

先端追跡

[R-137] 光電子ピークにおける非双極子遷移過程の観測

光電子放出過程は、通常双極子遷移過程として取り扱われる。しかし、さらに高次の過程（四重極子遷移など）による寄与ももちろん存在する。例えば、本来ほとんど等方向的に扱えるはずであるs軌道の光電子放出過程においても、わずかながらも存在するこの非双極子遷移過程の影響により、スペクトルがわずかながら非対称性を示すようになる。この様なスペクトルの非対称性に関する本質的な議論は、光電子スペクトルによる実材料解析における精度・正確度の確保の上での重要性が指摘されて久しい。理論的な検討例が数多いのに対し、具体的な実験による検証がKrässigらアルゴンヌのグループによってようやく最近始められた¹⁾。

光電子励起の微分断面積のうち、非双極子遷移の寄与は二つのパラメータで扱えることが理論から示される²⁾。このうちの一つは、s軌道について0となる。Krässigらは、Ar1sおよびKr2sについて、それぞれのガスジェットに対し放射光を励起光に用いて光電子の検出角度分布を精密に測定することで、もう一つのパラメータの励起エネルギー依存性を測定した。結果は理論と良く一致していた。

この問題は実用上の重要な問題（特に定量精度）に大きく影響するため、地道な実験の積み重ねの要求されるものであり、今後の継続と展開が注目される。

文 献

- 1) B. Krässig, M. Jung, D.S. Gemmell, E.P. Kanter, T. LeBrun, S.H. Southworth and L. Young: Phys. Rev. Lett. **75**, 4736 (1995).
- 2) J.W. Cooper: Phys. Rev. A **42**, 6942 (1990); A **45**, 3362 (1990); A **47**, 1841 (1993).

(無機材研 福島 整)

[R-138] アルカリ金属吸着面からの負イオン放出

アルカリ金属の表面が電気的に陰性な分子と反応した場合、負の荷電粒子が表面から飛び出す事は古くから知られている。最近、金属表面上に作成したアルカリ金属層を用いて、表面からの電子(エキソ電子)や負イオンの放出の機構を解明しようとする研究が進展をみせている。

アルカリ金属吸着面からの様々な負イオン放出の中で、酸素分子との反応に伴う O^- イオンの放出過程は特に興味深い。酸素原子の電子親和力(1.46 eV)は一般にアルカリ金属吸着面の仕事関数より小さく、 O^- イオンが放出されるためには何らかの非断熱的の表面反応過程が必要となるからである。

アルカリ金属吸着面の酸化に伴う荷電粒子の放出は、特にCs/Ru(0001)吸着系を用いて系統的に研究されている¹⁻³⁾。それによると、エキソ電子の放出量は10 MLまではCsの吸着量の増大に伴い増加する¹⁾のに対し、 O^- イオンの放出量はCsの吸着量が0.2-0.4 MLの領域に著しい極大を持つ²⁾。実験的に、この領域は仕事関数が小さく、かつ吸着Csが非金属的である領域に一致することが示されている³⁾。吸着Csの電子状態が金属になると O^- の放出は著しく抑制されるが、これは次のような電荷移動モデルで説明することができる。表面近傍では、酸素のaffinity levelはイメージとの相互作用によりエネルギーが下がり、フェルミレベル(E_F)より下に形成される。 O^- が表面から遠ざかるにつれてレベルは上昇し、ある距離でE_Fをよぎる。一方、表面から離れるにつれて酸素と表面間の軌道相互作用は減少し、電子の遷移確率は減少する。よって、レベルがE_Fをよぎってからごく短時間の間に中和がおり、この効率が O^- の放出量を決める。よってE_F近傍の状態密度が中和の効率を支配し、E_F近傍の状態密度が大きい場合、即ち表面が金属的な場合 O^- の放出が抑制されるわけである。

O^- 放出はその効率が表面における原子-基盤間の電荷移動の機構と密接に関連していると考えられ、学術的に極めて興味深い。今後の実験、理論両面からの研究の発展がおおいに期待される。

文 献

- 1) R. Grobecker, H. Shi, H. Bludau, T. Hertel, T. Greber, A. Böttcher, K. Jacobi and G. Ertl: Phys. Rev. Lett. **72**, 578 (1994).
- 2) T. Greber, R. Grobecker, A. Morgante, A. Böttcher and G. Ertl: Phys. Rev. Lett. **70**, 1331 (1993).
- 3) A. Böttcher, A. Morgante and G. Ertl: Surf. Sci. **359**, L461 (1996).

(東工大 枝元一之)

[R-139] エアロゾル法による GaAs ナノ結晶の形成

電子を三次元的な微小空間内に閉じ込める量子ドット構造を形成するために、様々な方法が試みられている。特に、自己形成による量子ドットの作製手法は、リソグラフィを用いずに量子効果が十分出現する小さいドット(数~数十 nm 径)を作製することができるため、現在盛んに研究されている。しかし、自己形成されたドットのサイズには、必ず統計的な揺らぎが存在するため、これを如何に抑えるかが重要な課題となっている。

ナノスケールの微粒子を自己形成する手法の一つとして、気相中に原料を噴霧状にして放出する方法がある。このエアロゾル法による半導体量子ドットの作製法としては、エアロゾル化された Ag 微粒子を基板に付着させてそれをエッチングマスクとして 25 nm 径の InP の円筒型構造を形成する手法¹⁾や、GaAs のナノ結晶を直接自己形成的に成長させる手法^{2, 3)}などが報告されている。特に、Samuelson らは、後者における Ga 微粒子の自己形成過程において DMA (Differential Mobility Analyzer) を用いて特定のサイズの微粒子を選んだ後に、GaAs を結晶化させることに成功した³⁾。その手順は、① III 族材料である Ga の 1100 °C 程度の高温でのエアロゾル化(この時のエアロゾルには、大きな統計的サイズ揺らぎはあるものの、20 nm 径以下のものが多く含まれている)、② DMA を用いた特定サイズの Ga エアロゾルの選択によるサイズ揺らぎの低減、③ アルシン (AsH₃) 供給による気相中での GaAs ナノ結晶の形成、となっている。このようにして形成された GaAs ナノ結晶の粒子径は 10 数 nm で、かつ、そのばらつきは ±20% 以下であった。また、TEM による観察によって、形成された GaAs の結晶性は良好であることが確かめられている。

このようなエアロゾルを用いた半導体ナノ結晶の形成手法は、まだ実験報告例は多くないが、自己形成ドットの統計的サイズ揺らぎを低減させる手法の一つとして、今後の進展に注目したい。

文 献

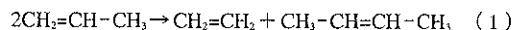
- 1) K. Deppert, I. Maximov, L. Samuelson, H.-C. Hansson and A. Weidensohler: *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3293 (1994).
- 2) O.V. Salata, P.J. Dobson, P.J. Hull and J.L. Hutchison: *Appl. Phys. Lett.* **65**, 189 (1994).
- 3) K. Deppert and L. Samuelson: *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1409 (1996).

(東大先端研 高橋 琢二)

[R-140] シリカ表面の光触媒作用

アモルファスな構造を持つシリカ(ゲル)の表面は、水酸基による弱い酸性質を示すのみで、触媒としてはほとんど利用されていない。むしろ、シリカの高表面積を利用して触媒担体としてしばしば用いられてきた。しかし、最近 Yoshida らは、シリカが UV 照射下で、プロピレンのメタセシス反応^{1) 2)}や、酸素存在下でのエポキシ化反応³⁾に対して高活性を示すことを初めて見出した。彼らの発見は、触媒化学的に重要なだけでなく、種々の機能性材料として利用されているシリカ表面の化学としても大きな意味を持つ。その骨子を紹介する。

プロピレンのメタセシス反応 (1) は、従来、Mo, W, Re 等の限られた遷移金属触媒でしか進行しないと信じられてきた。



しかし、1073 K でシリカを加熱排気前処理後、UV 照射下でプロピレンの反応を行うと、反応 (1) が速やかに進行した¹⁾。照射を中止すると反応も停止し、再照射により再び進行することから、光触媒反応である。水の吸着により反応は阻害され、1073 K での前処理により再び活性は発現した。以上より、シリカ表面が光触媒反応に関与しており、表面水酸基の除去により生じた(特殊な)表面構造が活性サイトを形成すると予想されている。メソポーラス物質である FSM-16 では、873 K の前処理でも活性が発現することが見出されている²⁾。酸素存在下では、反応 (1) は進行しないが、興味深いことにプロピレンオキシド生成を含む光酸化反応が進行した。シリカに 1% の Mg を高分散担持するとプロピレンオキシドへの選択性は、50% にも達した³⁾。

いずれの反応に対してもシリカ表面の活性サイトの微細構造および反応機構は明らかにされていないが、今後の研究の発展が期待される。

文 献

- 1) H. Yoshida, T. Tanaka, S. Matsuo, T. Funabiki and S. Yoshida: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 761 (1995).
- 2) H. Yoshida, K. Kimura, Y. Inaki and T. Hattori: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, in press.
- 3) H. Yoshida, T. Tanaka, M. Yamamoto, T. Funabiki and S. Yoshida: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2125 (1996)

(阪大基礎工 岡本康昭)