

氏名	伊藤 啓 司		
授与学位	博士 (工学)		
学位授与年月日	平成 13 年 3 月 26 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻		
学位論文題目	走査型トンネル顕微鏡を用いた分光学的手法による 極微領域物性評価		
指導教官	東北大学教授 潮田 資勝		
論文審査委員	主査 東北大学教授 潮田 資勝	東北大学教授 室田 淳一	
	東北大学教授 大野 英男		

## 論 文 内 容 要 旨

分子線結晶成長法をはじめとする結晶成長技術の進展により、ナノメートルサイズの半導体量子構造の作製が可能となり、そこに発現する新たな物性をデバイスに適用しようとする研究が活発に展開されている。これに伴い、作製したナノ構造一つ一つが示す物性を精密に測定する計測技術の確立が極めて重要な課題として位置づけられている。ナノ構造の示す特異な電子構造を明らかにするためには、ナノ構造の物性を“同程度のサイズ・形状をもったナノ構造の集合体”の平均値として計測するのではなく、“個々のナノ構造”でその物性を精密に計測されなければならない。走査型トンネル顕微鏡 (STM) は原子 1 個程度の空間的広がりしかもたないトンネル電流を通じて情報を得ることから、空間分解能が非常に優れており、個々のナノ構造の物性を探索する測定手法としてきたいされている。著者は、STM を用いた物性評価手法の 1 つである走査トンネル分光法 (STS) を用いて、個々の IV 族半導体超微粒子でトンネルスペクトルを測定し、超微粒子の電子構造を粒子サイズの関数として明らかにした。また、STM の有する高い空間分解能に加えてピコ秒オーダーの高い時間分解能でナノ構造の物性を計測するための手法の確立を目的として、時間分解 STM 発光分光法の開発を行った。本論文はこれらの研究成果をまとめたものである。

### 1. ゲルマニウム超微粒子の STS

数十個あるいは数百個の原子で構成される半導体超微粒子は、粒子サイズに依存した特異な光学特性を示す。超微粒子の物性がサイズ変化に敏感であるという特徴は、量子閉じ込め効果が超微粒子の電子状態に強く作用していることに起因しているが、シリコンやゲルマニウムなどの間接遷移型半導体の微粒子化に伴う物性の変化、特に量子閉じ込め効果による電子状態の変化についてはこれまでのところ明らかにされていない。そこで筆者は高配向性熱分解グラファイト (HOPG) 表面に孤立したゲルマニウム超微粒子を形成し、個々の超微粒子の電子状態を STS により粒子サイズの関数として測定した。図 1 は作製したゲルマニウム超微粒子の STM 観察の一例である。測定は試料バイアス電圧 +0.1 V、トンネル電流 0.1 nA で行った。ゲルマニウム超微粒子はゲルマニウムをアルゴン雰囲気中で蒸発させ、アルゴン分子との衝突により冷却し気相中で凝集させた。HOPG 原子の格子上に孤立した超微粒子が明確に観測されている。STM 観察で超微粒子の直径を決定した後、STM の探針を超微粒子上に固定してトンネルスペクトル ( $I$ - $V$  特性) を測定した。その結果、超微粒子で得られた規格化微分コンダクタンス ( $(dI/dV)/(IV)$ ) に、粒子サイズに強く依存するエネルギーギャップが観測された。図 2 は観測されたエネルギーギャップの粒子サイズ依存性を示している。直径  $d$  に対してエネルギーギャップは  $d$

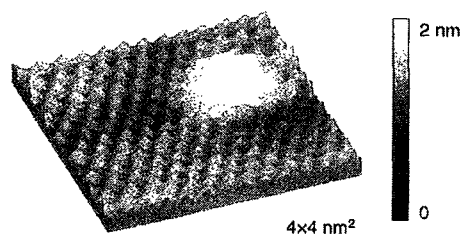


図 1 HOPG 基板上に形成したゲルマニウム超微粒子の STM 像。

ゲルマニウム超微粒子はゲルマニウムをアルゴン雰囲気中で蒸発させ、アルゴン分子との衝突により冷却し気相中で凝集させた。HOPG 原子の格子上に孤立した超微粒子が明確に観測されている。STM 観察で超微粒子の直径を決定した後、STM の探針を超微粒子上に固定してトンネルスペクトル ( $I$ - $V$  特性) を測定した。その結果、超微粒子で得られた規格化微分コンダクタンス ( $(dI/dV)/(IV)$ ) に、粒子サイズに強く依存するエネルギーギャップが観測された。図 2 は観測されたエネルギーギャップの粒子サイズ依存性を示している。直径  $d$  に対してエネルギーギャップは  $d$

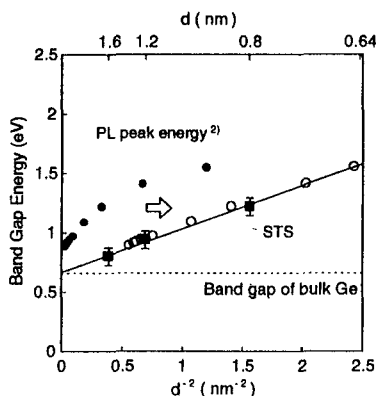


図2 STS で観測された超微粒子のバンドギャップエネルギーと PL ピークエネルギーの粒子サイズ依存性.

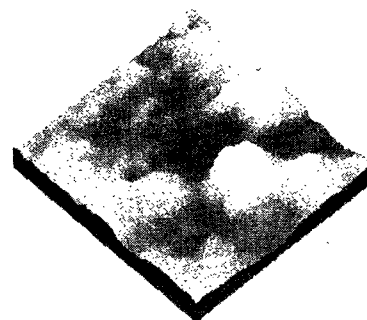


図3 H-Si(111)表面上に形成したシリコン超微粒子の STM 像.

$d^{-2}$  に比例して増大し、その値は直径が無限大の極限でバルクでのゲルマニウムのバンドギャップの値に一致している。このことから、観測されたエネルギーギャップはバルクでのゲルマニウムのバンドギャップが量子閉じ込め効果によって広げられたものであると結論した<sup>1)</sup>。比較のため、図2にフォトルミネッセンス法 (PL) によって超微粒子の集合体で観測されている発光のピークエネルギーの粒子サイズ依存性<sup>2)</sup>を示した。STSによって個々の超微粒子で得られたエネルギーギャップと粒子サイズの相関との不一致は、PL の試料に含まれる粒子のサイズ分布を考慮することによってよく説明することが出来る<sup>1)</sup>。このことは個々の超微粒子で物性を計測することの有効性を明確に示している。

## 2. シリコン超微粒子の STS

前節のゲルマニウム超微粒子と同様、シリコン超微粒子の示す光学特性が近年注目を集めている。本実験ではシリコン超微粒子をほとんど孤立した状態で基板表面上に堆積させ、個々の超微粒子のバンドギャップエネルギーと粒子サイズの相関を STS で測定した。基板として水素終端した Si(111)表面(H-Si(111))を用いた。H-Si(111)は n 型 Si(111)ウェハをフッ酸及びフッ化アンモニウム処理して得た。この表面は STM 観察の結果から原子スケールで平坦であることが分かっている。シリコン超微粒子はレーザーアブレーション法により、基板表面に堆積させた。アブレーションは真空度  $1 \times 10^{-8}$  Torr 以下のチャンバー内に 2 Torr のヘリウムガスを導入し、シリコンターゲットに YAG レーザー(波長 532 nm, エネルギー密度約  $1 \text{ J/cm}^2$ )を照射して行った。

図3は H-Si(111)表面上に堆積したシリコン超微粒子の STM 観察の一例である。測定は試料バイアス電圧 +0.9 V、トンネル電流 0.2 nA で行った。孤立した 2 つのシリコン超微粒子が観察されている。各超微粒子でトンネルスペクトルを測定した結果、シリコン超微粒子のバンドギャップもまたゲルマニウム超微粒子と同様、量子閉じ込め効果によって広がっていることを示唆するトンネルスペクトルの観測に成功した。この結果はゲルマニウム超微粒子の結果と併せて、IV族半導体における量子閉じ込め効果を示す重要な成果である。

## 3. タングステン探針-金試料系の時間分解 STM 発光分光

STM の有する高い空間分解能に加えてピコ秒オーダーの高い時間分解能でナノ構造の物性を計測するための手法を確立することを目的として、新たにピコ秒オーダーの高い時間分解能を付加した時間分解 STM 発光分光計測法を開発した。STM 発光は STM の探針から試料へのトンネル電子を励起源とした発光であるが、電子のトンネル現象は確率現象であるため、STM 発光を時間分解で計測するためには、発光の励起源となる電子トンネルのタイミングを制御して発光の基点を決定する必要がある。本研究では、ピコ秒のレーザーパルスで STM 探針に照射することによりトンネル電流をパルス化し、これを励起源とした STM 発光を時間分解・周波数分解で計測するという手法を提案した。図4に本研究で構成した時間分解 STM 発光分光システムを示す。チタンサファイアレーザーのレーザーパルス(パルス幅 2ps)をシングルモードファイバーを介して STM 探針の先端に照射し、その照射に伴って流れるトンネル電流により励起される STM 発光をレーザーパルスと同期した分光ストリークカメラで計測する。本実験ではレーザーパルスを照射したタングステン探針 - 金試料系からの STM 発光をピコ秒の時間分解能で計測できることを実証した。図5(a)(b)はレーザーパルスに誘起されたトンネル電子により励起された STM 発光の波長

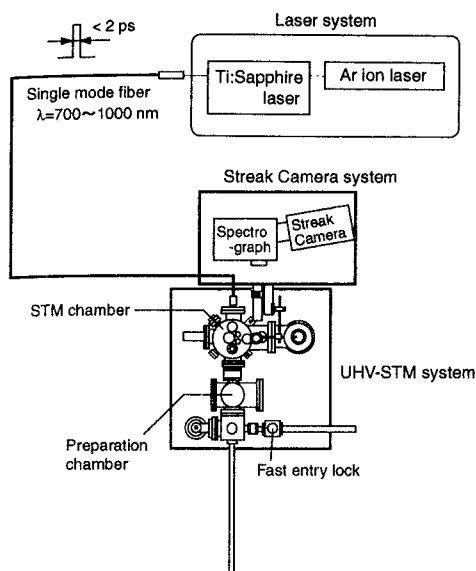


図4 時間分解 STM 発光分光システム

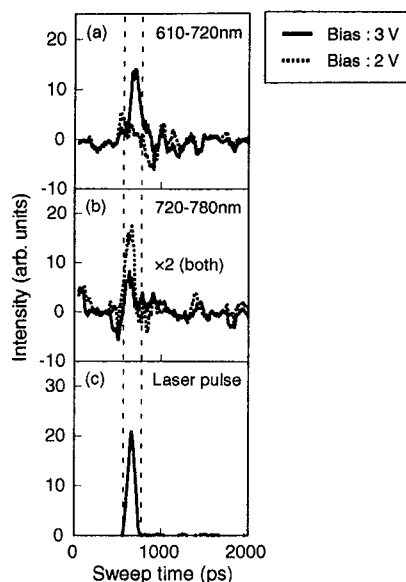


図5 バイアス電圧 2V および 3V の時の STM 発光強度の時間依存性(a)(b)と照射レーザーパルスの時間依存性(c).

積分強度（波長範囲：(a)610-720 nm、(b)720-780 nm）の時間依存性を示す。図5(c)はストリークカメラで計測した入射レーザーのパルス波形である。このパルス幅はストリークカメラの時間分解能で決まっている。明らかにレーザーパルスと同期した STM 発光が観測されている。このことはレーザーパルスの照射により、それと同期したトンネル電流パルスが励起されていること、更にこのトンネル電流パルスを励起源として用いることによりピコ秒の高い時間分解能での STM 発光計測が可能となることを示している<sup>3)</sup>。

#### 4. 銀探針-金試料系の時間分解 STM 発光分光

前章で提案した時間分解 STM 発光分光法を銀探針 - 金試料系に適用し、時間分解・周波数分解で STM 発光を計測した。金属の表面や微細構造に局在した電子の集団運動である表面プラズモンやローカルプラズモンは金属の光学的特性を決定する重要な素励起であり、前節のタンゲステン探針の場合と異なり探針の材質も貴金属である場合、探針先端に局在するローカルプラズモンも発光に関与すると考えられ、その発光は探針の幾何形状により変化することが予測される。

時間分解計測の結果、観測された発光は(1)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、(2)レーザーパルスにより誘起されたトンネル電流パルスが励起する発光、(3)通常の STM 発光で構成されていることが分かった。この3種類の発光スペクトルのピークエネルギーはそれぞれ異なっているが、銀探針と金試料ギャップに励起されるローカルプラズモンモードにより統一的に説明できることが分かった。さらに、トンネル電流パルスによる発光のカットオフエネルギーは印加バイアス電圧  $V_0$  から期待される  $eV_0$  ( $e$  は素電荷) 以上となった。これはレーザー光子からトンネル電子へエネルギー移乗していることを示唆する。

#### 5. 総括

以上本論文では、発明以来著しい発展を遂げた STM による高空間分解・高時間分解計測の新たな研究領域の開拓を目的とした研究の成果について述べた。はじめに固体表面に孤立したIV族半導体超微粒子における量子閉じ込め効果を STS で探索した。次に、STM と波長可変の極短パルスレーザーを組み合わせた新しい物性計測手法である時間分解 STM 発光分光法の開発について述べた。これらの研究を通じて、STM を用いた多様な物性評価法により固体表面に形成された個々のナノ構造の電子構造を高空間分解・高時間分解計測することの有効性を示した。

- 1) K. J. Ito, Y. Uehara, M. Iwami, and S. Ushioda, Proceedings of Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Osaka, 2000 (in press).
- 2) S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto, Phys. Rev. B **58**, 7921 (1998).
- 3) Y. Uehara, A. Yagami, K. J. Ito, and S. Ushioda, Appl. Phys. Lett. **76**, 2487 (2000).

# 論文審査結果の要旨

ナノメートルサイズの微細構造の有する特異な物性を解明するためには、ナノ構造の物性を“同程度のナノ構造の集合体の平均値”として計測するのではなく、“個々の”ナノ構造でその物性を精密に計測することが極めて重要である。走査型トンネル顕微鏡 (STM) は空間分解能が非常に優れていることから、個々のナノ構造の物性を探索する手法として期待されている。著者は、STM を用いた物性評価法である走査トンネル分光法 (STS) を用いて個々のIV族半導体超微粒子の電子構造を明らかにした。さらに、高空間分解のみならず高時間分解能で物性計測を行う新たな物性研究領域の開拓を目指し、時間分解 STM 発光分光法を開発した。本論文はこれらの研究成果をまとめたもので、全編7章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、本研究の基礎となるSTMを用いた物性評価手法である走査トンネル分光法(STS)およびSTM発光分光法について述べている。

第3章では、ゲルマニウム超微粒子の電子構造をSTSで計測し、個々の超微粒子で量子閉じ込め効果を明確に示すトンネル・スペクトルの観測に成功している。さらにSTSによって個々の超微粒子で得られたエネルギーギャップと粒子サイズの相関と、フォトルミネッセンス法によって超微粒子の集合体で観測された光学特性の粒子サイズ依存性の比較から、個々の超微粒子で物性を計測する有効性を明確にしている。この成果はIV族半導体微粒子における量子閉じ込め効果を明確にした極めて重要な成果である。

第4章では、シリコン超微粒子の電子構造をSTSで計測し、シリコン超微粒子のバンドギャップが量子閉じ込め効果によって広がっていることを示唆するトンネルスペクトルの観測に成功している。これは第3章の結果と併せて、IV族半導体における量子閉じ込め効果に関する重要な知見である。

第5章では、ピコ秒オーダーの時間分解能を有する新しいSTM発光分光法の開発について述べている。はじめに、ピコ秒のレーザーパルスをSTM探針に照射することによりトンネル電流をパルス化し、これを励起源としたSTM発光を時間分解・エネルギー分解で計測するという新しい計測手法を提案している。さらに、ピコ秒のレーザーパルスを照射したタングステン探針 - 金試料系からのSTM発光をピコ秒の時間分解能で計測できることを実証している。これはレーザーパルスとSTM発光を組み合わせることにより新たな物性研究を展開できることを実証したものであり、重要な成果である。

第6章では、前章で提案した時間分解STM発光分光法を銀探針 - 金試料系に適用し、時間分解・エネルギー分解でSTM発光を計測した研究結果について述べている。励起機構の異なる3種類の発光をトンネルギャップ内のローカルプラズモンの発光で理論的に解明している。これは時間分解発光の計測によって始めて可能となった極めて新しく重要な成果である。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、STMと可視分光法、さらに短パルスレーザーによる時間分解法を組み合わせた物性評価手法により固体表面に形成された個々のナノ構造の電子構造を高空間分解能、高時間分解能で計測することの有効性を実証したものであり、電子工学及び光工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。