

波数空間の表面科学：フェルミオロジーの基礎

Surface Science in k-Space: Basics of Fermiology

松田 巖

東京大学物性研究所

〒270-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

E-mail: imatsuda@issp.u-tokyo.ac.jp

フェルミ面から物性を理解する研究を「フェルミオロジー」と呼びます。本サブゼミではその研究例として、固体表面上の1,2次元金属単原子層における相転移及び輸送現象を紹介します。本稿ではこのフェルミ面の基礎とその実験的決定法を紹介し、さらにゼミで取り扱う固体表面上金属単原子層への電子ドーピングに伴うフェルミ面と電気伝導度の変化についても簡単に説明します。

1. フェルミ面とは？

結晶中に周期的に並んだ各原子の電子軌道は隣同士の原子との相互作用の結果、エネルギーバンドを形成します。そしてバンドの底から結晶中の全ての電子を詰めていき、その最も高いエネルギーはフェルミ準位（フェルミエネルギー）と呼ばれます。一般に金属の伝導現象などの物性はこのフェルミ準位近傍の電子で支配されていて、これは化学において最外殻電子が支配していることと対応しています。このフェルミ準位の電子波は結晶全体に広がっているので、その性質は位置よりも波数で記述した方が都合がよいです。そして3次元波数空間において、このフェルミ準位を持つ電子の波数(運動量)分布を調べるとフェルミエネルギー等高面が描かれこれを「フェルミ面, Fermi surface」と呼びます。このフェルミ面を調べますと、金属の物性を支配している電子の波数(運動量)、対称性などを知ることができます[1]。すなわち、固体物理において金属物性を理解するということはこのフェルミ面を理解すると言っても過言ではなく、このようなフェルミ面研究は一般に「フェルミオロジー、Fermiology」と呼ばれています。

Figure 1 に一価金属(Na, Ag)のブリルアン・ゾーンとフェルミ面を紹介します。これらの金属は自由電子的なバンドを持つので、フェルミ面は球状になります。スピンを考慮しない場合、1つのバンドには2個分占有することができます。すなわちブリルアン・ゾーンの体積全体がユニットセル内の2個の電子に対応します。NaとAgは一価金属であるので、1つのバンドに1つの電子が占有されているので、ブリルアン・ゾーン中央にフェルミ球が形成されるわけです。ただし、Agの場合はL点を通じて隣接したブリルアン・ゾーンのバンド間との相互作用があるので、そこにギャップが生じます（L点ギャップ）。

本ゼミにて種々の金属のフェルミ面を紹介しますが、実際の形状を目にするにはフロリ

ダ大学物理学科のホームページ(<http://www.phys.ufl.edu/fermisurface>)を閲覧するといいでしょう。彼らは密度汎関数法と呼ばれるバンド計算法により、周期表に載っている殆ど全ての金属について、自然に存在する結晶構造だけでなく、それ以外の結晶構造についても計算しそれらのフェルミ面を紹介しています。

本サブゼミでは研究例として低次元系の金属について紹介するので、ここで各次元におけるフェルミ面を Figure 2 に模式的に描いてみました。まず 3 次元の等方的な自由電子系では、一価金属の例のようにフェルミ面は球状(Fig.2(a))になります。それに対して 2 次元系では、一方の波数(k_z)には分散がなくなるのでその形は筒状になります。そして等方的自由電子系及び異方的電子系に応じて、2 次元面(k_x - k_y 面)上では”フェルミ円”と”フェルミ六角形”などになります(Fig.2(b)及び(c))。さらにもう一方の波数の分散が(ほとんど)無くなった(擬)1 次元系では、Fig.2(d)と(e)のようにフェルミ面はシート状になり、2 次元面(k_x - k_y 面)上ではフェルミ線です。尚、Fig.2(a-c)のような場合を開いた(open)フェルミ面、Fig.2(d,e)を(closed)フェルミ面と言います。

2 フェルミ面はどう測るか？

磁気量子振動現象 (Oscillatory Galvanomagnetic Effect)

それでは、フェルミ面を実験的に決定するにはどうすればいいのでしょうか？ 固体物理の教科書の名著で Ashcroft 博士と Mermin 博士が書いた“Solid State Physics”によりますと、ド・ハース-ファン・アルフェン効果(The deHaas-van Alphen effect)やシュブニコフ-ド・ハース効果 (The Shubnikov-de Haas effect) などの磁気量子振動現象を利用するといいいようです [1]。ド・ハース-ファン・アルフェン効果を用いた測定では、試料を約 10K 以下の低温に冷やし、その磁化率を大体 1 T 以上の強磁場に対して測定します。その結果、磁化率は磁場の逆数、 $1/H$ に対して振動し、その周期、 $\Delta(1/H)$ は磁場方向と直交するフェルミ面の極値断面積(extremal cross-sectional area) A_e に比例します。

$$\Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar c} \frac{1}{A_e} \quad (1.1)$$

Figure 3 は、フェルミ面、極値断面積そして磁場の向きの関係を示したものです。まず Fig.3(a) についてですが、 k_z 方向に磁場を印加した場合極値断面積は大きい順に(1),(2),(3)の 3 種類が(1.1)式に従う $1/H$ の周期をそれぞれ生み、また k_x 方向の場合は(4)の極値断面積のみの周期が観測されます。Fig.3 (b)は Fig.1 に示した fcc Ag 結晶のフェルミ面で、この $\langle 111 \rangle$ 軸方向に磁場を印加しますと、neck と belly と呼ばれる極値断面積に対応した $1/H$ 周期で振動します。neck と belly の極値断面積の比は $A_{111}(\text{belly})/A_{111}(\text{neck}) = 51$ 倍でちょうど Fig.3 (c)のようなド・ハース-ファン・アルフェン振動が観測されることになります。

このフェルミ面決定法は現在でも使用されています。最近ではより強い磁場 (>60T) を生み出す強磁場施設が建設されたり [2]、さらに AFM チップといった高感度なナノプローブが用いられる [3] など、より精度の高い測定が行えるようになりました。一方シュブニコフ-

ド・ハース効果では同様に極低温、強磁場の環境下で試料の電気抵抗を測定します。その結果試料の縦抵抗は印加磁場に対して振動します [4]。

このように「固体物理」の教科書[1]によると、フェルミ面を実験的に決定するには高磁場と極低温が必要です。しかしながら、コンプトン散乱、陽電子対消滅、光電効果、トンネル効果と言ったような、大学の「量子力学」の授業で教わった現象を利用した測定法が近年確立しました。そこで、これらの方法について簡単に紹介します。

コンプトン散乱 (Compton Scattering) [5,6]

コンプトン散乱を用いたフェルミ面決定では、約 100keV の X 線(γ 線)を固体に照射し、そのコンプトン散乱した X 線のエネルギースペクトルを測定します。このスペクトルを電子の運動量に変換してプロットしたものをコンプトン・プロファイル(Compton profile)と呼び、光の散乱ベクトル方向の電子の運動量成分 p_z に対して以下の関係があります。

$$J(p_z) = \iint n(\vec{p}) dp_x dp_y \quad (1.2)$$

すなわち、コンプトン・プロファイル $J(p_z)$ は、電子の運動量密度分布の p_z 軸への 1 次元の射影で与えられます。様々な結晶対称軸方向のコンプトン・プロファイルを収集すると 3 次元運動量密度分布 $n(\vec{p})$ が得られ、フェルミ面を運動量(波数)空間における占有状態と非占有状態の境界と定義すると、原理的に境界面はフェルミ面の幾何構造を与えることになります。

このコンプトン散乱実験では、高エネルギー(約 100keV)の X 線を用いているのでプローブ深さは 100-1000 μm と長いので、サンプル表面処理 (ex.酸化) の影響を受けません。また量子磁気振動や陽電子対消滅による測定に比べて、サンプルの質(ex. 不純物量)に対しても鈍感です。

陽電子対消滅 (Positron Annihilation Radiation) [7]

陽電子は電子の反粒子であり電子と対消滅を起こし、両粒子の質量分のエネルギーを γ 線として放出します。陽電子対消滅を用いたフェルミ面決定では、この 2 本の γ 線の成す角度と 2 つの γ 線のエネルギーを同時測定して陽電子・電子対運動量分布を求めます。陽電子は熱化してから消滅するため、その運動量変化は固体中の電子の運動量変化に対して十分に小さいです。そのため測定される陽電子・電子対の運動量分布は実質電子のものと見なせます。そしてこの電子の運動量分布さえ分かれば、これを再構築してフェルミ面形状を決定することができます[8]。陽電子対消滅法のこれまでの実験では、この運動量分布の 1 次元射影しか測定できませんでしたが、最近では位置敏感型(2 次元) γ 線検出器を用いて 2 次元射影が得られるようになりました。

陽電子には「自己探索性」という特異な性質があります。材料表面から入射した陽電子

は数 ps の短時間で熱化し、消滅までの 100ps の時間に材料中を 100~200nm 拡散して、安定なナノスケールのサイトを自ら探し回ります。そして陽電子がそのサイトを見つけるとそこに捕獲され局在し、その電子と対消滅してそのサイトの情報を持った消滅 γ 線を放出します。このようなサイトは空格子欠陥(空孔クラスター)や不純物クラスターで、そのため陽電子は他の手法では困難な、固体中に埋め込まれたサブ nm~数 nm 程度の超微小クラスターの物性評価法として用いることができます。

角度分解光電子分光 (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, ARPES) [9,10]

固体に(真空)紫外線を照射すると、いわゆる光電効果によって光電子が放出します。このとき放出した光電子の(運動)エネルギースペクトルを様々な角度で測定する方法を角度分解光電子分光法(ARPES)と呼びます。Figure 4 は実際の実験の模式図です。基本的に電子分光なので、ARPES 測定は超高真空下($<1 \times 10^{-7}$ Pa)で行われます。Fig.4(a)では、狭い取り込み角度を持つ電子分析器がその超高真空槽内で回転して ARPES スペクトルを測定します。通常は結晶の対称軸に沿って角度走査を行います。最近では Fig.4(b)のように、高分解能電子分析器を用いた ARPES 測定が主流です。この場合電子分析器が大型になるので、代わりにサンプルが極角(polar angle)と方位角(azimuth angle)回転して ARPES 測定を行います。

ARPES で測定される光電子(真空に放出された電子)の運動エネルギー E_{kin} はエネルギー保存則より

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi \quad (1.3)$$

と書けます。ここで、 $h\nu, \Phi, E_B$ はそれぞれ、光のエネルギー、固体の仕事関数、およびフェルミ準位 E_F から測った束縛エネルギーです。光電子スペクトルを測定した場合、そのスペクトルの各ピークは、固体のそれぞれの電子状態に対応します[注 1]。

結晶表面から放出される際、表面平行方向では試料内と真空中では電子の面内運動量が保存するので波数ベクトル成分 $k_{||}$ は変化せず、さらに真空中に放出した光電子が何の相互作用もない自由電子として伝播する場合はその電子波数と運動エネルギーの間には

$$k_m = \frac{\sqrt{2m_e E_{kin}}}{\hbar} \text{ の関係が成り立ちます。一方、表面垂直方向では電子が表面ポテンシャル障壁を越えて真空中に光電子が放出される過程が入ってエネルギーを余分に失うので (失った分を内部ポテンシャル、} V_0 \text{ と呼びます)、} k_{\perp} \text{ は試料内と真空中で変化します。従って Fig.5 のように表面垂直方向からの光電子の放出角 (極角) を } \theta_m \text{ とするとき } k_{||}, k_{\perp} \text{ の大きさはそれぞれ}$$

$$|\vec{k}_{||}| = |\vec{k}_{m||}| = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e E_{kin}} \sin \theta_m = 0.512 \sqrt{h\nu - E_B - \Phi} \sin \theta_m \quad (1.4)$$

$$k_{\perp} = k_z = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e (E_{kin} + V_0)} \cos \theta_m \quad (1.5)$$

と書けます。この関係を使うと

$$\sin\theta = \sin\theta_m \sqrt{\frac{E_{kin}}{E_{kin} + V_0}} \quad (1.6)$$

となり、いわゆる Snell の関係式で結晶内部/真空界面における電子波の屈折を表す事ができます。尚、上記はある特定の方角 ϕ における波数ベクトルの大きさですが、Fig.5 のように方位角を定義すると、 k_x と k_y はそれぞれ以下のように書けます。

$$k_x = |\vec{k}_{m//}| \cos\phi_m \quad (1.7)$$

$$k_y = |\vec{k}_{m//}| \sin\phi_m \quad (1.8)$$

一方 k_z の値を得るには内部ポテンシャルを決定する必要があります。一般には $\theta = 0^\circ$ のスペクトル(normal emission spectrum)を、放射光を利用して様々な光エネルギーで測定し、 E_B - k_z バンド分散が結晶のブリルアン・ゾーン周期に従うように V_0 を調整します。筆者の経験上 V_0 は概ね 10eV ほどです。ちなみに表面原子層や超薄膜そして原子鎖列などの 2 次元以下の電子系では、表面垂直すなわち k_z 方向には分散がないので内部ポテンシャルを考慮する必要はありません。

以上のように角度分解光電子分光法を用いると、(1.3)~(1.8)式より固体の電子状態のバンド分散(k_x, k_y, k_z, E_B)を、何の再構築処理なしに直接観察することができます[注 2]。そして、この E_B としてフェルミ準位(E_F)、すなわち $E_B = 0$ のデータからフェルミ面の形状をマッピングすることができます[11]。また電子分光法なので、試料のプローブ長は、電子の運動エネルギーに依存する電子の脱出深さで決まります。(1.3)式から分かるように一定の E_B (例えばフェルミ準位)では E_{kin} は $h\nu$ に比例するので、光エネルギーの選び方でプローブ深さを 0.5nm から 10nm までチューニングすることができます[12]。

[注 1] 強い電子相関があった場合この限りではなく、これを逆に利用して電子相関を光電子分光により研究することができます[13]。

[注 2] 電子分析器と(Mott 型)スピン検出器を組み合わせると、電子の波数座標 (k_x, k_y, k_z)だけでなくスピン座標($\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$)も決定することができます。このような ARPES 測定をスピン分解光電子分光(Spin-resolved Photoemission Spectroscopy)と呼びます[14]。

走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope, STM) [15-17]

原子 1 個まで先端を尖らせた金属針を用いて固体表面のトンネル電流(I_t)を面内に走査しながら測定すると、原子間の高低差に応じて電流値が変化します。この方法は走査型トンネル顕微鏡法(Scanning Tunneling Microscopy, STM)と言って、トンネル電圧(V_t)を変化させることで占有準位から非占有準位まで様々なエネルギーにおける実空間イメージングを原子分解能で行うことができます。ここでトンネル電流の代わりに微分コンダクタンス($\partial I_t / \partial V_t$)を表面の各場所で測定すると表面電子の局所状態密度が観察でき、原子構造以外

にさらに欠陥周りに電子定在波を観察できます[15,16]。この波は表面電子が欠陥に散乱された互いに干渉したもので、等方的な2次元電子波における周期関数は、線欠陥の場合 $\cos(2kx + \delta)$ となります。ゼロバイアス ($V_t=0$)におけるこの局所状態密度の振動の波数 k はフェルミ波数に対応します[注3]。そしてこの電子定在波を含む微分コンダクタンス像をフーリエ変換すると、例えば等方的2次元金属の場合、半径が $2k_F$ の円が得られます。そしてこのフーリエ変換像と散乱過程を考慮しながら系のフェルミ面を割り出すことができます[17]。

この方法の特徴は、STM という局所プローブを用いているので、原理的にフェルミ波長 (0.1 ~ 1 nm)程度という原子レベルの空間範囲からフェルミ面を決定することができます。

[注3] ゼロバイアスではSTM 観察ができないので、実際にゼロバイアス近傍でイメージングを行います[17]。

3. 固体表面上金属低次元構造のフェルミ面

超伝導体、強磁性体、低次元物質など、フェルミ面を研究する系は無数にありますが、本稿では低次元系電子系として最近注目を集めている固体表面上の原子吸着系を取り扱います[18]。固体表面単原子層のみの長距離秩序構造は「表面超構造」と呼ばれます。表面単原子層はそれ自体が、2次元系なので、2,1,0次元の低次元電子物性の研究に最適ですし、また近年半導体微細化技術に代表されるナノテクノロジー技術の究極の形でもあります。

ここで半導体基板上に形成した長周期構造を持つ単原子金属層を例に簡単に「表面超構造」について解説します[19]。結晶表面では、真空側に対する並進対称性が破れるのでバルクとは異なる原子構造と電子構造を持ち、さらに原子・分子吸着によっても新しい構造を形成します。例えばバルクのSi結晶構造はダイヤモンド構造であり、その(111)面の原子構造はFig.6(a)のようになっています。図中の平行四辺形は表面の単位胞で、通常この1辺を単位として表面超構造の名称が付けられます。Fig.6(a)の構造はあくまで理想であり、実際にSi(111)結晶表面を超高真空中で用意すると、表面原子は再構成(再結合)して 2×1 や 7×7 の長周期構造を持ちます。これらの表面に1原子層分の銀を室温蒸着し、その後520~600で試料を加熱するとさらに再構成して $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 周期になります。Fig.6(b)はそのSi(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面の原子構造モデルで、図中の単位胞の一边はFig.6(a)のものの $\sqrt{3}$ 倍です。Fig.6(b)は、通称"Inequivalent Triangle (IET)"モデルと呼ばれ、特徴は単位胞内に3つの銀原子があり、それらが大小2つの三角形を形成しています[16]。Fig.6(c)はこの原子構造の断面図で、最外層のみがAgとSiから成るのに対して、それ以下の層ではSiだけのダイヤモンド構造です。

さてこのSi(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面の電子構造(バンド構造)ですが、下地Siが半導体であるのに対してこの単原子層は自由電子的な金属バンドを持ちます。Fig.7(a)は上記で説明したARPES測定によって得た表面とバルクのバンド分散図です。図中、明るい部分(光電子強度の強いところ)にバンドが存在し、それらの分散曲線を辿ることができます。この内、重要なのはフェルミ準位(E_F)の近傍で、全体的にバンドの存在しない領域(黒い領域)が広が

り、これは Si 下地基板の半導体バンドギャップに対応します。しかし波数(k_x)が $1.1 \text{ \AA}^{-1}$ の辺りでは E_F を横切る(金属)バンドが存在し、これは $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ 表面由来のものです。この金属バンドを詳細に調べたのが Fig.7(c)でそのバンド分散は放物線的(自由電子的)であり、バンドが E_F を横切るときの値、つまりフェルミ波数(k_F)はおおよそ $0.1 \text{ \AA}^{-1}$ となっています。

このように Si などの半導体にはフェルミ面はありませんが、その表面上における金属的な表面超構造や金属(超)薄膜などは、下地のバンドギャップ内に金属バンドすなわちフェルミ面を形成します。これらフェルミ準位の電子状態は基板のバンドとは独立しており、それぞれ固有の低次元電子系を成しています。それでは、先の $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ 表面を含めた様々な金属表面超構造のフェルミ面について、先に説明した角度分解光電子分光法でマッピングした結果を Fig. 9 に示します。Figure 8(a)は $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ 表面の(擬)1 次元フェルミ面です。この表面は 130K 以下に冷却すると $\text{Si}(111)8\times 2\text{-In}$ 表面にパイエルス転移をします[20]。この相転移はフォノン振動数(q)が $q=2k_F$ という(nesting)条件を満たすときに発現するのですが、Fig.8(a)から分かるように 1 次元系の場合フェルミ直線上の電子全てが 1 つのフォノン振動数とこの条件を満たしています。そのため相転移が起こりやすいことが理解できます。Figure 8(b)は先に説明した $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ の金属バンドでフェルミ面が円形になっており、この表面超構造は等方的な 2 次元電子系を成していることが分かります[21]。尚、フェルミ面(フェルミ円)は理論上各ブリルアン・ゾーンに存在するのですが、Fig.8(b)の第一ブリルアン・ゾーンでは観測されません。これは光電子放出過程における電子波の干渉効果によって説明することができます[22]。そのため、実際の光電子分光実験では広い波数領域を、できるだけ多くのブリルアン・ゾーンを含むように測定します。Figure 8(c,d)の六角形のフェルミ面はそれぞれ $\text{Ge}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Sn}$ 表面と discommensurate $\text{Si}(111)5.55\times 5.55\text{-Cu}$ 表面のものです[23]。六角形には対になった直線部が 3 組あるので、Fig. 8(a)の $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ 表面と同様にパイエルス転移を発現するか、現在研究されています。Figure 8(e)は $\text{Si}(111)7\times 7$ 清浄表面上の Bi 超薄膜のフェルミ面です[24]。図のように中心に六角形の小さなものとその横に楕円形のものが見えます。Bi のように重い原子で構成された結晶では、強いスピン・軌道相互作用が存在し、その結果 Rashba 効果によって金属バンドがスピン分裂します。これら 2 種類のフェルミ面はその効果から生まれたもので、それぞれバンドの電子は異なるスピンを持っています。

4. 固体表面上金属低次元構造のフェルミ面

最後に最も基本的な物性である電子輸送現象とフェルミ面との関係について、この表面超構造を例に説明したいと思います[21,25]。

まず先に紹介した $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ 表面の STM 像を Fig.9(a)に示します。白線で描いたユニットセル内に 1 つの明点が見え、これは Fig.9(b)の構造モデルの小さい方の Ag の 3 角形に対応します。この表面に Ag などの貴金属原子を少量(<0.1ML)蒸着しますと、Fig.9(b, c)

のように吸着原子から成るクラスターが表面に点在します。そしてさらに蒸着量を増やすと Fig.9(d)のようにこれらクラスターは $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 周期的に秩序正しく配列し、すなわち Si(111) $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -Ag 表面が形成します。尚この $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 超構造の原子構造モデルはまだ議論されていますが、最近報告された STM と陽電子回折の研究から提唱されたものが正しいようです[26,27]。

さて、このような原子吸着に伴う電気伝導度の変化を、4 端子法による電気伝導測定で調べた結果を Fig.10 に示します[28]。挿入図のように、本 4 端子測定では試料両端から電流を流してその電圧降下を 2 本の電極プローブで測定するので、測定結果では各電極の接触抵抗を無視することができます。また電気伝導測定は蒸着中(*in situ*)に行いました。Fig.10 に示しているように Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上に貴金属原子(Cu, Ag, Au)を吸着すると、電気伝導度は増加し、 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 超構造が形成するときに最大値となります。このように高い表面電気伝導度と Si(111) $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -Ag 表面との間には密接な関係があります。

Figure 11 は Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面上への Ag 吸着に伴うフェルミ面の変化を光電子分光でマッピングしたものです。Fig.11(a)の Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面のフェルミ面は Fig.8 で説明したように円状になっています。この表面に 0.07ML の Ag を吸着すると、このフェルミ円が大きくなります(Fig.11(b))。フェルミ面の増大は Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面状態バンドに電子がドーピングされたことに対応します。フェルミ面の面積からその電子数が計算でき、ちょうど吸着 Ag 原子 1 個当たり 1 個の電子が表面状態バンドに移動していることが分かりました。さらに Ag 原子を吸着させ、その蒸着量が 0.14ML に達すると Si(111) $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -Ag 表面が形成します。フェルミ円はさらに大きくなりますが、同時に $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 周期も表面に生まれたので、波数空間は $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ ブリルアン・ゾーンと変化し、表面状態バンドも各ブリルアン・ゾーンに割り当てられます(Fig.11(c))。

このように、表面電気伝導度の増大は、電流を担う表面伝導電子の増加で説明することができます。定量的な解析をするには、半古典論では電気伝導率とフェルミ面の関係を示す Boltzmann 方程式を用います[1]。自由電子的なバンドの場合、この式は d 次元系では以下のように単純になります。

$$\sigma = e^2 N(E_F) v_F^2 \tau / d \quad (1.9)$$

ここで $N(E_F)$ はフェルミ準位の状態密度で 2 次元では $N(E_F) = \frac{m_e^*}{\pi \hbar^2}$ です。またフェルミ

速度は、 $v_F = \frac{\hbar k_F}{m_e^*}$ なので、電気伝導率 σ は結局有効質量 m_e^* 、フェルミ波数 k_F 、そして緩和時間 τ のみで決まります。 m_e^* と k_F は ARPES 測定から得られたバンド分散とフェルミ面から決定でき、また τ も高分解能電子分析器を用いた ARPES 測定から見積もることができます。このように、ARPES データのみから電気伝導率を直接比較することができ、実際上記の Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag から Si(111) $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -Ag への相転移に伴う変化は定量的にも一致します[21]。

5. まとめ

本稿では、金属物性を支配するフェルミ面について、様々な実験的な決定方法を紹介しました。今回紹介した手法及び特徴を表にまとめました。今後院生の皆さんは、各人で多種多様な物性研究を行うと思います。その際フェルミ面を知る必要がありましたら、各測定方法の利点を活かして調べてください。そして“フェルミオロジー”を存分に楽しんで下さい。

References

- [1] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, (Saunders College, 1976).
- [2] 金道浩一「強磁場コラボラトリー計画」日本物理学会誌 **62**, 188 (2007).
- [3] H. Tanaka, M. Tokumoto, S. Ishibashi, D. Graf, E.S. Choi, J. S. Brooks, S. Yasuzuka, Y. Okano, H. Kobayashi, and A. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 10518 (2004).
- [4] 家 泰弘「岩波講座物理の世界 (物質科学の展開 2) 量子輸送現象」(岩波書店、2002)
- [5] M. J. Cooper, *Rep. Prog. Phys.* **48**, 415 (1985).
- [6] N. Hiraoka, T. Buslaps, V. Honkimäki, T. Nomura, M. Itou, Y. Sakurai, Z. Q. Mao, and Y. Maeno, *Phys. Rev. B* **74**, 100501(R) (2006).
- [7] 永井康介、長谷川雅幸「自己探索プローブである陽電子による物質内部のナノ領域分析」日本物理学会誌 **60**, 842 (2005).
- [8] D. G. Lock, V. H. C. Crisp, and R. N. West, *J. Phys. F: Metal Phys.* **3**, 561 (1973).
- [9] 匂坂康男「角度分解紫外光電子分光」放射光 **3**, 69 (1990).
- [10] S. Hüner, *Photoelectron Spectroscopy*, (Springer, Berlin, 1995).
- [11] J. Osterwalder, *Surf. Rev. Lett.* **4**, 391 (1997).
- [12] A. Sekiyama, T. Iwasaki, K. Matsuda, Y. Saitoh, Y. Onuki and S. Suga, *Nature* **403**, 396 (2000).
- [13] 伊達宗行監修「大学院物性物理 2」 強相関電子系を解明する実験方法-光電子分光 (藤森淳)、(講談社サイエンティフィック、1996) p.321.
- [14] 奥田太一「スピン分解光電子フェルミ面マッピング」放射光 (印刷中) ; J. Osterwalder : *Spin-Polarized Photoemission, Lect. Notes Phys.* **697**, 95 (2006).
- [15] 長谷川幸雄「STM/STS による表面電子定在波の直接観察」固体物理 **29**, 298 (1994).
- [16] 松田巖、長谷川修司「単原子ステップを通過する表面自由電子」日本物理学会誌 **62**, 91 (2007).
- [17] L. Petersen, P. T. Sprunger, Ph. Hofmann, E. Lægsgaard, B. G. Briner, M. Doering, H.-P. Rust, A. M. Bradshaw, F. Besenbacher, and E. W. Plummer, *Phys. Rev. B* **57**, R6858 (1998).

- [18] T. Aruga, Surf. Sci. Rep. **61**, 283 (2006).
- [19] 長谷川修司「シリコン表面超構造の物理—2次元および1次元金属—」日本物理学会誌 **54**, 347 (1998).
- [20] H. W. Yeom, S. Takeda, E. Rotenberg, I. Matsuda, K. Horikoshi, J. Schaefer, C. M. Lee, S. D. Kevan, T. Ohta, T. Nagao, and S. Hasegawa, Phys. Rev. Lett. **82**, 4898 (1999).
- [21] I. Matsuda, T. Hirahara, M. Konishi, C. Liu, H. Morikawa, M. D'angelo, S. Hasegawa, T. Okuda, and T. Kinoshita, Phys. Rev. B **71**, 235315 (2005).
- [22] T. Hirahara, I. Matsuda, and S. Hasegawa, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **2**, 141 (2004).
- [23] H.-J. Neff, I. Matsuda, T. Greber, and J. Osterwalder, Phys. Rev. B **64**, 235415 (2001).
- [24] T. Hirahara, T. Nagao, I. Matsuda, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, Yu. M. Koroteev, P. M. Echenique, M. Saito, and S. Hasegawa, Phys. Rev. Lett. **97**, 146803 (2006).
- [25] I. Matsuda and S. Hasegawa, “*Fermiology and transport in metallic monatomic layers on semiconductor surfaces*”, Topical Review Article in the Fermi Surfaces Special Issue of J. Phys. Cond. Mat. (in press).
- [26] Y. Fukaya, A. Kawasuso and A. Ichimiya, Surf. Sci. **600**, 3141 (2006).
- [27] C. Liu, I. Matsuda, M. D'angelo, and S. Hasegawa, Phys. Rev. B **74**, 235420 (2006).
- [28] S. Hasegawa, X. Tong, S. Takeda, N. Sato, and T. Nagao, Prog. Surf. Sci. **60**, 89 (1999).

Figure Table Captions

Figure 1 Fermi surfaces of bcc Na and fcc Ag crystal drawn in each reduced Brillouin zone. Alphabets represents symmetry points of the Brillouin zone.

Figure 2 Fermi surfaces in various dimensions. (a) isotropic three-dimensional (3-D) sphere. (b) isotropic two-dimensional (2-D) cylinder. (c) anisotropic (hexagonal) 2-D cylinder. (d) one-dimensional (1-D) sheet. (e) quasi-1-D sheet.

Figure 3 (a) Schematic drawings of Fermi surfaces describing Eq.(1.1) in the text. Directions of magnetic fields and the corresponding extremal cross-sectional area are colored in orange and purple for k_x and k_y directions, respectively. (b) Illustration of a Fermi surface of a fcc Ag crystal. When magnetic field is applied along the $\langle 111 \rangle$ axis, the corresponding extremal cross-sectional area are enclosed with “neck” and “belly”. (c) A simulation of de Haas-van Alphen oscillations in silver with the magnetic field along a $\langle 111 \rangle$ direction.

Figure 4 (a) An experimental set-up for a “conventional” photoemission spectroscopy measurement with a rotational spectrometer. An analyzer is scanned along two orthogonal directions (θ_A, θ'_A) to obtain ARPES spectra. An $\mathbf{n}$ vector points the surface normal direction. (b) An experimental set-up for a “modern” photoemission spectroscopy measurement with an ultra-high resolution spectrometer. A sample is rotated in polar (θ_M) and azimuth (ϕ_M) angles to obtain ARPES spectra.

Figure 5 Schematic view of the refraction of photoelectron at the surface potential step.

Figure 6 Plan views of (a) ideal Si(111)1×1 model and (b) inequivalent triangle (IET) structure model of Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag. A red circle represents a Ag atom. (c) Crosssectional view of the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface.

Figure 7 (a) A gray-scale band dispersion image of Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag obtained by angle-resolved photoemission spectroscopy along the $[\bar{1}10]$ axis. (b) A schematic drawing of the surface Brillouin zone (SBZ) of $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$. A region of Fermi surface mapping in Fig.11 is depicted as shaded area. (c) Gray-scale band diagram along the $[\bar{1}\bar{1}2]$ direction, around a center of the 2nd $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ - SBZ ($\bar{\Gamma}_{\sqrt{3}}$). It is to note that symmetry points for SBZ is expressed as $\bar{\Gamma}$ instead of Γ for bulk crystal in Fig.1.

Figure 8 Photoemission Fermi surfaces of various surface superstructures and quantum films on semiconductor substrates. (a) Si(111)4×1-In taken with a 137 mm Perkin-Elmer Omni IV spectrometer. (b) Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag with a Gamdata-Scienta SES-100. (c) Ge(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Sn with VG ADES-400. (d) discommensurate Si(111)"5.55×5.55"-Cu with VG ESCALAB 220. (e) Quantum Bi(111) film with a Gamdata-Scienta SES-100.

Figure 9 STM images of (a) a Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface, (b) a Ag adatom (upper left) and a Ag nanocluster (center), composed of three Ag adatoms, on the $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface, (c) the $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface covered with Au nanoclusters of 0.02 ML coverage, and (d) a Si(111) $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -Ag surface taken at 65 K.

Figure 10 The surface conductivity changes ($\Delta\sigma$) of a silicon wafer during intermittent deposition of various noble-metal adatoms on the $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ ($\sqrt{3}\text{-Ag}$) surface[28]. The $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ electron diffractions are observed at coverages of the maximum $\Delta\sigma$. (Inset) A schematic drawing of the experimental setup for the electronic transport measurement with a silicon wafer. A pair of tantalum (Ta) clamps is for the current source and a pair of tungsten (W) wire-contact electrodes is for voltage probes. The probe spacing was about 1 cm for the longitudinal voltage drop (ΔV) measurements. Electron beam is irradiated on a sample surface to observe reflection high-energy electron diffraction patterns. Deposition is possible during the conductivity measurement.

Figure 11 Evolutions of the Fermi rings by Ag deposition on the $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ at ~ 120 K. The additional Ag coverage is (a) 0 ML [the pristine $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$], (b) 0.07 ML, and (c) 0.15 ML [the $\sqrt{21}\times\sqrt{21}\text{-Ag}$], respectively. The SBZs of 1×1 and $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, Fig.5(b), are drawn as gray and white lines, respectively[21].

表：本稿で紹介したフェルミ面決定法の比較

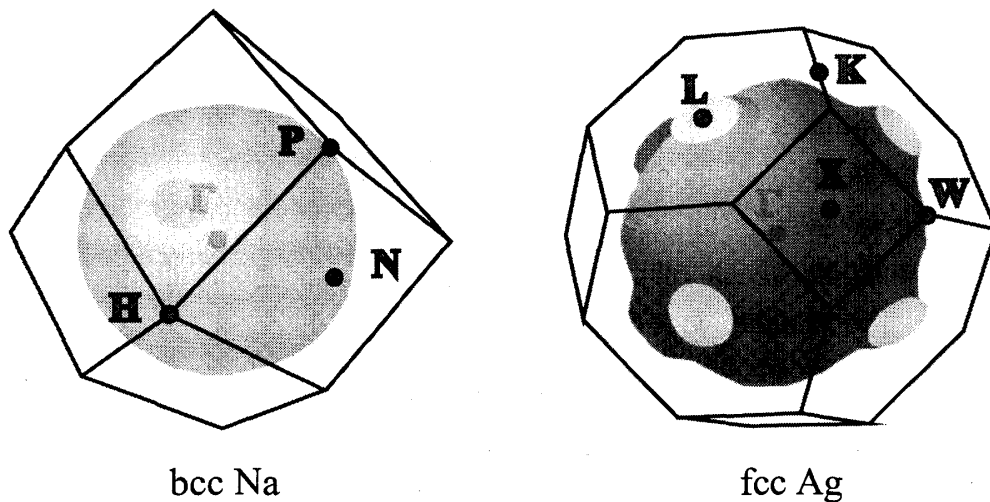


Fig.1

Fermi surfaces
of various dimensions

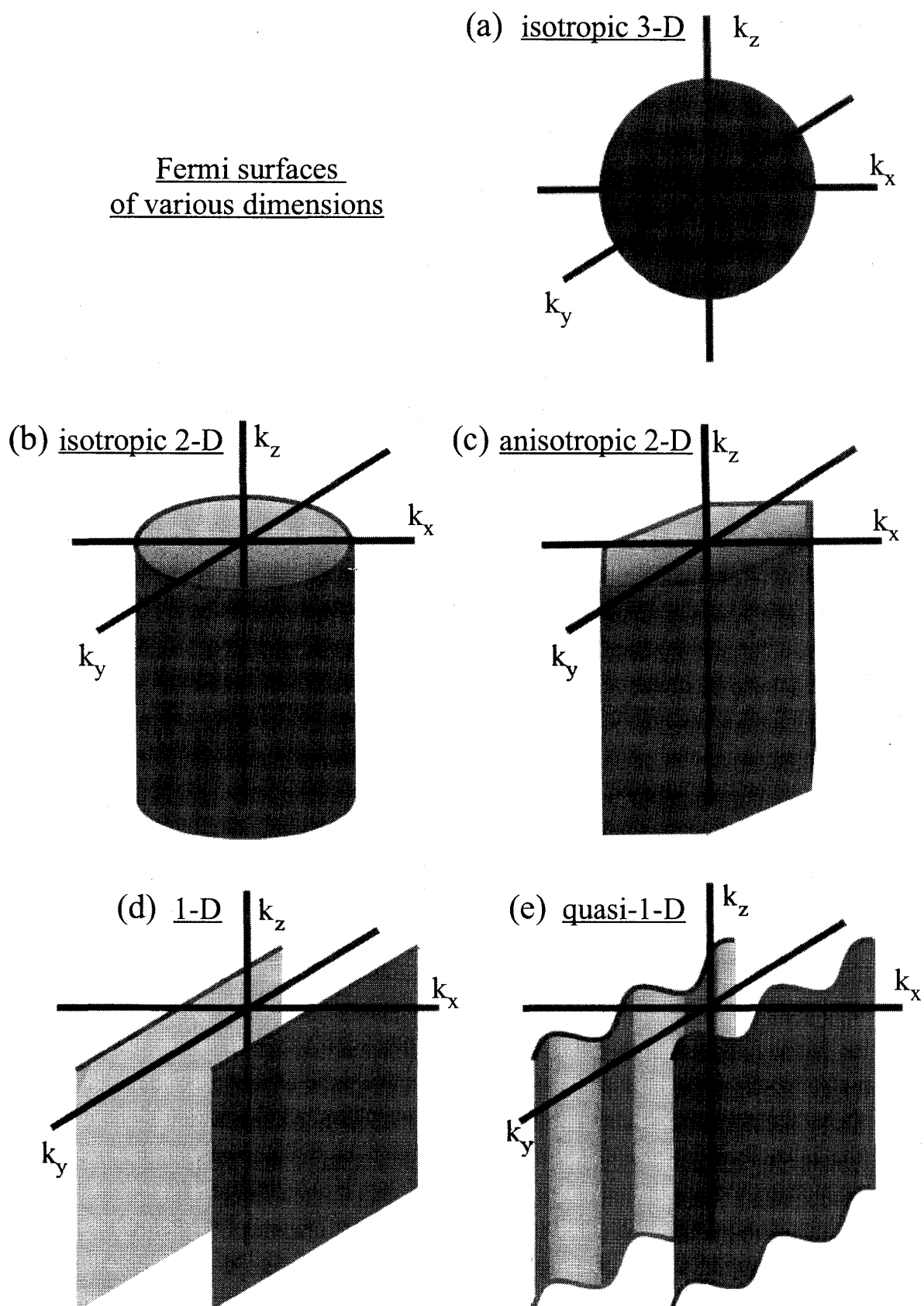


Fig.2

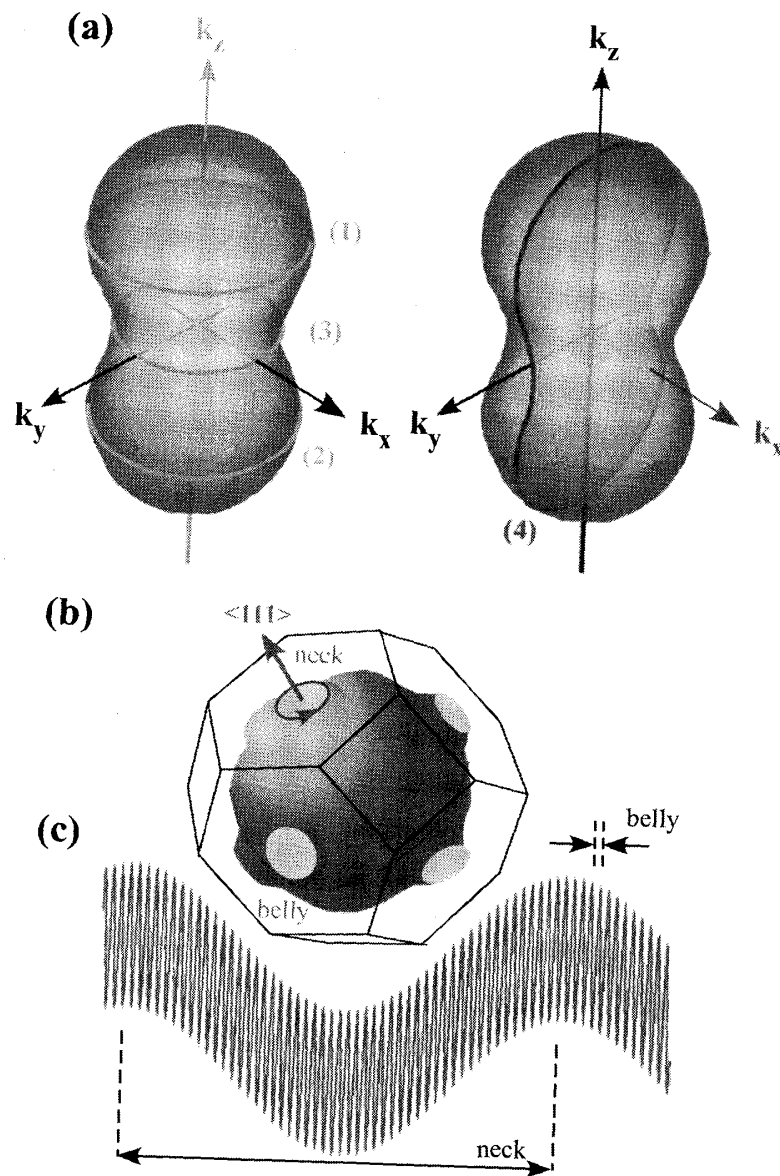


Fig.3

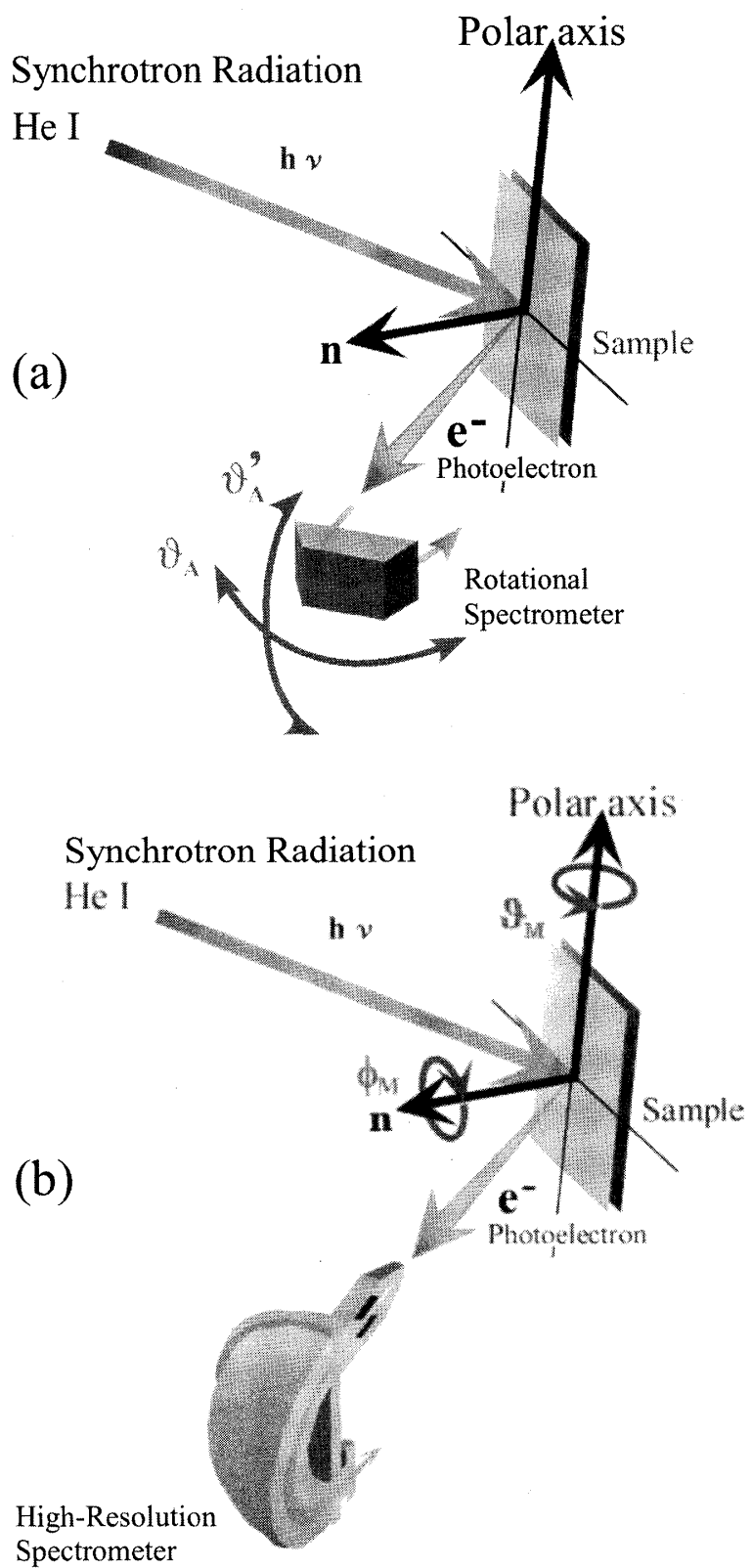


Fig.4

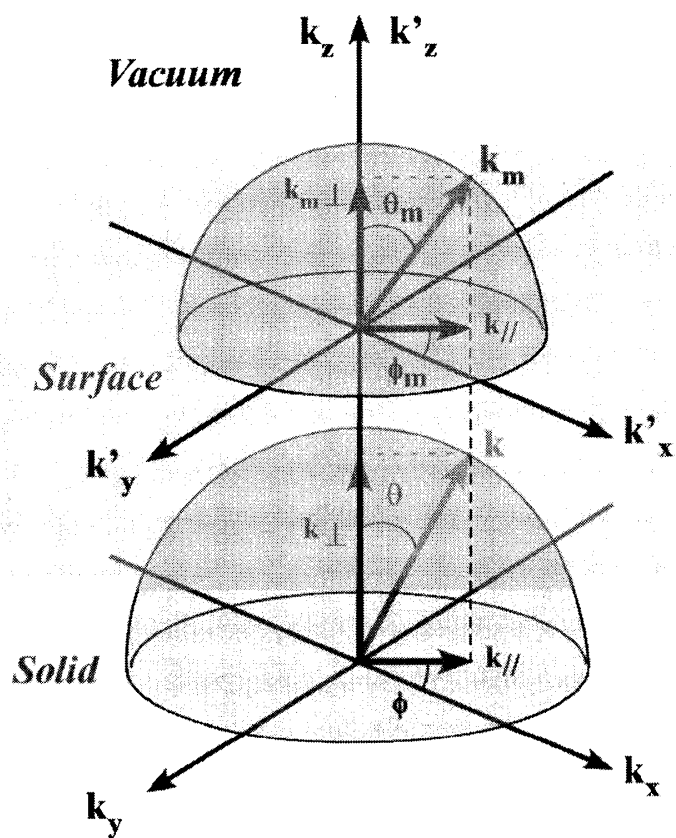


Fig.5

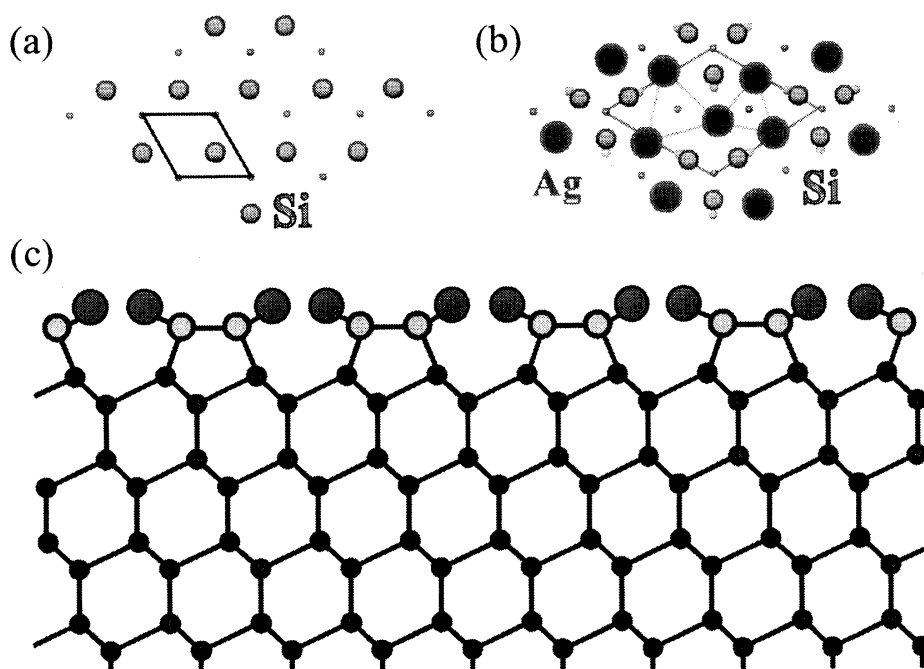


Fig.6

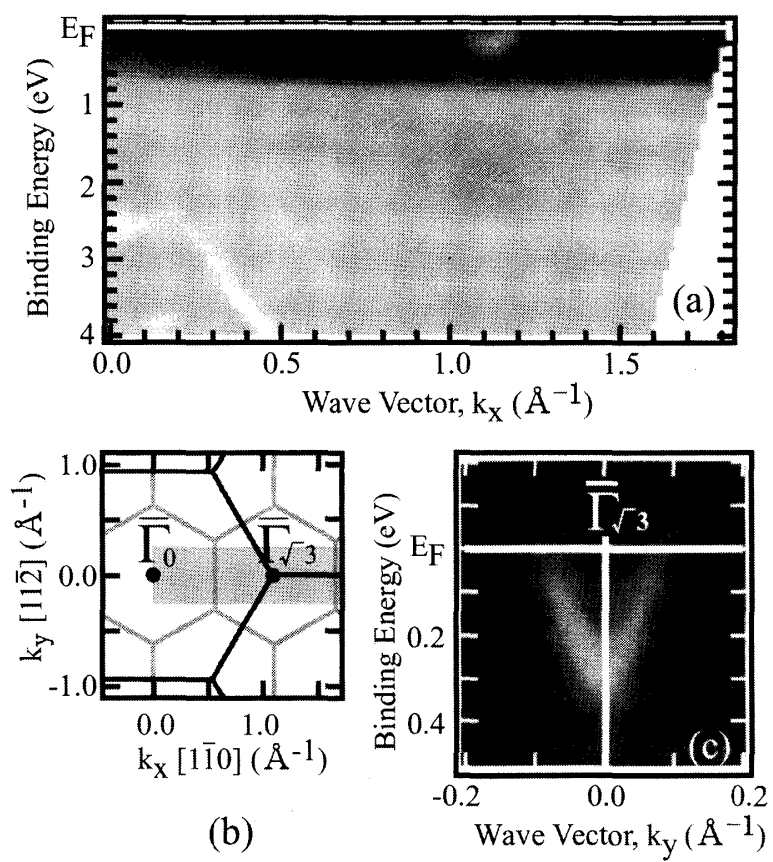


Fig.7

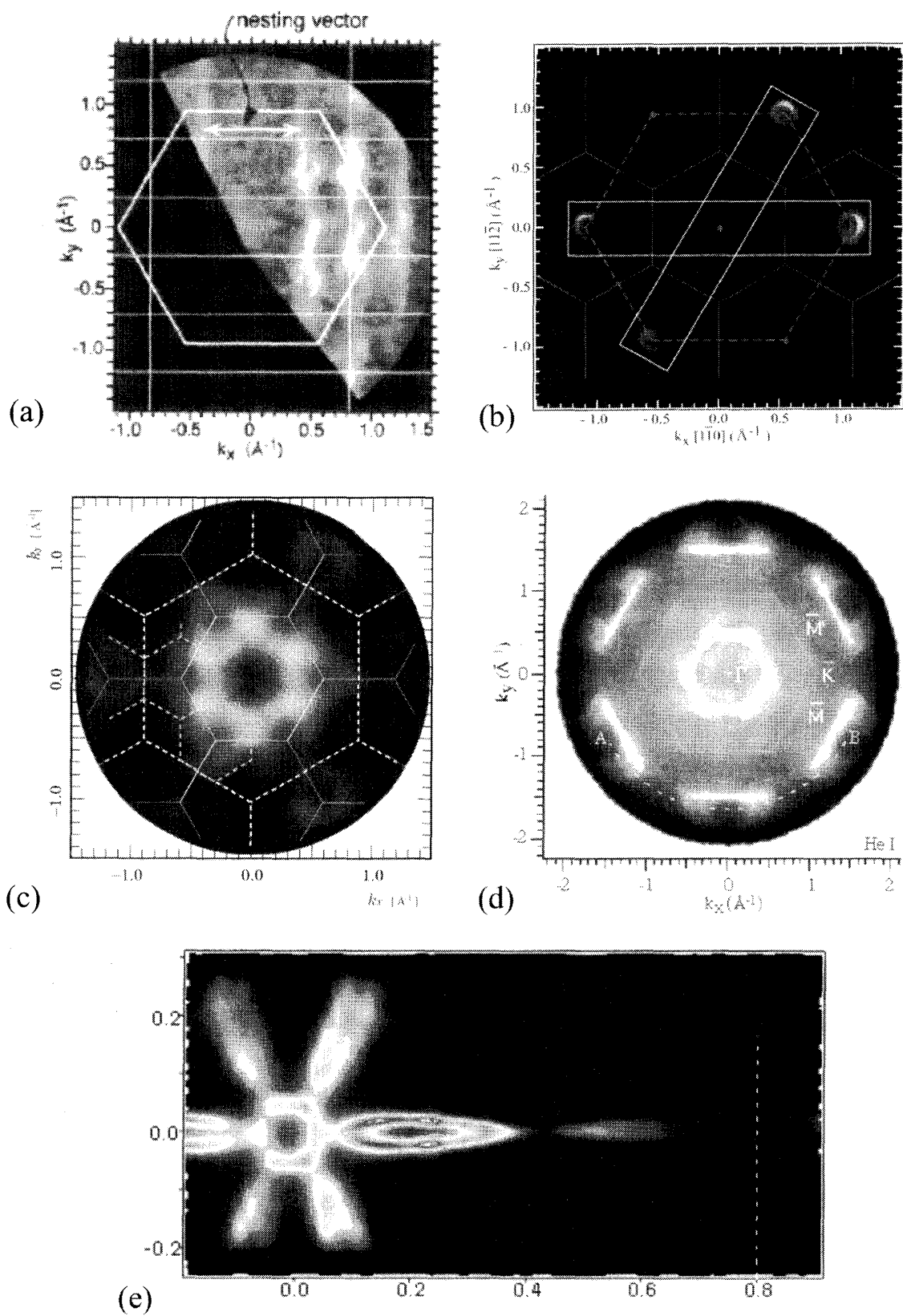


Fig.8

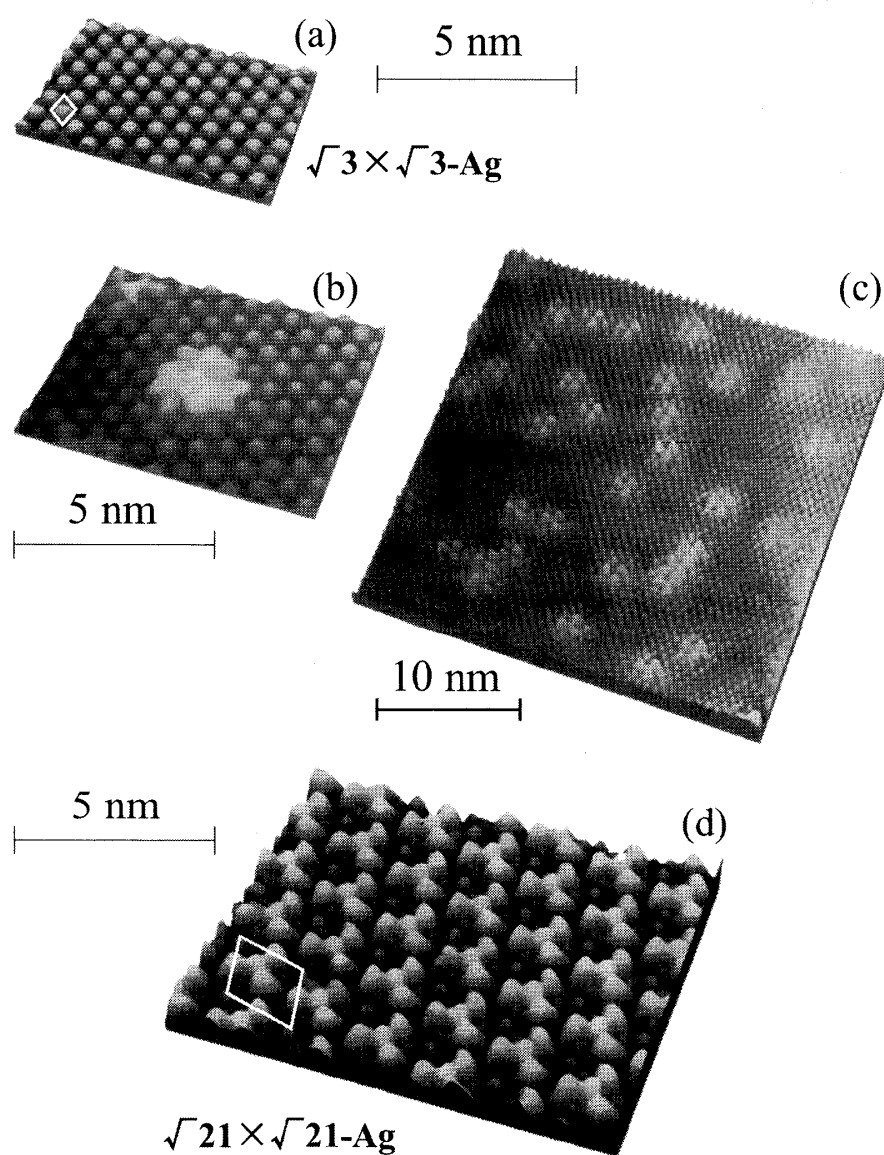


Fig.9

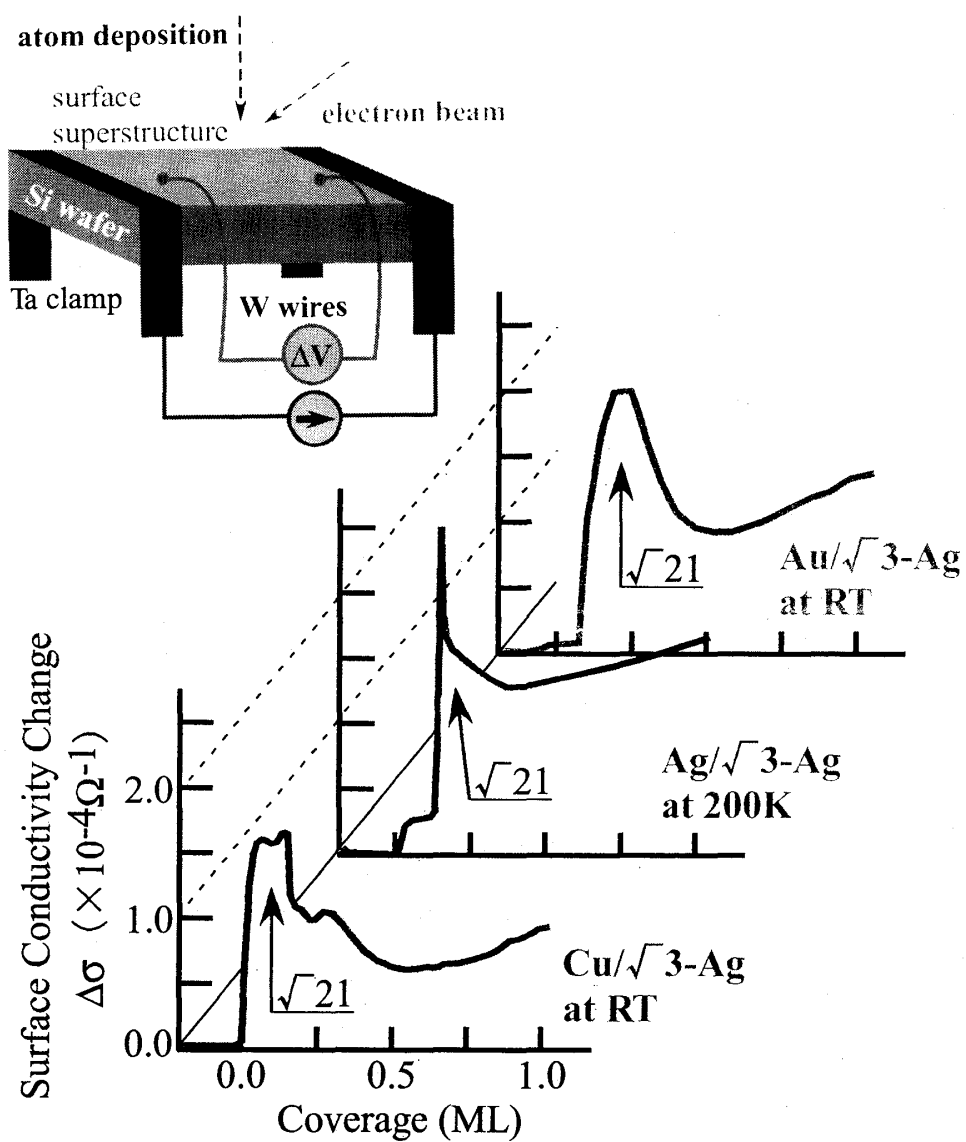


Fig.10

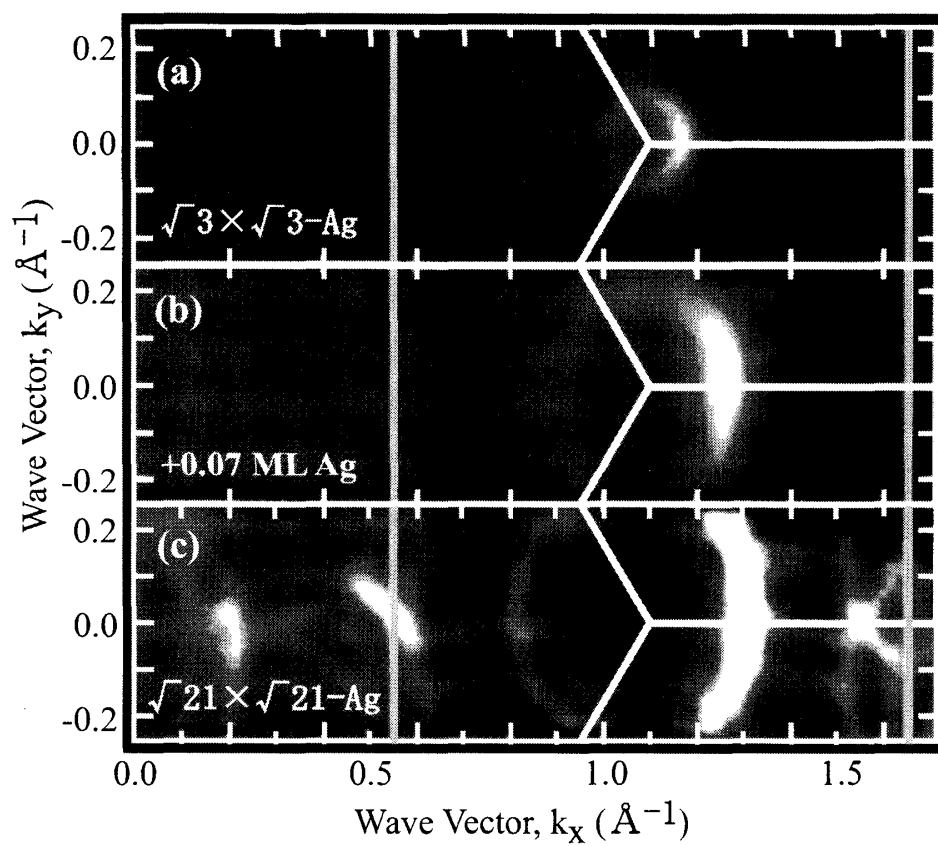


Fig.11

本稿で紹介したフェルミ面決定法の比較

手法	入力	出力	測定条件	プローブ深さ	フェルミ面決定法	特徴
量子磁気振動 (ド・ハース・ファン・アルフェン効果 シュブニコフ・ド・ハース効果)	強磁場	磁化率、電気抵抗	強磁場、極低温		1次元データを収集によるフェルミ面の再構築	量子ホール効果が同時測定できる。 Berry's位相などの情報も得られる。
コンプトン散乱	約100keVのX線 (γ 線)	コンプトン散乱したX線 (コンプトン・プロファイル)	放射線源、 高エネルギー放射光源	100-1000 μ m	1次元データを収集によるフェルミ面の再構築	透過性に優れているのでバルクの測定に適している。 光の偏光度を利用すると磁気情報も得られる。
陽電子対消滅	陽電子	2本の γ 線	放射線源	100~200nm	1,2次元データを収集によるフェルミ面の再構築	陽電子の「自己探索性」により固体中に埋め込まれたサブnm~数nm程度の超微小クラスターの測定に適している
角度分解光電子分光	真空紫外光~硬X線	光電子	超純真空	0.5~10nm	フェルミ面の直接マッピング	励起光源の波長によって、プローブ深さを調整できる。 スピン分解もできる。
走査トンネル顕微鏡	トンネル電流	微分コンダクタンス	超高真空	表面第一層 (<0.3 nm)	STM像のフーリエ変換	原子レベルの空間範囲($0.1\sim1\text{nm}^2$)での決定が可能である。