

光ポンププローブ STM Optical Pump-Probe STM

重川 秀実*, 吉田 昭二, 武内 修, 大井川治宏
Hidemi Shigekawa, Shoji Yoshida,
Osamu Takeuchi and Haruhiro Oigawa

筑波大学数理物質系

要 旨 原子レベルの空間分解能を持つ走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope: STM) と量子光学の超短パルス光技術を融合することで, STMの空間分解能と超短パルス光のパルス幅の時間分解能を併せ持つ顕微鏡法の開発を進めてきた. 本稿では, 最近, 注目されてきたテラヘルツ (THz) 光を利用した THz-STMの開発も含めて現状を紹介し, 今後の展開について概観する.

キーワード: STM, 超短パルスレーザー, ポンププローブ法, THz-STM, 時間分解 STM

1. はじめに

1982年にIBMのRohrerらにより発明されたSTMは, 探針と試料の間を流れるトンネル電流をプローブとすることで, 探針直下の電子状態を原子レベルの空間分解能で調べることが可能にした¹⁾. その後, 探針のフィードバック制御等, STMの基本的な技術を基盤とした多くの顕微鏡が登場している. 原子間力をプローブとする原子間力顕微鏡 (Atomic force microscope: AFM) や局在する光 (近接場光) を利用する近接場顕微鏡 (Near field scanning optical microscope: NSOM) は良く知られているが, その他にも, 超音波を用いたり, イオン流や局所的なポテンシャル, 局所温度などを測定する顕微鏡が開発され, 半導体からバイオ, 医療への応用を含め広い分野で活用されている²⁾.

本稿では, 超短パルスレーザーを用いた光学的ポンププローブ (OPP) 法³⁾をSTMと組み合わせることで可能になった時間分解STM (光ポンププローブSTM: OPP-STM)⁴⁾を紹介するが, 前回 (2012年47号⁵⁾) 本冊子で紹介した後の進展と, 最近, 注目されているTHz-STMと呼ばれる手法^{6~8)}について併せて議論を行うことで今後の展開について概観する.

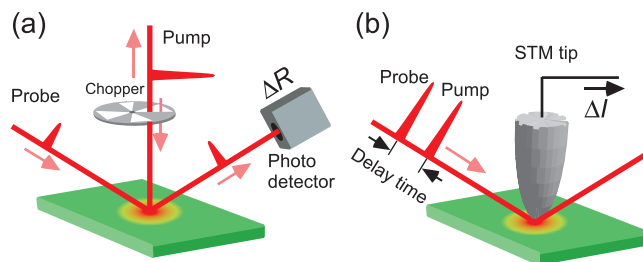


図1 (a) 光学的ポンププローブ (OPP) 法と, (b) 光ポンププローブSTM (OPP-STM) の模式図.

2. 光ポンププローブSTM (OPP-STM)

2-1 測定原理^{4,9~16)}

図1はOPP法とOPP-STMの模式図である. OPP法では, 遅延時間を持たせたパルス光対 (ポンプ光, プローブ光と呼ぶ) を試料に照射する. 例えば, ポンプ光で励起されたキャリア (電子やホール) が励起状態に存在するとプローブ光による励起が抑制される (吸収飽和) ため, 例えばプローブ光の反射率を遅延時間に対して測定すると, プローブ光の反射率の変化を通して, ポンプ光で励起された状態のダイナミクスを励起光のパルス幅の時間分解能で調べることが可能になる. 一方, OPP-STMでは, OPP法と同様のパルス光対を探針直下に照射するが, プローブ光の反射率ではなく, トンネル電流の遅延時間依存性を測定する. プローブ光によるトンネル電流は吸収飽和の影響を受けるので, トンネル電流の総和はOPP法における反射率の変化同様, 遅延時間に依存し, キャリアのダイナミクスをトンネル電流, 従って, STMの空間分解能で観察することが可能になる⁴⁾. 通常, OPP法ではプローブの影響を避けるためプローブ光の強度を弱くするが, OPP-STMでは, トンネル電流を測定することから, ポンプ光とプローブ光のパルス光対の強度を同じくする. 時間分解能はOPP法の仕組みを取り入れるため, 用いる超短パルスレーザーのパルス幅となる.

2-2 OPP-STMシステム⁴⁾

図2にOPP-STMシステムの模式図を示す. ポンプ光, プローブ光として同期させた2つのTi:Sapphireレーザー (90 MHz) のパルス列を用いる場合を示してある. 図の様に, 高速ボックセルセル (1 MHz) を用いて間引いたパルス間に遅延時間 t_d を持たせる. トンネル電流の時間分解信号は微弱であるため, ロックイン検出を行う必要がある. OPP法では, 通常, 図1(a)の様にチョッパーを用いてレーザー光を断続的に遮蔽して強度変調を行いロックインの参照信号とする. しかし, OPP-STMの場合, 励起光の強度を変調すると, 探針や試料が熱膨張を起こし測定が不可能になる. そこで, パルス列の間引くタイミングを調整して遅延時間を異なる2つの値の間で変化させ (ここでは1 KHzで変調), ロックインの参照信号とする. この場合, 平均的なレーザー強度は変化せず, 熱膨張の問題が解決する. また, 時間分解信号は, 2つの遅延時間におけるトンネル電流値の差 ΔI となるが, 片方の

〒305-8573 つくば市天王台1-1-1
TEL: 029-853-5276
E-mail: hidemi@ims.tsukuba.ac.jp
2017年1月19日受付, 2017年2月23日受理

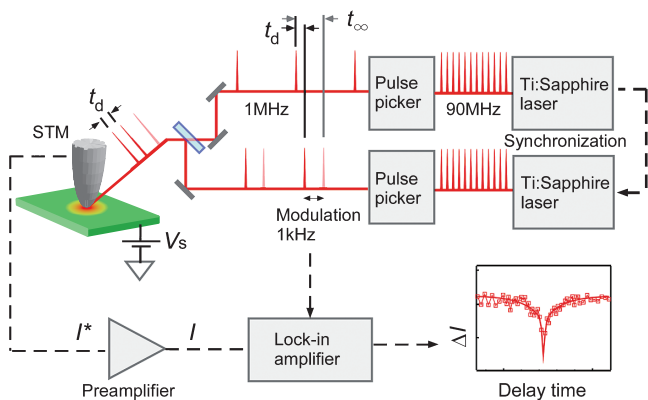


図2 OPP-STM システムの模式図。二組の Ti:Sapphire レーザー (90 MHz) によりポンプ光、プローブ光を作製し、パルスビッカー (ボックスセルを使用) を用いてパルスを 1 MHz に間引く。どのパルスを通過させるかで遅延時間 t_d を持たせ、また、その値を制御する。 I^* , I はそれぞれ生の信号とプリアンプを通した後の信号。時間分解信号は、遅延時間を変調させた場合の、2つの電流値の差 ΔI となる。

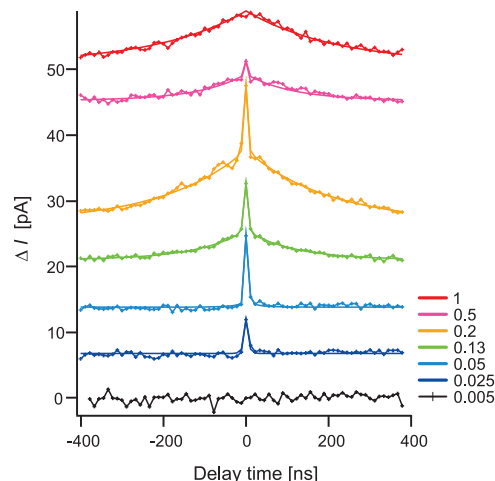


図4 WSe₂ からの時間分解信号の光励起強度依存性。二つの成分が存在し、光強度を弱くすると速い成分が顕著に表れる。

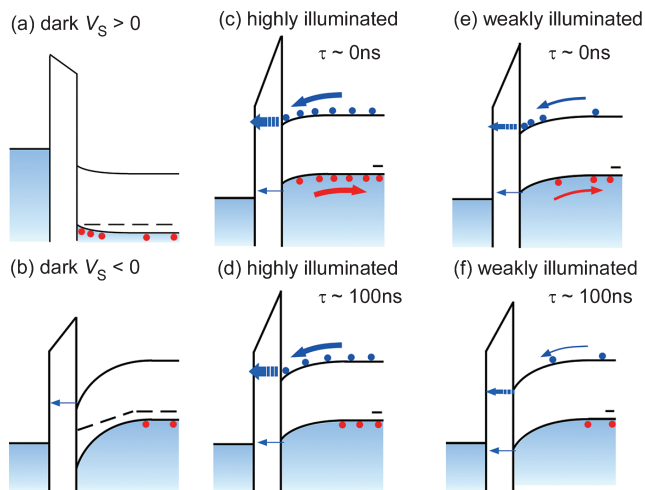


図3 光照射による WSe₂ のバンド構造の変化。(a) (b) 暗状態での試料バイアス正負の場合のバンド構造。(c) (d) 試料負バイアスにおけるバンド構造の時間発展の様子。(c) (d) 強励起、(e) (f) 弱励起。矢印は電子 (青) とホール (赤) の流れ。

遅延時間を測定する現象の緩和時間より十分大きく取ること (図中 t_∞)、絶対値 $(I(t_d) - I(t_\infty))$ として求まることになる。

2-3 測定例：WSe₂ 試料からの時間分解信号

ここでは、最近注目されている遷移金属カルコゲナイド (Transition metal dichalcogenide: TMD) の一つで、光電流の特性が詳しく解析されている WSe₂ を試料として得られた OPP-STM 時間分解測定の例を紹介する¹⁶⁾。図3は WSe₂ に光照射を行った際のバンド構造の変化と時間分解信号に寄与するトンネル電流のモデル図である。半導体を測定する場合、STM 探針と試料の間に印加するバイアス電圧により、試料表面のバンドが湾曲する (探針誘起バンド湾曲, Tip-induced Band Bending: TIBB と呼ぶ)。(a), (b) は、それぞれ暗状態で試料側に正、負バイアスを印加した際のバンドの状態であ

る。こうした状況で光照射を行うと表面には電荷が蓄積され TIBB が緩和される (表面フォトボルテージ)。図 (c), (d) および (e), (f) は、試料負バイアスにおいて光強度が強い場合と弱い場合の光照射による時間発展を示している。強励起 (c, d) では、多くのキャリア (電子とホール) が励起され、励起直後からキャリア密度が拡散や再結合により変化する状態が観察される。一方、十分な弱励起で内部からのキャリアの供給レートが低い場合、まず、表面に蓄積された電子が探針側にトンネルする状態が観察され、その後、試料の奥から拡散してくる電子のトンネルが計測されることが期待される。

図4に、実際に WSe₂ を試料として得られた OPP-STM 時間分解信号の例を示す¹⁶⁾。光強度を変化させた時の信号の変化 (一番強い場合を1として比で表示) を見ると、図3のモデル図を用いて検討したように、二つの寿命を持つ信号が含まれ、レーザー強度を下げると短い寿命の成分が顕著になっており、表面に蓄積された電子と試料内部から拡散してくる電子のトンネルとして良く説明される。ここで見たように、OPP-STM では、こうした表面と内部のキャリアダイナミクスを区別して計測し評価することが可能である。

3. 単一原子レベルでの解析例

OPP-STM の特徴の一つは、STM を用いて試料の状態を原子レベルで観察し、OPP 法により探針直下の局所的なキャリアのダイナミクス等を測定することが可能な点にある。こうした OPP 法と STM の利点を併せ用いることで、局所ダイナミクスを周囲の環境と併せて解析したり、STM 観察の後、目的とする特定の対象、例えば、孤立した単一原子欠陥や単一分子を選択し、STM 探針をその直上に移動して選択的に評価することが可能になる。

図5は、GaAs (001) 表面に少量の Mn を蒸着させた試料の STM 正バイアス像で、Mn が幾つかの Ga のサイトを占め

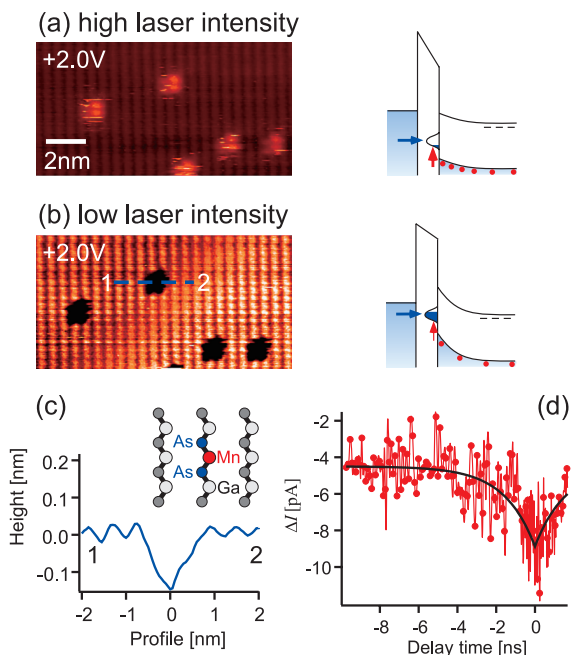


図5 Mn単原子/GaAs構造のOPP-STM時間分解測定例。(a)(b)は、それぞれ、高強度、低強度のレーザー照射下でのSTM像(+2V)とバンド図である。(c)は(b)のSTM像中の直線に沿った断面。(d)は単一Mn上でのOPP-STM測定例。

ている^{17,18)}。光励起下では表面にホールが蓄積してTIBBが緩和される。蓄積されたホールはMn原子により生じるギャップ内準位に捕獲され、STM探針からのトンネル電子と再結合する。律速過程はトンネル電流とホール捕獲レートである。低強度の光励起(図(a))では、ホール密度が低く、Mn準位は負に帯電しMnサイトが暗く見える(図(c)に図(b)中の直線に沿った断面が示してある)。一方、強励起では、ホールが十分に供給されるため、Mn準位は中性になり明るく見える。探針試料間距離を調整するか、本実験のように光強度を調整してトンネル電流を十分な状態にするとホール捕獲レートが律速となり、蓄積されたホール密度の変化が測定されることになる。図(d)は、単一Mn原子上にSTM探針を置き、時間分解測定を行った結果である。OPP-STMの登場により、ここで見た様に、不純物原子によるギャップ内準位がホール捕獲する速さを単一原子レベルで測定、評価する等、キャリアダイナミクスの単一原子レベルでの解析が可能になった^{18,19)}。

4. 円偏光を用いたスピン計測

励起光に円偏光を用いてアップスピン、ダウンスピンを選択的に励起することで、通常のOPP法と同様、スピンのダイナミクスをSTMで測定することが可能になる²⁰⁾。図6は、模式図(d)にある様に、AlGaAs/GaAs/AlGaAsの量子井戸(幅6nm)の中で方向を揃えたスピンの状態をOPP-STMで測定した結果である。GaAs(001)基板上に成長させた量子井戸構造を持つ試料を真空中で劈開し(001)

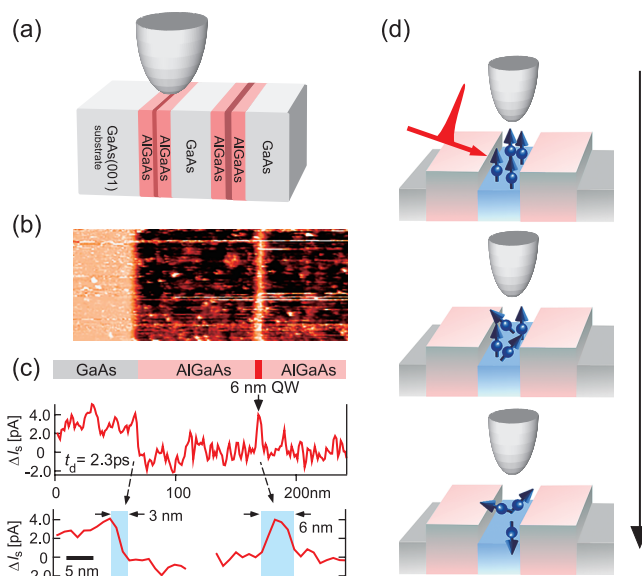


図6 AlGaAs/GaAs/AlGaAs量子井戸(幅6nm)の中で向きを揃えたスピンの状態をOPP-STMで測定した例。(a)測定の様式図。(b)STM像。(c)遅延時間を2.3psに設定し、量子井戸を横切って探針を一次元的に走査し測定した信号。1nm程度の空間分解能が得られている。(d)のようにスピンの状態が揃っているかを示している。

面に対して測定を行った。図(b)のSTM像に見られるように、量子井戸をSTMで確認し、遅延時間を2.3psに固定して探針を量子井戸を横切って走査した時の信号の変化が図(c)に示した結果である。即ち、スピンを揃えてから2.3ps後にどの程度スピンの状態が揃っているかを示す結果で、ここでは1nm程度の空間分解能で観察されている²⁰⁾。遅延時間を変えて探針を2次的に走査すれば、スピンの緩和の様子を2次的に表すことができる。測定条件を調整して測定を行えば、GaAs中のMnやFe原子に依るホールの捕獲率を単一原子レベルで調べた例¹⁸⁾の様に、原子欠陥のスピンの緩和に対する影響などを調べることができるようになる。

吸収飽和は同じ向きのスピンの励起状態にあるときプローブ光による励起が抑制される現象である。一方、図6(d)の様に、ポンプ光によって励起されたスピンの向きは磁場中では歳差運動によりラーモア周波数($\omega_L = g\mu_B B/\hbar$: g : 電子の g 因子, μ_B : ボア磁子, B : 印加磁場, $\hbar$: Dirac 定数)で周期的に変化する。従って、プローブ光により励起されるスピンの吸収飽和もラーモア周波数で変化することになる。図7はGaAsを試料としたときのスピンの歳差運動をOPP-STMで観察した結果である²⁰⁾。時間分解信号の振動が印加磁場に依存して変化するのが確認され、上記ラーモア周波数の式から局所的な g 因子を求めることができる。詳細は割愛するが、スピン寿命の磁場依存性を併せて解析することで、例えば、自由電子や欠陥にトラップされた電子の局所的な磁性の特性を評価することが可能になった。Max Planck のグループにより、次世代の顕微鏡と評価されている。

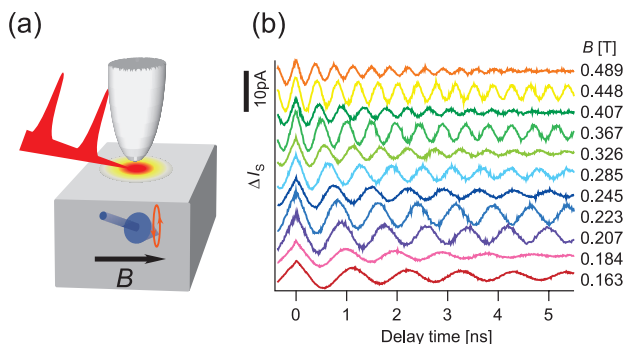


図7 (a) OPP-STM による GaAs 中のスピン歳差運動の時間分解測定の様式図と (b) 測定例。

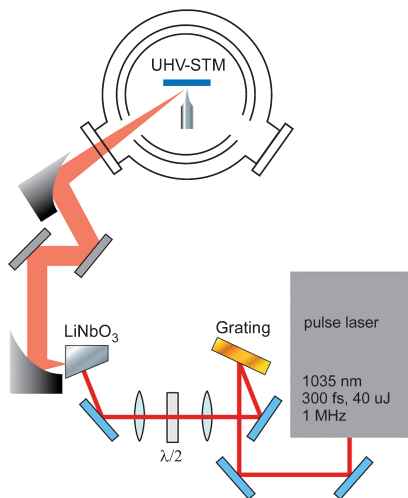


図8 THz-STM の様式図。1035 nm のパルス光を LiNbO₃ 結晶に入射することで THz 光を作製し、STM 探針直下に集光する。時間分解測定を行う際は、遅延時間を持たせたポンプ光、プローブ光を作製して用いる。

5. THz 時間分解 STM

THz とは 1 THz (300 μm) 前後の領域の電磁波で、バイオから光電素子まで幅広い領域への応用が進められている。プローブ顕微鏡の分野でも THz を STM と組み合わせる試みが始まった⁶⁻⁸⁾。我々も OPP-STM 開発の展開として時間分解測定への導入を行っている。STM 探針による探針増強 (探針がアンテナとなり、探針直下の電場が増強されること) を利用して、パルス幅で決まる短時間に探針直下に高電界を生じさせ、対応するバイアス電圧を印加することが可能で、通常とは異なる測定を行うことができる。

図8はTHzをSTMと組み合わせたシステムの様式図である。ここでは、1035 nm のパルス光を LiNbO₃ 結晶に入射することで THz 光を作製している。図ではビームは1つの場合を示してあり、時間分解測定を行う際は、ポンプ光、プローブ光を作製して用いることになる。原理は2-1で述べた場合と同様である。また、THz 光では、図9(a)に示すように一周期の電場を印加する状況を作ることが可能で、位相を制御することにより電場の方向を制御できる。従って、探針一

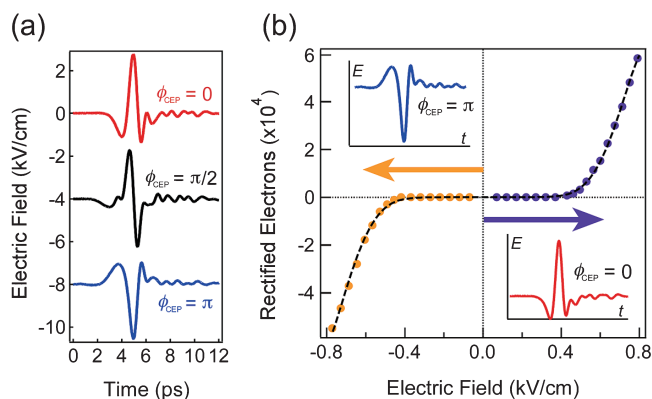


図9 (a) THz-STM による印加電場の位相と電場形状。 (b) THz 電場を用いて得られた IV 曲線。

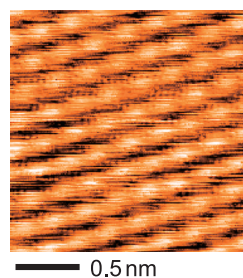


図10 THz-STM によるグラファイトの STM 像。バイアス電圧ゼロの状態では THz の電場により測定。

試料間にかかる電場の向きを制御し、正負のバイアス電圧を印加した場合と同様の状況を作り出せる。

図9(b)はバイアス電圧をゼロとして THz 電場により測定した IV 曲線である⁷⁾。位相を π 変化させることで正負の領域のみに電流が流れている。また、THz を用いることの利点は、光子のエネルギーが低く、時間分解 STM 開発で最大の課題となってきた熱膨張の問題を考慮しなくて良いことである。測定対象によるが、例えば、THz を励起光として用いることで、通常の OPP 法と同様にチョッパーを用いた励起光の強度変調でロックイン計測を行うことも可能である⁶⁾。可視光の OPP-STM 同様、プローブがトンネル電流であることから、STM の空間分解能を持つ。図10はTHz励起により得られたグラファイトの THz-STM 像である。THz 電場の強度を固定 (ここでは値は定めていない) することで探針一試料間にかかる電圧を固定し、STM 探針を走査すれば、通常のバイアス電圧を印加した場合と同様の STM 像が得られる。少しノイズが見られるが、探針の状態と THz 光の絞り込みの度合いによるもので、バイアス電圧を印加した通常の STM 像と同様にグラファイトの原子像が得られている。電場は図9に示されているように THz 一周期分であり、タイミングを制御して、ダイナミックスのスナップショットが得られる。

6. まとめ

OPP-STM の現状と今後の可能性について紹介した。実現

が危ぶまれた時期もあったが、ここ 10 年程の間に著しい進展がみられた。また、幾つかのグループが新たに加わり、THz-STMをはじめ、新しい試みが進められている。本稿では割愛したが、STM 探針を用いた時間領域のフーリエ分光^{22,23)}や、電気的なポンププローブ法の組み合わせで単一原子レベルのスピンの解析も可能になっている²⁴⁾。光電子分光や電子線回折でも時間分解測定が主流となっており^{25,26)}、今後、こうした技術を活用することにより、物性の動的な理解と制御が新たな展開を生み出すことが強く期待される。

文 献

- 1) Binning, G., Rohrer, H., Gerber, Ch. and Weibel, E.: *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57–61 (1982)
- 2) 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)
- 3) J. Shah: *Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures*, Springer, Berlin (1999)
- 4) Terada, Y., Yoshida, S., Takeuchi, O. and Shigekawa, H.: *Nature Photonics*, **4**, 869–874 (2010)
- 5) 吉田昭二, 武内 修, 重川秀実: 顕微鏡, **47**, 8–13 (2012)
- 6) Cocker, T.L., Jelic, V., Gupta, M., Molesky, S., Burgess, J.J., De Los Reyes, G., Titova, L.V., Tsui, Y.Y., Freeman, M.R. and Hegmann, F.A.: *Nature Photonics*, **7**, 620–625 (2013)
- 7) Yoshioka, K., Katayama, I., Minami, Y., Kitajima, M., Yoshida, S., Shigekawa, H. and Takeda, J.: *Nature Photonics*, **10**, 762–765 (2016)
- 8) Cocker, T.L., Peller, D., Yu, P., Repp, J. and Huber, R.: *Nature*, **539**, 263–267 (2016)
- 9) Takeuchi, O., Aoyama, M., Oshima, R., Okada, Y., Oigawa, H., Sano, N., Shigekawa, H., Morita, R. and Yamashita, M.: *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3268–3270 (2004)
- 10) Shigekawa, H., Takeuchi, O. and Aoyama, M.: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **6**, 582–588 (2005)
- 11) Terada, Y., Aoyama, M., Kondo, H., Taninaka, A., Takeuchi, O. and Shigekawa, H.: *Nanotechnology*, **18**, 044028–044032 (2007)
- 12) Shigekawa, H., Yoshida, S., Takeuchi, O., Aoyama, M., Terada, Y., Kondo, H. and Oigawa, H.: *Thin. Solid. Films.*, **516**, 2348–2357 (2008)
- 13) Terada, Y., Yoshida, S., Takeuchi, O. and Shigekawa, H.: *J. Phys. Condens. Matter*, **22**, 264008–264015 (2010)
- 14) Yoshida, S., Terada, Y., Oshima, R., Takeuchi, O. and Shigekawa, H.: *Nanoscale*, **2012**, 757–761 (2012)
- 15) Yokota, M., Yoshida, S., Mera, Y., Takeuchi, O., Oigawa, H. and Shigekawa, H.: *Nanoscale*, **2013**, 9170–9175 (2013)
- 16) Yoshida, S., Terada, Y., Yokota, M., Takeuchi, O., Mera, Y. and Shigekawa, H.: *Appl. Phys. Express.*, **6**, 016601 (2013)
- 17) Richardella, A., Kitchen, D. and Yazdani, A.: *Phys. Rev. B.*, **80**, 045318 (2009)
- 18) Yoshida, S., Yokota, M., Takeuchi, O., Oigawa, H., Mera, Y. and Shigekawa, H.: *Appl. Phys. Express.*, **6**, 032401 (2013)
- 19) Yoshida, S., Terada, Y., Yokota, M., Takeuchi, O., Oigawa, H. and Shigekawa, H.: *The European Physical Journal Special Topics*, **222**, 1161–1175 (2013)
- 20) Yoshida, S., Aizawa, Y., Wang, Z., Oshima, R., Mera, Y., Matsuyama, E., Oigawa, H., Takeuchi, O. and Shigekawa, H.: *Nature Nanotechnology*, **9**, 588–593 (2014)
- 21) Loth, S., Burgess, J.A.K. and Yan, S.: *Nature Photonics*, **9**, 574–575 (2014)
- 22) Eisele, M., Cocker, T.L., Huber, M.A., Plankl, M., Viti, L., Ercolani, D., Sorba, L., Vitiello, M.S. and Huber, R.: *Nature Photonics*, **8**, 841–845 (2014)
- 23) Shigekawa, H., Yoshida, S. and Takeuchi, O.: *Nature Photonics*, **8**, 815–817 (2014)
- 24) Loth, S., Etzkorn, M., Lutz, C.P., Eigler, D.M. and Heinrich, A.J.: *Science*, **329**, 1628–1630 (2010)
- 25) Smallwood, C.L., Hinton, J.P., Jozwiak, C., Zhang, W., Koralek, J.D., Eisaki, H., Lee, D., Orenstein, J. and Lanzara, A.: *Science*, **336**, 1137–1139 (2012)
- 26) Eichberger, M., Schäfer, H., Krumova, M., Beyer, M., Demsar, J., Berger, H., Moriena, G., Sciaini, G. and Dwayne Miller, R.J.: *Nature*, **468**, 799–820 (2010)