

博 士 論 文

超高真空低温STM装置の開発と
層状物質への応用

山 口 渡

博士論文

超高真空低温 STM 装置の開発と層状物質への応用

指導教官 北沢宏一 教授
長谷川哲也 助教授

東京大学大学院工学系研究科超伝導工学専攻

山口 渡

1997 年 2 月

目次

序論	5
I 背景	7
1 走査トンネル分光法	8
1.1 トンネル電流の基本的な表式	8
1.2 平面接合を流れるトンネル電流	10
1.3 STM におけるトンネル電流 - Tersoff-Hamann 理論 -	11
2 層状物質 $1T\text{-TaS}_2$ の構造と物性	14
2.1 電荷密度波 (CDW)	14
2.1.1 1次元金属の Peierls 不安定性と CDW	14
2.1.2 Fermi 面のネスティング	16
2.1.3 格子と CDW の整合性	19
2.2 $1T\text{-TaS}_2$ の結晶構造とバンド構造	21
2.3 $1T\text{-TaS}_2$ の CDW 相	23
2.4 種々の物理量に見られる相転移	27
2.4.1 電気抵抗率	27
2.4.2 熱膨張率	31
2.4.3 比熱	31
2.4.4 光電子スペクトル	33
2.5 CDW 転移と Mott 転移 - Fazekas-Tosatti の描像 -	33
II 装置	36
3 超高真空低温 STM 装置の開発	37
3.1 設計思想	37
3.2 冷却部	38
3.3 STM 本体	40
3.4 試料および探針の処理・交換	44
3.5 動作実績	44

III 実験	46
4 原子位置トンネル分光による Mott 転移の観察	47
4.1 背景	47
4.2 実験方法	48
4.2.1 試料および装置	48
4.2.2 原子位置トンネル分光	49
4.3 結果と考察	49
4.3.1 C-CDW 相におけるエネルギーギャップ	49
4.3.2 トンネルスペクトルの空間変化と Mott 転移描像の妥当性	50
4.3.3 1T-TaSe ₂ の場合	53
4.4 結論	53
5 STM 探針誘起相転移	55
5.1 背景	55
5.2 実験方法	55
5.3 結果と考察	55
5.3.1 局所的な Mott 転移	55
5.3.2 Mott 転移領域のコヒーレンス長	59
5.3.3 STM 探針の役割	62
5.3.4 1T-TaS ₂ における CDW の 3 次元秩序 - Nakanishi-Shiba 理論 -	62
5.3.5 系の次元性と Mott 転移	69
5.3.6 STM 探針誘起相転移のメカニズム	72
5.4 結論	73
6 Mott 転移に伴う表面下不純物の STM 像変化	74
6.1 背景	74
6.2 実験方法	74
6.3 結果と考察	75
6.3.1 1T-TaS ₂ における表面下不純物の STM 像	75
6.3.2 表面下不純物による電子散乱と STM 像 - Kobayashi の理論 -	76
6.3.3 Mott 転移に伴う電子構造変化と不純物像	78
6.3.4 Hubbard バンド内キャリアに対する波動的描像	80
6.4 結論	83
7 STM 探針走査による表面エッチング	84
7.1 背景	84
7.2 実験方法	85
7.3 結果と考察	85
7.3.1 大気中で劈開した表面のエッチング	85
7.3.2 清浄表面のエッチング	86
7.3.3 エッチング速度のバイアス電圧依存性	91

7.3.4 エッチング機構	91
7.4 結論	93
結論	97

序論

「この研究を始めたときには、それが顕微鏡だとは知らずにやっていました。」—G. Binnig は、ノーベル物理学賞を受賞する前年の 1985 年、Oberlech で行われた真空トンネル会議の席上でこのように述べている。

彼とその共同研究者である H. Rohrer、C. Gerber、E. Weibel の 4 人が、Scanning Tunneling "Microscopy" による最初の結果を発表したのは 1982 年、Physical Review Letters 誌上である [6]。そこに示された像には、Au(110) 面の単原子ステップがはっきりと現れている。そして、さらにその翌年、Si(111) 面の 7×7 再構成表面の実空間イメージが同誌に掲載されるに至って [7]、彼らの顕微鏡は一躍脚光を浴びることになった。

Binnig によって書かれた当時の実験ノートには、鋭い針状のプローブを用いた時の空間分解能を計算した結果が残されている。そこには、先端の曲率半径 1000 \AA のプローブを用いた場合、 45 \AA の水平分解能が期待されるとある。しかし、Binnig の用いたモデルはなめらかな球状の先端であり、そこに原子オーダーの凹凸が存在していることが考慮されていなかった。実際にはこの小さな凹凸のために分解能は原子 1 つ 1 つを解像できるレベルに達する。この高い空間分解能こそ、この装置を画期的な顕微鏡として認識させ、そう名付けさせ、また有名にした原因である。そして現在、STM の応用範囲は飛躍的に拡大したが [84]、依然としてその中心を占めるのは、固体表面の再構成、吸着現象、結晶成長機構など、表面の構造に関する研究である。

しかし、その画期的な装置は、当初顕微鏡として開発されたものではないという。開発者の 1 人である Rohrer は、もともと高温超伝導の発見者として知られる J. G. Bednorz らとともに超伝導体のトンネル分光などを行っていた、物性物理学者であった。そして、彼らのプロジェクトの当初の目的は、表面上で測定位置を変えられるトンネル分光装置の開発だった。トンネル分光法は、固体の Fermi レベル付近の状態密度を研究する実験手法のうちでも、エネルギー分解能が非常に高いこと、占有状態と非占有状態の両方を同時に調べられること、などを特徴とする有力な手法である。歴史的には超伝導の BCS 理論の検証に用いられたことから始まり、伝導性固体のバルクの物性を研究する分野ではポピュラーな手法となっている。

固体の電子物性を研究する立場から、「原子レベルで測定位置をコントロールできるトンネル分光装置」として STM を再度とらえ直すことは、非常に有意義である。STM を用いてトンネル分光を行うことを STS (Scanning Tunneling Spectroscopy) と呼ぶ。空間分解能を持つという点を考慮すると、STS によるトンネルスペクトルの解釈は、従来のトンネル分光法のそれと同じものではあり得ない。状態密度とは、ある特定の熱力学的状態にある固体に対して一通りに定義されるエネルギーのみの関数である。それは空間座標をパラメータとして含まない。これに対して STS によるスペクトルは、波動関数の空間変化を反映し、測定位置に依存する。このとき、場所によってスペクトルが異なるということは、例えば、超伝導状態の中に常伝導領域が存在するという類の、系の不均一性の反映ばかりとは限らない。例えば理想的に均一な結晶の均一な電子状態を観測しても、その結晶の単位格子よりも短い空間スケールで見たとときには、電子の分布は一樣ではない。そして STS は、その非一様性を原理的に検知する。従って、STS を行う際には、個々のスペクトル測定時の探針位置を STM 像中で明確に特定できるかどうか極めて重要な意味を持つ。そして、これが確実に達成できる場合には、STS は従来のトンネル分光法とは質的に全く異なる情報を提供する。また、その情報は、他のいかなる実験手法によっても得られない貴重なものである [93]。

本研究では、以上のことを再認識し、STM/STS の持つポテンシャルを最大限に引き出す測定を行うことで、固体の電子の相転移現象に関し新しい知見を得ることを目的とする。対象として

は、2次元性の強い電子構造を持つ層状物質を選んだ。このような系では、もともと各単位層の独立性が高いため、表面計測によってバルクの性質を論じることの意義が大きいと考えられるためである。また、手法の有効性を十分に活かすため、新たに独自の設計思想に基づく超高真空低温STM装置の開発を行い、大部分の測定にこれを用いた。

以下に各章の内容を簡単に記しておく。

Chapter 1では、STSという手法の特殊性を十分に認識するため、従来のトンネル分光法との比較の上からその原理を確認する。

Chapter 2では、本研究の対象とした層状物質、 $1T-TaS_2$ について、特にその電子構造に焦点をあてて従来の研究を概観する。

Chapter 3では、本研究のために新たに開発したSTM装置について、設計コンセプトなども含め、詳述する。

Chapter 4では、原子レベルで位置を特定したSTSの結果をもとに、 $1T-TaS_2$ における構造相転移と連動したMott転移の存在について議論する。

Chapter 5では、Mott転移点近傍で行ったnmスケールでのSTSの結果から、探針・表面間の相互作用のために転移点より高い温度でも局所的に転移が誘起される現象について報告する。また、Mott転移のメカニズムとMott絶縁体状態のコヒーレンスについて議論する。

Chapter 6では、転移に伴う表面下不純物のSTM像変化から、Mott絶縁体状態に注入されたキャリアの性質について考察する。

Chapter 7では、探針走査による表面加工現象について報告するとともに、探針・表面間の相互作用について論ずる。

Chapter 1

正交トランスミット光法

Part I

背景

1.1 トランスミット光法の原理

トランスミット光法は、光源から出た光が試料を透過する際に、試料の成分によって光の強度が変化することを利用して、試料の成分を分析する方法である。

トランスミット光法の原理は、光源から出た光が試料を透過する際に、試料の成分によって光の強度が変化することを利用して、試料の成分を分析する方法である。

トランスミット光法の原理は、光源から出た光が試料を透過する際に、試料の成分によって光の強度が変化することを利用して、試料の成分を分析する方法である。

トランスミット光法の原理は、光源から出た光が試料を透過する際に、試料の成分によって光の強度が変化することを利用して、試料の成分を分析する方法である。

Chapter 1

走査トンネル分光法

STM を用いてトンネル分光を行う方法を、走査トンネル分光 (Scanning Tunneling Spectroscopy: STS) と呼ぶ。STS によって得られる情報は、従来のトンネル分光によるそれとは、本質的に異なる特徴を有する。

本章では、STM におけるトンネル電流について論じた、 Tersoff-Hamann 理論の主要な結果を確認することを最終的な目標とする。但し、その特殊性を十分に認識するため、最も原理的な段階に立ち戻り、従来のトンネル接合の場合との比較の上からトンネル電流の表式を導くことにする。

1.1 トンネル電流の基本的な表式

まず、2つの固体間に絶縁層を介して流れるトンネル電流の一般的な表式を導出する。平面接合、STM、いずれの場合の具体的なトンネル電流の表式も、その式を基礎としてさらにいくつかの仮定を置くことにより導かれる。

いま2つの固体が薄い絶縁層を介して置かれているとする。それぞれの固体の電子系の記述に独立粒子近似を用いることとし、電荷 $-e$ をもち、相互作用をせず、Fermi 統計に従う粒子を、以下の議論では電子と呼ぶ。左側の固体中の μ 番目の電子状態を ψ_μ 、右側の固体中の ν 番目の電子状態を χ_ν とそれぞれ書くことにする。そして ψ_μ 、 χ_ν のエネルギーをそれぞれ E_μ 、 E_ν と書く。エネルギーの座標は2つの固体に関して別々のものを用い、それぞれの Fermi レベルを原点にとる。

電子が状態 χ_ν からトンネリングによって状態 ψ_μ へ遷移する確率は

$$|M_{\mu,\nu}|^2 \quad (1.1)$$

と書かれる。ここで $M_{\mu,\nu}$ は、状態 χ_ν から状態 ψ_μ への遷移の確率振幅であり、トンネル行列要素と呼ぶ。これはトンネル過程の摂動ハミルトニアンを行列形式で表したときの、 μ 行 ν 列目の行列要素にあたる。この絶対値の2乗が確率である。

では、右側の固体中でエネルギー準位 E_k にある電子が、左側の固体中のエネルギー準位 E_j に遷移する確率はどのように表わせば良いだろうか。これは、 $E_\mu = E_j$ かつ $E_\nu = E_k$ となる μ, ν の全ての組み合わせについて $|M_{\mu,\nu}|^2$ を足し合わせればよいので

$$\sum_{\mu,\nu} |M_{\mu,\nu}|^2 \delta(E_j - E_\mu) \delta(E_k - E_\nu) \quad (1.2)$$

となる。ここで $\delta(x - x_i)$ は連続的な空間に定義域にもつ通常のデルタ関数ではなく、

$$\delta(x - x_i) = \begin{cases} 1 & x = x_i \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (1.3)$$

と定義される、離散的な空間上のデルタ関数である。いわゆる Kronecker のデルタ記号と本質的に同じものであるが、このような形で書く方がパラメータの物理的意味や「 μ の関数である E_μ の関数」といった関数関係を明確に示すことができる。「式 (1.2) は $j = \mu$ 、 $k = \nu$ となる項だけが残って、結局 $|M_{jk}|$ になるだけではないか」などと考えるべきではない。添字 j 、 k は個々のエネルギー単位を区別するための指標として用いており、一方、添字 μ 、 ν は個々の 1 電子状態を区別する指標であるから、必ずしも 1 対 1 に対応しない。むしろ、単位 j 、 k には一般に非常に多くの 1 電子状態が縮退していると考えられ、このため式 (1.2) は非常に多くの項をもつことになる。

さて、実際はさらに Pauli の原理を考慮しなければならない。つまり、今考えているような過程は、状態 μ が占有されており、かつ状態 μ が空席でなければ起こり得ないと考えられる。従って、確率の式は

$$\sum_{\mu, \nu} |M_{\mu, \nu}|^2 \delta(E_j - E_\mu) \delta(E_k - E_\nu) \{1 - f(E_\mu)\} f(E_\nu) \quad (1.4)$$

のように修正される。但し、 $f(E)$ は Fermi 分布関数である。

全く同様に、逆方向、すなわち単位 E_j から単位 E_k へのトンネル確率は

$$\sum_{\mu, \nu} |M_{\nu, \mu}|^2 \delta(E_j - E_\mu) \delta(E_k - E_\nu) f(E_\mu) \{1 - f(E_\nu)\} \quad (1.5)$$

のように書かれる。この逆方向の過程も当然考慮しなければならない。

従って、右側の固体から左側の固体への正味のトンネル確率は式 (1.4) と式 (1.5) との差で与えられ、

$$\sum_{\mu, \nu} |M_{\mu, \nu}|^2 \delta(E_j - E_\mu) \delta(E_k - E_\nu) \{f(E_\nu) - f(E_\mu)\} \quad (1.6)$$

となる。ここで、 $\{M_{\mu, \nu}\}$ はエルミート行列であり、 $M_{\nu, \mu} = M_{\mu, \nu}^*$ 、従って $|M_{\nu, \mu}|^2 = |M_{\mu, \nu}|^2$ が成り立つことを用いた。

ここで一つ重要な仮定を導入する。トンネル過程が完全に弾性的に起こる、つまりトンネルングの前後で個々の電子のエネルギーが保存されると考える。今、左右の固体間に V の電位差があるとすると、左右の Fermi レベル (= エネルギーの原点) の間には eV のエネルギー差があることになるから、エネルギー保存の条件は

$$E_k = E_j - eV \equiv E_i \quad (1.7)$$

と書かれる。

この条件を式 (1.6) に代入し、さらに全てのエネルギー単位について和をとったものが、右側の固体から左側の固体へ流れるトータルのトンネル電流に対応するので、

$$I = \frac{2\pi e}{h} \sum_i \sum_{\mu, \nu} |M_{\mu, \nu}|^2 \delta(E_i + eV - E_\mu) \delta(E_i - E_\nu) \{f(E_\nu) - f(E_\mu)\} \quad (1.8)$$

$$= \frac{2\pi e}{h} \sum_{\mu, \nu} |M_{\mu, \nu}|^2 \delta(E_\nu + eV - E_\mu) \{f(E_\nu) - f(E_\mu)\} \quad (1.9)$$

となる。

1.2 平面接合を流れるトンネル電流

前節の結果は、トンネル過程が摂動論的に扱える（遷移が起こる場合と起こらない場合とで、系の全エネルギーにほとんど差が無く、また系の対称性に変化がない）ことと、過程が弾性的に起こることの、わずかに2点の仮定から論理的に導かれたものである。従って非常に一般性の高いものであるが、これだけでは抽象的過ぎて使いものにならない。実験と対応させて有意の情報を引き出すには、さらにいくつかの近似を用いて式(1.8)あるいは式(1.9)を変形し、我々になじみの深い物理量との対応がよくわかるような形にする必要がある。本節では、最も単純な、言い換えれば大胆な仮定を導入して式変形を実行し、最終的に式(1.14)と式(1.15)を導く。

前節の式(1.8)から出発する。

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_i \sum_{\mu, \nu} |M_{\mu, \nu}|^2 \delta(E_i + eV - E_\mu) \delta(E_i - E_\nu) \{f(E_\nu) - f(E_\mu)\}$$

この右辺の和の中にある因子のうちで、言わば最も得体の知れない、計算の妨げとなりそうなものは、 $|M_{\mu, \nu}|^2$ であろう。そこでまず「トンネル行列要素 $|M_{\mu, \nu}|^2$ はエネルギーのみの関数である」という仮定を導入する。つまり、本来は添字 μ, ν で示される電子状態の全ての組み合わせに対して独立に $|M_{\mu, \nu}|^2$ が決められなければならないが、このうち同じエネルギーを持つ電子状態は同じトンネル行列要素を与える、と仮定するのである。そうすると、トンネル行列要素はエネルギーの添字 i を用いて $|M_i|^2$ と書けることになり、 μ, ν についての和の外に出すことができる。またここで、Fermi 分布関数 f がやはりエネルギー（と温度）のみの関数であり、 μ, ν にあらわに依存しないことに注意し、 $\{f(E_\nu) - f(E_\mu)\}$ という因子も外に出してしまう。すると電流の式は

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_i |M_i|^2 \{f(E_i) - f(E_i + eV)\} \sum_{\mu, \nu} \delta(E_i + eV - E_\mu) \delta(E_i - E_\nu) \quad (1.10)$$

$$= \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_i |M_i|^2 \{f(E_i) - f(E_i + eV)\} \left\{ \sum_\mu \delta(E_i + eV - E_\mu) \right\} \left\{ \sum_\nu \delta(E_i - E_\nu) \right\} \quad (1.11)$$

$$= \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_i |M_i|^2 \{f(E_i) - f(E_i + eV)\} N_L(E_i + eV) N_R(E_i) \quad (1.12)$$

となる。ここで $N_L(E)$ 、 $N_R(E)$ はそれぞれ、左側、右側の固体の状態密度である。

我々が日頃親しんでいる、状態密度という物理量がここで初めてトンネル電流の式に登場する。式(1.12)は直観的にも理解しやすいためか、トンネル分光法の原理を簡単に説明するときの出発点としてよく用いられている。しかしあとで見るように、これを出発点としている限り STM を用いた場合の特殊性を理解することはできない。

いま温度が 0K の場合（実際上は「十分に低い」場合）を考えると、Fermi 分布関数はステップ関数になるから、

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{-eV \leq E_i \leq 0} |M_i|^2 N_L(E_i + eV) N_R(E_i) \quad (1.13)$$

と電流の式はさらに簡単になる。ここでさらに近似を進め、思い切って「トンネル行列要素はエネルギーにも依存しない（＝定数）」としてしまう。また、2つの固体のうちの一方に状態密度が Fermi レベル付近であり大きな変化をしないようなもの（普通の金属は概ねそうなっている）を

選ぶことにし、「 N_R は定数」と近似する。すると最終的にトンネル電流は

$$I(V) = \frac{2\pi e}{\hbar} |M|^2 N_R \sum_{0 \leq E_i \leq eV} N_L(E_i) \\ \propto \sum_{0 \leq E_i \leq eV} N_L(E_i) \simeq \int_0^{eV} N_L(E) dE \quad (1.14)$$

と表され、さらに両辺をバイアス電圧 V で微分したものは

$$\frac{dI(V)}{dV} \propto N_L(eV) \quad (1.15)$$

となる。

微分コンダクタンスが状態密度に比例するという、この極めて単純な結果は、上で述べたようにいくつかのかなり大胆な近似の上に初めて成立するものである。そしてこれらの近似は、もともと確かな根拠をもとに導入されたものではなかった。しかし、自然酸化膜（絶縁体）を介して金属と超伝導体を平面的に接合し、その間に流れるトンネル電流を調べた I. Giaever の実験は、BCS 理論から予言された超伝導の状態密度（準粒子の励起スペクトル）を見事に再現した [23][24]。このため式 (1.14)、(1.15) は、現在広く受け入れられている。

1.3 STM におけるトンネル電流 - Tersoff-Hamann 理論 -

前節の結果をそのまま STM のトンネリングに適用しようとする矛盾に陥る。式 (1.15) は微分コンダクタンスが試料の状態密度に比例することを示している。固体の状態密度は、多数の原子が集合して結晶という一つの全体を作る時に初めて定義される概念であり、「個々の原子の状態密度」などというものは本来意味を持たない。言い換えれば、状態密度は一つの固体結晶に対して一通りに決まるエネルギーのみの関数であり、空間座標をパラメータとして含まない。しかし一方では、STM を用いて固体のトンネルスペクトルを測定する際、探針の位置を原子レベルで移動させると、非等価な原子位置に対し異なる形状のスペクトルが得られることが実験的に明らかにされている [89] [25]。この矛盾の原因はどこにあるのだろうか。試料、絶縁層（STM では真空）、金属電極という配置には、平面接合も STM も本質的に変わるところはない。唯一の違いは、STM で用いる金属電極（探針）は先の鋭い針状のものである、という点である。Tersoff と Hamann はこのことを念頭に置き、STM におけるトンネル電流の表式を導出した [76] [77]。再び式 (1.8) に戻って考える。

まず前節同様、温度が 0K の場合を考えることにすると

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{0 \leq E_i \leq eV} \sum_{\mu, \nu} |M_{\mu, \nu}|^2 \delta(E_i - E_\mu) \delta(E_i - eV - E_\nu) \quad (1.16)$$

となる。そして今度は、トンネル行列要素をいきなり定数とおいてしまわずに、きちんと計算してみる。

J. Bardeen の議論によると [4]、トンネル行列要素は一般に

$$M_{\mu, \nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_S dS \cdot (\chi_\nu \nabla \psi_\mu^* - \psi_\mu^* \nabla \chi_\nu) \quad (1.17)$$

と記述される。ここで面積積分は、二つの固体の間（すなわち絶縁層内）にある任意の曲面上で実行される。この式の導出にあたっては、「 ψ_μ , χ_ν は2つの固体のそれぞれに由来し、障壁（絶縁層）内で良い解となっている」こと以外に ψ_μ , χ_ν の具体的な形は何ら仮定されていない。従ってこの式は非常に一般性の高いものである。そこで、試料、STM 探針それぞれの電子状態として具体的な形を仮定して式(1.17)に代入し、トンネル行列要素を計算する。

試料はバルクの固体であるから、

$$\psi_\mu = \frac{1}{\sqrt{\Omega_s}} \sum_G a_G e^{-\sqrt{k^2 + |k_\parallel + G|^2} z} \cdot e^{i(k_\parallel + G) \cdot r_\parallel} \quad (1.18)$$

$$= u(r_\parallel, z) \cdot e^{i k_\parallel r_\parallel} \quad (1.19)$$

$$u(r_\parallel, z) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_s}} \sum_G a_G e^{-\sqrt{k^2 + |k_\parallel + G|^2} z} \cdot e^{i G \cdot r_\parallel} \quad (1.20)$$

という形とする。これは z 方向（トンネリングの方向）については指数関数的に減衰する形をしており、 x - y 面内では結晶格子の周期をもつ周期関数と平面波との積、すなわち Bloch 関数になっている。つまり、固体表面の電子状態を記述する最も一般的な波動関数と言える。一方、鋭い探針の先端付近の電子状態は、特定の空間位置に局在した関数で記述するのが適当と考えられる。そこで、先端が半径 R 、中心座標 r_0 の球形であるとし、等方的な

$$\psi_\nu = \frac{1}{\sqrt{\Omega_t}} c_t k R e^{kR} \frac{1}{|r - r_0|} e^{-k|r - r_0|} \quad (1.21)$$

という形を仮定する。これらを式(1.17)に代入すると、

$$M_{\mu,\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi}{k} \frac{1}{\sqrt{\Omega_t}} k R e^{kR} \psi_\mu(r_0) \propto \psi_\mu(r_0) \quad (1.22)$$

という結果が得られる。

さて、これを式(1.16)に代入し探針の状態密度を定数とおく近似を採用すれば、トンネル電流は

$$I \propto \sum_{0 \leq E_i \leq eV} \sum_\nu \delta(E_i - eV - E_\nu) \sum_\mu |\psi_\mu(r_0)|^2 \delta(E_i - E_\mu) \quad (1.23)$$

$$= N_R \sum_{0 \leq E_i \leq eV} \sum_\mu |\psi_\mu(r_0)|^2 \delta(E_i - E_\mu) \quad (1.24)$$

となる。ここで、局所状態密度 $\rho(r, E)$ という量を

$$\rho(r, E) \equiv \sum_\mu |\psi_\mu(r)|^2 \delta(E - E_\mu) \quad (1.25)$$

と定義すれば、最終的に

$$I(r_0, V) \propto \sum_{0 \leq E_i \leq eV} \rho(r_0, E_i) \simeq \int_0^{eV} \rho(r_0, E) dE \quad (1.26)$$

$$\frac{dI(r_0, V)}{dV} \propto \rho(r_0, eV) \quad (1.27)$$

という形でトンネル電流と微分コンダクタンスが表される。

形式的には前節の結果の式で N を ρ に置き換えただけであり、よく似ているが、局所状態密度は実空間座標（位置）の関数である、という点が決定的に異なる。従って、STM を用いてトンネル分光を行うと、 $dI/dV - V$ 曲線（トンネルスペクトル）が探針先端の位置によって変化する可能性があることになる。この結果の物理的意味は、大体次のように理解すれば良いであろう。

試料中の全ての 1 電子波動関数は、それぞれ 1 個の電子に対応している。1.2 個の電子、0.7 個の電子などというものはなく、どの波動関数もちょうど 1 個分である。もっともこの 1 個がどの場所にいるのかを決めることはできない。しかし、とにかく空間全体を見渡せば、どの電子状態も同じだけの「存在感」がある。これを数学的に言えば「全ての 1 電子波動関数は規格化されている」となる。しかし、それぞれの波動関数は空間上に全く均一に広がっているわけではない。固体中には結晶格子のイオンによって作られる不均一なポテンシャルがあり、その影響を受けて波動関数の大きさは場所によって変化している。つまり、1 個の電子に注目したとき、それが存在する可能性の大きい場所と小さい場所があるわけである。そして、この空間依存性は個々の電子状態によって一般に異なっていると考えられる。従って、ある特定の場所での「存在感」は、電子状態によって異なる。STM の探針は非常に鋭いため、これを用いてトンネル分光を行うと、探針先端の位置という「特定の場所」において試料の電子を観測することになる。そこでは、例えば A という状態の波動関数は大きな値をもっているため測定に大きな寄与をなし、一方 B からの寄与は小さなものでしかない、ということが起こる。そして探針の位置を移動すれば、今度は A と B の関係が逆転し、B からの寄与が強調される、ということがあり得るわけである。平面接合の場合は、トンネル電流の流れる領域がもともとマクロなスケールの範囲にわたっているので、いろいろな位置での特性が平均化されて、結局どの電子状態も同じ重みで測定に寄与することになる。このため、結果を単純に状態密度として解釈できたわけである。「局所状態密度」は、エネルギー E と実空間座標 x, y, z からなる 4 次元空間上での電子の存在確率密度であり、通常の状態密度はこれを空間上で積分してエネルギー軸上の密度だけを考えたものだ、ととらえることが出来る。

Chapter 2

層状物質 1T-TaS₂の構造と物性

本章では、本研究の対象とした層状物質、1T-TaS₂のミクロな構造および物性について、特にその電子構造にスポットを当てながら、従来の研究を概観する。

2.1 電荷密度波 (CDW)

電荷密度波は低次元電子系において多く見られる現象であり、層状物質 1T-TaS₂の特徴的な物性も、電荷密度波の形成と密接に関わり合っている。そこで、1T-TaS₂の構造および物性に関する具体的な議論に入る前に、電荷密度波という現象の普遍的な概念を与えておく。

2.1.1 1次元金属の Peierls 不安定性と CDW

R. E. Peierls は著書「Quantum Theory of Solids (Clarendon Press, 1955)」の中で、1次元金属の普遍的な性質としての金属-非金属転移を予言した [59]。格子定数 a の 1次元結晶を考える。そのエネルギーバンドは Figure 2.1 (a) のように $k = \pm\pi/a$ 、すなわち Brillouin ゾーンの境界でエネルギーギャップを持つ形となる。1価元素の場合には電子はバンドを半分だけ満たし、系は金属となる。この時、Fermi 波数 k_F は $\pi/2a$ である。ここで、もし格子が Figure 2.2 のように変形し格子定数が a から $2a$ になると、Brillouin ゾーンの大きさが半分になり、バンドギャップがちょうど $\pm k_F$ で開くことになる。すると Figure 2.1 (b) のように、ギャップ直下の状態のエネルギーが下がるので、電子系は安定化する。もちろん、格子を歪ませれば弾性エネルギーが増加するが、この増加分を上回るだけの電子系のエネルギーの低下があれば、系全体としてはこのような状態をとる方が有利になる。後で述べるように、一般に 1次元金属は波動ベクトル $Q = 2k_F$ をもつ静的な格子の変形に対して不安定性をもち、必ずこのような金属-非金属転移を起こすことがわかっていく。この不安定性を Peierls 不安定性、またそれに基づく金属-非金属転移を Peierls 転移と呼ぶ。

このように格子に周期的に歪ができたときの、電子密度の空間的分布について考える。格子歪の波数を $Q = 2k_F$ とするとき、 $\pm k_F$ に生ずるギャップは、それぞれ波数 k および $k + Q$ をもつ状態 ψ_k 、 ψ_{k+Q} が電子-格子相互作用によって混成するために生ずる。 ψ_k と ψ_{k+Q} の混成の度合いは、一般に両者のエネルギーが近いほど大きく、特にエネルギーの等しい ψ_{k_F} と ψ_{-k_F} は同じ重みで混ざりあう。 ψ_{k_F} 、 ψ_{-k_F} の波動関数をそれぞれ平面波 $e^{ik_F x}$ 、 $e^{-ik_F x}$ で近似すると、 $\pm k_F$ における独

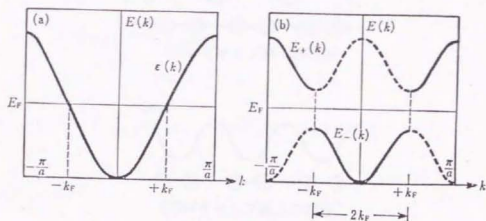


Figure 2.1: (a) 格子定数 a を持つ 1 次元結晶のエネルギーバンド。1 価元素の場合には電子はバンドを半分だけ満たし、系は金属となる。(b) 格子が変形し格子定数が $2a$ になった場合。バンドギャップがちょうど $\pm k_F$ で開き、電子系は安定化する。

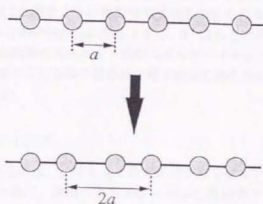


Figure 2.2: 1 次元結晶格子の変形。

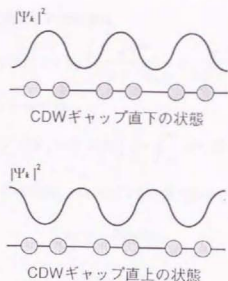


Figure 2.3: Peierls 転移後の $\pm k_F$ における独立な2つの状態。格子歪による周期ポテンシャルに対して異なる分布をしており、両者のポテンシャルエネルギーの差がエネルギーギャップの大きさに相当する。

立な2つの状態 Ψ^+ 、 Ψ^- は

$$\begin{aligned}\Psi^+ &= C^+(\psi_{k_F} + \psi_{-k_F}) \propto \cos(k_F x) \\ \Psi^- &= C^-(\psi_{k_F} - \psi_{-k_F}) \propto \sin(k_F x)\end{aligned}\quad (2.1)$$

と定在波の形に書くことができる。ここに、空間的に一様に分布していた電子が格子歪の出現に伴って分布を変え、Figure 2.3に示すように静的な電子密度の波を作るという結果が得られた。格子歪による周期ポテンシャルとの関係からわかるように、 Ψ^+ はもとの平面波状態よりもエネルギーが低く、 Ψ^- は逆に高い。この両者のエネルギー差がエネルギーギャップの大きさに相当する。このような、Peierls 転移した状態で生じる格子歪の波と電子密度の波を合わせて、電荷密度波 (Charge Density Wave: CDW) と呼ぶ。

2.1.2 Fermi 面のネスティング

実際に CDW が観測されるのは、必ずしも 1 次元系ばかりではない。CDW が形成されるためのより一般的な条件を知るために、波動ベクトル $Q = 2k_F$ の周期ポテンシャルに対する電子系の応答と、系の次元との関係について考える [33][74]。

自由電子系の固有状態は

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.2)$$

である。ここに波動ベクトル q をもつ周期ポテンシャル

$$V(r) = V_q (e^{iq \cdot r} + e^{-iq \cdot r}) \quad (2.3)$$

が現れると、1 次摂動によって補正された状態は

$$\Psi_k(r) = \psi_k(r) \left\{ 1 + V_q \left(\frac{e^{iq \cdot r}}{E_k - E_{k+q}} + \frac{e^{-iq \cdot r}}{E_k - E_{k-q}} \right) \right\} \quad (2.4)$$

となる。この系の電子数密度分布 $n(r)$ は

$$n(r) = \sum_k \sum_{\sigma} \left\{ |\Psi_k(r)|^2 f(E) \right\} \left(= \int_{-\infty}^{\infty} \rho(r, E) f(E) dE \right) \quad (2.5)$$

である。但し、 $f(E)$ は Fermi 分布関数、 σ はスピン自由度である。上 2 式より、 $n(r)$ の Fourier 成分 n_q は

$$n_q = -2\chi_q V_q \quad (2.6)$$

で与えられる。但し

$$\chi_q = \sum_k \frac{f(E_k) - f(E_{k+q})}{E_{k+q} - E_k} \quad (2.7)$$

である。応答関数 χ_q は、周期ポテンシャル V_q に対する電子系の応答の度合いを示す。波動ベクトル q の周期ポテンシャル (具体的には格子歪み) が現れたとき、 χ_q が大きいほどより振幅の大きい電子密度の波が形成されると解釈される。従って、波動ベクトル q の CDW が形成されるためには、 q に対して χ_q が十分大きな値を持つことが必要条件であると考えられる。

式 (2.7) の和を積分に代え、 χ_q の具体的な形を計算すると、 $T = 0$ では

$$\chi_{q,D}^{0,f} = \frac{D n_e}{8 E_F} f_D \left(\frac{q}{Q} \right) \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} f_3(x) &= 1 + \frac{1-x^2}{2x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \\ f_2(x) &= \begin{cases} 2 & (x < 1) \\ 2 \left(1 - \frac{1}{x} \sqrt{x^2 - 1} \right) & (x > 1) \end{cases} \\ f_1(x) &= \frac{1}{x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \end{aligned}$$

となる。但し、 $Q = 2k_F$ 、 D は次元数、 n_e は平均電子数密度である。 $f_D(x)$ を図示したものが Figure 2.4 である。 $T = 0$ では Fermi 分布関数 $f(E)$ が E_F のところで不連続になるため、 $q = Q$ のときには式 (2.7) の被積分関数が発散する。このため、 $\chi_{q,D}^{0,f}$ は $q = Q$ で特異的になる。全積分区間に対する特異点の相対的寄与の大きさは、系の次元が低くなるほど大きいため、1 次元系においては $\chi_{q,D}^{0,f}$ のものが発散する。つまり 1 次元系では、波数 $Q = 2k_F$ をもつ格子歪みが生じれば、それが非常に弱いものであっても電子系は敏感に応答して強い電子密度の波を作り、それに伴って生じる Fermi レベル上のエネルギーギャップは、格子の弾性エネルギーの増加分を十分補う大きさと

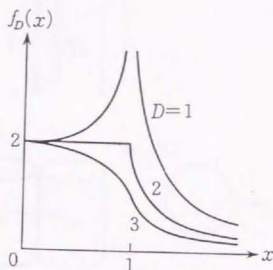


Figure 2.4: 電子数密度応答関数。1次元系では $x=1$ ($q=Q$) のとき発散するが、2次元、3次元では特異性は小さく、ピークを生じない。

なる。有限温度では Fermi 分布関数に不連続なとびがなくなくなるため、 $q=Q$ での特異性は弱められるが、十分に低温であれば、やはり1次元系では $q=Q$ に鋭いピークをもつ。そのピーク値は

$$\chi_{Q,1}^{TF} \cong \frac{m}{\pi \hbar^2 Q} \ln \left(\frac{2.26 E_F}{k_B T} \right) \quad (2.9)$$

と計算される。以上のように、1次元系では、必ず低温で Peierls 転移が起り、CDW 状態が基底状態となる。

さて、上の計算では2、3次元では $q=Q$ での応答関数 $\chi_{q,D}^{0,f}$ の特異性は小さく、ピークを生じないという結果であった。しかし、ここでは暗黙に球対称の Fermi 面を仮定して議論している。現実の物質では Fermi 面は実に様々な形をしており、式(2.7)の和(積分)がより多くの特異点を含む場合も考えられる。そのような場合には2次元、3次元でも CDW を生じる可能性がある。そのような状況は Fermi 面のネスティングという概念によって直観的に把握することができる。

式(2.4)に立ち戻ってみるとわかるように、波数ベクトル q をもつ周期ポテンシャルが現れると、平面波状態 $e^{ik \cdot r}$ と、波数が q だけ異なる状態 $e^{i(k+q) \cdot r}$ および $e^{i(k-q) \cdot r}$ とが混成する。この混成が Fermi 面上の状態間で起こるとき、先の積分区間において特異点を与える。この状況を幾何学的に表すと次のようになる。すなわち、 k 空間上で Fermi の海を周期ポテンシャルの波数 q だけ平行移動したとき、移動前の Fermi 面と移動後のそれとがある一定の領域で重なれば、その領域に含まれる状態が $\chi_{q,D}^{0,f}$ の特異性に寄与するということになる。3次元の k 空間では、1次元電子ガスの Fermi 面は、Figure 2.5 (a) のように平行な2枚の平面で表される。これを図のように平行移動すれば、2つの平面は完全に重なる。このことは、Fermi 面上の全ての状態が $\chi_{q,D}^{0,f}$ の特異性

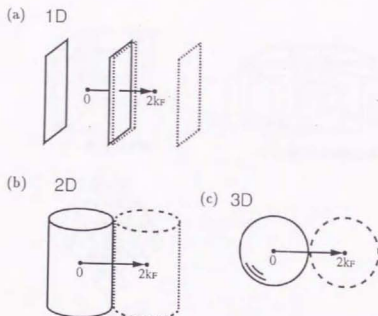


Figure 2.5: Fermi 面のネスティング。(a) 1次元電子ガスの Fermi 面は平行移動により完全に重なる。(b) 2次元、(c) 3次元の球対称の Fermi 面では、重なりは線や点となり、特異性がはるかに小さい。

に寄与することを意味している。これが2、3次元の球対称の Fermi 面では、Figure 2.5 (b)、(c) のように重なりは線や点となり、特異性が著しく下がることがよくわかる。

しかし、もし2、3次元でも、平行移動 Q による重なりが有意の大きさになるような形の Fermi 面をもつ物質があれば、部分的に1次元の場合と似た状況となり、波動ベクトル Q をもつ CDW が生じる可能性がある。このように、平行移動によって Fermi 面が重なりあうことを、Fermi 面のネスティングと呼ぶ。CDW を生じる物質は、広い領域にわたってネスティングを起こす Fermi 面をもつ物質であるということができる。Figure 2.6にネスティング効果が顕著に見られる Fermi 面の例を示す。

ネスティングした領域では Fermi 面は破壊され、エネルギーギャップが生じる。2、3次元ではネスティングが完全でないために有限の大きさの Fermi 面が残り、CDW 状態でも一般に金属的な電気伝導を示す。金属-非金属転移という意味での Peierls 転移は、従って1次元の場合でしか起こらない。

2.1.3 格子と CDW の整合性

CDW の波長が格子定数 a の無理数倍になっているものを incommensurate CDW (I-CDW) と呼び、有理数倍になっているものを commensurate CDW (C-CDW) と呼ぶ。I-CDW では結晶に対する並進対称性が保たれているのに対し、C-CDW ではこれが破れており、結晶に沿って相対的に CDW を並進させたとき、前者の場合にはポテンシャルエネルギーが不変であるが、後

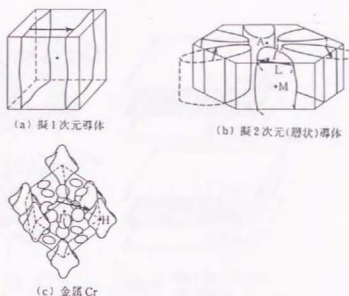


Figure 2.6: ネスティングする Fermi 面の例。(a) 1 次元、(b) 2 次元、(c) 3 次元の場合。

者ではそれが周期的に変化する。このため、C-CDW は通常ポテンシャルの極小点に落ち込んで格子に対する相対的位置を固定されている。これを CDW が格子に lock-in するという。

CDW の波動ベクトル Q は、基本的には Fermi 面のネスティングベクトルである。1 価の 1 次元金属の場合には、 $Q = 2k_F = |G|/2 = \pi/a$ (G は逆格子ベクトル) であるから、波長は $\lambda_{CDW} = 2\pi/Q = 2a$ であり、C-CDW を生じる。一方、2 次元系のようにネスティングベクトルが単純に逆格子ベクトル G と結びつけられない場合や、価数が整数値よりも大きくずれる場合などには、CDW は incommensurate となる。しかし、たとえ I-CDW に対応するネスティングベクトルをもつ物質でも、C-CDW を形成すれば lock-in によるエネルギーの利得があるため、ネスティング条件を犠牲にしても C-CDW を形成する方が全体として有利な場合もあり得ると考えられる。実際、I-CDW と C-CDW の波動ベクトルが比較的近いような物質で、このような競合が見られることは珍しくない。一般に、エントロピー S が大きい相ほど高温で自由エネルギー G が低くなる ($G = H - TS$) ため、そのような物質では、まず高温で対称性の高い I-CDW 相が形成され、それを低温にしたときにエネルギー (エンタルピー) 的に有利な C-CDW 相に転移することが多い。また、I-CDW 相と C-CDW 相の間に nearly-commensurate CDW (NC-CDW) 相と呼ばれる相を経由するものもある。これは lock-in エネルギーを得るため有限サイズのドメインの中では C-CDW 構造をとりながら、隣り合うドメインの境界領域では CDW の位相が急激に変化、または不連続にシフトしており、平均の波動ベクトルをよりネスティング条件に近づけている、というものである。commensurate なドメインの境界領域を discommensuration、domain wall などと呼ぶ。

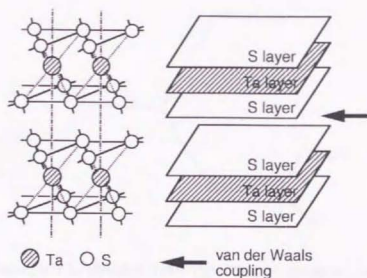


Figure 2.7: 層状物質 1T-TaS₂の結晶構造。

2.2 1T-TaS₂の結晶構造とバンド構造

1T-TaS₂の結晶構造はFigure 2.7に示するような層状構造である。単位層は三角格子状のTa原子面が同じく三角格子状の2つのS原子面に挟まれたサンドイッチ型の構造で、これがvan der Waals的な弱い結合によって積層している。このような構造を反映して、系は2次元性の強い電子構造を持つ。

Fermi レベルの近くにあるバンドは、Taの5d電子に由来するバンドである。およそそのバンド構造は、tight binding的な視点から、以下のように見積もることができる。

個々のTa原子は6個のS原子に囲まれた八面体配位子場中に位置する。層に垂直な方向をz軸にとると、5個の5d軌道のうち d_{yz} と d_{zx} はS原子の方向に伸びているため高いエネルギーを持ち、残りの $d_{z^2-\frac{1}{2}r^2}$ 、 d_{xy} 、 $d_{x^2-y^2}$ は相対的にエネルギーが低くなる (Figure 2.8)。ここで、もし完全な正八面体ならば後3者は縮退するはずであるが、実際には八面体がやや歪んでいるため準位はさらに分裂し、 $d_{z^2-\frac{1}{2}r^2}$ 軌道のみわずかに低いエネルギーを持っている。これらの軌道のそれぞれがバンドを形成すると考える。

Ta5dバンドを中心とする模式的なバンド図はFigure 2.9 (a) のようになると考えられる。 $d_{z^2-\frac{1}{2}r^2}$ 、 d_{xy} 、 $d_{x^2-y^2}$ バンドは重なり合っているが、先に述べた理由により低エネルギー部分は主に $d_{z^2-\frac{1}{2}r^2}$ バンドによって占められる。6s軌道については、孤立したTa原子の場合には5d軌道よりも低いエネルギーを持つが、八面体配位子場中においては、S原子との大きな重なりのために、むしろ5dよりも高いエネルギー領域にバンドを形成する。また、Ta5dバンドの下にはS3pバンドが存在すると考えられる。

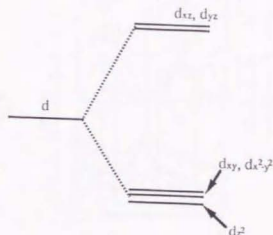


Figure 2.8: 1T-TaS₂における八面体配位子場中での d 単位分裂の様子。実際には八面体がやや歪んでいるため、 $d_{x^2-\frac{1}{2}r^2}$ 軌道のエネルギーは d_{xy} 、 $d_{x^2-y^2}$ よりもやや低い。

S3p バンドは、 p_x 、 p_y 、 p_z を合わせて、1 ユニットセル (S 原子 2 個) あたり計 12 個の電子を収容する。このうち S 自身が供出するのは、 $2 \times 4 = 8$ 個であり、残り 4 個は Ta の 5 個の価電子 (6s および 5d 電子) のうちから補われる。結果として 1 つの価電子が Ta のバンドに残されるが、Figure 2.9 (a) のバンド図からわかる通り、これが $d_{x^2-\frac{1}{2}r^2}$ バンドの下半分を占有し金属伝導を担う。残りの d バンドおよび 6s バンドは空となる。

Figure 2.9 (b) は APW (Augmented Plane Wave) 法によるエネルギーバンドの計算結果であり [45]、また Figure 2.9 (c) は、tight binding 的な LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital) 法を用いて、APW 法による d バンドをフィッティングしたものである [45]。十分な精度でのフィットの実現は、tight binding 的アプローチの有効性を示している。また、後者における個々のバンドの重心は、それぞれ、孤立した Ta (錯体) の 1 電子レベルに対応するが、それらは 5d レベルの配位子場分裂の様子を良く再現している。この結果から、配位子場モデルによる上記の定性的な議論は十分に有効であると考えることができる。

尚、Ta5d バンドの上下に位置するバンドは、正しくは Ta の 6s、6p および S の 3s、3p 軌道の混成からなる、反結合 (σ^*) および結合 (σ) バンドと解釈すべきである。ただ、Ta と S の電気陰性度の違いから、 σ^* バンドは Ta からの寄与が、 σ バンドは S からの寄与が、それぞれ大きい。ため、定性的な議論の範囲内では上記の単純化が許容される。また、Ta5d 軌道と他の軌道との間の混成の効果は十分に小さいと考えてよい。

Figure 2.10 (a) に APW 法によるバンド計算から求められた 1T-TaS₂ の Fermi 面を示す [86]。結晶の対称性を反映して第 1 Brillouin ゾーンは六角柱となっている。Fermi 面は電子的であり、2 次元的な性格を反映して層に垂直な方向 (c 軸方向) に開いている。この柱状の Fermi 面が Figure 2.10 (b) に示すようなネステイングベクトルに対し不安定となるため、1T-TaS₂ は広い温度領域にわたって CDW を形成する。

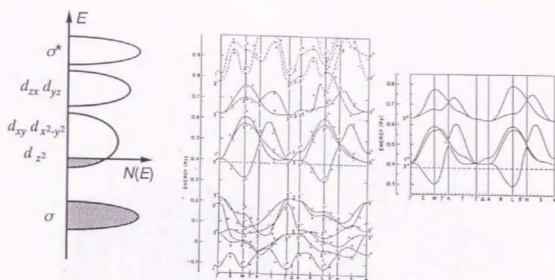


Figure 2.9: (a) 1T-TaS₂におけるバンド構造の模式図。 $d_{x^2-\frac{1}{2}y^2}$ 、 d_{xy} 、 $d_{x^2-y^2}$ バンドは重なり合っているが、低エネルギー部分は主に $d_{x^2-\frac{1}{2}y^2}$ バンドによって占められる。Ta5dバンドの上にはTa6sおよび6pバンドが、また下にはS3pバンドが、それぞれ存在する。(b) APW (Augmented Plane Wave) 法によって計算されたエネルギーバンド。(c) APW 法によるdバンドをLCAO (Linear Combination of Atomic Orbital) 法を用いてフィッティングした結果。

2.3 1T-TaS₂のCDW相

1T-TaS₂は室温を含む広い温度領域にわたって2次元のCDWを生じる。CDWは、2.1で述べたように、格子ポテンシャルとの整合性によりいくつかの種類に分類されるが、1T-TaS₂においては、Figure 2.11に示すように、多様なCDW相が特徴的な温度ヒステリシスを伴って形成される。各CDW相間の転移温度は試料により若干異なるが、降温時には、高温のI相から350 K付近でNC相へ、さらに180 K付近でC相へと転移する。一方昇温時には、C相から220 K付近でT (Triclinic-incommensurate) 相へ、280 K付近でNC相へ、そして350 K付近でI相へと転移が起こる。

Figure 2.10 (b) に示した3つのネスティングベクトルは、それぞれ、第1Brillouinゾーンのいずれかの辺に垂直になっている。このことは、最小の逆格子ベクトルに平行であることを意味する。従って、実空間に現れる超周期構造は、結晶格子の基本並進ベクトルに平行である。このネスティング条件をほぼ満たしていると考えられるのが、I-CDW相である。1次元電子系の場合には、Half-filledのバンドでPeierls転移が起こる時には、結晶格子に対して2倍周期のC-CDW相が形成されるのが普通である。しかし、1T-TaS₂のような2次元系の場合、2次元逆格子空間でのFermi面の形状によってネスティングベクトルは様々となり、むしろそれが偶然Commensurateとなる可能性は低い。また、ネスティング条件を満たしているとは言うものの、ごく特殊なケースを除けばFermi面上の全領域がネストすることはまずないと言ってよく、CDWを形成しても尚、有限の大きさのFermi面が残るのが一般的である。このため、多くの1次元系とは異なり、系は金属的な電気伝導特性を保つことが期待される。

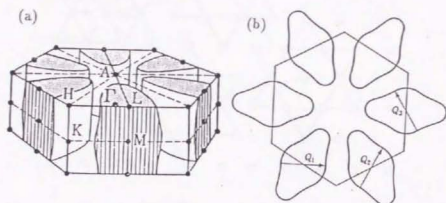


Figure 2.10: (a) APW 法により求められた $1T\text{-TaS}_2$ の Fermi 面。2 次元的な性格を反映し層に垂直な方向に開いている。(b) $1T\text{-TaS}_2$ における Fermi 面のネスティング。互いに 120° の角をなす CDW の形成を促す。

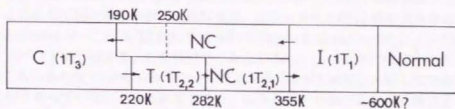


Figure 2.11: $1T\text{-TaS}_2$ における種々の CDW 相とその温度変化。特徴的な温度ヒステリシスを伴い、4 種類の CDW 相が現れる。

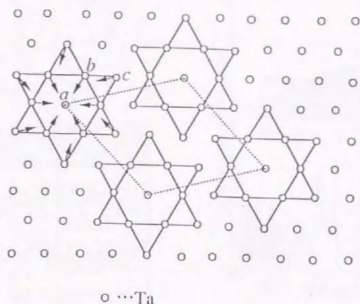


Figure 2.12: 1T-TaS₂におけるC-CDW超周期構造。13個のTa原子が星形のクラスターを作り、その中心へ向かって集まるように格子歪みが生じる。超周期構造の向きは結晶格子と約13.9°の角をなす。

低温で現れるC-CDW相では、2.1で述べたように、結晶格子に対するロッキングエネルギーの利得と引き替えにネスティング条件が犠牲となり、超周期構造の波動ベクトルはFigure 2.10 (b)の理想的なネスティングベクトルからややずれたものとなる。Figure 2.12は1T-TaS₂におけるC-CDW超周期構造をTa原子層で見たものである。13個のTa原子からなる「ダビデの星 (Star of David) クラスター」と呼ばれる星形の配列がユニットセルとなり、クラスターの中心に向かって各原子が集まるように格子歪が生じている。超周期構造の向きは結晶格子と平行ではなく約13.9°の角をなしており、理想的なネスティング条件から外れていることがわかる。

2.2で論じたように、CDWのない状態での1T-TaS₂の伝導バンドは、Half-filledの $5d_{z^2-\frac{1}{2}r^2}$ バンドである。ここにC-CDW超格子が形成されると、ユニットセルが13倍の大きさになることに対応して第1 Brillouin ゾーンは1/13に折り畳まれ (Figure 2.13 (a))、 $5d_{z^2-\frac{1}{2}r^2}$ バンドは13個の幅の狭いサブバンドに分裂する。この状況で、もとの $5d_{z^2-\frac{1}{2}r^2}$ バンドに収容されていた電子が新しいユニットセルあたり13個存在することになる。単純化のために、分裂してできたサブバンドは互いに重なりあっていないものと仮定すると、エネルギーの低い方から6番目までのサブバンドを12個の電子が完全に満たし、残る13個目の電子が7番目のサブバンドを半分だけ占有すると考えられる。このため系は金属的になると期待される。Figure 2.13 (b)はSmithらの行ったLCAO法によるバンド計算の結果である [71]。実際には系の対称性の要請からいくつかのバンドが重なり合っているものの、やはりエネルギーの低い6個のサブバンド (3個ずつが縮退している) が完全に満たされ、その上に重なり合っている残りのサブバンド群の低エネルギー部分

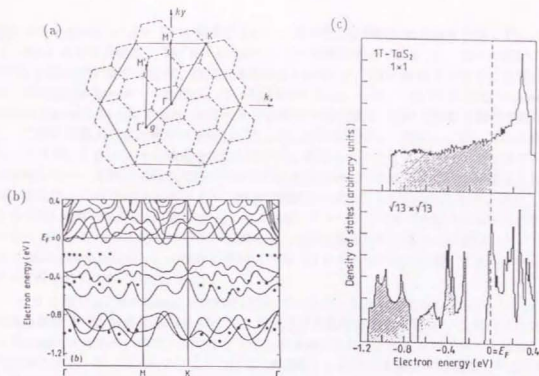


Figure 2.13: バンド理論により予測される 1T-TaS₂ の C-CDW 相における電子構造。(a) 1T-TaS₂ の Brillouin ゾーン。実線は CDW のない場合、破線は C-CDW の生じている場合。C-CDW の形成により、ゾーンは 1/13 に折り畳まれる。(b) LCAO 法によるバンド計算の結果。もとの $5d_{x^2-y^2}$ バンドが幅の狭い 13 のサブバンドに分裂し、そのうち 6 個は完全に満たされる。(c) バンド構造から計算した状態密度。Fermi レベルは状態密度の鋭いピーク位置にあたり、系は金属となる。

を、13 個目の電子が占めている。このバンド構造から状態密度を計算したものが Figure 2.13 (c) であるが、Fermi レベルは状態密度の鋭いピーク位置にあたっている。以上のように、通常のバンド理論に従えば、系は金属となることが予想される。

中間の温度領域で現れる NC 相および T 相の CDW 構造については、理論的アプローチ [50] [51] [87] [52] のほか、X 線および電子線回折 [66] [86] [75]、高分解能 TEM [30] [31]、STM [90] [91] [70] [11] [8] [9] [80] など様々な実験手段による研究が行われてきたが、現在も議論は完全には収束していない。しかし、それらにほぼ共通の見解は、両者とも I 相や C 相のような空間全域にわたって一様な構造ではなく、C 相と同様な「ダビデの星」構造の CDW が有限の大きさのドメインを形成し、そのドメインが規則的に並んでいる、というものである。ドメインの境界付近では CDW の振幅と位相が急激に変化していると考えられている。従って CDW の波動ベクトルは、ドメインの十分内部で観察したときには C-CDW のものと等しいが、多数のドメインを含む広い空間領域での平均をとれば、C-CDW 相と I-CDW 相の中間的なベクトルとなる。

NC 相のドメイン構造については、面内で Hexagonal な対称性を持つことがほぼ明らかになっている (但し、Ishiguro と Sato は、高分解能 TEM 観察の結果から [30]、ドメイン構造は昇温時に現れる NC 相でのみ形成され、降温時には形成されないと主張している)。Hexagonal ドメイン構造は、Nakanishi と Shiba による理論的研究の中で予言され ([51]、Figure 2.14 (a)、(b))、

後に Wu、Lieber による STM 観察などから、実空間で直接確かめられた [90]。Figure 2.14 (c) は、Burk らによる室温 (295 K) における STM 観察の結果である [8]。個々の白いスポットは CDW の極大点に対応するが、ほぼ三角格子状に配列した CDW 超格子がさらに周期的に変調され、Hexagonal なパターンを形成している様子がわかる。また、この STM 像を Fourier 変換したものが Figure 2.14 (d) である。図の中心 (逆格子空間の原点) を取り囲む 6 個の主要なスポットは、CDW の基本的な超格子に対応し、さらにこの基本スポットの回りに認められる数個のサテライトスポットがドメイン構造を反映している。異なるサテライトスポットがそれぞれ異なる強度を持つのは、変調が単純な正弦波ではないことを反映しており、理論的予想をよく再現している。さらに、この Hexagonal ドメイン構造は温度依存することが知られており、Wu と Lieber による STM 観察の結果には、温度が低くなるに従いドメインのサイズが拡大する様子が捉えられている [91]、Figure 2.15)。NC 相の構造に関して現在残されている主な問題は、ドメイン境界部分 (discommensuration) の構造の詳細 (あるいはドメインの配列規則) であり、いくつかのモデルが提出されている [80][87][31]。

一方 T 相では、Hexagonal 対称性は破れているとの説が有力である (但し、Ishiguro と Sato は高分解能 TEM 観察に基づき [31]、T 相および昇温時の NC 相におけるドメイン構造はともに Hexagonal であり、両者の違いはドメイン境界部分の構造によるものであると結論している)。Figure 2.16 (a) は、Tanda らによる 225 K (昇温時) における X 線回折の結果である [75]。CDW の基本格子に対応する 3 組の主要スポットのそれぞれについて、特徴的なサテライトスポットが観測された。この回折スポットから予想される実空間の変調構造は Triclinic 対称性をもち、Figure 2.16 (b) に示すように、NC 相における Hexagonal なドメインのネットワークをある 1 方向に長く引き延ばしたような構造になると考えられる。ところが、Burk らによる STM 観察 (225 K) では、Figure 2.16 (c) に示すようにストライプ状のドメイン構造が観察されており、その Fourier 変換は Figure 2.16 (d) のようになる [9]。これは、Nakanishi と Shiba がモデルとして採用した構造と基本的に同じものである [52]。また、同じく Burk らによって行われた X 線回折 (235 K) の結果は、Figure 2.16 (e) のように STM 観察の結果と基本的に良い一致を示し、Tanda らの結果とは明らかに異なっている。これら相反する結果のいずれが本質的であるのか (あるいはいずれも可能であるのか) は、現在のところ明らかにされていない。この問題の解決には、より多くのデータの蓄積が必要であると考えられる。

2.4 種々の物理量に見られる相転移

2.3 で述べた各 CDW 相間の構造相転移の影響は、様々な物性に反映される。

2.4.1 電気抵抗率

Figure 2.17 に $1T\text{-TaS}_2$ における電気抵抗率の温度依存性を示す [69]。相転移を示唆する抵抗率の不連続がいくつか観察される。180 K 付近から 280 K 付近まで約 100 K にわたる大きなヒステリシスが見られるが、このヒステリシスを示す相転移は非対称であり、降温時は 180 K 付近で 1 度に転移が起こる (NC \rightarrow C) のに対し、昇温時には 220 K 付近 (C \rightarrow T) と 280 K 付近 (T \rightarrow NC) で 2 段階に転移する。特に、180 K (降温時) および 220 K (昇温時) の転移点においては抵抗率の変化が著しく、いずれも低温側で 10 倍以上大きな値を示している。350 K 付近に

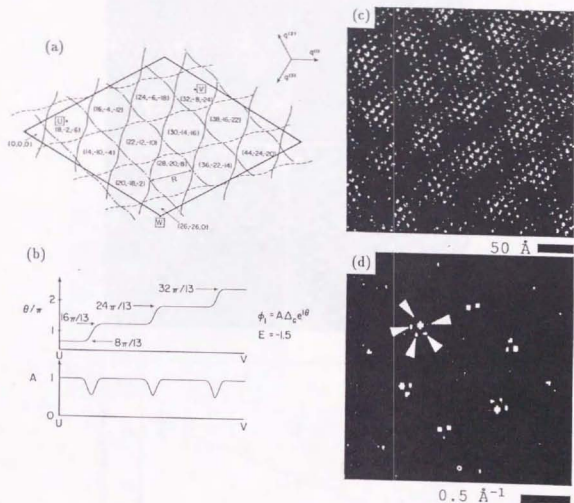


Figure 2.14: 1T-TaS₂のNC-CDW相におけるCDWのドメイン構造。(a) NakanishiとShibaにより理論的に予言されたHexagonalなドメイン配列。discommensurationのネットワークにより、commensurateな領域が分断されている。(b) 理論的に予想されるCDWの位相 θ と振幅 A の空間変化の様子。(c) Burkらによる室温(295 K)におけるSTM観察の結果。CDW超格子が周期的に変調され、Hexagonalなパターンを形成している。(d) STM像のFourier変換。CDWの基本格子に対応する6個の主要スポット回りに、ドメイン構造を反映するサテライトスポットが現れている。

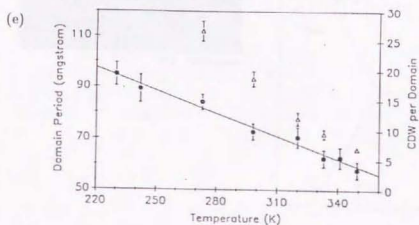
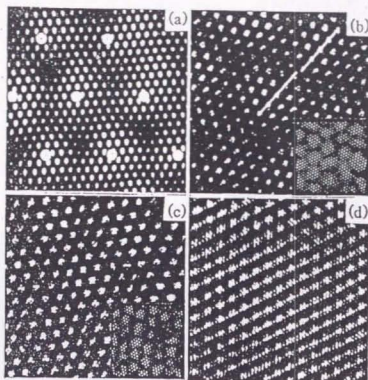


Figure 2.15: STM 像に見られるドメイン構造の温度変化。(a) 242 K、(b) 298 K、(c) 349 K、(d) 357 K で、それぞれ得られた $1T\text{-TaS}_2$ の STM 像。(e) ドメインの直径 (●) とサイズ (△) の温度依存性。サイズは1つのドメインに含まれる Commensurate な CDW の極大点の数で示している。

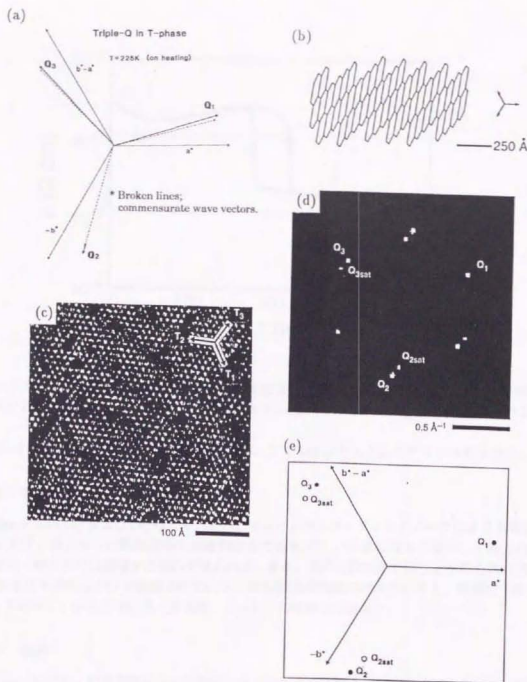


Figure 2.16: 1T-TaS₂のT相におけるCDWのドメイン構造。(a) Tandaらによる225 K (昇温時)におけるX線回折の結果。予想される変調構造はTriclinicな対称性を持つ。(b) 予想される実空間のドメイン構造。(c) BurkらによるSTM観察(225 K、昇温時)。従来の予想とは異なり、ストライプ状のドメイン構造が観察されている。(d) STM像のフーリエ変換。(e) BurkらによるX線回折(235 K、昇温時)の結果。STM観察の結果と基本的に良く一致する。

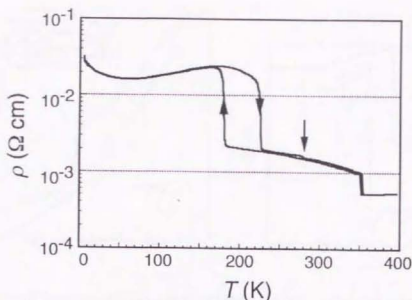


Figure 2.17: 1T-TaS₂における電気抵抗率の温度依存性。降温時には~350 K および~180 K に、昇温時には~220 K、~280 K、および~350 K に、それぞれ抵抗率の不連続が観察される。

も NC→I 転移に対応する不連続が見られるが、こちらはほとんどヒステリシスを示さない。

2.4.2 熱膨張率

Figure 2.18 (a) および (b) は、それぞれ、キャパシタンス・ディラトメータにより測定された、*a* 軸および *c* 軸に沿った熱膨張率の温度依存性である [67]。低温になるに従い、*a* 軸方向には収縮、逆に *c* 軸方向には膨張する傾向が見られる。また、電気抵抗率がとびを示すのとほぼ同じ温度で、やはり不連続なとびが観測されている。最も膨張率の変化が大きいのも、同様に 180 K (降温時、NC→C) および 220 K (昇温時、C→T) の転移点である。

2.4.3 比熱

Figure 2.19 は、昇温過程において測定された定圧モル比熱の温度依存性である [73]。226 K と 353.5 K で 1 次相転移的な鋭いピークが、また 283 K でもブロードではあるがやはりピークの形で異常が観察された。226 K の転移 (C→T) には前駆現象としてもう 1 つのピーク (218 K) が伴っており、これは数回にわたる測定の繰返しにも耐えて再現する。このサブピークは、7 回目の熱サイクル曲線に見られるように、特に 2 回目以降の熱サイクルにおいてよりはっきりと観測された。この前駆現象の物理的な内容は明らかにされていない。また 283 K の異常 (T→NC) はその形状から見て、より高次の相転移である可能性があるとされている。

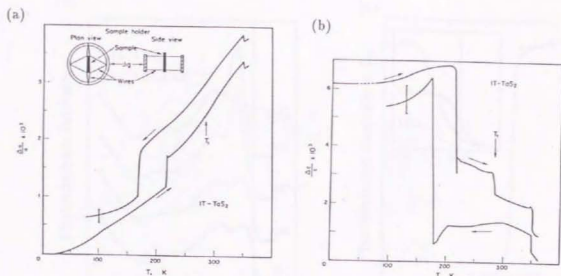


Figure 2.18: 1T-TaS₂における (a) a 軸および (b) c 軸に沿った熱膨張率の温度依存性。それぞれ見やすくするために、降温時の曲線と昇温時の曲線を上下にずらして表示してある。

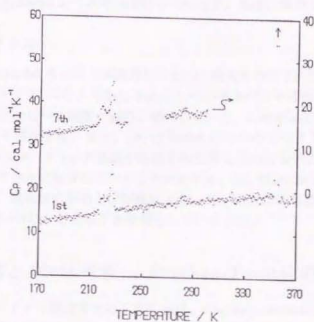


Figure 2.19: 1T-TaS₂の定圧モル比熱の昇温過程における温度依存性。226 K、283 K、353.5 K にそれぞれ異常が認められる。1はピーク値が図のスケールを超えていることを示す。7回目の熱サイクル曲線は、見やすくするために、上にずらして表示されている。

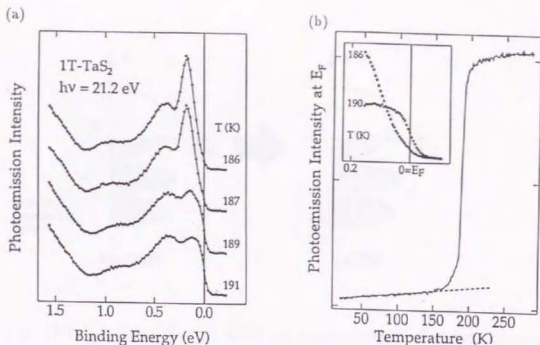


Figure 2.20: (a) 降温過程において測定された 1T-TaS₂ の光電子スペクトル。187-186 K で Fermi レベルにギャップ構造が現れる。(b) Fermi レベルにおけるスペクトル強度の温度依存性。ギャップ構造が形成された後も Fermi レベルの強度は 0 にならず、温度に依存して徐々に減少する。

2.4.4 光電子スペクトル

Figure 2.20 (a) は Dardel らにより降温過程において測定された 1T-TaS₂ の光電子スペクトルである [14]。187-186 K (NC→C) で急に Fermi レベルのスペクトル強度が落ち込むとともに、最も浅いエネルギー単位のピーク強度が劇的に増大している。このギャップ構造の形成は、電気抵抗率の急激な増大を良く説明する。また、(b) は Fermi レベルのスペクトル強度を温度に対してプロットしたものであるが、ギャップ構造が形成された後も Fermi レベルの強度は完全には 0 にならず、温度に依存して徐々に減少していくことがわかる。尚、Manzke らは、昇温過程においてギャップが閉じるのは、電気抵抗率のとびか最も大きい 220 K 付近の転移点 (C→T) ではなく、むしろ 280 K 付近 (T→NC) であることを報告している [44]。

2.5 CDW 転移と Mott 転移 - Fazekas-Tosatti の描像 -

NC 相や T 相などドメイン構造をとる CDW 相は、discommensuration (ドメインの境界) を除けば C 相と同一の構造である。従って、その電子構造が Figure 2.13 (b) の C 相のものとあまり大きく異なるとは考えにくい。Figure 2.21 に示すように、discommensuration の存在の影響は、Commensurate な CDW に特有なエネルギースペクトルを不鮮明にするという形で現れると期待される。さらに 2.3 でも述べた通り、NC 相のドメインは温度が低くなるとともに大きくなり、discommensuration の占める空間領域は相対的に小さくなるため、十分低温では NC 相のエネルギー

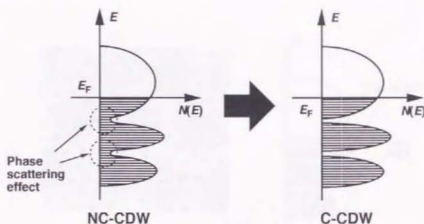


Figure 2.21: 1T-TaS₂ の C 相と NC (T) 相に対して予想される状態密度の模式図。discommensuration の存在は、C-CDW に特有なエネルギースペクトルの構造を不鮮明にすると期待される。

ギースペクトルは C 相にかなり近くなると考えるのが自然である。特に電子輸送特性を支配する Fermi 面付近の状態密度分布については、NC→C 転移温度を挟んで、何ら定性的な変化は期待されない。

ところがそうした予想に反して、電気抵抗率は NC→C 転移に伴い 10 倍以上の値まで急激に増大している (Figure 2.17)。実験結果の解釈のためには、Fermi レベル近傍の状態密度に劇的な変化が生じていると結論せざるを得ない。この矛盾を説明するために Fazekas と Tosatti が提唱した描像は、C-CDW 相における Mott 局在である [17]。バンド計算の予言によれば、C-CDW 相においては、単位格子あたりちょうど 1 個の電子が伝導電子として残されている。実際にはこの電子が、強い Coulomb 相互作用の結果「ダビデの星」の中央 (CDW の極大点) 付近に局在し、電気伝導を担わなくなると考える (Figure 2.22 (a))。このとき、それらの電子を収容する Half-filled のサブバンドが 2 つに分裂し、Figure 2.22 (b) のように Fermi レベルにギャップが現れることが期待される。Dardel らはこの描像に基づき、Figure 2.20 (a) の光電子スペクトル中に観測されているギャップ構造を下部 Hubbard バンドであると解釈している。ちなみに、Claessen らによる逆光電子分光実験では、上部 Hubbard バンドに対応するギャップ構造は観測されなかった [10]。しかし彼らも同じ描像を支持しており、ギャップが観測されないのは、不純物半導体などと同様の機構により、上部 Hubbard バンドの底に Fermi レベルがピン止めされているためであると説明している。

ところで、電気抵抗率は NC-C 転移点で一旦不連続に増大するものの、その後もむしろ金属的に温度とともに減少し、より低温になって増加に転ずる。この点に関して Fazekas と Tosatti は、バンドの分裂が完全でなく 2 つの Hubbard バンドの裾が重なり合うために、Fermi レベルに有限の状態密度が残るのであろうとしている。Figure 2.20 (b) に見られる有限の Fermi レベル強度は、

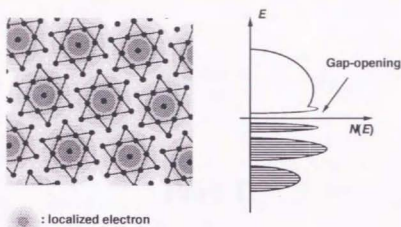


Figure 2.22: NC-C 転移に伴う Mott 局在。(a) 電子が強い Coulomb 相互作用の結果 CDW の極大点付近に局在する。(b) 電子を収容する Half-filled のサブバンドが 2 つに分裂し、Fermi レベルにギャップが現れる。

この見解を支持するものと解釈することもできる。

Mott 転移が NC-C 構造相転移に連動して起こる理由としては、Fazekas と Tosatti は discommensuration ネットワークの消失を挙げている。NC 相では discommensuration 付近でポテンシャルの乱れにより電子の局在が解かれ、さらにその電子がドメイン内部の電子の Coulomb 相互作用を遮蔽するために、Mott 転移が抑制されていると考える。

Fazekas と Tosatti の与えた描像は、多くの実験結果を解釈する際の良い枠組みとなっており、基本的には良く支持されている。しかし、構造相転移との関連を含めた Mott 転移機構の詳細や、Fermi レベルを挟んだギャップ全体の形状など、不明な点も多く残されている。本研究では、この問題に大きくスポットを当てながら、STM というツールの電子物性研究における有効性を検証していく。

Part II

裝置

Chapter 3

超高真空低温 STM 装置の開発

STM のトンネル分光装置としての機能に着目し、その特徴を十分に活かした実験を実行しようとするとき、トンネルスペクトル測定時の探針位置を確実に特定し、実空間構造とスペクトルとの対応を明らかにすることが重要となる。そのためには、STM 観察の走査時に同時に分光を行う方法が理想的である。しかし、そうした測定においては、フィードバック制御のオン・オフを繰り返す上、正負にすばやく電圧を掃引するなどの操作が必要になることから、通常の STM 観察などに比べはるかに高い装置性能が要求される。本研究では、その要求に耐える STM 装置を、独自の設計思想に基づいて設計、製作した。

3.1 設計思想

システム全体としての性能を向上させるには、耐振性や制御部の安定性などの基本性能を高める一方で、STM が潜在的に持つ高いポテンシャルを最大限に引き出すための動作環境を整えることが重要と考えられる。その観点から、新システムの満たすべき必要条件として、以下のものを念頭に置いた。

条件 1 超高真空中での探針、試料の表面処理および STM 測定が可能であること。

条件 2 探針、試料を含む STM 本体を全体として低温にできること。

条件 3 耐振性が十分に高いこと。

条件 1 は探針、試料表面を長時間にわたって清浄に保つためのものであり、歴史的にも STM 研究の始められた当初から取り入れられてきた [6] [7]。雰囲気に含まれる様々な気体分子は、表面と化学反応を起こし表面物性を大きく変えてしまう可能性があるほか、比較的弱く物理吸着するような場合でも、一様な真空トンネル障壁の形成を妨げ探針位置の制御に悪影響を及ぼすことが考えられる。超高真空技術そのものは現在既にかなりポピュラーな技術であり、ノウハウの蓄積も多いので、設計時にはこの条件をまず中心に置き、その上で他の条件との折り合いをどうつけていくか、という順序で考えを進めるのがスムーズな方法であると思われる。尚、試料によっては STM 観察のために必ずしも超高真空を必要としないが、気中、液中における表面化学反応の観察など特別な目的のある場合を除けば、一般に超高真空環境のある方が有利と言える。

条件2を加えることによる主なメリットは2つある。1つは、低温に特有な物理現象の研究が可能となる点である。もう1つは、トンネルスペクトルのエネルギー分解能が高められる点である。トンネル分光の場合、エネルギー分解能を決定する支配的な要因は熱揺らぎであり、有限温度におけるフェルミ分布関数のブロードニングに対応し、スペクトルはおよそ $k_B T$ の程度でなまる[88]。従って、観察しようとする物理現象のエネルギースケールよりも充分低い温度で測定を行うことは、しばしば非常に有利である。また、探針、試料の両方に対する熱ゆらぎの効果が足し合わされるので、試料のみ冷却してもメリットは小さく、できるだけ両方を冷却するのが望ましい。ただその場合、探針走査に使用するピエゾ材料の圧電定数が、室温での値に比べ低下する(材料にもよるが、液体ヘリウム温度4.2 Kでは室温の1/5から1/10程度)。この結果、走査範囲が狭まるばかりか、粗動の際に探針を試料に衝突させる可能性も高くなるので、ピエゾの材質、大きさ、粗動方式などの選択に十分な注意が必要である。

超高真空容器内でSTM本体を冷却しようとする場合、ガス対流による熱交換がないため、基本的には低温の部位に直接接触させる以外に方法はない。輻射のみによって冷却しようとするのは、熱平衡に達するまでの時間がかりすぎ、現実的ではない。しかし一方で、冷却部位にSTM本体を接触させることは真空容器の機械的振動を直接伝えてしまうこととなり、除振対策上は極めて不利となる点に注意しなければならない。また、到達温度を下げるには、周囲の熱シールドなどにやはり細心の注意が必要となる。

条件3は全てのSTM装置にとって共通の問題である。通常、室温用の超高真空STMにおいては、真空容器内でバネによってSTM本体を吊るすなどして除振効果を高めている[34][55]。しかし低温装置の場合、冷却上の問題からこの方法をそのまま適用することは難しく、特別な工夫が必要となる。装置全体を空気ばね防振台に乗せ除振する方法も多くのSTMに採用されているが、これは低温装置の場合にも充分効果的と考えられる。また低温STMの場合には、液体窒素の発泡による振動の発生がしばしば問題となる。これに対しては測定直前に減圧にし、固体状態として発泡を防ぐ方法などが考えられる。

これらの条件を満たすための、より具体的な設計上のポイントとして、主に

ポイント1 STM本体をできるだけ小型化する。

ポイント2 STM本体周囲を低温の壁で取り囲む。

ポイント3 複数の除振機構を併用する。

の3点が挙げられる。ポイント1はSTM本体の熱容量を小さくし冷却効率を高めると同時に、固有振動数を高くすることで耐振性を高める効果を狙ったものである。また、ポイント2は主として到達温度と温度安定性に配慮したものである。

以下で新システムの詳細について順に述べていく。

3.2 冷却部

まず、新システムに関する具体的な記述に入る前に、これまで既に報告されている超高真空低温STMについて簡単に整理しておく。それらは、その冷却方式から見て、ほぼ次の2タイプに集約される。

タイプ1 超高真空容器内に冷媒容器を配置し、そこからの熱伝導によりSTM本体を冷却する方式。

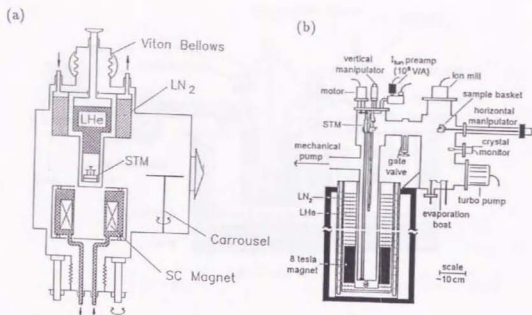


Figure 3.1: 超高真空低温 STM における冷却方式。(a) タイプ1: 超高真空容器内に冷媒容器を配置し、そこからの熱伝導により STM 本体を冷却する。(b) タイプ2: 冷媒を満たした Dewar の中に真空容器を挿入し、容器の壁からの熱伝導により STM 本体を冷却する。

タイプ2 冷媒を満たした Dewar の中に真空容器を挿入し、容器の壁からの熱伝導により STM 本体を冷却する方式。

タイプ1の代表例を Figure 3.1 (a) に示す [22] [65]。STM を囲む壁には扉が設けられており、ここを通して試料や探針の交換を行う。温度は数 K 程度まで到達可能である。この方式では、試料や探針の交換、場合によっては試料の表面処理を、実際に目で見ながら行うことが可能であり、操作性に優れていることが最大の特徴であるといえる。一方、重量の大きな液体ヘリウムや液体窒素の容器が高い位置にあるため、除振という面では不利である。

タイプ2の代表例を Figure 3.1 (b) に示す [78] [72]。この方式では、STM 本体の周囲の壁を極低温まで冷却することが容易であるため、確実に冷却できるという点で優れている。到達温度はやはり数 K 程度である。また、超伝導磁石を備えた Dewar を用いることにより、数 T 程度の磁場を印加することも可能である。一方、試料や探針を交換する際には上下方向に長い距離を搬送する必要があるため、全体の装置構成としては複雑になる。

Figure 3.2に開発したシステム全体の概略図を示す。冷却方式としては、基本的にタイプ2、すなわち測定室の一部を細長い管とし液体ヘリウム Dewar に挿入する方式を採用した。このような構造は、クライオスタット内で探針、試料を交換することが困難であるなど操作性が悪いという一面を持つが、これは、STM 本体をひとまとまりのユニットとして準備室まで搬送し、そこで交換するという方法で解決した。ここでも本体の小型化が助けとなった。

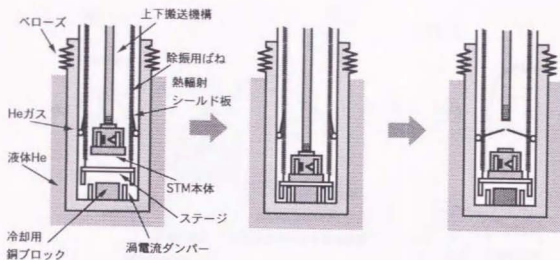


Figure 3.3: 超高真空低温 STM 装置の冷却機構の詳細。1. クライオスタット内に STM 本体を搬送し、除振ステージに載せる (左)。2. マニピュレータにより、STM 本体をステージごと冷却用の銅ブロックに押し付け、冷却する (中)。3. マニピュレータを引き上げ、熱輻射シールド板を閉じ、輻射により温度が安定するのを待つ (右)。

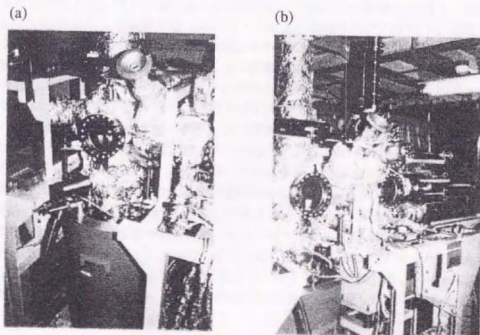


Figure 3.4: 超高真空低温 STM 装置の外観。(a) 測定室。(b) 測定室と準備室。

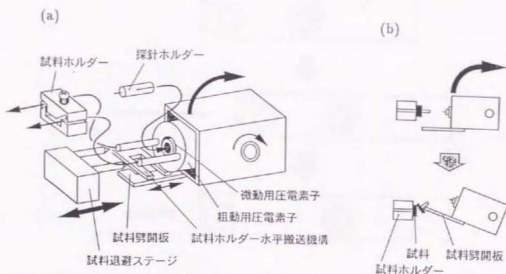


Figure 3.5: (a) 超高真空低温 STM の本体主要部。(b) 単結晶試料の劈開動作。

コインはそのままの位置に止まり、紙だけが移動する。この動作を繰り返すと、土台としての紙は振動するだけであるが、コインはその上を相対的に一定の方向へ移動して行く。今回採用した機構は、ピエゾの伸縮により振動する 2 本のレールの上を試料ホルダがすべり、探針に近づいていくというものである [41] [63] [64]。慣性駆動方式の主な利点は、STM 本体をシステムの他の部分から機械的に隔離できるため、振動に強くかつ熱流入を低く抑えることができるという点である。また構造的に非常にシンプルなものとなるため、STM 本体をコンパクトに設計することも比較的容易である。ちなみに Figure 3.5 (a) に示された部分は全体で親指程度の大きさである。粗動機構としては、他にステッピングモーターによる機械的な方式が代表的である [3] [81]。これは、ピエゾを用いないため低温での圧電定数低下の問題などがなく、再現性良く確実に粗動できるという利点を持つ。しかしその反面、真空容器の外部から動力を導入するための機構が必要となるため、装置構成が複雑となり、振動や熱の伝達経路を与えるという欠点がある。

慣性駆動による粗動機構は他にも数多くデザインされており、参考例を Figure 3.7 に示す。Figure 3.7 (a) は低温での使用を意識し、細いインサート内への配置が可能となるよう、鉛直方向の粗動を行えるようにした例 [85]、Figure 3.7 (b) は、探針・試料のアプローチに加え、試料表面に平行な 1 方向に対しても比較的広範囲な移動ができるようにした例 [22]、Figure 3.7 (c) はアプローチの距離は制限されるものの、3 次元方向の自由な粗動を実現した例 [65] である。

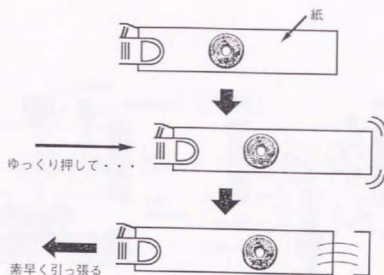


Figure 3.6: 慣性駆動による粗動原理。1. 帯状の紙にコインを乗せる（上）。2. 紙の端を持ち、ゆっくりと前に押し出すと、コインは紙に乗ったまま前に押し出される（中）。3. 素早く紙を元の位置まで引き戻すと、慣性のためにコインはそのままの位置に止まる（下）。1～3の動作の繰り返しにより、コインは紙の上を一定の方向へ移動して行く。

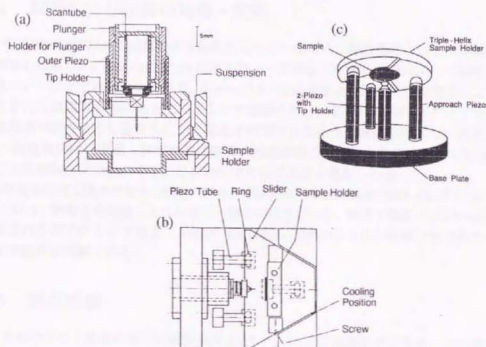


Figure 3.7: 様々な慣性駆動機構。(a) 鉛直方向の粗動を可能にした例。(b) 2次元方向の粗動を実現した例。(c) 3次元方向の粗動を実現した例。

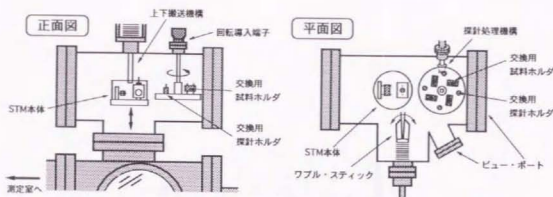


Figure 3.8: 準備室概略図。交換用の探針と試料、さらに探針クリーニング機構が備えられている。

3.4 試料および探針の処理・交換

本研究では試料として層状化合物を想定しているため、表面処理としては単結晶の劈開が行える機構を用意した。Figure 3.5 (a) に示すフォーク状の水平搬送機構によって試料ホルダを試料待避ステージまで移動させた上で、Figure 3.5 (b) に示すように、試料劈開板によって試料表面に接着された劈開用の爪に力を与えることで劈開を行う。この劈開動作はクライオスタット上方の室温領域で行うように設計したが、低温で劈開できるような機構を考案した例も報告されている[3]。低温劈開は、室温・真空中では酸素の脱離が起こり表面が絶縁体化してしまう酸化物など、真性の表面物性が失われやすい系に対して有効であると考えられる。

準備室には交換用の探針、試料のほか、探針クリーニング機構が備えられている (Figure 3.8 (a))。これは、熱電子を電場により加速して探針に叩きつける、熱電子衝撃 (electron bombardment) と呼ばれる方式のものである (Figure 3.9 (b))。Figure 3.4 (b) は測定室の向かって右側に配置した準備室の外観である。

3.5 動作実績

現在のところ冷却の面では液体窒素を用いて 123K の実績を得ており、この温度から室温までの間で安定な動作を確認している。本研究で行った実験は、Chapter 4 のそれを除き、全て本章で述べた新開発の超高真空低温 STM 装置を用いたものである。

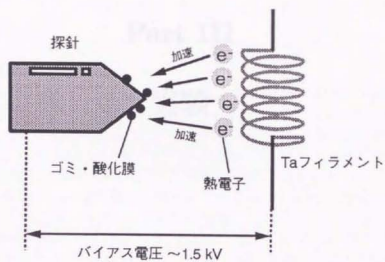


Figure 3.9: 熱電子衝撃による探針クリーニング機構。熱電子を電場により加速して探針に叩きつける。

Chapter 4

原子位置トナルル光による Moss 転移の観測

Part III

実験

Chapter 4

原子位置トンネル分光による Mott 転移の観察

4.1 背景

1T-TaS₂は多様な2次元CDWを形成することで知られ、温度を下げていく過程では、高温相のI-CDW相から、350 K付近でNC-CDW相へ、さらに180 K付近でC-CDW相へと順に転移する。このうち特にNC-C転移点においては、Chapter 2で見たように電子輸送特性の劇的な変化が報告されているが、これは構造相転移に伴うバンド構造の変化として単純に理解できるものでは必ずしもなく、その背後に隠された物理について議論が続けられてきた。

このNC-C転移点における現象の理解を目指し、これまでに様々な分光学的アプローチが試みられた。このうち光電子分光においては、C-CDW相に転移すると同時にFermiレベルにエネルギーギャップが開く様子が観測され ([14] [44], Figure 2.20)、そのギャップはFazekas-Tosattiの描像に従い [17] Mott-Hubbard ギャップと解釈された。一方、通常のトンネル接合を用いるトンネル分光測定では、室温以下の広い温度領域でFermiレベルに明確なギャップ構造が観測された ([54] [56], Figure 4.1)。そこでは、ギャップ構造はCDWギャップであると解釈されている。さらに、バンド計算の結果はこれらのいずれにも反し、Fermiレベルはむしろ状態密度の鋭いピークに相当することが導かれた ([71], Figure 2.13)。この計算によると、CDW形成に由来するエネルギーギャップは、Fermiレベルよりも200 mV程度低いところに現れると結論される。

以上のような状況のもとで、STSは問題の解決に新たな手助けを与える可能性を持つ手段として大いに期待される手法である。まず、STSの持つエネルギー分解能は、通常のトンネル分光と同様、基本的に熱揺らぎによって制限されるのみであり、光電子分光などに比較して高い。Fermiレベルを挟んで占有状態と非占有状態の両側を対称に観測できる点も優れている。適用できるエネルギー範囲は光電子分光よりも小さいが、今回対象とする現象のエネルギースケールは数百mVのオーダーであるから、充分である。また、トンネル障壁として真空を用いるため、金属酸化膜などを用いる通常の接合法に比べ、非弾性トンネル過程や局在単位を経由した多重トンネル過程などの影響をはるかに小さくできる。仮に何らかの原因で探針が表面に接触しトンネル障壁が失われるようなことがあれば、STM像に異常が現れるためこれを検知できる。さらに、STSの最も特徴的な点は、Chapter 1で述べた通り、空間分解能を持つことである。理想的には原子レベルで局所状態密度の空間変化を観測することができ、そこから他の手法では得られない有力な情報を

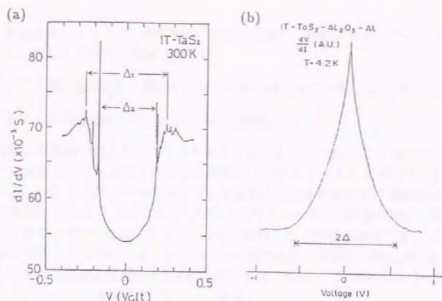


Figure 4.1: 1T-TaS₂のトンネルスペクトル。(a) 室温 (NC-CDW 相)、(b) 低温 (C-CDW 相) のそれぞれにおいて、Fermi レベルにギャップ構造が見られる。

引き出せる可能性がある。

本研究では、室温および 77 K で 1T-TaS₂ の STS 測定を行った。注目する相転移温度は結晶によって多少異なるが、およそ 180 K であるため、室温での測定は NC-CDW 相を、77 K での測定は C-CDW 相を、それぞれ観測することに相当する。また比較のため、1T-TaSe₂ に対しても同様の測定を行った。1T-TaSe₂ は 1T-TaS₂ と同じ結晶構造を持ちながら、低温でも金属的な性質を失わない物質である。STS 測定の際には、探針の位置を原子スケールの精度で特定し、スペクトルの空間依存性を詳細に調べた。

4.2 実験方法

4.2.1 試料および装置

1T-TaS₂、1T-TaSe₂ の単結晶は通常のヨウ素化学気相輸送法によって作製した。

使用した室温用および低温用 STM 装置は、本体、制御用電子回路、コンピュータのソフトウェアを含め、研究室で独自に開発したものである。室温測定用 STM の本体は不活性なアルゴンガスを満たしたグローブボックス内に配置し、試料の劈開から測定までの全ての操作を大気に曝すことなく行った。また低温用 STM は、大気中で劈開した試料を取り付けた後すぐに真空ポンプにて排気し、高真空状態のまま液体窒素クライオスタット内でゆっくりと 77 K まで冷却した。STM 探針はタングステンワイヤを電解研磨したものを用いた。

4.2.2 原子位置トンネル分光

トンネル分光は、スペクトル測定位置を原子レベルの精度で特定するため、以下の手順で行っている。

1. 通常の定電流モードの STM 観察中に、探針の走査を一時的に止め、フィードバック制御をオフにし、探針・試料間距離を固定する。
2. 試料バイアス電圧をすばやく掃引し、その探針位置での局所的な電流-電圧特性曲線を得る。
3. フィードバック制御をオンにし、再び走査を再開する。

あらかじめ指定した間隔で以上の動作を繰り返すことにより、1 枚の STM 像が完成したときにはその像の中で測定位置がはっきりと示された多数のトンネルスペクトルを同時に得ることになる (Figure 4.2)。「STS」とは、本来このような像観察と分光を同時に行う測定法を意識した言葉であるが、実際には「STS」を行ったとしながらスペクトルの測定位置を明示しない報告例が多い。そこでは、単に「STM を使ってトンネル分光を行った」だけの測定に STS という呼称が用いられている。そのようなものから、スペクトルの測定位置を明確に (特に原子レベルで) 特定できているものをはっきりと区別するために、以下では「AST (Atomic-Site Tunneling: 原子位置トンネル) 分光」という呼称を用いることにする。

AST 分光法では、スペクトルの測定位置が特定されるばかりでなく、等価なサイトでのデータを積算することにより S/N 比を向上できる。またスペクトル測定時に、探針が試料表面に接触する、探針先端の構造が変化する、などのアクシデントがあれば、STM 像に異常が現れるため、それらの測定点に対応するスペクトルをあらかじめ解析から除くことができる。しかし一方で、このような測定では情報量は 3 次元 ($x \times y \times V$) となり、1 度の測定でコンピュータのメモリを桁違いに消費するため、通常の STM 観察に比べ走査範囲や解像度などがある程度制限されてしまう。また測定時間が長くなる上、フィードバック回路をオフにした状態で電圧を変化させるなどの操作を繰り返し行うため、単純な STM 観察などとは比較にならないほど高い安定性が要求される点に注意しなければならない。

4.3 結果と考察

4.3.1 C-CDW 相におけるエネルギーギャップ

Figure 4.3 (a) は室温、通常の定電流モードにて、(b) は 77 K、AST 分光モードにて、それぞれ得られた 1T-TaS₂ の STM 像である。いずれの像にも、 ~ 1.2 nm の周期を持つ六方対称の CDW 超格子構造が認められる。また (a) には、三角格子状に並んだ最表面の S 原子も明瞭に観測されている。(b) 中に約 15 Å 間隔 (21×21 個) で並ぶ小さな記号は、走査の途中でトンネルスペクトルを測定した位置を示す。

CDW の極大点 (Figure 4.3 (b) 中の●) において得られたトンネルスペクトルを (c) に、CDW の極小点 (b) 中の▲) において得られたトンネルスペクトルを (d) に、それぞれ重ねて表示した。スペクトルにおけるバイアス電圧 V の正および負の領域は、それぞれ、試料の非占有状態および占有状態の局所状態密度に対応する。(c)、(d) のいずれにおいても、トンネルスペクトルは高い再現性を示している。

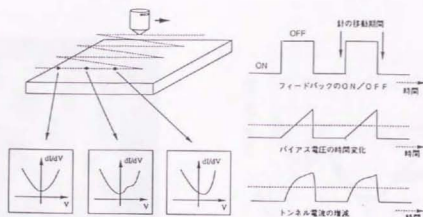


Figure 4.2: 原子位置トンネル (AST) 分光法の概念図。1枚のSTM像と、その像の中で測定位置がはっきりと示された多数のトンネルスペクトルが同時に得られる。

CDWの極大点および極小点のいずれのスペクトルにも、2つの特徴的なピーク構造 a ($V = -250 \sim -300$ mV)、 b ($V = +200$ mV) がはっきりと現れている。また同時に、Fermi レベルにおける局所状態密度の大きな落ち込みも観測されている。ところが、これとは対照的に、室温 (NC-CDW 相) において得られたトンネルスペクトルには、Figure 4.3(c)、(d) 中のインセットとして示すように、そのようなギャップの構造は見られない。ドメイン構造による電子状態の散乱とその増結としてのスペクトルの揺らぎの効果だけから、77 K との電子構造の違いを単純に説明することは、極めて困難と考えられる。また Chapter 2 で見たように、バンド理論から予想される結論 ([71]、Figure 2.13) はむしろ室温の実験結果と整合し、C-CDW 相における結果とは矛盾する。

この実験結果は、Fazekas-Tosatti の描像に従って自然に理解することができ。つまり、Fermi レベルを含む 7 番目の狭いサブバンドが強相関の効果により 2 つに分裂する、いわゆる Mott 転移が起こると考える。そうしてできた下部および上部 Hubbard バンドが、Figure 4.3(c)、(d) 中のピーク構造 a および b に、それぞれ対応すると解釈できる。

4.3.2 トンネルスペクトルの空間変化と Mott 転移描像の妥当性

この Mott 転移描像の妥当性は、以下で議論するように、トンネルスペクトルの空間変化の様子から強く支持される。

Figure 4.3(c)、(d) 中のピーク構造 a と b は、いずれも CDW 極大点の方でより強く現れている。即ち、エネルギーギャップ両端の局所状態密度は、同じ空間位置で大きい値を持っている。

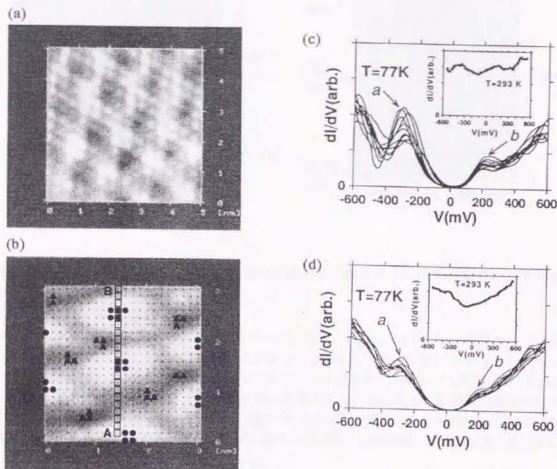


Figure 4.3: (a) 室温、通常の定電流モードにて得られた $1T\text{-TaS}_2$ の STM 像。試料バイアス電圧は +20 mV、制御電流は 0.3 nA。 (b) 77 K、AST 分光モードにて得られた $1T\text{-TaS}_2$ の STM 像。試料バイアス電圧および制御電流は、+200 mV および 0.9 nA。 (c) 77 K で得られた $1T\text{-TaS}_2$ の AST スペクトル。C-CDW の極大点 (b) 中の ● に対応する。 (d) 77 K で得られた $1T\text{-TaS}_2$ の AST スペクトル。C-CDW の極小点 (b) 中の ▲ に対応する。インセットは室温 (293 K) においてドメイン内部のほぼ Commensurate な領域で得られた、対応する位置の AST スペクトル。

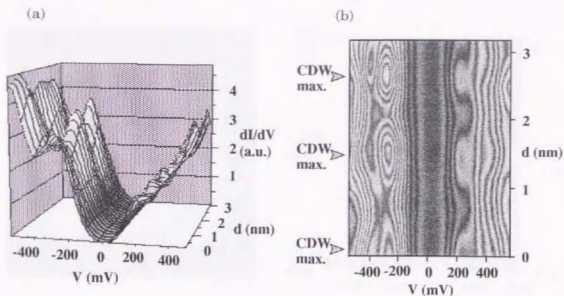


Figure 4.4: (a) バイアス電圧 V と位置 d の関数として表した 1T-TaS_2 の微分コンダクタンス dI/dV 。(b) その等高線図。

このことは Figure 4.4 においてよりはっきりと示される。Figure 4.4 (a) は、微分コンダクタンス dI/dV を、バイアス電圧 V とある直線上の位置 d の関数として 3 次元的にプロットしたものであり、Figure 4.4 (b) は、それを等高線図として表したものである。これらは具体的には、Figure 4.3 (b) 中の A 点から B 点まで、3 つの CDW 極大点を横切っておよそ 1.5 \AA 間隔で測定されたスペクトルを順に並べて構成した。ギャップ両端のピークの高さが CDW の変調に同期して、周期的に変化している様子がわかる。また、いずれのピークも同じ空間位置、CDW の極大点において高く、その間で低くと、同位相で変化している。

この結果は、先に述べたような Mott 転移描像を裏付ける有力な証拠と位置づけられる。何故なら、下部および上部 Hubbard バンドのエネルギー差は、同じ空間位置に局在した電子（状態）間のクーロンエネルギーに帰着されるべきものだからである。もしギャップ直下の状態とギャップ直上の状態とが、それぞれ異なる空間位置に高い振幅を持っていたとすれば、それらの間にはたらくクーロンエネルギーは非常に小さいものとなり、ギャップの形成を説明できないであろう。また逆に考えて、もし観測されたエネルギーギャップが強相関（＝多体効果）によるものでなく、CDW ギャップを含めて通常のバンド理論（＝独立粒子描像）から導かれる種類のものであったとすれば、問題の 2 つのピークはむしろ位置に対して交互に（逆位相で）高低を繰り返すことが期待される。なぜなら、この場合には、ギャップ直下の状態と直上の状態とのエネルギー差は、格子の周期ポテンシャルに対する分布の違いからくる、位置エネルギー差に帰着されるべきものだからである。実際、Smith らの計算においても、CDW ギャップ両端の局所状態密度は、そうした傾向を示している [71]。

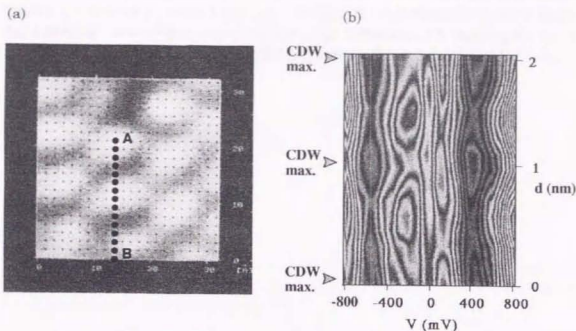


Figure 4.5: (a) 77 K, AST 分光モードにて得られた $1T\text{-TaSe}_2$ の STM 像。試料バイアス電圧および制御電流は、それぞれ、+100 mV および 0.46 nA。 (b) バイアス電圧 V と位置 d の関数として表した $1T\text{-TaSe}_2$ の微分コンダクタンス dI/dV 。

4.3.3 $1T\text{-TaSe}_2$ の場合

$1T\text{-TaSe}_2$ に対しても同様の実験を行った。Figure 4.5 (a) は 77 K、AST 分光モードにて得られた $1T\text{-TaSe}_2$ の STM 像で、CDW 超格子がはっきりと観察されている。また、(b) はバイアス電圧 V と (a) 中の線分 AB 上の位置 d の関数として表した $1T\text{-TaSe}_2$ の微分コンダクタンス dI/dV である。

Fermi レベルにわずかな窪みが見られるものの、 $1T\text{-TaS}_2$ の場合と異なり、十分に大きな局所状態密度が観測された。この結果は、低温において見られる $1T\text{-TaSe}_2$ の金属的な挙動と矛盾しない。Fermi レベルにおける局所状態密度の小さな落ち込みは、一見 Mott 転移の兆候とも見える。しかし、その両側のピーク構造の空間依存性を見ると、交互に高低を繰り返しており、 $1T\text{-TaS}_2$ の場合とは異なっている。この小さな落ち込みの起源を論じるためには、現在のデータだけでは不十分である。 $1T\text{-Ta}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 系は、0 ~ 1 の任意の x の組成に対して固溶系を作製できることがわかっているため、AST スペクトルの組成依存性を系統的に調べることで、この問題の解決に有用な情報が得られる可能性がある。

4.4 結論

AST 分光法により、 $1T\text{-TaS}_2$ の C-CDW 相および NC-CDW 相、 $1T\text{-TaSe}_2$ の C-CDW 相において、再現性の高いトンネルスペクトルが得られた。 $1T\text{-TaS}_2$ の C-CDW 相においては、バンド

計算の結果に反して、Fermi レベルに幅 400 ~ 500 mV (p-p) のエネルギーギャップが観測された。トンネルスペクトルの空間変化のデータに基づき、このギャップの出現を電子相関の効果によって説明することができる。一方 $1T\text{-TaSe}_2$ は、 $1T\text{-TaS}_2$ と同じ結晶構造および C-CDW 構造を有するにも関わらず、ギャップを生じないことがわかった。この結果は、 $1T\text{-Ta}(\text{S,Se})_2$ 系においてはカルコゲン (S、Se) 組成によって電子相関の強さが敏感に変化することを示唆している。

Chapter 5

STM 探針誘起相転移

5.1 背景

Chapter 4での議論により、1T-TaS₂において、CDWのNC-C転移に連動してMott転移が生じることにについては、ほぼ明らかとなった。しかし、Mott転移を引き起こす要因や転移温度における転移の動的挙動など、依然として不明な点も多い。

そこで、NC-C転移温度のごく近傍の温度でSTM観察とスペクトロスコピーを行い、転移の様子を詳細に調べることにした。

5.2 実験方法

試料としては、Chapter 4と同様にヨウ素化学気相輸送法によって作製した1T-TaS₂の単結晶を用いた。

測定に使用したSTM装置は、Chapter 3にて詳細を述べた、新開発の超高真空低温STMシステムである。実験は 5×10^{-10} Torrの超高真空中で行った。STM本体の冷却には液体窒素を用い、 ~ 1 K/h程度の速さでゆっくりと冷却しながら測定を行った。探針としては機械研磨したPt/Ir (80:20) ワイヤを用いた。

トンネル分光測定は全てChapter 4で述べたAST分光の方法に従い、スペクトル測定位置を特定しながら行った。

5.3 結果と考察

5.3.1 局所的なMott転移

Figure 5.1は降温時NC-C転移点付近での電気抵抗率の温度依存性である。転移に伴う抵抗率の急激な増大が観測され、転移の前後での値の比は10倍以上となっている。変化は十分に特異的だが連続的であり、このデータのみから一義的に転移温度を定めるのは難しいが、最も特異性の大きい温度はほぼ180 Kとなっている。ちなみに抵抗率の軸をリニアスケールとした(b)で見ると、190 Kから異常が現れていることがわかる。

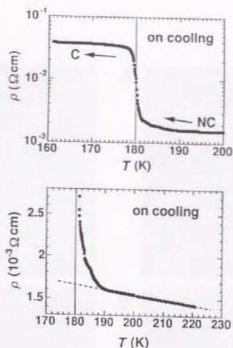


Figure 5.1: 1T-TaS₂の降温時 NC-C 転移温度付近での電気抵抗率。

Figure 5.2 (a) ~ (e) は、189 K にて連続して得られた定電流 STM 像である。走査範囲は $196.8 \times 196.8 \text{ nm}^2$ 、制御電流と試料バイアス電圧はそれぞれ、0.2 nA、+100 mV である。非常にゆっくりとではあるが温度が下がりがつある状況で観察しているため、熱ドリフトにより像のカバーする領域が少しずつずれているが、一段暗く落ち込んで見える領域が、走査を繰り返すことに拡大していく様子が良くわかる。後に Chapter 7 で議論するように、室温での STM 実験において、探針を走査するだけで 1T-TaS₂ 表面層がエッチングされる現象が見つかっており (Figure 7.4)、一見その様子とも似ている。

しかし、この現象がエッチングでないことは以下の観察からすぐにわかる。Figure 5.3 は、様々なバイアス電圧下で得られた定電流 STM 像である。走査範囲は同じく $196.8 \times 196.8 \text{ nm}^2$ 、温度は 186 K、制御電流は 0.2 nA であり、試料バイアス電圧 V_{samp} は図中に示してある。Figure 5.3 (a) 中に実線の矢印で示した黒く落ち込んで見える領域は、他の全ての像においても観察されており、そのコントラストはほとんど変わらない。このことは、これらの構造が表面の真のモフォロジーを反映したもの、すなわち実際に表面層の剥がれた領域であることを示している。加えて、これらの「穴」は走査の繰り返しの耐えてその形状を完全に保持しており、この温度ではエッチングは進行しないことを示唆している。一方、破線の矢印で示した領域は Figure 5.2 で観察された構造と同様のものであるが、バイアス電圧によってコントラストが大きく変化し、正負ともに 200 mV 以上ではほとんど見えなくなってしまう。このことは、この領域が実際に凹んでいるために暗く見えているわけではなく、局所的な電子構造の違いによってコントラストがついていることを意味している。

そこで、位置を指定した STS 測定をもとに、これらの領域の局所的な電子構造を、他の位置

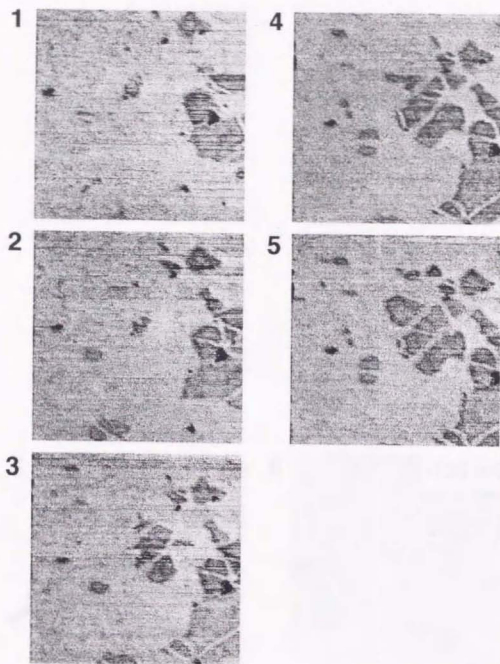


Figure 5.2: 189 K にて連続して得られた 1T-TaS₂ 劈開面の定電流 STM 像 ($196.8 \times 196.8 \text{ nm}^2$)。試料バイアス電圧は +100 mV、制御電流は 0.2 nA。

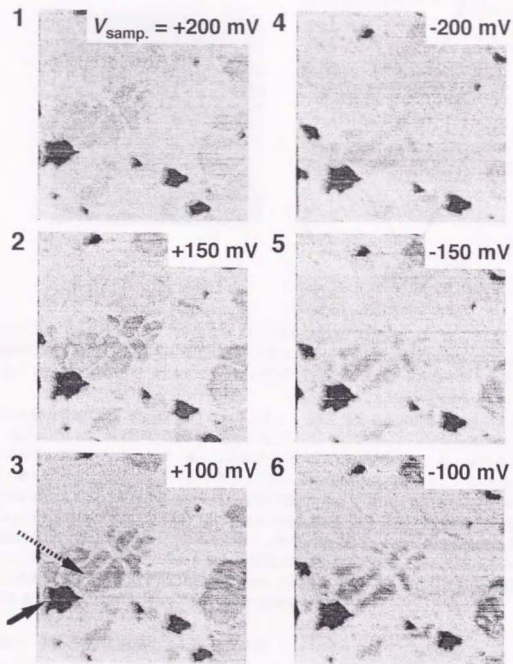


Figure 5.3: 186 Kにて得られた1T-TaS₂劈開面の定電流STM像 ($196.8 \times 196.8 \text{ nm}^2$)。制御電流は全て 0.2 nA、試料バイアス電圧は図中に示した通りである。

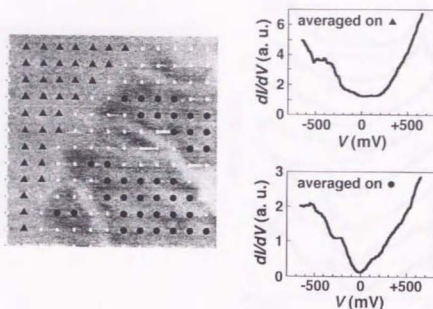


Figure 5.4: (a) 193 K、AST 分光モードにて得られた 1T-TaS₂ の STM 像 (75.3 × 75.3 nm²)。等間隔に記された 13 × 13 個の記号は、トンネルスペクトルの測定位置を示す。(b) ▲ の位置で得られたスペクトルを平均したもの。(c) ● の位置で得られたスペクトルを平均したもの。

でのそれと比較した。Figure 5.4 (a) は、193 K、AST 分光モードにて得られた STM 像 (75.3 × 75.3 nm²) で、像の中に等間隔に記された 13 × 13 個の記号は、トンネルスペクトルの測定位置である。基準レベルの領域 (▲) に対応するスペクトルの平均を (b) に、落ち込んで見える領域 (●) に対応するスペクトルの平均を (c) に、それぞれ示す。両スペクトルのバックグラウンド形状はよく似ているが、Fermi レベル近傍の構造が著しく異なっている。(c) のスペクトルは、Chapter 4、Figure 4.3 の C-CDW 相におけるそれと非常によく似ており、Fermi レベルのギャップ構造は Mott-Hubbard ギャップであると考えられる。すなわち、NC-C 転移点よりも高い温度であるにもかかわらず、局所的に Mott 転移した領域が既に現れていることがわかる。このため、ギャップの内側のバイアス電圧で STM 観察すると、対応するエネルギーでの局所状態密度の差により、Mott 転移した領域は落ち込んで見えるのだと理解できる。

5.3.2 Mott 転移領域のコヒーレンス長

Figure 5.5 (a) は、同様の測定により得られた STM 像 (50 × 50 nm²) であるが、今度はスペクトルの平均操作などを行わず、A 点から B 点まで計 8 個の測定点に対応するスペクトルを、1 つ 1 つ順に並べて (b) に示した。A 側の 4 つと B 側の 4 つとは、はっきりと異なる特徴を示しており、4 番目と 5 番目の測定点の間でスペクトル形状が不連続に変化しているのがわかる。測定点の間隔は約 4 nm であり、それ以下の空間スケールで系の局所的な電子構造が一方から他方へ完全に移行していることがわかる。この結果は、Mott 絶縁体状態のコヒーレンス長の直接的な指標を

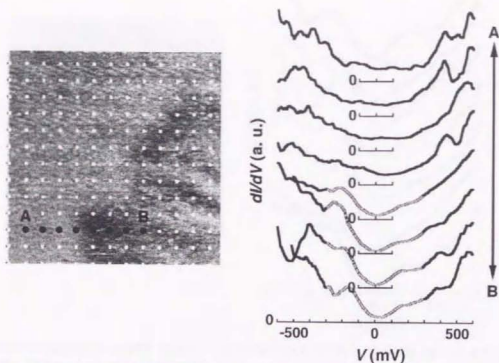


Figure 5.5: (a) 193 K、AST 分光モードにて得られた 1T-TaS₂ の STM 像 ($50 \times 50 \text{ nm}^2$)。等間隔に記された 13×13 個の記号は、トンネルスペクトルの測定位置を示す。(b) 線分 AB に沿って得られた 8 個のトンネルスペクトル。

与えると考えられる。

直接的にコヒーレンス長を反映したデータをさらに 2 つ示す。Figure 5.6 は、Figure 5.5 と同様の測定を行ったものである。(a) 中の A 点、B 点はそれぞれ Mott 転移した領域内に位置し、その間に基準レベルと同じ高さに見える幅 4 ~ 5 nm の帯状の構造が横切っている。この帯状構造の直上で得られたスペクトルのみ、Fermi レベルの局所状態密度が高い金属的な形状を持っており、それ以外は明確なギャップ構造を示している。Figure 5.7 は、(a) 中の 1 ~ 7 まで、各数字で示したそれぞれの枠内でスペクトルの平均をとり、(b) に順に並べて表示した。(a) の STM (AST モード) 像の走査範囲は $25.1 \times 25.1 \text{ nm}^2$ であり、この中に観察されている Mott 転移した領域は、わずか 5 nm 程度の幅しか持たない。しかし、その領域の中心で得られたスペクトルは、やはり完全に Mott 絶縁体状態のギャップ構造を再現している。

これらの結果は、金属領域、絶縁体領域のいずれもが、nm オーダーのコヒーレンスしか持たないことを示している。従って Fazekas と Tosatti が考えたような、discommensuration 部分で局在から放たれたキャリアが広く結晶全体に広がり、電子間斥力を遮蔽するために、NC 相で Mott 転移が抑制されるとする描像は、正しくないことがわかる。さらに、Figure 5.7 に見られる転移した領域の大きさが、NC 相における Commensurate なドメイン (室温で 7 nm 程度、230 K では 9 nm 以上) よりも小さいことを考えると、Mott 転移するための条件は、単に面内の CDW 構造が Commensurate であるというだけではないこともわかる。

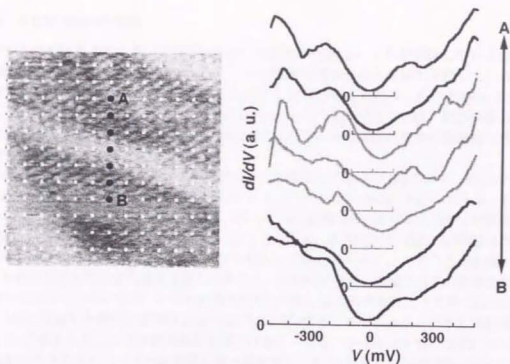


Figure 5.6: (a) 187 K、AST 分光モードにて得られた $1T\text{-TaS}_2$ の STM 像 ($25.1 \times 25.1 \text{ nm}^2$)。等間隔に記された 13×13 個の記号は、トンネルスペクトルの測定位置を示す。(b) 線分 AB に沿って得られた 7 個のトンネルスペクトル。

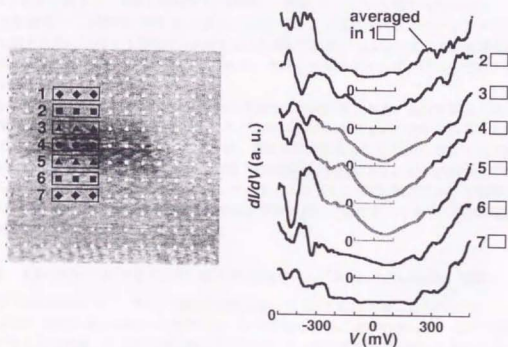


Figure 5.7: (a) 188 K、AST 分光モードにて得られた $1T\text{-TaS}_2$ の STM 像 ($25.1 \times 25.1 \text{ nm}^2$)。等間隔に記された 13×13 個の記号は、トンネルスペクトルの測定位置を示す。(b) 1 ~ 7 までの各行内での平均のスペクトルを、順に並べて示したもの。

5.3.3 STM 探針の役割

バルクの転移点よりも高い温度で局所的に低温相が出現し、これが成長していく原因としては、結晶の不均一性のためにミクロなスケールで転移温度の異なる領域が共存していること、あるいは、結晶内での温度分布が不均一であること、などが考えられる。もし Figure 5.2 の観察結果が、そのような不均一性に基づく効果を単純に反映したものだとするれば、結晶を冷却するに従い、各領域が転移点に達した順に次々に低温相に変わり、次第に結晶全体が低温相に覆われていく様子が観察されるはずである。

次に示すのは、Figure 5.2 と同様の観察を異なる温度にて行った結果である。Figure 5.8 は 187 K、Figure 5.9 は 183 K、Figure 5.10 は 181 K にて、それぞれ得られたものである。ここでまず強調しておくべきことは、これらの観察にあたっては、観察領域の意図的な選択・変更を全く行わず、操作上は常に同一の範囲を観察していることである。各温度での実際の観察領域が異なっているのは、純粋に温度変化による熱ドリフトのみによるものである。このことを念頭に、Figure 5.2 を含め各温度での観察結果を比較してみると、予想に反して、温度に対する有意の依存性は見られないことがわかる。まず、いずれの温度においても、最初の走査によって得られた STM 像中では、Mott 転移した領域の面積はおおよそ 10 % 以下である。このことは、バルクの転移点までわずか 1 K にせまる 181 K の観察結果にも当てはまる。次に、やはりいずれの温度においても、最初の観察のあとわずか 4 ~ 5 回の観察を繰り返す間に、Mott 転移した領域は急速に拡大し、場合によっては全体の 30 ~ 40 % を占めるようになる。1 枚の STM 像を得るのにかけた時間は 2 分弱であり、各温度で一組の観察を終えるのに 10 分前後しかかからない。これに対して Figure 5.2 を得てから Figure 5.10 を得るまでに、10 時間以上が経過している。

以上をまとめると、温度に関係なく、偶然に（熱ドリフトという外的な要因によって）与えられた観察領域で、短時間に相転移が進行する様子がいつも観測される、ということになる。この結果を最も自然に説明する方法は、表面を STM 探針で走査することにより相転移が誘起（あるいは促進）されている、と仮定することである。そのミクロなメカニズムについては、このあとに続く小節で考察していく。

ちなみに、Figure 5.11 は、180 K における同様の測定結果である。もはや走査を繰り返しても何ら変化は観測されず、表面上至るところで Mott-Hubbard ギャップが得られることから、全体が C-CDW 相に転移したことがわかる。尚、表面全体にわたって不規則に分布した欠陥のような構造は、Chapter 6 で詳しく論じることが、表面下の不純物に由来するもので、 $1T\text{-TaS}_2$ では C 相でしか見られないことが本研究で明らかになっている。このように STM 観察において観測された転移温度は、Figure 5.1 の電気抵抗率測定の結果と非常に良い一致を示しており、STM 観察時の温度計測は十分信頼できるものと考えられる。

5.3.4 $1T\text{-TaS}_2$ における CDW の 3 次元秩序 - Nakanishi-Shiba 理論 -

5.3.2 で述べたように、NC-C 構造相転移に伴って Mott 転移が起こる原因について、2 次元面内の CDW 構造の違いのみから説明することは困難であることがわかった。そこで本小節では、CDW の 3 次元秩序、すなわち層に垂直な方向のスタッキングの秩序について整理する。この問題に関しては、Nakanishi と Shiba が理論サイドから詳細に論じており、実験結果を良く説明する結論を得ている。

Landau の半現象論的な相転移理論の枠組みを、層状物質の CDW 系に初めて適用したのは

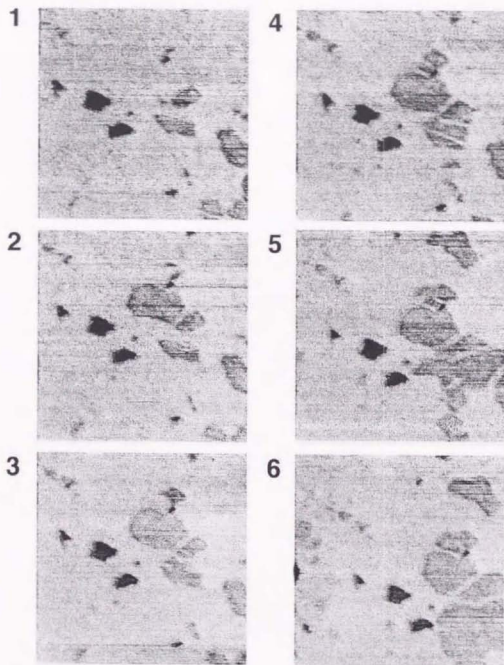


Figure 5.8: 187 Kにて連続して得られた1T-TaS₂劈開面の定電流STM像 ($196.8 \times 196.8 \text{ nm}^2$)。試料バイアス電圧は+100 mV、制御電流は0.2 nA。

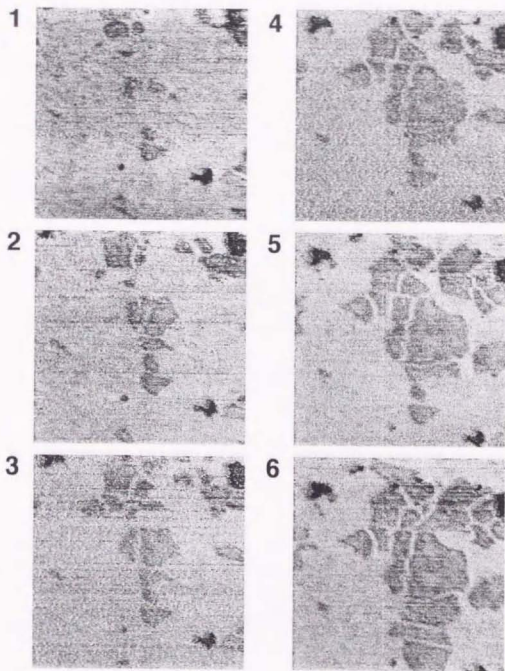


Figure 5.9: 183 Kにて連続して得られた1T-TaS₂劈開面の定電流STM像 ($196.8 \times 196.8 \text{ nm}^2$)。試料バイアス電圧は+100 mV、制御電流は0.1 nA。

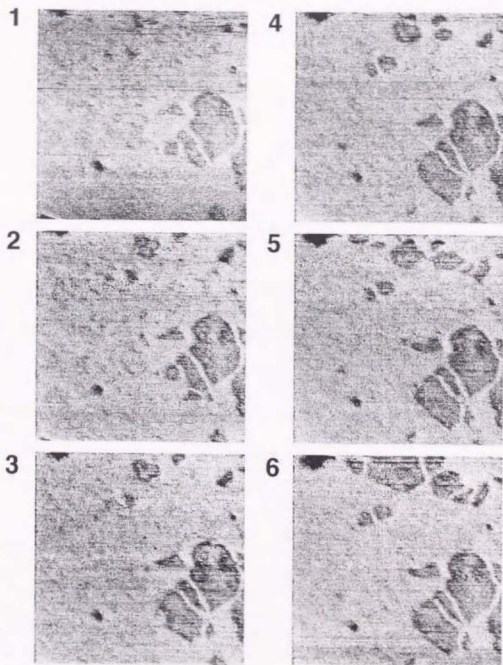


Figure 5.10: 181 K にて連続して得られた 1T-TaS₂ 劈開面の定電流 STM 像 ($196.8 \times 196.8 \text{ nm}^2$)。試料バイアス電圧は +100 mV、制御電流は 0.1 nA。

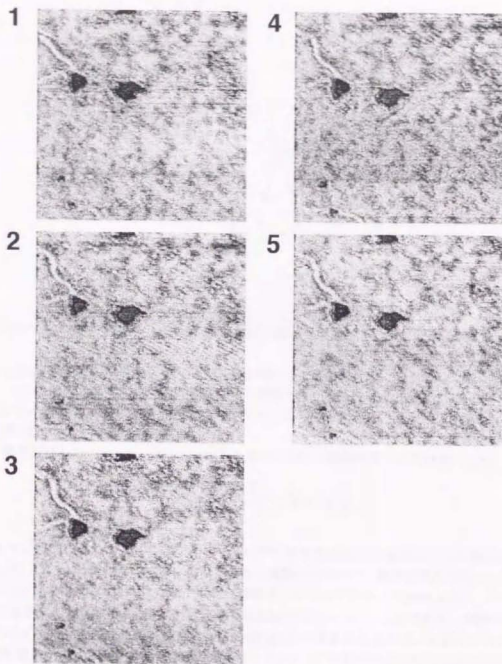
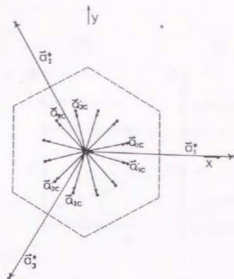


Figure 5.11: 180 K にて連続して得られた 1T-TaS₂ 劈開面の定電流 STM 像 ($196.8 \times 196.8 \text{ nm}^2$)。試料バイアス電圧は +100 mV、制御電流は 0.1 nA。



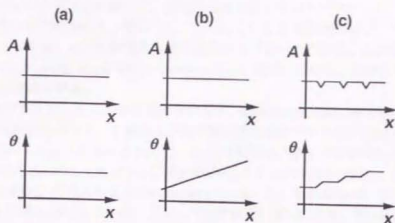


Figure 5.13: CDW のオーダーパラメータ ϕ_{1l} の大きさ A と位相 θ の空間変化。(a) C 相、(b) I 相、(c) NC 相の場合。

Nakanishi と Shiba は、系の自由エネルギー関数 F を、 $\phi_{jl}(\mathbf{r})$ の汎関数として

$$\begin{aligned}
 F = & \sum_l \int d^2r \left[\sum_{j=1,2,3} \left\{ \phi_{jl}^* A_j (Q_{Cj} i \nabla, T) \phi_{jl} + B |\phi_{jl}|^4 + C |\phi_{jl}|^2 |\phi_{j+1l}|^2 \right. \right. \\
 & \left. \left. + E \operatorname{Re}(\phi_{1l}^* \phi_{j+1l}^*) \right\} + D \operatorname{Re}(\phi_{1l} \phi_{2l} \phi_{3l}) \right] \\
 & + \sum_l G \int d^2r \sum_{j=1,2,3} \operatorname{Re}(e^{i\theta} \phi_{jl}^* \phi_{j+1l} + a e^{i\theta'} \phi_{jl}^* \phi_{j+2l})
 \end{aligned} \quad (5.2)$$

という形に書き下した。但し $\phi_{4l} \equiv \phi_{1l}$ である。 A_j 、 B 、 C 、 E 、および D に比例する項は面内の自由エネルギーに相当し、 G に比例する項は第 2 近接層までの層間相互作用を表す。Landau-Ginzburg の方法に従って、自由エネルギー最小の条件を変分問題として扱い、 $\phi_{jl}(\mathbf{r})$ の可能な形を決定する。詳細は文献に譲るが [50] [51] [82] [52]、ここでは特に、C 相および NC 相における層間のスタッキングの問題に関する結果を概説する。

第 2 近接の相互作用を無視した Walker と Withers の計算 (式 (5.2) の G に比例する項で $a = 0$ とすることに相当) によれば、C 相における最近接層間のスタッキングとして実現の可能性があるものは、Figure 5.14 に示す 7 タイプである。図は Ta 原子面を真上 (層に垂直な方向) から見たもので、円は Ta 原子を表している。第 l 層における CDW の極大位置が黒い円の位置にあるときに、第 $l+1$ 層における極大値はグレーの円上に位置することを示す。系の対称性から明らかのように、(a) ~ (c)、(d) ~ (f) はそれぞれ縮退している。尚、(a) (あるいは (b)、(c)) と (d) (あるいは (e)、(f)) は、Ta 原子の配置だけから見ると一見縮退しているようであるが、実際にはその上下にある S 原子の配列を含めて考えると、縮退は解ける [82]。そこで、以後 Nakanishi

と Shiba に従い、それぞれのスタックを (a) $\rightarrow \sigma_{c1}$ 、(b) $\rightarrow \sigma_{c2}$ 、(c) $\rightarrow \sigma_{c3}$ 、(d) $\rightarrow \bar{\sigma}_{c1}$ 、(e) $\rightarrow \bar{\sigma}_{c2}$ 、(f) $\rightarrow \bar{\sigma}_{c3}$ 、(g) $\rightarrow \tau_c$ という記号で示す。5.2 の G の項における位相因子 $e^{i\phi}$ が、 σ_{c1} 、 $\bar{\sigma}_{c1}$ 、 τ_c のいずれが最も安定になるかを決定する。

Nakanishi と Shiba は第 2 近接までの相互作用を探り入れ (式 (5.2) の最終項で $a = 0.1$ とした)、スタッキングの秩序を計算した。実現可能なスタッキングパターンは、上記 7 タイプのスタックの組み合わせで作られる。そのうち、Tanda らによる X 線回折のデータ [75] を最も良く説明するスタッキングは、 τ_c と σ_c が交互に繰り返されるパターンである。これを $(\tau_c \sigma_c)$ と表す。 σ_c のところでは、 σ_{c1} 、 σ_{c2} 、 σ_{c3} のうち 1 つがランダムに選ばれるので、全体として長距離秩序の存在しないことが特徴である。

NC 相におけるスタッキングは C 相に準ずるが、discommensuration の存在が重要な役割を果たす。理論的可能性のうち、X 線および電子線回折の実験データ [66] [21] に合致するスタッキングパターンは、 (σ_{h2}) と表されるもので、 σ_{h2} と呼ばれるスタックが単純に繰り返される 3 倍周期の秩序状態である。Figure 5.15 (a) に示すのが σ_{h2} スタックの様子である。円は Ta 原子を示す。第 1 層における CDW の極大および discommensuration を、それぞれ黒い原子および黒い実線で示すと、第 1+1 層におけるそれは、グレーで示す位置に重ねられる。第 1 層における 1 つのドメインが、第 1+1 層の discommensuration により 3 つの領域に分けられ、それぞれの領域が σ_{c1} 、 σ_{c2} 、 σ_{c3} スタックに相当する点がポイントである。同じ規則に従ってさらに第 1+2 層を重ねると、discommensuration の相対的位置関係は、Figure 5.15 (b) のように、いわゆる Triple Honeycomb パターンを形成することが分かる。第 1+3 層では元の第 1 層と同じ配置に戻り、全体として 3 倍周期の長距離秩序を持つスタッキングとなる。

このように、NC 相における σ_{h2} スタックと C 相における σ_c スタックとは本質的に同じものであるから、NC 相から C 相への転移に際して起こる最も重要な変化は、1 層おきに τ_c スタックが挿入されることであろう。 τ_c のところでは CDW が同位相で重なるため、 σ_c スタックよりも層間距離がやや大きくなっていると考えられる。事実 Figure 2.18 のように、熱膨張率の測定結果は、結晶が NC-C 転移点で c 軸方向に急激に伸びることを示している [67]。これに伴い、電子の c 軸方向への運動はより制限され、電子構造は 2 次元的な色彩を強めることが期待される。

5.3.5 系の次元性と Mott 転移

Mott 転移については Chapter 2、2.5 にて定性的に述べたが、系の次元性と Mott 転移の関係について考察するため、Hubbard モデルと呼ばれる理論的枠組みに対応させながら [49] [68] [35]、再度ここで概説する。

Hubbard モデルは、電子間 Coulomb 相互作用を取り入れた、tight binding 的な多電子モデルであるが、単純化のため Coulomb 相互作用の長距離部分を無視して、2 つの電子は同じ原子サイトにきたときのみ反発エネルギー U を感じるとする。幅の十分に狭いバンドの電子に対しては、電子の密度は格子イオンの近くに集中しており、 U は非常に大きくなるため、Hubbard モデルによる取り扱いが正当化されると考えられる。Hubbard ハミルトニアンは

$$H = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (5.3)$$

のように書かれる。 $a_{i\sigma}^\dagger$ 、 $a_{i\sigma}$ はそれぞれ、サイト i での電子の生成、消滅演算子である。 σ はスピンの方向を示す。また、 $n_{i\sigma} \equiv a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma}$ は数演算子と呼ばれ、その固有値は電子数である。電子は Fermi

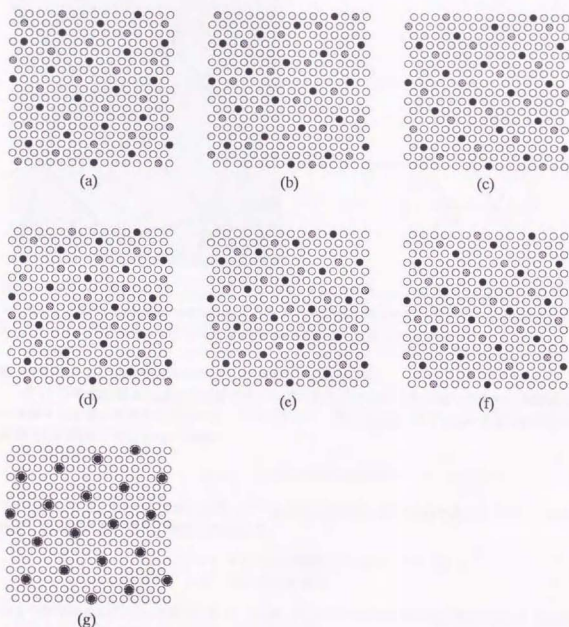


Figure 5.14: C 相における最近接層間のスタッキング。円は Ta 原子を表す。第 l 層における CDW の極大位置が黒い原子位置にあるときに、第 $l+1$ 層における極大値がグレーの原子上に位置することを示す。それぞれ、(a) σ_{c1} 、(b) σ_{c2} 、(c) σ_{c3} 、(d) $\bar{\sigma}_{c1}$ 、(e) $\bar{\sigma}_{c2}$ 、(f) $\bar{\sigma}_{c3}$ 、(g) τ_c という記号で表される。

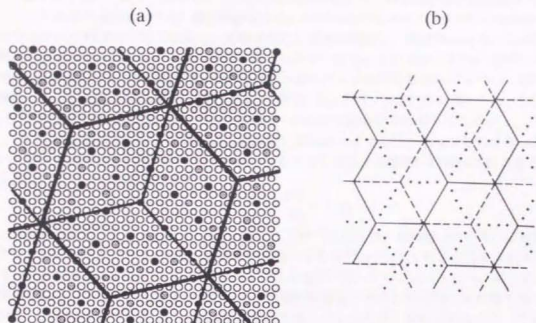


Figure 5.15: NC 相における (σ_{h2}) スタッキング。(a) σ_{h2} スタック。第 l 層における 1 つのドメインが、第 $l+1$ 層の discommensuration により 3 つの領域に分けられ、それぞれの領域が σ_{c1} 、 σ_{c2} 、 σ_{c3} スタックに相当する。(b) Triple Honeycomb 構造の (σ_{h2}) スタッキング。

格子であるから、固有値は 0 または 1 の 2 通りしか存在しない。

式 (5.3) の右辺第 1 項は異なる原子サイト間の電子のホッピングを表しており、本質的に電子の運動エネルギーの総和に対応する。トランスファー積分 t_{ij} は、格子点 j から i への遷移の確率振幅（行列要素）で、正しい定義は

$$t_{ij} = - \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \Delta V(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d^3x \quad (5.4)$$

である。ここで、 $\Delta V(\mathbf{r})$ は原子が並んでいるときと原子が 1 個だけのときとのポテンシャルエネルギーの差である。但し、実際の計算には、

$$t_{ij} = \begin{cases} -t & i \text{ と } j \text{ が最近接原子の場合} \\ 0 & \text{それ以外の場合} \end{cases} \quad (t > 0) \quad (5.5)$$

のような単純化がしばしば適用される。一方、式 (5.3) 右辺第 2 項は電子間 Coulomb 相互作用によるポテンシャルエネルギーであり、同一サイトの 2 電子間にのみはたらくとする近似が既に含まれている。原子内相互作用 U は

$$\begin{aligned} U &= \left\langle \frac{e^2}{r_{12}} \right\rangle \\ &= \iint \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\phi(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi(\mathbf{r}_2)|^2 d^3x_1 d^3x_2 \end{aligned} \quad (5.6)$$

である。

これら2項のバランスにより、電子系の性質が決定する。電子数が格子点の数に等しいとき、平均して各格子点にちょうど1電子が存在する。Hubbard ハミルトニアンで、 t に比例するバンドエネルギーの利得を U が上回ると、各格子点に1電子が局在し、絶縁体になる。これを電子の励起スペクトルから見れば、本来半分だけ満たされていたバンドが Fermi レベルを境にエネルギーギャップを挟んで2つに分裂する。低エネルギー側のバンドを下部 Hubbard バンド、高エネルギー側のバンドを上部 Hubbard バンドと呼ぶ。下部 Hubbard バンドは完全に満たされ、上部 Hubbard バンドは完全に空となる。バンドの分裂幅は t の小さい極限で U に等しくなる。

$U \rightarrow 0$ の極限でのバンド幅を B 、配位数（最近接サイトの数）を z としたとき、 $B = 2zt$ という関係が成り立つ。 B/U が1程度の値よりも小さくなると絶縁体への転移が起こると考えられ、Hubbard によれば、転移の条件は

$$\frac{B}{U} = \frac{2zt}{U} = 1.15 \quad (5.7)$$

と見積もられる。ここで注意すべきことは、 t/U が一定ならば、配位数 z が小さいほど絶縁体になりやすいという点である。一般に系の次元が低くなるほど z は小さくなると考えられるから、これは、次元が低くなるほど Mott 転移しやすくなると言い換えてもよいであろう。従って、仮に電子間相互作用の強さに変化がない場合でも、構造相転移など何らかの理由により電子系の次元が下がり、有効なホッピングサイトが減少するようなことがあれば、それが原因となって金属から絶縁体への転移が生じる可能性があると考えられる。

5.3.6 STM 探針誘起相転移のメカニズム

以上のことを踏まえ、STM 探針により Mott 転移（あるいは NC-C 転移）が誘起される現象のメカニズムについて考察する。

5.3.4 で見たように、 $1T\text{-TaS}_2$ の NC-C 転移では、層内の構造変化に劣らず、層間のスタッキングパターンも大きく変化する。その構造変化が電子系の性質に与える最大の影響は、層に垂直な方向への運動が制限されることであると言える。5.3.5 の議論によれば、これが Mott 転移の原因となる可能性は十分にある。従って、例えばバルクの転移点より高い温度でも、探針と表面の相互作用によって表面層のスタッキングが局所的に変更を受けるようなことがあれば、その領域のみ Mott 絶縁体になる可能性もあると考えられる。

探針と表面の相互作用については Chapter 7 にて考察するが、そのうちの1つに静電的引力相互作用が考えられる。バイアス電圧のために探針・表面間に電場が生じるため、表面は探針に向かって引き上げられるような力を受けると期待される。このような場のもとでは、層間距離が大きいスタックほどより安定になると期待されるため、 σ 型のスタックが κ 型のスタックに変換し、同時にその領域で Mott 転移が起こる可能性がある。

一旦 Mott 転移してしまった領域は元に戻ることはなく、安定にその状態を維持する。これは、この転移が大きなヒステリシスをもつ1次の相転移であり、NC-C 転移点の近傍では過冷却、すなわち既に最安定相が C 相になっているためであると考えれば無理なく理解できる。このために、走査を繰り返すと Mott 転移した領域はただ一方的に拡大する。

ここで述べたメカニズムが正しいかどうかを検証するための実験としては、以下のようなものが考えられる。第1に、静電的相互作用が原因ならば、そのエネルギーはバイアス電圧に比例するはずであるから、バイアス電圧を変化させ、それが大きいときほどより効果が顕著に現れることを確かめればよい。第2に、 σ スタックが κ スタックになった領域では層間距離が広がるため、表面

のモフォロジーとしてはそこだけが盛り上がるはずである。これを確かめるには、Mott-Hubbard ギャップよりも十分大きいバイアス電圧をかけて STM 観察し、転移した領域が盛り上がって見えることを確かめればよい。なぜなら、トンネリングに寄与する状態数は、バイアス電圧がギャップより十分大きい時には等しくなければならないため（状態数保存の条件）、像に現れる凹凸は局所状態密度の差による寄与を含まず、純粋に表面モフォロジーを反映すると考えられるからである。第3に、 σ スタックが π スタックになるとき、CDW のピーク位置が第2近接の原子位置まで移動しなければならないため、転移した領域とそうでない領域との境界付近で CDW に歪みが生じることを原子レベルの STM 観察により確かめればよい。

5.4 結論

1T-TaS₂ の NC-C 転移点の上側の近傍で、局所的に低温相が存在し得ることを STM 観察により見出した。また、それらの領域は探針の走査により誘起されることがわかった。そのメカニズムとしては、探針・表面間の静電的相互作用のために層間のスタッキング状態が変化し、電子系の次元が下がることで Mott 転移が起こるという描像が有力と考えられる。一旦転移した領域は、転移の大きな1次性を反映し安定にその状態を維持した。転移した領域では転移点以下で観測されるのと同様な Mott-Hubbard ギャップを含むトンネルスペクトルが得られた。金属領域と Mott 絶縁体領域のいずれに関しても、それが存在し得る最小の大きさは 5 nm 程度であった。これは系のコヒーレンス長の直接的な指標を与えるものと考えられる。

Chapter 6

Mott 転移に伴う表面下不純物の STM 像変化

6.1 背景

表面下における欠陥や不純物の、STM による観察例の報告が相次いでいる [19] [32] [95] [16]。時には表面から数層深いところに埋もれた不純物が STM 像にはっきりと現れ、また特に低温での観察においては、不純物像の周囲にリング状の振動 (Friedel 振動) が観測されることもある [83]。これらの構造のコラゲーションの振幅は、最表面の原子などに比べても大きい。STM 像は探針・表面間の真空領域における電子密度をなぞったものであるから、通常は最表面層からの寄与が支配的であり、このような構造が観察されることは一見奇妙に思える。

最近発表された Kobayashi の理論的研究によれば [38]、これらの現象は、不純物の作るポテンシャルによりバルクのバンド電子が散乱された結果、ポテンシャルの周囲に電子の定在波が生じ、これが表面に達して STM 像に現れるものと解釈される。また、そのコラゲーションは、不純物の種類や深さだけでなく、散乱される電子の波長に敏感に依存すると予想される。

このような背景から、本研究では、 $1T-TaS_2$ における表面下不純物の STM 観察を行い、その電子構造さらには相転移現象との関連について考察した。

6.2 実験方法

試料としては、ヨウ素化学気相輸送法によって作製した $1T-TaS_2$ の単結晶を用いた。

測定に使用した STM 装置は、Chapter 3 にて詳細を述べた、新開発の超高真空低温 STM システムである。実験は 5×10^{-10} Torr の超高真空中で行った。STM 本体の冷却には液体窒素を用い、 $1T-TaS_2$ の NC-C 転移点 (180 K) に対して上側の近傍 (192 K) の NC-CDW 状態、直下 (180 K) の C-CDW 状態、十分低温 (123 K) の C-CDW 状態にて、それぞれ測定を行った。探針としては機械研磨した Pt/Ir (80:20) ワイヤを用いた。

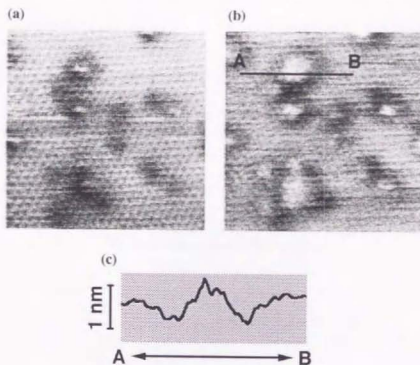


Figure 6.1: C-CDW 状態の 123 K にて得られた 1T-TaS₂ 表面の定電流 STM 像 ($35.1 \times 35.1 \text{ nm}^2$)。制御電流は 0.7 nA。(a) 試料バイアス電圧+200 mV の場合。(b) 試料バイアス電圧-200 mV の場合。(c) (b) 中に示した線分 AB 上の断面プロフィール。

6.3 結果と考察

6.3.1 1T-TaS₂における表面下不純物の STM 像

Figure 6.1 (a)、(b) は 123 K にて得られた 1T-TaS₂ の STM 像である。両者は同一の領域を走査したもので、試料バイアス電圧はそれぞれ、(a) +200 mV、(b) -200 mV となっている。C-CDW の周期構造 (ピーク間距離 $\sim 1.2 \text{ nm}$) を背景として、いずれの像にも、直径数 nm の異常な構造が多数観察される。これらの構造のコラゲーションはバイアス電圧に大きく依存しており、特に負バイアスの (b) では、直径もより拡大し、大きく盛り上がった中心部をリング状に囲んだ領域が取り囲むという、特徴的な振動構造 (Friedel 振動) として観察されている。(c) は (b) 中に示した線分 AB 上の断面プロフィールであり、コラゲーションの振幅は、背景の CDW ($\sim 0.2 \text{ nm}$) などよりもはるかに大きく、1 nm にも及ぶことがわかる。正バイアスの (a) では、多くは振動を伴わない負のコラゲーションとして観察されているが、ところどころには Friedel 振動も見える。

これらの構造は、それに重なり合って CDW もはっきりと観察されていること、バイアス電圧によってサイズが大きく変化的ること、超高真空中での観察であることなどから、吸着した有機分子等に由来するものとは考えにくく、表面下不純物に帰着させるのが最も自然な解釈であると思われる。コラゲーションの振幅や振動の周期などは、Kobayashi の理論研究によれば [38]、固体中のバンド電子の波長に大きく依存すると期待される。これに従えば、Figure 6.1 (a)、(b) に見られる不純物像の見え方の違いは、バイアス電圧の違いにより観察している電子の波長が異なる

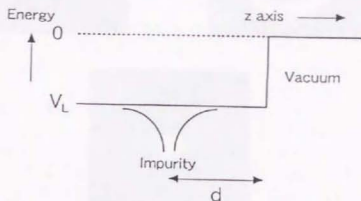


Figure 6.2: 計算に用いられたモデルポテンシャル。

るためであると理解することができる。

6.3.2 表面下不純物による電子散乱とSTM像 - Kobayashiの理論 -

ここで、これまでの実験結果の理解を深めるとともに以下の議論の助けとするため、最近発表された、Kobayashiによる表面下不純物のSTM像に関する理論を概観しておく。

KobayashiはFigure 6.2に示すようなポテンシャル配置を仮定した。不純物ポテンシャルとしては、遮蔽されたCoulombポテンシャル

$$V(r) = f_0 \frac{e^{-\mu r}}{r} \quad (6.1)$$

が用いられた。これは、不純物レベルの電子（不純物の周囲に束縛されている電子）によるCoulombポテンシャルの遮蔽効果を取り入れたものである。 f_0 はポテンシャルの強さ、 μ は遮蔽距離の逆数である。問題は、散乱ポテンシャルを摂動として扱う解析的方法と、数値計算により厳密に求める方法との両面から解かれた。

主要な結果は以下の通りである。Friedel振動が現れるためには、注目するバンド電子の波長が不純物ポテンシャルの遮蔽距離よりも十分に長いことが必要である。この条件が満たされれば、電子はs波的に散乱され、散乱波は固体内を伝播することができる。このため、入射波との干渉により生じる定在波も広い空間領域に広がることになり、深く埋められた不純物による散乱の影

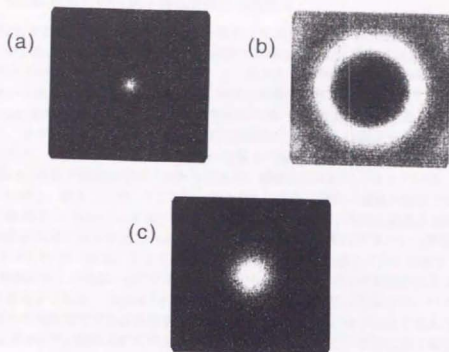


Figure 6.3: 数値計算により求められた表面下不純物の STM 像。

響が表面にまで及ぶ。この条件下で振動論的に求められた表面のコラゲーション Δz は

$$\Delta z(r_{\parallel}, d) = \frac{1}{2\sqrt{2}W} \log\left[1 + \frac{24f_0k}{\mu^2} \frac{kd}{(k\sqrt{r_{\parallel}^2 + d^2})^3} \frac{\sin(2k\sqrt{r_{\parallel}^2 + d^2})}{2}\right] \quad (6.2)$$

と書かれる。 W は仕事関数、 k は対応するバンド電子の波数、 r_{\parallel} は不純物からの表面に平行な方向への距離、 d は不純物の深さである。 $r_{\parallel} \gg d$ となる領域では、Friedel 振動の水平方向の波長は $1/(2k_F)$ にほぼ等しくなることがわかる。 $r_{\parallel} \ll d$ となる領域では、Friedel 振動の水平方向の波長は $1/(2k_F)$ よりも長くなる。また中心付近のコラゲーションは、深さと共に振動し、正負いずれの値もとれる。表面のポテンシャル壁における電子波の散乱の効果により、不純物の深さが比較的浅い領域では、深さが増すとともにむしろコラゲーションの振幅も大きくなり、深さが電子の波長程度のときに振幅は最大となる。

これに対して、散乱される電子の波長が不純物ポテンシャルの遮蔽距離よりも十分短い場合には、散乱波は原子スケールの距離で急激に減衰するため、STM 像のコラゲーションは振動せず、 $\sim 1/r_{\parallel}^3$ 、 $\sim 1/d^3$ で単調に減衰する。このため、不純物像は小さなスポットとしてのみ観察され、また深い不純物は像に現れない。

数値計算により求められた、典型的な STM 像の例を Figure 6.3 に示す。(a)、(b) は $\mu \gg k$ の場合に相当し、STM 像に振動が現れている。(c) は $\mu \ll k$ の場合で、コラゲーションは距離に対し単調に減少している。

6.3.3 Mott 転移に伴う電子構造変化と不純物像

1T-TaS₂の場合、Figure 6.1 のような構造は室温下での STM 観察においては見られない。Chapter 7 で論じが、室温で観察される表面下不純物ないし欠陥の像は、Figure 7.8 で見るように、直径は CDW の波長程度、コラゲーションの大きさもやはり CDW の振幅と同程度の、振動を伴わない小さなものである。また、その濃度も低温で観察されるよりもずっと少ない。

こうした室温と低温 (123 K) との観察結果の違いは何を意味するであろうか。考えられる解釈として、まず第 1 に、系を冷却する過程で雰囲気に含まれる有機分子等が表面に吸着することが挙げられる。しかし、これは 6.3.1 で述べた通りの理由から、可能性が低い。第 2 に、室温では温度が高いため電子密度分布がブロードになり、構造が見えにくくなっている、という説明がありうる。しかし、原子、CDW など不純物像よりもはるかに細かい構造が室温でも鮮明に観察できるという事実は、この説明に矛盾する。最も可能性が高いのは、室温と低温との間で起こる、試料物質の根本的な電子構造変化に対応して、表面下不純物像が変化するという解釈である。具体的には、NC-CDW 相 (室温) から C-CDW 相 (低温) への相転移がこれに相当すると考えられる。

この解釈が正しければ、NC-C 転移を通過する直前と直後で不純物像の見え方に劇的な変化が観察されるはずである。Figure 6.4 は、Chapter 5 にて詳しく論じたような、バルクの転移点より高い温度での局所的な相転移を観察したものである。一段暗く落ち込んで見える領域では Mott-Hubbard ギャップが観測されており、低温相 (C-CDW 相) と本質的に同じ電子状態となっている。この領域と、転移がまだ起こっていない領域とを比較すると、明らかに前者においてのみ、Figure 6.1 のような Friedel 振動を伴う構造が認められる。また、Figure 6.5(a)、(b) はバルクの転移点を過ぎた直後での STM 観察結果であるが、表面全体にはっきりと不純物像が認められる。1 つ 1 つの構造に注目すると、(a) 正バイアスに比較して (b) 負バイアスの方が、半径も大きく、大きな正のコラゲーションを持つ点など、Figure 6.1 との共通点も多い。

以上の観察結果から、NC-C 転移に伴って表面下不純物像が劇的に変化的に変化することが明らかとなり、上述の解釈の正しさが裏付けられた。不純物像の変化を引き起こす最大の要因となるべき電子構造変化とは、伝導バンドの Mott-Hubbard 分裂であると考えられる。

6.3.2 の議論によれば、STM 観察に寄与するような Fermi レベル近傍の電子波長が十分に長いことが、Friedel 振動が STM 像に現れる必要条件である。単体の金属結晶など、Brillouin ゾーンが大きく、しかもその約半分までが満たされているような物質では、Fermi レベル付近の電子波長が短く、この条件を満たすことは難しい。逆に、化合物半導体のような物質では、バンドギャップに Fermi レベルが位置するため、 Γ 点に近いギャップ端の状態を観察しやすいほか、単位格子が大きい分だけ Brillouin ゾーンは小さく、バンド電子の平均的な波長も長くなる。実際に、これまで表面下不純物に由来する Friedel 振動と思われる構造が観測されている系は、GaAs[83]、MoS₂[27]、WSe₂[20] [43] などの化合物半導体であり、金属ではない。金属の場合には、最表面の欠陥、不純物、もしくは吸着原子などの周囲やステップ端など、あくまで表面の現象としてのみ、電子定在波が観測されている [12] [26] [13]。

この議論を 1T-TaS₂ の場合に適用すると次のようになる。NC-CDW 状態にある 1T-TaS₂ は Fermi 面をもつ金属であるため、STM 像に現れるのは表面に近い不純物ないしは欠陥の影響だけであり、しかもそのコラゲーションは短い距離で減衰する。ところが NC-C 転移を境に Mott 転移が起こりバンドが分裂すると、半導体と類似の状況が生まれ、深く埋められた不純物に由来する Friedel 振動が表面で観察されるようになる。このような解釈は先の実験結果を定性的によく説明する。

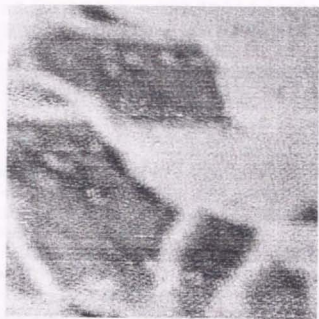
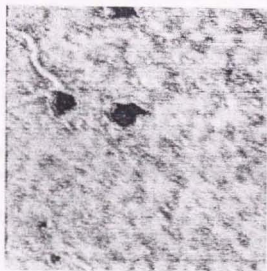


Figure 6.4: 192 K にて得られた 1T-TaS₂ 表面の定電流 STM 像 (75.3 × 75.3 nm²)。試料バイアス電圧は+50 mV、制御電流は 0.2 nA。

(a)



(b)



Figure 6.5: NC-C 転移点直下の 180 K にて得られた 1T-TaS₂ 表面の定電流 STM 像 (196.8 × 196.8 nm²)。制御電流は 0.1 nA。(a) 試料バイアス電圧+100 mV の場合。(b) 試料バイアス電圧-100 mV の場合。

6.3.4 Hubbard バンド内キャリアに対する波動的描像

上述の議論は、Mott-Hubbard ギャップの両側の電子状態に対し、通常のバンド電子と同様な波動的描像が当てはまることを前提としている。Mott 絶縁体に新しく電子を1つ付け加えることを考える [49]。各格子点にはそれぞれ電子が1個ずつ局在しており、新たに電子が加えられたサイトのみが2重占有となる。 i 番目のサイトに余分の電子が存在する状態の多電子波動関数を ψ_i と書くことにすると、その余分の電子が波数 k で運動する状態は、異なる i に対応する ψ_i の線形結合

$$\sum_i e^{ik \cdot a_i} \psi_i \quad (6.3)$$

で表される。但し、 a_i は格子サイト i の位置ベクトルである。様々な k に対応する状態がエネルギーバンドを形成し、これが上部 Hubbard バンドに対応すると考える。ここで ψ_i を i 番目のサイトから電子を取り除いた状態に対応させれば、式 (6.3) はホルの運動を表すと解釈され、これの作るバンドが下部 Hubbard バンドとなる。

しかし、このような単純な描像による解釈が許される確かな根拠はない。ここでの議論は、付け加えられた電子間の相互作用や既に各格子点に1個ずつ存在する電子スピンの存在を、全く無視している。前者の効果は十分に低濃度の場合にはあまり問題にならないとしても、後者の及ぼす影響については考慮が必要である。そこで最後に、この問題に検討を加えておく。

Mott 絶縁体では、各格子点に局在磁気モーメントが存在する。このような状態の固有エネルギーは、Heisenberg ハミルトニアン

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i \cdot s_j \quad (6.4)$$

と同等である。交換相互作用エネルギー J は、Hubbard ハミルトニアン (式 (5.3)) に戻って $t \ll U$ と考え t を摂動として扱った場合、その2次摂動エネルギーとして導かれ、

$$J = \frac{2t^2}{U} \quad (6.5)$$

と与えられる。 J の符号は正であるから、隣接スピンは逆向きになる方が低エネルギーとなる。このため、一般に反強磁性になり得る格子構造の場合には、Mott 絶縁体の基底状態は反強磁性の秩序をもつことが期待される。

反強磁性状態に余分の電子を1つ付け加えると、新たに電子が付け加えられた格子点は2重占有された状態となるため、系のエネルギーは元の状態よりも U だけ高くなる。この新しい電子が隣接する格子点へ次々と飛び移りながら固体中を伝播する可能性について考える。いずれの格子点にも既に1個の電子が存在しているため、余分の電子がどの格子点上に来てとも様に Coulomb 反発 U を感じることであり、その意味では並進に対してエネルギーが不変だと言える。しかし実際には、Pauli の排他律の要請から、このホッピング過程は著しい制限を受ける。新しい電子は今、同一サイトにあるもう1つの電子と反平行のスピンを持っているが、同時に反強磁性秩序のため隣接サイト上の電子スピンとは平行である。従って隣接サイトへのホッピングは禁止され、第2近接サイトにしか跳べないことになる。しかし第2近接サイト間のトランスファー積分の値は極めて小さいため、そのエネルギーに比較して、通常無視している電子間 Coulomb 相互作用の遠距離部分が無視出来なくなるなどの問題が生じてくる。

このような理由から、上部及び下部 Hubbard バンドに対する独立粒子描像が正当化されるかどうかは、一般には自明でない。ちなみに、本研究で対象としている $1T-TaS_2$ では、2 次元三角格子の超周期構造上で Mott 転移が生じている。従って、通常の意味での反強磁性秩序は成立し得ないわけであるが、局在スピンの配列が強磁性的でない限り、基本的には同様の問題が生じると考えられる。

但し、特定の状況下では、Hubbard バンド中の個々のキャリアを、運動量の定まった独立した波動として近似的に扱う可能性がある。その一例は、各格子点の原子が縮退した複数の軌道を持っている場合である [49]。縮退した原子軌道がある場合は、それらの軌道を使って Pauli 原理に抵触せずにホッピングが可能となるため、電子が伝播できると考える。Figure 2.13 (b) のバンド計算によれば、C-CDW を形成した $1T-TaS_2$ では、Fermi レベル付近にいくつかのサブバンドが重なり合っている。従って、Mott 転移が起こった場合にもそのような伝播機構が成立する可能性は十分にある。

Hubbard バンドのキャリアに対して波動的描像が正当化され得る他の可能性としては、Anderson によって提唱された共鳴原子価結合 (Resonating Valence Bond: RVB) 状態を形成している場合が挙げられる [2] [18] [94]。RVB (またはスピン液体) とは、化学における π 共役系などのいわゆる共鳴構造と本質的に等価な概念であり [58]、隣り合うサイト上の 2 個の電子 (= スピン) が 1 重項対を作り、さらに全ての対の組み合わせが共鳴し合い非局在化することによって安定化するということである。この状態では局在スピンは消失し、系は非磁性となる。

実際に、各格子点にスピン $\frac{1}{2}\hbar$ が存在しかつ絶縁体となっている多くの結晶で、反強磁性格子が見つかっていない。また本研究で扱っている $1T-TaS_2$ のような 2 次元三角格子系など、本質的に反強磁性になり得ない格子構造をもちながら、同様な絶縁体となる物質もある。ちなみに、 $1T-TaS_2$ は Figure 6.6 に示すように弱い反磁性である。

計算によれば、1 次元スピン鎖の場合には、反強磁性状態よりも 1 重項対状態の方がエネルギーが低くなるため、必ずスピン対が形成されると期待される。また、これらの対が共鳴し合うことにより、さらにエネルギーは低下すると考えられる。一方、2 次元正方格子の場合には、反強磁性状態の方が単純な (共鳴を考えない) スピン対状態よりもエネルギーが低くなる。従って、スピン対の異なる組み合わせが共鳴構造を作ったときのエネルギーの低下分により、反強磁性となるか RVB 状態となるかが決定する。高温超伝導体の母体となる正方格子の Mott 絶縁体 La_2CuO_4 では、基底状態が RVB 状態となっている可能性も十分高いと考えられている。

さて、本研究で直接問題となる 2 次元三角格子系の場合には、古典的なベクトルスピンモデルで考えると、Figure 6.7 (a) に示すように隣接サイトのスピンの間に 120° の角をなして配列した状態が最低エネルギーを与える。そしてこのエネルギーは、Figure 6.7 (b) のように 1 重項対を形成した状態のエネルギーに等しい。しかし、1 重項対が結晶全体にわたって共鳴している RVB 状態は、対の組み替えによって生じる全ての状態の線形結合で与えられるから、局在スピンの秩序を形成した状態よりも安定であると期待される。

RVB の実現している絶縁体に新たに電子を付け加えるとすると、2 重占有となった格子点は、Pauli 原理により軌道内で 1 重項状態となるため、全体としてスピンを持たない。代わりに、隣接サイトとの 1 重項結合は解かれるため、隣接サイトに 1 つの孤立スピンの生じる (Figure 6.8 (a))。2 重占有の格子点は有効電荷 $-e$ を持つ Bose 粒子 (スピンのため) とみなされ、結晶中を自由に移動し電荷を運ぶことができる。また孤立スピンの方はスピノンと呼ばれ、やはり 1 重項対の組み替えによって独立に動き回ることができる (Figure 6.8 (b))。

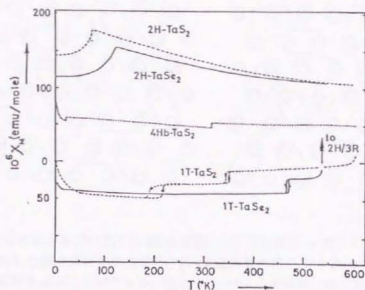


Figure 6.6: $1T\text{-TaS}_2$ の磁化率の温度依存性。

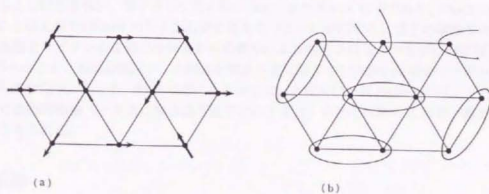


Figure 6.7: 2次元三角格子のスピンの配列。(a) 古典的ベクトルスピンモデルによる最低エネルギー状態。隣接サイトのスピンの向きが互いに 120° の角をなして配列する。(b) 1重項対を形成した状態。局在モーメントは消失し非磁性状態となる。

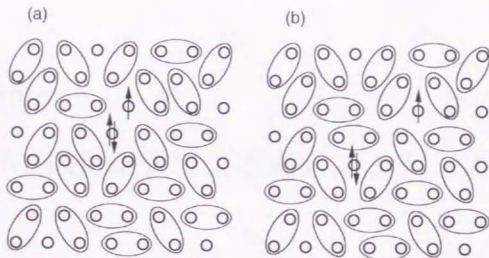


Figure 6.8: 余分の電子を付け加えた RVB 状態。(a) 有効電荷 $-e$ でスピンゼロの 2 重占有サイトと、それに隣接した孤立スピが生じる。(b) 2 重占有の格子点は Bose 統計に従い、結晶中を自由に移動して電荷を運ぶことができる。孤立スピも、1 重項対の組み替えによって独立に動き回ることができる。

電荷を持たないスピノンの方は、反平行の 2 つのスピノン同士による対消滅、対生成などもありうるなど、単純に電子の運動と対応付けることができない。これに対して、Bose 粒子である 2 重占有サイトの実空間における運動は、電荷 $-e$ に特徴付けられ、必然的に電子の運動と 1 対 1 に対応する。十分に濃度の低い場合には、ほぼ独立した自由な粒子として固体中を伝播することができると思われる。

但し、この Bose 粒子と電子とは異なる量子統計に従うため、それぞれの運動量 (= 波数) を同一視することはできない。電子として見る時にはあくまで Fermi 粒子であり、Pauli の原理に従う。このことは上部 Hubbard バンドが有限の幅をもつことに対応する。電子の運動量は 2 重占有サイトの運動とスピノンの運動との両方からの寄与により決定されると考えなければならない。

以上述べたことと類似の議論が、絶縁体状態から逆に電子を引き抜いた場合 (= ホールを導入した) にも成り立つ。従って、RVB 状態にある系では、上部及び下部 Hubbard バンド内のキャリアに対して波動的描像 (= 自由に動き回る粒子という見方) を当てはめることが、ある程度許容されると考えられる。

6.4 結論

1T-TaS₂において、NC-C 相転移点を境に、STM 像に現れる表面下不純物像のコラゲーションが劇的に変化することを見出した。NC-CDW 相では、不純物像は CDW の波長程度の直径をもつスポットとしてのみ観測されるのに対し、C-CDW 相ではコラゲーションの振幅 1 nm、直径数 nm に及ぶ、振動を伴う構造が現れる。これは、NC-C 転移に連動して起こる Mott 転移のために伝導バンドが分裂し、Fermi レベル付近の電子の有効な波長が長くなるためと考えられる。

Chapter 7

STM 探針走査による表面エッチング

7.1 背景

STM および AFM を用いて種々の遷移金属ダイカルコゲナイド単結晶の表面を一層ごとにエッチングできるという報告例がある [57] [15] [40] [36] [37]。これは、探針の走査を単純に繰り返すだけで、いくつかの欠陥を核として穴が生成し、それが徐々に拡大していくというものである。Parkinson は、STM による実験を大気中で行い、 SnSe_2 、 TiSe_2 、 NbSe_2 など様々な層状物質の表面を一層ごとに取り除けることを初めて発見した [57]。この仕事の拡張として行われた AFM による実験においても、同様なエッチング現象が見出された [15]。Delawski と Parkinson は、STM を用いた場合と AFM を用いた場合とでエッチピットの形状やエッチング速度が近いことから、どちらの場合も同様に、探針と表面の間の機械的な相互作用がエッチングを引き起こしていると結論した。さらに、雰囲気に含まれる水分量が多いほど AFM によるエッチング速度が増すということもわかった [15]。このことは、水分子の吸着層がエッチングプロセスにおいて重要な役割を果たしている可能性を示唆している。Kim らは、真の真空トンネルが達成されている超高真空中においては STM によるエッチングが起これないと報告しているが [36]、これは機械的なエッチング機構という描像を支持するものであった。

しかし一方で、Parkinson の STM による実験の結果 [57] は、上記の結論に矛盾するように思われる点をいくつか含んでいる。例えば、トンネル電流の値は探針・試料間距離に対して常に指数関数的変化を示し、また不活性なヘリウムガス中でもエッチングが観測されている。特に、 MoSe_2 、 WSe_2 、 MoS_2 などいくつかの物質は、比較的高いバイアス電圧のもとでのみエッチングされるという結果から、電場や電流がエッチング現象において重要な役割を果たしている可能性も示唆される。

そこで、吸着分子の影響のない超高真空中における 1T-TaS_2 の STM エッチングについて詳細な実験を行った。雰囲気の影響を明らかにするため、大気中および超高真空中でそれぞれ劈開した表面を、ナノスケールのモフォロジーとエッチング速度の両面から比較した。またエッチングの核となる欠陥のミクロな構造について、原子分解能の観察により検討した。エッチング速度に対するバイアス電圧の依存性も探針・試料間距離一定の条件下で調べた。以下に続く節でこれらの実験結果について報告した後、それらを矛盾なく説明するエッチング機構について考察する。

(a)



(b)

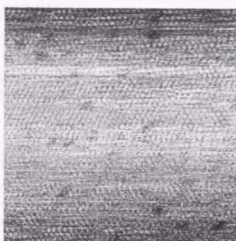


Figure 7.1: 試料バイアス電圧 20 mV、制御電流 0.7 nA の定電流モードにて測定された 1T-TaS₂ の STM 像 ($50 \times 50 \text{ nm}^2$)。 (a) は大気中で劈開後 10 分以内に超高真空チャンバーに導入した試料、(b) は 5×10^{-10} Torr の超高真空中で劈開した試料。

7.2 実験方法

1T-TaS₂ の単結晶は通常のヨウ素化学気相輸送法によって作製した。電気抵抗率の温度依存性の測定から、1T 相の同定を行った。

STM による実験は 5×10^{-10} Torr の超高真空中で行った。実験に先立ち、大気中または超高真空中にて単結晶を劈開することにより新しい表面を準備した。STM 装置は、Chapter 3 で詳述したものを用いた。制御用電子回路やコンピュータのソフトウェアもまた、研究室で独自に開発したものである。探針としては機械研磨した Pt/Ir (80:20) ワイヤを用いた。

7.3 結果と考察

7.3.1 大気中で劈開した表面のエッチング

Figure 7.1 (a) と (b) はそれぞれ、大気中および超高真空中で劈開した 1T-TaS₂ 表面の STM 像である。大気中で劈開した試料は、劈開後 10 分以内に超高真空チャンバーに導入した。STM 観察は制御電流 0.7 nA、試料バイアス電圧 20 mV の定電流モードにて行った。一見して明らかに、超高真空中で劈開した表面は原子レベルで平坦であったのに対し、一旦大気に曝した表面は nm のオーダーで粗く、不規則であった。ちなみに超高真空劈開の試料では約 1.2 nm の周期をもつ CDW が明確に観察されている。

大気中で劈開した試料の不規則な表面層は、Figure 7.2 (a) ~ (d) のように、探針走査の繰り返しにより容易に取り除かれる。その下から現れた新しい表面は、超高真空中で劈開した表面と同様に原子レベルで平坦であった。言い換えれば、大気に汚染された試料においても、超高真空中で STM 走査を行うことにより、容易に清浄表面を作り出すことができる。ここで強調しておきたいのは、単純な探針走査の反復以外に特別な表面処理操作、例えば電圧パルスの印加などは、一切行っていないことである。以上の結果は、大気に含まれる何らかの成分が 1T-TaS₂ 表面を化学的に変質させ本来の結晶構造を破壊しているか、あるいは表面に吸着して厚い汚染層を形成しているものと解釈することができる。Delawski らは AFM によるエッチング実験において、湿度が高いほどエッチング速度が増加することを報告している [15]。このことから、本研究において観察された表面の変質（あるいは汚染）は、大気中に含まれる水分によるものである可能性は高いと考えられる。

エッチングされた領域を横切った断面図を Figure 7.3 に示す。ステップエッジの盛り上げりのためステップの見かけ上の高さは 1 nm 程度に見えるが、エッジから充分はなれたところでのバックグラウンドの高低差から見積もられる最表面層の平均的な厚さは、この物質の c 軸長、0.619 nm [79] に近い。このことから、最表面層の由来は大気中で化学的に変質した表面単位層である可能性が高いと考えられる。しかし、例えば吸着分子の層など、他の可能性が消えた訳ではない。表面の不規則な層の完全な同定は STM だけでは事実上不可能で、XPS など他の分析手法を合わせて用いる必要があると考えられる。

7.3.2 清浄表面のエッチング

以下に示すデータは全て、大気中で変質（汚染）した表面層をエッチングすることで準備した、清浄表面において得られたものである。しかし、そのデータは超高真空中でへき開した表面上で得られたものと本質的に同様のものであることを確かめてある。

Figure 7.4 (a) ~ (h) は、ほぼ同一の走査範囲で順に得られた定電流 STM 像である。制御電流と試料バイアス電圧はそれぞれ、0.7 nA、20 mV である。これらはの値は、この物質に対して通常の STM 観察を行う際に選ばれる、典型的な条件である。1T-TaS₂ においては、隣り合う 2 つの S 原子面の間の結合が van der Waals 的で非常に弱いため、劈開によって得られる表面は必ず S 原子面であることがよく知られている。(a) に示される初期表面は、CDW 超周期といくつかの欠陥構造を除けば、原子レベルで平坦であることがわかる。

同じ領域で探針の走査を繰り返していると、Figure 7.4 (b) のように、いくつかの欠陥位置に穴が形成される。一旦形成された穴は走査のたびに拡大するが、このとき、深さは基本的に変化せず水平方向にのみ広がる（(c) ~ (f)）。穴の底は初期表面と同様に原子レベルで平坦であり、CDW も明瞭に観察される。清浄表面のエッチング速度は汚染表面のそれよりもはるかに遅かった。(g)、(h) は (f) からさらにエッチングを進めたものであるが、走査方向を 90° 回転させている。これらの STM 像によれば、エッチングは走査方向により速く進行する傾向があるように思われる。

Figure 7.5 は Figure 7.4 (g) の断面プロファイルを示したものである。穴のエッジは鋭く、底は平らであり、深さは c 軸長のおよそ 2 倍である。Figure 7.6 は別の穴の断面図であるが、こちらの場合、初期表面と底を除いてもさらに 2 つのテラスが観察されている。個々のステップの高さは c 軸長にほぼ等しい。つまりこの穴の深さは、最も深いところで c 軸長の約 3 倍である。以上

(a)



(b)



(c)



(d)

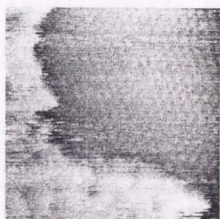


Figure 7.2: 大気中で劈開された 1T-TaS₂ 表面において順に得られた定電流 STM 像 (25 × 25 nm²)。試料バイアス電圧は 20 mV、制御電流は 0.7 nA。

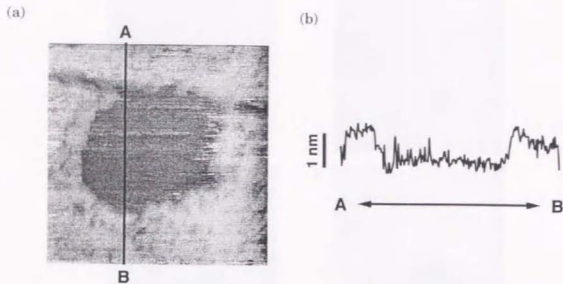


Figure 7.3: (a) 1T-TaS₂の汚染表面のエッチングにより形成された穴のSTM像 (75 × 75 nm²)。試料バイアス電圧は20 mV、制御電流は0.7 nA。(b) (a)のSTM像中の線分ABに沿った断面のプロファイル。

の結果より、清浄表面におけるエッチングは必ずしも一層ごとには進行せず、一般に穴（エッチピット）の深さは単位層の厚さの整数倍であることがわかった。

Figure 7.7はエッチングにより形成された穴の底で得られた高解像度のSTM像である。(a)には、個々のS原子、CDW、さらに三角格子状に並んだ4つのCDWドメインが[90][8]、いずれも明瞭に観察されている。また、さらに狭い走査範囲で得られた(b)、(c)においては、それぞれ像の上部中央付近に一段と暗く落ち込んで見える箇所がある。これは、我々の試料において観察される典型的な「欠陥」の像である。「欠陥」は丁度CDWの波長と同程度の大きさの構造として現れている。Figure 7.8(b)は、(a)中に示された「欠陥」を横切る4本の線分、A-A'、B-B'、C-C'、D-D'に沿った、断面プロファイルを示したものである。いずれの断面においても、一定の間隔で並んだS原子に対応する凹凸が明瞭に確認できる。この結果は、STM像に見られる「欠陥」の多くは、最表面のS原子面に由来するものではないことを示している。従って「欠陥」は、Ta原子面における格子間原子や置換原子[92]、あるいはvan der Waalsギャップに挿入された不純物などに対応するものと考えられる。もしそれらの欠陥の表面からの深さがエッチングの核生成段階での穴（エッチピット）の深さを決定していると仮定すれば、穴の深さに様々なものがあるという事実が無理なく理解できる。Chapter 6で紹介したように、最近の理論研究によれば、STM像における欠陥像の凹凸は、そのもととなる表面下不純物の深さに大きく依存することが期待される[38]。このことを考えあわせれば、ある特定の深さの穴が他に比較して形成されやすくなることも十分に考えられる。一方、過去の大気中でのエッチング実験では、エッチングは常に一層ごとに進行すると報告されている[57][15][40][36]。このことは、清浄表面と汚染表面ではエッチングの核生成機構が異なっている可能性のあることを示唆している。本研究によって示された

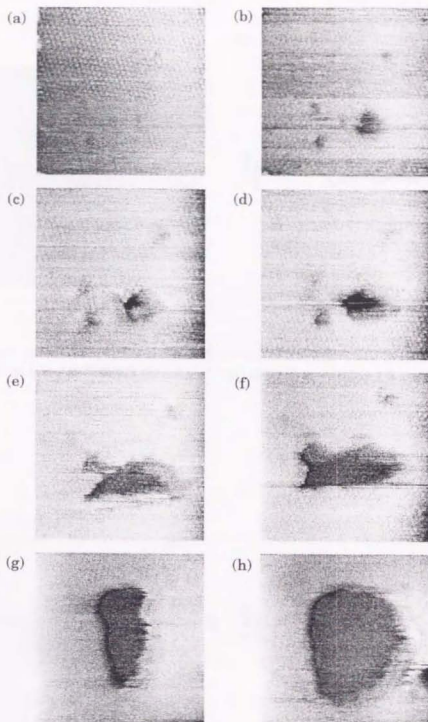
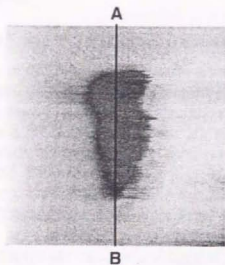


Figure 7.4: 清浄な $1T\text{-TaS}_2$ 表面において順に得られた定電流 STM 像 ($37.5 \times 37.5 \text{ nm}^2$)。試料バイアス電圧は 20 mV、制御電流は 0.7 nA。

(a)



(b)

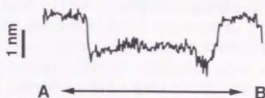
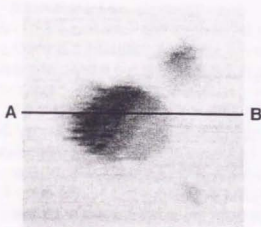


Figure 7.5: (a) $1T\text{-TaS}_2$ の清浄表面に形成された穴の STM 像 ($37.5 \times 37.5 \text{ nm}^2$)。試料バイアス電圧は 20 mV、制御電流は 0.7 nA。 (b) (a) の STM 像中の線分 AB に沿った断面のプロファイル。

(a)



(b)



Figure 7.6: (a) $1T\text{-TaS}_2$ の清浄表面に形成された穴の STM 像 ($28.5 \times 28.5 \text{ nm}^2$)。試料バイアス電圧は 20 mV、制御電流は 0.7 nA。 (b) (a) の STM 像中の線分 AB に沿った断面のプロファイル。

ように、大気中では最表面の単位層のみが変質しエッチングされやすくなっている可能性が高く、この効果が支配的となれば、不純物の深さ等に関係なくエッチングは常に一層ごとに進行すると思われる。

7.3.3 エッチング速度のバイアス電圧依存性

± 10 mV から ± 2 V までの様々な試料バイアス電圧下で、エッチング実験を行った。このとき、電圧の変化に際して探針・試料間距離が一定に保たれるよう、制御電流の設定値も同時に調節した。Figure 7.9 はそのうち 3 つの電圧値に対する結果を例として示したものである。1 つの列を構成する 5 つの STM 像は、一定の電圧および同一の走査範囲に対して連続して得られたものである。対応する試料電圧値はそれぞれ、(a) ~ (e) +10 mV、(f) ~ (j) +500 mV、(k) ~ (o) +1 V である。明らかに +10 mV の場合は、それよりも数十倍以上電圧（電場）の大きい他の 2 者に比較してエッチング速度が遅い。このことから、電圧値が低いほどエッチングが起こりにくくなるという傾向は否定できないと思われる。しかし、エッチング速度のデータはばらつきが非常に大きく、電圧、電流値とエッチング速度との間に定量的な関係を見出すことは出来なかった。また、電圧の極性の違いはエッチング速度に対し有意の影響を与えなかった。エッチング過程は、探針先端の構造、エッチピットの大きさや形状、核生成の中心となる欠陥の種類や深さなどに、強く依存すると考えられる。従って、定量的な議論を行うには、大量なデータの蓄積と統計的な処理が本質的に必要となるであろう。

7.3.4 エッチング機構

Delawski らは、STM 探針と AFM カンチレバーとが非常によく似たエッチング現象を引き起こすという事実から、少なくとも大気中では、試料表面と探針の間の機械的な相互作用がエッチングの主要な原因であると結論している [15]。しかし本研究によれば、超高真空中でも、原子像観察に通常用いられるのと同じ電圧、電流条件でエッチングが起こることがわかり、さらに、探針・試料間距離を 1 nm 以上の範囲にわたって変化させても、エッチング現象に定性的な変化は生じないこともわかった。このことから、超高真空中でのエッチングを単純な機械的接触によるものと解釈することは困難であると考えられる。吸着分子と表面との化学反応によって電解蒸発による表面加工が促進されるという報告もあるが [62] [48] [60] [39]、超高真空中の清浄表面でエッチングが起こっている本研究の場合には、やはり当てはまらない。

清浄な 1T-TaS₂ 表面のエッチング現象は、以下のようにして無理なく理解できる。まず、探針先端と試料表面との間に何らかの相互作用が存在すると仮定する。仮にその相互作用が表面原子間の化学結合を一度に切断できるほど大きいものではないとしても、探針の走査を繰り返すうちに、構造的な不安定性の大きい欠陥やステップエッジの近傍に、局所的な転位が徐々に形成されてゆくであろう。そしてその局所的な転位がある程度まで増加すると、原子クラスターが表面から脱離する。このプロセスによって穴の生成や拡大がもたらされると考えることができる。

超高真空 STM における探針・試料間相互作用の候補としては、1) ステップエッジにおけるフィードバック応答の瞬間的な遅れによる機械的接触、2) ステップエッジにおける表面原子のダンゲリングボンドと探針先端原子の間の化学結合 [15]、3) 探針・試料間の静電的（引力）相互作用、4) トンネル電流による局所的 Joule 加熱、などが挙げられる。Figure 7.4 に見られるように、生成した穴は走査方向に沿ってより早く拡大する傾向がある。このことは、ステップエッジでの

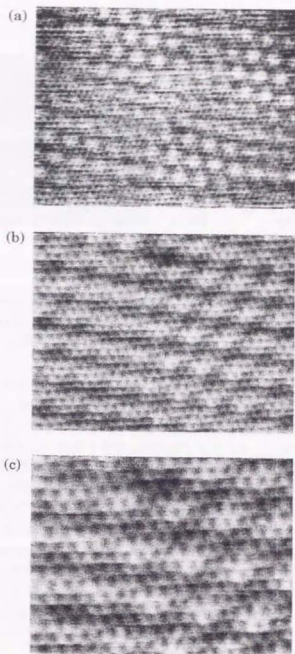


Figure 7.7: 清浄な 1T-TaS₂ 表面に形成された穴の底で得られた高解像度の定電流 STM 像。試料バイアス電圧は 20 mV、制御電流は 0.7 nA。走査範囲はそれぞれ、(a) $15 \times 11 \text{ nm}^2$ 、(b) $10 \times 7.5 \text{ nm}^2$ 、(c) $6.3 \times 4.7 \text{ nm}^2$ 。

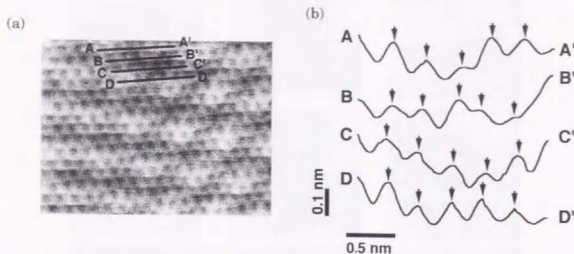


Figure 7.8: (a) 清浄な $1T\text{-TaS}_2$ 表面に形成された穴の底で得られた高解像度の定電流 STM 像 ($6.3 \times 4.7 \text{ nm}^2$)。試料バイアス電圧は 20 mV、制御電流は 0.7 nA。 (b) (a) 中の線分 A-A'、B-B'、C-C'、D-D' に沿った断面プロファイル。矢印は個々の S 原子を示す。

機械的接触（相互作用 1）が超高真空 STM によるエッチングにおいても重要な寄与をなしていることを示唆している。しかし、走査速度を十分に遅くしたときでもエッチングはやはり観測されることを考えると、相互作用 2～4 の寄与も無視できない。特に、初期表面に原子の欠損やステップエッジが存在しない場合でも核生成が起こることから、少なくとも穴の生成段階においては、静電引力や局所的ジュール加熱がむしろ支配的であると思われる。

ちなみに、ここで論じている静電的な効果とは、いわゆる「電解蒸発」[1] [42] [29] [28] と同じものではない。本研究で試料として用いた TaS_2 と類似の結晶構造を持つ MoS_2 や NbSe_2 表面で電解蒸発を起こさせるには、試料に +5 ～ 7 V の電圧パルスを加えることが必要な上、負の電圧パルスに対しては、逆に探針先端から原子クラスターが脱離し試料表面に付着することがわかっている [39] [29]。一方、本研究では、エッチング現象ははるかに低いバイアス電圧値で起こり、電圧の極性には依存しない。最近、Kondo らによって提案されたモデル、SITE (the local Sublimation Induced by Tunneling Electrons) も [39]、本研究の場合には当てはまらない。この機構による表面加工は、表面原子の結合エネルギーに相当する大きなバイアス電圧を必要とするからである。

7.4 結論

真の真空トンネルが実現している超高真空中での、STM 探針による $1T\text{-TaS}_2$ の表面エッチングについて調べた。大気一旦曝された劈開表面は粗く不規則なモフォロジーを持つことが超高真空中での STM 観察の結果から示され、大気中では水蒸気などにより最表面層が変質している可能性が示唆された。この変質した表面層は探針走査により容易に取り除かれ、新たに露出した表

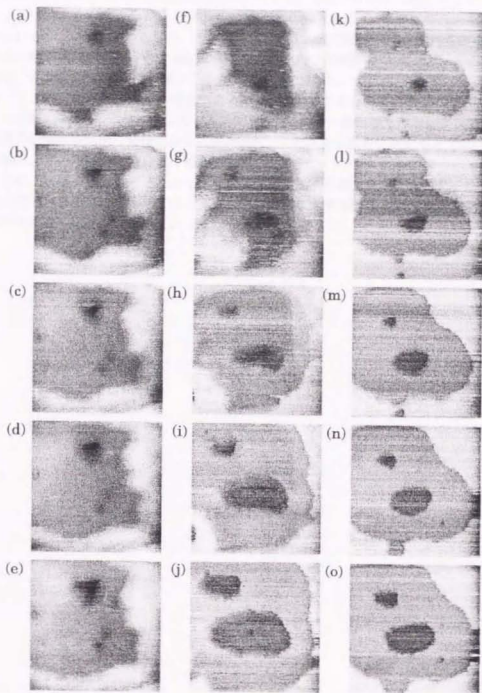


Figure 7.9: 3つの異なるバイアス電圧下でそれぞれ連続して得られた $1T\text{-TaS}_2$ の定電流 STM 像 ($50 \times 50 \text{ nm}^2$)。試料バイアス電圧は (a) ~ (e) +10 mV、(f) ~ (j) +500 mV、(k) ~ (o) +1 V。制御電流値は、電圧を変化させるにあたって探針・試料間距離を一定に保つように設定した。

面では明瞭な CDW の像が得られた。

STM によるエッチングは清浄表面においても起こることがわかった。エッチング速度は汚染表面よりもはるかに遅かった。清浄表面におけるエッチングは、穴の核生成とその水平方向への拡大という、2つの段階からなる。核生成は「欠陥」位置で起こるが、これらの「欠陥」は Ta 面の欠損や格子間原子、もしくは van der Waals ギャップへの挿入不純物など、表面内部の構造に由来することが、STM 観察の結果からわかった。穴の深さは、その生成の核となった欠陥の深さを反映している可能性があるが、常に単位 c 軸長の整数倍であった。

穴の核生成とその成長を含むエッチング現象は、探針・表面相互作用によってステップエッジや欠陥の近傍に局所的な転位が徐々に蓄積され、これがある限界に達すると TaS₂ のクラスターが脱離する、という描像で無理なく説明できる。エッチングは数十 mV の低いバイアス電圧下でも起こるが、電圧を高くすると、エッチング速度が増加する傾向が見出された。このことから、清浄表面でのエッチングにおいては、エッチング機構に対する静電相互作用や局所的 Joule 加熱の寄与が大きいことが示唆される。

結論

本研究では、層状物質における相転移現象を題材に、固体の電子物性研究における STM という実験装置・手法の可能性を検証した。

Chapter 4では、原子レベルで測定位置を指定したトンネル分光の結果に基づき、 $1T-TaS_2$ のC-CDW相において観測されたエネルギーギャップか、電子相関の効果によるMott-Hubbard型のものであることを指摘した。この実験の最も重要なポイントは、一様な電子状態にある系でも、単位格子の内部では電子の見出される確率密度は空間的に変化していることに注目し、その空間変化を実際に測定することでバルクの電子状態を議論した点である。これは、STSと他の手法とを分ける最も本質的な点を、最大限に利用した実験であると言える。

Chapter 5では、バルクのNC-C転移点より高い温度でも、Mott局在を伴う低温相が局所的には存在し得ることを、STM観察とnmスケールのSTS測定により見出した。現れた低温相のサイズや、低温相と高温相の境界部分について、詳細な観察を行うことにより、系のコヒーレンスや構造と電子相関の関係などの問題について、重要な知見が得られた。さらに、低温相の出現は探針と表面の相互作用によって誘起されるものであることが、データを注意深く分析することで明らかになった。このことは、系に内在する豊かな物理をSTM探針というツールを用いて表に引き出し、観測可能にしたことを意味する。すなわち、STMの持つ表面操作手法としての側面が、新たにバルクの物性研究に重要な寄与をなし得ることを示した結果である。

Chapter 6では、STM像に現れる表面下不純物像の変化から、Mott絶縁体状態となったC-CDW相において、Hubbardバンド内に注入されたキャリアに対し波動的描像が成立すること、また、その有効な波長は転移する前の金属状態と比較して長いこと、などの結論に至った。この結論は、STM像が、単なる表面のモフォロジーを反映したものではなく、むしろ結晶中を動き回る電子の状態を表したものであることの認識から導かれたものである点を強調しておきたい。

Chapter 7では、真の真空トンネルが実現している超高真空中でSTM探針の走査によって引き起こされる、 $1T-TaS_2$ の表面エッチング現象について論じた。その結果、探針と表面の間にはたらく相互作用として、静電相互作用や局所的ジュール加熱の寄与が重要であるなどの知見が得られた。この実験は、STMが計測手段であると同時に、計測対象に有意の変化を引き起こす可能性を有することを、改めて示唆した。

以上の実験結果およびそこから引き出された結論は、いずれも、他の実験手法からはもちろんのこと、STMを単純に高分解能の顕微鏡として捉えただけでは得られない、ユニークなものばかりである。序論においても強調したMicroscopy、Spectroscopyという側面に加え、Surface Modification Methodとしての機能を組み合わせることにより、STMは非常に高いパフォーマンスを演じることができる。このような視点に基づいた実験が、今後も物性研究をはじめ基礎から応用にわたる幅広い分野において、重要な役割を果たしていくことが大いに期待される。

Bibliography

- [1] S. Akari, R. Möller, and K. Dransfeld, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 243 (1991).
- [2] P. W. Anderson, *Materials Res. Bull.* **8**, 153 (1973).
- [3] H. Bando, H. Tokumoto, A. Zettl, and K. Kajimura, *Ultramicroscopy* **42-44**, 1627 (1992).
- [4] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961).
- [5] Ravindra N. Bhatt and W. L. McMillan, *Phys. Rev. B* **12**, 2042 (1975).
- [6] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [7] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983).
- [8] B. Burk, R. E. Thomson, A. Zettl, and J. Clarke, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3040 (1991).
- [9] B. Burk, R. E. Thomson, J. Clarke, and A. Zettl, *Science* **257**, 362 (1992).
- [10] R. Claessen, B. Burandt, H. Carstensen, and M. Skibowski, *Phys. Rev. B* **41**, 8270 (1990).
- [11] R. V. Coleman, W. W. McNairy, and C. G. Slough, *Phys. Rev. B* **45**, 1428 (1992).
- [12] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Nature* **363**, 524 (1993).
- [13] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Science* **262**, 218 (1993).
- [14] B. Dardel, M. Grioni, D. Malterre, P. Weibel, Y. Baer, and F. Lévy, *Phys. Rev. B* **45**, 1462 (1992).
- [15] E. Delawski and B. A. Parkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 1661 (1992).
- [16] Ph. Ebert, Xun Chen, M. Heinrich, M. Simon, K. Urban, and M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2089 (1996).
- [17] P. Fazekas and E. Tosatti, *Physica B* **99**, 183 (1980).
- [18] P. Fazekas and P. W. Anderson, *Phil. Mag.* **30**, 423 (1974).
- [19] R. M. Feenstra, J. M. Woodall, and G. D. Pettit, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1176 (1993).

- [20] H. Fuchs, Th. Schimmel, M. Lux-Steiner, and E. Bucher, *Ultramicroscopy* **42-44**, 1295 (1992).
- [21] K. K. Fung, J. W. Steeds, and J. A. Eades, *Physica B* **99**, 47 (1980).
- [22] R. Gaisch, J. K. Gimzewski, B. Reihl, R. R. Schlittler, M. Tschudy, and W. D. Schneider, *Ultramicroscopy* **42-44**, 1621 (1992).
- [23] I. Giaever, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 147 (1960).
- [24] I. Giaever and K. Megerle, *Phys. Rev.* **122**, 1101 (1961).
- [25] T. Hasegawa, W. Yamaguchi, J.-J. Kim, W. Wei, M. Nantoh, H. Ikuta, K. Kitazawa, A. Manivannan, A. Fujishima, and K. Uchinokura, *Surf. Sci.* **314**, 269 (1994).
- [26] Y. Hasegawa and Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1071 (1993).
- [27] W. M. Heckl, F. Ohnseorge, G. Binnig, M. Specht, and M. Hashmi, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1072 (1991).
- [28] K. Hirose and M. Tsukada, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 150 (1994).
- [29] S. Hosoki, S. Hosaka, and T. Hasegawa, *Appl. Surf. Sci.* **60/61**, 643 (1992).
- [30] T. Ishiguro and H. Sato, *Phys. Rev. B* **44**, 2046 (1991).
- [31] T. Ishiguro and H. Sato, *Phys. Rev. B* **52**, 759 (1995).
- [32] M. B. Johnson, O. Albrechtsen, R. M. Feenstra, and H. W. M. Salemink, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2923 (1993).
- [33] 鹿兒島誠一, "一次元電気伝導体" (裳華房 1982).
- [34] 神谷格, 博士論文: *Development of the Field-Ion Scanning Tunneling Microscope and Its Applications*, 東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 (1989).
- [35] 川畑有郷, "電子相関", *パリティ物理学コース クローズアップ*, (丸善 1982).
- [36] Y. Kim, J.-L. Huang, and C. M. Lieber, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3404 (1991).
- [37] Y. Kim and C. M. Lieber, *Science* **257**, 375 (1992).
- [38] K. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **54**, 17029 (1996).
- [39] S. Kondo, M. Lutwyche, and Y. Wada, *Appl. Surf. Sci.* **75**, 39 (1994).
- [40] C. M. Lieber and Y. Kim, *Thin Solid Films* **206**, 355 (1991).
- [41] J. W. Lysing, S. Skala, J. S. Hubacek, R. Brockenbrough, and G. Gammie, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 1897 (1988).

- [42] I.-W. Lyo and P. Avouris, *Science* **253**, 173 (1991).
- [43] S. N. Magonov, H.-J. Cantow, M.-H. Whangbo, *Surf. Sci.* **318**, L1175 (1994).
- [44] R. Manzke, T. Buslaps, B. Pfalzgraf, M. Skibowski, and O. Anderson, *Europhys. Lett.* **8**, 195 (1989).
- [45] L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. B* **8**, 3719 (1973).
- [46] W. L. McMillan, *Phys. Rev. B* **14**, 1496 (1976).
- [47] W. L. McMillan, *Phys. Rev. B* **16**, 643 (1977).
- [48] W. Mizutani, J. Inukai, and M. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L815 (1990).
- [49] Sir N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions* 2nd Edition, (Taylor & Francis, 1990); 小野嘉之, 大槻東巳 訳, "金属と非金属の物理" (丸善 1996).
- [50] K. Nakanishi, H. Takatera, Y. Yamada, and H. Shiba, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **43**, 1509 (1977).
- [51] K. Nakanishi and H. Shiba, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **43**, 1839 (1977).
- [52] K. Nakanishi and H. Shiba, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53**, 1103 (1984).
- [53] Ph. Niedermann, R. Emch, and P. Descouts, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 368 (1988).
- [54] S. Noutomi, T. Futatsugi, M. Naito, and S. Tanaka, *Solid State Commun.* **50**, 181 (1984).
- [55] OMICRON VAKUUMPHYSIK GMBH, Taunusstein, Germany.
- [56] H. Ozaki, T. Mutoh, H. Ohshima, A. Okubora, and N. Yamagata, *Physica B* **117** and **118**, 590 (1983).
- [57] B. Parkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7498 (1990).
- [58] L. Pauling, *The Chemical Bond*, (Cornell University Press, New York, 1967).
- [59] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, (Clarendon Press, Oxford, 1955); 碓井恒丸, 小出昭一郎, 有山正孝, 上村沈 訳, "固体の量子論" (吉岡書店 1958).
- [60] R. M. Penner, M. J. Heben, N. S. Lewis, and C. F. Quate, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1389 (1991).
- [61] D. W. Pohl, *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 54 (1987).
- [62] J. P. Rabe, S. Buchholz, and A. M. Ritcey, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 679 (1990).
- [63] Ch. Renner, Ph. Niedermann, A. D. Kent, and Ø. Fischer, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 965 (1990).

- [64] Ch. Renner, Ph. Niedermann, A. D. Kent, and Ø. Fischer, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 330 (1990).
- [65] R. R. Schulz and C. Rossel, *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 1918 (1994).
- [66] C. B. Scruby, P. M. Williams, and G. S. Parry, *Philos. Mag.* **31**, 255 (1975).
- [67] O. Sezerman, A. M. Simpson, and M. H. Jericho, *Solid State Commun.* **36**, 737 (1980).
- [68] 斯波弘行, "ハバード・モデル", *数理科学*, 29 (サイエンス社, 4/1988).
- [69] O. Shiino, unpublished.
- [70] C. G. Slough, W. W. McNairy, C. Wang, and R. V. Coleman, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1036 (1991).
- [71] N. V. Smith, S. D. Kevan, and F. J. DiSalvo, *J. Phys. C* **18**, 3175 (1985).
- [72] S. J. Stranick, M. M. Kamna, and P. S. Weiss, *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 3211 (1994).
- [73] A. Suzuki, M. Koizumi, and M. Doyama, *Solid State Commun.* **53**, 201 (1985).
- [74] 高山一, "電荷密度波・スピン密度波", *岩波講座 現代の物理学* 18, 157 (岩波書店 1993).
- [75] S. Tanda, T. Sambongi, T. Tani, and S. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53**, 476 (1984).
- [76] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1985).
- [77] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
- [78] S. H. Tessmer, D. J. Van Harlingen, and J. W. Lyding, *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 2855 (1994).
- [79] A. H. Thompson, F. R. Gamble, and J. F. Revelli, *Solid State Commun.* **9**, 981 (1971).
- [80] R. E. Thomson, B. Burk, A. Zettl, and J. Clarke, *Phys. Rev. B* **49**, 16899 (1994).
- [81] UNISOKU Co., Ltd., Hirakata, Osaka, Japan.
- [82] M. B. Walker and R. L. Withers, *Phys. Rev. B* **28**, 2766 (1983).
- [83] M. C. M. M. van der Wielen, A. J. A. van Roij, and H. van Kempen, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1075 (1996).
- [84] R. Wiesendanger and H.-J. Güntherodt (eds.), *Scanning Tunneling Microscopy III* (Springer Series in Surface Science 29), Springer-Verlag ©1993.
- [85] J. W. G. Wildöer, A. J. A. van Roy, H. van Kempen, and C. J. P. M. Harmans, *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 2849 (1994).
- [86] J. A. Wilson, F. J. DiSalvo, and S. Mahajan, *Adv. Phys.* **24**, 117 (1975).

- [87] J. A. Wilson, J. Phys. Condens. Matter **2**, 1683 (1990).
- [88] E. L. Wolf (ed.), *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy* (International Series of Monographs on Physics 71), Oxford University Press ©1985.
- [89] R. Wolkow and P. Avouris, Phys. Rev. Lett. **60**, 1049 (1988).
- [90] X. L. Wu and C. M. Lieber, Science **243**, 1703 (1989).
- [91] X. L. Wu and C. M. Lieber, Phys. Rev. Lett. **64**, 1150 (1990).
- [92] X. L. Wu, P. Zhou, and C. M. Lieber, Phys. Rev. Lett. **61**, 2604 (1988).
- [93] 山口渡, 長谷川哲也, 北沢宏一, 固体物理 **29**, 213 (1994).
- [94] 芳田奎, "RVB 模型とその物理的描像", 数理科学, 22 (サイエンス社, 4/1988).
- [95] J. F. Zheng, X. Liu, N. Newman, E. R. Weber, D. F. Ogletree, and M. Salmeron, Phys. Rev. Lett. **72**, 1490 (1994).

謝辞

初めて自然科学研究の世界に入門して以来、本研究論文完成に至るまでの間、実に多くの方々にお世話になった。

私にとって、山藤馨教授は導師、北沢宏一教授は研究者の概念、岸尾光二教授はプロの定義、長谷川哲也助教授は手本、であった。4人の恩師は、実に驚くべき忍耐をもって私の成長を見守って下さった。師らは今後も私の原点であり、支えであり、目標である。生田博志助手からは真摯、下山淳一助手からはタフネス、菅原宏治助手からはバランスを学んだ。W. Wei 氏は実験を、黒木影康氏は機械工作を、初めて私に教えた。南任真史氏の努力と反骨、平家誠嗣氏のユーモアと没頭は、私に常に警告を発した。Ju-Jin Kim 氏は私に解答を提示した。奥谷昌之氏、小澤理樹氏、高木昭彦氏、広田恵之氏、綿打敏司氏らとは互いに刺激し合い、励まし合った。椎野修氏の合成した良質の単結晶と、古瀬晴邦氏、岩崎達哉氏はじめ日本真空技術(株)のスタッフが製作した超高真空装置は、私の研究にとって最も重要な土台である。STM グループの諸氏との議論は大変実り多いものであった。その他、北沢研究室、山藤研究室、岸尾研究室の諸氏はいつも私に刺激的かつ快適な環境を提供した。河津瑋教授、宮村一夫講師には本研究をまとめるにあたり有益な議論と激励を賜った。

以上の方々に心より感謝を申し上げる。

本当にありがとうございました。



