

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：14202

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2013

課題番号：22510111

研究課題名(和文)5次元ナノ顕微光吸収分光装置の試作とその応用

研究課題名(英文)Five dimensional nanoprobe photo-absorption spectroscopy

研究代表者

目良 裕 (MERA, Yutaka)

滋賀医科大学・医学部・教授

研究者番号：40219960

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：物質表面のエネルギー構造の時間分解ダイナミクスを、ナノスケールの空間分解能で測定可能なシステムを試作する目的で、超短パルスレーザーから作るスーパーコンティニューム広帯域光源とフーリエ変換干渉計を走査トンネル顕微鏡(STM)と組み合わせた新しい電場変調測定手法を提案し、実現した。この測定法を用いることで、半導体のエネルギー構造が測定できることを示した。また短パルスレーザーとSTMを組み合わせて半導体表面における電子や空孔のダイナミクスを測定する際の基礎となる物理過程をモデル化し、数値計算でシミュレーションした結果を実験結果と比較することで、物理量を正しく評価するための条件を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to construct a measurement system, which enables the nanoscale probing of time resolved dynamics of the energy structures of material surfaces, we have developed a new measurement scheme of electric field modulation photo-absorption spectroscopy. The scheme is based on scanning tunneling microscopy using a supercontinuum light generated by ultra-short laser pulses as the wideband light source of Fourier transform interferometer. The performance of the scheme was demonstrated for the energy structure of semiconductor samples. On the other hand, the basic physical processes of measurement of carrier dynamics in semiconductor surfaces by STM and ultra-short laser pulses were analyzed by comparing model simulation data with experimental data. The optimum conditions for reliable measurement were determined.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ計測 ナノ時間分解

## 1. 研究開始当初の背景

太陽電池や光触媒などグリーンデバイスの性能には、材料物質、特にその表面の原子構造や結晶欠陥が大きく影響することが知られている。また近年新しい原理に基づく量子デバイスには、ナノドットなど極微小サイズの構造を基本構成要素とするものが多い。つまりこれらのデバイスにおいては、ナノスケール特有の電子・原子構造のもとで機能が発現し、ナノスケールで起こる電子過程がその機能を左右する。さらに光キャリアの寿命や電子移動を支配する非平衡電子のダイナミクスは、ピコ秒オーダーの超高速で起こる場合が多い。それら表面欠陥やナノ構造体に付随する電子構造と、電子緩和ダイナミクスをナノスケールで解析する技術の開発が強く望まれている。

光学的スペクトルは物質の原子構造に付随する電子構造を直接反映する基本的な物性情報である。我々は、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて「ナノスケールの空間分解能で光吸収スペクトルを測定できる」種々の手法の開発を世界にさきがけて行ってきた。この手法は、エネルギーバンド構造も測定でき、従来よく用いられている走査トンネル分光法 (STS) と比較して、エネルギー的な確度が非常に高い利点がある。

いっぽう、キャリア寿命のほうは光伝導など電氣的測定では、検出系の応答速度に制限されて、マイクロ秒より短い寿命測定は少ない。超高速現象の観測は、超短パルスレーザー光を用いたポンプ・プローブ方式 (PP) による実験研究が数多くある。ナノスケールの空間分解能をもった顕微分光法として超高速 PP レーザー光と STM を組み合わせた測定法を用いることにより、物質表面での高速再結合の実体を明らかにすることが期待される。

## 2. 研究の目的

本研究では、3次元実空間でナノスケールの分解能と、時間空間でピコ秒の分解能、エネルギー空間で 0.1eV の分解能を併せ持つ、いわば 5次元空間を高分解能でカバーする光吸収分光システムを構築するための要素技術の研究および測定システムの試作を目的とする。さらに試作システムが立ち上げれば、有効性を実証するために、半導体中で光キャリアの再結合を媒介する欠陥中心の過渡的光吸収スペクトルを測定することを試みる。

また、レーザー光をポンプ・プローブ方式で照射した際の STM トンネル電流の応答が、どのような物理過程に基づいて発生しているかということは、いまだ十分理解されておらず、シミュレーションと実験とを比較することにより、その機構への理解を深めることも目的とする。

## 3. 研究の方法

(1) 光吸収をトンネル電流で検出でき、時間分解測定にも移行しやすいように、パルス状で波長域の広い光源が必要となる。本研究では、チタン・サファイア超短パルスレーザーをフォトニック結晶光ファイバーに通して発生させるスーパー・コンティニューム光 (SC 光) を光源として用いた。

(2) 光吸収を短時間で測定できるようにするため、照射光をフーリエ変換干渉光学系に通し、これを STM の探針・試料間に照射する際に測定されるトンネル電流をインターフェログラムとして記録する。この方式の SC 光を用いた STM フーリエ変換光吸収分光測定系 (FT-SC-STM) を組み立て、実験を行う。

(3) エネルギーバンド構造を測定できるように、STM 電場変調分光法 (STM-EFMS) と組み合わせる。まずは SC 光を光源として分光器を用いた波長掃引方式の SC-STM-EFMS の測定系を組み立て、実験を行う。

(4) (2) と (3) を組み合わせ、SC 光をフーリエ変換した光を光源として、STM 電場変調測定ができる測定系を組み上げ、実験を行う。

(5) 短パルスレーザーを STM の探針・試料間にポンプ・プローブ方式で照射する際、測定される時間分解信号が、どんな物理的機構から発生しているかを、キャリアダイナミクスをモデル化した数値計算と実験結果を比較することにより、明らかにする。

## 4. 研究成果

(1) スーパーコンティニューム (SC) 光源を STM 光吸収測定へ導入した際に明らかになったいくつかの問題を、測定システムの改良により解消できた。具体的には、照射光学系におけるレンズなどの光学素子の色収差によって、トンネル電流で測定される光吸収スペクトルに SC 光特有の特徴的なスペクトル構造が反映されてしまうことが明らかになったが、色収差の無い非軸放物面ミラーを導入することで解決できた。

(2) SC 光を光源とした STM 波長掃引電場変調分光法の測定を行ったところ、EFMS 信号に通常の光吸収による信号 (PAS) と、熱膨張に由来する信号が重畳してしまうことが分かった。後者は上の色収差の解消に伴い、照射強度が増加したことが原因である。前者の PAS 由来の信号は変調の位相を考慮することによって分離できたが、後者は分離できなかった。これを解析した結果、後者の熱膨張に伴う信号は、フーリエ変換方式もしくは二重変調方式で除去できることを提案した。

(3) SC 光源を用いた STM フーリエ変換電場変

調分光法(FT-SC-EFMS)の測定を行い、波長掃引方式において生じた問題について解決方法を探った。実験の結果、信号記録時に変調における参照位相を調節することにより、光吸収信号(PAS)を抑制することができ、更に熱膨張に伴う信号も FT スペクトルから除去できることが明らかになった。この方法で測定し、照射光強度の補正を施したガリウム砒素試料の測定結果は、吸収端 1.43 eV 付近に EFMS 特有の振動的スペクトル構造を持ち、パルス SC 光を用いた FT-SC-EFMS 方式でエネルギーバンド構造が測定できることが示された。

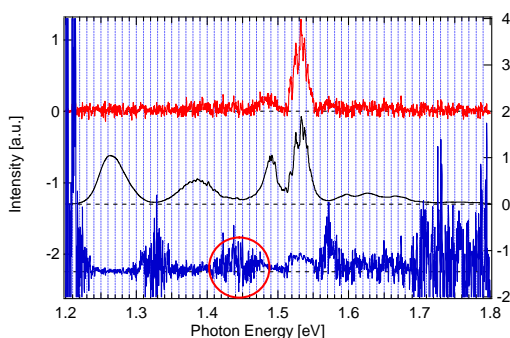


図 1 最下段の青のデータが補正により抽出された STM-FT-EFMS スペクトルであり、1.43 eV 付近の振動的構造がガリウム砒素試料の吸収端を表す。赤のデータは生のスペクトル、黒のデータは照射光強度スペクトルである。

(4) 短パルスレーザーを用いたスーパーコンティニューム光を用いたフーリエ変換方式による STM 差周波 (DFG) 分光法を提案した。またこの測定方法で、試料に要求される光吸収特性について明らかにした。

(5) 時間分解 STM の信号に関するモデルシミュレーションを筑波大学重川研究室との共同研究として行った。具体的には、短パルスレーザーをポンププローブ方式で STM の探針・試料間に照射する際のトンネル電流の挙動を、(a) 光励起キャリアのダイナミクス (b) 表面光起電力 (c) トンネル障壁の影響 (d) 測定系による信号の平均化、等いくつかの複雑な過程を考慮した上で計算した。その結果、バルクにおけるキャリア再結合や、ギャップ内準位を介したキャリア再結合などのダイナミクスを、時間分解 STM を用いて正しく評価するための条件を明らかにした。

## 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)

M. Yokota, S. Yoshida, Y. Mera, O.

Takeuchi, H. Oiwaga and H. Shigekawa, “Bases for time-resolved probing of transient carrier dynamics by optical pump-probe scanning tunneling microscopy”, *Nanosclae*, 査読有, Vol. 5, 2013, pp. 9170-9175, DOI: 10.1039/C3NR02433D

K. Ishibe, S. Nakada, Y. Mera and K. Maeda, “Nano-Probe Fourier-Transform Photoabsorption Spectroscopy using a Supercontinuum Light Source”, *Microscopy and Microanalysis*, 査読有, Vol. 18, No. 3, 2012, pp. 591-595, DOI:10.1017/S1431927612000219.

[学会発表](計 5 件)

M. Yokota, Y. Yoshida, Y. Mera, O. Takeuchi, H. Oigawa and H. Shigekawa, “Bases for time-resolved probing of transient carrier dynamics by optical pump-probe scanning tunneling microscopy”, 12<sup>th</sup> International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures & 21<sup>st</sup> International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 2013/11/4 ~ 2013/11/8, Tsukuba, Japan.

目良 裕、横田統徳、吉田昭二、武内修、重川秀実、“光学的ポンププローブ STM 時間分解スペクトルのシミュレーション解析”、ナノ学会第 11 回大会、2013 年 6 月 6 日、東京工業大学。

Y. Mera, S. Nakata, K. Ishibe and K. Maeda, “STM-based Electric Field Modulation Spectroscopy Using a Supercontinuum Light Source in Fourier Transform Scheme” (Invited), 20<sup>th</sup> International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM20), 2012/12/17 ~ 2012/12/19, Naha, Japan.

中田 智、石部清志朗、目良 裕、長村俊彦、前田康二、“Supercontinuum 光源を用いた STM フーリエ変換電場変調分光法”、第 59 回応用物理学関係連合講演会、2012 年 3 月 15 日、早稲田大学、東京。

Y. Mera, “Atom manipulation by probe excitations and nano-spectroscopy” (invited), International Workshop on Atomic-scale Manipulation and Spectroscopy of Surfaces and Nanostructures (AMS2011), 2011/10/14, Atsugi, Japan.

〔図書〕(計 1件)

H. Shigekawa, S. Yoshida, M. Yoshimura and Y. Mera, "Laser-combined STM and related techniques for the analysis of nanoparticles/clusters", Nanoparticle/Book I, edited by Hashim, INTECH, 2012.

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

目良 裕 (MERA, Yutaka)  
滋賀医科大学・医学部・教授  
研究者番号：4 0 2 1 9 9 6 0

### (2)研究分担者

該当なし

### (3)連携研究者

森田 隆二 (MORITA, Ryuji)  
北海道大学・大学院工学院・教授  
研究者番号：3 0 2 2 2 3 5 0

近藤 高志 (KONDO, Takashi)  
東京大学・大学院工学系研究科・教授  
研究者番号：6 0 2 0 5 5 5 7