

## 究極のナノマテリアル—表面超構造—\*

Ultimate Nanomaterials — Surface Superstructures —

東京大学 長谷川修司  
Shuji Hasegawa

### 1 「表面超構造」とは

「結晶」と聞いてすぐに思い浮かぶのは雪の結晶であろう。これは、多数の水分子が凝集するとき、隣の水分子どうしが一定の角度で結合して(水素結合)、規則的に並んだためにきれいな六角形に結晶が成長するのである。このように結晶とは、原子や分子がお互いに決まった方式で結合して規則的に多数並んでできた物質である。ダイヤモンドは炭素原子が規則的に並んで隣の炭素原子と手と手を取り合って結合している(共有結合)。

そのような結晶を割って、新しい表面を出すことを想像してみる。結晶を割るには原子どうしの結合を切断する必要があるため、エネルギーが必要だ。だから、表面ができるとエネルギーが高い不安定な状態になる。結晶の最表面層の原子たちには、結合すべき相手の原子が片側にはないので「結合の手」が余ってしまう。この余った手「ダングリングボンド(Dangling Bond)」がたくさんあると不安定なので最表面の原子たちは自ら並び替えて、このダングリングボンドの数をなるべく少なくする。その並び替えは滅茶苦茶に起こるのではなく、ここでも規則正しく起こるので、その結果、最表面の原子たちは、きちんとした規則性をもって整然と並ぶことになる。その規則性は結晶内部とは異なる。この表面だけに現れる特殊な原子配列が「表面超構造」と呼ばれる。

### 2 表面超構造の代表例—Si(111)-7×7—

最も有名な表面超構造は多分、シリコン(Si)結晶表面に現れる「7×7」構造であろう。その原子配列の解明に20年あまりもかかった記念碑的な表面超構造と

いえる。Si結晶を割ると(111)結晶面が出る。そのままではダングリングボンドの数の多い不安定な状態になっているが、多少の熱エネルギーを与えると最安定状態の「7×7」表面超構造になる。図1(a)の模式図でみられる菱形が単位になり、図1(b)の顕微鏡写真でみられるように結晶表面全体を覆う<sup>(1)</sup>。この菱形の一辺の長さ(2.69 nm)がSi結晶内部の格子の周期の7倍の長さになっているので、「7×7」表面超構造と呼ばれる。菱形の頂点にはSi原子が抜けている「原子空孔」ができており、それが顕微鏡写真では黒い穴として見える(Corner Hole)。菱形の内部には12個の輝点が見えるが、これは最上層に載った12個のSi原子である(Adatom)。このAdatomが上に載って下層のSi原子と結合することによって、その原子層のダングリングボンドをなくしているため、結晶を割った直後にできる不安定な状態と比べるとダングリングボンドの数が1/3程度に減少している。図1(b)の顕微鏡像は1986年のノーベル物理学賞になった走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy: STM)で撮ったものであり、一個一個のadatomがはっきり見える。しかし、図1(a)に示した複雑な原子配列はSTMでは解明できず、東京工業大学の高柳邦夫先生

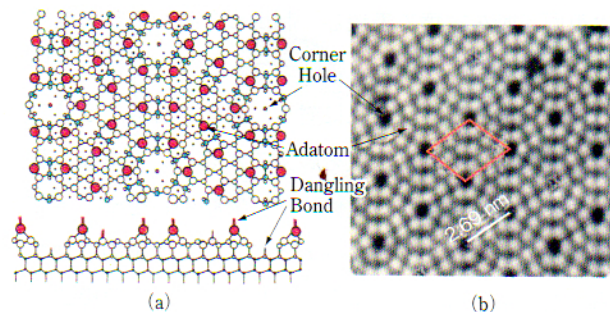


図1 (a)Si(111)-7x7表面超構造の模式図(上:上面図, 下:断面図). (b)そのSTM像

\* 2013年9月3日受付

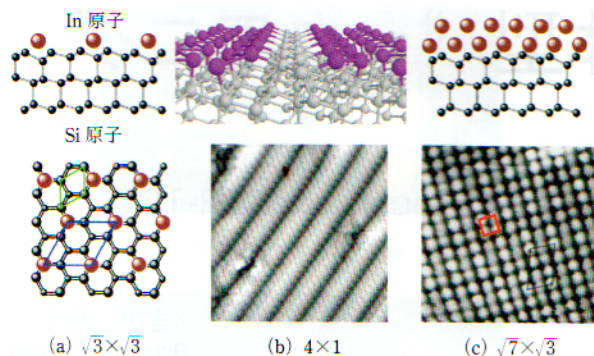


図2 Si(111)表面上にIn原子が吸着したときに形成される表面超構造。(a)Inの吸着量が1/3原子層の場合： $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 表面(上：断面図，下：上面図)，(b)Inの吸着量が1原子層の場合： $4\times 1$ 表面，(c)Inの吸着量が2原子層の場合： $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 表面

らの電子回折実験によって1985年に初めて解明された<sup>(1)</sup>。Si結晶内部の原子配列構造はすでによくわかっていたが、表面超構造は三次元結晶からは想像もつかないほど複雑怪奇な原子配列になっている。

原子の並び方が特異ならば、その性質も結晶内部とは違ってくる。Siは半導体の代表選手だが、「 $7\times 7$ 」表面超構造によって、その表面1, 2原子層だけが「金属」になっていることがわかってきた。

### 3 | 表面超構造からナノマテリアルへ

表面超構造の多様性は、結晶表面上に微量の異種原子を吸着させることでますます広がる<sup>(2)</sup>。表面だけのできる1, 2原子層厚さの「表面化合物」とでも呼べる二次元物質ができるのである。上述のSi結晶の表面上に微量のインジウム(In)原子を吸着させたときにできる表面超構造を図2に示す。Si原子3個に1個の割合でIn原子が吸着した場合(In原子の吸着量が「1/3原子層」と定義する)、図2(a)に示すようにIn原子が規則的に吸着する。In原子間の間隔がSi結晶格子の周期の $\sqrt{3}$ 倍なので、「 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 」表面超構造と呼ばれる。1原子層のIn原子を同じSi結晶表面に吸着させると、今度は図2(b)に示すようにIn原子が4列に並んでストライプ構造となる。「 $4\times 1$ 」表面超構造と呼ばれる。この原子配列から想像できるように、In原子列の方向にのみ電気が流れやすい「一次元金属」状態となっている<sup>(3)</sup>。さらにIn原子の量を増やして2原子層まで吸着させると、図2(c)に示すように「 $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 」表面超構造となる。これは2原子層厚さの極薄二次元金属となる。

このように同じ結晶基板と吸着物の組み合わせでも、吸着原子の量によって原子配列がまったく異なる表面超構造が形成される。まさに、1, 2原子層厚さの「ナ

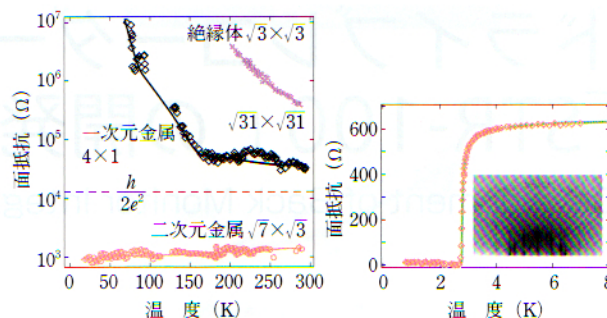


図3 Si(111)表面上にIn原子が吸着したときに形成される各種表面超構造の電気抵抗 (a)室温から10 Kまでの範囲での抵抗の温度依存性<sup>(4)</sup> (b) $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 表面構造の極低温での抵抗の変化<sup>(6)</sup>

図3 Si(111)表面上にIn原子が吸着したときに形成される各種表面超構造の電気抵抗

ノマテリアル」といえる。その性質も構造に応じて著しく異なる。図3は、これらの電気抵抗を測定した結果である<sup>(4)</sup>。まず、室温での電気抵抗の値が表面超構造に応じて何桁も違うことに驚く。さらに、試料を冷却すると $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 表面超構造以外はすべて抵抗が上昇して絶縁体化する。 $4\times 1$ では150 K付近で一次元金属特有の金属絶縁体転移が起こる<sup>(5)</sup>。しかし、 $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ だけが冷却によって抵抗が減少して金属的な振る舞いを示す。この表面超構造をさらに極低温まで冷却すると図3(b)に示すように2.8 K付近で電気抵抗がゼロになる超伝導状態へと転移する<sup>(6)</sup>。2原子層厚さの極薄二次元超伝導体となっている。

Si結晶表面上に周期律表の中のさまざまな元素の原子を1原子層程度吸着させると、実に300種類以上の表面超構造ができることが知られており、原子尺度の薄さの多様なナノマテリアル群といえる。最近、低次元性だけでなく、対称性の破れに伴う新しい性質が発見され研究がますます盛んになっている。結晶表面は物質と真空との境界なので非対称な状態になっており、物理学という「空間反転対称性が破れている状態」である。そのため、非磁性物質からなる表面超構造でもスピンの向きに依存して表面電子のエネルギー準位が異なる。これによって表面超構造はスピントロニクスデバイスに応用できるのではないかと期待されている。

### 参考文献

- (1) K. Takayanagi, et al. : Surf. Sci., 164, 367(1985)
- (2) 長谷川修司：日本物理学会誌, 54 (5), p. 347(1999); 応用物理, 70, p. 1165(2001)
- (3) T. Kanagawa, et al. : Physical Review Letters, 91, 036805(2003)
- (4) S. Yamazaki, et al. : Phys. Rev. Lett., 106, 116802(2011)
- (5) T. Tanikawa, et al. : Phys. Rev. Lett., 93, 016801(2004)
- (6) M. Yamada, et al. : Phys. Rev. Lett., 110, 237001(2013)