

「表面物理」「表面物理特論」

表面のマクロな性質

- ・表面エネルギー

結晶の外形, 薄膜の成長様式, 核形成

- ・仕事関数

仕事関数の起源: 表面項とバルク項

結晶表面の原子配列

- ・単位胞と対称性

前回の繰り返し

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

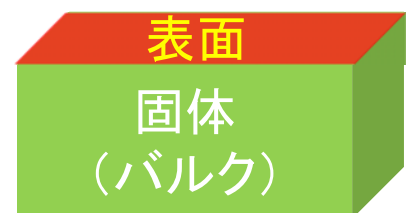
表面平行方向の対称性が変化する場合もあり

→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:

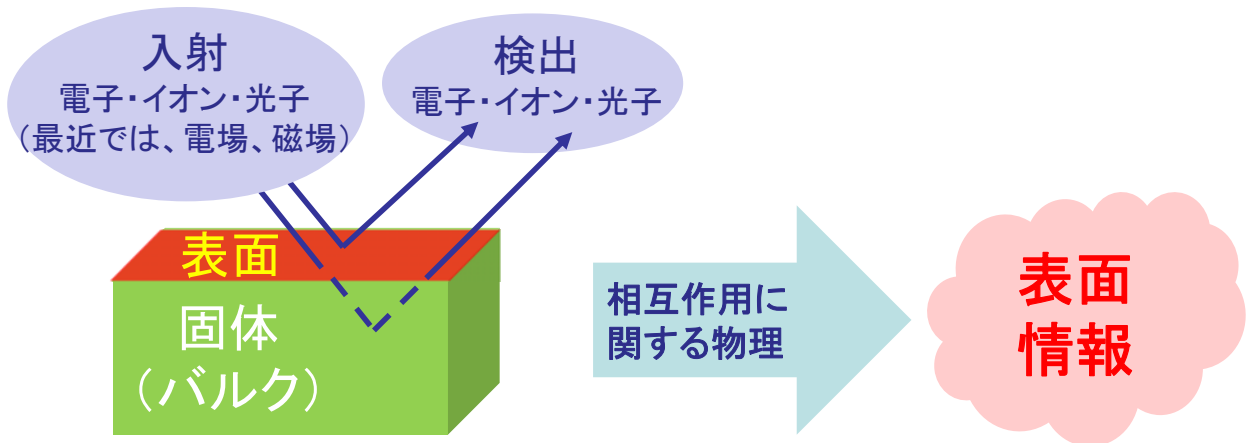
- ・固相－気相, 固相－液相
物質が光や粒子と相互作用する場
外界と物質・エネルギーを交換する場
- ・原子の運動の自由度が高い
- ・電子的視点
固体: 空間的に広がった状態＝
原子・分子: 空間的に局在した状態＝

→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)

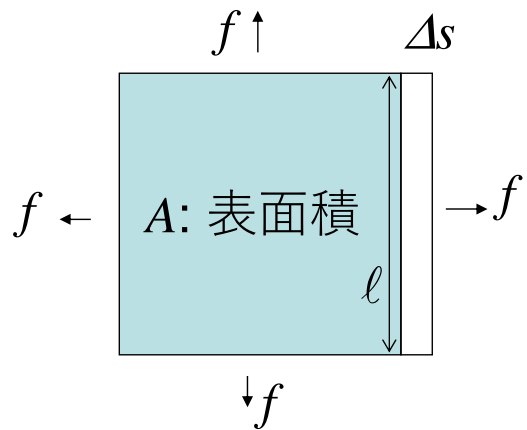
理論計算:
表面垂直方向の周期性
消失を考慮

表面エネルギーと表面張力: γ [J/m²]

- 仕事

$$\Delta F_s = f \Delta s =$$

表面張力



- 自由エネルギー

$$dF_s = \gamma dA + Ad\gamma$$

(1) $\frac{\partial \gamma}{\partial A} = 0$: 塑性変形

- ✓ 表面エネルギーの関与する現象

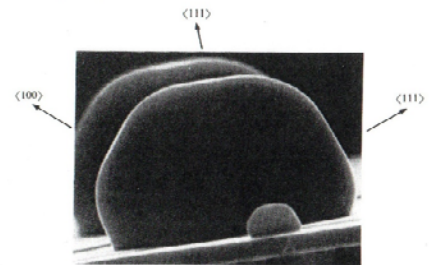
核形成, 結晶の外形, 薄膜の成長様式

(2) $\frac{\partial \gamma}{\partial A} \neq 0$: 弾性変形

結晶の外形

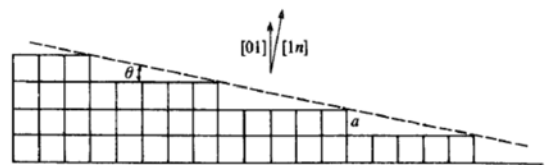
結晶の形は, 全表面エネルギー

$$\int_A \gamma dA$$



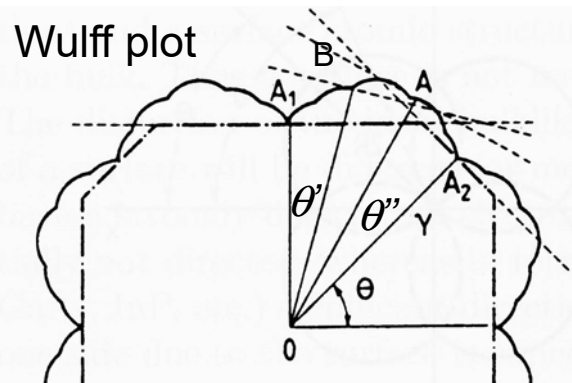
少し傾いた面の表面エネルギー

$$\gamma(\theta) = \cos \theta \left(\gamma_0 + \gamma_1 \frac{\tan \theta}{a} \right)$$



原点を中心に θ 方向の
表面エネルギー γ をプロット

各点への直線に
囲まれた部分



*任意の方向にどの面が現れるか?

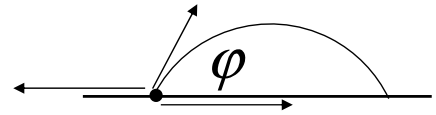
$$\gamma(A_1) / \cos \theta' < B \rightarrow$$

$$\gamma(A_2) / \cos \theta'' < B \rightarrow$$

薄膜の成長様式

表面エネルギー

γ_s : 基板, γ_F : 成長物, γ_{sF} : 界面



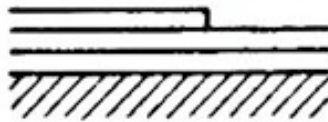
釣り合いの式

$$\gamma_s > \gamma_{sF} + \gamma_F$$

$$\gamma_s \approx \gamma_{sF} + \gamma_F$$

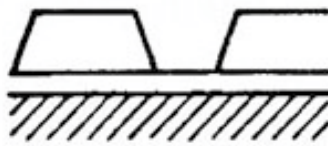
$$\gamma_s < \gamma_{sF} + \gamma_F$$

Layer growth



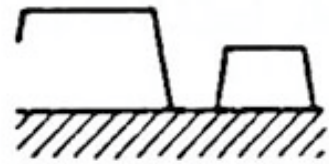
Frank-Van der Merwe type

Layer + Island



Stranski-Krastanov type

Island growth

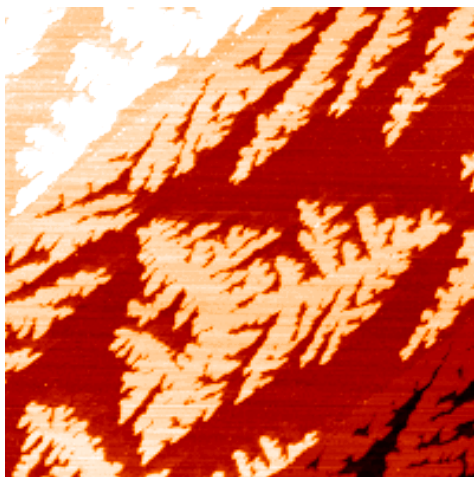


Volmer-Weber type

H. Lüth, Surfaces and Interfaces of Solid Materials (Springer, Berlin, 2001)

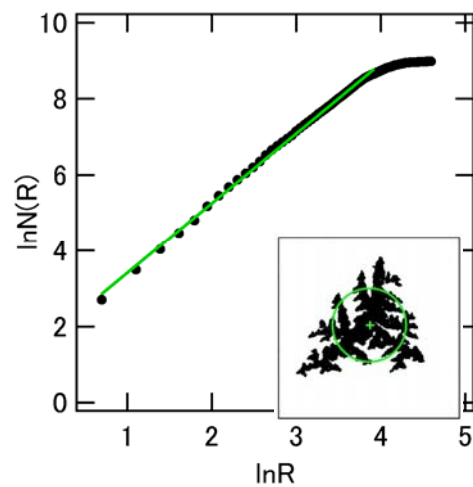
非平衡条件での成長

Auの2次元成長

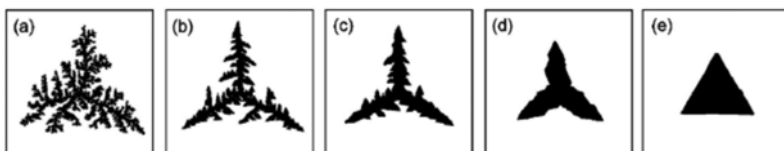


フラクタル

$$N(R) \propto R^D$$



← 原子の表面拡散 →



エネルギー的に安定でも速度が遅いと平衡に達成しない

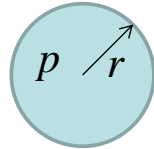
表面エネルギーのサイズ効果

J.S. Vermaak et al., Surf. Sci. 12, 128; Y. Yao, Surf. Sci. 636, 19

表面エネルギー: σ 小さな粒子は

半球を考え
縁での力のつり合い

$$2\pi r\sigma = \pi r^2 p$$



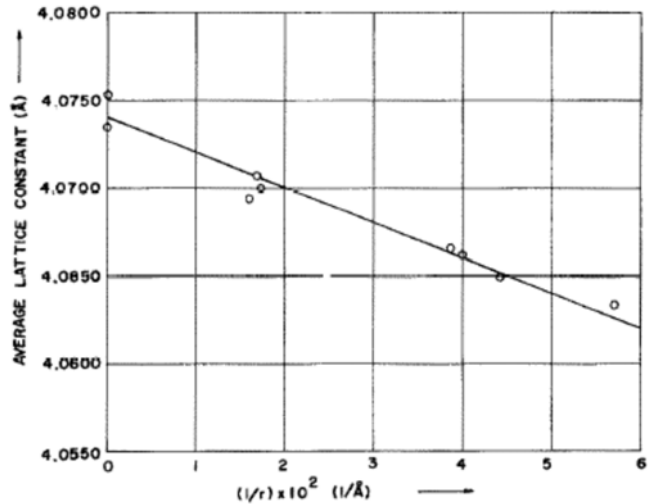
圧縮率 $K = -\frac{\Delta V}{pV}$

$$a \rightarrow a + \Delta a \Rightarrow V \rightarrow V + \Delta V$$

$$V + \Delta V = \frac{4\pi}{3}(a + \Delta a)^3$$



Au ナノ粒子の格子定数: a

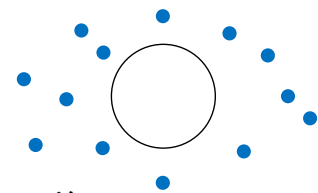


C.W. Mays et al, Surf. Sci. 12, 134 (1968) Fig. 1

核形成: 水蒸気 → 水滴

飽和蒸気圧: p_0

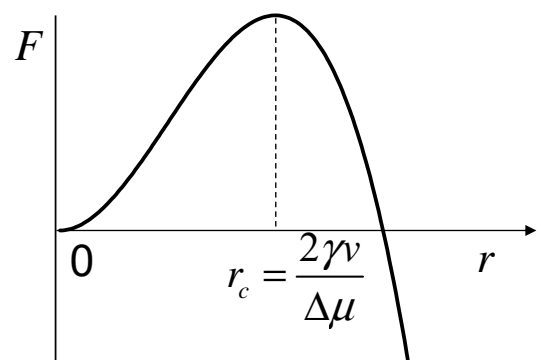
蒸気圧 $p(>p_0)$ のとき, 半径 r の水滴



v : 水1分子あたりの体積 $\Delta\mu$: 気液間の化学ポテンシャルの差

γ : 水滴の表面エネルギー

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3, S = 4\pi r^2$$



*熱力学の関係式から

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad V = \frac{nk_B T}{p}$$

$$\therefore \Delta G = \int_{p_0}^p \frac{nk_B T}{p} dp = nk_B T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

$$\Delta\mu = k_B T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

表面エネルギーの起源

表面を作るのに必要なエネルギー

= 表面を作る時, 切断する結合の数

1つの原子に着目し, 結合数を数える

格子定数 a , 1つの結合エネルギー ϕ

面心立方格子: 再近接結合数12

(100)面: 単位面積 a^2 , 原子数, 面内結合数, 面外

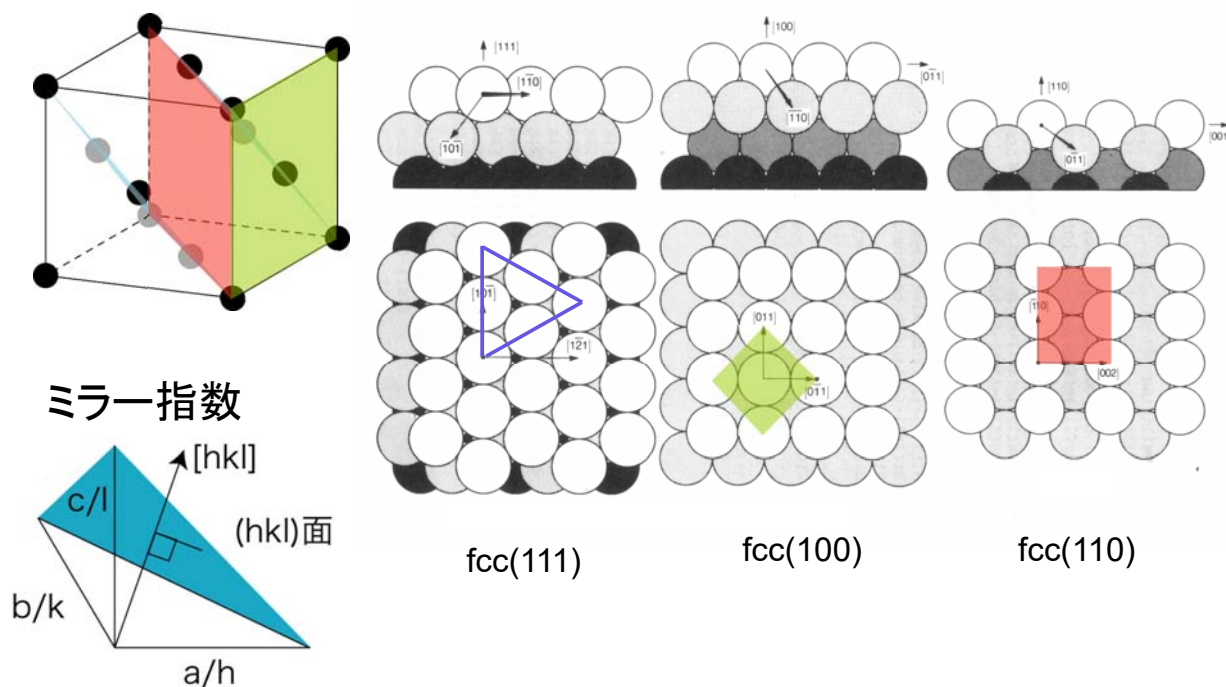
(111)面: 単位面積 $\sqrt{3}/4 a^2$, 原子数, 面内結合数, 面外

(110)面: 単位面積 $\sqrt{2} a^2$, 原子数, 面内結合数, 面外

$$\text{表面エネルギー} = \frac{1}{2} \frac{\text{原子数} \cdot \text{面外結合数}}{\text{単位面積}} \phi$$

$$\therefore (100) : (111) : (110) =$$

面心立方(fcc)格子の理想表面

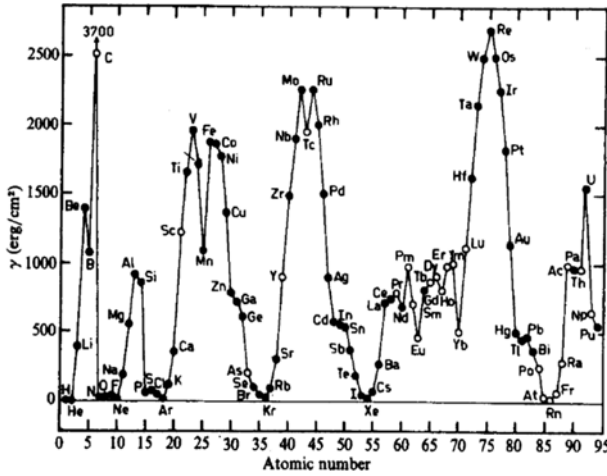


表面エネルギー

元素依存性(液体)

面方位依存性

(mJ/m²)



	Expt.	γ (110)	γ (100)	γ (111)
Al	980 ^a	933	855	634
Ni	2280 ^e	2359	2212	2059
Cu	1790 ^e	1607	1504	1387
Rh	2659 ^e	2381	2481	2233
Pd	2000 ⁱ	1747	1645	1529
Ag	1140 ^k	1125	1042	977
Ir		2965	2898	2506
Pt	2490 ^j	1934	1778	1694
Au	1506 ⁱ	1321	1261	1194
Ca	490 ^p	477	426	377
Sr	430 ^p	433	374	316
Pb	534 ^q	532	476	405
Ce		797	697	586
Yb	500 ^p	527	491	248

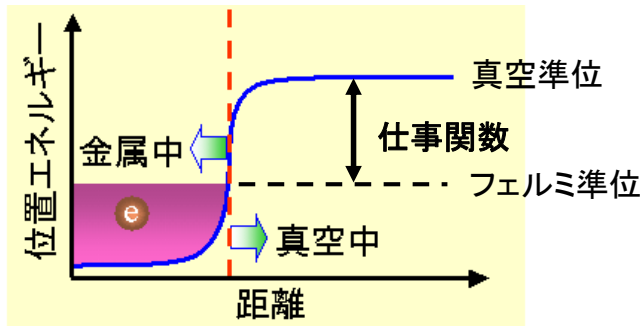
A. Zangwill, Physics at Surfaces (Cambridge U. Press, Cambridge, 1988)
W.R. Tyson et al., Surf. Sci. 62, 267 (1977)

H.W. Sheng et al., PhysRevB.83.134118 (2011)

*結合の切断で見積もられる表面エネルギーは

仕事関数 ϕ

・物質表面から電子を1個取り出すのに必要なエネルギー
のエネルギー差

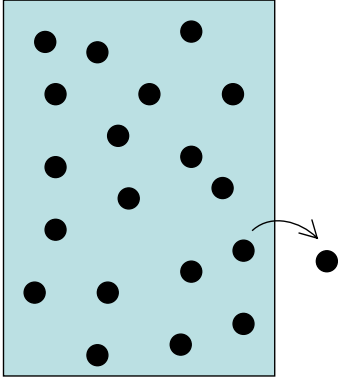


注)
内部ポテンシャル
(平均内部電位)
との相違

例: 光電効果
放出される電子の最大エネルギー

電子が物質内に居る2つの要因:
(交換相関相互作用)と (電荷二重層)

考えるモデル: ジェリウムモデル



- ・ 一様な正電荷の中に
- ・ 金属中の電子の振る舞いを考える際の最も単純なモデル
- ・ 電子密度により物性が決まる

自由電子1個が占める
体積(球)の半径: r_s

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{\rho} \quad r_s = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi\rho}}$$

✓ ジェリウムモデルで、仕事関数を考察

塚田捷, 表面物理入門(東京大学出版会, 1989)

電子の感じるポテンシャル

$$V_{eff}(\rho^-, \vec{r}) = -e^2 \int \frac{\rho^+(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + e^2 \int \frac{\rho^-(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$$

イオンポテンシャル
(正電荷からのポテンシャル)

ハートレーポテンシャル
(電子によるポテンシャル)

平均された一様な電子分布しか考えなければ、

相関相互作用

電子が、クーロン相互作用によってお互いに避けあうように振舞うことにより、得をするクーロンエネルギー
(反平行スピンの電子間にも及ぼされる)

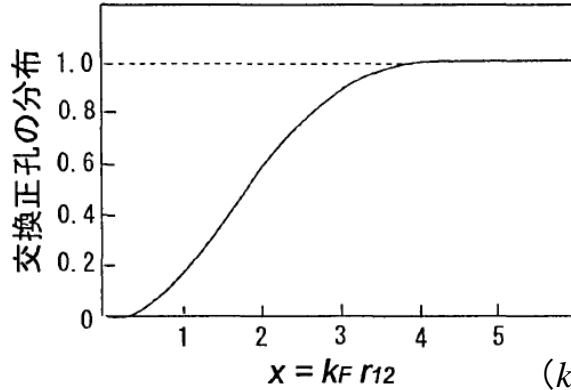
交換・相関相互作用 → 電子の周囲に有効的に

交換相互作用(交換ポテンシャル)

粒子の入れ替えに対して、波動関数が反対称となることに由来
 スピンが平行な場合と反平行である場合のエネルギー差

$$J = \int \int \phi_1^*(\mathbf{r}_1)\phi_2^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{\alpha|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

1つの電子に着目(上向きスピン)



(k_F が電子密度や r_s に依存)

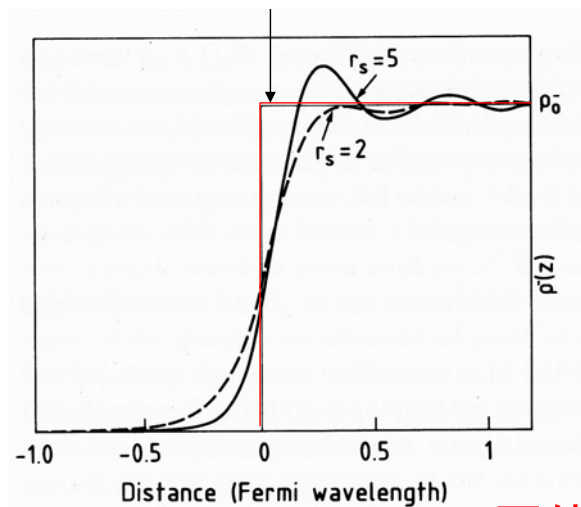
パウリ排他律により、同じ向きスピンの電子が排除される(交換正孔)
 その分、クーロンエネルギーが得する効果。

電気二重層の効果(表面項)

表面の電荷分布 + 電荷

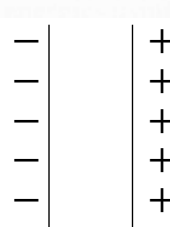
電子密度は急には変わらない

$$p = \frac{\hbar}{i} \nabla$$



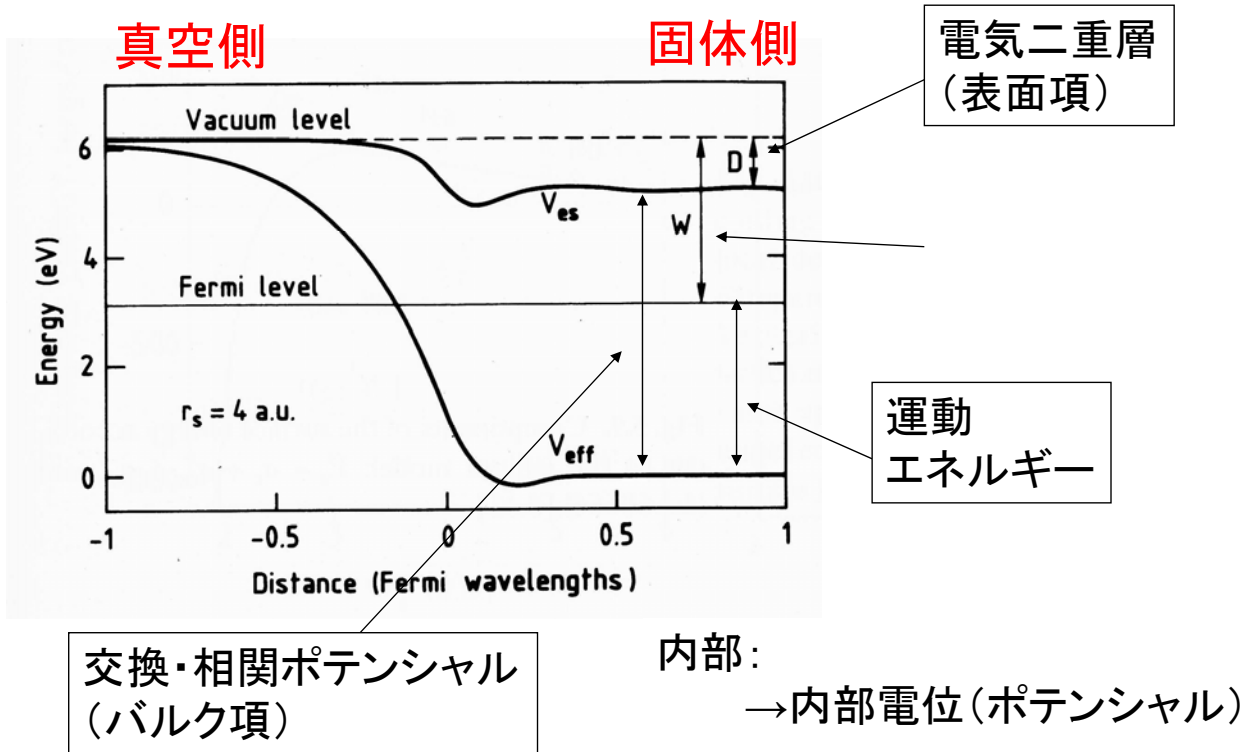
電気二重層

真空側



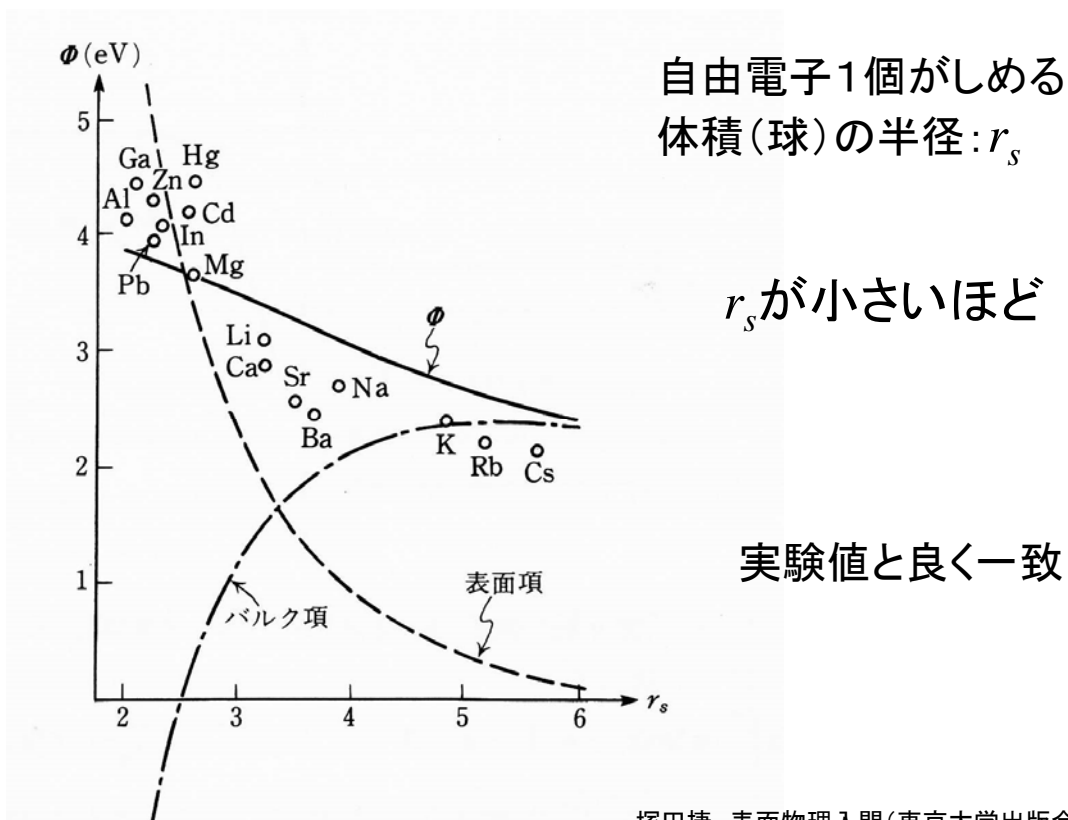
固体側

表面近傍のポテンシャル



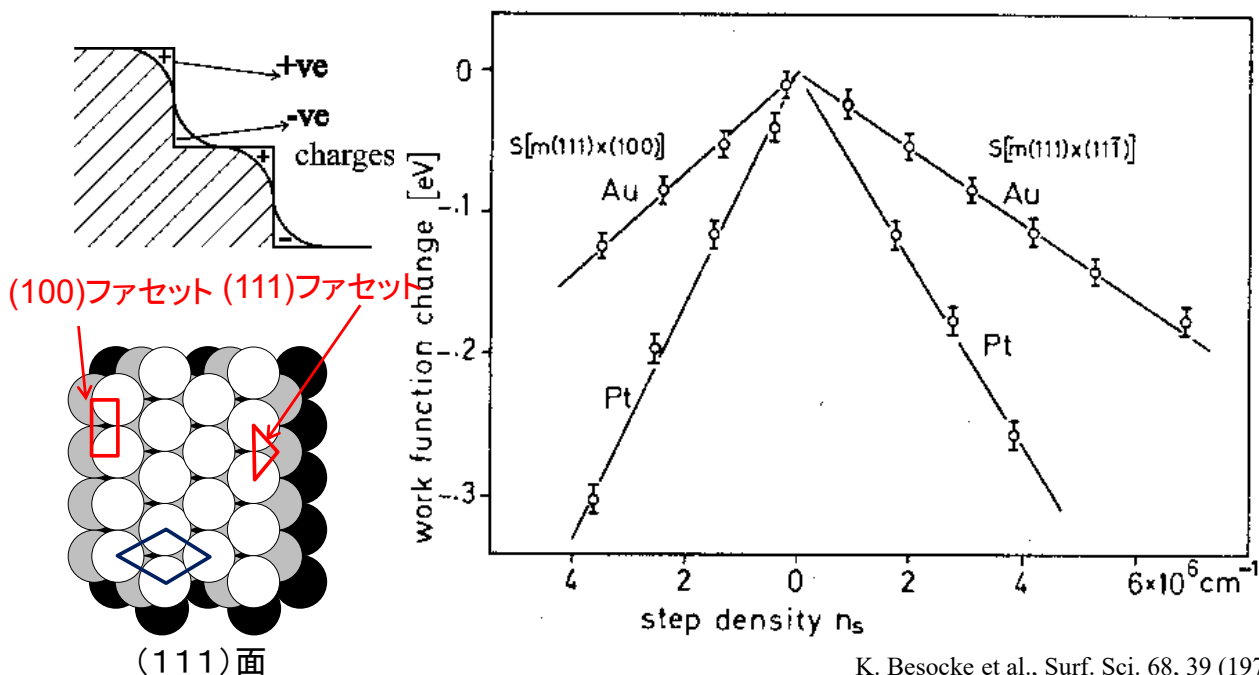
N. D. Lang and W. Kohn, Phys. Rev. B 1, 4555 (1970)

仕事関数の電子密度依存性



塚田捷, 表面物理入門(東京大学出版会, 1989)

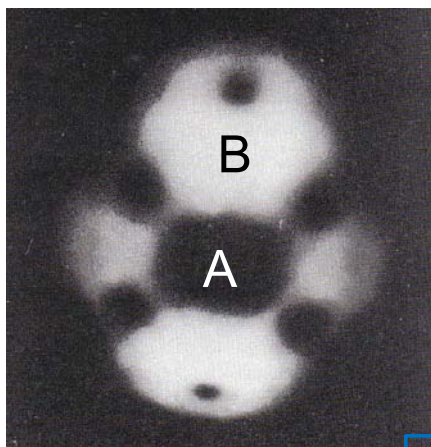
ステップによる仕事関数の変化



ステップが多いほど、仕事関数は低い
 稠密な面ほど、仕事関数は高い 例: fcc (111) > (110), (100)

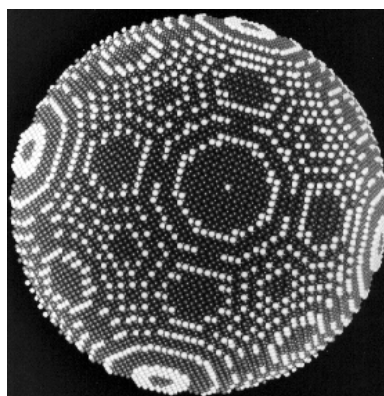
電界放出 先端の鋭い針に高電圧 → 電界集中により電子放出

電界放出パターン



仕事関数: ϕ

針先の原子モデル



① Bから電子を取り出す: 必要な仕事



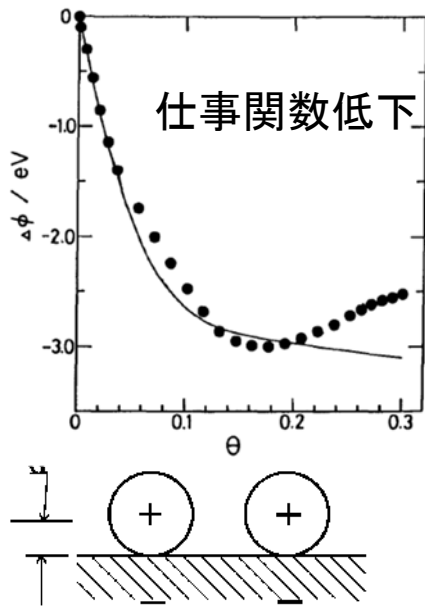
② その電子をAから戻す: 必要な仕事

電子は差し引き:

利得?

吸着による仕事関数の変化

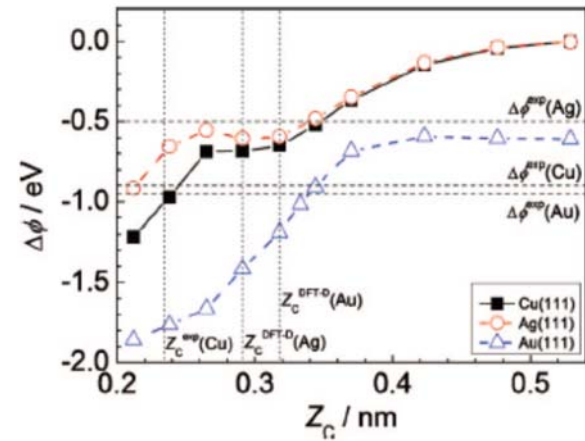
電子供与性吸着子: アルカリ原子
K/Cu(001)



Phys. Rev. B 1, 4555 (1970)

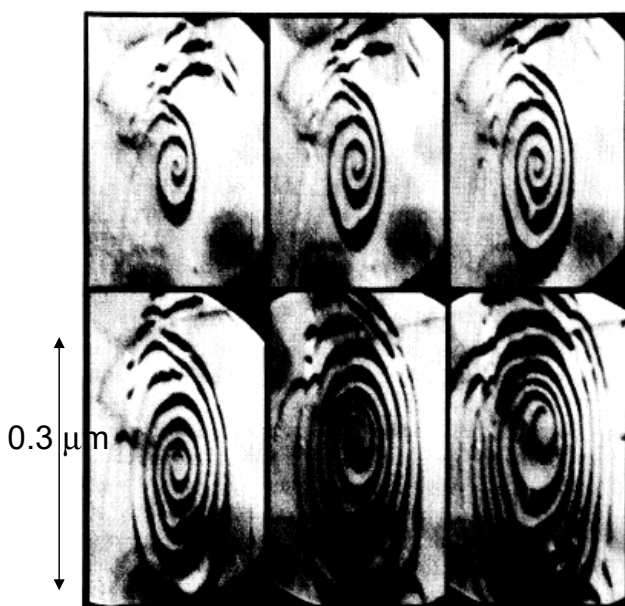
小さな電子的相互作用
希ガス, 有機薄膜

ペンタセン



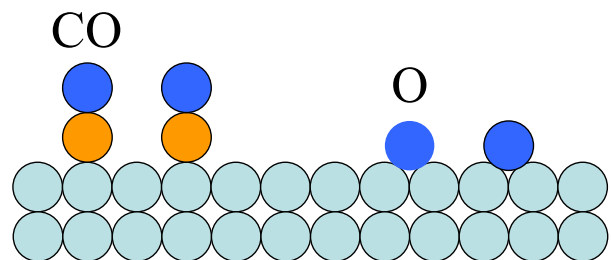
J. Chem. Phys. 132, 134703

空間的パターン



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

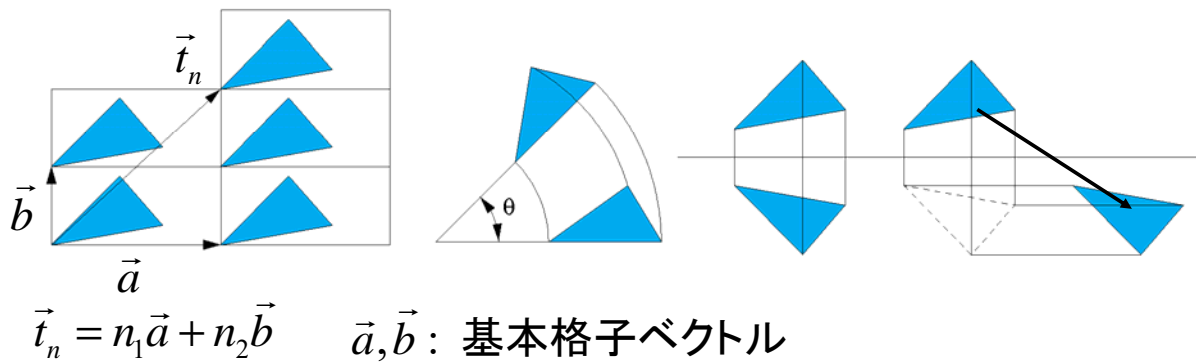
O: 電子受容性



$$\phi(\text{CO}) < \phi(\text{O})$$

2次元における対称操作

- | | |
|----------------------------|------------------------------|
| 1. 恒等操作 (identity) | E |
| 2. 並進操作 (translation) | t |
| 3. 回転操作 (rotation) | C_n $\theta=2\pi/n$ n回回転対称 |
| 4. 鏡映操作 (reflection) | σ 表面に垂直な鏡映面 |
| 5. 映進操作 (glide reflection) | |

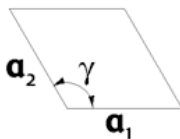


ナノテクノロジーのための表面電子回折法(日本表面科学会編, 丸善, 2003)

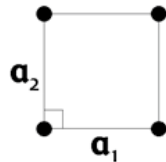
単位胞とブラベー格子

単位胞:

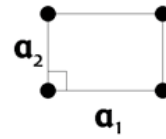
平面を満たすことのできる図形



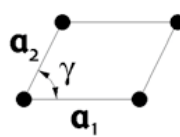
六方格子
hexagonal



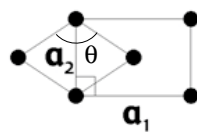
立方格子
square



長方格子
rectangular



斜方格子
oblique

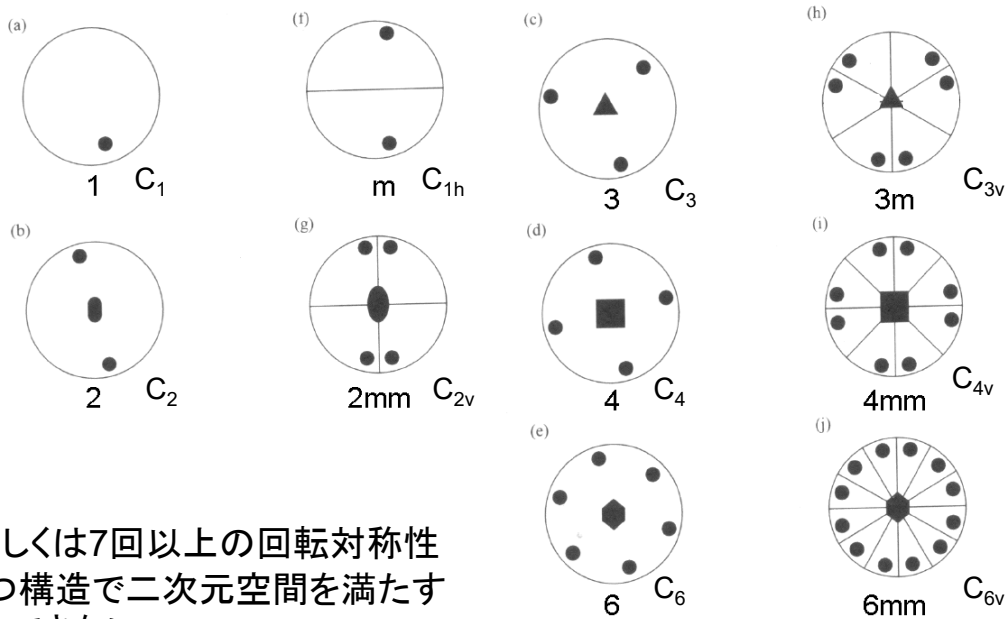


面心長方格子
centered rectangular

- ・ 二次元の単位胞は
(三次元では14種)
- ・ ブラベー格子
単位胞を並べて
できる格子

点群 (point group)

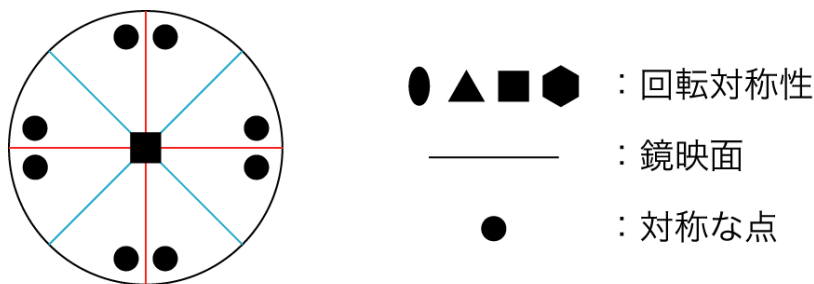
二次元格子における,
(3次元では32)



5回もしくは7回以上の回転対称性を持つ構造で二次元空間を満たすことはできない。

ナノテクノロジーのための表面電子回折法 (日本表面科学会編, 丸善, 2003)

点群記号の説明



表記法

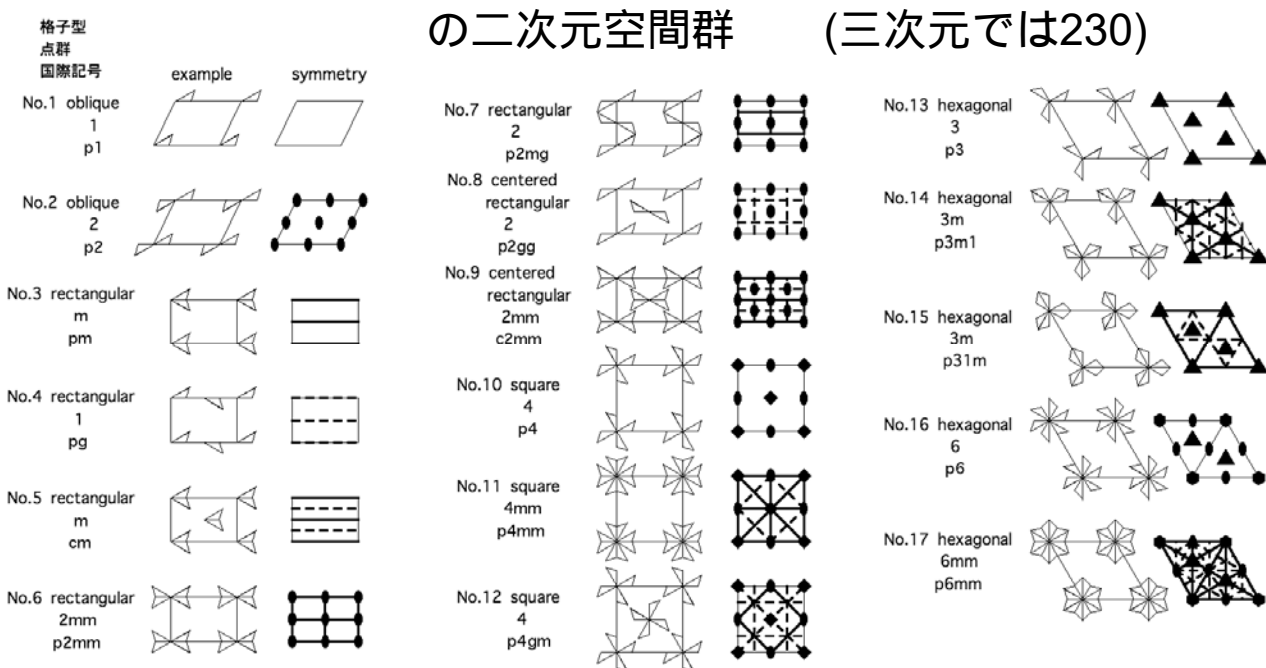
・国際 (Hermann-Mauguin) 記号 4mm

・Schönflies記号 C_{4v}

C_n : n回の回転対称性を持つ
 v: 回転軸を含む鏡映面を持つ
 H: 回転軸を含まない鏡映面を持つ

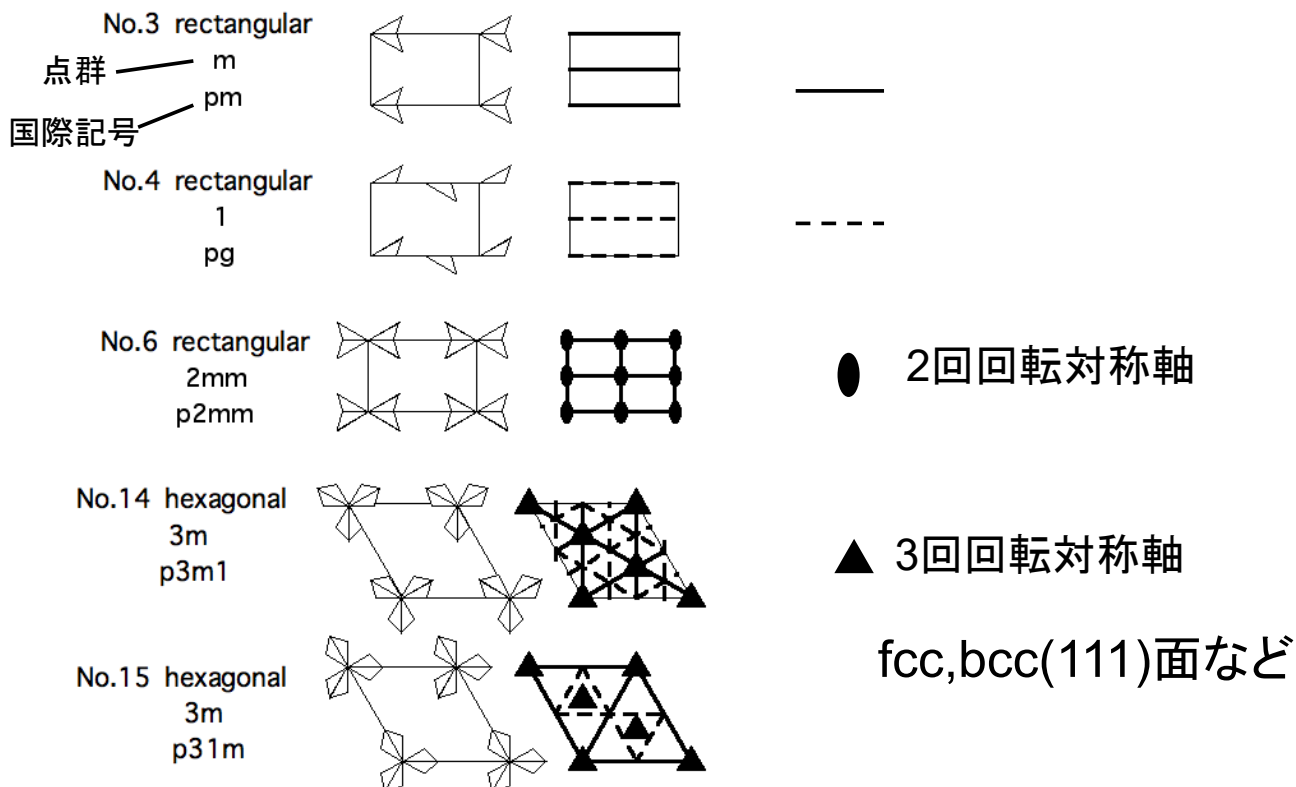
二次元空間群 (2D space group)

- 結晶を不変に保つ対称操作 () の作る群
- 5通りのブラベ格子と10通りの点群の組み合わせ:



ナノテクノロジーのための表面電子回折法 (日本表面科学会編, 丸善, 2003)

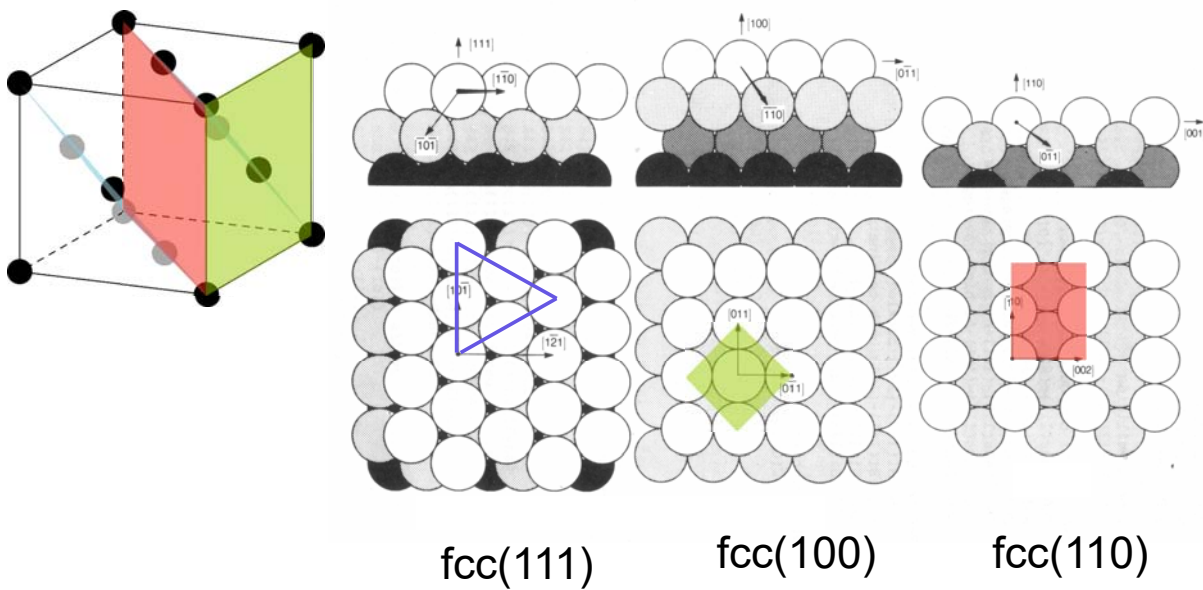
代表的な二次元空間群



空間群の決定

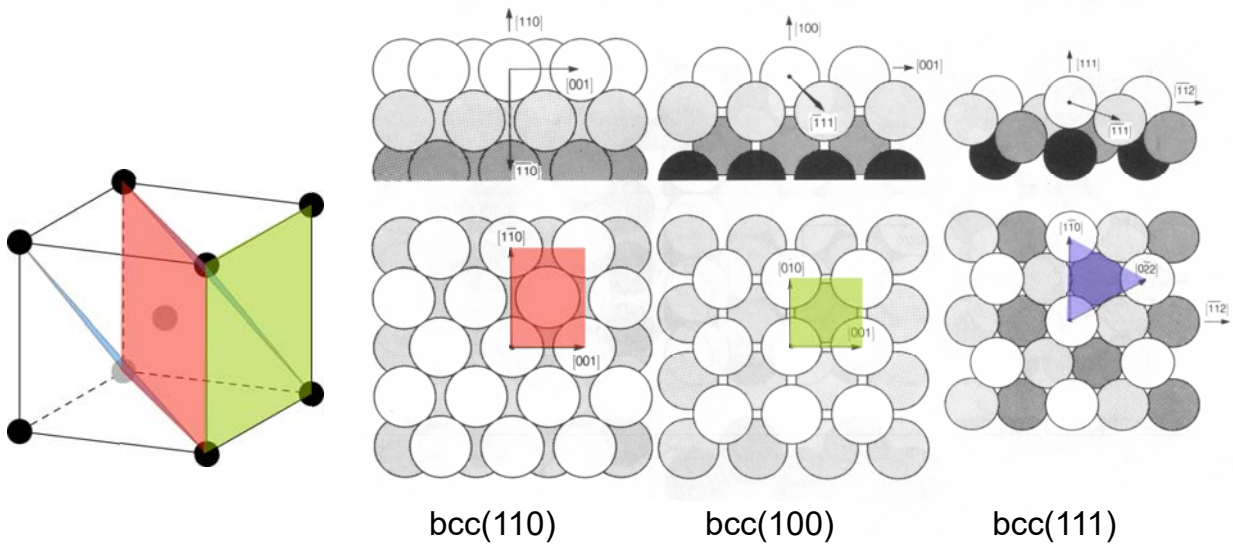
1. 最高 回転対称性	2. 鏡映面の有無				
	Yes		No		
6-fold	p6mm		p6		
4-fold	45° 鏡映の有無				
	Yes: p4mm		No: p4gm		
3-fold	鏡映面外の回転中心の有無				
	Yes: p31m		No: p3m1		
2-fold	直交する鏡映の有無				
	Yes		No		
	鏡映面外の回転中心の有無		p2mg	映進の有無	
	Yes: c2mm	No: p2mm		Yes: p2gg	No: p2
none	鏡映面外の映進軸				
	Yes: cm		No: pm		
			映進の有無		
			Yes: pg	No: p1	

面心立方(fcc)格子の理想表面



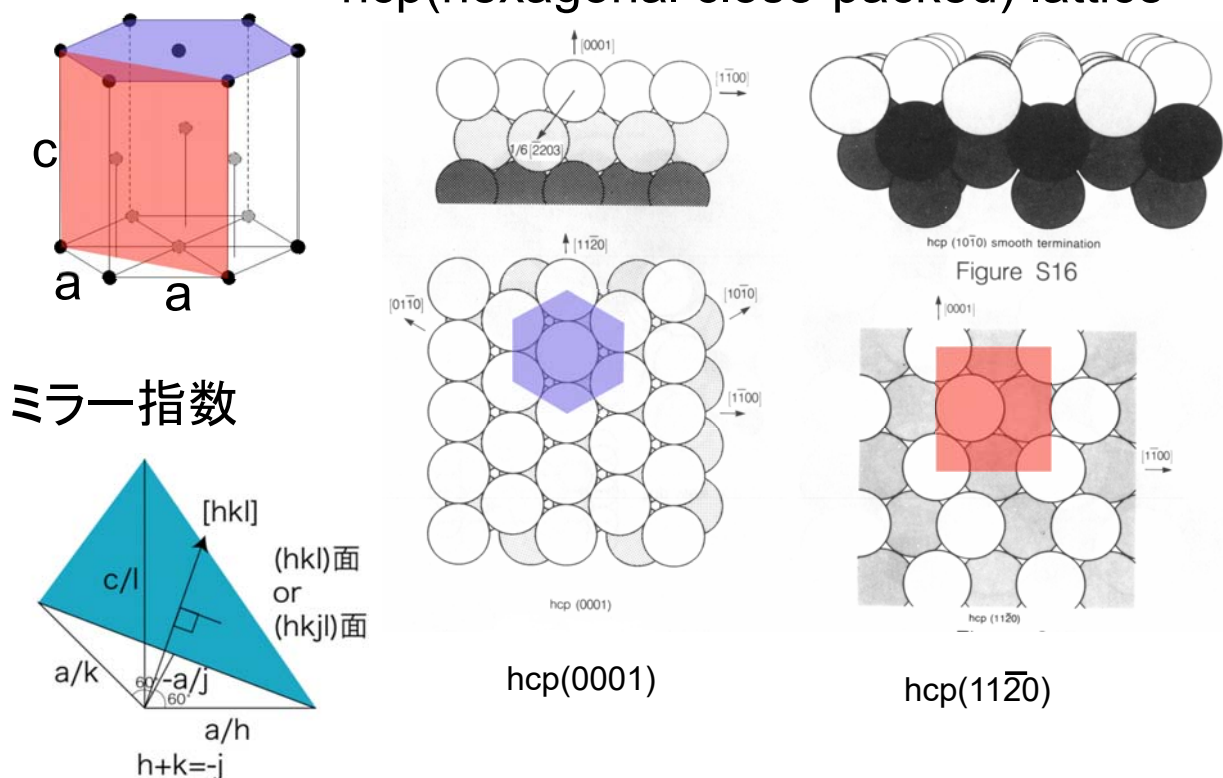
体心立方(bcc)格子の理想表面

bcc(body-centered-cubic) lattice

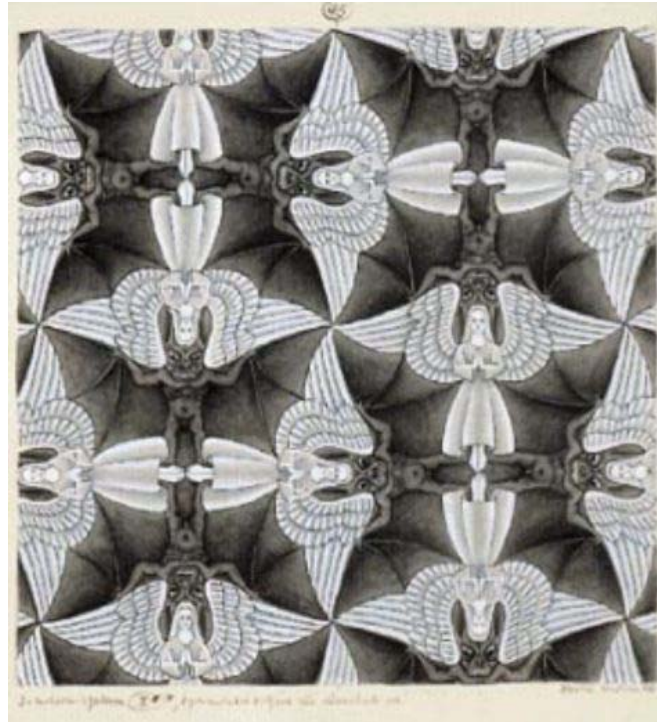


六方最密(hcp)格子の理想表面

hcp(hexagonal close-packed) lattice



どの2次元空間群に属するか？



By M.C. Escher