

光とプローブ顕微鏡を融合して覗く世界 —局所バンド構造から超高速現象まで—

寺田 康彦, 青山 正宏, 近藤 博行, 武内 修, 重川 秀実

筑波大学数理物質科学研究科

〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

プローブ顕微鏡を光と組み合わせることにより新たな世界が広がる。中でも、光学的なポンププローブ法と同様な超短パルスレーザーのパルス対列を走査トンネル顕微鏡法 (Scanning tunneling microscopy; STM) のトンネル接合部に照射してトンネル電流の変化を計測するパルス対励起 STM は、高い時間・空間分解能を同時に実現することからナノスケールでのダイナミックスの解析を可能にする新しい手法として期待される。本稿では、同手法の概略を紹介するとともに、得られる情報として光キャリアの寿命に焦点を当て、時間分解信号の起源を議論する。

Key words: time-resolved-STM, pump-probe, pulse-pair excited STM, femtosecond-angstrom technology, semiconductor

1. はじめに

走査トンネル顕微鏡法 (Scanning tunneling microscopy; STM) の発明以来、同手法の原理を基礎とした各種プローブ顕微鏡法 (Scanning probe microscopy; SPM) が開発される中、SPM と光学的な手法・技術と組み合わせることにより、局所的な領域で表面構造の制御や光誘起応答の解析を可能にすることを目的とした研究が盛んに行われてきた¹⁻⁵⁾。我々もこの10年ほど、STMのトンネル接合部にレーザー光を照射して、単一分子の構造変化やpn接合を流れる電流を観察・解析したり、光キャリアの高速ダイナミックスの局所的な情報を高い空間分解能で得ることが可能な新しい技術を開発する試みを進めてきた⁶⁻¹⁴⁾。本稿では一連の研究の中から、STMと超短パルス光を融合することで実現した時空両領域で極限的な分解能を有する装置・手法について紹介する。

2. フェムト秒時間分解 STM —極限の分解能実現へ

STMは非常に優れた空間分解能を持つが、その時間分解能は電流検出プリアンプの帯域 (ほとんどの場合100kHz以下) で制限されている。しかし、トンネル接合自体は数フェムト秒 (fs) で応答することから、原理的には超高速のSTMが可能はずである。一方、超高速レーザ光学の分野では¹⁵⁾、検出回路の帯域制限を巧みに回避する時間分解分光法が広く用いられている。その代表的なものとして、「ポンプ光」と「プローブ光」と呼ばれる二種類のパルス光を使ったポンププローブ法がある。ポンププローブ法では、まずポンプ光を照射して試料の状態を励起し、遅れて照射するプローブ光の反射率や透過率を遅延時間の関数として計測することで試料の光学応答のダイナミックスに関す

る情報を得る。ポンプ光とプローブ光のパルス対を周期的に照射し、時間的に平均化されたDC信号を検出すればよいので、検出器は超高速で動作する必要がない。ポンププローブ法の時間分解能はパルス幅でのみ決まるため、fs領域まで高めることができる。

そこで、ポンププローブ法とSTMとを組み合わせれば、STMに高い時間分解能を持たせることができるのではないかという期待から、STMの発明以来、数多くの試みがなされてきた。これら詳細については文献を参照して頂くことにし、次章では、現時点で最も有望と思われる手法の一つである、パルス対励起STMについて述べる。

3. パルス対励起 STM

3.1 問題と改良点

パルス対励起型STMは、ポンププローブ法をトンネル接合に適用したもので、レーザーパルス対の列をトンネル接合に照射したときのトンネル電流の変化を検出する (図1)。しかし、装置の実現には乗り越えるべき多くの課題が存在する。最も大きな障害はパルス照射によって引き起こされる探針の熱伸縮の問題である^{2-4,16)}。トンネル接合は障壁の幅に対して敏感なため、熱による探針のわずかな伸縮変化でトンネル電流が大きく変化してしまう。

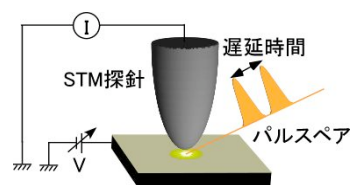


図1 遅延時間変調型パルス励起 STM

ポンププローブ法では、極めて微弱な信号の検出感度を上げるために、レーザ光を周期的にチョッピングして強度を変調し、ロックイン検出器を用いて変調成分を計測する。パルス対励起 STM においても同様に信号が極めて微弱であるため何らかの変調を行う必要があるが、ポンププローブ法で用いられるチョッピングの方法をトンネル接合に適用すると、レーザ強度の変調に対し探針の熱伸縮が同期して本来の信号成分を覆い隠してしまうことになる。

Hamers らは熱膨張の問題を回避するため、探針を試料から離れた状態でパルス光の間隔を変化させながら表面光起電力 (surface photovoltage; SPV) を測定し、Si 表面での光キャリアの再結合寿命を求めることに成功した¹⁷⁾。しかし彼らの方法では、探針と試料間のトンネル電流ではなく浮遊容量による変位電流成分を検出しているため、面内方向の空間分解能は接合容量の空間的な広がりによって決まる 1 μm 程度となり、STM 自体がもつ空間分解能には遥かに及ばない。

我々は、ポンプ光とプローブ光の遅延時間を変調する方式を採用することでこれらの問題を解決した^{8,14)}。遅延時間変調型の最大の利点は、パルス列の平均光強度が一定であるということで、変調成分に与える熱伸縮の影響を最小限に抑えることができる。その結果、トンネル電流の中の励起光による変調成分を検出することが可能となり、高い空間分解能を実現することができる。次節以降、遅延時間変調型パルス対励起 STM の測定結果例について述べる。

3.2 装置・手法の概要

レーザ光源はパルス幅 25 fs、中心波長 800 nm、繰返し周期 80 MHz の Ti サファイアレーザである。図 2 に示すように、一つの光源から出たレーザ光をハーフミラー H₁ を用いてポンプ光とプローブ光に分ける。遅延時間 t_d は、一方の光路に光路長を変えることのできる遅延回路を挿入して制御する。また、遅延時間の変調は、もう一方の光路に挿入したミラーを振幅 Δt_d 、角周波数 ω で機械的に微小振動することにより行う。ポンプ光とプローブ光を別のハーフミラー H₂ を使って

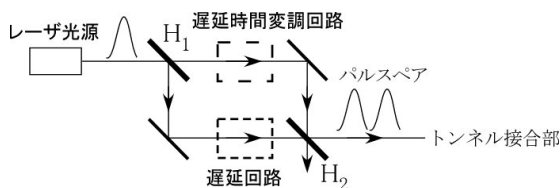


図 2 ポンプ光とプローブ光の生成・遅延時間の制御

一つのパルス列に結合し、トンネル接合に照射する。

トンネル電流から遅延時間の変調に同期した成分をロックインにより検出するが、トンネル電流は

$$I_t(t_d + \Delta t_d \sin \omega t) = I_t(t_d) + \Delta t_d \sin \omega t \left(\frac{dI_t}{dt_d} \right) + \dots$$

と展開できて、ロックイン出力の同位相成分は $\sin \omega t$ の係数として与えられる。得られた dI_t/dt_d を遅延時間 t_d に対して数値積分することにより求める信号 $I_t(t_d)$ を得ることができる。

3.3 時間分解 STM 信号の例

以上の方法により測定した結果の一例を図 3 に示す。試料は GaAs(001) 基板上に N を 0.36 % ドープした GaAs 薄膜を成長温度 480°C で 1 μm 成長させ、650°C でアニール処理したものである。平均レーザ強度は 0.8 mW、レーザスポット径は 10 μm 程度で、STM のセットポイントのトンネル電流は 200 pA、試料バイアスは 406 mV とした。

図からピコ秒領域の信号が得られているのが分かる。I_t(t_d) は二つの指数関数と定数の和でフィッティングされ、早い緩和時間 ($\tau_1=118$ ps) を示す成分は遅延時間がゼロのときに最大値をとり、逆に遅い緩和時間 ($\tau_2=550$ ps) を示す成分は遅延時間がゼロのときに最小値をとる。次節で詳説するように、それぞれの成分は物理的に異なる起源をもち、遅い緩和時間の成分は光キャリアのダイナミクスを反映していると考えられる。

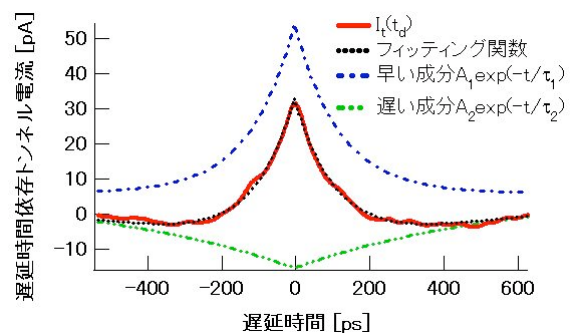


図 3 遅延時間変調型パルス対励起 STM による GaAs 試料の測定結果¹⁴⁾

3.4 遅延時間に依存するトンネル電流信号の起源

パルス対励起 STM 法では、ポンプ光及びプローブ光に対する応答 (トンネル電流の高速な変化) の時間

相関を信号として測定する。得られた信号が遅延時間に依存するためには、光強度に対して応答が非線型である必要がある。なぜなら応答が線型の場合、時間平均した信号は平均光強度によってのみ決まってしまう、パルス列が時間的のどのように照射されるかには無関係となるからである。両者の関係は、更に、(i)レーザー強度と試料の物理量、(ii)試料の物理量とトンネル電流の変化、の二段階の関係に分けられる。得られた信号の起源を知るためには、非線型性を考慮に入れて、それぞれの物理量がどのようにトンネル電流に寄与するかを知る必要がある。

半導体試料の光励起の場合、光キャリア密度は最も基本的な物理量の一つである。光キャリアの生成によってバンド構造が変化し、その結果トンネル電流が変化する。そこで、光照射により誘起されるバンド構造の変化を与える SPV を考えてみよう。

図 4 に、試料に正バイアスを印加した場合のパルス照射前後におけるバンド構造の変化を示す。暗状態では探針の作る電場が試料内に染み込み、探針誘起バンド湾曲 (tip-induced band bending; TIBB) が生じている。このため、トンネル障壁にかかる実効的な電圧は TIBB 分だけ減少している (図 4(a))。ポンプ光が照射すると (図 4(b))、キャリアが励起されるが、生成した電子は基板側へ、正孔は表面側へドリフトすることによりバンドを平坦化する方向に表面ポテンシャルが変化する。この変化が SPV である。SPV が増加するとトンネル障壁にかかる電圧が増加するため、トンネル障壁は下がりトンネル電流が増加する。

光強度が高く十分な光キャリアが生成すると、SPV

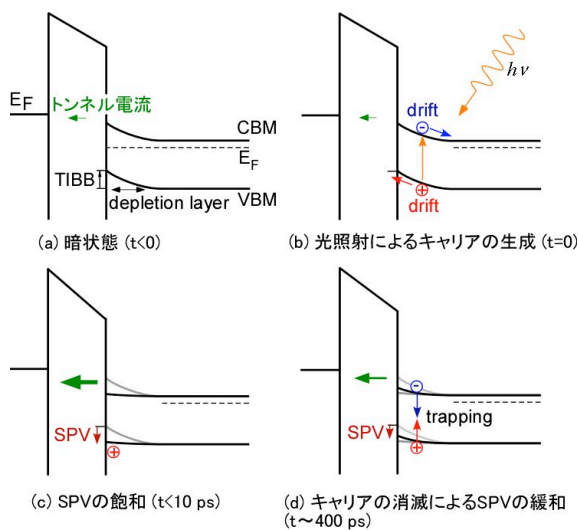


図 4 ポンプパルス光照射前後のバンド構造の変化。

は短時間で飽和する (図 4(c))。GaNAs 試料内部には、低温成長の際にできた As の欠陥に由来するキャリアの捕獲サイトが深い準位に存在しており、この準位への捕獲過程を経てキャリアは消滅し SPV は元のゼロの状態へと緩和していく (図 4(d))。

次にポンプ光に続いてプローブ光が照射される場合を考える。遅延時間が SPV の緩和時間に比べて十分長い場合には (図 5A)、ポンプ光による変化と同様な励起過程をもう一度繰り返すことになる。一方、遅延時間がゼロに近い場合 (図 5C)、SPV が飽和している状態でプローブ光が照射されるため、プローブ光の SPV への寄与は小さくなる。つまり遅延時間がゼロの場合 (C) には、遅延時間が十分長い場合 (A) に比べて、SPV やトンネル電流の時間平均値が小さくなる。遅延時間が両者の間の場合 (B)、プローブ光の SPV への寄与も間の値をとる。従って、 $I(t_d)$ は遅延時間 t_d がゼロのときに最小値をとり、遅延時間が長くなるにつれて増加する関数となる (図 5 右)。これは図 3 で見られた遅い方の緩和時間 ($\tau_2=550$ ps) をもつ成分と同じ振る舞いを示しており、同成分と SPV の密接な関係が示唆される。

両者の関係を明らかにする目的で光学的なポンププローブ反射率測定を行った。得られた光キャリアの寿命は、400 ps で¹⁴⁾と τ_2 に近い値を示した。簡単なモデルを基に、飽和的な傾向を持つ非線形性が存在する過程では、トンネル電流の信号が実際のダイナミクスより遅い緩和時間を持つことが予想されており¹³⁾、光キャリアの寿命が、 $I(t_d)$ の二つの成分のうち遅延時間ゼロのときに最小となる成分に反映されていることが確認された。

早い緩和時間 ($\tau_1=118$ ps) を示す成分に関しては、

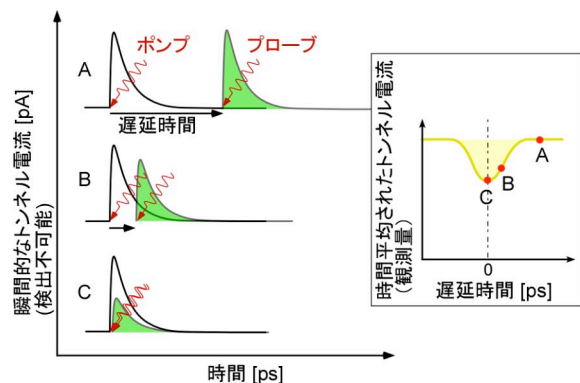


図 5 パルス対の遅延時間と瞬間的なトンネル電流の関係 (左図)。それに対応する時間平均されたトンネル電流の遅延時間依存性 (右図)。

光強度とトンネル電流の間に発散的な非線型が存在することから多重励起などが候補としてあげられるが、現在、詳細を検討中である。

4. おわりに

遅延時間変調型パルス対励起 STM は、究極の時間・空間分解能を併せもつ可能性を秘めた装置である。本稿では、低温成長 GaNAs 試料を例にとり、得られた遅延時間依存トンネル電流信号から、光キャリアの寿命の情報をもつ成分を取り出せることを紹介した。

最近、遅延時間の変調法を改善することにより、飛躍的に SN 比を向上させることに成功し、これまで計測にかからなかった試料からの微弱な信号を検出可能にするとともに、計測時間を大幅に短縮することが可能になった。こうした結果をもとに、現在、高速キャリアダイナミックスの空間マッピングや異なる物理過程を対象とした計測など、新しい試みを進めている。

文献

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

- 1) S. Grafström, J. Appl. Phys. **91** (2002) 1717.
- 2) 実戦ナノテクノロジー・走査プローブ顕微鏡と局所分光, 重川秀実, 吉村雅満, 坂田亮, 河津璋編, 裳華房, 2005.
- 3) 朝倉物性物理シリーズ・極限実験技術・走査プローブ顕微鏡, 重川秀実 朝倉出版 2003.
- 4) 重川秀実, 表面科学 **20** (1999) 337.
- 5) ナノスケールの光物性, 斎木敏治, 戸田泰則, Ohmsha 2004.
- 6) D. Futaba, R. Morita, M. Yamashita, S. Tomita and H. Shigekawa, Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 2333.
- 7) S. Yasuda, T. Nakamura, M. Matsumoto and H. Shigekawa, J. Am. Chem. Soc. **125** (2003) 11643.
- 8) O. Takeuchi, S. Yoshida and H. Shigekawa, Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 3645.
- 9) O. Takeuchi, M. Aoyama, R. Oshima, Y. Okada, H. Oigawa, N. Sano, H. Shigekawa, R. Morita and M. Yamashita, Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 3268.
- 10) 応用物理 重川秀実, 武内修, 青山正宏, 大井川治宏, **73** (2004) 1318.
- 11) H. Shigekawa, O. Takeuchi and M. Aoyama, Sci. & Technol. of Advanced Materials, **6**

(2005) 582.

- 12) O. Takeuchi, M. Aoyama and H. Shigekawa, Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) 5354.
- 13) O. Takeuchi, M. Aoyama, M. Kondo, A. Taninaka, Y. Terada and H. Shigekawa, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 1926.
- 14) Y. Terada, M. Aoyama, H. Kondo, A. Taninaka, O. Takeuchi and H. Shigekawa, Nanotechnology, *in press*.
- 15) A. Othonos, J. Appl. Phys. **83** (1998) 1789.
- 16) S. Grafström, P. Schuller, J. Kowalski and R. Neumann, J. Appl. Phys. **83** (1998) 3453.
- 17) R. J. Hamers and K. Markert, Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 1051.



寺田 康彦 (てらだ やすひろ)
筑波大学数理物質科学研究科特別研究員。
東京大学・物理工学専攻, 日立製作所研究員, NIMS 特別研究員を経て現職。黒髪の先まで寺田寅彦の血が流れる開拓者!



青山 正宏 (あおやま まさひろ)
筑波大学数理物質科学研究科。
何でも手作り自由自在の芸術家。
作品には誰よりもこだわりを持つ!



近藤 博行 (こんどう ひろゆき)
筑波大学数理物質科学研究科。
明るく楽しくチームのムードメイカー。
笑顔で呼び込む最高のデータ!



武内 修 (たけうち おさむ)
筑波大学数理物質科学研究科講師。
物理から歌までこよなく愛す。
歌唱力は業界一!



重川 秀実 (しげかわ ひでみ)
筑波大学数理物質科学研究科教授。
未だに青春と真ん中。
息抜きは映画とサウナに楽しいお酒。
にっこり笑って・・・!