

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5月17日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22340075

研究課題名（和文）個々の表面半導体ナノ構造のフォノン寿命時間計測

研究課題名（英文）Determination of phonon lifetimes of individual surface semiconductor nano-structures

研究代表者

上原 洋一（UEHARA YOUICHI）

東北大学・電気通信研究所・教授

研究者番号：30184964

研究成果の概要（和文）：ポンプ-プローブ法を用いて、時間分解 STM 発光の計測に成功した。 Sb_2Te_3 の STM 発光スペクトルは、光学的遅延時間が 13 ps から 0ps の間で劇的に変化した。この変化がフォノンに起因すると仮定すると、フォノンの寿命時間は 6 ps 程度と評価される。しかし、変化の機構の解明ははまだ十分にはなされていない。数 nm のサイズの微細構造に対しても計測を行い、明確なサイズ効果が見られることを発見した。

研究成果の概要（英文）：Using a pump-probe method, we have succeeded in observing time-resolved STM light emission spectra. The STM light emission spectra of Sb_2Te_3 drastically varied in the optical delay time range from 13 ps to 0 ps. If one assumes that this variation is caused by phonons, the lifetime of phonons involved is reduced to around 6 ps. However, the mechanism that gives rise to such a variation has not been well understood yet. We carried out similar measurements for nanometer-scale structures, and found that the time resolved STM light emission spectra also show size effects.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	9,300,000	2,790,000	12,090,000
2012年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2012年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・表面・界面

キーワード：時間分解計測、原子位置分解能、STM、発光計測

1. 研究開始当初の背景

(1) 固体がナノ構造化することにより、電子物性のみならずフォノン物性も大きな影響を受ける。その理解は基礎物性の興味に留まらず、近年活発に研究・開発がなされているナノ・サイズの電子デバイスや熱電変換素子等の動作解析にも極めて重要である。

(2) 走査トンネル顕微鏡 (STM) 発光は探針から試料への電子トンネルにより励起される発光である。トンネル電子ビームが試料面内方向で原子レベルまで収束されているので、発光特性は原子位置分解能を有する。

(3) ピコ秒パルス・レーザーを試料・探針ギャップに照射しながら Au 試料からの STM

発光を観測すると、ピコ秒レーザー・パルスに同期した STM 発光が観測されることが判っていた。この発光はストリークカメラを用いて計測されたが、その構造の制約から検出感度は、通常の微弱光検出機器（光電子増倍管や CCD カメラ等）に比べてかなり劣るので、Au 等の特に強い STM 発光を示す試料系以外への適用は困難であった。

(4) 本研究計画の意図はピコ秒レーザー照射により誘起される「STM 発光スペクトル」の変化に着目して、ポンプ-プローブ法と通常の微弱光検出系を組み合わせることにより、高い時間分解能（ピコ秒の時間分解能）を有する計測法を開発することにあつた。このような特性を有する具体的なターゲット試料として Sb_2Te_3 を選択した。 Sb_2Te_3 はバンドギャップ・エネルギーが 0.5 eV 以下のナロー・ギャップ半導体であり、次期光ディスクや熱電変換素子の材料として活発に研究がなされている。この材料の通常の STM 発光は 1.6 eV 近傍の光子エネルギー位置に鋭いシングル・ピークのスペクトルを示すことが判っていた。しかし、ピコ秒レーザー・パルスの照射時に計測される STM 発光スペクトルでは、シングル・ピークがスプリットし、周期構造が観測されるようになる。この周期構造はピコ秒レーザー誘起構造である。実際、ピコ秒レンジ（フォノンの寿命時間）よりも長いパルス幅のレーザー光照射下では STM 発光スペクトルはシングル・ピークに戻ることを判っていた。また、周期構造の周期は報告されている Sb_2Te_3 の赤外活性フォノン・エネルギーの一つと一致していた。

2. 研究の目的

(1) 本研究計画の目的は、 Sb_2Te_3 などの半導体の個々のナノ構造中の光学フォノンの寿命時間決定を可能にする手法の開発にあつた。ピコ秒パルス・レーザーと STM 発光分光を組み合わせ、ポンプ・パルスとプローブ・パルスの時間差（光学遅延時間）の関数としてピコ秒レーザー光が誘起するスペクトル構造の変化を計測し、研究の出口目標として Sb_2Te_3 のフォノンの寿命時間決定においた。

3. 研究の方法

(1) 研究の方法を計測系の作製、試料系の準備、実験方法の順番で記述する。

(2) 計測系の作製：研究計画調書に記載した予定計測系を図 1 に示す。チタンサファイア・レーザーで生成されたピコ秒パルスを光遅延系に入力し、ポンプ・パルスとプローブ・パルスを生成した後に同じ光学軸上に戻し、STM の試料-探針ギャップに照射する。

実際には、パルス・レーザーは STM とは別の部屋に設置され、シングルモード光ファイバーで STM が設置されている部屋まで伝送した。ファイバーの材料分散によるパルス広がり効果は（2 ピコ秒のパルス幅のパルスに対しては）サブ ps 以下と無視できる程度であることを計算で確認している。

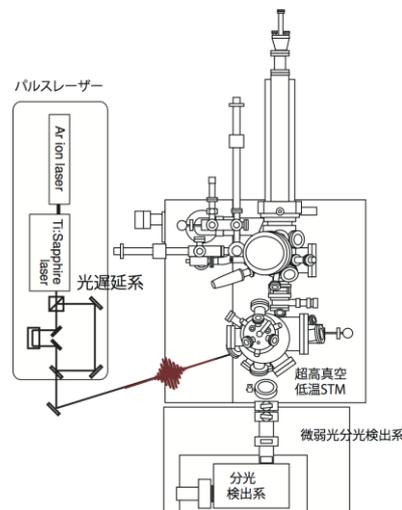


図 1 実験計画調書に記載の予定実験系

ポンプ・パルスとプローブ・パルスの時間位置関係を調整するのが光遅延系の役割である。本研究では、この遅延系の組み立てを行い図 2 のように完成させた。



図 2 光遅延系

(2) 試料の作製と準備：研究計画調書に記載したように、手法の実証実験を行うための連続膜とサイズ効果を確認するための孤立ナノ構造の 2 種類の作製を計画していた。最初に連続膜試料の準備について記述し、次にナノ構造試料について述べる。

(3) Sb_2Te_3 は連携研究者によりスパッター装置で堆積された後、1~2 日かけて大気中を移送されてくるため、表面汚染が懸念される。試料を超高真空環境に導入した直後の光電子分光の結果を図 3 (a) に示す。XPS スペクトルから Sb と Te の（表面）組成比が 2:3 ではないこと、UPS スペクトルの形状はナロ

一・ギャップ半導体に期待される形状とはかなり異なることが判る。この表面に原子水素を照射したのが図 3 (b)である。組成比にはあまり改善されないが、UPS スペクトルには改善がみられるため、原子水素の照射は、表面汚染層のある程度の除去に効果があることがわかった。原子水素照射とアルゴン・イオンスパッターを組み合わせる時に得られたスペクトルが図 3 (c)である。清浄 Sb_2Te_3 表面に期待されるスペクトル形状と整合性がある。STM 発光実験にはこのように準備した試料を用いた。

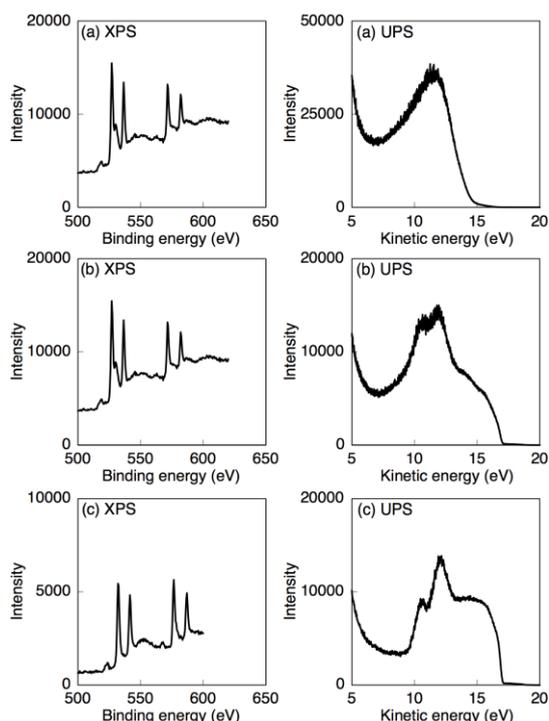


図 3 試料準備の各段階での光電子分光スペクトル。左が XPS スペクトル、右が UPS スペクトルである。

(4) Sb_2Te_3 のナノ構造の作製にレーザー・アブレーション法を用いることを計画していた。この手法で作製した試料では、作成直後には原子間力顕微鏡 (AFM) でナノ構造の形成が確認できるが、クリーニングのための原子水素の照射により全てが消失することが実験の結果わかった。最終的には、連携研究者によりスパッター法で作成された試料を用いた (基板は高配向熱グラファイト)。図 4 にノンコンタクトモードで計測した AFM 像を示す。直径が数 10nm 程度の比較的大きい孤立ナノ構造が作製され、(図 4 のスケールでは上手く解像されていないが) 直径が数 nm の微粒子が基板表面を覆うように形成された。これらの微細構造は、共に、水素原子照射でも消失しなかった。

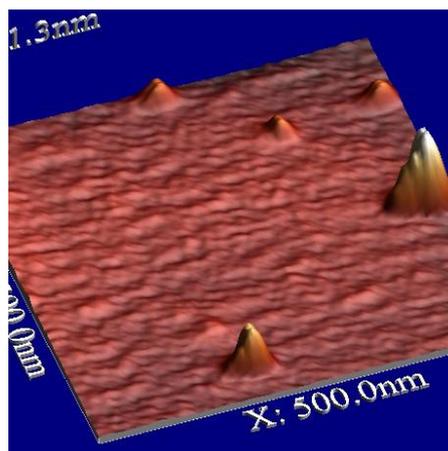


図 4 スパッター法で作製されたナノ構造の AFM 像

(5) 実験手法：ポンプ・プローブ法においては、ポンプ・パルスにより誘起された物性変化をプローブ・パルス光で検出する。本研究において検出対象となるのは STM 発光である。すなわち、STM 発光には、ポンプ光照射時には励起されずプローブ光照射時のみ励起されることが求められる。さらに、発光を励起するのはレーザー誘起トンネル電流パルスであることと、この電流パルスの強度は、STM を一定電流モードで動作させた場合、レーザー・パルスの振幅に非線形に依存する。以上の考察に基づき、本実験では、ポンプ光強度とプローブ光強度の強度をおおよそ 1 : 4 に設定した。

レーザー光の迷光に起因するダーク信号の除去：本実験ではポンプ光とプローブ光は波長 $\lambda = 920 \text{ nm}$ に同調した。これは観測波長領域 (800 nm より短波長側) で強いレーザー誘起蛍光を発生させないための配慮である。さらに、STM 発光の集光光学軸上には 920 nm 光をカットするための長波長カットフィルターを複数枚配置し、図 1 の分光検出系にレーザー光に起因する迷光が入射しないように配慮した。しかし、迷光による「無視の出来ないレベルの信号」が全観測波長領域 (光マルチチャンネル検出器の検出波長範囲で、概ね 360 nm から 850 nm の範囲) に現れた。また、シングルモード光ファイバーを経由しているにも拘わらず、チタンサファイア・レーザーの自然放出光もやはり無視の出来ない程度の強度になった。以上のような事情により、実際の計測においては、「STM 発光が期待される試料-探針間のバイアス電圧に対するスペクトル」と「期待されない低バイアス電圧に対するスペクトル」をペアで計測し、その差分スペクトルが「4. 研究成果」に表示されている。

集光光学系：STM 発光は、焦点距離 150 mm の平凸レンズで平行光とし、光学窓を通

して大気中に取り出された。図1の極微弱光分光検出系という文字の左にある光学レールの上に置かれた焦点距離200 mmの集光レンズにより分光器入口スリットに集光され、分光、計測された。

STMの動作：STMは液体窒素温度で動作させた。この時の探針ドリフトは0.1nm/100秒程度であった。探針ドリフトがSTM発光スペクトルに及ぼす影響を低減するために、1回の露光時間を100秒に設定し、長時間の露光を必要とする場合には、必要な回数露光を行った。

4. 研究成果

(1) レーザー照射下のSb₂Te₃のSTM発光スペクトル計測：適切な信号雑音比(S/N比)を有するレーザー照射下のSb₂Te₃のSTM発光スペクトルを得る目的で計測を行った。結果を図5に示す。18 meVの周期構造が明確にみられる。文献によれば、この周期エネルギーはSb₂Te₃の赤外活性フォノン・モードのエネルギーの一つと一致する。この結果は現在投稿中である(Y. Uehara, M. Kuwahara, and S. Katano, Measurement of phonon energy of Sb₂Te₃ by scanning tunneling microscope light-emission spectroscopy.)。

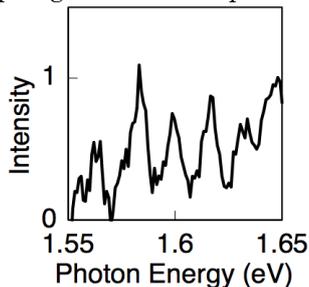


図5 レーザー照射下のSb₂Te₃連続膜のSTM発光スペクトル。ベースは他の発光機構からの寄与である。

(2) ポンプ-プローブ法による計測1(連続膜試料)の実施：(1)の実験を通して、解析を許容するS/N比を有するスペクトルを得るためには1000~2000秒程度の露光時間(100秒露光の計測を10~20回)が必要であることがわかった。同じ時間のダーク信号計測も必要であるので、1つのポンプ-プローブ遅延時間間隔に対して30分から1時間程度の計測時間が必要となる。このため、遅延時間のステップ間隔は、現時点では、6ps程度とせざるを得なかった。各遅延時間に対するSTM発光スペクトルの例を図6に示す。遅延時間が正の場合にはポンプ光が先に到着し、次にプローブ光がやってくる場合に対応する。遅延が133psから13.3psまでは基本的にはスペクトルに変化は生じない(スペースの関係でこの間のスペクトル変化は示されていない)。驚くのは13.3psから6.6ps、

6.6psから0psの間にスペクトルのピーク・エネルギーが高エネルギー側にシフトしていることである。このシフトはプローブ光がポンプ光より遅れる-6psでは消失している。

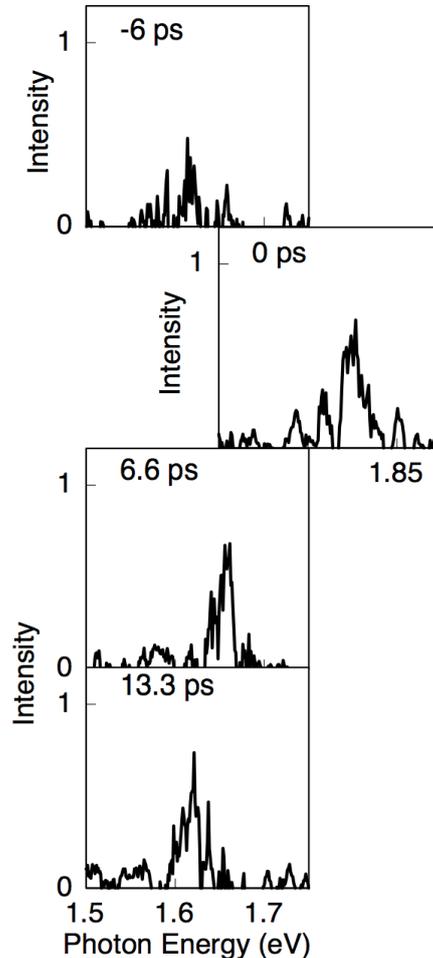


図6 Sb₂Te₃連続膜のポンプ-プローブSTM発光分光スペクトル

観測されたピーク・エネルギーのシフトの物理的原因はまだ解明できていない。図6のピークは研究計画調査に記載したように、バンド間遷移(エッジ遷移)による。フォノンが高密度で励起されればフォノンのエネルギーを得ながら発光できるので、高エネルギー側へのシフトが期待されないこともない。もしそうであれば、ポンプ光により励起されたフォノンの寿命時間は6ps程度と結論される。また、フォノンの効果ではなく、格子変化に伴うバンド遷移エネルギーの変化を示すという考え方もある。ポンプ光が照射されたときに先ず電子励起が起こり、緩和過程でフォノンが励起され、通常の固体では1ns程度の時間をかけて熱膨張に至るとされている。仮にこのような変化が6ps程度で起こったとしても、格子間隔が大きくなる方向の変化であるので、スペクトルのブルーシフトは考えにくい。

(3) ポンプ-プローブ法による計測 2 (ナノ構造) の実施: 図 4 に AFM 像を示した試料について、(2) と同様に計測を行った。残念ながら AFM のノンコンタクトモードでは計測された数 10 nm のサイズの孤立微粒子は STM では計測できていない。おそらく、構造が大きすぎるために、STM の探針走査時に動かされてしまい、画像化できないものと思われる。STM 発光計測は基板上的の大きな構造の間にあるサイズが数 nm の構造に対して行った。結果を図 7 に示す。連続膜の場合と比較すると、多少 S/N が劣るが、図 5 や図 6 のスペクトルでは明確に見られるスペクトル中のフォノンによる構造がほとんど見られない、という違いがある。Sb₂Te₃ の構造が小さいため、(微細構造をもたらしている) フォノンとバンド間遷移の相互作用が抑制されている可能性もある。微細構造が抑制されているにも拘わらず、バンド間遷移のピークは遅延時間の減少とともにブルーシフトしている。

(4) 総括: 研究計画調書に記載されている「何を行いどこまで明らかにするか」は次の 3 点であった。① Sb₂Te₃ のフォノンの寿命時間の決定 (実証実験) ② フォノン寿命時間のサイズ効果の効果の検証。③ GaAs のフォノンの寿命時間の決定 (適応材料の拡大): GaAs のような電子工業的にもよく利用されている材料系への本手法の拡大、である。ポンプ-プローブ法に基づく時間分解 STM 発光の実証という観点からは①は達成された。サブ nm の位置分解能で図 6 のような物性変化を計測できる手法は他に無く、画期的であると考えられる。フォノンの寿命時間決定の観点からは、研究計画調書作成時の予想に反しポンプ-プローブスペクトル変化に対するフォノンの役割が判り辛いため、更なる研究が必要である。②に関しては、連続膜試料とナノ構造試料の間で明確なサイズ効果が観測された。助成期間終了までにいろいろなサイズのナノ構造を準備できなかったため、サイズ変化に伴う現象の変化の観測には至っていない。③に関しては、助成期間内での実施は出来なかった。計画に遅れはあるが、極めて興味深いデータが得られる手法であることが判ったことと、実験系の構築は終了しているので、引き続き計測と研究を行い、所期の目的の達成を目指す。

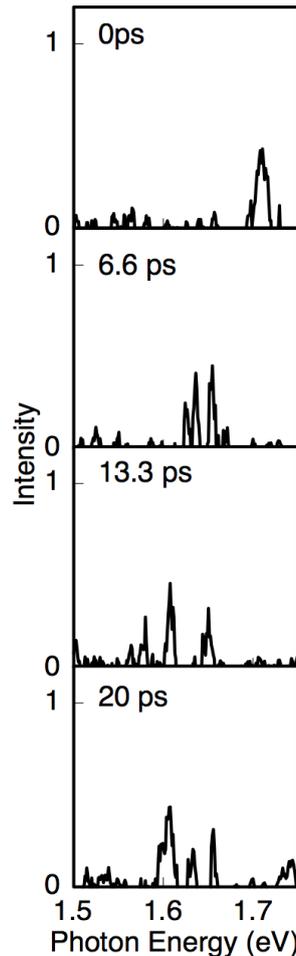


図 7 ナノ構造の時間分解 STM 発光スペクトル

(5) 展開: 本研究課題で開発した手法は、レーザー照射時にのみ観測される STM 発光スペクトル構造が観測される試料系であれば適用される。この観点から幾つかの試料系について、(研究計画調書への記載は無いが) レーザー照射の有無に伴う STM 発光スペクトルの変化を研究した。一例を挙げる。Cu(110) 基板上的の単分子ベンゼンでは図 8 のような変化が現れる。このような系についても今後研究を進めてゆく。

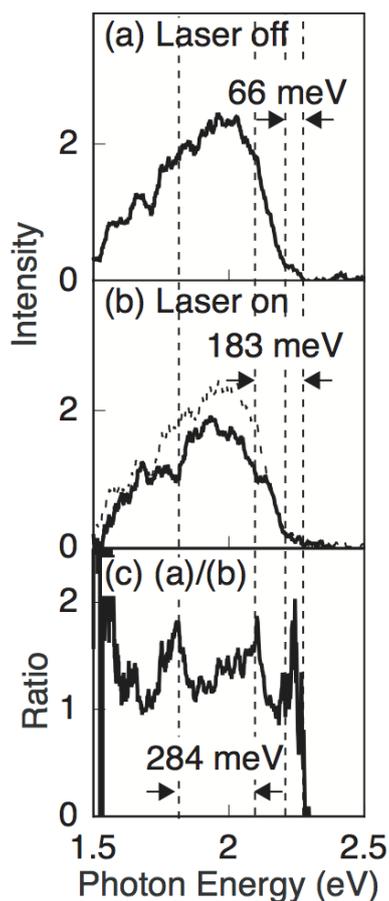


図8 ベンゼン (C_6D_6) に於けるレーザー誘起構造

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2件)

① Satoshi Katano, Koji Toma, Mana Toma, Kaoru Tamada, and Yoichi Uehara, Nanoscale coupling of photons to vibrational excitation of Ag nanoparticle 2D array studied by scanning tunneling microscope light emission spectroscopy, 査読有り, Phys. Chem. Chem Phys., 12, 2010, 14749-14753.

② S. Katano, S. Ushioda, and Y. Uehara, Vibrational Excitation of a Single Benzene Molecule Adsorbed on Cu(110) Studied by Scanning Tunneling Microscope Light Emission Spectroscopy, J. Phys. Chem. Lett., 査読有り, 1, 2010, 2763-2768.

[学会発表] (計3件)

① 上原洋一, STM 発光分光による振動分光、日本物理学会 秋期大会シンポジウム プローブ顕微鏡を用いた分光技術、横浜 9月

18-21日(2012)(招待講演)。

② S. Katano, T. Yamaga, W. Iida, and Y. Uehara, Vibrational Excitation of a Single Molecule via Scanning Tunneling Microscope Light Emission Process, The 14th Vibration at Surfaces (VAS14), Nichii-Gakkan Kobe Port Island Center, Kobe, Japan, 24-28 September (2012).

③ Y. Uehara, S. Katano, S. Watanabe, and M. Kuwahara, Phonon detection using scanning tunneling microscope light emission, 22nd symposium on phase change optical information storage (PCOS 2010), Atami, Japan, 25-26 November 2010 (invited).

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 走査トンネル顕微鏡発光分光を用いた局所振動分光の方法

発明者: 上原洋一、片野諭

権利者: 東北大学

種類: 特許

番号: 特願 2010-193866

出願年月日: 平成 22 年 8 月 31 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

上原 洋一 (UEHARA YOICHI)

東北大学・電気通信研究所・教授

研究者番号: 30184964

(2)研究分担者

(3)連携研究者

桑原 正史 (KUWAHARA MASASHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・光技術部門・主任研究員

研究者番号: 60356954