

## 1-4

# STM 発光分光法と近接場光学分光法による表面極微細構造の電子物性の解明

研究代表 東北大学電気通信研究所 潮田資勝

Exploration of the electronic and optical properties of surface nanostructures by STM light emission spectroscopy and near-field optical spectroscopy

Sukekatsu Ushioda, *Research Director of CREST*  
Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University

## 1. プロジェクトの目標

本プロジェクトの目標は、走査型トンネル顕微鏡 (STM)、近接場光学顕微鏡 (SNOM) などの原子スケールの位置分解能を有する顕微法と分光学的手法を組み合わせ、固体表面に生成された極微細構造や環境から完全に孤立した極微細粒子などの個々のナノ構造の新奇な電子・光物性を探索し解明することにある。従来のナノ構造の研究では、多くの同等な構造の集合体の物性を測定して、そこから個々のナノ構造の物性に関する知見を求めるという手法が使われてきた。しかし、近年種々の原子スケール位置分解能を持った顕微法が開発されて、個々のナノ構造を特定してその1つ1つの物性を区別して測定することが可能になった。本プロジェクトではこのような新しい実験手法をさらに発展させて、物質を極微細化したときに初めて発現する新奇な物性を分光学的に探索し解明する。さらに、短パルス波長可変レーザーを STM システムと組み合わせることにより位置分解能に加えて時間分解能も兼ね備えた新しい測定手段の開発を行う。

## 2. プロジェクトの構成

本プロジェクトは、東北大学電気通信研究所の潮田グループと東京大学大学院工学系研究科の宮野グループの2つのサブグループが互いに密接に関連したテーマの研究を分担して進めてきた。

潮田グループの主テーマは固体表面のナノ構造や吸着分子からの STM 発光の研究である。STM 発光分光法と SNOM により半導体量子構造、半導体クラスター、金属量子ドット、表面吸着分子などの、個々の特定されたナノ構造の発光スペクトルを測定し、物質の微細化に起因する新奇な物性の発現を探索・解明した。さらに、STM 発光分光法に時間分解機能を兼ね備えた測定システムを構築し、位置分解スペクトル測定と同時にその時間依存性の測定を行った。

宮野グループの主テーマは周囲の環境から完全に孤立した極微細粒子の電子・光物性の研究である。微小な試料空間に閉じ込められた固有の量子状態をできる限り孤立した状態で測定することを大枠の目標とし、そのための試料の生成法および測定法の開発を同時に行った。当初は光（電磁場）の閉じ込め効果のみを対象としていたが、磁性や伝導など電子の閉じ込めに関する現象にも研究範囲を広げた。

## 3. 本年度の進捗状況

本年度はプロジェクトの最終年度に当たる。前年度まではねらった現象を計測にかけるところに重点があったが、本年度は前年度までに観測に成功した現象を詳しく解析し、さらに深い物理的知見を得た。その知見をベースとして新たに興味ある現象を見つけた。また研究途中で得られた経験に基づいた特許を何件か申請した。

### 1) 半導体表面ナノ構造の STM 発光分光と SNOM 観測

#### (a) AlGaAs/GaAs 量子井戸劈開面の STM 発光分光 (関連ポスター発表: 1-4-2)

AlGaAs/GaAs 量子井戸劈開(110)面内で井戸層から離れた位置に電子を注入し、発光の波長積分強度を井戸層からの距離の関数として測定した。このような発光強度の位置依存性は探針から注入された電子の緩和過程で決まる。実験結果を説明するために、注入された電子が

受ける散乱機構を考慮したモデル計算を現在行っている。

(b) GaAs/InGaAs 歪量子井戸の SNOM 分光 (関連ポスター発表: 1-4-2)

GaAs/InGaAs 歪量子井戸構造の SNOM 分光計測を行い、発光特性に対する歪の効果調べた。Shear-force 像には、ミスフィット転位に起因すると考えられる [110] 方向とその垂直方向に沿う格子状の表面構造が観測された。一方、SNOM 発光像にも同様な格子状のパターンが観測されるが、必ずしも shear-force 像と対応しない複雑な関係を示している。この相関関係を明らかにするために、量子井戸断面の SNOM 分光実験を行っている。

(c) 希薄磁性半導体の断面 STM 観察

Mn 原子をドーピングした GaAs 劈開(110)面の STM 観察を行い、MBE 成長において Mn 原子が母体結晶にどのように取り込まれているか調べた。STM 像から見積もったイオン化した Mn 原子の濃度とホール測定より決定したキャリア密度はよい一致を示した。このような定量的評価には、試料表面からの As 原子の脱離によって形成される表面 As 原子空孔を考慮することが重要であることがわかった。

(d) Si(111)-(7×7)の原子分解能 STM 発光分光

前年度までの研究で、Si(111)-(7×7)の STM 発光は、アドアトム位置で発光効率が高くなる等原子スケールの位置依存性を示すことを見出した。この位置依存性の起源を明らかにするために、Si(111)-(7×7)表面の対称性の高い各サイトに探針を固定して発光スペクトルを計測した。その結果、積層欠陥を含む面、含まない面、コーナーホールの各発光スペクトル形状が、お互いに異なることを発見した。この結果は、発光の起源が「局所的な電子状態」間の遷移によるものであることを示している。現在、この電子状態を特定する解析を行っている。

(e) 個々の Si 超微粒子のバンドギャップ測定 (関連ポスター発表: 1-4-3)

レーザーアブレーション法によって、直径が数 nm のほとんど孤立した Si 微粒子を水素終端した Si(111)表面上に堆積させることに成功した。この Si 微粒子のサイズとバンドギャップの関係を走査トンネル分光法(STS)により測定した。その結果、直径 2.5 nm の Si 微粒子においてバルク Si のバンドギャップ(1.1 eV)よりも広い約 1.5 eV のバンドギャップを観測した。この結果は、Si 微粒子においても前年度に報告した Ge 微粒子と同様にバンドギャップが量子閉じ込め効果により広がっていることを示している。今後、このバンドギャップと可視発光との関係を解明するために STM 発光計測を行う。

## 2) 個々の吸着分子の STM 発光分光

色素分子(ローダミン 6G)を SrTiO<sub>3</sub>(100)面上に一面に吸着し、W 探針を用いて STM 発光スペクトルを測定した。発光は試料電圧が負のときのみ観測された。そのスペクトル形状は清浄な SrTiO<sub>3</sub>(100)からの STM 発光スペクトル形状と同じであることから、分子の電子準位は STM 発光には寄与していないと結論した。

個々の分子からの STM 発光の観測例としてこれまでに唯一報告されている C<sub>60</sub>/Au 系の STM 発光スペクトルの測定を行った。清浄 Au(111)面上に C<sub>60</sub> 分子を蒸着し、アイランド状の単分子層を形成した。C<sub>60</sub> 分子上と Au 原子上の STM 発光を測定した。両者のスペクトル形状はほぼ同じであったが、C<sub>60</sub> 分子上に探針を固定したときの発光ピークは 0.1 eV 程度低エネルギー側にシフトしていた。このレッド・シフトは探針-基板間に C<sub>60</sub> 分子が存在することによって起こるローカル・プラズモンの発光波長の変化に対応していると考えられる。すなわち、この試料系の場合も STM 発光スペクトルには分子に由来する発光ピークは現れなかった。現在はシリコンの一次元高分子であるポリシラン分子からの STM 発光を測定するための準備を行っている。

## 3) STM 発光に及ぼす探針形状の影響

### (a) STM 発光効率と探針形状の関係

トポグラフ像観測では同質の原子分解能を有する探針中でも、STM 発光効率にはばらつきがあることが分ってきた。この原因を明らかにするために、銀探針-Au(110)-(2×1)試料系で探針先端の曲率半径と STM 発光効率の相関を調べた。その結果、探針先端の曲率半径が小さい程、高い効率が観測された。また、探針先端が平たくなった瞬間に発光効率が減少する現象も観察された。これらの結果は、先端が鋭い探針が STM 発光には有利であることを示

す。現在、他のパラメーター（探針表面の荒さ、探針先端のマイクロチップ等）が STM 発光効率に及ぼす影響を調べている。

(b) Au(111)面の STM 発光スペクトルに現れる微細構造（関連ポスター発表：1-4-1）

Au 探針を用いて測定した Au(111)面の STM 発光スペクトルには、0.1 eV 程度のエネルギー間隔で多数の発光ピーク（微細構造）が現れることがある。金属表面からの STM 発光は、トンネル電子によって励起されたローカル・プラズモンからの発光であると理解されている。そこで STM 発光スペクトルに現れる微細構造の原因は探針先端形状にあると考え、先端形状と STM 発光スペクトルの関係を調べた。微細構造をもつ発光スペクトルが観測された STM 探針の先端形状を走査型電子顕微鏡（SEM）で調べた結果、微細構造の起源として、(1) 探針先端と試料表面間に閉じこめられたローカル・プラズモンの共鳴モード、(2) 探針先端の微細突起のローカル・プラズモンの固有モードが考えられる。現在、微細構造の起源を特定するために探針と金属基板によって形成されるキャビティの固有モードの計算を行っている。

#### 4) 原子分解能 STM 発光分光

Au(110)-(2x1)の STM 発光スペクトルが原子レベルの位置依存性をもつ原因の究明を行った。その結果、トンネル電子を探針から試料に打ち込むときには、非弾性トンネル励起発光と Au 表面の d バンド電子の衝突電離-再結合による発光の 2 つのプロセスが起こることが分かった。

Cu(110)面に酸素を吸着すると Cu(110)-(2x1) O となる。STM で酸素原子をイメージングした後、酸素原子上と、酸素原子に囲まれた hollow site で STM 発光スペクトルを計測した。hollow site の発光スペクトルは非弾性トンネル励起発光に期待されるスペクトル形状を有しているが、酸素原子上の STM 発光スペクトルはこの発光に別の機構による発光が重なったような形状であった。試料面の理論的な電子状態密度から、このエクストラの発光は酸素原子吸着によりフェルミ面近傍に誘起された非占有状態密度に起因すると推測される。このように、STM 発光分光はフェルミ面近傍の原子レベル局所状態密度計測に極めて有効な方法であることが分かった。

#### 5) 時間分解 STM 発光分光

Ag 探針-Au 蒸着膜試料系について時間分解 STM 発光実験の詳細な解析を行った。この系からは、入射レーザーパルスにより二光子過程で励起された発光、入射レーザーパルスによって誘起されたパルストンネル電流により励起された発光、および通常の STM 発光が観測された。この 3 種類の発光スペクトルのピーク位置は銀探針の幾何形状から予測されるローカルプラズモンのピーク位置とほぼ完全に一致した。入射レーザーパルスによって誘起されたパルストンネル電流による発光スペクトルの高エネルギー側のカットオフは印加バイアス電圧を  $V_0$  とすると、 $eV_0$  ( $e$  は素電荷) よりも大きかった。これは、入射レーザーパルスにより励起されたホットエレクトロンのトンネルが発光に寄与していることによると考えられる。この結果は、時間分解 STM 発光スペクトルの解析からホットエレクトロンのエネルギー分布に関する情報が得られることを示唆するものであり、現在これを確認する実験を行っている。

#### 6) 光ファイバーによる高効率集光系の開発

STM 発光分光を多様な系に適用するためにはその発光強度の低さが障害となるので、高効率集光系の開発は本プロジェクトにおいて非常に重要である。レンズに比べ、光ファイバーは STM 装置による空間的な制限を回避しやすいので集光方向の最適化を行える、および複数本を適切に配置することで大きな集光立体角を得ることができるという利点がある。今年度は 4 本の光ファイバーを用いた集光系（集光立体角 0.52 str）の試作を行った。具体的には、STM チェンバーとファイバー導入機構の設計・試作を行った。現在、本システムの集光効率の評価を行っている。

#### 7) 微小球共振器の光学特性：0 次元から 3 次元へ

微小球共振器はそれ自体の共鳴モード（共鳴周波数、空間パターン）という内部自由度を持っているが、個々の構成要素が近接場を介して相互作用するとき、空間的な配列によって、その内部自由度がさまざまに変調され、配列形態に固有の新しいモードを持つという、多自由度光学系となる。この関係を明かにするために、孤立系から出発して順次、次元の高い系を系統的に調べた。今年度から当初計画した金属微小球の研究を開始した。我々の手法の特徴は、所望の構造

体を手で操作し構築することであり、このような方法によって初めて構造と光学的機能の関係を不確定要素を排除して研究することが可能になった。

(a) 誘電体微小球 (関連ポスター発表: 1-4-4)

この系では内部のエネルギー散逸を無視する仮定がよく成り立っており、その範囲で解析的・数値的な解釈が比較的簡単にできる。我々は、空中に保持されて完全に孤立した微小球(0次元)における光閉じ込めによる光学遷移の増強・抑制効果、孤立球と伝播光の近接場相互作用、2次元配列球のフォトニックバンド効果などを調べた。その中で2層フォトニック結晶が、2次元系にも3次元系にも無い特異な振る舞いを見出し、これが2連球による一種の虹であると解釈できることを示した。実験的には、サイズパラメータ  $S$  (球の外周と真空中の光波長の比) が2から25000に及ぶ範囲で2連球を作製し、その回折・屈折効率を測定した。また数値計算を  $S=1\sim 40$  の範囲では波動光学により、それ以上では幾何光学により行い、定性的に実験とよい一致を得た。波動光学でしか記述できない微小系においても幾何光学的描像である虹の現象として見えることは、自明ではない。この効果の結果、2層フォトニック結晶の Bragg 回折が虹の方向と一致したときに35%に及ぶ高い回折効率として現れ、構造の簡単なことを特徴とする回折素子としての用途が期待される。

(b) 金属微小球 (関連ポスター発表: 1-4-5)

この系では局在プラズマ振動がその光学的性質を決めており、単純に分極の大きさで比較しても、光との相互作用の強さは誘電体より桁違いに大きい。従って、その近接場も非常に強く、近接した2連球間においては3桁に及ぶ局所電場の巨大増強が予想されている。しかし、可視光領域での共鳴現象は100nm以下の程度の大きさの球で生じるため、我々はSEMで粒子を見ながら構造体を作製し、その光学的性質を測定することを目標として、以下の研究を行った。金属(Ag, Alなど)微粒子を基板上に散布し、SEMによって、適当な大きさ、配置にある粒子(群)を選び出す。この粒子(群)を暗視野観察することにより、その散乱スペクトルの粒子サイズ依存性、粒子の形状や粒子群の配置による偏光依存性などが、定性的に説明できることを見出した。しかし、これらの観測結果は、予想通りの共鳴が起きていることを示唆するものの、近接場の巨大増強効果という最も興味のある現象の検証にはなっていない。そこで、本研究期間終了までに次の研究を行う予定で現在光学系の構築と測定系の最適化を行っている。まず、粒子径の選別された2粒子対を粒子間距離を変化させて作製し、暗視野観察によってその散乱スペクトルを測定する。この2粒子間に第3の微小散乱体(分子)を挿入し、散乱体の散乱効率を測定し、近接場の増強率を粒子間距離の関数として求める。

## 8) 微小領域の磁性

MFMによる表面微小領域の磁化測定装置の開発を昨年度から引き続き行い、その場で磁場印加(300Oe)ができるように改良した。これを用いてCrを微量含む薄膜( $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ )を観察した。この系は、Crがランダムな電子欠損として働き、電荷秩序、軌道秩序にフラストレーションを起こして秩序を破壊することが知られている。秩序が崩壊したときには、隠れていた磁気秩序が顔を出し、自発磁化が生じるが、これは空間的にも時間的にも非常に広い分布をもった応答を示すリラクサー的振る舞いをするのが指摘されている。我々は、50nm程度の空間分解能をもって磁化が不均一であり、かつ磁化の反転が場所によって異なる緩和時間を持ち、しかも温度の低下(例えば90Kから45K)に伴って、緩和が発散的に長くなるなど、リラクサー描像と一致する微視的振る舞いの検出に成功した。

## 4. 結論

本研究プロジェクトでは、当初計画に沿って研究を進め、ほぼ目的を達成したと言える。孤立分子のSTM発光を観測するという目標はまだ達成してないが、それ以外の目標は概ね当初の期待を満足した。さらに、当初計画にはなかった微小領域の磁性にも研究範囲を広げることができた。残る数ヶ月の期間にさらに研究を発展させる予定である。