

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 鎌田豊弘

1. 序

本論文は7章からなり、第1章で目的と背景が述べられた後、第2章では実験手法の原理、第3章では準安定原子電子放射顕微鏡の開発、第4章では電子分光装置について詳しい説明がなされている。第5章では物理吸着酸素分子の局所電子状態、第6章ではNi(111)表面の初期酸化過程の実験結果と考察が述べられ、最後に第7章で結論が示されている。

2. 論文内容

最近、各種の顕微鏡を用いた固体表面研究が盛んであるが、これには現在、二つの方向があると思われる。一つは走査プローブ顕微鏡(SPM)を用いた研究で、原子レベルの空間分解能を活用して表面上の原子・分子の直接観測、原子操作、フェルミレベル近傍の局所電子状態の検出を目指すものである。今一つは低速電子、光、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ など準安定原子を照射し、試料から放出された電子を電子レンズ等で拡大結像させる電子放射顕微鏡であり、各々LEEM、PEEM、MEEMと呼ばれる。PEEMやMEEMは空間分解能が数10~数100 nmと劣るものの、(1)従来の電子顕微鏡(TEMやSEM)に比べて表面損傷が極めて少ない、(2)表面のトポロジーや組成のみならず、表面電子状態やスピン状態が顕微鏡像に直接反映される、(3)表面反応の時空間解析が可能である、などの利点をもつ。

本論文の第一の眼目は、電子放射顕微鏡の特性に着目し、その設計開発に成功したことである。特にMEEMでは固体内部に侵入しない準安定原子をプローブとして用いるので、表面最外層の価電子分布を選択的に得ることができる。装置は主真空槽、顕微鏡本体、電子銃、準安定原子源、紫外光源からなる。主真空槽は除振台上に設置し、いくつかの真空ポンプを併用して到達真空度 $\sim 10^{-10}$ Torrを得ている。3章で詳しく述べられているように、光学系設計の理論(3.4節)に基づいて電子軌道計算(3.2節)をおこない、電子レンズ系(静電型対物レンズと2組の磁場型投影レンズ)が設計・製作された。シミュレーションでは、加速電圧10 kV、出射エネルギー10 eV、エネルギー分散1 eVという初期条件を仮定したとき、空間分解能として15 nmが予測されている。水銀ランプを用いた、倍率校正試料のPEEM測定によれば、実測の空間分解能は0.3 μm である。この値はシミュレーションの予測値に比べて1桁劣っているが、これは測定時間を短縮するために絞りの口径を大きくとっていること、実測では色収差が大きいことによる。また国際的にも最高輝度の放電型準安定原子源を開発し、MEEM像の測定時間を大幅に短縮することが可能となった。

本論文の第二の柱は、顕微鏡観測に先立って、低温で Ni(111)表面に吸着した物理吸着酸素の分子配向や表面最外層におけるホールダイナミクスを明らかにした実験である。この実験については第5章で詳しく述べられている。準安定原子電子分光(MAES)による気相、吸着相、凝縮層の系統的な実験から、以下の結論が得られている。1) 20 Kの基板に酸素を吸着させると、酸素は解離して化学吸着する、2) 化学吸着酸素が表面を覆うと、その上に酸素分子が van der Waals 力により物理吸着する、3) 物理吸着酸素は分子軸を基板に対して平行にした配向をとる、4) 物理吸着酸素の膜厚が増加するとバンドがシフトする現象を見出し、ホール生成に伴う周辺分子の静電分極と金属遮蔽が主な要因であることが示された。

本論文の第三の目玉は、上記の顕微鏡を用いて Ni(111)表面の初期酸化過程を追跡した実験である(6章参照)。この系は表面反応の典型例として、1960年以降、実験・理論両面から膨大な研究がなされてきたが、未だに反応の全体像を把握しきれていないのが現状である。本研究では、酸化反応が拡散場で進行することに注目し、 μm スケールにおける酸化物形成の発展様式を明らかにすることを目的としている。まずオージェ電子分光(AES)や高分解能電子エネルギー損失分光(HREELS)によるスペクトル測定から、表面組成と振動状態に関する情報を得ている。次に PEEM や MEEM のコントラストの要因を仕事関数や表面最外層の電子状態と関連付けて説明している。このような基礎データを確定させた上で、Ni(111)初期酸化過程を顕微鏡で追跡し、酸化物の核生成や沿面成長過程が μm オーダーのパターンを描きながら空間的に不均一に進行することを見出した。観測されたパターンは基板の対称性を反映して3回対象を示すこともあれば、 $\sim 5 \mu\text{m}$ という巨大な周期構造をとる場合もある。メゾスコピックな周期パターンは国際的にも初めて見出されたものであり、酸化反応が高度な自己組織化に基づくことを示している。最後に、パターン形成の定性的なモデルを提示し、酸素化学吸着表面上に弱く束縛された酸素分子の拡散が酸化物成長に重要な役割を果たすことが示された。

3. 結び

本論文中の第5章は、青木 優、田岡弘康、増田 茂氏との共同研究によるものである。その成果は既に国際誌に掲載されているが、論文提出者が主体となって実験をおこなったものであり、提出者の寄与が十分であると判断する。また、本論文中の第3、6章は、青木 優、十河真生、増田 茂氏との共同研究によるものであるが、論文提出者が中心となってレンズ設計、顕微鏡観測、スペクトル測定等をおこなったものであり、提出者の寄与が十分であると判断する。なお、第3、6章の成果は近々、国際誌に公表する予定である。

よって本論文は博士(学術)の学位請求論文として合格と認められる。