, 89 (1999).
S. Hasegawa: J. Phys. C **12**, R463 (2000).
- 11) 長谷川修司ほか: 日本物理学会誌 **54**, 347 (1999).

日本表面科学会誌 **19**, 114, 198 (1998).

固体物理 **34**, 81 (1999).

- 12) S. Hasegawa: Current Opinion Solid State & Mater. Sci. **4**, 429 (1999).
- 13) C. L. Petersen, et al.: Appl. Phys. Lett. **77**, 3782 (2000).
マイクロ四端子プローブの購入先 (<http://www.capres.com> 参照).
- 14) I. Shiraki, et al.: Surf. Rev. Lett. **7**, 533 (2000).
- 15) I. Shiraki, et al.: Surf. Sci. 印刷中.
- 16) 総説として, S. Hasegawa, et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 3815 (2000).
- 17) T. Abukawa, et al.: Surf. Sci. **325**, 33 (1995).
- 18) H. H. Weitering, et al.: Phys. Rev. Lett. **78**, 1331 (1997).
- 19) H. W. Yeom, et al.: Phys. Rev. Lett. **82**, 4898 (1999).
- 20) T. Takahashi, et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L753 (1988).
Surf. Sci. **242**, 54 (1991). Surf. Sci. **282**, 17 (1993).
- 21) H. Aizawa, et al.: Surf. Sci. **429**, L509 (1999).
- 22) L. S. O. Johansson, et al.: Phys. Rev. Lett. **63**, 2092 (1989).
Phys. Rev. Lett. **69**, 2451 (1992).
- 23) N. Sato, et al.: Phys. Rev. **B 59**, 2035 (1999).
- 24) K. Takayanagi, et al.: Surf. Sci. **164**, 367 (1985).
- 25) S. Heike, et al.: Phys. Rev. Lett. **81**, 890 (1998).
- 26) P. Bøggild, et al.: Rev. Sci. Instrum. **71**, 2781 (2000).
Adv. Mater. **12**, 947 (2000).
- 27) C.-S. Jiang, et al.: Phys. Rev. **B 54**, 10389 (1996).
- 28) T. Ogino: Surf. Sci. **386**, 137 (1997).
- 29) I. Shiraki, et al.: 掲載予定.
- 30) Q. Niu, et al.: Phys. Rev. **B 51**, 5502 (1995).
- 31) J. M. Byers and M. E. Flatte: Phys. Rev. Lett. **74**, 306 (1995).
- 32) S. Tsukamoto, et al.: Rev. Sci. Instrum. **62**, 1767 (1991).
- 33) 青野正和ほか: 応用物理 **19**, 698 (1998).
- 34) J. Viernow, et al.: Phys. Rev. **B 57**, 2321 (1998).

(2001年6月7日 受理)



はせがわ しげあき
長谷川 修司

1985年東京大学大学院理学系研究科物理学専攻修士課程修了。(株)日立製作所基礎研究所研究員、東京大学大学院理学系研究科助手を経て現在、同助教授。半導体表面・ナノ構造の物性研究に従事。



しらき いちろう
白木 一郎

2000年東京大学大学院理学系研究科物理学専攻修士課程修了。日本学術振興会特別研究員を経て、現在、産業技術総合研究所研究員。走査プローブ顕微鏡、マイクロプローブなどの研究に従事。



たなべ ふみのり
田邊 輔仁

2001年東京大学大学院理学系研究科物理学専攻修士課程修了。現在、自動車料率算定会勤務。



フランソワ グレイ

François Grey
1988年コペンハーゲン大学博士課程修了(物理学)、Riso 国立研究所、AT&T ベル研究所、科学技術振興事業団博士研究員を経て、現在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副所長。ナノテクノロジーの研究・教育に従事。