

## ミクロな4端子プローブによる表面電気伝導の測定

長谷川修司・白木一郎・田邊輔仁・保原 麗

金川泰三・谷川雄洋・松田 巖・Christian L. PETERSEN\*

Torben M. HANSEN\*\*・Peter BOGGILD\*\*・Francois GREY\*\*

東京大学大学院理学系研究科物理学教室 ☎ 113 0033 東京都文京区本郷 7 3 1

\*Capres A/S, DTU Bldg.404 east, DK-2800, Lyngby, Denmark

\*\*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 DTU Bldg.345 east, DK-2800, Lyngby, Denmark

(2002年3月7日受理)

### Measurements of Surface Electrical Conductance by Microscopic Four-Point Probes

Shuji HASEGAWA, Ichiro SHIRAKI, Fuhito TANABE, Rei HOBARA,

Taizo KANAGAWA, Takehiro TANIKAWA, Iwao MATSUDA, Christian L. PETERSEN\*

Torben M. HANSEN\*\*, Peter BOGGILD\*\* and Francois GREY\*\*

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

\*Capres A/S, DTU Bldg.404 east, DK-2800, Lyngby, Denmark

\*\*Microelectronics Center, Denmark Technical University, Bldg.345 east, DK-2800, Lyngby, Denmark

(Received March 7, 2002)

For *in-situ* measurements of local electrical conductivity of well-defined crystal surfaces in ultrahigh vacuum, we have developed two kinds of microscopic four-point probe methods. One is a 'four-tip STM prober', in which independently driven four tips of scanning tunneling microscope (STM) are used for four-point probe conductivity measurements, whose probe spacing can be changed from 0.5  $\mu\text{m}$  to 1 mm. The other one is monolithic micro-four-point probes, fabricated on silicon chips, whose probe spacing is fixed around several  $\mu\text{m}$ . These probes are installed in scanning-electron-microscopy/electron-diffraction chambers, in which the structures of sample surfaces and probe positions are *in situ* observed. The probe can be positioned precisely on aimed areas on the sample with aid of piezo-actuators. With these machines, the surface sensitivity in conductivity measurements has been greatly enhanced compared with macroscopic four-point probe method. Then surface-state conductivity and influence of atomic steps upon conductivity can be directly measured.

### 1. はじめに

結晶表面の最上層には内部と異なる電子状態が形成されており、光電子分光法などによってよく研究されている。しかし、その「表面電子状態」を通る電気伝導 (surface-state conductivity (表面状態伝導)) については、あまり研究が進展していないのが現状である<sup>1)</sup>。それは、下地結晶のバルク伝導の方がはるかに大きいので容易にかき

消されてしまい、あるいは表面原子ステップなどの欠陥によって容易に乱されてしまうため、意味のあるデータを得るのが難しいためであった。しかし、この最表面の1, 2原子層を通る電気伝導の測定は、原子レベル・ナノメートルスケール極微構造体における電子輸送現象の研究に極めて重要な意義を持つので、最近急速に注目され始めている。そこで、そのような研究のために有効なツールとなりうるミクロスコピック4端子プローブ法を開発しているので紹介する<sup>2-5)</sup>。

巨視的な間隔を置いて2本のリード線を半導体結晶に

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

つなぎ(たとえば Fig. 1 (a) に示す巨視的 4 端子プローブ法における外側 2 本の端子のように), その間に電圧を印加すると電流  $I$  が試料に流し込まれる。このとき, Fig. 1 (a) の内側 2 本のプローブで電圧降下  $V$  を測定すると, 4 端子プローブ測定法による抵抗値  $R = V/I$  が得られる(正確には, これに試料の形状やプローブ配置に依存する補正因子を乗ずる)。この方法では, プローブと試料との接触がオーミックであるかショットキー接触であるかにかかわらず, その接触抵抗の影響を排除でき, 試料だけの電気抵抗を測定できることになる。

このとき, Fig. 1 に示すように, 試料が半導体結晶の場合, 3つの電流通路が考えられる<sup>6)</sup>: (1) 最上層の表面電子状態(表面超構造が形成されている場合), (2) 表面空間電荷層でのバルク電子バンド(表面直下でバンドが湾曲している場合, キャリア濃度が結晶内部と異なる), (3) 十分に結晶内部のバルク電子バンド(表面構造や表面処理に依らない)。4 端子プローブ法で測定した抵抗値には, これら 3つのチャンネルの寄与がすべて含まれており, 一般には, それぞれの寄与を分離することは難しい。しかし, たとえば, 大気中での測定では, 試料表面は汚染されており, 表面超構造が形成されていない場合が多いので, 測定データはバルク結晶の抵抗値と解釈するのが普通である。しかし, 何かの理由でバルク状態のバンドが表面直下で湾曲してキャリア蓄積層ができていたり, あるいは, 超高真空中で試料結晶上に表面超構造が形成されて伝導性の高い表面電子状態が存在したりすると, 表面空間電荷層や表面電子状態の伝導度を無視するわけにはいかない。しかしながら, そのような状況でさえ, 表面層の伝導度の寄与は極めて小さいと考えられてきた。なぜなら, Fig. 1 (a) に模式的に示したように, 巨視的なプローブ間隔の 4 端子測定法では, 測定電流のほとんどがバルク結晶内部を流れることにな

るからである。

そこで, プローブ間隔を小さくして, 空間電荷層の厚さ程度かそれ以下にすれば, Fig. 1 (b) に示すように, 測定電流のほとんどが試料表面近傍を流れるようになるので, 巨視的な 4 端子法( Fig. 1 (a) ) に比べ, このマイクロ 4 端子プローブ法は表面に対する感度の高い電気抵抗の測定になると考えられる。もちろん, 実際の電流分布は, Fig. 1 に示すように単純ではない。しかし, Fig. 1 に描いた素朴な期待が定性的には正しいことが, これから述べる実験結果によって明らかになってきた。もちろん, プローブをマイクロ化すれば表面感度の向上だけでなく, 局所的な伝導度の測定も可能となり, 種々の欠陥を避けて測定したり, 逆に故意に欠陥部分の伝導を測定したりすることも可能となる。また, プローブを表面平行に走査し, 伝導度の 2 次元マッピングを行うこともできる<sup>7)</sup>。ここでは, 私たちが最近開発している 2 種類のマイクロな 4 端子プローブ法を紹介する。

## 2. 独立駆動 4 ティップ STM プローバ

### 2.1 装置

Fig. 2 に, 独立駆動 4 ティップ STM プローバの 4 探針を駆動しているときの走査電子顕微鏡( SEM ) 像を示す<sup>4)</sup>。( a) ではプローブ間隔が 1 mm 程度だが, それぞれのプローブを近づけて( b) ( d) では 1  $\mu\text{m}$  程度の間隔になっている。この装置では, それぞれの探針で独立に STM 動作が可能で, 同時にプローブ間隔と配置を任意に変えて, 4 端子プローブ法による電気伝導度の測定も可能となっている。4 端子プローブ測定の時もそれぞれの探針は, トンネル電流によってアプローチ制御を 4 本同時に行っている。4 本の探針をトンネル状態で試料表面に接触させた後, さらに既定の距離だけ探針を試料表面に向かって前進させ, 直接接触状態にして 4 端

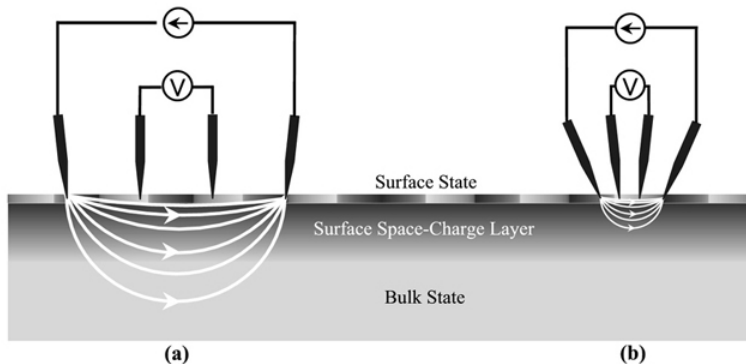


Fig. 1 (a) Macro- and (b) micro-four-point probe method to measure electrical conductance. The distribution of current flowing through a semiconductor specimen is also schematically drawn.

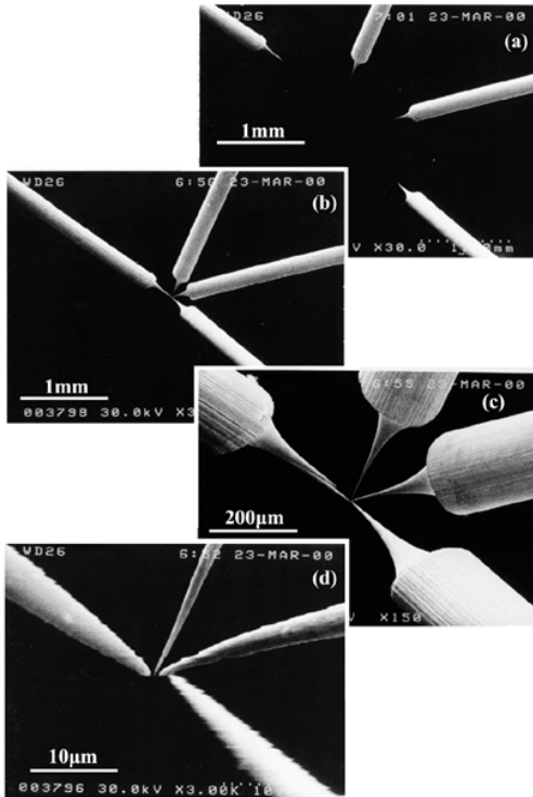


Fig. 2 SEM images of four tips of the independently driven four-tip STM probe.

子プローブ測定を行っている。このとき、プリアンプは、トンネル電流測定モードから4端子測定モードにすばやく切り替えられる。

Fig. 3 に試料まわりのゴニオメータステージの写真を、Fig. 4 には装置全体の模式図を示す。試料ステージ上には試料を取り巻くように4つの探針およびそれらの粗動・微動機構が配置されている。このステージは、超高真空走査電子顕微鏡用ゴニオメータ上に設置されており、このステージ全体を3方向への並進および1軸回転させることができる。中心に位置する試料はステージに対して $360^\circ$ の方位角回転が可能である。これらの駆動機構によって、SEM電子ビームに対するチルト角と方位角を任意に設定でき、試料表面の斜入射SEM観察だけでなく、反射高速電子回折(RHEED)および走査型反射電子顕微鏡(SREM)観察が可能となっている。これによって、4本の探針位置・配置だけでなく試料表面構造も同定でき、さらに試料表面上の所望の位置にプローブを接触させることができる。それぞれの探針は、試料表面から $45^\circ$ の角度で近づく。探針および試料はトランスファー機構によって真空を破らずに交換可能となっている。探針の粗動機構には、Omicron社のMicroSlide(慣性駆動型のピエゾアクチュエータ)を、微動にはチューブ型ピエゾスキャナーを使用している。ただし、この装置の探針はスキャナーチューブの軸から外れているので、通常のSTMスキャナーと異なり、スキャナーをS字型に変形させることで、試料表面に平行に探針を走査している。各々の探針によるSTM像ではまだ原子分解能を得ていないが、単原子高さのステップは観察可能

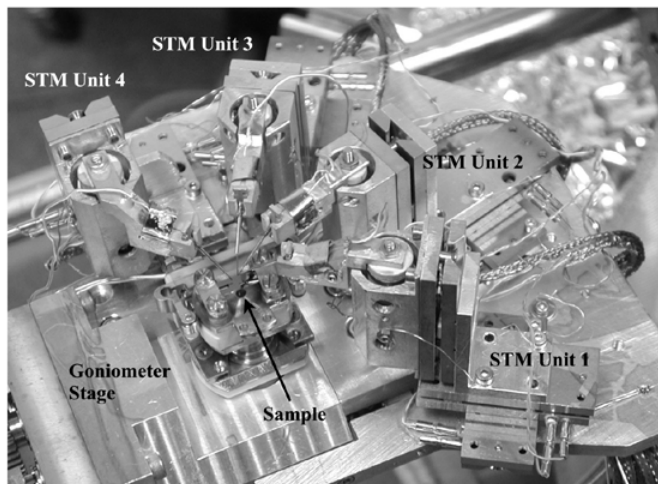


Fig. 3 A photograph of a goniometer stage of the independently driven four-tip STM probe.

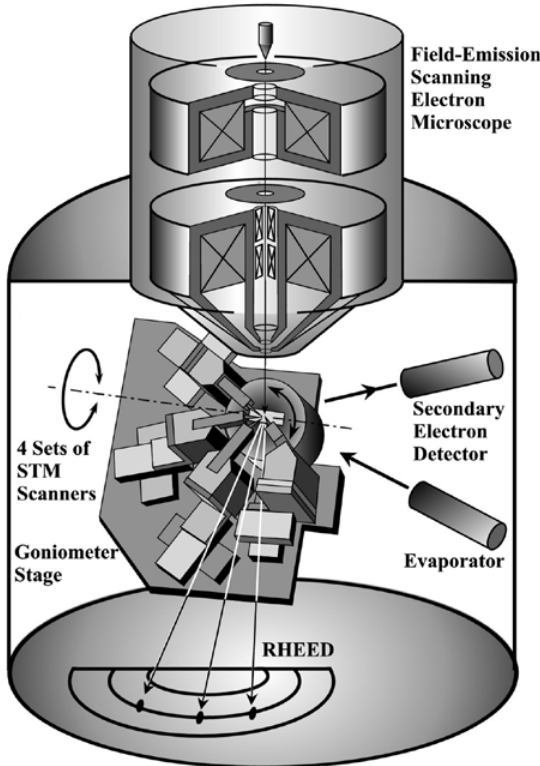


Fig. 4 A schematics of the independently driven four-tip STM probe, installed in an UHV-SEM-RHEED system.

である。この装置の詳細は文献<sup>4)</sup>に記述されている。

## 2.2 プローブ間隔依存性

Si(111) 結晶上に形成される 2 つの表面構造を例に取り上げ、比較しながら実験結果を紹介する。ひとつは、超高真空中で結晶を 1250°C 程度に加熱すると得られる 7×7 清浄表面であり、もうひとつは、その表面上に 1 原子層の Ag 原子を蒸着して 400°C 程度で加熱すると得られる Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面である。それらの原子配列構造と電子状態はすでによく研究されているので<sup>8, 9)</sup>、ここでは詳しく述べないが、後者の表面は 2 次元自由電子的で金属的な表面電子状態を持つものに対し、7×7 清浄表面では金属的ではあるが局在した表面電子状態(ダングリングボンド状態)を持つことがわかっている。このように対照的な特徴を持っているので、この 2 つを比較しながら研究を進めてきた。

Fig. 5 (a) (b) は、これら 2 つの表面について、超高真空中において室温で、探針間隔を 5  $\mu\text{m}$  に設定して行った 4 端子プローブ法測定したデータである。試料とした Si 結晶は、 $3\times 15\times 0.4\text{ mm}^3$  の短冊型の形状で n 型、バルク抵抗率 5-10  $\Omega\text{cm}$  のウエハである。外側 2 本の探

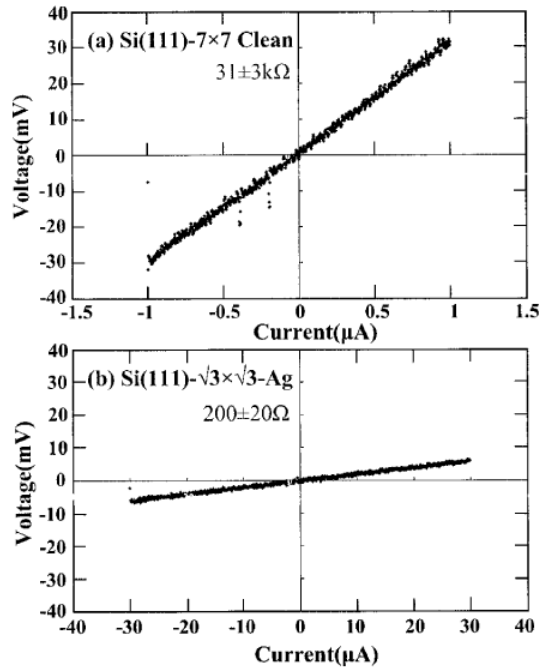


Fig. 5 I-V curves measured at room temperature with the four-tip STM probe at probe spacing of 5  $\mu\text{m}$  for (a) Si(111)-7×7 clean and (b) Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surfaces, respectively. By fitting the curve by a straight line, the differential resistance is obtained from its gradient.

針から流し込んだ測定電流(横軸)と内側 2 本の探針で測定した電圧降下(縦軸)が線形に比例してオームの法則が成り立っている。この傾きから求めた抵抗値は、7×7 表面の場合が 31 ± 3 k $\Omega$ 、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面が 200 ± 20  $\Omega$  であった(誤差は同一表面上の異なる場所で測定した結果のばらつきを表す)。

厚さ 0.4 mm の Si 結晶の最表面上にわずか 1 原子層の Ag 原子を吸着させただけで、電気抵抗が 2 桁以上も減少してしまったわけで、読者はこの結果をにわかには信じられないかもしれない。しかし、これはいくつもの試料で再現性を確かめている。プローブ間隔が 10 mm 程度の巨視的な 4 端子プローブ法で測定すると、両者の差はわずか 10% 程度だったので<sup>9)</sup>、プローブ間隔をマイクロ化することによって、表面構造の差異に起因する電気伝導度の違いを極めて敏感に検出していることがわかる。

そこで、この事実をさらに明確に示すため、それぞれの探針を独立に移動できるというこの装置の特徴を生かして、プローブ間隔を 1 mm から 1  $\mu\text{m}$  までの範囲で変化させて、同様な 4 端子プローブ測定を行った。その結



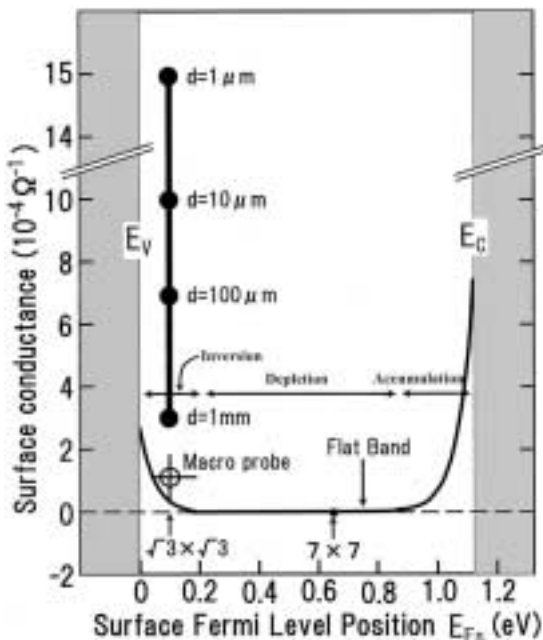
### 2.3 表面状態伝導

上述のように、 $7 \times 7$  表面に比べて  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面がきわめて低い抵抗値、つまり非常に高い伝導度を示すことが実証されたわけだが、これは表面空間電荷層に由来するのか、それとも表面電子状態に由来するのか、という質問が当然出てくる。この疑問に答えるためにまず、表面空間電荷層での伝導度を見積もってみよう。バルク内部でのフェルミ準位の位置は不純物ドーピング濃度から割り出せるので、表面でのフェルミ準位の位置 ( $E_{Fs}$ ) さえわかれば、表面下でのバンド湾曲が見積もれ、結局、表面空間電荷層での伝導度を計算できる<sup>13)</sup>。Fig. 7 に示す曲線は、われわれの試料について、表面空間電荷層での伝導度を  $E_{Fs}$  の関数として計算した結果である。フラットバンド状況での伝導度からの増減として描いてある。空間電荷層が空乏層 ( $E_{Fs}$  がバンドギャップの中ほどに位置して伝導度が低い領域)、キャリア蓄積層 ( $E_{Fs}$  がバルク伝導バンド下端  $E_c$  に近く伝導度が増大している領域)、あるいは逆転層 ( $E_{Fs}$  がバルク価電子バンド上端  $E_v$  に近く伝導度が増大している領域) に依存して伝導度が変化しているのがわかる。

幸い、 $7 \times 7$  および  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面での  $E_{Fs}$  は光電子分光法によって測定されており<sup>10-12)</sup>、バルク価電子バンドの上端  $E_v$  から測ってそれぞれ 0.63 eV, 0.1 ~ 0.2 eV 程度である。この値は、バルク結晶のドーピング量やタイプに依存しない。よって、計算曲線からそれぞれの表面での空間電荷層伝導度を見積れる。 $7 \times 7$  表面は空乏

層の領域に入っているが、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面は弱いホール蓄積層の領域に入っているのも、後者は  $7 \times 7$  表面より若干高い伝導度を持つはずである。そこで、測定され

**Fig. 7** The curve shows conductance through the surface space-charge layer, calculated as a function of surface Fermi level position ( $E_{Fs}$ ). The calculation is done only for  $E_{Fs}$  within the band gap. The conductance on the vertical axis is shown with respect to that under the flat-band condition. To compare this calculated conductance with the experimental data, one has to know first the  $E_{Fs}$  position of each surface, which is fortunately already measured by photoemission spectroscopy. The  $E_{Fs}$ 's for the  $7 \times 7$  and  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surfaces are 0.63 eV and 0.1 ~ 0.2 eV above the bulk valence-band maximum  $E_v$ , respectively.<sup>10-12)</sup> Since the calculated conductance is not absolute values, but just a change from that under the flat-band condition, we cannot make straightforward comparison between the calculated conductance and the experimental data. Therefore, we next have to assume that the measured conductance of the  $7 \times 7$  clean surface is the space-charge-layer conductance only; no surface-state conductance contributes. Then the data point of the  $7 \times 7$  surface is right on the calculated curve at  $E_{Fs} = 0.63$  eV above  $E_v$ . Since, then, we can obtain the difference in conductance between the  $7 \times 7$  and  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surfaces from their measured conductance, we can plot the result at the  $E_{Fs}$  position of the  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface, which is indicated by bold straight line with black circles. As shown in Fig. 6, the conductance changes in a wide range depending upon the probe spacing. As the probe spacing is reduced, the measured conductance significantly deviates upwards from the calculated curve. Therefore, the high conductance of the  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface is not explained only by the space-charge-layer conductance, rather the surface-state conductance dominantly governs the measured value. If the assumption mentioned above about conductance of the  $7 \times 7$  surface is not true, that is, if the surface-state conductance largely contribute to the measured conductance for the  $7 \times 7$  surface, its data point should be located above the calculated curve. This means again that the contribution from the surface-state conductance is further larger. Therefore, the above assumption does not affect the conclusion of the surface-state conductance of the  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface, rather it makes an underestimation for its surface-state conductance. Though there are reports that the surface-state conductance of the  $7 \times 7$  surface is  $10^{-6} \sim 10^{-8} \Omega^{-1}$ <sup>19, 20)</sup>, the conductance is lower than that of the  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface by 2 ~ 4 orders of magnitudes, which is negligibly low. In any cases, the conclusion about the  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface is not affected by whether the surface-state conductance contributes on the  $7 \times 7$  surface.



た伝導度(つまり, Fig. 6から求めた $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面と $7 \times 7$ 表面の面伝導度の差。詳しくは Fig. 7の説明を参照)を Fig. 7のなかにプロットすると, プローブ間隔に依存して黒丸付の黒棒で示した位置となる。つまり,  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面での実測値は, 空間電荷層の伝導度から期待される値よりはるかに高いのである。特に, プローブ間隔が $1 \mu\text{m}$ 程度になると, 表面空間電荷層の伝導度より1桁以上も高い伝導度を示す。つまり, 結論として,  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面が示す高い伝導度は, 表面空間電荷層では説明できず, 表面電子状態の伝導度が支配的に寄与しているといえる。

この結論は, すでに巨視的な4端子プローブ法を用いて, 表面電子状態へのキャリアドーピングによる伝導度の増大という現象によって導かれていたが<sup>14)</sup>, 今回, ミクロな4端子プローブ法により, 伝導度の単純な比較だけで確認されたことになる<sup>3)</sup>。つまり, プローブ間隔が空間電荷層の厚みと同程度のミクロな4端子プローブ法は, 表面状態伝導を高感度で測定するのに有効な手法であるといえる。表面状態伝導は1970年代から検出が試みられてきたにもかかわらず, 決定的な実験がなされないままだったので<sup>6)</sup>, この実験結果の意義は極めて大きいものと考えている。

ちなみに, Fig. 7には, プローブ間隔が $10 \text{ mm}$ の巨視的4端子プローブ法での実験結果<sup>9)</sup>も示されている(白丸)。このデータ点は, フェルミ準位の位置の測定や伝導度の測定での誤差を考慮すれば, 計算曲線から有意に上方にずれているとはいえない。したがって, 巨視的4端子プローブ法によって $7 \times 7$ および $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面で測定された伝導度の単純な比較だけでは表面状態伝導度を結論できなかった<sup>9)</sup>。つまり, 繰り返しになるが, マクロ4端子法ではバルク結晶の伝導度が支配的に測定されてしまうので, 表面状態伝導を正確に測定できていなかったと考えられる。

しかし, この理屈には疑問が残る。つまり, Fig. 7から,  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面では, 表面状態伝導の方が表面空間電荷層やバルク状態よりけた違いに高い伝導度を持つので, 巨視的な4端子法での測定といえども, 伝導度の圧倒的に高い表面状態伝導が主に測定にかかってくるはずで, さらにプローブ間隔に依存せずに一定値を示すはずだ。上述の理屈はおかしい, という疑問である。単純な古典電磁気学のオームの法則によれば, 前述したように, 無限大の2次元シート伝導体をプローブ間隔 $d$ の4端子プローブ法で測定すると, 上述の(2)式で書け,  $d$ に依存せずに一定値をとるはず。欠陥などのキャリア散乱中心が様に分布しており, その間隔がプローブ間隔に比べて十分小さければ, プローブ間隔, つまり測定領

域の寸法にかかわらず, シート抵抗 $R_S$ は一定値をとるので, 測定される $R$ はプローブ間隔に依存しないというわけである。Fig. 7の中のデータ点, あるいは同じことだが Fig. 6の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面での測定結果は明らかにこれに矛盾する。これは何故か?

それは, 伝導度を決めている表面欠陥の影響が, マクロな測定とミクロな測定で異なることを意味していると考えられる。たとえば, 表面原子ステップを考えてみる。ステップ端で表面電子状態を流れるキャリアが散乱されるので(次節参照), 伝導度に甚大な影響を与える。ところが, ミリメータ程度の巨視的な測定の場合, 測定領域内でのステップの曲がり方の統計的な分布などが効くことが容易に想像できる(同じステップ密度でも直線的なステップが分布している場合と曲がりくねったステップが表面上に分布している場合では, キャリア散乱の頻度は著しく異なるだろう)。しかし, ステップ間隔と同程度のミクロなプローブ間隔で測定する場合には, 測定領域内ではむしろステップは直線的であるとみなせる。このように測定領域の寸法の違いによって, 実効的な $R_S$ の値が異なると考えられる。ミクロな測定ほどintrinsicな伝導度を測定できることになる。

さて,  $1 \mu\text{m}$ 間隔のプローブが微小だといっても, 表面電子状態を流れるキャリアがバルク状態に散乱されることなく $1 \mu\text{m}$ もの距離を走れるのだろうか, という疑問が次に出てくる。そこで, キャリアの平均自由行程を見積もってみよう。前にも述べたように,  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Agの表面電子状態は2次元自由電子的なバンドであるので, ボルツマン描像によれば表面電子状態による面伝導度 $\sigma_{SS}$ は

$$\sigma_{SS} = S_F \cdot e^2 L / 2 \pi h \quad (3)$$

と書ける。ここで,  $S_F$ はフェルミ円盤の周長,  $L$ はキャリアの平均自由行程,  $h$ はプランク定数である。フェルミ波数 $k_F$ が角度分解光電子分光の測定によって $k_F = 0.15 \pm 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ と求められているので<sup>14), 15)</sup>,  $S_F = 2 \pi k_F$ から $S_F$ を計算できる。また Fig. 7での $d = 1 \mu\text{m}$ のデータから表面状態伝導度 $\sigma_{SS} = 1.5 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ と求められるので, 結局, 平均自由行程 $L = 25 \pm 3 \text{ nm}$ 程度となる。この値は, 典型的なドメインサイズやステップ間隔( $\sim 100 \text{ nm}$ )に比べて1桁程度短いので, その他の表面欠陥(点欠陥や過剰吸着原子)やフォノンによる散乱が支配的に効いて, 単一ドメイン内あるいは単一テラス内でもdiffusiveな伝導であることを意味している。しかし, 詳しいキャリア散乱の機構の解明には温度依存性を測定する必要があり, 現在, その測定の準備を進めている。ここで注意することは, キャリアが $25 \text{ nm}$ 程度の距離を走って何かに散乱されても, 必ずしもバルク状態へと

散乱されるとは限らないということである。

次に移動度  $\mu$  を見積もってみよう。平均自由行程  $L$  はフェルミ速度  $V_F$  と緩和時間  $\tau$  を使って  $L = \tau V_F$  と書け、さらに移動度  $\mu$  は

$$\mu = e\tau/m^* \quad (4)$$

と書ける。有効質量  $m^*$  は角度分解光電子分光によるバンド分散の測定から  $m^* = (0.29 \pm 0.05)m_e$  と求まっており<sup>14, 15)</sup>、また  $V_F = \hbar k_F/m^*$  から  $V_F$  も計算できるので、結局、 $\mu = 250 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  となる。この値は、シリコンのバルク結晶中での伝導電子の移動度  $1500 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  に比べ1桁程度低く、表面欠陥およびフォノンによるキャリア散乱が激しいことを意味している。しかし、ここで求められた移動度の値は、プローブ間隔が  $10 \text{ mm}$  程度の巨視的な4端子プローブ法で測定した値<sup>14)</sup>より1桁以上高い。つまり、上述したようにプローブをマイクロ化したことで、測定領域に含まれる表面欠陥の影響が相対的に減少した測定になっているので、測定される見かけの移動度が増大したと考えられる。測定される移動度は測定領域が小さくなるほど増大するのである。もし、さらに極微小なプローブを用いて表面欠陥のほとんど無い領域だけを測定できれば、さらに高い移動度が期待できる。

それでは、キャリアを散乱すると考えられる表面原子ステップの影響を、もう一つのタイプのマイクロな4端子プローブ法で直接測定した実験を次節で紹介しよう。

### 3. monolithic マイクロ4端子プローブ

#### 3.1 デバイスと装置

Fig. 8 (a) に、シリコン微細加工技術を駆使して作られたマイクロ4端子プローブ・チップのSEM像を示す。これは、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において、原子間力顕微鏡のカンチレバーの作成と同様な手法・プロセスで開発・製作され<sup>3)</sup>、販売されている<sup>16)</sup>。プローブ間隔は  $2 \sim 100 \mu\text{m}$  の様々なものが用意されており、最近では、数百ナノメートル間隔のプローブも試験的に製作されている。酸化膜に覆われたシリコン結晶が土台となり、その上に必要な部分だけ金属膜を蒸着して伝導路を形成している。Fig. 8 (a) の挿入図のように、試料表面から  $30^\circ$  程度の角度をもって試料とプローブを接触させる。すると、カンチレバー部分がたわみ、4本全部のプローブを容易に試料に接触させることができる。

このプローブを超高真空 SEM-RHEED 装置内に装着した<sup>2)</sup>。その装置の模式図を Fig. 9 に示す。冷陰極電界放射電子銃を備えた UHV-SEM を改造し、RHEED および SREM 観察によって試料結晶の表面構造を同定することができる。試料表面の清浄化は直接通電加熱で行い、

また様々な物質を蒸発源から試料表面上に蒸着してエビタキシャル成長膜や吸着表面超構造を作成することができることは、前節で述べた4ティップSTMプローブ装置と同じである。電子線を斜入射させて表面感度を向上させているため、ここで示すSEM像は、縦方向に沿って  $1/5$  程度に寸詰まっている。

試料の加熱や蒸着時には直線導入機構を使って試料からプローブ・チップを遠ざけておき、試料作成が終了あとと接近させる。プローブはXYZの3方向に微動可能なピエゾアクチュエータ(移動可能距離  $5 \text{ mm}$ , Omicron社製の Microslide) に設置されているので、粗動機構で試料にある程度接近させた後、この微動機構を使って  $10 \text{ nm}$  程度の精度で前進・後退、あるいは試料表面上の所望の位置にポジショニングし、接触させることができる。

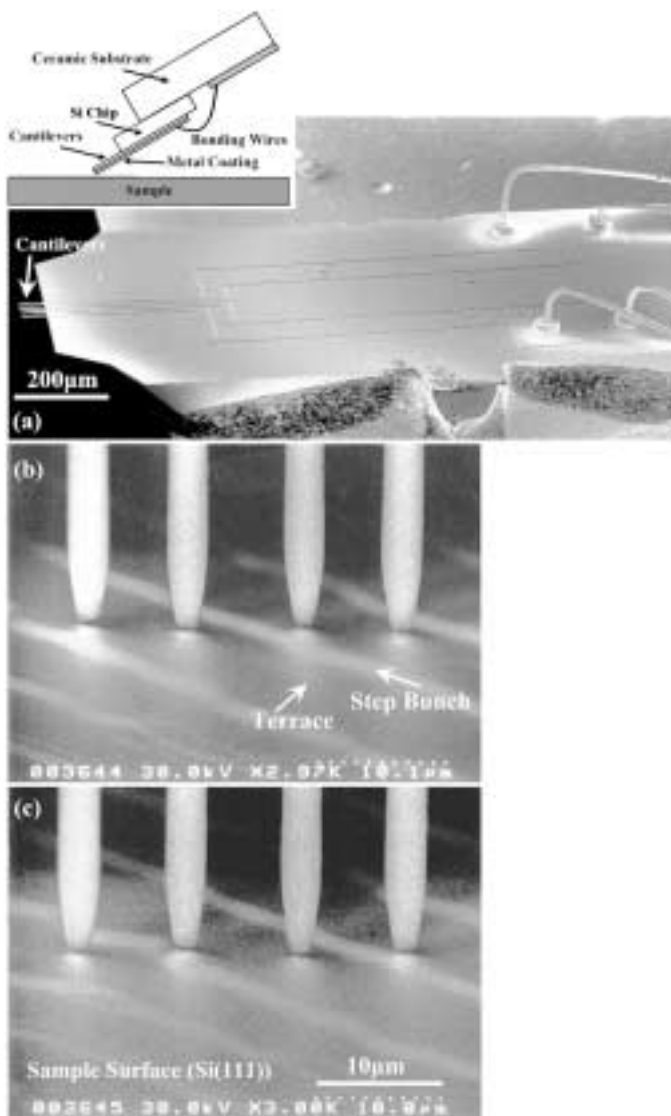
Fig. 8 (b)(c) は、試料表面 (SX 111)- $7 \times 7$  清浄表面) とプローブ(プローブ間隔  $8 \mu\text{m}$ ) をSEMで観察しながら接触させているときの像である。このSEM像では、上述の寸詰り効果によってプローブと試料表面が直角に接触しているように見えるが、実際は、Fig. 8 (a) 挿入図のような接触の仕方をしている。Fig. 8 (c) では、Fig. 8 (b) の位置からプローブを横方向に約  $5 \mu\text{m}$  移動させている。このようにプローブを微動させながらそれぞれの地点での局所的な電気抵抗を測定できる。この例からわかるように、プローブの移動が極めて容易であり、前節で紹介した4ティップSTMプローブと相補的な特徴を持つ。

#### 3.2 表面ステップの影響

通常のシリコン結晶表面上に存在する原子ステップの間隔は  $1 \mu\text{m}$  以下であり、それが一様に分布している(regular step 表面)。したがって、Fig. 8 に示したプローブ間隔  $8 \mu\text{m}$  のマイクロ4端子プローブでステップの影響を測定するためには、ステップを束ねて(step bunching)、ステップの存在しない領域をプローブ間隔より広くする必要がある。そうすれば、ステップの無い領域とステップが密集しているパンチ領域で抵抗値をそれぞれ測定して比較することによってステップの影響を抽出できる。

幸い、ステップ配列の制御の仕方がすでに考案されているのでそれを利用する<sup>17)</sup>。Fig. 10 (a) のように、あらかじめシリコン結晶表面に小さな孔の列を作っておく。孔の直径・深さとも  $1 \mu\text{m}$  程度、孔と孔との間隔は  $20 \mu\text{m}$  程度である。この結晶に加熱直流電流を小孔列と直角方向に流して超高真空中で  $1250^\circ\text{C}$  程度に加熱すると、表面が清浄化されると同時に、Fig. 10 (b)(c) に見られるように、加熱時間とともに徐々に表面ステップが移動し、さらに小孔が消滅していく。これは、Si





**Fig. 8** A micro-four-point probe. (a) SEM image of the chip. The inset shows a side view of the probe contacting a sample surface. (b) (c) Grazing-incidence SEM images of a micro-four-point probe (probe spacing being  $8\ \mu\text{m}$ ), contacting a sample (Si(111)- $7 \times 7$  clean surface) in UHV during measurement of conductance. The probe is shifted laterally from (b) to (c) by about  $5\ \mu\text{m}$  using piezoactuators for fine positioning.

原子が表面から昇華していき、ステップが後退するためである。最終的には Fig. 10 (d) のように、最初の小孔列の位置にステップが密集する。このステップバンチと隣のバンチとの間の領域は、ほとんどステップの存在しない平坦なテラス領域となる。このテラス領域の幅は、最初の小孔列の間隔と同じであり、ここでは約  $20\ \mu\text{m}$

となっているので、プローブ間隔より広くすることができる。この場合、ステップバンチの領域には約 300 本の単原子高さのステップが密集して、いわば「段々畑」状態になっている。Fig. 8 (b)(c) での試料の Si 結晶も同様にして作成された表面で、SEM 像中、試料表面上にやや明るく見える帯状の領域が斜めに数本走っている

が、これが上述のステップバンチであり、やや暗くて幅広い領域が平坦なテラス領域である。Fig. 8 (b) では、

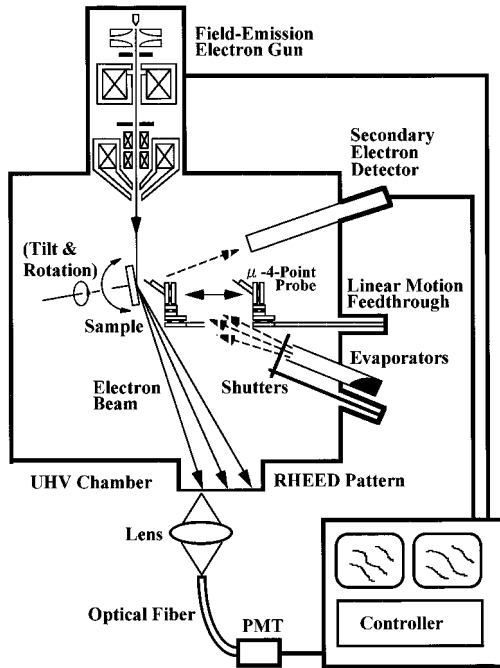


Fig. 9 A schematics of an UHV-SEM-RHEED system, combined with the micro-four-point probe system.

内側 2 本のプローブの間にステップバンチが走っており、つまり、ステップバンチを跨いで電圧降下を測定しているのに対して、Fig. 8 (c) ではプローブを微動させて、内側 2 本のプローブをステップバンチを跨がずにテラス領域に接触させている。この両者での電気抵抗値を比較すると、Fig. 8 (b) の方がステップの影響を著しく受けているはずである。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。

Fig. 11 は、このようなステップバンチングを起こした  $S(111)7 \times 7$  清浄表面 (Fig. 11 (a)) を 450 に保って Ag 原子を蒸着していったときの変化を連続的に SEM 観察した結果である<sup>8)</sup>。はじめ、Fig. 11 (b) に示すように白い領域が線状に現れる。これは、蒸着した Ag 原子が単原子高さのステップ端に捕獲され、ステップに沿って  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造のドメインが形成されるためである。だから、明るい領域が  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag、暗い領域が  $7 \times 7$  構造のドメインである。これを見ると、幅が 10  $\mu\text{m}$  程度の平坦なテラス領域は、実は完全にはステップフリーではなく、2, 3 本の単原子高さのステップが横切っていることがわかる。しかし、ステップバンチ領域には 100 本以上のステップが密集しているの、それに比べれば桁違いに低いステップ密度である。

Ag 蒸着量の増加とともに明るい領域の幅が広がってゆき (Fig. 11 (c)(c')), 同時にステップ端以外の場所

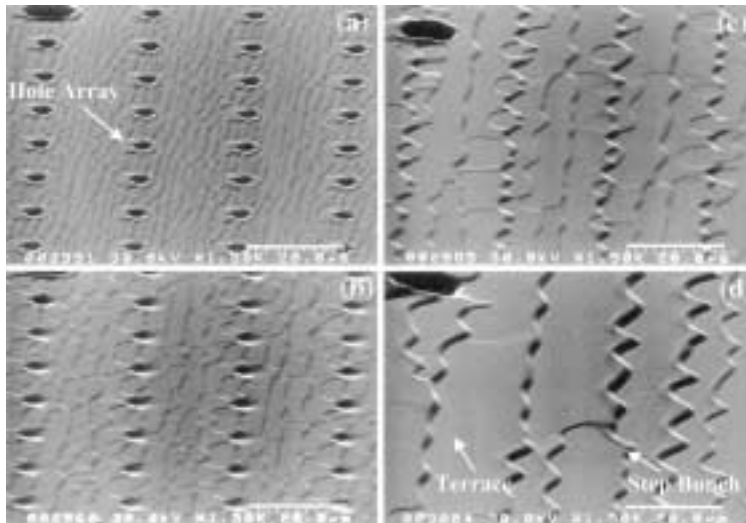
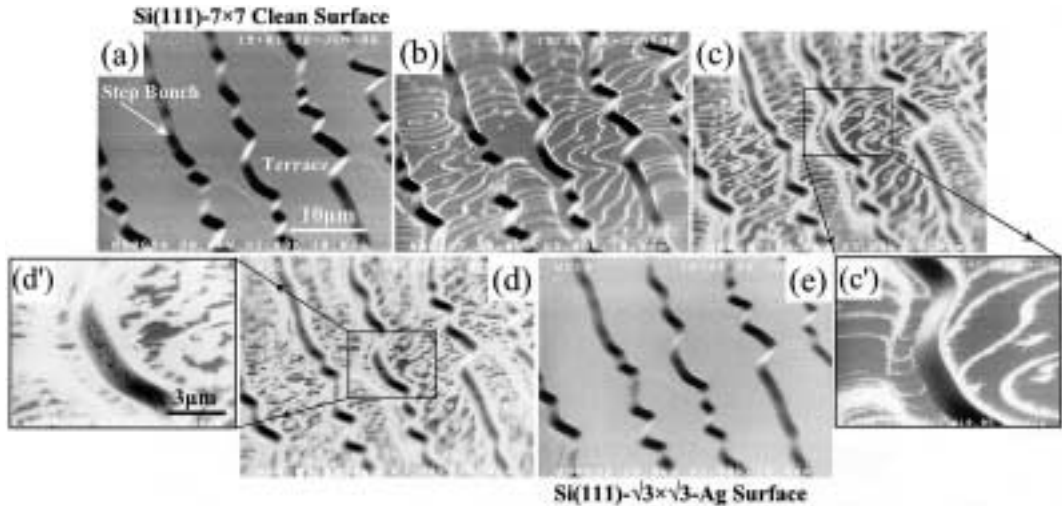


Fig. 10 A series of *in-situ* grazing-incidence UHV-SEM images, showing a process of step-bunching formation on a Si(111) surface with small-hole arrays patterning. As repeating flash heating up to 1250 , the surface becomes clean to be the  $7 \times 7$  structure, and simultaneously atomic steps move back and pinned at positions of the initial hole arrays.



**Fig. 11** A series of *in-situ* grazing-incidence UHV-SEM images during Ag deposition on a step-bunched Si(111)- $7 \times 7$  clean surface kept at 450 °C. As increasing Ag coverage, brighter thin domains ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag structure) appear at monatomic step edges and expand, while the darker domains ( $7 \times 7$  clean structure) shrink ((b)-(d)). Finally, the surface is wholly covered by the brighter domains homogeneously in (e). (c') and (d') are magnified images, showing that narrow terraces within step-bunch regions also change the structure. By comparing (a) with (e), it is noticed that the whole morphology of the surface does not change during this structure conversion.

からも明るい領域が発生してくる (Fig. 11 (d)(d')). 最終的に1原子層のAgを蒸着すると, Fig. 11 (e)のように, ステップバンチ領域もテラス領域も区別なく表面全体が明るい領域, つまり,  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag構造で覆われる。しかし, ステップバンチングと幅広いテラスの形状は Fig. 11 (a)の清浄表面の場合と同じである。

Fig. 12 (a)(b)は, それぞれ, Fig. 11 (a)(e)のような形状をしたSi(111)- $7 \times 7$ および $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面上で, 4端子プローブを表面に沿って直線的に移動させて, 各地点で電気抵抗を測定した結果である。横軸はプローブの移動距離を示し, データ点は4本のプローブの中心位置にプロットした。グラフ下部には, SEMによって観察された試料表面のステップバンチ・テラス形状を模式的に示した。期待した通り, ステップバンチを跨いだときには (Fig. 8 (b)の配置であり, Fig. 12では濃いシャドウで示した領域), 大きな抵抗値を示し, テラス上では (Fig. 8 (c)の配置で, Fig. 12ではもっとも淡いシャドウで示した領域), 小さな値となった。 $7 \times 7$ と $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面の両方に対して定性的には同様の結果となったが, 変化量は著しく異なる。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Agの場合 (Fig. 12 (b)), 前節で述べたように, 表面状態伝導が支配的に効いているので, この結果は, 期待通り, 表面状態伝導がステップによってある程度途切れることを意味している。これは, ある意味では当たり前かもしれない。というのは, 低温STMによって, ステップ近傍に表面

状態電子の定在波が形成されていることが報告されているが<sup>18)</sup>, それはとりも直さず表面状態電子がステップで散乱されることを意味していたからである。しかし, ここでの結果は, 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り, この結果から, 1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) などが求められる。 $7 \times 7$ 表面の場合 (Fig. 12 (a)), 前節で述べたように,  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面に比べて伝導度が2~3桁以上低く<sup>19, 20)</sup>, 表面状態伝導が支配的なのか, 表面空間電荷層伝導が支配的なのか, あるいは両者の寄与が同程度なのか, まだわかっていない。もし, 表面状態伝導が支配的ならば上述の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面の場合と同様に解釈できる。また, もし表面空間電荷層伝導が支配的だとしても, そこを流れるキャリアも表面上のステップバンチングの影響を受けることが予想される。というのは, 古典的なFuchs-Sondheimerの表面散乱の考え方をを用いれば<sup>21, 22)</sup>, Fig. 12 (a)の下部に模式的に描いたように, 表面空間電荷層を流れるキャリアが表面散乱されるとき, 平坦なテラス領域ではspecular反射が起こりやすく, ステップバンチ領域では表面粗さのためにdiffuse散乱が起こりやすいと考えられる。また, ステップ端固有の電子状態に蓄えられた電荷によって, ステップ端直下でバンド湾曲が乱され, それによるキャリア散乱も考えられる。よってステップバ

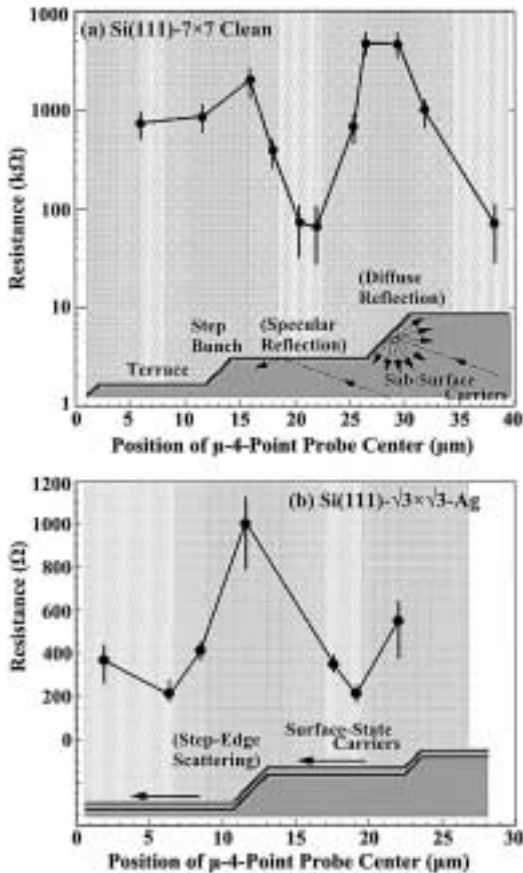


Fig. 12 ‘Line profiles’ of resistance of (a) Si(111)-7 × 7 clean and (b) Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surfaces, measured by shifting the micro-four-point probes (8  $\mu$ m probe spacing) along a line across step bunches on the surfaces. The surface morphology of sample surface, which is determined by SEM, is schematically drawn at the bottom of graph. Areas of dark shadow show a situation that the voltage drop is measured by the inner pair of probes across a step bunch (like in Fig. 8 (b)). Areas of light shadow show a situation that both of the inner probes contact on a single terrace (like in Fig. 8 (c)); no step bunch runs between the inner probes. Areas of intermediate shadow show a situation that one of the inner probes is on a terrace and the other probe is on a step-bunch region.

ンチング領域が高い抵抗値を示すことは自然である。

単原子高さのステップ端で表面電子状態は途切れているはずだが、表面状態キャリアはそこを通り抜けて隣のテラスの表面電子状態に伝導する。もちろん透過率は100%ではないが、ゼロでもない。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造の表面電子状態のように広がった電子状態なら透過率は高

いだろうが、7 × 7 清浄表面のように局在性の強い表面電子状態の場合には透過率は低いことが予想される。よって、後者の表面の方が、表面ステップの影響は甚大かもしれない。実際、Fig. 12 (a) を見ると、7 × 7 表面ではステップバッチを跨ぐと2桁も抵抗値が増大するのに対して、Fig. 12 (b) の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の場合には、3 ~ 4 倍程度の増加にとどまっているのは、このような違いに起因しているのかもしれない。このような素朴な予想には理論的な裏付けがもちろん必要だが。

#### 4. おわりに

ここで紹介した2種類のみクロな4端子プローブ法は、今までに無い表面科学の研究ツールとして極めてユニークで、これからますます重要性を増すものと期待している。ここで述べた preliminary な実験結果からもその有用性をご理解いただけたと思う。もちろん、表面状態伝導の研究だけでなく、微小構造体の電子輸送特性の研究にも汎用的に活用できよう。また、温度を変えたり、磁場を印加したり、光を照射したり、様々な条件での実験にも応用されよう。実際、当研究室では、室温から液体ヘリウム温度までの範囲でマイクロ4端子プローブ測定を行う装置の開発も進めており、その結果は次の機会に紹介したい。

#### 謝 辞

本研究は科学研費補助金によって行われた。また、独立駆動型4ティップSTMプローブ装置は、科学技術振興事業団戦略的基礎研究の援助によって完成した。ここに記して感謝する。

#### 文 献

- 1) レビューとして, S. Hasegawa, et al.: Prog. Surf. Sci. **60**, 89 (1999); J. Phys. C: Cond. Matter **12**, R 463 (2000).
- 2) I. Shiraki, et al.: Surf. Rev. Lett. **7**, 533 (2000).
- 3) C.L. Petersen, et al.: Appl. Phys. Lett. **77**, 3782 (2000).
- 4) I. Shiraki, et al.: Surf. Sci. **493**, 633 (2001).
- 5) 関連する解説として, 長谷川修司, 白木一郎, 田邊輔仁, F. Grey : 応用物理 **70**, 1165 (2001).
- 6) M. Henzler: “Surface Physics of Materials I”, ed. by J.M. Blakely (Academic Press, New York, 1975) p. 241.
- 7) P. Boggild, et al.: Rev. Sci. Instrum. **71**, 2781 (2000); Adv. Mater. **12**, 947 (2000).
- 8) レビューとして, S. Hasegawa, et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 3815 (2000); 長谷川修司, 佟 暁, 中島雄二, 姜 春生, 長尾忠昭: 表面科学 **19**, 114, 193 (1998).
- 9) C.-S. Jiang, S. Hasegawa and S. Ino: Phys. Rev. B **54**, 10389 (1996).
- 10) F.J. Himpsel, G. Hollinger and R.A. Pollak: Phys. Rev B

- 28, 7014 (1983).
- 11) J. Viernow, et al.: Phys. Rev B **57**, 2321 (1998).
  - 12) S. Hasegawa, et al.: Surf. Sci. **386**, 322 (1997).
  - 13) 半導体表面の基礎については, W. Moench: "Semiconductor Surfaces and Interfaces" (Springer, Berlin, 1995) を参照。
  - 14) Y. Nakajima, et al.: Phys. Rev. B **56**, 6782 (1997); Phys. Rev. B **54**, 14134 (1996).
  - 15) X. Tong, et al.: Phys. Rev. B **57**, 9015 (1998).
  - 16) <http://www.capres.com> を参照。
  - 17) T. Ogino: Surf. Sci. **386**, 137 (1997).
  - 18) N. Sato, et al.: Phys. Rev. B **59**, 2035 (1999).
  - 19) Y. Hasegawa, et al.: Surf. Sci. **358**, 32 (1996).
  - 20) S. Heike, et al.: Phys. Rev. Lett. **81**, 890 (1998).
  - 21) E.H. Sondheimer: Adv. Phys. **1**, 1 (1952).
  - 22) K. Fuchs: Proc. Cambridge Philos. Soc. **34**, 100 (1938).