

## 低エネルギーイオンの中性化過程とそれに基づく 表面結合状態の解析

左右田 龍太郎

無機材質研究所 305 つくば市並木 1-1

(1993年3月9日受理)

### Neutralization of Low Energy Ions and Its Application to Surface Chemical Analysis

Ryutaro SOUDA

National Institute for Research in Inorganic Materials  
1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305

(Received March 9, 1993)

低速イオンの固体表面における中性化はイオン種や表面の電子状態によってまったく異なった様相を呈し、見かけ上きわめて複雑な現象である。これは衝突過程で形成される準分子状態を媒介として、イオンが表面の電子系と多彩な相互作用をするためである。この小論では、低速イオン散乱における電子遷移の素過程について述べるとともに、重水素イオン散乱を用いた新しい最表面原子の結合状態の解析手法を提案する。また、この手法に基づく、アルカリおよびアルカリハライド吸着表面の解析結果をあわせて紹介する。

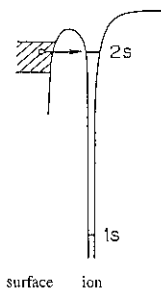
#### 1. はじめに

イオンの固体表面における中性化は粒子—表面間の相互作用の最も基本的なプロセスのひとつとして興味をもたれると同時に、イオンを用いた種々の表面解析手法との関連においてもきわめて重要な研究課題である。ところが一般に、イオンと表面電子系との相互作用はきわめて複雑であって、イオンのエネルギーや種類、あるいは表面の電子状態によってまったく異なった様相を呈する。一方では、このような複雑な相互作用の素過程を明らかにしたうえでイオンの中性化を表面解析に積極的に適用しようという新しい試みもごく最近になって始まっている。本稿では、低速重水素イオン散乱に関する筆者らの最近の研究結果<sup>1-3)</sup>を中心にして、低速イオンと表面電子系との相互作用の研究の現状を紹介する。

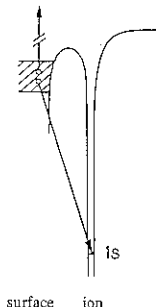
イオンの運動は表面電子状態の変化を誘導し、その変化は再びイオンの運動にフィードバックされる。したがって、イオン—表面間の相互作用には電子励起という側面が常に付随する。以下では、比較よく研究されてい

る  $\text{He}^+$  イオン散乱の場合を例にとって多様な相互作用の素過程を概観しておきたい。イオンと表面との相互作用を記述する際、イオンの軌道を(i)入射軌道、(ii)衝突、(iii)出射軌道に分類することがよく行われる。この際、イオンは入射軌道あるいは出射軌道で電子を捕獲して中性化されるが、その機構として図1(a)の共鳴中性化と(b)の Auger 中性化が存在することがよく知られている。一方、入射軌道で中性化されたイオンは衝突過程で図1(c)のように再びイオン化される(再イオン化)ことが可能である<sup>4)</sup>。再イオン化は衝突の際に形成される準分子状態における電子昇位機構によって起こっていることが詳細な理論的<sup>5)</sup> および実験的<sup>6)</sup> 研究によって明らかにされている。この際、再イオン化には電子励起が伴うためイオンの非弾性散乱という側面もあわせもつ。さらに、図1(d)のようにイオンの荷電状態は変化せずに表面の電子—正孔対が励起されることによるイオンの非弾性散乱も存在し、この場合にも衝突過程における電子昇位が重要な寄与をしていると考えられている<sup>6)</sup>。2節では  $\text{He}^+$  散乱との比較から、 $\text{H}^+$  (あるいは

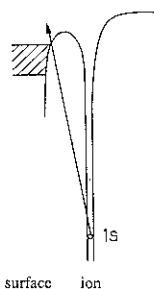
(a) Resonance neutralization



(b) Auger neutralization



(c) Reionization



(d) e-h pair excitation

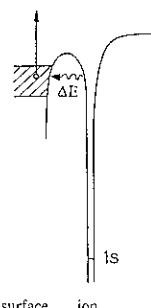


図 1 イオン散乱におけるさまざまな電子遷移機構

D<sup>+</sup> イオンに特徴的な中性化の機構について述べる。さらに 2 節で得られた結果に基づき、D<sup>+</sup> 散乱を用いたアルカリおよびアルカリハライド吸着子と下地表面との結合状態の解析例について 3 節で述べる。

## 2. D<sup>+</sup> イオンの中性化機構

H<sup>+</sup> あるいは D<sup>+</sup> は最も単純なイオンであり、表面との相互作用に関する研究はかなり以前から行われてきた<sup>7,8)</sup>。図 2 に例として酸化した Ta 表面から散乱された (a) He<sup>+</sup> イオンと (b) D<sup>+</sup> イオンのエネルギースペクトル ( $E_0=1000$  eV) を示す。ここで横軸上の矢印はイオンと標的原子との弾性二体衝突の結果として期待されるエネルギー位置である。He<sup>+</sup> のエネルギースペクトルには最表面の Ta と O 原子からの散乱に基づく表面ピークが現れるが、D<sup>+</sup> のそれには表面ピークは存在せず、散乱 D<sup>+</sup> は広がったエネルギー分布をもつ。本稿ではこれを表面ピークに対して “バックグラウンド” と呼ぶことにする。このようなスペクトルの顕著な相違は D<sup>+</sup> (1s: -13.6 eV, 2s: -3.4 eV) が He<sup>+</sup> (1s: -24.6 eV, 2s: -4.7 eV) と類似した電子構造を有し、図 1 に示された電子遷移が He<sup>+</sup> の場合と同様に起こりうることを

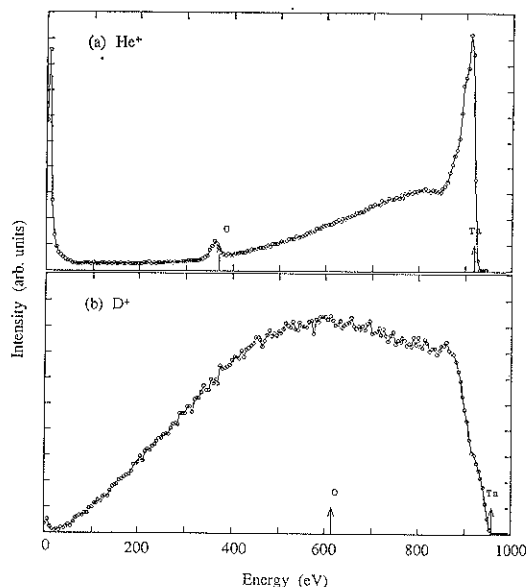


図 2 酸素が吸着した Ta 表面に (a) He<sup>+</sup> と (b) D<sup>+</sup> のイオン ( $E_0=1$  keV) を入射し、散乱されたイオンのエネルギースペクトルを測定したもの

考慮すると一見不可解な結果である。実際、エネルギースペクトルにこのような顕著な相違が存在することは以前からよく知られていたが<sup>7,8)</sup>、その原因についてはごく最近になるまで未解決の問題として残されてきた。筆者らはこのような H<sup>+</sup> あるいは D<sup>+</sup> イオンに特徴的な電子交換の機構を明らかにするため、電子状態の異なる種々の固体表面で D<sup>+</sup> イオン散乱の実験を行った<sup>1)</sup>。ここで D<sup>+</sup> を用いたのは化合物表面や吸着表面で異なった標的原子からの散乱をエネルギー的に区別しやすいためであり、H<sup>+</sup> を用いた場合にも同じ結果が得られること

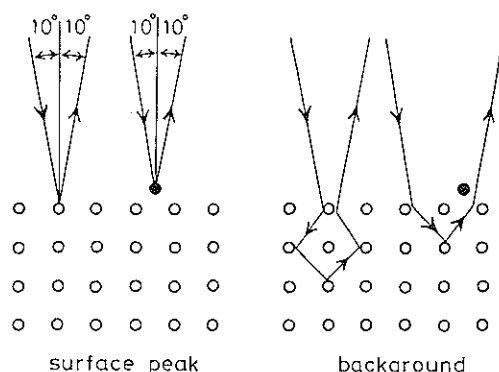


図 3 イオンの固体表面における散乱軌道を模式的に示したもの

表面ピークは最表面原子との一回衝突に、バックグラウンドは固体内原子との多重散乱に帰着される

を強調しておく。図2のスペクトルに因していえば、表面ピークは図3に模式的に示したように最表面原子とのただ一回の直衝突により大角散乱されたイオンのうち、中性化を免れて生き残ったものである。一方、バックグラウンドはイオンがいったん固体内に侵入し、下地表面の原子により多重散乱された後に表面から射出されたものに帰着される。筆者らは  $D^+$  イオンと中性の  $D^0$  原子のビームを用いた実験から、バックグラウンドが一度中性化された  $D^+$  の再イオン化 ( $D^+ \rightarrow D^0 \rightarrow D^+$ ) によるものであることを見出している<sup>1)</sup>。バックグラウンドあるいは再イオン化については後ほど3.1節で詳しく述べることで、本節では表面ピークに着目して議論を進める。

図4(a)は  $BaF_2(111)$  表面から散乱された  $D^+$  イオン ( $E_0=100$  eV) のエネルギー・スペクトルである<sup>1)</sup>。BaあるいはF原子から散乱された  $D^+$  は顕著な表面ピークを形成することがわかる。また、おのおのの表面ピークは弾性散乱によるピークAと非弾性散乱によるピークBから構成される。 $BaF_2(111)$  表面では  $He^+$  散乱と  $D^+$

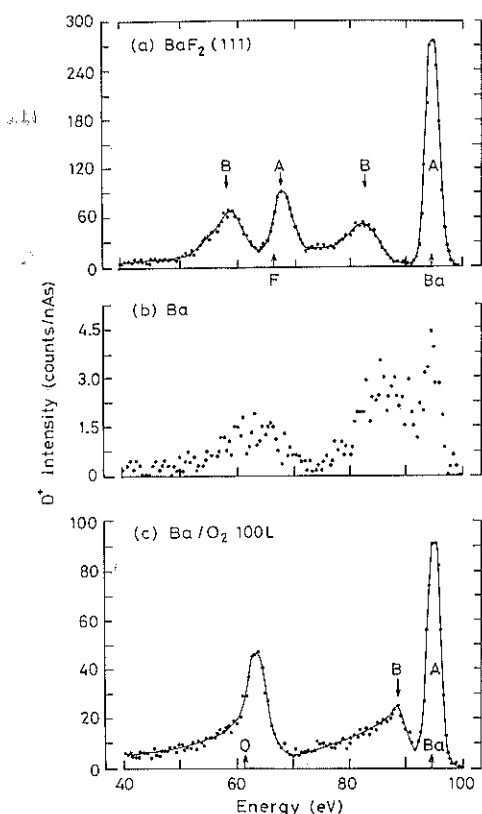


図4  $E_0=100$  eV の  $D^+$  イオンを (a)  $BaF_2(111)$  表面, (b) 金属 Ba 表面, および (c) 酸素吸着した Ba 表面に照射したときに得られるエネルギー・スペクトル

散乱のいずれのスペクトルにも顕著な表面ピークが現れ、図2の結果とはきわめて対照的であることに注目すべきである。図4(a)の表面を電子ビーム照射すると表面のF原子が脱離し、金属的なBa表面が形成される。この表面では図4(b)に示したように表面ピーク強度が(a)の約1/100程度まで減少する。さらに、この表面に酸素を露出すると[図4(c)]散乱  $D^+$  強度は回復し、BaとOに対応する表面ピークが現れる。ここでロスピークBに着目すると、(a)ではピークAから約10 eV低エネルギー側に現れていたのに対し、(c)では約6 eVの位置にシフトする。このエネルギーロスの値は近似的に  $BaF_2$  と  $BaO$  のバンドギャップの値に対応し、図1(d)に示した電子-正孔対励起によるロスであると考えられる。この一連のエネルギー・スペクトルの変化から、 $D^+$  散乱における表面ピークの出現と標的原子の結合状態とが密接に関係していることが示唆される。

この仮説は多くの固体表面における  $D^+$  散乱の実験結果から確かめられている<sup>1)</sup>。すなわち、ほぼ完全なイオン結合を有すると思われるアルカリハライドやアルカリ土類ハライド(たとえば  $NaCl$ ,  $NaI$ ,  $KF$ ,  $KI$ ,  $RbCl$ ,  $CsCl$ ,  $SrCl_2$ ) からの散乱では図4(a)と同様な顕著な表面ピークが観測されたのに対し、金属[ $Ag$ ,  $Ta(111)$ ,  $W(110)$ ,  $Pt(111)$ ,  $TiC(111)$  など]あるいは共有結合性を有する物質[ダイヤモンド, グラファイト,  $Si(100)$ ,  $Ge(100)$ ,  $SiO_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $CoCl_2$  など]から散乱された  $D^+$  のエネルギー・スペクトルには表面ピークがほぼ完全に消失していることが明らかとなった。

このように、金属や共有結合物質の表面で効率的におこる  $D^+$  の中性化は図5に模式的に示した機構によるものと考えられる<sup>1,2)</sup>。  $D^+$  の  $1s$  単位は通常価電子帯の底から数 eV 程度低エネルギー側に位置している。しかし、表面近傍では(i)鏡像効果あるいは(ii)準分子状態における電子昇位機構のため  $1s$  単位が上方にシフトし、  $D^+$  が表面からある距離まで接近すると表面の価電子帯との間で共鳴条件が満足されてイオンの中性化がおこる。この際、前者は表面からやや離れた領域 ( $>2 \text{ \AA}$ ) でのみ有効であるのに対し、後者は主に衝突過程でおこる。このように  $1s$  単位に大きな昇位が起こることが図5の中性化において本質的に重要であり、本稿ではこの中性化を図1(a)の共鳴中性化 ( $D^+ \rightarrow D^*$ ) と区別するため衝突中性化 ( $D^+ \rightarrow D^0$ ) と呼ぶことにする。  $1s$  単位の昇位が実際に衝突過程でおこっていることは、再イオン化や電子-正孔対励起が  $D^+$  散乱で観測されたことから実験的にも確かめられる。

衝突中性化の確率は衝突の持続時間(数フェムト秒)の間に  $1s$  ホールがバンド内にいかに効率的に拡散で

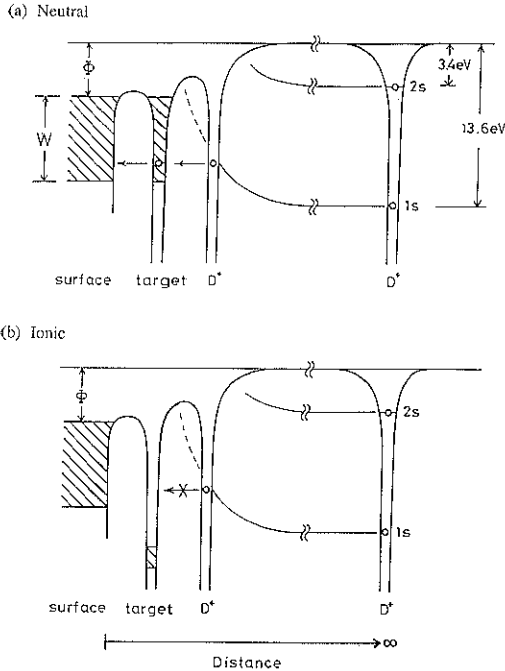


図 5  $D^+$  イオンの衝突中性化  
標的原子が(a)中性か(b)イオンかで  $1s$  ホールの  
拡散の様子が顕著に異なる

きるかで決まる(ホールのバンド内への拡散はバンド幅  $W$  に依存し、その寿命は  $\tau = \hbar/W$  で与えられる)。この際、衝突中性化を特徴づけるもうひとつの重要な因子は、 $D1s$  軌道が空間的に局在している( $\sim 0.5 \text{ \AA}$ )という事実である。このため、中性化は  $D^+$  がかなり表面に接近したときにおこり、また標的となる原子とその配位子との局所的な電子状態が主に寄与する。したがって、図 5(a) に示したように、標的原子がその配位子と(吸着子の場合は下地表面と)金属結合あるいは共有結合している場合には上述したホールの拡散が容易に起こることから  $D^+$  は高い確率で中性化され、結果として表面ピークが消失すると考えられる。これに対して、図 5(b) のように標的原子がイオン化していると  $1s$  ホールの拡散が妨げられ、イオンの中性化が抑えられる。このようにして、 $D^+$  イオンの中性化と表面原子の結合状態との関係が説明可能である。 $He^+$  散乱においてもこのような衝突中性化が起きていることが確かめられているが<sup>9)</sup>、その寄与は  $D^+$  散乱に比べるとはるかに小さい。これは、 $1s$  準位が  $He^+$  では  $D^+$  に比べてエネルギー的に  $11 \text{ eV}$  も深いため、 $He^+$  散乱では昇位した  $1s$  準位の共鳴条件が満足される時間が  $D^+$  散乱に比べて短く、衝突中性化が効率的には起こりにくいからだと考えられる。以上の議論に基づくと、 $D^+$  イオン散乱により固体最表面原子

の結合状態の解析が可能である。次節ではこの手法の適用例について述べる。

### 3. $D^+$ 散乱を用いた表面原子の結合状態の解析

#### 3.1 アルカリ吸着表面

固体表面における異種原子の吸着には電子の移動が伴い、結合にイオン性が生ずることは周知の事実である。ところがこの種の問題は多くの場合、現在でも議論が混沌としている。その典型例がアルカリ吸着の問題であろう。アルカリ原子は  $s$  電子を放出しやすいため、特に低被覆率のときには固体表面ではほぼ完全にイオン化して吸着していると考えられてきた<sup>10,11)</sup>。これに対し、アルカリ吸着子はどの被覆率においても本質的に中性で分極した共有結合状態をとりうるものが最近、石田と寺倉により理論的に示されている<sup>12)</sup>。実験的にこの可能性を議論するには結合のイオン性と共有性が明確に定義できることが必要であるが、従来の手法ではこれは困難であった。前節で述べたように、 $D^+$  の中性化における  $D1s$  ホールの拡散はまさに標的となる原子のイオン性の定義を与えるものである。筆者らはこの観点からアルカリ吸着の問題を論じている<sup>2)</sup>。

$Si(100)2 \times 1$  清浄表面に  $0.2 \text{ ML}$  ( $1.4 \times 10^{14}$  個/ $\text{cm}^2$ ) の  $Cs$  を吸着した場合に得られた  $D^+$  ( $E_0=100 \text{ eV}$ ) のエネルギースペクトルを図 6(a) に実線で示す。また、 $Pt(111)1 \times 1$  清浄表面に同量の  $Cs$  を吸着して得られた結果(入射イオン強度で規格化してある)が図 6(b) に実線で示されている。前述したように  $Si(100)$  および  $Pt(111)$  清浄表面では  $D^+$  はほぼ完全に中性化されてエネルギースペクトルには表面ピークやバックグラウンドなど何も現れなかったが、 $Cs$  吸着子の存在により  $D^+$  収率は著しく増大する。 $Si(100)$  表面では  $Cs$  吸着子からの散乱に基づく表面ピーク A, B, C とともに、低エネルギー領域にブロードな分布をもつバックグラウンドが現れる。一方、 $Pt(111)$  表面では  $Cs$  の表面ピークは現れず、スペクトルはバックグラウンドのみから構成される。前節でバックグラウンドが再イオン化( $D^+ \rightarrow D^0 \rightarrow D^+$ )によるものであることを述べたが、その強度は  $Cs$  吸着子の量とほぼ比例して増大する。このことから、再イオン化は下地表面から中性化されて散乱された  $D^0$  が最後に出射軌道で  $Cs$  と衝突することによりおこると考えられる。さらに図 6 においてバックグラウンドのカットオフエネルギーを見ると、下地表面を構成する原子( $Si, Pt$ )との二体衝突のエネルギー位置から  $10 \text{ eV}$  前後低エネルギー側に現れるが、これは図 1(c) に示したように再イオン化に付随する電子励起によるものである。

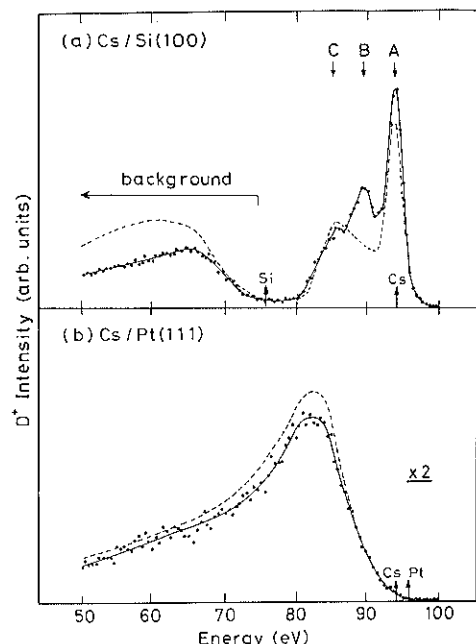


図6 Csを同量(0.2 ML)吸着した(a)Si(100)表面と(b)Pt(111)表面から散乱された $E_0=100$  eVの $D^+$ イオンのエネルギー・スペクトル(ビーム強度で規格化してある)この表面に酸素を2L共吸着したときのエネルギー・スペクトルの変化を破線で示す

図6(a)のCsピークには弾性散乱によるピークAと2本のロスピークBとCが現れる。このうちピークCは再イオン化に帰着することが可能である。一方、ピークBのロスエネルギー(4~5 eV)はアルカリ吸着したSi(100)表面における電子エネルギー損失分光で観測される個別励起のロスエネルギーと一致する<sup>13)</sup>。このことから、ピークBは $D^+$ がCsと衝突する際、配位子であるSiの価電子( $sp^3$ )をCsの空単位(6s)に励起したことによる非弾性散乱(電子-正孔対励起)に帰着することができる。このように、ピークAとBは基本的に中性化を免れて生き残った $D^+$ によるものである。ところが、Pt(111)表面ではこのような生き残りイオンに基づく表面ピークは現れず、Csから散乱された $D^+$ はほぼ完全に中性化される。この結果と前節での議論から、Si(100)表面上のCsはイオン化して吸着しているのに対し、Pt(111)表面上のそれは中性の吸着状態にあることがわかる。

筆者らは、下地表面とアルカリ吸着子のいくつかの組合せに対して同様な測定を行っている。表1に低被覆率( $<1.4 \times 10^{14}$  個/cm<sup>2</sup>)での測定結果がまとめてある。ここで図6(a)と同程度に吸着アルカリ原子の表面ピークが

表1 金属および半導体表面にアルカリ金属を吸着(~0.2 ML)したとき、 $D^+$ のエネルギー・スペクトルにアルカリ吸着子による表面ピークが現れるかどうかを示したもの

|                        | Na | K | Rb | Cs |
|------------------------|----|---|----|----|
| W(100)                 |    | × |    | ×  |
| Pt(111)                | ×  | × |    | ×  |
| Si(100)                | ×  | ○ | ○  | ○  |
| Ge(100)                | ×  | ○ |    | ○  |
| SiO <sub>2</sub>       | △  | ○ |    | ○  |
| TiO <sub>2</sub> (110) | ○  | ○ |    | ○  |

現れた場合を○で、図6(b)のように表面ピークが顕著に現れなかった場合を×で示す。この表から、金属表面上のアルカリ吸着子は中性の共有結合状態をとりやすいのに対し、半導体表面でのそれはイオン化しやすい傾向のあることがわかる。半導体表面でもNa吸着の場合はやや例外的であるが、これは他のアルカリ( $E_i=3.9 \sim 4.3$  eV)と比較してNa( $E_i=5.1$  eV)のイオン化エネルギーが若干大きいことが関係していると思われる。

以上、低被覆率のアルカリ吸着表面での結果を述べたが、被覆率が增大すると中性化に変化が現れる。Si(100)表面にCsを吸着していった場合の表面ピーク強度と仕事関数の変化を図7に示す。低被覆率の場合には黒丸で示したCsピーク強度は被覆率と共に増大するが、仕事関数が約3 eV以下になると減少に転じ、飽和吸着表面では再びほぼ完全な中性化が起こる。バックグラウンド強度もほぼこれと同様の変化を示す。この $\Phi=3.0$  eV付近を境とする $D^+$ 収率の減少は詳細な解析の結果、図1(a)に示した励起単位( $D2s; -3.4$  eV)への共鳴中性化( $D^+ \rightarrow D^*$ )によるものであることが結論される。 $2s$ 軌道は $1s$ 軌道と比べて空間的な広がりが大きく、表面からいくぶん離れた領域(~5 Å)でも起こりうる。また図5に示したようにエネルギー的にもかなり浅く、Fermiレベル近傍に位置する。このため共鳴中性化は衝突中性化( $D^+ \rightarrow D^0$ )と異なって、個々の標的原子の結合状態とは無関係であり、表面の仕事関数がある値以下に減少したときのみ重要な寄与をする。アルカリ吸着子による仕事関数の減少は、微視的に見ると個々の吸着子による双極子場の相乗効果によっておこっている。したがって、図7の表面ピーク強度はCsの吸着位置での局所的な仕事関数の値を反映している。Cs吸着表面に酸素を露出するとCs表面ピークは図7で矢印と白丸で示したように変化する。 $\Phi > 3.0$  eVでは酸素吸着により

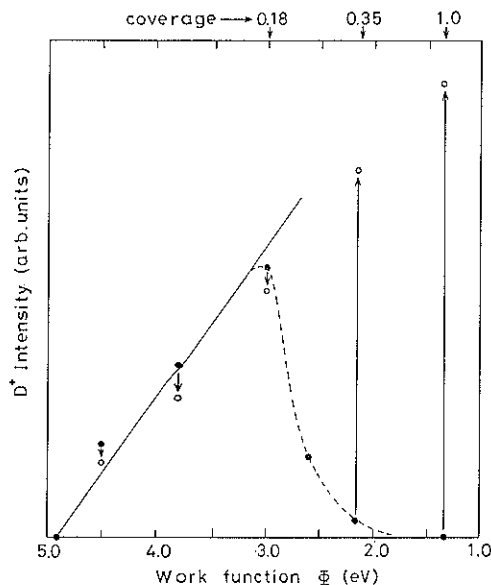


図 7 Si(100) 表面に Cs を吸着していったときの Cs 表面ピーク強度を仕事関数（被覆率）の関数としてプロットしたもの  
酸素を共吸着（2 L 露出）したときの Cs ピークの強度変化を矢印および白丸で示す

表面ピーク強度はわずかな変化しか示さなかったが、 $\phi < 3.0$  eV のときには著しい増大が見られる。酸素露出による Cs ピーク強度の回復は、局所的に Cs-O 結合が形成された結果、Cs の活性ダイポールモーメントが消失して（あるいは局所仕事関数が増大して）共鳴中性化 ( $D^+ \rightarrow D^*$ ) がブレイクダウンしたためであると考えられる。

### 3.2 アルカリ/酸素、ハロゲン共吸着表面

固体表面上にアルカリ原子と電気的により陰性な原子が共吸着した場合の吸着子間あるいは吸着子と下地表面間の相互作用は、反応や触媒など表面化学の観点からも興味深い問題である。前節の最後で述べたように、Si(100) 表面で Cs と酸素が共吸着することにより Cs-O の結合が形成されることは Cs 表面ピークの変化から実験的に確かめることができる。すなわち、図 6(a) に破線で示したように、酸素露出によりピーク B の強度が減少し、ロスピークの位置が低エネルギー側にシフトする。すでに述べたように、ピーク B は Cs と Si がイオンの結合しているために生ずる電子-正孔対励起 ( $\text{Si}3p^3 \rightarrow \text{Cs}6s$ ) によるものであるが、Cs-O 結合が形成されると替わりに結合エネルギーの大きい O 2p 電子が励起されるため、ロスピークの低エネルギー側へのシフトが起こる。

Pt(111) 表面で Cs と O が共吸着した場合の結果が

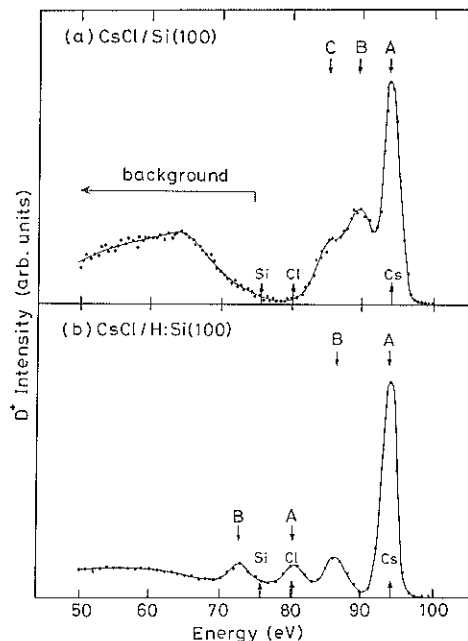


図 8 0.4 ML の CsCl を (a) Si(100) 清浄表面と (b) 水素終端した Si(100) 表面に吸着したときに得られた  $D^+$  散乱 ( $E_0=100$  eV) のエネルギーースペクトル

図 6(b) に破線で示してある。この場合には、酸素吸着によりバックグラウンドが若干増大するものの、Cs の表面ピークは現れない。この結果は、低被覆率では吸着したアルカリと酸素とのイオンの結合が弱く、吸着子は下地の Pt とより強く結合していることを示している。Pt(111) 表面でも、アルカリの被覆率が増大すると ( $> 0.3$  ML) 酸素露出により表面ピークがはっきりと現れるようになる<sup>2)</sup>。このことは、被覆率が増えて表面上でアルカリ金属の単原子層パッチが形成される場合に限り、アルカリと酸素とのイオンの結合が形成されることを示している。

同様の実験をアルカリとハロゲンの共吸着系についても行っている<sup>3)</sup>。図 8 は (a) Si(100) 清浄表面と (b) 水素終端した Si(100) 表面に約 0.4 ML の CsCl を吸着した場合に得られた散乱  $D^+$  ( $E_0=100$  eV) のエネルギーースペクトルである。水素終端した表面では Cs と Cl に対応する表面ピークがロスピーク B を伴ってはっきりと現れる。このスペクトルは CsCl 表面に固有のもので、ロスピーク B は電子-正孔対励起 ( $\text{Cl}3p \rightarrow \text{Cs}6s$ ) の結果生じたものである。一方、これに対し Si(100) 清浄表面に CsCl を吸着した場合、Cs の表面ピークは顕著に現れるものの、Cl のピークはほぼ完全に消失する。したがって、Cs(Cl) はイオンの（中性の）結合状態にあ

ることがわかる。さらに、このスペクトルと Cs 吸着表面で得られた図6(a)の実線のスペクトルを比較すると、両者はほとんど同一であることがわかる。Cs ピークにはロスピーク B( $\text{Si} 2p^3 \rightarrow \text{Cs} 6s$ ) が現れるが、これは Cs が Cl とではなく Si と結合していることを示している。このような CsCl の解離吸着は水素終端した Si(100) 表面では起こらなかったことから、Si 表面のダングリングボンドの存在と関係している。実際、図8(a)の表面に原子状水素を吸着すると、Cl がダングリングボンドから追い出されて、Cs と Cl のイオン結合が回復することが  $D^+$  スペクトルの変化から確認できる。

#### 4. ま と め

衝突過程で起こる多彩な電子遷移のため、低速イオンの中性化や非弾性散乱はイオン種や表面の電子状態によってまったく異なった様相を呈する。このとき電子遷移の素過程として、(1)再イオン化、(2)電子—正孔対励起、(3)衝突中性化が存在することがわかった。この結果に基づき、低速重水素イオン散乱を用いた新しい最表面原子の化学結合状態解析手法が見出され、金属および半導体表面上のアルカリとアルカリハライド吸着系の解析に適用した。低被覆率( $<1.4 \times 10^{14}$  個/ $\text{cm}^2$ )のとき、半導体表面上では Na 以外のアルカリ原子(K, Rb, Cs)はイオン化して吸着するのに対し、金属表面上のアルカリ原子は基本的に中性の共有結合状態にあることが判明した。Si(100) 表面では Cs は共吸着したOとイオンの結合するが、Pt(111) 表面では酸素の共吸着によっても Cs はイオン化されにくいことが結論された。CsCl は Si(100) 表面上でダングリングボンドと Cl が反応するため解離吸着し、吸着子間のイオンの結合は弱いことがわかった。

#### 謝 辞

本稿では、筆者らの未発表の結果をいくつか示した。共同研究者である速水 渉、相沢 俊、大谷茂樹、石沢芳

夫の各氏に謝意を表します。

また、東京大学物性研究所の寺倉清之、村田好正、常行真司の各先生と豊橋技術科学大学の並木 章先生、および大阪電気通信大学の越川孝範先生には貴重な議論をしていただきました。ここに感謝の意を表します。

本稿で述べた研究の一部は、科学技術庁の科学技術振興調整費によって行われた。ここに記して関係各位に謝意を表します。

#### 文 献

- 1) R. Souda, W. Hayami, T. Aizawa, S. Otani and Y. Ishizawa: *Phys. Rev. B* **42**, 7761 (1990); **43**, 10062 (1991); **45**, 14358 (1992); *Surf. Sci.* **241**, 190 (1991).
- 2) R. Souda, W. Hayami, T. Aizawa, S. Otani and Y. Ishizawa: *Phys. Rev. Lett.* **69**, 192 (1992); *Phys. Rev. B* **47**, 6651 (1993); 9917 (1993).
- 3) R. Souda, W. Hayami, T. Aizawa, S. Otani and Y. Ishizawa: *Phys. Rev. B* **47**, 4092 (1993).
- 4) R. Souda, M. Aono, C. Oshima, S. Otani and Y. Ishizawa: *Surf. Sci.* **150**, L59 (1985).
- 5) S. Tsuneyuki and M. Tsukada: *Phys. Rev. B* **34**, 5758 (1986).
- 6) R. Souda, T. Aizawa, C. Oshima, S. Otani and Y. Ishizawa: *Phys. Rev. B* **40**, 4119 (1989).
- 7) D. P. Smith: *Surf. Sci.* **25**, 171 (1971).
- 8) R. S. Bhattacharya, W. Eckstein and H. Verbeek: *Surf. Sci.* **93**, 563 (1980).
- 9) R. Souda, T. Aizawa, C. Oshima, S. Otani and Y. Ishizawa: *Phys. Rev. B* **41**, 803 (1990); *Surf. Sci.* **232**, 219 (1990).
- 10) R. W. Gurney: *Phys. Rev.* **47**, 479 (1935).
- 11) R. Ciraci and I. P. Batra: *Phys. Rev. Lett.* **56**, 877 (1986); *Phys. Rev. B* **37**, 7115 (1988).
- 12) H. Ishida and K. Terakura: *Phys. Rev. B* **38**, 5752 (1988); **40**, 11519 (1989).
- 13) H. Tochihara and Y. Murata: *Surf. Sci.* **215**, L323 (1989).