

「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基盤技術」  
平成 16 年度採択研究代表者

重川 秀実

筑波大学大学院数理物質科学研究科・教授

フェムト秒時間分解走査プローブ顕微鏡技術の開拓と極限計測

## 1. 研究実施の概要

本プロジェクトは、走査プローブ顕微鏡法の優れた空間分解能と超短パルス光・ポンププローブ法のエネルギー及び時間領域での高い選択性・分解能を融合することにより、時空両領域での極限的な計測・制御・物性実験が可能な装置・手法を開発し、ナノスケール領域での新たな科学技術の展開をはかることを目的とするものである。

2つの手法は異なる領域で局限化されたものであるため、両者を融合するには個々の技術を単独で用いる際には隠されていた問題点が顕わになり、多くの試みにもかかわらずこれまで実現することはかなわなかった。我々は、「ポンププローブに用いる2つの超短パルス光の間の遅延時間を制御する新しい仕組み」を導入することでシステムの S/N 比を大幅に改善し、両先端技術を融合して微弱な時間分解トンネル信号の計測及びその空間マッピングが可能な新しい顕微鏡法を開発した。

本年度は、前年度までに構築したシステムの整備を行い、同システムを用い得られる情報の詳細な検討を行った。その結果、半導体を試料とする場合、バルク側では光学的なポンププローブ法と同様の飽和吸収によるキャリア緩和の過程、また、表面近傍では欠陥準位などを通じた再結合過程の両者を観察できる手法であることを確認した。

現在、PIN 構造でのキャリアの拡散、ドリフトや、表面ステップの影響による寿命の変化などの測定をはじめとし、ナノスケールの構造を持つ試料を対象としてデータを蓄積中である。

## 2. 研究実施内容

### ・研究のねらい

原子レベルの空間分解能を持つ走査トンネル顕微鏡法(STM)とフェムト秒の時間分解能を持つ超短パルス光を組み合わせることで、時間と空間の両領域において極限的な分解能を有する新しい顕微鏡を開発してきた。本年度は、半導体の試料を対象として、開発した顕微鏡により得られる情報の詳細について明らかにすることを主な目的とし、あわせて空間マッピングの実験を遂行する。

### ・研究実施方法

新しく開発したシステムでの測定は、STMの探針直下の試料を超短パルス光で照射し、光学的なポンププローブ光と同様の仕組みを用いて励起しSTMにより対応するトンネル電流の変化を信号として計測する。物理過程を明らかにするためには、外的な要因で生じる変化を極力抑えることが必要で、装置を整備し安定した計測が可能となるよう更なる開発を進める。あわせて、二つのパルスによるトンネル電流の変化が遅延時間に依存し、半導体内部・表面でのキャリアのダイナミクスを反映したものであることを明らかにする。こうした試みを進めるため、有機材料を含めた試料の探索、検討を行う。

### ・当初の研究計画(全体研究計画書)に対する現在の研究進捗状況

ほぼ、当初の計画に沿って進めてきた。本年度は、試料を半導体とする場合、本システムで得られる結果が通常の光学的ポンププローブ法と同様に、吸収飽和による励起状態のキャリア寿命測定に対応すること、また、あわせて表面近傍のギャップ内準位を通じた再結合の情報を得ることが可能であることなどが確認された。以下に詳細を述べる。

図1は光STMを用いて半導体中のキャリアのダイナミクスを計測する際のモデル図である。(1)暗状態では、STM探針(金属)－トンネルギャップ(絶縁体)－半導体試料によるMIS構造を形成している。探針・試料間に印加された電界が染み込むことにより表面ではバンドが湾曲して(探針誘起バンドベンディング:TIBB)いる。湾曲の度合いは局所的なキャリアの密度に依存する。(2)光照射を行うと励起されたキャリアの再分布によりTIBBは減少する。これが表面フォトボルテージ(SPV)で、光量が十分であればバンドはフラットになる。従って、SPVを計測すれば局所的なキャリアの分布に関する情報が得られるが、この計測を可能にするのが光変調トンネル分光法である。光照射後、内部の励起キャリア密度は再結合、拡散などにより減少し、その後、表面近傍に捕獲されたキャリアが放出されてバンドは元の湾曲した状態に緩和していく(4)。この過程は速いものではピコ秒オーダーとなり、通常のSTMで測定することはかなわない。そこで、(3)緩和の途中、光学的なポンププローブ光と同様に二つ目のパルス光を入射し、パルス間の遅延時間を変化させて対応するトンネル電流の変化を計測する。このとき、内部でのキャリアの再結合、拡散などのダイナミクスは、光学的な

場合と同様、吸収飽和(最初のパルスで励起されたキャリアが残っていると、二つ目のパルスにより励起されるキャリアの量が制限を受ける)により、二つのパルスにより励起されるトータルのキャリア密度に反映される。トータルのキャリア密度は TIBB の減少の大きさを定め、トンネル障壁の変化を通じてトンネル電流の変化を与えます。従って、遅延時間を変化させて対応するトンネル電流の変化を見れば、内部でのダイナミックスの様子が観察されることになる。一方、表面に捕獲されたキャリアが放出される途中で二つ目のパルスが照射されると、バンド構造の緩和の時間が変化し、トータルのトンネル電流の大きさの変化を通して表面近傍でのキャリアのダイナミックスを観察することが可能になる。この場合、信号は、ロックイン計測で逆位相の成分としても計測される。

実験では、まず、WSe<sub>2</sub>、GaAs 試料を用い、(1) 内部での励起キャリアの緩和過程と表面での捕獲キャリアの放出過程に対応する二つの信号が、それぞれ、ロックイン計測の同位相、逆位相成分として測定される、(2) 探針・試料間の距離に対し、同位相の成分はトンネル電流の距離依存性を持つ、(3) 光強度に対し、飽和吸収、表面フォトボルテージの光量依存性を持つ、ことを示し、上記モデルが正しく局所情報を得られることを確認した。

引き続き、GaAs/AlGaAs/LT-GaAs 超構造、GaAs-PIN 構造を試料として、(1) 内部での励起キャリアの、再結合、拡散、ドリフトなどのダイナミックスを、時間分解STM信号の空間マッピングとして示すとともに、(2) GaAs 試料表面で、表面に存在するステップの準位により、再結合速度が促進されることを示すことに成功した。

また、ナノスケールでのキャリアのダイナミックスは局所構造のポテンシャルに依存して変化するため、試料の局所ポテンシャルを正しく評価し時間分回信号とあわせて解析することが必要不可欠となる。光変調トンネル分光法を用い、GaAs 表面で単一欠陥レベルの構造による局所ポテンシャルを解析する技術を開発し、単一 Ga 空孔および原子ステップに捕獲されているキャリア数を評価することにも成功した。

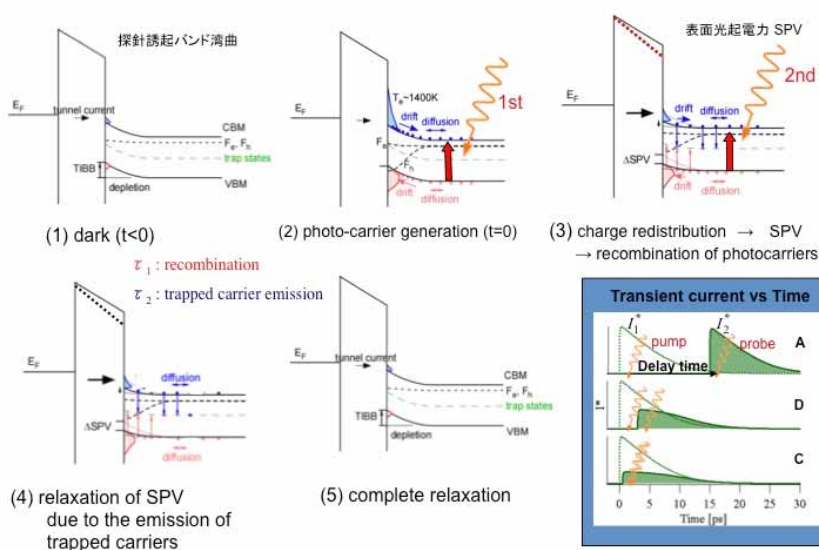


図1 光STMによる半導体試料中キャリアダイナミックス測定機構の模式図

### 3. 研究実施体制

(1)「重川」グループ

- ① 研究分担グループ長:重川 秀実(筑波大学、教授)
- ② 研究項目:超高速プローブ計測技術の開発

### 4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

1. Reversible defect engineering of a single-walled carbon nanotubes with scanning tunneling microscopy  
M.Berthe, S.Yoshida, Y.Ebine, K.Kanazawa, A.Okada, A.Taninaka, O.Takeuchi, N. Fukui, H. Shinohara, S.Suzuki, K.Sumitomo, Y. Kobayashi, B.Grandidier, D.Stievenard and H.Shigekawa  
Nano Lett. Vol. 7, No. 12, 3623-3627 (2007).
2. Anisotropic free-electron-like dispersions and standing waves realized in self-assembled monolayers of glycine on Cu(100)  
K. Kanazawa, Y. Sainoo, Y. Konishi, S. Yoshida, A. Taninaka, A. Okada, M. Berthe, N. Kobayashi, O. Takeuchi and H. Shigekawa  
J. Am. Chem. Soc. 129(4), 740 - 741(2007).
3. Single Molecular Anatomy of Host-Guest Chemistry Based on Atomic Force Microscopy Study of Cyclodextrin-Ferrocene Molecular Interaction  
S. Yasuda, Y. Okutsu, I. Suzuki, K. Shinohara, M. Komiyama, O. Takeuchi and H. Shigekawa  
Jpn. J. Appl. Phys. 46, 8B, 5614-5616 (2007).
4. Kelvin Probe Force Microscopy without Bias-Voltage Feedback  
O. Takeuchi, Y. Ohrai, S. Yoshida and H. Shigekawa  
Jpn. J. Appl. Phys. 46, 8B, 5626-5630 (2007)
5. What Orchestrates the Self-Assembly of Glycine Molecules on Cu(100)?  
K. Kanazawa, A. Taninaka, O. Takeuchi and H. Shigekawa  
Phys. Rev. Lett. 99, 216102 (2007).
6. Nanoscale Dynamics Probed by Laser-Combined Scanning Tunneling Microscopy.  
H. Shigekawa, S. Yoshida, O. Takeuchi, M. Aoyama, Y. Terada, H. Kondo and H. Oigawa

Thin Solid Films, 516, 9 2366-2375 (2008)

7. Probing nanoscale potential modulation by defect-induced gap states on GaAs(110) using Light-Modulated Scanning Tunneling Spectroscopy  
S. Yoshida, Y. Kanitani, O. Takeuchi and H. Shigekawa  
Appl. Phys. Lett. 92, 102105 (2008)

(2) 特許出願

平成 19 年度 国内特許出願件数:0 件 (CREST 研究期間累積件数:2 件)