

In/Cu(001)表面における電荷密度波相転移

Charge-density-wave phase transition on In/Cu(001)

八田 振一郎

京都大学大学院理学研究科化学専攻

S. Hatta

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University

1. はじめに

十分に制御された固体結晶表面を作成することができるようになって以来、結晶表面は低次元系としてその電子物性に興味を持たれてきた。さらに、種々の基板(組成, 面指数 etc)と吸着元素の組み合わせにより表面でのみ形成される“表面物質”は新しい低次元物質系として物質探索とその物性の評価が盛んに行われている。このような表面物質について、バルク低次元物質において注目されてきた電荷密度波 (Charge-Density Wave, CDW) 状態とそれにとまなう金属-絶縁体転移が現れるのかということには、応用への展開の可能性も含めて興味を持たれてきた。しかし現在までに表面 CDW として報告された系はようやく十数例に達した程度であり、十分理解されているとは言い難い状況にある。その中で Cu(001)表面に金属(In, Sn, Tl)を吸着させた複数の系で CDW が報告されていることは注目される[1-3]。ここでは我々のグループで行った In/Cu(001)表面の CDW と相転移に関する最近までの研究成果と、それにより明らかになった金属表面の CDW の特色について紹介する。

2. 低次元系の応答関数と CDW 状態

CDW 状態を特徴付ける要素は、(1) 周期的な格子歪み(Periodic Lattice Distortion, PLD)、(2) エネルギーギャップ、そして (3) CDW である[4]。簡単な説明では、PLD による格子系のエネルギー損をエネルギーギャップの形成によるエネルギー利得が上回るときに CDW 状態が金属状態に代わる基底状態として選択される、となる。これをもう少し具体的に個々の要素の成り立ちが分かるように説明する。

フォノンの励起により正の電荷を帯びたイオン核が動けば、系全体の静電的なエネルギーを下げるために、電子系はイオン核の周辺に誘起電荷を生じさせる。誘起電荷による遮蔽の強さは応答関数 $\chi(\mathbf{q})$ ($\mathbf{q}$, 波数ベクトル) に比例する。 $\chi(\mathbf{q})$ は相対するフェルミ面 (の一部分) 同士を平行移動により重ねることができる特定の波数ベクトル (ネスティングベクトル, $\mathbf{q}_n$) において大きな値をとる。一次元自由電子の例はこの条件が完全な場合である。一般に高次になるほどフェルミ面のネスティングは起こりにくくなるが、図 1 中に示した二次元フェルミ

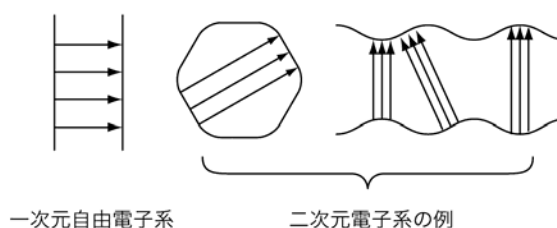


図 1 フェルミ面とネスティングベクトルの例。

面の場合にも $\chi(\mathbf{q})$ はいくつかの $\mathbf{q}_n$ においてピークをもつ。そのネスティングベクトル $\mathbf{q}_n$ と等しい波数を持つフォノンの振動（エネルギー）は遮蔽効果により強くソフト化される。結果として、フォノンの分散曲線にディップが生じる。これは「巨大コーン異常 (Giant Kohn anomaly)」として知られている。

遮蔽効果が非常に強い、すなわち $\chi(\mathbf{q})$ が十分大きい場合には、フォノンの振動が固定され ($\omega \rightarrow 0$)、イオン核は金属状態の平衡位置からずれた位置に固定される。再配置された電子系は CDW を形成する。PLD と CDW が協同的に形成するポテンシャルは新たなブリルアンゾーン境界を作り、そこにエネルギーギャップが生じる。half-filled の一次元金属の例を図 2 に示す。

ギャップの大きさ 2Δ は電子-格子相互作用 λ によって決まる。 λ は一般に波数ベクトルに依存する。波数空間における λ の構造は CDW 状態の安定性を決定する重要な要素である。単純にフェルミ波数で決まる周期をもたない格子整合 CDW 相は電子-格子相互作用が強い系の特徴の一つと考えられる。

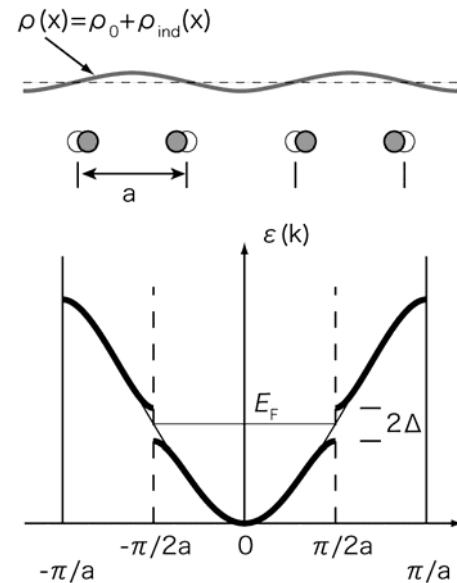


図 2 PLD と CDW, エネルギーギャップ 2Δ が形成された状態の模式図。

3. 電子格子相互作用と相転移

応答関数 $\chi(\mathbf{q})$ のピーク値は温度が上昇すると電子系のエントロピーの増大により小さくなる。その結果、遮蔽効果が弱まり、エネルギーギャップの大きさ Δ が小さくなる。平均場理論によると、一次元電子系における χ は超伝導に対する BCS 理論のギャップ方程式から導かれるものと同じ温度依存性を Δ に与える。このとき Δ は CDW 状態の秩序パラメーターであり、 $\Delta=0$ となる温度を電子系の転移温度 T_{ce} と呼ぶ。フェルミ準位においてギャップが開いた電子系のエントロピーが 300 K 程度の温度において十分作用する条件は、100 meV 程度までのエネルギーギャップである。このような振る舞いを示す CDW を弱結合型 CDW (Weak-coupling CDW, WCDW) と呼ぶ。

一方、電子-格子相互作用が強い場合には、自由エネルギーに対する格子エントロピー寄与が無視できなくなる[5,6]。格子エントロピーの増大は、CDW の位相のゆらぎ（無秩序化）を引き起こす。格子の効果による転移であること示すため、この転移温度を T_{cl} と表す。CDW の相関長 ξ_{CDW} を導入すると、これは CDW の位相がそろったドメインの平均スケールを表す。このような CDW 状態では、 Δ はローカルな秩序パラメーターとなる。 $\Delta=0$ となるのは、 T_{cl} より高温、絶対零度でのギャップサイズで決まる T_{ce} に達したときと考えられるが、 ξ_{CDW} が小さくなったときに電子系がどのような影響を受けるのかということについてははっきりとした予想は難しい。格子

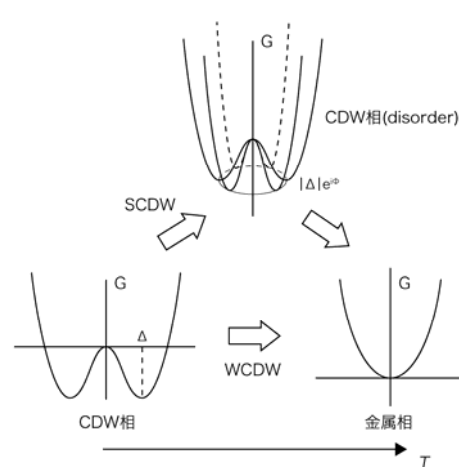


図 3 電子格子相互作用の強さによる予想される相転移のシナリオの違い。

エントロピーの効果を無視できないタイプの CDW を強結合型 CDW (Strong-coupling CDW, SCDW) と呼ぶ。

WCDW と SCDW が示す相転移と各相での自由エネルギーを模式的に図 3 に示す。1996 年以降において精力的な研究が行われてきた代表的な表面 CDW 系である Sn(Pb)/Ge(111) 表面の相転移は、X 線光電子分光法や第一原理計算など様々な手法による研究から、格子の秩序-無秩序転移であるとされている。また、これまでに単結晶表面および金属吸着表面において報告された表面の CDW 系は、基板結晶面に対して整合な格子を持つものばかりであった。これらの結果は SCDW の特徴の一部を示しているが、電子系および格子それぞれの相転移についての詳細な実験は行われてこなかった。

4. In/Cu(001) 表面における $c(4\times 4) \leftrightarrow p(2\times 2)$ 相転移

In/Cu(001) 表面系では、In の被覆率によって室温で 3 つの異なる秩序相が形成される[7]。それぞれ温度による可逆的な相転移を示し、フェルミ面の測定などから低温相は CDW 状態であることが示されている。この中で、良好な結晶性をもつ試料が安定して作成できる、In の被覆率が 0.63 の $c(4\times 4)$ 表面の相転移に注目した。図 4 に $c(4\times 4)$ 表面の原子構造を示す[8,9]。In 原子は二種類の吸着配置にあり、一つは 4 配位サイト、他の四つは 4 配位サイトから少しずれた位置にある。

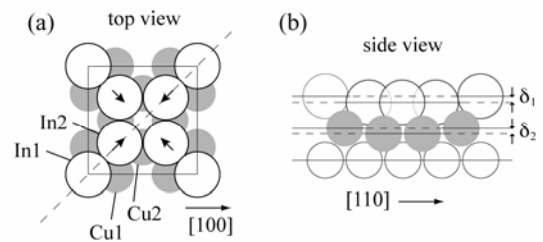


図 4 In/Cu(001)- $c(4\times 4)$ 表面の原子構造。(a) 上からの視点。実線の四角は単位格子、矢印は 4 配位サイトからのずれを表す。(b) 側面からの視点。

図 5(a) に角度分解光電子分光法 (Angle-resolved photoelectron spectroscopy, ARPES) によって測定された二次元フェルミ面を示す。濃く太い線は、バルクの sp -バンドによるフェルミ面であり、その周囲に細い円が表面状態のフェルミ面である。円上のフェルミ面は、表面状態が二次元自由電子系に近いことを示唆している。第一ブリルアンゾーン内に逆格子ベクトルにしたがってずらしたフェルミ面とネスティングベクトルが描かれている。ゾーン境界とフェルミ面が重なる限られた領域でのみ、 $c(4\times 4)$ 相において大きなエネルギーギャップが開いている[10]。

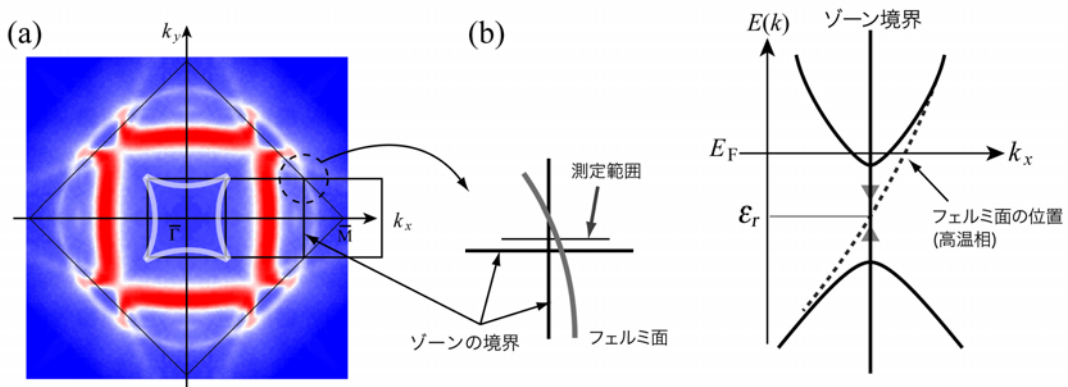


図 5 (a) フェルミ面の測定結果。 $\bar{M}$ 点周りにおいて $c(4\times 4)$ のブリルアンゾーン境界をなぞるように表面状態フェルミ面の円弧が見える (b) 表面状態のバンドの測定範囲とフェルミ準位に対するバンドの位置の予想

5. 電子状態の相転移の ARPES による実験の結果

CDW ギャップ Δ の温度依存性と転移温度 T_{ce} を正確に測定するには、 Δ に関してしばしば適用される仮定を外さなければならない。その仮定とは、ギャップを定義する下（低エネルギー側）および上（高エネルギー側）のバンドの上端と下端はフェルミ準位から対称に Δ だけ離れており、結果として全ギャップサイズを 2Δ とするものである。実際には CDW 相のゾーン境界にあたる波数ベクトルにおける金属相のバンドのエネルギーを基準として、その上下にギャップサイズを独立に取ることができる。基準とするエネルギーを δE 、そこから下側のバンドの上端までを Δ_l 、上側については Δ_u と呼ぶことにする。我々が用いた ARPES は占有電子状態についてバンド構造を決定する測定法である。そこで、 δE がフェルミ準位 E_F よりも低くなる場所で表面状態のバンドの温度変化を測定した。図 5(b) において、この実験条件を模式的に表した。

図 6(a) にバンドの温度変化がよく分かる 3 つ温度 (305, 374, 460 K) での表面バンドの分散測定の結果を示す[11]。明るい帯が表面状態のバンドを表している。305, 374 K では、表面バンドは $c(4 \times 4)$ 相のゾーン境界 ($k_x = 1.30 \text{ \AA}^{-1}$) において折り返している。(注; 374 K の図ではバンド折り返しが見えづらいが、エネルギー軸にそってスペクトルを切り出し、ピークをトレースするとバンドの折り返しが確認できる) 一方 460 K では、 E_F を横切る金属的なバンドとなっている。(b) には、ゾーン境界でのスペクトルが並べられている。占有側に低温から見えている表面状態は、温度上昇とともにフェルミ準位側にシフトしている。365 K 以上においては、フェルミ準位近傍に新たにピークが現れ、405 K 以上では単独ピークとなったため、電子系の転移温度を $T_{ce} = 405 \text{ K}$ と決定した。

図 6(c) に上下のバンドのゾーン境界におけるエネルギーを温度について並べた結果を示す。下側のバンドの温度変化では、120 K から 350 K 付近までは緩やかながら単調に高エネルギー側へシフト

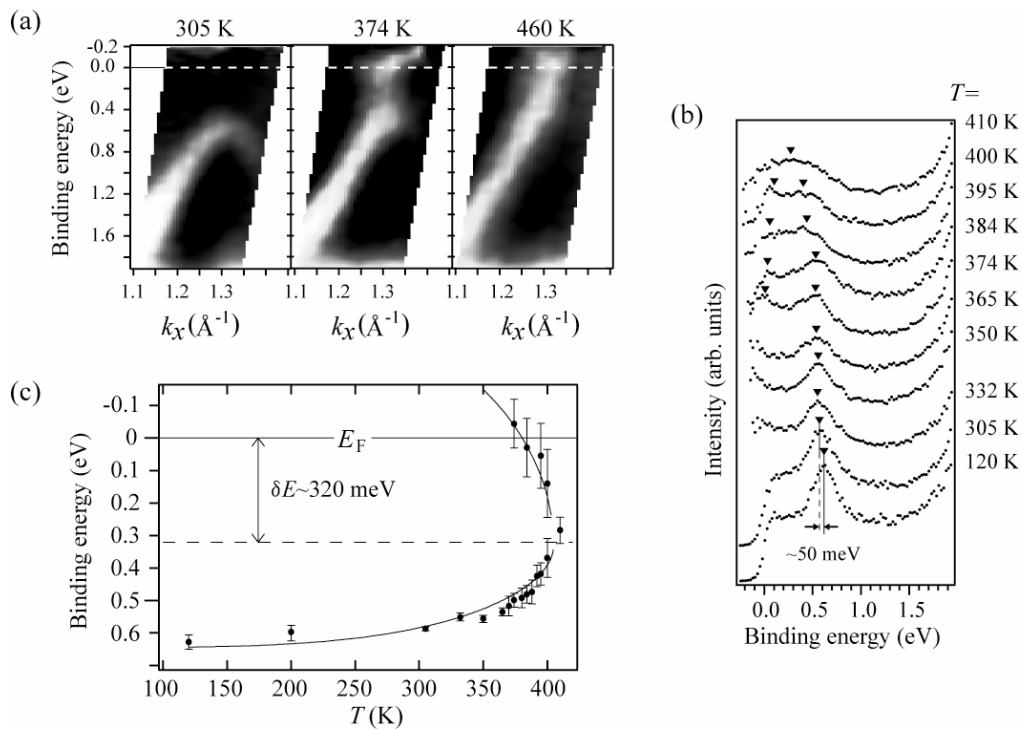


図 6 (a)表面バンドの温度変化の測定結果.半導体的なバンドから金属的なバンドへの遷移が分かる. (b)ゾーン境界でのスペクトル. 二つのピークが接近していく様子が分かる. (c)エネルギーギャップの温度依存性. データに重ねた曲線は BCS カーブによるフィッティングの結果.

トしていることが分かる．試験的に BCS 曲線をフィッティングした結果を実線で示した．低温側から転移点までよい一致が見られたが，転移点から 50 K 程度の領域で実験値の方がやや急な変化を示している．この解析の結果，0 K における Δ_l は 310 meV, Δ_u は 550 meV, そして δE は 320 meV と見積ることができた． δE の値は 460 K でのバンドからの予測と一致した． 2Δ に対応するギャップサイズは 860 ± 180 meV という結果を得た．

6. 構造相転移の表面 X 線回折による実験の結果

$c(4 \times 4)$ から $p(2 \times 2)$ への転移では， $c(4 \times 4)$ 表面の $(m/4)a + (n/4)b$ (m, n は奇数の整数， a, b は Cu(001) 表面の 2 次元単位格子の基本ベクトル) のスポットだけが消える．このスポットのプロファイルの温度変化から相転移のユニバーサリティクラスと相転移温度を決定する．相転移点近傍での熱力学量の温度変化に見られる臨界現象から臨界指数を決定することにより，相転移のクラスを決定することができる．回折スポットの形状は，長距離秩序 (LRO) パラメーター I_{long} と短距離秩序 (SRO) に関わる感受率 χ と相関長 ξ によって決まる．SRO からの散乱は「臨界散乱」と呼ばれ，その回折プロファイルはローレンツ型となり，その強度と広がりそれぞれ χ と ξ (の逆数) に対応する．

ところで，表面の回折パターンの観察には低速電子回折法がよく用いられるが，低速電子の散乱では多重散乱の寄与が大きくなるため，運動学的回折理論では都合が悪い．そこで我々は微小角入射条件を用いた表面 X 線回折法 (Surface X-ray Diffraction, SXRD) を用いた．この実験は SPring-8 のビームライン BL13XU に設置された，超高真空装置と一体化された (2+2)-型回折計を用いて行った．

図 7(a) に $c(4 \times 4)$ 構造に由来する回折スポットのプロファイルの温度変化を示す [12]．プロファイルの形状が 345 K 付近から急激に減衰およびブロード化していることが分かる．ここでは省略したが， $p(2 \times 2)$ およびバルクのスポットは，デバイワーラー因子の温度変化による減衰のみを示し，形状の変化は見られなかった．図 7(b) に臨界散乱理論に基づく解析から得られた $c(4 \times 4)$ 相の LRO パラメ

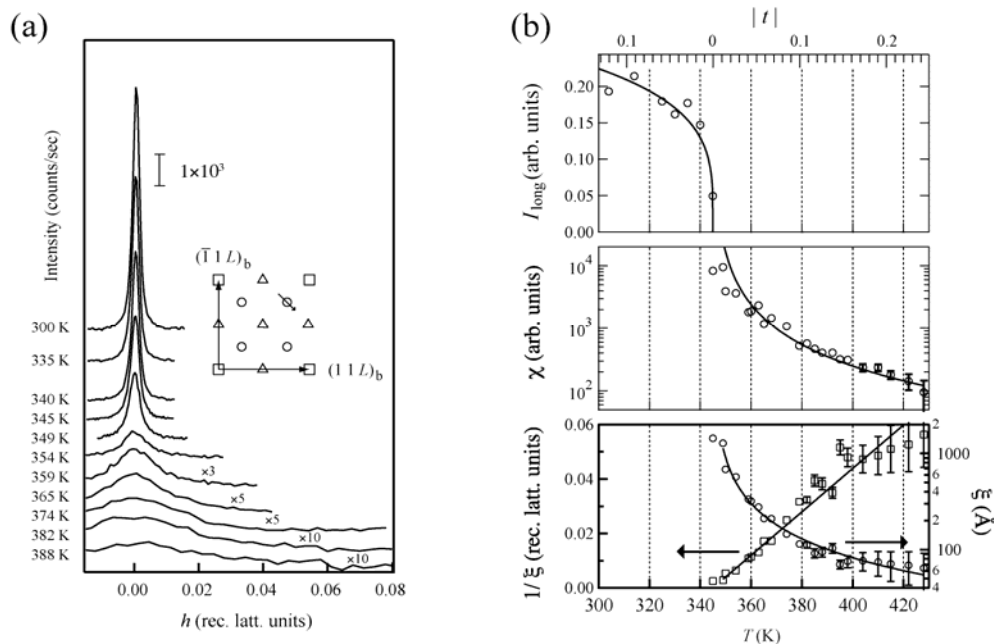


図 7 (a) 挿入図の小さい矢印で示した方向に $c(4 \times 4)$ スポットの強度プロファイルを測定. (b) 秩序パラメーターの温度変化. 実線は二次元イジング型の臨界指数を用いたフィッティングの結果.

ーター I_{long} とSROの感受率 χ と相関長 ξ （と逆数）の温度変化を示す。フィッティングの結果得られた臨界指数はそれぞれ $\beta=0.15\pm0.19$, $\gamma=1.36\pm0.62$, $\nu=1.14\pm0.27$ であった。これらは二次元イジング型相転移の指数（ $\beta=1/8$, $\gamma=7/4$, $\nu=1$ ）とよい一致を示す。特に $(1/\xi)$ に見られた直線的な振る舞いはこの相転移が二次元イジング型の秩序-無秩序転移であることを強く主張している。転移温度は $T_c=345\text{ K}$ と決定した。

相関長 ξ は約380 K付近で100 Åを切っている。c(4×4)格子のサイズは一辺が約7.2 Åであるので、10格子程度のサイズまで平均のドメインサイズが小さくなっていることが分かる。この温度で表面状態のギャップサイズは急激に変化していた。ゾーン境界においてギャップの形成に関わる表面状態のコヒーレンスは、ギャップが開いている波数空間の範囲から見積もることができ、およそ60 Åであった。したがって、380 K付近で格子の相関長 ξ がこれと同程度になることは、電子系の転移に格子の無秩序化が一定の寄与を持っていることを示唆しているのかもしれない。

7. まとめ

以上の結果から、我々は格子の秩序-無秩序転移が電子系のギャップが残っている温度において起こっていることを確かめることができた。この点についてSCDWの転移シナリオによく一致する。しかし、二つの転移温度の差がわずかに60 Kであったことは、SCDWのシナリオや見積もられたギャップサイズ（約860 meV）からは意外な結果にみえた。また、ギャップサイズの温度依存性については、低温からWCDWに対する理論でかなりよく再現されたことも注目すべき結果であった。

WCDW型の相転移はギャップが小さくなることによる電子エネルギーの増加とエントロピー項(TS)による系の自由エネルギーの減少がバランスをとりながら進行する。電子系のエントロピー項の自由エネルギーに対する寄与の大きさは電子の占有分布によって決まる。一次元CDWのモデルでは、フェルミ準位近傍にはCDW状態に関わるバンドだけが存在するので、ギャップサイズにのみ依存する。これに対して、In/Cu(001)表面において表面状態のバンドギャップが開いている領域ではCuの金属的な状態が共存している。したがって、表面とバルクを含めた電子系のエントロピーには、表面バンドのギャップサイズだけではなく、バルク状態-表面状態間の熱励起による電子の占有分布も寄与する。この状況を模式的に表したのが図8であり、フェルミ準位と非占有側の表面バンドの下端とのエネルギー差 δ がエントロピーの寄与を測る量に相当することが分かる。ARPESによるギャップの温度依存性の実験結果から、この δ は $230\pm150\text{ meV}$ と見積もられている。系が二次元系であることも考慮すると、400 K程度の転移温度は許容できる範囲にある。

最近Sn/Cu(001)表面においても同じような相転移が報告された[2]。興味深いことに、この表面では表面第一層内においてSnとCuは表面合金化しており、In/Cu(001)-c(4×4)の構造とはかなり異なるにも関わらず、電子構造から電子系および格子の相転移温度までIn/Cu(001)表面とよく似ている。このことはCu(001)基板、特にその電子状態がCDW状態の形成および相転移に深く関係していることを示唆している。このことが他の金属表面CDWにも共通する性質であるのか興味深いところであり、研究を進めていきたいと考えている。

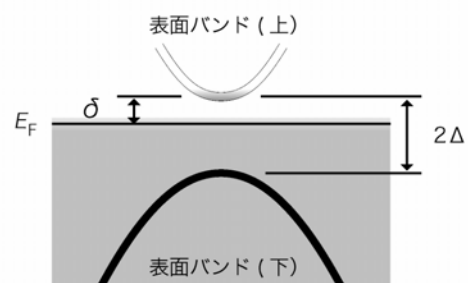


図8 ギャップを作る二つの表面バンドと表面に射影したバルク状態の模式図。熱によってバルク状態から表面バンドに電子が励起される。

8. おわりに

この研究は表面化学研究室の有賀哲也教授のご指導, ご協力のもと行われてきました. In/Cu(001) 表面の研究は現分子科学研究所の中川剛志博士より引き継いだものであり, 多くの資料, 記録のお世話になりました. また, SPring-8 の BL13XU での実験は, JASRI の坂田修身博士の協力のもとに行われました. ここに感謝の意を表します.

参考文献

- [1] T. Nakagawa et al., Phys. Rev. Lett. **86**, 854 (2001).
- [2] J. Martinez-Blanco, et al., Phys. Rev. B **72**, 041401 (2005).
- [3] C. Binns and C. Norris, J. Phys.: Condens. Matter. **3**, 5425 (1991).
- [4] G. Grüner, “*Density Waves in Solids*” (Addison-Wesley, Reading, MA, 1994).
- [5] T. Aruga, J. Phys. Condens. Matter **35**, 8393 (2002).
- [6] T. Aruga, Surf. Sci. Rep. **61**, 283 (2006).
- [7] T. Nakagawa, S. Mitsushima, H. Okuyama, M. Nishijima and T. Aruga, Phys. Rev. B **66**, 085402 (2002).
- [8] K. Pussi et al., Surf. Sci. **526**, 141 (2003).
- [9] S. Hatta, C. J. Walker, O. Sakata, H. Okuyama, T. Aruga, Surf. Sci. **565**, 144 (2004).
- [10] T. Nakagawa et al., Phys. Rev. B **67**, 241401(R) (2003).
- [11] S. Hatta, H. Okuyama, M. Nishijima and T. Aruga, Phys. Rev. B **71**, 041401(R) (2005).
- [12] S. Hatta, H. Okuyama, T. Aruga and O. Sakata, Phys. Rev. B **72**, 081406 (R) (2005).