

氏名(国籍)	スィンサップ アッサウイン (タイ)		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第3662号		
学位授与年月日	平成17年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	数理解物質科学研究科		
学位論文題目	Local Tunneling Barrier Height Studies on Adsorption-modified and Reconstructed Surfaces (吸着表面および再構成表面の局所トンネル障壁高さ計測)		
主査	筑波大学教授	工学博士	吉崎亮造
副査	筑波大学教授	工学博士	重川秀実
副査	筑波大学助教授	理学博士	中村潤児
副査	筑波大学助教授	博士(工学)	佐々木正洋
副査	産業技術総合研究所客員研究員	Ph. D.	山本恵彦

論文の内容の要旨

仕事関数は、電子放出、吸着、化学反応を制御する上で重要な表面物性量であるが、その値を決定する機構は十分理解されているとはいえない。仕事関数の決定機構を理解することは、表面科学にとって重要であるだけでなく、表面利用工学分野においても重要である。

仕事関数に関する研究は、表面科学の黎明期から広く行われてきており、単体物質においては、実験的にも理論的にも確立しつつある。しかし、分子吸着した、あるいは再構成した表面は、表面科学を応用する上で極めて重要であるが、これまで十分な検討はなされていなかった。従来、仕事関数は巨視的物性量として議論されてきたが、産業上重要な電子放出過程、表面化学反応は本質的に微視的現象である。ここで、微視的視点からの検討が求められている。本研究では、分子吸着した、あるいは再構成した表面における微視的仕事関数を走査プローブ顕微鏡を用いて計測し、仕事関数決定機構を理解することを目的とする。

巨視的仕事関数が無限遠の(あるいは、表面から十分に離れた位置での)真空準位とフェルミ準位のエネルギー差と定義されるのに対して、微視的仕事関数は、原子スケールで見たときの表面近傍での真空準位とフェルミ準位のエネルギー差と定義する。表面から真空中に染み出す状態密度は表面からの距離に対して指数関数的に減衰し、その減衰係数は表面の微視的仕事関数の平方根に比例するという性質がある。一方、代表的な走査プローブ顕微鏡である走査トンネル顕微鏡で計測されるトンネル電流は、表面から染み出した状態密度に比例する。本研究では、このことを活用して、走査トンネル顕微鏡を用いて微視的仕事関数を計測する。この場合、実際に観測されるものは、厳密には、局所トンネル障壁高さ(LBH)と呼ばれ、探針と試料の仕事関数の算術平均の平均値に相当する。探針の仕事関数は計測中一定であるから、LBH分布は微視的仕事関数分布を与える。計測に際しては、STM計測と組み合わせて探針位置を上下に変調させた場合のトンネル電流の変化を測定する変調法と、平面上で探針を固定させた後、探針をゆっくり引き上げた際のトンネル電流を計測するI-z法を用いた。前者は、STM像と同時に原子ケールでの分布を計測することがで

きるのに対して、後者は分布像は得られないものの定量性の高い計測が可能である。研究ではこれらの方法を適宜使い分けた。

はじめに、代表的な半導体表面である Si(111)-(7x7) 表面に、代表的な仕事関数低減物質であるセシウムを吸着させた際の微視的仕事関数分布を計測した。これにより、表面には少なくとも 3 種類の吸着形態があることが明らかになった。ひとつは Cs クラスタであり、吸着位置で仕事関数の低下が見られる。別の形態はアドアトム位置に吸着した Cs 原子であり、Cs から Si への大きな電荷移動を伴うため大きな電気双極子を生じる。その結果、吸着位置で STM 像では低く観測されると共に、LBH 像でも低く観測される。もう一つの形態は、レストアトムの位置に吸着した Cs 原子である。この場合、LBH 像では電荷移動に伴い吸着原子位置で暗く（仕事関数では低く）観測されるが、STM 像では Cs 原子に相当するコントラストは観測されず、代わりに Cs のついた再構成ユニットセルの半分が全体に高く観測される。ここで観測した吸着形態において、局所的な仕事関数の減少は観測されたものの、巨視的な仕事関数の減少量に比較してその減少量は小さく、より詳細な計測が求められるようになった。

上で示したように、Si(111)-(7x7) 表面に Cs を吸着させた場合の局所的な仕事関数の減少量は予想より小さかったが、代表的な触媒物質である Pt(111) 表面でも同様の結果が得られていた。そこで、定量性を高めた I-z 法を用いて、これら 2 つの表面において Cs を吸着させた場合の微視的仕事関数を詳細に計測した。この場合、像を得ることができないので、ランダムに選んだ 100 以上の点において微視的仕事関数を計測しそのヒストグラムで議論した。従来考えられてきたモデルでは、Cs 吸着による仕事関数の減少の起源となるのは、表面に生じた電気双極子であるから、そのポテンシャル分布は r^{-2} に比例し、これに対応して仕事関数が減少すると考えられる。あるいは、どちらの表面においても自由電子が存在するので形成された双極子電場が遮閉され、仕事関数の減衰領域が限定されると予想された。このモデルに従えば、ヒストグラムには、Cs 吸着位置に対応した仕事関数の低い所と清浄表面に対応した仕事関数の高い所の 2 つのピークが現れると予想される。しかし、実際にはピークがひとつしか観測されなかった。また、吸着する Cs の被覆率を変化させるとそのピーク位置は徐々にシフトしていった。このシフト量は巨視的な仕事関数変化に対応するものであった。これは、Cs 吸着による仕事関数の減少が表面全体で一様に起こっていることを示すものである。ここで、上で示した Cs 吸着位置での仕事関数の減少はヒストグラムの広がりの中に含まれる。得られた結果に依れば、仕事関数減少の及ぶ範囲は、少なくとも数ナノメートルに及ぶ。これは、従来の予想を根本から覆すものであり、理論的な検討が待たれる。

次に再構成金属表面の仕事関数を計測した。fcc 結晶では (111) 面が最も安定であるため、Pt(100) 表面でも、原子は (111) 面と同様の原子配置をとることによって安定化する。ただし、この場合、下地原子との位置関係から (5x29) の再構成構造をとる。仕事関数は最表面原子密度に大きく影響を受けることが知られている。ここで Pt(100) 表面と Pt(111) 表面の巨視的な仕事関数を比較すると、最表面の原子配置はほとんど同じであるにもかかわらず、(100) 表面の方が 0.5eV ほど低く観測された。本研究では、その原因を明らかにするために、再構成した Pt(100) 表面において微視的仕事関数分布を計測した。STM 像によれば、(100) 表面では [011] 方向に原子列が上下にうねり、隣り合った列でその位相が 180 度ずれることが観測されていた。これに対し LBH 像では、原子列同士の高さの差が大きく合われる場所で縞状に仕事関数が減少していることが観測された。これは、表面の凹凸に対応した Smoluchowski 効果（電子の均し効果）で理解することができる。すなわち、得られた結果から、Pt(100) 表面の仕事関数の減少は表面原子配置で生じる Smoluchowski 効果によるものであると結論づけられる。

さらに、Pt(100) 表面に分子を吸着させた際の仕事関数分布の変化を測定した。CO 分子、O² 分子を吸着させ、熱処理を行うことで部分的に再構成を失った領域が、類似した大きさをもって配列することを観測した。また、この再構成を失った領域の仕事関数は、CO 分子の場合に低くなるのに対し、O² の場合には逆

に高くなった。表面化学反応は仕事関数によって敏感に変化することが知られている。得られた結果は、この表面が新たな機能をもった表面ナノ物質を形成する場合のテンプレートになることを示唆している。

以上、本研究では、表面の状態変化に伴う仕事関数変化を計測し、仕事関数を決める要因を明らかにした。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究では、古くから研究されてきた仕事関数という表面物性を、近年表面科学の強力な計測法となった走査プローブ顕微鏡技術を応用して、原子スケールで見直した。その結果、従来、信じられてきたアルカリ吸着による仕事関数減少機構では理解できない現象を観測した。また、さらに原子スケールの形状と仕事関数の関係を検討し、明らかにした。これらは、仕事関数を原子スケールで制御する場合の指導原理を与えるもので、学術的価値は極めて高いと言える。さらに、ナノスケールでの化学反応テンプレートは、幅広い応用が期待される。産業界においても意義のある研究成果が得られた。申請者の質疑に対する応答には、この分野に関する深い見識が認められ、学位を受けるに十分な資質を有するものと判断できる。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。