

論文審査の結果の要旨

氏名 中山 泰生

サマリウムは、単体固体状態においても2価(divalent)・3価(trivalent)と呼ばれる2種類の電子状態が共存する“混合原子価”と呼ばれる興味深い性質を示すことが知られている。しかし、別種の金属表面上に吸着したサマリウム被覆層が示す混合原子価の本質は、実験的にも理論的にも未だ明らかになっていない。本研究では、銅単結晶表面上のサマリウム被覆層に対して、局所構造観察と電子状態測定との複合的研究および光照射での走査型トンネル顕微鏡 (STM) 観察により、サマリウム被覆層の示す混合原子価の本質を議論している。

本論文は6章よりなる。第1章は序論であり、単体固体サマリウムの示す混合原子価の本質、および他の元素基板表面上でサマリウムが示す電子状態についての過去の研究についてまとめられている。また、光照射下で STM 観察を行う意義、過去の研究例についても述べられている。

第2章は実験手法であり、STM および X 線光電子分光法 (XPS) の原理と実際の測定条件についてまとめている。また、比較的新規な応用的実験手法である光照射 STM 法の原理についても述べられている。

第3章では、3種類の面指数の銅単結晶表面に室温で形成したサマリウム被覆層に対して STM 観察と XPS 測定とを複合的に行うことで、被覆層の局所構造と、それがサマリウムの電子状態に及ぼす影響とについて議論されている。銅表面上に単原子で孤立して吸着したサマリウムが、基板面指数に依らず divalent であることが XPS の結果より明らかになった。また、Cu(111)および(100)面上では、サマリウムは単原子高の二次元凝集体 (island) を形成する。この island の縁に位置するサマリウムが divalent で、内部が平均 2.7 価である、とする仮定が STM 画像から見積もられる平均原子価の被覆率依存性と、XPS により明らかになった実験値とをよく説明することが判った。この局所構造に依る電子状態の変化は、サマリウム同士の配位数によってそれぞれのサマリウム原子の電子状態が規定されることを示している。

第4章では、Cu(111)面上のサマリウム被覆層の温度変化に伴う構造変化を STM, XPS および電子線回折法による結果から議論している。試料温度を室温 (300 K) から上げていくと、500 K 程度で銅-サマリウム表層合金相が生じ、さらに高温 (550 K 以上) でサマリウム原子が最密充填で整列した層が生じる。本論では、それぞれの温度領域で生じる表面から数層までの深さに及ぶ領域の構造について、光電子出射角度を変えた XPS の結果と、設定した構造モデルから予想される光電子強度の計算値との比較から、過去に報告されていた構造モデルを修正する描像が示されている。

第5章では、レーザー光照射下での STM 観察による観察結果が示されている。予めナノメートルスケールの表面窒化物ドメインを形成した銅基板上を被覆するアルカリ金属単原子層の上での光照射 STM 観察により、窒化物ドメインの部分が周囲と異なる仕事関数を持

つことを明確に識別した。また、窒化物ドメイン内部にも、外周の部分が内部よりさらに高い仕事関数を示す、というように、仕事関数の空間分布があることを明らかにし、この手法により 1 nm 以下のサイズの局所的な表面電子状態の空間変調を識別し得ることを示した。さらに、銅-サマリウム系試料に対して同様の研究を行った結果も示され、同時に、この手法による表面化学種のナノメートルスケールでの識別へ向けての展望も提示されている。

第 6 章は結論と要約である。

以上のように、本論文は、かねてより議論の対象であった 1 原子層内部に存在する混合原子価の本質に対して、サマリウム同士の配位数に依存した、異なる電子状態のサマリウム原子の空間分布としての描像を実験的に与えるもので、これは表面科学のみならず基礎科学的な観点からも興味深い。また、光照射 STM 法の結果に関しては、表面に存在する物質の空間分布をナノメートルスケールで識別する手法を開拓するものであり、表面科学の進展に大きな貢献を為すもので博士（理学）に十分値すると考えられる。

なお、本研究は太田俊明、近藤寛との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験、解析、及び、考察を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。