

氏名(本籍)	さい だ もり ひこ (石川県)		
学位の種類	博 士 (工 学)		
学位記番号	博 甲 第 4242 号		
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 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	数理物質科学研究科		
学位論文題目	仕事関数の局在性に関する研究 - 分子線散乱と走査トンネル顕微鏡観測に基づく検討 -		
主 査	筑波大学教授	理学博士	中 村 潤 児
副 査	筑波大学教授	工学博士	喜 多 英 治
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	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、固体から電子が放出される際に越えなければならないポテンシャル障壁であり、表面化学反応、電子放出、界面電荷輸送をきめる重要な表面物性量である。表面研究の黎明期から研究されてきているものの、未だにその起源が明らかになっていない。走査プローブ顕微鏡の発明をきっかけとして原子スケールでの微視的表面計測が可能となり、表面の様々な問題が解決してきている。仕事関数についても同様の期待から微視的視点からの研究が求められる。仕事関数は、表面に生じる電気二重層あるいは電気双極子によって大きく変化するとされている。これらは原子修飾、欠陥形成によって大きく影響を受けるので、本来一様なものではない。上述した表面に関わる現象はもともと微視的な領域で進行するものであるため、この微視的仕事関数は仕事関数を正しく理解するために重要であるだけでなく、実際に表面現象を制御するためにも重要な物性量である。しかし、仕事関数は、従来巨視的物性量としてとらえられてきたため、局所仕事関数の定義から検討する必要があった。本研究では、局所仕事関数を固体内のフェルミ準位と原子スケールでの表面近傍での真空準位のエネルギー差と定義した。

表面に生じた電気双極子によって仕事関数が増加するという事は、電気双極子の存在する場所では仕事関数が大きく変化し、電気双極子から遠ざかるに従ってその効果が減衰するものと予想される。しかし、Asawin, Yamada らが実際に走査トンネル顕微鏡を応用して表面の仕事関数分布を測定したところ、予想の分布は計測されず、仕事関数はむしろ表面の広い範囲に渡って一様に変化している(仕事関数の非局在性)という結果が得られた。すなわち、従来長らく考えられてきた仕事関数のモデルが正しくないということが明らかになった。改めて、局所仕事関数の起源を明らかにすることが強く求められている。特に、この研究から仕事関数がどのような場合に非局在化するか、あるいはどのような場合に局在化するのかが重要である。

本研究では、異なる2種類の方法を用いて、仕事関数の局在性、非局在性を検討する。一つは、分子線散乱法を用いた検討であり、もう一つは走査トンネル顕微鏡を元にした局所トンネル障壁計測による計測である。これらによって得られた結果を比較、検討することにより仕事関数の局在性、非局在性を議論することが本研究の目的である。

まず、超音速分子線散乱法を応用して炭化水素吸着によって（巨視的）仕事関数が低下した Pt(111) 表面の局所仕事関数を計測した。超音速ヘリウム分子線を吸着種の存在する低指数金属表面に照射すると、表面の平坦性が乱されない吸着種から離れた平坦な金属表面で鏡面反射する。通常の熱原子散乱法では、これから表面上の吸着種の量、形態を計測するが、ここでは、平坦部分で鏡面反射した分子線の強度に注目する。金属表面は通常のスケールでは極めて平坦であると考えられているが、厳密にはわずか (0.01 \AA 程度) の凹凸が存在し、これによってヘリウムの反射強度が変化する。一般に、ヘリウムの並進エネルギーを高めると表面の奥まで入り込み散乱（反射）がおこるが、このとき、より強い表面凹凸を感じ、鏡面反射強度が減衰する。ここで、ヘリウム原子が鏡面反射した吸着種から離れた位置で、仕事関数が減少すれば表面から電荷密度のしみ出しが増大し、表面から真空側に離れたところで散乱することになり、ヘリウムの並進エネルギーを増大させたときの強度の低下は小さいと予想される。実際に、炭化水素を吸着させた表面で計測を行うと、並進エネルギーの増大による信号強度の低下が大きく抑制されることを確認した。これは、炭化水素を吸着させることにより、吸着炭化水素から離れた場所で仕事関数が低下していることを示している。

すなわち、Cs 吸着 Pt (111) 表面の場合と同様に、炭化水素が吸着した場合でも、ナノメータスケールで吸着種から離れた位置で仕事関数が低下しているということである。STM 以外の方法で仕事関数の非局在性を実験的に検証した。

次に、STM を応用して原子スケールでの仕事関数の分布を計測した。ここでは、Ni と Al からなる 2 種類の金属間化合物表面である NiAl(110) と $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ を試みた。Ni はと Al より単体物質での仕事関数が約 1V 高く、単体での仕事関数が固体表面に組み込まれても維持されれば原子毎に明瞭な仕事関数分布が観測されることになる。NiAl (110) は、Ni と Al の原子列が交互に並んだ構造をしているのに対して、 $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ は Al 原子が 6 個の Ni 原子に取り囲まれた構造をしている。

実際に計測を行うと、NiAl(110) においては、原子毎に局所トンネル障壁高さ (LBH) が大きく異なるという結果が得られた。原子スケールでは、形状の影響を強く受けることが知られている。すなわち、幾何学的に高い場所で LBH が高く観測される。しかしこの表面での結果は、逆に、幾何学的に低い Ni 原子の位置で LBH が高いため得られたコントラストはアーティファクトではないことは明らかである。世界で初めて原子スケールでの LBH 分布を計測したことになる。一方、 $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ では、際だった LBH コントラストは観測されなかった。また、弱く現れたコントラストも、幾何学的に高い場所で高くまさに、幾何形状によるアーティファクトであることを示すものであった。この表面ではむしろ原子スケールでの仕事関数分布はないといえる。

では、このような違いは何によるものか。最近の密度汎関数法による計算では、NiAl(110) の Ni 原子位置では d 電子が局在し、軌道は表面垂直方向に強い指向性を持っているという結果が得られている。これに対して、 $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ ではこれとは異なり、Ni 原子位置でも sp 電子が主体的であるとの報告がある。これから、Ni 電子に局在している d 電子がこの表面の局在性を与えていると判断できる。

以上の結果をまとめると、静電エネルギーを考慮してもある程度は予想できることであるが、異種原子吸着 Pt(111) 表面、 $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ 表面の場合に明らかになったように、一般に仕事関数の強い局在化は起こりにくい（非局在化しやすい）といえる。しかし、d 電子が特徴的な挙動（この場合は Ni 原子位置に局在し、表面垂直方向に強い指向性を持つこと）を示す場合に仕事関数の局在化が起こりうるということを示唆している。ただ、現状での観測例は極めて限られているため、系統的な検討が求められる。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究は、いままであまり議論されることのなかった仕事関数の局在性を2種類の方法で検証し、興味深い結果を得た。仕事関数制御に関して古くからいわれてきた電気双極子によるモデルが成り立たないことを示したのみでなく、物質を構成している電子状態の詳細が重要であることを明確に示した点で、この分野における学術的な意義は極めて大きいといえる。また、本研究で仕事関数計測において超音速分子線が活用されたが、このような計測法はこれまで全く前例がなく、オリジナリティも高い。これをきっかけとして、この分野の研究が深められ、表面物性制御の可能性が広がってゆくものと期待される。

本研究においては、仕事関数の局在性という大きな問題が提起された。発表後の討論において、従来の巨視的仕事関数との関係、計測結果の適用範囲等、さらなる課題が提起されたが、これは、本研究の研究成果に関する疑問点、問題点ということではなく、今後の研究の展開に対する示唆であり、本研究成果の波及効果の大きさを示すものである。

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。