

第1回 2020/04/06

「表面物理」「表面物理特論」

東京大学工学部物理工学 大学院工学系研究科物理工学専攻

長谷川幸雄 教授 物性研究所 (ISSP)
hasegawa@issp.u-tokyo.ac.jp

福谷克之 教授 生産技術研究所 (IIS)
fukutani@iis.u-tokyo.ac.jp

Zoomの設定

私の画像の右上設定ボタン→ビデオの固定

こちらの画面を表示

画面上でカーソル移動 左上 「共有コンテンツに切り替えます」

共有画面(=講義資料)を表示

講義資料

ITC-LMSでダウンロードし、印刷して準備のこと

(物工教務室でも配布)

ところどころ空欄があるため、空欄に記入しながら聴講のこと

評価方法:レポート提出による

講義の項目

前半(福谷)

- ・表面科学の基礎とイントロダクション
- ・表面のマクロな性質: 表面エネルギー, 仕事関数
- ・表面における原子構造: 理想表面, 緩和と再構成
- ・表面構造を調べる実験方法
電子線回折, 走査トンネル顕微鏡
- ・表面の振動: 原子間力の起源と表面局在フォノン

後半(長谷川)

- ・表面電子状態: ショックレー状態, 鏡像状態, タム状態
- ・表面再構成の起源
- ・電子の局所状態密度: 表面バンドのナローイング
- ・吸着子の状態密度:
- ・表面での原子の運動

固体表面とは

表面: 物質内部(バルク)に対する言葉

表面の特徴

A. 固体(結晶)の表面

1. 結晶の持つ3次元的な対称性の変化

表面垂直方向の並進対称性が消失

表面平行方向の対称性が変化する場合もあり

→ 電子状態の縮退が解ける

／新しい電子状態の出現

2. 次元性の低下:

電子間の相関の増強



固体表面とは

表面の特徴

B. 異なる相の界面:

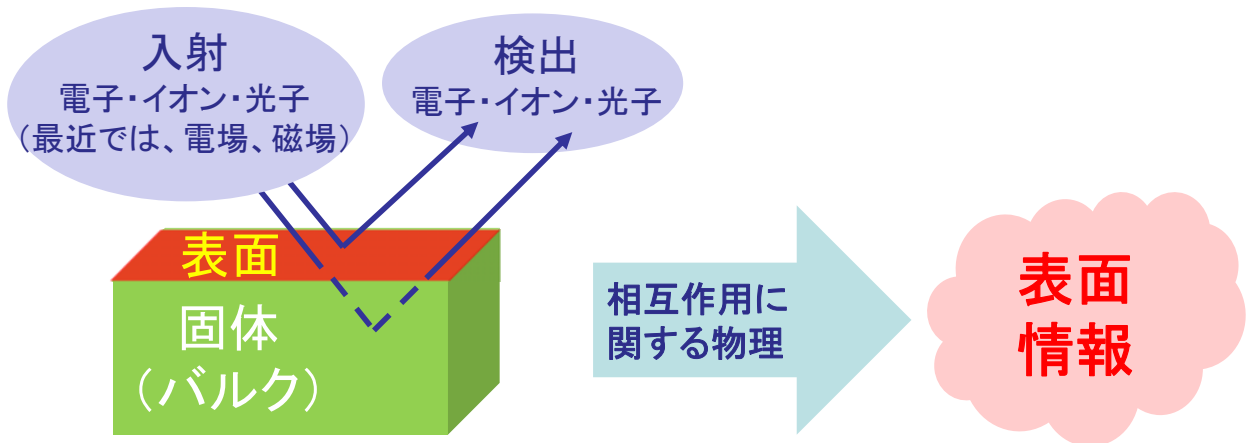
- ・固相-気相, 固相-液相
物質が光や粒子と相互作用する場
外界と物質・エネルギーを交換する場
- ・原子の運動の自由度が高い
- ・電子的視点
固体: 空間的に広がった状態=
原子・分子: 空間的に局在した状態=

→機能発現の“場”

電子デバイス, 化学反応, 結晶成長(新たな物質合成)

→電子(スピン), エネルギー, 物質 の制御

表面研究における解析手法



要求される条件

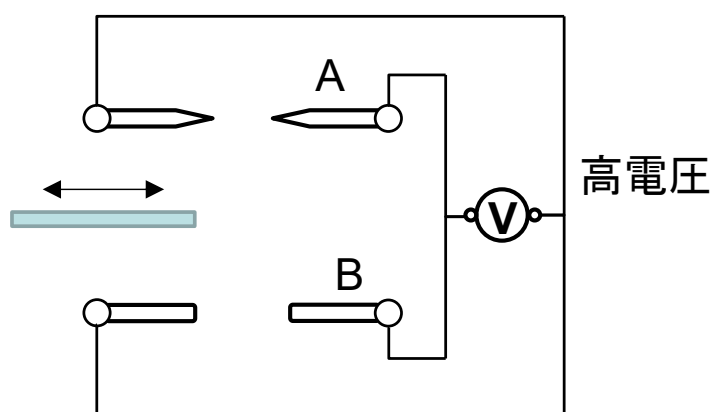
- ・ (バルクに対して)
- ・
- ・ (試料表面を汚さない)
超高真空対応 (10^{-5} Pa以下)

理論計算:
表面垂直方向の周期性
消失を考慮

「表面・界面の科学」に関わる歴史

| | |
|--------|---|
| 1839年 | W. Grove |
| 1887年 | H.R. Hertz |
| 1897年 | J.J. Thomson |
| 1905年 | A. Einstein |
| 1909年頃 | O.W. Richardson |
| 1910年頃 | F. Haber |
| 1918年頃 | I. Langmuir |
| 1926年 | L.V.de Broglie |
| 1927年 | C.J. Davisson, G.P. Thomson, S. Kikuchi |
| 1930年頃 | E. Ruska |
| 1947年 | Brattain, Bardeen, Shockley |
| 1952年 | E.W. Muller |
| 1967年頃 | K. Siegbahn |
| 1980年 | K. von Klitzing |
| 1981年 | B. Binnig, H. Rohrer |
| 2007年 | G. Ertl |
| 2016年 | Thouless, Kosterlitz, Haldane |

H.R. Hertz の実験

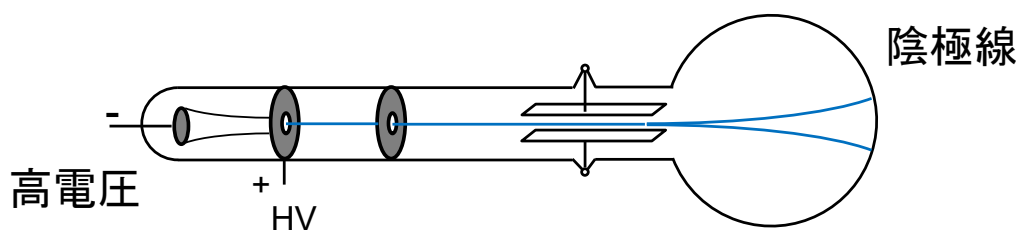


Aの放電



Bの放電を誘起

J.J. Thomson の実験 電子の発見



電子の粒子性

Davisson-Germer の実験

Diffraction of electrons by a crystal of Nickel

C. Davisson, L. H. Germer, Phys. Rev. 30, 705 (1927)



C. J. Davisson (左)

https://hr.wikipedia.org/wiki/Lester_Halbert_Germer

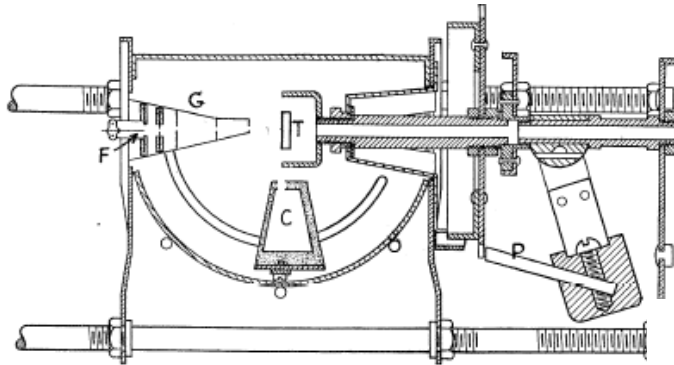
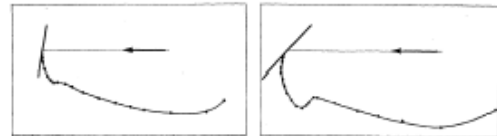
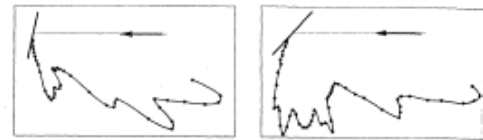


Fig. 2. Cross-sectional view of the experimental apparatus—glass bulb

結晶からの散乱角度分布



SCATTERING OF 75 VOLT ELECTRONS FROM A BLOCK OF NICKEL (MANY SMALL CRYSTALS)



SCATTERING OF 75 VOLT ELECTRONS FROM SEVERAL LARGE NICKEL CRYSTALS

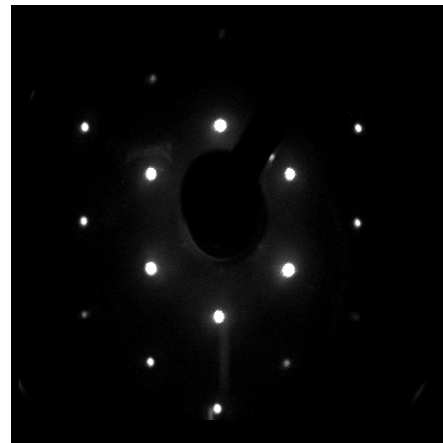
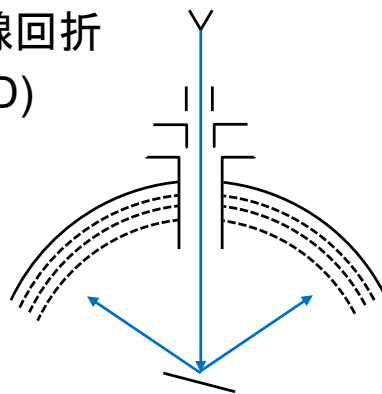
Fig. 1. Scattering curves from nickel before and after crystal growth had occurred.

電子の干渉に由来する極大を観測

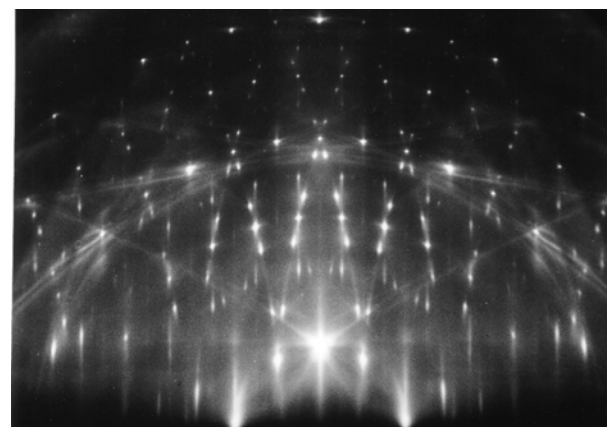
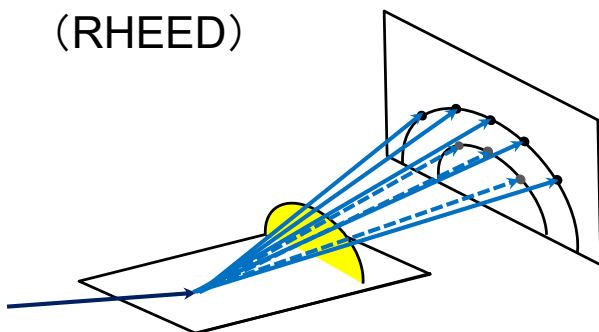
=

現在は... 表面の原子構造解析に利用

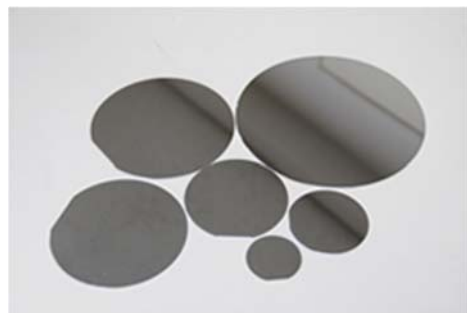
低速電子線回折 (LEED)



反射高速電子線回折 (RHEED)

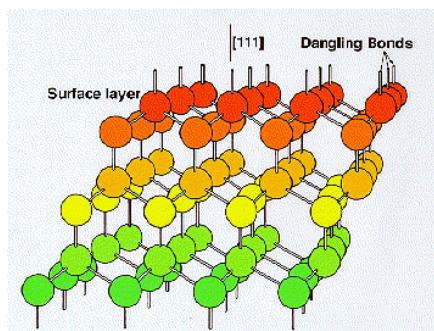


シリコン: 半導体

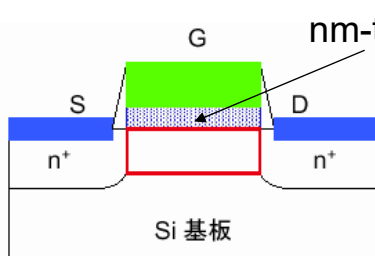


シリコンウェハー

ダイヤモンド構造



積層構造: 表面・界面

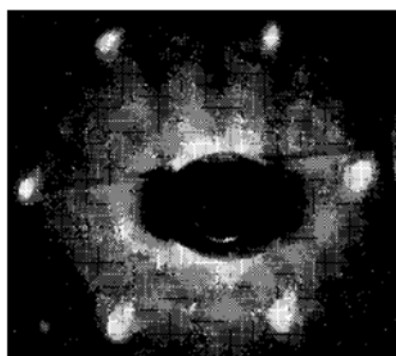


電荷の制御

- MOS transistor
- Photo/ particle detector
- Solar cell

シリコンの表面: 多彩な超周期構造

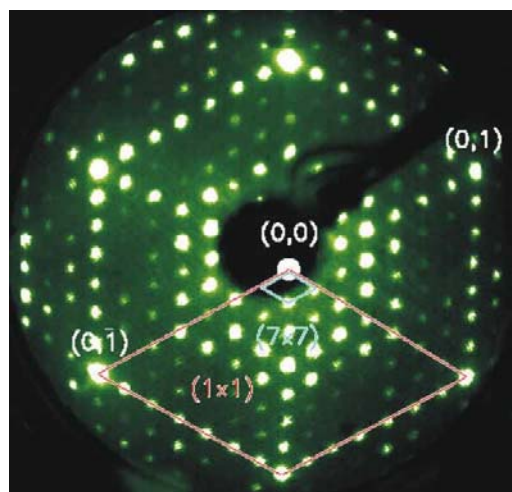
7倍の超周期構造の発見



J. J. Lander & J. Morrison,
J. Chem. Phys. 37 (1962) 729

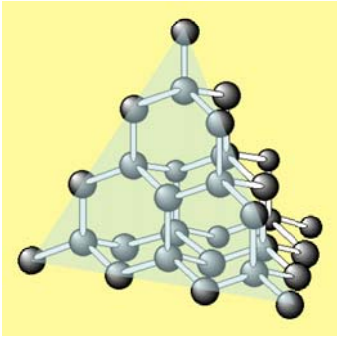
“表面は
中とは違う“

表面では平行方向の
周期性が変化する場合がある

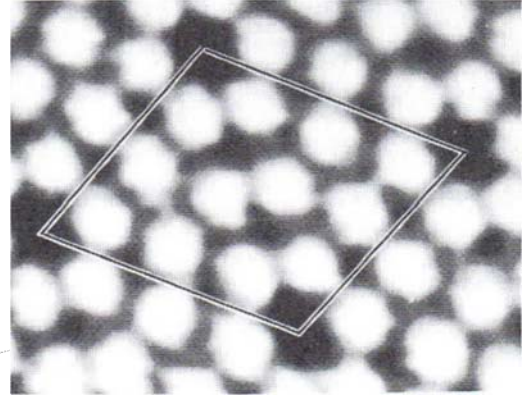
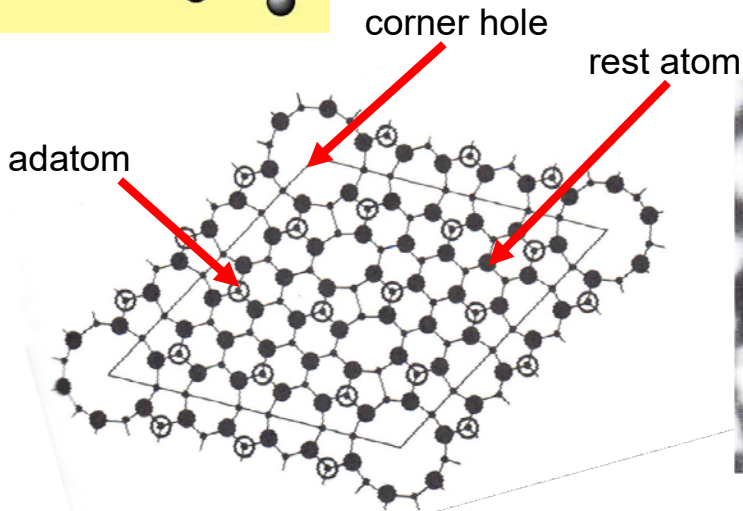


(観測技術の進歩)

Si(111)-7x7表面



基本構造として2倍周期が存在



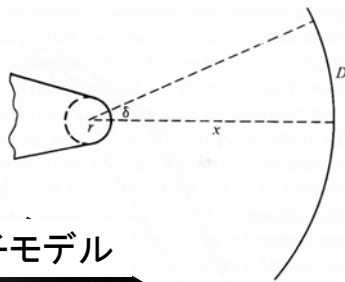
Dimer-Adatom-Stacking fault モデル
(K. Takayanagi et al.)

アダトムの原子間隔: 0.77nm

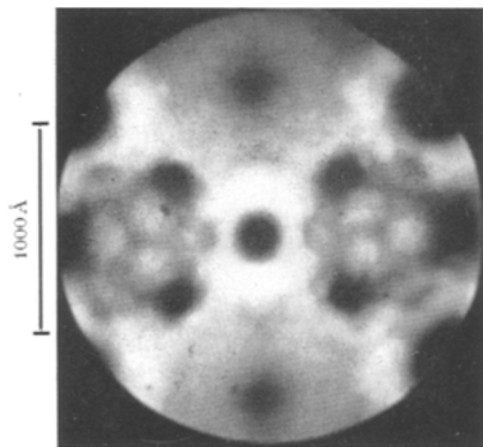
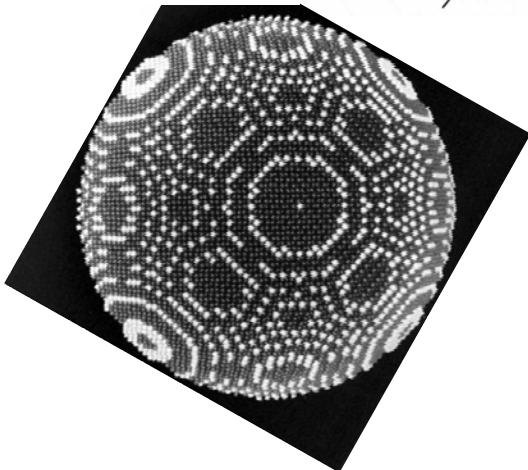
A. Zangwill, Physics at Surfaces (Cambridge U. Press, Cambridge, 1988)

電界放出

先端の鋭い針に高電圧(\sim kV)を印加 \rightarrow 電界集中
 \rightarrow 電子放出



針先の原子モデル

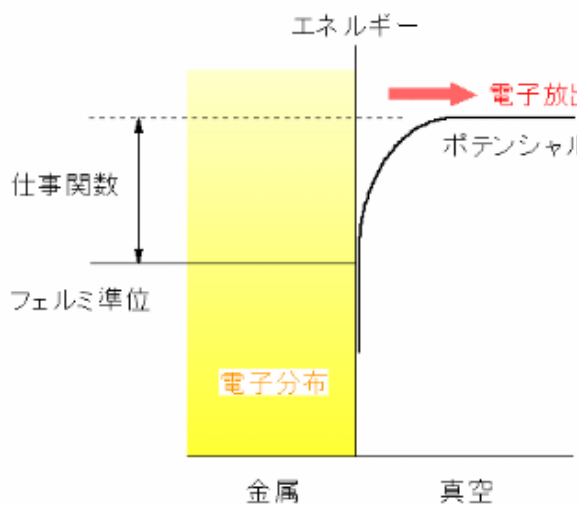


電界放出パターン

E.W. Muller, Z. Phys. 131, 136 (1951) Fig. 2

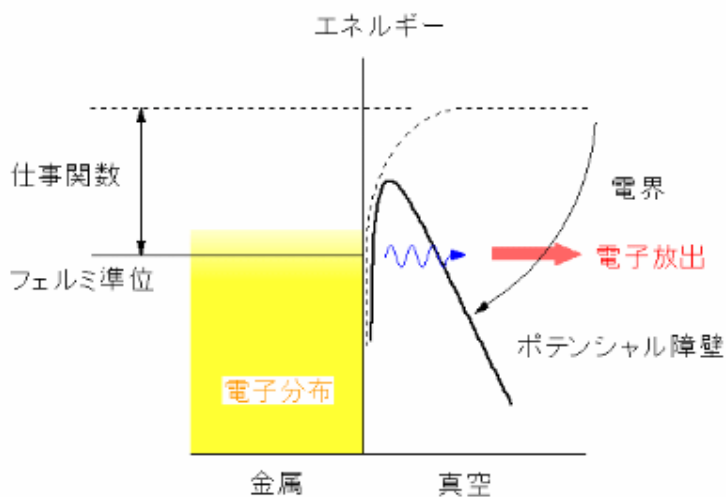
熱電子放出

高温: フェルミ準位より上に



電界放出

強電界: ポテンシャルの曲り



電子線源として利用 (TEM・SEMなど)

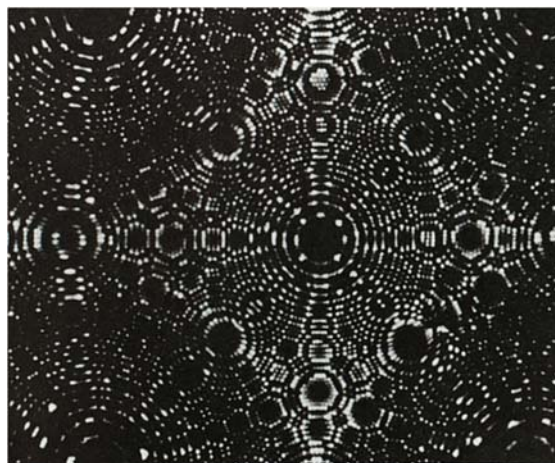
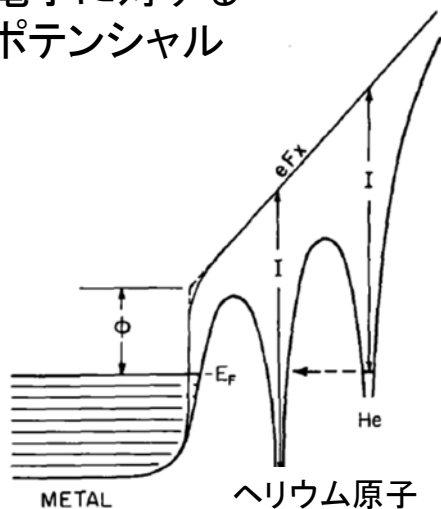
→ 仕事関数が低い指数面・材料が有利 LaB₆など

電界イオン顕微鏡 (FIM)

針に正の高電圧を印可:

電界放出とは異なる像が観測される

電子に対する
ポテンシャル

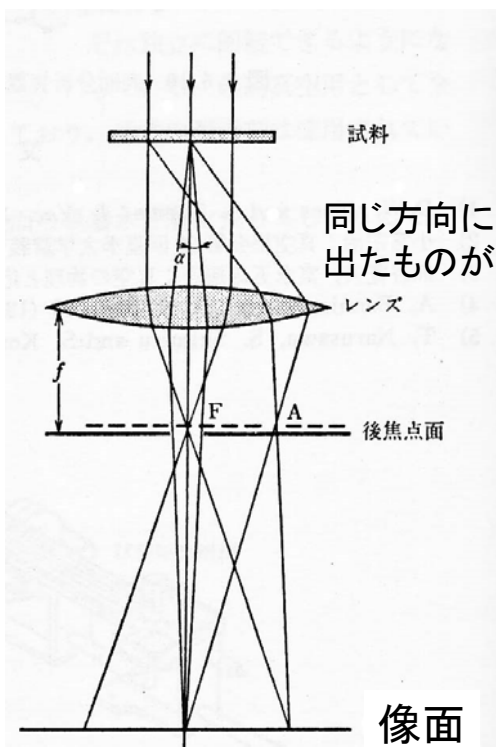


ヘリウムが表面でイオン化・針から反発

T.T. Tsong, Prog. Surf. Sci. 10, 165 (1980) Figs. 3, 4

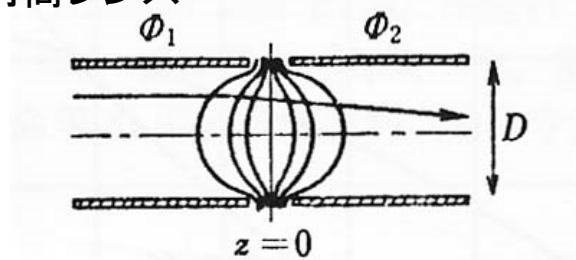
FIM像 針先の原子の観察に成功

顕微鏡の原理



荷電粒子に対するレンズ効果

円筒レンズ



電子顕微鏡の
発明
(Ernst Ruska)

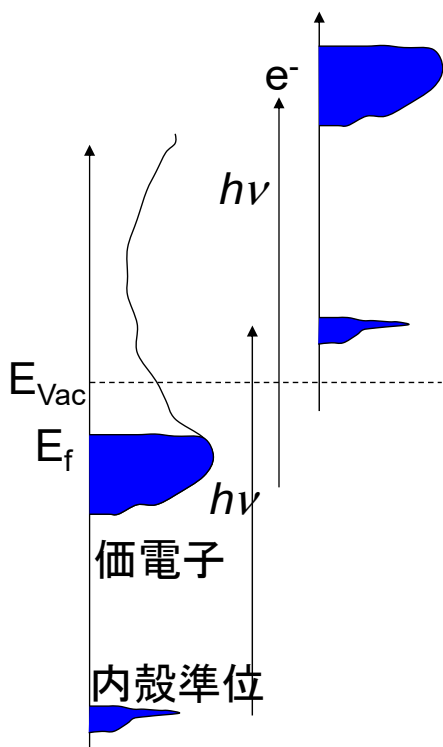


レンズの収差

収差のないレンズの発明(~2000年)

物の性質→電子の状態に由来

光電子分光：電子状態の測定



$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} - e\vec{A})^2 + V(\vec{r})$$

電磁場のもとで電子の遷移

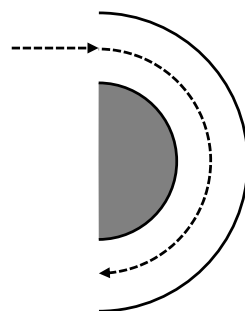
$$\text{電子放出確率} \propto \left| \langle \psi_f | \vec{A} \cdot \vec{p} | \psi_i \rangle \right|^2$$

✓ 実験： 電子のエネルギーを測定

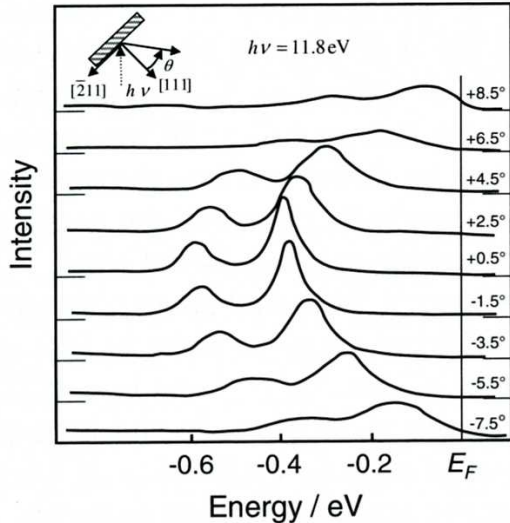
分光器：特定のエネルギーの電子が通過

半球型

荷電粒子を円運動



表面に局在する 2次元電子状態の存在

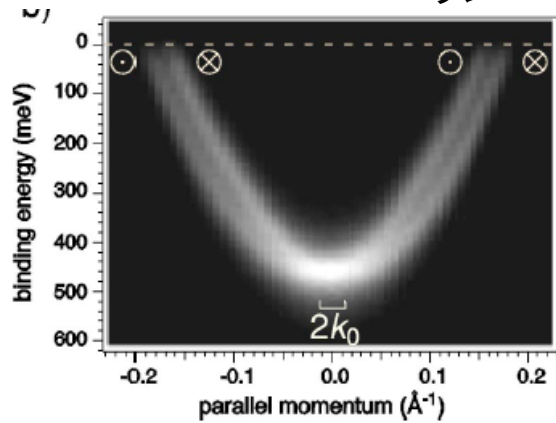


S.D. Kevan, PhysRevLett 50, 526 (1983) Fig.1

- バンドギャップ
- 表面ポテンシャル

空間反転対称性の破れによる

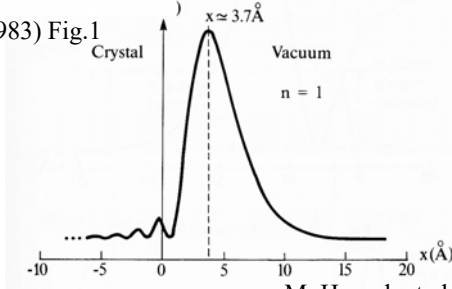
ラッシュバ効果



フェルミ面



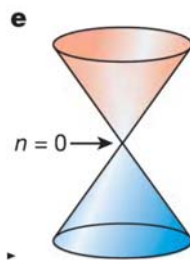
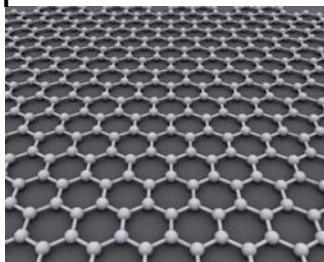
波動関数



M. Hoesch et al., Phys. Rev. B 69, 241401R (2004) Fig.1

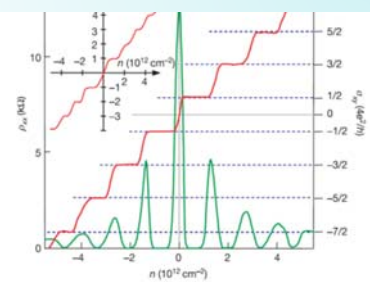
原子層物質

Graphene



炭素原子がハチの巣状に配列

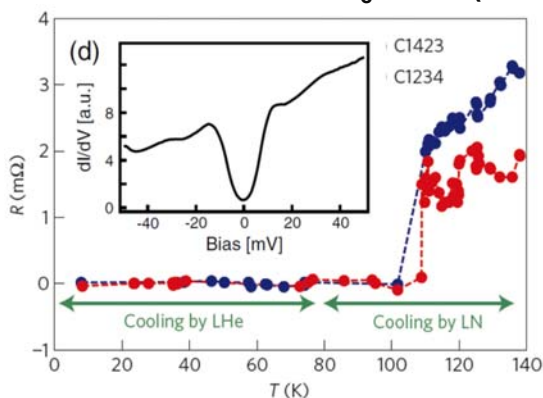
Quantum Hall effect



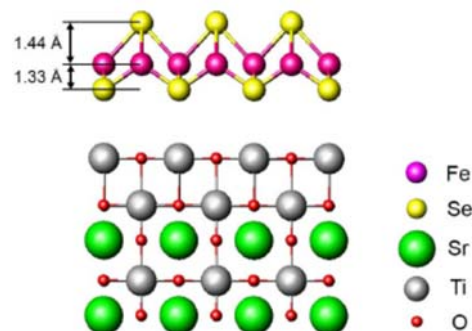
K.S. Novoselov et al., Nature 438, 197 (2005), Figs. 3, 4

単層 FeSe

Cf. $T_c = 8$ K (bulk)

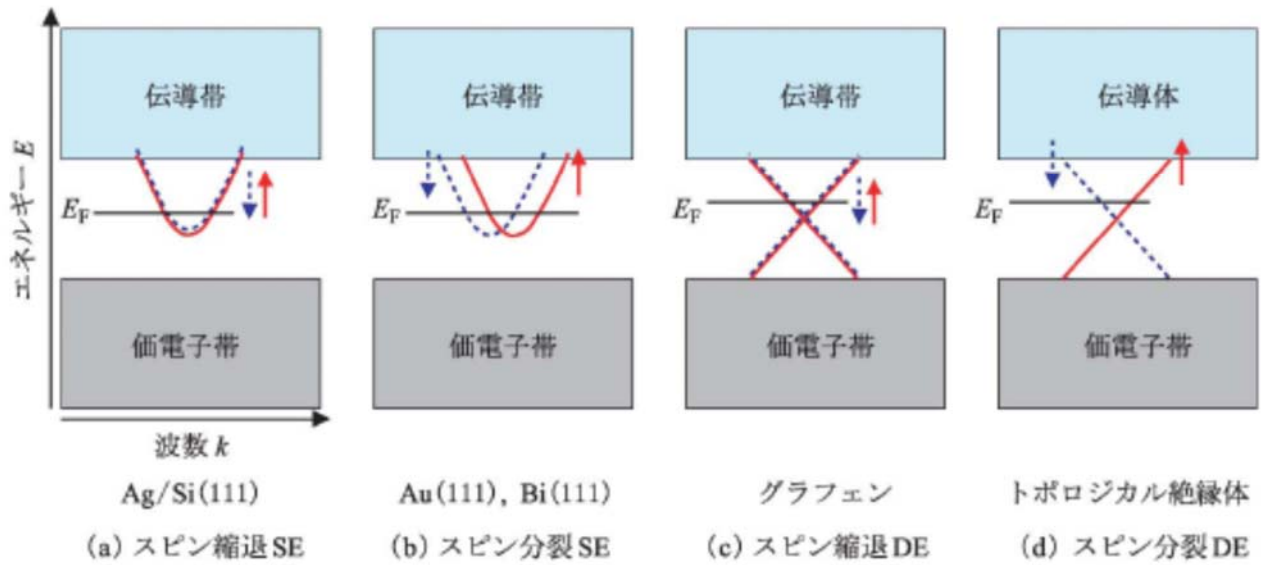


J.-F. Ge et al., Nat Mater 14, 285 (2015)



Y. Fukaya et al., JPCM 31, 055701 (2019)

トポロジカル絶縁体



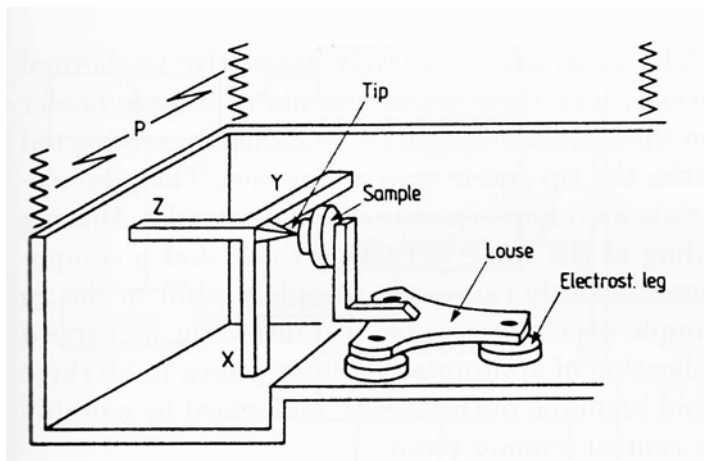
長谷川, 固体物理 53 (2018) 565

バルクは絶縁体: 対称性の要請から表面は金属

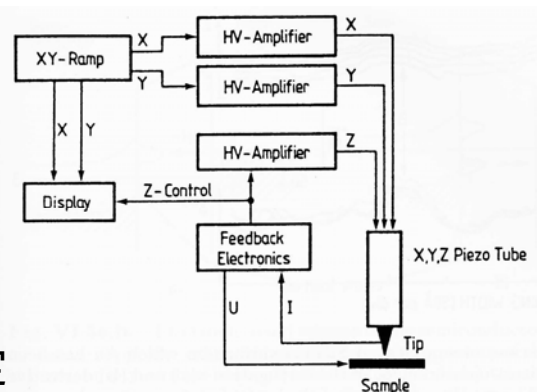
走査トンネル顕微鏡

Scanning Tunneling Microscope (STM)

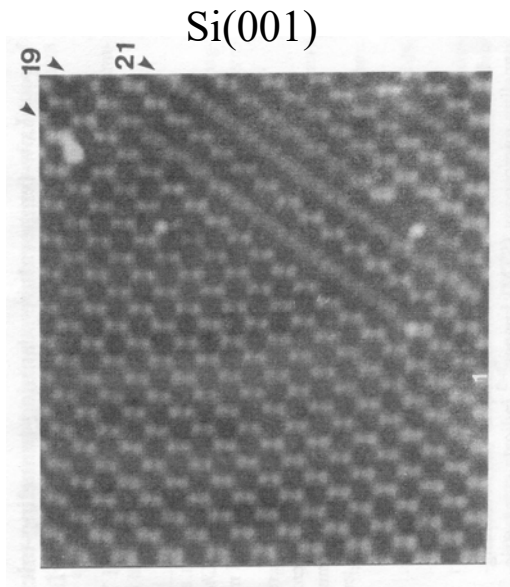
探針位置を圧電素子で精密制御



探針-試料間のトンネル電流を測定

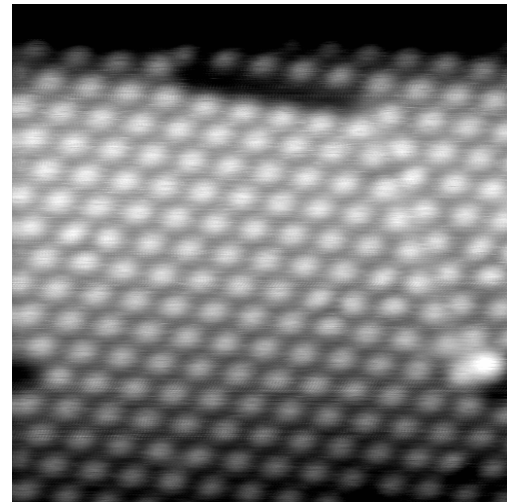


STM像の例



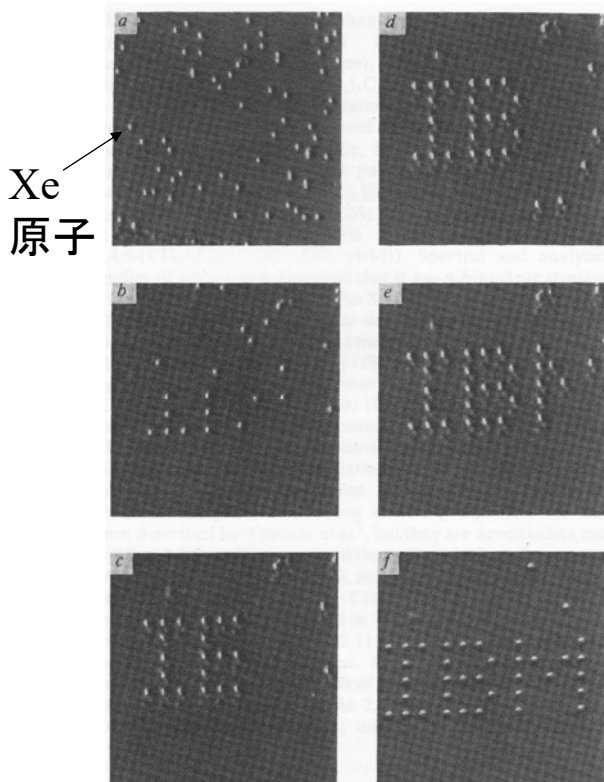
・超周期構造

Pt(111)-NO



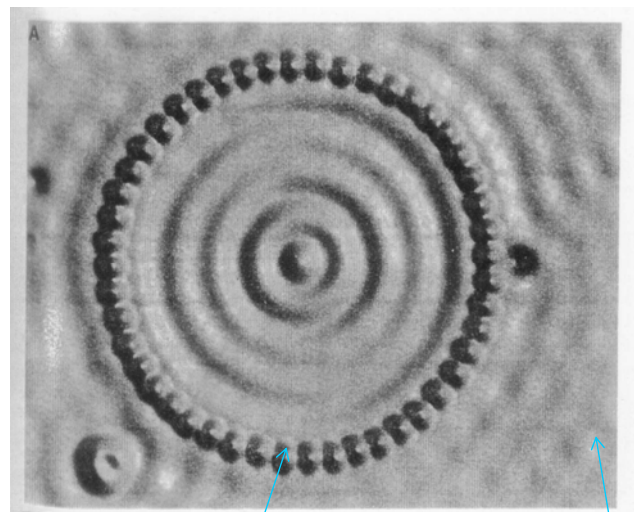
・吸着したNO分子が2倍周期で配列した様子が見える

原子の操作



D.M. Eigler et al., Nature 344, 524 (1990), Fig. 1

原子を円形に並べると



Fe原子(合計48個)

Cu表面

表面準位の実空間観測

M.F. Crommie et al., Science 262, 218 (1993), Fig. 2

走査トンネル分光

Scanning Tunneling Spectroscopy (STS)

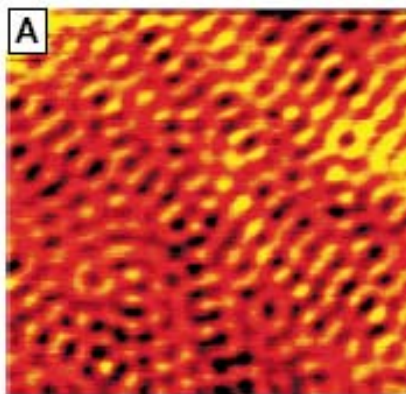
電流－電圧 (I-V) 特性

原子分解能で局所的な

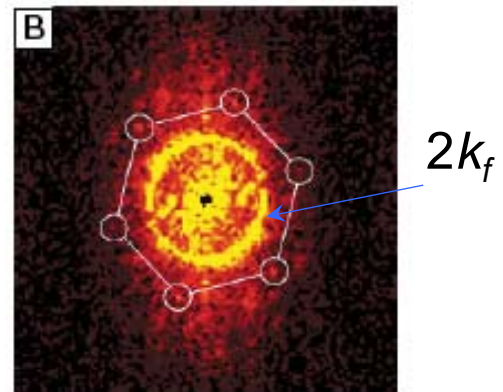
電子状態
振動状態
磁気状態 の測定が可能

e.g. 電荷密度波, 超伝導ギャップ
単分子の分子軌道・振動状態
磁性

フェルミ面の観測



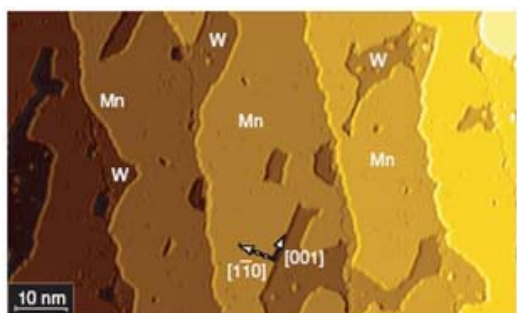
FT
→



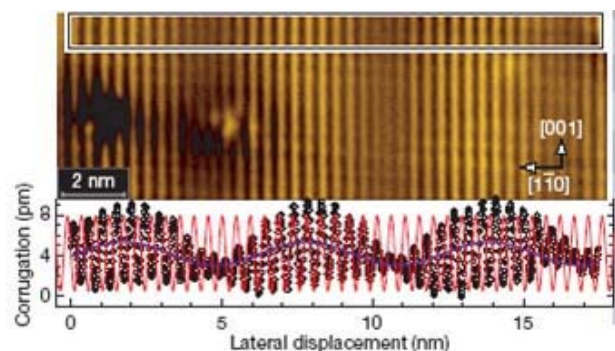
L. Petersen et al., Phys. Rev. B 57, R6858 (1998) Fig. 3

スピン分解計測

Mn/W(110)



ヘリカル磁性



M. Bode et al., Nature 447, 190 (2007), Fig. 2

表面・界面磁性

表面特有の電子状態

スピンの大きさ, スピン間相互作用, スピンの向き

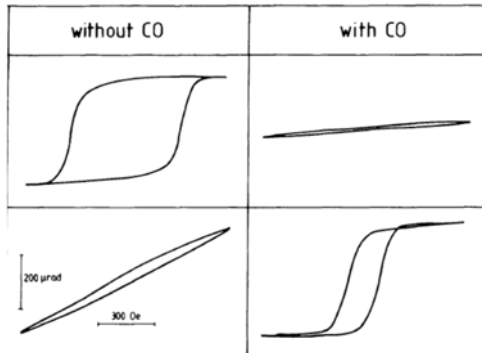
$$H = -J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (\text{界面相互作用の競合})$$

表面・界面特有の磁気構造の出現

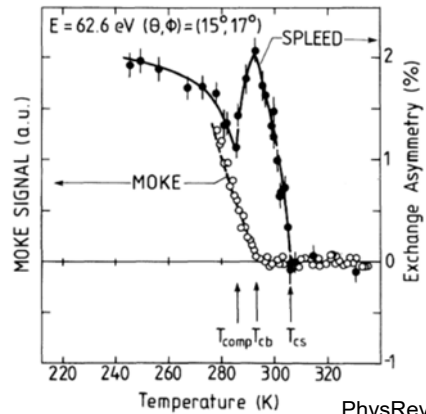
U. Gradmann, J. Magn. Magn. Mater. 100, 481 (1991).

Spin reorientation

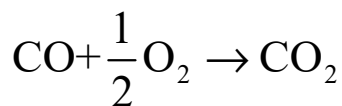
Fe(10 原子層)/Cu(100)



Gd(0001): 表面局在磁性



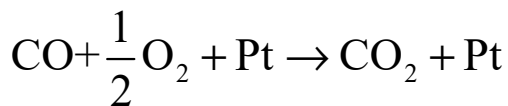
一酸化炭素の酸化反応



発熱反応であっても

活性化障壁 大
そのままでは反応しない

Pt表面では

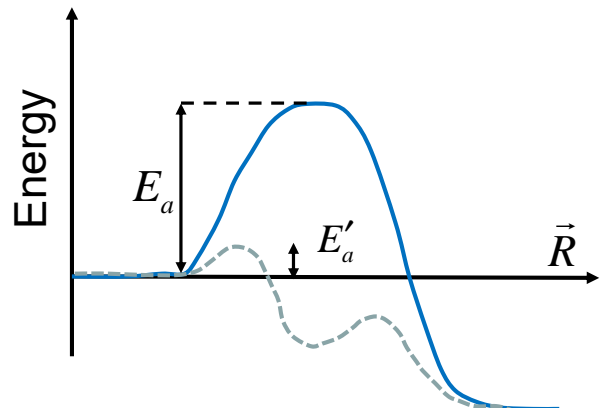


$$E'_a < E_a$$

化学過程: 原子の運動

ポテンシャルとダイナミクス

他の自由度との相関, トンネル効果等

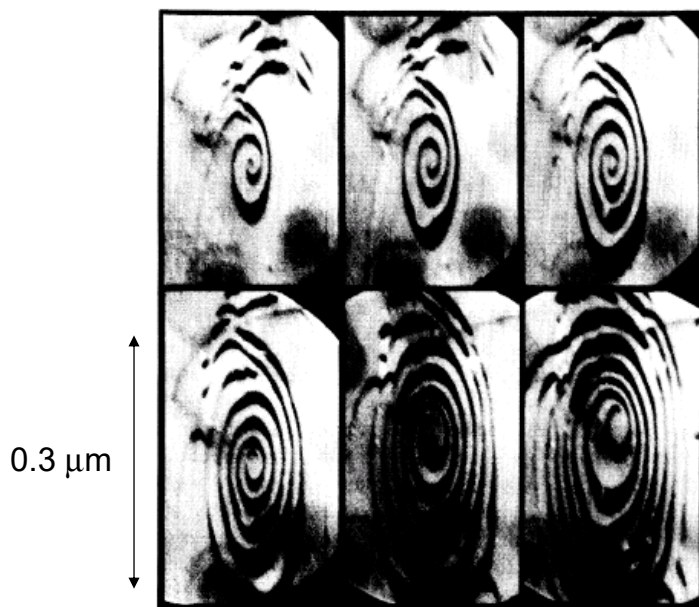


物理的観点から解明

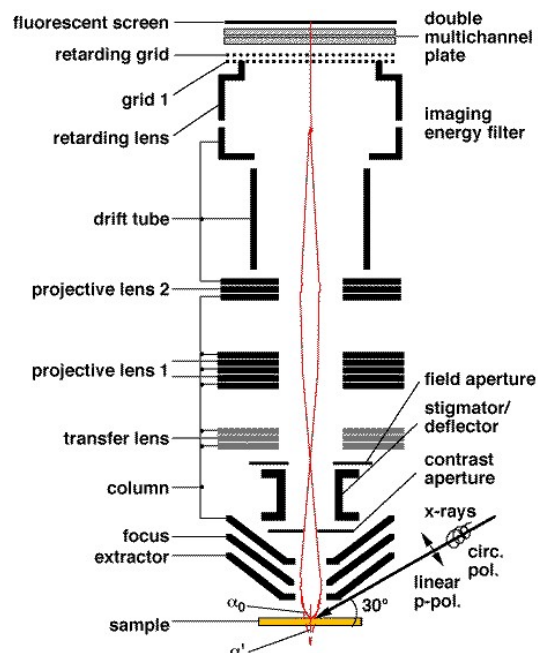
G. Ertl, Surf. Sci. 299, 742 (1994).

反応の空間パターン

光電子顕微鏡 (PEEM) (photoemission electron microscope)



仕事関数の違いをコントラスト
 O吸着: 暗い部分
 CO吸着: 明るい部分

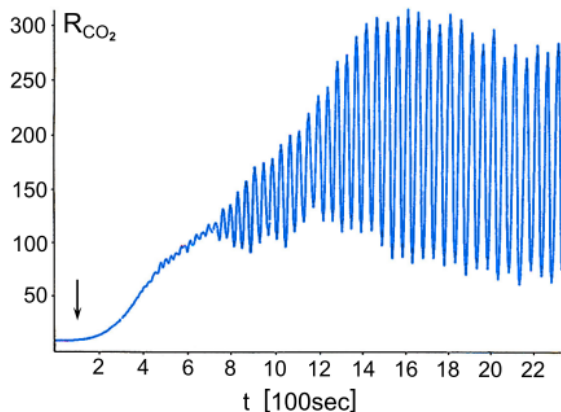


Phys.Rev.Lett. 65, 3013 (1990)

反応における振動現象



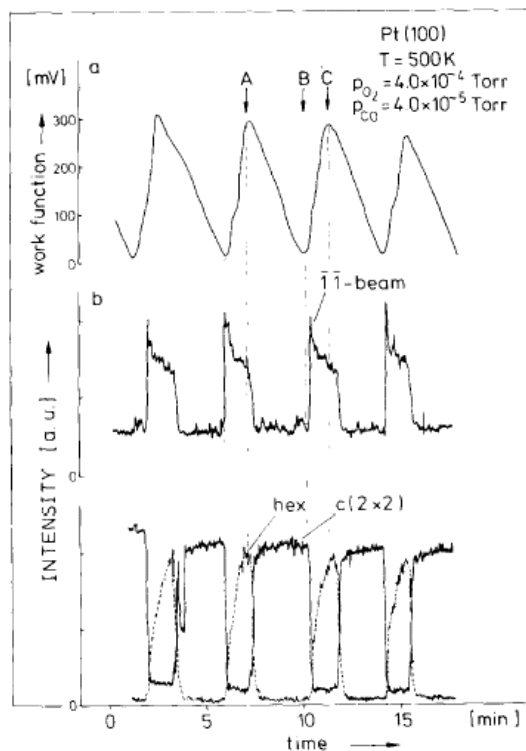
T=470K, 一定のガス圧



Surf. Sci. 77, 90 (1986)

- 複数の表面構造
- 粒子の拡散
- 系の非線形性

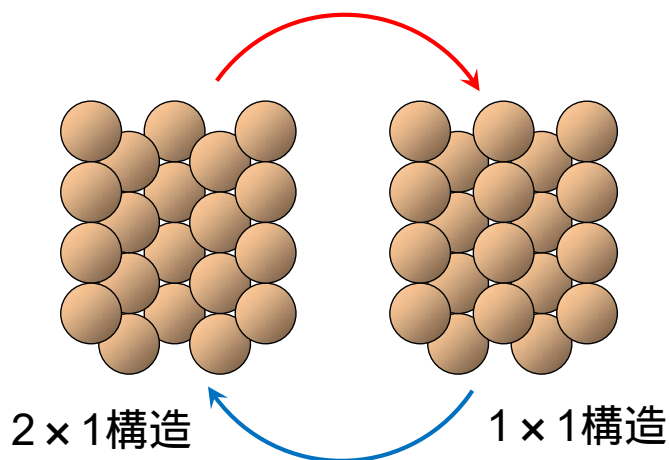
構造, 仕事関数の振動



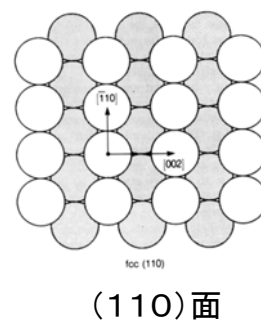
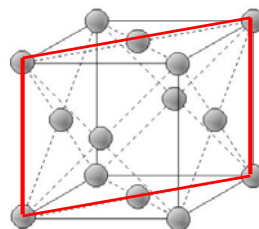
Surf. Sci. 134, L517 (1983)
 Phys.Rev.Lett. 65, 3013 (1990)

Pt(110)表面:2種類の構造の存在

COが来ると2x1から1x1へ



Oが来ると, COを減らす
2x1から1x1へ



CO: 1x1上の吸着のほうが安定

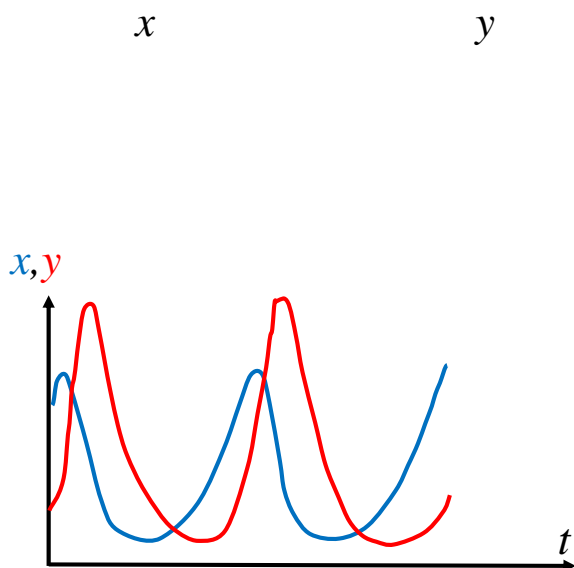
O: 1x1上での吸着確率が高い。
COと反応し、CO₂として脱離

Lotka-Volterra Model

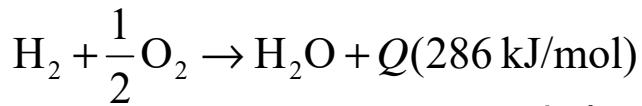
うさぎ(被食者) vs. 山猫(捕食者)

$$\frac{dx}{dt} = c_1 x - c_2 xy$$

$$\frac{dy}{dt} = c_3 xy - c_4 y$$



(cf. Nobel lecture by G. Ertl)



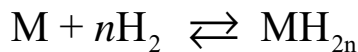
水素＝クリーンなエネルギー源

✓ 燃料電池：反応熱→発電

活性化障壁＝エネルギー損失

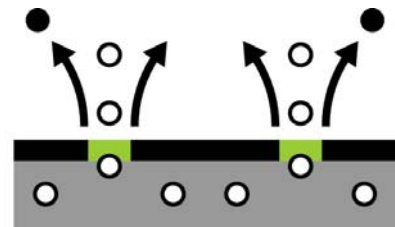
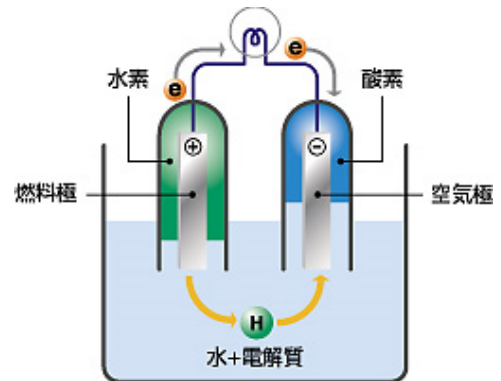
↓
表面の触媒機能

✓ 水素貯蔵：吸蔵合金



表面は水素の出入口

↓
表面による輸送制御



J. Phys. Chem. C 117, 9366 (2013); 119,11732 (2015)

対称性，次元性の低下

• 表面特有の構造，電子状態

異なる相間の界面

• 原子運動の自由度

• 電子，エネルギー，物質の移動・制御