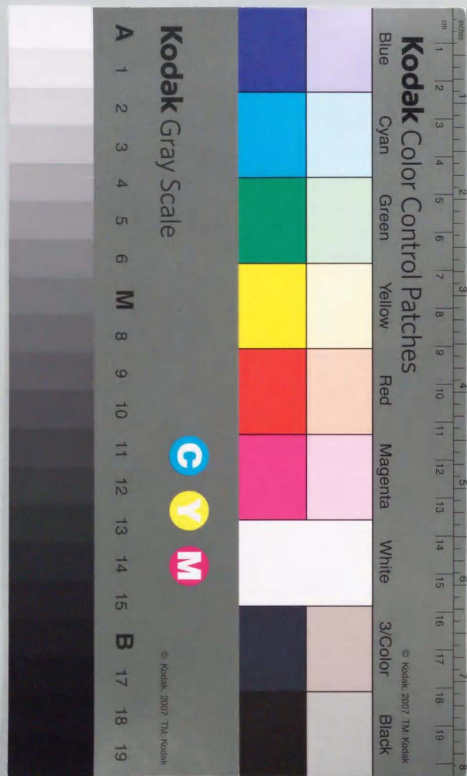


学位論文

シリコン表面上のインジウムの吸着構造と
電子構造の研究

平成10年12月博士（理学）申請

東京大学大学院理学系研究科
物理学専攻
武田 さくら



①

学位論文

シリコン表面上のインジウムの吸着構造と
表面電気伝導の研究

平成10年12月博士（理学）申請

東京大学大学院理学系研究科
物理学専攻
武田 さくら

目次

1章. 本研究の背景と目的

- 1-1. 本研究の背景
- 1-2. 本研究の目的

2章. 実験装置、実験方法

- 2-1. 超高真空装置の製作
 - (1) 高磁場印可型MBE超高真空装置の製作
 - (2) 低温型試料ホルダーの製作と伝導度測定
- 2-2. 低温走査トンネル電子顕微鏡
- 2-4. 光電子分光

3章. In吸着Si(111)表面の相図

- 3-1. RHEEDによる実験
- 3-2. 考察
- 3-3. まとめ

4章. Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In表面へのInの吸着

- 4-1. RHEEDによる構造観察と考察
- 4-2. 伝導度の測定結果と考察
- 4-3. XPSによるバンドベンディングの測定と考察
- 4-4. 構造転移、伝導度変化に関する考察

5章. Si(111)- 7×7 表面へのInの吸着構造

- 5-1. 構造変化のRHEEDによる観察と考察
- 5-2. 伝導度の変化と考察
- 5-3. 低温吸着構造のSTM像と考察
 - (1) 領域AのSTM観察と考察
 - (2) 領域BのSTM観察と考察
 - (3) 領域CのSTM観察と考察
- 5-4. まとめ

6章. 低温におけるSi(111)- 4×1 -In超構造の相転移

- 6-1. 背景
- 6-2. 原子構造の変化-RHEEDによる観察
 - (1) 300Kから90KにおけるRHEEDパターンを観察の結果
 - (2) 考察
 - (3) RHEED強度の温度依存性の測定と考察
- 6-3. 電子状態の変化-ARUPSによる測定
 - (1) 室温 4×1 -In構造の表面電子状態
 - (2) フェルミ面マッピングによる 4×1 -In構造のフェルミ面の測定
 - (3) 4×1 -In 構造(RT)と 8×2 -In構造(130K)の表面電子状態の比較

- 6-4. 相転移の起源に関する考察
- 6-5. 4×1 -In、 8×2 -In表面超構造のSTMによる観察
- 6-6. まとめ

7章. 結論

謝辞

第1章 本研究の背景と目的

1-1 本研究の背景

超高真空中の結晶の清浄表面や吸着表面で形成される表面超構造は、その構成要素である基板原子や、吸着原子のバルク結晶構造とは全く異なる原子配列及び電状態を持つ。表面超構造は超高真空中の表面という極限環境で形成された新物質であると言える。また、表面吸着量が増加すると、表面超構造の影響のもとに数Å～数nmの厚さを持った超薄膜や、微結晶が形成される。そのサイズの小さいことから、これらもまたバルク結晶と異なる物理的性質を持つ。表面に形成される構造を総称して表面構造と呼ぶ。これら表面環境に形成される表面構造がどのような電気的、磁氣的、光学的性質を持つのか、興味ある問題である。これらの観点にたった表面構造の物性研究が、近年盛んに試みられている。[文献1-1]。特に電気的性質に関して、近年、Hasegawaらは超構造を経由する伝導度の測定を行い、 $Ag-\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 、 $Ag-\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ /Si(111)という金属的な電子状態を持つ超構造の伝導度を測定することに成功した[文献1-2]。原子1層で形成される表面超構造が計測される伝導度を持たないという従来の予測[文献1-3]を打破し、計測される大きさの伝導度を持つことを明らかにした意義は大きい。また、表面の動的な現象が伝導度の変化に寄与することも明らかになった[文献1-2]。伝導度というプローブを通じて、表面のさまざまな情報が得られるのである。

表面という極限環境の特記すべき特徴は、系の直接観察が可能であるという点である。特に1980年代の走査トンネル顕微鏡（STM）、走査トンネル分光（STS）の開発[文献1-4]によって、表面構造の原子構造または局所電子状態密度（LDOS）の原子スケールでの実空間観察が可能になった。これまで表面及び結晶内部の構造決定手段として用いられてきた回折法と比較すると、回折法では欠陥、分域等系の乱れに関して統計的な情報が得られるのに対し、実空間観察では相補的に、乱れの構造を微視的に観察できる。STM、STSを用いた研究報告例として興味深いものに、LDOSの測定による、鉄原子で形成されたポテンシャル井戸に閉じ込められたCu(111)表面状態電子の定在波[文献1-5]、また半導体表面に形成された、金属的電子状態を持つ表面超構造の表面伝導電子がステップに散乱されることによって形成する定在波[文献1-6]、などの実空間観察がある。また、表面超構造の分域境界の構造、構造転移中のステップの動きなどの観察から得られる情報は、構造の決定に重要な役割を果たしている。このような局所的な現象（乱れ）の可視化は、表面構造の研究のみならず、固体内の研究にも新展開をもたらすはずである。

表面構造は低次元系という観点からも興味が持たれる。低次元物質では、その低次元性に由来して、パイエルス転移、また1次元電子系の朝永-ラッティンジャー流体としての振るまい等が発現することが報告されている[文献1-7]。低次元物質としてはこれまでにカルコゲナイト酸化物、遷移金属酸化物、1次元有機伝導体等が用いられ、研究が行われてきた。低次元系である表面構造でも、これらの性質が発現することが期待される。表面これらの現象が発現した場合、STM等で観察し、バルク的な低次元物質の研究では得ることのできない、欠陥、分域等に関する微視的な情報を得ることができる。よってこれらの現象の発現を表面で探索することは重要である。

Si(111)表面は清浄表面を得ることが比較的容易であり、またテラス幅が広いことから、表面研究の初期の頃から研究対象として広く用いられてきた。清浄Si(111)表面に形成される 7×7 超構造の原子配列は、長い論争の末、1980年代に今日よく知られているDAS構造として決着した[文献1-8]。金属原子がSi(111)表面上に1原子層以下吸着して形成される超構造についても多くの研究が行われている。特に、Ag、Au、I、II、III族原子が形成する吸着超構造については盛んに研究され、吸着超構造の原子配列等知見が蓄積されている。しかし、これら表面構造の室温以下の温度領域における研究例は多くない。

III族原子Inの吸着するSi(111)表面は被覆量によって多様な表面超構造を形成する系として知られている。また、エレクトロマイグレーション[文献1-9]や、表面垂直電場による構造転移[文献1-10]など多彩な現象をしめす。さらに、シリサイドを形成せず、急峻な界面を作るため、金属超薄膜を研究するのに適した系である。このような室温以上の基板温度におけるIn/Si(111)表面構造の性質に関する研究は数多くなされているが、低温におけるIn/Si(111)表面構造の性質については、いまだ研究例がなく、いっさい明らかでない。

1-2 本研究の目的

本研究は、低温におけるIn吸着Si(111)表面構造の形成過程、また低次元性に由来する現象の発現の探索、解明を目的として行った。

予備実験として、In/Si(111)系の室温から低温における構造を調べ、相図を作成し、そこから以下の3つの項目について、実験を行った。

- (1) 基板を低温にすることによる効果を調べるため、室温で $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In表面上に吸着したInが引き起こす構造転移のメカニズムを伝導度測定から調べ明らか

- にし、この構造転移が温度を冷却することによってどう影響をうけるか室温と比較し明らかにする。
- (2) Si(111)-7×7表面上の低温でのInの成長過程、超薄膜の構造と性質について、RHEED、伝導度及びSTMを用いて調べる。
- (3) 4×1⇌8×2相転移について相転移中、もしくは相転移前後における構造、電子状態、低温STM観察、伝導度測定を行う。相転移の起源を明らかにするため、4×1-In構造と8×2-In構造の相違点を調べる。

以上の実験のうち、低温での表面超構造の性質を調べるために必要な、RHEEDを備えた低温実験用真空チャンバー装置及び低温試料ホルダーの製作を行う。

文献

- [文献1-1] 科学技術振興事業団戦略的基礎研究推進事業
「量子効果等の物理現象」研究領域第2回シンポジウム予稿集
- [文献1-2] S. Hasegawa and S. Ino, Phys. Lett. 68, 1192 (1992)
X. Tong, S. Hasegawa and S. Ino, Phys. Rev. B 55, 1310 (1997)
Y. Nakajima, X. Tong, T. Nagao, S. Takeda and S. Hasegawa,
Phys. Rev. B 59 6782 (1997)
- [文献1-3] M. Henzler, in Surface Physics of Materials 1, ed. J. M. Blakely
(Academic Press, New York, 1975) p. 241
- [文献1-4] G. Binnig and H. Rohrer, Rev. Mod. Phys. 59 615 (1986)
- [文献1-5] M. F. Crommie, C. P. Lutz and D. M. Eigler; Science 262 218
(1993)
- [文献1-6] N. Sato, T. Nagao, S. Takeda, and S. Hasegawa, Phys. Rev. B 59
(15 Jan. 1999)
- [文献1-7] レビューとして、G. Gruener: Density Waves in Solids
(Addison-Wesley, 1995), Physics and Chemistry of Low-
Dimensional Inorganic Conductor, edited by C. Schlenker, J.
Dumas, M. Greenblatt and S. v. Smaalen (NATO ASI Series,

Plenum Press, 1995)

- [文献1-8] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, S. Takahashi,
J. Vac. Sci. Technol. A3 1502 (1985)
- [文献1-9] H. Yasunaga, A. Natori, Surf. Sci. Rep. 15 205 (1992)
- [文献1-10] A. A. Saranin, T. Numata, O. Kubo, H. Tani, M. Katayama, K.
Oura, Jpn. J. Appl. Phys. 36 3814 (1997)

第2章 実験装置、実験方法

2-1. 超高真空チャンバーの製作

(1) 超高真空装置の製作

(2) 試料ホルダーの製作と伝導度測定

2-2. 走査トンネル電子顕微鏡

2-3. 光電子分光

2-1 高磁場印可型MBE超高真空装置の製作

低温で超構造の構造、及び電気伝導度についての研究を行うため、超高真空装置及び試料ホルダーを製作した。製作目標は

1. 超高真空下で、試料表面上への蒸着、表面構造観察、電気伝導度測定を同時に行うことが可能で、さらに試料の冷却も同時に行えること。
 2. 試料温度を10K程度まで制御しながら冷却することが可能であること。
 3. 超高真空内で試料表面垂直方向に磁場を印可しながら伝導度の測定が可能であること。
- 以上3点の機能を持つ超高真空装置である。

(1) 超高真空装置の製作

図 2.1.1(a)、(b)に装置の外観写真、および構成図を示す。



図2.1.1 (a) 製作した超高真空装置の外観写真。

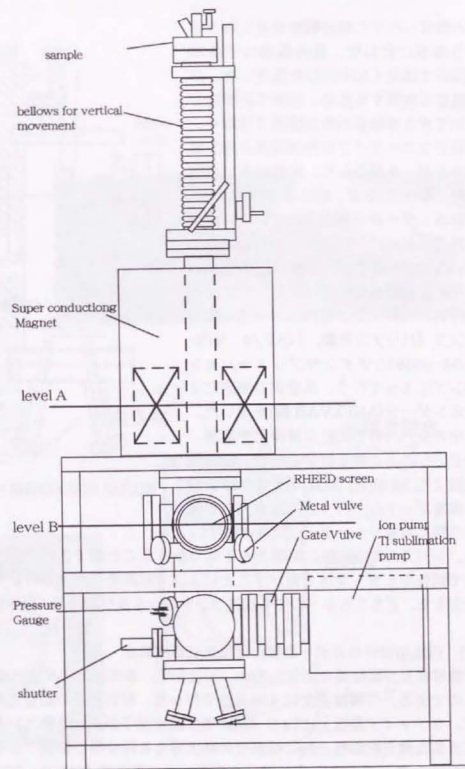


図2.1.1(b) 製作した装置の構成

1. の蒸着しながら構造観察をおこなうという要求に合わせ、構造観察の手段はLEEDではなくRHEEDを採用した。また温度を制御するため、従来当研究室で用いていた接触型の冷却機構ではなく、寒剤のフロアタイプの冷却機構を持つ試料ホルダーを採用した。装置は主に真空容器、RHEED装置、超伝導マグネット、試料ホルダーから構成されている。真空容器の素材にはSUS304ステンレス鋼を用いた。ベーク中の排気は外付けのターボポンプとロータリーポンプによって行い、ベーク後はスパッタイオンポンプ（パリアン社製、125 ℓ/s 919-c104-s608）とチタンサブリーメーションポンプによって行う。真空度の測定にはイオンゲージ（ANELVA社製）を用いた。図中のレベルBで試料の清浄化や蒸着、RHEEDによる構造観察を行う。断面図を図2.1.2に示す。蒸着は真空容器下部の蒸着ポートから行う。蒸着ポートと試料の間に蒸着シャッターが設置されている。レベルAでは試料に磁場を6 Tまでかけることができる。装置上部のペローズで試料ホルダー全体を動かすことによって試料をこの2つのレベルの間で行き来させる。どちらのレベルでも温度コントロール及び伝導度の測定が可能である。

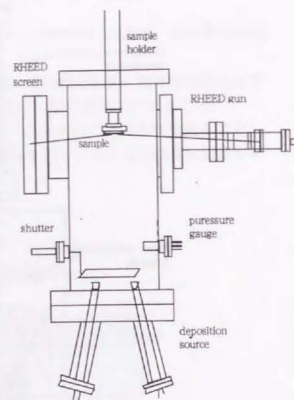
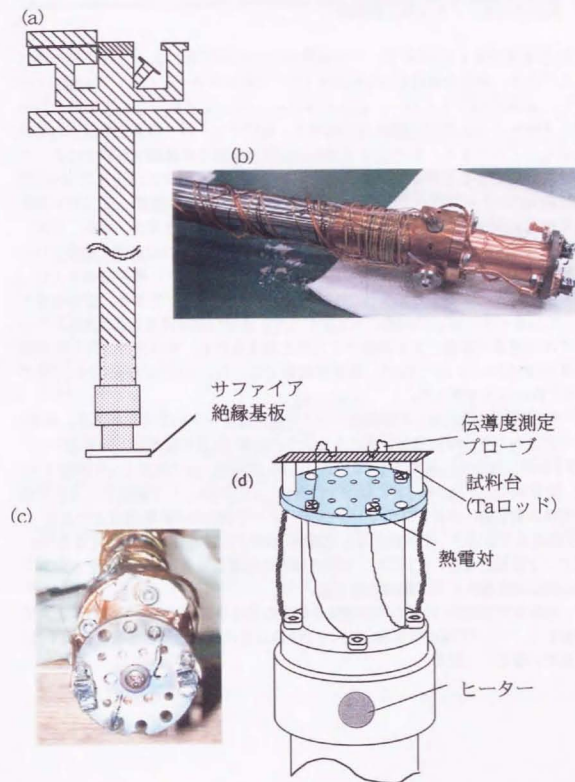


図2.1.2 RHEED装置の断面図

(2) 低温型試料ホルダーの製作と電気伝導度測定

外観写真及び概略図を図2.1.3(a)、(b)に示す。本体は米RMC社の製品を購入したものである。伝導度測定は4端子法で行った。試料付近の配置を図2.1.3(d)に示す。サファイア基板上にTaロッドと電圧測定端子が固定されている。サファイアは良質な電気絶縁性と特に低温での熱伝導性を併せ持つ物質であるため用いた。試料はTaロッド上にTa板で固定される。電圧測定端子は0.3φのTaワイヤーで、弾性力で試料に接触させた。伝導度は $-100\mu\text{A}$ ~ $100\mu\text{A}$ の範囲で数種類の電流をおよそ1秒毎に流し、(例; $100\mu\text{A}$ 、 $60\mu\text{A}$ 、 $20\mu\text{A}$ 、 $-20\mu\text{A}$)電流-電圧関係を直線フィットさせ、その傾きを抵抗値とした。本論文で述べるどの実験においても電流-電圧関係は良い精度で直線近似できた。この方法は試料の温度差による熱起電力の影響を測定した電位差から取り除くために用いた。

図2.1.3 (a) 試料ホルダー模式図、(b) 試料ホルダー写真
(c) 試料ホルダー先端写真と、(d) その模式図

装置の外観図を図 2.2.1 に示す。この装置はUNISOKU社によって特注製作されたものである。装置全体は4つの真空槽（ロードロックチャンバー、RHEEDチャンバー、高温STMチャンバー、低温STMチャンバー）から構成されている。ロードロックチャンバーでSTM探針及び試料を、他のチャンバーの真空を保ったまま交換することができる。各チャンバー間の試料の移送は大気側から磁力によって動かすことのできるトランスファーロッドで行う。試料のアニール及びRHEED観察はRHEEDチャンバーで行う。本研究では試料へのInの蒸着、及びSTM観察は全て低温STMチャンバーで行った。この低温STM装置では高温、室温、66K、4KでのSTM観察が可能である。本研究では室温、66Kの2つの温度で観察を行った。低温STM試料ホルダーは2層の冷却容器からなっており、液体窒素を入れ、それを減圧し固化することによって66Kに到達させることができる。液体窒素が液化しているときには、STM像にノイズが入り、良好な像を得ることが出来なかったがこれは窒素の沸騰による振動ノイズだと考えられる。本研究で使用した時点での真空度は $3 \sim 5 \times 10^{-11}$ Torr、蒸着や試料アニール、RHEED観察を行う時で 5×10^{-10} Torr以下であった。

STM像の観察法として定電流モード、定距離モードの2方法がある。定電流モードはトンネル電流(I)が一定になるように試料-針間の距離(z)を圧電素子(ピエゾ)で制御しながら、面内(x-y)で走査し、zを位置(x, y)の関数として測定する方法、定距離モードはzを一定にし(I)を位置(x, y)の関数として測定する方法である。実際の測定時には針をステッピングモーターで機械的に試料表面上およそ100 Å程度まで近づけ、その後設定した試料-針間トンネル電流を検出するまでzを用ピエゾで接近させる。x, yピエゾで面内方向で走査し表面の像を得る。本研究では、主に定距離モードで観察を行った。

本論文では試料-針間の印加電圧を表面の電位を基準にした探針バイアス V_t で表記する。 $V_t > 0$ では占有状態、 $V_t < 0$ では非占有状態の電子状態密度に関する像を見ていることになる。

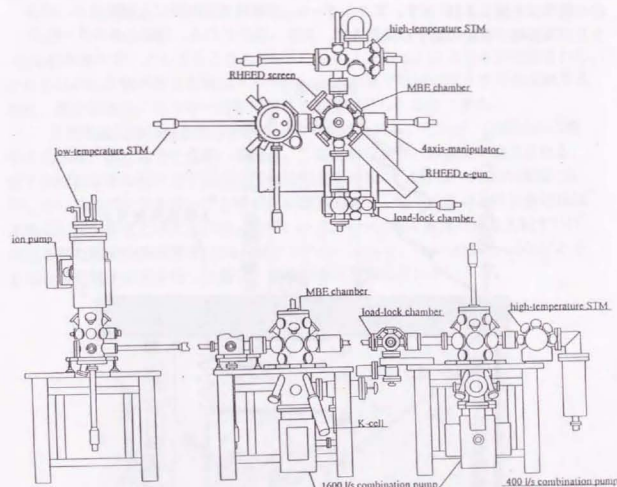


図2.2.1 STM装置の外観図

2-3 光電子分光法について

光電子分光法は固体の電子状態を調べる上で最も強力な測定手段である。測定原理の模式図を図 2.3.1 に示す。エネルギー $h\nu$ の紫外光が試料に入射すると、バルク及び表面電子状態の電子が励起され、真空へ放出される。束縛エネルギー E_B か

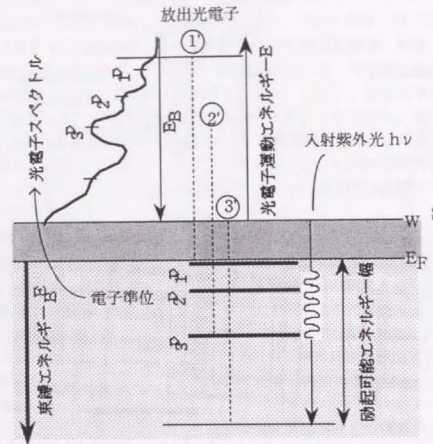


図2.3.1 光電子分光の原理の模式図

ら放出された電子は試料の仕事関数を ϕ として、運動エネルギー $E_K = h\nu - \phi - E_B$ を持つ。よって真空へ脱出可能なのは $E_B \leq h\nu - \phi$ の領域のエネルギー準位にある電子である。図 2.3.1 の①、②、③で示した線はそれぞれ異なるエネルギー準位からの光電子放出過程を現わす。特に①はフェルミ準位からの放出過程であり、このとき光電子の運動エネルギーは最大値

$$E_{K_{\max}} = h\nu - \phi$$

を持つ。この $E_{K_{\max}}$ の値を用いて、真空へ脱出した電子の運動エネルギー E_K は

$$E_B = E_{K_{\max}} - E_K$$

の関係で E_B へ換算される。また③の過程は2次電子カットオフエネルギーを示し、 $E_K = 0$ であることから、

$$E_B = E_{K_{\max}} = h\nu - \phi$$

の関係を満たす。よってここから $h\nu$ 、 E_B を代入することにより ϕ が決定される。それぞれの E_K の電子数は束縛エネルギー $h\nu - \phi$ の電子準位の電子密度を反映するため、電子密度のエネルギー分布に関する情報が得られるのである。

光電子放出過程は通常3段階モデルで記述される。それは、①結晶中の電子の光励起、②光電子の表面への輸送、③表面から真空への脱出で構成される。電子の運動エネルギーと平均自由行程は図 2.3.2 に示すような、固体の種類に依存しないユニバーサルカーブと呼ばれる関係を持つ。電子の平均自由行程はほぼ光電子の脱出深さと考えられる。特に $h\nu = 20\text{eV} \sim 100\text{eV}$ 程度の光を入射すれば、励起された電子の脱出深さは 10\AA 以下である。よって、 $h\nu = 20\text{eV} \sim 100\text{eV}$ の光を用いて光電子分光を行った場合、表面感度は非常に高いといえる。

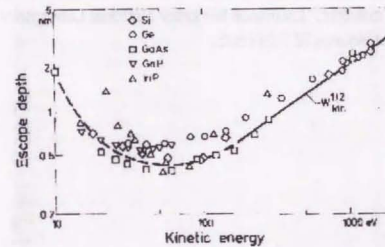


図2.3.2 物質中の電子の運動エネルギーと平均自由行程(脱出深さ)の関係

角度分解光電子分光 (ARUPS)

真空に放出された光電子の持つ運動量の表面平行成分は、固体内の電子の運動量の表面平行成分に等しい。なぜなら、3段階モデルの①の過程では光子の持つ運動量は無視できるほど小さく、また③の過程でも表面平行方向には力を受けないため、価電子帯の電子の運動量の表面平行成分は真空に放出される過程で保存さ

れるからである。真空中に放出された電子は $E_k = \frac{\hbar k^2}{2m}$ の形で表せ、自由電子であると仮定でき、

波数ベクトルの表面平行成分 k_{\parallel} は、 k と表面法線の間の角を θ として

$k_{\parallel} = k \sin \theta = \frac{1}{k} \sqrt{2mE_k} \sin \theta$ と求められる。光電子の検出を各 θ で行うことにより、 k_{\parallel} と E_B の分散関係が求まる。これが角度分解光電子分光 (AUPS) である。本研究では光電子分光は筑波高エネルギー研究所 Photon Factory の BL7 で行った。分光装置はVG社のADES-500を用いた。

フェルミ面マッピング

ARUPS のスペクトルの E_F での光電子強度を波数の表面平行成分 k_{\parallel} の関数として求め、その強度を k_{\parallel} 平面に等高線又は輝度で表わす手法がフェルミ面マッピングである。フェルミ面の形状を調べる手法として、1980年代にOsterwalderらによって開発された。本質的な測定原理はARUPSと全く同じであるが、詳細なフェルミ面マッピングを行うためには k_{\parallel} 平面のデータ点の間隔が狭いほど良く、つまり電子の検出角度を精度良く2次元的に細かく変えながら光電子強度を測定する必要がある。そこでフェルミ面マッピングを行うための装置には、コンピュータ制御で試料を精密に回転させるなどの工夫がなされている。本研究におけるフェルミ面マッピングの測定は、Laurence Berkeley National Laboratory の Advanced Light Source BL7 で行った。

第3章

In吸着Si(111)表面構造について

- 3-1. 背景
- 3-2. In/Si(111)の相図
- 3-3. まとめ

3-1 背景

In吸着Si(111)表面構造は表面研究初期の段階からLanderとMorrisonらによって調べられ[文献3-1] またその後も数々のグループによって調べられてきた[文献3-2] これらの研究から $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \Gamma$ 、 4×1 、 1×1 構造が存在することが明らかになった。いくつかの相図が提案されたが、それらはみな上述の4つの超構造から構成され、被覆量の範囲や温度領域で多少食い違う点はあるものの、基本的には同じであった。しかし低温における構造の報告はこれまでのところない。そこで本研究で開発した低温試料ホルダー付超高真空装置を用いて、室温から100KにおけるInの吸着構造を系統的に調べた。

Inについて

Inは銀白色をした3価の金属である。結晶構造は体心直方体(面心直方体)である。(立方晶でないため、単位胞を面心、体心の双方にとることが可能である) 図3.1.1(a)に構造及び格子定数を示す[文献3-3]。図3.1.1(b)に最密面である面心直方体での(111)面を示した。

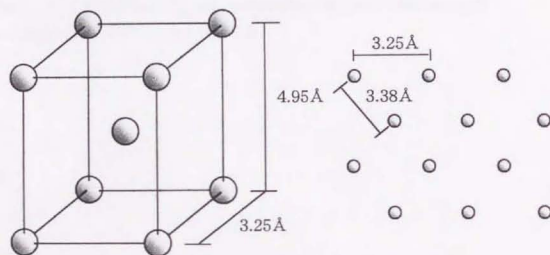


図3.1.1(a)In結晶構造、(b)面心直方体での(111)面。

3-2 In/Si(111)の相図

(1) 蒸着中における表面構造の変化の相図

室温～100KのSi(111)-7×7表面へのInの蒸着

室温のSi(111)-7×7表面にInを蒸着したときの表面構造の相図を図3.2.1に示す。In蒸着量は被覆量が1/3MLと決定されている $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造が完成する蒸着時間を基準に、蒸着時間と蒸着量の比例関係から求めた。構造観察はRHEEDで行った。室温では7×7超格子スポットはIn蒸着量約2MLで消滅し、3ML以降では、 1×1 -Inのスポットが現れた。低温ではモザイク構造を示すRHEEDパターンが現れた。図中灰色の部分は、隣接する相が混在する過渡的な領域である。

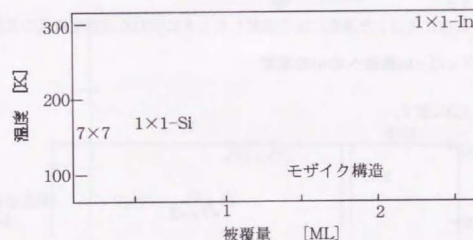


図3.2.1 室温7×7表面にInを蒸着したときのRHEEDパターンの変化

一定温度に昇温したSi(111)-7×7表面へのInの蒸着

図3.2.2にSi基板温度を一定に保ちながら、Inを蒸着したときに現われる超構造の相図を示す。基板温度は、通電した電流(I)と温度(T)の関係をバイロメータで調べ、 $T = \alpha \log I$ でフィットして求めた。この関係式はIの小さい領域では不正確と考えられるため、0.1A (=250℃)以下の温度については、記していない。図中グレーの領域は隣接する構造が共存する被覆領域を表している。250℃から、700℃の温度領域での相図は、これまでに報告されたものと一致した。

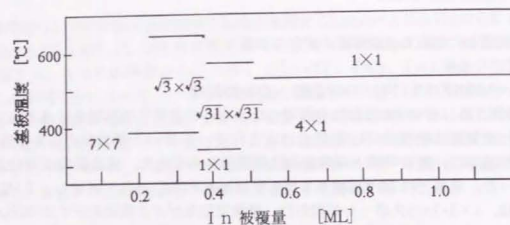


図3.2.2

一定温度に昇温した基板にInを蒸着したときに現れる表面超構造の相図。

Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In構造へのInの蒸着

相図を図 3.2.3に示す。

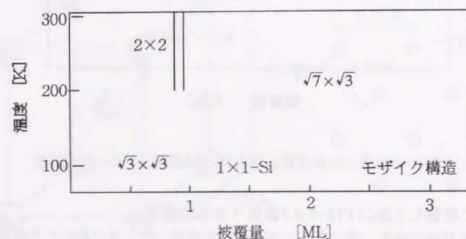


図3.2.3 Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In表面へInを蒸着したときに現れる表面超構造の相図

室温では、蒸着中に 2×2 構造、 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 構造が現れた。低温の基板に蒸着した場合はこれらの構造は現れなかった。150K 以下では 7×7 表面上と同様に、高被覆量でモザイク構造が形成された。

(2) 表面構造の温度変化

7×7 表面上のIn吸着構造の冷却

試料温度を450℃に保ち、Inを蒸着し、超構造を作成した。その試料を冷却したときに現れる超構造を図 3.2.4に示す。

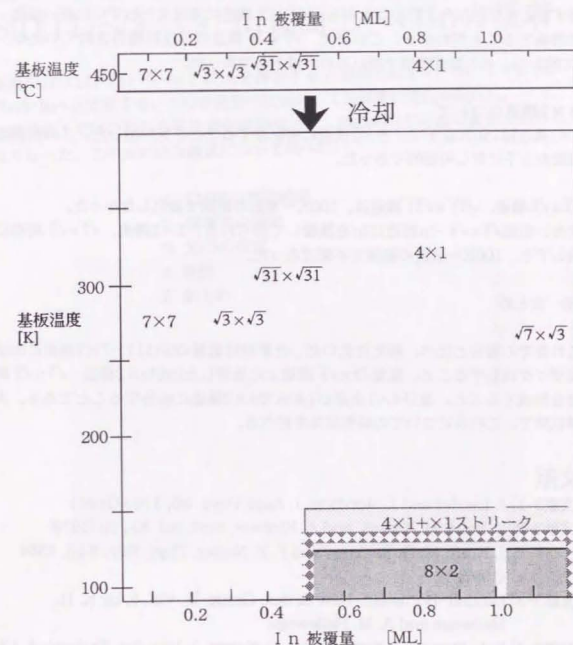


図3.2.4 Si(111)- 7×7 表面に形成されるIn吸着構造の低温での相図

冷却によって $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 構造及び 8×2 構造が出現した。

$\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 構造について

およそ1MLのInを450℃の基板に蒸着し 4×1 構造の現れている試料を冷却したところ、室温付近以下の温度では 4×1 構造に加えて $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 構造が現れた。この構造の現れている室温の試料に0.01Aを通电すると $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 構造は消滅し、冷却すると再び現れた。このことから、 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 構造は室温よりわずかに高い温度で消滅することがわかる。これまで、 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 構造の存在は報告されていたが[文献3-4]、どの温度範囲で現れるのかは不明であった。

8×2 構造について

4×1 構造は150K以下で、 8×2 構造に相転移することを見出した。この転移は温度の上下に対し可逆的であった。

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造、 $\sqrt{3}1 \times \sqrt{3}1$ 構造は、100K～室温の範囲で変化しなかった。また、室温 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In構造にInを蒸着して得られる、 2×2 構造、 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 構造に関しても、100K～室温の範囲で不変であった。

(3) まとめ

これまでの報告と比べ、新たに見いだした事柄は低温のSi(111)- 7×7 表面にInがモザイク成長すること、室温 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造上に吸着したInが 2×2 構造、 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 構造を形成すること、及び 4×1 構造が140Kで 8×2 構造に転移することである。次章以降で、これらについての研究結果を述べる。

文献

- [文献3-1] J. Lander and J. Morrison, J. Appl. Phys. 36, 1706 (1965)
- [文献3-2] S. Baba, M. Kawaji, and A. Kinbara, Surf. Sci. 85, 29 (1979)
- J. Kraft, M. G. Ramsey, and F. P. Netzer, Phys. Rev. B55, 5384 (1997)
- [文献3-3] Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Vol. 6, by K. H. Hellwege and A. M. Hellewege
- [文献3-4] S. L. Surnev, J. Kraft, and F. P. Netzer, J. Vac. Sci. Technol. A 13, 1389 (1995)

第4章

Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In表面上へのInの吸着

室温のSi(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In上にInを蒸着すると超構造は 2×2 -In、 1×1 -Si、 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Inへと変化する。この構造変化に対応して伝導度に変化が現れた。一方、低温基板上ではこれらの構造変化は抑制され、特徴的な伝導度の変化も見られなくなった。この系の成長様式について調べた。

1. RHEED構造観察
2. 伝導度の測定
3. XPSの測定
4. 考察
5. まとめ

4-1 RHEEDの観察

(a)実験結果

3章で示したように室温のSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In表面にInを蒸着すると、超構造は 2×2 、 1×1 -Si、 $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 、 1×1 -Inへと変化する。これらの超構造のRHEEDパターン及び対応する逆格子を図 4.1.1に示す。

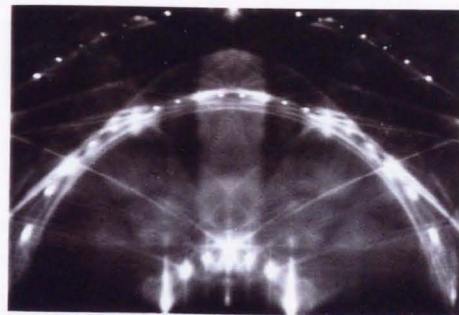
蒸着中のRHEEDパターンの変化の様子

蒸着をはじめると0.4ML付近から、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 超格子スポットに混じって 2×2 超格子スポットが現われ、およそ0.7MLで 2×2 超格子スポットのみになった。この 2×2 スポットは0.9MLで消滅した。さらに蒸着を進めると、1.1MLから $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 超格子スポットが現われた。 $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 超格子スポットの出現の様子は、図 4.1.1の格子図で十字で印したスポットがまず現われ、のちに残りの丸印のスポットが現われるというものであった。丸印のスポットが現われると、十字印のスポット強度は減少した。2.2ML付近から 1×1 -In超構造スポットが現われた。蒸着をさらに続けると、 $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ スポットの強度は減少し、 1×1 -Inスポットのみとなった。

蒸着の中断と構造の変化

1×1 -Inスポットのみ現われている被覆領域で蒸着を中断すると、 $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ スポットが徐々に現われた。蒸着中断後3分ほどで、スポットは明瞭になり、時間とともに強度が増加した。蒸着を再開すると、 $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ スポットは再び消滅し、RHEEDパターンは 1×1 -Inスポットのみとなった。 1×1 -In以外の構造では、蒸着を中断してもRHEEDパターンに変化はなかった。

(a)



(b)



図4.1.1 (a)、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In、(b) 2×2 -InのRHEEDパターン。
15keV、[112]入射。

(C)

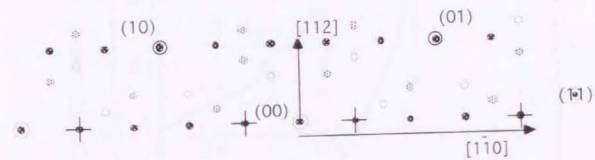


図4.1.1 全頁からの続き。(c) 7×3 -In, のRHEEDパターン。
15keV, $[112]$ 入射。

4-2 構造転移過程における伝導度の測定

蒸着中の伝導度の変化

図 4.2.1に室温でSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In表面にInを蒸着している過程での試料の伝導度の変化を示す。下横軸は、In被覆量を、上横軸は蒸着を開始してから経過時間を示している。図中に、蒸着中のRHEEDパターンの変化の様子も記した。蒸着をはじめると、伝導度は特徴的な変曲点を示しながら3MLまで増加する。変曲点を図中にA、B、Cと示した。これらの変曲点の現われるIn被覆量は、表面超構造が $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\rightarrow 2\times 2\rightarrow 1\times 1\rightarrow \sqrt{7}\times\sqrt{3}$ へと転移する被覆量に一致していた。伝導度の増加は被覆量3MLで止まり(図中D点)、さらに蒸着を続けても伝導度は一定の値を保ちつづけた。今後この値を「大きな一定値」と呼ぶ。D点の被覆量はRHEEDパターン観察では $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ スポットの強度が徐々に減少する領域に対応する。

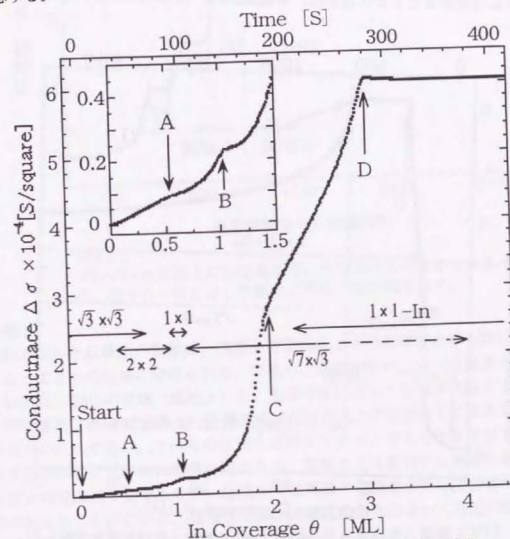


図4.2.1 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In表面にInを蒸着中の試料の伝導度変化。

蒸着の中断と伝導度の変化

図 4.2.2 は、図 4.2.1 と同一の実験データだが、横軸の被覆量をより大きなスケールでプロットしたものである。図中の E 点は、蒸着を中断した時点を表わしている。伝導度は蒸着を中断すると減少し、時間の経過とともに、ある一定の値へと近づいて行った。この値は、蒸着中 2ML での伝導度の値と同程度であった。今後この値を「小さな一定値」と呼ぶ。蒸着を再開すると伝導度は再び「大きな一定値」へ増加し、以後中断時は「小さな一定値」、蒸着中は「大きな一定値」となった。図 4.2.3 は 3ML 以下の領域で蒸着を中断したときの伝導度の変化の様子である。中断領域を I1~I8 で示している。I3 までは、中断中の伝導度は変化しなかったが、I4 以降、蒸着の中断中に、伝導度が減少しているのがわかる。さらに、減少量は、I4 より高被覆量になるにつれ、増加した。蒸着中断によって伝導度が変化するか否かは、被覆量 2ML、図 4.2.1 の C 点を境に異なっ

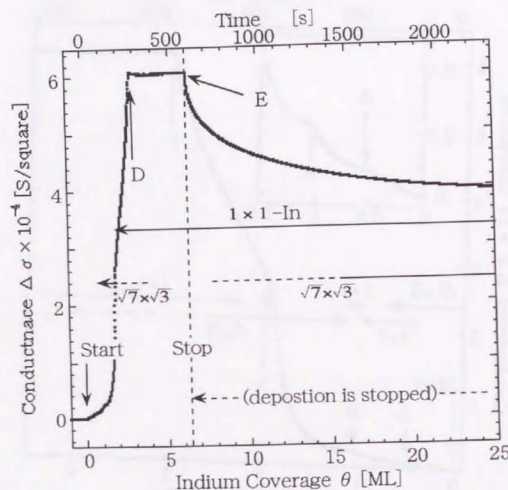


図 4.2.2 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In 表面上に In を蒸着中、及び蒸着を中断したときの伝導度の変化。

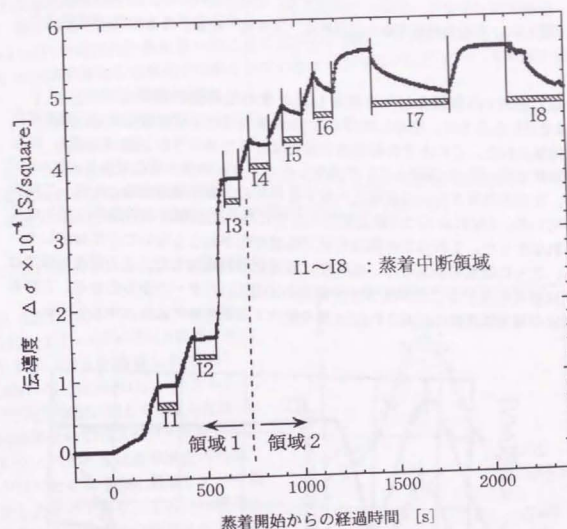


図 4.2.3 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In 表面上に In を蒸着中、及び蒸着の中断中の伝導度の変化。図中 I1~I8 と示した部分が蒸着中断領域を表す。

考察

前節で示した伝導度の変化は、蒸着を中断したときの伝導度の振る舞いの違いによって 2 つの領域に分けられる。つまり、蒸着中断によって伝導度の変化しない 0ML~2ML の領域（領域 1）と、蒸着中断によって伝導度の減少する 2ML 以降の領域（領域 2）である。伝導度の変化は表面上の吸着原子によるなんらかの寄与のためであり、それらの状態を反映していると考えるのが妥当である。蒸着を中断したときの伝導度の変化から、領域 1 では蒸着中も蒸着中断中も吸着原子の状態は不変であるが、領域 2 では蒸着中と蒸着中断中で吸着原子の状態が異なることがわかる。領域 1 では In 被覆量の増加によって構造が転移し、構造変化にともなって、伝導度が増加したと考えられる。領域 2 では、伝導度は 3ML まで増加し、それ以後は、「小さな一定値」となる。また蒸着中断によっ

て、伝導度は「小さな一定値」へ減少する。RHEEDパターンに $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造スポットが現われ、蒸着を再開すると伝導度は「大きな一定値」をとり $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 構造スポットは消滅する。

冷却した $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 表面上にInを蒸着したときの伝導度の変化

3章で示したように、冷却した $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In表面表面上にInを蒸着すると、構造変化は抑制された。このときの伝導度の変化はどうであろうか。図 4.2.4は、異なる温度の $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In表面上にInを蒸着したときの伝導度の変化である。200Kでは、定性的な振るまいは室温と一致するものの、変化量は室温と比較して減少している。180K以下では構造変化とともに現れた伝導度の特徴的な変化は見られなかった。これはこの温度領域で構造変化がおこらないことに対応している。さらに低温の88Kでは、伝導度は蒸着につれ増加した。この温度領域ではInは層状成長することがモザイク構造のRHEEDパターンからわかる。この伝導度の増加は表面に形成されたIn層を経由する伝導度によると考えられる。

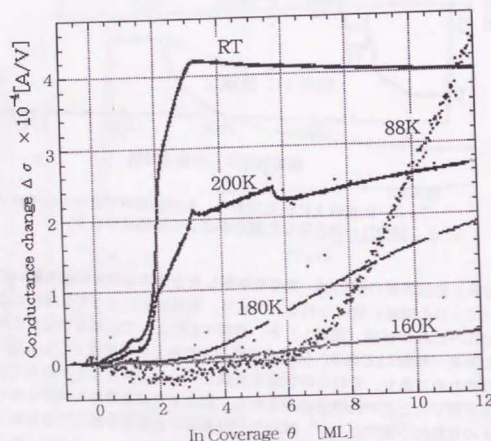


図4.2.4 冷却した $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In表面にInを蒸着したときの伝導度の変化。

この実験結果から、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In表面にInを蒸着したときの試料の伝導度の変化は、表面構造の転移によるものであると言える。

$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In表面にInを蒸着したときの試料の伝導度の変化の理由として、観測した伝導度を担う伝導電子の経路にしているチャンネルに応じて、

1. 表面空間電荷層の変化
2. 表面電子状態の変化
3. 蒸着膜の変化

の3つが考えられる。

空間電荷層の変化の伝導度の変化への寄与の大きさはXPSによるSi2p内殻単位の測定から求められる。次節でXPSの測定結果について述べる。

4-3 XPSによるバンドシフト量の測定

図 4.3.1に(a) 7×7 、(b) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In、(c) 2×2 -In ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In表面に更に0.7MLのInを蒸着したもの)、(d) $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In(同3ML)、(e) 1×1 -In(同5ML)表面に対して測定したSi 2p内殻単位のXPSスペクトルを示す。XPSスペクトルは表面構造作製後、少なくとも10分以上経過してから測定したものであり、 1×1 -In構造と表記している図(e)のスペクトルを得た表面には蒸着の中断のため、 $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -Inが出現していると考えられる。

束縛エネルギーはフェルミ準位を基準にしたものである。図からわかるように、Si 2p単位はIn被覆量の増加に従って、フェルミ準位側へシフトしている。本実験では放出された電子の運動エネルギーはおよそ

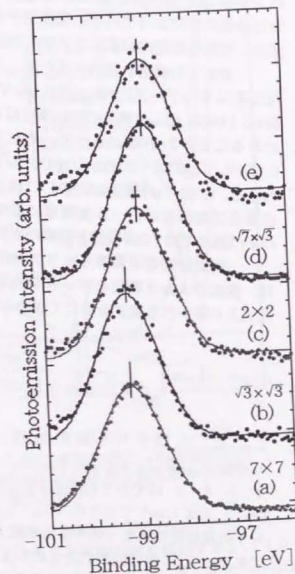


図4.3.1 Si2p内殻単位のXPSスペクトル。(a) 7×7 表面、(b) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In表面、(c) 2×2 表面、(d) $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In表面、(e) 1×1 表面

1.2keVであり、物質中の脱出深さは20Å程度である。よって測定した光電子は表面原子内殻準位の化学シフトとは無関係であり、また、表面におけるフェルミレベル位置を同定するのに十分浅い深さから放出されている(表面電荷層のバンドベンド)

ングは2000Åの深さにまで拡がっている。)よって、測定したSi2p準位の変化を表面でのバンドベンドの変化と考えることができる。それぞれの構造のSi2p準位の変化量は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造の内殻準位を基準にして、(c)0.28±0.05eV、(d)0.47±0.05eV、(e)0.50±0.05eVである。

4-4 構造転移、伝導度変化に関する考察

バンドベンドによる空間電荷層の電荷密度の変化の見積り

Si2p準位の変化からそれぞれの構造の表面フェルミ準位のギャップ内での位置を求め、空間電荷層内のキャリア密度の変化を計算した。

表面での価電子帯最大値を E_{VBM} とすると、7×7表面では E_{VBM} とフェルミ準位 E_F のエネルギー差 $E_F - E_{VBM}$ は0.63eVであることが報告されている[文献4-1]。図4.3.1から、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造のSi2p準位は7×7より0.03±0.05eV深い束縛エネルギーにあることがわかる。よって、それぞれの構造に対する $E_F - E_{VBM}$ は(b)0.66±0.05eV、(c)0.38±0.05eV、(d)0.19±0.05eV、(e)0.16±0.05eVであることがわかる。(d)の $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 構造と(e)の1×1構造では E_F は E_{VBM} の近くに位置することから、表面空間電荷層はホール蓄積層になっていることがわかる。また、2×2構造と $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造では7×7表面と同様に払い層になっていることがわかる。

表面空間電荷層のキャリア密度の平坦バンド状態と比較した変化量 Δn_{SC} は、表面フェルミ準位のギャップ内での位置 $E_F - E_{VBM}$ の値を用いて、ポアソン方程式より導かれる次式を通じて求められる[文献4-2]。

$$\Delta n_{SC} = \pm L_D n_i \int_{u_s}^{u_b} \frac{e^{u_b} - e^{u_b}}{\sqrt{2} [\cosh(u) - \cosh(u_b) + (u_b - u) \sinh(u_b)]^2} du$$

ここで、 L_D はデバイ長さ、 n_i はシリコンに対する真性キャリア密度、 $u_b = (E_F - E_{mb})/k_B T$ 、 $u_s = (E_F - E_{ms})/k_B T$ 、 E_{mb} はバンドギャップの中心位置、添え字 b と s はそれぞれバルクでの値、表面での値であることを示す。バンドギャップは1.1eVであるので $E_F - E_{ms} = -0.55 + (E_F - E_{VBM})$ である。被積分関数の分子の指数部にある \pm は伝導電子に対するもの、 $-$ は伝導ホールに対するものである。 L_D の前に置かれた \pm は $u_s > u_b$ つまり下方に向けたバンドベンドの場合、 $-$ は $u_s < u_b$ の場合である。キャリア密度 Δn_{SC} による伝導度の変化 $\Delta \sigma_{SC}$ は関係式 $\Delta \sigma_{SC} = e \times (\Delta n_{HOLE} \times \mu_{HOLE} + \Delta n_{ELE} \times \mu_{ELE})$ から得られる。こ

で μ_{HOLE} と μ_{ELE} はホールと電子の移動度である。図4.4.1に E_F の位置の関数として表わした $\Delta \sigma_{SC}$ を示す。図4.4.1を得るに当たっては、バルクでのホールと電子の移動度496cm²/Vsecと1330cm²/Vsecを用いた[文献4-3]。4つの曲線はそれぞれ異なるドーパ量(抵抗値)の試料を表わしている。用いた試料は20Ωcmの試料であるが、表面清浄化のためのアニールのために不純物密度の変化がおきた場合[文献4-4]を想定して、示した。図中にXPSから得られた、それぞれの構造の表面フェルミ準位位置を示した。バンドベンドによる $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造に対する2×2構造と $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 構造での伝導度の増加

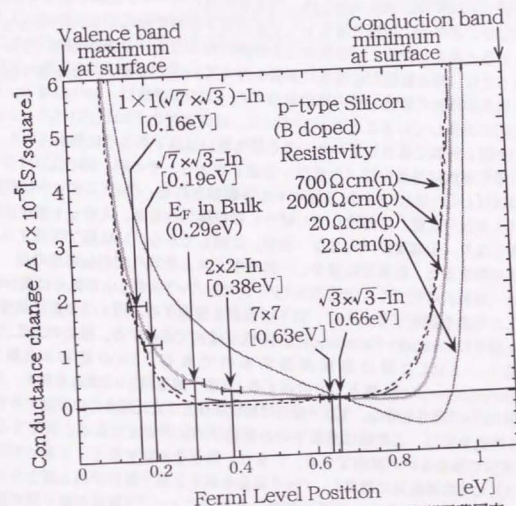


図4.4.1 バンドギャップ内のフェルミ準位位置と、空間電荷層内のキャリア数の変化から見積もられる伝導度の変化量との関係。伝導度の変化は平坦バンドの場合を基準とした。

$\Delta \sigma_{SC}^{7 \times 7}$ 、 $\Delta \sigma_{SC}^{\sqrt{3} \times \sqrt{3}}$ はそれぞれ、 $\Delta \sigma_{SC}^0 = 2.3 (\pm 0.3) \times 10^{-6}$ [S/square]、 $\Delta \sigma_{SC}^{\sqrt{3} \times \sqrt{3}} = 1.2 (\pm 0.4) \times 10^{-6}$ [S/square] (1×1-Inのフェルミ準位位置を採用すると、 $1.9 (\pm 0.4) \times 10^{-6}$ [S/square])であった。一方、図4.2.1に示した、測定した伝導度

の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In表面に対する増加は $\Delta\sigma_{2,2} = 2.3 (\pm 0.1) \times 10^{-4}$ [S/square], $\Delta\sigma_{\sqrt{3} \times \sqrt{3}} = 3.8 (\pm 0.2) \times 10^{-4}$ [S/square]であった。
測定した $\Delta\sigma_{2,2}$ 、 $\Delta\sigma_{\sqrt{3} \times \sqrt{3}}$ は空間電荷層のキャリア数の変化から求めた $\Delta\sigma_{2,2}^0$ 、 $\Delta\sigma_{\sqrt{3} \times \sqrt{3}}^0$ と比較して、それぞれ10倍、20~30倍大きい。よって、伝導度の変化はバンドベンディングによる空間電荷層の電荷密度の変化では説明できないことがわかった。

伝導度の変化の原因についての考察

蒸着中の試料の伝導度の変化は、空間電荷層のキャリア密度の変化では説明できないことから、In原子層もしくは表面電子状態を経由する伝導度によるものであると考えられる。伝導度変化の特徴的なふるまいと構造転移が対応していることは、構造転移が伝導度に影響を与えていることを示している。3MLでの伝導度の増加の停止とその後の蒸着中の一定の伝導度は、3ML以降でInが3次元的に成長していることを示している。伝導度変化とRHEEDパターンは蒸着の中断と再開に依存していた。その振る舞いは以下のように要約される。3ML以降伝導度は蒸着中は「大きな一定値」をとり、その間、RHEEDパターンではほぼ 1×1 -Siと 1×1 -Inスポットのみ観察される。 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ スポットは伝導度が「大きな一定値」に到達してしばらくは観察されるが、スポット強度は徐々に弱くなり、伝導度が「大きな一定値」に達してから、1ML程で消滅する。蒸着を中断すると、伝導度は減少し、蒸着中、およそ2MLでの伝導度の値、「小さな一定値」に近づく。RHEEDパターンでは $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ スポットが徐々に現われる。この現象を説明するために、以下の機構を提案する。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面に蒸着されたIn原子はStranski-Krastanov(S-K)成長様式で成長する。始めの3MLは層状成長し、3ML以降は島状成長するのである。Inの最初の2原子層はpseudomorphous膜として成長する。1原子層目は 2×2 構造を持ち、2原子層目は $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 構造を持つ。3原子層目は層状成長と3次元成長の中間層であり、 1×1 構造を持つ。この層は蒸着中のみ運動学的に準安定であると仮定すると、伝導度の振るまいが説明できる。つまり、蒸着を中断すると、3番目の原子層は3次元的な微結晶に凝集し、 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 構造を示す2原子層目が最上層となる。再び蒸着が再開されると、表面に到着した原子によって3層目の原子層が新たに形成される。この準安定な 1×1 相は $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 構造層より大きな伝導度を持ち、その出現、消滅は伝導度の大きな一定値と小さな一定値に対応する。RHEEDパターンの変化では $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 構造の出現、消滅が、準安定な 1×1 相の消滅、出現に対応する。3層目の形成が完結と考えられる3MLで、RHEEDパターンでは、 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 構造スポットが完全に消滅せず、やや遅れて、完全に消滅する。これは、RHEEDビームの影響として説明できる。Inはエレクトロマイグレーションや、

STM探針の電場による構造変化から明らかなように[文献4-5]、電場や電流に大きく影響をうけることで知られている。この性質を考慮すると、表面上RHEEDビームが照射する部分では準安定な3層目の形成が疎外され、 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ スポットがRHEEDパターンで、より高被覆量まで観察されている可能性が考えられる。

室温のバルクIn結晶の伝導率[文献4-6]から計算した3MLのInの伝導度は 7.5×10^{-3} [S/square]である。本研究で測定した値 6×10^{-4} [S/square]はこれより1/12程小さい。これらの伝導度からドルーデモデルを用いると、電子の平均自由行程はそれぞれ、65Å、5Åと見積もられる。大まかな見積もりではあるが、5Åという平均自由行程の長さは散乱体間の平均距離と考えるには小さすぎることから、この3MLの伝導度には表面散乱効果が大きく影響していると考えられる。原子構造そのものがバルク結晶と異なることも、伝導度の差の大きな要因であると考えられる。

以下のことを明らかにした。

1. 室温Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In表面上にInを蒸着すると、 2×2 、 1×1 、 $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 、 1×1 -In構造変化がおこる。温度を下げると、これらの構造変化が抑制される。
2. 3ML以降、蒸着中は 1×1 -In構造のみが現われるが、蒸着を中断すると、 $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 構造が現われ、再開すると、消滅する。
3. 室温と低温での伝導度の変化を比較すると、構造転移にともなう試料の伝導度が変化することがわかった。
4. XPSの測定から、伝導度の変化はバンドベンディングでは説明できないことがわかり、伝導度は表面のIn原子層を経由することがわかった。
5. RHEED観察の結果と伝導度の変化を、吸着したIn原子の振る舞いについて、モデルをたてて説明した。

文献

- [文献4-1] F. J. Himpsel, G. Hollinger, R. A. Pollack, Phys. Rev. B 28, 7104 (1983)
- [文献4-2] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley and Sons, New York, 1981, p.248
- [文献4-3] K. Shouno, Semiconductor Technology I, Tokyo University Publishing, Tokyo, 1976, p.20
- [文献4-4] L. He, H. Yasunaga, Jpn. J. Appl. Phys. 24 928 (1985)
- [文献4-5] M. Liehr, M. Renier, R. A. Wachnik, G. S. Scilla, J. Appl. Phys. 61, 4619 (1987)
- [文献4-6] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 7th ed., John Wiley and Sons, New York, 1996

第5章

7×7表面上のInの吸着構造

Si(111)7×7表面上にInを蒸着すると、室温ではS-K成長するが、150K以下では、層状に近い形で成長する。成長様式の温度による変化、吸着初期過程低温で成長する膜の性質についてRHEED、伝導度測定、STMを用いて調べた。

- 5-1. RHEEDの観察結果と考察
- 5-2. 伝導度の測定結果と考察
- 5-3. STMの観察結果と考察
- 5-4. まとめ

5-1 RHEEDの観察結果

図5.1.1に室温Si(111)7×7表面にInを5ML蒸着したときのRHEEDパターン及びその逆格子を示す。電子線の入射方位は[112]方向である。RHEEDパターンにはSi1×1基本スポットに加え、その外側にInに由来するスポットが現われている。このことから、In結晶が成長していることがわかる。また、7×7スポットが消滅しているが1×1基本スポットが現われていることから、Inは表面全体を薄く覆っていることがわかる。つまり2次元的な吸着層及び、In結晶が形成されていることから、S-K成長様式で成長しているといえる。In結晶のRHEEDのスポットから、In結晶は格子間隔3.4Åの六方格子を組み、下地Siと同じ面内方位で存在していることがわかる。

図5.1.2(a), (b)に100KのSi(111)-7×7表面にInを5ML蒸着した表面の[112]入射、及び[110]入射のRHEEDパターンを示す。(a), (b)とも太いストリークが、シャドウエッジに垂直に現われているが、入射方位によってパターンが異なっている。これはモザイク構造に特徴的なパターンである。このパターンから、低温表面上ではIn結晶は小さなサイズで高密度に表面上に平坦に存在していることがわかる。成長面及び面内方位は室温で成長するIn結晶と同じであるが、面内方位にずれがあることがわかる。

考察

In結晶は3章で示したように、体心(面心)直方格子を組み、その最密(111)面は格子定数3.25Åと3.38Åの歪んだ六方格子を持つ。上述したRHEEDパターンから得られた格子定数3.4ÅはこのIn(111)面の3.38Åに近い。よって、島状成長しているIn微結晶の表面はInバルクの(111)面に類似した、pseudomorphousな構造を持っていると考えられる。

室温Si(111)-7×7表面上のInの成長様式について、STMによる観察結果が報告されている[文献5-1]。彼等は、第一層目は表面上を覆い、第2層目以降は島状成長し、その島同士の間隔が数千Å程度であると報告している。また、In島の表面構造は格子間隔 3.29 ± 0.22 Åの六方格子であると報告している。彼等の結果は上で述べたRHEEDパターンの結果と一致する。

100KのSi(111)-7×7表面にInを蒸着した表面ではRHEEDパターンからIn微結晶が密に分布していることがわかった。これは、低温表面上で易動度が抑制されたため、室温で島状成長していた島の密度が変化したものと考えられる。結果として、低温でのInの成長様式は層状成長に近い形で成長していると言える。



図5.1.1室温のSi(111)-7×7表面にInを5ML蒸着したときのRHEEDパターンと逆格子。[112]入射。

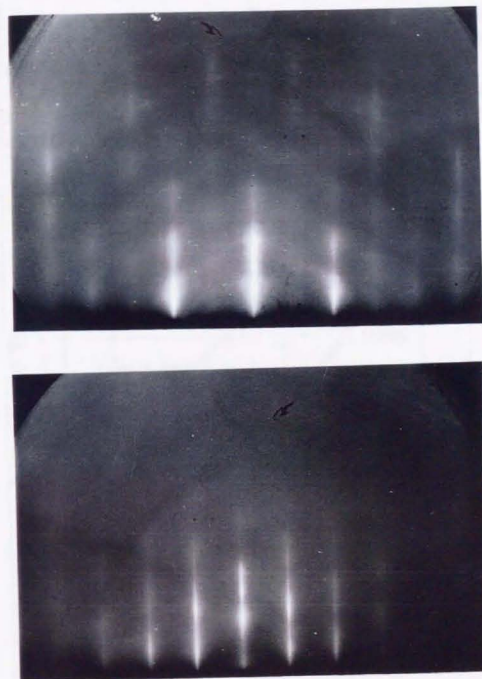


図5.1. 1100KのSi(111)-7×7表面にInを5ML蒸着したときの
RHEEDパターン。(a)[112]入射、(b)[110]入射

5-2 伝導度の測定

室温及び100Kにおける蒸着中の伝導度の変化を図5.2.1に示す。室温では蒸着によって伝導度は全く変化しなかった。100Kでは伝導度は2.5ML程度から増加しはじめ、以後単調増加した。蒸着の中断による変化はなかった。

図5.2.2にいくつかの一定基板温度における蒸着中の伝導度の変化を示す。蒸着による伝導度の増加は、160K以下で起こることがわかった。どの温度においても伝導度が増加しはじめる臨界被覆量は2.5ML程度で一定であった。

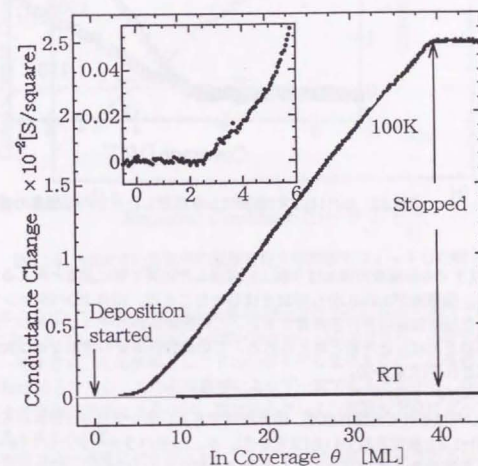


図5.2.1 Si(111)-7 \times 7表面にInを蒸着したときの伝導度の変化

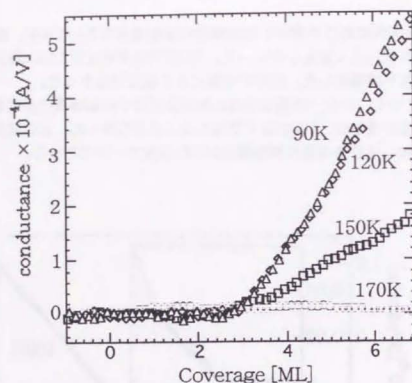


図5.2.2 Si(111)-7×7表面にInを蒸着したときの伝導率の変化

考察

160K以下の伝導率の増加は表面上に成長したIn原子層によると考えるのが妥当である。伝導率が2.5MLから増加をはじめたことは、RHEEDパターンで明らかになったIn微結晶の存在を考慮すると、この微結晶がパーコレートし、2.5MLで伝導経路を形成したためと考えられる。この場合伝導率の増加 $\Delta\sigma$ は次式に従うと予想される[文献5-2]。

$$\Delta\sigma \propto [(\theta - \theta_c) / \theta_c]^t$$

θ_c 及び t はそれぞれ臨界膜厚、臨界指数である。モンテカルロ計算から、2次元系では $t=1.3$ と決定されている[文献5-3]。 θ_c と t をパラメータとして $(\theta - \theta_c) / \theta_c$ と $\Delta\sigma$ の関係を式でフィットした結果を図5.2.3 に示す。結果として、 $\theta_c = 2.33 (\pm 0.06 \text{ ML})$ 、 $t = 1.29 \pm 0.02$ という値が得られた。これらの結果は、この伝導率の増加の初期過程が2次元パーコレーション過程であることを示している。

図5.2.1に示すように微結晶が伝導経路を形成した後、伝導率は40MLまで単調に増加した。この増加は膜厚の増加に対応している。10ML以降の伝導率の増加は線形的であり、膜厚を d として1次式 $\Delta\sigma = a \cdot d - b$ でフィットすることができる。パラメータ a は、 d の係数であることから単純に考えて、伝導率とみなせ

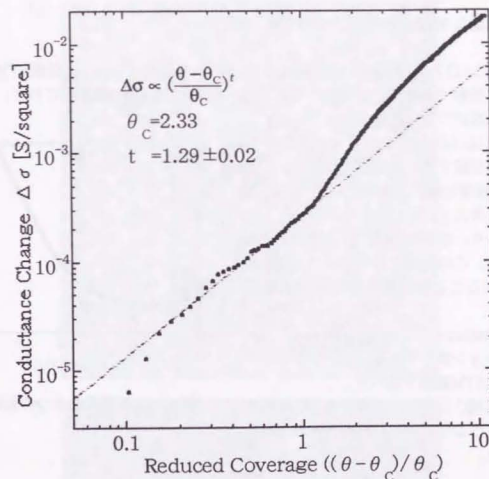


図5.2.3 100Kでの蒸着中の温度変化を冪関数でフィットした結果。

る。このようにして得た、低温膜の伝導率は $8 \times 10^{-4} [\text{S}/(\text{square} \cdot \text{ML})]$ であった。100Kにおけるバルク抵抗値は $8 \times 10^{-3} [\text{S}/(\text{square} \cdot \text{ML})]$ であり、本研究結果はこれより一桁小さい。伝導機構としてドルーデモデルを考えると、伝導電子の平均自由行程は23Åである。この値は膜厚によらず一定であることから、伝導電子の輸送はその間隔が膜厚によらない、微結晶のグレイン境界や欠陥によって制限されていると考えられる。

室温では伝導率に変化がなかったが、これは室温で形成されるIn島同士の間隔が大きいため、伝導経路を形成せず、またバンドベンディングも蒸着によってほとんど変化しないためである[文献5-4]と考えられる。室温のSTM観察では、第一層目は表面上に広がる(Wetting Layer)ことが観察されているが、この膜は伝導的でないとは結論づけられる。

5-3 低温におけるInの成長過程のSTM観察

60KのSi(111) 7×7 表面にInを蒸着したときのInの形態について、低温STMで観察した。前節で述べた、伝導度の変化を図5.3.1のように3つの領域にわけ、それぞれの領域について考察する。

領域AはRHEEDパターンで 7×7 スポットが消滅する被覆量領域である。この領域では吸着In原子は表面上に均一に広がっていると考えられるが、伝導度が変化しないことから、絶縁的な膜の形成領域であるといえる。この領域では形成される膜の形状を調べることを目的にSTM観察をおこなった。

領域Bは伝導経路の形成される、パーコレーション領域である。パーコレートする要素をSTM観察で調べた。

領域Cは膜形成領域である。低温領域でどのような性質のIn超薄膜が形成されるのか調べた。

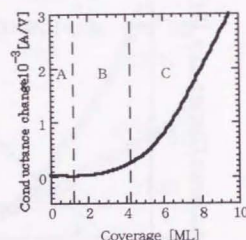


図5.3.1 被覆量を3つの領域A, B, Cに分けた。

(1)領域AにおけるSTM観察と考察

図5.3.2に66KのSi(111)- 7×7 表面にInを0.15ML (a), (b)、0.4ML (c)、0.8ML (d) 蒸着したときのSTM像を示す。(a)では、Si(111)- 7×7 DAS構造のコーナーホール、アドアトム、それから形成される単位胞が観察される。DAS構造の単位胞を形成する2つの正三角形(HU)中、積層欠陥を持つ側の正三角形(FH)ともう一方の持たない正三角形(UH)上にそれぞれInが吸着していることがわかる。各HU中の6つの突起状に見えるアドアトムのうち、吸着原子に覆われているのは、コーナーホールに接しているアドアトム(コーナーアドアトム)以外のアドアトム(センターアドアトム)である。FHとUHへの吸着確率は同程度であった。図(c)では、センターアドアトムはほとんど観察されない。各HU毎に一つの突起状の形状をしたIn吸着体が見える。Inはこの段階ではHUを越えた構造を形成していない。(d)では、HUを越えて、In微結晶が融合しはじめているようすがわかる。コーナーホールは黒く見えることから、Inに吸着されていないと考えられる。

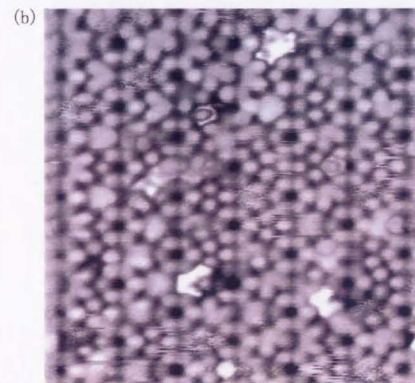
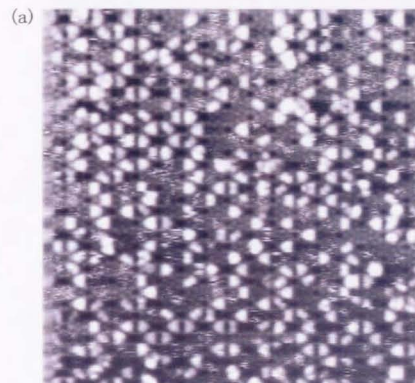


図5.3.2
66KのSi(111)- 7×7 表面にInを蒸着した表面のSTM像。(a)0.15ML, $380 \text{ \AA} \times 380 \text{ \AA}$, $V_t = -2.0 \text{ V}$, $I_t = 0.48 \text{ nA}$
(b)0.15ML, $140 \text{ \AA} \times 140 \text{ \AA}$, $V_t = -1.5 \text{ V}$, $I_t = 0.55 \text{ nA}$

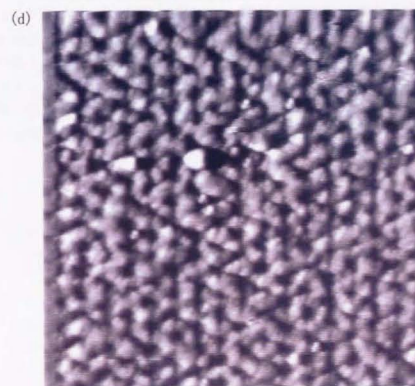
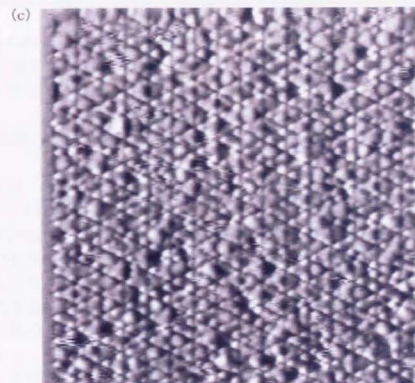


図5.3.2 (続き)

60KのSi(111)-7×7表面にInを蒸着した表面。
 (c) 0.4ML、380Å×380Å、 $V_t=1.3V$ 、 $I_t=0.35nA$ 、
 (d) 0.8ML、380Å×380Å、 $V_t=1.5V$ 、 $I_t=0.35nA$ 。

Si(111)-7×7表面上にInが吸着して形成する第一層目の膜は図5.3.2(d)に示したようなHF毎に成長したInクラスターの連なりであることがわかった。伝導度の測定結果との比較からこの膜は絶縁体的であると言える。

(2) 領域BのSTM観察

図5.3.3(a), (b), (c), (d)に66KのSi(111)-7×7表面にInを0.5ML、0.8ML、1.2ML、2.5ML蒸着したときの大きな領域でのSTM像を示す。(a), (b)ではそれぞれ各HU毎にInクラスターが吸着している様子、HU毎のクラスターが融合し、第一層目を形成している様子が見られる。コーナーホールが周期的に並んでいるのが見られる。(c)では、(b)で形成された第一層目の上に、In微結晶が存在しているのがわかる。微結晶の大きさはおよそ、15Å程度である。微結晶の密度は、ステップ近傍の上のテラスでは少ない。(b)では、第一層目は完全に、微結晶膜に覆われている。微結晶膜は7×7構造の周期性を持っていない。図5.3.3(e), (f)に1.8ML、2.5MLのInを蒸着した表面のSTM像を示す。(e)と(f)の微結晶の形状は一見同じように見えるが、詳細に見ると、微結晶の形状が異なることがわかる。(b)では微結晶はほぼ球形であったが、(c)では細長い微結晶の割合が大きくなり、互いに入り組んだ配置になっている。微結晶の平均的な大きさは、(b)では直径30Å程度であり、(c)では長い部分で、100Å程度であった。伝導度の測定では、この被覆領域で伝導経路が形成されたことが明らかになったが、STM像と対応させると、この伝導経路の形成は、この微結晶のつながりによるものであると考えられる。

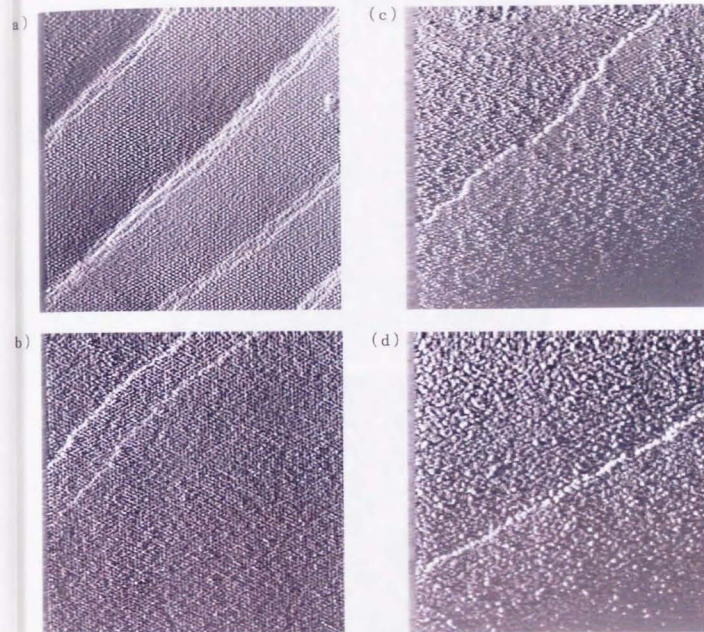
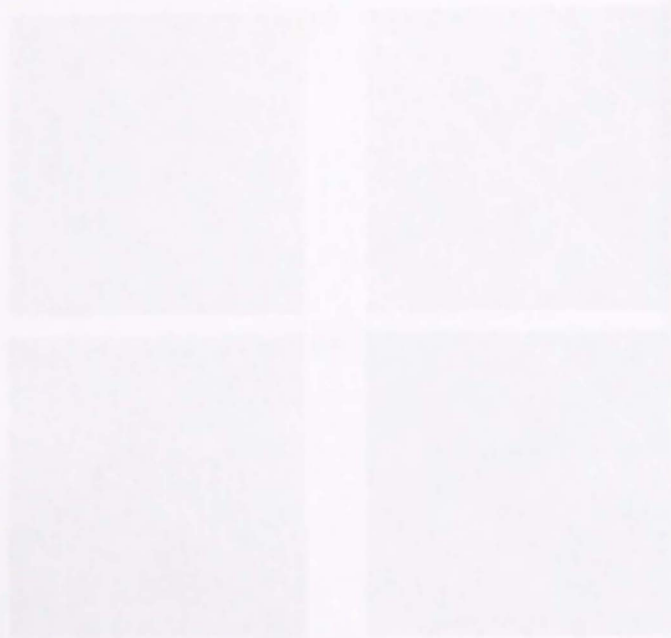
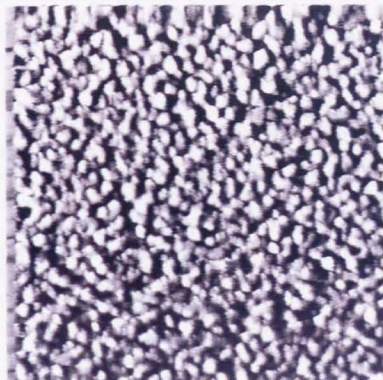


図5.3.3
60KのSi(111)-7×7表面にInを蒸着した表面のSTM像。
(a) 0.5ML, 1900Å×1900Å, $V_t=1.5V$, $I_t=0.35nA$
(b) 0.8ML, 1900Å×1900Å, $V_t=1.5V$, $I_t=0.35nA$
(c) 1.2ML, 2300Å×2300Å, $V_t=2.0V$, $I_t=0.4nA$
(d) 2.5ML, 2700Å×2700Å, $V_t=1.8V$, $I_t=0.4nA$



(e)



(f)

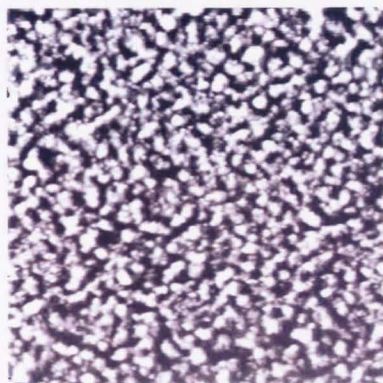


図5.3.3(続き)

60KのSi(111)- 7×7 表面にInを蒸着した表面のSTM像。

(e) 1.8 ML、 $900 \text{ \AA} \times 900 \text{ \AA}$ 、 $V_t = 1.5 \text{ V}$ 、 $I_t = 0.3 \text{ nA}$

(f) 2.5 ML、 $900 \text{ \AA} \times 900 \text{ \AA}$ 、 $V_t = 1.6 \text{ V}$ 、 $I_t = 0.51 \text{ nA}$

(3) 領域cのSTM観察

図5.3.4に5ML ((a), (b)), 10ML ((c), (d)) のInを蒸着した表面のSTM像を示す。(a)では100Å以上の微結晶が成長している。表面はほぼ平坦である。(c)では、微結晶の大きさは300Å以上となっている、図(d)で微結晶の表面を詳細に見ると部分的に、六角格子の周期構造が見られる。この周期は26Åであった。図5.3.5 (a), (b)は40MLのInを蒸着した表面のSTM像である。この領域では表面はもはや平坦な層で覆われ、そのうえに微結晶が成長している。平坦な層には正三角形の穴が見える。正三角形を形成する辺は平行であり、ここから、この層が3回対称もしくは6回対称を持つ結晶として成長していることがわかる。(c)は(b)と同じ表面をより小さな範囲を走査して得た像である。表面上に周期構造が存在するのがわかる。この周期は一辺が26Åで、6回対称であった。

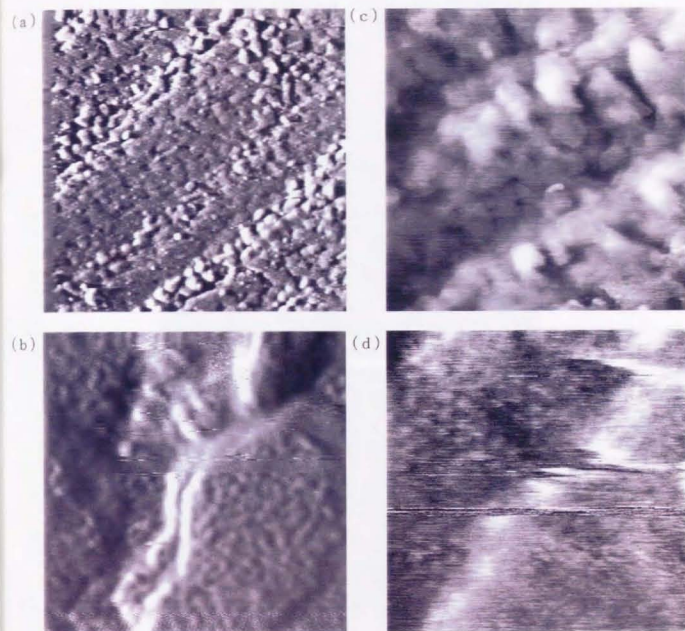


図5.3.4
60KのSi(111)-7×7表面にInを蒸着した表面のSTM像。
(a) 5ML, 1900Å×1900Å, $V_t=1.7V$, $I_t=0.4nA$,
(b) 5ML, 200Å×200Å, $V_t=0.9V$, $I_t=0.3nA$,
(c) 10ML, 1900Å×1900Å, $V_t=2.5V$, $I_t=0.3nA$,
(d) 10ML, 460Å×460Å, $V_t=1V$, $I_t=0.29nA$

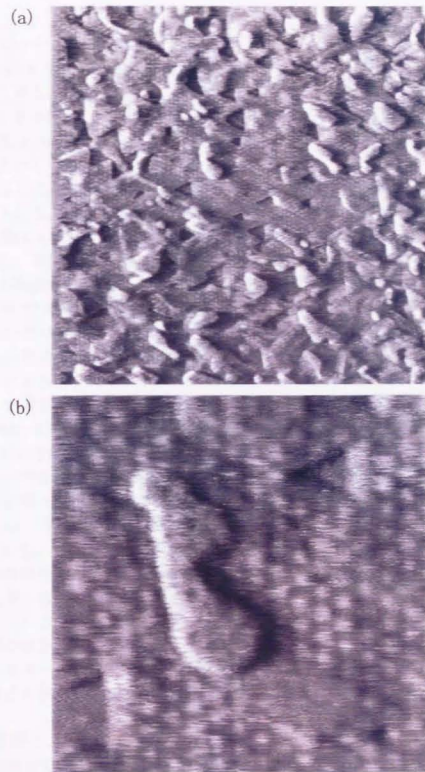


図5.3.5
 60KのSi(111)-7×7表面に40MLのInを蒸着した表面のSTM像。
 (a)1900×1900 Å、 $V_t=0.9V$ 、 $I_t=0.5nA$ 、Inが層状に成長している、(b)380 Å×380 Å、 $V_t=0.6V$ 、 $I_t=0.3nA$ 1 辺26.1 Åの周期構造が存在する。

考察

パーコレーションについて

半導体表面に吸着した金属の初期成長過程は、平坦な表面を持つ金属超薄膜の形成という観点からも研究されている。Si表面上にシリサイドを形成せずに超薄膜を形成する金属として、In以外にAg、Pb、Ga等が挙げられる。特にAgに関しては、室温及び低温での成長様式が伝導度[文献5-5]、STM[文献5-6]によって詳しく研究されている。

ここで、本研究で得られた結果を、報告されているAg/Si(111)の場合と比較してみよう。Agは室温Si(111)-7×7表面上では島状成長をする。ただし、島同士の間隔はInの場合と比較して短距離なため、被覆量が増すと、室温でも島同士は繋がり、層状成長に近い成長様式となる。低温ではInの場合と同様にAg原子の易動度が制限されるため、より小さな微結晶が密に形成される。このAg超薄膜の形成過程での電気伝導度はHenzlerグループによって測定されている[文献5-5]。この系での伝導度のパーコレーション臨界膜厚 θ_c は、室温では $\theta_c=2\text{ML}$ 、100Kでは $\theta_c=0.8\text{ML}$ であると報告されている。この θ_c の温度依存性は易動度の温度依存性によるとされている。Mayerらはこのパーコレーション近傍(0.08ML~4ML)での表面上のAgの形態を低温STMを用いて調べた[文献5-6]。Mayerらの報告では、100Kでは表面上に到着したAg原子はほとんど動かず、Si(111)-7×7構造のHU毎にクラスターを形成する。Ag原子はInと同様に各HUのセンターアダトムに吸着し、コーナーホールには吸着しない。そしてコーナーホールを残したまま第一層を形成する。さらにAgを蒸着するとこの膜の上へAg微結晶が形成される。STM像で見る限りでは、初期吸着過程はAgとInでは全く同じであると考えられる。ではAgとInでは θ_c はなぜ違うのであろうか。Agの場合、パーコレーションの要素は各HUに形成されるクラスターであるが、Inの場合各HUに形成されるクラスターは伝導性を示さず、このクラスター膜上に形成される微結晶によって初めてパーコレートするのである。つまりAgとInでの θ_c の違いは、第一層目が伝導的か否かの違いである。この違いの理由として、STMでは同じに見えるもののクラスターを形成する原子の吸着サイトが違いため、またクラスター間の間隔の大きさが異なるためなどの可能性を挙げておく。

In超薄膜について

高被覆領域では被覆量につれ、In膜の平坦性が上がった。10ML、40MLの蒸着膜では、26Åの長周期構造が観察された。この周期構造の原因として2つの理由が考えられる。一つは下地Si(111)-7×7構造の透過、もう一つは歪んだIn(111)面の成長にともなう周期的なミスフィットディスロケーションである。下地Si(111)-7×7構造の透過はPb膜での観察例が報告されている[文献5-7]。7×7構造は一辺

が26.88Åであり、観察した長周期と一致する。一方、歪んだIn(111)面について考えると、In (111)面の格子定数が3.25Å、3.38Åであり、これらの8倍は26Å、27Åとなり長周期構造に一致する。正方格子のIn (111)面はバルク構造と異なるため、8倍周期ごとにミスフィットディスロケーションを入れて、歪みを緩和している可能性が考えられる。

5-4 まとめ

以下のことを明らかにした。

1. Si(111)-7×7表面に吸着したInは150K以上ではS-K成長し、150K以下では層状成長する。
2. 蒸着中の試料の伝導度はS-K成長する温度範囲では変化せず、層状成長する領域では、2.3MLから増加した。
3. この伝導度が増加をはじめる領域はパーコレーションモデルで説明できた。また、10ML以降は伝導度は膜厚に対し線形に増加した。ドルーデモデルを仮定すると、その平均自由行程は膜厚によらず、23Åであった。
4. STMで低温でIn膜が成長する様子を観察した。
 - (1) 1MLまではInクラスター膜が表面を一層覆った。この
 - (2) 第一層目上に、微結晶が成長した。この微結晶は被覆量につれ大きくなった。パーコレーションする要素がこの微結晶であると結論した。
 - (3) 微結晶は膜厚につれ、大きくなり、10ML以降はほぼ平坦な層状成長であった。40MLで、表面上に26Åの6回対称の周期を発見した。この周期が存在する理由を、下地Si(111)7×7表面の周期が見えているため、もしくは周期的なミスフィットディスロケーションのためと考えた。

文献

- [文献5-1] S. L. Surnev., J. Kraft, F. P. Netzer, J. Vac. Sci. Technol. A 13 1389 (1995)
- [文献5-2] D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, 2nd. ed. (Taylor and Francis, Philadelphia, 1991)
- [文献5-3] M. Sahimi, J. Phys. A: Math. Gen. 17 L601 (1984)
- [文献5-4] G. Margaritondo, J. E. Rowe, S. B. Christman, Phys. Rev. B 14 5396 (1976)
- [文献5-5] S. Heun, J. Bange, R. Schad and M. Henzler, J. Phys., Condens. Matter 5, 2913 (1993)
- [文献5-6] G. Meyer, and K. H. Rieder, Appl. Phys. Lett. 64, 3560 (1994)
- [文献5-7] I. B. Altfeder, D. M. Chen and K. A. Matveev, Phys. Rev. Lett. 80 4895 (1998)

第6章 低温におけるSi(111)- 4×1 -In超構造の 相転移

第2章で述べたように、Si(111)表面上に吸着した1 ML程度のInによって形成される 4×1 -In超構造は、130Kで可逆的な相転移を起こすことを見いだした。本章ではこの相転移に関する研究の結果、考察を述べる。

- 6-1. 背景
- 6-2. 相転移による原子構造の変化
- 6-3. 相転移による電子状態の変化
- 6-4. 相転移の起源に関する考察
- 6-5. STMによる観察
- 6-6. まとめ

6-1 背景

室温における 4×1 -In超構造はこれまでにさまざまな実験手法で研究されてきたが、被覆量、原子構造など基本的な量について、いまだ議論が続けられている。構造についてはこれまでにAuge Diffraction (μ AED)[文献6-1.1]、XPS[文献6-1.2] TED[文献6-1.3] STM[文献6-1.4]の実験結果からいくつか提案がなされた。そのうち初期に提案されたモデルは全てSi原子が理想表面であるとしていた。しかし、1996年のTanishiroらによる高温STMでの 4×1 構造形成過程の観察の結果[文献6-1.5]から、下地Siが再構成していることがわかり、さらに1997年のSaraninらの水素原子吸着の実験[文献6-1.6]から、下地Siも 4×1 周期に再構成されていることは確実と考えられるようになった。下地Siが再構成するという発見はそれまでに提案された、理想表面上にInが吸着するというモデルを一蹴した。下地Si(111)が再構成する(理想表面でない)吸着構造の例として 3×1 -M(M=K, Li, Na, Ag)、 5×1 -Au、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Auなどが挙げられる。これらのうち 3×1 -M、 5×1 -Auは 4×1 -Inとともに“ $n \times 1$ 構造”と特徴づけられる。これらの構造は全て下地Si最上層も $n \times 1$ 構造に再構成しているという点で類似している。これら $n \times 1$ 構造のうち最も研究されている 3×1 -M構造では、下地Siは7員環、5員環、0員環(以後“7-5-0”員環と表記)という配列に再構成していることが1998年になってほぼ確実視されるようになった(図6.1.1(b))[文献6-1.7]。この“7-5-0”員環構造はSi(111)- 2×1 壁開表面の“7-5”員環 π ボンドチェーン構造(図6.1.1(a))[文献6-1.8]の拡張と考えられる。Si(111)- 2×1 表面についてはさまざまな理論計算[文献6-1.9]や実験結果[文献6-1.10]から、理想表面の構造である“6-6”員環よりボンドの組み替えがおこった“7-5”員環の方が安定であるという事実が明らかになった。 4×1 -In構造についてもn員環の組み合わせによる下地の再構成を考えるのが妥当であると考えられている。このような見地から、下地Siがボンドの組み替えにより再構成した 4×1 -In構造のモデルが、近年Collazoら[文献6-1.3] Saranin[文献6-1.4]からそれぞれ提案された。それらを図6.1.2(a)、(b)に示す。Collazoらは構造決定に有力なTEDの実験より、散乱ポテンシャルの位置と強度を求め、この構造モデルを提唱した。このモデルではSi最外層が“5-7-0”員環構造に再構成し、[110]方向に連なっている。0員環列、つまり最上層が欠落している列上に単位胞当たり2個のIn原子が配列している。SaraninらはSTM像をもとにSi最外層が“7-6-5-6”員環構造に再構成している模型を提唱した。7員環上にあるダングリングボンドが[110]方向にダブルボンドを形成し、In原子は6.5, 6員環上に単位胞当たり3個配列している。これらのモデルの妥当性の議論にはエネルギー計算、XRD等の結果が必要である。

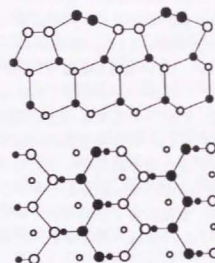


図6.1.1(a)
Si(111)- 2×1 表面構造モデル

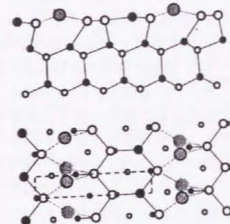


図6.1.1(b)
M- 3×1 /Si(111)表面構造モデル

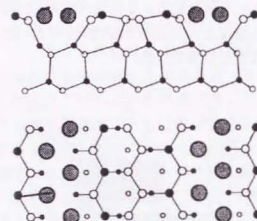


図6.1.2(a) CollazoらによるSi(111)
- 4×1 表面構造モデル

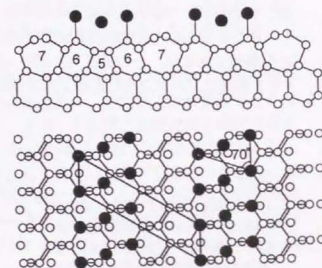


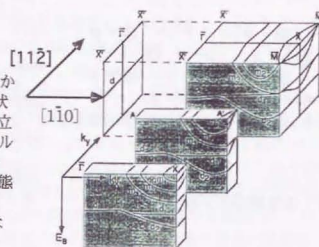
図6.1.2(b) SaraninらによるSi(111)
- 4×1 表面構造

電子状態に関してはこれまでにARUPS、IPES、HREELS、STSの手法で測定が行われてきた。この表面状態が金属的か非金属的かと言う問題に関し、KellyらはHREELSのlong elastic peak tailから[文獻6-1.11]、AbukawaらはARUPSから[文獻6-1.12]金属的だと主張し、StevensらはSTSから[文獻6-1.13]、ÖfnerらはARUPS及びIPES[文獻6-1.14]から非金属的であると主張している。この金属的、非金属的という問題は、In原子の被覆量と密接な関係にある。超構造単位胞内の電子の数を単純に考察すると、 4×1 単位胞内にSiダンダリングボンドが(ダンダリングボンド数を減らすような再構成をしていなければ)4つあり、そして $5s^2 5p^1$ の計3個の価電子を持つIn原子が x 個あるとするとユニットセルあたり $(4 + 3 \times x)$ 個の電子が存在する。単純に電子数の偶奇で考えれば、非金属の場合In被覆量は $0.5\text{ML}(x=2)$ もしくは $1\text{ML}(x=4)$ で金属的な場合は $0.75\text{ML}(x=3)$ と考えられる。しかし、

電子状態に関し最も詳細な実験を行ったのはAbukawaらである[文獻6-1.12]。彼等は微斜面Si表面を用いて1ドメインの 4×1 -In構造を作りARUPSを測定し、表面電子状態の分散関係を求めた。(Öfnerらは3ドメインの 4×1 -In構造についてARUPSを測定したので分散関係を求めることは出来なかった。しかしドメインの違いによっては金属非金属の違いは説明できない。)彼等はこの測定から、この系における最も興味深い特徴を見出した。彼等が報告した 4×1 -In構造のバンド分散の模式図を図6.1.3に示す。かれらは単位胞上の対称軸、およびいくつかの対称軸からはずれた方位においてARUPSスペクトルを測定し、その結果から、金属的な表面電子状態は 4×1 単位胞の $\times 1$ 方向($[1\bar{1}0]$ 方向)に金属的であるが、その垂直($[11\bar{2}]$ 方向)にはほとんど分散を持たない、つまり 4×1 構造は、 $\times 1$ 方向に走る1次元金属であると結論づけた。

図6.1.3

AbukawaらがARUPSの測定から提案した 4×1 -In表面電子状態の分散の様子[文獻6-15]。立方体の上表面がフェルミエネルギーに深さ方向が束縛エネルギーに対応している。金属状態は $[11\bar{1}0]$ 方向に分散を持つが $[11\bar{2}]$ 方向にはほとんど持たない。



弱相関系の低次元金属では、低温で電子-フォノン相互作用、電子-スピン相互作用によってフェルミ面がネスティングし、非金属状態へバリエルズ転移をおこす[文獻6-1.15]。この低温相では高温相でのフェルミ波数の2倍 $2k_F$ に対応した周期的格子変位がおり、また電荷密度波(CDW)、スピン密度波(SDW)が出現する。これら密度波は集団的な励起モードを持つなど、電子の1体描像では説明できない特異な物性を示す。1次元CDW系についてはこれまでに、有機物系ではTTF-TCNQ等、無機物系では $K_0.3\text{MoO}$ 等ブロンズ系、トカルコゲナイド系等において研究が行われてきた。相転移による原子構造、電子構造、抵抗、フォノン分散の変化、については理論と実験の双方から詳細に調べられている。また不整合CDWにおけるスライディングは電子の輸送にエネルギーを必要としないため超伝導機構として提案されたが、不純物によるピンニングの為にマクロには超伝導になりえないことが理論的に示された。しかしながら欠陥近傍でのCDWの振る舞い等は原子スケールでの局所的なプローブを必要とし、実験的には情報を得ることが難しく、理解の進展が阻まれていた。

4×1 構造が低温でおこす 8×2 構造への相転移はこの低次元性に由来するものであろうか。Abukawaらが報告した分散図では金属バンドの一つがハーフフィルドあり、そのバンドの $2k_F$ はちょうど低温相での $\times 2$ 周期に対応している。本研究は $4 \times 1 \rightleftharpoons 8 \times 2$ 相転移の起源を明らかにすることを目的に行った。具体的には相転移温度近傍での構造の対称性の温度変化をRHEEDで調べ、高温相と低温相の電子状態の違いをARUPSで調べた。また低温相は本研究によって初めて見出されたものであり、その詳細について不明な点が多い。そこで特に低温相についてSTMを用いて詳細に観察した。

本章の構成は以下のようである。6-2節ではRHEEDを用いて構造の対称性の温度変化を調べた結果を述べる。その結果から、実空間では超構造がどのように変化しているのか考察する。さらに、スポット強度の温度変化の測定結果とその考察を述べる。6-3節では室温 4×1 -In相の電子状態をARUPSで測定し、これまでに報告された結果と比較する。フェルミ面マッピングした結果を述べ、考察する。さらに高温相と低温相の表面電子状態についてのARUPSの測定結果を比べ比較する。6-4節ではこれらの結果をもとに、この相転移の起源について他の系と比較し考察する。6-5節ではSTMによる高温相と低温相の実空間像の観察結果、考察を述べる。提案されている 4×1 -In構造の構造モデルとSTM像を比較し、モデルの妥当性を検討する。 8×2 相に関してはまず 4×1 相をどのように変位させたものか、考察する。低温相の欠陥やステップにおける様子を考察する。6-6節にまとめを述べる。

文献

- [文献6-1.1] N. Nakamura, K. Anno, and S. Kono, *Surf. Sci.* 256 129 (1991)
- [文献6-1.2] T. Abukawa, M. Sasaki, F. Hisamatsu, M. Nakamura, T. Kinoshita, A. Kakizaki, T. Goto, S. Kono, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 80 233 (1996)
- [文献6-1.3] C. Collazo-Davila, L. D. Marks, K. Nishi and Y. Tanishiro, *Surf. Rev. and Lett.* 4 65 (1997)
- [文献6-1.4] A. A. Saranin, A. V. Zotov, K. V. Ignatovich, V. G. Lifshits, T. Numata, O. Kubo, H. Tani, M. Katayama, K. Oura, *Phys. Rev. B* 56 1017 (1997)
- [文献6-1.5] Y. Tanishiro, K. Kaneko, H. Minoda, K. Yagi, T. Suneyoshi, T. Sato, and M. Iwatsuki, *Surf. Sci.* 357-358 407 (1996)
- [文献6-1.6] A. A. Saranin, E. A. Khramtsova, K. V. Ignatovich, V. G. Lifshits, T. Numata, O. Kubo, M. Katayama, I. Katayama, and K. Oura, *Phys. Rev. B* 55 5353 (1997)
- [文献6-1.7] L. Lottermoser, E. Landermark, D. -M. Smilgies, M. Nielsen, R. Feidenhansl, G. Falkenberg, R. L. Johnson, M. Gierer, A. P. Seitsonen, H. Kleine, H. Bludau, H. Over, S. K. Kim, and F. Jona, *Phys. Rev. Lett.* 80 3980 (1998); S. C. Erwin, H. H. Weitering, *Phys. Rev. Lett.* 81 2296 (1998)
- [文献6-1.8] M. Zitzlsperger *et al.*, *Surf. Sci.* 377-379, 108 (1997)
- [文献6-1.9] K. C. Pandey, *Phys. Rev. Lett.*, 49 223 (1982); J. E. Northrup and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 49 1349 (1982)
- [文献6-1.10] F. J. Himpsel, P. M. Marcus, R. Tromp, I. P. Batra, F. Jona, H. Liu, *Phys. Rev. B* 30, 2257 (1984)
- [文献6-1.11] M. K. Kelly, G. Margaritondo, *et al.* *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 1396 (1986)
- [文献6-1.12] T. Abukawa, M. Sasaki *et al.* *Surf. Sci.*, 325 33 (1995)
- [文献6-1.13] J. L. Stevens, M. S. Worthington and I. S. Tsong, *Phys. Rev. B* 47 1453 (1993)
- [文献6-1.14] H. Oefner, S. L. Surnev, Y. Shapira, and F. P. Netzer, *Phys. Rev. B* 48 10940 (1993)
- [文献6-1.15] レビューとして, G. Gruener: *Density Waves in Solids* (Addison-Wesley, 1995)

6-2 相転移による原子構造の変化

(1) 300Kから50KにおけるRHEEDパターン観察の結果

図6.2.1 (a), (b) に 4×1 -In超構造の室温と120KにおけるRHEEDパターン、及び対応する逆格子を示す。この 4×1 -In超構造は、約450℃のSi基板にInを約1 ML蒸着し製作したものである。

(a)の室温のRHEEDパターンには、SiバルクFundamental Spotsに加え、等価な3つのドメインの 4×1 -In超格子スポットがみとれる。逆格子図に3つのドメインを色分けして示した。室温から160Kの温度範囲ではRHEEDパターンに変化はなかった。およそ140Kから、RHEEDパターンは顕著な変化を示す。140Kでは、(a)での 4×1 スポットに加えて $[11\bar{2}] (\times 4)$ 方向に $\times 4$ スポットを繋ぐようにストリークが出現した。ストリークの強度は他の超格子スポットに比べ弱く、ほぼ菊地線程度である。このストリークの出現は、逆格子空間では図に示したように、 $[1\bar{1}0]$ を法線に持ち、その方向に $\times 1$ 間隔で平行に並ぶ、無限に広がるシート状逆格子が現われたことに対応する。便宜上、今後このストリークを $\times 1$ ストリークと呼ぶ。さらに低温では、 $\times 1$ ストリーク同士の間隔を2分する位置に更に新たなストリークが現われた。これは、1倍周期であった $[1\bar{1}0]$ 方向の周期に2倍の変調が加わったことを意味する。今後このストリークを $\times 2$ ストリークと呼ぶ。更に低温では、 $\times 1$ ストリーク上に $\times 8$ 倍周期を示す新たなスポットが現われた。(b)図に120KでのRHEED写真を示した。これら変化をまとめると $\times 1$ ストリークの出現、 $\times 2$ ストリークの出現、 $\times 8$ スポットの出現ということになる。今後この $\times 8$ スポットと $\times 2$ ストリークの現われる構造を 8×2 構造、もしくは低温相と呼ぶことにする。また 4×1 構造をこれに対応して場合によって高温相と呼ぶことにする。図6.2.2に変化の過程をまとめて示した。

図6.2.3(a)-(d)は昇温過程におけるRHEEDパターンの変化である。(a), (b), (c), (d)はそれぞれ昇温を始めてから、5分後、15分後、50分後、70分後、90分後に対応する。図(a)では $\times 2$ ストリーク及び $\times 8$ スポットが明瞭に現われている。図(b)では $\times 2$ ストリークおよび $\times 8$ スポットが観察されるがその強度は(a)と比較して小さい。図(c)では $\times 8$ スポットは完全に消滅し、 $\times 2$ ストリークと $\times 1$ ストリークが弱い強度で存在しているのが観察される。

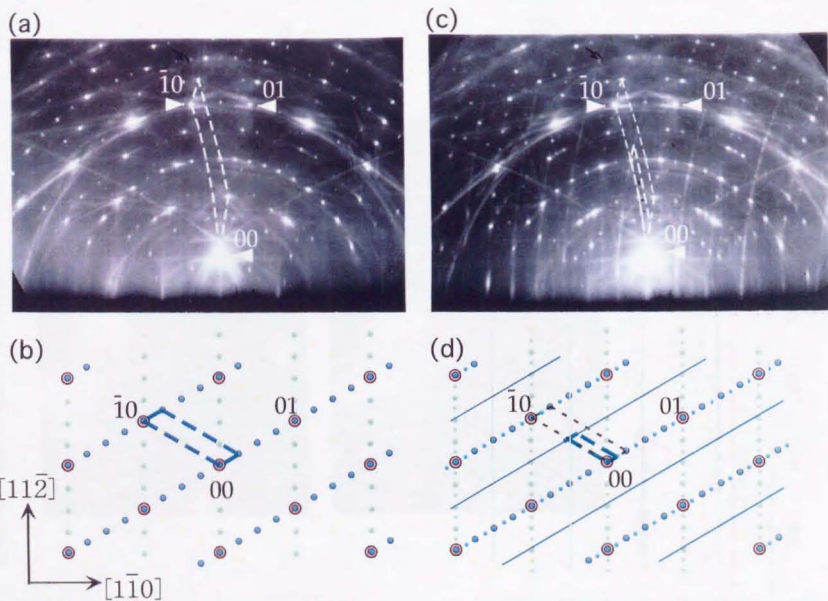


図6.2.1 (a)室温での 4×1 -In構造のRHEEDパターン。15KV, $[11\bar{2}]$ 入射。(b)(a)に対応する逆格子。3つの方位のドメインを色分けて示した。(c)110Kにおける 8×2 -In構造のRHEEDパターン。(d)(c)に対応する逆格子。 $\times 8$ スポットを小丸で、 $\times 2$ ストリークを線で示した。

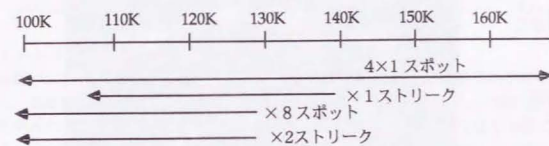


図6.2.2 冷却過程でのRHEEDパターンの温度変化の模式図

(a)
昇温開始
5分後



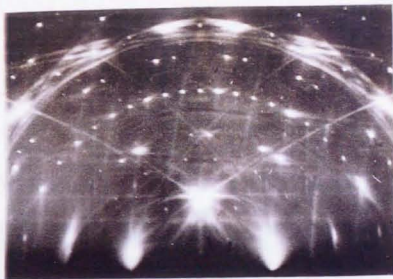
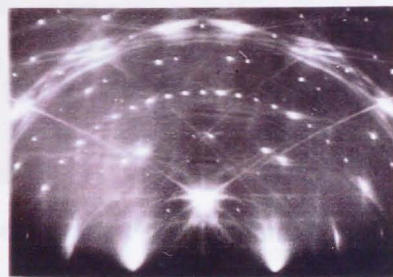
(b)
20分後



図6.2.3. 昇温過程のRHEEDパターンの変化。昇温を始めてから、(a)5分後、(b)20分後。

図6.2.3 (c)
(前頁から
続く)

55分後

(d)
70分後(e)
90分後

(2) 300Kから50KにおけるRHEED観察結果に関する考察

×1ストリークの出現及び×8スポットへの収斂について

低温相から高温相へ向かって実空間ではどのように構造変化が起きているのかを考える。低温相4×1構造の単位格子の配列の様子を図6.2.4 (a)に示す。130Kより低温で現われる×1ストリークは[111]ベクトルと[112]ベクトルからなる無限に広がるシート状逆格子が[110]方向に×1間隔で並んでいることに対応している。これは、実空間では、原子鎖内[110]方向の×1周期は保たれているが、原子鎖間[112]方向になんらかの原因で並進対称性が失われたことを意味している。このストリークが出現しても、高温相で現われていた原子鎖垂直方向の並進対称性の存在を示すシャープな×4スポットが依然存在していることから、実際には4×1超構造はその周期をほぼ保っているが、単位胞格子内のいくつかの原子位置に微小な変位がおこり、並進対称性がわずかに失われたと考えられる。さらに

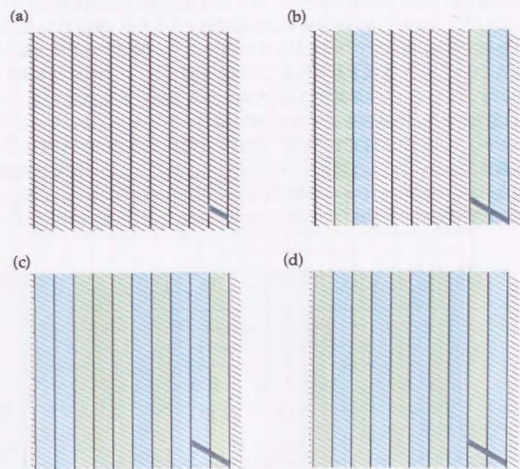


図6.2.4 (a)4×1構造の模式図。色のついている部分は4×1単位胞を表す。(b)1次転移の場合の相転移の過程の模式図。(c)2次転移の場合の相転移の過程の模式図。(d)×8周期の模式図。×1方向の列が2種類で、交互にならぶので、×8周期となる。

低温で転移が進行するとこのストリークが収束する $\times 8$ スポットは、実空間では単位胞が2つの原子鎖を含むことを表わしている。変位をおこした原子の位置 R を $R=R_0+\delta R$ (R_0 は高温相での平衡位置、 δR は変位)としたとき、 δR には δR_1 と δR_2 の2種類あり、1本の原子鎖内では同じ値をとるが、隣接する原子鎖間では δR_1 と δR_2 が交互に並んでいるのである。その様子を、図6.2.4(d)に示す。

図6.2.4(a)から図6.2.4(d)へ至る相転移の過程で現われる $\times 1$ ストリークはこの δR_1 、 δR_2 の配列に関する $[11\bar{2}]$ 方向の周期性が完全でないことを示している。この相転移が1次転移か2次転移かに従って、2通りの $\times 8$ 周期性の崩れ方が考えられる。図6.2.4(b)、(c)にそれら2つの、 $\times 1$ ストリークに対応した実空間の様子を示す。

$\times 2$ ストリークについて

$\times 2$ ストリークの出現は逆格子から明らかなように、実空間では原子鎖方向に2倍周期を持つ変位が形成されたが、それらは原子鎖間で相関を持たないことを示している。つまり1本の原子鎖のなかで等価であった $\times 1$ 構造がA、B2種類に別れたのである。すると、 $\times 8$ 周期は $\times 2$ 周期の位相が隣接する原子鎖毎に交互にずれることによって形成されていることが考えられる。この模式図を図6.2.5(a)に示す。しかし、 $\times 8$ 周期が $[11\bar{2}]$ 方向に並進対称性を持つならば、 $\times 2$ 周期も $[11\bar{2}]$ 方向に並進対称性を必ず持つはずであり、両者ともスポットとしてRHEEDパターンに現われるはずであるが、実際には図6.2.1(c)に見られるように、 $\times 2$ 周期はストリークとして現れていることからわかるように、鎖間で相関を持っていないが、 $\times 8$ 周期はシャープなスポットとしてRHEEDパターンに現われおり、鎖間に長距離秩序を形成している。このことから、図6.2.1(c)のRHEEDパターン

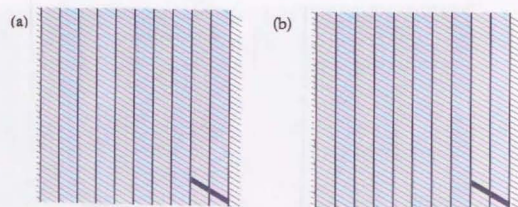


図6.2.5 (a) $\times 2$ を形成する変位が鎖間方向に周期的に並び $\times 8$ 周期を形成する場合。(b) $\times 2$ 周期を形成する変位と $\times 8$ 周期を形成する変位とが独立な場合。

は、 $\times 2$ 周期を形成する変位が $\times 8$ 周期を形成する変位と異なるものであることを意味していることがわかる。図6.2.1(c)のRHEEDパターンに対応した実空間での周期性の模式図を図6.2.5(b)に示す。

(3) RHEED強度の温度依存性の測定

$4\times 1 \leftrightarrow 8\times 2$ 相転移に関するRHEED強度の温度依存性の測定を行った。測定は蛍光板に造影した回折パターンをビデオカメラで撮影し、コンピュータに取り込むという方法を用いた。画像データは 512×512 ピクセルで、1~256の数値で強度を表わしている。図6.2.6は昇温過程での $\times 2$ ストリークの積分強度の温度変化である。

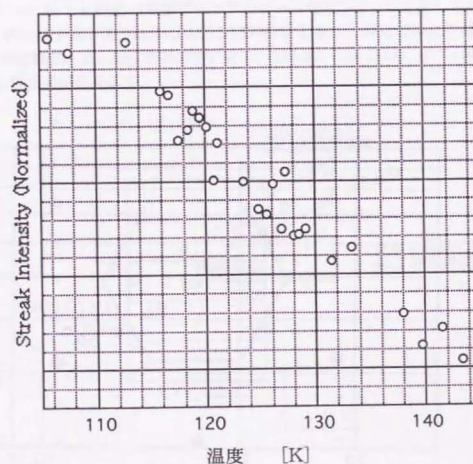


図6.2.6 RHEEDスポット強度の温度変化

測定を行った温度範囲では、冷却による試料ホルダーの長さの収縮が激しく、測定中に電子線の入射角度を一定に保つためには、試料ホルダーの垂直位置を変えなければならなかった。このため、各測定点における電子線の入射角度にはばらつきが生じている。通常の回折スポットの強度測定よりもノイズが多いのは、このためであると考えられる。しかし、この結果から、 $\times 2$ ストリークの強度がおよそ140Kから低温で増加すると言える。

図6.2.7にこの温度変化を $(T-T_c)^{2.8}$ でフィットした結果を示す。Tcを1Kづつ変化させながら、 β を可変パラメータとして、フィットを行った。結果として、 β は $134\text{K} < T_c < 143\text{K}$ の温度領域で誤差5%の範囲で、 $0.24 < \beta < 0.36$ と得られた。これらの結果から、この相転移は $T_c=134\text{K}\sim 143\text{K}$ の連続転移であると言える。

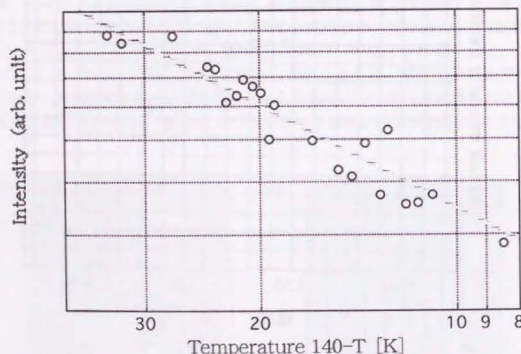


図6.2.7
 $\times 2$ ストリークの強度の温度変化。直線は $(140-T)^{0.32}$

6-3 相転移による表面電子状態の変化

4×1 - $1n$ 構造の表面電子状態を、ARUPS及びARUPSによるフェルミ面マッピングで明らかにした。更に、相転移によって 4×1 - $1n$ 構造と 8×2 - $1n$ 構造(130 K)の表面電子状態がどう変化したかARUPSで調べた結果と考察を述べる。

本実験で用いた試料について

表面電子状態の分散関係を求めるためには、1ドメインの 4×1 - $1n$ 構造を用意する必要がある。 $[\bar{1}12]$ offのSi(111)微斜面でテラス幅が約300Åより狭ければ、1ドメインの 4×1 - $1n$ 構造が形成されることが報告されている[文献6-3.1]。そこで本章の実験には $[\bar{1}12]$ 2° off 微斜面Si(111)表面を用いて1ドメインの超構造を用意し、測定を行った。

ここで、 4×1 - $1n$ 構造の表面ブリルアンゾーン(SBZ)について記しておく。 4×1 - $1n$ 単位格子は下地Siに合わせて3回対称にとるが、本章ではより基本的な長方形を単位格子とし、SBZを長方形にとる。図6.3.1にSi(111)- 1×1 理想表面と 4×1 - $1n$ 構造のSBZを示す。

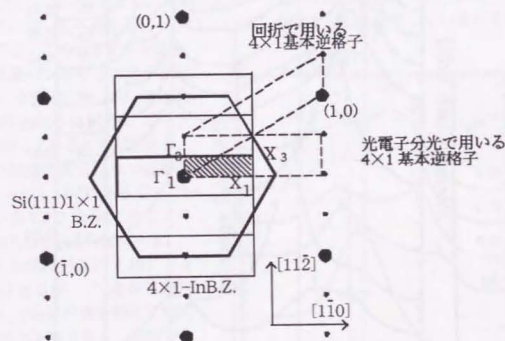


図6.3.1
Si(111)- 1×1 理想表面と 4×1 - $1n$ 構造のブリルアンゾーン。大丸はSi(111)- 1×1 、小丸は 4×1 - $1n$ の逆格子点、点線は基本逆格子を示す。

(1) 4×1 -In 構造(RT)の表面電子状態

図6.3.2 (a)に 4×1 -In 構造(RT)から得られたARUPSのスペクトルを示す。入射光エネルギーは20.0eV、入射角 θ_i は45度、光電子出射角 θ_e は表面法線から Γ_1-X_1 ($\times 1$)方向に沿って変えたものである。 θ_e の脇に、 E_F での波数ベクトルの値も示した。図の横軸は E_F から測った束縛エネルギー(E_b)を示す。各点間のエネルギー幅は40meVである。スペクトルのピーク位置を棒線で示した。全体的な特徴は、 $E_b=0 \sim 1$ eVにある数本のピーク、そして $E_b \geq 2$ eVの大きく分散した

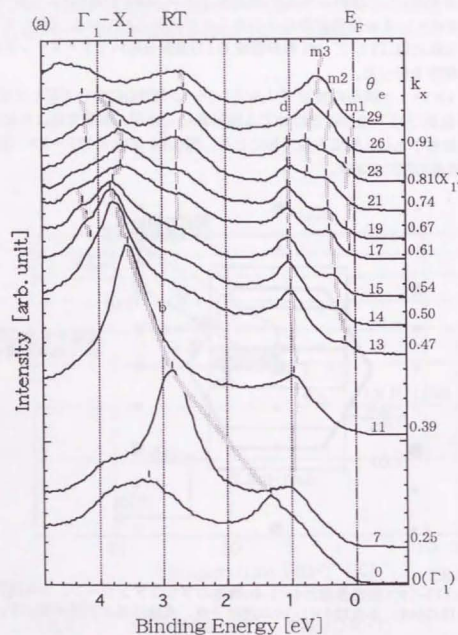


図6.3.2(a) 4×1 -In 構造のARUPSスペクトル。光電子検出方位は $\Gamma-X$ 方向。検出方位 θ_e および、対応する E での波数ベクトル k_x の値を図左側に示した。

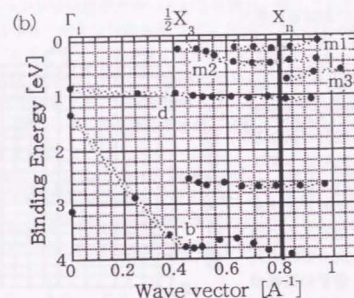


図6.3.2 (b) (続き) 図(a)から求めた分散図。

ピーク類である。 $E_b=0 \sim 1$ eVの範囲のピークでまず目立つものは、ほとんど分散を示さないピークd群である。さらにdより E_F 側に $\theta_e=13^\circ \sim 21^\circ$ ではっきりとわかるピークm2が存在する。これらのピークは約0.4eVの幅で分散し、低出射角側へ行くに従い E_F へ接近し、 $\theta_e=11^\circ \sim 13^\circ$ の間で、 E_F を横切っていると考えられる。即ち、このm2ピークは金属電子状態バンドからの電子放出である。 $\theta_e=23^\circ \sim 29^\circ$ では約0.7eVのところに新たなピークm3が出現していることがわかる。

$E_b \geq 2$ の範囲で最も目立つのが、 $\theta_e=7^\circ$ で約2.8eVにあるピークbである。図6.3.2 (b)にこれらスペクトルから得られる分散図を示す。図6.3.3 (a)は図6.3.2 と同じ $\times 1$ 方向ではあるが、 Γ_1 点から離れた Γ_3-X_3 方向に角度を変えて測定したスペクトルである。面内方位としては Γ_3-X_3 と Γ_1-X_1 は等価であるが、射影したバルクバンドギャップがこの方向ではより大きく開いているので、表面状態がより顕著にスペクトルに現われる。

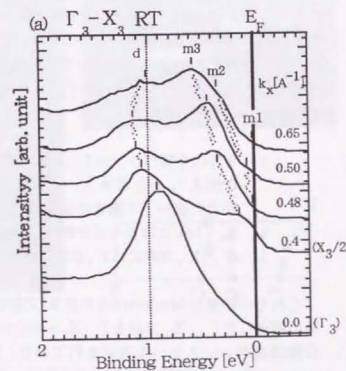


図6.3.3 (a) 4×1 -In 構造の Γ_3-X_3 方向におけるARUPSスペクトル。

図中の数値は、 E_F における波数ベクトルの値である。図6.3.3(b)にこのスペクトルに対する分散図を示す。測定した Γ_3 - X_3 方向は、検出する電子の持つ波数ベクトルの表面射影成分と異なるため、同じ θ_F でも E_F によっては Γ_3 - X_3 方向からずれてしまう。本測定では $E_F=0\text{eV}$ のときに波数が Γ_3 - X_3 方向になるように検出角を設定した。よって E_F の大きいところでは、電子の波数の $\times 1$ 方向に平行な成分は、 Γ_3 - X_3 からかなりずれてしまうので、このスペクトルに対する分散図は $E_F \leq 2\text{eV}$ の範囲で示した。

図6.3.3には $k_x \sim 0.40$ のところでは E_F を横切り、大きな E_F の方へ分散してゆくピークがあるのがわかる。これは Γ_1 - X_1 方向の分散図との比較から、 Γ_1 - X_1 方向のm3バンドと同じものであることがわかる。また $k_x \sim 0.5\text{\AA}^{-1}$, 0.65\AA^{-1} のスペクトルには E_F 近傍に小さなピークがある。これはまた Γ_1 - X_1 方向の分散図との比較から、それぞれm2, m1バンドであると考えられる。さらに、 $\sim 1\text{eV}$ に現われる分散のほとんどないピークは Γ_1 - X_1 方向でのdバンドである。本実験で得られた結果を以下にまとめる。

1. 3つの金属バンドm1, m2, m3がある。これらはそれぞれ $k_x \sim 0.65\text{\AA}^{-1}$, $\sim 0.47\text{\AA}^{-1}$, $\sim 0.4\text{\AA}^{-1}$ ($=K_F$)で E_F を横切り、大きな k_x へ向かうに従い、下向きに分散し、およそSBZ端でバンドの底となる。
2. $E_F = 1\text{eV}$ にほとんど分散のないバンドdがある。
3. Γ_1 - X_1 方向には Γ_1 点に頂点を持つ分散の大きいバンドbがある。

これらの結果はAbukawaらの結果[文献6-3.2]と一致している。比較のため彼の報告した Γ_1 - X_1 方向と Γ_3 - X_3 方向の分散図を図6.3.4(a), (b)に示す。この分散図はグレースケール表示されており、輝度がピーク強度に対応している。m1, m2, m3は彼等が1次元金属電子状態バンドだと結論したバンドであるが、 K_F の値、分散幅ともに本実験結果と同じである。また、 Γ_1 - X_1 では $k_x = 0.6\text{eV}$, 1eV 付近で、それぞれm2, m3バンドの強度が強く、 Γ_3 - X_3 では $k_x = 0.4$

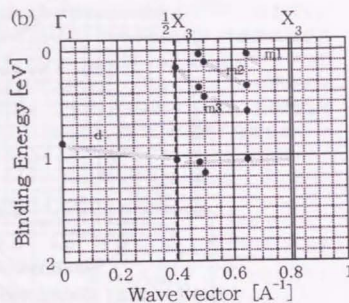


図6.3.3(b) Γ_3 - X_3 方向の分散図

$\sim 0.6\text{eV}$ でm3バンドの強度が大きいという特徴も一致している。さらに、 1eV で分散のないバンドd, 大きな分散も持つバンドbについては分散の形状また、 $k_x = 0.4\text{eV} \sim 0.6\text{eV}$ のあたりで強度が強くなるなどの特徴も一致している。これらのことから、本実験で得たデータは、Abukawaらの結果を非常によく再現したものであるということが言える。Abukawaらは、これら電子状態バンドの Γ_1 - Γ_3 方向における分散や、バンドを構成する電子状態の対称性について調べた。その結果を以下にまとめる。

1. m1, m2, m3バンドは 4×1 対称性を持つ。また、SBZ端にバンドの底を持ち、SBZ中心へ向かって上へ分散しているが、これは部分的に占有された p_{xy} 軌道のバンドの特徴である。よって、m1, m2, m3は吸着したIn原子の $5p_{xy}$ 軌道によって形成したものである。

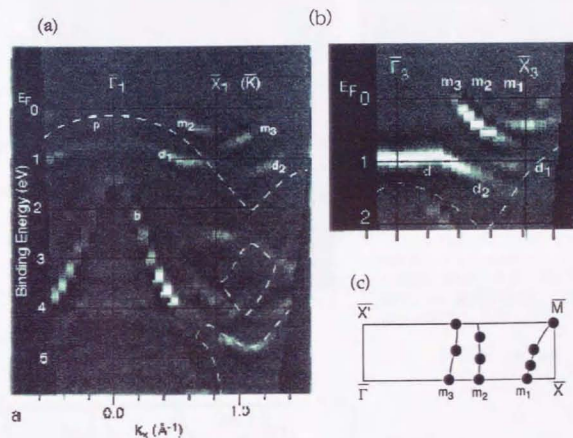


図6.3.4
Abukawaらの求めた、 4×1 -In表面電子状態の分散図。(a) Γ_1 - X_1 方向、(b) Γ_3 - X_3 方向、(c)フェルミ面の模式図。

2. 1eV近傍の $\times 1$ 方向に分散のないバンドdは $\times 4$ 方向に、 $\times 4$ 周期性を持って分散している。よってこれも表面状態である。SiダングリングバンドとIn価電子の結合によって形成されていると考えられる。
3. bバンドは弱い表面ウムクラップ過程によって現われたSiのバックバンド状態である。

この節では 4×1 超構造の電子状態はStevensらや、Öfnerらのグループの主張する非金属的ではなく、KellyらやAbukawaらが主張する金属的であることがわかった。Abukawaらはさらに金属電子状態バンド m_1 、 m_2 、 m_3 はほぼ1次元的であると主張したが、それは3つのデータ点によるものであり(図6.3.4(c))、詳細は不明である。そこで、本研究ではフェルミ面の形状を詳細に調べることを目的に 4×1 超構造電子状態のフェルミ面マッピングを行った。

(2)フェルミ面マッピングによる 4×1 超構造電子状態のフェルミ面の研究

フェルミ面マッピングの実験方法は2章に述べたとおりである。実験は米ナショナルローレンスパークレイ研究所のアドバンスドライトソースBL7で行った。入射光のエネルギーは86.6eV、 k_x-k_y 平面内で2000個のデータ点を測定した。図6.3.5(a)に $4\times 1-1$ n構造(RT)の表面電子状態のフェルミ面マッピングの結果を示す。図の横軸(k_x)、縦軸(k_y)はそれぞれ $[1\bar{1}0]$ 方向($\times 1$ 方向)、 $[\bar{1}1\bar{2}]$ 方向に対応している。図中の細い(太い)白線は $4\times 1-1$ n(下地Si- 1×1 理想)構造のSBZである。

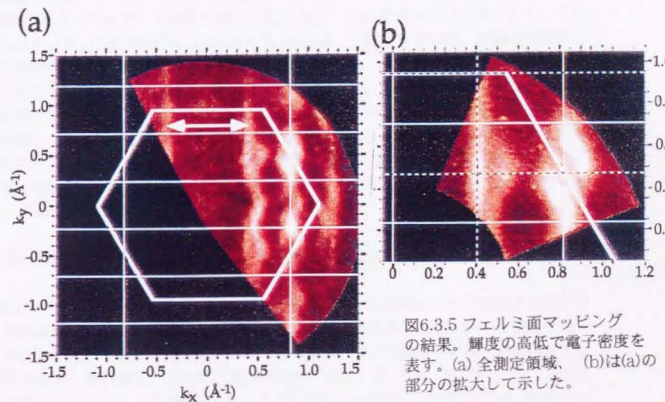


図6.3.5 フェルミ面マッピングの結果。輝度の高低で電子密度を表す。(a)全測定領域、(b)は(a)の部分の拡大して示した。

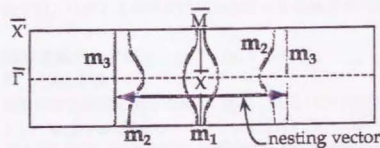


図6.3.6 図6.3.5の模式図。フェルミ面を横切る3つの金属バンドがある。

図から3本の帯がそれぞれ $k_x = 0.4, 0.8, 1.2 [\text{\AA}^{-1}]$ のところに k_y に平行に走っていることがわかる。これらはつまり k_y 方向に分散のほとんどない、 k_x 方向に1次元的な電子状態バンドを示している。詳細にみると、それらはそれぞれ2本の帯から形成されている。 $k_x = 0.4 \sim 0.8$ 付近を拡大したものを図6.3.5 (b)に示す。 $k_x = 0.4 \text{\AA}^{-1}$ 及び $k_x = 0.8 \text{\AA}^{-1}$ にある帯がそれぞれ $k_y = 0.47 \text{\AA}^{-1}$ を極大に、2つに分かれているのが見える。 $k_x = 0.8 \text{\AA}^{-1}$ の2つのバンドは点 ($k_x = 0.82 \text{\AA}^{-1}, k_y = 0.47 \text{\AA}^{-1}$) に対し、点対称であるように見えるが、 $4 \times 1 - 1$ n 構造の対称性を考えれば、SBZ端 $k_x = 0.82 \text{\AA}^{-1}, k_y = 0.47 \text{\AA}^{-1}$ に対し、線対称であるのが通常である。このように対称性が崩れているように見えるのは、バンドを構成する電子状態と入射光の分極ベクトルそれぞれの対称性の関係による選択則の効果である[文献6-3.3]。対称性を考慮に入れそれらの効果を取り除いて作成した図6.3.5 (a)のバンドの模式図を図6.3.6に示す。対称単位胞 $\Gamma_1 - X_1 - M_1 - X_1'$ 内に3つのバンドがあり、それらは $\Gamma_1 - X_1$ と $k_x = 0.41 \text{\AA}^{-1}, 0.55 \text{\AA}^{-1}, 0.65 \text{\AA}^{-1}$ で交わっている。前節の分散図との比較から、それぞれのバンドが前節の $m3, m2, m1$ バンドに完全に対応していることがわかる。図から、 $m3$ バンドは直線的で k_x 方向にほぼ完全な1次元金属電子状態バンドであり、対して $m1, m2$ は k_y 方向に1次元的ではあるものの、湾曲しており、ある程度 k_y 方向にも分散を持つことがわかる。このフェルミ面の形状から、電子の占有する割合を求めることができる。SBZ端の $k_x = 0.82 \text{\AA}^{-1}$ なので、 $m3$ バンドは完全にハーフフィルドのバンドである。 $m1, m2$ バンドのフィリングは、およそ38%, 6%である。

(3) $4 \times 1 - 1$ n 構造(RT)と $8 \times 2 - 1$ n 構造 (130 K)の表面電子状態の比較

$4 \times 1 - 1$ n 構造(RT)と $8 \times 2 - 1$ n 構造電子構造の $\times 1$ 方向のバンド分散を光電子分光法より測定した。実験の詳細は前々節(1)と同じである。 $4 \times 1 - 1$ n 構造を微斜面上に作成し、室温でARUPS ((1)で述べたデータ))を測定した後、液体窒素で試料ホルダーを冷却し、130Kで再び測定を行った。 $\Gamma_1 - X_1$ 及び $\Gamma_3 - X_3$ 方向における、スペクトルを図6.3.7 (a), (b)に示す。小丸で示してあるのが、室温におけるスペクトル、線で示してあるのが130Kにおけるスペクトルである。室温と低温でのスペクトルの強度はバルクピークの強度が一致するように調節した。

表面状態バンド $m1, m2, m3$ の変化

$\Gamma_1 - X_1$ 方向

高温相で金属的であった $m1, m2, m3$ バンドはそれぞれ低温相では変化した。 $\Gamma_1 - X_1$ 方向の室温のスペクトルにおいて $k_x = 0.61 \sim 0.91 \text{\AA}^{-1}$ の範囲で観察された $m1$ バンドは、低温相ではほぼ消滅しているのがわかる。また、 $m2$ バンドは室温

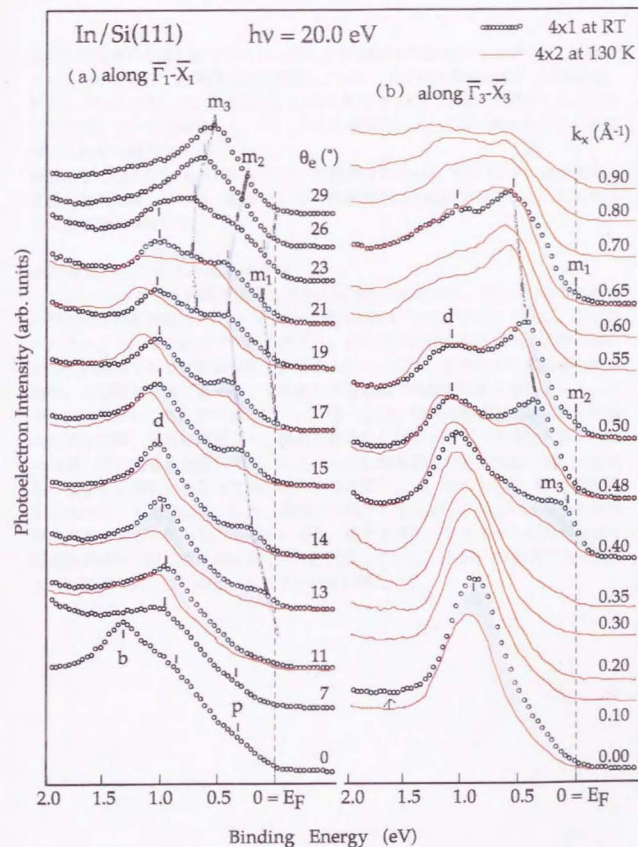


図5.3.6 室温4×1-In表面（小丸）と130Kでの8×2-In表面（赤線）の角度分解光電子スペクトルの比較。(a) $\bar{\Gamma}_1\text{--}\bar{X}_1$ 方向、(b) $\bar{\Gamma}_3\text{--}\bar{X}_3$ 方向

金属端ははっきりと現われているが、低温相ではm3ピークはショルダーとして観察されるのみであり、金属端はほぼ消滅している。この低温相のm3ピーク強度は k_x が大きくなるに従って大きくなる。 $k_x=0.5\text{Å}^{-1}$ 、 0.65Å^{-1} では、高温相と同じ大きさである。ピーク位置は、 Γ_1-X_1 方向と同様に、 X_3 方向へ向かうにつれ高東縛エネルギー側へシフトしている。

高温相で $k_x=0.5\text{Å}^{-1}$ 、 $k_x=0.65\text{Å}^{-1}$ において観察されたm2、m3バンドの金属端も、低温相では消滅している。結果として、低温相では高温相で存在していた、すべての金属端が消滅した。

表面状態バンドm3の温度依存性

m3バンドピークの温度依存性を図6.3.8(a)、(b)に示す。(a)、(b)はそれぞれ冷却過程と昇温過程での Γ_3-X_3 方向の $k_x=0.39\text{Å}^{-1}$ のスペクトルである。縦に並べたスペクトルで上から下へ行くに従い、試料温度が低くなっている。図右端に示した時間はそれぞれ液体窒素を試料ホルダーに注入してからの冷却過程の経過時間、及び液体窒素を抜き取ってからの昇温過程での経過時間を示している。図中、矢印で示してあるのがm3バンドピークである。時間の経過による試料の汚染のために冷却、昇温に関係なく、時間を経るにしたがってピーク強度が減少しているが、その効果を考慮しても、m3ピークの強度が冷却するに従い著しく減少し、温度の上昇にともなって再び増加するのがわかる。図6.3.8(c)、(d)に冷却過程のスペクトルを重ねて示した。冷却につれて、m3ピークのエネルギー位置は高東縛エネルギー側へシフトしていった。最も大きいシフトを示した冷却開始3時間後の試料では、室温のm3ピークと比較してシフト幅は0.3eV程度であった。ピーク強度の減少はこのピークシフトの後に起こった。

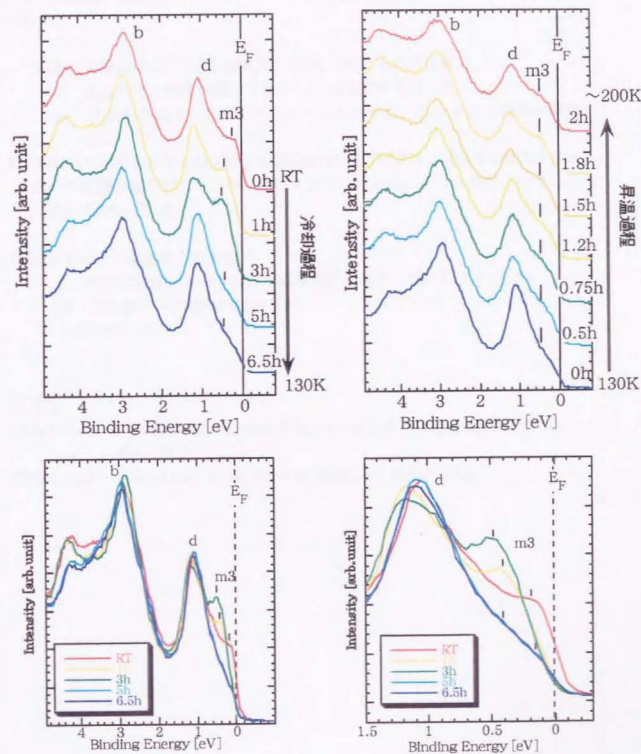


図6.3.8

$\Gamma_3 - X_3$ 方向 $k=0.4 \text{ \AA}^{-1}$ のスペクトルの温度変化。(a) 冷却過程、(b) 昇温過程。スペクトルの右の数値はそれぞれの過程の始まりからの時間の経過を示す。(c) (a) のスペクトルを比較のため重ねたもの、(d) (c) の拡大図。

以上、高温相と低温相のARUPSのスペクトルの比較から明らかになったことをまとめる。

1. 高温相で確認された3つの金属バンドm1, m2, m3は低温で、
 - 1) E_F 近傍で、強度が著しく減少し、金属端が消滅した。
 - 2) バンドの底での束縛エネルギーが大きくなり、バンドの分散幅が増加した。
2. 高温相で確認された分散をほとんど示さないdバンドは、低温でも観察された。ピーク位置は高束縛エネルギー側にシフトしている。シフト量は、大きい k_x で大きくなっている。
3. m3ピークの温度依存性を調べ、
 - 1) 冷却開始後、ピーク位置が高束縛エネルギー側へシフトし、
 - 2) その後ピーク強度が減少することがわかった。

文献

- [文献6-3.1] J. L. Stevens, M. S. Worthington and I. S. Tsong, Phys. Rev. B 47 1453 (1993)
- [文献6-3.2] T. Abukawa, M. Sasaki *et.al.* Surf. Sci., 325 33 (1995)

6-4 相転移の起源、1次元金属的な性質についての考察

金属は、 $2k_F$ ($=Q$: ネスティングベクトル) の周期を持つポテンシャルの摂動に対し、不安定である。そのような周期ポテンシャルがあれば、その周期性から k_F でギャップが開くため、系のエネルギーを低下させることができる。実際に、弱相関系の金属は電子-フォノン (電子-スピン) 相互作用を通じて、このような周期ポテンシャルを形成し、エネルギーを低下させる場合がある。パイエルス (スピンパイエルス) 転移 (CDW(SDW)転移) である。パイエルス転移の場合、相転移の低温相では、電子-フォノン相互作用によって格子は実空間で $1/2k_F$ の周期の歪み (Periodic Lattice Distortion; PLD) を生じ、電子は $1/2k_F$ 周期の定在波 (電荷密度波; Charge Density Wave; CDW) を生じる。金属の $2k_F$ 周期ポテンシャルに対する不安定性は、系の次元によって異なり、次元性が低いほど不安定であることが、周期ポテンシャルに対する電子系の応答関数からわかる。1次元では応答関数は $2k_F$ で発散し、非常に不安定である [文献6-4.1]。

前節で述べたフェルミ面マッピングの結果から 4×1 超格子構造の表面電子状態は、非常に1次元性が強いことがわかった。なかでも、 $m3$ バンドは $\times 1$ 方向に垂直な方向には、ほとんど分散をもたず、理想的な1次元電子状態と考えられる。 $m3$ バンドのフェルミ波数 k_F は、 4×1 表面ブリルアン境界 k_{BZ} の $1/2$ である。 $\times 1$ 周期から $\times 2$ 周期への転移は、 $k_F = 1/2 * k_{BZ}$ を持つ $m3$ バンドのネスティングベクトル $Q = 2k_F = k_{BZ}$ に対応している。また、ARUPSの結果から低温相になるに従って、金属的な表面電子状態が非金属的になることがわかった。これらの結果は、上のパイエルス転移の描像に一致する。電子-格子相互作用によって、 $\times 2$ 周期をつくることによって、 k_F でギャップを開き、系のエネルギーを低下させていることが考えられる。しかし、パイエル

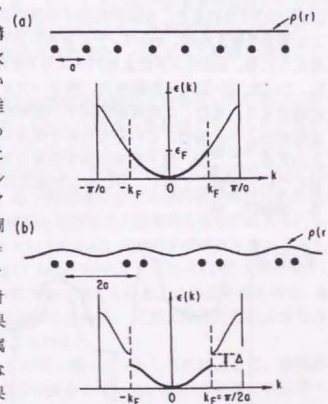


図6.4.1
電子状態密度と格子の空間分布の様子及び、
電子バンドの分散の様子のパイエルス転移
による変化。(a)高温金属相、(b)低温CDW
相。

ルス描像を採用するには少々議論が必要である。電子-フォノン相互作用の十分小さい弱相関系の1次元金属に対し、平均場近似を用いて、電子-フォノン相互作用の効果を考えると、CDW状態では電子バンドは図6.4.1のようになる。実験結果の中には、この描像と相いれない点が存在する。相転移によって高束縛エネルギー側のdバンドの分散が変化するという点、 E_F 近傍では金属ピークの強度が、温度に関し奇妙な振るまいをする点、また、低温で金属ピークの強度が著しく減少するという点である。これらの点を考察するには単純な1次元金属鎖の平均場近似を離れねばならず、また近隣の原子への影響や、電子-電子相互作用も考慮しなければならない。

m3バンドを形成していると考えられるIn原子がパイエルス不安定性によって $\times 2$ 周期を形成したと仮定した場合、m3バンドの形成に関わっていないIn原子(あるとは限らない)や、下地のSiはどのような影響を受けるであろうか。まず、m3バンドを形成するIn原子がPLDをおこせば、他の原子との結合距離は変化し、結果として他の原子も程度の問題は別にして、変位を生じるであろう。また、CDWが形成されると、空間的な電子密度の変化が生じるわけであるから、クーロン反発力を考えれば、m3バンドに寄与しない電子密度も、ある程度再分布すると考えられる。m3バンドによるパイエルス転移が周囲に及ぼす影響の程度は、In-In、In-Si、Si-Si原子間結合力、電子-フォノン相互作用定数などのパラメータに依存する。また、この周囲の原子の変位が引き金となって、さらに大きな構造変位がおこった場合、この新たな原子配置は単なる構造相転移によるものであるといえる。ここで、原子配置に関する単なる構造相転移と、パイエルス転移の境界について考察しておく。下に示した模式図図6.4.2を用いて次のように考えられる。横軸は、構

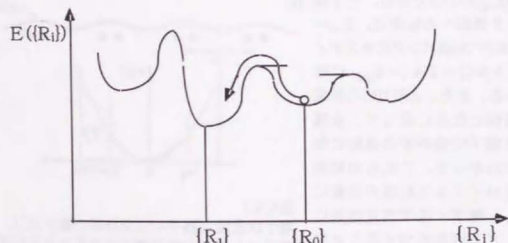


図6.4.2 原子配置の組 $\{R\}$ と格子エネルギーの関係。パイエルス不安定性によって、原子配置の組が、隣接する局所的最小に落ち込むようであれば、構造相転移であるといえる。

造を構成する原子の位置の組 $\{R\}$ の仮想空間、縦軸はその原子の位置の組による格子エネルギー $E(\{R\})$ である。高温相での原子配置の組を $\{R_0\}$ 、低温相で実現する原子配置の組を $\{R'\}$ とすると、 $\{R'\}$ が、 $\{R_0\}$ の存在する局所ポテンシャル中に存在する場合、原子配置の変化はパイエルス転移の枠組の中である。一方、系が大きな電子-格子相互作用を持っていた場合、パイエルス不安定性によって $\{R'\}$ はポテンシャルの山を乗り越え、隣接する局所的最小値(例えば図中で $\{R_1\}$)に落ち込むケースが考えられる。この場合、パイエルス不安定性が引き金となってはいないが、この $\{R_1\}$ の原子配置をとった直接的な原因は単なる構造相転移である。では、この場合、CDW、PLDは形成されるであろうか。これは $\{R_1\}$ の原子配置に依存する。系の原子配置が局所最小値を持つ原子配置 $\{R_1\}$ へ落ち込んでも、電子-フォノン相互作用を通じてCDW、PLDを形成することによって更に系のエネルギーを低下させることができれば、CDW、PLDは形成される。原子配置は新たな局所最小値から励起し $\{R_1 + \delta\}$ の配置をとってPLDを形成し、励起によるエネルギー損を上回るエネルギー利得をCDWの形成によって得る。一方、 $\{R_1\}$ そのものが大きな変位の $\times 2$ 周期を持つ場合、CDW、PLDは形成されないであろう。本論文では原子配置がどうであれ、低温相でCDW、PLDが形成された場合、パイエルス転移と呼ぶことにする。

パイエルス不安定性から1次元金属表面状態に直接寄与しない原子が原子配列をすることはおおいにあり得る。 8×2 -In構造の場合はどうなっているだろうか。ARUPSの結果で電子状態バンドdの変化は、In-Si結合が変化するを示している。dバンドは分散幅が変化し、低温相で重なり積分が0.15eV増加している。この変化の原因として、原子間距離の変化や定在波が形成された場合の電子-電子相互作用による、結合状態の電荷密度の空間的な変化が考えられる。分散の形状は同じだが幅が変化するということは、3族原子が形成する $r3 \times r3$ 構造の表面電子状態の元素による違い(AlとIn)によって見られる[文献6-4.2]。この違いは元素の電気親和力の違いによるものと考えられる。この点を考えると、 4×2 、 8×2 -In転移でのdバンドの分散幅の違いも、大きな構造変化によるものではなく、電荷分布の違いによるものと考えられる。

m3バンドは、まず高束縛エネルギー側へシフトしそれによって、金属端の強度が著しく落ち、その後ピーク強度が減少している。他の高束縛エネルギーと比較して変化が大きい。m3バンドは非常に強い1次元性を持っていることから、この振るまいが1次元性に由来することが考えられる。バルク1次元CDW物質で指摘されている、1次元電子系の朝永-ラッティンジャー(TL)液体としての振るまいに依る可能性がある[文献6-4.3]。

ここで他のバルクの1次元パイエルス転移を起こす系と比較してみる。これまでに1次元パイエルス転移が観測されてきたのは、モリブデンピロソ

($A_{0.3}MoO_3$; $A=K, Rb, Tl$)等遷移金属酸化物、 MX_3 (M =遷移金属; X =カルコゲン元素)、また、Bedt-TTF系等1次元有機伝導体等である。これまでにパイエルス転移についてよく研究されてきた物質の低温(CDW)相でのパラメータを表6-1に[文献6-4.1]また、 $K_{0.3}MoO_3$ [文献6-4.3]、 $(TaSe_4)_2I$ の光電子スペクトル[文献6-4.4]を図6.4.3に示す。図6.4.3の光電子スペクトルから2つの特徴があげられる。一つは、高温金属相で、金属端の強度が非常に小さい点、もう一つは、 $(TaSe_4)_2I$ に見られる、金属ピークの位置がシフトする点である。1つめの高温金属相で、金属端の強度が非常に小さい点は他の、1次元金属物質でも報告されており、これは今日、1次元電子系がフェルミ液体ではなく、TL液体であるためとされている。 E_F 近傍における電子密度はフェルミ液体では有限の跳びがあるが、TL液体では E_F のべき乗に従う連続的な変化をする。図6.4.4に、1次元金属と他次元の金属の E_F 近傍での角度積分型光電子スペクトルの比較を示す[文献6-4.5]それぞれ、同じ温度で測定されたものである。2つめの特徴は、これまでのところ、1次元の揺らぎによる擬ギャップの形成等によって説明されているが、決着はついていない[文献6-4.4]。

表6-1 パイエルス転移を起こす主な1次元物質のCDW相でのパラメータ

	T_c [K]	$2\Delta_\rho$ [K]	$2\Delta_{opt}$ [K]	λ	$\xi_{ }(T=0)$ [Å]	$2\Delta_\rho/kT_c$
KCP	189	1400	1700	0.302	118	7
$K_{0.3}MoO_3$	183	920	1400	0.34	125	5
$(TaSe_4)_2I$	263	3000	2900	0.43	100	15
$NbSe_3$	145 (59)	700		0.53	61	5
TaS_3	215	1600	1800	0.65	40	7

T_c は相転移温度、 $2\Delta_\rho$ ($2\Delta_{opt}$) はDC伝導度 (光学的伝導度)の温度変化から求められた1電子ギャップ、 λ は電子-フォノン相互作用定数、 $\xi_{||}$ は原子鎖方向の相関長を表す[文献6-4.1]。

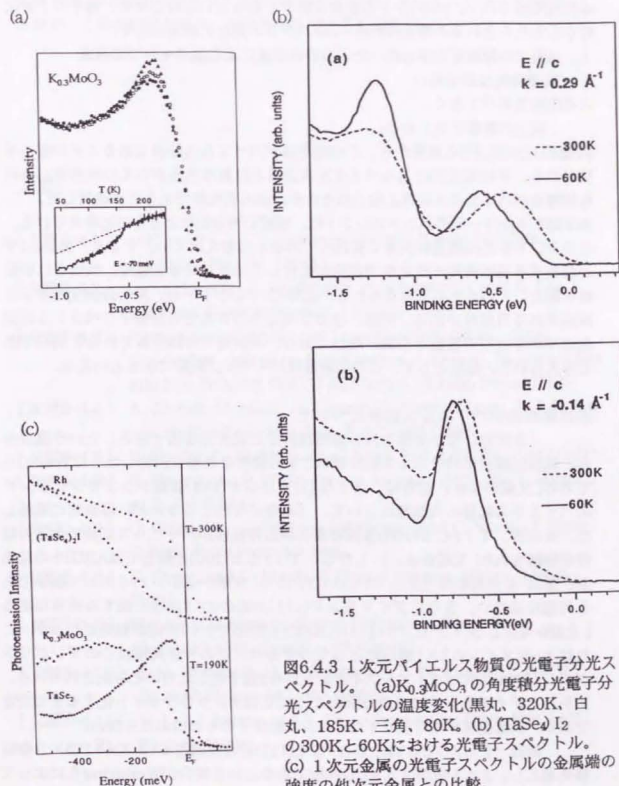


図6.4.3 1次元パイエルス物質の光電子分光スペクトル。(a) $K_{0.3}MoO_3$ の角度積分光電子分光スペクトルの温度変化(黒丸、320K、白丸、185K、三角、80K)。(b) $(TaSe_4)_2I$ の300Kと60Kにおける光電子スペクトル。(c) 1次元金属の光電子スペクトルの金属端の強度の他次元金属との比較。

本研究で得られた、m3バンドの温度に対する振るまいに対しても、電子の1次元性からもたらされると考えられる。m3バンドの変化の原因として、

1. 高温での短距離秩序を持ったCDWの形成による擬ギャップの形成
2. TL液体的な振るまいの可能性をあげておく。

以上の考察をまとめる。

RHEEDとARUPSの結果から、この相転移がパイエルス転移であることが強く示唆される。平均場近似によるパイエルス描像とは異なる点はいくつかあり、それら相違点がパイエルス転移と相いれるのか、他の相転移であるのか検討した。

高束縛エネルギー側のバンドのシフトは、電荷の再分配によるものと考えられる。このシフトからは構造が大きく変わっているとは考えにくい。すると、図6.2.1での隣接する局所的最小値にまで構造が変化しているとは考え難く、系はCDW転移を起こしているものと考えられる。m3バンドのシフトは、系の低次元性により説明される可能性がある。実際、他の1次元CDW相でも光電子スペクトルの変化は平均場近似の描像から懸け離れており、本研究での結果もそれらと同じであると考えられる。結論として、この相転移はパイエルス転移であるといえる。

表面超構造のパイエルス転移について

「金属的な電子状態を持つ表面超構造は低次元金属である」という観点から、表面超構造がパイエルス転移をおこす可能性を最初に指摘したのはTosattiらである[文献6-4.6]。彼らは、Si(111)及びGe(111)表面ダングリングボンドのパイエルス転移の可能性について、(実際には起こらないが)理論的に議論した。その後、Tl/Cu(100)表面の表面構造相転移がパイエルス転移である可能性が指摘された[文献6-4.7]。しかし、Tl/Cu(100)に関してはARUPSの結果が、金属-非金属転移を示していないことから[文献6-4.8]、パイエルス転移である可能性は低い。さらにダイヤモンド(111)表面の2×1構造に関する議論がある[文献6-4.9]。ダイヤモンド(111)表面は、LEEDで2×2周期が観察されるが、これは3-ドメインの2×1構造によるものであり、この×2周期はCのダングリングボンドのπ結合がパイエルス不安定性から2量子化したものと解釈されている。しかし、ダイヤモンド2×1表面構造は1200℃以上、グラファイト化するまで安定であり、高温金属相は存在せずパイエルス転移そのものはおこらない。

最近、Pb/Ge(111)、Sn/Si(111)表面超構造が $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \times 3 \times 3$ 像転移をおこし、3×3相が2次元CDW相であるという報告がWeiteringらによってなされた[文献6-4.10]。しかし、その後のARUPS及び、X-ray PESの結果から、この相転移が秩序-無秩序転移である可能性が濃厚になった[文献6-4.11]。

結局、これまでに金属的な表面超構造におけるパイエルス転移の観察例はない。秩序-無秩序転移について言及すると、4×1-1 nから8×2-1 nへの相

転移では、ARUPSの結果が高温相と低温相で大きく異なるスペクトルを示しているため、この相転移が秩序-無秩序転移である可能性はない。

文献

- [文献6-4.1] レビューとして、G. Gruener: Density Waves in Solids (addison -Wesely, 1995)
- [文献6-4.2] G. V. Hansson, J. M. Nicholls, P. Mårtensson, and R. I. G. Uhrberg, Surface Science, 168 105 (1986)
- [文献6-4.3] Physics and Chemistry of Low-Dimensional Inorganic Conductor, edited by C. Schlenker, J. Dumas, M. Greenblatt and S. v Smaalen (NATO ASI Series, Plenum Press, 1995)
- [文献6-4.4] A. Terrasi, M. Marsi, H. Berger, G. Margaritondo, R. J. Kelley and M. Onellion Phys. Rev. B 52 5592 (1995)
- [文献6-4.5] B. Dardel, D. Malterre, *et.al.* Phys. Rev. Lett. 67 3144 (1991)
- [文献6-4.6] E. Tosatti and P. W. Anderson, Japan. J. Appl. Phys. Suppl.2, pt.2, 381 (1974)
- [文献6-4.7] C. Binns, M. -G. Barthes-Labrousse, and C. Norris, J. Phys. C:Solid State Phys. 17 1465
- [文献6-4.8] C. Binns, and C. Norris, J. Phys.:Condens. Matter, 3 5425 (1991)
- [文献6-4.9] W. Moench: Semiconductor Surfaces and Interfaces (Springer, 1995 second edition) p191
- [文献6-4.10] J. M. Carpinelli, H. W. Weitering, E. W. Plummer, and R. Stumpf, Nature 381, 398 (1996)
- [文献6-4.11] R. I. G. Uhrberg and T. Balasubramanian Phys. Rev. Lett. 81 2108 (1998)

6-5 低温相と高温相のSTMによる観察結果及びその考察

STMを用いて 4×1 -In (高温相)と 8×2 -In (低温相)を観察した。相転移による構造の変化、欠陥のまわりでの電子状態の様子を考察する。

(1) 4×1 -In 構造(RT)と 8×2 -In 構造 (60K)のSTM観察

4×1 -In 構造を、室温及び60KにおいてSTMで観察した。超構造は、室温のSi(111)- 7×7 表面にInを1.4ML程度蒸着し、その後約400度にてアニールして製作した。RHEED観察にて3ドメインの 4×1 表面超構造を確認したのち、室温もしくは60KのSTMステージへ移送し、温度が一様になるのを待ってから観察を行った。図6.5.1(a), (b)に室温 4×1 -In 構造及びそれを60Kに冷却して得られた 8×2 -In 構造のSTM像 (Filled Images)を示す。これらの像は電流像で探針電圧(V_t)及びトンネル電流(I_t)はそれぞれ(a) $V_t=1.2$ [V], $I_t=0.6$ [nA], (b) $V_t=1.4$ [V], $I_t=0.5$ [nA]である。超構造単位格子及び下地Siの結晶方位を図中に黒線で示した。図(a)の 4×1 -In 構造の特徴は、 $[1\bar{1}0]$ 方向に走る黒い溝とその間の白い帯からなるストライプ構造である。黒い溝の $[10\bar{1}]$ 方向に沿って測った間隔が、 $4 \times$ 周期に対応する。ストライプ構造の中には、ほぼ $[10\bar{1}]$ 方向に伸びる縞、及びその中央の円状の白い輝点からなる内部構造があるのがわかる。この内部構造は $[1\bar{1}0]$ 方向に $\times 1$ 周期で並んでおり、 4×1 単位格子に対応している。

これより、一本のストライプ構造、つまり 4×1 単位胞の $\times 1$ 方向の連なりが、 $\times 4$ 方向に相関をほとんど持たない1次元金属な電子状態を持つことから、原子鎖と呼ぶ。低温構造に対しても用いることにする。

低温(60K)の像はRHEEDの結果 (図6.2.1)に対応した変化が見られた。図(b)に見える $[1\bar{1}0]$ 方向に走るストライプ構造は、図(a)の 4×1 構造と同様に $[1\bar{1}0]$ 方向に $4 \times$ 周期で並んでいる。しかしその内部構造は 4×1 構造と明らかに異なる。ストライプ構造のなかに歯状の輝点が $[1\bar{1}0]$ 方向に $\times 2$ 周期で配列している。さらに注意して見ると、歯の形状が列毎に微妙に異なることがわかる。図中Aと示した列と、Bと示した列とは、歯の輝度が異なっている。さらに、Bの列の歯は列の左端にふくらみを持っている。このように、AタイプとBタイプの歯状列が交互に並ぶことにより $\times 8$ 周期が形成されている。 8×2 単位格子及び下地Siの結晶方位を図中に黒線で示した。このSTM像では、更に、図中A、Bと記した列とA'、B'と記した列とで歯の位相がずれていることがわかる。これについては鎖間相関として後の節で考察する。

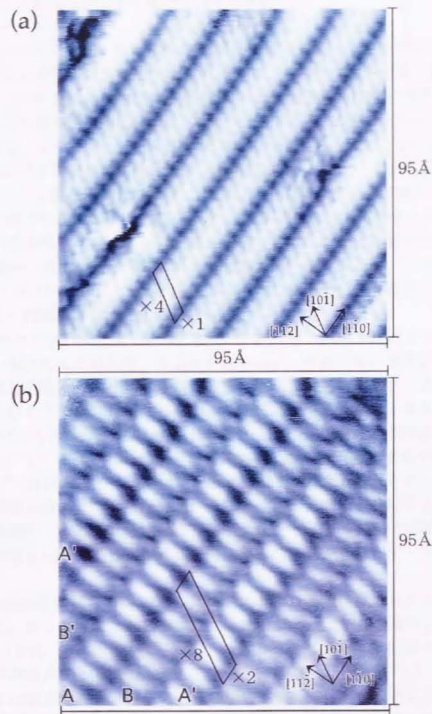


図6.5.1(a) 室温におけるIn- 4×1 構造のSTM像。

$V_t=1.2$ [V], $I_t=0.6$ [nA], 電流像。

(b) 60KにおけるIn- 8×2 構造のSTM像。

$V_t=1.5$ [V], $I_t=0.5$ [nA], 電流像。

(2) 4×1 -In 構造(RT)の原子構造に関する考察

図6.5.1(a)で示した 4×1 -In 構造のSTM像は探針電圧1Vの像であり、 E_F 以下1Vまでにある電子状態が像に反映されている。前節の光電子分光の結果で述べたとおり、1Vまでにある表面電子状態は、In5p電子の吸着原子間結合による1次元金属電子状態バンドm1、m2、m3及びdであり、mバンドはIn5p電子の吸着原子間結合、dバンドはIn-Si結合にそれぞれ帰される。よってSTM像で輝度の強い部分はIn原子及びSiダンダリングバンドが並んでいる部分と考えられる。

4×1 -In 構造(RT)についてこれまでに2つのモデルが提案されたことを背景の節で述べたが、本研究で得られたSTM像はこれまでに発表されている 4×1 -In構造のSTM像と比較して、最も高分解能なので、ここではまず本実験で得たSTM像と提案されている構造モデルとを比較する。図6.5.2(a)、(b)はCollazoら[文献6-5.1]及びSaraninら[文献6-5.2]の提案した下地Siの再構成モデルを本研究で得られたSTM像に重ねたものである。

CollazoらはTEDによる実験[文献6-5.1]から、表面上には2つの強い散乱ポテンシャルが交互に並んでいることを見出し、それら強い散乱ポテンシャルはIn原子だと結論している。本実験で得られたSTM像にはその2つの散乱ポテンシャルに対応する構造は見当たらない。そこで再構成したSi最上層ダンダリングバンドを持たない列を原子鎖間の黒い溝に当てはめた。TEDの実験結果によれば、散乱ポテンシャルは $[11\bar{2}]$ 、 $[1\bar{1}0]$ 平行方向に対し鏡映対称性があるが、本実験で得られたSTM像は鏡映面を持たない。原子構造モデルが対称性を持っても、電子状態が対称性を持つとは限らないが、 $[11\bar{2}]$ 、 $[1\bar{1}0]$ 方向の鏡映対称を持たない本研究のSTM像を、様々な対称性を持つCollazoらの構造モデルから説明することは難しい。結論としてこのモデルは本研究で得られたSTM像に対応していないといえる。

Saraninらは彼らの得たSTM像に見える輝点をIn原子に対応させ、モデルを提案した。彼らの報告したSTM像は探針電圧が、+0.1V、-0.04V[文献6-5.2]、及び+1.9V、-0.12V[文献6-5.3]、のものである。それらを図6.5.3に示す。彼らの占有状態のSTM像では、+0.1Vで3つの輝点が、+1.9Vで2つの輝点が原子鎖の中央に観察される。彼らの像及び構造モデルではそれらは原子鎖の中心に対して、点対称である。しかし、本研究で得られた高分解能な像では、そのような点対称性はみえない。結論としてこのモデルも本研究で得られたSTM像に対応していないといえる。

ここで、Saraninらの構造モデルに対して、他の観点からも、考察しておく。まず、原子間距離であるが、Saraninらの提案した 4×1 -Inモデルでは $\times 1$ 方向のIn原子間の最近接原子間距離はSi(111)面の格子定数3.84Åである。しかし、バルク

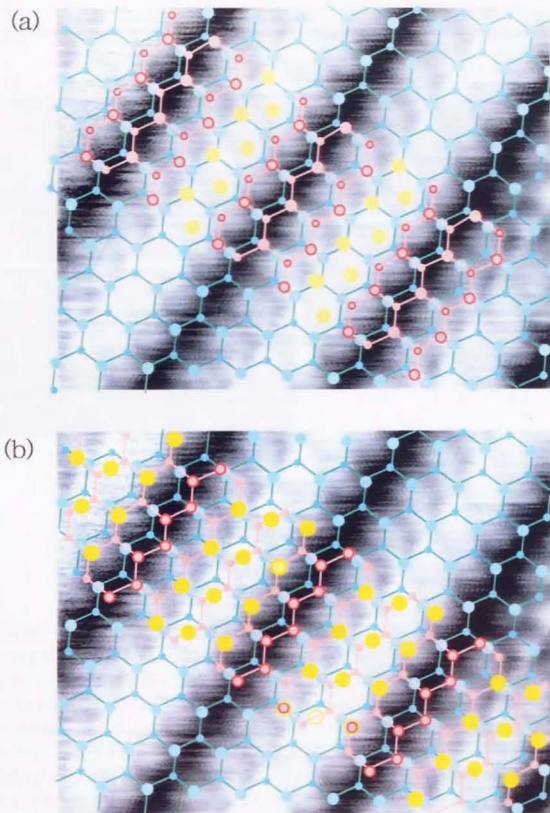


図6.5.2 提案されているモデルと4×1STM像の重ね合わせ。
黄、赤、青の丸がそれぞれIn原子、その下の最構成
したSi原子、その下のSi原子を表す。
(a) Collazoらの提案モデル、(b) Saraninらの提案モデル。

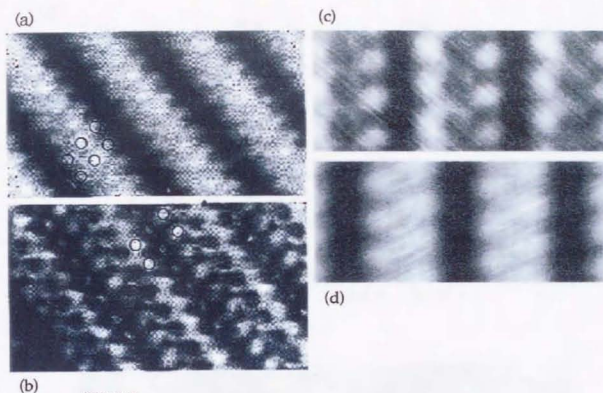


図6.5.3

Saraninらの報告したSi(111)-4×1-In表面超構造のSTM像。

(a) 50 × 25 Å, $V_t = 0.1\text{V}$, $I_t = 0.7\text{nA}$ [文献6-5.2]

(b) 50 × 25 Å, $V_t = -0.04\text{V}$, $I_t = 0.08\text{nA}$ [文献6-5.2]

(c) $V_t = 1.9\text{V}$ [文献6-5.3],

(d) $V_t = -0.12\text{V}$ [文献6-5.3],

Inの原子間距離は最近接で3.25Å、次に近い距離で3.38Åであり、このモデルの3.84Åはバルクより14~18%大きい。よって、In5p電子の結合による×1方向の金属バンドをこの距離で形成するとは考え難い。CollazoらのTEDの実験、及びNakamuraらのAEDの実験[文献6-5.4]では4×1-In構造は鏡面对称性を持つことが結論されたが、Saraninらのモデルはこの要求を満たしていない。また、Parkら[文献6-5.5]、Kraftら[文献6-5.6]は、4×1-In表面をSTMで観察し、特徴的なDoubleRowと呼ばれる、[110]方向に連なる2組の白い帯構造を持つSTM像を報告したが、Saraninらのモデルではこの構造を説明できない。本研究で得られた像でDoubleRowが観察されないことについて、後の章で考察する。

本実験で得られた、高分解能STM像、及びこれまでに報告された実験結果を基に、ここで新しい4×1-In構造の原子配列モデルを提案する。図6.5.4にこのモデルを示す。このモデルでは、最外層SiはSaraninらが提案したのと同じ再構成をしている。Saraninらのモデルでは、単位胞当たり4つあるSi原子のダングリングボンドのうち2つが、Si原子間のダブルボンドの形成に使われているが、In

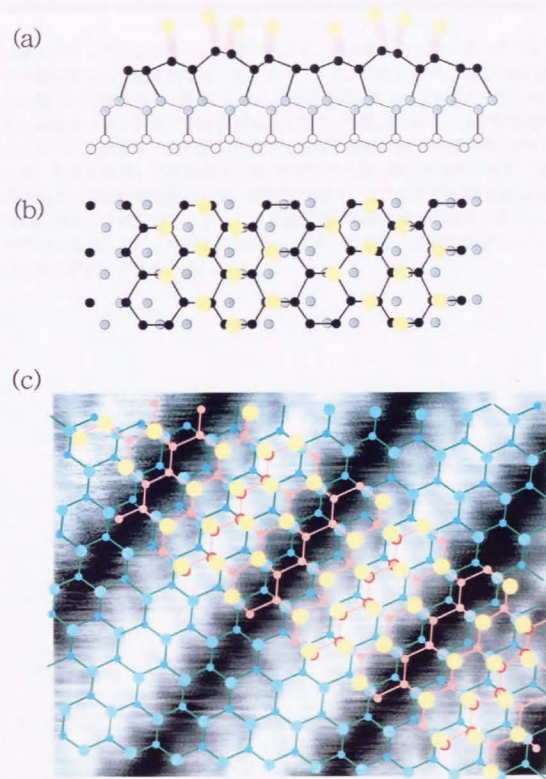


図6.5.4 本研究で提案する 4×1 -In構造モデル。
 (a)上から見た図、(b)[112]方向の断面図、
 (c)構造モデルとSTM像を重ね合わせた図。黄、赤、青の丸
 がそれぞれIn原子、その下の最構成したSi原子、その下
 のSi原子を表す。

はダングリングボンド全てに吸着している。原子鎖の真ん中のダングリングボンドに吸着するInの吸着位置は、ダングリングボンドの直上ではIn原子間距離が2.2 Åになってしまうので、反発し、×1方向に垂直な方向へずれるだろうと考えられる。隣接する原子の原子間距離が均等になるよう配置すると、原子間距離は3.22 Åとなり、最隣接原子間距離3.25 Åで正方格子を組むIn(001)面の原子配列に非常に近い配列となる。この構造は[110]平行方向に対し鏡映対称性を持ち、[112]平行方向には鏡映対称性はないが、映進面を持つ。これらの性質はTED、AEDで得られた結果と矛盾しない。さらに、近接原子間の結合電子状態を考えると、原子鎖の中央に対して、点対称を持たない。中央の輝点は、原子鎖の内側の2つの原子間の結合状態と考えられる。

(3) 8×2 -In 構造(60K)の単位原子構造に関する考察

図6.5.1(b)と同じ場所で作られた、より解像度の高い 8×2 -In 構造のSTM像を図6.5.5に示す。図6.5.1と同様に白い薔玉状の輝点が見える。さらにこの像では新たに、右下にA、Bと示した2つの薔玉の向きの完全に異なる列が見える。このような薔玉の向きはどのような原子構造を反映しているのか考察する。

8×2 -In 構造はRHEEDの実験の節で述べたように、 4×1 構造のわずかな歪によって形成されたものと考えられる。ではどのように歪んだのであろうか。このことを考察するため、図6.5.6にIn原子の並びを模式的に示した。小さい丸が室温相 4×1 構造を形成するIn原子を表している。実際の 4×1 ユニットにIn原子がいくつあるのか完全にはわかっていないが、ここでは本研究で提案した4つとして模式図を描いた(図6.5.4 参照)。しかし、以下の議論はIn原子の単位胞あたりの個数に依存しない。 4×1 単位胞を構成するIn原子は $[1\bar{1}0]$ 方向に a_0 の間隔で並んでいる。単位胞構成In原子それぞれに等価な原子の、 $[1\bar{1}0]$ 方向への連なりをA列、B列、C列、D列と名付ける。 4×1 構造ではそれぞれの列の中の原子は等価だが、低温相 $\times 2$ 周期では2種類の原子が交互に配列することになる。種類は変位の方向によって生成される。

STM像では $\times 2$ 周期は、白い薔玉として見えていることから、少なくとも $\times 2$ 周期を形成する変位の成分に列方向($[1\bar{1}0]$ 方向)の変位が含まれ、近づいた原子間の結合ボンドがFilled-StateのSTM像で明るく見え、離れた原子間が暗く見えていると考えるのが妥当である。つまり、変位の列方向成分には $+ [1\bar{1}0]$ 方向と、 $- [1\bar{1}0]$ 方向の2種類があり、それが原子列内で交互に並び、近づいた原子同士が交互に並んでいるのである。 $+ [1\bar{1}0]$ 方向、 $- [1\bar{1}0]$ 方向の列内変位を $+\delta$ 、 $-\delta'$ と呼ぶことにする。ここで、 δ' という記号を用いたのは $+ [1\bar{1}0]$ 方向、 $- [1\bar{1}0]$ 方向の列内変位の大きさが等しいとは限らないからである。また、列内変位が0の列もありうる。しかし、STM像から、列内変位をおこしている列があることは確実である。

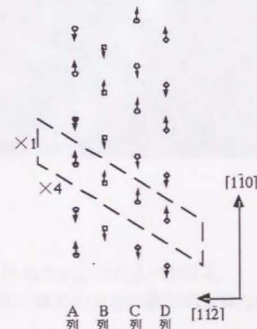


図6.5.6. $\times 2$ 周期が形成される様子。丸印がIn原子、矢印が列内変位を現す。破線は 4×1 単位胞。

図6.5.4は8×1-In構造のSTM像を示す。この構造は、表面に8列のインジウム原子が規則的に配列している。図中のA、Bと示した原子鎖では、蔘玉状の輝点の向きが他の列と異なる。これは、原子鎖の向きが異なるため、電子のトンネリング特性が異なるためである。

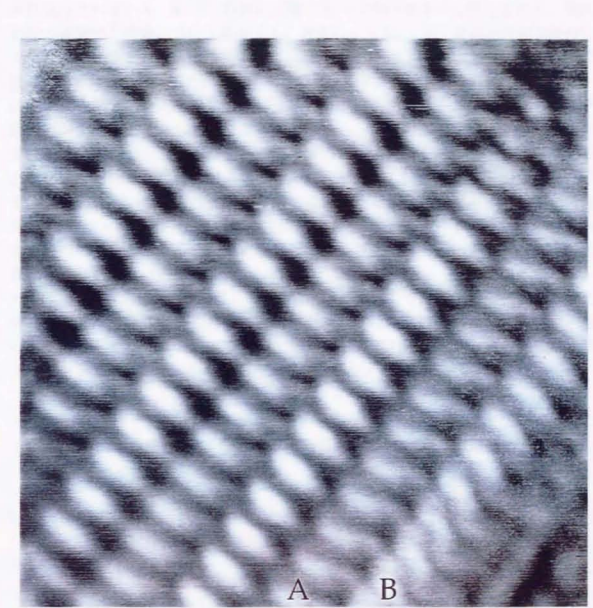


図6.5.5
8×1-In構造のSTM像。V_t=1.5V, I_t=0.5nA。107Å×107Å。
図中A、Bと示した原子鎖では蔘玉状の輝点の向きが他の列と異なる。

単位胞はそれぞれA、B、C、D列に所属する4つのIn原子から構成される。列内変位の列間での相関について考察する。列毎に、 $+\delta$ 、 $-\delta'$ の列内位相を維持していれば、列間での相関に無関係に、 $\times 2$ 周期は形成される。よって列毎の位相の組み合わせによって、単位胞内原子構造の異なる $\times 2$ 周期が考えられる。ただし、各原子列の原子が全て列内変位を持っているかは不明である。また、全ての原子鎖の列内変位の大きさが同じで有る必要はない。以下の議論では全ての列が列内変位を持っていると仮定したが、同様の議論が列内変位を持つ列が2列以上あるときに適用できる。位相の組み合わせの内、3つの例を図6.5.7(a)、(b)、(c)に示す。列A、B、C、Dの最近接原子の組に着目したとき、それぞれの列の原子の位相が $-\delta'$ か $+\delta$ に応じてその列の変位の位相を0、 π と定める。また、単位胞内の各列の位相を θ とする。図中に着目した原子群上に線を引いて示した。図の上部に示したように、(a)は π 、 π 、 π 、 π の組み合わせ、(b)は π 、 π 、0、0、(c)は π 、0、 π 、0である。同じ $\times 2$ 周期を持っていても、変位の位相の組み合わせによって、異なる単位胞内原子構造が出来る。この違いはSTM像に反映されるはずである。それぞれの配列でSTMで輝点として現れると考えられるところを図中にピンクで示した。図からわかるように、各原子列の列内変位の位相の組み合

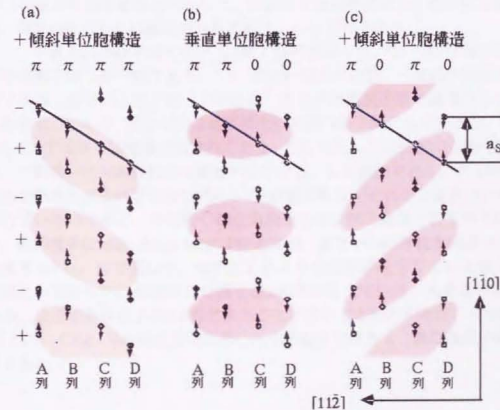


図6.5.7 $\times 2$ 周期の形成が形成される様子。丸がIn原子、矢印が原子変位を現す。色のついた領域は、変位に対応して、STMで明るく見える部分を示す。

わせによって同じ $\times 2$ 周期を持っていたとしても、STM像での見え方が変わるものである。図6.5.7 (b)のような位相の組み合わせの場合、藪玉はほぼ列に垂直にあらわれる。これは、図6.5.1 (b)、及び図6.5.5の大部分の原子鎖で現れていた構造に対応する。また、図6.5.7 (a)は図6.5.5の原子鎖Aに、図6.5.7 (c)は図6.5.5の原子鎖Bに対応している。

以上の考察から、それぞれの原子鎖の藪玉の向きがどのような原子構造を現しているのか明らかにした。次に、各原子鎖間の藪玉の向きの相関について述べる。今後、各原子列の列内変位の位相の組み合わせを単位胞構造と呼び、特に (b) のような原子鎖に垂直に輝点の現れる単位胞構造を垂直単位胞構造 (垂直単位胞)、(a)を+傾斜単位胞構造、(c)を-傾斜単位胞構造と呼ぶ。

(4) 鎖間相関について

図6.5.8に 8×1 -In構造の大きな領域のSTM像を示す。各原子鎖毎に様々な単位胞構造を持っていることがわかる。これらをどのように考えればよいのか、また鎖間にどのような秩序をもって配列しているのか考察する。

鎖間相関を詳細に見るため、図6.5.9に図6.5.5と同じSTM像に、高温相 4×1 構造の単位胞を重ねて示した。実線と点線を等価に見た場合が高温相 4×1 構造、実線のみもしくは点線のみ見た場合、 8×1 周期である。

それぞれの原子鎖にC1~C9まで番号を振った。C1~C7は図6.5.7の(b)垂直単位胞を持つ原子鎖であり、C8、C9は-傾斜単位胞、+傾斜単位胞を持つ原子鎖である。図で、太線で囲った部分は、それぞれの原子鎖で藪玉の入っている単位胞を示している。C1~C7の垂直単位胞を持つ原子鎖に着目すると、C1、C2、C5、C6では藪玉は実線で囲まれており、C3、C4、C7は藪玉が点線で囲まれている。この違いは列内変位が位相 π ずれているとして理解できる。 $\times 1$ 周期から $\times 2$ 周期を作るときのペアの取り方に2の自由度があり、それが2種類の位相となって現れているのである。今後同じ単位胞構造を持つ原子鎖間で位相がずれている場合、位相境界(Phase Boundary ;PB)と呼ぶ。また一つの単位胞構造での位相の自由度を $\phi=0, \pi$ で現わす。図中にこのような位相差を生じている部分をPB1~PB3として示した。位相境界は原子鎖2本毎に入っている。大きな領域のSTM像から、位相境界は原子鎖2本毎に入ることが多いことがわかった。図中Bと示したC7とC8、C8とC9の間は上で定義した位相境界ではなく、異なる単位胞構造の境界である。

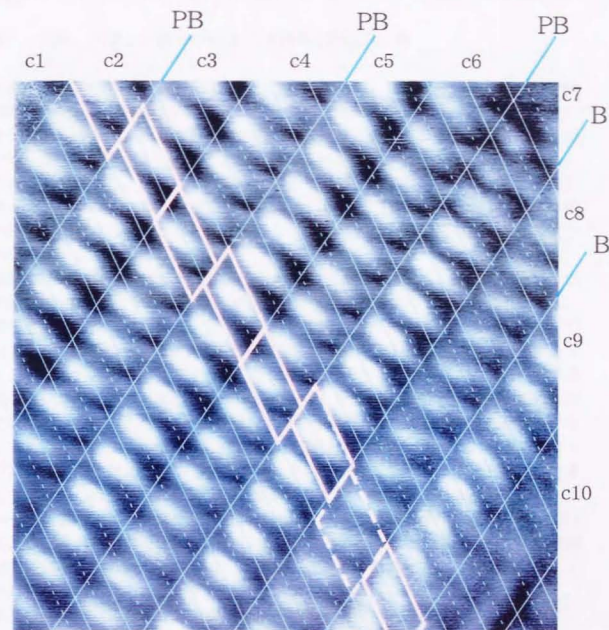


図6.5.9 8×2-In構造のSTM像 (図6.5.5)に4×1(×2)単位胞の編み目を重ねた図。実線と点線を等価に扱うと、4×1周期、個別に扱うと、4×2周期となる。図の上部に示したc1~c10は各原子鎖の名前、PB、Biは位相境界、及び単位胞構造の境界を示す。各原子鎖の単位胞構造を赤い枠で示した。

(5) 欠陥、ステップ周辺の 8×2 -In構造 (60K STM像)

図6.5.10は 8×2 構造を広範囲で観察した結果である。様々な単位胞構造の原子鎖が存在している。興味深いことに、単位胞構造は欠陥やステップの周りで微妙に変化する。(矢印A)。またいくつかの欠陥の周りでは薩玉が2つに割れているのがわかる(矢印B)。原子鎖内で2つに割れている単位胞構造から数10Åにわたって続く場合がある。欠陥にまた場所によっては $\times 2$ 周期がはっきり見えない列もあった(矢印C)。欠陥やステップの周囲でのこのような現象は、室温相 4×1 -InのSTM像では見られなかった。この節では、これらSTM像に現れている特徴について考察する。

図6.5.11に小さな領域を走査して得られたSTM像を示す。Aと記した欠陥、及び欠陥Aで分断されている原子鎖の部分に着目する。原子鎖の欠陥より右上側では、単位胞構造の変化はないが、左下側では単位胞構造が欠陥から離れるにつれ、ずれている。図6.5.12にこの欠陥Aの存在する原子鎖のSTM像の強度を原子鎖に沿って、プロットしたものを示す。赤、青、緑の3本のプロット線は、欠陥Aの原子鎖内の中央、左端側、右端側のラインに沿った、強度変化を示す。上横軸はSTM像で欠陥Aより右上側の鎖中の点を原点にとり、欠陥Aの方向に向かった距離を示している。単位は $\times 2$ 周期($=3.84 \text{Å} \times 2 = 7.68 \text{Å}$)である。よって、図中のグリッドは $\times 2$ 周期に対応している。欠陥Aは上横軸の数値でおよそ0のところに対応している。この欠陥Aに対し、STM像で右上側(図6.5.12では、上横軸の-1〜の領域)では、強度変化の位相は乱れておらず、図のグリッドに一致している。また中央と両側で位相が一致していることがわかる。これに対し、STM像で欠陥の左下側(図6.5.12では、上横軸の8以上の領域)では、位相が、グリッドに対しずれている。このずれは、欠陥から離れるにつれ、小さくなっている。また、欠陥近傍の鎖内左側の強度の位相は鎖内中央、右側に比べ、大きくシフトしている。このシフト量は、欠陥から離れるにつれ減少していく。この鎖内の位相のシフトはSTM像の薩玉の向きに対応している。これらの像を原子変位の観点から理解するために、図6.5.13にこの欠陥Aの近傍の模式図を示す。STM像からこの欠陥はA列のIn原子が一つ欠損していると考えられる。図6.5.13で、黒丸をIn原子の欠損位置として示した。欠陥で分断され、図で上下2つに分かれた原子鎖のうち、上側では、A列の端のIn原子はペアを組んでいるので、結果として、欠陥の上側の原子鎖では欠陥の影響は小さい。対して、欠陥の下側では欠損のためペアを組めなかった原子が残る、A列の列内変位の位相に影響を与える。位相のずれは欠陥から釣られて離れるにつれ小さくなるが、これは欠陥のない場合の位相がエネルギー的に最も低いためであると考えられる。

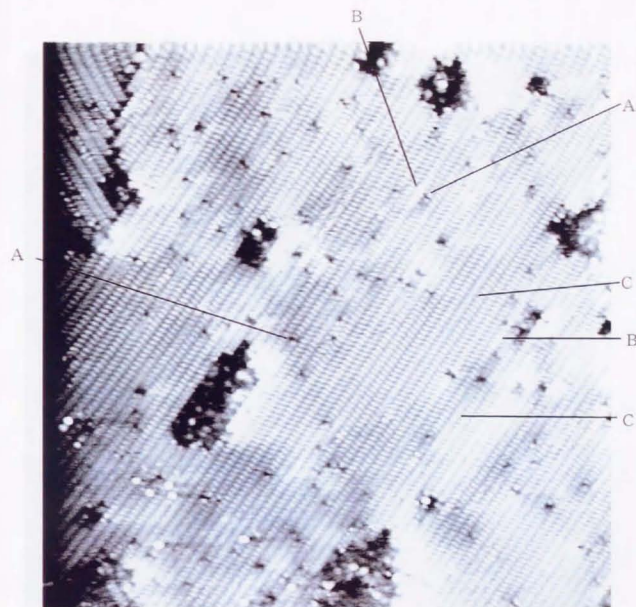
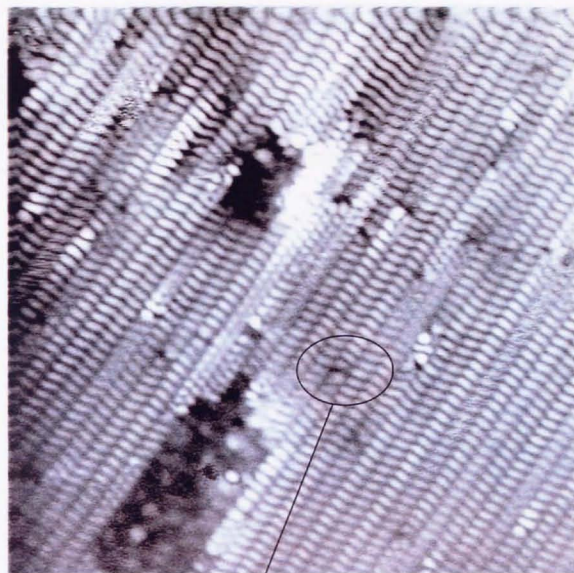


図6.5.10
 8×2 -In構造の広範囲のSTM像。 $V_t = 2.0\text{V}$ 、 $I_t = 0.3\text{nA}$ 、
 $1900\text{\AA} \times 1900\text{\AA}$ 。黒い部分は欠陥である。Aは欠陥によって
 単位胞構造の変化している領域、Bは単位法構造が2つに
 割れている領域、Cは $\times 2$ 周期がよくみえない領域を示す。



欠陥A

図6.5.11

欠陥近傍の 8×2 -In構造のSTM像。 $V_t = 1.9\text{V}$ 、 $I_t = 0.35\text{nA}$ 、 $432\text{\AA} \times 432\text{\AA}$ 。本文では欠陥Aの周囲について考察してある。

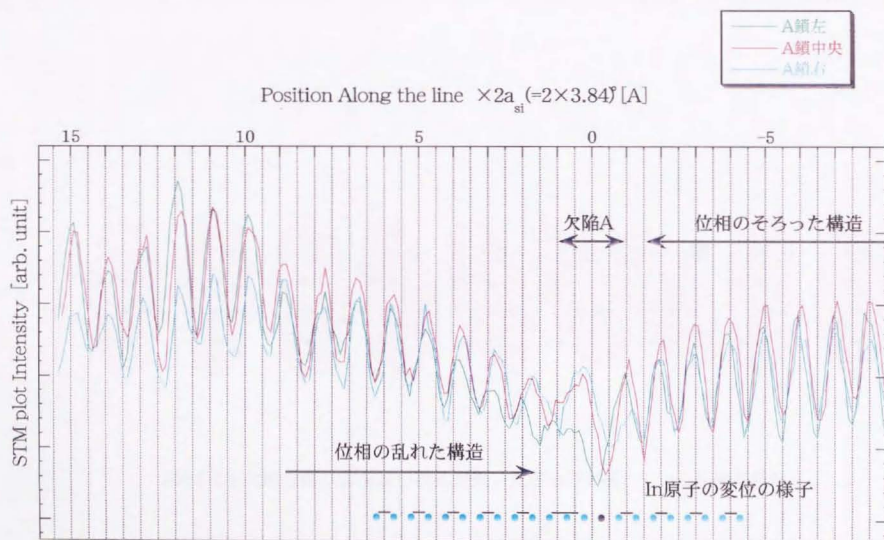


図6.5.12 図6.5.11のSTM像の欠陥Aの原子鎖の強度のラインプロット。欠陥Aの原子鎖内で、原子鎖の中央、左上側、右下側がそれぞれ赤、緑、青で示してある。上横軸は欠陥からの距離を $\times 2$ 周期を単位にして示した。

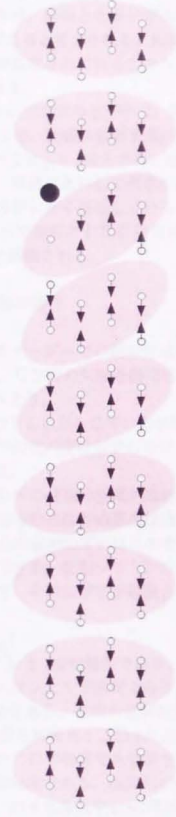


図6.5.13 欠陥近傍のSTM像の模式図黒い丸がInの欠損している位置を現わす

欠陥によっては、その欠陥によって分断された、双方の原子鎖に位相の乱れが見られなかった。この場合は、両端とも原子がペアを組めるように原子が欠損（または他の種類の）欠陥であると考えられる。欠陥によって、不自然な（エネルギーの高い）位置に、変位が固定されていることから、このような欠陥では変位がピンギングされていると言える。

列Aの位相のずれの空間的な広がり、図6.5.12からおおまかに見積もることができる。図6.5.12で、欠陥から原子鎖内の3つの線上での位相が一致する位置までの距離は、 $5 \times 2 a_{Si} = 38 \text{ \AA}$ であった。欠陥の影響は鎖内で長く伝わるのである。このように、構造にたいして欠陥が影響を及ぼす距離が長いことは、この構造形成に長距離力が大きく寄与していること示しており、この相が電子-フォノン相互作用によって形成されたCDW相であること、またこのSTM像がCDWに対応していると結論される。

(6) 1次元CDWのSTM像の解析

1次元CDWのAオーダーでの観察例は、本例が初めてである。本研究で得られたSTM像が示す、CDWの欠陥近傍での振る舞いを、これまでに構築されてきた理論と比較してみよう。

まず、どのようなPLDが生じているかは前節の図6.5.7を用いて行った議論が適用できる。前節での列内変位がPLDに当り、PLDの位相に合わせて、CDWが形成されている。

整合度 $M=2$ のCDWの位相の空間的な振るまいはSSH理論[文献6-5.7]で記述されている。この $M=2$ のCDWの基底状態からの励起は位相ソリトンの生成である。本STMで観察した位相のずれはこの位相ソリトンが欠陥にピンギングされているものとして解釈できる。位相ソリトンは、位相をひずませることに対する弾性エネルギーによって、その広がりが制限される。位相ソリトンの空間的な広がりには具体的に

$$\phi(x) = \tanh(x/\xi_0)$$

で表される[文献6-5.7] ξ_0 は相関長であり、 $\xi_0 = v_F / \Delta_0$ と表される。 Δ_0 はバイエルスギャップ幅、 v_F はフェルミ速度である。また、 $v_F = 2t_0 a$ 、 t_0 はバンドの重なり積分、 a は格子定数である。位相の空間的な変位を上式でフィットした結果を図6.5.14に示す。ここから相関長 ξ_0 は14Åと求められた。これは、光学実験から求められた、 $M=2$ のCDW物質であるポリアセチレンのソリトンの相関長 $7a \sim 14 \text{ \AA}$ [文献6-5.7]と同程度である。m3バンドのバンド幅1eVを t_0 として用いると、この相関長からは、バイエルスギャップは0.56eV、温度に換算して6500Kと見積もれる。バイエルスギャップが大きいという点で、定量的に光電子分光の結果と一致するが、これは、大変強い電子-フォノン相互作用を示している。2Δ

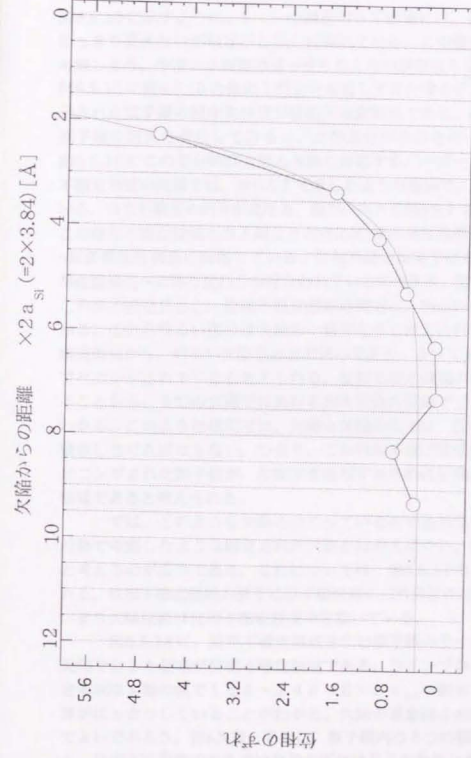


図6.5.14
位相のずれを欠陥からの距離に対し、プロットしたもの。
フィット曲線は $y=a \cdot \tanh(x/\xi)$ に従った。

$/k_B T$ は43である。このような大きなバイエルスギャップの値が得られた理由として、SSH理論では考慮に入られていない鎖間相関が位相ソリトンの相関長に影響しているためであると考えられる。

×2周期がはっきり見えない原子鎖について

図6.5.10に示すように、 8×2 -In構造のSTM像には、原子鎖の中に×2周期のはっきり見えない領域がしばしば現れている。この像がなにを意味しているか考察しよう。今後×2周期のはっきり見えない領域を位相不確定領域と呼ぶ。図6.5.15に図6.5.10の像の1部分を走査して得た像を示す。ここで図上部に線で示された原子鎖の図中央付近が位相不確定領域である。この原子鎖と、隣接する原子鎖の關係に着目してみると、この部分が欠陥を伴っていることがわかる。図6.5.16にこの部分の拡大図と欠陥に対応するバーガーズベクトルを示す。位相不確定領域の両端では、図6.5.7で示したような意味で、単位胞内構造が異なっている。つまり薔玉の向きが異なる。薔玉の向きを図6.5.7の模式図に対応させると、この位相不確定領域の右上端より先は(b)の垂直単位胞構造、左下端より先が(c)の傾斜単位胞構造に対応している。位相不確定領域では垂直単位胞構造から傾斜単位胞構造への移り変わりが行なわれているのである。図6.5.10の広範囲の像で、この原子鎖を見ると、位相不確定領域の両端に、明るい部分が存在することがわかる。これら明るい部分は欠陥の一種であると考えられる。単位胞構造は位相不確定領域から、明るい欠陥部分まで同じである。よって列内変位はこれらの欠陥でピニングされていると考えられる。位相不確定領域の両端で単位胞構造が異なることから、2つの欠陥では異なる列内変位の位相でピニングされていることがわかる。このような状況では、欠陥と欠陥の間では、位相差をなんらかの方法で吸収しなければならない。つまり、この位相不確定領域は、両端で異なる位相にピニングされた原子鎖が、位相差を吸収するために自発的に欠陥を形成している領域であると考えられる。

では、どのような欠陥をつくっているのだろうか。像の特徴から見て、前節で考察したような固定された欠陥とは考えにくい。動的な現象がおきていると考えるのが妥当である。これについては、図6.5.17のような、モデルが考えられる。位相不確定領域の原子は原子鎖両端の列内変位の位相の間を揺動している。つまり欠陥位置は位相不確定領域中を動いている。

図6.5.18に、位相不確定領域を含む原子鎖のラインプロットを示す。図中矢印で示した領域が位相不確定領域である。ラインプロットでみると、位相不確定領域はx軸の値で165~240 ($8 \times 2 a_{Si} \approx 61 \text{ \AA}$)の間に存在し、境界がはっきりしていることがわかる。欠陥の運動はこの間で行われていると考えてよいであろう。図6.5.12と同様に、原子鎖内の3つの線上でプロファイルをとると、位相不確定領域の外では位相のずれは見られなかった。




図6.5.15(a)
8×2-In表面のSTM像。 $V_t=1.9\text{V}$ 、 $I_t=0.35\text{nA}$ 、 $160\text{\AA}\times 160\text{\AA}$ 。位相不確定領域、欠陥周辺での単位胞構造の位相の乱れ、単位胞構造が2つに割れた構造が存在する。

位相不確定領域を含む原子鎖

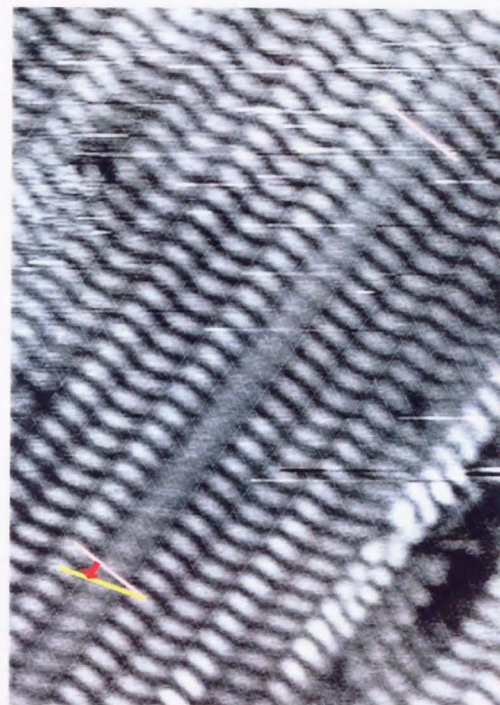


図6.5.16 位相不確定領域のSTM像(図6.5.15(a))
を4×1周期の編み目と重ね合わせた図。
赤い矢印は位相不確定領域でおこった
転位のバーガーズベクトルを示す。

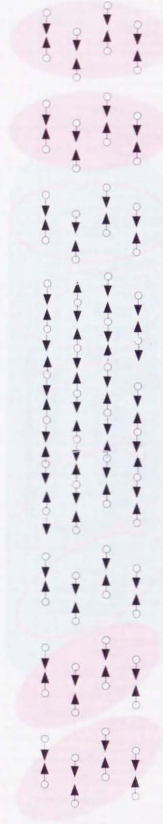


図6.5.17 位相不確定領域近傍のSTM像の模式図。グレーの位相不確定の原子は揺動し、固定した列内変位を持たないため、STM像ではぼやけてみえる。

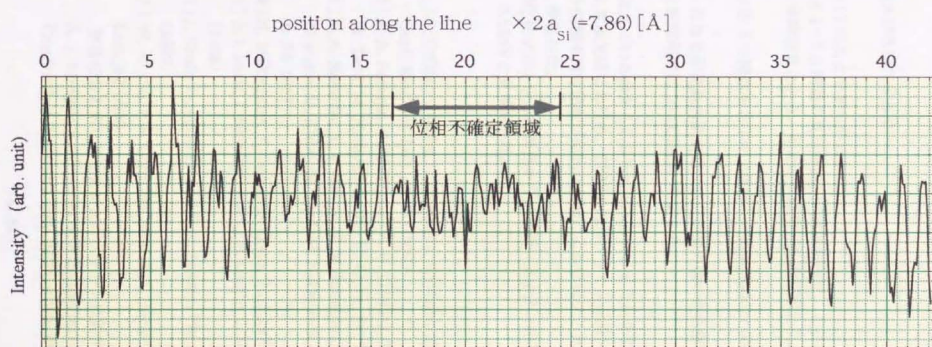
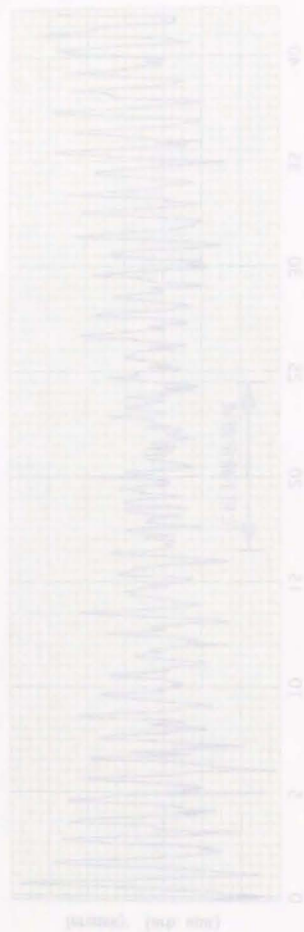


図6.5.18

図6.5.17のSTM像から得た、位相不確定領域を含む原子鎖に沿ったSTM強度のラインプロット。
横軸は $\times 2$ 周期を単位とした距離である。



(7)STM観察及び考察のまとめ

この節では以下のことを明らかにした。

1. 高温相 4×1 -In構造の高分解能STM像を得た。ここから、これまでに報告された実験結果と合う、新たな構造モデルを提案した。
2. 低温相 8×2 -In構造をSTMで観察し、像に現れた、以下の特徴を明らかにした。
 - a) 異なる単位胞内構造を、原子変位の違いから解明した。
 - b) 鎖間相関について観察、考察した。
3. STMで見えている像からCDWに対応していることを明らかにし、
 - a) 欠損欠陥における、CDWの位相ソリトンを見いだした。
 - b) 位相不確定領域が動的な欠陥による位相ソリトンであることを明らかにした。
 - c) 位相ソリトンの相関長から、電子-フォノン相互作用定数を0.56eVと見積もった。

文献

- [文献6-5.1] C. Collazo-Davila, L. D. Marks, K. Nishi, and Y. Tanishiro, Surf. Rev. and Lett., 4 65 (1997)
- [文献6-5.2] A. A. Saranin, A. V. Zotov, V. G. Lifshits, T. Numata, O. Kubo, H. Tani, M. Katayama, and K. Oura, Surf. Sci., 398 60 (1998)
- [文献6-5.3] A. A. Saranin, A. V. Zotov, K. V. Ignatovich, V. G. Lifshits, T. Numata, O. Kubo, H. Tani, M. Katayama, K. Oura, Phys. Rev. B 56 1017
- [文献6-5.4] N. Makamura, K. Anno, S. Kono, Surf. Sci., 256 129 (1991)
- [文献6-5.5] S. I. Park, J. Nogami, and C. F. Quate, J. Microsc. 152 727 (1988)
- [文献6-5.6] J. Kraft, G. Ramsey, and F. P. Netzer, Phys. Rev. B 55 5384 (1997)
- [文献6-5.7] W. -P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, 1979, Phys. Rev. Lett. 42 1698
 整合度2のポリアセチレンのソリトンに関するレビューとして。
 A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W. -P. Su, Soliton in Conducting Polymers, Rev. Mod. Phys. 60 (1988) 209

6-6 本章のまとめ

1. RHEED

- 1) 4×1 -In構造 (高温相) が 130K で 8×2 -In に相転移することを見いだした。
- 2) RHEED パターンの温度変化の観察から、 4×1 $\rightarrow 8 \times 2$ 転移と 1×2 $\rightarrow 2 \times 2$ 転移が別の変位によるものであることを見いだした。

2. ARUPS

- 1) 高温相での電子状態を測定し、Abukawaらのものと一致することを確認した。
- 2) フェルミ面マッピングから高温相のフェルミ面は3つの擬1次元金属電子状態が存在することを明らかにした。
- 3) 高温相のフェルミ面マッピングの結果から、擬1次元金属電子状態バンドのうちの1つ $m3$ バンドのフェルミ波数の2倍 (ネスティングベクトル) が、RHEEDで見出した低温相で現れる長周期と一致することがわかった。
- 4) 低温相では高温相の3つの金属電子状態が消滅することがわかった。
3. これらの実験結果から 4×1 -In $\rightarrow 8 \times 2$ -In 転移がバイエルス転移であると結論した。

4. STM

- 1) 4×1 -In 構造を高分解能で観察し、新たな構造モデルを提案した。
- 2) 8×2 -In 構造のさまざまな種類の $\times 2$ 周期を見だし、この違いが鎖内原子変位によるとした。
- 3) $\times 2$ 周期の位相が2原子鎖づつ異なることを見いだした。
- 4) 欠陥の周囲で、鎖内原子変位の位相が約 4.0 \AA にまでずれることを見だし、観察している像が CDW 相であることを明らかにした。
- 5) 欠陥の周囲で現れている原子変位の位相のずれを、ピンニングされた位相ソリトンとして解析し、その相関長を 14 \AA と求めた。
- 6) 両端を欠陥で異なる位相にピンニングされた原子鎖が、その中央で動的な欠陥を形成し、位相のずれを吸収していることを見いだした。

第7章 本研究のまとめ

① 高磁場印可型超高真空チャンパーと低温型試料ホルダーの作製
試料に6Tまでの垂直磁場が印加可能な超高真空チャンパーを作製した。また、試料を10Kまで冷却可能な試料ホルダーを作製した。

② 室温以下の温度領域における、In吸着Si(111)表面構造の相図の作製
上記装置を用い、室温以下の温度領域におけるIn吸着Si(111)表面構造の相図を、初めて作製した。7×7表面上での超薄膜形成、4×1-In⇌8×2-In相転移を新たに見出した。

③ 蒸着による表面構造の変化に伴う伝導度の変化の測定と機構の解明
室温Si(111)⇌√3×√3-In表面上にInを蒸着する間に起こる表面構造転移(√3×√3→2×2⇌√7×√3)及び、構造転移に対応して現われる試料の伝導度の変化を測定し、原因を調べた。紫外光電子分光(XPS)を用いてSi 内殻準位を測定しバンドシフト量を求め、そこから構造転移に伴う空間電荷層の変化がどの程度伝導度の変化をもたらすか計算した。空間電荷層の変化による寄与が小さいことがわかり、測定した伝導度は表面電子状態を経由していることを明らかにした。また、蒸着中断中に伝導度が減少することを見出し、表面上に蒸着中のみ伝導的なIn層が形成されているというモデルで説明した。低温では、構造変化が起きないことを見出した。

④ エピタキシャル成長する過程の伝導度の変化の測定とその解明
反射型高速電子線回折(RHEED)観察から150K以下のSi(111)-7×7表面上にInを蒸着すると、Inは層状に成長することがわかった。またこのIn成長中に試料の伝導度は2.3MLを臨界膜厚とするパーコレーションとして説明できる増加をした。低温走査トンネル顕微鏡(STM)で成長過程を観察し、最初に1MLの絶縁的なIn膜が7×7周期に準拠したクラスターとして形成され、その膜上で数十Å程度の大きさの微結晶が徐々に密になり2.5MLでパーコレートすることがわかった。

⑤ 4×1-In⇌8×2-In相転移
Si(111)表面上にInを約1ML蒸着して形成される高温(室温)相4×1-In超構造が130K付近で低温相8×2-In構造に転移することを見出し、転移の過程をRHEEDで調べた。4×1⇌8×2転移と1⇌2転移が異なる変位による独立な転移であることがわかった。また×2ストリークのRHEED強度の温度依存性を測定し、この転移が温度に、 $(T_c - T)^{0.24}$ という指数で依存していることがわかった。ARUPSを用いて、報告されていた高温相4×1-Inの3つの金属バンドを確認し、フェルミ面マッピングの測定から、高温相の金属電子状態が極めて1次元的であることを明らかにした。ARUPSでの電子状態の温度変化から、相転移によって4×1-Inの1次元金属電子状態の金属端の強度が低温で著しく減少すること、また他のバンドの分散幅がおおよそ0.15eV程度広がることがわかった。高温相と低温のSTM観察を行い、高温相につ

いてSTM像から構造モデルを提案した。また、低温相について、単位胞の様子が原子鎖 (4×1 単位胞の $\times 1$ 方向の連なり) 毎に異なっていること、欠陥近傍で、原子の変位量が欠陥からの距離に依存して変化していること、位相がはっきりしない領域を見出した。これらの像について、In原子の変位量の空間変化を、定量的に解析し、。相転移温度近傍における試料の伝導度の温度変化を測定した。清浄 7×7 表面と比較して、 8×2 -In表面の方が伝導度が低く、この差は温度が低下するにつれ増加した。これは、バンドベンディングでは説明できないため、表面電子状態の金属非金属転移によるものであると結論した。相転移の起源について考察した。高温相が1次元性の非常に強い金属電子状態を持ち、またフェルミ面マッピングで決定されたネスティングベクトルがRHEEDで観察された低温での $\times 2$ 長周期構造に一致すること、また金属非金属転移であることは、この転移が 4×1 -In構造の低次元金属電子状態に由来するパイエルス転移であることを強く示唆している。しかし、光電子スペクトルの温度依存性、 $\times 8$ 周期の形成についてはパイエルス転移の平均場近似描像と異なっている。転移の起源についてこれ以上議論を深めるためには、より詳細な光電子スペクトルの温度変化、STM観察等の実験、および計算機シミュレーションによる安定構造の同定等理論的アプローチが必要である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、熱心に指導して下さいました長谷川修司助教授に深く感謝の意を表します。また、長尾忠昭助手にはたくさんのご指導、ご助言を頂き心より感謝申し上げます。著者が修士過程のときよりご指導頂きました、井野正三教授に心から感謝申し上げます。本研究の1部(6章)に関し、Han Woong Yeom助手にご指導頂きましたことに、心より感謝申し上げます。また、6章の光電子分光のデータはHan Woong Yeom助手、松田巖様、堀越孝太郎様の御協力を得て測定したものであり、ここに感謝の意を表します。また、6章のフェルミ面マッピングに関しては、Eli Rortenbergl様、J. Schaefer様、C. M. Lee様、Han Woong Yeom助手、松田巖様の御協力を頂きましたことを記すると共に感謝の意を表します。また、5章、6章に関し、M. Henzler 教授には有益な御指摘を頂き、感謝いたします。また、6章に関し、福山秀敏教授、ならびに湯本正典様に有益な御指摘を頂きましとことに、感謝いたします。

物理学教室試作室の大塚茂巳様には、装置の作成、運用にあたり、たくさんのご指導、ご助言、励ましを頂きました。ここに心から感謝申し上げます。

最後になりますが、長谷川研究室に在籍する皆さまには、たくさんのご指導、ご助言、ご協力を頂き、ここに感謝の意を表します。

