

# 光ポンププローブ STM

重川秀実・吉田昭二・武内 修

筑波大学数理物質系 ☎ 305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

(2014年8月13日受付; 2014年9月9日掲載決定)

## Optical Pump-Probe Scanning Tunneling Microscopy

Hidemi SHIGEKAWA, Shoji YOSHIDA and Osamu TAKEUCHI

Faculty of Pure and Applied Science, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8573

(Received August 13, 2014; Accepted September 9, 2014)

A new microscopy, optical pump-probe scanning tunneling microscopy (OPP-STM), which enables femtosecond temporal resolution and atomic spatial resolution simultaneously, has been realized by combining STM with quantum optical method. Using circularly polarized light for excitation, the measurement of local ultrafast spin dynamics has also become possible. Detection of spin precession has enabled to provide local information of  $g$ -factor. Here, the bases for the new microscopy techniques are overviewed.

KEYWORDS : STM, femtosecond laser, ultrafast phenomena, time-resolved STM, pump-probe method

### 1. はじめに

表面科学の進展により、制御された表面や界面を舞台として、電気化学や触媒など複雑な系まで含めた様々な分野の基礎的な過程を精密科学として扱うことが可能になった<sup>1-6</sup>。また最近では、グラフェンやトポロジカル絶縁体/超伝導体など、二次元的な特性を利用した新しい物性の創出や新しい機能デバイス開拓のための研究も注目を集めているが<sup>7-9</sup>、こうした展開にも表面科学の技術が大きな役割を担っている。しかし、今後、さらに新しい物性(機能)を見だし活用することと併せ、新しい発想に基づく新しい工学概念の導入を実現していくには、これまでで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。

我々は10年以上に亘り、走査トンネル顕微鏡法(STM)<sup>5,6</sup>に量子光学の技術<sup>10</sup>を融合する試みを進めてきた。トンネル分光法と組み合わせてフォトルテージを測定すると(光変調トンネル分光法)<sup>11</sup>, pn接合に注入される電荷を可視化したり<sup>12</sup>, 単一原子レベルの欠陥に捕獲されたキャリアーやポテンシャルの評価<sup>13</sup>, 太陽

電池の局所的な特性の情報を得ること<sup>14</sup>などが可能になる。また、光励起とバイアス電圧を併せ用いることで、相転移の制御や<sup>15</sup>, 分子伝導の解析<sup>16</sup>が、さらに、超短パルスレーザーと組み合わせることで、局所的な量子過程のダイナミクスをスピンまで含めて調べることが可能になった<sup>17-24</sup>。光電子分光<sup>25</sup>や電子線回折<sup>26</sup>などの各種計測法でも時間分解測定が開発が盛んに進められており、「ダイナミクスの解析」は今後の研究の重要な方向の一つと考えられる。

本稿では、これまで進めてきた光励起STMの研究の中で、光学的ポンププローブ法(OPP法)を組み合わせることで実現した時間分解STM(光ポンププローブSTM: OPP-STM)技術の概要を紹介する。

### 2. 時間分解STMを可能にするには

1982年に発明されたSTM<sup>5,6</sup>は、原子レベルの空間分解能を持つことから様々な分野で用いられ、多くの成果があげられてきた。しかし、時間分解能は悪く、発明されて以来、装置開発が多くの研究者により成されてきたが<sup>18, 27, 28</sup>、通常、ミリ秒からサブミリ秒、特別な場合でもマイクロ秒程が限界で、ナノ秒やピコ秒の高速ダイナミクスを追うには十分ではなかった。本稿の主題であ

る、フェムト秒の時間分解能を可能にする超短パルスレーザーとの組み合わせで時間分解能を高める試みも盛んに行われてきたが<sup>18,29)</sup>、かなわなかった。異なる先端技術を組み合わせる場合、それぞれの要素技術を達成することに加え、各々の特徴を生み出すための技術が干渉して新たな課題になるため、実際、本手法の開発においても様々な問題が現れたが、中でも大きな障害となったのは、光励起に伴う探針や試料の熱膨張の問題である<sup>30)</sup>。

時間分解信号は非常に微弱であるため、ロックイン検出が必要不可欠である。ロックイン検出では、励起過程をある振動数で変調し、対応して変化する信号を取り出すことでノイズに埋もれる微弱な信号の検出を可能にする<sup>5)</sup>。しかし、通常のOPP法で用いられる励起光の強度変調では探針や試料が熱膨張を起こす。STMでは探針-試料間距離が0.1 nm変化するとトンネル電流が一桁変化する。この高い感度が原子レベルの分解能を与える基盤であるが、光と融合する場合には乗り越えるべき重要な課題となる。一つの方法は、強度変調の代わりにポンプ光とプローブ光の間の遅延時間を変調して参照信号にすることで、平均的な光強度が変化せず、熱膨張の問題を解決することが可能になった。

### 3. OPP法とOPP-STM

Fig. 1に、(a) OPP法と(b) OPP-STMの模式図を示す。OPP法では、パルス対(ポンプ光とプローブ光)の列を試料に照射し、ポンプ光で励起された試料の状態の変化をプローブ光の反射率( $R$ )や吸収率の遅延時間(ポンプ光とプローブ光の間の時間差)依存性として取り出す<sup>10)</sup>。これは、たとえば、ポンプ光により励起されたキャリアが励起状態に存在するとプローブ光の励起が抑制される過程(吸収飽和)を利用するものである。一方、OPP-STMでは、吸収飽和による励起キャリアの変化を、トンネル電流( $I$ )の遅延時間依存性として測定する<sup>19)</sup>。半導体の場合は表面フォトボルテージ<sup>11,12)</sup>などを利用するが、光励起によりトンネル電流が変化す

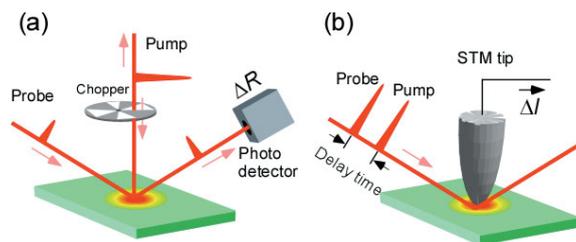


Fig. 1. (color online). Schematic illustrations of (a) OPP method and (b) OPP-STM.

ればよく、相転移やフォノンの検出も可能である。プローブはトンネル電流であるが、OPP法同様、二つの励起光を、ポンプ光、プローブ光と呼び、通常、両光強度を等しくして実験を行う。

### 4. 遅延時間変調法

Fig. 2に二つの遅延時間変調方法の模式図を示す。(a)は通常のロックイン検出で用いられるように遅延時間をサイン波的に変調するもので、出力の $\omega$ 成分は $I(t_d)$ の微分信号を与える<sup>5)</sup>。(b)は、変調を矩形波的にを行い、片方( $t_{\max}$ )を信号が十分減衰する大きな遅延時間( $t_{\infty}$ )に設定することで $I(t_d)$ そのものが得られる<sup>19)</sup>。

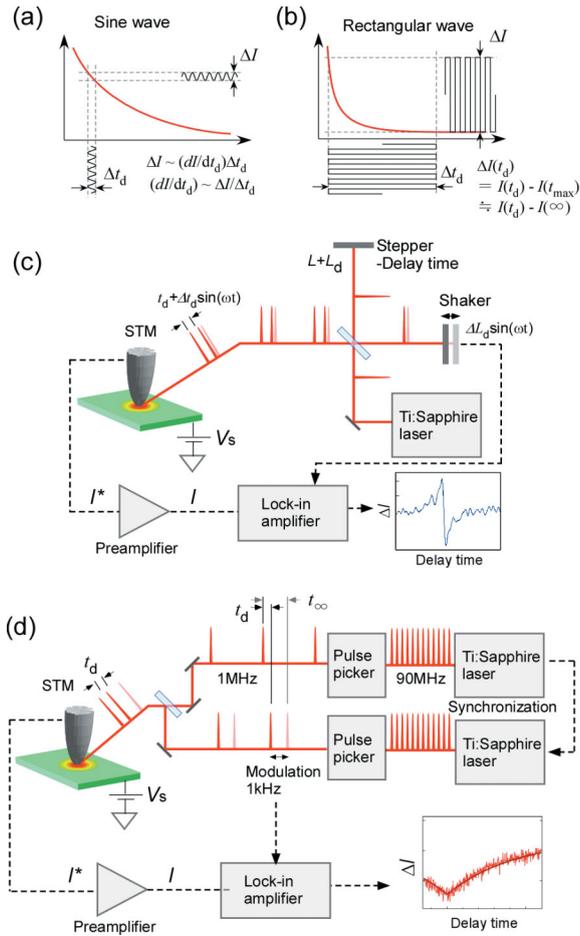
#### 4.1 機械的(サイン波的)変調法

Fig. 2(c)は、ポンプ光とプローブ光に光路差を持たせる光学系(図中Shaker)を、Fig. 2(a)のようにサイン波で微小に振動させて遅延時間の変調を行う方式の模式図である。鏡を機械的に移動させることで制御するため、遅延時間を速く大きく振ると、振動が乗って光軸が変化してしまうが、超高速現象( $<1$  ps)を追う場合は簡便に適用できる。ポンププローブ法を用いて光学的な研究を行っている場合、こうした仕組みを使用するケースが多く、STMを組み合わせることで導入が容易である。

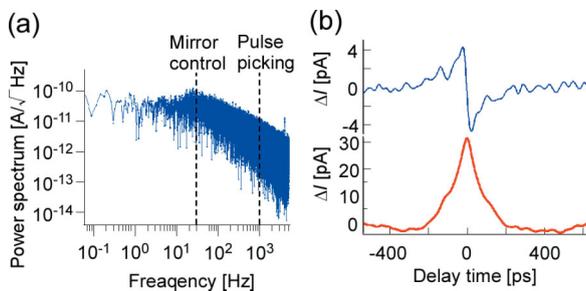
#### 4.2 デジタル(矩形波的)変調法

Fig. 2(d)は、高速のポッケルスセル(応答時間 $\sim 2$  ns)を用いることで、遅延時間をFig. 2(b)のように矩形波で、高速に大きな振幅で変調することを可能にしたシステムの模式図である。機械的変調法に比べ、(1)遅延時間を高速( $\sim 1$  kHz)に変調しロックイン検出を行うことが可能で、トンネル電流のノイズを $\sim 1/10$ に(Fig. 3(a))、また、(2)大振幅で変調することで、信号の微分値ではなく $I(t_d)$ の絶対値( $\Delta I = I(t_d) - I(t_{\infty})$ )を直接測定することが可能で、信号強度も10倍ほどになる(Fig. 3(b))。4.1節では微分信号を積分して絶対値を得る。(1)(2)により、測定時間を $\sim 1/10000$ に短縮することが可能になり、ダイナミクスを可視化することや<sup>19)</sup>、単一原子レベルでの測定<sup>23)</sup>が実現した。

Fig. 4は、Co/GaAs(110)表面に時間分解STMを適用した例である。光励起により表面に蓄積したホールがSTM探針からのトンネル電流と、Coの吸着により生成されたギャップ内準位を介して再結合する。図は、ホール捕獲のダイナミクス(ホールの減衰定数)をSTM像の観察(Fig. 4(a))とあわせて測定し、減衰定数の値を空間的にマッピングしたもの(Fig. 4(b))である。両者を重ねると、STM像と減衰定数の変化は空間的に良く一致している(Fig. 4(c))。減衰定数像の断面(d)に見られるように、空間分解能は原子レベルである<sup>19)</sup>。



**Fig. 2.** Two-type delay time modulation of (a) sine-wave and (b) rectangular-wave. (c) OPP-STM with a sine-wave modulation. (d) OPP-STM with a rectangular-wave modulation.  $I^*$ : raw signal.  $I$ : signal after preamplifier.  $\Delta I$ : OPP-STM signal.  $t_d$ : delay time,  $t_{\max}$ : maximum delay time,  $t_{\infty}$ : delay time considered to be infinite,  $L_d$ : optical length producing delay time  $t_d$ .



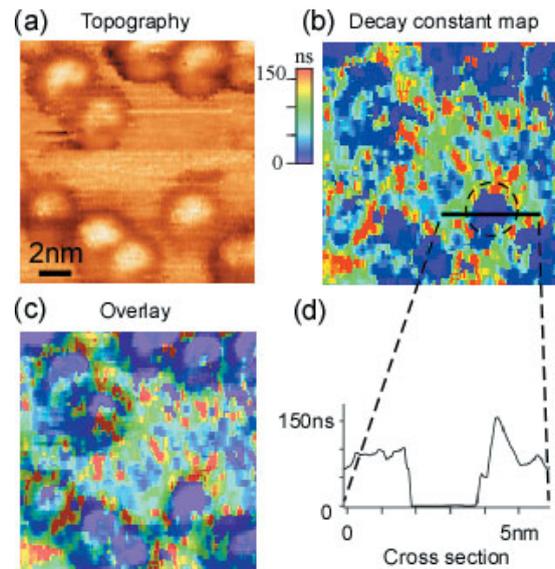
**Fig. 3.** (a) Power spectrum of tunneling current. (b) Differential signal (upper) obtained by the sine-wave modulation for GaNAs and its integration (lower) which corresponds to the (absolute) signal expected by the rectangular-wave modulations.

**Fig. 5** は Fig. 4 と同様の過程を、単一原子レベルで解析した例で、GaAs(110)表面にMn原子を吸着させた構造の (a) 模式図とSTM像、および、(b) Mn原子の真上で測定した時間分解スペクトルである。Ga原子がMn原子で置換された構造により、Coの場合と同様ギャップ内準位が形成され、光励起により表面に捕獲されたホールがギャップ内準位において探針からのトンネル電流と再結合する<sup>19,23</sup>。スペクトル (b) は、ギャップ内準位によるホールの捕獲 (捕獲によるホール密度の減衰) の様子を表している。(c) は、吸着原子が作る粒子の大きさに対する減衰時間 (捕獲レートの逆数) の変化をFeやCo原子を吸着させて得られた場合の結果とあわせて、まとめたものである<sup>19,23</sup>。詳細を理解するには、温度依存性やスピンなどを考慮した解析が必要であるが、図に見られる原子の種類によるホール捕獲レートの大小関係は、ギャップ内準位の深さの相対的な関係と良く一致している<sup>31</sup>。

### 4.3 スピンを観るには

#### 4.3.1 光学的スピン配向

これまで述べた変調法ではレーザー光として直線偏光を用いているが、円偏光を用いることでアップスピンやダウンスピンを選択的に励起することができる<sup>32</sup>。たとえば、GaAsの価電子帯は重いホールと軽いホールからなるバンドと、スピン軌道相互作用によるバンドが分裂している。励起光の波長を調整して重いホールと軽いホールのバンドのみを励起すれば、50%のスピン偏極率



**Fig. 4.** (a) STM image of Co/GaAs(110) structure, (b) decay constant map obtained over the area in (a), and (c) overlay of (a) and (b). (d) Cross-section along the line in (b).

が得られる。量子井戸ではバンドがさらに分裂しており、偏極率 100% での励起が可能になる<sup>32)</sup>。円偏光を用いると、ポンプ光とプローブ光により励起されるスピンの向きにより吸収飽和が起こることから、ポンプ光により励起されたスピンの緩和の様子をポンププローブ法

により観察できることになる。さらに、磁場を印加するとスピンは歳差運動を行うが、その様子も同じ仕組みで観察される。

4.3.2 円偏光の変調

Fig. 6 (a) は、円偏光の変調を用いた測定方式の模式図ある。スピンを含まない場合に比べて少し複雑になるが、ポンプ光、プローブ光、両ビームラインの直線偏光

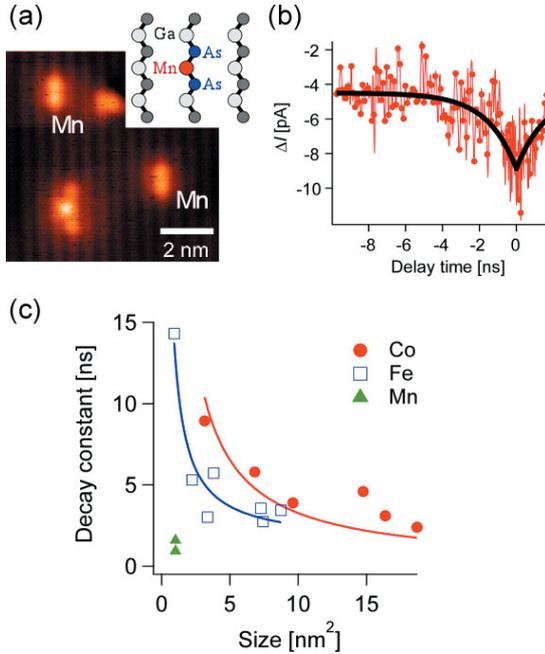


Fig. 5. (a) STM image of Mn/GaAs structure, (b) time-resolved spectrum obtained above Mn atom : a long lifetime component ( $\sim 100$  ns) originating from the effect of surrounding Mn atoms is not shown here ( $V_s = +2.0$  V,  $I_t = 150$  pA, RT) and (c) decay constants obtained for (Co, Fe, Mn) /GaAs (110) structures as a function of metal size.

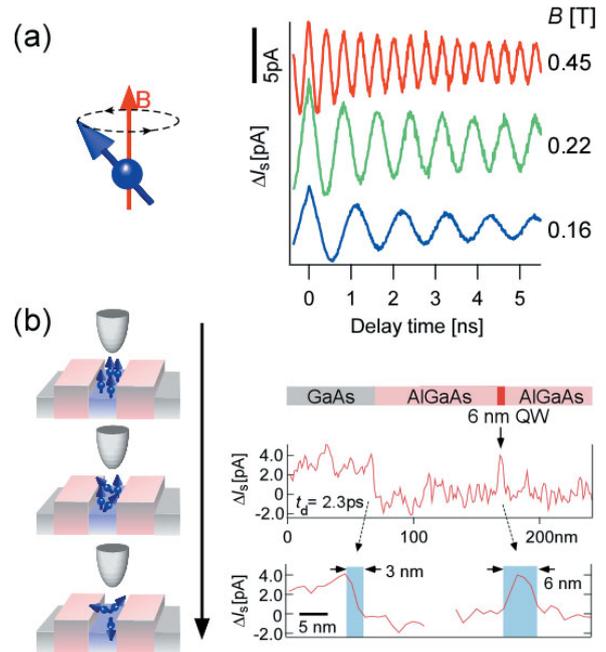


Fig. 7. (a) Magnetic-field dependence of spin precession as a function of delay time ( $V_s = +2.5$  V,  $I_t = 3$  nA, 2.5 K). (b) Spin-orientation signal for the delay time of 2.3 ps measured crossing a 6 nm quantum well ( $V_s = +4.0$  V,  $I_t = 10$  nA, RT).

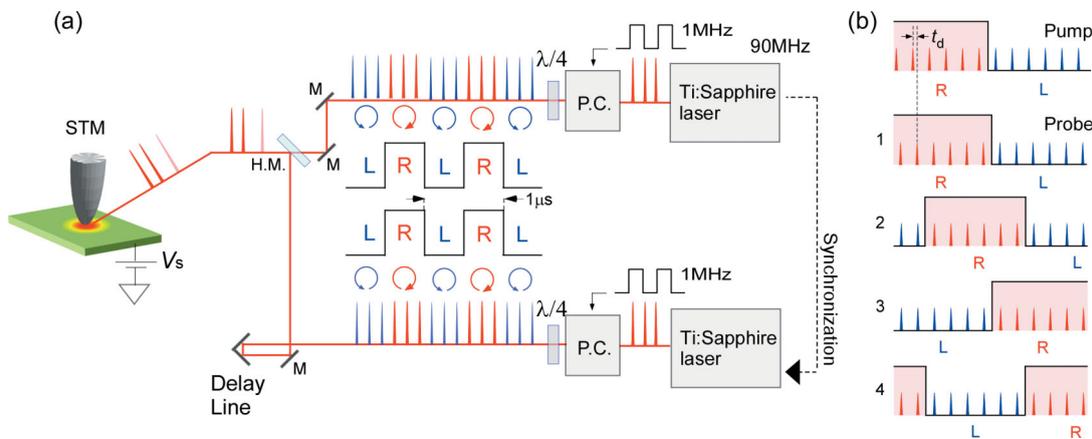


Fig. 6. Schematic illustrations of (a) experimental setup with the modulation of circularly polarized light for spin detection and (b) phase shift between pump and probe pulses. L and R indicate left-handed and right-handed circularly polarized lights, respectively. P.C. : pockels cell,  $t_d$  : delay time between pump and probe pulses, M : mirror  $V_s$  : bias voltage.

をポッケルスセルを用いて1 MHzで90°回転させることにより、右回り円偏光、左回り円偏光を交互に生成する。レーザーは90 MHzで発振しており、各ブロックには90パルスが含まれる。ここで、ポンプ光とプローブ光の変調周波数に1 kHzの差を持たせる（たとえば、片方を1001 kHzにする）と、Fig. 6 (b)のように、ポンプ光とプローブ光の相対的な位相が1 kHzで変化する。つまり、ある遅延時間 $t_d$ におけるポンプ光とプローブ光の励起に対し、右（左）回り-右（左）回りと右（左）回り-左（右）回りの割合が1 kHzで変化する。この周波数（1 kHz）をロックイン検出に用いると、光励起の平均強度を変化させることなく（熱膨張の問題を避けて）変調が行える（ロックイン検出が可能になる）。そこで、この変調と併せて遅延時間 $t_d$ を変化させると、遅延時間の関数としてスピンの信号を取り出せることになる。詳細は文献を参照されたい<sup>24)</sup>。

Fig. 7 (a) は、スピン歳差運動の測定結果で、磁場の三つの値に対しラーモア周波数が変化する様子を表している。結果を明確にするため、スピン緩和寿命が長くなる、金属絶縁体転移を起こす近辺のドーピング量（ $n$ 型：Siドーピング、 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ）の試料を用いた<sup>32,33)</sup>。STMにより歳差運動を実時間で観察した初めての結果である。印加磁場の大きさと観察される振動周期の関係から、局所的な $g$ 因子の評価が得られる<sup>24,32,33)</sup>。

Fig. 7 (b) は、AlGaAs/GaAs/AlGaAs量子構造（井戸幅6 nm）中に配向したスピンを励起し、緩和する様子を観察した例である。左の図にあるように、光励起で配列したスピンの方向が時間とともに乱れていく。右図は、遅延時間を2.3ピコ秒に固定し、量子井戸を横切って信号強度の変化を測定した結果である。図に見られるように量子井戸の箇所に信号が確認されており、これは、ポンプ光照射後2.3ピコ秒のスピンの配列の度合いを示している。STM像を確認し、場所を特定して測定を行えることで、こうした計測が可能になった。OPP法やマクロな測定では多重量子井戸を用いた計測が行われており<sup>34)</sup>、両者の比較は興味深い。また、OPP-STMを用いると、たとえば、数個の非周期構造を持つ両ドットなどを対象として、量子相関や環境の影響を評価することも可能になる。詳細は文献を参照されたい<sup>24,32)</sup>。

## 5. その他の技術

本稿では、主に遅延時間変調の方法を紹介したが、光励起を安定に行い微弱な信号を取り出すためには、スポットサイズの絞り込みや光学系のフィードバックなどの工夫も必要になる。また、単一原子を対象とした測定では、必要に応じてアトムトラッキング（測定を行いたい

原子を追い続ける方法）<sup>5,6)</sup>などSTMの基本技術を活用することになる。その他、光軸の調整や光学系の選択、測定条件の最適化など、諸々の要素技術が必要になるが、このあたりは、実際に実験を行う場合に、扱う試料や対象とする物理の内容も含めて検討し、効率の良い工夫を取り入れることになる。

## 6. 終わりに

3章でも少し触れたが、OPP-STMでは、ポンプ光による励起過程がプローブ光による励起に与える影響をトンネル電流の変化として取り出せれば良く、詳細は割愛するが、フォノンや光誘起相転移などの測定も可能である。現在、これら系を対象とした実験を進めている。また、スピン偏極STM<sup>5,6,35)</sup>と組合せることで、より詳細なスピンのダイナミックスの情報を得られる可能性がある。さらに、マルチプローブと組み合わせることで、ナノスケールの伝導特性や量子相関のダイナミックスを、周囲の環境を良く制御した状態で直接計測することも可能と考えられ、準備を進めているところである。

時間分解STMについて、最近、他のグループでも進展が見られ始めた<sup>36)</sup>。最初に述べたように、新しい物性（機能）を見いだし活用することと併せ、新しい発想に基づく新しい工学概念の導入が求められており、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一つの方向として、本手法の展開が、関連分野で何かしらの役割を担うことができれば幸いである。

## 謝 辞

本研究は、CREST、文部科学省研究費（22226003）の助成を受けて得られた結果である。

## 文 献

- 1) 日本表面科学会編：“表面科学の基礎”（共立出版、2013）。
- 2) 日本表面科学会編：“表面新物質創成”（共立出版、2011）。
- 3) 日本表面科学会編：“ひとの暮らしと表面科学”（共立出版、2011）。
- 4) C. Dupas, P. Houdy and M. Lahmani (Eds): “Nanoscience” (Springer, Berlin, Heidelberg, 2007)。
- 5) 重川秀実, 吉村雅満, 河津 璋編：“走査プローブ顕微鏡—正しい実験とデータ解析の為に必要なこと”（共立出版、2009）。
- 6) 重川秀実：“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”（朝倉書店、2003）。
- 7) A.K. Geim and K.S. Novoselov: Nat. Mater. **6**, 183 (2007)。
- 8) 安藤陽一：“トポロジカル絶縁体入門”（講談社、2014）。

- 9) 日本表面科学会編：“表面科学 特集「トポロジカル絶縁体」第32巻第4号”。
- 10) J. Shah : “Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nano-structures” (Springer, Berlin, Heidelberg, 1999).
- 11) O. Takeuchi, S. Yoshida and H. Shigekawa : Appl. Phys. Lett. **84**, 3645 (2004).
- 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) O. Takeuchi, N. Takeuchi, T. Ochiai, H. Kato, S. Yoshida and H. Shigekawa : Appl. Phys. Express **7**, 021602 (2014).
- 15) Y. Terada, S. Yoshida, A. Okubo, K. Kanazawa, M. Xu, O. Takeuchi and H. Shigekawa : Nano Lett. **8**, 3577 (2008).
- 16) S. Yasuda, T. Nakamura, M. Matsumoto and H. Shigekawa : J. Am. Chem. Soc. **125**, 16430 (2006).
- 17) Y. Terada, M. Aoyama, H. Kondo, A. Taninaka, O. Takeuchi and H. Shigekawa : Nanotechnology **18**, 044028 (2007).
- 18) Y. Terada, S. Yoshida, O. Takeuchi and H. Shigekawa : J. Phys. : Condens. Matter **22**, 264008. (2010).
- 19) Y. Terada, S. Yoshida, O. Takeuchi and H. Shigekawa : Nat. Photonics **4**, 869 (2010).
- 20) S. Yoshida, Y. Terada, R. Oshima, O. Takeuchi and H. Shigekawa : Nanoscale **4**, 757 (2012).
- 21) M. Yokota, S. Yoshida, Y. Mera, O. Takeuchi, H. Oigawa and H. Shigekawa : Nanoscale **2013**, 9170 (2013).
- 22) S. Yoshida, Y. Terada, M. Yokota, O. Takeuchi, H. Oigawa and H. Shigekawa : Eur. Phys. J. Spec. Top. **222**, 1161 (2013).
- 23) S. Yoshida, M. Yokota, O. Takeuchi, H. Oigawa, Y. Mera and H. Shigekawa : Appl. Phys. Express **6**, 032401 (2013).
- 24) S. Yoshida, Y. Aizawa, Z. Wang, R. Oshima, Y. Mera, E. Matsuyama, H. Oigawa, O. Takeuchi and H. Shigekawa : Nat. Nanotechnol. **9**, 588 (2014).
- 25) K. Fukumoto, Y. Yamada, K. Onda and S. Koshihara : Appl. Phys. Lett. **104**, 053117 (2014).
- 26) R. van der Veen, O. Kwon, A. Tissot, A. Hauser and A. Zewail : Nat. Chem. **5**, 395 (2013).
- 27) H.J. Mamin, H. Birk, P. Wimmer and D. Rugar : J. Appl. Phys. **75**, 161 (1994).
- 28) U. Kemiktarak, T. Ndikum, K.C. Schwab and K.L. Ekinci : Nature **450**, 85 (2007).
- 29) G. Nunes Jr. and M.R. Freeman : Science **262**, 1029 (1993).
- 30) S. Grafström : J. Appl. Phys. **91**, 1717 (2002).
- 31) A. Richardella, D. Kitchen and A. Yazdani : Phys. Rev. B. **80**, 045318 (2009).
- 32) “Spin Physics in Semiconductors”, ed. by M.I. Dyakonov (Springer, Berlin, Heidelberg, 2008).
- 33) J.M. Kikkawa and D.D. Awschalom : Phys. Rev. Lett. **80**, 4313 (1998).
- 34) A. Takeuchi, T. Kuroda, S. Muto and O. Wada : Phys. B **272**, 318 (1999).
- 35) S. Loth, M. Etzkorn, C.P. Lutz, D.M. Eigler and A.J. Heinrich : Science **329**, 1628 (2010).
- 36) T. Cocker, V. Jelic, M. Guputa, S. Molesky, J. Burgess, G. Reyes, Y. Tsui, M. Freeman and F. Hegmann : Nat. Photonics **7**, 620 (2013).