「表面と分光学」

第2講 総 論

表面・界面物性と分光学

張 紀 久 夫

大阪大学 基礎工学部 〒560 大阪府豊中市待兼山町1-1

(1982年2月8日受理)

Surfaces and Spectroscopy

II. Survey; Spectroscopy for Surface and Interface Properties

Kikuo CHO

Faculty of Engineering Science, Osaka University
Machikaneyamacho, Toyonaka, 560 Osaka

(Received February 8, 1982)

1. は じ め に

分光学 (spectroscopy) という言葉は、最近では非常に広い意味に用いられている。もともとは光学的諸現象 (電磁波の吸収、反射、発輝、散乱等) の波長依存性を調べることを意味していた名称であるが、最近では電磁波のみならず、種々の波動や粒子線を用いた研究に spectroscopy という名前がついている。この講座の第1講¹⁾の表6に、表面関係の分光学の名称が網羅してあるが、その範囲の広さは驚くほどである。このような現状をみると、改めて、分光学とは何かと問うてみたい気がする。いろいろな例の中から共通項らしきものを取り出して、新しい、より広い定義を試みるとすれば、「既知の波動や粒子をプローブとして、それらの属性のうち、主としてエネルギーの解析を手段とするような物理・化学現象の研究法」ということになるであろうか。エネルギー解析だけとしなかった理由は mass spectroscopy

や thermal desorption spectroscopy などの例を考慮したためである。主として、などという表現は定義としてはいいかげんであるが、spectrum を辞書で調べると、まぼろし (phantom) という意味もあるので、或は、かえってふさわしいのかも知れない。より適切な定義があれば教えて頂きたい。また、訳語としての「分光学」は器が小さいように思うので、ここでは「スペクトロスコピー」としておく。

まず言葉の問題から始めたのは、これが本講座のテーマと直接関わりがあるからである。実際、続々と登場してくる新しいスペクトロスコピーの多くは表面の研究手段として発達してきた。従来の研究手段では調べられない表面物性の新しい局面を次々に開拓しているのは、まさに、この広い意味でのスペクトロスコピーであると言える。従って、以下の考察でも、その意味での「分光学」を取りあげる。

編集部からの話では、今回は「物理」側からみた表面

の話を、ということであり、また、次回以降には各論が詳述される予定ともきいているので、以下では、この数年来、筆者が物性理論の立場からアプローチしてきた過程で出逢ったいろいろな問題を大雑把に概観してみよう。第1講の分類に従えば、基礎研究に近い側が第2講用として残されているので、本講ではそちらに重点を置く。また「化学側」、「物理側」と言っても、表面は両者の典型的な学際分野で、それほどはっきりした区分がないことは言うまでもない。第1講の結語にもあるように、(基礎研究と限っても)この分野の扱うべき対象は、あまりにも広範囲に及ぶので、本講では対象を更にしぼり、物理的に扱われる表面の中でも、特に基礎的なものという観点で、結晶の清浄表面を中心に考察し、吸着系や界面の話をとるところに折込むこととしたい。

本論に入る前に、以下の内容に関係の深い一般的な文献として、Blakely²⁾, Davison³⁾, Dobrzynski⁴⁾, Morrison⁵⁾のものをあげておく。

2. 表面・界面について何を知りたいか

厳密に言えば、界面 (interface) とは2つの媒質を隔てる面のことで、表面 (surface) とはその1つの側が真空であるものを意味することになるだろうが、いちいち区別するのも煩わしいので、以下では特に必要な場合を除いて、単に表面と言うことにする。

表面系について、我々が知りたいと思うことを列挙してみると

- (1) ある与えられた条件下で、どのような微視的構造をしているか、
- (2) 何故そのような構造をとるのか、
- (3) 平衡位置のまわりの原子の振動はどのようなものか、
- (4) その構造に対応した電子状態はどのようなものか、
- (5) どのような励起状態が存在するか、
- (6) そのような表面系が、どのような物理・化学的性質を示すか、

等々が考えられよう。この章では、1～5の諸問題を考える際に用いられる概念、考え方および計算法などについて、実例を挙げながら示そう。そして次の章で、それらを実際に確かめるためのいろいろなスペクトロスコープについて述べるが、それはとりも直さず第6点に対する答(の一部分)を与えることになるであろう。

2.1 表面の微視的構造

この点に関する窮極的な情報は「どんな原子またはイオンが、どのような幾何学的配置で表面を形成している

か」ということであろう。バルク結晶の微視的構造は既知であるとすれば、結局、表面での配列の仕方がバルクとどう異なるかが問題となる。その際(イ)表面がどう定義されているか、(ロ)その表面が理想面(バルクの配列をある面で幾何学的に切断しただけの面)からどのように異なるか、の2点を明らかにする必要がある。(イ)についてはミラー指数を与えればよいが、それに応じた原子配列はテラス、ステップ、キンクの組合せで表現できる。低指数面(例えば、fcc結晶の(001)面)はテラスのみでできているが、それを傾けてゆくとステップやキンクが現われる。(ロ)については緩和(relaxation)と再構成(reconstruction, 再配列とも言う)が大切な概念である。前者は表面単位胞の大きさを変えないような、表面原子のずれ、後者は表面単位胞の大きさが変るような表面原子のずれを意味する。理想面の基本並進ベクトル(**a**, **b**)に対して、再構成面のそれが(**ma**, **nb**)になっているものを $m \times n$ 再構成面と呼ぶ。表面における力のバランスを考えれば、緩和はどんな表面に於ても大なり小なり必ず起っていると考えられる。再構成は、半導体に於てはごく一般的にみられるが⁶⁾、金属の表面では割合少数の例(Au, Pt, Ir, W, Mo等)⁷⁾が知られているだけである。化合物半導体やイオン結晶の劈開面で、バルクならば同一平面上に並ぶべき正、負イオンが互に少しずれた二つの平面に別れて並ぶrumplingは、本来、緩和の一種であるが、微視的機構の類似から、再構成と呼ばれることもある。(GaAs(110)面はその一例であるが、その微視的原因はSi(111) 2×1 再構成と同様な機構にあると考えられている⁸⁾。)吸着子が秩序をもった表面層をつくる場合にも、その単位胞と下地の格子の単位胞の関係が、系を特徴づける主要な目安である。この場合、吸着子と下地の組合せ、被覆率、温度などを反映して、実に多様な大きさや形の表面単位胞ができる⁸⁾。

このような表面の構造を理論的に考察する場合、構成原子の間に適当な形のポテンシャルを仮定し、表面付近の原子が変位できる自由度を残しておいて、エネルギーの極小を与えるような配置を計算する。ポテンシャルの形は考える系に応じて変るが、稀ガス結晶ならばLennard-Jonesポテンシャル⁹⁾、イオン結晶ならば種々の静電ポテンシャル(Madelung, 双極子, 四重極等)とBorn-Mayer型ポテンシャル¹⁰⁾をとる。半導体表面の再構成に関する計算では¹¹⁾、原子変位に伴う電荷の移動を考えることも必要なので、電子と格子系の全エネルギーを極小にする原子配置が計算されたが、この中には、共有結合系に特有の方向性のある原子間ポテンシャルが半経験的な形でとり入れられている。

表面の対称性という点からみると上に述べたような計算はやる前から決っていて、計算から求まるのはずれの定量的な値である。しかし、2.3 で述べるような、ソフトモードの発生に関する計算では、ある与えられた平衡点、力定数の値を変えてゆくと、あるところでは不安定となり、計算の結果から、別の対称性をもつ平衡点（ソフトモードの変位パターンに対応）の存在が示唆される場合もある。

2.2 表面の電子構造

表面原子のある配置に対して、電子系の基底状態と励起状態が存在する。これらの電子状態のあるものは表面の原子配置に敏感であるが、あまり敏感でないものもたくさんある。当然のことだが、前者は、その波動関数の振幅が表面付近で大きい。後者はバルクの電子状態に対応する。表面に沿って2次元の周期性のある系では、面内の波数ベクトル $k_{\parallel}$ が良い量子数となる。バルクのバンド構造を表面に投影すれば、 $k_{\parallel}$ の関数としてみたとき、連続スペクトルの帯をつみ重ねた形になる。真の表面状態は、これらの帯のすき間に準位をもつ。その他にも連続帯に埋もれた表面状態もあるが、これは一般にはバルクの状態と混り合い、表面共鳴といわれる状態をつくって、バルク内深く入ってもその振幅は消えないが、表面付近ではバルク状態に比べて大きな振幅をもつ。表面状態は、バルクのバンド計算では（周期的境界条件の要請のために）捨てられるような減衰波（evanescent wave）の重ね合わせとして表現される。

あるエネルギー領域に量子状態がどのくらい存在するかを示す量として、しばしば局所状態密度

$$\rho_{\epsilon}(E) = \sum_j \int_V |\psi_j(r)|^2 dv \delta(E - E_j)$$

が用いられる。ここで E_j , ψ_j は j 番目の固有エネルギーと固有関数、 ΔV は注目する空間的な局所領域である。 ΔV として表面付近の領域をとった時にだけ $\rho_{\epsilon}(E)$ の振幅が大きくなるような E の部分に表面状態が存在する。

このような表面をもつ結晶に一定数の電子を詰めると全体的には電気的中性を保っていても、電子と正電荷の分布が一般には少しずれるので、表面付近に電気的な双極子層が生じる。これは、この系の仕事関数に直接的な影響を与える。簡単な電磁気学により、大きさ M の双極子能率が面密度 ρ で分布している無限に大きな平面の前後では電子のポテンシャルに $\Delta\phi = 4\pi\rho M|e|$ の跳びが生じることがわかる（外側が正の双極子層では仕事関数が $\Delta\phi$ だけ減る）。 M の起源としては、清浄表面の電子分布によるものだけではなく、吸着子によるものも

ある。同じ清浄表面でも、再構成や緩和で原子配置が変われば、また同じ物質でも表面が違えば、 M が変わる。また、吸着子による M は、吸着種や吸着位置および被覆率によって変化する。

非金属結晶では、表面準位がバルクのバンドギャップの中にできるか、できないかは重要な点の一つである。もしできるならば、その表面状態とバルクの不純物電子（又は正孔）状態との間に電荷のやりとりが起って、電子分布が大きく変り得る。このようなやりとりは、どの点でもフェルミ準位 ϵ_F が一定になるまで起り、その結果、電界をもった表面電荷層ができる。この電界のためバルクのバンド端は表面に近づくにつれて曲る。これも一種の双極子層と考えられるが、始めに述べたごく薄い層（格子定数程度）とは違って、その厚さは数百から数千 Å（不純物濃度による）にも及ぶ¹²⁾。この曲りの大きさを知るには、例えば、仕事関数と同時にイオン化エネルギー（光電子放出の閾値）を測ればよい¹³⁾。

表面双極子層やバンドの曲りは、いわば準巨視的な、電子全体の分布を反映したものだが、もっと細かく個々の電子準位について考えてみよう。一般に浅い準位ほど原子配置、即ち結合の様子の影響を強く受けると考えられるが、内殻準位も（分散こそさないものの）価電子準位の占拠状況を反映して、その束縛エネルギーを変える。従って、同じ内殻準位でもバルクと表面の原子では束縛エネルギーが異なる。更にイオン結晶では、表面電界のために Stark 効果もはたらく、定性的に言えば、その原子上の電子密度が増せば（減れば）、それによる核ポテンシャルの遮蔽効果の増大（減少）のために、内殻準位の束縛エネルギーが減る（増す）と考えられる。このような効果の測定は ESCA（または XPS）として、化学結合の研究に広く用いられている¹⁴⁾。さて、浅い準位の部分には、原子配置の詳細に敏感な表面準位がいろいろある。占拠されたものも、空のものもある。清浄表面のこのような準位は、種々の測定において表面特有のシグナルを与えるばかりではなく、吸着・脱離や表面での化学反応にも重要な役割を果す可能性がある。

このような電子状態を与えられた物質の、特定の表面構造について計算することは、表面のバンド構造の計算として、過去10年程の間に盛んに行われるようになってきた¹⁵⁾。バンド計算として信頼度の高い「つじつまの合った (SC) 擬ポテンシャルの方法」¹⁶⁾ を、2方向にしか周期性のない表面系に対して実行することは、バルクの場合に比べて更に大がかりな計算を要する。SC ポテンシャルの作り方はバルクと同じであるが、表面に垂直な方向の周期性の破れを扱うのに、A) バルク部分の解と

Fig. 1 GaAs(110) 緩和面のバンド構造と表面状態の電荷密度. a) 影をつけた部分はバルクバンドの投影, 実線と鎖線が表面状態の分散. 点線は実験値. 0eV が価電子帯頂点のエネルギー. b) c) 右上に指定した $k_{\parallel}$ 点 ($\bar{M}$, $\bar{X}$) での表面状態の電荷密度分布. A_4 , A_5 (C_3 , C_4) は占拠された (空の) ダングリングボンド. 文献 19) より.

真空部分の解を, 表面領域を越えて数値積分でつないでゆく方法¹⁷⁾と, B) 半無限系を, 周期的に並べたうすい結晶板で代用する方法¹⁸⁾とがある. 後者は一方向にだけ周期の大きい 3 次元周期系となるが, 結晶板の厚さや, 板と板との間隔が十分大きければ, 本質的には, 半無限系の表面状態を正しく与えるものと考えられる. このような計算の一例として, Fig. 1 に GaAs(110) 再構成面のバンド構造と, いくつかの表面状態に対する電子分布を示してある¹⁹⁾. この面は劈開面であるが, Ga と As が同一平面上になく, Ga が凹み, As が外側につき出すという rumpling を生じている. この変位に伴って電子分布の移動があり, As のダングリングボンドは 2 個の電子で満され, Ga のそれ (ほぼ 4p 軌道) は空になっている. これと同様な凹凸は Si(111) 劈開面の 2×1 再構成においてもみられる. このような表面系のバンド計算は, 金属の表面や半導体界面についてもなされている¹⁵⁾.

2.3 表面の励起状態

次章で述べる種々のスペクトロスコピーでは, それぞれのプロブが表面とどのような相互作用をして, その結果がプロブの属性にどのような変化として現われるかが問題となる. そこから得られる情報としては, 表面

の静的構造もあるけれども, スペクトロスコピーの本領が発揮されるのは, 表面の動的構造, 即ち, 種々の表面励起に関するものであろう. そこで, この章では, 表面に特有な励起状態としてどのようなものがあるか考えてみよう.

2.3.1 表面の格子振動²⁰⁾

表面系の素励起として, 先ず, 平衡位置の付近の原子の微小振動を考えよう. 一般に表面付近の原子はバルクに比べて, 力を及ぼしてくる周囲の原子数が減っている. 表面振動の固有振動数はバルクに比べて低めに出てくる. これを, 表面の有効デバイ温度は低い, と表現することもある. また別の観点からみると, 表面原子の平均振幅はバルクのものより大きい. 同じ表面原子についても, 面に平行な振幅と垂直な振幅とでは後者の平均の方が大きい. つまり, その方向の振動に対して復元力が小さい. 長波長の表面振動については, 連続弾性体のレーリー波がよく知られている²¹⁾. この場合の分散は音波のものと同じ形 $\omega = C_R k_{\parallel}$ で与えられるが, C_R はバルクの横波の速度より小さい. 連続体モデルでなく, 原子の相互作用から出発して, ブリルアン領域全体にわたる分散を計算しても, 一般に表面モードの分枝は, 対応するバルクモードの下側に出てくる.

Fig. 2 表面付近の原子の平均2乗振幅. m は表面から数えた原子面の番号. $Z(X)$ が表面に垂直(平行)な方向. 文献9)より.

Fig. 2に、稀ガス固体に対する表面原子の平均振幅の計算例⁹⁾を示す. 表面から内部に向かって一定値(バルクの値)に近づくこと、表面近くでは面に平行・垂直な成分が大きな違いを示すことが判る. この種の量は、後述する高エネルギーイオン散乱の解析で shadowing の効果を考える際に重要になる.

表面再構成が起るような系では、再構成のない原子配置を仮定して格子振動の計算をすると、(力の定数が正しくとってあるならば)固有振動数がすべて実数にはならない. 即ち、ある特定のモードの、特定の波数ベクトル(一つとは限らない)に対して、系は不安定になる. 力の定数は一般に種々の成分をもっているが、それらの比を変えてゆくと、不安定化の起るモードや波数が変わってくる. このような観点から、Si(111)面やW(100)面での再構成の出現条件を調べた例がある. Siは等極性結晶であるけれども、表面では振動に伴って電荷が現われてもよいので、その電荷による相互作用が長距離力として働く. この長距離力と短距離力の比を変えることで、種々の再構成が調べられた²³⁾. Wでは、原子間ポテンシャルの一次と二次の微係数をパラメータとして変えることにより、再構成パターンが分類された²³⁾.

2.3.2 表面における電子励起

連続弾性体がある表面をもつときに、レーリー波が生じるのと同じように、バルクのプラズモンや励起子が表面の存在によって変形されるものに表面プラズマポラリトン(SPP)²⁴⁾や表面励起子ポラリトン(SEP)²⁵⁾がある. バル

クの誘電率が $\epsilon(\omega)$ と与えられる簡単な場合、両モードとも

$$c^2 k_{\parallel}^2 / \omega^2 = \epsilon(\omega) / (\epsilon(\omega) + 1), \quad \epsilon(\omega) < 0$$

を満たす分散を示す. (c は光速) 金属では

$$\epsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2 / \omega^2$$

励起子では

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_b + 4\pi\beta / (\omega_0^2 - \omega^2)$$

とおくと、分散は Fig. 3 のようになる. $\epsilon(\omega)$ に k 依存性があるときは、 $k_{\parallel} \rightarrow \infty$ で $\omega \rightarrow$ 一定とならない. SPPの場合、表面付近で正負の電荷分布に違いがあると、 $k_{\parallel}$ の大きなところ(分布のずれの空間的広がりの

Fig. 3 SPP と SEP の分散 (実線部分).

逆数程度)で分散が生じる²⁶⁾. SPP も SEP もどちらも縦横混合モードで、その電界ベクトルは $k_{\parallel}$ に平行な成分と垂直(表面にも垂直)な成分とから成る. Fig. 3 からわかるように、これらのモードは外部光とは直接変換し合わない. 従って完全に平らな表面では、プリズムや回折格子を使わないと、これらのモードを外部入射光によって励起することはできない. しかし、表面に適当な粗さがあると $k_{\parallel}$ の保存則が破れるので、外部光による励起が可能になる. 表面吸着子の異常ラマン散乱強度(SERS)を説明しようとするモデルの中で、表面の粗さが注目されるのは、このような SPP の励起による(吸着子への)入射電場の増大が期待されるためである(次章参照).

表面における微視的な電子構造の詳細を考えれば、表面励起の内容は更に豊富になる. 表面のバンド構造から出発して考えれば、単純なものとして、「表面占拠状態からバルク空状態へ」、「バルク占拠状態から表面空状態へ」、「表面占拠状態から表面空状態へ」の一電子遷移があり、更にこの各々に多体効果が付随している. 多体効果としては²⁷⁾、一電子励起に伴う他の電子の緩和や付随励起(shake up, shake off)、励起子状態の形成、固有モードの崩壊などが考えられる. 表面励起子は²⁸⁾、次章

で述べるようにいくつかの非金属系で観測されているが、理論的取扱いとしては、分子内励起が表面ポテンシャルを受けて局在したもの²⁹⁾とか、内殻励起を想定して、正孔を表面付近に局在させる不純物問題に似せた考察³⁰⁾などがある。表面における電荷の遮蔽がどのように起るかは、ワニア型の表面励起子を考えるとときに重要な問題であるが、よく判っていない。

3. 種々のスペクトロスコピー

この章では、前章でスケッチした表面系の諸性質を知るために、実際に使われているいろいろなスペクトロスコピーの原理的な面と興味ある点について述べる。本講座の第1講¹⁾ Fig. 1 に示されているように、これらのスペクトロスコピーは、「光、電子、イオン、中性原子・分子」のいずれかを入射して、そのいずれかが出てくるのを検出するという形に表現されるが、その組合せや、エネルギーその他の属性に応じて異なる名前がついている。ここでは、測定方法の解説をするのが目的ではないので、以下のような目的別の項目

1. 表面の静的構造
2. 表面における原子振動
3. 表面の電子励起

の各々を知るためのスペクトロスコピーという形に分けて、具体例を若干混ぜながら話を進める。第1講のTable IV-VII にみるように、非常にたくさんのスペクトロスコピーがあり、その各々についての応用例も多岐にわたっているので、全ての方法について述べることもできないし、与えてある具体例も特に代表例と言うわけでもない。不十分なところは、文献や今後の各論で補って頂けるものと思う。

3.1 静的構造を探るスペクトロスコピー

プローブとして電子、原子およびイオンを用いた、実空間の構造をみる顕微鏡的方法と k 空間の構造をみる回折法がある。回折は、入射粒子の波動性に基いているので、その de Broglie 波長が格子定数と同程度となるときの有効に起る。その条件を満たす入射エネルギーは電子線と原子線では大幅に異なる。

電子線回折 (LEED, RHEED)³¹⁾

表面の逆格子構造を直接的に知ることができる。表面に再構成があれば、基本逆格子点の間に新しい回折点が現われるので、回折パターンは再構成の有無を端的に示している。理想面とは異なるような回折パターンは、必ずしも清浄表面の再構成によるとは限らない。未知の、制御不可能な不純物や欠陥が、秩序のある表面層を形成しているためということもある。もっと積極的に、既知の

吸着種に対して、温度や被覆率その他の条件を変えたとき、表面層の秩序が移り変わる様子を電子回折でみることができる。

回折パターンから、表面格子の周期性は容易にわかるが、単位胞の中の原子配置については、回折点の強度分布や、その入射エネルギー依存性を詳しく解析して初めて得られる。この解析を十分な信頼度で行なうためには、結晶のポテンシャルによる電子の多重散乱をきちんと考慮し、また散乱の過程における減衰の効果もと入れなければならない。緩和や再構成の型と大きさを適当に仮定して、それに対応するポテンシャルを用いて計算した I-V 曲線 (回折強度の入射エネルギー依存性曲線) が実験と合えば、表面の原子配置が決定できる、という論法である。この計算を現実的な系について実行することは、相当大がかりなことであるが、計算で得られた I-V 曲線が実験とよく合っているかどうかを判定することも、いくつもの山と谷から成る曲線であるから、必ずしも単純ではない。前章で例として述べた GaAs(110) 凹凸面は、このような LEED のエネルギー解析を通じて言い出され³²⁾、その後もいろいろな証拠や計算がつま重なって³³⁾、今では最も定量的に理解された表面の一つとなっている。

回折点の相対強度から、再構成の構造解析をし、モデルを与えている例として、Si(111)7×7 再構成面の RHEED 測定と解析³⁴⁾がある。電子の多重散乱を考慮していない点で、この解析は不完全であるが、この再構成に対して数多く提案されているモデル³⁾の設定根拠に比べて、より確かな足場に立っていると考えられる。

回折パターンの中には、はっきりした点ではなく、ぼやけたり、縞 (streak) になったりするものがある。このようなパターンは、表面の周期性の乱れを反映している。特に縞模様は、一方向には周期性を保ち、他方向にはいろいろなサイズのドメインが存在するような構造を示唆していると考えられ、表面原子の力関係の特殊な状況を反映している。

原子線回折³⁵⁾

近年軽い元素の低エネルギービーム (数 10 meV) を用いた表面の回折測定で、非常にきれいなパターンが得られるようになった。この種の測定は、既に1930年代からあったが、free jet 膨張による原子線エネルギーの単色化が精度よくなされるようになったことと、高真空技術の発展が最近の成果を支えている。用いられる原子は主として He であるが、このような低速原子は、表面から内部へ入ることが全然ないので、散乱には、もっぱら表面の情報が含まれていることになる。弾性散乱の範囲

では、表面は凹凸のある硬い壁 (hard corrugated wall) のように考えることが多い。しかし、表面から少し離れた位置でも van der Waals 力が働くので、硬い壁の手前に $1/x^3$ (x は原子と表面の距離) に比例する引力ポテンシャルがあると考えられる。この引力ポテンシャルはいくつかの束縛状態をもつことが可能だが、それにより回折強度に共鳴効果が生じる。このような原子線の感じるポテンシャルは、LEED 電子のみるものとは当然異なるが、壁の凹凸の具合は、表面原子の配列に伴う電子分布を反映しているはずだから、原子線回折の解析から壁の凹凸が判れば、原子配列に対する直接的な情報となる。回折強度を計算するための理論は、一般論³⁶⁾をはじめ、それに基く数値計算³⁷⁾、量子的な虹散乱を導く Eikonal 近似理論³⁸⁾等いろいろであるが、具体的な解析があるのは主として単位胞の小さな系で、凹凸のフーリエ級数を決めるといったタイプの取扱いである³⁹⁾。Si(111)7×7 のような単位胞の大きな表面に対しても、詳細な回折パターンが観測されているが⁴⁰⁾ (Fig. 4), これを解析して原子配置を決めるところまではできていない。

る。前者のクローン散乱では、一つの原子の後方に、shadow cone と呼ばれる、イオンの通れない領域が生じる。(これは入射エネルギーが高い程細い円錐状になる)。従って入射イオンからみれば、この cone の中にある他の結晶原子は、次の弾性散乱に寄与しない。また、後者のエネルギー損失過程は、飛行距離と損失エネルギーの対応関係を定める。イオンがある原子と正面衝突して後方散乱されると、二体の弾性衝突としての簡単な計算から、散乱イオンのエネルギーは、両原子の質量と入射エネルギーだけから決ってしまう。これを用いると、ある特定の原子が深さの方向にどのように分布しているかとか、界面の組成などが決定できることになる⁴⁷⁾。

中、低速イオンの場合は、上記の2過程の他に、散乱の間に中性化する確率が非常に高く、散乱の確率と中性化の確率が入り混って測定されるので、両者を分離することがなかなか難しい。困難の原因の一つは、中性化過程(Auger過程や共鳴過程などが考えられる)を定量的に扱える理論がまだ存在しないためである。実験的には、散乱されたイオンだけでなく、中性化されてできた原子の散乱も検出すれば、中性化過程に対する付加的な情報が得られる。Au/Ni(100)に対して、飛行時間法による、この種の測定がある⁴⁸⁾。

最近、180°散乱にのみ注目した低速ISS法⁴⁹⁾で、shadow cone の形が容易に決定でき、上記の困難にもかかわらず、比較的簡単な測定と解析から、表面の原子配置に対する定量的情報と、電子分布の異方性に対する定性的な知見が得られることが、TiC(111)面について示された。

MeV領域の高速ISSでは、イオンの中性化はほとんど問題にならない。チャネリング条件をみたく方向からイオンを入射させて後方散乱を測ると、入射方向に平行な原子列が単位面積当たり何本見えるかが求められる。表面の原子が理想面と同じ並び方をしていれば、バルクの構造から期待される原子列密度が得られるが、理想面からのずれがあると、イオンは余分の原子をみることになる。このような測定をいくつかの方向について実行すれば、原理的には、表面原子の配置を定量的に定めることができる。そのような試みが、既にいくつか行われているが、解析上の問題点は、格子振動の寄与を正しく見積ることにある。今までのところ測定温度が室温なので、振動のためにshadow coneからはみだす確率がかなりの大きさになり、静的格子では一本に見える原子列が入射イオンに対して一つ以上の散乱中心を与える。この効果の補正を、与えられた温度と結晶(または表面)のデバイ温度に対して、計算機シミュレーションにより

数値的に見積り、実験結果と比較する。このような方法により、Pt, W, Si等の表面緩和や再構成の大きさが求められている⁵⁰⁾。もっと低温で測定すれば、格子振動の寄与が減るか、無視できるようになり、解析は更に簡単になると思われる。

顕微鏡の方法

電子顕微鏡(EM)、電界放出顕微鏡(FEM)および電界イオン顕微鏡(FIM)などであるが、これらは表面の実像をみるだけでない。FEMやFIMでは、電界の大きさが、電子やイオンの放出の確率を変えることから、結晶電子のエネルギー準位の空いた部分(FIM)や占拠された部分に対する知見も得ることができる⁵¹⁾。

RHEEDを観測すると同時に、そのビームの一つを用いて表面の実像を結ばせる反射型EM法(REM)は、表面の準微視的構造について興味ある情報を与える⁵²⁾。特に、Si(111)表面の $7\times 7\leftrightarrow 1\times 1$ の相転移近傍で現われるドメインの消長がステップと関連している様子⁵³⁾は、二つの表面相のモデル設定に関して、示唆的である。

3.2 表面原子振動を探るスペクトロスコピー

この目的のためには、赤外吸収、ラマン散乱、電子線エネルギー損失および原子線の非弾性散乱などが有用である。前3者は歴史も長く、主として吸着子に起因する原子振動について豊富なデータを与えてきたが、最近、飛行時間を測定する原子線散乱法の鮮やかな例が加わり、表面フォノンの分散がブリルアン領域全体にわたって得られることが示された。

赤外吸収

種々の原子振動モードの中で電気双極子をもつものが、電磁波に誘起されるとき吸収をみるものである。対称性の良い系では、赤外活性モードとラマン活性モードは互に別々のグループに属し、互に相補的な情報をもつ。対称性が悪くなれば、両者に共通のモードもでてくる。典型的な用途の一つは、吸着分子が温度や被覆率によって異なる吸着状態をとるとき、それに対応する固有振動数のずれを測定することである。吸着状態の変化は、電子状態にも反映されるから、UPSやELSでも検出できるが、振動数変化としても敏感に検出できる場合が多い。このような遷移を起させる電磁場としては、入射波のみならず、表面で反射された波も寄与するので、特に金属表面の場合は、両波を合成した波の電界成分を、表面に平行と垂直な成分に分けたとき、後者が前者に比べて断然大きな振幅をもつ。従って、その方向に双極子能率を振動させるモードのみが強い赤外吸収を起す。

清浄表面のフォノンが赤外活性である場合は、電磁波

と混成した表面フォノンポラリトンとなる²¹⁾。このモードは、SPP や SEP と同じく、プリズムや回折格子、または表面の粗さがないと、外部光と混り合わない。

ラマン散乱⁵⁴⁾

金属面上の吸着分子によるラマン散乱は、その異常な強度増大（最大 10^6 にも及ぶ）のために大きな関心を集めており、この数年の間に物理・化学の両分野で、非常な勢いで研究が進められている問題である。この SERS の強度を説明するために提案されているさまざまな機構、「鏡像双極子による有効分極率の増大」、「吸着系特有の共鳴効果」、「表面の粗さを媒介とした表面プラズモン励起による有効電場の増大」等々は、物理と化学の境界領域の問題にふさわしく多彩である。下地の金属と吸着分子のさまざまな組合せに対して、ラマンスペクトルだけでなく、UPS, XPS, ELS, 仕事関数変化、電界反射スペクトル等が測定されており、表面条件（電解溶液中の電極、超高真空中の蒸着膜、種々の処理方法による粗さ等）に応じて、多様な結果が出ている。表面の粗さが重要な因子の一つであることは、かなり確かのようにあるが、同じ金属面も分子によって SERS が出たり、出なかったりするわけであるから、粗さだけで話が済まないことも明らかである。この問題の全体が理解できるまでにはまだしばらく時間がかかりそうであるが、今後は、個々の系の化学吸着の詳細をはっきりさせてゆくことが重要となろう。

電子線エネルギー損失 (ELS)⁵⁵⁾

表面で散乱をうけた電子線のエネルギーの損失量を測定することにより、表面での励起エネルギーが判る。相互作用としては、電子線のつくる電場と原子振動の双極子能率との相互作用と、電子と原子の衝突によるものが考えられる。前者は長距離型で低エネルギー電子の場合に主要になり、後者は短距離型で高エネルギーになる程考慮する必要がある⁵⁶⁾。角度分解測定では、両者の選択則が異なる。エネルギーの小さな格子振動を精度よく測定するには、数 eV～数 10 eV の入射エネルギーによる高分解能測定を要する。表面フォノンの測定例としては、Si(111)2×1 再構成面の例⁵⁷⁾がある。Si は等極性結晶であるが、2×1 再構成によって表面原子が正および負に帯電し、その相対振動が電子線の電場に感应すると解釈されている。

原子線非弾性散乱

数 10 meV 程度のエネルギーをもつ He 原子線は、結晶の格子定数の数分の 1 程度の de Broglie 波長をもつ。この原子の表面散乱における飛行時間を角度分解して測ることにより、非弾性過程で表面に励起されたフォ

ノンの分散関係を求めることができる。このような測定が原理的に可能であることは容易に考えることができるが、実際には、原子線エネルギーをフラックス強度の損失なく単色化することと、飛行時間を精度よく測ることの困難がごく最近になって克服され、LiF(100) 面の表面音響フォノンの分散関係が求められた⁵⁸⁾。Fig. 6 にその結果を示す。表面フォノンの分散をブリルアン領域の端まで測定した最初の例と思われるが、今後、種々の系への応用が期待される。ELS もこのような可能性をもっているが、もっとエネルギーの高い（プラズモンなどの）励起の分散測定の方が適しているようである。

(a)

(b)

Fig. 6 (a) LiF(001) 面で非弾性散乱をうけた He の飛行時間スペクトル、と (b) それから得られた表面フォノンの分散。鎖線と点線は理論値。文献 58) より。

3.3 表面電子遷移を調べるスペクトロスコピー

この種のスペクトロスコピーは、与えられた表面系がどのような電子構造になっているか、或はどのような電子的励起状態をもっているかを調べるものであるが、そのような基底および励起状態の電子構造は表面の原子配置に敏感な部分を含むので、電子構造を計算で求めるときに仮定された原子配列を間接的に検証するという役割も重要である。

光電子分光 (UPS, XPS)⁵⁹⁾

入射光が紫外光であるか、X線であるかによって UPS, XPS と呼び名が分かれるが、SOR (シンクロトロン軌道放射) 光源の場合は両者にまたがる連続波長分布をもつから、どちらかだけに属するわけでない。入射光のエネルギー、偏り方向、入射方向、放出電子のエネルギーと運動方向の組合せにより、さまざまな測定が可能である。最も古典的かつ標準的なものは、一定エネルギーの光に対して放出電子のエネルギー分布曲線 (EDC) を測る。EDC は、始状態と終状態密度、その間の遷移確率ばかりでなく、励起電子が結晶外へ出るまでのエネルギーと運動量の緩和をも反映している。一般に、バルクと表面の両方の寄与が重なっている。スペクトルに現われるピークや肩などの構造のうち、どれが表面の寄与かを判定するために、吸着層をつけたときとつけないときのスペクトルを測定し、吸着によって著しい影響を受ける部分を表面の寄与とすることがよく行われる。このようなスペクトルとモデル計算による表面局所状態密度との比較から、電子構造 (と原子配列) が論じられているが、遷移確率の詳細を含めた取扱いはまだみられないし、緩和も、励起電子が内部から表面に向かって、その振幅を指数関数的に減ずるといふ形でのみ考慮されている。

別のタイプの測定としては、SOR の連続光源を用いて、部分的収率を測る方法がある。これには CIS (constant initial-energy spectrum) と CFS (constant final-energy spectrum) とがあって、それぞれ光のエネルギー $h\nu$ を変えながら、「 $E_F + h\nu - \Delta E$ (E_F は真空準位から測ったフェルミエネルギー、 ΔE は任意に選んだ一定値) および「ある一定値 E_1 」のエネルギーをもつ放出電子の数だけを測定し、それを $h\nu$ の関数としてみたスペクトルである。Fig. 7 にこの2つの方法の概念図を示す。図からわかるように、CIS はある特定の始状態のエネルギー ($E_F - \Delta E$) をもつ準位が、 $h\nu$ の変化と共にどのようなスペクトルを与えるかを見ることになり、CFS では、ある一定エネルギー (E_1) の終状態へ光で遷移する始状態が $h\nu$ と共にどう変るかを見ることにな

Fig. 7 CIS (左) と CFS (右) の概念図. 波線の矢印が放出電子を示す。

る。これらの方法により、始めに述べた EDC の構造を始状態と終状態の寄与に分けたり、EDC では小さくて見えない構造を浮き上がらせたりすることができる⁶⁰⁾。内殻励起子が崩壊して光電子ができる場合、直接再結合 (励起子が再結合して、価電子が打ち上げられる) か、Auger 再結合 (価電子の1つが正孔と再結合し、別の価電子が打ち上げられる) かを判定するのに、 ΔE を変えながら CIS を測る方法が有効である。GaAs(110) 劈開面の Ga(3d) 内殻を光励起すると、原子程度の領域に局在した励起子ができること、その励起子が直接再結合により光電子をつくり、それと価電子帯励起による光電子が干渉すること、その Fano 型の干渉効果が光の偏りに強く依存することなどが、CIS の測定から判った⁶¹⁾。Ga(3d) に内殻励起子ができて、As(3d) にはできないという事情は、この劈開面の凹凸構造と強く関連している³⁰⁾。

測定におけるもう一つの重要なポイントは角度分解である。一般に、放出光電子の強度は、始および終状態、光の偏りによって著しく異なる角度分布をもつ。光吸収によって生じる一電子励起状態は、いろいろなエネルギーと波数に分布しているが、角度分解してスペクトルを測ることにより、エネルギーだけでなく、波数についても特定の領域だけの情報をとり出すことになる。その応用の大切な一例は、占拠された表面状態の分散を求めることである。 $k_{\parallel}$ の値をパラメータとして EDC を測り、その表面状態に起因するピークのエネルギーから $h\nu$ の値を差引いたものを $k_{\parallel}$ の関数としてプロットすればよい。そのようにして求めた表面バンドの計算と直接比較される。(Fig. 1a 参照)

また、表面から垂直に放出される電子にのみ注目して光のエネルギー $h\nu$ を (関与する k がいくつものブリル

アン領域を通過するほどの範囲で) 変えながら EDC を測ると、表面状態からの放出強度は $h\nu$ の変化に対して強い増減を示し、特定の $h\nu$ でピークをつくるのが、Cu⁶²⁾ や Si⁶³⁾ で知られている。この性質は、表面状態をバルク状態の重ね合わせで書いておいて、光遷移で k が保存されると仮定すれば、理論的にも予測できて、この性質を利用して表面状態を同定することが提唱されている⁶²⁾。

一定の放出エネルギーにおける電子数の角度分布については、清浄表面に対しても、吸着系に対しても、多くの測定と理論的取扱いがある⁶⁴⁾。この角度分布は始および終状態の対称性や光の偏りにより複雑に変化するの、その全体を、ある表面系に対して、理論的に解析することはなかなか大変なことであるが、ある程度見当のついている構造をより詳しく定量的に決定するという目的に真価を発揮するだろう。しかし、この角度分布の一部分に注目して、特定の方向での偏光に対する選択則⁶⁵⁾としてみるならば、表面のモデル決定に定性的な指針を与えるという一面ももっている。例えば、Si(111) 7×7 再構成面の EDC で、s 偏光と p 偏光とに対するピーク強度比の違いから、表面空格子を含むモデルの妥当性が論じられている⁶⁶⁾。

試料に X 線を照射すると、UV 光に比べてずっと高い励起状態がつくられるので、放出電子のスペクトルにはさまざまな過程が関与してくる。始状態としては、価電子ばかりではなく、深い内殻の諸準位も許されることになり、その各々に対する放出電子のエネルギーは大きく異なる。これを用いて内殻準位の位置を決めることができる。表面とバルクでは、内殻準位に多少ずれが生じ得るので、EDC のピークにいくつかの成分が混在することになる。光電子の脱出距離が (~ 100 eV 以上の領域では) 高エネルギーになる程大きくなることを利用すると、同じ内殻から生じた光電子でも、高い光子エネルギーによってできたもの程、バルクからの寄与を多く含むことになる。従って、 $h\nu$ の異なる EDC を比べて、低い $h\nu$ で強くなる成分を表面原子の内殻からの寄与と同定することができる。イオン結晶では、表面のイオンは、緩和や再構成がなくても、片側が真空であるというだけで強い電界を受けている。このため、表面での内殻励起は Stark 分裂を起すことが、MgO(100) 面上の Mg 1s 励起について示されている⁶⁷⁾。表面における内殻準位のずれは、Si(111) 面⁶⁸⁾や、GaAs 等の III-V 族半導体の (110) 面⁶⁹⁾についても、SOR 光源を用いた EDC 測定から見出されていて、それぞれ再構成や緩和のモデルに対する傍証として役立っている。

XPS における多体効果は、EDC 中の種々のサイドバンドとして現われる。光電子に付随した励起が原子内の Auger 過程によるときは、光電子のエネルギー減少分がその原子に特有の値をとるので、通常の AES と同様に、その原子の存在を化学的に判定する手段となる。

光電子の属性としては、スピンの向きも測ることのできる量であるから、バルクおよび表面の磁気的性質を探るのに重要な手段を提供している⁷⁰⁾。

ELS⁵⁵⁾

バルクのプラズモンの励起をみるには薄膜を透過する keV 領域の電子線の ~ 10 eV 程度のエネルギー損失を測るが、表面固有の励起をみるには、もっと低速の電子線を表面で反射させる。従って、検出される電子は回折とエネルギー損失の 2 過程を通っている。角度分解をすれば、表面励起の分散も求められる。Fig. 8 に典型例を示す⁷¹⁾。Si(111) 7×7 再構成面の 2 次微分スペクトルであるが、 S_1 , S_2 , S_3 は表面原子の back bond に局在した状態からの寄与、 $\hbar\omega_s$ は表面プラズモン、 E_1 , E_2 は光学スペクトルでも知られたバンド間遷移、 $\hbar\omega_p$ はバルクのプラズモンである。もっと低速の電子線を用いた高分解能の ELS では、Si(111) 2×1 再構成面の表面ダングリングボンド間の遷移も観測され⁷²⁾、赤外吸収でみられる同じバンド間遷移⁷³⁾とよく対応している。表面プラズモンについては分散も測られており⁷⁴⁾、 $k_{//}$ に対する 1 次および 2 次の項の係数が求められている。(但し、この分散は、SPP の電磁波的分散の部分よりはずっと $k_{//}$ の

Fig. 8 Si(111) 7×7 の清浄面と酸素吸着面におけるエネルギー損失スペクトル。θ は O₂ の被覆率。文献 71) より。

大きなところの話で, Fig. 3 で言えば, 平らになっている部分の $k_{//}$ に対応する.)

光吸収, 反射, ATR

電磁波は, 吸収の強い領域でも, 原子間距離に比べればずっと大きな距離まで侵入するので, 表面の電子遷移だけを見るのは簡単ではない. しかし, 注目するエネルギー領域がバルクに対して透明ならば, 表面励起だけを見ることができし, また, 清浄表面と吸着層のある表面とで光学スペクトルを比較することから, 表面だけの寄与を大よそ分離することもできる. ELS の項で述べた Si(111) 2×1 面のダングリングボンドによる表面バンドの間の遷移は, 初め, 赤外吸収として見つかった⁷³⁾. その後更に, 同じ遷移が, 単純な反射スペクトルの変化分としても測定にかかることが判った⁷⁵⁾. これは必ずしもバンドギャップ領域に現われる遷移に限ったことではなく, GaAs(110) 面の Ga(3d) 内殻の表面励起子は 20 eV 付近に励起エネルギーをもつが, 単純な反射スペクトルに, 弱い構造ながらも, 表面処理に敏感な小さい肩として観測される⁷⁶⁾. 表面励起子は分子性結晶²⁹⁾, や稀ガス固体⁷⁷⁾の反射や吸収スペクトルでも, 大きな構造としてみられている. Fig. 9 は Xe の例である.

Fig. 9 Xe 薄膜の吸収スペクトル (1s 励起子近傍). 実線は清浄面, 長 (短) 鎖線は Ar 被膜をつけたとき (とり除いたとき) のスペクトル. 文献 77) より.

前章で述べた表面励起子ポラリトンは ATR 法で詳しく研究されている. プローブ光と SEP の $k_{//}$ を合わせるために, 試料面にプリズムをのせて, プリズム内を通して界面で全反射する光の減衰分をスペクトルとして測り, その減衰を SEP 励起として同定する. このような方法で種々の半導体・絶縁体の SEP が測定, 解析されている⁷⁸⁾.

第 1 講の Table IV-VII と比べてみればすぐ判るよう

に, ここで触れなかった分光ロスコピーはまだたくさんある. 結晶の清浄表面に関連したものを中心に述べてきたので, 化学種の同定や, 組成決定の手段に関するものは落ちてしまった. 足りないところは, 第 1 講の諸文献やこの講の一般文献²⁻⁵⁾を参照して頂きたい.

4. お わ り に

固体表面に関心を向け始めてから 5 年程にしかならない我々の研究室の書架に, 表面関係の単行書だけで現在約 60 冊ある. 大部分がこの数年の間に刊行されたものである. Surface Science や Journal of Vacuum Science and Technology などの専門誌をはじめとする諸雑誌に発表される表面関係の論文数も膨大なものである. 総論という名のもとに, この講の表題に関連するものを全て含めようとなると, 食い足りなさや消化不良の両方に悩まされることは目にみえている. そういうわけで「物理」寄りの基礎的事柄の主なものと, いくつかの具体例を添えることに話を限らせて頂いたが, これで, 巨大な象の鼻と足と腹ぐらいには触ったこととして頂きたい.

「バルクの科学」という言い方が, 内容の限定としてはあまり役に立たないのと同様に, 「表面の科学」も今や広すぎる程の内容をもっている. 従って, 本当に興味深い具体的内容のある話は, 次号以降の各論から吸収して頂けるものと思う. そのような期待を読者にもって頂ければ, 前座としてのつとめを果たしたことになるであらう.

文 献

- 1) 二瓶好正: 分光研究 **31**, 41 (1982)
- 2) J. M. Blakely (ed.): Surface Physics of Materials (Academic Press, 1975), vol. 1, 2
- 3) S. D. Davison (ed.): Progress in Surface Science (Pergamon Press, 1971-1978) vol. 1-9
- 4) L. Dobrzynski (ed.): Handbook of Surfaces and Interfaces (Garland STPM Press, 1978-1980) vol. 1-3, 但し vol. 3 は A. A. Maradudin, R. F. Wallis と共編
- 5) S. R. Morrison: The Chemical Physics of Surfaces (Plenum Press, 1977)
- 6) D. J. Chadi: J. Phys. Soc. Japan **49**, Suppl. A, 1035 (1980)
- 7) D. G. Fedak and N. A. Gjostein: Surf. Sci. **8**, 77 (1967)
P. Heilmann, K. Heinz and K. Müller: Surf. Sci. **83**, 487 (1979)
J. T. Grant: Surf. Sci. **18**, 228 (1969)
T. E. Felter, R. A. Barker and P. J. Estrup: Phys. Rev. Letters **38**, 1138 (1977)

- 8) T. Rhodin and D. Adams: *Electronic Structure and Reactivity of Metal Surfaces*, ed. E. G. Derouane and A. A. Lucas (Plenum Press, 1976) p. 195
井野正三：日本物理学会誌 **37**, 2月号 (1982)
- 9) R. E. Allen and F. W. de Wette: *Phys. Rev.* **179**, 873 (1969)
- 10) A. Martin and H. Bilz: *Phys. Rev.* **B19**, 6593 (1979)
- 11) D. J. Chadi: *Phys. Rev.* **B19**, 2074 (1979)
- 12) A. Many, Y. Goldstein and N. B. Grover: *Semiconductor Surfaces* (North Holland, 1971) Chap. 4
- 13) R. F. Wallis and C. A. Sébenne: *Optical Properties of Semiconductor Surfaces; Handbook of Semiconductors*, ed. M. Balkanski (North Holland, 1980) p. 65
- 14) W. L. Jolly: *Electron Spectroscopy*, ed. C. R. Brundle and A. D. Baker, (Academic Press, 1977) vol. 1, p. 119
L. Ley and M. Cardona: *Photoemission in Solids I* (Springer Verlag, 1978)
- 15) J. A. Appelbaum and D. R. Hamann: *Rev. Mod. Phys.* **48**, 479 (1976)
M. L. Cohen: *J. Phys. Soc. Japan* **49**, Suppl. A, 13 (1980)
- 16) M. L. Cohen and V. Heine: *Solid State Physics*, ed. H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, 1970) vol. 24, p. 37
- 17) J. A. Appelbaum and D. R. Hamann: *Phys. Rev.* **B6**, 2166 (1972)
- 18) M. Schlüter, J. R. Chelikowsky, S. G. Louie and M. L. Cohen: *Phys. Rev.* **B12**, 4200 (1975)
- 19) J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen: *Phys. Rev.* **B20**, 4150 (1979)
- 20) M. G. Lagally: 文献(2), Chap. 9
A. A. Maradudin et al.: 文献(4), vol. 3
- 21) A. A. Maradudin et al.: 文献(4), vol. 3, p. 49
- 22) S. E. Trullinger and S. L. Cunningham: *Phys. Rev.* **B18**, 1898 (1978)
- 23) A. Fasolino, G. Santoro and E. Tosatti: *Phys. Rev. Letters* **44**, 1684 (1980)
- 24) H. Raether: *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons* (Springer Verlag, 1979) p. 116
- 25) B. Fischer and J. Lagois: *Excitons*, ed. K. Cho (Springer Verlag, 1979) p. 183
A. A. Maradudin et al.: 文献(4), vol. 3
- 26) A. J. Bennett: *Phys. Rev.* **B1**, 203 (1970)
- 27) J. W. Gadzuk: *Electronic Structure and Reactivity of Metal Surfaces*, ed. E. G. Derouane and A. A. Lucas (Plenum Press, 1975) p. 372
R. L. Martin and D. A. Shirley: *Electron Spectroscopy*, ed. C. R. Brundle and A. D. Baker (Academic Press, 1977) vol. 1, p. 76
- 28) 上羽 弘, 市村昭二: *固体物理* **14**, 185 (1979)
- 29) M. R. Philpott and J. M. Turlet: *J. Chem. Phys.* **62**, 3852 (1976)
- 30) M. Altarelli, G. Bachelet and R. Del Sole: *J. Vac. Sci. Tech.* **16**, 1370 (1979)
Y. Wang and J. D. Joannopoulos: *J. Vac. Sci. Tech.* **17**, 997 (1980)
C. A. Swarts, W. A. Goddard, III. and T. C. McGill: *J. Vac. Sci. Tech.* **19**, 360 (1981)
R. E. Allen and J. D. Dow: *J. Vac. Sci. Tech.* **19**, 383 (1981)
- 31) J. B. Pendry: *Low Energy Electron Diffraction* (Academic Press, 1974)
M. A. van Hove and S. Y. Tong: *Surface Crystallography by LEED* (Springer Verlag, 1978)
S. Ino: *Japan. J. Appl. Phys.* **16**, 891 (1977)
- 32) A. R. Lubinsky, C. B. Duke, B. W. Lee and P. Mark: *Phys. Rev. Letters* 1058 (1976)
- 33) S. Y. Tong, A. R. Lubinsky, B. J. Mrstik and M. A. van Hove: *Phys. Rev.* **B17**, 3303 (1978)
- 34) S. Ino: *Japan. J. Appl. Phys.* **19**, 1277 (1980)
- 35) F. O. Goodman (ed.): *Dynamic Aspects of Surface Physics*, Int. School of Physics "Enrico Fermi" (Editrice Compositori, Bologna, 1974)
F. O. Goodman and H. Y. Wachman: *Dynamics of Gas-Surface Scattering* (Academic Press, 1976)
- 36) N. Cabrera, V. Celli, F. O. Goodman and R. Manson: *Surf. Sci.* **19**, 67 (1970)
- 37) G. Wolken, Jr.: *J. Chem. Phys.* **58**, 3047 (1974)
- 38) U. Garibaldi, A. C. Levi, R. Spadacini and G. E. Tommei: *Surf. Sci.* **48**, 649 (1975)
- 39) G. Boato, P. Cantini and L. Mattera: *Surf. Sci.* **55**, 141 (1976)
K. H. Rieder and T. Engel: *Phys. Rev. Letters* **43**, 373 (1979)
M. J. Cardillo, G. E. Becker, S. J. Sibener and D. R. Miller: *Surf. Sci.* **107**, 469 (1981)
- 40) M. J. Cardillo and G. E. Becker: *Phys. Rev. Letters* **42**, 508 (1979)
M. J. Cardillo: *Phys. Rev.* **B23**, 4279 (1981)
- 41) J. E. Lennard-Jones and A. F. Devonshire: *Nature (London)* **137**, 1069 (1936)
- 42) 吉森昭夫: 日本物理学会誌 **37**, 2月号 (1981)
- 43) D. R. Frankl, D. Wesner, S. V. Krishnaswamy, G. Derry and T. O'Gorman: *Phys. Rev. Letters* **41**, 60 (1978)
- 44) K. L. Wolfe and J. H. Weare: *Phys. Rev. Letters* **41**, 1663 (1978)
- 45) P. Cantini, S. Terreni and C. Salvo: *Surf. Sci.* **109**, L491 (1981)
K. L. Wolfe and J. H. Weare: *Surf. Sci.* **94**, 581 (1980)
- 46) O. Weyer, G. Linker and F. Käppeler (ed.): *Ion Beam Surface Layer Analysis* (Plenum Press,

- 1975) vol. 1, 2
- 47) 平木昭夫: 表面 **14**, 330, 372 (1976)
 - 48) T. M. Buck, I. Stensgaard, G. H. Wheatley and L. Marchut: Nucl. Instrum. Methods **170**, 519 (1980)
 - 49) M. Aono, C. Oshima, S. Zaima, S. Otani and Y. Ishizawa: Japan. J. Appl. Phys. **20**, L829 (1981)
青野正和, 大島忠平, 財満鎮明, 大谷茂樹, 石沢芳夫: 表面科学 **2**, 204 (1981)
 - 50) L. C. Feldman: Surface Science: Recent Progress and Perspectives, ed. R. Vanselow (CRC Press Inc., Cleveland Ohio, 1980)
 - 51) 文献(5), Chap. 3
 - 52) 本庄五郎, 八木克道, 高柳邦夫: 固体物理 **15**, 234 (1980)
 - 53) N. Osakabe, Y. Tanishiro, K. Yagi and G. Honjo: Surf. Sci. **109**, 353 (1981)
 - 54) 上羽 弘: 日本物理学会誌 **36**, 513 (1981)
山田晴河: 分光研究 **30**, 269 (1981)
 - 55) H. Froitzheim: Electron Energy Loss Spectroscopy, ed. H. Ibach (Springer Verlag, 1977)
 - 56) S. Y. Tong, C. H. Li and D. L. Mills: Phys. Rev. **B24**, 806 (1981)
 - 57) H. Ibach: Phys. Rev. Letters **27**, 253 (1971)
 - 58) G. Brusdeylins, R. B. Doak and J. P. Toennies: Phys. Rev. Letters **46**, 473 (1981)
 - 59) B. Feuerbacher, B. Fitton and R. F. Willis (ed.): Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces (John-Wiley & Sons, 1978)
 - 60) G. J. Lapeyre, A. D. Baer, J. Hermanson, J. Anderson, J. A. Knapp and P. L. Gobby: Solid State Commun. **15**, 1601 (1974)
G. J. Lapeyre, J. Anderson, P. L. Gobby and J. A. Knapp: Phys. Rev. Letters **33**, 1290 (1974)
 - 61) G. J. Lapeyre and J. Anderson: Phys. Rev. Letters **35**, 117 (1975)
 - 62) S. G. Louie, P. Thiry, R. Pinchaux, Y. Pétroff, D. Chandesris and J. Lecante: Phys. Rev. Letters **44**, 549 (1980)
 - 63) F. Houzay, G. M. Guichar, R. Pinchaux and Y. Pétroff: J. Vac. Sci. Tech. **18**, 860 (1981)
 - 64) A. Liebsch: Electron and Ion Spectroscopies of Solids, ed. L. Fiermans, J. Vernik and W. Dekeyser (Plenum Press, 1977) p. 93
 - 65) J. Hermanson: Solid State Commun. **22**, 9 (1977)
 - 66) D. E. Eastman, F. J. Himpsel, J. A. Knapp and K. C. Pandey: Proc. 14th Int. Conf. Physics of Semiconductors, ed. B. L. H. Wilson (The Institute of Physics, 1978) p. 1059
 - 67) V. E. Henrich, G. Dresselhaus and H. J. Zeiger: Phys. Rev. Letters **36**, 158 (1976)
 - 68) F. J. Himpsel, P. Heiman, T. C. Chiang and D. E. Eastman: Phys. Rev. Letters **45**, 1112 (1980)
S. Brenner, J. Stöhr, R. Jaeger and J. E. Rowe: Phys. Rev. Letters **45**, 1414 (1980)
 - 69) D. E. Eastman, T. C. Chiang, P. Heiman and F. J. Himpsel: Phys. Rev. Letters **45**, 656 (1980)
 - 70) M. Campagna: 文献(4), vol. 1, p. 199
T. Wolfram and R. E. Dewames: 文献(3), vol. 2, p. 233
 - 71) H. Ibach and J. E. Rowe: Phys. Rev. **B9**, 1951 (1974)
 - 72) J. E. Rowe, H. Ibach and H. Froitzheim: Surf. Sci. **48**, 44 (1975)
 - 73) G. Chiarotti, S. Nannarone, R. Pastore and P. Chiaradia: Phys. Rev. **B4**, 3398 (1971)
 - 74) C. Kunz: Z. Phys. **196**, 311 (1966)
J. O. Porteus and W. N. Faith: Phys. Rev. **B12**, 2097 (1975)
J. F. Wendelken: Phys. Rev. **B13**, 5230 (1976)
H. Iwasaki, S. Maruno, K. Horioka, S. T. Li and S. Nakamura: Japan. J. Appl. Phys. **10**, L745 (1981)
 - 75) P. Chiaradia, G. Chiarotti, S. Nannarone and P. Sassaroli: Solid State Commun. **26**, 813 (1978)
 - 76) M. Skibowski, G. Sprüssel and V. Saile: Proc. 14th Int. Conf. Physics of Semiconductors, ed. B. L. H. Wilson (The Institute of Physics, 1978) p. 1359
 - 77) V. Saile, M. Skibowski, W. Steinmann, P. Gürtler, E. E. Koch and A. Kozevnikov: Phys. Rev. Letters **37**, 305 (1976)
V. Saile and E. E. Koch: Phys. Rev. **B20**, 784 (1979)
 - 78) B. Fischer and J. Lagois: 文献(25)