



Title	最近の固体表面の研究から-ビーム近藤効果
Author(s)	吉森, 昭夫
Citation	大阪大学低温センターだより. 1990, 72, p. 1-4
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/8080
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

最近の固体表面の研究から — ビーム近藤効果

基礎工学部 吉 森 昭 夫 (豊中4650)

この話はどういうことがあるのではないかという理論の予想で、まだ実験的には確かめられているわけではない。しかし金属表面にやってくる励起ヘリウム原子ビームに、近藤効果がみられるかも知れないということで、表面の話としても、いくつか面白い点もあるので少しそのあたりを説明してみたい。と同時に最近の固体表面の研究の進展についても、低温とのかかわりのようなものも少し含めてふれてみたい。

表面の研究は現在劇的な展開をしつつあるといっても言い過ぎでないほど、急速な発展を遂げつつある。特に著しいのは走査トンネル顕微鏡、超高真空高分解電子顕微鏡、高エネルギーイオン散乱などの助けを借りながらの電子線回折、放射光X線回折などによる、表面構造の決定で、シリコン (111) 表面の 7×7 再構成構造 (結晶の表面は格子面で指定され、表面に平行な2次元の並進対称性が変化した場合、即ち再構成が起こった場合、もとの格子面の単位格子を基に表面の単位格子を表す。 7×7 は基本並進ベクトルをそれぞれ7倍した単位格子になっていることを示す) の解明を始めとして、めざましいものがある。構造が定まればその上で物性を議論してゆくというわけで、固体物理の研究のオーソドックスな道を歩き始めたといえる。今までバルクの格子面とは異なる構造を持つことだけがわかっていて、長い間詳細がわからなかった表面構造の決定が花盛りというわけである。

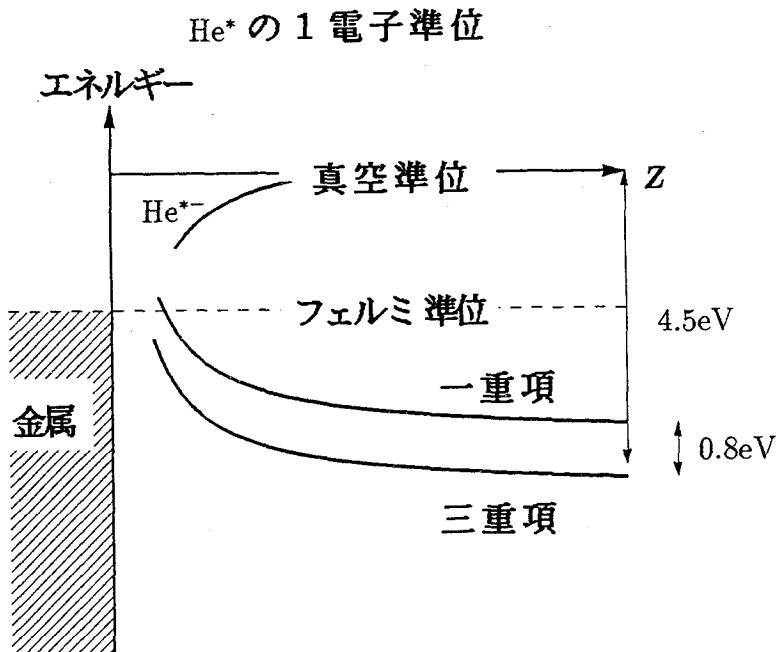
表面の物性に関連して、ここで一言表面系のカロリメトリーについてふれたい。表面はバルクの皮というか、バルクの上ののっかっていて、バルクに比べればほんの微小部分である。したがって熱容量の測定のようなものでは、表面の寄与を分離するなどということは、表面の割合の多い、グラフォイル (グラファイト微結晶) 上の物理吸着系を除いて、一般にはとても無理だということになる。表面の物性はだから表面に敏感な測定手段を用い、比較的限られた物性を問題にすることになる。しかし勿論物性についての情報は多いにこしたことはない。比熱のような質の異なる情報は、限界ぎりぎりのところを挑戦する価値があるように思われる。低温では一般にバルクの比熱は小さくなり、もし表面系の比熱がそこで発散のような異常を示す場合にはチャンスがあるかも知れない。

もう一つの表面らしい特徴を持つ研究に、表面の真空側の空間を飛んできて、表面と相互作用をする原子とかイオンとかのビームにかかわる研究がある。特に最近興味をもたれているものに、励起状態にある原子を遅い速度で表面に送って、表面を調べるという手段がある。ヘリウム原子がよく用いられるが、ベニング脱励起分光と呼ばれるものである。ゆっくり表面にやってきたヘリウム原子は結晶内部には入れないので、表面最外層についての情報を与えることで注目されている。

ところで用いられるヘリウム原子の励起状態は、基底状態の電子を1個 $2s$ 状態にあげたもので、この電子のスピンと $1s$ 状態に残っている電子のスピンとの原子内交換相互作用による結合により一重項と三重項状態に分かれる。原子内交換相互作用は強磁性的であるから、三重項状態の方がエネルギーが

低く、この2つの状態のエネルギー準位差は約0.8 eVである。2 s 準位は真空準位から4.5 eV下にあり、金属の仕事関数（固体から電子を取り出して真空準位にもって行くのに必要な最小エネルギー、したがって金属の場合はフェルミ準位と真空準位のエネルギー差）と同じオーダーになるので、これがこの励起原子ビームが金属表面でおもしろい理由の第一点になる。そこで次にこのような励起原子が金属表面にやってきた場合を考えよう。

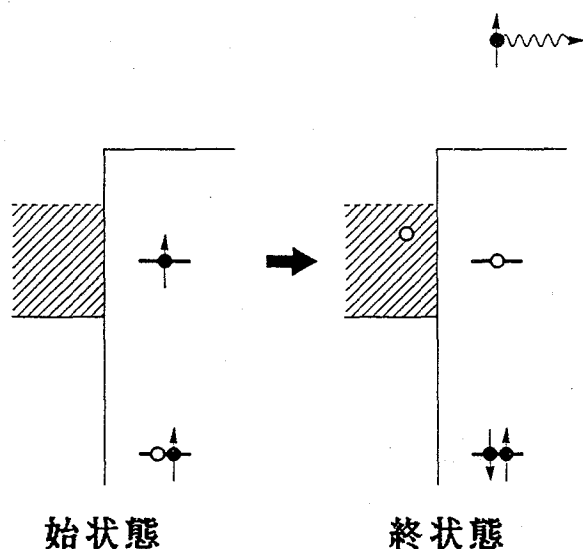
金属表面との相互作用で最初に、つまり遠くから始まるものは、鏡像電荷効果、即ちこの励起原子がイオン化した場合の金属電子とのクーロン相互作用にもとづくスクリーニングの効果である。この鏡像電荷効果で2 s エネルギー準位は金属表面に近づくにつれ上昇する。そのようすが第1図に示してある。これは2 s 準位が空いて正のイオン状態になった時の鏡像電荷効果が繰り込まれたものである。2 s 準位にもう1個電子が入るときのエネルギー準位は、孤立した原子では真空準位より高くなり、束縛状態にならないが、負イオン状態の鏡像電荷効果で、図に示したようにこの準位は金属表面に近づくにつれ下がってきて負になり、束縛状態になる。



第1図 金属表面での励起ヘリウム原子 (He*) の一電子準位の概念図
Zは表面からの距離

もう少し励起ヘリウム原子が金属表面に近づくと、次に起こる効果は、2 s 準位にいる電子の金属伝導電子帯準位へのトンネル効果である。この効果の表面からの距離依存性は指数関数的で激しい。

同様に著しい距離依存性を持つものに、伝導電子帯の準位の電子を1 s 準位に移し、2 s 準位の電子を真空準位より上の自由電子的な連続準位へ移す、クーロン相互作用の行列要素がある。これはヘリウム原子の三重項励起状態を基底状態に変える、オージェ過程を引き起こす（第2図）。1 s 状態の空間的な広がりには2 s 状態の広がり比べて狭いので、この相互作用は表面に近づいて最後にきいてくる。



第2図 三重項励起ヘリウム原子の脱励起過程

以上が今の話に必要な励起ヘリウム原子ビームと金属表面の相互作用で、これでどんなことが起こるのかを次にみてみる。実験に依れば、仕事関数が比較的小さい金属表面で、一重項励起ヘリウムがどんどん三重項に変わってしまうことが知られている。これを説明するのに、Lee たちは¹⁾ヘリウム原子が表面に近づき、一重項 $2s$ 準位が金属電子のフェルミ準位の上に、三重項 $2s$ 準位がフェルミ準位の下にある状況になるとした(第1図)。一重項 $2s$ 準位の電子が上記トンネル過程で伝導電子帯の空き準位に移り、やはりトンネル効果で伝導電子帯の占有準位から電子が三重項 $2s$ 準位に移る過程が起こり、一重項—三重項変換が速やかに起こると考えるわけである。この場合二つの過程が実過程として起こる。

しかしこの準位図をながめてみると、一重項—三重項変換は何もすべてが実過程で起こる必要はなく、そのタイプの間状態を経由する摂動過程で起こってもよいことに気づく。その時は中間状態ではエネルギーが保存する必要がないから、両方の $2s$ 準位がフェルミ準位の下にある状況で変換が起こることになり、さらに中間状態として、負イオン状態をとってもよいことになる。即ち伝導電子帯の占有準位から電子が $2s$ 準位に移り、作られる負イオン状態も中間状態として可能である。この状況は希薄磁性合金での磁性不純物原子の金属電子との相互作用を取り扱った、アンダーソン模型に似ており、 $1s$ 準位の電子と $2s$ 準位の電子との原子内交換相互作用が加わっただけである。したがって、アンダーソン模型からいわゆる $s-d$ 交換相互作用を導く手続きと同様に、実効相互作用を導くことができる。一重項状態を3重項状態に変えると共に伝導電子帯に電子空孔対を作る相互作用と、三重項状態でのスピント伝導電子のスピン散乱相互作用と、さらにそれぞれ一重項状態と三重項状態での伝導電子のポテンシャル散乱項を実効相互作用として得る。

このような実効相互作用が得られる為の条件として、一重項及び三重項の $2s$ 準位がフェルミ準位より低いことが必要で、一重項 $2s$ 準位がフェルミ準位を超えて上に行けば、Lee たちが主張していた

機構が効くことになる。調べてみると適当なパラメーターの値を用いて、金属の仕事関数が1.5 eVから2.5 eVぐらいの範囲にある時は、一重項2 s 準位がフェルミ準位を超える前に、一重項一三重項変換が完了してしまうようである。²⁾

一般に状態間の遷移が起こる場合、始状態と終状態で相互作用のようすが違う場合には、遷移に関連していろいろ興味のあることが起こる。始状態の相互作用が効果を引き起こす場合は始状態相互作用効果、同様に終状態相互作用効果が起こる場合もある。上記の一重項一三重項変換遷移の場合、始状態の一重項状態では存在しなかった、三重項状態のスピンに依る伝導電子の散乱が終状態で存在し、終状態相互作用効果があるのではないかと予想される。調べてみると小さい効果しかない。一重項三重項状態のエネルギー差が小さければ、終状態相互作用効果で遷移確率が大きくなるが、このエネルギー差は前に述べたように0.8 eVと大きく問題にならない。

次に金属表面でのこのヘリウム原子の三重項状態から基底状態への遷移、ペニング脱励起分光について考えてみよう。この過程は第2図に示したように、金属の伝導電子が空いている1 s 状態を埋め、そのエネルギー差を2 s 状態にいた電子が引き継いで外へ飛び出してくるものである。その電子のエネルギーの関数として強度を調べるのが、ペニング脱励起分光である。この遷移は表面の状況に敏感で、そのためにこの方法は表面検定の有力手段となっている。

ところでどうやらこの遷移に対しては始状態相互作用効果があると言うのが、我々の結論である。³⁾ 始状態で存在した、励起ヘリウム原子の三重項状態のスピンによる伝導電子の散乱（近藤効果）が、終状態ではなくなる。第2図から明らかなように、金属のフェルミ準位の電子が、空いている1 s 準位を埋めたときに、飛び出してくる電子はもっとも高いエネルギーを持つ。そのあたりのエネルギーを持つ電子の強度が始状態相互作用効果で増強されることになるというわけである。

この結論についていろいろ述べないといけないことがあるが、もう紙面もつきたので、コメントを一つだけにして終わることにする。一般に表面に飛んでくる粒子が内部自由度を持つとき、金属表面の低エネルギー励起と絡みあって、独特の多体問題を引き起こすことが予期され、これもまた固体表面の発展分野として大いに期待されるところである。

この話の主題の励起ヘリウム原子についての計算は馬越さんとの共著で、一部にさらにスウェーデンのB. I. Lundqvist さんも加わっている。図の作製について馬越さんに感謝する。

参考文献

- 1) J. Lee, C. Hanrahan, J. Arias, F. Bozso, R. M. Martin and H. Metiu, Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 1440
- 2) K. Makoshi, A. Yoshimori and B. I. Lundqvist, Surf. Sci. 230 (1990) 351
- 3) A. Yoshimori and K. Makoshi, Solid State Comm. 74 (1990) 693