

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560032

研究課題名(和文)光検出走査型トンネル顕微鏡によるナノアンテナの解析

研究課題名(英文)Analysis of nanoscale antenna using light-detecting scanning-tunneling-microscope

研究代表者

櫻井 亮 (Sakurai, Makoto)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA研究者

研究者番号：60280731

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：ナノスケールのアンテナの機能を詳細に調べて、微小センサーや光検出デバイスなどに有効である受信・送信能力を持つナノアンテナを試作することを目的とした。評価手法として光検出走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いた。ナノアンテナの高機能化を目指し、金属ナノワイヤだけでなく、酸化物ナノワイヤもナノアンテナ材料として採用した。ワイドバンドギャップの酸化物ワイヤを作成して、基礎特性を確認した。酸化せずワイヤは、機械的応力や電圧印加によって抵抗を可逆的かつ不揮発的に調整可能であることを見出した。光検出STMを用いた金ワイヤのナノアンテナからの発光現象は、ワイヤの幾何配置に起因することを見出した。

研究成果の概要(英文)：We aimed to study novel functionality of nanoscale antennas (nano-antennas), which have effective ability for transmission and reception of light to be applied as small sensors and photo-detectors. We used a technique of photon-detecting scanning tunneling microscope (STM) to characterize their transmission ability. By aiming to achieve advanced functionality, we used metal nanostructures and oxide wires as components of antennas. As an preliminary experiments of novel nano-antenna, we studied fabrication of oxide nanostructures with wide bandgap and characterized their fundamental properties. We found that the single-crystal SnO<sub>2</sub> wires showed reversible and nonvolatile resistance modulation as a function of strain under the application of voltage between both ends of the wire. We installed photon-detecting STM to measure light emitting nano-antenna formed by gold nanowires and oxide nanorods. The light emission from Au nano-antenna showed geometry-related features.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 薄膜・表面界面物性

キーワード：走査プローブ顕微鏡 光 表面プラズモン

## 1. 研究開始当初の背景

光の有効利用は、環境に優しく省エネルギー推進に貢献するデバイス(微小センサーや光検出デバイス)を設計する際に不可欠な要素である。これらデバイス開発には、効率良いアンテナを構築する技術、つまり、光を効率的に集めてデバイスに送り届ける技術(受信)が必要とされる。そもそもアンテナには、受信と送信という2つの役割がある。アンテナの受信特性を理解するため、光検出走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いてナノアンテナの送信特性を計測する。局在した光源と近接するアンテナとの関係を調べるユニークな手法を用いた研究である。

## 2. 研究の目的

ナノスケールのアンテナ(ナノアンテナ)の機能を詳細に調べ、微小センサーや光検出デバイスなどに有効な受信・送信能力を持つナノアンテナを試作することを目的とする。評価手法として光検出走査型トンネル顕微鏡を用いる。トンネル電子で局所励起した光源が、ナノアンテナに表面プラズモンを誘起して光を放射する過程を調べる。ナノアンテナと局所光源との間で起こる光やエネルギーのやり取りを高い空間分解能で計測し、ナノアンテナの設計指針を構築する。さらに、次世代アンテナ材料として、金属ナノワイヤのみではなく、酸化物ナノワイヤをも含める。したがって、酸化物ナノ構造体の作製方法や特性評価方法をも検討する。

## 3. 研究の方法

ナノアンテナの解析にはSTM誘起発光法を用いる。ナノアンテナから放出される光を遠隔場域で複数の光検出器によって計測する装置を新たに構築する。この装置を用いて、STM探針でトンネル電子をアンテナに注入して励起状態を作り出す。励起位置での双極子放射がアンテナと共鳴して、放出した光を遠

隔場域で検出する。この目的に合致した走査プローブ顕微鏡を新たに作製した。

高機能化したアンテナを構成する材料として、金属ワイヤ、酸化物ワイヤ、金属微粒子で部分修飾した酸化物ワイヤを用いる。したがって、高品質の酸化物ワイヤ(酸化亜鉛、酸化すず、酸化ガリウム)を気相成長法によって作成した。作成した酸化物ワイヤの構造や特性を評価する目的で、評価技術をも開発した。

## 4. 研究成果

### 1) 光検出走査プローブ顕微鏡の構築

電子線リソグラフィーや電気炉で成長した酸化物ワイヤを試料として扱うため、超高真空環境ではなく低真空雰囲気中で動作するSTM&AFM複合装置を作製した。STM探針からトンネル入射した電子の放射減衰によって放出された光を遠隔場域で集光するため、端面研磨した光ファイバーを設置した。高効率な光集光を真空中で可能とするため、光ファイバーは微動調整が可能となステージ上に取り付けた。集光した光は光ファイバーを通して真空外の検出器へとガイドした。光のエネルギーは、真空外に設置したスペクトログラフ(堀場製作所、CP-140)と冷却CCDカメラで検出する。光の強度は、水冷式の光

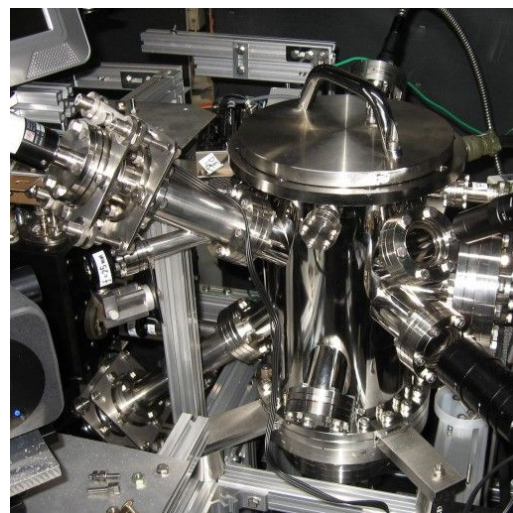


図1. 作製した多角的光検出走査プローブ顕微鏡

電子増倍管 (PMT) で検出する。PMT で検出した光は、フォトンカウンターで数え、走査プローブ顕微鏡の動作と同期させる。

## 2) 酸化物ナノ構造の作製と特性評価

アンテナ材料の候補の1つである酸化物ワイヤを気相成長法によって作成して、基礎的な特性を評価した。図2は、電気炉中で気相成長した酸化すずワイヤの走査電子線顕微鏡像と単一ワイヤのX線回折 (XRD) パターンである。角柱形状をした単結晶酸化すずワイヤはルチル構造を持ち、(0001)方向に成長していることを確認した。

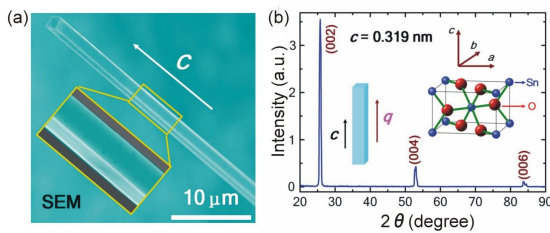


図2、酸化物すずワイヤのSEM像とXRDパターン

酸化すず単結晶ワイヤに機械的応力と電圧を印加してワイヤ中の格子欠陥数を操作した。1本の酸化すずワイヤをポリイミド基板上に置き、両端に金電極を取り付けた。基板の裏側から機械的な応力を加えて基板を曲げて (図3の挿入図参照)、ワイヤに応力を加え曲げてワイヤ内に格子欠陥を人工的に作成した。欠陥の増加に伴い、生じた欠陥サイトにキャリアが捕捉され電気伝導は減少した。加えた応力が臨界応力を超えると

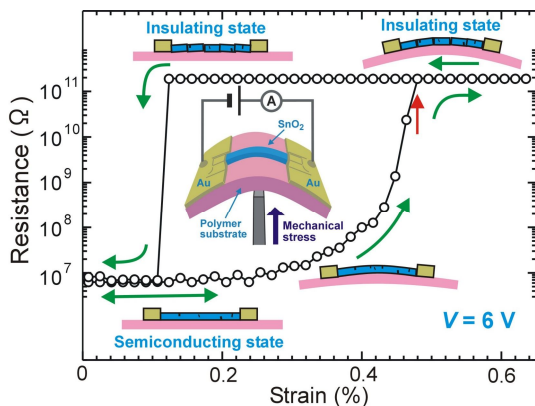


図3、単結晶酸化すずワイヤ中での機械的応力と電圧印加による格子欠陥の生成・消滅による可逆的で不揮発性の半導体 - 絶縁体転移

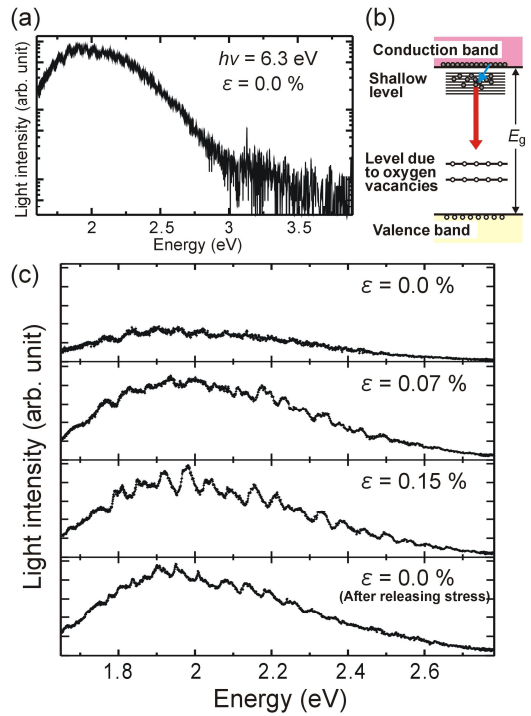


図4、(a) 単結晶酸化すずワイヤのフォトルミネッセンススペクトル。(b) 酸化すずの光励起したキャリアの減衰過程。(c) 曲げた (  $\epsilon$  はワイヤに加えた応力 ) 酸化すずワイヤのフォトルミネッセンス変化

絶縁体状態へと転移する現象を見つけた (図3参照)。

格子欠陥サイトに捕捉されるキャリア数が増大し、絶縁体状態になったワイヤに電圧を印加すると、敷居値以下まで応力が減少すると電流が流れる。流れる電流と印加した電圧によるジュール加熱が主に欠陥サイト周辺で起こり、欠陥が修復されて、元の半導体状態へと戻る。したがって、応力と電圧印加によって格子欠陥の生成と修復が起こり、酸化すずワイヤデバイス、可逆的かつ不揮発性のある半導体 - 絶縁体転移を起こす (図3参照)。

曲げた酸化すずワイヤに生じた電子状態の変化を調べる目的で、ワイヤを曲げた各状態でフォトルミネッセンス ( $h\nu = 6.5 \text{ eV}$ ) を測定した (図4参照)。曲げに応じて可視光域のブロードな発光強度が増加する。これは、バンドギャップ内に欠陥準位が生じること、つまり格子欠陥が誘起されていることを表す。さらに、スペクトル変化から、応力を取り除いた後も欠陥が残留することを確認した。これは、図3で加える電圧が小さい場

合に対応する。

金属微粒子で装飾した酸化亜鉛ナノワイヤをアンテナ材料として作成して特性を調べた。元となる酸化亜鉛ワイヤは、気相成長法によって作成したものであり、(0001)方向に単結晶ワイヤが成長する。この表面に直径 30nm 程度の金もしくは銀微粒子を溶液中で付着させた(図4のSEM像参照)。有機溶媒に分散した微粒子の被覆率は、溶液に浸す時間で調節した。それぞれのワイヤのフォトルミネッセンス(HeCdレーザー( $h\nu = 325\text{nm}$ )による光励起)スペクトルを各図の下側に示す。表面プラズモンと酸化亜鉛中で誘起されるエキシトンとの結合に伴うピークシフトが見られた。

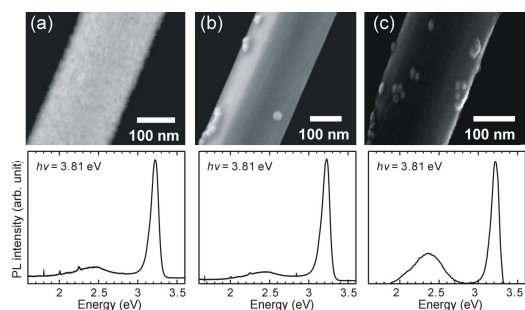


図5、(a) 成長後の酸化亜鉛ナノワイヤ、(b) 部分的に金微粒子 ( $d = 30\text{ nm}$ ) を付着させた酸化亜鉛ナノワイヤ、(c) 部分的に銀微粒子 ( $d = 30\text{ nm}$ ) を付着させた酸化亜鉛ナノワイヤのSEM像とそれぞれのフォトルミネッセンススペクトル ( $T = 300\text{ K}$ )

### 3) 金アンテナの作製と評価

金のナノスケールのアンテナは電子線リソグラフィ法によって作製した。アンテナの基本特性を調べる目的で、単一の細線や複数の細線で構成した簡単なパターンを用いた。図6は厚さが80 nm、ワイヤ幅が150 nmの金細線パターンであり、基板はシリコンで

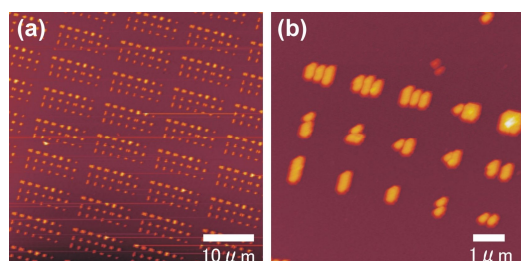


図6、AuナノアンテナのAFMによるトポ像。(b)は(a)を一部領域を拡大して走査した像。

ある。図1に示した新規作成した走査プローブ顕微鏡を用いて、アンテナパターンの幾何形状を調べた(タッピングモード、図6参照)。各パターン間は約  $1.5\text{ }\mu\text{m}$  離れてあり、隣接するパターンからの影響を小さい。

走査プローブ顕微鏡でパターン位置を認識した後、走査型トンネル顕微鏡モードに切り替え、導電性プローブをアンテナ表面に近づけた。導電性プローブと試料である金ナノアンテナの間に加えた試料バイアスを2Vとし、トンネル電流を2 nAとした。プローブを金ナノアンテナ上にトンネル電流一定条件で保持し、放出された光のスペクトルを測定した(図7参照)。ナノアンテナで生じた金の表面プラズモンに起因するピークが観測された。アンテナの長軸に沿った発光強度が、短軸に沿った方向の発光強度よりも強い傾向が見られた。しかし、アンテナの幾何配置との関連の定量的な議論には、さらなるデータの蓄積が必要である。

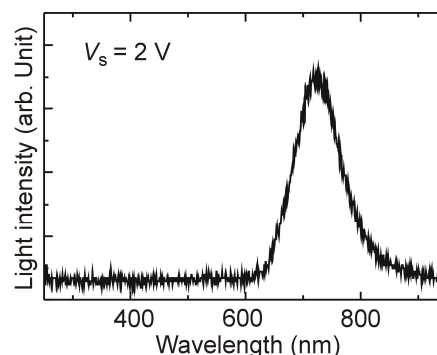


図7 STM誘起発光によるAuナノアンテナからの発光スペクトル

自作した走査プローブ顕微鏡の調整に時間がかかり、ナノアンテナからの光放出実験に十分な時間を割くことができなかった。金属ナノアンテナからの放出特性の測定と理論モデルとの比較検討は今後の課題である。また、アンテナ材料としてユニークな酸化ナノ構造を作製する技術を、この課題をきっかけとして構築した。今後は、酸化ナノアンテナの可能性を探求していく予定である。

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計6件)

M. Sakurai, K. Liu, M. Aono :

“Reversible and nonvolatile modulation of electrical resistance in SnO<sub>2</sub> by external strain”、Appl. Phys. Express 7[3]、査読あり、(2014) 031101-1. DOI: 10.7567/APEX.7.031101.

M. Sakurai, K. Liu, R. Ceolato, M.

Aono : “Optical properties of ZnO nanowires decorated with Au nanoparticles”、Key Engineering Materials、査読あり 547 (2013) 7-10.

K. Liu, M. Sakurai and M. Aono :

“One-step fabrication of -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-amorphous-SnO<sub>2</sub> core-shell microribbons and their thermally switchable humidity sensing properties” J. Mater. Chem.、査読あり、22 (2012) 12882-12887. DOI: 10.1039/c2jm32230g.

K. Liu, M. Sakurai and M. Aono :

“Enhancing the Humidity Sensitivity of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> Core/Shell Microribbon by Applying Mechanical Strain and Its Application as a Flexible Strain Sensor” Small、査読あり、8[23] (2012) 3599-3604. DOI: 10.1002/smll.201201028.

K. Liu, M. Sakurai, M. Aono :

“Controlling Semiconducting and Insulating States of SnO<sub>2</sub> Reversibly By Stress and Voltage” ACS Nano、査読あり、6 (2012) 7209-7215. DOI:10.1021/nn302312v.

櫻井亮 : “電圧と応力によって制御した単結晶酸化すずワイヤの電気抵抗” 日本計算数理工学会誌[2012-2] (2012) 31-36

[学会発表](計10件)

櫻井亮, 劉可為, 青野正和 : “機械的な応力印加による単結晶酸化すずの格子欠陥

制御” 第61回応用物理学会春季学術講演会 (2014/03/17-20、青山学院大学、相模原市)

櫻井亮, P. Koley, K. Liu, 青野正和 :

“機械的に曲げた単結晶酸化すずワイヤの新機能” MANA international symposium 2014 (2014/03/05-07、国際会議場、つくば市)

M. Sakurai, K. Liu, M. Aono : “New functionalities of SnO<sub>2</sub>-based Materials under the application of stress and voltage” TNT Japan 2014 (2014/01/29-31、Tokyo BigSite、東京)

M. Sakurai, K. Liu, M. Aono:

“Mechanical stress-induced noble properties in SnO<sub>2</sub>-based devices” 7th International Conference on Materials for Advanced Technology (2013/06/30 - 2013/07/05、ロイトン札幌、札幌市)

櫻井亮, 劉可為, 青野正和 : “応力と電圧印加による単結晶酸化すずワイヤの格子欠陥生成・消滅” 日本物理学会 第68回年次大会 (2013/03/26-29、広島大学、東広島市)

櫻井亮 : “電圧と応力によって制御した単結晶酸化すずワイヤの電気抵抗” 日本計算数理工学会のフォーラム (2012/09/28、東工大、横浜市)

櫻井亮, 劉可為, 青野正和 : “酸化ガリウム/酸化すず-コア/シェルベルトの湿度センシング特性” 2012年秋季 第73回 応用物理学会学術講演会 (2012/09/11-14、松山大学、松山市)

M. Sakurai, K. Liu, M. Aono : “New aspects of light emission from scanning-tunneling-microscope” MANA International Symposium 2012 (2012/02/29 - 2012/03/02、国際会議場、つくば市)

櫻井亮 : “走査型トンネル顕微鏡誘起発光法によるナノスケール評価手法の開発” 日本物理学会 2011年秋季大会 (2011/09/21-24、富山大学、富山市)

K. Liu, M. Sakurai, M. Aono : “ Giant improvement of the performance of ZnO nanowire photodetectors by Au nanoparticles ” ChinaNANO 2011 ( 2011/09/07-09、China National Convention Center, 北京、中国 )

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕  
ホームページ URL  
[http://www.nims.go.jp/nano\\_sys\\_org\\_gr/top.html](http://www.nims.go.jp/nano_sys_org_gr/top.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

櫻井 亮 (SAKURAI Makoto)  
物質・材料研究機構・国際ナノアーキテク  
トニクス研究拠点・MANA 研究者  
研究者番号 : 60280731

### (2) 研究分担者

劉可為 (LIU Kewei)  
物質・材料研究機構・国際ナノアーキテク  
トニクス研究拠点・ポスドク研究者  
研究者番号 : 60573756