

# 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

研究代表者 潮田 資勝 (東北大学電気通信研究所)

固体表面に物理吸着した  $C_{60}$  分子、化学吸着した孤立酸素原子からの STM 発光の観測に成功した。また、III-V 族超格子半導体中のマイノリティ・ホットキャリアの緩和・拡散現象を解明した。さらに、孤立した微小誘電体球、金属粒への光の閉じ込め効果と、それらの配列構造が持つフォトニック結晶の性質を明らかにし、光情報処理技術への応用を示した。

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

Sukekatsu Ushioda (Tohoku University)

We have succeeded in measuring the STM light emission spectra of physisorbed  $C_{60}$  molecules and chemisorbed individual oxygen atoms on solid surfaces. The relaxation and diffusion processes of minority hot carriers injected in III-V semiconductor superlattices was elucidated. A clear understanding of the confinement effect of light in isolated dielectric and metallic microspheres was achieved. The properties of photonic crystals composed of microspheres were determined, and their applications to optical information processing have been suggested.

## 1. 研究テーマ

### 「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」

研究代表者： 潮田 資勝 （東北大学電気通信研究所）

## 2. 研究の概要

平成8年度に本プロジェクトを開始したときに提出した研究計画書中の「基本構想」は以下のとおりであった。

本研究では、走査型トンネル顕微鏡 (STM) 発光分光、短パルスレーザー励起電子トンネルによる時間分解分光、近接場光学顕微鏡 (SNOM) および原子間力顕微鏡 (AFM) による観測などの手法を駆使して、固体表面の極微細構造、吸着分子系、完全に孤立した単一微粒子などの電子物性・光物性を探索する。

潮田グループは、STM 発光分光と短パルスレーザーで励起したホット・エレクトロンのトンネル現象を組み合わせ、表面で起こる物理・化学現象の位置、時間、エネルギーを高分解能で計測するシステムを構築する。この計測手法を分子や原子レベルにまでおよぶ極微細領域の物性研究に応用し、広い範囲のユニークな利用法を探索する。具体的には STM 発光分光法を応用して量子細線、量子ドット、表面吸着分子などの個々の構造の電子物性・光物性を調べる。究極的には、STM 発光スペクトルから個々の分子を同定することを可能にし、例えば DNA やタンパク質などの構造決定にも応用することを目指す。

宮野グループは、環境から完全に孤立した単一の極微粒子を生成し、これを光学的・電子的な手法によって測定することにより、このような系に特有な性質及びそれをもたらす物理的原理を明らかにする。この目的のため、空中にトラップされた、あるいは不活性な基板ないしは針状の微小マニピュレーター上に形成された極微小粒子一個について、化学反応・分子的修飾、サイズの変化、変調外場の印加などを行いつつ、同時に時間分解分光、非線形分光、超高分解能エネルギー分光、光電子分光、電子励起分光などの分光法を用いたその場観察を行う方法を開発する。

この基本構想に従い、潮田グループと宮野グループで研究を進めてきた。その結果、基本構想に沿った成果が得られた。潮田グループでは STM 発光分光と短パルスレーザーを組み合わせ、ピコ秒の時間分解能を有する STM 発光分光システムを構築した。STM 発光分光法を応用して、半導体量子構造（超格子、ナノ微粒子等）、表面吸着原子・分子などの電子物性・光物性を解明した。表面吸着分子内の電子遷移による STM 発光スペクトル、表面吸着分子により誘導された電子状態からの STM 発光スペクトルを観測し、実際に、STM 発光スペクトルから個々の分子・原子が同定できることを実証した。宮野グループでは、動的電気四重極トラップに捕捉された微小液滴の固有モードと液滴内色素発光の相互作用や、透明誘電体基板上の孤立球の固有モードと近接場との相互作用を明らかにした。また、SEM で観察しながら、微小球を基板上に任意の構造に配列する方法を確立し、様々な結晶構造（フォトリソグラフィック結晶）における固有モードを調べ、理論計算とのよい一致をみた。これらの当初構想したもの以外にも多くの成果が得られた。具体的な研究成果を研究グループ別に以下にまとめる。

## 潮田グループ：潮田資勝（東北大学電気通信研究所）

### 1) 原子分解能 STM 発光分光

表面吸着種の同定や原子レベルの局所電子状態の計測が STM 発光分光で行えることを示した。

- (a) 個々の表面吸着種の STM 発光分光 (Fig. 1 参照) : Au(111)表面に物理吸着した C<sub>60</sub> 分子と Cu(110)表面に(2x1)構造で化学吸着した酸素原子の原子分解能 STM 発光分光に成功した。共に、吸着種に特有な特徴をもつ STM 発光スペクトルが観測された。スペクトルの発現機構も解明することができた。
- (b) 清浄表面の原子分解能 STM 発光分光 : Au(110)-(2x1)表面と Si(111)-(7x7)表面の原子位置分解能 STM 発光分光を行った。ともに、原子サイズの探針位置の違いにより、異なるスペクトルが観測された。このスペクトルの違いは、局所表面電子状態の違いや試料内に入射したホットエレクトロンの緩和過程の違いによりもたらされていることを明らかにした。

### 2) 単一極微細構造の STM 発光

- (a) 半導体超格子構造 (Fig. 2 参照) : STM 像で個々の量子構造を識別した上で、試料表面を損傷することなく個々の単一構造の発光分光を行った。さらに、量子構造と探針間の試料面内距離と発光強度の関係から、試料に入射したホットエレクトロンの動的振る舞いの解析が可能であることを示した。
- (b) 半導体孤立ナノ微細構造 : 個々の Ge ナノ微粒子のバンドギャップエネルギーをサイズの関数として STS で計測した。その結果、明確なサイズ依存性を示すバンドギャップエネルギーが赤外のエネルギー領域にあることがわかった。
- (c) 酸化膜上の金属ナノ微粒子 : アルミニウム酸化膜上に作成した個々のナノ金属微粒子の STS と STM 発光分光の同時計測を行った。STM 発光スペクトルの解析から、チャージングエネルギーを直接決定できることがわかった。

### 3) 時間分解 STM 発光分光 (Fig. 3 参照)

ピコ秒レーザーを試料-探針ギャップに入射すると、ピコ秒の電子トンネルが誘起されることを発見した。このパルス化されたトンネル電流で励起された発光をストリークカメラで時間分解計測することにより、時間分解 STM 発光計測を行うことに成功した。

### 4) 超伝導体の STM 発光分光 (Fig. 4 参照)

探針、試料ともに超伝導状態にあるときに、クーパーペアートンネル励起による可視発光を初めて観測した。

### 5) 高機能探針の開発

高い STM 発光効率を有する探針（銀探針）と超伝導探針（ニオブ探針）の製作技術を開発し、特許を出願した。ともに STM 像計測における原子分解能が得られている。

### 6) 高効率集光系の開発 (Fig. 5 参照)

複数本の光ファイバーを用いた STM 発光集光系の設計・試作・評価を行った。複数本のファイバーを用いることで、集光立体角がほぼ加算的に増加させることを示した

## 宮野グループ：宮野健次郎（東京大学大学院工学系研究科）

### 1) 孤立微小系の研究、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

この研究では、近接場光学の手法とSEM観察下での直接粒子操作を有機的に組み合わせることで初めて可能になるような実験を行った。

- (a) 孤立微小球 (Fig. 6 参照) : 最も単純な微小共振器である動的電気四重極トラップに捕捉された微小液滴を用いて、球の固有モードと液滴中の色素の発光との相互作用 (弱結合における共振器 QED) を初めてバックグラウンドも含めて定量的に検証し、この範囲では半古典的なモデルが完全に有効であることを示した。
- (b) 基板上的孤立微小球 (Fig. 7 参照) : 透明誘電体基板上的孤立球の固有モードと基板内全反射モードの結合を実空間観察した。その結果を説明するために有効な、近接場を介したモード結合様式のモデルを提案し、定量的な一致が得られることを示した。光集積回路において重要となる微小共振器と伝播モードの結合について、単純で汎用性のあるモデルを提出したことで、実用上重要な貢献をした。
- (c) 基板上的配列微小球 (Fig. 8 参照) : SEM で観察しながら、微小球を基板上に任意の構造に配列する方法を確立した。これを用いて、様々な結晶構造 (フォトリソニック結晶) における固有モードを赤外分光によって調べ、理論計算とのよい一致をみた (Fig. 8)。また、二層構造の場合に、特異的に発生する回折と屈折の相乗効果を発見し、この現象が前項の近接場を介したモード間結合と本質的に同じであることを見出した。SEM の中で一つ一つ粒子を操作して結晶構造を構築するという手法は他に例が無く、フォトリソニック結晶研究者に強い衝撃を与えた。さらに、その自由度の高さによって、二層構造を作製することができ、新たな現象の発見につながった。この手法は現在、化合物半導体の格子を組上げる研究にも用いられていて、フォトリソニック結晶一般への応用が期待されている。
- (d) 表面プラズモンの観察 (Fig. 9 参照) : SNOM と暗視野顕微鏡を組み合わせて、表面プラズモン伝播の実空間観察を行い、これを定量的に解析することにより、金属薄膜の不均一さが波の伝播にもたらす影響を解明した。
- (e) 金属微粒子の局在プラズモン散乱 : SEM 観察によってその形・大きさが既知の銀微粒子の局在プラズモン散乱スペクトルを観察し、理論と半定量的な一致を見た。従来このような研究は、多数の粒子の統計平均として行われてきたが、個々の粒子による研究は本例が初めてである。これは、SEM による操作と SMON の光学系を研究してきた本グループならではの特色ある研究である。

## 2) 表面、微小領域での磁性

当初予定されていなかった研究であるが、潮田グループと相補的な電子状態の研究ということでプロジェクト発足後に取り上げた。

- (a) ポイントコンタクトにおける磁化依存伝導 : Ni のポイントコンタクトにおける量子化伝導が磁化に依存することを Curie 点上下、磁場の有無の組み合わせで明確に示した。このような明確なデータは初めてである。
- (b) 絶縁体・金属転移の可視化 (Fig. 10 参照) : 光励起によって遷移金属酸化物の絶縁体を金属へと相転移させ、差分反射顕微鏡によって実像観察することに成功した。相転移自身はすでに知られていたが、これが実空間でどのような配置になっているかを可視化したインパクトは大きい。
- (c) 磁気力顕微鏡の開発と薄膜の磁区観察 : FM 変調法による磁気力顕微鏡(MFM)を開発し、磁性酸化物薄膜の散漫相転移の磁場、履歴、温度依存性などを明らかにした。

### 3. 主要成果の図表による説明

Fig. 1 から Fig. 10 まで。添付資料参照。

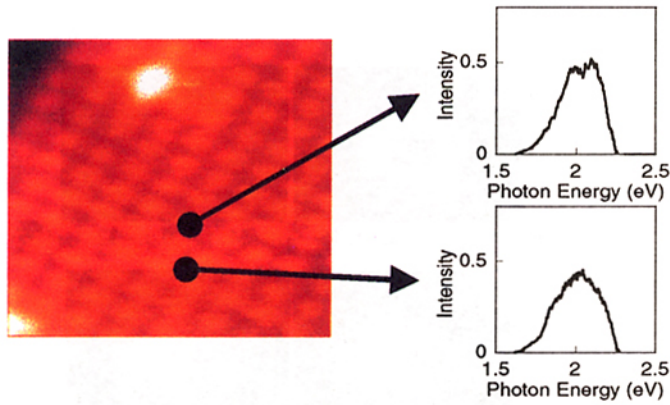


Fig. 1 Cu(110)-(2x1) OのSTM像 (左) とSTM発光スペクトルの原子サイト依存性(右)。STM像中、明るく見えているのが酸素原子。

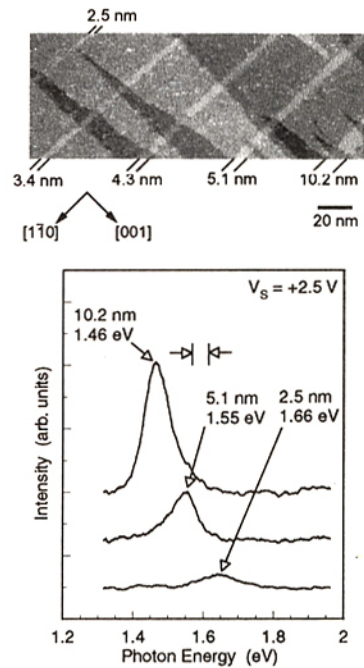


Fig. 2 AlGaAs/GaAs多重井戸構造の劈開面のSTM像 (上段)。右上に向かう白いストライプがGaAs井戸層。下段はSTM発光スペクトルの井戸層幅依存性。井戸幅減少に伴うブルーシフトが観測できる。

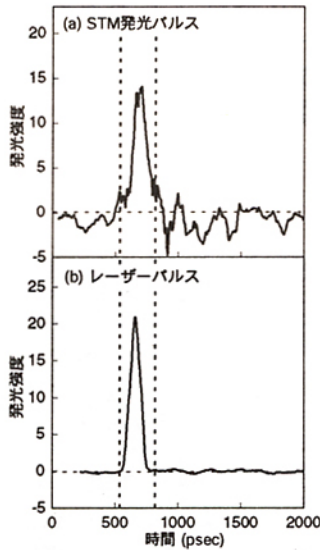


Fig.3 世界最高速の時間分解STM発光パルス波形と、パルストンネル電流誘起用レーザーパルス波形。

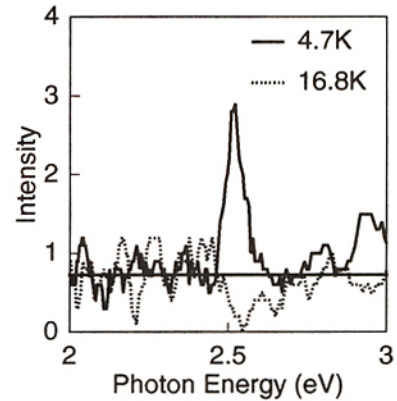


Fig.4 クーパーペアトンネル励起発光のスペクトル。Nb探針-Nb試料の超伝導転移温度以下で、バイアス電圧1.3Vに対して、2.6eVの光子エネルギー位置に発光が観測できる。

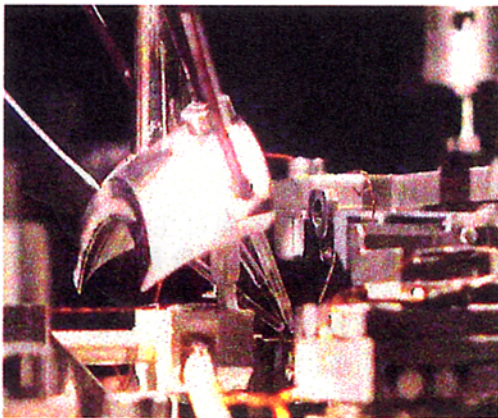


Fig.5 試作した4本の光ファイバーによるSTM発光集光系の写真 (左)。中央下部に探針がある。光ファイバーはそこから左上に向かっていている。



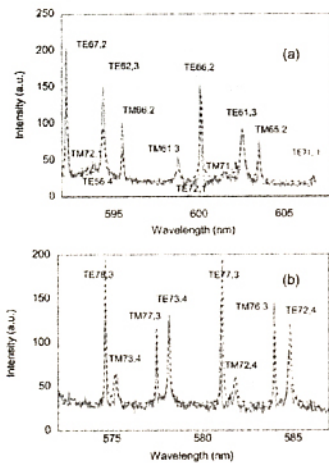


Fig. 6 Paulトラップ中に浮遊しているグリセリン液滴表面に吸着した2種類の色素の発光スペクトルと半古典理論による共振器QED効果の計算の対比。発光の抑制領域も含めて計算との一致が見られたのは初めて。

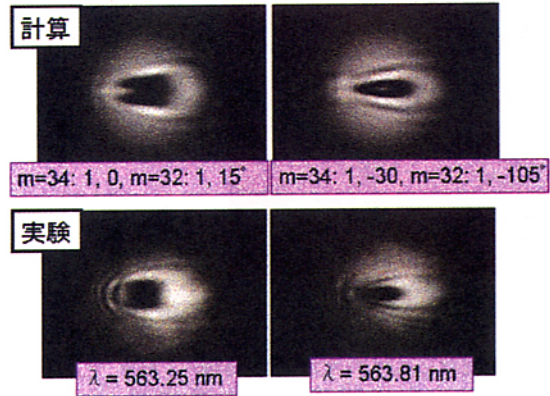


Fig. 7 誘電体基板上の微小球共振器から基板中へ漏れてくる共鳴モードの图案の頭微鏡像と、簡単なモデルを用いた数値シミュレーション結果の対比。

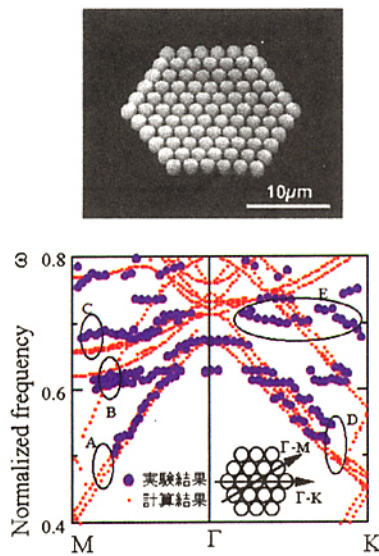


Fig. 8 SEM中で微小ラテックス球を二次元的に配列させたフォトニック結晶(上段)とそのフォトニックバンド図の実験と計算の比較(下段)。

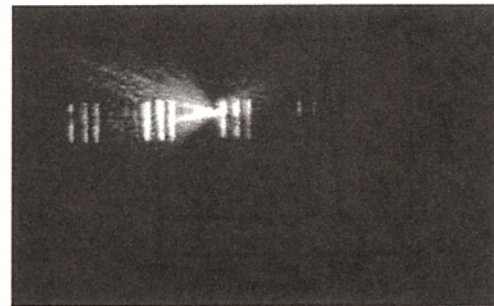


Fig. 9 銀薄膜に格子状のパターニングをしたものをSNOMプローブで照明したときの表面プラズモンの伝播の様子。暗視野顕微鏡で観察した。視野の幅は約0.1mm。



Fig. 10 Mn酸化物表面に生じた光誘起金属領域の差分顕微鏡像(左)。四分割された電極の一对の端に白く見える領域。電極間距離は0.2mm。

## 4. 主要論文リスト

### 潮田グループ

- 1) "Preparation of silver tips for scanning tunneling microscopy imaging", M. Iwami, Y. Uehara, S. Ushioda, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 4010 (1998).
- 2) "Light emission spectra of AlGaAs/GaAs multi-quantum wells induced by scanning tunneling microscope", T. Tsuruoka, Y. Ohizumi, S. Ushioda, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1544 (1998).
- 3) "Scanning tunneling microscope light emission spectra of Au(110)-(2×1) with atomic spatial resolution", Y. Uehara, T. Fujita, S. Ushioda, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2445 (1999).
- 4) "Light emission spectra of individual GaAs quantum wells induced by scanning tunneling microscope", T. Tsuruoka, Y. Ohizumi, R. Tanimoto, S. Ushioda, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2289 (1999).
- 5) "Light emission by tunneling Cooper pairs across a vacuum gap", Y. Uehara, T. Fujita, M. Iwami, S. Ushioda, *Solid State Commun.* **116**, 539 (2000).
- 6) "Relation between the radius of tip curvature and the light emission efficiency from scanning tunneling microscope", M. Iwami, Y. Uehara, S. Ushioda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 4912 (2000).
- 7) "Scanning tunneling microscope light emission spectroscopy with picosecond time resolution", Y. Uehara, A. Yagami, K. J. Ito, S. Ushioda, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2487 (2000).
- 8) "Servomechanism for locking scanning tunneling microscope tip over surface nanostructures", K. J. Ito, Y. Uehara, S. Ushioda, K. Ito, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 420, (2000).
- 9) "STM light emission from Si(111)-(7×7) surface using a silver tip", M. Iwami, Y. Uehara, and S. Ushioda, *Appl. Surf. Sci.* **169-170**, 188 (2001).
- 10) "Single NbO nano-crystal formation on low temperature annealed Nb(001) surface", Y. Uehara, T. Fujita, M. Iwami, and S. Ushioda *Surf. Sci.* **472**, 59 (2001).

### 宮野グループ

- 1) "Visualization of the Local Insulator-Metal Transition in  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ", M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, Y. Tokura, *Science* **280**, 1925 (1998).
- 2) "Spin-dependent conductance quantization in nickel point contacts", H. Oshima and K. Miyano, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2203 (1998).
- 3) "Photonic band in two-dimensional lattices of micrometer-sized spheres mechanically arranged under a scanning electron microscope", H. T. Miyazaki, H. Miyazaki, K. Ohtaka, and T. Sato, *J. Appl. Phys.* **87**, 7152 (2000).
- 4) "Microcavity effect of dyes adsorbed on a levitated droplet", H. Yukawa, S. Arnold and K. Miyano, *Phys. Rev. A* **60**, 2491 (1999).
- 5) "Observation of a modulation effect caused by a microsphere resonator strongly coupled to a dielectric substrate", H. Ishikawa, H. Tamaru, and K. Miyano, *Opt. Lett.* **24**, 643 (1999).
- 7) "Switching behavior of epitaxial perovskite manganite thin films", H. Oshima, K. Miyano, Y. Konishi, M. Kawasaki, Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1473 (1999).
- 8) "Adhesion force measurement system for micro-objects in a scanning electron microscope", H. T. Miyazaki, Y. Tomizawa, K. Koyano, T. Sato, and N. Shinya, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 3123 (2000).
- 9) "Plasmon optics of structured silver films", A. Bouhelier, Th. Huser, H. Tamaru, H.-J. Guentherodt, D.W. Pohl, F.I. Baida and D. Van Labeke, *Phys. Rev. B* **63**, 155404 (2001).



## 5. 外部発表件数

### 潮田グループ

論文	27 件
解説	2 件
著作	2 件

### 口頭発表

国内発表	51 件
国際会議発表	21 件

特許出願	4 件
------	-----

### 宮野グループ

論文	26 件
----	------

### 口頭発表

国内発表	44 件
国際会議発表	26 件

### 特許出願

国内	4 件
海外	2 件