

時間分解STMを使うために

重川 秀実 <筑波大学数理解物質系 hidemi@ims.tsukuba.ac.jp>

吉田 昭二 <筑波大学数理解物質系 yoshida@ims.tsukuba.ac.jp>

武内 修 <筑波大学数理解物質系 takeuchi@bk.tsukuba.ac.jp>

1. はじめに

材料の物性や素子の特性を深く理解し新しい機能を創出するためには、対象となる物性や特性をダイナミクスまで含めて評価することが鍵となる。実際、超短パルス光を用いた時間分解測定¹⁾に加え、電子線回折、²⁾光電子分光、³⁾振動分光⁴⁾などでも超高速現象を捉える技術の開発が進められ、光誘起相転移の詳細⁴⁾や、トポロジカル絶縁体、⁵⁾低次元系⁶⁾のキャリアやバンド構造のダイナミクスが顕わになってきた。

こうした情報をさらに活かすには、これら超高速ダイナミクスを対象の局所構造と対応させて理解することが強く望まれる。そこで、時間領域での高い分解能に加え、空間的にも高い分解能を有する手法として、超短パルス電子線を用いる電子顕微鏡^{7,8)}や、光学的な手法と走査プローブ顕微鏡の技術を融合した新しい顕微鏡技術⁹⁻¹⁷⁾の開発が盛んに進められている。後者では、試料の構造をナノスケール、原子レベルで評価しながら、局所ダイナミクスを計測することが可能であるが、光源としてTHzパルスを用いた新しい手法の導入¹³⁻¹⁷⁾など進展が著しい。同手法を用いることで、例えば、単一分子の構造を動的に制御し、¹⁸⁾化学反応に関わる電子状態のダイナミクスを直接評価するなど、今後のさらなる展開が期待される。

本稿では、こうした手法に新しく取り込まれる研究者を念頭に、これまで我々が進めてきた、光ポンププローブ法(Optical Pump Probe: OPP)法と走査トンネル顕微鏡法(STM)を組み合わせた時間分解STM(OPP-STM)に焦点を当て、必要となる基本的な技術を紹介する。

2. ポンププローブ法とSTM

ポンププローブ法では、ある遅延時間を持たせたパルス光対⁹⁾やパルス電圧対¹⁹⁾の列を試料に照射する。最初のパルスをポンプ光(電圧)として試料を励起し、二つ目のパルスをプローブ光(電圧)として、励起された状態の緩和を測定する。もし、ポンプパルスによって励起された電子やホールが励起状態に留まっていると、プローブパルスによる電子やホールの励起は抑制される(吸収飽和)。そこで、例えば光であればプローブ光の反射率を遅延時間の関数として測定すると、反射率の時間変化を通して、ポンプ光により励起された状態の緩和の様子を知ることができ

る。時間分解能はパルス幅によって決まり、電圧パルスではナノ秒程度¹⁹⁾であるが、パルス光ではアト秒²⁰⁾の測定も可能になっている。

OPP-STMでは、図1(a)に示すように、OPP法と同様のパルス列で探針直下の試料を励起するが、プローブ光の反射率などを測定するのではなく、トンネル電流をプローブとする。²¹⁻²³⁾STMの時間分解能はプリアンプの特性によって制限を受けており、通常、(サブ)ミリ秒程度が限界である。しかし、吸収飽和により変化するプローブ光の吸収率の変化を、それによって変化する励起電子やホール数の変化(図1(b)の $I^*(t)$)を通し、平均的なトンネル電流の変化(図1(c)の $I(t_d)$)として捉えることで高い時間分解測定が可能になる。即ち、通常のSTMとしてトンネル電流を測定しながら遅延時間 t_d を変化させることで、 $I(t_d)$ が試料の光誘起ダイナミクス(ポンプ光によって励起された系の緩和の様子)を与え、OPP法と同様に励起光のパルス幅の時間分解能が得られることになる。図1(c)の信号の例に見られるように、 $I(t_d)$ は、 $t_d=0$ の両側で対称になっている。これは、OPP-STMでは信号がトンネル電流であることから、OPP法と異なり、ポンプ光とプローブ光の強度を等しくして $t_d<0$ の領域でも信号を検出しているためである。ここではメカニズムとして吸収飽和をあげたが、外部励起によりトンネル電流が変化すればよく、OPP法と同じく、光誘起相転移なども測定対象となる。⁴⁾

OPP-STMにおける一番の課題は、光励起による熱の影響を如何に回避して、微弱なトンネル電流信号 $I(t_d)$ を測定するかにある。²²⁾STMの原子レベルの空間分解能は、トンネル電流が探針と試料の間の距離に指数関数的に依存し、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とによっている。一方、チタンサファイアなど

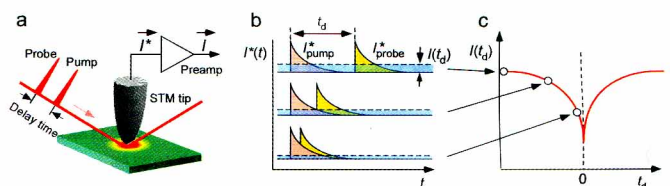


図1 (a) OPP-STMの模式図。(b) 遅延時間 t_d においてポンプ光とプローブ光により励起されて得られるトンネル電流 $I^*(t)$ とプリアンプを通過後の平均的なトンネル電流 $I(t_d)$ の関係。(c) プリアンプ通過後の平均的なトンネル電流の遅延時間依存性。

の超短パルス光を照射すると探針や試料が熱膨張する。トンネル電流による信号は微弱でロックイン検出が不可欠であるが、通常のOPP法のように、光励起をオンオフする方法では熱膨張の影響を避けることができない。そこで、OPP-STMでは、例えば、次節で述べるようにパルス対間の遅延時間を変調することで平均的な光強度を一定に保ちながら微弱なトンネル電流の計測を可能にするなどの工夫が必要になる。

3. 光ポンププローブSTM (OPP-STM)

3.1 時間分解測定のための変調方法

図2に、我々が開発したOPP-STMシステムの例を示す。²²⁾ STMで試料表面の構造を観察した後、探針を目的とする場所に移動して時間分解測定を行うことが可能で、半導体表面に形成した金属ナノ粒子によるホール捕獲レートのサイズや原子の種類への依存性、^{22,24)} 電子デバイス中の内蔵ポテンシャルのキャリアダイナミクスへの影響²⁵⁾などが実空間で観察されている。

2台のフェムト秒レーザー (Mira-HP, Chameleon, Coherent Inc., 中心波長 800 nm, 平均出力 4 W) より、繰り返し周期 80 MHz, パルス幅 140 fs のパルス列が発振している。Synchrolock (Coherent Inc.) を使用することにより2台のレーザー発振のタイミングを同期させてパルス対を作製しており、パルス対間の遅延時間を0秒からパルス間隔 12.5 ns まで連続的に変えられる。ただし、Synchrolock を用いた場合のパルス間のずれの不確かさ (ジッター) は、今の場合、 <250 fs 程度である。パルス列の波長は、光パラメトリック発振器 (Mira-OPO) を用いることで 500–750 nm に亘り調整できる。

先に述べたように、ロックイン検出を光励起のオンオフで行うと熱膨張が問題になるため、OPP-STMでは遅延時間の変調を用いる。しかし、鏡を機械的に振動させて光路差を変化させ遅延時間を変調する方法²⁷⁾では、機械的な振動や励起光スポット位置のずれがSTM測定に影響を与える。そこで、電圧制御により偏光方向を90度変化させられる超高速ポッケルスセル (1 MHz で動作) と、ある方

向に直線偏光した光のみ通過させられる偏光板を併用して構成したパルスピッカーを導入することで、遅延時間を電氣的・デジタル的に変調する。即ち、レーザーの繰り返し周波数が 80 MHz の場合、パルスピッカーを用いると 80 パルス中 1 パルスを選択的に通過させ、残りを遮断する (本システムでは消光比 200 : 1) ことが可能であり、2つのパルス列が通過するタイミングを調整することで、パルス列の間隔 12.5 ns (80 MHz) の整数倍で遅延時間を制御できる。

2つのパルス列はハーフミラー (HM) を用いて同軸にした後、STM探針直下の試料上に集光する。先に述べたように、Synchrolockを使うと、パルス対の間の遅延時間を連続的に変えることが可能で、電氣的制御と併せて用いることで 0–500 ns (1 MHz で得られるパルス間隔の半分) の幅広い範囲で遅延時間を変化させることが可能になる。OPP-STMでは、一度探針を試料から離すと同じ位置に戻すのが難しい場合があり、遅延時間を幅広く変えられることは、異なる緩和時間を持つ微細構造からなる試料を対象とした測定を一度に行うことを可能にする意味でも重要である。

時間分解測定では、遅延時間を2つの値 t_{d1} , t_{d2} の間で矩形波的に変調し、変調周波数を参照周波数として、それぞれの遅延時間におけるトンネル電流の差 $\Delta I(t_{d1}, t_{d2})$ をロックイン計測する。上で述べたように、電氣的な仕組みを用いることにより、高い周波数で大振幅の変調を行うことが可能になる。まず、トンネル電流のノイズや揺らぎが少ない高い周波数 (~ 1 kHz) で変調を行うことで、²²⁾ 光路長を機械的に正弦波的に変調する場合 (変調周波数は 20 Hz 程度と低い²⁷⁾) に比べるとノイズレベルが $\sim 1/100$ に減少する。また、例えば (サブ) ピコ秒の超高速ダイナミクスを計測する場合、遅延時間 t_{d2} を観測するダイナミクスの時間スケールに対して遥かに長い 500 ns 程度に設定すれば、そこでは試料の状態は定常状態とみなせるため $I(t_{d2})$ を一定値 $I(t_{d\infty})$ とおくことができる。両者の差 $\Delta I(t_{d1}, t_{d2}) = I(t_{d1}) - I(t_{d2}) = I(t_{d1}) - I(t_{d\infty})$ をロックイン計測すると信号の絶対値を得ることが可能で、通常正弦波的な変調により微分値を求める場合に比べて信号レベルが ~ 100 倍向上する。従って、両者をあわせると S/N 比は 10,000 倍向上し、測定時間が $1/100$ になることで超高速ダイナミクスの可視化が可能になる。²⁹⁾

弱い光強度で微弱な信号を取り出すためには高い繰り返し周波数 (今の場合 1 MHz) での測定が有効である。また、集光には表面フォトボルテージ²⁶⁾を最大にするなどして最適な位置合わせを行う。原子レベルの測定を行う際、²⁴⁾ 必要に応じて、熱ドリフトの影響を取り除き探針を対象の上に留めて (引き戻して) 測定を行うアトムトラッキング³¹⁾などの周辺技術を組み合わせることで精密な測定が可能になる。ジッターの値が影響する時間領域のダイナミクスは、片方の光路に鏡を使って光路差を調整する機構 (図2の delay line) を組み込み、機械的に鏡を動かして光

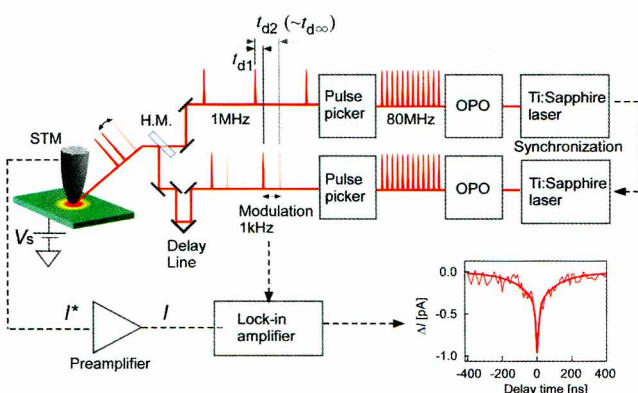


図2 OPP-STMシステムの例。H.M.: ハーフミラー、 V_s : 試料バイアス電圧。

路差を制御することで測定する。この場合も、遅延時間の変調は電気的に行うことで機械的振動の問題を回避する。

3.2 スピン計測のための変調方法

機能材料や機能素子においてスピンの重要な役割を担うことから、スピンのダイナミクスを局所構造とあわせて評価する手法が求められている。本節では、時間分解STMでスピンを計測するための技術について述べる。本手法を用いると、単一の量子井戸中でのスピン緩和を観察したり、 g 因子の評価やスピン流への界面やステップの効果を計測することも可能になる。^{23,32)}

スピンの励起には円偏光を使うが、スピンの場合も、ダウンスピン、アップスピンに対して吸収飽和が生じる(図3(a))。例えば、右回り(R)/左回り(L)のポンプ光でダウン/アップスピンの励起されるとすると、励起されたスピンは時間とともに乱れていくため、右回り(R)/左回り(L)のプローブ光で励起されるダウン/アップスピンは、その時点で残存するダウン/アップスピンの割合に依存する。²⁷⁾ 従って、円偏光を用い、3.1節と同様に $I(t_d)$ を測定すれば、スピンのダイナミクスが測定にかかることになる。図3(b)は、ポンプ光とプローブ光の円偏光の向きがR+RまたはL+Lのように揃った状態(co-CP)とL+RまたはR+Lのように反対の状態(counter-CP)で励起されるキャリア(電子やホール)数の変化 $n_{ex}(t)$ を示している。しかし、この信号の中には再結合による励起キャリアの時間変化なども含まれている。スピンだけの変化を取り出す1つの方法は、co-CPとcounter-CPの場合の差を取り出して測定することである。

図3(c)に、開発したシステムの模式図を示す。²³⁾ 3.1節でパルスピッカーとして使用していたポッケルスセルを用いてレーザーパルスの直線偏光の向きを 0° と 90° の間で変

化させ、通過後 $\lambda/4$ 板により円偏光に変換することで、右回りと左回りの円偏光を作る。図3(b)の差をロックイン検出するためには、交互にco-CPとcounter-CPとなるように、ポンプ光、プローブ光の円偏光を変調すればよい。しかし、実際の測定では偏光が完全な円偏光からずれ、右回りと左回りの光強度に差が現れる場合が多い。OPP測定の場合には問題にならないが、OPP-STMでは、わずかな光強度の差が熱膨張を引き起こし測定に影響を与える。そこで、例えば、ポンプ光とプローブ光の変調の間に1 kHzの周波数差を設ける(例えばポンプを1.000 MHz、プローブを1.001 MHzとする)ことで図3(d)に示したように、ポンプ光、プローブ光の円偏光変調の位相を1 kHzで連続的に変化させる。これにより、励起光は、平均的な光強度を変化させることなくco-CPとcounter-CPの間で1 kHzで変調され、図3(b)の2つの信号の、ある遅延時間における差 $\Delta n(t_d) = n_{ex}^{count}(t_d) - n_{ex}^{co}(t_d)$ を安定して生み出すことが可能になる。 $\Delta n(t_d)$ は、3.1節の場合と同様にトンネル電流変化 $\Delta I(t_d)$ に反映されるため、こうした変調を行いながら遅延時間を変化させてトンネル電流を測定することで、電子スピンのダイナミクスをトンネル電流の変化 $\Delta I(t_d)$ として捉えることが可能になる。偏光の制御には探針の状態(形状など)が影響を与えるので注意が必要である。

4. THz-STM

最近、励起光としてTHz領域の光を用いるTHz-STMが注目を浴びている。¹³⁻¹⁶⁾ THzは、これまでになかった領域の分子振動や分子間相互作用の情報を得ることが可能³³⁾であるだけでなく、低エネルギー(1 THz-4 meV)であることから、先に述べた熱膨張の問題を低減することも期待できる。図4(a)にTHz-STMシステムの模式図を示す。THzパルス

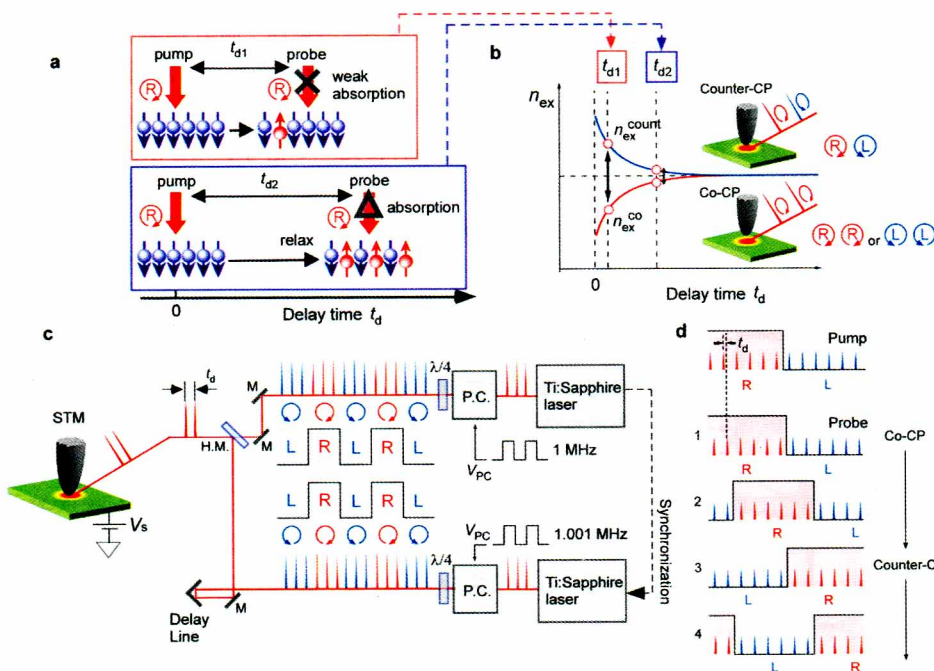


図3 (a) スピン励起の場合の吸収飽和の模式図。(b) 右回り偏光-左回り偏光(counter-CP)、右回り偏光-右回り偏光(co-CP)により励起される電子やホール数の遅延時間依存性 $n_{ex}(t)$ 。(c) スピンドダイナミクスを計測するOPP-STMシステムの模式図。M: ミラー、HM: ハーフミラー、 V_{PC} : ポッケルスセルPCに印加する電圧。(d) ポンプ光とプローブ光を1.001 MHzと1.000 MHzで右回り、左回り円偏光の間で変調したとき、両者の位相が1 kHzで連続的に変化する様子を示す模式図。この1 kHzの変化を参照信号としてロックイン検出することで、熱の影響を受けず、(b)の n_{ex}^{count} と n_{ex}^{co} 信号の差を測定可能。

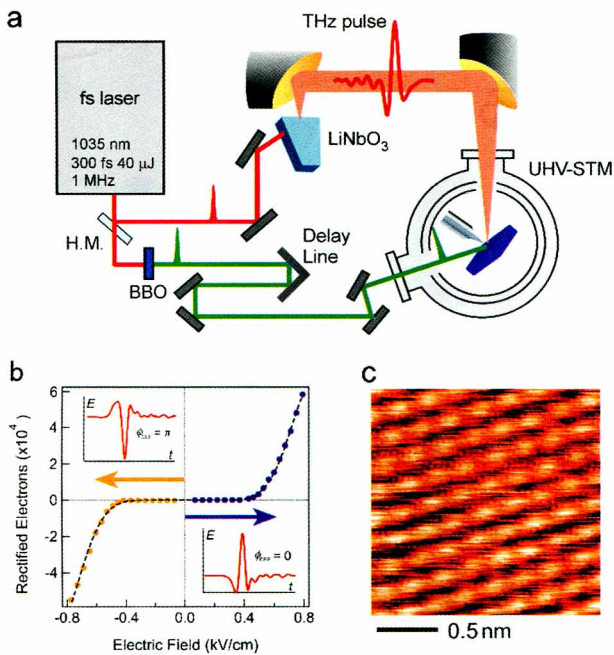


図4 (a) 時間分解用THz-STMの模式図。(b) THz-電場の位相(向き)と強度(STM探針-試料間の印加電圧になる)を制御して得られたトンネル電流。(c) THz電場を印加電圧として計測したグラファイトの原子像。

は、チタンサファイアなどのフェムト秒パルスを用いたLiNbO₃などの非線形光学結晶に照射することで得られる。³⁴⁾ 個々のパルスに、ほぼ一周期の電場が含まれ、その位相(Carrier Envelope Phase: CEP)をレンズ対や偏光素子を使用してコヒーレントに制御することが可能である。^{15, 35)} 探針をアンテナとして働かせる探針増強の仕組みにより、探針直下の電場は10⁵程度になる。従って、電場の正負方向の大きさが非対称であれば、位相を制御することで、STM探針-試料間に瞬間的に正負の高い電圧を印加することが可能で、¹³⁻¹⁶⁾ THz電場によるトンネル電流を信号とすることで(図4(b))、ストロボ写真のように時間分解測定することが可能になる。

STMと同じ仕組みで探針直下の情報を原子レベルで取り出せることになるが、既に原子分解能が達成され、^{16, 36)} 分子軌道の可視化なども実現している。¹⁴⁾ THz電場によるトンネル電流で測定したグラファイトのTHz-STM像³⁶⁾を図4(c)に示す。通常のDC的なトンネル電圧をゼロに設定することで、THz誘起トンネル電流のみをフィードバック電流として用い得られたものである。図4(a)に示したシステムはポンププローブの光学系になっており、例えば、レーザーの基本波(1,035 nm)や第2高調波(517 nm)を用いて試料を励起し、その励起状態をTHz電流でプローブする。THzパルスを2つに分けて、THzポンプ-THzプローブ測定を行うこともできる。THz-STMの扱いには固有の難しさもあるが、CEP制御と組み合わせることで、これまでにない新しい実験が可能になることから、今後の展開が期待される。

5. まとめ

進展著しい時間分解STMによって得られる情報や、測定に際して必要になる技術の概略を紹介した。多探針STM³⁷⁾やスピン偏極STM³⁸⁾と組み合わせることで、さらなる可能性が開けることも期待され、現在、取り組みを進めている。単一分子レベルでダイナミクスの特性を評価することも実現されてきており、バイオや医学の領域を対象にする可能性も視野に入ってきた。今後、多くの研究者の参入により新たな路が拓かれることを期待したい。

参考文献

- 1) J. Shah, *Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures* (Springer, Berlin, 1999).
- 2) M. Eichberger et al., *Nature* **468**, 799 (2010).
- 3) L. Perfetti et al., *Phys. Rev. Lett.* **97**, 067402 (2006).
- 4) 岩井伸一郎, 『超高速分光と光誘起相転移』(朝倉書店, 2014).
- 5) Y. H. Wang et al., *Science* **342**, 453 (2013).
- 6) Q. Wang et al., *ACS Nano*, **7**, 11087 (2013).
- 7) A. H. Zewail, *Science* **328**, 187 (2010).
- 8) A. Feist et al., *Nature* **521**, 200 (2015).
- 9) Y. Terada et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **22**, 264008 (2010).
- 10) 重川秀実, 吉田昭二, 武内 修, *応用物理* **83**, 923 (2014).
- 11) S. Loth, J. A. J. Burgess, and S. Yan, *Nat. Nanotech.* **9**, 574 (2014).
- 12) H. Shigekawa, S. Yoshida, and O. Takeuchi, *Nat. Photon* **8**, 815 (2014).
- 13) T. L. Cocker et al., *Nat. Photon* **7**, 620 (2013).
- 14) T. L. Cocker et al., *Nature* **539**, 263 (2016).
- 15) K. Yoshioka et al., *Nat. Photon* **10**, 762 (2016).
- 16) V. Jelic et al., *Nat. Photon* **13**, 591 (2017).
- 17) M. Eisele et al., *Nat. Photon* **8**, 841 (2014).
- 18) S. M. Parker, M. A. Ratner, and T. Seideman, *J. Chem. Phys.* **135**, 224301 (2011).
- 19) S. Loth et al., *Science* **329**, 1628 (2010).
- 20) M. Hentschel et al., *Nature* **414**, 509 (2001).
- 21) 吉田昭二, 武内 修, 重川秀実, *顕微鏡* **47**, 8 (2012).
- 22) Y. Terada et al., *Nature Photon* **4**, 869 (2010).
- 23) S. Yoshida et al., *Nat. Nanotech.* **9**, 588 (2014).
- 24) S. Yoshida et al., *Appl. Phys. Exp.* **6**, 032401 (2013).
- 25) S. Yoshida et al., *Nanoscale* **4**, 757 (2012).
- 26) S. Grafström, *J. Appl. Phys.* **91**, 1717 (2002).
- 27) O. Takeuchi et al., *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3268 (2004).
- 28) S. Loth, J. A. J. Burgess, and S. Yan, *Nat. Nanotech.* **9**, 574 (2014).
- 29) 重川秀実, 吉田昭二, 武内 修, *表面科学* **35**, 656 (2014).
- 30) S. Yoshida et al., *Phys. Rev. Lett.* **98**, 026802 (2007).
- 31) L. J. Lauhon and W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4566 (2002).
- 32) M. I. Dyakonov, *Spin Physics in Semiconductors* (Springer, Berlin, 2008).
- 33) T. Kampfrath, K. Tanaka, and K. A. Nelson, *Nat. Photon* **7**, 680 (2013).
- 34) J. Hebling, *Opt. Express* **10**, 1161 (2002).
- 35) Y. Kawada, T. Yasuda, and H. Takahashi, *Opt. Lett.* **41**, 986 (2016).
- 36) 重川秀実, 吉田昭二, 武内 修, 大井川治宏, *顕微鏡* **62**, 46 (2017).
- 37) S. Hasegawa, *Scanning Probe Microscopy-Electrical and Electromechanical Phenomena at the Nanoscale*, ed. S. Kalinin and A. Gruverman (Springer, Berlin, 2007) Vol. 1, Chap. II.7, p. 480.
- 38) R. Wiesendanger, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 1495 (2009).

非会員著者の紹介

吉田昭二氏: 筑波大学数理物質系客員准教授, 時間分解STM, 遷移金属ダイカルコゲナイド原子層の電子物性, 単一分子伝導の研究など, 家族サービスにも力を入れている。

(2017年10月10日原稿受付)