

# 物性研だより

第38卷  
第6号

1999年3月

## 目 次

物性研究所を離任するにあたって	安岡弘志	1
物性研に着任して	廣井善二	11
物性研究所短期研究会報告		
○ 「表面反応ダイナミクス」		13
世話人	楠 熟, 松本吉泰, 川合真紀, 松島龍夫, 山本恵彦, 西嶋光昭, 常行真司, 吉信 淳	
○ 「表面新物質・表面ナノ構造・化合物表面の物理・化学・応用物理 －自然な, あるいは人工的な表面特殊構造とその物性－」		49
世話人	柄原 浩, 小森文夫, 大島忠平, 橋詰富博, 尾嶋正治, 長谷川修司, 萩野俊郎	
物性研究所談話会		81
物性研ニュース		
○ 東京大学物性研究所 助手公募		84
○ 東京大学物性研究所 助手公募		86
○ 東京大学物性研究所 助手公募		88
○ 東京大学物性研究所 助手公募		90
○ 東京大学物性研究所 助手公募		92
○ 人事異動		94
○ テクニカル・レポート 新刊リスト		95
○ 物性研だより 第38巻目録（第1号～第6号）		96
編集後記		

東 京 大 学 物 性 研 究 所

## 物性研究所を離任するにあたって

所長 安岡 弘志

昭和50年物性研究所に着任以来、24年間の研究生活を終えるにあたりさまざまな事柄が思い起こされる。特に最近の3年間は、所長職として柏移転プロジェクトに深くかかわり、ほとんどすべての時間をこの計画の立案と交渉ごとに費やしてきた。現在、それなりに満足のいく条件のもとで移転が開始されたことには感慨深いものがある。

本稿では物性研究所を、特に所長としての役目を終わり離れるにあたり、第三世代物性研究所を目指した改組計画、移転計画を振り返り、私なりにある種の総括をしてみようと考えて筆をとった。

そもそも私が物性研究所の移転問題にかかわるようになったのは、平成元年に移転を前提とした「将来計画委員会」が設置され、その委員長に就任して以来のことである。当時は政府の施策としての政府関連機関の地方分散が唱えられ、物性研究所に対しても発展的移転の要請が文部省からあった。また、所内では極限物性を中心とした大部門制への移行（第二世代物性研究所）以来かなりの時間がたち、新天地での更なる発展を期待する議論がなされていた。一方、物性専門委員会、物性委員会等の外部研究者が物性研究所を見る目も甚だ厳しいものがあり、物性研究所の“自閉症候群”なる言葉が盛んに聞かれた。このような背景のもとに、物性研究所の将来計画を立案することになったわけであるが、委員長としてまず考えたことは、当時の組織体制を抜本的に改革して、組織論的にユニークで、見える形で外部に開かれ、かつ、国際的にも斬新な研究体制に移行することであった。そこで生まれたのが所内「研究センター群」構想で以下のようなものであった（ここで述べる改組計画の検討経過は、表-1にまとめてあるので参考にしながらお読みいただきたい。）。

21世紀の我が国における物性科学のCOE的役割を担う目的で、物性研究所における当時の大部門制を廃止して、重要分野を精選し、それらを高度に凝縮した、新物質科学、量子物性、表面・界面物性、境界領域、SOR分光、量子分光、多重極限物性、中性子散乱、中間子物性、物性理論の10の研究センター（Research Center）によって構成される新しい研究組織に改組することを提案した。各研究センター内には、それぞれの研究プロジェクトの発展に対応した先端技術を駆使する実験施設（Facilities）を設置し、また、ここでいう研究センターや施設は、多くの場合時限を持った計画とし、当該研究センターや施設の存立の目的も含めて、ほぼ10年の時限をもって見直すものとした。このことにより、物性研究所としての研究体制の流動性や自己変革機能を備えるとともに、それに伴う人事交流の促進を図るものと考えた。この改組に当たっては、「物性基礎科学に関する最先端の総合研究を行う国際的研究所」を将来計画の基本三理念とした。特に、物性科学における研究の総合性については、我が国におけるCOEとして特別な配慮が必要であり、研究セン

ター化により、ともすれば細分化され、かつ、独立化されると懸念される各研究分野間の横のつながりを、強力な“研究推進コア”を研究所（Institute）の中心に位置付けることにより、ソフトウェアの面より支援していくものとした。この「研究センター群構想」に基づく物性研究所の組織概念図を図-1に示しておく（この図には当時の多くの思いが込められており、今となっては夢物語に過ぎないが、あえて掲載する。）。

この計画を立案し、所内外の議論を経て最終的な成案となったのが平成5年2月であった。この物性研究所将来計画と相俟って「物性物理における研究のネットワーク化について」という全国的な物性物理学の連携をもとにしたグローバルな計画を提案し、両計画についての議論が活発に行われるようになった。研究のネットワーク化構想は別途議論が発展し、平成8年12月16日に日本学術会議物理学研究連絡会の「物性研究拠点整備計画」として対外報告がなされ、その具体化に向けての検討が現在でも続いている。

一方、物性研究所の移転に関しては、昭和の終わりから平成の初期の頃は、独自の移転を模索し候補地の調査なども行われていたが、平成4年に東京大学が柏新キャンパスを取得し、いわゆる東京大学の“三極構造”を打ち出し、柏を学融合の新しい試みをする場として位置付けたことを受けて、物性研究所も柏キャンパスに全面移転することを平成4年6月4日の臨時所員会で決定した。この決定のもとに、組織改組の概算要求に向けての具体的計画立案に入り、約50%の人員増、総額460億円の設備関係予算、約12haの面積要求をベースとした計画を作り上げた。これをもって、本部事務局、文部省との折衝に入ったわけであるが、当時、日本経済は既にバブルが弾け下降の一途をたどっている状態で、このような大それた計画はなかなか取り上げていただけなかった。特に、このセンター群構想には附置研としての制度的な縛りの枠を超えた部分があり、早急な実現は無理な状況に陥った。そこで、より現実的な計画に変更を余儀なくされ、平成6年5月には4研究部門8研究分野（+客員+流動）・4施設・1センターと組織を変更し、物性専門委員会や物研連での承認を得て概算要求をすることになった。その後の折衝の結果、平成7年12月には現在の組織である5大研究部門、3施設、3客員部門（I・II種）への改組が予算内示されることになった。この状況で、従来からの大きな変更点は、若干の人員増を伴った「物質設計評価施設」が新たに認められたことであった。国際共同利用研への脱皮を狙った「物性物理国際研究センター」の設置は見送られたことになった。このような経過を辿ったことは、私にとり甚だ不満足なことであったが、平成8年度より組織的に第三世代物性研究所がスタートしたことになった。とはいえる、この改組に伴って新しく施設や客員部門が認められ、かつ、共同利用関係の運営費が大幅に増額されたことは、当時の財政事情からすればある程度“良し”としなければと思ったのも確かである。新しく発足した組織は、新物質科学研究部門、物性理論研究部門、先端領域研究部門、極限環境物性研究部門、先端分光研究部門の5大部門と、中性子散乱研究施設、軌道放射物性研究施設、物質設計評価施設の3附属施設により構成されている。当然の事ながら、それぞれの部門、施設は共同研究、共同利

用をより効果的に実施できるように運営されると同時に、21世紀に向けて新しい研究プロジェクトを展開していくことになった。

さて、柏キャンパスの状況はどうであったろうか。平成8年11月18日、千葉県柏市の東京大学新キャンパス建設敷地で柏キャンパスの起工式が行われた。東京大学は、平成7年度の第二次補正予算で柏キャンパス予定地 36.6haのうち 11.6haの土地と、最初に移転が予定されている物性研究所の建物として床面積 5,000m<sup>2</sup>分の予算を獲得し、それに伴う起工式であった。これで、いよいよ念願の新キャンパス構想が実現に向けてスタートを切ったことになる。既に述べたごとく、東京大学では平成4年6月の評議会で、本郷、駒場、柏を軸としたいわゆる三極構造構想を内容とする「東京大学キャンパス計画の概要」を策定し、その中で、柏新キャンパスに成熟度の異なるディシプリンを配置し、多様性と融合により知的冒険を試み、新しい学問領域の創設を目指す場として位置付けている。この計画では、平成11年度末までに物性研究所、宇宙線研究所のほか、学内の気候システム研究センター、人工物工学研究センターなどの共同利用センター群の移転・整備を済ませることになっている。学内的に柏新キャンパスをどのように利用するかの計画は、本部のキャンパス計画室で検討され評議会で承認された「柏キャンパス整備概要」に従って土地利用計画が策定されている。物性研究所周辺の土地についての利用計画を図-2に示しておく。

物性研究所は、当面は、基本的に三つの低層実験棟と一つの高層研究棟から構成されることになる。所内では、平成9年度に三浦所員を委員長とする移転推進委員会と家所員を委員長とする建築小委員会が、具体的移転プランや建築の基本的設計について所内の意見をまとめ計画を練りあげた。その結果、元生産技術研究所の原教授の基本設計に則り、本部施設部の協力のもとに建築プランが出来上がった。この過程で、我々は移転計画を以下のような手順で進めることにした。

まず、補正予算で予算化された 5,000m<sup>2</sup>分としては、比較的特殊仕様で工期の長い建物、つまり超強磁場施設を中心とした「極限環境実験棟」及び極限レーザー施設を中心とした「先端分光実験棟」を選んだ。これらに関しては、現在の二階建てC棟を充実し別棟として展開したもので、平成8年11月26日に安全



写真-1 物性研究所低層実験棟建設安全祈願における安岡所長の鍬入れ  
(平成8年11月26日)

祈願（写真－1）が行われ建設が始まり平成10年3月に完成し引渡しを受けた。これに続いて、ヘリウム液化室を含む多重極限計画を遂行するための多重極限・低温棟 1,800m<sup>2</sup>の建設もスタートし本年2月に完成した。更に、物性研究所の本館は地上6階地下1階の建物で、総床面積は24,500m<sup>2</sup>となる予定で、現在建設が進行中で平成11年度中には完成の予定である。

物性研究所の柏移転に関しもう一つの大きな問題が、老朽化した設備の更新をいかに行うかであった。六本木キャンパスに我々が所有している研究設備の財産は総額約95億円程度であるが、そのうち約半分が設備更新の要求対象となり、現時点での購入価格を積算すると莫大な予算が必要となつた。この予算要求も、緊縮財政時でありながら、大型景気対策というまさに時の運を得た形で、平成10年度第一次及び第三次補正予算で約80%程度の満足度で認めてもらうことが出来たのは、私にとり大きな肩の荷が下りた思いであった。こうして、柏移転の諸条件が一応整い、平成11年2月4日に「柏移転出発式」を行い、移設設備を満載した第一便が六本木キャンパスから柏キャンパスへ多くの教職員に見送られながら出発した。写真－2にその時の様子を示すが、私も所長として、家移転実行委員会委員長及び朝日向事務部長と共にテープカットを行ったわけである。過去10年間にわたる様々な事柄が思い起こされ感無量というところであった。柏に向かうトラックを見送っているうちに、この物性研究所にとっての“柏移転大プロジェクト”がいよいよ現実のものとして動き出した実感がわいてくると同時に、目頭が熱くなる思いでしばし所長室で涙していたことを覚えている。更に、我々が柏で研究を展開するのに必要な共同利用研究員宿泊施設等のアメニティー関係の予算も補正予算の中に組み込まれ、かつ、柏での新大学院である新領域創成科学研究科も平成11年4月より修士課程の学生を受け入れる運びとなった。



写真－2 物性研究所柏キャンパス移転出発式、テープカットは右から  
朝日向事務部長、安岡所長、家移転実行委員会委員長（平成11年2月4日）

このように、柏移転が順調にスタートした中で、私には一つだけ重苦しい思いが残っている。それは、言うまでもなく高輝度光源計画でありここで触れないわけにはいかない。物性研究所の将来計画の立案段階から当然高輝度光源計画は視野に入っており、新キャンパスの立地にもこの計画が研究部門と同じ敷地で展開できることを条件としてきた。しかしながら、柏新キャンパスで国際研究所としてのCOEの実現を目指す“本体移転計画”と“高輝度光源計画”的両方を推進することは、一部局の計画としては、過大すぎるという認識が各方面から出された。この直接のきっかけは、平成7年6月28日に出された文部省学術審議会特定領域推進分科会加速器部会の放射光科学に関するワーキンググループ報告に盛られた内容である。その後、学内での多くの議論の結果、高輝度光源計画を、その重要性に鑑み、物性研究所から切り離して東京大学の全学的支援のもとに「新しい研究センター」として組織化し計画を推進することが合意された。この決定に対しては所内いろいろな意見が出されたが、いわゆる「東京大学高輝度光源研究センター」計画の誕生に至ったわけである。この計画は、東大の柏新キャンパスにおける「加速器科学研究センター」なる壮大な構想の中で緊急かつ最重点項目として、評議会の了承のもとに、平成9年度概算要求がなされた。また、全国の高輝度光源利用者懇談会（VUV・SX高輝度光源利用者懇談会）の全面的な後押しや、当時の高エネルギー物理学研究所及び分子科学研究所など他機関からの応援も得て行われたものであった。しかしながら、折からの財政不況の煽りをくったために本計画のスタートには至らず、「次世代放射光科学のための基礎研究経費」が予算化されたに留まった。平成10年度も引き続いで計画実現のための努力がなされたが、財政構造改革のもとに国立学校特別会計の更なる財政難にぶつかり残念な結果となったわけである。

現在、世の中は景気刺激策として大型の補正予算が組まれて、学術研究に対しても、いろんな意味で予算措置がなされている。しかしながら、この措置には年次進行する長期的な計画に対してはあまり理解が得られないのが現実である。そこで、東大当局の指導もあり、本来の高輝度光源計画を涙を飲んで縮小した計画に修正し、それを実現すべく平成11年度概算要求には背水の陣で望んだ。しかしながら、再度大変残念な結果に終わってしまった。この計画は、縮小されたとはいえ、世界に例のない特徴を持つファシリティとして物性研究所SOR施設の総力をあげて立案されたもので、平成12年度は是非とも前進させなければならないものである。最近では更なる議論や折衝が活発に行われている。前所長よりこの計画の推進を引き継ぎ、細部にわたる計画の検討や学内外の調整、更には関係機関への働きかけなど私なりに努力してきたつもりである。しかしながら、未だに先が見えてこない状況にあり、実現を悲願として待ち望み、かつ、支援していただいている多くの研究者の皆様に大変申し訳なく思っている。物性研究所はこの計画の推進部局としての責務を負っているわけで、大変心苦しい限りであるが、次期所長に継続して努力していただきたくお願ひする次第である。

以上、大変雑駁な文になってしまったがこれまでの移転に関する経緯を振り返ってみた。退官す

るに当たり、心残りはあるものの、私なりに“良くやったな”というのが実感である。この実感をもてる背景には、当然、企画委員会委員を中心とする所内関係教職員、事務部職員、更には物性研究所を見守っている外部研究者の絶大なる支援があつてのことである。特に、所長職に就任以来、私の片腕となって走り回っていただき、かつ、行政に関する多くの指導をしていただいた朝日向事務部長には深く感謝申し上げたい。行政の面からみた所長としての私にとって、事務部長、総務及び経理両課長を中心とする事務部の強力な支援が得られたことは、どんなに心強かったか言葉に表せないものがある。更に、本部の歴代の事務局長をはじめとする事務局の方々や文部省の関係各位にも物性研究所の柏移転の重要さを御理解いただき、順調な移転のスタートにご尽力を賜ったことに対し深く御礼を申し上げたい。まだまだ、感謝の言葉はつきませんが、今後、所内が一丸となってこの柏移転大プロジェクトを成功裡に終えられ、柏における第三世代物性研究所の前途洋々たるを祈念しつつ筆を置くことにいたします（実際はキーを叩くのを止める。）。物性研究所在職24年間本当に有り難うございました。

平成11年3月

表- 1

## 物性研究所改組計画（移転）に関する検討経緯

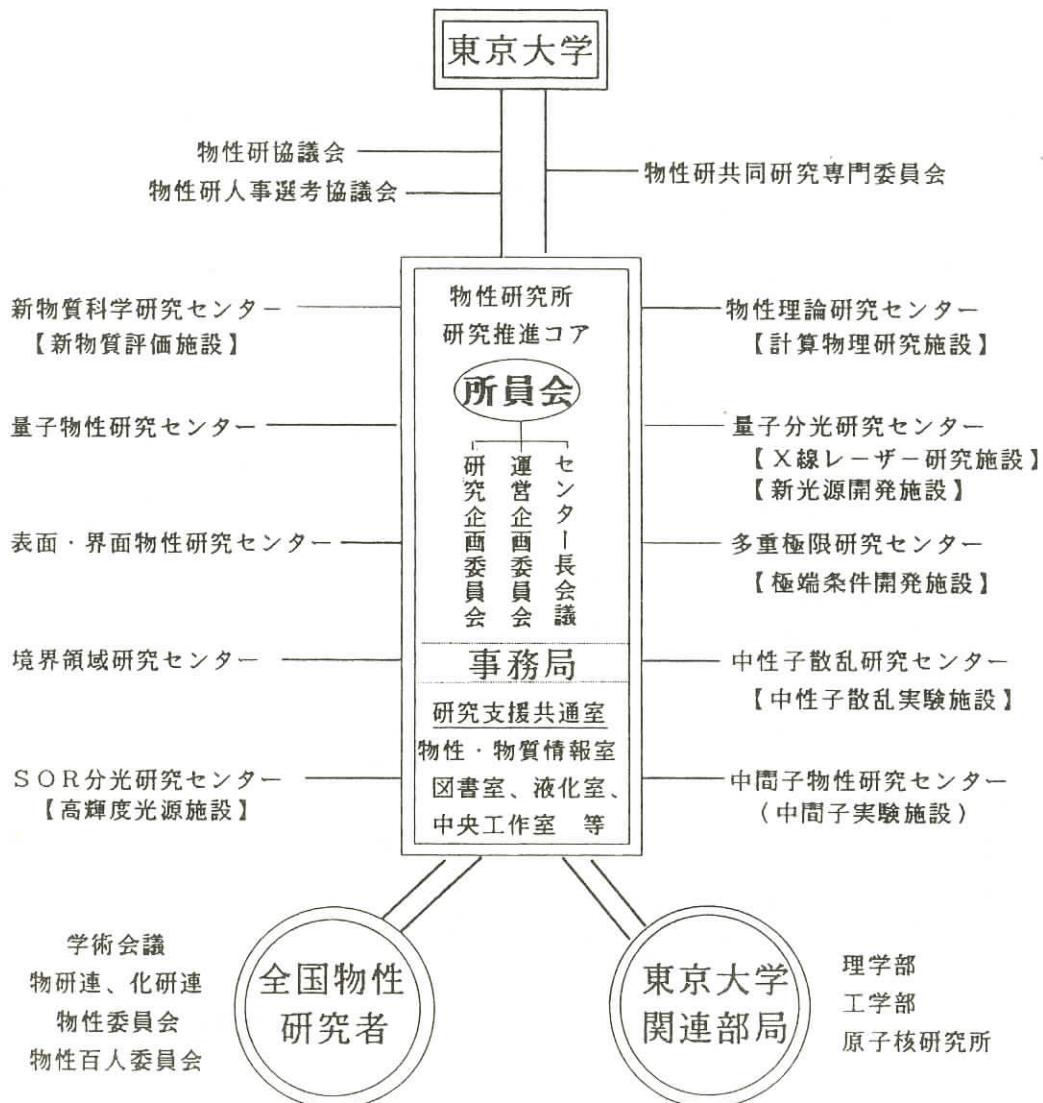
平成元年10月	・物性研究所将来計画委員会発足
平成 2 年 5 月	・「物性研究所将来計画概要（案）」を公表
平成 3 年 12 月	・物性委員会からの推薦を受けた所外委員が参画した新将来計画委員会発足 ・各研究分野で「所外の専門家」に対してアンケート調査を実施
平成 4 年 5 月	・物性研究所将来計画討論会開催（物性委員会主催）
平成 4 年 6 月	・「物性研究所将来計画 中間報告」－物性科学のセンター・オブ・エクセレンス を目指して－を公表
平成 4 年 9 月	・第 2 回物性研究所将来計画討論会（物性研究所主催）を開催 「物性研究所極限物性研究計画成果報告書」を公表
平成 4 年 11 月	・物性専門委員会及び同ワーキング・グループにて検討
平成 4 年 12 月	・物性研究所創立35周年記念シンポジウム「物性科学の将来」開催、討論内容を公表 ・「物性研究所将来計画討論会議事録」及び「物性研究所将来計画」に対して寄せられた御意見について－所長および将来計画委員会見解－を公表（物性研だより第32巻第 5 号1993年）
平成 5 年 2 月	・「物性研究所将来計画」－研究センター群構想－を公表
平成 5 年 3 月	・物性専門委員会及び同ワーキング・グループにて検討 ・拡大物性委員会（仙台）にて物性研究所将来計画に関連して「物性物理における研究のネットワーク化について」の検討を物性研究所より提案、両計画について討論
平成 5 年 5 月	・大型ハドロン計画と物性研究の将来討論会（高エネルギー物理学研究所）開催 ・物性専門委員会及び同ワーキング・グループにて検討
平成 5 年 10 月	・拡大物性委員会（岡山）を開催し検討 ・「物性研究所改組計画（要約）」（移転計画の最終案）を公表
平成 5 年 11 月	・物性研究所短期研究会 「物性物理の現状と今後の方向」開催、討論内容公表 （物性研だより第33巻第 5 号1994年）。 ・物性専門委員会及び同ワーキング・グループにて物性研究所改組計画が検討され承認される ・物理学研究連絡委員会（物研連）にて物性研究所改組計画が検討され、その骨子が承認される
平成 6 年 1 月	・物性専門委員会及び同ワーキング・グループにて物性研究所改組を軸とした物性

研究拠点整備計画（案）－研究組織のネットワークについて討論

- 平成 6 年 3 月 • 拡大物性委員会（福岡）にて物性研究拠点整備計画（案）－研究組織のネットワークについて討論
- 平成 6 年 5 月 • 「物性研究所改組計画（要約）」組織形態を一部修正  
組織を【8 研究部門（+客員+流動）・4 施設・1 センター】構成から  
【4 研究部門 8 研究分野（+客員+流動）・4 施設・1 センター】に変更
- 平成 6 年 5 月 • 「物性研究所改組・拡充計画」 平成7年度概算要求
- 平成 7 年 5 月 • 文部省の指導のもとに組織を【5 大部門、 3 施設（+客員）】に修正、 平成 8 年度概算要求
- 平成 7 年 6 月 • 高輝度光源計画を東大の全学支援のもとに実現する方向を決定し、 評議会のもとに「加速器科学研究センター（仮称）」に関する懇談会が設置される
- 平成 7 年 12 月 • 物性研究所研究組織の改組決定の内示
- 平成 7 年度第 2 次補正予算
- 柏キャンパス約12ha分及び物性研究所建物関係床面積 5,000m<sup>2</sup>分予算化、 強磁场、 レーザー関係実験棟を先行し建設することを決定
- 平成 8 年 4 月 • 第 3 世代物性研究所改組（5 大研究部門、 3 研究施設、 3 客員部門体制の確立）、  
本館関係建築経費予算化
- 平成 8 年 11 月 • 低層実験棟（極限環境実験棟、 先端分光実験棟、 多重極限・低温棟）建築起工式
- 平成10年 3 月 • 極限環境実験棟、 先端分光実験棟完成
- 平成10年度第 1 次補正予算
- 低層実験棟関係設備更新費、 移転費予算化、 移転開始を決定
- 平成10年度第 3 次補正予算
- 本館研究棟関係設備更新費、 軌道放射物性研究施設柏キャンパス暫定実験棟予算化
- 平成11年 2 月 • 柏キャンパス移転出発式を挙行、 移設設備第 1 便六本木キャンパスから柏キャンパスへ出発（平成11年 2 月 4 日、 午後 3 時）

図-1

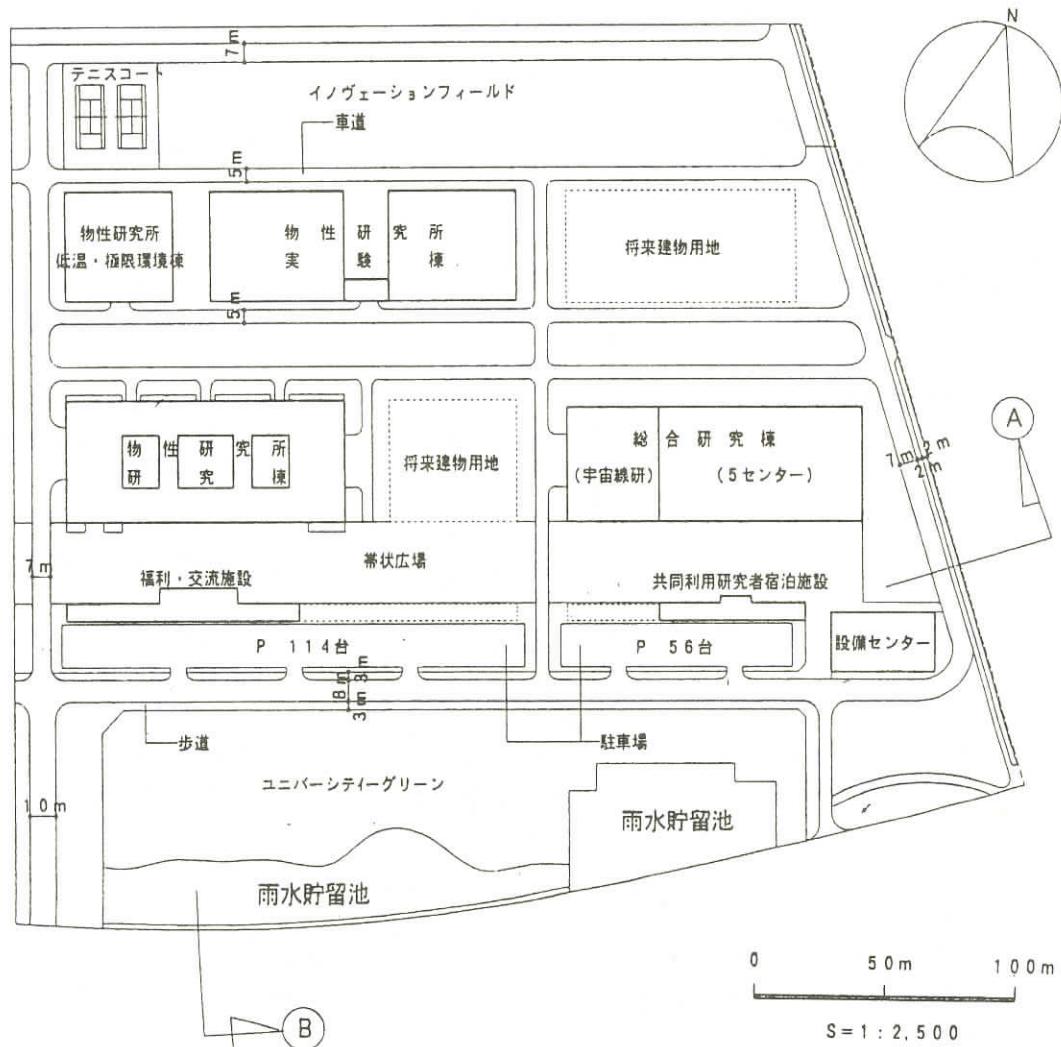
「研究センター群構想」時代の物性研究所組織概念図



注：中間子実験施設は理学部に付属しているものである。

図-2

柏キャンパスでの物性研究所周辺の土地利用計画



## 物性研に着任して

廣井 善二

平成10年12月1日付けで京都大学化学研究所から物質設計評価施設に着任しました。どうぞよろしくお願ひします。私はもともと福井の出身ですが、京大に入学して以来約20年を京都で過ごしました。今回物性研へ応募するにあたり、周りの関西人達から「東京は生き馬の目を抜く」ような恐ろしい所であると散々脅かされました。いざ来てみると意外に住み心地がよく安心しています。

京大では、学生時代に人工格子薄膜の研究を行っておりましたが、ちょうど博士課程を終える頃に高温超伝導が始まったこともあって、その後10年間ずっと坂東、高野教授と共に銅酸化物の固体化学的な研究に携わってきました。特に高野教授が導入した高圧合成法は新規銅酸化物の合成に有効であったため、いくつかの超伝導体やその副産物として見い出されたSrCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やLaCuO<sub>2.5</sub>などのスピニル化合物の研究を行うことが出来ました。化研を離れる決心をしたのは、京都に少々長く居すぎた、と感じたからです（親分と喧嘩したわけではありません）。幸い物性研に機会があり、柏移転が決まっておりましたので、そこで第2の人生を賭けてみようと決心しました。

赴任時期に関しては、物性研の移転と化研での研究の継続を考慮して本年度末を考えていたのですが、昨年秋に安岡先生とお昼をご一緒した際に早く来た方がよいとのご忠告をいただき、12月1日となりました。赴任当日、安岡先生のお部屋へご挨拶に伺うと、いきなり桁違いの予算を見せられて2、3日中に決めろと言われ、全く驚きました。物性研で一人立ちするためのお金を集めるのは大変だと思っていたのでちょっと安心しましたが、その反面、使うお金の元を取れるような仕事が出来るだろうかと大きなプレッシャーを感じています。早めに赴任したことは私にとって本当に幸運でした（安岡先生に感謝！）。

さて、物性研にきて何を始めるか、着任前から多くの人に質問されて返答に困っていました。元来いい加減な性格なので、はっきりした目標をもってがんばるよりは道端に落ちている物を拾っては面白かったら儲けたと喜ぶような研究ばかりしてきました。これを悔い改め断固たる指針を持って研究を押し進めたいと願っているのですが、少々時間がかかりそうなので、しばらくご容赦下さい。しかしながら基本的には物探しをやっていこうと思ってます。高温超伝導発見の大成功を目の当たりにしてきた者にとっては、2番目の泥鰌を狙いたいという気持ちが強いのですが、そんなに旨い話がそうそうあるわけはありません。ここ数年、第2世代の銅酸化物高温超伝導体とは何かと自問自答してきたのですが、取りあえず、水銀系銅酸化物における転移温度のワールドレコードを抜くにはどうしたらよいかと悩んでいます。水銀で始まった超伝導が水銀で終わったと言う人もいますが、BCSの30Kの壁が1桁上がって300Kになったとすれば、もう少しくらいT<sub>c</sub>が上がっても良さそうに思えます（空しい思い込みでしょうか？）。私にとって物性研の大きな魅力は、最先端を担っている物性物理のプロの先生方と身近にコミュニケーションできるということです（ただし

私の脳味噌では一方的にお話を伺うだけですが)。これによって新しい物質探索や物性開拓へのヒントが得られればと思っています。皆さんに忍耐強くお付き合い頂ければと願っております。

柏へ新たに導入される装置の主なものは、電子顕微鏡と単結晶育成装置、薄膜作製装置です。電子顕微鏡は特に10K程度までの低温での観察が可能であり、相転移に伴う格子変形や歪みを高感度でミクロに観測できます。X線や中性子回折などのより定量的な手段と比べて、電子顕微鏡は試料や現象が空間的に不均一な場合に威力を発揮します。よって両者を相補的に活用することで、信頼性の高い実験データが得られることになります。また、本装置は数nm領域の組成分析を可能とし、電子線回折と併用することで新物質探索の強力な手段となることが期待されます。単結晶装置は種々の物性測定に耐える良質、大型の結晶育成を目指して少々凝ってみたいと思っています。取りあえず、銅酸化物を対象として始めますが、面白いニーズがあればお教え下さい。また、薄膜は、新しい2次元電子系を作る手段として、また、基板からの正、負の圧力をを利用して物性を制御するために活用したいと考えています。現在独り身の研究室なのでどこまで手が回るか心配ですが、ぼちぼちやっていきたいと思っています。

今後ともよろしくお願い致します。

## 物性研究所短期研究会報告

### 「表面反応ダイナミクス」

日 時：1999年1月7日(木)10:20 開始

1月8日(金)16:50 終了

場 所：東京大学物性研究所Q棟講義室

世話人	楠	勲
松本	吉	泰
川合	真	紀
松島	龍	夫
山本	恵	彦
西嶋	光	昭
常行	真	司
吉信	淳	

近年、局所プローブ顕微鏡（STM, AFMなど）や表面分光の進歩にともない、表面の様子が原子・分子レベルで観察が可能になった。また、第1原理電子状態計算の進歩により、実験結果と直接比較検討できるようになり、一部では構造や反応を予測するまでになっている。一方、最近注目されている原子・分子レベルで制御された人工構造は、形成過程における表面原子の動的過程に支配されていると言える。

こうした状況を踏まえて、「表面反応ダイナミクス」短期研究会は、最近急速に進歩している原子分子レベルでの表面観測手法を駆使して、学術的にも応用面でも重要なテーマである気体（吸着）分子と固体表面の相互作用、特に化学反応機構の解明につなげることを目的に企画され、平成11年1月7日と8日の2日にわたり、物性研究所Q棟一階講義室で行われた。両日の参加延べ人数は約100名であり、講義室が常に一杯になるほど盛況であった。プログラムは24件の一般講演を4つのセッションに分割し、講演者の都合も考慮して組まれた。一講演者の持ち時間は質疑応答を入れて、25分を目安にした。4つのセッションでは、最後にディスカッションリーダーを置き、セッションのまとめと今後の研究方向などについて意見の交換をした。どの講演も質疑応答が活発で、予定時間が大幅に越えるほどの内容の充実した研究会であった。

最初のセッションでは「表面電子状態と反応」をテーマにし、6件の発表がなされた。話題は吸着分子の絡む電子状態と反応に関するもので、宗像はレーザーを用いた2光子光電子分光法によるベンゼン吸着銅表面の電子構造の観測について、増田は準安定原子電子分光によるニッケル表面に吸着した窒素分子の価電子状態について、また松井は最新鋭の放射光ビームラインを利用したNEXAFSによる有機分子および酸素分子のシリコン表面吸着状態の報告をした。塚田は銀を吸着したシリコン表面の電子構造を計算し、最近の種々の実験結果の説明を試みた。森川は第一原理計算を用いて、銅-亜鉛表面上のメタノール合成の研究を発表した。馬込はアルミナ表面での水素オルソーパラ分離反応の脱離水素の回転状態分析をレーザー分光法で行った結果を報告した。吉森がディスカッションリーダーになり、このセッションをまとめたが、理論計算法の今後の発展方向の見通しや、電子分光などの実験結果の解釈について鋭い議論が交わされた。

第二のセッションは「表面反応と脱離分子のダイナミクス」をテーマに組まれ、5件の発表があった。間瀬は放射光を用いて吸着分子の内殻励起を行い、放出電子と脱離イオンのコインシデンス分光を報告した。松本は金属表面に低温物理吸着したメタン分子が光照射で分解する機構について考察した。佐々木は吸着分子の電子刺激脱離を観測する装置を作り、脱離イオンの角度分布、温度依存性を調べた。上塚はパラジウム上のCO酸化反応で生成するCO<sub>2</sub>からの赤外線化学発光を調べ、その生成ダイナミクスを議論した。長谷川はSTMによる吸着子の脱離を記述するモデルを提案し、計算を行った。西嶋がディスカッションリーダーになり、吸着分子の性質や種々の励起による脱離のメカニズムについて議論し、このセッションをまとめた。

第三のセッションは「入射原子分子の制御と表面反応」をテーマにして、6件の発表があった。柳生、高岡、下川の発表はいずれも分子線を用いた実験であり、柳生は高エネルギーメタン分子が白金表面で分解する機構を論じた。高岡は付着係数の表面温度、被覆率依存性から前駆吸着状態分子の表面拡散のパラメータを求めた。下川は水素原子によるシリコン表面吸着水素引き抜き反応を研究した。笠井は分子を配向させる分子線装置を用いた実験を、奥山は遷移金属表面における水素原子の振る舞いを説明するモデルを提唱した。松島は配向吸着した酸素分子を解離させたときのホットなO原子の運動量を用いた表面一次元反応を提唱し、反応生成物の脱離ダイナミクスを論じた。松本がディスカッションリーダーになり、分子線を利用した今後の研究方向などを議論して、このセッションをまとめた。

第四のセッションは「表面原子分子のダイナミクス」で7件の発表があった。ここでは吸着分子間の相互作用と分子の運動の観点から、垣谷と岸が理論的な研究成果を述べた。朝倉は表面反応を観察するために、新しい複合光電子放出顕微鏡の開発について報告した。西嶋は高分解能電子エネルギー損失分光を用いて、遷移金属表面上における水素原子の量子的非局在化を系統的に解明している。大西、大川、松本はいずれもSTMを用いて、表面吸着分子の動きや反応について観測した。大西は酸化物表面ではイオン性が強く、吸着分子が室温でも観測できるという。大川は吸着高分子

にSTM探針から電気的刺激を与え重合を促進する実験を試みた。松本は低温金属上のNO分子の吸着構造をSTMで観測した。川合がディスカッションリーダーになってこのセッションをまとめ、吸着分子の運動と観測方法について議論した。

全体として、気体分子の表面吸着および反応過程、吸着分子の運動、反応に誘起された脱離過程などが研究テーマとして精力的に取り上げられ、それぞれ最新の技術や方法を駆使して研究しており、この分野の今後の発展が益々期待される研究会であった。

## プ ロ グ ラ ム

### 1日目（1月7日 木曜日）

10:20-10:30 提案代表者の挨拶（楠 勲）

#### A. 表面電子状態と反応（座長：吉信 淳）

10:30-10:55 Ag/Si(100) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の構造と電子状態  
(相沢秀明, 塚田 捷)

10:55-11:20 吸着分子の2光子光電子分光（宗像利明）

11:20-11:45 金属上吸着子の局所電子密度（増田 茂）

11:45-12:10 NEXAFSによるSi表面分子吸着挙動の研究（松井文彦, 太田俊明）

昼 休 み (12:10-13:30)

13:30-13:55 第一原理電子状態計算によるZn蒸着Cu表面でのCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>からのメタノール合成  
反応の研究（森川良忠, 岩田圭司, 寺倉清之）

13:55-14:20 アルミナ表面における水素分子の吸着・脱離-オルソ・パラ転換とオルソ・パラ分  
離（馬込 保, 福谷克之, 岡野達雄）

14:20-14:35 セッションのまとめ (DL: 吉森昭夫)

休憩 (14:35-14:50)

#### B. 表面反応と脱離分子のダイナミクス（座長：福谷克之）

14:50-15:15 コインシデンス分光法による電子励起誘起イオン脱離機構  
(間瀬一彦, 田中慎一郎)

15:15-15:40 物理吸着系における光励起メカニズム（松本吉泰）

15:40-16:05 STMによる吸着子の脱離（長谷川和彦, 笠井秀明, Wilson A. Diño, 興地斐男）

- 16:05-16:30 温度制御ESDIADによる表面反応過程のリアルタイム観察  
(佐々木岳彦, 岩澤康裕)
- 16:30-16:55 赤外線化学発光法を用いた定常反応中に生成脱離する励起分子の振動  
回転状態-CO<sub>2</sub>生成ダイナミクスの構造敏感性- (上塙 洋, 国森公夫)
- 16:55-17:10 セッションのまとめ (DL: 西嶋光昭)
- 懇親会 (17:30~)

2日目 (1月8日 金曜日)

C. 入射原子分子の制御と表面反応 (座長: 増田 茂)

- 09:30-09:55 Pt(111)表面での単色アルカン分子線の衝突解離 (山本恵彦)
- 09:55-10:20 分子線照射によるシリコン表面の炭化, 窒化反応  
(高岡 毅, 石塚真治, 高見知秀, 猪狩佳幸, 楠 勲)
- 10:20-10:45 水素原子による吸着水素引抜き反応 (下川真一, 並木 章)
- 10:45-11:10 Pd(100)表面における原子状水素の反応  
(奥山 弘, 有賀哲也, 高木紀明, 西嶋光昭)
- 11:10-11:35 表面1次元反応の設計と脱離ダイナミクス (松島龍夫)
- 11:35-12:00 配向分子と表面との相互作用を観察する実験シナリオ (笠井俊夫)
- 12:00-12:15 セッションのまとめ (DL: 松本吉泰)
- 昼休み (12:15-13:30)

D. 表面原子分子のダイナミクス (座長: 佐々木岳彦)

- 13:30-13:55 Ru(001)表面吸着PF<sub>3</sub>の回転運動と分子間相互作用  
(垣谷公徳, 吉森昭夫)
- 13:55-14:20 複合光電子放出顕微鏡の開発とメソスコピック領域の表面動的現象  
(朝倉清高, 岩澤康裕)
- 14:20-14:45 STMによる酸化物表面の動的観察 (大西 洋, 岩澤康裕)
- 14:45-15:10 遷移金属表面における水素原子の量子非局在化  
(西嶋光昭, 高木紀明)
- 休憩 (15:10-15:20)
- 15:20-15:45 STM誘起連鎖重合反応 (大川祐司, 青野正和)
- 15:45-16:10 金属に吸着した分子間の相互作用 (岸 令子, 川合真紀)
- 16:10-16:35 STMによるPt(111)表面上のNO分子吸着構造の研究

(松本益明, 福谷克之, 岡野達雄, 重川秀実)

16:35-16:50 セッションのまとめ (DL:川合真紀)

### Ag/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の構造と電子状態

東 大 理 相 沢 秀 明  
塙 田 捷

Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面にさらにAg原子を吸着させると $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ という新たな超構造が形成されるとともに、表面電気伝導度が急激に増加することが長谷川らにより報告されている。またこの表面における特徴的な表面状態の分散も、角度分解光電子分光の実験から明らかにされている。しかし、 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ 表面の原子配列構造と興味深い性質を示す表面状態の起原は、明らかにされていない。

最近、我々はSi(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Ag表面のユニットセルにさらにAg原子を1個加えた系に対して第一原理計算を行い、この表面の構造および高い電気伝導度の原因となる表面電子状態の性質について、重要な手がかりを得た。Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Ag-Ag表面におけるAgトライマーの中央の上部に付加されるAgの最安定な吸着サイトがある。Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Ag表面そのものについても、honeycomb chained trimer構造(HCT構造)が一つおきに形を変える非対称構造の方が、エネルギーが低いという結果を得た。従来のHCT構造では最近接のAg-Ag距離が3.44 Åであったが、これが3.00 Åと3.89 Åに分裂する。ちなみにAg結晶での対応するAg-Ag距離は2.89 Åである。最近、これを裏付けるAg/Si(111)の低温でのSTM像が観察された(東大長谷川研、物性研吉信研)。これによると、従来のHCT構造の表面正バイアスでのハニカム状の輝点分布が三角格子状に見え、また異なるドメインやドメイン境界も観察される。これらは Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Ag表面についての再検討が必要であることを示唆している。

## 吸着分子の 2 光子光電子分光

理研, さきがけ21 宗像利明

2 光子光電子分光法を用いて、ベンゼン吸着Cu(111)面の吸着誘起の占有準位と非占有準位を観測した。表面垂直方向の光電子を検出した結果、占有準位と励起準位がフェルミ準位のそれぞれ、 $-0.3$ ,  $+1.0\text{eV}$ に観測された。これらの準位はベンゼンの最低非占有軌道( $\pi^*$ )と銅のs, p軌道の混成による結合、反結合軌道に由来すると思われる。結合由来の占有準位は本来は通常のUPSでも観測できるはずであるが、バルクからの光電子に隠されて観測が困難である。これに対して 2 光子光電子分光では、鏡像準位への共鳴を利用して吸着分子に対する感度を 2 衍程度増強することができるところが特徴である。

占有準位は、 $5.5\text{eV}$ 光 (Ti:Sレーザーの 4 倍波) による 1 光子光電子分光でも観測される。この場合には、終状態での負イオン状態への共鳴が感度の増強に効いている。占有準位からの 1 光子での光電子角度分布を測定した結果、占有準位の電子束縛エネルギーは表面平行方向の運動量に対して放物線的な分散を示すことが明らかになった。この結果は、吸着ベンゼンの電子が基板を通した相互作用で非局在化していることを示している。吸着分子の電子状態が空間的に広がっていることは、表面における分子間相互作用、化学反応を考える際に興味深い。

## 金属上吸着子の局所電子密度

東大院総合 増田茂  
鈴木良知  
青木優

準安定原子電子分光(MAES)は $\text{He}^*(1s2s, 2^3S)$ などの長寿命励起原子を固体表面に衝突させ、放出電子をエネルギー分析する方法で、表面最外層の局所電子密度に関する情報を選択的にとらえることができる。本研究では、この方法を $\text{N}_2$ -Ni(111)吸着系に適用し、 $\text{N}_2$ 吸着子の価電子状態を調べた。

50Kで飽和吸着した表面( $\theta_{\text{N}_2} \sim 0.25$ )の結果を図1に示す。共鳴イオン化+オージェ中和による電子放出に加えて、ペニングイオン化による 3 つのバンドは各々 $5\sigma/1\pi$ , satellite,  $4\sigma$ 状態に帰属されるが、 $5\sigma/1\pi$ バンド(CO-Ni(111)系の実験から、主成分は $5\sigma$ バンドである)は $4\sigma$ バンドに比べて著しく強調されている。50Kでは化学吸着相のみ出現し、 $\text{N}_2$ 吸着子は分子軸を表面垂直に向けた配向をとるため、ペニングイオン化確率は真空側のN原子の局所電子密度に依存する。従って、この結果は $5\sigma$ 状態では真空側のN原子に、 $4\sigma$ 状態では基板側のN原子に大きな電子密度

をもつことを示す。気体分子では、 $5\sigma$ ,  $4\sigma$  状態ともに 2 つの N 原子間で対称的な電荷分布をとるが、化学吸着によって 2 つの N 原子間で電荷の局在化が生じているのである。

20Kにおける $N_2$ 吸着量依存性を図2に示す。 $N_2$ 吸着量の増加に伴って、  
化学吸着相→化学吸着相+物理吸着相の共存状態(单分子層の完成)→凝縮相  
と変化する。物理吸着相では気相に対応する 3 つのバンド( $5\sigma$ ,  $1\pi$ ,  $4\sigma$ )が観測された。化学吸着相に比べて、全ペニングイオン化確率が大きいこと、 $1\pi$ バンドが相対的に強調されることなどから、物理吸着した $N_2$ は分子軸を表面平行に向けた配向をとり、化学吸着した $N_2$ 吸着子の狭間に存在することがわかった。

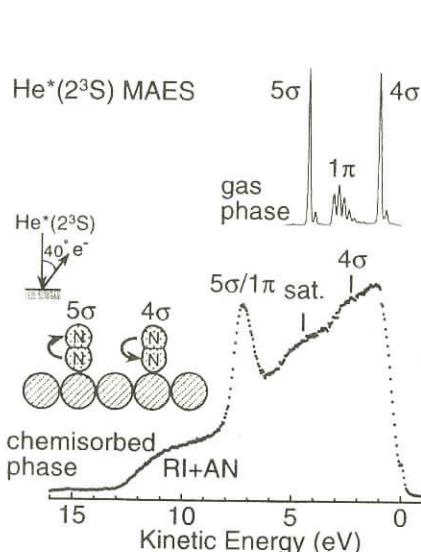


図1. 気相および化学吸着相のMAES(50K)

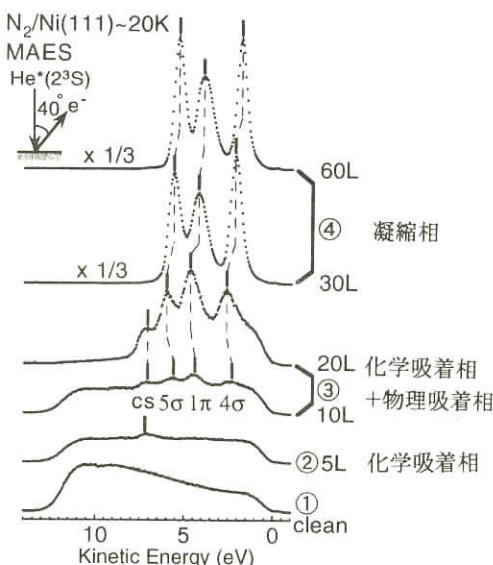


図2. 20Kにおける $N_2$ 吸着量依存MAES

### NEXAFSによるSi表面上分子吸着挙動の研究

東大院理 松井文彦

東大理スペクトル化学研究センター Han woong Yeom

東大院理 太田俊明

NEXAFS (Near Edge X-ray Adsorption Fine Structure) は表面吸着種の構造及び電子状態に関する多くの情報を与える。最新鋭の放射光ビームラインの利用により、さらに吸着種の動的な振舞いの研究においても威力を発揮する。我々は同手法を Si 表面上の有機分子

(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> etc.) や O<sub>2</sub>の吸着と反応の研究に適用し, SiC や SiO<sub>2</sub> の膜成長の基礎過程を調べてきた。

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> は C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> や C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>と同様, Si(001)2×1 表面のSi dimer上でdi-  $\delta$  結合を形成し, 吸着する[1]。NEXAFSでの $\pi^*$  C-Cの偏光依存性と $\delta^*$  C-Cのエネルギーシフトや, UPSのデータから, 吸着分子の軌道再混成した構造や, Si表面のdangling bondと $\pi$ ,  $\pi^*$ 軌道との相互作用を明らかにした[2]。さらに低温吸着でdi-  $\sigma$  結合したC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>化学吸着種が物理吸着種と共に存し, 温度上昇で後者が前者に移行していく過程を詳細に調べた[3]。

Si(111)7×7 表面の初期酸化過程でのO<sub>2</sub>分子吸着種の挙動はまだ多くの不明な点がある。NEXAFSにより分子状化学吸着種の存在を示す $\pi^*$ O-Oを初めて観測した。時間分解のNEXAFS測定などの結果, O<sub>2</sub>分子吸着種が, これまでいわれていた一次解離吸着の前駆体ではなく, すでに解離吸着したO原子によって安定化される「二次吸着種」であることが示唆された[4]。

[1] M.Nishijima et al. Surf. Sci. **192**, 383 (1987).

[2] F.Matsui et al. Surf. Sci. Lett. **401**, 413 (1998).

[3,4] F.Matsui et al. in preparation.

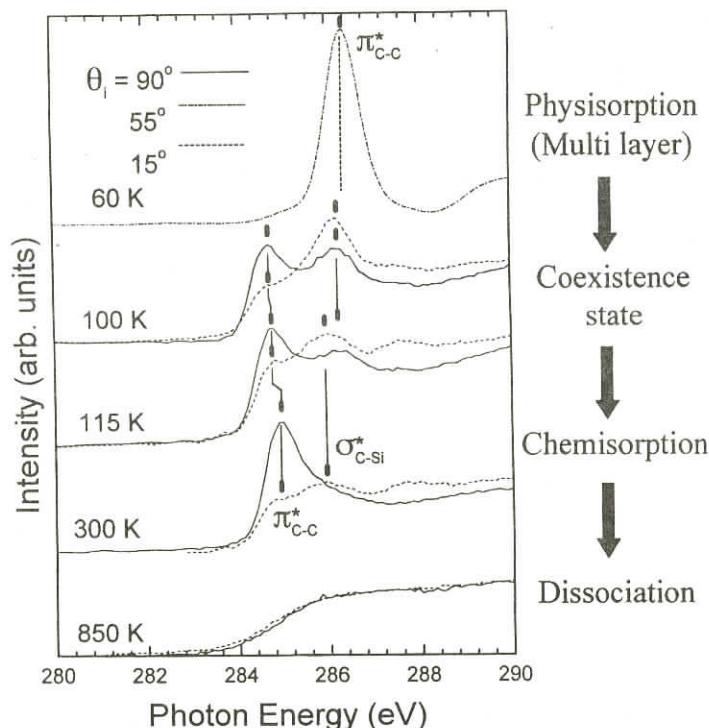


Fig.1 Temperature dependent C-K edge NEXAFS of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Si(001)

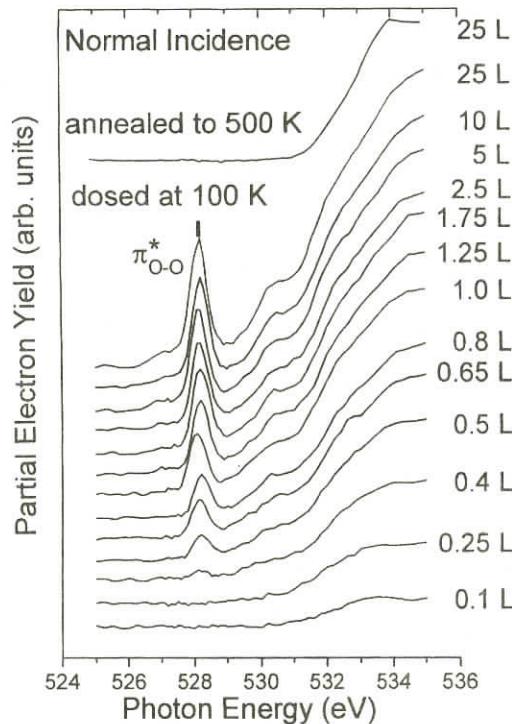


Fig.2 Coverage dependent O-K edge NEXAFS of O<sub>2</sub>/Si(111)

### 第一原理電子状態計算によるZn蒸着Cu表面上でのCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>からのメタノール合成反応の研究

JRCAT-融合研 森川 良忠  
寺倉 清之  
JRCAT-ATP 岩田 圭司  
筑波大 中村 潤児  
資環研 藤谷 忠博

CO, CO<sub>2</sub> および H<sub>2</sub> の混合気体から Cu/ZnO を主とする触媒を用いてメタノールを合成する反応は工業的に重要である。最近、Cu 単結晶表面上で二酸化炭素の水素化によりメタノールが合成されることが報告された[1-3]。さらに、藤谷らは、Cu(111)面では Zn の蒸着によりメタノール合成速度が 10 倍以上促進されることを示した[3]。本研究では第一原理電子状態計算により、Cu 表面上でのメタノール合成反応の重要な中間体であるフォーメートと Zn の相互作用について詳しく調べ

た。Znの吸着構造を調べると、Cu表面上で置換吸着するのが安定であることがわかった。しかしながら、Znが置換吸着したCu表面上にフォーメートが吸着した構造モデルでは赤外吸収分光およびコアレベルシフトの実験と合わない。

赤外吸収分光ではフォーメートがZn蒸着Cu表面上ではかなり傾いていることが示唆されるので、表面上に吸着しているZnにフォーメートが結合するモデルを考慮すると、図1および表に示すように、これらの実験結果が比較的良く再現できることがわかった。また、図2に示すように、置換吸着したZnと表面上に吸着したZnの吸着エネルギーを比較すると、フォーメートが無い場合は置換吸着の方が0.55eV程安定であるが、フォーメートがZnと共に吸着することにより、この差は小さくなり、フォーメートがさらに水素化されてジオキソメチレンになると、この差はさらに小さくなり、ほぼ同程度安定になる。これらの結果から、メタノール合成反応中に、Znの吸着状態は置換吸着状態から表面上の吸着に吸着構造を変えると考えられる。

- [1] P.B. Rasmussen et al., Surf. Sci. 318 267 (1994).
- [2] J. Yoshihara and C.T. Campbell, J. Catal. 161 776 (1996).
- [3] T. Fujitani et al., Surf. Sci. 383 285 (1997).

表 コアレベルシフトの計算値と実験値の比較。(単位eV)

	O1s(Zn)	O1s(Cu)	C1s
Zn <sup>sub</sup> /Cu(111)	0.04	0.05	0.06
Zn <sup>on</sup> /Cu(111)	0.55	0.24	0.27
Exp.	0.4		0.8

T.Fujitani et al. Surf.Sci.383,285(1997).

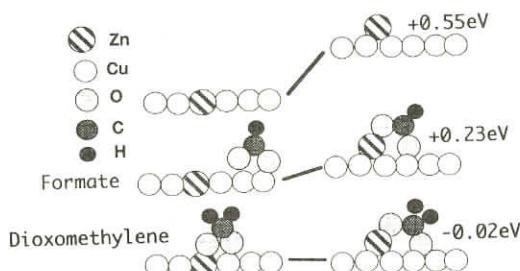


図2 置換吸着したZnと表面上に吸着したZnの安定性の比較。

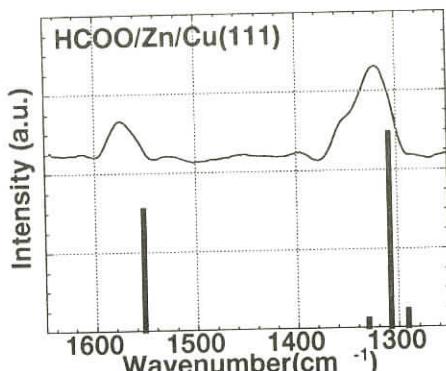


図1 IRASスペクトル。理論計算と実験 (I.Nakamura et al., Surf. Sci. 402-404, 92(1998) )との比較。清浄表面に吸着したフォーメートとZnに結合したフォーメートの吸着量の比は3:1と仮定してある。

## アルミナ表面における水素分子の吸着・脱離 - オルソ・パラ分離

東大生研 馬込 保  
 福谷 克之  
 岡野 達雄

ガスクロマトグラフィーの実験によると、活性アルミナを充填剤としてオルソ・パラ水素の分離が可能となることが知られている[1]。これは、アルミナ表面上では、オルソ水素とパラ水素の平均滞在時間、すなわち脱離エネルギーが異なることを示唆している。しかしながら、従来の実験では、オルソ・パラの分離係数のみが測定され、直接脱離エネルギーを測定した例は報告されていない。そこで、我々は脱離エネルギーの回転量子数( $J$ )依存性の測定を試みた。

比表面積 $62.2\text{ m}^2$ の活性アルミナを $16\text{ K}$ に冷却し、 $9000\sim36000\text{ L}$ の水素分子を吸着させた。吸着水素分子を昇温脱離し、多光子共鳴イオン化法により回転量子数ごとに検出した。得られた昇温脱離スペクトルの回転量子数依存性を図1に示した。 $J=0$ の場合には、 $18\text{ K}$ と $32\sim33\text{ K}$ にピークがみられる。 $J=1$ の場合には $32\text{ K}$ にピークがみられる。図2に $J=0$ および $J=1$ の昇温脱離スペクトルの吸着量依存性を示した。 $J=0$ のAピーク、および $J=1$ のピーク位置は吸着量に依存していなかった。また、 $J=0$ のBピークは、吸着量が多くなると出現する。 $J=0$ のBピークも含めて、1次の脱離と仮定すると、脱離のエネルギーは、 $J=0$ のAでは $56\pm1.5\text{ meV}$ 、Bでは $99\pm3.2\text{ meV}$ 、そして $J=1$ では $108\pm2.7\text{ meV}$ となった。 $J=1$ の脱離エネルギーが、 $J=0$ のそれよりも高かったが、これは、 $J=1$ の水素分子が分子軸を表面に平行にして吸着していることが原因であると考えられる。この配置では、四重極モーメントと表面との静電力が強くなるためである。一方、 $J=0$ のピークの吸着量依存性については、現在は適切な説明ができず、今後の研究による解明が期待される。

[1] W.R.Moore and H.R.Ward, J.Am.Chem.Soc. 80, 2909 (1958).

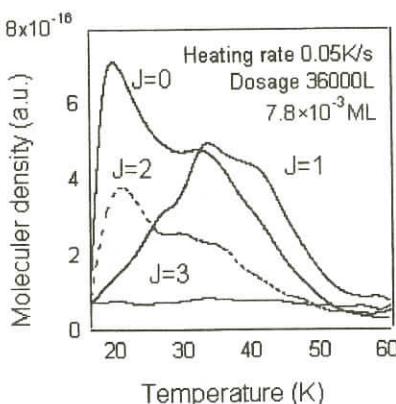
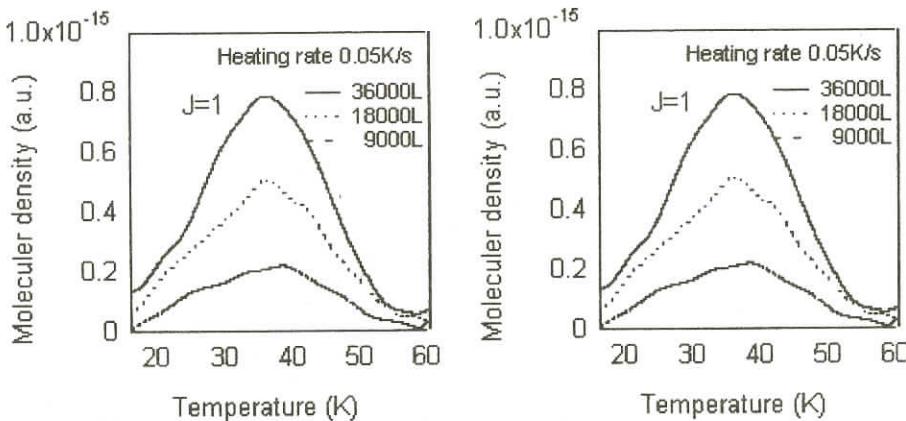


図1 アルミナ上の水素分子の昇温脱離スペクトルの回転量子数依存性



### コインシデンス分光法による電子励起誘起イオン脱離機構

分子科学研究所 間瀬一彦  
田中慎一郎

内殻電子励起に由来するイオン脱離は、1) 内殻電子励起 ( $\sim 10^{-16}$  秒), 2) オージェ過程 ( $10^{-15} \sim 10^{-14}$  秒), 3) イオン脱離 ( $10^{-14} \sim 10^{-13}$  秒) の3段階の過程で進むと考えられている(オージェ刺激イオン脱離機構)。したがって、内殻電子励起によって放出される電子とイオンを同時に検出する電子-イオン・コインシデンス分光法はイオン脱離における理想的な研究法である[1]。本講演では分子研の放射光施設(UVSOR) BL-2B1におけるコインシデンス研究の成果と将来の展望を紹介する。

オージェ電子の運動エネルギーはオージェ終状態を反映するので、オージェ電子-光イオン・コインシデンス(AEPICO) 分光法によってオージェ終状態を選別してイオン収量を測定することができる。我々はAEPICO分光法を用いて凝縮H<sub>2</sub>O表面からのH<sup>+</sup>脱離の研究を行ない、1) H<sub>2</sub>OのO:1s電子をイオン化するとノーマルオージェ刺激イオン脱離機構によってH<sup>+</sup>が脱離する、2) H<sub>2</sub>OのO:1sをO-H反結合性軌道に共鳴励起すると1励起電子1内殻正孔状態の反発的なポテンシャルに沿ってH<sup>+</sup>が脱離する、3) H<sub>2</sub>OのO:1sをO-H非結合性軌道に共鳴励起するとスペクター-オージェ過程によって生じる1励起電子2正孔状態を経由してH<sup>+</sup>が脱離する、4) 脱離確率を左右する因子は、A) 正孔が生じる価電子軌道のO-H結合特性、B) 2正孔間のクーロン反発、C) イオンの中性化確率、D) 電子が励起された軌道のO-H結合特性、E) 励起された電子の寿命である、などの知見を得た[2]。また、内殻電子のエネルギー準位は化学的環境によってシフトするので、電子-光イオン・コインシデンス(PEPICO) 分光法によってイオン脱離に寄与するサイトを特

定することができる[3]。フッ素が飽和吸着したSi(100)表面のSi [F] :2p光電子領域においてPEPICO測定を行ない、フッ素が吸着したシリコンの2p電子のイオン化によってF<sup>+</sup>イオンが脱離することを明らかにした[4]。さらに、Si(100)表面上に解離吸着したH<sub>2</sub>OからのH<sup>+</sup>脱離[5]、CaF<sub>2</sub>(111)表面からのF<sup>+</sup>脱離[4,6]などのEICO分光法による研究も進め、shake up遷移誘起イオン脱離、表面内殻エキシトン誘起イオン脱離などの新しい現象を明らかにした。

- [1] 間瀬一彦、永園充、田中慎一郎、長岡伸一、放射光 **10**, 375 (1997).
- [2] K. Mase et al., Surf. Sci. **390**, 97 (1997); K. Mase et al., J. Chem. Phys. **108**, 6550 (1998); M. Nagasono et al., Chem. Phys. Lett., in press.
- [3] S. Nagaoka, Trends in Chemical Physics **6**, 1 (1997).
- [4] K. Mase and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys., submitted
- [5] S. Tanaka et al., Surf. Sci. **390**, 204 (1997).
- [6] S. Tanaka et al., J. Electron Spectros. Related Phenom.. **92**, 119 (1998).

#### 物理吸着系における光励起メカニズム

総研大 松本吉泰

我々の研究グループでは、Pt(111)やPd(111)表面に物理吸着したメタンが気相ではまったく吸収の無い200nm付近のレーザー光でメチルと水素原子への解離とメタン自身の脱離が起きることを示した[1,2]。また、その励起メカニズムとしては、通常言われているようなバルクの電子状態の励起によるのではなく、メタンに局在化した電子状態からの励起が重要であることを実験的に明らかにした[3]。検討すべき課題としては、(1)メタンの励起状態と強く混成する下地の電子状態としてはd軌道由来か、あるいは、sp軌道由来か、(2)励起波長を長波長化するためにはどのような要因を考えねばならないのか、(3)解離片から炭素-炭素結合をした生成物ができるのか、などが挙げられる。そこで、Cu(111)表面やCsを共吸着させたPt(111)におけるメタンの光反応の研究を行ない、これらの点について検討した。特に、アルカリ金属の共吸着による効果は著しく、図1に示すように、少量のCsの前吸着により光反応が大きく阻害されることがわかった。

- [1] Y.Matsumoto, Y.A.Gruzdkov, K.Watanabe, and K.Sawabe, *J. Chem. Phys.*, **105**, 4775 (1996).
- [2] K.Watanabe and Y.Matsumoto, *Surface Science*, **390**, 250 (1997).
- [3] K.Watanabe, K.Sawabe, and Y.Matsumoto, *Phys. Rev. Letters*, **76**, 1751 (1996).

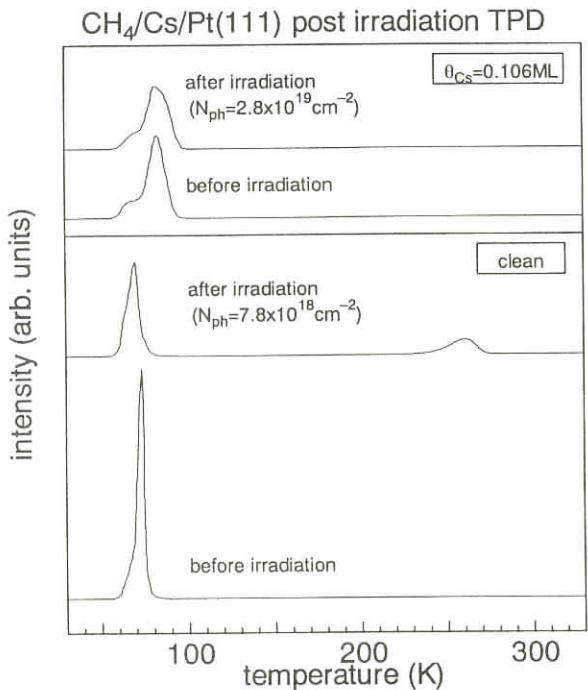


図1. 193nm光照射前後のメタノン昇温脱離の結果、清浄Pt(111)表面(下のカラム)では照射により光解離を起こし、再結合性脱離ピークが検出された。しかし、これに0.106MLのCsを共吸着させた場合(上のカラム)光反応はほとんど進行していない。

### STMにより誘起される吸着子の脱離機構～その微視的な理論

阪大工 長谷川和彦

笠井秀明

Wilson A. Diño

和歌山高専 興地斐男

STMからのトンネル電子が、固体表面に吸着している1個1個の原子・分子の動的現象を誘起する実験が数多く行われている(*e.g.* [1])。この「STMにより誘起される吸着子のダイナミクス」を理解するためには、そのメカニズムを微視的な観点から解明することが必要である。このような研究を行うことで、固体表面における原子・分子の動的過程を微視的な観点から理解すること、さらにはSTMを使って「原子操作」を行うための制御指針を得ることができると考えている。

最近、Bartelsら[2]によってCO/Cu(111)系で「STMにより誘起される吸着子の脱離」に関する実験が行われた。この実験では、まず、STMを用いて吸着子の局在軌道に電子を置く。この電子は素早く、吸着子から金属表面へ移動する。吸着子から金属表面への電子遷移行列要素は、吸着子・表面間距離に依存するため、電子移動は、一般に吸着子・表面間の振動励起を伴う。この励起によって、吸着エネルギーを越えたエネルギー状態へ遷移するとき、吸着子は脱離する。このよう

に考えて、「STM により誘起される吸着子の脱離」を記述するモデルを提案した[3]。吸着エネルギー-425meV[4], 吸着子・表面間の振動エネルギー 42meV[5], 局在軌道のエネルギー準位(フェルミ・エネルギーをエネルギー原点として, 3.5eV)とその寿命(0.8~5fs)などモデルに含まれるパラメータに, 実験結果から推定される値を用いた計算から, 脱離確率(1電子当たりの脱離確率 $10^{-11}$ )を再現することができた。その際, CO-Cu(111)の電子系の基底状態のポテンシャルエネルギーを簡単のためtruncated harmonic potentialと仮定した。このポテンシャルでは, CO-Cu伸縮振動の第10励起状態までは表面に束縛されるとし, それ以上の励起状態は脱離状態に対応すると想定していた。さらに, 「STM により誘起される吸着子の脱離」を微視的な観点から理解するために, より現実的なMorse potentialを仮定した計算を行った[6]。その結果, 脱離確率や同位体効果に関する実験結果などを再現することができたばかりでなく, 脱離分子の平均並進運動エネルギーは数10meV程度になることがわかった。この脱離分子の平均並進運動エネルギーが, 電子刺激脱離(ESD)や光刺激脱離(PSD)での脱離イオンや脱離分子の平均並進運動エネルギー(それぞれ数eV程度[7], 数100meV程度[8])と比べて非常に小さいことは, STMにより誘起される吸着子の脱離の特徴のひとつと考えられる。また, この値は, STMを使って「原子操作」を行うために必要・適当なエネルギーであることを示唆しているかもしれない。

今後の研究課題として, このモデルを拡張し, Stipeら[9]によって行われた「STMによるCu(100)でのC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>の回転」の実験に適用することを考えている。

- [1] T.-C. Shen, C. Wang, G.C. Abeln, J.R. Tucker, J.W. Lyding, Ph. Avouris and R.E. Walkup, *Science* **286** (1995) 1590.
- [2] L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, D. Velic, E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf and G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 2004.
- [3] K. Hasegawa, H. Kasai, W.A. Diño and A. Okiji, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 4018.
- [4] W. Kirstein, B. Krüger and F. Thieme, *Surf. Sci.* **176** (1986) 505.
- [5] R. Raval, S.F. Parker, M.E. Pemble, P. Hollins, J. Pritchard and M. A. Chesters, *Surf. Sci.* **203** (1988) 353.
- [6] K. Hasegawa, H. Kasai, W.A. Diño and A. Okiji, *Surf. Sci.*, to be published.
- [7] M. Nishijima and F.M. Propst, *Phys. Rev. B* **2** (1970) 2368.
- [8] K. Fukutani, A. Peremans, K. Mase and Y. Murata, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 4007; *Surf. Sci.* **283** (1993) 158.
- [9] B.C. Stipe, M.A. Rezaei and W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 1263.

## 温度制御ESDIADによる表面反応過程のリアルタイム観察

東大院新領域 佐々木 岳彦  
東大院理 岩澤 康裕

固体表面における化学反応を理解するためには、反応が進行している状態で表面吸着分子の配向や結合状態を明らかにする必要がある。電子刺激脱離(Electron Stimulated Desorption)は固体表面上の吸着種を電子線により励起し、脱離するイオンを解析する手法であり、脱離イオンは切断される結合方向に脱離するため、その角度分布(ESDIAD:電子刺激脱離イオン角度分布)を測定することにより化学結合の配向を知ることができる。我々が開発した温度制御型電子刺激脱離イオン観測装置(Temperature Programmed (TP)-ESDIAD/TOF system)[1](図1)では連続的昇温及び定温条件により反応が進行している状態で観察できるところに特徴がある。この装置をRu(001)上の共吸着相の研究に適用した結果を報告する。秩序共吸着相は表面全域にわたって異種吸着種同士の相互作用が揃った状態になっており、相互作用の効果が巨視的な観測量として捉えられるため、反応の前段階あるいは阻害過程としての吸着種間相互作用や吸着分子に対する表面修飾成分の効果の解明のためのモデル系として興味が持たれる。

表面反応過程の例としてメタノールの解離過程を取り上げた[2]。前吸着酸素が存在する場合のRu(001)表面に酸素原子を0.25ML吸着させて(2×2)構造を示している表面にメタノール(CH<sub>3</sub>OD)を吸着させてその反応過程をESDIADにより調べた。200K以下でプロトンによる法線方向にくぼみがあるパターンが見られ(図2)，メトキシル基のC-O結合が表面に対して垂直であることに対応している。酸素原子が存在しないメタノール単独吸着の場合にはこのようなパターンは観測されず、メトキシル基の配向はランダムである(図3)。前吸着酸素原子がメトキシル基の配向を規制していると考えられる。また、前吸着酸素原子が存在した場合にメトキシル基の解離完了が20K高温側にずれることがわかった。

このようにTP-ESDIAD/TOF装置を用いた測定により吸着種の挙動がリアルタイムで捉えられるようになってきており、他の測定手段との組み合わせにより表面化学過程の理解が進むことが期待される。

本研究は科学技術振興事業団の戦略的基礎研究推進事業の助成により行われた。

[1] T. Sasaki and Y. Iwasawa, Rev. Sci. Instrum. **69**, 3666 (1998).

[2] T. Sasaki, Y. Itai and Y. Iwasawa, Chem. Lett., 1125 (1997).

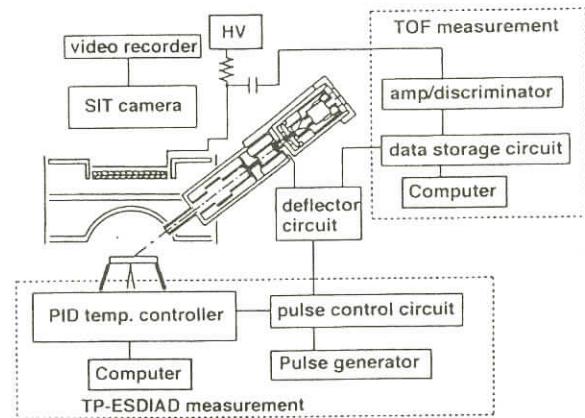


図1 TP - ESDIAD/TOF装置のブロック図

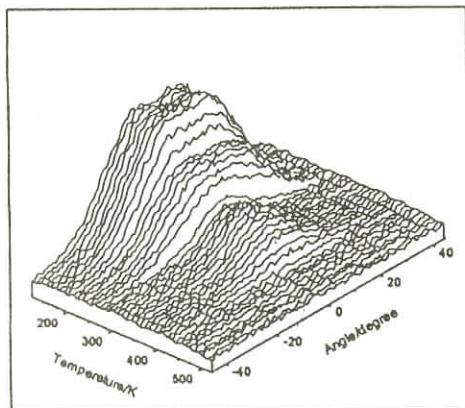


図2 Ru(001) - p(2×2) - O上のメタノール吸着表面のESDIADの極角分布の温度依存性

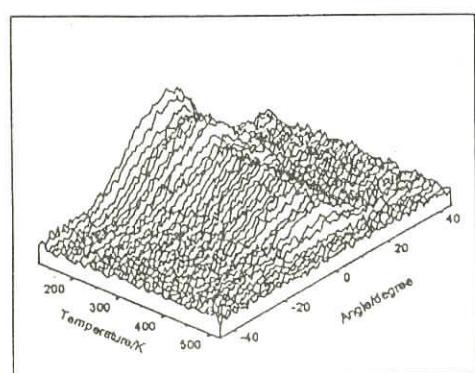


図3 Ru(001)上のメタノール吸着表面のESDIADの極角分布の温度依存性

赤外線化学発光法を用いた定常反応中に生成脱離する励起分子の振動回転状態

-CO<sub>2</sub> 生成ダイナミクスの構造敏感性-

筑波大物質工 上 塚 洋

国 森 公 夫

赤外線化学発光法を用いて測定された励起脱離分子の振動・回転エネルギーには、本質的に表面反応のダイナミクスに関する情報が含まれている。本研究では10<sup>-2</sup> Torr付近の定常的なCO酸化反応で生成するCO<sub>2</sub>について検討を行ってきた。定常反応は、内径0.1mmのフリージェットノズルからCOとO<sub>2</sub>を表面に照射することにより行った。また、ガスの流量はマスフローコントローラにより調節した。Pd金属上では、脱離CO<sub>2</sub>の振動状態は面によって大きく異なる。これは、CO<sub>2</sub>活性錯合体の構造が反応場の構造に強く依存(structure-sensitive)することを示している[1, 2]。Pd(111)のようなフラットな表面において、平均のボルツマン振動温度(T<sub>v</sub>)は、表面温度850Kのとき2340Kと非常にホットであり、特にベンディングモードが励起されたCO<sub>2</sub>が観測され、CO<sub>2</sub>活性錯合体の構造はより曲がったものであることがわかった。一方、原子レベルでラフなPd(110) (1 × 1)上では、脱離CO<sub>2</sub>の振動状態は全く異なり(T<sub>v</sub> = 1650K)、ベンディングモードはあまり励起されず、より直線的な活性錯合体を経てCO<sub>2</sub>が生成した。これらの結果は、赤外発光測定を行うことにより定常反応中の真の反応場を決定することが可能であることを示している。そこで4原子幅の(111)テラスと1原子高のステップで構成される面であるPd(335)上のCO酸化反応を検討した。表面温度850KのときT<sub>v</sub>=1720Kと、Pd(111)とは全く異なるエネルギー状態であった。従って、反応場は(111)テラスではなくステップサイトであることがわかる。実際、赤外発光測定と同様なkinetics条件において、定常反応中に生成するCO<sub>2</sub>の空間分布測定でも、ほとんどがステップからの脱離であることが確認された。また、表面温度が下がるにつれてT<sub>v</sub>はPd(111)の値に近づくようになることから、反応場も(111)テラスサイトに移行していくと考えられる。

[1] H. Uetsuka et al., Surf. Rev. Lett., 4, 1359 (1997).

[2] H. Uetsuka et al., 表面科学, 19, 503 (1998).

## Pt (111) 表面での単色アルカン分子線の衝突解離

筑波大学先端学際領域研究センター 山本 恵彦

筑波大学物理工学系 柳生 進二郎

木野 康信

表面における化学反応には、反応ガス分子が表面に一旦滞在し、熱平衡に到達した後反応が進展するいわゆるLH(Langmuir - Hinshelwood) 機構がほとんどの場合に適用される。この時、表面に到達する反応ガス分子の速度は統計分布に従い分散しており、その平均の運動エネルギーは高々100meV(熱エネルギー程度)である。一方、反応ガス分子の速度を揃え(単色化)、加速すると、反応ガス分子が衝突した場所で反応が進行することが分かっている。この従来とは異なる反応経路はER(Eley - Rideal) 機構の反応と呼ばれている。この反応経路を積極的に活用すると化学反応の解明やその制御に関する新たな展望が拓かれてくる。

本研究では並進エネルギーをHeによる希釈と超音速ノズル加熱により188~497meVまで可変にしたCH<sub>4</sub>分子線をPt(111)単結晶表面に照射し、その時に起きる表面形態の変化をHe原子線の等角反射強度の時間変化(t-カーブと呼ぶ)と表面温度による強度変化(DW(Debye - Waller)プロットと呼ぶ)にて評価した。前者からは、反応に伴う表面堆積物の形態及びその量を、後者からは堆積物の脱離のエネルギーと表面デバイ温度に関する情報を得ることが出来る。

熱エネルギー程度の低いエネルギーを持つCH<sub>4</sub>の吸着や解離は常温ではほとんど進行しない。即ち、この反応は前駆状態を持たない反応である。運動エネルギーの増加と共に中間体への解離は進むが、完全な解離反応(水素と炭素への分解)は高い表面温度の表面に高エネルギーのCH<sub>4</sub>分子線を照射したときのみ中間体を経由して可能になることが分かった。この時、分解によって堆積した炭素はグラファイト構造をとることも明らかになった。

本装置を用いて行ったC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>分子線の結果及びOakesらの予めメチル基を吸着させた研究結果(1)との比較から、上記中間体は低温の表面ではメチル基(CH<sub>3</sub>-), 400~600Kではエチルダイン基(C-CH<sub>3</sub>)であると考えられる。また、600Kを越えるとエチルダイン基が(H原子のトンネルによって?)構成元素である水素と炭素に分解すると考えられる。

(1) D.J.Oakes et.al., J.Vac.Sci.Technol. A14 (1996) 1439.

## 分子線照射によるシリコン表面の炭化、窒化反応

東北大学科学計測研究所 高岡毅

石塚真治

高見知秀

猪狩佳幸

楠勲

シリコン表面の炭化や窒化は半導体産業と関連して興味を持たれているが、我々のグループはその反応機構を明らかにすると共に分子線技術を用いて新しい現象を見出すことを目標に実験を行っている。これまでに以下のような実験結果が得られた。

### 1. Si(100)表面におけるアンモニア吸着過程

分子線を表面に照射すると分子の吸着確率に応じて一部の分子が散乱される。この散乱分子強度を質量分析計を用いて測定することにより吸着確率を求めることができる。シリコン表面の窒化反応に関するSi(100)表面におけるアンモニア分子の吸着過程について実験を行った。その結果、表面上のアンモニア被覆率がほぼ0である場合の吸着確率を表す初期吸着確率は試料温度に依存することがわかった(図1)。さらにアンモニア被覆率が0より大きい場合の吸着確率にも温度依存性があることが確認された(図2)。これらからアンモニア分子の吸着過程を明らかにした。

### 2. Si(100)表面炭化におけるノズル加熱効果

気体分子の表面への吸着過程において、分子の運動エネルギーが室温程度では吸着しないが、運動エネルギーを増加すると吸着する場合があると報告されている(Nickel表面へのメタン吸着、Cu(110)表面への水素吸着など)。我々は、入射分子の運動エネルギーが表面における薄膜形成に与える影響について調べた。Si(100)表面に通常の方法でエチレンを照射する(室温付近の運動エネルギーを持つ)と表面にSiCが形成される。分子線のノズルを加熱することによりエチレン分子の運動エネルギーを大きくすると表面にSiCに加えてグラファイトが形成されることが分った。

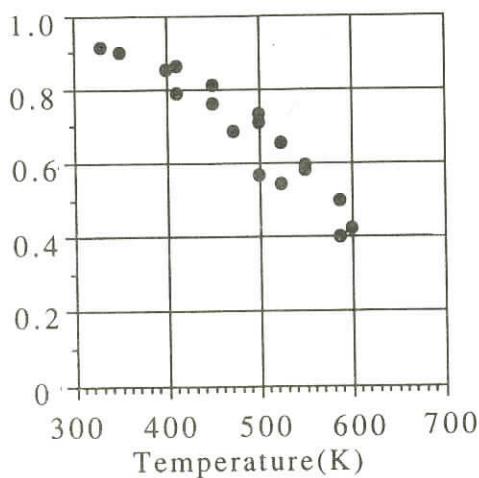


図1 アンモニア初期吸着確率（被覆率=0）の試料温度依存性

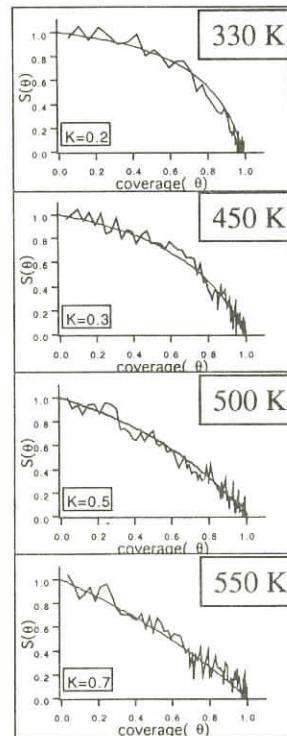


図2 アンモニア吸着確率（被覆率 $\geq 0$ ）の試料温度依存性

### 水素原子によるシリコン表面吸着水素引き抜き反応

九工大・工 下川真一  
藤本利喜雄  
稻永征司  
並木章

我々は、水素原子によるSi表面吸着水素の引き抜き反応、 $H + D/Si(100) \rightarrow HD + D_2 + Si$  の、キネティクス解明を試みる。Hビームは、差動排気技術を用いてRFプラズマガンより得た。D/SiにHを照射し、脱離したHD、 $D_2$  をQMSで同時検出した。引き抜き反応が進行すると吸着Dが減少するため、表面脱離するHDも時間と共に減衰する。初期吸着D被覆率を0~1 MLの範囲で変化させて測定した、HD、 $D_2$  減衰曲線から、以下の現象が観測された。

- 1) HD及びD<sub>2</sub>が検出された。しかも、D<sub>2</sub>の反応は3次反応に近かった。
- 2) 低D被覆時、測定されたHD減衰曲線は2つのコンポーネントから成り立っていた。2つ目のピークは、D被覆増加に伴い、より早く現れるようになり、1MLでは、2つのピークが重なった。

理論的に、この系の反応キネティクスとして、ER反応(入射子と吸着子が直接衝突し、脱離種を形成)、hot-atom反応(吸着子との衝突によってエネルギーを失った入射子が表面を移動し、近隣の吸着子と脱離種を形成)、homo-nuclear反応(入射子との衝突により、吸着サイトをはじき出された吸着子が近隣の吸着子と脱離種を形成)の3つが考えられる。このことを踏まえ、以上の結果から我々は以下のような結論を導く。

- 1) HD生成はER反応とhot-atom反応の両方が存在する。
- 2) homo-nuclear反応(D<sub>2</sub>生成)も数パーセントの割合で起こる。
- 3) 空サイトへの吸着反応はhot-atom、及びhomo-nuclear反応にまさる。

### Pd(100)表面における原子状水素の反応

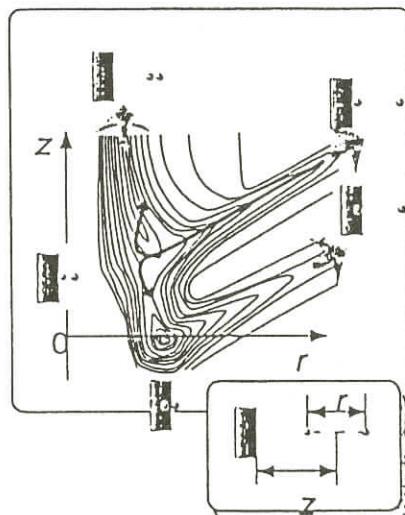
理研 奥山 弘  
京大理 有賀 哲也  
高木 紀明  
西嶋 光昭

遷移金属表面における水素原子の振る舞いは、表面で進行するさまざまな動的現象の「プロトタイプ」としてより深く追求され・理解されるべきであると考える。そこで我々は、特に超高真空下での気相水素原子(H(g))のPd(100)上における反応について検討した。H(g)+H(a)/M系の研究は従来、様々な遷移金属表面上で行われており、M=Ni,Cu,Ru表面においてはH(g)+H(a)→H<sub>2</sub>+Mなる反応(abstraction)が進行し、反応生成物であるH<sub>2</sub>(g)のエネルギー状態を調べることによってこの反応がEley-Rideal機構で進行することが明らかにされている。本研究ではPd(100)を用いてこれらの表面との反応性の違いについて調べ、反応機構の詳細について考察した。

重水素原子を前吸着させたD(a)/Pd(100)表面を気相の水素原子に露出すると、重水素原子が水素原子によって表面置換されることがEELS、TDSによって明らかになった。さらにTDSの面積から得られる重水素の全収量(表面吸着種+バルク種)を原子状水素の露出量に対してプロットすると、全く減少しないという結果が得られた。このとき新たな表面吸着種はEELSによって観測されなかった。このことは、表面上から消失した重水素原子はabstraction反応によって真空中に脱離したのではなく、Pd表面からバルクへと吸収されたことを示している。まずこのような吸収反

応がどのような機構で進行するのか議論する。

Pdと他の遷移金属表面におけるこのような反応選択性の違いは  $MH_2$  系の potential energy surface (PES) の形状の相違に帰せられると考える。図に示した 2 次元 PES の範囲内で唯一考えられる可能性は、吸収障壁の入り口側における形状の違いである。吸収と abstraction の古典的転回点における壁の方向が、より真空側に向けば abstraction の選択性が増大し、逆により表面側に向けば吸収の選択性が増すはずである。この方向を決定するのは図に示した分岐点の位置の表面からの距離 ( $Z$ ) であり、この分岐点とは二つの水素原子が H-H 間距離を接近させたまま（擬水素分子）表面に近付いた状態に対応している。すなわち Pd(100) では他の遷移金属表面と比べてより表面近くまで「擬水素分子」が接近しうるとすれば、現象を説明できることになる。



表面一次元反応の設計と脱離ダイナミクス

北海道大学触媒化学研究センター 松 島 龍 夫

金属表面上の化学反応から脱離する生成分子の並進エネルギーが表面温度より十数倍大きい場合を扱った。表面分子から金属へのエネルギー移動は 10 ピコ秒程度で完了するから、これより速い上記の脱離は分子の表面移動より数桁も速い。脱離は反応場から直接起こり脱離分子は反応のダイナミクス情報をもたらす。分子は反応場から垂直方向に反発力を受ける（垂直脱離）のでその空間分布には反応場の構造情報がある。分子の並進エネルギーは最大 1 eV 程度なので、同程度のエネル

ギーの反応種であるhot atomを用いると脱離ダイナミクスを大きく変化できる。ここに予測できる斜め脱離の観測は反応種に一方向に過剰な運動量を集中できる反応設計で初めて可能となる。この1次元反応の設計に光励起のhot atom法で成功した例と、熱反応での成功例を報告した。反応設計にはhot atomを生成する親分子の配向規制が不可欠である。

(1) 光励起hot atom法；白金表面からの酸素の光脱離では分子は表面平行と垂直の両方向に反発力を受けるので斜め脱離が起こる。前者は高速のhot atom（酸素）の衝突によるもの、後者は分子の吸着結合が切断されて生じる表面からのPauli反発力である。この斜め脱離は酸素分子を揃え原子の放出を一方向に集中すると、その軌道を含む面内に集中するはずである。この様子を図1に示した。この一次元衝突脱離は衝突直前のhot atomのエネルギー、衝突径数、寿命等の情報をもたらす。実際に193nmを用いたPt(113)上での酸素の脱離では[110]方向の面内に±15度、±49度および垂直方向に脱離が指向する。各成分の寄与は吸着量に依存する。吸着率50%での各成分を図2に示した。ステップ表面Pt(112)上でもに約±20度に指向した斜め脱離を観測し、一次元衝突脱離を確認した。

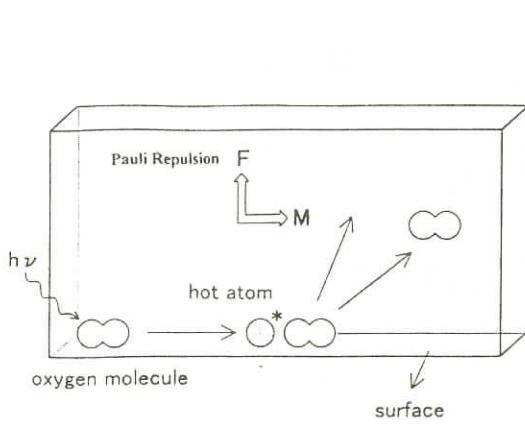


図1 一次元衝突脱離中の力と斜め脱離

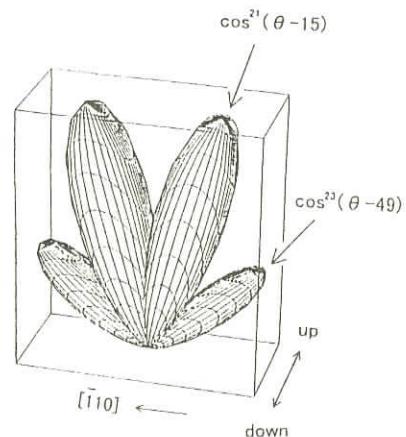


図2 Pt(113)上の酸素の光脱離の空間分布

(2) 一次元の熱分解反応；Pd(110)上でのN<sub>2</sub>Oの熱分解で0.5eV程度のN<sub>2</sub>分子が確認できた。その脱離は[001]方向の面内にあり、表面垂直から±43度に指向する。大変似た空間分布、速度分布がNO分解中のN<sub>2</sub>脱離にみられたので、NO分解反応中のN<sub>2</sub>の放出は中間体N<sub>2</sub>Oの分解過程と結論した。分解反応N<sub>2</sub>O(a)→N<sub>2</sub>(a)+O(a)は大きな発熱を伴うので、N<sub>2</sub>分子は解離と同時に分子軸方向に反発力を受ける。同時にN<sub>2</sub>分子は表面から垂直方向にも反発力を受ける。Van der Waals半径が2 Åと大きいからである。こうして斜めの脱離が起こる。この解離過程はN<sub>2</sub>O(a)分子が[001]方位に向いたときに起こる一次元衝突脱離反応とみられる。この解離過程の発熱は金属で異なるので脱離におけるエネルギー分配の格好のモデル反応系となる。

## 配向分子と表面との相互作用を観察する実験シナリオ

阪大院理 笠井俊夫  
岡田美智雄

本研究の目標は量子制御された配向分子ビームを用いて分子と固体表面の異方性相互作用ポテンシャルを高分解能で直接決定し、表面化学反応の立体制御の可能性を探る点にある。量子制御された配向分子ビームを用いて励起状態分子と固体表面の相互作用を詳しく調べた研究例や表面化学反応の立体効果解明まで立ち入る研究例はない。

具体的にはレーザー光励起したCO（3重項）分子を六極不均一電場内のシュタルク効果を用いて單一回転状態まで選別し、分子配向をあらかじめ制御して固体表面に入射する。その後、固体表面近傍で繰り広げられるオージェ脱励起などの電子移動過程の分子配向依存性を測定し相互作用ポテンシャルを決定する実験シナリオを提案した。また、配向CO分子の表面反応の研究として、固体表面上での $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$  反応の研究を提案した。これらの実験で配向させたCOを表面に衝突させ、生成した $\text{CO}_2$ のエネルギー・角度分布や収量の配向依存性を測定し酸化反応過程のダイナミクスを明らかにできる。現在は超高真空対応型配向分子ビームラインの建設途中であるが、今後の成果が期待される。

- [1] H. Hou, S. J. Gulding, C. T. Rettner, A. M. Wodtke, D. J. Auerbach, *Science* 277 (1997) 80.
- [2] E.W. Kuipers, A. Vardi, A. Danon, A. Amirav, *Surf. Sci.* 261 (1992) 299.
- [3] M. Brandt, H. Muller, G. Zagatta, N. Bowering, U. Heinzmann, *Surf. Sci.* 352 (1996) 290.

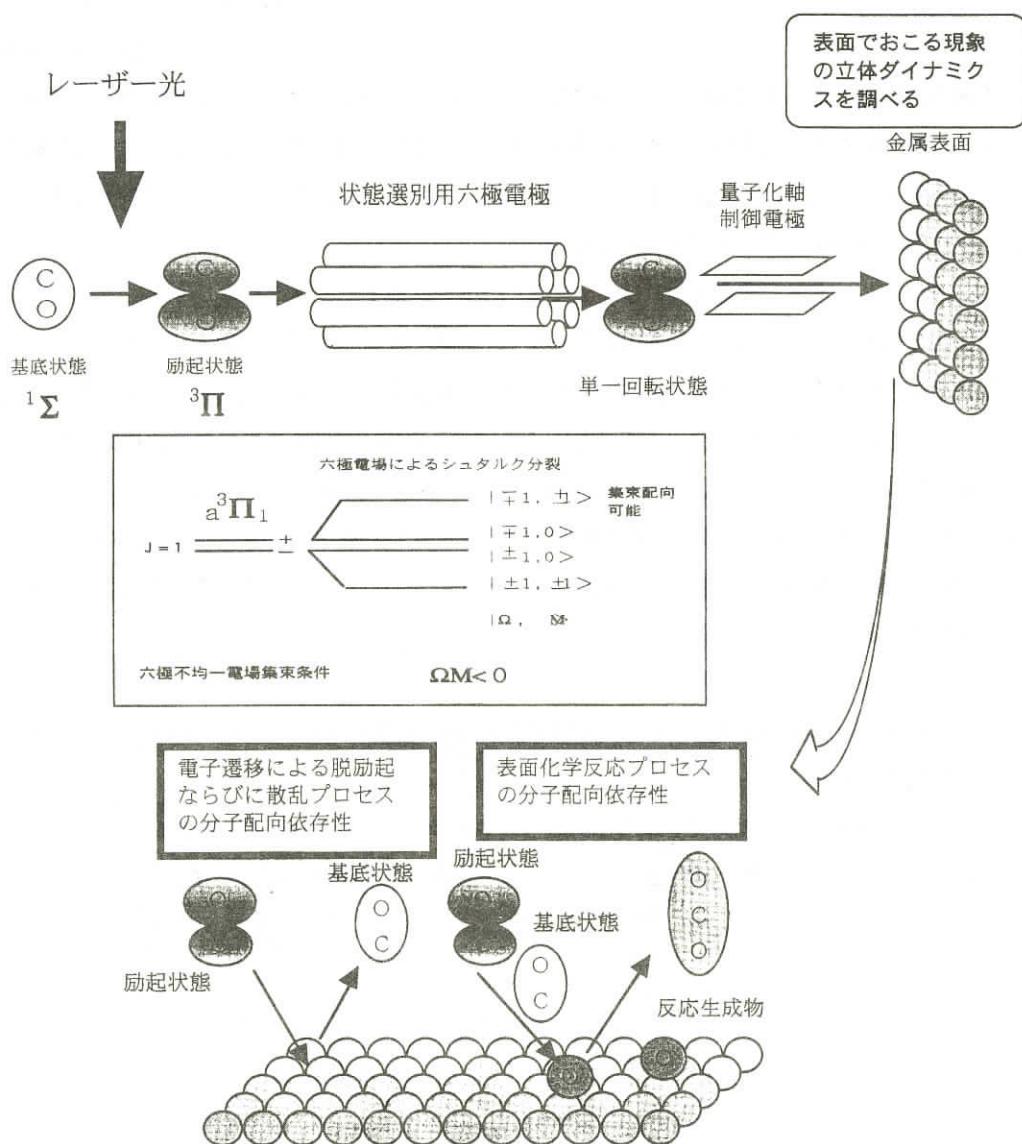


図1. 六極電極を用いた配向分子線法による表面反応研究

## Ru(001)表面における吸着PF<sub>3</sub>の回転運動

岡山理科大学工学部 垣 谷 公 徳

総合情報学部 加 地 博 子

吉 森 昭 夫

Ru(001)表面上でPF<sub>3</sub>はatop位置にPを下に直立して吸着することがわかっており、分子の大きさを考慮すると最隣接のatop位置には吸着することはできない。また、飽和被覆度( $\theta = 1/3$ )で $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 秩序構造をとり、飽和被覆度以外での特別な超周期構造は観察されていない。この系について電子刺激脱離イオン(フッ素イオン)の角度分布(ESDIAD)がSackとMadayによって測定されている[1]。ESDIADの温度依存性、被覆度依存性から表面上での吸着分子の回転状態の情報を得ることができるが、我々はこのPF<sub>3</sub>の回転運動を理論的に解析を行なってきた[2-4]。これまでの解析からPF<sub>3</sub>の回転運動についてある程度まとまった解析結果を得たので、それを報告する。

低被覆度では、ESDIADは温度の上昇とともに6回対称の模様から全対称のリング模様に変化する。これは温度の上昇とともにPF<sub>3</sub>が高い回転状態に励起されていくことで理解される。飽和被覆度では、ESDIADは低被覆度での角度分布をちょうど $\pi/6$ だけ回転させた6回対称の模様になり、温度によって変化しない。これは隣接する(第二隣接位置)PF<sub>3</sub>分子が互いにかみ合った歯車のように回転運動をしていると考えることで理解できる。しかしながら、ESDIADの被覆度依存性を定量的に理解することは決して単純ではない。そこで吸着分子の角度という内部自由度を持った格子ガス模型を設定し、モンテカルロ法を用いてPF<sub>3</sub>分子の回転運動と分子の配置を同時に取り扱った。分子の吸着エネルギーは吸着分子の角度に依存するとし、分子間の相互作用は吸着可能な最隣接(第二隣接位置)間のみだがこれも角度に依存するとした。吸着エネルギーの角度依存性は低被覆率のESDIADを再現するように設定し、相互作用の角度依存性は二個及び三個のPF<sub>3</sub>だけからなる簡単なクラスターの分子軌道法による数値計算から決定した。

計算機実験の結果はほぼ実験のESDIADを定量的に再現できるものであり、吸着分子の配置が回転状態に影響を与えるのみならず回転の自由度自身が分子の配置に影響を与え、吸着PF<sub>3</sub>が相当高い被覆度までできるだけ回転可能な配置で、かつ長距離秩序を持たない配置をとることがわかった。またこのような有効相互作用にどのような個々の相互作用が重要な効果を与えているか、簡単な一次元模型の厳密解を用いた解析も紹介する。

- [1] N. J. Sack and T. E. Madey, Surface Sci. 347 (1996) 367.
- [2] H. Kaji, K. Kakitani, Y. Yagi and A. Yoshimori, Surface Sci. 363 (1996) 326.
- [3] H. Kaji, K. Kakitani and A. Yoshimori, Surface Sci. 382 (1997) 1.
- [4] K. Kakitani, H. Kaji and A. Yoshimori, Proceedings of the 18th Taniguchi Symposium, Ed. A. Okiji, H. Kasai and K. Makoshi (Springer Verlag 1996) p. 231.

複合光電子放出顕微鏡の開発とメゾスコピック領域の表面動的現象  
—化学表面顕微鏡をめざして—

東大院理 朝倉清高  
山口良隆  
高草木達  
岩澤康裕

表面の反応や化学現象は原子・分子レベルだけでは理解できない場合があり、各原子・分子やその集合体の相互作用を含んだ、より広い領域—いわゆるメゾスコピック領域の現象として理解する必要がある。そこで、 $\mu\text{m}$ オーダ領域の表面動的現象を可視化するための複合イメージングシステムの開発を行っている[1, 2]。この装置の特徴は、

- X線源、電子線源、紫外線源を光源として、同一の電子顕微鏡により表面を可視化することで、異なる表面情報を同時に得ることができる点
- Wien filter型のエネルギーアナライザーを入れることにより、電子のエネルギー解析が行えるため、光電子やオージェ電子を用いて結像することで表面の組成や化学状態の分布を調べることができるもの
- pin holeを電子顕微鏡部の焦点位置に入れ、差動排気を行うことで、サンプル室と電子顕微鏡室を隔離し、ガス存在下における測定が可能である点

である。

図1に本装置の顕微鏡部の概略を示した。X線源、電子線源、紫外線源を光源とすることで、XPEEM(X線光放出電子顕微鏡)、LEEM(低速電子線光電子顕微鏡)、SEEM(二次電子放出電子顕微鏡)、AEEM(オージェ電子放出電子顕微鏡)、MEM(ミラー電子顕微鏡)、PEEM(光放出電子顕微鏡)による像を測定することできる。

図2には、Si基板上のAgの昇華過程をSEEMで観測したものを見た。リアルタイムでAgが昇華する様子をとらえることができた。

- [1] Y. Yamaguchi, W. J. Chun, S. Suzuki, H. Onishi, K. Asakura and Y. Iwasawa, Res. Chem. Intermed., 24, 151 (1998).  
[2] 山口良隆、高草木達、嘉藤誠、境悠治、朝倉清高、岩澤康裕、表面科学, 19, 498 (1998).

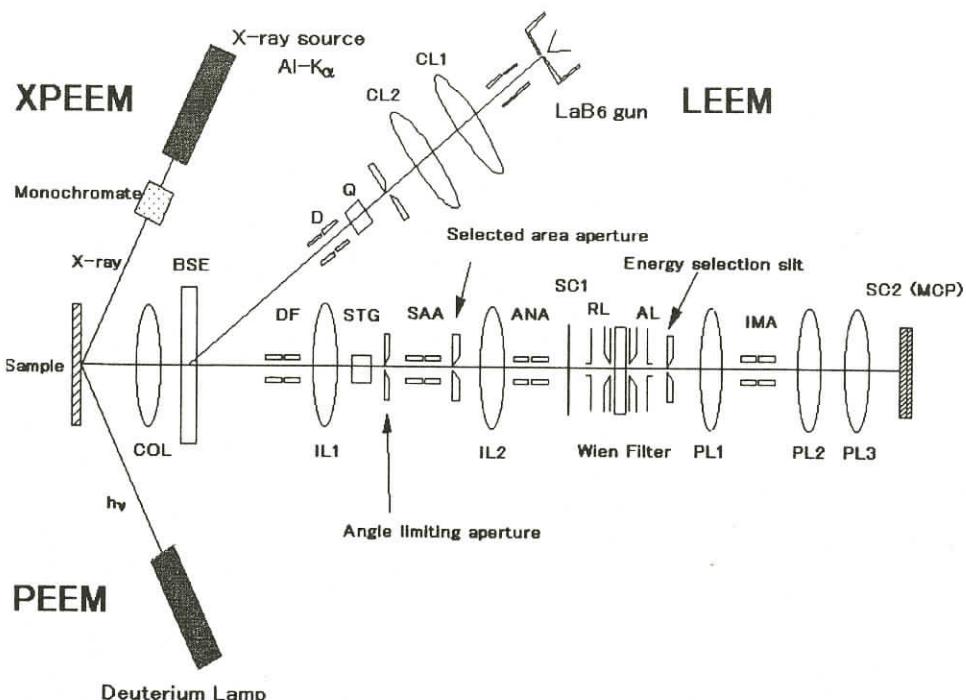


図1 複合イメージング装置の顕微鏡部ダイアグラム

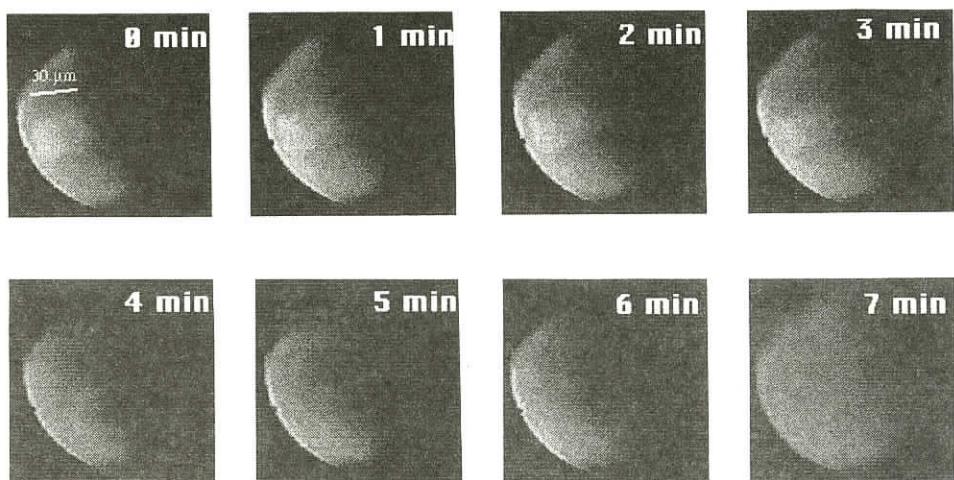


図2 Si基板上のAgの昇華過程をSEEMで観察したもの 温度は  
1100K 0minのところに30  $\mu$ m Agアイランドが観察される。

## STMによる酸化物表面の動的観察

東大院理 大 西 洋  
岩 澤 康 裕

金属酸化物は触媒・セラミクス・顔料・電子デバイスの絶縁被膜・超伝導材料などとして広く利用されている物質である。演者らは、走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて、酸化物表面で進む化学反応の実空間実時間観察を行っている。金属酸化物はイオン性の高い化合物であり、吸着分子の表面拡散に対するエネルギー障壁が高いゆえに、表面で何らかの化学反応が起こる温度(通常室温以上)でも、分子個々の画像を記録することができる。「どの分子がどの反応サイトでどのように反応したか」を明らかにし、それぞれの素反応ステップを可能にする表面反応場の構造や反応分子の位置・配向を識別することが究極の目標である。

本講演では、遷移金属酸化物であるルチル型TiO<sub>2</sub>の(110)表面をとりあげ、清浄表面とそこに吸着した原子・分子の観察結果を述べる。(1×1)清浄表面[1]や化学結合によって表面と強固に結合したNa原子[2]・カルボン酸イオン[3]のみならず、弱く物理吸着したベンゼン・ピリジン[4-6]などの分子をも室温で観察できた。また、カルボン酸イオンが表面拡散[7]や熱分解反応[8]を起しつつある表面のin-situ観察から、単原子高ステップのような原子スケールの特異的構造が、吸着種の表面拡散を介して周囲数nmの領域で進行する反応を制御する現象を見いだした。気体が共存する条件で、加熱した表面と気相分子との反応を観察することにも成功した[9]。

化学者は、金属酸化物の結晶面に少量残存する配位不飽和な特異点(点欠陥・ステップ・キンク・転移など)が高い反応性を持つと考えている。本講演で述べるような走査プローブ顕微鏡技術の発達によって、さまざまな組成や構造が共存する酸化物表面で進行する化学反応をサイトごとに区別して観察する可能性が拓けつつあることを強調したい。

本研究は、科学技術振興事業団の戦略的基礎研究推進事業の助成を得ておこなった。

- [1] H. Onishi et al., Surf. Sci. **313** L783 (1994).
- [2] H. Onishi et al., Catalysis Letters **38** 89 (1996).
- [3] H. Onishi et al., Chem. Phys. Lett. **226** 111 (1994).
- [4] S. Suzuki et al., J. Chem. Soc. Faraday Trans. **94** 161 (1998).
- [5] S. Suzuki et al., Catalysis Letters **50** 117 (1998).
- [6] S. Suzuki et al., Catalysis Letters **54** 177 (1998).
- [7] H. Onishi et al., Langmuir **10** 4414 (1994).
- [8] H. Onishi et al., J. Phys. Chem. **100** 9582 (1996).
- [9] H. Onishi et al., Phys. Rev. Lett. **76** 791 (1996).

## 遷移金属表面上における水素原子の量子非局在化

京大院理学研究科 西嶋光昭  
柳田博史  
有賀哲也  
高木紀明

水素原子のドブロイ波長は他の原子に比べて長く、Hの振る舞いには著しい量子効果が期待される。周期ポテンシャル内の電子を考えると同様に、一つのHが2次元周期ポテンシャル内におかれた場合について、その運動(振動)を考えてみよう。トンネル効果によりHが吸着サイト間を飛び移るため、表面平行方向の振動準位がバンド構造を形成する。基底状態のバンド幅は非常に狭いが、Hの熱拡散の活性化障壁が振動エネルギーと同程度のため、励起準位のバンド幅は比較的広いと考えられる。

Christmannらが1979年に初めて、Ni(111)表面上のH原子の非局在化の可能性を示唆した。Somorjaiら、Tosattiら、Ibachらが、それぞれRh(111)、Cu(110)、W(110)において非局在性を示す実験データを得ている。理論面では、PuskaらがNi(111)、(110)、(100)表面上の水素原子の2次元原子エネルギーバンド構造を計算している。最近、Dollら(米)によって、Pd(111)表面上の計算がなされた。

我々のグループは、高分解能電子エネルギー損失分光法(EELS)を用いて、遷移金属表面上における水素原子の量子的非局在化を系統的に解明してきた。これまで検討した試料表面は、Pd(110)、Ni(111)、Rh(111)である。Pd(110)表面においては、H原子の非局在化に関する実験データを取得することに成功した(図1)。Ni(111)表面に関する実験も行ったが、金属基板を通じた吸着H原子間相互作用が強く吸着H原子がアイランド成長するため、理論で予言されたようなバンドの広がりは観測されなかった。Rh(111)に関しては、これまで非局在性を示すと考えられていた実験データを否定する結果を得ている。これまで表面拡散などの研究を通して、Hの基底状態については豊富なデータが蓄積されているが、励起状態に焦点をあてた研究は少ない。今後、測定装置の感度を上げた実験、極低温での実験などを予定している。振動励起状態のHの移動度は熱拡散の場合より二桁程度大きいと見積もられ、この性質を利用した低温における表面反応の可能性も追求したい。

- [1] N. Takagi, Y. Yasui, T. Takaoka, M. Sawada, H. Yanagita, T. Aruga, and M. Nishijima, Phys. Rev. B53, 13767-13771 (1996).
- [2] H. Yanagita, J. Sakai, T. Aruga, N. Takagi, and M. Nishijima, Phys. Rev. B56, 14952-14955 (1997).

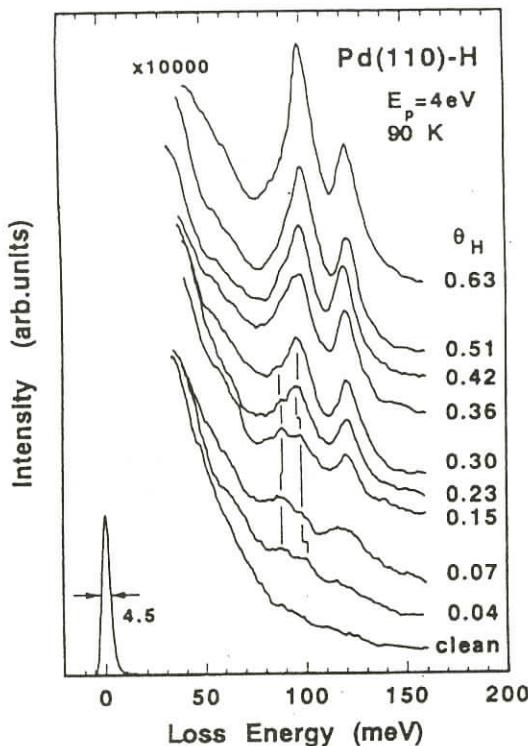


図1. H/Pd(110)表面のEELSスペクトル

### STM誘起連鎖重合反応

理 研 大 川 祐 司  
阪大工 青 野 正 和

リソグラフィー技術の限界を超えてナノメートル・スケールで秩序構造を組み立てて制御することは、基礎、応用どちらの面でも重要な目標の1つである。走査トンネル顕微鏡（STM）の探針を用いて表面上に連鎖反応を誘起することが可能となれば、探針の一度だけの操作で、瞬時に、任意の位置に、表面上の広い範囲にナノ構造を創成できる可能性がある。本研究では、有機分子を用いて表面上にナノ構造を創成することを目的として、グラファイト表面上にジアセチレン化合物を吸着し、STMを用いた研究を行った。ジアセチレン化合物の結晶[1,2]や、LB膜[3]は、熱や紫外線照射等によってトポケミカルに固相重合し、直線状の共役ポリマーとなる事が知られている。

ジアセチレン化合物の1つである 10,12-ペンタコサジイン酸（図1）をグラファイト表面上に

吸着し、大気中にて室温でSTM観察した。その結果、この表面は大気中でも安定であり、被覆率が適当量であれば、図2に示すように、分子が秩序構造を作つて表面上に配列することがわかつた。この分子は室温でも動きやすく、STMによる走査を続けている間にも、無秩序構造から秩序構造に変化したり、秩序構造の配列方向が変化していく様子を観察した。また、STMによる走査を続けていると、ドメインの大きさが大きくなつて行く傾向があり、このことは、STMによって分子の配列をある程度制御できることを示す。

また、この表面に水銀ランプにより紫外線を照射したところ、STM(定電流像)で高く見える直線構造が新たに現れた。紫外線により重合して生じたポリマーである可能性がある。さらに、この表面上の1点でSTM探針に電圧パルスをかける事によつても、同様の直線構造ができる事があり、STM探針によって連鎖重合反応が誘起された可能性がある。

なお、本研究は、科学技術振興事業団の戦略的基礎研究推進事業の援助によつて行われた。

- [1] A. Sehr, Liebigs Ann. Chem. 589, 222 (1954).
- [2] G. Wegner, Z. Naturforschg. B24, 824 (1969).
- [3] B. Tieke et al., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 17, 1631 (1979).

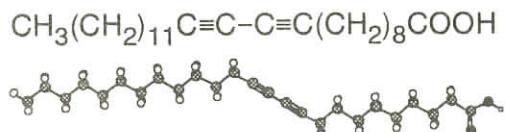


図1. 10,12-ペントカサジイン酸

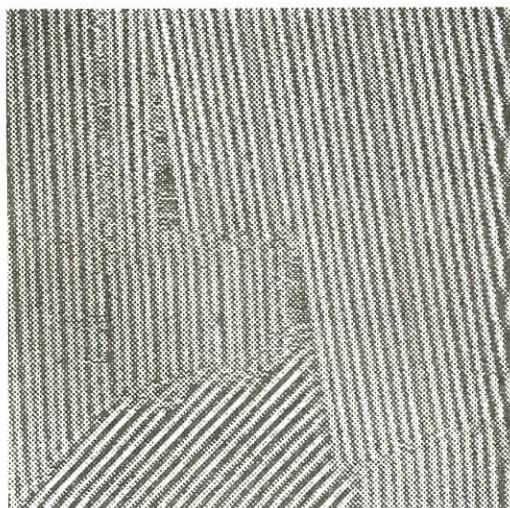


図2. グラファイト上10,12-ペントカサジイン酸の  
STM像( $150 \times 140 \text{ \AA}^2$ )。

## 金属に吸着した分子間の相互作用

理 研 岸 令 子  
川 合 真 紀

固体表面上における吸着分子の挙動や、分子間の相互作用を原子、分子レベルで解釈することは、表面化学反応を理解する上で重要なことである。低温(30-60K)のNi(100)表面上において、CO分子の吸着量が非常に小さい場合(<0.04ML)でもCO分子がislandを形成する様子が時間分解反射赤外吸収分光(TR-IRAS)により観測されている[1]。そのC-O伸縮振動の振動数は $\sim 2065\text{cm}^{-1}$ であり、ターミナルサイトにCO分子が0.5ML吸着したc(2×2)構造の振動数に非常に近い。また、この温度領域では、孤立分子とislandが共存しており、平衡状態に達している。CO分子間には双極子-双極子反発力が働くが、Ni(100)表面上ではCO分子間に弱い引力も働いているのである。しかし、その引力的相互作用の起源は明らかにされていない。

本研究では、Ni(100)表面上の吸着CO分子について、擬ポテンシャル法を用いた第一原理計算(DFT and GGA(PW91))により下地の緩和を含む構造最適化と電子状態の解析を行った。

ターミナルサイトに吸着したCO分子について、c(2×2)構造(0.50ML)と、孤立分子のモデルとしてp(2×2)構造(0.25ML)の電子状態を比較した。(CO分子間の距離はそれぞれ3.51Åと4.97Åに固定した。)その結果、隣り合った吸着CO分子の $2\pi_b$ 軌道間の重なりは分子間の距離に強く依存し、c(2×2)構造では $2\pi_b$ バンドの電子状態密度のピーク位置がp(2×2)構造のそれに比べて~0.5eVだけ低エネルギー側にシフトすることが明らかになった(Fig. 1)。また、その効果が孤立分子とislandに含まれるCO分子のC-O伸縮振動の振動数の化学シフトに直接あらわれることもわかった。

[1] T. Moriwaki et al., submitted to J. Chem. Phys.

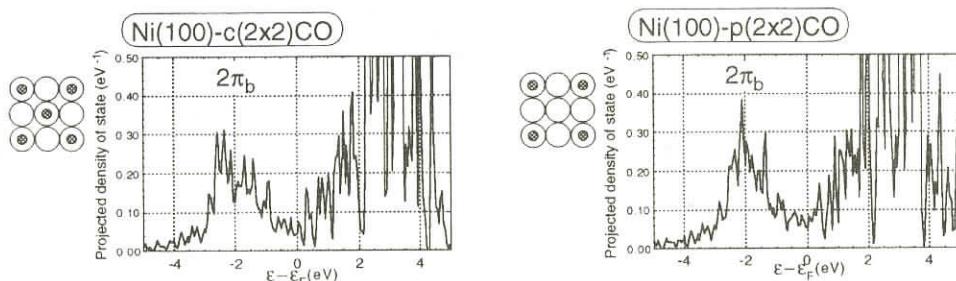


Fig. 1 Projected density of states (PDOS) onto the molecular orbitals for CO adsorbed on Ni(100) surface

## STMによるPt(111)表面上のNO分子吸着構造の研究

分子研 松本益明

東大生研 福谷克之

岡野達雄

筑波大物質工, CREST 重川秀美

低温(10-220K)のPt(110)におけるNOの吸着構造をSTM, LEED, RAIRSを用いて研究した。

STMの実験において、10Kおよび70KにおいてNOの吸着量を増大させていくと、低被覆率(~0.03ML)においては、ほとんどの分子がランダムに吸着するが、被覆率を増すにつれ、分子が集まり $2\times 2$ の島を形成し、最終的には3次元的に多層吸着する様子が観測された。また、多層吸着する前の $2\times 2$ 構造においては、高さの異なる分子の存在が確認された。これらの2種類の分子はどちらも $2\times 2$ 構造を形成し、高さの高い分子が低い分子の3配位ホローサイトに吸着していた。そこで、この構造が10Kや70Kなどの低温においてのみ存在するのか、過去のほとんどの実験が行なわれた90~150Kの温度領域でも存在するのかについて調べるために、吸着後加熱する実験を行った。まず、70KにおいてNOを多層吸着させた後、一定の温度まで試料を加熱し、その後70Kに冷却してからSTM観察を行った。加熱温度を上げていくと多層吸着層は脱離や拡散により消失し、215Kに加熱した後には、広い領域に渡って $2\times 2$ の秩序構造が観測されるようになった。この構造をつくる分子が低温での吸着実験で観測された2種類の分子のどちらであるのかを調べるために、電子脱離実験を行った。STMの針に負のパルス電圧をかけることにより電子を入射した。1V, 100msのパルスでは変化が起きたが、2V, 100msのパルスを加えた時、最表面の分子の脱離が観測された。拡大してトンネル条件を変えてSTM像を観察すると、脱離によって生じた穴の中に高さの低い $2\times 2$ 構造の存在が確認され、100K以上の温度領域でもPt(111)表面は2つの異なるサイトに吸着した分子による2層の $2\times 2$ 構造に覆われていることがわかった。

また、RAIRSにおいて観察される2つのピークの存在しているときにはどちらの場合もLEEDで $2\times 2$ パターンが観察された。従って、これらのピークを与える分子はどちらも $2\times 2$ 構造を形成していると考えられる。

これらの結果から、Pt(111)表面上のNOの吸着構造は、これまで理解されていたような、低被覆率においてブリッジサイトに吸着して、被覆率の増大によりオントップサイトへと移動するというモデル[1]ではなく、被覆率の増大により異なるサイトが新たに占有されるというモデルによって正しく表されると考えられる。STMを用いた吸着サイトの決定はできず、RAIRS実験で高被覆率領域において低エネルギー側のピークが消失する理由に関しては現在のところ不明であるが、近年の第一原理計算[2]やLEEDの動力学的解析[3]の結果から、最初にfccホローサイトに吸着し、その後さらにオントップサイトに吸着するというモデルが妥当であると考えている。

- [1] J.L. Gland and B.A. Sexton, *Surf. Sci.* **94**, 335 (1980).
- [2] Q. Ge and D.A. King, *Chem. Phys. Lett.* **285**, 15 (1998).
- [3] N. Materer et al., *Surf. Sci.* **303**, 319 (1994).

## 物性研究所短期研究会報告

### 「表面新物質・表面ナノ構造・化合物表面の物理・化学・応用物理 －自然な、あるいは人工的な表面特殊構造とその物性－」

日 時：平成11年1月11日（月）10:00 開始

1月12日（火）17:50 終了

場 所：東京大学物性研究所 Q棟講義室

世話人	柄 原 浩
小 森 文 夫	
大 島 忠 平	
橋 詰 富 博	
尾 嶋 正 治	
長谷川 修 司	
荻 野 俊 郎	

「表面科学の今後の方向の一つとして、ナノスケールの電子デバイス等の応用につながる人工微細構造を表面上に構築することおよびその基礎的な物性測定が考えられる。このための原子・分子を操る科学と技術の開発がすでに一部で始められている。一方、異種原子・分子を金属や半導体表面に吸着させたときに、表面に特殊な構造体（表面新物質）が自然に形成され、それらの複雑な原子構造や形成条件などが明らかにされ始めている。本研究会では特に、表面新物質などで得られた概念や知識が、人工微細構造を作る上でどのように役にたつか議論を深めたい。これらの研究者の専門は、物理化学、応用物理など広範囲であり、異なる観点からの議論により新たな展開のきっかけを得ることが期待できる。さらに、大学のほか、国立および民間研究所における第一線の研究者も参加するので、基礎と応用の交流が期待される。」

以上は、本研究会を提案したときの趣旨である。研究会の名前および上記の趣旨からわかるように、自然に、あるいは人工的に作った表面特殊構造体の紹介とその物性に関する発表と討論がおこなわれた。自然に作られたものとしては、 $Cu_6$ クラスター配列、アトムスケールでまっすぐな約1ミクロンの長さの Bi 直線、などの報告があった。純粹に人工的なものは、1原子列の細線、円周型やテープ型に溝を彫ったナノスケール構造体などである。人工的に意図的な加工を施したあとで、

自然を利用して表面特殊構造体を作る試みも報告された。自然に作る場合は、表面特殊構造体を制御して作ることが困難であり、人工的に作る場合には、作ること自体が困難な作業である。スタートの人工物を制御して作り、その後自然の特徴を利用して、目的のものを作るという方法が良さそうに思えた。表面新物質などで得られた概念や知識が、人工微細構造を作る上で少しづつ役立ち始めているのが理解できた。

本研究会は、表面があるがままに測定・観察することから、表面を制御する方向に向けての新たな研究分野の最初の集会と位置づけられると思う。制御するためには、表面を物質として認識し、表面物質の科学を構築しておく必要がある。自然に形成した表面特殊構造体の形成理由や形成過程を解明し、その物性を調べることによって、その科学の構築が少しづつなされるのではないかと思う。それとともに、希望の表面特殊構造の形成を積極的にトライすべきである。

日頃の交流は少ないが、互いの情報を欲している研究者が集まり、互いに刺激を受けたことは間違いないのではなかろうか。若手の研究者が研究を先導しているので、今後のこの分野の発展が楽しみである。将来の短期研究会の開催が期待される。

## プログラム

1月11日（月）

10:00-10:10 栃原 浩（九大総理工）はじめに

(1) 表面シリサイド （座長 橋詰富博）

10:10-10:45 長谷川 修司（東大理）表面相の電子輸送

10:45-11:20 片山光浩、尾浦憲治郎（阪大工）

金属/Si系における水素誘起・表面新物質層のSTM/イオン散乱による観察

11:20-11:55 長島礼人（東工大理）

MSi2(111) (M=Co, Ni) の表面構造および表面化合物の形成

11:55-13:30 休憩

(2) 物理的表面加工（量子細線など）（座長 長谷川 修司）

13:30-14:00 三木一司（電総研）

Si(001)表面上ビスマス完全細線の形成過程とナノエレクトロニクスへの展開

14:00-14:30 渡 邊 聰（東大工）  
水素終端シリコン表面上の原子細線の理論計算  
14:30-15:00 橋 詰 富 博（日立基礎研）  
STMによるシリコン表面のナノスケール構造と特性  
15:00-15:30 中 山 知 信（理研）C<sub>60</sub>を基本としたナノ構造形成

15:30-15:50 休 憇

(3) ナノ架橋 （座長 大島忠平）

15:50-16:20 高 柳 邦 夫（東工大総理工）  
ナノワイヤの構造と電子輸送  
16:20-16:50 笠 井 秀 明（阪大工），中 西 寛（阪大工），  
興 地 斐 男（和歌山高専）  
原子架橋の量子輸送現象

1日目の議論とまとめ

16:50-17:20 DL 長谷川 修 司, DSL 橋 詰 富 博

1月12日（火）

(4) 化合物表面 （座長 尾嶋正治）

9:30-10:00 大島忠平（早大理工）  
単原子層 h-BN膜とグラフェン・ナノリボンの電子状態  
10:00-10:30 原 史朗（電総研）  
SiCの表面原子配列制御と物性発現  
10:30-11:00 H. W. Yeom（東大理）  
SiC(001)表面再構成の構造と電子構造：高分解能光電子分光・回折による研究

11:00-11:10 休 憇

(5) 自己組織化制御（量子ドットなど） （座長 川村隆明）

11:10-11:40 萩野俊郎（NTT基礎研）  
Si表面における自己組織化制御 一原子ステップのウェーハスケール制御－

11:40-12:10 田 部 道 晴, 石 川 靖 彦 (静岡大電子研)  
選択酸化によるシリコン量子ドットの形成とデバイス応用

12:10-13:30 休 憩

13:30-14:00 小 森 文 夫 (物性研)  
Cu(100)表面上のCo微小ドットの作製と磁性

14:00-14:30 尾 嶋 正 治 (東大工)  
自己組織化による磁性ナノ構造の形成と物性

(6) 化学的表面加工 (座長 萩 野 俊 郎)

14:30-15:00 田 中 虔 一 (早大理工)  
化学反応を用いた表面のアトム・リソグラフ

15:00-15:30 市 川 昌 和 (JRCAT)  
原子層Si酸化膜上の選択反応を利用したSiナノ構造形成

15:30-15:50 休 憩

(7) 表面合金 (座長 中 西 繁 光)

15:50-16:20 栗 原 浩, 水 野 清 義 (九大総理工)  
アルカリ表面合金の構造と形成条件

16:20-16:50 小 口 多美夫 (広大院先端)  
fcc金属表面上のアルカリ原子吸着の電子論  
16:50-17:20 有賀哲也 (京大理)  
表面合金の化学と物理 : Al/Pd(100)とIn/Cu(100)

2日目の議論とまとめ

17:20-17:50 DL 萩 野 俊 郎, DSL 尾 嶋 正 治

## シリコン表面相の物性

東 大 理 長谷川 修 司

室温以下の低温で見られるシリコン表面上での相転移では、原子間結合の著しい組み替えは起っていない場合が多い。そこでは、電荷密度波（CDW）転移など電子状態の変化が主役を演じる相転移が見られる。本講演では、私たちの研究室で見いだされた低温のシリコン表面上での相転移の例を紹介し、それに伴って観測された電子状態と表面電気伝導度の変化を議論する。

### (1) Ag 吸着 Si(111)表面

Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の 2 次元自由電子様の表面電子状態による、いわゆる電子定在波を観察した[1]。この表面電子が表面電子バンドによる電気伝導を担う[2]。この表面上にさらに 1 個の原子を追加蒸着すると、

表面電子バンドにキャリアがドープされてさらに電気伝導度が増大することが示された[2]。

### (2) In 吸着 Si(111)表面

1 次元金属様の表面電子状態を持つ Si(111)-4×1-In 超構造は、約 150K 以下で 8×2 超構造に相転移することを見いだした。低温・室温での STM 観察と角度分解光電子分光測定によって、金属・非金属転移であること、フェルミ面が示すネスティングベクトルに対応していることから、パイエルス不安定性による CDW 転移であると結論した[3]。

### (3) Pb 吸着 Si(111)表面

Pb を吸着させた Si(111) 表面の hexa-gonal incommensurate (HIC) 相を室温以下に冷却すると、250K 近傍で  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$  構造に整合・不整合相転移をおこし、それに伴って表面電気伝導度が増加することを見いだした。これは表面電子バンド内のキャリア移動度の上昇によることがわかった[4]。

以上見てきたように、シリコン上に形成される様々な表面超構造を利用して、特に低温領域において、電子輸送特性などの物性研究が今後おもしろくなるだろう。ヘテロ接合界面や表面反転層などに形成される従来の 2 次元電子系と比べ、表面電子バンドが作る 2 次元電子系は、厚さが 1 原子層程度という究極的な薄さで、しかも表面原子配列の影響を直接受けるため、新しい物性の発現が期待できる。

- [1] N. Sato, T. Nagao, S. Takeda, and S. Hasegawa, Phys. Rev. B59 (3) (15 Jan. 1999).
- [2] 長谷川修司, イ冬曉, 中島雄二, 姜春生, 長尾忠昭, 表面科学 19 (1998) 114, 193 ;  
長谷川修司, 佐藤昇男, 長尾忠昭, 固体物理 (1999, 2月号)
- [3] H. W. Yeom, S. Takeda, T. Nagao, and S. Hasegawa, to be submitted to Science.
- [4] K. Horikoshi, X. Tong, T. Nagao, and S. Hasegawa, Phys. Rev. B, to be submitted.

## 金属／Si系における水素誘起表面新物質相のSTM/イオン散乱による観察

阪 大 工 片 山 光 浩

尾 浦 憲治郎

水素は地球上に無尽蔵に存在する元素であり、もっとも単純で小さな反応性元素である。その水素がさまざまな材料作製プロセスや表面プロセスに大きな影響を及ぼし、物性や構造、あるいは反応性を支配することが見出されている。その一つの例として、金属／半導体初期界面の水素誘起構造相転移がある。この現象は、Si(111)7×7表面上にAgを1モノレーヤー(ML)吸着させてできるSi(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Agの場合について初めて見出されたものであり、この表面を室温で原子状水素にさらすと、Agの2次元規則配列構造が分解し、エピタキシャルAg(111)ナノクラスターが形成されることがイオン散乱<sup>1)</sup>やSTM<sup>2)</sup>により明らかとなっている。この現象は、原子状水素を付与することで3次元クラスターが自己組織化されたものとみなすことができる<sup>3)</sup>。同様の現象が、PbやAlなどの金属原子によって形成されるSi(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面についても報告されている。しかしながら、Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面以外の他の金属／シリコン初期界面超構造への水素吸着については、あまり研究がなされていない。したがって、このような水素吸着をトリガーとする金属／シリコン初期界面の自己組織化現象のメカニズムを明らかにするためには、金属原子によって誘起されるシリコン表面上の種々の超構造とそれらの水素吸着による構造変化との相関を系統的に解明する必要がある。そもそも、水素吸着に伴う金属／シリコン初期界面の構造変化は、金属原子の吸着構造と下地シリコン原子の再配列構造に大きく依存していると考えられ、水素吸着をトリガーとして、元の表面構造に依存した多様かつ特異な形態の自己組織化が起こり、ほかの表面処理法では実現できない特異な表面構造・新物質相を誘起できる可能性がある。すなわち、上述の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面超構造とは異なる構造をもつテロ初期界面への水素原子の付与によって、金属原子が、クラスター形成以外に、緩和や再配列、脱離、水素化などの異なった挙動をとる可能性があり、一方、下地のSi原子については、再配列層の構造が水素吸着によって凍結された準安定構造の形成やSi原子の移動と再構成などが起こる可能性がある。そのようなテロ初期界面として、本講演では、Si(100)2×1-Sb<sup>4)</sup>およびIn/Si(111)<sup>5-7)</sup>系表面超構造をとりあげ、これらの表面の水素原子付与による自己組織化過程をイオン散乱とSTMを用いてその場観察した結果を報告する<sup>8)</sup>。

Si(100)2×1-Sb表面の場合、水素誘起によるSb原子の脱離が観察され、水素による選択エッティングの可能性が示された。一方、In/Si(111)系表面では、下地のSi中間層の再配列構造に依存した、Si準安定構造の形成やSi原子の移動と再構成が観察され、水素吸着による下地のSi原子の特異な表面構造への自己組織化の可能性が示された。これまで、Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の金属／シリコン初期界面への水素吸着において、金属原子の2次元単原子層から3次元クラスターへ

の自己組織化過程が一般的な現象として報告されていたが、上述の結果は、水素誘起による自己組織化過程が金属と下地 Si の原子構造に大きく依存しており、金属クラスターの自己形成以外に、多様かつ特異な形態の表面構造・新物質相を誘起できる可能性があることを強く示唆している。

## 文 献

- 1) K. Oura, K. Sumitomo, T. Kobayashi, T. Kinoshita, Y. Tanaka, F. Shoji and I. Katayama: Surf. Sci. **254**, L460 (1991).
- 2) K. Oura, H. Ohnishi, Y. Yamamoto, I. Katayama and Y. Ohba: J. Vac. Sci. Techbol. **B14**, 988 (1996).
- 3) 尾浦憲治郎, 大西秀朗, 片山逸雄: 表面科学 **17**, 127 (1996).
- 4) J.-T. Ryu, K. Kui, K. Noda, M. Katayama and K. Oura: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 4435 (1997).
- 5) A. A. Saranin, A. V. Zotov, K. V. Ignatovich, V. G. Lifshits, T. Numata, O. Kubo, H. Tani, M. Katayama and K. Oura: Phys. Rev. **B56**, 1017 (1997).
- 6) M. Katayama, T. Numata, O. Kubo, H. Tani, A. A. Saranin and K. Oura: Appl. Phys. **A66**, S985 (1998).
- 7) M. Katayama, T. Numata, O. Kubo, H. Tani, A. A. Saranin, A. V. Zotov and K. Oura: Appl. Surf. Sci. **130 - 132**, 765 (1998).
- 8) 片山光浩, 柳正鐸, 久保理, A. A. Saranin, A. A. Saranin, 尾浦憲治郎: 表面科学 **19**, 579(1998).

## MSi<sub>2</sub>(111)(M=Co,Ni)の表面構造および表面化合物の形成

東工大理 長島 礼人

萤石型の結晶構造を持つCoSi<sub>2</sub>及びNiSi<sub>2</sub>は、Siとの格子不整合率がそれぞれ-1.2%に-0.4%と小さいことから、Siの低指数面上に急峻な界面を有するエピタキシャル薄膜を形成できる。Si(111)面上のシリサイド薄膜の表面は、図1に示すように最表層をSi原子層で終端した単純な1×1構造を持つ。特にCoSi<sub>2</sub>は、最表面の複原子層がSi(111)理想表面のそれと同じ構造となっている。これは、現実のSi(111)清浄表面が積層欠陥をも内包した7×7超周期構造を安定相に持つことと対照的である。シリサイドの超薄膜で予めSi基板を被膜する事によって、異種物質のヘテロ成長に際して7×7構造の複雑さに起因して生ずる不都合が回避され、尚かつこの超薄膜が成長物質の基板内部への拡散に対する障壁としても機能することが期待される。我々は、以上の表面処理を施すこと

によって、良好なヘテロエピタキシーの実現及び新奇な表面化合物相の形成を試みている。今回は、次の各項目に関連した最近の実験結果について報告する。即ち、(1)  $\text{NiSi}_2(111)$ ,  $\text{CoSi}_2(111)$ -C(Co-rich),  $\text{CoSi}_2(111)$ -S(Si-rich), 以上3種類の表面の構造(特に緩和)に関するテンソルLEED法による解析[1], (2) アンモニア及び100-500eVに加速した窒素イオンによるシリサイド表面の初期窒化過程[2], (3) sub-MLのAu吸着によって誘起・形成される1次元鎖構造に関する報告を行う。

図1に示す構造モデルに基づいて計算した理論的I-V曲線は、各表面の実験的スペクトルを良く再現した( $R_p$ 値は各々0.14, 0.18, 0.21)。 $\text{NiSi}_2$ の表面第1, 2層間の距離がバルクと比較して12%狭くなっているのに対して、 $\text{CoSi}_2$ -Cの場合にはその約1.5倍の17%も狭くなっている。更に、 $\text{NiSi}_2$ 表面では第4層まで緩和しているのに対して $\text{CoSi}_2$ -Cでは実質的に第1層だけが緩和している。一方、 $\text{CoSi}_2$ -CにSiの複原子層を吸着した形の $\text{CoSi}_2$ -Sでは、第6層にまで緩和の及んでいることが示された。

sub-ML( $\theta \leq 0.14$ )のAu吸着によって、 $\text{CoSi}_2$ -S表面に $\sqrt{3} \times n$ 周期のherringbone(HB;矢はず模様)構造が形成されることを見いだした。Auの吸着量にも依存して、[-110]方向の周期は様々な値を示す( $n=4.5-11$ )。 $\theta = 0.12$ における $\sqrt{3} \times 9/2$ 周期のHB構造を加熱することで、 $\sqrt{3} \times 9$ 構造が形成され、これを経由して遂には図2に示す様な一次元鎖が形成される。 $\theta > 0.12$ においては、HB構造と共に $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造が混在し始め、 $\theta = 0.03$ において全面 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造に覆われる。清浄Si表面

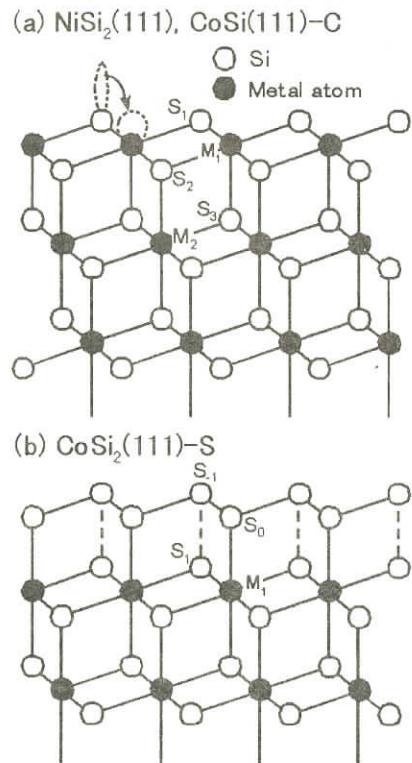


図1.  $\text{NiSi}_2(111)$ 及び $\text{CoSi}_2(111)$ の表面構造。 $\text{CoSi}_2(111)$ -Cは加熱によって $\text{CoSi}_2(111)$ -Sへ構造変化する。

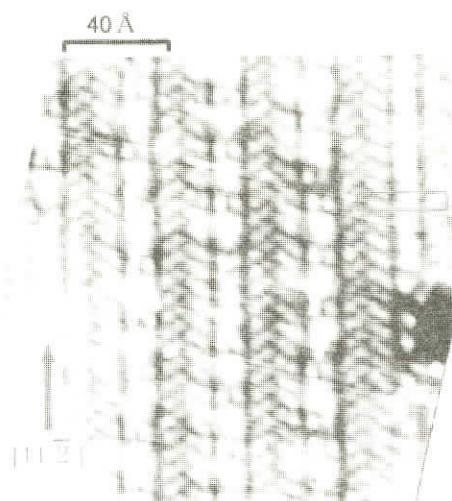


図2. 約0.12MLのAuが吸着した $\text{CoSi}_2$ -S表面のSTM像.  $V_s = -0.15\text{V}$ ,  $I_t = 0.2\text{nA}$ .

に形成した $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  - Au 相の場合とは異なり，分域壁は密に存在せず，LEEDパターンにも衛星斑点は現れない。

[1] A. Nagashima et al., submitted to Appl. Surf. Sci.

[2] A. Nagashima et al., submitted to Surf. Sci.

### Si(001)表面上ビスマス完全細線の形成とナノエレクトロニクスへの展開

電 総 研 三 木 一 司

本報告で紹介する新奇構造は今まで調べられて来なかった脱離温度近傍で出現する。他にも非熱平衡下で形成される構造の多くが発見されていないと考えられる。

Si(001)表面のビスマスの吸着構造を走査型トンネル顕微鏡及び高速電子線回折により調べた結果、従来報告されていない新奇構造が見つかった。新構造は脱離温度近傍で形成されビスマス吸着速度とビスマス脱離速度に依存して二つの構造がある。吸着速度が脱離速度より大きい場合、長さ200nm以上で幅1nmの細線構造がキンク皆無の状態で出現し、逆の場合には c(4×4)構造が出現する。見つかった細線構造はテラス内に埋め込まれた構造になっている。

この構造は従来報告されている(2×n)構造に比べて表面偏析しにくく、特定の原子層内にドーパントを配置する原子層ドーピング技術をシリコンで始めて可能にした。また細線構造部分からのビスマスの表面偏析を抑制する手法を開発し、ビスマス細線をシリコン結晶内に埋め込むことに成功した。この細線埋め込み技術とシングルドメイン形成技術を併用する事により電気伝導や光吸収の異方性を測定するための試料作製が始めて可能になった。研究会では原子サイズでの配線技術についても紹介する。

本発表は坂本邦博、松畑洋文、山本 淳（電子技術総合研究所）、D. R. Bowler, J. H. G. Owen, G. A. D. Briggs（オックスフォード大学）との共同研究に基づきます。

各位に対して感謝の意を表します。

### 参考文献

\* 興味のある方はプレプリントを御請求下さい。

1. 'Atomically Perfect Bismuth Lines on Si(001)', K. Mik, D. R. Bowler, J. H. G. Owen, G. A. D. Briggs, and K. Sakamoto, submitted to Phys. Rev. B rapid communications.
2. 'Bismuth induced structures on Si(001) surfaces', K. Miki, J.H.G. Owen, D.R. Bowler, G.A.D. Briggs, and K. Sakamoto, accepted in Surface Science.

## 水素終端シリコン表面上の原子細線の理論計算

東大工	渡邊 聰
東大理	矢島 章雄
	塚田 捷
日立基礎研	市村 雅彦
	諏訪 雄二
	小野木 敏之
	橋詰 富博

原子スケールで構造を制御した微細構造を固体表面上に作製することが可能になりつつある。このような微細構造は特異な物性を示す可能性を秘めており、また原子サイズデバイスに応用できる可能性がある。あるいは吸着や拡散などの現象についての理解を深めるために利用することもできる。このような可能性を探して上では作製された微細構造の物性等を知ることが重要であるが、対象が微小で物性計測が難しいことを考えると、信頼できる理論計算によって物性を予測することは大変有益であると考えられる。

以上のこと念頭に、我々は固体表面上の原子細線の電子状態や物性を理論計算を用いて検討している。具体的には、微細加工実験が進んでいる水素終端Si(100)表面を取り上げ、この表面上から水素原子列を引き抜いてできる未結合ボンド(DB)列の原子サイズ細線(以下、DB細線と呼ぶ)、およびそこにGa, As, Alなどの原子を吸着させた原子細線を検討した。安定構造と電子状態の計算には、局所密度汎関数法に基づく擬ポテンシャル法を用いた。

その結果、細線における原子配置緩和の様子、表面ダイマー列に対する細線の方向による電子状態の違い、原子吸着による電子状態変化などについて知見を得たが、特に興味深いのは、Ga原子吸着細線およびAs原子吸着細線のいくつかにおいて、

フェルミ準位近傍のエネルギー-bandがごく平坦になっていることを見出したことである。

エネルギー-band構造がこのような特徴を持つ場合、この平坦なバンドを電子が半分占有していると、「平坦バンド強磁性」と呼ばれるメカニズムによって基底状態が強磁性的になることが理論的に示唆されている。細線の電子状態の計算結果に基づくモデル計算からもこれを支持する結果を得た。強磁性とは縁が遠い原子種から構成されているにもかかわらず、原子サイズの人工構造を作ることにより強磁性が発現する可能性がある、という点で興味深いといえる。他方、Gaと同族のAlを吸着させた場合には、原子半径等の違いによりGaの場合と原子配置が若干異なるためエネルギー-band構造にも違いが生じ、その結果強磁性発現の可能性は低くなることがわかった。

[参考文献]

- [1] 渡邊聰：日本物理学会誌 53, 421 (1998).
- [2] 市村雅彦, 小野木敏之, 橋詰富博, 渡邊聰：固体物理 33, 685 (1998).
- [3] S. Watanabe *et al.* : Jpn. J. Appl. Phys. 36, L 929 (1997).
- [4] M. Ichimura *et al.* : Phys. Rev. B 58, 9595 (1998).
- [5] 矢島章雄：博士論文(東大理, 1998); A. Yajima *et al.* : Submitted to Phys. Rev. B.

STMによるシリコン表面のナノスケール構造と特性

日立基礎研 橋詰富博  
平家誠嗣  
東大工 一杉太郎  
渡邊聰  
日立基礎研 市村雅彦  
小野木敏之

半導体エレクトロニクスの発展を支えてきたシリコンデバイスの微細化は、物理的・化学的原因により2010年頃には限界を迎えると予想され、将来デバイスが盛んに模索されている。Feynmanは1960年に、原子レベルのメモリなどの可能性を指摘していた。我々は、数個～十数個の原子の配列(原子細線)を基本とした原子レベルデバイスの開発を目指し、走査トンネル顕微鏡(STM)と原子操作技術を用いた研究を進めている。

水素終端 Si(100)- $2 \times 1$ -H表面を用いて、原子細線構造の作製と特性評価を行っている。この表面では、STMM探針からの電子照射により表面の水素原子が脱離し、未結合ボンドによる原子細線を描画できることがイリノイ大により示された。その後、いくつかのグループで、未結合ボンドによる原子細線が形成された<sup>1)</sup>。この未結合ボンド細線は、それ自体が金属的な電子状態を示す場合があるという興味深い理論予測もされている<sup>2)</sup>。さらに、未結合ボンド以外の部分は化学的に不活性な水素終端表面であるので、この表面に吸着した適当な原子は、水素終端領域を拡散し未結合ボンド位置で化学結合して選択的に吸着する。Ga原子の選択吸着を利用して、シリコン表面においてGa原子細線を作製できた<sup>1)</sup>。

Ga原子細線の物性に関して、第一原理計算による非常に興味深い理論予測がされている<sup>3)</sup>。未結合ボンドと同じ数のGaが吸着するときの最安定構造においては、Gaはダイマーを形成して、半導体的なバンド構造が得られる。ところが、さらにGaを吸着させると、Gaが原子ドーピングの役割をして金属的な電子状態が予測される。さらに、準安定構造では、フェルミ準位をよぎる表面状

態バンドにおいて、分散が非常に小さい平らな構造が見られる。このGa原子細線においては、最近盛んに研究されているフラットバンド磁性が実現すると予測される<sup>3)</sup>。Asの原子細線構造に関しても、フラットバンド磁性が予測されていて、実験を含めた今後の発展が期待される。一方、半導体表面では表面準位のために、バルクとは全く異なった電気伝導特性を示すと予想される。STM探針と試料表面との間に大電流を流すことによってSi(111)表面の表面原子を除去し、絶縁体的な溝パターンを形成することができた。この溝パターンと表面ーバルク界面に形成されたショットキー障壁を用いることにより、電流経路を表面準位内に限定することができる。さらに、一端が閉じた帯状パターンを形成し、このパターンを流れる電流による電圧降下および溝を経由した漏れ電流を考慮することにより、表面準位を介した電気伝導度を $8.7 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \square$ であると見積もった<sup>4)</sup>。

- 1) T. Hashizume, S. Heike, M. I. Lutwyche, S. Watanabe, K. Nakajima, T. Nishi and Y. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. 35, L1085 (1996).
- 2) S. Watanabe, Y. A. Ono, T. Hashizume, Y. Wada, Phys. Rev. B54, R17308 (1996).
- 3) S. Watanabe, M. Ichimura, T. Onogi, Y. A. Ono, T. Hashizume, and Y. Wada: Jpn. J. Appl. Phys. 36, L929(1997); 渡邊 聰: 日本物理学会誌 53, 421(1998); 市村雅彦・小野木敏之・橋詰富博・渡邊 聰: 固体物理 33, 685(1998); R. Arita, K. Kuroki, H. Aoki, A. Yajima, M. Tsukada, S. Watanabe, M. Ichimura, T. Onogi and T. Hashizume: Phys. Rev. B57, R6854(1998).
- 4) S. Heike, S. Watanabe, Y. Wada and T. Hashizume, Phys. Rev. Lett. 81, 890 - 893 (1998).

### C<sub>60</sub>を基本としたナノ構造形成

中山 知 信

最近、JoachimとGimzewski [1]は、C<sub>60</sub>分子の電気伝導度が僅かな変形によって大きく変化する[2]ことに着目し、単分子電圧増幅器を考案してその動作を確認した。これは、1 nm程度の極微領域で実用的な機能性が発現した最初の例として注目される。我々は、C<sub>60</sub>分子によって形成される様々な構造、特にナノメータースケールの構造について走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて調べており、C<sub>60</sub>分子を基本単位とした機能性ナノ構造を模索している。具体的には、Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag表面上でのC<sub>60</sub>分子が一次元配列構造、準安定な二次元配列構造の局所誘起、C<sub>60</sub>分子の二量体および三量体構造[3]などについて述べる。

Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag基板表面には、安定位相境界[4]が存在する。C<sub>60</sub>分子の吸着確率は表面ステッ

ラジカルや位相境界において高い[5]こと、また、安定位相境界の幅(0.77nm [4])はC<sub>60</sub>分子の直径(0.72nm)とほぼ同じであることを利用して、C<sub>60</sub>の一次元分子列を作製できる。この一次元分子列における典型的な分子間距離は1.33nmである。また、STMを用いることによって、C<sub>60</sub>単分子膜の二次元分子配列を局所的に変更することもできる。その原理は、次の通りである。適切な試料バイアスを与えることによって、STM探針直下での分子凝集が誘起され、これに伴って周辺の単分子膜が非平衡状態となる。最終的に、初期の平衡状態とは異なる二次元分子配列（準平衡状態）が得られる。ここで、非平衡状態では、C<sub>60</sub>分子位置の変位に伴う応力場が誘起されており、準平衡状態では、周期的に分子が除去された二次元配列構造が実現する。

我々は、単分子膜における光重合反応生成物を初めて実空間観察した[6]。STM像の詳細な解析から、観察した重合反応生成物は二量体もしくは三量体（以後、ナノ重合体と略す）であることがわかった。隣接するナノ重合体は、同じ方位を向いている。このことから、ナノ重合体間の相互作用に関する知見が得られる。さて、二量体を形成する2つのC<sub>60</sub>分子または三量体を形成する3つのC<sub>60</sub>分子が等価ではないことを指摘しておく。すなわち、二量体の2分子または三量体の3分子は等価ではない。それは、ナノ重合体内での電荷移動によるものであることがSTM/STS測定からわかった。この電荷移動によって、表面に平行な電気双極子モーメントが発生し、それらの電気双極子モーメントが表面上で安定配置(antiphase配列)をとることが観測された。

#### 参考文献

- [1] C. Joachim and J.K. Gimzewski, Chem. Phys. Lett. 265, 353 (1997).
- [2] C. Joachim, J.K. Gimzewski, R.R. Schlittler and C. Chavy, Phys. Rev. Lett. 74, 2102 (1995).
- [3] 尾上順, 武内一夫 : 化学工業 50, 7 (1999).
- [4] T. Nakayama, S. Watanabe and M. Aono, Surf. Sci. 344, 143 (1995).
- [5] T. Nakayama, J. Onoe, K. Takeuchi and M. Aono, submitted to Phys. Rev. B.
- [6] T. Nakayama, J. Onoe, K. Nakatsuji, J. Nakamura, K. Takeuchi and M. Aono, to be submitted.

## ナノワイヤの構造と電子輸送

東工大総理工 高柳邦夫

表面、ワイヤ、ドットなどの低次元系には、新しい事が隠されているように思われる。いくつかの興味あることがらとして、(1) 表面状態など電子の局在が重要になってくるため、固体には無い性質が発現してくるのではないか？ (2) 有限個の原子（電子）からなる少数孤立系として、熱統計物理で興味をもたれていた事が具現しないだろうか？ (3) 少数多体系量子論を刺激するような現象が見えてこないだどうか

？という問題が指摘されている。

ここでは、最近、科学技術振興事業団の創造科学プロジェクト（ERATO）で得られている3つの研究成果について紹介し、同時に研究結果で未解決の興味深い問題点を指摘する。

- (1) シリコン(001)表面の非占有 $\pi^*$ 状態についての低温STMによる研究(横山研究員)：シリコン表面にアルミニウムのダイマー鎖をつくると、Alダイマー鎖はSiダイマー列に垂直方向に伸び、各Al原子の電子がSiダイマーの dangling bond (D B) を占めるため、非占有 $\pi^*$ 状態の電子波に対してこのAlダイマー鎖はポテンシャル障壁をつくる。実験では、このAlダイマー鎖による非占有 $\pi^*$ 状態の電子波の反射を観察し、有効ポテンシャル障壁と幅を決めた。また、2本のAlダイマー鎖に挟まれた領域は非占有 $\pi^*$ 状態の電子波を閉じこめる1次元量子井戸として振る舞うことを観察し、STMのバイアス電圧と量子井戸に出来る量子状態の関係から、非占有 $\pi^*$ 状態の分散特性（ダイマー列に平行な方向での）を決定した。
- (2) 金の1本原子鎖の電気伝導コンダクタンスの計測(大西研究員)：超高真空電子顕微鏡にSTMを組み込み、STM探針を試料に突っ込んでから引き出すという操作を行うことによって、探針と試料の間に金のワイヤを形成させた。この金ワイヤの構造と電気伝導を、同時に見ることによって、金の1本原子鎖が $G=1/(12.9\text{ kohm})$ という量子化コンダクタンスを持つことを示した。実験では、探針と試料の間に13mVの電圧をかけてたとき、金原子鎖に1 micro ampereの電流がながれた。
- (3) 金の1本原子鎖の構造観察(近藤研究員)：超高真空電子顕微鏡の中で金の1本原子鎖をつくり、原子ひとつ一つを顕微鏡像としてみることに初めて成功した。これまで見られた最も長い原子鎖は4つの原子からなり、原子鎖は2分もの観察時間中安定に存在していた。原子と原子との間の距離に注目して、観察時間中の構造を調べると、原子間隔が0.4nmも開いている状況が見られ

た。なぜ、このような大きな原子間隔でも金原子鎖が安定に留まっていたか？これは大きな疑問である。今後の解決が望まれる。

以上の研究結果は、nature誌やphys.Rev.誌、Surf.Sci誌などに掲載済みであるので、詳細についてはそれらを参照いただきたい。

### 原子架橋の量子輸送現象

阪大工 笠井秀明

中西 寛

和歌山高専 興地斐男

走査型トンネル顕微鏡(STM)の探針を金属表面に接触させた後、ゆっくり表面から探針を引き離していくと、表面と探針間に断面の径が数ナノメートルの細線（原子架橋）が形成される。

原子架橋は、現在メゾスコピック系の物理の分野で盛んに研究されている半導体ヘテロ接合界面の2次元電子系を基に形成される量子細線や量子ドットなどの微細構造（閉じ込め方向の長さ～数百ナノメートル）に比べて更に小さな構造であり、量子化のエネルギー間隔は量子細線等の場合よりはるかに大きく、室温においても量子効果を顕著に現わす系として注目されている[1,2]。また電子の閉じ込め領域が小さいことからメゾ

スコピック系よりも電子間のクーロン相互作用が強く働く、このため原子架橋特有の複数の一次元的バンドを束ねたサブバンドにおいてバンド間にまたがる電子散乱が有限温度下で極端に増強される場合がある<sup>[3]</sup>。

図1は、原子架橋の伝導電子系をハーバードモデルで記述したときのコンダクタンスのモデル計算結果である。原子架橋の軸方向の電子遷移積分 $t_Z$ を横軸にとっており、STM探針の引上げ時の変化は図の右から左への変化に対応している。有限温度では、バンド間及びバンド内での電子散乱が電子間クーロン相互作用により誘起される。図のプラトー領域において電子間のクーロン

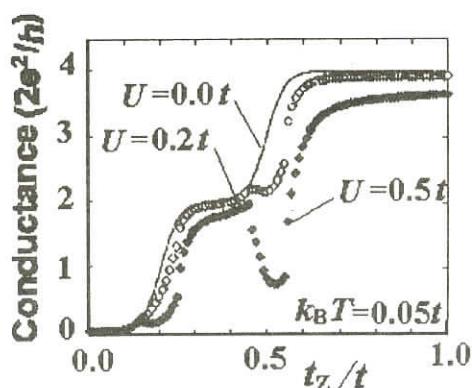


図1. 原子架橋のコンダクタンスの軸方向電子遷移積分 $t_Z$ 依存性。図右から左方向の変化がSTM探針の引上げた場合の変化に対応する。[4]

相互作用  $U$  を増加させるとコンダクタンスの値がユニバーサルな値( $n e^2/h$ ,  $n$ :整数)より減少することが見て取れる。また図のステップ近傍では、更に電子散乱が増強されコンダクタンスの著しい減衰が見出される。減衰はステップ近傍にだけ見出され基盤温度に比例した幅をもつ特徴的なパレイ構造をとる。このパレイ構造は、系の一次元性を反映した高い電子状態密度をもつバンド端が、ステップでフェルミレベルを横切る配置になることにより先述の電子散乱過程が飛躍的に増強するためにあらわれたものである。

表面で作成される微細構造では、そのサイズゆえ室温においても発現する量子効果と強い電子間クーロン相互作用に起因する効果が絡むため新奇な物性の発現が期待できる。

#### 参考文献

- [1] A. Okiji, H. Kasai and A. Nakamura, Prog. Theor. Phys. Suppl. **106** (1991) 209.
- [2] H. Kasai, T. Kakuda and A. Okiji, Surf. Sci. **363**, (1996) 428.
- [3] Y.Kawahito, H.Kasai, H.Nakanishi and A.Okiji, Surf. Sci. **409** (1998) 709.
- [4] Y.Kawahito, H.Kasai, H.Nakanishi and A.Okiji, J. Appl. Phys. (1999).

## 固体表面上の単原子層h-BN膜とグラフェン膜

早稲田大学理工学部 大島忠平

Ni, Pd, Pt, TaC(111)表面上に、CVDD法により単原子層のh-BNやグラファイト（グラフェン）の良質な膜がエピタキシャルに成長する<sup>1)</sup>。これらの膜はNi(111)表面では1x1構造と下地結晶構造に準拠した整合格子をとるが、他の表面では不整合な格子を組む。

ここでは、1) Niのd電子との軌道混成により発生したh-BN膜の特異な物性、2) グラフェン／h-BN／Ni(111)ヘテロ・エピタキシャル膜、3) ステップ面上のグラフェン・ナノリボンの物性について紹介する。

(1) 遷移金属上に成長する単原子層のh-BNエピタキシャル膜はNi(111)面上では、ランプリング構造をとることにより、Ni金属との格子定数差(0.4%)を解消し、下地格子に対して整合的に配列する。また、そのπ電子は下地金属のd電子と軌道混成し、エネルギーギャップを消失させ、金属的なバンドを界面に形成する<sup>2)</sup>。

(2) グラフェン／h-BNヘテロエピタキシャル2原子層がNi(111)表面に成長する。この時のh-BN膜は1x1構造をとる。フォノン構造も電子状態もNi(111)とh-BNの結合はグラフェンの有無によって大きく変化し、グラフェンと強く整合した結合を作り、下地との結合は弱まり絶縁体

となる。

- (3) TiC(410)表面は0.8 nmのテラス幅のステップ面から構成され、CVDD法によって、この表面にグラフェン・ナノリボンを製作できる<sup>3)</sup>。このリボンのARUPSスペクトルは量子化されたπ電子バンドと、リボン端に局在した電子状態の存在を示した。

- 1) 長島礼人、大島忠平 固体物理30(1995)739, 表面科学, 14(1993)486, C.Oshima and A.Nagashima, J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 1.
- 2) A.Nagashima, N.Tejima, Y.Gamou, T.Kawai and C.Oshima, Phys.Rev. Lett.75 (1995) 3918, E.Rokuta, and C.Oshima, Phys.Rev. Lett.79 (1997)4608. 大島中平, 六田英治, 長島礼人, 日本物理学会誌 52(1997)610.
- 3) 長谷川徳慶, 鎌生康男, 大島忠平, 炭素180(1997)229.

## SiCの表面原子配列制御と物性発現

電子技術総合研究所 原 史朗

### 1. はじめに

本稿では、我々がこれまで行ってきた3C-SiC(001)表面と6H-SiC(0001)表面の原子配列制御とそこで発現する物性をいくつかピックアップして述べる。解説記事としては、SiCの表面構造に関しては、Physica Status Solidi (b) vol.202 (1997). のSiCの特集号に大量のレビュー報告がなされているので、参照されたい。

### 2. セル型の乱れ

最上層にSi原子2/3ML、第2層にSi原子1MLを有する3C-SiC(001)-3x2のSi原子飽和表面では、図1に示すように、3x2の表面格子の周期性は完全に保たれていながら、おののの3x2の各セル内の原子配列にゆらぎが生じていることが、我々のSTM実験から明らかになった[1]。このようなセル内部だけに生ずる乱れはセル型の乱れ(cellular disorder)と呼ばれる。図1の各セルでそのプロトリュージョンの中心が矢印に示すようにセルの[110]方向のどちらかに偏っている。矢印の方向が各セルでランダムであり、それ自体がこの表面での乱れである。

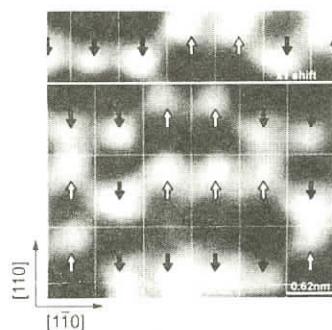


図1. (3×2)表面のSTM像

通常のセル型の乱れでは、熱の擾乱が無い限り有限のorder parameterが存在するが、本乱れでは室温にもかかわらず、それがゼロであって、著者の知る限り固体表面での初めての例であると考えられる。order parameterがゼロであることは、セル間のインタラクションが極めて弱いことを示唆している。我々の最近の光電子分光実験から、この表面では、観測された4つの表面状態全てが、ほぼ分散を持たないフラットなエネルギー状態をもっていることが明らかとなった[2]。分散が小さいことは、状態が分子的であることを意味している。このことから、この表面では、セルの間のインタラクションが3次元的に弱くなつた、一種のゼロ次元的状態、つまり、各セルが分子のようなローカライズした状態となっている。この3次元方向でのローカライズが、セル型乱れの原因である[3]。

### 3. phase shiftに起因する多重吸着機構

1030°Cに保った炭素終端の3C-SiC(001)-c(2x2)表面上に、Siを照射すると、Siは吸着確率0.2程度で化学吸着してゆき、Si終端表面のc(4x2)表面が現れると吸着は停止する。つまり、それ以降のSi原子は再脱離してしまう。ところが、大変おもしろいことに、さらにSi原子の照射を続けると、Si原子の吸着が再び始まり、最終的飽和構造の3x2表面が形成するまで、Langmuirの吸着機構を持ちながら吸着を続けることが明らかとなった。このような2段にわたる吸着の飽和現象が見いだされたのは、初めてのことである。我々のSTM観察から、c(4x2)での最初の飽和表面上では、c(4x2)の相に1x分のphase shiftが起こると、そのphase domainに沿って長大な長さの1次元Siワイヤーが吸着形成することが明らかとなった。

### 4. 電子状態としての理想表面

一般に半導体上への金属堆積の実験では、これまで高濃度の界面準位の存在によりSchottky障壁高さを制御することは不可能であった。しかし、我々が開発した沸騰水処理を6H-SiC(0001)表面に対して適用することにより、金属/6H-SiC(0001)界面での界面準位密度の劇的な低減に成功し、Schottky limitが達成できた。

この実験から、界面準位密度の低減のためには、人為的に表面準位密度を徹底的に減らし、バンドベンディングの発生しないという意味での理想表面を形成することが肝要であり、また、

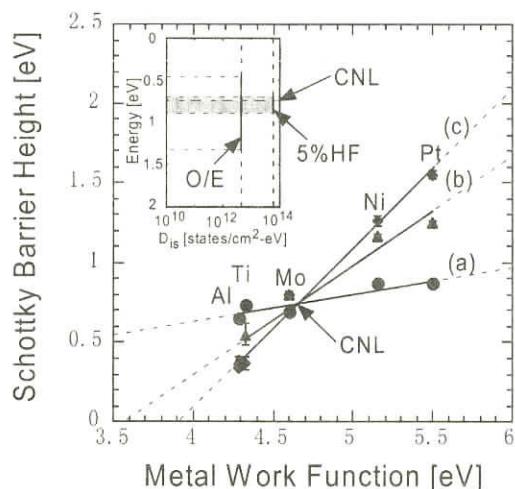


図 2. (a)5%HF, (b)犠牲酸化/酸化膜除去、(c)+(b)+沸騰水処理の各表面処理における、Schottky 障壁高さの変化。

SiCのように界面化学反応が室温では全く起こらないことが必要条件であることがわかった。また、界面準位密度を制御できることから、実験的に初めて電荷中性点(Charge Neutrality Level)が求められた[4]。

- [1] S. Hara, et.al. Surf.Sci. 357/358, 436 (1996).
- [2] H. W. Yeom, et.al. Phys.Rev. B58, 10540 (1998).
- [3] S. Hara, et.al. to be published in Surf.Sci.Lett.(1999).
- [4] S.Hara, T.Teraji, H.Okushi, and K.Kajimura, Appl.Surf.Sci, 117/118, 394- 399 (1997); T.Teraji, S.Hara, H.Okushi, and K.Kajimura, Appl.Phys.Lett., 71, 689- 691 (1997).

SiC(001)表面再配列の構造と電子構造：  
高分解能光電子分光・回折による研究

Atomic and electronic structures of the surface reconstructions of SiC(001)  
: high - resolution photoelectron - spectroscopy and - diffraction studies

*Research Center for Spectrochemistry, the University of Tokyo Han Woong Yeom*  
Recently we have searched for the possible exotic physical properties, such as low-dimensional phase-transition, low-dimensional electronic anomaly and quantum size effects, on new material surfaces and new surface-phases of old materials. The major objects of recent researches are (1) the one-dimensional quantum wires of In, Al, Pb, Ag, Cs on Si(001) and Si(111), (2) the phase transitions of In, Pb on Si(111), (3) the epitaxial films of Ag on Si(001) and (4) the various surface phases of SiC(001). These studies have shown to be very promising, which already lead us into new findings of fascinating physical phenomena, such as *1D charge density wave, quantum well states, Peierls transition, commensurate-incommensurate transition, 0D and 1D fluctuations*, to say a few. The tools for these experimental studies are (1) LEED (RHEED) and STM for characterization of surface phases and structures, (2) tensor - LEED, high - resolution core - level photoemission (CLPS) and photoelectron diffraction (PED) for quantitative structural analyses, and (3) angle - resolved photoemission (ARPES) for detailed electronic structure studies.

In the present talk, one of these projects, the study of newly-found surface phases of 3C-SiC(001) by photoemission techniques based on synchrotron radiation, CLPS, PED and ARPES, is briefly reviewed. The 3C-SiC(001) surface is interesting not only due to its great technological potential but also due to unique surface properties such as highly-stable quantum wires [1], a zero-dimensional disorder [2], temperature-induced metal-insulator transitions [3] and anomalous surface carbon bonding [4]. However, the detailed atomic and electronic structures of these different surface phases of 3C-SiC(001) have been controversial.

We recently performed extensive CLPS, PED and ARPES studies in order to determine the atomic structures and to understand the nature of surface bondings of well prepared Si-rich (3x2) and C-terminated c(2x2) phases of 3C-SiC(001).

Through these studies, the atomic structure of the (3x2) phase [5] and its surface band structure [6] were made clear. The latter gives insight into the origin of the peculiar fluctuation on this surface [2]. As for the C-terminated c(2x2) surface, a very unusual surface reconstruction of *triple-bonded* C-C dimers was characterized in detail for its quantitative atomic structure and its surface bond configurations [7-9]. This newstructure significantly enriches our knowledge on possible surface reconstructions on semiconductor surfaces.

- [1] P. Soukiassian *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79**, 2498 (1997).
- [2] S. Hara *et al.*, Surf. Sci. Lett., in press (1998).
- [3] V.Yu. Aristov *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79**, 3700 (1997).
- [4] J.P. Long *et al.*, Phys. Rev. Lett. **76**, 991 (1996).
- [5] H.W. Yeom *et al.*, Phys. Rev. B **56**, R15525 (1997).
- [6] H.W. Yeom *et al.*, Phys. Rev. B **58**, 10540 (1998).
- [7] H.W. Yeom *et al.*, Surf. Sci., in press
- [8] H.W. Yeom *et al.*, submitted to Phys. Rev. Lett.
- [9] M. Shimomura, H.W. Yeom *et al.*, submitted to Surf. Sci.

## Si表面における自己組織化制御 －原子ステップのウェーハスケール制御－

NTT基礎研究所 萩野俊郎

表面現象に関する理解が進むにつれて、原子構造を起点として各種の秩序構造を作ることが可能になると同時に、半導体デバイスの微細化により、原子スケールでの構造制御が要請されるようになってきた。こうしたことから、ナノ構造の自己形成に対する期待が高まってきたが、自然現象を利用する方法は、常に揺らぎの問題を抱えている。特に、半導体デバイスの本流であるSiでは高密度集積が主要課題があるので、限られた視野の中での秩序構造ではなく、ウェーハスケールでの制御が要求される。半導体表面でのナノ構造自己形成を制御するには、まず、初期表面の原子構造を正確に決めておく必要がある。表面構造の中で、結晶成長や化学反応において最も重要なのは原子ステップである。ステップを完全に制御できれば、ヘテロエピ成長の制御と合わせて、量子細線や量子ドットのネットワークを形成することが可能となる。

本研究会では、ステップの人工的な制御を中心に、ナノ構造を表面構造制御に基づいて制御する方法を述べる。ステップは、表面の方位や傾斜方向によって、特有の配列を持つ。しかし、ウェーハスケールでの配列制御には、配列の基準点を作つておく必要がある。これは、従来のリソグラフィ技術によって解決できる。次にステップの配列を変える手段として、ステップの後退を伴う吸着原子の蒸発<sup>1)</sup>と、ステップフロー成長<sup>2,3)</sup>とがある。これらを組み合わせることによって、様々なステップ配列をつくることができる。ステップが制御されれば、ステップ上に形成されるGe島等のナノ構造も配列制御が可能になるが、さらに、テラスの上で起こる現象も制御可能になる。一例は、Si(111)面上の7x7再構成ドメイン配列の自己組織化<sup>4)</sup>である。これは、あるテラス幅の場合、7x7ドメインが規則正しく配列する現象であり、再構成ドメインを利用した表面のパターン化の可能性を示す。こうした表面制御と結晶成長、さらには表面反応制御を通じて、ナノデバイス構造を自己組織的に集積化する新しいアプローチが生まれることを述べる。

### 参考文献

- [1] T. Ogino, H. Hibino, and Y. Homma, "Step arrangement design and nanostructure self-organization on Si surfaces", *Appl. Surf. Sci.* **117/118** (1997) 642.
- [2] H. Hibino and T. Ogino, "Reducing domain boundaries of surface reconstruction during molecular beam epitaxy on Si(111)", *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 915.
- [3] H. Omi and T. Ogino, "Control of atomic step arrangements on a patterned Si(111) substrate through molecular-beam epitaxy", *J. Vac. Sci. Technol.*, to be published.
- [4] H. Hibino, Y. Homma, and T. Ogino, "Triangular-tiled arrangement of 7x7

and ‘1x1’ domains on Si(111)”, Phys. Rev. B **58** (1998) R7500.

### 総 説

- (1) 荻野俊郎, 日比野浩樹, 本間芳和, ”シリコン表面の原子ステップ配列制御”, 応用物理 **66** (1997) 1289.
- (2) 荻野俊郎, 本間芳和, 日比野浩樹, 小林慶裕, 住友弘二, Kuniyil Prabhakaran, 尾身博雄, “自己組織化によるSiナノ構造のウェーハスケール制御”, 表面科学 **19** (1998) 557.
- (3) T. Ogino, “Self-organization of nanostructures on Si wafers using surface structure control”, Surf. Sci., **386** (1997) 137.

## 選択酸化によるシリコン量子ドットの形成とデバイス応用

静岡大学電子工学研究所 田 部 道 晴  
石 川 靖 彦

### 1. はじめに

SOI構造 (SiO<sub>2</sub>層上に Si 単結晶層が乗った構造) を利用したSi微細デバイスの研究が活発化している。その代表例は単電子トンネル (SET) ドレインジスタ[1]であり, 50nm以下の薄い上部 Si 単結晶層 (SOI層) を島状にパターニングし, 同一面内のソース, ドレインで挟み込む構造が一般的である[2]。一方, 我々は自家製SOI基板を用いて独自の方法で高密度Siドットを形成し, Siドット間のSETを利用したデバイスの研究を進めている。ここでは, 薄いSOI層の特徴, 高密度ドットの形成実験および期待される機能について報告する。

### 2. 薄いSOI層の構造上の特徴

薄い SOI 層は, バルクSiウエハと異なり, 次の 2 つの特徴がある。

- (1) SOI 層の表面が露出した状態で真空中で加熱処理したとき, 温度がある臨界値を越え SOI 層厚さが臨界値以下になると, 埋め込みSiO<sub>2</sub>層 (BOX層と呼ぶ) 上のSi層は熱的に不安定で凝集する。[3]
- (2) SOI 基板を熱酸化するとSOI層表面側より酸化膜が成長するだけでなく, 余剰酸素がSOI 層を拡散してBOX層にまで到達するため, BOX層も表面側に向かって成長し, 内部酸化が生じる。[4]

### 3. Si ドットの形成

Si ドットは, 少数個の電子蓄積を利用した不揮発性メモリへの適用が提案されているが[5],

ドット間およびドットと基板間のSETを併用できれば光検出器など応用範囲は大きく広がると予測される[6]。そのためには高密度でかつ微小 ( $< 10\text{nm}\Phi$ ) なSiドットが必要となるが、現在のリソグラフィー技術では作製できないため、真空中熱窒化反応で自律的に形成した微小SiNアイランドをマスクとする選択酸化法を考案した。これにより、ほぼ所望の構造が実現できることを確認した[7]。

SiNアイランドの平均サイズと密度は窒化温度に強く依存し、典型的には、 $750^\circ\text{C} 100\text{s}$ ではなく $10\text{nm}\Phi$ 、間隔も同程度となる[8]。このSiNアイランドの厚さは $0.5 - 1.0\text{nm}$ と極めて薄いにもかかわらず熱酸化に対してマスク性を示し、選択酸化が可能となる。このプロセスを通常のバルクSi基板に適用すれば、Siピラーが形成され[9, 10]、SOI基板に適用すればSiドットが形成される[7]。現在、ドット形成から一步進めて、薄層SOIの電気特性[11]と対比させながらC-Vなどの各種電気測定、およびその光照射効果などの実験を行っている。

- [1] 単電子デバイスの解説としては例えば、田部 他、応用物理vol.66, p.99(1997).
- [2] Y. Takahashi et al, Electron. Lett. 31, 136 (1995).
- [3] Y. Ono et al, Jpn. J. Appl. Phys. 34, 1728 (1995).
- [4] Y. Takahashi et al, Appl. Phys. Lett. 65, 2987 (1994).
- [5] S. Tiwari et al, Appl. Phys. Lett. 68, 1377 (1996).
- [6] M. Tabe et al, IEICE Trans. Electron. E81-C, 36 (1998).
- [7] M. Tabe et al, Appl. Surf. Sci. to be published in 1999.
- [8] M. Tabe et al, Surf. Sci. 376, 99 (1997).
- [9] M. Tabe et al, Appl. Phys. Lett. 69, 2222 (1996).
- [10] M. Tabe et al, Jpn. J. Appl. Phys. 37, 1576 (1998).
- [11] Y. Ishikawa et al, SSDM '98 (1998).

Cu (100) 表面上のコバルト微小ドットの作製と磁性

東大物性研 小森文夫

向井孝三

松本祐司

田中虔一

飯盛拓嗣

CREST Yong Qiang Cai

Ki-Dong Lee

固体表面に形成される磁性体超薄膜、細線、微小ドットは、その低次元性とともに下地との相互作用によって結晶構造や電子状態がバルクな磁性体とは異なるために、新奇な磁性が期待されている。すでに貴金属上の3d強磁性金属超薄膜の研究はかなり進展しており、磁性と構造や膜厚との関係が明らかになっている。我々は、パターン形成した銅表面上にコバルトを蒸着してコバルトの微小ドットを作製し、その磁性を調べようとしている。

清浄なCu(100)表面上に窒素イオンを打ち込んだ後に600Kでアニールすると、窒素イオンの打ち込み量がある適当な値の場合、一辺約5nmの正方形のc(2x2)-N構造のパッチが正方格子状に規則正しく配列する。<sup>1)</sup> パッチとパッチの間には、清浄な銅表面が残り、その幅は、数原子幅から100原子幅まで窒素イオン量によって変化する。この構造の上にコバルトを少量蒸着すると、コバルトは清浄な銅の表面のみに吸着し、c(2x2)-N構造のパッチの上には吸着しない。コバルトの量が増えても、細長い銅の清浄表面上には単原子層以上のコバルトは成長せず、余分なコバルトは銅が広く露出している交差点部で成長する。さらにコバルトの量を増やすと3原子層のコバルトドットが、交差点部に形成される。この結果は、同じ(2x2)-N構造のパッチ構造の上に、ニッケルを蒸着した場合<sup>2)</sup>と異なっている。ニッケルの場合には、第一層から交差点部で成長し、細長い銅の清浄表面上には成長しない。また、第3層まで成長するとニッケルドットは互いにつながってしまう。下地の銅がfcc構造名のに対して、バルクなコバルトはhcp構造であり、ニッケルはfcc構造である。この安定な原子構造の差が、コバルトとニッケルの微小ドットの成長様式の違いに関係あると思われる。今後、これらの微小ドットの磁性を光磁気効果測定装置を用いて調べる予定である。

参考文献

- [1] F. M. Leibsle, C. F. J. Flipse and W. Robinson: Phys. Rev. B 47 (1993) 15865.
- [2] Y. Matsumoto and K. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) L154.

## 自己組織化による磁性ナノ構造の形成と物性

東大工尾嶋正治

GaAs表面の硫黄原子終端化は表面欠陥を低減させるため半導体レーザ長寿命化やショットキ接合特性向上に有効であると考えられている。我々はこの安定化表面の電子状態、表面構造を光電子分光、X線定在波、EXAFSで明らかにするとともに、この表面上へのヘテロエピタキシャル成長において数10nmサイズの島状成長が起こることを見出してきた。しかし、この量子ドットは硫黄層が非発光中心になっているためか発光効率が極めて悪い。一方、硫黄終端表面を利用しない手法としてドロップレットエピ成長がある。半導体のヘテロエピ成長では成長温度よりGaやIn金属の融点が低いため、成長はドロップレット的に進行する。これを利用してGaAs上にInAs量子ドットの作製を行ったところ、極めてシャープなPL発光（波長約920nm）を観測出来た。

本研究では新しい磁性デバイスへの応用をめざして、磁性結晶として注目されている磁気光学効果を示すMnAsやMnSbのナノ構造の作製を試みた。まず、GaAs基板上に基板温度300°CでMnAs、MnSbを成長させたところ、格子不整合が3%以上あるにも関わらず成長初期からRHEEDストリークがずっと現れる良好な薄膜が得られた。これは金属では第1～2層ですぐに格子緩和が起こるためと考えられる。なお、容易磁化軸は面内(in plane)にあった。

そこで、硫黄終端GaAs上にMnAs、MnSbを成長させたところ、ナノ結晶は $10^{10}\text{cm}^{-2}$ 以上の密度で形成され、その磁気特性(SQUID)から薄膜における面内磁化容易軸が少し垂直方向に向いていることを明らかにした。これらの磁性ナノ構造の光電子分光から、Mn3d電子状態が薄膜状態と大きく異なっていることも見出した。このGaAs安定化について同様の効果を持つと思われるセレンによって終端化を行ったが、ドットは形成出来なかった（この原因是光電子分光で解明）。これは明らかに表面エネルギー低下によるもので、超Volmer-Weberモードの結晶成長と考えられる。

さらに、ステップを利用した1次元磁性ナノ構造の形成、磁気特性についても併せて報告し、磁性ナノ構造について展望する。これらは単にテラビット磁気記録媒体、スピニエレクトロニクス素子などへの応用が期待出来るだけではなく、メソ構造-ナノ構造-ピコ構造-原子における磁気モーメントの変化という新しい磁性物理を切り開くものとして注目される。これらの特性を円偏光放射光で解明していきたいと考えている。

### 解説：

1. M. Oshima, "Synchrotron Radiation" Encyclopedia of Appl. Phys. Vol. 20(1997)  
355 - 388.
2. 尾嶋正治, RADIOISOTOPES, 47 (1998) 248 - 257.
3. 尾嶋正治, 放射光第8卷, 1995年, 493.

論文：

1. M. Oshima et al., Jpn. J. Appl. Phys. in press.
2. M. Oshima et al., Appl. Surf. Sci. 130-132 (1998) 892.
3. M. Oshima et al., J. Electron Spectr. Rel. Phenom. 80 (1996) 129.
4. M. Sugiyama, S. Maeyama and M. Oshima, Phys. Rev. BB51 (1995) 14778.
5. S. Maeyama, M. Sugiyama and M. Oshima, J. Electron Spectr. Rel. Phenom. 80 (1996) 209.

### 化学反応による原子レベルの表面機能化と構造制御

早大理工\* 田 中 虔 一

固体の終端としての表面或いはそこで起きる現象を調べることに意味のある時代から、「新しい物質と物性」を求める表面研究の時代に来ている。表面で起きる現象を如何に時間分解能や空間分解能を上げて説明したとしても現象の説明にすぎず、そこから新しい物質系はでてこないことはこれまで多くの研究が物語っている。「新しい物質と物性」を求める表面研究に不可欠なことは表面を物質としてどのように捉えるかの概念である。その意味でこの短期研究会では表面が物質としてどのようにユニークかを示し、その科学的な特性を生かすことで原子レベルの表面機能化と構造制御を試みてきた結果を述べる [1-3]。真空中で安定なNaClが水との相互作用によって相互作用によってNa<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>になることは今では誰でも知っているが、Na<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>イオンを知らなかつた時代にはこの現象を理解できなかった。

固体表面（二次元空間）に取り込まれた分子や原子は必然的に表面と強い相互作用を持つ事になる。従って、そこには物質の予想外の状態や物性が現れるものと期待できる。このような視点から、表面に特異的な「疑似物質あるいは疑似化合物の生成とその配列」の概念を提供し、この概念に従ってAg(011)表面に6個のCu原子が筏のように並んだ Cu<sub>6</sub> クラスターを生成することができる事を示した [4]。このような構造のクラスターはこれまで全く知られておらず、Ag(011)表面にのみ存在できる疑似物質である。このような表面に生成する疑似物質あるいは疑似化合物は、これまで我々の認識外の物質であり、その物性や反応性は極めて興味深い。例えば、光活性な疑似化合物と光不活性な疑似化合物の競争配列で生成する表面構造は面白い可能性を持つ機能表面であり、アトムレベルでの光による構造制御の可能性にもつながる。また低次元、ナノサイズの光導電性表面の構成は量子光物性に新しい材料を提供することにもなる。また、STM探針からの化学反応を用いて、表面の特定の場所にのみ原子をトランシスファーできる「アトムペイント」法と名付けた手法を開発したので、これについても述べる [5]。今回の短期研究会では疑似物質あるいは疑似化合物の

化学反応という視点から「新しい物質と物性」のための「原子レベルの表面機能化と構造制御」について主として述べるが、さらに時間があれば、表面に共通する問題であるエピタクシャル成長のゼロ次元制御、一次元制御、二次元制御、三次元制御について原子レベルでの成長機構を理解することで制御できる可能性を述べる。

\* 現在、Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China に訪問教授として滞在中。(電子メール) pcoss@public.xm.fj.cn

## 文献

- [1] 田中虔一, 松本祐一, パリティ 12月号 (1998)
- [2] K. Tanaka, Y. Matsumoto, T. Fujita, and Y. Okawa, Appl. Surf. Sci. 130(1998) 475.
- [3] Y. Matsumoto and K. Tanaka, J.J. Appl. Phys., 37 (1998) L154.
- [4] Y. Matsumoto and K. Tanaka, Surf. Sci. 350 (1996) L227.
- [5] Y. Okawa and K. Tanaka, Appl. Phys. Lett., 70 (1997) 3371.

## 原子層Si酸化膜上の選択反応を利用したSiナノ構造形成

アトムテクノロジー研究体 市川昌和

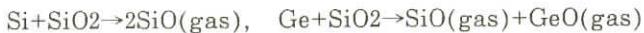
物質の配列を制御して自然界にない特性を示す物質を人工的に作製することは研究者の夢であり、これまでに分子線や原子層エピタキシー法等を用いた超格子形成等の多くの研究がなされてきた。最近は量子細線や量子ドット、特にStranski-Krastanov薄膜成長機構（層成長+島成長）を用いた自己組織的な量子ドットの形成の試みが精力的に行われつつある。しかし、構造の均一性や位置の制御性等の点で今だ不十分であり、原子レベルで揺らぎの少ない三次元ナノ構造を、所定の位置に形成する方法の研究開発が望まれる。

我々は、これまでSi表面上の自己組織的な現象を利用して、所定の位置に原子レベルで揺らぎの少ないナノ構造を形成する試みを行ってきた[1]。本講演では、これらの結果の中で、原子層Si酸化膜上の選択反応を利用したSiナノ構造形成[2]について述べる。

清浄なSi表面を熱酸化すると、原子層のSiO<sub>2</sub>膜（厚さ：1nm以下）が表面に形成される。この時、Siの酸化は原子層ごとに進行し、SiO<sub>2</sub>/Siの界面は原子レベルで急峻になる。この表面に30keVの集束電子線を室温で照射すると、電子線衝撃脱離によりSiO<sub>2</sub>膜から酸素が脱離し、組成がSiO的に変化する。さらにこの試料を700°C以上の温度で加熱すると、酸化膜はSiOガスとなって

照射領域から蒸発し、清浄なSi表面（Si開口部）が露出する。典型的なSiの開口部の大きさは10nmである。最近、STM探針からの電界放射電子線により、Si開口部を形成することも可能となった[3]。Si開口部とSiO<sub>2</sub>表面とにおける化学反応性の違いを利用することにより、所定の場所にSiナノ構造を形成できる。

Si開口部を持つ酸化膜表面にSiやGeを蒸着し加熱したとき、原子層SiO<sub>2</sub>膜上のSiとGeは以下の反応により分解蒸発し、分解蒸発が起らないSi開口部にのみSiの細線やGeのドットが形成される[4]。



このようにして、Siの量子細線やGeの量子ドットを、清浄なSi表面上の所定の位置に形成できる。

一方、SiO<sub>2</sub>膜は種々の物質に対して化学的に不活性である。これを利用した選択反応によりナノ構造の作成も可能である。Si開口部でのジシラン(Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)の選択成長を用いてSiナノ結晶[3]を成長することや、GaのSi開口部への選択吸着を用いてGaナノドットを形成することが可能である[5]。原子レベルで揺らぎの少ないナノ構造を、所定の位置に自在に形成するためには、Si酸化膜表面における選択脱離／吸着／成長／反応等のさらなる研究が必要である。

\*本研究はNEDOから委託されJRCATにて行われた。

- [1] 市川昌和：表面科学 Vol. 19, No.9, pp. 551 (1998).
- [2] 市川昌和：までりあ Vol. 37, No.11, pp.931 (1998).
- [3] M. Shibata et al.: Appl. Phys. Lett. 73, 2179 (1998).
- [4] A. Shklyaev et al.: Appl. Phys. Lett. 72, 320 (1998).
- [5] M. Shibata et al.: Phys. Rev. B., to be published.

#### アルカリ表面合金の構造と形成条件

九大総理工 栄原 浩  
水野 清義

金属表面に異種金属を蒸着したときに長周期の周期構造が形成することは、今までに見過ごされてきたかそれとも無視されてきたことが多かったようだ。高次のスポットをLEED観測で見いだしたときに、「表面の処理に失敗した」とか「汚れてしまった」とかの理由をつけて、捨ててしまうことがなかったとはわれわれも言えない。

Cu(001)面にリチウム原子を室温でつけたときに、被覆率の増加とともに表面周期構造が2x1, 3x3, 4x4と変化するのを見いだした[1]。これらは、リチウム吸着によって基板表面が再配列した

ためであると確信したのち、これらの周期構造のLEEDによる決定をおこなうことにした。構造を推測するだけでは先に進むことができないからである。2x1構造はCu(110)面へのアルカリ吸着によって形成するmissing-row再構成と類似の構造であり、3x3, 4x4構造は全く新しい構造であった。3x3, 4x4構造には共通に、置換吸着のリチウム原子と単純吸着のリチウム原子がある。単純吸着リチウム原子は、基板原子からなる小さな島の窪み位置近傍に位置している[2]。これらの構成要素をsubstitutional atoms and adatoms on substrate islands の頭文字から、SAS構造と名付けた[3-5]。STM観察からも、決定した構造をサポートする結果が得られた[6]。構造が決まることにより、以下のように研究が進んだ。リチウム原子吸着だけでなく他のアルカリ金属原子によってもSAS構造はできると考え、Ag(001)-Na系で調べたところ、全く同じ2x1, 3x3, 4x4構造の形成をLEED解析により確認した。また、貴金属以外の基板でもNi(001)-Li系で4x4, 5x5というSAS構造の形成をLEED解析により確認した。したがって、これらの構造、(nxn)SAS構造( $n=3, 4, 5$ )と呼ぶ、は特殊なものではなく、条件を満たせば一般的に形成する表面合金だと思われる。

これらの研究を通じて強調したいことは、表面構造決定が必要不可欠であることと表面を物質として認識することの重要さである。作業仮説を立て、実験的に検証していく態度も重要である。表面構造に対する想像の時代は終わり、仮想構造を論文に提案することは難しくなってきた。表面の周期構造は決定された後、形成理由、形成条件、形成過程への研究へと進み、表面物質としての理解が深まる。表面物質には明確な実体があるのである。金属ミ金属吸着系だけでなく、シリコンミ金属吸着系などにおいても長周期構造を決めることが、表面物質開発にとって重要になると考えている。

複雑な長周期構造にこそ、興味深い表面物質が隠れているように思える。

## 参考文献

- [1] H. Tochihara and S. Mizuno, Surf. Sci. 279 (1992) 89.
- [2] S. Mizuno et al., Phys. Rev. B 52 (1995) R11658.
- [3] H. Tochihara and S. Mizuno, Prog. Surf. Sci. 58 (1998) 1.
- [4] 栄原浩, 日本結晶学会誌, 39 (1997) 289.
- [5] 栄原浩, 水野清義, 固体物理, 32 (1997) 133.
- [6] S. Mizuno et al., Surf. Sci. 393 (1997) L69.

広大院先端 小 口 多美夫

我々のグループでは、局所密度近似の範囲での密度汎関数法に基づく第一原理計算により、主として遷移金属表面吸着系の構造と電子状態に関する研究を進めている。我々の第一原理計算はFLAPW法を用い、その高い汎用性から遷移金属系への適応を容易にしている。計算では、周期スラブモデルを用い、ある仮定した構造（原子配置）から出発して、全エネルギーと原子に働く力を求めることにより、最安定構造を見つけることができ、また安定構造の周りでの全エネルギーから構造の安定性や振動モードの解析が可能である。さらに、吸着に伴う電子密度分布や波動関数の変化から、結合に関する知見を得ることができる。

金属表面上にアルカリ原子が吸着した多くの系では、表面温度によりアルカリ金属原子が単純吸着を示す場合と、表面原子と置換吸着して表面近傍だけで規則合金を形成する場合のあることが報告されている。特に、fcc金属表面上のアルカリ原子吸着系の構造解析については、柄原らがLEEDの実験を中心に表面合金相の形成とみなせる特異な表面構造を明らかにしてきた。ここでは、その理論サイドからの理解を目的として最近我々が、Cu(001)-Li, Al(001)-Na, Ag(001)-Na 表面吸着系を取り上げ行った第一原理計算の結果を、我々の理論手法の概略（特長や限界）も含め報告し、その構造安定性に関する電子論からの議論を行う。

本研究は、大崎一朗氏との共同研究に基づくものである。

### 解 説

- ・小口多美夫, 大崎一朗, アルカリ金属吸着表面の超構造 - 第一原理からのアプローチ, 表面科学, **19** (1998) 167.

### 関連論文

- ・T. Oguchi and N. Hamada, Theoretical study of the low-temperature c(2×2) structure of Li adsorbed Cu (001) surface, J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 2751.
- ・I. Ohsaki and T. Oguchi, Stability of alkali-metal adsorption on fcc-metals surfaces: Cu(001)-(2×1)-Li and Al(001)-c(2×2)-Na, J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 978.
- ・T. Oguchi, Surface core-level shift in oxygen adsorbed W(110) surface, Surf. Sci. (1999) in press.
- ・I. Ohsaki and T. Oguchi, Theoretical study of STM in Cu(001)-(2×1)-Li, Surf. Sci. (1999) in press.

## 表面合金の化学と物理：Al/Pd(100)とIn/Cu(100)

京 大 理 有 賀 哲 也

表面において2次元的な広がりを持つ合金層が形成されることがある。これらの多くは、対応する組成の3次元バルク合金とは異なる原子配列を有し、表面のみに存在しうる2次元物質層の一例である。他の表面物質系と対比してこの物質系の特徴を挙げるとすれば、金属であること・即ち(2次元的な)フェルミ面を有していることが重要であろう。

表面合金の研究は、薄膜磁性の問題、不均一触媒のモデル化など多様な方向性をもって活発になされてきた[1]。その一方で、研究の蓄積に伴って構造・形態評価やさまざまな物性研究の方法が確立し、表面合金を、「低次元金属」に特有の物性・現象に関する基礎的研究の素材として用いるための条件が整ってきた。

ここでは、Al/Pd(100)系とIn/Cu(100)系に関する我々の研究結果を例として、表面合金の形成と物性に関して議論したい。Al, Inはともに13族sp金属元素であり、多くの遷移金属と安定なバルク金属間化合物を形成することが知られている。

### Al/Pd(100)

Ni, Pdなどの遷移金属とAlとの合金は、水素化反応に優れた触媒作用を示すことが知られている。Pd(100)表面に室温でAlを蒸着後、700Kに昇温するとp(2x2)-p4g対称性を有する表面合金が形成される[2]。低速電子回折(LEED)の動力学的解析により、この表面合金は、p4g対称性に変位("clock reconstruction")したPd(1 ML)最外層と、c(2x2)に配列したAl<sub>0.5</sub>Pd<sub>0.5</sub>第二層からなることがわかった[3]。Al-Pd, Pd-Pd原子間隔の比較から、この表面合金は、強いAl-Pd結合により安定化していると推定される。この構造は、走査トンネル顕微鏡(STM)による観察でも支持されている[4]。また、この表面合金の上への水素吸着実験で観測された異常吸着状態[1]は、振動分光による検討の結果、Pd最外層に形成された新たなサイトへの水素の解離吸着に対応していることがわかった[4]。

STMによりこの表面合金の形成・分解過程を調べた。表面合金は、形成のごく初期から2層構造を有しており、低被覆率においては、Pd(100)テラス上に2層高さの島状構造を形成する。また、形成過程についてのSTM観察の結果に基づき、「表面Al原子とバルクPd原子の置換」を基本過程として進行する表面合金形成機構のモデルを提案した。

### In/Cu(100)

Cu(100)上へのIn吸着についてLEEDによる研究を行い、室温以上において5種の規則構造を確認し、2種の可逆的構造相転移を見出した。このうち、被覆率0.5において観測される整合-不整合相転移は電荷密度波形成によるものである可能性があると考え、角度分解光電子分光、温度可変STM、STSによる研究を進めている。

- [1] 有賀哲也, 岩澤康裕, 表面科学, **9**, 664-669 (1988).
- [2] H. Onishi, T. Aruga, Y. Iwasawa, Surf. Sci. **283**, 213-216 (1993)
- [3] H. Onishi, H. Sakama, T. Aruga, A. Kawazu and Y. Iwasawa, Surf. Sci. Lett. **392**, L51-L55 (1997).
- [4] K. Kishi, A. Oka, N. Takagi, M. Nishijima and T. Aruga, Surf. Sci., in press (1999).

## 物性研究所談話会

日 時 1999年2月15日(月) 午後2時～3時

場 所 物性研究所 Q棟1階講義室

講 師 広 井 善 二

(所属) (東京大学物性研究所)

題 目 銅-酸素の面と梯子と鎖

要 旨

銅酸化物に見られる様々な銅-酸素の低次元ネットワークは、新しい量子スピン系や強相関電子系の舞台として大変興味深い。構造と物性の相関をキーワードにして、これまでの研究を概観し、今後の物質開発の展開を考えたい。

日 時 1999年2月15日(月) 午後3時～4時

場 所 物性研究所 Q棟1階講義室

講 師 川 崎 雅 司

(所属) (東京工業大学大学院総合理工学研究科物質科学創造専攻)

題 目 酸化物エピタキシーの最先端

要 旨

ペロブスカイトをはじめとする金属酸化物は、新規な物性や機能の宝庫である。高温超伝導体や強誘電体、巨大磁気抵抗物質などでそのペールを剥がしつつあるが、まだまだプロローグであると思う。これらの物質の薄膜化はデバイス化への第一のハードルである。それ以上に重要なのは、原子レベル制御技術は、新物質の探索において、人為的ミクロ構造の構築という無限の自由度となることである。そのためには、見てきたような嘘でごまかさず、酸化物エピタキシーのダイナミクスを十分に理解し、制御する必要がある。

本講演では、レーザーMBE法の最先端技術を説明し、薄膜成長の原子レベル次元制御によって生み出された超機能を紹介する。トピックスは下記のとおり。

1. レーザーMBEと基板技術
2. 高温超伝導ジョセフソントンネル接合とジョセフソンプラズマ
3. 強磁性・反強磁性超格子
4. 高温量子常誘電性薄膜
5. 酸化亜鉛励起子レーザー発振

## 6. レーザーMBE の近未来技術と新物性の狙い所

日 時 1999年2月16日(火) 午後1時30分～2時30分

場 所 物性研究所 Q棟1階講義室

講 師 Manfred SIGRIST 氏

(所属) (京都大学基礎物理学研究所)

題 目  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  as a textbook case of an unconventional superconductor

要 旨

The order parameter in unconventional superconductors can appear in various forms and the first task for each new system of this kind is to determine its particular symmetry. For  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  experiment and theory seem to work well together to identify a one clear strong candidate for pairing state:  $d(\mathbf{k}) = \hat{z} (k_x \pm ik_y)$ . This  $p_x \pm ip_y$ -wave (spin-triplet) state is consistent with all presently available experiments and has various unusual properties. In this talk I will discuss various properties of this time reversal symmetry breaking state and analyze the problem of a microscopic stabilizing mechanism based on spin fluctuation properties. I will show how from various viewpoints  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  provides a textbook case of an unconventional superconductor.

日 時 1999年2月17日(水) 午後4時～5時

場 所 物性研究所 Q棟1階講義室

講 師 F. Borsa

(所属) (Dipartimento di Fisica \*A.Volta \*e Unita \*INFM di Pavia, Via Bassi 6,  
I27100 Pavia, Italy and Ames Laboratory and Department of Physics and  
Astronomy, Iowa State University, Ames, Iowa 50011, USA)

題 目 NMR in Mesoscopic Magnetic Molecular Rings and Clusters

要 旨

Molecular magnets are mesoscopic magnetic systems which can be synthesized in bulk quantities by chemical techniques and can be prepared in crystalline form whereby each molecule is an independent magnetic entity with negligible intermolecular magnetic interactions. After reviewing briefly some recent NMR studies of the spin dynamics in different types of magnetic rings and clusters I will focus the attention on low

temperature proton NMR and mSR results in the antiferromagnetic(AFM) molecule  $[\text{Fe}_{10}(\text{OCH}_3)_{20}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl})_{10}]$ (in short Fe10)and the ferrimagnetic cluster $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO A})_{16}(\text{H}_2\text{O})_{42}\text{CH}_3\text{- COOH}_4\text{H}_2\text{O}]$ (in short Mn12).The Fe10 is an antiferromagnetically coupled ring with nearest neighbor exchange coupling constant  $J/k_B=13.8\text{K}$  and a total  $S=0$  non magnetic ground state. The  $^1\text{H}$  nuclear relaxation data as a function of applied magnetic field(performed in part at the Grenoble high field facility) show spectacular cross relaxation effects at the critical field for which the energy levels of the singlet ground state and the first few magnetic excited states become almost degenerate (level crossing). Mn12 is a molecular magnet with a high spin ground state and a large crystal field easy axis anisotropy. At low temperatures one can observe quantum tunneling effects in the relaxation of the magnetization of the molecule. I will present proton and muon relaxation data versus temperature and applied magnetic field. The data can be explained in terms of thermal fluctuations of the direction of the Mn12 magnetization in its  $S=10$  ground state. Spin-echo  $^1\text{H}$  NMR experiments in conditions off equilibrium demonstrate the possibility of monitoring the very slow relaxation of the Mn12 magnetization at  $T<3\text{K}$  from the time dependence of the amplitude of echo signal.

## 東京大学物性研究所の助手公募の通知

下記により助手の公募をいたします。適任者の推薦、希望者の応募をお願いいたします。

### 1. 研究部門名等及び公募人員数

物性理論研究部門 甲元研究室 助手1名

### 2. 研究内容

物性理論、統計物理：特に銅酸化物、有機物等の異方的超伝導。今までの研究分野は問わないが、新しい問題に意欲的に取り組む人を希望する。

### 3. 応募資格

修士課程修了、又はこれと同等以上の能力をもつ人。

### 4. 任期

内規により5年を原則とする。

### 5. 公募締切

平成11年3月24日(水)必着

### 6. 就任時期

決定後なるべく早い時期を希望する。

### 7. 提出書類

#### (イ) 推薦の場合

- 推薦書
- 履歴書（略歴で良い）
- 業績論文リスト（必ずタイプし、特に重要な論文に○印をつけること）
- 主要論文の別刷

#### (ロ) 応募の場合

- 履歴書
- 業績論文リスト（必ずタイプし、特に重要な論文に○印をつけること）
- 主要論文の別刷
- 所属の長又は指導教官等の本人についての意見書（宛先へ直送）

### 8. 書類提出先

〒106-8666 東京都港区六本木7丁目22番1号

東京大学物性研究所 総務課人事掛

電話 03(3478)6811 内線 5022, 5004

9. 注意事項

物性理論研究部門甲元研究室 助手応募書類在中、又は意見書在中の旨を朱書きし、郵送の場合  
は書留とすること。

10. 選考方法

東京大学物性研究所教授会で審査決定いたします。ただし、適任者のない場合は、決定を保留いたします。

平成11年2月2日

東京大学物性研究所長

安 岡 弘 志

## 東京大学物性研究所の助手公募の通知

下記により助手の公募をいたします。適任者の推薦、希望者の応募をお願いいたします。

### 1. 研究部門名等及び公募人員数

附属軌道放射物性研究施設 助手 1名

### 2. 研究内容

東京大学では本研究所当施設を中心にして次世代の真空紫外線、軟X線高輝度光源の建設設計画を推進している。また、当施設筑波分室では、高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所内にあるフォトンファクトリーに設置した3基の実験ステーションを管理運営し、物質構造科学研究所と協同で全国共同利用に供している。今回公募の助手には、放射光を用いた先端的な物性研究を行い、筑波分室のビームライン・測定器の維持管理、性能向上をはかり、さらに、高輝度光源計画のビームライン、測定器の設計開発を強力に推進する意欲のある若手研究者を希望する。

### 3. 応募資格

修士課程修了、又はこれと同等以上の能力をもつ人。

### 4. 任期

内規により5年を原則とする。

### 5. 公募締切

平成11年5月7日(金)必着

### 6. 就任時期

決定後なるべく早い時期を希望する。

### 7. 提出書類

#### (イ) 推薦の場合

- 推薦書（健康に関する所見を含む）
- 履歴書（略歴で良い）
- 業績論文リスト（必ずタイプし、特に重要な論文に○印をつけること）
- 主要論文の別刷

#### (ロ) 応募の場合

- 履歴書
- 業績論文リスト（必ずタイプし、特に重要な論文に○印をつけること）
- 主要論文の別刷

○所属の長又は指導教官等の本人についての意見書（宛先へ直送）

○健康診断書

8. 書類提出先

〒106-8666 東京都港区六本木7丁目22番1号

東京大学物性研究所 総務課人事掛

電話 03(3478)6811 内線 5022, 5004

9. 注意事項

附属軌道放射物性研究施設助手応募書類在中、又は意見書在中の旨を朱書きし、郵送の場合は  
書留とすること。

10. 選考方法

東京大学物性研究所教授会で審査決定いたします。ただし、適任者のない場合は、決定を保留いたします。

平成11年2月2日

東京大学物性研究所長

安 岡 弘 志

## 東京大学物性研究所の助手公募の通知

下記により助手の公募をいたします。適任者の推薦、希望者の応募をお願いいたします。

### 1. 研究部門名等及び公募人員数

物性理論研究部門 常行研究室 助手 1 名

### 2. 研究内容

当研究室では、第一原理分子動力学法などの計算物理学的手法を用いて、固体表面や超高压下の物性研究を行っている。新しい計算手法の開発に意欲のある若手研究者を希望する。

### 3. 応募資格

修士課程修了、又はこれと同等以上の能力をもつ人。

### 4. 任期

内規により 5 年を原則とする。

この内規は、大学の教員等の任期に関する法律（平成 9 年法律第 82 号）に基づくものではありません。

### 5. 公募締切

平成 11 年 4 月 30 日（金）必着

### 6. 就任時期

決定後なるべく早い時期を希望する。

### 7. 提出書類

#### （イ） 推薦の場合

- 推薦書（健康に関する所見を含む）
- 履歴書（略歴で良い）
- 業績論文リスト（必ずタイプし、特に重要な論文に○印をつけること）
- 主要論文の別刷

#### （ロ） 応募の場合

- 履歴書
- 業績論文リスト（必ずタイプし、特に重要な論文に○印をつけること）
- 主要論文の別刷
- 所属の長又は指導教官等の本人についての意見書（宛先へ直送）
- 健康診断書

8. 書類提出先

〒106-8666 東京都港区六本木 7 丁目22番 1号  
東京大学物性研究所 総務課人事掛  
電話 03(3478)6811 内線 5022, 5004

9. 注意事項

物性理論研究部門（常行研究室）助手応募書類在中、又は意見書在中の旨を朱書し、郵送の場合は書留とすること。

10. 選考方法

東京大学物性研究所教授会で審査決定いたします。ただし、適任者のない場合は、決定を保留いたします。

平成11年3月1日

東京大学物性研究所長

安 岡 弘 志

## 東京大学物性研究所の助手公募の通知

下記により助手の公募をいたします。適任者の推薦、希望者の応募をお願いいたします。

### 1. 研究部門名等及び公募人員数

先端領域研究部門 河野研究室 助手 1 名

### 2. 研究内容

当研究室では、ヘリウム液面電子、ヘリウム薄膜、ヘリウム液面上の水素原子など、低次元量子系の物性を、超低温を含む広い温度領域にわたって研究している。超低温実験の経験は必ずしも問わないが、この分野の先端的領域の開拓に意欲ある人を希望する。

### 3. 応募資格

修士課程修了、又はこれと同等以上の能力をもつ人。

### 4. 任期

内規により 5 年を原則とする。

この内規は、大学の教員等の任期に関する法律（平成 9 年法律第 82 号）に基づくものではありません。

### 5. 公募締切

平成 11 年 6 月 18 日（金）必着

### 6. 就任時期

決定後なるべく早い時期を希望する。

### 7. 提出書類

#### （イ） 推薦の場合

- 推薦書（健康に関する所見を含む）
- 履歴書（略歴で良い）
- 業績論文リスト（必ずタイプし、特に重要な論文に○印をつけること）
- 主要論文の別刷

#### （ロ） 応募の場合

- 履歴書
- 業績論文リスト（必ずタイプし、特に重要な論文に○印をつけること）
- 主要論文の別刷
- 所属の長又は指導教官等の本人についての意見書（宛先へ直送）
- 健康診断書

8. 書類提出先

〒106-8666 東京都港区六本木 7 丁目22番 1号  
東京大学物性研究所 総務課人事掛  
電話 03(3478)6811 内線 5022, 5004

9. 注意事項

先端領域研究部門（河野研究室）助手応募書類在中、又は意見書在中の旨を朱書し、郵送の場合は書留とすること。

10. 選考方法

東京大学物性研究所教授会で審査決定いたします。ただし、適任者のない場合は、決定を保留いたします。

平成11年3月1日

東京大学物性研究所長

安 岡 弘 志

## 東京大学物性研究所の助手公募の通知

下記により助手の公募をいたします。適任者の推薦、希望者の応募をお願いいたします。

### 1. 研究部門名等及び公募人員数

極限環境物性研究部門 長田研究室 助手1名

### 2. 研究内容

強磁場を主とした極限環境下で発現する新物性の実験的研究。パルス超強磁場を武器として、現在は半導体超構造や有機導体などの広い意味の低次元系を対象とした強磁場下伝導物性の研究を行っている。パルス磁場実験技法の開発や試料作製も並行して行う。研究対象や測定手段は必ずしも限定しない。新キャンパスでの強磁場グループの主要なスタッフとして、研究と教育に熱意を持って参加して頂ける方を希望する。

### 3. 応募資格

修士課程修了、又はこれと同等以上の能力をもつ人。

### 4. 任期

内規により5年を原則とする。

この内規は、大学の教員等の任期に関する法律（平成9年法律第82号）に基づくものではありません。

### 5. 公募締切

平成11年5月14日(金)必着

### 6. 就任時期

決定後なるべく早い時期を希望する。

### 7. 提出書類

#### (イ) 推薦の場合

- 推薦書（健康に関する所見を含む）
- 履歴書（略歴で良い）
- 業績論文リスト（必ずタイプし、特に重要な論文に○印をつけること）
- 主要論文の別刷

#### (ロ) 応募の場合

- 履歴書
- 業績論文リスト（必ずタイプし、特に重要な論文に○印をつけること）
- 主要論文の別刷

○所属の長又は指導教官等の本人についての意見書（宛先へ直送）

○健康診断書

8. 書類提出先

〒106-8666 東京都港区六本木7丁目22番1号

東京大学物性研究所 総務課人事掛

電話 03(3478)6811 内線 5022, 5004

9. 注意事項

極限環境物性研究部門（長田研究室）助手応募書類在中、又は意見書在中の旨を朱書し、郵送の場合は書留とすること。

10. 選考方法

東京大学物性研究所教授会で審査決定いたします。ただし、適任者のない場合は、決定を保留いたします。

平成11年3月1日

東京大学物性研究所長

安 岡 弘 志

## 人 事 異 動

### 研 究 部

(採用・転入)

所 属	職・氏名	発令日	備 考
物性理論研究部門	教授 福山秀敏	11.2.1	大学院理学系研究科教授から
新物質科学研究部門 (八木研究室)	助手 小野重明	11.3.1	

(転 出)

所 属	職・氏名	発令日	備 考
新物質科学研究部門	助教授 高木英典	11.2.1	大学院工学系研究科助教授へ

(併 任)

所 属	職・氏名	発令日	備 考
新物質科学研究部門	助教授 高木英典	11.2.1	本務:大学院工学系研究科助教授 任期:11.2.1~11.3.31

## Technical Report of ISSP 新刊リスト

### Ser. A

- No. 3447 Thermodynamics of the  $t - J$  Ladder: a Stable Finite Temperature Density Matrix Renormalization Group Calculation, by Beat Ammon, Matthias Troyer, T. Maurice Rice and Naokazu Shibata.
- No. 3448 Fully Frustrated Ising System on a 3D Simple Cubic Lattice; Revisited, by Lorenzo W. Bernardi, Koji Hukushima and Hajime Takayama.
- No. 3449 Self-Accommodation of Size-Effect Atomic Displacements in Antiferroelectric Order in Relaxor Lead Scandium Niobate, by Naohisa Takesue, Yasuhiko Fujii, Masaki Ichihara and Haydn Chen.
- No. 3450 Conductance of Carbon Nanotube with a Vacancy, by Masatsura Igami, Takashi Nakanishi and Tsuneya Ando.
- No. 3451 Exact Ground States in Spin Systems with Orbital Degeneracy, by Kazuhito Itoh.
- No. 3452 Spin Fluctuation Nearby Magnetically Unstable Point in  $Li_{1-x}Zn_xV_2O_4$ , by N. Fujiwara, H. Yasuoka and Y. Ueda.
- No. 3453 Behavior of Single-Wall Carbon Nanotubes in Magnetic Field, by Hiroshi Ajiki and Tsuneya Ando.

## 物性研だより第38巻目次（第1号～第6号）

### 第38巻第1号 1998年5月

柏新キャンパスにおける「物性研究所」の現状	安岡弘志	1
竣工なった極限環境実験棟と先端分光実験棟	三浦 登、渡部俊太郎	2
先端研から物性研へ	長田俊人	11
物性研究所談話会		13
物性研ニュース		
○ 人事異動		19
○ 平成10年度 物性研究所協議会委員名簿		22
○ 平成10年度 共同利用施設専門委員会委員名簿		23
○ 平成10年度 外来研究員等委員会委員名簿		24
○ 平成10年度 人事選考協議会委員名簿		24
○ 平成10年度 高輝度光源計画推進委員会委員名簿		25
○ 平成10年度 軌道放射物性研究施設運営委員会委員名簿		26
○ 平成10年度 中性子散乱研究施設運営委員会委員名簿		27
○ 平成10年度 中性子散乱実験審査委員会委員名簿		28
○ 平成10年度 物質設計評価施設運営委員会委員名簿		29
○ 平成10年度 スーパーコンピュータ共同利用委員会委員名簿		30
○ 平成10年度 スーパーコンピュータ共同利用課題審査委員会委員名簿		31
○ 平成10年度 物質合成・評価設備共同利用委員会委員名簿		32
○ 平成10年度 前期短期研究会一覧		33
○ 平成10年度 前期外来研究員一覧		34
○ 平成10年度 中性子回折装置共同利用採択課題一覧		57
○ 平成10年度 前期スーパーコンピュータ共同利用採択課題一覧		68
○ 平成10年度 後期共同利用の公募について		74
○ 第7回 I S S P国際シンポジウム「中性子散乱を利用した物性研究の最前線」開催のお知らせ		101
○ 物性研究所物性科学入門講座		102
○ 東京大学物性研究所における大学院修士及び博士課程進学ガイダンスのお知らせ		103
○ 平成9年度外部資金の受入れ状況について		104

○ テクニカル・レポート 新刊リスト	105
第43回物性若手夏の学校	107
編集後記	

## 第38巻第2号 1998年7月

物性研究所を離れて	澤 博	1
物性研究所短期研究会報告		
○ 「遷移金属化合物の磁性, 超伝導, 金属-絶縁体転移」	3	
世話人 藤森 淳, 鹿又 武, 後藤恒昭, 鈴木 直, 毛利信男, 志賀正幸		
「中性子散乱の応用研究」研究会報告	46	
物性研究所談話会	93	
物性研ニュース		
○ 東京大学物性研究所 助手公募	96	
○ 東京大学物性研究所 助手公募	98	
○ テクニカル・レポート 新刊リスト	100	
編集後記		

## 第38巻第3号 1998年9月

物性研四半世紀	竹内 伸	1
物性研を離れて	高橋博樹	7
短期研究会報告		
○ 「高分解能光電子分光が拓く物性研究」	9	
世話人 辛 埼, 藤森 淳, 菅 滋正, 小谷章雄, 高橋 隆, 小森文夫		
○ 「量子渦の物理の新展開」	52	
世話人 坪田 誠, 池田隆介, 大見哲巨, 奥田雄一, 木田重雄, 久保田実, 和田信雄		
物性研究所談話会	91	
物性研ニュース		
○ 東京大学物性研究所 客員分野教授・助教授公募	93	
○ 人事異動	95	
○ 1999年度日米科学協力事業「中性子散乱」研究計画の公募	96	

○ 第7回 I S S P国際シンポジウム	97
「中性子散乱を利用した物性研究の最前線」の開催について	.....
○ テクニカル・レポート 新刊リスト	101

編集後記

第38巻第4号 1998年11月

物性研を離れて	常次宏一	1
物性研究所談話会		3
物性研ニュース		
○ 人事異動		9
○ 平成10年度 後期短期研究会一覧		11
○ 平成10年度 後期外来研究員一覧		12
○ 平成10年度 後期スーパーコンピュータ共同利用採択課題一覧		32
○ 平成11年度 前期共同利用の公募について		34
○ 平成10年度外部資金の受入れ状況について		66
○ テクニカル・レポート 新刊リスト		67

編集後記

第38巻第5号 1999年1月

物性研を思う	柿崎明人	1
短期研究会報告		
○ 「アンダーソン局在と量子カオス及びその周辺」		3
世話人 安藤恒也, 大槻東巳, 川畑有郷, 河原林 透,		
中村勝弘, 福山秀敏		
第1回物性専門委員会（第17期）議事録		52
第2回物性専門委員会（第17期）議事録		55
第3回物性専門委員会（第17期）議事録		58
物性研究所談話会		61
物性研ニュース		
○ 東京大学物性研究所 助教授又は教授公募		62
○ 東京大学物性研究所 助手公募		64
○ 退官記念講演会		66
○ 人事異動		67

○ 第7回 I S S P国際シンポジウム

「中性子散乱を利用した物性研究の最前線」報告

..... 藤井保彦, 松下裕秀 ..... 68

○ テクニカル・レポート 新刊リスト ..... 71

編集後記

第38巻第6号 1999年3月

物性研究所を離任するにあたって ..... 安岡弘志 ..... 1

物性研に着任して ..... 廣井善二 ..... 11

物性研究所短期研究会報告

○ 「表面反応ダイナミクス」 ..... 13

世話人 楠 黙, 松本吉泰, 川合真紀, 松島龍夫, 山本恵彦,  
西嶋光昭, 常行真司, 吉信 淳

○ 「表面新物質・表面ナノ構造・化合物表面の物理・化学・応用物理

－自然な, あるいは人工的な表面特殊構造とその物性－」 ..... 49

世話人 栄原 浩, 小森文夫, 大島忠平, 橋詰富博, 尾嶋正治,  
長谷川修司, 萩野俊郎

物性研究所談話会 ..... 81

物性研ニュース

○ 東京大学物性研究所 助手公募 ..... 84

○ 東京大学物性研究所 助手公募 ..... 86

○ 東京大学物性研究所 助手公募 ..... 88

○ 東京大学物性研究所 助手公募 ..... 90

○ 東京大学物性研究所 助手公募 ..... 92

○ 人事異動 ..... 94

○ テクニカル・レポート 新刊リスト ..... 95

○ 物性研だより 第38巻目録（第1号～第6号） ..... 96

編集後記

## 編 集 後 記

物性研だよりの3月号をお届けいたします。

この2月4日の「柏移転出発式」をもって、柏キャンパスへの物性研の引越しがいよいよ本格的に開始されました。平成元年の物性研究所将来計画委員会の発足から数えると10年越しになる、第三世代の物性研究所へ向けた改組、移転の大プロジェクトの一つの節目になるもので、その後も連日のように引越しのトラックが六本木キャンパスを出入りしています。この大プロジェクトを先頭に立って推進されてきた安岡所長に、退官間際のお忙しい中、これまでの経緯について、所感を織り混ぜて執筆いただきました。

また、今月号には、昨年12月に物質設計評価施設に着任された廣井所員の着任の弁が掲載されています。

なお、次号の原稿締切りは4月9日です。

所属又は住所変更の場合等は事務部共同利用掛までご連絡願います。

高 山 一

