

シリコン表面上での電荷密度波の格子整合効果とソリトンダイナミクス[†]

守川 春雲・松田 巖・長谷川修司

東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

(2004年3月9日受付; 2004年4月12日掲載決定)

Phase Locking and Soliton Dynamics of Charge Density Waves on a Silicon Surface

Harumo MORIKAWA, Iwao MATSUDA and Shuji HASEGAWA

Department of Physics, School of Science, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

(Received March 9, 2004; Accepted April 12, 2004)

A periodic array of metallic In atomic chains on a Si(111) surface, 4×1 -In superstructure, has been investigated by angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) at room temperature and 100 K, and by scanning tunneling microscopy (STM) at 6 K. We have found from ARPES measurements a one-dimensional metallic band folding back at 100 K and leaving an energy gap at Fermi level. This leads to a metal-to-insulator phase transition and thus supports the charge-density-wave (CDW) model rather than an order-disorder model for the 4×1 (room temperature) to 8×2 (low temperature) phase transition. We also have found a CDW-lattice locking effect from STM observation at 6 K, that is a lack of one-to-one correspondence between the filled- and empty-state images. The effect is interpreted that the CDW is pinned on the frozen lattice in two different ways. Furthermore, dynamics of a highly movable soliton in the CDW has been observed, which is a characteristic of this kind of quasi-one-dimensional systems.

1. はじめに

近年、CPUなどの半導体デバイスにはナノメートルレベルの微細加工・回路集積技術が求められており、その最終到達点は原子レベルの電気回路と考えられている。原子レベルの金属細線は、配線だけでなくトランジスタ作用にも重要なコンポーネントとなる。したがって、原子レベルの金属細線を作成し、その電気特性を調べることはナノサイエンス・ナノテクノロジーの観点から大変重要である。

その一方で、このような金属細線は1次元金属系であり、その電子状態の研究は低次元物性物理の観点からも興味深い。なぜならば、1次元的なバンド分散を持つ金属系(擬1次元金属系)は、低温領域において本質的に不安定であり、その結果、電荷密度波(Charge Density

Wave, CDW) 転移に代表される Peierls 転移が生じるからである¹⁾。あるいは、Tomonaga と Luttinger は、完全な1次元金属に対して、電子が通常のフェルミ液体とは全く異なる基底状態(Tomonaga-Luttinger 液体)を持つことを理論的に予想している^{2, 3)}。

低次元物理研究を実験的な側面から見ると、近年の化学合成技術の進歩の貢献は計り知れない。TTF-TCNQ (tetra-thia-fulvalene-tetracyano-quinodimethane) や、 NeSe_3 に代表されるような擬低次元金属バンド構造を持つ3次元固体が人工的に合成されるようになり、その結果、特にCDWの分野で多くの発展がみられた⁴⁾。そして、スライディング、集団励起やソリトン励起といったCDW系固有のダイナミクスが、主に直流および交流電圧を用いた電気伝導度測定によって広く調べられてきた。

一方、固体表面にはいわゆる「表面状態」が存在し、これは表面に様々な元素を吸着させてできる表面超構造に固有の電子状態である。ここで、表面超構造は吸着元素の種類、吸着量、表面加熱温度の関数として無数に存

[†] 第23回表面科学講演大会(2003年11月26日~11月28日)にて発表

E-mail: harumo@surface.phys.s.u-tokyo.ac.jp

在する。表面は本質的に2次元系であるため、もし、バンドが金属的であるのならば2次元金属系となる。そして、場合によっては非常に異方性の強い1次元的な構造を作成することも可能であり、擬1次元金属系を3次元的な結晶表面上に作るができる。これらは走査トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscopy, STM) をはじめとする局所プローブ法による直視が可能であるという意味において、擬低次元3次元固体にはない特長を持つ。

それにもかかわらず、最近に至るまで、固体表面で知られる低次元物理現象はごく少数である⁵⁻⁸。その中で、1原子層のInをS $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 表面に吸着、加熱再構成させて作るS $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In表面超構造は、角度分解光電子分光 (angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) による研究から擬1次元金属的なバンド構造を持つことが知られており⁹、表面電気伝導度も明白な1次元金属的な振る舞いをする^{10,11}。また、そのフェルミ面は $\times 2$ 周期に対応する良いnestingを示す⁸。実際、この表面を室温から冷却すると、120 K程度で 8×2 構造へと相転移することが知られている。この低温相の持つ $\times 2$ 超周期および低温で見られる金属バンドピークの高束縛エネルギー側へのシフトから、Peierls型の金属絶縁体転移、すなわち、CDW転移が示唆された^{8,12}。ところが、その後のX線回折 (x-ray diffraction, XRD)³や、第一原理計算¹⁴からは、低温相である 8×2 構造における原子配置は、室温相 4×1 構造¹⁵から大きく変位し、弱結合CDWの描像に当てはまらないことが示された。そのため、この相転移の機構として、秩序無秩序型相転移、あるいはCDWとは無関係な再構成による構造相転移説が提案された。その一方、ごく最近のラマンスペクトル¹⁶と低速電子回折強度の解析¹⁷によれば、低温相での原子変位はXRD¹³や第一原理計算¹⁴で示された値よりもずっと小さく、再びCDW相転移説が支持された。さらには温度可変マイクロ4探針電気伝導測定の結果は120 K以下で明確な金属絶縁体転移を示し^{11,18}、少なくとも秩序・無秩序相転移ではないことが明らかにされた。

このように低温における 8×2 構造への相転移のメカニズムについてはまだ議論があるものの、この系はさまざまな表面分析手段で直視可能な擬1次元金属表面系のプロトタイプとして非常に興味深い。

そこで本研究では、この表面に対し、室温および100 KにおけるARPES測定、さらには以前行われたSTM研究^{8,19}よりさらに低温である6 KにおいてSTM観察を行った。その結果、

(i) 4×1 8×2 相転移では、フェルミ面のnestingに

関与する表面電子バンドに関しては紛れもなく金属・絶縁体転移であり、表面CDW相転移説を支持する。すなわち、100 KにおけるARPES測定において、金属バンドのfoldingが観測され、また、6 KにおけるSTM像からは 8×2 相における格子と電荷密度分布の間に2通りの整合の仕方があることがわかった。後者の事実は、6 Kにおいて凍結した格子に対し、CDWが2通りにピン止めされるというモデルでなければ説明できない。

(ii) この表面系のように整合度が2のCDW系に対して存在が予言されている高移動度ソリトンを実空間で初めて観測できた。(i)の事実から 8×2 低温構造はCDW相であり、特に、 $\times 2$ の周期性から整合度 $M=2$ の整合CDW相である。Su-Schrieffer-Heeger (SSH)の理論によれば、このような系には、低温においても高い移動度を持つドメイン境界 (ソリトン) が存在する^{20,21}。今回、6 KにおけるSTM観察において、CDWの電荷密度変調がはっきり見えない「霧状」のCDWドメイン境界が観測され、それが時間とともに動いていく様子が見られた。すなわち、本研究によってSSH型ソリトンの存在を実空間かつ原子分解能の観察によって初めて裏付けることができた。

2. 実験

ARPES測定は、Gammadata社製の光電子アナライザー (SES 100) およびOmicron社製のヘリウム放電管 (HIS 13, HeI α 線) を用いて行い、また、低温STM観察はUNISOKU社製の低温型STM (USM 501型) を用いて行った。試料の作成および測定は、すべて超高真空中で「その場」で行った。Single-domain (SD)- 4×1 表面を作成するため、微傾斜S $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ウエハ ([112]方向に1.8° off) を用いた。S $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In表面は、1500 Kで数秒間加熱してS $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -7 \times 7清浄表面を得た後、ウエハを800 Kに保った状態で1原子層のインジウムを蒸着することによって作成した。この際、反射高速電子回折 (reflection-high-energy electron diffraction, RHEED) によって、表面構造をその場観察してInを過不足なく蒸着した。

3. 金属絶縁体転移 室温および100 KにおけるARPES測定

室温において測定された表面のバンド分散図をFig. 1に示す。これは、挿入図に示した表面ブリルアン領域のうち太線で示した波数に対応する電子出射角をスキャンしたARPESスペクトルを2階微分し、そのグレイスケール像を波数対束縛エネルギーの形にマッピングしたものである⁹。このスキャン方向は表面上のインジウム1次元鎖に平行方向 ([110]方向) である。フェルミ準位

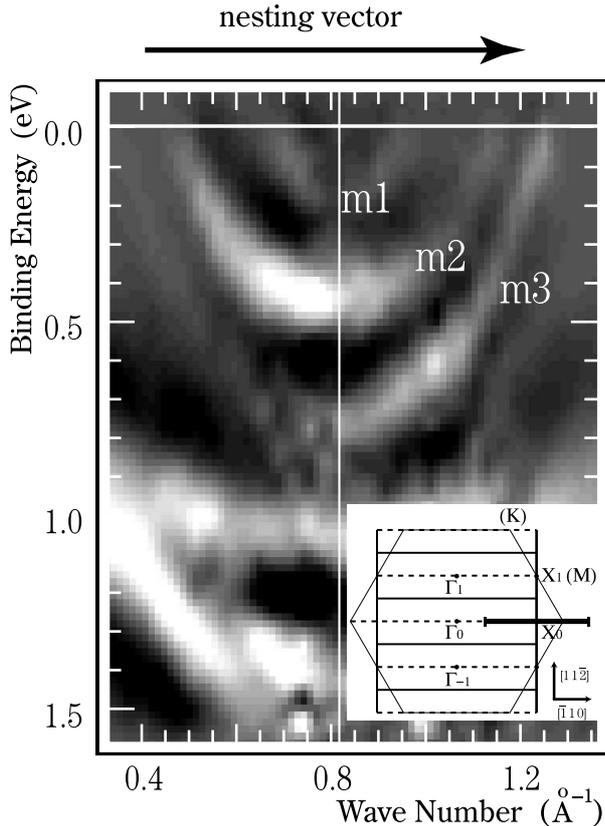


Fig. 1. Band dispersion mapping of the Si(111)-4 × 1-In surface at room temperature. Three metallic bands, m 1, m 2, m 3, are observed. The inset shows the surface Brillouin zone (SBZ) of the single-domain 4 × 1 periodicity in the repeated zone scheme (solid rectangles). Symbols are for symmetry points. The solid hexagon indicates the 1 × 1-SBZ. ARPES measurement was made in the [110] direction along the thick line in the inset. A vertical line at the wave number of 0.82 Å⁻¹ in the dispersion map is the X₀ point. The Fermi-energy position was measured using the Ta foil which had a good electronic contact with the sample.

を横切り、X₀点を中心にして大きく分散する3つの金属的なバンド m 1, m 2, m 3 が確認できる。これは以前のシンクロトロン放射光を用いた ARPES 測定結果⁹⁾と一致する。Yeom らによれば、これら3つの金属的なバンドのうち、m 2 と m 3 のフェルミ面は In 鎖に垂直方向にほぼ直線的であり、×2 周期に対応する nesting を示しているため、これら2つのバンドが CDW 転移に寄与すると考えられている⁸⁾。実際、×2 周期に対応する nesting ベクトルの大きさは $kn = 0.82 \text{ \AA}^{-1}$ であるが、Fig. 1 から、m 2, m 3 の2つのバンドのフェルミ波数 k_F がともにおよそ $2k_F \sim kn$ を満たしていることがわかる。

ところが、この表面を 100 K 程度に冷却すると、バンド構造に変化が現れる。Fig. 2 は、室温(左)および 100

K (右)における ARPES スペクトルである。光電子射出角度 θ_e は、サンプル表面に垂直方向から [110] 方向に傾けた角度である。Fig. 2 中の θ_e の値は、Fig. 1 挿入図の太線部分のうち X₀ 点より右側部分に対応する射出角度である。この図において、m 1, m 2, m 3 それぞれの金属的なバンドに対応するピークを矢頭、短棒、丸印で示した。フェルミ面での nesting に寄与する m 2, m 3 の2つのバンドのうち、m 3 バンドに注目すると、このバンドは室温においては、 $\theta_e = 38^\circ$ 付近で明らかにフェルミ準位をよぎっているが、100 K のスペクトルを見ると、m 3 バンドのピークは、 $\theta_e = 38^\circ$ 付近では高束縛エネルギー側にシフトしておりフェルミ準位をよぎらない。そして、更には $\theta_e = 36.5^\circ$ から 37° 付近を境に折り返されて (fold back) いる様子がわかる。これは、明らかに m 3 バンドについて金属絶縁体転移が生じていることを意味し、この表面で見られる相転移の機構として、m 3 バンドが関連した CDW というモデルが支持される。フェルミ面の nesting に寄与するもう1つの金属バンド m 2 についても、やはり Fig. 2 から 100 K で folding しているような様子が見られるが、m 2 のフェルミ準位付近のピークは m 3 のピークと近いために定かではない。その一方で、100 K においても m 1 バンドはフェルミ準位を横切って存在し続けているため、系全体としては金属的な状態を保っていることがわかる。

すなわち、本研究の室温および 100 K における ARPES の結果から、(i) フェルミ面の nesting に寄与する2つの金属的なバンドのうち、少なくとも m 3 バンドは 100 K において folding して半導体的となり、CDW 転移の描像と矛盾しないこと、(ii) その一方で nesting に寄与しない金属的なバンド m 1 は 100 K においても金属的であり、系全体として金属的であり続けることの2点がわかった。この結果は Yeom らによる内殻準位光電子分光の結果²²⁾や電子エネルギー損失分光の結果²³⁾と矛盾しない。しかし、電気伝導の温度依存性の測定から低温相は完全な絶縁体となっているという結果に矛盾する^{11, 18)}。これは、冷却温度の違いに起因すると思われる。伝導度および RHEED パターンの温度依存性を同時に測定した結果¹⁸⁾、100 K 付近ではまだ金属性を示す 4 × 2 構造であり、それよりさらに低温にしてはじめて絶縁体的な 8 × 2 構造に転移することがわかっているため、Fig. 2 (右)は、CDW が揺らいでいる中間温度領域であると解釈できる。

4. 低温相での CDW 格子整合性ロッキング

次に、この表面に対して 6 K における STM 観察を行った。Fig. 3 はその結果であり、同じ場所での占有状態

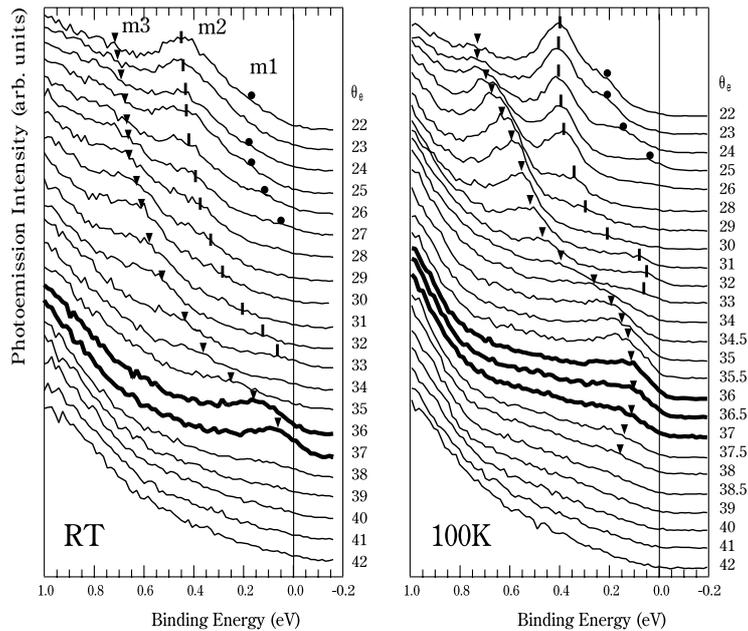


Fig. 2. Series of ARPES spectra of the In/Si(111) one-dimensional In chain structure at room temperature (RT) and 100 K. The emission angle of photoelectrons θ_e is measured from the surface normal toward [110] direction which is parallel to the In chains. The Fermi energy position was measured with a Ta foil contacted to the sample at RT. However, due to the surface photovoltage shift at low temperatures, it was also determined from the Fermi-edge like feature which was seen at m 1 band in the spectra around $\theta = 25^\circ$ at 100 K. While the m 3 band crosses the Fermi level around $\theta_e = 38^\circ$ (the thick spectra) at RT, it obviously folds back at that emission angle, leaving an energy gap near the Fermi level at 100 K.

像 (a) と非占有状態像 (b) を示す。占有状態においては、垂直方向に走る繭玉状輝点の列 (本論文ではこれを chain と定義する) が見られ、これは以前 70 K において行われた STM 観察と一致するが⁸⁾、第一原理計算によるシミュレーションとは異なる¹⁴⁾。その一方で、非占有状態においては、それぞれの繭玉列が、2 本の粒状輝点の列 (本論文ではこれを sub-chain と定義する) に分裂して見える。図に示した 1 から 7 の番号は chain 構造に付けられた番号であり、非占有状態像でも対応する場所を示す。

占有状態と非占有状態の詳細な対応は Fig. 3 (c) に示すように、(a)(b) 2 つの像を重ねるとさらに明快になる。この図において、白色の円および灰色 (または黒色) の楕円はそれぞれ、非占有状態で見られる粒状構造と占有状態で見られる繭玉構造をなぞったものである。占有状態像において、それぞれの繭玉は chain 垂直方向から右上がり、または左上がりに傾いている。そして、その傾きは同じ chain 内ではすべてそろっているが、隣り合う chain 間では傾きが交互に逆向きになっており、そのため、電子回折で $\times 8$ の超周期スポットが得られる

と考えられる。また、Fig. 3 (c) 中には、1 つの chain 内の 2 本の sub-chain を構成する粒状輝点を結ぶ白色の短い線分 (bar) が示されているが、これらは、右上がり、あるいは左上がりとなっている。同じ chain 内の繭玉の傾きと、bar の傾きは常に逆向きである。

占有状態像と非占有状態像の対応に関する最も重要な事柄は、chain 番号 1, 2, 4, 6, 7 (灰色の繭玉を持つ chain) と chain 番号 3, 5 (黒色の繭玉を持つ chain) における占有・非占有状態像の対応を比較することによって得られる。前者 (chain 番号 1, 2, 4, 6, 7) においては、粒状構造を結ぶ線分はそれぞれ繭玉の中心に位置しているが、後者 (chain 番号 3, 5) においては、これらの線分は上下に隣り合う 2 つの繭玉の間に位置している。このことから、占有状態像と非占有状態像は、chain 番号 1, 2, 4, 6, 7 と chain 番号 3, 5 では対応の仕方が異なる。すなわち、繭玉と粒状構造の対応関係は 2 種類存在する。言い換えると、「占有状態像と非占有状態像の対応は 1対1ではない」と言える。

この現象をより厳密に理解するために、参考文献 13 で提唱された 8×2 構造のモデルを STM 像に重ねたも

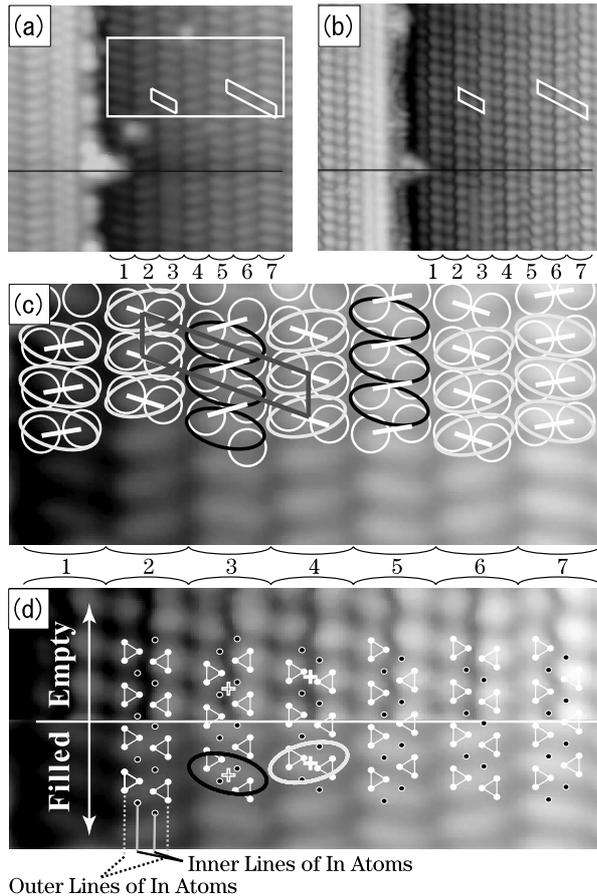


Fig. 3. (a) Filled-and (b) empty-state STM images of the same area (130×150). The tip biases were 2.0 V and -1.5 V respectively. The black line is the marker used to identify the same place. The 4×2 and 8×2 unit cells are drawn in (a) and (b) by white parallelograms. (c) An enlarged image of rectangular area in (a). White circles indicate the protrusions in the empty-state image (b). Grey and black ellipses outline the cocoons in (a). The 8×2 unit cells are drawn by black parallelogram. (d) The same area as (c), superimposed by a structure model proposed in Ref. 13. The upper half is the empty-state and the lower half is the filled-state images, respectively.

のが Fig. 3 (d) である。この図において、STM 像の上半分は非占有状態像、下半分は占有状態像である。ここで重ねられた 8×2 構造模型の正否については未だ議論が分かれている^{13, 14, 16, 17, 22}) もの、室温 4×1 構造に対して原子間距離を chain 方向に交互に変化させることによって低温相での chain 方向の $\times 2$ 周期が得られるという点においては、一致した見解が得られている。すなわち、chain 方向の In-In 原子間隔は室温相 4×1 構造においては一定であるが¹⁵)、低温相においては長短交互に長さを変えることによって $\times 2$ 周期を作り出すと考えられている。Kumpf ら¹³)の方法に従って、ここでは、

8×2 構造模型を In 原子の 3 角形 (Fig. 3 (d) で白色の点) を用いて表し、この 3 角形が非占有状態像の粒状構造に一致するように模型を STM 像に重ねた²⁴)。

ここで、 8×2 構造模型および STM 像はともに chain 方向に関する映進対称性を持つ。これは X 線¹³)および電子回折¹⁷)の結果と一致する事実である。構造模型と STM 像の対応のうち、Fig. 3 (d) に示された対応、あるいは、chain 方向に a_0 だけ平行移動させた対応のみがこの映進対称性の要請を満たす。ここで、 a_0 は 1×1 単位胞の一辺の長さであり、 $a_0 = 3.84$ である。なお、今回、Fig. 3 (d) の対応を採用したが、もう一方の対応を採用しても以下の議論は成立する。

さて、Fig. 3 (c) で見られる占有状態像と非占有状態像の間の奇妙な対応は、Fig. 3 (d) においても明白である。先に述べた通り、 8×2 構造模型は In 原子の 3 角形 (白色の点) を用いて記述される。このとき、Fig. 3 (d) から明らかなように、In 原子列の内側 2 列には、3 角形に所属しない In 原子 (黒色の点) が存在する。ここでは、これらの In 原子を「孤立 In 原子」と呼ぶ。これら孤立 In 原子は、chain 番号 3, 5 においては繭玉上に位置するが、chain 番号 1, 2, 4, 6, 7 においては隣り合う繭玉の間に位置する。すなわち、繭玉の位置は、原子配列に対応しているわけではない。この事実、原子構造によって STM 像、すなわち電荷分布が一意的に決定されるという通常概念とは相容れない。しかしながら、この系が CDW 相であることを考えると以下のように説明することができる。

Fig. 3 (d) に示されるように、chain 番号 1, 2, 4, 6, 7 において繭玉の中心は隣り合う In 原子 3 角形の間 (chain 4 上の白色の十字で示した場所) に位置している一方、chain 3, 5 においては隣り合う孤立 In 原子の間 (chain 3 上の黒色の十字で示した場所) に位置している。このことは、電荷密度がこれら 2 つの同等でない場所で極大値を持つことを意味する。ここで、In 原子の配列は、白色十字または黒色十字の位置を中心として回転対称である。電荷が格子から受けるポテンシャルはこのような対称点において極小値を持つ。一般に CDW が格子と整合なとき、格子が CDW に与えるポテンシャルの影響は極めて強く、いわゆる、CDW 格子の整合性ロッキングを考える必要がある。このとき、CDW は白色十字または黒色十字の 2 種類の対称点において最大の電荷密度を持つようにロッキングされる。電荷密度と格子が、chain 番号 1, 2, 4, 6, 7 と chain 番号 3, 5 の 2 種類の対応を持つのはそのためである。この様子は模式的に Fig. 4 に示した。この図において、上記 2 種類の CDW 格子ロッキングは、(B) と (D) の違いとして表されて

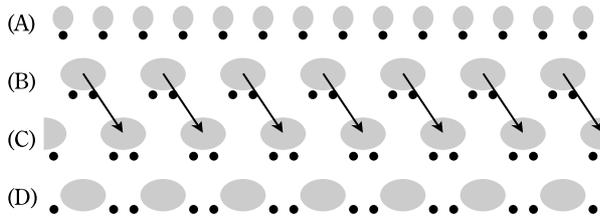


Fig. 4. Schematic illustrations of a normal 1D metallic chain (A), and its CDW states (B, C, D). Black circles and grey shadows represent atoms and electron clouds, respectively. (B) and (C) are in anti-phase with each other. The domain boundary between (B) and (C) is a soliton, and the domain (B) changes into (C) as the soliton moves. (D) shows a situation in which the charge density is pinned in a way different from (B) or (C) on the lattice, which illustrates the difference between Chain No. 1,2,4,6,7 and Chain No. 3,5 in Fig. 3 (see the text).

いる。

このようにして、占有と非占有状態 STM 像の間の奇妙な対応関係は、系が整合 CDW であるという観点から理解することができる。ところで、しばしば CDW 系は電荷密度の変調のため、つまり、CDW によって電荷過剰領域と電荷欠乏領域が周期的にできるため、占有・非占有状態の STM 像では単純に明暗が反転すると考えられがちである。Fig. 3 (d) に示されるように、占有状態像では各 chain の中央部分で蔦玉状の輝度変調の最大振幅が見られるが、非占有状態像においてはその部分は常に暗点となっているので、上述の単純な考え方と定性的には矛盾しない。このことは、4 列の In 原子列のうち、内側 2 列において大きな電荷分布の変調が生じていることを意味する。ここで、 4×1 室温構造に関する Cho らによる第一原理計算¹⁴⁾によれば、フェルミ面の nesting に寄与する 2 つのバンド、 m_2 、 m_3 は主に In 原子列の内側 2 列によって作られることが知られており、CDW 相においてはこの部分で最大の電荷分布変調が発生することが考えられ、実験事実と一致する。しかし、占有状態像と非占有状態像で単純に明暗が反転していないことは一目瞭然である。その理由として、In 原子列の内側 2 列の位置で最大の輝度変調を示す占有状態像が CDW による電荷密度分布をおもに反映しているのに対し、非占有状態像ではおもに原子構造が反映されていることが考えられる。

Kumpf らは、XRD において、20 K においても chain 間の相関を反映する $\times 8$ 周期の長距離秩序が発達しないことを見だし、それ故、CDW 転移ではなく構造相転移の可能性を指摘した¹³⁾。単純な CDW の描像では、隣り合う CDW 鎖は互いの電荷密度の作るポテンシャルの

影響を受け、基底状態では電荷密度の極大と極小が鎖間で交互に並ぶ (Fig. 4 の (B) と (C) の関係)。このことは、この In/Sr(111) 系では、 $\times 8$ の超周期性が In 鎖の垂直方向に生じることを意味する。ところが、6 K における我々の STM 像もまた XRD 同様、超周期の鎖間相関が長距離秩序となっていないことを示している。実際、Fig. 3 (a) の最下部を見ると、蔦玉は交互に傾いているものの、その秩序は横方向に一定な $\times 8$ 周期を形成していないことがわかる。これは、この CDW は格子と整合であり、かつ、その整合度は $M = 2$ であるため、CDW は格子から特に強いロッキングの効果を受けることに起因する。そして、この系ではその効果が CDW の鎖間相関よりも強いものと考えられる。 $\times 8$ 周期が長距離秩序を持たないのは Fig. 3 に示した 2 通りの CDW 格子ロッキングのためである。

5. 整合度 2 の整合 CDW と SSH ソリトン

次に、この整合 CDW 系のダイナミクスを示す。Fig. 5 (a)~(e) は、試料表面のほぼ同じ場所で STM 像の時間変化を追ったものである。“A” とラベルされたステップの突起物が同じ場所を示すマーカーである。(a)、(b)、(c) 中の黒い矢印は、chain 番号 3 に観測された霧状の領域を指し示す。この部分では、占有状態像 (b)、非占有状態像 (a, c) とともに chain 方向の $\times 2$ 周期の変調が不明瞭である。まず、非占有状態 STM 像 (a) において、この霧状の領域はマーカー “A” の右下に位置している。像 (b) は (a) の 12 分後 ($t = 12 \text{ min}$) の占有状態 STM 像である。霧状領域は (a) よりやや上方に位置しているもののほぼ同じ場所に留まっている。ところが、 $t = 18 \text{ min}$ に撮られた非占有状態 STM 像 (c) において、その動きは明白であり、マーカー “A” よりもかなり下方に動いている。そして、それぞれ $t = 24 \text{ min}$ および $t = 30 \text{ min}$ に撮られた STM 像 (d) と (e) においては画面の範囲外に移動してしまて見えない。

Fig. 5 (f) は、chain 番号 3 に見られる霧状領域が占有状態の蔦玉列および非占有状態の粒状構造列に対して引き起こす位相シフトを模式的に描いたものである。この図において、霧状領域は灰色の領域で表されている。非占有状態で見ると、霧状領域よりも上では chain 番号 2 の右側の sub-chain の輝点が chain 番号 3 の左側の sub-chain の輝点よりわずかに上に位置するが、霧状領域よりも下では、この関係は逆転している。この様子は (f) 中に矢印で示されており、実際 (C) で観察されている。また、占有状態像でも同様に蔦玉の位置が霧状領域の上下でわずかにずれていることがわかる。実際、占有状態像 (b) で見ると、白の楕円で示されているように、chain

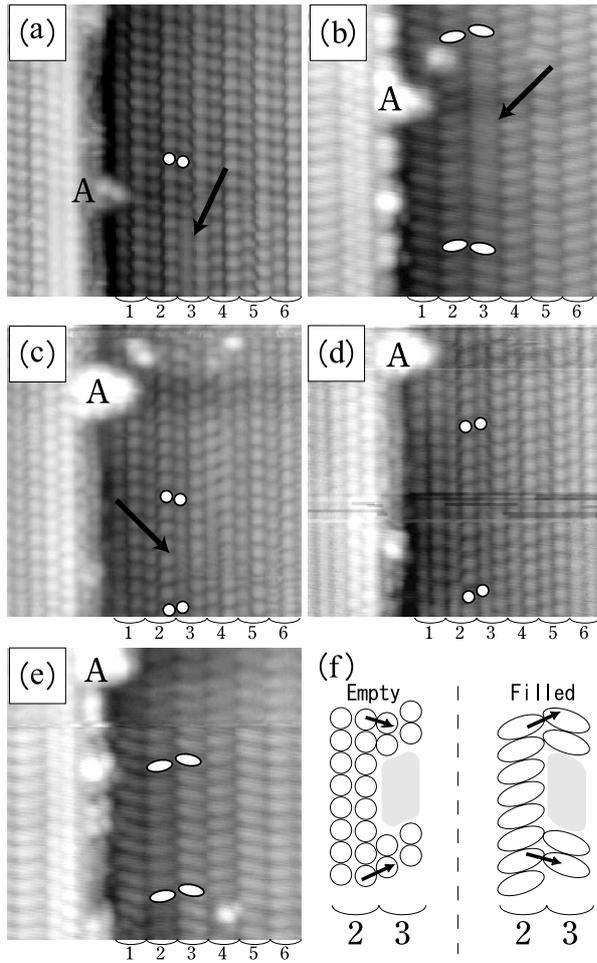


Fig. 5. (a)~(e): A series of STM images taken successively (130×130). The elapsed time (t) from the first imaging and the tip bias (V_T) of each image are (a) $t = 0$ min, $V_T = -1.5$ V, (b) $t = 12$ min, $V_T = 2.0$ V, (c) $t = 18$ min, $V_T = -1.5$ V, (d) $t = 24$ min, $V_T = -1.5$ V, (e) $t = 30$ min, $V_T = 2.0$ V. A protrusion marked as “A” indicates a marker for identifying the position. Black arrows in (a) (c) indicate “misty areas” (solitons) moving along the Chain No. 3. The relation between Chain No. 2 and No. 3 is seen with help of white circles on (a) (c) and (d), and ellipses on (b) and (e), which leads to an illustration (f) showing the phase shift caused by the soliton in Chain No. 3.

番号2の繭玉の右端とchain番号3の繭玉の左端に関する上下の位置関係が霧状領域を挟んで逆転しているのがわかる。

STM像(d)ではchain番号2とchain番号3の粒状構造の関係は(c)の下部と同じである。したがって、霧状領域は(d)の画面より上に移動したものと考えられる。一方、STM像(e)においては、この関係は(b)の上方と同じであるため、霧状領域は(d)のスキャン後、再び下方に移動し、(e)の時点においては画面よりも下方に移動したと考えられる。

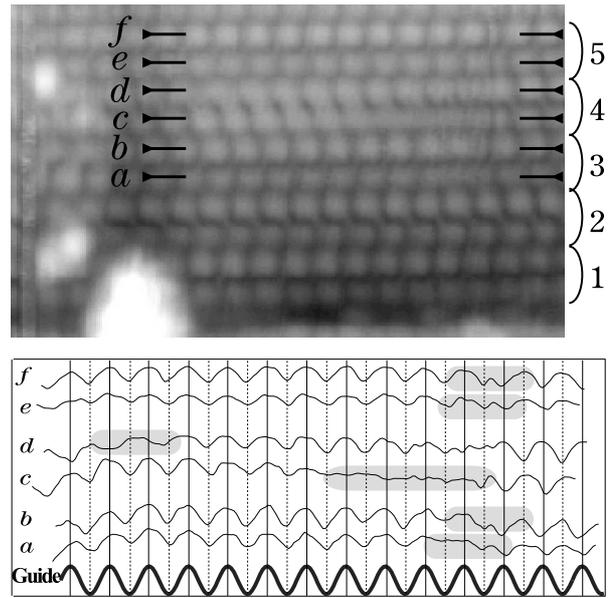


Fig. 6. A part of the STM image of Fig. 5 (c) which is rotated by 90° (top panel), and the line profiles along sub-chains indicated in the STM image (lower panel). The grey shadow in the line profile indicates a misty area in each sub-chain.

同様のダイナミクスはchain番号3以外のchainにおいても見られる。霧状領域によるCDW鎖の位相シフトはラインプロファイルをとることによってさらに明瞭に理解できる。Fig. 5 (c)のSTM像の一部を切り抜いたものをFig. 6の上半分に示した。また、この図中aからfのsub-chainのラインプロファイルが下半分のグラフである。グラフ最下部のsin曲線は各ラインプロファイルにおいて位相を理解するためのガイドである。a, b, およびc, d, およびe, fは、chain番号3, およびchain番号4, およびchain番号5それぞれのchainを構成する2つのsub-chainのラインプロファイルである。霧状領域はそれぞれのラインプロファイルでの灰色領域に対応する。まず、chain番号3を構成する2つのsub-chain, aとbのラインプロファイルを見ると、灰色領域の左右で位相が π だけずれていることがわかる。これは、aとbの位相が霧状領域の左側ではガイドのsin曲線と同位相である一方、右側では逆位相であることから理解できる。すなわち、霧状領域はCDW鎖の位相を π だけ変化させる。同様に、chain番号5を構成する2つのsub-chain, eとfのラインプロファイルを見ると、灰色領域において同時に位相が π だけ変化していることがわかる。しかしながら、chain番号4を見ると2つのsub-chain cとdは同時にではなく、別の場所で位相を変化させていることがわかる。すなわち、左側の領域において2つのラインプロファイルは互いに逆位相だが、中央部分に

おいては同位相であり、そして、右側の領域においては再び逆位相になっている。この事実は、1つの chain を構成する2つの sub-chain は互いに独立に位相を変化させることができることを意味する。構造模型はこのようなが、Fig. 3 (d) に示した Kumpf らの模型はこの観点からは容認できるものである。

次に、このようなダイナミクスはどのようにして説明されるのか考えてみる。CDW の位相に関する変調として、フェイゾンとソリトンの2つが考えられる。ここで、この系は整合度 $M=2$ の CDW 系であり、CDW の nesting ベクトル \mathbf{Q} は逆格子空間基本ベクトル \mathbf{G} の半分の値、すなわち、 $\mathbf{Q} = \frac{\mathbf{G}}{2}$ である。それ故、 $b_{\mathbf{Q}} = b \cdot \mathbf{Q}$ 、 $b^{\dagger}_{\mathbf{Q}} = b^{\dagger} \cdot \mathbf{Q}$ が成立し、CDW の秩序変数 $\Delta = \frac{g}{\sqrt{2N_i}} \langle b_{\mathbf{Q}} + b^{\dagger}_{\mathbf{Q}} \rangle$ は実数となる(ここで、 b および b^{\dagger} はフォノン消滅および生成演算子、 N_i はイオン密度、 g は電子格子相互作用定数)。フェイゾン励起は複素秩序変数の位相変調であるため、秩序変数が実数であるこの系に対してはフェイゾンは存在しない。したがって、観測されたダイナミクスはソリトンのダイナミクスである。そして、整合度 $M=2$ の CDW 系のソリトンに関しては、Su, Schrieffer, Heeger (SSH)^{20, 21)} の理論が用いられる。これは、元々ポリアセチレン系について考案された理論であり、系のハミルトニアンを、電子のエネルギー、互いにバネで繋がれた格子の運動エネルギー、そして、格子を繋ぐバネの弾性エネルギーの3つの和として表したときに、互いに逆位相を持つポリアセチレン鎖の境界が10 K 程度の低温においても大きな移動度をもって動き回ることを予言するものである。今回、In/Si(111) 表面で観測された霧状領域はまさに互いに逆位相を持つ CDW chain の境界であり、SSH 理論が当てはまる。霧状領域が6 K において動き回るという事実は、そのことの反映である。

実際、SSH 理論によって予想されるソリトンの長さは、 k_F をフェルミ波数、 Δ を CDW ギャップ、 m_e を電子質量として、 $2\zeta_0 = \frac{\hbar^2 k_F}{m_e \Delta}$ である。これに光電子分光^{8, 9)} から得られた実験値 $k_F \sim 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ 、 $\Delta \sim 150 \text{ meV}$ を代入すると、 $2\zeta_0 \sim 40$ となる。一方、これに対する実験値は、静止したソリトンを用いて求めなければならない。Fig. 6 に示されるように今回、複数のソリトンが観測されたが、chain 番号4, 5で見られるソリトンは、この $t = 18 \text{ min}$ の STM 像にしか見られず、動き回っているためその長さは信頼できない。その一方、 $t = 6 \text{ min}$ において占有状態で撮られた STM 像(ここでは示されていない)は、chain 番号3のソリトンを含めて $t = 12 \text{ min}$ のそれ (Fig. 5 (b) または Fig. 6) とほぼ同じものであった。このことは、 $t = 6 \text{ min}$ から $t = 12 \text{ min}$ にかけては chain 番

号3のソリトンはほぼ静止していたということの意味する。したがって、 $t = 12 \text{ min}$ の STM 像 (Fig. 5 (b) または Fig. 6) を用いて、この系のソリトンの長さはおよそ50 であることがわかる。これは、上述の SSH の理論値とほぼ一致する。

最後に、Fig. 3 で示したように、占有と非占有状態 STM 像の対応関係が1対1ではないことが、ソリトンの動きによるものではないことを指摘しておく。まず、Fig. 5 において、非占有状態像 (a)、占有状態像 (b) の間で各 chain の対応は Fig. 3 の対応と同じである。すなわち、chain 番号1から番号3までに注目すると、非占有状態像 (a) の粒状構造に対する占有状態像 (b) の藪玉の対応の仕方は、chain 番号1, 2とchain 番号3の間で異なる。ここで、この3つの chain の間で粒状構造と藪玉の対応の仕方が2種類に分かれたのは、(a): $t = 0 \text{ min}$ と (b): $t = 12 \text{ min}$ の間の時間にこれらの chain をソリトンが通過したためであると仮定する。chain 番号3のソリトンは (a)(b) 両方の像で見られていることを考えれば chain 番号3を別のソリトンが通過したことは考えにくく、これは、像 (a) をスキャンした後、(b) をスキャンするまでの間に、chain 番号1および番号2の2列をソリトンが通過していることを仮定することになる。すなわち、本来、粒状構造と藪玉の対応は chain 番号3の対応であるが、(a) と (b) の間に chain 番号1, 2をソリトンが通過したことによってこれら2つの chain では CDW の位相が π だけずれ、その結果、見かけ上2種類の対応の仕方があるように見えるだけであると考えられる。しかしながら、この仮定は、(b) より後の時刻に撮られた非占有状態像 (c) を見ることによって否定される。なぜならば、(c) における chain 番号1, 2, 3の粒状構造の位置関係は、(a) におけるそれと同じだからである。Fig. 5 (f) に示されるように、ソリトンの上と下において、隣接する2つの sub-chain の上下位置関係にずれが生じる。つまり、もし、ある chain をソリトンが通過したとすると、その chain と隣接する chain に属する sub-chain の上下位置関係は、ソリトン通過前後で変化するはずである。ところが、(a) と (c) の間で chain 番号3のソリトンのより上の部分を比較すると、chain 番号1, 2, 3の3本の chain に属する6本の sub-chain の上下位置関係は全く同じである。このことは、(a) から (c) の間の時間、これらの chain には chain No. 3の矢印で示されたソリトン以外は現れていないことを意味する。すなわち、(a) と (b) を比較したとき、これら3本の chain の間で粒状構造と藪玉の対応の仕方が異なることは、ソリトン通過に伴う見かけ上の事実ではなく、この表面に本質的な事実である。

6. ま と め

以上、本研究においては、ARPES および STM の手法を用いて、In/Si(111) 擬 1 次元金属的な表面上の相転移を詳しく調べた。その結果、100 K の ARPES において明確なバンドの折り返しが観測され、そのバンドに関してはこの相転移が金属 絶縁体転移であることを立証することができた。また、6 K における低温 STM 観察では、占有状態と非占有状態の対応が一对一ではないことを見いだした。この事実は、原子配列が電荷分布を決定するという通常の描像からは解釈することができないが、この表面が CDW 相であるとすれば、CDW 格子間の整合性ロッキングの描像で解釈できた。すなわち、電荷分布が 2 通りの仕方で格子にロッキングされるのである。以上の結果から、この表面上で起こる 4×1 (室温) 8×2 (120 K) 相転移は、Peierls 転移であり、 8×2 低温相は表面 CDW 相であるという解釈で矛盾なく説明できた。

また、STM 像の時間変化を追うことにより、このような整合 CDW に対して存在が予言されている高移動度ソリトンを、実空間かつ原子分解能で観測することに初めて成功した。

本研究は、電荷分布を原子分解能で直接観察できるという表面系のメリットを活かし、従来の擬低次元系バルク固体では不可能であった低次元ダイナミクスの詳細な観測を行ったものである。今後、さらに多くの表面低次元金属系が発見されることによって、スピン密度波、Tomonaga-Luttinger 液体などに関しても、より多くの知見が得られることが期待される。

謝 辞

本研究を進めるに当たって協力をして下さった八幡洋氏に感謝いたします。また、本研究は、日本学術振興会による援助によって行われました。

文献と注

- 1) R.E. Peierls: "Quantum Theory of Solids" (Clarendon, Oxford, 1964).
- 2) S. Tomonaga: Prog. Theor. Phys. **5**, 544 (1950).
- 3) J.M. Luttinger: J. Math. Phys. **4**, 1154 (1963).
- 4) G. Grüner: "Density Waves in Solids" (Addison-Wisley, Reading, MA, ed 1, 1994).
- 5) J.M. Carpinelli, H.H. Weitering, E.W. Plummer and R. Stumpf: Nature (London) **381**, 398 (1996).
- 6) J.M. Carpinelli, H.H. Weitering, M. Bartkowiak, R. Stumpf and E.W. Plummer: Phys. Rev. Lett. **79**, 2859

- (1997).
- 7) T. Aruga: J. Phys.: Condens. Matter **14**, 8393 (2002).
- 8) 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).
- 9) T. Abukawa, M. Sasaki, F. Hisamatsu, T. Goto, T. Kinoshita, A. Kakizaki and S. Kono: Surf. Sci. **325**, 33 (1995).
- 10) T. Kanagawa, R. Hobara, I. Matsuda, T. Tanikawa, A. Natori and S. Hasegawa: Phys. Rev. Lett. **91**, 036805 (2003).
- 11) T. Tanikawa, T. Kanagawa, R. Hobara, I. Matsuda and S. Hasegawa: Phys. Rev. Lett. in press.
- 12) O. Gallus, T. Pillo, M. Hengsberger, P. Segovia and Y. Baer: Eur. Phys. J. B **20**, 313 (2001).
- 13) C. Kumpf, O. Bunk, J.H. Zeysing, Y. Su, M. Nielsen, R. L. Johnson, R. Feidenhans'l and K. Bechgaard: Phys. Rev. Lett. **85**, 4916 (2000).
- 14) J.-H. Cho, D.-H. Oh, K.S. Kim and L. Kleinman: Phys. Rev. B **64**, 235302 (2001).
- 15) O. Bunk G. Falkenberg, J.H. Zeysing, L. Lottermoser, R. L. Johnson, M. Nielsen, F. Berg-Rasmussen, J. Baker and R. Feidenhans'l: Phys. Rev. B **59**, 12228 (1999).
- 16) K. Fleischer, S. Chandola, N. Esser, W. Richter and J.F. McGilp: Phys. Rev. B **67**, 235318 (2003).
- 17) S. Mizuno, Y.O. Mizuno and H. Tochihara: Phys. Rev. B **67**, 195410 (2003).
- 18) T. Tanikawa, I. Matsuda, R. Hobara and S. Hasegawa: e-J. Surf. Sci. Nanotech. **1**, 50 (2003).
- 19) S.V. Ryjkov, T. Nagao, V.G. Lifshits and S. Hasegawa: Surf. Sci. **488**, 15 (2001).
- 20) W.-P. Su, J.R. Schrieffer and A.J. Heeger: Phys. Rev. Lett. **42**, 1698 (1979).
- 21) W.-P. Su, J.R. Schrieffer and A.J. Heeger: Phys. Rev. B **22**, 2099 (1980).
- 22) H.W. Yeom, K. Horikoshi, H.M. Zhang, K. Ono and R.I. G. Uhrberg: Phys. Rev. B **65**, 241307 (2002).
- 23) K. Sakamoto, H. Ashima, H.W. Yeom and W. Uchida: Phys. Rev. B **62**, 9923 (2000).
- 24) 構造模型と STM 像のこのような対応は、室温での 4×1 構造における模型対 STM 像の対応を考えれば自然である。室温 4×1 構造に対する STM²⁵⁾ と理論シミュレーション¹⁴⁾ の研究によれば、1 つの chain を構成する 4 本の In 原子列のうち、内側の 2 本 (Fig. 3 (d) の Inner Lines of In Atoms) は占有状態像において明るく、非占有状態像においては暗いことがわかっていて、6 K における我々の STM 像も、chain 中央部において同様の探針バイアス極性依存性を示し、この部分が 4 本の In 原子列のうち内側 2 列に対応していることが示唆される。このとき、 8×2 構造に関する Kumpf ら¹³⁾ の模型において In 列と In 列の間にある Si のジグザグ列は、占有状態 STM 像で隣り合う薔玉 chain の間の暗い部分に対応する。
- 25) A.A. Saranin, A.V. Zotov, K.V. Ignatovich, V.G. Lifshits, T. Numata, O. Kubo, H. Tani, M. Katayama and K. Oura: Phys. Rev. B **56**, 1017 (1997).