

表面の物理

九大理 中山正敏

§1. 序説

表面は凝縮系—例えば固体と環境との境界の領域である。本講義では、結晶と真空との境界領域としての表面の物理を、微視的な観点から述べる。表面の物理は多彩になっているが、ここでは小生の興味に沿って話題を選ぶ。全般的な参考書を[1-9]に挙げておくので、研究の概観に利用されたい。

表面は結晶が外部と接するところであるから、その状態は摩擦、接着などの現象と関係している。また、結晶との光、電子、イオンなどのやり取りは表面を通して行われるので、反射、電子放出、光電効果などの現象は、表面の状態に敏感である。結晶の成長や融解、さらには酸化、腐食などの化学反応も表面から始まる。表面は結晶母体とは異質の原子や分子が吸着・脱離する場所であり、吸着物の間の化学反応が促進されることは、触媒反応として利用されている。

このように表面は普遍的な存在であり、その説明は多くの技術分野に対する基盤となるものである。しかし、精密科学としての表面の研究が飛躍的に発展したのは、この20年ぐらいのことである。それを可能にした要因は、3つほどある。

第1は、よく制御された表面が維持できるようになったことである。これは、超高真空技術の発達によって可能になった。圧力 p (Pa)、温度 T (K)、分子量 M の気体分子が表面に衝突する個数は、 $2.2 \times 10^{20} p(MT)^{-1/2} / \text{cm}^2 \text{s}$ である。圧力 $10^{-6} \text{Torr} = 1.3 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 、 $T=300\text{K}$ では、 $M=32$ の酸素分子は1s間に $3 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ 個衝突する。結晶の表面には、およそ $10^{15} / \text{cm}^2$ 程度の原子があるから、約3s間ですべての原子に酸素分子が衝突し、酸化が起こる。これでは実験中に表面の状態はどんどん変化してしまう。したがって清浄な表面を長時間保持するには、 10^{-10}Torr 程度の超高真空を準備することが不可欠である。清浄表面が用意出来れば、不純物気体に露出することにより、吸着表面を量的に制御することが出来る。露出量の単位としては、 $1\text{L} = 10^{-6} \text{Torr} \cdot \text{s}$ が用いられる。

第2は、種々の測定技術が開発されたことである。赤外、可視、紫外、X線にわたる分光測定など、固体の研究手段として開発されていた技術の多くが、表面にも適用された(付表)。しかし表面の原子数はバルク(内部領域)に比べて少ないので、例えば核磁気共鳴などは使い難い。一方、低速電子線やイオン線のように原子との相互作用が強いものは、表面の原子状態に敏感であるので、有用な手段となる。さらに、約10年前に開発された走査トンネル顕微鏡(STM)は、原子を直接に見るという表面ならではの研究手段として、絶大な威力を発揮している。

第3は、電子・原子状態の計算技術の発展である。表面領域では、表面から中にはいるにつれて電子状態が変化するので、その第一原理(ab initio = AI)による量子力学的計算には、大型の高速コンピュータが必要である。最近のスーパーコンピュータの発達により、この10年間の間にそのような計算が可能になった。さらに、各原子配置毎に電子系のエネルギーを計算しながら、基底状態の原子配置を求める手法も開発された。

このようにして、よく制御された表面について種々の測定を行い、その結果を理論的な計算結果と比較して、電子・原子状態を決定することが可能になった。それを基盤として、原子の出し入れ、電子密度の測定、相転移や動的な過程の微視的観察など、表面ならではの物理も展開されるようになった。

§ 2. 表面の長周期構造

結晶を切って作った表面は、その法線方向によって呼ばれる。例えば、立方対称の結晶では、(001)面（面に垂直）、(110)面（面の対角線に垂直）、(111)面（立方対角線に垂直）などがある。六方対称の結晶では、c軸に垂直な面がよく作られる。結晶の原子配置を動かさずに切断した系を理想表面という。その周期性は結晶を表面に投影した2次元格子で表される。周期を(a, b)としよう。2次元格子に入射した波は、波数の変化が逆格子ベクトル $2\pi(h/a, k/b)$ に等しい方向に回折波を生じる。電圧Vで加速された電子波の波長は、 $1.2(V)^{-1/2}\text{nm}$ である。Vが100V程度で波長は0.1nm程度となり、その回折によって表面構造を調べることができる。これを低エネルギー電子回折(LEED)という。この程度のエネルギーの電子は、結晶中を1nm程度進まない間にエネルギーを失うので、回折波は表面領域だけから生じると考えてよい。

しかし多くの表面でのLEED像には、理想表面の逆格子点とともに、その分数位置 $2\pi(m'/ma, n'/nb)$ にも回折点が現れる。これは、表面の周期が(ma, nb)であることを示している。すなわち、理想表面に比べて長周期の原子配列を取る。これを(mxn)構造という。長周期格子は単位胞内の原子配列に応じて、さらに分類される。例えばm, nともに偶数の場合には、一辺ma, nbの長方形の隅だけに原子があるようなp(mxn)構造もあれば、隅と中心に原子があるc(mxn)構造もある。長周期格子の基本ベクトルが理想表面から回転している場合には、例えば $\sqrt{3}\times\sqrt{3}-30^\circ$ というように表すこともある。この例の格子は、基本ベクトルが 30° 回転し、一辺の長さが $\sqrt{3}$ 倍の三角格子である。同じ指数の表面であっても、作成条件によって周期が異なる場合がある。また温度や吸着原子の存在とその被覆率によって長周期が異なり、その間に相転移が起こる場合もある。さらに、表面格子が結晶格子と整合しないような場合もある。

長周期構造の出現は、表面領域の原子配置がバルクとは異なることを示している。これを表面の再構成という[10]。そもそも、理想表面と同じ1x1周期であっても、表面に垂直方向の原子位置は理想表面と同じとは限らない。例えば、最表面原子層と第2原子層との間隔が、バルクとは異なる場合がある。このように(1x1)周期を保つ原子配置の変化を、表面緩和という。イオン結晶では、大きな負イオンは外側へ小さな正イオンは内側へと変位して、凸凹になるbucklingが起こる。

同種原子のbucklingが起これば、長周期構造となる。これは半導体表面で広く観察されている。表面に平行な方向に原子が交互に変位することも、長周期構造をもたらす。Siをはじめとして共有結合性の強い半導体では、表面によって切断されて遊んでいる軌道(dangling bond)がバルクとは異なる結合を作るように、表面原子対が接近して分子状のdimerを形成する。遷移金属の中にも、WやMoのよ

うに表面に平行な変位による再構成を示すものがある。表面原子の一部が抜けた欠陥が規則的に配列することによる長周期構造もある。例えばCuの(110)面の2x1構造では、[110]方向の原子列が1列置きに抜けている。表面に吸着した原子や分子は、下地結晶の原子とは異なる結合特性を持つので、吸着位置や相互作用に応じてさまざまな長周期構造を作り出す。下地と同種の原子が、ある位置だけに付加的に突出したものをadatomといい、長周期の機構の一つである。実際の表面では、以上の機構が複合的に働く。例えば、Si(111)面の(7x7)構造は、dimer、adatom、stacking faultを含むDAS模型によって説明された。さらに現実の表面の多くは、平らなテラスと段差ステップからなる段丘構造をなす場合が多い。

§ 3. 表面のキャラクタリゼーション

表面にどのような原子が存在し、どのような電子状態にあるかを決定することを、characterizationという。その手法は、付表に示すように、多種多様である。ここでは、主に2つの手法について述べることにする。

第1の手法は、オージェ電子分光法(AES)である。表面原子に電子線やX線を作用させて、内殻準位(例えばK=1s)に空孔を作ると、上の準位(例えばL₁=2s)から電子がそこへ遷移し、同時に別の準位(例えばL₂=2p)から真空へと電子が放出される過程がある。これをAuger過程という(今の例では、KL₁L₂過程)。放出電子(Auger電子)の運動エネルギーは、 $E=E(L_1)+E(L_2)-E(K)-\phi$ となり、その値から放出原子を同定することができる。 ϕ は結晶から真空へのポテンシャル障壁の高さで、仕事関数という。この方法により、表面にある0.1%程度の原子まで検出できる。Auger電子のエネルギーの変化から、原子の結合状態の変化が分かる場合もある。しかしこの点に関しては、X線あるいは紫外光による光電子の方がより直接的な知見を与える。

Auger電子の強度から、表面原子の面密度の変化を調べることができる。例えば、Siの表面をCs蒸気に露出したとき、露出時間に比例してCsのAuger電子強度が増大し、SiのAuger電子の強度が減少することから、CsがSiの上に吸着することが分かる。Cs信号の増加率がある露出度で変化することから、Csがある種の吸着位置を埋め尽くしたと推定できる。その後の露出による信号強度の増加は、Csが別の吸着位置に入り始めたことを示唆する。

表面長周期格子の中の原子の位置について最も直接的な知見を与えるのは、第2の手法走査トンネル顕微鏡(STM)である[11]。STMは、表面のごく近くに置いた金属の針と表面原子との間のトンネル効果による電流を、針を表面に平行に移動して走査しながら測定する装置である。表面(S)と針(T)との間の電流は、次の式で与えられる(塚田[7])。

$$I = \frac{2\pi e}{h} \int dE \{f(E) - f(E+eV)\} \int dr dr' V_T(r) V_T(r') G_T(r', r; E+eV) G_S(r, r'; E)$$

ここでV_Tは針のポテンシャル、G_TとG_Sは針と表面が独立にある場合のGreen関数の虚数部である。針と表面の距離とともに電流は指数関数的に減少するので、表面の原子的尺度の凸凹が観測されるのである。Vは表面に対する針の電圧で、V>0な

らば電子は表面の占拠状態から針の空いた状態へ、 $V < 0$ ならば針の占拠状態から表面の空いた状態へと遷移する。 V の関数として電流を測定することにより、表面電子の状態密度の知見が得られる。これを走査トンネル分光法（STS）という。

STMは半導体などの表面原子および吸着原子の配置や電子状態の研究に威力を発揮した。しかし定量的な解析を行うに当たっては、STMで測定されるのは原子そのものではなく電子密度であること、また対象表面だけではなく針の表面原子状態もSTM電流に影響を与えることに注意が必要である。STMの針の電圧を選ぶことによって、表面から原子をはぎ取って針に付着させ、針を移動して別の表面位置に原子を付加することも可能になり、原子尺度で表面を加工出来るようになった。磁気を持った針を利用したスピン偏極像の観測、電子のトンネルに伴う発光や光の助けを借りたトンネル特性の測定、針と表面との間の力を測定する原子間力顕微鏡（AFM）の開発など、最近の発展はめざましいものがある。

§ 4. 金属の表面

凝縮系一般の電子状態の第一原理計算に威力を発揮している密度汎関数法（DF法）の最初の成功例の一つが、金属表面の理論への応用であった。DF法の原理は、量子力学的基底状態は全エネルギー最低の条件で定まり、また電子密度分布も一意的に対応していることである。したがって、電子系の全エネルギーを密度分布関数 $n(r)$ の汎関数として与えれば、それを最低にするという変分原理で基底状態とその電子密度分布が求められる。エネルギー汎関数を、局所密度 $n(r)$ の様な自由電子気体の値の積分で置き換える局所近似がよく用いられ、LDF法と呼ばれている。電子密度を $|\phi_j(r)|^2$ の和で表せば、 $\phi_j(r)$ に対する変分方程式は有効ポテンシャル $V_{\text{eff}}(r)$ の下でのSchroedinger方程式となる。 $V_{\text{eff}}(r)$ は、

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + V_c(r) + V_{\text{ex}}(r) + V_{\text{cr}}(r)$$

である。右辺の第1項はイオンなどの外場、第2項は電子電荷密度による静電力、第3項は他の電子との交換相互作用の効果、第4項は電子相関の効果それぞれを表すポテンシャルである。価電子についての $\{\phi_j(r)\}$ の組と $V_{\text{eff}}(r)$ とを、つじつまの合うように計算するのである。

金属表面に対する最も簡単なモデルは、正イオンの電荷を一様な正電荷で置き換え、それをある場所で切断したjelliumモデルである。このモデルに対するLDF法を用いた計算の結果によれば、電子密度は正電荷の端から測ってFermi波長の程度の距離にわたって、内側が減り真空側へとしみ出している。このために表面には電荷二重層が形成される。有効ポテンシャルの落差として求めた仕事関数のバルク電子密度依存性は、実験結果を半定量的に説明できる。

原子的な構造とポテンシャルを考慮すれば、電子状態は表面に平行な波数について2次元的なエネルギー帯構造を取り、電子密度は面に沿って周期的に変動する。しかし面に垂直な方向には、jelliumモデルの特徴は保たれている。価電子の全電子密度の様子は、表面から2,3原子層入ると、バルクとほとんど変わらない。また、表面原子層の電子密度は面に沿ってならされ、バルクに比べると原子的な尺度で

の凸凹は小さくなっている。表面層内の金属結合はバルクの原子面に比べて強められる。AuやPtの(001)面などで観測されている(5x20)の長周期構造は、表面が最密構造の3角格子を作り、それが第2層の正方格子の影響によって少し修正されたものとして説明できる。

他方、局所的な状態密度には各表面の特徴に応じた効果が現れる。電子状態を原子軌道の1次結合で表すLCAO模型では、表面は2種類の効果を示す。まず、表面原子の環境はバルクとは異なるので、その原子準位は変移する。また表面原子は真空側に相手となる原子がないので、スペクトルの広がりやバルクに比べて小さい。特にd軌道の中で表面に垂直方向に飛び出したものは、ある狭いエネルギー領域に集中したスペクトルを持つ。表面原子軌道の1次結合状態は、表面に沿っては2次元帯構造を持つが、それが法線方向にバルクの3次元帯に重なれば共鳴状態となる。これを表面共鳴状態という。表面原子準位のバルクからの変移が大きければ、バルクの禁制帯域にエネルギーを持つ局在状態となる場合もある（これをTamm表面状態という）。これらの状態は、表面層内あるいは表面層と第2層との間の短距離的な結合に影響を与える。W(001)面のc(2x2)構造は、 $d_{zx,zy}$ 軌道（zは法線方向）間の相互作用により、表面原子が[110]方向に交互に変位し、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に伸びたジグザグの鎖を作るとして説明される。Mo(001)面では、これは非整合構造となる。表面（共鳴）状態は、吸着状態の形成においても重要な役割を演じる。

§ 5. 半導体の表面

まず、典型的な半導体表面の例として、Si(001)面について述べる。

LEEDの測定によれば、室温ではこの表面は[110]方向を2倍周期とする2x1構造を持つ。理想表面では1原子当り2個のdangling bond(DB)が[110]方向にあるが、その方向に原子対が変位して σ 結合を作りdimerとなって安定化する。dimerは、軸に垂直な[110]方向に列を作り、残されたDB軌道は π 結合表面帯となる。このように結合帯と反結合帯との間の禁制帯領域に出現する表面状態を、Shockley表面状態という。低温でのLEED実験によれば、この表面は約200Kを転移温度として、c(4x2)構造に秩序-無秩序転移する。さらに、角度分解光電子放出スペクトル(ARUPS)から求めた表面帯の分散には、(2x1)構造の帯をBrillouin域の境界で折り返したような分枝も観測された。初期の理論計算によって、dimerの軸が表面から傾いたbucklingのある配置がより安定であることが示された。電子は表面から突き出た原子の方により多く分布する。c(4x2)構造は、dimerの傾きが列方向にも列間にも交互に配列しているとして理解できる。ところが室温でのSTM像は、2つの原子が並んだ傾きの無い対称dimerのように見える。最近栃原らによって、欠陥の少ない表面について低温のSTM像が観測され、広い範囲にわたるc(4x2)構造の存在が確証された[12]。STM像の説明については、§ 7で述べる。

表面構造の本格的な第一原理計算を可能にしたのは、Car-Parrinello法の開発である[13]。従来の処方では、原子配置 $\{R_n\}$ を固定してLDF法により電子の基底状態を計算し、次に $\{R_n\}$ を動かしてエネルギー最低の配置を求める。しかし最低配置を求めるには、全エネルギーが $\{R_n\}$ と $\{\phi_j\}$ の汎関数であるから、 R_n と $\phi_j(r)$ と

を同時に変数とみなしてエネルギーの最小値に到達すればよい。この方法では、計算の途中では $\{\psi_j\}$ と $n(r)$ とのつじつまが合わなくてもよいので、計算量は大幅に減り、より複雑な系の第一原理分子動力学(AIMD)的計算が可能になった。

Si(001)面についてのAIMD法による計算は、井上らによってなされ、 $c(4 \times 2)$ 構造が基底状態であることが確かめられた[14]。dimerの傾きが列間方向には同じ向きであるような $p(2 \times 2)$ 構造とのエネルギー差は、 1.2 meV/dimer と極めて小さい。dimer軸の傾き角は 19° である。理想表面からの原子位置の変位は第2層でもかなりあり、種々の長周期構造間のエネルギーの違いに寄与していると思われる。計算された表面帯の分散は、ARUPSの結果とよく一致する。

同様な研究は、他の半導体表面についても行われている。Ge(001)面では、dimerのbucklingはSiよりも強く起こる。GaAsの(110)面では、GaとAsの両原子が表面にあるが、As原子は真空側へ突き出してバルクよりも多くの電子が集中し、Ga原子は内側へ沈み込んで電子数はバルクよりも減っている。Si(111)面は、結晶を真空中で劈開した直後では (2×1) 構造を持つ。これはDB軌道の π 結合帯模型で説明される。そのSTM像は、針の電圧の符号に応じて、電子が占めている結合帯と空いている反結合帯との波動関数の違いを鮮やかに示している。(111)面を真空中で焼鈍すると安定な (7×7) 構造となる。その複雑なDAS構造も種々の方法で調べられ、エネルギー帯構造のAI計算、およびAIMDによる構造最適化の計算も行われている。

Si(001)面に話を戻すと、傾きの配列が (2×1) 、 (4×1) の最適化された構造のエネルギーも計算され、 $c(4 \times 2)$ 、 $p(2 \times 2)$ 構造との比較により、傾きの向きを表す有効スピン間の相互作用定数が第一原理計算により求められた[14]。これを用いた秩序-無秩序転移や、表面欠陥の周りの傾きの配置の研究の詳細は§7で述べる。

§ 6. 吸着状態

Heのような不活性原子はvan der Waals力により、表面に弱く束縛される。これを物理吸着という。大部分の原子・分子は、下地との化学結合によって吸着される。表面では分子やバルクの常識とは異なる独自の結合性が示されることがある。

アルカリ原子、例えばNa、の金属への吸着は、Naの価電子が金属へ移動して起こると考えられていた。しかし、石田らの第一原理計算によれば、電子はNaとjellium端の中間に集まって結合を作ることが分かった[2, 15]。吸着率 $\theta = [\text{吸着原子数}] / [\text{表面下地原子数}]$ が大きくなると、§4で述べたように電子はNa原子間を埋めるようになり、Na間の結合が強くなり下地との結合は弱くなる。このことは、jelliumだけではなく、Alの表面についても確かめられた。

同様なことが、Si(001)面上のアルカリ吸着についても起こることが、森川らの計算により示された[13]。すなわち、Na, Kなどはまずdimer列の間の窪地に、4つのSi表面原子と結合して吸着する。 $\theta = 0.5$ でこの位置が埋め尽くされると、次にdimer列の上に4つのSi原子と結合する位置を埋める。吸着によってSiのdimer軸の傾きはほとんど無くなる。半径の小さいLiは、まずdimer列の上に片側の原子の中間位置を占める。 θ の小さい場合のSTM像では、HとLiはSi表面原子の直上に、KとCsはdimer列の片側の原子の中間に、それぞれ吸着しているように見える[11]。こ

れは計算結果と一見矛盾するようだが、実はFermi準位近くの電子はdimer領域に分布していることが、計算から分かっている。このように、STM像は必ずしも原子の位置に対応するとは限らない。

LCAO的な描像では、吸着状態は吸着子の原子軌道と下地表面軌道との混成で表される。これをNewns-Anderson模型という。この模型は、吸着子準位、そこへ2個の電子が入る場合の相関エネルギー U 、下地の状態密度、吸着子-下地相互作用 V によって構成される。吸着子準位が下地の連続状態と重なり、 V が小さければ、混成により吸着共鳴状態が作られる。この場合は吸着は表面全体と緩く結合して起こる。一方、吸着子準位と特定の表面（共鳴）状態との相互作用が強ければ、それらによって分子的な強い結合状態がまず作られ、それが残りの表面状態と緩く結合する。後者の場合には、下地から数個の原子を取り出して吸着子と共にクラスターを考えて、それについて分子のような計算を行うのが实际的である。特に、0原子や遷移金属・貴金属元素を含む吸着系を扱うには、今のところこの方法が有効である。吸着子が分子の場合には、構成原子と下地との結合が弱ければ分子のまま吸着するが、下地との結合が強くなると分子は原子に解離して吸着する。

例として遷移金属へのCOの吸着は、d電子が少ない下地（例えばFeまで）では解離吸着であるが、多い下地（Coから先）では分子吸着である。これはd電子の準位が原子番号 Z とともに低下し、波動関数の広がりも小さくなることによって説明される。COの吸着位置、方位はさまざまな方法で研究されている。例えばC-Oの伸縮振動数はCに結合する金属原子の個数とともに小さくなるという経験則から、Cが表面原子の直上か、2個の原子間に架橋する位置かの見当がつく。このようにして、NiやCuの(001)面では、COは金属原子の直上にCを下にして直立していることが分かった。それに対するクラスター計算の結果によれば、電子は金属側へ移動して結合を作ると共に、一部は金属からCO側へ移動してC-O間の 2π 反結合状態を占める。これによってC-O結合が弱められ、伸縮振動数が低下すると理解できる。

化学結合の特異性から、分子やバルクでは存在しない化合物が表面のみに出現し、独特の化学反応が起こる可能性が生じる。

§ 7. 表面の動的現象

これまで表面の基底状態およびその微視的理解について述べてきた。それをいわば舞台として、多彩な動的な現象が表面でも繰り広げられている。ここでは、その中からいくつかの話題を紹介しよう。

第1の話題は、吸着・脱離過程である。電子の運動は一般には原子に比べて十分速いので、吸着子の位置 R を止めて電子系のエネルギーを計算し、 $E(R)$ を原子の運動に対する断熱ポテンシャル（AP）とみなす。しかし、APは吸着子の電子配置に依存する。表面から十分に離れているときは中性の状態にある吸着子も、表面に接近して吸着した状態では表面との間に電荷の移動があり、イオン化した配置や対称性の異なる配置が混じる。各配置毎にAPがあり、異なる配置のAPが交差する場合にはその間の相互作用による乗り移りによって組替えたAPが作られる。吸着子が十分に遅ければ、組替えたAPに沿って運動するが、速くなると配置を変えな

いまま、組替え前のAPに沿って運動する。これを非断熱過程という。

前者の場合、熱平衡が成立すれば、種々の状態間の古典的遷移確率を求め、速度方程式によって個数の変化を論じる。組替えの効果として、基底状態のAPは吸着位置の前に第2極小を持つ場合がある。この場合は、吸着子はまずこの第2極小に捉えられ（前駆吸着）、面に沿って移動して空いている吸着位置へ移ることができ、直接吸着位置へ入る場合とは異なる特性を示す。分子が吸着する場合には、分子内の原子間隔に対するAPの依存性も重要となる。例えば、 H_2 分子のAPは、Ni(111)面では解離吸着への障壁を持つが、Ni(110)面では障壁がない。電子線や光を照射して吸着子が励起状態になると、そのAPに沿って脱離が始まり、他の配置のAPとの交差の際に、乗り移る場合も非断熱過程でそのまま脱出する場合もある。

第2の話題は、上記の非断熱過程を電子の運動から見るものである。励起状態($1s, 2s$)にあるHe原子(He')を仕事関数の小さい金属表面に入射させると、 $1s$ 、 $2s$ スピンの1重項状態($\text{He}':s$)から3重項状態($\text{He}':t$)への転換が急速に起こる。同時に、励起 $\text{He}^{-'}$ イオン($1s, 2s^2$)を通しての基底状態へのAuger過程も観測された。これらの過程は、§6のNA模型に類似の模型によって論じることができる。ただし、パラメータは表面からのHeの距離 z に依存する。まず、金属表面の鏡像力ポテンシャルの効果のために、 He' の準位は z が小さくなると上昇し、 $\text{He}^{-'}$ の準位は低下する。また、相互作用 V の大きさは表面に近づくと急激に大きくなる。このために表面に接近している間は、 He' と $\text{He}^{-'}$ との混成状態が形成され、この状態との相互作用により最終的に $\text{He}':t$ が生じると考えられる。この混成状態は価数ゆらぎ状態の一例で、今の場合にはHe原子の運動に応じて混成の割合が変化する。 $\text{He}':s$ 原子の軌道は与えられたとして、各時間毎の位置を止めて t 状態への遷移確率を計算する準静近似では、 $s \rightarrow t$ 転換確率は、 $\text{He}^{-'}$ 配置の重みと V^2 の積に比例する形にまとめられるという予想が立つ[16]。その値は、 V^4 の項から始まる単純な摂動論の値よりも大幅に大きくなり、実験結果を説明できる。 $\text{He}^{-'}$ からは、 $2s$ 電子の1つが $1s$ へ、1つがイオン化されるAuger過程により、基底状態へ戻ることができる。その過程による脱励起率もまた、 $\text{He}^{-'}$ 配置の重みにより表されると予想される。

第3の話題は、§5で残したSi(001)面でのdimerの傾きの相転移である。これには、Monte Carlo法が用いられる。これはdimer集団の傾きの一つの配置から、あるdimerの傾きを変えるか否かを前後のエネルギー差と温度から計算した確率にしたがって決定することを繰り返して、dimer集団の傾き配置の統計分布を求める手法である。Si(001)面の場合に、AIMD法で決定したパラメータの値を用いた計算は井上らによって行われ、秩序-無秩序転移が起こることが確かめられた[14]。得られた転移温度は約320Kである。転移温度より上でも列に沿っては短距離秩序があることが確かめられ、これによってLEED像の温度変化の様子が説明された。

この系では、室温のSTM像がbucklingのないdimer像のように見えることが長年の謎であった。最近、栃原らは欠陥の極めて少ないSi(001)面のSTM像を観測した[12]。低温では全体は $c(4 \times 2)$ 構造でC型欠陥の近傍に対称像が見え、室温では全体は対称像でC型欠陥の近くだけジグザグ像が見える。C型欠陥では同じ向きに傾いたdimerが列方向に2つ並んでいることが、ごく最近宮崎らのAIMD計算で分かった

[17]。この描像によるMCシミュレーションは、中村らによって行われた[18]。その結果、低温でも室温でも、対称像はdimerの傾きの熱ゆらぎによることが分かった。このことは、STM像の解読に当たっての教訓となろう。実際の表面は、step構造を持ち、テラス幅は有限である。また、1%程度のごくわずかな欠陥の存在が、相転移に大きな影響を与えることも井上らの計算によって分かっている。有限系の“相転移”とはどのような意味を持つのか、STMなどの観測手段はそれとどの様に関わっているのか、表面の物理は物理学の基本的な問題とも関わっている。

参考書・参考文献

一般的な入門書としては、次の3つがある。

[1]田丸謙二編、「表面の科学：理論・実験・触媒科学への応用」、学会出版センター、1985年

[2]塚田捷、「表面物理入門」、東大出版会、1989年

[3]小間篤他編著、「表面科学入門」、丸善、1994年

包括的なハンドブック的な本は、次の2つがある。

[4]小間篤他編、「表面物性工学ハンドブック」、丸善、1987年

[5]日本表面科学会編、「表面科学の基礎と応用」、N T S、1991年

最近の実験的な手法をまとめたものとして、

[6]大西孝治他編、「固体表面分析 I, II」、講談社、1995年

日本の研究をまとめたものとしては、科研費重点領域の成果による次の本と、雑誌の特集号がある。

[7]吉森昭夫他編、「固体表面の物理：表面新物質相」、学会出版センター、1992年

[8]日本物理学会誌、特集「表面」、1991年4月号

国際的な研究をまとめたものとして、表面関係の専門誌の特集がある。

[9]C. B. Duke ed. "Surface Science: The First Thirty Years", Surf. Sci., 299/300 (1994).

[10]吉森昭夫、垣谷公德：「表面再構成」、物理学最前線31、共立出版、1993年

[11]桜井利夫、橋詰富博、酒井明：「表面を見る」、物理学最前線29、共立出版、1992年

[12]H. Tochiyara, T. Amakusa, and M. Iwatsuki, Phys. Rev. B50 (1994) 12262

[13]森川忠良、寺倉清之、日本物理学会誌、1993年6月号

[14]寺倉清之、井上耕一郎、森川忠良、山崎隆浩、固体物理、1994年3月号

[15]石田浩、固体物理、1989年3月号

[16]A. Yoshimori, Surf. Sci., 283 (1993) 31

[17]宮崎剛英、山崎隆浩、宇田毅、寺倉清之、日本物理学会第50回年会31aS12

[18]Y. Nakamura, H. Kawai, and M. Nakayama, submitted to Phys. Rev., B,

付表 表面キャラクタリゼーションの手法
(文献[6]より)

表 1.2 電子関連分光法

	入射系	測定系	得られる情報
(1) AES	電子 (1-10 keV) X線, イオン	オージェ電子	表面元素分析, 局所分析
(2) SAM	電子	同上	表面元素分布
(3) HREELS	低速電子 (1-10 eV)	非弾性散乱電子	表面吸着種, 吸着状態
(4) LEED	低速電子 (10-500 eV)	弾性散乱電子	表面原子構造 (単結晶), 吸着種の構造
(5) RHEED	高速電子 (1-20 keV)	弾性散乱電子	表面原子構造 (単結晶), 結晶粒子構造
(6) XPS	X線 (~2000 eV)	光電子	表面元素分析, 結合状態, 電子状態
(7) UPS	真空紫外光 (~40 eV)	光電子	価電子状態, 吸着種の電子状態
(8) SEXAFS	X線	オージェ電子, 二次電子	局所元素分析
(9) SEM	電子ビーム (1000 keV)	二次電子像	表面状態
(10) TEM	電子ビーム	透過電子回折像	表面状態, 粒子サイズ, 形態

表 1.3 X線が関与した測定法

	入射系	測定系	得られる情報
(11) EXAFS	X線	X線吸収端	原子構造, 配位状態, 近接原子間距離
(12) XANES (NEXAFS)	X線	X線吸収端近傍	注目原子の電子状態, 原子配列
(13) XRD	X線	X線回折	結晶構造
(14) XRF	X線	特性X線	元素分析 (バルク組成)
(15) EPMA	電子ビーム (10-100 keV)	特性X線	構成元素分析, 元素分布

表 1.4 振動分光法

	入射系	測定系	得られる情報
(16) FT-IR (IRAS)	赤外光	赤外吸収	吸着種の構造, 結合状態
(17) RAMAN	可視光	ラマン散乱	吸着種の構造, 結合状態
(18) SFG	可視および赤外レーザー	赤外吸収	吸着種の構造, 結合状態, 分子配向
(3) HREELS	低速電子 (1-10 eV)	非弾性散乱電子	表面吸着種, 吸着状態

表 1.5 イオン関連分光法

	入射系	測定系	得られる情報
(19) ISS	不活性ガスイオン (100 eV ~ 数 keV)	散乱イオンのエネルギー分布	表面最外層の原子構造, 組成
(20) RBS	イオン (100 keV ~ 数 MeV)	後方散乱イオンのエネルギー分布	表面組成, 元素分析, 深さ方向の分析
(21) SIMS	イオン (1-数十 keV)	二次イオン	元素分析, 深さ方向の原子分布
(22) IMA	イオン (1-20 keV)	二次イオン像	元素分析, 深さ方向の原子分布

表 1.6 顕微鏡

	入射系	測定系	得られる情報
(9) SEM	電子ビーム (1000 keV)	二次電子像	表面状態
(10) TEM	電子ビーム	透過電子回折像	表面状態, 粒子サイズ, 形態
(23) STM	加電圧 (20-40 kV)	トンネル電子	表面原子構造, 表面原子配列, 吸着状態
(24) AFM	摩擦力	てこ変位	表面形状, 表面状態