

フェムト秒時間分解 STM の現状と展開

重川 秀実, 吉田 昭二, 武内 修

超短パルスレーザーによるフェムト秒の時間分解能をもつポンプ・プローブ法と、原子レベルの空間分解能をもつ走査型トンネル顕微鏡法を融合することで、時間・空間両領域で極限的な分解能を併せもつ新しい顕微鏡法の開発を進めてきた。最近、スピンの高速ダイナミクスを捉えることにも成功した。印加磁場を調整して歳差運動のラーモア周波数をレーザーの繰り返し周期に同期させ

ると、歳差運動が共鳴励起される様子も観察され、 g 因子やスピンの緩和寿命を局所構造と対応させて評価することが可能になった。本稿では、単一量子井戸内でのスピン緩和の結果などを紹介し、新しい顕微鏡法の現状と今後の展望について概観する。

Keywords: scanning tunneling microscopy, ultrashort pulse laser, time-resolved STM, spin dynamics

1. まえがき

科学技術の進歩により、現在、多くの領域で開発の限界が言及され始め、単にこれまでの方法の延長では今後の展開が難しい状況が生じている。こうした事態を打開するには、新しい物性（機能）を見だし活用することが一番であるが、併せて、新しい発想に基づく新しい工学の概念を導入することが必要不可欠となる。過去の歴史をみても明らかのように、こうした試みを実現するには、これまでにない新しい情報を得ることを可能にする実験技術の開拓が重要な鍵となる。

1981年に発明された走査型トンネル顕微鏡法 (Scanning Tunneling Microscopy: STM) は、原子や分子の構造に加え局所的な電子状態を実空間で解析することを可能にし、科学のさまざまな分野で利用され多くの成果が得られてきた^{1,2)}。しかし、時間領域の分解能は通常 (サブ) ミリ秒程度で、高速のダイナミクスを追うことはかなわない。一方、量子光学の分野では、例えば、超短パルスレーザーを利用した光学的ポンプ・プローブ (Optical Pump-Probe: OPP) 法を用いることで、パルス幅の時間分解能 (フェムト秒領域) で超高速現象を捉えることが可能になった³⁾。しかし、通常、空間的にはスポット径内の情報が平均化され、局所構造と対応させたダイナミクスの計測は難しい。そこで STM の発明以来、両技術を融合する数多くの試みがなされてきた⁴⁾。我々も 10 年以上にわたりに関わり取り組んできたが、最近、新しい顕微鏡法が実現した。

まず、2章で新しい顕微鏡法について簡単に説明し、3章でスピンの情報を含まない場合の時間分解測定の場合を、続いて4章で、スピンダイナミクスの観察例を紹介する。5章では、最近活発になってきたほかの時間分解 STM 開発の様子に触れ、本領域の今後の可能性について展望する。

2. 光ポンプ・プローブ STM (OPP-STM)

図1は OPP 法と OPP-STM を比較した模式図である。OPP 法では遅延時間をもたせたパルス対 (ポンプ光とプローブ光) の列で試料を照射する。ポンプ光により励起されたキャリアが存在するとプローブ光による励起が抑制されるため (吸収飽和)、例えばプローブ光の反射率の増減 ΔR を遅延時間に対して測定することで、ポンプ光で誘起された励起状態の

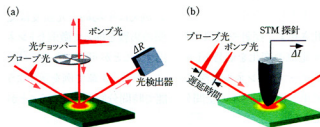


図1 (a) 光学的ポンプ・プローブ (OPP) 法と (b) 光学的ポンプ・プローブ STM (OPP-STM) の模式図。 ΔR , ΔI はそれぞれ反射率変化、トンネル電流変化を表す。

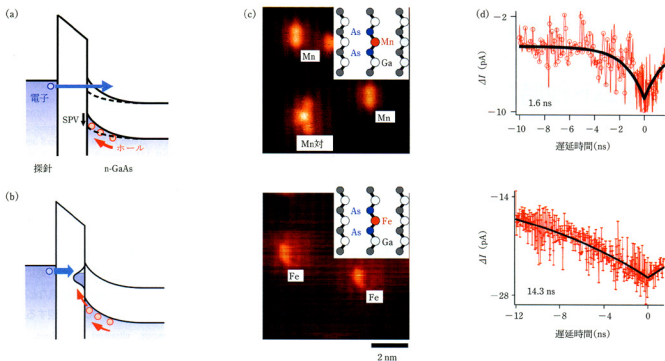


図2 (a)半導体STM測定のパンド構造。SPVは光励起によるパンド湾曲の緩和を示す。(b)パンドギャップ内に準位がある場合のホール再結合過程。(c)Mn/GaAs(110)、Fe/GaAs(110)構造の模式図とSTM像(Mn:バイアス電圧: $V_b = -2.0$ V, 設定トンネル電流: $I_t = 100$ pA, 室温 RT, Fe: $V_b = -2.0$ V, $I_t = 300$ pA, RT)。矢印は単一原子を指す。(d)(c)のMn、Fe原子上で計測した時間分解STM信号(Mn: $V_b = +2.0$ V, $I_t = 150$ pA, RT, 励起波長 $\lambda = 800$ nm, Fe: $V_b = +1.8$ V, $I_t = 450$ pA, RT, $\lambda = 800$ nm)。GaAs試料は、n型Siドープ、 1×10^{17} cm $^{-3}$ 。

緩和過程をプローブ光の反射率の変化として捉え観察することが可能になる。時間分解能はパルス幅となる³⁾。一方OPP-STMでは、探針直下を同様のパルス対列で照射するが、プローブにはトンネル電流を用いる。すなわち、プローブ光で励起されるキャリア数が吸収飽和によって遅延時間とともに変化する過程を、プローブ光反射率ではなく、トンネル電流の増減 ΔI の遅延時間依存性として検出する。通常、ポンプ光とプローブ光(本手法でもプローブ光と呼ぶ)の強度を等しく設定し、遅延時間は正負に変化させて測定を行う。

スピンを含まない時間分解測定では、ポンプ光、プローブ光(ともに直線偏光)それぞれを高速ボッケルスセル(1 MHz)により選択的に透過させ、パルス対間の遅延時間を異なる2つの値の間で高速に変調し(1 kHz)、ロックイン検出の参照信号とする。これにより、例えば平均的な光強度は変化させず、探針や試料の熱膨張の影響を抑えて微弱なトンネル電流の変化を信号として検出することが可能になる^{5~7)}。プローブがトンネル電流であることから、3章で例を示すように単一原子レベルの空間分解能で時間分解測定を行うことができる⁸⁾。

励起光として円偏光を用いると、OPP法の場合⁹⁾と同様、ポンプ光で励起されたスピンの配向(スピンの向き)に対する吸収飽和で、スピンドYNAMIXの計測が可能になる。ボッケルスセルを利用した円偏光の変調には、特別の工夫が必要であるが、スピンの信号のみを取り出す仕組みを開発することに成功した¹⁰⁾。

3. キャリヤダイナミクスの時間分解測定

本章では、スピンの情報を含まないキャリアダイナミクスの計測について2つの例を紹介する。ほかの例については、文献5を参照されたい。

3.1 単一原子レベルでの計測⁹⁾

半導体表面に金属を蒸着させるとパンドギャップ内に準位が形成される^{5~7)}。図2(a)は、STM測定におけるパンド構造の模式図で、金属探針、トンネルギャップ、半導体試料により形成されるナノスケールのMIS(金属-絶縁体-半導体: metal-insulator-semiconductor)構造の様子を示している。探針-試料間に逆バイアスを印加すると、電場のしめ込みにより探針誘起パンド湾曲が生じる。光を照射すると、この場合、n型試料を例としているためホール(正孔)が表面に蓄積されパンド湾曲が緩和する(図中点線の状態)。これが表面フォトボルテージ(Surface Photo-Voltage: SPV)で、その後、時間とともにホールがバルク内に放出され最初の状態に戻る。ギャップ内準位が存在すると、バイアス電圧を調整することにより、ホールはギャップ内準位を介して探針から注入される電子と結合する(図2(b))。結合の速さはトンネル電流とホール捕獲レートの2つの過程に依存するが、例えば、試料-探針間距離を調整してトンネル電流を十分な大きさにするとホール捕獲レートが律速過程となる。したがって、探針をそれぞれの原子の真上に固定して時間分解測定を行うことで、ホール捕獲レートを実空間で直接捉えることが可能になる。

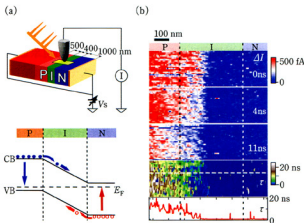


図3 (a) GaAs-PIN 構造の時間分解 STM 計測と PIN 構造内ポテンシャルの模式図。CB：伝導帯、VB：価電子帯、 E_F ：フェルミ準位。(b) 時間分解 STM 信号の 2 次元像 (Ons. 4 ns, 11 ns) と減衰定数 τ の 2 次元マップ (下から 2 番め) およびマップ中の白い点線に沿った断面図 (最下段) ($V_s = +2.2$ V, $I_s = 100$ pA, RT, $\lambda = 800$ nm)。GaAs 試料は p 型: Be ドープ、 1×10^{18} cm $^{-3}$ 、n 型: Si ドープ、 1×10^{18} cm $^{-3}$ 、I 領域、アンドープ。

図 2(c)は、GaAs(110)表面上に Mn 原子と Fe 原子を蒸着させた試料の STM 像と構造の模式図である。図 2(d)は、探針をそれぞれの原子上に固定し、単一原子レベルで時間分解測定を行った結果である。両構造は、図 2(c)に示すように Mn, Fe 原子が Ga 原子と入れ代わる同様の構造をもつが、得られた結果は、それら準位によるホール捕獲が異なる速さをもつことを示している。本手法により単一原子レベルでの詳細な解析が可能になった。金属ナノ粒子と基板の間の電荷移動は、触媒反応などにおいても重要な役割を担うが、捕獲レートが金属粒子のサイズに依存する様も確認されている^{6,8)}。

3.2 GaAs-PIN 構造中のキャリアダイナミクスの可視化¹¹⁾

次に、GaAs-PIN 構造中のキャリアダイナミクスについての測定結果を紹介する。図 3(a)は、測定の配置と、バンド構造の模式図を示している。P および N 領域ではバンドは平坦で、キャリア密度の減衰は主に再結合を介して生じる。一方、I 領域ではバンドが傾いており、内蔵電位の影響が考えられる。

図 3(b)は時間分解 STM の信号を 2 次元的に可視化した一連の像のうちの 3 枚で、光励起直後 (0 ns), 4 ns, 11 ns 後のキャリア密度の変化を示している。SPV を利用して強い信号を得るには、STM 探針と試料間に逆バイアスを印加することが必要で、ここでは図の左半分のみを図る (右半分の観測には、バイアス電圧の符号を変えることが必要)。時間とともにキャリア密度が減衰する様子が見られる。図の下から 2 番めの像はそれぞれの場所におけるキャリア密度の時間変化を指数関数でフィッティングして求めた、寿命 τ のマッピング像である。図中の白い点線に沿った断面が図の最下段に示している。断面図からわかるように、I 領域では τ が中心部に向

かうほど小さくなっており、傾いたポテンシャルによるドリフトや拡散 (測定箇所でのキャリアの流入・流出) の影響が見て取れる。光変調トンネル分光法を用いると、定常的な電流の空間分布¹²⁾ や原子欠陥レベルでの帯電の様子¹³⁾ を可視化できるが、時間分解測定と組み合わせることで、欠陥やドープメントにより変調されたポテンシャルの影響など、局所キャリアダイナミクスの詳細な理解を得ることが可能になる。

4. スピンダイナミクスの時間分解測定¹⁰⁾

図 4 は GaAs のバンド構造と円偏光による遷移確率の比を示した模式図である。価電子帯は、重いホール、軽いホールの準位から成るバンドと、スピン軌道相互作用により分裂したバンドから成る。励起波長を調節することで、上側のバンドのみ励起すれば、右回り、左回りの光によるスピン偏極率はいずれの場合も $(3-1)/(3+1) = 0.5$ となり、それぞれ、ダウン

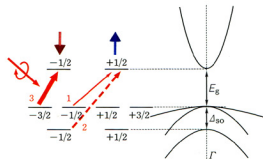


図 4 GaAs の Γ 点近傍のバンド構造 (右) と右回り円偏光励起による光学遷移の確率比 (左)。 E_g : バンドギャップ、 Δ_{so} : スピン軌道相互作用による分裂。

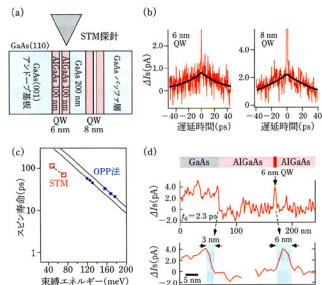


図 5 (a) GaAs/Al $_{0.3}$ Ga $_{0.7}$ As 量子井戸 (6 nm, 8 nm) 中スピンダイナミクス測定の模式図。(b) スピン緩和の時間分解信号 ΔI_s 。実線はフィッティング曲線 ($V_s = -1.0$ V, $I_s = 8$ nA, RT)。(c) (b) から得られたスピン寿命の閉じ込めエネルギー依存性と多重量子井戸構造の OPP 法測定結果¹⁵⁾。(d) 遅延時間を $t_0 = 2.3$ ps に固定して、6 nm 量子井戸を含む領域を走査し得られたスピン信号 ($V_s = +4.0$ V, $I_s = 10$ nA, RT, $\lambda = 819$ nm)。異なる t_0 に対する信号をとれば、スピン緩和の様子を可視化できる。

スピン、アップスピンの50%の偏極率で励起される⁹⁾。GaAs/AlGaAs量子井戸内では重いホール、軽いホールから成るバンドが完全に分離¹⁴⁾、励起波長を調整することで、100%偏極したスピンを励起することが可能になる。

4.1 単一量子井戸内でのスピン緩和

図5(a)は、測定の様式図である。試料としてGaAs(001)基板上に井戸幅6 nm, 8 nmの量子井戸を作製し¹⁵⁾開いた断面(図中GaA(110)と表示)を測定に用いた。両構造の相互作用を防ぐため、ここでは、200 nmのGaAs層で2つの井戸を孤立させている。STMでこれら量子井戸の場所を確認し探針の場所を調整することで、単一の量子井戸を狙い撃ちにした測定が可能になる。薄い試料の断面を用いて、こうした計測を行えることはOPP-STMの特徴の1つである。図5(b)は、時間分解STMのスペクトルを示している。STM像、トンネル分光などあわせて用いれば、周囲環境のダイナミクスへの影響を調べることも可能になる。

不純物などの散乱の間にスピン配列の乱れが生じるとするDP(D'yakonov-Perel)機構⁹⁾によると、量子井戸では緩和寿命 τ が閉じ込めエネルギー E に $\tau \sim E^{-2}$ の形で依存する。図5(b)から得られた結果を図5(c)に示す。データは2点であるが、DP機構とよい一致がみられる。図には、比較のため多重量子井戸に対してOPP法で得られた結果¹⁵⁾をあわせて示してある。多重井戸に対して平均的な手法で得られた結果との比較は、非周期的な構造中でのスピンドイナミクスや構造間での相互作用などを理解するうえで興味もたれらる。

図5(d)は、遅延時間を固定し($t_d = 2.3$ ps), 6 nmの量子井戸を横切って時間分解測定をした結果である。すなわち、図の信号は、光照射から2.3 ps後のスピン緩和の様子を表している。同様の測定を異なる遅延時間に対して行えば、単一量子井戸(のようなナノ構造、またその複合的な構造)を対象として、スピン緩和の様子を可視化できることになる。

4.2 歳差運動の観察

磁場 B を印加すると、スピンはラーモア周波数 ω で歳差運動をする($\omega = g\mu_B B/\hbar$)¹⁰⁾。ここで μ_B はボア磁子、 \hbar はプランク定数、 g は g 因子で磁性における基本的な情報を与える。歳差運動の周期と磁場の関係を測定すると g 因子が得られるが、時間分解STMを用いることで局所的な評価が可能になる。

前節では、アップスピン、ダウンスピンに対する吸収飽和でスピンの緩和過程が観察されたが、歳差運動では、スピン配向の緩和に加えて、回転するスピンの向きによる吸収飽和機構でも信号強度が変化する。図6(a)は、印加磁場を変化させたときの信号の変化である。結果を明確にするため、スピン緩和と寿命が長くなる、金属絶縁体転移を起こす近辺のドーパ量(n 型: Siドーパ、 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)の試料を用いた¹⁶⁾。予想どおり、スピン配向度の減少に歳差運動による振動が重畳し、遅延時間に対して信号強度が振動しながら減衰していく様子が見られる。加えて、印加磁場を上げていくと信号強

度が強くなったり弱くなったり振動している。これは、印加磁場の変化により、歳差運動の周波数がレーザーの繰り返し周波数(90MHz)に一致したところで信号が強まる現象を示している^{17,18)}。

図6(b)は図6(a)中の0.367 Tに対する信号をフィッティングした結果で2つの成分が含まれている。レーザーの繰り返し周波数より速い減衰の寿命は、この方法で求まるが、遅い成分の寿命は繰り返し励起による共鳴効果を取り入れ、信号強度の磁場依存性をローレンツ分布でフィッティングして求めることになる。2つの成分に対して得られた ω と印加磁場の関係、寿命の磁場依存性を、それぞれ図6(c)と図6(d)に示す。時間分解カー回転の解析により、これら成分は、伝導帯に励起された電子とドナー準位に束縛された電子の緩和過程に関連するとされている¹⁹⁾。

5. 今後の展開

最近、時間分解STMの新しい手法がいくつか考案され、超高速ダイナミクスを高い空間分解能で観察する試みが盛んになってきているが²⁰⁻²⁴⁾、OPP-STMの特徴、利点は、局所的な構造と直接対応させて光誘起ダイナミクスを追えることである。また、2次元原子・分子薄膜の特殊性や表面の効果を引き出すことで新しい機能デバイスを開拓する試みが注目されている。OPP-STMは、表面固有の局所情報を引き出すことが可能な手法であり、フォノンや光誘起相転移なども測定対象となることから、特徴を最大限に生かせる領域の1つといえる。太陽電池の特性も局所構造との対応づけが重要で²⁵⁾、

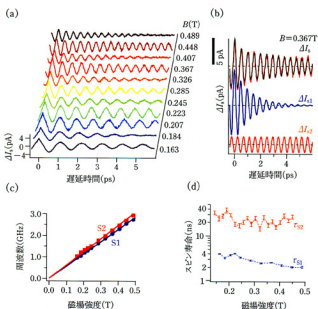


図6 (a) GaAs中に光励起されたスピン歳差運動による信号トンネル電流信号 ΔI_t の磁場依存性。(b) 磁場0.367 Tに対するフィッティング。S1, S2は2成分を表す。(c) (b)の2成分に対するラーモア振動数 ω の磁場依存性。(d) 2成分に対するスピン緩和と寿命 τ の磁場依存性。GaAs試料は、 n 型、Siドーパ、 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、 $V_g = +2.5 \text{ V}$ 、 $I_t = 3 \text{ nA}$ 、 $\lambda = 826 \text{ nm}$ 、 $T = 2.5 \text{ K}$ 。

局所的なキャリアダイナミクスの解析が今後の展開には必要不可欠である。また、マルチプローブ STM¹⁾ と組み合わせ、例えば 3.2 節の結果をさらに発展させ、局所的なポテンシャルや電子特性をナノスケールで制御した環境を準備し、電荷やスピンのダイナミクス、単一分子やナノワイヤの量子輸送、隣接するナノ構造間での量子ダイナミクスの相関など、平均的な計測手段では得られない情報を実空間で直接取り出すことで新しい領域を開拓することも非常に魅力ある対象であり、現在、準備を進めている。

6. むすび

新しく開発してきた時間分解 STM について、最近の結果を紹介した。最初にも述べた様に、新しい物性（機能）を見いだし活用することとあわせて、新しい発想に基づく新しい工学の概念を導入する試みを実現するには、これまでにない新しい情報を得ることを可能にする実験技術の開拓が大切な鍵となる。今後、さらに本手法に磨きをかけることで、新しい科学技術の発展に、いくらかでも貢献できればと考えている。

謝辞

本研究は文部科学省科学研究費 (22226003) の助成を受けて得られた成果である。

文献

- 1) 重川秀美, 吉村雅典, 河津瑞 (編集): 走査プローブ顕微鏡—正しい実験とデータ解析のために必要なこと (共立出版, 2009).
- 2) 重川秀美, 三浦登, 毛利信男: 極限実験技術 (朝倉書店, 2003).
- 3) J. Shah: *Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures* (Springer, Berlin, 1999).
- 4) Y. Terada, S. Yoshida, O. Takeuchi, and H. Shigekawa: *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 264008 (2010).
- 5) S. Yoshida, Y. Terada, M. Yokota, O. Takeuchi, H. Oigawa, and H. Shigekawa: *The European Physical Journal Special Topics* **222**, 1161 (2013).
- 6) Y. Terada, S. Yoshida, O. Takeuchi, and H. Shigekawa: *Nature Photonics* **4**, 869 (2010).
- 7) M. Yokota, S. Yoshida, Y. Mera, O. Takeuchi, H. Oigawa, and H. Shigekawa: *Nanoscale* **5**, 9170 (2013).
- 8) S. Yoshida, M. Yokota, O. Takeuchi, H. Oigawa, Y. Mera, and H. Shigekawa: *Applied Physics Express* **6**, 032401 (2013).
- 9) M. Dyakonov: *Spin Physics in Semiconductors, Springer Series in Solid-State Sciences* (Springer, Berlin, 2008).
- 10) S. Yoshida, Y. Aizawa, Z. Wang, R. Oshima, Y. Mera, E. Matsuyama, H. Oigawa, O. Takeuchi, and H. Shigekawa: *Nature Nanotechnology* **9**, 588 (2014).
- 11) S. Yoshida, Y. Terada, R. Oshima, O. Takeuchi, and H. Shigekawa: *Nanoscale* **4**, 757 (2012).
- 12) S. Yoshida, Y. Kanitani, R. Oshima, Y. Okada, O. Takeuchi, and H. Shigekawa: *Phys. Rev. Lett.* **98**, 026802 (2007).
- 13) S. Yoshida, Y. Kanitani, O. Takeuchi, and H. Shigekawa: *Appl. Phys. Lett.* **92**, 102105 (2008).
- 14) E.P.O'Reilly: *Semicond. Sci. Technol.* **4**, 121 (1989).
- 15) A. Takeuchi, T. Kuroda, S. Muto, and O. Wada: *Physica B: Condens. Matter*. **272**, 318 (1999).
- 16) J.M. Kikkawa and D.D. Awschalom: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4313 (1998).
- 17) R.I. Dzhioev *et al.*: *Phys. Rev. B* **66**, 245204 (2002).
- 18) I.A. Yugova, M.M. Glazov, D.R. Yakovlev, A.A. Sokolova, and M. Bayer: *Phys. Rev. B* **85**, 125304 (2012).
- 19) L. Schreiber *et al.*: arXiv: 0706.1884 (2007).

- 20) T. Cocker *et al.*: *Nature Photonics* **7**, 620 (2013).
- 21) S. Müllegger, M. Rashidi, K. Mayr, M. Fattinger, A. Ney, and R. Koch: *Phys. Rev. Lett.* **112**, 117201 (2014).
- 22) I.G. Rau *et al.*: *Science* **344**, 988 (2014).
- 23) C.L. Smallwood *et al.*: *Science* **336**, 1137 (2012).
- 24) R. van der Veen, O. Kwon, A. Tissot, A. Hauser, and A. Zewail: *Nature Chemistry* **5**, 395 (2013).
- 25) O. Takeuchi, N. Takeuchi, T. Ochiai, H. Kato, S. Yoshida, and H. Shigekawa: *Applied Physics Express* **7**, 021602 (2014).

(2014年6月26日 受理)

用語解説

トンネルギャップ

STMは、鋭い探針を試料から1 nm程度の距離に近づけて、試料と探針の間に1 V程度のバイアス電圧を印加し、探針 - 試料間距離に指数関数的に依存するトンネル電流をフィードバックすることで原子レベルの空間分解を得る。探針 - 試料間の領域をトンネルギャップと呼ぶ。

マルチプローブ STM

通常、STM探針は1つであるが、複数の探針を併せ用いることで、ナノスケールでの4探針計測や、単一分子の伝導特性の測定などが可能になる。全ての探針をSTMとして動作させるには難しい技術が必要であるが、最近、可能になってきた。

ポツケルスセル

等方結晶の誘電体に電場をかけることで複屈折を示す現象で、電場の強さに比例して屈折率が変化する現象をポツケルス効果と呼ぶ。ポツケルスセルは、この効果を利用して、光ビームの偏光方向を素早くスイッチングする素子。

探針誘起バンド曲

STMでは探針と試料の間にバイアス電圧を印加するが、半導体試料などでは、電場のしめ込みによりバンドが湾曲 (Tip Induced Band Bending: TIBB) する。光励起と電流 - 電圧測定を組み合わせた光変調トンネル分光法では、TIBBを利用してpn接合を流れる電流の可視化¹²⁾や単一原子欠陥への帯電¹³⁾を測定することができる。

Profile



重川 秀美 (しげかわ ひろみ)

東京大学工学系研究科物理工学専攻博士課程中退。東京大学工学部物理工学助手などを経て、現在、筑波大学数理解物系研究科、東北大学原子分子材料科学高等研究機構 (WPI-AMF) 連携教授、走査プローブ顕微鏡と量子光学を融合した極限計測技術の開拓とナノ物性研究への応用など。



吉田 昭二 (よしだ しょうじ)

2006年筑波大学大学院数理解物系研究科電子物理工学専攻博士課程修了。博士(工学)。筑波大学数理解物系研究科研究員。08年より同研究科助教。現在に至る。時間分解トンネル顕微鏡の開発・応用と、STMを用いた単一分子伝導の研究に従事。



武内 修 (たけうち おさむ)

東京大学工学系研究科物理工学専攻にて博士号取得後、CREST研究員、筑波大学助手・講師を経て、現在、筑波大学数理解物系専攻教授。光励起走査トンネル顕微鏡や走査トンネル顕微鏡発光分光などを用いたナノスケール光電変換過程を研究している。