



# グラフェンナノ構造体のフォノンに関する研究

Study on Phonons of Graphene Nanostructures

2004 年 10 月

早稲田大学大学院理工学研究科

物理学及応用物理学専攻 表面物性研究

田中 崇之



# 目次

---

## 第 1 章 序論

### 1.1 はじめに

### 1.2 本研究の背景

#### 1.2.1 グラフェンナノ構造体の研究の現状

#### 1.2.2 エッジ局在電子状態の研究

#### 1.2.3 エッジフォノンの理論研究

### 1.3 本研究の成果と意義

### 1.4 関連研究の概要

### 1.5 本論文の構成

## 第 2 章 実験装置・方法

### 2.1 真空チェンバー

### 2.2 オージェ電子分光法 (AES)

### 2.3 低速電子線回折 (LEED)

### 2.4 高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS)

#### 2.4.1 装置

#### 2.4.2 測定原理

## 第 3 章 グラフェンナノリボンとエッジフォノン

### 3.1 研究の背景

#### 3.1.1 はじめに

#### 3.1.2 グラフェンナノリボンの試作とその結果

#### 3.1.3 ナノリボンの 1 次元並進対称性とブリルアンゾーン

#### 3.1.4 ナノリボンのサイズ効果とエッジ局在状態の理論

- 3.1.5 エッジ局在状態の検証実験の現状
- 3.2 グラフェンナノリボンの作製条件と作製結果
- 3.3 グラフェンナノリボンのフォノン分散関係の計測
  - 3.3.1 ナノリボンのHREELSスペクトル(鏡面反射条件)
  - 3.3.2 ナノリボンのHREELSスペクトル(非鏡面反射条件)
- 3.4 グラフェンナノリボンのフォノン構造の解析
  - 3.4.1 理論的な背景
  - 3.4.2 改良型の力定数モデル
- 3.5 まとめ

## 第4章 ナノグラフェンのフォノン

- 4.1 研究の背景
  - 4.1.1 はじめに
  - 4.1.2 ナノグラフェンのトポロジカルな終端形状指定法
- 4.2 ナノグラフェンの作製
- 4.3 ナノグラフェンのフォノン構造の計測
- 4.4 ナノグラフェンのフォノン構造の解析
- 4.5 まとめ

## 第5章 グラフェン・*h*-BNヘテロエピタキシャル多層膜

- 5.1 研究の背景
  - 5.1.1 はじめに
  - 5.1.2 従来のHREELSの解析手法について
- 5.2 グラフェン/*h*-BN/Ni(111)
  - 5.2.1 グラフェン/*h*-BN/Ni(111)膜の作製と評価
  - 5.2.2 グラフェン/*h*-BN/Ni(111)膜の振動スペクトル

## 5.3 *h*-BN / グラフェン / Ni(111)

### 5.3.1 *h*-BN / グラフェン / Ni(111) 膜の作製と評価

### 5.3.2 *h*-BN / グラフェン / Ni(111) 膜の振動スペクトル

### 5.3.3 *h*-BN / グラフェン / Ni(111) 膜の H R E E L S スペクトルの

解析

## 5.4 まとめ

## 第 6 章 *h*-BN 膜 基板間の界面への金属原子の挿入

### 6.1 はじめに

### 6.2 *h*-BN/Fe/Ni(111) の作製と評価

### 6.3 *h*-BN / Fe/Ni(111) の HREELS スペクトル

### 6.4 *h*-BN / Fe/Ni(111) の NRISM スペクトル

### 6.5 まとめ

## 第 7 章 総論

### 7.1 本論文で得られた知見

### 7.2 本論文の総括と今後の課題や展望

謝辞

付章

参考文献

研究業績

# 第 1 章 序論

---

## 第 1 章の概要

近年，フラーレンやカーボンナノチューブ等で代表される炭素ナノ構造体の特異な物性の発現が確認されつつある．炭素ナノ構造体は多種多様な構造異性体を持ち，巨視的な大きさを持つ固体では考えられなかった多彩な物性発現を利用した材料開発の可能性を秘めている．本章では炭素ナノ構造体の研究の現状を概観し，本論文の主要なテーマであるグラフェンの端に局在する固有状態「エッジ局在状態」に関する研究の背景を記述する．

---

## 本章の構成

- 1.1 はじめに
  - 1.2 本研究の背景
    - 1.2.1 グラフェンナノ構造体の研究の現状
    - 1.2.2 エッジ局在電子状態の研究
    - 1.2.3 エッジフォノンの理論研究
  - 1.3 本研究の成果と意義
  - 1.4 関連研究の概要
  - 1.5 本論文の構成
-

# 第 1 章 序論

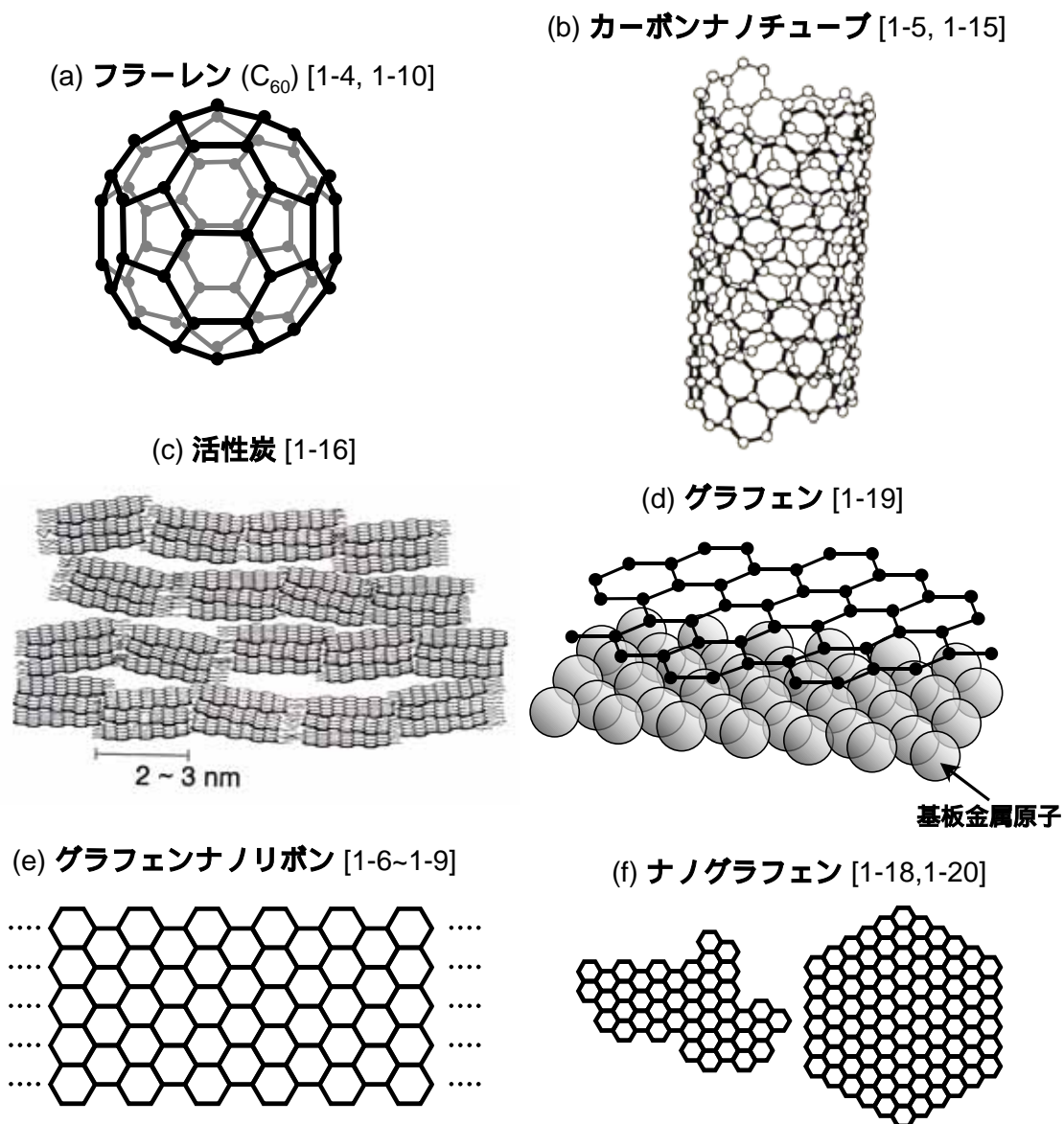
---

## 1.1 はじめに

近年，ナノスケールの構造体の原子構造や物性に関心が集まっている．ナノスケールの構造体（以下，ナノ構造体と呼ぶ）に関しては，サイズ縮小によって量子化させたエネルギー準位の制御[1-1～1-9]，量子細線などにみられる低次元輸送現象[1-3,1-5,1-9,1-15]，表面終端効果の顕著化[1-6～1-9]などおおよそ巨視的な大きさの結晶では想像すらできない多彩な物性発現の基礎研究やその応用に向けた材料開発が展開されている．例えばシリコンを2-3nmの一樣サイズに微粒子化し，結晶では本来1.1eV（遠赤外領域に相当する）のバンドギャップしか持たないシリコンで3原色発光を実現することに成功している[1-1]．この他にも，カーボンナノチューブ（CNT），フラーレンなどの炭素系材料[1-4～1-9]やチタニアなどの微粒子粉体材料[1-2]の例をひくまでもなくナノ構造体の拓く可能性は大きい．

炭素原子から構成されるナノ構造体（以下，炭素ナノ構造体と呼ぶ）にはとりわけ関心が寄せられている．フラーレン，CNTは代表的な炭素ナノ構造体であるが，その他にも活性炭や単原子層グラファイト（グラフェン），本研究で扱うグラフェンナノリボン（本論文ではナノリボンと呼ぶ）と島状のナノグラフェンなど多彩な物質群がラインナップされている（図1.1）．





**図1.1 炭素ナノ構造体の多様性**

炭素ナノ構造体の原子構造(a)-(f)は、その種類が豊富である。炭素ナノ構造体の微視的構造はグラフェンと類似するものが多く、概ね  $sp^2$  混成軌道によりネットワーク形成されている。形成される全体の構造はグラフェンの構造と大きく異なる。他のナノ構造体と同様に、サイズ効果、低次元輸送現象、終端効果など多彩な物性発現が近年確認されつつある。

炭素ナノ構造体のプロトタイプというべきバルク結晶には2種類が存在する。一つはグラファイトであり、もう一つはダイヤモンドである(図1.2)。グラファイトは蜂の巣構造の炭素単原子層がABAB...の積層様式に従い結晶化する層状物質である。蜂の巣構造の単原子層はバルクグラファイトと区別して、グラフェンと呼ばれる。上述した炭素

ナノ構造体はこのグラフェンから派生した物質と捉えることができる。

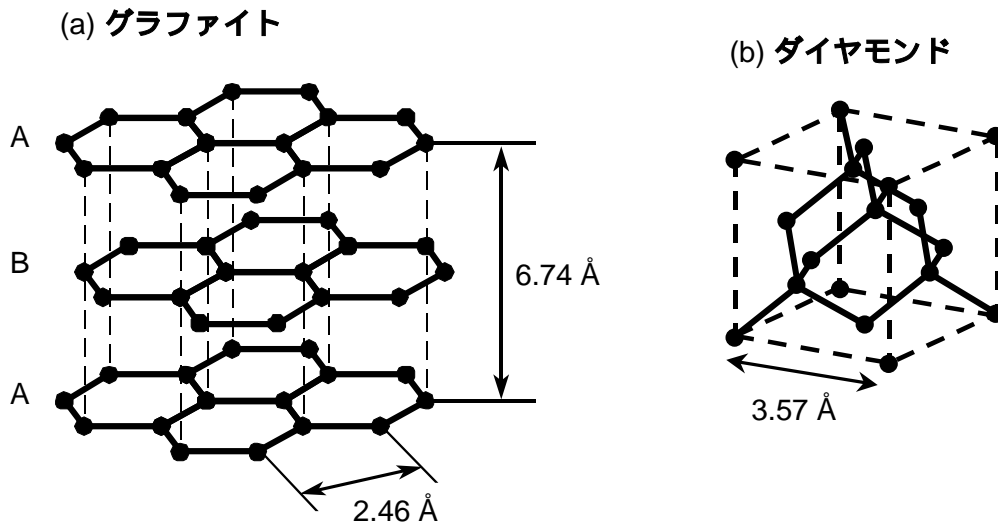


図1.2 炭素のバルク結晶とそのネットワーク形成

炭素ナノ構造体のプロトタイプというべきバルク結晶には2種類が存在する。一つはグラファイトであり、もう一つはダイヤモンドである。

グラファイトは、蜂の巣構造のグラフェンがABAB...積層様式で結晶化した層状物質である。グラフェンは $sp^2$ 混成軌道によりネットワーク形成され、その電気伝導性はグラフェンと接合する原子層の影響を強く受ける。他の原子層と接しない理想的なグラフェンの電子構造は、結合状態(バンド)と反結合状態( $\pi^*$ バンド)がフェルミ準位で接する電子構造を持つ。グラフェンはバンドギャップを持たない点では金属に似ているが、他方でフェルミ準位の状態密度がゼロであるため定義上は半導体に属し、ゼロギャップ半導体と呼ばれる。グラフェンが他の原子層と接合するとフェルミ準位近傍の電子状態が摂動を受けて、電気伝導度は大きく変化する。例えばグラフェン同士が積層するグラファイトでは、グラフェン間の電子軌道間の混成によりフェルミ準位に小さな状態密度を有し、少数の伝導電子が電荷輸送を担う半金属となっている。

グラフェンの電子構造は、炭素ナノ構造体の電荷輸送などの物性を考える上でも大変重要である。炭素ナノ構造体において報告もしくは期待されている、他の物質では見られない特異な物性発現、例えばCNTのスピニコヒーレントバルブ、ナノリボンのエッジ局在電子状態などは、グラフェンの電子構造と密接な関連がある[1-5, 1-6]。

一方、ダイヤモンドは $sp^3$ 混成軌道によりネットワーク形成され、5.3 eVのバンドギャップを持つ典型的な絶縁体である。

実際、炭素ナノ構造体のC-C間の結合はグラフェンときわめて類似し、微視的に見る限りおおむね $sp^2$ 混成軌道によりネットワーク形成されている。表1-1に各種炭素ナノ構造体における最近接原子数、C-C間結合距離、結合角度を掲載する。引用したデータから判断する限りにおいては、フラレン、単層CNT(SWCNT)のC-C間結合の特徴はグラフェンときわめて類似していることが分かる。

表1-1 炭素結晶と炭素ナノ構造体の微視的構造定数

	最近接 原子数	C - C間 結合距離 (Å)	結合角度 (°)	実験手法, 計算手法 <sup>1)</sup>	引用 文献
グラフェン	3	1.42	120		
フラーレン (C <sub>60</sub> )	3	1.40, 1.46	108, 120	GED	[1-10]
		1.36, 1.47		XD	
		1.40, 1.45		NMR	
		1.44(平均)		ND	
		1.42(平均)		ND	
		1.405, 1.445		理論計算	
フラーレン (C <sub>70</sub> )	3	1.39-1.54	108-122	GED	[1-11]
		1.43(平均)			
		1.37-1.47		SED	
		1.38-1.48		ND	
		1.37-1.48		XD	
		1.361-1.475		理論計算	
1.395-1.471	理論計算				
SWCNT <sup>2)</sup>	3	1.466		LDA	[1-12]
		1.39-1.44	120, 111-120	LDA	
		1.44		ラマン等	
ダイヤモンド	4	1.54	~93.6		

<sup>1)</sup> GED:気相電子線回折, SED:固相電子線回折, XD:X線回折, NMR:核磁気共鳴,  
ND:中性子散乱, LDA:局所密度近似(第一原理計算)

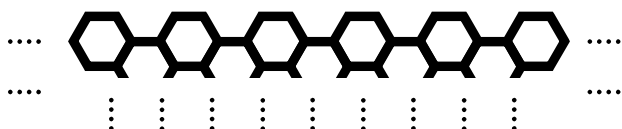
<sup>2)</sup>単層カーボンナノチューブ

炭素ナノ構造体は、微視的な結合の類似性にも関わらず、形成される物質全体の構造を比較するとバルク結晶とは大きく異なる。さらに特筆すべきは、構造的特徴に加えて特異な物性発現が炭素ナノ構造体で確認されつつあることである。ひとつの例はフラーレンを用いた高温超伝導体の実現である[1-13]。フラーレンはナノスケールのサッカーボールであり構造上の特徴から多くの研究者を魅了してきたが、近年、アルカリ金属をドーピンググラファイトでは実現しえない高い転移温度( $\text{RbCs}_2\text{C}_{60}$ ,  $T_c=33\text{K}$ )を実現した[1-13, 1-14]。また、CNTにおいてもグラフェンと異なる物性が期待されている[1-5]。CNTはグラフェンシートを丸めて接合したナノスケールの太さを持つ強靱な極細チューブである。カイラリティー（巻き方）の違いで半導体から金属まで電子構造は大きく変化するほか、電気伝導においてグラファイト等にはみられない電荷の弾道輸送が可能であり、電子スピンのコヒーレント輸送やクーパ対の通り抜け等が実験的に報告されている[1-15]。

フラーレン、CNT以外にもバルク結晶とは一線を画す炭素ナノ構造体材料として活性炭が知られている[1-16]。活性炭はすでに多方面で応用されている重要な材料であり、有害物質の吸着剤など優れた吸着・脱離特性を有する。また最近では、リチウム二次イオン電池の負極材料として活用され、先端的な蓄電・放電技術に欠かせない役割を果たしている[1-17]。この電池において活性炭に含まれるグラフェン微結晶は多くの「端」を持ち、それらの端がLiイオンの吸着脱離に強く関与すると考えられてきた。しかしグラフェン微結晶のサイズは統計的なレベルで均一であるにとどまり、ナノスケールで均質に試料を作製できないため、終端形状の制御に至ってはまったく手がつけられなかった。端の機能を微視的観点から定量的に議論した研究例はなく、材料開発においても最適化すべき指針すら与えられていない。この現

状を打開するための一つの試みとして，特定の終端形状と密接な相関関係を持つ固有状態を見出し，その評価・制御の技術の確立を通じて，終端効果の微視的理解を深めることが挙げられる．

(a) アームチェア型



(b) ジグザグ型

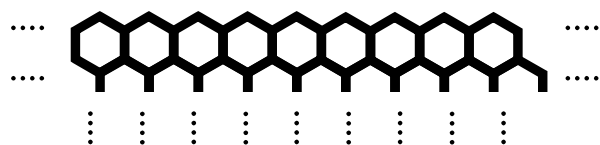


図1.3 グラフェンの典型的な終端形状

グラフェンの典型的な終端形状として，アームチェア型，ジグザグ型の2種類がある．その他の形状は両者の混合型と見なせる．

近年，グラフェンの終端物性に関する理論的研究により，端に局在した状態 エッジ局在状態 の存在が予測され，終端効果の微視的解明への道を拓く有望な指標として注目されるようになった．エッジ局在状態は特定の終端形状と強い相関関係を持つ固有状態である．グラフェンの典型的な終端形状には，アームチェア端とジグザグ端の二種類があり（図1.3），理論によると 電子の状態ではジグザグ端にエッジ局在電子状態が現れ[1-6]，格子振動ではアームチェア端にエッジフォノンが現れる[1-7]．これらのエッジ局在状態はデバイスへの応用も期待され，磁性[1-8]や電荷輸送特性[1-9]などが理論的に論じられている他，一連の研究に触発され学術的な関心も高まっており，エッジ局在状態の存在を実証する試みもなされてきた．しかしこれまでの実験では終端形状を限定できず，エッジ局在状態存在の可能性を示唆するにとどまり，明確に立証することはできなかった[1-18]．

特定の終端形状に固有なエッジ局在状態実証のためには，第一に終端効果が顕著になるナノスケールの大きさのグラフェン断片（グラフェンナノ構造体と呼ぶ）を作製し，第二にグラフェンの終端形状を限定し，第三にエッジ局在状態のエネルギー準位を分光学的に分離することが必要である．

本研究では，アームチェア型あるいはジグザグ端に終端形状を限定したグラフェンナノ構造体を用いて，エッジ局在状態の存在を検証する．

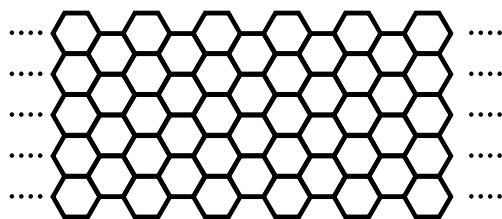
本章の概要を述べる．最初に「本研究の背景」ではグラフェンナノ構造体の研究の歴史的発展を概観する．「本研究の主要な成果と意義」では従来の研究との相違点や特色を強調しつつ，本研究の主要な成果について述べる．「関連研究の概要（第5章～第6章）」ではエッジ局在状態の研究と関連して行った研究の概要を述べる．最後に「本論文の構成」を述べる．

## 1.2 本研究の背景

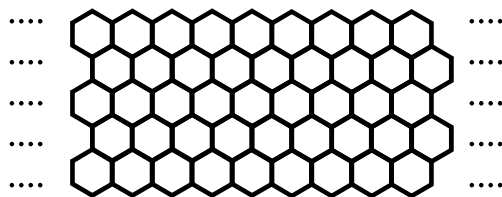
### 1.2.1 グラフェンナノ構造体の研究の現状

終端形状を限定したグラフェンナノ構造体を作製するために，二つの試みがなされてきた．一つはステップ面を利用して終端形状を揃えたりボン状のグラフェン（グラフェンナノリボンと呼ばれ，本論文ではナノリボンと略す）を作製する方法であり（図1.4(c)），もう一つは島状の形状をしたナノグラフェンの終端形状を作製条件の違いにより制御する方法である（図1.5）．

(a) アームチェア型ナノリボン



(b) ジグザグ型ナノリボン



(c) ステップ面を使用した  
ナノリボンの作製

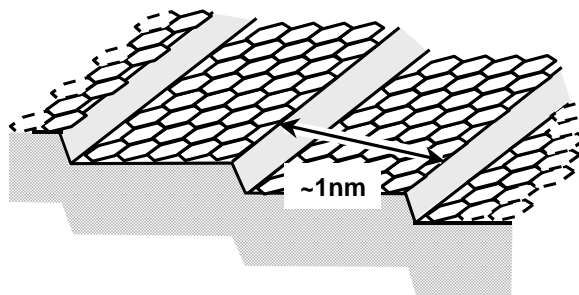


図1.4 グラフェンナノリボン

終端形状をアームチェア型かジグザグ型に限定したグラフェンナノ構造体として、ナノリボンがある。ナノリボンはリボンの形状を持つ1次元結晶である。ナノリボンは(c)のようにステップ面のテラス上に作製される。

ナノリボンは、走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope, STM) によって、広いテラスの端に偶然成長した例が観察されているが [1-19]、エッジ局在状態を光電子分光やフォノン分光で実証するためには、図1.4(c)のようにステップ面を利用し、幅や終端形状のそろったナノリボンを多数用意する必要がある。

ナノリボンの終端形状は、テラス面上でのグラフェンの成長様式により主に決定される。グラフェンの成長様式はグラフェンと基板結晶表面の結晶軸の相互関係により表1.2のように分類され、格子定数と結晶方位の一致する整合成長様式、格子定数が一致しないため不整合であるものの結晶軸の方位関係が限定されるエピタキシャル成長様式、グラフェンの結晶方位が限定できない非エピタキシャル成長様式が知られる。このうち、ナノリボンの終端形状を規定できるのは、整合成長様式と単一ドメインのエピタキシャル成長様式の場合である。

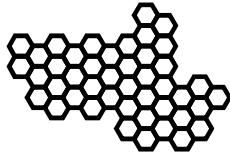
表1.2 グラフェンの成長様式

成長様式	グラフェンと基板表面の結晶軸の相互関係	基板表面
整合成長	格子定数と結晶方位が一致	Ni(111)
エピタキシャル成長 (単一ドメイン)	グラフェンと基板表面の結晶方位が単一に限定される ( $[10\bar{1}0]_C // [1\bar{1}0]_{TiC(or\ NbC)}$ )	NbC(111), TiC(111)
エピタキシャル成長 (複数ドメイン)	複数の方位関係が異なるドメインから構成される。	TaC(111), HfC(111), TaC(001), NbC(001), WC(0001), WC(10 $\bar{1}0$ )
非エピタキシャル成長	方位関係はランダムで限定できない	Ni(001), Pt(111)

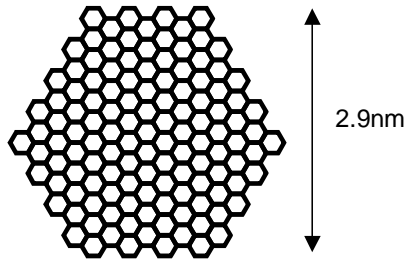
その他にエッジ局在状態を明瞭に観察するためにはナノリボンの幅をせまく限定し、エッジ局在状態の状態密度を相対的に増加させる必要があり、基板がファセットなどを誘発せず安定であること、グラフェンがテラスをまたいで成長しないことなどが要求される。幅や終端形状を限定したナノリボンを作製するには、これら多くの条件を満たす必要があったため長い間成功しなかったが、炭化チタン(TiC)の(755)面上にアームチェア型ナノリボンが成長することを明らかにした。



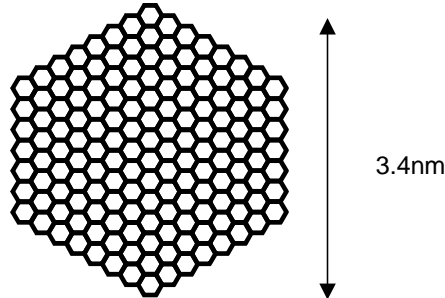
(a) 複雑な形状のナノグラフェン



(b) アームチェア型ナノヘキサゴン



(c) ジグザグ型ナノヘキサゴン



(d) ナノヘキサゴンの観察例 [1-20]

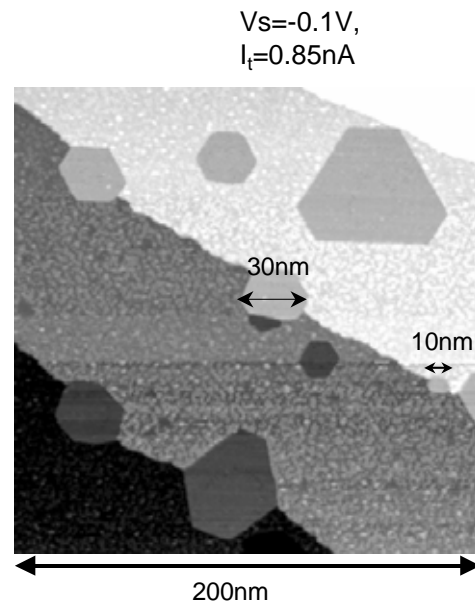


図1.5 ナノグラフェンとナノヘキサゴン

Pt(111)上には様々な形状を持つナノグラフェンが形成される．終端形状の制御の観点から注目されるのは内角の角度が $120^\circ$ の六角形状のナノヘキサゴンの存在である．ナノヘキサゴンは、ナノリボンと同様に、終端形状が(b)アームチェア型または(c)ジグザグ型に限定された構造体である．ナノヘキサゴンの存在は、作製条件によって終端形状を限定できる可能性を示唆しており、今後、終端形状の統計的な研究が望まれる．

グラフェンナノ構造体にはナノリボンの他にも、炭素原子数が数百から数千個程度の島状の形状をしたナノグラフェンを成長させることができる(図1.5)．作製条件を変えることで、大きさや終端の形状など形成されるナノグラフェン集団の性格が変化することが指摘されている[1-20]．終端形状の限定という観点から興味深い事実は、内角の角度が $120^\circ$ である六角形の形状をした「グラフェンナノヘキサゴン(以下ナノヘキサゴンと呼ぶ)」がしばしばSTMで観察されること

である（図1.5(d)）．ナノヘキサゴンは，ナノリボンと同様，終端形状が限定されたグラフェンナノ構造体である．

### 1.2.2 エッジ局在電子状態の研究

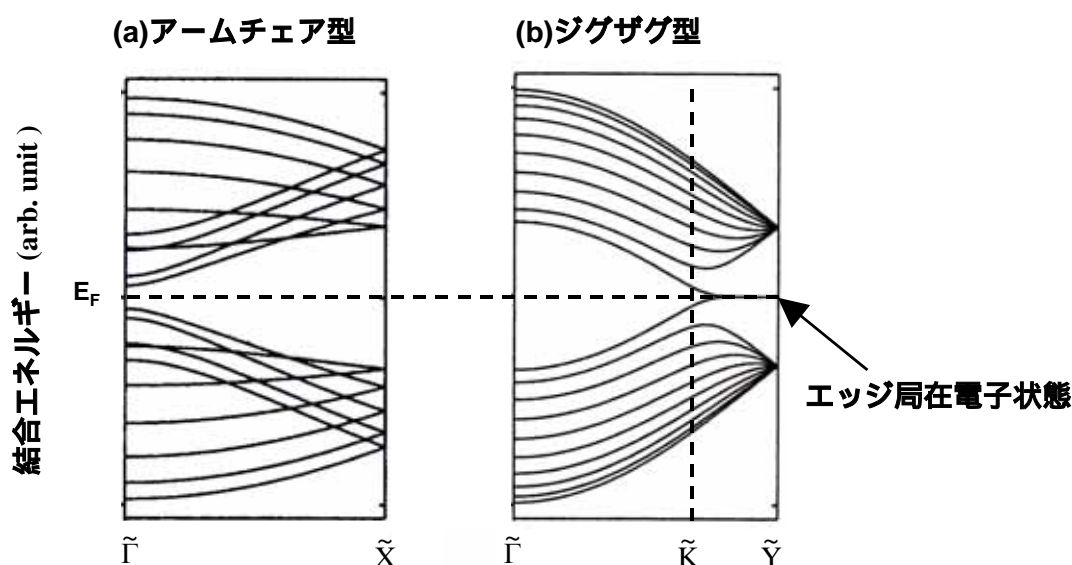


図1.6 ナノリボンのバンド構造 [1-6]

理論的に示されたナノリボンのバンド構造．アームチェア型ナノリボンは半導体であり，理想的なグラフェンと同様に，フェルミ準位での状態密度は存在しない．一方，ジグザグ型ナノリボンでは，フェルミ準位 ( $E_F$ ) 付近にエッジ局在電子状態が現れる．エッジ局在電子状態の波動関数は端の原子に局在する．エッジ局在電子状態の存在を実証する試みが続けられているが，ジグザグ型ナノリボンの作製に成功していないため，いまだ明確な実験的証拠は得られていない．

グラフェンナノ構造体の終端効果の本格的な理論研究は藤田らによって始められ，ジグザグ型ナノリボンが端に局在した電子状態 エッジ局在電子状態 を持つことを予測した [1-6] .エッジ局在電子状態は，フェルミ準位近傍に現れる分散の小さいフラットなバンドである（図1.6）．エッジ局在電子状態はジグザグ型ナノリボンにのみ現れ，アームチェア型ナノリボンでは予測されない．ジグザグ型ナノリボンはエッジ局在電子状態のためにフェルミ準位に有限の状態密度を持ち，フ

フェルミ準位の状態密度がゼロである理想的なグラフェン（終端の影響や基板との相互作用を無視できるグラフェンを指す）とは異なる．この理論研究はエッジ局在電子状態がジグザグ型の終端形状に特異的に現れることを示し，原子ネットワークレベルでのトポロジが電気伝導性等のマクロな物性に影響を与える可能性を示唆する．実際，理論計算は終端形状により電気伝導性を制御できる新しいデバイスの可能性を示唆し，エッジ局在電子状態と電気伝導性との相関の研究が続いている[1-6, 1-9]．しかし，その議論の基盤であるエッジ局在電子状態の存在は実験的には確認されていない．

これまで行われたエッジ局在電子状態の検証を目指した実験で，ジグザグ型ナノリボンが作製されていないため，終端形状とエッジ局在電子状態の相関は明瞭には実証されていない．またフェルミ準位近傍にはエッジ局在電子状態の他，基板金属の電子状態も混在するために，検証作業が複雑になる難点もある[1-18]．

次節ではもう一つのエッジ局在状態であるエッジフォノンについて記述する．

### 1.2.3 エッジフォノンの理論研究

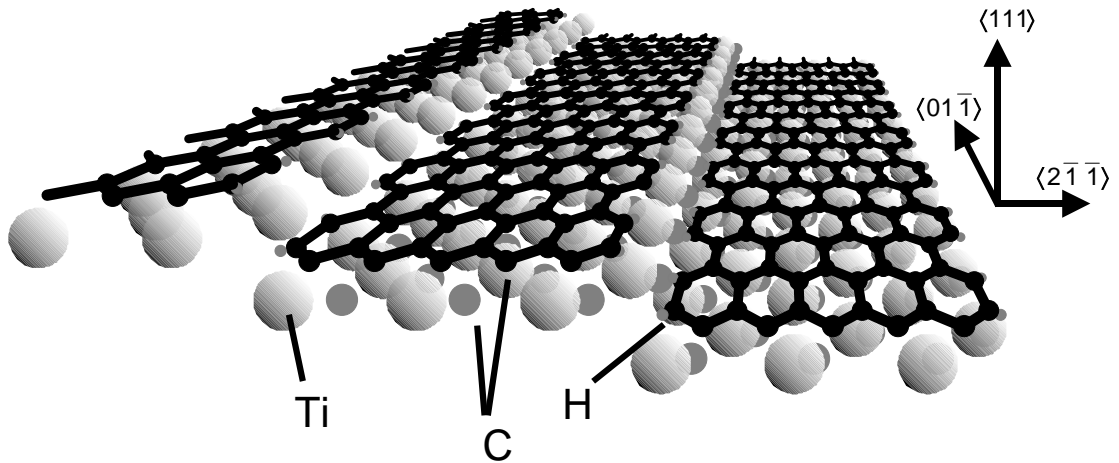


図1.7 TiC(755)上に成長させたカーボンナノリボンの構造モデル [1-7]  
グラフェンナノリボンの端の形状はアームチェア型であり，幅は約1.3nmである．右  
上に挿入したのは，岩塩構造をとるTiCの結晶軸である．

グラフェンナノ構造体の終端効果を解明する上で電子状態とともに重要なのがフォノンである．エッジ局在電子状態と同様に，フォノンにおいてもエッジ局在状態が存在し，「エッジフォノン」と呼ばれる [1-7]．エッジフォンはアームチェア型ナノリボンの終端炭素原子に振動振幅が局在する状態でジグザグ型ナノリボンには現れず，また巨視的な大きさを持つグラフェンでは多くの場合，端の影響を無視できる．

多くのステップ面の上にナノリボンを試作したところ，TiC(755)面上にアームチェア型ナノリボンが成長することを発見し，エッジフォノンの存在の検証実験を行った．検証に使用した実験手法 高分解能電子エネルギー損失分光法 (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, HREELS) は，グラフェンナノ構造体のフォノンの広い振動エネルギー帯 (0~200 meV) と広い逆格子空間 (ナノリボンの場合，波数に直して0~0.7Å<sup>-1</sup>に渡る) 内を調査できる唯一のフォノン分光法

である。

### 1.3 本研究の成果と意義

アームチェア型ナノリボンを作製し，そのフォノン分散関係を測定してエッジフォノンの存在を立証した。

本研究は，終端形状とエッジ局在状態の相関を明確に示した最初の報告例と位置づけることができ，従来の終端効果の研究とは一線を画すことができる。エッジフォンは終端構造の安定性や電子状態と密接に関係する重要な基礎物性のひとつであり，グラフェンナノ構造体の終端効果を微視的に解明する上で欠かすことができないものである。

### 1.4 関連研究の概要（第5章～第6章）

前述したグラフェンナノ構造体のエッジ局在状態の研究に加え，関連の深いグラフェンやグラフェンと類似した層状構造をもつ六方晶系窒化硼素 (Hexagonal Boron Nitride, *h*-BN) の単原子層薄膜に関して，物性の基礎研究を行った。

グラフェンや*h*-BNの単原子層薄膜については，バルク結晶の巨視的な物性理解と比較されてきたが，すでに相澤，長島らが示したように，基板原子との相互作用による構造，電子状態，フォノン分散関係の大きな変調が議論されている [1-21]。しかしながら，いまなお薄膜の誘電的性質等においては，巨視的な物性定数を用いた外挿的な理解が一般的で，その理論的境界を含め不明瞭な点が多く残されている。

(a) グラフェン / *h*-BN / Ni (111) (b) *h*-BN / グラフェン / Ni (111)

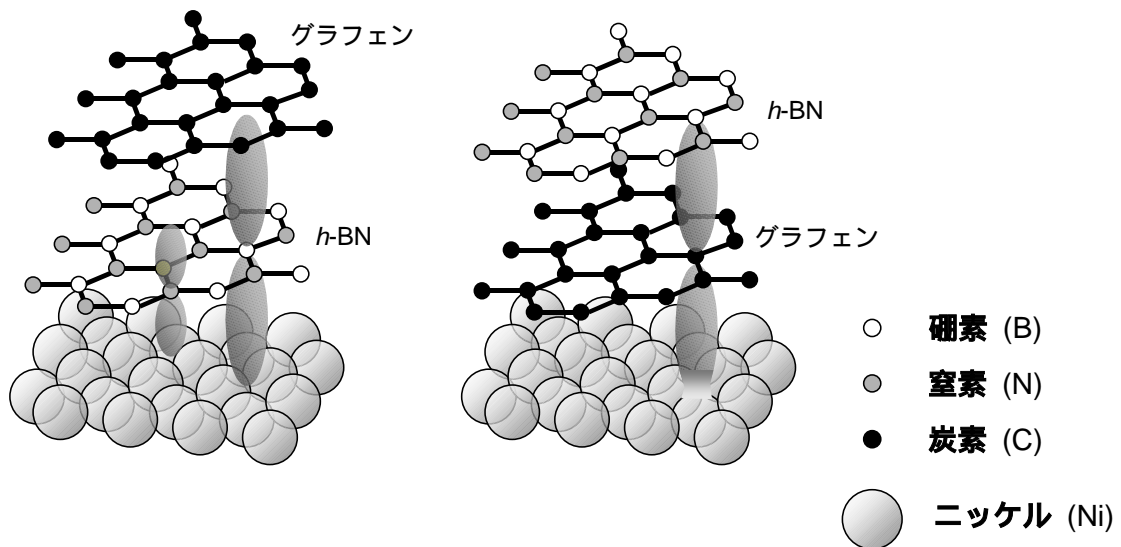


図1.8 ヘテロエピタキシャル膜

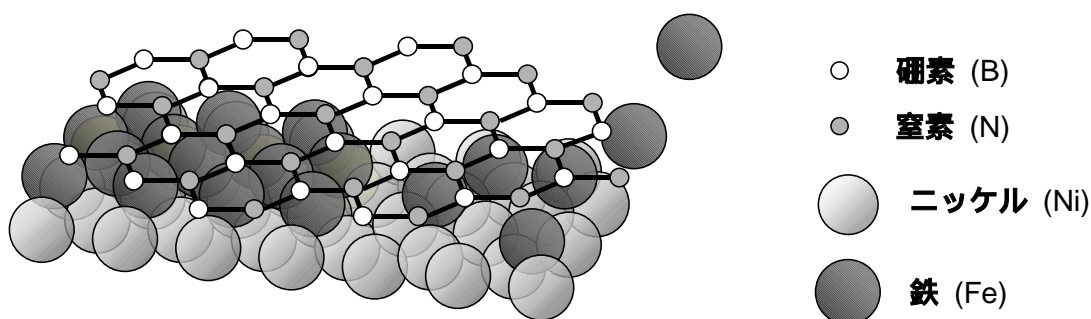
グラフェンや*h*-BN膜の単原子層の上に、それぞれ*h*-BN膜やグラフェンをヘテロエピタキシャル成長させた。

そこでグラフェンや*h*-BN膜の単原子層薄膜の上にさらに単原子層から数原子層の厚さのグラフェンや*h*-BNを積層させ、単原子層薄膜に特異な物性を露わにしつつ、バルク結晶に漸近していく様子を調べた。その結果、グラフェンの伝導電子が*h*-BN膜の原子振動が誘起する電場を遮蔽する様子を捕らえた他、2次元プラズモンの損失信号を検出した。また単原子層から数原子層の範囲での*h*-BN膜のFuchs-Kliwer (FK) フォノンの膜厚依存性を調べた。その結果、比較的厚い膜では従来のマクロに平滑化された誘電理論で再現できることがわかったが、単原子層程度の薄膜では再現できない部分があった。従来の誘電理論を再検討したところ、単原子層程度の厚さの薄膜を解析するときには新たに変更すべき点があることがわかった。その他、単原子層に満たない被覆量では*h*-BNのナノ構造体に起因するエッジフォノンが確認された。

またグラフェンや*h*-BNに特異な性質として、酸素などの分子吸着や表面金属層の酸化等の表面改質を妨げる不動態被膜としての機能があ

る一方で，様々な金属原子は透過するフィルター効果が知られるようになった．グラフェンや $h$ -BNのフィルター効果は薄膜 基板間の界面に金属薄膜層を形成する手段として注目されている [1-22]．単原子層 $h$ -BN膜を用い，鉄の薄膜形成を試みた結果，常温相には存在しないfcc-Fe金属層が作製されことを確認した（図1.9）．

$h$ -BN / Fe/ Ni (111)



**図1.9 グラフェンや $h$ -BNのフィルター効果**

グラフェンや $h$ -BN膜は酸素などの分子吸着や表面金属層の酸化等の表面改質を妨げる不動態被膜として働く一方で，金属原子を透過するフィルター効果が知られている．このフィルター効果を利用し，挿入された鉄の金属薄膜層は常温相には存在しないfcc最密構造をとる．

## 1.5 本論文の構成

本論文の各章の構成を述べる．

第2章の「実験装置・方法」では，本研究で用いた高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)をはじめとする実験手法の装置や測定原理について解説する．

第3章の「グラフェンナノリボンとエッジフォノン」では，グラフェンナノリボンのフォノン構造を解明し，エッジフォノンの存在を検証する．

第4章では「ナノグラフェンのフォノン」について議論する．ナノスケールの島の形状をしたナノグラフェンの作製法やフォノン構造に

ついて論じる．

第 5 章の「グラフェン・*h*-BNヘテロエピタキシャル多層膜」では 2 種類のヘテロエピタキシャル多層膜の作製法を記し，グラフェンや *h*-BN膜を積層させる過程における H R E E L S スペクトルの変化について論じる．グラフェンの伝導電子や *h*-BNナノ構造体の H R E E L S スペクトルへの寄与等について考察する．

第 6 章の「*h*-BN膜 基板間の界面への金属原子の挿入」では，グラフェンや *h*-BNが持つフィルター効果を利用した金属薄膜製膜法について記述し，作製した fcc-Fe偽晶薄膜のフォノンについて論じる．

第 7 章では本論文について総括し，今後の課題及び展望について論じる．



## 第 2 章 実験装置・方法

---

### 第 2 章の概要

---

本章では研究で使用した実験装置や分析手法について概説する。真空チャンバーの概観を示し、また高分解能電子エネルギー損失分光法をはじめとする実験手法の装置や測定原理について記述する。

---

### 本章の構成

---

- 2.1 真空チャンバー
  - 2.2 オージェ電子分光法 (AES)
  - 2.3 低速電子線回折 (LEED)
  - 2.4 高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS)
    - 2.4.1 装置
    - 2.4.2 測定原理
-

## 第2章 実験装置・方法

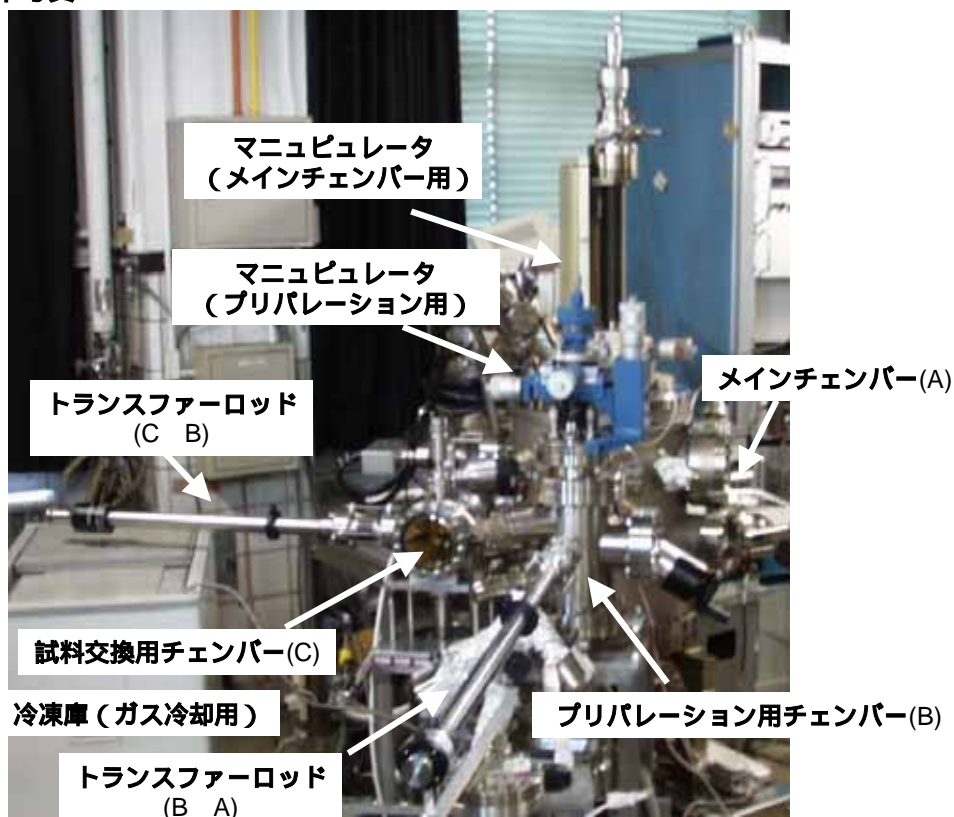
---

### 2.1 真空チェンバー

真空チェンバーは、メインチェンバー、プリパレーション用チェンバー、試料交換チェンバーの3つの部分から構成され、各部はゲートバルブで隔てられている。図2.1は装置全体の写真である。メインチェンバーでは試料の評価、測定を主に行い、プリパレーションチェンバーでは試料の清浄化、薄膜の作製、金属の蒸着等を行う。試料交換チェンバーで試料交換を行い、大気から超高真空まで短い時間で試料をトランスファーロードによって輸送することができる。プリパレーションチェンバーでは最大2個、試料交換チェンバーに最大3個の試料を保管できる。

図2.2はメインチェンバーの模式図である。排気は、直列に接続された油拡散ポンプ、ロータリーポンプによって行われる。またサブプリメーションポンプやイオンポンプも必要に応じて併用する。180 でのベーキング後に $1 \sim 2 \times 10^{-8}$  Paの超高真空(UHV)まで到達可能である。プリパレーションチェンバー、試料交換チェンバーを取り付ける前は、試料交換毎にベーキングを必要としたが、現在は装置のメンテナンス等の特殊な事情があるときだけベーキングする。

(a) 装置全体写真



(b) 配置図 (天井から見た図)

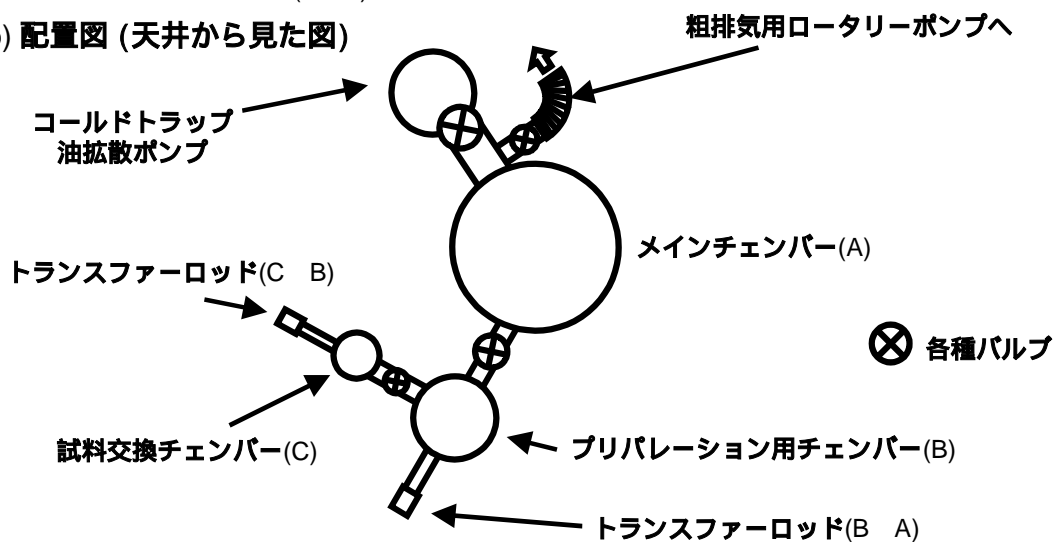


図2.1 装置全体の写真と配置図

プリパレーションチェンバー，試料交換チェンバーはターボ分子ポンプとロータリーポンプによって排気した．プリパレーションチェンバーの到達真空はメインと同程度 ( $1\sim 2 \times 10^{-8}$  Pa) であり，試料の加熱，

ガスの導入，金属等の蒸着が行えるようになっている。

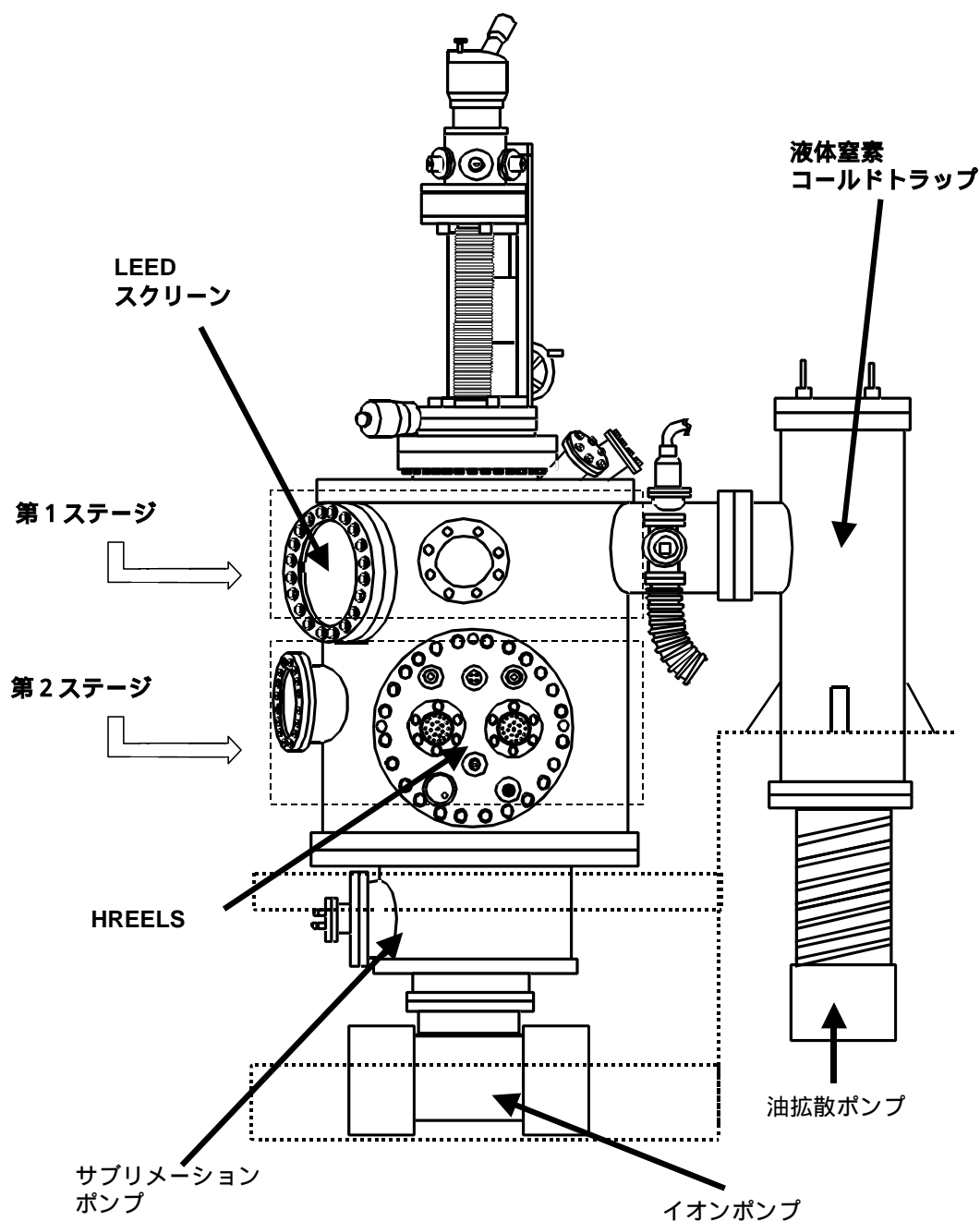


図2.2 メインチェンバー全体図(横から見た図)

メインチェンバー(図2.2)は上下2つのステージに分けられる。上部ステージ(図2.3)には，オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy, AES) の測定に用いる静電円筒型鏡面分析器 (Cylindrical Mirror Analyzer, CMA) と低速電子線回折 (Low Energy

Electron Diffraction, LEED) 用の電子光学系が設置されている。下部のステージ(図2.4)には高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)の測定に用いる単色器と分光器が設置されている。

試料は、メインチェンバーの最上部に装備されたマニピュレータを用いて上下ステージ間を移動できるようになっている。鉛直方向をZ軸方向として、試料のXY平面上の平行移動、Z軸方向の平行移動、及びZ軸回転が可能である。

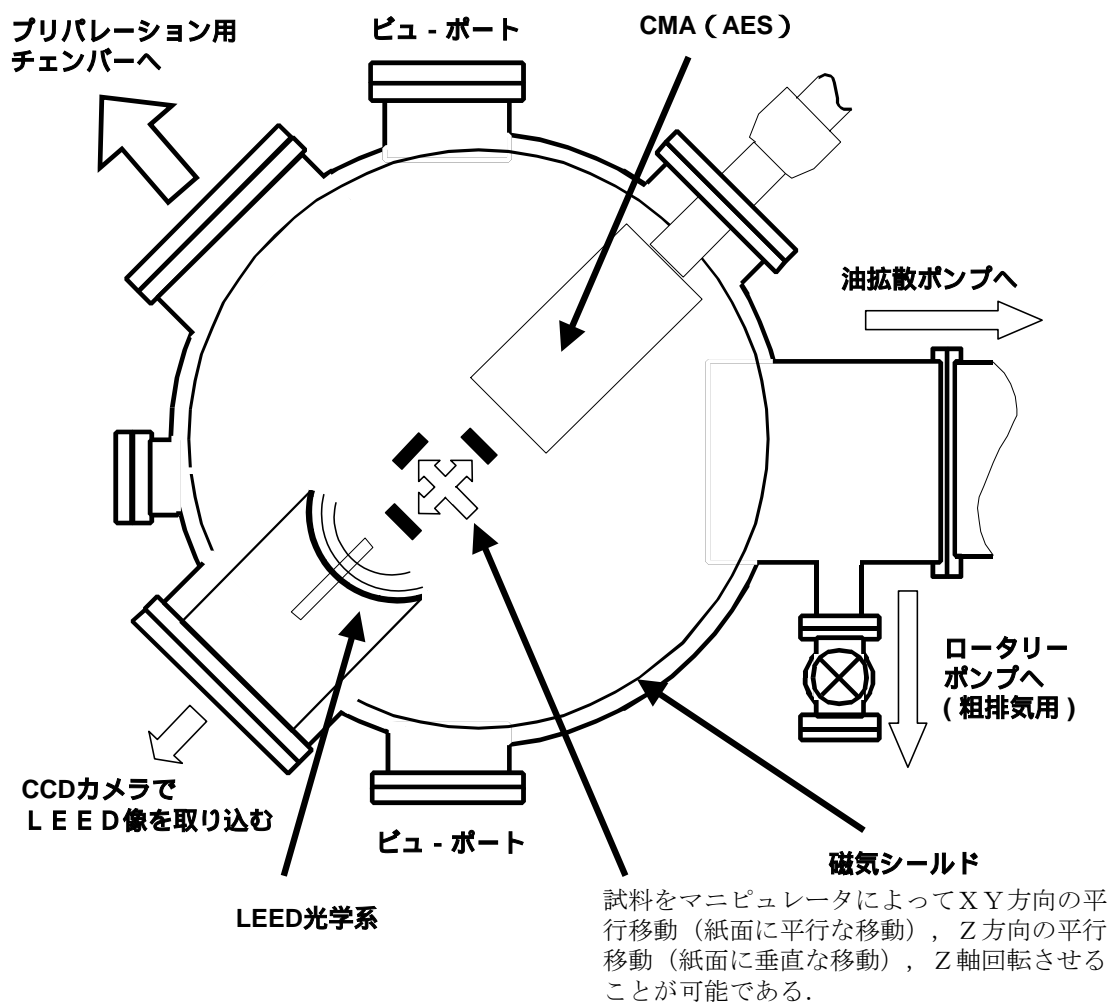


図2.3 第1ステージ(上から見た図)

第1ステージには、AESに使用するCMAやLEED光学系などが配置されている。プリパレーション用チェンバーとの受け渡しもここで行なう。

その他にメインチェンバーにはAr<sup>+</sup>スパッタリング用のイオンガン，四重極質量分析器(Q-Mass)，真空計(BAゲージ)が付いている。

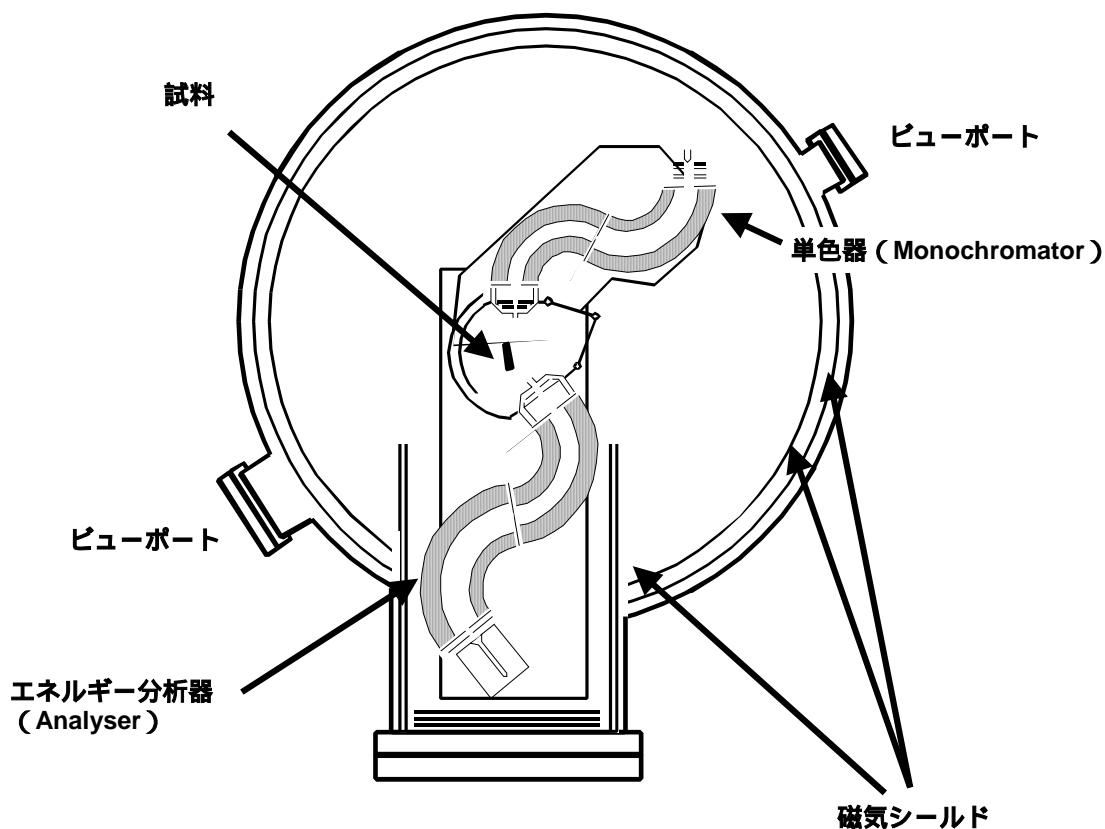


図2.4 第2ステージ(上から見た図)

第2ステージにはHREELS装置(単色器, エネルギー分析器他)が配置されている。ここで示したのは本研究の初期に使用した型である。HREELS装置の拡大図は図2.7で示す。対応する写真は図2.8(a)で示す。

## 2.2 オージェ電子分光法 (AES)

オージェ電子分光法 (AES) は、オージェ電子を利用した元素分析法である。AESでは図2.5のCMA (静電円筒型鏡面分析器) を用いてスペクトルを得る。CMAの設計, 測定用電子回路の詳細については文献に譲り [2-1], ここでは測定原理の概要を述べる。

オージェ電子は内殻電子の励起により発生する電子の一種で, 元素毎にその電子のエネルギーが異なる。典型的なオージェ電子のエネル

ギーは数十eVから数keVで、脱出深さは数nm程度である．そのため表面の元素分析を行うのに適している．

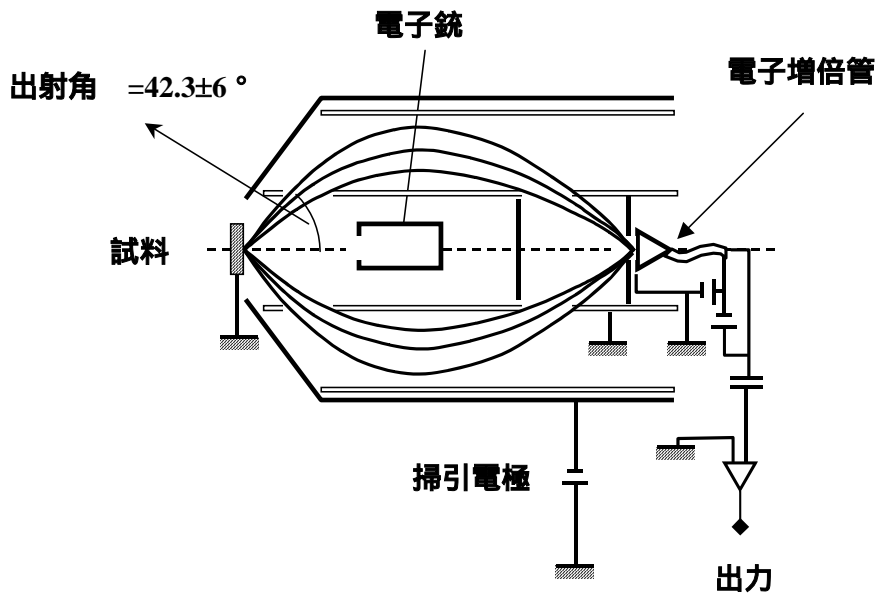


図 2.5 CMA 装置図

オージェ電子の放出過程を炭素のKLLピークで説明する．K殻の内殻電子を高速の電子線，あるいはX線で励起して空準位を生成させると， $L_1$ 殻準位の電子がK殻準位に遷移する．この際，放出される電子の運動エネルギーはそれぞれの準位のエネルギー差 $E_K - E_{L_1}$ である（エネルギーは真空準位から測った結合エネルギーで，正にとる）．このエネルギーを受け取って真空に放出された $L_{2,3}$ 殻電子の事を $KL_1L_{2,3}$ 過程によるオージェ電子と呼ぶ．このオージェ電子の運動エネルギーは， $E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}} - \phi$ である．ここで $\phi$ は仕事関数をあらわす．

測定方法の概略を示す．試料表面に2kVで加速した電子線を入射し，オージェ電子を発生させ，出射したオージェ電子をCMAによってエネルギー分析する．ただしオージェ電子の信号強度は真の2次電子の信号強度に比べ大変微弱であるので，通常CMAの外側の円筒形をした電極電位

に微弱な振動数 $\omega$ の正弦波の変調をかけて、信号中の $\omega$ -成分をロックインアンプで検出する．このためスペクトルは通常、横軸がエネルギー、縦軸は到達電子の強度をエネルギーで微分した量で示す．

### 2.3 低速電子線回折 (LEED)

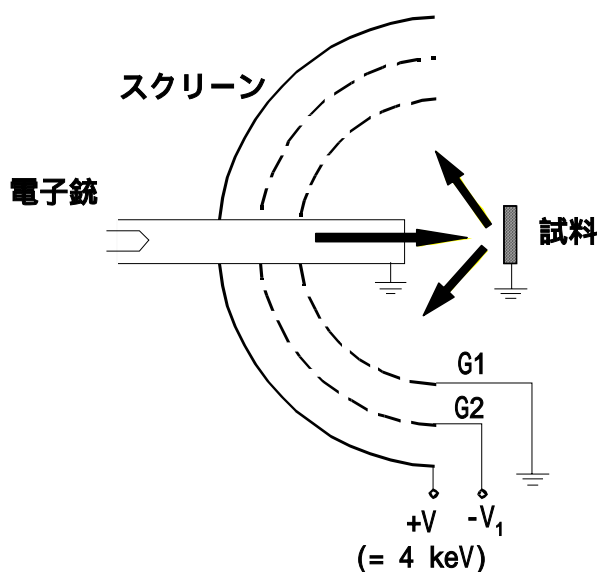


図2.6 LEED装置図

低速電子線回折法 (Low Energy Electron Diffraction, LEED) により、試料表面の結晶性を調べることができる．LEED光学系の詳細については文献に譲り [2-2]，ここでは測定方法の概要を述べる．LEED像は図2.6の装置を用いて得る．電子銃から引き出された電子線は試料に垂直に入射し、弾性散乱した電子を蛍光物質が塗布されたスクリーンで観測する．グリッドG2は、非弾性散乱してエネルギーを損失した電子線（菊池線、菊池バンド等）を排除するフィルタの役割をする．入射電子線のエネルギーは数十から数百eVまで変えることができる．このエネルギー領域の電子線の脱出深さは数nmで、表面数層の2次元的な周期性を反映した回折像が得られる．LEED像はCCDカメラで撮影した．



## 2.4 高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS)

### 2.4.1 装置

HREELSは表面付近の格子振動や吸着分子の原子振動を検出する装置(図2.7, 図2.8)である. 装置の設計や測定用電子回路の詳細は文献に譲り, ここでは概要を記す[2-3].

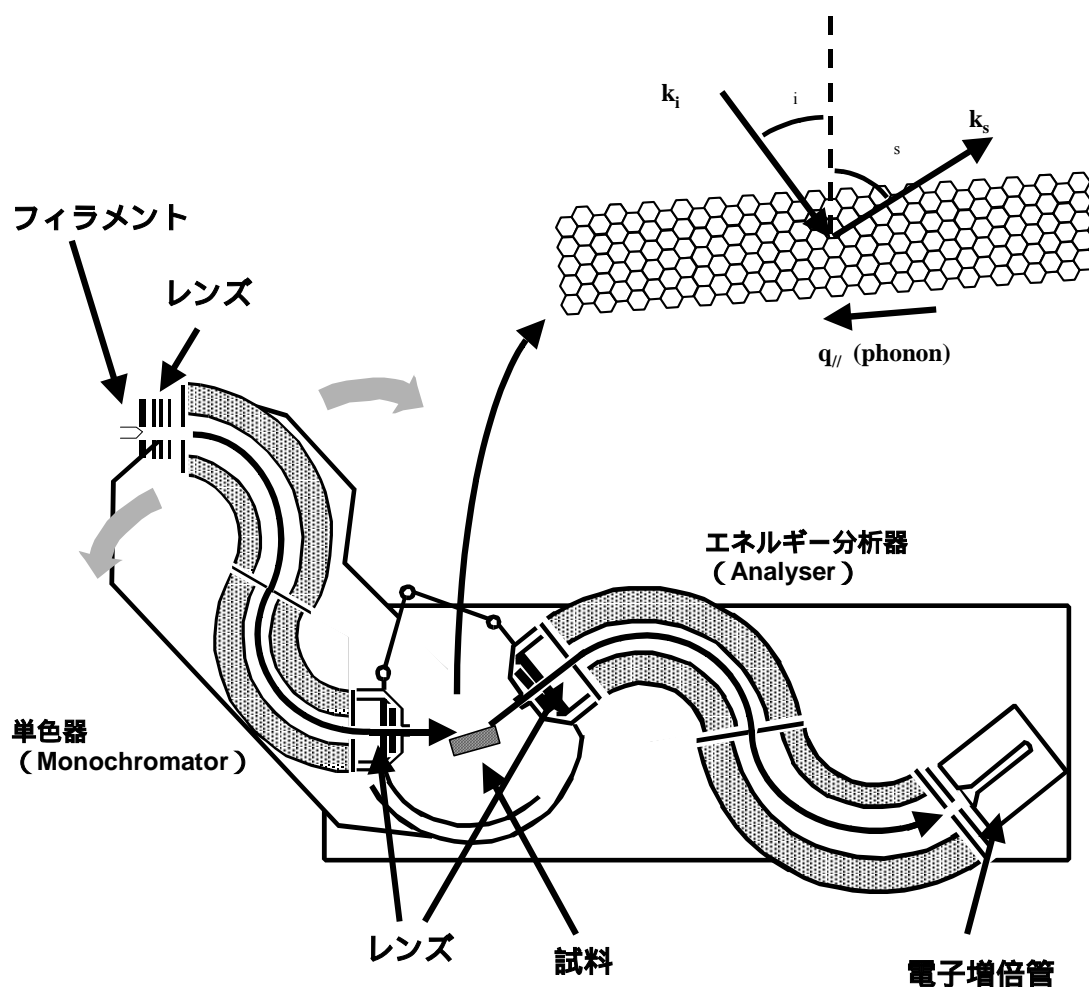


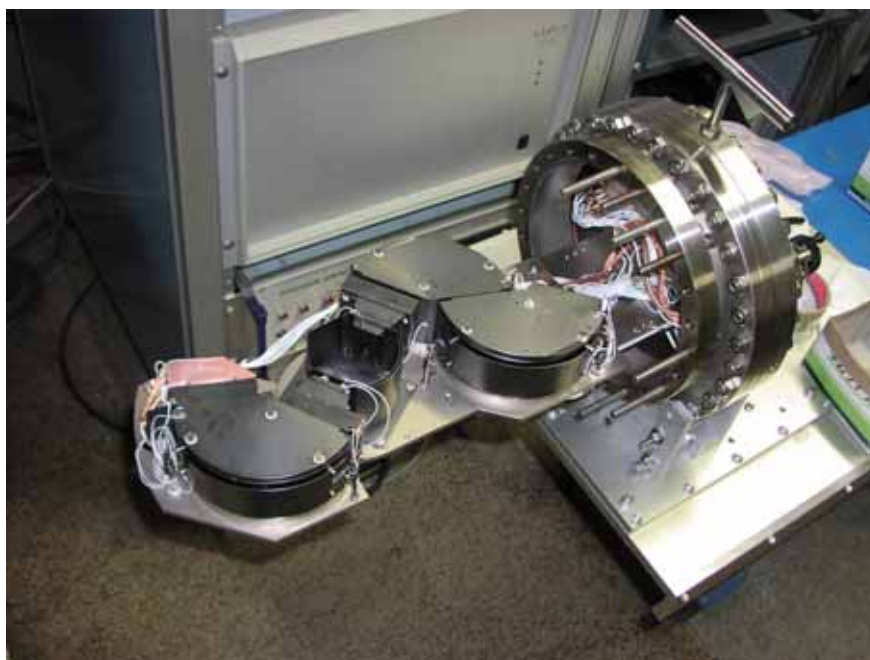
図2.7 HREELS装置図

単色器とエネルギー分析器は, タンデム型(直列二段)の円筒反射型エネルギー分析器で構成されている. 挿入図は散乱条件の概念図であり, グラフェンなどの2次元結晶による電子の散乱では表面に平行方向の波数保存則を満たす(本文 § 2.4.2 参照).

(a)



(b)



**図2.8 実験に使用したHREELS分光器**

本研究の初期に使用したHREELS装置(a). 本研究の後期に使用したHREELS装置(b).

フィラメントから出た電子は単色器(Monochromator)で単色化され、試料に入射する。表面で散乱された電子のうち、特定のエネルギーを持つ電子のみがエネルギー分析器(Analyzer)を通過して電子増倍管

(Channeltron)で到達電子数として計測される．エネルギー分析器の電位を走査することで，フォノンを励起した電子の損失エネルギーを測定することができる．高いエネルギー分解能(1meV)で，フォノンのエネルギースペクトルや吸着原子の原子振動スペクトルを計測することが可能である．

#### 2.4.2 測定原理

ひとつのフォノンを生成または消滅し，電子が非弾性散乱される過程—1フォノン励起過程—の散乱理論はRoundyやMillsらによって報告されている[2-4]．他に，汎用性にかけるが，計算プログラムの試作例としてAersとPendryによるものがある[2-4]．

ここではより簡単な1フォノン励起過程の非弾性微分散乱断面積

$\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon d\Omega}$ をボルン近似により導出する．ここで $\sigma$ は，電子が原子に衝突す

る際に $\varepsilon(=\hbar\omega)$ のエネルギー変化を伴って単位立体角 $\Omega$ に，散乱されるための有効面積として定義される[2-5]．本節では各教科書[2-6]を参考にして，筆者が周期境界条件を仮定しない形式を新たに導出した．ボルン近似は，電子が平面波で試料に入射し，1フォノンを生成または消滅し，再び平面波で試料から散乱される過程だけを考慮する簡略化した近似である．この近似によりHREELSの波数保存則や選択則を導出できるが，現実のスペクトルと比較できるほどの精度はないことを断っておく．多重散乱項，すなわち試料表面で電子が多重散乱される過程も含む精密な計算が必要であると報告されている[2-7]．

最初に周期境界条件が成立しない場合を示し，その後で周期境界条件が成立する場合についても散乱断面積を示す．ここでは結果のみを示し，詳しい導出は付章で行う．

$$\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon d\Omega} = A_{\mathbf{k}} f(\omega, \mathbf{K}) \quad (2.1)$$

ここで

$$A_{\mathbf{k}} = \frac{k_s}{k_I} \left( \frac{m}{2\pi} \right)^2 |V_{\mathbf{k}}|^2 \quad (2.2)$$

$$V_{\mathbf{k}} = \int d^3x e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} V(\mathbf{x}) \quad (2.3)$$

$$f(\omega, \mathbf{K}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{l,l'} \langle e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_l(t)} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_{l'}(0)} \rangle \quad (2.4)$$

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}_I - \mathbf{k}_s \quad (2.5)$$

で与えられる。

ここで、 $m$  は電子の質量である。平面波近似を使用しており、入射電子と反射電子はそれぞれ  $\mathbf{k}_I$ ,  $\mathbf{k}_s$  であり、その絶対値は  $k_I$ ,  $k_s$  である。ここで  $\langle \rangle$  はカノニカル・アンサンブル平均であり、式 (2.4) の中の  $\langle e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_l(t)} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_{l'}(0)} \rangle$  は相関関数と呼ばれる。 $\mathbf{x}_l(t)$  は原子  $l$  の時間  $t$  における位置の演算子である。 $\sum_{l,l'}$  は原子についての和である。数ナノメートル程

度の大きさの結晶断片（ナノ構造体）では、端の効果を無視する周期境界条件はよい近似とはいえない。そのためナノ構造体の格子の振動は、波数ベクトル  $\mathbf{q}$  による分類することはできないが、分子の振動と同様に基準振動によって分類することができる。一般的な散乱因子  $f(\omega, \mathbf{K})$  を最初に導き、そのあとで、相関関数を計算し、時間に関する積分を実行すると、

$$f(\omega, \mathbf{K}) = \sum_{l,l'} e^{-\frac{1}{2}\langle \mathbf{K}\cdot\mathbf{u}_l \rangle^2} e^{-\frac{1}{2}\langle \mathbf{K}\cdot\mathbf{u}_{l'} \rangle^2} (g_{\text{elastic}} + g_{\text{one-phonon}} + g_{\text{multi-phonon}}) \quad (2.6)$$

が得られる。 $g_{\text{elastic}}$ ,  $g_{\text{one-phonon}}$ ,  $g_{\text{multi-phonon}}$  の各項は弾性散乱、単一フォノン生成（消滅）過程、多フォノン生成（消滅）過程の散乱に対応する。

1 フォノン過程まで考えると

$$g_{elastic} = \delta(\omega) e^{i\mathbf{K}(\mathbf{x}_l - \mathbf{x}_{l'})} \quad (2.7)$$

$$g_{one-phonon} = \frac{\hbar}{2} e^{i\mathbf{K}(\mathbf{x}_l - \mathbf{x}_{l'})} \sum_s \left[ \left\{ \frac{(\mathbf{K} \cdot \mathbf{c}_{sl})(\mathbf{K} \cdot \mathbf{c}_{sl'})}{\omega_s \sqrt{M_l M_{l'}}} \delta(\omega - \omega_s) \langle n_s + 1 \rangle \right\} + \left\{ \frac{(\mathbf{K} \cdot \mathbf{c}_{sl})(\mathbf{K} \cdot \mathbf{c}_{sl'})}{\omega_s \sqrt{M_l M_{l'}}} \delta(\omega + \omega_s) \langle n_s \rangle \right\} \right] \quad (2.8)$$

前半の  $\{ \}$  内の項は単一フォノンの生成（電子のエネルギー損失）過程に対応し，後半の  $\{ \}$  内の項は単一フォノンの消滅（電子のエネルギー獲得）過程に対応する．ここで  $\sum_s$  は各基準振動の和である．

ここでフォノンの数の平均値はボーズアインシュタイン分布に従い，

$$\langle n_s + 1 \rangle = \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_s}} \quad (2.9)$$

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s} - 1} \quad (2.10)$$

が成り立つ．ここで  $\beta = (k_B T)^{-1}$  である． $\mathbf{c}_{sl}$  は基準振動  $s$  の原子  $l$  の偏りベクトルである． $\mathbf{c}_{sl}$  の大きさは，同じ同位体原子であっても一般には等しくない．各基準振動について  $\mathbf{e}_s = (\mathbf{c}_{s1}, \mathbf{c}_{s2}, \dots)$  なるベクトルを定義した時，直交関係，

$$\mathbf{e}_s \cdot \mathbf{e}_{s'} = \delta_{ss'} \quad (2.11)$$

を満たす．構造体の大きさが十分に大きくなり，端の効果が無視できるようになると，周期境界条件がよい近似となる．分散関係  $\omega_j(\mathbf{q})$ ，および原子の偏りベクトル  $\mathbf{e}_{kj}(\mathbf{q})$  を使って，式 (2.8) を変形する．ここで  $k$  は単位格子内の各原子につけた番号である．

各格子についての和を式 (2.6-8) において実行すると，

$$f(\omega, \mathbf{K}) = \sum_{k, k'} e^{-2W} (g_{elastic} + g_{one-phonon} + g_{multi-phonon}) \quad (2.12)$$

$$g_{elastic} = \sum_{\mathbf{G}} \delta(\omega) \delta(\mathbf{K} - \mathbf{G}) \quad (2.13)$$

$$g_{one-phonon} = \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{q}, j} \left[ \left\{ \frac{(\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_{kj}(\mathbf{q}))(\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_{k'j}(\mathbf{q}))}{\omega_j(\mathbf{q}) \sqrt{M_k M_{k'}}} \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{q})) \langle n_{\mathbf{q}, j} + 1 \rangle \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{K} - \mathbf{q} - \mathbf{G}) \right\} \right. \\ \left. + \left\{ \frac{(\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_{kj}(\mathbf{q}))(\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_{k'j}(\mathbf{q}))}{\omega_j(\mathbf{q}) \sqrt{M_k M_{k'}}} \delta(\omega + \omega_j(\mathbf{q})) \langle n_{\mathbf{q}, j} \rangle \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{K} + \mathbf{q} - \mathbf{G}) \right\} \right] \quad \text{式 (2.14)}$$

のように変形される．ここで  $e^{-2W}$  はデバイ・ワラー因子である．

式 (2.14) から波数ベクトル（運動量）の保存則が成立する．

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_s + \mathbf{q} + \mathbf{G} \quad \text{式 (2.15)}$$

ここで  $\mathbf{G}$  は逆格子ベクトルである．低速電子線を入射すると，電子は表面近傍の格子によって散乱される．このとき表面の法線ベクトル方向の並進対称性は破れており，保存されるのは表面に水平な成分だけである．

また

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{q}) = 0 \quad \text{式 (2.16)}$$

を満たすモードはせん断水平（SH）モードと呼ばれ，衝突散乱過程では観測されない．この条件はHREELSの選択則に対応する．

## 第 3 章

### グラフェンナノリボンとエッジフォノン

---

#### 第 3 章の概要

---

炭素材料の研究は長い歴史を持つが、終端効果の解明は遅れている。理論的には電子状態におけるエッジ局在電子状態、フォノンにおけるエッジフォノンなどが予測されているが、今まで信頼に足る実証がなされていない。そこで終端形状をよくそろえたグラフェンナノリボンを作製して物性計測することで、エッジフォノンの存在を実験的に検出した。

---

#### 本章の構成

---

#### 3.1 研究の背景

##### 3.1.1 はじめに

##### 3.1.2 グラフェンナノリボンの試作とその結果

##### 3.1.3 ナノリボンの 1 次元並進対称性とブリルアンゾーン

##### 3.1.4 ナノリボンのサイズ効果とエッジ局在状態の理論

##### 3.1.5 エッジ局在状態の検証実験の現状

#### 3.2 グラフェンナノリボンの作製条件と作製結果

#### 3.3 グラフェンナノリボンのフォノン分散関係の計測

##### 3.3.1 ナノリボンの H R E E L S スペクトル（鏡面反射条件）

##### 3.3.2 ナノリボンの H R E E L S スペクトル（非鏡面反射条件）

#### 3.4 グラフェンナノリボンのフォノン構造の解析

##### 3.4.1 理論的な背景

##### 3.4.2 改良型の力定数モデル

#### 3.5 まとめ

---

## 第3章

# グラフェンナノリボンとエッジフォノン

---

### 3.1 研究の背景

#### 3.1.1 はじめに

端を多く持つグラフェン断片から構成される炭素材料として、活性炭が古くから知られている。活性炭は有害物質、汚染物質の吸収剤として用いられ、環境問題に対する意識の高まった今日では欠かせない材料の一つである。また活性炭はリチウム二次イオン電池の負極材料として用いられている。リチウム二次イオン電池は、携帯電話、PDA (Personal Digital Assistants, 携帯情報端末)、ノートパソコンなど最新の電子機器に搭載されている。

活性炭をはじめとする炭素材料の研究は長い歴史を持つが、グラフェン断片のミクロな視点に基づいた研究は遅れ、特に終端に局在した効果については、長い間、手がつけられなかった。グラフェン断片の終端に局在した物性の理解が深まることは、活性炭の改良・開発に関わる技術者に新しい視点を提供することになる、と筆者は考える。

終端の物性理解が進まなかった背景には、限定した終端構造をもつ試料作製に関する困難があった他、検証しうる理論的予測の欠如、ナノ構造体物性の計測技術・解析法の未発達などの問題があった。こうした課題の一部は徐々に解決されつつある。以下ではグラフェンとそのナノ構造体の研究の歴史的発展を概観する。

1990年代初めから相澤、長島らによって、単原子層薄膜であるグラフェンの一連の研究が行われ、グラフェンのフォノンや電子状態に関する理解が深まった[3-1]。理論研究に関していえば、1996年に藤田ら



がエッジ局在状態の存在を予測した[3-2].

グラフェン断片の大きさが小さくなるにしたがって、巨視的な大きさではグラフェンでは無視できるサイズ効果や終端効果が顕著になる. 終端効果に関していえば、エッジ局在状態が実験的に検証可能な事象として理論的に予測されている. 大きさがナノスケールであるグラフェンナノ構造体では終端にある原子とそうでない原子の割合が同程度になり、終端に局在したエッジ局在状態が観測されやすくなる. グラフェンナノリボンは、幅や終端形状が限定されたグラフェンナノ構造体の理論的なモデルとして当初提唱され、ナノリボンの電子状態、フォノン、磁性が理論的に調べられた[3-2]. その結果、典型的なエッジ局在状態の例として、ジグザグ型ナノリボンではエッジ局在電子状態が存在し[3-3], アームチェア型ナノリボンではエッジフォノンが存在する[3-4]ことが予測された. このようにエッジ局在状態は特定の終端形状と相関する特徴を持つ.

実験的にはいかにして終端形状を限定するかが、最大の課題である. その一つの試みとして、ステップ面上にグラフェンをエピタキシャルに成長させることで、幅や端の形状をそろえたナノリボンを作製する方法がある. 様々なステップ面基板上にナノリボンの試作した結果、TiC(755)上にアームチェア型ナノリボンが成長することを本研究により明らかにした[3-5].

第1章でも述べたが、エッジ局在状態の実証には、終端形状とエッジ局在状態の相関を明確に示すことが必要で、この点が従来のグラフェンナノ構造体の研究[3-6]に欠けていた視点であり、本章で述べるエッジフォノンが、終端形状とエッジ局在状態の相関を明確に示した最初の報告例である.

§ 3. 1. 2~ § 3. 1. 5では、過去の研究の概要を述べ、前提となる用語・

知識を整理しつつ、エッジ局在状態の研究の現状について論じる。

§ 3.2~ § 3.3では実験条件・実験結果についてまとめ、 § 3.4では実験結果を解析する。 § 3.5で本章を総括する。

### 3.1.2 グラフェンナノリボンの試作とその結果

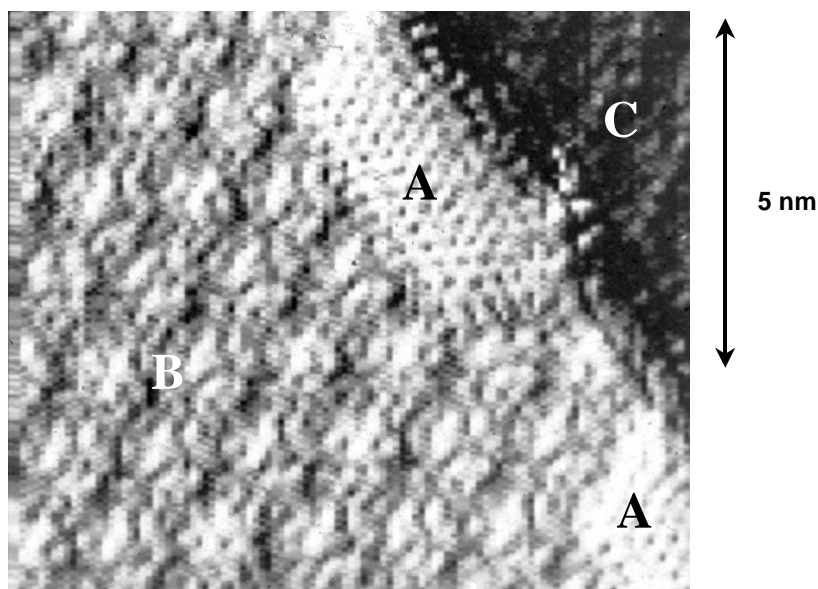


図3.1 ナノリボンのSTM像 [3-7]

TaC(111)上にグラフェンを作製した時に偶然観察されたナノリボン（領域A）のSTM像である。この非占有状態のSTM像は、基板側に+2.4Vの電圧をかけ、トンネル電流0.08nAの条件でとられた。BやCの領域にはグラフェンが広く覆っていて、基板原子の格子間隔によって変調されたモアレが見えている。Aの領域ではグラフェンの上にさらにナノリボンが成長している。ステップ端ではグラフェンやナノリボンは切れている。像中のナノリボンやグラフェンの終端形状はジグザグ端である。

グラフェンを作製した表面のSTM像に、しばしばナノリボンが観察されることがある。グラフェンは化学蒸気堆積（Chemical Vapor Deposition, CVD）法により様々な基板上に作製される。図3.1はTaC(111)基板上に作製したグラフェンのSTM像である[3-7]。TaC(111)基板とグラフェンの格子は不整合であるため、図3.1のB領域とC領域のようにモアレ像が観察される。

ナノリボンは、テラス端付近のA領域に、第1層目のグラフェンの上に成長を始めている。TaC(111)上のグラフェンは、基板表面に垂直

な軸に関して互いに $30^\circ$  回転した2つのドメインが存在する[3-8]. 観察領域のグラフェンやナノリボンは, TaC(111)上に優勢に成長するドメインに属し, TaC(111)//グラフェン(0001), TaC $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ //グラフェン $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ の関係を満たす. B領域のグラフェンとナノリボンはともにステップの端で切れ, 終端形状はジグザグ型である. 図3.1のSTM像は, 基板にエピタキシャルに成長するグラフェンの終端形状が, 基板のステップ端の方向に依存することを示唆する.

幅や終端形状をそろえてナノリボンを作製するために, 1方向に長く伸びたテラスを持つ様々なステップ面を基板に用いた. 後述するエッジ局在状態が顕著になるナノリボンを作製するために, ステップ面のテラス幅は1nm程度にした. 試作結果を表3.1に示す.

表3.1 ナノリボンの試作例と結果

ステップ面 基板	試作結果	参照文献
TiC (755)	アームチェア型ナノリボン	[3-5], [3-12]
TiC (410)	ナノリボン断片, 端の形状は不明.	[3-9]
TiC (654)	基板のキックのバンチング.	[3-10]
Ni (755)	基板のファセット化, (111)面の拡大.	[3-11]
Pt (755)	テラスをまたぐグラフェンの成長.	[3-12]
Ni (771)	フォノンの量子化, 端の形状は不明.	[3-13]

ステップ面基板に要求される条件として, 第一にナノリボンの作製時にファセット化やバンチングを誘発しない安定な基板であること,

第二に成長したナノリボンの方向がそろい，その終端形状を限定できること，第三にナノリボンがステップ端で切れ，2つ以上のテラスをまたいで成長しないことなどが挙げられ，こうした条件をすべて満たす基板は現在のところ炭化チタン(TiC)の(755)面しか見つかっていない。

### 3.1.3 ナノリボンの1次元並進対称性とブリルアンゾーン

ナノリボンは1次元の並進周期性を持つ結晶である。ナノリボンのフォノンや電子の状態は，ナノリボンの並進軸に平行な1次元の波数  $K$  で指定される。一方，グラフェンの状態は2次元の波数ベクトル  $(k_x, k_y)$  で指定される。射影モデルでは，グラフェンの逆格子点  $a = (k_x, k_y)$  をナノリボンの逆格子点  $b = K$  に写す数学的な射影操作を考察する。射影モデルの基づくナノリボンの分散関係  $\omega = h(K)$  は，グラフェンの分散関係  $\omega = g(k_x, k_y)$  から射影操作  $K = F(k_x, k_y)$  を用い， $\omega = h(K) = g(F(k_x, k_y))$  で与えられる。

ある空間  $A$  に属す点  $a$  を，別の空間  $B$  に属す点  $b$  に写す射影操作  $f$  を集合論の用語で写像(mapping)と呼び， $b = f(a)$  と表記する。 $f(a)$  の集合  $f(A)$  を値域といい， $f(A) \equiv \{f(a) | a \in A\}$  で定義される。特に  $f(A) = B$ ，すなわち値域  $f(A)$  が点  $b$  の定義域  $B$  に一致する写像を全写(surjection)と呼ぶ。また  $a_1 \neq a_2$  である任意の二つの点に対し， $f(a_1) \neq f(a_2)$  が成り立つ写像を単写(injection)と呼ぶ。

グラフェンの逆格子点  $a = (k_x, k_y)$  の定義域  $A$  は2次元の逆格子空間であり，ナノリボンの逆格子点  $b = K$  の定義域  $B$  は1次元の逆格子空間である。グラフェンの状態をナノリボンの状態に写す写像  $F$  は，ナノリボンの任意の状態がグラフェンのいずれかの状態に対応する点で全写であり，ナノリボンの一つの状態に無数のグラフェンの状態が対応

するという点で単写ではない．写像  $F$  は，無限の幅を持つナノリボンがグラフェンと等価であることを考慮すると決定できる．例えば無限の幅を持つアームチェア型ナノリボンの写像  $F_A$  は  $K = F_A(k_x, k_y) = k_x$  であり，無限の幅を持つジグザグ型ナノリボンの写像  $F_Z$  は  $K = F_Z(k_x, k_y) = k_y$  である（図3.2，図3.3）．これらの写像を用いた射影モデルにおいて無視される事実は，現実のナノリボンでは有限の幅があり，その終端では炭素原子結合のネットワークが切断されていることである．従って，現実のナノリボンの分散関係と射影モデルの仮想的な分散関係との食い違いは主にサイズ効果や終端効果によって生じ，その両者を詳細に比較することで，ナノリボンの状態がエッジ局在状態であるか否かを判定することが可能になる．本節の後半部分では射影モデルの詳細を説明し，ナノリボンのフォノン構造を俯瞰的に把握するとともにエッジ局在状態の出現領域を予測する．次節 § 3.1.4 ではサイズ効果や終端効果を考慮し，電子やフォノンのエッジ局在状態の発生機構をより具体的に説明する．

まずグラフェンとナノリボンとのブリルアンゾーンの詳細な対応関係を示す．アームチェア型ナノリボンの基本並進ベクトルは  $\mathbf{b}_1$  であり，ジグザグ型ナノリボンの基本並進ベクトルは  $\mathbf{b}_2$  である（図3.2(a)）．射影モデルの第一段階は，グラフェンの基本並進ベクトル  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  を，  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$  に変更することである（図3.2(a)）．基本並進ベクトルの変更は，逆格子空間で第1ブリルアンゾーンの形状を変化させる．図3.2(b)のグラフェンの正六角形（頂点は  $\bar{\mathbf{K}}$  である）の第1ブリルアンゾーンは，その半分の面積をもつ灰色の長方形のブリルアンゾーンに写される．このとき，図3.2(b)で，灰色の長方形の外側にあり，かつ，正六角形の内側にある点が射影される点は，灰色の長方形の辺を折り目として，折りたたむことで得られる．  $(\bar{\mathbf{K}}), (\bar{\mathbf{M}})$  はそれぞれ  $\bar{\mathbf{K}}, \bar{\mathbf{M}}$  が射影される点

であり， $\bar{M}'$ は不動点である．基本並進ベクトルの変更は，図3.2(b)のように $\bar{M}$ 点と $\bar{M}'$ 点の区別を生じる．

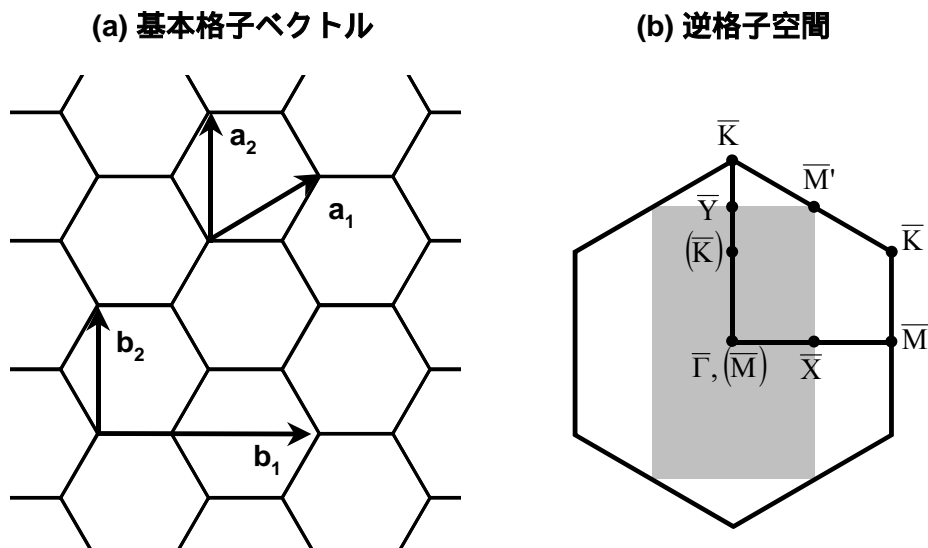


図3.2 ナノリボンの基本並進ベクトルとブリルアンゾーン

(a)の $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ はグラフェンの基本並進ベクトルである． $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ のかわりにナノリボンの基本並進ベクトル $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$ を選択すると，(b)のグラフェンの六角形のブリルアンゾーンは，灰色の影で示した長方形の辺を折り目として折りたたまれる．対称点 $\bar{K}$ ,  $\bar{M}$ ,  $\bar{M}'$ はそれぞれ $(\bar{K})$ ,  $(\bar{M})$ ,  $\bar{M}'$ に射影される．

射影モデルの第二段階は，この長方形のブリルアンゾーンを図3.3の(b)や(d)のように $\tilde{\Gamma}-\tilde{X}$ 軸または $\tilde{\Gamma}-\tilde{Y}$ 軸に射影することである．

表面科学の分野では，2次元逆格子空間の対称点を，3次元逆格子空間の対称点と区別して， $\bar{K}$ のように上線を付けて表現する．本論文ではナノリボンの1次元逆格子空間の対称点は $\tilde{K}$ のように上波線で表す．

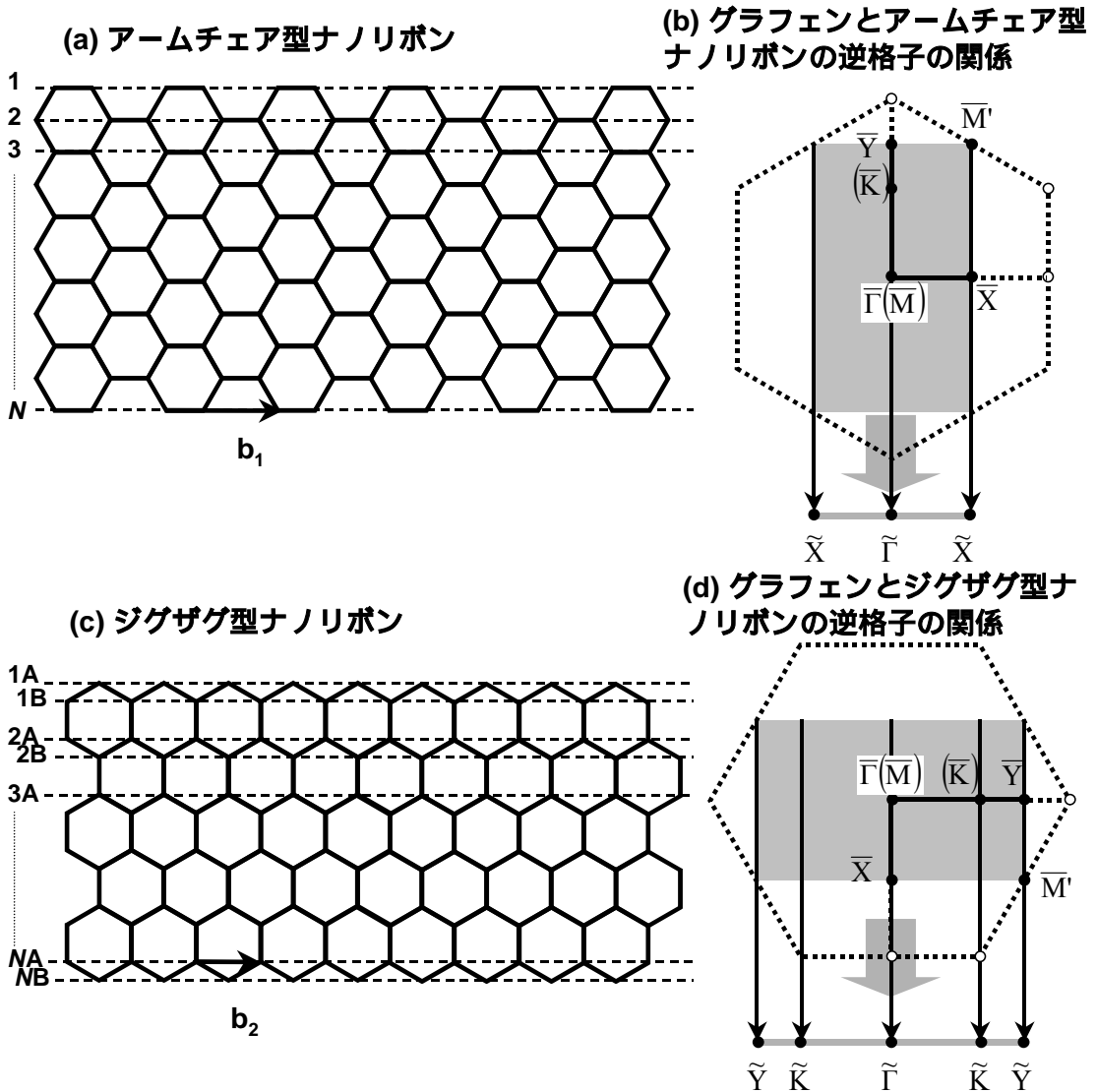


図3.3 グラフェンとナノリボンの逆格子の関係図

(a)アームチェア型ナノリボンの基本並進ベクトルは $b_1$ であり、幅は $N$ で定義される。(b)アームチェア型ナノリボンの射影モデルはグラフェンのブリルアンゾーンを $\tilde{\Gamma}\tilde{X}$ 軸に射影することで得られる。(c)アームチェア型ナノリボンの基本並進ベクトルは $b_2$ であり、幅は $N$ で定義される。(d)ジグザグ型ナノリボンの射影モデルはグラフェンのブリルアンゾーンを $\tilde{\Gamma}\tilde{Y}$ 軸に射影することで得られる。

図3.3(b)のように射影するとアームチェア型のナノリボンの分散関係が得られ、図3.3(d)のように射影するとジグザグ型のナノリボンの分散関係が得られる。アームチェア型ナノリボンでは、グラフェンの $\bar{\Gamma}(\bar{M})-\bar{K}-\bar{Y}$ 軸上の点が $\tilde{\Gamma}$ に写され、グラフェンの $\bar{X}-\bar{M}'$ 軸上の点が $\tilde{X}$ に写される。一方、ジグザグ型ナノリボンでは、グラフェンの $\bar{\Gamma}(\bar{M})-\bar{X}$

軸上の点が $\tilde{\Gamma}$ に，グラフェンの $\bar{Y}-\bar{M}'$ 軸上の点が $\tilde{Y}$ に， $\bar{K}$ 点は $\tilde{K}$ に写される． $\tilde{\Gamma}\tilde{K}$ 間の距離は $\tilde{\Gamma}\tilde{Y}$ 間の2/3に相当する．

次にナノリボンの電子構造やフォノン構造を，射影モデルにより調べる．

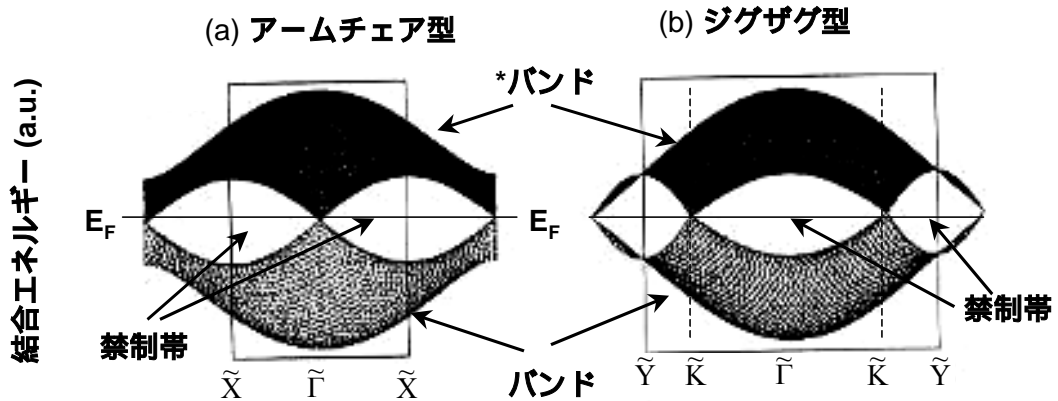


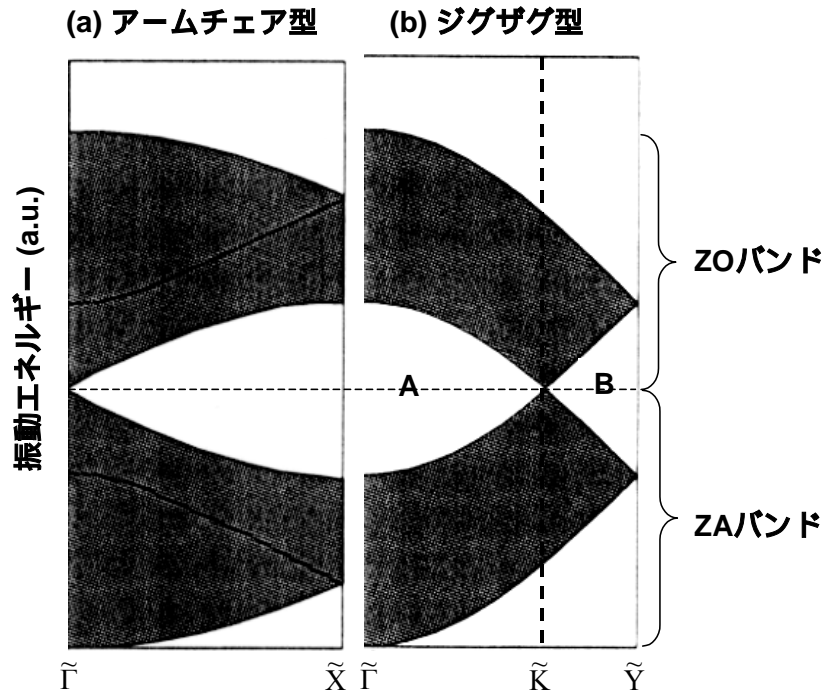
図3.4 射影モデルに基づくナノリボンのバンド構造 (電子) [3-3]  
 グラフェンの電子状態を図3.3(b),(d)のように各軸に射影すると，連続的なバンド領域が得られる．

図3.4は強結合近似を使用した射影モデルに基づくナノリボンのバンド構造である [3-3]．グラフェンの価電子バンドと伝導バンドは， $\bar{K}$ 点で接する．バンドギャップがなく，フェルミ準位の状態密度もゼロであるため，ゼロギャップ半導体と呼ばれる．アームチェア型ナノリボンでは $\bar{K}$ 点がナノリボンのブリルアンゾーンの $\tilde{\Gamma}$ 点に射影され，ジグザグ型では $\bar{K}$ 点が $\tilde{K}$ 点に射影される．図3.4に示すように，アームチェア型では $\tilde{\Gamma}\tilde{X}$ 間に禁制帯が，ジグザグ型では $\tilde{K}$ 点で二つに分割された禁制帯が現れる．

比較的簡単な強結合近似では，ある原子の電子がその隣接原子へ飛び移る確率振幅のみを考慮する．終端原子の最近接原子数が3個から2個に減少するのに対応して，結合-反結合分裂の縮小が期待される．図3.4のバンドと\*バンドの電子状態の一部が $E_F$ に近づき，ナノ



リボン終端の境界条件によっては電子状態が禁制帯に現れる場合がある．禁制帯にあらわれた電子状態は，射影領域の電子状態とエネルギーや波数が異なるため共鳴せず，波動関数が終端原子に局在したエッジ局在電子状態になる．



**図3.5 射影モデルに基づくナノリボンの面外フォノン分散関係[3-4]**  
 グラフェンのフォノンを図3.3(b),(d)のように各軸に射影すると，連続的なフォノンバンドの領域が得られる[3-3]．ここでは面外フォノンの結果を示す．ZOは面外光学フォノン，ZAは面外音響フォノンを表す．

図3.5は射影モデルに基づくナノリボンの面外フォノンの分散関係である[3-4]．図3.5は第1近接の力定数を考慮するパラメータが一つの簡単なモデルで計算された結果である．グラフェンの光学フォノンと音響フォノンは $\bar{K}$ 点で縮退している．そのためアームチェア型では光学フォノンバンドと音響フォノンバンドの中間にひとつの禁制帯が存在し，一方でジグザグ型では禁制帯は $\tilde{K}$ 点を境にしてAとBの二つの領域に分割されている．

終端原子の最隣接原子数（配位数）は3個から2個に減少するため，

終端原子の変位に対する復元力が弱化する．その結果，図3.5の各モードは低エネルギー側にシフトし，ナノリボン終端の境界条件によっては一部のモードが禁制帯に現れる．禁制帯にあらわれたフォノンは，射影領域のフォノンとエネルギーや波数が異なるため共鳴できず，振幅が終端原子に局在したエッジフォノンになる．

次節では，ナノリボンのサイズ効果や終端効果を考察する．

#### 3.1.4 ナノリボンのサイズ効果とエッジ局在状態の理論

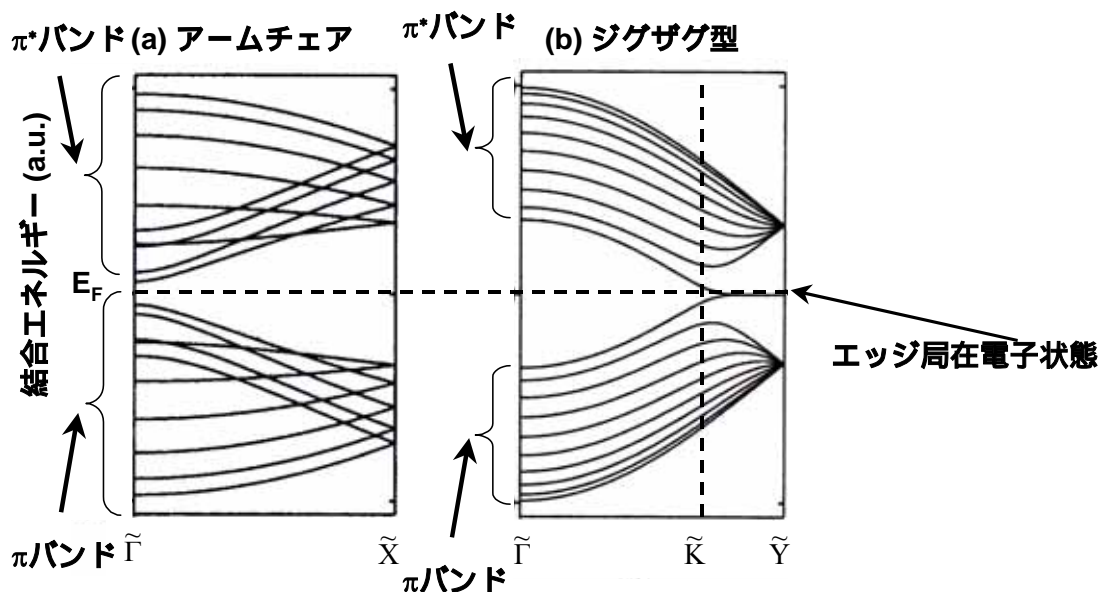
ナノリボンはナノスケールの幅しかないことを反映したサイズ効果や終端境界条件を反映したエッジ局在状態を持ち，これらはグラフェンには存在しない特徴である．すでに量子細線や量子井戸の実験で報告されているように，波動を狭い空間内に閉じ込めるとエネルギー準位の量子化が起こり，構成原子数が減少すると特に顕著になる[3-5]．また終端原子の個数が内部の原子数と同程度になるため，エッジ局在状態が顕著になる．エッジ局在電子状態やエッジフォノンは，前節の図3.4，図3.5を用いて説明したように，禁制帯に出現領域する．しかし，実際にこれらのエッジ局在状態が出現するか否かは，ナノリボンの幅，終端の境界条件，終端吸着原子の有無に依存する．

図3.6は有限幅で端のあるナノリボンの電子のバンド構造である．分散曲線の本数は，ナノリボンの幅，すなわち  $N$  で決定される（ $N$  の定義については図3.3(a), (c)を参照せよ）．幅が  $N$  で指定されるナノリボンの場合，スピン自由度を無視した電子の分散曲線の本数は  $2N$  本である．ナノリボンの幅が狭くなるにつれて分散曲線の本数が減少し，分散曲線の間隔が広がり離散的になる．本論文ではナノリボンの典型的なサイズ効果である分散曲線の離散化を「量子化」と呼ぶことにする．

ナノリボンの電子状態では終端で結合が切れていることを反映し、結合・反結合分裂の縮小、 $(\pi^*)$ バンド幅の縮小が起こる。これらの終端効果が分散曲線に及ぼす影響は、リボン幅が広くなるにつれて減少する。エッジ局在電子状態の出現は結合・反結合分裂の縮小によって引き起こされるが、競合する $(\pi^*)$ バンド幅の縮小の影響が大きい場合にはエッジ局在電子状態は出現しない。

アームチェア型ナノリボンはエッジ局在電子状態を持たず、バンドギャップの無い金属か、狭いバンドギャップを持つ半導体になる(図3.6)。バンドギャップの大きさはリボン幅や水素吸着原子の有無に依存する。最近の第一原理計算によると、 $N=5$ におけるギャップの大きさは、水素終端のある場合ではほぼ0eVであり、水素終端のない場合では0.5eV程度である[3-14]。アームチェア型ナノリボンのすべての電子状態は図3.4(a)の射影領域の内部に位置し、終端炭素原子の波動関数は内部の原子の波動関数と共鳴し、エッジ局在電子状態は出現しない。

一方、ジグザグ型ナノリボンは幅によらずフェルミ準位に比較的大きな状態密度を持つ金属であり、図3.6(b)のブリルアンゾーンの端付近に $\tilde{K}\tilde{Y}$ 内に分散のほとんどない電子状態が生じている。この電子状態は図3.4(b)の禁制帯に位置し、波動関数が終端原子に強く局在したエッジ局在電子状態である。



**図3.6 ナノリボンの 電子のバンド構造[3-3]**  
 強結合モデルによるナノリボンのバンド構造．フェルミ準位は $E_F$ ．  
 ジグザグ型のナノリボンではエッジ状態が現れている．いずれも $N=10$ の場合である．

電子状態と同様にフォノンにもサイズ効果と終端効果が存在する．ナノリボンの分散曲線の本数はナノリボンの幅に依存し，幅が $N$ で指定されるとき面外フォノンの分枝は $2N$ 本，面内フォノンの分枝は $4N$ 本である．ナノリボンの幅が狭くなると，電子状態と同様に量子化が顕著になる．

図3.7はナノリボンの面外フォノンの分散関係である．アームチェア型ナノリボンでは光学フォノン(ZO)バンドと音響フォノン(ZA)バンドの間の禁制帯に分散の小さな分散曲線が存在する．この振動モードは終端炭素原子に振幅が局在するエッジフォノンであり，その局在の度合いは $\tilde{X}$ 点で特に強くなる．一方でジグザグ型ではエッジフォノンは存在しない．

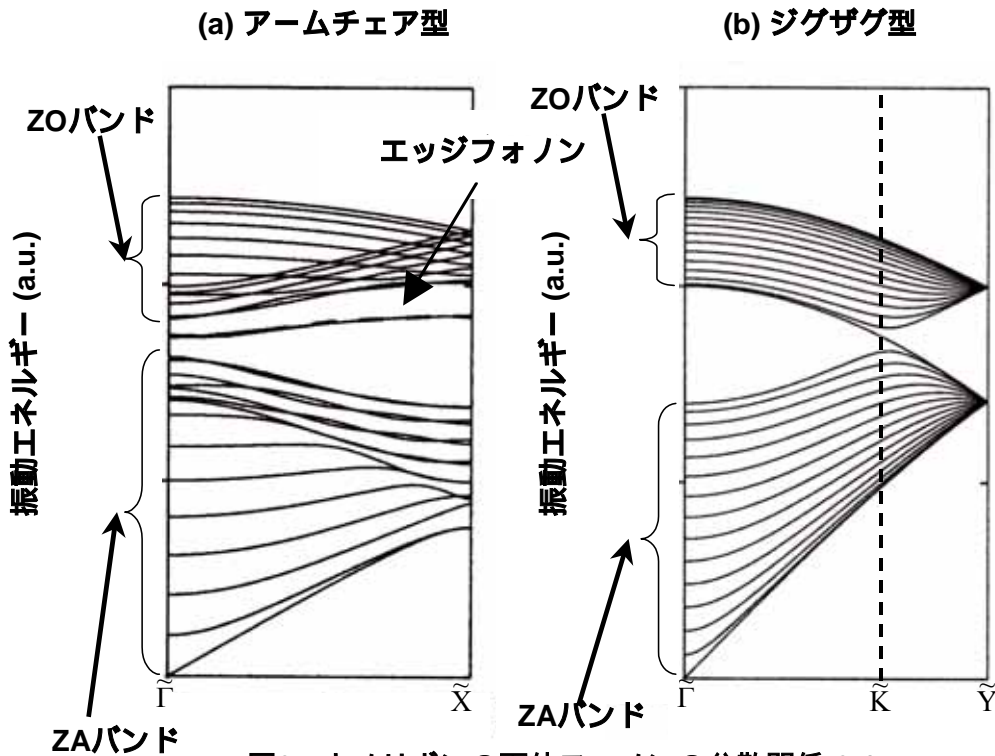


図3.7 ナノリボンの面外フォノンの分散関係[3-4]

力定数モデルによるナノリボンの面外フォノンの分散関係．アームチェア型ではエッジフォノンが現れるのに対して，ジグザグ型ではエッジフォノンは存在しない．ZOはエッジフォノンを除いた面外光学フォノン，ZAは面外音響フォノンとする．いずれも $N=10$ の場合である．

ナノリボン終端で結合が切れ復元力が弱まることを反映し，フォノンは低エネルギー側へシフトする．フォノンの低エネルギー側へのシフトはソフト化と呼ばれる．調和振動子に関するレイリーの定理を考慮すると理解しやすい[3-15]．グラフェンシートの結合の一部を弱めていき幅をそろえたナノリボンの列を作る場合を考える．このとき分散曲線の分枝は次第にソフト化する．レイリーの定理はソフト化に対し制限を加える．レイリーの定理によると，ひとつの分枝は他の分枝を越えて変化することができない．分枝が密になっているところでは，レイリーの定理による制限を強く受けるため，ほとんどソフト化は起こらない．しかし低エネルギー側に分散曲線が存在しない禁制帯の上端にある分枝は，レイリーの定理によるソフト化の制限を受けないため，大きくソフト化できる．アームチェア型ナノリボンでは光学フォ

ノンの2本の分枝が禁制帯に大きく落ち込み、エッジフォノンを形成する。エッジフォノンの分枝は、元々のグラフェンのフォノンには無い波数や振動エネルギーを持つため、エッジフォノンの振動はナノリボン全体には伝播できず、エッジフォノンの振幅は終端炭素原子に強く局在する。

一方でジグザグ型ナノリボンでは $\tilde{K}$ 点付近で光学フォノンバンドと音響フォノンバンドの間の禁制帯をまたぐ分枝があるため、ソフト化が制限され、エッジフォノンを形成することができない。そのため終端原子の振動は局在せず、ナノリボン全体に振動が伝播し共鳴モードが形成される。エッジフォノンを除く各フォノンモードのソフト化は小さく、通常無視できる。そのためこれらのモードは図3.5で示した射影領域に現れる。

以上の結果をまとめる。

(1) 幅がナノメートル程度であることを反映し、電子構造やフォノン構造は量子化される。

(2) 端の形状によっては端の炭素原子にエッジ局在状態（エッジ局在電子状態、エッジフォノン）が現れることがある。ジグザグ型ナノリボンでは電子にエッジ局在電子状態が出現し、アームチェア型ナノリボンではエッジフォノンが出現する。

(1)はナノリボンのサイズ効果であり、(2)はナノリボンのエッジ局在状態である。これらの効果はナノ構造体に特有な現象であり、マクロな大きさを持つグラフェンには存在しない性質である。

### 3.1.5 エッジ局在状態の検証実験の現状

エッジ局在状態をHREELSやUPSにより調べるには、幅や終端形状をそろえたナノリボンの列を作製せねばならない。§3.1.2で述

べたように，様々なステップ面を用いてナノリボンが試作された．終端形状のそろったナノリボンが成長する基板はTiC(755)だけである．TiC(410)では終端形状は明らかになっていないが，ナノリボンの短い断片が成長したと見られる．ここではエッジ局在状態の研究を中心に過去のグラフェンナノリボンの研究を概観する．

TiC(410)では(100)テラス上にナノリボン断片が成長したと見られる[3-9]．TiC(100)面に成長するグラフェンは方向の異なる4ドメインが報告されているが，TiC(410)に成長したナノリボン断片のLEED斑点は観察されていない．TiC(410)の(100)テラス上に方位角の異なる長さの短いナノリボン断片が成長したと推測される．

TiC(410)上のナノリボン断片の結晶方位は不明であり，終端形状が明確ではないが，グラフェンナノ構造体ができたとの証拠である量子化された電子状態が出現する[3-9]．またフェルミ準位付近にエッジ局在電子状態とみられる分散曲線が観測されている．しかしナノリボン成長前の基板の実験スペクトルとの比較がなされていないことから，基板のフェルミ準位付近の電子状態と区別できない．また仮にエッジ局在電子状態が存在しても，終端形状が限定できていないことから，エッジ局在電子状態とジグザグ型終端形状の相関は明らかにできない．

結晶方位の確かなナノリボンが形成される唯一の基板はTiC(755)であるが，不幸なことに成長するナノリボンがアームチェア型であるため，エッジ局在電子状態の検証には適さない[3-12]．

ナノリボンのフォノンの研究は少ないがNi(771)上で，量子化されたフォノンの一部が観測されている[3-13]．終端形状やエッジフォノンについては言及がない．

いずれにしても従来の研究では終端形状を限定できず，エッジ局在状態と終端形状の相関を明らかにできなかった．以下 § 3.2 ~ 3.3では

アームチェア型ナノリボンの作製法を述べ、アームチェア型終端形状とエッジフォノンの相関をHREELSにより明らかにする。

### 3.2 グラフェンナノリボンの作製条件と作製結果

炭化チタン(TiC)の単結晶はゾーンメルティング法を用いて作られる。炭化チタン(TiC)はNaCl型の結晶構造を持つ物質である。TiCの融点は3070と高く、また硬い。そのため超硬バイトやAlチェンバーのフランジエッジの被膜などに用いられている。TiCの硬さはナノリボン成長時の基板の安定性に有利に働いていると見られる。

ラウエX線カメラによってTiC(755)面を決定し、放電加工機により切断した。試料表面はダイヤモンドペーストで鏡面になるまで研磨された。ダイヤモンド粒径は最終段階で0.25ミクロンのものを用いた。試料を超高真空中に移した後、1700Kのフラッシング加熱を繰り返すことで清浄表面を得た。清浄表面の評価はAESとLEEDで行った。

図3.8(a)は典型的な清浄表面のTiC(755)のAESスペクトルである。主なピークはチタン(MVV, LMM)および炭素(KLL)である。

ナノリボンは化学的蒸気堆積(Cheical Vapor Deposition,略してCVD)法を用いて作製される。原料ガスとしてベンゼンを使用し、ガス導入中は試料の温度を1100Kに保った。ベンゼンを約200L( $2 \times 10^{-4}$ Pa, 133sec)導入すると、炭素のチタンに対するAESピーク強度比が飽和する。図3.8(b)はナノリボン成長後のAESスペクトルである。グラフェン成長後は炭素のKLLピーク形状が変化している。炭素のKLLピークの形状として、カーバイド型とグラファイト型が知られているが[3-16]、清浄表面の時はカーバイド型をとり、ナノリボン成長時にはカーバイド型とグラファイト型が重なった形状に変化する。参考のた



めに典型的なグラファイト型として図3.8(c)にNi(111)上に成長したC(KLL)ピークを示す。

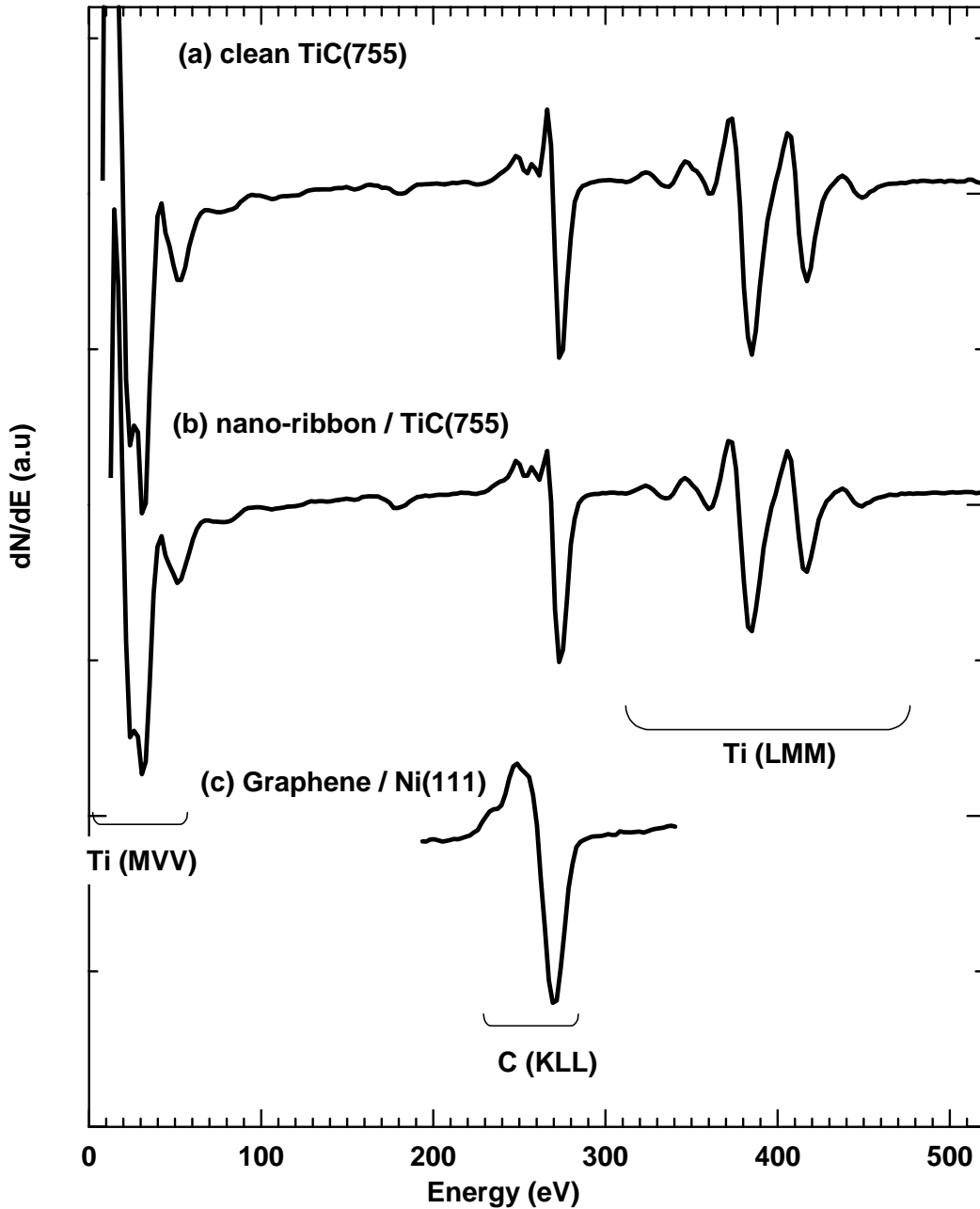
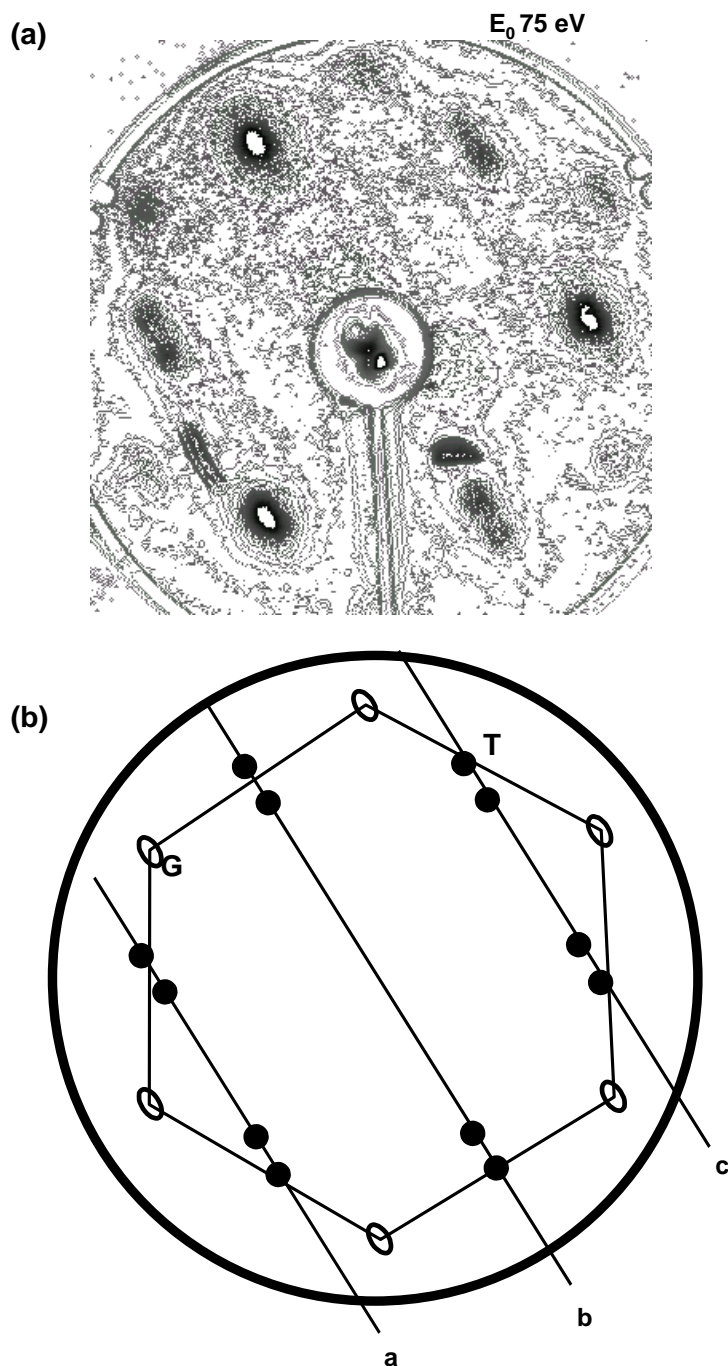


図3.8 AESスペクトル

(a) TiC(755)清浄表面, (b) TiC(755)上に成長したナノリボン, (c)グラフェン/Ni(111). C(KLL)ピークの形状にはカーバイド型(a)とグラファイト型(c)があり, 低エネルギーの凸ピークの形状が両者で大きく異なる. ナノリボンを作製すると, 基板のカーバイド型(a)にグラファイト型(c)の信号が重ね合わされて形状(b)に変化する. TiCの各AESピークについては[3-18]を参照せよ.

図3.9は典型的なナノリボンのLEED像である。TiC(755)基板の斑点とグラフェンの斑点があわせて観察される。図3.9のLEED像には基板に関連する3本の点列(a,b,c)が観察される。



**図3.9 TiC(755)上のナノリボンのLEED像**  
 (a) LEED像の等高線図, (b)LEED像の概要図。Tは基板TiC(755)のLEED斑点, GはグラフェンのLEED斑点

図3.10はTiC(755)の構造モデルであり,テラスは幅1.3nmの幅を持つ(111)面である.テラス(111)面は,(755)面と約9.4°の傾きを持っている.

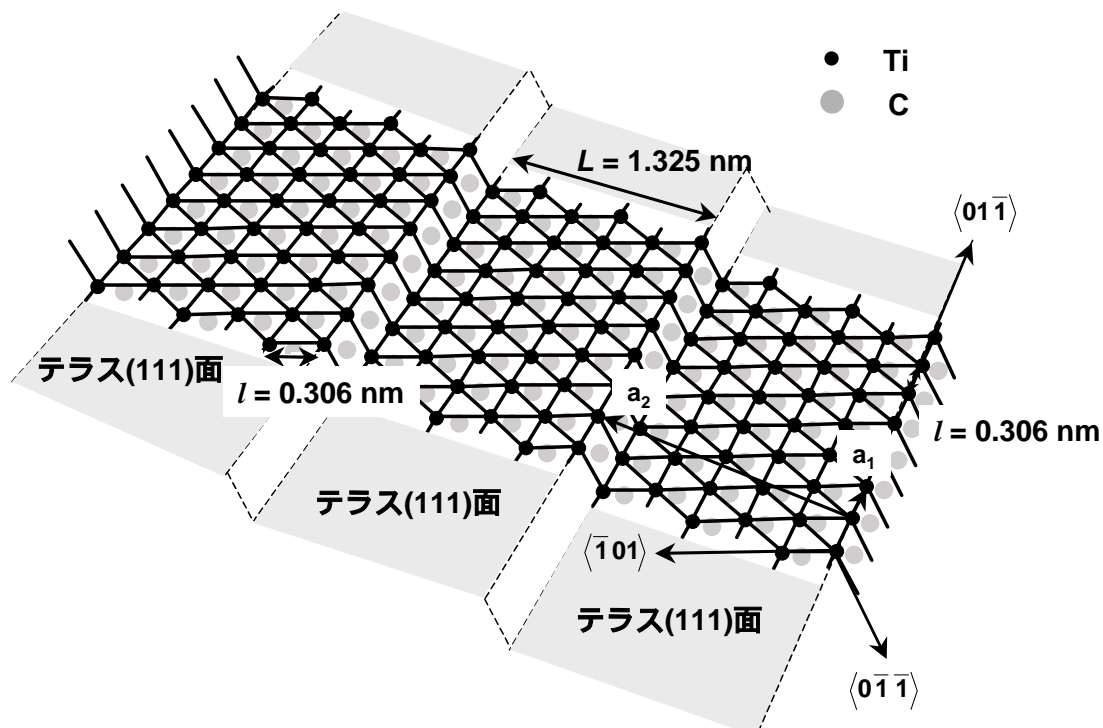


図3.10 TiC(755)面の構造モデル

TiC(755)のステップ面の基本並進ベクトルを $a_1$ ,  $a_2$ であらわす.  $\langle \rangle$ でTiCの結晶軸を示す.

図3.11(b)は755面の2次元逆格子である.逆格子の点列はステップエッジに垂直であり,隣り合う2本の点列の間隔はステップエッジに沿う方向の原子間隔(Ti原子の最近接距離) $l$ の逆数に比例し, $2\pi/l$ である.図3.11(b)の逆格子点間の最近接距離は,(755)面の隣り合うステップエッジ間の距離 $L$ の逆数に比例し, $2\pi/L$ である.ただし,それぞれの(755)面の逆格子点の明るさは一様ではなく,図3.11(d)のようにテラス(111)面の逆格子ロッドの近傍の斑点(図中では $\{01\}$ , $\{06\}$ 斑点)が明るくなる.

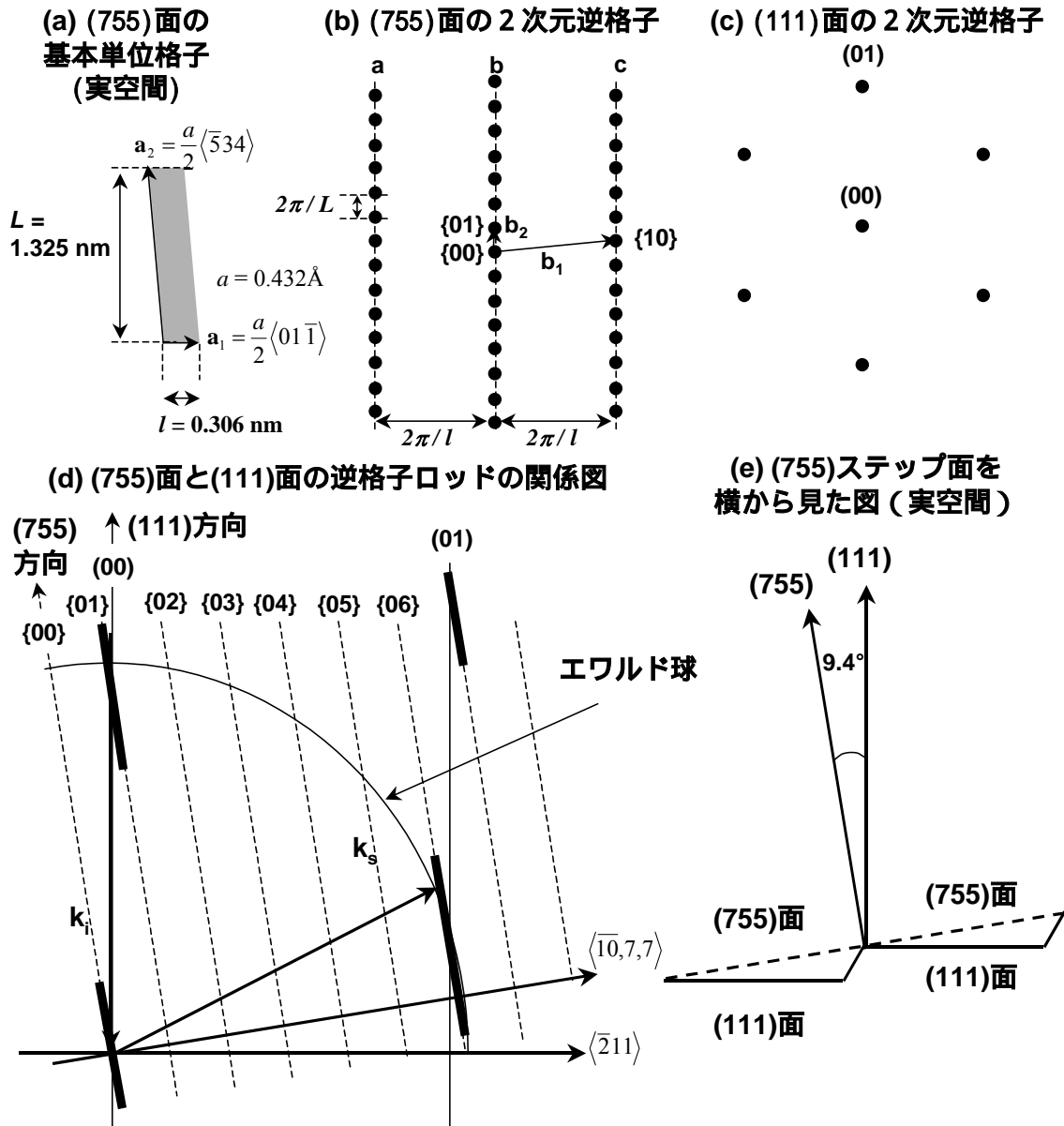


図3.11 (755)面の基本単位格子と逆格子

(a) (755)面の実空間での基本単位格子．基本単位格子ベクトルは図3.10で示した $a_1$ と $a_2$ である．  
 (b) (a)に対応する2次元逆格子．黒丸が(755)の逆格子点に対応する．比較のために(c) (111)面の2次元逆格子を示した．(b)や(c)の逆格子点は，逆格子ロッド(d)を各面で切った断面である．(755)面の逆格子点は{}で，(111)面の逆格子点は()で示した．(111)面に垂直に入射した電子は，波数ベクトル $k_s$ で示される方向に散乱され， $k_s$ の矢印の先端はエワルド球と(755)逆格子ロッドとの交点になる．特に強く散乱される $k_s$ 矢印の先端は，太く強調した実線上にあり，(755)逆格子ロッドと(111)逆格子ロッドが接近する箇所である．(e) (755)ステップ表面を横から見た図．(755)面は(111)面に対して $9.4^\circ$ 傾いている．

ナノリボンは，TiC(755)上に不整合かつエピタキシャルに成長をしている．表面の最近接のTi原子間距離は，グラフェンの格子定数より大きい．そのためTiC(755)の明るい基板斑点のやや外側にナノリボン

の斑点が観察される．ナノリボンの斑点はその異方的な原子構造を反映して楕円形の斑点形状をしている．基板斑点の点列とナノリボンの斑点の位置関係から，グラフェンの結晶方位が決定できる．すなわち  $\text{TiC}\langle 111 \rangle // \text{グラフェン}\langle 0001 \rangle$ ， $\text{TiC}\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle // \text{グラフェン}\langle 10\bar{1}0 \rangle$  の方位関係を保っている．ナノリボンと基板の斑点の方位関係は，成長したナノリボンが図3.12のようにアームチェア型のエッジ形状をもつことを示している．

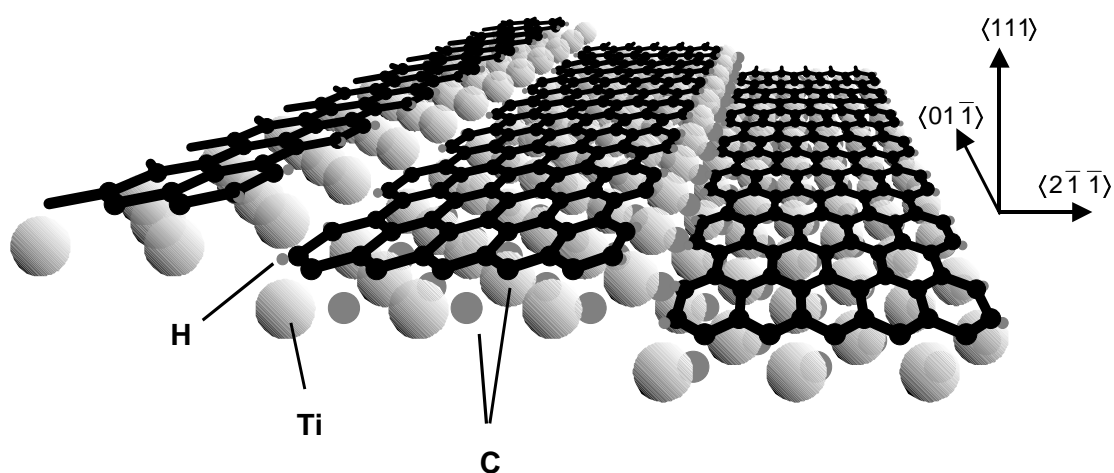


図3.12 TiC(755)上のグラフェンナノリボンの構造モデル  
成長したナノリボンの終端形状はアームチェア型である．

### 3.3 グラフェンナノリボンのフォノン分散関係の計測

ナノリボンのHREELSスペクトルを測定し，グラフェンのスペクトルと比較することでその違いを明らかにした．その結果，幅約1.3nmを反映した射影されたフォノンバンド，及びアームチェア型のエッジ形状を反映したエッジフォノンからの信号を捉えることに成功した．

### 3.3.1 ナノリボンのHREELSスペクトル(鏡面反射条件)

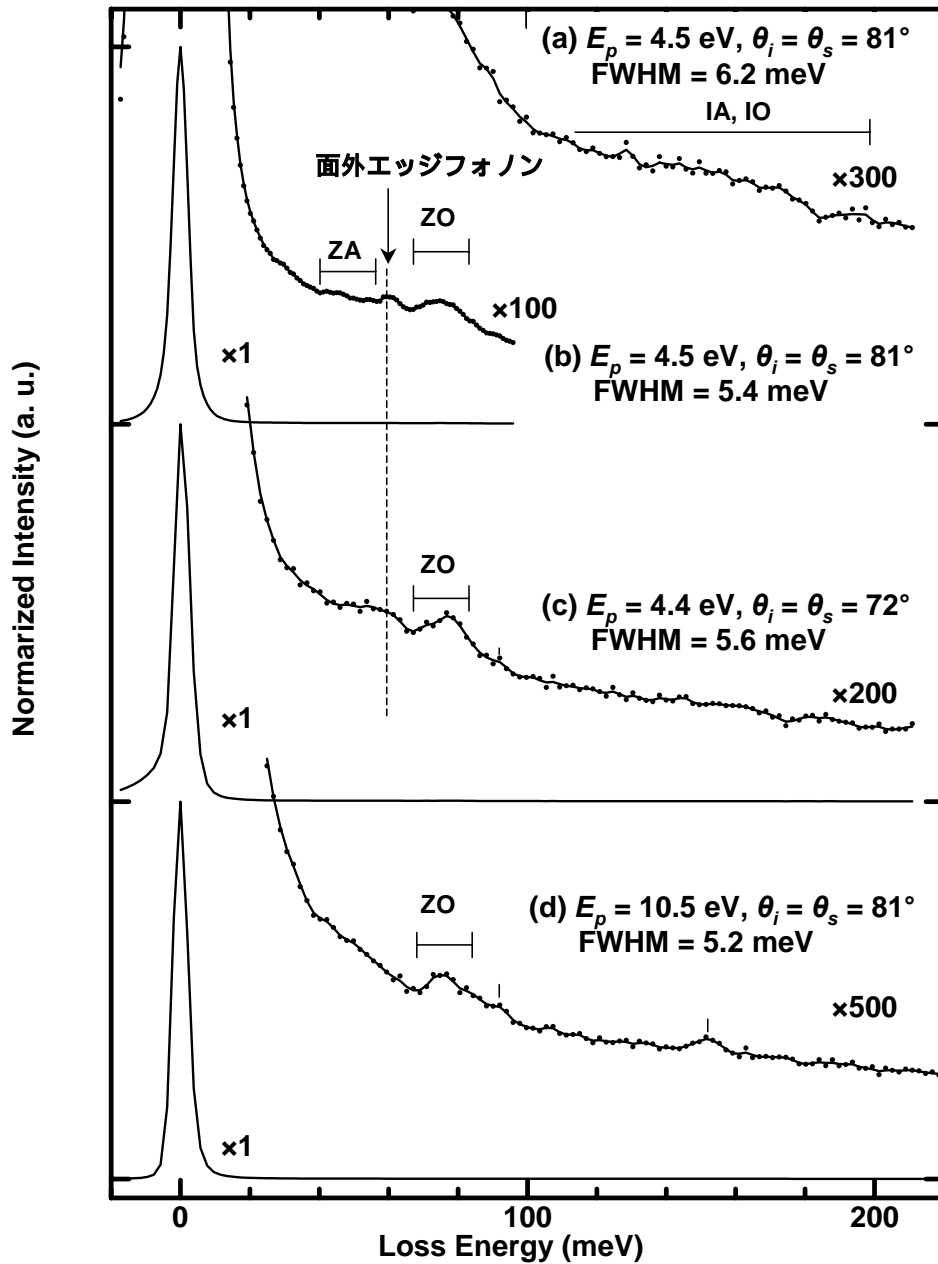


図3.13 グラフェンナノリボンのHREELSスペクトル(鏡面反射条件)

散乱条件の異なる鏡面反射条件のHREELSスペクトル。ZA, ZOはそれぞれ面外音響フォノンバンド, 面外光学フォノンバンドを指す。IA, IOはそれぞれ面内音響フォノンバンド, 面内光学フォノンバンドを示す。FWHMは弾性散乱ピークの半値幅を表す。 $E_p$ は入射電子の運動エネルギー,  $\theta_i, \theta_s$ はそれぞれ入射角度, 散乱角度を表す。

図3.13は鏡面反射条件のHREELSスペクトルである。鏡面反射条件では双極子散乱の選択則が働くので, グラフェンの面外モードが観察される。入射角や入射運動エネルギーの散乱条件を変化させると

スペクトル中のピーク強度は変化する．図3.13の(b),(c)では59meVにエッジフォノンが観察される．図3.13の(b),(c),(d)では77meV近傍にZOバンドが観察される．図3.13(a)のようにかなり微弱な面内フォノンバンドの信号が観察され，190meV付近に面内フォノンバンドの上端が観察されている．面内フォノンの振動によって励起される電場が完全には遮蔽されていないことを示唆する．

### 3.3.2 ナノリボンのHREELSスペクトル(非鏡面反射条件)

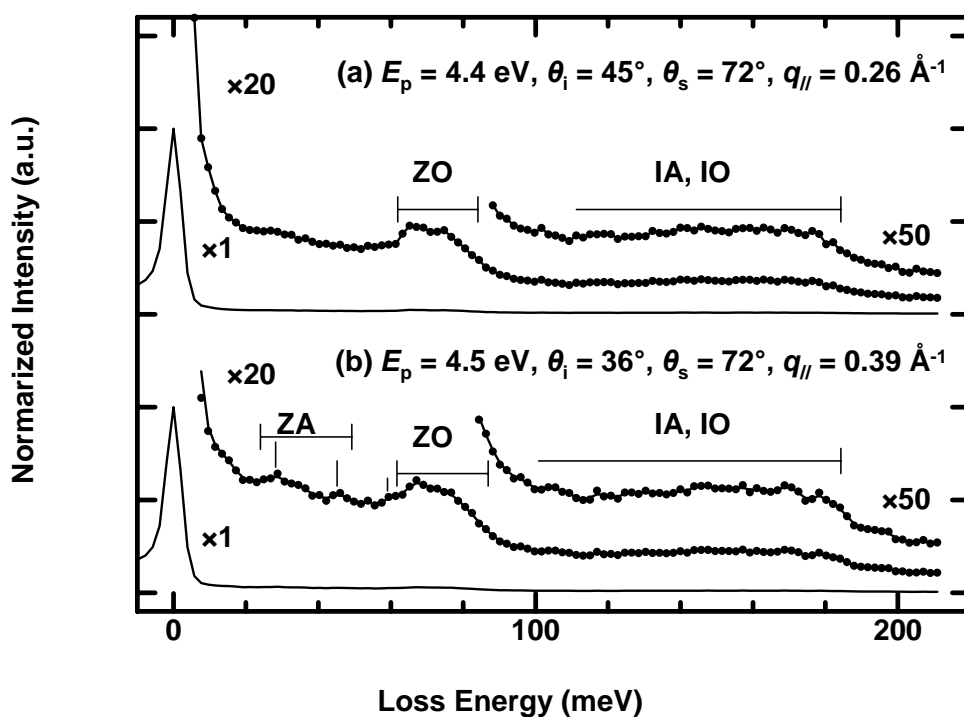


図3.14 グラフェンナノリボンのHREELSスペクトル(非鏡面反射条件)  
略号については図3.13を参照． $q_{\parallel}$ はナノリボンの波数ベクトルの大きさを表す．

図3.14～図3.17はナノリボンの非鏡面条件でのHREELSスペクトルである．波数が小さい条件の図3.14(a)，図3.15(a)では主にZOバンドが観察される．ZOバンドの振動エネルギーは70～80meVである．波数を大きくするにつれて，面外音響(ZA)フォノンあるいは面内音響フォノン(In-plane Acoustic, IA)のバンドが55meV以下の振

動エネルギーで観察される。

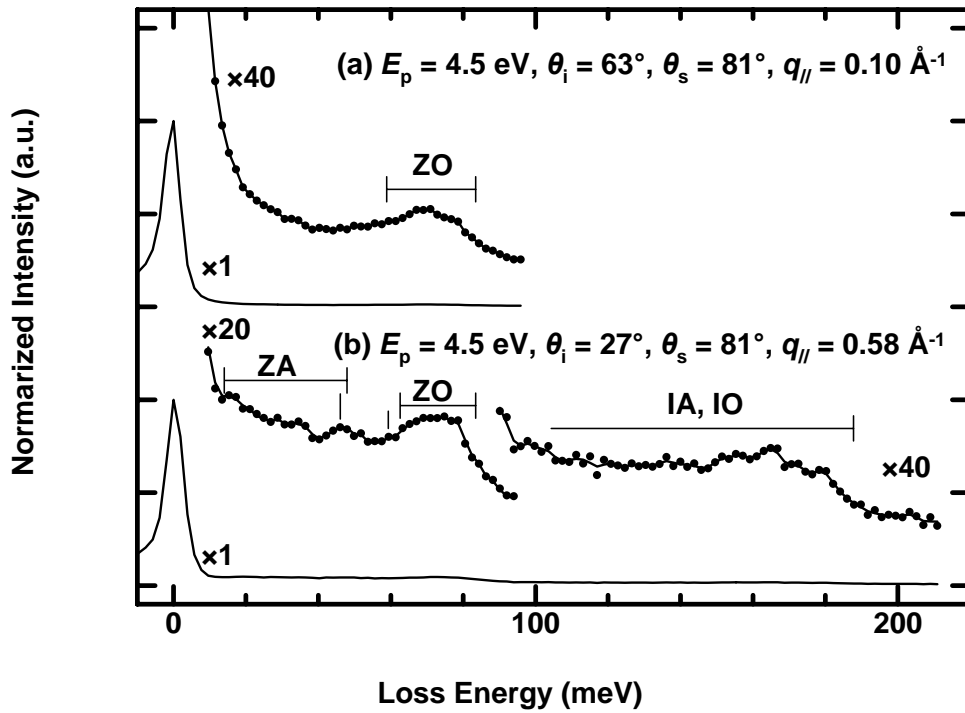


図3.15 グラフェンナノリボンのHREELSスペクトル（非鏡面反射条件）  
略号については図3.13を参照。

波数を大きくするにしたがって、面内光学フォノン（ $\perp$ n-plane Optical, IO）のバンドの信号強度が強くなる。IOバンドの上端は190meV付近でこのエネルギーは、TiC(111)上のグラフェンの $\bar{\Gamma}$ 点付近のLOフォノンの振動エネルギーと一致する。

図3.16ではナノリボンのブリルアンゾーン全体のフォノンを測定するために、高い入射エネルギーのビームを使用した。



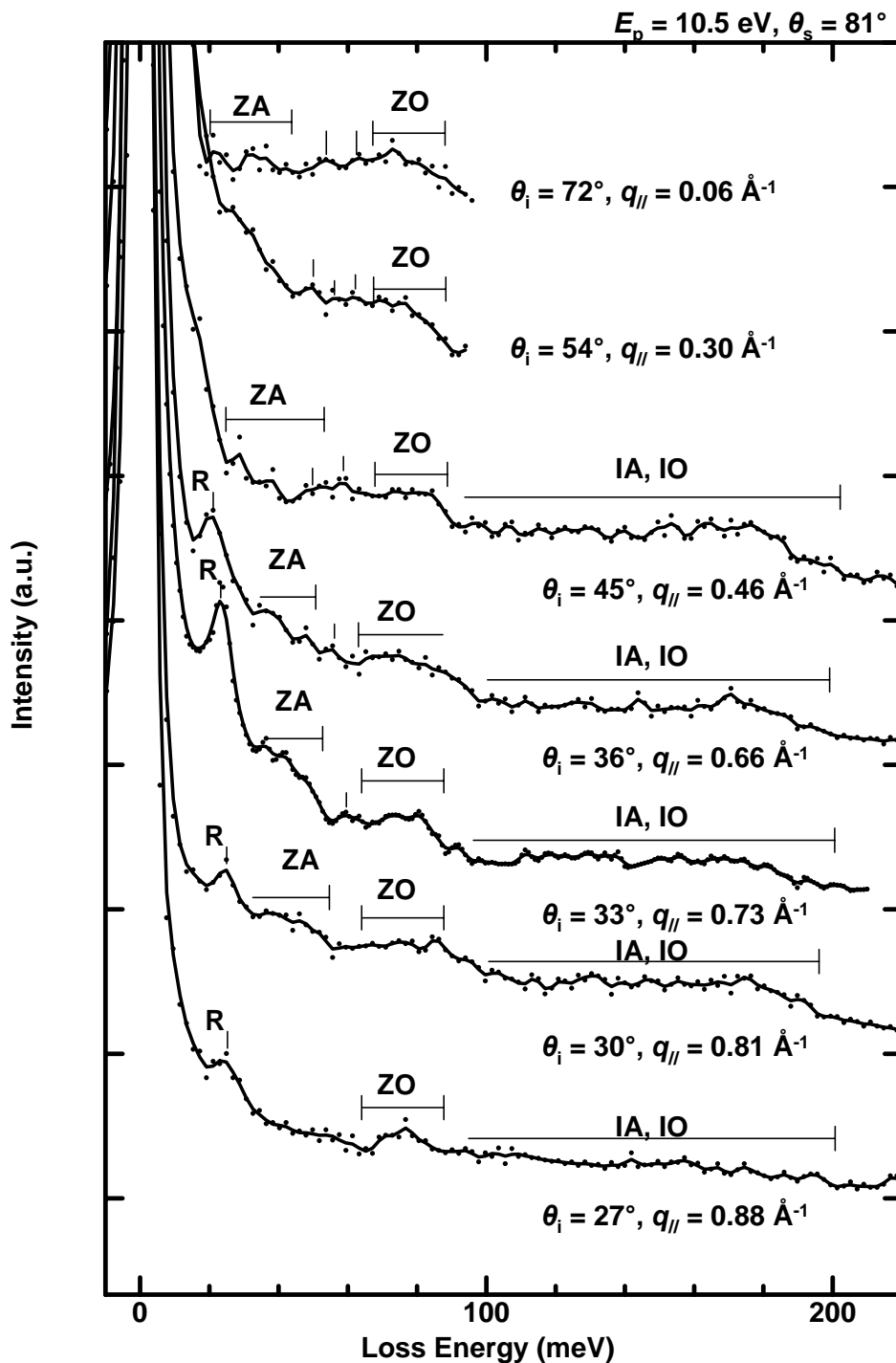


図3.16 グラフェンナノリボンのHREELSスペクトル（非鏡面反射条件）  
略号については図3.1を参照．Rは基板のレイリーモードを表す．

全体的にナノリボンのフォノンの振動エネルギー帯は，グラフェン/TiC(111)のフォノンの振動エネルギー帯と重なる．しかしながらナノリボンのZOバンドのピーク幅は，弾性散乱ピークの半値幅に比べ明

らかに広がっており，数本の鋭いピークが観察されるグラフェンのスペクトルとは大きく異なる．すなわち §3.1.3 で示したナノリボンとグラフェンの並進対称性が異なることに依存して分散曲線が射影される現象が起こっているのは明らかである．残念ながら，現行の分光器の分解能ではナノリボンのすべての分枝を分解し，その分枝の波数空間上での接続を確かめることはできなかったが，§3.1.4 で示したナノリボンの有限の幅に依存するフォノンの量子化も起こっていることが明瞭に観察されている．

図3.17はエッジフォノンの存在を実証するために， $\tilde{X}$ 点でHREELSスペクトルを溜め込み時間を長くして測定したスペクトルである．図3.17(a), (b)の各スペクトルはZ Aバンド，Z Oバンド及びエッジフォノンの振動エネルギー帯に再現性があることを示す．エッジフォノンの振動エネルギーは60meVであった．

図3.18は観測されたナノリボンのフォノン分散関係を図示したものである．灰色の部分は観測されたフォノンバンドであり，白丸は観測されたエッジフォノンを示す．§3.4で詳述する理論によって計算したフォノン分散曲線のうち，実線は面外フォノン(Z O, Z A)を表し，破線は面内フォノン(I O, I A)を表す．

フォノンバンドの観測される領域は §3.1.3 で述べた射影領域によく対応する．禁制帯の60meVにエッジフォノンが観測された．フォノンのエッジフォンはアームチェア型ナノリボンに典型的な現象であり，理論やLEEDの観測結果とよく整合している．

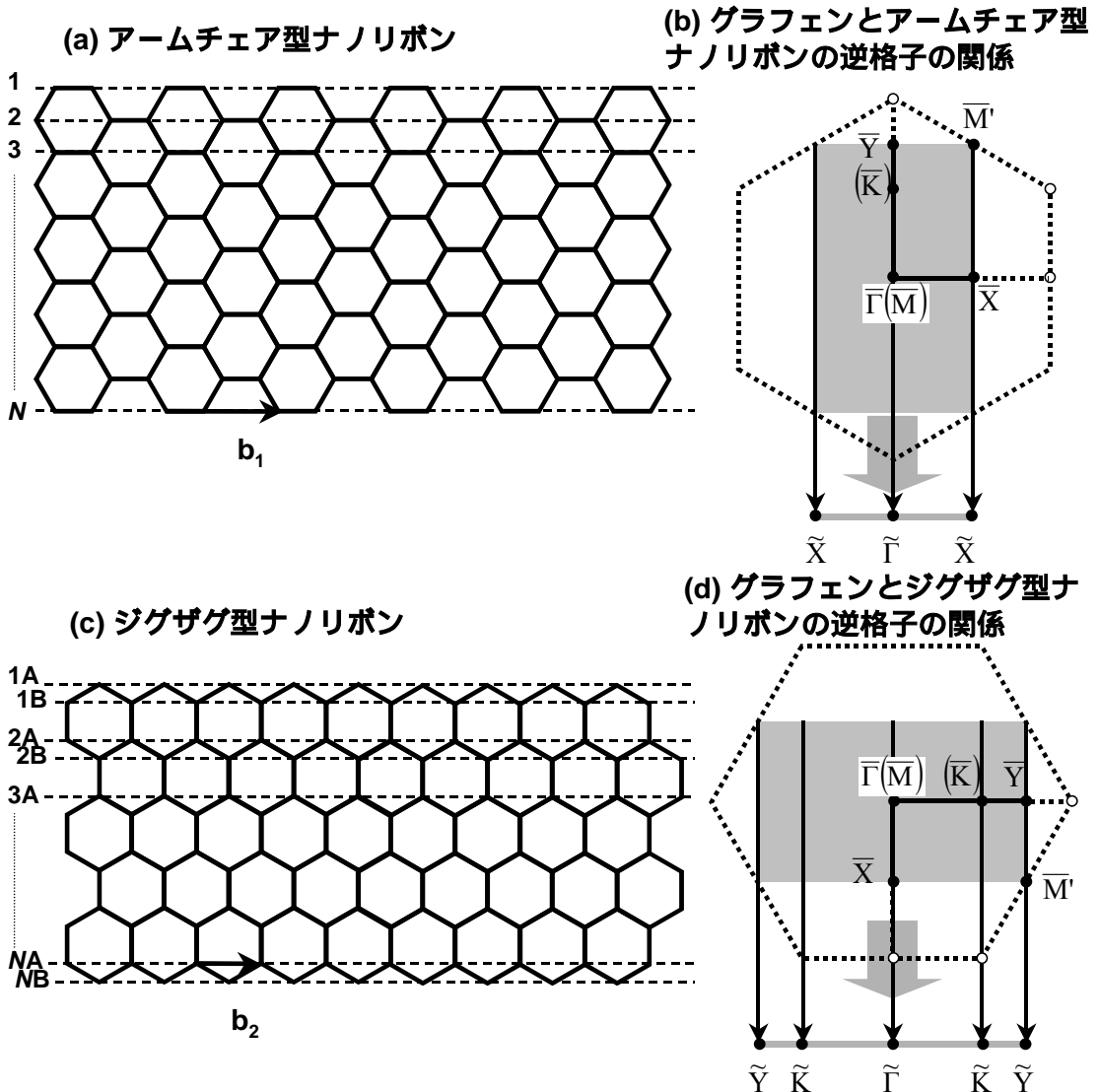


図3.3 グラフェンとナノリボンの逆格子の関係図

(a)アームチェア型ナノリボンの基本並進ベクトルは $b_1$ であり、幅は $N$ で定義される。(b)アームチェア型ナノリボンの射影モデルはグラフェンのブリルアンゾーンを $\tilde{\Gamma}\tilde{X}$ 軸に射影することで得られる。(c)アームチェア型ナノリボンの基本並進ベクトルは $b_2$ であり、幅は $N$ で定義される。(d)ジグザグ型ナノリボンの射影モデルはグラフェンのブリルアンゾーンを $\tilde{\Gamma}\tilde{Y}$ 軸に射影することで得られる。

図3.3(b)のように射影するとアームチェア型のナノリボンの分散関係が得られ、図3.3(d)のように射影するとジグザグ型のナノリボンの分散関係が得られる。アームチェア型ナノリボンでは、グラフェンの $\bar{\Gamma}(\bar{M})-\bar{K}-\bar{Y}$ 軸上の点が $\tilde{\Gamma}$ に写され、グラフェンの $\bar{X}-\bar{M}'$ 軸上の点が $\tilde{X}$ に写される。一方、ジグザグ型ナノリボンでは、グラフェンの $\bar{\Gamma}(\bar{M})-\bar{X}$

軸上の点が $\tilde{\Gamma}$ に，グラフェンの $\bar{Y}-\bar{M}'$ 軸上の点が $\tilde{Y}$ に， $\bar{K}$ 点は $\tilde{K}$ に写される． $\tilde{\Gamma}\tilde{K}$ 間の距離は $\tilde{\Gamma}\tilde{Y}$ 間の2/3に相当する．

次にナノリボンの電子構造やフォノン構造を，射影モデルにより調べる．

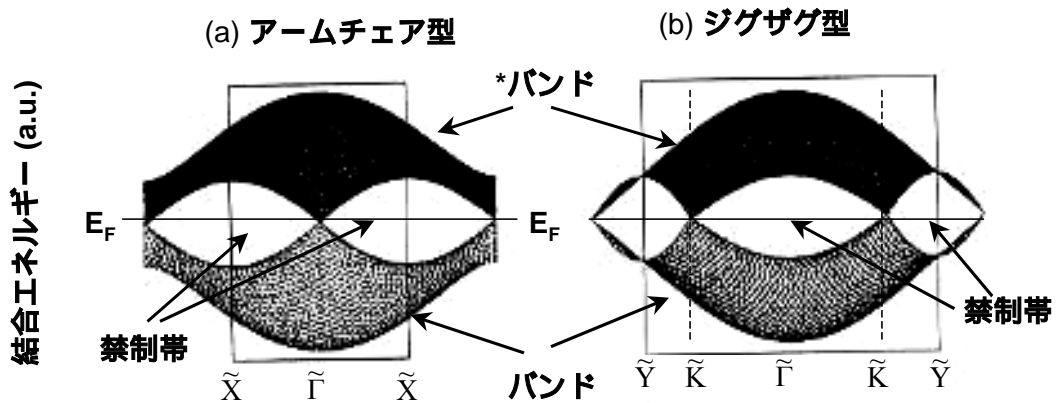


図3.4 射影モデルに基づくナノリボンのバンド構造 (電子) [3-3]  
 グラフェンの電子状態を図3.3(b),(d)のように各軸に射影すると，連続的なバンド領域が得られる．

図3.4は強結合近似を使用した射影モデルに基づくナノリボンのバンド構造である [3-3]．グラフェンの価電子バンドと伝導バンドは， $\bar{K}$ 点で接する．バンドギャップがなく，フェルミ準位の状態密度もゼロであるため，ゼロギャップ半導体と呼ばれる．アームチェア型ナノリボンでは $\bar{K}$ 点がナノリボンのブリルアンゾーンの $\tilde{\Gamma}$ 点に射影され，ジグザグ型では $\bar{K}$ 点が $\tilde{K}$ 点に射影される．図3.4に示すように，アームチェア型では $\tilde{\Gamma}\tilde{X}$ 間に禁制帯が，ジグザグ型では $\tilde{K}$ 点で二つに分割された禁制帯が現れる．

比較的簡単な強結合近似では，ある原子の電子がその隣接原子へ飛び移る確率振幅のみを考慮する．終端原子の最近接原子数が3個から2個に減少するのに対応して，結合-反結合分裂の縮小が期待される．図3.4のバンドと\*バンドの電子状態の一部が $E_F$ に近づき，ナノ

リボン終端の境界条件によっては電子状態が禁制帯に現れる場合がある。禁制帯にあらわれた電子状態は、射影領域の電子状態とエネルギーや波数が異なるため共鳴せず、波動関数が終端原子に局在したエッジ局在電子状態になる。

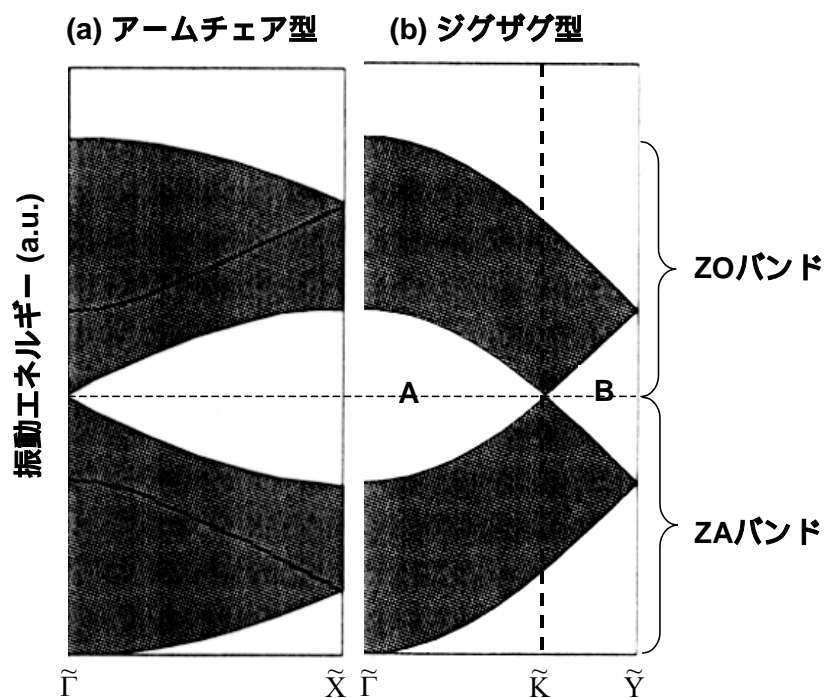


図3.5 射影モデルに基づくナノリボンの面外フォノン分散関係[3-4]  
 グラフェンのフォノンを図3.3(b),(d)のように各軸に射影すると、連続的なフォノンバンドの領域が得られる[3-3]。ここでは面外フォノンの結果を示す。ZOは面外光学フォノン、ZAは面外音響フォノンを表す。

図3.5は射影モデルに基づくナノリボンの面外フォノンの分散関係である[3-4]。図3.5は第1近接の力定数を考慮するパラメータが一つの簡単なモデルで計算された結果である。グラフェンの光学フォノンと音響フォノンは $\bar{K}$ 点で縮退している。そのためアームチェア型では光学フォノンバンドと音響フォノンバンドの間にひとつの禁制帯が存在し、一方でジグザグ型では禁制帯は $\tilde{K}$ 点を境にしてAとBの二つの領域に分割されている。

終端原子の最隣接原子数（配位数）は3個から2個に減少するため、

末端原子の変位に対する復元力が弱化する．その結果，図3.5の各モードは低エネルギー側にシフトし，ナノリボン末端の境界条件によっては一部のモードが禁制帯に現れる．禁制帯にあらわれたフォノンは，射影領域のフォノンとエネルギーや波数が異なるため共鳴できず，振幅が末端原子に局在したエッジフォノンになる．

次節では，ナノリボンのサイズ効果や末端効果を考察する．

#### 3.1.4 ナノリボンのサイズ効果とエッジ局在状態の理論

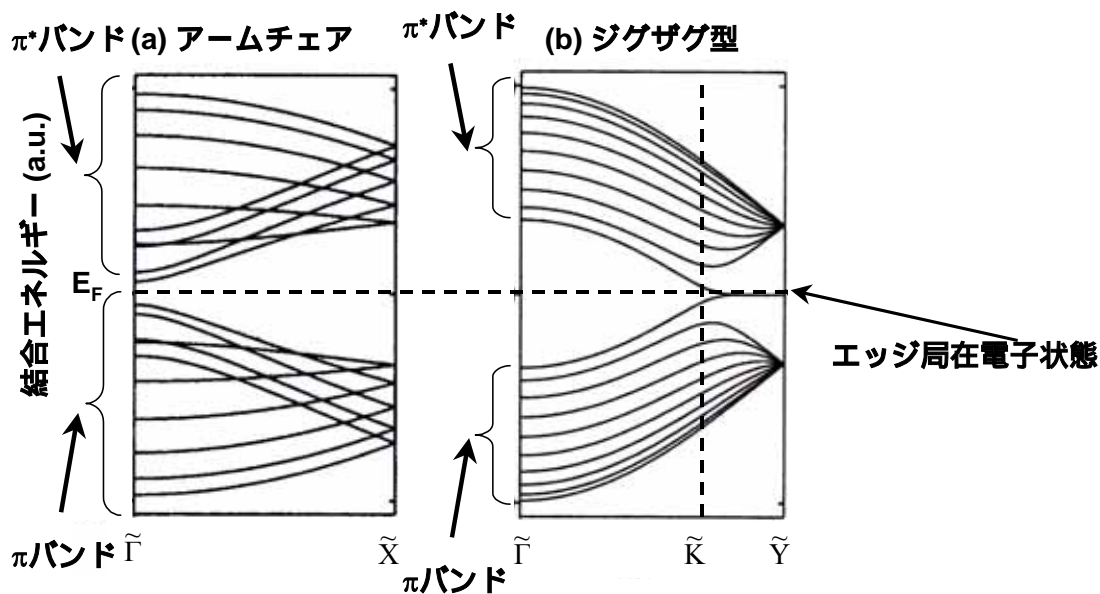
ナノリボンはナノスケールの幅しかないことを反映したサイズ効果や末端境界条件を反映したエッジ局在状態を持ち，これらはグラフェンには存在しない特徴である．すでに量子細線や量子井戸の実験で報告されているように，波動を狭い空間内に閉じ込めるとエネルギー準位の量子化が起こり，構成原子数が減少すると特に顕著になる[3-5]．また末端原子の個数が内部の原子数と同程度になるため，エッジ局在状態が顕著になる．エッジ局在電子状態やエッジフォノンは，前節の図3.4，図3.5を用いて説明したように，禁制帯に出現領域する．しかし，実際にこれらのエッジ局在状態が出現するか否かは，ナノリボンの幅，末端の境界条件，末端吸着原子の有無に依存する．

図3.6は有限幅で端のあるナノリボンの電子のバンド構造である．分散曲線の本数は，ナノリボンの幅，すなわち  $N$  で決定される（ $N$  の定義については図3.3(a), (c)を参照せよ）．幅が  $N$  で指定されるナノリボンの場合，スピン自由度を無視した電子の分散曲線の本数は  $2N$  本である．ナノリボンの幅が狭くなるにつれて分散曲線の本数が減少し，分散曲線の間隔が広がり離散的になる．本論文ではナノリボンの典型的なサイズ効果である分散曲線の離散化を「量子化」と呼ぶことにする．

ナノリボンの電子状態では終端で結合が切れていることを反映し、結合 反結合分裂の縮小、 $(\pi^*)$ バンド幅の縮小が起こる。これらの終端効果が分散曲線に及ぼす影響は、リボン幅が広くなるにつれて減少する。エッジ局在電子状態の出現は結合 反結合分裂の縮小によって引き起こされるが、競合する $(\pi^*)$ バンド幅の縮小の影響が大きい場合にはエッジ局在電子状態は出現しない。

アームチェア型ナノリボンはエッジ局在電子状態を持たず、バンドギャップの無い金属か、狭いバンドギャップを持つ半導体になる(図3.6)。バンドギャップの大きさはリボン幅や水素吸着原子の有無に依存する。最近の第一原理計算によると、 $N=5$ におけるギャップの大きさは、水素終端のある場合ではほぼ0eVであり、水素終端のない場合では0.5eV程度である[3-14]。アームチェア型ナノリボンのすべての電子状態は図3.4(a)の射影領域の内部に位置し、終端炭素原子の波動関数は内部の原子の波動関数と共鳴し、エッジ局在電子状態は出現しない。

一方、ジグザグ型ナノリボンは幅によらずフェルミ準位に比較的大きな状態密度を持つ金属であり、図3.6(b)のブリルアンゾーンの端付近に $\tilde{K}\tilde{Y}$ 内に分散のほとんどない電子状態が生じている。この電子状態は図3.4(b)の禁制帯に位置し、波動関数が終端原子に強く局在したエッジ局在電子状態である。



**図3.6 ナノリボンの 電子のバンド構造[3-3]**  
 強結合モデルによるナノリボンのバンド構造．フェルミ準位は $E_F$ ．  
 ジグザグ型のナノリボンではエッジ状態が現れている．いずれも $N=10$ の場合である．

電子状態と同様にフォノンにもサイズ効果と終端効果が存在する．ナノリボンの分散曲線の本数はナノリボンの幅に依存し，幅が $N$ で指定されるとき面外フォノンの分枝は $2N$ 本，面内フォノンの分枝は $4N$ 本である．ナノリボンの幅が狭くなると，電子状態と同様に量子化が顕著になる．

図3.7はナノリボンの面外フォノンの分散関係である．アームチェア型ナノリボンでは光学フォノン(ZO)バンドと音響フォノン(ZA)バンドの間の禁制帯に分散の小さな分散曲線が存在する．この振動モードは終端炭素原子に振幅が局在するエッジフォノンであり，その局在の度合いは $\tilde{X}$ 点で特に強くなる．一方でジグザグ型ではエッジフォノンは存在しない．



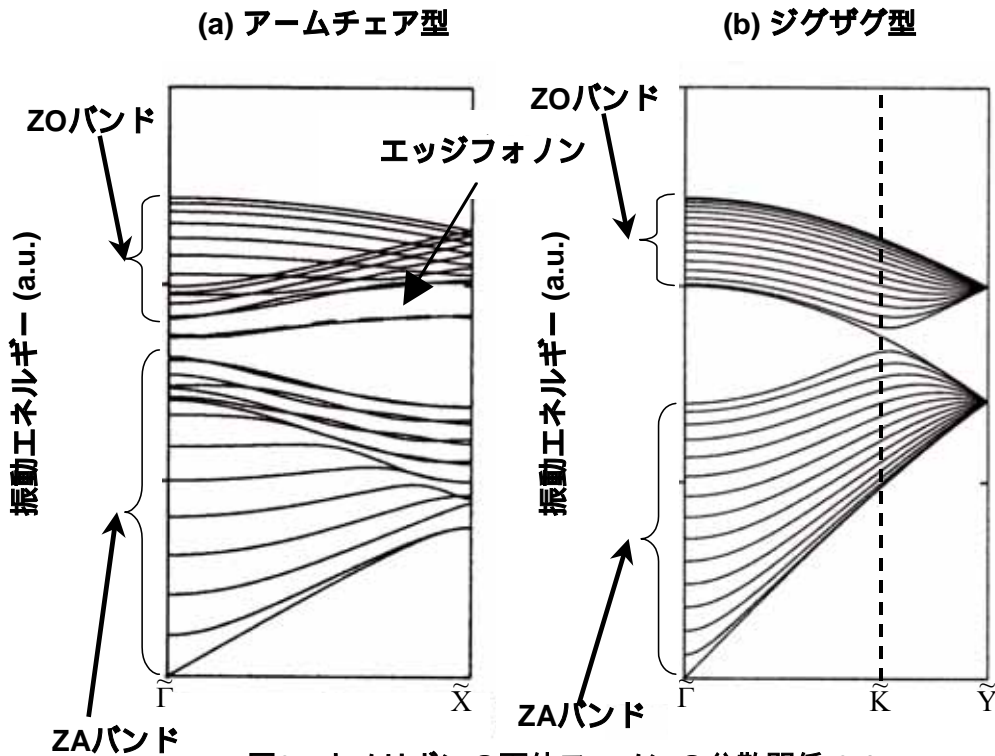


図3.7 ナノリボンの面外フォノンの分散関係[3-4]

力定数モデルによるナノリボンの面外フォノンの分散関係．アームチェア型ではエッジフォノンが現れるのに対して，ジグザグ型ではエッジフォノンは存在しない．ZOはエッジフォノンを除いた面外光学フォノン，ZAは面外音響フォノンとする．いずれも $N=10$ の場合である．

ナノリボン終端で結合が切れ復元力が弱まることを反映し，フォノンは低エネルギー側へシフトする．フォノンの低エネルギー側へのシフトはソフト化と呼ばれる．調和振動子に関するレイリーの定理を考慮すると理解しやすい[3-15]．グラフェンシートの結合の一部を弱めていき幅をそろえたナノリボンの列を作る場合を考える．このとき分散曲線の分枝は次第にソフト化する．レイリーの定理はソフト化に対し制限を加える．レイリーの定理によると，ひとつの分枝は他の分枝を越えて変化することができない．分枝が密になっているところでは，レイリーの定理による制限を強く受けるため，ほとんどソフト化は起こらない．しかし低エネルギー側に分散曲線が存在しない禁制帯の上端にある分枝は，レイリーの定理によるソフト化の制限を受けないため，大きくソフト化できる．アームチェア型ナノリボンでは光学フォ

ノンの2本の分枝が禁制帯に大きく落ち込み、エッジフォノンを形成する。エッジフォノンの分枝は、元々のグラフェンのフォノンには無い波数や振動エネルギーを持つため、エッジフォノンの振動はナノリボン全体には伝播できず、エッジフォノンの振幅は終端炭素原子に強く局在する。

一方でジグザグ型ナノリボンでは $\tilde{K}$ 点付近で光学フォノンバンドと音響フォノンバンドの間の禁制帯をまたぐ分枝があるため、ソフト化が制限され、エッジフォノンを形成することができない。そのため終端原子の振動は局在せず、ナノリボン全体に振動が伝播し共鳴モードが形成される。エッジフォノンを除く各フォノンモードのソフト化は小さく、通常無視できる。そのためこれらのモードは図3.5で示した射影領域に現れる。

以上の結果をまとめる。

(1) 幅がナノメートル程度であることを反映し、電子構造やフォノン構造は量子化される。

(2) 端の形状によっては端の炭素原子にエッジ局在状態（エッジ局在電子状態、エッジフォノン）が現れることがある。ジグザグ型ナノリボンでは電子にエッジ局在電子状態が出現し、アームチェア型ナノリボンではエッジフォノンが出現する。

(1)はナノリボンのサイズ効果であり、(2)はナノリボンのエッジ局在状態である。これらの効果はナノ構造体に特有な現象であり、マクロな大きさを持つグラフェンには存在しない性質である。

### 3.1.5 エッジ局在状態の検証実験の現状

エッジ局在状態をHREELSやUPSにより調べるには、幅や終端形状をそろえたナノリボンの列を作製せねばならない。§3.1.2で述

べたように，様々なステップ面を用いてナノリボンが試作された．終端形状のそろったナノリボンが成長する基板はTiC(755)だけである．TiC(410)では終端形状は明らかになっていないが，ナノリボンの短い断片が成長したと見られる．ここではエッジ局在状態の研究を中心に過去のグラフェンナノリボンの研究を概観する．

TiC(410)では(100)テラス上にナノリボン断片が成長したと見られる[3-9]．TiC(100)面に成長するグラフェンは方向の異なる4ドメインが報告されているが，TiC(410)に成長したナノリボン断片のLEED斑点は観察されていない．TiC(410)の(100)テラス上に方位角の異なる長さの短いナノリボン断片が成長したと推測される．

TiC(410)上のナノリボン断片の結晶方位は不明であり，終端形状が明確ではないが，グラフェンナノ構造体ができたとの証拠である量子化された電子状態が出現する[3-9]．またフェルミ準位付近にエッジ局在電子状態とみられる分散曲線が観測されている．しかしナノリボン成長前の基板の実験スペクトルとの比較がなされていないことから，基板のフェルミ準位付近の電子状態と区別できない．また仮にエッジ局在電子状態が存在しても，終端形状が限定できていないことから，エッジ局在電子状態とジグザグ型終端形状の相関は明らかにできない．

結晶方位の確かなナノリボンが形成される唯一の基板はTiC(755)であるが，不幸なことに成長するナノリボンがアームチェア型であるため，エッジ局在電子状態の検証には適さない[3-12]．

ナノリボンのフォノンの研究は少ないがNi(771)上で，量子化されたフォノンの一部が観測されている[3-13]．終端形状やエッジフォノンについては言及がない．

いずれにしても従来の研究では終端形状を限定できず，エッジ局在状態と終端形状の相関を明らかにできなかった．以下§3.2～3.3では

アームチェア型ナノリボンの作製法を述べ、アームチェア型終端形状とエッジフォノンの相関をHREELSにより明らかにする。

### 3.2 グラフェンナノリボンの作製条件と作製結果

炭化チタン(TiC)の単結晶はゾーンメルティング法を用いて作られる。炭化チタン(TiC)はNaCl型の結晶構造を持つ物質である。TiCの融点は3070と高く、また硬い。そのため超硬バイトやAlチェンバーのフランジエッジの被膜などに用いられている。TiCの硬さはナノリボン成長時の基板の安定性に有利に働いていると見られる。

ラウエX線カメラによってTiC(755)面を決定し、放電加工機により切断した。試料表面はダイヤモンドペーストで鏡面になるまで研磨された。ダイヤモンド粒径は最終段階で0.25ミクロンのものを用いた。試料を超高真空中に移した後、1700Kのフラッシング加熱を繰り返すことで清浄表面を得た。清浄表面の評価はAESとLEEDで行った。

図3.8(a)は典型的な清浄表面のTiC(755)のAESスペクトルである。主なピークはチタン(MVV, LMM)および炭素(KLL)である。

ナノリボンは化学的蒸気堆積(Chemical Vapor Deposition, 略してCVD)法を用いて作製される。原料ガスとしてベンゼンを使用し、ガス導入中は試料の温度を1100Kに保った。ベンゼンを約200L( $2 \times 10^{-4}$ Pa, 133sec)導入すると、炭素のチタンに対するAESピーク強度比が飽和する。図3.8(b)はナノリボン成長後のAESスペクトルである。グラフェン成長後は炭素のKLLピーク形状が変化している。炭素のKLLピークの形状として、カーバイド型とグラファイト型が知られているが[3-16]、清浄表面の時はカーバイド型をとり、ナノリボン成長時にはカーバイド型とグラファイト型が重なった形状に変化する。参考のた

めに典型的なグラファイト型として図3.8(c)にNi(111)上に成長したC(KLL)ピークを示す。

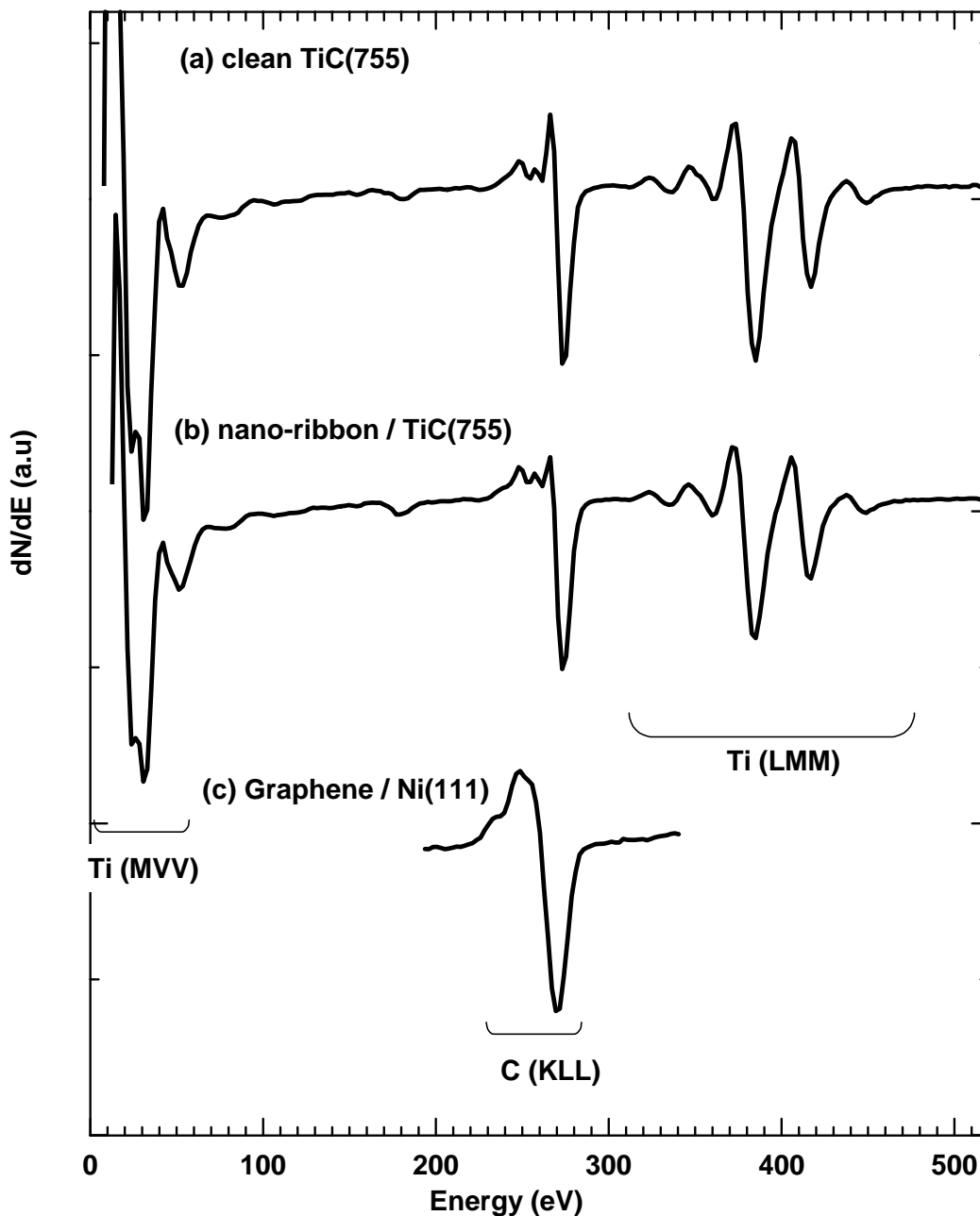
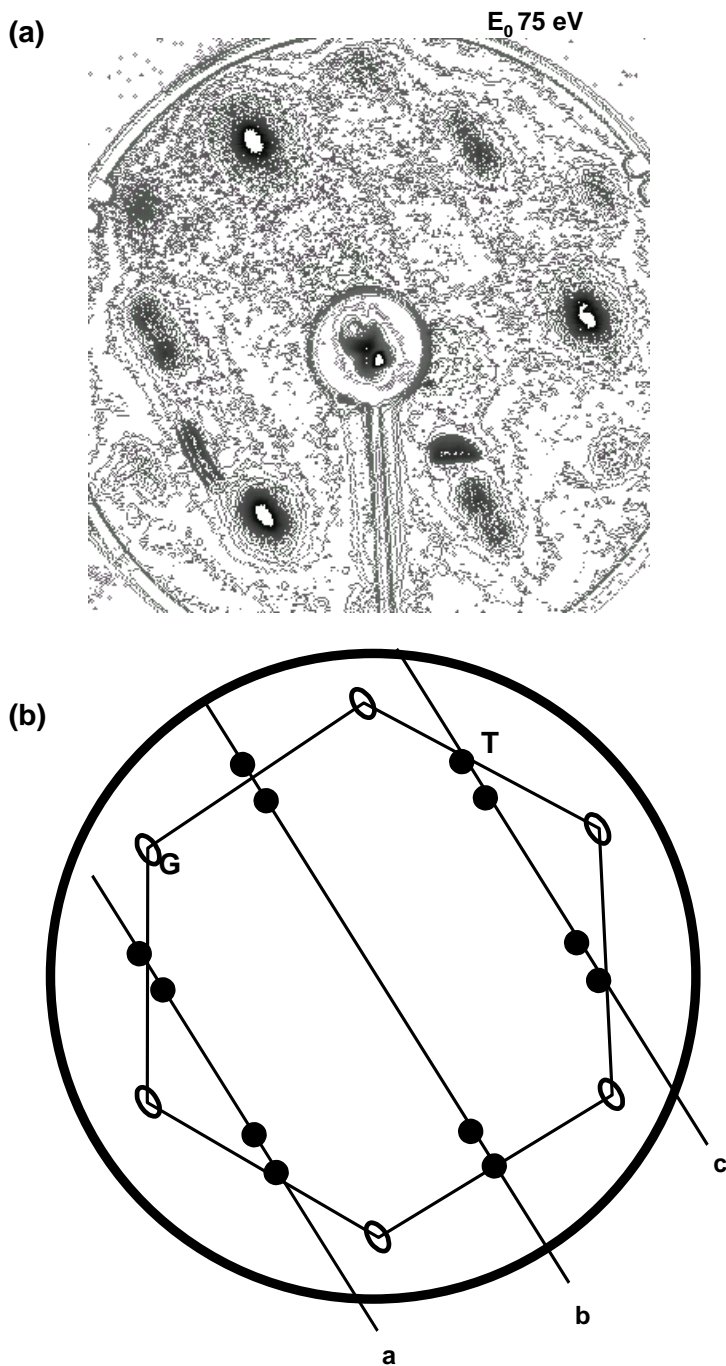


図3.8 AESスペクトル

(a) TiC(755)清浄表面, (b) TiC(755)上に成長したナノリボン, (c)グラフェン/Ni(111). C(KLL)ピークの形状にはカーバイド型(a)とグラファイト型(c)があり, 低エネルギーの凸ピークの形状が両者で大きく異なる. ナノリボンを作製すると, 基板のカーバイド型(a)にグラファイト型(c)の信号が重ね合わされて形状(b)に変化する. TiCの各AESピークについては[3-18]を参照せよ.

図3.9は典型的なナノリボンのLEED像である。TiC(755)基板の斑点とグラフェンの斑点があわせて観察される。図3.9のLEED像には基板に関連する3本の点列(a,b,c)が観察される。



**図3.9 TiC(755)上のナノリボンのLEED像**  
 (a) LEED像の等高線図, (b)LEED像の概要図。Tは基板TiC(755)のLEED斑点, GはグラフェンのLEED斑点

図3.10はTiC(755)の構造モデルであり,テラスは幅1.3nmの幅を持つ(111)面である.テラス(111)面は,(755)面と約9.4°の傾きを持っている.

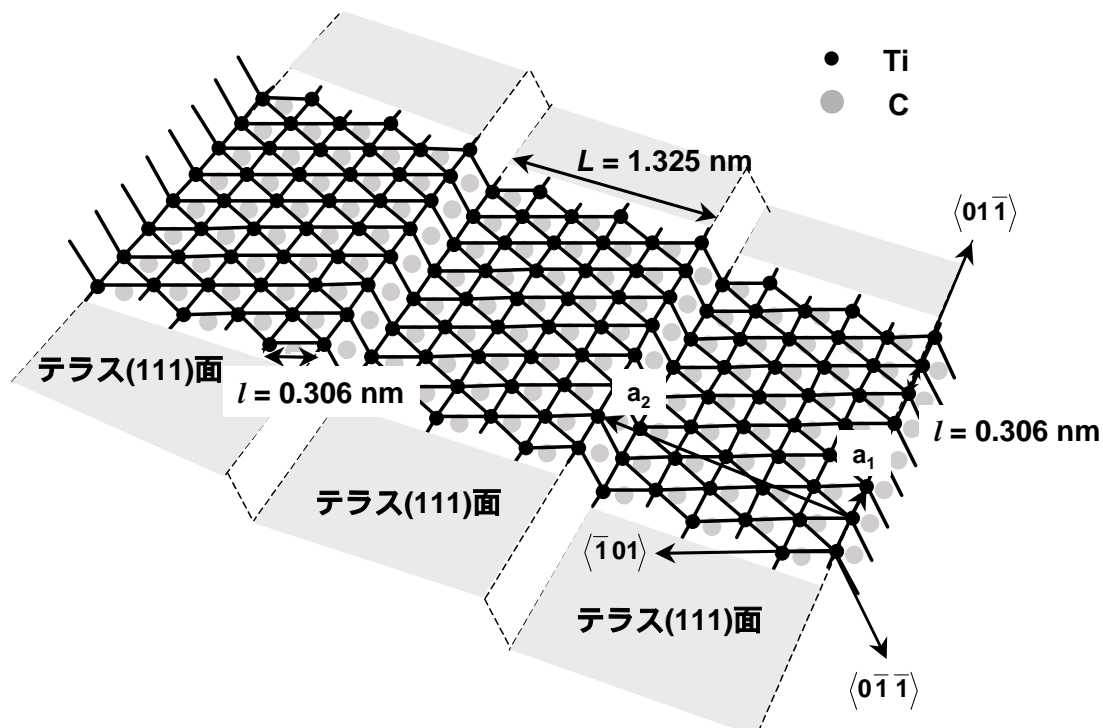


図3.10 TiC(755)面の構造モデル

TiC(755)のステップ面の基本並進ベクトルを $a_1$ ,  $a_2$ であらわす.  $\langle \rangle$ でTiCの結晶軸を示す.

図3.11(b)は755面の2次元逆格子である.逆格子の点列はステップエッジに垂直であり,隣り合う2本の点列の間隔はステップエッジに沿う方向の原子間隔(Ti原子の最近接距離) $l$ の逆数に比例し, $2\pi/l$ である.図3.11(b)の逆格子点間の最近接距離は,(755)面の隣り合うステップエッジ間の距離 $L$ の逆数に比例し, $2\pi/L$ である.ただし,それぞれの(755)面の逆格子点の明るさは一様ではなく,図3.11(d)のようにテラス(111)面の逆格子ロッドの近傍の斑点(図中では $\{01\}$ ,  $\{06\}$ 斑点)が明るくなる.

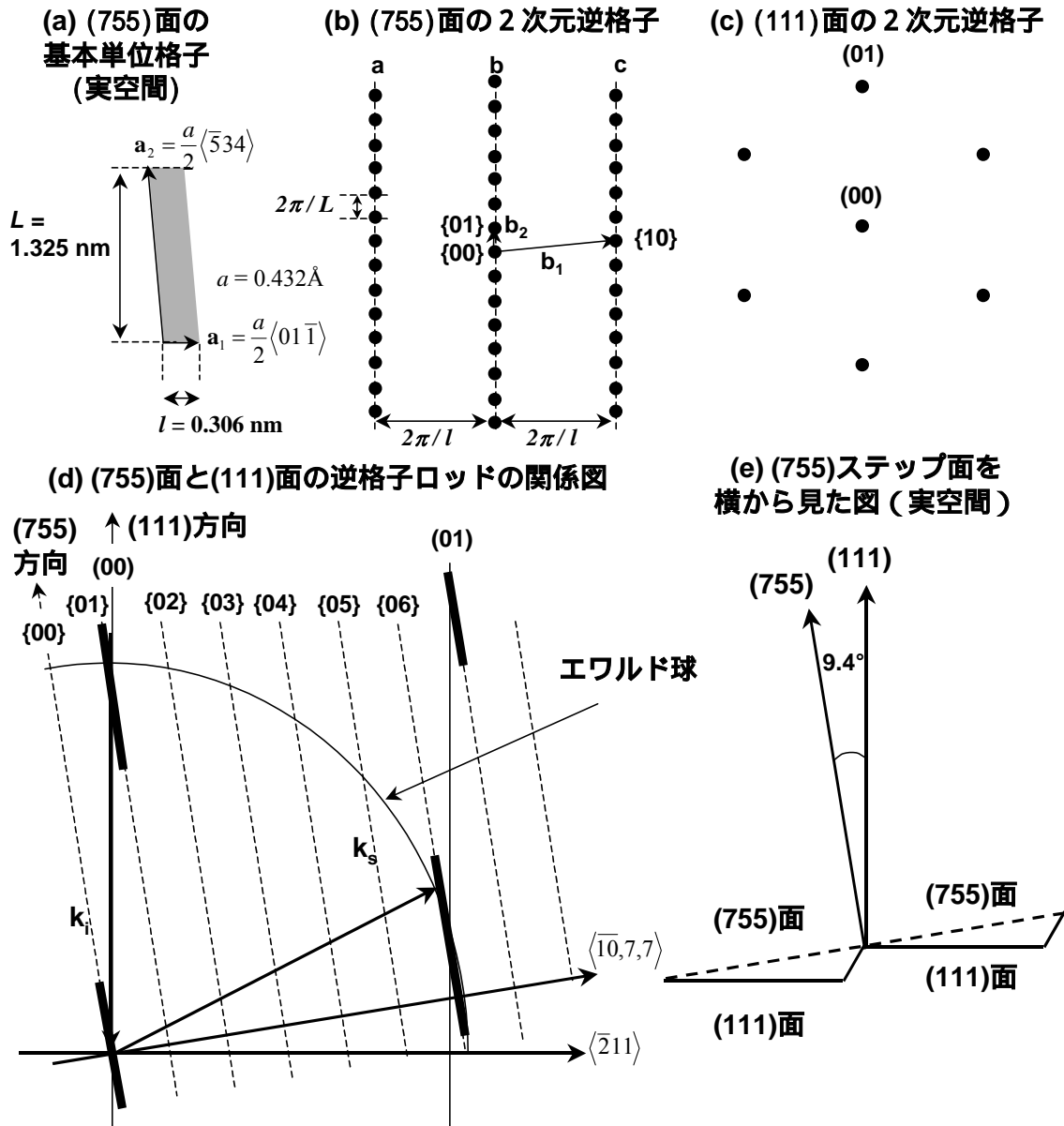


図3.11 (755)面の基本単位格子と逆格子

(a) (755)面の実空間での基本単位格子．基本単位格子ベクトルは図3.10で示した $a_1$ と $a_2$ である．  
 (b) (a)に対応する2次元逆格子．黒丸が(755)の逆格子点に対応する．比較のために(c) (111)面の2次元逆格子を示した．(b)や(c)の逆格子点は，逆格子ロッド(d)を各面で切った断面である．(755)面の逆格子点は $\{ \}$ で，(111)面の逆格子点は $( )$ で示した．(111)面に垂直に入射した電子は，波数ベクトル $k_s$ で示される方向に散乱され， $k_s$ の矢印の先端はエワルド球と(755)逆格子ロッドとの交点になる．特に強く散乱される $k_s$ 矢印の先端は，太く強調した実線上にあり，(755)逆格子ロッドと(111)逆格子ロッドが接近する箇所である．(e) (755)ステップ表面を横から見た図．(755)面は(111)面に対して $9.4^\circ$ 傾いている．

ナノリボンは，TiC(755)上に不整合かつエピタキシャルに成長をしている．表面の最近接のTi原子間距離は，グラフェンの格子定数より大きい．そのためTiC(755)の明るい基板斑点のやや外側にナノリボン



の斑点が観察される．ナノリボンの斑点はその異方的な原子構造を反映して楕円形の斑点形状をしている．基板斑点の点列とナノリボンの斑点の位置関係から，グラフェンの結晶方位が決定できる．すなわち  $\text{TiC}\langle 111 \rangle // \text{グラフェン}\langle 0001 \rangle$ ， $\text{TiC}\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle // \text{グラフェン}\langle 10\bar{1}0 \rangle$  の方位関係を保っている．ナノリボンと基板の斑点の方位関係は，成長したナノリボンが図3.12のようにアームチェア型のエッジ形状をもつことを示している．

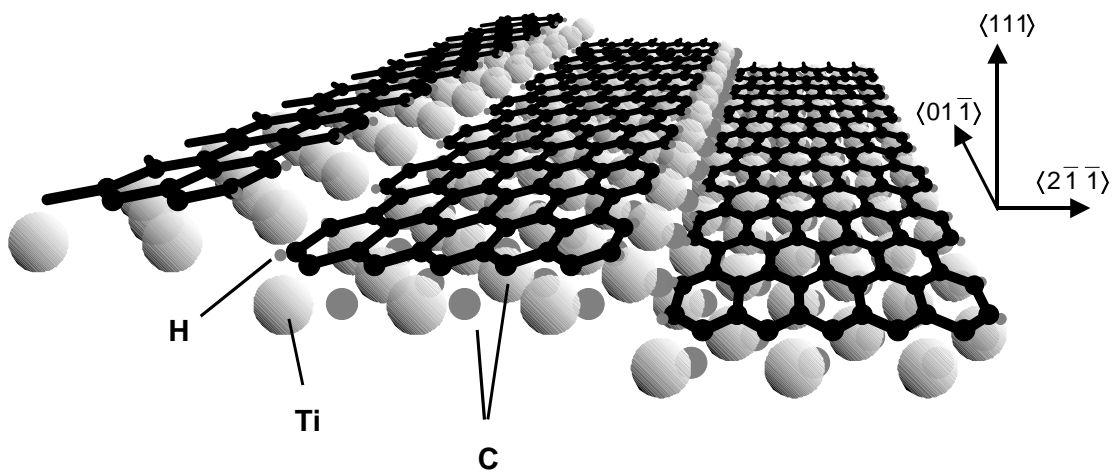


図3.12 TiC(755)上のグラフェンナノリボンの構造モデル  
成長したナノリボンの終端形状はアームチェア型である．

### 3.3 グラフェンナノリボンのフォノン分散関係の計測

ナノリボンのHREELSスペクトルを測定し，グラフェンのスペクトルと比較することでその違いを明らかにした．その結果，幅約1.3nmを反映した射影されたフォノンバンド，及びアームチェア型のエッジ形状を反映したエッジフォノンからの信号を捉えることに成功した．

### 3.3.1 ナノリボンのHREELSスペクトル(鏡面反射条件)

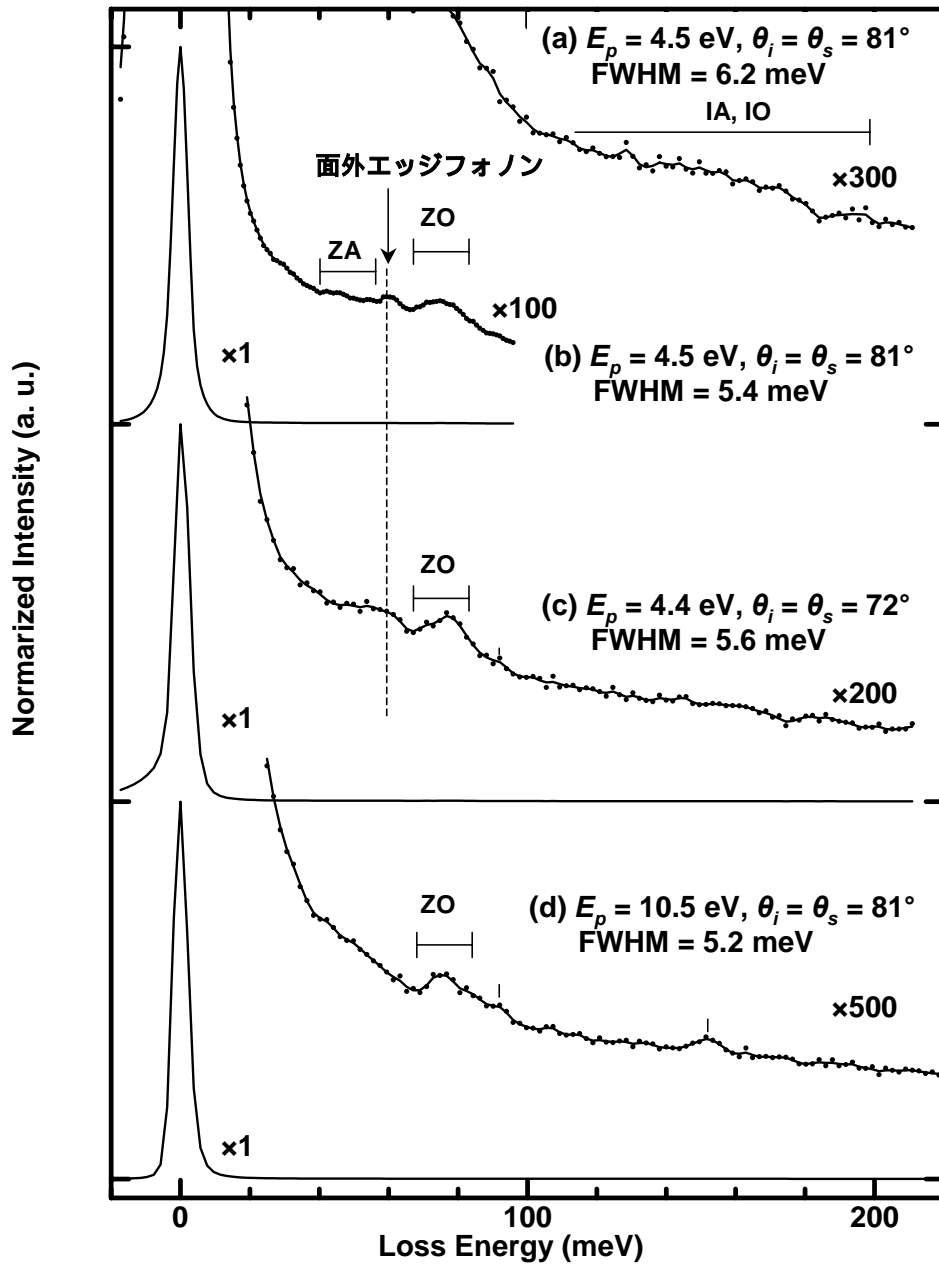


図3.13 グラフェンナノリボンのHREELSスペクトル(鏡面反射条件)

散乱条件の異なる鏡面反射条件のHREELSスペクトル。ZA, ZOはそれぞれ面外音響フォノンバンド, 面外光学フォノンバンドを指す。IA, IOはそれぞれ面内音響フォノンバンド, 面内光学フォノンバンドを示す。FWHMは弾性散乱ピークの半値幅を表す。 $E_p$ は入射電子の運動エネルギー,  $\theta_i, \theta_s$ はそれぞれ入射角度, 散乱角度を表す。

図3.13は鏡面反射条件のHREELSスペクトルである。鏡面反射条件では双極子散乱の選択則が働くので, グラフェンの面外モードが観察される。入射角や入射運動エネルギーの散乱条件を変化させると

スペクトル中のピーク強度は変化する．図3.13の(b),(c)では59meVにエッジフォノンが観察される．図3.13の(b),(c),(d)では77meV近傍にZOバンドが観察される．図3.13(a)のようにかなり微弱な面内フォノンバンドの信号が観察され，190meV付近に面内フォノンバンドの上端が観察されている．面内フォノンの振動によって励起される電場が完全には遮蔽されていないことを示唆する．

### 3.3.2 ナノリボンのHREELSスペクトル(非鏡面反射条件)

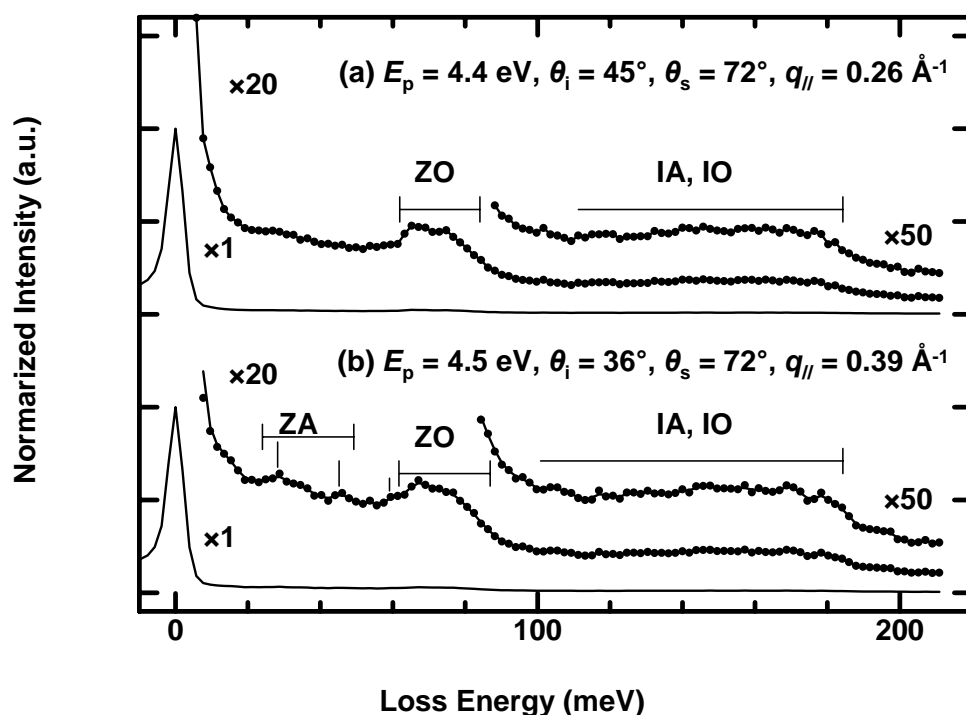


図3.14 グラフェンナノリボンのHREELSスペクトル(非鏡面反射条件)  
略号については図3.13を参照． $q_{\parallel}$ はナノリボンの波数ベクトルの大きさを表す．

図3.14～図3.17はナノリボンの非鏡面条件でのHREELSスペクトルである．波数が小さい条件の図3.14(a)，図3.15(a)では主にZOバンドが観察される．ZOバンドの振動エネルギーは70～80meVである．波数を大きくするにつれて，面外音響(ZA)フォノンあるいは面内音響フォノン(In-plane Acoustic, IA)のバンドが55meV以下の振

動エネルギーで観察される。

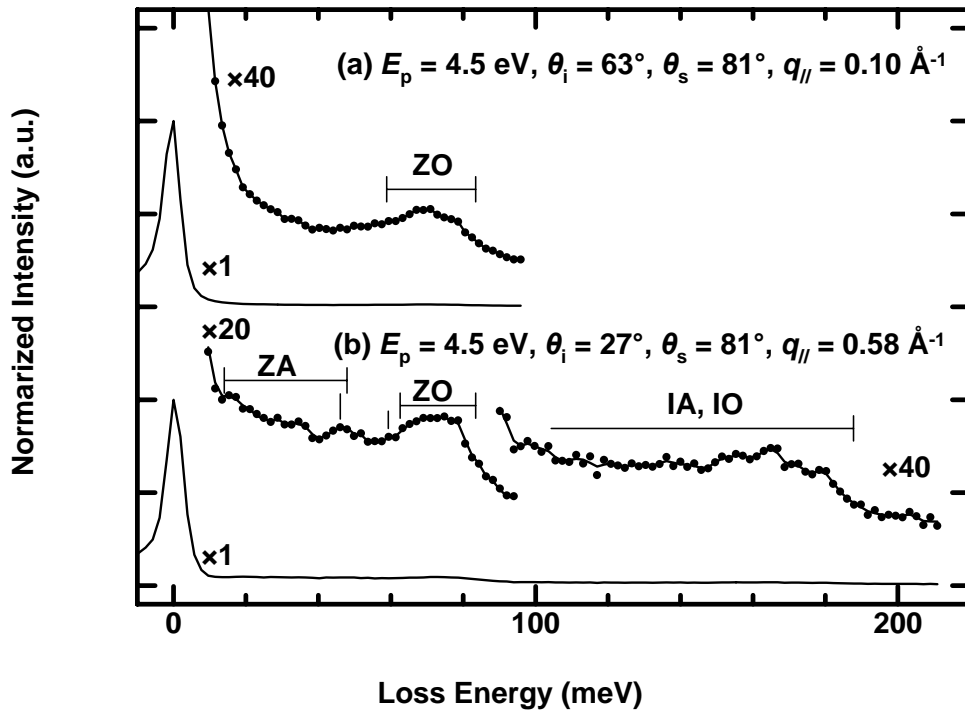


図3.15 グラフェンナノリボンのHREELSスペクトル（非鏡面反射条件）  
略号については図3.13を参照。

波数を大きくするにしたがって、面内光学フォノン（ $\perp$ n-plane Optical, IO）のバンドの信号強度が強くなる。IOバンドの上端は190meV付近でこのエネルギーは、TiC(111)上のグラフェンの $\bar{\Gamma}$ 点付近のLOフォノンの振動エネルギーと一致する。

図3.16ではナノリボンのブリルアンゾーン全体のフォノンを測定するために、高い入射エネルギーのビームを使用した。

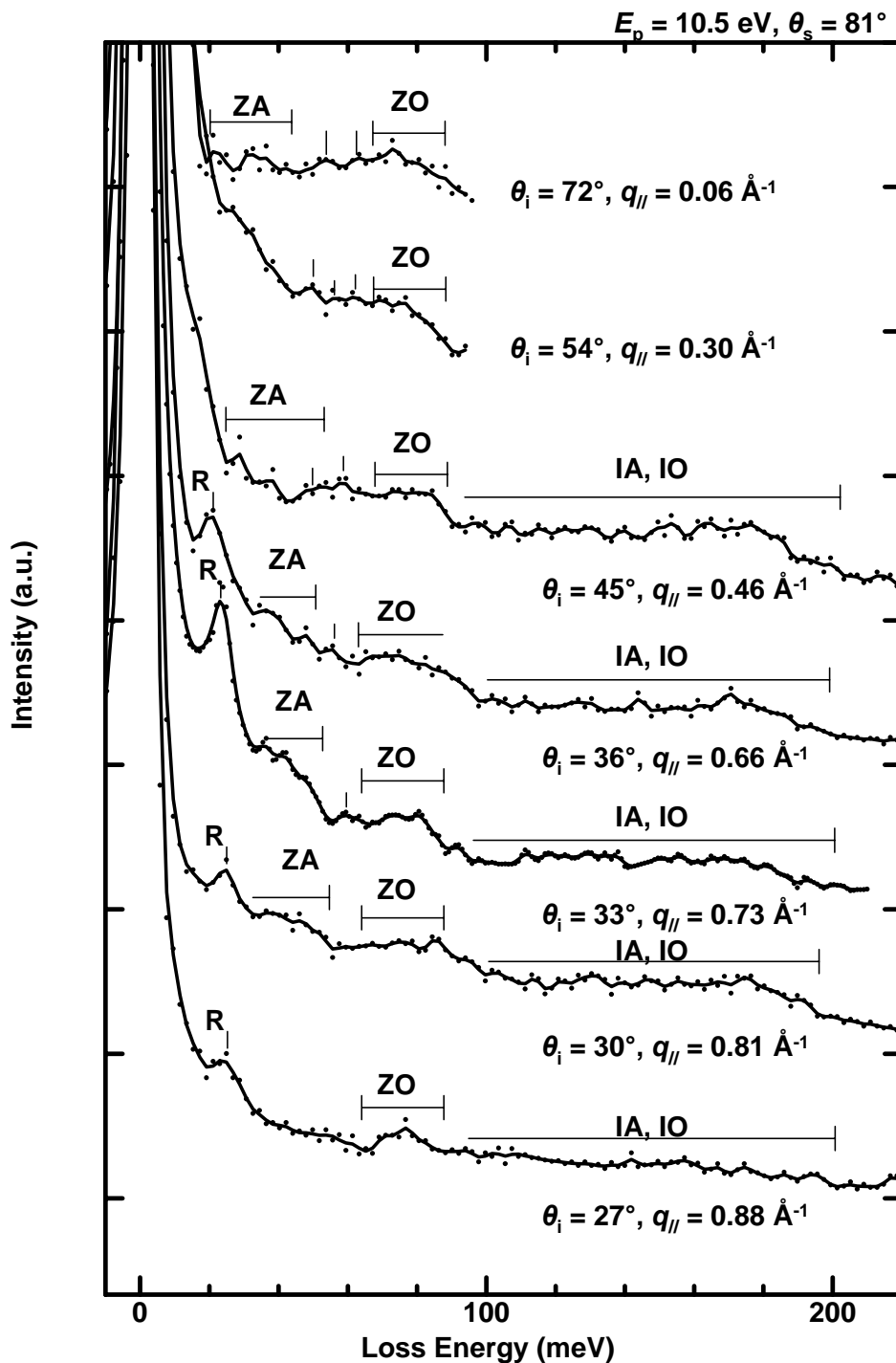


図3.16 グラフェンナノリボンのHREELSスペクトル（非鏡面反射条件）  
略号については図3.1を参照．Rは基板のレイリーモードを表す．

全体的にナノリボンのフォノンの振動エネルギー帯は，グラフェン/TiC(111)のフォノンの振動エネルギー帯と重なる．しかしながらナノリボンのZOバンドのピーク幅は，弾性散乱ピークの半値幅に比べ明

らかに広がっており，数本の鋭いピークが観察されるグラフェンのスペクトルとは大きく異なる．すなわち §3.1.3 で示したナノリボンとグラフェンの並進対称性が異なることに依存して分散曲線が射影される現象が起こっているのは明らかである．残念ながら，現行の分光器の分解能ではナノリボンのすべての分枝を分解し，その分枝の波数空間上での接続を確かめることはできなかったが，§3.1.4 で示したナノリボンの有限の幅に依存するフォノンの量子化も起こっていることが明瞭に観察されている．

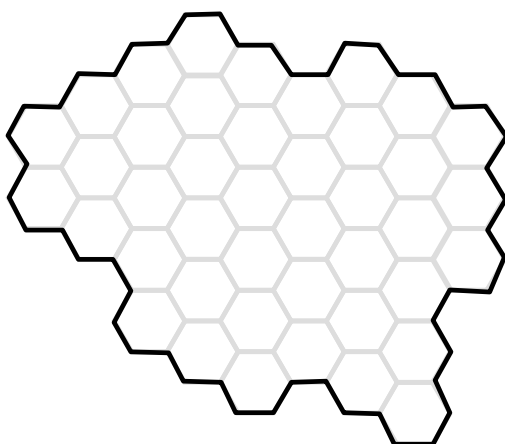
図3.17はエッジフォノンの存在を実証するために， $\tilde{X}$ 点でHREELSスペクトルを溜め込み時間を長くして測定したスペクトルである．図3.17(a), (b)の各スペクトルはZ Aバンド，Z Oバンド及びエッジフォノンの振動エネルギー帯に再現性があることを示す．エッジフォノンの振動エネルギーは60meVであった．

図3.18は観測されたナノリボンのフォノン分散関係を図示したものである．灰色の部分は観測されたフォノンバンドであり，白丸は観測されたエッジフォノンを示す．§3.4で詳述する理論によって計算したフォノン分散曲線のうち，実線は面外フォノン(Z O, Z A)を表し，破線は面内フォノン(I O, I A)を表す．

フォノンバンドの観測される領域は §3.1.3 で述べた射影領域によく対応する．禁制帯の60meVにエッジフォノンが観測された．フォノンのエッジフォンはアームチェア型ナノリボンに典型的な現象であり，理論やLEEDの観測結果とよく整合している．

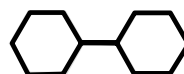
(図4.2) . 種の場合は図4.2(b)のような経路の重複した通過を許すことで表現可能であり , 種の場合は図4.2(c)のような炭素原子の突起を記号化することで表現可能である .

(a) I種ナノグラフェンの例



(b) 種ナノグラフェンの例

$$[(\backslash)^5 // (\backslash)^5 // /] = [ \quad ] = [ ( \quad )^2 ]$$



(c) 種ナノグラフェンの例

$$[\bullet - / (\backslash)^5 /] = [\bullet - \quad ]$$

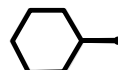
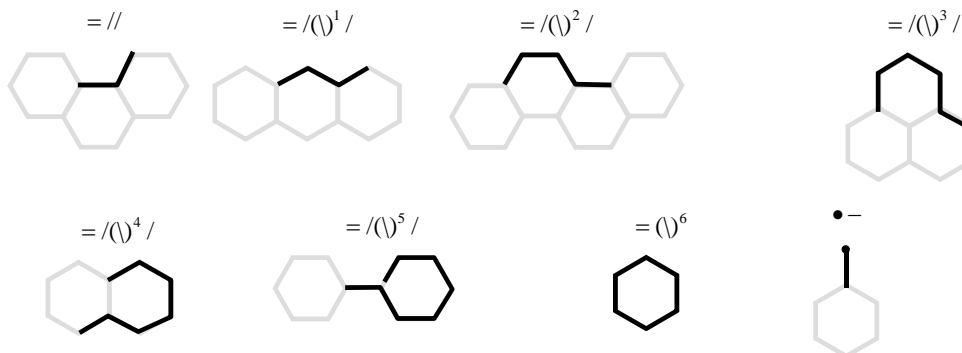


図4.2 特殊なナノグラフェンの分類

(a) 炭素原子の六員環だけで構成されるナノグラフェンは全て経路記号で表現できる . これをI種のナノグラフェンと呼ぶことにする . 他に $sp^2$ 混成軌道だけで構成される炭素ネットワークとして(b)や(c)のような構造体も想定しうる . (b)では一つの経路を二度通過することで経路記号による表示が可能であり , (c)では経路記号を拡張しなければ表現できない . 経路記号で表すときに二度の経路通過を必要とする(b)のようなナノグラフェンを種ナノグラフェンと呼び , (c)のように炭素原子の突起(  $\bullet -$  で表す)を含むものを種ナノグラフェンと呼ぶことにする . 二重経路通過も炭素突起(  $\bullet -$  で表す)を含むものを(  $\bullet -$  )種と呼ぶことにする . 本章では概ねI種ナノグラフェンを扱う .

次に経路記号を使って終端形状の分類を試みる . ナノグラフェンの境界は , 二つの / 記号に挟まれる \ の連続する個数に着目して分類すると , , , , , , , (  $\bullet -$  ) の7つの構成要素の組み合わせで構成される ( 図4.3) . 例えば , ナノリボンのジグザグ端は  $[\dots \quad \dots]$  で表され , アームチェア端は  $[\dots ( \quad )^n \dots]$  で表現される . ナノリボンの境界が , , の3種類の要素だけで構成されるのに対して , ナノグラフェンの境界では多くの要素を含み多彩な終端形状が想定される . 現段階では明解な定量的予測を得るに至っていないが , 終

端の構成要素とナノグラフェンのエッジフォノンの振動エネルギーには強い相関があり，またエッジフォノンの状態密度の大きさは各構成要素数と強い相関があることを見出している．



**図4.3 終端形状の分類**

ナノグラフェンに現れる7種類の終端形状．ナノリボンでは， $\text{Z}$ ， $\text{A}$ ， $\text{Z}$  の3種類の要素だけで構成されるのに対し，ナノグラフェンでは合計7種類の終端形状が期待できる．

#### 4.1.3 ナノグラフェンの試作とその結果

最近，図4.4のような走査型トンネル電子顕微鏡（Scanning Tunneling Microscope, STM）によりPt（111）基板上に，内角が $120^\circ$ である六角形構造のナノヘキサゴンが観察されている[4-3,4-4]．ナノヘキサゴンは図4.5のように終端の構成要素が主にジグザグ型（多くのと6個の で構成される）であるものと，アームチェア型（ と6個の で構成される）であるものに分類される．図4.4ではこうした比較的大きな構造のはっきりしたナノグラフェンに加えて，小さな白い輝点上のクラスターも観察できる．その大きさは1~2nm程度であり，これもナノグラフェンと見られる．図4.6は作製条件の異なるナノグラフェンのSTM像で，比較的小さなナノグラフェンの集団である．ナノグラフェンの境界では，ジグザグ型やアームチェア型が混在し，複雑な



形状を持っている。報告されているSTM像を見る限り、アームチェア型終端よりジグザグ型終端が優先的に成長している傾向が見られるが、その統計的な構成比などの情報は得られていない。

表4.1 Pt(111)基板上的のナノグラフェンの試作例と作製結果

原料ガス	暴露条件	基板温度	試作結果	参考文献
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	300K 飽和量から加熱	900K	ナノグラフェン(2-3nm)	[4-4]
		1070K	ナノグラフェン, ステップ端付近にグラフェンが成長	
		1230K	ナノヘキサゴン, ステップ端付近にグラフェンが成長	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	30K 飽和量から加熱	900K	ナノグラフェン(2-3nm)	[4-2]
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	暴露時に基板加熱(圧力 1.3 × 10 <sup>-4</sup> Pa, 10 sec)	900K	ナノヘキサゴン, 白い輝点状のクラスター(1-2nm)。このクラスターはナノグラフェンと思われる。	[4-3]

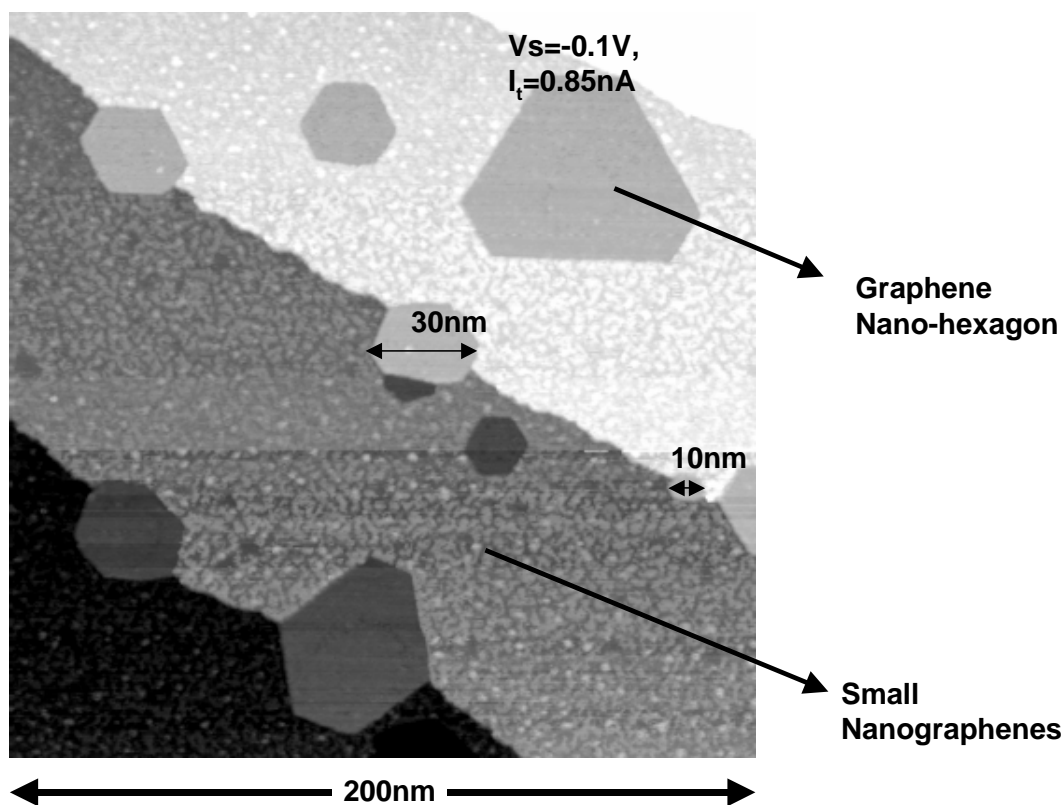


図4.4 Pt(111)上に作製したナノグラフェンのSTM像[4-3]

基板温度900K,  $1 \times 10^{-4}$  Pa  $\times 10$  sec (10L)のベンゼン暴露条件下で作製されたナノグラフェン。数十ナノメートル程度の比較的大きなグラフェンナノヘキサゴンの他, 1-2nmの終端形状のはっきりしない小さな輝点状のナノグラフェンが観察される。

ナノグラフェンの終端形状の違いは作製条件の違いによるものと推定される。ナノグラフェンの試作例とその結果の一覧を表 4.1 にまとめる。ナノグラフェンが主に観察される作製条件での基板温度はいずれも 600 前後でほぼ共通しているため、原料ガスの種類や暴露量がナノグラフェンの形状の差に寄与していると推定される。

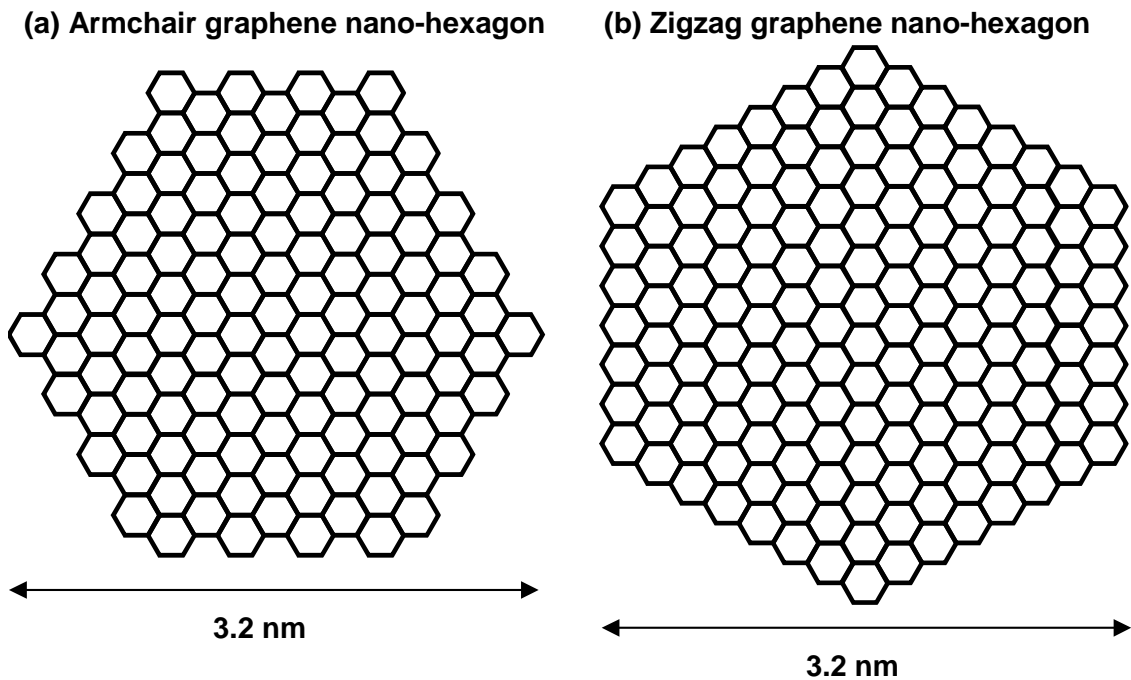
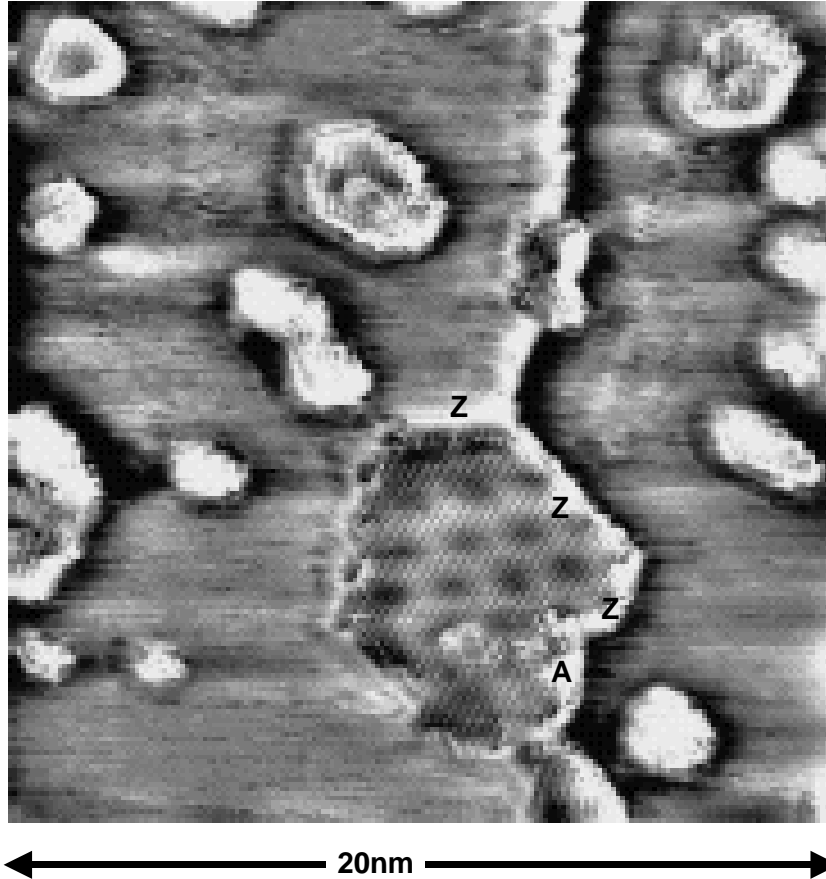


図4.5 グラフェンナノヘキサゴンの構造模型

ナノグラフェンの大きさは炭化水素の暴露量が少なく基板温度が低いときに小さくなる傾向がある．第3章で記述したナノリボンではよく規定された形状を持つ反面，端の炭素原子の占める割合を変化させることは難しかった．本章で述べるナノグラフェンの実験では端の炭素原子の占める割合を制御できることが期待できる．またナノリボンの時に使用していたHREELS分光器より，検出電流やエネルギー分解能の点で性能のよい分光器を使用している．

$V_s = -0.2V,$   
 $I_t = 0.7nA$



**図4.6 ナノグラフェンのSTM像[4-2]**

30 Kでアセチレン( $C_2H_2$ )を飽和被覆させた後、基板温度900Kで加熱し作製されたナノグラフェン。大きさの平均値は1nm程度であり、終端形状は不規則である。ナノグラフェンの内部のモアレと終端の形状から、ジグザグ端(Z)かアームチェア端(A)かを推測した。

## 4.2 ナノグラフェンの作製

ナノグラフェンはナノリボンやグラフェンと同様に CVD 法で作製した。原料ガスにはベンゼンガスを用い、基板には Pt(111)を用いた。ナノグラフェンの平均的な大きさはベンゼンの導入量と作製温度で制御することができる。またグラフェンを一度作製した Pt(111)基板中

に，炭素原子が多く拡散している場合がある．この場合，ベンゼンを導入せず，アニールだけでナノグラフェンが析出するのがAESで観察される．その場合，ナノグラフェンの大きさの制御が難しくなるので，再現性のよい実験のためには，あらかじめ基板中の炭素原子を取り除いておくのが望ましい．酸素雰囲気中で基板を約1000でアニールしておくこと，基板中からの炭素原子の析出を小さくすることができる．典型的なナノグラフェンは，導入量は5-50L，基板温度は約600の条件で作製した．

### 4.3 ナノグラフェンのフォノン構造の計測

図4.8はベンゼンの導入量を変えて作製したナノグラフェンのHREELSスペクトルである．図4.7の中でHREELSスペクトルをとる直前もしくは直後に測定したCのPtに対するAESピーク比を示した．灰色の影で示したピーク位置は，計測した波数( $0.2\text{\AA}^{-1}$ )のグラフェンシートのピーク位置を示している．C/PtのAESピーク比が減少するにしたがって，グラフェンに類似するHREELSスペクトルから，多くのピークを持つバンド状の形状に変化する．灰色の影で示したグラフェンと共通するピーク強度が相対的に減少し，ナノグラフェンに特有なフォノンピーク強度が相対的に増加する．

STMで観測されているように，作製時の加熱温度を変えずにベンゼンの導入量を減らして被覆率を小さくすると，ナノグラフェン集団の平均サイズが小さくなる傾向がある．HREELSスペクトルの変化は，ナノグラフェンのサイズ依存性を反映した情報であると考えられることができる．ナノグラフェンのサイズが小さくなるにしたがって，フォノン構造が量子化され，エッジフォノンのピーク強度が顕著になる

ことが期待できる．ナノグラフェンに被覆率を小さいときに顕著になるフォノンの損失ピークは，こうした量子化されたフォノンやエッジフォノンのピークである．

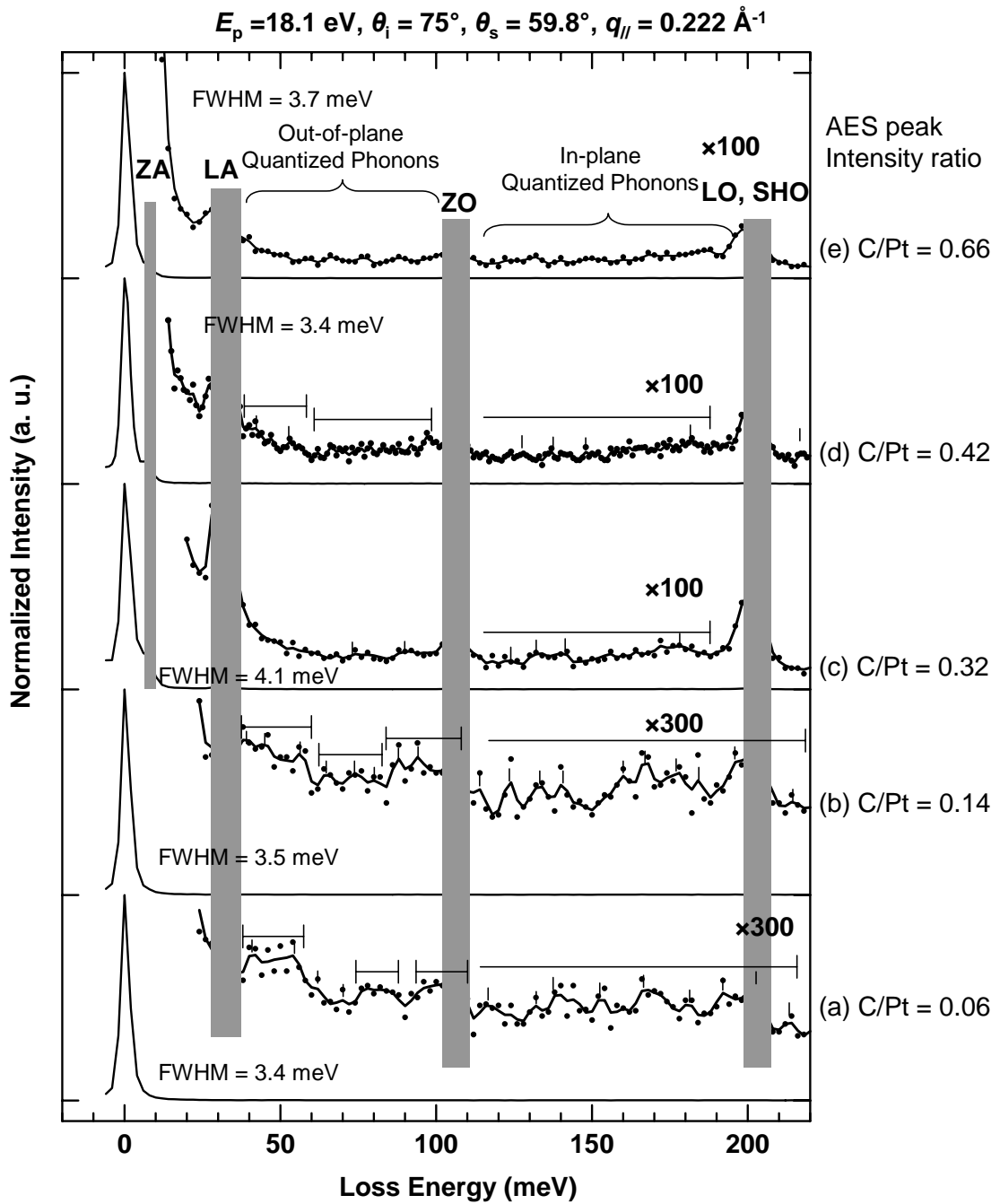


図4.7 大きさの異なるナノグラフェンのスペクトル

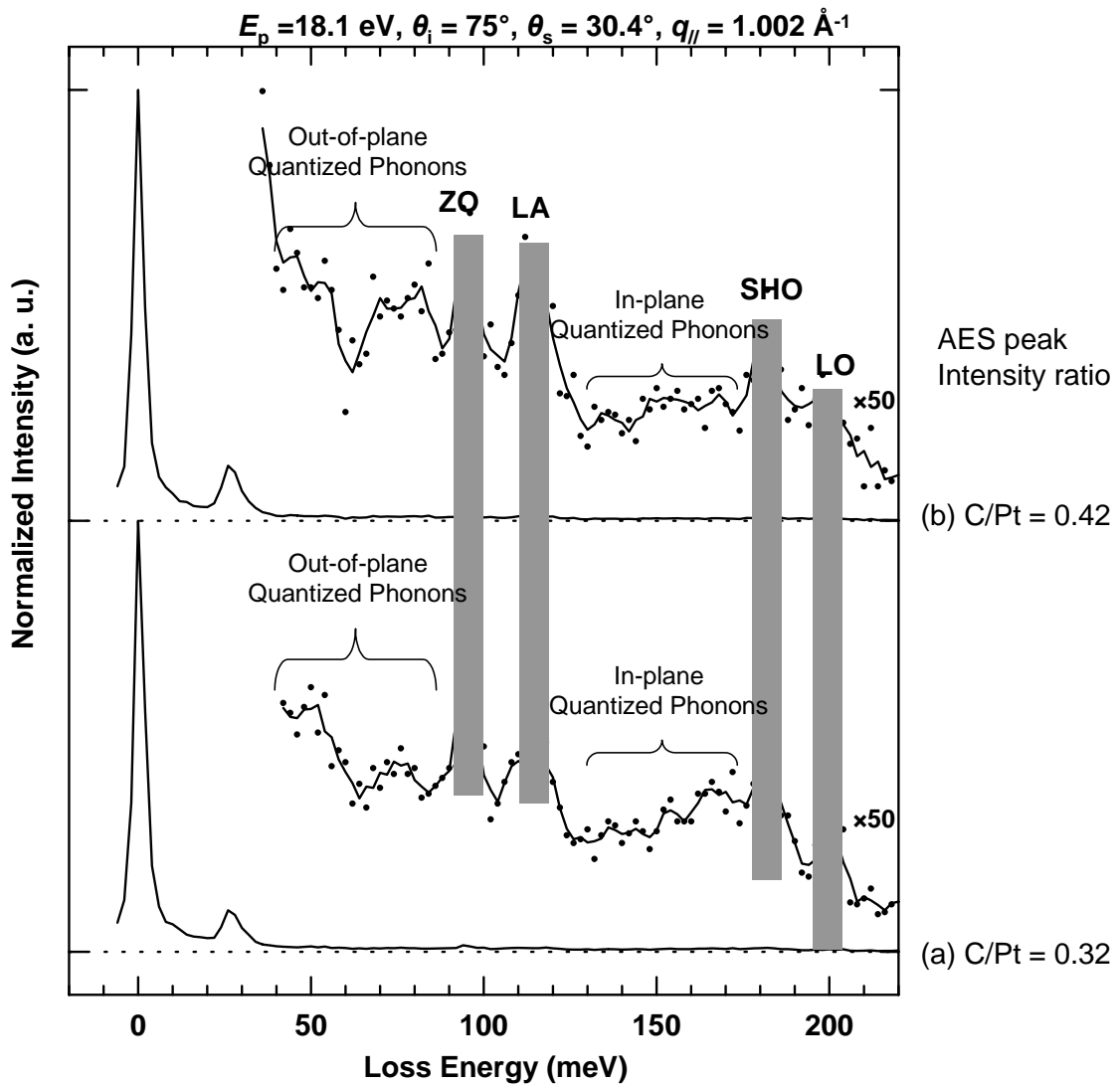


図4.8 ナノグラフェンのHREELスペクトル

図 4.8 は ,図 4.7 より波数の大きい条件( $1.0 \text{ \AA}^{-1}$ )で測定したHREELSスペクトルである . 図 4.7 では比較的炭素被覆率の大きな試料でも , 量子化されたフォノンやエッジフォノンの信号強度が相対的に大きくなっていることがわかる . このように波数分解されたHREELSスペクトルの中のグラフェンと共通するフォノンとナノグラフェン特有のフォノンの強度比は , ナノグラフェン集団の性格を特定していく上で重要な情報を提供すると見られる .

有限の大きさを有するナノグラフェンでは構成炭素原子数の 3 倍の

基準モードが存在するのみで，そもそもグラフェンシートのような波数（運動量）という概念は存在しない．しかしながら，ナノグラフェンの各基準モードの信号強度は，特定の波数領域で強くなる可能性がある．ボルン近似によると 1 フォノン励起過程の微分散乱断面積は，グラフェンのような十分大きな結晶では，

$$g_{one-phonon} = \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{q}, j} \left[ \left\{ \frac{(\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_{kj}(\mathbf{q}))(\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_{k'j}(\mathbf{q}))}{\omega_j(\mathbf{q})\sqrt{M_k M_{k'}}} \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{q})) \langle n_{\mathbf{q}, j} + 1 \rangle \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{K} - \mathbf{q} - \mathbf{G}) \right\} + \left\{ \frac{(\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_{kj}(\mathbf{q}))(\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_{k'j}(\mathbf{q}))}{\omega_j(\mathbf{q})\sqrt{M_k M_{k'}}} \delta(\omega + \omega_j(\mathbf{q})) \langle n_{\mathbf{q}, j} \rangle \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{K} + \mathbf{q} - \mathbf{G}) \right\} \right]$$

式 (4.2)

で与えられる．各基準モードは表面に平行な成分の波数保存則  $\mathbf{K}_{//} = \mathbf{K}_{i//} - \mathbf{K}_{s//} = \mathbf{q}_{//} + \mathbf{G}_{//}$  を満たす．ここで入射電子，散乱電子，フォノンの波数ベクトルをそれぞれ  $\mathbf{K}_i, \mathbf{K}_s, \mathbf{q}$  とし， $//$  は表面に平行な方向であることをあらわす．有限の大きさを持つナノグラフェンで，端の効果が無視すると，式 (4.1) の  $\sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{K} - \mathbf{q} - \mathbf{G})$  の項がラウエ関数，

$$\frac{\sin^2 \frac{1}{2} N(\mathbf{K} - \mathbf{q}) \mathbf{a}_1 \sin^2 \frac{1}{2} N(\mathbf{K} - \mathbf{q}) \mathbf{a}_2}{\sin^2 \frac{1}{2} (\mathbf{K} - \mathbf{q}) \mathbf{a}_1 \sin^2 \frac{1}{2} (\mathbf{K} - \mathbf{q}) \mathbf{a}_2} \quad \text{式 (4.3)}$$

で近似できる．ラウエ関数は  $\mathbf{K} - \mathbf{q} = 0$  で最大値をとる関数である．ここで  $N$  は各方向の格子の数を表し，ナノグラフェンの平均半径を  $r$ ，格子定数を  $a$  とすると  $N \sim r/a$  である．

このとき基準モード  $\omega_j(\mathbf{q}_{//})$  は散乱条件，

$$\mathbf{K}_{//} = \mathbf{q}_{//} + \mathbf{G}_{//} + \Delta \mathbf{K} \quad \text{式 (4.4)}$$

を満たして散乱すると期待できる．すなわちグラフェンの基準振動のうちグラフェンと類似した振動振幅を持つモードは， $\mathbf{q}_{//} + \mathbf{G}_{//}$  の近傍



の $\Delta K \sim \pm \pi / Na$ のひろがりをもった領域で観測されると期待できる．ナノグラフェンの波数分解されたHREELSスペクトルで観測されるフォノンのうち，バルクのグラフェンの分散関係と共通する図4.7，図4.8の灰色部分はこうした近似的な波数保存則を満たす成分であろう．

図4.9，図4.10，図4.11は波数を変えて計測されたナノグラフェンのHREELSスペクトルである．これらのHREELSスペクトルから得られたフォノン分散関係が図4.12である．白い六角形で表したピークはグラフェン/Pt(111)でも観測されるピークである．ただし，そのピーク幅 $\Delta\omega$ は明らかに広がっており，これは先述した測定波数領域の広がり $|\Delta K|$ が考えられるほか，ナノグラフェン集団の性格を反映したフォノン固有エネルギーの統計的分布の寄与も考えられる．大きさを反映した測定波数領域の広がり $\Delta\omega = d\omega_j/dq |\Delta K| \sim v_g \pi / r$ 程度である．ここで $v_g$ は群速度である．

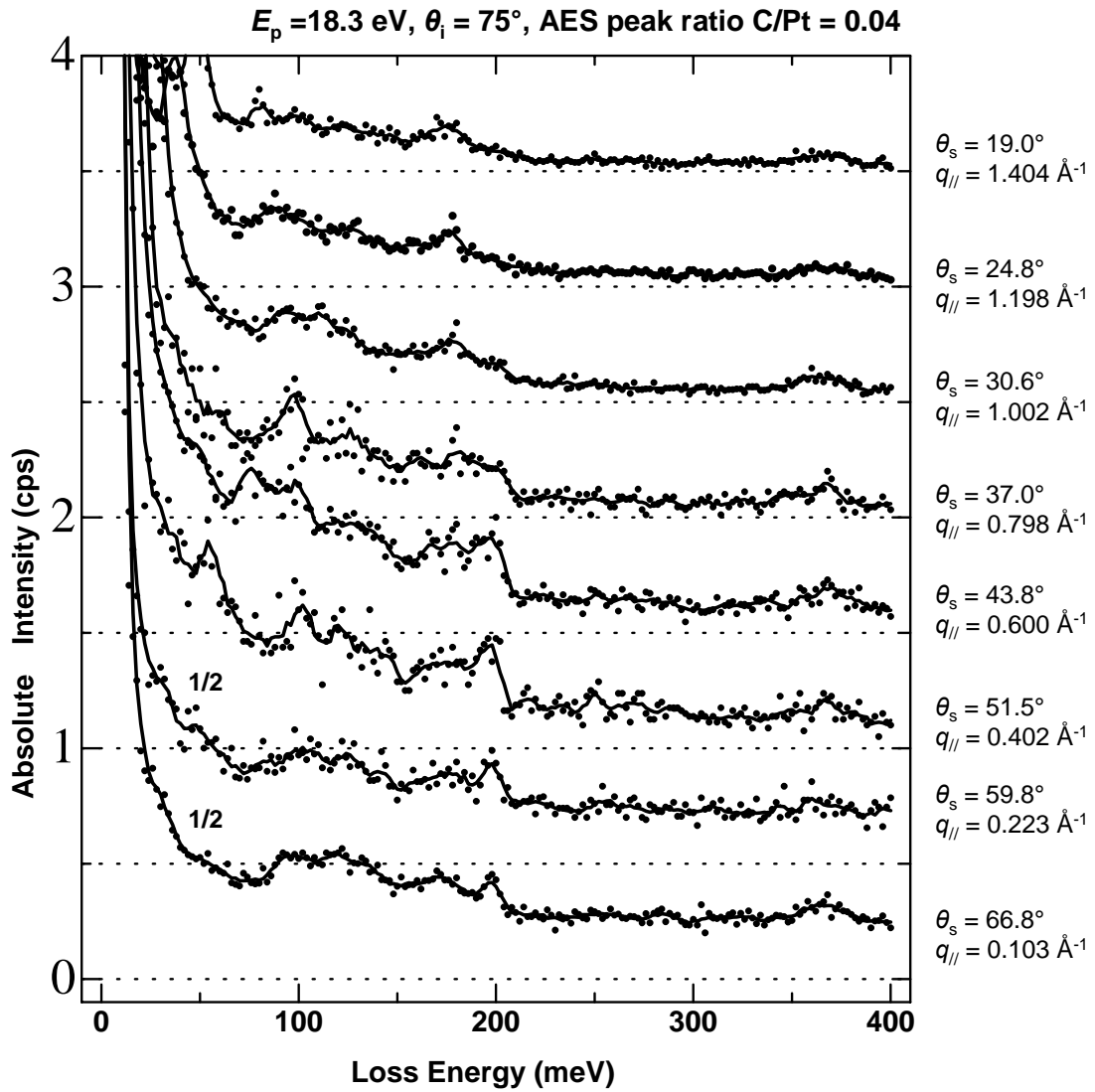


図4.9 ナノグラフェンのスペクトル

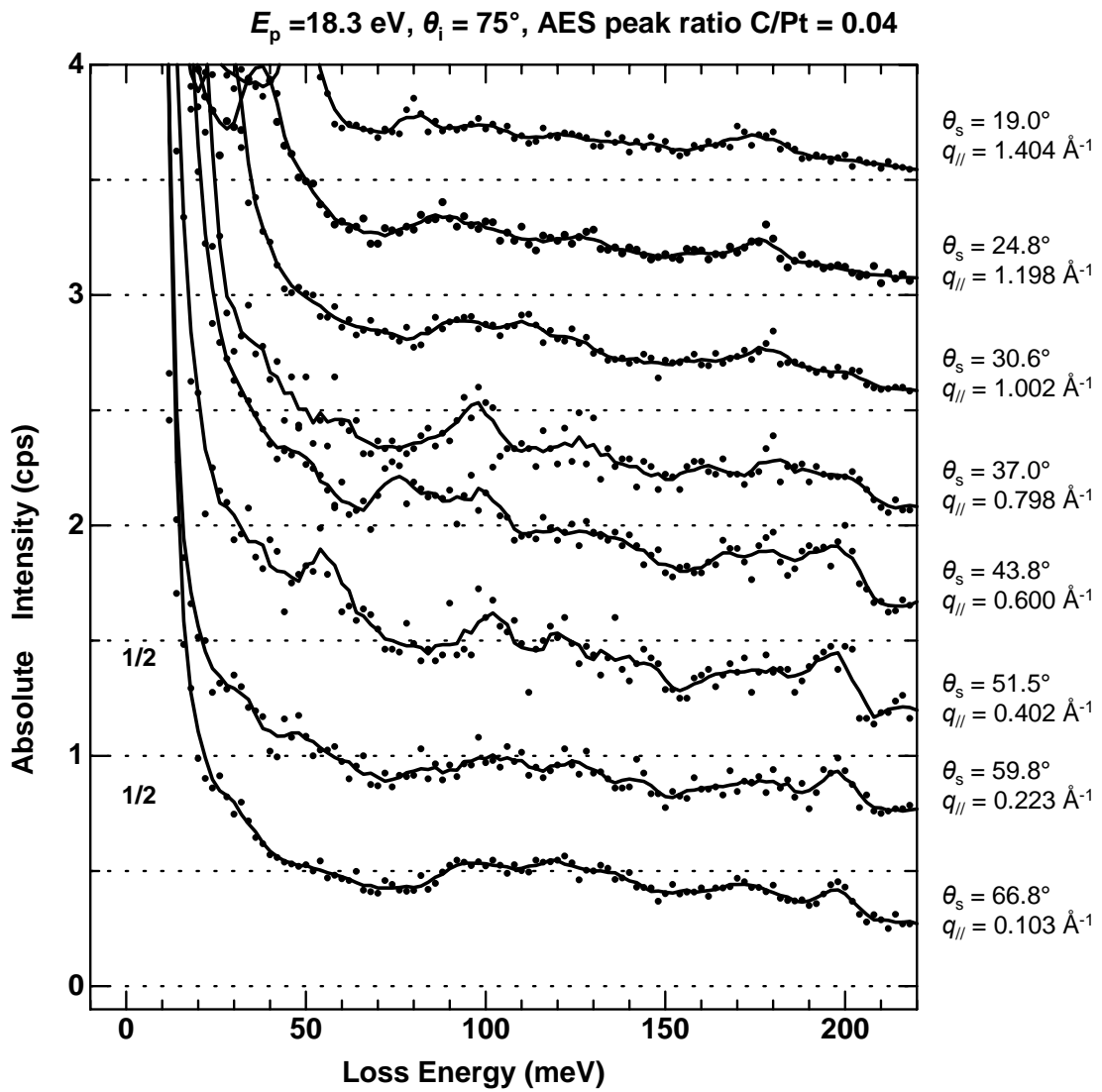


図4.10 ナノグラフェンのスペクトル

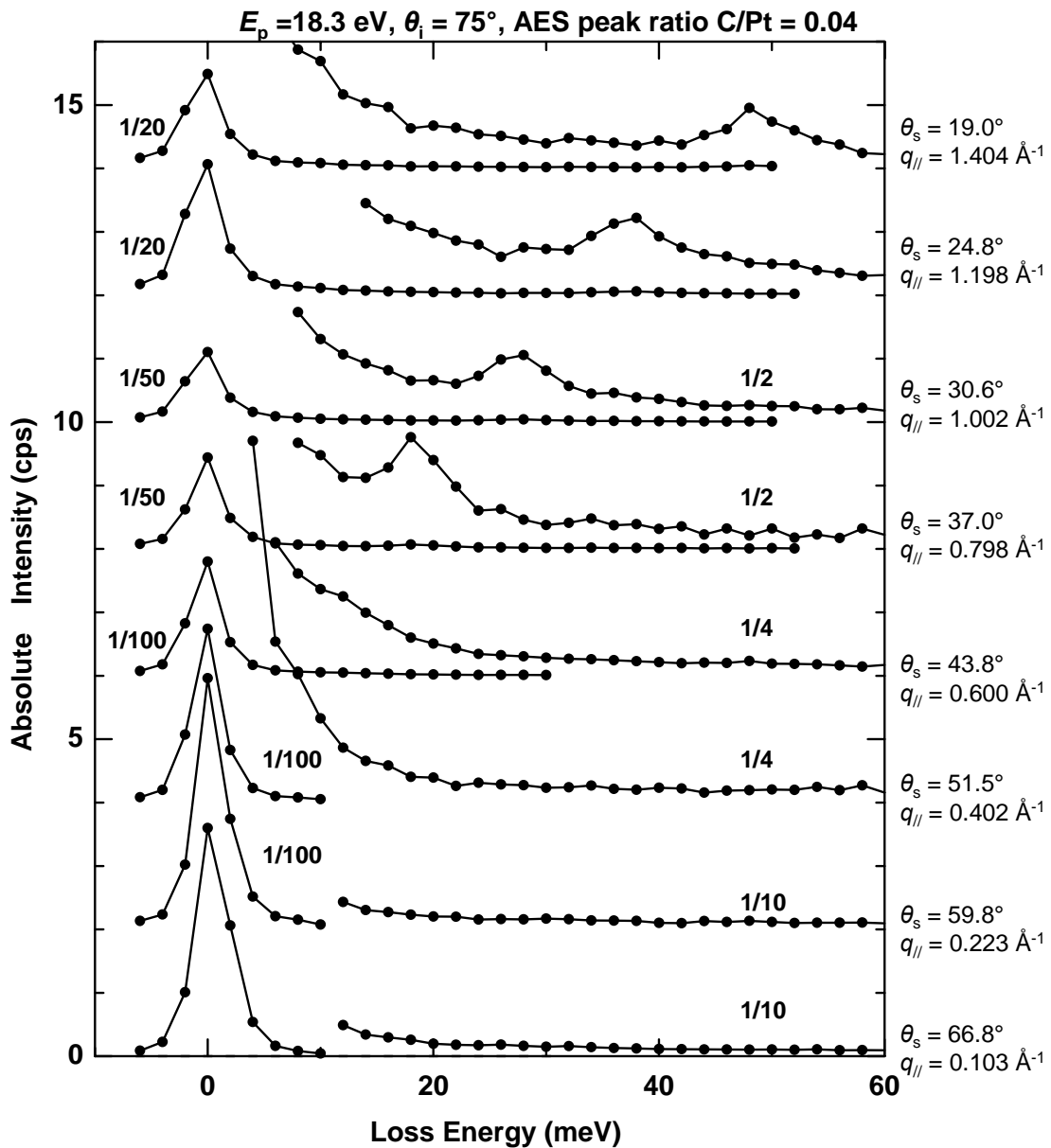


図4.11 ナノグラフェンのスペクトル

一方，図4.12の黒六角形で示した新しいフォノンピークやバンドがグラフェンとは異なる領域に観測されており，これらはナノグラフェンの終端効果の影響で顕在化した基準モードであると考えられ，こうした基準モードはグラフェンの終端炭素原子に大きな振動振幅をもつエッジフォノンや共鳴モードであると考えられる．終端炭素原子に大きな振動振幅をもつ各基準モード  $\omega_s$  は波数  $q_{||}$  では規定できない．式

(4.1) の代わりに

$$g_{one-phonon} = \frac{\hbar}{2} e^{i\mathbf{K}(\mathbf{x}_l - \mathbf{x}_{l'})} \sum_s \left[ \left\{ \frac{(\mathbf{K} \cdot \mathbf{c}_{sl})(\mathbf{K} \cdot \mathbf{c}_{sl'})}{\omega_s \sqrt{M_l M_{l'}}} \delta(\omega - \omega_s) \langle n_s + 1 \rangle \right\} + \left\{ \frac{(\mathbf{K} \cdot \mathbf{c}_{sl})(\mathbf{K} \cdot \mathbf{c}_{sl'})}{\omega_s \sqrt{M_l M_{l'}}} \delta(\omega + \omega_s) \langle n_s \rangle \right\} \right]$$

式(4.5)

によって解析される。この式の $\mathbf{c}_{sl}$ は各原子の偏りベクトルであり、各基準モードが観測される波数領域は、この偏りベクトルの大きさや方向に依存して複雑なものになると予想される。第3章でナノリボンに関して議論したように、エッジフォノンには光学フォノンバンドと音響フォノン中間の振動エネルギーを持つ。エッジフォノンに関する偏りベクトルは波数依存性を持たず、図4.12で160meVから180meV付近に幅広い波数領域で観測されるフォノンバンドなどはこうしたエッジフォノンによるものと思われる。

ただし、面外方向のエッジフォノンは65meV付近に現れるエネルギー帯ではむしろ顕著なギャップが観察される。これは一つには計測された散乱条件でたまたま損失ピーク強度が小さくなった可能性も考えられるが、アームチェア型終端よりジグザグ型終端の割合が大きいため、顕著なエッジフォノンが観察されないのかもしれない。

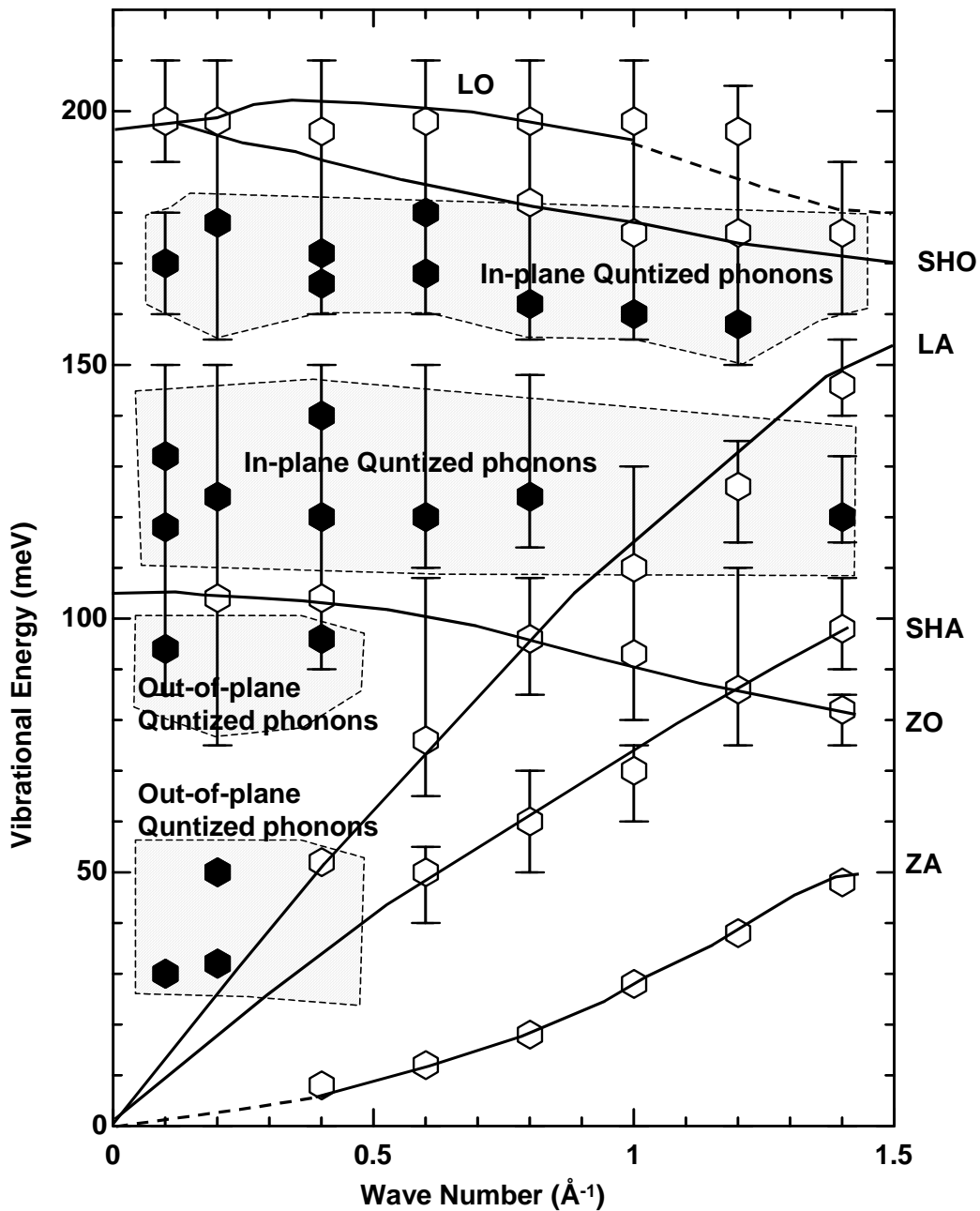


図4.12 ナノグラフェンのフォノン分散

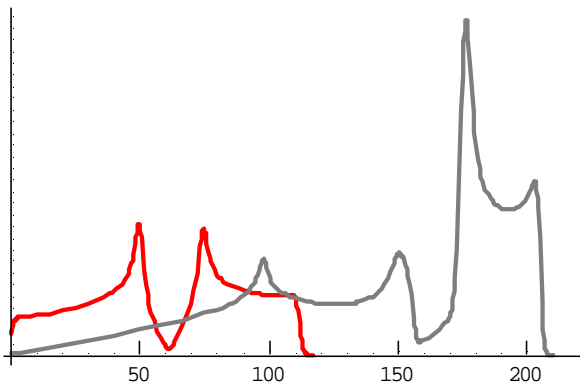
ナノグラフェンのエッジフォノンバンドを斜線領域でしめした．スペクトル中のピーク位置を白六角形で示し，エッジフォノンのピークを特に黒六角形で示した．実線でグラフェン/Pt(111)の分散曲線を示した．

#### 4.4 ナノグラフェンのフォノン構造の解析

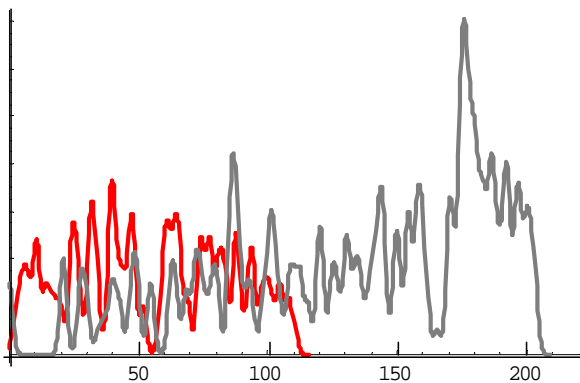
図 4.13 は計算されたグラフェンとナノグラフェンのフォノンの状態密度である．この計算では第 3 章の § 3.4.3 で述べた力定数モデル

で計算した．赤線は面外振動の状態密度を表し，黒線は面内振動の状態密度を表す．

(A) グラフェンシート



(B) アームチェア型ナノヘキサゴン



(C) ジグザグ型ナノヘキサゴン

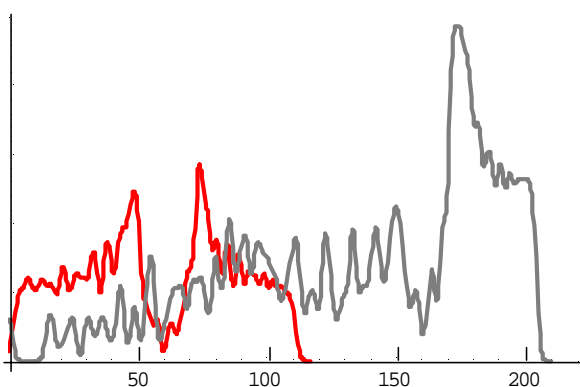


図4.13 ナノグラフェンとグラフェンのフォノン状態密度

図 4.13 ( A ) のグラフェンの面外振動の状態密度は音響フォノンと光学フォノンのバンドに分かれ，60meV にギャップがある．面内振動の

状態密度は 160meV で音響フォノンバンドと光学フォノンバンドが接している。群速度がゼロになる点で Van Hove の特異点が見られる [4-5]。特異点の近傍は対数関数または階段関数で表現され、グラフェンの状態密度は典型的な 2 次元結晶の振る舞いを示す。

図 4.13( B )や( C )はナノグラフェンのフォノン状態密度である。ナノリボンと同様にフォノンのモードは量子化され、フォノン状態密度は起伏の激しい曲線を描く。アームチェア型ナノグラフェンではナノリボンの時と同じようにギャップにエッジフォノンが現れる。図 4.13 ( B ) の 60meV から 68meV に面外のエッジフォノンバンドが現れる。同様に 160meV 付近には面内のエッジフォノンバンドが現れる。

一方でジグザグ型のナノグラフェンでは 60meV や 160meV にはグラフェンシートと同様のギャップ領域が残っている。

エッジフォノンを他のフォノンと区別するため、終端炭素原子の局所状態密度 ( Local Density of States, LDOS ) を計算した。計算したアームチェア型ナノヘキサゴンの構造は図 4.14 右下に挿入した。炭素原子の総数は 116 個で、そのうち 30 個が終端原子 ( 赤 ) である。図 4.14 では面内振動と面外振動についてわけて計算した。面内振動モードでは 88meV と 160meV に端に特に強く局在したフォノンが現れる。それぞれ 88meV 付近の振動エネルギーを持つ基準モードは、音響的な振動モードである。一方、160meV のピークは光学的な振動モードで構成されている。面外モードでは 65meV 付近に光学的なエッジモードが現れ、50meV 以下に音響的なエッジモードが現れる。図 4.15 はその面外光学的エッジフォノンの基準モードの一例である。これらのエッジフォノンの振幅は点の大きさを示され、内部の原子にはほとんど振幅が見られないことがわかる。また隣り合う原子は逆向きの振動をしていて、光学フォノンであることがわかる。(a) はほぼ六角形の頂点にあ



る終端構成要素 に局在し，(b)や(c)ではアームチェア終端 ( ) や頂点の に振動振幅が広がっている．

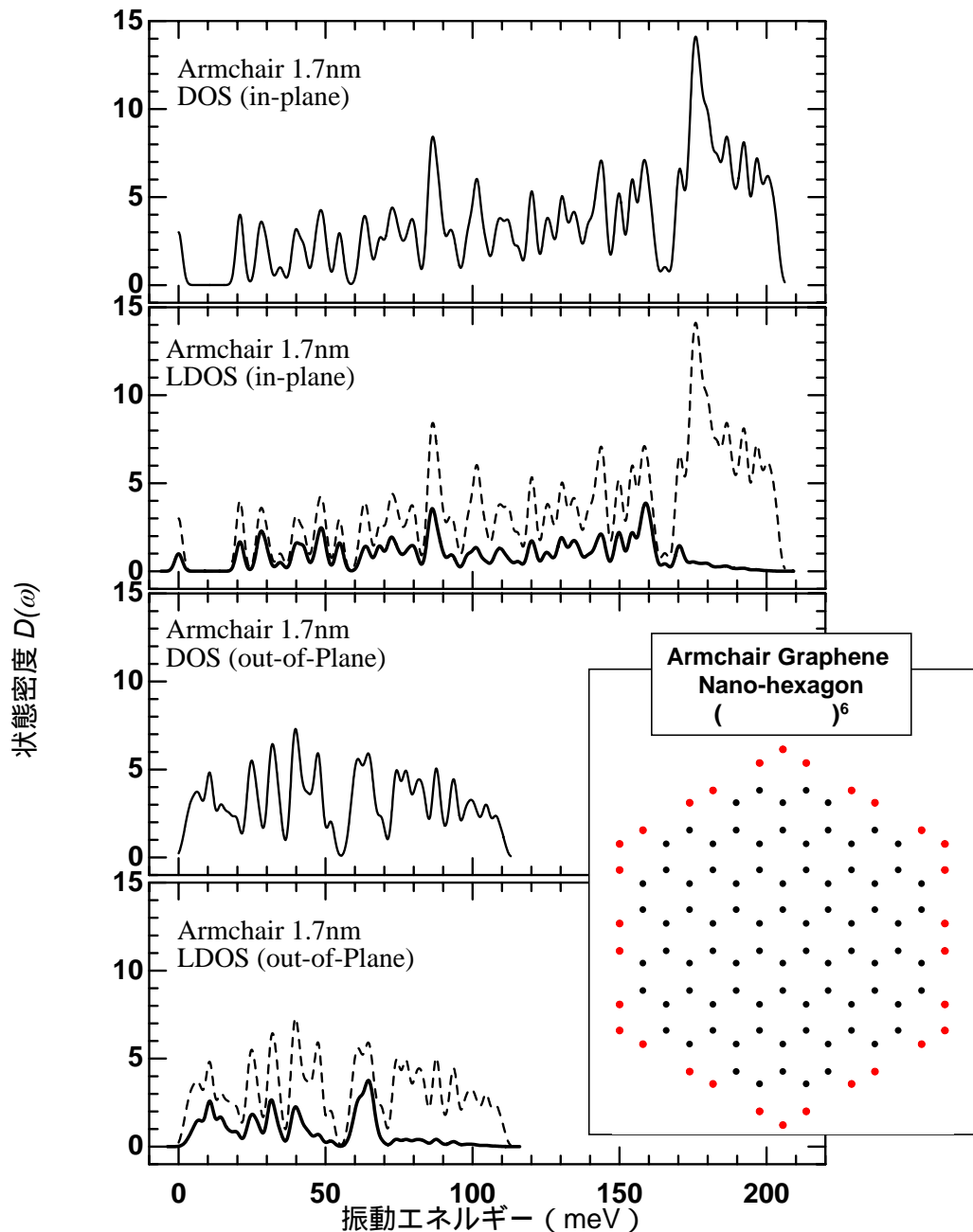
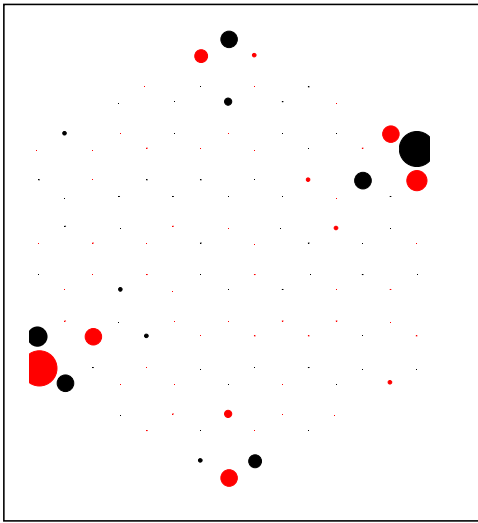


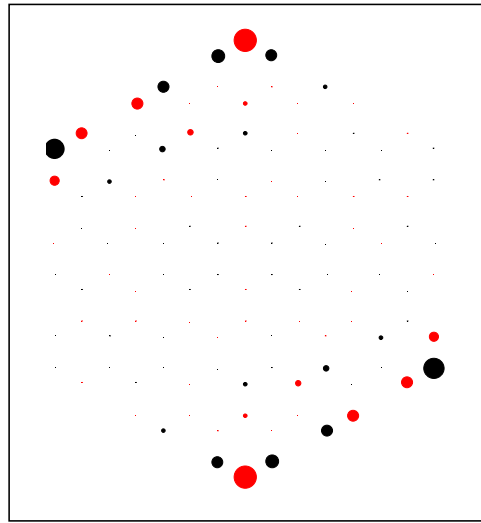
図4.14 アームチェア型ナノヘキサゴンの状態密度

右下に挿入したグラフェンナノヘキサゴン構造のフォノン状態密度 (DOS) や、終端原子 (挿入図の赤で示す) に局在した局所状態密度 (LDOS) を計算した。基準モードの固有エネルギーやその偏りベクトルを計算し、ガウス関数で畳み込み積分を行うことでDOSやLDOSを計算した。LDOS中の破線はDOSを示し、実線はLDOSを示す。65 meV 付近に終端原子に振幅が局在した多くのエッジフォノンが現れている。

(a) 64.7meV



(b) 65.5meV



(c) 66.8meV

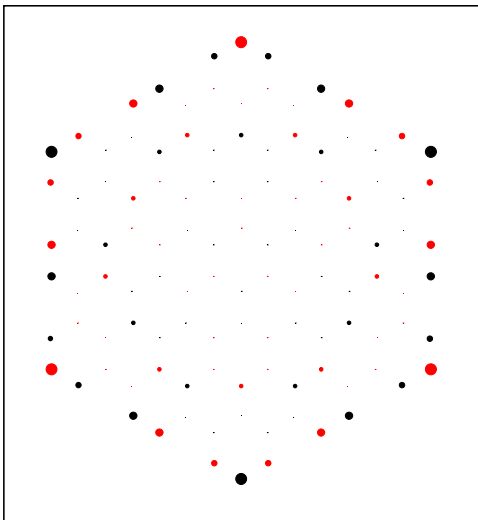


図4.15 面外エッジフォノンの偏りベクトル

アームチェア型ナノヘキサゴンの基準モードのうち特に端に振幅が局在するモード（エッジフォノン）の各原子の振動の様子を示す．偏りベクトルの長さは点の大きさで示した．偏りベクトルの正負を赤と黒で色分けしている．(a)では六角形の頂点の終端構成要素に特に振幅が集中している．(b)や(c)のように振動エネルギーが増大するにつれて，終端構成要素の振幅も増大している．

ジグザグ型ナノヘキサゴンの計算には図 4.16 右下挿入図の構造を用いた．図 4.16 は面内振動と面外振動についての，状態密度と終端原子のLDOSである．ジグザグ型ナノヘキサゴンの基準モードの中には 58meV などにエッジフォノンが現れている．このエッジフォノンは六角形の頂点の終端構成要素（ ）に振動振幅が局在するモード

ある．このように小さなサイズを持つジグザグ型ナノヘキサゴンでは  
 こうしたジグザグ型ナノリボンでは見られなかったエッジフォノンが  
 顕在化する可能性がある．

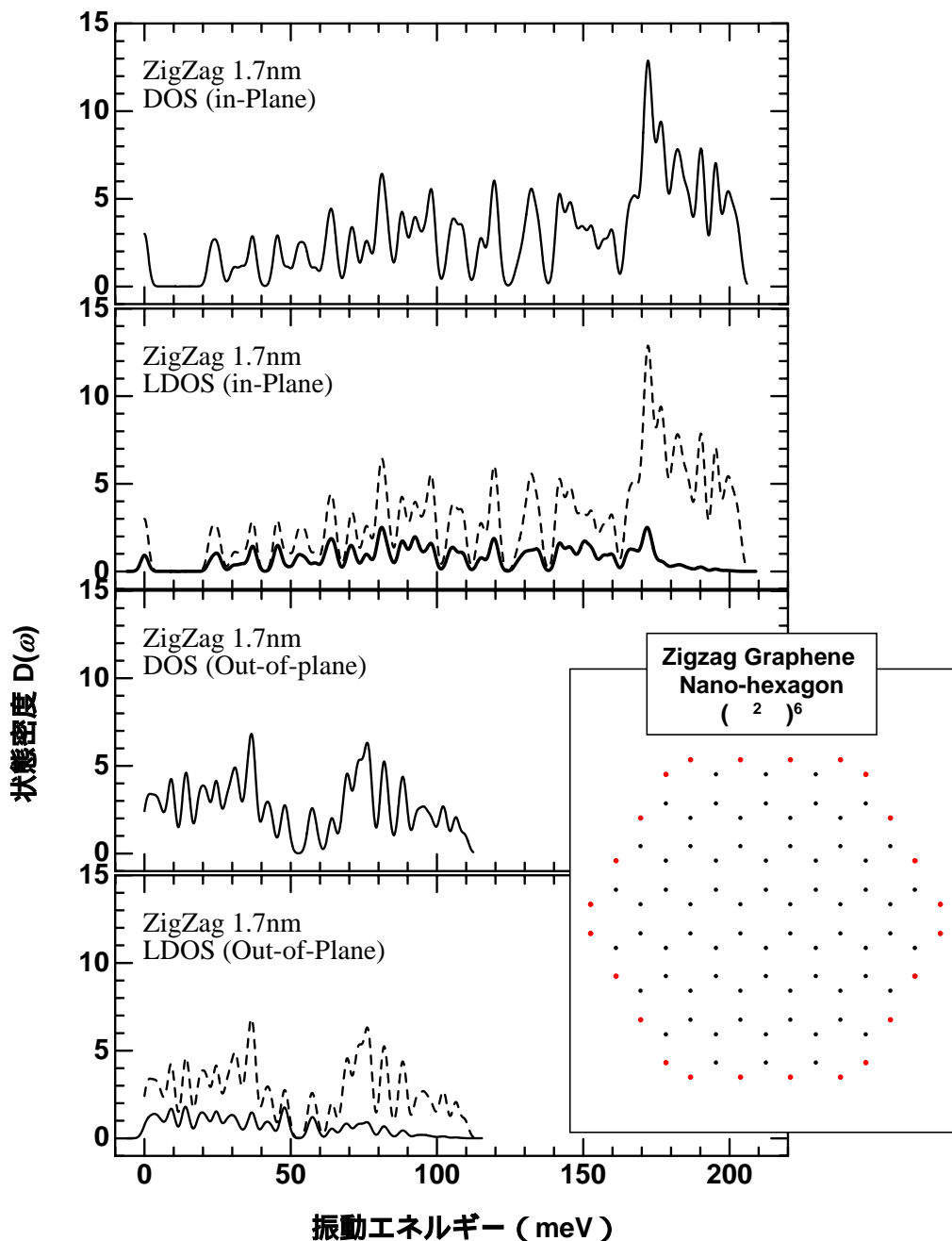


図4.16 ジグザグ型ナノヘキサゴンの状態密度

右下に挿入したグラフェンナノヘキサゴン構造のフォノン状態密度 (DOS) や、終端原子 (挿入図の赤で示す) に局在した局所状態密度 (LDOS) を計算した．58 meV や48meV付近にエッジフォノンが現れている．LDOS中の破線はDOSを示し、実線はLDOSを示す．

## 4.5 まとめ

ナノグラフェンの分光学的研究はまだ発展途上にあるといえる。§ 4.1 で述べたようにナノグラフェン集団のフォノン振動エネルギーの統計的分布を探る方法論を模索することが必要である。ナノグラフェン集団の性格の詳細な統計的な情報が欠如しているため、厳密なモデルを作るのは難しい。しかし比較的簡単な操作で規定できるナノグラフェン集団を設定して、そのフォノン振動エネルギーの統計的分布を計算し、H R E E L S スペクトルを比較することで、含まれているナノグラフェン集団の平均サイズや形状についての情報を分光学的に抽出できるのではないかと考えている。モデルに要求される条件はH R E E L S スペクトルと比較可能な情報を比較的簡単に計算できることである。以下ではその素案を示す。

ナノグラフェンには多くの種類が想定されるが、STM像などから判断しておおむね第I種ナノグラフェンのみを想定すればよいと考えられる。第I種ナノグラフェンは、含まれる炭素六員環の個数で分類できる(図 4.17)。各六員環の個数をナノグラフェンの世代と呼ぶことにする。世代が増加するにしたがって、その構造の種類は増加する。最初のステップは、各世代での振動エネルギーの統計的分布を調べることが考えられる。これとH R E E L S で観察されるスペクトルと比較して、実際に含まれているナノグラフェン集団の性格を議論することが可能になるであろう。

これらの計算で課題となるのは、各世代に含まれる構造多形をいかにして数学的にくまなく生産するかであるが、経路記号を用いると比較的簡単にコンピュータ処理が可能である。図 4.17 のようなナノグラフェンに六角形を付属させて世代数を増加することを考える。この世代数増加の類型は実は以下の5種類に分類される。

$$\begin{aligned}
\backslash &\rightarrow /(\backslash)^4。 \\
\backslash/ &\rightarrow /(\backslash)^3。 \\
\backslash// &\rightarrow /(\backslash)^2。 \\
\backslash/// &\rightarrow /(\backslash)^1。 \\
\backslash//// &= /。
\end{aligned}
\tag{4.6}$$

ここで。は右隣の経路記号を  $/ \rightarrow \backslash$  や  $\backslash \rightarrow /$  のように置き換えることを意味し，最後の等式は，経路  $\backslash////$  がすでに途中で経路が閉じているので， $/。$ に置き換えねばならないことを意味する。

以上の処理を含む計算を実行することで，各世代における基準振動の振動エネルギー分布を得ることができ，ナノグラフェンのサイズ効果の評価を期待できる．また終端形状を限定した集団に対しても振動エネルギー分布を計算することで終端効果も評価できる．

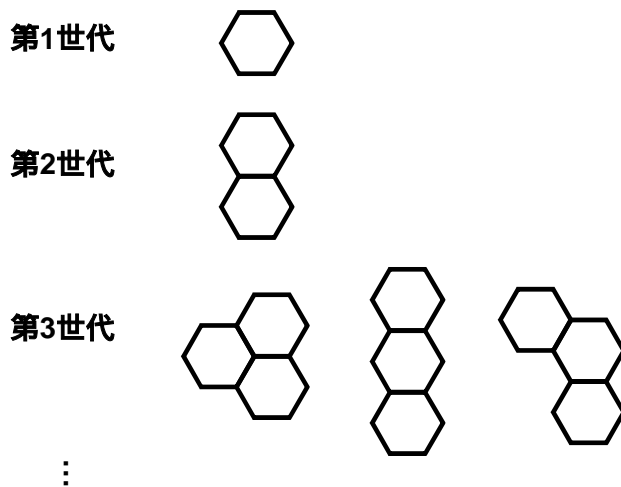


図4.17 第I種ナノグラフェンの六員環数（世代）  
ナノグラフェンの世代が増加するにつれて，その種類は増加する．

## 第 5 章

# グラフェン・*h*-BN ヘテロエピタキシャル多層膜

---

### 第 5 章の概要

---

グラフェンナノ構造体のエッジ局在状態の研究と関連の深いグラフェンや類似した蜂の巣構造をもつ六方晶系窒化硼素 (Hexagonal Boron Nitride, *h*-BN) を積層させ、単原子層から数原子層の薄膜を HREELS で調べた。従来からよく用いられてきた誘電理論に基づく理論計算との比較などを通じて、単原子層から数原子層の大変薄い薄膜における HREELS スペクトルの解析手法を再検討する。

---

### 本章の構成

---

#### 5.1 研究の背景

##### 5.1.1 はじめに

##### 5.1.2 従来の HREELS の解析手法について

#### 5.2 グラフェン/*h*-BN /Ni(111)

##### 5.2.1 グラフェン/*h*-BN /Ni(111)膜の作製と評価

##### 5.2.2 グラフェン/*h*-BN /Ni(111)膜の振動スペクトル

#### 5.3 *h*-BN /グラフェン/Ni(111)

##### 5.3.1 *h*-BN /グラフェン/Ni(111)膜の作製と評価

##### 5.3.2 *h*-BN /グラフェン/Ni(111)膜の振動スペクトル

##### 5.3.3 *h*-BN /グラフェン/Ni(111)膜の HREELS スペクトルの解析

#### 5.4 まとめ

---

## 第 5 章

# グラフェン・*h*-BN ヘテロエピタキシャル多層膜

---

### 5.1 研究の背景

#### 5.1.1 はじめに

炭素同素体の中でグラファイトは古くから研究されてきた材料である。グラファイトは典型的な層状物質であり、蜂の巣構造をもつ単原子層はグラフェンと呼ばれる。固体表面上に成長するグラフェンは触媒反応の不活性要因として古くから知られ、分子の吸着や表面改質を妨げる。そのためグラフェンと固体表面の界面での相互作用も弱く、グラフェンの物性はバルク結晶からあまり変調されていないであろうと長い間信じられていた。しかし1990年代初頭からグラフェンや同様の蜂の巣構造をもつ単原子層*h*-BNの物性がバルク結晶から大きく変調している系の存在が知られるようになり、表面科学の研究対象として注目を集めるようになった。バルク結晶において本来半金属であるグラファイト、絶縁体である*h*-BNを単原子層化すると、接合する固体表面によっては電子状態が大きく変調され、伝導電子の密度が増加した金属薄膜になるという知見が得られている [5-1]。

そこでグラフェンや単原子層*h*-BNの上に、さらに単原子層から数原子層の厚さのグラフェンや*h*-BNを積層させ、単原子層薄膜に特異な物性を露わにしつつ、バルク結晶に漸近していく様子を調べた。このようにして得たスペクトルには、グラフェンに基板金属層の伝導電子の密度やそれらの電子が*h*-BN層の原子振動が励起する電場を遮蔽する様子に関する情報を含んでいる。これまで実験的に得られたHREELSスペクトルと理論計算との比較を通じて、こうした単原子層薄膜に関する知見をより定量的な議論に置き換えるべく努力してきた。

膜厚 9 ML 程度の *h*-BN 膜のスペクトルに関しては，従来の誘電理論に基づくスペクトルでほぼ再現可能である．しかしながら単原子層から数原子層の薄膜では十分に再現することはできなかった．特に面内振動の強度が面外振動の強度に比べ，著しく減少する現象が説明できなかった．誘電理論と H R E E L S スペクトルの不一致の原因としては，第一に基板やグラフェンの伝導電子による遮蔽効果が考えられる．しかしこうした金属層の存在を考慮しても，誘電理論の範囲内では面内振動の強度の著しい減少が説明できなかった．第二に従来の誘電理論の近似の仕方に問題があるとする立場がある．従来の誘電理論で無視してきた微視的效果が，単原子層薄膜の H R E E L S スペクトルに対して重要な寄与をする可能性は確かに存在する．この問題をより厳密に取り扱うには，本質的には熱平衡状態における表面近傍の厳密な電荷分布を求め，その振動を摂動論的に評価するセルフコンシステントな理論が完成されない限り，解決できないのかもしれない．しかし簡単なスペクトル評価が可能である誘電理論を放棄する前に，誘電理論に限界があるかないかをはっきりさせるべきだと考える．実際従来行われてきた誘電理論を詳細に吟味すると，異方性の強いグラフェンや *h*-BN の薄膜に関しては従来理論家が指摘していない付加的な因子を加えなければならないことがわかり，計算プログラムを修正し再計算しなければならないことがわかった．まだ明確な結果を得るには至っていないが，誘電理論の範囲内でも単原子層薄膜のスペクトルを再現できる可能性が十分にあることを指摘しておく．次節で従来の H R E E L S の解析手法の概要を述べ，§5.3.3 で再計算前の結果と H R E E L S スペクトルの不一致の存在を明確にし，新たに加えねばならない異方的な物質特有の付加的な因子について触れ，詳細な議論を展開する．



本章では単原子層程度のきわめて薄い厚さを持つ薄膜の解析手法の改良への指針を提供する．こうした解析手法の改良により，グラフェンや $h$ -BNを積層した薄膜層の電荷分布とその振動の様子に関する議論をより定量的な議論に置き換えることが期待できる．こうした情報はグラフェンや $h$ -BN薄膜を応用したデバイスを将来検討する上でも欠かせない基礎知識を提供することになる．

### 5.1.2 従来のHREELSの解析手法について

試料表面に入射した低速の電子は，電荷の振動の励起により誘起された双極子場により強く散乱される．この散乱機構は双極子散乱と呼ばれる．双極子散乱機構によって散乱された電子は，主に鏡面反射方向や回折方向を中心とした狭い立体角内で主に検出される．鏡面反射方向でHREELSによって得られるスペクトルには，電子やイオンの振動の集団励起による損失ピークが検出される他，こうした電荷振動が誘起する電場が表面近傍のキャリアにより静電遮蔽される様子を調べることで間接的にキャリア密度の情報を得ることが期待できる．振動する電荷の主体が電子である場合をプラズモン，イオンである場合のうち電場と強く相互作用する光学フォノンにFK(Fuchs-Kliwer)フォノンと呼ぶ．FKフォノンは，電荷の集団振動の誘起する電磁場により原子振動の復元力が増減する効果を考慮した光学フォノンの集団励起モードであり，薄膜のモルフォロジーや膜厚に由来する境界条件によって振動エネルギーが変化する．

バルク結晶や数ナノメートル程度の比較的厚い膜厚をもつ薄膜表面では，電気双極子モーメントの長距離相互作用を反映して微視的な振動の情報が平滑化され，バルクの誘電関数を使用した理論によりHREELSスペクトルが概ね再現できる[5-2]．一方，単原子層から数原

子層程度の膜厚の薄膜から得られるスペクトル中には，基層との界面での電子状態の変化に関する情報や，2次元プラズモンやイオン振動，電気双極子モーメント間の長距離相互作用が静電遮蔽される様子など表面近傍の微視的な情報が含まれている [5-3] .しかしながら現在のところスペクトルを正確に再現できる解析手法は確立していないため，双極子モーメントの大きさやキャリア密度などのバルクからの変調の度合いについて定性的な情報を得るにとどまり，定量的な情報を抽出することには成功していない．本研究ではグラフェンや $h$ -BNの単原子層薄膜から出発して，さらにグラフェンや $h$ -BNを積層させる過程での成長様式やHREELSのスペクトルの変化を調べ，数原子層の厚さを持つ薄膜のスペクトル解析手法を確立するための指針を与える．

## 5.2 グラフェン/ $h$ -BN /Ni(111)

### 5.2.1 グラフェン/ $h$ -BN /Ni(111)膜の作製と評価

単原子層 $h$ -BNの作製法は文献に詳細に示されているので，ここでは簡単に説明する [5-3] .基板のNi(111)表面はダイヤモンドペーストを使用して鏡面研磨し，ケミカルエッチングを行う．真空中では $Ar^+$ イオンスパッタと電子衝撃加熱法による900 の加熱を繰り返す．試料温度はパイロメータ（ミノルタ製TR-630）を使用して計測した．清浄表面の確認はAES，LEED，HREELSで行う．単原子層 $h$ -BNはCVD法により作製される．Ni基板を電子衝撃加熱法により750 または800 で加熱しながら，ボラジン（ $B_3N_3H_6$ ）を約100 L ( $10^{-4}Pa \times 133s$ ) 導入することでNi(111)上に単原子層 $h$ -BNが成長する．

一般にグラフェンや $h$ -BNの表面は化学的には不活性であり，さらに2層目以降のグラフェンや $h$ -BNを成長させるには単原子層製膜時の約1000倍以上のベンゼン（ $C_6H_6$ ）やボラジンの暴露量を必要とする．グ

ラフェン/*h*-BN/Ni(111)膜を作製するときには基板を電子衝撃加熱法により750 または800 で加熱しながらベンゼンを導入した。

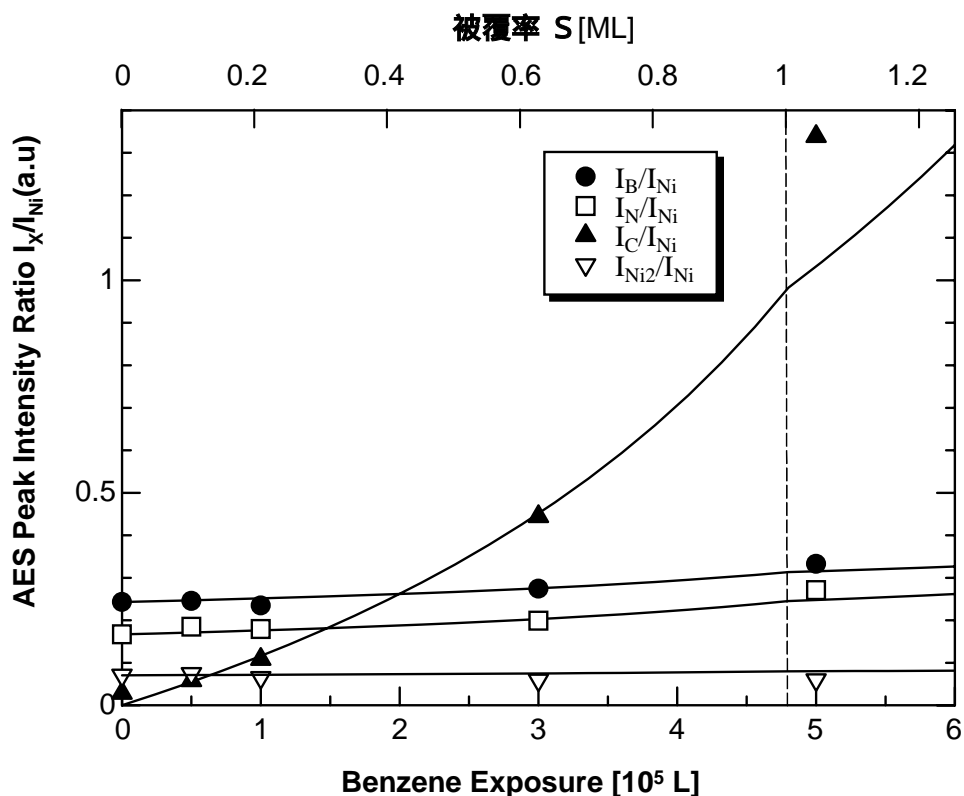


図5.1 AESピーク比の変化

ベンゼン導入量のAESピーク比の変化(基板温度750)。Niの $M_{2,3}VV$ ピーク( $E=61\text{eV}$ )の強度に対する各AESピークの強度比をとった。グラフェンは最外層に成長する。単原子層*h*-BNのB(KLL)やN(KLL)のオージェ電子の強度比がやや増加しているのは脱出深さがNiのオージェ電子より長いからである。これを利用して1ML等量の評価した(図5.2, 図5.3参照)。実曲線は暴露量と被覆率の比例関係を仮定した曲線で、低速成長で低被覆率の条件下では概ね実験値を再現している(本文参照)。

図5.1はベンゼン暴露量に対するAESピーク強度比の変化を示す。図5.1ではNiの $M_{2,3}VV$ ピーク( $E=61\text{eV}$ )強度に対する各AESピーク強度の比である。ベンゼンを導入するとグラフェンが最外層に成長して、AESピーク強度が大きく増加する。このとき $I_B/I_{Ni}$ ,  $I_N/I_{Ni}$ のAESピーク強度比がやや増加しているのは、BやNのオージェ電子の減衰長がNiのオージェ電子の減衰長より長いからである。この結果を利用して単原子層*h*-BN上に堆積したグラフェンの被覆率を見積もる

ことができる。

電子が非弾性散乱を固体中で受けるまでの距離の尺度を与える平均自由行程（オージェ電子の減衰長に相当する）は，固体の種類にはほとんど依存せず，電子の運動エネルギーにのみ依存し，半経験的な公式，

$$\lambda[\text{\AA}] = 538aE^{-2} + 4.1(a/10)^{3/2} E^{1/2} \quad (5.1)$$

に概ね従う[5-4]．ここで  $a$  [Å] は単原子層の厚さ， $E$  [eV] は運動エネルギーである．グラファイトの単原子層の厚さ  $a=3.37\text{\AA}$  を代入して求めた各オージェ電子の減衰長  $\lambda_x$  ( $X = \text{Ni}, \text{Ni2}, \text{C}, \text{B}, \text{N}$ ) を表5.1にまとめた．最表面からの深さ  $d$  [Å] で発生したオージェ電子が表面垂直方向に出射強度  $I_0$  である場合の減衰率は  $I/I_0 = \exp(-d/\lambda_x)$  である．以下ではグラフェン被覆によるAESピーク比の変化をグラフェンの層状成長モデルにより考察する．

表5.1 オージェ電子の減衰長

オージェ電子	指標	エネルギー	減衰長	強度比
	X	E [eV]	$\lambda_x$ [Å]	$K_x$
Ni (M <sub>2,3</sub> VV)	Ni	61	6.75	
Ni (M <sub>1</sub> VV)	Ni2	102	8.28	1.13
C (KLL)	C	272	13.33	
B (KLL)	B	180	10.82	1.29
N (KLL)	N	381	15.67	1.47

1ML以下の被覆率で炭素のAESピーク強度  $I_C$  は，

$$I_C = I_{C0} S [1 - \exp(-a/\lambda_C \cos \theta)] \quad (0 \leq S < 1, a = 3.37[\text{\AA}]) \quad (5.2)$$

で与えられる．ここで被覆率を  $S$ ，グラフェンの厚さが無限大の時の

A E S ピーク強度を  $I_{C0}$  , C(KLL)オージェ電子の減衰長を  $\lambda_c$  とした . オージェ電子の表面垂直から測った出射角  $\theta$  は C M A では約  $42.3^\circ$  で ,  $\pm 6^\circ$  程度の広がりを持つ ( 図2.5を参照せよ ) . 同様に  $n \sim n+1$  M L での被覆率では ,

$$I_C = I_{C0}[(S-n)(1-f_c^{n+1}) + (1-S+n)(1-f_c^n)] \quad (n \leq S < n+1) \quad (5.3)$$

である . ここでグラフェン一層を透過する際の電子線の減衰率を

$$f_X = \exp(-a/\lambda_X \cos\theta) \quad (X = \text{Ni, Ni2, C, B, N}) \quad (5.4)$$

とした . 一方 , グラフェンの下に位置する炭素原子以外の A E S ピーク強度  $I_X$  は

$$I_X = I_{X0}[(S-n)(f_X^{n+1}) + (1-S+n)(1-f_X^n)] \quad (n \leq S < n+1, X = \text{Ni, Ni2, B, N}) \quad (5.5)$$

で与えられる . ここで  $I_{X0}$  はベンゼン暴露前の A E S ピーク強度である . A E S 分析の詳細な議論では発生したオージェ電子が基板中で反射される効果を考慮しているが , こうした効果は  $I_{X0}$  のパラメータに実効的に含まれており , 以下の規格化した A E S ピーク強度比を使用した議論には影響を与えない . ただし堆積したグラフェン層でのオージェ電子の反射を含む複数回の反射まで考慮した場合には小さな補正が必要となる .

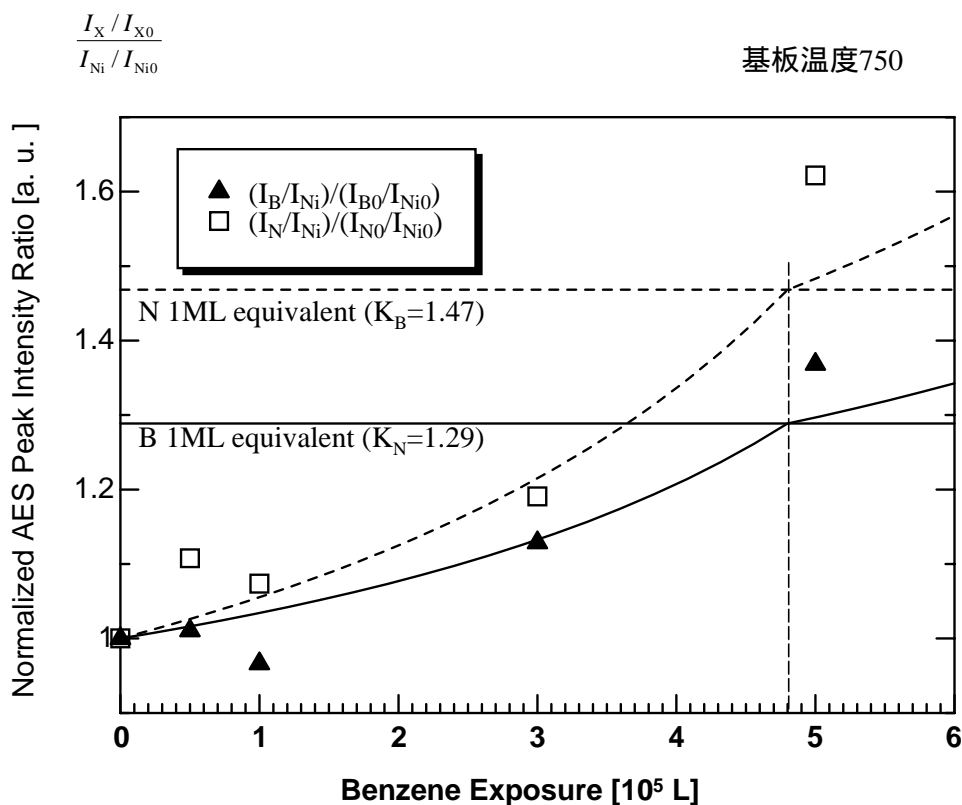
パラメータ  $I_{X0}$  の値で規格化した A E S ピーク強度比を使用した  $h$ -BN上のグラフェン被覆率の評価法を示す . 規格化した A E S ピーク強度比の1M L 等量は ,

$$K_X = \frac{I_{X,1ML}/I_{X0}}{I_{\text{Ni},1ML}/I_{\text{Ni}0}} = f_X / f_{\text{Ni}} = \exp[-(a/\cos\theta)(1/\lambda_X - 1/\lambda_{\text{Ni}})] \quad (X = \text{B, N}) \quad (5.6)$$

となる ( 値は表5.1を参照せよ ) . また同様に  $n$ M L 等量は

$$K_X^{nML} = (K_X)^n = \frac{I_{X,nML}/I_{X0}}{I_{\text{Ni},nML}/I_{\text{Ni}0}} = (f_X / f_{\text{Ni}})^n = \exp[-(na/\cos\theta)(1/\lambda_X - 1/\lambda_{\text{Ni}})]$$

で与えられる。基板温度750 の低速成長の条件下でのBとNの規格化したAESピーク強度比の変化を図5.2で示した。図5.2から見積もった1ML等量にはベンゼン暴露量約 $4.8 \times 10^5$ Lで到達している。図5.2では暴露量が被覆率に比例すると仮定した曲線を描いてあるが、基板温度750 の低速成長の条件下では、比較的よい近似になっていることがわかる。一方図5.3で示すように基板温度800 で成長させた場合には成長速度の被覆率増加に伴う減衰が認められ、暴露量と被覆率は比例関係にはならなかった。



**図5.2 規格化したAESピーク強度比とグラフェンの被覆率の評価**  
 基板温度750 でグラフェンを低速成長させたときの規格化したAESピーク比の変化。AESピーク比はベンゼン暴露前の値で規格化しており、NiとB(N)のオージェ電子の平均自由行程の違いを利用して、*h*-BN上に堆積したグラフェンの被覆率を見積もることができる。Seahの式を利用すると1ML等量の規格化された強度比 $K_B$ ,  $K_N$ が得られ、実直線(B)と破直線(N)で表示した[表5.1参照]。実曲線(B)や破曲線(N)は、グラフェン被覆率が導入量に比例すると仮定したときの計算結果である。曲線と $K_B$ ,  $K_N$ が交差する点から1ML等量は約 $4.8 \times 10^5$ Lのベンゼン暴露時である見積もられる。

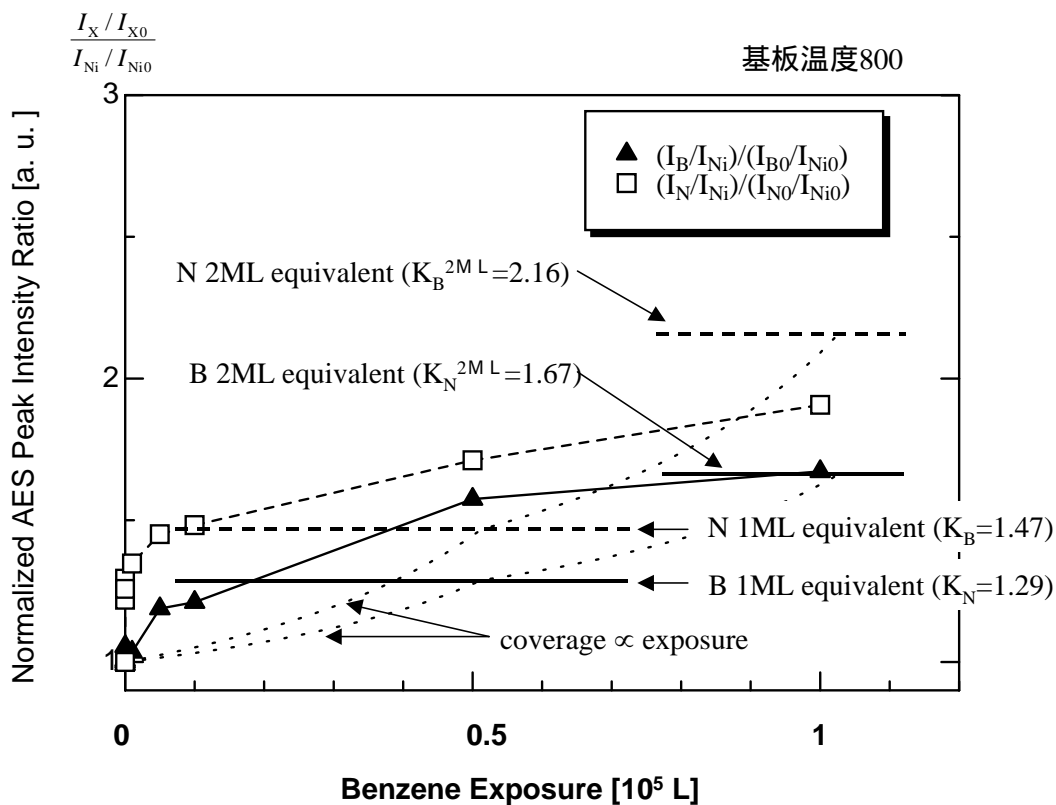


図5.3 AESピーク強度比から見積もったグラフェンの被覆率

基板温度800 でグラフェンを高速成長させたときの規格化したAESピーク比の変化。曲線と $K_B$ ,  $K_N$ が交差する点から1ML等量はベンゼン暴露量が $0.1\sim 0.2 \times 10^5$ Lのとき, 2ML等量はベンゼン暴露量が $1 \times 10^5$ L付近と見積もられる。図5.2で示したように基板温度750のときは暴露量に比例したグラフェン被覆率の増加が起こっていたが, 基板温度800の条件下では低被覆時の急激な成長と, 被覆率が増すにつれた成長速度の減衰が起こっている。グラフェンは2ML付近で飽和吸着量に達している。

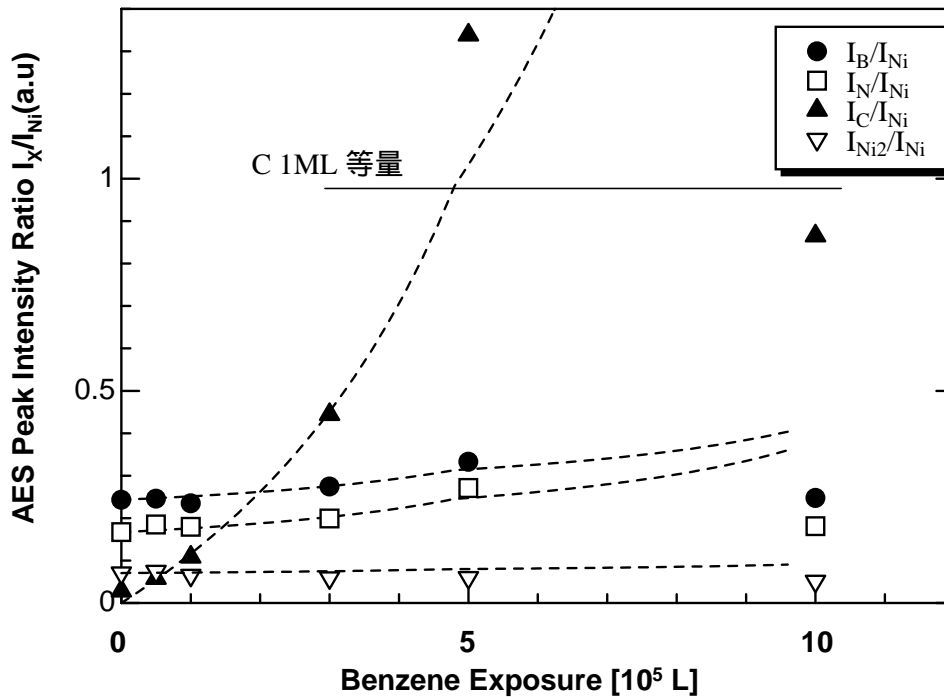


図5.4 グラフェンの飽和吸着

ベンゼンを $5 \times 10^5$  L以上導入しても被覆率は増加しなかった。グラフェンはベンゼンの導入圧力 $4 \times 10^{-2}$  [Pa]の条件下では、約1MLの被覆率で飽和吸着量に達することを示唆している。10 $\times 10^5$  Lの時に被覆率が減少しているのは、グラフェン成長時の基板温度あるいはベンゼンの導入圧力が若干低かったためではないかと推測している。

次にグラフェンの飽和吸着について述べる。ベンゼンの導入圧力 $4 \times 10^{-2}$  Pa, 基板温度750 の環境下で、 $5 \times 10^5$  L以上のベンゼン暴露を行ったところ、炭素のAESピーク比の増加は見られず、温度や導入圧力の若干の変動を反映してか、被覆率1ML付近で増減を繰り返した(図5.4)。作製時の基板温度を800 にした場合には被覆率はやや上がり約2ML付近でほぼ飽和する(図5.3)。以下では $h$ -BN/Ni(111)上に成長したグラフェンの飽和吸着について考察する。

グラフェンの飽和吸着はNi(111)上にグラフェンの多層成長を試みた実験でも起こっている。Ni(111)上のグラフェンは1ML程度で飽和し、2ML以上のグラフェンの成長は確認できなかった。一方、グラフェンの飽和吸着はTaC(111)上にCVD法でグラフェンを成長させた



場合には報告されていない(図5.5).このように基層の違いによって,飽和吸着の有無の違いがみられる理由は,おもにグラフェンから基層固溶相への拡散速度が影響していると思われる.

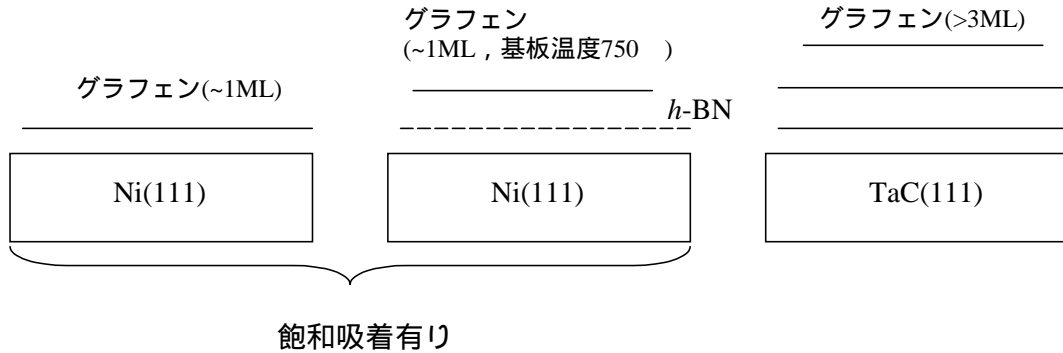


図5.5 グラフェンの飽和吸着の報告例の有無

Ni(111)とh-BN/Ni(111)上にグラフェンをCVD法で成長させた場合,グラフェンは1ML程度で飽和吸着に達する.一方,TaC(111)上では3ML以上の成長が報告されている.h-BN/Ni(111)上にグラフェンを作製した場合,作製時の温度を750から800に上げると飽和被覆量が約2倍に増加した.

図5.5でグラフェン成長時の反応過程を図式化し,炭素原子の流れを考察した.グラフェンの成長速度は,

$$\frac{dN_{\text{graphene}}}{dt} = (C_1 N_{\text{吸着相}} - D_1 N_{\text{graphene}}) + (C_2 N_{\text{固溶相}} - D_2 N_{\text{graphene}}) + (C_3 N_{\text{気相}} - D_3 N_{\text{graphene}}) \quad (5.7)$$

で与えられる.ここで $N_x$ は各相に属す炭素原子数である.式(5.7)では生成されるグラフェンの相に加え,炭素の表面吸着相,炭素固溶相,気相を設定している.このうち炭素の吸着相と気相は多くの相から構成される複合的な相であり,式(5.7)ではそれらを一つの相として実効的に扱う.グラフェン相へのA相からの流入が支配的になるか(すなわち $C_{A-\text{graphene}} N_A > D_{A-\text{graphene}} N_{\text{graphene}}$ ),グラフェン相からA相への拡散が支配的になるか(すなわち $C_{A-\text{graphene}} N_A < D_{A-\text{graphene}} N_{\text{graphene}}$ )は,各相の化学ポテンシャル $\mu$ ,内部エネルギー $\varepsilon$ と温度 $T$ に関する式で決まる. $k_B$ をボルツマン定数として,

$$[\mu_{\text{graphene}} + \varepsilon_{\text{graphene}}] / k_B T_{\text{graphene}} > [\mu_A + \varepsilon_A] / k_B T_A$$

の時にはグラフェン相から A 相への炭素拡散が支配的になり，不等式の向きが逆のときは A 相からグラフェン相への炭素流入が支配的になる．等号が成立する条件が相間の平衡条件である．基板の炭素濃度が低い限り  $C_2 N_{\text{固溶相}} < D_2 N_{\text{graphene}}$  が成り立ち，炭素原子はグラフェン相から炭素固溶相へ流れる．グラフェン相から気相への拡散速度定数  $D_3$  は，グラフェンの昇華の速度定数とグラフェンが分子などと化学反応して分解する速度定数の和である．このうち昇華速度はグラファイトの昇華温度（室温，1気圧下で3550）が非常に高いことから小さい．室温でグラフェンにベンゼンなどの分子がまったく吸着しなかったことから判断して，ベンゼンなどの分子がグラフェンに吸着して分解する速度も大きい値をとるとは思われない．そのため  $C_3 N_{\text{気相}} > D_3 N_{\text{graphene}}$  が期待され，CVD法によるグラフェン成長時には炭素原子は気相からグラフェン相への拡散が支配的になると見られる．

飽和吸着の条件下では，

$$(C_1 N_{\text{吸着相}} - D_1 N_{\text{graphene}}) + (C_2 N_{\text{固溶相}} - D_2 N_{\text{graphene}}) + (C_3 N_{\text{気相}} - D_3 N_{\text{graphene}}) = 0 \quad (5.9)$$

が成立する．前述した議論から  $C_1, C_2, D_1, D_3$  の寄与は少なく，グラフェンの飽和吸着は  $C_3 N_{\text{気相}} \approx D_2 N_{\text{graphene}}$  の関係が成立するため起こると見られる．

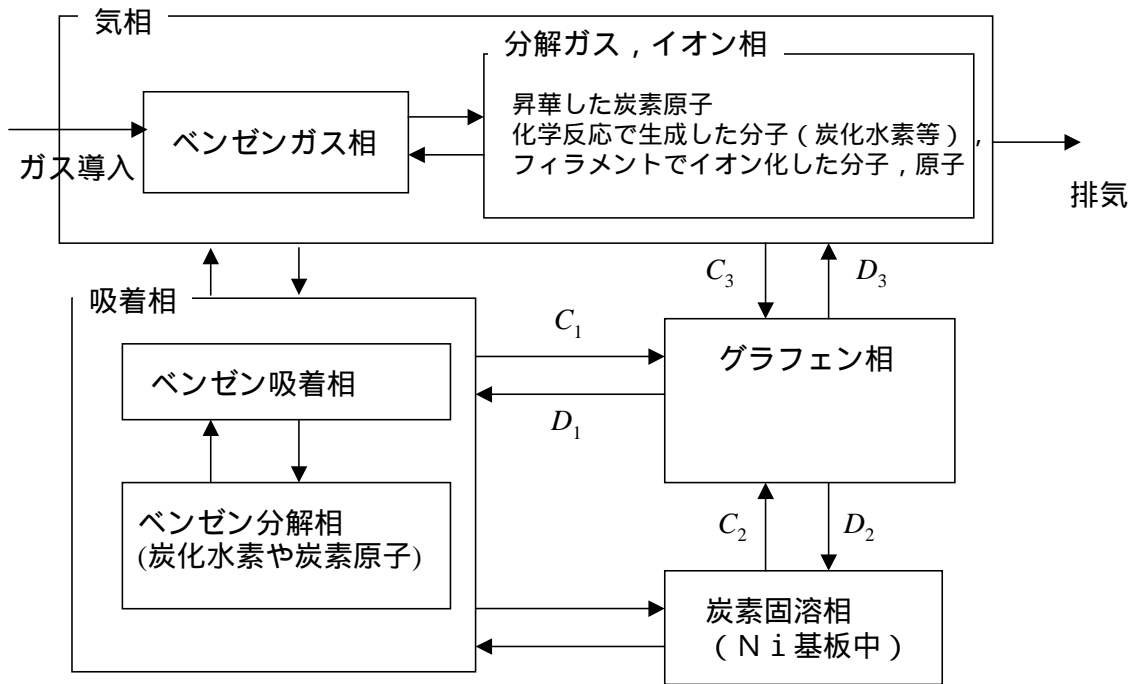


図5.6 CVD法によるグラフェンの成長

CVD法でグラフェンを成長させる際に想定される各相間の炭素原子の流れを図式化した。炭素原子は1炭素原子当りの $\mu+\varepsilon$ の値の大きい相から小さい相へ流れる。ここで $\mu$ は化学ポテンシャル,  $\varepsilon$ は内部エネルギーである。図中に示した各過程の反応速度定数 ( $C_X, D_X$ ) はアレニウスの式における頻度因子 (各相間の接触の度合い) と活性化エネルギーによって決定される。グラフェンの飽和吸着は成長速度と分解速度が等しくなった条件下で成立する。

炭素固溶相への拡散 ( $C_2 N_{\text{固溶相}} < D_2 N_{\text{graphene}}$ ) が起こるにはグラフェンの被覆率  $S$  と固溶相中の炭素濃度  $x$  に依存する不等式,

$$[\mu_{\text{graphene}}(S) + \varepsilon_{\text{graphene}}] / k_B T_{\text{graphene}} > [\mu_{\text{固溶}}(x) + \varepsilon_{\text{固溶}}] / k_B T_{\text{substrate}} \quad (5.8)$$

が成立する。ここで  $\mu_x, \varepsilon_x, T_x$  は各相の実効的な化学ポテンシャル, 内部エネルギー, 温度であり, それぞれ1炭素原子あたりの量とする。化学ポテンシャルは炭素原子の配置できる格子点の総数の対数であるエントロピー  $\sigma$  と系の炭素原子数  $N_x$  により,

$$-\frac{\mu_x}{k_B T} = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial N_x} \right)_{U, V} \quad (5.9)$$

で定義される。内部エネルギー  $\varepsilon_x$  はグラフェン内の炭素間内部エネルギーと直下の接合層との内部エネルギーの和で定義される (表5.2)。

式(5.8)の不等式は炭素をドーブしたNi(111)基板のグラフェン析出実験のデータから評価できる[5-5]。  $T_{\text{substrate}} = T_{\text{graphene}} = 750$  ,  $S \cong 1 \text{ M L}$  の条件下では, グラフェン/Ni(111)では  $0 < x < \sim 0.15$  [atomic %],  $S > 1 \text{ M L}$  のグラフェン  $0 < x < \sim 0.3$  [atomic %]の範囲で成立し, 本実験ではもともと不純物の少ないNiの単結晶から実験を開始したので常に成立していると思われる。Ni(111)上では気相の寄与は少なく, 炭素原子の供給速度と固溶相への拡散速度がつりあうことによって飽和が起こると推定される。一方でTaC(111)ではもともと炭素が飽和している試料であるので, 平衡条件

$$[\mu_{\text{graphene}}(S) + \varepsilon_{\text{graphene}}] / k_B T_{\text{graphene}} = [\mu_{\text{固溶}}(x) + \varepsilon_{\text{固溶}}] / k_B T_{\text{substrate}} \quad (5.10)$$

が成立しており, 固溶相への拡散は無視でき, 気相への拡散速度  $D_3$  がよほど大きい条件にしない限り, 飽和吸着は起こらないであろう。

表5.2 グラファイトを基準にした

1 炭素原子当りの結合エネルギー [5-5]

	$\varepsilon$ [eV]
孤立炭素原子	7.5
固溶相の炭素	0.49
グラファイト相の炭素	0
Ni(111)上のグラフェン相の炭素	-0.05

作製時の基板温度を750 から800 に上げると飽和吸着量の増加が確認されている。この現象の一つの説明として, 基板温度上昇による *h*-BN上での化学反応の活発化の影響が考えられる。しかし基板温度を上昇させると基板固溶相への拡散の活発化が確認できるため(図5.13参照), 基板温度を上げるほど飽和吸着量が増すわけではないことは

強調しておく．実験中は想定していなかったが，基板加熱用フィラメントから放射された熱電子によりイオン化された炭化水素分子が，*h*-BN上のグラフェンへの炭素原子の主な供給源になっている可能性がある．もし仮に熱電子がグラフェンの核形成に大きな影響を与えるならば，ガス導入管と試料の間にガス分解用のフィラメントを設置することで実験条件を改良できるはずである．

グラフェンの吸着量を増やすためにベンゼンを室温で吸着させた後加熱する方法も試みたが， $5 \times 10^7$  Lの大量の暴露を行ってもベンゼンの吸着はまったく確認できなかった．グラフェン相への供給速度を上げるためにベンゼンの導入圧力を上げることも一つの方法であるが，基板加熱用のフィラメントの寿命を早めるため，良い方法とは言えない．

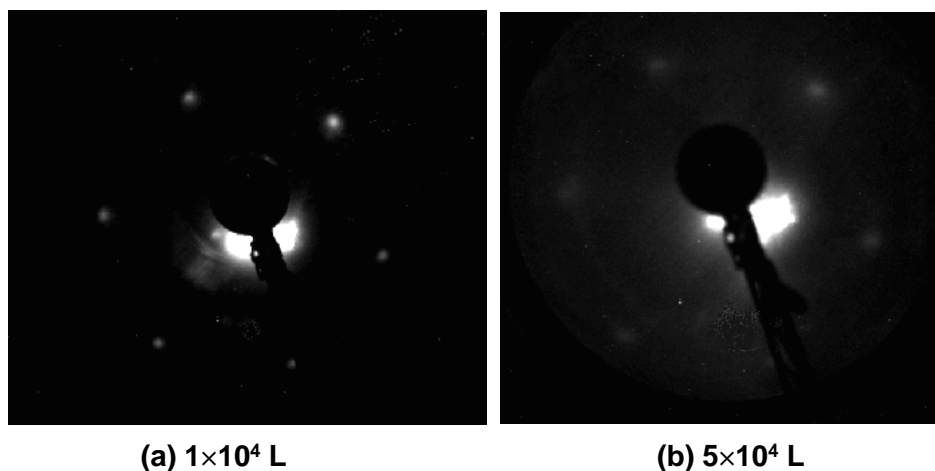


図5.7 LEED像の変化

図5.7はグラフェンを成長させたときのLEED像である．LEEDスポットの強度は減少するものの，(1x1)構造が観察される．これはグラフェン，単原子層*h*-BN，Ni(111)表面格子の各層が整合構造をとることを示唆しているように見える．しかし実際にはこのLEED像では整合格子が，周期の長い不整合格子かを判断することはできないと見るべきである．不整合格子の場合，基板の主要斑点の周りに衛星斑点が期待でき，回

折像中の主要斑点-衛星斑点間隔を最隣接主要スポット間隔で割った比は格子定数の差を格子定数で割った値に等しくなる．実際グラフェンと基板の格子定数の差が大きい系では衛星斑点が確認されている [5-6]．しかしもともとのバルクの面内格子定数( グラファイト:  $2.46\text{\AA}$  ,  $h$ -BN:  $2.50\text{\AA}$  ) はNi(111)表面のNi原子間の距離( $2.49\text{\AA}$ )に対して, それぞれ-1.2%, +0.4%の差しかないため, 衛星斑点を分離するにはかなり角度分解能の高いLEED光学系を用いる必要がある．

図5.8はグラフェン/ $h$ -BN/Ni(111)のSTM像である [5-7]．図5.8の(a)と(b)の違いは, グラフェンと $h$ -BN間の約1.6%の小さな格子定数の差を反映したモアレを捉えたものと解釈できる．図5.8(a)では明瞭な六員環構造が見られ, グラフェンと $h$ -BNの格子の周期がほぼそろっている部分である．図5.8(b)では両者の格子の周期がずれ, ハシゴ状の構造が見える．グラフェン/ $h$ -BN/Ni(111)の系で現在得られているSTM像を見る限りにおいて, グラフェンと $h$ -BNの不整合構造を支持している．

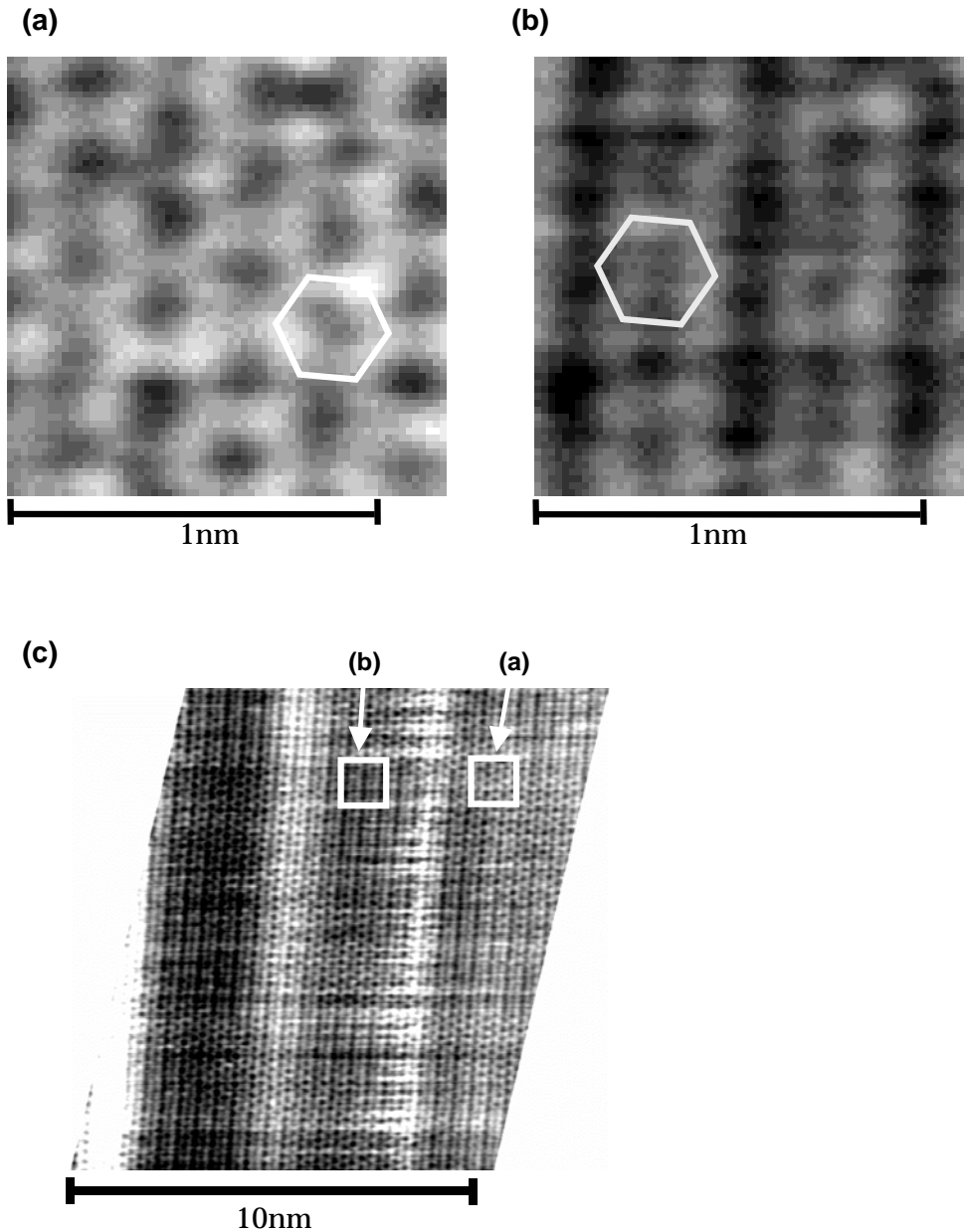


図5.8 グラフェン/*h*-BN/Ni(111)のSTM像

グラフェン/*h*-BN/Ni(111)のSTM像（試料電圧-0.1V, トンネル電流1nA）[5-7]．(a), (b)は(c)のSTM像の一部を拡大したものである．(a)領域と(b)領域の像の違いは、グラフェンと*h*-BNのごく小さな格子定数の差（約1.6%）を反映したモアレ像の一部を観測した結果である．(a)領域ではグラフェンの六員環が観察され、グラフェンと*h*-BNの格子の周期がよく一致した部分であると考えられる．(a)領域から約3nm離れた(b)領域では二つの格子の周期がずれ、ハシゴ状のパターンが観察される．

### 5.2.2 グラフェン/*h*-BN /Ni(111)膜の振動スペクトル

*h*-BN膜のZ0モードは、ホウ素原子と窒素原子がc面に垂直に振動する

光学フォノンモードである．この振動モードによって生じる動的な分極は電場を介して低速電子線と強く相互作用する．そのためHREELSのスペクトル中に明瞭な損失ピークを形成する(図5.9)．図5.9(a)は単原子層 $h$ -BN/Ni(111)の鏡面反射条件のHREELSスペクトルで，Z0フォノンの振動エネルギーは90meVである．バルクの $h$ -BNで対応するモードの振動エネルギーは97,103meVであり，他のPt(111)やPd(111)の基板上に成長させた単原子層 $h$ -BN膜のZ0フォノンの99,98meVに比べても，単原子層 $h$ -BN/Ni(111)のZ0フォノンは大きくソフト化していることがわかる．このような大きなソフト化は，前述したNiのd電子と $h$ -BNの電子が特に強い軌道混成を伴っているためと考えられている[5-1,5-3,5-6]．図5.9の(b)-(e)は単原子層 $h$ -BN/Ni(111)の上にグラフェン膜を成長させたときのスペクトルの変化を示している．ソフト化したZ0モードの強度は次第に減少し，かわって100meVの振動エネルギーを持つフォノンモードが検出される．

100meVに現れたフォノンの候補として，論理的には2通りの解釈が可能である．現在のところ100meVのフォノンは $h$ -BN膜のバルク化したZ0フォノンであるとする第一の解釈がもっとも有力である．

$h$ -BN/Ni(111)の界面結合は比較的容易に弱まることが知られており，例えば $h$ -BNに不純物を吸着させた場合や $h$ -BNをさらに積層させた場合に90meVのフォノンピークが100meVにシフトしている[5-8]．一方で，100meVのフォノンは双極子散乱活性なグラフェンのZ0フォノンであるとする第二の解釈も一つの可能性として考慮する必要がある．グラフェンのZ0フォノンが活性になるためには，二つの炭素原子サイトで電荷移動がおこる必要がある． $h$ -BNとグラフェンの両格子が整合し，かつ両層間で比較的大きな相互作用がある場合，ユニットセル内の二つの炭素原子サイトは等価でなくなるため電荷移動がおこる可能



性が完全には否定できないのは事実である。しかし私は第二の解釈に対して否定的な見解を持っている。その理由として、第一にバルクグラファイトやグラフェンの二つの炭素原子サイトが等価でない場合においても、今まで双極子散乱活性なZ0フォノンが顕著に観察された例がないこと、第二にグラフェン伝導電子の静電遮蔽効果のためわずかな電荷移動ではグラフェンのZ0フォノンが顕在化しないと考えられること、第三に表5.3のC1s準位の結合エネルギーや仕事関数の値やUPSの実験結果が示すようにこの系のグラフェンの電子構造はバルクグラファイトに大変近く、炭素原子間の大きな電荷移動を示す大きな変調が見られないこと[5-8]、第四にこの系はSTMの研究が示す通り不整合構造であること[5-7]などが挙げられる。仮に炭素原子間で大きな電荷移動が存在する場合、アルカリ金属をドーブしたグラフェン膜で観察されているようにXPSスペクトルにおけるC1s準位の縮退が解けることが期待されるが、現状では報告されていない[5-8,5-9]。以上の議論を踏まえ、100meVのフォノンピークは $k$ -BN膜のバルク化したZ0モードであるとした第一の解釈を採用した。

表5.3 炭素のケミカルシフトや仕事関数変化

試料	C1s [eV]	N1s [eV]	仕事関数 [eV]	Ref
graphene/ <i>h</i> -BN/Ni(111)	284.6±0.2	398.6	4.3±0.1	[5-8]
graphene/Ni(111)	285.1±0.2		3.9±0.1	[5-8]
bulk graphite	284.4±0.2		4.6±0.1	[5-8]
<i>h</i> -BN/Ni(111)		399.1	3.6	[5-8]
<i>h</i> -BN/Pd(111)		398.2	4.0	[5-8]
<i>h</i> -BN/Pt(111)		397.3	4.9	[5-8]
<i>h</i> -BN/TaC(111)		398.5	4.2	[5-8]
LiC <sub>6</sub>	285.2±0.1		2.9, 3.6	[5-10]
CsC <sub>8</sub>	284.7±0.1		2.8	[5-10]
KC <sub>8</sub>	285.0		2.7	[5-11]
RbC <sub>8</sub>	284.9		2.9	[5-11]
CsC <sub>8</sub>	284.9		2.8	[5-11]
HOPG	284.7		4.4	[5-11]

グラフェン膜が被覆するにつれて、バルクとほぼ等しい100meVの振動エネルギーを持つZ0モードの強度が増加するようになる。この間AESピーク比で見ると、*h*-BNの被覆量には変化がない。グラフェン膜が*h*-BN膜を被覆すると*h*-BNとNi(111)基板間の界面相互作用が弱まり、*h*-BNが「ソフト化型」から「バルク型」へ変化することを示す。図5.9(e)の時点でオージェ電子の減衰長から見積もった被覆率は1ML等量を超えているが、まだソフト化したZ0モードが観察されていることから、実際には被覆されていない領域が残存している。オージェ

電子の減衰長を用いた膜厚決定は若干過大評価している可能性がある。

図5.9(a)から図5.9(e)で「ソフト化型」のZ0フォノン強度が約1/10に減少しているのに対して、「バルク型」のZ0フォノン強度の増加量は相対的に小さい。簡単な見積もりから「バルク型」の信号強度は「ソフト化型」の1/9程度であることがわかる。

この信号強度の減衰は双極子散乱機構が働く有効的な厚さと関係する。h-BN層 ( $z=0$ とする) 中の双極子モーメントによって生じた静電ポテンシャルは真空側 ( $z>0$ とする) に染み出す静電ポテンシャルは

$$V(z) = V(0)e^{-kz} \quad (5.11)$$

の依存性を持つ。ここで  $k$  は励起されるフォノンの2次元波数ベクトルの大きさに等しい。古典的損失関数は

$$E_z = -\frac{\partial V}{\partial z} \quad (5.12)$$

に比例し [5-2] , 双極子散乱が盛んに起こる有効的な厚みの尺度は  $1/k$  で定義できる。Z0フォノン強度の減衰はグラフェン膜の静電遮蔽効果により双極子散乱機構が働く有効的な厚みが減少したためと見られる。

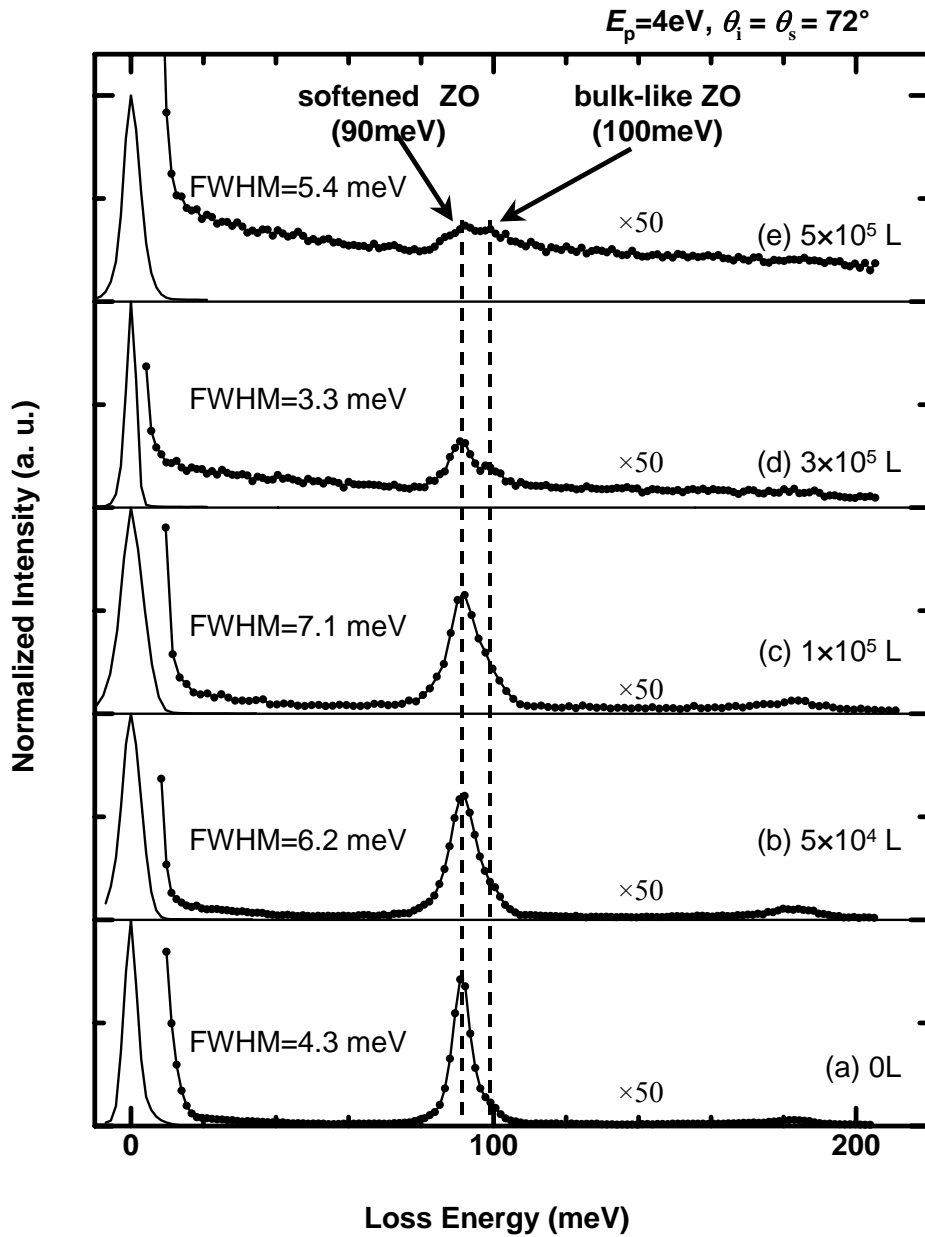


図5.9 HREELSスペクトル

ちなみに鏡面反射条件下で計測される損失ピークは，エネルギー分析器の受け入れ角で許される波数について面積分を行って計算される．分散面と非分散面の受け入れ半角をそれぞれ  $\alpha_m$  ,  $\beta_m$  とすると，

$$\alpha_m = \alpha_E / \sqrt{E_0 [eV]} = q_{\max} / (0.512 \sqrt{E_0 [eV]} [\text{\AA}^{-1}]) = 0.042 [\text{\AA}^{-1}] / (0.512 \sqrt{E_0 [eV]} [\text{\AA}^{-1}]) [\text{rad}] \quad (5.13)$$

$$\beta_m \cong H / 2r_c \theta [\text{rad}] = 1.8 [\text{deg}] \quad (5.14)$$

で与えられる．式(5.13)および(5.14)の中のパラメータは分析器の設計値であり，5章の実験データを得るのに使用したエネルギー分析器のパラメータは( $H_{s4,s5,s6} = 6[\text{mm}]$ ,  $r_c = 50.3[\text{mm}]$ ,  $\theta = 107.5[\text{deg}]$ )，及び $q_{\text{max}}$ は分析器のエネルギー分解能限界の平方根に比例する係数である[5-13]．受け入れ角から許される最大波数は $k_e \alpha_m = 0.042[\text{\AA}^{-1}]$ である．

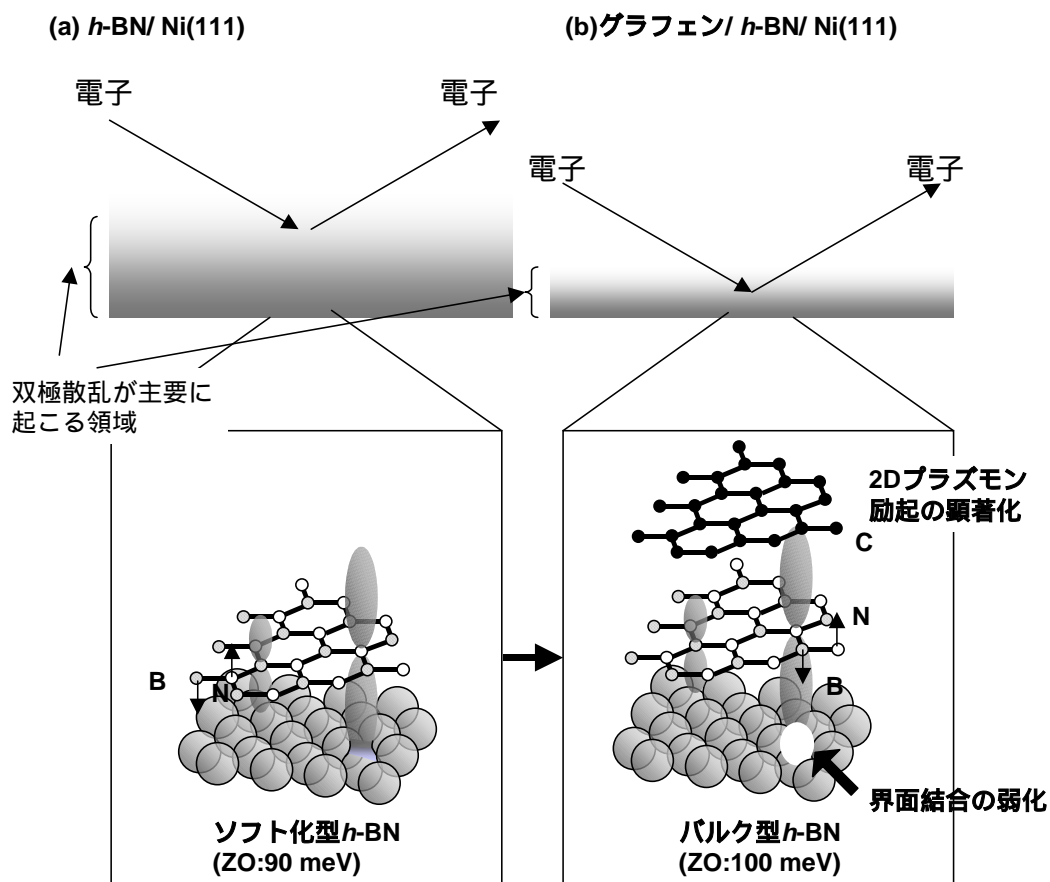
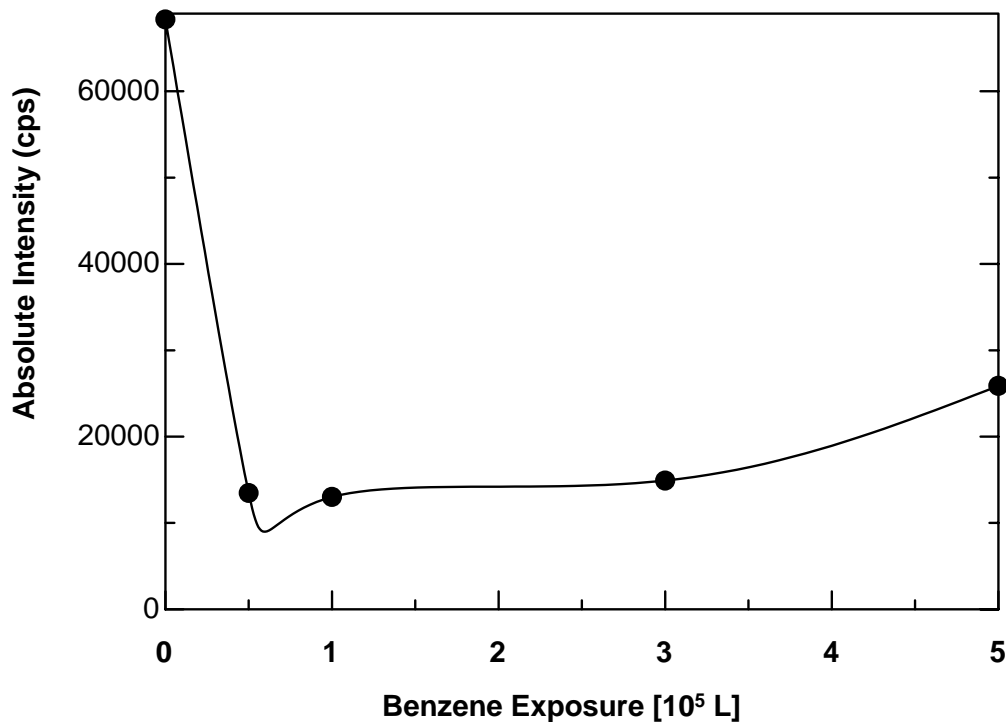


図5.10 グラフェン被覆に伴う変化

グラフェン膜被覆により $h$ -BNのソフト化型からバルク型への変化，グラフェンの静電遮蔽効果やキャリアプラズモンの顕著化などが起こる．グラフェン中に伝導電子などのキャリアが存在することにより静電遮蔽効果が顕著になり， $h$ -BNの双極子が作る電場によって散乱を受けることができる実効的な真空領域の厚みがせまくなる．またグラフェン中のキャリアプラズモン励起が起こり，HREELS中で高いバックグラウンドとして計測される．

グラフェンの伝導電子の振動による二次元プラズモンによる損失もスペクトル中に現れている．二次元プラズモンは薄膜中に分布する電子

ガスの集団励起を量子化した概念であり，振動エネルギーが波数ベクトルの平方根に比例する分散関係を持つ．長島らはグラフェンのバンド間遷移を伴わない二次元プラズモンの分散関係を測定していて，D G /TaC(111)の系で  $\hbar\omega_p[\text{eV}] = 3.5\sqrt{q[\text{\AA}^{-1}]}$ ，MG/TiC(111) の系で  $\hbar\omega_p[\text{eV}] = 6.0\sqrt{q[\text{\AA}^{-1}]}$  を与えている [5-13]． $\sqrt{q}$  の前の比例係数は電子ガスの面密度の平方根に比例する．図5.9(c)-(e)に顕著に見られるようにグラフェンの被覆率が増加するにつれ，バックグラウンドの顕著な増加が確認できる．図5.11で示したようにグラフェン被覆により弾性散乱ピークが減少しているので，チャンネルトロン of 電気的なノイズの影響なども考慮したが，スペクトル中に観測されるバックグラウンドの大きさは電気的なノイズでは説明できないほど高レベルの信号強度である．



**図5.11 グラフェン被覆に伴う弾性散乱ピークの強度変化**

グラフェンが被覆すると弾性散乱ピークの絶対強度については減少の傾向が見られる。ベンゼン暴露量 $0.5 \sim 1 \times 10^5$  Lの付近でピーク強度は最小値をとり、同時に弾性散乱ピークの半値幅も増大する傾向がある。この領域での被覆率は $0.1$  MLと見積もられ、グラフェンナノ構造体の比較的低い振動エネルギーを持つプラズモン励起の寄与が考えられる。被覆率が $1$  MLに近づくにつれて、ピーク強度の増加、ピーク半値幅の減少、バックグラウンドの増加の傾向が見られる。グラフェンナノ構造体のプラズモンのサイズ効果を反映した現象と見られる。

図5.12は長島らが実験的に与えている二次元プラズモンの分散関係である[5-13]。前述したとおり鏡面反射条件での観測される波数は $0 < q < 0.04[\text{\AA}] \approx k_e \alpha_m$ であり、その範囲で観測できる二次元プラズモンは図5.9のスペクトル中の高いバックグラウンドとその広い振動エネルギー分布を説明する。

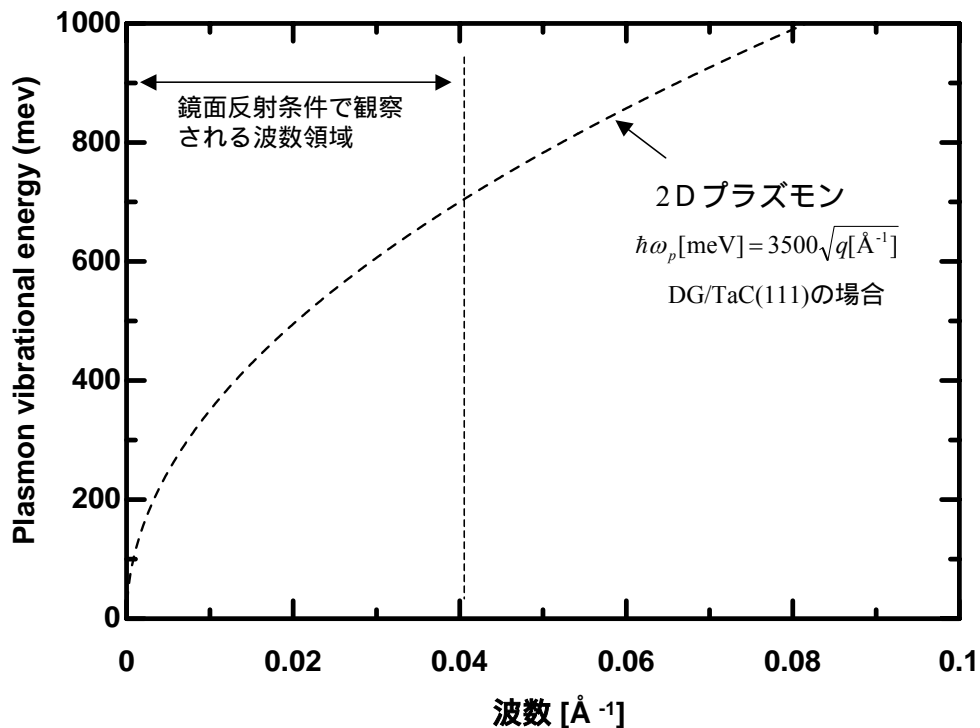


図5.12 二次元プラズモンの分散関係

長島らと与えている二次元プラズモンの分散関係。鏡面反射条件下でのスペクトルでは波数  $0 < q < 0.04 [\text{\AA}^{-1}]$  の範囲の二次元プラズモンの損失信号が期待される。二次元プラズモンの存在は図 5.9(c)-(e)における高いバックグラウンドやその広い振動エネルギー分布を説明する。

図 5.13, 図 5.14, 図 5.15 は各温度で 5 分間アニールした直後のそれぞれ AES ピーク強度比, HREELS スペクトル, 弾性散乱ピーク強度の変化を表す。図 5.13 の AES ピーク強度においては 800 °C 以下の加熱では大きな変化は起こっていないが, 850 °C の加熱後には大きな変化が起こっている。図 5.13 の AES スペクトルの C/Ni ピーク強度比が減少するにしたがって, 対応する図 5.14 の H R E E L S スペクトルにおいてもバルク型からソフト化型への *h*-BN の Z O ピークの増加が確認できる。このことは単原子層 *h*-BN 膜を被覆しているグラフェンが減少し, 単原子層 *h*-BN 膜は再び Ni (111) 基板の間の界面結合が強くなることを示唆している。850 °C の加熱で B/Ni や N/Ni の AES 強度比も減少している。減少分は, 図 5.2 におけるグラフェン被覆時の B/Ni や N/Ni の AES 強度比増加分と同程度である。そのためグラフェンの被覆がはがれたことによる Ni のオー



ジェ電子の強度増加が、硼素や窒素のオージェ電子の強度増加に比べ大きいとすることで説明でき、*h*-BNの増減はほとんどないと見られる。900 で加熱すると*h*-BN膜もほとんど消え、Z Oピークも減少している。

HREELS スペクトル中の弾性散乱ピーク強度に着目すると、800 までの温度領域においてもわずかな増加が認められる。850 でグラフェンの被覆がはがれ、*h*-BN だけで被覆されている状態では弾性散乱ピーク強度の顕著な増加が確認され、図 5.11 の結果と対応がある。

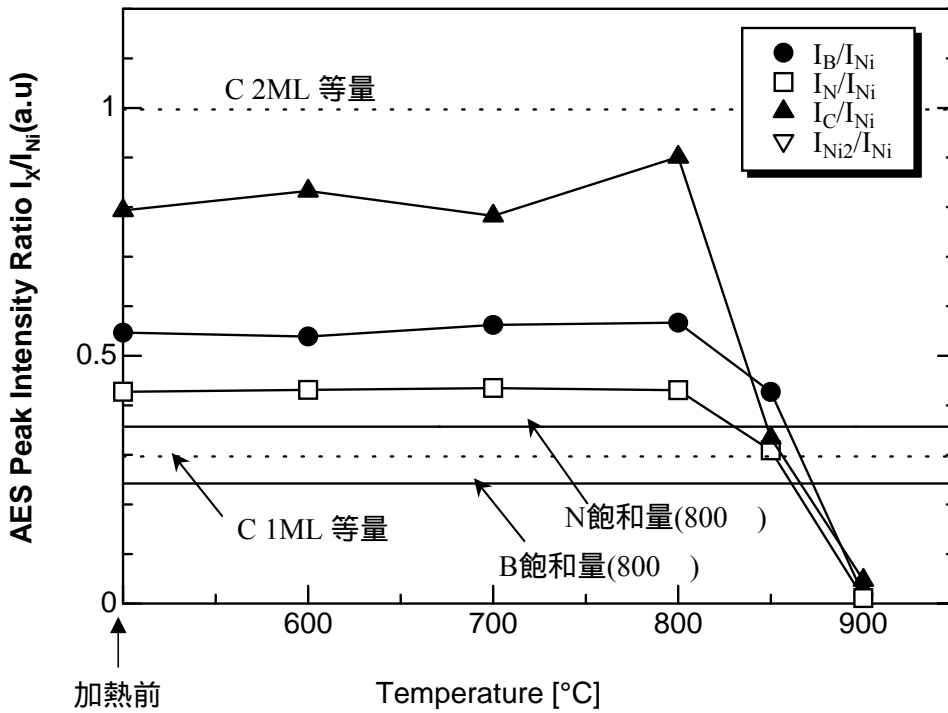


図5.13 加熱に伴うAESピーク比の変化

各温度で5分間の加熱をした直後にAESピーク比を測定した。800 まではAESピーク比 $I_C/I_{Ni}$ に大きな変化は見られないが、850 加熱後に顕著な減少が確認できる。このとき $I_B/I_{Ni}$ や $I_N/I_{Ni}$ の減少も確認されるが、オージェ電子の減衰長を考慮すると*h*-BN膜被覆率の減少はほとんどないと見られる。900 加熱後、グラフェン膜、*h*-BN膜の両方で顕著な減少が見られる。

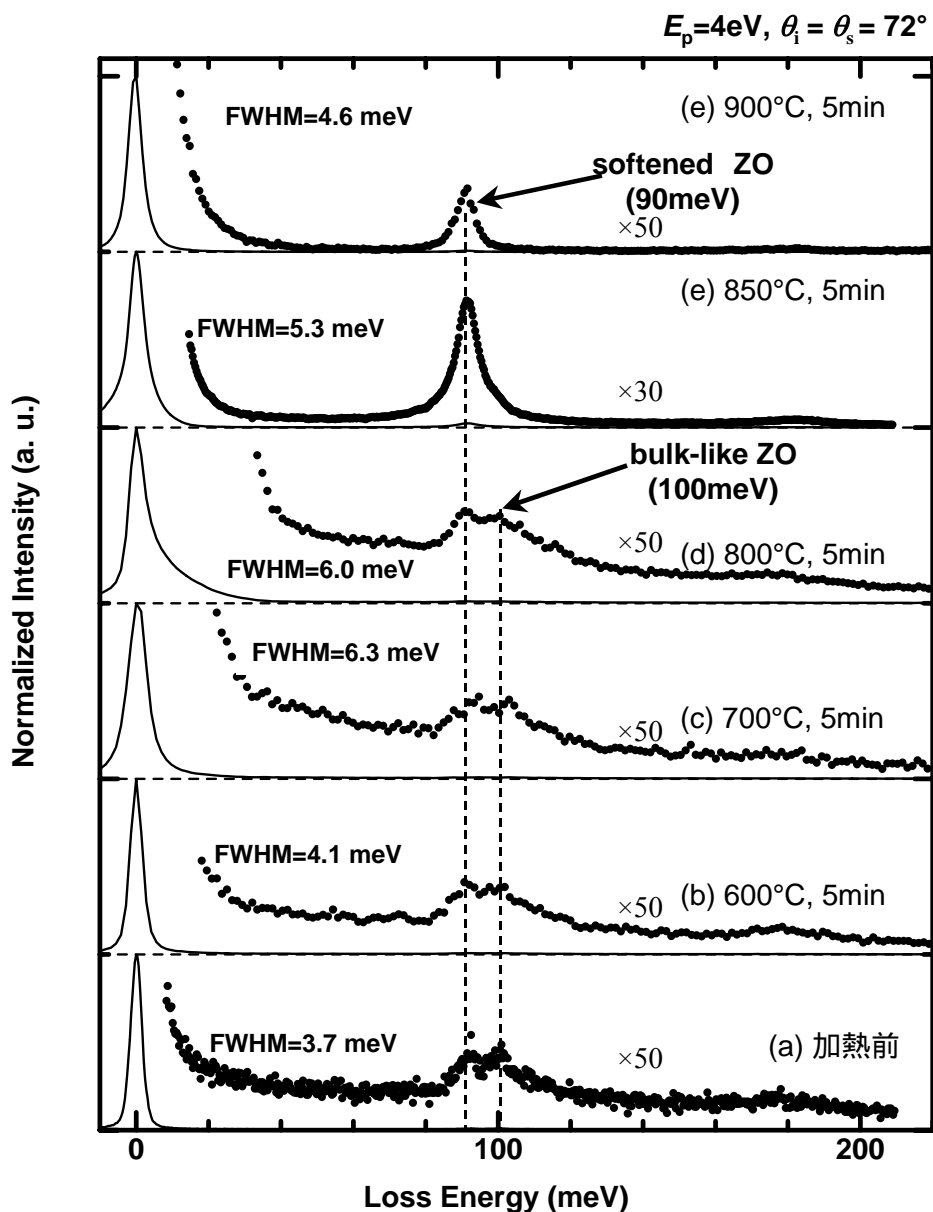


図5.14 加熱によるHREELSスペクトルの変化

各温度で5分間の加熱をした後に測定したHREELSスペクトルを測定した。800 まではAESピーク比 $I_C/I_{Ni}$ に大きな変化は見られないのに対応してHREELSスペクトルもほとんど変化していない。850 加熱後のAESピーク比 $I_C/I_{Ni}$ の顕著な減少と対応し、単原子層 $h$ -BNのZOフォノンが顕著に観察され、グラフェンの2次元プラズモンに由来する高いバックグラウンドも減少する。900 加熱後、AESピーク比 $I_C/I_{Ni}$ ,  $I_B/I_{Ni}$ ,  $I_N/I_{Ni}$ の顕著な減少と対応しHREELSスペクトルでも、単原子層 $h$ -BNのZOフォノンの減少が確認できる。

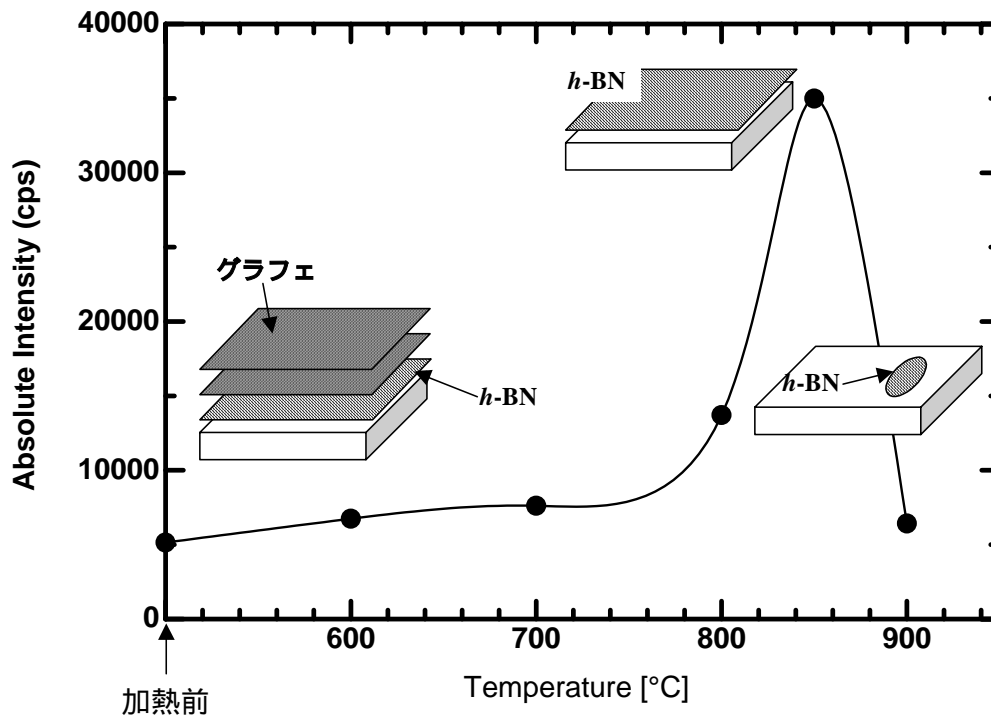


図5.15 加熱による弾性散乱ピークの強度変化

800 の加熱まではAESピーク強度比，HREELSのスペクトルに大きな変化は見られないが，弾性散乱ピーク強度の増加，ピーク半値幅の増加の傾向が見られる．グラフェンが覆われていない領域がやや拡大し，またグラフェンナノ構造体の密度が増加していることを示唆している．グラフェンの850 加熱後には，顕著な増加が確認される．AESピーク強度比やHREELSスペクトルの変化はグラフェン被覆が失われ，*h*-BN単原子層が露わになったことを示している．900 まで加熱すると*h*-BN単原子層の被覆率にも減少が見られ，弾性散乱ピーク強度も減少する．上図では実験データから示唆される加熱時の変化を模式的に描いている．

### 5.3 *h*-BN / グラフェン / Ni(111)

#### 5.3.1 *h*-BN/グラフェン/Ni(111)膜の作製と評価

グラフェンの上に *h*-BN の多層膜を成長させた．これは前節と逆の順序の積層である．

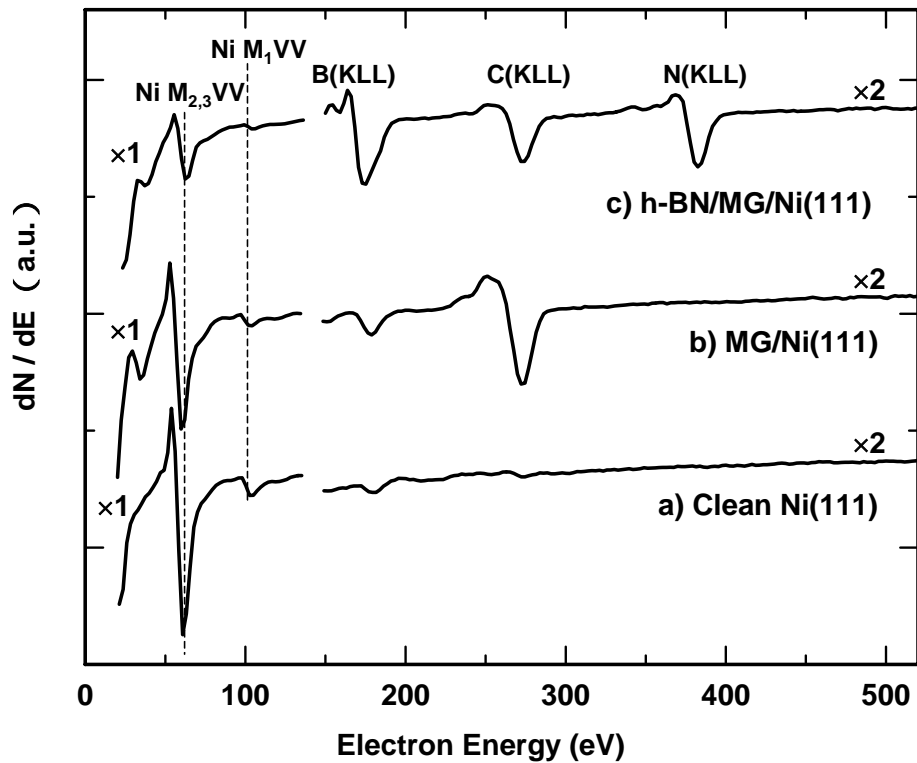


図5.16 AES スペクトル

図 5.16 は製膜時の各段階のAESスペクトルである．図 5.17 はボラジン暴露量に対するAESピーク強度の変化を示す．ここでAESピーク強度はAESスペクトルの測定条件(試料位置, フィラメントの電流等)を固定して測定した．このときC(KLL)やNi(MVV)のピーク強度は減少し, 硼素や窒素の強度は増加した．*h*-BN膜成長過程のC(KLL)やNi(MVV)のAESピーク強度 $I_d$ の減衰を次式で解析した．

$$I_d = I_0 \exp(-\alpha X^n), \quad \text{式(5-15)}$$

ここで $X$ はボラジンの導入量である．均一で平坦な厚さ $d$ の膜が成長した場合, AESピーク強度について次式が成り立つ．

$$I_d = I_0 \exp(-d \cos \theta / \lambda), \quad \text{式(5-16)}$$

ここでオージェ電子の平均自由行程は $\lambda$ であり，表面垂直方向から測った出射角度は $\theta$ である．式(5-1)や式(5-2)から膜厚の平均値 $d_x$ を近似的に見積もった．ここで $d_x$ は

$$d_x = -1/\beta (\ln \langle \exp(-\beta d) \rangle) = \alpha/\beta X^n \quad \text{式(5-17)}$$

で定義した．ここで $\beta = \cos \theta / \lambda$ である．この値 $d_x$ は平均膜厚 $\langle d \rangle$ より小さい値を与える．膜厚のばらつきを $\Delta d^2 = \langle (d - \langle d \rangle)^2 \rangle = \langle d^2 \rangle - \langle d \rangle^2$ と定義すると，その差は

$$d_x - \langle d \rangle \sim -\beta / 2 \Delta d^2 \quad \text{式(5-18)}$$

程度となる．一方，B(KLL)，N(KLL)のAESピーク強度は

$$I_d = I_0 \{1 - \exp(-d_x \cos \theta / \lambda)\}. \quad \text{式(5-19)}$$

で与えられる．式(5-1)から式(5-5)を使って求めた最適曲線を図5.9の実線で示した． $n=1, 2, 3$ の場合について， $\alpha$ や $I_0$ を最小二乗法で最適値を決定した．最適な曲線は $n=2$ のとき得られ，このことは膜厚が暴露量のほぼ2乗に比例して，増加していることを示す．

さらにNi(111)上のグラフェン， $h$ -BNの単原子層膜成長時のAESピーク強度比C/Ni，N/Niがそれぞれ0.33，0.2であることを使うと $h$ -BN膜の1ML等量を見積もることができる． $h$ -BN膜の1ML等量を成長させるには，15kL (kilo langmuir)必要であった．これはNi(111)上に単原子層 $h$ -BNを製膜する時の約1500倍のボラジン暴露量に相当する．

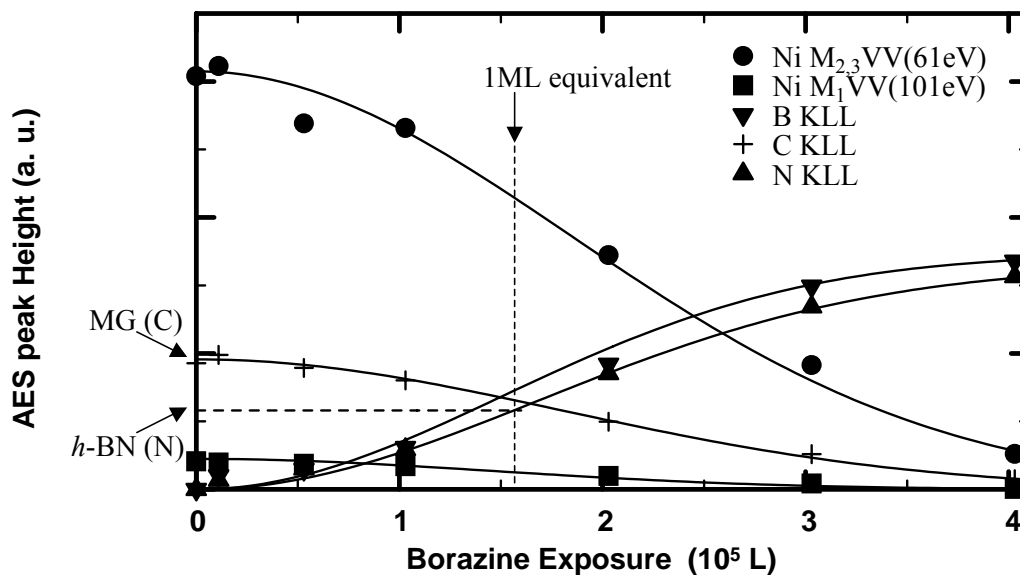


図5.17 AESピーク強度の変化

ここで *h*-BN 単原子層の膜厚をバルクの値に等しい 3.33Å とすると各オージェ電子の平均自由行程  $\lambda$  (Å) は表 5.4 のように決定される。*h*-BN のような絶縁体中の電子線の平均自由行程はよく知られていないが、そのオーダーは金属や半導体と同程度である。

表 5.4 オージェ電子の平均自由行程

AES Peak	Mean Free Path $\lambda$ (Å)
Ni (61eV)	7.0
Ni (101eV)	4.3
B (180 eV)	4.6
C (272eV)	6.6
N (381eV)	5.7

図 5.18 は製膜時の各段階の LEED 像である。LEED スポットの強度は減少するものの、(1x1)構造が観察される。前節と同様の議論で、*h*-BN, グラフェン, Ni(111)の各界面は不整合である可能性もある。

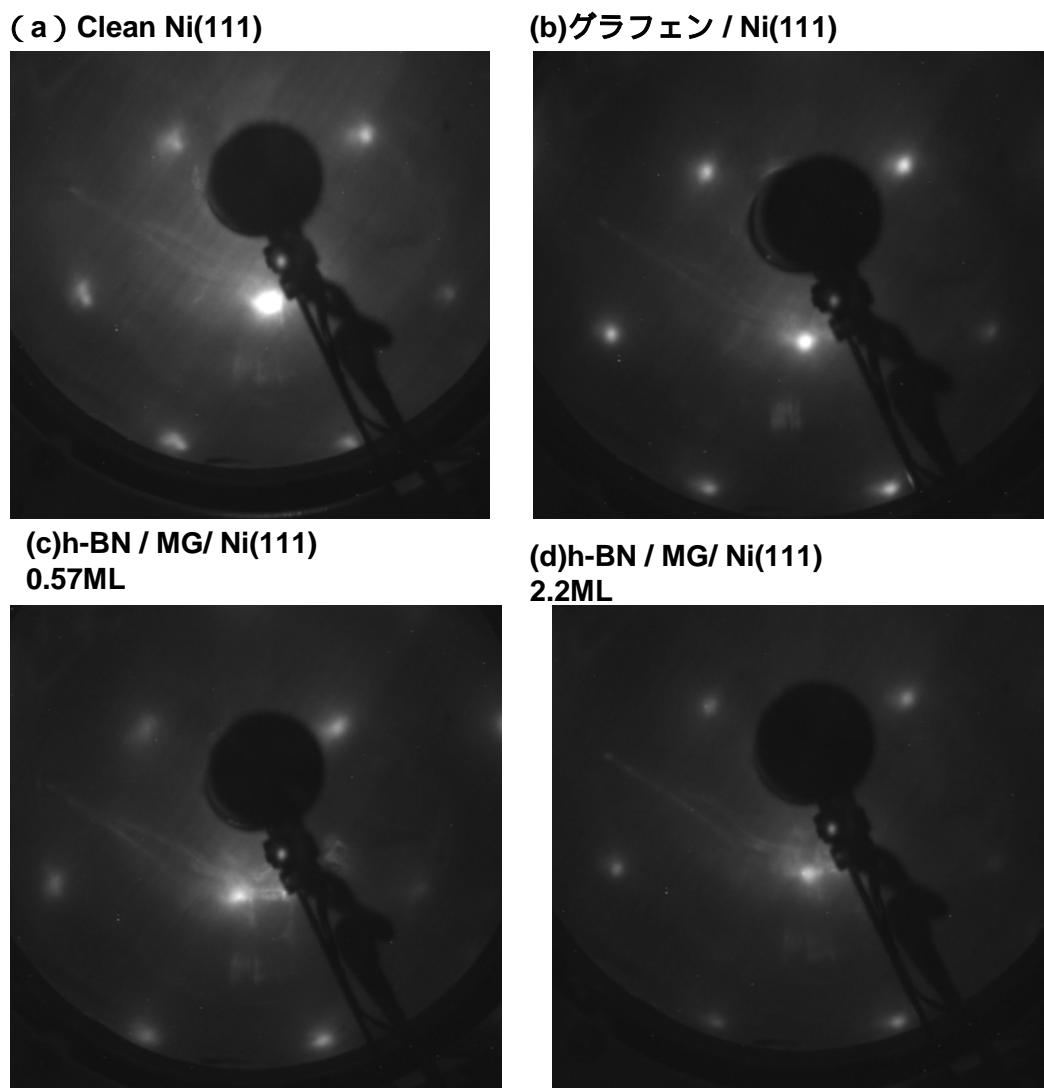


図5.18 LEED像の変化

### 5.3.2 h-BN/グラフェン/Ni(111)膜の振動スペクトル

図 5.19 は h-BN / グラフェン / Ni(111) の典型的な HREELS スペクトルである . このときのボラジン暴露量は 360kL(kilo langmuirs) である . 面外光学 (ZO) フォノンの振動エネルギーは 100meV で , 典型的なバルク型 h-BN の特徴を示す . 面内の光学フォノンの領域には 188meV にブロードなピークが観測される . この振動エネルギーはバルクの 2

つの光学フォノンモード， $TO_{//}$ フォノンの  $170\text{meV}$ ，LOフォノンの  $200\text{meV}$ の間である．他のピークは多フォノン励起によるピークであり，それぞれ  $283[100+188]$ ， $371[188\times 2]$ ， $468[100+188\times 2]$ ， $552[188\times 3]$   $\text{meV}$ に位置する．多フォノン励起のピーク強度の強さは，典型的なFuchs Kliever (FK)フォノンの特徴である．

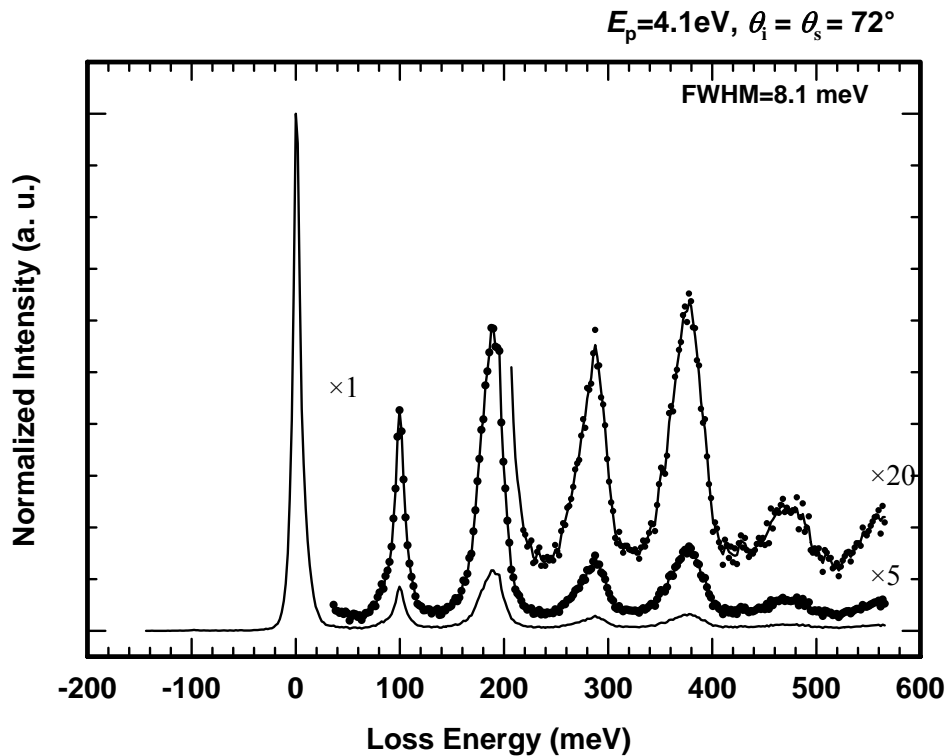


図5.19 HREELSスペクトル

FKフォノンは酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ ) や酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) などの絶縁体のイオン結晶表面で観察される [5-14]．図5.20は膜厚を変えたときのピーク位置とスペクトルの変化を示す．膜厚を増すにしたがって， $178\text{meV}$ から $189\text{meV}$ へのシフトが観測され，これはFKフォノンの膜厚依存性により説明できる [5-2]．

スペクトル中にバルク的なグラファイトの特徴であるプラズモンの損失ピークは見られない．グラフェンと基板の界面結合が比較的強いまま保たれていることを示す．§ 5 . 2 の逆の積層条件と比較すると



単原子層  $h$ -BN と基板の界面結合が吸着分子や多層成長により弱まるのに対し，グラフェンと基板の界面結合の方がより強固であることを示している．

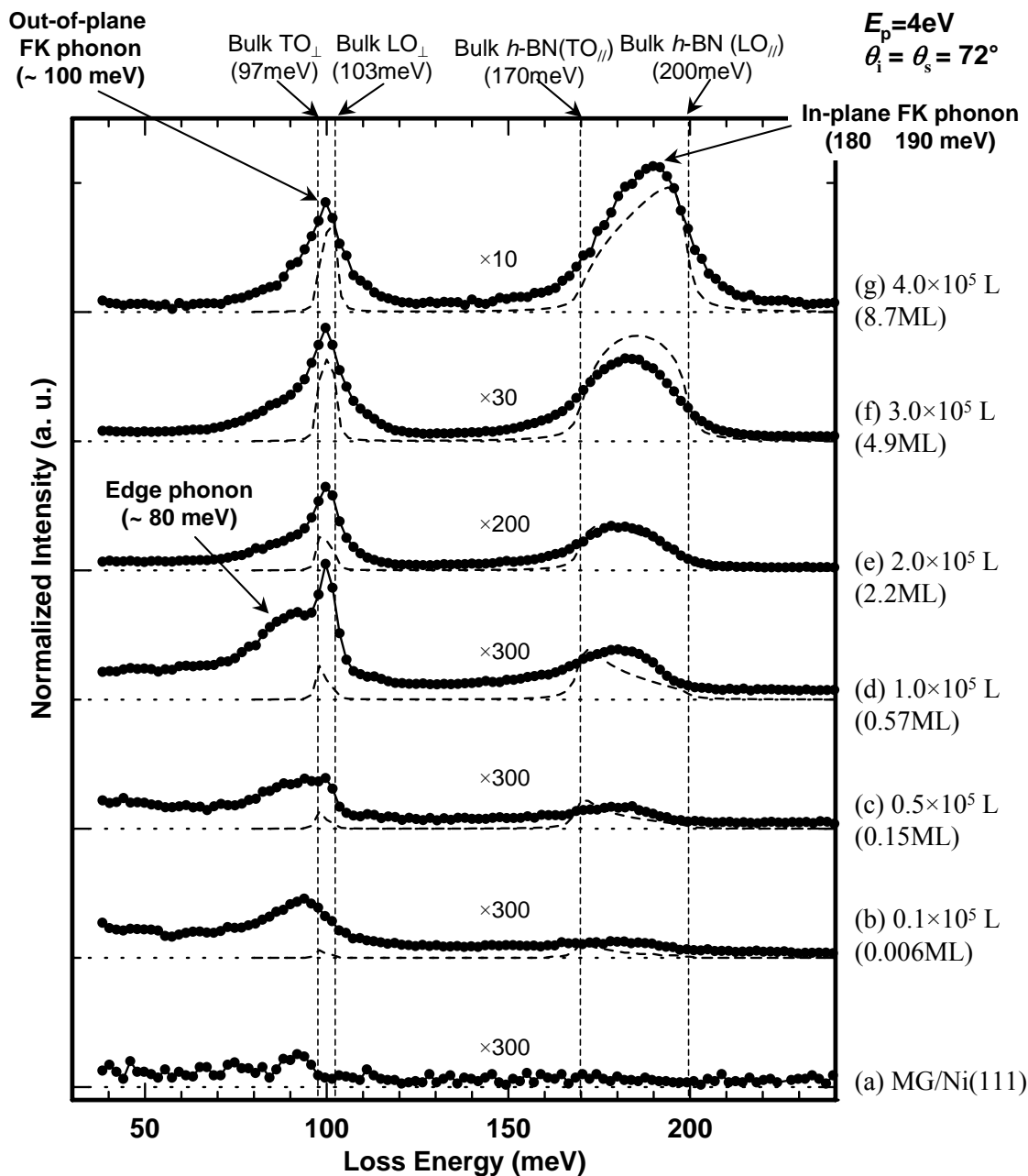
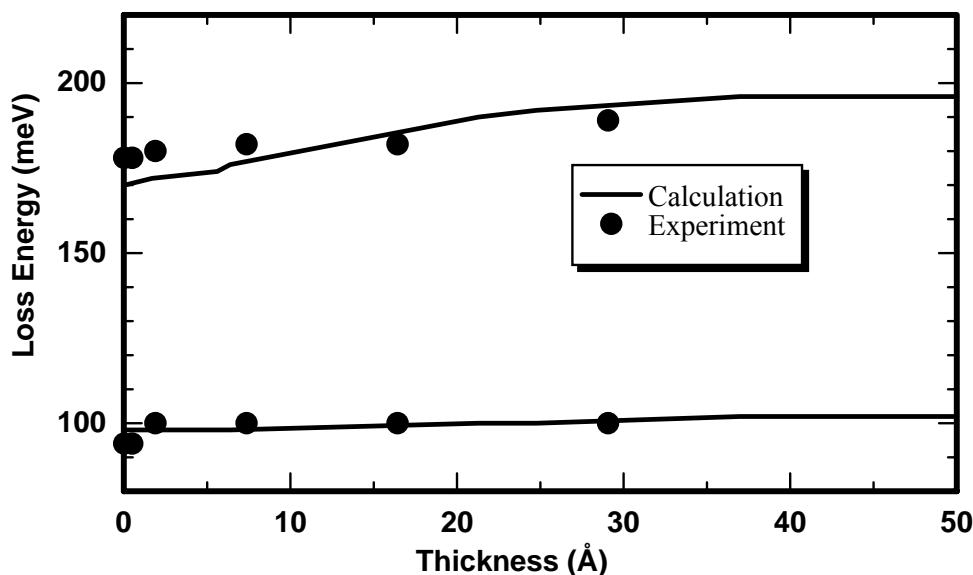


図5.20  $h$ -BN膜成長に伴うHREELSスペクトルの変化

$h$ -BNの成長に伴うHREELSスペクトルの変化．1ML以下の被覆量では $h$ -BNのナノ構造体に起因するエッジフォノンが現れている．参考までに示した破曲線は計算された古典的損失確率を示し膜厚の厚いときには比較的良好にスペクトルを再現する．しかしながら膜厚が数原子層程度の時には，誘電理論の範囲内でも本節後半で議論するように精密な取り扱いが必要で，異方的物質の表面垂直方向に沿った誘電関数の変調を考慮して計算し直す必要がある．

図5.21の実線で示した曲線や図5.20の破線で示した曲線はバルクの $h$ -BNの誘電関数を使った計算値であり，膜厚が厚いときには比較的よく実験結果を再現している．



**図5.21  $h$ -BN膜成長に伴うピーク位置の変化**

$h$ -BNの成長に伴うピーク位置の変化．黒丸が実験値，実線は従来の理論に基づいて計算された．従来の理論のとおり，膜厚の厚いときには膜厚増加に伴うFKフォノンの振動エネルギーの増加が見られる．膜厚が数原子層程度の時には本節後半の議論に基づいて再計算する必要がある他，1ML以下の被覆量では $h$ -BNナノ構造体の低振動エネルギーのエッジフォノンの成分を含む．

### 5.3.3 $h$ -BN/グラフェン/Ni(111)膜のHREELSスペクトルの解析

単原子層から数原子層程度の薄膜のHREELSスペクトルを解析するには，従来の理論で考慮せずに済んでいた各種の前提が崩れ，より精密な取り扱いが必要になる．その抜本的なスペクトル解析の改良には，誘電率などの巨視的に平滑化した物理量を理論から一切排除して，微視的な電荷分布の振動の様子を直接的に組み込んだ理論を構築する必要がある．この場合，物質系の自由度が大きくなるため，効果的な近似を探索し，その近似の範囲内でセルフコンシステントな理論を構築すべきである．しかし多くの実験例が示すように，双極子散乱機構で散乱される低速電子の損失スペクトルは，誘電理論の枠内では

とんど説明可能である。その原因は  $\xi(\mathbf{k}, \omega, z)$  で普通表現される一般化した誘電応答関数が、多くの場合、空間的に実に緩慢にしか変調しないためである。それは結局のところ固体中の電子やイオンの振動によって生じる双極子モーメントの相互作用距離の尺度が長いため、空間的に局在した誘電応答が互いに重ね合わされて、実験的に得られる H R E E L S スペクトルから抽出できる情報は、局所的な誘電応答が平滑化された結果としての巨視的な効果だけであるためである。そのため理論家が仮に微視的な電荷分布の振動を精密に計算したとしても、実験的に得られる情報が乏しいのが通例である。

それでも *h*-BN や グラフェン といった単原子層薄膜の H R E E L S スペクトルは明らかに膜厚の厚いときのスペクトルと異なる特徴を持っている。実際、図 5.20 では面内フォノンと面外フォノンの強度比が理論計算と大きく食い違っている。この特徴は単原子層 *h*-BN 全般に見られる特徴で、従来、基板による静電遮蔽効果による効果であると考えられてきた。しかし実際にこうした金属層を導入しても説明できなかった。これだけで局所的な誘電応答を面内で平滑化している誘電理論の枠組みに誤りがあると結論付けるのは早計である。従来の誘電理論の範囲内で注意深く演繹しなおすと、今まで考慮されてこなかった異方的物質特有の因子を含めることが必要であるのが分かる。

表面垂直方向に沿った誘電率の変調を考慮した誘電理論の枠組みは Lambin らによってすでに与えられている [5-2]。一般化した誘電応答関数  $\xi(\mathbf{k}, \omega, z)$  は、

$$\xi(\mathbf{k}, \omega, z) = i \frac{\mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega, z) \cdot \mathbf{n}}{\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega, z) \cdot \mathbf{k} / k} \quad (5.20)$$

で与えられる。ここで  $\mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega, z)$ 、 $\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega, z)$  はそれぞれ  $z$  = 一定の面内及び時間についてフーリエ変換された電束密度、電場で、

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega, z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \mathbf{D}(\mathbf{x}_{//}, z, t) e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_{//} - \omega t)} d^2x dt \quad (5.21)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega, z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \mathbf{E}(\mathbf{x}_{//}, z, t) e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_{//} - \omega t)} d^2x dt \quad (5.22)$$

で与えられる。また長波長の誘電テンソル  $\varepsilon(\omega, z)$  を用いると

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega, z) = \varepsilon(\omega, z) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega, z) \quad (5.23)$$

の関係が成り立つ。誘電応答関数  $\xi(\mathbf{k}, \omega, z)$  は電子の古典的経路(図5.24)

$\mathbf{r}_e(t) = tv_{//} + |tv_{//}| \cdot \mathbf{n}$  に沿って運動する電子の古典的な損失確率は

$$P_{Cl}(\omega) = \frac{4}{\pi^2} \frac{e^2}{\hbar v_{\perp}} \int_D d^2k \frac{1}{k^2} \frac{(kv_{\perp})^3}{[(\omega - \mathbf{k}v_{//})^2 + (kv_{\perp})^2]^2} \text{Im} \frac{-1}{\xi_0(\mathbf{k}, \omega) + 1} \quad (5.24)$$

で与えられる。ここで

$$\xi_0(\mathbf{k}, \omega) = \xi(\mathbf{k}, \omega, 0) \quad (5.25)$$

であり、積分領域Dは先述したエネルギー分析器の受け入れ角によって許される波数ベクトルの全領域にとる。ここでは電子が  $z=0$  の面内で反射されることを仮定している。この仮定は誘電応答関数  $\xi(\mathbf{k}, \omega, z)$  が  $z$  方向に緩慢に変化しているときだけ有効で、単原子層薄膜でもその近似が妥当かチェックする必要がある。しかしより重要なのは単原子層薄膜の誘電テンソルの異方的性格である。グラフェンや  $h$ -BN のような層状物質では誘電テンソルは

$$\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{//} \end{pmatrix} \quad (5.26)$$

である。ここで  $\varepsilon_{\perp}$ 、 $\varepsilon_{//}$  はそれぞれ  $c$  軸に対して垂直な誘電関数、平行な誘電関数を表す。ここでは  $c$  軸と  $z$  軸が平行であることを仮定している。静電ポテンシャル  $\varphi(\mathbf{x}_{//}, z, t)$  について

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}_{//}, z, t) = -\nabla \varphi(\mathbf{x}_{//}, z, t) \quad (5.27)$$

により，それらのフーリエ成分について

$$E(\mathbf{k}, \omega, z) = -\left( i\mathbf{k}\varphi(\mathbf{k}, \omega, z), \frac{\partial}{\partial z}\varphi(\mathbf{k}, \omega, z) \right) \quad (5.28)$$

が成り立つ．またラプラス方程式

$$\nabla \cdot (\varepsilon \cdot \nabla \varphi(\mathbf{x}_{//}, t, z)) = 0 \quad (5.29)$$

により，それらのフーリエ成分について

$$\frac{\partial}{\partial z} \left( \varepsilon_{//} \frac{\partial}{\partial z} \varphi(\mathbf{k}, \omega, z) \right) - k^2 \varepsilon_{\perp} \varphi(\mathbf{k}, \omega, z) = 0 \quad (5.30)$$

が成り立つ．式(5.20)，式(5.29)，式(5.30)を使って，静電ポテンシャルのフーリエ成分  $\varphi(\mathbf{k}, \omega, z)$  を消去すると，有限な厚さを持つ異方的層状物質のための誘電関数と誘電応答関数を結びつける微分方程式，

$$\frac{1}{k} \frac{d\xi}{dz} + \frac{\xi^2}{\varepsilon_{//}} - \varepsilon_{\perp} = 0 \quad (5.31)$$

が得られる．この微分方程式はLambinらが導いた等方的物質の微分方程式の拡張になっており， $\varepsilon_{//} = \varepsilon_{\perp} = \varepsilon$  を与えると一致する．図5.24のような境界条件を与えるとこの微分方程式の解は

$$\xi(\mathbf{k}, \omega, 0) = \frac{\sqrt{\varepsilon_{//}^A \varepsilon_{\perp}^A} \sqrt{\varepsilon_{//}^A \varepsilon_{\perp}^A} \tanh(\sqrt{\varepsilon_{\perp}^A / \varepsilon_{//}^A} kd_1) - \xi(\mathbf{k}, \omega, d_1)}{\xi(\mathbf{k}, \omega, d_1) \tanh(\sqrt{\varepsilon_{\perp}^A / \varepsilon_{//}^A} kd_1) - \sqrt{\varepsilon_{//}^A \varepsilon_{\perp}^A}} \quad (5.31)$$

である． $d_1 \rightarrow -\infty$  の極限でLucasらが導いた半無限の厚さを持つ異方的な物質のための誘電応答関数，

$$\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_{//} \varepsilon_{\perp}} \quad (5.32)$$

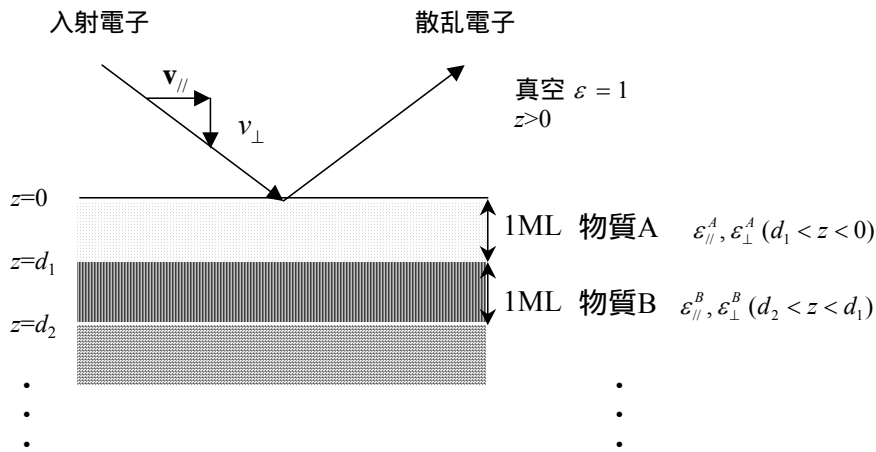
に一致し，図5.20，図5.21で行った計算が膜厚の厚いときに再現できたことを説明する[5-2]．同様に  $\xi(\mathbf{k}, \omega, d_1)$  は

$$\xi(\mathbf{k}, \omega, d_1) = \frac{\sqrt{\varepsilon_{//}^B \varepsilon_{\perp}^B} \sqrt{\varepsilon_{//}^B \varepsilon_{\perp}^B} \tanh(\sqrt{\varepsilon_{\perp}^B / \varepsilon_{//}^B} kd_2) - \xi(\mathbf{k}, \omega, d_2)}{\xi(\mathbf{k}, \omega, d_2) \tanh(\sqrt{\varepsilon_{\perp}^B / \varepsilon_{//}^B} kd_2) - \sqrt{\varepsilon_{//}^B \varepsilon_{\perp}^B}} \quad (5.33)$$

であり， $\xi(\mathbf{k}, \omega, d_n)$  も漸化式，

$$\xi(\mathbf{k}, \omega, d_n) = \frac{\sqrt{\varepsilon_{//}^B \varepsilon_{\perp}^B} \sqrt{\varepsilon_{//}^B \varepsilon_{\perp}^B} \tanh(\sqrt{\varepsilon_{\perp}^B / \varepsilon_{//}^B} k d_{n+1}) - \xi(\mathbf{k}, \omega, d_{n+1})}{\xi(\mathbf{k}, \omega, d_{n+1}) \tanh(\sqrt{\varepsilon_{\perp}^B / \varepsilon_{//}^B} k d_{n+1}) - \sqrt{\varepsilon_{//}^B \varepsilon_{\perp}^B}} \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (5.34)$$

により計算できる．ハイパボリックタンジェントの中の  $\sqrt{\varepsilon_{\perp} / \varepsilon_{//}}$  の因子は有限な厚さを持つ異方的層状物質について初めて現れる効果で，いままです理論家が指摘してこなかった項である．図5.20，図5.21において見られる，膜厚の薄いときの計算と実験の不一致はこの項を計算に含めていなかったせいであると考えられ，再計算の必要がある．また従来，単原子層 *k*-BNのHREELSスペクトルは誘電理論では再現不能だったが，式(5.31)を用いることによりを考慮することにより解析できる可能性が生じる．またこの理論は2次元電子ガスの誘電関数を仮定することによってグラフェンの伝導電子にも応用が可能である．

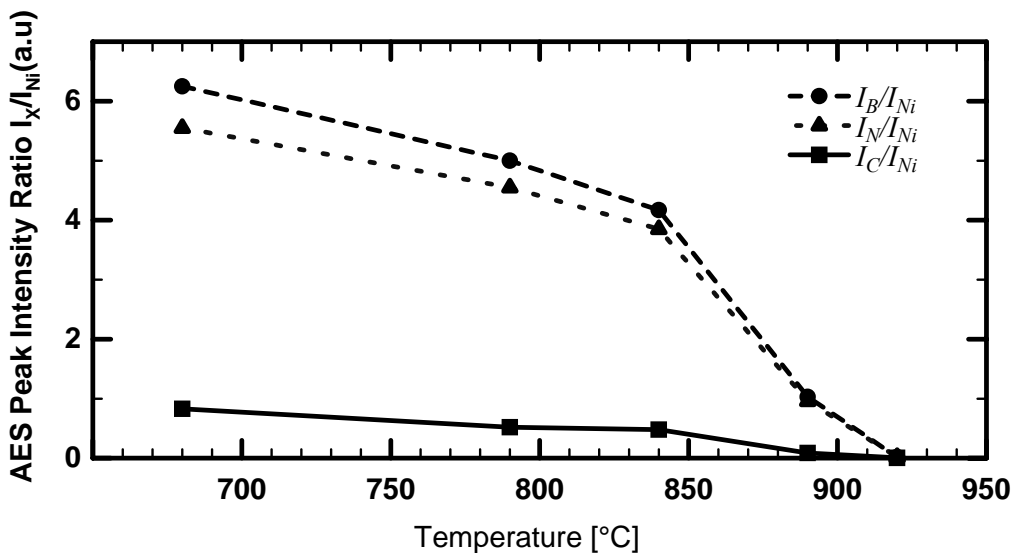


**図5.22 異方的な誘電テンソルを持つ薄膜の誘電理論**  
異方的な誘電テンソルを持つ単原子層薄膜の誘電応答理論．

図5.20で *k*-BNの1ML以下の時には82meVにややブロードなピークがみられる．この値はFKフォノンの理論からは期待できない．

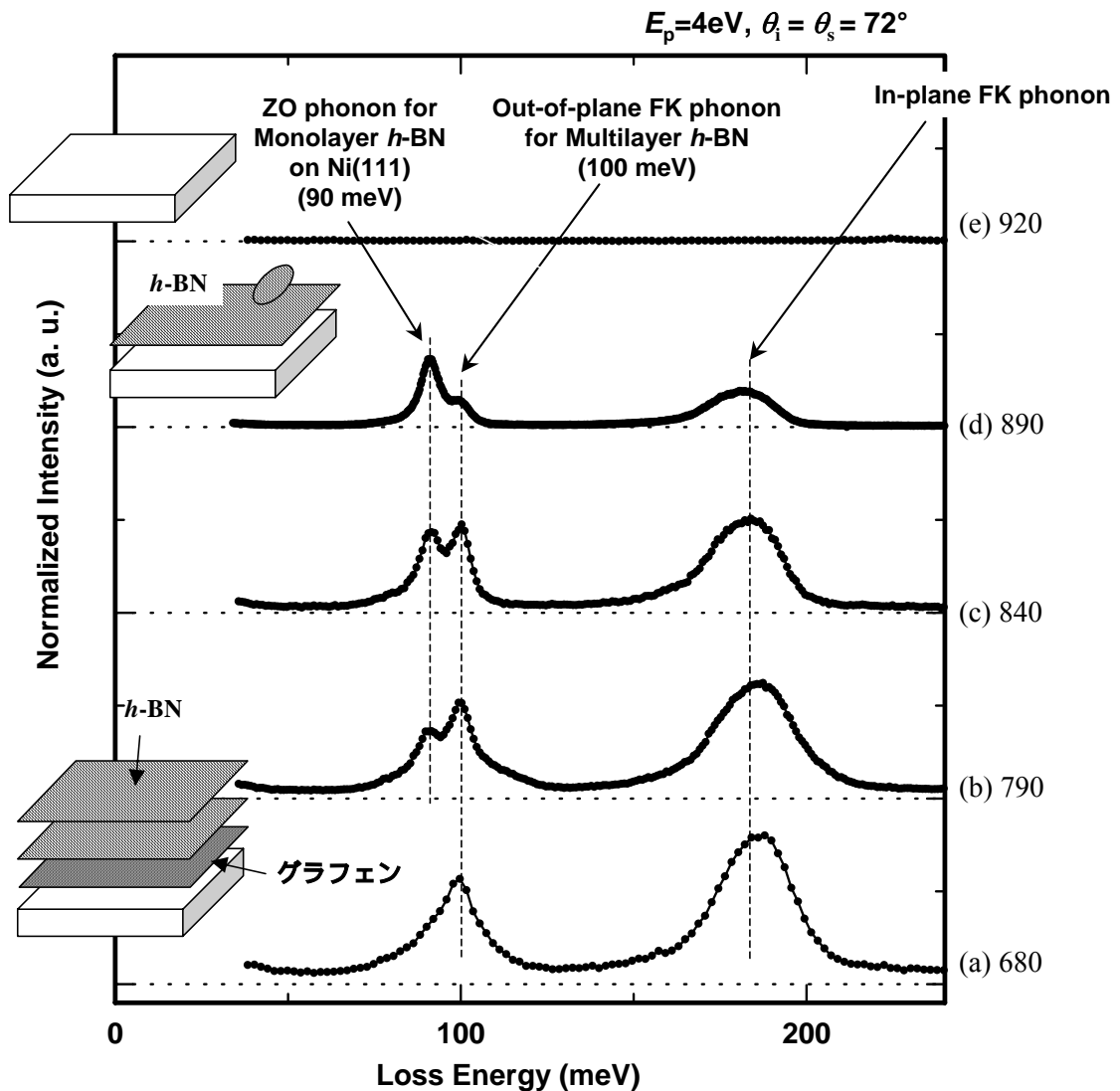
同様の低振動エネルギーのピークはPt(111)基板上の *k*-BN成長でも

観測されている [5-15] . 彼らの論文では90-94meVにブロードなピークが観測されていて , ポラジンが脱水素反応してできた断片によるピークと説明している . 我々はこのピークを *h*-BNナノ構造体のエッジフォノンであると考えている . 実際 , 振動エネルギーの ~ 80meVという値は , ちょうど3つの最近接結合のうち , 端で結合が1本だけ切れた場合に期待できる値  $82 = 100 \times \sqrt{2/3}$  に近い . より膜厚が増したときのスペクトルにも100meVのZ Oピークの低エネルギー側の裾野に損失信号が観測されており , *h*-BN膜表面に *h*-BNナノ構造体が存在していることを示唆している .



**図5.23 加熱によるAESピーク比の変化**

各温度で加熱をした直後にAESピーク比を測定した . 840 までは  $I_B/I_{Ni}$  や  $I_N/I_{Ni}$  のわずかに減少していることが確認される . 890 加熱後に顕著な減少が確認されグラフェンはほぼ分解し , *h*-BN膜が表面上に残っている . 920 加熱後 , *h*-BN膜もほぼ分解する .



**図5.24 加熱によるHREELSスペクトルの変化**

各温度で加熱をした直後にHREELSスペクトルを測定した。加熱温度増すにしたがってバルク的な面外FKフォノンに加え、基板のNi(111)と接合するソフト化した単原子層*h*-BNの面外光学フォノン(ZO)のピークが確認される。加熱前に基層と接していたグラフェンが加熱分解して炭素原子が基層中に固溶すると、その上を被覆していた*h*-BN膜が沈降して次々とNi(111)表面と接合する。最終的には基板のNi(111)と接合する単原子層*h*-BNが残りそのピークが支配的に観察される。920 加熱後、最後まで残っていた単原子層*h*-BN膜もほぼ分解し尽くしたことがわかる。

図5.23は加熱によるAESピーク比の変化を示しており、加熱温度をあげるにしたがって、B/Ni、N/Ni、C/Niの各AESピーク比は減少する。B、C、Nの各原子は真空中への昇華も考えられるが、大部分は基層固溶相へ拡散していると考えられる。実際、実験後の基板を600 程度



で長時間アニールすると、グラフェンや $h$ -BN膜が表面を再び覆うことが確認できる。この作製プロセスでは炭素の供給速度は図5.6における $C_2$ に支配される。

図5.24は加熱時のHREELSスペクトルの変化を示す。680 Kの加熱では大きな変化は起こらなかった。790 Kの加熱では、バルク型のZ Oフォノン(100meV)に加え、91meVに新しいピークが観察される。この91meVの振動エネルギーは、Ni(111)上の単原子層 $h$ -BN膜のソフト化したZ Oフォノンのピーク位置とまったく同じである。すなわち、Ni(111)と接していたグラフェン層がなくなることで、グラフェンの上に積層していた $h$ -BN層が直接Ni(111)に接するようになることを示す。あたかも「達磨落とし」のように、薄膜の沈降がフォノンスペクトルから確認できる。面内のF Kフォノンのピークは次第に低エネルギー側にシフトしている。このことは $h$ -BNの膜厚が減少していることを示す。

最終的には920 Kで $h$ -BNとグラフェンの薄膜はAES及びHREELSで確認できなくなった。

#### 5.4 まとめ

Ni(111)上に作製されたグラフェンや $h$ -BN膜の単原子層薄膜の上にさらに単原子層から数原子層の厚さのグラフェンや $h$ -BNを積層させ、単原子層薄膜に特異な物性を露わにしつつ、その物性がバルク結晶に漸近していく様子を調べた。グラフェン/ $h$ -BN/Ni(111)では、双極子散乱機構における双極子場の浸みだし距離の尺度がグラフェンの伝導電子によって遮蔽され短くなる知見が得られた。この研究は以前の多層ベンゼンの研究や双極子散乱過程選択則の有効範囲の議論[5-16]との関連も注目される。またグラフェンの二次元プラズモンに起因する損失信号が確認された。

一方、*h*-BN / グラフェン / Ni(111)では、HREELSスペクトルと理論計算の比較を行った。その結果、単原子層薄膜では面内損失信号が著しく減少していることが確認された。その結果、従来の誘電理論では見落とされてきた異方的層状物質に特有の新たな因子を見出した。これは誘電理論の範囲内でも、*h*-BNやグラフェンを積層した薄膜を解析できる可能性を示す。また成長の初期過程には、*h*-BNのナノ構造体のエッジフォノンが検出された。

## 第 6 章

### *h*-BN 膜-基板間の界面への金属原子の挿入

---

#### 第 6 章の概要

---

グラフェン膜や *h*-BN 膜は酸素などの分子の吸着を妨げる保護膜として働くことは従来から知られているが、近年これらの単原子層膜が金属原子を透過するフィルターとして働くことが明らかになってきた。本章ではこうしたフィルター効果を利用して fcc-Fe 金属薄膜を作製し、その金属層の結合の様子を HREELS や NRISM の手法で調べた。*h*-BN 膜や *h*-BN 膜の持つこれらのサーファクタント効果を利用した均一な金属薄膜の製膜技術は巨大磁気抵抗 (GMR) やコンダクタンスの量子化が観測されているナノコンタクトへの応用が期待できる。

---

#### 本章の構成

---

- 6.1 はじめに
  - 6.2 *h*-BN/Fe/Ni(111)の作製と評価
  - 6.3 *h*-BN /Fe/Ni(111)の HREELS スペクトル
  - 6.4 *h*-BN /Fe/Ni(111)の NRISM スペクトル
  - 6.5 まとめ
-

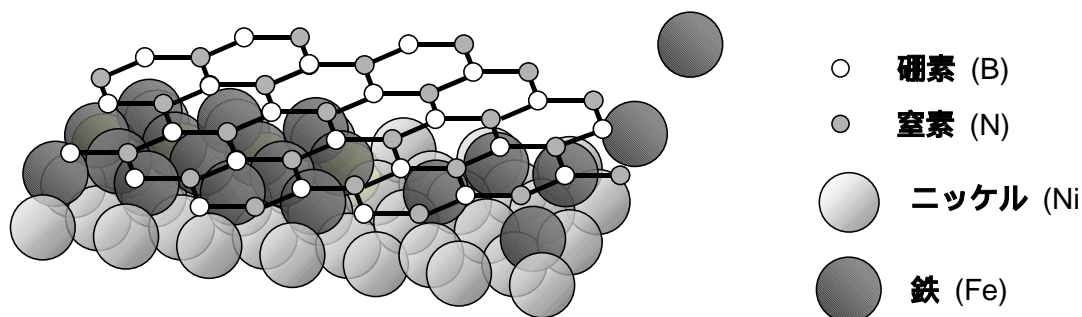
## 第 6 章

### *h*-BN 膜-基板間の界面への金属原子の挿入

#### 6.1 はじめに

単原子層グラフェン膜や*h*-BN膜は，遷移金属炭化物や遷移金属の(111)表面などに，薄膜自身の物性変化を伴いつつ基板と比較的強く結合する場合がある．またグラフェン膜や*h*-BN膜が固体表面上を巨視的スケールで一様に被覆することが走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy; STM)などで示されている．基板を被覆するグラフェン膜や*h*-BN膜は，酸素，窒素，水，二酸化炭素，炭化水素等の分子が固体表面に吸着することを妨げることは知られており，緩衝材料または保護膜として応用するアイデアが従来から提案されてきた．

*h*-BN / Fe/ Ni (111)



**図6.1 グラフェンや*h*-BNのフィルタ効果**

グラフェンや*h*-BN膜は分子の吸着や表面金属層の酸化等の表面改質を妨げる不動態被膜として働く一方で，金属原子を透過するフィルタ効果が知られている．フィルタ効果を利用して挿入される鉄の金属薄膜層は，基板のNi表面格子と整合して，常温相には存在しないfcc最密構造をとる．

さらに最近になり，金属原子を蒸着すると，図6.1のようにグラフェン膜と基板の界面にその金属原子が侵入し，層間に結晶化した金属薄膜を形成することが明らかになってきた[6-1,6-2]．グラフェン膜が，金属原子のみを透過するフィルタ効果を有するサーファクタント膜

として働くことを意味する。この場合，加熱し金属薄膜を結晶化させた後でも，図6.2のフォノン分散関係が典型的に示すとおり，グラフェン薄膜は相変わらず巨視的なスケールで固体表面を広くおおっており，ガス等の汚染から系を保護することがわかる[6-2]。本章では同様のサーファクタント効果が単原子層 $h$ -BN膜にもあることを明らかにし，形成された薄膜やその界面の結合の様子をフォノン分光の手法で調べる。

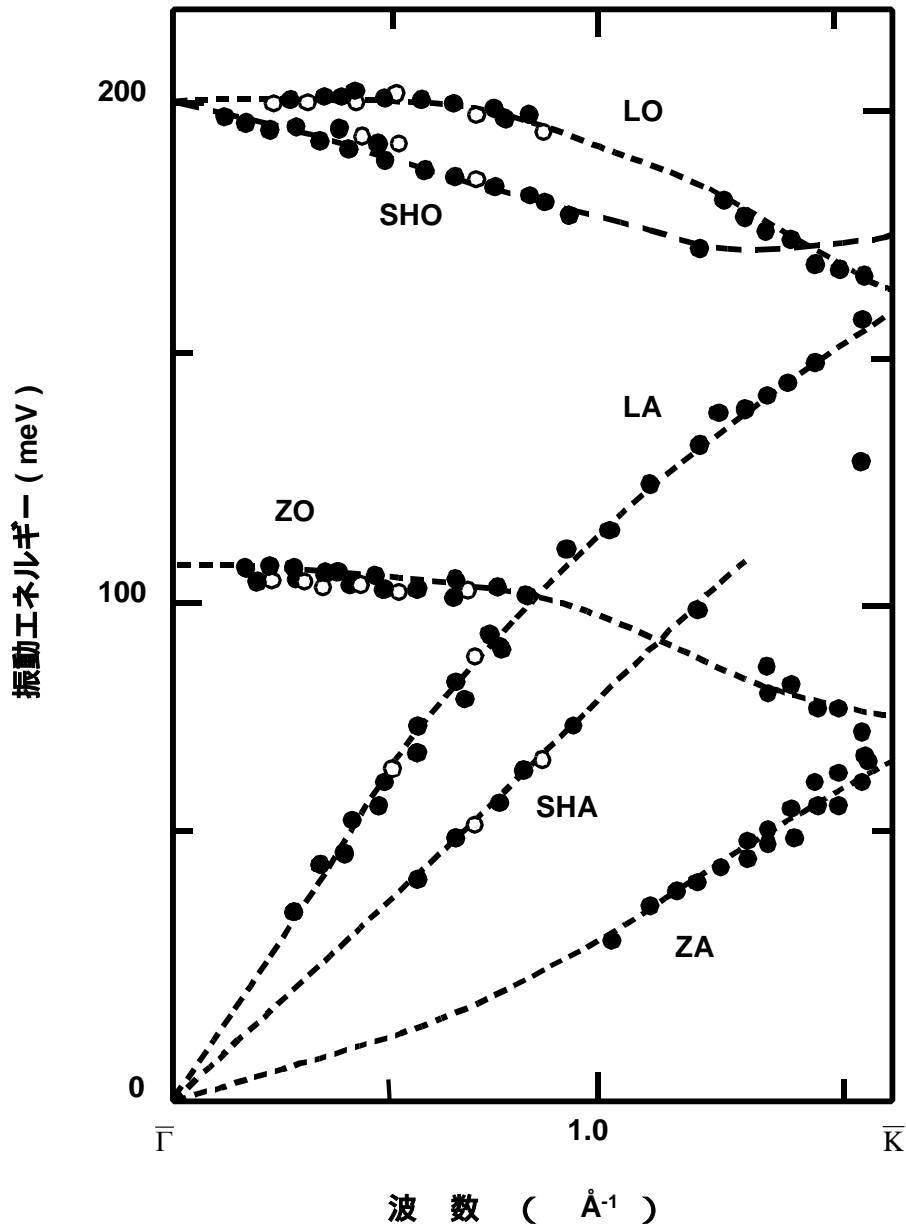


図6.2 グラフェン/Cu/Ni(111)のフォノン分散関係 [6-2]

グラフェンとNi(111)の界面に銅原子を挿入させた系のフォノン分散関係．Riederらが行ったこの実験結果を我々が力定数モデルで解析したところ，グラフェンとNi(111)の間に存在した比較的強い結合が，銅原子層の挿入により弱化することを明らかにした．

## 6.2 *h*-BN/Fe/Ni(111)の作製と評価

鉄の薄膜は単原子層*h*-BNのフィルター効果を利用して作製される．単原子層*h*-BNを付けたNi(111)基板を加熱しながら，鉄原子を蒸着させ

ると *h*-BN と Ni の界面に結晶化した鉄の薄膜が形成される。

*h*-BN 単原子層の作製は § 5.2.1 と同様の方法で作製された。基板を約 700 で加熱しながら、ボラジンガスを約 10 L ( $1 \times 10^{-5}$  Pa  $\times$  133 sec) 導入した。次に基板を約 600 で加熱しながら鉄原子を蒸着させた。鉄の蒸着源としてタングステンのフィラメントに鉄のワイヤーを巻きつけたものを用いた。

図 6.3 は約 10.6 原子層 (ML) の鉄を挿入させたときの典型的な AES スペクトルである。*h*-BN の上に鉄を蒸着させたにもかかわらず、B や N のピーク強度は依然として強いままである。一方基板の Ni のピーク強度は大変弱くなっている。

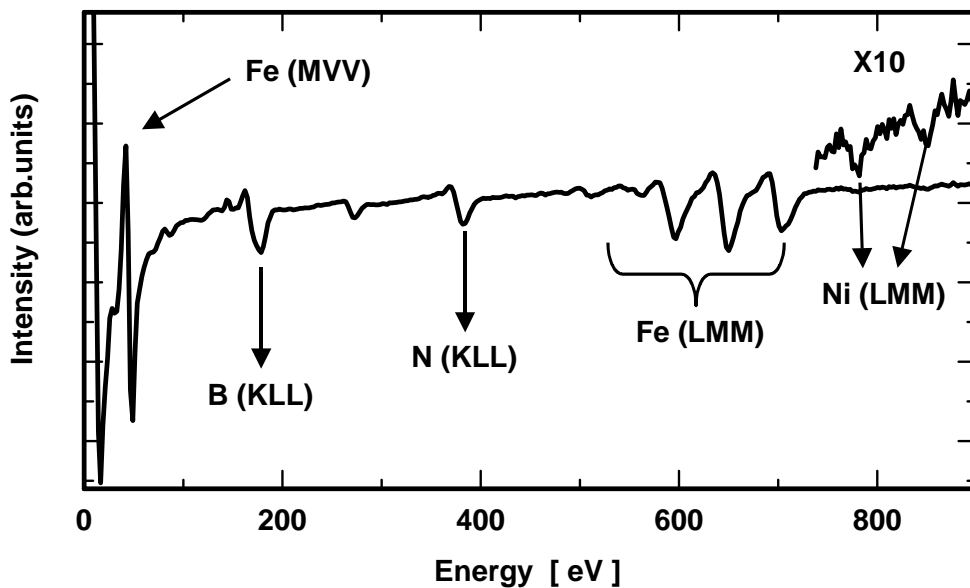


図 6.3 AES spectrum of *h*-BN / Fe / Ni(111)

鉄の膜厚が約 11 ML の時の AES スペクトル。鉄を蒸着させた結果、Ni などのピーク強度はかなり減少しているが B や N のピーク強度は蒸着前とほとんど変化がない。

図 6.4 は鉄の蒸着時間に対する AES ピーク強度の変化である。基板の Ni のピーク強度は鉄の蒸着量が増すにしたがって減少するのに対し、B や N のピーク強度はほとんど変化しない。このことから鉄は *h*-BN と Ni(111) 基板の界面に挿入されていることがわかる。

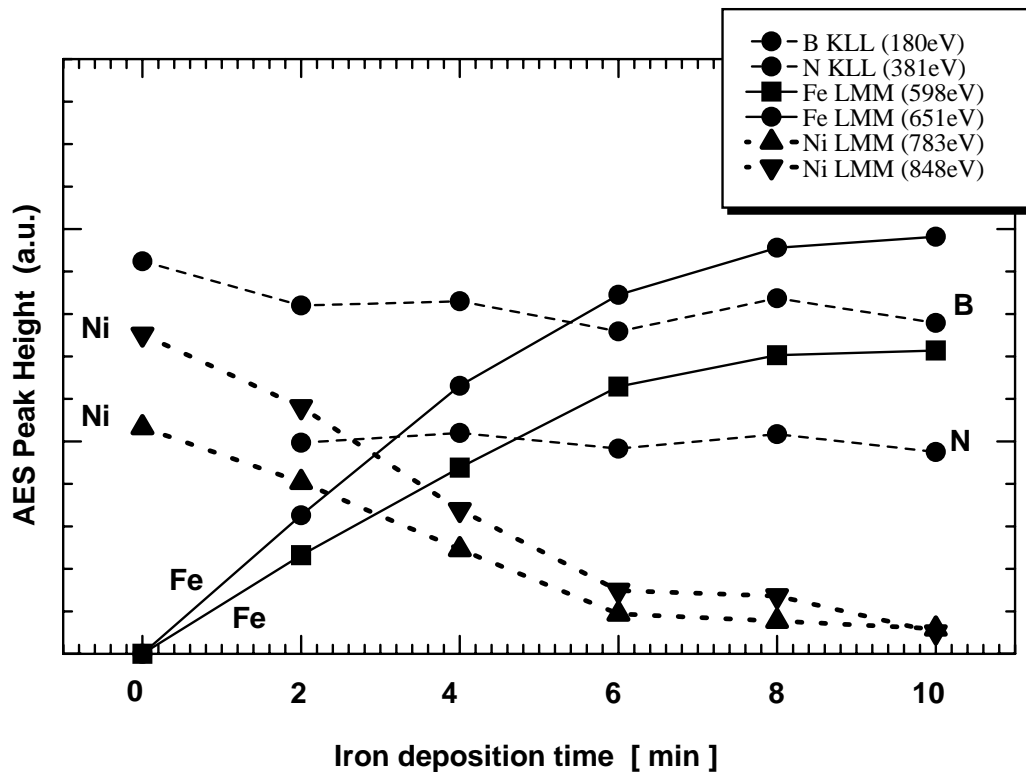


図6.4 AESピーク強度の変化

Fe薄膜の膜厚の見積もりはNiのLMMオージェ電子のAESピーク強度を用いて行った。膜厚 $d$ のFeの薄膜が界面に一様に挿入された場合、NiのLMMオージェ電子のAESピーク強度は、蒸着前の強度を $I_{Ni,0}$ として、式 $I_{Ni}/I_{Ni,0} = \exp(-d/\lambda_{Ni} \cos\theta)$ であらわされる。また膜厚が蒸着時間 $t$ に比例すると仮定すると $d=kt$ （比例係数を $k$ とする）が成り立ち、 $I_{Ni}/I_{Ni,0} = \exp[-(k/\lambda_{Ni} \cos\theta)t]$ が導かれる。実際にNiのLMMオージェ電子（848eV）を使って、この式にフィッティングさせた曲線を図6.5に示す。フィッティング曲線は概ね実験結果を再現しており、最適な曲線は $(k/\lambda_{Ni} \cos\theta) = 0.266$ の値を使用したときに得られた。作製した鉄薄膜の単原子層の厚さや非弾性平均自由行程は知られていないが、仮にNi(111)の単原子層の厚さを $a=2.03\text{\AA}$ として第5章の式(5.1)に代入すると $\lambda_{Ni} = 10.96[\text{\AA}]$ となり、比例係数 $k = 2.16[\text{\AA}/\text{min}]$ を得る。



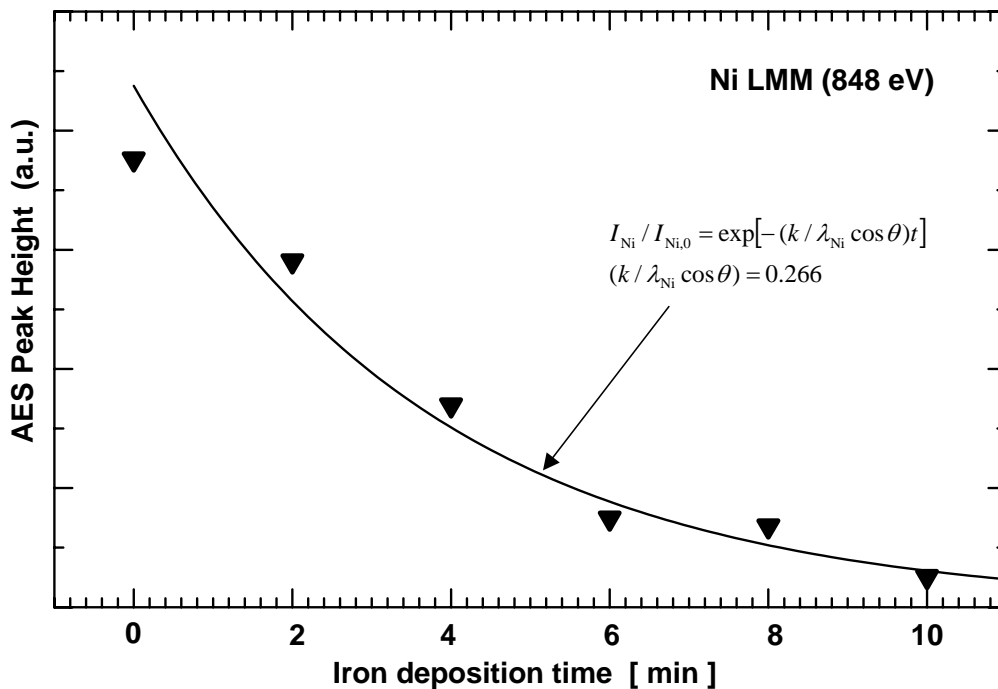
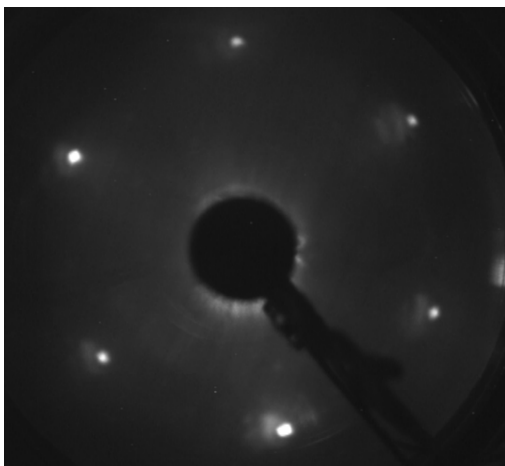


図6.5 膜厚の見積もり

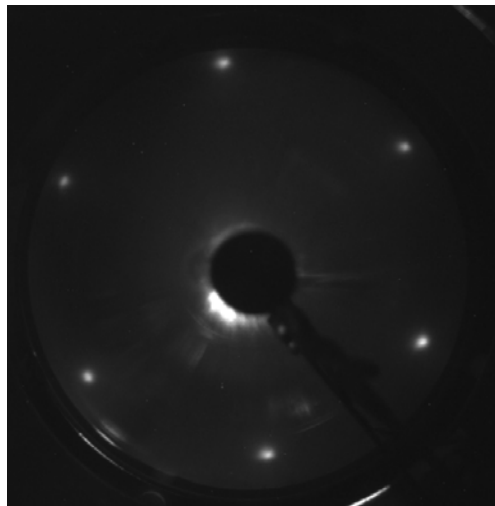
NiのLMMオージェ電子のAESピーク強度を用いてFe薄膜の膜厚 $d$ を見積もった。最適曲線からは $d[\text{\AA}] \sim 2.16 t[\text{min}]$ が得られる。

図6.6は単原子層 $h$ -BNに鉄を挿入させたときのLEED像である。図6.6(a)のNi(111)清浄表面，図6.6(b)の単原子層 $h$ -BN，図6.6(c)の $h$ -BN/Fe/Ni(111)のそれぞれのLEED像は典型的な(1x1)構造をしている。LEED像の6個の斑点はエネルギー変化に対し，3回対称的な変化を示すため，挿入されたFeはhcpではなくfcc構造をとっていることが示唆される。

(a) Ni(111)



(b) *h*-BN/Ni(111)



(c) *h*-BN/Fe/Ni(111) (~3ML)

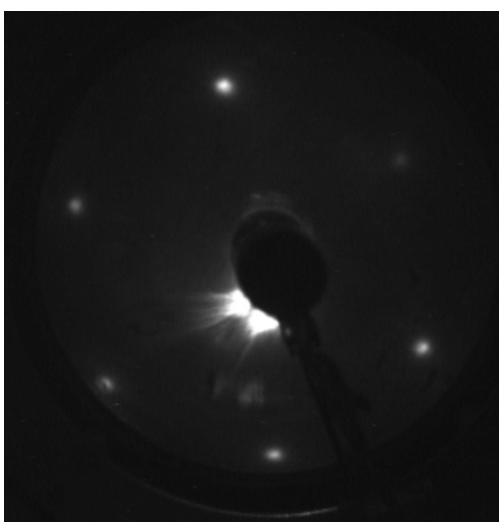
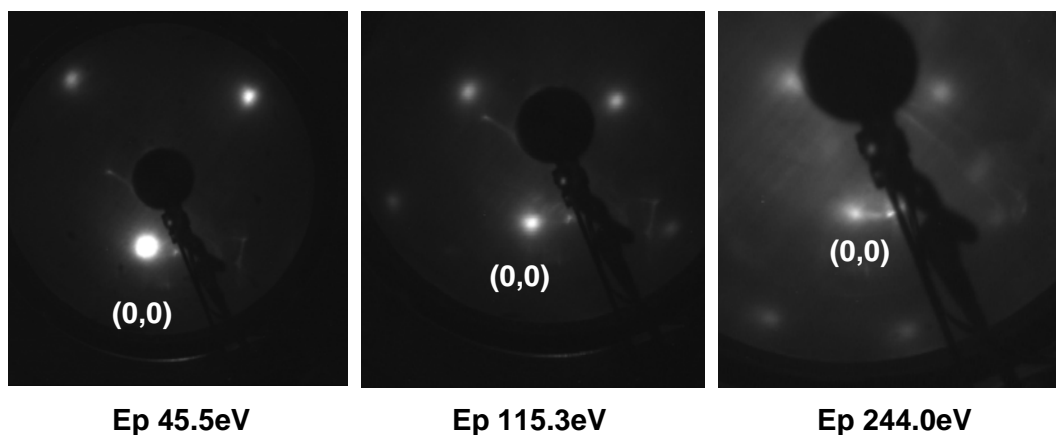


図6.6 LEED像の変化

図6.7は(0,0)斑点とその再隣接斑点の付近を拡大したLEED像である。衛星斑点等は確認できず約11MLでも、基板のNi(111)格子に対しfcc-Fe偽晶薄膜が(1x1)の整合構造をとっていることを示唆する。fcc-Fe偽晶はNi(111)の上にFe原子を直接蒸着させた場合にも得られるが、今まで報告されているものより大幅に膜厚を増している。S. D'Addatoらは4ML程度でLEEDで構造がbcc(110)面に転移したこ

とを示唆する衛星斑点を確認している [6-3] . その後同じグループの Gazzadiらは光電子回折法によってやや詳細に解析し , 約2MLまでは fcc-Fe偽晶が成長し , 3~6MLの間でbcc構造に転移していることを見出している [6-4] . 単原子層 *h*-BN膜の表面被覆が fcc-Feからbcc-Feへの構造相転移を抑制していることを示唆し , 大変興味深い .

#### *h*-BN/Fe/Ni(111) ( ~11ML )



**図6.7 様々なエネルギーで撮影されたLEED像**

膜厚約11MLの時に撮影されたLEED像 . (0,0)スポットとその最隣接スポット付近を拡大している . 入射エネルギーを変えても衛星斑点などは見られない .

### 6.3 $h$ -BN/Fe/Ni(111)の HREELS スペクトル

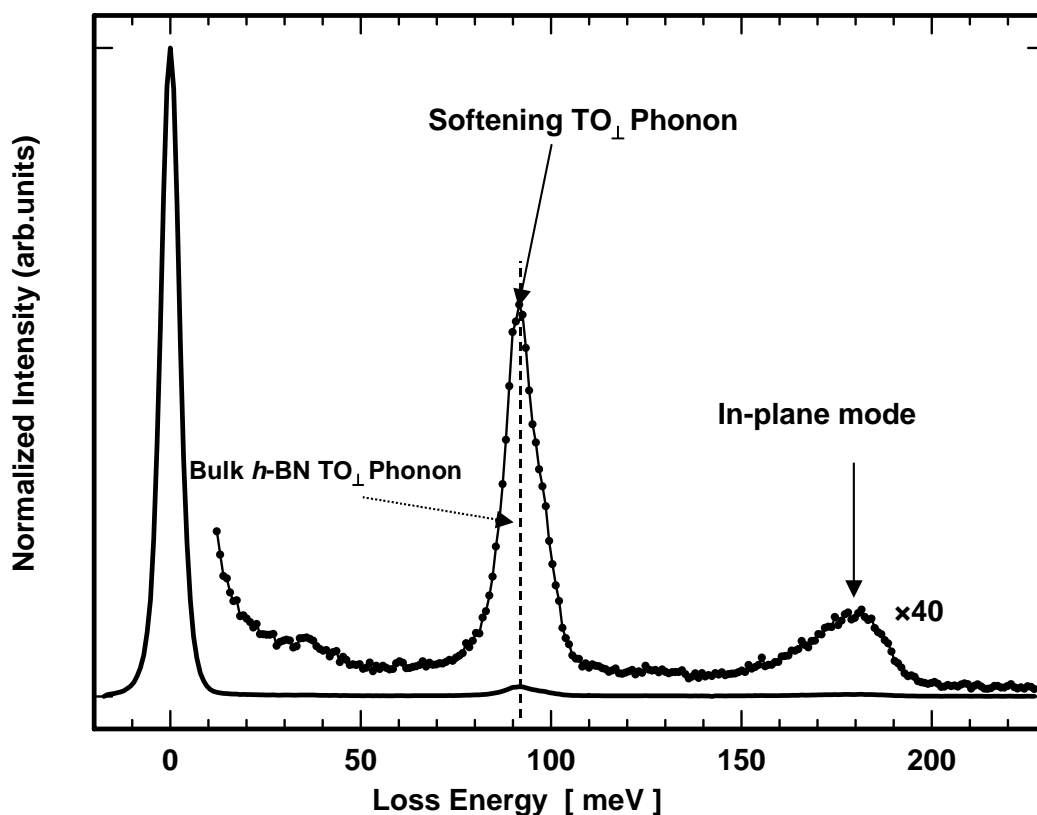


図6.8 HREELSスペクトル

図6.8は典型的なHREELSスペクトルである。TO フォノンの振動エネルギーはソフト化しており、その値はNi(111)上に成長した $h$ -BNの振動エネルギーとほぼ等しい。図6.9は様々な基板の上に作製した単原子層 $h$ -BNの鏡面反射条件でのHREELSスペクトルの比較である。 $h$ -BN/Ni(111)と $h$ -BN/Fe/Ni(111)のTO フォノンが大きくソフト化しているのに対し、 $h$ -BN/Pd(111)、 $h$ -BN/Pt(111)ではバルクの面外光学フォノン振動の振動エネルギーに近い[6-5]。このことから鉄と $h$ -BNの結合は、ニッケルと $h$ -BNの結合とほぼ等しいことがわかる。

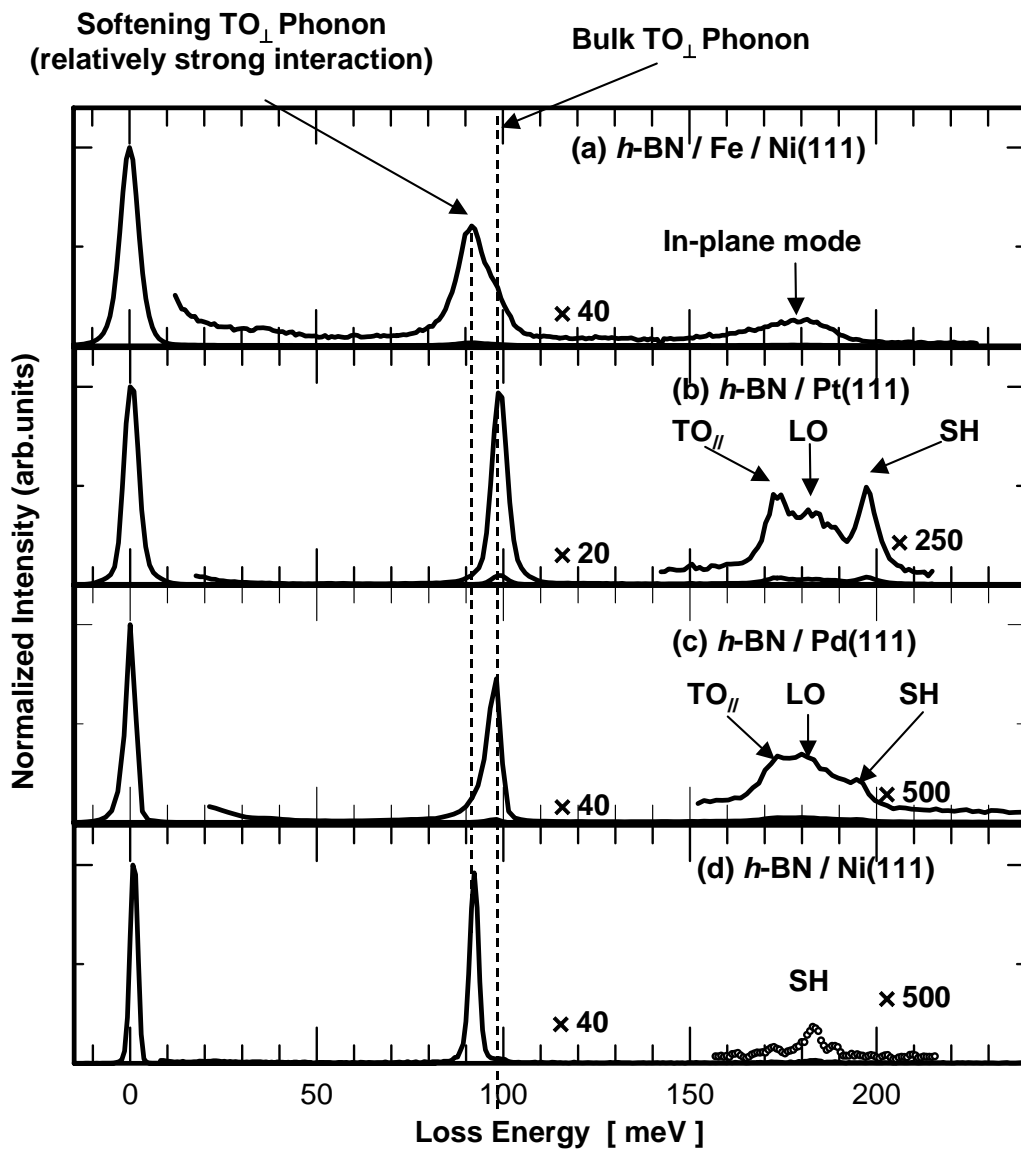


図6.9 HREELSスペクトルの比較[6-5]

鏡面反射条件でのHREELSスペクトルの比較．(a)  $h\text{-BN}/\text{Fe}/\text{Ni}(111)$ , (b)  $h\text{-BN}/\text{Pt}(111)$ , (c)  $h\text{-BN}/\text{Pd}(111)$ , (d)  $h\text{-BN}/\text{Ni}(111)$

#### 6.4 *h*-BN/Fe/Ni(111)の NRISM スペクトル

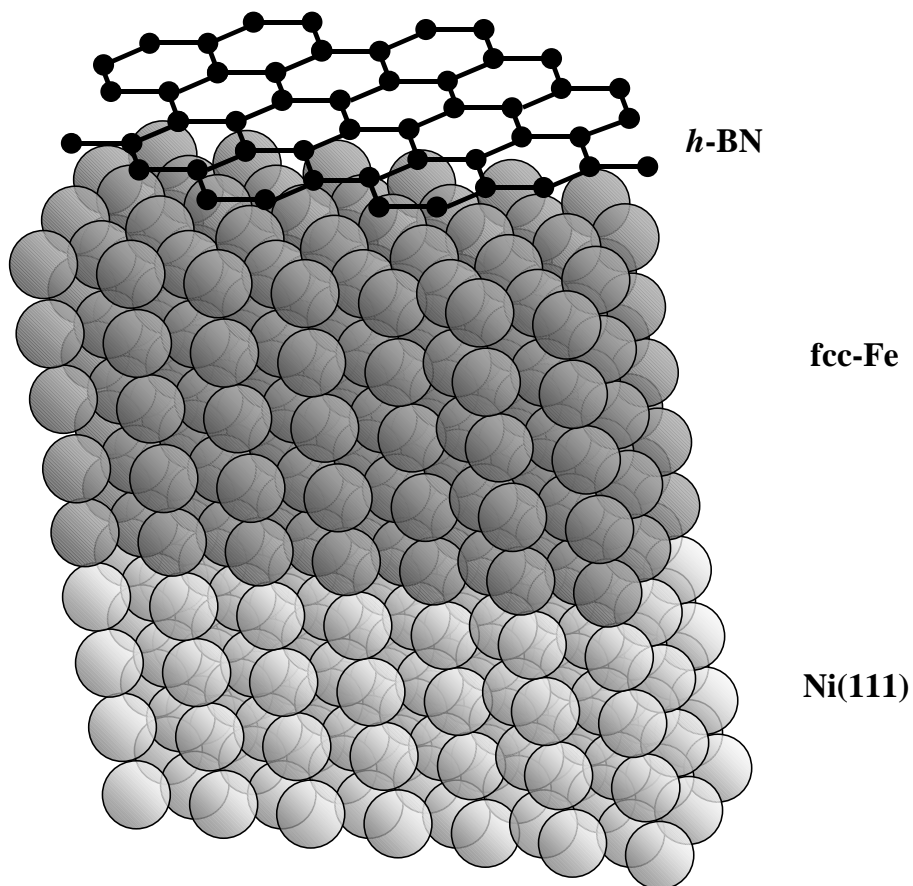


図6.10 *h*-BN / fcc-Fe / Ni(111)の構造模型

面心立方構造（FCC構造）の鉄の格子安定性は、原子間の力定数に基づく格子力学の観点から、中性子非弾性散乱（NIS）、HREELSやHe非弾性散乱などの表面振動分光法、および第一原理計算などの手法で計測されてきた。

(a) 3d fcc metals

$$\text{Mean Force Constant } \langle \gamma \rangle = M \int \omega^2 f(\omega) d\omega / \int f(\omega) d\omega$$

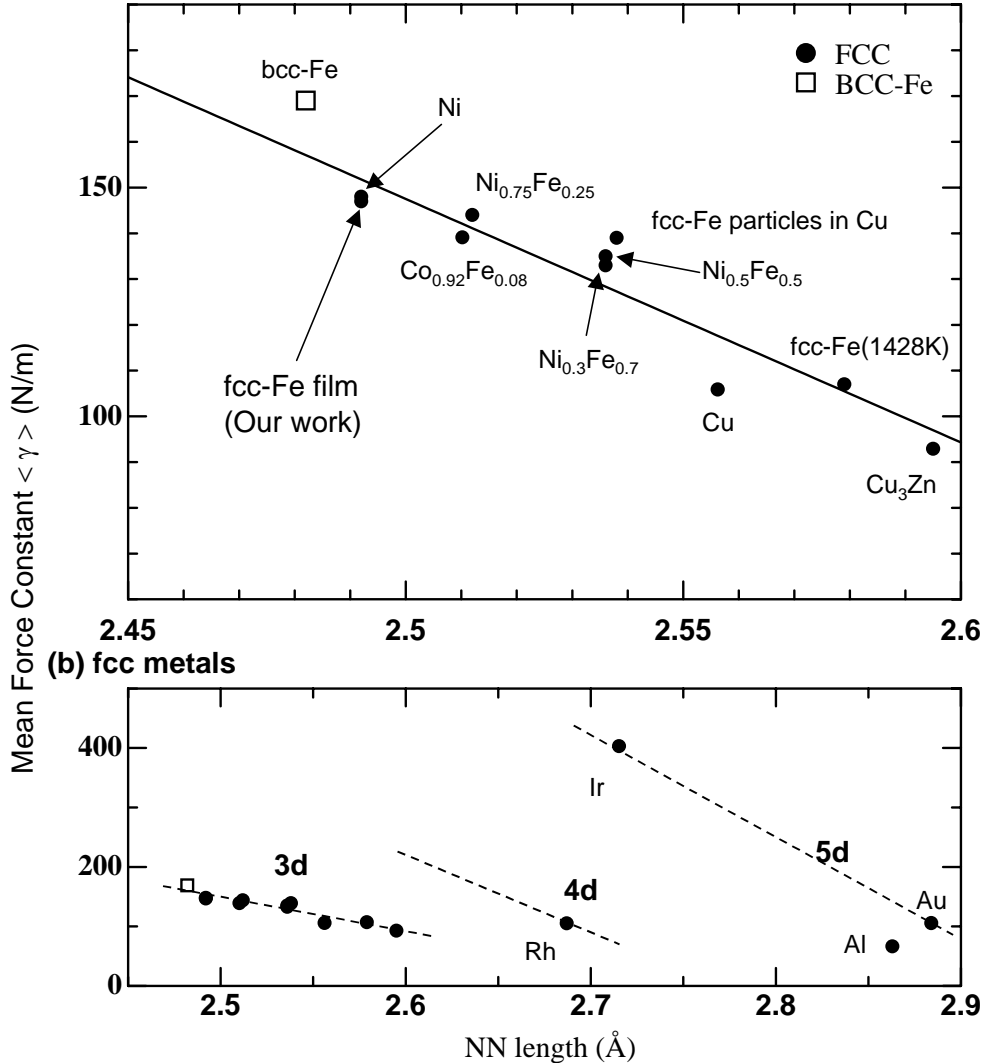


図6.11 平均化された力定数

SPring8などの高輝度放射光施設を利用し、これまで測定の難しかった微小な信号を検出し、様々なデータが測定できるようになった。核共鳴非弾性散乱法 ( Nuclear Resonant Inelastic Scattering Method, NRISM ) は、核共鳴の励起エネルギーに近い単色化したX線を試料に入射し、フォノン生成・消滅に伴う損失・利得信号を捉える手法である。最近この手法を用いて銅の多結晶中に析出したfcc構造の $^{57}\text{Fe}$ のフォノン状態密度が測定された[6-6]。

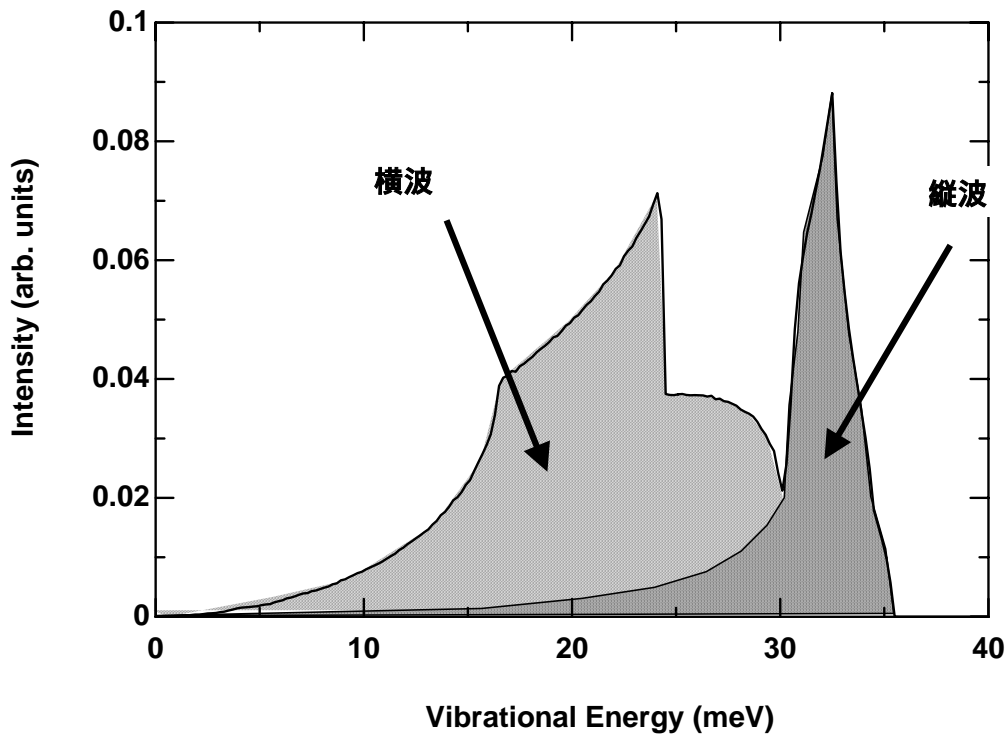


図6.12 fcc鉄のフォノン状態密度

fcc鉄のフォノンの状態密度。常温には鉄のfcc相は存在しないが、高温相、Cu中の析出粒子、Feを主成分とする $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ 合金などがfcc構造をとる。こうしたfcc鉄から外挿して求められる常温のfcc鉄の格子定数は $3.59\text{\AA}$ である。今回作製した $h\text{-BN/Fe/Ni}(111)$ の格子定数はNiに格子定数をそろえた $3.52\text{\AA}$ で面内に約1.8%縮小している。

図6.10のようなfcc-Feを約5原子層挿入した試料のフォノン状態密度を核共鳴非弾性散乱法によりSPring8で計測した。このfcc-Fe膜は、Ni(111)上に整合して成長するため、fcc-Fe粒子に比へに格子定数が1.8%小さい。表6.1はfcc-Fe析出粒子に比べ、平均振動数が2.8%増加していることを示した。

fcc金属の平均的な力定数は、最近接の原子間距離と強い相関がある。図6.9はさまざまな金属の力定数と最近接距離の関係を示しており、様々な3d FCC金属はほぼ直線上に分布する事がわかる。この直線的な関係から現象論的な式が導かれる。

$$\langle \gamma \rangle = 1.48 \times 10^3 (1 - 0.36 r_{\text{NN}}),$$

ここで  $\langle \gamma \rangle$  は  $\langle \gamma \rangle = M \langle \omega^2 \rangle = M \int \omega^2 f(\omega) d\omega / \int f(\omega) d\omega$  で導かれる



量であり,  $r_{NN}$  は金属原子の最近接距離を示す. 単純金属 (Al), 4d FCC 金属や 5d FCC 金属はこの直線上にはのらない. また体心立方構造 (BCC 構造) の鉄はこの直線上のやや上方に位置する.

作製した fcc 鉄薄膜の平均的な力定数もこの直線上にのっており,  $\langle \gamma \rangle$  が面内の格子定数に強く依存していることを示す.

鉄の状態密度は図 6.12 のように二つのピークから構成され, それぞれ主に縦波と横波のピークに対応する. 典型的な fcc 鉄のフォノン状態密度は, 図 6.13 で示した銅の中に析出した fcc 鉄で計測されている [6-7].

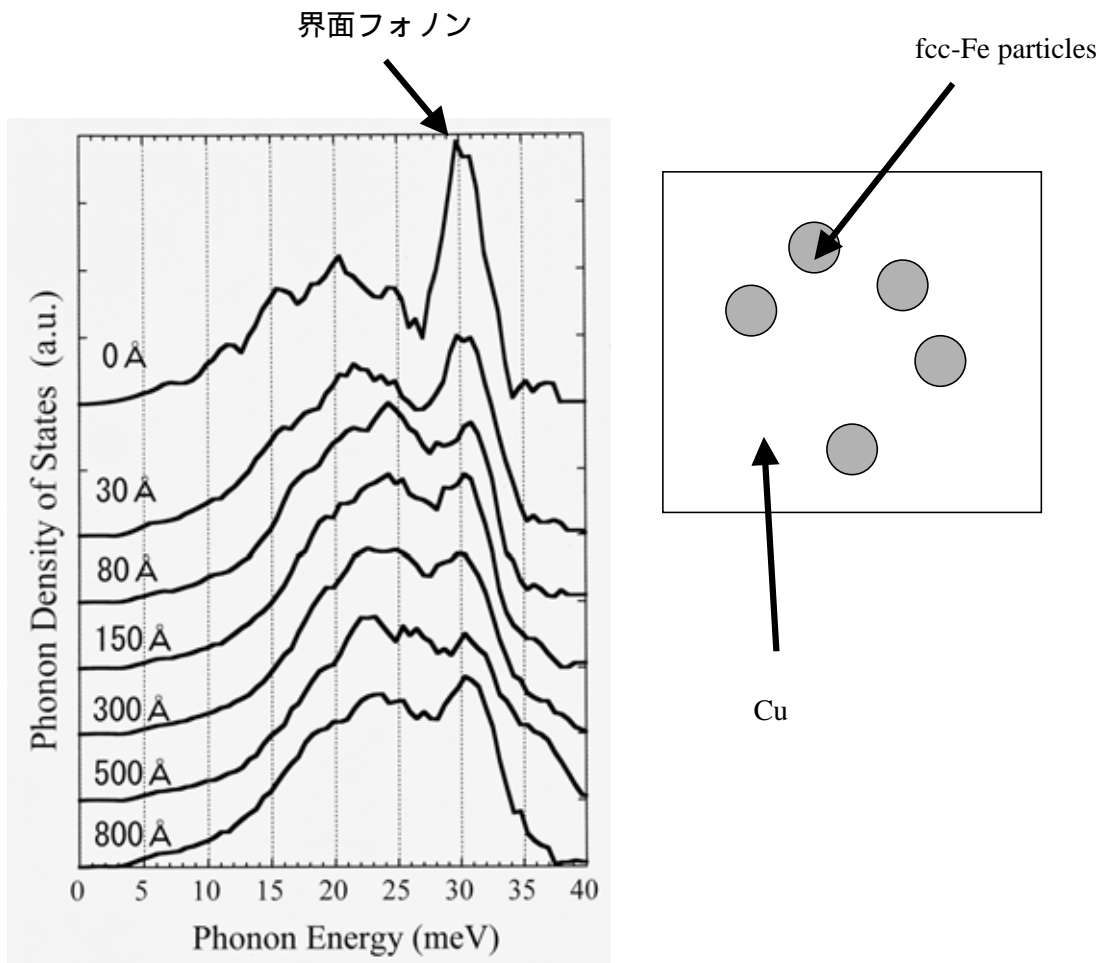


図 6.13 fcc-Fe の析出粒子 [6-6]

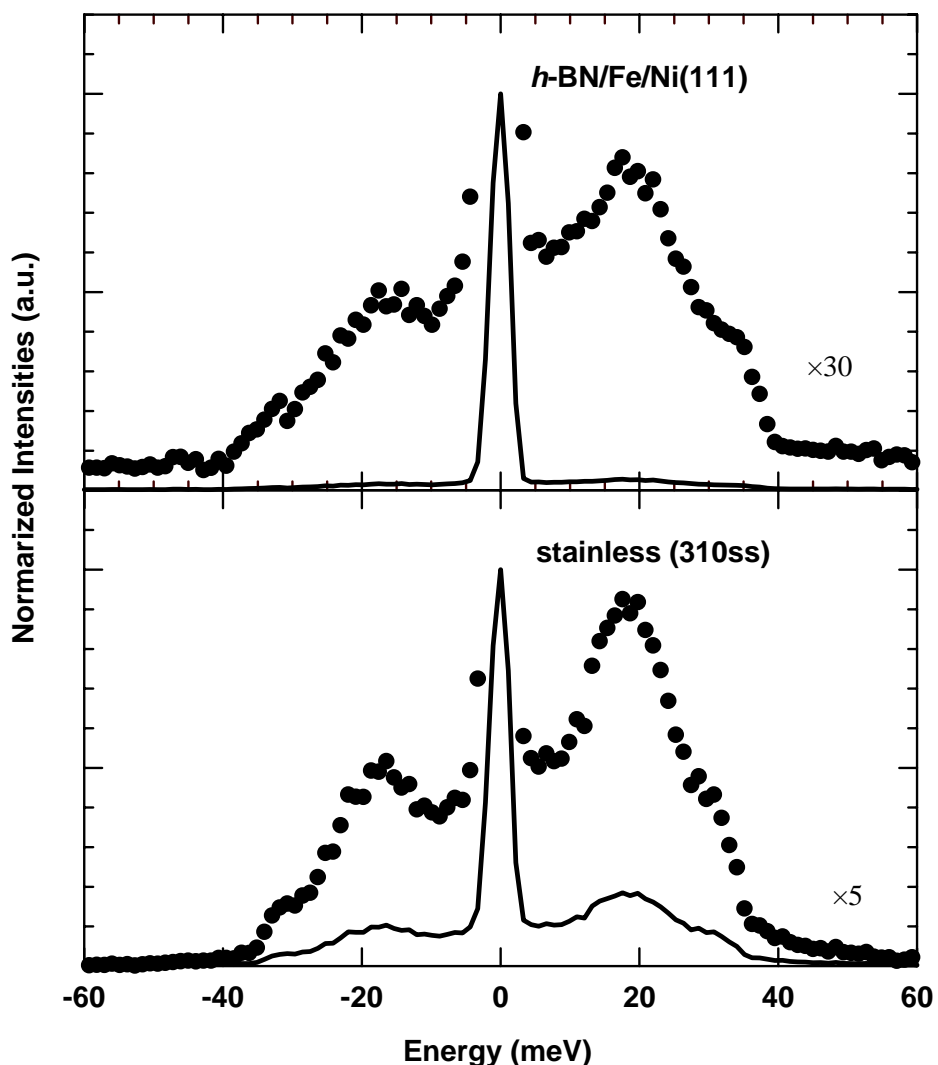


図6.14 NRISM スペクトル

図6.14はfcc鉄薄膜のNRISMスペクトルである．図6.15はNRISMスペクトルから求めた鉄のフォノン状態密度である．22meV以下の横波音響フォノンの振動エネルギー領域では大きな変調はみられない．一方で，22meV以上の振動エネルギー領域では縦波音響フォノンに起因する鋭角的なピークを形成せず，図6.13の(b)や(c)と比べフォノン状態密度は全体的に平坦になっている．このことは層内の圧縮に伴うフォノンのハード化，界面結合や層間結合の変調など薄膜特有の異方的性格を反映していると思われる．

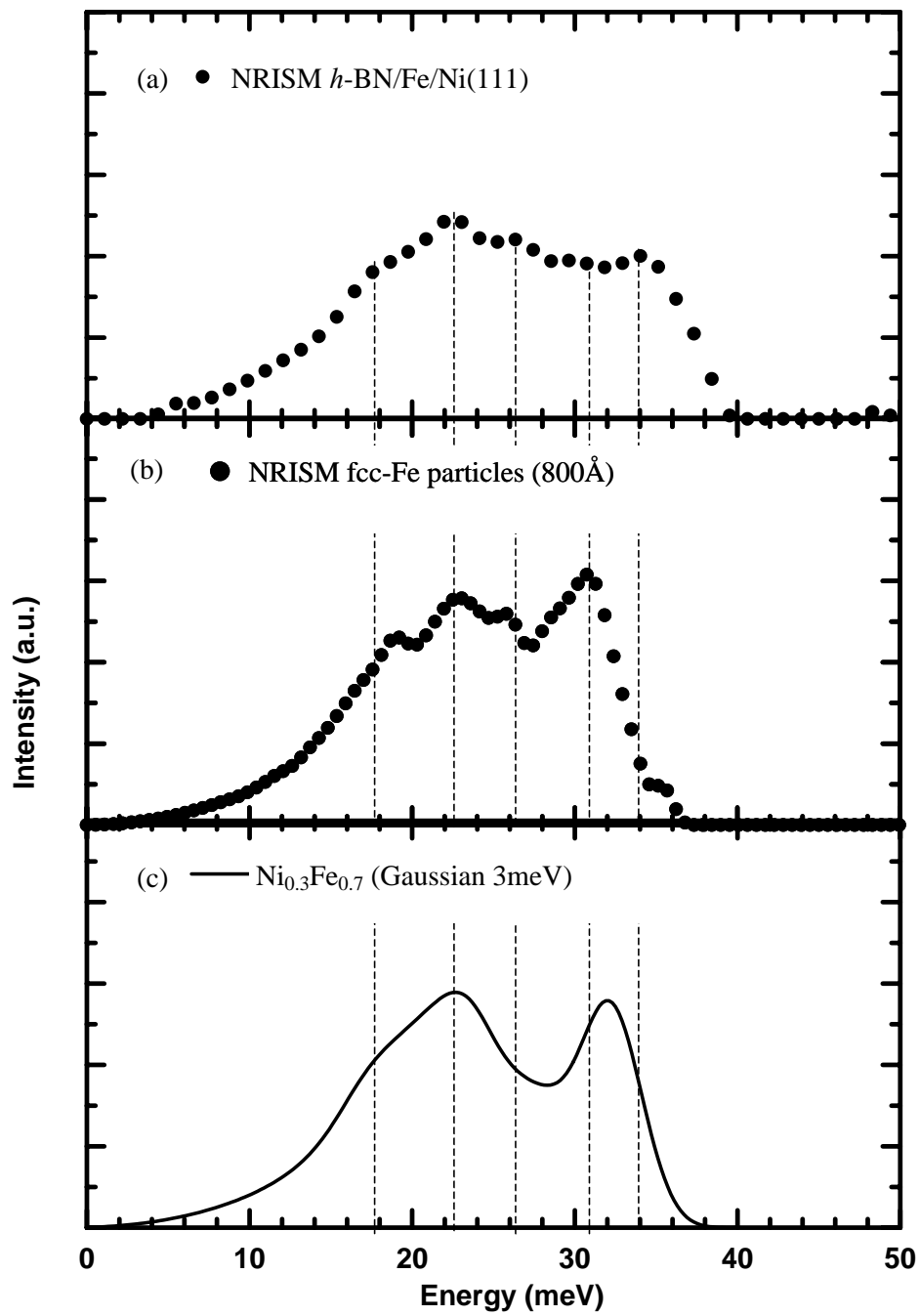


図6.15 フォノン状態密度

(a)本実験で計測したフォノン状態密度．(b)は図6.11NRISMスペクトルを引用し[6-6]，  
(c)は非弾性中性子散乱により得られたフォノン分散曲線の力定数モデルから引用した[6-7]．

## 6.5 まとめ

グラフェンや $h$ -BNに特異な性質である金属原子を選択的に透過させるフィルター効果を用いてfcc-Feの偽晶薄膜を作製し、従来のfcc-Feの偽晶薄膜に比べて膜厚の大幅な増加を示唆する結果を得た。このfcc-Fe薄膜は基板の狭い格子定数を反映して面内方向で圧縮されており、外挿的に予想されているfcc-Feに比べ、平均力定数が増加していることが確認された。またフォノン状態密度においても変調が見られ、薄膜特有の異方的な物性を反映していると思われる。

グラフェンや $h$ -BNのサーファクタント効果は、均一な金属薄膜層を用いたデバイスの製膜に利用できる可能性がある。特に巨大磁気抵抗(GMR)や、最近話題になっているコンダクタンスの量子化が観測されているナノコンタクトへの応用は大変興味深い分野である。

## 第 7 章 総論

---

### 第 7 章の概要

---

ここまでグラフェンナノリボンをはじめとする様々なグラフェンナノ構造体のフォノンについて論じてきた．本章では各章で得られた知見を整理しつつ，本論文を総括して，今後の課題や展望について述べる．

---

### 本章の構成

---

- 7.1 本論文で得られた知見
  - 7.2 本論文の総括と今後の課題や展望
-

## 第7章 総論

---

### 7.1 本論文で得られた知見

本論文では，グラフェンナノ構造体のフォノンに関して考察し，以下の知見を得た．

(1) TiC(755)ステップ面基板上に幅 1.3nm のアームチェア型グラフェンナノリボンを作製した．ナノリボン特有の1次元的な並進対称性を反映してフォノン構造が射影されたフォノンバンド構造を捉えた．

さらにナノリボンの終端形状をアームチェア型に限定することで，エッジフォノンの存在をはじめて明確に立証した．

(2) Pt(111)上に島状のナノグラフェンを作製し，そのフォノン構造を計測した．ナノグラフェンのナノスケールのサイズを反映した量子化されたフォノンバンドを確認した．計測されたフォノンバンドは終端に振幅が局在するエッジフォノンや共鳴フォノンであると見られる．その他，ナノグラフェンの成長様式，ナノグラフェン集団の分光学的特徴の抽出法など，今後の研究で必要とされる解析手法の素案を示した．

(3) Ni(111)上に作製されたグラフェンや*h*-BN膜の単原子層薄膜の上にさらに単原子層から数原子層の厚さのグラフェンや*h*-BNを積層させ，単原子層薄膜に特異な物性を露わにしつつ，その物性がバルク結晶に漸近していく様子を調べた．

グラフェン/*h*-BN/Ni(111)では，双極子散乱機構における双極子場の浸みだし距離の尺度がグラフェンの伝導電子によって遮蔽され短くなる知見が得られた．またグラフェンの二次元プラズモンに起因する損失信号が確認された．

一方、*h*-BN / グラフェン / Ni(111)では、HREELSスペクトルと理論計算の比較を行い、単原子層薄膜では面内損失信号が著しく減少していることが確認された。理論計算を詳細に検討した結果、従来の誘電理論では見落とされてきた異方的層状物質に特有の新たな因子を見出した。これは誘電理論の範囲内でも、*h*-BNやグラフェンの単原子層薄膜を解析できる可能性を示す。また成長の初期過程には、*h*-BNのナノ構造体のエッジフォノンが検出された。

(4) グラフェンや*h*-BNに特異な性質である金属原子を選択的に透過させるフィルター効果を用いて、常温相には存在しないfcc-Fe薄膜を作製した。このfcc-Fe薄膜は基板の狭い格子定数を反映して面内方向で圧縮されており、外挿的に予想されているfcc-Feに比べ、平均力定数が増加していることが確認された。またフォノン状態密度においても変調が見られ、薄膜特有の異方的な物性を反映していると思われる。

## 7.2 本論文の総括と今後の課題や展望

グラフェンや単原子層*h*-BNの大きさあるいは厚さがナノスケールである様々なナノ構造体を作製し、ナノ構造体に応用するために解析手法を改良または一般化し、ナノ構造体の局所的な情報を分光学的に抽出する方法論を模索した。ナノリボンの研究ではアームチェア型終端に局在したエッジフォノンの存在を立証し、局所的な情報を得るという点では極限的な領域に達したといえる。一方で、島状のナノグラフェンに関しては、終端効果の影響が無視できないナノグラフェン集団を分光学的にいかに関解析するかについて、まだ多くの課題があるといえる。またナノ構造体の作製法に関して言えば、より幅のせまいナノリボンやジグザグ型ナノリボンの作製が難しいなどの課題も明らかになった。グラフェン・*h*-BN多層膜の研究では、十分に研究され尽くし

た感のある双極子散乱機構の H R E E L S スペクトル解析においても，理論の改善や一般化の余地があることを示した．特に固体の局所的な誘電応答を平滑化してスペクトルを算出する現在の誘電理論に限界があるか否かを明確にすることが必要であると痛感する．

以上に述べたような従来の研究をより詳細に研究する必要がある一方で，より広い視野に立った研究分野の開拓も必要である．現段階のナノサイエンスで魅力的な展開を見せているのが，粒子や準粒子の弾道的伝導やこれらの波動描像である波束の干渉性に関する研究である [7-1]．巨視的な物質中の粒子や準粒子は，コヒーレント長と呼ばれる比較的短い距離だけ伝搬すると散乱を受ける．バルクの固体で実験的な情報を得ることができるのは，様々な散乱を受けて拡散的に伝導した結果として現れる統計的な効果が主体となる．しかしナノ構造体中ではその系のサイズがコヒーレント長にせまるため，ナノ構造体中を伝搬する量子や波動は弾道的に伝導する成分とわずかに相互作用して散乱された成分をともに含み，従来 of 発想では予測すらできない新しい現象が期待できる．特に詳細な情報を得ることが期待できる分光学的な手法の開発が重要である．こうしたナノ構造体特有の情報を抽出する研究はまだ始まったばかりで，今後の研究展開が期待できる．



## 謝辞

---

本研究を遂行するにあたって終始，ご指導ご鞭撻を賜りました工学部応用物理学科大島忠平教授に心から感謝いたします．大島教授の研究に対するひたむきな情熱に接しながら，本博士論文を完成できたことは筆者にとって至上の喜びであります．その先駆的研究から多大な啓発，また研究内容に関する丁寧な助言を賜りました早稲田大学の六田英治客員助教授に感謝いたします．本研究遂行の過程で負った大島研究室の同僚の協力に対し，改めて感謝致します．学位論文審査にあたり早稲田大学の市ノ川竹男名誉教授，角田頼彦教授，物質・材料研究機構の相澤俊博士には貴重なご指導ならびにご教示を賜りました．ここに深く感謝の意を表します．

## 付章 ナノ構造体のフォノン分光

---

### 付章の概要

本文中では触れられなかったHREELSの散乱断面積の導出法や格子動力学計算法をここで簡単にまとめておく。

---

### 本章の構成

A.1 ナノ構造体の散乱断面積の導出

B.1 ナノ構造体の格子動力学計算

---

## 付章 ナノ構造体のフォノン分光

---

### A.1 ナノ構造体の散乱断面積の導出

ひとつのフォノンを生成または消滅をして，電子が散乱される過程の散乱理論はRoundyやMillsらが詳細に研究している[2-4]．ここでは1フォノン励起過程の微分散乱断面積を，ボルン近似を用いて導出する．

$$\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon d\Omega} = A_{\mathbf{k}} f(\omega, \mathbf{K}) \quad \text{式 (A.1)}$$

ここで

$$A_{\mathbf{k}} = \frac{k_s}{k_l} \left( \frac{m}{2\pi} \right)^2 |V_{\mathbf{k}}|^2 \quad \text{式 (A.2)}$$

$$V_{\mathbf{k}} = \int d^3x e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} V(\mathbf{x}) \quad \text{式 (A.3)}$$

$$f(\omega, \mathbf{K}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} F(\mathbf{K}, t) \quad \text{式 (A.4)}$$

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_l \quad \text{式 (A.5)}$$

ここで

$$F(\mathbf{K}, t) = \sum_{l, l'} \left\langle e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_l(t)} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_{l'}(0)} \right\rangle = \sum_{l, l'} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{x}_l - \mathbf{x}_{l'})} f(t) \quad \text{式 (A.6)}$$

である．ここで， $m$  は電子の質量である．平面波近似を使用しており，入射電子と反射電子はそれぞれ $\mathbf{k}_l$ ， $\mathbf{k}_s$ であり，その絶対値は $k_l$ ， $k_s$ である． $\langle \rangle$ はカノニカル・アンサンブル平均を意味し，式(2.4)の中の $\langle e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_l(t)} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_{l'}(0)} \rangle$ は相関関数と呼ばれる． $\mathbf{x}_l(t)$ や $\mathbf{x}_{l'}(0)$ は演算子であり，積の交換法則が成り立たないので計算には注意を要する． $\sum_{l, l'}$ は原子に

ついでに和である． $f(t)$ は以下の式に変形することができる[2-6]．

$$f(t) = \langle e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{u}_l(t)} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{u}_{l'}(0)} \rangle = e^{-(W_l+W_{l'})} e^{\langle \mathbf{K}\cdot\mathbf{u}_l(t) \mathbf{K}\cdot\mathbf{u}_{l'}(0) \rangle} \quad \text{式 (A.7)}$$

$$W_l = \frac{1}{2} \langle (\mathbf{K}\cdot\mathbf{u}_l)^2 \rangle \quad \text{式}$$

(A.8)

である．式(2.7)の右項をテイラー展開すると，

$$f(t) = e^{-(W_l+W_{l'})} \left[ 1 + \langle \mathbf{K}\cdot\mathbf{u}_l(t) \mathbf{K}\cdot\mathbf{u}_{l'}(0) \rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{K}\cdot\mathbf{u}_l(t) \mathbf{K}\cdot\mathbf{u}_{l'}(0) \rangle^2 + \dots \right] \quad \text{式 (A.9)}$$

となる．式(2.9)の[]の括弧内の第1, 2, 3項は，それぞれ弾性散乱，1フォノンの生成(消滅)を伴う散乱，2フォノンの生成(消滅)を伴う散乱に対応し，高次の項はさらに多くのフォノンの生成(消滅)を伴う散乱に対応する．ここで変位ベクトル

$$\mathbf{u}_l = \sum_s \sqrt{\frac{\hbar}{2M_l\omega_s}} \mathbf{c}_{sl} A_s \quad \text{式 (A.10)}$$

を代入すると，

$$\langle \mathbf{K}\cdot\mathbf{u}_l(t) \mathbf{K}\cdot\mathbf{u}_{l'}(0) \rangle = \sum_s \frac{\hbar (\mathbf{K}\cdot\mathbf{c}_{sl})(\mathbf{K}\cdot\mathbf{c}_{sl'})}{2\omega_s \sqrt{M_l M_{l'}}} \langle A_s(t) A_s(0) \rangle \quad \text{式 (A.11)}$$

となる．ここで $\sum_s$ は各基準振動についての和である．つぎに式(A.11)

の $\langle \rangle$ 内をフォノンの生成，消滅演算子を用いて展開すると

$$A_s(t) A_s(0) = (a_s e^{-i\omega_s t} + a_s^+ e^{i\omega_s t})(a_s + a_s^+) = a_s a_s^+ e^{-i\omega_s t} + a_s^+ a_s e^{i\omega_s t} = (n_s + 1) e^{-i\omega_s t} + n_s e^{i\omega_s t} \quad \text{式 (A.12)}$$

を導くことができる．すなわち，カノニカル・アンサンブル平均は

$$\langle A_s(t) A_s(0) \rangle = \langle n_s + 1 \rangle e^{-i\omega_s t} + \langle n_s \rangle e^{i\omega_s t}$$

となる．フォノンの統計はボーズ・アインシュタイン統計に従い，

$$\langle n_s + 1 \rangle = \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_s}} \quad \text{式 (A.13)}$$

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s} - 1} \quad \text{式 (A.14)}$$

が成り立つ．ここで  $\beta = (k_B T)^{-1}$  である．

式 (2.9) の  $\mathbf{c}_{sl}$  は基準振動  $s$  の原子  $l$  の偏りベクトルである． $\mathbf{c}_{sl}$  の大きさは，同じ同位体原子であっても一般には等しくない．各基準振動について

$$\mathbf{e}_s = (\mathbf{c}_{s1}, \mathbf{c}_{s2}, \dots) \quad \text{式 (A.15)}$$

なるベクトルを定義した時，直交関係，

$$\mathbf{e}_s \cdot \mathbf{e}_{s'} = \sum_l \mathbf{c}_{sl} \cdot \mathbf{c}_{s'l} = \delta_{ss'} \quad \text{式 (A.16)}$$

を満たす．厳密に言えば，縮退がある場合一般には直交関係は満たさないが，適当な線形変換を行うと直交関係を満たすことができる．

構造体の大きさが十分に大きくなり，端の効果が無視できるようになると，周期境界条件がよい近似となる．分散関係  $\omega_j(\mathbf{q})$ ，および原子の偏りベクトル  $\mathbf{e}_{kj}(\mathbf{q})$  を使って，式 (2.8) を変形する．ここで  $k$  は単位格子内の原子につけた番号である．

この場合，式 (2.8) の各項は

$$\begin{aligned} \mathbf{c}_{sl} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \mathbf{e}_{kj}(\mathbf{q}) \\ A_s(t) &= (a_{\mathbf{q}j} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_l - \omega t)} + a_{\mathbf{q}j}^+ e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_l - \omega t)}) \\ A_s(0) &= (a_{\mathbf{q}j} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_l} + a_{\mathbf{q}j}^+ e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_l}) \end{aligned} \quad \text{式 (A.17)}$$

に変形される．

これを代入して，各格子についての和を式 (2.6-8) において実行すると，

$$f(\omega, \mathbf{K}) = \sum_{k, k'} e^{-2W} (g_{elastic} + g_{one-phonon} + g_{multi-phonon})$$

$$g_{elastic} = \sum_{\mathbf{G}} \delta(\omega) \delta(\mathbf{K} - \mathbf{G})$$

$$g_{one-phonon} = \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{q}, j} \left[ \left\{ \frac{(\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_{kj}(\mathbf{q}))(\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_{k'j}(\mathbf{q}))}{\omega_j(\mathbf{q}) \sqrt{M_k M_{k'}}} \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{q})) \langle n_{\mathbf{q}, j} + 1 \rangle \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{K} - \mathbf{q} - \mathbf{G}) \right\} \right. \\ \left. + \left\{ \frac{(\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_{kj}(\mathbf{q}))(\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_{k'j}(\mathbf{q}))}{\omega_j(\mathbf{q}) \sqrt{M_k M_{k'}}} \delta(\omega + \omega_j(\mathbf{q})) \langle n_{\mathbf{q}, j} \rangle \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{K} + \mathbf{q} - \mathbf{G}) \right\} \right]$$

のように変形される．ここで  $e^{-2W}$  はデバイ・ワラー因子である．

## B.1 ナノ構造体の格子動力学計算

調和近似を仮定すると原子  $l$  の運動方程式は

$$M_l \ddot{\mathbf{u}}_l = - \sum_{l'} \Phi_{ll'} \mathbf{u}_{l'} \quad \text{式 (B.1)}$$

である． $M_l$  は原子  $l$  の質量であり， $\Phi_{ll'}$  は力定数の行列 (3x3) である．

その解は

$$\mathbf{u}_l(t) = \sum_s \sqrt{\frac{\hbar}{2M_l \omega_s}} \mathbf{c}_{sl} A_s(t) \quad \text{式 (B.2)}$$

$$A_s(t) = a_s e^{-i\omega_s t} + a_s^+ e^{i\omega_s t} \quad \text{式 (B.3)}$$

である．ここで  $a_s$  ,  $a_s^+$  はフォノンの生成 (消滅) 演算子である．

ここで次式を満たす動力学行列  $D_{ll'}$  (Dynamical Matrix) を導入する．

$$\sum_{l'} D_{ll'} \mathbf{c}_{sl'} = \omega_s^2 \mathbf{c}_{sl} \quad \text{式 (B.4)}$$

式 (B.1) と式 (B.4) を比べ，動力学行列の各成分を求める．

$$\ddot{A}_s(t) = -\omega_s^2 A_s(t) \quad \text{式 (B.5)}$$

の関係を用いると，式 (B.2) は

$$\ddot{\mathbf{u}}_l(t) = -\sum_s \sqrt{\frac{\hbar}{2M_l\omega_s}} \mathbf{c}_{sl} \omega_s^2 A_s(t) \quad \text{式 (B.6)}$$

となる．式 (B.1) に式 (B.2) と式 (B.6) の基準振動の各成分を代入して整理すると，

$$(M_l)^{\frac{1}{2}} \omega_s^2 \mathbf{c}_{sl} = \sum_{l'} (M_{l'})^{-\frac{1}{2}} \Phi_{ll'} \mathbf{c}_{sl'} \quad \text{式 (B.7)}$$

が得られる．この式を整理すると

$$\omega_s^2 \mathbf{c}_{sl} = \sum_{l'} (M_l M_{l'})^{-\frac{1}{2}} \Phi_{ll'} \mathbf{c}_{sl'} \quad \text{式 (B.8)}$$

が得られる．式 (B.4) と比較すると

$$D_{ll'} = (M_l M_{l'})^{-\frac{1}{2}} \Phi_{ll'}$$

とすればよいことがわかる．

式 (B.4) は

$$\begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & \cdots & D_{1N} \\ D_{21} & D_{22} & \cdots & D_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ D_{N1} & D_{N2} & \cdots & D_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{c}_{s1} \\ \mathbf{c}_{s2} \\ \vdots \\ \mathbf{c}_{sN} \end{pmatrix} = \omega_s^2 \begin{pmatrix} \mathbf{c}_{s1} \\ \mathbf{c}_{s2} \\ \vdots \\ \mathbf{c}_{sN} \end{pmatrix}$$

であり，すなわち式 (A.15) を用いて，

$$\mathbf{D} \cdot \mathbf{e}_s = \omega_s^2 \mathbf{e}_s$$

と表現することができる．

## 参考文献

---

### 第 1 章

[1-1] ( ナノ結晶シリコン ) K. Sato, T. Izumi, M. Iwase, Y. Show, H. Morisaki, T. Yaguchi, T. Kamino, *Appl. Surf. Sci.* 216 (2003) 376-381

[1-2] ( ナノチタニア ) 石川敏弘 , *マテリアルインテグレーション* , 16 (2003)19-25 , 杉本忠夫 , *金属* , 73 (2003) 1045-1047

[1-3] ( 量子細線 , 量子コンダクタンス ) B. J. van Wees, L. P. Kouwenhoven, H. van Houten, C. W. J. Beenakker, J. E. Mooij, C. T. Foxon, and J. J. Harris, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 3625; K. Ohnishi, Y. Kondo, K. Takayanagi, *Nature*, 395 (1998) 780; E. Scheer, N. Agrait, J.C. Cuevas, A. L. Yeyati, B. Ludoph, A.-Martin-Rodero, G. R. Bollinger, J.M. van Ruitenbeek, C. Urbina, *Nature*, 394 (1998) 154-157; J. M. Krans, J. M. van Ruitenbeek, V. V. Fisun, I. K. Yanson, L. J. Dejongh, 375 (1995) 767-769; A. I. Yanson, G. R. Bollinger, H. E. van den Brom, N. Agrait, J. M. van Ruitenbeek, *Nature*, 395 (1998) 783-785; A. I. Yanson, I. K. Yanson, J. M. van Ruitenbeek, *Nature*, 400 (1999) 144-146; E. Scheer, V. Rodrigues, J. Bettini, A. R. Rocha, L. G. C. Rego, and D. Ugarte, *Phys. Rev. B*, 65 (2002) 153402

[1-4] ( フラーレン ) H. W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley, *Nature*, 318 (1985) 162

[1-5] ( カーボンナノチューブ ) 齊藤理一郎 , *表面科学* , 21 (2000) 528-533; S. Iijima, *Nature*, 354 (1991) 56



[1-6] ( グラフェンナノリボン : 電子構造 ) ( 強結合モデル ) M. Fujita, K. Wakabayashi, and K. Nakada, J. Phys. Soc. Jpn. 65 (1996) 1920; K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B, 54 (1996) 17954; ( 第一原理計算 ) Y. Miyamoto, K. Nakada, and M. Fujita, Phys. Rev. B 59 (1999) 9858-9861; errata, Phys. Rev. B 60 (1999) 16211; T. Kawai, Y. Miyamoto, O. Sugino, and Y. Koga, Phys. Rev. B 62 (2000) 16349; K. Nakada, S. Okada, and M. Igami, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 340 (2000) 389-394 ( 電子 電子相互作用 ) K. Nakada, M. Igami, and M. Fujita, J. Phys. Soc. Jpn. 67 (1998) 2388-2394

[1-7] ( グラフェンナノリボン : フォノン構造 ) T. Tanaka, A. Tajima, R. Moriizumi, M. Hosoda, R. Ohno, E. Rokuta, C. Oshima, and S. Otani, Solid State Communications, 123 (2002) 33-36; M. Igami, M. Fujita, and S. Mizuno, Appl. Surf. Sci. 130-132 (1998) 870

[1-8] ( グラフェンナノリボン ) ( 磁性, スピン波 ) K. Wakabayashi, M. Sigrist, and M. Fujita, J. Phys. Soc. Jpn. 67 (1998) 2089; ( 磁化特性 ) K. Wakabayashi, M. Fujita, K. Kusakabe, H. Ajiki, J. Mag. Mag 177-181 (1998) 1484-1485; K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki, and M. Sigrist, Physica B, 280 (2000) 388-389

[1-9] ( グラフェンナノリボン : 電気伝導 , 磁場による制御 )

K. Wakabayashi, M. Sigrist, Phys. Rev. Lett, 84 (2000) 3390; K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki, M. Sigrist, Phys. Rev. B, 59 (1999) 8271; K. Wakabayashi, and M. Sigrist, Physica B, 284-288 (2000) 1750-1751; K. Wakabayashi, Mol. Cryst. and Liq. Cryst, 340 (2000) 7

[1-10] ( C<sub>60</sub> フラーレンの構造 )

電子線回折: K. Hedberg, L. Hedberg, D. S. Bethune, C. A. Brown, H. C. Dorn, R. D. Johnson, M. de Vries, *Science* 254 (1991) 410 ( 引用データを多く掲載している )

X線回折: S. Liu, Y. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers, *Science* 254 (1991) 408

NMR: C. S. Yannoni, P. P. Bernier, D. S. Bethune, G. Meijer, J. R. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 3190-3192

理論計算: M. Haeser, J. Almloes, G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.* 181 (1991) 497

[1-11] ( C<sub>70</sub> フラーレンの構造 ) K. Hedberg, L. Hedberg, M. Bühl, D. S. Bethune, C. A. Brown, R. D. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 5314-5320 ( 引用データを多く掲載している )

[1-12] ( S W C N T の構造 ) G. Zhou, W. Duan, and B. Gu, *Chem. Phys. Lett.* 333 (2001) 344-349; K. Kanamitsu, and S. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.* 71 (2002) 483-486; S.-M. Bachilo, M.-S. Strano, C. Kittrell, R.-H. Hauge, R.-E. Smalley, and R. B. Weisman, *Science* 298 (2002) 2361-2366

[1-13] ( フラーレンの超伝導 ) K. Holczer, et al, *Science* 252 (1991) 1154-1157; A. F. Hebard, *Nature* 350 (1991) 6319

[1-14] ( グラファイト層間化合物の超伝導 ) M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Advances in Physics* 30 (1981) p. 287-291; N. B. Hannay, et al, *Phys. Rev. Lett.* 14 (1965) 225; M. Kobayashi, and I. Tsujikawa, *J. Phys. Soc. Japan* 46 (1979) 1945; Y. Koike, et al. *Solid State Commun.* 27 (1978)

623; Physica B, 99 (1980) 503; J. Poitrenaud, Rev. Phys. Applic. 5 (1970)  
275

注: アルカリ金属をグラファイトの層間に挿入したAGIC (Alkali Metal Graphite Intercalated  
Compounds)で超伝導相を持つものがあるが, 転移温度は一般に低く $C_8K$  ( $K$ 過剰挿入,  $T_c=0.55K$ )な  
どが報告されている.

[1-15] ( スピンコヒーレントバルブ ) K. Tsukagoshi, B. W. Alphenaar, H.  
Ago, Nature 401 (1999) 572-574. ( 超伝導電流 ) A. Y. Kasumov, R.  
Deblock, M. Kociak, B. Reulet, H. Bouchiat, I. I. Khodos, Y. B. Gorbatov,  
V. T. Volkov, C. Journet, M. Burghard, Science 284 (1999) 1508-1511. ( 量  
子コンダクタンスの点欠陥による影響 ) M. Igami, T. Nakanishi, and T.  
Ando, J. Phys. Soc. Jpn. 68 (1999) 716; M. Igami, T. Nakanishi, and T.  
Ando, J. Phys. Soc. Jpn. 68 (1999) 3146; [1-5]の齊藤の解説も参照せよ .

[1-16] 金子 克美, 固体物理27 (1992) 403; A. Nakayama, et al Synth.  
Met. 55-57 (1993) 3736

[1-17] 西美緒, 「リチウムイオン二次イオン電池の話」, 裳華房, 1997

[1-18] ( ナノグラフェン ) I. Kinoshita, D. Ino, K. Nagata, K. Watanabe, N.  
Takagi, and Y. Matsumoto, Phys. Rev. B 65 (2002) 241402; ( ナノリボン )  
M. Terai, N. Hasegawa, M. Okusawa, S. Otani, and C. Oshima, Appl. Surf.  
Sci. 130-132, (1998) 876-882, 長谷川徳慶, 蒲生康男, 寺井真之, 奥沢  
昌彦, 大島忠平, 大谷茂樹, 炭素(1997) 229-234

[1-19] A. Nagashima, H. Itoh, T. Ichinokawa, S. Otani, and C. Oshima,  
Phys. Rev. B 50 (1994) 4756.

[1-20] T. Fujita, W. Kobayashi, C. Oshima, ALC'03, Proceeding, in press;  
T. A. Land, et al. Surf. Sci 264 (1992) 261-270; O. Nakagoe, Y.  
Matsumoto, et al. Surf. Sci 514 (2002) 414-419

[1-21] A. Nagashima, et al. Phys. Rev. B, 50 (1994) 17487; D. Farias, et al.  
Surf. Sci. 454-456 (2000) 437

## 第 2 章

[2-1] 長尾忠昭 , 「博士論文: 高分解能電子エネルギー損失分光の装置  
開発と表面フォノンの研究」早稲田大学, 1995年3月, p. 71; E. Rokuta,  
“Doctoral Thesis: Study on Phonons in Lanthanum Hexaboride Surfaces  
and Monolayer *h*-BN Films”, Waseda University, 1999年3月, p. 18

[2-2] 長尾忠昭 , 博士論文, p. 71; E. Rokuta, Doctoral Thesis, p. 16 , [2-1]  
も参照せよ .

[2-3] 長尾忠昭 , 博士論文 , 各章; E. Rokuta, Doctoral Thesis, p. 20; H.  
Ibach “Electron Energy Loss Spectrometers”, Springer-Verlag, 1990; H.  
Ibach, D. L. Mills, “Electron Energy Loss Spectrometer and Surface  
Vibrations”, Academic Press, 1982 , [2-1]も参照せよ .

本装置の設計については長尾の博士論文 , コンピュータ制御に関しては六田の博士論文が詳しい .  
他にHREELS装置の設計についてはIbachの教科書 , HREELSの測定原理についてはIbach, Millsの教  
科書がある .

[2-4] V. Roundy, D. L. Mills, Phys. Rev. B 5 (1971) 1347; G.C. Aers, J.B.  
Pendry, Comput. Phys. Commun. 25 (1982) 389

Aers, Pendryの論文は、汎用性にはかけるが、衝突散乱過程の計算で唯一プログラムを公開しているものである。計算プログラムは <http://www.cpc.cs.qub.ac.uk/> (プログラムコードAARU) で入手可能である。

[2-5] R. P. ファインマン, A. R. ヒップス, 北村和夫訳, 「量子力学と経路積分」みすず書房, p.128-9, 図6-8

[2-6] C. Kittel, “Quantum Theory of Solids”, Chapter 19, Second Revised Edition, John Wiley & Sons, 1987, Canada

[2-7] H. Ibach, [2-3]参照

## 第3章

[3-1] グラフェンの電子状態, フォノンに関する論文

(電子状態・フォノン) C. Oshima and A. Nagashima, J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 1

(電子状態) A. Nagashima, K. Nuka, H. Itoh, T. Ichinokawa, S. Otani, and C. Oshima, Surf. Sci. 291 (1993) 93-98; A. Nagashima, H. Itoh, T.

Ichinokawa, S. Otani, and C. Oshima, Phys. Rev. B 50 (1994) 4756-4763;

A. Nagashima, N. Tejima, and C. Oshima, Phys. Rev. B 50 (1994)

17487-17495; K. Kobayashi, and M. Tsukada, Phys. Rev. B 49 (1994)

7660-7669; 長島礼人「博士論文: グラファイト超薄膜及び六方晶系窒化硼素超薄膜の電子構造の研究」早稲田大学, 1995年2月, p. 38-39

(フォノン) T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa, and C. Oshima, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 768-771; T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, Y.

Ishizawa, and C. Oshima, Phys. Rev. B 42 (1990) 11469-11478; T. Aizawa, R. Souda, Y. Ishizawa, H. Hirano, T. Yamada, K. Tanaka, and C. Oshima, Surf. Sci. 237 (1990) 194-202; T. Aizawa, Y. Hwang, W. Hayami, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa, Surf. Sci. 260 (1992) 311-318; B. Tilly, T. Aizawa, R. Souda, W. Hayami, S. Otani, Y. Ishizawa, Solid State Commun. 94 (1995) 685-688; 相澤俊, 表面科学, 11 (1990) 398-405; 相澤俊, パリティ, 7 (1992) 50-52

[3-2] [1-6]-[1-8]を参照せよ .

[3-3] M. Fujita, K. Wakabayashi, and K. Nakada, J. Phys. Soc. Jpn. 65 (1996) 1920; K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B, 54 (1996) 17954

[3-4] M. Igami, M. Fujita, and S. Mizuno, Appl. Surf. Sci. 130-132 (1998) 870

[3-5] T. Tanaka, A. Tajima, R. Moriizumi, M. Hosoda, R. Ohno, E. Rokuta, C. Oshima, and S.Otani, Solid State Communications, 123 (2002) 33-36

[3-6] I. Kinoshita, D. Ino, K. Nagata, K. Watanabe, N. Takagi, and Y. Matsumoto, Phys. Rev. B 65 (2002) 241402; R. Koch, O. Haase, M. Borbonus, K. H. Rieder, Phys. Rev. B 45 (1992) 1525; W.-H. Soe, A. M. Shinkin, F. Moresco, V. K. Adamchuk, , K.-H. Rieder, Phys. Rev. B 64 (2001) 235404; A. M. Shinkin, G. V. Prudnikova, V. K. Adamchuk, W.-H. Soe, K.-H. Rieder, S. L. Molodtsov, and C. Laubschat, Phys. Solid State 44 (2002) 652-654.

[3-7] A. Nagashima, H. Itoh, T. Ichinokawa, S. Otani, and C. Oshima, Phys. Rev. B 50 (1994) 4756.

[3-8] 同上．長島礼人「博士論文：グラファイト超薄膜及び六方晶系窒化硼素超薄膜の電子構造の研究」早稲田大学，1995年2月，p. 38-39

S T M 像のグラフェンやナノリボンは，引用文献中の L E E D 像で  $g_i$  スポットを構成するドメインと見られる．長島は博士論文中で  $g_i$  ドメインの方が優勢であると述べている．

[3-9] M. Terai, N. Hasegawa, M. Okusawa, S. Otani, and C. Oshima, Appl. Surf. Sci. 130-132, (1998) 876-882, 長谷川徳慶，蒲生康男，寺井真之，奥沢昌彦，大島忠平，大谷茂樹，炭素(1997) 229-234

注：ナノリボンの作製と題しているがLEED像がナノリボンに起因するスポットが得られていない．アジマスやエッジ形状のそろっていないナノグラフェンであったと見られる．

[3-10] unpublished

注：キンクのバンチングが起こる．

[3-11] E. Rokuta, Y. Hasegawa, A. itoh, K. Yamashita, T. Tanaka, S. Otani, and C. Oshima, Surf. Sci. 427-428 (1999) 97-101

[3-12] 大野遼子，細田真希，奥沢昌彦，田川美穂，大島忠平，大谷茂樹，炭素 195 (2000) 400-404

[3-13] R. Koch, O. Haase, M. Borbonus, and K. H. Rieder, Phys. Rev. B 45 (1992) 1525-1528; W.-H. Soe, et al. Phys. Rev. B 64 (2001) 235404; A. M. Shinkin, et al. Phys. Sol. Stat. 44 (2002) 677-680

[3-14] Y. Takagi, K. Kusakabe, K. Nakada, *Synthetic Metals* (2001) ; K. Nakada, S. Okada, M. Igami, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 340 (2000) 389-394; K. Nakada, M. Igami, and M. Fujita, *J. Phys. Soc. Jpn* 67 (1998) 2388-2394; S. Okada, M. Igami, K. Nakada, A. Oshiyama, 62 (2000) 9896-9899; Y. Miyamoto, K. Nakada, and M. Fujita, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 9858-9861; errata, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 16211.

[3-15] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss & I. P. Ipatova : *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, ed. H. Erenreich , F. Seits & S. D. Turbull: *Solid State Physics, Supple.3* (Academic Press, New York, 1973); 大島忠平 , 物理学最前線30「表面フォノン」(共立出版 , 1992 ) p. 199

[3-16] [3-13]の R. Kochの論文のFig.2を参照 . 図3.9(c), (d) は以下の再録 ; C. C. Chang, “Analytical Auger Electron Spectroscopy, Characterization of Solid Surfaces (ed. P. F. Kane and G. B. Larrabee)”, Plenum, New York, 1974

[3-17] T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa, and C. Oshima, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 11469.

[3-18] J. H. Weaver, A. M. Bradshaw, J. F. van der Veen, F. J. Himpsel, D. E. Eastman, and C. Politis, *Phys. Rev. B* 22 (1980) 4921; M. A. Smith and L. L. Levenson, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 1365; A. Bellucci, D. Gozzi, T. Kimura, T. Noda, and S. Otani *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 2116-21



[3-19] G.C. Aers, J.B. Pendry, *Comput. Phys. Commun.* 25 (1982) 389;  
P.-H. LAMBIN, J.-P. VIGNERON, A.A. LUCAS, *Comp. Phys.. Commun.*  
60 (1990) 351

Aers, Pendryの論文は、衝突散乱過程のプログラムである(プログラムコードAARU)。P.-H. LAMBIN,  
et al. はF Kフォノンの計算プログラムである(プログラムコードABTI)。計算プログラムは  
<http://www.cpc.cs.qub.ac.uk/> で入手可能である。

## 第4章

[4-1] D. Cesaesky, *Astrophysics* 28.9.1996

[4-2] O. Nakagoe, Y. Matsumoto, et al. *Surf. Sci* 514 (2002) 414-419;

I. Kinoshita, Y. Matsumoto, et al. *Phys. Rev. B*, 65 (2002) 241402

[4-3] T. Fujita, W. Kobayashi, C. Oshima, *ALC'03 (4th International  
Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and  
Deveces, 2003) Proceeding*

[4-4] T. A. Land, et al. *Surf. Sci* 264 (1992) 261-270

[4-5] 新訂版「表面科学の基礎と応用」日本表面科学会編p.215

[4-6] 川畑有郷「メゾスコピック系の物理」p.7

[4-7] C. Kittel, “*Introduction to Solid State Physics: 7th Edition*”, p.129,  
*Phys. Rev.* 89 (1953) 1189-1193

[4-8] O. Dubay and G. Kresse, Phys. Rev. B 67 (2003) 35401

第一原理計算による本格的なフォノン計算．第20近接原子間の力定数までが考慮されている．

## 第5章

[5-1] E. Rokuta, N. Hasegawa, A. Itoh, K. Yamashita, T. Tanaka, S. Otani, C. Oshima, Surf. Sci. **427-428** (1999) 97

[5-2] A. A. Lucas and J. P. Vigneron, Solid State Commun. 49, 327 (1984);

Ph. Lambin, J. P. Vigneron, and A. A. Lucas, Phys. Rev. B 32, 8203 (1985)

[5-3] C. Oshima and A. Nagashima, J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 1.

[5-4] M.P.Seah and W.A. Dench, Surf. Interface Anal. 1, 2 (1979).

[5-5] M. Eizenberg, and J. M. Blakely, Surf. Sci. 82, (1979) 228-236; J. C. Schelton, H. R. Patil, and J. M. Blakely, Surf. Sci. 43, (1974) 493-520

[5-6] E. Rokuta, Doctoral Thesis, p.114, Fig. 5.6(b)

[5-7] T. Kawasaki, T. Ichimura, H. Kishimoto, A. A. Akbar, T. Ogawa, and C. Oshima, Surface Review and Letters, 9 (2002) 1459-1464

[5-8] ( *h*-BN/MG/Ni(111)の電子状態 )A. Nagashima, Y. Gamou, M. Terai, M. Wakabayashi, and C. Oshima, Phys. Rev. B 54 (1996) 13491-13494;

( 単原子層*h*-BN膜 ) M.Terai, Y. Gamo, N. Hasegawa, and C. Oshima, Journal of Surface Analysis 3 (1997) 473-477 , ( *h*-BN/*h*-BN/Ni(111)のフォノン ) E. Rokuta, Doctoral Thesis, p.139, Fig. 5.20, ( 不純物の影響 ) E. Rokuta, Doctoral Thesis, p.200, Fig. 8.4.

[5-9] A. Nagashima, Y. Gamou, M. Terai, M. Wakabayashi, and C. Oshima, Phys. Rev. B 50 (1994) 17487-17495, fig.7

[5-10] B. Rousseau, and H. Estrade-Szwarcckopf, Solid. Stat. Commun. 126 (2003) 583-587

[5-11] B. Rousseau, and H. Estrade-Szwarcckopf, Solid. Stat. Commun. 85 (1993) 793-797

[5-12] H. Ibach, J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 64/65 (1993) 819-823, 長尾忠昭 , 博士論文[2-1] .

[5-13] 長島礼人 , 博士論文 , 図7.5及び図7.10

[5-14] P. Gassmann, R. Franchy, and H. Ibach, Surf. Sci. 319, 95 (1994), C.Oshima, T.Aizawa, R.Rouda and Y.Ishizawa, Solid State Commun. 73, 731 (1990).

[5-15] R. J. Simonson, M. J. Paffet, M. E. Jones, and B. E. Koel, Surf. Sci. 254, 29 (1991)

[5-16] S. Lehwald, H. Ibach, and J. E. Demuth, Surf. Sci. 78 (1978) 577-590

## 第 6 章

[6-1] A. Nagashima, et al. Phys. Rev. B, 50 (1994) 17487; C. Oshima, J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 1-20

[6-2] D. Farias, et al. Surf. Sci. 454-456 (2000) 437

[6-3] S. D'Addato, L. Pasquali, G. C. Gazzadi, R. Verucchi, R. Capelli, and S. Nannarone, Surf. Sci. 454-456 (2000) 692-696

[6-4] G. C. Gazzadi, F. Bruno, R. Capelli, L. Pasquali, and S. Nannarone, Phys. Rev. B, 65 (2002) 205417

[6-5] E. Rokuta, et al, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 4609-4612

[6-6] Y. Tsunoda, et al, Phys. Rev. B 66 (2002) 214304

[6-7] E. D. Hallman, and B. N. Brockhouse, Canadian Journal of Physics 47 (1969) 1117

## 第 7 章

[7-1] 齊藤理一郎, 表面科学, 21 (2000) 528-533, 他は第1章の諸文献に譲る.

# 研究業績

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月日、 連名者
論文	<p>“ Hetero-epitaxial film of Monolayer Graphene / Monolayer <i>h</i>-BN on Ni (111) ” ,  <i>Surface Review Letters</i>, 10, No. 5 (Oct) 2003, 721-725  <u>T. Tanaka</u>, A. Itoh, A. Tajima, E. Rokuta, and C. Oshima</p>
論文	<p>“ Hetero-epitaxial System of <i>h</i>-BN / Monolayer Graphene on Ni (111) ” , <i>Surface Review Letters</i> 10, No. 4 (Aug) 2003, 697-703  <u>T. Tanaka</u>, A. Itoh, K. Yamashita, A. Tajima, E. Rokuta, and C. Oshima</p>
論文	<p>“ Carbon nano-ribbons and their edge phonons ”  <i>Solid State Communications</i>, 123 (2002) 33-36  <u>T. Tanaka</u>, A. Tajima, R. Moriizumi, M. Hosoda, R. Ohno, E. Rokuta, C. Oshima, and S.Otani</p>
論文	<p>“ Modification of the surface phonon dispersion of a graphite monolayer adsorbed on Ni(111) caused by intercalation of Yb, Cu and Ag ” , <i>Surface Science</i> <b>454-456</b> (2000) 437-441  D. Farias, K.H. Rieder, A.M. Shikin, V.K. Adamchuk, <u>T. Tanaka</u>, C. Oshima</p>
論文	<p>“ A Hetero-epitaxial-double-atomic-layer system of monolayer graphene / monolayer <i>h</i>-BN on Ni(111) ”  <i>Solid State Communications</i> <b>116</b> (2000) 37-40  C. Oshima, A. Itoh, E. Rokuta, <u>T. Tanaka</u>, K. Yamashita, and T. Sakurai</p>
論文	<p>“ A Hetero-epitaxial-multi-atomic-layer system of graphene and <i>h</i>-BN ” , <i>Surface Review and Letters</i> <b>7</b> (2000) 521-525  C. Oshima, <u>T. Tanaka</u>, A. Itoh, E. Rokuta, K. Yamashita, and T. Sakurai</p>
論文	<p>“ Vibrational spectra of the monolayer films of hexagonal boron nitride and graphite faceted Ni(755) ” , <i>Surface Science</i> <b>427-428</b> (1999) 97-101  E. Rokuta, Y. Hasegawa, A. Itoh, K. Yamashita, <u>T. Tanaka</u>, S. Otani, and C. Oshima</p>

# 研 究 業 績

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月日、 連名者
講演	<p>(国際学会) “ Edge vibrations of nanographene with hydrogen edge termination “ , 11th Workshop on Surface Dymnamics アメリカ合衆国メラメック州立公園 , 2003 年 10 月 2-5 日 <u>T. Tanaka</u>, A. Tajima, R. Moriizumi, H. Yanagisawa, and C. Oshima</p>
講演	<p>(国際学会) “ Atomic Vibrations of Alkali metal atoms adsorbed ON carbon nano-ribbons ” Vibration at Surfaces 10 フランス , セント・マロ 2001 年 6 月 <u>T. Tanaka</u>, A. Tajima, R. Moriizumi, H. Yanagisawa, M. Hosoda, R. Ohno, H. Tanaka, and C. Oshima</p>
講演	<p>(国際学会) “ Vibrational Spectra of two systems: Monolayer hexagonal boron nitride / fcc-Iron /Ni(111) and Hexagonal boron nitride / monolayer graphene / Ni(111) ” International Conference on Microbeam Analysis Societies, 2000 アメリカ合衆国ハワイ州 , 2000 年 7 月 10 日 <u>T. Tanaka</u>, A. Itoh, K. Yamashita, A. Tajima, E. Rokuta, and C. Oshima (Student Award 受賞)</p>
講演	<p>“ ナノグラフェンのフォノン ” <u>田中崇之</u>, 柳沢啓史, 石田康親, 松江雅敏, 大島忠平 第 51 回応用物理学会関係連合講演会 ( 春季 ) 東京都八王子市 東京工科大学 , 2004 年 3 月</p>
講演	<p>界面応力を受けた鉄のフォノン状態密度 <u>田中崇之</u>, 森泉竜一, 柳沢啓史, 石田康親, 大島忠平, 瀬戸 誠, 角田頼彦, 第 21 回吸 着分子の分光学的研究セミナー 宮城県仙台市 秋保リゾート・ホテル・クレセント 2002 年 12 月 6 - 7 日</p>

# 研 究 業 績

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月日、 連名者
講演	<p>“ NbC(111)の表面フォノン ”</p> <p><u>田中崇之</u>，森泉竜一，柳沢啓史，石田康親，大島忠平</p> <p>第 63 回応用物理学会学術講演会（秋季）</p> <p>新潟県新潟市 新潟大学，2002 年 9 月</p>
講演	<p>“ <i>h</i>-BN/Fe/Ni(111)のフォノン ”</p> <p><u>田中崇之</u>，田島 敦，森泉竜一，角田頼彦，瀬戸 誠，稲見俊哉，依田芳卓，大島忠平</p> <p>第 48 回応用物理学関係連合講演会（春季）</p> <p>東京都千代田区 明治大学，2001 年 3 月</p>
講演	<p>“ グラファイトナノリボンのフォノン ”</p> <p>ナノグラファイトセミナー</p> <p>東京都 東京工業大学，2001 年 2 月</p> <p><u>田中崇之</u></p>
講演	<p>“ カーボンナノリボン ” (ポスター発表)</p> <p>第 19 回吸着分子の分光学的研究セミナー</p> <p>石川県能美郡辰口町，北陸先端科学技術大学院大学，2000 年 12 月 9 日</p> <p><u>田中崇之</u>，伊藤淳，山下清隆，田島敦，六田英治，大島忠平</p>
講演	<p>“ グラフェンナノリボンのフォノン ”</p> <p>第 61 回応用物理学会（秋季）</p> <p>北海道札幌市，北海道工業大学，2000 年 9 月 7 日</p> <p><u>田中崇之</u>，田島敦，森泉竜一，大島忠平</p>
講演	<p>“ グラファイトナノリボンのフォノン ”</p> <p>ナノグラファイトセミナー</p> <p>東京都新宿区，早稲田大学，2000 年 7 月 31 日</p> <p><u>田中崇之</u>，田島敦，森泉竜一，大島忠平</p>

# 研 究 業 績

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月日、 連名者
講演	<p>“ <math>h</math>-BN/Graphite/Ni(111)のフォノンの研究 ”            第 18 回吸着分子の分光学的研究セミナー            北海道小樽市，1999 年 12 月  <u>田中崇之</u>，伊藤淳，山下清隆，田島敦，六田英治，大島忠平</p>
講演	<p>“ <math>h</math>-BN/Graphite/Ni(111)の HREELS によるフォノンの研究 ”            第 60 回応用物理学会（秋季）            兵庫県神戸市，甲南大学，1999 年 9 月  <u>田中崇之</u>，伊藤淳，山下清隆，田島敦，六田英治，大島忠平</p>
著書	<p>（解説）「表面フォノン」，（解説）「HREELS」            「新訂版 表面科学の基礎と応用」NTS 2004 年 6 月  <u>田中崇之</u>，大島忠平</p>
著書	<p>（解説）「グラフェン」            「ナノテクノロジー大事典」p.150-160 工業調査会 2003 年 12 月  <u>田中崇之</u>，大島忠平，六田英治</p>