

学位論文の要約

題目 Si(111)表面上の In 原子層金属の原子構造と電子状態

氏名 寺川 成海

序論

固体を 1 原子層程度まで薄くした金属超薄膜は、電子の動きがほぼ 2 次元面内に閉じ込められた 2 次元金属とみなすことができる。このような金属超薄膜はその薄さゆえ単独では存在しえず半導体などの結晶の表面に生成され、表面固有の構造をもつ表面超構造として表面科学の分野で古くから研究されてきた。近年グラフェンを代表とする原子層物質研究の発展に伴い、金属原子で構成された原子層物質（以降、「原子層金属」と呼ぶ）としても注目され、新規物質の開拓とその物性解明が進められている。

代表的な *p*-ブロック金属であるインジウム(In)をシリコン(Si)の(111)表面上に吸着した系は最もよく研究されてきた金属吸着半導体表面の 1 つであり、In 吸着量の異なる様々な相について原子構造と電子状態が確立されている。2 原子層構造の In/Si(111) ($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-rect 相は、バルク正方晶 In(001)面の原子配列に近い In 正方格子が 2 層重なった構造をもち、2 次元自由電子的な円形のフェルミ面と超伝導を示すことから注目され詳細に物性が解明されている。一方、In 単原子層の存在は第一原理計算から示唆されているものの実験的には確立されていない。また、原子層金属の構造や電子状態は基板との結合によって大きく影響されることが予想されるが、In 層と Si 基板の界面構造の変調が In 層に与える影響を調べた研究はない。

本論文では Si(111)表面上の In 原子層金属について、まず In 単原子層金属の作製法の確立と、原子構造と電子状態の解明を目的とした研究について報告する。次に In/Si(111)上に Mg を蒸着することで生じる新たな原子層金属の原子構造と電子状態を調べた研究について報告する。Mg は In より Si と強く結合するため、In/Si(111)表面に蒸着した場合、In 層と Si 基板の間に入り界面構造を変調させる効果が期待できる。

Si(111)上の In 単原子層金属の原子構造と電子状態

In/Si(111)における過去の走査トンネル顕微鏡(STM)を用いた微視的観察から、2 つの相が 1 原子層程度の In 被覆率をもつ相として報告されていた。これらは異なる方法で作製され、

STM 像の見た目からそれぞれ $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -hex 相と $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -striped 相と呼ばれていたが、高結晶性の試料作製が困難でありその物性は解明されていなかった。

本研究では、In 蒸着量と加熱温度を精密に制御することにより、両相をマクロサイズ (mm オーダー) の高結晶性試料として作製することに成功した。hex 相と striped 相の低速電子回折 (LEED) I - V 曲線を比較すると全ての LEED スポットについて一致しており、これらが同一の原子構造をもつ 1 つの相であることが明らかになった。hex 相の LEED パターンを詳細に解析するとそのスポット位置は $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ 逆格子の位置からずれていることがわかった。また、原子分解能 STM 像は $[11\bar{2}]$ 方向に平行なジグザグ鎖と直線鎖が $[\bar{1}10]$ 方向に不規則に並んだ特徴を示す。第一原理計算で提案されている $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ 構造モデルから実験で観察された不整合構造を考慮すると、hex 相は、 $[11\bar{2}]$ 方向には基板と整合しているが、 $[\bar{1}10]$ 方向には $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ 構造モデルと比べて $2.1\% \pm 0.3\%$ 圧縮された単原子層構造をもつことがわかった。また、第一原理計算から圧縮された構造は非圧縮の $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ 構造よりも $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ 格子あたり 18 meV 安定になることが示された。

In/Si(111) hex 相の電子構造を角度分解光電子分光 (ARPES) で調べると、フェルミ準位を横切る金属的なバンドが観測された。そのフェルミ面は、円弧が $[\bar{1}10]$ 方向に延びる異方的な特徴を持つ。この特徴は、円形フェルミ面を持つ 2 原子層 $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -rect 相と対照的であり、2 次元自由電子的な電子状態は Si 基板との結合のため単原子層では実現しないことを示している。

In/Si(111) hex 相の冷却に伴う LEED パターン変化を観察すると、250-210 K の温度範囲で $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ 構造への転移が観測された。相転移に伴う電子状態変化を 4 端子電気伝導度測定と ARPES で調べた。hex 相から $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ 相への転移によって伝導度が急激に低下することがわかった。さらに ARPES 実験では、hex 相のフェルミ面が $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ 相では消失し、表面ブリルアンゾーン全体で $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ 相由来の金属的なバンドは観測されなかった。これらの実験結果は、hex 相から $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ 相への転移が金属絶縁体転移であることを示している。

In/Si(111) hex 相の作製法を確立し、その原子構造と電子状態を解明することで、hex 相が In 単原子層金属であることを明らかにした。さらに hex 相を冷却すると、 $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ 構造への転移に伴い、金属から絶縁体へと変化することがわかった。

Si(111)上の(In, Mg)超薄膜の原子構造と電子状態

前章から単原子層 hex 相の電子状態は、2 原子層 $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -rect 相とは異なり、異方的であることが示された。また、 $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -rect 相においても Si との結合によって 2 次元自由電子バンドからのずれが生じている。これらのことは In 層の電子状態が Si との結合の影響を強く

受けていることを示唆している。Si との結合の影響が小さく、自立した状態に近い In 層を得るためには、適切な緩衝層を設ける必要がある。本研究では緩衝層の作製法として、In/Si(111)上に Mg を蒸着する方法を用いる。Mg は Si と強く結合するため、In/Si(111)上に蒸着することで In と Si の結合が切断され、新たな界面構造の形成が期待される。

($\sqrt{7\times\sqrt{3}}$)-rect 相に 1 原子層程度の Mg を基板温度 210 K で蒸着すると、($\sqrt{3\times\sqrt{3}}$)構造への変化が LEED パターンで観察された。この($\sqrt{3\times\sqrt{3}}$)相は、STM 観察において輝点が($\sqrt{3\times\sqrt{3}}$)格子上に配列した特徴を示す。

(In, Mg)/Si(111) ($\sqrt{3\times\sqrt{3}}$)相の原子構造を第一原理計算で決定した。様々な In と Mg の被覆率の構造モデルについて構造緩和を行い、生成エネルギーを比較した結果、単位格子あたり In_8Mg_4 の組成をもつ 3 原子層構造が最安定であることがわかった。この構造は真空側から In_4 、 In_3Mg_1 、 In_1Mg_3 の組成を持ち、蒸着した Mg 原子が期待通り In 層と Si 基板の間に挿入されたことを示している。各層において金属原子は六方格子状に並んでおり、その層が ABC 配列で積層している。 In_1Mg_3 最下層は単位格子中の 3 つの Si ダングリングボンドのうち 1 つを In 原子の p_z 軌道で終端し、2 つをカゴメ格子状に並んだ Mg 原子で終端する。

(In, Mg)/Si(111) ($\sqrt{3\times\sqrt{3}}$)相の電子構造を ARPES で調べた。($\sqrt{3\times\sqrt{3}}$)周期を示す複数の金属的なバンドが観察され、そのフェルミ面は($\sqrt{3\times\sqrt{3}}$) $\bar{\Gamma}$ 点を中心とする半径の異なる 2 つの同心円で構成されていることがわかった。このフェルミ面は、Mg 蒸着前の In/Si(111) ($\sqrt{7\times\sqrt{3}}$)-rect 相のフェルミ面が 1 つの円で構成されることと対照的である。

(In, Mg)/Si(111) ($\sqrt{3\times\sqrt{3}}$)相のフェルミ面が 2 つの円からなる起源を調べるために第一原理バンド計算を行った。3 原子層 In_8Mg_4 構造モデルに対して計算したバンド構造は ARPES 実験で観察されたバンド構造の特徴を再現することがわかった。実験で見られた 2 つの円形フェルミ面に対応する電子状態の電荷密度分布を計算すると、いずれも表面平行方向には広く分布している。一方、面直方向の分布は両者で異なっており、外側のフェルミ円では波動関数が金属層全体に広がっている。しかし、内側のフェルミ円では 3 金属層中で最上層と中間層の間に節面があることがわかった。これは、それぞれのフェルミ円が最上層と中間層の間の結合状態と反結合状態に由来していることを示している。

このような結合状態と反結合状態へのフェルミ面の分裂は、基板のない自立した 2 原子層金属において見られる現象である。しかし、Si(111)表面上に In 2 原子層が直接成長した In/Si(111) ($\sqrt{7\times\sqrt{3}}$)-rect 相では、In 層と Si 基板の結合により反結合状態のフェルミ面への寄与はほとんど失われ、結合状態がフェルミ面の大部分を形成している。一方、本研究で得られた(In, Mg)/Si(111) ($\sqrt{3\times\sqrt{3}}$)相では、Mg 蒸着により形成された In_1Mg_3 最下層が、最上層と中間層の金属的な電子状態を Si ダングリングボンド状態から切り離す緩衝層の役割を果

たす。その結果、自立した 2 原子層金属に近い電子状態が $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ 相において実現された。

従来、金属超薄膜を得るために、Si 表面を様々な金属元素で終端することで緩衝層とする方法がとられてきたが、一般にこの方法では超薄膜の厚さが薄くなるほど高結晶性試料の作製が困難であった。本研究では、Si(111)表面上の In 超薄膜に Mg を蒸着することで緩衝層を作製するという、新たな方法を見出した。すでに緩衝層上の 2 原子層金属の形成を確立した。また、2 原子層 In/Si(111) $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -rect 相の代わりに、単原子層 In/Si(111) hex 相を用いることで、緩衝層上の単原子層 In も形成可能であると考えられる。さらに、(In, Mg)/Si(111) $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ 相上に In を追加蒸着することで、3 原子層以上の超薄膜も作製できる可能性がある。これらのことは、(In, Mg)/Si(111)の系が、金属の電子状態の 2 次元から 3 次元への変化の過程を追うための理想的な系であることを示唆している。

2 原子層 In/Si(111) $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -rect 相に Mg を蒸着すると、 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ 相へと変化した。この $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ 相は六方格子状に金属原子が並んだ層が 3 層 ABC 配列で積層した構造をもつ。蒸着した Mg 原子は In 層と Si 基板との間に挿入され緩衝層を形成する。 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ 相は金属的なバンド構造をもち、そのフェルミ面は 2 つの半径の異なる同心円で構成される。この 2 つに分裂したフェルミ円は、3 金属層中で最上層と中間層の間の結合状態と反結合状態に由来する。最下層は最上層と中間層の金属的な電子状態を Si 基板から切り離す緩衝層としての役割を果たす。その結果、自立した状態に近い 2 原子層金属の電子状態が実現された。