

OVERVIEWS (1)

粒子散乱と表面解析

神戸 恭三郎

マックス・プランク協会フリッツ・ハーバー研究所, 西ベルリン

(1982 年 3 月 9 日 受理)

Particle-Beam Scattering and Surface Analysis

Kyozaburo KAMBE

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6,
1000 Berlin, 33, Fed. Rep. Germany

(Received March 9, 1982)

Application of the scattering of electron, atom, and ion beams to the structure analysis of solid-state surfaces is reviewed, confining the discussion to basic and methodological aspects.

1. ま え が き

表面研究に使われている種々の実験方法は、大別して分析用(定性, 定量)と広い意味での構造解析用にわけられる¹⁾²⁾³⁾。広い意味での構造とは次の三種を意味する³⁾。

- 1) 原子的構造
- 2) 電子の構造
- 3) 振動的(vibronic)構造

この三種が表面でのすべての物理・化学的性質の土台となっていることは明かであろう。本項目では例外を除いて主題を原子的構造に置くことにする。

粒子散乱としては、ここでは光子の散乱そのものを対象とする実験法(主にX線回折)は除くことにするが、光をあてることによって励起された光電子が物質によって散乱される現象(photoelectron diffraction, EXAFS等)は試料内部に源点のある電子の散乱として議論の対象に含めることにする。

粒子線といえば普通は電子, 中性子, 陽子どまりに思われるが、ここでは一応原子, 分子, イオンも含めることにする。これらはごく最近構造解析に使われるようになったもので、定量的に理論と実験を比較するところまではまだまだであるが、将来性のある重要な分野と思われる。

構造解析といえば何等かの意味で回折現象を使うため、話は弾性散乱に集中する。(イオンの場合だけは多

重フォノン励起を伴う非弾性散乱とその shadowing を使っている。)各粒子の非弾性散乱そのものを使った表面研究はそれ自身独立の重要な分野であるが、紙数の都合で本項目では割愛することにする。

以上の範囲で、筆者の耳に入った限り、最近のトピックスを原理的方法論的な面に話をしばって議論することにする。

2. 低 速 電 子

2.1 低速電子回折(LEED)

このほぼ十年間の LEED による表面構造解析の成果には、その内容の信頼性の高低は別として、動かし難いものがある。1967年にロンドンであった電子回折の四十年祭では、筆者の記憶によれば、Somorjai と筆者の他、二三の報告があっただけであったが、1977年の五十年祭には論文の半分(約五十)は LEED であった。そのときの Proceedings⁴⁾に Tong⁵⁾の総合報告があり、原論文探しに便利なリストが出ている。

LEED 解析の出だしでは⁶⁾、あまりにもいろいろ物理的要素が重なりあっているため、何が重要で何を無視できるのかとても見当はつかないと思われた。現在では解析のルーチン・ワークには大体次の要素が必須で、他は二次的な作用しかないということになっている。

- 1) 原子の位置(清浄面のときはバルク位置からのずれ)

- 2) 原子の散乱能 (適当にいわゆる Muffin-tin model を使って求める)
- 3) 平均的ポテンシャルの表面での落差 (落ちるカーブの形自体は二次的)
- 4) 内部での吸収係数

これだけでも、どれを既知と見てどれを adjustable parameter ととるかは場合場合によって異なり、あまり簡単でない。純粋に物質の定数と見なされるのは 1) だけで、他は原理的に入射電子のエネルギーに (厳密には方向にも) 依存すると見なされるのも厄介な話である。そこで通常 3) 4) はエネルギーによらない定数であると仮定してしまう。

このように LEED 解析の philosophy はなるべく余計なものは考えに入れないで話を簡単にしようとするところにある。構造を知りたい欲求に目を奪われて、いろいろな物理的に重要な問題を置きざりにしている傾向がある。例えば、結晶表面の熱振動 (上記の振動子的構造) は固体物理の重要な分野であることは自明である。しかし LEED を使ってこれと正面から取り組んだという仕事はまだ筆者の耳に入っていない。この他 LEED そのものにおいても resonance の問題、バンド構造との関連の問題等はおきざりになっているのが現状である。

2.1.1 R-factor⁹⁾

さてなんとかモデルを考え近似法を考えて計算しても、その結果はなんとなく実験とあっているようでもあり、あっていないようでもあるのが普通で、これではお話にならない。そこで X 線の結晶構造解析のアイデアを借用して R (reliability)-factor を使用する方法が提唱され、現在では LEED による構造解析の報告にはそれをつけるのが必須になっているといっても過言ではない。その代表的なものとしては van Hove et al.⁷⁾, Zanazzi Jona⁸⁾, Pendry⁹⁾ の方法等がある。いずれも実験値と理論値の差を各測定点についてとり、その絶対値あるいは自乗を使って適当に統計的な相対誤差の平均値を作り、その値が 1 と比べて小さければよいことになる。その値自体がどういう物理的な意味を持つかは議論の余地が十分あるが、いろいろな物理的要素がどのように組合さって結果を左右するかという様相が目に見えてわかるのが長所である。例えば A と B という二つの物理量 (典型的には第一原子層と第二原子層の間隔のバルク値からのずれが A, 層の間の平均ポテンシャルのバルク値からのずれが B) が決っていないとき、両者を直角座標軸にとり、他の各量は定数として選び、計算した R の値が、A, B の函数として等高線で Fig. 1 のようになったとする。この場合、(a) のように丸くなれば中心のところ が最良の A・B 値を表す。これに反し (b) のように細長

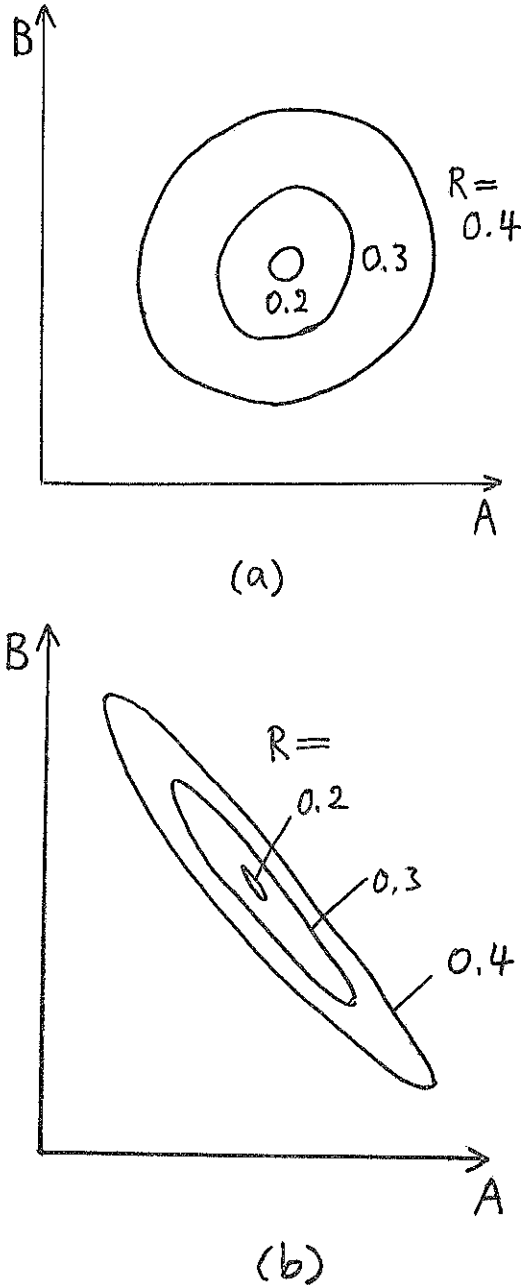


Fig. 1 Contour maps of the R-factor as a function of two parameters A and B.

くなると、A と B とはその相対関係がわかるだけで絶対値を決める精度は悪く、何か他の測定から決めた値と比べる必要があることがわかる。

2.1.2 スピン偏局

LEED におけるスピン偏極は光電子のそれとタイアップして最近の大きな話題となっている (Feder¹⁰⁾ 参

照)。もともと電子回折におけるスピンの効果は1927年電子回折の発見当初すでに重要な問題と見なされ、HEED では、Thomson, LEED では Davisson & Germer 自身がその効果を見出す試みをしたが、いずれもネガティブな結果であった。Thomson はそれによって Dirac 理論は間違っているかもしれないとさえ考えたらしい。そのような歴史的な事実 Thomson & Cochrane¹¹⁾ の本と Pinsker¹²⁾ の本に興味深い記述がある。(日本でもいろいろな試みがあったに相違ない。) HEED ではその後スピン効果は negligible small ということになっている。LEED では1960年頃以来そのルネッサンスと共にいろいろな人が試みたらしいがいずれも失敗に終わった。初めてスピン効果を得たのは O'Neill et al.¹³⁾ (1975) (w(001)) と Müller & Wolf¹⁴⁾ (1976) [Au(110)] で、これらの結果は Feder¹⁵⁾ によって理論的に裏付けられた。両者ともいわゆる spin-orbit coupling によるもので、重い原子に特有の現象である。LEED 自体としては、重い原子は散乱能が強過ぎて理論的に取り扱い難いのが欠点である。スピン効果そのものは強磁性体にも期待され、その方は最近になって Celotta et al.¹⁶⁾ 等の結果が出ている。スピン偏極の測定によるヒステリシスループの観察等は興味深い。

Davisson Gevmer¹⁷⁾ は光学における polarizer と analyzer の原理に対応して二つの結晶面を使ってスピン偏極の効果を見ようとした。最近 Kirschner & Feder¹⁸⁾ はこの方法で理論と実験が見事に一致する結果を得た。特に歴史的に有意義な仕事として感慨深いのは筆者ばかりでないと思われる。そればかりでなく、理論と実験の協力による模範的な仕事として特記に値するものである。このダブル・クリスタル法は今後スピン偏極の測定器として Mott detector の代りに使えるということで、将来性のある話でもある。

LEED におけるスピン偏極が表面の磁性的構造の解明に有力と思われるのは自明であろう。Spin-orbit coupling の方は重い原子に特有で、特にその核近辺だけで起るという事実が、構造解析に有用と思われる。重い原子と軽い原子がまざっている時には、スピン偏極を使えば重い方だけの効果を取り出して見られるはず、という事実も構造解析に役立つにちがいない。これらは今後の発展に期待されるところである。

2.2. 角度分解光電子分光 (ARPES, ARUPS)

上記の電子回折五十年祭の Proceedings に Pendry¹⁹⁾ による LEED 理論の進展の報告が出ている。それによると LEED 理論の延長として光電効果と EXAFS への応用が挙げられている。そもそも LEED で構造解析のできるの、ごく簡単な、なるべく二次元単位格子内

の原子の数の少ないもの (せいぜい $p(2 \times 2)$ どまり) に限る。現実にはもっと複雑なものが普通で、例えば単原子層の液体・固体相転移、あるいは最近流行の commensurate-incommensurate transition 等という「二次元物性」に関する問題の多くは、LEED を使っても、単位格子のサイズや回折点ののびなどを見るのがせいぜいである。そこで LEED に代る方法として光電効果や EXAFS が注目されてくる。

光電効果では光電子の始状態と終状態とがその強度を決定する。その中で終状態効果の方は、試料中に「発生」した終状態エネルギーを持つ電子波が試料中で散乱を受けつつ外に出てくる過程を表している。しかも detector の位置での波の振幅は相反定理を適用すれば逆に detector から同じエネルギーで試料に向かって戻ってくる仮想の電子波 (reciprocal wave) が試料中に入り散乱されつつ発生源の位置に達したときの振幅に等しい。だから終状態効果に関する限り原理的に detector を gun で置かえたときの LEED と同じ現象を見ているに過ぎない。この意味で終状態はしばしば time-reversed LEED state とよばれている。ただここでは試料外に出てくる回折波を見る代りに、試料内での波の振幅を光電効果をゾンデに使うと測っているところが違うだけである。

その意味で角度分解光電効果が LEED と同じように表面の構造解析に使える筈だということは早くから Liebsch²⁰⁾ 等が理論の面からいいだしていたが、実際にやってみると現象自体が複雑過ぎてそのままでは使いものになりそうもないということに一応なった。しかしその後光源としてシンクロトロン放射光を使い、波長を広い範囲に変化させると特殊な場合には使えることがわかった。それを最近では PhD (photoelectron diffraction) 等と呼んでいる。

2.2.1. 垂直出射 PhD

PhD の中で垂直出射法は特に有望と思われる。即ち角度分解といっても分布を測るのではなく、垂直方向だけを取り出すという意味である。(他には出射の傾角を一定にしてアジマス角分布を測る方法があるが、この方はまだまだと思われる。) その要点は以下の如くである。²¹⁾

- 1) 対象は主に単原子 (単分子) 吸着層とする。
- 2) 始状態として吸着原子の浅い内殻準位を使う。これはシャープなエネルギー準位をもつ well-defined な状態を必要とするからである。
- 3) 光のエネルギーは約 50 eV から約 200 eV まで連続に変える。
- 4) 測定される光電子のエネルギーはそれにしたがって光のエネルギーと並行に移動させる。これはい

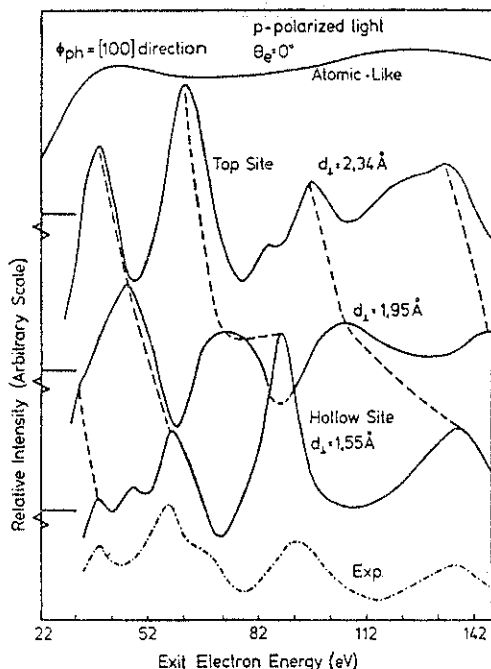


Fig. 2 Normal-emission intensities in ARUPS from 3d level of Ni(001)-p(2×2)Se. Model calculations showing the variation of peak positions as a function of the atomic-plane spacing $d_{\perp}$.

いわゆる constant initial state spectrum とよばれる測定カーブを与える。(こうして始状態効果を除くのである。)

- 5) このカーブはもし原子が独立してあるときは単調なものとなるはず、ということがわかっている必要がある。即ち原子散乱のレゾナンスのあるようなものは使えない。
- 6) このような条件のもとでの測定カーブは数個の並んだピークを示す (Fig. 2)。
- 7) モデル計算は、このピークの位置が吸着原子層と下地の原子層の間隔に敏感に依存して左右に並行移動することを示す (Fig. 2)。しかも他の物理的パラメータには殆ど依存しないことがわかっている。(一連のピークは一種のニュートン・リングと見なされる。)
- 8) モデル計算には割合簡単化された多重散乱理論、いわゆる quasidynamical method が使える。

結論として、この方法を使えば上記の原子面間隔だけは比較的簡単な手段で比較的正確に決められることがわかった。始状態の内殻準位を自由に選ぶことができるため、上記の「試料内にゾンデのある LEED」という観

点から見れば、ゾンデの位置を特定種の原子に選ぶことができるのが特徴である。この点は EXAFS と共通して普通の回折法に対して有利な点となっている。

2.2.2. 励起状態のバンド構造

話は少し横にそれるが、シンクロトロン放射光を使う角度分解光電子分光の応用として、バルクのバンド構造の決定は重要なものである²²⁾。この場合、始状態である電子で充ちたバンドは勿論、終状態である空のバンドも決められる。始状態においても、色々の金属で表面準位が見つまっている等、表面特有の現象があるが、終状態の方はそもそも上記の time reversed LEED state の意味で最初から表面の電子的構造を与える。

さて簡単な結晶構造を持つ金属・半導体等のバンド構造は、最近の計算法の発達によって、充ちたバンドの方は非常に正確にわかるようになっているが、空のバンドの方はいまだにおおざなりにしかわかっていないといってもよい位である。これは標準的な self-consistent method (Hartree-Fock, Local density function (いわゆる $X\alpha$) 等) は原理的に基底状態だけに通用するもので、空のバンドに相当する励起状態には通用せず、計算結果だけは一応出てきても基本的な裏付けがないのが原因である。そういう意味で実験的に比較的直接的に空のバンド構造がきめられる方法がでてきたのは大きな意義を持つと思われる。

角度分解光電子分光では真空レベル以上のエネルギー範囲しかわからないが、真空以下フェルミ準位迄の範囲を調べる方法としては appearance potential spectroscopy (APS)²³⁾, EXAFS の吸収端近辺 (X-ray absorption near edge structure, XANES とよばれているもの²⁴⁾, soft X-ray absorption (SXA, 表面では原子間オーজেを使って測る)²⁵⁾, 逆光電子分光 (Inverse photoelectron spectroscopy, これは Bremsstrahlung の一種で, isochromat spectroscopy とよばれている)²⁶⁾, 等々が話題となっている。いずれもバルクに限らず、表面の研究に直結した重要な実験方法である。

さてバンド構造というものは原理的に結晶格子内での電子波のブラッグ反射によってできると考えられる。特に終状態を上記の LEED state として見ると、通常の電子回折の動力学的理論の考えをあてはめれば、結晶内の静的ポテンシャル (実数) に多体問題的な励起状態とのカップリングによる複素ポテンシャルがいわゆる Yoshioka correction term²⁷⁾ として付け加わるのが当然であろう。最近の角度分解光電子分光による実験の結果はまさにその通りで、一口に言えば、self consistent 法でいわば静的に求めた空のバンド構造に、いわゆる self-energy term という複素ポテンシャルを付け加えらばう

まく説明される。すなわちその実数部によりバンドの高さは相対的に上に一様にずれ (通常数 eV), 同時に虚数部によりバンドは実質的に有限の幅を持つ (これも数 eV)。後者は life-time effect とよばれている。但し複素ポテンシャルの物理的内容は高速電子ではフォノン励起の効果が大部分であるが, 低速電子では電子間の相関, すなわち Hartree-Fock からのずれが主因となる。

電子回折の動力学的理論といえば, いわゆる二波近似がその代表的なものである。低速でもいわゆる pseudo-potential の概念を使えば Brillouin zone boundary の近辺で二波近似がしばしば成立つことが知られている。空のバンド構造でも同様で, 最近 Grepstad & Slagsvold²⁸⁾ は光電子スペクトル内のピークの位置 (終状態真空中エネルギー約 5 eV) のずれによって, 二波近似のときによく知られている双曲線形に分れた $E(k)$ 面の断面 (の片方だけ) を直接見ているのは面白い。

3. 中速電子

ここでいう中速とは LEED でも RHEED でも使われていない中間領域という意味で, 大ざっぱに 200~2000 eV と考えられる。LEED の上限は理論の方から現行の計算法でまかなえる範囲という条件で決まっていたが, 中速と高速の境目はまだハッキリしていない。

3.1. 中速電子回折 (MEED)

中速電子の回折は LEED が盛んになり出した最初の頃から LEED と RHEED 両者の特徴を兼ね備えたもの, いいかえれば両者の欠点を避け得るものとして有望視されていた。すなわち LEED のように各原子による散乱が複雑でなく主に前方散乱だけであり, RHEED のように表面にすれすれに入射しなくてもよいから表面の凹凸に敏感過ぎるということもないという長所を備えている。しかしその後 Aberdam²⁹⁾ 一派による Al 清浄面の詳しい解析がある以外はめぼしい発展を見ていない。これは実験も LEED と比べてさして簡単にならず, 理論も前方散乱だけを考察しても (Pendry & Gard³⁰⁾) 実質上複雑さは LEED とあまり変りはないという結果によると思われる。しかし最近の特に日本における RHEED の進展を見ると, その方向から何か再検討の機会がでてくるものと期待される。色々の吸着層のある表面, 清浄面, なかでも Si(111) の (7×7) 面等は MEED の結果が見たいところである。

前方散乱が強いという事実を利用した理論は MEED 自体よりむしろ下記の角度分解 X 線光電子分光, 角度分解オージェ分光, EXAFS 等の方に重点が移ってきているのが最近の傾向の様である。

3.2. 角度分解 X 線光電子分光 (ARXPS)

上記の角度分解 UPS が浅い電子単位から低速電子を放出するのに並んで, XPS では深い内殻単位から中速電子 (通常数百 eV) を放出する。上記のように中速電子は主に前方散乱を起すという事実から, 吸着原子を原点とし, 垂直方向にでてくる光電子に対しては, 下地による散乱はせいぜい一回散乱を考えればよいと思われる。この事実を利用すると割合に簡単化された理論的取扱いができることになる。実際この方法によって LEED と比較し得る結果が出ている³¹⁾。

3.3 角度分解オージェ分光 (ARAES)³²⁾

オージェではスペクトルの種類によって低速あるいは中速電子が放出される。中速範囲では上の XPS と同じことが言える。但し問題が原理的に二電子問題となり, 理論的取扱いが簡単でないためか, あまり発展を見ていない。実際に構造に関する有用なデータが出たという報告は筆者の知る限りまだないようである。

3.4. 表面 EXAFS (SEXAFS)³³⁾

光電効果を上記の相反定理の意味で試料中に測定点のある LEED あるいは MEED と見れば, EXAFS は原点と測定点と両方とも試料中にある場合と思えばよい。

周知のように EXAFS は内殻電子が X 線で励起されて中速電子となり原子からでてくるとき, 回りの原子に弾性散乱を受けて内殻に戻ってくるために起る干渉効果である。それを内殻からの遷移確度をゾンデとして測っている。だから源点と測定点は同一の原子の同一の内殻の中にあることになる。すなわち極端に局所化された MEED ということができる。したがって原子の近接原子の配置だけがわかる。この特長はオーダーのない吸着原子層と下地の原子層との間隔を決める時等には極めて有用と思われる。理論的解釈には中速電子の前方散乱を利用してまわりの原子の一回散乱だけを考えればよいことがわかっている。

測定法としては, バルクの場合はあてる光 (X 線) の吸収係数を測定するが, 表面の場合はそれと比例したオージェ, 蛍光 X 線, 全放射電子強度等をモニターとして使う。吸着原子の吸収端を選んで使えるという長所については上記の PhD, ARXPS, ARAES と同様であるが, 一番深い K 単位を使うのが普通である。浅い単位は他の単位との重なりが起って使いにくい。

バルクやガスの EXAFS では吸収端から 2000 eV 位迄干渉効果が見えるので, フーリエ解析によって動径分布曲線を作り, 原子間距離を 0.01 Å の精度迄きめることができる。一方表面の場合は SN が悪く, 特に吸着問題に興味のある軽い種類の原子では干渉効果の見えるのはせいぜい 200 eV どまりが普通のようなのである。そのた

め原子間距離を正確に決める目的にはあまり役に立たないと思われる。

また周知のようにバルクの EXAFS でも中速電子が原子で散乱されるとき phase shift が問題となる。比較の標準となるべき、結晶構造のわかった、できれば化学組成の等しい物質があるときは、同じ種類の原子には同じ phase shift が使えるとして (いわゆる transferability) やっと原子間距離がきめられる。これに反して表面の場合は何と比較してよいのかもわからず、中速電子の吸収係数もバルクと表面では大分違うかもしれず、どの程度 transferability を信用してよいかもわからない。この意味で原子間距離ばかりでなく、近接原子の数もあまり正確にはわからないことになる。

一方表面での特徴は非等方性である。これはシンクロトロン放射光の直線偏向を利用してうまく解析できる。詳しいことは避けるが、要するに偏光面が表面に直角なときと平行なときで EXAFS 曲線が違ってでてくる。これを利用すると表面に吸着した原子のまわりの原子の距離と数ばかりでなく、方向も知ることができる。

EXAFS を調べるのには X 線を使う方法の他に、高速電子の非弾性散乱のエネルギーと (方向) 分布を測る法、低速電子を X 線の代りに使う APS 法等がある。これらは表面の場合には使いようによっては普通の X 線を使う法と十分太刀打ちできるものと思われ、将来が期待される。

4. 高速電子

4.1. 反射高速電子回折 (RHEED)

(この項目については日本における最新情報が筆者の耳に入る迄大分時間の遅れがあることを承知されたい。)

高速電子でも照射角を非常に小さくする RHEED は侵入深度が LEED と同程度であり、表面に敏感な測定法であることは明かである。理論的な面をまず考えると、透過 (THEED) の場合には第一近似としていわゆる投影近似、すなわち結晶内ポテンシャルを電子線にほぼ垂直な適当に選んだ逆格子面に投影した平均ポテンシャルを使えばよいことがわかっている。この場合、問題は電子が入射方向と直角方向に動く二次元運動の問題に reduce する。RHEED の場合も事情は一応同様と思われる。透過の場合との違いはただ表面があるために周期的二次元ポテンシャルが半無限になるところにだけあると思われる。ところがこの考えは現在典型的な RHEED の問題となっている Si (111) の (7×7) 構造等の解析にはあてはまらないのである。周知のように (7×7) のような長周期があると、逆格子空間内で表面に垂直な逆格子ロッドがびっしりと立ち並び、Ewald 球との交点は

入射線と平行に近い方向にいわゆる高次ゾーンとして環状に並んで沢山現れる。(透過の場合でも入射線と平行に近い方向に長周期があれば同じように高次ゾーンが沢山現れ、投影近似は成立たなくなる)。そのため問題はやはり三次元に帰る、その複雑さは LEED のときとほとんど同様となる。

一方高速電子では前方散乱が圧倒的に強いという事実をなんとか上手に利用できるに相違ないと思われる。それには Pendry & Gard³⁰⁾ の chain approximation があるが、あまり簡単になってはならず、今後この方面の進歩、特に日本での理論的貢献が期待される。

実験的には LEED と比べて RHEED の長所で短所は表面の凹凸に敏感なことである。だから構造解析に使えるようなデータを出したいときには問題はいかにして実質的に平坦と見られる表面を出せるかということにある。Si や Ge はごく極端な例外と思われる。金属の場合には Si に比べられるような RHEED 写真はまだ筆者の目に入っていない。表面の凹凸のサイズの問題は光学でも同様にあり、特に金属では表面プラズモンの励起の問題に関して色々な仕事でている様子である³⁴⁾。その方と RHEED とでは条件が少し違って来るが、両方を組合せた実験は両方に役に立つに相違ないし試料作り等は参考になるとと思われる。

4.2. 透過高速電子回折 (THEED)

RHEED でなくて普通の薄膜透過法でも下地にグラフィット等の軽い原子を使い、重い吸着原子をつければ、(1×1) でなければ吸着相の超格子回折像は十分観察できる³⁵⁾。この方法により構造解析迄話を進めた仕事はまだでていないようであるが、超高真空電子顕微鏡の仕事と合せて、特に日本での進展が期待される。

5. 表面の電子顕微鏡的観察

電子の散乱を使うという意味では電子顕微鏡的観察も普通形なり走査形なり上記の低・中・高速各範囲で少なくとも原理的には他の方法と大差はない。これは筆者の持論であるが、そもそも現記事の表題である「粒子散乱」を (回折を含めて) 表面の研究の手段としてわれわれが飯を食っていけるのはただ時間の問題で、顕微鏡的技術が発達すれば、いつかは原子構造等はたやすく直接像として観察できるようになる時がくるのは目に見えている。通常の透過形と差動排気系を組合せたもの、あるいは FEGun を使う走査形等で技術的にどこ迄到達できるかはみものであるが、一方低速電子を使えば表面の観察にはずっと有利なようにも思われる。E. Bauer³⁶⁾ は大分前から低速普通形を試みている様子だが、うまくいっていないらしい。最近の Ichinokawa et al.³⁷⁾ による低

速走査形等はその方向への指標として重要な仕事と思われる。

もう一つの可能性は RHEED 式の反射高速電顕法で、原子像を直接見るのではなく、Osakabe et al.³⁸⁾ による Si(111) の (7×7) から (1×1) への転移がステップに沿って起るのを直接見ているのを見ると、この種の heterogeneous な問題にはいかに顕微鏡的観察が重要であるかを思い知らされる。

他には紫外線照射等による光電子を使った顕微鏡が超高真空試料の条件でできるようになればエネルギー (と方向) 分布と合せて大変有用なものになるように思われる。

高電場の下という特殊な状態ではあるが、field electron microscopy (FEM), field ion microscopy (FIM) が果たす重要な役割は見逃し難い。

6. 中性子

中性子は電子に比べて散乱断面積が非常に小さいため、表面の研究には粉体にして表面積を実質的に増したものが使われる。代表的なものはグラファイトを intercalation の操作の助けを借りて粉化して作った grafoil で、その c-面だけが沢山でており ($\sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$)、しかも割合よく平行に並んでいる (方位角の方はランダム)。その表面に稀有元素等を吸着させてその単原子層が極低温で二次元での固体、液体、気体相をとったり、いわゆる commensurate-incommensurate transition を起したりするのを中性子回析 (と非弾性散乱) を使って解析している³⁹⁾。この意味で中性子散乱の表面物理への大きな寄与は見逃し難い。

但し本記事の中で他のすべての方法がいわゆる well-defined surface を使っているのに比べて粉体を使っているのが大きなハンディキャップとなっているのは明かであろう。一方中性子散乱断面積の大きい重水素を使って炭水化物の単原子層を解析しているとか⁴⁰⁾、磁氣的散乱を使って O_2 単分子層が反磁性的超格子を作っている⁵¹⁾のを見ている等の例は、中性子の特長を生かした独特の成果と見られよう。

7. 低速中性原子⁴²⁾

原子線の回析は槌田氏の大変興味ある記事⁴³⁾にもあるように「忘れられた」分野であったが、ごく最近になって実験技術の進歩とともに原子構造の解析にも役立つデータがでるようになった。

回析を起すのは勿論弾性散乱による部分だけなので、非弾性散乱が多い場合 (重い入射原子、表面のポテンシャルの谷の深い場合) には使えない。多くは He のエネルギー

が 60 meV 程度 (波長 0.6 Å) のものが使われている。

特長は低速中性原子が表面に近づくとポテンシャルの壁にあたり、中には入れないため、第一層原子のそれも外側だけを撫でて帰ってくることにある。大ざっぱに言って原子は壁の凹凸を見るだけとなる。事実、実験結果の解析にはいわゆる corrugated hard-wall model が多く使われている。

最近の理論によれば (Esbjerg & Nørskov⁴⁴⁾) 中性原子と結晶表面との相互作用は表面近辺での電子分布密度によって決まることになる。しかしまだ定量的に理論と実験を比較する段階には色々の困難が含まれているようである (Hamann⁴⁵⁾, Liebsch & Harris⁴⁶⁾)。半定量的には hard-wall model で Ni(110) 上の H(2×6) 等という複雑な系が解析されている。

8. 中速イオン (ISS)⁴⁷⁾

中速イオンの散乱が Ion scattering spectroscopy として表面研究の重要な分野になった理由は

- 1) その現象が比較的簡単にイオンと表面各個原子との二体散乱で記述されること、
- 2) そのため散乱イオンのエネルギー・スペクトルの中でピークの位置からターゲット原子の種類を指定できること、
- 3) shadowing の考えから古典的に粒子の軌道を考えるだけで表面での原子の並び方を推測できること

等にある。今迄のすべての方法が弾性散乱を使っているのに対してイオン散乱は (次項の高速イオンも含めて) ターゲット原子のリコイルによる多重フォノン励起を含む非弾性散乱であることに注意されたい。但し二体散乱としては弾性散乱となる。

中速イオンでの最大の障害はイオンの中性化が表面で起ることで、 He^+ の場合等ではイオンのままで散乱される割合は数パーセントに過ぎず、このため SN 比が下がる。また中速化率がターゲット原子の種類並びに入射方向に依存する可能性があれば、上記の shadowing による効果との区別が困難となる。もう一つの障害は多重散乱が場合によっては無視できなくなることにある。しかしそれでも種々の吸着層のある系で、半定量的な解析だけで吸着原子の並び方が推測できているのが面白いところである。

最近の情報では普通に使われている He^+ , Ar^+ の代りに Li^+ , K^+ を使うとほとんど中性化しない由である⁴⁸⁾⁴⁹⁾。この中性化の問題自身は例の Hagstrum の ion neutralization spectroscopy (INS) や⁵⁰⁾、表面 Penning⁵¹⁾、仕事函数の変化⁶²⁾ 等に関連してそれ自身非常に

興味ある話である。

9. 高速イオン (RBS)⁵³⁾

1 MeV 近辺の高速イオンの散乱は明かに表面各個原子による Rutherford back scattering と理解できる。その際にできる shadowing を周知の channeling と blocking とうまく組合せて表面の原子配列、特にそのわずかな動き (relaxation) を測定できるようになった。

吸着層のある系でも、下地の原子の relaxation が吸着とともに変るのを直接測定できるのが大きな特長となっている。しかし測定精度の方は SN 比の関係でもう一歩という印象が強い。

Amsterdam の Saris のグループではこの方法で精力的に色々な系について解析を進め、最近では ion beam crystallography 等という名を付けている⁵⁴⁾。

10. あとがき

以上大体粒子散乱を総花的に書き並べた形になった。電子に関する部分が主となっているが、本当をいえば応用は別として電子の散乱に関する物理的な問題は大体わかってしまったのに比べて、面白い未開の問題は原子、分子、イオンの方に残っているように思われる。他にも全然未開発の分野としてポジトロン、ミュオン、超低速中性子 (侵入深さ数 Å の由) 等が考えられる。

テクニカルには実験、理論とも中速高速電子にまだ十分開発の余地が残っており、電子顕微鏡的な方法とあわせて、この分野に関しては日本にまだ大きなポテンシャルが残っているように思われる。諸兄の努力に待つところが大きい。

文 献

(註。文献は総合報告的なものになるべく選び、その他は一応代表的と思われるもの、直接言及してあるものに限る。)

- 1) 鹿又一郎, 藤井秀司, 応用物理, **44** (1975) 1283.
- 2) 高須新一郎, 杉田利男, 宇佐美誠二, 応用物理, **45** (1976) 309.
- 3) 恩地勝, 応用物理, **48** (1979) 477.
- 4) "Electron Diffraction 1972-1977", Conference series No. 41, (eds. P. J. Dobson, J. B. Pendry, C. J. Humphreys) (The Institute of Physics, Bristol and London 1978).
- 5) S. Y. Tong, Ref. 4, p. 270.
- 6) 神戸恭三郎, 応用物理, **42** (1973) 778.
- 7) M. A. van Hove, S. Y. Tong & M. H. Elconin, Surf. Sci. **64** (1977) 85.
- 8) E. Zanazzi & F. Jona, Surf. Sci., **62** (1977) 61.
- 9) J. B. Pendry, J. Phys. C, **13** (1981) 2049.
- 10) R. Feder, J. Phys. C, **14** (1981) 2049.

- 11) G. P. Thomson & W. Cochran, "Theory and Practice of Electron Diffraction" (McMillan, London 1939).
- 12) Z. G. Pinsker, "Electron Diffraction" (Butterworths, London 1953).
- 13) M. R. O'Neill, M. Kalisvaart, F. B. Dunning & G. K. Walters, Phys. Rev. Lett., **34** (1975) 1167.
- 14) N. Müller & D. Wolf, Bull. Am. Phys. Soc., **21** (1976) 944; N. Müller, D. Wolf & R. Feder, Ref. 4, p. 281.
- 15) R. Feder, Surf. Sci., **63** (1977) 283; R. Feder, N. Müller & D. Wolf, Z. Phys. B **28** (1977) 265.
- 16) R. J. Celotta, D. T. Pierce, G. C. Wang, S. D. Bader & G. P. Felcher, Phys. Rev. Lett., **43** (1979) 728.
- 17) C. Davisson & L. H. Germer, Phys. Rev., **33** (1929) 760.
- 18) J. Kirschner & R. Feder, Phys. Rev. Lett., **42** (1979) 1008.
- 19) J. B. Pendry, Ref. 4, p. 205.
- 20) A. Liebsch, Phys. Rev. B **13** (1976) 544.
- 21) C. H. Li & S. Y. Tong, Phys. Rev. B **19** (1979) 1769; Phys. Rev. Lett., **42** (1979) 901; Phys. Rev. Lett., **43** (1979) 526.
- 22) F. J. Himpsel, Appl. Opt., **19** (1980) 3964.
- 23) 加藤益, 小西亮介, 応用物理, **47** (1978) 339.
- 24) P. J. Durham, J. B. Pendry & C. H. Hodges, Sol. Stat. Comm., **38** (1981) 159.
- 25) A. Bianconi, Surf. Sci., **89** (1979) 41.
- 26) H. Scheidt, M. Glöbl & V. Dose, Surf. Sci., **112** (1981) 97; D. P. Woodruff & N. V. Smith, Phys. Rev. Lett., **48** (1982) 283.
- 27) H. Yoshioka, J. Phys. Soc. Japan, **12** (1957) 618.
- 28) J. K. Grepstad & B. J. Slagsvold, Sol. Stat. Comm., **34** (1980) 821.
- 29) D. Aberdam, Ref. 4, p. 239.
- 30) J. B. Pendry & P. Gard, J. Phys. C, **8** (1975) 2048.
- 31) 河野省三, 日本物理学会誌, **35** (1980) 520.
- 32) 松平他家夫, 恩地勝, 応用物理, **46** (1977) 1162.
- 33) P. A. Lee, P. H. Citrin & B. M. Kincaid, Rev. Mod. Phys., **53** (1981) 769.
- 34) H. Raether, Springer Tracts in Mod. Phys., **88** (1979) 1.
- 35) P. S. Schabes-Retchkiman & J. A. Venables, Ref. 4, p. 329.
- 36) E. Bauer, Priv. comm.
- 37) T. Ichinokawa, C. le Gressus, A. Mogami, F. Pellerin & D. Massignon, Surf. Sci., **111** (1981) L675.
- 38) N. Osakabe, K. Yagi & G. Honjo, Jap. J. Appl. Phys., **19** (1980) L309.
- 39) M. Nielsen, J. P. McTague & L. Passell, in: "Phase Transitions in Surface Films" eds. J. G. Dash & J. Ruwals (Plenum, New York and

- London 1980) p. 127.
- 40) P. Vora, S.K. Sinha & R.K. Crawford, Phys. Rev. Lett., **43** (1979) 704; J.P. Coulomb, J.P. Biberian, J.S. Susanne, A. Thomy, G.J. Trott, H. Taub, H.R. Danner & F.Y. Hansen, Phys. Rev. Lett., **43** (1979) 1878.
 - 41) J.P. McTague & M. Nielsen, Phys. Rev. Lett., **37** (1976) 596.
 - 42) T. Engel & K.H. Rieder, Springer Tract in Mod. Phys., **91** (1982) 55.
 - 43) 槌田敦, 応用物理, **45** (1976) 80.
 - 44) N. Esbjerg & J.K. Nørskov, Phys. Rev. Lett., **45** (1980) 807.
 - 45) D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett., **46** (1981) 1227.
 - 46) A. Liebsch & J. Harris, Surf. Sci., **111** (1981) L721.
 - 47) W. Heiland & Taglauer, Surf. Sci., **68** (1977) 96.
 - 48) S.H. Overbury, Surf. Sci., **112** (1981) 23.
 - 49) E. Englert, E. Taglauer & W. Heiland, ECOSS 4, Münster, 1981.
 - 50) H.D. Hagstrum, Proc. Int. Conf. on Sol. Surf. and 3. Europ. Conf. Surf. Sci., Cannes (eds. D.A. Degras & M. Costa) Vol. II, p. 1245.
 - 51) 広岡和彦, 朽津耕三, 日本金属学会会報, **20** (1981) 565.
 - 52) C.P. Flynn & Y.C. Chen, Phys. Rev. Lett., **46** (1981) 447.
 - 53) 松波紀明, 応用物理, **48** (1979) 686.
 - 54) R.G. Smeenk, R.M. Tromp & F.W. Saris, Surf. Sci. **107** (1981) 429.