

氏 名	松 平 他 家 夫 まつ だいら た け お
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 508 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	金属清浄面および気体吸着面の構造と Auger 電子放出の角度分布に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 恩 地 勝 教授 竹 中 亨 教授 植 田 夏

論 文 内 容 の 要 旨

電子線、イオン線あるいは X 線などの入射粒子によって励起された Auger 電子が固体表面、特に単結晶清浄面や吸着構造面から異方的に放出される機構については、実験的にも理論的にも未だ明らかにされていない。申請論文は遷移金属の多結晶、単結晶の原子的清浄面および各種の吸着構造面から放出される Auger 電子の角度分布を測定し、Auger 電子の放出機構を解明することを第一の目的としている。また Auger 電子放出が原子位置に局在した現象であることに着目し、角度分布の測定から吸着原子・分子の幾何学的配置や吸着結合の空間的配置に関する情報を得ることを第二の目的として詳細な研究を実施したものである。用いた測定手段は、 1×10^{-10} Torr の到達真空度を有する超高真空測定室内に低速電子回折 (LEED)、角度分解 Auger 電子分光 (ARAES)、質量分析、仕事関数変化測定などを in-situ 条件下で組合せたもので、多角的情報を収集し、それらを総合する立場から実験的研究を行なっている。特に ARAES は申請者らが開発した独自の方式によるものである。この研究において明らかにされた結果の主なものは以下の通りである。

1) 多結晶面からの Auger 電子放出の角度分布。

Ni 多結晶清浄面からの Ni-M_{2,3}VV (61 eV) Auger 電子放出の、励起電子線 (2 KeV) に対する入射角 (β) 依存性と放出角 (θ) 依存性はそれぞれ $1/\cos\beta$ と $\cos\theta$ となるが、高エネルギー領域の Ni-L₃VV (850 eV) Auger 電子の場合には、これらの分布から著しく偏る。また表面第一層に不規則に吸着した S 原子からの S-L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3} (150 eV) Auger 電子放出の入射角依存性は $1/\cos\beta$ であるが放出角度分布は $\cos\theta$ 分布と等方的分布との中間的なものとなる。これらの結果を入射電子と Auger 電子の固体内における平均自由行程の差、Auger 電子の脱出深さと励起確率とを考慮した放出モデルによって解釈し、多結晶面では結晶学的回折効果、および原子 (イオン) から Auger 電子が放出されるときの本質的放出異方性の双方の寄与が無視できることを明らかにした。

2) 単結晶面からの Auger 電子放出の角度分布。

Fe (100), Ni (100) および Ni (111) 単結晶清浄面からの Fe— $M_{2,3}VV$ (47 eV), Ni— $M_{2,3}VV$ (61 eV) Auger 電子放出は、多結晶面の場合とは異なる特有の異方的 (lobular) 角度分布を示す。この原因を前述した2種の効果によるものと考え、まず Auger 電子の回折現象は近接原子による散乱波と一次波との干渉の結果生ずるものとして単一散乱モデルによる運動学的回折計算を行った結果、 $M_{2,3}VVAuger$ 電子の角度分布に関し実験結果との比較的良い一致を得て、Auger 電子放出における強い結晶学的回折効果の存在を明らかにした。さらに価電子帯から放出される CVV 型 Auger 電子については、本質的放出異方性の寄与を考慮する必要があることを指摘した。また Ni (100) 清浄面からの高エネルギー領域の Ni— L_3VV (850 eV) および Ni— $L_3M_{2,3}M_{2,3}$ (717 eV) Auger 電子の角度分布には、低指数方向に極大があり、前述の低エネルギー Auger 電子の角度分布とは異なる特徴が認められる。これらの角度分布は Auger 遷移の種類やエネルギー差には依存しておらず、Auger 電子の菊地パターンに相当することを明らかにしている。

3) 吸着構造面からの Auger 電子放出の角度分布。

Ni (100) 清浄面上に O, S, Se, および Si, P, Cl, Cs^+ などの結合性の異なる各種の規則配列および不規則配列吸着構造を形成させ、LEED—AES による規定の後、吸着原子・分子の価電子レベルからの Auger 電子放出の角度分布を系統的かつ詳細に研究した。その主要な成果のみを要約すると：Ni (100) $c(2 \times 2)$ —S 構造面からの S— $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$ (150 eV) Auger 電子の角度分布は、 $[001] Az$ で $\theta = 45 \sim 50^\circ$ に強いピークを示し、 $[011] Az$ では $\cos\theta$ 分布を示す。また Ni (100) $c(2 \times 2)$ —Se 面からの Se— $M_{4,5}N_{2,3}N_{2,3}$ (42 eV) Auger 電子の角度分布も著しく lobular であり、 $c(2 \times 2)$ S 面と同様に $[001] Az$ の $\theta = 50^\circ$ に強いピークが存在する。Ni (100) $c(2 \times 2)$ —S および $c(2 \times 2)$ —Se 吸着構造は、LEED の強度—エネルギー解析から吸着原子が4個の Ni 原子の中心部の真上に位置した 4—fold 非再配列型であり Ni 原子面との垂直距離が夫々 1.3, 1.45 Å であると結論されている。この結果に従えば Ni—吸着原子間の結合方向は $[001] Az$ にあり、表面法線からの角度は夫々 $54, 51^\circ$ であり、S, Se の Auger 電子の角度分布に認められる顕著なピークの方角とほぼ一致しており、結合方向に強い Auger 電子放出が存在するように見える。申請者は Ni (100) $c(2 \times 2)$ —S 面からの S Auger 電子放出について S 原子 (イオン) からの等方的放出を仮定し、単一散乱に基づく回折計算を行なったが、単結晶清浄面の場合とは異なり、実験結果を再現できるような結果が得られないことを示し、一般に共有結合性の吸着原子の価電子レベルから放出される Auger 電子については初状態として Auger 遷移に伴う本質的放出異方性を重視し、さらに放出後の多重散乱による回折効果を終状態として考慮することが必要であることを初めて指摘した。Ni (100) $c(2 \times 2)$ —O 構造面からの O— $KL_{2,3}L_{2,3}$ (515 eV) Auger 電子は等方的に近い角度分布を示すが、これは LEED—AES による結果も含め、Ni と O 原子との再配列による回折効果の平均化 (smoothing) によるものと結論している。さらに、Ni (100) 面上に形成された $c(2 \times 2)$ —Si, $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R26.6^\circ$ —P, $c(2 \times 2)$ —Cl, $p(2 \times 2)$ — Cs^+ 等の吸着構造面の吸着原子から放出される Auger 電子の角度分布と吸着結合の化学的性質との関係について論じた。また Ni (100) disord.— PH_3 や disord.—Cs の如き不規則配列吸着構造の場合には吸着粒子からの Auger 電

子放出は $\cos\theta$ 分布に近いことを明らかにし、これは吸着種の内部拡散や多層吸着に起因する非弾性散乱吸収効果によるものと結論している。参考論文7編は質量分析および独自の Auger 電子分光法の開発とその固体表面研究への応用に関するもので主論文の先駆をなすものである。

論文審査の結果の要旨

申請論文は固体単結晶清浄表面から放出される Auger 電子の角度分布が著しく異方的 (lobular) となる現象に着目し、その原因となる機構の解明と、この現象を通じてさらに吸着構造面における吸着粒子の位置や吸着結合電子の空間的配置についての考察を試みたものである。固体表面からの Auger 電子の角度分布については、2～3の遷移金属単結晶清浄面からの低エネルギー Auger 電子の角度分布に関して、申請者の研究を最初として僅か2例にすぎず、その原因、機構に関しては殆んど解明されていない現状である。

申請者は本論文において、独創的方式による角度分解 Auger 電子分光と低速電子回折とを超高真空領域において駆使することにより、Fe, Ni 多結晶、単結晶の原子的清浄面および各種の吸着構造面からの Auger 電子の角度分布を詳細かつ系統的に研究し、従来未開拓であった領域に多量の確実な実験的データを与え、異方的角度分布の原因は第一に結晶学的回折効果であり、次いで Auger 遷移の本質的放出異方性であることを明らかにしたことが重要である。即ち、まず Ni 多結晶清浄面からの Auger 電子はほぼ $\cos\theta$ 分布となり、多結晶面では回折効果および本質的放出異方性の双方の寄与が無視できることを初めて明らかにしている。ついで Fe (100) および Ni (100), (111) 清浄面からの低エネルギー Auger 電子の異方的 (lobular) 角度分布の存在を明らかにし、単一散乱モデルによる運動学的回折計算との対応から、これらの Auger 電子放出に於ては回折効果が角度分布の主要原因であることを明らかにしている。また高エネルギー Auger 電子の角度分布において、非弾性散乱 Auger 電子による菊地パタンの存在を初めて確認したことも重要である。さらに主として Ni (100) 清浄面上に形成された O, S, Se, および Si, P, Cl, Cs の多種類の規則配列および不規則配列吸着構造面の吸着粒子からの Auger 電子の異方的角度分布と吸着構造・吸着結合の性質との関係について初めて詳細な系統的研究を実施し、一般に共有結合性の吸着原子の価電子レベルから放出される Auger 電子の角度分布においては終状態としての回折効果と同程度に初状態としての本質的放出異方性の効果を考慮する必要のあることを初めて指摘したことが重要な成果であるといえる。

参考論文は、ポテンシャル変調微分法に走査型光電子増倍管による検出方式を組合せた独創的な角度分解 Auger 電子分光法の開発と、その応用によって Fe (100) 面への化学吸着、初期酸化および Ag (100) 清浄面からの Auger 電子の角度分布と結晶構造との関係を研究したもので主論文の先駆となったもの、およびその後の発展を示すもので価値ある労作といえることができる。

以上のように申請論文の内容は結晶清浄面および吸着構造面を電子衝撃して放出される Auger 電子の異方的角度分布の原因と、吸着粒子の表面上のサイトおよび吸着結合の空間的配置と角度分布との関係について詳細かつ精力的な実験的研究を行ない、従来、推論の域を出なかった未開拓の研究領域に重要な確証および指摘を与えたもので、申請者が表面科学の分野で独創的な研究能力と巾広い知識とを持

つことを示している。また以上述べた成果は固体表面の電子分光学の研究分野において重要な意義を持ち、表面科学の発展に寄与するところが多大であり、すでに海外においても高い評価を受けている。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。