

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月10日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2010～2012

課題番号：22686005

研究課題名(和文) フェムト秒の分解能を有する走査プローブ顕微鏡の開発およびその応用

研究課題名(英文) Development and application of scanning tunneling microscope that has femtosecond time resolution.

研究代表者

武内 修 (TAKEUCHI OSAMU)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：20361321

研究成果の概要(和文)：従来の時間分解走査トンネル顕微鏡装置は、測定の繰り返し間隔が1マイクロ秒程度もあるために、高速な現象を測定しようとするほど信号強度が低下してしまう問題を抱えていた。この問題を解決するため2つの新たな測定方式、光路切換型遅延時間変調法と偏光変調法を考案し、それぞれ動作の実証を行った。特に後者を用いることで、GaAs 試料表面における電子スピンの緩和時定数  $\sim 5$  ps を観測することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Conventional time-resolved scanning tunneling microscopes (TR-STM) have so long laser repetition periods of  $\sim 1$   $\mu$ s that their signal level falls when ultrafast phenomena of time scales less than 1 ns are observed. To solve the problem, two new setups for TR-STM are proposed and confirmed the efficiencies. One of them allowed us to successfully measure decay process of the electron spins in a GaAs sample whose time scale is about 5 ps.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	15,100,000	4,530,000	19,630,000
2011年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2012年度	2,700,000	810,000	3,510,000
年度			
年度			
総計	20,500,000	6,150,000	26,650,000

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

## 1. 研究開始当初の背景

(1)デバイスの微細化・高速化および新規デバイスモデル確立のための基礎研究を念頭に、微小空間(数Å～数nm)で生じる高速現象(数フェムト秒～数ピコ秒)を測定可能な、新しい顕微鏡を構築しようとする研究が、これまで数多く行われてきた。しかし、原子スケールの測定が可能な走査プローブ顕微鏡の時間分解能はこれまでミリ秒～マイクロ秒であり、2001年に本研究代表者が遅延時

間変調による時間分解走査トンネル顕微鏡(時間分解STM)を考案するまで、そのような顕微鏡技術は知られていなかった。この手法ではSTMの探針直下に有限の遅延時間を持たせて光パルスを2パルスずつペアにして繰り返し照射する。2パルス間の遅延時間を周期変調し、トンネル電流をその変調周期でロックイン検出することにより、トンネル電流の遅延時間依存性を高精度に測定可能となる。その後の研究により、n型半導体中

の光キャリア減衰過程を観測する目的に、パルスピッカーを用いた遅延時間変調（詳細は後述）が有用であることが示され、この手法より数 nm から  $1 \mu\text{m}$  程度の空間スケールで生じる数十 ps ～ 数百 ns の超高速キャリアダイナミクスを可視化できるようになった。

(2) 現時点でさえ、STM を用いた他の競合研究では 1 ピコ秒に迫る時間分解能は得られておらず、我々のグループが実現した 1 ピコ秒程度の時間分解能は他の追随を許さない突出した技術である。STM 以外の競合研究としては、電子顕微鏡(SEM/TEM)や近接場顕微鏡(SNOM)にパルスレーザーを組み合わせたものが存在するが、SEM/TEM の電子線ではフェムト秒の時間分解能を実現できず、一方、SNOM では数 nm の空間分解能を実現不可能である。これらの理由により、遅延時間変調時間分解 STM 法は既存のいかなる技術と比べても優位性を持つ。

(3) 一方で改善の必要な点として、従来のパルスピッカーを用いた遅延時間変調法では、レーザー発振器から約 10ns 周期で発生するフェムト秒パルスのうち約 100 パルスに 1 パルスだけを計測に利用し、他は捨ててしまうことになる。これは、パルスを取り出すタイミングを調節することで、遅延時間を高速に変化させるためである（図 1 参照）。すなわちこの手法では実質的なパルスの繰り返し周期が  $1 \mu\text{s}$  まで長くなってしまっている。光学的ポンププローブ法とは異なり、時間分解 STM ではプローブ信号はトンネル電流であるから、パルスの当たっていない間も電流は流れ続け、その間の電流はバックグラウンドの雑音を増やす。例えば 1 ps 程度の時間スケールを観測する場合、 $1 \mu\text{s}$  程度パルス間隔のほとんどの時間を無駄にしていることとなり、高速過程の測定において信号・雑音比が悪化してしまう。したがって、さらに高速な現象を測定するために、パルスピッカーに頼らない測定手法が望まれた。

(4) これまで時間分解 STM の適用対象は n 型半導体中の少数光キャリア(ホール)減衰過程に限られていた。これは上記の信号・雑音比の問題に加えて、計測される時間分解 STM 信号を解釈するための物理モデルが不在なためであった。より広い測定対象に適用可能性を広げることが期待されていた。

## 2. 研究の目的

(1) 実効的な励起光強度がパルスピッカーにより損なわれない、1ps 以下の時間スケールに適した新しい測定方法を構築し、その有効性を確認すること。

(2) 時間分解 STM の適用対象を広げ、新たな超高速局所測定の可能性を探ること。申請時点においては特に、カーボンナノチューブの分子振動の実時間観測を中心に、スピン緩和過程などを対象とすることを計画していた。

## 3. 研究の方法

(1) 申請時点において、光路切換型遅延時間変調方式を提案していた（図 2）。この方式では発振器からのレーザーを 2 枚のハーフミラーで①の光路と、②に連なる 2 つの光路の、計 3 つの光路に分割する。②に連なる 2 つの光路はそれぞれ遅延回路を持ち、さらには一方は  $\lambda/2$  板により偏光が  $90^\circ$  回転している。図中の「Pセル」はポッケルスセルを表し、電圧の印加により偏光を  $90^\circ$  回転できる。これと直後に置かれた偏光子との組み合わせにより、遅延回路 1 を通ったパルスと遅延回路 2 を通ったパルスのどちらか一方を選択的に透過させる。図では網掛けのタイミングで電圧を切り替え、③におけるパルス列は網掛け部分とそれ以外とでパルスの位相が変化している。これと光路①を通過したパルスとを同軸に重ねることで、④において網掛け部分で  $\Delta t_1$ 、網掛けのない部分で  $\Delta t_2$  の遅延時間が実現され、周期的な遅延時間変調が実現される。最終的に、すべてのパルスを

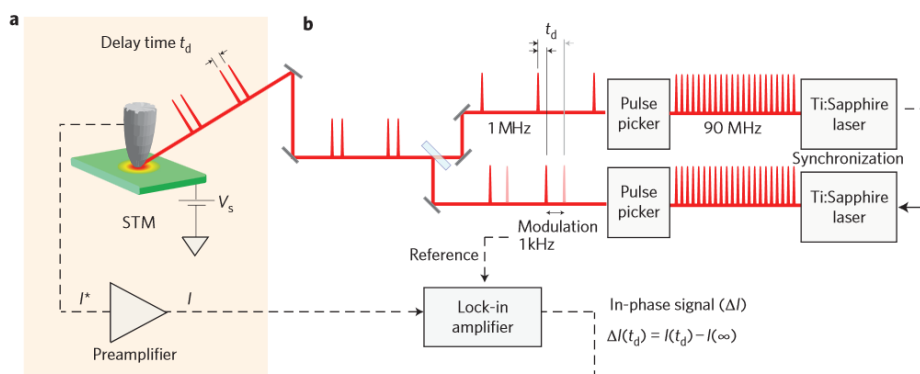


図 1：従来のパルスピッカーを用いた遅延時間変調型時間分解 STM の構成  
パルスピッカーでパルスを取り出すタイミングにより遅延時間を調整する

捨てることなく有効に利用できるため、1psを切るような、真にフェムト秒の時間領域において従来に比べて信号・雑音比の向上が期待できる。

この手法では、2つの異なる光路の実効的な光強度を正確に( $\sim 10^{-4} \sim 10^{-6}$  オーダー)一致させることがもっとも難しい課題となる。これは技術的には非常に難しく、このオーダーでは2つの経路の相対強度が時間と共に変化してしまう現象が生じる。そこで、2つのプローブ光強度をフォトダイオードによりリアルタイムに計測し、ポッケルスセルへ印加する電圧にフィードバックすることにより、光強度を動的に補償する制御系を開発した。具体的には、図2の構成に光量調整用のポッケルスセルを1つ追加し、④のハーフミラー位置に置いたフォトダイオードからの信号をロックインアンプを経由してフィードバックした。

本手法の動作実証のため、劈開性のp型半導体であるWSe<sub>2</sub>を試料として、光励起電子密度の緩和過程を計測した。

その後、計画当初企画したカーボンナノチューブの分子振動計測も試みたが、これまでのところ有意な信号は得られていない。試料作成条件および測定条件の改善を試みてお

り、近い将来成功することを期待しているが、未だ成功していない現時点ではその詳細について報告することは差し控える。

(2) 電子スピン緩和過程への応用を視野に、新たに円偏光変調型の時間分解STMを考案した(図3)。よく知られるようにGaAsのスピ分解バンド構造において、ホール側のバンドはスピン・軌道相互作用により全角運動量  $m_j = \pm 1/2, \pm 3/2$  のライトホール・ヘビーホールのバンドに対して、 $m_j = \pm 1/2$  のスプリットオフバンドがエネルギー的に下に位置し、波長を選択することでこれらのうち前者のみを励起できる。このとき、励起光が円偏光である場合には、その偏光方向に応じて偏極率  $\pm 0.5$  のスピン偏極光キャリアを生じる。そしてスピンの偏りは速やかに減衰し、偏極率ゼロの状態に戻る。これまでホールのスピン減衰は数十 fs、電子のスピン減衰は数 ps の時間スケールで生じることが知られている。

このスピン減衰をSTMで計測するために吸収飽和現象を利用できる。1つ目の光パルスで生じたスピン偏極キャリアがまだ残っている状況に、同じ偏極方向を持つ2つ目の光パルスを照射すると吸収が抑制される。一方、2つ目の光パルスの偏光方向が逆の時は、ス

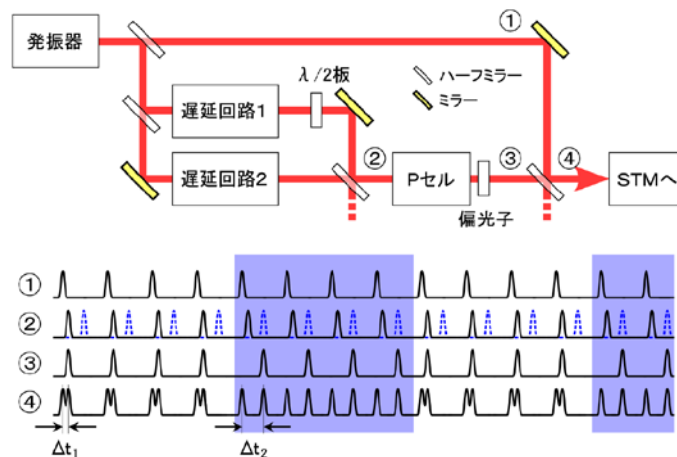


図2：光路切換型の遅延時間変調時間分解STMの構成

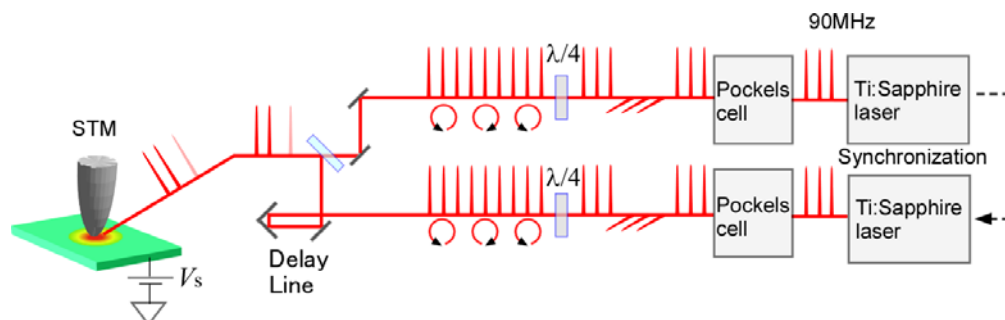


図3：偏光変調型の時間分解STMの構成

ピン偏極が生じている状況ではそれほど吸収は抑制されず、むしろ偏極が失われるに伴い吸収の抑制が生じる。STM 電流は全生成光キャリア数を反映して変化するため、吸収抑制をトンネル電流の微小な減少として検出できる。

本研究ではスピン偏極に由来しない疑似信号を極力減らしつつ、スピン偏極に由来の信号を観測するため、ポンプ光・プローブ光共に偏光方向を高速に、周期的に変化させることとした(図3)。2台のレーザー発振器を同期発振させ、約90MHzの繰り返し周波数で光パルスを生成する。偏光方向の切換にはそれぞれ1台ずつポッケルスセルを用いる。セルへの電圧印加によりレーザーからの直線偏光を正確に90度変化させると、後段に置いた1/4波長版によりそれぞれ右回り・左回り偏光に変換できる。変調周波数はポンプ光・プローブ光とも約1MHzとしたが、両者の周波数は1kHzだけずらした。

周波数の微小な違いにより、ポンプ光の変調位相とプローブ光の変調位相は時間と共に線形にずれていき、1kHzの周期でノコギリ波状に変化する。ポンプ・プローブの遅延時間が小さいとき、ポンプ光とプローブ光とが同位相で変調されればプローブ光の吸収が抑制されるが、逆位相で変調されれば吸収むしろ増進される。そして中間位相ではこれらの重み付け平均値となることから、トンネル電流を変調周波数の差周波数である1kHzでロックイン検出することで、トンネル電流のスピン偏極由来成分が得られる。異なる遅延時間で測定したスピン偏極由来成分を比較することにより、スピン緩和過程をトンネル電流により観測できると期待できる。

ポンプ光・プローブ光の偏光方向をそれぞれ高速に変調しつつ、両者の偏光が同方向か、逆方向かに由来する情報のみを取り出す上記の方法は、励起光の偏光が現実には完全円偏光ではなく、有限の直線偏光成分を含むことや、光学ミラーが偏光依存の反射率特性を持つことなど、考え得るほとんどの疑似信号成分を打ち消せるよう、慎重に設計されたものである。

実験では超高真空中にて短冊状の未ドーパ GaAs 試料を劈開し、その劈開面として現れる清浄な(110)面を試料として、タングステン探針で計測を行った。

(3) これまで時間分解STM計測の対象はほぼすべてn型半導体における光励起少数キャリア、すなわちホールの再結合緩和過程に限られていた。測定の物理モデルを確立し、応用可能な測定対象を増やすために、n型GaAs上の微細構造に対する従来通りのパルスピッカーを用いた時間分解測定を進めたほか、強度依存性などの詳細観測を行った。さらにp

型半導体 WSe<sub>2</sub> に対する測定を行い、p型試料を測定する際の物理モデルを確立した。そのほか、有機太陽電池材料や有機EL材料への光STMによる局所性能評価や、単一分子への電極作成などを通じて、周辺分野への応用可能性を探った。今後、有機光電変換材料の電荷輸送機構や、一分子内での電荷分離過程への応用につなげることを計画している。

ここでは特に、p型 WSe<sub>2</sub> 試料に注入した光励起電子の減衰過程について考察した結果を紹介する。n型試料では光注入された少数キャリアはホールであり、荷電子端に存在するホールの感じるトンネル障壁は、伝導体端に存在する多数キャリア電子の感じる障壁に比べてバンドギャップの分だけ大きい。したがって、実際に探針・試料間で電流を運ぶのは多数キャリアである電子となる。これに対してp型では少数キャリアである電子の感じるトンネル障壁が多数キャリアの感じる障壁に比べて小さくなるため、光励起キャリアがトンネル電流として探針に移動することにより減衰する効果が無視できない。n型試料の場合には、トンネル電流により少数キャリアが減衰する効果は欠陥によりバンド内準位が生じており、効果的な再結合中心として働く場合にのみ現れていたのと好対照である。

このような違いを実験的に確かめるため、従来型のパルスピッカー法を用いて、真空中で劈開したp型 WSe<sub>2</sub> の清浄劈開面に対してタングステン探針を用いて時間分解STM測定を行った。少数キャリアが探針により引き抜かれる効果は電流が大きく、キャリア注入量が少ないほど顕著に表れると考えられることから、トンネル電流値とキャリア注入量すなわち光強度を実験パラメータとして変化させた。

#### 4. 研究成果

(1) 図4は2つの光路の相対強度差をハーフミラー④の位置に置いたフォトダイオード強度のロックイン測定により測定したものである。フィードバックによりフォトダイ

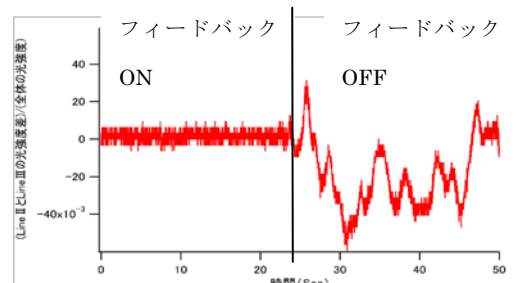


図4：フィードバック制御による光強度の安定化

オード位置での強度差を1/100程度にまで小さくできていることが分かる。しかし、このようにフォトダイオード位置での光強度を精密に合わせても、STMの雑音強度の改善は限定的であった。これはフォトダイオードによる計測がレーザーの全体強度を測定しているのに対して、STMには光スポット中の特定位置での光強度が強く影響するため、スポット位置の微小なズレなどが大きく効いてくるためと考えられる。結果的に、フィードバックによる強度の調整よりも、光学部品の機械的な揺らぎを減らすなどの改善がより強く結果を左右した。

図5はWSe<sub>2</sub>に対して得られた結果であり、有意に遅延時間に依存する信号が得られている。成果の(3)で述べるようにp型半導体の光キャリア減衰には探針に流れ込むことによる成分があることから、もともとWSe<sub>2</sub>の光キャリア寿命は1マイクロ秒程度もあるものの、大きな探針バイアスによりピコ秒領域に検出可能な程度の減衰を生じたと理解できる。この結果から本手法により、パルスピッカーによりパルスの間引くことなく、時間分解トンネル電流の10<sup>-4</sup>程度の変化を検出可能であることが分かった。

これまでのところナノチューブ試料に対する実験ではこの信号・雑音比で検出可能な信号は得られていない。現在、さらに雑音レベルを低下させる方向、試料の信号レベルを上昇させる方向の両面で検討を続けている。

(2) 図6にアンドープGaAs中の電子スピン緩和過程を時間分解STMにより測定した結果を示す(赤)。比較のため、同じ試料に対してマクロスコピックなポンプ・プローブ反射率測定で得られたデータを青で示してある。両者はほぼ同程度の時定数を持って変化しており、その値はこれまでの報告とも良い一致を示している。また、ここに見られた信号はポンプ・プローブのうち一方を円偏光から

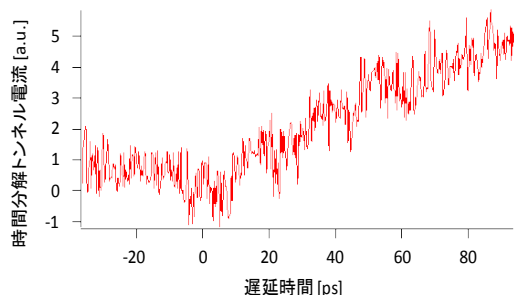


図5：光路切換型遅延時間変調方式によるp-WSe<sub>2</sub>の電子緩和過程計測

直線偏光に変えると消失することも確認されており、また温度依存性などのデータを見ても得られた結果がスピン緩和由来の信号であることは確実である。超高速過程を測定するのに最適な、パルスピッカーを用いない変調方式に加え、スピン偏極成分以外の疑似信号を極力排除する工夫により、信号強度をトンネル電流の1%程度の変化にまで高めつつ、雑音を低く抑えることに成功した結果、STMを用いたポンプ・プローブ測定でスピン緩和過程を計測した世界初となる結果が得られたことになる。

両手法で得られた時定数の数割程度の違いは、探針からの電界によりキャリアが空間的に閉じ込められている・あるいは排斥されている影響などを検討しているが、詳細は今後の実験で詰めていくことになる。

(3) p型半導体においてはn型半導体と異なり、光誘起電子が半導体内部でホールと再結合するだけでなく、直接探針へ流れ込むことにより減衰する効果が顕著に表れることが確認された。図7はp-WSe<sub>2</sub>試料上で測定した遅延時間依存トンネル電流信号であるが、トンネル電流の設定値が大きくなるに従い遅延時間依存信号の減衰時定数が短くなっている。

この効果は発生した光キャリアの内、どれだけの割合をトンネル電流として流すかに依存するため、トンネル電流値を変化させるのとは逆に、光強度すなわち励起電子密度を変化させた場合にも、同様に光強度の増大に伴い減衰時定数が増大する様子が確認された。この研究により、時間分解STMのp型半導体への適用可能性が示された。

このほか、n型半導体上にてポンプパルスとプローブパルスの光強度を独立に変化させる試みの他、有機太陽電池や有機EL素子の局所評価に光STMが有効であり、今後時間分解測定とも合わせてより詳しい解析を可

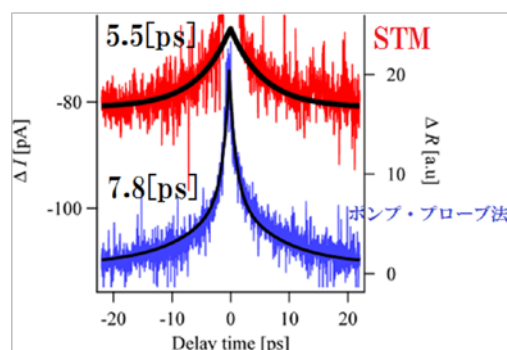


図6：GaAsの電子スピン緩和過程に対する時間分解STM測定

能とするべく研究・発表を行った。特に有機太陽電池中でのキャリアダイナミクスは非常に複雑であり、フェムト秒からサブマイクロ秒の非常に広い時間スケールの物理現象が関わっている。今後の応用研究に期待が高まっている。

(4) まとめとして、本研究によりパルスピッカーを用いずに 1 ps を切る時間スケールでも十分な信号強度を持つ時間分解 STM を 2 種類考案した。1 つ目の光路切換型は構造上従来の手法に比べて雑音レベルが上昇してしまうが、特にフェムト秒領域では信号強度の上昇がそれを上回ることが期待され、有用である。これを用いた応用研究としてナノチューブの分子振動測定を試みたが、現在までに有意な信号が得られていない。試料準備や測定環境の改善などを続けている。

2 つ目の偏光変調型は半導体中のスピンドイナミクス測定に特化した手法であるが、非常に高い性能を持つ装置となった。これを用いて GaAs における数 ps の電子スピン緩和を明瞭に捕らえることに成功した。現状では時間分解 STM 開発は我々のグループが世界でほぼ唯一成功しており、注目度は高い。

有機光電材料や単一有機分子に対する光 STM、ポイントコンタクト STM の結果は、現在注目されるこれらの分野で STM が有用な評価手段となることを示しており、今後の時間分解 STM の応用可能性の方向を示した物となった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

(1) Single-Atomic-Level Probe of Transient Carrier Dynamics by Laser-Combined Scanning Tunneling Microscopy, Shoji Yoshida, Munenori Yokota, Osamu Takeuchi, Haruhiro Oigawa, Yutaka Mera, and Hidemi Shigekawa, Applied Physics Express, 6, 032401 (2013) DOI:10.7567/APEX.6.032401 査読有

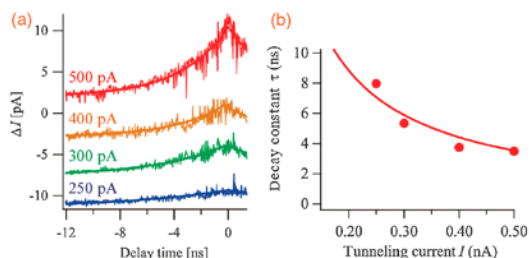


図 7 : p-WSe<sub>2</sub> の電子緩和過程に対するトンネル電流値依存性

(2) Nanoscale probe of transient carrier dynamics modulated in GaAs-PIN junction by laser-combined scanning tunneling microscopy, Shoji Yoshida, Yasuhiko Terada, Ryuji Oshima, Osamu Takeuchi and Hidemi Shigekawa, Nanoscale 4 (3), 757 - 761 (2012), DOI:10.1039/C2NR11551D 査読有

(3) Real space imaging of transient carrier dynamics by nanoscale pump-probe microscopy, Y. Terada, S. Yoshida, O. Takeuchi and H. Shigekawa, Nature Photonics, 4, 12, 869 (2010) DOI:10.1038/NPHOTON.2010.235 査読有

〔学会発表〕(計 35 件)

(1) 時間分解 STM による電子スピン寿命計測 吉田 昭二 2013 年 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学, 2013. 3. 27-30

(2) 単一分子接合の形状変化が伝導に及ぼす影響, 中村美紀, 2013 年 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学, 2013. 3. 27-30, [Poster Award 受賞]

(3) 半導体測定における時間分解 STM 信号の解析, 横田 統徳, 2012 年春季 第 59 回 応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学, 2012. 3. 15-18

(4) STM を用いた有機 EL デバイスの表面構造と発光分布評価, 田町考至, 2011 年春季 第 58 回 応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学, 2011. 3. 24-27

(5) 有機薄膜太陽電池の光励起 STM, 落合貴大, 2011 年春季 第 58 回 応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学, 2011. 3. 24-27

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

名称: ポンププローブ測定装置

発明者: 重川秀実、武内修

権利者: 独立行政法人科学技術振興機構

種類: 特許

番号: 特開 2013-032993(P2013-032993A)

出願年月日: 23 年 8 月 2 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://dora.bk.tsukuba.ac.jp/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

武内 修 (TAKEUCHI OSAMU)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号: 20361321