

# マイクロ4端子プローブによる 表面電気伝導の測定

東京大学大学院理学系研究科 長谷川修司・白木一郎・谷川雄洋  
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

Christian L. Petersen・François Grey

超高真空中で well-defined な結晶表面の局所的電気伝導を「その場」で測定するため、プローブ間隔が数  $\mu\text{m}$  のマイクロ4端子プローブを走査電子顕微鏡・電子回折装置内に装着し、ピエゾアクチュエータを使って正確にポジショニングする装置を製作した。これによって、表面に対する測定感度が飛躍的に向上し、表面状態伝導や原子ステップの影響を直接検出することができた。

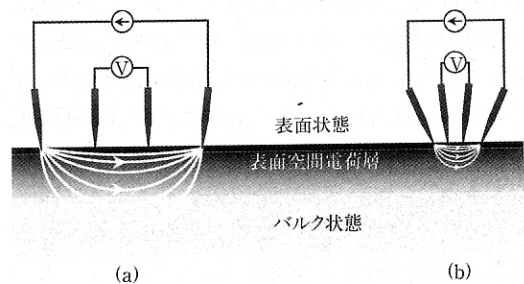
## §1 はじめに

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乱されてしまうため、意味のあるデータを取得す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マイクロ4端子プローブ法を開発しているので紹介する<sup>2,3,4)</sup>。

巨視的な間隔において2本のリード線を半導体結晶につなぎ(たとえば第1図(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、第1図(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、第1図に示すように、試料が半導体の場合、3つの電流通路が考えられる<sup>5)</sup>:(1) 表面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)、(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よらない)。4端子プローブ法で測定した抵抗値には、これら3つのチャネル



第1図 マクロ(a)およびマイクロ(b)4端子プローブ法による電気伝導の測定。半導体結晶の試料内を流れる測定電流分布を模式的に示した。

ルの寄与がすべて含まれており、一般的には、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弯曲してキャリア蓄積層ができていたり、あるいは、超高真空中で試料表面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、第1図(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、第1図(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(第1図(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、表面状態とバルク状態との間にショットキー障壁が形成されていたり、表面空間電荷層とバルク内部との間でpn接合ができていたりする場合があるので、実際の電流分布は、第1図に示すように単純ではないだろう。しかし、第1図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はなく、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>6)</sup>。

## §2 実験手法と装置

第2図(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・チップの走

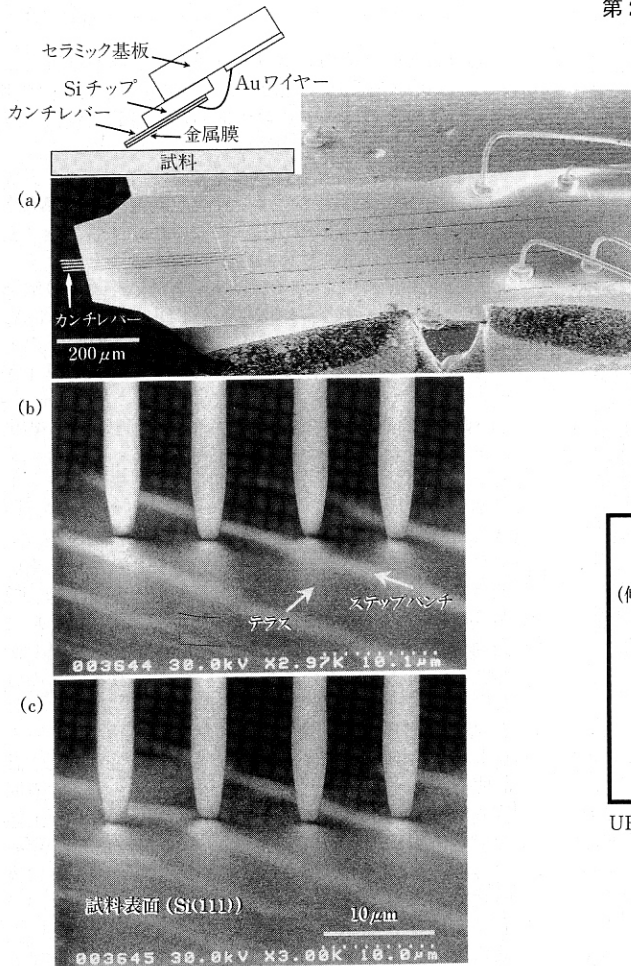
査電子顕微鏡(SEM)像を示す。これは、デンマーク工科大学マイクロエレクトロニクスセンターにおいて、原子間力顕微鏡のカンチレバーの作成と同様な手法で開発・製作され<sup>3)</sup>、販売されている<sup>7)</sup>。プローブ間隔は2~100  $\mu\text{m}$ の様々なものが用意されており、最近では、数百nm間隔のプローブも試験的に製作されている。酸化膜に覆われたシリコン結晶が土台となり、その上に必要な部分だけ金属膜を蒸着して伝導路を形成している。

第2図(a)の挿入図のように、試料表面から30°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(UHV)SEM—反射高速電子回折(RHEED)装置内に装着した<sup>2)</sup>。その装置の模式図を第3図に示す。冷陰極電界放射電子銃を備えたUHV-SEMを改造し、RHEEDおよび走査型反射電子顕微鏡(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おこない、また様々な物質を蒸発源から試料表面上に蒸着してエピ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。この装置では、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、試料作成が終えたあとと接近させる。プローブはX, Y, Z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5mm, 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10nm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できる。

第2図(b), (c)は、試料表面(Si(111)-7×7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SEM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、第2図(a)挿入図のような接触の仕方をしている。第2図(c)では、第2図



(b)の位置からプローブを横方向に約5 μm 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。

### §3 実験結果その1—表面感度—

Si(111)結晶上に形成される二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

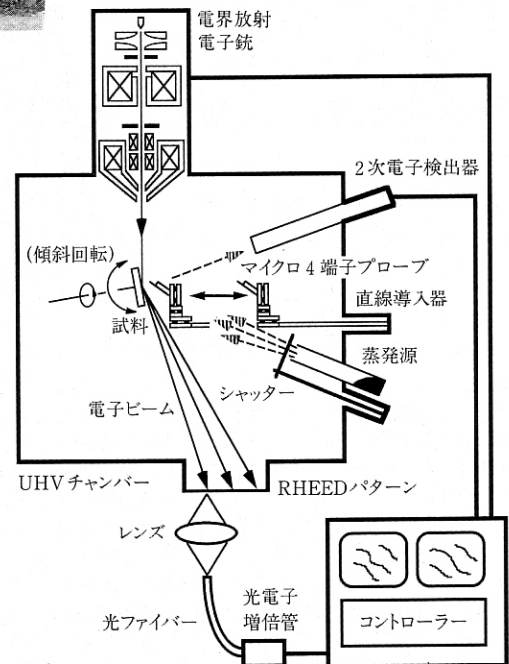
第2図 マイクロ4端子プローブ。

(a) プローブ・チップのSEM像。

挿入図は、プローブが試料表面に接触している状態を横から見たときの模式図。

(b),(c) 超高真空中でプローブ(8 μm 間隔)が試料結晶(Si(111)-7×7表面)に接触して電気抵抗を測定しているときの斜射SEM像。

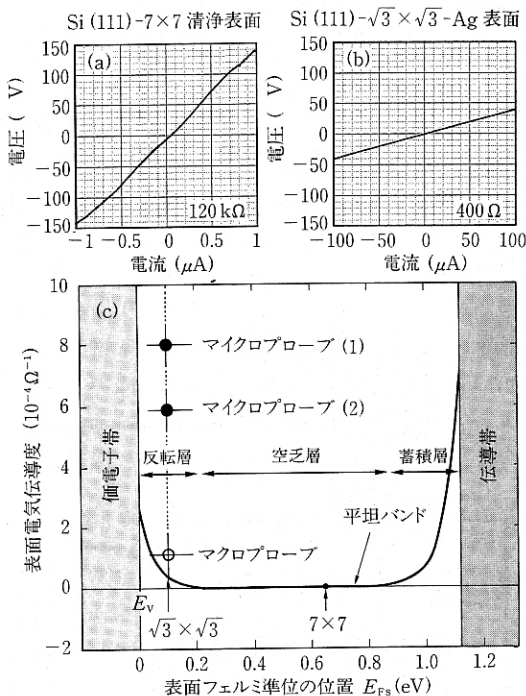
(c)では、(b)の位置からプローブを横方向に約5 μm 程度移動させた。



第3図 マイクロ4端子プローブを装着した超高真空走査電子顕微鏡・電子回折装置の模式図。

ので<sup>8,1)</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。

第4図(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、間隔が8 μmのマイクロ4端子プローブを用いて測定したデータである。試料としたSi結晶は、3×15×0.4 mm<sup>3</sup>



第4図

プローブ間隔  $8\ \mu\text{m}$  のマイクロ4端子プローブによる室温での測定結果。(a) Si(111)- $7\times 7$  清浄表面および (b) Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面で測定された  $I$ - $V$  特性。これらを直線でフィットしてその傾きから微分抵抗値を求める。(c) 曲線は、表面空間電荷層の伝導度を表面フェルミ準位 ( $E_{Fs}$ ) の位置の関数として計算した結果を示す。フラットバンド状態を基準にして縦軸が設定されている。この計算値を実測された伝導度と比較するには、まず各表面でのフェルミ準位を知る必要があるが、それは光電子分光によってすでに求められている。 $7\times 7$  表面でのフェルミ準位  $E_{Fs}$  は、バルク価電子帯上端  $E_v$

の短冊型の形状で、 $n$  型、バルク抵抗率  $10\text{--}100\ \Omega\cdot\text{cm}$  のウェハである。外側2本のプローブから流し込んだ測定電流(横軸)と内側2本のプローブ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、 $7\times 7$  表面の場合が  $120\pm 30\ \text{k}\Omega$ 、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面が  $400\pm 20\ \Omega$  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わす)。厚さ  $0.4\ \text{mm}$  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、にわかには信じられないかもしれない。しかし、この結果

から  $0.63\ \text{eV}$  の位置にあり、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面では  $E_v$  から  $0.1\text{--}0.2\ \text{eV}$  の位置にある<sup>12,13,14</sup>。次に、実測された電気伝導度との比較であるが、計算曲線はフラットバンド状態からの増減分しか示していないので、実測値と直接比較できない。そこで、まず  $7\times 7$  表面で実測された伝導度はすべて表面空間電荷層の伝導度であって表面状態伝導が無いと仮定すると、 $7\times 7$  表面の実測データは計算曲線と一致することになる。そうすると、 $7\times 7$  表面と  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面との伝導度の差が実測されているので、それを  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面でのフェルミ準位の位置にプロットしたのが黒丸である。2つの黒丸のうち、Micro probe(1)が第4図(a)、(b)のデータから求めた値であり、これは、regular step 表面を  $8\ \mu\text{m}$  間隔のプローブで測定した結果である。もうひとつの黒丸は、次節で述べるステップパンチ表面を作り、ステップのほとんど無いテラス上で  $20\ \mu\text{m}$  間隔のプローブで測定した結果である<sup>3)</sup>。いずれにせよ、これらの黒丸は計算曲線よりはるかに上にずれているので、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  表面で実測された高い伝導度は空間電荷層だけで説明できず、表面状態伝導が支配的に寄与していると言える。また、もし  $7\times 7$  表面についての上述の仮定が崩れて、 $7\times 7$  表面の伝導度に表面状態伝導が寄与しているとする、その分だけ  $7\times 7$  表面での伝導度が計算曲線から上方にずれるので、それに従って  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面でのデータ点もさらに上方にずれることになり、結局ますます計算曲線からずれることになる。つまり、ますます表面状態伝導の寄与が大きくなるという結論になるので、上述の仮定は、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面で表面状態伝導が存在するという結論に影響するものではなく、かえって表面状態伝導度を過小評価していることになる。 $7\times 7$  清浄表面の表面状態伝導度は  $10^{-6}\text{--}10^{-8}\ \Omega^{-1}$  という報告もあり<sup>20,21)</sup>、ここで問題にしている  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag の表面状態伝導度より2桁から4桁も低い値なので、いずれにしても  $7\times 7$  表面の表面状態伝導度の有無はここでの議論に影響しない。

は、いくつもの試料で再現性を確かめ、また、プローブ間隔  $20\ \mu\text{m}$  でも同様な結果になることを確かめている<sup>3)</sup>。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。つまり、第1図で述べたように、マイクロ4端子プローブでは表面に対して高感度な測定となっているのである。独立駆動の4探針装置を使って、プローブ間隔を  $1\ \text{mm}$  から  $1\ \mu\text{m}$  まで連続的に変化させて伝導度を測定した



系統的な結果もあるが<sup>10,4)</sup>、この結論をさらに強固に裏付けている。

このように、 $7 \times 7$ 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、表面下でのバンド弯曲が見積もれ、結局、表面空間電荷層での伝導度を計算できる<sup>11)</sup>。第4図(c)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か( $E_{Fs}$ 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)、蓄積層か( $E_{Fs}$ がバルク伝導バンド下端に近く伝導度が増大している領域)、あるいは逆転層か( $E_{Fs}$ がバルク価電子バンド上端に近く伝導度が増大している領域)に依存して伝導度が増大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>12,13,14)</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表面は弱い逆転層の領域に入っているため、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。しかし、測定された伝導度(つまり、第4図(a), (b)から求めた $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面と $7 \times 7$ 表面の伝導度の差であり、詳しくは第4図の説明を参照)を第4図(c)のなかにプロットすると、黒丸の位置となる。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。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言

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>15)</sup>、今回、マイクロ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、マイクロ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>9)</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、第4図(c)には、プローブ間隔10 mm程度の巨視的4端子プローブ法での実験結果を、白丸でプロットした。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言えない<sup>9)</sup>。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、第4図(c)の結果から、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -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、マクロ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、上述の理屈はおかしい、という疑問である。そこで、バルク抵抗率の1桁異なるSi結晶を使って測定した結果と比較した。その結果、マクロ4端子法といえども、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面では、バルク抵抗率に依らず高い伝導度を示した<sup>16)</sup>。つまり、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面の場合は例外的で、マクロ4端子法でも表面状態伝導を確かに検出していたのである。ただし、その伝導度の値は、マクロ4端子法とマイクロ4端子法の測定で異なる。つまり、第4図(c)の黒丸と白丸が示すように、同じ $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面の表面状態伝導度を測定しているにもかかわらず、マイクロ4端子プローブで測定すると巨視的4端子プローブでの測定値よ

り高い伝導度になる。しかし、これはなぜか？

単純な古典電磁気学のオームの法則によれば、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、測定される抵抗値  $R$  は、

$$R = (\ln 2/2\pi) \cdot R_S$$

と書け、 $d$  に依存せずに一定値をとる ( $R_S$  は面抵抗)。欠陥などのキャリア散乱中心が様に分布していれば、プローブ間隔、つまり測定領域の寸法にかかわらず、 $R_S$  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。第4図(c)の黒丸と白丸の実験結果は明らかにこれに矛盾する。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、ミリメートル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、 $8\mu\text{m}$  間隔のプローブが微小だと言っても、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  $8\mu\text{m}$  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、ポルトマン描像によれば表面電子状態による面伝導度  $\sigma_{SS}$  は

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

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>15,17)</sup>、 $S_F = 2\pi k_F$  から  $S_F$  を計算でき、また第4図(c)から表面状態伝導度  $\sigma_{SS} = 8 \times 10^{-4} \Omega^{-1}/\square$  と求められるので、結局、平均自由行程  $L = 14 \pm 2 \text{ nm}$  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 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る、現在、その測定の準備を進めている。

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

$$\mu = e\tau/m^*$$

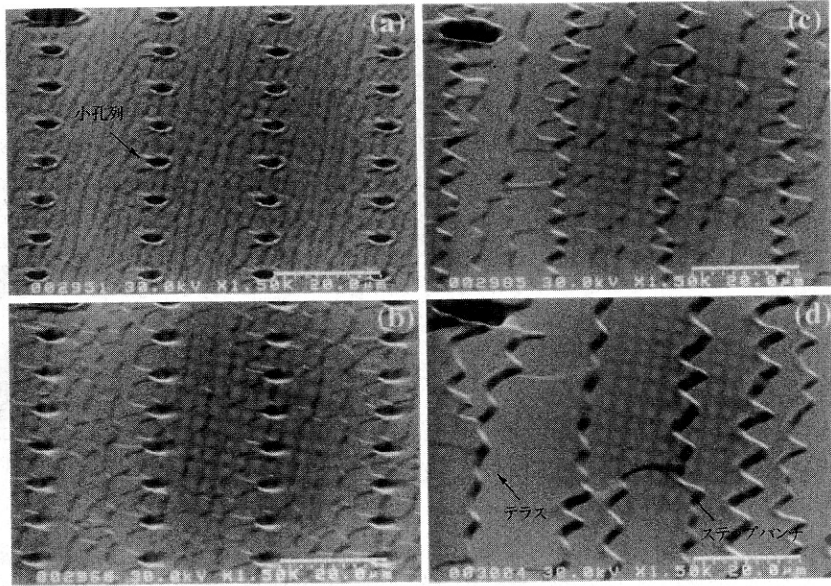
と書ける。有効質量  $m^*$  は角度分解光電子分光によるバンド分散の測定から  $m^* = (0.29 \pm 0.05)m_e$  と求まっており<sup>15,17)</sup>、また  $V_F = \hbar k_F / m^*$  から  $V_F$  も計算できるので、結局、 $\mu = 140 \pm 40 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  となる。この値は、シリコンのバルク結晶中での伝導電子の移動度  $1500 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  に比べ1桁程度低く、表面欠陥およびフォノン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  $10 \text{ nm}$  程度の巨視的な4端子プローブ法で測定した値<sup>9)</sup> より1桁程度高い。つまり、上述したようにプローブをミクロ化したことで、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。さらに極微小なプローブで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測定されるはずである。

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直接測定した実験を次節で紹介しよう。

## §4. 実験結果その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

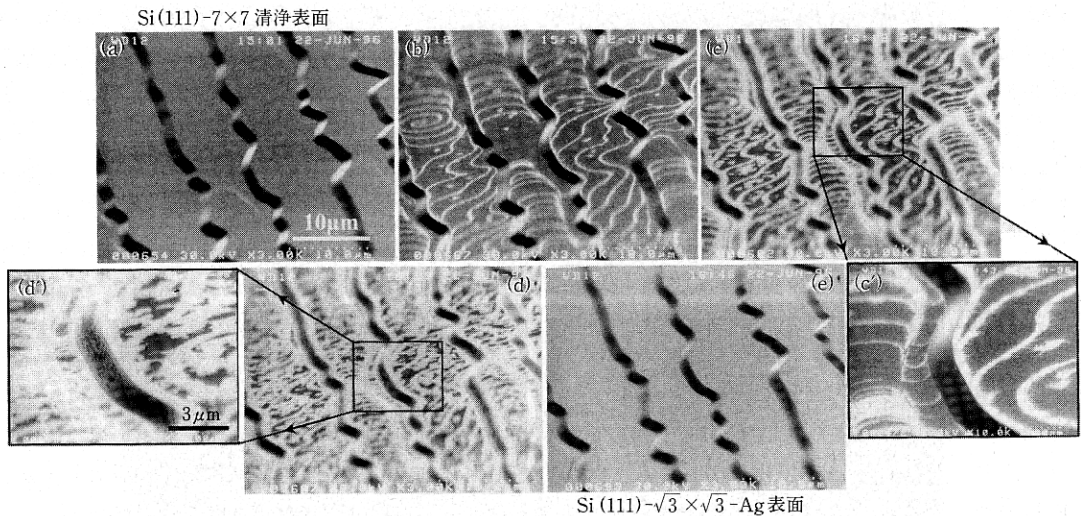


第5図 小孔列のパターニングを施したSi(111)表面上でのステップバンチング形成過程を示す斜入射UHV-SEM像。1250°Cのフラッシュ加熱を繰り返すと、7×7清浄表面が得られるのと同時に、ステップが局在化してバンチングを起こす。

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、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バンチ領域で抵抗値をそれぞれ測定して比較すれば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>10)</sup>。第5図(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、孔の列と列の間隔も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°C程度に加熱すると、表面が清浄化されると同時に、第5図(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。最終的には第5図(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。第2図(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平行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。第2図(b)では、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、第2図(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、第2図(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



第6図 ステップバンチングしている Si(111)-7×7 清浄表面(a)を 450°C に保って、Ag を蒸着していったときの過程を「その場」観察した斜入射 UHV-SEM 像。Ag 蒸着量の増加に伴って、単原子段差のステップ端から発生した明るい領域( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造のドメイン)が広がり、逆に黒い領域(7×7 清浄表面のドメイン)が減少して((b)-(d))、最後には表面全体が明るい領域に様に覆われる(e)。(c')と(d')は拡大像で、ステップバンチ領域での狭いテラス領域も同様に構造変化していることを示す。(a)から(e)への表面構造変化にもかかわらず、全体的な表面モルフォロジーはステップバンチ・テラス構造のまま維持される。

測定領域を選択することができる。

第6図は、このようなステップバンチングを起こした Si(111)-7×7 清浄表面(第6図(a))を 450°C 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、第6図(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 7×7 構造のドメインである。これを見ると、幅が 10 μm 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で、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(第6図(c), (c'))、同時にステップ端以外の場所からも明るい領域が発生してくる(第6図(d), (d'))。最終的に1原子層の Ag を蒸着すると、第6図(e)

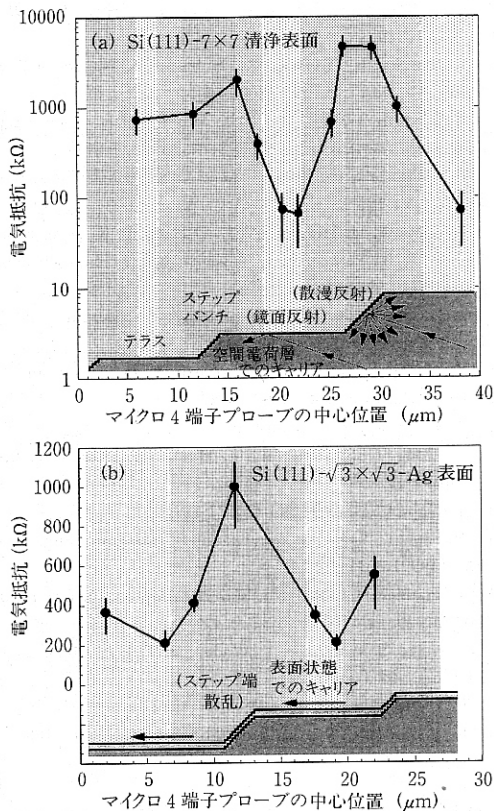
のように、ステップバンチ領域もテラス領域も区別なく表面全体が明るい領域、つまり、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造で覆われる。しかし、ステップバンチングと幅広いテラスの形状は第6図(a)の清浄表面の場合と同じである。

第7図(a), (b)は、それぞれ、第6図(a), (e)のような形状をした Si(111)-7×7 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(第2図(b)の配置であり、第6図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(第2図(c)の配置で、第6図では最も淡いシャドウ領域)、小さな値となった。7×7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(第7図(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>19)</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<sup>16)</sup>、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。7×7表面の場合(第7図(a))、第4図で述べたように、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面に比べて伝導度が2桁以上低く<sup>20,21)</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用いれば<sup>22,23)</sup>、第7図(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、ステップバンチング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弯曲が乱され、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、第7図(a)を見ると、7×7表面ではステップバンチを跨ぐと2桁も抵抗値が増大するのに対して、第7図(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



第7図

室温に保った(a) Si(111)-7×7 清浄表面と(b) Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面について、マイクロ4端子プローブを表面に沿って移動させながら測定した電気抵抗の「1次元プロファイル」。グラフ下部には、SEM像で観察された試料表面のステップバンチ・テラス構造の表面モルフォロジーを模式的に示した。濃いシャドウ領域は、4端子プローブのうち内側2本のプローブの間にステップバンチが走っている場合を示し(第2図(b)のように)、最も淡いシャドウの領域は、その2本のプローブが同一テラス上に接触している場合を示す(第2図(c)のように)。中間の濃さのシャドウ領域は、内側2本のプローブうち、1本がテラス上に接触し、他方がステップバンチ領域に接触しているプローブ位置を示す。

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。

## §5 おわりに

ここで紹介したマイクロ4端子プローブは、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。ここで紹介した 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。

本研究は科学研費補助金によって行われた。また、デンマーク工科大学の P. Boggild, T. M. Hanssen の各氏のご協力にも感謝する。

### 【参考文献】

- 1) レビューとして, S. Hasegawa, X. Tong, S. Takeda, N. Sato, and T. Nagao: Prog. Surf. Sci. **60** (1999) 89; S. Hasegawa: J. Phys. C: Cond. Matter **12** (2000) R463.
- 2) I. Shiraki, T. Nagao, S. Hasegawa, C. L. Petersen, P. Boggild, T. M. Hansen, and F. Grey: Surf. Rev. Lett. **7** (2000) 533.
- 3) C. L. Petersen, F. Grey, I. Shiraki, and S. Hasegawa: Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 3782.
- 4) 関連する解説として, 長谷川修司, 白木一郎, 田辺輔人, F. Grey: 応用物理 **70** (2001) 1165.
- 5) M. Henzler: in *Surface Physics of Materials I*, Ed. by J. M. Blakely (Academic Press, New York, 1975) p. 241.
- 6) P. Boggild, T. M. Hansen, O. Kuhn, and F. Grey: Rev. Sci. Instrum. **71** (2000) 2781; Adv. Mater. **12** (2000) 947.
- 7) <http://www.capres.com> を参照.
- 8) レビューとして, S. Hasegawa, N. Sato, I. Shiraki, C. L. Petersen, P. Boggild, T. M. Hansen, T. Nagao, and F. Grey: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) 3815.
- 9) C.-S. Jiang, S. Hasegawa, and S. Ino: Phys. Rev. **B54** (1996) 10389.
- 10) I. Shiraki, F. Tanabe, R. Hobara, T. Nagao, and S. Hasegawa: Surf. Sci. **493** (2001) 643.
- 11) 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.
- 12) F. J. Himpsel, G. Hollinger, and R. A. Pollak: Phys. Rev. **B28** (1983) 7014.
- 13) J. Viernow, M. Henzler, W. L. O'Brien, F. K. Men, F. M. Leibsle, D. Y. Petrovykh, J. L. Lin, and F. J. Himpsel: Phys. Rev. **B57** (1998) 2321.
- 14) S. Hasegawa, X. Tong, C.-S. Jiang, Y. Nakajima, and T. Nagao: Surf. Sci. **386** (1997) 322.
- 15) Y. Nakajima, S. Takeda, T. Nagao, S. Hasegawa, and X. Tong: Phys. Rev. **B56** (1997) 6782.
- 16) S. Hasegawa: to be published.
- 17) X. Tong, C.-S. Jiang, and S. Hasegawa: Phys. Rev. **B57** (1998) 9015.
- 18) T. Ogino: Surf. Sci. **386** (1997) 137.
- 19) N. Sato, T. Nagao, S. Takeda, and S. Hasegawa: Phys. Rev. **B59** (1999) 2035.
- 20) Y. Hasegawa, I.-W. Lyo, and Ph. Avouris: Surf. Sci. **358** (1996) 32.
- 21) S. Heike, S. Watanabe, Y. Wada, and T. Hashizume: Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 890.
- 22) E. H. Sondheimer: Adv. Phys. **1** (1952) 1.
- 23) K. Fuchs: Proc. Cambridge Philos. Soc. **34** (1938) 100.

## 固体物理 投稿のご案内

小誌「固体物理」では、各欄への投稿を歓迎しております。投稿いただきますと、編集委員会にて審査のうえ採否を決定し、掲載された原稿に対しては当社規定の原稿料をお支払いいたします。

ただし、小誌では原著論文は掲載しておりません。したがって、小誌に掲載された記事をもってプライオリティーを主張することはできません。

小誌の原稿として、単なるご自分の研究発表ではなく、読者がその問題に関してどれだけの知識や関心をもってい

るかを考えて、内容を選択し、十分に構想を練って、読者に伝えたい事柄を、限られた紙数内に、平明な文章で、わかりやすく、明瞭に、正確に、論理的に表現され、読者にとって価値の高いものにする努力を払ってご執筆くださいますようお願い申し上げます。

原稿には、英文題目・英文アブストラクト(約30 words)、著者略歴・専攻をお書き添えてください。

欧語の表記は必要最小限(人名, 地名, 日本語になりきらない用語)にとどめ, 本文および図表ともできるかぎり日本語を用いてください。