

論文の内容の要旨

論文題目 Development of STM-Nanospectroscopy and Its Applications
(和訳 STM ナノスペクトロスコピーの開発とその応用)

氏 名 飛田 聡

物質が示す多彩な性質の起源を明らかにすることは、物質の機能設計を目指した研究における最も重要な課題の一つであり、そういった物性の大部分を直接決めている電子状態（特にバンド構造や欠陥等に付随する局在準位）を調べる研究は古くから行われている。中でもとりわけ最近では、ナノスケールの構造体や電子状態の不均一性が示す特異な現象に大きな関心が集まっており、どうやってナノ領域の電子状態を調べるかといったナノ計測技術に対する強い要請が生まれている。空間分解能だけを見れば、走査トンネル顕微鏡（STM）の関連技術として既に確立されている走査トンネル分光法（STS）は、試料表面電子の局所状態密度をまさに一原子・一分子レベルの分解能で測定することができる実験手法である。しかしながら、実際にSTSを用いてバンド構造や欠陥準位等を測定しようとしても、原理的な問題で多くの場合正しい結果が得られないことが分かっており、上記の要請に応え得る新しい技術の開発が急務になっている。

このような背景を踏まえ、本研究では、バンド構造や局在電子準位をナノスケールの空間分解能で測ることを可能にする「STM ナノスペクトロスコピー」とも呼ぶべき一群の実験手法の開発に挑んだ。本研究の目的は、STM ナノスペクトロスコピーの原理を考案し、モデル実験を通して原理の実証を行い、さらにSTM ナノスペクトロスコピーの威力を具体的な応用例をもって示すことにある。

第1部 STM ナノスペクトロスコピーの開発

○ バンド構造を測る方法

結晶に電場が加わると、バンド構造の特異点における光吸収係数 α に Franz-Keldysh 効果と

呼ばれる振動的変化が誘起される。電場変調分光 (EFMS) 法は、結晶に変調電場を印加して Franz-Keldysh 効果に起因する α の変化を吸収/反射分光測定する実験技術であり、室温でも精度良くバンド深部の構造まで明らかにすることができる。我々は、電場変調分光法において本質的な役割を果たしている電場を局所的に探針で誘起できるという STM の特徴に着目し、STM を用いた高分解能電場変調分光 (STM-EFMS) 法の考案と実験装置の開発を行った。直接遷移型半導体である GaAs を試料として実証実験を行った結果、基礎吸収をはじめスピン軌道相互作用により分裂した価電子帯吸収も、従来の EFMS 測定の結果と比べて遜色ないレベルで検出できることが分かった。また、観測される STM-EFMS 信号の強度は STM バイアス電圧を小さくするにつれて弱くなり、想定通り STM 探針で誘起される局所電場による EFMS 測定が実現されていることが確かめられた。同様の測定は、Si の間接遷移ギャップや、GaAs/AlGaAs 単一量子井戸中に形成されている個々の離散準位に対しても可能であり、STM-EFMS 法を適用できる材料系とそのバンド構造に制約がないことが示された。さらに、STM 探針を走査して STM-EFMS 信号強度の 2 次元分布を測る実験を行い、低温成長 GaAs 結晶中に存在するある種の点欠陥の周囲で局所的にバンドギャップが変動している様子を捉えることにも成功した。以上の結果から、STM-EFMS 法を用いることにより、nm オーダーの空間分解能で精度良く局所的なバンド構造を測定できることが明らかになった。

○ 局在電子準位を測る方法

STM トンネル電流が表面ポテンシャルや探針 - 試料間距離の変化に敏感であることを利用すると、キャリアの捕獲・放出に伴う個々の欠陥準位の荷電状態変化や構造変化さらには非発光再結合過程で発生する熱による局所的な試料膨張などを、直接検出できる可能性がある。GaAs(110)面を試料として検証実験を行なった結果、断続変調した光照射に伴って生じるトンネル電流の変動振幅をマッピングすることで、表面下に埋もれた個々の孤立欠陥が引き起こす表面変位をナノスケールの空間分解能で検出できることが明らかになった。また、表面下欠陥の直上に STM 探針を固定して、トンネル電流の変動振幅をフォトンエネルギーの関数としてスペクトル測定すると、サブバンドギャップエネルギー領域に明瞭なピークが現れることが分かった。このようなピークは完全結晶部分では一切観測されず、単一の欠陥準位に対して光吸収スペクトルを測定できていることも確かめられた。さらに、トンネル電流変動成分の波形解析から、この欠陥が光吸収に伴って熱を発生する”非発光再結合中心”であり、欠陥の周囲に生じる局所的な熱膨張が表面変位の原因になっていることが分かった。以上の結果から、このような測定を行うと、欠陥に付随する局在準位の検出および分光測定が孤立したものに対しても可能であると同時に、欠陥準位の動的な側面をも直接調べることができると明らかになった。

第2部 STM ナノスペクトロスコピーの応用

○ 色素分子会合体の構造および電子状態と光吸収特性

シアニン等のイオン性色素分子は、静電的な相互作用を通して自己組織的に凝集し、J 会合体に代表される分子会合状態を形成することが知られている。中でもメロシアニン分子の J 会合体は、光エネルギー変換材料や非線型光学材料あるいは低次元伝導性物質としての応用が期待されており、それらの性質の起源がどのような微視的会合形態および電子状態にあるのかに興味が集まっている。我々は、STM ナノスペクトロスコピーと STS を複合的に用いることにより、高配向性グラファイト (HOPG) 基板上に吸着させたメロシアニン分子が形成している個々の会合体の構造と電子状態および光吸収特性を調べた。

HOPG 基板上には様々な大きさおよび形状の会合体が観察されるが、主だった特徴に着目すると、①2 次元的に広がった小判状の会合体②1 次元的な紐状の会合体③点状の会合体に大きく分けられる。波長可変光源からの単色光を断続変調して試料に照射し、それに同期したトンネル電流の変動成分を測定することにより各々の会合体の光吸収特性を調べた結果、①②の会合体は 600 nm 付近の波長の光に対して吸収を示すのに対し、③の会合体の光吸収は 520 nm 付近の波長で起こることが明らかになった。また、各々の会合体に対して STS 測定を行った結果、①②の会合体は比較的良く似た電子構造を有しているのに対し、③の会合体は非占有状態の電子構造に違いがあることも分かった。光吸収特性から、①②が J 会合体で③がダイマー等の集合体であると判定され、特徴的な形状に成長することにより生じる固有の電子状態が、J 会合体の光吸収特性の起源になっていることが明らかになった。

○ GaAs 結晶中の EL2 センターの同定

バルクの GaAs 結晶中に存在する深いドナー準位の一種である EL2 は、低温で 1 μ m 付近の波長の光を照射していると光吸収を起こさなくなるという興味深い性質を示すことが知られている (フォトクウェンチ効果)。これは、EL2 の欠陥構造が光吸収に伴い別の準安定な原子配置へと変化するために起こり、学術的にも応用上の観点からも、そういった双安定性を示す欠陥の実体は何なのか盛んに議論されてきた。現在のところ、孤立した As アンチサイト欠陥 (As_{Ga}) が EL2 の最有力候補と目されているが、マクロに観測される EL2 には様々なバリエーションが存在する場合も多く、EL2 の実体は一種類の欠陥ではないという見方 (EL2 ファミリー説) もされるなど、未だに最終的な結論は得られていない。

我々は、低温成長 GaAs 結晶に存在するある種の点欠陥が EL2 と良く似た光吸収を示すことを STM による光吸収分光測定で突き止め、さらにその欠陥が、90K まで冷却したうえで近赤外光を照射していると、STM 像にも STS スペクトルにも明瞭に検知される特徴的な構造変化を

起こすことを見出した。それと同時に、STM 探針から個々の欠陥に電子注入を行うことにより、欠陥を構造変化前の初期状態に回復させることも可能であることが分かった。このことを利用して、個々の欠陥に対し光誘起構造変化の速度を照射光波長の関数として測定した結果、得られた励起スペクトルは、EL2 が示すフォトクウェンチ効果のそれと非常に良く一致しており、この欠陥こそ EL2 そのものであることが明らかになった。また、光誘起構造変化前後のこの欠陥の STM 像は、孤立 As_{Ga} モデルに基づいた STM 像計算の結果とも定性的に一致し、EL2 の実体が孤立 As_{Ga} であることがほぼ決定的になった。さらに、光吸収スペクトルと励起スペクトルの差異に着目してフォトクウェンチ効果のメカニズムを考察し、新しく提案した配位座標モデルと Landau-Zener 機構により励起スペクトルの形状をうまく説明できることが分かった。その一方で、STM 像のコントラストから EL2 と判定される欠陥であっても、基板との界面近傍に位置するものは光誘起構造変化を起こさないことを見出し、その原因が応力状態の違いにある可能性が高いことを STM-EFMS 測定を通して突き止めた。この解釈を裏付けるために、圧電素子を使って結晶に応力を加えながらフォトルミネッセンス (PL) 測定を行って EL2 のフォトクウェンチ特性がどのように変化するかを調べた結果、わずかな応力に対してフォトクウェンチ効果を示さない EL2 の数が大きく増減することが明らかになり、マクロに観測される EL2 のバリエーションの成因も、このような結晶の内部応力場で説明できることを示した。

以上のように、本研究で開発した STM ナノスペクトロスコーピーは、極めて局所的でかつ精度の高い分光測定を可能にする強力な実験手法であり、今後、様々な系における物性発現機構の解明に大きく貢献し得る可能性を秘めている。