表面における相転移

村 尾 剛*

1. ま え が き

与えられた表題は大変興味のある話題であるが、また広い問題を包含する。なるべく広い立場から多くの問題を眺め、そこに含まれている問題点を探り出すを試みてみる。ここでは“表面”という言葉は固体表面に限定しておく。2節では表面相転移の分類と特性を、3～5節では筆者のかかわった前駆現象としての表面相転移の問題を、6～10節ではその他の種々の表面相転移を述べ、まとめを11節に与える。

2. 表面における相転移の分類と特性

表面における相転移を大まかに分類してみると次のように分けられる。

(A) bulk 自身が何らかの相転移を示し、その転移点より上で自由表面に前駆現象的に相転移が現われる。筆者がとくに興味をもってきたのはこの問題である。逆に表面での相転移に伴う不安定性が bulk における不安定性より抑制されたり、表面では相転移が消失することもあり得る。

(B) bulk は相転移を示さないが、自由表面でのみ相転移が現われる。

(C) 吸着原子の相転移

(D) 界面での相転移

上の(A)や(B)の問題に限定したとき、表面における相転移またはその不安定性のタイプは bulk の示すタイプと同じであるとは限られない。その理由は

(i) 表面またはその近傍の原子の間の相互作用は bulk 内の相互作用とは一般に異なる。

(ii) 表面近傍での電子状態は bulk の電子状態と異なっている。このことは(i)の理由と密接に関連していることがある。

(iii) 表面特有の性質を示す領域の次元性は、bulk の次元性と異なる。多くの問題では(擬)2次元と見なせるであろう。また吸着原子の場合には1次元性をもつ場合もある。

このような理由で、たとえ自由表面で相転移がおこったとしても、その秩序状態は、やがて現われてくる bulk の秩序状態とは異なったものであり得る。このような例は以下に述べる例の中にも現われてくる。

3. 前駆現象としての自由表面の相転移

この節では、分類(A)で述べたように、bulk の相転移点より上で前駆現象的に自由表面で相転移の現われる場合について考察⁽¹⁾する。考えている系の性質はGinzburg-Landau (GL) 型の自由エネルギー密度

$$f(x) = \frac{1}{2} \alpha \Psi(x)^2 + \frac{1}{4} \beta \Psi(x)^4 + \frac{1}{2} \gamma |\nabla_x \Psi(x)|^2 - H(x) \Psi(x) \quad (1)$$

で記述されるものとする。 $\Psi(x)$ は実のオーダーパラメーターであり、 $H(x)$ は一般的な外場で、自由表面に垂直な方向に x 軸がとってある。 $\beta > 0, \gamma > 0$ と約束する。 $H(x) = 0$ で $\alpha > 0$ なら $\Psi = 0$ が解であるが、 $\alpha < 0$ のときは $\Psi = \text{const.}$ または $\Psi \sim \tanh(x/\xi)$ が解になる。ここで $\xi = \sqrt{2\gamma/|\alpha|}$ はコヒーレンスの長さを表わす。以下 $H(x) = 0$ とおく。

表面を $x=0$ とおき、 $0 \leq x \leq d$ で系は何らかの相転移を示して秩序状態にあり、その他の領域($x > d$)では非秩序状態にあるとする。これら2つの領域を領域1および2とよぶことにする。それぞれの領域での α を区別して $\alpha_1 (< 0), \alpha_2 (> 0)$ と表わし、 β と γ は共通の値とする。領域1では、上の $\tanh$ 型の解をとると

$$y = \sqrt{\frac{\beta}{|\alpha_1|}} \Psi(x) = -\tanh\left(s - \frac{d^*}{\xi_1}\right) \quad (2)$$

ここで $s = x/\xi_1$, $\xi_1 = \sqrt{2\gamma/|\alpha_1|}$ であり、 d^* は後で定める量である。(2)は

$$\nabla_s y = y^2 - 1 \quad (3)$$

を満たす。領域2に対しては $y = \sqrt{\beta/2\alpha_2} \Psi(x)$, $s = x/\xi_2$,

* 京都大学助教授；理学部化学科
Phase Transition at Surface: Tsuyoshi Murao (Dept. of Chem. Faculty of Sci., Kyoto Univ., Kyoto)
Keywords: solid surface, pre-stage phenomena, magnetic transition, structural transition, order-disorder transition, surface segregation, phase transition
1986年7月22日受理

$\xi_2 = \sqrt{4r/\alpha_2}$ を導入すると, (1) より y をきめる式として

$$R^2 y^2 - 4y - 8y^3 = 0 \quad (4)$$

が得られる. 領域 1 と 2 で定義された量が異なるので, 領域 1 での y, s, ξ_1 を用いて (4) を書きなおし, 1 度積分すると

$$\frac{dy}{ds} = - \left(4R^2 y^2 + y^4 + \frac{C_1}{2} \right)^{1/2} \quad (5)$$

C_1 は積分常数, $R = \xi_1/\xi_2$ である. 境界条件は

(i) $x = +\infty$ で $y=0, dy/dx=0$

(ii) $x=d$ で y と dy/dx は連続

(i) から $C_1=0$ を得る. (5) を積分して

$$\frac{1}{4R} \ln \frac{(y^2 + 4R^2)^{1/2} - 2R}{(y^2 + 4R^2)^{1/2} + 2R} \Big|_y^{y_d} = s - \frac{d}{\xi_1} \quad (6)$$

が得られる. y_d は $x=d$ での y の値である. (3), (5) と境界条件(ii) から

$$1 - y^2 = (4R^2 y^2 + y^4)^{1/2} \quad (7)$$

これを満たす y が y_d である. (2) から得られる $y_d = \tanh [(d^* - d)/\xi_1]$ より d^* が求められる. 系が bulk の転移点直上 $T=T_c$ にあるとき, (6) から

$$y = 1 / \left(s - \frac{d}{\xi_1} + \frac{1}{y_d} \right) \quad (8)$$

$T=T_c$ では, 内部 ($x>d$) で誘起された $\Psi(x)$ は距離に逆比例するような長距離にわたる“分極”を示していることがわかる.

(2) と (6) を用いて, 幾つかの $R = \xi_1/\xi_2$ に対して y または $\Psi(x)$ の様子を示したのが図 1 である. それぞれの R に対する曲線は universal であるので, 自由表面の位置 $-d/\xi_1$ はどこに現われてもよい. 図中解析解と示した曲線は文献(2)における解⁽²⁾である. この結果は, 表面での詳細は別にして, 全体的な描像を描く上で大変有用である.

図 1 表面 ($x=0$) から厚さ d までが overcritical な状態にあるときの $\Psi(x)$ の空間変化⁽¹⁾.

4. Pr 金属の磁性とセントラル・ピーク

Pr 金属は特異な磁性を示すので, それを簡単に説明しておこう. この金属は 2 重 6 方最密 (dhcp) 構造をもつ. Pr 原子の 4f 電子は 1 重項基底状態をもつので電子磁性は抑制されている. その 4f 電子の基底状態は $|J_z=0\rangle$, 第 1 励起状態が $|J_z=\pm 1\rangle$ である. したが

って, 実際におこる磁気相転移は核スピンの関連したものであり⁽³⁾, mK の領域で自発磁化をもつ. さらに Pr 金属についての中性子散乱の実験では, ~ 10 K 以下にセントラル・ピークが見出され⁽⁴⁾⁽⁵⁾, それは k 空間では図 2 に示すようにストリーク状の環型になっている. この温度から見て, これが bulk の磁性と直接関係しているとは考えにくい.

図 2 Pr 金属の中性子散乱でのブラッグ点 (黒丸), 磁気サテライト (白丸), セントラル・ピーク (環状線)⁽⁴⁾.

このセントラル・ピークは Pr 金属の表面の磁性による前駆現象 (分類(A)の現象) ではないかと筆者は考えている⁽²⁾. それを説明しよう. 上に述べた 4f 電子の単位であると, 表面で何かの理由により磁気モーメントが誘起されると, XY 型の磁性を示す. 表面の 2 次元性を考慮すると, これは Kosterlitz-Thouless (KT) 型の転移を示す筈である. これは 2 節の (iii) に対応している. Pr 金属はスクリュウ型の磁性の不安定性をもつから, 強磁性体に対する KT 理論を拡張して, スピン相関関数を

$$\langle S(0)S(\mathbf{r}) \rangle = C r^{-\alpha(T)} \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) \quad (9)$$

とおこう. $\mathbf{Q}$ はスクリュウ構造を特徴づける波数ベクトルである. KT 構造を考慮して $\mathbf{Q}$ の方向につき平均をとり, $\alpha(T) \ll 1$ とおくと

$$\langle S_{\mathbf{q}} S_{-\mathbf{q}} \rangle \propto \frac{1}{q^2 - Q^2} + O(\alpha) \quad (10)$$

これは k 空間で環状の形を与えて実験を説明する. 圧力の実験では, $P=980$ MPa (9.8 kbar) で T_N は核磁性の mK から電子磁性の ~ 10 K に上昇し, 上述のことから表面でこの程度の圧力に換算される効果を受けていると考えられる. 圧力を加えると, 磁気サテライトの Q_{MS} が減少するが, 常圧でのセントラル・ピークの Q_{CP} と Q_{MS} の差 $Q_{MS} - Q_{CP} = 0.022\tau_{100}$ を圧力に換算すると, $P \sim 600$ MPa (6 kbar) となり, 上の P とほぼ一致する. これらの事実が上の理由である. もし Q_{CP} と Q_{MS} が一致していると本当の前駆現象が得られる筈である. Pr 金属でコヒーレンスの長さが大きければ, 3 節で示したように相当内部まで分極を誘起する筈で観測されるのは表面とこの誘起分の効果の総和である. このようにして

セントラル・ピークの強度を見積ると、実測可能であることを示す。また1重項基底状態をもつ系では表面磁性が生じやすいことが議論⁽⁶⁾されている。更に最近の中性子線の技術の進歩⁽⁷⁾により、秩序状態でも持続するセントラル・ピークの研究が進むことを期待したい。

5. A-15 型化合物の構造相転移の前駆現象

A-15 型化合物は特徴のある構造相転移を示し、また高い T_c をもつ超伝導体を示す興味のある系なので長い間研究がなされてきた物質である。この系の代表が V_3Si と Nb_3Sn であり、これらのマルテンサイト転移点 T_M と超伝導転移点 T_c は $T_M=22\text{ K}$, $T_c=17\text{ K}$ および $T_M=42\text{ K}$, $T_c=18\text{ K}$ である。 T_M に向かって温度を下げると、偏極方向が $[1\bar{1}0]$ で q が $[110]$ の横波のフォノンが著しくソフト化し、構造相転移は2次に近い。転移後は結晶は立方対称から正方対称に変化する。

上記の V_3Si や Nb_3Sn についてのX線の実験で次のことが見出された⁽⁸⁾⁽⁹⁾。温度を T_M 目けて下げるとブラッグ反射が異常に大きな幅をもつようになり、 T_M 以下では対称性の低下に伴ってブラッグ反射は分裂する(図3参照)。中性子線の実験では T_M より上での異常はない。両者の透過度の違いから、 T_M より上での異常は表面およびその近傍に起因していると考えられる(分類(A)の現象)。

これについて多少の考察⁽²⁾を行ってみよう。この系の記述に、Bhatt-McMillan(BM)⁽¹⁰⁾のGL型の自由エネルギー F の表式を借用する。詳細は原論文にゆずるが、それは電荷密度波を表す実のオーダー・パラメーター $\phi_\mu(\mathbf{r})$ ($\mu=x,y,z$), ひずみテンソル $\varepsilon_{\mu\nu}(\mathbf{r})$, 光学モードの振幅 $Q_\mu(\mathbf{r})$ で表わされている。 T_M 以上ではこの系は立方対称性をもつが、表面での対称性はそれより低く、

図3 V_3Si の $T_M=22\text{ K}$ より上と下の(400)ブラッグ・ピーク⁽⁹⁾。

一応正方対称にあるとする。簡単のため自由エネルギー F の中の最も大切なパラメーターである ϕ_μ^2 の係数 a_μ だけに表面の対称性をもり込み、 ϕ_x^2 の係数を $a_\perp$, ($\phi_y^2 + \phi_z^2$) の係数を $a_\parallel$ と表わす。 x 軸は表面に垂直にとられている。 F から ϕ_μ と $\varepsilon_{\mu\nu}$ を消去して Q に対する有効自由エネルギーを作り、その中で Q の2次の項 $F_{\text{eff}}^{(2)}$ に着目する。 $F_{\text{eff}}^{(2)}$ は

$$Q_1 = (Q_x + Q_y + Q_z) / \sqrt{3}, \quad Q_2 = (Q_y + Q_z - 2Q_x) / 6, \\ Q_3 = (Q_y - Q_z) / \sqrt{2} \quad (11)$$

で表わされているが、 Q_1 と Q_2 は結合しているので

$$Q_\alpha = aQ_1 + bQ_2, \quad Q_\beta = -bQ_1 + aQ_2 \quad (12)$$

と変換し、 $F_{\text{eff}}^{(2)}$ を対角化する。転移は2次に近いので、その $F_{\text{eff}}^{(2)}$ の Q_α^2 , Q_β^2 , Q_3^2 の係数がゼロになるところを転移点を見なし、それらを T_1 , T_2 , T_3 と表わす。パラメーターから類推して T_1 が最も低いと考えられる。このような状況を図4に示す。立方対称性を回復すると、 T_1 と $T_2=T_3$ はBMの与えた表式に戻る。 T_1 , T_2 , T_3 の中の最も高いものが表面の転移の性質をきめることになる。もし、(Q_α , Q_β , Q_3) の中の1つが秩序状態に入らばIsing型で、2次元でもはっきりした秩序状態を示すであろう。もし Q の中の2つが秩序状態に入ればXY型で、KT型の転移が期待される。実際の問題としてはbulkの転移点 T_M が図4のどこに出るかによって表面の不安定のタイプがきまることになる。

図4 A-15 化合物で予想される表面転移点⁽²⁾。

V_3Si や Nb_3Sn での構造転移は2次に近いので、コヒーレンスの長さ ξ が大きいことが期待され、再び3節の理論を用いることができる。しかし中性子散乱はブラッグ反射の幅の異常を示さないのでその解釈はむづかしい。この点は更に検討を要するが、セントラル・ピークはあるいは不純物による⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾のかも知れない。

6. 磁氣的相転移

3~5節では筆者が関与してきた問題を述べたが、6~10節ではその他の多くの問題を概観して、問題点を考えてみることにする。その中には表面の相転移が観測されているものだけでなく、将来表面の相転移に関係づけられる可能性のある問題も含まれる。

この節では表面の磁氣的相転移について概観しよう。4節ではPr金属の表面磁性の話をしたが、良く知られ

ている例として Cr 金属がある。Cr 金属は $T_N=312\text{ K}$ 以下でスピン密度波 (SDW) を示すが、Cr(100) の表面では約 780 K 以下で秩序状態を示し⁽¹²⁾、各層は強磁性的、層間は反強磁性的である (図 5 参照)。Cr 金属の表面磁性の原因は、3d バンドのほぼ中間、すなわちフェルミ面付近に表面状態に由来する状態が現われて⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、高い状態密度を示すことによると考えられている (図 6 参照)。3d 属の強磁性金属の表面に関しては、初めに Liebermann ら⁽¹⁵⁾ が Fe の表面 2 層は強磁性の消えた “dead layer” であることを主張したが、その後の Mössbauer や field emission などの実験⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ では、表面の磁性はおおむね bulk と大きな差がないことを示している。しかし中性子線の実験⁽¹⁸⁾ は必ずしもこれと一致していない。Gd 金属では⁽¹⁹⁾、bulk の強磁性転移温度 $T_c=293\text{ K}$ より 22 K 高い温度から表面に強磁性状態が実現しているようである。

V 金属は磁気的な秩序を示す金属ではないが、表面では磁気的な性質が enhance されているという報告⁽²⁰⁾ がある。非磁気的な金属の上に 3d 強磁性金属の薄膜を作った場合、基台の金属が違ってほぼ同様の結果⁽²¹⁾⁽²²⁾

図 5 Cr(001) 表面の磁気的秩序。円の大きさは磁化の大きさを示す⁽¹²⁾。

図 6 Cr の bulk (実線) と表面 (点線) の電子状態密度⁽¹⁴⁾。

が得られて、Ni では膜の厚さが 2~3 層以内では磁気的秩序が生じないが、Fe や Co では 1 層から秩序状態が生まれる。グラファイト上に吸着された O_2 分子も反強磁性的秩序を示す⁽²³⁾⁽²⁴⁾。 ^3He の固体は量子効果を強く示す固体であり、特異な反強磁性核スピン構造を示すが、固体と液相の境界において、ほぼ 5 層が強磁性的なスピン配列をもつことが観測⁽²⁵⁾ されている。

7. 構造相転移

構造相転移の表面現象に関する典型的な例として、5 節で A-15 型化合物のマルテンサイト転移に伴う前駆現象を述べた。マルテンサイト変態に伴う多くの物質を調べると、同様の異常がもっと広く見つかる可能性がある。

構造相転移の表面現象として良く知られた別の例は表面の再配列 (reconstruction) の問題である。これは 2 節の分類 (B) に属する。最も良く知られた例が Si(111) の 7×7 構造である。この研究に関しては実に多くの論文が出版されているので、ここでとり上げることは避けるが、最近、高柳による要を得た解説⁽²⁶⁾ があるので、そちらを参照されたい。最近の有力なモデルは DAS モデルとよばれるダイマー、吸着原子、積層欠陥を組み合わせたモデルである。自然はなぜこんな複雑な構造を好むのかはそれなりの理由がある。

表面の再配列でもう 1 つ良く知られているのは W および Mo 金属である⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。これらの金属における表面の再配列は約 $\sim 300\text{ K}$ 以下でおこり、W(100) では 2×2 構造が、Mo(100) では周期が $2a$ ではなくて $2.2a$ の構造が現われる。 $\sim 300\text{ K}$ での再配列構造への転移は 2 次に近い (図 7 参照)。再配列がなぜおこるかという考え方に 2 通りがあるが、どちらもフェルミ面近傍に出現する電子の表面状態に起因するという点では一致している。W も

図 7 W と Mo の表面再配列によるサテライト強度の温度変化⁽²⁸⁾。

Mo も周期律表では Cr の真下にあり, Cr, W, Mo はすべて bcc 構造をもつので同様の表面状態をもち, 6 節の磁性のところでも述べた Cr の表面磁性の原因とも一致している(図 6 参照). その 1 つの考え方はフェルミ面の nesting による⁽²⁹⁾⁻⁽³¹⁾とするもので, これはパイエルス転移と同様, 特定の波数ベクトル Q (W の場合は $Q = (1/2, 1/2)$) での分極率が大きくなり, 再配列を示すとする. これはバンド計算と絡めて現象を説明するのに見えたが, 水素を大量に吸着しても再配列は残るという点で疑問が抱かれた. 第 2 の考え方は, フェルミ面の詳細よりは電子のもっと局所的な構造からの寄与を考える⁽³²⁾⁻⁽³⁴⁾. 実験で見出された (001) 面での $\langle 110 \rangle$ 方向の変位で 2×2 構造を作ると, 2 つの原子が対を形成する. これに対応して, 表面状態のバンドが結合型と反結合型に対応した分裂をおこし, 主に占有している結合型の軌道のエネルギー低下分だけ得をするという描像である. 両者の考えともヤーン・テラー効果と同質であり(第 1 の方はバンド・ヤーン・テラーとよべる), 本質的な考え方の差はない. 両者の差は, 第 1 の方はブロッホ電子のフェルミ面の詳細に敏感であるが, 第 2 の考え方は局所的な原子対の状態を出発点としているのでバンド全体の状況を反映することにある⁽³⁵⁾. 第 2 の方は水素吸着の実験を説明するのに有利である.

自由表面ではなくて吸着原子の問題であるが, グラファイト上に吸着された Kr も特異な構造転移を示す. 基台のグラファイトに対して Kr には整合と不整合の吸着パターンがあり, 吸着度や温度を変えると整合・不整合転移がおこる. 更に高温側には液相があるが, それらの転移の性格はまだ十分には確かめられていない⁽³⁶⁾⁻⁽³⁸⁾. とくに液相自身の実体にも問題がある. これらの相の相図を図 8 に示す.

図 8 Kr/グラファイト系の相図. 点直線は実験のたどる道筋⁽³⁶⁾. C は整合, IC は不整合, F は液体を指す.

8. 秩序・無秩序相転移

Cu_3Au 合金の表面での秩序・無秩序転移が調べられている. これの bulk での転移は 1 次で, $T_c = 663 \text{ K}$ (390°C) である. $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$ の表面の秩序度を LEED で調べると⁽³⁹⁾, bulk での秩序にくらべてかなり低く, また転移点におけるとびも大変小さくなって 2 次転移に近くなっている. ただし転移点 T_c は bulk, 表面で共通である. 図 9 にそれを示すが, 図には実験値だけでなく, モンテ・カルロ計算の結果も示してある. Cu_3Au を (100) 面の積み重ねと見なした場合, (Cu 50%, Au 50%) の層と 100% Cu の層からなるが, 上の計算では表面第 1 層にこれらのそれぞれをもって来た結果を示してあり, 実験との一致は良い.

Cu_3Au の表面偏析の実験は Ne^+ の散乱を用いて行われた⁽⁴⁰⁾. それによると $T < 673 \text{ K}$ (400°C) で表面第 1 層での Au の割合が 50% で, (Cu 50%, Au 50%) の層が出現し, 第 2 層では 100% Cu の層が来ている. したがって T_c 以下で偏析の心配はほとんど要らない. 温度を 673 K 以上に上げると, 第 1, 2 層共 Au はいずれ 25% に近づくが, 第 1 層の Au の減少は極めてのろくて, 1103 K (830°C) でも第 1 層は bulk 組成からずれている(図 10 参照). 663 K (390°C) 以上では bulk 内の

図 9 $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ の秩序パラメータの温度変化⁽³⁹⁾.

図 10 $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ の表面第 1, 2 層の成分比⁽⁴⁰⁾.

Cu と Au の位置は無秩序であるが、上の事実から、偏析は表面における 1 種の相転移でないかと考えられる可能性がある。この類推は次の 9 節の偏析のところでもう一度考えてみよう。

9. 表面の偏析

表面における偏析の研究は通常 2 元合金に限られている。問題点は、どちらの元素がどの程度表面で濃度を高めているか、その bulk 組成依存性はどうか、偏析の温度変化はどうか、表面から内部へ向かうとどのように偏析の変化がおこっているか、結晶面による違いはどうか、などである。

偏析の問題をあえてここでとり上げたのは、実験データを虚心に眺めていると、偏析も表面における何らかの相転移と見なせる(場合がある)のではないかと考えられるからである。具体例は偏析のおこっている場合の表面の濃度の温度変化である。前節で示した Cu_3Au の Au 濃度の温度依存性(図 10)はその一例である。NiAu 合金にも同様な傾向が見られる⁽⁴¹⁾。しかし温度変化を測定した実験は少ないので、余り強い主張はできないが、表面での相転移の可能性としては、2 相分離^{(42)–(44)}や特定の比の状態などが考えられる。

偏析の bulk 組成依存性は幾つかの合金で調べられており、良く知られている例は CuNi 合金^{(45)–(46)}で、Cu 濃

図 11 CuNi 合金の表面での Cu の割合⁽⁴⁶⁾。

図 12 CuNi 合金の偏析の内部変化⁽⁴⁹⁾。

度が表面で高くなる。実験は Auger やイオン散乱が用いられていて、その手段による違いもおこり得るが、定性的には同様の結果を与えている(図 11 参照)。また CuAu 合金については前節で述べたが、AuAg 合金についても⁽⁴⁷⁾観測されている。

表面から bulk 内部へ向かったときの偏析の変化は、CuNi に限っても大きく分けて 2 種のデータがある。1 つは内部へ向かって Cu 濃度の単調減少で、他の 1 つは振動型減少^{(48)–(49)}(図 12 参照)である。その単調減少の方も 4 原子層程度で終る⁽⁴⁵⁾というのと(図 13 参照)、10 層近くまで続いている⁽⁵⁰⁾(図 14 参照)というデータがある。更に 30 層近くまで偏析が続いているという報告⁽⁵¹⁾が $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{28}$ (110) で出されている。これら 10~30 層における偏析の実験はいずれも光電子放出による。

図 13 CuNi 合金の偏析の内部変化⁽⁴⁵⁾。

図 14 CuNi 合金の偏析の内部変化⁽⁵⁰⁾。

実験データにはある程度のばらつきがあり、正確な偏析の描像は描きにくい。しかし bulk 内部へ向かって 10 層以上にわたり偏析が本当におこっているならば、3 節の理論によって bulk 自身が相転移への不安定性を内在し、大きなコヒーレンスの長さをもっている状態にあり、そのまは bulk 組成に依存していると解釈することもできる。実際図 14 は式 (6) でよく表わせる。

表面の詳細を記述する通常の偏析の理論は、原子対の相互作用 $V_{AA}^A, V_{BB}^B, V_{AB}^A$ (λ は層を区別) またはそれに相当するような量を導入して議論をする^{(42) (43) (52) (53)}。しかし、これはまだ不十分で、電子論までさかのぼると、これらの相互作用はその枠内で与えられるはずで、それらにはパラメーターとして勝手な値を与えてよいという保証はない。偏析の理論的研究も、電子論的な段階まで発展することが望ましい。

10. 価数転移

表面の原子の価数が bulk 原子の価数と異なる例が希土類で報告されている。その 1 つが Sm 金属で⁽⁵⁴⁾、bulk 原子が 3 価、表面原子が 2 価またはそれに近い状態である。これとまったく同じ価数の表面価数転移が YbAu₂ 中の Yb でも⁽⁵⁵⁾見出されている。希土類全般にわたっての検討⁽⁵⁶⁾も行われており、それによると Sm, Eu, Yb で表面価数転移のおこる可能性がある。4f 準位と伝導帯との混成を考えると、整数の価数でない状態も十分予想される。圧力を加えたり温度を上げて表面の価数転移を見るような実験は行われていないようである。表面価数転移はいわゆる dense Kondo 系の一面を示しており、その意味でも興味のある現象である。

11. ま と め

3~5 節では筆者のかかわった問題を述べ、6~10 節ではその他の種々の問題をかけ足でお話した。Pr 金属の表面磁性や表面偏析の問題は表面の原子対の相互作用の変化として考えられているが、Cr 金属の表面磁性や表面再配列については電子論の段階で議論され両者は共通して電子の表面状態に起因している。表面の現象の説明はできるだけ電子論まで到達することが望まれるが、そこで大変有用なのは良く知られた密度汎関数の方法^{(57)~(59)}であろう。さらに表面の相転移を議論するときに 2 次元性を重視すれば、オーダー・パラメーターの次元性が大切であることは 4, 5 節で述べた。

6~10 節では述べなかった問題が幾つか残されている。超伝導の表面の問題は臨界磁場 H_{c3} と関連して⁽⁶⁰⁾よく理解されている。表面や界面での Roughening 転移、Wetting 転移なども議論されている。また、金属表面の酸化の問題⁽⁶¹⁾も表面相転移と見なせるかも知れない。な

ぜなら、温度が余り高くないとき、被覆度をある程度大きくしないと酸化が進行しないからである。

かなり筆者の独善的な解説になってしまったかも知れないが、十分な批判精神をもって読んで下さることを願っている。

文 献

- (1) T. Murao : J. Phys. Soc. Jpn., 54(1985), 2620.
- (2) T. Murao : Prog. Theor. Phys. Suppl., No.80(1984), 139.
- (3) T. Murao : J. Phys. C16(1983), 335, およびその中の文献を見よ。
- (4) K.A. McEwen and W.G. Stirling : J. Phys., C14(1981), 157 および私信。
- (5) H.B. Möller, J.Z. Jensen, M. Wulff, A.R. Mackintosh, O. D. McMaster and K.A. Gschneidner : Phys. Rev. Lett., 49(1982), 428.
- (6) I. Peschel and P. Fulde : Z. Physik., 259(1973), 145.
- (7) 河原崎修三 : 日本物理学会誌, 40(1985), 195.
- (8) J.B. Hastings, G. Shirane and S.J. Williamson : Phys. Rev. Lett., 43(1979), 1249.
- (9) J.B. Hastings, Y. Fujii, G. Shirane and S.J. Williamson : Phys. Rev., B28(1983), 322.
- (10) R.N. Bhatt and W.L. McMillan : Phys. Rev., B14(1976), 1007.
- (11) B.I. Halperin and C.M. Varma : Phys. Rev., B14(1976), 4030.
- (12) L.E. Klebanoff, S.W. Robey, G. Liu and D.A. Shirley : Phys. Rev., B30(1984), 1048 ; Phys. Rev., B31(1985), 6379.
- (13) G. Allan : Surf. Sci., 74(1978), 79.
- (14) D.R. Grempel : Phys. Rev., B24(1981), 3928.
- (15) L. Liebermann, J. Clinton, D. M. Edwards and J. Mathon : Phys. Rev. Lett., 25(1970), 232.
- (16) S. Shinjo, T. Matsuzawa, T. Takada, S. Nasu and Y. Murakami : J. Phys. Soc. Jpn., 35(1973), 1032.
- (17) M. Landolt and M. Campagna : Phys. Rev. Lett., 38(1977), 663.
- (18) M. Sato and K. Hirakawa : J. Phys. Soc. Jpn., 39(1975), 1467.
- (19) D. Weller, S.F. Alvarado, W. Gudat, K. Schröder and M. Campagna : Phys. Rev. Lett., 54(1985), 1555.
- (20) D.R. Grempel and S.C. Ying : Phys. Rev. Lett., 45(1980), 1018.
- (21) R. Meservey, P.M. Tedrow and V.R. Kalvey : Solid State Comm., 36(1980), 969.
- (22) G. Bergmann : Phys. Rev. Lett., 41(1978), 264.
- (23) J.P. McTague and M. Nielsen : Phys. Rev. Lett., 37(1976), 596.
- (24) S. Gregory : Phys. Rev. Lett., 40(1978), 723.
- (25) A.I. Ahonen, T.A. Alvesalo, T. Haavasoja and M.C. Veuro : Phys. Rev. Lett., 41(1978), 494.
- (26) 高柳邦夫 : 固体物理, 21(1986), 220.
- (27) M.K. Debe and D.A. King : J. Phys., C10(1977), L303.
- (28) T.E. Felter, R.A. Barker and P.J. Estrup : Phys. Rev. Lett., 38(1977), 1138.
- (29) J.E. Inglesfield : J. Phys., C11(1978), L69.
- (30) E. Tosatti : Solid State Comm., 25(1978), 637.
- (31) H. Krakauer, M. Posternak and A.J. Freeman : Phys. Rev. Lett., 43(1979), 1885.
- (32) K. Terakura, I. Terakura and Y. Teraoka : Surf. Sci., 86(1979), 535.
- (33) I. Terakura, K. Terakura and N. Hamada : Surf. Sci., 103(1981), 103.
- (34) M. Weinert, A.J. Freeman and S. Ohnishi : Phys. Rev. Lett., 56(1986), 2295.
- (35) S.C. Ying and L.D. Roelofs : Surf. Sci., 125(1983), 218.
- (36) D.M. Butler, J.A. Litzinger and G.A. Stewart : Phys. Rev. Lett., 44(1980), 466.
- (37) D.E. Moncton, P.W. Stephens, R.J. Birgeneau, P.M. Horn and G.S. Brown : Phys. Rev. Lett., 46(1981), 1533.
- (38) F.F. Abraham, S.W. Koch and W.E. Rudge : Phys. Rev. Lett., 49(1982), 1830.
- (39) V.S. Sundaram, R.S. Alben and W.D. Robertson : Surf. Sci., 46(1974), 653.

- (40) T.M.Buck, G.H.Wheatley and L.Marchut : Phys. Rev. Lett., 51(1983), 43.
- (41) P.Wynblatt and R.C.Ku : Surf. Sci., 65(1977), 511.
- (42) C.R.Helms : Surf. Sci., 69(1977), 689.
- (43) J.L.Morán-López and L.M.Falikov : Phys. Rev., B18 (1978), 2549.
- (44) J.Vrijen and S.Radelaar : Phys. Rev., B17(1978), 409.
- (45) K.Watanabe, M.Hashiba and T.Yamashina : Surf. Sci., 61(1976), 483.
- (46) H.H.Brongersma, M.J.Sparnaay and T.M.Buck : Surf. Sci., 71(1978), 657.
- (47) G.C.Nelson : Surf. Sci., 59(1976), 310.
- (48) Y.S.Ng, T.T.Tsong and S.B.McLane : Phys. Rev. Lett., 42(1979), 588.
- (49) P. R. Webber, C. E. Rojas, P. J. Dobson and D. Chadwick : Surf. Sci., 105(1981), 20.
- (50) P.A.Dowben : Phys. Rev., B30(1984), 7278.
- (51) P.A.Dowben, M.Grunze and D.Wright : Surf. Sci., 134 (1983), L524.
- (52) R.G.Donnely and T.S.King : Surf. Sci., 74(1978), 89.
- (53) V.Kumar : Phys. Rev., B23(1981), 3756.
- (54) G.K.Wertheim and G.Crecelius : Phys. Rev. Lett., 40 (1978), 813.
- (55) G.K.Wertheim, J.H.Wernick and G.Crecelius : Phys. Rev., B18(1978), 875.
- (56) B.Johansson : Phys. Rev., B19(1979), 6615.
- (57) P.Hohenberg and W.Kohn : Phys. Rev., 136(1964), B864.
- (58) W.Kohn and L.J.Sham : Phys. Rev., 140(1965), A1133.
- (59) 密度汎関数の方法の要点は次に与えられている。
村尾 剛：固体物理学，共立出版社，(1985)，p.93.
- (60) M.Tinkham : *Introduction to Superconductivity*, McGraw-Hill, (1975), p.130.
- (61) T.Miyano, Y.Sakisaka, T.Komeda and M.Onchi : Surf. Sci., 169(1986), 197.

<新刊案内>

Metallographic Atlas of Powder Metallurgy

W.J.Huppmann, K.Dalal 共著

粉末冶金は、最近急速な技術的進歩もあって、先端的高性能材料や、それらの製品の有力な製造手段として注目されている。いま、まさにこの時機に本書が刊行されたことは、まことに時宜を得ているし、また粉末冶金の今後の発展にも計り知れぬ役割を果たすであろう。粉末冶金技術の発展の背景には、当然のことながら、長年にわたり原料粉から製品に至るさまざまな試料について、それらの組織を詳細に観察し、また研究し続けてきた多くの技術者や研究者の地道な努力がある。本書は、まさにその努力の結晶である。

著者は、いずれも西ドイツ最大の粉末冶金企業、Krebsöge社の社員であり、またMax-Planck金属研究所出身の金属学者で、社友や多くの知友の協力を得て、数年がかりで本書をまとめている。全編9章から成り、序章に続き、粉末冶金の工程、その製品の顕微鏡試料の作り方、掲載写真の索引方法などの解説章が置かれている。写真集は、第5章の粉末から始まり、第6章は焼結鋼を例として粉末冶金材料の組織と製造条件の関係、第7章は現用の代表的粉末冶金材料や製

品の組織、第8章は各種の処理を施した焼結材の組織、第9章は粉末冶金製品や材料に見られるさまざまな欠陥について、それぞれ系統的に編集されている。一部の試料については互に関連する一連の組織写真が掲載されているので、それらを通じて粉末冶金材料や製品特有の組織や製法との関係をよく把握することができる。掲載されている460葉余りの顕微鏡組織写真はどれも鮮明で仕上げが良く、技術的にもきわめて優れた組織写真集である。以上の内容からみて、本書は粉末冶金関係の仕事に携わるあらゆる人びとにとって不可欠のハンドブックといえよう。必ずしも個人で所蔵すべき書物とはいえないが、粉末冶金を専門にする人びとには、常に研究や討論の資料として活用できるし、また学生、その他粉末冶金の入門者には好個の教科書、あるいは参考書としても役立ち、きわめて利用価値の高い書物である。

(Y.M.)

[21×30cm 190頁 1986年 DM148.- Verlag Schmid GmbH.]