

走査トンネル顕微鏡及び超音速分子線散乱法による  
表面単原子層の研究

工学研究科

筑波大学

2004年3月

山田洋一

# 要旨



本研究は、固体表面の重要で基礎的な物性量である仕事関数の詳細な理解とその制御を目指したものである。走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy; STM)及び超音速分子線散乱技術の特に表面敏感でありかつ相補的な二つの計測手法による表面単原子層計測を通じて、仕事関数の微視的性質を解明し、仕事関数の理解を深めることを目的とした。

STM では、探針試料間のバリアハイト計測による微視的仕事関数の研究を行った。基礎段階ではバリアハイトの計測及び評価手法の確立を目指した計測、応用段階ではバリアハイト計測による表面内の微視的仕事関数分布の評価を行った。基礎段階では、金属表面のバリアハイトの定量的計測を通して、バリアハイト計測により微視的仕事関数の相対値の定量評価が可能であることを示した。また、金属及び半導体再構成表面のバリアハイト計測により、バリアハイトと微視的表面構造との関係を明らかにした。応用段階では、面内で不均一な層間相互作用を示す単原子吸着層のバリアハイト計測により、基板吸着層間結合の分布に対応した微視的仕事関数分布の存在を明らかにした。さらに、アルカリ元素吸着表面のバリアハイト計測からは、アルカリ元素吸着による、表面全域での微視的仕事関数変調を直接的に明らかにした。

STM-超音速分子線複合装置では、STM による微視的仕事関数計測と、超音速分子線による化学反応計測を相補的に用いた総合的な化学反応計測から、微視的仕事関数と表面化学反応との関係を検討した。ここでは特に超音速分子線の表面での解離吸着反応を例にとり、反応過程の分子線による計測と、反応前後の表面の STM 及び He 原子線による計測とから、化学反応とバリアハイト分布との関係を調べた。この結果、分子の解離吸着物の形成による表面全域の微視的仕事関数変調に起因する表面全域でのポテンシャル表面の変調が He 原子線により確認された。さらにこの結果、反応の活性化障壁が表面全域で変化し、分子線の解離吸着反応に影響を与えることが STM 及び熱エネルギー原子線散乱 (TEAS) 計測により明らかになった。

一方、高分解能 He 原子線散乱装置を用いた He 原子線の非弾性散乱法による表面フォノンの分散関係計測により、仕事関数に寄与する表面の結合力定数について検討を行った。ここでは原子間結合が仕事関数と密接に関係する二元化合物表面に着目し、その秩序相表面、無秩序層表面、さらに異種元素吸着表面のフォノン構造を計測し、シミュレーション結果と比較することから、表面原子の結合力定数の変化や表面構造を明らかにした。

# 目次



## 第一章 序論

1-1 本研究の目的	1
1-2 表面単原子層の物性計測-走査トンネル顕微鏡及び超音速分子線散乱技術-	3
1-3 仕事関数—巨視的及び微視的性質—	4
A 巨視的仕事関数とその成り立ち	4
B 微視的仕事関数とその意味するもの	7

## 第二章 走査トンネル顕微鏡

2-1 原理	9
A 1次元障壁のトンネル	11
B 三次元トンネルの Simmons 理論	13
C 摂動論によるトンネルの取り扱い	16
D STM の Tersoff-Hamann 理論	18
2-2 バリアハイト	21
A バリアハイト計測	22
B バリアハイトに影響を与える種々の要因	26
2-3 実験装置	31
A 装置構成	31
B 試料ホルダー及び探針ホルダー	32
C STM ヘッド	34
D STM エレクトロニクス	36

## 第三章 超音速分子線散乱技術

3-1 原理	38
A 超音速分子線の作成とその特徴	38
B 超音速分子線のエネルギー制御	43
3-2 超音速分子線技術を用いた表面計測	44
A 超音速 He 原子線と表面との相互作用	44

B	He 原子線回折	48
C	熱エネルギー原子線散乱	51
D	He 原子線非弾性散乱	54
3-3	実験装置	59
A	STM-超音速分子線複合装置	59
B	高分解能 He 原子線散乱装置	66

## 第四章 走査トンネル顕微鏡を用いた表面単原子層物性計測

4-1	金属表面のバリアハイト	
-	Pt(111)及び Au(111)のバリアハイト計測-	70
A	緒言	71
B	実験	72
C	結果と考察	73
D	まとめ	82
4-2	再構成表面のバリアハイト	
-	Si(111)-7x7 及び Pt(100)-Hex のバリアハイト計測-	83
A	緒言	83
B	実験	84
C	結果と考察	86
D	まとめ	91
4-3	格子不整合単原子層表面のバリアハイト	
-	Pt(111)上の単原子層グラファイトのバリアハイト計測-	92
A	緒言	92
B	実験	93
C	結果と考察	94
D	まとめ	102
4-4	アルカリ元素単原子層表面のバリアハイト	
-	Cs/Pt(111)及び Cs/Si(111)のバリアハイト計測-	103
A	緒言	103
B	実験	104
C	結果と考察	105
D	まとめ	125

第五章	STM-超音速分子線複合装置を用いた表面単原子層物性計測	
5-1	超音速 CH <sub>4</sub> 分子線の解離吸着反応過程の計測	128
	A 緒言	128
	B 実験	129
	C 結果と考察	130
	D まとめ	138
5-2	He 原子線散乱法による不均一表面の計測	139
	A 緒言	139
	B 実験	139
	C 結果と考察	140
	D まとめ	145
第六章	He 原子線非弾性散乱による表面単原子層物性計測	
	A 緒言	146
	B 実験	146
	C 結果と考察	148
	D まとめ	163
第七章	総括及び今後の課題	164
参考文献		166
研究業績		171
謝辞		176
付録		177

# 第一章 序論



序論では、表面単原子層物性の重要性と本研究の目的を述べた後、表面単原子層物性の有力な計測法である走査トンネル顕微鏡、及び超音速分子線散乱技術の概略を述べる。最後に本研究の研究対象である仕事関数について詳細に述べる。

## 1-1 本研究の目的

我々は通常物体の表面以外は見ることもし触ることもできない。色や形をはじめとして、固体が外界に呈する情報（物性）は常に物体の表面そのものに付随するもの、もしくは表面を介したものである。これは我々、従って我々が用いるプローブが物体の外側に存在するからであり、我々と物体の間には必然的に界面、即ち表面、が存在するためである。従って我々が通常固体外部において観察する固体の様々な物理現象はすべて本質的に表面の効果を含むことになる。しかし巨視的な材料物性を議論する場合、即ち表面に対して圧倒的にバルクの割合が大きい極限においては、表面の効果は通常無視される場合が多い。しかし表面の割合が支配的となる微視的境界では表面物性はさらにその重要性を増すと考えられる。

昨今の表面科学の進歩、およびそれに同期したナノテクノロジーの急速な発展により固体表面の微細加工が可能になった結果、近年デバイスの軽薄短小化が飛躍的に進んでおり、そのサイズは原子オーダーに近づきつつある。このような微細なデバイスの性能向上のための要求は表面単原子層の物性の最適化に及んでいる。このような流れの中で、表面単原子層物性の計測の必要性は現代において殊に高まっている。しかし表面物性の十分な理解、特に表面単原子層の物性の理解は未だ黎明期にあるのが現状である。

本研究では、数ある表面単原子層物性の中でも仕事関数とよばれる物性量に着目する。仕事関数は一般的に、固体内部から真空中に電子を取り出す際の必要最小限のエネルギーとして定義されており、表面電子授受過程を決定づける重要な物性量である。従って仕事関数は、表面化学反応性や電子放出特性などの様々な産業面においても重要な固体の特性を左右する物性量である。このような観点から、仕事関数の理解と制御は、新機能性触媒表面創製や、次世代真空電子デバイス材料設計の鍵となるものであると言っても過言ではない。

このような産業面での興味と同時に、仕事関数は表面科学的見地からも非常に興味深い研究対象である。仕事関数は固体のフェルミ準位に関係する、固体の非常に基礎的な物性量で

あると同時に、表面第一層の性質を敏感に反映する代表的な表面物性量でもあるからである。さらに、過去の膨大な研究にもかかわらず、固体の仕事関数発現機構には未だに解明されていない点が多く残され、本質的理解には至っていないのが現状である。

以上のような産業面及び表面科学的見地からの要求をふまえ、本研究では特に、仕事関数の微視的性質に着目した研究を行う。従来仕事関数は表面の巨視的物性として取り扱われてきたが、近年特にその微視的性質に注目が集まっている。従来考慮されなかった仕事関数の面内微視的分布や局所的な表面構造及び電子状態と仕事関数との関係を検討することは、仕事関数の本質的理解につながるものであると考えられる。一方応用面においても微視的仕事関数は重要であるといえる。前述の化学反応や電子放出等では、何れもその素過程において微視的な領域での電子授受（主に電子のトンネル）が重要な役割を果たすが、このような微視的な電子授受を決定づけるのは微視的な仕事関数であると考えられる。また、微小デバイス中の微小構造の電子輸送特性は必然的に微視的な仕事関数により決定づけられると考えられる。このように仕事関数の微視的性質の解明は、表面科学及び産業的見地の双方において重要となる。

仕事関数を微視的立場から研究するため、本研究では、最も表面敏感な表面計測手法である、走査トンネル顕微鏡、及び超音速分子線散乱技術の 2 種の計測手法を用いた表面単原子層物性の計測を行う。走査トンネル顕微鏡では表面構造及び微視的仕事関数の空間分布を原子レベルで計測することができる。また、超音速分子線散乱法では表面構造、及び格子振動などの仕事関数に密接に関連する表面単原子層の物性計測ができると同時に、最表面の化学反応過程を計測することができる。また、両者の複合装置は微視的仕事関数と表面化学反応性との関係を詳細に検討することを可能にする。このような 2 つの最表面計測技術による相補的、総合的な表面単原子層物性研究により、仕事関数についてより深い理解が得られるものと期待される。本研究で行う具体的な計測を以下に挙げる。

- ・ STM を用いた表面の微視的仕事関数分布計測 (第四章)
- ・ STM-超音速分子線複合装置による微視的仕事関数分布と化学反応の計測 (第五章)
- ・ He 原子線弾性散乱法による異種元素吸着表面の電子状態計測 (第五章)
- ・ He 原子線非弾性散乱法による表面単原子層の結合力定数計測 (第六章)

これらの計測から、

1. 微視的仕事関数の物理とその面内分布及び巨視的仕事関数との関係
2. 微視的仕事関数と表面化学反応との関連
3. 微視的仕事関数とその他の表面単原子層物性との関係

を明らかにし、仕事関数の理解を深めることを目的とする。

## 1-2 表面単原子層の物性計測

### —走査トンネル顕微鏡及び超音速分子線散乱技術—

微視的仕事関数等の最表面の物性計測のためには最表面に敏感な計測手法が望まれる。通常表面の計測には、表面にプローブとなる光子や電子を作用させたときの表面の応答を計測する手法が用いられる。しかし、多くの表面計測で用いられるプローブは通常高エネルギーであり、その結果プローブのバルクへの進入や、作用に対するバルクを含む広範囲の表面応答を招く。これらのことにより、得られる情報に表面以外の情報が含まれることが多い。

本研究においては、原理的に最表面の情報のみを取得できる、最も表面敏感な計測手法である走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy; STM) 及び超音速分子線散乱の2つの手法を用いた表面単原子層の物性計測を行う。

走査トンネル顕微鏡は、探針と試料最表面間に流れるトンネル電流をプローブとし、超音速分子線では、表面の十分遠方で表面と斥力相互作用を起こす低エネルギーの中性分子ビームをプローブとすることで、それぞれ最表面にのみ敏感な計測を実現している。それぞれの計測原理の詳細は2章及び3章で詳しく述べられるが、ここでは双方の計測の特徴、及び両者の融合の利点に関して述べる。

STMは、先鋭な金属探針を試料表面近傍  $10\text{\AA}$  程度の距離に近づけ、両者にバイアス電圧を印加したときに探針試料間に流れるトンネル電流をプローブとし、探針を表面上で走査することで表面の微視的構造及び電子状態を実空間で計測する計測手法である。このとき探針は、表面の局所的な情報を取得する局所プローブと見なすことができる。探針位置を原子レベルで制御することにより、STMでは原子分解能で最表面情報の取得が可能であり、このことによりSTMは原子分解能を有する顕微鏡であると見なせる。このときプローブされるトンネル電流は、探針試料間距離の情報以外にも様々な情報を含むものであるが、本研究では特に、探針・試料間のトンネルギャップの障壁高さ (バリアハイト) に着目する。バリアハイトは微視的仕事関数と密接な関係にある物性量である。STMを用いることで原子レベルのバリアハイトの面内分布を計測することができるため、バリアハイト計測は、微視的仕事関数の空間分布の計測に非常に有力であると考えられる。

超音速分子線散乱技術では、表面敏感な中性原子/分子線を用い、表面単原子層の構造、電子状態や格子振動状態を計測することができる。分子線技術で計測されるのは表面単原子層の比較的巨視的な情報であり、STMで計測される局所的な情報と相補的であるといえる。さらに、分子線では任意の分子の厳密なエネルギー制御が可能であるため、良く定義された条件での表面化学反応の発生が可能である。ここで反応分子とともにプローブ原子を同時に照射することで、反応過程の実時間計測が可能となる。以上の分子線で計測される表面単原子層の構造、物

性及び化学反応性は、何れも微視的仕事関数と密接な関係にあるものである。

このような二つの表面敏感な計測法を用いた表面単原子層計測は、相補的な立場からの総合的な微視的仕事関数計測を可能とするだけでなく、仕事関数と化学反応の関係計測のための新たな有力な研究手法であるといえることができる。化学反応計測においては、反応途中は言うに及ばず、反応前後の表面変化の計測が大変重要となるが、STM と分子線を用いた表面化学反応計測はこれを可能にする。さらに STM により微視的仕事関数を評価した表面上での、良く定義された分子線の化学反応計測は、微視的仕事関数と化学反応性に関する詳細な検討を可能にするものである。

### 1-3 仕事関数－巨視的及び微視的性質－

ここでは、本研究で特に着目して研究を行う表面単原子層物性量である仕事関数について詳細に述べる。特に仕事関数の巨視的側面と微視的側面とに着目して述べる。

#### A. 巨視的仕事関数とその成り立ち

固体の仕事関数とは、固体内部から電子を真空中へ取り出すのに必要最小限のエネルギーである。ここでは簡単のため、金属（自由電子系）の仕事関数について述べる。金属の巨視的仕事関数  $\Phi_{\text{macro}}$  は、無限遠での電子のポテンシャルである真空準位  $E_v$  と、固体のフェルミレベルのエネルギー差であるといえる [1-3]。即ち仕事関数とは、真空準位に対して固体のフェルミ準位がどれだけ下がっているかという問題と同等である。ここで、固体内外の電子のポテンシャル差を生じる要因には、表面からの寄与と、バルクからの寄与の 2 種類が存在する [1-3]。

表面からの寄与は、表面電気二重層の電場による静電ポテンシャル ( $\Delta\phi$ ) である。表面では電子の電荷密度はわずかに真空側へ染み出しており、これにより表面電気二重層が形成されている。ジェリウムモデル [4] における表面電荷密度の振舞いの計算結果 [5] を図 1-3-1 に示す。表面近傍の真空側は染み出した電荷密度により負に帯電しており、バルク側の表面近傍では電荷密度がバルク内部に比べて減少するため正に帯電している様子が分かる。この電気二重層により、固体内部の電子のポテンシャルが真空準位に対して ( $\Delta\phi$ だけ) 引き下げられる。従って、表面電気二重層による電場は、仕事関数を高くする方向に働いている。

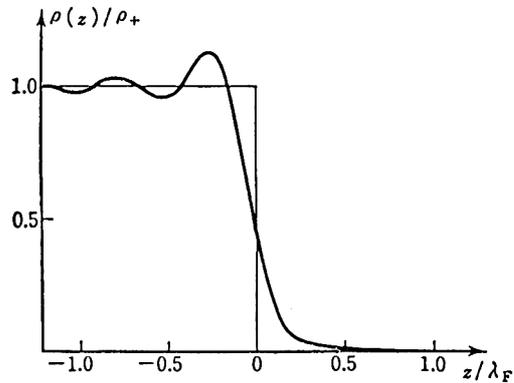


図 1-3-1 ジェリウム端での電荷密度の振舞い

縦軸は電荷密度、横軸 0 が表面位置である。表面より真空側（右）の表面近傍において電荷密度の染み出しが観察される。固体側表面近傍では、ジェリウムの背景正電荷が露出する。この結果表面で電気二重層が形成される

一方、バルク内部ではイオン芯からの束縛により、電子のポテンシャルはさらに下げられ、バンドの底位置が決定される。ジェリウムモデルにおいてこの効果は、交換相関相互作用に起因する交換相関ポテンシャル  $V_{xc}$  として取り入れられている [6]。交換相関ポテンシャルは、固体のイオン芯の密度（ジェリウムモデルでは背景正電荷密度）に依存するものである。

バンドの底から測ったフェルミエネルギー位置は、固体のフェルミ運動エネルギー  $\frac{\hbar^2}{2m} k_f^2$  により決定される。ただし  $k_f$  は電子のフェルミ波数である。フェルミ運動エネルギーは、固体の電子密度のみに依存するものである。これらの二つの寄与はバルクの電荷密度のみに依存するため、バルク項とよばれる。以上の寄与を図 1-3-2 にまとめて示す。即ち、真空準位を 0 とするとフェルミ準位 ( $<0$ ) [7] は、

$$E_f = \mu_{macro} + V_{xc} + \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} \dots (1-3-1)$$

$$= \mu_{macro} + \mu \dots (1-3-2)$$

である。 $\mu$  はバルクのケミカルポテンシャル ( $<0$ ) [7] である。従って仕事関数は

$$\begin{aligned} \phi_{macro} &= E_V - E_f \\ &= \mu + |\mu| \dots (1-3-3) \end{aligned}$$

とかける。したがって、仕事関数は、表面電気二重層によるポテンシャル降下（表面項）とバルクのケミカルポテンシャル（バルク項）との和により決定されるといえる。

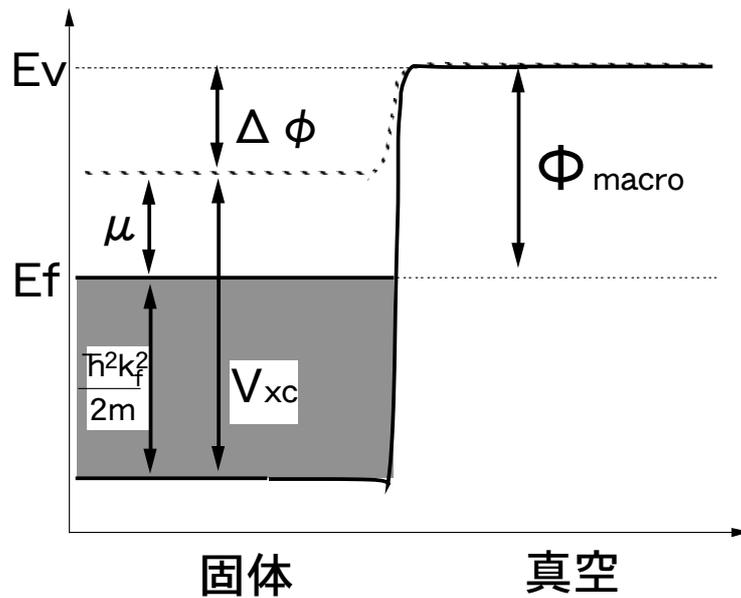


図 1-3-2 固体内部と外部での電子のポテンシャルダイアグラム

固体の仕事関数にしめるバルクの寄与の割合は通常表面の寄与よりも大きい。しかし表面修飾等による表面電気二重層の変調により数 eV 程度の仕事関数変調を引き起こすことが可能であり、仕事関数は最表面に敏感な物性量であると言える。以下に、表面の幾何的形狀及び吸着物の存在が仕事関数に与える影響について述べる。

通常固体の仕事関数は結晶面方位に依存することが知られている。何れの結晶方位においても、バルクの寄与は同じであるから、仕事関数の面方位依存は、表面寄与、即ち表面電気二重層電場の面方位依存性によるものであると考えられる。一般的に結晶面の原子密度が低いほど、仕事関数は低くなる傾向にある。これは、原子密度が低い表面において電荷密度の表面接線方向への平滑化 (Smoluchowski smoothing) が顕著になる結果、表面電気二重層強度が減少するためであるとして説明される [8]。この smoothing 効果の模式図を図 1-3-3 に示す。図では凹凸の大きな表面を模式的に矩形で表したものである。電子の波動関数はエネルギーを下げるため、曲率が小さくなる傾向にある。従って原子密度が低い (粗い) 表面では、原子間に電荷密度が均される。この結果、電荷密度の表面垂直方向への実効的な染み出し量は小さくなり、電気二重層による電場が弱まる結果、仕事関数が低下することになる。

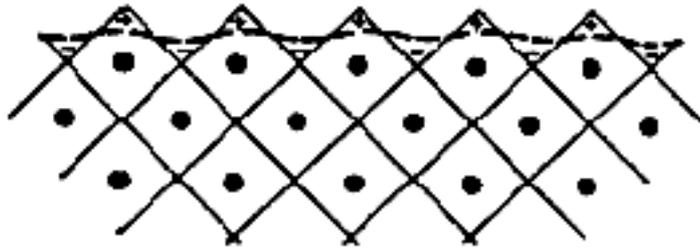


図 1-3-3 Smolchowski smoothing 模式図

また、表面に電気陰性度が著しく異なる吸着元素が存在すると、基板-吸着物間の電荷移動により新たな電気二重層が形成され、既存の電気二重層電場に変調をもたらす。電気陰性度の高い吸着物の存在により、下向きの電気双極子が形成され、既存の表面電気二重層電場は強められることで仕事関数は増加する。一方電気陰性度の低い吸着物の存在により、表面電気二重層電場とは逆の上向きの電気双極子が形成されるため仕事関数は低下することが知られている。また、電荷移動を伴わない場合においても、吸着物-基板間の結合電子軌道の分極によっても電気双極子の形成がおこり、表面電気二重層電場の変調を通して仕事関数が変調されることも知られている。

## B. 微視的工作関数とその意味するもの

仕事関数は前述のように表面電気二重層電場の影響を強く反映するものであるが、この表面電気二重層は、表面の微視的構造及び電子状態を反映した面内微視的分布を有すると考えられ、従って仕事関数は微視的極限において分布をもつと考えられる。

仕事関数の微視的性質を議論する場合、(1-3-4)式での仕事関数の定義を修正する必要がある。無限遠での真空レベルは一定であり、さらにフェルミレベルも固体中で一定であるべきものなので、(1-3-4)式で定義される仕事関数は面内微視的分布を持ち得ない。このことが(1-3-4)式の仕事関数が特に「巨視的」仕事関数とよばれる所以である。これに対して微視的工作関数は、表面近傍の真空準位に対するフェルミ準位位置として定義される。この二つの定義の違いは、図 1-3-4 に示すように、電子を取り出す位置の違いと見ることも可能である [9]。即ち、巨視的工作関数は電子を無限遠に取り去るのに必要最小限のエネルギーであり、これに対して微視的工作関数は電子を表面近傍に取り出すときのエネルギーであるといえることができる。

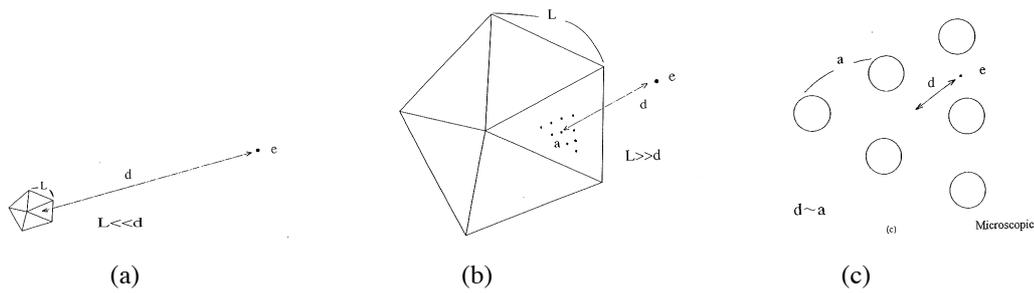


図 1-3-4 (a)巨視的仕事関数と(b), (c)微視的仕事関数の概念図

巨視的仕事関数では注目する表面領域  $L$  よりも十分遠方の  $d$  位置まで電子を取り出す ( $L \ll d$ ) ときのエネルギーであるため、 $L$  領域特有の影響を反映しない。これに対して微視的仕事関数は  $L$  近傍に ( $L \gg d$ ) 電子を取り出す際のエネルギーであり、 $L$  領域の影響を反映する。

表面の十分近傍で電子のポテンシャルは、表面電気二重層強度分布を反映した面内分布  $E_v(x,y,z)$  を有する。従ってフェルミ準位と真空準位のエネルギー差、即ち仕事関数も面内分布することになる。即ちこのとき微視的仕事関数  $\Phi_{micro}$  は

$$\Phi_{micro}(x,y,z) = E_v(x,y,z) - E_f \quad \dots (1-3-5)$$

と表せる [10]。ただしここで  $E_f$  は無限遠の真空準位  $E_v$  から測った、表面を含む系のフェルミ準位位置 [7] である。

このように微視的仕事関数が計測される領域は、表面近傍であり、そこでは電子のイメージポテンシャルの寄与が十分存在するため、これも十分考慮に入れなければならない。さらに表面のごく近傍 (図 1-3-4(c)) においては、イメージポテンシャルの寄与は非常に大きくなり、どの程度仕事関数が定義できるかは現段階で十分に明らかではない。現在このような表面近傍での仕事関数を評価する実験的手法として、前述の STM によるバリアハイト計測の他、ケルビンプローブ顕微鏡 (KPFM) [11] や走査型マクスウェル応力顕微鏡 (SMM) [12] による微視的接触電位差計測の手法と、吸着 Xe 原子からの光電子放出 (PAX) や二光子光電子放出 [10] 等の手法が存在する。これらはどれも表面から数~十数 Å の領域での微視的仕事関数を計測するものであるが、いずれも微視的仕事関数に対応した情報が得られることが実験的及び理論的に報告されている。

## 第二章 走査トンネル顕微鏡



本章では、走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy ; STM)の原理を述べた後、STMを用いたバリアハイト計測の原理を述べる。さらに本研究で用いた STM 装置について詳細に述べる。

### 2-1 原理

本節では、STM の概略を簡単に述べた後、STM の理論について述べる。

STM は、先鋭な金属探針を導体試料表面に近づけ、両者にバイアス電圧を印加することにより発生するトンネル電流をプローブとする表面計測手法である [13]。探針先端は原子レベルで先鋭であり、トンネル電流は半径数Å程度の微小領域で発生する [14]。このため、トンネル電流をプローブすることにより、STM では表面の局所的な情報を原子レベルで取得することが可能である。さらに、トンネル電流をプローブしながら探針で表面上を走査することにより、表面の局所情報の面内分布の原子分解能での計測が可能になる。このことは STM を史上最高の空間分解能を有する顕微鏡としている [15, 16]。

歴史的に有名な STM の概略図 [13] を図 2-1-1 に示す。STM 装置は単純であり、STM ヘッドは、探針と、探針の三次元位置制御のためのピエゾ素子とからなる。従って STM の計測原理も比較的単純である。ここでは、STM の代表的な計測モードである定電流モード (Constant Current mode: CC)、定高モード (Constant Height mode: CH)、及びトンネル分光モード (Tunneling Spectroscopy: TS)の 3 種の測定モードについて簡単に述べる。なお、本論文では図 2-1-1 にならって、 $x$ 、 $y$  方向を表面内の方向、 $z$  を表面垂直方向とする。

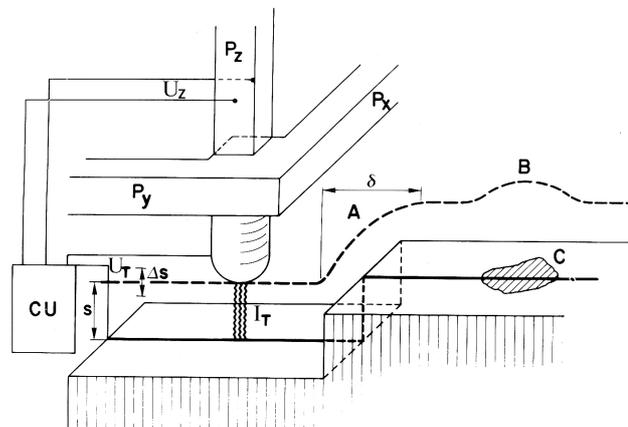


図 2-1-1 STM 模式図

・定電流モード(CC)

CC モードでは、トンネル電流を一定値に保つように探針高さを制御しながら表面を走査した時の探針の変位を画像化する計測モードである。本章後半で示すようにトンネル電流は主に探針試料間距離に依存するので、トンネル電流を一定に保つとき、探針は表面形状を追従する。従ってこのとき画像化される探針変位は一時近似において表面形状と同一であると考えられる。

CC モードのブロック図を図 2-1-2 に示す。探針高さを制御は PID フィードバック制御により行う。このときトンネル電流はプリアンプにより増幅された後、距離に対して線形な信号にするためログアンプにより対数化される。その後ディファレンシャルアンプにより設定値からのずれ分が増幅され、ずれ分を修正するためのフィードバック電圧がピエゾ素子に出力され、探針高さが制御される。このときピエゾ素子に印加されるフィードバック電圧が記録され、画像化される。ピエゾ素子の電圧に対する応答が既知であれば、表面凹凸の定量的な情報が得られる。CC モードは STM 計測において最も一般的に用いられる計測モードである。

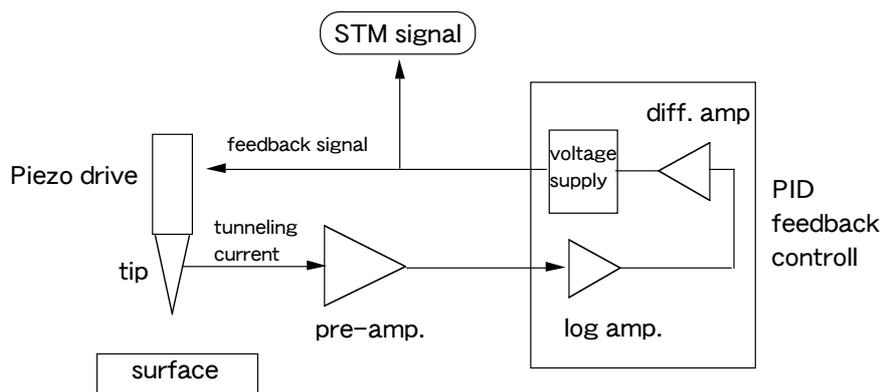


図 2-1-2 定電流モードブロック図

・定高モード (CH)

CH モードは、探針の高さ方向の制御は行わず、 $z$  を一定のままに探針を表面上で走査した時のトンネル電流分布を画像化する手法である。このときトンネル電流は一時近似で試料の幾何的高さに依存するため、CH モードにおいても基本的に表面形状の情報が得られる。トンネル電流は表面形状に非常に敏感であるため、一般的に CH モードの方が CC モードに比べて空間分解能が高くなる。ただし探針試料間距離とトンネル電流の絶対値との関係を見積もることは通常困難であるため、この手法で表面形状高さ方向の定量的な分析は困難である。

### ・トンネル分光モード (TS)

上記の二つの測定モードは、主に表面微視的形狀の評価に用いられるものであった。これに加えて STM では、トンネル電流をプローブとした局所的な分光計測が可能である。これをトンネル分光とよぶ。TS モードでは主にトンネル電流のバイアス電圧依存性が計測され、表面の電子状態密度のエネルギー分光や、表面原子及び分子の局所的振動分光などの情報を得ることができる。また、2-2 で詳細に述べられるようにトンネル電流の探針試料間距離依存性からは、局所トンネル障壁高さの情報を得ることができる。さらにこのような局所分光計測を行いながら表面を走査することにより分光情報の二次元マッピングを行う測定モードも存在する (走査トンネル分光、STS)。

以上述べたように、STM 装置及び STM の計測原理は比較的単純であると言える。しかし一方で、STM の理論的背景は単純ではなく、「STM では何を計測しているか」の問いの答えは自明なものではない。以下の A-D では、トンネル現象及び STM の基礎的な理論を紹介する。そのなかで、トンネル電流の性質が明らかになり、STM では固体のフェルミ準位の電子状態密度がプローブされることが示される。

## A 1次元障壁のトンネル

ここでは、図 2-1-3 に示す高さ  $V$  の1次元矩形障壁の電子のトンネル現象を、時間依存しないシュレディンガー方程式の解により簡単に検討する [15]。

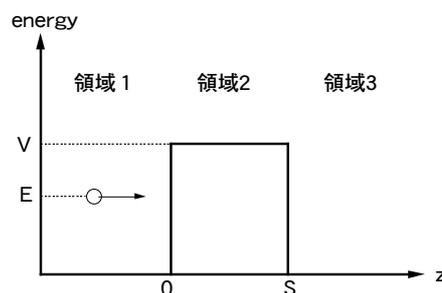


図 2-1-3 1次元矩形障壁

図 2-1-1 に示すエネルギー  $V$  のポテンシャル障壁に対して、領域1から  $E$  のエネルギーの電子を入射する場合の各領域の波動関数の定常状態を考える。各領域での定常状態を  $\Psi_i$  ( $i=1-3$ ) とすると、各領域で定常状態の波動関数が従うシュレディンガー方程式 (時間に依存しないシュ

レディンガー方程式) は、

$$\text{領域 1: } \square \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \square_1}{dz^2} = E \square_1 \cdots (2-1-2)$$

$$\text{領域 2: } \square \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \square_2}{dz^2} + V \square_2 = E \square_2 \cdots (2-1-3)$$

$$\text{領域 3: } \square \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \square_3}{dz^2} = E \square_3 \cdots (2-1-4)$$

である。各領域の解は、

$$\square_1 = e^{ikz} + Ae^{\square kz} \cdots (2-1-5)$$

$$\square_2 = Be^{ikz} + Ce^{\square kz} \cdots (2-1-6)$$

$$\square_3 = De^{ikz} \cdots (2-1-7)$$

であるとする [17]。ただし、

$$k^2 = 2mE/\hbar^2, \quad k^{\square} = 2m(E - V)/\hbar^2 \cdots (2-1-8)$$

である。障壁の外では電子の波数 (運動量) は実数であり、振動解を得るが、障壁内部での運動量は虚数となり、減衰解を得る。このとき、バリアに入射する電子と透過する電子の波動関数の振幅の比を電子の等価係数 (トンネル確率) T と考えることができる。この場合、

$$T \equiv |D|^2 \cdots (2-1-9)$$

である。D は  $z=0$ , 及び  $z=s$  において、それぞれの波動関数がなめらかに連続であること

( $\Psi_1(0) = \Psi_2(0)$ ,  $d\Psi_1(0)/dz = d\Psi_2(0)/dz$ ,  $\Psi_2(s) = \Psi_3(s)$ ,  $d\Psi_2(s)/dz = d\Psi_3(s)/dz$ ) から決定され、

$$T \equiv |D|^2 = \frac{1}{\square \square \frac{(k^2 - k^{\square})^2}{4k^2 k^{\square}} \cdot \sinh^2(ik^{\square} \square) \square} \cdots (2-1-10)$$

である。バリア中の波動関数の減衰係数が十分に大きい場合、2-1-10 は

$$T \square \frac{\square 16k^2 k^{\square}}{(k^2 - k^{\square})^2} \cdot e^{\square 2iks} = \frac{16k^2 \square^2}{(k^2 + \square^2)^2} \cdot e^{\square 2is} \cdots (2-1-11)$$

と近似できる。ここで、以後と表記を統一するため、 $\kappa = ik^{\square}$  とした。 $\kappa$  は波動関数の減衰係数であり、電子の実効的なポテンシャルバリアハイト  $\Phi = (V - E)$  を用いて、

$$\square = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar} \cdots (2-1-12)$$

で与えられる。ここで得られたトンネル確率の指数関数的なトンネル障壁幅依存性と、減衰係数のトンネルバリアハイトの平方根への依存性は、真空トンネル現象に特徴的であり、STM におけるトンネル電流も同様の性質を示すものである。

## B. 三次元トンネルの Simmons 理論

Simmons らは、金属—絶縁体—金属トンネル接合のトンネル電流を三次元の電子の運動を考慮した半古典的な取り扱いにより定式化を行った [17, 18]。この取り扱いの結果は、トンネル電流の重要な性質を良く記述するものである。このモデルにおける低バイアスの極限でのトンネル電流の表式は、STM のトンネル電流に適用できる。さらに高バイアスの極限は電界放射電流のファウラー・ノルドハイムの式を導く。

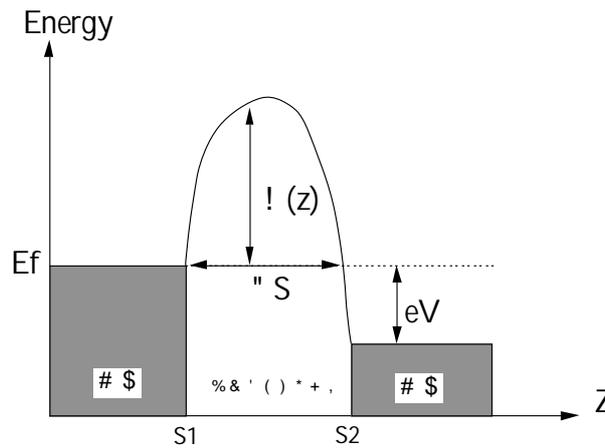


図 2-1-4 一般的な金属—絶縁体—金属間のポテンシャル模式図

図 2-1-4 で示した 1 次元のバリア形状を考える。フェルミレベルから測ったバリア高さを  $\Phi(z)$ 、バリア幅を  $\Delta s$  とし、両電極間にはバイアス電圧  $V$  により  $eV$  のエネルギー差が生じているとする。この場合、電子は左から右へトンネルする。ここでは、左から右へトンネルする電子数  $N_1$  と、右から左へトンネルする電子数  $N_2$  の差  $\Delta N = N_1 - N_2$  について考える。この差が正味のトンネル電流を与える。 $N_1$  は、 $v_z$  を電子の速度の  $z$  成分として、

$$N_1 = \int_0^{V_{\max}} v_z \cdot n(v_z) \cdot D(E_z) dv_z = \frac{1}{m} \int_0^{E_{\max}} n(v_z) \cdot D(E_z) dE_z \quad \dots(2-1-13)$$

と表すことができる。ここで  $n(v_z)dv_z$  は、単位体積中で、速度の  $z$  成分が  $v_z$  から  $v_z + dv_z$  である電子の数であり、 $D(E_z)$  は、 $z$  方向の運動エネルギーが  $E_z$  である電子が(1→2 へ)トンネルする確率である。式 2-3-1 は、従って、 $z$  方向への電子の流量(flax)である。ここで  $n(v_z)$  は

$$n(v_z) = \frac{m^2}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} f(E) dE_{\parallel} \quad \dots\dots(2-1-14)$$

とかける [付録 A5 参照] ことから、 $N_1$  は

$$N_1 = \frac{m}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{E_{\max}} D(E_z) dE_z \int_0^{E_{\max}} f(E) dE_{\parallel} \quad \dots(2-1-15)$$

と表せる。ここで  $E_{\parallel}$  は電子の表面接線方向の速度成分のエネルギーであり、

$$E_{\parallel} = \frac{1}{2} m v_{\parallel}^2 = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2) \quad \dots(2-1-16)$$

である。同様に  $V$  でバイアスされた電極 2 から 1 へのトンネル電子数は、

$$N_2 = \frac{m}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{E_{\max}} D(E_z) dE_z \int_0^{E_{\max}} f(E + eV) dE_{\parallel} \quad \dots(2-1-17)$$

であるので、 $\Delta N = N_1 - N_2$  は、

$$\Delta N = \int_0^{E_{\max}} D(E_z) dE_z \left( \frac{m}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{E_{\max}} f(E) dE - \int_0^{E_{\max}} f(E + eV) dE_{\parallel} \right) \quad \dots(2-1-18)$$

とかける。

ここで、WKB 近似によると任意のポテンシャル形状

$$V(z) = E_F + \bar{\Phi}(z) \quad \dots(2-1-19)$$

の障壁のトンネル確率  $D(E_z)$  は

$$D(E_z) = \exp\left[-\frac{2}{\hbar} \int_{s_1}^{s_2} \sqrt{2m(E_F + \bar{\Phi}(z) - E_z)} dz\right] \quad \dots(2-1-20)$$

で表すことができる [付録 A4 参照]。ここで  $\bar{\Phi}(z)$  は負バイアスされた金属のフェルミレベルから測ったポテンシャル障壁高さである。ここで平均バリアハイト

$$\bar{\Phi} = \frac{1}{\Delta s} \int_{s_1}^{s_2} \bar{\Phi}(z) dz \quad \dots(2-1-21)$$

を導入して 2-1-18 式を変形すると [付録 A5 参照]、トンネル電流密度  $J = e \cdot \Delta N$  は、

$$J = \frac{e}{4\pi^2\hbar(\Delta s)^2} \int_0^{E_{\max}} \exp\left[-\frac{2\sqrt{2m\bar{\Phi}}}{\hbar} \Delta s\right] \int_0^{E_{\max}} (E + eV) \exp\left[-\frac{2\sqrt{2m(\bar{\Phi} - E + eV)}}{\hbar} \Delta s\right] dE \quad \dots(2-1-22)$$

と表せる。この式におけるバイアス電圧  $V$  が (a) 小さい場合、(b) 中間の場合、(c) 大きい場合) についてそれぞれ考察する [付録 A5 参照]。

#### (a) 低バイアスの極限

$V$  が小さく、即ちバイアスポテンシャル  $eV$  が平均バリアハイト  $\bar{\Phi}$  に比べて十分小さいとき、2-1-21 式を  $V$  で展開することにより、

$$J = \frac{e^2}{4\pi^2\hbar} \cdot \frac{\sqrt{2m\Phi_0}}{\Delta s} \cdot V \cdot \exp\left[-\frac{2\sqrt{2m\Phi_0}}{\hbar} \Delta s\right] \quad \dots(2-1-23)$$

を得る。ここで  $\Phi_0$  は、ゼロバイアス時の平均バリアハイトである。これにより、低バイアスの

極限においては、トンネル電流はバイアス電圧に比例するオーミックな振舞いを示すことがわかる。さらにトンネル電流がトンネルギャップの指数関数に依存すること、及び平均バリアハイトの平方根の指数関数に依存することの特徴的な結果が得られた。これらの事柄は通常の STM に適用できるものである。

(b) 中間のバイアス電圧の場合

バイアス電圧  $V$  がある程度大きくなると、負バイアスされた金属のフェルミ準位の電子のみ実効的なバリアハイトは  $V/2$  (eV) だけ低くなり、同時に正バイアスされた金属のフェルミ準位の電子のバリアハイトは  $V/2$ (eV)だけ高くなる。(これは 2-2 節に述べるトンネル障壁の 1 次元矩形モデルにより明らかである) 従ってこの場合 2-1-22 式の  $\Phi_0$  を  $\Phi_0 \pm eV/2$  で置き換えて、

$$J = \frac{e}{4\pi^2\hbar(\pi s)^2} \left[ \left( \Phi_0 - \frac{eV}{2} \right) \exp\left(-2\sqrt{\frac{2m(\Phi_0 - eV/2)}{\hbar}} \pi s\right) + \left( \Phi_0 + \frac{eV}{2} \right) \exp\left(-2\sqrt{\frac{2m(\Phi_0 + eV/2)}{\hbar}} \pi s\right) \right] \quad \dots(2-1-24)$$

と表せる。括弧内の第二項は小さいため、通常無視することが可能である。したがって実用的には、

$$J = \frac{e}{4\pi^2\hbar(\pi s)^2} \left( \Phi_0 - \frac{eV}{2} \right) \exp\left(-2\sqrt{\frac{2m(\Phi_0 - eV/2)}{\hbar}} \pi s\right) \quad \dots(2-1-24')$$

としてよい。

(c) 高バイアスの極限

$eV$  が  $\Phi_0$  よりも大きい場合、2-1-22 式は、

$$J = \frac{2.2e^3 F^2}{16\pi^2\hbar\Phi_0} \left[ \exp\left(-\frac{4}{2.96\hbar eF} \sqrt{2m} \pi^{3/2}\right) + \left(1 + \frac{2eV}{\Phi_0}\right) \exp\left(-\frac{4}{2.96\hbar eF} \sqrt{2m} \pi^{3/2} \cdot \left(1 + \frac{2eV}{\Phi_0}\right)^{1/2}\right) \right] \quad \dots(2-1-25)$$

となる。ここで  $F$  は電界強度  $V/s$  である。

さらに電圧がはるかに大きい極限において、括弧内の第二項は無視することができ、

$$J = \frac{2.2e^3 F^2}{16\pi^2\hbar\Phi_0} \exp\left(-\frac{4}{2.96\hbar eF} \sqrt{2m} \pi^{3/2}\right) \quad \dots(2-1-26)$$

となる。これは電界放射電流を表すファウラー・ノルドハイムの式である。

### C. 摂動論によるトンネルの取り扱い

2-1-A, 及び 2-1-B で扱ったトンネル効果は、より一般的に、摂動論を用いた時間依存の手法によっても扱うことができ [20]、これは 2-1-D にのべる STM の理論の基礎となっている。ここでは有名な Bardeen による方法 [21] について以下に簡単に述べる。

図 2-1-5(a)に示すように、 $z_a$  から  $z_b$  に広がるバリアのトンネルを考える。 $z < z_a$ 、及び  $z > z_b$  は金属電極 a、及び b であるとする。ここではバリアの具体的な形状は考慮しないが、三次元の一般的なバリアのトンネルを記述するものである。

いま、 $\Psi_0$  と、 $\Psi_{mn}$  の、二つの多粒子系の波動関数を導入する。系は最初  $\Psi_0$  の状態にあり、a の m 準位にある電子が b の n 準位にトンネルした結果、 $\Psi_{mn}$  の状態に遷移するとする。このようにトンネル現象を摂動と見なし、この過程を時間依存の摂動論（フェルミの黄金則）により取り扱う。

$\Psi_0$  は、 $z < z_b$  ではシュレディンガー方程式の良い解であるが、 $z > z_b$  では良い解ではない（減衰するものとする）。同様に  $\Psi_{mn}$  は  $z > z_a$  でよい解であるが、 $z < z_a$  では良い解ではない。以上の見方は、図 2-1-4(b)に示すように、系を左系、右系に分け、左系のハミルトニアン  $H_l$  の解が  $\Psi_0$ 、右系のハミルトニアン  $H_r$  の解が  $\Psi_{mn}$  であるという見方と同等であると考えられる。即ち

$$H_l \Psi_0 = E_0 \Psi_0, \quad H_r \Psi_{mn} = E_{mn} \Psi_{mn} \quad \cdot \cdot (2-1-27)$$

ここでそれぞれの固有エネルギーを  $E_0, E_{mn}$  とした。

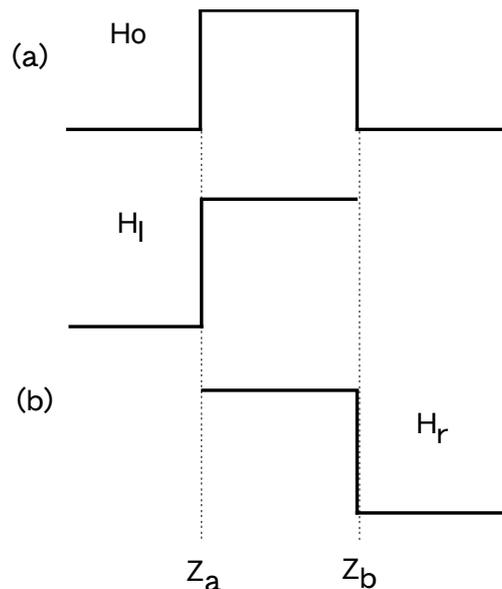


図 2-1-5 ハミルトニアン概念図

全系の時間依存の波動関数はこれらの線形結合で、

$$\Psi(t) = a(t)\Psi_0 e^{i\frac{E_0}{\hbar}t} + \sum_{m,n} b_{mn}(t)\Psi_{mn} e^{i\frac{E_{mn}}{\hbar}t} \quad \dots(2-1-28)$$

とかける。ここで、M→N 状態へ電子がトンネルする際のトンネル確率は、 $\Psi_0$  から  $\Psi_{MN}$  への遷移行列要素  $M_{MN}$  によって決定されると考えられる。フェルミの黄金測によれば遷移の行列要素は

$$M_{MN} = \langle \Psi_{MN} | H_T | \Psi_0 \rangle \quad \dots(2-1-29)$$

波動関数はエルミートであるので、ここでは bardeen [19] にならって順序を入れ替えた、

$$M_{MN} = \langle \Psi_0 | H_T | \Psi_{MN} \rangle = \int \Psi_0^* H_T \Psi_{MN} dr \quad \dots(2-1-30)$$

を用いる。いま、全系の時間依存のハミルトニアンは

$$H = H_l + H_r + H_T = H_0 + H_T \quad \dots(2-1-31)$$

であるとみる。したがって

$$H_T \Psi_{MN} = (H - H_0) \Psi_{MN} = (H - E_{MN}) \Psi_{MN} \quad \dots(2-1-32)$$

であるので

$$M_{MN} = \int \Psi_0^* (H - E_{MN}) \Psi_{MN} dr \quad \dots(2-1-33)$$

とかける。この空間積分は、始状態の波動関数が定義されていない  $z_a$  の右側では 0 になるものと考えられる。2-3-22 式をより扱いやすい形にするために、 $z_b$  の左側で 0 となる積分

$$\int \Psi_{MN} (H - E_0) \Psi_0 dr \quad \dots(2-1-34)$$

を 2-1-33 式から差し引いて、 $E_0 \sim E_{MN}$  であるとする

$$\begin{aligned} M_{MN} &= \int \Psi_0^* (H - E_{MN}) \Psi_{MN} dr - \int \Psi_{MN} (H - E_0) \Psi_0 dr \\ &= \int \left( \Psi_0^* H \Psi_{MN} - \Psi_{MN} H \Psi_0 \right) dr \\ &= \int \frac{2m}{\hbar^2} \left( \Psi_0^* \nabla^2 \Psi_{MN} - \Psi_{MN} \nabla^2 \Psi_0 \right) dr \quad \dots(2-1-35) \end{aligned}$$

を得る。ここで  $H = \nabla^2 + U$  であるとし、ポテンシャル分は相殺されている。

ここでグリーンの定理

$$\int_V (\vec{u} \cdot \nabla^2 \vec{v} - \vec{v} \cdot \nabla^2 \vec{u}) dV = \oint_S (\vec{u} \cdot \nabla \vec{v} - \vec{v} \cdot \nabla \vec{u}) dS \quad \dots(2-1-36)$$

より体積分を面積分に変換し、トンネルギャップ中の任意の閉曲面  $S$  に対し、

$$M_{MN} = \frac{2m}{\hbar^2} \int_S (\psi_0 \nabla_{MN} \psi - \psi_{MN} \nabla \psi_0) dS \quad \dots(2-1-37)$$

が得られる。これは閉曲面を通過する電流密度とみることができる。

これにより、表面と探針の波動関数がそれぞれ与えられれば、遷移行列要素が計算可能となる。

このような取り扱いは、トンネルが摂動と見なせるばあい、即ちトンネルによって波動関数に大きな変化がない場合に適用できる。これはトンネル障壁が十分大きい場合であり、通常の STM の環境はこの条件を満たしているといえる。

#### D. STM の Tersoff-Hamann 理論

ここで、STM について最も一般的に受け入れられている、Tersoff と Hamann による理論 [22] について述べる。この理論は、探針の波動関数を球面波としたときのトンネル電流を上記の A-C を基づいて具体的に計算したものである。この結果 STM のトンネル電流は、試料表面の局所状態密度 (Local density of state: LDOS) に比例するものであることが示される。

図 2-1-6 で表される、 $V$  のバイアスが印加されたトンネルジャンクション(具体的なバリア形状は与えない)のトンネル電流は、2-3-26 式で与えられる遷移行列要素を用いて、

$$I = \frac{2e}{\hbar} \int_{\mu}^{\mu+eV} f(E_{\mu}) \cdot \{1 - f(E_{\nu} + eV)\} |M_{\mu\nu}|^2 \rho(E_{\mu}) \rho(E_{\nu}) \dots(2-1-38)$$

と書くことができる。ここでは、 $\mu$  準位から  $\nu$  準位への一電子のトンネルが考えられている。

Bardeen の取り扱い時と表記がわずかに異なり、電極  $\mu$  の  $\mu$  状態の電子 (エネルギー  $E_{\mu}$ ) が電極  $\nu$  の  $\nu$  状態 (エネルギー  $E_{\nu}$ ) に遷移するとする。遷移行列要素は  $M_{\mu\nu}$  とする。このときトンネルは  $\mu$  の占有準位から  $\nu$  の空準位への弾性トンネルのみを考慮する。したがって、トンネルが起こるのは  $E_{\mu}$  に電子があり (確率  $f(E_{\mu})$ )、 $E_{\nu}$  に電子がない場合 (確率  $1 - f(E_{\nu})$ ) に、

$|M_{\mu\nu}|^2$  の確率で起こる。これをすべてのエネルギーが等しい  $\mu \nu$  について足しあわせたのがトンネル電流密度であるというのが 2-1-38 式の意味するところである。

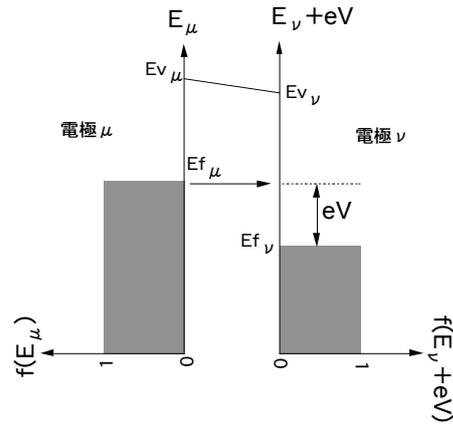


図 2-1-6 真空トンネル接合のエネルギーダイアグラム

bardeen の手法(2-1-37 式)にしたがって遷移行列は

$$M_{\mu\nu} = \frac{2m}{\hbar^2} \int dS \left( \psi_{\mu}^* \nabla_{\perp} \psi_{\nu} - \psi_{\nu} \nabla_{\perp} \psi_{\mu}^* \right) \quad \cdots(2-1-39)$$

で表せる。STM において、電極  $\mu$  を探針、 $\nu$  を表面であるとする。探針は図 2-1-7 に示すような曲率半径  $R$  の球形であるとし、その波動関数  $\psi_{\mu}$  は球面波

$$\psi_{\mu} = \frac{1}{\sqrt{\Omega_t}} \int d\Omega \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} \quad \cdots(2-1-40)$$

で表す。

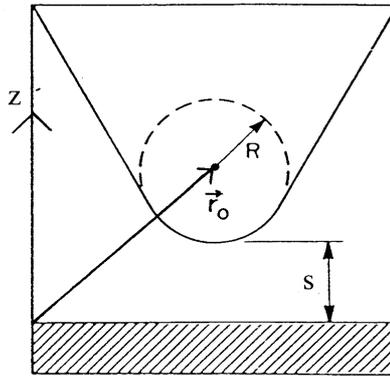


図 2-1-7 探針のモデル

一方、表面の波動関数  $\psi_{\nu}$  は平面波の線形結合で、

$$\psi_{\nu} = \frac{1}{\sqrt{\Omega_s}} \int_G dG a_G \exp\left[ (\Omega^2 + |G|^2)^{1/2} \cdot z \right] \cdot \exp(iG \cdot x) \quad \cdots(2-1-41)$$

と表す。ここで、 $\Omega_t, \Omega_s$  はそれぞれ探針及び表面の体積であり、規格化因子である。また  $\kappa$  は減衰係数

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar} \dots (2-1-42)$$

である。表面の波動関数は、表面接線方向に  $\kappa_G$  の波数を持ち、z 方向には  $(\kappa^2 + |\kappa_G|^2)^{1/2}$  の減衰係数で減衰するものである。(減衰係数への  $|\kappa_G|$  の影響は、後述のバリアハイトへのバンド構造の効果である)

2-1-40 及び 2-1-41 を 2-1-39 に代入して遷移行列を求めることで、2-1-38 によりトンネル電流の表式を得ることができる。その結果、

$$I = \frac{32\phi^3}{\hbar} e^2 V \rho^2 D_t(E_F) R^2 \phi^{\text{th}} e^{2\phi R} \left| \int_{\phi} \phi_{\phi}(r_0) \right|^2 \rho(E_{\phi} - E_F) \dots (2-1-43)$$

が得られる。ここで  $D_t(E_F)$  は探針の状態密度である。ここで重要なのは最後の項であり、これは表面の、フェルミエネルギーの電子の波動関数の探針中心位置での振幅、即ち探針中心位置での表面電子のフェルミ準位状態密度  $\rho(r_0, E_{\phi})$  である。即ちトンネル電流は表面の局所状態密度に比例する。また、2-1-B 節で確認された、トンネル電流のオーミックなバイアス電圧依存性がここでも確認された。

表面の局所状態密度は(2-4-21)式の波動関数の絶対値二乗に比例する。従って局所状態密度は探針試料間距離の指数関数に比例して減衰し、またその減衰係数は  $2\kappa$  である。従って、STM のトンネル電流は指数関数的な距離依存性、バリアハイトの平方根への指数関数的依存性を示す。

## 2-2 バリアハイト計測

本節では、局所トンネル障壁高さ（バリアハイト）について紹介し、その計測法とバリアハイトに関連する種々の物性について述べる。

2-1 節の考察でも述べられたように、トンネル電流は探針試料間のトンネル障壁高さ（バリアハイト）の平方根に指数関数的に比例する [18, 22]。ここでバリアハイトは探針と試料の微視的仕事関数に依存するものである。従ってバリアハイト計測により微視的仕事関数の評価が可能であると考えられる。ここでは、バリアハイトとその計測手法について、より詳細に述べる。

2-1 の議論より、STM のトンネル電流は、 $V$  をバイアス電圧、 $z$  を探針試料間距離として、

$$I_T = A \cdot V \exp(-2\kappa \cdot z) \quad \dots(2-2-1)$$

と表せた。A は比例係数であり、 $2\kappa$  は減衰係数である。ここで減衰係数は、

$$2\kappa = 2 \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar} \quad \dots(2-2-2)$$

である。ここで  $\Phi$  がバリアハイトである。2-2-1 式及び 2-2-2 式より、バリアハイト  $\Phi$  はバイアス電圧一定の下で、

$$\Phi = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{d \ln I_T}{dz} \right)^2 \quad \dots(2-2-3)$$

で与えられる。このバリアハイトは 2-1 節でも述べたように、探針試料間のトンネル電子に対する平均バリアハイトであり、図 2-2-1 に示す 1 次元矩形障壁モデルにおいては、（低バイアスの極限において）探針と試料の仕事関数の算術平均に相当するものである。

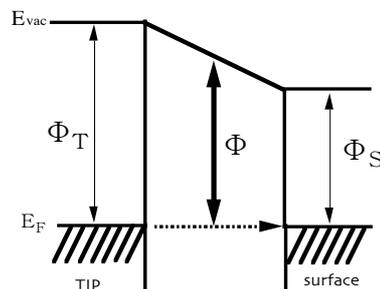


図 2-2-1 トンネル障壁の 1 次元矩形障壁モデル

しかし、以上の見方は厳密には正しくない。バリアハイト計測において、主に次の二つの重要な問題を考慮に入れなければならない。一つは、図 2-1-1 のモデルは実際のトンネル障壁形状を単純化しすぎている点である。実際のバリア形状は、トンネル電子の鏡像電荷によるイメ

ージポテンシャル（表面近傍においては交換相関ポテンシャル）を反映した複雑な形状をとるため、真のバリアハイトは図 2-2-1 のそれとは異なることが予想される。二つ目は、2-2-3 式にしたがって計測される量は正確にはトンネル電流の減衰係数であり、バリアハイトそのものではない。トンネル電流の減衰係数は主に微視的仕事関数で決定される LDOS の減衰係数を反映するものであるが、その他の種々の要因によっても影響を受けるものであることが知られている。このため、2-2-3 式により計測されるバリアハイトは、特に「見かけのバリアハイト」とよばれる。本論文では、以後、特に断らない場合は「見かけのバリアハイト」をバリアハイトと表記することとする。

以下に、具体的なバリアハイトの計測法及びバリアハイトに影響を与えるファクターについて述べる。

## A. バリアハイト計測

2-2-3 で与えられるバリアハイト、即ちトンネル電流の対数の距離応答は、STM において主に次の二通りの手法による計測が実現されている。一つは I-z 法とよばれ、トンネル電流の距離応答を直接測定する手法であり、もう一つは距離変調法とよばれ、探針を振動させながら表面を走査することで、トンネル電流の距離応答の 2 次元マッピングを行うものである。次にそれぞれについてのべる。

### ・ I-z 法

図 2-2-2 に I-z 法のブロック図を示す。I-z 法では、STM 測定中に表面上の任意の点でフィードバックループを開き、探針試料間離を変化させたときのトンネル電流の距離応答を直接計測するものである。

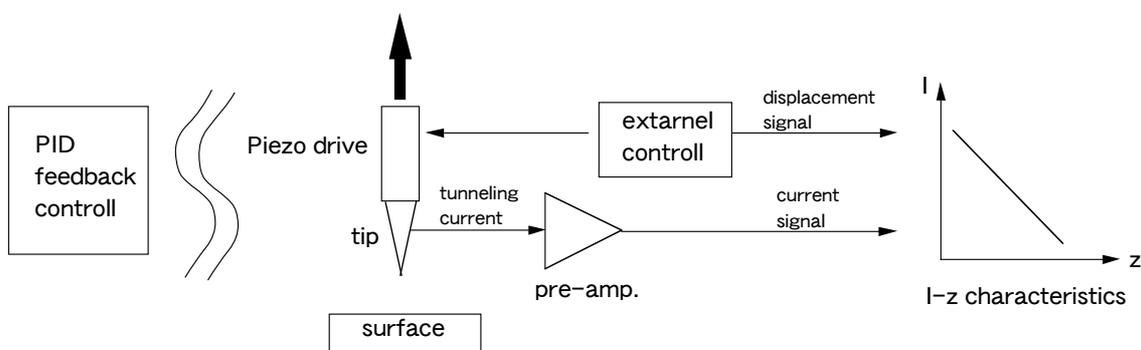


図 2-2-2 I-z 計測ブロック図

本研究では、近探針試料間距離で顕著な、探針試料間の望まれない相互作用の影響をなるべく排除するために、探針を試料表面から引き離す過程で計測を行った。このとき探針を十分ゆっくりと（約 5 Å/s）制御するため、 piezo素子の応答遅れに起因する探針試料間距離の不正確さは十分低減されている。さらに、piezo素子をゆっくりと制御することは熱ドリフトによる(xy)位置の不正確さの増大の原因となるが、本実験の場合は (xy)方向の熱ドリフトは 1Å以内であることを確認している。

I-z 法により計測されたデータは式に基づいてフィッティングされ、バリアハイトの値が決定される。実際はトンネル電流にはプリアンプのバックグラウンドノイズに起因する DC のバックグラウンドが重畳されているため、定数項 C を導入した次式、

$$I(z) = A \exp(-\beta z) + C \cdots (2-2-4)$$

を用いてフィッティングを行う。図 2-2-3 に I-z 特性の計測例と 2-2-4 式によるフィッティング結果を示す。点線で示す曲線がフィッティング結果である。フィッティングが実験結果と良く一致していることから、計測される I-z 特性は、2-2-4 式により非常によく説明されることが分かる。ここでバックグラウンドノイズは通常  $1 \times 10^{-12}$ (A)程度である。

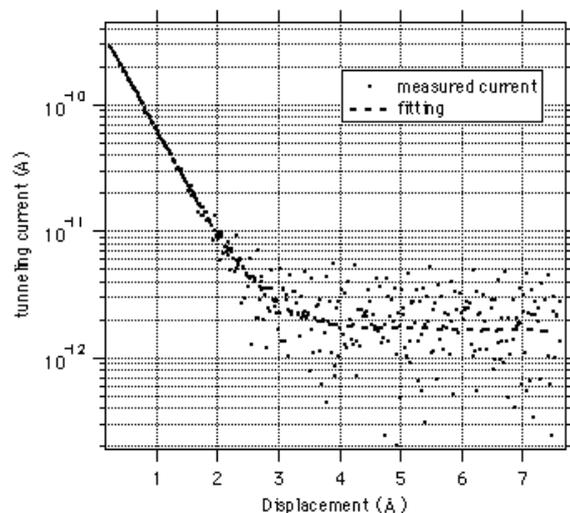


図 2-2-3 I-z 計測例及びフィッティング例

## ・距離変調法

距離変調法のブロック図を図 2-2-4 に示す。距離変調法では、コンスタントカレントモードでの探針の走査と同時に、発信機で piezo 素子に交流電圧を印加することにより探針試料間距離を正弦的に微小変調する。本研究では探針の変調振幅は  $0.52 \text{ \AA}$ 、変調周波数は  $6 \text{ kHz}$  を用いた。このとき変調周波数は STM のフィードバックの時定数よりも十分にはやいため、トンネル電流の微小変化に対して STM のフィードバックは働かない。STM のフィードバックはトンネル電流の時間平均に対して働き、この平均値は探針変調を行わないときのものと一致する。このため、探針変調は STM 計測へ影響を与えない。

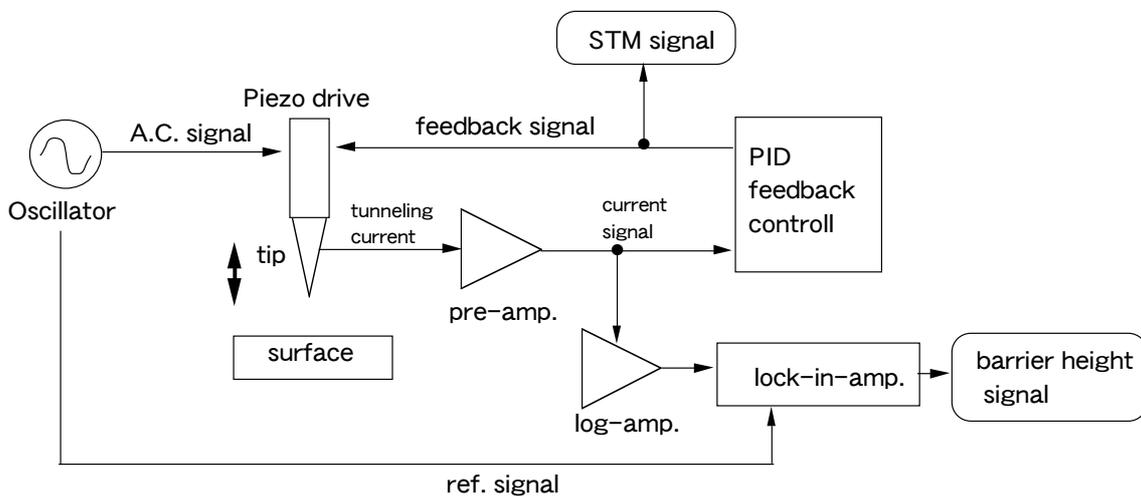


図 2-2-4 距離変調法によるバリアハイト計測ブロック図

微小変調されたトンネル電流信号は二つのラインに分けられ、一方は STM のフィードバック用に用いられる。もう一方の信号はログアンプで対数化され、その後ロックインアンプで参照信号と掛け合わされることで距離微分成分が取り出される。2-2-3 式に従い、この値を二乗し、

$$\frac{\hbar^2}{8m}$$

を乗ずることでバリアハイトを得る。これを STM 信号と同時に計測することで、STM とバリアハイト像の同時計測が可能となる。ただしこのとき測定各点各点で少なくとも探針は一周期振動することが必要であるので、探針発振周波数に応じて走査速度に制限が生じる。

距離変調法によるバリアハイト計測時の信号の流れを以下に述べる。探針試料間距離  $z$  を正弦的に変調したとき、即ち

$$z = z_0 + z \sin \omega t \quad \dots (2-2-5)$$

であるときの、変調されたトンネル電流  $I(z)$  は

$$I(z_0 + z \sin \omega t) \quad \dots(2-2-6)$$

とする。プリアンプの出力  $P(z)$  はプリアンプの増幅率を  $A_p$  (V/A) とすると、

$$P(z_0 + z \sin \omega t) = A_p \cdot I(z_0 + z \sin \omega t) \quad \dots(2-2-7)$$

である。ログアンプの出力  $L(z)$  は、ログアンプの増幅率を  $A_L$  とすると、

$$L(z_0 + z \sin \omega t) = A_L \ln[A_p \cdot I(z_0 + z \sin \omega t)] \quad \dots(2-2-8)$$

である。 $L(z_0 + z \sin \omega t)$  を  $z=z_0$  周りでテイラー展開すると、

$$\begin{aligned} L(z_0 + z \sin \omega t) &= A_L \ln[A_p \cdot I(z_0)] + \frac{dA_L \ln[A_p \cdot I(z_0)]}{dz} \cdot z \sin \omega t + \dots \\ &= A_L \ln[A_p \cdot I(z_0)] + A_L \frac{d \ln I(z_0)}{dz} \cdot z \sin \omega t + \dots \quad \dots(2-2-9) \end{aligned}$$

である。従ってロックインアンプで  $\omega$  成分を検波したときの出力  $S(z)$  は、

$$S(z_0) = A_L \frac{d \ln I(z_0)}{dz} \cdot z \quad \dots(2-2-10)$$

である。これは実行値であるため、振幅  $S_{pp}(z)$  は

$$S_{pp}(z_0) = \frac{1}{\sqrt{2}} A_L \frac{d \ln I(z_0)}{dz} \cdot z \quad \dots(2-2-11)$$

である。またこの信号を AD 変換してコンピュータに取り込む際に増幅率  $A_{AD}$  により増幅される。したがってコンピュータで取り込む信号  $X(z)$  は

$$X(z_0) = A_{AD} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot A_L \cdot \frac{d \ln I(z_0)}{dz} \cdot z \quad \dots(2-2-12)$$

となる。従って  $X(z)$  からバリアハイトは、

$$\begin{aligned} \square &= \frac{\hbar^2}{8m} \left[ \frac{d \ln I_T}{dz} \right]^2 \\ &= \frac{\hbar^2}{8m} \left[ \frac{\sqrt{2}}{A_{AD} \cdot A_L} \cdot \frac{1}{z} X(z_0) \right]^2 \quad \dots(2-2-13) \end{aligned}$$

で与えられる。

(2-2-13)より、この手法において得られる信号からバリアハイトを計算する際に、探針の振幅が必要となることがわかる。しかしピエゾ素子の応答遅れや機械的共振等の存在により、印過電圧により見積もった理想的探針振幅と実効的な探針の振幅は異なっている可能性があり、探針の正確な振幅を見積もるのは困難である。したがって、距離変調法により計測されるバリアハイトの絶対値の信頼性は十分ではない。本研究では、注意深い計測により I-z 法と距離変調法でほぼ同じバリアハイト値を与えることを確認している [4 章参照]。

## B. バリアハイトに影響を与える種々の要因

ここではバリアハイトとイメージポテンシャル、表面幾何形状、及びバンド構造との関連について述べる。

### ・ バリアハイトとイメージポテンシャル

STM 及びバリアハイト計測は通常探針試料間距離が  $10 \text{ \AA}$  程度の領域で行われる。この領域では実際のトンネルバリアは、トンネル電子の鏡像電荷のポテンシャル（イメージポテンシャル）により低減するものと考えられている。しかし、2-2-3 式で計測されるバリアハイトにはイメージポテンシャルの影響はほとんど現れず、通常 STM 計測が行われる探針試料間距離において、バリアハイトの距離依存性はほとんどないことが実験的及び理論的 [23-27] に示されている。図 2-2-5 にイメージポテンシャルを考慮した場合の実際のトンネル障壁、及び 2-2-3 式により計算されたバリアハイトの探針試料間距離依存性を示す。イメージポテンシャルにより実際のバリアハイトが影響を受ける領域は表面から数十  $\text{\AA}$  の比較的長距離にわたることが知られている。しかし、2-2-3 式により計算されるバリアハイトは探針試料間距離が  $4 \text{ \AA}$  程度以上ではほぼ一定値をとることがわかる。さらに、その一定値は、1次元矩形障壁モデルの予測するバリアハイトにほぼ一致するものである。即ち、実際のトンネル障壁はイメージポテンシャルにより大きく減少するが、トンネル電流の距離依存性にはこの効果は現れない。これは、バリアハイト計測において、トンネルギャップが増大するとき、トンネルバリア領域においてイメージポテンシャルの影響が減少する結果、実際のバリアハイトは大きくなり、電流の減衰がはやくなる結果、2-2-3 式の右辺の値が大きく計測される効果による。

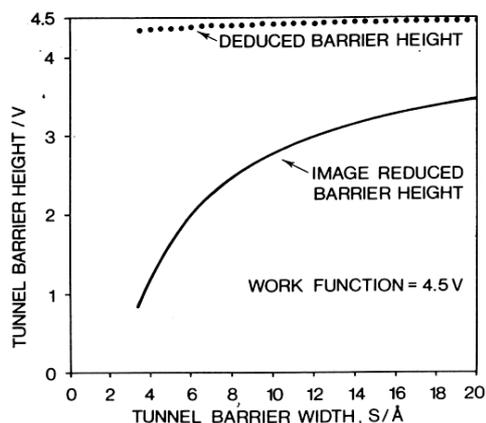


図 2-2-5 イメージポテンシャルの影響を考慮した実際のバリアハイト（実線）

及び 2-2-3 式により計算された見かけのバリアハイト（点線）の探針試料間距離依存性 [24]

また、2-2-3 式で求められるバリアハイトが、1次元矩形モデルの予測するバリアハイトとほぼ一致することは、イメージポテンシャルにより減少した実際のポテンシャルバリアが、

$$\Phi(z) = \Phi_0 \left(1 - \frac{A}{z}\right) \cdots (2-2-14)$$

の形で表されることによる。A は十分小さな比例係数であり、z はトンネルバリアの厚さであるとする。Φ<sub>0</sub> は1次元矩形障壁モデルのバリアハイトである。このとき、

$$\sqrt{\Phi(z)} = \left(\Phi_0 \left(1 - \frac{A}{z}\right)\right)^{\frac{1}{2}} = \Phi_0^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{A}{z}\right)^{\frac{1}{2}} = \Phi_0^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{A}{2z} + O\left(\frac{1}{z^2}\right)\right) \cdots (2-2-15)$$

と展開できるから、式 2-2-1 のトンネル電流の指数関数の肩は

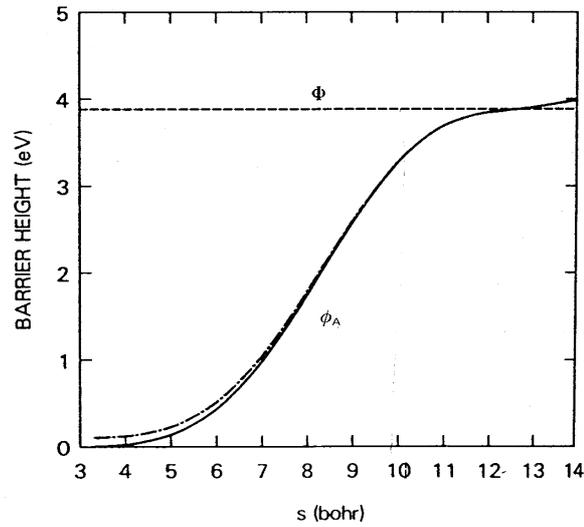
$$2\kappa = \frac{2}{\hbar} \sqrt{2m\Phi(z)} \cdot z = \frac{2}{\hbar} \sqrt{2m\Phi_0} \cdot z \left(1 - \frac{A}{2z}\right) + O\left(\frac{1}{z}\right) + \cdots \cdots (2-2-16)$$

となる。したがって、2-2-3 式に従いトンネル電流の対数の距離微分により導出される見かけのバリアハイト Φ<sub>ap</sub> は

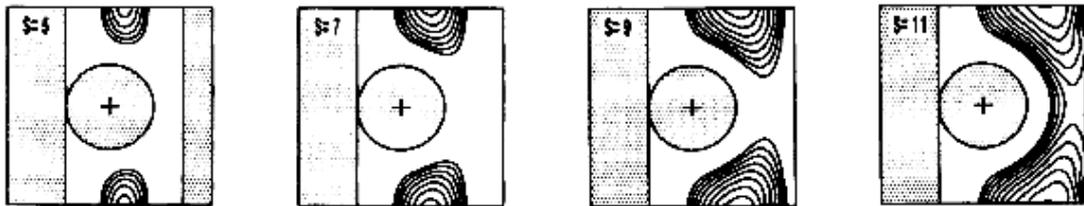
$$\Phi_{ap} = \Phi_0 + O\left(\frac{1}{z}\right) \cdots (2-2-17)$$

となり、(1/z)の項は消える。したがって z がある程度大きい領域において、2-2-3 式によるバリアハイトにはイメージポテンシャルの影響はなく、その値は1次元矩形障壁モデルのバリアハイトと一致するものである。

より表面近傍においては、イメージポテンシャルは-∞に発散してしまうため、もはや適切ではない。表面近傍では、交換相関ポテンシャルを考慮すべきであり、実際、交換相関ポテンシャルの遠方での極限はイメージポテンシャルに漸近することが知られている [28, 29]。Lang らは、表面の十分近傍でのバリアの振舞いをジェリウムモデルを用いた計算により明らかにした [30]。見かけのバリアハイト(φA)の探針試料間距離依存性のグラフを図 2-2-6 に示す。横軸は bohr 単位であり、1bohr=0.529Åである。探針試料間距離が約 5Å以下の領域では、探針と表面の波動関数とのオーバーラップが顕著であり、バリアハイトが急激に 0 に低下する。各探針試料間距離の探針-表面間のポテンシャルバリア形状を図 2-2-6(b)に示す。探針試料間距離が 5 Å程度で、障壁に「孔」があき始めることが分かる。



(a)



(b)

図 2-2-6 表面近傍でのトンネル障壁の振舞い [25]

## ・ バリアハイトと表面幾何形状

バリアハイト計測では探針を  $z$  方向に変位させたときのトンネル電流の応答が計測される。このとき、探針の振動方向と、表面垂直方向が一致している必要がある。いま、図 2-2-6(a)に示すように探針変位方向と表面垂直方向が  $\theta$  の角度をなすとする。探針の変位量を  $\Delta Z$  とするとき、探針の表面垂直方向に対する実効的変位量は  $\Delta Z \cdot \cos \theta$  と、 $\Delta Z$  よりも小さい値となる。このため、見かけのトンネル電流の減衰がおそくなり、見かけのバリアハイトが傾斜面において減少することが知られている [31]。図 2-2-6(b)に示すのはこの例である。Si(111)上の (113) ファセット面において (測定表面形状は図 2-2-6(a)と同様である) 見かけのバリアハイトの減少が観察されている [15]。

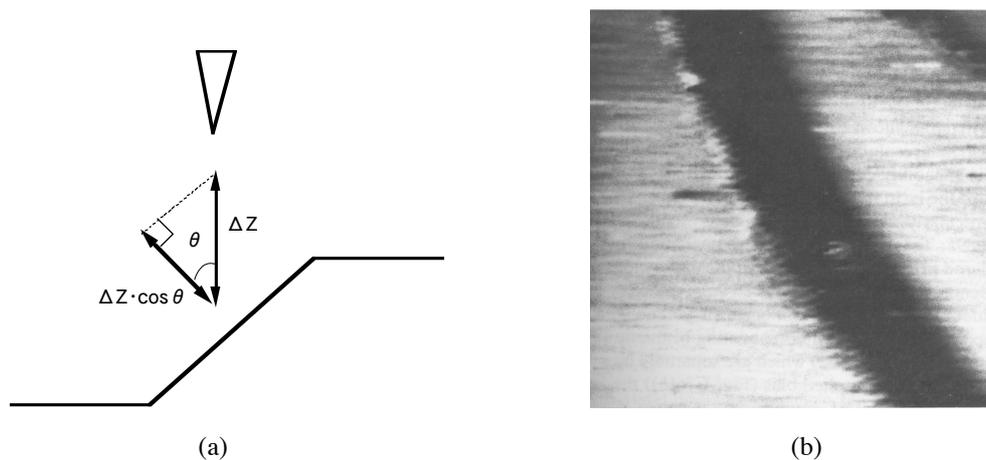


図 2-2-6 探針振動方向と表面垂直方向が平行でない場合のバリアハイト

一方、原子スケールでは、局所状態密度面の原子形状が局所的な LDOS の減衰係数分布を生じ、見かけのバリアハイトの原子分布を生じる。図 2-2-7 に原子レベルの LDOS の等高線の模式図を示す [32]。これによると原子の直上で LDOS の等高線は密であり、原子間で粗であることが分かる。つまり、原子上で LDOS の減衰が大きく、原子間では小さい。この結果、見かけのバリアハイトは原子上で大きく、原子間で小さくなる。この結果、バリアハイト像は STM の形状像と同様のコントラストを与えることが知られている。この効果については 4-2 節で詳しく検討する。しばしばバリアハイト像の原子コントラストは STM よりも明瞭となるが、この要因として、減衰係数は表面凹凸に非常に敏感であることや、ロックイン検出法による S/N 比の改善が挙げられる。このため STM 発明直後の初期段階において、距離変調法によるバリアハイト計測は微視的形状研究に用いられてきたこともある [15]。

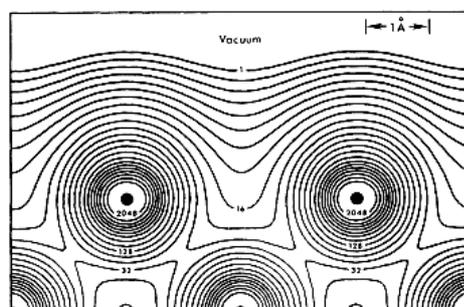


図 2-2-7 Cu(100)表面の LDOS 等高線の計算結果

## ・ バリアハイトとバンド構造

2-1-B 節の考察により、トンネル過程は電子の表面垂直方向のエネルギーに大きく依存することがわかった。即ちトンネル障壁高さは、真空準位とトンネル電子の表面垂直方向の運動エネルギーの差で与えられた。従って、トンネルの際は、トンネル電子の全エネルギーのみならず、表面垂直方向、及び表面接線方向の運動エネルギーを考慮することが必要である。

トンネル過程で電子のモメンタムの保存が成り立っている。従ってトンネル電子の表面垂直方向の運動エネルギーは、トンネルする電子の始状態の全エネルギーと、表面接線方向の波数

$\mathbf{k}_{//}$ によって規定されるエネルギー  $E_{//} = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_{//}^2$  によって一意的に決定される。 $\mathbf{k}_{//}$ は、固体の電子のバンド構造によって規定されるため、トンネル現象にはバンド構造の効果が介入する。以下に示すように、バンド構造とバリアハイトは密接な関係にあるといえる。

電子のエネルギーを表面垂直方向と接線方向に分離して考える。即ち

$$E = E_{\perp} + E_{//} \quad \cdots(2-2-18)$$

このとき、電子のトンネルバリア  $\phi(z)$ は、トンネルギャップ中の真空準位を  $V(z)$ として、

$$\begin{aligned} \square(z) &= V(z) \square E_{\perp} \\ &= V(z) \square E + E_{//} \quad \cdots(2-2-19) \end{aligned}$$

となる。今フェルミエネルギーの電子を考えると、 $V(z) - E$  は仕事関数で決るバリアハイト  $\Phi_0$  であり、このとき

$$\square(z) = \square_0(z) + E_{//} \quad \cdots(2-2-20)$$

となる。即ち接線方向の波数が大きい短周期の波はトンネルバリアが大きくなることがわかる。

## 2-3 実験装置

本節では本研究で主に用いた STM 装置について詳細に述べる。

### A. 装置構成

本実験で用いた STM 装置の全体構成模式図を図 2-3-1 に示す。

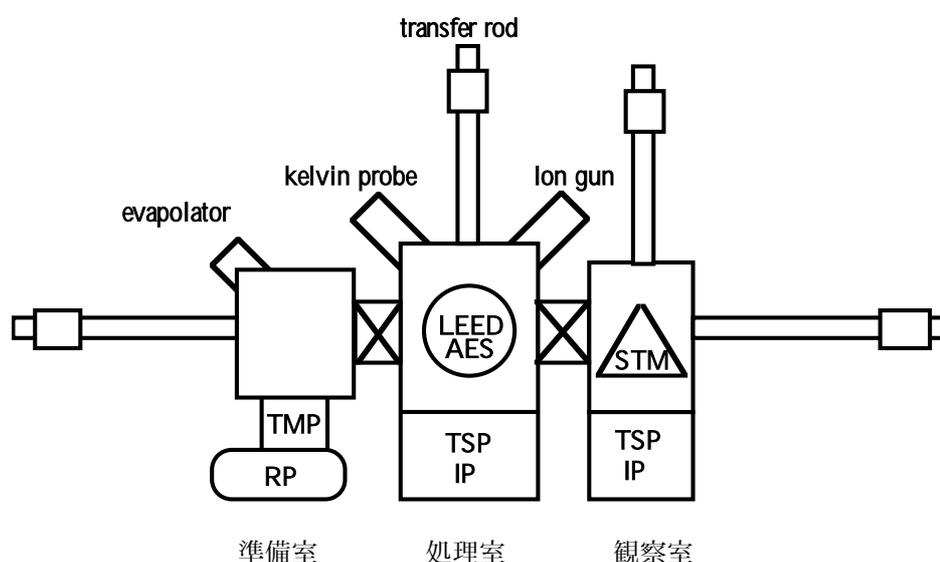


図 2-3-1 STM 装置模式図

装置は準備室、処理室、観測室の3つのチェンバーから成り立っており、それぞれが独立に、超高真空中に排気されている。

準備室は試料を導入するロードロックとして機能し、ロータリーポンプ(RP)とターボポンプ(TMP) (varian V70) とで排気される。通常到達圧力  $5 \times 10^{-10}$ (torr)である。準備室は種々の蒸着源やガスのリークバルブを備えており、ここで表面の準備及び修飾を行う。また探針の EB 加熱装置により探針清浄化を行う。

処理室はイオンポンプ(IP)とチタンサブレーションポンプ(TSP)で排気され、到達圧力は  $1 \times 10^{-11}$ (torr)である。処理室には試料清浄化のためのイオンスパッターガンと試料加熱機構を有する。さらに、試料の巨視的構造、組成評価のための LEED/AES 装置及び巨視的仕事関数評価のためのケルビンプローブを有する。ケルビンプローブ及び LEED の詳細は付録で述べる。

観察室は IP 及び TSP で排気され、到達圧力は  $1 \times 10^{-11}$ (torr)以下である。観察室は STM 装置のみを有する。探針、試料ホルダーには探針 4 本、試料 2 個をストックすることができる。

## B. 試料ホルダー及び探針ホルダー

試料は図 2-3-2 に示す試料ホルダーに取り付けられる。試料ホルダーは 3 つの電極を有し、そのうち 2 つは試料加熱フィラメントに接続され、一つは試料と同電位である。試料とフィラメント間に高電圧を印加することで電子衝撃 (EB) による試料加熱も可能であり、これにより 1200℃ 以上の試料加熱が可能となる。Si のみは、図 2-3-2(b) に示す専用のホルダーに取り付けられる。Si の加熱は通電加熱により行うことができる。

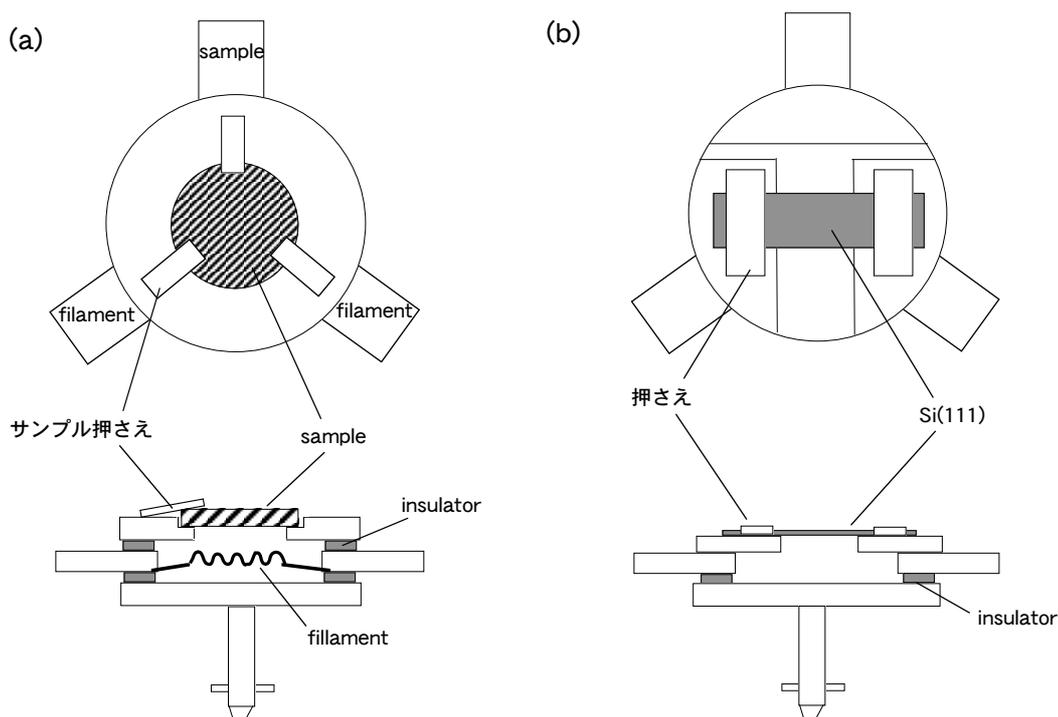


図 2-3-2 試料ホルダー模式図

試料ホルダーへの試料の固定は、STM 計測に大きな影響を及ぼす。試料ホルダーへの試料の取り付け及び試料ホルダーの STM ヘッドへの固定はできるだけ強固であるように工夫する必要がある。本実験では、硬い Mo 製の試料押さえ板をもちいて試料を固定している。

試料ホルダーはトランスファーロッドによってチェンバー内を搬送される。トランスファーロッド先端は図 2-3-3 に示す形状をしており、試料ホルダー背面のつまみを掴むことができる。トランスファーロッドとロッド先端はフレキシブルカップラーで連結されている。

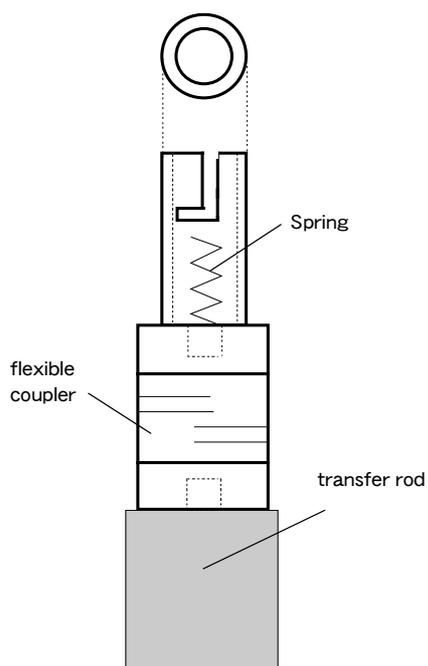


図 2-3-3 トランスファーロッド先端模式図

一方、探針は図 2-3-4 に示す探針ホルダーに取り付けられる。探針は左右からねじで押さえることで固定される。ここでも探針を強固に固定することは STM 計測の安定性を高めるうえで重要である。STM ヘッドや、チェンバー内の探針ストックへのホルダー固定は、ホルダー下部のねじにより行う。探針ホルダーはトランスファーロッドにより搬送可能である。

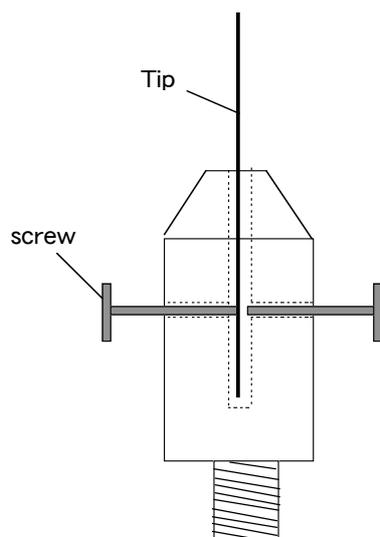


図 2-3-4 探針ホルダー模式図

## C. STM ヘッド

STM ヘッドの構成模式図を図 2-3-5 に示す。STM ヘッドは、探針ホルダーマウントが取り付けられたチューブスキャナー（ピエゾ素子）、及びサンプルホルダーのマウント、及びチューブスキャナーの粗動機構からなる。

探針の表面へのアプローチは、粗動機構の回転導入器をコンピューター制御のステッピングモーターで回転させることにより行う。探針の走査はチューブスキャナーの 6 電極に電圧を印加することで行う。トンネル電流は探針側より検出し、フィードスルーを通してチェンバー外のプリアンプに出力される。バイアス電圧はサンプルホルダーマウントの電極により試料に印加される。低周波の振動の影響を低減するため、STM ヘッドは小さく、硬く、設計されている。また STM ヘッド部と、チェンバーとの間にはバイトンの O リングを介してあり、これにより高周波の振動が除去される。

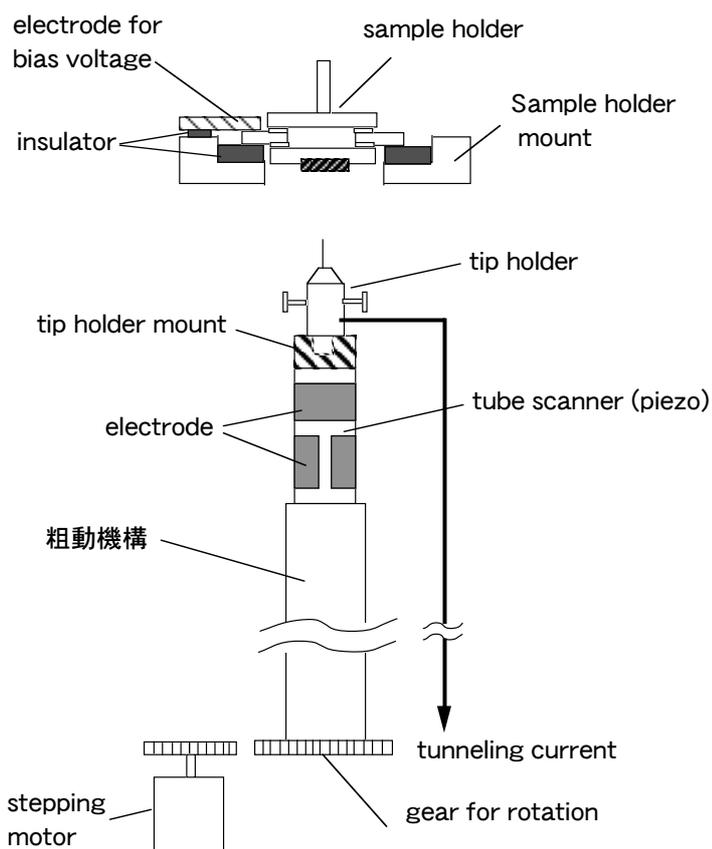


図 2-3-5 STM ヘッド構成模式図

図 2-3-6 に、用いたチューブスキャナーの模式図を示す。円筒形の Piezo 素子の内面及び外面に 6 つの電極が取り付けられている。X,Y 方向の動きは、外周 4 分割電極の対向する電極に逆極性の電圧  $\pm V_x$  ( $\pm V_y$ ) を印加することにより行う。  $V_x$ , 及び  $V_y$  はコンピュータにより制御される。 Z 方向の動きは外周 Zfb 電極と内周 Zc 電極に電圧を印加することにより行う。外周 Zfb 電極にはフィードバック回路からの電圧  $V_{fb}$  が印加され、内周 Zc 電極に印加される電圧はコンピュータにより制御される電圧  $V_c$  が印加される。したがって Z 方向の動きは、フィードバック回路及びコンピュータの双方による制御が可能である。

Piezo 素子の電圧応答は、標準試料の STM 像により校正される。本研究では、表面構造のよく定義された Si(111)7x7 表面を用いて、x,y,z 方向の動きの校正を行った。その結果、

$$\begin{aligned} \text{XY 方向;} & \quad 6 \text{ \AA} / V_{x,y} \\ \text{Z 方向;} & \quad 24 \text{ \AA} / V_{fb} \\ & \quad 13 \text{ \AA} / V_c \end{aligned}$$

であった。

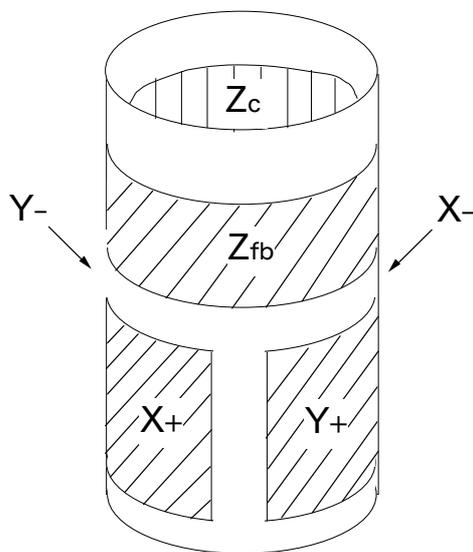


図 2-3-6 チューブスキャナー模式図

## D. STM エレクトロニクス

ここでは、STM に用いられるエレクトロニクスについて述べる

### ・プリアンプ

図 2-3-7 に用いたプリアンプの回路図を示す。プリアンプの増幅率は  $10^7\text{V/A}$  であり、1MHz 程度の周波数応答を示す。入力インピーダンスは約  $1\text{M}\Omega$  と十分に大きい。バックグラウンドノイズレベルは  $0.1\text{mV}(1 \times 10^{-11}\text{A})$  程度である。

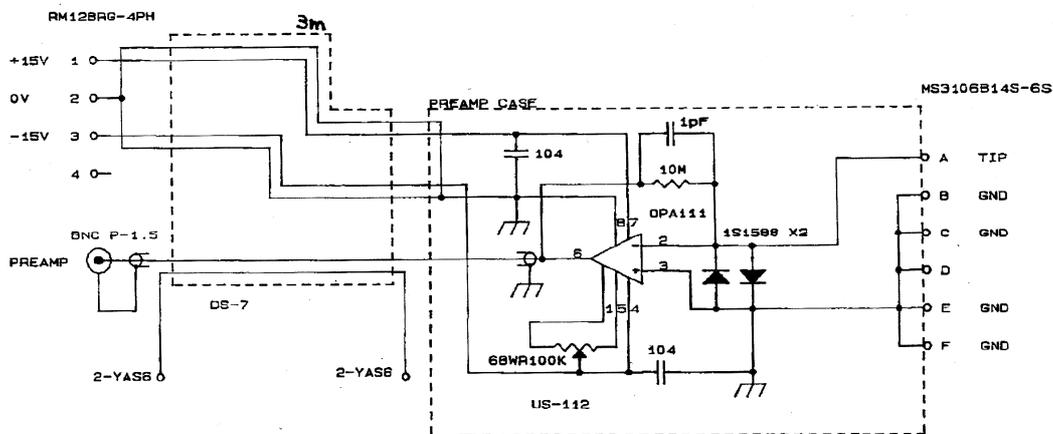


図 2-3-7 プリアンプ回路図

### ・ログアンプ

バリアハイト計測に用いたログアンプの回路図を図 2-3-8 に示す。

入力電圧は、基準電圧で除された後対数化され、0.086 倍に増幅される。入出力の関係は

$$V_{out} = 0.086 \cdot \ln V_{in} + 0.6 \text{ (V)}$$

である。

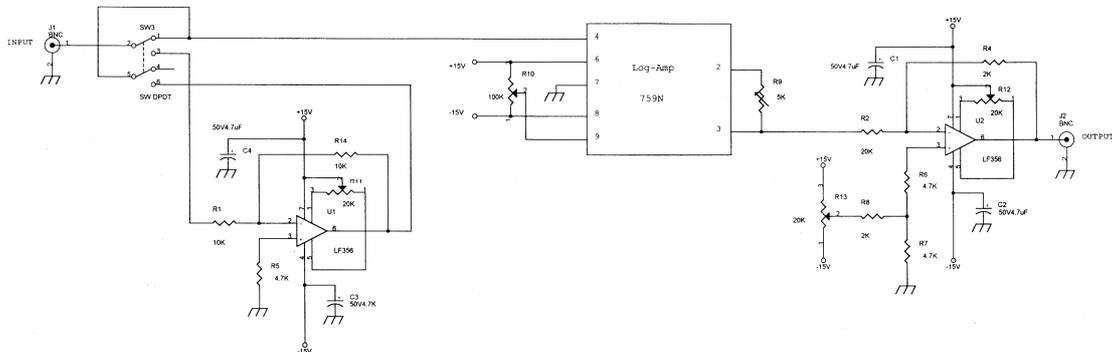


図 2-3-8 Log アンプ回路図

・ STM 制御ソフトへのデータ取り込み

STM 計測においてはフィードバック電圧、バリアハイト計測ではロックインアンプの出力電圧が STM 制御ソフト（ユニソク社製 SPM コントロールプログラム var.1.9）に AD ボードを介して取り込まれる。このとき、プログラムでは、20V を 100% としたときのパーセンテージ  $x$  (%) が表示される。また、表示される  $x$  (%) には 50 (%) のオフセットが加えられる。このため、取得されたデータからの STM の高さは、

$$Height(nm) = \frac{(x - 50) \cdot 20}{100} (V) \cdot k_z (nm/V)$$

と算出される。 $k_z$  は piezo 素子の電圧応答係数 (nm/V) である。

同様にバリアハイトは 2-2-13 式に従って

$$\begin{aligned} Barrier\ Height\ (eV) &= \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{d \ln I_T}{dz} \right)^2 \approx 0.952 \left( \frac{d \ln I_T}{dz} \right)^2 \\ &= 0.952 \left( \frac{1}{A_{AD}} \right) \cdot \sqrt{2} \cdot \frac{(x - 50) \cdot 20}{100} \left( \frac{1}{A_{log}} \right) \left( \frac{1}{z} \right)^2 \end{aligned}$$

で与えられる。

## 第三章 超音速分子線散乱技術



本章では、超音速分子線の原理と、それをを用いた表面計測の原理について述べる。その後本研究で用いた STM-超音速分子線複合装置、及び高分解能 He 原子線散乱装置について簡単にのべる。

### 3-1 原理

超音速分子線散乱技術は、エネルギー単色性が高く、指向性が強い高輝度の分子ビームを発生する手法である。このとき分子線のエネルギーを任意に制御することが可能である。超音速分子線散乱技術では、このような分子ビームを用いた、特異な最表面計測及び表面修飾が可能となる [33, 34]。

特に高単色の He 原子線は干渉性が高く、回折散乱計測による表面構造計測に用いることができる。また非弾性散乱計測により表面フォノン構造計測を行うことができる。この場合 He 原子は低エネルギーでかつ不活性であるため最表面のみの非破壊無擾乱計測を可能とする。

一方で、超音速分子線技術では任意のエネルギーの分子を表面に入射することが可能であるため、特異な表面化学反応を引き起こすことが可能である。この結果、超音速分子線技術は特異な表面修飾法としての応用が可能であると言える。

本節では、以下に超音速分子線の作成手法とその特徴について述べる。

#### A. 超音速分子線の作成とその特徴

ここでは、最も一般的な超音速ジェットノズルを用いた分子線（ノズルビーム）の作成法とその特徴について述べる [35]。

図 3-1-1 に、超音速ジェットノズルの概略図を示す。超音速分子線は、ノズル内部の高圧の気体を、ノズル先端の小さな開口（オリフィス）を介して低圧側へ、断熱的に膨張させることで得られる。このとき高圧側と低圧側に十分な圧力差（通常  $10^2$  程度の圧力比が必要）があれば、気体はノズル先端において音速 ( $M=1$ ) に達する。その後気体は急激に膨張し、二体衝突を繰り返しながら次第に速度のそろった流れを形成する。膨張初期の二体衝突の結果、気体は  $10^9\text{K/s}$  の非常にはやい割合で冷却される。これに伴い二体衝突頻度は急激に減少し、流れは連続流(continuum flow)から、分子同士の相互作用がない自由分子流(free molecular flow)へと遷移する。

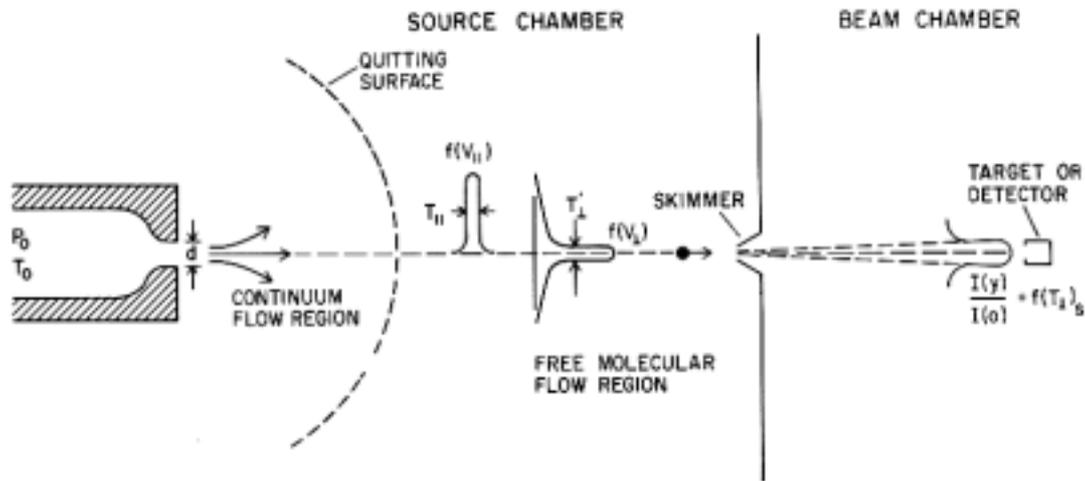


図 3-1-1 超音速ノズルビーム模式図

図 3-1-2 は、ノズルビームの 2 体及び三体の衝突頻度をオリフィスからの距離(x)の関数で示したグラフである。オリフィス径の 20 倍程度の位置（通常オリフィスより数百  $\mu\text{m}$ ）においてはすでに分子間の衝突は無視できる程度であることを示す。連続流から自由分子流の遷移に関して厳密な定義はないが、図 3-1-1 においては模式的に遷移面（quitting surface）が示されている。この遷移面後の自由分子流の中心軸成分のみをスキマーにより濾しとることで、指向性の強いよく収束された分子ビームを得ることができる。

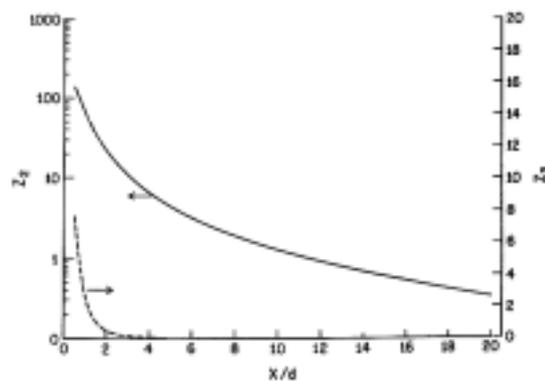


図 3-1-2 自由噴流分子の二体（実線）及び三体（波線）衝突頻度

連続流領域での二体衝突と急激な断熱膨張の結果、分子の熱運動エネルギーの大部分が並進エネルギーへ変換され、ビームは「冷える」。分子群の平均速度で動く慣性系からみた分子の熱運動の、軸方向及び軸に垂直な方向の速度分布を  $f(v_{//})$ 及び  $f(v_{\perp})$ として、その分布幅を決定する温度をそれぞれ  $T_{//}$ 及び  $T_{\perp}$ とする。自由分子流領域でこの分布は非常に狭くなる。即ちビームの温度  $T_{//}$ 及び  $T_{\perp}$ は 0 に近づく。このときの  $T_{//}$ 及び  $T_{\perp}$ の変化の理論計算結果を図 3-1-3 に示す。 $T_{\perp}$ は急速に減少し、 $T_{//}$ は実際はある一定値に収束することが知られている。

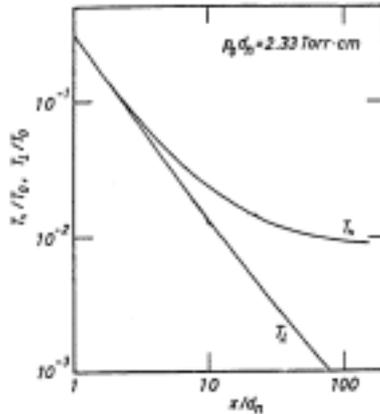


図 3-1-3  $T_{\parallel}$  及び  $T_{\perp}$  の変化

ここで、究極的に、熱運動のエネルギー ( $5/2 \cdot kbT_0$ ) がすべて並進エネルギーへ変換された場合の分子の平均速度  $v_{\infty}$  は、

$$v_{\infty} = \sqrt{\frac{5k_b T_0}{m}} \dots (3-1-1)$$

である。ここで  $m$  は分子の質量、 $kb$  はボルツマン定数、 $T_0$  はノズル温度である。熱運動エネルギーが効率良く並進エネルギーに変換される He 原子線の場合、並進速度（並進エネルギー）とノズル温度の関係は 3-1-1 式により非常に良く表されることが知られている。図 3-1-4 に本研究で用いた分子線散乱装置により得られたノズル温度と He 原子線の最確速度に対応する並進エネルギーとの関係を示す。He 原子線の場合は、ノズル温度 70-800K の範囲で、3-1-1 式が成り立っていることが分かる [36, 37]。

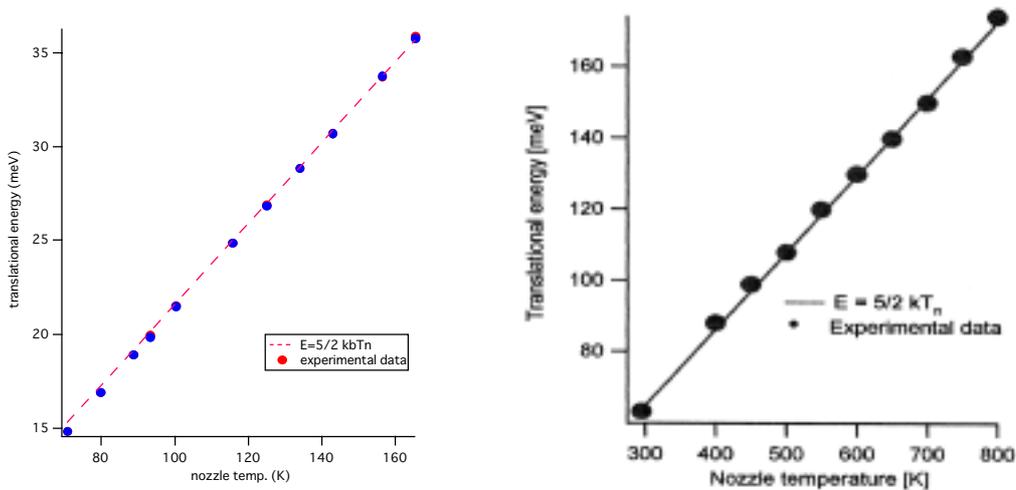


図 3-1-4 超音速 He 原子線のエネルギーとノズル温度との関係

ここで、自由分子流の平均速度と  $T_{//}$  による熱運動の最確速度  $v_{//}$

$$v_{//} = \sqrt{\frac{2k_b T_{//}}{m}} \dots (3-1-2)$$

の比を速度比  $S$  とよび、断熱膨張の程度を表す指標とする。究極的な膨張では、

$$S \equiv \frac{v_{\infty}}{v_{//}} = \left( \frac{5}{2} \cdot \frac{T_0}{T_{//}} \right)^{\frac{1}{2}} \dots (3-1-3)$$

である。この  $S$  を用いると自由分子流の速度広がり ( $\Delta v/v$ ) は

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{1.65}{S} \dots (3-1-4)$$

で与えられることが知られている。このように速度比  $S$  は分子線の速度広がりを決定づける重要なパラメーターである。このことを以下に、より解析的に示す。

温度  $T$  で熱平衡にある質量  $m$  の気体の速度分布は Maxwell 分布

$$g(\vec{v}) = C \cdot \exp\left(-\frac{E(\vec{v})}{k_b T}\right) d^3v = \left(\frac{2\pi k_b T}{m}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_b T}\right) d^3v \dots (3-1-5)$$

で与えられる。ここで  $g(\vec{v})$  は速度空間の単位体積あたりに速度  $\vec{v}$  の分子を見出す確率である。比例係数  $C$  は  $g(\vec{v})$  の速度空間内の全積分が 1 となるように決定される。ここで  $|\vec{v}|$  を  $v$  で表した。一方気体の速さ  $|\vec{v}|$  の分布  $f(v)$  は、速度空間中の半径  $v$ 、厚さ  $dv$  の球殻の体積分であるから

$$f(v) = \left(\frac{2\pi k_b T}{m}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_b T}\right) \cdot 4\pi v^2 \cdot dv \dots (3-1-6)$$

である。ここで最確速度  $v_m$  (正確には「最確速さ」であるが以下速度をもちいる)、即ち

$$\frac{df(v)}{dv} = 0 \dots (3-1-7)$$

となる  $v$  は

$$v_m = \sqrt{\frac{2k_b T}{m}} \dots (3-1-8)$$

であり平均速度  $\bar{v}$  は

$$\bar{v} = \int (f(v) \cdot v) dv = \sqrt{\frac{8k_b T}{\pi m}} \dots (3-1-9)$$

である。

一方、超音速分子線の気体分子の速度分布は Shifted Maxwell 分布とよばれる次のような分布関数で扱われる [38]。

$$f_s(v') = Av'^3 \cdot \exp\left(-\frac{m(v'-u)^2}{2k_b T}\right) dv' \cdots (3-1-10)$$

ここで  $u$  は、ビームの平均速度であり、 $T$  は膨張した気体の温度である。

ここで式 3-1-3 で定義される速度比  $S$

$$S = \frac{u}{\sqrt{\frac{2k_b T_{//}}{m}}} \cdots (3-1-11)$$

及び、変数に次に定義される、変換された速度  $x$

$$x \equiv \frac{v}{\sqrt{\frac{2k_b T_0}{m}}} \cdots (3-1-12)$$

をもちいて 3-1-10 は

$$h(x) = Bx^3 \cdot \exp\left(-x \sqrt{\frac{T_0}{T_{//}}} - S\right)^2 dx \cdots (3-1-13)$$

となる。ここで膨張前後のエネルギー保存

$$\frac{5}{2} k_b T_0 = \frac{1}{2} mu^2 + \frac{3}{2} k_b T_{//} + k_b T_{\perp} \cdots (3-1-14)$$

より、

$$h(x) = Bx^3 \cdot \exp\left(-x \sqrt{\frac{3}{5} + \frac{2}{5} S^2} - S\right)^2 dx \cdots (3-1-15)$$

とかける。この分布の極大値（最確速度）は

$$x_m = \sqrt{\frac{5k_b T_0}{m}} \cdots (3-1-16)$$

であり、速度広がり

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta v}{v} = \frac{1.65}{S} \cdots (3-1-17)$$

となる。

速度比  $S$  の値は  $T_{//}$ がある有限の値に収束することから、ある限界以上に大きくすることができない。この速度比  $S$  は、オリフィス付近での気体分子の二体衝突の効率により決定されると考えられる。したがって速度比は主に、気体の種類、ノズル圧力、ノズル径によって決定されることが知られている。効率的に衝突を起こさせるためにはオリフィスでの分子密度をふやすのが良い。このためにオリフィス径を大きくする方法及びノズル圧力をあげる方法が考えられるが、実際の装置においては排気速度の制限があるため、後者が主に用いられる。また、He は

特に量子効果により、衝突の断面積が非常に大きく、大きな速度比を得ることができる。したがって He ではそれほど極端ではない条件の下で S は数百のオーダーをとることができる。このとき  $T_{\parallel}$  は  $10^2$ (K)のオーダーであり、速度広がり  $\Delta v/v$  は 1%未満となる。

## B. 超音速分子線のエネルギー制御

式 3-1-1 によると、分子線のエネルギーはノズル温度によって制御することが可能であることがわかる。ただし、ノズルの温度制御には、ノズル材質による制限がある。さらに回転や振動等の内部自由度をもつ分子種を用いた場合、断熱膨張過程でこれらの内部モードの並進運動への変換効率は悪いので、ノズル温度と並進エネルギーの関係は 3-1-1 から逸脱する。

ノズル温度によるエネルギー制御の他に、原子質量の異なる気体の混合によるエネルギーの制御が可能である。これはシードビーム法とよばれる [39]。シードビーム法では、主に軽い気体（キャリアーガス）中にわずかの重い気体を混合し、重い気体を加速させる手法である。これとは逆に、重いキャリアーガス中にわずかに軽い気体を混合することで、軽い気体を減速させることも可能である。

ノズル内部の混合気体が  $T_0$  で熱平衡にあるとき、膨張後の気体の平均二乗速度  $v'^2$  は、気体の平均質量を  $M$  として、

$$\frac{1}{2} M v'^2 = C_p T_0 \cdots (3-1-18)$$

を満足する。このとき  $C_p$  は気体の比熱であるが、簡単のためここでは気体種によらない一定値であると仮定する（この過程は良い近似ではない）。いま、質量  $m_a$  の気体 A を質量  $m_b$  のキャリアーガス B で希釈した場合、A 分子の並進エネルギーは、

$$\frac{1}{2} m_a v'^2 = \frac{m_a}{M} C_p T_0 \cdots (3-1-19)$$

となる。したがってキャリアーガスの混合比及び質量を調整し  $M$  を制御することで A 分子のエネルギーを変化させることができる。この場合、回転や振動励起をともしない並進エネルギーのみの制御が可能である。

## 3-2 超音速分子線技術を用いた表面計測

超音速分子線技術による表面計測には数十から数百 meV 程度の低エネルギーの He 原子線が最も多く用いられる。このような He 原子線の特徴として、

- ・速度分布が非常に狭くできること
- ・波長が面の固体表面の原子間隔程度となるため回折計測に有利であること
- ・固体表面の十分遠方でパウリ反発を起こすため、非常に表面敏感であること
- ・低エネルギーのため表面を非破壊計測できること
- ・電氣的に中性であるため表面を選ばずに計測ができること
- ・不活性であるため、表面やその他のガスと化学的相互作用をしないこと

があげられる。

本節ではこれらの特徴を生かした He 原子線による表面計測手法について述べる。超音速 He 原子線を用いた表面計測として、弾性散乱を利用するものと、非弾性散乱を利用するものがある。前者には He 原子線回折 (He atom scattering; HAS)、及び熱エネルギー原子線散乱 (Thermal energy atom scattering; TEAS) があり、後者には He 非弾性散乱による表面フォノン計測がある。本節ではこれらの He 原子線を用いた表面計測法の原理についてのべる。

### A. 超音速 He 原子線と表面との相互作用

超音速 He 原子線と表面との相互作用で重要となる、デバイワラー因子、レインボー散乱、及び共鳴散乱 (選択吸着) の現象についてのべる [33, 34, 40]。

#### ・デバイワラー因子

表面と気体分子との相互作用には、表面の原子の熱振動が大きく寄与する。この効果は、X 線-表面の相互作用の場合と同様に、デバイワラー因子( $2W$ )によって記述される。一般的に、超音速分子線の散乱強度は  $2W$  の指数関数で減衰することが知られている。即ち

$$I \propto e^{-2W} \dots(3-2-1)$$

である。デバイワラー因子は、散乱における表面接線方向の全モメンタム移動  $\Delta \mathbf{k}$  (入射及び散乱波の波数ベクトルの差:  $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ )、及び表面原子の熱振動による表面垂直方向の変位  $\mathbf{u}$  の内積の二乗平均で、

$$2W = \langle (\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{u})^2 \rangle \dots(3-2-2)$$

と与えられ、特に弾性散乱の場合には  $\Delta \mathbf{k} = 2\mathbf{k}_\perp$  である。さらに一般的に  $\mathbf{u}$  の二乗平均は

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3\hbar^2 T_s}{M k_b \Theta_s^2} \dots (3-2-3)$$

と近似することができる。ここで  $T_s$  は表面温度、 $\Theta_s$  は表面のデバイ温度であり、 $M$  は表面原子質量である。 $k_b$  はボルツマン定数である。したがって弾性散乱波では、

$$2W = 24 \frac{m}{M} \frac{E_z}{k_b \Theta_s} \frac{T_s}{\Theta_s} \dots (3-2-4)$$

となる。ここで  $m$  は入射分子質量、 $E_z$  は入射分子線の表面垂直方向の運動エネルギーである。超音速線分子線をプローブとする表面計測において、十分な信号強度を得るためには、デバイワラー因子を小さくする必要がある。そのためには、用いる分子種の質量を小さくすること、低エネルギーのビームを用いること、表面温度を下げること等が挙げられる。さらに用いる表面は質量が大きく、デバイ温度が高い表面が好ましい。一般的な目安として、よい回折散乱を観察するためには

$$\frac{m}{M} \frac{E_z}{k_b \Theta_s} \frac{T_s}{\Theta_s} < 0.1 \dots (3-2-5)$$

が望まれ、さらに大きな信号強度が要求される単フォノンの計測のためには、

$$\frac{m}{M} \frac{E_z}{k_b \Theta_s} \frac{T_s}{\Theta_s} < 0.01 \dots (3-2-6)$$

が要求される。

このような観点から、低エネルギーの He 原子線が最も計測に用いられる。

以下に、He 原子線の表面散乱過程で重要である、レインボー散乱、及び選択吸着について述べる。

## ・レインボー散乱

表面凹凸が大きな表面からの He 原子線散乱において、表面形状に対応したある特定の位置に、大きな散乱強度が観察される。これは凹凸の大きな剛体面からの質点の弾性散乱により説明され、レインボー散乱とよばれる。この効果により凹凸の大きな表面では、高次の回折ピーク強度はしばしば低次の回折ピーク強度よりも大きくなる。レインボー散乱の原理について以下に簡単に述べる。

図 3-2-1 に示すように 1 次元の周期  $a$  を有する表面にビームが入射され、各ビームは局所的な表面領域でそれぞれ等角に反射されるものとする。従ってこのとき、インパクトパラメータ  $b$  毎に散乱角が異なる。このとき散乱強度の極大は、表面の形状の傾きの変化の割合（形状関数の二階微分）が 0 となる表面位置からの反射波により構成されると考えられる。

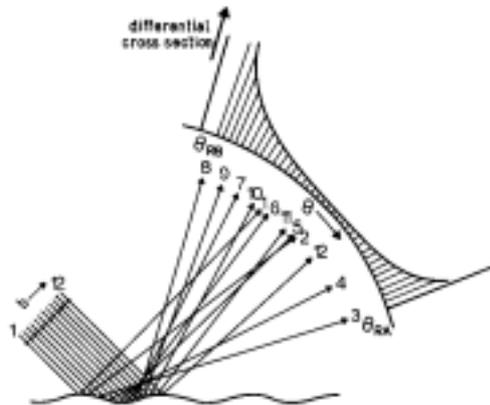


図 3-2-1 レインボー散乱模式図

ここで表面形状関数を簡単に

$$f(x) = A \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \cdots (3-2-7)$$

と表すとき、 $f'(x)=0$  となるのは  $x=\pm a/4$  である。ここで  $A$  は表面コルゲーション振幅である。即ちこの位置からの反射波の強度が最大となり、散乱強度の角度分布は2つのピークを持つことがわかる。この位置での形状関数の傾き

$f(\pm a/4)$ と、「屈折」角  $\Delta\theta = \theta_f - \theta_i$ の間には、( $\theta_f$ はレインボー反射ピーク角)

$$f'(\pm \frac{a}{4}) = \frac{2\pi A}{a} = \tan \frac{\Delta\theta}{2} \cdots (3-2-8)$$

の関係が成り立つので、レインボー角の計測により表面凹凸振幅  $A$  を見積もることができる。

### ・ 共鳴散乱 (選択吸着)

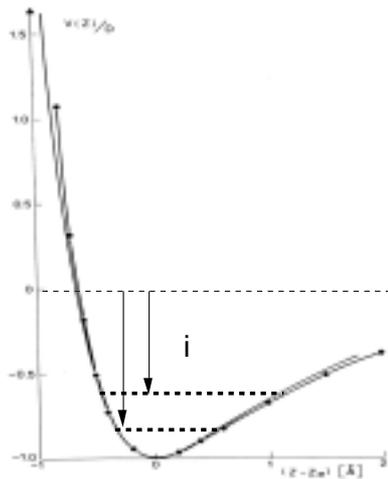
He-表面間の吸引ポテンシャル井戸深さと同程度のエネルギーを有する低エネルギーの He 原子線と表面の相互作用の過程では、吸引ポテンシャル井戸内の bound state への遷移が起こりうる [33, 34, 40]。このとき遷移に伴って He の鏡面反射強度は急激に減少する。この現象を共鳴散乱または選択吸着とよび、これを計測することで He-表面ポテンシャルに関する情報が得られる。

He の散乱の過程でエネルギー保存及び表面接線方向の運動量保存が成り立っているとすると、散乱波の表面垂直方向の運動エネルギー  $E_n$  は

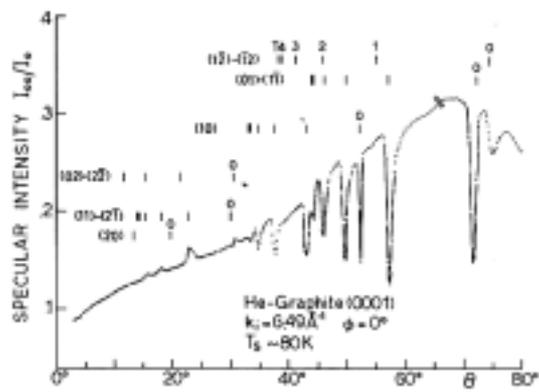
$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ |k_i|^2 - |K_i + G|^2 \right] \dots (3-2-9)$$

である。(回折条件及びこれらのベクトルの詳細は3-2-B節で詳細に述べる。)

ある0でない逆格子ベクトル  $G$  により、(3-1-28)式の  $E_n$  は負になりうる。このとき、入射条件 ( $k_i, K_i$ )を適当に設定することで、 $E_n$  を、He-表面ポテンシャル井戸中の bond state の binding energy:  $\varepsilon_i$  ( $<0$ , 図 3-2-2(a)参照)と等しくすることができる。このとき He は bond state にトラップされることとなり、これを選択吸着、または共鳴散乱とよぶ。 $\varepsilon_i$ は離散的であるので、ある入射条件を満たしたときのみ選択吸着が起こる。選択吸着の計測例を図 3-2-2(b)に示した。選択吸着現象を利用して、He-表面の相互作用ポテンシャルエネルギー表面についての知見を得ることができる。



(a) He-表面相互作用ポテンシャル



(b) 選択吸着計測例

図 3-2-2 (a)選択吸着実験から求められた He-表面相互作用ポテンシャル (点) と理論によるもの (曲線)。両者が良く一致していることがわかる。bond state のエネルギーは模式的に表したものである。(b)グラファイトからの鏡面反射強度の入射エネルギー依存性。選択吸着が起こるとき鏡面反射強度は減少する。いくつかの bonding state への遷移による鏡面反射強度の減少が見られる。

## B. He 原子線回折

He や H、Ne 等の軽い気体分子の表面散乱では、衝突前後で粒子のエネルギーが変化しない弾性過程が支配的となる。特に、He 原子は量子効果により、膨張時のノズルでの 2 対衝突の断面積が非常に大きくなり、速度比の大きなビームが作成できる。これに加えて小さな原子質量はデバイワラー因子を小さくできるため、大きな弾性散乱強度を得ることができる。これらのことからよりは He 原子線の回折強度は大きく、回折ピーク幅は狭くなるため、回折による表面計測が非常に有利となる。また、He 原子線回折で得られる情報は LEED 等の手法によるものとは異なり、完全に最表面の情報のみを反映するものであるという特徴がある。

図 3-2-3 に表面散乱の一般的なジオメトリを示す。入射分子線及び散乱分子線の波数ベクトルはそれぞれ  $\mathbf{k}_i$  及び  $\mathbf{k}_f$  で表され、それぞれの表面接線方向成分を慣例にならって大文字で  $\mathbf{K}_i$  及び  $\mathbf{K}_f$  とする。また、通常分子線散乱においては、 $\mathbf{K}_f$  が  $\mathbf{k}_i$  及び  $\mathbf{K}_i$  と同一平面内にある場合 (in-plane 散乱) を扱う。(これは、分子線散乱装置において通常検出器は in-plane に設置されているためである。)

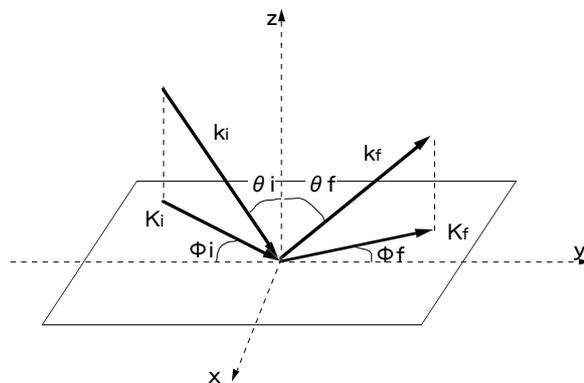


図 3-2-3 表面散乱ジオメトリ

表面での弾性回折散乱過程においてエネルギー保存とモメンタム保存が成立する。即ち

$$\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_i^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_f^2 \cdots (3-2-10)$$

$$\mathbf{K}_f = \mathbf{K}_i + \mathbf{G}, \text{ または } \mathbf{K}_f - \mathbf{K}_i \equiv \Delta \mathbf{K} = \mathbf{G} \cdots (3-2-11)$$

が表面での回折条件である。回折条件の詳細は付録で述べる。 $\mathbf{G}$  は表面の逆格子ベクトルであり、表面に平行なベクトルである。これらの表面回折条件を満たす  $\mathbf{k}_f$  は図 3-2-4 に示す Eward の作図により容易に求められる。 $\mathbf{k}_i$  を半径とする円を Eward 円とし、その中心と、逆格子ロッドと Eward 円との交点とを結ぶベクトルは 3-2-10 及び 3-2-11 式を満たすことがわかる。

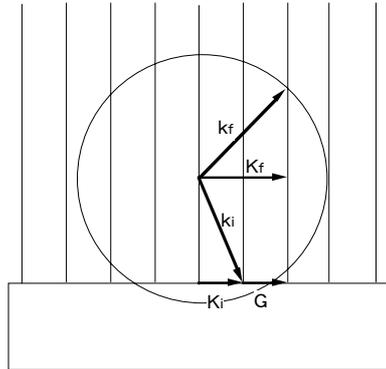


図 3-2-4 表面散乱の Eward 作図

逆に、3-2-11 式より、回折散乱波の検出位置から逆格子ベクトルの情報が得られることが分かる。実験的には散乱強度角度分布計測により、入射角  $\theta_i$  及び回折角  $\theta_f$  を決定することができる。これと、エネルギー保存から、次式により表面接線方向のモメンタム移動  $\Delta \mathbf{K}$  が決定される。即ち、

$$|\Delta \mathbf{K}| = |k_i| (\sin \theta_f - \sin \theta_i) \cdots (3-2-12)$$

$n$  次の回折ピークのコメンタム移動がわかれば表面の格子定数  $a$  は 3-2-2 式、

$$|\Delta \mathbf{K}| = \frac{2n\pi}{a} \cdots (3-2-13)$$

をもちいて決定することができる。

さらに、回折波の強度は表面のコルゲーシヨンの情報を含む。従って回折ピーク強度のエネルギー依存性から表面構造の決定が可能である [40]。

回折散乱の計測には、検出器が試料まわりに回転させる計測法、及び検出器を固定して試料を回転させる方法があり、装置を小さくする観点で後者が主に用いられる。図 3-2-5 に、LiF(110) 面及び(100)面で計測された歴史的な He 原子線回折スペクトル [41] を示す。上述のように、ピーク位置は表面の周期性を反映し、ピーク強度は表面のコルゲーシヨンを反映する。LiF の様な凹凸の大きい場合、レインボー散乱により高次の回折ピークが大きくなることがみられる。

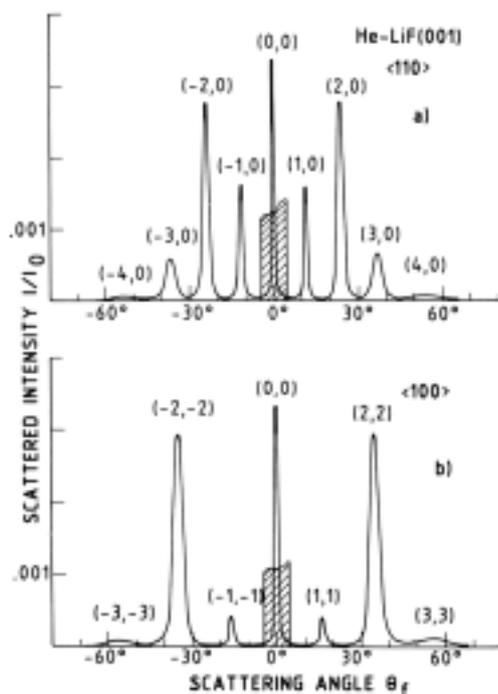


図 3-2-5 LiF からの He 原子線回折スペクトル

### ・可干渉長

He 原子線回折ピーク幅を決定する重要なパラメーターとして、可干渉長がある。ここで、可干渉長の概念について述べる。

波束が自分自身と干渉できる距離は一般に coherence length とよばれ、波動性の指標であるといえる。これは光子や電子などの、質量が小さく高い波動性を示す物質では十分大きくなるが、比較的大きな質量を有する原子・分子波ではこれが小さくなるため、計測時に十分注意が必要である。

回折現象は通常、波束が自分自身と干渉することにより生じる。従って、coherence length が  $W'$  である波束は、表面の  $W'$  の径の領域のみの周期性を反映した回折を起こす。言い換えれば、coherence length が  $W'$  を有する波束は、 $W'$  の大きさの領域のみを「みる」ものである、と考えられる。従って、coherence length が小さい分子線回折でプローブされる表面領域は、電子線や X 線回折でプローブされる領域に比べ小さくなる。

プローブされる領域の広さは、回折パターンの角度広がり決定づける [付録 A-2 参照]。一般的に、回折波の角度広がりには主に表面の周期性をもつ領域の広さ  $W''$  (以下これを結晶サイズとよぶ) によって決定される。従って、完全な周期性を有する無限に広い表面からの、coherence length  $W''$  の波束の回折波の角度広がり、coherence length  $\infty$  の波束の結晶サイズ  $W''$  の結晶

からの回折波の角度広がりと同様である。このように、波束の coherence length  $W'$ と表面の結晶サイズ  $W''$ はきわめて類似性が高い概念である。

回折波の角度広がり、coherence length  $W'$ もしくは、結晶サイズ  $W''$ 以外にも、装置（ビーム）の角度広がりからも生じる。装置によって生じた角度広がり、同じ角度広がりをもたらす  $W'$  ( $W''$ ) の次元で表したものはしばしば transfer width:  $W$  とよばれる。従って表面回折散乱において transfer width、coherence length、結晶サイズはすべて同等の結果を与える概念であるといえることができる。したがって、装置の性能で決まる transfer width により、分子線が見る表面領域が決定されるといえる。

Comsa [42] によると、分子線散乱装置の幾何形状に起因するノズル-検出器間でおこるビーム広がり  $\Delta\theta$  とすると可干渉長は

$$W = \frac{\lambda}{\sqrt{(\Delta\theta \cdot \theta_f)^2 \cos^2 \theta_f + (\sin\theta_i - \sin\theta_f)^2 \frac{(\Delta E)^2}{E^2}}} \dots (3-2-14)$$

と表せる。ここで  $(\Delta E)^2$  はビームのエネルギー広がり  $\Delta E$  の二乗平均である。通常の分子線装置では可干渉長は 100 Å 程度である。

### C. 熱エネルギー原子線散乱 (Thermal Energy Atom scattering; TEAS)

熱エネルギー原子線散乱 [43] は、文字通り熱エネルギー程度の低エネルギーの He 原子線 (数十から数百 meV) の He 原子線の鏡面反射波を用いた表面計測手法である。熱エネルギー程度の He 原子線は、表面から 3-5 Å 程度の十分遠方でパウリ反発を起こす。ここで、表面が金属最密面などの平坦な表面の場合、He-表面の相互作用が起こる位置での表面の電荷密度面の凹凸は 0.1 Å 以下となることから、通常の検出感度の分子線装置における回折スペクトルには、鏡面反射以外の回折ピークは現れないことが知られている。このことから He 原子と金属最密面との相互作用は、『完全な鏡面 (perfect mirror)』による反射であるとみることができる。

このとき、表面の欠陥やステップ、吸着物等の存在は、He-表面相互作用ポテンシャルの平坦性を乱し、He 原子を散漫散乱させる。このような不均一さによる相互作用ポテンシャル面の変調の範囲は非常に大きいことが知られている。これは低エネルギーの He 原子と不均一領域の van der waals 相互作用に起因する。従って、わずかな不均一が存在が劇的な He 鏡面反射強度の減少として検出される。TEAS ではこの現象を積極的に利用し、He 鏡面反射強度により表面の「不均一性」を敏感にかつ定量的に評価することができる。

ここでは、TEAS が最もその効力を発揮する、異種元素吸着表面の計測について述べる。

吸着物が He 原子の散漫散乱を引き起こす範囲を散漫散乱の散乱断面積  $\Sigma$  と定義する。散乱断面積は TEAS において重要なパラメーターである。表面上の吸着物の増加に伴う He 原子線鏡面反射強度の減少は、最も単純には

$$\left. \frac{I}{I_0} \right|_{random} = \exp(-\Sigma \Theta n_s) \cdots (3-2-15)$$

で表されると考えられる。ここで  $n_s$  が表面原子密度、 $\Theta$  は吸着物の被覆率（従って  $\Theta \cdot n_s$  は表面他に面積あたりの吸着物数を与える）であり、 $\Sigma$  は吸着物一個あたりの、He 原子線の散漫散乱の断面積である。この式は気相物質の光の透過率から演繹されたものであり、吸着物が表面上に完全にランダムに分布する場合の鏡面反射強度の振舞いを記述する。しかし通常表面上で吸着物は、基板の影響や、吸着物同士の相互作用を反映した特異な分布をとることが多い。したがって吸着物の分布に応じたより詳細な関数形が提案されている。このとき重要になるのが散乱断面積の重なり（オーバーラップ）である。前述のとおり、 $\Sigma$  は通常非常に大きいことが知られており、不純物の密度が増加すると散乱断面積は容易にオーバーラップする。この散乱断面積のオーバーラップは単純に幾何的な重なりを考慮すれば良いことが知られている。この、オーバーラップを考慮にいたした定式化により、実際の吸着物の様々な分布に対する He 鏡面反射強度の振舞いが比較的良好に説明されている（オーバーラップアプローチ）。いくつかの特徴的な表面上の吸着物分布に対する  $I/I_0$  の表式について以下に述べる。

#### ・格子点上にランダムな配置 (lattice gas) をとる場合

吸着物は格子点上にのみ吸着することができるとする。この場合は、

$$\left. \frac{I}{I_0} \right|_{l.g} = (1 - \Theta)^{n_s \Sigma} \cdots (3-2-16)$$

で表すことができる。右辺は、ひとつの単位格子が吸着物の散乱断面積に覆われていない確率である。この確率は、単位面積当たりの perfect mirror の割合（即ち鏡面反射波の割合）と等しい意味を持つ。

この場合、吸着物間の散乱断面積のオーバーラップの割合は完全にランダムな吸着の場合に

比べて減少する。このため鏡面反射波の割合は、 $\left. \frac{I}{I_0} \right|_{l.g} < \left. \frac{I}{I_0} \right|_{random}$  である。

#### ・格子点上の吸着物同士に反発力が働く場合

吸着物同士の斥力相互作用により、吸着物が互いに十分はなれた配置をとる場合、散乱断面積のオーバーラップが無視できる。この場合

$$\frac{I}{I_0} \Big|_{rep.} = 1 - n_s \Theta \Sigma \cdots (3-2-17)$$

である。右辺は単位面積当たりの perfect mirror の割合であり、吸着物数に単純比例して散乱断面積が増加する場合が考慮されている。当然、 $\frac{I}{I_0} \Big|_{m.r} < \frac{I}{I_0} \Big|_{l.g}$  である。

・吸着物同士に吸引力が働く場合

吸引力が働く場合はアイランドの形成が起こり、吸着物の散乱断面積  $\Sigma$  はアイランドの散乱断面積  $A$  で置き換えられるべきである。このとき、

$$\frac{I}{I_0} \Big|_{att.} = 1 - n_s \Theta A \cdots (3-2-18)$$

この場合オーバーラップの効果により  $A < \Sigma$  である。従って  $\frac{I}{I_0} \Big|_{att.} > \frac{I}{I_0} \Big|_{random}$  となる。

以上の表式の違いを簡略に表した図を図 3-2-6 に示す。したがって、 $I/I_0$  の被覆率依存性から吸着物の分布の様子を知ることが可能であることが分かる。ステップや欠陥の散乱断面積をも考慮にいたれたオーバーラップアプローチにより、吸着サイトの情報も得ることができる

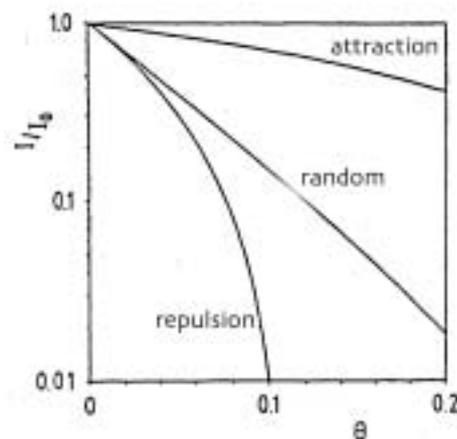


図 3-2-6  $I/I_0$  の被覆率依存性

また、TEAS では、He 原子線を変化（加熱、スパッター、化学反応など）途中、の表面に照射することにより、表面変化の in-situ 実時間計測が可能となる。これにより吸着物の拡散、脱離、秩序化・無秩序化、さらにアイランド形成等の動的課程をもモニターすることができる。

ただし、TEAS において、 $I/I_0$  プロットの横軸、即ち吸着物の被覆率を明確にすることが重要となる。これが正確に決定された時のみ、初期吸着確率、及び吸着物の散乱断面積が正しく決定でき、図 3-2-6 のプロットを行うことで吸着物の分布の様子を正しく議論できる。通常被覆

率は吸着確率と蒸着時間から見積もらなければならないが吸着確率は被覆率依存性が存在するため、見積もりは困難である。従って、吸着確率、散乱断面積のどちらかが既知でない限り、吸着物の分布の様子を TEAS のみから判断するのは困難である。このような観点から、TEAS を相補的な STM 計測と組み合わせて表面計測を行うことは大変有効であるといえる。

## D. He 原子線非弾性散乱

He 原子線は軽く、低エネルギーであることから、表面との衝突の過程で、単一表面フォノンによるエネルギー授受過程が実現できる。従って、He 原子線の非弾性散乱波の計測により単一表面フォノンの分散関係を知ることができる [44]。このような計測に He 原子線を用いる利点を以下に挙げる。

- ・ He 原子線は表面敏感であるため、表面フォノンを敏感に計測することができる。また、非弾性散乱の散乱断面積は小さく、通常単一のフォノンが励起・消滅される。
- ・ He 原子線には回転や振動の自由度がなく、低エネルギーの電子励起も存在しないため、単純に散乱波の並進エネルギー分析により衝突時のエネルギー授受過程の検討が可能である。
- ・ He 原子線の波数・エネルギーの領域は、表面フォノンのそれとよく一致する (図 3-2-7)。このため、単フォノンのエネルギー授受を明瞭に観察することができる。
- ・ プローブが低エネルギーであることと、エネルギー分布幅が狭いことにより、0.1meV 程度のエネルギー分解能が得られる。

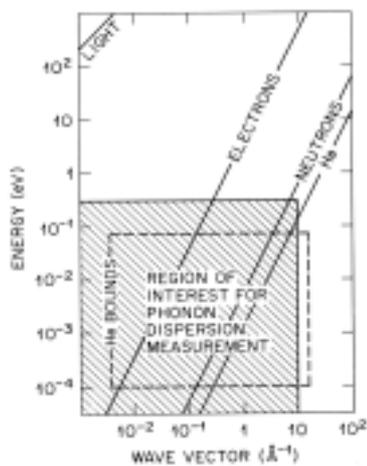


図 3-2-7 He 原子線とその他のプローブのエネルギーと波数の関係

以下に He 非弾性散乱計測による表面フォノン計測の原理を述べる [29, 31]。

単フォノン生成消滅を伴う散乱の過程で、全系のエネルギー保存と接線方向のモメンタム保存が成立している。即ち図 3-2-8 に模式的に示す課程において、

$$\frac{\hbar^2}{2m} k_f^2 = \frac{\hbar^2}{2m} k_i^2 + \Delta E(Q) \cdots (3-2-19)$$

$$\mathbf{K}_f = \mathbf{K}_i + \Delta \mathbf{K} = \mathbf{K}_i + \mathbf{G} + \mathbf{Q} \cdots (3-2-20)$$

である。ただし、

$$\Delta \mathbf{K} = \mathbf{G} + \mathbf{Q} \cdots (3-2-21)$$

であり、 $\mathbf{Q}$  は表面フォノンのモメンタムである。 $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$  の時は弾性回折を表す。

$E(Q) = \hbar\omega(Q)$  は単フォノン生成・消滅に起因するエネルギー授受である。

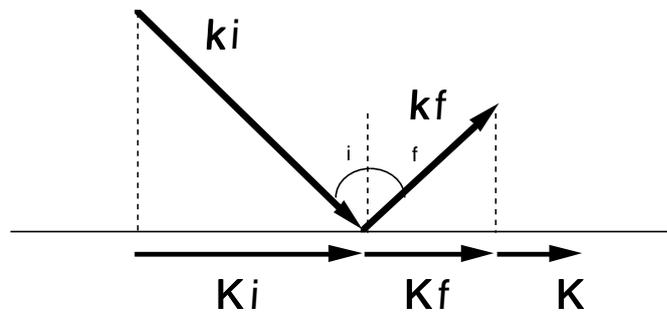


図 3-2-8 He 原子線の散乱過程

3-2-4, 3-2-5 式によれば、He 原子線散乱法による  $\Delta E$  と  $\Delta \mathbf{K}$  との関係は、

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{|\mathbf{K}_i + \Delta \mathbf{K}|^2}{\sin^2 \theta_f} - k_i^2 \right) \cdots (3-2-22)$$

与えられる。言い換えると、この関係を満たす表面フォノンによる散乱過程のみが He 原子線により計測され得る。3-2-22 式の関係は放物線状であり、スキャンカーブとよぶ。スキャンカーブにおいて  $\Delta \mathbf{K}$  の最小値は当然  $-\mathbf{K}_i$  であり、このとき  $\Delta E = -E_i$  であることから、スキャンカーブは  $(-\mathbf{K}_i, -E_i)$  を原点にもつ放物線様の形状を示す。スキャンカーブの形状は入射エネルギー及び入射・散乱角度に依存する。

入射角 + 散乱角を  $60^\circ$  とし、入射波数ベクトルを  $6 \text{ \AA}^{-1}$  (約  $18 \text{ meV}$ ) としたときの各入射角度におけるスキャンカーブを図 3-2-9 に示す。図には一般的な表面フォノンの分散関係の拡張ゾーン表示も示してある。それぞれの入射条件におけるスキャンカーブとフォノンの分散関係との交点で表されるエネルギー授受が計測されるといえる。 $\Delta E > 0$  での交点はフォノンの消滅に起因するエネルギー増加を表し、 $\Delta E < 0$  での交点はフォノンの生成によるエネルギー減少を表

す。図より、入射角度を変化させることによって、スキャンカーブは分散関係曲線上のあらゆる点と交点を持つことがわかる。即ち、1st ブリルアンゾーン内のすべての波数の表面フォノンを計測することができる。(当然、入射エネルギー以上のエネルギーのフォノンの生成はできないため、スキャンカーブの原点以下に交点はない。)

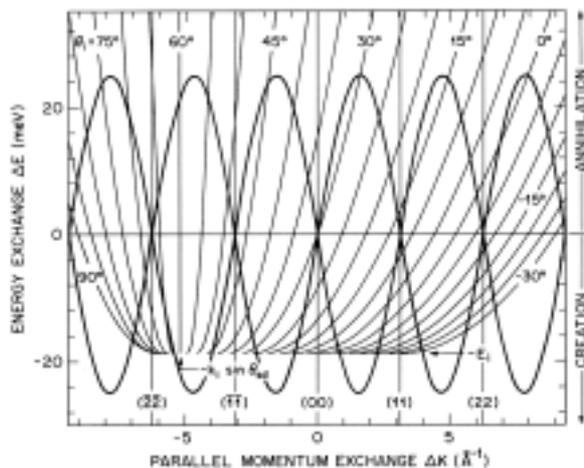


図 3-2-9 He 原子線のスキャンカーブ ( $\theta_i + \theta_f = 60\text{deg}$ )

散乱波のエネルギー分析は飛行時間(time-of-flight;TOF)計測で行う。TOF 法による表面フォノン計測の概念図を図 3-2-10 に示す。パルス化されたビームを表面に入射した時の散乱分子線の飛行時間分布を計測することにより、非弾性散乱波を分離して検出することができる。パルスビームはチョッパーとよばれるスリットが刻まれた円盤をビームラインに導入し、これを回転させることで作成する。

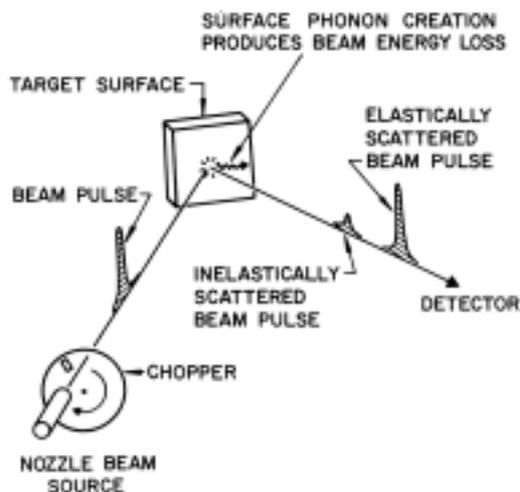


図 3-2-10 フォノン計測概念図

図 3-2-11 に、このような手法で計測される TOF スペクトルの例を示す。横軸に飛行時間、縦軸に検出強度をとったものである。弾性散乱波のピーク位置を点線で示した。スペクトルには弾性散乱波以外の位置に、表面音響フォノンの生成/消滅によりエネルギーを損失した波/獲得した波によるピーク（それぞれ R+, R-で示した）が見られる。また、入射角度を変えることにより、エネルギー損失・獲得波のエネルギーが連続的に変化しており、様々なエネルギーのフォノンとの相互作用が計測可能であることが分かる。

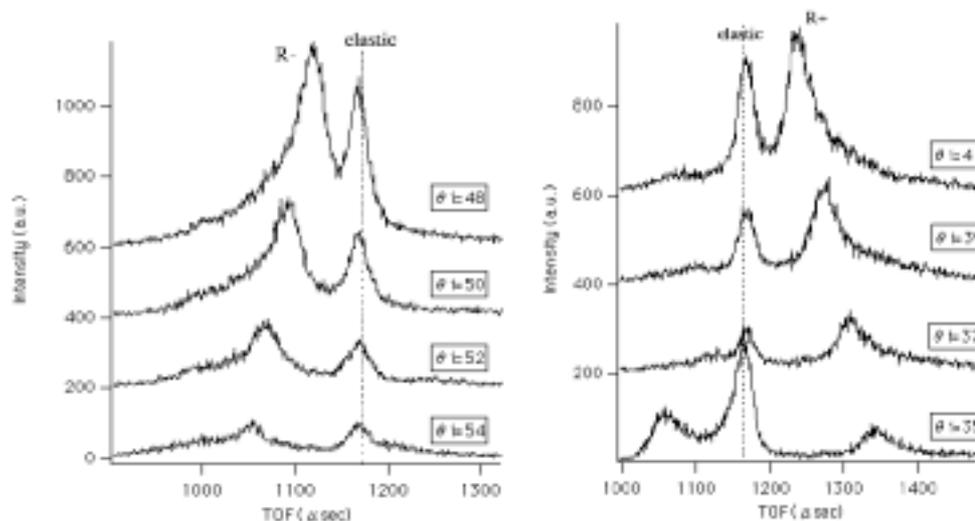


図 3-2-11 TOF 計測例

TOF スペクトルにおける飛行時間の弾性ピークからのずれを  $\Delta t$  とすると、エネルギー変化は

$$\Delta E = E_i \cdot \left\{ 1 - \frac{t_e^2}{(t_e - \Delta t)^2} \right\} \cdots (3-2-23)$$

で与えられ、これにより  $\Delta \mathbf{K}$  は、

$$\frac{\Delta E}{E_i} = \frac{\sin^2 \vartheta_i}{\sin^2 \vartheta_f} \left( 1 + \frac{\Delta \mathbf{K}}{\mathbf{K}_i} \right)^2 - 1 \cdots (3-2-24)$$

の関係から求めることができる。これらにより表面フォノンのエネルギーとモメンタムの関係、即ち表面フォノンの分散関係を決定することができる。表面フォノンの分散関係からは、表面原子の結合力定数に関する重要な情報を得ることができる。

以下に、TOF 計測法について述べる。TOF 計測の概念図を図 3-2-12 に示す。TOF 計測では、チョッパーによって作成されたビームパルス（パルス幅は通常数十  $\mu \text{sec}$ ）が、フライトパス L（通常  $L=1000\text{mm}$  程度）を飛行する時間  $t$  を計測する。検出器で得られる飛行時間分布から、

$$v=L/t \cdots (3-2-25)$$

の関係によりビームの速度分布が計測される。このとき  $L$  を十分大きくとることで、速度分布をより高分解能で計測することができる。

図 3-2-9 に示すように、チョッパーには通常レーザー光が照射され、スリットでの透過光をフォトダイオードで検出できるようになっている。フォトダイオードの信号は飛行時間計測のトリガーや、チョッパー回転数制御に用いられる。

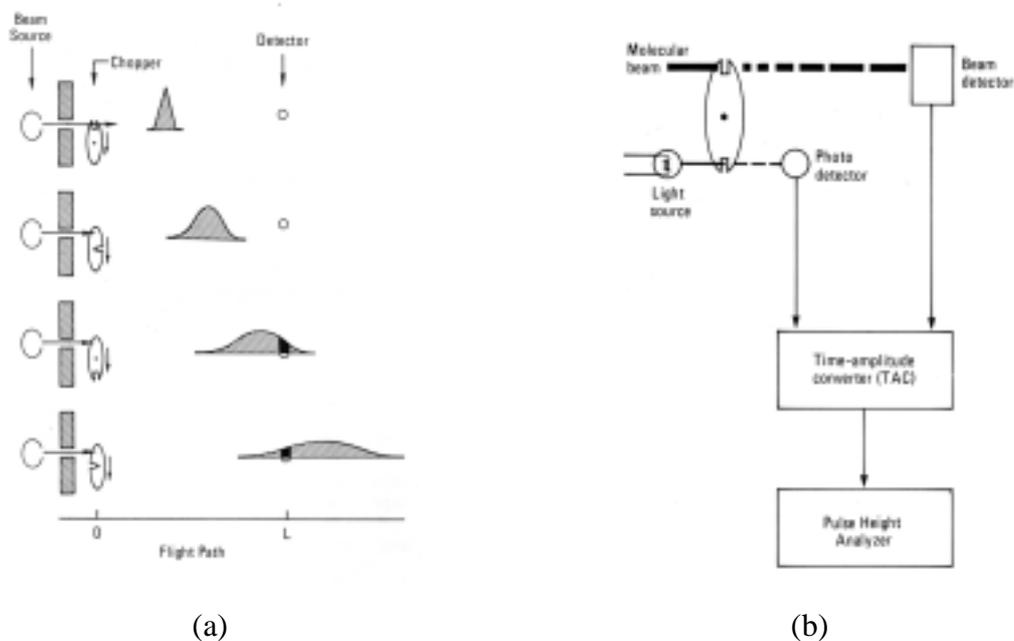


図 3-2-12 TOF 計測模式図

このような TOF 計測において、検出器で検出される信号  $I(t)$  は、分子線の飛行時間分布関数  $v(t)$  と、チョッパーのゲート関数  $G(t)$  のコンボリューションであり、

$$I(t) = \int G(t - \tau) v(\tau) d\tau \cdots (3-2-26)$$

である。  $G(t)$  を  $\delta$  関数と見なすと、  $I(t)$  と  $v(t)$  は一致する。

### 3-3 実験装置

本節では、本研究で用いた STM-超音速分子線複合装置、及び高分解能 He 原子線散乱装置について述べる。

#### A STM-超音速分子線複合装置

図 3-3-1 に、STM・超音速分子線複合装置の概略図を示す。分子線部は、線源室、収束室、変調室、散乱室、検出室のチェンバーからなり、それぞれ独立に排気されている。STM 部は準備室と観察室の2チェンバーからなる。STM部の観察室と分子線の散乱室とはベロウズを介して接続されている。以下に分子線部、及びSTM部の詳細についてそれぞれ述べる。

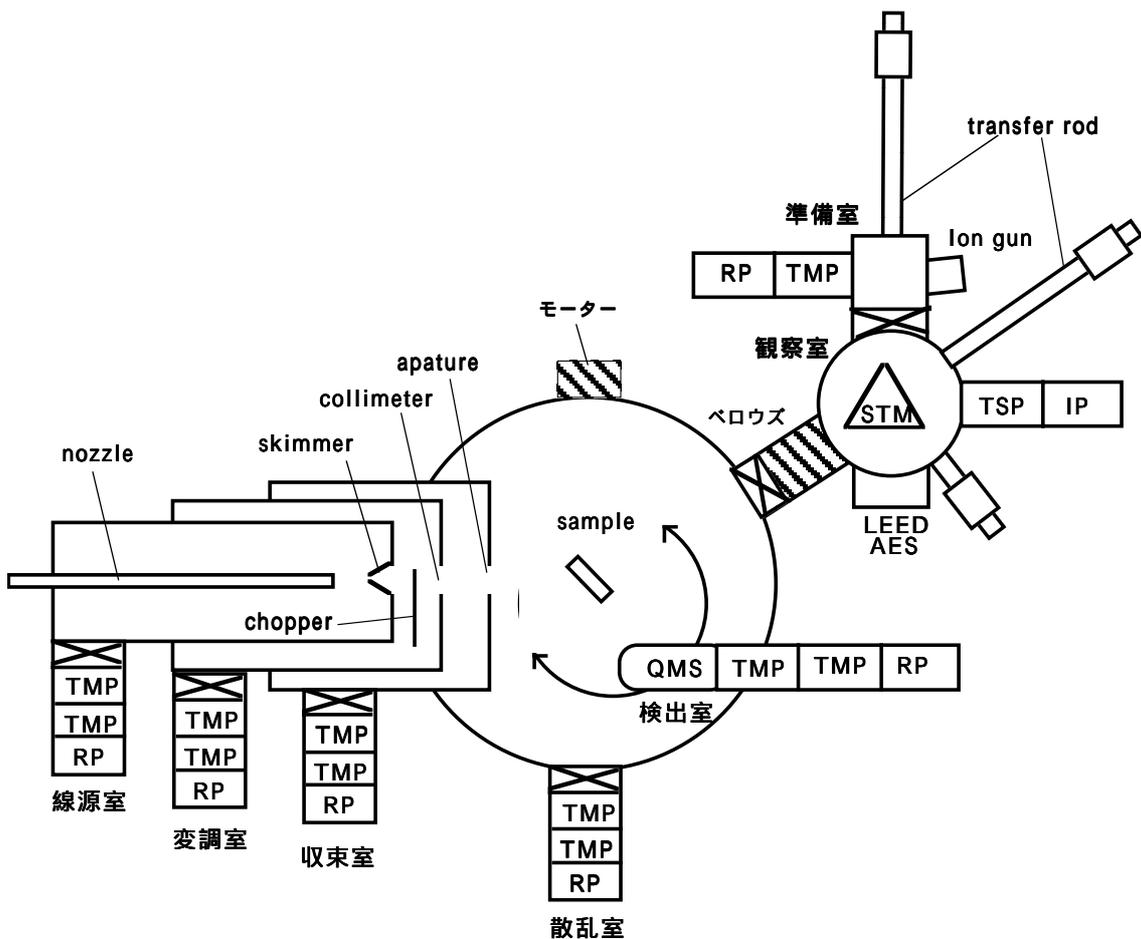


図 3-3-1 STM-超音速分子線複合装置全体図

・分子線部

分子線装置は、試料周りに検出器が回転するタイプである。分子線装置の基本的スペックを以下にまとめて示す。その後各チェンバーについて述べる。

---

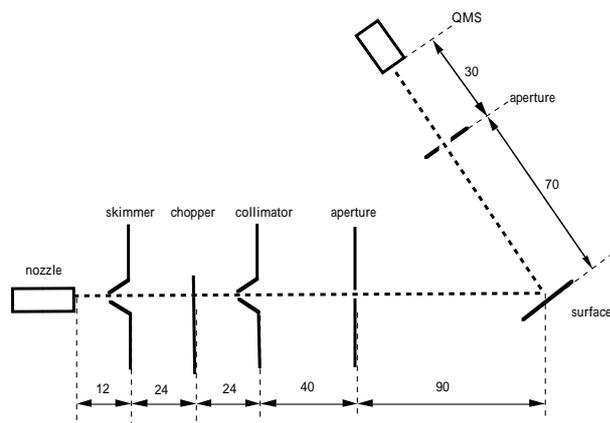
ソース

ノズルオリフィス径	50 $\mu$ m
ノズル背圧	1-100atm
ノズル温度	200-1100K
分子線強度	$2 \times 10^{17}$ atoms/Sr/s

スキマー

スキマー径	1mm
オリフィス-スキマー距離	12mm
外角/内角	40° / 35°

ディメンジョン



入射分子線開き角	$2\theta = 2^\circ$
エネルギー広がり $\Delta E/E$	0.26
検出器回転精度	$\pm 0.1^\circ$

圧力

線源室	without He: $3 \times 10^{-9}$ / with He: $1 \times 10^{-4}$ (torr)
散乱室	without He: $3 \times 10^{-9}$ / with He: $1 \times 10^{-4}$ (torr)

---

・ソース部

超音速分子線は、線源室、変調室、収束室の 3 チェンバーより作成される。それぞれのチェンバーの排気は、2 段のターボポンプ及びロータリーポンプにておこなう。各チェンバーのポンプの排気速度を表に示す。

	初段 TMP	後段 TMP	RP
線源室	3000 (l/s)	285 (l/s)	635 (l/min)
変調室	1500(l/s)	285 (l/s)	635 (l/min)
収束室	520 (l/s)	285 (l/s)	375 (l/min)

分子線の収束は、スキマー、及びコリメータ、アパーチャーにより行う。それぞれの径を示す。

	スキマー	コリメータ	アパーチャー
径	1mm	1mm	2mm

・散乱室

散乱室及び検出室の配置の概略図を図 3-3-2 に示す。分子線は散乱室に導入され、散乱室中央の試料表面で散乱した後、散乱室内にもうけられた検出室に到達する。検出器は散乱室上部の回転フランジ (Φ=1000mm)に取り付けられており、フランジを回転させることにより検出室が試料周りを回転する。

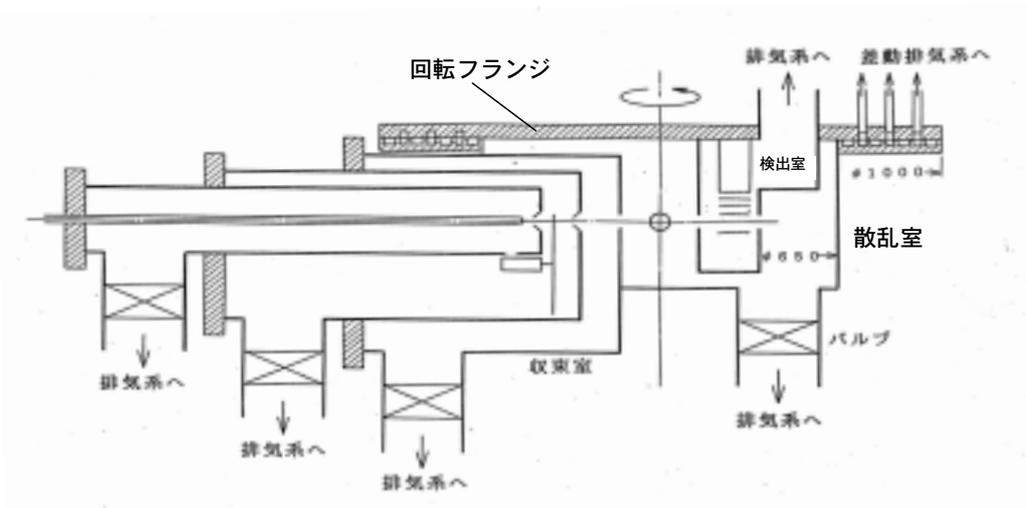


図 3-3-2 分子線部装置構成図

回転フランジは 4 つの潤滑性のテフロン製 O リングでシールされ、O リング間はそれぞれ差動排気されている。回転フランジ側面にはギアが取り付けられ、モータを用いて回転される。散乱室及び収束室のポンプの排気速度を表に示す。

	前段 TMP	後段 TMP	RP
散乱室	1500 (l/s)	285 (l/s)	635 (l/min)

(回転フランジシール間の排気は、変調室及び収束室のポンプに接続することで行う)

試料ホルダーは、XYZ 平行移動、及び面内回転 ( $\Phi$ 回転) 及び直径軸に関する回転 ( $\theta$ 回転) が可能なマニピュレーターにマウントされる。マニピュレーターは試料加熱及び試料温度計測のための電極を備える。試料ホルダー及び試料マニピュレーターの概略図を図 3-3-3 に示す。3 つ電極はそれぞれ上下電極に分割されており、上部がフィラメントに、下部が熱電対に、それぞれ接続される。

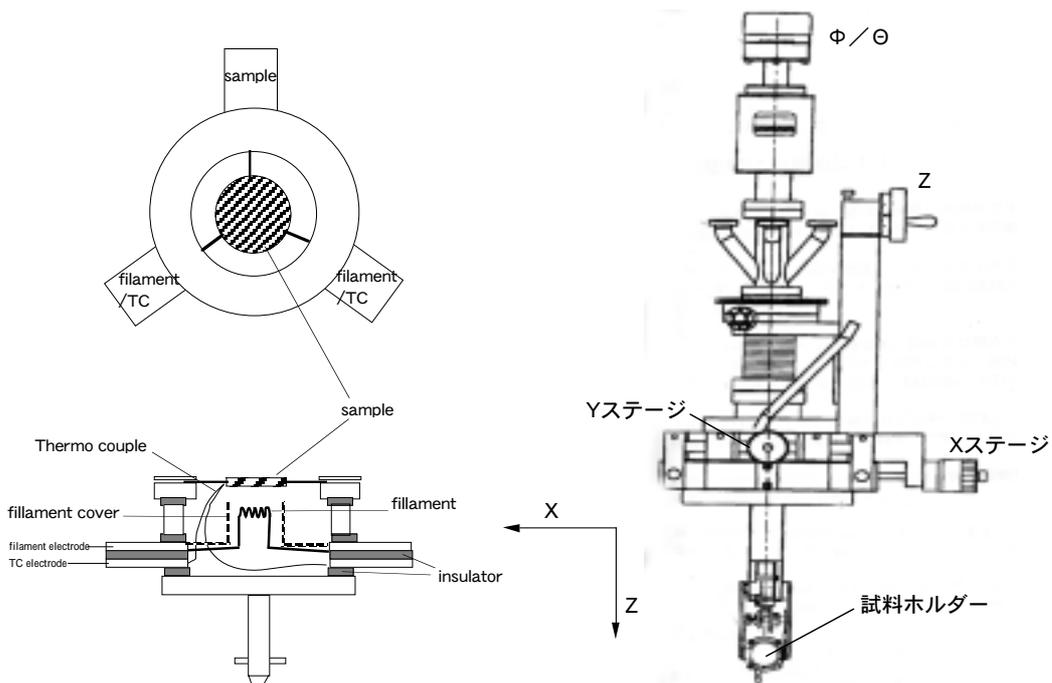


図 3-3-3 試料ホルダー及び試料マニピュレーター概略図

・検出室

検出室には四重極質量分析計があり、分子の質量分析を行う。検出室の概略図を図 3-3-4 に示す。

検出室は入り口及び出口にそれぞれシャッターが取り付けられている。出口のシャッターを開けた／閉じた計測により分子線の密度計測／流量計測が可能になる。また、両方を閉じることで、検出器の真空を破ることなくその他のチェンバーを大気リークすることができる。検出室の概略図、及びポンプの排気速度の表を示す。

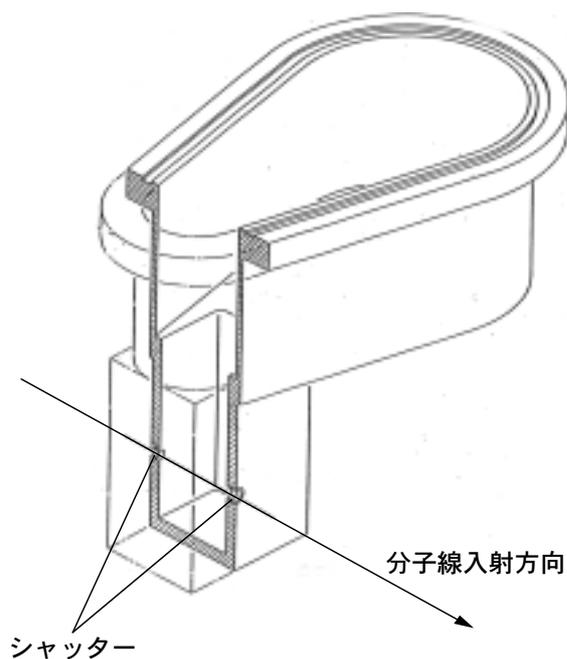


図 3-3-4 分子線検出室概略図

	前段 TMP	後段 TMP	RP
検出室	620 (l/s)	285 (l/s)	635 (l/min)

・STM 部

STM 部はロードロックとして機能する準備室と、STM を有する観察室の 2 チェンバーからなる。STM 部の外観図を図 3-3-5 に示す。

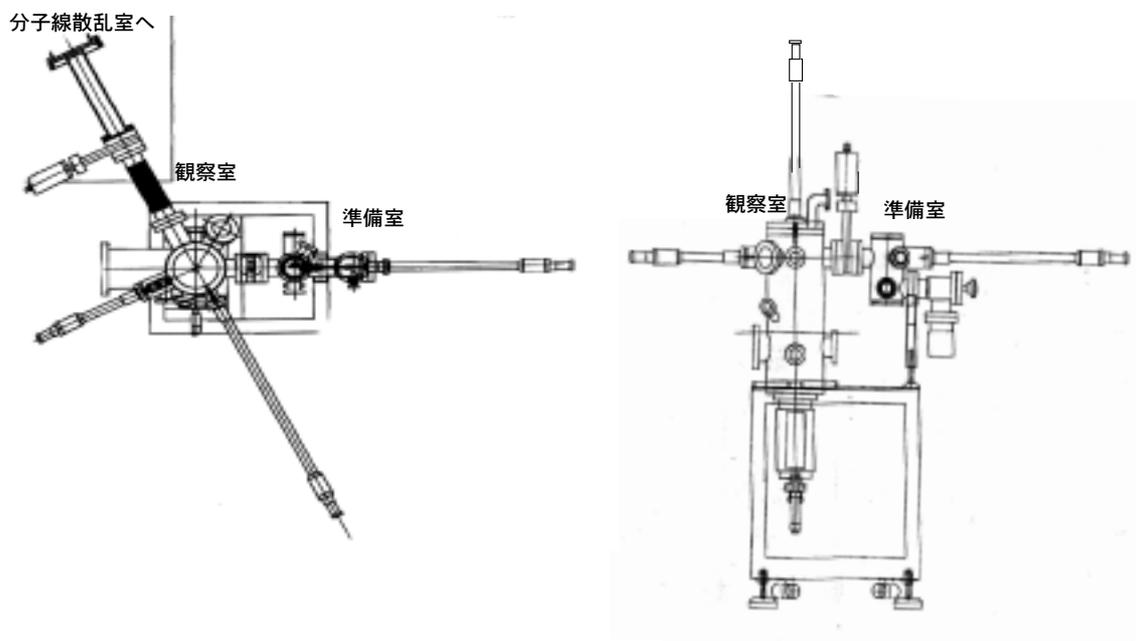


図 3-3-5 STM 部構成図

・準備室

準備室は 70l/s)のターボポンプとロータリーポンプにより排気され、ロードロックとして用いられる。準備室にはイオンガン及び探針加熱装置を有し、試料及び探針の清浄化を行う。

・観察室

観察室には STM の他、LEED 装置を有する。STM の除振はスプリングによるダンピングと、エディカレントダンピングを併用することにより行う。STM ヘッドの概略図を図 3-3-6 に示す。

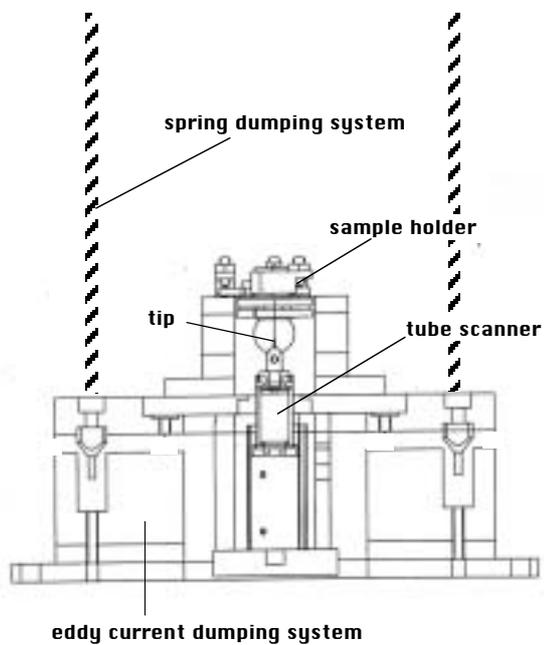


図 3-3-6 STM ヘッド概略図

## B 高分解能 He 原子線散乱装置

高分解能 He 原子線散乱装置の概略図を図に示す。本装置は特に He 原子線の非弾性散乱計測のためのために設計されており、検出器位置が固定され、試料が回転するタイプである。

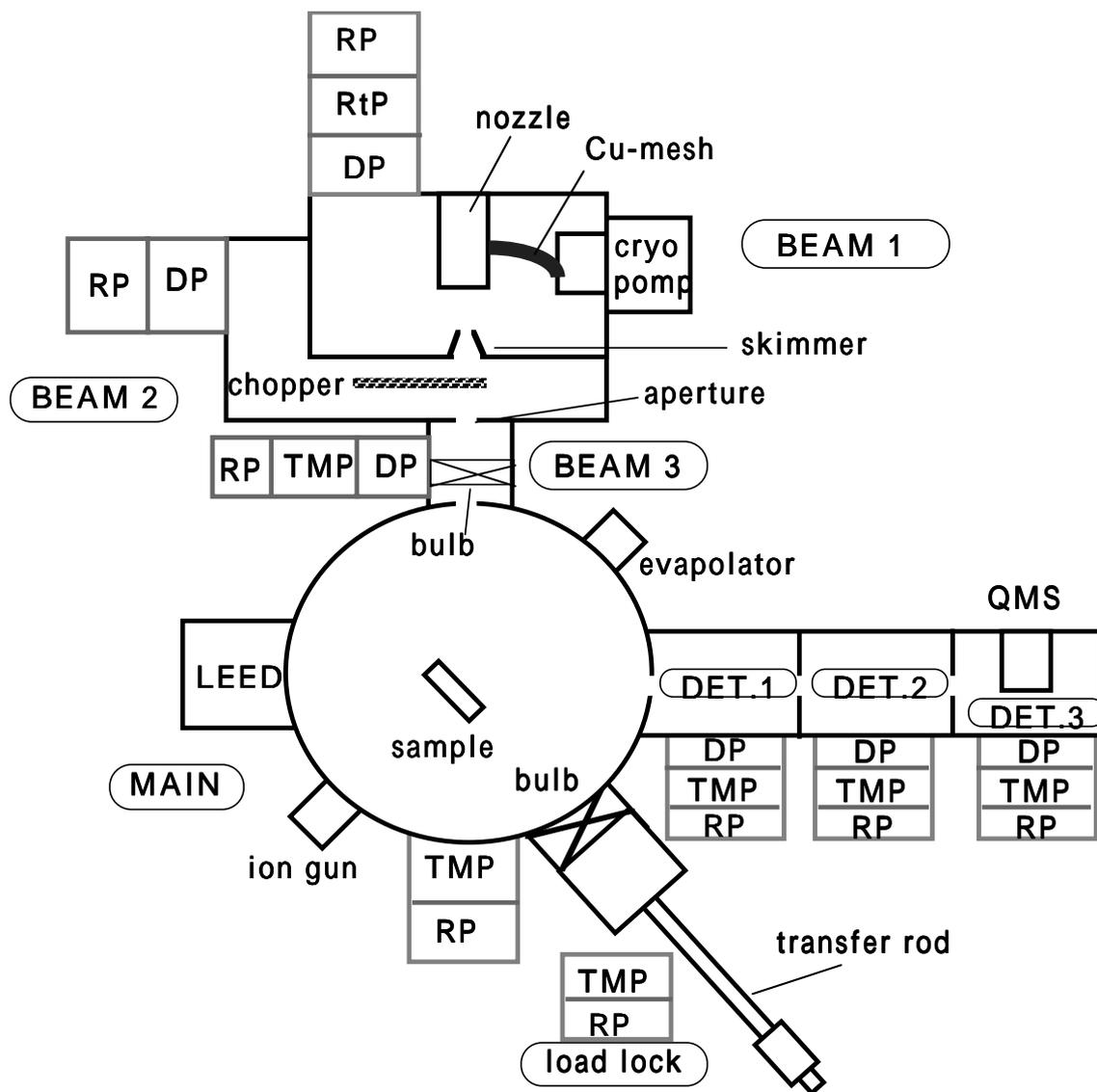


図 3-3-7 高分解能 He 原子線散乱装置全体図

以下に本装置のスペックをまとめる。

---

ソース

ノズルオリフィス径	5 $\mu$ m
ノズル背圧	1-100atm
ノズル温度	60-300K
分子線強度	$3 \times 10^{19}$ atoms/Sr/s

スキマー

スキマー径	1mm
オリフィス-スキマー距離	~10mm
外角/内角	30° / 25°

ディメンジョン

総飛行距離	1156mm
エネルギー広がり $\Delta E/E$	0.02 (20meV の He 原子線)
試料回転精度	$\pm 0.1^\circ$

圧力

BEAM1	without He: $3 \times 10^{-7}$ / with He: $1 \times 10^{-4}$ (torr)
BEAM2	without He: $3 \times 10^{-8}$ / with He: $1 \times 10^{-6}$ (torr)
BEAM3	without He: $3 \times 10^{-9}$ / with He: $1 \times 10^{-8}$ (torr)
MAIN	without He: $3 \times 10^{-10}$ / with He: $1 \times 10^{-9}$ (torr)
DET1-3	without He: $3 \times 10^{-10}$ / with He: $1 \times 10^{-9}$ (torr)

---

#### ・ソース部

超音速 He 原子線は Beam1-3 の 3 チェンバーにより作成される。

Beam1 はノズルオリフィスとスキマーがあり、ディフュージョンポンプ(DP)、ルーツポンプ RtP)、ロータリーポンプ(RP)の排気系統と、クライオポンプにより排気される。クライオポンプのコールドヘッドはノズルと Cu のメッシュにより接続されており、ノズル冷却に用いられる。ノズルは加熱用ヒーター及び熱電対を有し、サーモスタッドによる安定な温度調節が可能である。

Beam2 にはチョッパー及びアパーチャーがあり、DP、TMP、RP により排気される。さらにもう 1 段の差動排気のための Beam3 にはメインチェンバーとの間のバルブを有し、DP、TMP、RP により排気されている。

#### ・メインチェンバー

メインチェンバーは試料マニピュレーターを有し、試料が設置される。メインチェンバーは大容量の TMP、及び RP により排気される。このほか、LEED 装置、イオンガン、種々の蒸着源を有し、表面準備及び評価が可能である。

#### ・ディテクターチェンバー

試料で散乱した分子線はディテクターチェンバーでとらえられる。ディテクターチェンバーは 3 段に差動排気され、それぞれ DP、TMP、RP により排気されている。最終段には四重極質量分析計を有する。

#### ・ロードロックチェンバー

ロードロックチェンバーには、試料をマニピュレーターに取り付けるためのトランスファーロッド、及び試料を劈開するための機構があり、TMP、及び RP により排気される。

## 第四章 走査トンネル顕微鏡を用いた

### 表面単原子層物性計測



本章では、走査トンネル顕微鏡を用いたバリアハイト計測による微視的仕事関数研究について述べる。ここでは、バリアハイト計測の基礎確立を通してバリアハイトについて詳細に理解した後、バリアハイト計測により表面の微視的仕事関数評価を行った。

研究の初期段階では、表面の幾何構造及び電子構造が比較的単純な金属・半導体表面を用いてバリアハイトの定量的計測確立のための基礎実験を行った。これを 4-1、4-2 節で述べる。次に、バリアハイトと表面単原子層の電子状態との関係を調べるために、Pt(111)上に吸着した単原子層グラファイトについてバリアハイト計測を行った。これを 4-3 節で述べる。以上の基礎知識をふまえたうえで、バリアハイト計測により、アルカリ単原子層吸着表面の微視的仕事関数評価を行った。これを 4-4 節で述べる。

## 4-1 金属表面のバリアハイト

### —Pt(111)及び Au(111)のバリアハイト計測—

#### A. 緒言

STM を用いたバリアハイト計測は微視的仕事関数評価のための有効な計測手法として期待されている。しかしバリアハイト計測は未だに黎明期にある計測手法であり、測定値の定量性については考慮すべき点が多く残されている。しかし表面の微視的仕事関数の評価には定量的なバリアハイト計測が不可欠であり、本研究の第一段階においてこれを確立することが求められる。

(2-2-3) 式におけるバリアハイトと、微視的仕事関数との関係は、図 4-1-1 に示す探針試料間のトンネル障壁の 1 次元矩形障壁モデルに基づき、

$$\Phi = \frac{\Phi_T + \Phi_S}{2} \quad \dots (4-1-1)$$

で与えられると考えられている [15]。ここで  $\Phi$  はバリアハイトであり、 $\Phi_T$ 、 $\Phi_S$  はそれぞれ探針と試料の微視的仕事関数である。実際の探針試料間のポテンシャル形状はイメージポテンシャルの影響を強く受け複雑な形をとると考えられているが、多くの場合トンネル電流の距離依存性 ((2-2-3) 式) に従って計測されるバリアハイトは 1 次元矩形障壁モデルで比較的良く説明されることが経験的に知られている [23-27,45]。

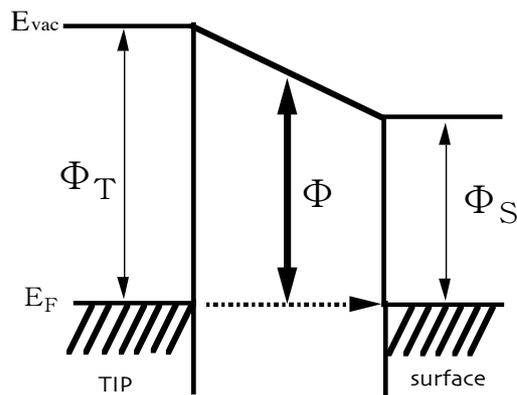


図 4-1-1 1 次元矩形障壁モデル

しかし一方で、特に Au(111)表面のバリアハイト計測において、バリアハイトの大きな探針試料間距離依存性、及び異常に低いバリアハイト値などの 1 次元矩形障壁モデルでは説明できない現象がしばしば報告されている [46-50]。このことはバリアハイト計測による微視的仕事関数の定量的評価の可能性に疑問を投げ掛けている。

そこで、ここでは、Pt(111)及び Au(111)の仕事関数が異なる二つの金属表面についてのバリアハイト計測を行い両者を比較することで、矩形障壁モデルの有効性及び微視的仕事関数の定量的な評価の可能性について検討した [51]。このために、それぞれの試料において、バリアハイトの探針試料間距離依存及びバイアス電圧依存、さらに仕事関数依存性を計測し、矩形障壁モデルの予測と比較することで、モデルの妥当性を検討した。ここで矩形障壁モデルによる、バリアハイトのバイアス電圧( $\Delta V$ )依存、表面仕事関数差( $\Delta \Phi$ )依存、及び探針試料間距離 ( $\Delta z$ ) 依存の予測を図 4-1-2 に示す。モデルからは、 $\Delta V/2$  のバイアス依存性、 $\Delta \Phi/2$  の仕事関数差依存性、及び探針試料間距離の無依存性が期待される。

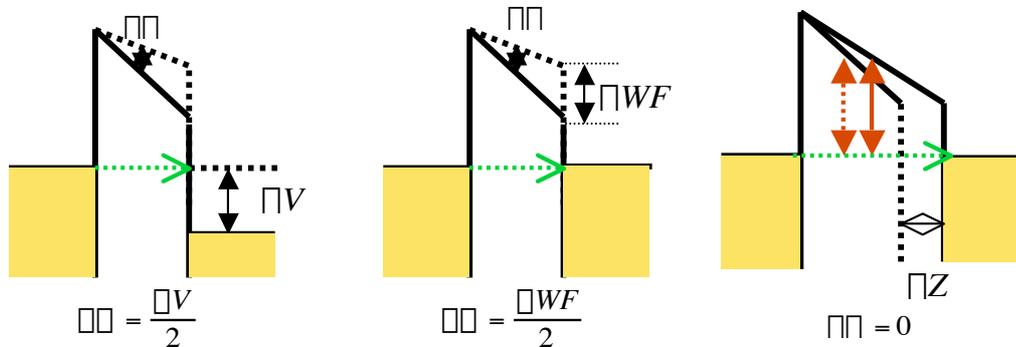


図 4-1-2 1次元矩形障壁モデルにおけるバリアハイトの

- (a) バイアス電圧依存性
- (b) 仕事関数差依存性
- (c) 探針試料間距離依存性

さらに、Au(111)表面で頻繁に見られる特異なバリアハイトの振る舞いの原因についても検討を加えた。

## B.実験

Pt(111)表面は MaTeck 社製、純度 99.99%、面精度  $0.4^\circ$  以内のものを用いた。Au(111)は同じく MaTeck 社製、純度 99.99%、面精度  $1^\circ$  以内のものを用いた。Pt(111)表面の清浄化は、1kV でのアルゴンイオンスパッターと 800K におけるアニール、及び酸素雰囲気中でのアニールを繰り返すことで行った。一方 Au(111)清浄表面は、スパッターの後約 900K に表面を加熱することで得た。表面の清浄性は LEED/AES 計測、及び STM での直接観察により確認した。STM 探針は W 多結晶ワイヤー ( $\phi=0.3\text{mm}$ ) の先端をニッパで切断し、真空中で加熱処理したものを用いた。本実験におけるバリアハイトはすべて I-z 計測からとめた。

矩形障壁モデルにおける仕事関数の値は以下に示す仕事関数の報告値を参考にした。ただし、それぞれの仕事関数の報告値には  $\pm 0.3\text{eV}$  程度のばらつきがあるものである。

	仕事関数
Pt(111)	6.0eV
Au(111)	5.0eV
W(110)	4.4eV

表 4-1-1 巨視的仕事関数の報告値

## C.結果と考察

### C-1 Pt(111)のバリアハイト計測

図 4-1-3 に Pt(111)で計測された I-z 特性の例を示す。横軸は探針の初期位置からの引き上げ距離であり、縦軸はトンネル電流の対数表示である。探針初期位置の条件はトンネル電流 0.3nA, 試料バイアス-10mV の条件で計測されたものである。トンネル電流は距離に対して指数関数的な振る舞いを示していることがわかる。図中の点線は(2-2-4)式、即ち  $I(z) = A \exp(-\phi Bz) + C$  によりフィットした結果である。測定されたトンネル電流は(2-2-4)式によりよく説明されることが確認された。表面中任意の約 50 点における計測結果のフィッティングから、バリアハイト値を求めた結果、約  $4.2 \pm 0.2 \text{ eV}$  であった。測定値の分布は、表面凹凸に付随するバリアハイトの面内分布を主に反映すると考えられる。これについては 4-2 節で詳しく述べる。計測されたバリアハイト値は矩形障壁モデルの予測値、即ち

$$\phi_{model} = \frac{\phi_{Pt(111)} + \phi_{W(100)}}{2} = \frac{6.0 + 4.4}{2} = 5.2 \text{ (eV)}$$

よりも約 1 eV 程度低くなっていることがわかった。

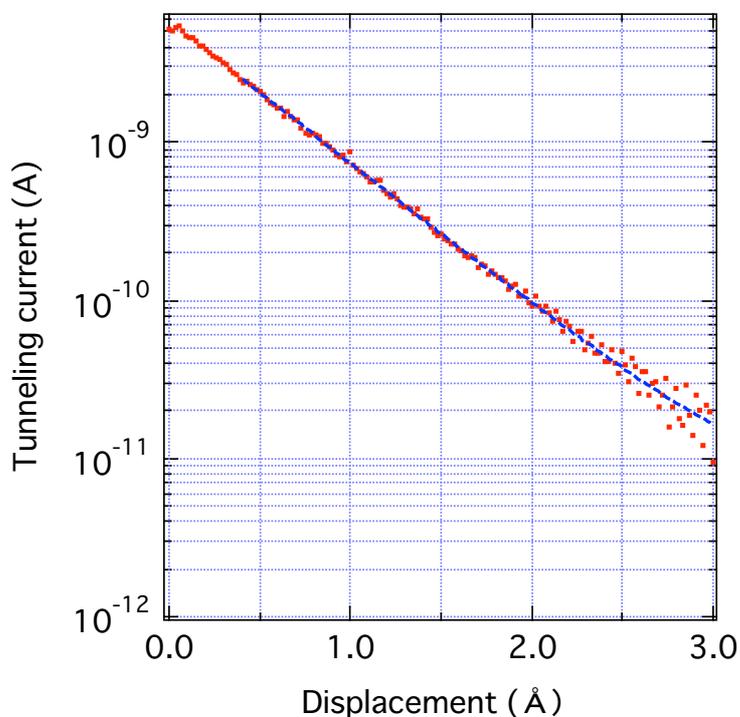


図 4-1-3 Pt(111)で計測された I-z 特性

トンネル電流 0.3nA 試料バイアス-10mV

次に、バリアハイトの探針試料間距離依存性を確認するために、トンネルコンダクタンスを変化させたときのバリアハイト分布を計測した。コンダクタンスはバイアス電圧を固定して、トンネル電流を変化させることで制御した。このため、測定結果にバイアス電圧依存性は含まれない。試料バイアス電圧は 0.1V とし、トンネル電流を 0.1-10nA まで変化させることによりトンネルコンダクタンスを 3 桁にわたり変化させた。これは探針試料間距離の約 3Å の変化に相当するものである。

各条件でのバリアハイトの計測値をトンネルコンダクタンスの関数で表示したグラフを図 4-1-4 に示す。図中の点線は 1 次元矩形障壁モデルの予測である。測定したコンダクタンス領域で、バリアハイトの顕著な探針試料間距離依存性は観察されなかった。このことは、通常用いられるトンネルコンダクタンス領域におけるバリアハイトの距離依存性は、矩形障壁モデルで説明できることを示唆するものである。ただし、バリアハイトの計測値は常に矩形障壁モデルよりも約 1 eV 低い値を示した。

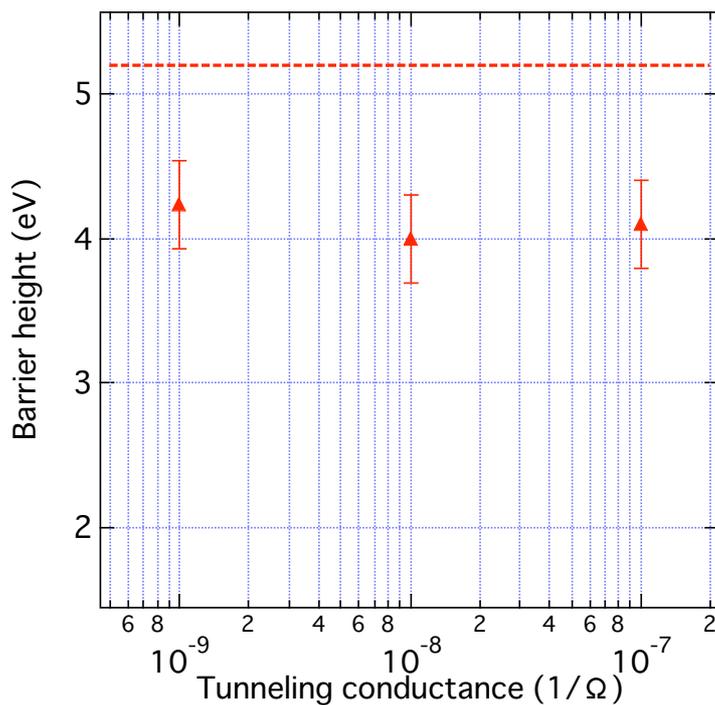


図 4-1-4 バリアハイトの探針試料間距離依存性

試料バイアスは-10mV に固定

次に Pt(111)のバリアハイトのバイアス依存性を調べるために、一定のトンネルコンダクタンス  $10^{-9}(1/\Omega)$ の下でバイアス電圧を変化させたときのバリアハイトの変化を計測した。Pt(111)の電子状態は比較的単純であり、状態密度はエネルギーによって大きく変化しないと考えられるので、このとき探針試料間距離はほぼ一定に保たれていると考えられる。各条件におけるバリアハイトの計測結果を図 4-1-5 に示す。バイアス電圧の増加に伴ってバリアハイト値の減少が確認された。図中に点線は矩形障壁モデルの予測を示す。計測されたバリアハイトの減少の割合は約  $V/2$  となり、モデルの予測とよく合致することがわかった。ただし、この場合も各バイアス条件でのバリアハイトの計測値はモデルの予測値よりも  $0.7\text{eV}$  程度低い値を示した。

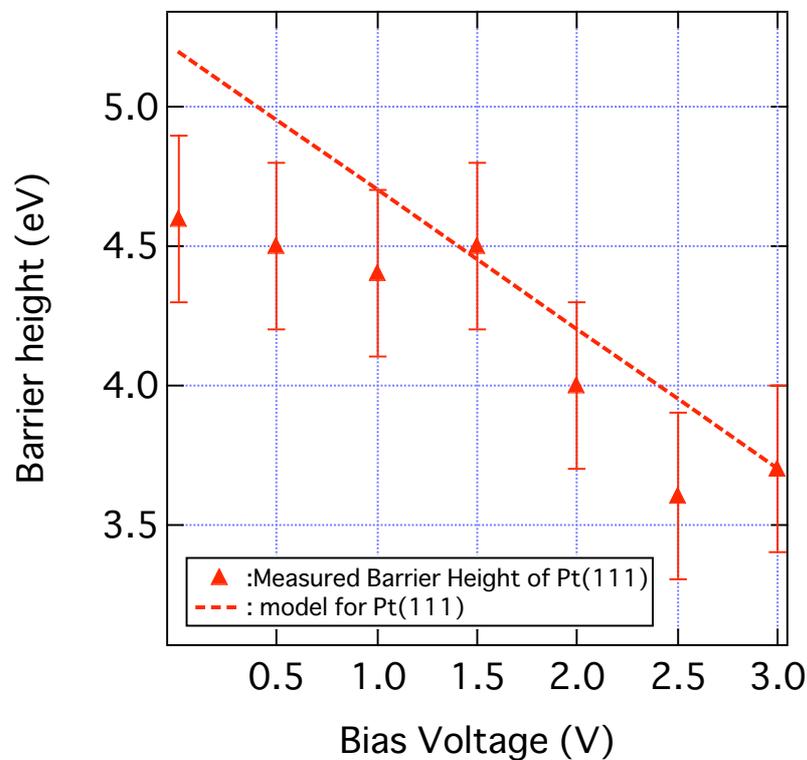


図 4-1-5 Pt(111)のバリアハイトのバイアス依存性  
トンネルコンダクタンスは  $10^{-9}(1/\Omega)$ に固定

以上の Pt(111)のバリアハイト計測において、バリアハイトのバイアス依存性、及び単針試料間距離依存性は1次元矩形障壁モデルの予測とよく一致することがわかった。しかしバリアハイトの絶対値はモデルの予測よりも  $0.7\text{-}1\text{eV}$  程度低い値を示すことが明らかになった。

## C-2 Au(111)のバリアハイト計測

Au(111)のバリアハイト計測において、Pt(111)のバリアハイトの振る舞いとは大きく異なるバリアハイトしばしば観察された。一方で探針等に十分留意した計測においては異常が見られないことが確認された。異常なバリアハイトの計測結果と異常の原因の考察については後に C-3 で述べる。C-2 では、異常が見られなかった場合の計測結果について示す。

十分選んだ W 探針を用いた場合に得られる I-z 特性を図 4-1-6 に示す。測定条件は試料バイアス-10meV, トンネル電流 0.3nA である。Pt(111)の場合と同様に、トンネル電流の指数関数的な探針試料間距離依存性が 3Å程度の領域に渡って確認された。(2-2-4)式に基づくフィッティングから求めたバリアハイトの値は  $3.7 \pm 0.3 \text{ eV}$  であった。この値は、モデルの予測値である 4.7 eV よりも約 1 eV 程度低い値である。この傾向も Pt(111)の場合と類似するものであることがわかった。

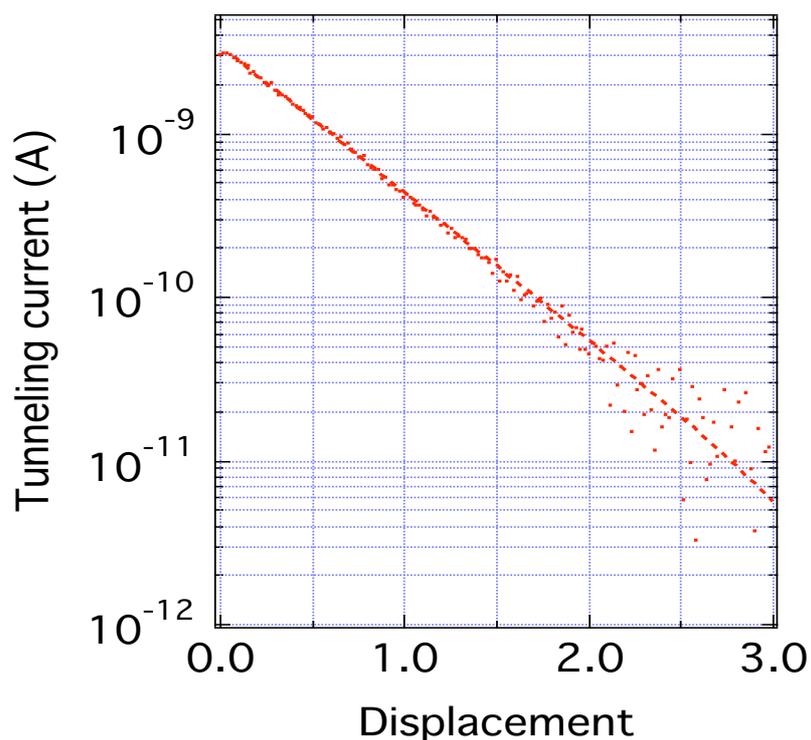


図 4-1-6 Au(111)の I-z 特性

トンネル電流 0.3nA、試料バイアス-10mV

次にバリアハイトの探針試料間距離依存、及びバイアス電圧依存を計測した結果を図4-1-7, 4-1-8 にそれぞれしめす。測定条件は Pt(111)の場合と同様である。この結果、バリアハイトの距離依存性は確認されず、バイアス電圧によるバリアハイトの減少量は約  $V/2$  であることがわかった。これらの傾向は Pt(111)のバリアハイト計測で得られた傾向と同様であった。

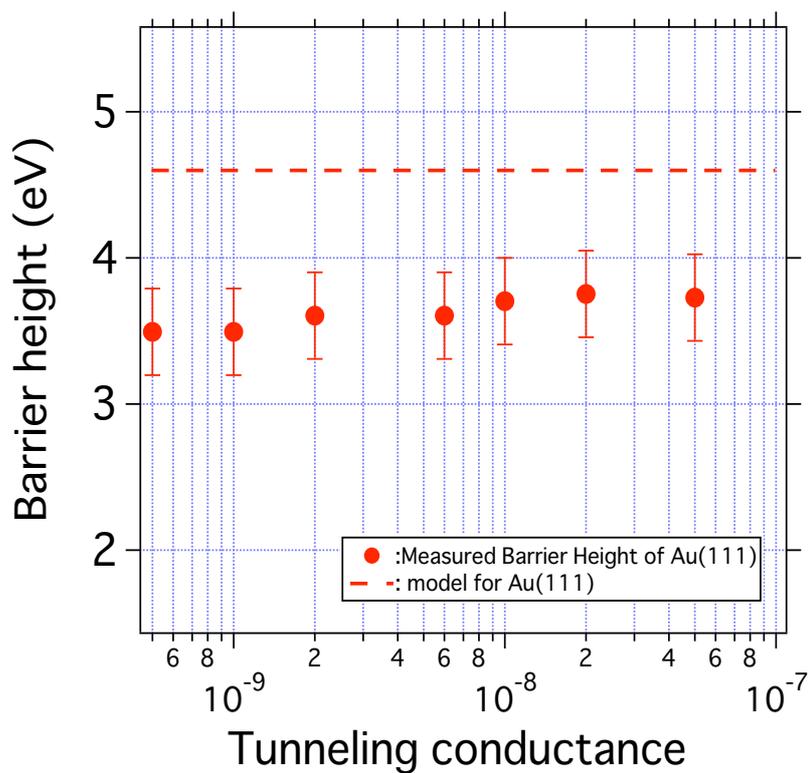


図 4-1-7 Au(111)のバリアハイトの探針試料間距離依存性

試料バイアス-10mV に固定

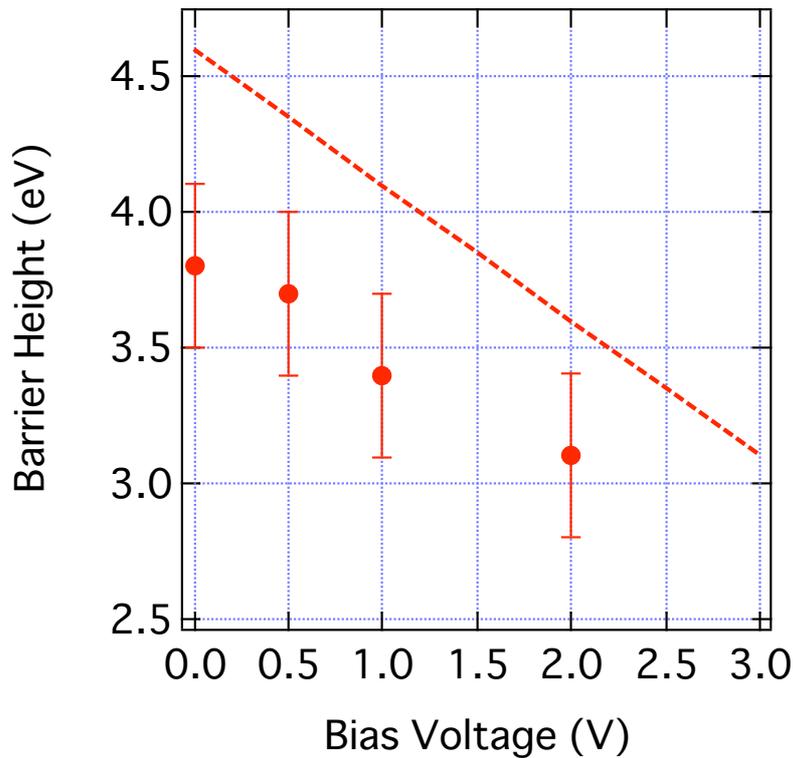


図 4-1-8 Au(111)のバリアハイトのバイアス電圧依存性  
トンネルコンダクタンスは  $10^{-9} \text{I}/\Omega$  に固定

以上の結果をもとに、バリアハイト計測における1次元矩形障壁モデルの妥当性について考察する。

Pt(111)と Au(111)のバリアハイトの差は約  $0.6 \pm 0.2 \text{ eV}$  であり、矩形障壁モデルの予測値、すなわち両表面の仕事関数差の1/2である  $0.5 (\pm 0.3) \text{ eV}$  と近い値をしめすことが確認された。従って、バリアハイト差と仕事関数差の関係にも、矩形障壁モデルが適用できることが明らかになった。これは**バリアハイトと表面の微視的工作関数との間の線形関係**を示すものであり、バリアハイト計測による表面微視的工作関数の定量的評価の可能性を確認するものである。以上より、1次元矩形モデルの予測と、バリアハイトの計測値の振舞いはよく合致することが明らかとなった。このことから、通常の場合において計測されるバリアハイトの振舞いは単純な1次元矩形障壁モデルにより代表することができることがわかった。

しかし一方で Pt(111)と Au(111)において得られたバリアハイトは何れも1次元矩形障壁モデルの予測値よりもそれぞれ約  $1 \text{ eV}$  低い値であった。ここで双方において同程度のずれが確認されたことは、双方の計測において**同一の原因によりバリアハイトのモデル**

からの逸脱が起こっていることを示唆する。このことは、バリアハイト計測により微視的仕事関数の相対値計測が正しく行われていることを保証するものである。しかし一方で、この観察結果は、矩形ポテンシャルモデルによるバリアハイトの絶対値の記述には問題があることを示す。モデルと計測値の絶対値の差異の原因として、以下の二点が考えられる。

#### 1) 探針の仕事関数値が W 単結晶のそれとは著しくことなっている可能性

トンネルに寄与するのは探針先端のクラスターであり、このような特異な原子構造の仕事関数については未だに明らかにではない。

ここで探針の仕事関数として 2eV 程度を仮定すると、Pt(111)及び Au(111)の双方のバリアハイトの絶対値とその各パラメータ依存性を矩形障壁モデルにより定量的に説明することができる。ただし、2eV の仕事関数は低すぎる値であると考えられる。

#### 2) イメージポテンシャルの影響

イメージポテンシャルは実際のバリア形状を大きく減少させるが、この影響を反映して見かけのバリアハイトが減少している可能性がある。この影響により通常の探針試料間距離では、実際のバリアハイトは約 1eV 程度減少することが知られている。ここで、探針と試料の微視的仕事関数として巨視的仕事関数よりも 1eV 低い値を用いると、矩形障壁モデルにより計測結果を定量的に説明できる。しかし、過去の理論的研究において、見かけのバリアハイトはイメージポテンシャルの影響を受けないことが示されている。さらに今回計測された I-z 特性及びバリアハイトの各パラメータ依存性にはイメージポテンシャルを反映した探針試料間距離、及びバイアス依存性は確認されなかったことから、イメージポテンシャルを反映している可能性は低いといえる。

以上のように、矩形障壁モデルとバリアハイトは絶対値の面で十分な一致はしないが、それ以外のバリアハイトの振る舞いはこの単純なモデルでよく記述されることが明らかになった。したがって**バリアハイト計測により微視的仕事関数の相対値計測が定量的に行える**ことが示された。バリアハイトの絶対値のより詳細な理解は今後の課題となる。

### C-3 Au(111)の異常なバリアハイト

Au(111)表面ではしばしば異常なバリアハイトが計測される。この傾向は特に Au 探針を用いた場合に顕著であった。Au 探針を使用し、いくつかの条件において計測された Au(111)面の I-z 特性の例を図 4-1-9 にしめす。

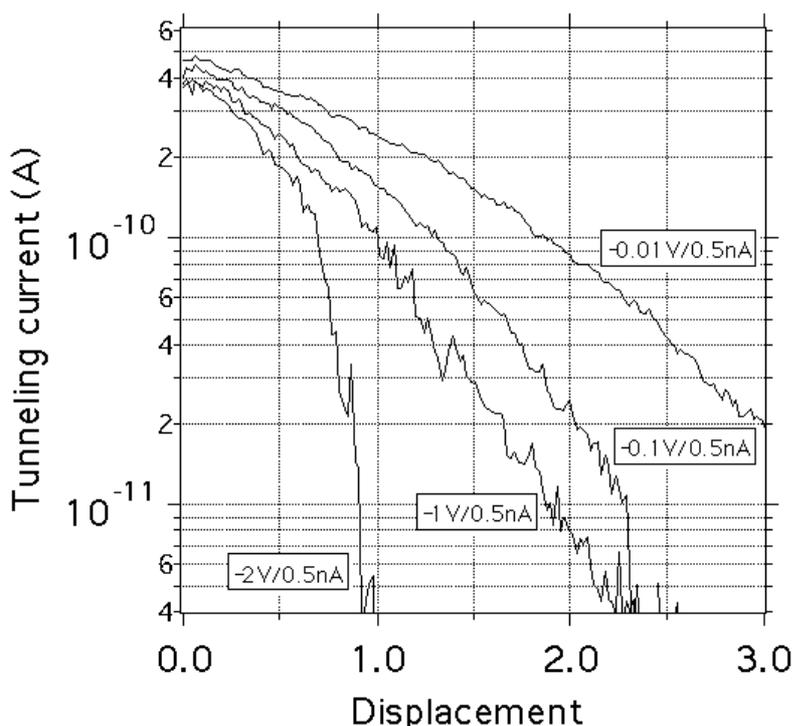


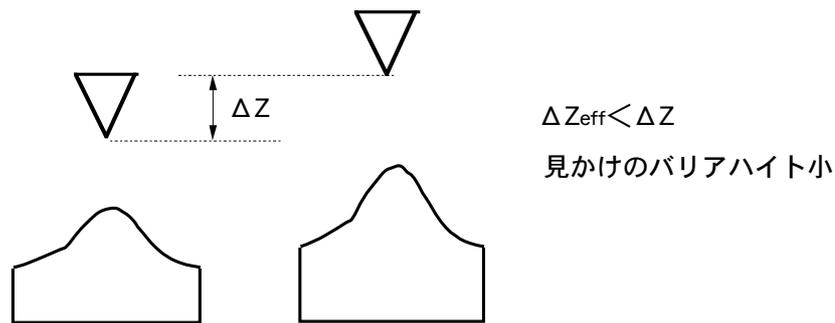
図 4-1-9 Au 探針による Au(111)の I-z 計測

この場合、トンネル電流の距離依存性が指数関数的ではないため、(2-2-4)式により I-z 特性をフィッティングすることはできない。この場合バリアハイトの値、すなわち I-z 特性の傾きは探針試料間距離に大きく依存する。探針試料間距離が小さい場合は  $0.1\text{eV}$  程度の異常に低いバリアハイトが計算され、遠距離では最大  $18\text{eV}$  の異常に大きいバリアハイトが計測される。このバリアハイトの異常な距離依存は Au(111)以外にもグラファイト表面など、「柔らかい」表面においてしばしば観察されるが、これは探針試料間の原子間力相互作用による表面変形が原因であると考えられる。探針試料間引力相互作用による表面の動的過程の模式図を図 4-1-10 に示す。探針試料間距離が近い場合、探針試料間の原子間引力により表面の変形が起こると考えられる [23, 66]。従って探針試料間距離が近い場合、探針の動きに表面が追従するために実効的な探針試料間距離の変位量  $\Delta Z_{\text{eff}}$  は探針変位量  $\Delta Z$  よりも小さくなる。このためトンネル電流の見かけの減衰係数は小さくなり、バリアハイトは低く計測される。一方探針試料間距離が大きいとき、引

力圏から探針が飛び出す現象が指摘されている。このとき、表面も急激に探針から遠ざかるため、実効的な探針試料間距離の変化 $\Delta Z_{\text{eff}}$ は実際の探針変位 $\Delta Z$ より大きくなるため、見かけの減衰係数は大きく、大きなバリアハイトが計測される。

この現象は特に Au を探針として用いたときに顕著に見られることが報告されている [46, 47]。Au はフェルミ準位の状態密度が小さいため、特に Au-Au 間のトンネルギャップは小さくなる傾向にあることが考えられる。これにより探針と試料間に強い原子間力が働き、表面変形が起こるものと考えられる。また、W を探針とした場合においても、探針先端の曲率が大きい場合などは探針試料間の相互作用が大きくなり、同様の現象がしばしば観察されることがわかった。このため、正しいバリアハイト計測を行うためには、十分に探針に留意し、表面変形を起こさない条件で計測する必要がある。その際、トンネル電流の距離依存性を計測することは大変有効であると言える。

(a)近距離



(b)遠距離

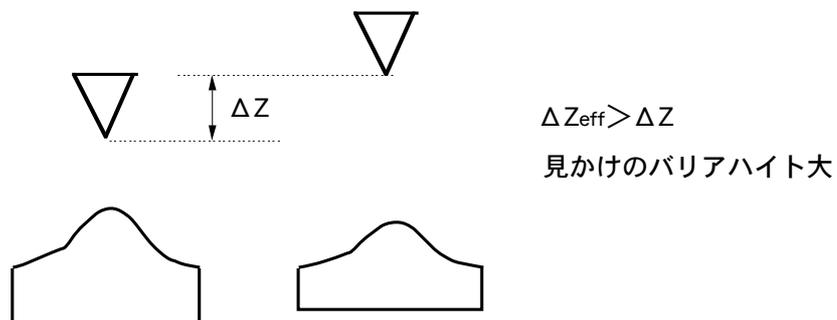


図 4-1-10 表面変形模式図

## D まとめ

Pt(111)と Au(111)のバリアハイト計測を比較し、以下のことが明らかになった。

- (1) 通常の探針試料間距離において、バリアハイトの探針試料間距離依存性、及びバイアス電圧依存性は1次元矩形障壁モデルの予想に従う。
- (2) Pt(111)と Au(111)との間で、両者の仕事関数差の1/2に対応するバリアハイト差が観察された。これは表面の仕事関数とバリアハイトが線形な関係にあることをしめす。これにより、バリアハイト計測による表面の微視的仕事関数の相対値の定量的評価が可能であることが示された。
- (3) バリアハイトの絶対値は1次元矩形障壁モデルの予想よりも約1 eV 低い値を示す。これは探針先端の微視的仕事関数がバルクの巨視的仕事関数と異なっている可能性を示唆する。
- (4) Au(111)で報告されている異常なバリアハイト値、及びバリアハイトの異常な探針試料間距離依存性は、探針試料間の原子間力による表面の変形の影響である可能性が高い。正しいバリアハイト計測には、十分探針に留意し、トンネル電流の指数関数的な距離依存性を確認することが必要である。

## 4-2 再構成表面のバリアハイト

### —Si(111)-7x7 表面及び Pt(100)-Hex 表面のバリアハイト計測—

#### A 緒言

仕事関数は固体最表面の幾何構造に大きく影響を受ける。これは主に幾何形状が表面電気二重層の形態に及ぼす効果による。多くの場合固体最表面は再構成し、バルクとは違った形状をとることが知られているが、この表面再構成は仕事関数に大きな影響を与えるものであると考えられる。従って微視的な表面再構成構造と微視の仕事関数との関係を詳細に解明することは固体の仕事関数の理解と制御のために重要な課題のひとつである。

STM を用いたバリアハイト計測により表面構造と微視の仕事関数との関係を研究する際に、十分考慮しなければならない問題が存在する。2 章でも述べたように、(2-2-3) 式にしたがって計測されるバリアハイトは、正確には電子の局所状態密度(LDOS)の減衰係数であり、バリアハイトそのものではない。2-2-B 節で議論されたように、特に原子レベルの LDOS の減衰係数は、バリアハイト以外にも、プローブする LDOS の原子形状に依存することが知られている。この結果、微視の仕事関数が均一であると考えられる表面においても LDOS の原子構造に依存する減衰係数の原子レベル分布に対応したバリアハイトの原子分布が観察されることが知られている [15]。

従って STM により計測されるバリアハイト分布には、幾何形状を反映したバリアハイト分布と微視の仕事関数を反映したバリアハイト分布とが同時に存在するため、これらについて注意深く解釈する必要がある。本章では表面構造が良く定義された代表的な再構成表面である Si(111)-7x7 表面及び Pt(100)-Hex 表面を例にとり、表面の微視的構造とバリアハイトとの関係を詳細にのべる。

## B.実験

Si(111)基板はN型(Sbドープ)であり、比抵抗値は約  $0.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$  のものを用いた。Si(111)-7x7表面は良く脱ガスを行った Si(111)基板を  $1200^\circ\text{C}$  に 10 秒程度加熱し、その後徐冷することにより作成した。7x7 再構成は LEED 計測により確認した。このとき得られた Si(111)7x7 の LEED 像を図 4-2-1 に示す。

Si(111)-7x7 表面のユニットセルの原子構造を図 4-2-2 に示す。ユニットセル中には 19 個のダングリングボンドが存在する。そのうち 12 個はアダトム、6 個はレストアトム、1 個がコーナーホールに帰属する。ユニットセルは積層欠陥もつ faulted half(FH)と積層欠陥を持たない unfaulted half(UF)とからなる [15, 52]。

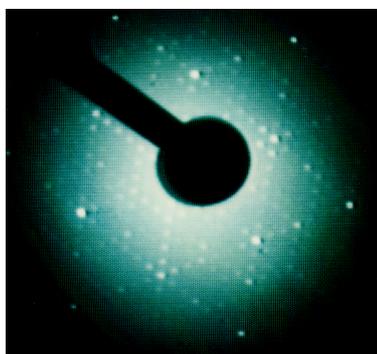


図 4-2-1 Si(111) 7 x 7 の LEED 像 入射電子線 70eV

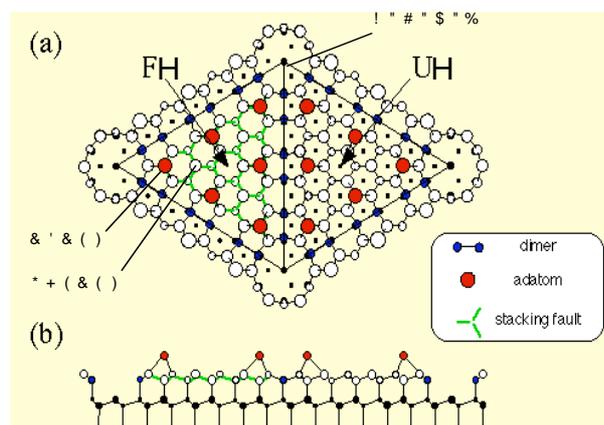


図 4-2-2 Si(111) 7 x 7 のユニットセル模式図

図 4-2-3 に Si(111)-7x7 表面の電子状態密度のエネルギー分布を示す [53]。(a) は STM によるトンネル分光により局所的に計測されたもの、(b)は紫外線光電子分光による巨視的計測結果である。主にアダトムのダングリングボンドの表面準位がフェルミ準位付近に存在することが分かる。このため STM では主にアダトムのダングリングボンドの状態密度がイメージされることになる。

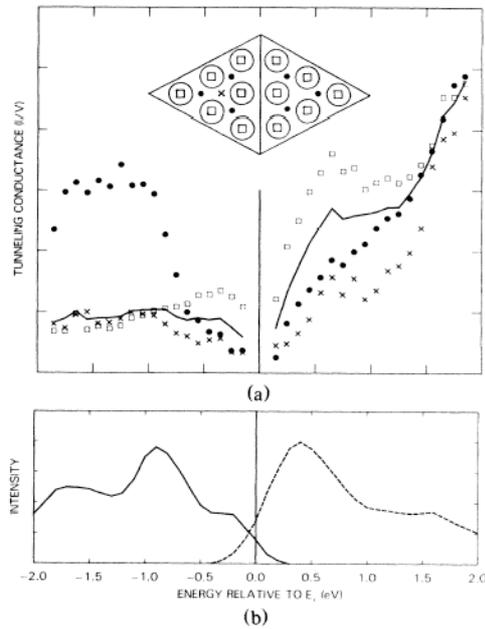


図 4-2-3 Si(111)7x7 表面の電子状態密度スペクトル (a)STM による計測 (b)UPS による計測 [53]

Pt(100) 表面は MaTeck 社製、純度 99.999%、面精度  $0.4^\circ$  の単結晶基板を用い、4-1 節で述べた Pt(111)と同様の清浄化法にて作成した。Pt(100)表面は正方格子であるが、室温では表面エネルギーを下げるために Hexagonal 様に再構成することが知られている [50, 51]。このとき表面は、約  $5 \times 29$  の並進対称性をもつ巨大なユニットセルを形成するが、ユニットセル内の原子は Hexagonal 様の配置をとるため、再構成表面はしばしば Pt(100)-hex と表記される。ただし並進対称性は Hexagonal ではない。Pt(100)-hex の LEED 像及びユニットセルの格子モデルを図 4-2-4 に示す。

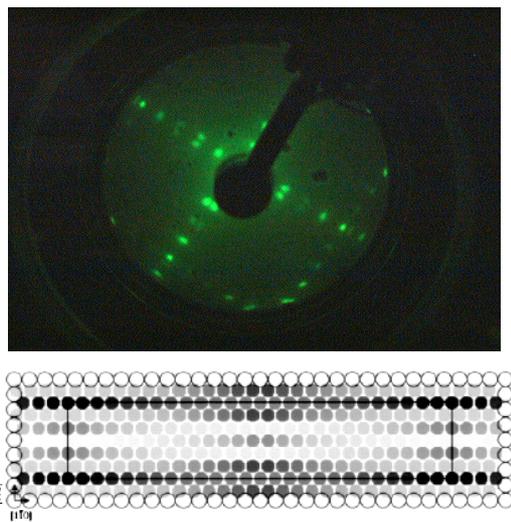


図 4-2-4 Pt(100)-Hex の LEED 像 入射電子線 60eV 及びユニットセルの格子モデル

格子モデルにおいて黒色が幾何的高さが高いことを表す。

## C. 結果考察

### C-1 Si(111)のバリアハイト像

図 4-2-5 に Si(111)7x7 構造の STM/バリアハイト像、及びユニットセル内の直線上におけるラインスキャンを示す。測定範囲は 200Å 四方であり、試料バイアス-2V、トンネル電流 0.5nA の条件で測定されたものである。この条件では、ダングリングボンドの表面順位の占有状態が画像化される。Si(111)のアドアトム、ダングリングボンドの占有順位状態密度は各アドアトムで異なるが、これに対応した特徴的な STM コントラストが確認された。即ち、FHのアドアトムはUHのアドアトムよりも高く観察され、さらにコーナーアドアトムはセンターアドアトムよりも高く観察された。これらの特徴的な観察結果は過去の計測例と一致するものである [15]。ユニットセルの拡大像と、各部の凹凸を図 4-2-6(a)にまとめる。FH と UF で、アドアトムの見かけの高さの差は約 0.3Å 程度であり、それぞれのアダトム間のコルゲーションは 0.4-0.5Å 程度であることが分かる。また、コーナーホール底とコーナーアダトムの高さの差は約 1Å と非常に大きいことがわかる。

一方、対応するバリアハイト像においても、アドアトムの原子形状に対応するコントラストが得られていることがわかる。これは図 2-2-7 で説明されるような、波動関数の幾何的形状に起因するバリアハイト分布である。図 4-2-6(b)に示すユニットセルの拡大図のラインスキャンから、原子形状に起因するバリアハイト分布の振幅は約 0.4eV 程度であることがわかった。

また、このときのバリアハイトの計測値は平均 2.6eV であった。これは、バイアス電圧を考慮にいれたときの 1次元矩形障壁モデルの予測値、即ち

$$\phi_{model} = \frac{\phi_{Si(111)} + \phi_{W(110)}}{2} \phi \frac{V_{bias}}{2} = \frac{4.8 + 4.4}{2} \phi \frac{2}{2} = 3.6$$

である 3.6eV よりも 1eV 低い値であった。モデル予測値よりも 1eV 程度計測値が低い傾向は、4-1 節で議論した I-z 計測結果と同様である。このことからバリアハイト計測が距離変調法によっても精度良く行えていることが確認される。

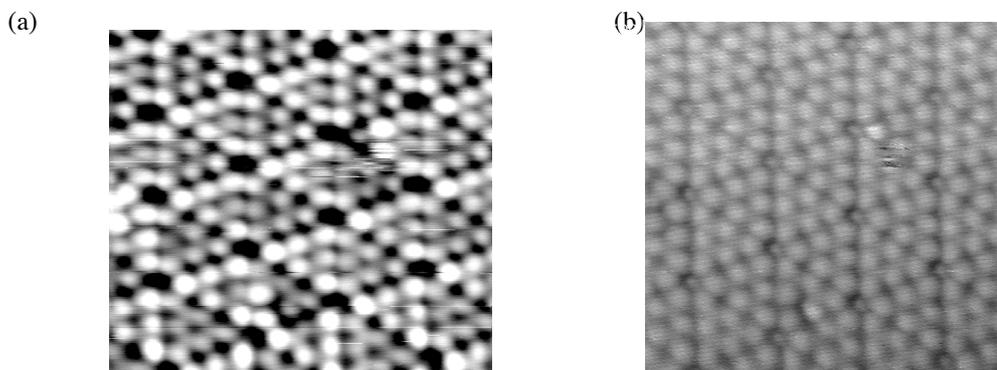


図 4-2-5 Si(111)7x7 表面の(a)STM 像及び(b)バリアハイト像

試料バイアス-2V、トンネル電流 0.5nA

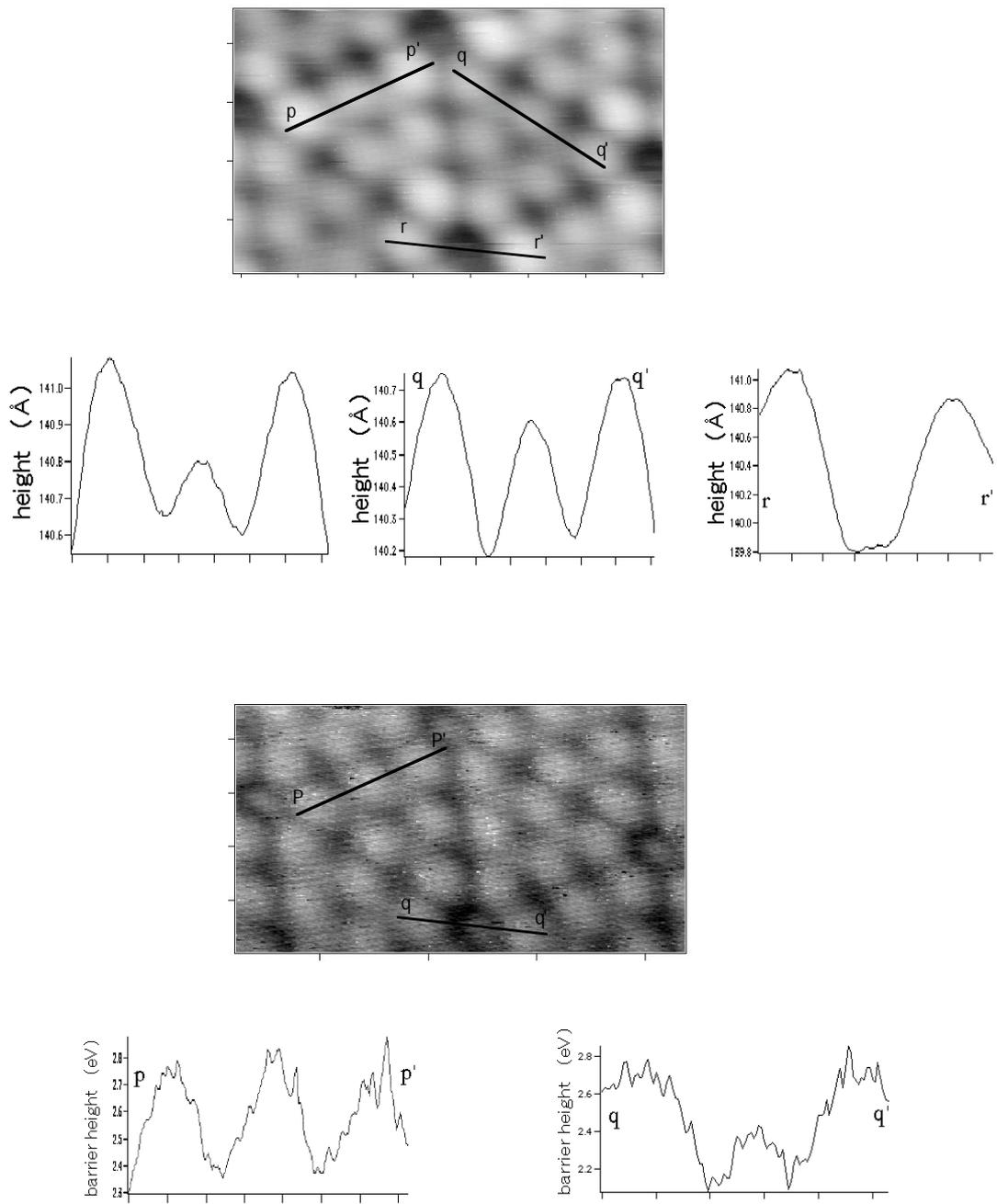


図4-2-6 Si(111)7x7 ユニットセルの (a) STM 像及び(b)バリアハイト像、図中の直線におけるラインスキャン

また、バリアハイト像においては、STM 像とは異なり、各アダトムのバリアハイトはほぼ同一であることがわかった。即ち、FH と UH との平均のバリアハイト値やコーナーアダトムとセンターアダトムのバリアハイトに差異は観察されなかった。これは、各アダトムに固有の電子状態の違いに起因する微視的仕事関数分布はないことを示唆するものである。これは、各ダングリングボンドでのトータルの電荷密度(total charge density)はそれぞれ等しいこと、及び幾何的高さは同一であることなどから、各ダングリングボンド上での表面電気二重層強度がほぼ均一であるためであると予想されるが、この観察結果をもたらす機構の具体的な解明にはより詳細な理論計算が必要となる。

また、例外的にコーナーホールのバリアハイトはその他のダングリングボンドのバリアハイトよりも  $0.4\text{eV}$  小さい値として計測された。しかしこれは微視的仕事関数の低下ではなく、コーナーホールのダングリングボンドが幾何的に低い位置に存在することに起因するものである可能性が高い。この場合、探針が理想的な点プローブであれば、アダトムとコーナーホールのダングリングボンドは同様のバリアハイトを与えるものと考えられる。しかし実際の探針は有限の曲率半径をもつこと、及びアダトムのダングリングボンドの軌道は  $10\text{\AA}$  程度の広範囲に広がっていることから、コーナーホール計測時に探針側面と隣接するアダトムとのトンネル電流成分が無視できない。このため、コーナーホール計測時のトンネル電流の見かけの減衰がおそくなり、小さなバリアハイトが観察されたものであると考えられる。

以上のように、Si(111)面において STM 像はフェルミ準位付近の状態密度の分布が存在するが、微視的仕事関数は均一であり、観察されたバリアハイト分布は主にプローブする LDOS の幾何形状を反映するものであることがわかった。

## C-2 Pt(100)のバリアハイト像

図 4-2-7 に、Pt(100)表面の STM 像及びバリアハイト像を示す。測定範囲は  $60\text{\AA}$  四方であり、トンネル電流  $10\text{nA}$ 、試料バイアス  $-10\text{mV}$  の条件で計測したものである。ここでは再構成列の方向を(01-1)とし、再構成列に垂直な方向を(011)と定義する。STM のラインスキャンより、(01-1) 方向の原子列内の原子凹凸は約  $0.05\text{-}0.1\text{\AA}$  であり、これに対して(011)方向の再構成構造による凹凸は  $0.4\text{-}0.5\text{\AA}$  と大きいことがわかった。一方バリアハイト像においては、(01-1) 方向の原子凹凸に対応するバリアハイト振幅は  $0.5\text{eV}$  程度であり、(011) 方向の再構成凹凸に対応するバリアハイト分布は約  $1\text{eV}$  以上であった。

Si(111)の場合と同様に、原子に対応するコントラストは STM 像とバリアハイト像の双方で同一であった。これは LDOS の原子形状を反映した減衰係数分布に起因するものである。一方、(011)方向の再構成構造の凹凸に対応するバリアハイト分布は形状と逆のコントラストを示すことが観察された。この方向の表面形状と同一でないバリアハイト分布は、減衰係数の分布ではなく、微視的仕事関数分布を反映したものであると考えられる。

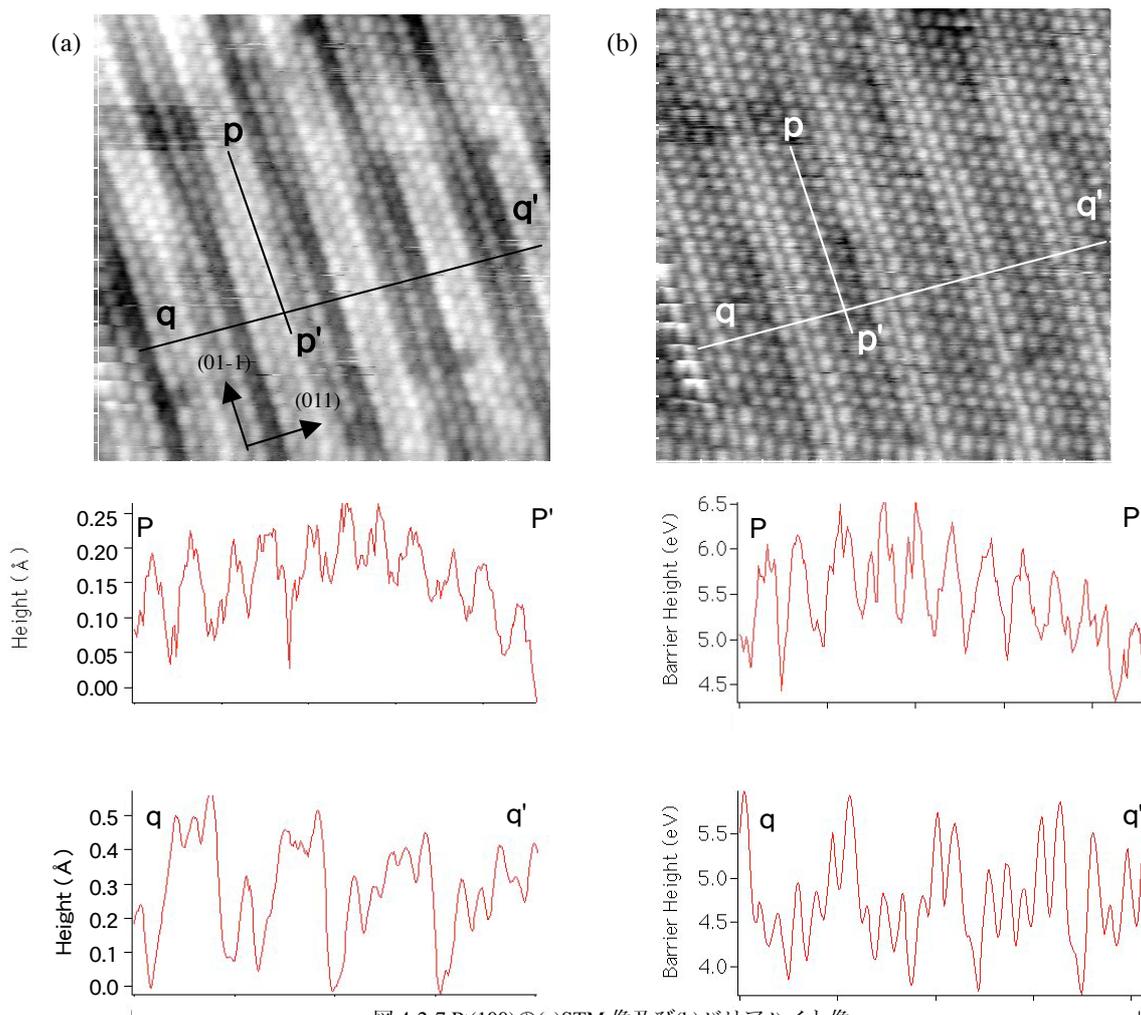


図 4-2-7 Pt(100)の(a)STM 像及び(b)バリアハイト像

Pt(100)で計測された表面構造と同一でないバリアハイト分布の起源について以下に考察する。

Pt(100)表面は(011)方向に非常に大きな凹凸を有するため、この凹凸に関して、電荷密度の平滑化(Smoluchowski smoothing [8])が起こるものと考えられる。Smoluchowski smoothingは基本的に、原子と原子との間におこる電荷密度の平滑化である。ここで、Pt(100)の再構成構造のコルゲーション中の、幾何的に高い位置の原子と低い位置の元素とで、平滑化後の電荷密度分布と原子との位置関係は異なることが予想される。即ち、幾何的位置の高い原子では、平滑化にともない電荷密度は原子の重心に対して低い位置に移動するのに対し、幾何的に低い位置の元素では隣接する元素からの電荷密度により、原子位置に対し高い位置で電荷密度の増加が起こると考えられる。即ち、幾何的に高い位置で上向きの電気双極子が、幾何的に低い位置では下向きの電気双極子が実効的に形成されていると見なすことができる。その結果、表面形状の高い位置で微視的仕事関数は低下し、低い位置で増加することになり、表面形状とは逆相の微視的仕事関数の分布が形成される。これが、表面構造と逆相のバリアハイト分布として計測されたものであると考えられる。また、このような電荷密度の平滑化は、表面の平均的電気二重層強度を弱め、巨視的仕事関数を低下させるものであると考えられる [8]。この平滑化の存在が、Pt(100)表面が、同じ hexagonal な表面構造を持つ Pt(111)に比べて仕事関数が低いことの原因であると予想される。

一方、Si(111)-7x7のコーナーホール位置では、1Å程度の非常に大きな凹凸が存在するにもかかわらず、Pt(100)のような平滑化効果による微視的仕事関数の上昇は観察されていない。これは、Si(111)7x7の電子はアトムのp軌道に強く束縛されて局在化しているため、平滑化が起こりにくいことが原因であると考えられる。Siの場合とは異なりPt(100)の自由電子はイオン芯からの束縛が緩いため、平滑化が起こりやすいものであると考えられる。

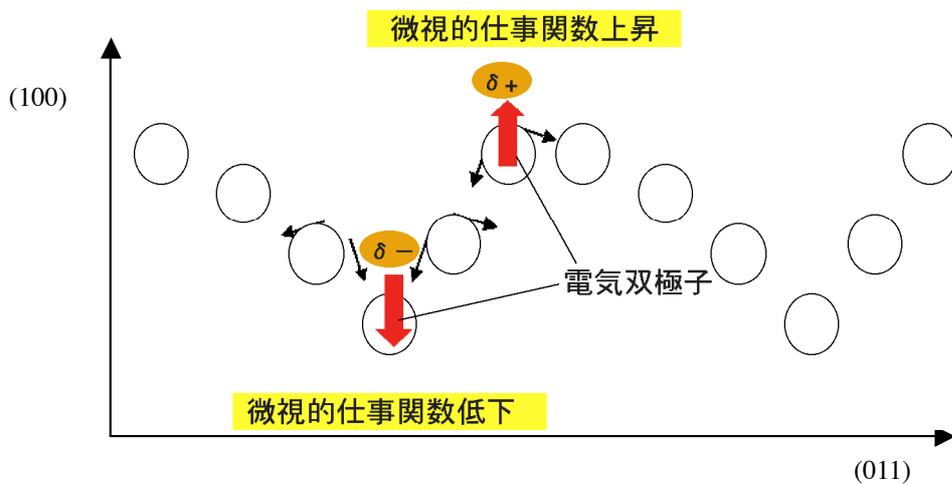


図 4-2-8 電荷の平滑化による微視的仕事関数分布の形成

## D. まとめ

Si(111)7x7 表面、及び Pt(100)-hex 再構成表面でバリアハイト計測を行った結果、表面構造とバリアハイトとの関係について以下のことが明らかになった。

Si(111)7x7, Pt(100)-hex 表面の双方において、原子凹凸に対応したバリアハイト分布が確認された。これは電荷密度の原子形状に依存する、減衰係数の原子分布によるものである。バリアハイトの原子分布の振幅は 0.5eV 程度と計測された。

また、Pt(100)-Hex 表面において、表面形状と同一でないバリアハイト分布が確認された。これは、表面凹凸の大きな方向に電荷密度の平滑化による電荷密度再分配の結果誘起される電気双極子に起因する微視的仕事関数の分布を反映したものであると結論された。さらに、この平滑化の影響により、巨視的仕事関数が Pt(111)と比べて小さくなっているものと予想される。

Pt(100)の場合とは異なり、Si(111)7x7 においては、非常に凹凸の大きな箇所においても、平滑化の効果は確認されなかった。この違いは両者の電子の性質の違いを反映するものである。即ち Si(111)の電子はアダトムに局在化しているため、平滑化の効果はうけにくい、Pt(100)の自由電子の電荷密度面は容易に平滑化されるものと考えられる。

以上のように、表面構造とバリアハイトの詳細な計測から、LDOS の幾何形状を反映するみかけのバリアハイト分布と、微視的仕事関数を反映したバリアハイト変調を分離して計測することが可能であった。また、表面形状のみならず、電子軌道の性質も表面の微視的仕事関数分布に大きく寄与することが明らかになった。

## 4-3 格子不整合単原子層表面のバリアイト計測

### －Pt(111)上の単原子層グラファイトのバリアイト計測－

#### A. 緒言

本節では、微視的仕事関数分布に大きく寄与する表面原子間の結合電子状態—主に単原子層-基板間結合—とバリアイトの関係を調べることを目的とした。測定対象として、Pt(111)上に吸着した単原子層グラファイト (monolayer graphite; MG)に着目した。

金属基板上の単原子層グラファイトは基板との層間相互作用が弱いため、理想的にちかい二次元電子系が実現されていると考えることができる。この興味深い性質ゆえ、その物性について多くの研究が行われてきた [57-61]。ここでは、この系の特異で有用な性質である、単原子層グラファイトと Pt(111)の格子不整合性、及び単原子層—基板間結合の弱さに起因する表面の柔軟性を利用し、バリアイト計測に関する基礎的な研究を行った [62, 63]。それぞれの特徴とその利用について簡単にまとめる。

#### a) 格子不整合性の利用

Pt(111)面と単原子層グラファイトの格子定数はそれぞれ 2.77 Å 及び 2.41 Å であり、両者の間には約 11% の格子不整合がある。このことを反映して、MG の炭素原子と Pt 原子の相互作用は面内で不均一となることが考えられる。従ってこの結果、MG の電子状態の面内変調が存在すると予想される。Land らはこの系の STM 計測を行い、Pt(111) と MG の幾何的モアレパターンに対応した STM 像を観察し、電子状態の面内長周期変調の存在を確認した [64, 65]。このような系のバリアイト計測により、表面電子状態とバリアイトの関係についての知見が得られると期待される。

#### b) 表面の柔軟性の利用

HOPG の STM 計測においてしばしば異常に大きな表面原子凹凸が観察される (ジャイアントコルゲーション)。これは主に、探針試料間の原子間力相互作用による表面変形の影響として解釈されている [66]。単原子層グラファイト表面においても基板—吸着層間相互作用は弱いことが知られており、STM 計測においてしばしば異常な表面凹凸が観察されている。ここではこの系の「柔らかさ」に着目し、表面の弾性変形がバリアイト像計測に与える影響についても検討した。

## B. 実験

Pt(111)単結晶表面は 4-1 節で用いたものと同じものを用い、同様の方法で清浄化を行った。単原子層グラファイトは Pt(111)面上での炭化水素系化合物の熱分解により容易に作成することができる [64, 65]。ここでは Pt(111)基板表面を室温で 50L の  $C_2H_4$  雰囲気中に暴露し、その後加熱することで行った。表面温度と、表面に吸着した  $C_2H_4$  の形態を図 4-3-1 にまとめる。

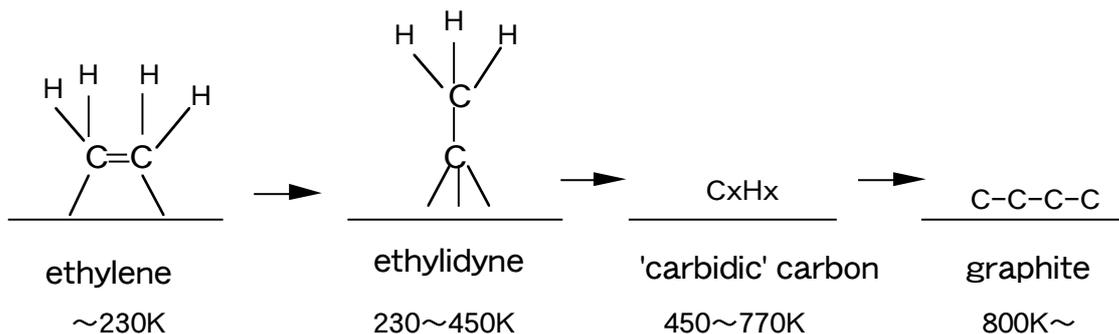


図 4-3-1 Pt(111)上の  $C_2H_4$  の吸着形態

$C_2H_4$  は室温で ethylidyne ( $C-CH_3$ )として吸着するが、表面温度約度 450K 以上においては脱水素化が進み、 $C_xH_y$  で表される「カーバイド的」炭素 (carbide carbon) が析出する。さらに 800K 以上の高温においては水素は完全に脱離し、表面に残った炭素同士が結合することで表面に単原子層のグラファイトが析出することが知られている。 $C_2H_4$  吸着表面を 1000K に加熱したのちの表面の LEED 像を図 4-3-2 に示す。Pt(111)に起因する (1x1)回折ピークの外側にグラファイトに特徴的な円環状の回折パターンが観察され、表面に単原子層グラファイトが析出していることが確認された。

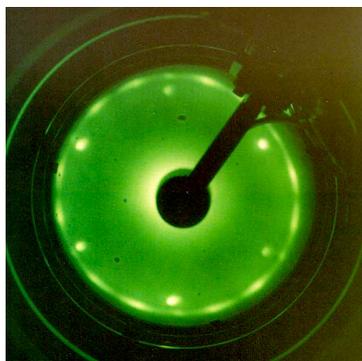


図 4-3-2 MG/Pt(111)の LEED 像

## C. 結果考察

### C-1 I-z 特性

MG/Pt(111)の系では主にバリアハイトの二次元分布を計測するため、距離変調法を用いたバリアハイト像計測を行う。距離変調法でのバリアハイト計測を適切に行うために、詳細な I-z 特性を調べることはきわめて重要である。従ってまずこの系の I-z 特性について述べる。

図 4-3-3 にこの系で得られる代表的な I-z 特性を示す。測定は試料バイアス 10mV、トンネル電流 10 nA の条件で行った。得られた I-z 特性は、4-1 で示した Pt(111)の I-z 特性とは異なり、探針試料間距離が近い領域(region 1)においてトンネル電流の距離依存性が指数関数的な傾向から逸脱を示すことが確認された。この領域ではすでに MG の変形が起こっているものと考えられる。探針試料間距離が十分に大きいとき (region 2) では指数関数的な振る舞いが確認されたことから、探針試料間距離を十分にとることで表面変形の影響が無視できることが考えられる。この領域における I-z 特性の傾きから見積もられたバリアハイト値は約 4.1eV であった。一方、領域3に置いてはトンネル電流は計測限界以下に減衰している。したがって適切なバリアハイト計測を行うためには探針試料間距離は領域2中になければならないことがわかった。これに対応するトンネルコンダクタンスは  $1 \times 10^{-8} \sim 4 \times 10^{-7} (1/\Omega)$  である。

C-2 節においては region 2 のコンダクタンス領域で行った適切なバリアハイト計測について述べ、C-3 節においては、表面変形の影響を調べるために、region1 において行ったバリアハイト計測について述べる。

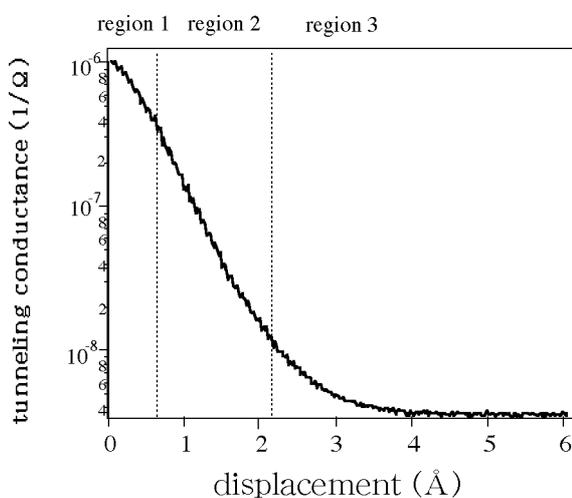


図 4-3-3 MG/Pt(111)の I-z 特性

## C-2. 適切な探針試料間距離におけるバリアハイト計測

ここでは、試料バイアス 0.5V、トンネル電流 10nA の条件で、距離変調法により取得したバリアハイト像について議論する。このときのトンネルコンダクタンスは  $2 \times 10^{-8}$  ( $1/\Omega$ ) であり、region2 の内部にある。また、バリアハイト像計測時の探針振幅は 0.5 Å であるので、探針の振動中、探針先端は常に region2 の中にあるものと考えられる。

図 4-3-4 に、この条件の下で計測されたバリアハイト像、及び図中の直線 pp' におけるラインスキャンを示す。測定範囲は  $65(\text{Å}) \times 65(\text{Å})$  である。像には、単原子層グラファイト中の炭素原子による原子のコントラストと同時に、20 Å ほどの周期的コントラストが確認された。これは以前の報告 [63, 64] における、Pt(111)とグラファイトのモアレパターンに対応するものと考えられる。像においてはドメインバンダリーや基板のステップ、炭素の突起物等の構造に対応した特別なバリアハイトコントラストが確認されるが、ここではバリアハイトのモアレ様コントラストのみに着目する。

また、バリアハイト像におけるバリアハイト値の平均値は約 3.9eV であった。これは 1次元モデルの予想値、

$$\phi_{\text{model}} = \frac{\phi_{MG} + \phi_{W(110)}}{2} - \frac{V_{\text{bias}}}{2} = \frac{5.0 + 4.4}{2} - \frac{0.5}{2} = 4.5 \text{ (eV)}$$

よりも約 0.6eV 低い値である。これは 4-1 節で計測された傾向とほぼ一致する。さらに I-z 特性の直線領域の傾きから求めたバリアハイトと距離変調法で得られたバリアハイト値がほぼ一致したため、正しくバリアハイト計測が行われているものと考えられる。

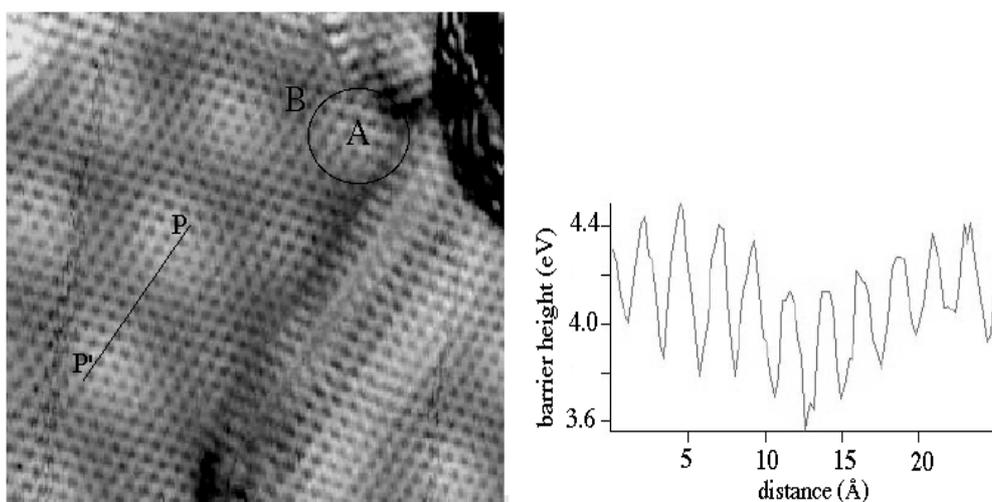


図 4-3-4 MG/Pt(111)のバリアハイト像と像中の直線 pp'におけるラインスキャン

図 4-3-5 に、バリアハイト像と同時に計測された STM 像を示す。(同図において原子コントラストを強調するために、像の一部のみを拡大して表示した。) STM 像において炭素原子によるコントラストは確認されるが、明瞭なモアレコントラストは確認されなかった。これは STM における明瞭なモアレコントラストを示す以前の報告結果 [63, 64] と一致しない。この差異については C-3 で考察する。

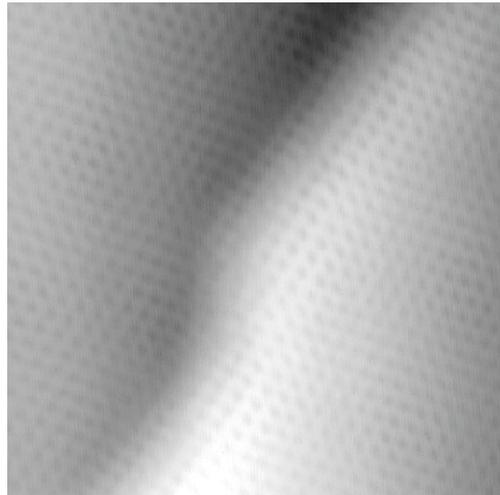


図 4-3-5 MG/Pt(111)の STM 像

STM におけるモアレコントラストの欠如は、次の重要なことを示唆するものである。4-2 節でも議論されたように、バリアハイト分布は通常表面の幾何的凹凸をも反映する。図 4-3-4 における炭素原子に対応する短周期のバリアハイトコントラストはおもに幾何形状の影響であると考えられる。しかし、STM 像から、モアレ様コントラストに対応する幾何凹凸は原子凹凸よりも十分小さいことがわかったため、バリアハイト像におけるモアレ様コントラストは幾何的要因によるものではないと考えられる。従ってバリアハイトのモアレ様分布は純粋に微視的仕事関数の面内変調を反映するものであると考えられる。

以下に観察されたモアレ様バリアハイト分布の起源について考察する。

図 4-3-6 に MG/Pt(111)の格子模型を示す。モデルにおいて Pt 原子は円で、MG の格子は六角形で、それぞれ表されている。Pt(111)とグラファイトの格子列間の角度に対応して様々な周期のモアレパターンが形成される。図は Pt(111)基板に対してグラファイトを約  $1^\circ$  の角度で重ねて作成したものであるが、このとき、測定結果と同様の約  $20 \text{ \AA}$  周期のモアレパターンが出現することがわかった。

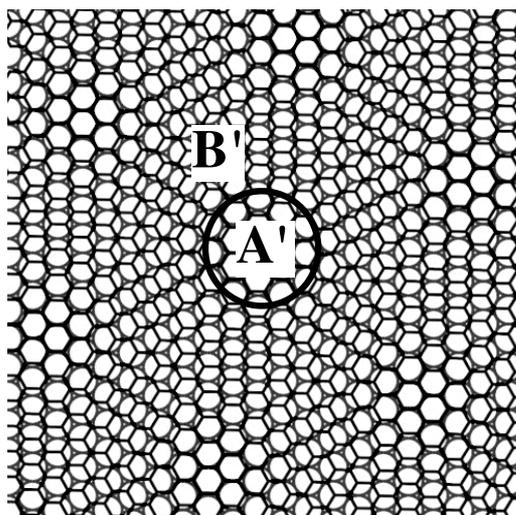


図 4-3-6 MG/Pt(111)の格子モデル

Pt(111)と MG の格子列間の角度を  $1^\circ$  とした

バリアハイト像とモデルとを比較すると、両図の円で囲んだ領域が同様の対称性で配列していることがわかる。従ってバリアハイト像の領域 A は、モデルにおける領域 A' に相当することが考えられる。これは以下のように詳細に確認される。

図 4-3-7 に、バリアハイト像における領域 A 及び B でのグラファイトの格子像の拡大図と、グラファイトの格子にそったラインスキャンを示す。領域 A においてはグラファイト格子中の 6 個の炭素原子のバリアハイトは等価であり、格子は六角形をしめす。領域 B においては 6 原子の平均のバリアハイトが低下しているが、そのうち 3 点においてバリアハイトが特に低下しているため、三角形の格子コントラストが現れていることがわかる。

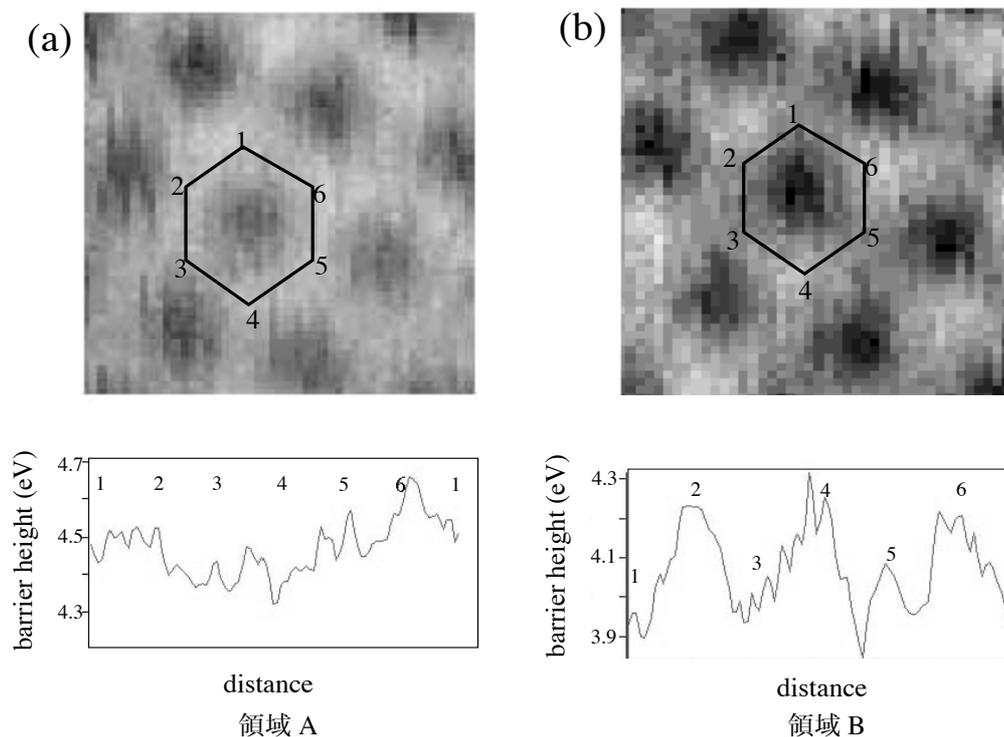


図 4-3-7 バリアハイト像における領域 A 及び領域 B の拡大図

領域 B では全体的にバリアハイトが低下しているが、1, 3, 5 の炭素原子位置のバリアハイトが特に減少している。

一方モデルの領域 A' 及び B' の拡大図を図 4-3-8 に示す。領域 A' ではグラファイトのユニットセル内の炭素原子はほぼすべて基板のホローサイト上にあるのに対して、領域 B' では、ユニットセル内の半数の原子がオントップサイトに有り、残りの原子はホローサイトまたはブリッジサイトに位置していることがわかる。すなわち、領域 A' ではすべての炭素原子の電子状態はほぼ同様であると考えられるが、領域 B' ではオントップ吸着の炭素と、その他の炭素の電子状態が異なることが予想される。

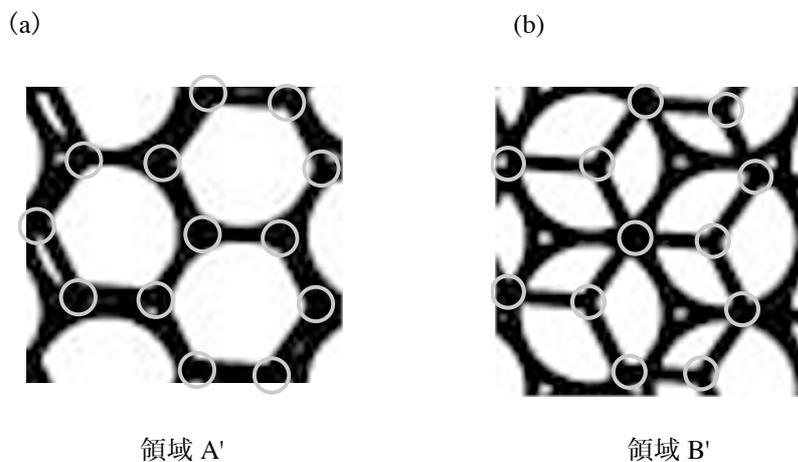


図 4-3-8 格子モデルにおける領域 A' 及び領域 B' の拡大図

以上の事柄より、バリアハイト像中の領域 A 及び B はそれぞれモデルにおいて A' 及び B' に対応するものと結論づけた。また、領域 B において、グラファイトのユニットセル内の 3 原子上でバリアハイトが領域 A の平均値に比べ特に低くなっており、その他の三原子上ではほぼ領域 A のそれと近いバリアハイト値を示していることから、バリアハイトが低下している 3 原子が基板のオントップサイト上に吸着しているものと考えられる。

過去の研究において、遷移金属の MG は、図 4-3-8(b) が安定吸着構造であることが報告されている [61]。即ち基板のオントップサイトで MG-基板間の結合が最も強いことが知られている。これは、MG と遷移金属基板は、MG の  $\pi$  軌道と基板の d 軌道の混成軌道によって結合するためである [67]。この結合において、Pt(111) の電気陰性度はグラファイトのそれよりも高いため、結合軌道は基板側へ引きつけられ、上向きの電気双極子モーメントを生じると考えられる。この電気双極子電場により結合の強い位置では局所的に仕事関数が低下するものと考えられる。

領域 B では、約半数の炭素原子がオントップサイト上に吸着しているため、各炭素原子の結合により生じる電気双極子モーメントによりこの領域の平均の微視的仕事関数が低下したものと考えられる。この結果、モアレパターンに対応した長周期の面内微視的仕事関数分布が形成され、バリアハイトのモアレパターンとして観察されたものと考えられる。即ち、今回観察されたバリアハイトのモアレ様面内分布は、基板吸着層間結合の分布に起因する微視的仕事関数の分布を反映するものである。

またこの場合、図 4-3-9 に模式的に示すように、結合軌道の偏りが生じるのは基板-MG 層間であると考えられ、層間結合が MG の真空側の  $\pi$  軌道の形状に与える影響は小さいものであると予想される。この結果 STM ではモアレコントラストが計測されなかったものと考えられる。

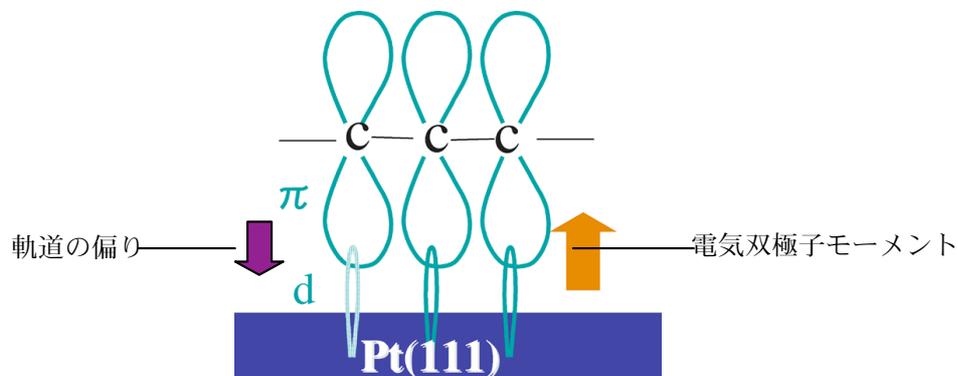


図 4-3-9 MG-Pt(111)間結合模式図

### C-3 表面近傍におけるバリアハイト計測

#### -表面変形がバリアハイト計測に及ぼす影響-

次に、バリアハイト像計測における表面変形の影響を検討するために、試料電圧 10mV、トンネル電流 10nA の条件でバリアハイト像計測を行った。この場合のトンネルコンダクタンスは  $1 \times 10^{-6}$  ( $1/\Omega$ ) である。

このような条件で計測されたバリアハイト像と像中の直線 qq' のラインスキャンを図 4-3-10 に示す。測定範囲は  $65 \text{ \AA}$  四方である。図 4-3-3 の領域 1 における I-z 特性の傾きの減少からも予想されるように、バリアハイトは全体的に異常に低く計測された。これは、4-1 節でのべた Au(111) の異常バリアハイト計測と同様に、探針試料間の原子間力により探針の振動に付随して表面変形がおり、実効的な探針試料間距離変調振幅が減少した結果であると考えられる。

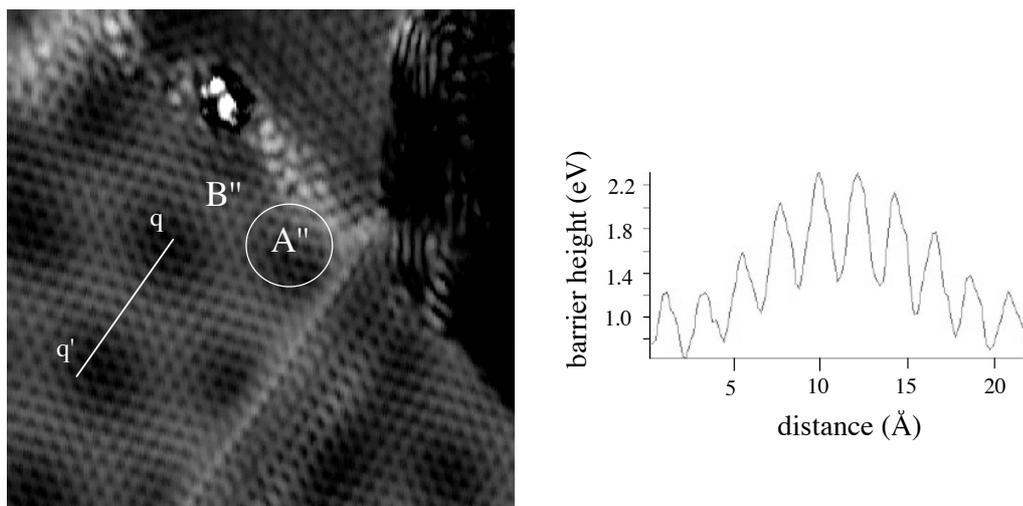


図 4-3-10 小さな探針試料間距離で計測されたバリアハイト像及び図中の直線におけるラインスキャン

図 4-3-10 では、探針試料間距離が小さくなった結果、図 4-3-4 よりも明瞭な原子コントラストとモアレコントラストが確認された。図 4-3-11 に領域 A'' 及び B'' の拡大図を示す。領域 A'' では六角形の格子が確認され、領域 B'' では、3 点が強調された格子が確認された。このことから、図 4-3-11 の領域 A'' はモデルの領域 A' に、領域 B'' は B' に、それぞれ対応することがわかった。この場合、領域 A'' でのバリアハイトは領域 B'' よりも低く観察された。即ち、図 4-3-10 でえられたモアレコントラストは図 4-3-4 のそれと逆転したものであることが確認された。

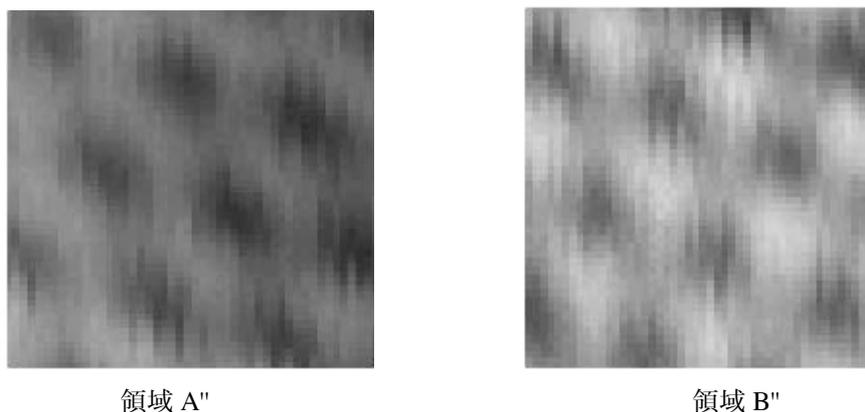


図 4-3-11 領域 A''及び B''の拡大図

以下に、バリアハイトコントラストの逆転について考察する。

C-2 で明らかになったように、図 4-3-10 の領域 A''では MG のほとんどの炭素原子は基板のホローサイト上に吸着しているため基板吸着層間結合は弱く、一方領域 B''では約半数の原子が基板のオントップサイト上にあるため、基板と強く結合している。図 4-3-9 の計測条件では探針試料間距離が近いいため探針試料間原子間力による変形が何れの領域でも顕著に現れると考えられる。この結果、何れの領域においてもバリアハイトが極端に低下していることが確認される。ここで、表面変形は、特に基板—吸着層間結合の弱い領域 A で顕著であると考えられる。この結果、基板吸着層間結合がよわい領域 A において見かけのバリアハイトが特に低下し、バリアハイトコントラストの逆転に至ったものと考えられる。

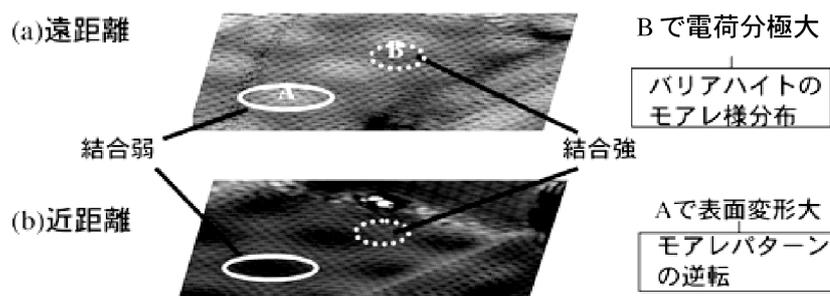
一方、この条件で得られた STM 像には明瞭なモアレコントラストが確認された。しかしこの場合、モアレコントラストに対応する凹凸は  $1\sim 10\text{\AA}$  と測定時ごとに異なる異常な値が得られた。LAND からも、モアレパターン凹凸は幾何的ランプリングと考えられない程に大きいことを報告している [64, 65]。これらのことから、STM におけるモアレパターンは表面変形の影響を反映したアーティファクトであると考えられる。即ち、STM におけるモアレパターンは領域 AB 間の表面変形のしやすさの違いを反映したものであり、探針先端の形状に依存して原子間力が異なるため、さまざまなモアレ様コルゲーションが観察されたものと考えられる。

以上のように、小さな探針試料間距離での計測結果も、不均一な基板吸着層間結合の枠内で説明されることがわかった。

#### D. まとめ

Pt(111)上に吸着した単原子層グラファイト表面のバリアハイト計測を行い、以下のことが明らかになった。

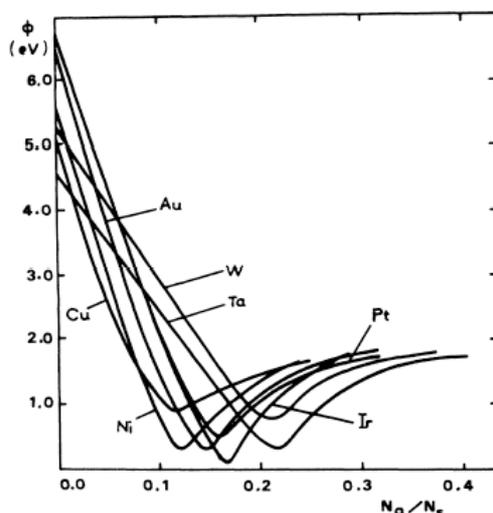
- (1) MG/Pt(111)のバリアハイト像に、バリアハイトのモアレ様コントラストが確認された。対応する STM 像にはモアレコントラストは現れなかった。従ってバリアハイトのモアレ様コントラストは、幾何的な凹凸によるものではなく、微視的仕事関数の分布を反映したものであるといえる。
- (2) グラファイトの格子のバリアハイト像から、MG と基板の位置関係が確認された。下図の領域 A ではグラファイトは六角形の格子を示すことから、すべて基板のホローサイト上に位置し、領域 B では格子は三角形を示すことから、ユニットセル中の半数の原子は基板のオントップサイト、残りの半数はホローサイトに位置する。
- (3) 下地のオントップサイトに吸着した C 原子のバリアハイトが低下した。オントップサイトで C-Pt 間結合が最大となることから、この結合にともない C から Pt への電荷分極が起こり、上向きの電気双極子が形成されたものであると考えられる。この結果オントップサイト上の炭素原子が多い B 領域で微視的仕事関数が低下することによりバリアハイトのモアレ分布が形成した。
- (4) 表面近傍でのバリアハイト計測の結果、バリアハイト値の全体的な減少と、モアレコントラストの反転が確認された。この条件では探針-表面間の原子間力による表面の変形の影響により、見かけのバリアハイトが低下したものであると考えられる。さらにこのとき基板吸着層間結合の弱い領域 (A) において表面変形が特に顕著となり、この領域で見かけのバリアハイトは特に低下し、バリアハイトのモアレコントラストが逆転したものであると考えられる。
- (5) 表面近傍で計測された STM 像には明瞭なモアレコントラストが現れた。しかしモアレコントラストの凹凸には再現性がなく、異常に大きい値を示したことから、これは表面変形を反映したものがあることが予想される。



## 4-4 アルカリ元素単原子層のバリアハイト - Cs/Pt(111)及び Cs/Si(111)のバリアハイト計測 -

### A 緒言

金属や半導体表面上のアルカリ元素吸着により、表面の仕事関数が大幅に減少することや、表面の化学反応性が大幅に変化することが知られている。これらのことにより、アルカリ元素吸着は電子放出材料への応用や触媒化学反応のプロモーターとしての応用など、産業面からも期待がもたれている。表面科学分野においてもアルカリ元素吸着の示すこれらの特異な性質の起源の解明のため、20世紀初頭から盛んに研究が行われてきた [68]。



アルカリ元素(Cs)吸着による様々な基板表面の仕事関数変化の計算結果 [69]

本節では、アルカリ吸着による表面仕事関数低減効果に着目する。上図に、アルカリ元素吸着に特徴的な仕事関数変化を示す。通常アルカリ元素吸着により、基板の仕事関数は初期には吸着量に比例して直線的に減少する。被覆率増加に伴い仕事関数の減少は緩やかになり、やがて最小値をとった後わずかに増加する。多くの系においてこの傾向が再現されている [68]。

仕事関数の急激な減少の起源として、アルカリ元素から基板への電荷移動により形成される電気双極子によるものであるという解釈が一般的に受け入れられてきた [70]。このメカニズムによると、吸着アルカリ元素は表面と完全にイオンの結合し（電荷移動量  $1.0e^-$ ）、その結果吸着サイトに電気双極子を生じる。この電場により表面電気二重層の電場が弱化され、仕事関数が低下する。このとき電気双極子モーメントを  $\mu$  とし、仕事関数変化は低被覆率時には、

$$\phi = \phi_0 - \frac{e\mu}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (4-4-1)$$

で表せる。ここで  $n_a$  は吸着アルカリ原子数である。低被覆率時には電気双極子同士の反

発相互作用によりアルカリ元素は互いにはなれて分布し、仕事関数は吸着量に比例して減少するものであると考えられている。また、高被覆率においては隣接する電気双極子同士はお互いを弱めあう(depolarization)ため、吸着量に対する仕事関数の減少は緩やかになり、さらなる高被覆率では depolarization 効果は大きくなり、仕事関数はわずかに上昇することになる。

しかし近年、このような電気双極子電場による仕事関数低減メカニズムと合致しない観察結果も報告されている。特に STM によるアルカリ吸着表面のバリアハイト分布計測では、電気双極子周辺に期待される比較的広範囲の微視的仕事関数変調は観察されていない [79-80]。さらに最近の第一原理計算により、アルカリ元素と基板との結合は、従来の仮定と異なり、低被覆率領域においてもイオンのでないことが指摘されている [71, 72]。これらのことにより、アルカリ元素吸着による仕事関数低減機構には未だに議論が多く、統一見解が得られていない。特に、アルカリ吸着によりもたらされる仕事関数低減効果や、表面化学反応の促進、阻害効果の空間分布に関して、その効果が局所的であるとする報告と、広範囲に及ぶとする報告があり、そのメカニズムと同様に統一見解には至っていない。

これらのアルカリ吸着の物理をより深く理解するためには、微視的な立場からの表面計測は不可欠である。特に STM を用いたバリアハイト計測は、仕事関数低減機構の解明のための非常に有効な手段であるといえる。本章では、アルカリ吸着による仕事関数低減機構解明及び表面の巨視的仕事関数と微視的仕事関数との関係の解明を目的として、Cs 吸着 Pt(111)及び Si(111)面の STM/バリアハイト計測を行った結果についてのべる。特に、各 Cs 被覆表面での Cs 吸着形態とバリアハイト分布 [73, 74]、及び吸着サイト内外でのバリアハイトの定量的変化に着目した計測を行った [75]。

## B 実験

Pt(111)及び Si(111)表面は前節で述べた試料を用い、同様の方法により清浄化を行った。

清浄表面上への Cs 蒸着は SAES 社製 Cs ゲッター (SF-wire) を用いた。Cs 蒸着時の表面温度は室温とした。蒸着時の真空度は  $1 \times 10^{-9}$ (torr)以下に保った。

巨視的構造及び仕事関数は LEED 計測及びケルビン法を用いた接触電位差計測により行い、微視的構造及び仕事関数は STM 及びバリアハイト計測によりそれぞれ行った。

STM 計測において探針は W 多結晶ワイヤーを用いた。

## C 結果考察

### C-1. 巨視的構造・仕事関数計測

#### (a) Pt(111)

Pt(111)上の Cs 吸着に伴う巨視的仕事関数変化を図 4-4-1 に示す。Cs 蒸着とともに仕事関数は急激に減少し、最小値をとった後わずかに増加した。極小値において仕事関数の低下量は約 4.9eV であった。また、LEED 計測により、仕事関数が極小値をとる被覆率において表面は  $(2 \times 2)$  再構成構造をとること、また更なる高被覆率においては  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  及び  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  構造をとることを確認した。これらの計測結果は以前の報告例と一致するものである [76]。

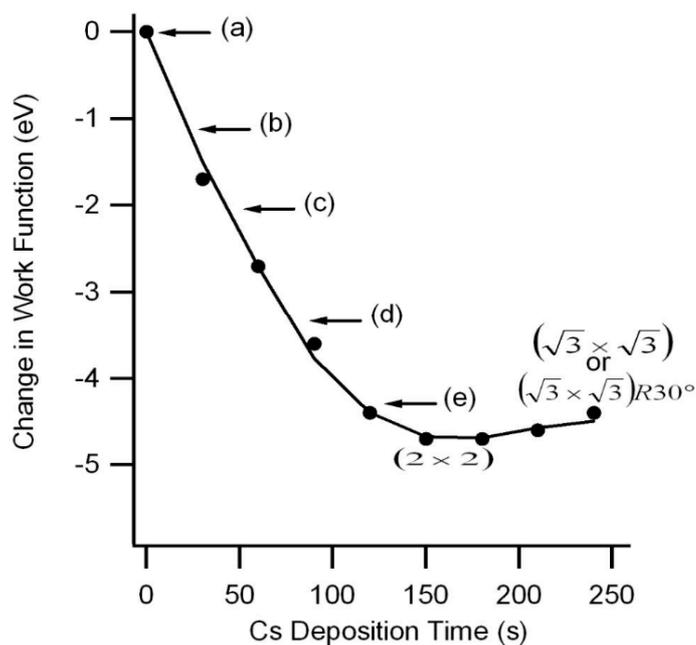


図 4-4-1 Pt(111)上の Cs 吸着による仕事関数変化

(b) Si(111)

Si(111)上の Cs 吸着にともなう巨視的工作関数変化を図 4-4-2 に示す。Pt(111)の場合と同様に仕事関数は最初急激に減少し、極小値をとったあとわずかに増加した。極小値での仕事関数低下量は約 3.2 eV であった。LEED 計測では、被覆率の増加とともに Si(111)7x7 構造に起因する回折ピークが徐々に弱くなることが確認された。高被覆率において新たな秩序構造の形成は確認されなかった。

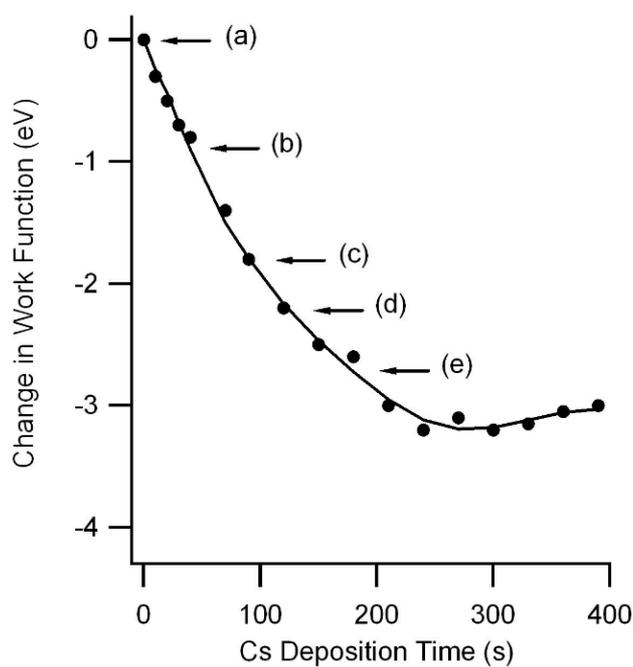


図 4-4-2 Si(111)上の Cs 吸着による仕事関数変化

## C-2. STM/バリアハイト像計測

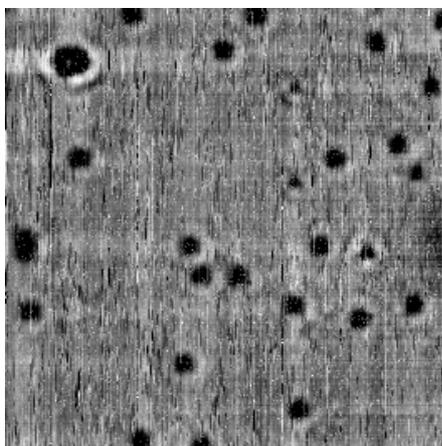
### (a) Pt(111)

仕事関数低下量が 1 eV, 3 eV, 5 eV の各 Cs 吸着表面において STM/バリアハイト計測を行った。それぞれ約 0.05, 0.1, 0.25 の Cs 被覆率に相当すると考えられる。ここでは距離変調法によりバリアハイト像を計測することで、主に Cs 吸着サイトのバリアハイト変調を調べた。以下にそれぞれの被覆率での STM/バリアハイト像について考察する。

#### ・ 仕事関数低下量 1eV (被覆率約 0.05)

仕事関数低下量 1eV の低被覆率表面の STM/バリアハイト像を図 4-4-3 に示す。STM において、直径約 12 Å 程度の欠陥状の構造が数多く確認された。また、対応するバリアハイト像において、欠陥状構造の位置でバリアハイトの低下が確認されたことから、この位置に Cs が吸着し、上向きの電気双極子が形成されているものと考えられる。Cs 吸着位置が STM 像で凹として現れたことは、この位置でフェルミ順位付近の状態密度が減少していることを示す。このことは、Cs-Pt 間結合が比較的強く、表面の局所電子構造が大幅に変化していることを示唆する。図 4-4-4 に代表的な吸着形態の STM/バリアハイト像の拡大図及び図中の直線におけるラインスキャンを示す。吸着構造の直径は様々なものが確認されたが、最小のものは約 6 Å で、最も多く見られるものは約 12 Å であった。吸着サイトの直径から、前者は単原子 Cs 吸着、後者は三量体（トライマー）を形成して吸着しているものと予想される。Cs は Si(111)上で主にトライマーを形成して吸着するという報告例があるが [79]、Pt(111)上においても同様の傾向を示すものだと考えられる。

(a)



(b)

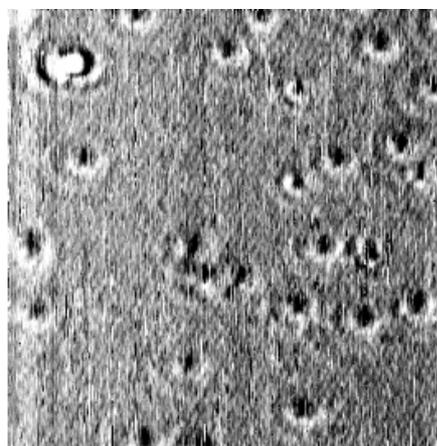


図 4-4-3 Cs/Pt(111)低被覆率表面の(a)STM 像及び(b)バリアハイト像 測定範囲 120 Å × 120 Å

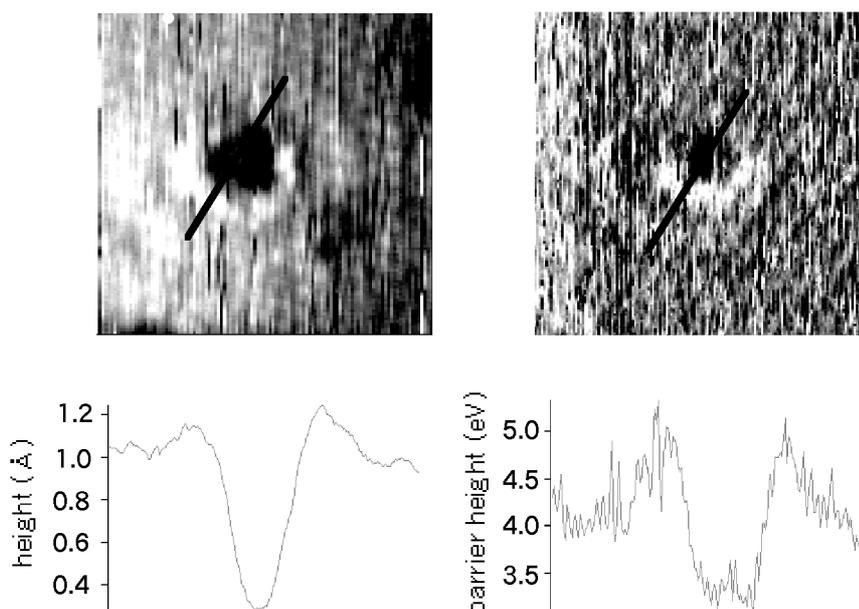


図 4-4-4 Cs/Pt(111)低被覆率表面の(a)STM 像及び(b)バリアハイト像

また、Cs 吸着サイトの周辺において、STM 像及びバリアハイト像において同心円状の構造が確認された。これは Cs 吸着位置での電気双極子電場を遮へいするための電価密度の振動（フリーデル振動 [1]）に起因するものと考えられる。

Cs 吸着位置でのバリアハイトの低下量は約 0.5-1 eV であり、Cs と W 間の 1 次元ポテンシャルモデルの予測する低下量（即ち、Pt と Cs の仕事関数差の 1/2）である 2.4eV よりも小さな値として観察された。即ち Cs 吸着サイトは、バルク Cs で予想されるバリアハイトよりも高いバリアハイトを示しているといえる。

また、バリアハイトが低下している領域は Cs 吸着サイトで局所的であった。吸着サイト周辺のフリーデル振動に対応するバリアハイト変調は 0.1eV 以下の非常に小さいものであることがわかった。今回観察された Cs 吸着サイトでの、局所的かつ小さなバリアハイト変調は、従来の仕事関数低減モデルと合致しないものである。

(2) 仕事関数低下量 3eV (被覆率約 0.1)

仕事関数低下量が 3eV の表面で得られた STM/バリアハイト像を図 4-4-5 に示す。測定範囲は  $200\text{\AA} \times 200\text{\AA}$  であり、試料バイアス -10meV トンネル電流 1nA の条件で測定されたものである。この Cs 被覆率付近から小さな Cs アイランドの形成が始まることが確認された。アイランド内の Cs の原子間隔は約  $6\text{\AA}$  で、Pt(111)のその約二倍に相当することから、1ML で形成される(2x2)-Cs 構造の形成が始まっているものと考えられる。通常吸着アルカリ元素同士は電気双極子電場により反発しあうものと考えられているが、Cs 吸着の場合はこれとは異なった傾向を示すことが明らかになった。これは Cs 吸着サイトの電気双極子電場による反発力が一般的な予想より小さく、Cs 同志の結合エネルギーの方が大きくなっていることを示唆する。

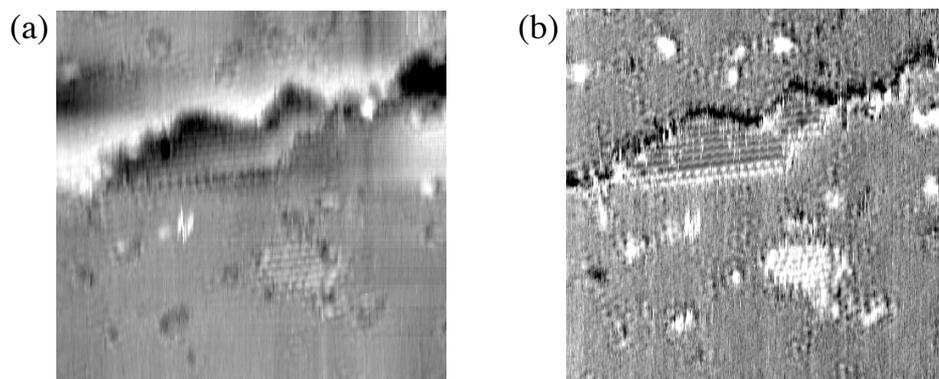


図 4-4-5 Cs/Pt(111)表面の(a)STM 像及び(b)バリアハイト像

測定範囲  $200\text{\AA} \times 200\text{\AA}$

Cs のアイランドは不安定なものや安定なものとの観察された。不安定なアイランド (図 4-4-5 中央のテラス上のアイランド、及びステップに形成されたアイランドの端) はバリアハイトが高く計測されたが、これは計測が正常でないことに起因するアーティファクトであると考えられる。

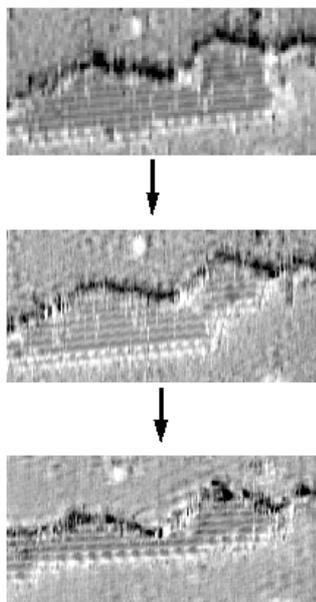


図 4-4-6 ステップに形成された Cs アイランドの崩壊

また、ステップに形成された(2x2)のアイランドは拡散により崩壊していく様子が観察されたことから(図 4-4-6)、ステップは Cs アイランドにとって安定吸着サイトではないことがわかった。このことは、Cs 原子は電気陰性度が低いため、電荷過剰なステップエッジでは安定ではないものであると考えられる。また、Cs アイランドが (1) で述べた少数 Cs 原子吸着形態にくらべて不安定であるのは、Cs-Cs 間結合の増加にともない Cs-基板結合が弱まったためであると考えられる。

また、バリアハイトイメージにおいて、安定な Cs アイランドにおいては約 1 eV のバリアハイトの低下が確認されたが、低下量はやはり 1 次元モデルの予想よりも小さい値であった。

### (3) 仕事関数最小付近 (被覆率約 0.2)

仕事関数低下量が 4.0 eV の Cs 高被覆率表面でえられた STM/バリアハイト像を図 4-4-7 に示す。測定範囲は  $200 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$  である。仕事関数最小値付近において、テラスに大きな  $(2 \times 2)$ -Cs のアイランドが形成されることがわかった。この大きな  $2 \times 2$  アイランドは小さな Cs アイランドと異なり、長時間観察中に形態変化はなかったことから、安定な構造であることがわかった。 $(2 \times 2)$ -Cs アイランドの高い熱的安定性は He 原子線による TEAS 計測からも確認されている [73]。バリアハイト像においては、 $(2 \times 2)$  アイランドで特にバリアハイトが低下していることが観察された。

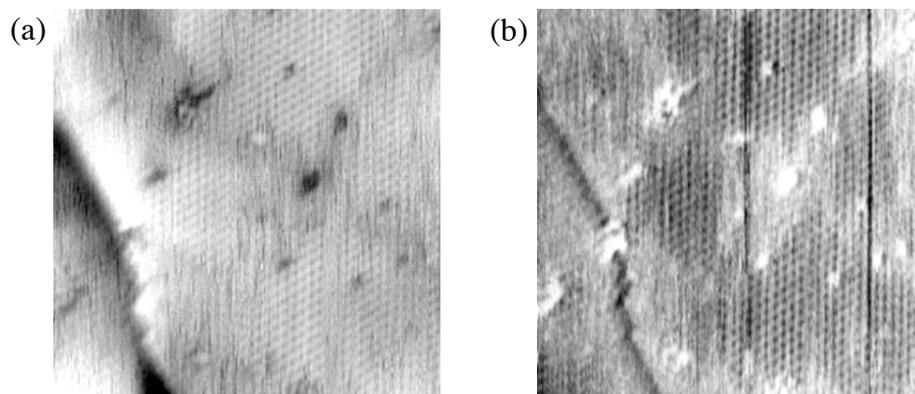


図 4-4-7 仕事関数極小付近の表面の(a)STM 像、(b)バリアハイト像

測定範囲  $200 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$

$(2 \times 2)$  領域の拡大図を図 4-4-8 に示す。STM 計測において、 $(2 \times 2)$ -Cs 構造の表面凹凸は  $0.3\text{-}0.4 \text{ \AA}$  であり、一般的な金属表面の原子凹凸にくらべて非常に大きくなっていることがわかった。このことから、この構造において Cs は基板と比較的強く結合した結果、表面電荷密度分布の凹凸が大きく変調を受けているものであると考えられる。この強い結合により、この構造の熱的安定性が高くなっていると考えられる。さらに、原子凹凸に対応する大きなバリアハイトコントラストが顕著に確認されたことから、この構造における電荷密度分布の凹凸の大きさが確認された。 $(2 \times 2)$ -Cs 領域の大きな表面凹凸は He 原子線散乱計測によっても確認されている [78]。

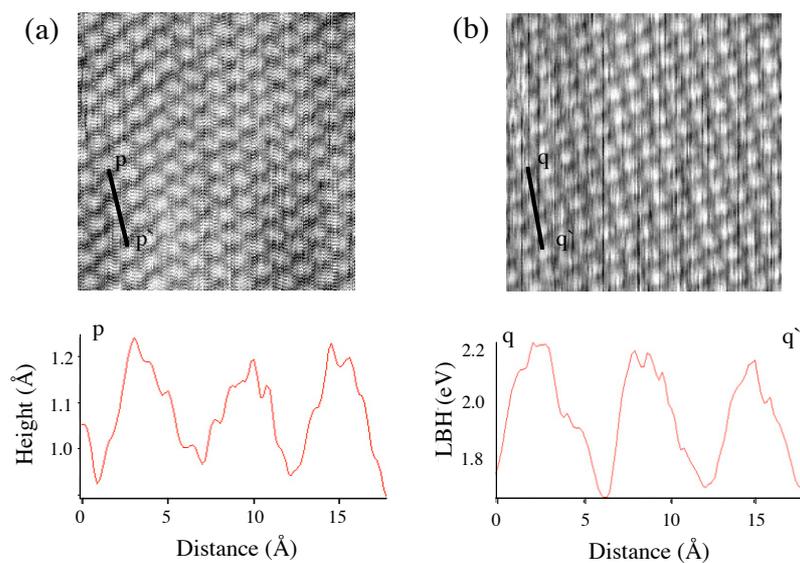


図 4-4-8 2x2 領域の(a)STM 像及び(b)バリアハイト像  
測定範囲 60Å×60Å

また、 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-Cs}$  を示す高被覆率表面の LEED 計測において、表面構造は時間とともに $(2\times 2)$ へと変化していくことが確認されたことから、 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-Cs}$  や、 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30\text{-Cs}$  構造は熱的に不安定であることがわかった。以上のことから、 $(2\times 2)\text{-Cs}$  構造において、Cs-基板間の結合が特に強くなることが示された。強い Cs-Pt 間結合にともない、基板側への電荷移動が大きくなっていることが予想されるが、その結果 $(2\times 2)\text{-Cs}$  構造が支配的な表面で巨視的仕事関数は最小値をとるものであると考えられる。

**(b) Si(111)**

図 4-4-9 に低被覆率側で計測された STM 及びバリアイト像を示す。仕事関数低下量はそれぞれ(a)0.25, (b)0.5, (c)0.75(eV)である。さらなる高被覆率において表面はディスオーダーになることがわかった。このときの STM 像の例を図 4-4-10 に示す。Pt(111)の場合と異なり Si(111)上では Cs の単原子層は秩序構造を形成しないことがわかった。

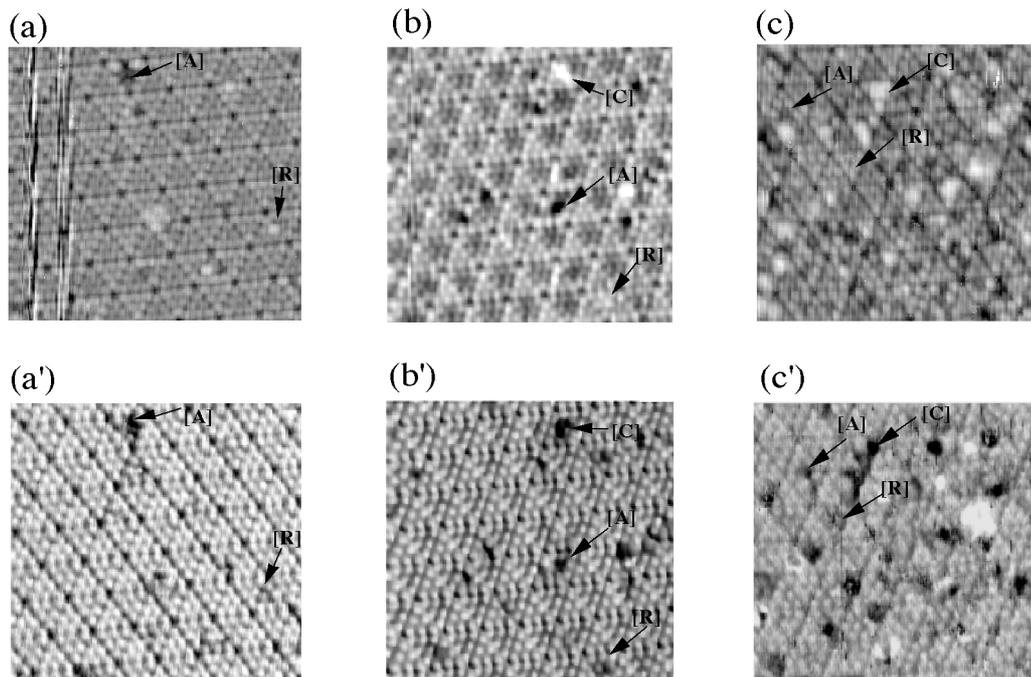


図 4-4-9 低被覆率領域の Cs/Si(111)の STM 像 (上) 及びバリアイト像 (下)

仕事関数低下量 : (a)0.25eV, (b)0.5eV, (c)0.7eV

測定範囲 : 180Å×180Å

[A] アドアトム吸着

[R] レストアトム吸着

[C] クラスター状吸着

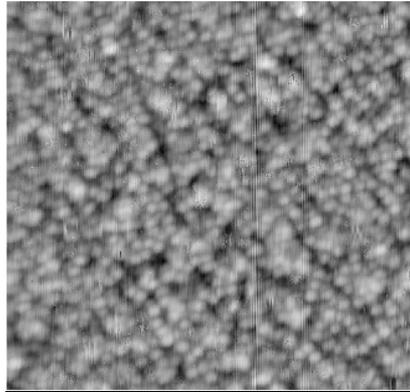


図 4-4-10 Cs/Si(111)高被覆率表面の STM 像

仕事関数低下量： 2 eV 測定範囲： 180 Å × 180 Å

ここでは、低被覆率表面で観察された Cs 吸着構造について述べる。Si(111)上の Cs の初期吸着構造として (1) クラスター状吸着、(2) アダトムへの吸着、(3) レストアトムへの吸着の三種類の吸着形態が確認された。それぞれの吸着形態の分布を図 4-4-9 内に示す。吸着初期段階でアダトム吸着及びレストアトム吸着が多く、被覆率の増加とともにクラスター吸着が増加していることがわかった。以下にそれぞれの吸着形態とそのバリアハイトについて詳しく述べる。

(1) アダトムへの吸着

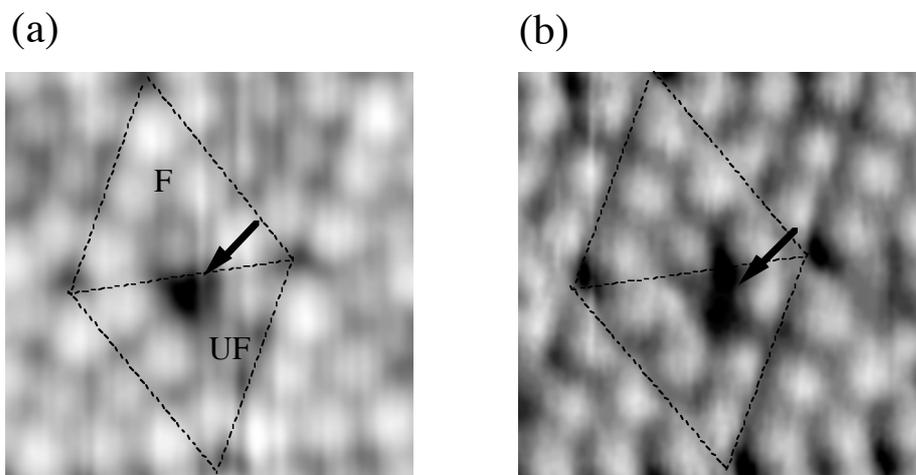


図 4-4-11 アダトム吸着が起こったユニットセルの(a)STM 像及び(b)バリアハイト像 測定範囲:  $60\text{\AA} \times 60\text{\AA}$

図 4-4-9 に A で表した矢印がアダトム吸着の起こったユニットセルを示す。アダトム吸着は低 Cs 被覆表面から、とくに unfolded half でみられる。STM では点欠陥のように観察されるが、同位置でバリアハイトの十分な低下が確認されることから点欠陥との区別が可能である。図 4-4-11 にアダトム吸着が起こったユニットセルの拡大図を示す。STM 像ではアダトムが欠損した見かけを示した。これはアダトムのダングリングボンドに Cs が吸着しこれをうめたことで、ダングリングボンドの表面順位がフェルミ順位付近から取り去られたためであると考えられる。また、アダトム吸着がおこっている unfolded half のその他のアダトムサイトの見かけの高さが通常の unfolded half 内のアダトムサイトに比べて  $0.5\text{\AA}$  程度高くなっていることが確認された。これは、Cs 吸着によりユニットセル内の電荷密度の再分配がおこっている可能性を示唆するものであり、アルカリ吸着による長距離電子状態変調効果の存在を示唆するものである。

一方バリアハイト像においては、Cs 吸着位置のみでバリアハイトが約  $1-1.5\text{eV}$  低下していることが確認された。これはこの位置における Cs 吸着により上向きの電気双極子が誘起されたためである。この場合、点欠陥の場合の幾何的な影響によるバリアハイト低下量である約  $0.3-0.4\text{eV}$  程度よりも大きなバリアハイト低下が確認された。しかしバリアハイトの低下量は 1 次元トンネルモデルの予測値である  $1.9\text{eV}$  よりも低い値を示した。また、STM で観察された電荷の再分配に対応するバリアハイト変調は観察されず、バリアハイトが低下している領域は吸着サイトに局所的であることがわかった。

吸着サイトに局所的で小さいバリアハイト変調は、Cs/Pt(111)と同様の傾向であった。

(2) レストアトムへの吸着

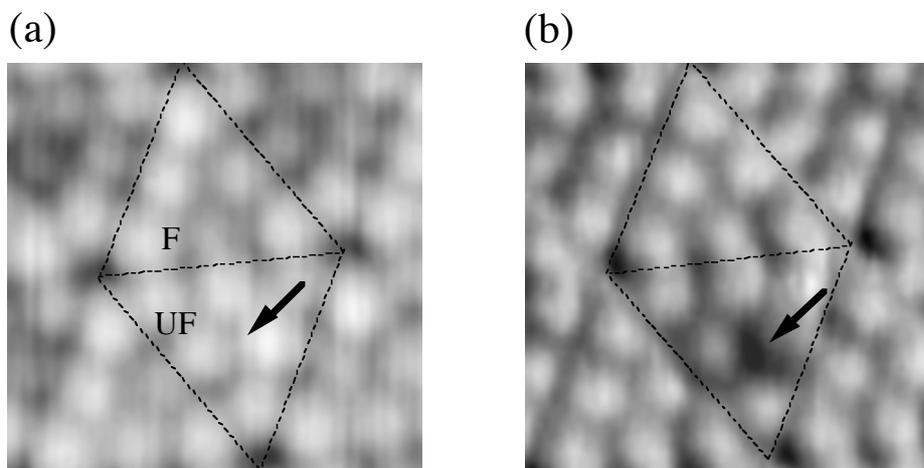


図 4-4-12 レストアトム吸着が起こったユニットセルの(a)STM 像及び(b)バリアハイト像

測定範囲：60Å×60Å

レストアトムへの Cs 吸着は、バリアハイト計測により今回新たに確認されたものである。レストアトムへの Cs 吸着はアドアトム吸着と同様に吸着初期段階から **unfaulted half** で主に見られる。レストアトムへの吸着が起こったと思われるユニットセルの STM 及びバリアハイト像を図に示す。レストアトムは通常 STM でプローブされないため、レストアトムへの吸着は STM において直接確認されない。しかし、アドアトム吸着の場合と同様に、吸着が起こったと思われるユニットセル内のアドアトムサイトでのみかけの高さが 0.5Å 程度増加していることがわかった。一方、対応するバリアハイト像では、アドアトムとアドアトムの間、すなわちレストアトム位置でバリアハイトが減少していることがわかる。

以上のことからこの場合 Cs はレストアトムのダングリングボンドに吸着し、上向きの電気双極子が誘起されたものと結論される。しかしこの場合においてもバリアハイトの減少量は 1eV 程度と、1次元矩形モデルの予想よりも小さく計測された。また、長距離の状態密度変調に対応するバリアハイト変調は確認されなかった。この傾向はアドアトム吸着の場合と同様であった。

このようにバリアハイト像計測は、Cs 吸着位置の同定に大変有効であるといえる。

(3) クラスター状吸着

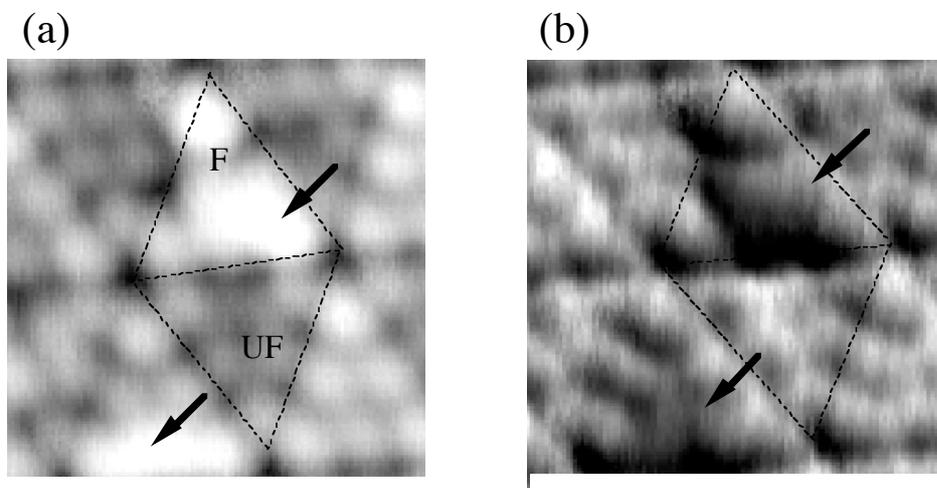


図 4-4-13 クラスター吸着が起こったユニットセルの(a)STM 像及び(b)バリアハイト像

測定範囲：60Å×60Å

クラスター状の吸着は比較的高被覆率領域で多く見られ、主に folded half に形成されることがわかった。クラスター径は以前の報告 [79, 80] とほぼ一致するものであり、主にトライマーからなるものであると考えられる。図に、クラスター状吸着 Cs の STM 像及びバリアハイト像を示す。Cs クラスターは STM 像では高さ約 1.5Å、直径約 15Å の突起として観察された。このことは Cs クラスターは、アダトムやレストアトムに吸着した Cs と異なり金属的な電子状態をもつことを示唆する。これはいくつかの Cs が集まることで Cs 同士の結合が強まり、基板との結合が弱まったためであると考えられる。この場合、アダトム吸着やレストアトム吸着の周辺で見られた電子状態の変調は観察されなかった。このことも基板との結合の弱화를反映しているものと考えられる。

対応するバリアハイト像では、突起の位置のみでバリアハイトの低下が観察された。バリアハイトの低下量は約 1.5eV であり、1次元モデルで予想されるバリアハイト低下量よりも低い値であったが、その他の吸着に比べてバリアハイトの低下量は最大であった。

以上に述べた 3 種の吸着形態において、吸着サイトでのバリアハイト低下は何れも矩形障壁モデルの予想値よりも低いことがわかった。また、バリアハイトが変調を受ける領域は Cs 吸着サイトに限定されていることがわかった。この傾向は Cs/Pt(111)の場合と同様であった。

### C3. I-z 計測によるバリアハイトの定量的計測

上記の Pt(111)及び Si(111)の Cs 低被覆表面の距離変調法によるバリアハイト計測で、Cs 吸着位置におけるバリアハイト変調は、吸着位置で局所的であり、さらにバリアハイトの低下量は1次元モデルのそれよりも小さな値であった。このことは、微量のアルカリ元素吸着が及ぼす劇的な表面化学反応性の改質や大幅な仕事関数減少と矛盾するように思われる。

バリアハイト像計測では、特に Cs 吸着サイトでの、相対的バリアハイト変化に着目した計測を行ったが、吸着サイト内外のバリアハイトの絶対値には着目しなかった。これは距離変調法により計測されるバリアハイトの定量性の問題による。しかし、しばしば、距離変調法による Cs 吸着表面のバリアハイト像計測において、Cs 吸着サイト以外の領域のバリアハイト値は清浄表面のそれよりも低く観察された。これは Cs 吸着による長距離の仕事関数変調の存在を示唆するが、距離変調法のみからこれを定量的に議論することは困難であった。

ここではバリアハイトと仕事関数との関係をより定量的に明らかにするために、それぞれの Cs 吸着表面において、より定量性の高い I-z 計測によるバリアハイトの定量計測を統計的に行った。とくに、Cs 吸着位置、及び Cs 吸着位置以外でのバリアハイトに着目して計測を行った。以下に Pt(111)及び Si(111)で計測された結果の詳細を述べる。

#### (a) Pt(111)

直視的工作関数低下量がそれぞれ-1.2eV, -2.1eV, -3.5eV, -4.5eV の各表面の任意の約50点において I-z 計測を行い、バリアハイトのヒストグラムを得た。この結果を図 4-4-14 に示す。

I-z 計測は原子分解能を有する探針を用いて行なわれた。統計的に正確なバリアハイト分布を得るために、測定範囲は、原子分解能が得られる範囲で十分広くとり、測定はステップ等の影響の少ない広いテラスで行った。それぞれの表面における I-z 計測と同時に取得された表面の STM 像の一例を図 4-4-15 に示す。図中の白い点で示された位置において I-z 測定を行ったものである。このような測定を表面の数箇所において行ったものである。得られた I-z 計測結果は、Cs 吸着サイト上及び Cs 吸着サイトから十分離れた清浄領域での情報をまんべんなく含むものであることがわかる。

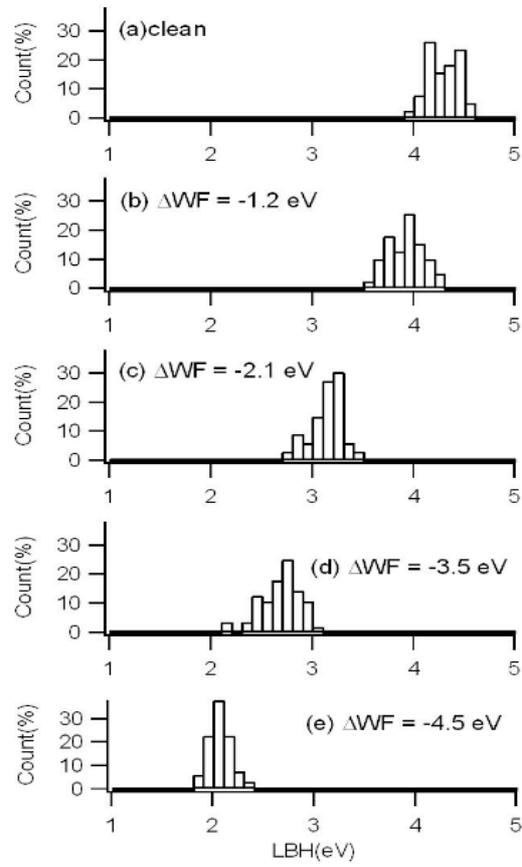


図 4-4-14 I-z 計測による Cs/Pt(111)の バリアハイトヒストグラム

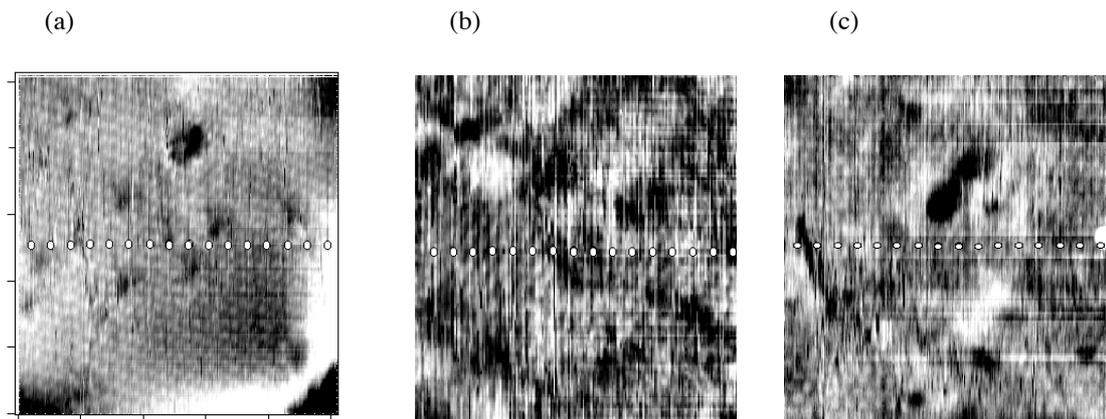


図 4-4-15 I-z 計測時の表面例

(a)  $\Delta WF = -1.2$  (eV), (b)  $\Delta WF = -2.1$  (eV), (3)  $\Delta WF = -3.5$  (eV),

図 4-4-14 から、Cs 吸着表面のバリアハイト分布は単一のピークを持ち、Cs 被覆率の増加と共にバリアハイトは低いほうへ連続的にシフトすることがわかった。この分布について以下に考察する。

前述の通り、測定されたバリアハイトは、Cs 吸着サイト及び Cs 吸着サイトから十分離れた清浄領域の情報を含む。従って、得られたバリアハイト分布の全体的なシフトは、何れの被覆率においても、Cs 吸着サイト及び Cs 吸着サイト以外の清浄領域双方でバリアハイトが減少していることを示す。さらに、その減少量は Cs 被覆率に依存するといえる。また、Cs 吸着サイト以外の清浄領域のバリアハイトも減少している事実は、Cs 吸着による長距離の仕事関数変調の存在を示唆するものである。

また、距離変調法による計測から、Cs 吸着位置においてバリアハイトは相対的に約 0.5-1 (eV)減少することが観察されているが、これはバリアハイトヒストグラムの分布幅に表われているといえる。

さらに、各 Cs 被覆表面でのバリアハイト分布の平均値と巨視的工作関数との間には線形な関係があることが明らかになった。図 4-4-16 に、バリアハイトの分布を巨視的工作関数減少量の関数として表示したグラフを示す。バリアハイトの平均値の減少量( $\Delta \Phi_{BH}$ )と巨視的工作関数減少量 ( $\Delta \Phi_{macro}$ )の間には、

$$\Delta \Phi_{BH} = \frac{\Delta \Phi_{macro}}{2} \dots (4-4-1)$$

の線形関係が成り立っていることがわかった。これは、1次元矩形障壁モデルにおけるバリアハイトと巨視的工作関数との関係と同一である。即ちここで、巨視的工作関数と表面バリアハイト分布の平均値との間に線形関係があり、それは1次元矩形障壁モデルで説明できることが明らかになった。

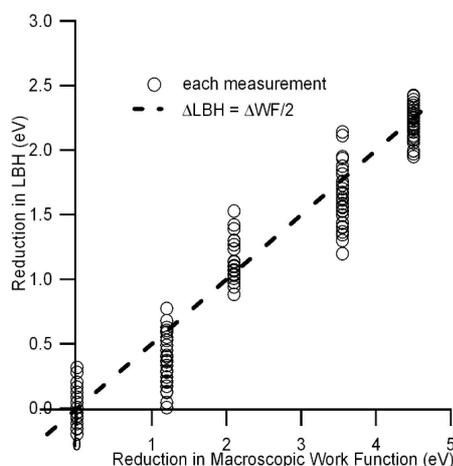


図 4-4-16 バリアハイト分布と巨視的工作関数との関係

**(b)Si(111)**

Cs/Pt(111)と同様の計測を Si(111)についても行った。仕事関数低下量が、それぞれ 0.9、1.8、2.3、2.8 eV である Cs 吸着表面において計測されたバリアハイト分布のヒストグラムを図 4-4-17 に示す。Si の場合においても、バリアハイト分布は単一ピークを持ち、Cs 吸着量とともに表面のバリアハイト分布は連続的に低下していく傾向が観察された。さらに、バリアハイト分布と巨視的仕事関数低下量との関係(図 4-4-18)も Pt(111)の場合と同様に、式 4-4-1 に従う傾向を示すことがわかった。

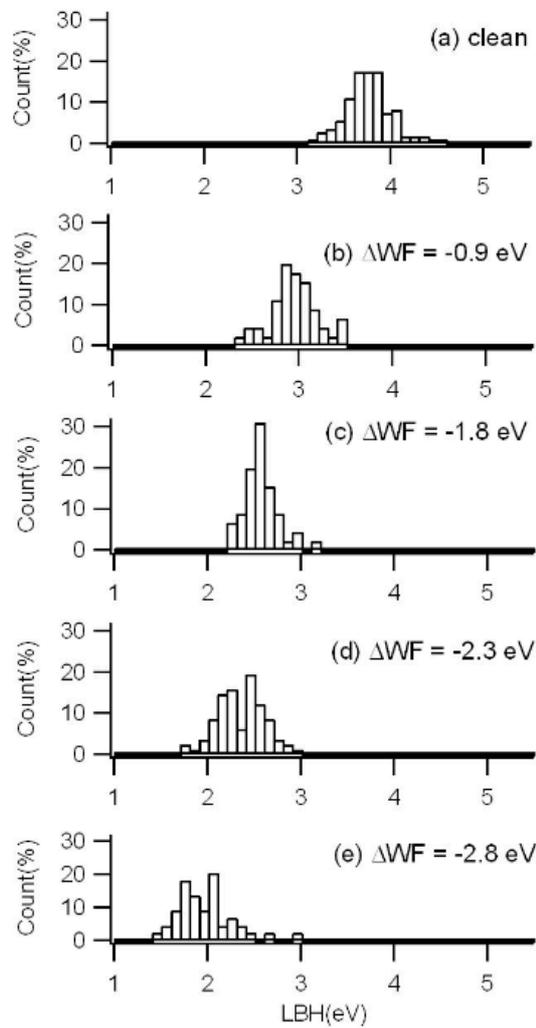


図 4-4-17 Cs/Si(111)のバリアハイト分布ヒストグラム

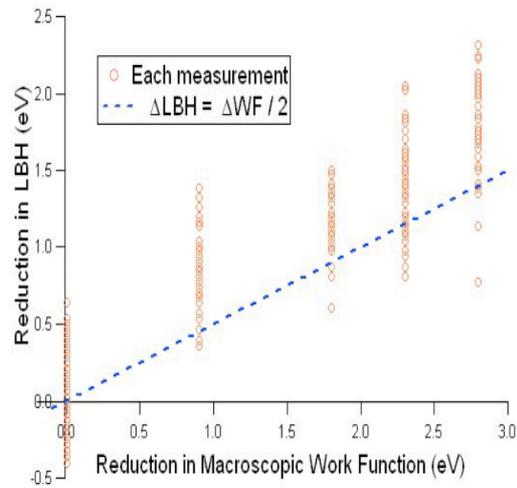


図 4-4-18 バリアハイト分布と巨視的仕事関数

以下に、以上の観察結果から Cs 吸着による微視的仕事関数低減機構について考察する。

アルカリ吸着による仕事関数低減機構は主にアルカリ吸着サイトに形成される電気双極子の電場によるものと考えられる。ここでは、図 4-4-19 に示すジェリウム上の Na 原子吸着による、吸着サイト周辺の電場変化の計算結果 [72] をもとに、定性的な議論を行う。黒点で示された位置に Na 原子があり、矢印で示された位置がジェリウム端（表面）である。z の値が大きい側が真空側を示す。縦軸は電子のポテンシャルの変化量を表す。

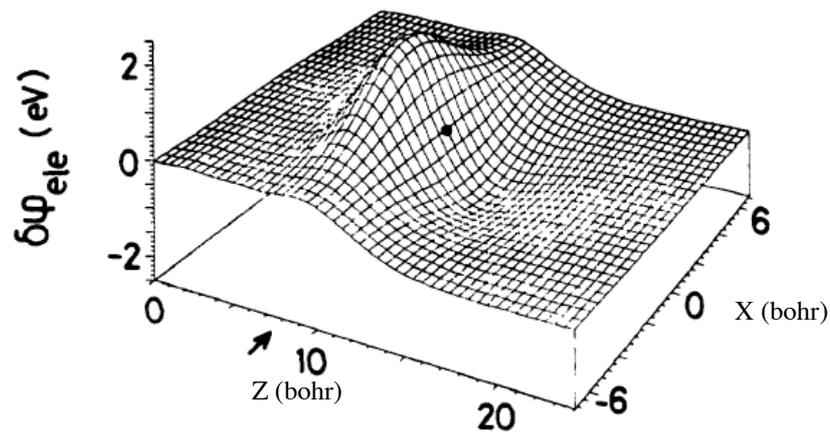


図 4-4-19 Na 吸着サイト付近の電場変化

このポテンシャル分布は、アルカリ吸着による吸着サイト周辺の電荷密度の再分配に起因するものである。アルカリ吸着サイトにおける電荷密度の変調を図 4-4-20 にしめす。

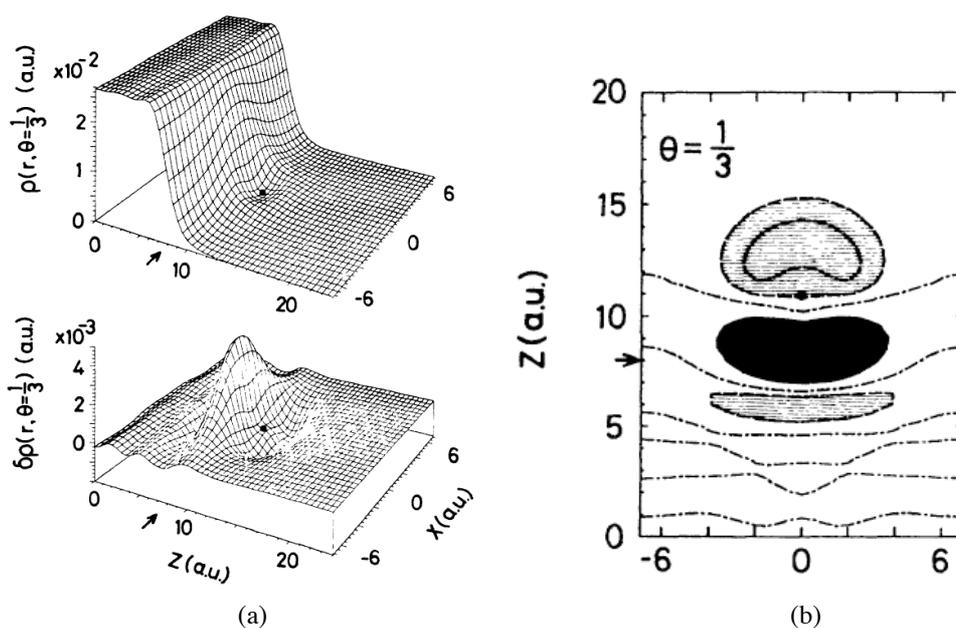


図 4-4-20 アルカリ吸着サイト付近の電荷密度変化

(a)上段：アルカリ原子（黒点）付近の電荷密度 下段：アルカリ原子付近の電荷密度変化

(b)アルカリ原子付近の電荷密度変化：斜線の領域は電荷密度の減少を示し、黒塗りの領域は電荷密度の増加を示す。電荷密度はアルカリ原子上の真空側と固体内の表面近傍から結合領域に集まる様子がわかる。

図 4-4-20 からアルカリ吸着により、アルカリ原子と表面間の結合領域に電子が集中し、一方アルカリ原子の真空側では電荷密度が減少の様子がわかる。図 4-4-19 は図 4-4-20 で示した電荷密度の変化による静電ポテンシャルの変化である。この電気双極子電場は金属の自由電子による遮蔽を受けるため、固体内部では電位の変調はほとんどない。表面においても、電荷密度変調は遮蔽効果により局所的に留まるため、これによるポテンシャルの変調も局所的である。一方、固体外部の真空側ではほぼ一律なポテンシャル低下が確認される。この結果、巨視的仕事関数が減少するといえる。

アルカリ吸着サイト付近の表面近傍の電荷欠乏領域では局所的に静電ポテンシャルが低くなっている。これは、アルカリ吸着位置での電気双極子による局所的な表面近傍での真空準位の低下、即ち微視的仕事関数の減少を示すものである。これはバリアハイト像で確認された局所的なバリアハイト変調に対応するものであることが考えられる。

一方、図 4-4-19 では、アルカリ吸着サイト付近の電荷密度の変調領域から離れた位置においても表面近傍及び真空側でポテンシャルが低下していることがわかる。これは表面全体での微視的及び巨視的仕事関数低下を意味する。ただし、文献 [72] の計算では、アルカリ原子は面内に周期的に配置されているので、図 4-4-19 からは、微視的仕事関数変調の変調距離は最低 6(bohr)程度であるということのみわかる。今回の実験から結論されるバリアハイトの

非局所的変調距離は、計測した最低被覆表面（仕事関数低下量-1 eV 程度、被覆率約 0.05）の平均原子間距離の 1/2 である、9 Å 程度と見積もられる。ただし、これはバリアハイト計測結果により、吸着サイトに同心円的な変調ではなかった。従って図 4-4-19 での、真空側での一様なポテンシャル低下が、今回観察されたバリアハイトの非局所的変調の原因である可能性が高い。

また、アルカリ吸着量とともに、表面の累積的な電気双極子量が増えるため、固体外部の静電ポテンシャルは連続的に低下するものであると考えられる。このことがバリアハイト分布の連続的減少として観察されたものであると考えられる。このような、アルカリ元素被覆率の増加に伴う吸着サイト内外での連続的な微視的仕事関数低下は PAX による報告例が存在する [81] が、現段階では十分な理論的研究例はない。今後より詳細な理論的研究が望まれる。

今回 Si(111)においても Pt(111)と同様のバリアハイト変調が観察された。これは Si(111)が金属的な表面準位を持つため、電場の遮蔽の効果が Pt(111)と同様に表われていることを示唆するものである。

また、図 4-4-19 からわかるように、STM における一般的な探針試料間距離において真空準位はほぼ一様になっていると考えられる。しかし、トンネルバリアは、探針位置から表面側での真空準位の平均的な値に依存するため、バリアハイト計測により表面近傍の真空準位分布、即ち微視的仕事関数分布が観察可能であったものであると考えられる。従って今回の実験結果は、バリアハイト計測による微視的仕事関数評価の能力を証明するものであるといえる。

## D まとめ

Cs 吸着 Pt(111)及び Si(111)表面のバリアハイト計測により以下のことが明らかとなった。

### ・ Pt(111)上の Cs の吸着形態

- (1) 低被覆率表面では Cs は主にトライマーを形成して吸着する。吸着サイト周辺でフリーデル振動様の電荷密度の振動が見られたことから、Cs はイオンのように吸着しており、電気双極子が形成しているものと考えられる。
- (2) Pt(111)上の Cs は低被覆率からアイランド形成が始まる。
- (3) 被覆率 1 ML では、テラスにバリアハイトの低い安定な(2x2)-Cs アイランドが形成され、仕事関数は極小となる
- (4) (2x2)-Cs アイランドは高い熱的安定性を示し、大きな表面凹凸が観察された。この構造において Cs は Pt(111)と比較付き強く結合しているものと考えられる。この強い結合に伴い電荷の移動量が大きくなり、電気双極子電場が強くなった結果、この構造において巨視的な仕事関数が極小値をとるものと考えられる
- (5)  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  及び  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30$  は熱的に不安定であり、室温で数時間で(2x2)に変化した。これらの構造では Cs-Pt 間結合は弱く、電荷移動が不十分であるため電気双極子電場が弱まった結果仕事関数がわずかに上昇するものと考えられる。

### ・ Si(111)上の Cs 吸着形態

- (6) Si(111)上では Cs は秩序構造をつくらない。
- (7) Si(111)上の Cs 吸着構造はアダトムへの吸着、レストアトムへの吸着、クラスター状吸着の 3 タイプに分類できた。Cs 吸着位置の同定にバリアハイト計測は非常に有効であった
- (8) アダトム吸着及びレストアトム吸着が起こったユニットセル内のその他のアダトムダングリリングボンドの状態密度が増加した。Cs 吸着による長距離の電子構造の変調の存在を示唆する。

・吸着サイト内外でのバリアハイト低下

- (9) Pt(111)及び Si(111)において、バリアハイト像計測により Cs 吸着位置で局所的なバリアハイトの低下が確認されたが、その減少量は1次元モデルで予想されたものよりも小さかった。さらに吸着サイト周辺において、電気双極子電場により予想される広範囲の同心円状のバリアハイト変調は観察されなかった。
- (10) Cs 吸着表面のバリアハイトのヒストグラムは単一ピークを持ち、巨視的仕事関数減少とともに連続的な分布のシフトが確認された。このことから、Cs の存在により表面全体の微視的仕事関数が低下していることがわかった。
- (11) 表面のバリアハイト分布の中心値の減少量は巨視的仕事関数低下量の 1/2 であった。これは巨視的仕事関数と表面の微視的仕事関数分布との密接な関係を示唆する。
- (12) (8)-(10)の観察結果は、電気双極子電場による吸着サイト周辺の静電ポテンシャル変化を反映したものであることが予想されるが、このメカニズムの詳細な理解には至らなかった。
- (13) Cs 吸着時の Si(111)と Pt(111)のバリアハイトの振る舞いは同じ傾向を示した。両表面の電子状態は大きく異なるが、同じ仕事関数低減機構の存在が示唆された。

## 第五章 STM-超音速分子線複合装置を用いた

### 表面単原子層物性計測



本章では、STM-超音速分子線複合装置による、総合的な表面単原子層物性研究について述べる。ここでは、超音速分子線散乱法による巨視的化学反应計測と、STM による微視的表面構造及び仕事関数計測を相補的に用いることで、仕事関数と表面化学反应との関係を巨視的及び微視的立場から明らかにしていくことを目的とする。

本複合装置を用いた研究の第一段階として、Pt(111)面上の  $\text{CH}_4$  分子の解離吸着反応に着目した。5-1 では、超音速  $\text{CH}_4$  分子線の Pt(111)面上での解離吸着反応過程の分子線による計測と、反応前後の表面の STM/バリアハイト計測により、化学反应と微視的仕事関数との関係について検討した。

また、5-2 では、反応前後の表面の He 原子線散乱により、 $\text{CH}_4$  分子の解離生成物が表面全体の微視的仕事関数に及ぼす影響を検討した。

## 5-1 超音速 CH<sub>4</sub>分子線の解離吸着反応過程の計測

### A 緒言

化学反応の研究において、反応中は言うに及ばず、反応前後の表面変化の観察が重要である。特に、反応分子の入射状態が厳密に定義された超音速分子線による表面反応について、STMにより反応前後の表面の微視的構造及び仕事関数を *in-situ* 計測することは、気体-表面反応の理解、及び微視的仕事関数と反応との関係の理解に大変有効である。

本節では、比較的良好に研究されている系である、Pt(111)上の超音速 CH<sub>4</sub> 分子線の解離吸着反応に着目する。CH<sub>4</sub> 分子の解離吸着反応は活性化過程であることが知られており、気体表面反応のモデル系として永く研究がなされてきた [82-86]。また、反応にともない、CH<sub>4</sub> 分子の解離生成物が表面に形成され、表面の仕事関数が低下することが知られている [82]。

本節では、新たに開発した STM-超音速分子線複合装置を用いた表面化学反応研究の第一段階として、Pt(111)表面での超音速 CH<sub>4</sub> 分子線の解離吸着反応過程を He 原子線による TEAS 計測及び STM/バリアイト計測により相補的に調べた。特に、解離吸着反応に及ぼす CH<sub>4</sub> 分子の入射エネルギーの影響と、解離生成物形成による表面仕事関数減少の影響とに着目した計測を行った。

また、本実験では、本複合装置の分子線部、STM 部がそれぞれ適切に動作することを確認することも目標となる。

## B 実験

実験は新たに開発した STM-超音速分子線複合装置を用いて行った。用いた Pt(111)表面は MaTeck 社製、純度 99.99%、面精度  $0.4^\circ$  の単結晶表面を用い、前章で述べた手法により表面を清浄化した。表面清浄性の確認は、LEED/AES、及び He 原子線の散乱強度角度分布計測により行った。

CH<sub>4</sub>分子線は He との希釈 (CH<sub>4</sub> : He = 1 : 9)、及びノズル温度を 800K とすることで、並進エネルギーを 530meV に制御した。CH<sub>4</sub>分子線の解離吸着反応には、表面垂直方向の速度成分に対応するエネルギー  $E_{\perp}$  が主に寄与することが知られている [74-78]。ここでは、並進エネルギーを 530meV の CH<sub>4</sub>分子線の入射角度を  $45^\circ$ 、及び  $90^\circ$  に制御することで、 $E_{\perp}$  をそれぞれ 265meV、及び 530meV に制御した場合の反応を検討した。過去に報告されている CH<sub>4</sub>分子線の Pt(111)上での解離吸着反応の活性化障壁は約 200meV であるので [82, 83]、双方の場合において CH<sub>4</sub>分子は Pt(111)表面に解離吸着することができると考えられる。

CH<sub>4</sub>分子線照射中の基板温度は 1000K とした。この基板温度において、CH<sub>4</sub>分子の解離生成物は完全に脱水素化されて表面には単原子層グラファイト(MG)が形成されることが知られている (4-3 参照)。

MG 形成による表面形態変化の過程は、CH<sub>4</sub>分子線と同時に照射される希釈ガスである He 原子線の鏡面反射強度計測 (TEAS)によりモニターした。また、分子線照射後の表面を真空中で STM チェンバーへ搬送し、STM/バリアハイト計測を行い、MG の面内分布及び表面の微視的仕事関数を計測した。

## C 結果及び考察

### C-1. 清浄表面の He 原子線 / STM 計測

Pt(111)清浄表面からの He 原子線鏡面反射強度角度分布を図 5-1-1 に示す。このとき He 原子線の入射エネルギーは 65meV であり入射角度は 45° とした。ノズル温度及びノズル圧は図中に示した。このとき鏡面反射ピーク強度は入射分子線強度の 1/2 程度であった。本条件におけるデバイワラー因子は、 $2W=0.45$  である。(3-2-1)式より、本条件における理想的反射強度は、入射分子線強を  $I_0$  とすると、 $I=I_0 \cdot \exp(-2W)=0.64 \cdot I_0$  である。計測結果はこれに近い値を示した。理想値からのずれは、表面の有限なステップや欠陥密度によるものであることが考えられる。また、鏡面反射ピークの半値幅は約 1.7° と、十分小さい値であることがわかった。これらの観察結果により表面は十分に清浄かつ平坦であると考えることができる。

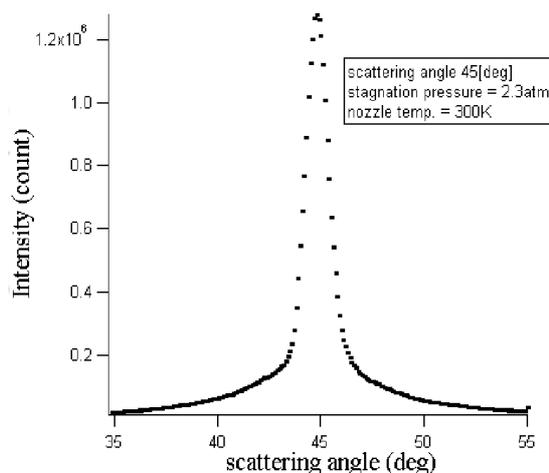


図 5-1-1 Pt(111)清浄表面からの He 原子線散乱強度角度分布

このような He 原子線回折スペクトルを示す表面において STM / バリアハイト計測を行った結果を図 5-1-2 に示す。測定範囲は 1500Å 四方である。全体的に不純物の少ない平坦な表面が確認された。平均のテラス幅は 5000Å 程度であった。また STM 像には分子線装置のターボポンプの振動に起因するノイズが見られ、原子分解能での計測は達成できなかったが、基板のステップは明瞭に確認された。一方バリアハイト像では、ステップで特徴的なバリアハイトの低下が確認されたことから、バリアハイト計測が適切に行えていることが確認された。

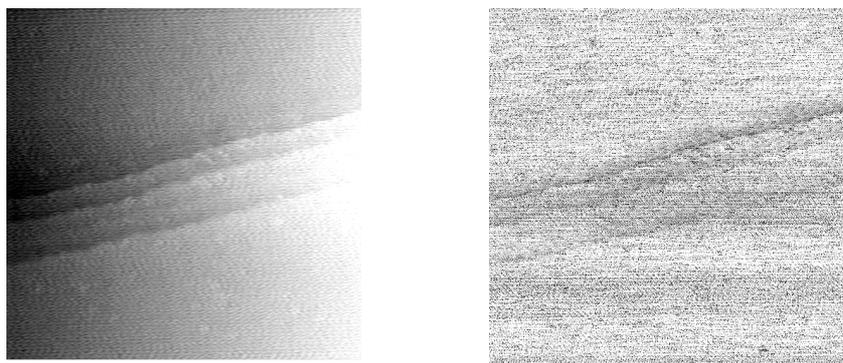


図 5-1-2 Pt(111)清浄面の STM/バリアハイト計測例

測定範囲 1500Å四方 試料バイアス=0.1V トンネル電流=1nA

## C-2. $E_{\perp} = 265\text{meV}$ の $\text{CH}_4$ 分子線の反応

清浄 Pt(111)表面を約 1000K に保ち、並進エネルギー530meV の  $\text{CH}_4$  分子線の照射を行った。分子線の入射角度は  $45^\circ$  とした。このとき表面垂直方向のエネルギーは 265meV である。これは反応の活性化障壁（約 200meV）より大きなエネルギーであるため、 $\text{CH}_4$  分子は Pt(111)面上で解離吸着し、表面には MG が形成されると考えられる。

図 5-1-3 に、 $\text{CH}_4$  分子照射に伴う He 原子線の鏡面反射強度の時間変化を示す。 $\text{CH}_4$  分子線照射と同時に He 原子線鏡面反射強度が急激に減少した。これは  $\text{CH}_4$  分子の解離吸着に伴って表面に解離生成物である単原子層グラファイトが形成され、表面平坦性が失われたためであると考えられる。このとき He 原子線鏡面反射強度の変化は、反応初期の急激な減少後すぐに緩やかになり、約 10000 秒後にはほぼ不変となった。これは、表面形態がほぼ一定の状態に留まっていることを示唆する。この間の  $\text{CH}_4$  分子の暴露量は約 7500L に相当する。

10000 秒分子線照射後の表面における He 原子線鏡面反射強度の、清浄面からの反射強度に対する割合( $I/I_0$ )は、約 0.25 であった。表面が完全散漫散乱体で覆われた場合  $I/I_0$  値は 0.001 以下になることが知られている [43] ため、今回の  $\text{CH}_4$  分子線照射においては表面が完全に解離生成物で覆われていない状態で表面変化がなくなったことが予想される。ただし、TEAS 計測のみからは、表面の状態を決定することは困難である。

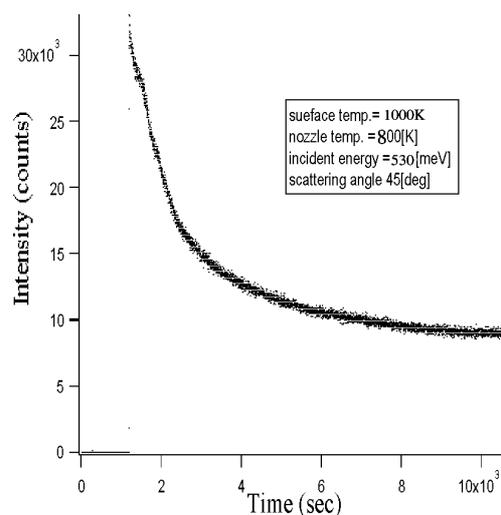


図 5-1-3 CH<sub>4</sub> 分子線照射に伴う He 鏡面反射強度の時間変化

CH<sub>4</sub>分子線を約 10000 秒照射した後の表面の LEED 像を図 5-1-4 に示す。Pt(111)に起因する回折点のほかに、基板に対して様々に配向した単原子層グラファイトに起因する円環状の回折パターンが確認された。また AES スペクトルには炭素のオージエピーク (273eV) が観察された。これらにより表面に単原子層グラファイトが形成されていることが確認された。

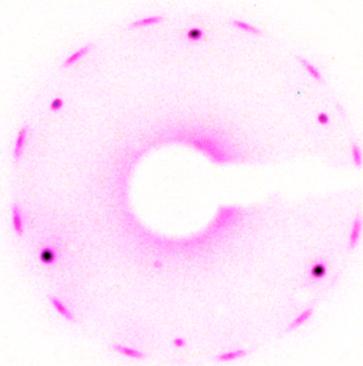


図 5-1-4 CH<sub>4</sub> 分子線照射後の表面の LEED 像

次にこの表面の STM/バリアイト計測を行った。この結果、単原子層グラファイトのアイランドが低密度で分布していることが確認された。観察された MG のアイランドの STM/バリアイト像の一例を図 5-1-5 (a) に示す。測定範囲は 2800 Å 四方である。STM 像中の矢印にて単原子層グラファイトと思われる領域を示した。STM 像においては、MG アイランドと Pt(111)テラスとの間に明確なコントラストは確認されなかった。MG アイランドの幾何的な高さは当然テラスよりも高くなっているものと考えられるが、MG 領域

でのトンネル確率は Pt(111)よりも小さいため、STM 像では差異が相殺され、明瞭なコントラストが確認できなかったものと考えられる。一方、対応する LBH 像においては、MG アイランドのバリアハイトの値が減少していることがわかった。これは単原子層グラファイトの仕事関数が Pt(111)面のそれに対して低いことを反映するものである。バリアハイト計測においても、振動に起因するノイズにより原子像を得ることは達成されなかったが、バリアハイトのコントラストから単原子層グラファイトのアイランドを明瞭に同定することができた。

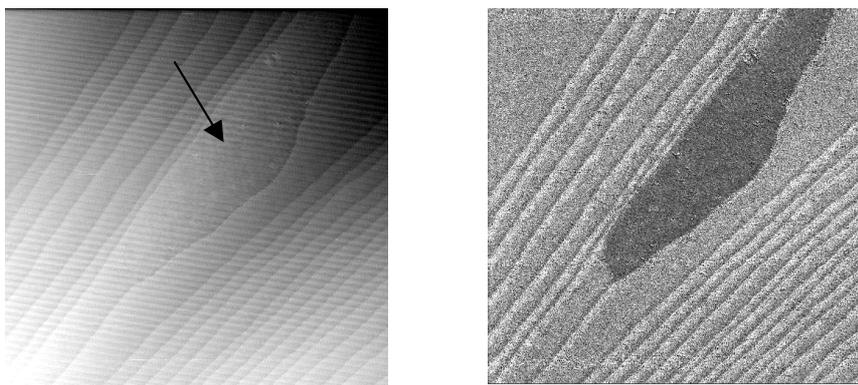


図 5-1-5 (a) 単原子層グラファイトのアイランドの STM/バリアハイト像

測定範囲 2800Å 四方

MG のアイランドの分布の様子を図 5-1-5(b)の広範囲のバリアハイト像により示す。測定範囲は  $1\mu\text{m}$  四方である。矢印で示したバリアハイトの低い領域が単原子層グラファイトのアイランドであり、表面の大部分では清浄領域が露出していることがわかる。

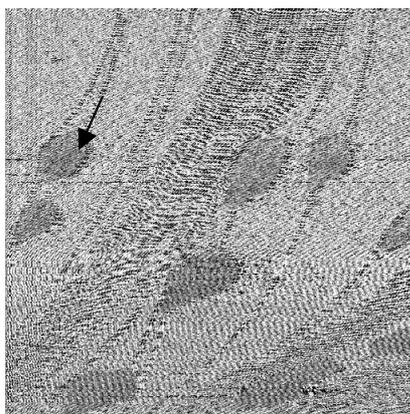


図 5-1-5(b) 広範囲のバリアハイト像 測定範囲  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$

さらに、同様の条件で 20 時間  $\text{CH}_4$  分子線を照射した表面の STM 計測の結果、ほぼ同様の表面が観察された [87]。このときの  $\text{CH}_4$  分子線の暴露量は約 55000L である。暴露量の増加によっても表面形態はこれ以上変化しないことが確認された。

このように、 $E_{\perp}=265\text{meV}$  の  $\text{CH}_4$  分子線の照射にともない、微量の解離生成物の形成後、表面形態が変化しなくなったことが超音速分子線及び STM により確認された。このことから  $\text{CH}_4$  分子の解離吸着反応に関して次の事柄が考察される。

He 原子線の等角反射強度の時間変化が一定となったことは、一般的には次の二つの要因によるものであることが考えられる。

- 1) 吸着物の散乱断面積が重複し、表面の単位面積全体をカバーしているため。  
この場合、表面形態は変化するが、He の等角反射強度は変化しない。
- 2) 解離吸着反応が抑制されたため、表面形態変化がなくなった。

1) について、通常の吸着物の散乱断面積である  $100\text{\AA}^2$  を考慮しても、アイランドの密度が十分に低い場合アイランドの散乱断面積が表面全体を覆い尽くすことは不可能であると考えられる。このため、ここでは 2) のように、何らかの理由で解離反応が抑制されたものとするのが妥当である。反応の抑制の原因としては、

- (a) 解離吸着サイトのブロッキング
- (b) 仕事関数の減少による表面全体の活性化障壁の増大

が主に考えられる。(a) について、STM 像から、表面の大部分は Pt(111) のテラス及びステップが露出していることがわかる。したがって、解離吸着反応の阻害は、解離吸着サイトのブロッキングによるものではないことが考えられる。したがって今回  $\text{CH}_4$  分子の解離反応が抑制されたことは、仕事関数の低下に起因する活性化障壁の増大の結果であると考えられる。さらに、反応後の表面では十分に清浄表面が露出していたことから、解離吸着物の存在により、清浄領域の電子状態も変調され、活性化障壁が上昇している可能性が考えられる。このメカニズムについて以下に簡単に説明する。

$\text{CH}_4$  の解離生成物である炭素系化合物は低い仕事関数を有するため、高仕事関数の Pt(111) 表面に  $\text{CH}_4$  分子が解離吸着すると表面の仕事関数が減少することが知られている [82]。仕事関数が減少すると電子の束縛が緩くなり、表面では電子の波動関数の真空側への減衰が緩やかになる [77]。即ち、ある等電荷密度面の真空側への染み出し距離が大きくなる。分子と表面の斥力相互作用は等電荷密度面により決定されるため、仕事関数が低下し電荷密度面の染み出し距離が大きくなった表面において分子-表面の斥力相互作用、いわゆる「衝突」は表面からより遠方でおこるようになる [88]。この結果、解離反応の活性化障壁が上昇するが、これを、気体-表面相互作用のポテンシャルダイアグラムにより模式的に示す。

解離吸着を伴う気体-表面の相互作用は通常図 5-1-6 に示すような、気体状態-表面のポテンシャル（物理吸着ポテンシャル）及び、解離状態と表面とのポテンシャル（化学吸着ポテンシャル）により表される。このポテンシャルダイアグラムにおいて、化学吸着ポテンシャルと物理吸着ポテンシャルの交点のエネルギー位置が解離反応の活性化障壁である。

仕事関数が低下し、等電荷密度面の真空側へのシフトがおこると、主にこれによって規定されている物理吸着ポテンシャルが真空側へシフトする。このシフトの結果、分子-表面間のポテンシャルと解離状態のポテンシャルとの交点が表面から遠い位置に移動し、実効的な活性化障壁が高くなる。このような仕事関数低下による解離反応阻害のモデルは主に水素のような軽い分子の反応をよく説明する [88]。これは軽い分子ほどパウリ反発の影響を大きく反映するためである。CH<sub>4</sub> のような重い分子の反応に本モデルが適用できるかどうかは厳密には明らかではないが、いくつかの CH<sub>4</sub> 分子の反応研究例において本モデルによる定性的な説明がなされている [82]。これは CH<sub>4</sub> 分子が比較的不活性であり、解離吸着過程に寄与するパウリ反発の影響が大きいためであると考えられる。

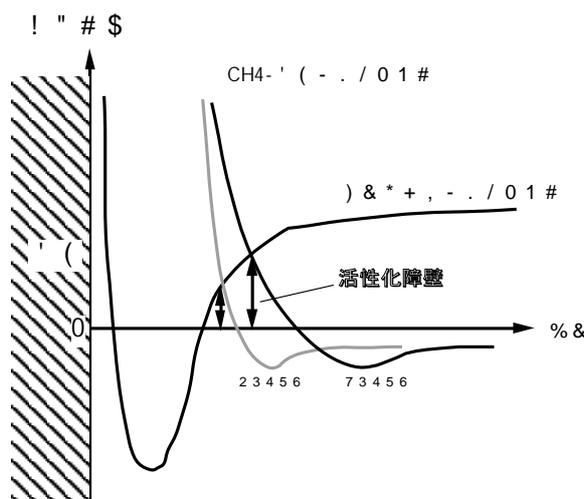


図 5-1-6 仕事関数の減少による活性化障壁の上昇の模式図

さらに、今回観察された清浄領域が十分露出した表面で反応の阻害が確認されたことから、解離生成物の存在により、清浄表面部の仕事関数が変調され、活性化障壁が変化したものと考えられる。CH<sub>4</sub> 分子の Pt(111)表面での解離吸着反応の活性化エネルギーは約 200meV であるため、今回の 265meV の CH<sub>4</sub> 分子線照射初期において CH<sub>4</sub> は解離し、表面には解離生成物が形成され得る。しかしある程度反応が進むと解離生成物の存在により清浄表面部の仕事関数が低下し、活性化障壁が 265meV 以上に上昇した結果、CH<sub>4</sub> 分子の解離吸着反応が停止したものであると考えられる。

### C-3. $E_{\perp}=530\text{meV}$ の $\text{CH}_4$ 分子線の反応

次に、この活性化障壁より十分に大きな表面垂直方向の並進運動エネルギーを有する  $\text{CH}_4$  分子線を照射した場合の、反応後の表面形状を調べた。このとき入射分子線の条件（ノズル圧、ノズル温度、入射エネルギー）は前回と同様とし、表面に対して垂直に分子線を入射することで、表面垂直方向の運動成分のエネルギーは  $530\text{meV}$  とした。この場合表面変化を He 原子線によりモニターすることは不可能であるが、別の計測により同様の条件で  $\text{CH}_4$  分子線照射を行った後の表面における  $I/I_0$  は約 0.005 であることが確認された。従って C-2 の場合よりも十分に広い範囲が単原子層グラファイトにより被覆されていることが予想される。

分子線照射後の表面の LEED 像を図 5-1-7 に示す。 $E_{\perp}=265\text{meV}$  の  $\text{CH}_4$  分子線照射後の表面に比べて、MG に起因する回折点がよりシャープになっていることから、MG の基板に対する配向性が向上していることがわかる。このことから、大きなドメインを有する MG が形成されていることが予想される。

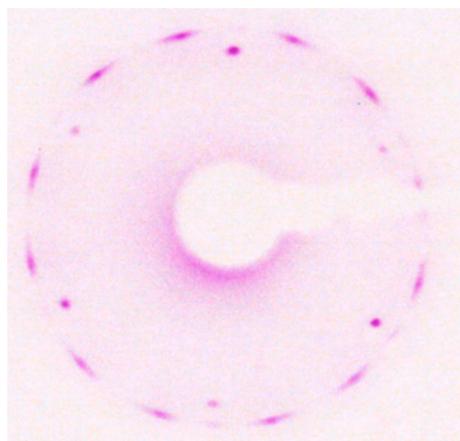


図 5-1-7  $E_{\perp}=530\text{meV}$  の分子線照射後の表面の LEED 像

図 5-1-8 に約 20 時間の  $\text{CH}_4$  分子線照射後の表面の STM/バリアハイト像を示す。STM/バリアハイト像ともに測定範囲全面にモアレパターンが観察された。ここでは 4-3 で述べた結果とは異なり、コントラストの良い像を得るために探針を表面に比較的近づけて測定を行ったため、STM 像においてもモアレパターンが現れている。これは探針と表面の原子間力相互作用に起因するコントラストである。このことより、観察した表面全体が単原子層グラファイトで修飾されていることがわかった。これは  $\text{CH}_4$  分子線が十分大きな表面垂直方向の並進運動エネルギーを有するため、MG 形成に伴い活性化障壁上昇によっても反応が停止しなかったためであると考えられる。

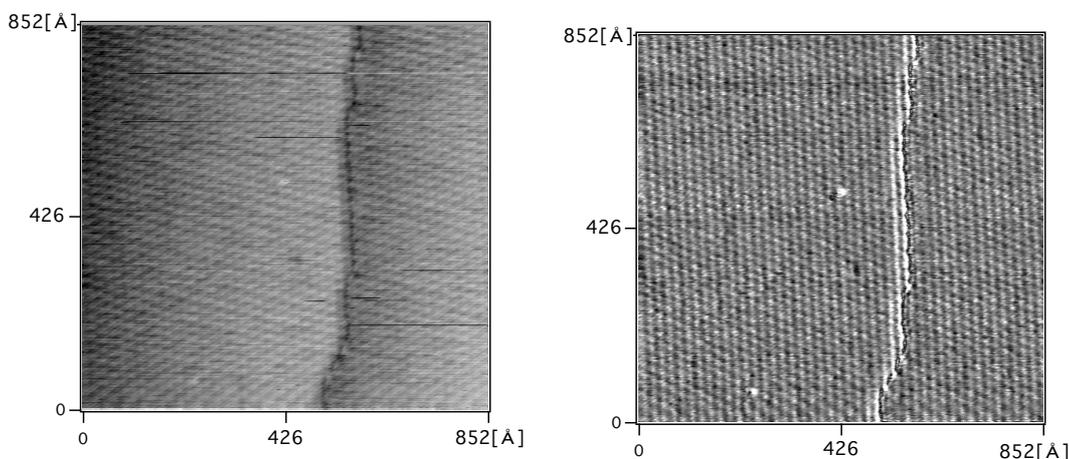


図 5-1-8  $E_{\perp}=530\text{meV}$  の分子線照射後の表面の STM/バリアハイト像

ここで、高エネルギーの分子線と、低エネルギーの分子線では  $\text{CH}_4$  分子の解離確率が異なるため、反応後の表面の比較にはこれを考慮に入れなければならない。 $E_{\perp}=530\text{meV}$  の  $\text{CH}_4$  分子線の解離吸着確率の計測結果は現在存在しないが、既存の報告例の傾向により  $E_{\perp}=265\text{meV}$  の  $\text{CH}_4$  分子線の解離吸着確率の 10 倍程度であると予想される。従って、解離する分子量を一定とするには、 $E_{\perp}=530\text{meV}$  の  $\text{CH}_4$  分子線の暴露量を  $E_{\perp}=265\text{meV}$  の 1/10 にする必要がある。ここでは、 $E_{\perp}=530\text{meV}$  の  $\text{CH}_4$  分子線の暴露量を約 5000L とした反応後の表面も図 5-1-8 と同様であったことから、観察された  $E_{\perp}=265\text{meV}$  と  $E_{\perp}=530\text{meV}$  の  $\text{CH}_4$  分子線の反応後の表面形態差のは暴露量によるものではないことが確認した。

また分子線照射後の表面の複数ヶ所の STM 計測によっても、単原子層グラファイトのドメインバンドリが確認されなかったことから、 $E_{\perp}=530\text{meV}$  の  $\text{CH}_4$  分子線照射により少なくとも 5000Å 以上の径を有する MG のドメインが形成されていることがわかった。このことから超音速  $\text{CH}_4$  分子線照射により表面は非常に均一に修飾されていると言える。一方で、 $\text{C}_2\text{H}_4$  やベンゼン等の熱平衡炭化水素分子の暴露により作成した単原子層グラファイトは異なった配向をもつ多くの小さなドメインから構成されることが知られている [64]。この差異は、

- (1) 超音速分子線による解離反応には反応のサイト依存性が無いこと
  - (2) 大きな余剰運動エネルギーを持つために解離生成物が十分に表面を拡散できること
- 等の超音速分子線に特有の性質を反映するものであると考えられる。従ってこの結果は超音速分子線の特異な表面修飾法としての有用性を示すものである。超音速分子線技術の表面修飾手法としての応用は未だ黎明期にあり、今後より多くの実験的研究が必要である。

## D まとめ

Pt(111)上の  $\text{CH}_4$  分子の解離吸着反応を超音速分子線散乱法及び STM により計測した結果、以下の事柄が明らかになった。

- (1)  $E_{\perp}=265\text{meV}$  に制御した  $\text{CH}_4$  超音速分子線の Pt(111)上での解離吸着反応は、少量の解離生成物（単原子層グラファイト）の形成後に停止した。一方で  $E_{\perp}=530\text{meV}$  の  $\text{CH}_4$  超音速分子線では照射面全面が一様に単原子層グラファイトに覆われた。
- (2) STM 計測において単原子層グラファイトと Pt(111)との間に強いコントラストは確認されなかった一方、バリアハイト像においては単原子層グラファイトのアイランドでバリアハイトの低下が観察され、Pt(111)テラスとの間に明瞭なコントラストの差異を観察できた。
- (3)  $E_{\perp}=265\text{meV}$  の  $\text{CH}_4$  分子線の解離反応の阻害はサイトブロッキングによるものではなく、仕事関数が減少したことに起因する気体分子-表面間の斥力ポテンシャルの増大を反映しているものと結論づけられる。このことは吸着物の存在による表面広範囲の電子状態改質を示唆するものである。
- (4) 本複合装置の動作が確認され、化学反応計測に十分な性能を有することが確認された。一方で STM における除振は不十分であり、今後の課題として残った。

## 5-2 He 原子線散乱法による不均一表面の計測

### A 緒言

4-4 及び 5-1 において、表面上の異種元素の存在による表面清浄部の仕事関数変調、及びその表面の化学反応への寄与が明らかになった。本節では、異種原子吸着表面における、表面清浄部の仕事関数変調をより直接的に検証するために、He 原子線散乱法を用いた計測を行った。

He 原子線の鏡面反射強度は主に、吸着物の無い、平坦な表面 (perfect mirror) からの弾性散乱波で構成されている [43]。したがってこれを計測することで、不均一表面中の、吸着物に覆われていない部分の電子状態を選択的にプローブすることができる。また、このとき He 原子のエネルギーを高く (低く) すると、He 原子線はより電荷密度の高い (低い)、すなわちより表面近傍 (遠方) の等電荷密度面と相互作用をする。したがって He 原子線の等角反射強度の入射エネルギー依存性を計測することで、様々な電荷密度面の凹凸、すなわち電子雲の立体構造を計測できる。本節ではこの原理を利用し、CH<sub>4</sub> 分子線の解離吸着物がわずかに存在する表面における、吸着物に覆われていない表面部の電荷密度面を計測し、清浄面からの差異を議論する。

### B 実験

Pt(111)清浄表面、及び少量の CH<sub>4</sub> の解離生成物が吸着した表面について、He 原子線の鏡面反射強度の入射エネルギー依存性を計測した。このとき入射角度は 45° に固定し、ノズル温度を室温から 800K まで変化させることにより、He 原子線のエネルギーを 60 から 170meV まで変化した。

## C 結果及び考察

### C-1 微量解離生成物吸着表面の作成

微量の解離生成物吸着表面は、室温の表面に  $E_{\perp}=265\text{meV}$  の  $\text{CH}_4$  分子線を約 100 秒照射することで作成した。このときの  $\text{CH}_4$  分子線の暴露量は図 5-1-3 の表面作成時の 1/100 程度である。解離生成物吸着表面作成時の He 鏡面反射強度の時間変化を図 5-2-1 に示す。 $\text{CH}_4$  分子線の照射後の表面における He 原子線の等角反射強度と清浄表面からの反射強度の比 ( $I/I_0$ ) は約 0.57 であった。これは図 5-1-3 で作成した表面における  $I/I_0=0.25$  の 2 倍以上であった。 $I/I_0$  は一時近似において、表面の単位面積当たりの散乱断面積に覆われていない表面部の割合 (perfect mirror 面の割合) と考えてよい。したがってここで作成した微量解離生成物吸着表面の被覆率は、図 5-1-5 の表面の被覆率の 1/2 以下であり、表面の大部分において清浄表面が露出しているものと考えられる。

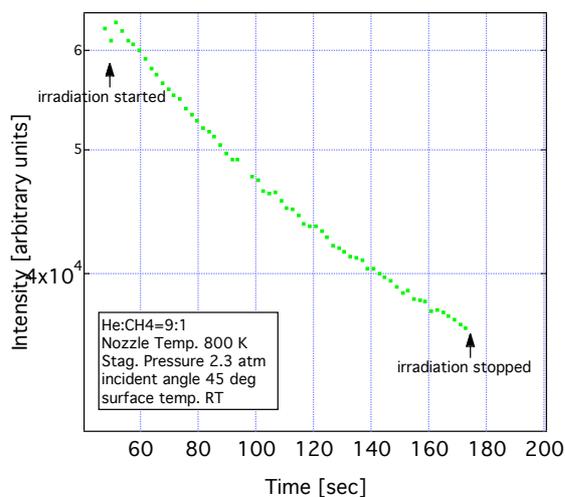


図 5-2-1 微量解離生成物吸着表面の作成時の

He 原子線鏡面反射強度変化

## C-2 He 鏡面反射強度の入射エネルギー依存性計測

このように準備した微量解離生成物吸着表面（以後吸着面とよぶ）、及び清浄表面について、He 原子線等角反射強度の入射エネルギー依存性をそれぞれ計測した。図 5-2-2 及び 5-2-3 に He 入射原子線強度の角度分布と、清浄及び吸着面からの鏡面反射線の角度分布の入射エネルギー依存性を示す。また、図 5-2-4 に、各ピーク強度の入射エネルギー依存性のグラフを示す。

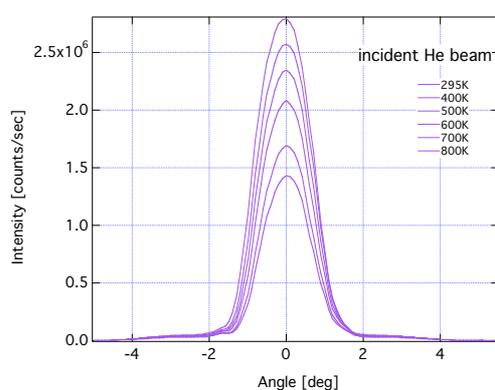


図 5-2-2 He 入射原子線の強度角度分布

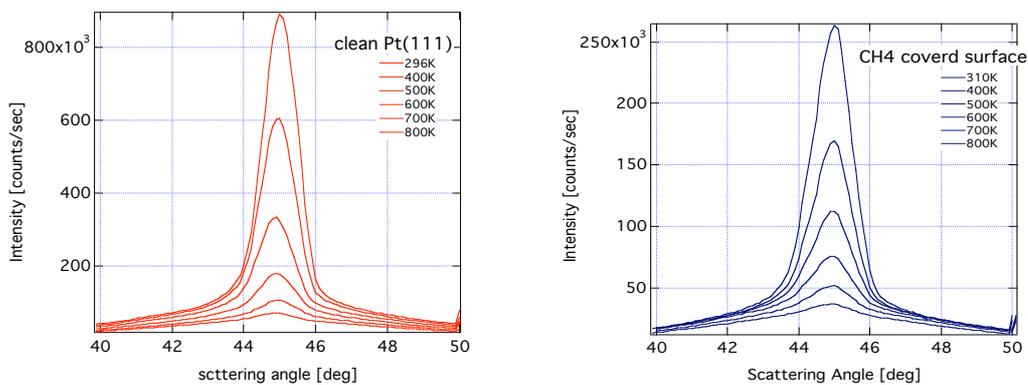


図 5-2-3 He 原子線鏡面反射強度角度分布

(左) 清浄表面 (右) 微量解離生成物吸着表面

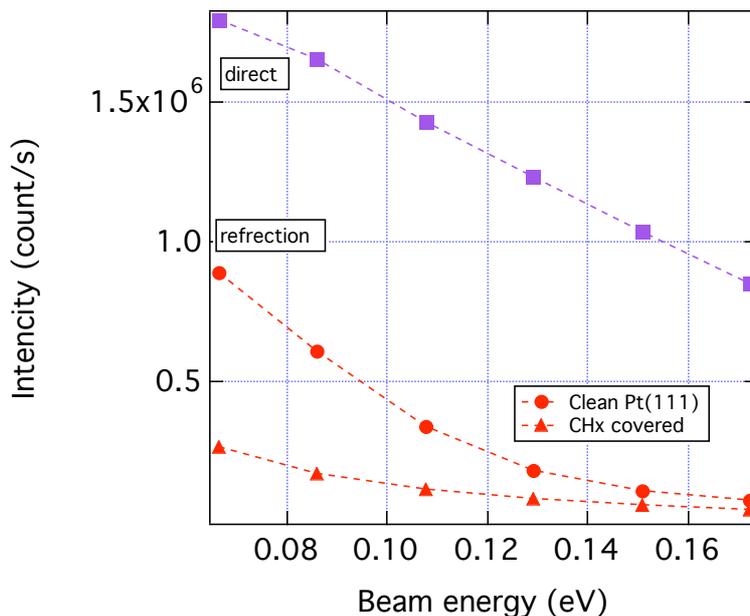


図 5-2-4 He 入射原子線強度及び He 原子線鏡面反射強度の入射エネルギー依存性

入射分子線の強度計測により、入射分子線の検出強度は入射エネルギーとともに減少することがわかった。これはノズル温度の上昇したときのノズル自体の熱膨張によるノズル径の減少による分子線流量の減少、及び分子の速度の増加による QMS での分子のイオン化効率の低下に起因する。反射強度から、分子線検出強度のエネルギー依存性をとりのぞくため、それぞれの表面からの鏡面反射強度をその時の入射分子線強度で除した値に着目する。以下、これを実効的鏡面反射強度とする。従って実効的鏡面反射強度のエネルギー依存性は、入射線の検出強度の減少の影響は含まない。

実効的鏡面反射強度の入射エネルギー依存性のグラフを図 5-2-5(a)に示す。何れの場合も、入射エネルギーの増加とともに、実効的鏡面反射強度は減少している。これは、入射エネルギーのより大きな He 分子線はより表面近傍の、凹凸の大きなポテンシャル面と相互作用をし、鏡面反射成分が減少するためであると考えられる。このとき、図 5-2-3 に示す鏡面反射強度の角度分布形状には、ピーク強度の減少以外に顕著な変化は観察されなかった。したがってこの場合 He は鏡面反射するか完全散漫散乱するかどちらかであり、表面凹凸の増大は完全散漫散乱波の割合を増加させるものであるという見方が可能である [89]。

以下に図 5-2-5(a)における、清浄面と吸着面との差異について考察する。

各エネルギーにおける、清浄面と吸着面間の実効的鏡面反射強度の絶対値は異なった。この違いは、それぞれの perfect mirror 面の絶対量に相当するものである。

さらに、実効的鏡面反射強度の入射エネルギーに対する減少の割合は両表面で異なっている

ことがわかった。ここではこの差異に着目して考察する。これを分かりやすく表示するために、図 5-2-5(b)に、それぞれの表面の実効的鏡面反射強度を、最低エネルギー時のそれにより規格化して示したグラフを示す。以下この値を実効的  $I/I_0$  とよぶ。実効的  $I/I_0$  の値は、perfect mirror 面の単位面積が反射する鏡面反射強度に比例した値であるといえる。従ってこの場合、吸着面の清浄領域の方が、He 原子線を鏡面反射する割合が高くなっているといえる。

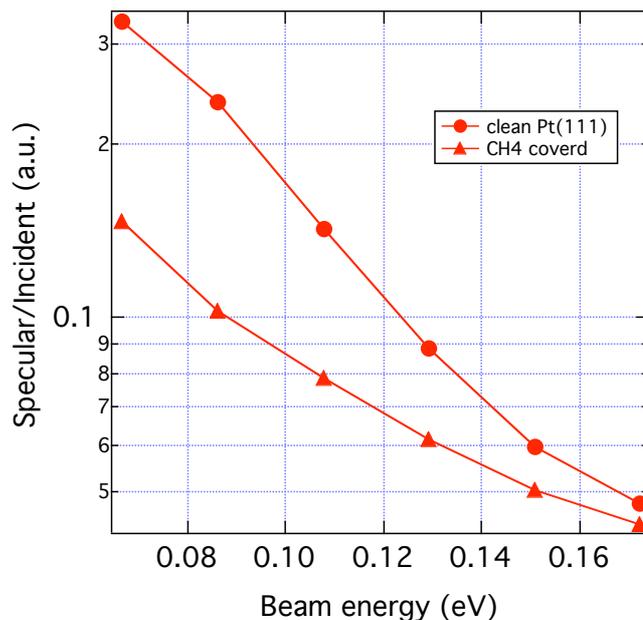


図 5-2-5 (a) 鏡面反射強度／入射線強度比（実効的鏡面反射強度）の入射エネルギー依存性

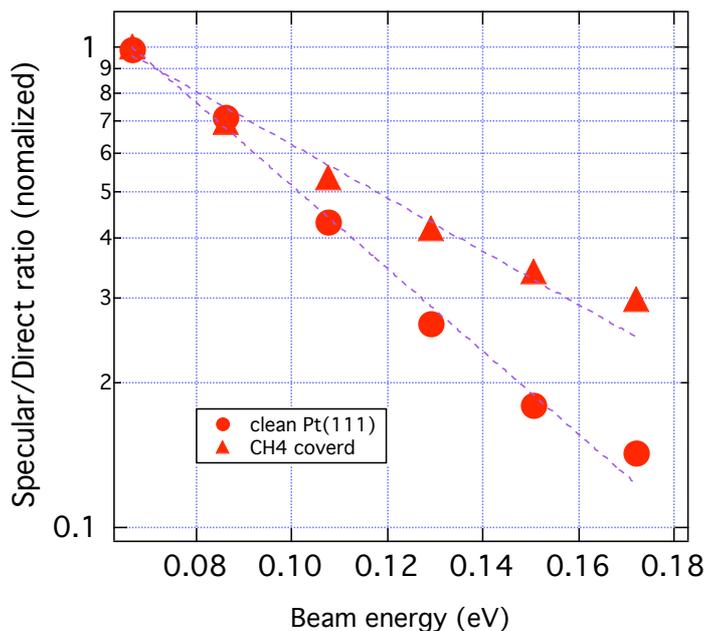


図 5-2-5 (b) 規格化された実効的鏡面反射強度（実効的  $I/I_0$ ）の入射エネルギー依存性

何れの表面の場合においても、He 原子線の鏡面反射強度はおもに、吸着物の散乱断面積に覆われていない、清浄な表面からの反射波である。したがって、今回計測された両表面における実効的鏡面反射強度のエネルギー依存性の違いは、両者の清浄表面部の電子状態の違いを直接的に示すものであるといえる。今回観察された違いを与えるメカニズムは、以下に述べるように吸着物の存在による清浄領域での仕事関数低下を反映するものであると考えられる。

CH<sub>4</sub> 分子の解離生成物は表面の仕事関数を低下させることが知られている [82] が、アルカリ吸着の場合と同様に、吸着位置以外の電子状態にも影響を及ぼすものであることが 5-1 でも示唆された。ここでも、解離吸着物の存在により、清浄領域においても微視的仕事関数が減少しているものと考えられる。その結果解離生成物吸着表面の電荷密度の減衰は、清浄な領域においても緩やかになっていると考えられる。このとき、真空側により大きく染み出した等電荷密度面は、コアの束縛が弱くなることを反映してより平坦な形状をとると考えられる。この模式図を図 5-2-6 に示す。このため、仕事関数減少後のある等電荷密度面はより多くの He を鏡面反射するようになることが考えられる。すなわち、吸着面中の清浄部での電荷密度は清浄面でのそれよりも平坦となり、より多くの He 原子線を鏡面反射する結果、実効的鏡面反射強度のエネルギーに対する減衰が緩やかになったものと考えられる。

ここで、実効的鏡面反射強度の増加は、He 原子線のエネルギーの増加による、吸着物の実効的散漫散乱断面積の減少によっても起こりうることを考えられる。しかし今回用いた He 原子線のエネルギー領域では、散乱断面積の変化は十分小さいことが示されており (図 5-2-7)、今回の計測結果に与える影響は無視できるものであると考えられる。

このように、非常に表面敏感な He 原子線散乱技術を応用することで、吸着物に被覆されていない表面の電子状態変調を直接的に確認することができたといえる。

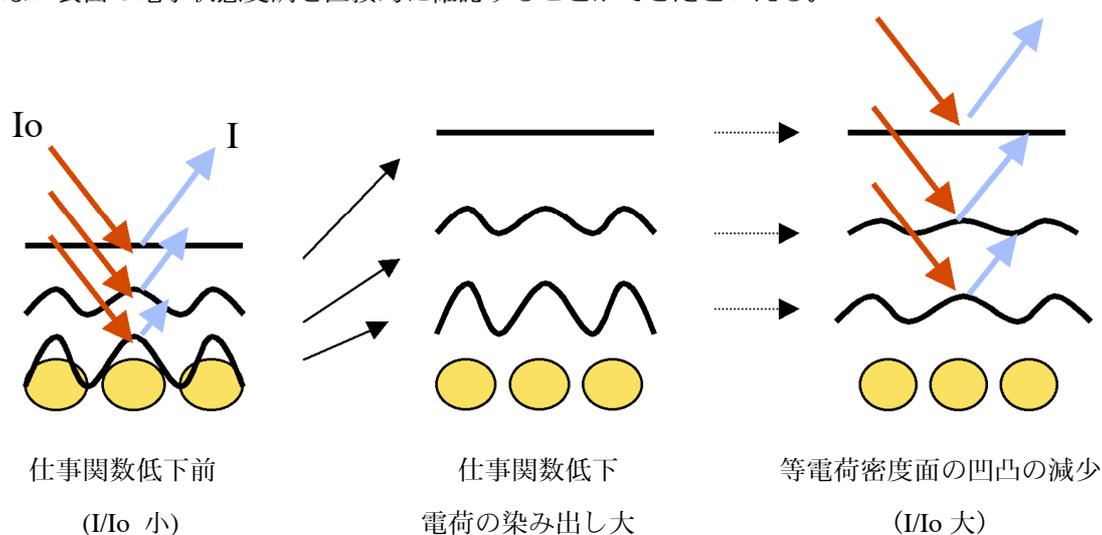


図 5-2-6 仕事関数減少による等電荷密度面形状の変化

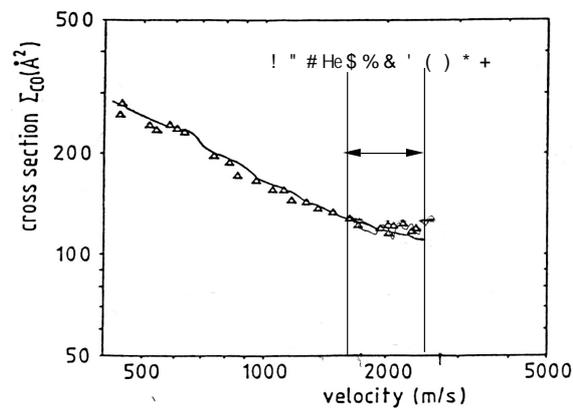


図 5-2-7 完全散漫散乱体 (CO) の実効的散乱断面積の He 原子線速度依存性 [43]

## D まとめ

清浄表面と、微量の解離生成物吸着表面の He 鏡面反射強度の入射エネルギー依存性を計測した結果、以下の事柄が明らかになった。

清浄表面、微量の解離生成物吸着表面とも、鏡面反射強度は入射エネルギーの増加とともに減少した。これは He 原子が相互作用するポテンシャル面の凹凸が大きくなったためである。さらに、エネルギーに対する鏡面反射強度の減少の割合は、微量の解離生成物吸着表面の方が小さかった。これは吸着物の存在により表面全体で電荷密度の減衰が緩やかになった結果、ある等電荷密度面の凹凸が清浄表面のそれよりも小さくなり、多くの He を反射するようになった結果であると考えられる。

今回の計測結果は、清浄表面と微量解離生成物吸着表面とで、双方の perfect mirror 領域 (He 原子線が等角反射を起こす領域、すなわち吸着物の散乱断面積に覆われていない清浄表面) における He-表面相互作用ポテンシャル形状が異なっていることを示す。この結果により、吸着物の存在による長距離の仕事関数変調の存在が直接的に確認された。

## 第六章

# He 原子線非弾性散乱による

## 表面単原子層物性計測



仕事関数は、最表面の原子間結合の影響を強く反映する。従って仕事関数のより深い理解のために、単原子層面内および基盤—単原子層間の結合力定数と仕事関数との関係に着目することが重要となる。本章では、超音速 He 原子線の非弾性散乱による表面フォノン計測により表面単原子層の原子間の力定数を検討した。

He 原子線の非弾性散乱成分は弾性散乱の 1/100~1/1000 程度と非常に微弱であり且つ単フォノンによるエネルギー交換量は数十 meV 程度と小さいため、この計測のためには高感度の検出系及び分子線の高い単色性が求められる(第三章参照)。第5章で述べた分子線装置は主に高エネルギーの分子線発生のために設計されているため、He 原子線の非弾性散乱計測は困難である。本実験では、ベルリン自由大学 K. H. Rieder グループの、特に He 原子線の非弾性散乱計測のために設計された高分解能 He 原子線散乱装置を用いた。

計測対象として、良く研究されている二元合金である  $\text{Cu}_3\text{Au}$  に着目した。二元化合物の仕事関数は非常に興味深く重要であるが、その成り立ちの詳細には不明な点が多い [90]。特に、二元化合物の仕事関数には各原子間の結合の性質が大きく寄与すると考えられる。ここでは、二元化合物の微視的仕事関数研究の第一段階として、 $\text{Cu}_3\text{Au}$  の表面フォノンの計測から表面原子間の結合力定数について調べた。また、異種元素により単原子層修飾された表面についても検討した。

### B 実験

$\text{Cu}_3\text{Au}$  [92-95] の格子模型を図 6-1 に示す。格子は面心立方格子で、面心位置に Cu 原子、立方格子の各頂点に Au 原子が配位した結晶構造をとる。今回は  $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ 面に着目して計測を行った。(001) 表面は、図 6-1 に示すような、 $\text{Cu}:\text{Au}=1:1$  の面で終端されていることが知られている [91]。

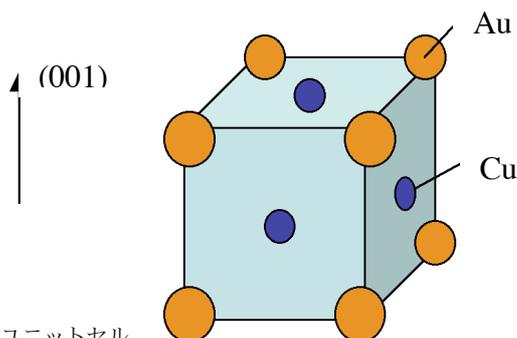


図 6-1  $\text{Cu}_3\text{Au}$  ユニットセル

$\text{Cu}_3\text{Au}$  (001)表面の実/逆格子模式図を図 6-2 に示す。元素の区別の存在により、清浄秩序相表面は  $c(2 \times 2)$  の並進対称性をとる。一方  $\text{Cu}_3\text{Au}$  は 663K において秩序-無秩序相転移が存在し、高温無秩序相では、格子点はそのままで、元素の区別のみがなくなることが知られている [91]。従って無秩序層において並進対称性は  $(1 \times 1)$  である。無秩序相について実/逆格子模式図を図 6-3 に示した。以後、(100)及び(110)方向、及び  $\Gamma$ 、M、M'、X 点を本図の様に定義する。

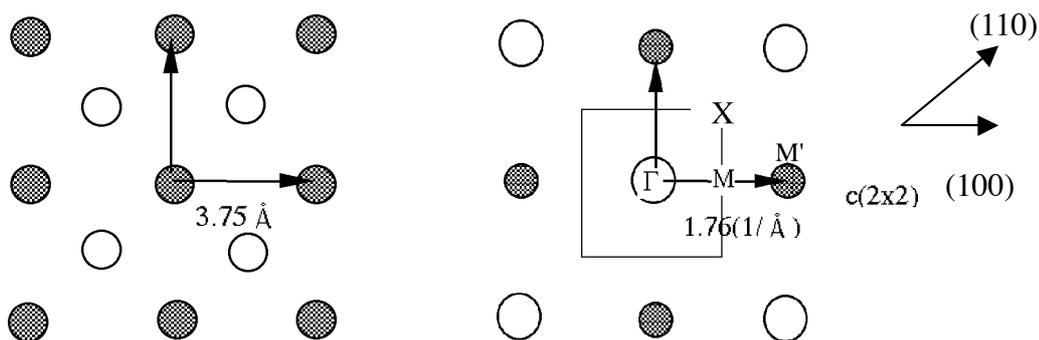


図 6-2  $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ 秩序相表面の実格子 (左) 及び逆格子 (右)

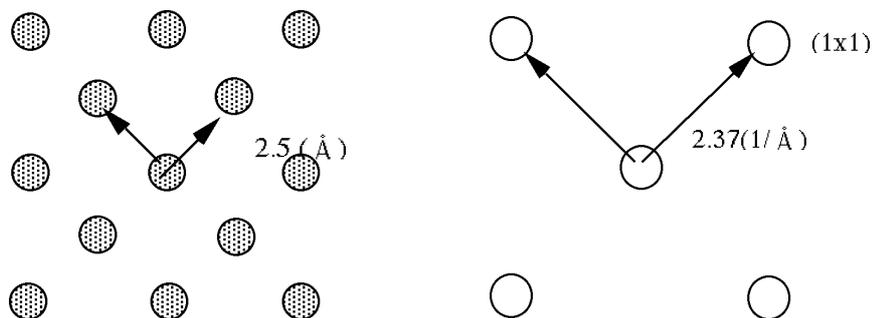


図 6-3  $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ 無秩序相表面の実格子 (左) 及び逆格子 (右)

広範囲の長距離秩序を有する清浄秩序相表面は、Ne イオンパターとアニールの通常の清浄化手順の後、表面を転移温度付近の高温 (650K) で長時間アニールしその後室温まで除冷することで得た。表面の清浄性や秩序性の確認は He 原子線回折により、鏡面反射強度及び  $c(2 \times 2)$  回折ピークが十分大きいこと、を基準として評価した。

$\text{Cu}_3\text{Au}$  (001)表面修飾のための吸着物として、大きな原子質量を有する V 族元素である Sb, Bi を用いた。原子質量はそれぞれ、121.7、209.0 である。

表面フォノンの計測には散乱 He 原子線の飛行時間計測 (TOF)により行った。TOF 計測の詳細は第三章に述べた。

## C 結果考察

### C-1 清浄秩序相表面及び無秩序総表面の He 原子線回折計測、及び表面フォノン計測

ここでは、 $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ 清浄秩序相表面、及び清浄無秩序相表面において、HAS による構造計測、及び TOF 計測によるフォノン計測をおこなった結果について述べる。

#### ・清浄秩序相表面構造

図 6-4 及び図 6-5 に清浄秩序相  $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ 表面の LEED 像及び(100)及び(110)方向で取得した He 原子線回折スペクトルを示す。何れも試料温度は室温で計測されたものである。

入射 He 原子線のエネルギーは 20meV であり、鏡面反射強度に対する一次回折ピークの強度比は(100)方向、及び(110)方向でそれぞれ約 5%、0.5%と非常に小さいことから、表面凹凸は非常に小さいことがわかる。図 6-6 に鏡面反射強度の入射エネルギー依存性（以下 Energy Drift, ED）を示す。ED スペクトルに明らかな振動構造が確認されないことから表面凹凸が小さいことがわかった。

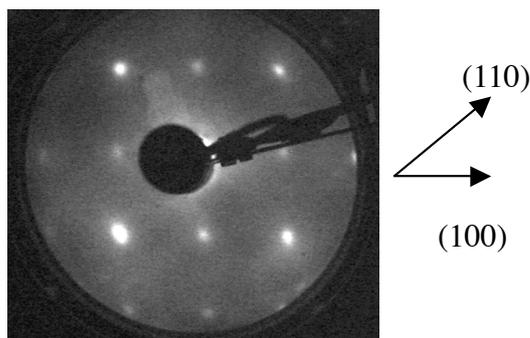


図 6-4  $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ 清浄秩序相表面の LEED 像

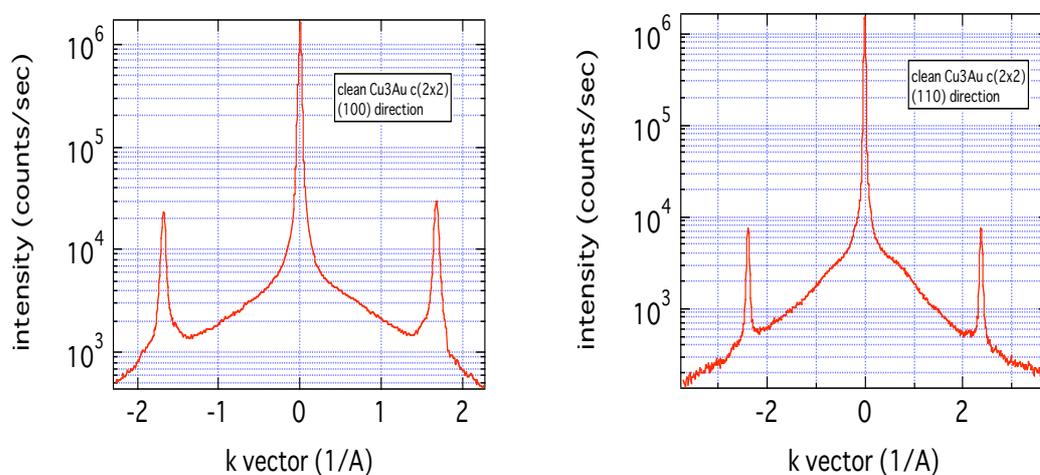


図 6-5  $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ 清浄秩序相表面の He 原子線回折スペクトル (左) 100 方向、(右) 110 方向

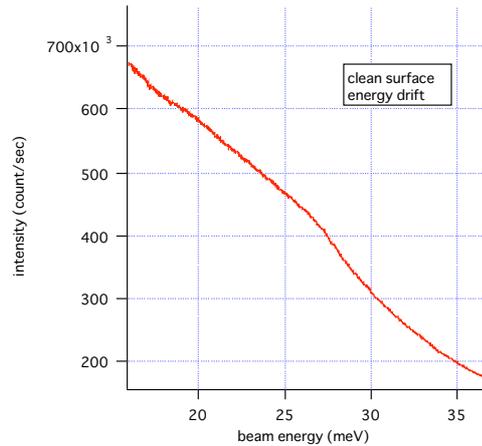


図 6-6 Cu<sub>3</sub>Au(001)清浄秩序相表面の He 原子線鏡面反射強度の入射エネルギー依存

### ・ 清浄無秩序相表面構造

図 6-7 に、試料温度 697K の高温無秩序相表面で得られた、(100)方向の He 原子線回折スペクトルを示す。図には同時に秩序表面からの回折スペクトルも同時に示す。高温無秩序相では c(2x2)の回折ピークが消失することが確認された。

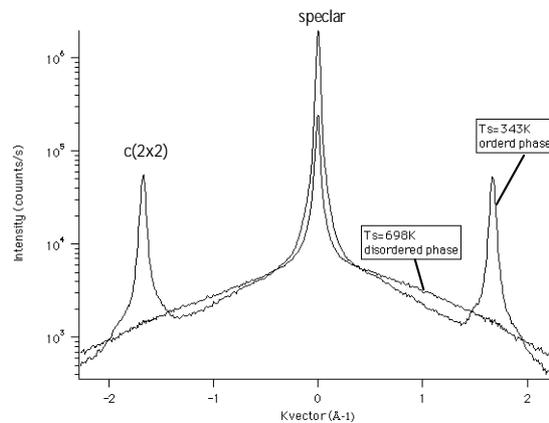


図 6-7 Cu<sub>3</sub>Au(001)清浄秩序相及び無秩序相表面の He 原子線回折スペクトル (100)方向

図 6-8 に、表面温度を変化させたときの c(2x2)ピーク強度の変化を示す。図はデバイワラー因子によるピーク強度の表面温度依存性を除くために、c(2x2)ピーク強度の鏡面反射強度に対する比の値をプロットしたものである。(また、比の絶対値は表面温度室温での計測値により規格化して表示した。) c(2x2)ピーク強度は約 660℃付近で急激に減少していることがわかる。図中の曲線は 1 次の相転移を記述する指数則

$$I/I_0 = (T_c - T / T_c)^\beta \cdots (6-1)$$

である。ここで T<sub>c</sub> は転移温度であり、係数 β として以前のこの系の研究で報告されている値(β

=0.95) [93] を用いた。6-1 式による実験結果のフィッティングから、相転移温度  $T_c$  は 685K と見積もられた。これは報告されている転移温度よりも高い値であるが、これは温度計測の問題によるものであると考えられる。以下の実験ではこの結果をもとに、試料温度を校正している。

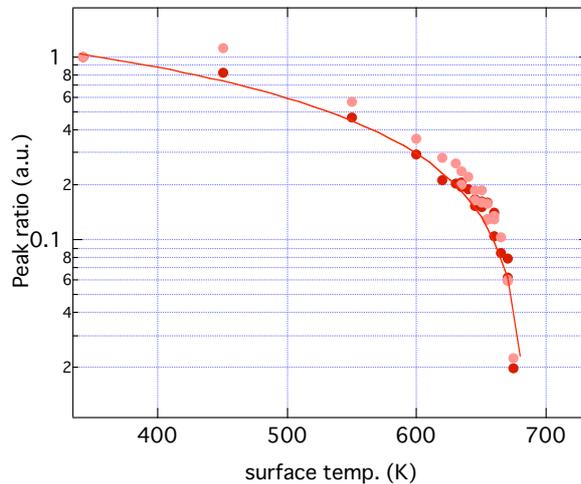


図 6-8 c(2x2)ピーク強度の表面温度依存性

### ・ 清浄秩序相表面の表面フォノン計測

$\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ 秩序相表面で得られた TOF スペクトルの例を図 6-9 に示す。表面温度は室温、He 原子線の入射エネルギーは 20meV とし、様々な入射角度で計測されたものである。図中に点線で示したピークは弾性散乱波によるものであり、これは主に欠陥により鏡面反射以外の位置に弾性散乱される diffuse elastic 成分によるものである [34]。

弾性散乱波以外に、音響モード(Rayleigh mode;R)及び光学モード(Optical mode;O)のフォノン生成、消滅によるエネルギー損失及びエネルギー獲得のピークと、その分散の様子が明瞭に確認された。光学モードの生成消滅によるピークは音響モードのそれに比べて小さいことがわかった。これは主に高振動数のモードに対する非弾性散乱の散乱断面積の減少に起因すると考えられる [34]。

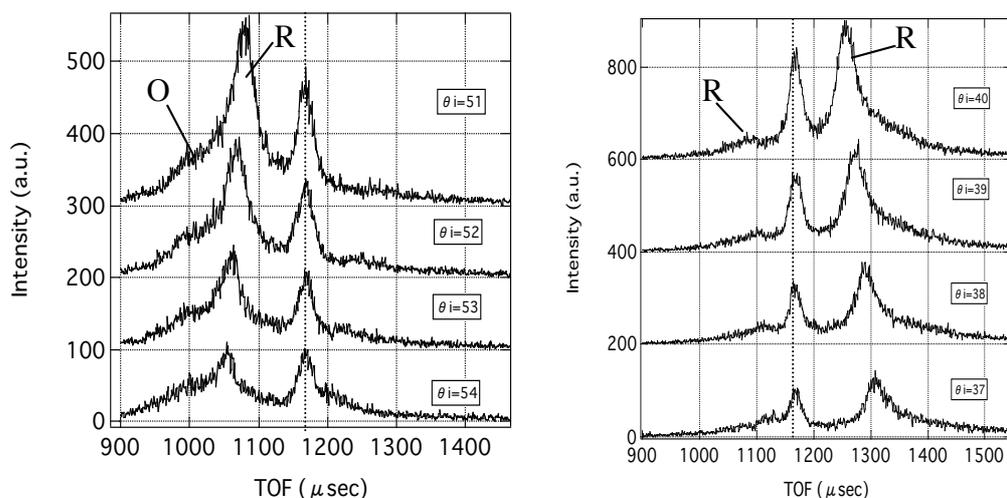


図 6-9 Cu<sub>3</sub>Au(001) 清浄秩序相表面での He 原子線飛行時間計測例

図 6-10 (a) (b)に、TOF スペクトルから得られた表面フォノンの分散関係の還元ゾーン表示を示す。丸で示したのが実験値である。それぞれ(a) (100) 方向、(b) (110)方向にそって計測されたものである。音響分枝及び光学分枝が明瞭に観察された。ゾーン中心 ( $\Gamma$  点) 及びゾーン境界 (M 点) でのそれぞれのエネルギーは以前の報告 [95] と一致するものである。(110) 方向の場合光学モードは(100)方向に比べて明らかではない。

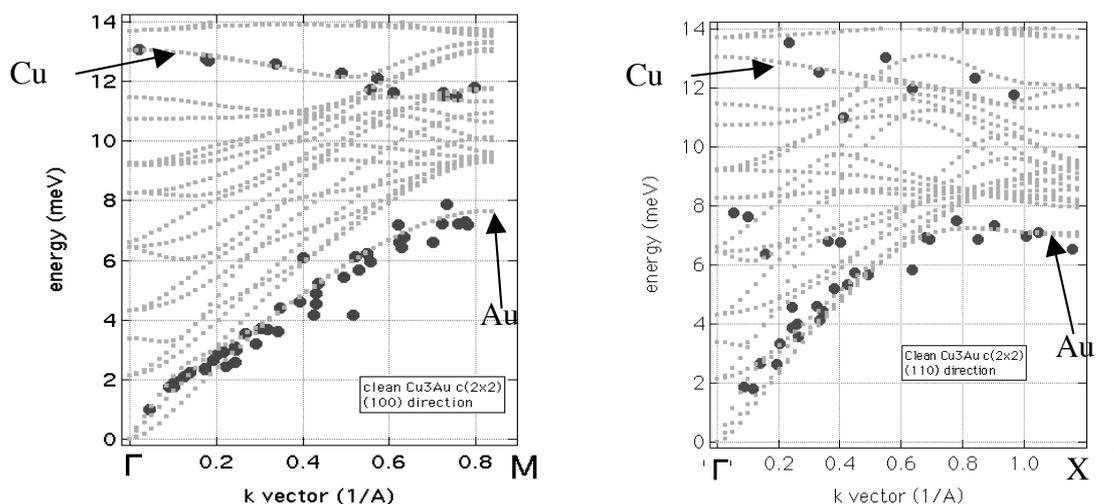


図 6-10 Cu<sub>3</sub>Au(001) 清浄秩序相表面の表面フォノン分散関係 (左) 100 方向 (右) 110 方向

図中の点線はスラブモデルによるシミュレーション結果である。スラブモデルの詳細はここでは省略するが、参考文献 [96] に詳しい。ここではユニットセルを 10 層重ねたスラブを用い、スラブの上端及び下端を表面とした。原子間の結合はばねで代表される弾性ポテンシャル  $P(\mathbf{r})$

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}_0} \phi(\mathbf{r} | \mathbf{r}_0) \quad \dots(6-2)$$

で近似し、さらに簡単のため各ばねの軸方向の力のみを考慮した。ここで $\phi$ が、原子間の結合力定数に関するパラメータ（力定数）である。ユニットセル内のばねは図 6-11 に示す 4 種類を用いた。計算において、バルクフォノンの報告値 [95] を良く再現するように各力定数を最適化した。その後表面フォノン計算の際は表面原子に関連する力定数をさらに独立に調整した。原子間の結合は第二最近接原子までを考慮に入れている。表面フォノンの計算の結果、各表面原子に関する力定数をバルクのそれに対して約 1.7 倍に増加させることで、実験結果と計算結果がよく一致することがわかった。

図 6-10 中の矢印で示すモードは、Cu 及び Au 原子の変位による表面に局在するモード（表面フォノン）である。スラブモデルによるシミュレーションより、音響モードは主に Au 原子の変位により、光学モードは主に Cu 原子の変位によることがわかった。音響モードの M 点及び光学モードの  $\Gamma$ 、M 点での各原子の変位を図 6-12 に示す。

また、(110)方向では、表面の音響モードはバルクバンドに埋もれてしまうことがわかった。これにより、観察された (100) 方向の音響モードのばらつきを与えたものであると考えられる。

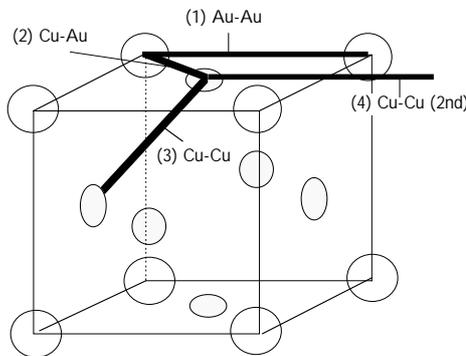


図 6-11 ばね配置図

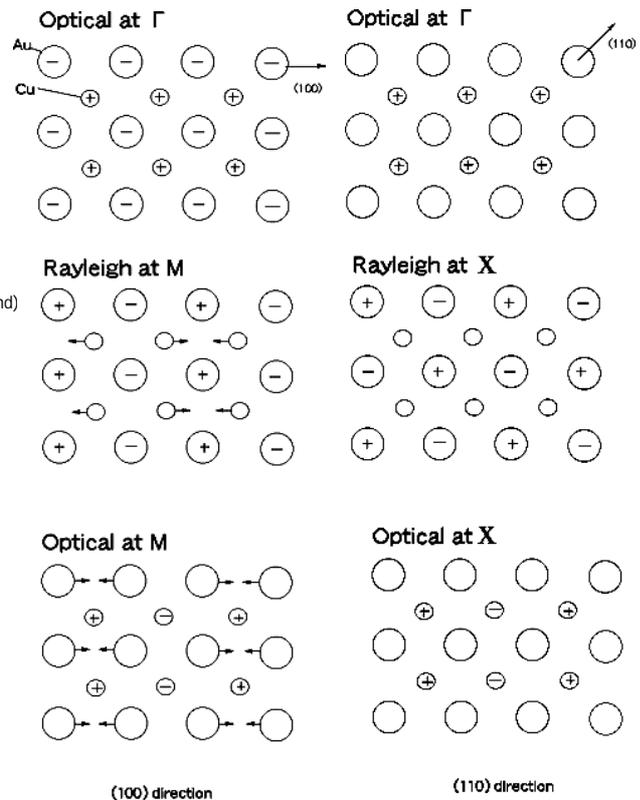


図 6-12  $\Gamma$  点及び M 点での各モードの偏向

## ・ 清浄秩序相表面の表面フォノン計測

図 6-13 に、 $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ の高温無秩序相表面で計測された表面フォノンの分散関係を示す。試料温度を  $430^\circ\text{C}$ 、He 原子線の入射エネルギーは  $20\text{meV}$  とし、 $(100)$ 方向に沿って取得されたものである。 $\Gamma$ 点付近では明瞭な音響モードが計測されたが、ゾーン境界付近で明らかなピークが観察されなかった。高表面温度における計測において、単フォノン過程によるピークはマルチフォノン過程による大きなバックグラウンドに埋もれ、ゾーン境界付近の単フォノンによる非弾性成分の計測は不可能であることがわかった。この例として、鏡面反射角から比較的はなれた方向で取得された TOF スペクトルの一例を図 6-14 に示す。スペクトルはマルチフォノン過程を反映し、非常にブロードとなっていることがわかる。

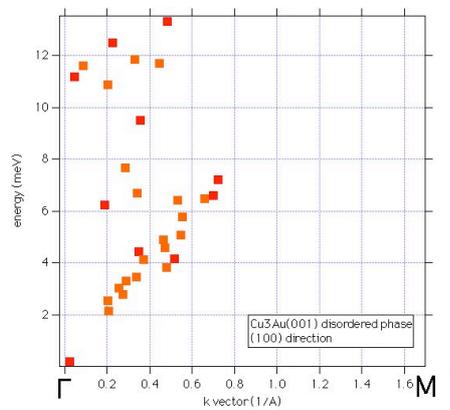


図 6-13  $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$  無秩序相表面の表面フォノン分散関係 (100)方向

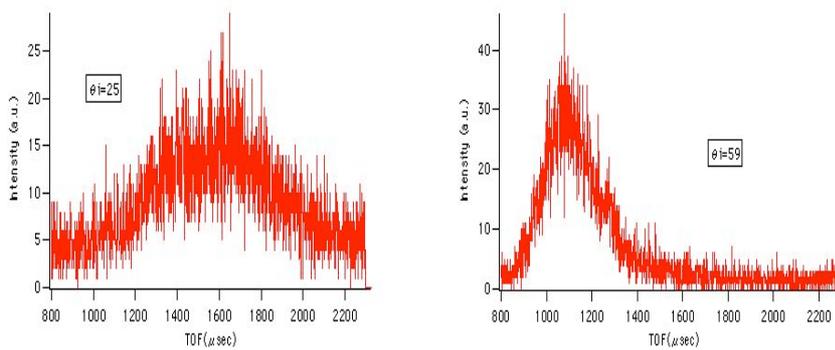


図 6-14  $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$  無秩序相表面の TOF スペクトル例

## C-2 異種元素吸着表面の表面フォノン計測

$\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ 上に、Sb, Bi の単原子層を形成し、表面フォノンの計測から基盤吸着層間結合を調べた。以下にそれぞれの計測結果についてのべる。

### ・ Sb 吸着表面構造

Sb 吸着に伴う He 原子線鏡面反射強度の変化（以下蒸着曲線）を図 6-15 にしめす。Sb 吸着に伴って He 鏡面反射強度は急激に減少し極小値をとる。その後わずかに上昇し極大値をとった後再び減少した。極小値(4)以降の鏡面反射強度の上昇は単原子層の形成に伴って表面が平滑化される結果であると考えられる。従って極大値(6)がほぼ Sb の 1ML に対応するものであると考えられる。極大値以降も鏡面反射強度が減少したことは、多原子層の形成が起きていることをしめす。蒸着曲線上の各点で計測した He 原子線回折スペクトルを図 6-16 に示す。極大値付近で  $c(4 \times 4)$  のピークが成長してくることが確認された。

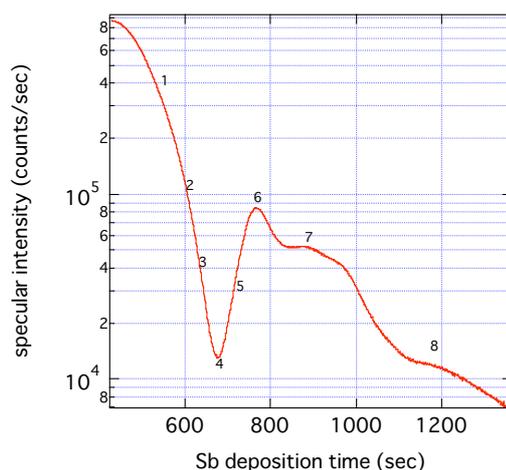


図 6-15 Sb 蒸着に伴う He 原子線鏡面反射強度変化

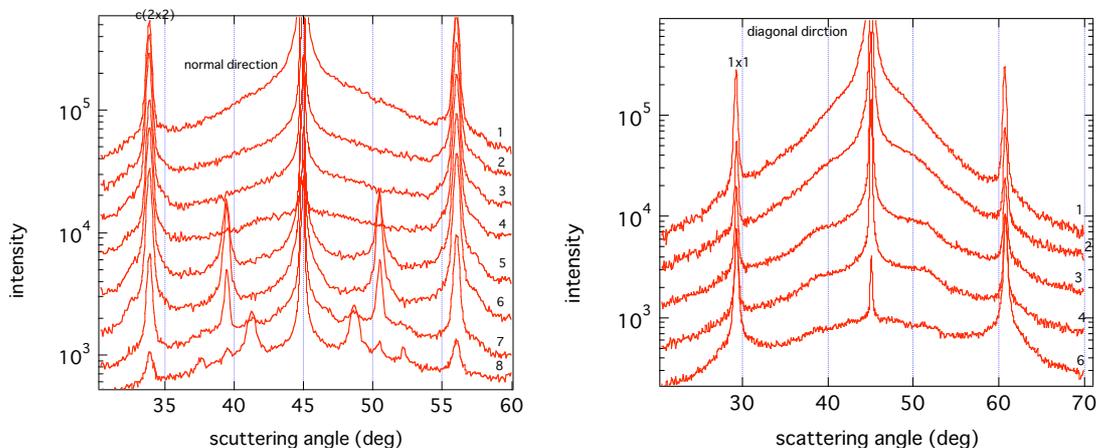


図 6-16 蒸着曲線上の各点での He 原子線回折スペクトル (左) 100 方向、(右) 110 方向

さらに、極大付近の表面を 350°C に加熱すると c(2x2)-Sb 表面が形成され、その表面をさらに転移温度以上の高温に加熱することで (2x2)-Sb 表面が形成されることがわかった。ここでは、この二つの比較的単純な超構造に着目して計測を行った。

c(2x2)-Sb 表面についての He 原子線回折スペクトルを図 6-17 に示す。表面の対称性は清浄表面と同一であるが、c(2x2)-Sb 表面において、鏡面反射強度に対する 1 次回折ピークの割合はそれぞれ約 73%、84% と非常に大きくなっていることから、c(2x2) 清浄表面に比べて表面凹凸が増大していることが考えられる。さらに図 6-18 に示す He 原子線鏡面反射強度の入射エネルギー依存性 (Energy drift) も清浄 c(2x2) 表面の場合と大きく異なっていることがわかった。

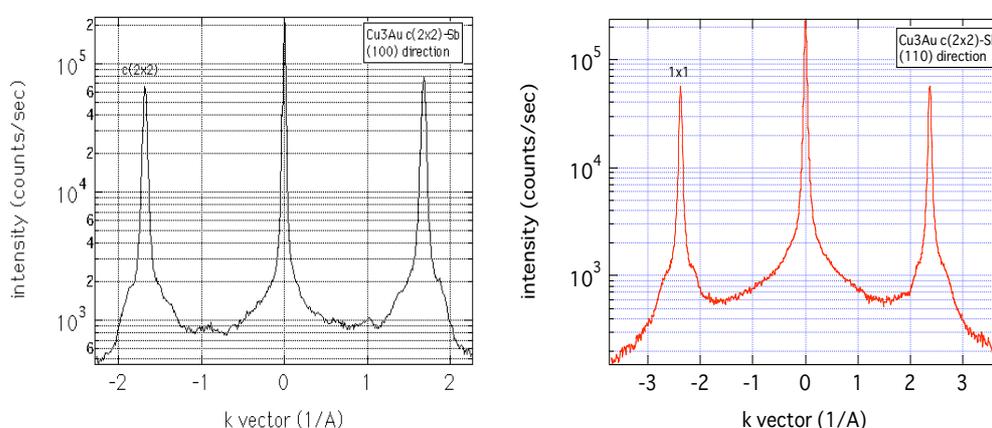


図 6-17 Cu<sub>3</sub>Au(001) c(2x2)-Sb 表面の He 原子線回折スペクトル (左) 100 方向 (右) 110 方向

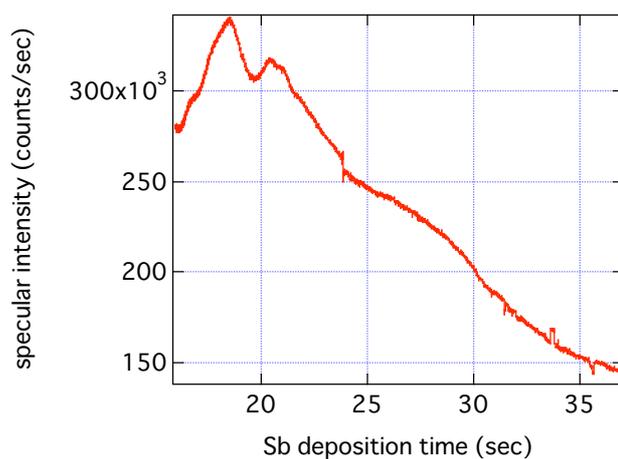


図 6-18 Cu<sub>3</sub>Au(001) c(2x2)-Sb 表面の He 原子線鏡面反射強度のエネルギー依存性

一方(2x2)-Sb 表面の LEED 像及び He 原子線回折スペクトルを図 6-19, 20 に示す。(2x2)-Sb 表面では、(2x2) の回折ピーク強度は非常に小さいが、この表面は表面温度 750°C 以上までその構造を保つことから、非常に安定な相であることが予想される。図 6-21 に energy drift スペクトルを示す。

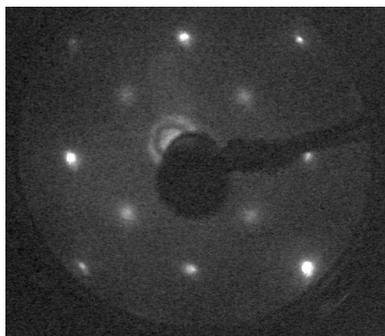


図 6-19 Cu<sub>3</sub>Au(001) c(2x2)-Sb 表面の LEED 像

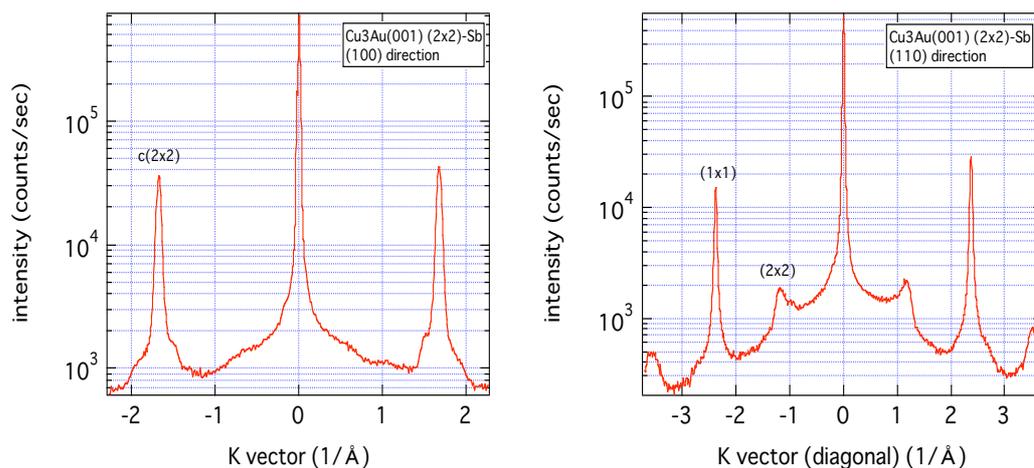


図 6-20 Cu<sub>3</sub>Au(001) (2x2)-Sb 表面の He 原子線回折スペクトル (左) 100 方向 (右) 110 方向

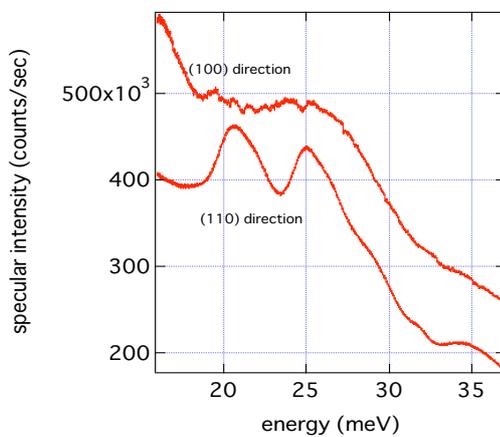


図 6-21 Cu<sub>3</sub>Au(001) (2x2)-Sb 表面の He 原子線鏡面反射強度のエネルギー依存性

## ・Sb 吸着表面の表面フォノン計測

図 6-22 に  $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$   $c(2 \times 2)$ -Sb 表面で得られたフォノンの分散関係を(100)方向、及び(110)方向について示す。He 原子線入射エネルギーは 20meV, 表面温度は室温で計測されたものである。いずれの方向についても、ゾーン境界において音響波のエネルギーが清浄表面に比べて増加していることが確認された。また(100)方向については、光学モードのエネルギーが全体的にシフトダウンしており M 点でのギャップが小さくなっている事が確認された。

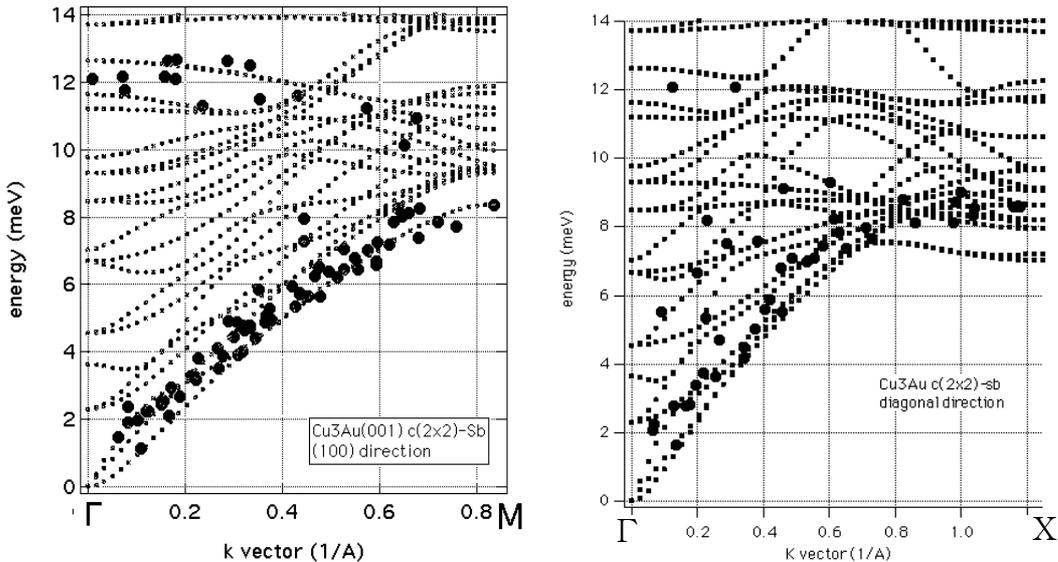


図 6-22  $\text{Cu}_3\text{Au}(001)c(2 \times 2)$ -Sb 表面の表面フォノンの分散関係 (左) 100 方向 (右) 110 方向

ゾーン境界付近での音響フォノンのエネルギーはユニットセルの平均原子質量に逆比例するため、Sb 吸着表面ではユニットセルの平均原子質量は清浄表面のそれよりも減少している事が考えられる。従って、 $c(2 \times 2)$ -Sb 構造において、表面の Au 原子は Sb 原子と置換されている可能性が高い。図中の点線は、スラブモデルにおいて、表面の Au 原子を Sb 原子で置換して計算された表面フォノンの分散関係である。(100) 及び(110)の両方位において実験結果と良い一致を示したことから、Au 原子が Sb 原子と置換している構造は現実的であると考えられる。また、計算過程で原子間のばね定数はほとんど不変に保った。この構造において、各原子間の結合力定数は大きく変化していないものと考えられる。

図 6-23 に(2x2)-Sb で計測された(100),(110)方向についてのフォノン分散関係を示す。(110)入射方向においては、M 点での音響波のエネルギーの増加と、(2x2) に起因するゾーン境界である 0.6 (1/Å) に関して音響モードのフォールディングが確認された。より対称性の低い(100)入射の結果において音響波のエネルギーが低く計測された。これは Sb 吸着表面におけるその他の計測結果と異なる傾向であるが、これについては現段階で明らかな原因がわかっていない。

この構造はユニットセルが大きいため、単純なスラブモデルによる計算が困難であり、表面構造の完全な解明には至らなかった。(2x2)構造のフォノン構造及び表面構造についてはより詳細な理論的検討が必要である。

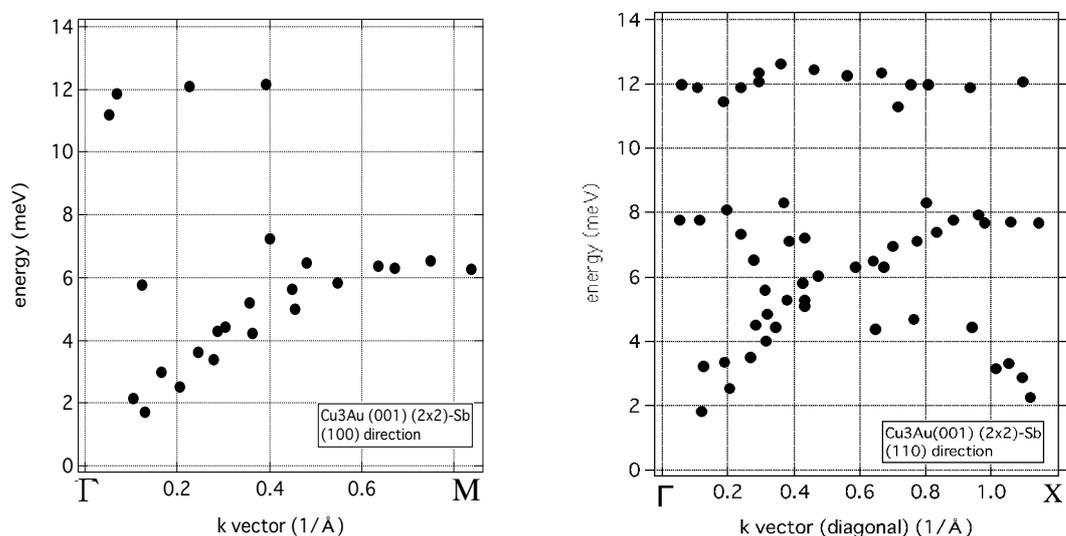


図 6-23 Cu<sub>3</sub>Au(001) (2x2)-Sb 表面の表面フォノンの分散関係 (左) 100 方向 (右) 110 方向

## ・ Bi 吸着表面構造

Cu<sub>3</sub>Au(001)表面の、Bi 吸着に伴う He 原子線鏡面反射強度変化（蒸着曲線）を図 6-24 に、また蒸着曲線上の各点で計測した He 原子線回折スペクトルを図 6-25 に示す。吸着曲線は Sb 吸着の場合と同様に、極大極小が観察された。極小値付近で弱い c(4x2)-Bi 相が現れ、更なる高被覆率において表面構造は六回対称性を示すことが確認された。このとき極小付近の表面を転移温度付近の 400℃に加熱すると(2x2)-Bi 構造が形成され、極大付近の表面を 400℃に加熱することで c(4x2)-Bi 構造が得られることがわかった。ここではこの 2 つの構造について計測を行った結果について述べる。

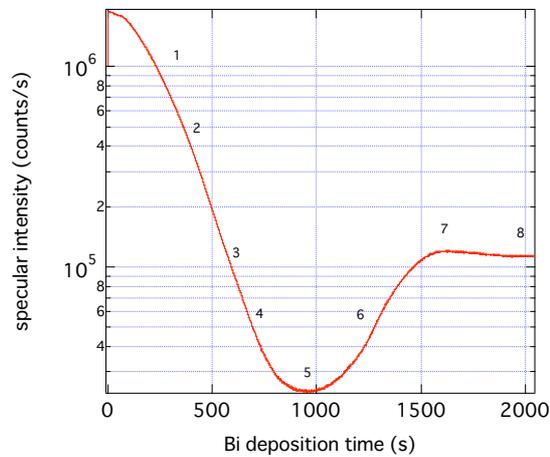


図 6-24 Cu<sub>3</sub>Au(001)の Bi 吸着に伴う He 原子線鏡面反射強度変化

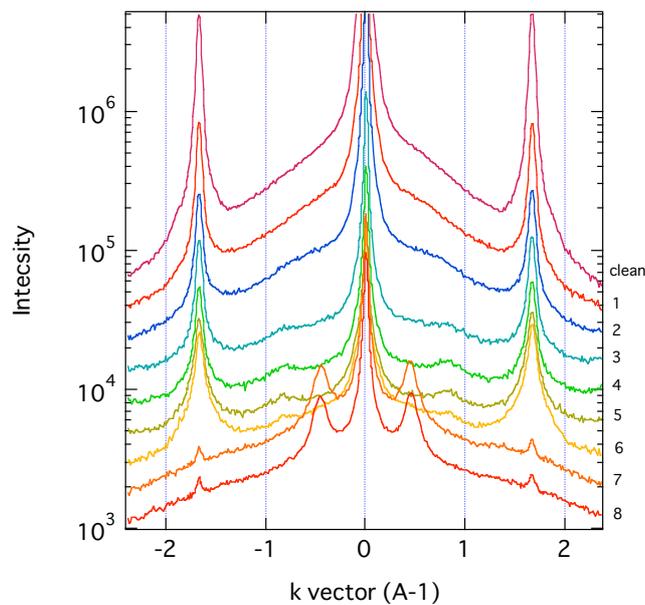


図 6-25 Cu<sub>3</sub>Au(001)の Bi 吸着に伴う表面構造変化

c(4x2)-Bi 表面についての LEED 像、He 原子線回折スペクトルを図 6-26 及び 27 に示す。c(4x2)-Bi 表面では、清浄表面の場合に比べて He 原子線鏡面反射強度に対する回折ピーク強度の割合はそれぞれの方位で約 73%、84%と大きく、凹凸の大きな表面になっていることが予想される。図 6-33 には energy drift スペクトルを示す。何れの表面とも異なる特徴が確認される。

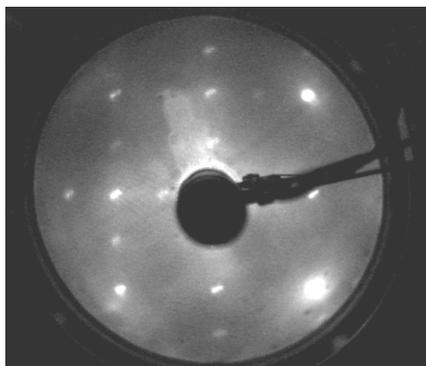


図 6-26 Cu<sub>3</sub>Au(001) c(4x2)-Bi 表面の LEED 像

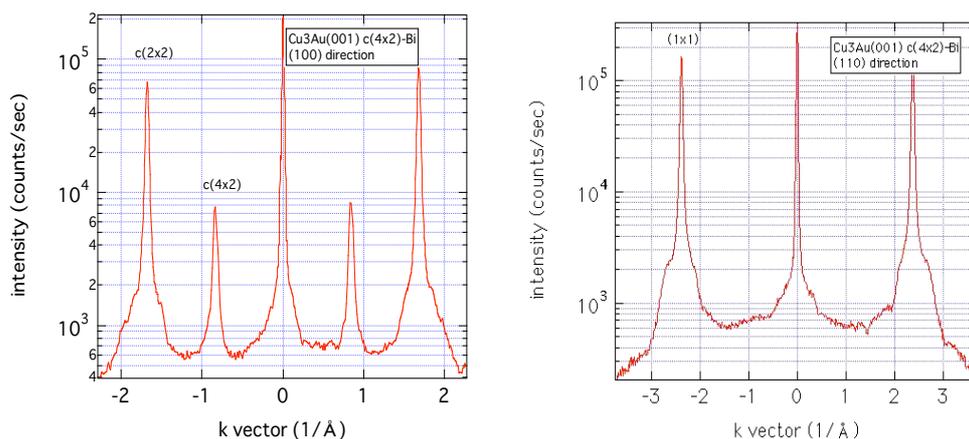


図 6-27 Cu<sub>3</sub>Au(001) c(4x2)-Sb 表面の He 原子線回折スペクトル (左) 100 方向 (右) 110 方向

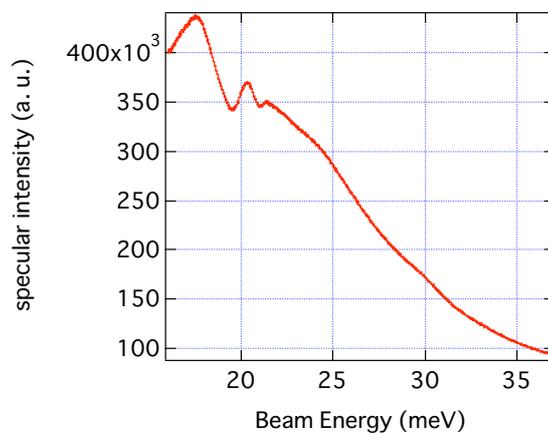


図 6-28 Cu<sub>3</sub>Au(001) c(4x2)-Sb 表面の He 原子線鏡面反射強度のエネルギー依存性

一方図 6-29、30 に(2x2)-Bi 表面の He 原子線回折スペクトルをしめす。スペクトル形状は(2x2)-Sb と類似しているが、図 6-31 に示す energy drift スペクトルは(2x2)-Sb のものと明らかに異なったことから、両表面で表面凹凸が異なっているものと考えられる

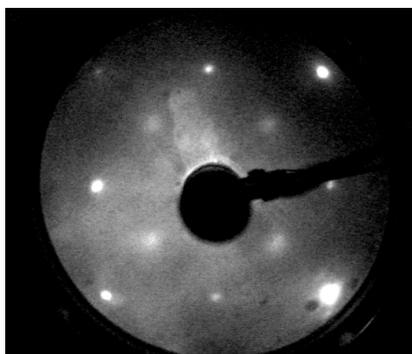


図 6-29 Cu<sub>3</sub>Au(001) (2x2)-Bi 表面の LEED 像

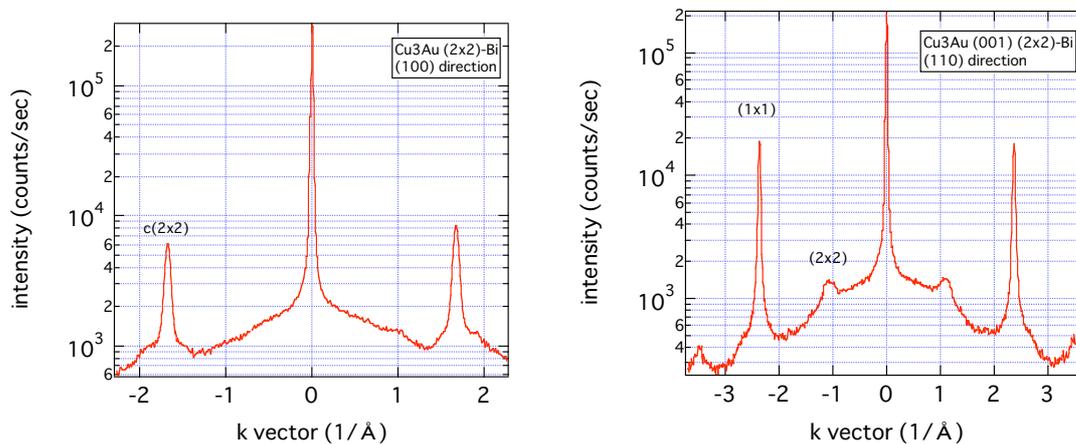


図 6-30 Cu<sub>3</sub>Au(001) (2x2)-Sb 表面の He 原子線回折スペクトル (左) 100 方向 (右) 110 方向

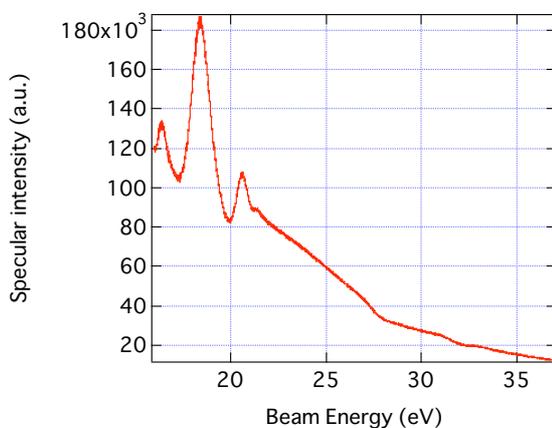


図 6-31 Cu<sub>3</sub>Au(001) c(4x2)-Sb 表面の He 原子線鏡面反射強度のエネルギー依存性

## ・Bi 吸着表面の表面フォノン計測

図 6-32 に  $c(4 \times 2)$  表面で得られたフォノンの分散関係を(100)方向、及び(110)方向について示す。いずれの方向についても、M点において音響波のエネルギーの減少が確認された。

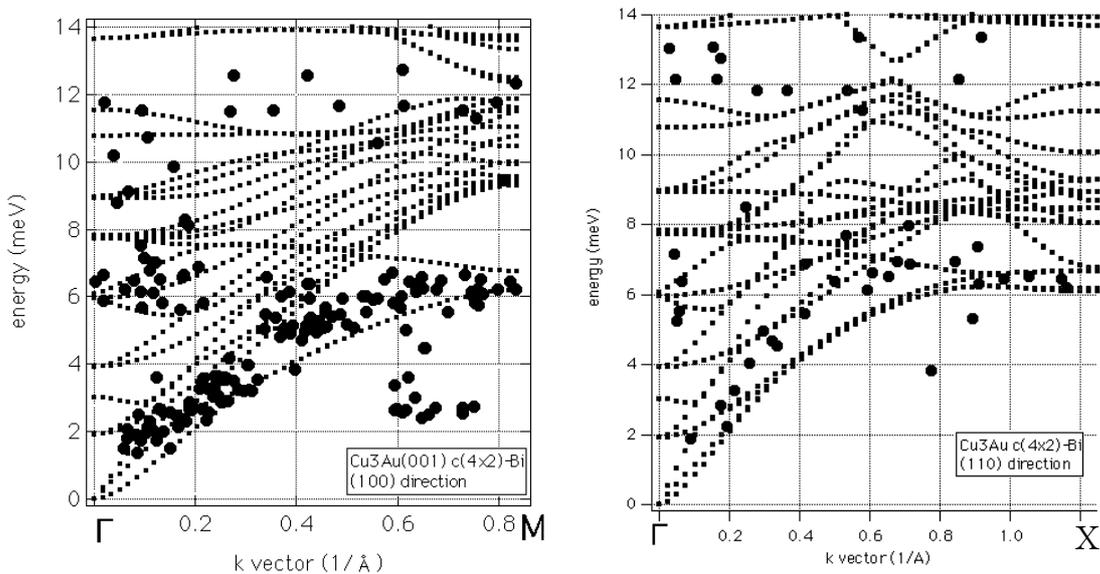


図 6-32 Cu<sub>3</sub>Au(001)c(4x2)-bi 表面の表面フォノンの分散関係 (左) 100 方向 (右) 110 方向

$c(4 \times 2)$ -Bi 表面の場合、ユニットセルの平均原子質量は増加しているものと考えられる。この場合、Cu が Bi と置換しているとする平均質量は顕著に増加する。Cu が Bi と置換したと仮定した場合の表面についてスラブ計算を行った結果を図中の点線で示した。この結果実験と比較的良好な整合性が得られたが、実験結果を完全に再現することには至らなかった。Bi 原子は Cu 原子と置換するには大きすぎると考えられ、置換した場合においても表面のランプリングが存在する可能性が高い。このため、この効果を取り入れたより高度なシミュレーションが必要となる。このようなランプリングの存在が、高 Bi 被覆表面では基盤と異なった六回対称性を示すことの原因の一つになっていることが予想される。

一方図 6-33 に  $(2 \times 2)$ -Bi で計測された(110)方向についてのフォノン分散関係を示す。この場合も双方で、M点での音響波のエネルギーの減少が計測され、図 6-21 に示した  $(2 \times 2)$ -Sb とは異なった傾向を示すことが確認された。ただしこの場合もユニットセルが大きいため、スラブモデルによる詳細な計算には至らなかった。 $(2 \times 2)$ -Bi 及び  $(2 \times 2)$ -Sb の比較は今後の課題である。

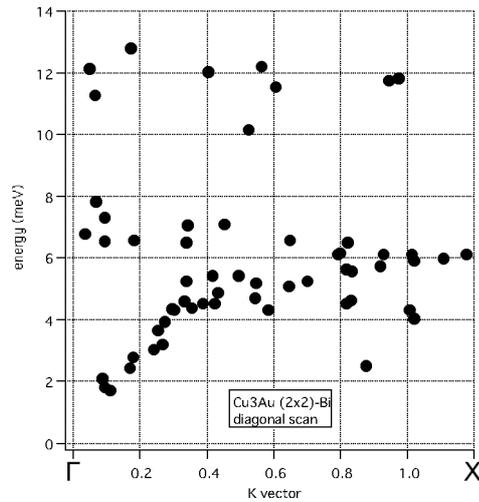


図 6-33 Cu<sub>3</sub>Au(001)c (4x2)-bi 表面の表面フォノンの分散関係 (110)方向

## D まとめ

清浄及び V 族元素吸着 Cu<sub>3</sub>Au(001)の表面構造及びフォノン構造を、高分解能 He 原子線弾性及び非弾性散乱法を用いて計測した。また、得られたフォノン構造をスラブモデルによるシミュレーション結果と比較した。今回明らかになったことを以下にまとめる。

(1) 清浄秩序相表面の表面フォノンは過去の報告と一致した。また、スラブモデルによるシミュレーションにより、表面原子の結合定数はバルクのそれに対して約 1.7 倍となっていることがわかった。

(2) 高温無秩序層表面ではマルチフォノンの影響により、He 原子非弾性散乱による表面フォノンの計測は不可能であることがわかった。

(3) Sb 及び Bi により単原子相修飾された表面のフォノン計測により表面フォノンの分散関係に顕著な変化が観察された。音響波の変化から推定した表面構造を用いたシミュレーション結果と実験との比較から、Sb 吸着表面において Sb 原子は Au 原子と置換している可能性が高いことがわかった。Bi 吸着表面ではシミュレーションと実験結果の誤差が大きく、表面構造の同定には至らなかった。

## 第七章 総括と今後の課題



STM 及び超音速分子線散乱技術を用いた表面単原子層の計測を通し、表面の微視的仕事関数に着目した研究を行った。以下に、それぞれの計測結果の総括と今後の課題を述べる。

### ・STM を用いた表面単原子層計測

STM では、バリアハイト計測の基礎確立を行い、その後これを用いた表面微視的仕事関数分布の評価を行った。

バリアハイト計測の基礎段階において、通常の計測条件においてバリアハイトは表面の仕事関数と線形な関係にあり、バリアハイト計測により表面の微視的仕事関数の相対値の定量的評価が可能であることが示された。さらに、再構成表面のバリアハイト計測により、表面の幾何形状がバリアハイト分布に与える影響を明らかにした。また、Pt(111)上の単原子層グラファイトのバリアハイト計測から、基板吸着層間結合の面内分布に対応するバリアハイト分布が確認され、層間相互作用分布に起因した微視的仕事関数分布の存在が明らかになった。

また、応用段階ではバリアハイト計測によりアルカリ吸着系の微視的仕事関数評価を行い、アルカリ吸着による特異な表面全域の微視的仕事関数変調の存在を明らかにした。

ここでは、計測されるバリアハイトの絶対値の1次元矩形障壁モデルからの逸脱のメカニズムの解明、及びアルカリ吸着系の特異な微視的仕事関数低減機構の完全な理解が今後の課題として残った。これらの解明のためには、何れも詳細な理論的研究が不可欠であると言える。

### ・STM-超音速分子線複合装置による表面単原子層計測

STM-超音速分子線複合装置では、超音速  $\text{CH}_4$  分子線の Pt(111)上での解離吸着反応の計測により、表面化学反応と微視的仕事関数との関係を検討した。この結果、表面垂直方向の並進運動のエネルギーが活性化障壁程度の  $\text{CH}_4$  分子線の解離反応は、自身の解離生成物が表面の仕事関数を低下させる効果により、反応阻害をうけることがわかった。さらにこのとき解離生成物による表面仕事関数の低下に起因して、分子-表面相互作用のポテンシャルエネルギー-表面形状が表面全域で変調を受けることが He 原子線散乱法により直接的に明らかになった。

また、超音速  $\text{CH}_4$  分子線の解離生成物である単原子層グラファイトの形状は、従来の手法で作成されるものと異なったことから、超音速分子線の特異な表面修飾法としての可能性が示唆された。

ここでは、本複合装置により、アルカリ吸着系などのより実用的な反応系の化学反応について研究すること、また超音速分子線を積極的に表面修飾法として応用することが今後の課題である。

#### ・ He 非弾性散乱法による表面単原子層計測

高分解能 He 原子線散乱装置を用いた He 原子線非弾性散乱により、Cu<sub>3</sub>Au(001)清浄表面、及び異種元素吸着表面の表面フォノンを計測した。計測結果とスラブモデルによるシミュレーション結果の比較から、表面での原子の結合力定数や異種元素の吸着構造に関する知見が得られた。

ここでは、He 原子線非弾性散乱による表面単原子層のフォノン計測と同時に詳細な微視的仕事関数計測を行うことにより、表面原子間の結合と微視的仕事関数との関係を解明することが今後の課題である。

# 参考文献



## 第一章

[1] N. W. Aschcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders New York, 359 (1976)

[2] N. D. Lang and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **3**, 1215 (1971)

[3] 仕事関数. 塚田捷著. 物理学 One Point:21 共立出版, (1983)

[4] ジェリウムモデルとは、固体中のポテンシャルを、一様に分布する正電荷(背景正電荷)によるポテンシャルで置き換えた固体のモデルである。ジェリウムは、背景正電荷と、同じ電荷量の電子を含む系である。主に、自由電子金属の性質を良く再現する [5]。

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

[6] 固体中で電子は電子同志のパウリ反発及びクーロン斥力により、自身の付近に他の電子の欠乏した領域(フェルミ孔)を伴いながら運動している。ジェリウムモデルにおいてフェルミ孔内で露出する背景正電荷によるクーロン引力が交換相関ポテンシャルとして取り入れられる

[7] ここでのフェルミ準位は特に、表面を含む実際の固体が真空中に存在する系の、真空順位  $E_v$  に対するフェルミ面の位置 ( $<0$ )である。

また、ここでバルクのケミカルポテンシャル  $\mu$  ( $<0$ ) は、表面の効果を含まないものであり、上記の  $E_v$  を 0 としたときのものではない。

[8] R. Smoluchowski, *Phys. Rev.* **60**, 661 (1941)

[9] 塚田捷. 表面化学, **23**, 9(2002)

[10] K. Wandelt *Appl. Surf. Sci.* **111**, 1 (1997)

[11] S. Kitamura, K. Suzuki and M. Iwatsuki *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 3765 (1998)

T. R. Albright, *J. Appl. Phys.* **69**, 668 (1998)

[12] 横山、井上、伊藤、日本物理学会誌 **49**, 281 (1994)

H. Yokoyama and T. Inoue, *Thin Solid Films* **242**, 33 (1994)

## 第二章

[13] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57, (1982)

[14] N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1164 (1986)

[15] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press, (1994)

[16] H. J. Guentherodt, R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy I*, Springer-Verlag, (1994)

[17]  $\Psi_1$  は  $A\varphi^{ikz} + B\varphi^{\square ikz}$  ととってももちろん構わないが、今回は簡単のため入射波の振幅

を 1 とした。何れの場合にも、係数は規格化条件を満たすように決定される。また、透過波  $\Psi_3$  は波数が  $z$  の正の向きの成分のもののみを考えた。

[18] J. G. Simmons, J. Appl. Phys. **34**, 1793 (1963)

[19] J. G. Simmons, J. Appl. Phys. **34**, 2581 (1963)

[20] トンネル確率が十分小さい場合に、トンネルを波動関数の摂動として扱ったものである。従ってトンネルによってそれぞれの電極の波動関数は大きく変調を受けるものではないとする仮定が存在する。

[21] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961)

[22] J. Tersoff, D.R. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985)

[23] L. Olesen, et. al, Phys. Rev. Lett. **76**, 1485 (1996)

[24] J. H. Coombs, M. E. Welland, J. B. Pethica, Surf. Sci. **198**, L353 (1988)

[25] M.C. Payne, J. C. Inkson, Surf. Sci. **159**, 485 (1985)

[26] G. Binnig, N. Garcia, H. Rohrer, J. M. Solar, F. Flores, Phys. Rev. B **30**, 4816 (1984)

[27] J. M. Pitarke, P. M. Echenique, Surf. Sci. **217**, 267 (1989)

[28] J. C. Inkson, Surf. Sci. **28**, 69 (1971)

[29] J. A. Appelbaum, D.R. Hamann, Phys. Rev. B **6**, 1122 (1972)

[30] N. D. Lang, Phys. Rev. B **37**, 10395 (1988)

[31] J. M. Gomez-Rodriguez, J. Gomez-Herrero, A. M. Baro, Surf. Sci. **220**, 152 (1989)

[32] J. G. Gray, J. R. Smith, F. J. Arlinghaus, Phys. Lett. **38**, 561 (1977)

### 第三章

[33] G. Scoles, Atomic and Molecular Beam Methods, vol. 1, Oxford University Press, (1992)

[34] G. Scoles, Atomic and Molecular Beam Methods, vol. 2, Oxford University Press, (1992)

[35] 手島光司, 真空, **30**, 5 (1987)

・楠勲, 真空, **14**, 1 (1971)

・三上直彦, 応用物理, **49**, 802 (1980)

[36] Y. Yamada, unpublished

[37] 富井貴志, 筑波大学数理物質科学研究科修士論文, (2002)

[38] J. B. Anderson, J. B. Fenn, Phys. Fluids **8**, 680 (1965)

A. Luebbert, G. Rotzoll, R. Viard, K. Schuegerl, Rev. Sci. Instrum. **46**, 1656 (1975)

R. P. Mariella, S. K. Neoh, D. R. Herschbach, W. Klemperer, J. Chem. Phys. **67**, 2981 (1977)

C. B. Cosmovici, K.W. Michel, R. Dirscherl, U. Stanggassinger, Rev. Sci. Instrum. **47**, 667 (1976)

[39] J. B. Anderson, R. P. Andres, J. B. Adv. Chem. Phys. **10**, 275 (1966)

- [40] D. Farias, K. H. Rieder, Rep. Prog. Phys. **61**, 1575 (1998)
- [41] G. Boat, P. Cantini, L. Mattera. Proc. Int. Conf. Solid Surf. **2**, 553 (1974)
- [42] G. Comsa, Surf. Sci. **81**, 57 (1979)
- [43] B. Poelsema, G. Comsa, *Scattering of Thermal Energy Atoms from disordered surfaces*, Springer Verlag (1989)
- [44] J. P. Toennies, *Surface Phonons*, chapter 5, Springer-Verlag (1991)

#### 第四章

##### 4-1

- [45] 塚田捷. 早稲田大学材料技術研究所オープンセミナー, (2002)
- [46] S. Yagyu, M. Yoshitake, J. Vac. Sci. Technol. A **21**, 1294 (2003)
- [47] S. Yagyu, M. Yoshitake, J. Vac. Sci. Jpn. **45**, 862 (2003)
- [48] W. Mizutani, T. Ishida, N. Choi, T. Uchihashi and H. Tokumoto, Appl. Phys. A **72**, S181 (2001)
- [49] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl and R. J. Behm: Phys. Rev. **B 42**, 9307 (1990)
- [50] S. Kurokawa, Y. Yamashita, A. Sakai and Y. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys. **40** 4277 (2001)
- [51] Y. Yamada, A. Sinsarp, M. Sasaki, S. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **42** 4898 (2003)

##### 4-2

- [52] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, M. Takahashi, Surf. Sci. **164**, 367 (1985)
- [53] R. J. Hammers, Ann. Rev. Phys. Chem. **40**, 531 (1989)
- [54] Ph. Avouris, R. Wolkow, Phys. Rev. B **39**, 5091 (1989)
- [55] C. Ritz, M. Schmid, P. Varga, A. Borg, Phys. Rev. B **56** 10518 (1997)
- [56] A. Sinsarp, Y. Yamada, M. Sasaki, S. Yamamoto, (submitted)

##### 4-3

- [57] J. C. Shelton, H. R. Patil and J. M. Blakeley: Surf. Sci. **43**, 493 (1974)
- [58] H. Zi-pu, D. F. Ogletree, M. A. Van Hove and G. A. Somorjai, Surf. Sci. **180**, 433 (1987)
- [59] T. Aizawa, Y. Hwang, W. Hayami, R. Souda, S. Otani and Y. Ishizawa, Surf. Sci. **260**, 311 (1992)
- [60] A. Nagashima, N. Tejima and C. Oshima: Phys. Rev. B **50**, 17487 (1994)
- [61] Y. Gamo, A. Nagashima, M. Wakabayashi, M. Terai, C. Oshima, Surf. Sci. **374**, 61 (1997)
- [62] Y. Yamada, A. Sinsarp, M. Sasaki, S. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **41**. 7501 (2001)
- [63] M. Sasaki, Y. Yamada, Y. Ogiwara, S. Yagyu and S. Yamamoto, Phys. Rev. B **61** 15653 (2000)
- [64] T. A. Land, T. Michely, R. J. Behm, J. C. Hemminger and G. Comsa: Surf. Sci. **264** 261 (1992)

- [65] T. A. Land, T. Michely, R. J. Behm, J. C. Hemminger, and G. Comsa, *J. Chem. Phys.* **97**, 6774 (1992)
- [66] J. M. Soler, A. M. Baro, N. Garcia, and H. Rohrer *Phys. Rev. Lett.* **57**, 444 (1986)
- [67] 長島礼人, 大島忠平, *表面科学* **14**, 486 (1993)

4-4

- [68] H. P. Bonzel, A.M. Bradshaw, G. Ertl, *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption*, Elsevier, (1989)
- [69] R. Q. Wu, D. S. Wang, *Phys. Rev. B* **41**, 12541 (1990)
- [70] K. H. Kingdon and I. Langmuir, *Phys. Rev.* **21**, 380 (1923)
- [71] E. Wimmer and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **28**, 3074 (1983)
- [72] H. Ishida, K. Terakura, *Phys. Rev. B* **36**, 4510 (1987)
- [73] Y. Yamada, A. Sinsarp, M. Sasaki, S. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 5003, (2002)
- [74] Y. Yamada, A. Sinsarp, M. Sasaki, S. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 5386, (2002)
- [75] A. Sinsarp, Y. Yamada, M. Sasaki, S. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 4882, (2003)
- [76] J. Cousty, R. Riwan, *Surf. Sci.* **204**, 45 (1988)
- [77] P. J. Feibelman, D.R. Hamann, *Surf. Sci.* **149**, 48 (1985)
- [78] 近藤剛弘、柳生進二郎、平岡知己、池内俊之、山本恵彦、*真空* **43**, 745 (2000)
- [79] T. Hashizume, K. Motai, Y. Hasegawa, I Sumita, H. Tanaka, S. Amano, S. Hyodo and T. Sakurai: *J. Vac. Sci. Technol. B* **9** (1991) 745
- [80] J. Yoshikawa, S. Kurokawa, A. Sakai, *Appl. Surf. Sci.* **169**, 202 (2001)
- [81] T. V. W. Janssens, G. R. Castro, K. Wandelt, J. W. Niemantsverdriet, *Phys. Rev. B* **49**, 14599 (1994)

## 第五章

- [82] 近藤剛弘、筑波大学工学研究科博士論文, (2003)
- [83] 柳生進二郎、筑波大学工学研究科博士論文, (2001)
- [84] A. C. Luntz, D. B. Bethune, *J. Chem. Phys.* **90**, 1274 (1989)
- [85] M. C. McMaster, R. J. Madix, *J. Chem. Phys.* **98**, 9963 (1993)
- [86] A. V. Walker, D. A. King, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5156 (1999)
- [87] 植田寛和、才田守彦、中井力、山田洋一、佐々木正洋、山本恵彦、*真空* (投稿中)
- [88] J. K. Brown, A. C. Luntz, P. A. Schultz, *J. Chem. Phys.* **95**, 3761 (1991)
- [89] 同様の議論が B. Poelsema, R. L. Palmer, G. Mechtelcheimer, G. Comsa, *Surf. Sci.* **117**, 50 (1982) でなされている。

## 第六章

- [91] 山本恵彦、筑波大学理工学研究科、*表面物性特論*、テキスト
- [92] J. M. Cowley, *J. Appl. Phys.* **21**, 24 (1950)
- [93] C. Mannori, G. Boato, M. Canepa, P. Cantini, L. Mattera, S. Terreni, *Europhys. Lett.* **45**, 686 (1999)
- [94] B. Gans, P. A. Knipp, D. D.Koleske, S. J. Sibener, *Surf. Sci.* **264**, 81 (1992)
- [95] S. Katano, M. Iizumi, Y. Noda, *J. Phys. F* **18**, 2195 (1988)
- [96] W. Kress, F. W. de Wette, *Surface Phonons*, Springer-Verlag (1991)

# 研究業績



## A. 発表論文

### 1. Moiré-like contrast in the local tunneling barrier height image of monolayer graphite on Pt(111)

M. Sasaki, Y. Yamada, Y. Ogiwara, S. Yagyu and S. Yamamoto, Phys. Rev. B **61** (2000) 15653-15656.

### 2. Local barrier height images of Cs monolayer on Pt(111)

Y. Yamada, H. Utsuyama and S. Yamamoto, Proc. 6th Int. Symp. on Advance Physical Fields (Growth of Well-defined Nanostructures) (2001) 229-232.

### 3 局所トンネル障壁高さ計測

山田洋一、アッサウイン・スインサップ、佐々木正洋、山本恵彦 真空 **45** (2002) 503 – 507.

### 4. Scanning Tunneling Microscopy (STM)/Local Tunneling Barrier Height (LBH) Studies on Cs Adsorption on a Pt(111) Surface

Y. Yamada, A. Sinsarp, M. Sasaki and S. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 5003-5007.

### 5. Local Tunneling Barrier Height Studies of the Initial Stage of Cs Adsorption on a Si(111) 7x7 Surface

Y. Yamada, A. Sinsarp, M. Sasaki and S. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 5386-5389.

### 6. Moiré-like distribution of local tunneling barrier height of the monolayer graphite on Pt(111) surface

Y. Yamada, M. Sasaki and S. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 7501-7505.

### 7. Microscopic study on the work function reduction induced by Cs-adsorption

A. Sinsarp, Y. Yamada, M. Sasaki and S. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 4882-4886.

## 8. Local tunneling barrier height measurement on Au(111)

Y. Yamada, A. Sinsarp, M. Sasaki and S. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 4898-4900.

## 9. Pt(111)表面での単原子層グラファイト形成における CH<sub>4</sub> 分子線並進エネルギーの影響

植田寛和、才田守彦、中井力、山田洋一、佐々木正洋、山本恵彦 (投稿中)

## 10. Highly Oriented Monolayer Graphite Formation on Pt(111) by a Supersonic Methane Beam

H. Ueta, M. Saida, T. Nakai, Y. Yamada, M. Sasaki, S. Yamamoto (submitted)

### B. 学会発表

Moire patterns in local tunneling barrier height image of graphite on Pt(111) surface

Y. Yamada, Y. Ogiwara, S. Yagyū, H. Kozakai, M. Sasaki and S. Yamamoto

第 11 回日本 MRS 学術シンポジウム-先進材料研究、21 世紀へ向けて- セッション 4. 「ナノスケール材料科学の新展開」(1999年12月)

アルカン分子の解離に伴う炭素系吸着種の微視的仕事関数

佐々木正洋、荻原裕介、山田洋一、小酒井洋行、近藤剛弘、柳生進二郎、山本恵彦

第 28 回表面科学研究会「電子・振動ダイナミクスと表面反応制御」

つくば(2000年2月)

単原子層グラファイトの局所トンネル障壁像計測

山田洋一、荻原裕介、小酒井洋行、柳生進二郎、佐々木正洋、山本恵彦

第 47 回応用物理学関係連合学術講演会(2000年3月)

Moire-like contrast in local tunneling barrier height images of monolayer graphite on Pt(111)

Y. Yamada, M. Sasaki, Y. Ogiwara, S. Yagyū and S. Yamamoto

IVESC2000, Orlando, U.S.A. (2000.7)

Pt(111) 上に吸着した単原子層 Graphite のバリアハイト像計測

—モアレパターンとその解釈—

山田洋一、佐々木正洋、山本恵彦

第20回表面科学会講演大会（2000年11月）早大総合総合学術情報センター

Local barrier height images of Cs monolayer on Pt(111).

Y. Yamada, H.Utsuyama and S.Yamamoto

6th Int. Symp. on AdvancePhysical Fields (Growth of Well-defined Nanostructures)

(March 6-9, 2001)

P t ( 1 1 1 ) 上 の C s 単原子層のバリアハイト像計測

山田洋一、宇津山裕和、山本恵彦

第48回応用物理学関係連合学術講演会（2001年3月）

Local barrier height studies on Cs adsorbed Si(111) 7x7 surface.

Y.Yamada, A.Sinsarp, M.Sasaki and S.Yamamoto

Yamada Conference LVII, Atomic-scale surface designing for functional low-dimensional materials

(Tsukuba, November 2001)

STM/LBH observation of the Cs adsorbed Pt(111) surface:

Y.Yamada, A.Sinsarp, M.Sasaki and S.Yamamoto

The 9th International Colloquium on Scanning Tunneling Microscope (Atagawa, December 2001)

応用物理学会 薄膜・表面分科会特別研究会（2001年12月、熱川）

Pt(111)上のCs吸着初期段階の局所トンネル障壁高さ像計測

山田洋一、A.Sinsarp、佐々木正洋、山本恵彦

第49回応用物理学関係連合学術講演会（2002年3月、東海大学）

Si(111)7x7表面上におけるCs吸着のトンネル障壁高さ(LBH)計測

A.Sinsarp、山田洋一、佐々木正洋、山本恵彦

第49回応用物理学関係連合学術講演会（2002年3月、東海大学）

Pt(111)表面上の Cs 吸着—STM 及びバリアハイト計測—

山田洋一、アッサウイン スインサップ、佐々木正洋、山本恵彦

第3回表面エレクトロニクス研究会（2002年8月、筑波大学）

STM/超音速分子線技術複合装置による表面化学反応研究（1）

山田洋一、Asawin Sinsarp、才田守彦、中井 力、佐々木正洋、山本恵彦

第63回応用物理学会学術講演会（2002年9月、新潟大学）

Apparent barrier heights for Pt(111) and Au(111) surfaces:

Y.Yamada, A.Sinsarp, M.Sasaki, and S.Yamamoto

The 10th International Colloquium on Scanning Tunneling Microscope (Hawaii, October 2002) 応用物理学会 薄膜・表面分科会特別研究会（2002年10月31日～11月1日、米国ハワイ）

Microscopic study on the work function reduction induced by Cs-adsorption

A.Sinsarp, Y.Yamada, M.Sasaki and S.Yamamoto

The 10th International Colloquium on Scanning Tunneling Microscope (Hawaii, October 2002) 応用物理学会 薄膜・表面分科会特別研究会（2002年10月31日～11月1日、米国ハワイ）

STM and local tunneling barrier height studies of reconstructed Pt(100) surface

A.Sinsarp, Y.Yamada, M.Sasaki and S.Yamamoto

第50回応用物理学関係連合学術講演会（2003年3月、神奈川大学）

超音速分子線—STM/LBH 複合装置を用いた表面化学反応研究（2）

才田守彦、山田洋一、中井 力、植田寛和、佐々木正洋、山本恵彦

第50回応用物理学関係連合学術講演会（2003年3月、神奈川大学）

Pt(100)再構成表面の局所トンネル障壁高さ（LBH）計測

A.Sinsarp, 山田洋一、佐々木正洋、山本恵彦

第4回表面エレクトロニクス研究会（2003年7月、柏 東大物性研）

超音速 CH<sub>4</sub>分子線による Pt(111)表面における単原子層グラファイト形成  
植田寛和、才田守彦、中井 力、山田洋一、佐々木正洋、山本恵彦  
第 44 回真空に関する連合講演会（2003年11月、東京 機械振興会館）

Local barrier height measurements of a Pt(100) reconstructed surface  
A.Sinsarp, Y.Yamada, M.Sasaki and S.Yamamoto  
ACSIN-7 (7<sup>th</sup> International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and  
Nanostructures) (November 16-20, Nara)

## 謝辞



超音速分子線及び STM の研究環境と、仕事関数という非常に基礎的で興味深いテーマとを与えて頂いただけでなく、研究活動を日常的に活発に指導して頂きました筑波大学物理工学系山本恵彦教授に感謝いたします。筑波大学物理工学系佐々木正洋助教授には山本先生同様、常に具体的な実験内容、論文作成についての指導と多くの物理の議論を頂きましたことを感謝いたします。このように親身な指導をいただける活発な環境で勉強することができ、多くのことから学ぶことができたことをうれしく思います。

ベルリン自由大学 K. H. Rieder 教授には留学を受け入れていただき、高分解能 He 原子線散乱装置を使用できる環境を与えて頂いたことに感謝いたします。また同グループの W. Theis 博士には、滞在期間中丁寧な指導を頂き、実験面、理論面で多くのことから学ばせていただきましたことに感謝いたします。ベルリン自由大学での六ヶ月間の滞在は大変貴重で有意義な経験でありました。この機会を与えていただいた山本教授には重ねて感謝するものであります。

本論文の大部分である STM による研究は数理物質科学研究科スインサップ・アッサウイン君と協力して行いました。互いにアイデアを出し合い、根気よく努力し続けたことは重要な経験でありました。

STM-超音速分子線複合装置による研究は、数理物質科学研究科才田守彦君、植田寛和君、中井力君と共に行いました。大変な装置と格闘したことは実に得難い経験でありました。本装置の大部分の立ち上げはオークピレッジ富井貴志君、及び才田守彦君により行われたものです。その努力に敬意を表します。

理化学研究所近藤剛弘君、富井貴志君を始めとする山本研究室 OB のみなさん、及び数理物質科学研究科佐藤貴伸君をはじめとする山本研究室のみなさんとはながい間共に刺激しあいながら勉強させていただきました。様々な協力に感謝致します。研究室生活を通して、数理物質科学研究科宮健太君には、研究室の取りまとめとしていろいろなお世話をしていただいたことを感謝いたします。

最後にすべての面において自分を支えて頂いた家族に心から感謝致します。

2004 年 3 月

山田洋一

このとき、トンネル電流は、

$$J = \frac{e}{4\hbar} \frac{1}{s} \frac{1}{eV} \frac{1}{\Gamma^2} \exp\left[-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \cdot \frac{1}{2} \cdot s \cdot \frac{1}{eV} \Gamma\right] + eV \exp\left[-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \cdot \frac{1}{2} + eV \frac{1}{s} \cdot \frac{1}{eV} \Gamma\right] \quad \dots(A5-23)$$

と表せる。ここで電界強度  $F=V/S$  を用いると、

$$J = \frac{e^3 F^2}{8\hbar^2} \exp\left[-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \cdot \frac{1}{Fe} \cdot \frac{3}{2} \right] + \frac{2eV}{\hbar} \exp\left[-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \cdot \frac{1}{Fe} \cdot \frac{3}{2} \right] + \frac{2eV}{\hbar} \quad \dots(A5-23')$$

となる。

ここで図 A5-1 の場合の  $\beta$  を見積もる。ここでは簡単のため矩形障壁を考慮する。すなわち、

$$\psi(x) = \psi_0 \frac{x}{s} + \psi_0 \quad \dots(A5-24)$$

とすると、式 A5-19' で定義される  $\beta$  は、

$$\begin{aligned} \beta &= 1 - \frac{1}{8 \frac{1}{2} \frac{1}{s} \frac{1}{eV} \frac{1}{\hbar^2} \int_0^s \left(\psi_0 \frac{x}{s} + \psi_0\right)^2 dx} \\ &= 1 - \frac{1}{2 \frac{1}{s} \frac{1}{eV} \frac{1}{\hbar^2} \frac{1}{2} \int_0^s x^2 dx} \\ &= \frac{23}{24} \end{aligned}$$

と見積もることができる。

これを A5-23 式に代入すると

$$J = \frac{2.2e^3 F^2}{16\hbar^2} \exp\left[-\frac{4}{2.96\hbar eF} \sqrt{2m} \cdot \frac{1}{2}\right] \left(1 + \frac{2eV}{\hbar}\right) \exp\left[-\frac{4}{2.96\hbar eF} \sqrt{2m} \cdot \frac{1}{2}\right] \cdot \left(1 + \frac{2eV}{\hbar}\right) \frac{1}{2} \quad \dots(2-1-25)$$

を得る。

## A6. オフセット電流に起因するバリアハイト補正

一般にトンネル電流にオフセットが存在する時、すなわち

$$I_{ex}(z) = I(z) + b \cdots (A6-1)$$

であるとき、バリアハイト値に若干の補正が必要になる。ここで  $I$  が真のトンネル電流で  $I_{ex}$  が計測される電流、 $b$  がオフセットである。このとき

$$\ln I(z) = \ln(I_{ex}(z) - b) \cdots (A6-2)$$

であるので

$$\begin{aligned} \frac{d \ln I(z)}{dz} &= \frac{1}{I_{ex}(z) - b} \cdot \frac{d I_{ex}(z)}{dz} \\ &= \frac{1}{1 - \frac{b}{I_{ex}}} \cdot \frac{1}{I_{ex}} \cdot \frac{d I_{ex}(z)}{dz} = \frac{1}{1 - \frac{b}{I_{ex}}} \cdot \frac{d \ln I_{ex}(z)}{dz} \cdots (A6-3) \end{aligned}$$

となり、バリアハイトは

$$\frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{d \ln I(z)}{dz} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{d \ln I_{ex}(z)}{dz} \right)^2 / \left( 1 - \frac{b}{I_{ex}} \right)^2 \cdots (A6-4)$$

で与えられる。このためバリアハイトイメージングで得られるバリアハイト値はオフセット電流  $b$  に応じて補正されなければならない。通常オフセット電流は計測電流に比べて十分小さい。

オフセット電流  $b$  は、真のバリアハイト  $\frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{d \ln I(z)}{dz} \right)^2$  が一定という条件の下で、

$$\frac{b}{I_{ex}} = A \cdot \frac{d \ln I_{ex}(z)}{dz} \cdots (A6-5)$$

の関係から、 $\frac{1}{I_{ex}}$  と  $\frac{d \ln I_{ex}(z)}{dz}$  の比例係数としてあたえられることから、各トンネル電流におけるこれらの関係をプロットすることで計測される。

本実験ではこのプロットは行わなかったが、 $I$ - $z$  特性のバックグラウンドノイズである  $1 \times 10^{-12}$  (A) をオフセット電流と仮定すると  $\frac{b}{I_{ex}}$  は  $10^{-3}$  程度であり、その際 (a6-4) 式の補正によるバリア

ハイト変化は数パーセント程度と十分小さなものである。加えて、真のバリアハイトは面内で一定ではなく、オフセット電流  $b$  を (A6-5) 式により正確に計測することは容易ではないため、本論文で示すバリアハイト像のバリアハイト値にこの補正は行っていない。

一方、 $I$ - $z$  計測においては、トンネル電流はオフセットも含めた式

$$I(z) = A \exp(-Bz) + C \cdots (2-2-4)$$

によりフィッティングされるため、このような補正は必要ない。