

表面微細構造からのSTM発光スペクトル

上 原 洋 一・潮 田 資 勝

東北大学電気通信研究所 〒980-77 仙台市青葉区片平 2-1-1

(1995年1月17日受理)

STM Light Emission Spectroscopy of Surface Micro-Structures

Yoichi UEHARA and Sukekatsu USHIODA

Research Institute of Electrical Communication
Tohoku University
2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-77

(Received January 17, 1995)

STM 発光についてこれまでの研究を簡単に概観したのち、表面微細構造と STM 発光スペクトル形状の相関を研究することにより得られた最近の結果について解説する。

1. は じ め に

1988年IBMチューリッヒのグループは銀(Ag)を試料として、STM(走査型トンネル電子顕微鏡)の電子トンネルに伴う探針-試料近傍からの可視発光を初めて観測した¹⁾。この発光はトンネル電子により励起された銀のローカル・プラズモンからの発光であるが、GaAsのような直接遷移型半導体を試料とした場合にはバンド間遷移に伴う発光が報告されている²⁾。また、シリコンのような間接遷移型で、しかもバンドギャップが赤外域にある半導体においてもSTM可視発光が観測されている³⁾。これらの実験結果はSTM発光が種々の発光機構で生じることを示し、その発光機構の研究は物理的にたいへん興味深い。

また、STMからの発光は探針先端から試料の限られた領域への電子(もしくはホール)注入に伴うものであるから、STMの発光分析は試料表面の微視的領域の物性(特に光物性)を探るための新しい手段として大いに期待できる。

この解説では第2章でこれまでのSTM発光全般の研究を概観したあと、第3章でわれわれが最近得ている結果について述べる。試料表面の微細構造と発光スペクトルの関係を研究した結果、いろいろとおもしろい現象が見つかっている。第4章はまとめである。

2. STM 発光

STM発光分析が探針直下のローカルな物性評価手法として期待できることを述べたが、その物性はSTM発光の強度、偏光特性、スペクトルなどに反映される。以下に述べるようにこれらの計測から表面物性の違った側面が観測されている。

2.1 発光強度

ここでの発光強度とは、検出器が感度を有する波長域にわたって積分した強度を指す。STMの発光実験はバイアス電圧(試料-探針間電圧)が数V、トンネル電流が数nAから数十nAでなされるのが一般的であるが、これは数十nWの電力に相当する。この電力がすべて可視光に変換されたとしても毎秒 10^9 個程度の光子数にしかない。実際には光子への変換効率はいずれも 10^{-4} 程度であるし、光検出器の効率も数%程度である。したがって、STMからの発光強度は光子数計測法(フォトンカウンティング法)を用いてもせいぜい数千cps(毎秒当たりのカウント数)である。この発光を分光して計測しようとするときさらに光検出器に入る光量は減少するので、その計測には信号蓄積のためのより長い時間が必要になる。一方、STMの探針ドリフトはきわめて特殊な場合⁴⁾をのぞき不可避であろうから、発光計測時間はできるだけ短くしたい。

以上のような背景から発光計測時に分光器を使うことなく STM 発光を直接光検出器に導き、その強度のみを計測することがよく行われている。光検出器としては光電子増倍管を用いるのが一般的である。光電子増倍管が感度を有する波長域は陰極面の材料や(光電子増倍管の)窓の材質による。たとえば、石英窓をもつ光電子増倍管では波長 200nm から 7~800nm 程度の広い波長域に感度を有するものもあるが、窓材が硼硅酸ガラスであれば計測可能な最短波長は 300nm ぐらいとなる⁵⁾。

Ag 蒸着膜を試料とした STM 発光において、以上のようにして計測された STM 発光強度が nm オーダーの探針移動で変化することが報告されている⁶⁾。これは発光強度計測により nm オーダーの試料の物性が識別可能となることを示しているが、どのような物性を反映したものであるかは材料や計測条件に依存するので注意して議論する必要がある。

可視から近紫外域にプラズモンの周波数を有する Au, Ag, Cu のような貴金属を試料とした場合には(トンネル電子により励起された)探針直下の試料の表面に局在した電子の集団運動(ローカル・プラズモン)からの発光が主であると考えられており、発光強度の変化をもたらしものは試料表面幾何形状(ローカル・プラズモンのモードに影響を与える)や試料表面の電子状態(ローカルプラズモンの励起確率に影響を与える)が考えられている⁷⁾。

金属以外では GaAs(100) 面上に成長させた p 型 GaAs-AlGaAs 超格子を超高真空中で劈開し、その断面の STM 発光強度を計測した例がある⁸⁾。発光は GaAs 井戸層で起こり、探針が GaAs 層上にあるときと AlGaAs 層上にあるときで発光強度に差がでる。すなわち、試料表面の STM 発光強度マッピングを描くと、GaAs 層と AlAs 層を識別することができる。このときの位置分解能は nm オーダーであると報告されている。GaAs/AlGaAs 境界と探針(トンネル電子が注入されている場所)の間の面内方向の距離の関数として発光強度の変化を計測することにより、少数キャリア(今の場合電子)の輸送パラメータも評価されている⁹⁾。

GaAs のみの STM 発光強度変化を計測した例では、ナノメーターサイズの機械的なダメージを受けた GaAs 表面からの STM 発光強度は(ダメージがない場合に比較して)著しく弱くなることが報告されている¹⁰⁾。

ポーラスシリコンを試料として表面凹凸と STM 発光強度との関係を調べた事例も報告されている¹¹⁾。表面のナノメーター・オーダーのサイズの凹凸に相関して発光強度も変化することを見出している。このことはポーラスシリコンからの STM 発光がナノメーター・サイズのシリコン微結晶での量子閉じこめ効果の結果起こってい

ると考えれば理解できるが、この仮定をさらに確認するためには個々の表面微細構造からの発光スペクトルを計測する必要がある。すなわち量子閉じこめの結果発光が起こるのであれば、発光スペクトルにサイズ効果が見られるはずである¹²⁾。

2.2 偏光特性

STM 発光の偏光特性の計測からスピン偏極電子トンネルに関する情報が得られている¹³⁾。探針に磁化した Ni、試料に高ドープの p 型 GaAs(110) の組合せで STM 発光の右向き円偏光強度と左向き円偏光強度を計測し、その結果からトンネル電子のスピン偏極率を評価している。この発光は Cs と O₂ を適量共吸着させた負の電子親和力をもつ GaAs からの光電子が円偏向入射光によりスピン偏極するよく知られたプロセス¹⁴⁾の逆過程に相当するものである。また、試料の磁気特性が STM 発光の偏光特性に反映されることも報告されている¹⁵⁾。

一般に光の電界ベクトルの向き(偏光)を計測するとその発光源(電気双極子)の空間的な方向をある程度決めることができる。光が波数ベクトル k 、電界ベクトル E をもつ直線偏光した光であったとすると、放射源の電気双極子 p は $k \times E$ 方向に平行な成分をもつことはない。同じことであるが、電気双極子 p からの双極子放射光は $p \times k$ に平行な電界ベクトルをもつことはない。

潮田は Si 単結晶からの STM 発光の偏光特性を計測した³⁾。Si 単結晶からの STM 発光は、Si-MOS 接合からの発光の機構の研究結果¹⁶⁾からの類推から、トンネル電子からの直接発光であると考えられる。トンネル電子は主に試料表面に垂直に流れるであろうから(トンネル電子の試料表面に平行な運動量成分 ~ 0)、発光源となる双極子もやはり試料表面に垂直に生成されると考えるのが自然である。

実際、Si(100) 面からの発光の偏光特性は(期待したように)試料表面に垂直に立った双極子から期待されるものであった。しかし Si(111) 面からの STM 発光では試料面に平行な成分をもつ双極子もトンネル電子により生成されている。なぜ試料面方位によってこのようにトンネル電子により生成される双極子の向きが異なるのか理解されていない。

2.3 スペクトル

STM 発光に関して 2 種類のスペクトルが観測されている。一つはアイソクロマート・スペクトルと呼ばれるもので、探針-試料間のバイアス電圧の関数として発光強度を計測したものであり、基本的にはトンネル電子による逆光電子分光スペクトルと考えることができる。もう一つは通常の発光分光と同じように分光器を用いて計測される発光のスペクトルである。

アイソクロマート・スペクトルは最初シリコン単結晶を試料として通常の逆光電子分光で用いられる光子エネルギー9.8eV近辺に感度を有するガイガー・ミュラー管を光検出器としてなされた¹⁶⁾。シリコンの逆光電子分光スペクトルと比較すると、対応する構造に加えて、STM発光に特有な構造として探針-試料間の電界放出領域(電子のもつ運動量が実数となる領域)における共鳴に基づくものが観測されている。

またアイソクロマート・スペクトルは発光機構を理解するための手がかりの一つとしてよく用いられる。このときには“何ボルトのバイアス電圧で、興味ある波長域の発光が強くなった、弱くなった”ということが重要であるので、9.8eV以外の適切な周波数領域で計測がなされる¹⁷⁾。

発光スペクトル計測は、2.1で述べたように、発光強度計測よりもより注意深い計測が必要になるが、そこから得られる情報は単なる発光強度よりも豊富になる。STM発光スペクトルの計測は計測の容易さから近紫外から近赤外の間でもっぱらなされている。近紫外よりも短波長になると、集光光学素子や分光器にいろいろな制約が発生し、高効率発光計測が困難になる。また、近赤外よりも長波長域になると陰極材料の制約から光電子増倍管を使うことができなくなる。各種半導体受光素子の性能も最近格段によくなってきているようであるが、STMの発光のように時間的にランダムにやってくる微弱光計測にはまだ光電子増倍管と光子数計測法の組合せがすぐれているように思う。

発光スペクトルを観測することによりGaAsやCdSのような直接遷移型の半導体ではバンド間遷移で発光が起こっていることがわかる^{18, 19)}。また、可視域から近紫外域にプラズモンの振動数を有するAu, Ag, Cuなどの貴金属では材料のプラズモン振動数から期待される波長領域で発光が起こっていることがわかる²⁰⁾。

これまでバイアス電圧の関数としてSTM発光スペクトルを測定した結果はしばしば報告されているが、試料位置を変化させて発光スペクトルを計測し、表面微細構造と発光スペクトルを関係づけて検討することにより試料表面物性を研究することはなされていなかった。最近われわれのグループではこのような計測を開始した。その結果いろいろ興味深い現象が観測されている。次章ではそのうちのいくつかを紹介する。

3. STM発光スペクトルの表面微細構造依存性

3.1 金微粒子のSTM発光スペクトル

従来より、真空蒸着法により作製された比較的大きな

表面凹凸を有する貴金属試料のSTM発光スペクトル中にはバイアス電圧に依存しない特徴的な構造が見られることが報告されている⁹⁾。しかしこのような構造は同じ材料の単結晶を試料としたSTM発光では観測されない²⁰⁾。このことから、このスペクトル中の構造は探針-試料間に形成されたローカル・プラズモンの特性を反映したものであると予想されているが、表面凹凸構造と発光スペクトル構造の関係(相関)は計測されていなかった。

伊藤らは金蒸着試料について発光スペクトルと表面凹凸の相関を最近計測した²¹⁾。試料は真空蒸着法でカバーガラス上に作製した金薄膜(厚さ~50nm)であり、探針はPtIrである。STM像計測および発光実験は真空中でなされた。なお、発光計測系を含む実験装置の詳細は文献²²⁾に示されている。

図1(a)に定電流モードで測定した200nm×200nmのSTM像を示す。この像から40nm程度のサイズの新微粒子が形成されていることがわかる。このうちの任意の一つの微粒子について1~4まで探針位置を変化させながら発光スペクトルを計測した。このときのバイアス電圧は2.5V(このとき、電子は探針から試料に向かってトンネルしている)、トンネル電流は5nAである。金のSTM発光は、dバンド吸収の影響により、2eV以上の光子エネルギー領域ではあまり発光しない。したがってバイアス電圧を2Vよりも極端に高く設定しても発光には寄与しない。また発光強度はトンネル電流に比例して増大するので発光計測の観点からはトンネル電流が高いほうが有利であるが、あまり高いと試料表面の微細構造を破壊する。以上のようなことを考慮してバイアス電圧、トンネル電流を設定した。実験結果を図1(b)に示す。

探針が金の微粒子の頂上近辺(図1(a)中1の位置)にあるときの発光スペクトルは1.6eVと2.0eVの光子エネルギー近傍に二つの構造A, Bをもち、Aの構造のほうがBのそれよりも強い。探針を微粒子の周辺部に向かって2, 3, 4と移動していくと、A, B二つの構造のエネルギー位置は変化せず、お互いの強度関係のみが変化するようにスペクトルが変化している。

伊藤らは1.6eVと2.0eVの構造はプラズモンのダイポール・モードとマルチポール・モード²³⁾にそれぞれ対応していると考えたと図1(b)のような変化が理解できることを指摘している。すなわち金微粒子の凸部上に探針があるときにはダイポール・モードが強く励起されるので1.6eVの構造が強調されたスペクトルになる。探針が凹部にあるときには(対称性から)ダイポール・モードは励起されないでマルチポール・モードの2.0eVの構造が強調される。

もし以上のようなことが起こっているとすると探針が

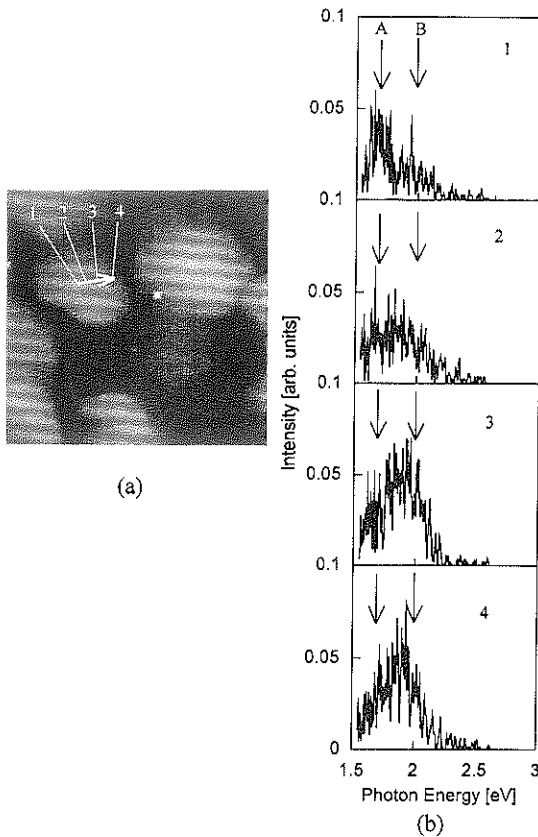


図 1 (a) 金蒸着膜の定電流モードで計測した STM 像
(b) STM 像中 1～4 で示した各位置に探針を移動したときの発光スペクトル

微粒子と微粒子の境界を移動するときには発光スペクトルの変化は生じないと予想される。実際 図 2 に示すように、定電流モードで測定した $200\text{nm} \times 200\text{nm}$ の STM 像中、探針が微粒子と微粒子の境界を移動するとき、発光強度は探針位置により多少変化するが、スペクトル形状自体は(図 1 と比較したらよくわかるように)変化していない。

3.2 酸化膜上の金微粒子からの STM 発光スペクトル

容量 C のコンデンサーに素電荷 e を与えたときの充電エネルギーはよく知られているように、

$$\Delta E = \frac{1}{2} \frac{e^2}{C}$$

で与えられる。 C が小さくなるに従って充電エネルギーは大きくなる。 C が $1 \times 10^{-19}\text{F}$ 程度まで小さくなると、この充電エネルギーは 1eV 程度の大きさをもつようになり、その効果(単電子によるチャージアップ効果)は無視できなくなる²⁴⁾。このような効果に起因する現象で最

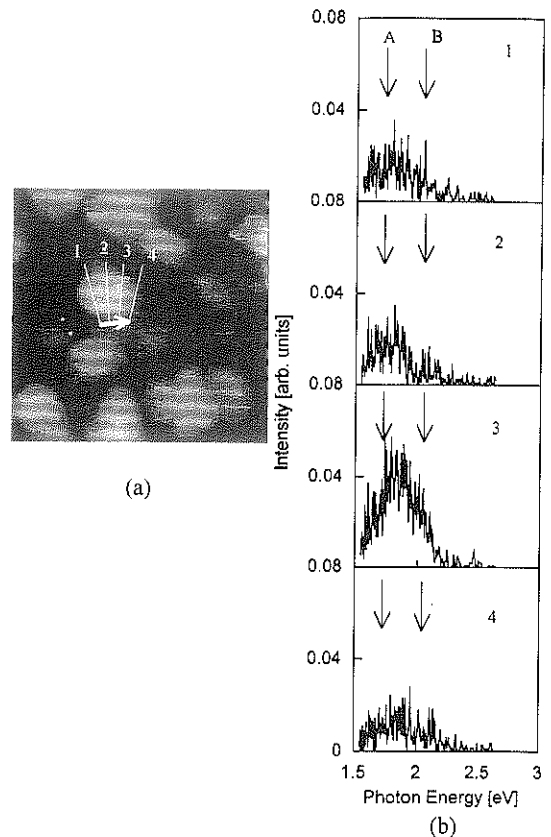


図 2 (a) 定電流モードで計測した金蒸着膜の STM 像
(b) STM 像中 1～4 で示した各位置に探針を移動したときの発光スペクトル

近しばしば話題にのぼるのがクーロン階段である。たとえば、薄いアルミニウム酸化膜の上に少量金を蒸着した系では金は直径 10nm 程度の微粒子を形成し、この微粒子上に STM 探針を移動をして I - V 特性を計測すると階段状の特性が観測されることが報告されている²⁵⁾。これは基板アルミニウム-酸化膜-金微粒子、および金微粒子-真空ギャップ-探針で構成される二つの直列につながった容量の小さいコンデンサーの単電子チャージアップに起因すると考えられている。

この薄い酸化膜上に作製した金微粒子を試料として STM 発光を行うことは以下に述べるような理由でたいへん興味がある。金属を試料とする STM 発光ではトンネルした電子が金属試料でもちうる最大の過剰エネルギー(金属試料の中でこの電子がもつエネルギーとフェルミエネルギーの差)が発光のカットオフを決める。試料が非常に大きな静電容量をもつ単結晶金属のような場合、探針-試料間のバイアス電圧を V とすると、試料の光学特性的な理由により発光が阻害されない限り、発光

のカットオフエネルギーは eV となる (ここで e は素電荷)。いま問題にしている金微粒子の場合、電子トンネルの結果、この電子が対向電極中で得るはずであった過剰エネルギーのうち一部は無視できない大きさをもつ充電エネルギーに費やされる。したがって、金微粒子の単電子チャージアップが起これば発光のカットオフエネルギーに反映されることが期待される。

実際に上述のような試料について室温で発光スペクトルの計測を行った²⁶⁾。試料のSTM像を計測した結果、いろいろなサイズ of 金微粒子が形成されていることがわかり、大きいサイズの微粒子 (面積 $S=490\text{nm}^2$) と小さいサイズの微粒子 (面積 $S=32\text{nm}^2$) に探針を移動して発光計測を行った。その結果、大きい微粒子からの発光のカットオフはバイアス電圧で決まっていたが、小さい微粒子上からの発光スペクトルはバイアス電圧よりも約 77meV だけ低いカットオフエネルギーをもっていた。

温度効果を含む Amman らの回路シミュレーションの方法²⁷⁾で探針-金微粒子および金微粒子-基板間に分割される電圧を評価し、単電子のトンネルに伴う発光のカットオフエネルギーを見積もったところ、小さい微粒子のカットオフエネルギーのシフトは単電子によるこの微粒子のチャージアップに起因していることがわかった。たいへん興味深いのは (クーロン階段の場合と異なり) チャージアップが発光に及ぼす影響は室温でも観測できることである。

4. ま と め

第2章ではSTM発光を特徴づける「強度、偏光特性、スペクトル」という観点からこれまでSTM発光に関して報告されてきたことを眺めてみた。第3章ではわれわれの最近の研究結果について紹介した。なお、STM発光スペクトルの角度依存性も面白いテーマであるが²⁸⁾紙面の関係で省略した。また、STM発光の理論面に関する研究もなされているが、これについても完全に割愛させていただいた。

文 献

- 1) J. K. Gimzewski : SPIE **1009**, 274 (1988).
- 2) D. L. Abraham, A. Veider, Ch. Schoenenberger, H. P. Meier, D. J. Arent and S. F. Alvarado : Appl. Phys. Lett. **56**, 1564 (1990).
- 3) S. Ushioda : Solid State Commun. **84**, 173 (1992).
- 4) D. M. Eigler and E. K. Schweizer : Nature **344**, 524 (1990).
- 5) 浜松フォトリクス 光電子増倍管カタログ.
- 6) J. H. Coombs, J. K. Gimzewski, B. Reihl, J. K. Sass and R. R. Schutter : J. Microscopy **152**, 425 (1988).
- 7) R. Berndt and J. K. Gimzewski : Phys. Rev. B **48**, 4746 (1993).
- 8) D. L. Abraham, A. Veider, Ch. Schoenenberger, H. P. Meier, D. J. Arent and S. F. Alvarado : Appl. Phys. Lett. **56**, 1564 (1990).
- 9) S. F. Alvarado, Ph. Renaud, D. L. Abraham, Ch. Schoenenberger, D. J. Arent and H. P. Meier : J. Vac. Sci. & Technol. **B9**, 409 (1991), S. F. Alvarado, Ph. Renaud and H. P. Meier : J. de Phys. III, C6-271 (1991).
- 10) J. Horn, R. Richter, H. L. Hartnagel, C. A. Sprossler, M. Bischoff and H. Pagnia : Mater. Sci. Eng. B **B20**, 183 (1993).
- 11) P. Dumas, M. Gu, C. Syrykh, J. K. Gimzewski, I. Makarenko, A. Halimaoui and F. Salvan : Europhys. Lett. **23**, 197 (1993).
- 12) 最近われわれのグループではこのような計測を行った : K. Ito, S. Ohyama, Y. Uehara and S. Ushioda (to be published).
- 13) S. F. Alvarado and P. Renaud : Phys. Rev. Lett. **68**, 1387 (1992).
- 14) D. T. Pierce and F. Meier : Phys. Rev. **B15**, 5484 (1976).
- 15) Y. Uehara, J. Watanabe, S. Fujikawa and S. Ushioda : Phys. Rev. B (in press).
- 16) B. Reihl, J. H. Coombs and J. K. Gimzewski : Surf. Sci. **211/212** 156 (1989).
- 17) I. I. Smolyaninov, M. S. Khaikin and V. S. Edelman : Phys. Lett. A **149**, 410 (1990), R. Berndt and J. K. Gimzewski, Ann. Phys. (Germany) **2**, 133 (1993).
- 18) R. Berndt, R. R. Schlitter and J. K. Gimzewski : AIP Conf. Proc. **241**, 328 (1991).
- 19) R. Berndt and J. K. Gimzewski : Phys. Rev. **B45**, 14095 (1992).
- 20) R. Berndt and J. K. Gimzewski : Phys. Rev. Lett. **30**, 3796 (1991).
- 21) K. Ito, S. Ohyama, Y. Uehara and S. Ushioda : Surf. Sci. (in press).
- 22) 上原洋一, 潮田資勝 : 応用物理 **60**, 1235 (1991).
- 23) H. Reather : Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gatings (Springer Tracts in Modern Physics **111**, Springer-Verlag, Berlin 1988).
- 24) J. Lambe and R. C. Jaklevic : Phys. Rev. Lett. **22**, 1371 (1969).
- 25) A. Amman, S. B. Field and R. C. Jaklevic : Phys. Rev. **B48**, 12104 (1993).
- 26) Y. Uehara, S. Ohyama, K. Ito and S. Ushioda : submitted to Phys. Rev. Lett.
- 27) M. Amman, R. Wilkins, E. Ben-Jacob, P. H. Maker and R. C. Jaklevic : Phys. Rev. **B43**, 1146 (1991).
- 28) S. Ushioda, Y. Uehara, M. Kuwahara : Appl. Surf. Sci. **60/61**, 448 (1992).