

トンネル接合からの発光

東北大通研 上原洋一 竹内厚 渡辺純一 鈴木健一 潮田資勝

1. はじめに

金属膜／酸化膜／金属膜の構造を持つ接合に電圧を印加した時、接合面から発光が見られる現象は1976年 J.LambeとS.McCarthyにより初めて報告された⁽¹⁾。観測された発光は可視域から近赤外の広い波長範囲にわたっていたが、短波長側のカットオフは印加電圧のみに依存していたことから、彼らは、発光は酸化膜中を非弾性的にトンネルリングする電子により励起された表面プラズモンによるものであると予想した。ここで、表面プラズモンとは、真空や誘電体と接する金属表面に局在する電子の集団運動の素励起であり、周波数 ω と界面に平行な波数ベクトル k_0 をもつ。 k_0 は誘電体中（あるいは真空中）を伝搬する光の波数よりも常に大きくなることから、界面が平滑である場合には表面プラズモンは非発光性となる。

このような接合は発光トンネル接合と呼ばれ、

- 1) 発光がトンネル現象や金属薄膜中での電子の振舞いに深く関与していることからの物理的興味
- 2) トンネル接合が真空蒸着で容易に製作できることから発光素子への応用をはじめとする工学的興味

等の動機から多くの研究がなされてきた。その結果、発光機構は、だいたいLambeとMcCarthyらにより予想されたようなものであることが分かってきたが、平滑界面では表面プラズモンは非発光性であることから、積極的に接合面に表面粗さを導入した接合を用いて特性測定が行われていたので理論との比較検討は容易ではなかった。

最近、表面粗さを介することなく発光可能な「プリズム結合発光トンネル接合」が開発された⁽²⁾。また「平滑な接合面をもつプリズム結合発光トンネル接合の理論」との比較検討もなされ、この理論で説明ができる点、できない点が報告されている⁽³⁾。

我々は、この「平滑な接合の理論」が完全には実験結果を説明できない主要原因の一つが接合を形成する際に残留するわずかな表面粗さに起因すると考えているが、本稿ではそのあたり事情と、最近開発した「表面粗さを考慮したプリズム結合発光トンネル接合の理論」について実験結果も混えつつ簡単に述べる。

2. 表面粗さを考慮したプリズム結合発光トンネル接合の理論

トンネル接合を構成する金属膜の組合せは種々あり、その選択により理論の適用が制限されることはないが、以下では代表的な組合せの一つであるアルミニウム／酸化膜／金より構成される接合に話を絞る。

2-1 プリズム結合発光トンネル接合

プリズム結合発光トンネル接合⁽²⁾を図-1に示す。半円筒プリズムの底面にアルミニウムを蒸着し、その表面を酸化後、金を蒸着して完成する。以下ではこの接合の理論的取扱いを中心に議論を進めるが、その際の座標系は図に示したように、接合面内にx-y軸、接合面に垂直にz軸をとり、原点は半円筒プリズムの中心線上におくと約束する。

この接合の表面プラズモンモードは、プリズム-アルミニウム、酸化膜-金属、および金-真空（気中）の3界面に局在して存在し、図-2のような分散関係をとることが知られている⁽³⁾。各々のプラズモンモードはその伝搬速度に応じて速いモード、中間モード、遅いモードと呼ぶ。

図-2にはプリズム中を伝搬する光の分散も示してあるが、これから分かるように速いモードの波数はプリズム中を伝搬する光の波数よりも小さい。従って、

$$(n\omega/c) \sin(\theta) = k_0. \quad (1)$$

の関係を満たす出射角 θ でプリズム中を伝搬する振動数 ω の光は、波数 k_0 を持つ速いモードと、同じ界面方向の波数をもつことになる。ここで、

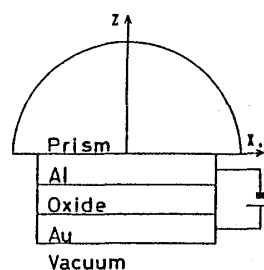


図-1 プリズム結合トンネル発光接合

cは真空中の光の速度、nはプリズムの屈折率である。このことから接合界面が平滑であっても、速いモードは θ 方向に発光することになる⁽²⁾。

2-2 トンネル接合からの発光モデル

トンネル接合からの発光を理論的に扱うためにいくつかのモデルが報告されているが、ここではLaks とMills⁽⁴⁾に従い議論を進める。簡単に彼らの考え方を説明すると、

- 1) トンネル電流は酸化膜中に電流源Jがあるとする。
- 2) トンネル現象は確率現象であるから接合に直流バイアスを加えた場合にも交流成分 $J_0(\omega)$ をもつ。この周波数依存性は、トンネル電子間に相関がないとする場合には簡単な量子力学的考察からもとまり、

$$J_0(\omega) = eI(1 - \hbar\omega/eV)/(2\pi^2 A) \quad (2)$$

となる。ここでIは電流、Vはバイアス電圧、Aは接合部の面積である。

- 3) 表面プラズモンの励起および発光の過程は、誘電率 ϵ_0 が「外乱による各種素励起の励起を反映したもの」であることを考慮すると、接合を形成する各層に適切な誘電率を用い酸化膜中に電流源Jがあるとしてマックスウエルの方程式

$$\Sigma (\epsilon_0/c^2 \omega^2 \delta_{ik} + \Delta \delta_{ik} - d^2/dx_i dx_k) E_k = -4\pi/c^2 i \omega J_i \quad (3)$$

を解くことにより、統一的に扱うことができる。

トンネル接合のような多層構造中でのマックスウエルの方程式(3)を解く方法は、MaradudinとMillsにより開発されたグリーン関数法によるもの⁽⁵⁾が最も簡便である。これは、

$$\Sigma (\epsilon_0/c^2 \omega^2 \delta_{ik} + \Delta \delta_{ik} - d^2/dx_i dx_k) D_{kj}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = 4\pi \delta_{ij} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad (4)$$

の解(グリーン関数)をまず求め、トンネル電子により生成される電界 E_k を

$$E_k(\mathbf{x}, \omega) = -i\omega/c^2 \int D_{kj}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) J_j(\mathbf{x}') d^3x' \quad (5)$$

より求めるものである。

ところで、グリーン関数 D_{ik} はインパルス応答であるから、

$$D_{ik}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) = \int d^2k_0 \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot (\mathbf{x}_0 - \mathbf{x}'_0)) d_{ik}(z, z'; \omega, \mathbf{k}_0) \quad (6)$$

とおけば、 $d_{ik}(z, z'; \omega, \mathbf{k}_0)$ は、インパルス入力により励起される周波数 ω と波数 k_0 をもつ「基本モード」を表す量であると言える。言い替えれば $d_{ik}(z, z'; \omega, \mathbf{k}_0)$ は表面プラズモンの数学的表現である。

2-3 表面プラズモンのモード構造

2-2節のモデルを用いて接合からの発光強度を調べる前に、トンネル電流により励起される表面プラズモンの大小関係を反映した「モード構造」を調べておくことは今後の議論の見通しを良くするのに有意義である。モード構造を求めるためには、接合面上の電界のフーリエ成分

$$E_k(\omega, \mathbf{k}_0) = \int d^2x \exp(-i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{x}) E_k(\mathbf{x}, \omega) \quad (7)$$

の強度分布 $|E_k(\omega, \mathbf{k}_0)|^2$ を調べればよく、これは(5)式と(6)式から計算できる。計算結果を図-3に示す。3つの

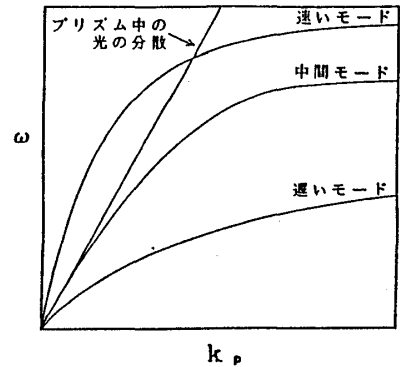


図-2 プリズム結合トンネル発光接合の分散曲線

山脈がみられるが ω -軸に近いほうから早いモード、中間モード、遅いモードに対応する。

図-3より、3つの表面プラズモンの中で、「1.5eV程度の ω 」と「 $0.5 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ 近辺の $k_{\parallel}$ 」をもつ遅いモードが最も効率よく励起されていることがわかるが、同程度のエネルギーをもつ光の波数は $1 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ 程度であるから、平滑界面上では遅いモードは直接光と結合することはない。また発光性の早いモードは、遅いモードに比べて励起効率はかなり悪いことが分かる。

2-4 平滑な接合からの発光

「平滑な接合面をもつプリズム結合発光トンネル接合理論」の問題点を明かにするために簡単にこの理論の要約をUshiodaらに従って⁽³⁾述べ、われわれの実験結果と比較する。

Ushiodaらは、トンネル接合からの放射電界 $E_k(\vec{x}, \omega)$ を2-2節の議論に沿ってもとめ、放射強度は、ポインティングベクトル

$$P(\omega, \vec{k}_p) = r^2 c / (8\pi) \sum_k \langle E_k(\vec{x}, \omega) E_k^*(\vec{x}, \omega) \rangle \quad (8)$$

を計算して決定した。ここで k_p は放射光の波数ベクトルの接合面に平行な成分、 r は接合から測定点までの距離である。 k_p と放射角 θ の関係は、 k を波数ベクトルの絶対値として、

$$\sin(\theta) = k_p / k \quad (9)$$

で与えられる。このようにしてもとめた放射光強度の式は、p偏光放射、s偏光放射それぞれに対して

$$P_p(\omega, \theta) = \int dz' dz'' d(z', \vec{k}_p) d^*(z'', \vec{k}_p) * J_0(z', z'') \quad (10)$$

$$P_s(\omega, \theta) = 0 \quad (11)$$

となる。議論の見通しをよくするために結果はかなり簡略化して書いてあり、 d は先の表面プラズモン $d_{\parallel k}(z, z'; \omega, \vec{k}_p)$ 、 $J_0(z', z'')$ はトンネル電流を表す（正確な表示は論文⁽³⁾を参照されたい）。平滑接合面の場合の発光の様子は、式(7)より、トンネル電流が波数 $k_{\parallel}$ を持つ表面プラズモンを励起しそのまま発光していることが分かる。

計算結果の一例として、 $\lambda = 600 \text{nm}$ でのp偏光発光強度の角度依存を図-4(a)に示す。 $\theta = 43^\circ$ のピークが速いモードによる発光である。図-4(b)、図-4(c)は同じ波長における実験結果で、各々p偏光、s偏光発光に相当する。これらと比較すると計算結果は明らかに、

- 1) p偏光の $\theta = 43^\circ$ のピーク以外の発光、
- 2) s偏光の発光、

の2点で実験結果を再現できていない。

この原因については、

- 1) 完全に平滑な接合は実験的には作成できない、
- 2) 接合面に表面粗さがある場合には、表面プラズモンから光への変換に際して波数保存が成立する必要がなくなるので、最も効率よく励起される遅いモードが発光に影響を与える可能性がある、

ことを考慮すると、「接合作成時に残留する表面粗さによる遅いモ

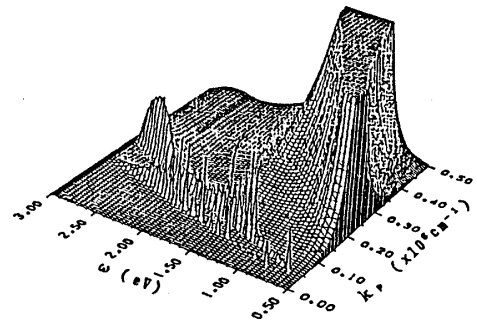


図-3 プリズム結合トンネル発光接合のモード構造

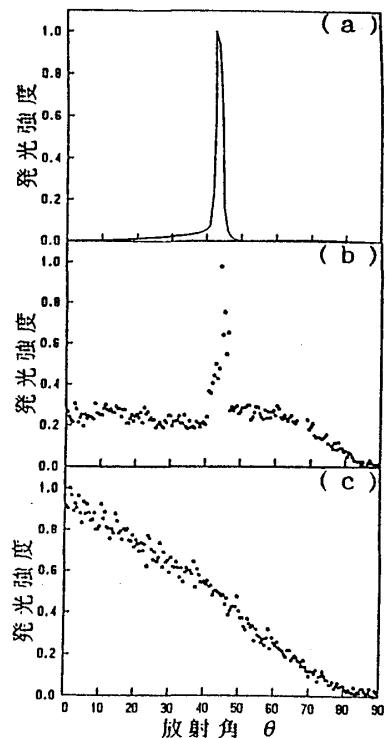


図-4 (a)平滑な接合面を仮定したp偏光放射の理論計算、(b)プリズム結合トンネル発光接合からのp偏光放射、(c)プリズム結合トンネル発光接合からのs偏光放射

ードの発光への影響」がまず考えられる。

2-5 表面粗さを持つ接合からの発光

表面粗さを持つ接合からの発光を計算するためには、まず表面粗さがある場合のグリーン関数を求める必要があるが、残念ながらこのグリーン関数を求める一般的な方法は開発されていない。しかし表面粗さが小さい場合には、LaksとMillsによると⁽⁴⁾、その効果を摂動として取り込むことが可能で、結果は $d_{ik}(z, z'; \omega, \vec{k}_p)$ の級数の形にもとまる。グリーン関数が求まれば、2-4節と同様の手順で接合からの発光強度を求めることができる。

ここでは発光強度を一次摂動の範囲で求める。結果は、第0次項 $P^{(0)}$ は表面粗さの効果を考えない項であるから式(10)、(11)で与えられ、また第1次項は、

$$P^{(1)} = \int dz' dz'' d^2 Q_p \{ d(\vec{k}_p) \Delta \epsilon \zeta(\vec{k}_p - \vec{Q}_p) d(\vec{Q}_p, z') \} \\ \times \{ d(\vec{k}_p) \Delta \epsilon \zeta(\vec{k}_p - \vec{Q}_p) d(\vec{Q}_p, z'') \} \cdot \quad (12) \\ \times J_c(z', z'')$$

で与えられる。ここで、 d は表面プラズモン、 $\Delta \epsilon$ は各接合界面での誘電率の差、 ζ は表面粗さを反映した関数で次のように定義される：界面の表面粗さを平均した位置に仮想的な（平滑）面を考えそこから実際の界面までの距離を $z(\vec{k}_p)$ とおくと、 $\zeta(\vec{k}_p - \vec{Q}_p)$ はそのフーリエ変換であり、

$$\zeta(\vec{k}_p - \vec{Q}_p) = \int d^2 x \zeta(\vec{x}_p) \exp(i \vec{x}_p (\vec{k}_p - \vec{Q}_p)) \quad (13)$$

で定義される。なお、 ζ の解析的表現として、表面粗さの振幅の平均を δ 、振幅間の相関距離を a として、

$$|\zeta(\vec{k}_p - \vec{Q}_p)|^2 = \pi a^2 \delta^2 \exp(-a^2 (\vec{k}_p - \vec{Q}_p)^2 / 4) \quad (14)$$

がよく用いられる。

表面粗さがある場合の発光の様子は、(12)式から、まず波数 Q_p をもつ表面プラズモンがトンネル電流により励起され、表面粗さにより“ $\Delta \epsilon \zeta$ ”の効率で k_p の表面プラズモンに散乱され発光に至っていることがわかる。従って、式(14)から分かるように $|\vec{k}_p - \vec{Q}_p| > 1/a$ のときは $\zeta \rightarrow 0$ となるから、この範囲の Q_p を持つ表面プラズモンは発光には寄与しない。このことから、波数 Q_p を持つ遅いモードがこの発光に寄与しうするためには、このモードが周波数1.5eV、波数 $0.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ 近辺で大きな値をとること及び、1.5eVの光は $0.1 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ 程度の波数を持つことを考慮すると、 $a < 1/|\vec{k}_p - \vec{Q}_p| = 1/(0.4 \times 10^6 \text{ cm}^{-1})$ である必要があり、これは a が30nm以下であることを意味する。

以上の考察をもとに接合の各界面に図-5(a)に示すような表面粗さがある場合に、前例と同じ $\lambda = 600 \text{ nm}$ での発光強度の放射角依存を計算したものが図-5(b)、(c)である。ここで(b)中の、実線がp偏光での放射強度、点線は（比較のための平滑接合からのp偏光放射強度） $P^{(0)}$ 、(c)はs偏光の放射強度である。これらと実験結果の図-4(b)、(c)を見比べれば分かるように、理論と実験との一致はかなり改善されている。ここで注目すべき点は、図-5(b)の実線（表面粗さを考慮する場合）と点線（表面粗さを考慮しない場合）を見比べれば分かるように表面粗さの効果は43°付近の速いモードによる発光にも顕著に現れていることである。このことは表面粗さを介して遅いモードから速いモードへの「モード変換」が生じていることを意味する。なお、

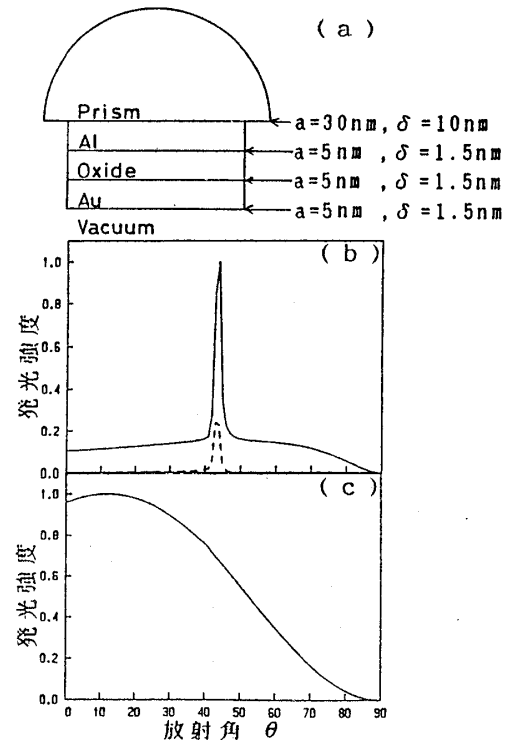


図-5 (a)計算の際に仮定した表面粗さ
(b)表面粗さを考慮した、p偏光放射の理論計算、(c)表面粗さを考慮した、s偏光放射の理論計算

この種のモード変換は光散乱の実験でも観測されている⁽⁸⁾。

これ以上の実験と理論との詳細な比較検討は現在投稿中の論文⁽⁷⁾,⁽⁸⁾に譲るが、理論の限界を知る目的で、表面粗さが非常に大きくなった場合について最後に述べたい。従来より表面の粗い蒸着面を作るためにCaF₂蒸着膜を用いるテクニックはよく知られている⁽⁹⁾ので、プリズム低面にCaF₂を蒸着しその上にトンネル接合を形成した接合からの発光を測定した⁽¹⁰⁾。得られた結果を図-6に示す。明らかに速いモードからの発光ピークはまったく見られなくなっている。一方、われわれの理論によれば、遅いモードから速いモードへのモード変換が頻繁に起こってしかるべきである。我々は、この結果について、非常に粗い接合面では「表面プラズモンのモード」の概念が成り立たなくなることを意味し、従ってここで用いた表面プラズモンモードによる振動展開の手法は意味をなさなくなると考えている。

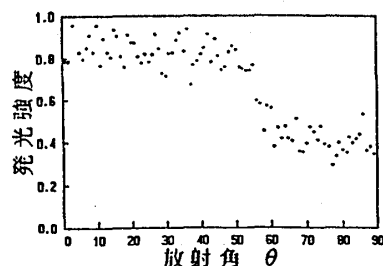


図-6 CaF₂上に形成したトンネル接合からのp偏光プリズム結合発光

3. まとめ

表面粗さを考慮したプリズム結合発光トンネル接合の理論を開発し、実験結果との比較検討をおこなった。その結果、発光の主要過程は「トンネル電流により最も効率良く励起される遅いモードが表面粗さにより発光性の速いモードに散乱されて発光に至る」というものであることを見いだした。さらに、表面粗さがある値よりも大きくなった場合にはここで用いた表面プラズモンモードによる振動展開の手法は意味をなさなくなることが分かった。

参考文献

- (1) J.Lambe and S.McCarthy, Phys.Rev.Lett. 37,923(1976).
- (2) S.Ushioda,J.Rutlege, and R.Pierce, Phys.Rev.Lett. 54,224(1985).
- (3) S.Ushioda,J.Rutlege, and R.Pierce, Phys.Rev. B34,6804(1986).
- (4) B.Laks and D.Mills, Phys.Rev. B22,5723(1980).
- (5) A.Maradudin and D.Mills, Phys.Rev. B11,1392(1975).
- (6) J.Giergiel,C.Reed,J.Hemminger, and S.Ushioda, Phys.Rev.,B15, 3052(1987).
- (7) A.Takeuchi,J.Watanabe,Y.Uehara, and S.Ushioda, to be published.
- (8) J.Watanabe,A.Takeuchi, Y.Uehara, and S.Ushioda, to be published.
- (9) G.H.Ames and D.Hall, Opt.Comm., 43,247(1982).
- (10) T.Ushiroku,A.Takeuchi,J.Watanabe,Y.Uehara, and S.Ushioda, to be published.