

学位論文題名

走査型トンネル顕微鏡を用いた原子移動現象に関する研究

学位論文内容の要旨

走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、レンズを用いない顕微鏡であるため、分解能は回折限界による制限を受けない。したがって、高い分解能を持ち、原子レベルでの表面観察が可能となる。また、STM は単に表面を観察するだけでなく、原子マニピュレーターとしての機能も兼ね備えている。例えば、STM 探針から試料表面にパルス電圧を印加することにより、単原子の移動やナノ構造の作製をすることができる。以上の2つの特徴を鑑みると、STM は原子移動現象を研究するのに有効な装置であると言える。

カルコゲナイド物質は、原子移動現象という観点からみると、興味深い物質である。なぜなら、イオン伝導および光・電子線誘起流動性という、2種類の原子移動現象が起きるからである。イオン伝導は Ag を含むカルコゲナイドガラスと結晶で見られ、ネットワークもしくは格子の間の Ag が、外部からの電場によって移動することによって生ずると解されている。また光・電子線誘起流動性は、金属を含まないカルコゲナイドガラスで見られ、光や電子線を照射することより流動性が生じ、外部 (もしくは内部) からの駆動力によって原子が移動するという現象である。この流動性現象は、イオン伝導との対比で言うと、ネットワーク原子そのものの移動であるといえる。以上のように、興味深い原子移動現象を示すカルコゲナイド物質であるが、これまでの原子移動現象の研究は主にマクロな手法によっており、STM による研究はほとんどなされていない。

STM をカルコゲナイド物質に適用することによって、次のような成果が期待できる。まず学術的には、マクロな手法でのみ調べられてきたカルコゲナイド物質における原子移動現象を、原子・ナノスケールで調べ得ることから、原子移動現象の根本的な解明に寄与できる。また工業的には、カルコゲナイド物質に特有にみられる原子移動現象を利用して、新しい微細加工技術の開発ができるかも知れない。

本研究は、カルコゲナイド物質における原子移動現象を STM を用いて実験的に調べたものである。主に、次の3つのことを行なっている。第1に、イオン伝導体の表面原子構造を観察した。第2に、STM 探針から電圧を印加することにより、イオンの移動 (可逆の原子移動) を生じさせた。第3に、STM 探針からの電圧印加により、表面変形 (不可逆の原子移動) を

誘起した。

本論文の構成と各章の概要は以下のとおりである。

第1章では、本研究を行なった背景と研究の目的について述べた。

第2章では、本研究で用いた走査型トンネル顕微鏡の原理と応用について述べた。ここでは、顕微鏡として以外の使用法、トンネルスペクトル法や表面変形のメカニズムについても述べている。

第3章では、予備的な実験として行なった、Ag-As-S(Se)ガラスの電気・光学的物性の測定について述べた。Ag-As-S(Se)ガラスが正孔伝導を示すことを確認し、また、Ag-As-S(Se)ガラスの正孔伝導度を初めて系統的に明らかにした。

第4章では、イオン伝導体の表面構造の観察について述べた。Ag-As-S(Se)ガラスでは表面の凹凸のため、原子像観察はできなかったものの、Ag<sub>2</sub>Te 結晶 では原子像の観察が可能であった。その結果、Ag<sub>2</sub>Te 結晶では、相転移に伴って表面の原子配列が変わることがわかった。また、平均構造（半溶融状態の構造）をとる  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Te 結晶の表面は規則的な原子配列になっている、ということも明らかになった。これらのイオン伝導体における表面原子像の STM 測定は、初めてなされたものである。

第5章では、イオンの移動の観察について述べた。ここでは、イオンの移動を誘起することを目的として、イオン伝導体である Ag-As-Se ガラスにトンネルスペクトル法を適用した。トンネルスペクトル法では試料に電圧を印加しながら、試料表面の電子状態密度を測定することができる。その結果、電圧走査速度に依存した電子状態密度の変化が観察された。この電子状態密度の変化は、STM 探針から印加された電圧によるイオンの移動に起因したものと考えられる。

第6章では、STM 探針から試料に電圧を印加することにより生ずる表面変形に関して述べた。その結果、様々な変形が生じることを観察したが、特に興味深い結果として、Cu-As-Se ガラスで流動性が関与すると思われる原子移動現象を発見した。さらに、新しいメカニズムによる微細加工を試み、これまでになく特徴的な加工が可能であることを示した。

第7章では、原子移動現象の物質依存性に関して議論した。その結果、イオンの移動および表面変形は、物質の化学結合の種類に強く依存するらしい、ということを見出した。

第8章では、本研究を総括した。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 田 中 啓 司  
副 査 教 授 山 谷 和 彦  
副 査 教 授 田 村 信 一 朗

## 学 位 論 文 題 名

### 走査型トンネル顕微鏡を用いた原子移動現象に関する研究

走査型トンネル顕微鏡 (STM) は1982年に Binnig と Rohrer によって発明されて以来、微小領域での物理現象の研究に大きな役割を果たしてきた。特に現在では、STM が顕微鏡として原子レベルの分解能を有するだけでなく、原子などを移動させるマニピュレーターとしても極めて重要であることが実証されている。したがって STM は、原子移動現象を誘起し、その場観察するのに有効な装置であると言えることができる。しかしマニピュレーターとしての研究は、これまで主に結晶を対象として行われており、より広範囲な物質への適用に興味を持たれていた。

一方カルコゲナイド物質は、二種類の独特な原子移動現象を示すことが知られていた。一つは、銀を含むカルコゲナイドのガラスや結晶で見られる銀イオン伝導であり、もう一つはカルコゲナイドガラスで見られる光や電子線の照射によって誘起されるミクロな流動現象である。これらの現象は学問的に興味深いだけでなく、微細加工などの応用面においても重要である。しかし現時点では、現象の発現メカニズムなどに不明の点が多い。

本論文は、カルコゲナイド物質における原子移動現象を、STM を用いて調べた一連の研究をまとめたものである。著者は、イオン伝導を有するカルコゲナイド物質の表面構造の観察、および STM 探針からの電圧印可による原子移動の研究、を行っている。特に原子移動現象については、可逆のイオン伝導、ならびに不可逆の表面変形、について詳しく調べている。

本論文の成果は次の 4 点に要約される。

- (1) イオン伝導を示す  $\text{Ag}_2\text{Te}$  結晶の表面原子像を観察し、相転移に伴う表面構造の変化を調べた。その結果、平均構造を示す超イオン伝導性高温相でも、表面原子配列が規則的であることを発見した。
- (2) イオン伝導を示す  $\text{Ag}\cdot\text{As}\cdot\text{Se}$  (S) ガラスにトンネルスペクトル法を適用し、微小領域でのイオン移動について調べた。その結果、イオンの移動が電子状態密度に影響を与えることを見出した。
- (3) STM 探針からの電圧印加により、カルコゲナイド物質の表面を変形をし得ることを発見した。また、そのメカニズムを明らかにした。特に、 $\text{Cu}\cdot\text{As}\cdot\text{Se}$  ガラスにおいて、原子

流動の関与する新しい表面変形現象を発見した。

(4)上記の表面変形現象を用いて、微細な線や点状パターンの書き込み及び消去などの表面加工が可能なことを実証した。

これを要するに、著者は、走査型トンネル顕微鏡を用いることによってカルコゲナイド物質における微小領域で発現する現象に関して新知見を明らかにしたものであり、固体科学や応用物理学の進歩に寄与するところ大である。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。