

「量子効果等の物理現象」  
平成7年度採択研究代表者

潮田 資勝

(東北大学電気通信研究所 教授)

「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」

1. 研究実施の概要

本研究プロジェクトの主なねらいは、走査型トンネル顕微鏡(STM)や近接場光学顕微鏡(SNOM)などを用い、固体表面に形成した極微細構造、表面吸着分子系や完全に孤立した微粒子などの電子・光物性を分光学的手法によって探索、解明することにある。表面微細構造や微粒子を1つ1つ識別して特定の微細ターゲットの分光計測をすることでこのプロジェクトの新規性と特長がある。さらに、STM 発光分光と短パルスレーザー励起電子トンネル現象を組み合わせることにより、原子スケール空間分解能に加えてピコ秒レベルの時間分解も可能な分光計測系を構築することも大きなねらいの1つである。平成8年度と9年度で計測システムの設計、構築、調整などの準備作業を完了し、平成10年度にはフルタイムで所期計画に沿った実験を進めた。

主な成果を挙げると、

- (1) ピコ秒レベルの時間分解能で表面微細構造の STM 発光を観測した。
- (2) AlGaAs/GaAs 量子井戸の1つ1つを STM 像で識別し、異なる厚さの層からの発光スペクトルの分光計測に成功した。
- (3) 金の単結晶(110)面の原子像を得ると同時に、原子間距離で異なる位置により異なる発光スペクトルの観測に成功した。
- (4) 微小球共振器と誘電体基板の間のモード結合の様式を明らかにした。これは、微小球を光情報素子として用いる場合に重要な知見となる。
- (5) ピエゾ素子検出器と新しいフィードバック・アルゴリズムを開発し、室温・大気中で基板上の孤立球のように、付着力が無くアスペクト比の大きな物体を再現性よく観察できる近接場光学顕微鏡を作製した。
- (6) 遷移金属酸化物の絶縁体・金属転移を差分反射分光法によって可視化することに成功した。この転移を光による電子制御に応用することが考えられる。

## 2. 研究実施内容

平成10年度に実施した実験は：

### I. Aグループ

#### (1) 表面極微細構造のSTM発光分光

##### ① GaAlAs/GaAsの量子井戸構造

MBEを用いAlGaAs/GaAs多重量子井戸試料をGaAs(100)基板上に作製し、劈開した(110)面上に露出された個々のGaAs井戸層側面からのSTM発光スペクトルを0.5nAのトンネル電流で観測することに成功し、井戸幅に対応した発光ピークが現れることを検証した。観測された発光は、量子井戸内の基底準位間の遷移によるものであることを理論計算より明らかにした。

##### ② 半導体クラスター

Arガス雰囲気中でGeを蒸発することにより、Ge微粒子をHOPG基板上に堆積させた。個々のGe微粒子のSTSを行い、バンドギャップが赤外域にあること、バンドギャップ値はサイズ効果を示すことを見いだした。今後、この計測されたギャップとSTM発光特性の関連を調べる。

##### ③ 孤立ナノ金属微粒子からのSTM発光分光

フィードバック領域で銀探針にパルス電圧を印加することにより、STMでその場観察しながらSi(111)-(7×7)表面上の任意の位置に任意の大きさの銀微粒子を蒸着することに成功した。トポグラフィ像とフォトンマップを同時計測した結果、銀微粒子上ではSi(111)表面よりも強い発光が観測された。今後、銀微粒子のサイズと発光特性の相関を解明する。

#### (2) 個々の吸着分子のSTM発光分光

個々の吸着分子からのSTM発光を観測するためには、原子レベルで平坦な基板を準備する必要がある。加えて、STM探針からの電子トンネルにより個々の分子に注入されたエネルギーが基板に急速に散逸しないことも必要である。このような条件を満たす基板にはワイド・ギャップ半導体が適していると考え、SrTiO<sub>3</sub>(100)とTiO<sub>2</sub>(110)を選択した。表面清浄化条件を最適化した結果、STMによって

SrTiO<sub>3</sub>(100)( $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ )R26.2°表面構造 (原子レベルで平坦な面の表面構造)

の観測に成功した。今後、分子 [DNA塩基分子、EL用色素分子 (キノリノールアルミ錯体 (Alq<sub>3</sub>), ローダミン, キナクリドン等) など] を吸着し、STM発光を観測する。TiO<sub>2</sub>(110)基板に関しては原子ステップの観測には成功しているが、原子レベルで平坦なテラスのSTM像はまだ得られていない。引き続き、表面平坦化実験を行い、原子レベルで平坦な表面を得た後、SrTiO<sub>3</sub>基板と同様の

実験を行う予定である。

### (3) 原子スケール分解能 STM 発光

#### ① 原子スケール位置分解能 STM 発光分光

Missing dimer 構造をとる Au(110)-(2x1)表面で、原子列上（畝の上）と原子列間（谷）で発光スペクトルが異なることを発見した。金属からの STM 発光は原子列間の間隔(0.8nm)よりもはるかに大きいサイズを持つローカル・プラズモンが原因と信じられてきたが、今回の結果から原子スケールで局所的な電子遷移も発光に寄与することがわかった。これは原子種や分子種の同定に STM 発光を応用する上で重要な発見である。

#### ② Si(111)-(7x7)の原子分解能 STM 発光フォトンマップ計測

HOPG 及び Si(111)表面で原子分解能が得られる銀探針の製作に成功した。銀探針ではタングステンやプラチナ合金製探針に対して数 10 倍から 100 倍以上の STM 発光効率が得られることがわかった。その結果 STM 像を得る走査条件においてもフォトンマップを得るために十分な発光強度が得られ、Si(111)-(7x7)再配列表面の原子凹凸に対応する発光強度変化の観測に成功した。

### (4) 時間分解 STM 発光分光

STM の W 探針-Au 試料系の探針-試料ギャップ近傍にピコ秒のパルス幅をもつレーザーを照射しながら、ストリークカメラで時間分解 STM 発光を計測した。その結果、バイアスに依存する部分と依存しない部分から構成される発光が検出された。解析の結果、バイアスに依存する発光は、ピコ秒レーザーに誘起されたトンネル電流による STM 発光であることがわかった。この成果は、当初計画した通りに時間分解 STM 発光分光が可能であることを実証したものである。バイアスに依存しない発光に関しては、スペクトル形状からレーザーパルスにより励起された表面プラズモンからの発光であることがわかった。しかし、この発光の時間領域の振る舞いについては不明な点が残っており、これは将来の研究課題である。

## II. Bグループ

### (1) 誘電体微小球の近接場効果の研究

近接場の働きを調べるために、誘電体微小球を取り上げ、得られた知見をもとに他の誘電体との、あるいはその集合体内での相互作用を理解し、そのような系が示す性質を光情報技術に用いることを目的として研究している。

#### ① 動的電気トラップに捕捉された微小液滴：

空中にトラップされた液滴は、微小共振器効果を調べるモデルとして最適である。空中の液滴は完全球をなし、また対称性を破る支持棒などが無いために、共鳴モードの縮退度が最も高い。さらに、このような滴の表面のみに色素分子

を吸着させることにより、電磁波と双極子の結合を閉じた形で計算することができる。微小グリセリン滴（直径 5~10 ミクロン）上に有機色素を吸着させて、その蛍光スペクトルに現れる微小共振器効果を調べたところ、（弱結合）半古典論に基づく計算と定量的に非常に良い一致を得た。これは、この種の実験で初めての結果であり、系が理想的に単純化されているために実現されたものである。

② 誘電体基板上の微小球：

微小球中の共鳴モードは、そのエネルギーの大部分を近接場成分として持つので、球外部の伝搬光とほとんど結合しない。そこで、誘電体基板の外側に立つエバネセント波によって、その上に置かれた誘電体微小球の共鳴モードを励起した。全反射顕微鏡で観察したところ、誘電体内部における全反射光と共鳴光の干渉縞によって、共鳴モードが基板中の伝搬モードに変換される様式が実空間観測できた。この実空間パターンを、球に局在するモードが基板にトンネルする簡単なモデルで計算したところ、非常によい一致を得た。この計算から、一般の計算で取り入れられているような位相整合の条件は、実際のエネルギー伝達効率に殆ど考慮しなくて良いことが分かった。現在、この考えに基づく光学素子の実証実験を行っている。

③ 微小球フォトニック結晶の作製：

微小球が格子状に並んだとき、球間では上記のような様式でエネルギーが移動する。そのとき、格子全体としての光応答は、光が全体に偏在したいわゆるフォトニック結晶に固有なモードに再編成されたものとなる。このことを実験的に検証するため、電子顕微鏡(SEM) 内でのマニピュレーションにより 1 $\mu$ m 程度の微小球を基板上に様々な形に配列することを試みた。当初は joystick とマイクロマニピュレータを使って人間の手の運動を SEM 内で縮小し、目視によって配列した。さらに、この手法を自動化するため、予めディスプレイ上に指定された配列を実現するマン・マシンインターフェイスのプログラムを作成して、その動作を確認した。このようにして作製した結晶を使って固有モードを調べたところ、周期配列系が大きくなるにつれてフォトニックバンドが成長する過程を観察することに成功した。

④ 近接場光学顕微鏡の試作：

近接場のみを可視化するために、近接場光学顕微鏡を試作している。これは、先端を先鋭化した光ファイバーを物体近傍で走査することにより、その透過光を使って像を構成するものである。シアフォースをピエゾ素子で検出し、複素平面内でデータ処理する方法を考案し、基板上の孤立微小球のようにアスペクト比の大きい対象も歪み無く像をとることができるようにした。これを用いて、

孤立微小球、微小球結晶の近接場成分を検出し、球と基板、球同士のモードの干渉パターンを見ることができた。対象となる微小球同士あるいは、微小球と光ファイバーとの相互の配置を正確にコントロールすることにより、エネルギー伝達様式をより詳しく調べ、これらの系の光学素子としての応用を目指す。

### (2) 微小領域での磁化検出

原子単位での磁化測定を目指して、強磁性体金属(Ni)同士の点接触における量子化コンダクタンスを測定した。強磁性状態では、磁場下でスピン縮重度 3、常磁性状態では磁場に関係なく縮重度 4 からコンダクタンスが立ち上がることを見出した。しかし、S/N 比の点で、磁化の情報をマッピングするには全く不十分であることが明らかになった。そこで、解像度を犠牲にしてもより確実に像が撮れる、磁気力顕微鏡(MFM)を試作し、15K までの温度での動作を確認した。分解能は 50nm である。現在、磁場を印加できるように装置を改良している。

### 3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

- M. Iwami, Y. Uehara, and S. Ushioda, "Preparation of silver tips for scanning tunneling microscopy imaging", *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 4010 (1998).
- D. J. Bottomly, M. Iwami, Y. Uehara, and S. Ushioda, "Evidence for liquid indium nanoparticles on Ge(001) at room temperature", *J. Vac. Sci. Technol.* **B17**,12 (1999).
- D. J. Bottomly, M. Iwami, Y. Uehara, and S. Ushioda, "Evidence of germanium phosphide dots on Ge(001)", *J. Vac. Sci. Technol.* **A17**,698 (1999).
- T. Tsuruoka, Y. Ohizumi, S. Ushioda, Y. Ohno, and H. Ohno, "Light emission spectra of AlGaAs/GaAs multi-quantum wells induced by scanning tunneling microscope", *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1544 (1998).
- T. Tsuruoka, N. Takahashi, R. Franchy, S. Ushioda, Y. Naoi, H. Sato, S. Sakai, and Y. Shintani, "HREELS analysis of the vibrational and electronic properties of GaN film on sapphire(0001) grown by metallorganic chemical vapor deposition", *J. Crystal Growth* **189/190**, 677 (1998).

他 4 件