

内 22-2

早稲田大学大学院理工学研究科

# 博士論文審査報告書

## 論 文 題 目

表面超薄膜の走査型トンネル顕微鏡による研究

Ultra thin films on surfaces studied by scanning tunneling microscopy

申 請 者

川崎 豊誠

Toyosei Kawasaki

物理学及応用物理学専攻 表面物性研究

2002 年 6 月

ダイヤモンド（金剛石）やグラファイト（石墨）は、古くから我々になじみの鉱物であり、また同じ炭素からなる木炭はエネルギー源（熱源）として、また活性炭も空気は水の浄化剤として長い間利用されてきた。またカーボンファイバーは航空機・自動車から、釣竿やゴルフ用品に至るまで、現在社会で広く使用されている。最近、ナノスケールの構造を精密に制御した新炭素系材料（フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン）が創製され、その特異な物性が解明されつつある。

他方、窒化ホウ素（BN）材料も炭素材料と同形の原子構造や機械的強度をもち、かつ化学的反応性が炭素材料とは著しく異なるため、炭素材料と相補的な材料として広く使用されている。例えば、硬い立方晶 BN は、炭素材料の使えない鉄系超硬合金用の超硬バイトとして使用されており、耐酸化性のある六方晶 *h*-BN は旋盤加工可能な耐熱材料、ルツボ、固体潤滑剤等に使用されている。また、最近では、六方晶 BN (*h*-BN) ナノチューブ等の新ナノ材料も創製されている。

これらの研究を背景に、BCN 系材料の物性も活発に研究され、興味ある性質が理論的に予言されている。しかし、BCN 系の単結晶育成は、いまだにうまくいっていないのが現状である。そのなかで、唯一の例外は単原子層膜である。すなわち、グラファイト単原子層（グラフェンと呼ぶ）と、*h*-BN の単原子層を交互にエピタキシャルに積み上げた良質な単結晶膜が作られ、その物性の解明が始まりつつある。本研究では、この新物質系に、原子スケールの空間分解能をもつ測定手段である走査型トンネル顕微鏡（STM）と走査型トンネル分光法（STS）を初めて適用し、従来、電子分光や電子回折によって議論されてきた構造や電子状態の変化をより微視的な点から解明することを目的としている。本論文の主な内容はその研究成果である。さらに、本論文は実験装置の立ち上げ段階で行った実験成果についても触れ、Si(111)-7x7 構造表面へのベンゼン分子の吸着・脱離過程や、銅原子との反応によってできる極薄膜の原子構造についても報告している。

以下に本論文の内容と評価について述べる。

まず第 1 章で、グラフェン膜及び、*h*-BN 薄膜に関わる従来の研究成果を述べ、本研究の背景についてまとめている。第 2 章では、本研究で用いた実験手法である走査型トンネル顕微鏡、低速電子線回折、オージェ電子分光法の原理、構成および性能について述べるとともに、これらのデータの取得方法やデータ解析について説明している。また、本研究遂行のために独自に自作した装置の回路及び測定プログラムについて、紹介している。

第 3 章は、この論文の主内容となるエピタキシャル単結晶膜の成長方法、また、製作した膜の評価結果について、その特徴を述べ、従来報告された膜とほ

ば同一の良質な膜が成長していることを報告している。

特に、この章で、1つの新たな知見について触れている。Ni(111)面上の単原子層  $h$ -BN では TO と LO フォノンが  $\Gamma$  点で縮退していることがフォノン分光によってすでに知られていた。これは LO フォノンによって励起される巨視的分極場が、 $h$ -BN 膜では完全に遮蔽されていることを意味し、 $h$ -BN 膜自身が金属的な性質を帯びていることを示唆している。本研究で著者は、トンネル現象によって直接、ゼロギャップの金属であることを確認した。この成果は理論計算を含めて議論されてきた問題に結論を与えることととり、その意義は大きい。

第4章は本論文の中心をなす部分である。作成した良質のグラフェン/ $h$ -BN ヘテロエピタキシャル膜の特性を STM と STS によって調べ、従来のモデルを支持する原子構造と電子状態を明確に示すと同時に、さらに新たに発見した現象について述べている。

Ni(111) 表面上に成長した  $1 \times 1$  構造の  $h$ -BN 単原子膜は、その上にグラフェン膜がのると不整合な構造をとることが、フォノンの振動数の変化から間接的に示唆されてきた。著者は、STM 観察から下地と  $h$ -BN 膜だけでなく、さらに、 $h$ -BN 膜とグラフェン膜間の格子も不整合であることを見出している。このことは、格子定数のミスマッチが 0.4% から 1% と小さいために、従来の研究手法では、まったく分からなかった情報である。

さらに 著者はトンネル分光により、直接、これらの膜のエネルギーギャップを測定し、グラファイトの覆っていない Ni(111) 面上の  $h$ -BN 膜はゼロギャップの金属であるが、グラファイトで覆うことで、0.5 eV のギャップが開くことを初めて明らかにした。この結果も、低速電子回折、角度分解紫外線光電子分光、高分解能電子エネルギー損失分光の研究で定性的に示唆されていたことであるが、実際にトンネル現象で確認した点また、ギャップの大きさを実際に決定した点で、理論を含めた今後の BCN 系材料の開発研究にとって、重要な情報を与えたことになる。

第5章と6章は、STM 装置の組み立て過程で行った研究成果について述べている。まず、第5章は、Si(111)- $7 \times 7$  構造表面へのベンゼン分子の吸着脱離過程における被覆率の時間変化を詳細に測定した結果について述べている。原子スケールの空間分解能で調べた結果、著者はベンゼン分子が、Si(111)- $7 \times 7$  構造のハーフユニット上にあるアダトムとレストアトム間に架橋をするように、その2重結合の1つを、切って吸着することを突き止めた。結晶成長や表面反応の研究において、STM の有効性を明確に示した本論文の意義は大きい。

第6章は、Cu/Si(111) " $5 \times 5$ " 相の原子構造と成長について調べた結果について述べている。この表面薄膜層は構造が複雑であり、従来の研究で矛盾したモデルが提案されていた。著者は、LEED と STM 像の詳細な比較によって、より

信頼できる構造モデルを提案した。ここでも、従来の研究手法と STM の組み合わせがより詳細な議論のためには極めて有効であることを示した。最後の第 7 章では、本研究を総括している。

以上のように、申請者は、走査型トンネル顕微鏡、およびトンネル分光装置を立ち上げ、それを新物質の BCN 超薄膜に適用して、*h*-BN/グラフェン単原子層膜のヘテロエピタキシャル超薄膜の特異な物性の一端を解明した。また、グラフェン単原子層/*h*-BN 単原子層/Ni (111)が金属/半導体/金属 (M/S/M) 特性をもつことを示し、トンネル特性から、そのエネルギー・ギャップ (0.5eV) を初めて測定した。また Si(111)表面上のベンゼン分子の吸着・脱離過程の観測より、STM が吸着・脱離過程においても、有力な情報を与えることも指摘している。これらの研究結果は、新材料の開発分野やナノ計測技術分野の進展に貢献するところ大である。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。

2002年5月

審査員

(主査)	早稲田大学教授	工学博士 (東北大学)	大島 忠平
	早稲田大学名誉教授		市ノ川竹男
	早稲田大学教授	理学博士 (東京大学)	近 桂一郎
	早稲田大学教授	工学博士 (東京大学)	栗原 進