角度分解光電子分光法による固体表面の研究

佐川 敬*, 小林 悌二**

Takasi SAGAWA & Teiji KOBAYASI: Present Status of Researches on Solid Surfaces by Means of Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy.

Present status of researches on clean and adsorbed surfaces of solids by means of photoemission spectroscopy is briefly reviewed. Theoretical background developed in last decade is summarized very simply, in which the classical three-step-process is derived naturally from a view-point of recent one-step process as a special case. Some experimental results are shown as the examples for practical analyses of the data in order to get informations about the electronic structures and also the atomic geometries on the surfaces. A shorthand bibliography for the experiments performed within last few years on this concern is given in the Appendix, where the papers are classified into the sample, surface net plane and adatoms. [J. Cryst. Soc. Japan 20, 116 (1978)].

1. はじめに

光電子放出の測定が、物質内電子状態の研究に著効がある事がわかってから10年以上たったが、この測定方法が実は表面の状態に敏感な事がわかって来てからは多数の研究者がこの方向の研究を旨とするようになった。それと同時に従来の角度積分型の測定だけでは情報も積分されてしまつて一義的解析を困難にする等の事情も手伝い、次第に多変数、多パラメーター型の測定に移行しつつある。その主要なものとして励起光エネルギー $h\nu$, 偏光 A ベクトル, 入射角 α , 光電子放出角度 (極角 θ , 方位角 ϕ), それに単結晶表面の種類, 温度 T などがある。今日、我々はこれらの測定から少しづつではあるが固体表面の電子状態と幾何学について、あるいはその動的な変化過程について、何がしかを言えるようになって来た。

一方、この現象の理論的な取扱いの面ではかなりの進歩が見られ、実験結果を説明する色々の物理的機構が論じられて来た。光電子放出は系の多体状態間の遷移なので厳密な理論的取扱いが必ずしも容易でなく、その点同じ表面電子分光学の仲間である LEED (低速電子回折) や FE (Field Emission) 現象が1粒子描像で殆んど定量的に説明出来るのと対照的である。光電子放出過程を困難にする、もう1つの要因は光子場の存在で、この場合は表面近傍で真空中での巨視的な値から本来変化するはずのものである。これらの障害にかかわらず、光電子放出でも1電子の性質が重要な役割りを果しており、少なくともスペクトルの半定量的な理解が可能になりつつある。

* 東北大学理学部物理学科

** 東北大学医療技術短大

ここでは先ず光電子放出の理論の流れを概観した後, 角度分解型測定的重要性を指摘し, 更に始状態効果のみならず終状態効果も重要な事を示す. その後に清浄表面, さらに秩序吸着層からの具体的実験例をやや任意に取り上げて, その解析も併せて紹介する.

なおこの短かい解説の中で現状の詳細を尽くす事は不可能なので, 最近の数年に発表され我々が入手出来たものについて文献表を, 物質とその状態別に整理して添付する. この表を一見して, 表題の研究に直接, 間接にかかわる論文数の激増振りに, あるいは驚かれるかも知れない. しかし少しく注意してみると, 重要と思われる主要な研究は比較的少数の指導的グループによってなされているに過ぎず, 取り上げられた物質あるいはその状態も, 今のところかなり限定されている事がわかる. 我々のなすべき事はまだ余りに多く, 恐らく数年後にはこの分野の研究は大きく変容するものと思われる.

2. 光電子放出過程の理論 (概観)

2.1 理論的背景

光電子エネルギー分布曲線 (EDC) の解析は主として有名な3段階過程のモデル¹⁾で行なわれている. すなわち 1) 光吸収過程, 2) 表面への輸送過程, 3) 表面からの脱出過程である. この見方はあくまでも現象論的なもので, 我々は実際にこの順序で注目する電子を追いかけている訳ではなく, また各過程がこのように判然と分かれているわけでもない. 実際には光を照射すると固体内で色々な多体過程が起った結果として電子が放出される1段階過程である. この立場から現象を記述しようとする微視的理論が1970年以降相次いで登場した²⁻⁷⁾. Mahan^{2,3)} は現象の多体過程をグリーン関数で記述する散乱理論による定式化を行ない, Schaich-Ashcroft⁴⁾ は光電子流を光子場に対する2次応答の範囲で電流密度演算子の3個の相関関数で記述する. しかし共に具体的計算においては散乱効果を現象論的な減衰の長さの導入によって扱っている. この減衰は電子-電子弾性散乱と光子場の固体内減衰の両者を含む. Langreth⁵⁾ は Schaich 等の式を電子分布関数 $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$ の多体表式を用いて書き直し, ランダムに分布する不純物散乱体による散乱を Langer 型⁶⁾ の散乱ダイアグラム系列で取り込めるように拡張した. Caroli et al⁷⁾ は非平衡多体系に対する Keldysh 摂動法⁸⁾ に基づいて電子相互作用について摂動計算が原理的には任意の次数で可能な形で厳密な多体の定式化を行なった.

これらの理論の立場は, 光電子放出という複雑な現象を1段階過程としてとらえ, 出来るだけ忠実に記述しようとする試みであったが, この立場から得られた収獲の1つは光電子流が Fermi の黄金則の形で表わし得る事がわかった事である. これについては Feibelman-Eastman¹⁰⁾ の論文に詳述されている. ともあれこの表式は独立粒子近似で現象を非常に見通し良く記述する. この形に書ける事はすでに Adawi¹¹⁾ によっても示されていたが, ここでは Feibelman 等¹⁰⁾ の書き方で話しを進めよう. 即ち, 光電子流ダイアグラムの中, 電子間相互作用について最低次部分 (独立粒子近似項) は次のようになる.

$$J(\hat{\mathbf{R}}, E) = \frac{2e}{R^2} \left(\frac{e}{2mc} \right)^2 \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \times \sum_i^{occup} |\langle \phi | \langle \mathbf{r}, \hat{\mathbf{R}}, E | \hat{O}(\mathbf{r}) | \phi_i(\mathbf{r}) \rangle|^2 \delta(E - E_i - \hbar\omega) \quad (1)$$

これは表面上の1点から外部の $\hat{\mathbf{R}}$ (単位ベクトル) 方向に R だけ離れた点での運動エネルギー E の光電子流密度である. ϕ_i と E_i はそれぞれ始状態波動関数と固有エネルギー, $\phi > (\mathbf{r},$

$\hat{\mathbf{R}}, E$ は運動エネルギー E で $\hat{\mathbf{R}}$ 方向に向かう電子の固体外部での波動関数と表面で滑らかに接続する内部での終状態波動関数, $\hat{O}(\mathbf{r})$ は光子-電子相互作用演算子で, 光のベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, と電子運動量演算子 $\hat{\mathbf{p}}$ により次で与えられる.

$$\hat{O}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \frac{e}{mc} [\mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r})] \quad (2)$$

電子の感ずるポテンシャルを $V(\mathbf{r})$ とすると $\phi_{>}$ は

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) - E \right) \phi_{>}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{R}}, E) = 0 \quad (3)$$

を満たし, 次で与えられる.

$$\phi_{>}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{R}}, E) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \int d^3 r' e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, E) \quad (4)$$

$$\mathbf{k} = -\left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2} \hat{\mathbf{R}} \quad (5)$$

$G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, E)$ は (3) 式に対する遅延型グリーン関数で

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}') - E \right) G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, E) = -\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \quad (6)$$

を満たす. 従って $\phi_{>}$ は時間反転 LEED 関数で, いわゆる incoming 波動関数と同じものになっている. 表面の存在は (1) 式の $V(\mathbf{r})$ の中に陰に含まれており, かつ境界条件を通して $\phi_{>}$ の決定に影響する. また ϕ_i が表面の存在によって強く影響を受けるか, 3次元バルクの状態に近いかで表面と体積効果が大別されるが, 共に (1) 式の特別な場合として同じ式に従う.

表面に沿った結晶ポテンシャルが周期的な半無限結晶の場合, 対称性から $\phi_{>}$ は表面に垂直な方向で内部に向かって減衰しており, 外部平面波 (ただし残ったホールの影響を無視できない時もある.) と表面で接続する. これを模式的に示すと第1図のようになる. $\phi_{>}$ は表面に沿っては結晶内ブロッホ関数の線形結合で表わされるが, この関数は表面に垂直な方向では波数ベクトルが虚数部分 $I_m \mathbf{k}_\perp$ を持ち, 内部での減衰を表わすものでなければならない. 電子間散乱等による光電子の運動量のばけ $I_m(\hbar \mathbf{k}_\perp)$ が小さければ垂直方向でも運動量保存が比較的良く成立し, また電子群速度も良く定義される. 上記線型結合係数の2乗は電子の内部ブロッホ状態へのしみ込みを記述するが, 詳細釣り合いの原理に従えばこれに内外での垂直方向群速度比を乗ずれば, 逆に表面からの脱出確率となる. 従って脱出長 $(I_m \mathbf{k}_\perp)^{-1}$ が長い場合には (1) 式は表面を考えないブロッホ状態間光吸収過程, 輸送過程及び脱出過程の3つに近似的に分離できる. かくして我々は微視的理論から出発して現象論的3段階過程を眺め直す事ができた.

ここまで来ると表面からの寄与とバルクからの寄与を実験的にどの程度分離できるのかという事が当然の疑問として起って来る. もし ϕ_i と $\phi_{>}$ が共に同じハミルトニアンから得られるならば (1) の行列要素はポテンシャルの勾配で表わし得て, $M_{fi} = \langle \phi_{>} | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} | \phi_i \rangle = (1/(E_i - E_f)) \langle \phi_{>} | \mathbf{A} \cdot \nabla V | \phi_i \rangle$ となる. 従って表面障壁の空間変化の寄与が表面光電効果の部分であろう. 外部ポテンシャルが z 軸にのみ依存すれば, このような表面遷移と結合し得

第1図

るのは A の垂直成分のみである。上式の左辺は表面効果が ϕ_i と ϕ_f 状態によって見得る事も示しており, M_{fi} への表面とバルクの寄与の区別を良く定義できない。他方, 光電子の脱出長が $\hbar\omega$ と共に急速に変化する事が知られており, これによって表面とバルクの寄与を区別しようとする発想がある。しかし実際には M_{fi} の値の方が $\hbar\omega$ に対して遙かに急速に変化する傾向があるので, この発想も余り有効といえない。

2.2 USP と XPS の概念的相異と特徴

次に UPS (紫外光電子分光) と XPS (X線光電子分光) の定性的な相違と特徴を概観しよう。ここでは特徴を大づかみにする事を目的とするので, 光電子として自由電子近似を取る。エネルギー E の終状態となれる $k_{\perp}$ -状態間の波数ベクトル空間での平均間隔は

$$\delta k_{\perp} \sim \frac{\hbar^2}{8\pi m} \frac{\Omega_{BZ}}{E} \quad (7)$$

で与えられる¹⁰⁾。 E は伝導帯の底から測り, Ω_{BZ} はブリラン帯の体積である。これを波数ベクトルのぼけ $I_m k_{\perp}$ と較べると, $\hbar\omega$ 従って E が小さい場合には $\delta k_{\perp} > I_m k_{\perp}$ が成立するので終状態のエネルギー構造が重要となり, 始状態の構造と共に, バンド間結合状態密度を通して EDC に反映される。このような $\hbar\omega$ 領域の光電子分光を UPS と呼ぶ。この領域では一般に終状態はまだ複雑な構造を持つので EDC は強く $\hbar\omega$ に従属する。逆に $\hbar\omega$ が大きいと E も大きくなり $\delta k_{\perp} < I_m k_{\perp}$ の成立する領域になる。また励起光電子は状態密度の非常に大きなエネルギー領域に入るので k 空間内の全ての始状態 $E_i = E - \hbar\omega$ が励起可能となる。この2つの事情で k 空間では始状態が全て殆んど同じ確率で励起される。従って EDC は光吸収遷移確率で変形された始状態密度を反映し, 終状態構造と $\hbar\omega$ に対する従属は極めて小さくなる。このような $\hbar\omega$ 領域での光電子分光を XPS と呼ぶ。

$\hbar\omega$ に対し UPS と XPS の境界はどの辺を目安にすべきであろうか。これも Feibelman 等¹⁰⁾ の $I_m k_{\perp}$, $\delta k_{\perp} - E$ ダイアグラムが分かりやすい。第2図は電子間散乱に対する平均自由行程の逆数として決めた多数の物質の典型的 $I_m k_{\perp}$ の電子エネルギー依存を, ほぼ自由電子の近似での $\delta k_{\perp}$ と共に示したものである。

第2図

横軸は真空準位から測ったエネルギー, V_0 は真空準位から測った伝導帯の底の内部ポテンシャルの深さで約 8 eV に取ってある。殆んどの物質は斜線部に入る。UPS と XPS の境界は $\hbar\omega = 20 \sim 40$ eV にある事が分かる。

UPS 領域と UPS~XPS 移行領域では EDC への終状態の影響が無視できず $\hbar\omega$ を連続的に変えてスペクトルを観測する事が重要になる。バンドの底から数 10 eV 上の領域でエネルギー, 波動関数共に満足のいく計算はポテンシャル設定の問題から, 計算上の収斂性の問題まで含めて極めて難しい。この領域で $\hbar\omega$ 連続可変の EDC を測定する事は, これらの電子の1電子挙動を知る上で強力な情報源となり, その意味でシンクロトン放射の意義は極めて大きい。

2.3 角度分解光電子スペクトル

光電子がどの方向にどのようなEDCを与えるかを見るのが角度分解光電子分光法である。パラメータとして方向性が消されずに残るので、角度積分型に比べ、電子状態、波動関数あるいは清浄及び吸着表面の幾何学に関する情報がより詳細に得られる事は自明である。また理論との比較もより直接的かつ詳細なものとなり得る。角度分解型の測定は例えば光子—粒子、粒子—粒子相互作用、散乱現象等を微分断面積で記述する事に対応し、原子核、素粒子の分野では通常の測定であるが固体からの光電子放出の角度分解測定の重要性を指摘したのは Mahan^{2,3)}, Schaich-Ashcroft^{4,5)} が最初である。他方、表面処理技術も次第に向上しつつあり、誠に徐々にではあるが実験的になり再現性の高い比較的良質の結果が得られるようになって来た。

第3図は角度分解光電子分光法の模式図であるが、図中に同時に候補となり得る多くの実験のパラメータを記入した。多くの場合、主要なパラメータは α, θ, ϕ で、試料は簡単な指標の面を表面とする単結晶である。また従来どういう訳か検出器を入射面内のみで駆動する場合が多かった。結果は

第3図

角度積分型の測定に比べピーク、肩構造、構造間の強度比等が一般に明確となり、特に波動関数の対称性、空間的様相がスペクトル強度の放出方向依存性、光電子角度分布パターンに強く反映する。このようにスペクトル構造のエネルギー位置、それ等間の強度比等を放出方向あるいは入射光方向の関数として追跡できて、電子分布の様子を知り得るという事は、波動関数の成り立ち、それを実現させている原子間の結合の性質、原子の空間的配列等を知る上で極めて有用である。従来目ざされて来た目標は次のように分類できよう。

- 1) 清浄結晶表面
 - a) 表面原子配列
 - b) エネルギーバンド構造
 - c) 表面準位
 - d) 表面共鳴準位
- 2) 吸着表面
 - a) 物質及び化学吸着原子、分子の幾何学
 - b) 下地原子との原子間結合
 - c) 吸着原子、分子の浅いエネルギー準位
 - d) 吸着原子、分子の深いエネルギー準位

3. 始状態効果と終状態効果

ここでは角度分解測定の特徴が以上の目標にどのようにかわるかを出来るだけ単純な形で定性的に説明する。

今、話しを単純化するために始状態は強結合で近似出来るブロッホ関数で表わせ、かつ光吸収終状態は平面波に近くて $I_m(\mathbf{k}_\perp)$ も近似的に無視出来る場合を考える。単位胞内 s 番目原子、 α_s 番目原子軌道 ϕ_{α_s} に対応するブロッホ和は

$$\Phi_{\alpha_s, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n^s} \phi_{\alpha_s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^s) \quad (8)$$

とする. $\mathbf{R}_n^s = \mathbf{R}_n + \boldsymbol{\tau}_s$ で s 番目原子の位置ベクトルで $\boldsymbol{\tau}_s$ は非基本並進ベクトルである. 始状態波動関数はこれらの混成で与えられるとし

$$\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_s \sum_{\alpha_s} c_{i\mathbf{k}, \alpha_s} \Phi_{\alpha_s, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (9)$$

終状態は単一平面波とすると,

$$\psi_{f\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} \quad (10)$$

$\Omega = N\Omega_0$, N は体積 Ω_0 の単位胞総数である. 入射光ベクトルポテンシャル $\mathbf{A}$ 方向単位ベクトルを $\mathbf{e}$, 電子運動量演算子を $\hat{\mathbf{p}}$ とし, かつ $\mathbf{A}$ の空間変化を無視すると, 遷移確率は $|\langle \psi_{f\mathbf{k}'} | \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{p}} | \psi_{i\mathbf{k}} \rangle|^2$ とエネルギー保存則に支配される. $\hat{\mathbf{p}}$ を $\psi_{f\mathbf{k}'}$ の方に演算すると, 平面波の展開式

$$e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(kr) Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{k}'}) Y_{lm}^*(\Omega_{\mathbf{r}}) \quad (11)$$

を用いて次を得る. j_l は球ベッセル関数, Y_{lm} は球面調和関数である.

$$|\langle \psi_{f\mathbf{k}'} | \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{p}} | \psi_{i\mathbf{k}} \rangle|^2 = \sum_{\mathbf{G}} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{k}')^2 \left| \sum_s \sum_{\alpha_s} c_{i\mathbf{k}, \alpha_s} e^{-i\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau}_s} \phi_{\alpha_s}(\mathbf{k}') \right|^2 \times \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{G}) \quad (12)$$

$\mathbf{G}$ は結晶の逆格子ベクトルで δ -関数は遷移における運動量保存則を与える. $\mathbf{G}$ についての和に効く $\mathbf{G}$ の大きさはエネルギー保存則で限定される. $\phi_{\alpha_s}(\mathbf{k})$ は原子軌道関数 $\phi_{\alpha_s}(\mathbf{r})$ のフーリエ変換である. $\phi_{\alpha_s}(\mathbf{r})$ を動径部分と角度部分にわけておけば

$$\phi_{\alpha_s}(\mathbf{r}) = R_{n_{\alpha_s} l_{\alpha_s}}(r) Y_{l_{\alpha_s} m_{\alpha_s}}(\Omega_{\mathbf{r}}) \quad (13)$$

$\phi_{\alpha_s}(\mathbf{k})$ も $\mathbf{k}$ 空間の動径及び角度部分にわかれる.

$$\begin{aligned} \phi_{\alpha_s}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} \int \phi_{\alpha_s}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3r \\ &= \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega_0}} (-i)^{l_{\alpha_s}} f_{n_{\alpha_s} l_{\alpha_s}}(k) Y_{l_{\alpha_s} m_{\alpha_s}}(\Omega_{\mathbf{k}}) \end{aligned} \quad (14)$$

ただし

$$f_{nl}(k) = \int_0^{\infty} R_{nl}(r) j_l(kr) r^2 dr \quad (15)$$

(13), (14) 式から分かるように, $\mathbf{r}$ 空間での角度部分は $\mathbf{k}$ 空間でのそれにそのまま引き継がれている. 従って, もし終状態が(10)に近いものなら, (12), (14) 式から分わるように, 光電子放出角度分布は始状態での $\mathbf{r}$ 空間角度分布と直接結び付く. 単位胞内に原子が1個で, かつ原子軌道の局在性が強く他との混成が少ないブロッホ波で記述できる始状態の場合は事情は割合単純であるが, (12) 式で $||^2$ の中に s, α_s の和を含むので, 単位胞内に複数個の原子を含む時や, 異種原子軌道間混成が強い時には, それ等間の干渉効果のゆえに, たとえ終状態が平面波様であっても光電子放出の角度分布パターンは始状態電子分布の空間的パターンを必ずしも直接反映しない. しかし干渉項は混成する状態の対称性, 空間的様相に依存して特徴的な挙動を示すので, その挙動から逆に混成する状態の対称性, 空間的様相を知る上で重要な手がかりとなり得る. この種の干渉効果を始状態効果という.

光吸収遷移に関与する $\mathbf{G}$ の大きさは $\hbar\omega$ と共に変化するから, $\phi_{\alpha_s}(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ はその動径部分を通して $\hbar\omega$ と共に変化する, 干渉効果の寄与も $\hbar\omega$ と共に変化する. 一般に XPS 領域ではこの変化はゆるやかな傾向にあり, 十分高エネルギーでは干渉効果自体が小さい場合がある.

この効果の重要性は角度積分型測定でも同様で、例えば銅ハライド (CuX) 価電子帯光電子スペクトルの場合に、 $p(X)-d(\text{Cu})$ 始状態干渉効果が VUV 領域の $\hbar\omega$ に対して重要な事が示された¹²⁾

以上の取扱いは $\hbar\omega$ の大きい程 (勿論双極子近似が成立つ範囲で) 良い近似であるが、仮りに結晶ポテンシャルの大きさが光電子の運動エネルギーに比して無視出来る程度であったとしても、終状態と内殻状態の直交条件による効果は存在し、終状態として直交化平面波を用いる必要が多い事をも指摘したい¹³⁾。UPS 領域では終状態は明らかに (10) 式のように単純ではあり得ないし、外部波動関数との表面での接続も複雑となる上、更に散乱も無視出来ず、しかも干渉効果も重要となるゆえ、光電子角度分布と始状態電子分布パターンの対応は決して単純ではあり得ない。

次に吸着表面系については始状態波動関数を吸着の原子または分子軌道関数に置き換えて同様の議論が行なわれる。物理吸着では吸着位置、方位、下地ポテンシャルによる準位分裂やシフトが問題になるが、化学吸着では下地の原子軌道との結合分子軌道が対象となる。かくして下地原子との化学結合の有無、その強弱、対称性、方位、下地原子配列との相対的位置、向き等の情報が EDC の角度依存性、角度分布パターン、偏光依存、 $\hbar\omega$ 依存等から得られるはずである。これは例えば触媒金属上での化学反応機構の微視的解明に本質的重要性を持つ。Gadzuk¹⁴⁻¹⁶⁾ は下地原子との間に分子軌道が形成される場合について論じているが、下地を d -軌道からなるバンド状態、吸着原子が s -及び p -原子軌道である場合とし、終状態は平面波と考えて光電子角度分布パターンを計算した。従ってこの場合、始状態効果が主役となる。この場合、後に残されたホールによるポテンシャルの影響を考えクーロン波で取扱う必要もあると思われるが、ともあれ彼の計算は角度分解型の測定が始状態波動関数によって強く影響を受けるという事実を示しており、化学吸着系の解明にこの種の測定が大きな潜在的能力を持つ事を示すのに役立った。

(12) 式では $\hat{p}$ を終状態の方にかけたが、始状態 ϕ_{ik} の方に演算すれば、数学的には全く (12) 式と等価だが、良く知られた双極子遷移選択則 $l \rightarrow l' = l \pm 1$, $m \rightarrow m' = m, m \pm 1$ を含む表式を得る。従ってもし吸着原子の d -原子軌道からの遷移であれば、終状態は p -及び f -対称の2つのチャンネルにわかれる。この場合にはチャンネル間干渉効果という形で波動関数の対称性、空間的挙動、 $\hbar\omega$ 等に依存した干渉項が現われる。

他方、Liebsch^{17,18)} は終状態効果と呼ぶべき別の形の干渉効果の重要性を指摘している。吸着原子からの放出光電子は直接検出器に向う波と下地の原子配列によるくり返し背面散乱波とからなり、これらの間の干渉効果が重要とする立場である。Liebsch は吸着原子 s -軌道の場合に下地原子の直上位置と原子間とにある場合の角度分布パターンを結晶ポテンシャルによる散乱を T -行列の方法で扱いモデル計算し吸着位置、多重散乱効果について論じた。この干渉パターンは注目する原子の局所的な幾何学と原子ポテンシャルの性質に強くかわる。EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) や LEED もこれと良く似た事情にある事は良く知られている。LEED では入射平面波に対する反射率を測り散乱波との干渉による変化率は4%程度である。これに対し内殻光電子の散乱振幅を測る場合は入射球面波に対するもので、散乱のない場合の40%程度に達する変化を示し得る。EXAFS の場合にもやはり似た事情にあるが、この場合には終状態エネルギーの同じものをすべて総和するので、吸収係数の振動のゆらぎは10%程度に止まる。実際に干渉効果を含んだ立場で角度分布パターンを解析するためには、特定の $\hbar\omega$ によるデータのみでは危険で、 $\hbar\omega$ を動かして測定

する事が重要である。

どのような吸着に対して, どのような種類の干渉効果が角度分布に本質的に効くかという事は現在必ずしも明確ではなく, なお多くの実験と解析の蓄積が必要である。

4. 清浄表面からの光電子放出: 具体的解析例

清浄表面からの角度分解型測定 of 最初の組織的研究の1つは Smith and Traum¹⁹⁾ による層状化合物 1T-TaS₂ についてのものである。その後幾つかの例が報告されているが, 測定の多くは価電子帯の $k_{//}$ 方向のバンド構造の分散か, または表面の幾何学を決める事を目的としている。前者については必ずしも本文の主旨ではないので詳細を省略し(6. 参照), 後者について代表例をあげる事とする。この場合, 対象となる始状態は価電子帯内の特定の対称性の状態か, 状態密度の極大に対応する状態あるいは浅い内殻状態であり, θ, ϕ に対する放出強度の依存を色々の $\hbar\omega$ と A 方位について観測する。

ここでは Smith 等^{20,21)} による InSe と GaSe の In4d と Ga3d 内殻光電子放出の角度分布を例として上げる。実験の配置は第4図に示される。励起光としてシンクロトロン放射を用い, 第1エネルギー分析器は入射面(水平面)で極角 θ_1 を, また第2分析器はそれに垂直な面で極角 θ_2 を走査する。入射光は水平面内の近似的偏光である。第5図は $\hbar\omega=33.0$ eV に対する InSe の In4d 光電子の方位角 ϕ 依存を示す。 $\theta_1=\theta_2=60^\circ$ に固定した時, 第1分析器と第2分析器によるものをそれぞれ実線と点線で示してある。(a)(b)はそれぞれ $4d_{3/2}$ と $4d_{5/2}$ であるが, 共に ϕ 依存が顕著であり, また両者の ϕ 依存の様相が著しく異なる。

第4図

第5図 InSe の In4d 光電子放出, 方位角依存。
実線: No. 1 分析器, 点線 No. 2 分析器
(a) $\hbar\omega=33.0\text{eV}$, In4d_{3/2}
(b) $\hbar\omega=33.0\text{eV}$, In4d_{5/2}
(c) $\hbar\omega=33.9\text{eV}$, In4d_{3/2}

$4d_{3/2}$ を $4d$ のスピン軌道分裂値 0.9eV だけ高い $\hbar\omega=33.9\text{eV}$ で励起したものが(c)図で, (b)図と良く似て来る。この事は先に指摘した終状態効果の重要性を物語る。

実線パターンが結晶の持つ ΓM 方位のまわりの鏡映対称を示すのに対し, 点線パターンは全く示さない。これは運動量行列要素 M の表面に垂直と平行な成分間の干渉効果によると説明される。この場合 $A_x=\beta A_z$, $A_y=0$ で β は試料の光学定数で定まる。放出強度の ϕ 依存は

$$I(\phi)=cA_z^2|\beta M_x(\phi)+M_z(\phi)|^2 \quad (16)$$

となる。 c は定数。さて鏡映対称による互いに同等な2つの ϕ 方向を2つの分析器方向に交互に回転させる場合を考える。それには表面に固定した座標 (r, ϕ, z) が便利で, 単位動径ベクトルを r , xy 面内で r に垂直な単位ベクトルを t とすると,

$$M(\phi)=M_r(\phi)r+M_t(\phi)t+M_z(\phi)z \quad (17)$$

ϕ の零を特定の ΓM 方位にとると、対称性から

$$M_r(-\phi) = M_r(\phi), M_i(-\phi) = -M_i(\phi), M_z(-\phi) = M_z(\phi) \quad (18)$$

第2分析器は yz 面内で走査されるゆえ、 $M_x = M_i$ で(16)式の M_x は符号を変え得るが、 $M_z(\phi)$ は符号不変である。従って M_x の符号により干渉効果は加算または引算となる。これが点線の非対称性の原因である。第1分析器は zx 面内の走査なるゆえ $M_x = M_r$ で ϕ の符号の変化に対し、 M_r と M_z は同時に符号を変える。従って実線は対称となる。換言すれば実線は $|\beta M_x|^2 + |M_z|^2$ の情報しか与えないが、点線は干渉項の存在により、より豊富な情報を含むという事である。従って入射面からはづれた面内の測定の方がより望ましい事となる。

このような ϕ 依存パターンの θ 依存性を示したのが第6図である。これは GaSe の Ga3d で $\hbar\omega = 33.0\text{eV}$ に対するものを第2分析器で測定した結果である。 θ が増すと構造がより顕著となる傾向を示している。

以上の結果は光電子放出の $\theta, \phi, \hbar\omega, A$ 方位依存が一般に大変顕著である事を示しており、表面構造決定の手段として極めて有望な事を示している。いわば光電子回折とでも呼ぶべきものであろう。この例を直接解析した計算をまだ知らないが、1T-TaS₂ の場合には Liebsch が行っており、大部分の構造を再現している²²⁾。彼の結果は始及び終状態を共に同じハミルトニアンから導き、かつエネルギーと k に従属する両状態間の行列要素を完全に考慮すれば実験を半定量的に説明し得る事を示している。再び理論的な主な困難は1電子ポテンシャルの不確実さと表面近傍での光子場の空間変化によるものである。

第6図 GaSe の Ga3d 光電子放出強度。
方位角依存。 $\theta = 30^\circ \sim 75^\circ$

5. 秩序表面層からの光電子放出: 具体的解析例*

ここでは先づ Ni(001) 面の $p(2 \times 2)\text{O}$ の例を上げる。Ni はその触媒的な性質のゆえに表面上での化学反応の研究に重要な下地物質である。計算によると Ni3d バンドの下に分裂した $2p$ 共鳴線を示し、その位置は $k_{\parallel}$ に対して大きく変化する。また強度、形は入射角と偏光方位に対し特徴的な依存を示すとされている。一方 $c(2 \times 2)$ の場合の幾何学は最近の動的 LEED の強度解析^{23,24)} によって良くわかっている。それによると O 原子は Ni 第1層の上 $0.9\text{\AA}$ のところにあり、Ni(001) 面の4回対称空洞を占有する。この構造は O が比較的まばらで始状態とクラスター計算で近似出来る利点と、秩序構造なので終状態は LEED スペクトルを再現する如く作れる利点もある。もっとも、これでは折角同じ1電子ハミルトニアンから両状態を得ようとする目標からははずれるが、これについては同じ下地上の $(1 \times 1)\text{O}$ について計算した Liebsch の論文²⁵⁾ も参考になろう。Jacobi 等²⁶⁾ は垂直放出の光電子 EDC の入射角 α 依存を測定した。3d バンドは $0 \sim -2\text{eV}$ にある。O からの放出は $-3 \sim -11\text{eV}$ にわたって現われており、 $\alpha = 20^\circ$ では -6eV に極大を持つ1つのバンドに見えるが、 α を増すと約 -8eV にも第2の極大が現われる。

* 松平他家夫, 恩地勝: 本号 p. 134 参照

第7図 黒丸：-6eVのピーク (e対称)
白丸：-8eVのピーク (a₁対称)

第7図はOピークの極大の高さを α に対して画いたダイアグラムで黒丸が-6eVの、また白丸が-8eVのピークである。非偏光入射光で垂直放出の場合、放出強度は対称性からそれぞれ O_{p_x}, p_y 状態 (e対称) と O_{p_z} 状態 (a_1 対称) に対し次の如くなる。

$$I_e \sim |1 - R_{//}|^2 \cos^2 \alpha + |1 + R_{\perp}|^2, \quad I_{a_1} \sim |1 + R_{//}|^2 \sin^2 \alpha \quad (19)$$

$$R_{//} = \frac{\hat{n}^2 \cos \alpha - (\hat{n}^2 - \sin^2 \alpha)^{1/2}}{\hat{n}^2 \cos \alpha + (\hat{n}^2 - \sin^2 \alpha)^{1/2}},$$

$$R_{\perp} = \frac{\cos \alpha - (\hat{n}^2 - \sin^2 \alpha)^{1/2}}{\cos \alpha + (\hat{n}^2 - \sin^2 \alpha)^{1/2}}$$

$$\hat{n} = n - ik$$

図中の実線は $n=0.9$, $k=0.15$ に対する計算で実験を比較的良く説明する。 a_1 からの放出は s 偏光に対し $\alpha=0$ で零になる事は自明なので -8eV のピークは p_z から導入される状態に対応し、従って -6eV のピークは $p_x p_y$ から得られる状態に対応する。

次に直入射光の場合の極角 θ に対する従属を第8図に示す。 a_1 に対しては約 $\theta=70^\circ$, 20° に強度極大を示し、約 45° に深い極小を示す。この場合にも理論と実験の傾向的一致はピーク同定の正しさを示すと同時に、終状態を平面波とする記述が正しくない事をも示している。

最後に吸着の幾何学を決めた例を紹介する。第9図は R.J.Smith 等²⁷⁾がシンクロトロン放射を用いて Ni(001) 面上の CO 吸着を測定し、CO 吸着の方位と幾何学のモデル計算と比較したものである。CO は表面に飽和吸着しており、 $\hbar\omega=28\text{eV}$ に対するものを示した。 4σ 準位 ($\approx -11\text{eV}$) (パネル(a)~(f)) と $1\pi+5\sigma$ 準位 ($\approx -8\text{eV}$) (パネル(g), (h)) からの強度を s 偏光 ($\theta_A=90^\circ$) (パネル(a), (c), (e)) と部分的 p 偏光 ($\theta_A=47.7^\circ$) (パネル

第8図 黒丸：e ピーク
白丸：a₁

第9図 Ni(001) 面上の3つの可能な方位のCO分子からの光電子放出強度の θ 依存。黒丸：実測、実線：理論計算、点線：表面での屈折を考慮した計算

(b),(d),(f))の場合について極角 θ_p に対して示したものである(黒点). 実線は Davenport²⁸⁾の計算法に従ったもので, 点線は表面で自由電子的屈折をするとして補正したものである. ただし(g),(h)は計算値を半分にしてある. (a),(b),(g),(h)ではCが下地側にありCO分子が垂直に立つ場合, (c),(d)はCOが表面に平行に吸着したとした場合である. (e),(f)はOが下地側でCO分子が垂直に立つ場合の計算である. この場合(a),(g)の幾何学が実現されていると判定する.

以上の実例は全くの任意抽出で, もっと適当な例が幾つかあったと思う. ただ, これらの例から幾らか現状を察して戴く事が出来るのではないかと考えたにすぎない事をおことわりしておきたい. 当然, 実験的には試料状態に対する検討が重要であるし, 理論的には更に進んだ計算が望まれる.

6. バンド構造, 表面準位, 表面共鳴準位

これまでは遷移行列部分に着目し, 電子軌道の対称性や結合の性質から電子分布, 原子配列をとり上げて来たが, ここでエネルギー構造について極く簡単に触れる. 今, 表面ポテンシャルによって表面に垂直な方向だけ周期性からの乱れがある系を考えると, 脱出する光電子は表面で鏡面的屈折を受け, 運動量の表面平行成分は保存する. 光電子の波数ベクトルを p , 内部終状態のそれを k' (拡大ゾーン)とすると, ①, $p_{//}=k'_{//}$ である. 更に内部光吸収遷移が波数ベクトル保存の直接遷移とすると, k' は逆格子ベクトル G を仲介として, 還元ゾーン内始状態の k と ②, $k'=k+G$ の関係にある. また光電子運動エネルギー E で放出極角 θ ならば ③, $p_{//}=(2mE/\hbar^2)^{1/2}\sin\theta$ であり, 更に ④, $-|E_B|=E-\hbar\omega+W$ である. ここで E_B はFermi準位から測った始状態結合エネルギー, W は仕事関数である. 今 ϕ を固定して得られるEDCの各構造の位置を θ の関数としてプロットすると, 上の4つの式を使って, E_B を ϕ 方向の $k_{//}$ の関数として画いた事になる. k' の表面垂直成分 $k_{\perp}'$ は減衰によってぼけるので簡単ではないが, 仮りにこのぼけが無視出来る場合でも $p_{\perp}$ と $k_{\perp}'$ の関係は表面ポテンシャルと終状態エネルギー構造に依存し, $k_{\perp}$ に対する分散を抽出するのは困難である. 層状構造を持つ結晶では一般に $k_{\perp}$ 方向の分散が殆んど平らなので, 上記の $E_B:k_{//}$ の図は事実上その結晶のバンド構造を与える. 実際1T-TaSe₂²⁹⁾, 1T-TaS₂²⁹⁾, InSe³⁰⁾, GeS³¹⁾等の層状化合物の角度分解測定の結果はバンド計算とがなない良い一致を示している.

エネルギー分散のない局在した表面準位は θ に対する E_B の変化がないのでバルク効果から区別できる. また種々の局在準位と連続バンド状態間で作られる共鳴準位の場合には, バンドとの混成に対応した分散を示し, 角度分解型測定によって混成状態の解明に役立つ.

7. おわりに

大へん駆け足で表題の理論的背景と, 実験及びそれに対するモデル計算の例を概観したが, このようにまとめて見ると, 我々はこの測定によって本当はどの程度に表面に関する知見を得る事が出来たのかはなはだ疑わしくなってくる. このような試料を, このように処理して, このように測れば, このような結果が得られ, それはこのように考える事が出来るのではないかという段階は, 現実の表面系を離れた約束事に過ぎないのではないかという懼れを完全には否定し切れないのである. しかし, それにもかかわらず表面物性の問題は重要であり, 色々の測定法を総合して次第に本物に近づいて行く事になるのであろう. その意味で我々はまだ出発点に立っているに過ぎない事を痛感せずにはいられない. 本文がこの道を目指す若

い研究者に少しでも役に立つ事があれば望外の幸いである。

文 献

- 1) C. N. Berglund and W. E. Spicer: Phys. Rev. A **136**, 1030 (1964).
- 2) G. D. Mahan: Phys. Rev. Lett. **24**, 1068 (1970).
- 3) G. D. Mahan: Phys. Rev. B **2**, 4334 (1970).
- 4) W. L. Schaich and N. W. Ashcroft: Solid State Commun. **8**, 1959 (1970).
- 5) W. L. Schaich and N. W. Ashcroft: Phys. Rev. B **3**, 2452 (1971).
- 6) D. C. Langreth: Phys. Rev. B **3**, 3120 (1971).
- 7) C. Caroli, D. Lederer-Rozenblatt, B. Roulet and D. Saint-James: Phys. Rev. B **8**, 4552 (1973).
- 8) J. S. Langer: Phys. Rev. **120**, 714 (1960).
- 9) L. V. Keldysh: Sov. Phys. JETP. **20**, 1018 (1965).
- 10) P. J. Feibelman and D. E. Eastman: Phys. Rev. B **10**, 4932 (1974).
- 11) I. Adawi: Phys. Rev. A **134**, 788 (1964).
- 12) S. Kono and T. Kobayasi: Solid State Commun. **15**, 1421 (1974).
- 13) S. Kono, T. Ishii, T. Sagawa and T. Kobayasi: Phys. Rev. B **8**, 795 (1973).
- 14) J. W. Gadzuk: Solid State Commun. **15**, 1011 (1974).
- 15) J. W. Gadzuk: Phys. Rev. B **10**, 5030 (1974).
- 16) J. W. Gadzuk: Phys. Rev. B **12**, 5608 (1975).
- 17) A. Liebsch: Phys. Rev. Lett. **32**, 1203 (1974).
- 18) A. Liebsch: Phys. Rev. B **13**, 544 (1976).
- 19) N. V. Smith and M. M. Traum: Phys. Rev. B **11**, 2087 (1975).
- 20) N. V. Smith, P. K. Larsen and S. Chiang: Phys. Rev. B **16**, 2699 (1977).
- 21) N. V. Smith, M. M. Traum, J. A. Knapp, J. Anderson and G. J. Lapeyre, Phys. Rev. B **13**, 4462 (1976).
- 22) A. Liebsch: Solid State Commun. **19**, 1193 (1976).
- 23) J. E. Demuth and T. N. Rhodin: Surf. Sci. **45**, 249 (1974).
- 24) M. Van Hove and S. Y. Tong: J. Vac. Sci. Tech. **12**, 230 (1975).
- 25) A. Liebsch: Phys. Rev. Lett. **38**, 248 (1977).
- 26) K. Jacobi, M. Scheffer, K. Kambe and F. Forstman: Solid State Comm. **22**, 17 (1977).
- 27) R. J. Smith, J. Andersun and G. J. Lapeyre: Phys. Rev. Lett. **37**, 1081 (1976).
- 28) J. W. Davenport: Phys. Rev. Lett. **36**, 945 (1976).
- 29) N. V. Smith, M. M. Traum and F. J. DiSalvo: Solid State Comm. **15**, 211 (1974).
- 30) P. K. Larsen, S. Chiang and N. V. Smith: Phys. Rev. B **15**, 3200 (1977).
- 31) T. Grandke and L. Ley: Phys. Rev. B **16**, 832 (1977).

付 録

以下の文献表はここ数年間に測定され、筆者の手元にある清浄表面と吸着表面にかかわる光電子放出の実験であるが、どのような物質あるいは表面状態のものが、どの程度研究されているかを見るのに便利のように整理した。勿論この表はかなり不完全であるし、著者名も大幅に省略した。1つの論文で2つ以上の物質が報告されている場合には物質毎にその都度記載してある。測定法で ARUPS あるいは ARXPS と記したのは (θ, ϕ) 角度分解測定であり、 α UPS は入射角依存 UPS の意である。また SOR はシンクロトロン放射の事であり、励起光 $\hbar\omega$ は eV 単位の数値で示したり、用いた共鳴線

記号, 例えば HeI のように記したりしている. 5th ICVUV (1977) Montpellier は第5回真空紫外線物理国際会議 (Montpellier (フランス), 1977年9月) の Extended Abstract から引用した. これを更に満足 of いく表とするには恐らく現在は余りに過渡期にすぎるとは思わないかと思う. その意味でもこの表は全く不完全なものであることをおことわりしておきたい.

(注)

S. S. : Surf. Sci.

P. R. : Phys. Rev.

P. R. L. : Phys. Rev. Lett.

S. S. C. : Solid. St. Comm.

J. V. S. T. : J. Vac. Sci. Tech.

J. P. C. : J. Phys. C

C. P. L. : Chem. Phys. Lett.

5 ICVUV : 5th ICVUV (Montpellier) (1977).

I. 清浄表面からの光電子放出

物質	著 者	文 献	面	測定法	$\hbar\omega$ (eV)
Na ,	Van Oirschot et al. :	S. S. 27 , 611 (1971),	Yield (2.3~4.6)		
Al ,	Endriz et al. :	P. R. L. 27 , 570 (1971),	Yield (6~12)		
	R. J. Baird et al. :	C. P. L. 34 , 49 (1975),	XPS		
	"	: Analy Chem. 48 , 843 (1976),	XPS		
	"	: 5 ICVUV. XPS			
	S. A. Flodström et al. :	5 ICVUV (1977),	XPS (SOR)		
	S. A. Flodström et al. :	J. V. S. T. : 14 , 303 (1977),	蒸着膜 (SOR) (110~400)		
Fe ,	P. Heimann et al. :	5 ICVUV, UPS (11.83, 16.85, 21.22)			
Ni ,	P. M. Williams et al. :	P. R. B 14 , 3215 (1976),	(111) ARUPS (21.2, 40.8)		
	T. T. Nguyen et al. :	J. de Phys. 37 , L-111 (1976),	(100) ARUPS (10.2, 11.8, 13.5, 16.8)		
	K. Y. Yu, et al. :	S. S. C. 18 , 1365 (1976),	Cu-Ni 合金, UPS (21.2)		
	K. Y. Yu, et al. :	P. R. B 15 , 1629 (1977),	Cu-Ni 合金, UPS (6~21.2)		
	B. L. Gyorffy et al. :	S. S. C. 23 , 637 (1977),	Ni ₂₃ Cu ₇₇ (001) ARUPS (21.2)		
	E. Dietz et al. :	5 ICVUV, (111) ARUPS (H ₂ , He, Ar, Ne)			
	L.-G. Peterssen et al. :	" (111) (110) (100) ARUPS (16.8, 21.2)			
	S. R. Weeks et al. :	S. S. 62 , 197 (1977),	(100), ARAuger (M ₃₃ VV)		
Mo ,	R. C. Cinti et al. :	P. R. 14 , 3296 (1976),	(100) (110), UPS (10.2, 11.8, 13.5)		
	C. Noguera et al. :	P. R. L. 38 , 1171 (1977),	(100), ARUPS (SOR)		
	S. L. Wing et al. :	P. R. L. 39 , 822 (1977),	(100), ARUPS (SOR, 10~45)		
Pd ,	D. R. Lloyd et al. :	S. S. 63 , 174 (1977),	(001) (011) (111), ARUPS (He I, II, Ne I)		
W ,	B. Feuerbacher et al. :	P. R. L., 30 , 923 (1973),	(100) (110) (111), UPS (7.7, 11.7)		
		: S. S. C. 15 , 295 (1974),	(100), UPS (10.2)		
		: P. R. L. 34 , 86 (1975),	(110) (111), ARUPS (7.7~10.7)		
		: P. R. B 10 , 2373 (1974),	(100) (110) (111), α UPS (7.7~21.2)		
		: S. S. C. 18 , 1315 (1976),	(100), ARUPS (10.2)		
		: P. R. L. 37 , 446 (1976),	(100), UPS (10.2~40.8)		
	E. W. Plummer et al. :	P. R. L. 39 , 822 (1977),	(100), ARUPS (SOR 10~45)		
	G. J. Lapeyre et al. :	J. V. S. T. 14 , 384 (1977),	(100), ARUPS (ROR, 10~26)		
Ir ,	G. Broden et al. :	S. S. 59 , 583 (1976),	(100) UPS (He I, II, Ne I) XPR		

- Cu**, Gertland et al. : P. R. L. **30**, 916 (1973), (100) (111), Yields
 J. E. Rowe et al. : P. R. B **10**, 3207 (1974), (100) (111), UPS (7.7~10.2)
 Gertland et al. : P. R. B **12**, 4047 (1995), (100) (111), Yields, UPS (<6.60)
 H. Becker et al. : P. R. B **12**, 2084 (1975), (001) (110) (111), ARUPS (<6.2)
 L. Ilber et al. : S. S. C. **18**, 677 (1976), (100) (110) (111), UPS (16.8, 21.2)
 J. Stöhr et al. : P. R. B **14**, 5144 (1976), (001), (111), ARXPS
 E. Dietz et al. : P. R. L. **36**, 1397 (1976), (111), ARUPS (10.2)
 P. S. Wehner et al. : P. R. L. **38**, 169 (1977), (001) (101) (111), ARXPS
 D. R. Lloyd et al. : S. S. C. **22**, 721 (1977), (100) α UPS (Ar I, 11.7)
 P. Heimann et al. : J. P. C **10**, L17(1977), (100)(110)(111), UPS (11.83, 16.85, 21.22)
 P. S. Wehner et al. : P. R. B **15**, 584 (1977), (001) (111), ARXPS
 K. Y. Yu et al. : P. R. B **15**, 1629 (1977), Cu-Ni 合金, UPS (6~21.2)
 H. Lauckt et al. : S. S. **62**, 103 (1977), (111), α Yield (3.4~5.0)
 C. S. Fadley et al. : 5 ICVUV
 E. Dietz et al. : " (001) (111), ARUPS
 D. A. Shirley et al. : " (001) (110) (111), ARUPS (SOR 32~200)
- Ag**, T. Gustafsson et al. : P. L. **37 A**, 121 (1971), (111), ARUPS (<10)
 J. K. Sass et al. : P. R. L. **35**, 1461 (1975), Yields (3~5)
 H. Becker et al. : P. R. B **12**, 2084 (1975), (111) ARUPS (<6.2)
 P. Heimann et al. : P. R. L. **37**, 775 (1976), (110) UPS (16.8~21.22)
 " : J. P. C **10**, L17 (1977), (100)(110) (111), UPS(11.83, 16.85, 21.22)
 N. J. Shevchik et al. : P. R. B **16**, 2395 (1977), (111), UPS (16.8, 21.2, 40.8) XPS (MgK α)
 A. Goldmann et al. : 5 ICVUV, (100) (110) (111), UPS (He I, II)
 G. V. Hansson et al. : 5 ICVUV, (100) (110) (111), ARUPS (<11.6)
- Au**, Koyama et al. : P. R. L. **29**, 1518 (1972), ARUPS (21.2, 35)
 P. O. Nilsson et al. : S. S. C. **17**, 667 (1975), (100) (110) (111), ARUPS (16.8)
 R. J. Baird et al. : P. R. B **15**, 666 (1977), (001), XPS
 K. S. Liang et al. : S. S. C. **19**, 329 (1967), 蒸着膜, XPS
 P. Heimann et al. : P. R. L. **37**, 775 (1976), (110), UPS (16.8~21.2)
 F. R. McFeely et al. : P. R. B **14**, 3273 (1976), (100), XPS
 R. J. Baird et al. : P. R. L. **37**, 111 (1976), (001) XPS
 P. Heimann et al. : J. P. C **10**, L17 (1977), (100)(110)(111), UPS (11.83, 16.85, 21.22)
 A. Goldmann et al. : 5 ICVUV, (100) (110) (111), ARUPS (He I, II)
 G. V. Hansson et al. : 5 ICVUV, (100) (110) (111), ARUPS (<11.6)
 R. F. Willis : 5 ICVUV, (100) (110) (111) USS (16.8)
 H. Laucht et al. : S. S. **62**, 106 (1977), (111), Yield (3.4~5.0)
- Bi**, D. Liebowitz et al. : S. S. C. **22**, 759 (1977), (0001), ARUPS (16.9, 21.2)
- Si**, J. E. Rowe et al. : P. R. L. **32**, 1315 (1974), (111), UPS (21.2)
 J. E. Rowe et al. : P. R. L. **32**, 421 (1974), (111), (100), UPS (21.2)
 J. E. Rowe et al. : P. R. L. **33**, 1333 (1974), (111), ARUPS (10.2)
 J. E. Rowe et al. : P. R. L. **34**, 874 (1975), (111), UPS (21.2)
 Sevenne et al. : P. R. B **12**, 3280 (1975), (111), Yields (4.5~6.2)
 J. E. Rowe. : S. S. **53**, 461 (1975), (111), α UPS (21.2)
 S. A. Flodström et al. : J. V. S. T. **14**, 303 (1977), SOR (130~240)

- Ge**, D. E. Eastman et al. : P. R. L. **33**, 1601 (1974), (111), Yields (SOR, 18~35)
 Murotani et al. : P. R. B **12**, 2424 (1975), (111), UPS (10.2)
 J. E. Rowe. : S. S. C. **17**, 673 (1975), (111), UPS (He I)
 J. E. Rowe. : S. S. **53**, 461 (1975), (111), α UPS (He I)
 J. E. Rowe. : P. R. L. **34**, 398 (1975), (111), α UPS (He I)
- II-VI** } zinc blend 半導体 (110)
III-V }
- P. M. Williams : Opt. and Elect. Properties, Ed. P. A. Lee (1976) 273
 L. Lindau et al. : S. S. **63**, 45 (1977)
- GaAs**, Wooten et al. : P. L. **36 A**, 351 (1971), (110) ARUPS (8.85~10.2)
 N. V. Smith et al : P. R. L. **31**, 1847 (1973), (110), ARUPS (10.2)
 D. E. Eastman et al. : P. R. L. **33**, 1601 (1974), (110), Yields
 Gregory et at. : A. P. L. **25**, 511 (1974), (110), UPS (10.2)
 D. E. Eastman et al. : P. R. L. **34**, 1624 (1975), (110), Yields (SOR 18~38)
 G. L. Lapeyre et al. : P. R. L. **35**, 117 (1975), (110) ($\bar{1}10$), UPS (SOR 8~22)
 P. W. Chye et al. : P. R. L. **35**, 1602 (1975), (110), UPS (10.2)
 Gregory et al. : P. P. B **13**, 725 (1976), (110), UPS (5.6~11.8)
 J. A. Knapp et al. : J. V. S. T. **13**, 757 (1976), (110), ARUPS (SOR <30)
 G. M. Guichar et al. : P. R. L. **39**, 1158 (1976), (110), Yields (3.8~6.4)
 K. C. Pendry et al. : J. V. S. T. **14**, 904 (1977), (110), ARUPS
 W. E. Spicer et al. : J. V. S. T. **14**, 885 (1977), (110)
 I. Lindau et al. : S. S. **63**, 45 (1977), (110), SOR (5~450)
 A. Huigsen et al. : S. S. **62**, 472 (1977), (110), UPS (<7)
- GaSe**, N. V. Smith et al. : P. R. B **16**, 2699 (1977), (110), ARUPS (SOR <46)
 P. Thiry et al. : S. S. C. **22**, 685 (1977), (110), ARUPS (SOR, 21~45)
- GaP**, A. Huigsen et al. : S. S. **62**, 472 (1977), UPS (<7)
- GaSb**, P. W. Chye et al. : P. R. B **15**, 2118 (1977), (110), UPS (<11.8)
 I. Lindan et al. : S. S. **63**, 45 (1977), (110), SOR (5~450)
 A. Huigsen et al. : S. S. **62**, 472 (1977, (110), UPS (<7)
- InSe**, N. V. Smith et al. : P. R. B **16**, 2699 (1977), (110), ARUPS (SOR <46)
 P. K. Larsen et al. : P. R. B **15**, 3200 (1977), (110), ARUPS (SOR 15~29)
- InP**, K.-H. Chang et al. : J. V. S. T. **14**, 789 (1977), UPS
- InAs**, A. Huigsen et al. : S. S. **62**, 472 (1977), UPS (<7)
- TaS₂**, M. M. Traum et al. : P. R. L. **32**, 1241 (1974), ARUPS (10.2)
 N. V. Smith et al. : S. S. C. **15**, 211 (1974), AUPS (10.2)
 N. V. Smith et al : P. R. B **11**, 2087 (1975), ARUPS (10.2)
- GeS**, T. Grandke et al. : P. R. B **16**, 832 (1977), ARUPS (He I)
 " : 5 ICVUV, ARUPS (He I)
- PbS**, T. Granake et al : P. R. L. **38**, 1033 (1977), (100), ARUPS (He I)
 " : S. S. C. **23**, 897 (1977), (100), ARUPS (16.85, 21.22)
- MoS₂**, P. M. Williams et al. : C. P. L. **17**, 142 (1972), ARUPS (21.2)
- PbI₂** } G. Margaritondo et al. :
BiI₃ } " : P. R. B **16**, 2934 (1977), UPS (SOR, 16~36), XPS
- TiSe₂**, R. Z. Bachrach et al. : P. R. L. **37**, 40 (1976), ARUPS (SOR, 45)

- Bi₂Te₃**, R. L. Benbow et al. : 5 ICVUV, UPS (SOR, 16)
C (グラファイト), A. Bianconi et al. : 5 ICVUV, UPS (SOR, 34~200)
SrTiO₃, Power et al. : P. R. B **13**, 2601 (1976), (001), UPS (7.7~11.7)
NaCl } F. J. Himpsel et al. : P. R. L. **35**, 1025 (1975), (100), ARUPS (SOR, 15~30)
KCl } " : DESY Report, SR-77/10, June (1977), ARUPS (SOR, 15~30)
 稀ガス固体, N. Schwenter : P. R. B **14**, 5490 (1976), UPS (SOR, 10~30)
(SN)_x, E. E. Koch et al. : S. S. C. **23**, 49 (1977), UPS (He I, II)

II. 吸着表面からの光電子放出

吸着物質	下地とその表面	著者	文献	測定法	励起光 $\hbar\omega$ (eV)
------	---------	----	----	-----	------------------------

O on Mg (蒸着膜)

- Wagner et al. : S. S. **35**, 82 (1973) XPS
 S. A. Flodström et al. : S. S. C. **19**, 257 (1976), UPS (He I, II)
 " : J. V. S. T. **13**, 280 (1976), UPS (He I, II), H₀ on Mg を含む

O on Al

- 蒸着膜, R. J. Baird et al. : C. P. L. **34**, 49 (1975), XPS
 " : Analy. Chem. **48**, 843 (1976), XPS (Al 上の Ca, Si を含む)
 (110), R. Z. Bachrach et al. : 5 ICVUV, SOR (300~620) (C, N₂ on Al)
 (111), A. B. Bradsham et al. : P. R. B **16**, 1480 (1977), ARXPS
 (100), (110), (111), S. A. Flodström et al. : 5 ICVUV, SOR

H on Ni

- (111), H. Conrad et al. : S. S. **58**, 578 (1976), UPS (He I, II)

CO on Ni : N. V. Smith ; 5 ICVUV (review)

- (100), H. Becker et al. : J. V. S. T. **10**, 31 (1973), UPS (21.2)
 R. J. Smith et al. : P. R. L. **37**, 1081 (1976), UPS (SOR, 28)
 S. P. Weeks et al. : S. S. C. **21**, 695 (1977), α ARUPS (21.2)
 C. L. Allyn : 5 ICVUV, ARUPS (SOR 15~45)
 (111), H. Conrad et al. : S. S. C. **17**, 613 (1975), UPS (40.8)
 G. Apai et al. : P. R. L. **37**, 1497 (1976), UPS (He II)
 P. M. Williams et al. : P. R. B **14**, 3215 (1976), ARUPS (He I, II)
 C. L. Allyn : 5 ICVUV, ARUPS (SOR, 15~45)
 G. Ertle : J. V. S. T. **14**, 439 (1977), UPS (40.8), O₂, O+CO を含む
 (蒸着膜), D. E. Eastman et al. : P. R. L. **27**, 1520 (1971), UPS (21.2, 40.8)
 T. Gustafsson et al. : S. S. C. **17**, 391 (1975), UPS (SOR 20~105)
 " " 691 "
 P. R. Norton et al. : C. P. L. **38**, 578 (1976), UPS, XPS (CO₂ も)

O or O₂ on Ni

- (111), G. Ertle : J. V. S. T. **14**, 439 (1977) (review), UPS (40.8) CO, O+CO を含む
 (100), J. E. Demuth et al. : P. R. L. **31**, 540 (1973)
 " : " **32**, 1182 (1974)
 S. P. Weeks et al. : S. S. C. **21**, 695 (1977), α ARUPS (21.2)
 K. Jacobi et al. : S. S. C. **22**, 17 (1977), ARUPS (40.8)
 C. Guillot et al. : 5 ICVUV, ARUPS (SOR, 40~100)

- C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₆H₆, on Ni** (111), J. E. Demuth et al. : P. R. B **13**, 1523 (1976) UPS (21.2)

- ベンゼン on Ni (111), D. R. Lloyd et al. : S. S. C. **23**, 141 (1977), UPS (21.2)
- CH₃OH on Ni (111)**, G. W. Rubloff et al. : J. V. S. T. **14**, 419 (1977), UPS (He I, II)
- NO on Fe (蒸着膜)**, K. Kishi et al. : P. R. S. **A 352**, 289 (1976), UPS, XPS (85~290°K)
- N₂, NH₃ on Fe (")**, " : S. S. **62**, 252 (1977), UPS, XPS (85~290°K)
- O₂, H₂O on Fe (")**, J. K. Gingenski et al. : S. S. **62**, 386 (1977), XPS
- Ti, Ce**, 酸化過程, A. Platau et al. : S. S. **63**, 153 (1977), UPS, XPS
- W 上の吸着**, E. W. Plummer et al. : P. S. S. **7**, 149 (1976), review
- H on W (100)**, G. L. Lapeyre et al. : J. V. S. T. **14**, 384 (1977), ARUPS (SOR) review
 W. F. Egelhoff et al. : P. R. L. **34**, 93 (1975), ARUPS (16.8, 21.2)
 J. A. Anderson et al. : P. R. L. **36**, 376 (1976), ARUPS (SOR, 10~26)
 B. Feuerbacher et al. : P. R. L. **36**, 1339 (1976), ARUPS
 J. W. Linnett et al. : C. P. L. **36**, 331 (1975), α UPS (He I)
- CO on W (100)**, Baker et al. : J. V. S. T. **10**, 223 (1973), UPS (16.8, 21.2)
 J. T. Yates et al. : C. P. L. **39**, 113 (1976), XPS
 J. W. Linnett. : C. P. L. **36**, 331 (1975), α UPS (He I)
 Ch. Steinbrückel et al. : S. S. **67**, 21 (1977), XPS
- CO₂ on W (100)**, J. T. Yates et al. : C. P. L. **39**, 113 (1976), XPS
- O on W (100)**, " : "
 J. C. Fuggle et al. : S. S. **53**, 21 (1975), XPS
- O on W (110)**, Baker et al. : J. V. S. T. **10**, 223 (1973), UPS (16.8, 21.2)
 J. C. Fuggle et al. : S. S. **53**, 21 (1975), XPS
- N on W (100)**, B. Feuerbacher et al. : P. R. L. **36**, 1339 (1976), ARUPS (21.2)
- Xe on W (100)**, D. J. Wacławski et al. : P. R. L. **35**, 1594 (1975), UPS (21.2)
- K on W (100)**, B. Feuerbacher et al. : 5 ICVUV, Laser
- Cs on W (100)**, N. V. Smith et al. : P. R. B **16**, 2699 (1977), ARUPS (SOR, <46)
- Hg on W (110)**, W. F. Egelhoff et al. : S. S. **54**, 670 (1976), UPS
- CO on Ir (100)**, G. Broden et al. : S. S. C. **18**, 105 (1976), α UPS (He I, II)
 G. Broden et al. : S. S. **59**, 593 (1976), UPS (SOR, 15~30)
- アセトン, エチレン, ベンゼン on Ir (100)
 J. N. Rhodin et al. : J. V. S. T. **14**, 425 (1977), UPS
- CO on Ir (111)**, P. A. Zhdan et al. : C. P. L. **44**, 528 (1976), UPS, XPS
 T. N. Rhodin et al. : S. S. C. **23**, 723 (1977), UPS (He I, II)
- NO, CO 酸化 on Ir (111)**, P. A. Zhdan et al. : A. S. S. **1**, 25 (1977), UPS, XPS
- CO on Pd**
 (蒸着膜), T. Gustafsson et al. : S. S. C. **17**, 391 (1975), UPS (SOR, 4~120, He I, II)
 P. R. Norton et al. : C. P. L. **38**, 207 (1976), UPS, XPS (CO₂ on Pd を含む)
- (100), (110), D. R. Lloyd et al. : S. S. C. **20**, 409 (1976), ARUPS (He I, II)
 " : " **22**, 721 (1977), "
 (111), G. Ertle : J. V. S. T. **14**, 435 (1977), UPS
- H on Pd (111)**, H. Conrad et al. : S. S. **58**, 578 (1976), UPS (He I, II)
- ベンゼン on Pd (100), (111), D. R. Lloyd et al. : S. S. C. **23**, 141 (1977), ARUPS (He I)
- CO on Pt (111)**, G. Apai et al. : P. R. L. **37**, 1497 (1976), ARUPS (SOR, 40~150)
 J. N. Miller et al. : P. R. L. **38**, 1419 (1977), UPS (SOR, 80~170)
 G. Apai et al. : 5 ICVUV, UPS (He II), 6 (111) × (100)

- アセトン, エチレン **on Pt** (111), L. L. Keshodel, et al.: P. R. L. **36**, 1316 (1976)
 L. L. Keshodel et al.: S. S. C. **22**, 335 (1977), UPS (<21.2)
H, O on Pt 及び **Pt-Au** 合金 (100), P. R. Norton et al.: J. V. S. T. **14**, 446 (1977), XPS
NO on Pt (100), H. P. Bonzel et al.: S. S. **62**, 45 (1977), UPS, XPS
CO, O₂ on Ru (100), J. C. Fuggle et al.: S. S. **52**, 521 (1975), XPS UPS (He I, II, Ne I...)
 J. C. Fuggle et al.: S. S. **53**, 21 (1975), XPS
SF₆ on Ru (100), G. B. Fisher et al.: J. V. S. T. **14**, 396 (1977), XPS
O on Sr, Helms et al.: P. R. L. **28**, 565 (1972), UPS
 Kress et al.: P. R. L. **28**, 1639 (1972), UPS (11.2)
 Helms et al.: A. P. L. **21**, 237 (1972), UPS (11.1, 11.7)
O on Ba, Kress et al.: P. R. L. **28**, 1639 (1972), UPS (11.2)
H on Si (111), Sakurai et al.: P. R. B **12**, 5349 (1975), UPS (16.8, 21.2)
O on Si (100), J. H. Hill et al.: J. V. S. T. **14**, 376 (1977), ARXPS
O on Si (111), Wagner et al.: P. R. B **9**, 1512 (1974), UPS (8.6~21.2)
 Ibach et al.: P. R. B **10**, 710 (1974), UPS (21.2, 40.8)
 C. M. Garner et al.: J. V. S. T. **14**, 372 (1977), UPS (He)
CO on Si (111), L. Ilver et al.: 5ICVUV, UPS (He)
Cl on Si (100), J. E. Rowe et al.: P. R. B **16**, 1581 (1977), UPS (SOR, 7~65)
Cl on Si (111), M. Schluter et al.: P. R. L. **37**, 1632 (1976), UPS (SOR, 10~38)
 J. E. Rowe et al.: P. R. B **16**, 1581 (1977), UPS (SOR, 7~65)
Al, Ga, In on Si (111), G. Margaritondo et al.: P. R. B **14**, 5396 (1977), UPS (11.7)
Cl on Ge (111), M. Schluter et al.: P. R. L. **37**, 1632 (1976), UPS (SOR, 10~38)
 J. E. Rowe et al.: P. R. B **16**, 1581 (1977), UPS (SOR, 7~65)
O (酸化) on Ge (111), C. M. Garner et al.: J. V. S. T. **14**, 372 (1977), UPS (SOR, <400)
吸着物質 on GaAs (110)
Cs, P. E. Gregory et al.: P. R. B **12**, 2370 (1975), UPS (<11.8)
O, W. E. Spicer, et al.: J. V. S. T. **14**, 885 (1977), review
 P. Pianetta et al.: P. R. L. **35**, 1356 (1975), UPS (SOR, <100)
 P. W. Chye et al.: J. V. S. T. **14**, 917 (1977), UPS (SOR, <100)
 P. Pianetta et al.: P. R. L. **37**, 1166 (1976), UPS (SOR, <100)
O, CO, H, P. E. Gregory et al.: S. S. **54**, 25 (1976), UPS (<12)
O on InP (110), P. W. Chye et al.: P. R. B **13**, 4439 (1976), UPS (7.71, 8.04, 9.3, 10.2, 11.4)
O on PbSe, A. L. Hagström et al.: 5ICVUV, ARUPS (16.8, 21.2, 40.8), XPS
HCOOH on ZnO (1100), H. Lüth et al.: S. S. C. **18**, 1427 (1976), UPS (He I, II)
Pd, Pt クラスター on C (グラファイト), M. G. Mason et al.: P. R. L. **39**, 288 (1977), XPS