# 反射高速陽電子回折による金属絶縁体転移に伴う Si(111)表面上のIn原子鎖の原子変位の解明 Atomic Displacements of In Atomic Chains on Si(111) Surface Due to Metal-insulator Transition Studied by Reflection High-energy Positron Diffraction

**深谷 有喜** Yuki Fukaya

陽電子ビーム物性研究グループ

Research Group for Positron Beam Material Science

- ・Si(111)表面上に形成する In 原子鎖の低温での原子変位について、反射高速 陽電子回折法を用いて研究しました。
- ・130 K以下の低温において、In原子鎖がヘキサゴン構造から構成されている ことを実験的に見いだしました。
- ・この結果は、低温における金属絶縁体転移が、ジグザグチェーン構造からへキ サゴン構造への原子変位に起因していることを示唆しています。
- We investigated the atomic displacements of the In atomic chains on the Si(111) surface using reflection high-energy positron diffraction.
- We found experimentally that below 130 K the In atomic chains are composed of the hexagon structures.
- This result indicates that the metal-insulator transition at low temperature is caused by the displacements of the In atoms between the zigzag chain and hexagon structures.

# 概要

反射高速陽電子回折と第一原理計算を用いて、金 属絶縁体転移を示す一次元原子鎖である In/Si(111) 表面(用語1)を研究しました。ロッキング曲線(回 折強度の視射角依存性)の測定と解析から、4×1 構造から8×2構造への相転移に伴って、130 K以 下でIn原子鎖のジグザグチェーン構造からへキサ ゴン(6員環)構造への原子変位が起こることが分 かりました。最適化したへキサゴン構造を用いて計 算したバンド構造は、60 meVのバンドギャップを 持ち、絶縁体(半導体)的であることが分かりまし た。これらの結果は、へキサゴン構造が低温でエネ ルギー的に安定だとする理論計算の結果を実験的に 証明したことを示しています。

本研究は、原子力機構先端基礎研究センター (橋本美絵、河裾厚男)、日本女子大学(一宮彪 彦教授)との共同研究で行われました。本成果の 一部は、学術誌 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology[1]、Surface Science[2,3] および、 Applied Surface Science [4] に掲載されています。

# 研究の背景

近年デバイスの微細化に伴い、カーボンナノ チューブやグラフェンに代表されるようなナノメー ターサイズの一次元・二次元といった低次元構造の 作製とその物性評価が精力的に行なわれています。 このような低次元構造は、従来のバルクでは見られ ない低次元系特有の興味深い物性を発現します。低 次元構造の研究は、低次元系の物理の基礎研究とし て重要であるだけでなく、ナノテクノロジーやスピ ントロニクスに関する新規材料開発にも重要な知見 を与えると考えられます。

直線状に原子が配列した一次元の導体は、電子格 子相互作用によるパイエルス不安定性により、対称 性の低い構造へと変化し、金属絶縁体転移を示しま す[5]。In 原子が吸着した In/Si(111) 表面は、その ような金属絶縁体転移を示す一次元構造の一つです [6]。この表面上では、図 1(a) に示すように、4× 1 の周期性を持ったジグザグチェーン構造(青線の





図 1 ln/Si(111) 表面における (a) ジグザグチェーン、(b) トライマー、(c) ヘキサゴン構造モデルと解析に用いた (d) トライマーと (e) ヘキサゴンモデルにおける原子位置のパ ラメータ。

**Fig.1** Structure models of (a) zigzag chain, (b) trimer, and (c) hexagon structures for In/Si(111) surface and parameters for (d) the trimer and (e) hexagon models used in the rocking curve analysis.

平行四辺形内)と呼ばれる In 原子鎖が室温で形成 されます[7]。1999 年に Yeom らは、130 K以下で 4×1 構造から 8×2 構造へと原子配列の周期性が 変化することを見いだしました[8,9]。彼らは、角 度分解光電子分光による電子バンド構造の観測か ら、130 K以下では In 原子鎖に沿った金属的な電 気伝導が消失することを報告しました[8]。実際に マイクロ4 端子プローブによる電気伝導測定から、 Tanikawa らは 130 K以下で金属絶縁体転移を観測 しています[10]。

低温での In 原子鎖の構造を決定するために、走 査型トンネル顕微鏡、表面 X 線回折、第一原理計 算等の様々な手法を用いて、多くの研究が行なわれ ました。結果のほとんどは、図 1(b)(緑線)に示す ように、低温での In 原子鎖はトライマー(3 員環) 構造を形成していると報告しました[11]。一方で、 絶縁化を説明するために、図 1(c)(緑線)に示すよ うに、ヘキサゴンを形成するモデルも理論的に提唱 されていました[12]。したがって、低温における In 原子鎖の構造変化を解明するために、より詳細 な構造解析が必要でした。

## 2. 研究の経緯

反射高速陽電子回折 (Reflection High-Energy Positron Diffraction, RHEPD) (用語2)は、全反射(用語3)を利用できる表面敏感な研究手法です[13,14]。

陽電子が結晶表面にすれすれに入射し、視射角が小 さい時、結晶のポテンシャルが障壁となり、表面第 一層で全反射回折を起こします。全反射条件下では、 回折強度が表面第一層の原子配置と熱振動状態に極 めて敏感になります。本研究では、RHEPDを用い て、低温における Si(111) 表面上の In 原子鎖の原 子配置を研究しました。

### **3.**研究の内容

図2は、293 Kでの4×1相と60 Kでの8×2相 から測定した RHEPD ロッキング曲線を示してい ます。293 Kと60 Kではロッキング曲線に顕著な 違いが見られます。293 Kでは、視射角が2.5°か ら4.5°の範囲で、00 スポットのロッキング曲線の 肩に小さなピークが現れます。60 Kでは、全反射 領域の強度が増大し、その形状がシャープになりま す。さらに、293 Kで見られた小さなピークが消失 します。これらの変化は、相転移に伴って In 原子 鎖が構造変化していることを示唆しています。

4×1 相と8×2 相の原子配置を調べるために、動 力学的回折理論に基づいてロッキング曲線を解析し ました[15]。始めに、表面X線回折によって決定 されたジグザグチェーン構造を使ってロッキング曲 線を計算しました。図2の赤線が示すように、293 Kでの4×1 相から測定したロッキング曲線とよく 一致することが分かりました。したがって、293 K



図2 293 K と 60 K における In/Si(111) 表面からのロッキン グ曲線(白丸:実験、実線:計算)。 Fig.2 Rocking curves from the In/Si(111) surface at 293 K and 60 K. The open circles and solid

at 293 K and 60 K. The open circles and solid lines denote the measured and calculated curves, respectively.

では In 原子鎖はジグザグチェーン構造を形成して いることを確認しました。

これまでの報告によると、2つのモデル、すなわ ち、トライマー構造とヘキサゴン構造が、第一原理 計算により基底状態の表面構造として提唱されてい ます。トライマー構造では、図1(d)に示すように、 原子変位のモードとして、x 方向に沿った外側と内 側の2つのIn原子の変位が挙げられます。In原子 が寄り添う大きさは、対称性から考えるとお互い に関連しており、また、y方向には原子の変位はあ りません。ヘキサゴン構造では、原子の変位はさら に複雑になります。図1(e)に示すように、ヘキサ ゴン配置を得るように、6つの In 原子はお互いに x と y 方向の両方向に変位します。残りの2つの外側 の In 原子は、同じ距離で x 方向に、ヘキサゴン配 置から離れるように変位します。したがって、一見 複雑に見えますが、個々の In 原子には変位の方向 と大きさに関する規則があります。ここで、異なっ た2つの変位量を $\Delta \alpha \ge \Delta \beta$ で表すことにします。 上記の2つの構造モデルを仮定し、実験と計算の曲 線が一致するように $\Delta \alpha$  と $\Delta \beta$  をパラメータとして ロッキング曲線の計算を行ないました。

トライマー構造では、 $\Delta \alpha = 0.56$  Å と $\Delta \beta = 0.00$  Å が得られました。計算した曲線は実験結果を再現し ますが、 $\Delta \alpha$  の値が理論計算のものから大きくかけ 離れています。In 原子の原子半径を考えると、 $\Delta \alpha$ = 0.56 Å という値は物理的に排除できます。そこで、 理論的に予想されたトライマーの原子配置を用いて 計算した曲線を、図2の黒線で示します。この場合、 視射角が2°以上の実験で得られた曲線の形状を再 現することができません。一方、ヘキサゴン構造で は、 $\Delta \alpha = 0.59$  Å と $\Delta \beta = 0.09$  Å が得られ、理論的 に予想された値と良く一致しました。In 原子の結合 距離は、In 原子の原子半径から予想される値に近く、 最適化したヘキサゴン構造が、表面エネルギー的に も非常に安定であると考えられます。最適化したへ キサゴン構造を用いて計算した曲線は、図2の青線 で示すように実験結果と良く一致しています。した がって、In原子鎖は低温においてへキサゴン構造を 形成していると結論できました。

低温でのヘキサゴン構造の妥当性を確かめるため に、走査型トンネル顕微鏡 (STM) 観察を行ない ました。図3は、44 K で観察した非占有状態(伝 導帯)における STM 像です。図中の丸で示すよう に、2つの異なった明るい輝点(青丸)が観測され ました。この観測結果は、これまでの我々の報告と よく一致しています[4]。図 3(b) は、トライマー構 造を用いて計算した STM 像です。暗い帯が、In 原 子列の間にある Si 原子鎖に対応しています。トラ イマー構造を用いて計算した STM 像は観測結果を 説明することはできません。一方、ヘキサゴン構造 を用いて計算した STM 像 (図 3(c)) には、実験で 観測された2つの粒状の輝点(青丸)が再現されて います。結果として、STM 像においてもヘキサゴ ン構造を用いると、観測結果を説明できることが分 かりました。

最後に、低温での絶縁化、すなわちバンドギャッ プの開きを確かめるために、第一原理計算に基づい て表面バンド構造を計算しました[2]。図4(a)は、 トライマー構造を用いて計算した表面バンド構造 です。横軸は波数(波長の逆数に比例)であり、図 中の点線はフェルミレベルを表しています。トライ マー構造を形成するとバンド構造は複雑に変化しま すが、フェルミレベル近傍の状態密度が減少してい るものの、依然金属的な状態であることが見て取れ ます。この結果はこれまでの電気伝導の測定結果と 矛盾します。一方、本研究で決定した最適化したへ キサゴン構造を用いると、図4(b)に示すように60 meVのバンドギャップが明瞭に開いていることが 見て取れます。このバンド構造は、以前の理論計算



図 3 In/Si(111) 表面の STM 像。(a) 実験(44 K)、(b) 計算(トライマー)、(c) 計算(ヘキサゴン)。 Fig.3 STM images (a) measured from the In/Si(111) surface at 44 K and calculated using (b) the trimer and (c) optimized hexagon structures.



図 4 (a) トライマー、(b) 最適化したヘキサゴン構造を用い て計算した表面バンド構造。 Fig.4 Surface electronic band structures calculated

で得られたものに近く[12]、角度分解光電子分光の 測定結果ともよく一致することが分かりました[2]。 したがって、最適化されたヘキサゴン構造から構成 される低温相は、絶縁体(半導体)的であることが 分かりました。

### 4. 成果の意義と波及効果

低温での Si(111) 表面上の In 原子鎖は、絶縁相で あることが分かっていましたが、理論的予測はある もののその原子配置が確立していませんでした。今 回反射高速陽電子回折を用いて、In 原子のヘキサ ゴン構造が絶縁相の原子配置として妥当であること を、実験的に初めて示すことができました。この低 温での In 原子鎖の原子配置が解明されたことによ り、一次元金属構造のパイエルス転移に伴う絶縁化 の解明につながると考えられます。また最近、ヨー ロッパのグループが赤外分光法を用いて、In 原子鎖 の基底状態の原子配置について調べ始めました。観 測した赤外分光スペクトルの形状が、ヘキサゴン構 造を用いた解析によって再現できることを報告して おり[16]、我々の結果を支持する結果を得ています。

# 5. 今後の予定

今後は、反射高速陽電子回折を用いて、結晶最表 面に形成した低次元構造の原子配置の決定だけでな く、スピン・電荷秩序形成のメカニズムの解明へと 発展させていきたいと考えています。また、結晶表 面上で作製される一次元金属構造は、現在のところ In/Si(111)や In/Cu(001) などの限られた系でしか 報告されていません。したがって、さらに新奇な物 性を発現する低次元構造の創製につなげることを目 指していきたいと考えています。

#### 参考文献

- M. Hashimoto *et al.*, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **7**, 436 (2009).
- [2] Y. Fukaya et al., Surf. Sci. 602, 2448 (2008).
- [3] M. Hashimoto *et al.*, Surf. Sci. **601**, 5192 (2007).
- [4] M. Hashimoto *et al.*, Appl. Surf. Sci. **254**, 7733 (2008).
- [5] G. Grüner, Density Waves in Solids (Addison-Wesley, Reading, MA, 1994).
- [6] T. Abukawa *et al.*, Surf. Sci. **325**, 33 (1995).
- [7] O. Bunk et al., Phys. Rev. B 59, 12228 (1999).
- [8] H. W. Yeom et al., Phys. Rev. Lett. 82, 4898 (1999).
- [9] K. Sakamoto et al., Phys. Rev. B 62, 9923 (2000).
- [10] T. Tanikawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 016801.
- [11] C. Kumpf et al., Phys. Rev. Lett. 85, 4916 (2000).
- [12] C. González *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 136101 (2006).
- [13] A. Ichimiya, Solid State Phenom. 28&29, 143 (1992).
- [14] A. Kawasuso and S. Okada, Phys. Rev. Lett. 81, 2695 (1998).
- [15] A. Ichimiya, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 22, 176 (1983).
- [16] S. Chandola *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 226805 (2009).

# 用語の説明

#### 1. In/Si(111)表面

670 Kに保たれたシリコン(Si)の(111)面にインジウム(ln) 原子を1原子層吸着させると、自己組織化によりln原子が4 個の幅を持った一次元鎖が形成されます。この一次元鎖は、 室温では下地のSiに対して4×1の周期性を持っています。

#### 2. 反射高速陽電子回折(RHEPD)

10 keVのエネルギーの陽電子ビームを結晶表面に低視 射角で入射させ、反射回折陽電子の強度分布を観測する手 法です。RHEPDでは、最表面で全反射回折を起こすこと が最大の特徴です。この全反射回折を利用すると、最表面 の原子配列や熱振動状態を結晶内部(バルク)の影響なしに 知ることができます。

3. 全反射

荷電粒子が真空側から結晶表面に入射する場合、マイナ スの電荷をもった電子は、結晶内で引力が働き、電子は内 部へと引き込まれます。一方、プラスの電荷を持った陽電 子は、結晶から反発力を受けるため、最表面で全反射回折 します。全反射の臨界角はスネルの式によって与えられ、 10 keVに加速した陽電子ビームをSiの結晶に入射した場 合、臨界角は2°となります。

with (a) trimer and (b) optimized hexagon structures.