論文内容の要旨

論文題目

Geometric and electronic structures of mixed valence Sm on Cu single crystals
studied by scanning tunneling microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy

走査トンネル顕微鏡と X 線光電子分光法を用いた
銅単結晶上の混合原子価サマリウムの幾何学的、および電子的構造の研究

氏名　中山 泰生

Sm は、価電子軌道に存在する電子数の異なる2つの電子状態のエネルギー差が非常に小さく、周囲の物理的･化学的環境のわずかな変化によって両状態間の遷移を起こすことが知られている。例えば、単体の固体状態においても、固体内部の Sm 原子が"trivalent"([Xe]$4f^5 5p^1 6s^2$)と呼ばれる電子状態にあるのに対し、表面に露出している原子は気相中と同じく"divalent"([Xe]$4f^6 6s^2$)の電子配置をとる。安定な電子配置が複数存在する元素は少なからず知られているが、単一元素からなる固体において異なる電子状態を示す原子が共存する性質は Sm 独特の非常に興味深いものである。異種金属表面に吸着した Sm の示す電子状態に対してもこれまでに多くの研究がなされてきており、大部分の系において2つの電子配置をとる Sm の共存が確認されている。また、これらの研究から、単独原子では divalent で存在する Sm を trivalent に遷移させる要因として「Sm 同士の凝集（配位数の増加）に伴う価電子軌道の安定化」および「基板との相互作用（価電子供与）」が示唆されている。しかし、吸着 Sm の電子状態を吸着構造と対照させて論じた研究例は多くなく、しかも構造決定は回折法に拠るものが大部分であったため、どのような吸着状態にある Sm 原子がどのような電子状態を示すか、ということに対する明確な知見は得られていなかった。

本研究では、吸着した原子がどのような電子配置をとるのかということに対してこれまでに相矛盾する幾つかの報告がなされていた銅基板上の Sm 単原子層に対して、吸着 Sm の電子状態が幾何構造によってどのような変化を示すかを明らかにするために、STM を用いた実空間表面観察と X 線光電子分光法(XPS)による電子状態測定とを組み合わせた実験を Cu(111),(100),(110)それぞれの基板について行った。また、これにより明らかになった局所構造に由来する Sm 電子状態変化を直接観察するために、レーザー光照射下で STM 測定を行うことにより局所仕事関数変調をマッピングする手法を導入し、この手法が 1 nm 以下の空間分解能を有することを明らかにした。

Cu(111)面上に室温でごく少量（0.06 層）吸着した Sm が全て divalent の電子配置をとることから（図1）、Cu(111)面上に単原子で吸着した Sm が divalent の電子状態を示すことが XPS の結果より示された。その後、Sm の吸着量を増やすにしたがって trivalent の Sm の割合が増えていくが、表面全体を Sm 層が覆い尽くす吸着量の半分（0.5 層）で平均価電子数が 2.65 となった後は概ね一定値をとることが確認された。一方、STM で Sm 被覆層の成長を観察したところ、表面に高さ 0.2～0.3 nm、幅 5～50 nm 程度の広さをもった2次元アイランド構造が観察されたが（図2）、これらアイランドの面積の和より求められる見掛けの被覆率と実際の被覆率とが、特に低被覆率で大きく食い違うことが判った。このことは、低被覆率において STM では観察できない Sm 原子が存在することを示唆している。これは、横方向への配位を欠いているために STM 探針のもたらす擾乱によって動かされやすくなっている Sm（孤立吸着種）に対応すると考えられる。ここで、孤立吸着種の電子状態を低被覆率極限と同じく divalent、アイランド内に含まれる Sm は被覆層1層完成時と同じく 2.65 の平均価電子数を持つと仮定し、全体の平均価電子数を各被覆率における一連の STM 像から見積もると、図1のように、計算値は平均価電子数が 0.5 層程度の被覆率で飽和する傾向を定性的に再現することが判った。このことより、表面上に形成されたナノスケールの「島」内外に存在する吸着 Sm 原子が異なった電子配置をとることを、STM と XPS とを複合した本研究により識別することが出来た、と考えられる。

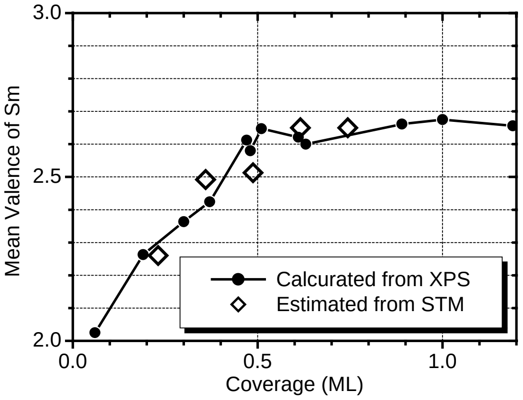

図1： それぞれの被覆率における Cu(111)面上 Sm 被覆層の平均価電子数。◇印は STM 像より見積もった平均価電子数の計算値（詳細は本文参照）。

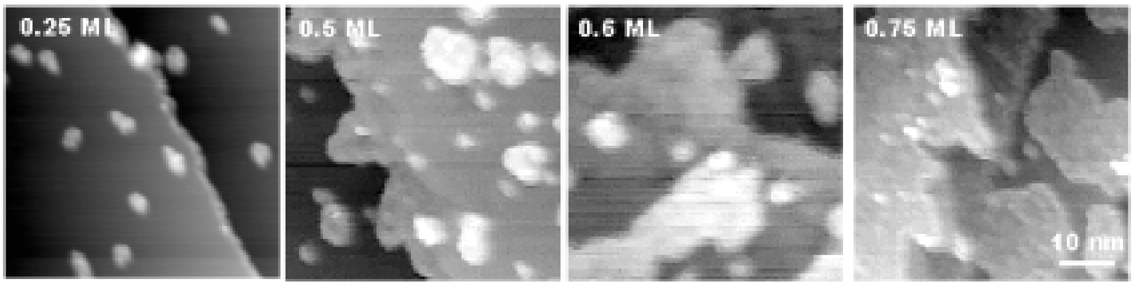

図2： それぞれの被覆率における Sm/Cu(111)の STM 像。観察範囲は全て 50×50 nm^2。

Cu(100),(110)上の Sm 被覆層についても同様に被覆率の増大に伴う平均価電子数の変化（図3）と被覆層の成長様式（図4）とを調べた。平均価電子数の変化は、Sm/Cu(100), Sm/Cu(110)ともに明らかに Sm/Cu(111)より低いことが判る。さらに全体的な傾向として、Cu(110)面上の方が Cu(100)面上よりも Sm 被覆層の平均価電子数がより低くなる。一方、Sm 被覆層の成長様式については、Cu(100),(110)面上では Cu(111)面上で見られたような大きなアイランドが生じない。より詳しく見ると、Cu(100)面上の Sm は、ごく低被覆率ではステップエッジ上に、0.2 層以上ではテラス上に小さなアイランドが生じるのに対し、Cu(110)面上ではこのような凝集構造は一貫して殆ど見られない。テラス上に生じたアイランドが密度・大きさとも増加して最終的に表面上を覆い尽くす、という

Sm/Cu(100)の成長様式はSm/Cu(111)と共通するものであるが、Cu(100)面上で生じるアイランドの幅はせいぜい数nmであり、Cu(111)面上のそれの1/10にも満たない。また、Cu(110)面上でこのようなアイランドが生じないのは、一次元方向に列構造を持つ基板格子がSmの二次元方向への凝集を阻害するためであると考えられる。

吸着Smと基板原子との相互作用は表面がopenなCu(110)面上において最も大きくなりCu(111)面上で最小になると期待されるが、ごく低被覆率の領域を除けば平均価電子数は「Sm/Cu(111) > Sm/Cu(100) > Sm/Cu(110)」となり、これは「基板との相互作用がtrivalentのSmを誘起する」という過去に報告されている傾向と完全に反対になる。一方、Sm同士の凝集傾向はCu(111)上において最も大きく、Cu(110)上では殆ど観察されない。このことは、Sm/Cu系においてSm被覆層の電子状態を左右する主たる要因が「Sm配位数の増加に伴う価電子軌道の安定化」であることを示している。アイランドの外周に位置するSmは内部に含まれるSmより低い配位数をもつことから、前者をdivalent、後者を2.7価と仮定してSTM像から全体の平均価電子数を見積もると、図5のように計算値は実験

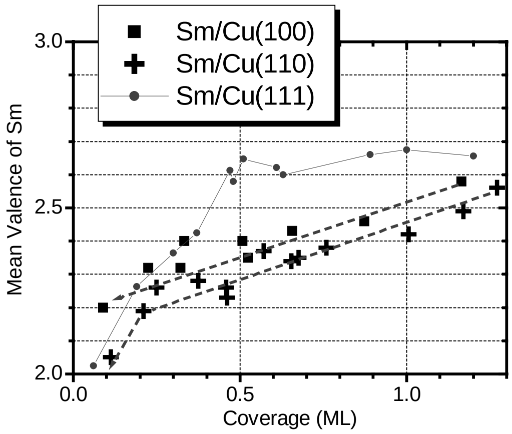

図3： Cu(100),(110),(111)それぞれの上を被覆するSm層の平均価電子数の被覆率依存性。

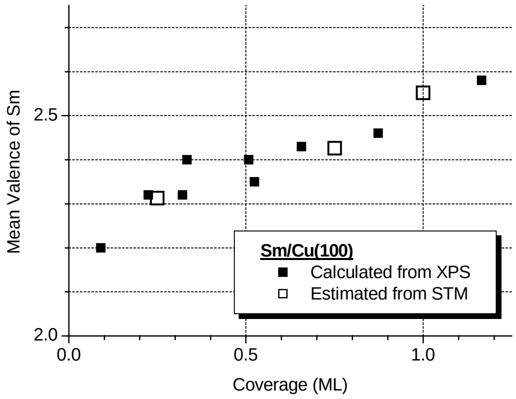

図5： それぞれの被覆率におけるCu(100)面上Sm被覆層の平均価電子数。□印はSTM像より見積もった平均価電子数の計算値（詳細は本文参照）。

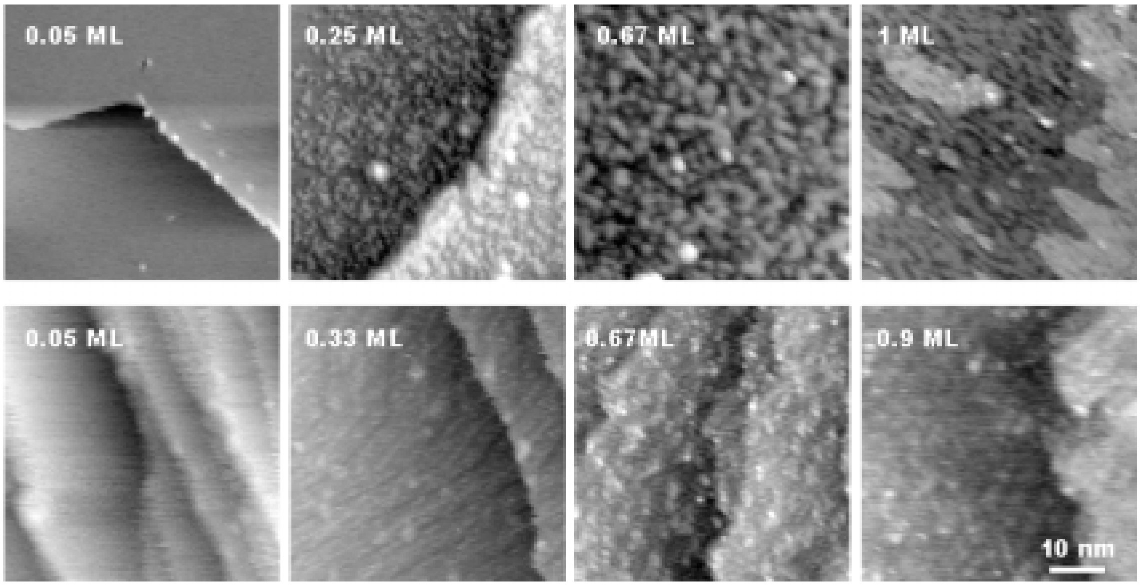

図4： それぞれの被覆率におけるSm層のSTM像。上段がSm/Cu(100)、下段がSm/Cu(110)。観察範囲は全て50×50 nm^2。

値をよく再現した。このことは、アイランド縁と内部とで Sm 原子が異なった電子状態にあることを強く示唆している。

一方、試料の仕事関数を超えるエネルギーの光を STM 測定時に照射すると、適当な測定バイアスが試料に印加されている状態では光電子が測定領域に発生し、この光電子の存在がトンネル電流を非線形的に増大させる現象が報告されている。この現象を利用することにより、試料表面の局所仕事関数の空間分布を、通常の STM 観察によって得られる形状像と同時に STM に匹敵する空間分解能で測定できることが期待される。

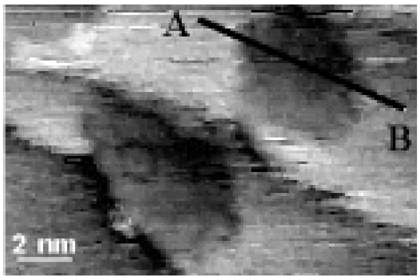

図6： K/N/Cu(100)の STM 像（形状像）。観察範囲は 10×15 nm^2。

本研究では、この手法を窒素イオン注入によって数 nm 四方の Cu_3N ドメインを予め意図的に形成させておいた Cu(100)面上にカリウムを吸着させて作成した試料に対して行った。得られた形状像は図6、同時に測定された局所仕事関数像は図7である。「局所仕事関数像」は、入射光を変調し、ロックイン検出した変調に同期したトンネル電流成分を各測定点ごとにプロットすることで得た。局所仕事関数の低いところでは光電子が多く生じるため、変調成分が大きくなる。よって、仕事関数像で高く（明るく）観察される部分が低仕事関数領域、低く（暗く）観察される部分が高仕事関数領域に対応する。形状像で周囲より若干暗く見える部分が、K 被覆層の下に Cu_3N ドメインが存在する部分に対応すると考えられるが、仕事関数像でもこの部分が暗く観察されている。このことは、Cu_3N の上に吸着した K は Cu 上に吸着したそれよりも高い仕事関数を持つことを示している。さらに、ドメインを跨ぐ線分に沿った断面図（図8）より明らかなように、仕事関数像ではドメインの縁に当たる部分が内部より更に低く観察されていることから、Cu_3N ドメインと Cu との境界上に位置する K は、ドメイン内部に位置する K 原子より更に高い仕事関数を持っていることが示唆される。局所仕事関数が高く観察される部分の幅が約 0.7 nm 程度であることから、1 nm 以下の局所仕事関数の空間変調が光照射 STM 法によって識別できることが明らかになった。

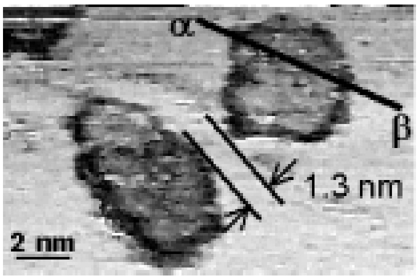

図7： 図5と同時に測定された局所仕事関数像。

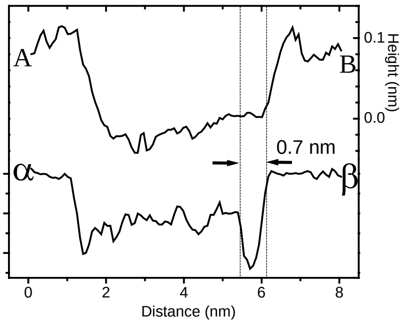

図8： ドメインを跨ぐ線分（図中）にそった形状像（A－B）・局所仕事関数像（α－β）それぞれの断面図。

以上のように、STM による構造観察と XPS による電子状態測定を系統的に組み合わせた本研究により、Cu 表面上 Sm 被覆層の電子状態の空間分布が明らかになり、Sm が周囲の配位状態に依存して電子状態を変えることを示す結果を得た。また、光照射 STM 法により 1 nm 以下の空間分解能で局所仕事関数を測定できることが示された。この手法は、さらに短波長の光源を用いることにより、より一般的な系にも適用可能になると考えられる。これにより、上述した Sm 電子状態の配位数依存性を直接的に可視化することも可能になると期待される。