

## 論文審査の結果の要旨

氏名 高木 康多

本論文は、走査トンネル顕微鏡（STM）の探針からの刺激によってゲルマニウム結晶表面上で引き起こされる原子配列構造の特徴的な変化を見出し、そのメカニズムを解明するとともに、原子スケールで制御性よく構造操作を実現した実験研究である。これらの研究成果は、シリコン結晶表面で論争を呼んでいる同様の構造変化に対して新たな知見を与えるとともに、原子配列構造の人為的操作の可能性を示し、構造物性の新しい局面を切り開く貴重な研究となっている。

本論文は7つの章から構成されている。第1章では本研究の背景と関連するこれまでの研究を概観し、その中から生まれた問題意識および本研究の目的が述べられている。第2章では、本研究の実験手法と試料について述べられている。第3章以下で本研究の結果および考察が述べられている。まず第3章では、STM走査中に見出された表面構造の変化、および、そのバイアス電圧に対する履歴特性の発見が述べられている。第4章では、バイアス電圧をパルス状に印加したときに誘起される構造変化の観察を詳述している。第5章では、本研究で見出された構造変化とゲルマニウム結晶表面の電子状態との関連を明らかにしている。第6章では、同様の現象が観察されて盛んに論争されているシリコン結晶表面との比較を行い、シリコン結晶では不明確だった点を明らかにしている。第7章において本論文で明らかにされた結果、その意義、および今後の研究の展望をまとめている。

STMの発明以来、それによる表面原子配列の詳細な観察・解析が可能となった。さらに、STMは観察手段としてだけでなく、原子配列構造を人為的に操作するツールとしても使用されるようになった。とくに、STM探針近傍に集中する強力な電場、およびトンネル電流による素励起などによって、構造変化を誘起したり、準安定構造を作りだせることがわかってきた。本研究で使用された試料 Ge(001)結晶表面では、 $c(4\times 2)$ 構造と呼ばれる原子配列が基底状態であり、原子配列のわずかに異なる  $p(2\times 2)$ 構造が準安定構造と考えられてきた。本研究では、この2つの構造がSTM探針の刺激によって一方から他方に

遷移すること、しかも、それぞれの状態が（80K以下の低温で）安定に保持されることを見出した。さらに、その構造変化の過程での原子の動きをパルス・バイアス電圧印加法によって詳細に解明した。本研究は、再現性のよい良く規定された試料表面の作成技術およびSTM実験技術の向上によるところがおおきく、そのような最先端の実験技術を駆使して行われた。

本研究の成果は大きく分けて四つある。

（1）構造変化およびそのヒステリシスの発見：

基底状態である  $c(4\times 2)$  構造表面を試料バイアス電圧  $V$  が  $0.7\text{ V}$  以下の電圧でSTM走査すると何の変化も起きないが、 $V$  を  $0.8\text{ V}$  以上になると  $p(2\times 2)$  構造に変化した。その  $p(2\times 2)$  構造表面を  $V$  が  $-0.6\text{ V}$  以上の電圧で走査すると、安定にこの構造が保持されるが、 $V$  を  $-0.7\text{ V}$  以下で走査すると  $c(4\times 2)$  構造にもどった。つまり、 $V$  が  $-0.6\text{ V}$  から  $0.7\text{ V}$  の間では、バイアス電圧の履歴によってどちらかの構造が安定に観察されるが、その電圧範囲を超えると一方の構造のみ（負バイアス電圧では  $c(4\times 2)$  構造、正バイアス電圧では  $p(2\times 2)$  構造）しか観察されない。このように、この構造変化の現象はバイアス電圧に対してヒステリシスを持つことを見出した。

（2）構造変化のメカニズムのモデルの提案

上述の構造変化の原因として、STM探針から印加されている電場とトンネル電流の両者が考えられる。 $c(4\times 2)$  構造と  $p(2\times 2)$  構造の原子配列の特徴から、負電位のSTM探針から強力な電場が印加されている場合には、エネルギーの大小関係が逆転し、 $p(2\times 2)$  の方が  $c(4\times 2)$  構造より安定になると考えられる。また、両者の間の構造遷移のためには観察温度  $80\text{ K}$  の熱エネルギーでは超えられないエネルギー障壁が存在するが、トンネル電子の非弾性散乱過程によってエネルギーを格子系に与えられてその障壁を乗り越えることによって構造変化が引き起こされると考えられる。このモデルは理論計算による定量的な評価が必要だが、実験結果から考えられるもっともらしいモデルといえる。

（3）パルス電圧による構造変化の誘起の発見

$V > 0.8\text{ V}$  の電圧パルスで誘起される  $c(4\times 2) \rightarrow p(2\times 2)$  の構造変化は、

1本のダイマー列のみで起こり、 $p(2 \times 2)$ の領域がダイマー列に沿って100 nm程度まで伸びる。一方、 $V < -0.7V$ の電圧パルスで引き起こされる $p(2 \times 2) \rightarrow c(4 \times 2)$ の構造変化は、探針位置を中心に等方的に数nmの範囲でしか起こらないことがわかった。また、2つの構造の間にはkinkと呼ばれるエネルギー的に不安定な位相欠陥が生じ、それがダイマー列に沿って移動して構造変化が引き起こされていることが明らかとなった。そのkinkは、電圧およびバイアス極性に依存して特徴的な動きをすることも見出した。

#### (4) 表面電子状態と構造変化との関連の解明

上述のkinkの動きと表面電子バンドを考え合わせると、観察された構造変化のメカニズムは下記のように考えられる。正電圧パルスでは、探針からGe(001)表面の空状態である $\pi^*$ バンドに電子が注入されるが、そのバンドはダイマー列方向には分散が大きく垂直方向にはほとんど分散が無い極めて異方的なバンドであるため、注入された電子はダイマー列に沿って流れ、kinkのところで非弾性散乱してエネルギーを格子系に渡し、その結果kinkが移動して構造変化が進行する。負電圧パルスでは、占有状態である $\pi$ バンドにホールが注入されて同じように構造変化を誘起するが、そのバンドは異方性が小さく、バルクの価電子帯と重なっているため容易にバルク状態に散乱されてしまい、そのために等方的でかつ極めて小さな領域しか構造変化を誘起できないと考えられる。

以上のように、論文提出者は、STM探針の刺激によって誘起される原子配列構造の変化を見出し、実験条件を工夫することによって、その妥当なメカニズムを提唱した。このような原子レベルの構造変化を解明した研究は、今までの構造物性には無い新しい局面を切り開いたもので、その独創性が認められたため、博士(理学)の学位論文として十分の内容をもつものと認定し、審査員全員で合格と判定した。なお、本論文は、共同研究者らとの共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験の遂行や結果の解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。