

氏名(本籍)	柳 沼 晋 (栃木県)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第4609号
学位授与年月日	平成20年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	半金属ビスマスの原子スケール薄膜の成長及び構造安定性に関する研究
主査	筑波大学教授 理学博士 北島正弘
副査	筑波大学教授 理学博士 関口隆史
副査	筑波大学教授 工学博士 重川秀実
副査	筑波大学准教授 博士(理学) 中山知信

### 論文の内容の要旨

Biは金属と半導体の境界的物質、すなわち半金属であり、その桁外れに低いキャリア密度と小さい有効質量は特徴的である。そのため、Biに磁場や圧力を印加すれば、通常の金属では実現不可能な量子極限環境に容易にアクセスでき、Biは固体物理学の歴史上大変重要な役割を果たしてきた。科学技術が著しい進歩を遂げた今日においても、Biの物性研究はその意義を失うどころか、世界中で益々活発化している。例えば、Bi低次元ナノ物質は、ナノスケールにおける物性制御の格好の舞台として注目を集めている。実際に、Biナノ薄膜、ナノワイヤー、ナノチューブ、ナノ粒子などが作製され、半金属-半導体転移を始めた理論的予言が検証されてきた。しかし、これまでに研究対象とされたBiナノ材料のサイズはフェルミ波長に比べて大きいか同程度かに留まり、遥かに微小な原子スケールの超薄膜に関する研究報告はまだほとんどない。

以上の背景の下、本論文に述べる研究では、Biの高品質な原子スケール薄膜を作製し、その成長機構と構造安定性を解明した。目的達成のために、原子層制御技術として確立された分子線エピタキシー法(molecular beam epitaxy; MBE)を用い、超高真空(ultrahigh vacuum; UHV)中で半導体Si基板の上にBi膜を成長させた。そして走査トンネル顕微鏡法(scanning tunneling microscopy; STM)、高分解能低速電子線回折法(high-resolution low-energy electron diffraction; HRLEEDあるいはspot-profile-analyzing LEED; SPA-LEED)、反射高速電子線回折法(reflection high-energy electron diffraction; RHEED)によるその場観察を軸に、実空間・逆格子空間の情報を相補的・包括的に得ることで、原子スケールのBi超薄膜の原子配列構造、モフォロジー、結晶性、電子状態、表面の熱的振る舞いなどの構造物性を調べた。実験結果を解釈するために、共同研究者による第一原理計算の結果を参照して、化学結合やスピン自由度の観点から原子スケールBi超薄膜の物性に関する理解を深め、Bi超薄膜・表面においてバルクでは実現できない新物質相の探索とその新奇な機能の発現・制御を試みた。

本論文に述べる成果は、次の4点にまとめられる。第一に、原子スケール超薄膜においてBiの新しい同素体構造を発見し、その発現機構を解明した。具体的には、膜厚が原子スケールになると、Biに備わった金属・共有結合の二重性が顕著となり、膜の構造安定性や、モフォロジー・結晶性などの膜質を支配するこ

とを示した。第二に、半導体表面上に従来の金属超薄膜を凌駕した表面平坦性と単結晶性をもつ Bi 膜の作製に成功し、その決定因子を見出した。本研究で実現した驚くべき表面平坦性は、基板との相互作用に起因して発現していることを、原子スケール超薄膜の下地となる基板表面の構造を変えて確認した。第三に、走査トンネル分光法 (scanning tunneling spectroscopy; STS) による Bi (001) 表面及び Bi 超薄膜の電子状態測定を初めて行い、構造変態や表面誘起スピン分裂の与える影響を明らかにした。本論文では、Bi 薄膜・表面に特有のスピン分裂した金属的電子状態を初めて報告した。この電子状態の存在は、Bi の原子スケール超薄膜における量子スピンホール効果や表面超伝導などの発現を強く示唆している。最後に、Bi (001) 表面における格子振動及び熱膨張の可逆変化を初めて観測し、Bi 膜緩和過程で臨界的に起こる表面平坦化現象を見出した。

本研究は、従来の Bi 薄膜研究がマイクロから数十ナノまでのスケールに終始していたのに対して、原子スケールの Bi 超薄膜の研究に突破口を開き、表面物性の寄与も含め、その基礎的物性の理解を進展させたという意義をもつ。今後、本研究で蓄積した成長機構や構造安定性についての知見が指針となり、Bi 超薄膜の構造・品質の積極的な制御や機能性有機分子などとの集積化を通して、新しい機能材料開発へと繋がることが期待される。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

柳沼晋氏の博士論文は、広く研究されてきた Bi の構造物性や電子物性を、実空間法【走査トンネル顕微鏡 (STM) 法】ならびに逆空間法【スポット解析低速電子線回折 (SPA-LEED) 法, 反射高速電子線回折 (RHEED) 法】、さらに第一原理計算などを駆使して解明したものである。Bi は、よく研究されている物質ではあるが、その材料スケールを原子スケールにまで小さくしていくことで、これまで知られていなかった新しい構造や、特異な電子状態を発見するなど、多くの興味深い成果が述べられている。その実験と解析は緻密に行われており、基礎科学的にもインパクトの高い成果である。なお、本論文で報告された特異な電子状態は、走査トンネル分光 Bi 薄膜表面に局在したスピン状態であり、バルクの影響を低減できる超薄膜構造に特有の物性である。予備審査では、実験の結果やその解釈に関する確認が行なわれ、説明や記述の不十分な点に関する指摘が行なわれた。具体的には、新しい Bi の同素体構造のバックリング構造の安定性に関する所見、原子スケール超薄膜と下地基板表面との相互作用における化学結合性の有無、スピン分裂現象と金属性との関係に関する所見、さらに第一原理計算を用いた実験結果の解釈範囲等々に関する研究の内容確認が行なわれた、博士論文として十分な成果が得られていることが確認された。博士論文に関しては、指摘事項に関して説明の追加、記述の修正などを求めた。また、学術論文としての成果の公表経緯についても、確認が行なわれた。さらに、修正後に提出された博士論文に関する予備審査における指摘事項への対応状況、公聴会における質疑応答などを、審査会において総合的に判定し、柳沼晋氏が学位を受けるに足る資格を有し、その博士論文は適切かつ適格であると判定した。

よって、著者は博士 (工学) の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。