

近年、ナノテクノロジーの飛躍的進歩に伴って、ナノスケールの構造体やその極限である結晶欠陥に特有の物性およびその発現機構を直接実空間で調べることのできるようなナノスケール分解能を有する分光技術に対する強い要請が生まれている。本論文では、その要請に応えることを目的として、「STM ナノスペクトロスコーピー」と呼ぶ一群の新しい測定手法を開発し、さらに開発した手法の有効性を、いくつかの応用例をもって示した研究の成果がまとめられている。論文は、2部8章で構成されている。

「STM ナノスペクトロスコーピーの開発」と題した第1部は、背景と研究の意義を述べた第1章と、開発した3種類のSTM ナノスペクトロスコーピー手法について詳述した第2章、第3章、第4章からなる。

第1章では、代表的な顕微分光技術の現状と問題点を整理し、ナノ分光計測を実現するためには、従来の顕微分光法の欠点を克服する全く新しい原理に基づく実験手法を考案する必要があることを述べている。そして、STMを用いて試料が示す光応答をスペクトロスコーピックに検出するという方法で、ナノ分光計測を実現できる可能性があることを指摘し、①STM トンネル電流変化を介して光応答を検出する STM-Photo-Modulated Current Spectroscopy (PMCS)法、②STM 像変化を介して光応答を検出する STM-Photo-Induced Transformation Spectroscopy (PITS)法、③電場変調トンネル電流を介して光応答を検出する STM-Electric Field Modulation Spectroscopy (EFMS)法という3種類のSTM ナノスペクトロスコーピー手法の概念を説明している。

第2章では、STM-PMCS法の原理が述べられ、検出され得る光応答として、光伝導電流、表面光起電力、局在準位の荷電状態変化、表面変位が挙げられている。そして、STM-PMCS測定を行うために開発された実験装置の構成が示され、その装置を用いることにより、実際に、孤立したGaAs表面下欠陥が引き起こす局所的な光誘起表面変位を検出できること、さらにその応答の照射光波長依存性を測定することで試料表面下にある単一欠陥の光吸収スペクトルを得ることができることを明らかにしている。

第3章では、STM-PITS法の原理が述べられ、検出され得る光応答として、欠陥の光誘起構造変化、分子の光化学反応、原子・分子の光誘起拡散や脱離等が挙げられている。そして、STM-PITS測定を行うために開発された実験装置の構成が示されている。

第4章では、半導体のバンド構造を精度良く測定できる巨視的分光手法として従来より確立されている電場変調分光(EFMS)法の原理が紹介された後、STM探針によって誘起される局所電場を利用してナノ分解能でEFMS測定を実現しようとするSTM-EFMS法の原理が述べられている。続いて、STM-EFMS測定を行うために開発された実験装置の構成が示され、その装置を用いることによりGaAsの直接遷移バンドギャップおよびSiの間接遷移バンドギャップを高いエネルギー精度で測定できること、そして空間分解能も単一点欠陥が形成しているナノスケールの歪場をイメージングできるほど高いことを明らかにしている。

「STM ナノスペクトロスコーピーの応用」と題した第2部は、導入となる第5章と、本研究で開発した3種類のSTM ナノスペクトロスコーピー手法を応用して、結晶欠陥および2種類のナノ構造体を対象として行った研究について詳述した第6章、第7章からなる。

第 5 章では、STM ナノスペクトロスコーピーの特徴を整理し、不均一な系に対して特定のナノ領域もしくはナノ構造体に対する分光測定が可能なこと、および巨視的に観測される物性の構造的・電子状態の起源の解明が可能なのが利点として述べられている。

第 6 章では、STM ナノスペクトロスコーピーを駆使して、長年にわたり論争が繰り広げられてきた GaAs 結晶中の EL2 センターの構造決定問題に決着をつけた実験の詳細が述べられている。まず、STM-PMCS 法を用いて、低温成長 GaAs 結晶中に EL2 センターと同様の光吸収特性を示す深い準位が存在することを明らかにし、続いて、そのような深い準位の中に、低温で光誘起構造変化を起こすものが存在することを、STM-PITS 測定から見出している。そして、走査トンネル分光法 (STS) で調べた構造変化前後の電子状態および STM-PITS 測定で得た光誘起構造変化の励起スペクトルをもとに、それらの深い準位が EL2 センターであることを明らかにしている。また、構造変化前後の STM 像の特徴が、孤立した As アンチサイト欠陥の off-center モデルに基づいて行われた STM 像計算の結果と一致することを示し、EL2 センターの実体を孤立 As アンチサイト欠陥であると結論している。また、同様の測定から、光誘起構造変化を起こさない EL2 センターも存在することを見出し、そのようなセンターが位置する領域は特殊な歪状態にあることを、STM-EFMS 測定を行って明らかにしている。さらに、EL2 センターの光誘起構造変化が歪状態に大きく影響されることを、応力印加下のフォトルミネッセンス測定を通して示し、EL2 センターに見られるバリエーションの起源が、センターの置かれた歪環境の違いで説明できることを述べている。最後に、光誘起構造変化の励起スペクトルの特徴に注目して新しい配位座標モデルを提案し、光誘起構造変化のメカニズムに統一的な説明を与えている。

第 7 章では、STM ナノスペクトロスコーピーを利用して 2 種類のナノ構造体の分光解析を行った結果が述べられている。第 1 例は、約 6nm の厚みを有する AlGaAs/GaAs/AlGaAs 単一量子井戸であり、STM-EFMS 法を用いれば、単一量子井戸中に形成された離散準位間で起こる光学遷移を精度良く検出できることを明らかにしている。第 2 例は、特異な光吸収特性を示すことで注目を集めているメロシアン分子の J 会合体であり、STM-PMCS 法を用いてグラファイト基板上に作製された個々のメロシアン分子集合体の光吸収特性を調べ、数 10nm の大きさを有する紐状および小判状の分子集合体が J 会合体であることを明らかにしている。さらに、STS を用いて J 会合体の電子構造を調べ、特異な光吸収特性の起源が J 会合体に固有の非占有電子状態にあることを示している。

第 8 章では、開発した STM-PMCS 法、STM-PITS 法、STM-EFMS 法を用いて得られた実験結果が総括され、STM ナノスペクトロスコーピーの有効性を説いている。また、将来展望として、単一原子・分子スペクトロスコーピーの可能性に触れ、論文が締め括られている。

以上をまとめると、本論文は、ナノ分光計測を実現するための方法論として STM ナノスペクトロスコーピーなる一群の独創的な測定手法を開発し、さらに開発した手法を利用して、単一欠陥の光吸収スペクトルの測定、EL2 センターの構造決定、単一量子井戸の光学遷移測定、メロシアン J 会合体の特異な光吸収特性の起源解明に成功した結果を示して、STM ナノスペクトロスコーピーの有効性を示した。

本論文は、従来の方法では実現できなかった極めて高い空間分解能とエネルギー分解能を有する顕微分光法を開発し、その有効性を実証した点で、物理工学、物質科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。