総合報告

表面科学 Vol. 33, No. 3, pp. 118−126, 2012
特集「Au/Si 界面の科学」

Au 吸着 Si 表面から何を学んだか

長谷川　修司

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

（2012 年 1 月 9 日受付；2012 年 1 月 24 日掲載決定）

Lessons from Au-adsorbed Si Surfaces

Shuji Hasegawa

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

(Received January 9, 2012 ; Accepted January 24, 2012)

Silicon crystal surfaces with adsorption of (sub-) monolayer Au have been one of the most popular targets of research, because of the variety of beautiful ordered structures. The atomic arrangements, electronic band structures, phase transitions, Schottky-barrier property, surface electronic transport, electromigration, surface alloy phases, physics of one-dimensional metals, have been intensively studied by using Au/Si surface systems. Here, I introduce some results mainly from my group, showing some general physics obtained by this particular system.

KEYWORDS : Silicon surfaces, Au, surface superstructures, phase transitions, one-dimensional physics

1. は　じ　め　に

Si と Au という物質の組み合わせは，半導体デバイスへの応用上きわめて重要なので，それに関する研究が多数行われてきたが，その一方で，基礎研究としての興味から，Si 結晶表面上に 1 原子層程度の Au が吸着したときに形成される表面超構造に関する研究も長年にわたって多数なされてきた。その多様性と美しい秩序構造のため，様々な実験・理論手法を用いて膨大な数の研究例が報告されている[1,2]。原子配列構造，電子状態，相転移，ショットキー特性や表面電気伝導，エレクトロマイグレーション，表面合金相，1 次元電子系の物理，スピンの関わる現象，などなど多角的な研究が行われ，Au/Si 系はいわば表面科学の標準試料となっている。また，それらのデータは，それぞれの表面解析手法のベンチマークとみなされ，新しい手法が提案されるたびに，Au/Si 系でその有効性と限界がチェックされてきたといえる。

本稿では，著者のグループの研究を中心に，とくに Si(111) 表面およびその微傾斜表面上で Au 吸着によって誘起される表面構造の研究例を紹介し，さまざまな普遍的物理が抽出されてきたことを示したい。

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

2. 多様な表面構造

Fig. 1 は Si(111) 表面上に形成される Au 吸着表面超構造の「相図」である[3~5]。Au 吸着量 Θ_{Au} と基板温度によってさまざまな表面超構造が形成されることがわかる。**Fig. 2** には，それぞれの表面超構造の反射高速電子回折（Reflection-High-Energy Electron Diffraction, RHEED）パターンを示す。きわめてシャープで特徴的な美しいパターンが映し出されているため，多数の研究者の興味を引き付けてきた。5×2 表面は Au の吸着量 Θ_{Au} = 0.5 ML（原子層）程度で形成される 1 次元的な鎖構造であり，特に 1/2 次のストリークが特徴で，その成因について井野による解説がある[4]。Θ_{Au} = 0.76 ML で形成される α-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Au（Fig. 2（c））から Θ_{Au} = 1.0 ML の β-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Au（Fig. 2（d））への変化は，ドメイン境界（domain wall, DW）の密度が Au 吸着量とともに高くなることで理解されている[5]。また，Θ_{Au} = 1.0 ML の Au 吸着量で 800 K 程度の高温状態から急冷した場合には β-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Au 構造が形成されるが，十分ゆっくりと徐

冷した場合には6×6構造（Fig. 2（f））が形成されることが知られている。これは，β-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Au構造ではDWがランダムに配置されているが（「DWガラス」状態），6×6構造ではDWが長距離秩序を持って配置された状態（「DW結晶」状態）になっている[5,6]。実は，冷却の仕方によっては$2\sqrt{21}\times2\sqrt{21}$という構造が出現することも報告されている[7,8]。表面構造はこのように熱処理の仕方にも敏感に依存する。高温状態で観察されるシャープな超格子スポットを持つs-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造（Fig. 2（e））ではDWが完全に消失しており，$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$の単一ドメイン状態になっている[6,9]。Fig. 1中の太い矢印で示されているように，この表面は1050 K程度以上に昇温すると「表面融解」するが，冷却によってふたたび「表面再結晶化」するという可逆的な秩序無秩序相転移（order-disorder phase transition）をみせる[10,11]。これについては次のセクションで紹介する。それぞれの表面構造はSTM（走査トンネル顕微鏡，Scanning Tunneling Microscopy）など様々な手法を用いて研究され，原子配列構造はほぼ解明されているが，未解決の問題も多く，断続的に新しい論文が発表されている。

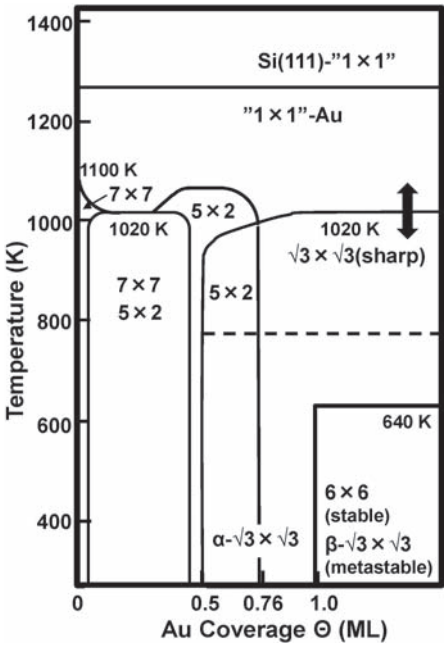

Fig. 1. A phase diagram of Au/Si (111) surface system, observed by RHEED.[3~5]

3. 表面相転移

昇温すると，Si結晶の融点以下で表面超構造だけが融解して表面層が液体状態になる（表面融解）。その状態を冷却すると元の表面超構造が回復する（表面再結晶化）という可逆相転移が起こる。

Fig. 3（a）は，Si(111)-7×7清浄表面での表面融解・再結晶化過程を，(3/7，3/7)次のRHEED超格子スポット強度を温度の関数として測定した結果である[11]。800℃程度以上で超格子スポットが消失して7×7超構造構造が融解しているのがわかる。しかし，加熱時と冷却時でスポット強度の変化にヒステリシスが見られる。つまり，融点と凝固点がずれており，1次相転移の特徴を示している。

一方s-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Au表面の場合にはFig. 3（b）に示すように昇温時と降温時でヒステリシスが見られない。これが2次相転移であるかどうかを決めるには相転移近傍での超格子スポット形状を測定する必要がある。高い波

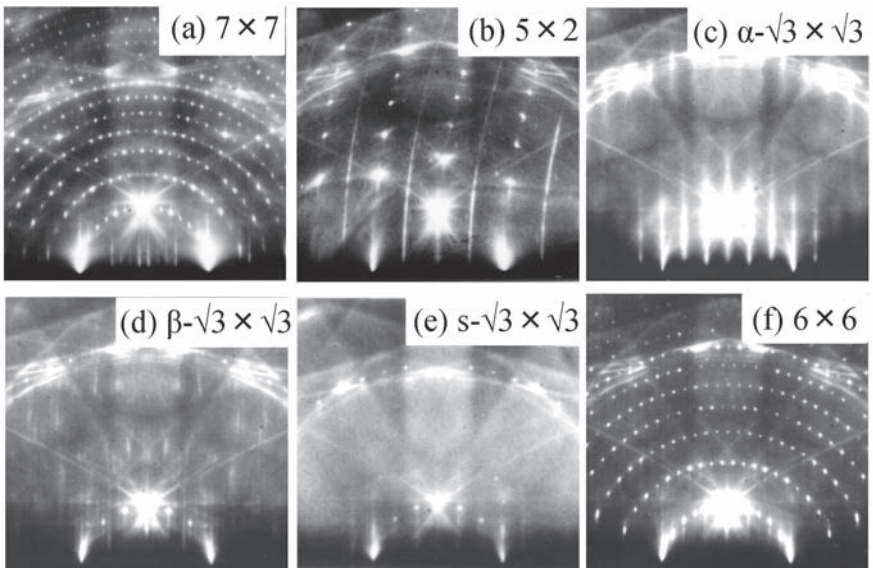

Fig. 2. RHEED patterns of the respective phases on Si(111). (a) Clean 7×7 (Θ_{Au} = 0 ML), (b) 5×2-Au (Θ_{Au} = 0.5 ML), (c) α-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Au (Θ_{Au} = 0.76 ML), (d) β-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Au (Θ_{Au} = 1.0 ML), (e) s(sharp)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Au (Θ_{Au} = 0.76−1.0 ML), (f) 6×6-Au(Θ_{Au} = 1.0 ML). All patterns, except for (e), were taken at room temperature. (e) was taken around 800 K.

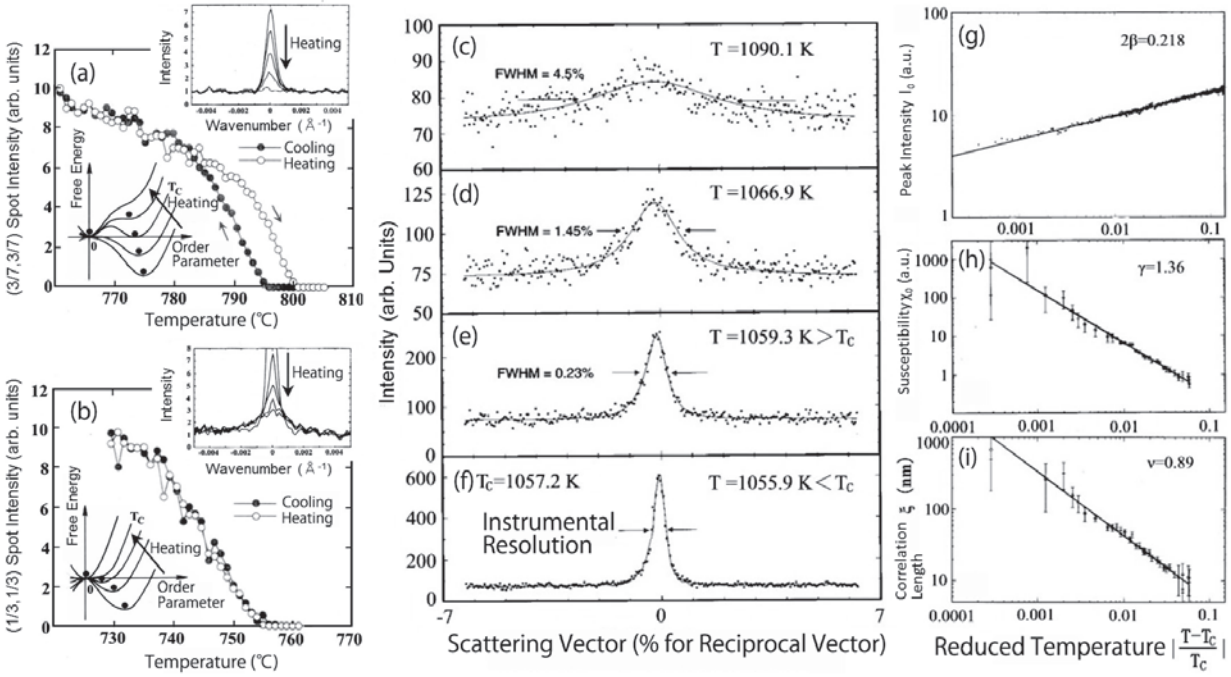

Fig. 3. Phase transitions measured by electron diffraction. (a) Si(111)-7×7 clean surface, and (b) Si(111)-s-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Au surface, observed by RHEED spot intensity.[11] (c)-(f) Line profiles of (1/3, 1/3)-th spot at different temperature, measured, measured by SPA-LEED.[10] (g) The order parameter, (h) susceptibility, and (i) correlation length at the order-disorder phase transition of Si(111)-s-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Au surface.[10]

数分解能を持つ SPA-LEED（Spot-Profile-Analysis Low-Energy Electron Diffraction）で(1/3, 1/3)次回折スポットのラインプロファイルを測定した結果を Fig. 3（c)-(f）に示す[10]。温度を上げるとスポット強度が弱くなると同時に半値幅が大きくなっていることがわかる。これは，転移温度近傍で秩序状態から無秩序状態に転移する際に短距離秩序が形成されることを示す「臨界散乱(critical scattering)」と呼ばれるものである。一般に，回折スポット・プロファイル $S(q,t)$ は散乱ベクトル q と転移温度 T_C で規格化された温度 $t(\equiv(T-T_C)/T_C)$ の関数として

$$S(q,t)=I_0(t)G(q)+\frac{\chi_0(t)}{1+\xi(t)^2q^2} \qquad (1)$$

と書ける[10]。ここで第1項の $G(q)$ は T_C より十分低温でのスポット・プロファイルであり，装置の分解能で決まる関数（装置関数）であるが，通常ガウス関数で近似できる。その強度 $I_0(t)$ が長距離秩序を表すブラッグ回折強度であり，オーダーパラメータとみなせる。第2項のローレンツ関数が臨界散乱を表す。スポットの幅は相関距離 $\xi(t)$ だけ広がり，それは相転移温度近傍で形成される短距離秩序の範囲を表す。臨界散乱の強さを表す $\chi_0(t)$ は感受率と呼ばれる。Fig. 3（c)-(f）の曲線で示すように，それぞれの温度でのスポット・プロファイルを(1)式でフィッティングして $I_0(t)$，$\chi_0(t)$，および $\xi(t)$ を求め，それらを規格化温度 t に対してプロットした結果が Fig. 3（g)-(i）である[10]。これらは log-log プロットなので，3つの量は還元温度に対してべき乗則に従って変化していることがわかる：

$$I_0(t)\propto t^{2\beta},\ \chi_0(t)\propto t^{-\gamma},\ \xi(t)\propto t^{-\nu} \qquad (2)$$

このべき指数 β, γ, ν を「臨界指数（critical exponents)」と呼び，相転移を性格付ける[12]。**Table 1** に s-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Au 表面での測定値および理論モデルによる計算値を示す。

統計力学での相転移の理論によると，2次元系の秩序・無秩序相転移はいくつかの種類（universality class と呼ばれる）に分類され，それらは具体的な原子の種類や原子配列に関係なく，系の対称性だけに依存して決まった値をとることが知られている。イジング・スピンモデルでは，取りうる状態が二つしかない場合だが，3状態 Potts モデルでは3つの状態を取れるスピンの集合体の相転移を記述する。個々のスピンの取り得る状態の数が十分多い場合が1次相転移とみなせる。s-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Au 表面で測定された3つの臨界指数の値と理論モデルから計算された値を比べると，この表面超構造の相転移は3状態 Potts モデルで記述されることがわかる。つまり，この表面超構造が「融ける」とき，3つの状態によって

Table 1. The critical exponents of the order-disorder phase transition of Si(111)-s-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Au surface structure,[10] with comparison between experimental values and some theoretical models.

Critical Exponents	Exp.	Theoretical Models			
		Ising	3-state Potts	4-state Potts	1-st order
β	0.113±0.005	0.125	0.111	0.0833	0
ν	0.87±0.07	1	0.833	0.666	0.5
γ	1.35±0.12	1.75	1.44	1.17	1

記述される短距離秩序状態を経る，ということを意味する。この3つの状態とは，$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 単位胞の配置が単位胞の1/3と2/3だけずれた3つの同等な配置に対応する。それらは同等なのだが，$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ の周期の平行移動によって互いに重なることはない。$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 表面超構造が「融ける」とき，完全に原子配列がランダムになる前に，相転移温度のごく近傍において短距離範囲では $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 単位胞が生き残るが，この3つの配置の単位胞がランダムに混ざった状態が実現しているのである。

4. 表　面　合　金

Au，Agやアルカリ金属などの1価金属うち，2種類の原子をSi(111)表面上に共吸着させると，特定の条件を満たす場合に $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ という周期をもつ表面超構造が作られることが知られている[2, 13]。**Fig. 4**（a）（b）には，AuとAgを共吸着させた場合のRHEEDパターンおよびSTM像を示している。$\Theta_{Au}=0.9$ ML の β-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Au表面上に0.2−0.3 ML程度のAgを吸着させた場合でも，$\Theta_{Au}=0.5$ ML の5×2-Au表面に0.6−0.7 ML程度のAgを吸着させた場合でも，あるいは1 MLのAg吸着によって形成されるSi(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Ag上に0.15 MLのAuを吸着させた場合でも回折パターンとしては区別のつかない同じ $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ 表面構造が形成される。この構造は，**Table 2**に示すように，AgとAuの混合比にかかわらず，常に吸着量の合計が1.1-1.2 ML程度になっている。Fig. 4（c）−（e）には，角度分解光電子分光法で測定されたフェルミ面が示されているが[14]，この $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$-(Ag+Au) 表面は円形の大きなフェルミ面を持つ等方的で2次元的な金属状態になっていることがわかる。さらにフェルミ面の面積から $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ 単位胞あたり3個の電子が占有していることも明らかになった。以上の性質はAuとAgの混合比に依らない。

ある種の合金結晶では，単位胞内の原子の数と価電子数の比がある一定値のときに電子エネルギーの利得によって構造が安定化する，という「ヒュームロザリーの法則」なるものが知られており，そのような合金を「電子化合物」と呼ぶこともある。まさに，上述の $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ 表面構造はその特徴を見せているので，これは「表面電子化合物」と言える例ではないかと考えている[13]。この $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ 表面はいずれの場合でも作成時の出発の基板表面より著しく高い表面電気伝導度を持つことがわかっている[2]。これはFig. 4（e）に示したように大きなフェルミ面を持ち，表面状態キャリア密度が高いためである。

Table 2. Combinations between the structures of the initial substrate (with the metal coverage Θ_{Phase}) and adatoms (with the coverage Θ_{Ad}) to form $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ superstructures.[13]

Substrate (θ_{Phase})	Adatom (θ_{Ad})
$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Ag (1.0 ML)	Na (0.1-0.2 ML)
$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Ag (1.0 ML)	K (0.1-0.2 ML)
$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Ag (1.0 ML)	Cs (0.1-0.2 ML)
$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Ag (1.0 ML)	Ag (0.1-0.2 ML)
$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Ag (1.0 ML)	Au (0.1-0.2 ML)
β-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Au (〜0.9 ML)	Ag (0.2-0.3 ML)
5×2-Au (0.4-0.5 ML)	Ag (〜0.7 ML)

5. エレクトロマイグレーション

表面を流れる電流によって原子が「押し流される」という現象が知られており，エレクトロマイグレーション（electromigration）と呼ばれている[15]。この現象によって半導体集積回路中の金属配線が断線するという深刻な問題が生じるので，その素過程とメカニズムが詳細に研究されてきた。とくに，Si(111)表面のAg原子は陰極側にelectromigrationするのに対して，Au原子は陽極側に移動することが知られており，migrationの駆動力が電場が優勢な場合と電流が優勢な場合があることがわかってきた。

Fig. 5には，Si(111)清浄表面およびAu吸着表面の上にパッチ状に蒸着されたAgのelectromigrationの様子を超高真空SEM（Scanning Electron Microscopy）で「その場」観察した結果である[16]。7×7清浄表面（Fig. 5（a）（b））およびSi(111)-α-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Au表面（Fig. 5（c）（d））では，Agパッチが電流の向きに，つまり陰極に向かって優先的に拡がっている。しかし，β-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Au表面（Fig. 5（e））上ではAgパッチはほとんど拡がらない。いずれの場合もパッチ領域内では数百nm程度以下

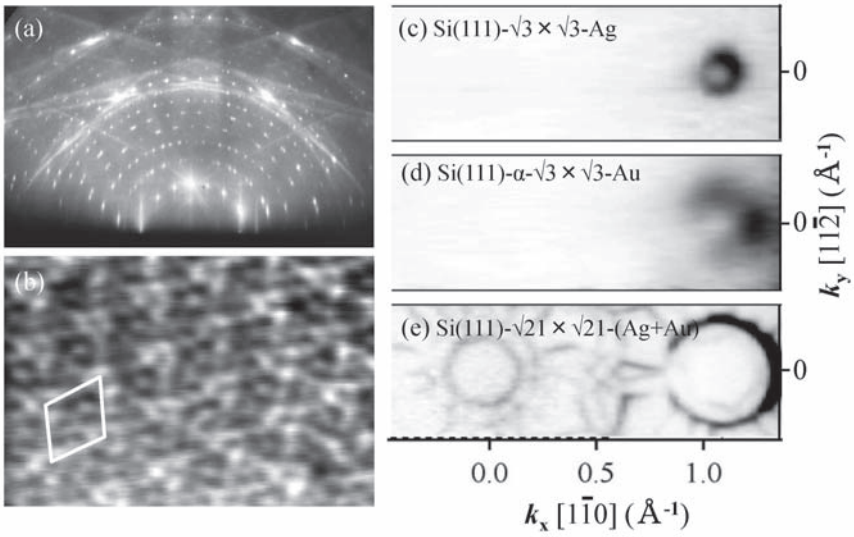

Fig. 4. (a) RHEED pattern and (b) STM image of Si (111) -$\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -(Ag + Au) surface superstructure.[13] Fermi surfaces of (c) Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Ag (Θ_{Ag} = 1.0 ML), (d) Si(111)-β-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Au (Θ_{Au} = 1.0 ML), and (e) Si (111) -$\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -(Ag + Au) (Θ_{Ag+Au} = 1.15 ML), respectively.[14]

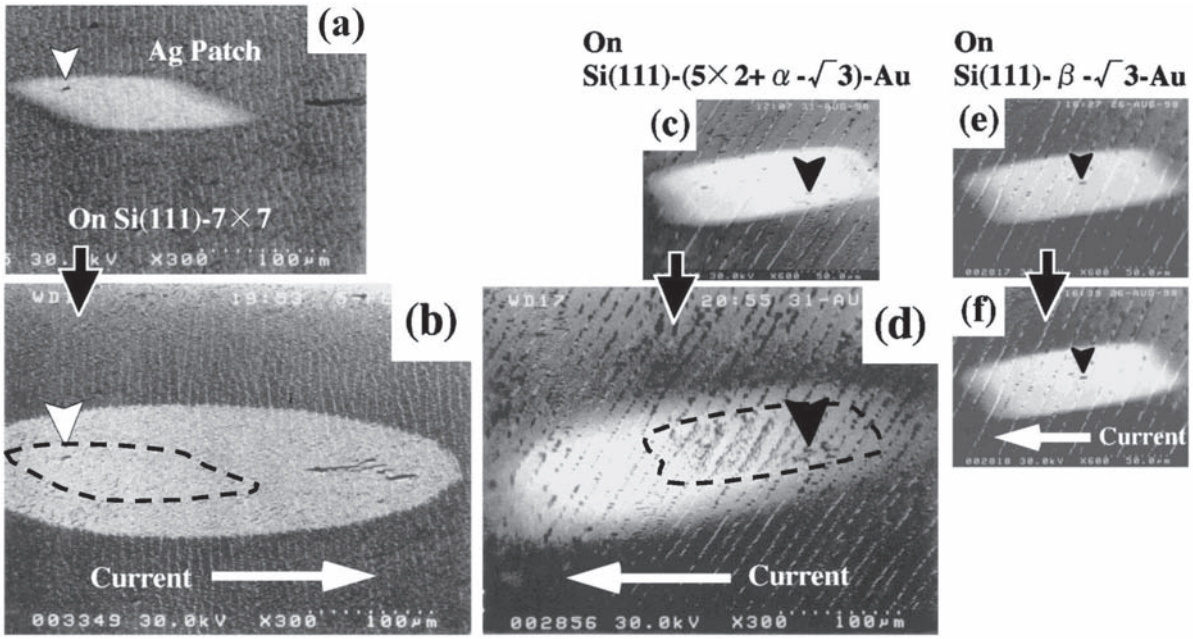

Fig. 5. *In-situ* UHV-SEM images showing Ag film patches (a)(c)(e) before and (b)(d)(f) after electromigration, (a)(b) on the clean 7×7 surface (Θ_{Au} = 0 ML) with 0.42 A for 10 min, (c)(d) on the α-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Au surface with minor 5×2-Au domains (Θ_{Au} = 0.71 ML) with 0.35 A for 5 min, and (e)(f) on the β-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Au surface (Θ_{Au} = 1.0 ML) with 0.35 A for 15.5 min. All observation were done at 813 K. Arrowheads in the respective images are characteristic defects used for markers.[16]

の微小な3次元島が形成され，パッチ内の陽極側の島から徐々に消えてゆくことが観察された。7×7清浄基板の場合，パッチ領域は$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Ag(Θ_{Ag} = 1 ML) 構造になって3次元島がすべて消えると領域の拡大が止まる。Au吸着表面の場合，AuとAgの吸着量の合計がおよそ1−1.1 ML程度になると3次元島が残存していてもパッチの領域の拡大が止まる。その領域は，高温ではシャープなスポットを持つ$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$構造を示し，室温に戻すと$\sqrt{21}\times\sqrt{21}$構造を示す。これは前のセクションで述べたAu-Ag表面合金相の$\sqrt{21}\times\sqrt{21}$である。このように1原子層程度の金属のelectromigrationは表面構造を変えながら進行するので，electromigrationする吸着原子の有効電荷も表面構造が変わると変化することになる。

6. 表面電気伝導

表面構造と表面電気伝導の関係を長年研究してきたが，上述のように多彩な表面超構造が現れる Au/Si (111)系は，その最もよい試料となった。**Fig. 6**（a）は，それぞれの表面超構造の電気伝導を温度の関数として測定した結果である[6, 17, 18]。これは「マイクロ 4 端子プローブ法」という超高真空中で「その場」で表面敏感に電気伝導度を測定できる手法を用いて行われた[19]。表面構造によって，伝導度の値も温度依存性も全く異なることがわかる。5×2-Au 表面は室温でもっとも低い電気伝導度を示し，しかも 120 K 程度以下で急激に伝導度が低下する。この表面は，半導体的な表面電子状態を示すので，この結果は理解できる。他の表面は金属的な表面電子状態を持つので，はるかに高い伝導度を示す。しかし，冷却によって伝導度が一時的に増大する表面もあるが，最低温度ではすべて伝導度が減少に向かう。これはキャリア局在による。

特に，$\Theta_{Au} = 1.0$ ML の 3 つの表面を比較すると興味深い。室温の 7×7 基板上に Au を 1 ML だけ蒸着しただけの“as-depo”の場合には，電導度が 180 K 以下で急激に減少するが，この“as-depo”の表面を一度 800 K 程度に加熱して室温に戻すことで得られる β-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Au と 6×6-Au 表面は 200 K 以下ではそれよりはるかに高い伝導度を示す。また，6×6-Au と β-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Au 表面はほとんど同じ電子状態を持つにもかかわらず[20]，前者が 2 倍程度高い伝導度を示している。これはセクション 2 で述べた DW 結晶状態と DW ガラス状態の差に起因して，キャリア局在の度合いが異なるためである[17]。Fig. 6（b）（c）には，この二つの表面の低温領域での電気伝導度 σ を強局在および弱局在の理論

$$\text{強局在 } \sigma \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right),\ \text{弱局在 } \sigma \propto \ln T \qquad (3)$$

にフィッティングした結果を示している。それぞれの表面で活性化エネルギー ΔE と局在の度合いが異なるが（低温領域で $\Delta E_{6\times6} = 0.45$ meV，$\Delta E_{\beta-\sqrt{3}} = 1.1$ meV），両方の理論ともに実験データをうまく説明できるため，強局在と弱局在の中間的な状態が二つの表面で実現されているといえる。

7. 擬 1 次元金属の物理

1 次元金属は，強い電子相関を取り入れた厳密解が知られており，通常の Fermi 液体とは異なる朝永-Luttinger（TL）液体という本質的に多体状態が実現されることが予想されている。また，バンド端で状態密度が発散したり（van Hove 特異点），Lindhard 応答関数もフェルミ波

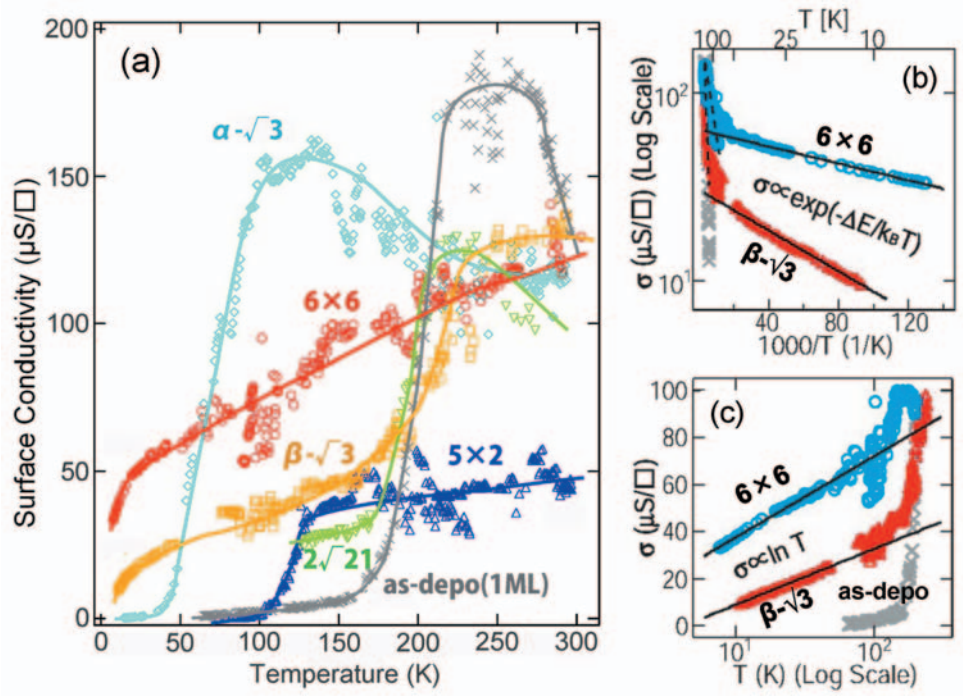

Fig. 6. (color online). (a) Temperature dependence of surface conductivity of the respective Si (111)-Au surface superstructures.[6, 17, 18] (b)(c) Data fitting with the strong and weak localization theories.[17]

数の 2 倍の波数で発散するために不安定性が誘起され，さらに電子格子相互作用によって電荷密度波を伴ったパイエルス転移が引き起こされる場合がある。その他，物質に依存しない伝導度の量子化現象やキャリアの高易動度化の可能性など，1 次元金属では 2，3 次元金属と著しく異なる物理現象が期待されている[21]。しかし，結晶表面上の原子鎖ではまだ TL 液体が確認された例はない。鎖間相互作用や電子格子相互作用，電荷密度波転移，欠陥など実際の物質系では無視できない因子によって TL 液体状態にならない場合が多い。

Si(111)-5×2-Au 表面は，**Fig. 7**（c）に示すように，Au 原子が特定の結晶軸方向に鎖状に並ぶストライプ構造で，STM 像中に見られる輝点の密度が高いと金属的ではなく半導体的な電子状態となる。1 ML の In 原子が吸着して形成される Si(111)-4×1-In 表面（Fig. 7（d））が，初めて擬 1 次元金属的な電子状態[22]，および，それに起因するパイエルス転移が観測された表面構造として知られている[23]。Fig. 7（a）（b）に示すように，微傾斜面である Si(557)や Si(553)面にサブモノレイヤーの Au を吸着させたときにも同様のストライプ構造が形成され，擬 1 次元金属的な電子状態になる[24]。そこでは 4×1-In 表面と同様，パイエルス転移が観測されている[25]。

Fig. 7 の STM 像に見られるように，それぞれのストライプ上に不等間隔で点欠陥が点在している。その欠陥は，Si(557)-Au や Si(111)-Au では輝点として観察され，Si(553)-Au では暗点として見える。Si(111)-In 表面では欠陥がほとんどない。これらの欠陥は試料の作成条件を制御しても不可避的に形成され，点欠陥を含んだ表面超構造が熱力学的に安定な相となっていると思われる[28]。後で述べるが，この欠陥密度の違いが電気伝導特性に重大な影響を及ぼす。

これらの表面の電気抵抗（および電気伝導度）の温度依存性を測定した結果が **Fig. 8** である。Fig. 8（b）（c）が示すように，Si(553)-Au および Si(111)-In 表面を室温から冷却すると，電気抵抗は低い値を保っているが，120−150 K 程度以下に冷却すると急激に抵抗が上昇している[29, 30]。まさに，上述したパイエルス転移にともなう金属絶縁体転移である。

しかし，興味深いことに，Fig. 8（a）に示す Si(557)-Au の場合には，冷却にともなって電気抵抗が単調に上昇するという全く異なる温度依存性を示している。これは，室温からすでに絶縁体的な温度依存性を示していることになる。しかし，この表面も他の二つの表面と同じように室温でははっきりとしたフェルミ面を持つ擬 1 次元金属的な電子状態であり，しかも室温以下でパイエルス転移を起こし，電子状態が金属的な状態から絶縁体的

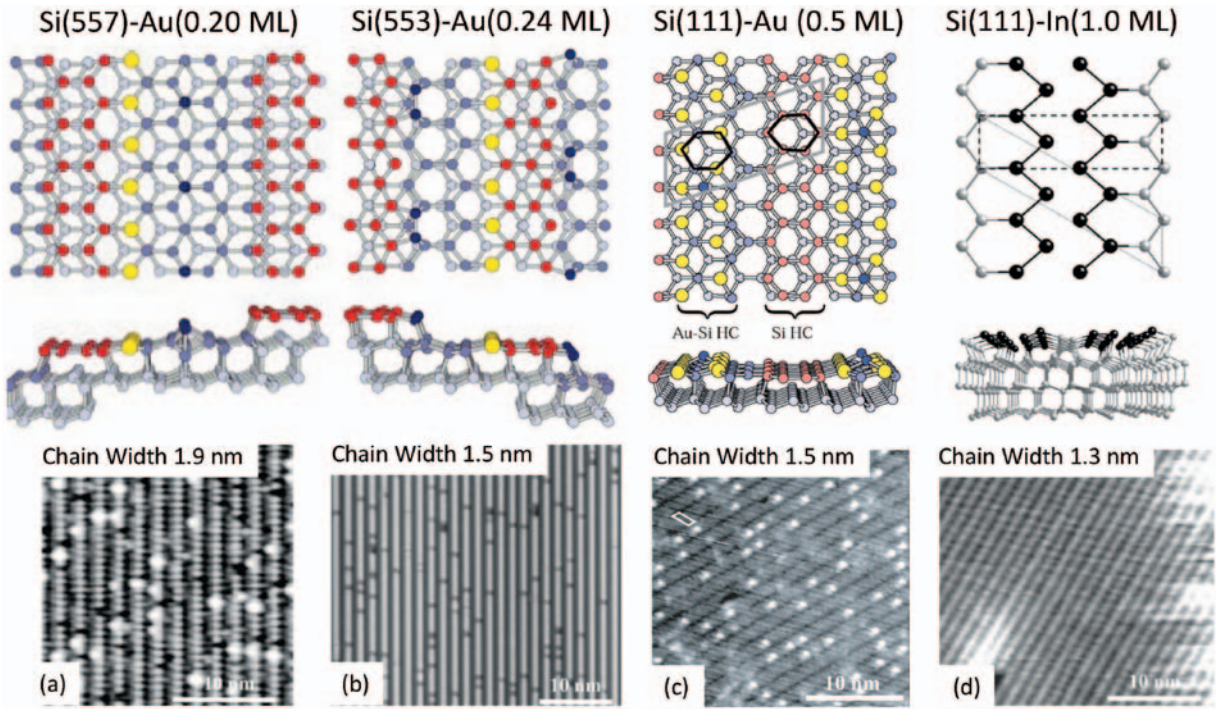

Fig. 7. (color online). Massive arrays of metal atomic chains on silicon crystal surfaces, formed by depositing one (or less than one) monolayer of metals. (a)(b) Au atomic chains on vicinal Si surfaces,[24] and (c) flat Si(111)-5×2-Au. (d) Indium atomic chains on a flat Si(111) surface (Si(111)-4×1-In surface superstructure).[26, 27] The upper figures are plan view and the middle figures are sectional view of atomic structure models. The bottoms are STM images.

に変化していた[25]。なぜ，電気伝導がそれに対応した温度依存性を示さないのか？　実は，Fig. 7 の STM 像に見られる点欠陥によって，金属的な原子鎖が分断されてしまうためである。**Table 3** には，各表面において，点欠陥によって原子鎖が分断されて短くなった金属鎖セグメントの平均的な長さを示している。Si(557)-Au が最も短いのがわかる。また，正方 4 端子プローブ法[32]で測定した原子鎖に平行方向の伝導度 $\sigma_{/\!/}$ の値が Si(557)-Au 表面が最も低い[29, 31]。他方，各表面のバンド分散およびフェルミ面が角度分解光電子分光法によって測定されているので[24, 25]，その情報を用いて Boltzmann 方程式から電気伝導を計算した結果も Table 3 に示している。Si(557)-Au 表面での $\sigma_{/\!/}$ の値は計算で期待される値より 1 桁以上小さいことがわかる。以上の結果は，高密度で点在する点欠陥が原子鎖の intrinsic な伝導特性を発現する妨げになっていると考えれば理解できる。つまり，擬1 次元金属系では，おもに金属鎖に沿ってキャリアの伝導が起こるので，金属鎖を分断する点欠陥が存在すると，伝導が著しく妨げられる。それは，$\sigma_{/\!/}$ の実験値の低さとなって表れた。また，欠陥がキャリアの伝導を妨げるのならば，キャリアはそれを乗り越えるための活性化エネルギーが必要である。あるいは，隣の金属鎖に飛び移るのにも活性化エネルギーが必要である。よって，それが伝導において支配的な要因となり，分断された原子鎖自体は金属的な電子状態であっても絶縁体的な温度依存性を持つ電気伝導が起こる。このように考えれば，Si(557)-Au 表面の伝導度が絶縁体的な温度依存性を持ち，かつ，$\sigma_{/\!/}$ の実験値がフェルミ面から期待される値に比べて極めて低いことが理解できる。Si(553)-Au 表面と Si(111)-In 表面では欠陥密度が比較的低いので，光電子分光法で観られた電子状態の変化に対応した特徴が伝導に現れたと考えられる。この推測は，Si(111)-In 表面に故意に欠陥を導入して電気伝導の変化を測定した実験によって裏付けられた[29, 31]。

このように，原子サイズの点欠陥が金属原子鎖に沿う伝導を決定的に妨げて，生来の伝導特性を隠してしまうことが明らかになった。

上述したように，1 次元金属の物理として非常に興味深いトピックスが TL 液体であるが，それを Si(557)-

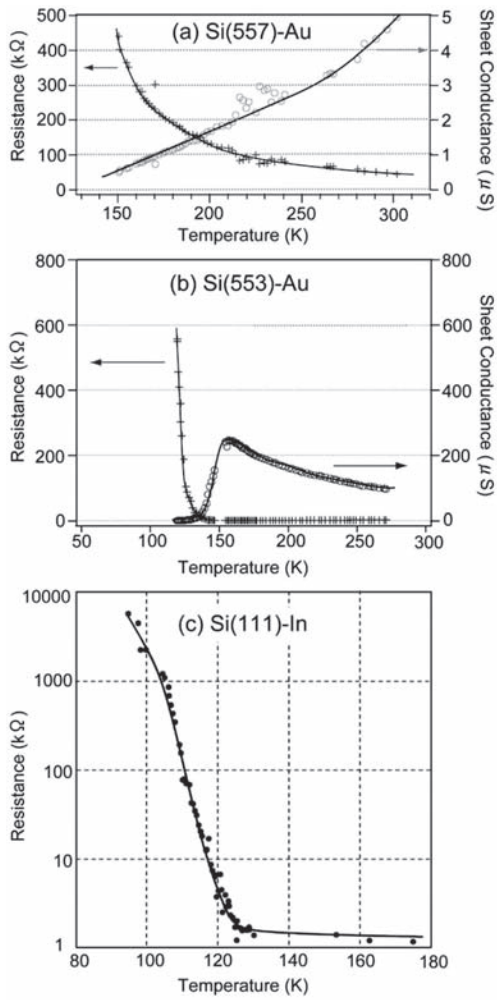

Fig. 8. Temperature dependences of the resistance (and sheet conductivity) of the respective surfaces shown in Fig. 7.[29, 30]

Table 3. The experimental values at RT and calculated values of the sheet conductivity along the metallic chains ($\rho_{/\!/}$), those in the perpendicular direction ($\rho_{\perp}$), and their ratios ($\rho_{/\!/}/\rho_{\perp}$), for the respective surfaces shown in Fig. 7. The conductivities were calculated from the Fermi surface and band dispersion by using the Boltzmann equation. The inter-chain interaction estimated by the shape of Fermi surfaces, the average lengths of chain segments divided by the point defects on the chains estimated from STM images, and the temperature dependence of the electrical conductivity of the respective surfaces, are also summarized.[29, 31]

	Si(557)−Au		Si(553)−Au		Si(111)−In	
	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.
$\sigma_{/\!/}$ (μS/□)	10	200	82	600	710	240
$\sigma_{\perp}$ (μS/□)	3.5	0.26	30	6.4	13	13
$\sigma_{/\!/}/\sigma_{\perp}$	2.9	770	2.7	94	54	19
Inter-Chain Interaction	Weak		Intermediate		Strong	
Average Length of Metallic-Chain Segment (nm)	～5		～10		～100	
Temperature-Dependence of Conductivity	Insulator		Metal-Insulator Transtion		Metal-Insulator Transtion	

Au表面で発見したという論文が発表された[33]。角度分解光電子分光法によって，二つの近接したバンドが観測され，それらは，TL液体に特徴的なスピンノン・ホロンバンドと解釈された。しかし，その後，高分解能の角度分解光電子分光法の測定によって，それはスピンノン・ホロンバンドで予想されるバンド分散とは異なることがわかり，その二つのバンドはスピン軌道相互作用によるスピン分裂したバンドであると解釈され，TL液体の解釈が棄却された[34]。

8. おわりに

以上述べたように，低次元性，対称性，欠陥や乱れの影響など，様々な観点からAu吸着Si結晶表面が研究の題材として利用されてきた。しかし，それらは「終わった」研究ではなく，未解決の問題，あるいは未発見の問題がまだまだ残されていると考えている。

TL液体について，最近Ge(001)表面上にAuを吸着させたときにできる擬1次元金属表面状態でTL液体を発見したという論文が出た[35]。しかし，その1次元金属的バンドのアサインに関して異なる解釈の論文も出て[36]，決着はついていない。さらに，Si(557)-AuやSi(553)-Auの擬1次元金属構造での価電子のスピンが向きをそろえて磁性を持つ可能性が理論的に指摘されている[37]。また，Si(110)表面に0.5原子層程度のAuが吸着したときの擬1次元金属構造は低温まで金属性を維持することが報告されており，興味深い系である[38]。(サブ)モノレイヤー程度のAu原子が吸着した半導体表面は，まだまだ新しい話題を提供し続けるであろう。

文献

1) V.G. Lifshits, A.A. Saranin and A.V. Zotov : "Surface Phases on Silicon" (Wiley, Chichester, 1994).
2) S. Hasegawa, X. Tong, S. Takeda, S. Norio and T. Nagao : Prog. Surf. Sci. **60**, 89 (1999).
3) 井野正三 : 日本物理学会誌 **37**, 82 (1982).
4) 井野正三 : 表面科学 **30**, 512 (2009).
5) T. Nagao, S. Hasegawa, K. Tsuchie, S. Ino, C. Voges, G. Klos, H. Pfnur and M. Henzler : Phys. Rev. B **57**, 10100 (1998).
6) 山崎詩郎, 松田 巌, 沖野泰之, 守川春雲, 長谷川修司 : 表面科学 **26**, 468 (2005).
7) D. Grozea, E. Bengu and L.D. Marks : Surf. Sci. **461**, 23 (2000).
8) S. Yamazaki, I. Matsuda, H. Okino, H. Morikawa and S. Hasegawa : e-J. Surf. Sci. Nanotech. **3**, 497 (2005).
9) S. Hasegawa and S. Ino : Int. J. Mod. Phys. B **7**, 3817 (1993).
10) Y. Nakajima, C. Voges, T. Nagao, S. Hasegawa, G. Klos and H. Pfnur : Phys. Rev. B **55**, 8129 (1997).
11) S. Hasegawa, Y. Nagai, T. Oonishi and S. Ino : Phys. Rev. B **47**, 9903 (1993).
12) 長谷川修司 : "見えないものをみる —ナノワールドと量子力学—" (UTフィジックス・シリーズ) , 東京大学出版会 (2008) ; 長谷川修司 他 : 表面科学 **23**, 740 (2002) ; 勝本信吾, 長谷川修司 : "ナノテクのための物理入門" (第12章 ナノスケール系の電子状態と電気伝導) , 菅原康弘, 粉川良平編 (共立, 2007).
13) I. Matsuda et al. : Phys. Rev. B **82**, 165330 (2010).
14) J.N. Crain et al. : Phys. Rev. B **66**, 205302 (2002).
15) H. Yasunaga and A. Natori : Surf. Sci. Rep. **15**, 205 (1992).
16) F.X. Shi, I. Shiraki, T. Nagao and S. Hasegawa : Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 4438 (2000).
17) S. Yamazaki, I. Matsuda, H. Okino, H. Morikawa and S. Hasegawa : Phys. Rev. B **79**, 085317 (2009).
18) 山崎詩郎 : 博士論文 (東京大学, 2006).
19) T. Tanikawa, I. Matsuda, R. Hobara and S. Hasegawa : e-J. Surf. Sci. Nanotech. **1**, 50 (2003).
20) H.M. Zhang, T. Balasubramanian and R.I.G. Uhrberg : Phys. Rev. B **66**, 165402 (2002) ; **65**, 035314 (2001).
21) S. Hasegawa : J. Phys. : Condens. Matter **22**, 084026 (2010) ; 長谷川修司 : 真空 **51**, 453 (2008).
22) T. Abukawa et al. : Surf. Sci. **325**, 33 (1995).
23) H.W. Yeom et al. : Phys. Rev. Lett. **82**, 4898 (1999).
24) J.N. Crain et al. : Phys. Rev. B **69**, 125401 (2004) ; Phys. Rev. Lett. **90**, 176805 (2003).
25) J.R. Ahn, J.H. Byun, H. Koh, E. Rotenberg, S.D. Kevan and H.W. Yeom : Phys. Rev. Lett. **93**, 106401 (2004).
26) J.-H. Cho, D.-H. Oh, K.S. Kim and L. Kleinman : Phys. Rev. B **64**, 235302 (2001).
27) S.J. Park et al. : Phys. Rev. Lett. **95**, 126102 (2005).
28) H. Okino, I. Matsuda, T. Tanikawa and S. Hasegawa : e-J. Surf. Sci. Nanotech. **1**, 84 (2003).
29) H. Okino, I. Matsuda, S. Yamazaki, R. Hobara and S. Hasegawa : Phys. Rev. B **76**, 035424 (2007).
30) T. Tanikawa, I. Matsuda, T. Kanagawa and S. Hasegawa : Phys. Rev. Lett. **93**, 016801 (2004).
31) 沖野泰之 : 博士論文 (東京大学, 2007).
32) T. Kanagawa et al. : Phys. Rev. Lett. **91**, 036805 (2003).
33) P. Segovia, D. Purdie, M. Hengsberger and Y. Baer : Nature **402**, 504 (1999).
34) R. Losio et al. : Phys. Rev. Lett. **86**, 4632 (2001) ; T. Okuda et al. : Phys. Rev. B **82**, 161410(R)(2010).
35) C. Blumenstein et al. : Nature Phys. **7**, 776 (2011).
36) K. Nakatsuji, Y. Motomura, R. Niikura and F. Komori : Phys. Rev. B **84**, 115411 (2011).
37) S.C. Erwin and F.J. Himpsel : Nat. Comm. **1**, 58 (2010).
38) S.H. Kang, K.S. Kim and H.W. Yeom : Phys. Rev. B **78**, 075315 (2008).