

この章では、結晶表面に特有な電子状態とそれによる電気伝導について述べる。3.1 節では、さまざまな種類の表面電子状態とバンド分散について紹介する。3.2 節では仕事関数の基礎について述べる。3.3 節で半導体表面直下でのバンド湾曲とそれによって形成される表面空間電荷層を概説する。このような表面近傍での特殊な電子状態に関する知識を基礎にして、次の節から結晶表面近傍での電気伝導について述べる。3.4 節では表面平行方向の電気伝導を述べ、とくに表面空間電荷層での伝導と表面状態伝導とに分けて解説する。また、それら電気伝導度の測定法として 4 探針法を紹介する。3.5 節では、金属が半導体表面に接触したときの表面垂直方向の電気伝導について概説する。

3.1. 表面電子状態

3.1.1. 4 種の表面状態

結晶表面には、表面近傍に局在した特徴的な電子状態 (**表面状態 Surface states**) が形成される。それは結晶内部の電子状態とは全く異なり、様々な表面物性を支配している。図 1 に模式的に示したように、その表面状態の生成起源によって、(1) ショックレー(Schockley) 状態、(2) タム(Tamm) 状態、(3) 鏡像状態 (Image states) と伝統的に分類されているが、最近ではこれに加えて、(4)トポロジカル表面状態という新しい表面状態が発見されている。これらは、下地バルク結晶の電子バンドのエネルギー・ギャップ中に形成されることが多いので、下地から電氣的に分離されている。つまり、表面だけに局在する電子状態である。しかし、面内方向には広がっている 2 次元的な状態である。そのため、表面状態のなかのキャリアはバルク状態には散乱されずに表面平行方向に流れ、その結果「**表面状態伝導**」が観測される [1-5]。新しい低次元電子輸送物理の舞台となっている。また、表面上で異方的な原子配列構造をとる場合には擬 1 次元的な電子状態にもなり、多彩な現象を生む。

- (1) **ショックレー状態**：結晶内部でバンドギャップを形成していた要因が表面で消失し（結晶構造の周期性の切断や対称性の破れ、原子結合の切断など）、そのためにバンドギャップ中に形成された電子状態。半導体結晶表面のダングリングボンド状態や貴金属結晶の表面状態など。
- (2) **タム状態**：結晶内部と異なるポテンシャルによって表面近傍に形成された電子状態。バルクバンドギャップ内に形成されるとは限らず、バルクバンド内に形成されることも多い。理論的モデルの違いによって歴史的にショックレー状態と区別されるが、実際の物質の表面状態では、(1)(2)の両方の性格を持つ場合が多い。
- (3) **鏡像状態**：金属表面の外側に電子が鏡像力によって束縛された表面状態。非占有状態の場合が多い。
- (4) **トポロジカル表面状態**：表面やヘテロ界面では空間反転対称性が破れているので、パリティが保存しない。そのため、ある種の物質では、強いスピン軌道相互作用によって、スピン分裂した表面状態が、パリティの異なるバンド間のギャップ中に形成される。表面原子配列や汚れなどの詳細に依らない頑強な表面状態。

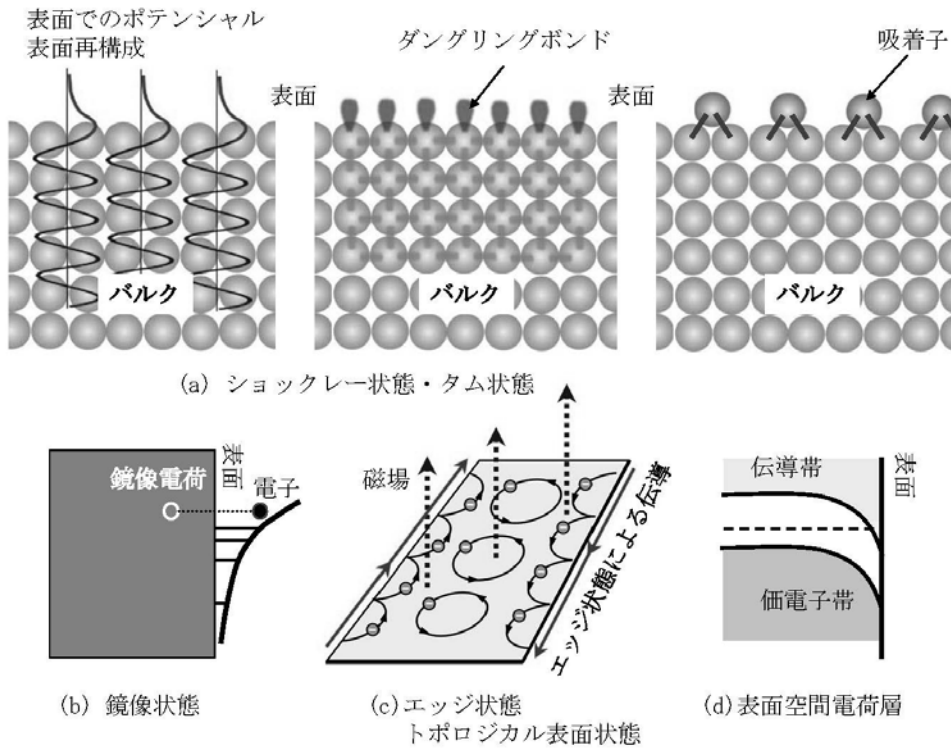


図 1. さまざまな表面状態。(d)だけはバルク電子状態によって形成される。(c)は、トポロジカル表面状態のアナロジーとして、2次元電子系での量子ホール効果状態でのエッジ状態を示す。

図 2 に示すように、表面状態には様々な分散関係や特徴を持つ例が知られている。表面平行方向には分散をもつので、面内に広がった電子状態であるが、表面に垂直方向には表面近傍のみに局在していて、結晶内部にはしみ込んでいない。分散関係として、放物線的な分散を持つ表面状態 (a)、あるいは、それがスピン分裂した電子状態 (b)、また、ディラック電子と呼ばれる直線的な分散を持つ電子状態 (c)、または、それがスピン分裂した電子状態 (d)などが知られている。以下、これらの代表例をいくつか紹介する。

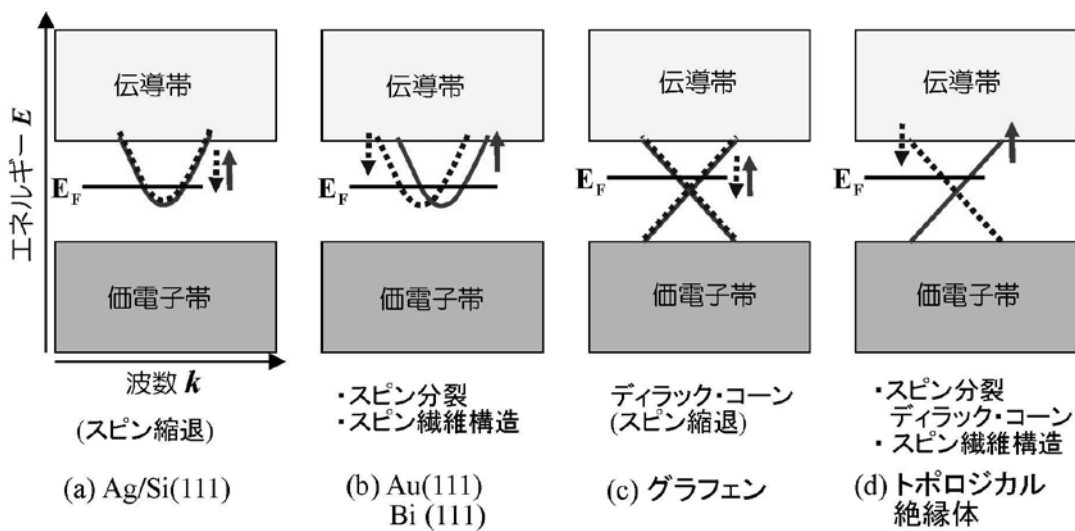


図 2. さまざまな分散をもつ表面状態[6]。

半導体表面直下では、図 1(d)に示すように、バルク状態のバンドが湾曲して表面空間電荷層が形成され、そこでキャリアが過剰になったり欠乏したりする。その結果、3.3 節で述べるように、表面直下での表面平行方向の電気伝導度がバルク内部と異なることがある。従来からの 2 次元電子ガス系は、このようにしてできた表面空間電荷層を指す。

3.1.2. ショックレー状態とバンド分散

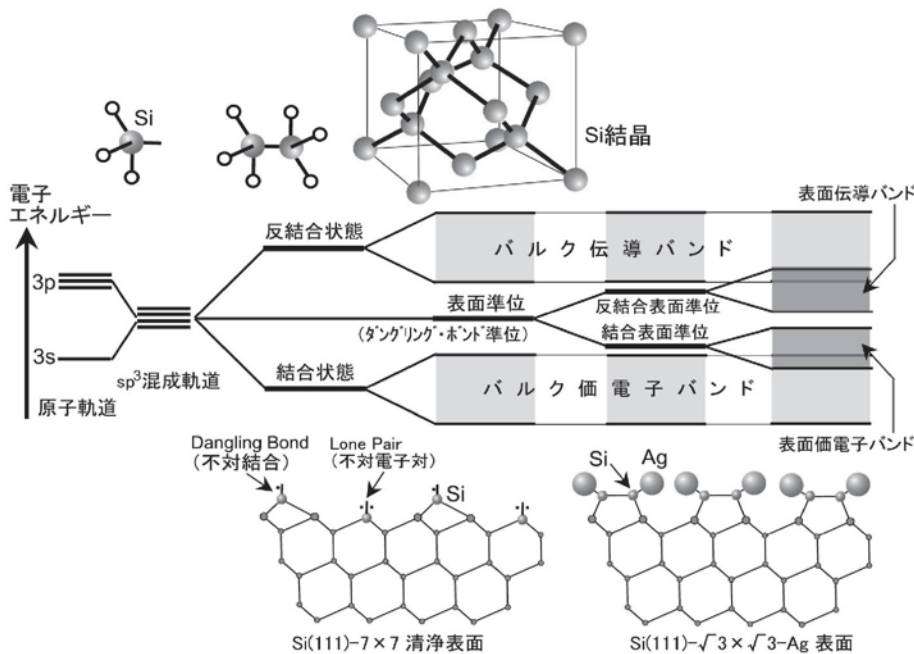


図 3. エネルギー準位からバンドの形成へ。

図 3 を使い、Si 結晶を例にとって表面状態、あるいは表面状態からできる表面状態バンドを説明する。Si 原子は、3 次元結晶の内部ではダイヤモンド格子を作っており、1 つの原子が 4 つの隣り合う Si 原子と結合している。つまり、Si 原子の 4 つの価電子(3s)²(3p)²が sp³ 混成軌道を作り、隣接する原子と共有結合する。そうすると、そのエネルギー準位は、図 3 に示すように、**結合状態 (bonding state)** と **反結合状態 (anti-bonding state)** に分裂する。電子は結合状態のみに入るので反結合状態は空になる。結晶の中では多数の Si 原子が結合して規則的に並んでいるので、これらのエネルギー準位は広がって、それぞれ**価電子帯** (または**価電子バンド**、Valence band) と **伝導帯** (または**伝導バンド**、Conduction band) になり、その間に**バンドギャップ (band gap, 禁制帯)** が形成される。これが Si 結晶内部の**バルク状態**である。しかし、結晶表面の最上層の原子には結合していない混成軌道 (**ダンanglingボンド**, dangling bond, 未結合手) が存在する。そのエネルギー準位は孤立原子の混成軌道に相当するので (**非結合状態, non-bonding state**)、結合状態と反結合状態の間、つまり、エネルギーギャップの中に位置することが多い。実際、例えば Si(111)-7×7 清浄表面のアドアトムのダンanglingボンド準位は、バルク状態のバンドギャップの中ほどに位置している。これが上に述べたショックレー状態の一例である。しかし、表面に異種原子が吸着して最上層の Si 原子と結合すると、このダンanglingボンド状態も結合・反結合準位に分裂する。さらに、吸着子および表面層の Si 原子が規則的に並んで、いわゆる表面再構成構造を作り、隣の軌道と重なりが出てくると、その結合・反結合準位も広がってバンドになる。これが表面に固有の**表面状態バンド (Surface-state band)** である。これは、Si 結晶内部のバルク電子バンドとは直接関係なく、全く異なる特徴を持つ。また、バルク状態のエネルギーギャップ内に表面状態バンドができると、下地の結晶基板と電気的にはつながっていないことになる。つまり、原子の結合としては下地の Si 原子とつながっているにもかかわらず、表面状態は電気的に基板結晶から「浮いて」いることになる。このようにして表面だけに局在する 2 次元電子系となる。

物質の電気的、磁氣的、光学的特性は、物質中あるいは物質表面にいる電子の状態によって支配される。その性質は電子のエネルギー E と波数 k との関係、**分散関係 $E(k)$** (dispersion relation, あるいは**バンド分散, band dispersion**) で記述される。真空中の自由電子は、

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (1)$$

なる分散関係で記述され、この関係を図示すると放物線となる。しかし、結晶中または結晶表面での電子は、格子による周期的なポテンシャルによってブラッグ反射され、特定の波長 $\lambda (= 2\pi/k)$ の電子のエネルギーが変化する。その結果、格子定数を a とすると、 $k = \pm\pi/a, \pm 2\pi/a, \dots$ のところでエネルギーギャップ（バンドギャップ）が生じる。このようなバンドおよびバンドギャップ生成の説明を自由電子近似の描像といい、図3のように原子軌道から説明する場合を強束縛近似の描像という。

フェルミ準位がバンドギャップ内のエネルギー位置にあるときには半導体（または絶縁体）となり、フェルミ準位がバンドの途中のエネルギー位置にあるときには金属となる。図4に代表的な半導体であるSiおよびGaAsバルク結晶のバンド分散図を示す。両者とも1 eV程度のバンドギャップを持つことがわかる。伝導帯の底や価電子帯の頂上付近だけをみると、分散曲線は放物線で近似できるので、(1)式は半導体内のキャリアを記述する良い近似となる。また、GaAsの場合には、伝導帯の底と価電子帯の頂上が同じ波数（ Γ 点）で一致しているが、Siの場合には、伝導帯の底と価電子帯の頂上の波数が異なることがわかる。前者を直接遷移型半導体、後者を間接遷移型半導体といい、前者は光を吸収・放射しやすい性質であることを意味する。

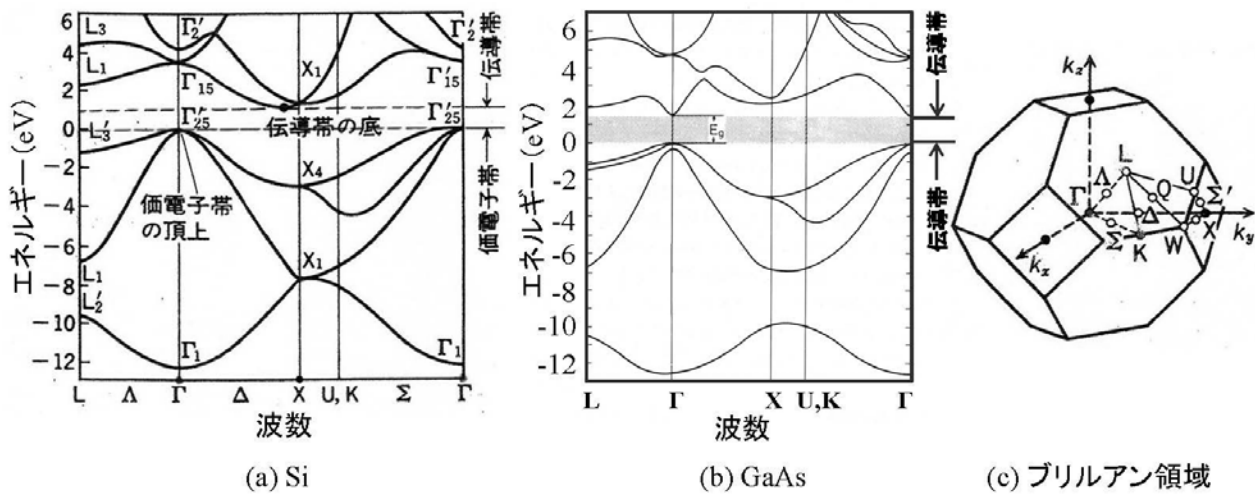


図4. SiとGaAsのバルクバンド分散、およびダイヤモンド格子の第1ブリルアン領域。波数空間の原点は Γ 点、ブリルアン領域の境界面上にある点は、 $[111]$ 方向がL点、 $[100]$ 方向がX点、 $[110]$ 方向がK点などと呼ばれている。バンド分散図は、波数空間内での対称性の高い方向に沿ったエネルギー図として描かれることが多い。

真空中の電子と結晶中あるいは結晶表面に束縛されている電子とのもう一つの違いは有効質量である。つまり、(1)式の質量 m は、結晶内あるいは結晶表面では真空中の質量と異なる。バンド分散からわかる有用な指標は有効質量（effective mass） m^* 、フェルミ速度（Fermi velocity） v_F 、状態密度（Density of states） $D(E)$ などである。有効質量は(1)式の E と m の関係から類推できるように

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1} \tag{2}$$

で定義される。つまり、バンド分散図でバンドが急峻に立っているほど（ $\partial^2 E / \partial k^2$ が大きいほど） m^* は小さくなる。 v_F は、フェルミ準位がバンドを横切るところの波数（フェルミ波数） k_F をもちいて、

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m^*} \tag{3}$$

とかけ、フェルミ準位にある電子が動き回っている速さを表す。状態密度は、あるエネルギーの微小幅 $E \sim E + dE$ に含まれる状態の数 $N(E)$ （電子を収容できるエネルギー準位の数）から

$$D(E) = \frac{dN(E)}{dE} \quad (4)$$

で定義される。バンドが平らな場合には $D(E)$ が大きく、バンドが急峻に立って分散が大きい場合には $D(E)$ が小さい。バンドギャップ領域では $D(E)$ がゼロとなる。

電気伝導度 σ は **Drude** の式

$$\sigma = e\mu n \quad (5)$$

で書ける。ここで、**移動度** (mobility) μ は

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (6)$$

と書ける。**キャリア密度** (carrier concentration) n は、金属の場合、フェルミ準位の状態密度 $D(E_F)$ に比例するので、フェルミ準位での状態密度が高く有効質量が小さいほど電気伝導度が高いことがわかる。また、半導体の場合には、フェルミ準位がバンドギャップ中にあるので $D(E_F)$ はゼロであるが、熱励起によって伝導バンドに伝導電子が、価電子バンドにホールが生じて、それがキャリアになって伝導を生じる。一般に温度があるほどキャリア密度 n は高くなる。

バルク結晶内では、波数 k が 3 次元ベクトルであるが、表面状態バンドでの電子の波数 k は 2 次元ベクトルであるところが異なる。しかし、その他の考え方はバルク状態バンドと全く同じである。しかし表面状態のバンド分散や各種パラメータはバルク状態と全く異なる。

バンド分散のうち、占有状態 (フェルミ準位より下のエネルギー状態で電子が詰まっている準位) は、角度分解光電子分光法 (Angle-Resolved PhotoEmission Spectroscopy, ARPES) によって直接的に測定でき、非占有状態 (フェルミ準位より上のエネルギー状態で電子が入っていない準位) は逆光電子分光法などの実験手法によって測定できる。

図 5 は、Si(111)結晶表面上に 1 原子層の Ag を吸着させたときに形成される表面超構造 Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag のバンド分散図 (ARPES による測定結果) と理論計算の結果である。フェルミ準位 E_F を横切る放物線的なバンドが存在する。この S_1 と呼ばれる表面状態のフェルミ面は、ARPES で測定すると、図 5(c)に示すように、 $\bar{\Gamma}$ 点 (表面ブリルアン領域の原点) を中心とした半径 k_F (フェルミ波数) の円となっている [7]。よって、これはバルク Si のバンドギャップ内に形成された金属的で等方的な 2 次元自由電子系をなす表面状態といえる。ちなみに、(2)式を(b)のバンド分散図にフィッティングしてこの表面状態バンドの有効質量を求めると $m^* = 0.13m_e$ となる (m_e は自由電子の静止質量)。また、図 5(b)からフェルミ波数 $k_F = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ であることがわかる。この状態は、基板最表面の Si 原子と Ag 原子との反結合状態に由来していることがわかっている [7]。当然のことながら、表面での原子配列構造が変われば、このような電子状態は壊されてしまう。次に述べる図 6 の例とともに Schockely 状態といわれる表面状態の代表例である。

この表面を走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope, STM) で観測すると、図 5(d)に示すような、いわゆる「電子定在波」が観察される [8,9]。これは普通の STM 像ではなく、トンネル電流をバイアス電圧で微分したコンダクタンス (dI/dV) 像であり [8]、電子密度の濃淡の波が観測されている。波数を k とすると、この波は欠陥などの散乱体からの距離 x の関数として $\cos(2kx)$ とかける。そうすると、定在波の波長は π/k である。一方、波数 k は分散関係によってエネルギー E に依存するので、バイアス電圧を変えて観察すると、定在波の波長が変わる。その定在波のバイアス電圧依存性は図 5(a)に示した表面状態 (S_1 バンド) の分散関係で説明できる [7]。電子定在波の像によって自由電子的な電子状態が存在することを実感できる。

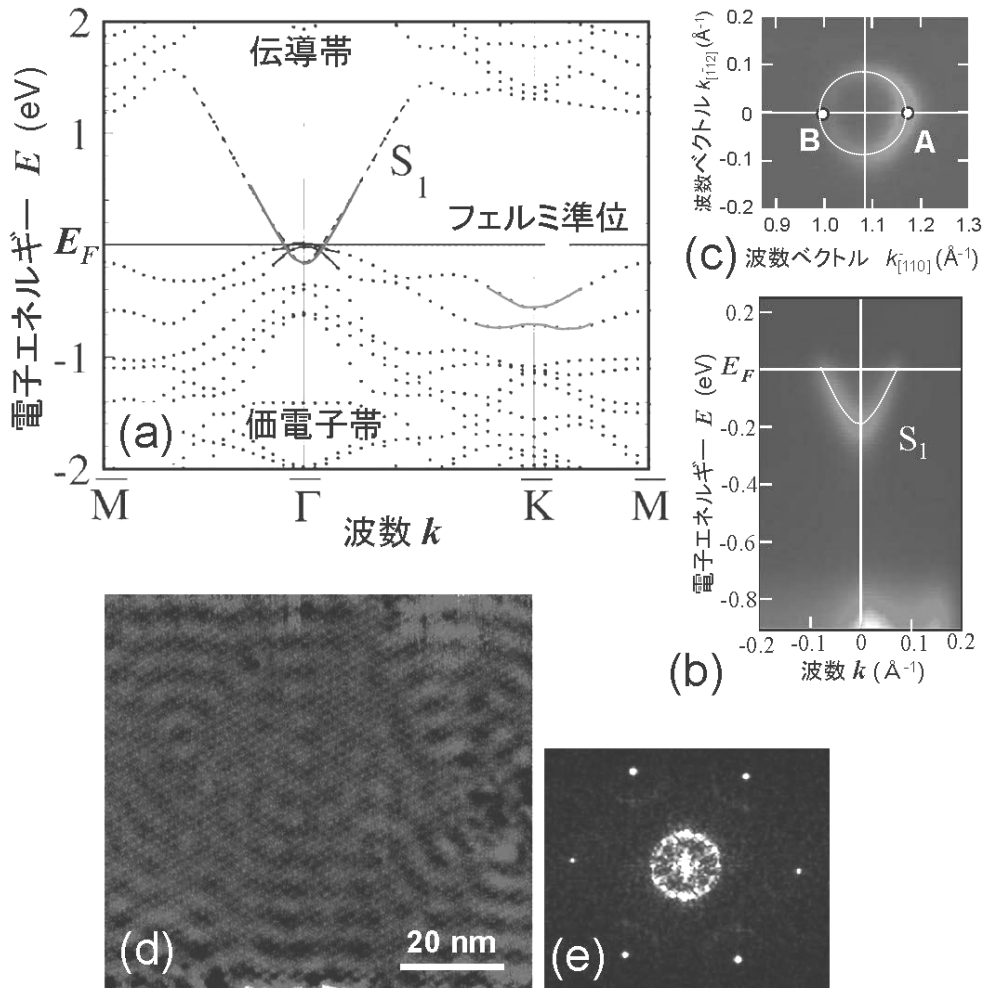


図 5. Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面超構造の表面状態。(a) 第一原理理論計算[7]、および(b) ARPES によって得たバンド分散図[7]。(c) ARPES によって得たフェルミ面[7]。(d) STM によって得た電子定在波像、および (e) そのフーリエ変換像[8]。

このコンダクタンス像のフーリエ変換パターンは図 5(e)に示すように原点を中心とする円となる。たとえば図 5(c)のフェルミ面上の点 A で示される状態の電子が後方散乱されて点 B に移ったとき、点 A の波と点 B の散乱波の状態の干渉によって電子定在波ができるのである。だから、そのときの散乱ベクトル q は $q = k_F - (-k_F) = 2k_F$ となるので、図 5(e)は半径 $2k_F$ の円となる (k_F はフェルミ波数)。この表面状態ではスピンの良い量子数になってないので、スピンの向きに無関係に点 A から点 B に散乱されて干渉する。

3.1.3. 空間反転対称性の破れの効果

結晶表面では一方が何もない真空であり、他方が電子に満ちた物質であるので、非常に非対称な状況になっており、空間反転対称性が破れている。その結果、以下に述べるように表面状態ではスピン分裂を起こすことがある。その例を図 6 に示す Au(111)清浄表面の電子状態で紹介する。ここでの表面状態は、結晶の周期性が途切れて、表面近傍の電子が感じるポテンシャルが結晶内部と異なることによって生じる表面状態であるが、図 5 の例と類似の放物線的なバンド分散を示す。ここで興味深いのは、このバンドを高分解能 ARPES で観測すると、図 6(a) に示すように、バンドが 2 本に分裂しているのである [10]。これは、空間反転対称性の破れと強いスピン軌道相互作用に起因するラシュバ効果と呼ばれる現象であり、そのためにスピン縮退が解けて、それぞれのバンドを占有している電子のスピンの向きが逆になる。

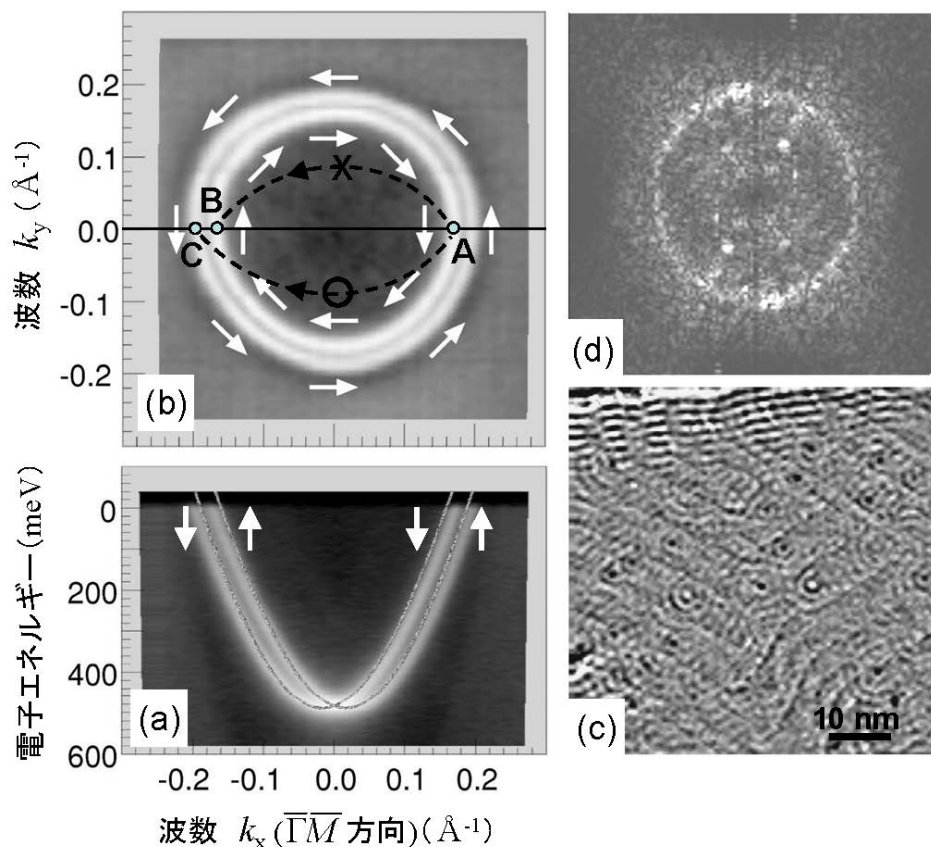


図 6. Au(111)表面の表面状態。ARPESによって得た、(a) バンド分散図、および(b) フェルミ面 [10]。 (c) STMによって得た電子定在波像、および(d) そのフーリエ変換像[11]。

一般に、波数ベクトル \mathbf{k} でスピン \uparrow の状態 (\mathbf{k}, \uparrow) は、時間反転操作によって両ベクトルとも反転した状態 $(-\mathbf{k}, \downarrow)$ に変換される。磁場や磁性不純物が無い場合には時間反転対称性が保たれるので、この2つの状態のエネルギーは等しい：

$$E(\mathbf{k}, \uparrow) = E(-\mathbf{k}, \downarrow) \quad (\text{時間反転対称性}) \quad (7)$$

一方、空間反転操作は、スピンの向きは変えずに波数ベクトル \mathbf{k} だけを反転させるので、状態 (\mathbf{k}, \uparrow) は状態 $(-\mathbf{k}, \uparrow)$ に変換される。空間反転対称性のある結晶内部では、この2つの状態のエネルギーが等しいので、

$$E(\mathbf{k}, \uparrow) = E(-\mathbf{k}, \uparrow) \quad (\text{空間反転対称性}) \quad (8)$$

よって、時間反転対称性と空間反転対称性が保たれる状況では(7)式と(8)式が同時に成り立つ。右辺どうしを比較すると、波数ベクトルが同じならスピンの向きに関わらず同じエネルギーになるというスピン縮退が導かれる：

$$E(\mathbf{k}, \uparrow) = E(\mathbf{k}, \downarrow) \quad (\text{Kramers 縮退}) \quad (9)$$

しかし、結晶表面では上述のように一般に空間反転対称性が破れているので、(8)式が成り立っていない。そのため、バルク状態が Kramers 縮退していても、表面状態はその縮退が解けている場合がある： $E(\mathbf{k}, \uparrow) \neq E(\mathbf{k}, \downarrow)$ 。しかし、反対向きのスピン状態のエネルギーがどれだけ異なるのか、それは、スピン軌道相互作用の強さによって決まる。それは次のハミルトニアン第3項 (Rashba 項) によって記述される：

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x}) + \frac{1}{4mc^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\text{grad} V(\mathbf{x}) \times \mathbf{p}) \quad (10)$$

静電ポテンシャル $V(\mathbf{x})$ の勾配（結晶表面では表面垂直方向に勾配をもつ場合が多い）と電子の運動量ベクトル \mathbf{p} との外積 $\mathbf{grad}V(\mathbf{x}) \times \mathbf{p}$ と、電子のスピン $\boldsymbol{\sigma}$ の内積に比例する量が、スピンの向きに依存したエネルギー差となる。 $\mathbf{grad}V(\mathbf{x}) \times \mathbf{p}$ は物質表面の電子だけが感じる有効磁場とみなせ、Rashba 項は、その有効磁場によるゼーマン・エネルギーともみなせる。一般に、Au や Bi のような原子番号の大きい原子ほど $\mathbf{grad}V(\mathbf{x})$ が大きくなるのでスピン分裂が大きく観測される。その結果、図 6(a)に示すように、同じ波数を持つ状態でもスピンの向きによって異なるエネルギーを持つのである。これがラッシュバ（Rashba）効果である[12,13]。

その結果、図 6(b)に示すように、ARPES で観測したフェルミ面は二重の同心円となり、それぞれの状態の電子のスピンのは図中の矢印で示した方向となる。これをフェルミ面の「スピン繊維 (spin texture) 構造」という。内側のフェルミ円と外側の円でスピンの向きが逆となり、しかも、スピンの向きは面内で波数ベクトルに常に直角となっている。

この Au(111)表面を STM で観察すると、図 6(c)に示すような電子定在波が観測される[11]。これをフーリエ変換した結果が図 6(d)であり、原点を中心とする一重の円となる。この結果は、図 5 で述べた Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面でのスピン縮退した結果と同じように見える。つまり、ARPES で観測されたフェルミ面（図 6(b)）は二重の同心円であったにも関わらず、電子定在波像のフーリエ変換パターンは一重の円となっており、スピン分裂した効果が一見すると現われていない。これは、実は、電子定在波ができるときの電子の散乱過程でのスピンの振る舞いを考えると理解できる。つまり、電子がステップや欠陥などによって散乱されるとき、散乱体が磁性不純物でないかぎりスピン反転は起こらない（場合が多い）。そのため、例えば、図 6(b)の A 点で示される状態にいた電子が後方散乱されたときには、B 点には移れない。なぜなら、B 点でのスピンの向きが A 点での向きと逆だからである。なので、C 点にしか散乱されないのである。このようなことを考えると、二重のフェルミ面のうち、内側の円上の電子は外側の円にしか後方散乱されず、逆に外側の円上の電子は内側の円にしか後方散乱されない。その結果、散乱ベクトル \mathbf{q} の大きさは常に内側のフェルミ円の半径 $k_{F(\text{内})}$ と外側のフェルミ面の半径 $k_{F(\text{外})}$ の和と

なるため、定在波のフーリエ変換は半径 $q = k_{F(\text{内})} + k_{F(\text{外})}$ の一重の円にしかならない。このように、スピン分裂したフェルミ面（spin texture 構造）の場合、スピンが保存される電子散乱しか起こらないとすると、スピン反転を必要とする散乱が消失するという現象が起こる。その証拠が電子定在波のフーリエ変換パターンに現れる。この「スピン選択的散乱」は、スピン繊維構造のフェルミ面を持つ場合に普遍的に見られる現象である。

Bi も原子番号の大きい重元素なのでスピン軌道相互作用が強く、Bi(111)表面ではダングリングボンド由来の表面状態もスピン分裂していることが知られている[14-16]。

このように、表面状態では、対称性の破れによって、バルク電子状態では見られない現象が現れる。非磁性体であるにも関わらず、スピン分裂したバンドが表面のみに形成されることは、スピントロニクス応用の観点からも興味深い性質である。

3.1.4. ディラック・コーン型表面状態

図 2(c)に示した直線的なバンド分散は、図 7(a)に示すように、グラフェンで観測されている[17]。図 5 と図 6 の例で示した放物線的な分散関係 $E = (\hbar k)^2 / 2m$ は非相対論的な自由電子状態を表していたが、相対論的な自由電子の分散関係は

$$E = \sqrt{(mc^2)^2 + (\hbar kc)^2} \quad (11)$$

と書ける (c は光速、 \hbar はプランク定数を 2π で割った定数)。ここで、質量 m をゼロとおくと、

$$E = \pm \hbar ck \quad (12)$$

となり、エネルギー E が波数 k に対して線形に比例する直線的な分散関係となる。これがまさにグラフェンで観測されたわけで、「質量ゼロの Dirac フェルミ粒子」といわれる所以である。しかし、もちろん、電子がグラフェンのなかを相対論的効果が効くほどの速い(群)速度で走っているわけではない。それにも関わらず相対論的粒子の性質を持つというサプライズのために2010年のノーベル物理学賞がこの発見に授与されたのである。グラファイトから単離されたグラフェンだけでなく、SiC結晶を加熱してその表面上に形成されたグラフェンでも同じ分散が得られているので、表面状態の一種と言ってよい。

このバンドには、右上がりの分枝と左上がりの分枝の2つが存在して、それぞれ右向きに進む電子と左向きに進む電子を表している。それぞれのバンドにはスピン \uparrow と \downarrow の両方の電子が占めているので、スピン縮退したバンドである。カーボンは軽元素なので、スピン軌道相互作用が小さいために Rashba 効果は観察されない。

図7(b)に示すように、後述するトポロジカル絶縁体の一つである $\text{Bi}_2\text{Se}_3(001)$ 結晶表面でも同様の Dirac フェルミ粒子状の表面状態バンドが、バルク・エネルギーギャップ中に存在する。しかし、その場合には、強いスピン軌道相互作用のために、図2(d)に示すように、右上がりの分枝と左上がりの分枝が反対向きのスピンを持つ電子バンドとなっている。実際、スピン分解した ARPES 測定によって、2つの分枝でスピンの向きが逆になっていることが実証された[18,19]。つまり、表面上で右向きに進む電子と左向きに進む電子のスピンの向きが反対向きなのである。この特性を利用すると、結晶表面上でスピン偏極した電流を流せるのでは、と期待される。このようなスピン偏極した Dirac 粒子状態は、基礎的な物性物理だけでなくスピントロニクス・デバイス応用の観点からも極めて興味深い性質である。

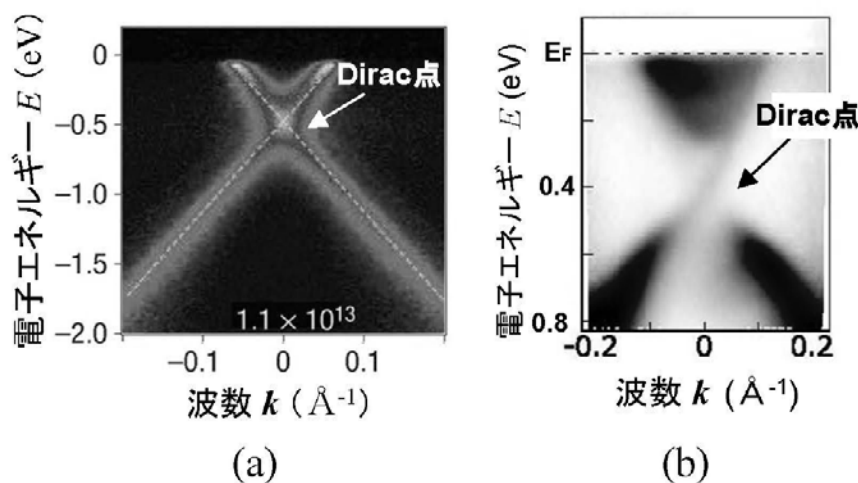


図7. 角度分解光電子分光法によって得た (a) グラフェンのバンド分散図 [17]、(b) $\text{Bi}_2\text{Se}_3(001)$ 薄膜のバンド分散 [18]。

3.1.5. トポロジカル表面状態

トポロジカル絶縁体の厳密な定義は高度に数学的になるので[20]、ここでは量子ホール効果状態からのアナロジーとして説明してみる。図1(c)に示すように、2次元電子ガス系に強磁場を印加すると、電子はローレンツ力によってサイクロトロン運動をする。だから試料の一方の端から他方の端に電流を流そうとしても、この円運動のために電子は流れない。いわば絶縁体状態になっている。これは、ちょうど、原子核の周りをまわる核外電子が隣のサイトに移れないというバンド絶縁体と同じ状況になっている。実際、エネルギー状態は、無磁場中では連続的で金属的だった状態密度が、強磁場の印加によっていわゆるランダウ準位に離散化し、その間にエネルギー・ギャップを作る。フェルミ準位がそのエネルギー・ギャップの中に位置すると、ちょうど絶縁体(または

半導体)と同じ状況となる。よって、金属的であった2次元電子ガス系が、強磁場によってその内部は絶縁体化したと言える。しかし、その両側の端を見ると、図1(c)に模式的に示したように、サイクロトロン周回運動をしようとする電子が端で反射され、それがまた周回運動と端での反射を繰り返して繋がった円弧状の軌道となり、結局、試料の端に沿って電子が一方から他方に流れることができる (skipping 軌道という)。つまり、内部は絶縁体的だが、端だけは電流が流れる金属状態 (edge 状態) になっているのである。ただし、両側で逆向きの電流が流れるので、ネットの電流はゼロとなる。

この量子ホール効果状態を3次元物質に拡張したものがトポロジカル絶縁体であると言える。つまり、スピン軌道相互作用の強い物質中では、外部磁場を印加しなくても、(10)式で述べた内部有効磁場 $\text{grad}V(\mathbf{x}) \times \mathbf{p}$ が存在するため、この量子ホール効果状態と同様の状態になっているという。この内部有効磁場によって伝導電子はくるくると周回運動をするだけで電流を運ぶキャリアとはならない。よって物質内部では絶縁体となる。これがトポロジカル絶縁体である。しかし、その表面では、いわば電子の周回運動が妨げられるために、金属的な電子状態となって電気伝導を担うというのである。だからトポロジカル表面状態は、「物質の端」というだけで生じる電子状態であり、図3で述べたような個々の原子結合に由来するショックレー状態やタム状態とは全く成因の異なる。また、そのフェルミ面が spin-texture 構造をもっていると、つねに波数ベクトルとスピンの向きが一对一に対応しているので、表面を反対向きに流れる電流は反対向きのスピンを持つことになる。つまりスピン偏極した電流が表面のみを流れることになる。

従来知られている絶縁体にはいくつかの種類がある。最も一般的な「バンド絶縁体」(結晶内での原子どうしの結合・反結合状態に由来する (図3参照)、または結晶内での電子波の反射に起因するバンド・ギャップを持つ)、「モット絶縁体」(強い電子相関効果に起因するエネルギー・ギャップを持つ)、構造が乱れた物質で見られる「アンダーソン絶縁体」(強い乱れによる電子波の干渉効果によって局在状態となることに起因する)、低次元物質で見られる「パイエルス絶縁体」(電荷密度波の形成に起因する)、が知られていた。しかし、トポロジカル絶縁体は、強いスピン軌道相互作用に起因する絶縁体で、全く新しいタイプである。いままでに隠れていて知られていなかった新しい物質の量子相であると言われている。しかも、その物質の表面状態は、上述の説明からわかるように、物質の端である、ということだけで生じる電子状態であり、表面構造の詳細に依らないことが著しい特徴である。表面物理にとどまらず凝縮系物理全般の分野にわたって興味をもたれている。

以上のように、表面状態は、低次元性や空間反転対称性の破れ、スピン軌道相互作用に起因する特徴的な現象の舞台となっている。

3.2 仕事関数

上述した表面状態による複雑さを考えなくても、物質表面近傍では特徴的な現象が起きる。

物質中の電子を外に取り出すのに必要なエネルギーの最小値を**仕事関数 (Work function) Φ** という。具体的には、物質中の最高占有エネルギー準位 (金属の場合、**フェルミ準位, Fermi level E_F**) にある電子を**真空準位 (Vacuum level E_V)**, つまり物質の表面の直上であって表面から鏡像力の影響を無視できる程度の距離 ($\sim 1 \mu\text{m}$ 程度) の真空中に取り出すのに必要なエネルギーであり、分子の言葉ではイオン化ポテンシャルに相当する (図8(a))。

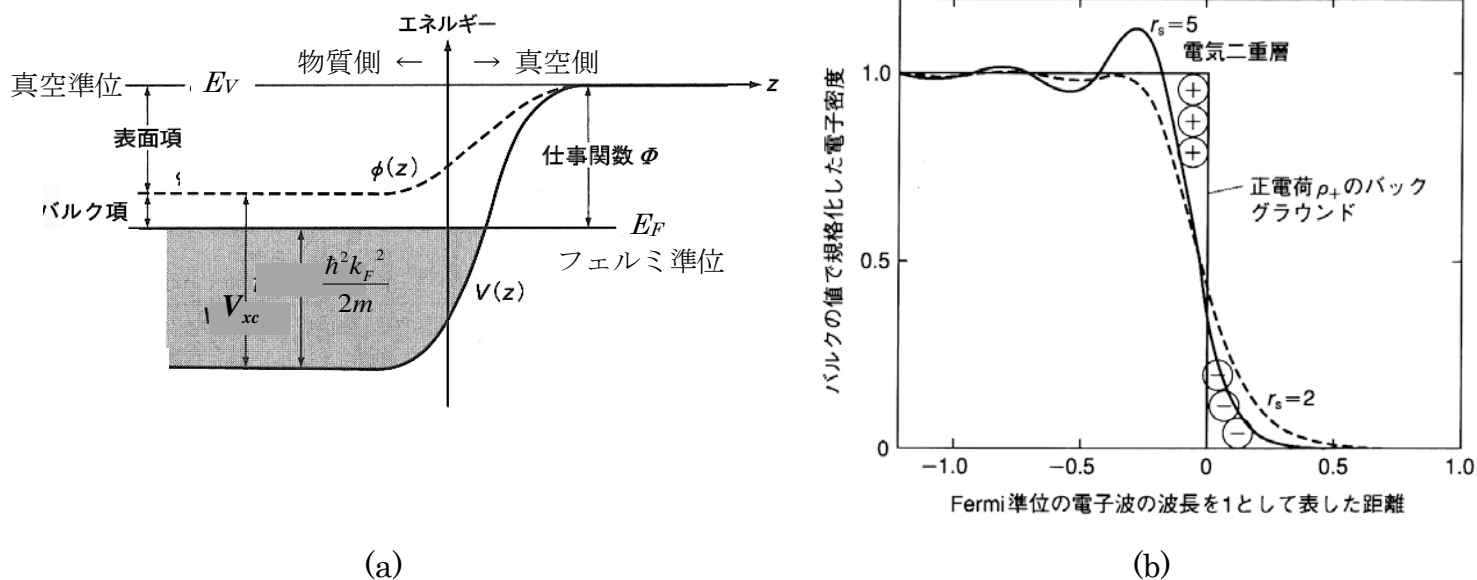


図 8. (a) エネルギーダイアグラムと仕事関数 [21]. (b) 電子の滲みだしと表面電気二重層 [21].

物質中、あるいは物質表面にとらえられている電子は、真空中にいる自由電子よりエネルギーが低い。それは、2つの理由による。第1が表面項、第2がバルク項といわれるエネルギーである。物質表面では、図 8(b)に示すように、電子が表面の急峻なポテンシャル変化に対応できず、真空側に滲み出す。そうすると、表面から少し内側では電子が不足するので、実効的に正電荷を持ち、表面より少し外側では負電荷が分布する。その結果、**電気二重層**が形成される。これは平行平板コンデンサーと同じなので、正電荷側（物質内部）の電子は負電荷側（真空側）よりポテンシャル $\phi(z)$ が低くなる。これが仕事関数の**表面項**の原因である（図 8(a)）。

一方、物質内部は電子によって満ち満ちているが、1つの電子の周りには電子間のクーロン反発によって他の電子を遠ざけている（相関相互作用）領域が存在する（**クーロン孔**、**相関ホール**という）。さらに、同じスピンを持つ電子どうしは、パウリの排他原理による交換相互作用による反発がはたらき、さらに他の電子を排除している領域が存在する（**フェルミ孔**、**交換ホール**という）。つまり、各電子の周りには電子密度がやや低く実効的に正電荷を持つ球が存在しているために、その電子は安定化している。そのような交換相関相互作用

(Exchange-correlation interaction)による安定化エネルギー V_{xc} から運動エネルギー $\hbar^2 k_F^2 / 2m$ を差し引いた量が**バルク項**である（図 8(a)）。

物質内での電子の密度 n から、電子1個当たりが球として体積を占めるとしたとき、この球の半径 r_s を Bohr 半径 $a_B (=0.52 \text{ \AA})$ を単位として、

$$r_s = \frac{(3/4\pi n)^{1/3}}{a_B} \quad (13)$$

と書くと、クーロン孔やフェルミ孔の大きさは r_s が大きいほど（低電子密度ほど）大きくなり、運動エネルギー $\hbar^2 k_F^2 / 2m$ が小さくなるのでバルク項が大きくなる。逆に r_s が小さいほど（高電子密度ほど） V_{xc} が小さくなり、

さらに運動エネルギー $\hbar^2 k_F^2 / 2m$ が大きくなるのでバルク項が小さくなる。一方、高電子密度物質ほど表面での電子の滲み出しによる表面電気二重層が強くなるので、表面項が大きくなる。だから表面項とバルク項は r_s の関数として逆傾向を示す。これらの関係は、図 9(a)に示した様々な金属の仕事関数の違いを系統的に説明する。

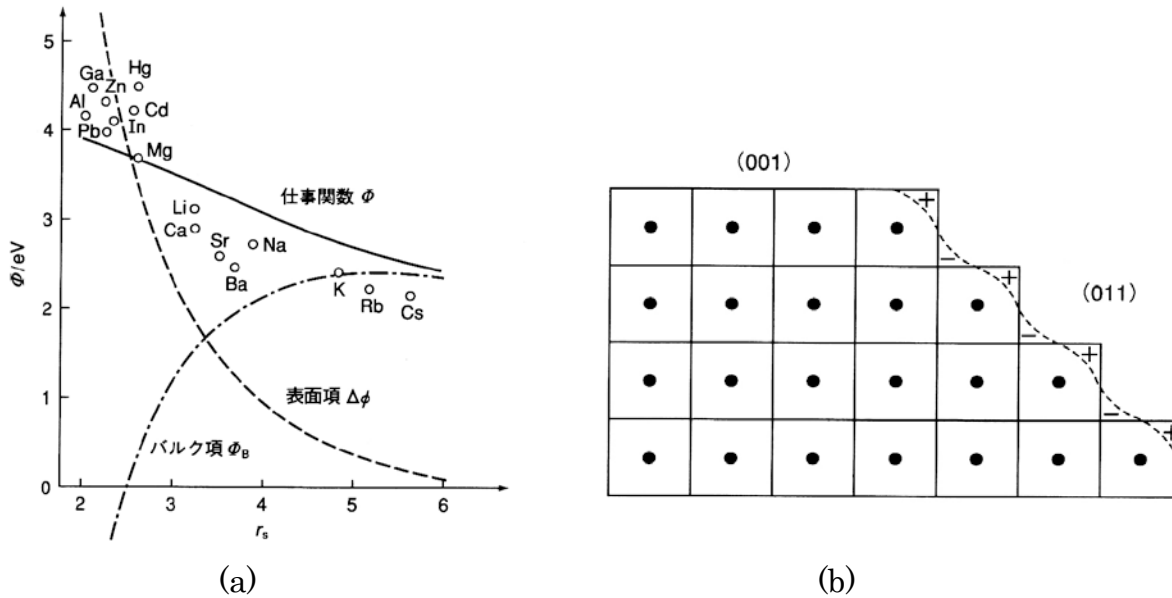


図 9. (a) 仕事関数の電子密度依存性 [21]。 (b) ステップの電荷分布 [21]。

仕事関数は、表 1 に示すように、同じ物質でも表面の面方位によって異なる。fcc 金属であれば、(111)>(100)>(110) の順、bcc 金属では(110)>(111)>(100)というように、一般に表面での原子数の面密度が大きいほど仕事関数が多い。これは表面項の違いに起因している。

さらに、結晶表面での原子ステップの数密度に比例して仕事関数が低下することが知られており、**Smoluckowski 効果**と呼ばれている。図 9(b)に示すように、表面からの電子のしみ出し現象によって、ステップの上端には正電荷がたまり、下端には負電荷がたまる。その結果、図 8(b)に示した表面電気二重層とは逆向きの電場を表面垂直方向に作って表面項を低減させているのである。よって、一般に平坦な表面より凸凹の大きい粗い表面のほうが仕事関数は小さい。

仕事関数は、物質からの熱電子放射や電界電子放射特性などを決める重要な物性値である。電界電子放射の場合、印加する電場の強さと放射電子数の関係式 (Fowler-Nordheim(FN)プロット) から仕事関数を測定することができる。光電子分光法やオージェ電子分光法でも測定可能である。

結晶構造	金属	面方位		
		(100)	(110)	(111)
bcc	K	1.65	1.78	1.85
	Fe	4.67	5.05	4.81
	Mo	4.53	4.95	4.55
fcc	Al	4.20	4.28	4.24
	Ni	5.22	5.04	5.35
	Cu	4.59	4.48	4.94
	Ag	4.64	4.52	4.74
	Ir	5.67	5.42	5.76
	Au	5.22	5.20	5.26

a) 単位は eV とした。

表 1. 金属単結晶の仕事関数 [21]。

金属の場合、仕事関数=電子親和力=イオン化エネルギー=(フェルミ準位から真空準位までのエネルギー)だが、半導体の場合には、電子親和力=(真空準位から伝導帯の底までのエネルギー)、イオン化エネルギー=(真

空準位から価電子帯頂上までのエネルギー) であり、仕事関数とは異なる。また、表面にアルカリイオン吸着などの表面処理を施して、真空準位を伝導帯の底より低い状態にすることもできる。これを**負の電子親和力 (negative electron affinity, NEA)** 表面といい、効率的な電子放射源として利用されつつある。

3.3. バンド湾曲と空間電荷層

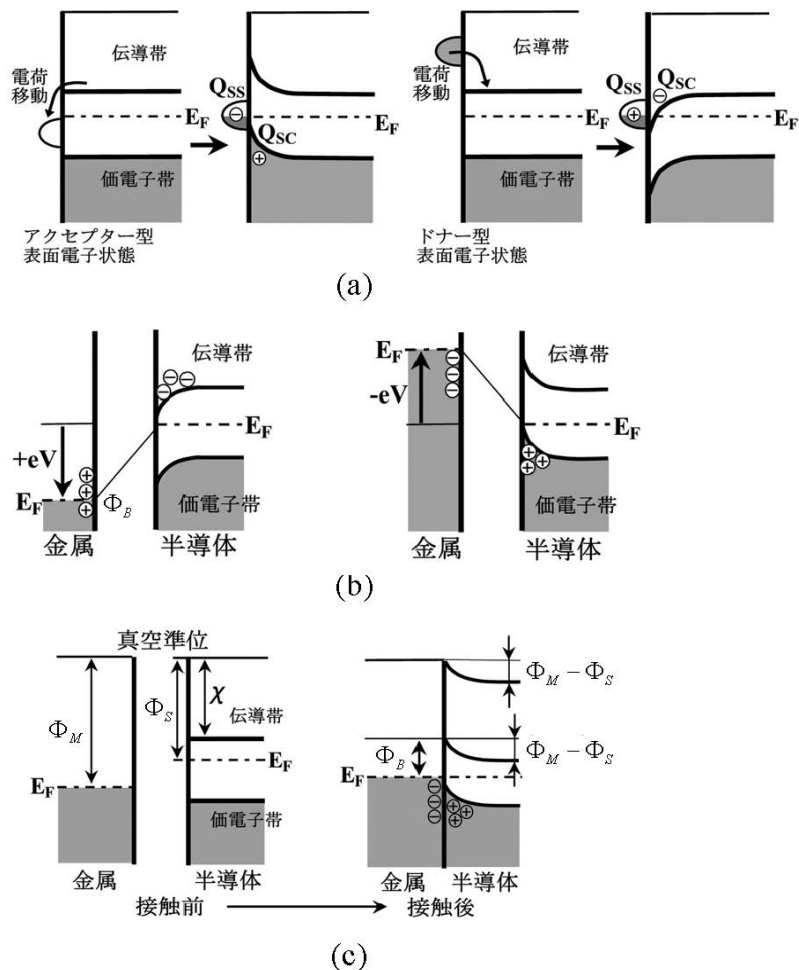


図 10. 表面直下でのバルクバンドの湾曲。(a) 表面状態とバルク状態との間の電子のやりとり、(b) 外部からの電界の印加、(c) 異種物質との接触。 Q_{SS} : 表面状態に蓄積された電荷、 Q_{SC} : 表面空間電荷層に蓄積された電荷、 V : 対向電極 (金属) に印加された (ゲート) 電圧、 ϕ_M : 金属の仕事関数、 ϕ_S : 半導体の仕事関数、 χ : 半導体の電子親和力。

半導体中ではキャリア密度が低いために表面・界面近傍でバルクバンドがある程度の距離 (デバイ長程度) にわたって湾曲する。それは、図 10 に示した理由のように、表面・界面近傍で局所的に電子の移動・再分布が起こるためである。逆に、そのバンド湾曲 (band bending) を人為的に制御することによって動作するのが電界効果トランジスタである。また、ダイオード特性などを左右するショットキー障壁高 (Schottky barrier height) も支配される (3.5 節参照)。金属ではキャリア密度が桁違いに高く、遮蔽効果が強いので、バンド湾曲は起こらない (あるいは 1 原子層厚以下の極めて短い距離で湾曲しているので検知できないと言ってもよい)。

(a) 表面状態との電子のやりとり : 表面状態の**中性化準位 (neutrality level)** がフェルミ準位と一致しない場合にはバルク状態と表面状態の間で電荷のやり取りが起こり、その結果、過剰な電荷が表面状態に蓄積され、その電荷を打ち消す電荷が表面直下の層 (表面空間電荷層 surface space-charge layer) に蓄積される。

図 10(a)左に示すように、バルク状態から表面状態に電子が移動する場合には、アクセプター型表面状態と呼ばれて表面状態が負に帯電する。逆に右図のように表面状態からバルク状態に電子が移動する場合には正に帯電するので、ドナー型表面状態と呼ばれる。表面状態に蓄積された電荷を補償する電荷がバルク側に生じるわけだが、それが表面空間電荷層に分布する。よって、表面状態と表面空間電荷層に蓄積された電荷の総和は常にゼロとなり電荷中性条件を満たす。よって、アクセプター（ドナー）型表面状態が形成されるとバンドは上方（下方）に湾曲して表面状態に蓄積された電荷とつりあう反対符号の電荷を下地結晶の表面空間電荷層内に誘起する。この結果、表面状態の状態密度が十分高い場合には、フェルミ準位は常に表面状態のエネルギー位置にくるので、この現象を表面状態によるフェルミ準位のピン止め（pinning）と呼ぶこともある。表面状態の電荷が表面欠陥状態などにトラップされて移動できない場合でも、表面空間電荷層に誘起された反対符号の電荷が表面平行方向に流れて電気伝導を生み出す。バンドが上（下）方に十分湾曲すると、過剰なホール（電子）が蓄積される層（蓄積層 accumulation layer や反転層 inversion layer）が表面下に形成され、表面直下での電気伝導度が増加する。逆にバンド湾曲によってフェルミ準位がバンドギャップの真ん中付近に位置すると、キャリア密度が低下した空乏層（depletion layer）が形成される。

(b) 外部電界の印加：表面垂直方向に電界を印加すると、電界が半導体表面から少し内部に浸み込み、バンド湾曲を引き起こす場合がある（電界効果）。これは、半導体内ではキャリア濃度が十分高いわけではないので、電界を最表面だけで遮蔽できないためである。例えば、図 10(b) に示すように、一方が金属で他方が半導体でできた平行平板コンデンサーを考えてみる。金属電極側に正（負）電位を印加すると、金属電極内では十分高いキャリア濃度のため電場は最表面だけで遮蔽されてバンドはほとんど湾曲しないが、半導体内のバンドは表面近傍で下方（上方）に湾曲する。半導体内の表面近傍では、このバンド湾曲のため表面空間電荷層が形成されて、そこに過剰な電子（正孔）が蓄積される。このように、外部から印加した電場によって表面空間電荷層でのキャリア密度を変化させ、その結果、そこでの表面平行方向の伝導度を制御できることが「電界効果トランジスタ (Field-Effect Transistor, FET)」動作の基本となっている。とくに、金属電極と半導体の間が真空ではなく絶縁体である場合が多いので、Metal-Insulator-Semiconductor FET (MISFET) と呼ばれる。絶縁体が酸化物の場合、Metal-Oxide-Semiconductor FET (MOSFET) とも呼ばれる。ただし、もし、表面状態が半導体表面上に存在する場合には、その表面電子状態に過剰な電荷が誘起されることによって印加された電界を遮蔽してしまうため、FET 特性（電界の強さと伝導度の変化の関係）が劣化してしまう。とくに、十分強い金属的な表面状態が存在する場合には印加電界が表面状態でほとんど完全に遮蔽されて空間電荷層まで浸透することがないので、空間電荷層の伝導度はほとんど変化しない。よって、良好な FET 動作をさせるには、半導体表面（界面）での表面状態をできるだけ除去することが重要である（3.4.2 節参照）。

(c) 異種物質との接触：

仕事関数の異なる 2 つの物質を接触させると、仕事関数の低い物質から高い物質に電子が移動し、両者のフェルミ準位が一致する。その結果、2 つの物質の真空準位に差ができる。このポテンシャルの差が接触電位差（contact potential difference）である。図 13(c) に示した例では金属と半導体を接触させているが、半導体の仕事関数 ϕ_s の方が金属のそれ ϕ_M より低いとしているので、電子が半導体から金属に流れることになる。その結果、金属が負に帯電し、半導体が正に帯電する。金属側の負電荷は最表面のみに分布するが、半導体側の正電荷は界面からある程度の厚さの領域（空間電荷層）に広がって分布して緩やかなポテンシャルの変化を生み出す。つまりバンド湾曲が起こる。このような金属と半導体の違いは、キャリア密度の違いに起因する。さらに金属側に電位を印加するとフェルミ準位の位置が変わり、それに従って半導体側のバンド湾曲が変化するため、空間電荷層内のキャリア密度が変わり、結果として、空間電荷層を流れる面内方向の伝導度を変えることができる。これが Metal-Semiconductor FET (MESFET) の動作原理である。

3.5 節で述べるように、表面（界面）状態によるフェルミ準位のピン止めがない場合、金属と半導体の接触到

よってその界面に形成されるショットキー障壁高 (Φ_B) は、金属の仕事関数 Φ_M と半導体の電子親和力 χ の差

$$\Phi_B = \Phi_M - \chi \quad (14)$$

で与えられる (**Schottky 極限**)。図 10(c)に示すように、 Φ_B は金属側から半導体側に界面を横切って電子が流れる際に超えなければならない障壁である。一方、半導体側から金属側に電子が流れるときにはバンド湾曲によって生じた障壁、つまり金属の仕事関数と半導体の仕事関数の差 $\Phi_M - \Phi_S$ を感じる (**表面ポテンシャル**と呼ばれる)。他方、高密度の表面 (界面) 状態がある場合には、図 10(a)のメカニズムによってフェルミ準位がピン止めされてバンド湾曲が決まってしまう、その結果形成されるショットキー障壁高は接触する金属の仕事関数には依存しないことになる (**Bardeen 極限**)。現実の物質では Schottky 極限と Bardeen 極限との間にあることが多い。

3.4. 表面平行方向の伝導

3.4.1. 3つの伝導パス

半導体結晶の表面近傍での電子状態をまとめると図 11 となる。前節で述べた理由によって、表面直下でバルクバンドが湾曲して表面空間電荷層が形成されると、そこではキャリア密度が結晶内部と異なるため、表面空間電荷層を通る表面平行方向の伝導度 σ_{sc} がバンド湾曲によって増減する。図 14(a) に示した例では、p 型半導体結晶基板のバンドが下方に湾曲し、伝導電子が表面近傍に蓄積されて「反転層」を形成している場合である。この反転層は、下地結晶との間に形成された pn 接合によって下地から電氣的に隔てられており、**2次元電子ガス**(Two-Dimensional Electron Gas, 2DEG) 状態となっている。その厚さは半導体結晶の不純物ドーピング濃度によって決まるデバイ長程度であり、10~100 nm 程度の場合が多い。この空間電荷層に閉じ込められた電子は表面平行方向には自由電子的に振舞うが、表面垂直方向のエネルギーは離散化され、図に示すようなサブバンドを形成している。その離散化エネルギー準位の間隔は 10 meV 程度であり、極低温では電子は最低エネルギー準位のみを占有しているが、室温ではいくつかの励起準位のサブバンドにも電子が分布しており、エネルギー離散化の効果は無視できる場合が多い。この 2DEG は低温において量子ホール効果など低次元電子系の多彩な物理現象の舞台となってきた。

3.1 節で述べた最表面に形成される表面状態による電気伝導度 σ_{ss} も考えなければならない。これを**表面状態伝導** (Surface-State Conduction) と呼ぶ。図 11(b) に示すように、表面状態は表面 1, 2 原子層に形成されるので、その厚さは 0.5 nm 程度である。よって、それによって形成される 2次元電子ガス系の表面垂直方向の離散化エネルギー準位の間隔は数 eV となり、室温においても電子は最低エネルギー・サブバンドのみを占有しているとしてよい。また、さまざまな種類の表面超構造が知られているので、3.4.3 節で述べるように、その表面状態もさまざまな特徴を持ち、伝導特性もバラエティに富む。また、3.1 節で述べたようにスピン分裂した表面状態の場合、スピン偏極した電流が表面上を流れる可能性がある。しかし、例えば空气中に保持された結晶表面は、通常、酸化されたり水分子などの吸着によって汚染されて表面再構成構造が形成されていない場合が多い。そのときには表面状態伝導が無い。

物質の電気伝導度あるいは電気抵抗を測定するには、その物質に電流を流し、その抵抗による電圧降下を測定する。たとえば、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 (たとえば図 15(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、図 12(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ム性接触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。それが 4 端子プローブ法のメリットである。

このとき、図 12 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：(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) σ_{ss} 、(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) σ_{SC} 、(3) 十分に結晶内部のバルク電子バンド σ_B (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 σ_{meas} 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、一般的には、それぞれの寄与を分離することは難しい:

$$\sigma_{meas} = \sigma_{SS} + \sigma_{SC} + \sigma_B \quad (15)$$

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、従来は、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、図 12(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、図 12(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(図 12(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、図 12 に示すように単純ではないだろう。しかし、図 15 に描いた素朴な期待が定性的には正しいことが、図 13 で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、4本の探針をそのまま表面平行に走査し、伝導度の2次元マッピングを行うこともできる。また、プローブ間隔に比べて試料の寸法が十分大きいので、試料を無限大とみなして端の影響を考えずに測定データを解釈できるというメリットもある。

図 13 には、厚さ 0.4 mm の Si(111)ウエハ結晶の電気抵抗を4探針法で測定した結果である[22]。独立に駆動できる4探針をもつ STM 装置を用いて、4本の探針を試料表面上に等間隔で直線状に並べて直に接触させ、その探針間隔 d を変えて測定した結果である [22]。この結晶の表面構造が Si(111)-7×7 清浄表面の場合と、図 5 で紹介した Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面構造の場合とで比較している。この結果を見ると、抵抗値のプローブ間隔依存性が2つの表面の場合で全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 $d < 10$ mm 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、それに比べると極めて緩慢で、しかも7×7表面と反対に d の減少に伴って抵抗値がわずかに減少している。これは、両者で電気伝導の様子・メカニズムが全く異なることを意味している。また、 $d \sim 1$ mm 程度のマクロ4端子プローブ法の状態では、2つの場合の表面の抵抗値にそれほど差が無いが、 $d < 10$ μ m 程度のマイクロ4端子プローブ法の状態になると両者の差は2~3桁にも増大する。この結果は、図 12 で概説したように、 d が小さくなるほど表面敏感な伝導度測定になっていることを改めて示すものである。

このデータの解析の詳細は文献[3,23]にゆずるが、定性的にいえば、7×7表面の場合、測定電流は挿入図に示すように試料中を3次的に拡がって流れるので、測定値はバルクの抵抗率で説明できる。しかし、挿入図 13(a)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 ~ 1 μ m)に近づくと、測定電流は主に表面空間電荷層のみを流れて下地のバルク状態にはあまり流れなくなる。7×7表面下の表面空間電荷層はバルクのフェルミ準位の位置に関わらず空乏層となっているため(表面状態によるフェルミ準位のピン止め)、測定される抵抗値はバルクの値より高くなる。一方、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面の電気抵抗の d 依存性は、無限大の2次元シート状の抵抗体を仮定して説明できる。つまり、この表面の場合、伝導度の高い2次元自由電子的な表面電子バンドを持ち、さらに表面空間電荷層がホール蓄積層になっているため、バルク内部の伝導度に比べて表面近傍の伝導度の方がはるかに高いために、測定電流は下地結晶にあまり流れずに表面のみを主に2次

元的に拡がって流れていることになる。ホール蓄積層と下地内部の n 型領域の間は pn 接合になっているため、測定電流がバルク内部に侵入しないのである。

このように、探針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換えることができ、3 次元的な電気伝導か 2 次元的な電気伝導か、明確に区別することもできる。また、 $d=1 \mu\text{m}$ の結果をみると、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面は 7×7 清浄表面より 3 桁も伝導度が高いことになる。定量的な解析によると、この高い伝導度は、図 5 で述べた自由電子的な表面電子状態に起因することが明らかとなっている [3,22,23].

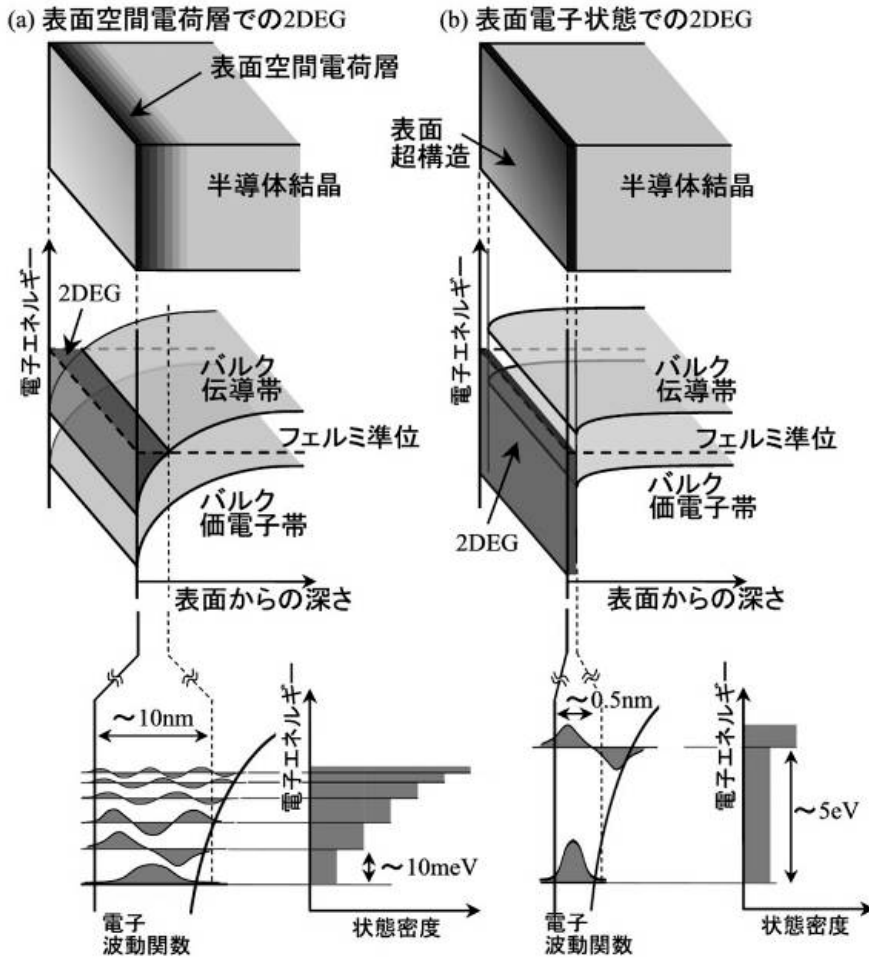


図 11. 半導体結晶の表面近傍での電子状態と 2 次元電子ガス。(a) バルク状態で作られる 2DEG、および(b) 表面状態で作られる 2DEG。

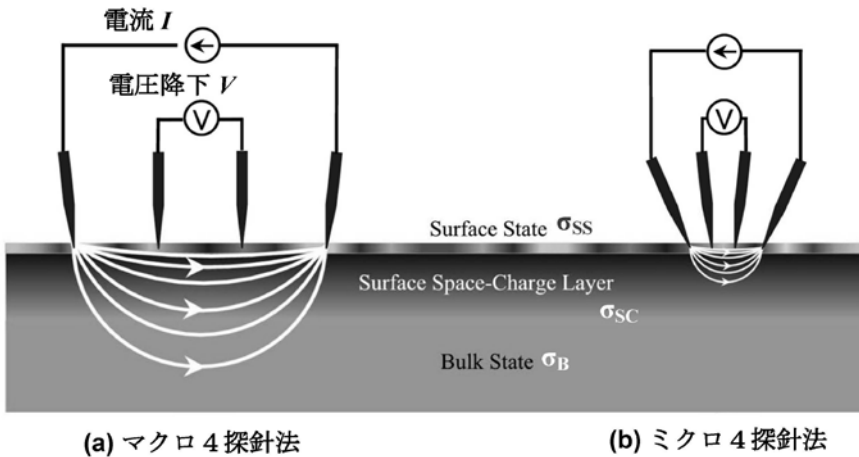


図 12. 4 探針法による物質の電気抵抗測定。

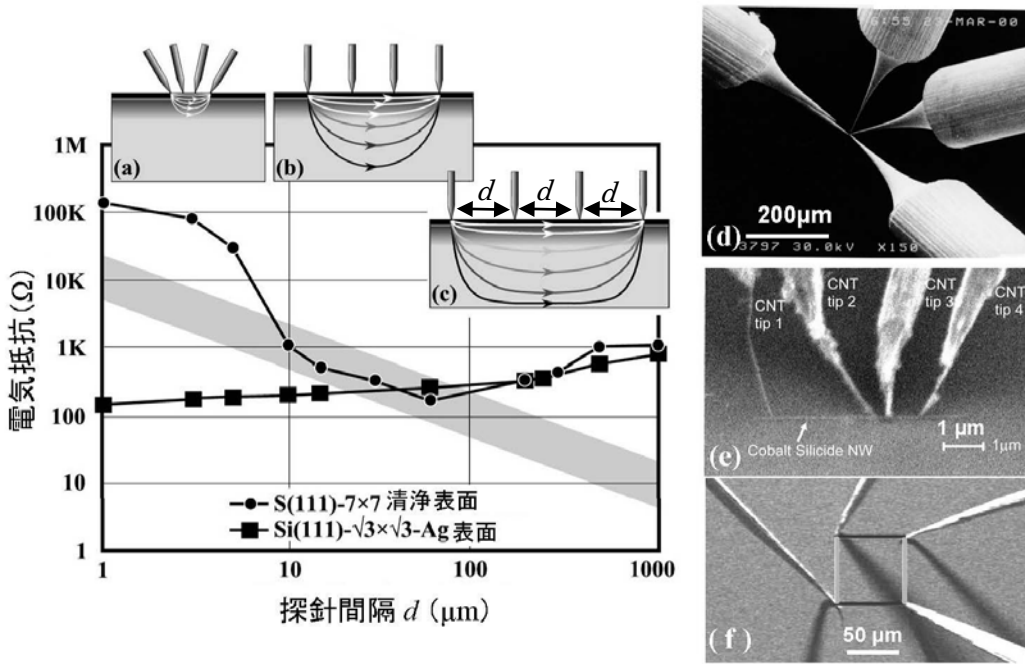


図 13. 厚さ 0.4 mm の Si(111)結晶の電気抵抗の 4 探針測定結果 [22]。探針間隔依存性を室温で 4 探針 STM で測定。面抵抗率に変換するには測定抵抗値に $\pi / \ln 2$ を乗じる。Si 結晶の表面構造が Si(111)-7×7 清浄表面の場合 (●) と Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面 (■) の場合を比較した。(a)-(c) 測定電流分布の模式図。(d)-(f) 4 探針 STM の 4 本の探針の電子顕微鏡像。(d) W 探針。(e) カーボンナノチューブ探針。(f) 4 本の探針を正方形に並べる「正方 4 探針法」。

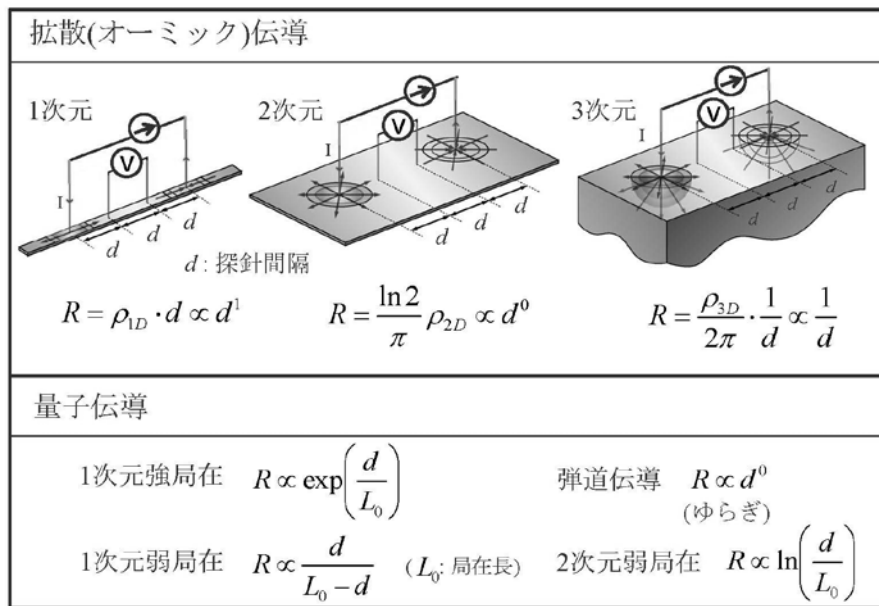


図 14. 4 探針法で測定した電気抵抗値 R の探針間隔 d 依存性。 ρ_{1D} 、 ρ_{2D} 、 ρ_{3D} はそれぞれ 1, 2, 3 次元抵抗率。単位は、それぞれ Ω/cm 、 Ω 、 $\Omega \cdot \text{cm}$ と異なる。

図 14 に示すように、試料の寸法が探針間隔に比べて十分大きい場合、4 探針法で測定した電気抵抗値の探針間隔依存性から伝導の次元やキャリアの局在などの情報を得ることができる。3 次元結晶の測定の場合でも、表面状態や表面空間電荷層の伝導度 (σ_{ss} と σ_{sc}) が十分高い場合には表面層をおもに測定することになるので 2 次元伝導になる。また、1 次元ワイヤの測定でも、弾道伝導やキャリア局在などが起こっていると単純に測定している長さに比例しない。また、2 次元系の場合、オーミックな拡散伝導では R は d に依存しないが、局在

が起こると $R \propto \ln(d/d_0)$ と d に依存する。

3.4.2. 空間電荷層での伝導と電界効果トランジスタ

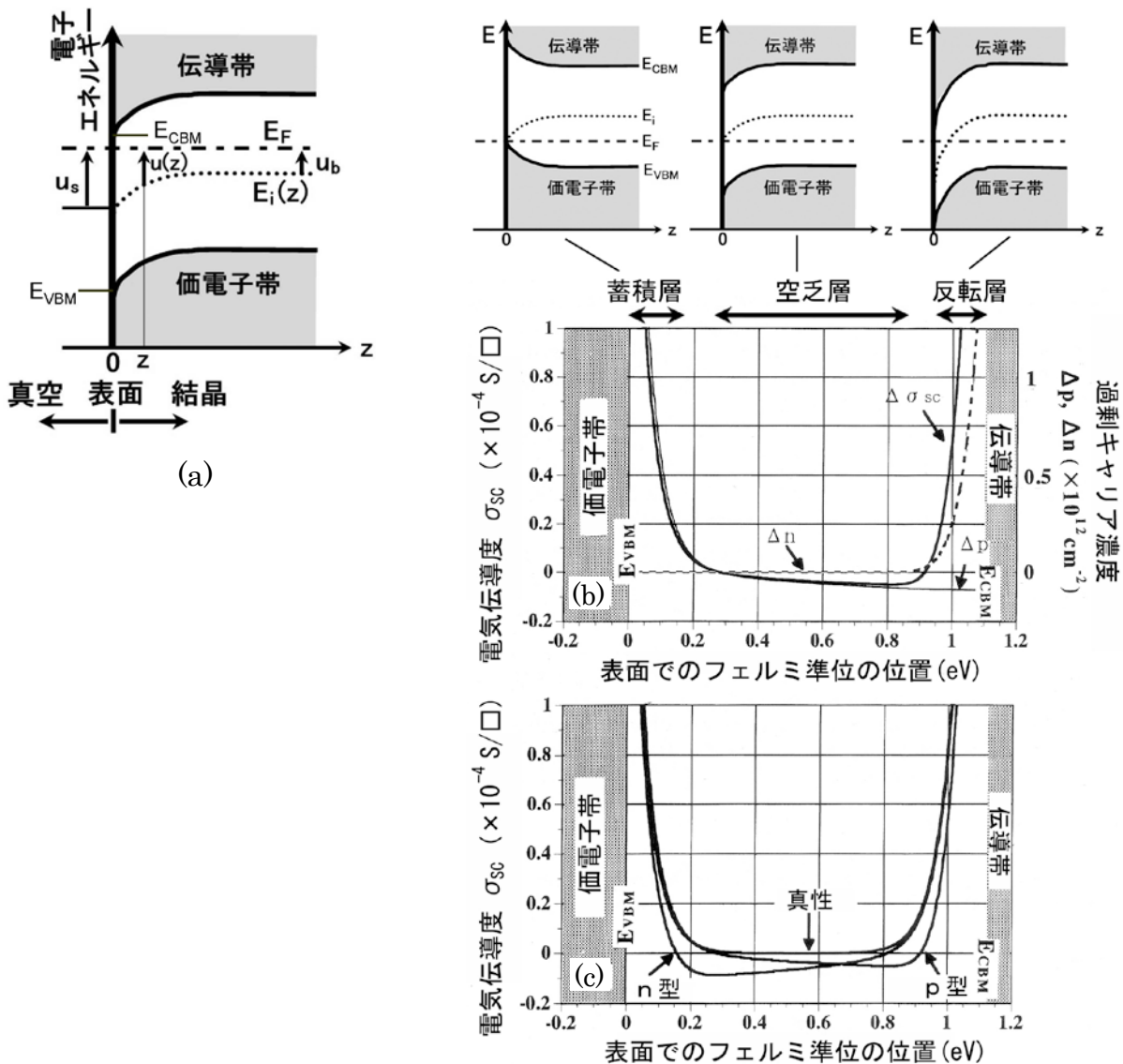


図 15. (a) 表面空間電荷層での過剰キャリア濃度と伝導度を計算するためのパラメータの定義。(b) 表面空間電荷層での過剰キャリア濃度 (Δn と Δp) および伝導度 (σ_{sc}) の計算結果。バンド湾曲は表面でのフェルミ準位の位置で表現できるので、横軸をそのエネルギー位置とした。室温で $20 \text{ } \Omega\text{cm}$ の抵抗率をもつ p 型 Si 結晶を仮定した。縦軸は、平坦バンドの状態 (この場合、表面フェルミ準位が価電子帯上端から 0.28 eV の位置にあるとき) の伝導度を基準にしている。よって伝導度が負になる範囲 (つまり、平坦バンド状態より伝導度が減少する範囲) が空乏層の状態である。移動度はバルク結晶内のキャリアの値と用いた。(c) 室温で $20 \text{ } \Omega\text{cm}$ の抵抗率をもつ p 型および n 型 Si 結晶、さらには真性 Si 結晶を仮定したときの表面空間電荷層の伝導度を表面フェルミ準位のエネルギー位置の関数として計算した結果。

はじめにバルクバンド湾曲によって形成される表面空間電荷層の電気伝導度 σ_{sc} を計算する方法を述べる [5]。バンド湾曲が既知の場合、つまり表面近傍で表面垂直方向のポテンシャル分布が分かっている場合、ポアソン方程式を解くことによって表面空間電荷層に蓄積されている過剰なキャリア濃度を計算でき、それに移動度をかけることによって伝導度を計算できる ((5)式)。計算に必要なパラメータの定義を図 15(a)に示す。計算は基本的

に1次元であり、表面垂直方向に z 軸をとり、 $z=0$ を表面とし、その正方向は半導体結晶内部に向かう方向とする。つまり $z > 0$ の領域を半導体が占め、 $z < 0$ の領域は真空とする。縦軸は電子エネルギーであり、伝導帯と価電子帯の間にバンドギャップがある。mid-gap 準位 $E_i(z)$ をエネルギーギャップの中間のエネルギー位置とする。このエネルギー位置はバンド湾曲のために z 座標に依存して変わる。フェルミ準位 E_F は平衡状態を考えているので水平直線であり、場所に依らず一定値である。 E_F は通常のドーピング濃度の半導体（非縮退半導体）ではバンドギャップの中に位置する。そうすると、ポテンシャルの分布 $\Phi(z)$ 、つまりバンド湾曲は E_F を基準にして

$$\Phi(z) = \frac{1}{e}(E_F - E_i(z)) \quad (16)$$

と定義できる。図 15(a)では、熱エネルギーで規格化した無次元量 $u(z) = \frac{e\Phi(z)}{k_B T}$ で表現している。結晶の十分内部ではドーピング濃度によって決まる一定値 $u(z \rightarrow \infty) = u_b$ をもち、表面では、 u_b と異なる固定値 $u(z=0) = u_s$ を持つのでバンドが湾曲する。 $u_s = u_b$ のときが平坦バンドの状態である。そうすると、ポアソン方程式は、このポテンシャル分布と電荷分布 $\rho(z)$ を使って、

$$\frac{d^2\Phi(z)}{dz^2} = -\frac{\rho(z)}{\epsilon} \quad (17)$$

と書ける。ここで、 ϵ は半導体の誘電率である。深さ z の位置での電荷密度 $\rho(z)$ は一般に

$$\rho(z) = e\{N_D - N_A + p(z) - n(z)\} \quad (18)$$

と書ける。 N_D と N_A はドナーとアクセプターの数密度であり、一様にドーピングされていると仮定しているので場所に依らずに一定である。それらがイオン化して伝導電子または正孔を生み出しているが、それらイオンは動かないので空間的に固定された電荷である。 $p(z)$ と $n(z)$ は伝導正孔と伝導電子の密度であり、場所に依存し、なおかつ移動して電流となる。結晶の十分内部($z \rightarrow \infty$)では $p(z)$ と $n(z)$ はそれぞれ一定値 p_b および n_b となる。これらの値は結晶中のドーピング濃度によって決まり、それらは、非縮退半導体中では不純物が完全にイオン化していると仮定できるので、それぞれ N_A と N_D に等しい。そうすると、

$$n(z) = n_i e^{u(z)}, p(z) = n_i e^{-u(z)} \quad (19)$$

と書ける。ただし、

$$n_i = 2 \left(\frac{m^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-E_g/2k_B T} \quad (20)$$

で定義される量は真性半導体でのキャリア濃度である。 E_g はバンドギャップである。 m^* は電子と正孔の有効質量であり、それらは等しいとして簡単化してある。そうすると、ポアソン方程式(17)を解くと、表面空間電荷層に蓄積されている過剰な伝導電子および正孔の濃度 Δn と Δp は、それぞれ

$$\Delta n \equiv \int_0^\infty \{n(z) - n_b\} dz = n_i L_D \int_{u_s}^{u_b} \frac{e^u - e^{u_b}}{F(u, u_b)} du \quad (21)$$

$$\Delta p \equiv \int_0^\infty \{p(z) - p_b\} dz = n_i L_D \int_{u_s}^{u_b} \frac{e^{-u} - e^{-u_b}}{F(u, u_b)} du \quad (22)$$

と書ける。ここで、関数 $F(u, u_b)$ は

$$F(u, u_b) = \sqrt{2} \{ (u_b - u) \sinh(u_b) - \cosh(u_b) + \cosh(u) \}^{1/2} \quad (23)$$

で定義される。 L_D は真性デバイ長と呼ばれ、 $L_D = (\epsilon k_B T / 2e^2 n_i)^{1/2}$ で定義される。そうすると、表面空間電荷

層での伝導度 σ_{sc} は(5)式より

$$\sigma_{sc} = e(\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p) \quad (24)$$

と書ける。ここで、 μ_n および μ_p は電子および正孔の移動度である。この移動度は、バンド湾曲が非常に急峻でない場合にはバルク結晶の値と等しいとしてよいが、非常に急峻なバンド湾曲の場合には、表面空間電荷層内のキャリアが表面およびバルクとの界面で頻りに散乱されるので低い値になる。

このようにして計算された伝導度 σ_{sc} および Δn と Δp を図 15(b)(c) に示す。

図 15(b) は p 型 Si 結晶を仮定した計算結果である。フェルミ準位 E_F の位置が表面で価電子帯上端 E_{VBM} に近い場合にはバンドは上方に湾曲し、表面近傍で正孔濃度 Δp が上がって「蓄積層」となり、その結果 σ_{sc} が増大する。逆に、表面での E_F が伝導帯の下端 E_{CBM} に近い場合にはバンドは下方に湾曲し、こゝでは表面近傍の電子濃度 Δn が上がって「反転層」を作り、それによって σ_{sc} が増大する。よって、蓄積層と反転層の状況では多数キャリアが逆になっている。この2つの状況の中間の状態、すなわち表面での E_F がバンドギャップの中間付近に位置する場合、電子と正孔の濃度が極めて低いため、伝導度も非常に低い。この状況を「空乏層」と呼ぶ。

表面空間電荷層が反転層の状況になっている場合がとくに興味深い。なぜなら、図 15(b) では結晶内部が p 型であるにもかかわらず表面近傍では電子濃度が正孔濃度より高いので n 型になっており、そのため、表面空間電荷層と結晶内部との境界は pn 接合になっている。その結果、電氣的に両者は分離されるからである。このため、表面空間電荷層を流れる電流は下地のバルク内部に流れ出すことなく、表面近傍のみに閉じ込められるのである。よって、反転層は、図 11(a) に示したように 2DEG をつくり、低次元電子輸送物理の舞台となっている。

上述のような計算のためには、バルク内部および表面での E_F のエネルギー位置（すなわち u_b および u_s の値）を知る必要がある。バルク内部での E_F （または図 15(a) の u_b の値）は、不純物のドーピング濃度によって、つまりバルクの抵抗率がわかれば一意的に決められる。表面での E_F は光電子分光法によって測定することができる。特定のバンドまたは内殻準位の束縛エネルギーを測定し、平坦バンド状態からどれだけ変化したか測定すればよい。

<電界効果トランジスタ>

図 10(b) に示したように半導体表面に垂直な外部電界を印加することによって、表面近傍のバルクバンドを湾曲させ、そこに形成される空間電荷層の電気伝導度を制御してトランジスタ作用させるデバイスを電界効果トランジスタという。1940年代末にショックレイとピアッソンは図 16(a) に示すデバイスを作って、最初の電界効果実験を行った[24]。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（ゲート）電圧を印加する。すると、コンデンサー構造なので半導体内部に過剰な電荷が誘起され、それがキャリアとなって流れるので半導体の電気抵抗が変化すると期待した。半導体薄膜の厚さがデバイ長より短いために、薄膜全体のキャリア密度が変化するはずだった。しかし、実験結果は期待外れだった。何が原因で期待通りに動作しないのか説明するために Bardeen は、半導体表面（絶縁体との界面）に表面（界面）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蔽してしまうと考えた[25]。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、半導体内部ではゲート電極の影響をほとんど受けなくなり、キャリア密度が変化しないので伝導度を変えることができない。表面電子状態は、それまで理論的に考えられてきたものにすぎなかったが、Bardeen の考察によって、その実在が実験でとらえられた最初の例であった。しかし、このときの表面（界面）状態は、さまざまな欠陥による局在した電子状態であった。実際、電界効果を有効に実現するには、半導体と絶縁体の界面に存在するこのような表面（界面）状態の密度をなるべく低減させることが必要である。

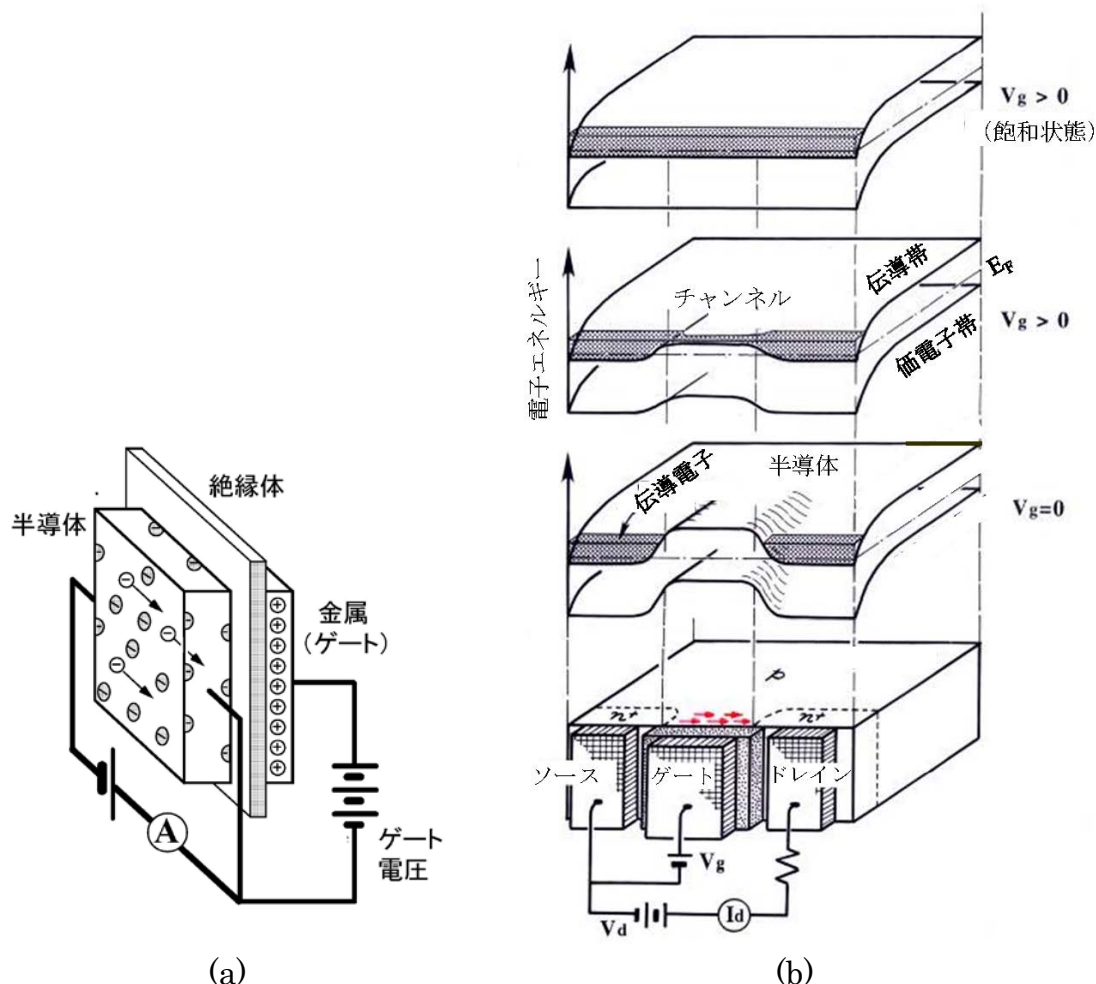


図 16. (a) ショックレイとピアツソンによる最初の電界効果の実験。(b) 電界効果トランジスタの動作をバンド湾曲として表現した模式図。

図 16(b)を使って現代の電界効果トランジスタである MOSFET の動作をバンド湾曲で説明する。この図に示す例では、 p 型半導体基板上にソースとドレイン電極（金属）をつけている。それらの電極の直下にはイオン注入などの方法によって局所的に強い n 型 ($n+$) 領域を作っておく。そうすると、この状態ではソース電極から電流を注入しても n 型領域と p 型基板との境界にできる pn 接合のためにドレイン電極まで電子が流ることができない。そこで、ソースとドレイン電極の間に絶縁体を挟んでゲート電極（金属）を取り付け、それに電圧をかけることによって半導体基板表面に垂直に電場を印加する。ゲート電極に正の電位を印加すると、バンドが下方に押し下げられ、ソース電極とドレイン電極直下にある「伝導電子溜め」を隔てているポテンシャル障壁の高さが低下する。十分な正の電圧をゲート電極に印加すると、そのポテンシャル障壁が低下して、ついには伝導電子がソース電極からドレイン電極に流れるための薄い n 型チャンネルが界面のごく近傍にできる。この状態が ON の状態となる。このように、ゲート電極に印加する電圧によって、つまり、表面垂直方向に印加された電場によって表面直下のバンド湾曲を変化させて、ソースとドレイン電極の間に流れる電流を制御できる。これによって、スイッチや増幅作用を示すのが MOSFET である。この動作のためには、前述したように、半導体表面と

絶縁（酸化）膜との界面に局在した表面状態（あるいは界面状態というべき）の密度を極めて低くして、印加された電場を遮蔽しないようにする工夫が必要である。ショックレーとピアッソンが 1948 年に行った図 16(a)の実験では、その半導体の表面（界面）状態の密度があまりに高かったため、意図した電界効果を観測することができなかった。その後、表面・界面処理技術の向上によって、表面（界面）状態の密度を極端に減らすことが可能となって電界効果トランジスタが実現した。その意味で、電界効果を利用する場合には、半導体の表面電子状態は「邪魔者」であった。

3.4.3. 表面状態伝導

上に述べた表面空間電荷層での伝導はあくまでもバルクのバンドを通る伝導なので、表面状態伝導とは峻別すべきものである。図 11 で述べたように、表面状態伝導とは結晶最表面での電気伝導である。半導体基板上に形成される表面状態はバルク状態のバンドギャップ内に形成されることが多く、その場合、表面状態は下地結晶のバルク状態から電氣的に隔離されていることになる。よって、大きなエネルギー変化を伴う非弾性散乱が無ければ表面状態を流れるキャリアがバルク状態に移ることはないので最表面に沿って伝導する。

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。そこでの実験データは表面空間電荷層の伝導として解釈され、表面状態伝導は考慮されていなかった。といのは、表面状態伝導度 σ_{ss} は、表面空間電荷層での伝導度 σ_{sc} に比べて極めて低いため検出できないと考えられていたからである。しかし、1990 年代に入って、表面状態伝導は、超高真空中での 4 端子法による伝導度測定によって、表面状態へのキャリアドーピングという形で初めて確認された [1,5]。その後、金属的な表面電子状態による極めて高い伝導度が見出され、表面状態伝導に関するさまざまな研究が始まった。表面状態の異方性に起因する電気伝導度の異方性 [26]、表面状態の相転移にともなう電気伝導での金属絶縁体転移 [27]、表面構造に依存した表面電気抵抗の温度依存性 [28]、あるいは表面状態が超伝導状態に転移することも最近報告されている [29,30]。

表面電子状態は、新しいタイプの低次元電子系とみなせ、その電子輸送物性は物性物理の新しい研究対象となりつつある。他の種類の低次元電子系と比べてきわめて多様であり、また 1, 2 原子層の厚さなので究極的な薄さであるという特徴を持っている。さらには、半導体結晶表面の構造は、極めて精密に制御して作り分けることが可能である。それには、自己組織化現象（原子が自発的に並びかえて規則的な表面超構造を作る現象）を利用したり、原子・分子操作（走査プローブ顕微鏡を使って原子や分子を一個一個ピンセットで摘むように並び替える）テクニックを利用できる。このような原子スケールあるいはナノメータスケールの加工技術と組みあわせれば、今までに無いやりかたで電気伝導を制御できるかもしれないので、ナノメータスケール・デバイスへの応用の可能性もある。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り、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ので、その輸送特性の研究がますます重要なテーマとなっている。

<表面状態へのキャリア・ドーピング>

図 5 で紹介した $\text{Si}(111)-\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ 表面上に 1 価金属原子 (Au, Ag, Cu の貴金属や Na, Cs, Rb などのアルカリ金属) を極微量吸着させると、その吸着原子の価電子が $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ 表面の放物線的な分散を持つ表面状態 S_1 バンドにドーピングされる。これは、図 5 で示した S_1 バンドのバンド分散図の変化として捉えられる。つまり、図 17(d)-(f)に示すように、Au 原子を $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ 表面上に(d) 0.01 原子層、(e) 0.02 原子層、および(f) 0.03 原子層だけ吸着させると、 S_1 バンドが下に下がり束縛エネルギーが増加している。その結果、バンド占有率が上がることがわかる。すなわち、フェルミ波数 k_F が大きくなるため、実際に電気伝導度が上昇する。この過程での表面の様子を STM で観察すると、図 17(a)(b) のように、吸着した Au 原子が小さなクラスターを作って表面上に散在することがわかる。さらに吸着量が増加すると、そのクラスターが集合して $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ 周期のドメイ

ンを作り始め、やがて図 17(c) に示すように、吸着量が 0.15 原子層程度になると、表面全体が $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ という新しい表面超構造で覆われる。一種の表面合金相である。この Au 吸着過程での表面電気伝導度の変化を測定した結果が図 17(g) である。 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面構造が完成する前から伝導度が上昇しているが、これは、上述したように吸着 Au 原子による表面バンドへのキャリア・ドーピング効果による。吸着量が 0.15 原子層に達すると $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ が完成して伝導度がピークを示すことがわかる。それ以上の Au 原子を吸着させると $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ は消滅し、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 周期の表面構造にもどって伝導度が低下する (ただし、原子配列は最初の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造とは異なる)。これと同様な現象は、Au だけでなく、図 17(h)(i) が示すように Ag や Cu、Cs、Na でも観測されている。 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面では、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面に比べて表面バンドを占有する電子密度やフェルミ速度が増大していることが光電子分光測定からわかっており、その結果、電気伝導も 4 倍程度に増大している。

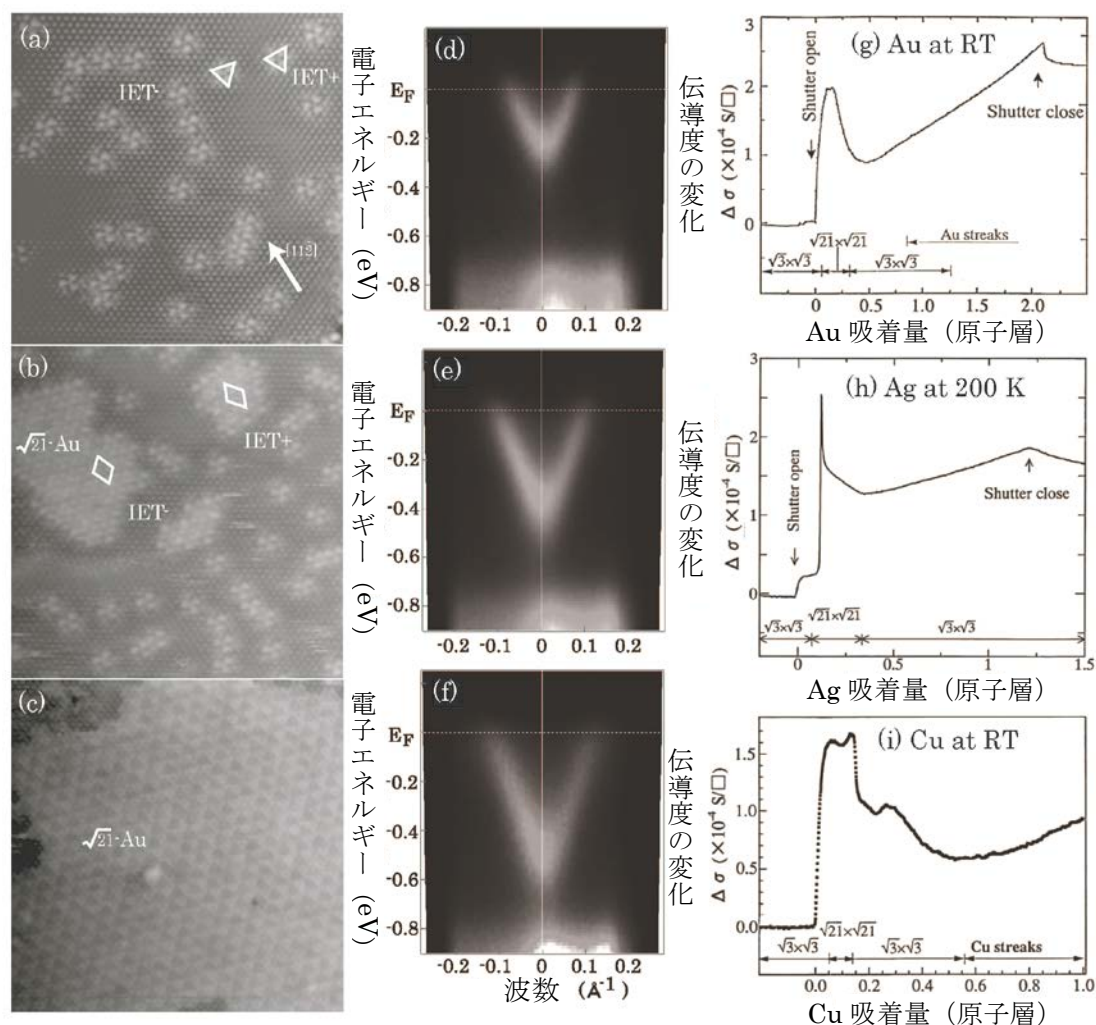


図 17. Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に貴金属原子を吸着させたときの変化(a)-(c) Au 原子を吸着させたときの STM像。Au 原子の量は、それぞれ(a) 0.017 原子層、(b) 0.048 原子層、(c) 0.136 原子層で、(c) では $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面超構造が形成されている。(d)-(f) Au 原子を吸着させたときの表面電子バンド S_1 の変化。Au 原子の量は、それぞれ(a) 0.01 原子層、(b) 0.02 原子層、(c) 0.03 原子層。(g)-(i) Au、Ag、および Cu 原子を吸着させたときの電気伝導度の変化。各吸着量で電子回折で観察された表面構造もグラフの中に示されている。

<擬 1 次元金属的な表面>

同じ基板結晶表面上でも異なる物質を蒸着することによってさまざまな種類の表面超構造を作り分けることができる [31]。例えば、1 原子層のインジウム(In) 原子を Si(111) 表面上に蒸着して 400°C 程度で熱処理する

と図 18 に示すような Si(111)-4 × 1-In 表面超構造が形成される。原子配列モデル(b)(c) で示されているように、In 原子が特定の結晶軸方向に沿って 4 列になって鎖状に並び、その間に Si 原子のジグザグ列が入り、さらにその隣りに In 原子鎖が並ぶという周期構造となる。この原子配列からわかるように、極めて異方性の強い構造となっている。この表面を室温で STM 観察すると、図 18(a) のようなストライプ模様の画像が得られる。このストライプが In 原子鎖に対応し、それらの間隔が Si 結晶の単位胞の 4 倍になっている。この原子配列から予想できるように、In 原子鎖に沿う方向には金属的であり、それに垂直方向には絶縁体的であることが、ARPES による電子状態の測定から明らかになっている。つまり、In 原子鎖に沿う方向には放物線的でフェルミ準位を横切る金属的な表面状態バンドが存在するが、そのバンドは In 原子鎖に垂直方向には分散が著しく小さい。このバンドに入っている電子は In 原子列に沿って自由電子的に振舞うが、隣の In 原子鎖には飛び移りにくいことを意味している。擬 1 次元金属と呼ばれる所以である。

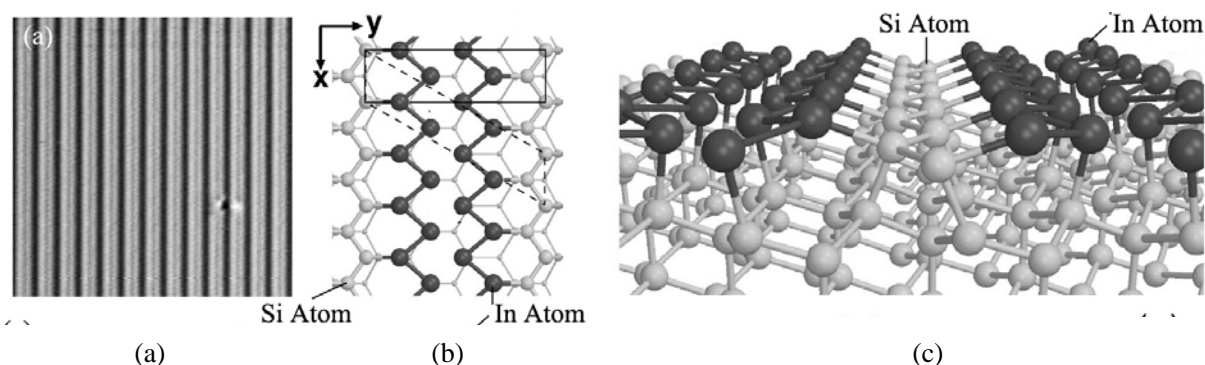


図 18. Si(111)-4 × 1-In 表面超構造。(a) 室温での STM 像。(b) 原子配列モデル (平面図) および、(c) その ball-and-stick モデル [32]。

このような表面状態に関する情報から電気伝導について期待できることが 2 つある。異方的なバンド分散による電気伝導度の異方性 (In 原子鎖に添う方向には伝導度が高く、それに垂直方向には低い) と、擬 1 次元金属系にみられるパイエルス不安定性による金属絶縁体転移に起因する伝導度の劇的な変化、である。

この 4 × 1-In 表面を冷却すると、2 倍周期の変調が観察される。図 19(e)(f) はそれぞれ、同じ縮尺での室温および 70 K での STM 像である [33]。70 K では、おのこのストライプ上に室温で観察される周期の 2 倍の変調が観察される。また、この 2 倍周期の変調がはっきり見えるストライプもあれば、その隣のストライプではその変調が「揺らいで」いて、はっきり見えないところもある。また、隣り合うストライプの間で 2 倍周期の変調の位相がずれていることも観察される。電子回折パターンにもストライプに沿って 2 倍周期の原子配列の変調が生成したことを示す超格子反射点が観察されている [33]。また、図 19(c) は光電子スペクトルであり、室温ではフェルミ端が見えているものの、70 K に冷却するとフェルミ準位近傍の状態密度がほとんど消滅して見かけ上スペクトル端が左に移動している。以上の実験結果は、図 19(a)(b) に示すように、室温では In 原子鎖に添って金属的であった状態が、低温では 2 倍の超周期を形成し、さらにエネルギーギャップが開く絶縁体相に転移したといえる。これはまさに予想したパイエルス転移である。そうすると、図 19(f) で観察された 2 倍周期の変調は電荷密度波であるといえる。つまり、室温では一様だった電荷密度が、格子の変位と相互作用して 2 倍周期の濃淡の電荷密度分布が形成されたのである。

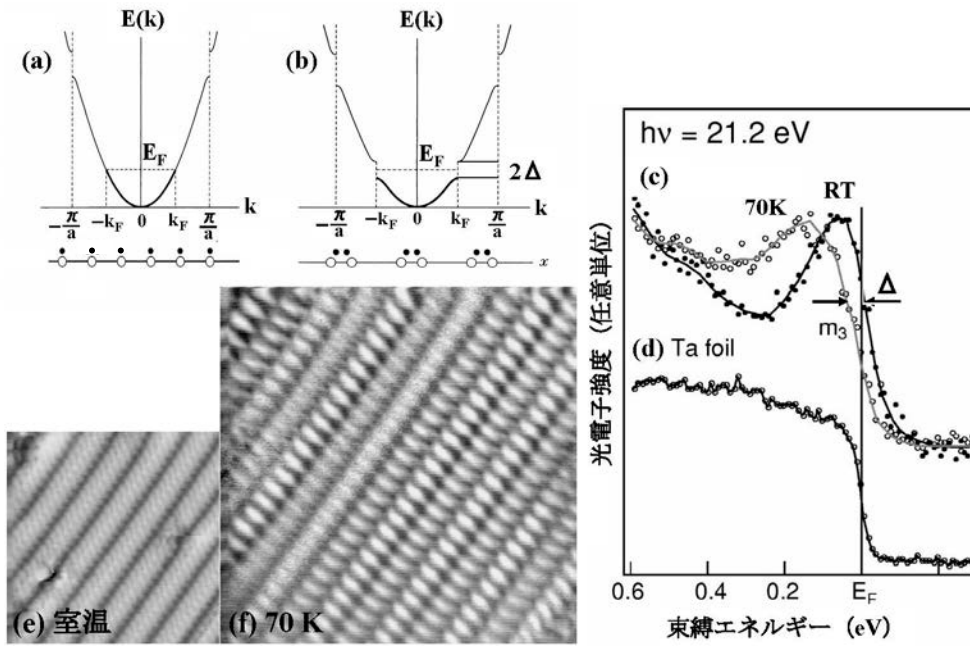


図 19. Si(111)-4×1-In 表面超構造のピエルス転移。1次元金属の(a) 高温での金属相および(b) 低温での電荷密度波相でのバンド分散および原子配列の模式図。(c) 4×1-In 表面での室温および 70 K での光電子スペクトル [33]。(d) フェルミ準位を確定するための Ta 金属板からの光電子スペクトル。(e) 室温および(f) 70 K での STM 像 [34]。

この金属絶縁体転移によって表面状態伝導度も劇的に変化する。図 20(a) は、マイクロな 4 端子プローブ法 (図 12) によって表面感度を上げて測定した電気抵抗の温度依存性を示す [27]。およそ 130 K 以上の温度では数 kΩ の抵抗値であるが、それ以下の温度になると抵抗値が急激に上昇している。同時に測定した電子回折パターンには、130 K 近傍で In 原子鎖に 2 倍周期の変調が形成されることを示す超格子反射点が現れるので、観測された電気抵抗の変化は上述のピエルス転移に起因するといえる。図 20(b) は、n 型 Si 基板とドーピングなしの Si 基板に対して同様に測定した電気抵抗値から面伝導度に変換し、温度の逆数に対してプロットした結果である。

低温相でエネルギーギャップ 2Δ を持つ絶縁体とすると、伝導度 σ の温度変化は、

$$\sigma(T) \propto \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \quad (25)$$

と書けるので、低温部のデータ点をこの式でフィッティングするとエネルギーギャップ $2\Delta \cong 200 \sim 300 \text{ meV}$ と求められる。これは、光電子分光法から見積もられたエネルギーギャップと同程度の値であり、確かに低温では絶縁体に相転移している。ちなみに、図 20(b) で σ_{SC} と書かれた斜線で示された伝導度は、キャリア移動度の温度依存性を考慮して見積もられた表面空間電荷層での伝導度である。低温領域においては、Si 基板結晶中のキャリアがフリーズアウトするので σ_{SC} が激減する。測定された伝導度は、この σ_{SC} よりはるかに高い値であることから、表面状態伝導 σ_{SS} が主に寄与しているといえる。

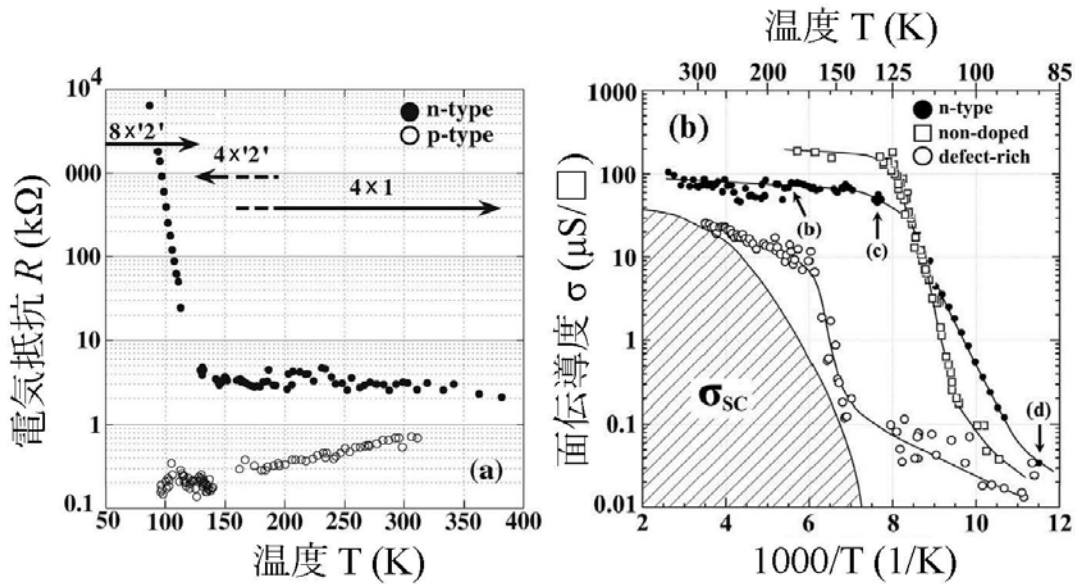


図 20. Si(111)-4×1-In 表面の (a) 電気抵抗および(b) 電気伝導度の温度依存性 [27]。(a)のなかで矢印で示した 4×1、4×2'、8×2' は、電子回折で観察された表面超構造を示す。

この Si(111)-4×1-In 表面の表面状態伝導度の異方性は、マイクロなプローブ間隔の正方 4 探針法によって実際に測定されている[26]。

3.5. 表面垂直方向の伝導

3.5.1. ショットキー接触とオーム性接触

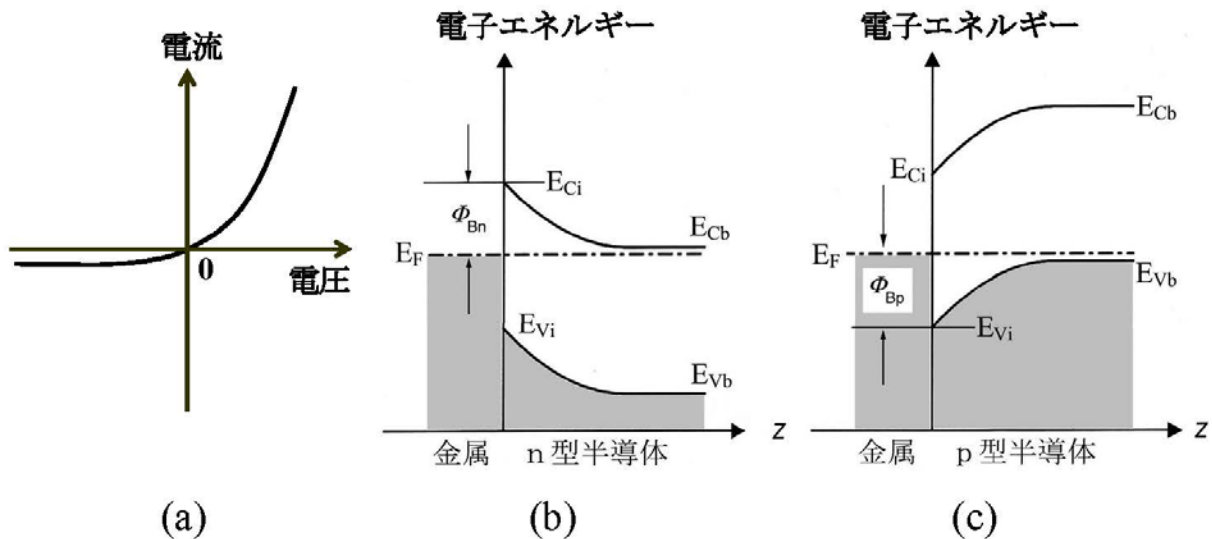


図 21. (a) 金属・半導体接触での整流作用を示す電流電圧特性。電圧の符号は、金属側に正の電圧を印加するときを正としている。(b) *n* 型および(c) *p* 型半導体と金属との接触界面でのショットキー障壁をあらわすバンドダイヤグラム。 E_F : フェルミ準位、 E_{vb} 、 E_{vi} : バルク内部および界面での価電子帯の上端のエネルギー、 E_{cb} 、 E_{ci} : バルク内部および界面での伝導帯の底のエネルギー。

半導体と金属を接触させて、その接合面を横切る方向に電流を流すと、ほとんどの場合、整流現象を示すことが、すでに1874年にBraunによって報告されている。つまり、図21(a)に示すように、金属側から流す場合と半導体側から流す場合で電気抵抗が異なるという現象である。つまり、一方向には電流が流れやすいが逆方向には流れにくいという整流作用が見られる。この現象を利用したデバイスがダイオードである。Schottkyは、この現象を図21(b)(c)に示すように、半導体側でバンドが湾曲してキャリアの空乏層領域（空間電荷層）が生じることに起因するとした。つまり、半導体がn型の場合、伝導電子に対して

$$\Phi_{Bn} = E_{ci} - E_F, \tag{26}$$

p型の場合には伝導ホールに対して

$$\Phi_{Bp} = E_F - E_{vi} \tag{27}$$

で定義されるエネルギー障壁（ショットキー障壁）が半導体と金属の界面に存在し、キャリアが金属側から界面を通過する場合にだけ印加電圧に依存しない障壁となる。このときには、図21(a)で電圧が負の領域（逆方向バイアス）の電流を与える。ここで、 E_{ci} および E_{vi} は界面での半導体の伝導帯底および価電子帯上端のエネルギーであり、 E_F はフェルミ準位である。つまり、ショットキー接合では、pn接合と異なり、多数キャリアが電流の担い手となるので、フェルミ準位と多数キャリアのバンド端とのエネルギー差がエネルギー障壁高となる。逆にキャリアが半導体側から金属側に流れるときにもバンド湾曲によるエネルギー障壁（ $E_{ci} - E_{cb}$ 、または $E_{vi} - E_{vb}$ ）があるが、それは印加電圧によって小さくしたり大きくしたりできる。その変化が、図21(a)で電圧が正の領域（順方向バイアス）の電流値の変化をもたらす。ちなみに(26)式と(27)式を辺々加えると

$$\Phi_{Bn} + \Phi_{Bp} = E_{ci} - E_{vi} = E_g, \tag{28}$$

つまり、n型とp型半導体に対するショットキー障壁高の和は（半導体のドーピング濃度に依らずに）バンドギャップ E_g に等しい。これは、実際のショットキー障壁高の測定データをチェックするときによく用いられる関係式である。

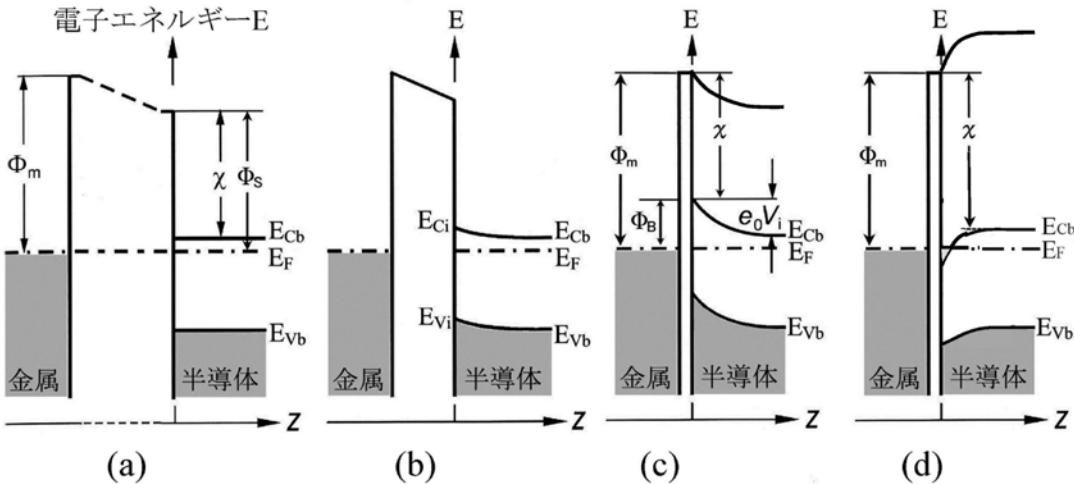


図22. (a)-(c) $\Phi_m > \chi$ の場合、金属と半導体の間隙を小さくしていくとショットキー障壁が形成されていく（ショットキー接触）。 Φ_m : 金属の仕事関数、 Φ_s : 半導体の仕事関数、 χ : 半導体の電子親和力。バンド湾曲によるエネルギー障壁 $V_i = \Phi_m - \Phi_s$ 。(d) $\Phi_m < \chi$ の場合、ショットキー障壁は形成されない（オーム性接触）。

ショットキー障壁の形成過程の最も簡単なモデルはSchottkyとMottによって考えられた。つまり、一般に金属の仕事関数 Φ_m と半導体の仕事関数 Φ_s は異なるので、図22(a)のように、(両者を導線で結合して電子が自由に行き来できるようにした後) お互いに近づけて熱平衡状態にするとフェルミ準位 E_F が一致するので、それぞれ

の真空準位がずれる（接触電位差）。その結果、両者の間隙に電場が生じる。この例では、 $\Phi_m > \chi$ の場合を考えているので、フェルミ準位を一致させるために、半導体側から金属側に電子が（導線を伝わって）移動した。金属と半導体が向き合っている領域は平行平板コンデンサーとみなせ、金属側に蓄えられた過剰（負）電荷 Q_m と半導体側の過剰（正）電荷 Q_s は表面近くに分布し、

$$Q_m + Q_s = 0 \quad (29)$$

を満たす。間隙の電場は金属および半導体内部にしみ込む。金属側でのしみ込みは、Thomas-Fermi のスクリーニング長（ $\sim 0.5 \text{ \AA}$ ）程度なので、 Q_m は金属のごく表面近傍だけに分布する。他方、半導体側では Debye 長（ $100 \text{ \AA} \sim 1 \mu\text{m}$ ）程度まで電場がしみ込んでバンドを湾曲させるため、 Q_s は表面下の深いところまで分布する（図 22 (b)(c)）。これが空間電荷層である。この例では、半導体が n 型としているので、伝導電子が表面近傍から遠ざけられ、（正に）イオン化したドナー不純物だけが残って Q_s となっている。このように金属と半導体で電場のしみ込み長が桁違いに異なるのは、両方でキャリア濃度が桁違いに異なるためである。

このときのショットキー障壁高 Φ_B は、図 22 (c) に示すように、金属の仕事関数 Φ_m と半導体の電子親和力 χ との差に等しい（Schottky 極限、または Schottky-Mott 則ともいう）；

$$\Phi_B = \Phi_m - \chi \quad (30)$$

他方、 $\Phi_m < \chi$ の場合には、逆に金属側から半導体側に電子が移動し、その結果、図 22(d) に示すように逆向きに半導体のバンドが湾曲する。この場合には、ショットキー障壁が形成されないので、整流現象は起こらない。つまり、整流性がなく、印加電圧に比例した電流が流れ、少数キャリアの関与がない。このような接触をオーム性接触という。

3.5.2. ショットキー障壁と整流作用

ここで、ショットキー障壁の整流特性を計算してみる。まず、半導体側から金属側へ流れる電流密度 $J_{s \rightarrow m}$ は

$$J_{s \rightarrow m} = e \iiint v_z \cdot f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z \quad (31)$$

と書ける。ここで、 $f(\vec{v})$ はフェルミ分布関数である。 $J_{s \rightarrow m}$ は、バンド湾曲によるエネルギー障壁 V_i （図 22(c) 参照）を乗り越えられるほどエネルギーの高い電子による電流なので、フェルミ分布関数の裾のところが効いてくるので、 $f(\vec{v})$ として近似的にマクスウェル分布として計算すると、

$$J_{s \rightarrow m} = en \left(\frac{k_B T}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{e(V_i - V)}{k_B T} \right] = A^* T^2 \exp \left[-\frac{e(\Phi_B - V)}{k_B T} \right] \quad (32)$$

となる。ここで、 n は電子濃度、 m^* は電子の有効質量である。 V は金属半導体間に印加された電圧である（金属側が正のとき、つまり順方向バイアスのときを正とする）。この式は、図 22(c) を見るとわかるが、ショットキー障壁 Φ_B とバンド湾曲 eV_i との関係 $\Phi_B = eV_i + (E_{Cb} - E_F)$ を用いて計算できる。また、 A^* は、リチャードソン定数と呼ばれる：

$$A^* = \frac{4\pi e m^* k_B^2}{h^3} = 1.2 \times 10^6 \text{ A/m}^2 \text{K}^2 \quad (33)$$

数値は、 m^* を自由電子質量としたときの値である。

一方、金属側から半導体側に流れる電子に対するエネルギー障壁はショットキー障壁 Φ_B であって印加電圧 V の影響を受けない。よって、 $J_{m \rightarrow s}$ は(32)式で $V = 0$ とおいたものに等しい。よって正味の電流 J は

$$J = J_{S \rightarrow m} - J_{m \rightarrow S} = A * T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_B}{k_B T}\right) \cdot \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] = J_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (34)$$

これが図 21(a)で示した電流電圧特性曲線である。十分大きな負の電圧 V を印加したときの電流値（暗電流と呼ばれる）が $-J_0$ であり、それは

$$J_0 = A * T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_B}{k_B T}\right) \quad (35)$$

と書ける。つまり、ショットキー障壁が高いほど暗電流は小さくなり、逆方向バイアスでのリーク電流を低減することができ、性能の良いダイオードとなる。

3.5.3. ショットキー障壁の形成モデル

(30)式で表される Schottky-Mott 則は、接触前の半導体や金属の表面に表面電子状態が存在しないことを仮定している。そればかりでなく、接触によって新たに生じるはずの界面電子状態も存在しないことを前提としている。これらの仮定は非現実的なことである。なぜなら、後で詳しく述べるが、図 21 のように、金属の占有電子状態が半導体のバンドギャップと重なるエネルギー位置にあるので、金属側の電子の波動関数が必ず半導体側にしみ出し、その結果、metal-induced gap states (MIGS)と呼ばれる界面状態を作り、占有可能な電子状態がバンドギャップ中に生じるからである。このように Schottky-Mott 則は現実の状況を記述するものではないが、ショットキー障壁形成の理論の出発点となった。実際、その後、1947年に Bardeen によって界面状態がショットキー障壁形成に重要な役割を演じていることが指摘され、1965年に Heine によって、一つのモデルとして MIGS がバンドギャップのエネルギー領域全体にわたって存在し、ショットキー障壁高を決めていることが明らかにされた。

Bardeen は、急峻で欠陥の無いショットキー接触でも、界面近傍にだけ局在する電子状態が半導体のバンドギャップ内に存在すると考えた。そうすると、電荷中性の条件 (29) 式は、

$$Q_m + Q_{is} + Q_{sc} = 0 \quad (36)$$

と書き直される。ここで Q_{is} は界面状態に蓄えられた電荷、 Q_{sc} は半導体の空間電荷層の電荷である。そうすると、 Q_{is} と Q_m （の一部）によって界面近傍だけに極めて薄い（原子尺度の薄さの）電気二重層が形成される。これは、 Q_{sc} と Q_m （の残り）が作る厚い電気二重層と区別される。この界面電子状態の状態密度が十分高い場合、 Q_m とバランスする半導体側の過剰な電荷のほとんどすべてを Q_{is} でまかなうことができ、 $Q_{sc} \sim 0$ となる場合もある。つまり、このような時は、半導体内でのバンド湾曲は変化せず、フェルミ準位の位置が変化しない。この状態をフェルミ準位が界面状態によって「ピン止め」されているという。これを Bardeen 極限とも言う。このような場合、ショットキー障壁高は、Schottky-Mott 則(36)式には全く従わず、Schottky 極限の対極となる。つまり、ショットキー障壁高は仕事関数とか電子親和力などの物質定数で決められるわけではなく、界面での性質によって支配されることになる。

Bardeen が考えた界面電子状態の物理的描像について最近まで論争が続いたが、物質や界面構造に依存して下に述べるようないくつかの概念が確立してきた。

(a) **MIGS モデル**（連続的な界面状態）：金属表面では、金属内部の電子の波動関数が指数関数的に減衰しながら真空側にわずかにしみ出していることが知られている（図 8(b)参照）。真空を半導体に置き換えても同様の現象が起こる。つまり、図 21 に示すように、半導体の価電子帯の上端 (E_{vi}) と E_F との間のエネルギー領域

では、金属側では電子占有状態が存在しているが、半導体側ではバンドギャップとなっていて状態が存在しない。しかし、それにもかかわらず、このエネルギー領域での金属内の電子波動関数が半導体側にしみ出してバンドギャップを埋めることが 1965 年に Heine によって指摘された[35]。1976 年に Louie と Cohen によって、ジェリウム模型の Al と Si が接触している界面付近の局所状態密度が理論的に計算され、界面に隣接する Si 領域のバンドギャップが連続状態によって埋められ、バンドギャップが消失していることが示された[36]。この状態は MIGS と呼ばれ、半導体固有の性質であると認識されている。つまり、バンドギャップ内には、「虚」の電子状態が存在しているが、そこに金属側から波動関数がしみ出すことによって「実」の状態となると考える。そうすると、MIGS も E_F まで電子によって占有されるので、界面に蓄えられる電荷 Q_{is} は、MIGS の状態密度と E_F の位置によって決められる。 E_F が MIGS の電荷中性点(charge-neutrality level、CNL) より上(下)の場合、 Q_{is} は負(正)となり、 E_F と CNL が一致すると MIGS に蓄えられる電荷 Q_{is} はゼロとなる。このような界面状態が存在する場合、接触させる金属の種類を変えて、その結果得られるショットキー障壁高 Φ_B を金属の仕事関数 Φ_m に対してプロットすると図 23 (b)の右図のようになり、勾配 $d\Phi_B/d\Phi_m$ が 1 より小さくなる。これは、Schottky-Mott 則が成り立つ図 23 (a)に比べ、電子の移動に伴う半導体側のバンド湾曲の変化が小さいことを意味している。

- (b) **DIGS モデル** (不連続な界面状態) : いわゆる「unified disorder-induced gap state (DIGS) モデル」と呼ばれる考え方では、半導体と金属の接触を形成する際に必然的に原子配列の乱れや欠陥が形成され、その電子準位にフェルミ準位がピン止めされるとする[37]。普通、このような欠陥準位はエネルギー的に不連続な局在した状態の場合が多い。この種の界面状態の状態密度が十分高ければ、金属の仕事関数を変化させても、 Q_{is} だけで半導体側の過剰電荷をすべてまかなえるので $Q_{sc} \sim 0$ となり、その結果、半導体側のバンド湾曲はほとんど変化せず、ショットキー障壁高も変化しない。この状況が図 23 (c)に示されている。極端に仕事関数 Φ_m の大きい、あるいは小さい金属を接触させると、この欠陥界面準位は充満され、あるいは完全に空となり、フェルミ準位のピン止めが外れて、Schottky-Mott 則に従って Φ_B が Φ_m に従って変化する。
- (c) **混在モデル** : 現実の半導体・金属界面では、上記(a)と(b)の両方の性質を持つ界面状態が存在すると考えられる場合が多い。つまり、半導体のバンドギャップ内には、連続状態と不連続的なエネルギー状態によって埋められている。そのときの様子を図 23 (d)に示した。

3.5.4 ショットキー障壁高の測定と接合の構造

ショットキー障壁高の測定法には以下の 6 つの方法があり、それぞれ異なる特徴を持ち、異なるショットキー障壁高を与えるので、注意が必要である。詳しくは、[38-42]を参照。

- (a) **電流電圧特性 (I - V 測定)** : 3.5.2 節で述べたように、キャリアが熱エネルギーによってショットキー障壁を乗り越えて電流が流れるという描像から、リチャードソンの「熱電子放射」理論が適用できる。つまり、半導体・金属接合(ダイオード)に電圧 V をかけたとき流れる電流は理想的には(34)式で書けたが、実験データを解析するために以下の式が使われる :

$$I = A \cdot A^* \cdot T^2 \cdot \exp\left(-\frac{\Phi_B + \Delta\Phi_B}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{eV_C}{nk_B T}\right) \cdot \left\{1 - \exp\left(-\frac{eV_C}{k_B T}\right)\right\} \quad (37)$$

と書ける。ここで A は接合部の面積、 V_C は印加電場によって誘起されたバンド湾曲(もともと存在したバンド湾曲ではなく、そこからの変化である)、 n は理想因子(ideality factor)と呼ばれる定数である。 $\Delta\Phi_B$ は、鏡像力による障壁高の低下量である。外部印加電圧 V は誘起バンド湾曲 V_C と金属・半導体全体の抵抗(series resistance、 R_s)による電圧降下とに分配される ; $V = V_C + IR_s$ 。そのため、(37)式の右辺に出てくる V_C を決めるには、左辺の I がわからなければならないので、(37)式は self-consistent に解かなければならない。理想

係数 n は、金属側から半導体側に流れ出した電子が感じる鏡像ポテンシャルの影響を考慮した補正であり、理想的には $n=1.02$ となる。しかし、実際のショットキー接合では、障壁高の不均一性、障壁高のバイアス電圧依存性、空乏層でのキャリアの再結合と発生、トンネル電流の寄与などのため、これより大きな値となり、実験データを $n=1.02$ に外挿した値をもって Φ_B とすることが多い。

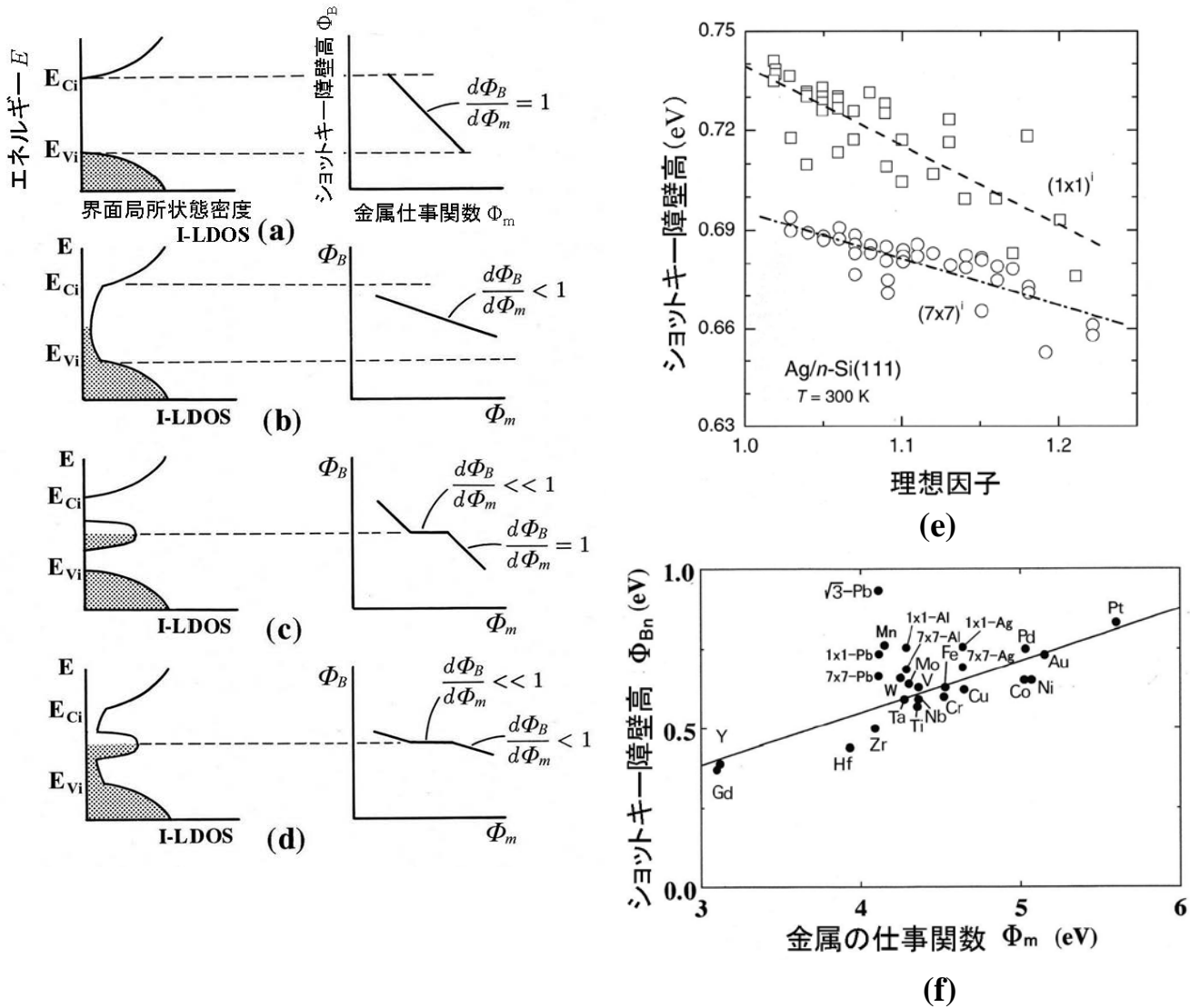


図 23. ショットキー障壁の形成モデル。フェルミ準位をピン止めする金属・半導体界面での電子状態の有無、性質によっていくつかに分類させる。(a) 界面状態が全く存在しないモデル (Schottky 極限)、(b) 連続状態 (MIGS モデル)、(c) 不連続的な状態 (DIGS モデル)、(d) 混在モデル。金属の仕事関数 Φ_m に対するショットキー障壁高 Φ_B の依存性は、モデルによって異なる。I-LDOS: 界面での局所状態密度。(e) (7×7)ⁱ で示したデータは、図 33 のデータをショットキー障壁高 対 理想因子のグラフにプロットし直したもの。(1×1)ⁱ で示したデータは、(7×7)ⁱ 界面を 250°C で加熱して界面に存在していた 7×7 超周期構造を消したダイオードで行った同様の測定結果 [43]。(f) n 型シリコンと様々な金属との間のショットキー障壁を金属の仕事関数に対してプロットした [51]。直線はデータ点の大雑把な傾向を示す。'7x7'や'1x1', '√3'などは、界面構造の違いを示す。Pb の場合、界面構造によって Φ_{Bn} が著しく異なる [46]。

(b) 容量電圧特性 (C-V 測定) : ショットキー接合に電圧 V を印加すると、前述のように電界が半導体側にしみ込んでバンド湾曲を変化させ、その結果、空間電荷層の電荷 Q_{sc} が変化する。そうすると、逆バイアス微分

容量 $C \equiv dQ_{sc}/dV = dQ_{sc}/dV_c$ で定義される空乏層に起因する静電容量が

$$\frac{1}{C^2} = 2 \cdot \frac{eV_i - k_B T - eV_c}{e^2 \epsilon_0 \epsilon_b N} \quad (38)$$

と書ける。ここで、 eV_i は (印加電圧ゼロの時に) もともと存在していたバンド湾曲 ($eV_i \equiv E_{Ci} - E_{Cb}$ 、図 22(c) 参照)、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_b は半導体の比誘電率、 N はキャリア密度である。つまり、印加電圧 V を変化させて測定した C を $1/C^2$ 対 V のグラフにプロットして、 $V=0$ に外挿した C の値から $eV_i - k_B T$ が求められる。つまり、(32)式からショットキー障壁 $\Phi_{Bn} = E_{Ci} - E_F = (eV_i + E_{Cb}) - E_F$ と求められる。

(c) **内部光電効果 ($I-h\nu$ 測定)** : Φ_B 以上のエネルギーをもつ光を照射すると、そのエネルギーを吸ってショットキー障壁を乗り越えるキャリアが出てくる。その結果、逆バイアスでの電流(金属側から半導体側に流れる電流)が増加する。普通、電流の平方根をフォトンエネルギーの関数としてプロットし、その閾値フォトンエネルギーから Φ_B を測定することができる。

(d) **逆方向電流の温度依存性** : (35)式から、 $\ln(J_0/T^2)$ を $1/T$ の関数としてプロットすると、その傾きから Φ_B を求めることができる

(e) **内殻光電子分光法** : 例えば、薄い金属被膜で覆われた半導体基板を構成している原子の内殻準位から放射された X 線光電子のピークエネルギーを調べる。一般に、光電子の脱出深さは、バンド湾曲の深さ (Debye 長程度) に比べてはるかに短いので、この光電子ピークは界面近傍のみの情報 (バンド湾曲) を持っている。一方、金属被膜をつける前の清浄表面の半導体基板から同様に内殻準位ピークのエネルギー位置を測定すると、金属被覆を吸着させた後のそれと異なる。このピークのエネルギー差は、ショットキー障壁形成に伴うバンド湾曲の変化を意味しているので、清浄表面でのバンド湾曲が既知であればショットキー障壁高を求めることができる。しかし、この測定法は、光電子の脱出深さが非常に短いので、金属被膜が数原子層と薄いときのみ有効である。一方、上述の電気的な測定では、十分に厚い金属層を形成して行われるのが普通であり、内殻光電子分光法で測定された障壁高と必ずしも同じ値を与えない。というのは、金属が数原子層領域での半導体との界面の構造と、電気測定に用いられる厚い金属層が形成された場合の半導体との界面の構造が必ずしも同じではないからである。

(f) **弾道電子放射顕微鏡 (Ballistic electron emission microscopy, BEEM)** : この手法は、走査トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscopy, STM) の手法を応用したもので、原子尺度の極めて高い空間分解能でショットキー障壁高 (の空間分布) を測定できる。詳しくは例えば [42] を参照。試料として十分薄い金属被膜に覆われた半導体を用いる。その表面に STM 探針を近づけトンネル電流を流すと、探針、金属被膜、半導体基板が、それぞれバイポーラトランジスタのエミッター、ベース、コレクターとみなせる。金属被膜の膜厚が探針から注入された電子の平均自由行程より薄ければ、電子はエネルギーを失わずに金属被膜を弾道的に通過して半導体との界面に達する。探針バイアス電圧 V_t がショットキー障壁高 Φ_B/e より高ければ、探針から注入された電子は金属・半導体界面を通過して、半導体側で「コレクター電流」として測定される。それよりエネルギーが低ければ、半導体基板には流れ込めず、金属被膜に接続された電極から「ベース電流」として測定されるので、探針バイアス電圧を変化させながらそれぞれの電流の変化をモニターしていればショットキー障壁高を測定できる。この BEEM によって、原子尺度の欠陥やその近傍でのショットキー障壁高の分布を測定することができる。

ショットキー障壁高の測定の実例を紹介する。Si(111)-7×7 清浄表面上に超高真空中で Ag を室温で蒸着して作成した Si-Ag ダイオードの $I-V$ 特性の測定から求めたショットキー障壁高は 0.65~0.70 eV の範囲でばらつき、理想因子も 1.05~1.20 の間でばらつき [43]。作成条件が全く同一でも、ショットキー障壁高はある程度の

ばらつきを示すが、これは一般的にみられる現象である。また、理想因子も鏡像力補正から期待される値よりも大きな値でばらついている。しかし、このショットキー障壁高 Φ_B と理想因子 n は無関係ではなく、それぞれのダイオードについて、 Φ_B と n をプロットすると図 23(e) となる [43]。つまり、理想因子 n の減少とともに Φ_B は線型に増加し、 $n=1.02$ へ外挿すると $\Phi_B=0.696$ eV となり、普通、これをもってこのダイオードの実効的なショットキー障壁高とする。

この場合の Si と Ag 界面の原子配列構造は X 線回折で調べられており [44]、それによると 7×7 の超周期構造が界面に残存している。しかし、これは清浄な自由表面の 7×7 再構成構造と異なり、Si 基板に二量体と積層欠陥が存在しているが、アドアトムは無いという。この金属半導体界面を 250°C 以上に加熱すると、この界面での 7×7 構造が消失し、 1×1 構造の界面に変化することがやはり X 線回折で明らかになっている。そのようにして作成した 1×1 構造界面のダイオードで同様に I - V 特性を測定してショットキー障壁高を求めた結果も図 23(e) に併せて示されている。その結果、実効的なショットキー障壁高は、前述の 7×7 界面の場合より、 47 ± 20 meV 程度高いことがわかる。つまり、同じ金属・半導体の組み合わせでも、界面構造によってショットキー障壁高が異なるわけで、この結果は Schottky-Mott 則(36)式では説明できない。同様に Pb や Al を Si(111)表面上に蒸着した場合でも、 7×7 界面と 1×1 界面で異なるショットキー障壁高を与えることが知られている [45-47]。これは、Si 側に積層欠陥が存在すると電荷分布が変わり、付加的な電気二重層が形成されるためである [48]。つまり、Si と金属原子の電気陰性度の違いによって、界面近傍には原子尺度の薄さの電気二重層 (Q_{is} と Q_m の一部による電気二重層) ができることは前に述べたが、それに加え、 7×7 構造由来の積層欠陥に起因する電気二重層もできる。その二重層は、Si 側に正の電荷を誘起するので、積層欠陥の無い場合に比べてショットキー障壁高を押し下げる作用をする。

もうひとつ良く知られた例を挙げる。それは、NiSi₂/Si(111)や CoSi₂/Si(001)界面である。作成条件により、NiSi₂ の c 軸と Si の c 軸が同一方向を向いた A タイプの界面と、NiSi₂ の c 軸が Si <111> 軸回りに 180 度回転した B タイプと呼ばれる界面を作り分けることができる。後者は界面に積層欠陥が入ったとみなせる。NiSi₂ は両者とも Si 基板に対してエピタキシャルに単結晶成長し、原子レベルで急峻で乱れの無い界面となっていることが断面 TEM (透過型電子顕微鏡) で示されている。Tung はそれぞれのタイプの界面を持つダイオードのショットキー障壁を測定し、A タイプでは $\Phi_{Bn}=0.79$ eV、B タイプでは 0.66 eV と著しく異なることを見出した [49]。密度汎関数理論によると、界面のごく近傍の Si 原子層での局所状態密度は、バンドギャップが連続的な界面電子状態によって完全に埋まっており、金属的な状態となっていることが示された [50]。この界面電子状態は界面でボンドの組めない Ni 原子の 3d 軌道由来であり、A タイプと B タイプ界面で Ni 原子の結合状況が異なっているので、界面状態も異なり、その結果、界面状態に蓄えられる電荷 Q_{is} が異なって、ショットキー障壁高に影響することが明らかにされている。

図 23(f) に n 型シリコンと様々な金属との間のショットキー障壁高を、金属の仕事関数に対してプロットした [51]。実験データ点はかなりばらついているが、大雑把な傾向は、図中の直線 (傾きは約 0.15) で示されているように、図 23(b) で示されている MIGS モデルで記述できる。しかし、図 23(e) のように、接触する金属が同じでも界面構造の違いによってショットキー障壁高が異なるという事実は、MIGS では説明できない重要な事実である。また、金属によってシリコンに対する反応性が異なるので、界面構造も金属によって様々であり、単純な MIGS モデルだけでは現実の現象は説明できない。界面構造、欠陥、乱れなど、どの因子が支配的に効いてショットキー障壁高が決まっているのか個別的に調べなければならない。

引用文献

- [1] 長谷川修司, 日本物理学会誌 **54** (5), 347-356 (1999).
- [2] 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).
- [3] 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. Hanssen、Peter Boggild、Francois Grey、表面科学 **23**, 740 (2002)
- [4] 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)
- [5] S. Hasegawa, X. Tong, S. Takeda, N. Sato, and T. Nagao, Prog. Surf. Sci. **60**, 89 (1999).
- [6] 長谷川修司、平原徹、表面科学 **32**, 216 (2011).
- [7] T. Hirahara, I. Matsuda, M. Ueno, and S. Hasegawa: Surf. Sci. **563**, 191 (2004): T. Hirahara, I. Matsuda, and S. Hasegawa, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, **2**, 141 (2004): H. Aizawa and M. Tsukada, Phys. Rev. B **59**, 10923 (1999).
- [8] M. Ono, T. Nishio, T. An, T. Eguchi, and Y. Hasegawa, Applied Surf. Sci. **256**, 469 (2009).
- [9] N. Sato, T. Nagao, S. Takeda, and S. Hasegawa, Phys. Rev. B **59**, 2035 (1999).
- [10] G. Nicolay, F. Reinert, S. Hüfner, and P. Blaha, Phys. Rev. B **65**, 033407 (2001).
- [11] L. Petersen, P. Laitenberger, E. Lægsgaard, and F. Besenbacher: Phys. Rev. B **58**, 7361 (1998).
- [12] 有賀哲也、八田振一, 真空 **52**, 577 (2009).
- [13] K. Sakamoto, T. Oda, A. Kimura, K. Miyamoto, M. Tsujikawa, A. Imai, N. Ueno, H. Namatame, M. Taniguchi, P. E. J. Eriksson, and R. I. G. Uhrberg, Phys. Rev. Lett. **102**, 096805 (2009).
- [14] T. Hirahara, T. Nagao, I. Matsuda, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, Yu. M. Koroteev, and S. Hasegawa: Phys. Rev. B **75**, 035422 (2007): 平原徹、真空 **52**, 582 (2009).
- [15] T. Hirahara, T. Nagao, I. Matsuda, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, Yu. M. Koroteev, P. M. Echenique, M. Saito, and S. Hasegawa, Phys. Rev. Lett. **97**, 146803 (2006).
- [16] T. Hirahara, K. Miyamoto, A. Kimura, Y. Niinuma, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, T. Nagao, I. Matsuda, S. Qiao, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, and S. Hasegawa: New Journal of Physics **10**, 083038 (2008).
- [17] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg: Nature Physics **3**, 36 (2007).
- [18] Y. Sakamoto, T. Hirahara, H. Miyazaki, S. Kimura, and S. Hasegawa, Phys. Rev. B **81**, 165432 (2010).
- [19] T. Hirahara, Y. Sakamoto, Y. Takeichi, H. Miyazaki, S. Kimura, I. Matsuda, A. Kakizaki, and S. Hasegawa, Phys. Rev. B **82**, 155309 (2010).
- [20] 表面科学, 特集号「トポロジカル絶縁体」 **32**(4), (2011)のいくつかの記事を参照.
- [21] 岩澤康裕, 中村潤児, 福井賢一, 吉信淳, ベーシック表面化学 (化学同人, 2010).
- [22] S. Hasegawa, I. Shiraki, F. Tanabe, and R. Hobara, Current Appl. Phys. **2**, 465 (2002).
- [23] S. Hasegawa, I. Shiraki, F. Tanabe, R. Hobara, T. Kanagawa, T. Tanikawa, I. Matsuda, C. L. Petersen, T. M. Hansen, P. Boggild, F. Grey, Surf. Rev. Lett. **10**, 963 (2003).
- [24] W. Shockley and G. L. Pearson, Phys. Rev. **74**, 232 (1948).
- [25] J. Bardeen, Phys. Rev. **71**, 717 (1947).
- [26] T. Kanagawa, R. Hobara, I. Matsuda, T. Tanikawa, A. Natori, and S. Hasegawa, Phys. Rev. Lett. **91**, 036805 (2003).
- [27] T. Tanikawa, I. Matsuda, T. Kanagawa, and S. Hasegawa, Phys. Rev. Lett. **93**, 016801 (2004).

- [28] S. Yamazaki, Y. Hosomura, I. Matsuda, R. Hobara, T. Eguchi, Y. Hasegawa, and S. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 116802 (2011).
- [29] T. Zhang, P. Cheng, W.-J. Li, Y.-J. Sun, G. Wang, X.-G. Zhu, K. He, L. Wang, X. Ma, X. Chen, Y. Wang, Y. Liu, H.-Q. Lin, J.-F. Jia, and Q.-K. Xue, *Nature Physics* **6**, 104 (2010).
- [30] T. Uchihashi, P. Mishra, M. Aono, and T. Nakayama, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 207001 (2011).
- [31] V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, *Surface phases on silicon*, (Chichester Wiley, 1994).
- [32] J.-H. Cho, D.-H. Oh, K. S. Kim, and L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **64**, 235302 (2001).
- [33] H.-W. Yeom, K. Horikoshi, H. M. Zhang, K. Ono, and R. I. G. Uhrberg, *Phys. Rev. B* **65**, 241307(R) (2002).
- [34] 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**, 4898 (1999).
- [35] V. Heine, *Phys. Rev.* **138** (1965) A1689.
- [36] S. G. Louie and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 2461.
- [37] 長谷川英機, *応用物理* **60** (1991) 1214.
- [38] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd Ed. (John Wiley, New York, 1981).
- [39] L. J. Brillson, *Surf. Sci. Rep.* **2**, 123 (1982).
- [40] F. Bechstedt and R. Enderlein, *Semiconductor Surfaces and Interfaces* (Akademie-Verlag, Berlin, 1988), Chap. 4.
- [41] W. Moench, *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, 3rd ed. (Springer, Berlin, 2001).
- [42] M. Prietsch, *Phys. Rep.* **253**, 163 (1995).
- [43] R. Schmitsdorf, T. U. Kampen, W. Moench, *Surf. Sci.* **324**, 249 (1995).
- [44] H. Hong, R. D. Aburano, D.-S. Lin, H. Chen, T.-C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 507 (1992).
- [45] R. F. Schmitsdorf and W. Moench, *Eur. Phys. J.* **B7**, 457 (1999).
- [46] D. R. Heslinga, H. H. Weitering, D. P. van der Werf, T. M. Klapwijk, and T. Hibma, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1589 (1990).
- [47] Y. Miura, S. Fujieda, and K. Hirose, *Phys. Rev.* **B50**, 4893 (1994).
- [48] M. Y. Chou, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Phys. Rev.* **B32**, 7979 (1985).
- [49] R. T. Tung, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 461 (1984).
- [50] 藤谷秀章、浅野撰郎、*応用物理* **60**, 1223 (1991).
- [51] S. Hasegawa and S. Ino, *Int. J. Mod. Phys.* **B7**, 3817 (1993).