

1998-70

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

Study on Phonons in Lanthanum Hexaboride Surfaces and Monolayer *h*-BN Films

六硼化ランタン表面及び単原子層*h*-BN膜のフォノンに関する研究

申請者

六田 英治

EIJI ROKUTA

物理学及応用物理学専攻
物性物理学部門 表面物性研究

1998 年 12 月
(西暦)

本研究では、高分解能電子エネルギー損失分光法（以下、HREELSと記述）を使用し表面フォノンを探査、六硼化ランタン表面及び単原子層窒化硼素膜の物性を明らかにした。

HREELSは、入射電子と振動子が強く相互作用するため、表面の原子振動に極めて敏感な測定法である。ここ十年来の努力により、最近では1meV台の分解能が実現し、多くの研究グループがHREELSを使って、固体表面の吸着等の研究を行っている。本研究でも、その利点を十分に活用し、六硼化ランタン表面への酸素の吸着過程を明らかにした。

HREELSのもう一つの利点は、赤外・ラマン分光法とは異なり、表面フォノンのエネルギー分散が計測できる点である。しかし、HREELSによるエネルギー分散の研究は、現在、世界でも数グループに限られている。この状況は、信号強度が弱いという実験自体の難しさのほか、計測データの理論解析ができる態勢が十分に整っていないことに起因する。本研究では、HREELSによる表面フォノンのエネルギー分散を計測し、動力学計算に基き解析することで、前記硼化物の表面物性を明らかにした。

HREELSによる表面フォノンの研究の多くは、従来、単体金属に限られ、化合物表面の研究は現状では数少ない。以下の3つの理由から、本研究では硼化物表面を研究対象に選んだ。

(1) 特異な物質群を形成する硼化物は、その研究蓄積が少なく、未開拓の研究対象である。

(2) HREELSは、高エネルギーのフォノンを探査できる唯一の手法である。ヘリウム散乱法または中性子散乱法では、測定できるエネルギーに上限があり、硼化物が一般に持つ高い振動エネルギーのフォノンの検出は不可能である。

(3) 硼素原子同位体の存在により、硼化物は中性子を吸収するため、中性子散乱分光スペクトルの信号強度は著しく弱い。従って、中性子散乱法による硼化物のフォノン計測は極めて少ない。

本論文前半は、六硼化ランタン(LaB_6)表面の研究結果を述べる。 LaB_6 は硼素原子間の共有結合により、3次元的に強固なB骨格格子を形成する高融点物質である。加えて、 LaB_6 は低い仕事関数(2.2-3.5eV)を示し、高輝度電子線源として利用されている。実用上の要請から、固体内部・表面とも研究蓄積は豊富であるが、固体表面に関しては未解決な点もいくつか残されている。一つは、 LaB_6 表面の酸素吸着に対する問題である。電子線源の寿命を著しく縮める酸素との反応を調べた研究は多いが、統一された吸着モデルは得られていない。もう一つは、表面のB原子骨格格子の構造である。その表面構造は表面エネルギーや蒸発速度を決定する重要な要素であるにもかかわらず、現在まで明らかにされていない。本研究では LaB_6 表面の酸素吸着過程とB原子骨格格子構造を研究した。

後半では、六方晶窒化硼素($h\text{-BN}$)単原子層膜に関連する研究を述べる。 $h\text{-BN}$ 結

晶は、グラファイトと同様に、 sp^2 結合を有する積層構造をもつ。電氣的性質はグラファイトが半金属であるのに対し、 $h\text{-BN}$ は絶縁体である。炭素系物質の研究は、グラファイトはもとより、フラーレン、ナノチューブ等の新物質等についても、数多く行われているが、 $h\text{-BN}$ の研究は少ない。本研究では金属表面に単原子層成長した $h\text{-BN}$ 膜のフォノン計測を行った。

本論文は、本文9章から構成される。

第1章は本研究に関する背景と概要を述べると共に、本論文の構成を示す。

第2章では測定に使用した実験装置と解析に用いた動力学計算の概要を示す。

第3章では LaB_6 (100)、(110)、(111)表面、そして、六硼化プラセオジウム PrB_6 (100)表面を用いた酸素吸着の結果を示す。従来の研究には、幾つかの酸素吸着モデルがあり、混乱していた。本研究では、上記の3つの LaB_6 表面を比較することで、酸素の吸着過程は表面構造に大きく依存することを明らかにした。(111)面の吸着過程では、従来提唱されてきた単純な吸着モデルと大きく異なり、吸着量が増加するにつれ、硼素原子の作る八面体(B_6)が破壊されていくことを明らかにした。

酸素吸着の新たな知見に加え、 LaB_6 表面の伝導電子分布の違いを示すスペクトルを初めて検出した。つまり、最外表面が金属La原子で終端する(100)面では、La原子の振動モードの信号をわずかに観測したのに対し、表面がB原子で終端する(111)面では、La原子の振動モードの強い信号に加え、 B_6 の格子振動の信号も観測した。そして、非極性表面となる(110)面では、両者の中間の信号強度を観測した。この信号強度の大きな差は、動的な双極子場を遮蔽する伝導電子分布の違いを反映している。スペクトルの明らかな違いに基き、この系の仕事関数が面方位に大きく依存して変化するメカニズムの解明を試みた。

第4章では、フォノン計測により、 LaB_6 (111)面上のB骨格格子の歪みを明らかにする。計測した最も高い振動エネルギーは固体内部の最高値より約5meV高い。レーリーの定理によると、この事実は表面近傍の一部の硼素間結合が固体内部より強くなっていることを示す。次に、力の定数モデルにより、定量的な解析を行った。実験データを再現した力の定数モデルは、表面 B_6 内の結合距離が広がる一方、 B_6-B_6 間結合距離が約0.07Å縮小していることを示した。この表面B骨格格子の歪みの傾向は、(100)面で行われた研究結果と一致しているが、 B_6-B_6 間結合距離縮小の大きさは(111)面の方が約0.03Å大きかった。その違いを、両面の表面構造と六硼化金属内のB骨格格子の性質により説明した。

第5章では、Ni、Pd、及びPt(111)表面上の $h\text{-BN}$ 単原子層膜のフォノン物性について述べる。Ni及びPd(111)面上の $h\text{-BN}$ 膜のフォノン分散曲線を実験的に求めた。このデータは、これまで理論計算以外、存在しなかった $h\text{-BN}$ のフォノンエネルギー分散に関する初めてのデータである。測定データは、Pd、Pt上の $h\text{-BN}$ 膜のフォノンは $h\text{-BN}$ 結晶のフォノンに近いことを示す一方、Ni上の $h\text{-BN}$ 膜のフォノン

は結晶内とは著しく異なることを示す。基板Ni上では、基板と薄膜の強い相互作用により、*h*-BN膜面に対し垂直に変位する光学フォノンのエネルギーは固体内部の値より約10meV低い。

Ni(111)面上の*h*-BN膜で測定した分散曲線より、次の2つの特徴を見出した。一つは、 Γ 点の面内横光学フォノンと縦光学フォノンの縮退である。これは、*d*電子と π 電子の軌道混成より生じた伝導電子が、薄膜面内の縦光学フォノンに伴う巨視的な電場を遮蔽することを意味する。もう一つは、分散曲線の交差点に観測されるエネルギーギャップである。これは*h*-BN膜のランプリング構造を示す。

第6章では、実験的に求めた*h*-BN膜のフォノン分散曲線を格子動力学により解析した。本章では、出発点として、単純な力の定数モデルでの解析を試みた。しかし、力の定数モデルでは実験分散曲線を再現しないことを明らかにした。この点は、力の定数モデルが有効であったグラファイトとは大きく異なる。次に、シェルモデルを用いて実験曲線を再現し、その動力学パラメータを決めた。

第7章でNi(755)面上の*h*-BNとグラファイト薄膜の研究について述べる。幅約1.3 nmの(111)テラス面が階段状に並ぶ清浄(755)面を基板に使い、リボン状の薄膜成長を試みた。しかし、*h*-BN膜、グラファイト膜のいずれの場合も、1原子層の薄膜成長により、階段状表面は、広い(111)微視面と高指数微視面が配列した表面(ファセット面)に変化した。この2種類の微視面上の単原子層薄膜のフォノンを調べた結果、以下の知見を得た。

- (1) *h*-BN膜と基板との結合は、微視面に依存し大きく異なる。
- (2) グラファイトの場合には、微視面に依存せず、 π 電子と基板の*d*電子の軌道混成が起こる。

第8章では、大気中の汚染物質によって変化する*h*-BN膜のフォノンの変化を明らかにした。一般に、*h*-BNは化学的に不活性であるが、大気に曝した*h*-BN/Ni、Pt(111)は、空気中に浮遊している油等で汚染されることをSTMで示し、HREELS、オージェ電子分光法を使用して、この様子を調べた。その結果、汚染により、*h*-BNと基板間の混成軌道が消失することを明らかにした。

第9章には本研究の総括とこれからの課題・可能性を提示する。