

固体表面の科学

三 谷 尚

通常、私達が手にとったり見たりする「もの」には、中身と表面がある。ここでは、10円玉を作っている銅、半導体素子の基本であるシリコン、等、比較的単純な固体を対象とし、その表面について考察しよう。

固体の中で、構造が単純なものは、原子の規則正しい配列、いわゆる結晶構造を有している。(結晶構造についての詳しい話は、他の講話(例えば上野禎一氏による「魅惑の鉱物、その美しき結晶」)で学ぶ事ができる。)そこで、本講話では、結晶構造を有する固体の表面はどうなっているかについて論じる。

表面とは、完全な結晶秩序に満ちた固体内部と、何も無い空間、この2つを繋ぐ「場所」であり、そこには、多大な自由度が存在する。近年、その表面における原子の配列構造は、実験の精度がとうとう「原子1個1個が見える」段階まで達した事もあって、非常な興味を持たれ、急速な解明が進んでいる。

固体の表面においては、次のような可能性が考えられる。

- i) 仮に固体結晶を切断したとする。固体表面は、その切断面がそのまま露出するのか、どうか。特に、固体内部の結晶構造が、そのまま表面で見えるのか。
- ii) 固体の表面に、他種類の原子、あるいは分子が「くっついて」いるかどうか。

i) に含まれる現象で、表面の結晶構造が、もとの結晶形と異なる現象は「**表面再構成**」と呼ばれる。(これらは、次に例えられよう。理想的な森林とは本来、無限に広がった上で安定なものであろう。ところが、人間が森林の一角(ひとすみ)を伐採、結果的に森林の端にむきだしになった樹木たちは、その脇方向から、強烈な太陽光と風雨にさらされる。そのとき、森林内部と異なる何らかの形態変化が起こるかもしれない。)

ii) に含まれる現象は、吸着、あるいは表面吸着と呼ばれる。ただし、いわゆる“鉄さび”も、広い意味ではこれに属するが、どこにどれくらい吸着するかという点で、あまりに乱雑なもの、また、もとの結晶が吸着原子と化学結合したり、内部に至るまで侵入して化学組成的に全く別の物質になってしまう場合はここでは扱わないものとする。ここでは、吸着原子/分子も平面的な(2次元的な)結晶構造を有するもの、かつ、物理吸着と言われる母体との結合が化学結合に至らないものに限る。

以上の事をまとめると、ここで取り上げる問題は次のものである：

表面再構成現象

物理吸着現象 (吸着分子/原子は2次元周期構造を有する場合)

1、固体表面を見る方法

今、固体表面の原子の配列を見る方法を考えよう。「原子の配列が見える」とはどういう事だろうか？ 原子どうしの間隔は約 $2 \text{ \AA} = 2 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 程度であり、1つの原子に当たった光とその隣の原子に当たった光、これらを区別できて始めて、固体の表面構造が「見える」わけである。

ここで光学顕微鏡を使用の場合、1つの原子に当たった光が、対物レンズ、接眼レンズを通過してなお、原子の間隔程度の分解能を保持する必要がある。

実はこれは不可能である。この「不可能さ」とは、科学技術がどんなに進歩しても避けられない「原理的な不可能さ」である。それは、可視光の波長が原子どうしの間隔の1000倍もあるのだから、可視光では原子配列が分解ができない事による。(これは、片耳で聞く限り、耳で聞く音源の方向がほとんどわからない理由と同じ。音の波長は数メートルだから、その長さ以下の間隔に並べた2つの発信源は区別できない。)

この光学顕微鏡の持つ欠点ゆえに、原子レベルの現象は、①主として、固体に波長の短い波動；光としてはX線、あるいは電子線、中性子線等を入射し回折現象を利用する方法が用いられる。詳しく言うと、固体結晶に対して、X線、電子線、中性子線を入射し、固体結晶の原子によって回折、反射してきたものを（光学顕微鏡の様に「集光」せず）直接、放射線カウンター等、あるいは写真感光板で観測する方法である。②加えて近年では、「走査する針」を固体表面、但し数Å上空をなぞってゆき、その間隔で電子を飛行させて（放電させて）固体表面構造を知る（走査電子顕微鏡）、という技術が確立した。③その他の方法に、特に回折、反射を利用せず、入射光に対して飛び出してくる電子（光電子）を観測し、原子構造を知るものがある。（光電子分光法）

< 固体表面の原子構造の測定手段 >

略称	正式名称	機構	測定物体を容れる環境の必要条件
LEED	低エネルギー電子回折法	X線回折と本質的に同じ。	超高真空
XPS	X線光電子分光法	表面に向かってX線を入射、飛び出してくる光電子を測定。	高真空
UPS	紫外線光電子分光法	UPSでは、紫外線を入射。	超高真空
AES	オージェ電子分光法	上記と同様	超高真空
SEM	放射顕微鏡		高真空
(S)TEM	放射電子顕微鏡		高真空
AP-FIM	電界イオン顕微鏡	探査針の形状に応じてHe が放射	超高真空
STM	走査トンネル顕微鏡	走査針から表面に電流。	空气中、液体中も可

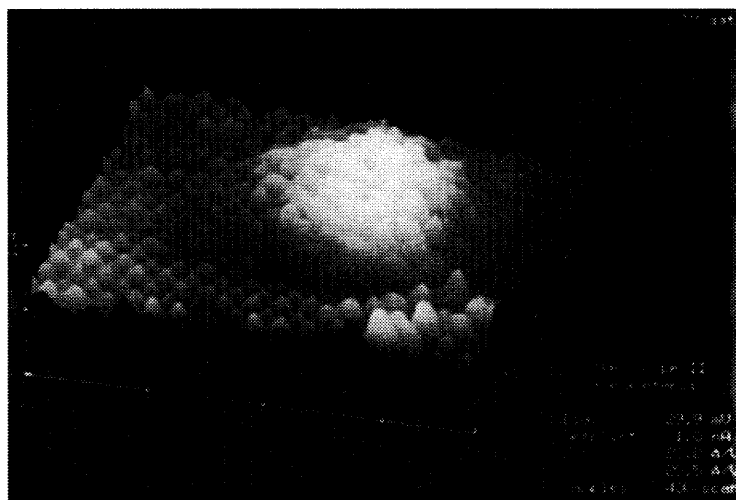
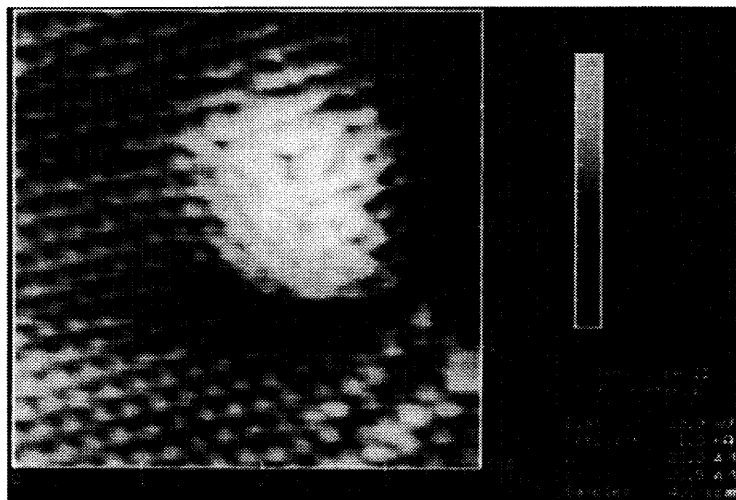
研究者間での慣習的の呼び方があり：LEED＝「リード」。SEM＝「セム」。他は、ほぼ、アルファベット読み：XPS＝「エックス・ピー・エス」

2、固体表面の像の例

先に、回折による方法、走査トンネル顕微鏡による方法、光電子分光法、を述べた。ただし、もし「これらで得られた像を見せなさい」と言われた際、多くの場合、ただちに得られるものは残念ながら「逆空間の像（イメージ）」（別名フーリエ像）である。これは、X線回折像、あるいは、スリットを通して見られる光の明暗の縞模様に対応する。我々がなじみの像＝実空間像は、これをフーリエ変換する事によって、実空間像が得られる。本講話では、以上の難しい話は抜きにして、実際の空間の像のみを見せる事に留めよう。

但し、我々のなじみの光学の世界（普通の写真、レントゲン写真、光学顕微鏡の画像）とは違って、これから見せる像は、最終段階で、数値データから計算しながら求めるものである事に注意されたい。

図1 走査トンネル顕微鏡（STM）による「グラファイト上に乗せた金のかたまり」視覚的にもどれがグラファイトの炭素原子の配列で、どれが金のかたまりかは、よく理解できると思う。（九州工業大学情報工学部 西谷竜介研究室のSTMによる画像。）



下図：画像処理された像
図で示されている
領域は
40 Å × 40 Å
原子でおおよそ、
約25個 × 約25個

3-1、 固体表面の構造 1、セミマクロなスケールにおける問題

もしも我々が、「スプーンの表面」の大きさから出発して、マイクロ決死隊のごとく、どんどん小さくなり、ついに原子のサイズに達するでしょう。但し、その途上には、1cm, 1mm よりかはるかに小さいが、しかし、原子のサイズ10⁻⁸cmに比べればはるかに大きい、中間的サイズにおける表面の構造を見るであろう。

その構造の代表格が「ラフニング」(表面の「肌荒れ」)である。(図2参照) 図2は概念図であるが、正確には、コンピューターに統計熱力学のルールを覚えさせて、この現象をシミュレートする事によっても得られる。言うまでもなく、温度が低ければ、この「でこぼこ」は少なく、温度が高ければ、「でこぼこ」は激しい。

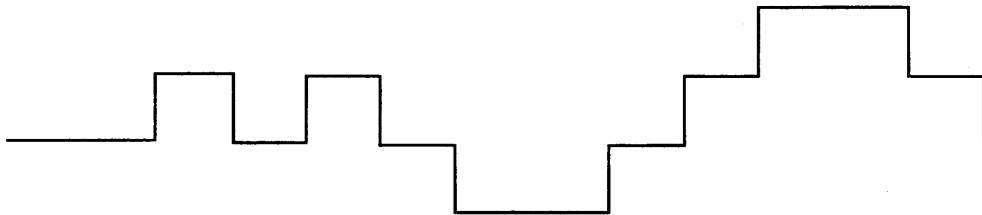


図2 ラフニング現象 (上図では線が表面を表す) : これらは原子に比べれば、はるかに大きなでこぼこである。
(1ステップに原子が1万個程度)

次の話題も、同じく中間的サイズには属するが、結晶表面のある側面、ある断面には、1原子のサイズが特定できなければ論じられない話題である。(そのため、「マイクロに近いセミマイクロサイズ」の問題とでも言うべきか。) そこにおいては、種々の構造のパラエティーが登場する。これらは、図3にまとめられている。

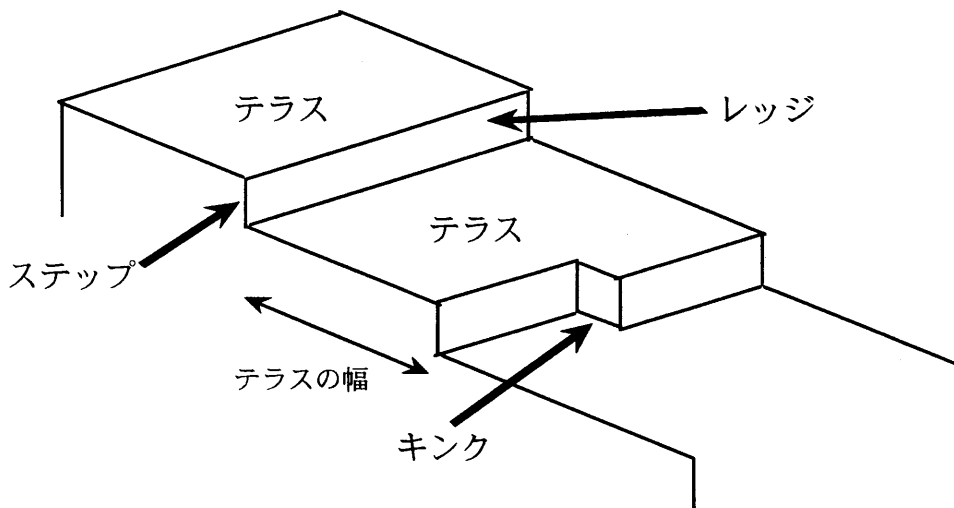


図3 種々の表面構造 (セミマイクロサイズでの)
但し、ステップ1段は原子1個分の高さ、等々に注意。

3-2、固体表面の構造2、表面再構成の問題

—特に Si 結晶の表面—

少なくとも単純金属（アルカリ金属）原子の場合、原子たち（正確に言うと、1ヶの電子が飛び出しているので、イオン芯たち）に要求されている事は、最密充填に配列する事だけである。（若干の電子分布により、これからずれている構造もあるが、この描像から逸脱するわけではない。）最密充填配列の要請に対して、表面が存在する事は特別な意味を持たない。単に、「そこから先は原子がない」という事にすぎない。

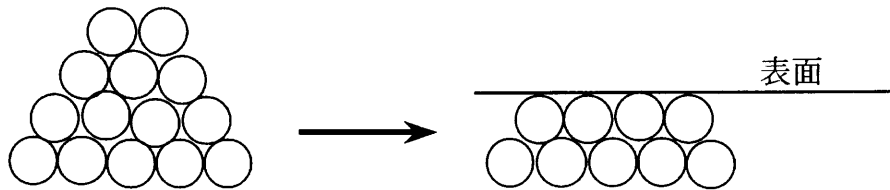


図4 単純金属（アルカリ金属）の単純な表面形成

上記、アルカリ金属と対照的なものは、Si等の共有結合性結晶である。この結晶に含まれる原子たちは、互いに「ボンド」で結合しあい、そこに対になるべき電子を供給する。理想結晶＝無限に広がる結晶では、このボンドが無限に続く。（図5（a））

ところが、表面があれば、表面に存在する原子から伸びる「ボンド」は、相手のないものとなる。このボンドを形成する電子は本来、相手の電子を求める性格を持っているが、困ったことに相手がない！（図5（b））そこで、急遽、電子たちが考えた「応急処置」が行われる。1つの処置としては、表面にいる原子たちが少し移動し、お互いの電子でペアを作る（お互いのボンドを結合させる）事が行われる。（図5（c））

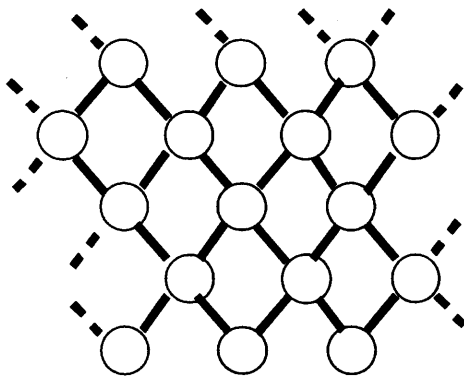
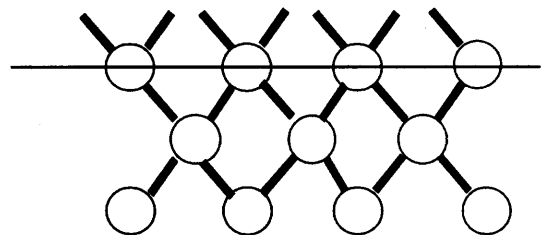


図5 (a) Siの無限結晶



(b) 表面での切断（ただし、過渡的な姿）

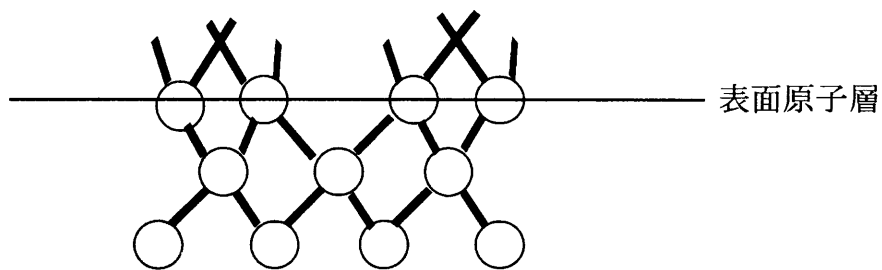


図5 (c) 表面再構成の基本 (模式図)

このようなボンドの再構成を基本に再構成されるSi表面で見られる特有の現象が、「Si 7x7表面再配列構造」である。これは、表面において、ひし形に原子を数えたとして、1辺を数えて原子7個分、もう1つの辺を数えて原子7個分の周期で、ボンド再構成を基本とする構造が、周期をなすものである。

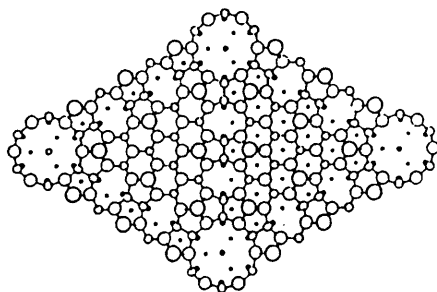
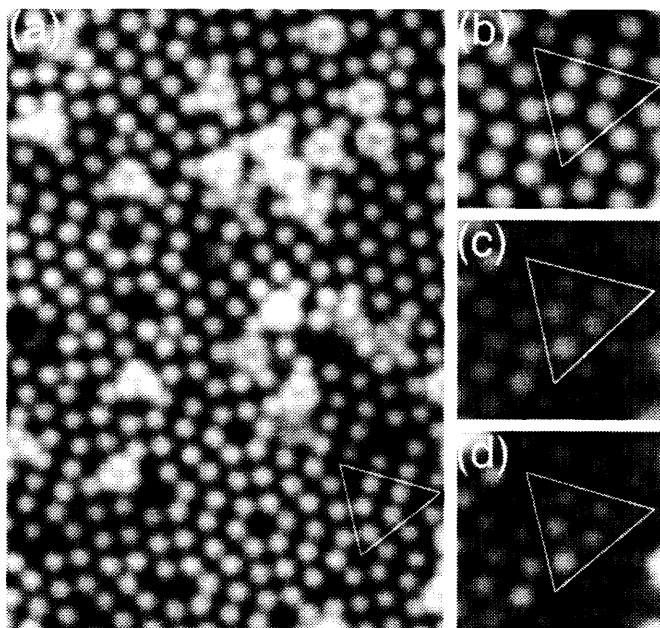


図6 Si 7x7表面再配列構造の模式図



図中の3三角形は、図6のひし形の半分の領域

図7 Si 7x7表面再構成構造が見られるSTM写真とその解説図
(九州大学大学院総合理工学研究科 栃原研究室 島田瓦氏による)

3-3、固体表面の構造3、他種の原子の表面への吸着の問題

この例としては、

グラファイト上に吸着した希ガス
 銅に吸着した希ガス
 遷移金属に吸着したアルカリ金属
 Ni 上に吸着した Li

等々、種々のものがある。

ここでは、Ni 上に吸着した Li に限る。ここで、九州大学総合理工研究科 析原研究室による実験結果（LEEDによる画像）を示す。

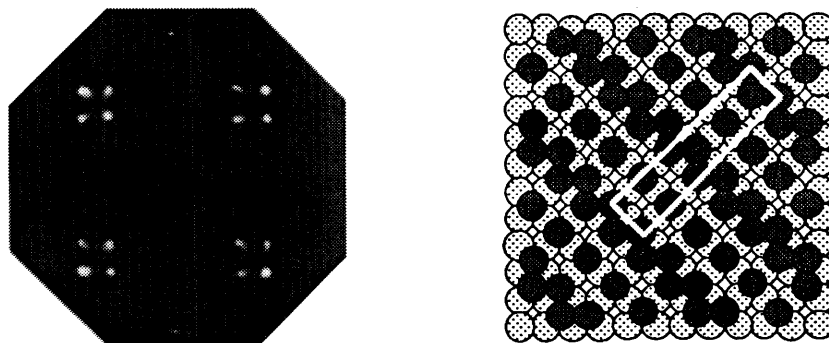


図8 Ni上に吸着した Li：回折スポットとそれを再現するモデル構造
 被覆率=3/5 の場合。

一方、著者（三谷）は、被覆率=3/5を有するある程度簡単な構造7ヶを提案。これらは図9左図の「箱」の中の空間位置で表される。これらの構造のエネルギーを計算したが、その中で最低のエネルギー値を有する構造が実現していると結論できる。この構造は、図9左図では「α」で示されたもの。その吸着原子の配列は図9右図。この結果は、実験によるもの（図8）に一致している。

（なお、このような共同研究を奨励して頂き、日頃から研究支援して頂いている析原研究室の析原教授、同研究室水野助教、他の方々に感謝する次第です。）

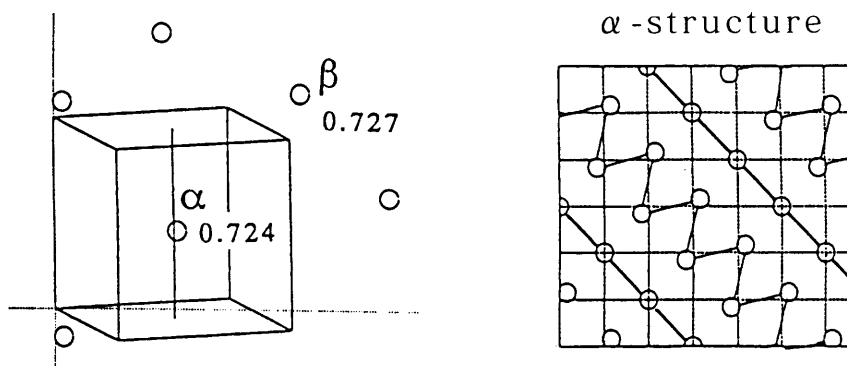


図9 最低エネルギーを有する構造における原子たちの配置（理論的な計算）

<公開講座のディスプレイ>

公開講座当日においては、下記の写真のような、卓球玉による結晶模型（FCC＝面心立方格子の解説模型と、それを積み重ねた結晶模型、図10）をベースに、さらに、その表面に他種の原子が吸着した姿（図11）を提示した。他種の原子はゴルフボールで表されている。図11の写真で示される吸着構造は図8、図9に等しいものである。

なお、この模型を制作した林亨、坂田康亮、藤本武文、大岡裕太君（平成11年時、学生）に感謝する。

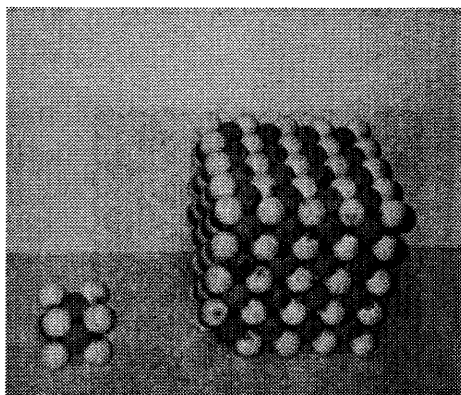


図10 面心立方格子の結晶模型

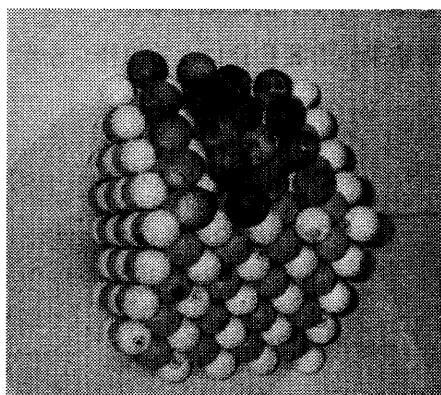


図11 面心立方格子固体表面上の吸着
(吸着構造は図7、図8に等しい)

4、まとめ

本講座においては、固体結晶の表面の状態を概観した。表面では、固体内部の単純な結晶構造から多種多様な構造が派生して実現している。特に、固体結晶をもともと形成していた原子、分子たちが、表面においてそれらが「表面再構成」を起こす可能性と、表面に多種の原子、分子が吸着する可能性、この2つが起こりうる。

将来の課題としては次が挙げられる。「セミマクロスケールの問題」を概説したが、「原子サイズから、マクロなサイズまでの、さまざまなスケールにおける構造形成、あるいは構造ゆらぎ」は、固体内部の結晶構造では起こりそうにないが、表面構造において非常に起きやすいものである。これらは特に、「表面再構成問題」、「吸着問題」において実現の可能性がある。例えば、既に著者（三谷）は、スケールの階層的な表面吸着構造の実現を理論的に予想しているが、まだアカデミックな（あるいは数学的な）興味の出ない。主として実験の進展による、今後の研究が期待される。