

氏 名	なか がわ たけ し 中 川 剛 志
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2484 号
学位授与の日付	平 成 14 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	In/Cu(001) の構造・電子状態と表面電荷密度波

論文調査委員 (主 査)
教 授 齋 藤 軍 治 教 授 西 嶋 光 昭 助教授 有 賀 哲 也

論 文 内 容 の 要 旨

本研究の中心的な成果は、Cu(001) 表面上に吸着した In 単原子層において、Fermi 面のネスティングに起因する表面電荷密度波が形成されることを実験的に立証したことにある。さらにこの系の構造、電子状態に関して、主に走査トンネル顕微鏡 (STM)、低速電子回折 (LEED)、角度分解光電子分光 (ARPES) を用いることにより、In 被覆率の増加に伴う吸着層の形成機構を研究した。以下にその概要を述べる。

1. In/Cu(001) の構造

300K において Cu(001) 表面に In を吸着させると、初期において In は下地表面第 1 層に取り込まれ、表面合金を形成する。吸着量を増加させると表面に取り込まれていた In は表面上に位置を変える (脱合金化)。更に吸着量を増加させると In 単原子層レベルで、 $(9\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$, $c(4 \times 4)$, $(\sqrt{20} \times \sqrt{20})R64^\circ + p(2 \times 2)$ の秩序構造が次々と現れる。これらのうち $(9\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ と $c(4 \times 4)$ は温度変化に対して可逆的な相転移を起こす。

2. In/Cu(001) の電子状態

In の吸着により表面二次元電子状態 S が作られる。In 被覆率を増加させるとこの表面状態は Cu の 4sp バンドから分裂し、運動量空間内で下地の状態が存在しない射影ギャップ中にバンドを形成する。S の分散は Cu の分散に類似しており、その結合エネルギーは Cu4sp バンドより大きかった。吸着 In 原子が Cu と結合を作り、Cu4sp の表面近傍でのバンドのエネルギーを下げる結果、Cu4sp バンドからスプリットオフした S バンドが形成されるものと結論した。

3. In/Cu(001) の電荷密度波

In 被覆率 0.5ML にて完成する $(9\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ 相は、350K において $c(2 \times 2)$ 相に可逆的に相転移する。高温相 $c(2 \times 2)$ 相の STM では原子が正方格子に並んだ様子がわかる。一方、低温相の STM では、[100] 方向に 9 倍、[010] 方向に 2 倍の単位格子をもつ $(9\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ 相構造が観測された。この構造は $c(2 \times 2)$ に類似した構造が一部で保たれているが、複雑な格子変調を含む構造である。

ARPES により高温相、低温相の電子状態を研究した。高温相のスペクトルでは Fermi 準位を横切る金属バンド S が観測された。一方、低温相ではこのバンドは Fermi 波数近傍で折り返し、Fermi 準位においてギャップを生じる。ギャップの大きさは k に依存しほぼ 0meV から最大 400meV まで変化する。高温相における Fermi 面は正方形に近い形をしており、[100] 方向の Fermi 波数は $0.3 \text{ \AA}^{-1}$ となる。

低温相 $(9\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ の逆格子ベクトル $Q_1(0.19 \text{ \AA}^{-1})$ と高温相の Fermi 波数の間には単純なネスティング条件 $2k_F = Q_1$ は当てはまらない。しかし、この Fermi 面と $(9\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ の Brillouin 域を重ねると $2k_F = 3Q_1$ の条件が成り立つことがわかる。

以上の事実から、この相転移は Fermi 面のネスティング効果と電子-フォノン相互作用が協奏的に働くことにより起こる Peierls 転移であると結論した。単純なネスティング条件が成り立たないことから、表面共鳴状態の他に表面近傍にお

る Cu バルクバンドのエネルギー変化を考慮する必要があることを指摘した。

In 被覆率 0.63ML 付近で完成する $c(4 \times 4)$ は、420K 付近で $p(2 \times 2)$ に可逆的に相転移する。STM 像からは、 $c(4 \times 4)$ 構造は 4 つの輝点の集合とそれらを結ぶ構造であることがわかる。この 4 つの輝点の距離は 2.6 Å 程度であり、Cu 基板の最近接原子間隔とほぼ同じであった。また、暗く観測される電子密度の低い領域が高温相に比べ多く、電子密度が偏って局在している表面であるといえる。高温相 $p(2 \times 2)$ 表面についても、STM 像から得られた対称性は LEED と一致する。

高温相と低温相を ARPES により研究した。FM 方向のスペクトルは高温相、低温相ともに Fermi 面を切る金属バンドのみが観測された。FM から少し離れた位置においては高温相では金属バンド S のみが観測された。低温相では金属バンド S のほかに折り返してゆくバンドが観測された。折り返すバンドの Fermi 準位に対するエネルギーギャップは 500meV である。

さらに、高温相における Fermi 面を測定したところ、 $c(4 \times 4)$ 相におけるバンドの折り返し点は $c(4 \times 4)$ の Brillouin 域境界とよく一致していた。Fermi 面の形状から 0.63ML におけるネスティング条件は 0.5ML のときに比較してよくなかった。また折り返しバンドの見える範囲も狭い。 $c(4 \times 4)$ の逆格子ベクトルを Q とすると、高温相の Fermi 面は k-空間上にて一部で格子変調 Q によりネスティングする。したがって、この相転移は 0.5ML のときと比較して部分的なネスティングにより相転移していると考えられる。

以上の通り、In/Cu(001) 系の構造、電子状態の研究を行い、金属表面上において、Fermi 面のネスティングに由来する電荷密度波相転移 (Peierls 転移) が起こることを立証した。

論文審査の結果の要旨

低次元な電子状態を有する物質は、電子—電子、電子—格子などの相互作用の効果が顕著に表れる。その影響は、輸送特性などの物性にも興味深い現象をもたらす。結晶表面は、並進対称性の破れた「低次元系」であると見なしうることから、電荷密度波、スピン密度波、超伝導など低次元系に多く見られる現象が期待される。

最近、半導体表面に金属単原子層が吸着した系で電荷密度波相転移が観測され関心を集めている。この場合、下地のバンドギャップ内に形成された 2 次元表面バンドが形成する 2 次元 Fermi 面がネストすることにより、電荷密度波転移を引き起こしていると考えられる。

一方、金属表面においては、表面電子状態は下地の 3 次元電子系と結合することから、純粋な 2 次元状態ではなく共鳴状態として成立する。このような 2 次元共鳴状態においても電荷密度波などの低次元物性が発現するか否かはきわめて興味深いところである。

本申請者は、このような背景を踏まえて、金属表面における電荷密度波状態を発見すべく物質探索を行い、In/Cu(001) 系においてその証拠となる実験事実を確認した。

申請者はまず、Cu(001) 表面上への In の成長について、低速電子回折、走査トンネル顕微鏡などによる構造的な側面から研究を行った。その結果、室温での吸着において、初期には In 原子は下地第 1 層に侵入して In-Cu 単原子層表面合金を形成すること、吸着量がある臨界を越えると脱合金化転移を起こすこと、その後は層状に成長することなどを明らかにした。次に、角度分解光電子分光により、In-Cu 界面に局在した電子状態を観測し、その分散関係から、これが In 5sp との結合によりバルク Cu 4sp バンドからスプリットオフした状態であることを示した。

申請者はさらに、以上の知見を踏まえて、In 被覆率 0.5ML、0.63ML において観測される可逆的な相転移について低速電子回折、走査トンネル顕微鏡、角度分解光電子分光により研究し、これらの相転移が Fermi 面のネスティング効果と電子—フォノン相互作用が協奏的に働くことによる電荷密度波相転移 (Peierls 転移) であることを示した。特に、角度分解光電子分光によって、電荷密度波相におけるバンドのフェルミ準位での折れ曲がりを直接観測したのは、バルク層状化合物などの研究においても例がなく、重要な観測事実であるといえよう。

以上、申請者の研究は、金属結晶表面における電荷密度波相転移を初めて観測したもので、その成果によって表面化学およびナノ物質科学などの周辺分野に多大な貢献をしたといえる。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認める。

本論文および参考論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連した研究分野について口頭試問した結果、合格と認めた。