

無機材研ニュース

第89号

昭和59年10月

微視的光学表面フォノンの実験的検証

第12研究グループ 主任研究官 大島忠平

近年、固体の表面科学は半導体技術や触媒技術を中心に材料科学の大きな一つの研究分野を形成しつつある。固体の表面付近の化学組成分布や原子構造の研究は急速な勢いで進展しているが、格子力学を含む幾つかの領域はまだ未開拓の分野であり、研究の緒についてというのが現状であろう。ここでは、本研究所において最近実験的に初めて観測され、今後大きな発展が期待される微視的光学表面フォノンについて紹介する。

固体表面上の特異な多くの現象は表面最外層の原子の化学結合の一部が切れていることに原因する。例えば、表面の原子間隔や電子状態は固体内部とは一般に

異なる。また原子振動についても、化学結合の手が少ないため、内部の原子と比較すると表面の原子は振動しやすくなっている。即ち、表面原子の固有振動数は内部の原子の振動数よりも低くなる傾向がある。

今、化合物を考える。化合物の格子振動（フォノン）には2種類の振動モードが存在する。即ち、結晶の単位胞内の異種原子の変位が逆位相である光学フォノン・モードと同位相の音響学フォノン・モードである。この2つのフォノン・バンド間にはエネルギー・ギャップが存在する。今、高い振動数をもつ光学フォノンの振動数が固体表面で低下し、たまたまエネルギー・ギャ

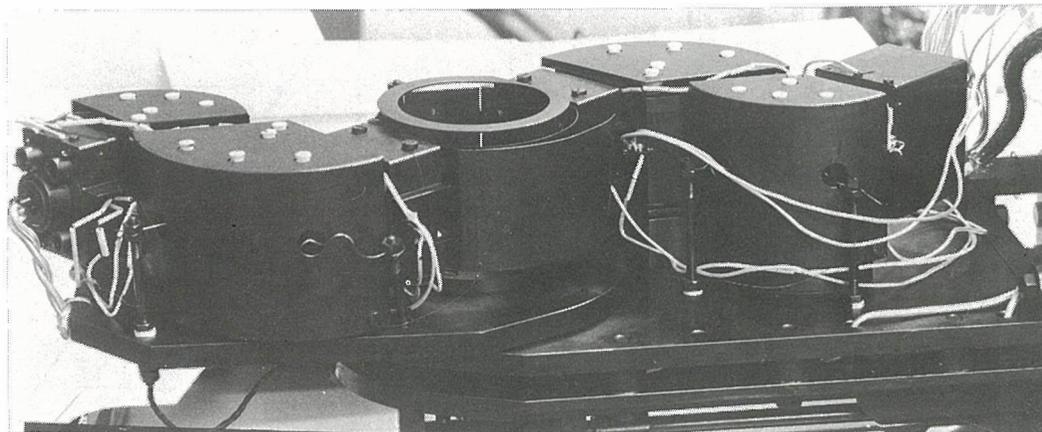


図1 測定に使用した高性能電子エネルギー損失分光装置

アップ中に落ち込むと、固体内部には同じ振動数のモードが存在していないため、この振動モードは固体内部へ伝播することができず、表面1~2原子層に局在することになる。これが、16年前にLucas⁽¹⁾とWallis等⁽²⁾によって独立に理論的な議論が始まった微視的光学表面フォノン(Microscopic Optical Surface Phonon)である。それ以来今日まで多くの理論的な議論がなされ、実験的な検証が待たれていた。最近、我々の研究グループにおいて実験装置の改良によって、幾つかの炭化物表面上で、この微視的光学表面フォノンの1つのモードを実験的に観察することに成功した⁽³⁾

今回使用した高性能電子エネルギー損失分光装置の写真を図1に示す。電子銃で放射した電子ビームを2段の円筒静電型モノクロメーターにより単色化し、エネルギーを揃える。この単色電子ビームを試料表面に絞って照射し、反射した電子のエネルギーを2段のアナライザーで分析する。この装置の開発の際、特に留意した点はスペクトル中のバックグラウンドの軽減とエネルギー分解能の向上である。4個の円筒静電型分析器の偏向角をコンピューター・シミュレーションによって

最適化した。このことにより、従来の装置に比較して、バックグラウンドが約1桁低く、またエネルギー分解能が3meV以下の世界最高の性能が実現している⁽⁴⁾

図2は清浄なTaC(100)面の典型的なEELSスペクトルである。スペクトルAは超高真空中で1900°Kでフラッシュ加熱した直後のスペクトルであり、Bは130°Kに冷却した表面から測定したスペクトルである。これらのスペクトルには57.4meVにロス・ピーク(エネルギーを失った電子)、また-57.4meVにゲイン・ピーク(エネルギーを得た電子)が観察される。試料の温度が下がると、このゲイン・ピークとロス・ピークの強度比はボルツマン項 $\text{Exp}(-\hbar\omega/kT)$ に従って減少する。ここで $\hbar\omega=57.4\text{meV}$ でkおよびTはボルツマン定数と試料の絶対温度である。これは1個のフォノンの励起・吸収過程から期待される温度変化である。このロス・ピークは次のような性質をもっている。

- (1)このロス・ピークは清浄なTaC(100)面固有のものであり、汚れた表面では観察されない。
- (2)ピーク強度の温度変化は1個のフォノンの励起過程として説明できる。

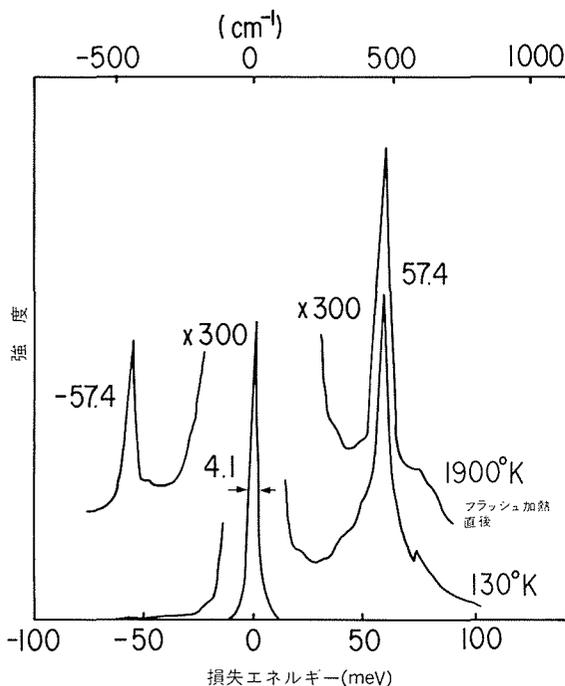


図2 TaC(100)清浄面のEELSスペクトル

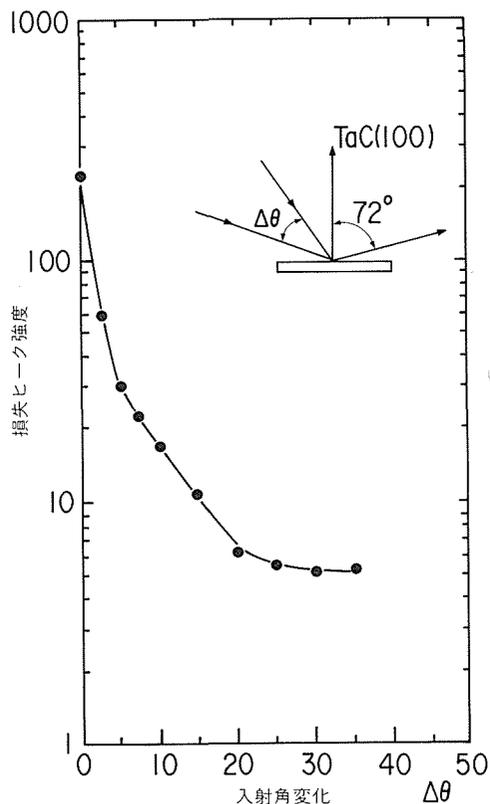


図3 ロス・ピーク強度の入射角依存性

(3)観測した振動数は固体内のフォノン・バンドのエネルギー・ギャップ中に落ち込む。

(4)このロス・ピークは微視的な表面変化に敏感である。例えば表面上に酸素が吸着すると、このピークは消滅する。また(111)清浄表面では、このロス・ピークは観察されない。

性質(3)、(4)は似たような表面の振動である表面フォノンポラリトンとは異なり、観測した振動が最外層近傍のみに局在することを示している。(1)–(4)の性質から、観測した振動には、次の2つの原因が考えられる。

(1)表面の欠陥(例えばステップや原子空孔)に局在した振動モード。

(2)微視的光学表面フォノン

しかし、表面の欠陥を高感度に検出できる直衝突イオン散乱分光の実験では欠陥が検出されない。このため、残る有力な原因が微視的光学表面フォノンとなる。

更に振動モードの詳細を調べるために、EELSスペクトルの角度変化を測定した。図3に入射角を変えて測定したロス・ピークの強度変化を示した。横軸は鏡面反射方向からのずれの角度である。図3に示すように鏡面反射方向に鋭いピークが存在するが、このピークは双極子散乱の特徴であり、この結果は観測した振動モードが長波長領域では表面に垂直方向の双極子モーメントを生ずる変位成分をもつことを示している。理論計算とこの結果の対応から、この観測した振動モードは長波長領域では表面に垂直方向の原子変位をもつ S_2 モードと決定される。⁽⁵⁾ 図4にこのモードの Γ 点(長波長領域)での原子変位を示すが、最外層の炭素原子が第2層のTa原子に対して表面垂直の方向に振動していることが分かる。

最近接原子相互作用のみを考えたモデルで、この振動モードの振動数を計算すると Γ 点で $\sqrt{K_0/\mu}$ となる。⁽³⁾

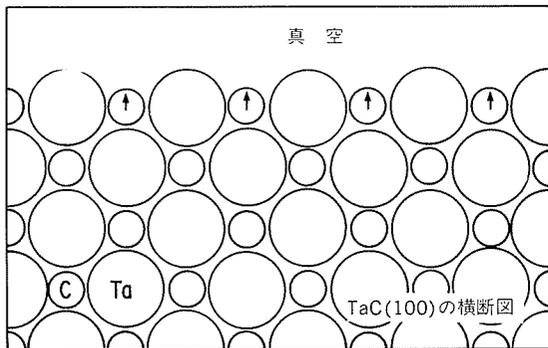


図4 微視的光学表面フォノン (S_2 モード)の Γ 点での原子変位。

ここで K_0 は炭素とTa原子間の力の定数で、 μ は換算質量である。 K_0 を固体内部の値を用いた時の計算値と測定値を図5に示す。測定値はフォノン・バンドのギャップ内にあり、その分散は小さい。図5での計算値と測定値との差はモデルが単純すぎることと、最外層原子の K_0 として固体内部の値を使用したことに原因する。今、この差を総て力の定数の変化で説明しようとする、表面原子の力の定数を15%大きくする必要がある。同様な S_2 モードはTiC(100)清浄面でも観測されている。測定した振動数は力の定数の増加がTiC表面で更に大きいことを示している。力の定数の正確な値は更に進んだ理論的研究が必要であるにしても、この結果はTiC表面ではTaC(100)表面に比較して強い原子緩和や電子緩和が起っていることを示唆している。

現段階での本研究の意義は炭化物表面上の微視的光学表面フォノンが実験的に観測できることを示したことにある。今後のデータの集積と解析によって表面融解や表面原子構造の安定性、また触媒や腐蝕等の表面反応の機構への深い理解がなされ、この表面フォノンに関する研究が新材料開発の新しい有力な手法となることが期待されている。

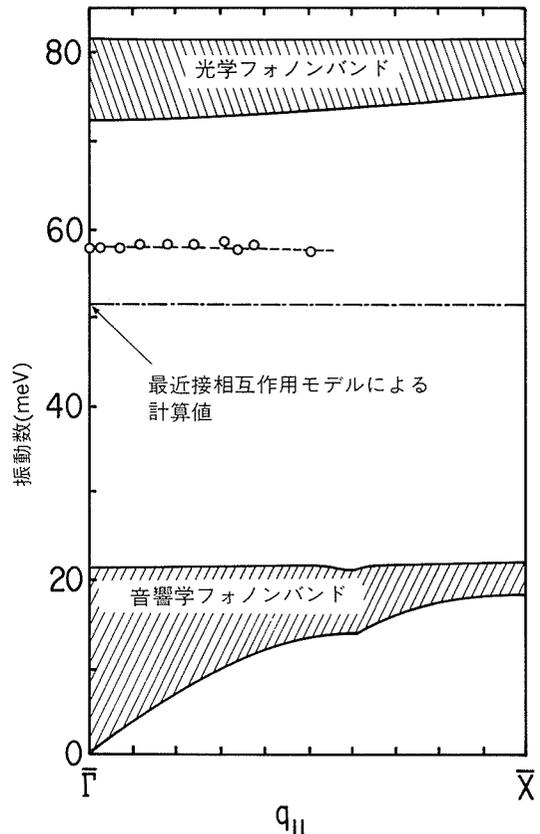


図5 S_2 モードの分散関係

引用文献

- 1) A. A. Lucas, J. Chem. Phys. 48, 3156(1968).
- 2) R. F. Wallis, D. L. Mills and A. A. Maradudin, in "Localized Excitation in Solids" edited by R. F. Wallis (Plenum, New York, 1968) P. 403.
- 3) C. Oshima, R. Souda, M. Aono, S. Otani, Y. Ishizawa, To be published in Phys. Rev. B. 30(1984)5361.
- 4) C. Oshima, R. Souda, M. Aono, Y. Ishizawa To be published in Rev. Sci. Instruments.
- 5) G. Benedek, M. Miura, W. Kress and H. Bilz Phys. Rev. Lett. 52, 1907 (1984).

特 許

塩化ナトリウム形成体の製造方法

発明者 福長 脩 大沢 俊一
公 告 昭和58年第012208号
登 録 第1184060号

概 要

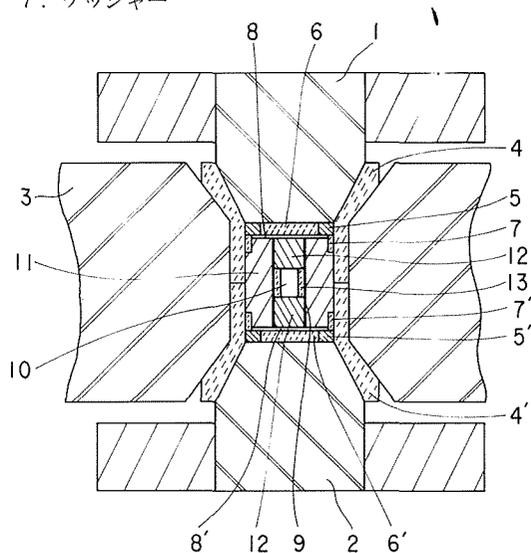
本発明は、超高压高温状態での材料合成に有効な圧力媒体としての塩化ナトリウム形成体の製造方法に関するものである。

従来知られていた圧力媒体には、天然産の葉ロー石、カトリナイト、滑石、又はMgO、Al₂O₃、SiO₂、ソーダガラス、低ソーダガラスなどの合成品があるが、これら天然産の材料は超高压条件ではガス成分が反応容器内に閉じ込められる傾向を持つため、ダイヤモンドや立方晶窒化ほう素の合成に好ましくない影響を与え、又合成品は、高温高圧力では固体であるため、内部に大きな圧力勾配が生ずるなど使用上困難な点がある。

本発明に係る塩化ナトリウム形成体の製造方法は、原料としての塩化ナトリウム粉末、結晶塊体等、ガス成分を含まない高純度品を重量%として、50%以下、好ましくは0.5~15重量%の範囲で加え、かつ、成核剤の粉末粒度は10 μ m以下、好ましくは0.01~2 μ mである成核剤を分散させた状態で核原料塩化ナトリウムを耐火性ルツボ中で熔融し、型中で鑄込み、押圧した所望の塩化ナトリウム形成体を製造する方法であり、これにより、粗大な結晶粒の成長を防止し、全体が均

質な微結晶塩化ナトリウムと成核剤の混合体である成形体を提供する。

- | | |
|------------|--------------------|
| 1. 上ピストン | 8. 電極板 |
| 2. 下ピストン | 9. ヒーター |
| 3. 耐圧シリンダー | 10. 合成用試料 |
| 4. ガスケット | 11. 塩化ナトリウム成形体(管状) |
| 5. 通電シリンダー | 12. 塩化ナトリウム成形円板 |
| 6. 絶縁体 | 13. 塩化ナトリウム成形円筒 |
| 7. ワッシャー | |



炭化珪素焼結体の製造法

発明者 猪股 吉三 田中 英彦
公 告 昭和58年第009785号
登 録 第1184064号

概 要

本発明は、炭化珪素焼結体の製造法の改良に関するものである。

従来、炭化珪素焼結体の製造法として

- (1) 10ミクロン以下の炭化珪素粉末に、0.5~5重量%のアルミニウム又はアルミニウム化合物を加え、不活性雰囲気中で1950℃以上で加圧焼結する方法
- (2) β 型炭化珪素粉末に、0.3~3.0重量%の硼素に相当する硼素添加物および0.1~1.0重量%の炭素に相当する炭素添加物を加えて、1950~2300℃で不

活性雰囲気中で焼結する方法が知られている。

本発明は炭化珪素粉末、好ましくは粒径5ミクロン以下の粉末に、焼結体内において総量で0.15~0.60重量%となる量の硼素系およびアルミニウム系の両焼結促進剤と、原料および添加物が随伴する酸素を一酸化炭素とし、硼素、アルミニウムおよび反応によって生成する珪素を炭化物として固定するに必要な炭素ならびに炭化珪素の0.1~0.5重量%の炭素を供給する炭素系添加物を混合し、必要に応じ粉碎乾燥した後、不活

性雰囲気下で、1850~2200℃で焼結する方法である。

本発明によると、硼素系およびアルミニウム系の両焼結促進剤を同時に使用することにより、少量の焼結促進剤で焼結を可能にすると共に、均一分散を容易にし、かつ炭素系の添加物の適量の添加により焼結体内の酸素分を除去し得、これにより、焼結助剤が焼結体内で異相を形成することなく、すべてSiC中に固溶され、そのため高温でも高強度・耐酸化も優れる等の優れた物性を有する炭化珪素焼結体の製造法を提供する。

外部発表

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学 ・ 協 会 等	発 表 日
Complexes of Apatitic Layered Compound $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ with Dicarboxylates	門間 英毅・後藤 優	国際抱接化学会議	7月26日
Intercalation of a Modified Cyclodextrin by Copper(II)-Montmorillonite	木島 剛・小林美智子 松井 佳久	国際抱接化学会議	7月26日
ニューセラミックスの開発現況と展望	白岩 信一	資源開発大学校	8月3日
In-situ Observation of Phase Trans Formation in 9R Polytype of SiC at 2000℃	井上善三郎・瀬高 信雄	国際結晶学会	8月10日
The Crystal Structure of $\text{Zn}_2\text{Ti}_{18}\text{S}_{32}$	川田 功・小野田みつ子 佐伯 昌宣	国際結晶学連合会議	8月13日
Structure Analysis of Semiconductor and Inorganic Compound Surfaces by Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy	青野 正和・左右田龍太郎 大島 忠平・大谷 茂樹 石沢 芳夫	表面構造国際会議	8月13日
Chemical Potential of Fine Powder System	猪股 吉三	U.S.-Japan Seminar	8月13日
Diffusional Creep of Elastic Solids	猪股 吉三	U.S.-Japan Seminar	8月15日
Coexistence of Tridymite Polymorphs and Cristobalite in Tridymite Crystals	貫井 昭彦 O.W. Flörke	国際結晶学会連合	8月17日
High-Temperature X-ray Diffractometer using YAG laser beam	井上善三郎	国際結晶学会	8月17日
Phase Transformation in SiC Polytypes	井上善三郎	ハノーバー大学セミナー	8月21日
ニューセラミックスの合成と物性	三友 護	国立小山高専公開	8月24日
Valence Mixing in Ce Compounds Observed by Photoemission	藤森 淳	International Conference on Valence Fluctuations	8月28日
$\text{Mg}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{O}_4$ の粒表面形態	大島 弘歳	フランス化学会	8月29日
Raman and Infrared Spectra of Six Violanthrens $\text{C}_{34}\text{H}_{18}$ and Their Frequency Analyses Based on MINDO ₃ Calculation	上田 豊甫・石井 紀彦 森 和英・伊藤 礼吉	日本化学会	8月30日
A 400KV High Resolution-Analytical Electron Microscope Newly Constructed	板東 義雄・猪股 吉三 松井 良夫・北見 喜三 井部 克彦・本田 敏和 原田 嘉安	3rd Asia Pacific Conference on Electron Microscopy	8月30日
Spinodal Decomposition in $(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_2$ Examined by 1 MV HRTEM	堀内 繁雄・泉 富士夫 菊地 武・内田 健治	シンガポール科学院	9月1日
Experimental Observation of the Microscopic Surface Optical Phonon : TaC(100)	大島 忠平・左右田龍太郎 大谷 茂樹・青野 正和 石沢 芳夫	International Symposium on Spectroscopic Studies on Solid Surfaces	9月3日

★ M E M O ★

研究会

8月28日 第12回チタン酸塩研究会が「ゼオライト触媒について」の議題で開催された。

9月14日 第2回高融点化合物研究会が「Si(111)表面上の超薄金属膜の諸性質の高分解能電子エネルギー損失分光による研究」の議題で開催された。

9月27～28日 第7回炭化けい素研究会が「セラミックス粒界の構造」の議題で開催された。

9月29日 第13回チタン酸塩研究会が「無機イオン交換体の核燃料再処理への応用」の議題で開催された。

外国人の来所

下記の外国人の研究所の訪問があった。

- 8月6日 崔湘浩(中国) 吉村大学物理化学研究所講師
- 8月8日 洪根哲(韓国)他 筑波大学留学生
- 8月14日 王玉霞 中国科学技術大学
- 8月22日 Prof. C. R. L. Goodman 英国 Standard Telecommunication Laboratory
- 9月4日 副哲民他 第2次中国人工晶体研究所訪日視察団
- 9月6日 葛庭燧他 中国科学院固体物理研究所
- 9月12日 Hisao Yamada 米国ユタ大学助教授
- 9月14日 Dr. J. Kirschner 西ドイツユーリッヒ原子核センター
- 9月21日 Prof. Dr. Rohrbach 西ドイツ国立材料試験研究所
- 9月24日 Dr. A. G. Godovikov ソ連ノボシビルスク地球科学研究所

学位授与

氏名	論文名	授与年月日	授与大学	学位名
大谷 茂樹	フローティング・ゾーン法によるIVa族及びVa族遷移金属炭化物の良質単結晶育成に関する研究	昭和59年9月25日	大阪大学	理学博士

- 9月28日 Kim Eui-Tae他 韓国財界クラブ記者
- 9月28日 ジーン・グレゴリー(米国) 上智大学教授

海外出張

第3研究グループ主任研究官井上善三郎は、「第13回国際結晶学会」に参加のため、西ドイツへ昭和59年8月7日から昭和59年8月23日まで出張した。

第3研究グループ総合研究官猪股吉三は、「日米セミナー(構造用セラミックスの基礎)」に参加のため、米国へ昭和59年8月12日から昭和59年8月17日まで出張した。

第12研究グループ主任研究官青野正和は、「第1回表面の構造に関する国際会議」に出席のため、米国へ昭和59年8月11日から昭和59年8月19日まで出張した。

第4研究グループ主任研究官堀内繁雄及び第3研究グループ主任研究官板東義雄は、「第13回太平洋地区電子顕微鏡学会」に参加のため、シンガポールへ昭和59年8月28日から昭和59年9月3日まで出張した。

第10研究グループ主任研究官田中順三は、「トリチウムの分離精製電解セル用に関する研究」のため、フランス リモージュ大学へ昭和59年8月31日から昭和60年8月30日までの予定で出張した。

超高压カステーション総合研究官福長脩は、「第22回高压研究グループ会議」に出席及び研究討論のため、フランス及び西ドイツへ昭和59年9月9日から昭和59年9月23日まで出張した。

第12研究グループ総合研究官石沢芳夫は、「第2回硬質材料科学国際会議」に出席のため、ギリシャロードスへ昭和59年9月21日から昭和59年9月30日まで出張した。

発行日 昭和59年10月1日 第89号

編集・発行

科学技術庁 無機材質研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN INORGANIC MATERIALS

〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番

電話 0298-51-3351