

氏 名 森本 理

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 990 号

学位授与の日付 平成 18 年 9 月 29 日

学位授与の要件 高エネルギー加速器科学研究科 物質構造科学専攻
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 逆光電子分光法による LaB₆ 表面電子状態の研究

論文審査委員	主 査	助教授	小野 寛太
		教授	柳下 明
		教授	澤 博
		助教授	小出 常晴
		教授	那須 奎一郎
		教授	柿崎 明人（東京大学）

論文内容の要旨

六ホウ化ランタン(LaB_6)は高い電子放出率、低い仕事関数、高融点という性質を持つため、低速電子回折や電子顕微鏡などの熱電子放射材料として広く利用されている物質である。これまで LaB_6 の低い仕事関数は表面構造に起因しているのではないかと考えられ、 LaB_6 低指数面の表面構造や表面電子状態について数多くの研究がなされてきた。最近行われた $\text{LaB}_6(001)$ の表面電子状態の計算では、表面最上層の La 原子層に局在した表面電子状態がフェルミ準位 (E_F) 近くの非占有状態に存在し、この表面電子状態が LaB_6 の高い電子放出率に関与していることが指摘されている。このような E_F 付近の表面電子状態は、仕事関数や吸着など表面が関与する現象を理解する上で重要である。 $\text{LaB}_6(001)$ の占有状態における表面電子状態は角度分解光電子分光 (ARPES) を用いて詳細に調べられており、表面 B のダングリングボンドに起因するピークが観測されている。しかしながら、非占有電子状態に関しては全く研究がなされておらず、理論計算で示されたような非占有表面電子状態はまだ観測されていない。 $\text{LaB}_6(001)$ 表面のような表面再構成のない極性表面では、表面を安定化するために E_F 付近に表面電子状態を形成することがあり、 $\text{LaB}_6(001)$ の場合にも理論計算で示されたような表面電子状態が存在する可能性が高い。

本研究では表面に敏感で、かつ表面バンド分散を決定することが可能な角度分解逆光電子分光 (KRIPES) を用いて、 $\text{LaB}_6(001)$ の非占有電子状態の測定を行い、その電子構造を明らかにした。また、 $\text{LaB}_6(001)$ バルク及び表面電子状態のバンド計算との比較を行い、 $\text{LaB}_6(001)$ 表面電子状態の起源について考察を行った。

$\text{LaB}_6(001)$ の KRIPES 実験は新たに開発した装置を用いて行った。 $\text{LaB}_6(001)$ 清浄表面の垂直入射における逆光電子スペクトルにおいて、 E_F の直上に理論計算で示された表面 La 原子層に局在した表面電子状態に起因するピークが観測された。さらに、 $4f$ 表面電子状態が $4f$ バルク電子状態から E_F と反対の方向に 1.5 eV 離れたエネルギーで観測された。La 金属でも同様の $4f$ 電子状態の表面シフトが観測されているが、 $\text{LaB}_6(001)$ の場合に比べてシフト量が小さく、またシフト方向が反対であった。このことは、 $\text{LaB}_6(001)$ の $4f$ シフトの原因が La 金属の場合と異なっていることを示している。 $\text{LaB}_6(001)$ 表面では配位数の減少により、表面 La 原子はバルクの La 原子に比べて電気的に負に、つまり表面 La 原子の電子密度がバルク La 原子に比べて大きくなっていると考えられ、このことが $\text{LaB}_6(001)$ の $4f$ エネルギーシフトの原因になっていると考えられる。

$\text{LaB}_6(001)$ 清浄表面の KRIPES スペクトルを表面ブリュアンゾーンの Γ - M 方向に沿って測定し、 E_F 近傍の表面電子状態のエネルギーバンド分散を決定した。実験によって求めたエネルギーバンド分散は理論計算によるものと一致しなかった。理論計算では $\text{LaB}_6(001)$ の表面緩和が非常に大きく見積もられていることが不一致の要因であると考えられるが、 $\text{LaB}_6(001)$ のような表面再構成のない極性表面では、表面を安定化させるために表面緩和が起こることがあり、表面緩和の見積もりが不一致の大きな要因になっていないと考えられる。この計算では局所密度汎関数法を用いているが、局所密度汎関数法を用いたバンド計算は非占有バンドに対して低いエネルギー準位を与えることが知られている。また、この計算では占有表面電子状態に関しては ARPES 実験によって決定されたバンド分散を上手く再現できているのに対して、非占有表面電子状態に関しては実験結果を上手く再現できていない。これらのことから考えて、実験と理論との不一致の主な原因は、理論計算の内在的な性質に起因するものであると言える。

KRIPES 実験で観測された表面電子状態は Γ 点では E_F の直上にあることと、 $\text{LaB}_6(001)$ の ARPES

スペクトルで E_F の直下に表面共鳴電子状態が観測されたことから、この表面電子状態は Γ 点付近では部分的に占有されていると言える。さらに、この表面電子状態は La 5d に由来することが理論的考察からわかっている。一方、この実験では E_F の上 3 eV 近くにバルクの La 5d 電子状態が観測されている。これらのことは、表面において La 5d 電子状態が E_F の方向に引き下げられていることを示しており、表面 La 原子の電子密度がバルク La 原子に比べて大きくなっていることを意味している。これと同じような現象は TiC(111)表面で観測されている。LaB₆(001)と TiC(111)には表面構造と表面電子状態に多くの類似点があることから、LaB₆(001)表面でも TiC(111)の場合と同様に極性表面を安定化するために表面で電荷の再分布が起こっていると考えられ、このことが E_F 近くの表面電子状態の起源になっていると考えられる。このことは、前述の 4f エネルギーシフトの議論ともよく一致している。

これまでの研究では、LaB₆(001)の低い仕事関数は表面 La 原子層の正電荷とその下の B₆ 層の負電荷によって形成された表面電気二重層によって引き起こされるものと考えられてきた。しかしながら、LaB₆のバルクの化学ポテンシャル、つまり仕事関数のバルク成分は 2.6 eV と見積もられており、この値は LaB₆(001)の仕事関数 2.3 eV に近いことから、LaB₆(001)の低い仕事関数は表面電気二重層ではなく、むしろ LaB₆の低い化学ポテンシャルに起因するものであると推測される。実際、本研究では表面 La 原子の電子密度がバルク La 原子より大きいことが示されており、このような表面電荷分布は表面電気二重層を減少させる。したがって、これまでのモデルとは違って、LaB₆(001)の低い仕事関数は主に表面電気二重層ではなく、LaB₆バルクの低い化学ポテンシャルに起因するものであると考えられる。

本論文は、逆光電子分光法を用いてLaB₆の表面非占有電子状態を明らかにすることを目的として、逆光電子分光装置の開発を行い、また開発した逆光電子分光装置を用いてLaB₆の表面バンド構造を明らかにしたものである。

逆光電子分光法は物質の物性にとって重要な役割を果たす非占有電子状態の情報を実験的に明らかにする手法である。さらに、角度分解逆光電子分光法では非占有バンド分散の情報を得ることも可能である。これらの実験手法は物質の表面電子状態を研究する上で重要であるが、これまで角度分解逆光電子分光法を用いた研究はあまりなされていなかった。

本研究では高い電子放出率、低い仕事関数、高融点という性質を持ち熱電子放出材料としてよく知られた物質であるLaB₆について、その表面電子状態を角度分解逆光電子分光法を用いて明らかにしたものである。これまでLaB₆の低い仕事関数は表面構造に起因するのではないかと考えられ、多くの研究がなされてきた。申請者は、LaB₆ (001)表面のような表面再構成のない極性表面では表面電子状態が占有状態のみならず非占有状態にも存在するのではないかと考え、非占有電子状態を実験的に観測するために必要な角度分解逆光電子分光装置の設計および製作を行い、電子銃の評価、光検出器の性能向上を行った。この結果、国内の同様な装置の中では一番検出効率のよい装置を開発することに成功した。

次に開発した装置を用いて、LaB₆ (001)表面の角度分解逆光電子スペクトルの測定を行った。得られた逆光電子スペクトルに対して詳細な解析を行うことにより、逆光電子スペクトルに現れるピークの各成分がバルクの寄与か表面の寄与か、あるいはLa 5d、La 4f、B spなどのいずれの軌道によるものかを明らかにした。この結果、フェルミ準位近傍に表面準位が現れることを初めて実験的に明らかにした。

以上により、逆光電子分光装置を開発したこと、逆光電子分光法を用いてLaB₆表面電子状態を明らかにしたことが示され、表面電子状態の研究における逆光電子分光法の有用性が示唆された。本論文により述べられた、LaB₆表面電子状態の研究は表面物理学の分野において優秀な研究であると認められる。従って審査委員会は全員一致で以上の研究は博士学位論文として適切なものであると判断した。