

「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し、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ところに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9年度までに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11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) 半導体量子井戸構造において、井戸幅、不純物濃度などの揺らぎによって井戸内の異なる位置でスペクトル幅が変化することを見つけた。
- (2) 超伝導体間のクーパーペア・トンネルによる可視発光を初めて観測した。
- (3) 光ファイバーを使ったレンズ系より効率の高い集光系の実用化に成功した。
- (4) 微小共振器とこれに接する光学系との間でのモード間結合を理解するための簡単な指針を見出し、実験・数値計算両面から実証した。
- (5) 表面プラズモンを用いた微小光学回路素子の基本的な動作特性を調べた。
- (6) 磁場印加可能な低温磁気力顕微鏡を作製し、磁気リラクサーの磁化構造を観察することに成功した。

## 2. 研究実施内容

平成11年度に実施した実験は：

### グループ A

#### (1) 表面極微細構造のSTM発光分光

##### GaAlAs/GaAs量子井戸構造

GaAs (100) 面上に作製したGaAlAs/GaAs超格子構造の(110)劈開面上に露出した単一GaAs量子井戸層からのSTM発光スペクトルを室温で計測した。その結果、同一の井戸層中においても20nm程度の探針位置移動が発光スペクトル形状の変化をもたらすことを見いだした。この変化は探針直下の局所的な構造変化や不均一性に起因すると考えられる。今後、温度揺らぎによる発光スペクトルの広がりを抑えることができる低温で発光スペクトル形状と(STM像からわかる)局所的な構造との対応づけを行う。

##### 希薄磁性半導体のSTM観察

Mn原子をドーピングしたGaAsの劈開(110)面のSTM観察を行い、MBE成長においてMn原子が母体のGaAs結晶にどのように取り込まれているかを調べた。その結果、ドーピングされたMn原子はⅢ族のGa原子を置換して導入され、負に帯電することがわかった。またMn原子のドーピング濃度の増加にともない正に帯電したAs原子欠陥がGaAs結晶中に生成され、アクセプター密度の一部がこの欠陥によって補償されることを見いだした。今後、より高いMn濃度のGaAs試料について調べる。

##### 半導体クラスター

HOPG基板の上に完全に孤立したGe微粒子を作製し、STSによりギャップエネルギーを微粒子サイズの関数として測った。その結果、サイズ依存性を示すバンドギャップエネルギーは赤外光に相当するエネルギー領域にあることを見いだした。この結果は、従来報告されているGe微粒子からの可視発光が量子閉じこめ効果により広がったバンド間の光学遷移によるものではないことを明確に示す。

##### 孤立ナノ金属微粒子からのSTM発光分光

STMの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Si(111)-(7×7)表面上に任意の大きさの単一銀微粒子を作製する条件を決定した。この条件下では作製操作に伴うSTM像の分解能低下は見られなかった。作製された孤立した銀微粒子上のSTSスペクトル形状はサイズに依存した。今後、銀微粒子のサイズと発光特性の相関を研究する。

#### (2) 個々の吸着分子のSTM発光分光

SrTiO<sub>3</sub>(100)表面上のアデニン分子、グアニン分子(DNA塩基分子)のSTM

像の観察に成功した。STM探針（銀探針）をグアニン分子上、基板原子上に固定してSTM発光スペクトルを測定した。分子上、基板原子上共に微弱な発光が観測されたが、スペクトル形状に差は見られなかった。従って、この発光は基板もしくは銀探針に由来するものであると考えられる。

より発光効率が高いと期待される色素分子（ローダミン6G）をSrTiO<sub>3</sub>(100)面上に吸着し、タングステン探針を用いてSTM発光スペクトルを測定した。まず、分子を吸着する前に基板からのSTM発光スペクトルを測定した。そのバイアス依存性から、試料電圧が正の時のSTM発光は探針のフェルミ準位から基板のTi3d空軌道への電子遷移に伴う発光であること、試料電圧が負のときは基板の酸素欠損準位の電子と探針から基板の価電子帯に注入された正孔の再結合発光であることがわかった。次にSrTiO<sub>3</sub>(100)上にローダミン6Gを一面に吸着させて探針を走査しながら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。その発光スペクトルの形状は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、分子の電子準位は観測されたSTM発光を発生させる光学遷移には関与していないことがわかった。しかしながら、分子吸着によりより低バイアスでSTM発光が観測されたことから、分子吸着はSTM発光に影響を与えていることは明らかである。また、試料電圧が正のとき、分子吸着によりSTM発光は観測されなくなった。これはSrTiO<sub>3</sub>(100)からのSTM発光が探針-基板間の電子遷移に由来していることから、分子が探針-基板間に存在するとその遷移確率が減少し発光が観測されなくなったものと解釈される。

さらに、昨年度まで成功しなかったTiO<sub>2</sub>(110)表面のSTM像の観察の成功した。これは個々の吸着分子の発光を観測するために必要な一つのステップである。

### (3) 原子スケール分解能STM発光

#### 原子スケール位置分解能STM発光分光

Missing row構造をとるAu(110)(2×1)表面について、平成10年度とは逆のバイス極性(探針に電子を打ち込む方向)で発光計測を行った。その結果、発光スペクトル形状は探針位置依存性を示さず、発光強度が原子列の上と間で大きく変化することがわかった。

得られた結果を解析するために、STM発光に関与する電子準位を紫外光電子分光で調べた。その結果、Au(110)面のdバンドが両方のバイアス条件での原子分解能のSTM発光に関与していることがわかった。

#### Si(111)(7×7)の原子分解能STM発光フォトンマップ計測

銀探針-Si(111)(7×7)試料系のSTM発光機構を明らかにするために、STM発光スペクトルを計測した。探針を走査しながら得た空間的に平均された

発光スペクトル形状は探針- 試料系のマクロな誘電応答に基づいた理論計算の結果と一致した。このことから観測された発光はトンネル電子によって銀探針に励起された局在プラズモンからの放射であることがわかった。今後、Si(111) (7 × 7) 表面の各サイト(アトム、コーナーホール等)上で発光スペクトルを計測し、発光機構のより詳細な検討を行う。

#### 超伝導体のSTM発光分光

STM発光計測に適した小さな先端曲率半径をもつNb探針の作製に成功した。また、低温アニールにより清浄Nb(100)表面を得る方法を確立した。以上のNb探針、Nb(100)清浄表面からのSTM発光をNbの超伝導転移温度以下の4.7Kで観測した。その結果、バイアス電圧 $V_0$ と発光エネルギー $h\nu$ が $h\nu = 2eV_0$ の関係を満たす可視発光を世界で初めて観測した。理論解析の結果、この発光は1) クーパーペアの電子トンネルにより励起されていること、2) 発光の効率はギャップエネルギーを  $\Delta$  として、 $\Delta/V_0$ に比例することが分かった。

#### (4) 時間分解STM発光分光

銀探針- 金試料系について時間分解STM発光を行った。銀探針を用いることにより発光強度が増大し、より精密なスペクトル形状の計測が可能になった。この結果、1) 銀探針- 金試料ギャップではレーザー光からトンネル電子へのエネルギー移乗が起こること、2) 銀探針- 金試料ギャップに局在したローカルプラズモンからの発光は時間領域においてもスペクトル領域においても物理的に期待する特性をもつことが分かった。1)・2)とも理論的、定性的に期待されている現象であるが、明確に観測されたのは初めてである。

#### (5) その他

##### 高効率集光系の開発

平成10年度に試作した一本の光ファイバー(コア径:600  $\mu\text{m}$ )によるSTM発光集光系の導入機構にあった不具合を修正し、光ファイバーの位置および集光方向をSTM探針- 試料ギャップに対して最適化した。このシステムの集光効率の評価を行うために、同一の探針- 試料からのSTM発光強度を光ファイバー集光系と従来用いていたレンズ集光系で計測、比較した。その結果、光ファイバー集光系はレンズ集光系に比べ約8倍の集光効率を持つことがわかった。

複数ファイバーからなる集光系を設計・構築するための予備実験を行った。複数ファイバー集光系では、そのフレキシビリティの高さから、より細かいコア径の光ファイバーが適している。コア径200  $\mu\text{m}$ および400  $\mu\text{m}$ の光ファイバーを超高真空中に導入しその集光効率を評価した。その結果、コア径を細くするにしたがって集光効率の低下が観測された(コアの断面積に比例して集光効率が增加する傾向が見られた)。簡単な計算では集光効率はコアの断面積には

依存しないのでこの低下の理由は不明であるが、複数ファイバー集光系では可能な限り太いコア径 (800  $\mu\text{m}$ ) をもつ光ファイバーを用いることに決定し、設計を完了、試作をスタートした。なお、この複数ファイバーによる集光系についての特許申請を行なった。

レンズド・ファイバーによる集光系の構築も行なったが、期待した性能 (端面がフラットな光ファイバーに比べ約2倍の集光効率を得られる) は得られなかった。これは光ファイバー端面の形状の不完全性によるためであると考えられる。レンズド・ファイバーは高効率STM発光集光系に不適切であることがわかったので、このタイプの光ファイバーを用いた集光系の開発は中止した。

#### 近接場光学分光測定による微細構造評価

波長1.3  $\mu\text{m}$ まで高感度計測が可能な近赤外分光システムを構築し、SNOMに装備した。このSNOM分光システムを用いて、量子ドットも含めた格子不整合系の半導体量子構造の光学特性を調べる実験を開始した。MBE法により作製したGaAs/InGaAs歪量子井戸表面のshear-force像中に [110] 方向とその垂直方向に格子状に走る凹凸があることを見いだした。この凹凸が現れる原因は現在追究中である。

#### STM発光に及ぼす探針形状の影響

銀探針-Au (110) (2 × 1) 表面系についてSTM発光強度と探針先端の曲率半径の関係を調べた。その結果、探針先端の曲率半径が小さいほど高い発光効率を持ち、先端がつぶれると発光効率は低下することが分った。これらの結果はSTM発光効率は探針の幾何形状に強く依存することを示している。今後、最もSTM発光計測に適した探針形状を決定する。

### グループB

- (1) 孤立微粒子の研究、およびそれらが相互作用している系の固有モードの研究  
配列微小球の現象を理解するために、孤立微小球の共鳴モードと外部モードがどのように関わるかという、当初の目標よりはかなり後退した問題を解決しなくてはならないことが強く認識された。このため、過去2年間は、主に平面基板中の内部全反射モードと球の共鳴モードの結合を定量的に理解することに費やされた。この結果、微小球を含む系における光学過程は、エバネセント波を介した直接的な光伝達で解釈すればよいという指導原理を得た。これを用いて様々な現象が統一的に理解できるようになった。

#### 導波路モードと結合する微小共振器

上記の内部全反射モードと微小球の結合については、現実的なモデルを用い、近似の程度を明示した数値計算により、現象の完全な再現に成功した。これにより、このような微小共振器を含む光学系においては、エネルギー伝

達効率が低くても総伝達光エネルギーは大きいこと、モード間の位相整合は重要ではないこと、の2点を明らかにした。これらは、微小共振器を導波路と接触させて機能を発現させようとするときに重要な原理、すなわち非常に緩い条件でも十分に機能するという、を提供する。この原理に基づいた導波路結合素子の特許を提出する予定である。

### 3次元フォトニック結晶

前年度までに、SEM内で観察しつつ微小球の2次元結晶を自動的に作製するプログラムを完成、動作を確認した。これを用いて、2次元結晶において結晶サイズとともに無限結晶に相当するフォトニックバンドが成長する様子を赤外域における透過分光で明らかにした。今年度はこれを3次元結晶にまで拡大した。この方法で2層および3層結晶を作製し可視域での回折効果を調べた。その結果、2層結晶において、ある回折次数のブラッグピークにのみ異常に強い強度の集中が生じることが見出されたが、これも上下2層の接している球間に特徴的に生じるエネルギー伝達の結果であると理解できた。

#### (2) 近接場光学顕微鏡による表面プラズモン観察

近接場光学顕微鏡のファイバースローブ開口近傍の光は、空間的に局在することによって高い波数成分を持っているため、直接金属膜上の表面プラズモンを励起することが出来る。金属膜が十分薄いときには、表面プラズモンは基板中では伝搬モードとなり、禁制光として出力される。高NAをもった顕微鏡を用いて、この伝搬光を観察した。

表面プラズモンの実験・解析に関しては、すでにスイス・バーゼル大学のグループがファイバースローブで励起した表面プラズモン伝搬を実空間観察し、銀の誘電率、人為的に作られた構造での反射・透過率などの基本的光学特性を得ており、またプラズモンの伝搬長がマクロな測定よりも大きく観察されると報告している。そこで、バーゼル大のグループと共同研究を開始し、以下の実験を行なった。

ファイバースローブから洩れる微小光源を使って励起したプラズモンと、ATRなどで研究されてきた結果との差異について調べるために、プローブ励起のプラズモンについて、偏光、波数分布、また、プローブ-励起面距離による励起効率依存性などを測定した結果、プラズモン励起にあたってプローブという金属の存在は無視できない可能性が高いことがわかり、プローブなしでプラズモンを微視的に励起・観察し比較する必要があることが分かった。これを調べるため、全反射角光学顕微鏡によるプラズモン励起・観察を開始し、ATR配置でのプラズモン伝搬の実空間観察を実現した。

#### (3) 微小領域における磁性

微小領域の磁化を低温でしかも磁場の影響をその場で見ながら測定するために、低温MFMを開発した。前年に作製した低温部の粗動機構を変更し、かつ300Oeという微弱ではあるが強磁性体を研究するには満足できる磁場を印加できるように改良した。これを用いて、「磁気リラクサー」挙動を示すCrドーブPr<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>薄膜試料の磁化分布を初めて観察した。また、リラクサー的振舞い、すなわち外部磁場に対するゆっくりとした応答、磁化の不均一性などを、磁化の変化として可視化することに成功した。

### 3 . 主な研究成果の発表 ( 論文発表 )

D. J. Bottomley, M. Iwami, Y. Uehara, and S. Ushioda, "Evidence for Germanium Phosphide Dots on Ge(001)", J. Vac. Sci. Technol. A 17, 698-703 (1999).

T. Tsuruoka, M. Kawasaki, S. Ushioda, R. Franchy, Y. Naoi, T. Sugahara, S. Sakai, and Y. Shintani, "Combined HREELS/LEED Study on the Oxidation of GaN Surfaces", Surf. Sci. 427-428, 257-261 (1999).

Y. Uehara, T. Fujita, and S. Ushioda, "Scanning Tunneling Microscope Light Emission Spectra of Au(110)-(2 × 1) with Atomic Spatial Resolution", Phys. Rev. Lett. 83, 2445-2448 (1999).

T. Tsuruoka, Y. Ohizumi, R. Tanimoto, and S. Ushioda, "Light Emission Spectra of Individual GaAs Quantum Wells Induced by Scanning Tunneling Microscope", Appl. Phys. Lett. 75, 2289-2291 (1999).

K. J. Ito, Y. Uehara, S. Ushioda, and K. Ito, "Servomechanism for Locking Scanning Tunneling Microscope Tip over Surface Nanostructures", Rev. Sci. Instrum. 71, 420-423 (2000).

T. Kasaya, H. Miyazaki, S. Saito, and T. Sato, "Micro Object Handling under SEM by Vision-based Automatic Control", Proc. 1999 IEEE International Conference on Robotics and Automation, 2189-2196 (1999).

S. Saito, H. Miyazaki, and T. Sato, "Pick and Place Operation of a Micro Object with High Reliability and Precision Based on Micro Physics under SEM", Proc. 1999 IEEE International Conference on Robotics and Automation, 2736-2743 (1999).

宮崎英樹, "次世代光材料の開発を目指して - 粒子アSEMBルによるフォトニック結晶の製作 - ", NRIMニュース, 12月号, 2-3 (1999).

宮崎英樹, 森下広, "走査電子顕微鏡観察下での微粒子アSEMBル", 溶接学会誌, 69, 2, 72-75 (2000).

M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, "Reflection Spectroscopy on the Photoinduced Local Metallic Phase of Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>", Appl. Phys. Lett. 74, 2310-2312 (1999).

M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, "Visualization and Switching of the Local Insulator-metal Transition in  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ", J. Appl. Phys. 85, 5561-5563 (1999).

H. Ishikawa, H. Tamaru, and K. Miyano, "Observation of a Modulation Effect Caused by a Microsphere Resonator Strongly Coupled to a Dielectric Substrate", Opt. Lett. 24, 643-645 (1999).

M. Fiebig, K. Miyano, T. Satoh, Y. Tomioka, and Y. Tokura, "Action Spectra of the Two-stage Photoinduced Insulator-metal Transition in  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ", Phys. Rev. B 60, 7944-7949 (1999).

H. Yukawa, S. Arnold, and K. Miyano, "Microcavity Effect of Dyes Adsorbed on a Levitated Droplet", Phys. Rev. A 60, 2491-2496 (1999).

H. Oshima, K. Miyano, Y. Konishi, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "Switching Behavior of Epitaxial Perovskite Manganite Thin Films", Appl. Phys. Lett. 75, 1473-1475 (1999).

M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, "Ultrafast Photoinduced Insulator-metal Transition in  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ " J. Lumin. 87-89, 82-85 (2000).