

光 励 起 STM

重 川 秀 実

筑波大学物質工学系 ☎ 305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

(1999 年 2 月 23 日受理)

Photo-assisted Scanning Tunneling Microscopy

Hidemi SHIGEKAWA

Institute of Materials Science, CREST, University of Tsukuba
1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8573

(Received February 23, 1999)

Coupling of laser light into a scanning tunneling microscope is expected to open a new intriguing field. Namely, development of the photo-assisted scanning tunneling microscopy allows us to study surface physics with the excellently high spatial and time resolutions. In this paper, the recent progress and future potential of the new technique are over-viewed.

1. は じ め に

走査トンネル顕微鏡 (STM) およびその関連技術は、実空間で原子レベルの空間分解能を持つ非常に有用な手法である。しかし、外部回路の典型的な測定バンド幅は数十 kHz 程度で、時間分解能は十分とはいえない。一方、光を用いた測定法は、広領域に渡る分光を可能にするだけでなく、最近のフェムト秒領域レーザー技術の進歩に見られるように、時間的にも極限領域の測定を可能としている。しかし、一般には、波長による空間的な分解能の制約を受けている。そこで、STM の空間的な分解能と光励起によるエネルギーおよび時間領域での選択性・分解能を組み合わせることにより、これら極限領域での物性実験の可能性を追求する試みが展開している。更に、フェムト秒レーザーを用いてコヒーレントフォノンを制御すると、量子過程の超高速な過渡応答を解析するだけでなく、各モードの影響や素過程を原子スケールで直接解析し制御する可能性も開けるものと期待される。

光励起により STM のトンネル電流が変調されることが示されて以来、非線形光学等の分野への応用をはじめ

とし、光と STM を組み合わせる物性研究に適用する多くの試みが検討され成果をあげて来たが、上記目的を達成するためには、未だ、多くの問題が残されているのも事実である。本稿では、光励起と STM を融合した光 STM 関連技術の流れを概観し、今後の可能性と展開を探る。

光と STM の組み合わせには、例えば、トンネル電流や電圧付加によって誘起される、分子や量子井戸等からの発光を測定する方向でも興味深い研究が多く存在する^{1, 2)}。また、光を励起に用いる場合もエバネッセント光を利用する分野等が展開している。しかし、本解説では、STM と量子光学の組み合わせによる空間・時間・エネルギー領域での物性実験を念頭においた研究に絞り、光励起 STM の現状と可能性について紹介する。

2. 光励起による探針・試料の熱膨張^{3~8)}

Fig. 1 は光学系を含む光励起 STM 装置の一般的な模式図の例である³⁾。光 STM では、探針・試料部に外部から変調した光を導入し、トンネル電流の変化を読みとることになる。光を照射することによる摂動の 1 つは、熱的な擾乱であるが、探針や試料の熱膨張によりトンネル電流が変調を受けることが明らかになった。探針・試料間の距離の変化を積極的に利用・制御する場合は別として、光励起 STM を用いて物性を評価する際、熱膨張

E-mail: hidemi@ims.tsukuba.ac.jp. <http://dora.ims.tsukuba.ac.jp>

の影響は重大な問題となる。

まず、熱膨張の時間スケールであるが、Fig. 2 は、試料バイアスが +1 V、設定電流 0.1 nA の状態で、YAG: Nd³⁺ レーザー光 (6.4 μ J, 20 ns, 10 kHz) のパルスを加えた後のトンネル電流の過渡応答を示したものである⁵⁾。縦軸は変化量で、白丸が実験値、点線で示した回路の特性を考慮して求めた本来の信号が黒丸で表されている。探針は W、試料は Si (100) 表面 (p-type, B-dope, 100 Ω cm) で、200 回の応答を平均化したものである。応答は 100 μ s のオーダーで生じている。ピークに達するまでの遅れ 18 μ s は探針の一部が照射されてからの熱

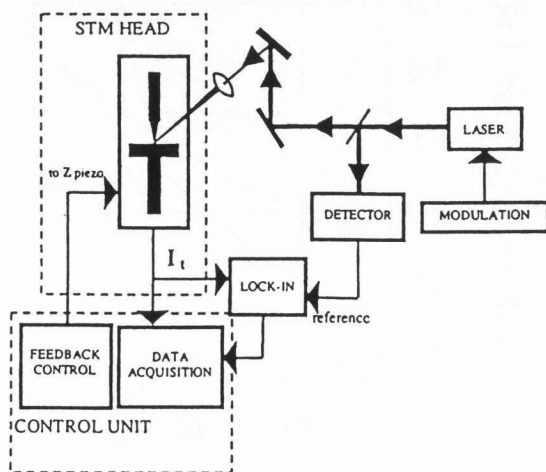


Fig. 1 Experimental set up of photoassisted STM.

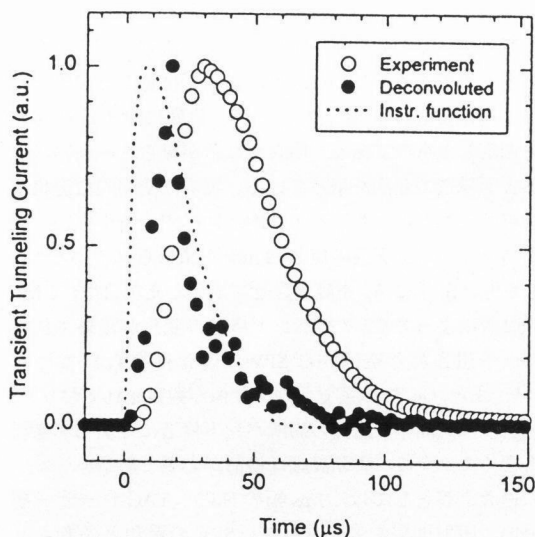


Fig. 2 Response of STM tunneling current to 20 ns laser pulse.

膨張による。試料としてマイカ上に蒸着された金を用いた場合は、パルス幅 7 ns の励起により、ms のオーダーの応答特性が測定されている⁸⁾。

一方、周波数応答であるが、W 探針を用いて、金、HOPG、マイカ上に 100 nm の金を蒸着した試料を対象とした場合の、トンネル電流の励起光の周波数依存性を Fig. 3 に示す。周波数が増すと共にトンネル電流が減少するのは、光照射時間の短縮により熱膨張が押さえられるためとされている。

角周波数 ω で変調された光を吸収するときの熱膨張を拡散方程式を用いて解析した結果、熱擾乱による探針-試料間の距離の変化 δL は、変調の角周波数を ω 、入射

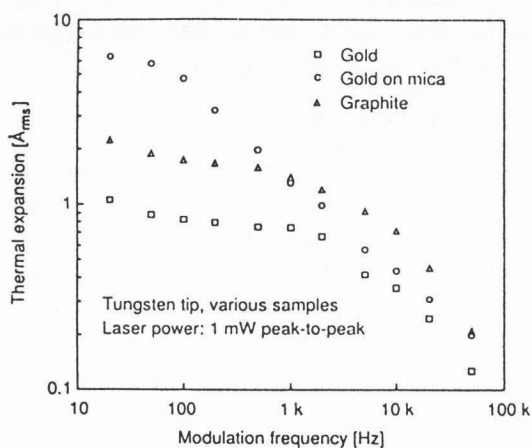


Fig. 3 Frequency response of a W tip thermal expansion.

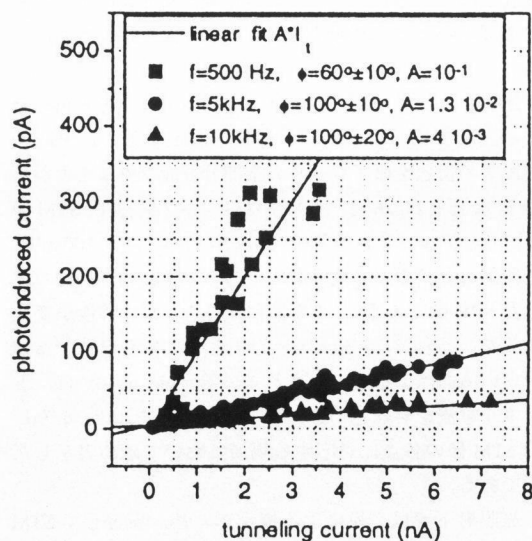


Fig. 4 Photoinduced current vs the dc tunneling current for a gold sample and Pt tip at different modulation frequencies.

強度を P として、 $\delta L \propto P \cdot \exp(i\omega t) \cdot F(\omega/\omega_0)$ と表されることが示された⁶⁾。ここで、 $F(\omega/\omega_0)$ は周波数応答特性、 $\omega_0 = 2D/\sigma^2$ は光のスポット径 σ 、拡散定数 D から決まるカットオフ周波数である。100 μm のスポット径の場合、 ω_0 は、HOPG で 46 kHz、0.3 mm の厚みの金薄で、4 kHz 程度である。また、トンネル電流の変化 δI は、設定トンネル電流 I_t 、トンネル電流の空間的な減衰定数を β として近似的に $\delta I = -2\beta\delta L I_t$ と表される。トンネルバイアスが 0.5 V 以下の領域では、Fig. 4 に示すように、実験との一致は良い。

カットオフ周波数の存在や、探針の伸びとレーザー強度の間の関係は、光励起による他の効果を熱膨張の影響から区別して解析する可能性があることを示している。しかし、回路・励起系の特性や、試料、探針の種類に強く依存するため、詳細な検討が必要である^{4, 7)}。

3. 光誘起電圧・電流⁹⁻¹⁴⁾

光照射によるトンネル接合部バイアスへの影響としては、(1) 数 mV 程度の熱電的な効果、(2) アンテナ構造の整流作用から生じる直流成分、等の他に、半導体表面でギャップ内準位が存在する場合 (3) 過剰キャリアの生成に伴う表面光電圧 (Surface Photovoltage: SPV)、が現れる。SPV は、光電子分光によるショットキー障壁の研究において重要性が再確認された問題である。同機構のモデルの例と、レーザー照射による I - V 曲線への SPV の影響 (p-型、Si(111)-7 $\times$ 7 表面の場合) を Fig. 5 に示してある⁹⁾。レーザー照射によってバンドの湾曲が変化し、図の場合だと、トンネル電流をゼロにするために必要なバイアスの変化として SPV が求まることになる。

過剰キャリアを生むギャップ内準位は一方で再結合中心として働くことから、SPV を測定すると、再結合速度等の情報を原子レベルの空間分解能で得ることが可能になる。Fig. 6 は、(a) Si(111)-7 $\times$ 7 構造の STM 像と、(b) アルゴンレーザー (488-514 nm、最大 100 mW) を照射した状態での光励起によるバンドの湾曲に対応した SPV 像である⁹⁾。光を照射すると、 I - V 特性が変化するが、これは、Fig. 5 に示したように光励起によるバンドの湾曲によるものとされている。Fig. 6 (b) は、トンネル電流をゼロとするバイアスのずれを、Fig. 6 (a) の STM 像の各点に対応する場所において求め表示した像である。

光照射下では、光による擾乱のため、安定して STM 像が取れないことが危惧されるが、Fig. 6 (b) から、光励起下で原子レベルの分解能を持つ像が得られているのが見られる。この実験の安定性は、同時に、系の光応答

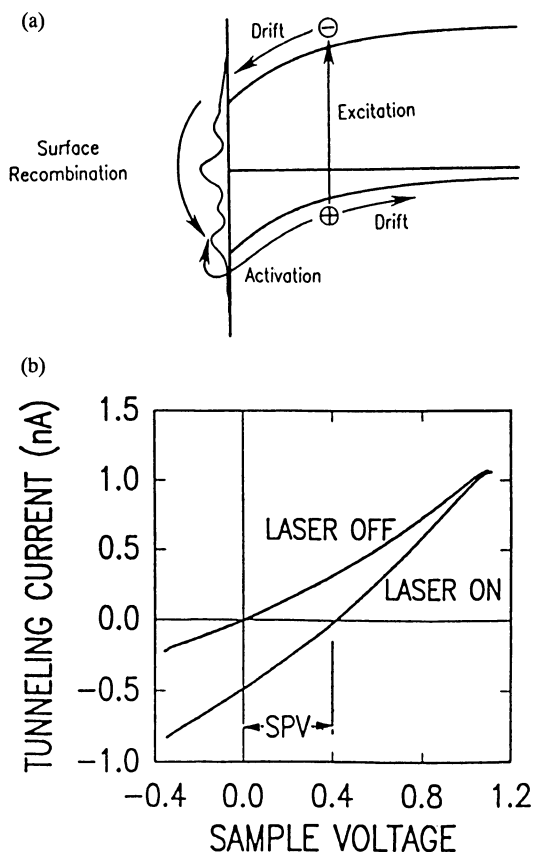


Fig. 5 Schematics of (a) surface photovoltage effect, and (b) tunneling I - V curves measured in the absence and presence of optical illumination.

を原子レベルの分解能を維持しながら測定する可能性を示すものである。Fig. 6 (c) は、像右下に見える欠陥と、他の場所における SPV のレーザー強度に対する依存性を測定したものである。明らかな差が見られ、欠陥による表面構造の変調を示している。実際、空間的な変化を解析することにより、バルク内に比べて一桁小さい、表面スクリーニング長の値 (1-3 nm) が求められている¹⁰⁾。しかし、Si 上に Ag を吸着させて測定した場合は、1 ML の吸着によって 0.2 V のバンド構造の変化が観察されたが、予想される空間的な SPV の変化は得られていない¹²⁾。また、Ge/Si の系でも平坦な像が観察されており¹³⁾、試料・探針間の静電場の局所バンド構造に与える影響¹⁴⁾も含めて、今後、より詳細な検討が必要である。

過渡応答としては、1 ps 幅の Nd³⁺:YAG レーザーを用い、照射間隔を変化させて、SPV の緩和と過剰キャリアの動的な過程を解析する試みがなされている¹¹⁾。

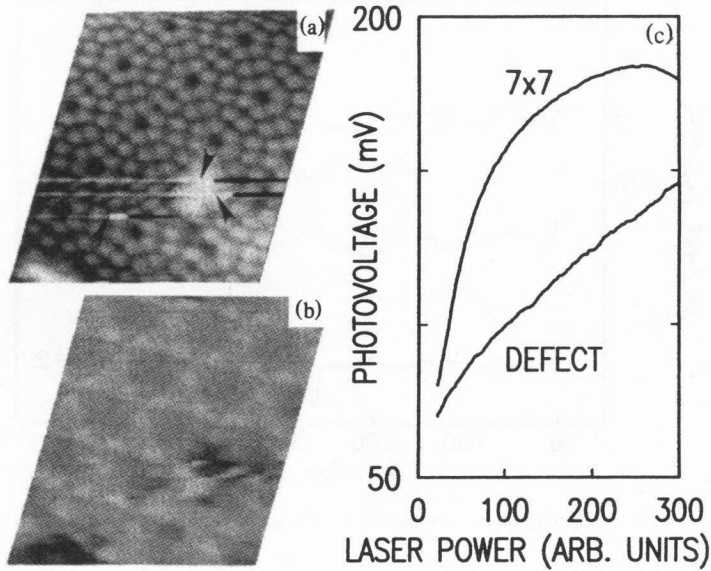


Fig. 6 (a) Topographic STM and (b) photovoltage images of Si(111)-7×7 surface, (c) surface photovoltage vs laser intensity.

Table 1 Transition energies measured for $\text{InAs}_{0.67}\text{P}_{0.33}/\text{InP}$ at 295 K

Sample no.	Well thickness (nm)	STOS (eV)	Photoconductivity (eV)	Photoluminescence (eV)
302	4.5	0.86	0.86	0.86
322	3.9	0.89	0.89	0.89
325	5.1	0.84	0.84	0.84
372	2.1	1.03	1.01	1.03

4. 共鳴準位と光励起^{15~17)}

光とSTMを組み合わせる究極の目的の1つは、時間・空間分解能の極限でスペクトル解析を可能にすることである。光励起によって特定準位を選択的に励起することが可能であれば、光学遷移過程に関する物理的な情報を原子レベルで探ることが可能になる。

Fig. 7は膜圧の異なる $\text{InAs}_{0.67}\text{P}_{0.33}/\text{InP}$ に入射光の波長を変えたときのトンネル電流の変化である¹⁵⁾。図中の番号は、Table 1に示してある試料の種類に対応する。A, B, Dのピークはそれぞれ、ヘビーホール価電子帯の $n=1$ および伝導体の $n=1$ の準位間の $E1H1$ 遷移、軽ホールに関連した $E1L1$ 遷移、InP障壁層に関連したバンドギャップ遷移と考えられている。表には他の手法による $E1H1$ 遷移の値も併せて示してあるが一致は良い。Si, GaAs等のバンド構造に関しても、同手法の結果と光伝導等の比較がされており、良い一致を得ている¹⁵⁾。

Fig. 8は、低温STM (8 K) を用いて得られた、Cu 上

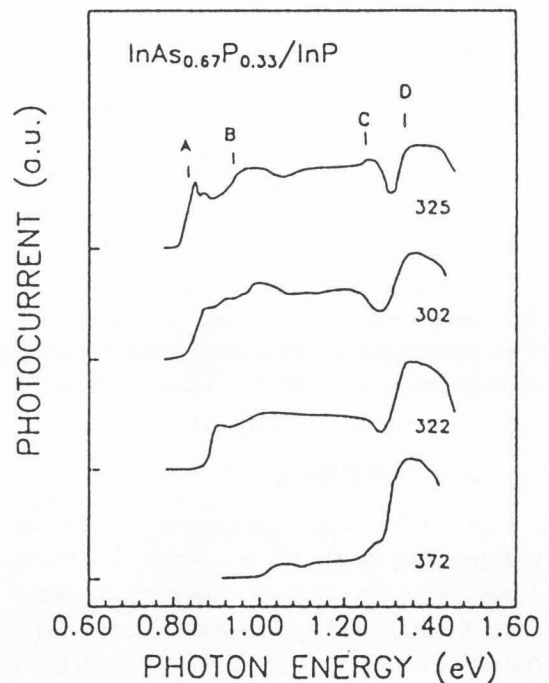


Fig. 7 Scanning tunneling optical spectroscopy spectra obtained from $\text{InAs}_{0.67}\text{P}_{0.33}/\text{InP}$ quantum wells with four different thicknesses.

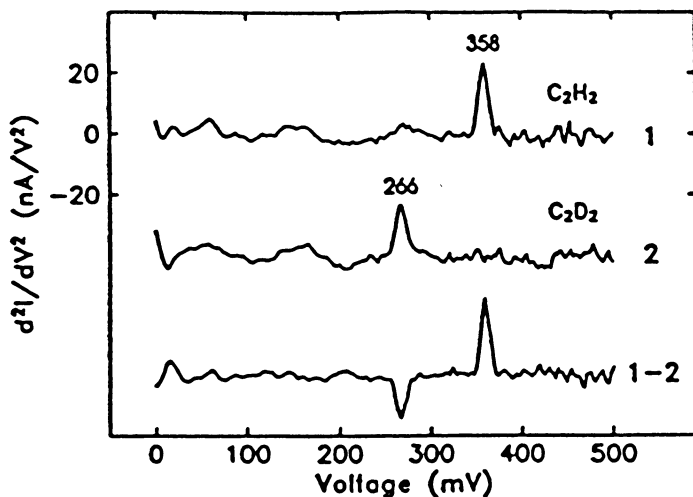


Fig. 8 Tunneling spectra obtained from C_2H_2 and C_2D_2 on Cu(100) surface.

に吸着したアセチレン分子からのトンネルスペクトルである¹⁷⁾。水素と重水素の差による振動モードの差を非弾性トンネルスペクトルで観察することに成功している。もし、フェムト秒レーザーを利用して、コヒーレントフォノン等の励起を絡ませることができると、特定の振動モードを励起することによって、原子種によらず、特定構造部位の解析が可能になるかもしれない。

5. 表面プラズモンの観察^{18~20)}

Fig. 9 (a) は、プリズム上に Ag の薄膜を作成し、表面プラズモンを測定した装置の模式図である¹⁹⁾。この場合、光は背面から照射される。銀を蒸着していない場合 (b) と蒸着した場合 (c) の STM 像を併せて示してある。後者の場合、なだらかに減衰する山脈状の構造が見られるが、プラズモンの伝搬の様子に対応したものである。最近、100 fs オーダーのレーザー光によるポンプアンドプローブ法を利用して、200 fs の分解能でダイナミックスの直接観察がなされ、探針がプラズモンのコヒーレンス領域に与える影響などが解析された²⁰⁾。

6. レーザー周波数混合^{21~24)}

トンネル接合部と同様の構造を持つデバイスである金属-絶縁体-金属 (MIM) ダイオードでは、レーザー光と絡めて超高速応答が実現され、周波数混合等が確認されている。STM の場合も、赤外領域の光に対しては、探針がアンテナとしてカップリングすることが考えられることから、 $I-V$ 曲線の非線形性を利用して、MIM と同様の仕組みで周波数混合等の超高速応答測定の試みがなされてきた。実際、2 台の CO_2 レーザーを組み合わせ

た 9 GHz での応答測定が実現され、整流 dc 像の他に、 $I-V$ 曲線の 2 回微分に比例するグラファイトの原子像を得ることに成功しており^{22, 23)}、表面における非線形光学現象と関連づけた解析も行われている²⁴⁾。また、混合信号をフィードバックに用いると、外部からバイアスを与える必要が無く、例えば、絶縁物の観察等も可能になることが期待される。

7. 超高速 STM の開発^{25~29)}

レーザーを STM と組み合わせる表面の高速なダイナミックスを追ういくつかの方法が考えられている。短パルス励起による過渡応答を追ったり、2 つのパルスの遅延を利用して系の応答を測定する方法については、これまでの項目でも触れてきたが、ここでは、ポンプ光を照射した後、STM の測定のスイッチを高速に制御して光応答を調べる方法・装置の開発の例を述べる。

時間制御は、STM 系のパラメータをレーザーで変調することにより行われる。実際、光伝導や探針・試料間距離の変調をスイッチとして、サブピコ秒領域の分解能を持つ測定が実現されている。Fig. 10 (a) は junction-mixing STM (JM-STM) と呼ばれる方法を用いたシステムの例である²⁹⁾。GaAs 上に作製した金の 250 μm 幅の直線状の伝導領域と 30 μm のギャップを持つ 2 つのスイッチからなっている。2.8 ps, 610 nm, 250 pJ, 76 MHz のレーザー光を用い、2 つの信号の間の遅延時間を変化させて電流を取り込む。Fig. 10 (a) の A, B 2 か所における応答を測定した結果が Fig. 10 (b) に示してある。B の場合、両スイッチの間隔 (5 mm) を 8 ps/mm で信号が伝わる時間差がピークまでの遅延時間として現れて

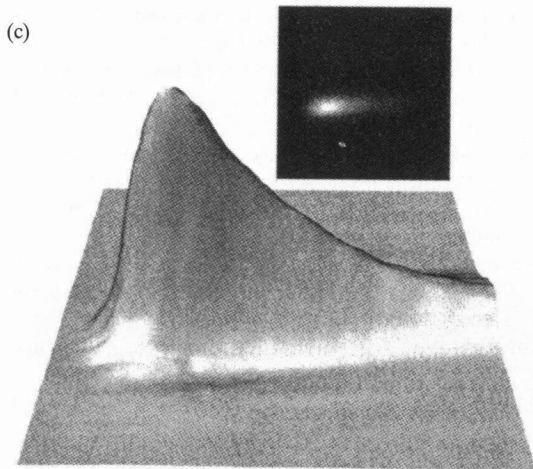
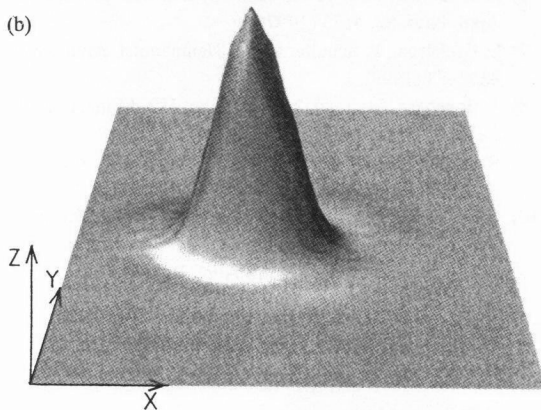
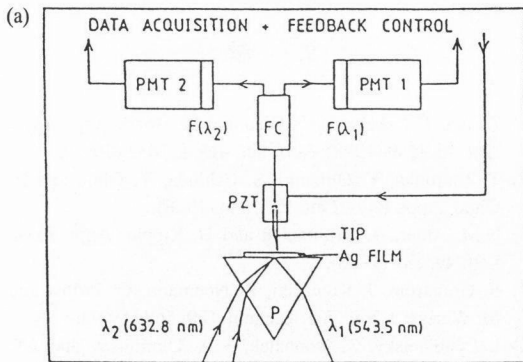


Fig. 9 (a) Experimental set up for a photon scanning tunneling microscope (PSTM), (b) PSTM image of bare prism, (c) PSTM image of 53 nm thick silver.

おり，装置の正常な動作を示している。

8. 表面加工等への応用^{30~34)}

STMの走査中に光励起を併せて用いることにより，

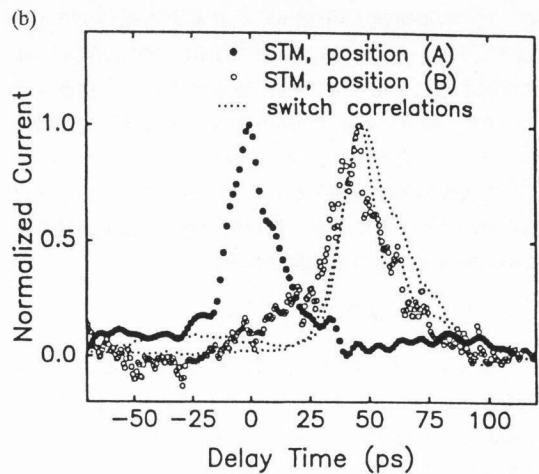
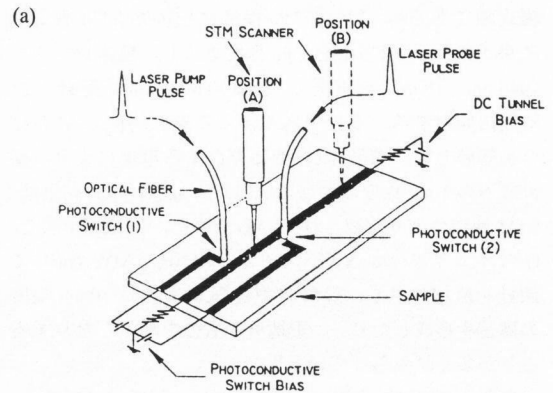


Fig. 10 (a) junction-mixing STM (JM-STM), (b) time-resolved tunneling signals measured at the positions A and B in (a).

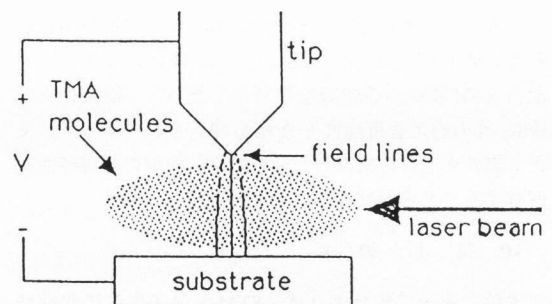


Fig. 11 Schematic of a laser-assisted STM for deposition of trimethylaluminum molecules on HOPG.

単一原子・分子の吸着，脱離など，表面の構造を原子・分子スケールで制御する試みがなされている。

Fig. 11 は trimethylaluminum (TMA) を用いて HOPG 上に Al 原子を吸着させる実験に用いられたシステムの

模式図である³⁰⁾。 1×10^{-6} Pa 程度に引いた STM 測定室に 99.9995 % の TMA を 1 Pa 程度導入し、色素レーザー (440 nm, 18 ns) を集光して (100 MW/cm^2) 探針と試料間に照射する。多光子過程により選択的に C-Al の結合が解離して、探針-試料間に存在する電場により、探針直下の 1 nm 程度の領域に Al 原子が沈着する。結果は、STM 観察により確認されている。また、同様の手法で、Q スイッチの Nd:YAG レーザー ($10\text{--}20 \text{ MW/cm}^2$) で探針を直接加熱し、探針材料を試料表面に 10 nm 程度の構造を形成したり³²⁾、下地そのものを加工したりすることが多く試みられている³¹⁾。

また、Si(100) 上に Cl を吸着させ、試料バイアス +2 V、トンネル電流 $I_t = 0.01 \text{ nA}$ で走査する途中で YAG: Nd³⁺ レーザー (532 nm, 8 ns, $\sim 8 \mu\text{J}$, $250 \mu\text{m}$) をパルス照射することにより、Cl が脱離することが確認されている³⁴⁾。探針にバイアスをかけて、表面構造を制御することは多く行われ、表面に細線構造を形成したり、加工した表面の物性を調べることがなされているが、光と組み合わせることにより、選択性のある、より迅速な加工が可能になるものと期待される。

9. その他³⁵⁻³⁸⁾

STM がトンネル効果を利用した装置であることを考えると、量子力学の基礎過程であるトンネル過程そのものの測定が期待される。実際、点接合部における光混合機構を利用して、トンネル時間が測定されている³⁵⁾。得られた値は 10^6 m/s 程度で、フェルミレベルにある電子が障壁を通過する時間に近い。しかし、トンネル時間に関しては、定義の問題もあり、基礎的な問題であるだけに、今後、より詳細な検討が望まれる。

一方、マイクロ波領域の励起に対して 3 倍波を測定することにより、金上に形成した $[\text{HS}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}_3]$ 等の混合 SAM 膜からの情報を取り出したり³⁷⁾、銅酸化物、 WSe_2 等の測定を可能にした例も報告されている³⁶⁾。また、赤外光混合を組み合わせ、局所領域の伝導特性を解析すること等も試みられている³⁸⁾。

10. はじめに

本稿で述べてきたように、STM と量子光学の先端技術をあわせ用いることにより、時間・空間両極限領域で新しい物性研究を行うことを可能にする試みや、表面の加工・制御技術の開発が進められている。STM 関連技術のブレークスルーとして、今後の展開が期待される。

文 献

- 1) Z. Wu, T. Nakayama, S. Qiao and M. Aono: Appl. Phys. Lett. **73** 2269 (1998); Surf. Sci. **415**, L 1032 (1998).
- 2) T. Tsuruoka, Y. Ohizumi, S. Ushioda, Y. Ohno and H. Ohno: Appl. Phys. Lett. **73**, 1544 (1998).
- 3) N.M. Amer, A. Skumanich and D. Ripple: Appl. Phys. Lett. **49**, 137 (1986).
- 4) S. Grafstrom, J. Kowalski, R. Neumann, O. Probst and M. Wortge: J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 568 (1991).
- 5) I. Lyubinetsky, Z. Dohnalek, V.A. Ukrantsev and J.T. Yates, Jr.: J. Appl. Phys. **82**, 4115 (1997).
- 6) A.V. Bragas, S.M. Landi, J.A. Coy and O.E. Martinez: J. Appl. Phys. **82**, 4153 (1997).
- 7) S. Grafstrom, P. Schuller and R. Neumann: J. Appl. Phys. **83**, 3453 (1998).
- 8) J. Boneberg, M. Tesp, M. Ochmann, H.J. Munzer and P. Leiderer: Appl. Phys. A **66**, 615 (1998).
- 9) R.J. Hamers and K. Markert: Phys. Rev. Lett. **64**, 1051 (1990); J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 3524 (1990).
- 10) Y. Kuk, R.S. Becker, P.J. Silverman and G.P. Kochanski: Phys. Rev. Lett. **65**, 456 (1990).
- 11) R.J. Hamers and D.G. Cahill: Appl. Phys. Lett. **57**, 2031 (1990); J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 514 (1991).
- 12) D.G. Cahill and R.J. Hamers: Phys. Rev. B **44**, 1387 (1991).
- 13) G.P. Kochanski and R.F. Bell: Surf. Sci. Lett. **273**, L 435 (1992).
- 14) M. McEllstrem, G. Haase, D. Chen and R.J. Hamers: Phys. Rev. Lett. **70**, 2471 (1993).
- 15) L.Q. Qian and B.W. Wessels: Appl. Phys. Lett. **58**, 1295 (1991); ibid **58**, 2538 (1991); J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 1803 (1992).
- 16) S. Akari, M. Ch. Lux-Steiner, M. Vogt, M. Stachel and K. Dransfeld: J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 561 (1991).
- 17) B.C. Stipe, M.A. Rezaei and W. Ho: Science **280**, 1732 (1998).
- 18) R. Moller, U. Albrecht, J. Boneberg, B. Kosiowski, P. Leiderer and K. Dransfeld: J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 506 (1991).
- 19) P. Dawson, F. de Fornel and J.P. Goudonnet: Phys. Rev. Lett. **72**, 2927 (1994).
- 20) U.D. Keil, T. Ha, J.R. Jensen and J.M. Hvam: Appl. Phys. Lett. **72**, 3074 (1998).
- 21) L. Arnold, W. Krieger and H. Walther: Appl. Phys. Lett. **51**, 786 (1987); J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 466 (1988).
- 22) W. Krieger, T. Suzuki, M. Volcker and H. Walther: Phys. Rev. B **41**, 10229 (1990); J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 541 (1991).
- 23) M. Volcker, W. Krieger and H. Walther: Phys. Rev. Lett. **66**, 1717 (1991).
- 24) C. Sammet, M. Volcker, W. Krieger and H. Walther: J. Appl. Phys. **78**, 6477 (1995).
- 25) G. Nunes, Jr. and M.R. Freeman: Science **262**, 1029 (1993); Appl. Phys. Lett. **63**, 2633 (1993).

- 26) S. Weiss, D.F. Ogletree, D. Botkin, M. Salmeron and D. S. Chemla: Appl. Phys. Lett. **63**, 2567 (1993); Phys. Stat. Sol. B **188**, 343 (1995).
- 27) K. Takeuchi and Y. Kasahara: Appl. Phys. Lett. **63**, 3548 (1993).
- 28) D. Botkin, J. Glass, D.S. Chemla, D.F. Ogletree, M. Salmeron and S. Weiss: Appl. Phys. Lett. **69**, 1321 (1996).
- 29) G.M. Steeves, A.Y. Elezzabi and M.R. Freeman: Appl. Phys. Lett. **70**, 1909 (1997).
- 30) S.T. Yau, D. Saltz and M.H. Nayfeh: Appl. Phys. Lett. **57**, 2913 (1990); J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 1371 (1991).
- 31) C. Liu and A.J. Bard: Chemical Phys. Lett. **174**, 162 (1990).
- 32) J. Jersch and K. Dickmann: Appl. Phys. Lett. **68**, 868 (1996).
- 33) V.A. Ukraintsev and J.T. Yates, Jr.: J. Appl. Phys. **80**, 2561 (1996).
- 34) Z. Dohnalek, I. Lyubinetsky and J.T. Yates, Jr.: J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 1488 (1997).
- 35) A.A. Lucas, P.H. Cutler, T.E. Feuchtwang, T.T. Tsong, T.E. Sullivan, Y. Kuk, H. Nguyen and P.J. Silverman: J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 461 (1988).
- 36) G.P. Kochanski: Phys. Rev. Lett. **62**, 2285 (1989).
- 37) W. Mizutani, B. Michel, R. Shierle, H. Wolt and H. Rohrer: Appl. Phys. Lett. **63**, 147 (1993).
- 38) M. Volcher, W. Krieger and H. Walther: J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 2129 (1994).