

論文内容の要旨

マイクロ4端子プローブ法による表面 相転移での電子輸送の研究

氏名 谷川 雄洋

表面1原子層に局在した電子状態が存在することは比較的古くから知られている。しかし、表面電子状態の電気伝導特性についての研究はその困難性からほとんど行われてこなかった。なぜなら、結晶表面の1原子層は必ず圧倒的に大きな体積を持つ下地バルクに接しているため、電気伝導度の測定を行う場合、通常的手法ではその測定結果はバルクの伝導度に近い物になってしまう。そこで、表面1原子層を通る電気伝導度は、測定された電気伝導度の値からバルクおよび表面近傍に形成される空間電荷層による影響を差し引いた値として求められてきた。しかし、表面状態を通る電気伝導度をこのような間接的な手法で求める場合、表面状態を通る電気伝導度を見積もった結果は不正確で信頼性に欠けると言わざるを得ない。特に、バルクの電気伝導度と比較して表面状態を通る電気伝導度の値が小さいときには、その振る舞いはバルクの変化の陰に埋もれてしまい、分からなくなってしまう。そのため、生来的にナノスケールの低次元系であり、また、走査トンネル顕微鏡などの局所プローブ法による局所状態密度や原子変位の観察の容易さにもかかわらず、表面系を低次元物性、特に電子輸送物性の研究の対象とすることはほとんど無かった。

本研究では表面状態を通る電気伝導度を測定するうえで、マイクロ4端子プローブ法をさらに改良して室温近傍から30K程度までの広い温度範囲で測定可能とする装置を立ち上げた。また、表面直下に形成される反転層を利用すればさらに高感度で表面状態を通る電気伝導度を測定する手法を開発した。マイクロ4端子プローブ法の基本的な考え方は、4端子法による測定においてプローブ間隔を小さくすることにより、測定される電気伝導度の表面状態に対する感度を上げることができるということである[1]。本研究では、表面

に対する感度をさらに上げるため、表面直下に形成される反転層を利用した。表面とバルクとの間に反転層が形成されている場合には、表面とバルクとの間にキャリアが枯渇した空乏領域が形成される。このため、表面に電気伝導度測定のための端子を接触させ、電気伝導度の測定を行う場合、測定に用いる電流は空乏領域よりも表面に近い領域にしか流れない(図1)。これによって0.1 μm 程度の厚さで表面を電氣的に孤立させることができる。

本研究ではこの手法を実証すると同時に、表面における相転移現象が表面状態を通る電気伝導度の劇的な変化として測定できることを示す。測定例として、擬1次元金属的な電子状態を持つSi(111) \cdot 4 \times 1-In表面、および2次元金属的な表面状態を持つSi(111) \cdot $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面について、それぞれ相転移過程での表面電気伝導度測定を行った。その結果、表面電子状態を通る伝導度が、表面相転移や過剰吸着原子の振る舞い、欠陥などと密接に関連していることが明らかとなった。

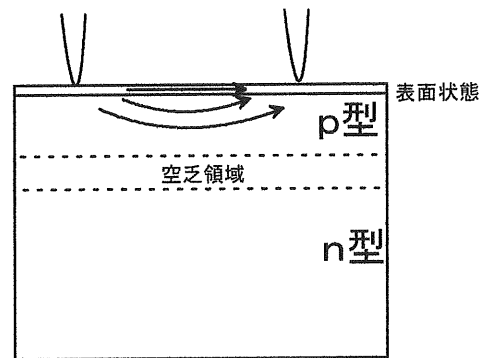


図1 反転層を利用することにより測定に用いる電流を表面近傍に閉じこめることができる。

はじめに、擬1次元金属的なSi(111) \cdot 4 \times 1-In表面の相転移過程での測定を行った。この表面はインジウム原子鎖が周期的に並んで構成されており、擬1次元金属的な表面電子状態を持つことが知られている。In原子鎖に沿った金属的な表面電子バンドがブリルアンゾーンの中心付近でフェルミ準位を横切る[2]。このため電子系のエネルギーは低温においてCDWギャップ 2Δ を形成することによってより安定する。実際、この表面は、相転移温度120Kで室温における4 \times 1-In表面から低温での8 \times “2”-In表面に相転移を起こすことが知られている。またこのとき角度分解光電子分光の結果から金属的な電子状態のスペクトル強度が減少することが分かっている。そのためこの相転移は、低次元系に特有のパイエルス不安定性にともなうCDW転移であると考えられている[3]。これは一種の金属絶縁体転移であるため、低温相において表面状態を通る電気伝導度 σ_{ss} は半導体的な電気伝導度の温度依存性を示し、 $\sigma_{ss}\sim\exp[-\Delta/k_B T]$ となることが予想される。

本研究ではまず、n型基板上にシングルドメインSi(111) \cdot 4 \times 1-In表面を作成し反転層が形成されている状態を実現した。そこでマイクロ4端子プローブ法による表面電気伝導度の測定を400Kから90K程度の温度範囲で行い、金属・絶縁体転移を表面電気伝導度の劇的な変化としてとらえることに成功した(図2)。RHEEDパターンとの詳細な対応付けにより、RHEEDパターンが4 \times 1から4 \times “2”に変化する温度ではなく4 \times “2”から8 \times “2”に変化する温度で表面電気伝導度の急激に減少し金属・半導体転移が起こっていることが初めて分かった。また、低温相での電子輸送特性の温度依存性から低温相における半導体的なギャップの大きさは350meV~450meV程度であることが分かった。

一方、p型基板上で行った表面電気伝導度の測定結果は、温度の低下とともに電気伝

導度は増大のみであった。この測定結果はバルクの移動度が温度の減少とともに増大する現象を反映している。すなわち、表面とバルクとの間に空乏領域が形成されていないことにより、測定電流は主にバルクを流れてしまうことを表している。

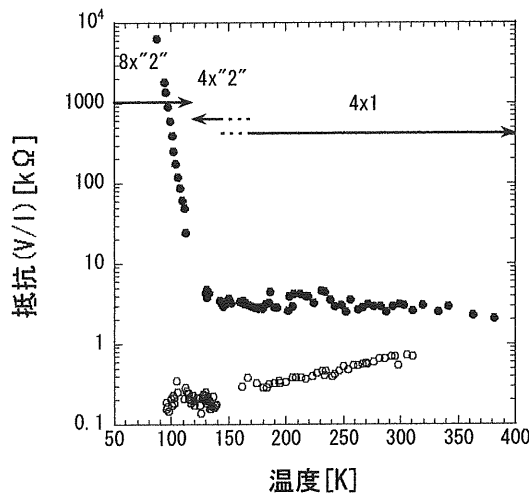


図2 n 型および p 型の基板上的の単ドメインSi(111)- 4×1 -In表面の電気抵抗の温度依存性。 p 型の場合、電流はバルク中を主に流れてしまい、表面状態を通る電気伝導度の変化をとらえられない。

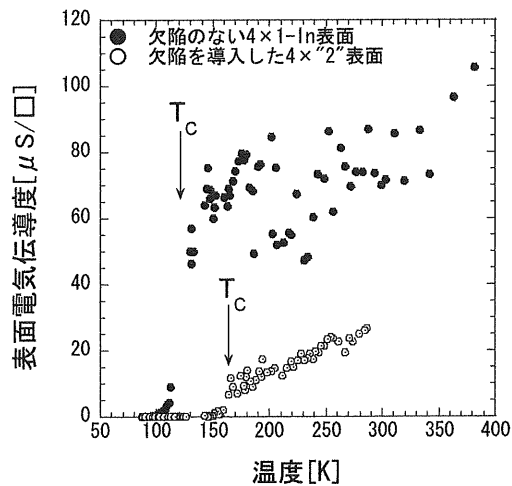


図3 表面状態電気伝導度の表面欠陥の有無による違い。表面電気伝導度の値そのものが低くなるだけでなく、相転移温度も異なっている。

この相転移現象をよりよく理解するため、 4×1 -In表面上に欠陥を導入し、RHEEDパターン、および、表面電気伝導度に及ぼす影響を調べた。その結果、RHEEDパターンは表面欠陥を導入することによって、室温においても 4×2 のパターンを形成し、STM観察と併せて 4×2 パターンが欠陥に起因するフリーデル振動によって観察されることが分かった。さらに電気伝導度の測定結果から、欠陥を導入することにより高温相において表面状態を通る電気伝導度が $1/6$ 程度に低下するばかりでなく、相転移温度が 120K から 170K 程度まで上昇することが分かった(図3)。これらの実験事実からこの表面において、電荷密度波の前駆状態としての欠陥周辺におけるフリーデル振動が、相転移誘起に大きな影響を及ぼしていることが初めて分かった。

つぎに、2次元金属的な表面状態を持つ典型的な表面だと思われてきたSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面について研究を行った。この表面はSTMの研究および第一原理計算から基底状態が室温でこれまでいわれてきたHoneycomb Chain Triangle(HCT)構造ではなく、この構造の鏡面对称性が崩れたInequivalent Triangle(IET)構造をとると考えられている[4]。しかし室温における構造が実際にHCT構造なのか、それとも揺らいでいるIET構造の時間平均としてSTM像でHCT構造として観察されているのかは未だに分かっていない。この二つの構造モデルは共に $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造をとっているため電子回折等の研究から相転移温度を決定することが困難である。そのため、HCT-IET相転移温度もまた不明である。一方、この表面は最近の光電子分光法の実験により表面余剰原子が金属的な表面状態の形成と深く関わっていることが分かってきた[5]。そこで本研究によって確立された表面電気伝導度

測定の手法を用い、表面に余剰 Ag 原子が存在する場合に試料作成条件を変化させながら測定を行った。その結果、表面状態を通る電気伝導度は 230K 以上の温度領域で金属的な振る舞いをするが、230K 以下では半導体的な振る舞いをして電気伝導度が温度の減少とともに減少することが分かった (図 4)。本研究ではこのような電気伝導度の振る舞いを、図 5 に示すように、余剰 Ag 原子が 2 次元ガス相を形成し、表面状態バンドに対してドナーとして働き、それが冷却に伴ってクラスターに凍結・凝集されるというモデルで説明できることを示唆した。さらに 130K 付近の下地の相転移にともって、2 次元原子ガスの活性化エネルギーの変化が起こっている様子もまた電気伝導度の変化として測定された (図 4)。

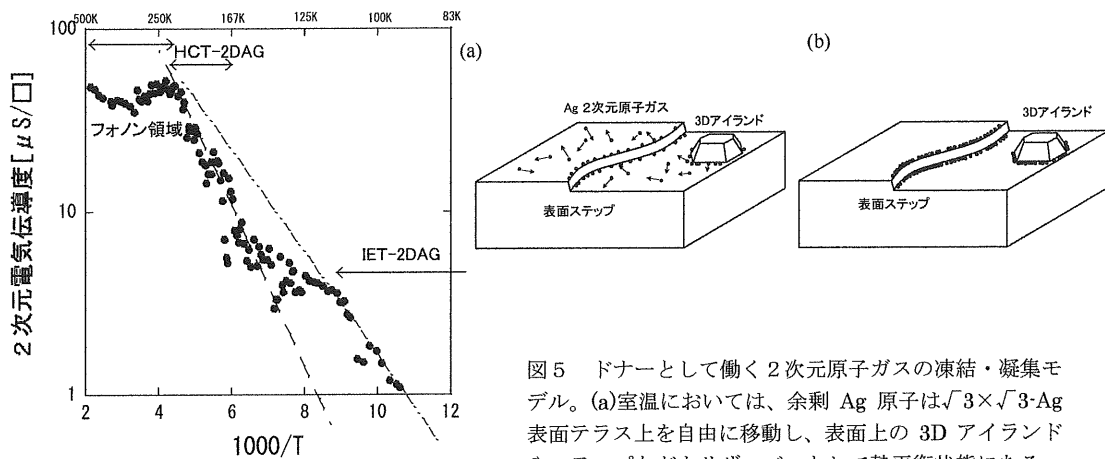


図 4 表面状態電気伝導度の測定結果。230K 以上では金属的な振る舞いをしていいるが、230K 以下の振る舞いは図 5 に示すドナー 2 次元原子ガスの凍結モデルで説明される。

図 5 ドナーとして働く 2 次元原子ガスの凍結・凝集モデル。(a)室温においては、余剰 Ag 原子は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面テラス上を自由に移動し、表面上の 3D アイランドやステップなどをリザーバーとして熱平衡状態にある。(b)冷却されると余剰表面 Ag 原子はステップ端などに凝集して凍結され、表面テラス上に存在しなくなるため、表面状態キャリアが減少する。

本研究では、温度可変型マイクロ 4 端子プローブ法を用いて表面状態を通る電気伝導度を高感度で測定する手法を確立した。さらに、この手法を用いてここに示す 2 例のように表面における相転移現象をそれぞれ電気伝導度の劇的な変化として検出することに世界で初めて成功した。なお、反転層を用いて表面をバルクから電氣的に孤立させる手法は、本研究で行った直流電気伝導度の測定のみならず、ホール電気伝導度、交流電気伝導度など、その他多くの表面における電荷輸送特性の測定に、簡単に応用できる。そのため、本研究は半導体表面における低次元電子輸送物性研究に対するブレークスルーとなっている。

参考文献

- [1] S. Hasegawa, I. Shiraki, T. Tanikawa, C. L. Petersen, T. M. Hansen, P. Boggild and F. Grey, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 8379
- [2] T. Abukawa, M. Sasaki, F. Hisamatsu, T. Goto, T. Kinoshita, A. Kakizaki, S. Kono, *Surf. Sci.*, 325 (1995) 34-34
- [3] 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
- [4] N. Sato, T. Nagao, S. Hasegawa, *Surf. Sci.*, 442 (1999) 65-73; H. Aizawa, M. Tsukada, N. Sato, S. Hasegawa, *Surf. Sci.*, 429 (1999) L509-L514
- [5] R. I. G. Uhrberg, H. M. Zhang, T. Balasubramanian, E. Landemerck, and H. W. Yeom, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 081305(R)