

物質の電子系を励起すると固体であっても原子・分子反応が誘起されることがある。この電子励起原子・分子反応を利用して、通常の方法では実現しないような人為的構造を作成する技術や新物質の創成を目指した研究が、近年盛んに行われるようになってきた。本研究では、走査トンネル顕微鏡 (STM) 探針 (プローブ) からのトンネルキャリア注入によって独特の電子励起状態を作り出して反応を誘起できる現象—プローブ励起効果—に着目し、同じ STM 探針による原子レベルその場観察の利点を生かして、現象を基礎的に明らかにしようとしたものである。またキャリアは STM 探針から試料の局所的な場所に注入されているにもかかわらず、多くの物質系でその注入効果が空間的に広がる事実を初めて見出した。本論文では、このプローブ励起の広がり効果を共通項にして、塩素吸着シリコン表面と  $C_{60}$  薄膜について、プローブ励起原子・分子反応の発現条件を明らかにし、また走査トンネル分光 (STS) 測定によって得られる表面電子構造 (局所状態密度) の知見と合わせて、それぞれの系での微視的機構を明らかにすることを目的としている。本論文 (英文) は 9 章からなっている。

第 1 章では、序論として、電子励起原子・分子反応に関する研究の学術的・応用的意義について述べられ、特にプローブ励起原子・分子反応の特徴や利点が記述されている。

第 2 章では、本論文の背景および必要となる基礎知識 - STM の原理、電子励起原子分子反応機構に関してこれまで提案されている種々のモデル、プローブ励起とその機構、研究対象物質系の特徴 - が述べられている。2.1.節では STM の原理であるトンネリング現象について、2.2.節では電子励起原子分子反応機構に関して従来得られている知見を概説している。特に、励起寿命、反応の駆動力、励起の局在化が電子励起原子分子反応の機構を考えるうえで重要であることが述べられている。2.3 節では、プローブ励起効果について考える機構が挙げられ、各々の機構において期待されるトンネル電流依存性やサンプルバイアス依存性の特徴がまとめられている。2.4 節で、本論文の研究対象である塩素吸着シリコン表面 ( $Si(111)$ 、 $Si(100)$ ) と  $C_{60}$  薄膜に関して、これら物質系の研究意義を説明している。

第 3 章では、第 2 章に記された背景にもとづき、本研究の目的が述べられ、具体的な課題と課題解決のための戦略がまとめられている。

第 4 章では、本研究で用いた実験装置について述べられている。

第 5 章は、 $Si(111)-(7 \times 7)$  表面上で誘起される塩素原子拡散現象に関するもので、トンネル電流依存性からこの現象が STM 探針からのキャリア注入効果によって誘起されること、 $Si-Cl$  の反結合準位への電子注入と表面バンドへのホール注入によって現象が起こることを示す特徴的なバイアス依存性が観測されること、を実験的に明らかにしている。さらに、キャリア注入効果が試料表面を 2 次元的に広がること、電子注入については広がり効果に異方性が見られ、また注入点からの距離に対する減衰曲線に振動構造が観測される事実を述べている。これらの挙動は探針から注入された電子波束が表面バンド中をコヒーレントに伝播すると考えることで定量的にも

解釈できることが示されている。

第 6 章では、Si(100)- (2×1) 表面上でも塩素原子のホッピング運動が STM 探針からのキャリア注入によって誘起されることが示されている。この系においても、Si(100)表面バンド構造の強い異方性を反映してホール伝播の異方性が見出されている。注入電子は表面バンド伝播後、Si(111)- (7×7) 表面と同様に Si-Cl の反結合準位へ局在しホッピング運動を誘起することを明らかにしている。

第 7 章では、C<sub>60</sub> 薄膜に STM 探針から電子注入することにより起こる C<sub>60</sub> クラスタ重合現象に関するもので、やはり注入電子の広がり効果が見られことを示している。しかし塩素吸着シリコン系とは異なり、キャリア伝播は 3 次元的に起こり、これが C<sub>60</sub> 結晶の 3 次元電子バンド伝播によるものであることが主張されている。このため、クラスタ間隔を広げることによりバンド伝播を抑制したり、バンド伝播を阻害する結晶欠陥を導入することにより、この広がり効果を抑えることができることが実験的に示されている。

第 8 章では、本研究で調べたすべての系に共通するキャリア注入の広がり効果を統一的に理解するために、Si(111)- (7×7) 上の電子注入効果については理論的解析が、その他の系については広がり効果の特徴整理が行われたのち、いずれの系においても広がり効果はキャリアが注入されるバンドの特徴（次元性、異方性、バンド巾など）を反映することが指摘されている。

第 9 章では、本論文がまとめられている。

以上を要するに、本論文は、塩素吸着シリコン系、C<sub>60</sub> 薄膜においてプローブ励起（電流注入効果）によって原子分子反応が起こること、いずれのばあいもキャリアが注入点から広がったのち反応が起こること、を実験に示し、注入キャリアのバンド内伝播を考慮した微視的機構を提案したものである。

本論文は、STM プローブ励起による原子・分子反応の微視的機構を明らかにしただけでなく、プローブ励起を用いた超微細加工の空間分解能を低下させることになる励起広がり効果の存在を始めて明らかにし、物理的原因を検討することによりその抑制法を示した点で、物理工学の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。