

解説

遷移金属炭化物極性表面の角度分解光電子分光

枝元 一之

東京工業大学大学院理工学研究科*

Angle-resolved Photoemission Spectroscopy Study
of Transition Metal Carbide Polar Surfaces

Kazuyuki EDAMOTO

Department of Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology

Angle-resolved photoemission spectroscopy utilizing synchrotron radiation has been used to study the electronic structures of transition metal carbide (TMC) polar surfaces. It is found that surface states composed of surface metal d-orbitals are formed at around the Fermi level on all the ideal TMC polar surfaces. The states are formed to stabilize the polar surfaces through a charge redistribution which acts to screen the long-range electric field inherent to polar surfaces. The existence of the states makes the polar surfaces much active towards gas-adsorption relative to the neutral surfaces on which such states are lacked. It is also found that the states play a key role in the alkali metal adsorption process; the states interact strongly with the outermost s orbitals of alkali metal atoms to form bonding and antibonding states. The interaction results in the formation of polarized and dispersive adsorption layers on the polar surfaces in the initial state of adsorption, while the adsorbed alkali metal atoms form islands from the initial stage of adsorption on the neutral surfaces.

1. はじめに

4族, 5族遷移金属炭化物(以下これらを金属炭化物と記す)は, 著しく高融点, 高硬度であるにもかかわらず金属的伝導性をもつ物性的に極めて興味深い物質である¹⁾。金属炭化物のこれらの特性は, 結晶中における原子間の結合がイオン結合性, 共有結合性, 金属結合性の全ての要素をあわせ持つ特異なものであることに由来する。これらの物質は被覆材料¹⁾や冷陰極電子放出材料²⁾, あるいは触媒^{3,4)}など多彩な分野で応用されているが, これらの実用性は全て表面の性質と関連が深く, よって金属炭化物の表面物性, 表面反応性の解明は重要な問題となっている。

金属炭化物の結晶はすべて岩塩型結晶構造をとる。その代表的低指数面である(100), (111)表面の構造の模式図をFig. 1に示した。Fig. 1に示した表面構造は理想表面に対応するものであるが, 超高真空下で作成した(100), (111)清浄表面は全て(1×1) LEEDパターンを示すため⁵⁾, 実表面においても少なくとも原子の二次元的配列はFig. 1の通りと考えてよい(唯一VC(111)のみは例外的に再構成している⁶⁾)。 (100)面の場合, 理想表面は同数の

金属原子と炭素原子が交互に配列した電気的中性面である。一方, (111)面の場合理想表面は金属層($\delta+$)か炭素層($\delta-$)が露出した電気的極性面となる。(111)面の構造に関しては直衝突イオン散乱分光法(ICISS)による一連の研究が報告されており, その結果これまでに研究された表面(TiC⁷⁾, HfC⁸⁾, NbC⁹⁾, TaC(111)¹⁰⁾については表面第一層は全て金属層であることが確認されている。イオン性結晶の極性表面は大きな静電エネルギーのため本来不安定であり, 通常ファセティング等原子の再配列により安定化するため理想表面を得ることはできない。したがって, 金属炭化物(111)面の場合何故に(1×1)表面が安定に存在しうるのであるのか, 更に何故に表面第一層が金属層となるのかに興味ある問題となる。これらの問題については既にいくつかの理論的研究が行われており, その結果表面第一層が金属層である場合極性を緩和するような電荷の再配列機構が働いて極性表面が安定化しうることが予想されている¹¹⁻¹³⁾。電荷の再配列は, 本質的には表面第一層の金属層にd軌道から成る表面準位が形成され, そこに電子が占有されることにより達成される¹¹⁻¹³⁾。よってこのよう

* 東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻 〒152-0033 東京都目黒区大岡山 2-12-1
TEL 03-5734-2238 FAX 03-5734-2655 e-mail edamoto@cms.titech.ac.jp

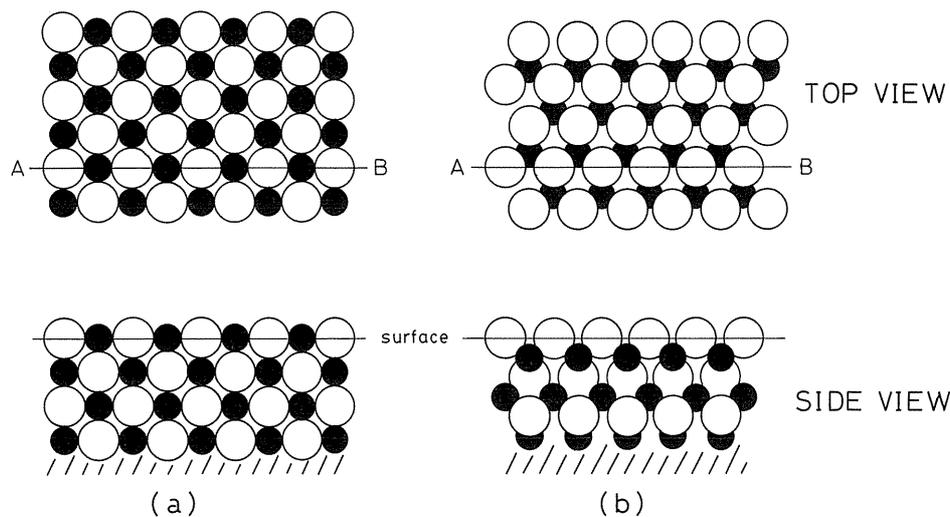


Figure 1. Surface structures of (a) TMC(100) and (b) TMC(111).

な表面安定化機構のもとでは表面電子状態は極めて特異なものとなることが予想され、このため金属炭化物極性表面の電子状態は特に興味深い。

金属炭化物は特異な触媒作用を持つことが知られており^{3,4)}、よって表面の化学的性質についても興味を持たれる。最近、いくつかの単結晶表面において気体吸着の系統的研究が行われ、その結果表面の化学的活性は著しく結晶面に依存することが明らかとなってきた。表面における気体吸着の研究は主として(100)および(111)面を用いて行われており、その結果気体吸着に対し(100)面が比較的不活性であるのに対して(111)面は極めて活性が高いことが明らかとなっている。例えばZrCの場合、室温ではH₂、COはともに(100)面には全く吸着しないが、(111)面上ではほぼ1に近い付着確率で構成原子に解離して吸着する¹⁴⁾。また、CH₃OHは室温では(100)面における付着確率は小さく、また吸着したCH₃OHは分子状で存在するのに対し、(111)面上では表面に到達したCH₃OHは即座に構成原子まで完全に解離して吸着する(吸着量が増大するとメトキシ基と水素に部分解離して吸着するようになる)¹⁴⁾。同じ結晶の表面であるにもかかわらずその反応性が結晶面によりかくも大きく異なるということは、反応性がもっぱら表面の性質、特に表面電子状態によって決まっていることを意味している。したがって金属炭化物の表面は表面化学の分野における極めて重要な系となっている。以上の観点からも、結晶面に依存した表面電子状態の相違の解明は興味深い課題である。

以下では、金属炭化物極性表面の電子状態について最近の我々の角度分解光電子分光(ARPES)による研究の結果明らかとなった点について紹介する。また、極性表面上に形成される特異な表面準位が吸着に対してどのように働くかという点に関して、アルカリ金属原子の吸着において表面準位の果たす役割を解明した最近の我々の研究の結果

を例として紹介する。表面準位、あるいは表面と吸着子の間に形成された吸着準位を観測する手段としては、以下に示すように放射光を用いたARPESは最も直接的な測定手段といえる。

2. 金属炭化物極性表面の電子状態

Fig. 2は、ZrC(100)、(111)両表面の光電子スペクトルを比較して示したものである。これらのスペクトルは放射光ではなく、HeI共鳴線を用いて測定した。Fig. 2より明らかなように、両表面の電子状態の最大の相違はフェルミ準位(E_F)近傍の準位の有無にある。(100)面の場合、Zr4d-C2p価電子バンドが0~6 eVに観測され、さらにC2sバンドが約10 eVに観測される。(100)面の電子状態はほぼバルク電子状態の断面ととらえることができ、バルクのバンド計算から予想される通り E_F 近傍の状態密度は小さい¹⁵⁾。一方、(111)面のスペクトルには E_F 直下に鋭いピークが観測される。バルクの電子状態としては E_F 近傍は状態密度が極小となる領域にあたり、このピークはバルク準位からのemissionとしては理解できない。以下で詳述するように E_F 直下の準位は金属炭化物極性表面に特有の表面準位である。この準位は(100)表面上には存在せず、(111)面の示す高い化学的活性の原因となっているものと考えられる。

TaC(111)表面について測定した垂直放出ARPESスペクトルをFig. 3に示す。スペクトルは高エネルギー加速器研究機構、フォトンファクトリーのBL11C (Fig. 3a, 14 eV~32 eV) およびBL11D (Fig. 3b, 32.5 eV~60 eV)において測定したものである。ZrC(111)の場合と同様、スペクトルには特徴的な鋭いピークが E_F 直下に観測される。Fig. 3より、このピークのエネルギー位置は $h\nu$ によらずほぼ一定(0.6 eV)であることがわかる($h\nu > 40$ eVではバルクバンドからのエミッションが重なるため見かけ

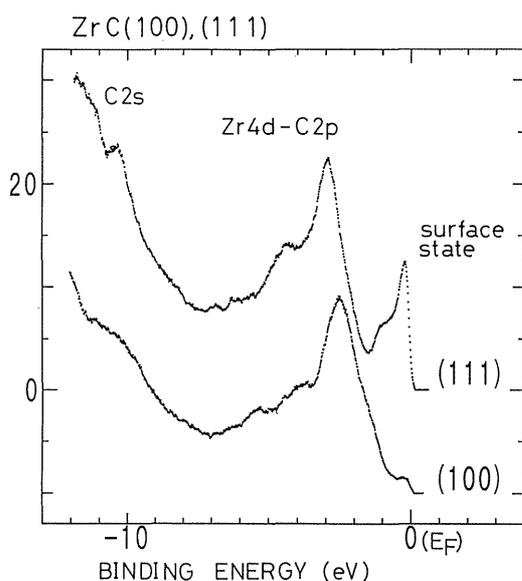


Figure 2. Valence band spectra of ZrC(100) and (111).

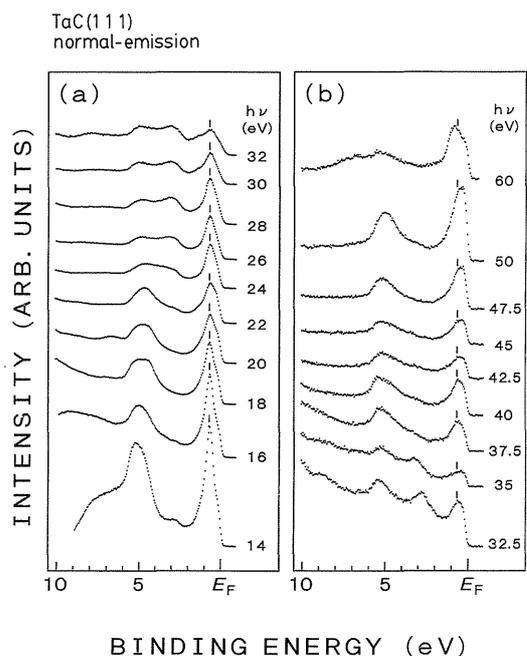


Figure 3. Normal-emission spectra of the TaC(111) surface as a function of photon energy. The incidence angle of the light is 45° .

上ピーク位置がシフトするが、気体吸着により表面成分を除去したスペクトルとの差をとることにより、実はピーク位置は一定であることが示される¹⁶⁾。これはピークの始状態が表面垂直方向に分散を持たないことを示している。これは本質的に二次元バンドである表面準位が示すべき特徴であり、よって **Fig. 3** に示したスペクトルの $h\nu$ 依存性より E_F 直下のピークは表面準位に起因することが示される。光電子スペクトルの場合、スペクトル中には表面成分とバルク成分が同時に観測されるが、以上で述べたように

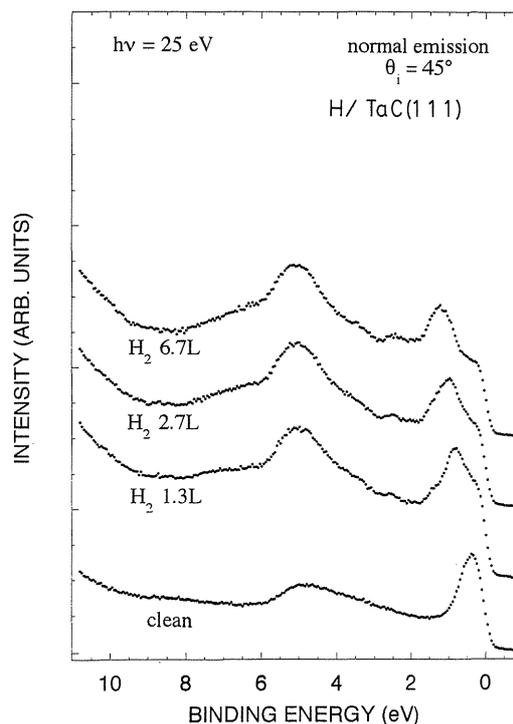


Figure 4. Change in the normal-emission spectrum of the TaC(111) surface as a function of H_2 exposure at 300 K.

$h\nu$ 依存測定は表面成分を同定するための最も標準的な方法として用いることができる。

表面準位は表面の状態に敏感であり、よってスペクトル中表面準位に起因するピークは一般に少量の気体吸着により敏感に変化を受ける。**Fig. 4** は、TaC(111)表面に水素を吸着させることにより表面準位の同定を行った測定の結果を示したものである。**Fig. 4** に示されるように、 E_F 直下の鋭いピークは少量の水素吸着により敏感にシフトし、最終的に1.2 eVに水素誘起表面準位によるピークを形成する¹⁷⁾。酸素吸着の場合は、少量の吸着により E_F 直下のピークは敏感に消失することが確認されている¹⁶⁾。気体吸着による敏感な変化は表面準位の特徴であり、以上の解析からも E_F 直下の鋭いピークは表面準位によるものと同定できる。

我々は4族、5族遷移金属炭化物のうち、 (1×1) 理想表面が得られるTiC¹⁸⁾、ZrC^{19,20)}、HfC²¹⁾、NbC^{22,23)}、TaC(111)¹⁶⁾全てについてARPESによる表面電子状態の測定を行い、その結果全ての表面において E_F 近傍に表面準位が形成されることを見出した。**Fig. 5** は、ZrC、HfC、NbC、TaC(111)表面の垂直放出スペクトルをまとめて示したものである。いずれのスペクトルにも E_F 近傍に鋭いピークが観測され、これらは全て表面準位によるピークに同定されている。これらの表面の第一層は全て金属層であることがICISSを用いた研究により確認されており⁷⁻¹⁰⁾(ZrCのみは未報告)、これらの準位は表面第一層金属層に局在しているものと考えることが出来る。

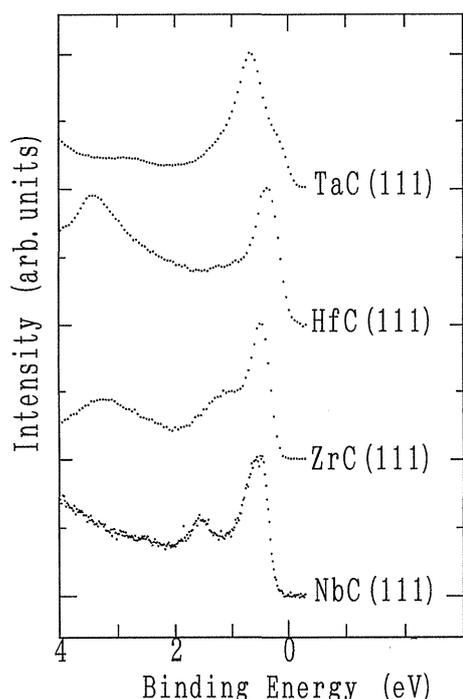


Figure 5. Normal-emission spectra of TaC, HfC, ZrC and NbC(111).

金属炭化物極性表面の電子状態は、TiC¹¹⁻¹³、ZrC¹³、NbC¹³の(111)面について理論的研究が行われている。これらの研究は、一致して表面第一層が金属層の場合金属d-軌道から成る表面準位がE_F近傍に形成されることを予想している。イオン性をもつ結晶の極性表面は、表面における大きな静電エネルギーのため本来不安定であるが、金属炭化物極性表面の場合、このような表面準位が形成されることにより本来δ+に帯電している表面第一層金属層の電子密度が増大し、極性が緩和されて(1×1)理想表面が安定化するものと考えられる¹¹⁻¹³)。我々のARPESによる研究によればE_F近傍の表面準位は(Vcを除く)全ての金属炭化物の極性表面に見出されており、電荷の再配列による表面安定化の機構は全ての極性表面で働いているものと考えられる。金属炭化物の結晶における原子間の結合については、イオン結合性とともかなりの共有結合性も寄与していると予想される²⁴)。従って、金属炭化物極性表面が原子配列の再構成ではなく電荷の再配列で安定化される理由の1つとして、方向性の強い強力な共有結合が原子の再構成を防いでいることもあげられる。一方、結晶の金属性は電荷の再配列そのものを容易にしているものと考えられ、よって金属炭化物極性表面に形成されるE_F近傍の表面準位は、イオン性、共有結合性、金属性全ての要素を含む特異なボンドを切断することにより得られる金属炭化物表面に特有の電子状態と考えることができる。

以上で述べたように、金属炭化物極性表面の表面準位は主として表面第一層中の金属原子のd-軌道より成ると予

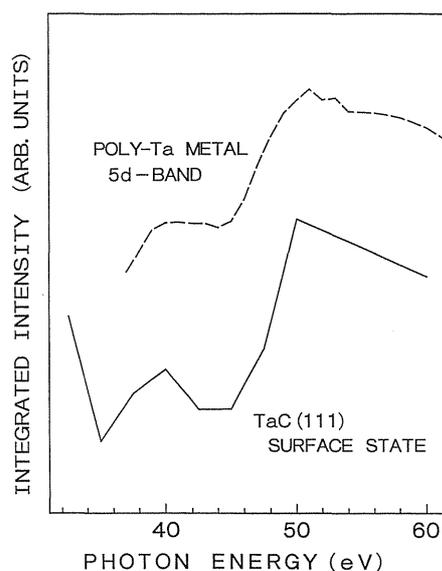
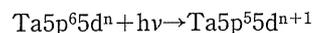
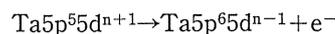


Figure 6. Integrated photoemission intensities of the surface state on TaC(111) as a function of photon energy. Integrated photoemission intensities of poly-Ta from Ref. 25 are also shown.

想される。準位の軌道成分に関する情報を得るには、次に述べる共鳴光電子分光による解析が有効である。TaC(111)面における表面準位を例にとると、Fig. 3より明らかかなように、スペクトル中における表面準位のピーク強度は入射光エネルギーに依存して大きく変わる。Fig. 6は、入射光エネルギーが30~60 eVの領域におけるTaC(111)面上の表面準位のピーク強度を入射光エネルギーに関してプロットしたものである。ピーク強度は、酸素吸着により表面準位のピーク成分を完全にquenchしたスペクトルとの差分として見積もっている¹⁶)。図中に示した点線は、多結晶Taについて測定された光電子スペクトルにおける5dバンドのピーク強度を入射光エネルギーの関数としてプロットしたものである²⁵)。両者はよく似た入射光エネルギー依存性を示し、ともにhv=40 eVと50 eV付近で極大となる。光イオン化断面積のこのような挙動は、Ta5p_{3/2}→Ta5d、Ta5p_{1/2}→Ta5dの光励起；



と、その励起状態のsuper-Coster-Kronig遷移による緩和



という5d電子の放出過程が、通常の光電子放出過程と干渉した結果生じたもので、要するにTa5d軌道から成る準位に特有のhv依存性といえる。よってTaC(111)面における表面準位の軌道成分としては、予想通りTa5d軌道の寄与が大きいことがわかる。同様の測定はTiC¹⁸)、NbC(111)面²²)における表面準位についても行っており、それ

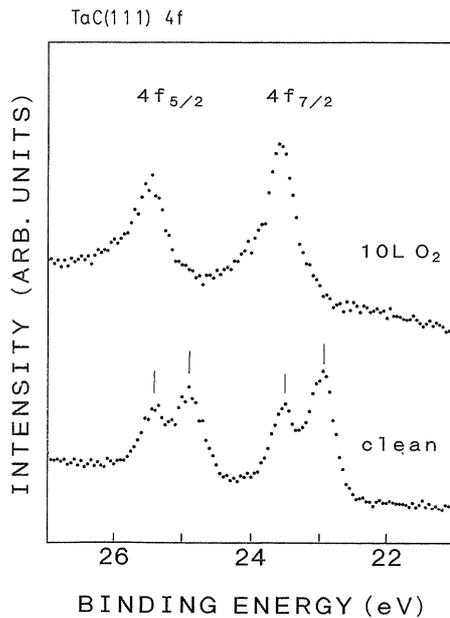


Figure 7. Ta 4f level spectra of the TaC(111) clean surface and the surface exposed to 10 L O₂ at 300 K.

それ Ti3d, Nb4d 軌道に特有の共鳴を見出して表面準位の軌道成分として Ti3d, Nb4d 軌道が主体であることを確認している。

金属炭化物の極性表面が電荷の再配列機構で安定化しているとするならば、当然ながら表面第一層中の金属原子とバルク内部の金属原子では価電子密度が異なるはずである。内殻光電子スペクトルにおける内殻レベルピークは価電子の状態密度を敏感に反映することが知られており、よって金属炭化物極性表面の内殻光電子スペクトルは特に興味深い。**Fig. 7** は、TaC(111)面について測定した Ta4f レベルスペクトルを示したものである。測定に使用した入射光のエネルギーは60 eVである。**Fig. 7** には、清浄表面と酸素吸着面(10L)のスペクトルを比較して示した。清浄表面の場合、表面第一層 Ta の 4f レベルピークが22.9 eV (4f_{7/2})と24.9 eV (4f_{5/2})に観測され、一方バルク内部の Ta 原子の 4f レベルピークは23.5 eV (4f_{7/2})と25.4 eV (4f_{5/2})に観測される。酸素吸着により表面成分は高結合エネルギー側にシフトし、バルク成分と重なることが分かる(**Fig. 7**)。Ta4f レベルピークは表面成分とバルク成分にはっきり分離しており、表面第一層中の Ta 原子とバルク内部の Ta 原子は全く異なる化学的環境のもとに置かれていることが明らかである。Ta4f レベルピークの表面成分はバルク成分より低結合エネルギー側に観測される。終状態の遮蔽効果という観点で考えると、これは表面における Ta 原子の方がより有効に 4f コアホールの遮蔽を受けていることを示しており、これは表面における Ta 原子の方が価電子密度が大きいことを意味している²⁶⁾。よって**Fig. 7**に見られるコアレベルの分裂は、極性表面におい

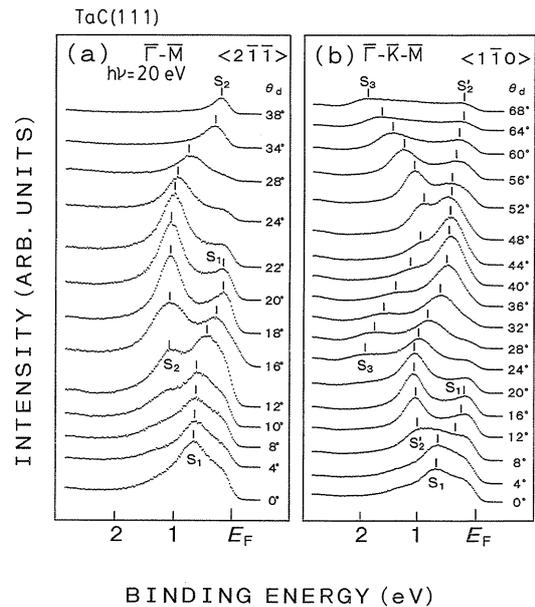


Figure 8. Off-normal-emission spectra of the TaC(111) surface as a function of detection angle. The incidence planes are parallel to the (a) $\langle 2\bar{1}1 \rangle$ and (b) $\langle 01\bar{1} \rangle$. The detection plane is in the incidence plane.

て電荷の再配列により第一層 Ta 原子の価電子密度が増大するという安定化モデルを直接的に支持する結果と言える。

以上で述べたように、4 族、5 族の遷移金属炭化物極性表面の電子状態はいずれもよく似ており、金属 d-軌道から成る表面準位が E_F 近傍に形成される。しかし、最近の我々の ARPES による一連の研究から、表面準位の二次元バンド構造に関しては 4 族と 5 族の金属炭化物の間で系統的な相違が見られることが明らかとなってきた。**Fig. 8** と **9** は、それぞれ TaC (5 族) と HfC (4 族) の (111)面の ARPES スペクトルの検出角(表面垂直方向を 0°とする)依存性を示したものである。TaC(111)面の場合、垂直放出スペクトルに観測される表面準位 (S_1) の他に複数の表面準位が観測される。**Fig. 8** では、酸素吸着実験により表面準位と同定されたピークの位置を縦線で示してある。各準位は検出角の変化と共にかなりの分散を示している。特に S_1 準位によるピークは $\langle 2\bar{1}1 \rangle$, $\langle 01\bar{1} \rangle$ 両方向とも検出角 20° 以上では完全に見えなくなり、準位は E_F レベルを越えて空準位側へ分散していることが示される。検出角依存測定より得られる TaC(111)面の表面準位の二次元バンドマップを**Fig. 10**に示した(小さい黒丸)。TaC と同じく 5 族の金属炭化物である NbC の(111)面の場合も同様に複数の表面準位が存在し、それぞれがかなりの分散を示すという結果が得られている²³⁾。一方、HfC (111)面の場合、表面電子状態は比較的単純で観測される表面準位は検出角によらず 1 本だけである(**Fig. 9**)。また、TaC の場合と違って観測される表面準位はほとんど

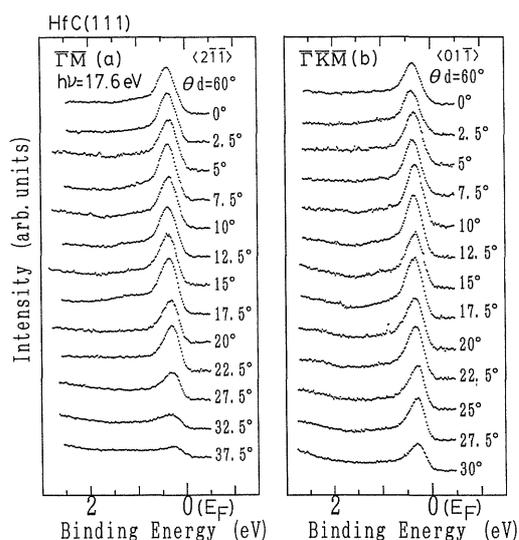


Figure 9. Off-normal-emission spectra of the HfC(111) surface as a function of detection angle. The incidence planes are parallel to the (a) $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ and (b) $\langle 01\bar{1} \rangle$. The detection plane is in the incidence plane.

分散を示さない。ただし、ピークは E_F レベルに極めて近いようにゾーンの端 (\bar{K} , \bar{M} 点) に近づくと強度が減少しており、ゾーンの境界領域では準位は空準位側に分散してスペクトルにはピークの裾のみが観測されている可能性はある。しかし、ピーク強度が極小の領域でもピークは消失しないため、空準位側に分散しているとしても準位は E_F の近傍にとどまっており、準位の分散は小さいと考えられる。HfC(111)表面における表面準位のスペクトル中におけるピーク位置を k_{\parallel} に関してプロットした図を Fig. 10 中に示した (白丸)。HfC と同じく 4 族の金属炭化物である TiC¹⁸⁾, ZrC^{19,20)} の (111) 面の表面準位についてもほぼ同様の検出角依存性が観測されており、4 族金属炭化物 (111) 面の場合には単一の分散の小さい表面準位が形成されるのが特徴である。

金属炭化物のバルクのバンド構造についての理論研究は、一致して 4 族、5 族金属炭化物全てに対してよく似たバンド構造を予測しており、ただ 5 族金属炭化物の方が d 電子が 1 個多い分だけフェルミ準位が高くなる (リジッドバンドモデル)¹⁵⁾。4 族と 5 族の金属炭化物極性表面の電子状態の間にみられる系統的な相違 (Fig. 10) は、明らかにフェルミ準位の平行移動のみでは説明できない。バルクの電子状態に対しては比較的良い近似であるリジッドバンドモデルが何故に表面電子状態に対しては破綻するのかは興味深い問題である。次に述べる原子吸着による表面電子状態の変化の解析からは、5 族金属炭化物の (111) 面における表面準位は表面全体に広がった非局在化した波動関数で表されるのに対し、4 族の場合表面準位は比較的各原子に局在化した状態であることが示唆される。表面電子状態の系統的相違が生じる原因は今のところ不明であり、

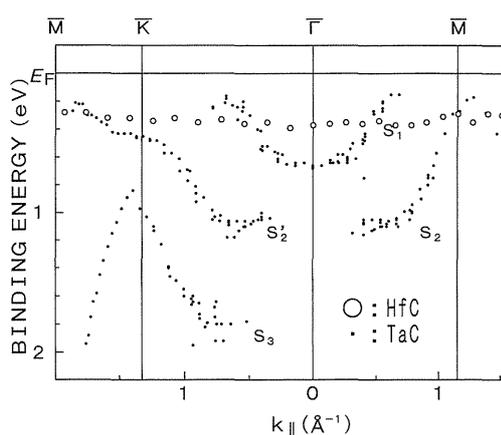


Figure 10. Measured dispersion $E(k_{\parallel})$ of the surface states on TaC(111) (\bullet) and HfC(111) (\circ).

今後の理論的研究の進展が期待される。

3. アルカリ金属原子の吸着過程

金属炭化物極性表面の電子状態を特徴づける E_F 近傍の表面準位は、当然ながら表面の反応性を支配する。従来の研究より、(111)面の気体吸着に対する活性は、このような準位を持たない(100)面に比べはるかに高いことが実証されている。以下では、吸着に対して表面準位がいかに働くかという点について、最近我々が行ったアルカリ金属原子の吸着の研究を例にあげて紹介する。

アルカリ金属原子を金属炭化物表面に吸着させた場合、興味深いことに(111)面と(100)面では吸着過程が異なる。(100)面について最近我々が行った研究 (K/NbC(100)²⁷⁾, Na/ZrC(100)²⁸⁾) では、(100)面上ではアルカリ金属原子は比較的吸着初期から凝集して island を形成し、吸着量の増大と共に island が成長するという吸着過程をとることが示されている。一方、(111)面についての一連の研究 (Na²⁹⁾, K^{23,30)}, Cs³¹⁾/NbC(111), K/ZrC(111)³²⁾) では、アルカリ金属原子は(111)面上では吸着初期には分極して分散した吸着状態をとり、吸着量の増大とともに一様に表面濃度が増大して最終的に単層の金属層が形成されることが示されている。Fig. 11はそれぞれの表面における吸着過程の模式図である。同じ結晶の表面がこのように異なった吸着過程をあたえるということは、吸着過程が表面の性質で決まっていることを意味している。特に(111)面においては E_F 近傍の表面準位が吸着に深く関与するものと考えられ、これが(100)面との吸着過程の相違の原因になっているものと予想される。

Fig. 12は NbC(111)表面に室温でNaを吸着させた場合の垂直放出スペクトルの変化を示したものである。室温の NbC(111)表面上では Na は多層吸着せず、吸着は単層以内で飽和する²⁹⁾。図中に示した被覆率 (θ_{Na}) は、飽和吸着量を 1 とした場合の吸着量の比率として与えられてい

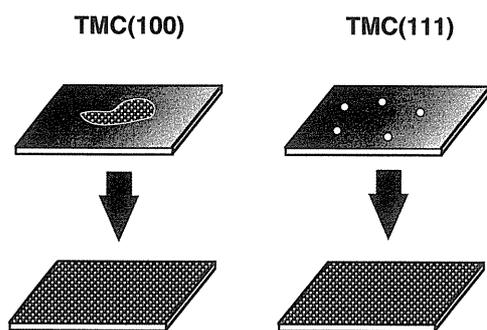


Figure 11. Schematics of adsorption models of alkali metal atoms on TMC(100) and (111).

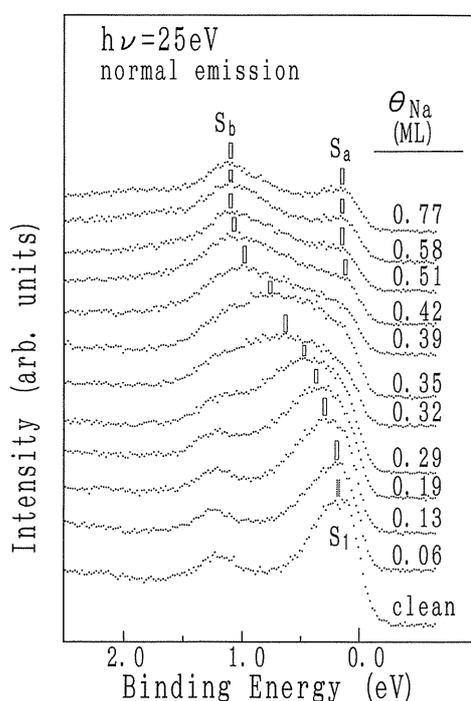


Figure 12. Change in the normal-emission spectrum of the NbC(111) surface as a function of Na coverage.

る。NbC(111)表面においては吸着 Na, K, Cs は周期性のある超構造をつくらず、LEED は吸着量によらずややぼやけた (1×1) パターンのみを示す。仕事関数や内殻光電子分光の測定から、吸着 Na は吸着初期の段階では強く分極しており (つまり + イオンになっており)、吸着量の増大と共に非分極化して最終的に金属的な層となることが示されている²⁹⁾。飽和吸着に近い領域では吸着面の仕事関数 (2.9 eV) は単体 Na 金属の値 (2.75 eV) に近く、また内殻光電子スペクトル中に観測されるプラズモン損失ピークから見積もられるプラズモンのエネルギー (4.0 eV) は金属 Na の表面プラズモンのエネルギー (4.1 eV) とほぼ一致しているため、飽和吸着の段階では吸着 Na 層の電子密度は金属 Na に近いものと考えられる²⁹⁾。

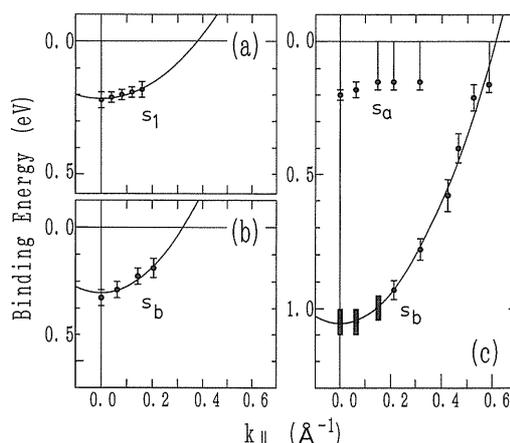


Figure 13. Measured dispersion $E(k_{||})$ of (a) the surface state (s_1) on NbC(111), and of (b) s_b state at 0.14 ML and (c) s_a and s_b states at 0.77 ML on Na-covered NbC(111) along the $\langle 2\bar{1}1 \rangle$ direction.

NbC(111) 清浄表面の垂直放出スペクトルには E_F 直下に極性表面特有の表面準位によるピークが観測される (Fig. 12)。1.3 eV の小さなピークはバルク準位からの emission ピークである。表面上に Na が吸着すると、吸着量の増大とともに表面準位は連続的に高結合エネルギー側へシフトする (Fig. 12, s_b)。これは、明らかに表面準位と Na3s 軌道が相互作用していることを示すものである。 s_b で示されるピークは吸着量の増大とともに強度が減少しているが、これは表面準位と Nb 3s 軌道の混成により、準位に光イオン化断面積の小さい 3s 軌道成分が混じるためである。2つの準位から形成される分子軌道の概念を適用すれば、 s_b で示される準位は結合性軌道に相当する。 s_b 準位の軌道成分は、特に吸着初期の段階では表面準位成分 (Nb4d 軌道成分) が支配的であると考えられる。これは Na の最外殻 3s 電子が表面 Nb 原子側に供与されていることを意味しており、これが吸着初期における吸着 Na の強い分極の原因となっている。吸着量が 0.4 ML を越えると、 s_b に加えて新たなピーク (s_a) が E_F 直下に出現する。 s_a 準位は s_b 準位と対を成す反結合性軌道に相当する準位に同定できる。 s_a ピークが出現する被覆率領域は吸着層が非分極化した領域に相当し²⁹⁾、 s_a 準位は Na3s 軌道成分が主体であることがわかる。以下で述べるように、 s_a , s_b 両準位の二次元バンドは $\bar{\Gamma}$ 点が極小点となっている。よって吸着量の増大に伴う s_b ピークのシフトと s_a ピークの出現は、基本的にはともにバンドの分散の成長によりもたらされると考えられる。

Fig. 13 は、検出角依存測定より得た $\bar{\Gamma}\bar{M}$ 方向の各準位のバンドマップである。(a) は清浄表面における表面準位 (s_1)、(b) は 0.14 ML における s_b 準位、(c) は 0.77 ML における s_a , s_b 準位のバンド構造を示している。Fig. 13 より、表面準位の分散は Na3s 軌道との混成により吸着量の増大と共に連続的に変化していることがわかる。バンドの

曲率から計算される電子の有効質量 (m^*/m_e) は清浄表面の s_1 における 2.6 ± 0.4 から 0.77 ML の s_b における 1.3 ± 0.1 まで減少しており, これは準位に s 軌道成分が混じた場合の特徴である³³⁾. 吸着 Na が周期的な超構造を持たないにもかかわらず s_a, s_b 準位は下地の周期性を反映した分散を示している。よってこの場合吸着結合準位は吸着種に局在しておらず, 表面全体に広がった非局在化した軌道になっていると思われる。K/NbC(111)吸着系でもほぼ以上と同様の結果が得られており²³⁾, 非局在化した結合準位の形成はアルカリ金属/NbC(111)吸着系に共通した特徴と考えられる。

以上で述べたように, (111)面におけるアルカリ金属原子の吸着の場合, 極性表面特有の表面準位が中心的な役割を果たしている。吸着に際し, 表面準位はエネルギー的に近接したアルカリ金属最外殻 s 軌道と強く混成する。特に吸着初期における金属 d 軌道主体の結合性準位の形成は, (111)面上におけるアルカリ金属原子の強い分極を引き起こし, これが吸着初期における分散した吸着層の形成の原因になっているものと考えられる。(100)面の場合, E_F 近傍にこのような準位を持たない。このためアルカリ金属原子と表面との相互作用が弱く, 吸着により誘起される分極も小さいため, 吸着種間のクーロン反発が小さい。よって吸着初期より吸着種間の相互作用が卓越し, island の形成がおこるものと考えられる。NbC(111)面の場合, **Figs. 12, 13**に示されるように, Na 吸着により表面準位は連続的に変化する。これは, 元々表面全体に非局在化したバンドであった表面準位に少しずつ Na3s 成分が混ざることにより, 非局在化した結合性準位が形成されるためと考えられる。一方, 4 族金属炭化物である ZrC の(111)面の場合, K の吸着はマクロに見れば NbC(111)面上と同様分極-非分極転移を経て進行することがわかっている³²⁾。しかし, ZrC の場合結合性準位の形成による表面準位の変化は連続的には進行せず, K の吸着により表面準位によるピークの強度は減衰して結合性準位によるピークが別途に成長する³²⁾。これは, 表面準位がある程度各表面原子に局在しており, また K 吸着により形成される結合性準位も吸着種近傍への局在性が強いと理解できる。これは, 4 族と 5 族の金属炭化物極性表面における電子状態の系統的相違を反映した結果と考えられ, 興味深い。

4. おわりに

4 族, 5 族の遷移金属炭化物極性表面の電子状態と反応性について, 最近の我々の研究で明らかとなった点について紹介した。一連の研究により, 金属炭化物極性表面には金属 d 軌道から成る特有の表面準位が形成されることが明らかとなってきた。表面準位の形成は, 電荷の再配列を通じて表面の安定化に寄与しているものと考えられる。しかし, 一方で極性表面の電子状態には今なお解けない謎も多い。本文でもふれた 4 族, 5 族金属炭化物の表面準位が

示す系統的な相違の原因の他にも, 金属炭化物単結晶に宿命的に含まれる炭素空孔の表面電子状態にあたる影響や, 最近見出された極性表面における大幅な表面緩和の電子状態に与える影響など, 解明すべき課題は多い。表面の反応性については, 遷移金属単体表面等に比べて研究例そのものはるかに少ないのが現状であり, 総じて金属炭化物の表面については今後おおいに研究を進展させていくべき状況にあるといえる。

謝辞

以上の研究を行うにあたり, 金属炭化物単結晶を提供していただいた無機材質研究所の大谷茂樹博士に感謝いたします。また, 光電子分光測定を行うにあたってお世話になった高エネルギー加速器研究機構, 放射光実験施設 (PF) 並びに分子科学研究所, 極端紫外光実験施設 (UVSOR) のスタッフの皆様, 特に加藤博雄博士 (現弘前大教授), 柿崎明人博士 (高エネ研教授), 田中慎一郎博士 (分子研助手) に深く感謝いたします。以上の解説は, 高エネ研, PF で行った共同利用実験 (課題番号 88-194, 90-131, 92G-301, 94G-186, 96G-271, 98G-018) および分子研, UVSOR で行った施設利用実験 (課題番号 4-G813, 7-811, 9-514) の成果の一部をまとめたものです。

参考文献

- 1) L. E. Toth: Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic Press (1971).
- 2) C. Oshima, M. Aono, S. Zaima, Y. Shibata and S. Kawai: J. Less-Common Met. **82**, 69 (1981).
- 3) S. T. Oyama and G. L. Haller: Catalysis **5**, 333 (1982).
- 4) M. Orita, I. Kojima and E. Miyazaki: Bull. Chem. Soc. Jpn. **59**, 689 (1989).
- 5) L. I. Johansson: Surf. Sci. Rep. **21**, 177 (1995).
- 6) M. Hammar, C. Törnevik, J. Rundgren, Y. Gauthier, S. A. Flodström, K. L. Håkansson, L. I. Johansson and J. Häglund: Phys. Rev. **B 45**, 6118 (1992).
- 7) M. Aono, C. Oshima, S. Zaima, S. Otani and Y. Ishizawa: Jpn. J. Appl. Phys. **20**, L829 (1981).
- 8) W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, S. Otani and Y. Ishizawa: Surf. Sci. **276**, 299 (1992).
- 9) W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, S. Otani and Y. Ishizawa: Phys. Rev. **B 47**, 13752 (1993).
- 10) R. Souda, T. Aizawa, S. Otani and Y. Ishizawa: Surf. Sci. **232**, 219 (1990).
- 11) A. Fujimori, F. Minami and N. Tsuda: Surf. Sci. **121**, 199 (1982).
- 12) M. Tsukada and T. Hoshino: J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 2562 (1982).
- 13) S. Ishikawa, R. Sekine, M. Yamazaki, S. Tokumitsu, E. Miyazaki and K. Edamoto: J. Surf. Sci. Soc. Jpn. **17**, 454 (1996).
- 14) T. Nakane, T. Noda, K. Ozawa and K. Edamoto: Surf. Sci. in press.
- 15) A. Neckel: Int. J. Quantum Chem. **23**, 1317 (1983). V. A. Gubanov, A. L. Ivanovsky and V. P. Zhukov: Electronic Structure of Refractory Carbides and Nitrides, Cambridge University Press (1994).
- 16) T. Anazawa, S. Tokumitsu, R. Sekine, E. Miyazaki, K.

- Edamoto, H. Kato and S. Otani: Surf. Sci. **328**, 263 (1995).
- 17) S. Tokumitsu, T. Anazawa, K. Ozawa, R. Sekine, E. Miyazaki, K. Edamoto, H. Kato and S. Otani: Phys. Rev. **B 51**, 4516 (1995).
- 18) K. Edamoto, T. Anazawa, A. Mochida, T. Itakura, E. Miyazaki, H. Kato and S. Otani: Phys. Rev. **B 46**, 4192 (1992).
- 19) K. Edamoto, T. Anazawa, S. Tokumitsu, A. Tanabe, R. Sekine, E. Miyazaki, H. Kato and S. Otani: Solid State Commun. **97**, 435 (1996).
- 20) K. Edamoto, M. Yamazaki, K. Ozawa and S. Otani: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 257 (1999).
- 21) T. Noda, K. Ozawa, K. Edamoto and S. Otani: Solid State Commun. **110**, 35 (1999).
- 22) K. Edamoto, Y. Abe, T. Ikeda, N. Ito, E. Miyazaki, H. Kato and S. Otani: Surf. Sci. **237**, 241 (1990).
- 23) K. Ozawa, S. Ishikawa, E. Miyazaki, K. Edamoto, H. Kato and S. Otani: Surf. Sci. **375**, 250 (1997).
- 24) 枝元一之, 関根理香, 宮崎栄三, 穴沢俊久: 表面 **33**, 570 (1995).
- 25) S. Raaen: Physica **B 162**, 172 (1990).
- 26) W. F. Egelhoff, Jr: Surf. Sci. Rep. **6**, 253 (1987).
- 27) K. Ozawa, T. Anazawa, S. Tokumitsu, R. Sekine, E. Miyazaki, K. Edamoto, S. Tanaka and S. Otani: Surf. Sci. **336**, 93 (1995).
- 28) K. Ozawa, T. Iwasaki, K. Edamoto, S. Tanaka and S. Otani: Appl. Surf. Sci. **121/122**, 142 (1997).
- 29) K. Ozawa, S. Ishikawa, K. Edamoto, H. Kato and S. Otani: Surf. Sci. **419**, 226 (1999).
- 30) K. Ozawa, S. Tokumitsu, R. Sekine, E. Miyazaki, K. Edamoto, H. Kato and S. Otani: Surf. Sci. **357-358**, 350 (1996).
- 31) K. Ozawa, S. Ishikawa, S. Tokumitsu, R. Sekine, E. Miyazaki, K. Edamoto, H. Kato and S. Otani: Surf. Sci. **364**, L612 (1996).
- 32) K. Ozawa, T. Noda, T. Nakane, M. Yamazaki, K. Edamoto and S. Otani: Surf. Sci., in press.
- 33) E. Kneedler, A. B. Andrews, W.-K. Choi and S. D. Kevan: Phys. Rev. **B 51**, 1823 (1995).

きいわーど

表面準位

固体の表面においては、固体内部における三次元周期性が断ち切られるため、あるいは電子が固体内部と異なるポテンシャルのもとにおかれるため、表面に局在した電子状態が形成される。こうした準位を表面準位と呼び、特に主として前者が成因となるものはショックレー準位、後者が成因となるものはタム準位と呼ばれる。表面の外にある電子が鏡像ポテンシャルにトラップされることにより生じる鏡像準位も表面準位の一つである。表面準位は表面の物性、反応性を支配する要因と考えられ、表面準位の解明は表面科学における重要な課題である。

表面緩和

結晶の表面においては、原子の平衡位置は一般に理想表面(バルク構造の断面そのもの)のものとは異なっている。このため、実表面における原子の配列は理想表面の場合に比べて変化している。このうち、表面の二次元的原子配列は変化せずに原子の縦方向の変位のみが現れる場合を表面緩和と呼び、表面の二次元周期性も変化する場合を表面再構成と呼ぶ。表面緩和の場合、表面第一、二層間の原子面間隔がバルク内部に比べて減少している例が多く、金属炭化物極性表面の緩和もその一例にあたる。