

多探針 STM と光技術の融合で拓ける世界

筑波大学 数理物質系
茂木裕幸, 重川秀実

1. はじめに

当たり前の風景として流れる日々の暮らしを見直すと、かつては映画やアニメーションの物語として描かれていたことの多くが現実となり生活に組み込まれている日常に気づき、驚かされる。こうした世界を支える基盤技術の一つがナノテクノロジーである。例えば、エレクトロニクス・オプトエレクトロニクス分野の発展は素子の微細化・集積化によるところが大きく、将来的には分子/原子単位のデバイスの実現が期待されている。また、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) を発展させたナノメカニクス等の動力学分野への応用や、医療分野でも患部へ薬剤を効率的に運ぶドラッグデリバリーシステムへの応用等、ナノテクノロジーの重要性は高まるばかりである。

ナノスケール科学の進展にとって、原子スケールの極微細な構造や現象を観たり操作することが可能な種々のプローブ技術が果たしてきた役割は計り知れない。その代表的な手法の一つが走査トンネル顕微鏡法 (Scanning tunneling microscopy, STM) である¹⁾。図 1 に STM の模式図を示す。導電性物質 (金属・半導体) の表面、あるいはそれら材料上の吸着原子/分子に対して、鋭く尖った探針を $\sim 1\text{nm}$ まで近づけると、量子力学的なトンネル効果により探針-試料間の真空障壁を電子がトンネルすることで電流 I_{tunnel} が流れる。このトンネル電流は探針と試料間距離に指数関数的に依存するので、探針先端が原子一個に対応する構造の場合、探針直下の $\sim 1\text{\AA}$ ($1\text{\AA} = 0.1\text{nm} = 10^{-10}\text{m}$) 領域の局所情報が反映される。従って、例えば、トンネル電流が一定になるように探針-試料間距離を精密に調整しながら、探針位置を面内方向に走査すると、試料の形状や局所状態密度を原子レベルの空間分解能で可視化できることになる。トンネル電流がプローブなので、電子状態を調べられるのが特徴である。STM 技術を基盤とした多種多様な手法が開発されており、非常に多くの成果が得られてきた。幾つかの手法を組み合わせることで可能性も広がる。目的に応じて使い分けられたい^{2,3)}。

本稿では、多探針 STM (MP-STM) 技術、及び MP-STM に量子光学の先端技術を組み合わせることで拓ける新しい世界を紹介する。

2. MP-STM とは

単一探針の STM では探針直下の情報しか得られず、例えば、面内方向の異方的な伝導特性などを計測することは難しかった。そこで、MP 技術の応用が注目された。図 2a に示すように、近接させた複数の探針を試料へ接合させ、探針間に流れる電流を評価することで任意の位置・スケールの伝導特

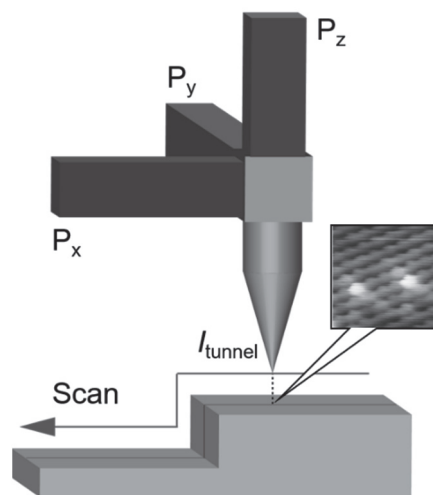


図 1 走査トンネル顕微鏡の模式図
 $P_{x,y,z}$ は各軸のピエゾ素子、挿入図の明るい点は WS_2 中の Mo 置換原子

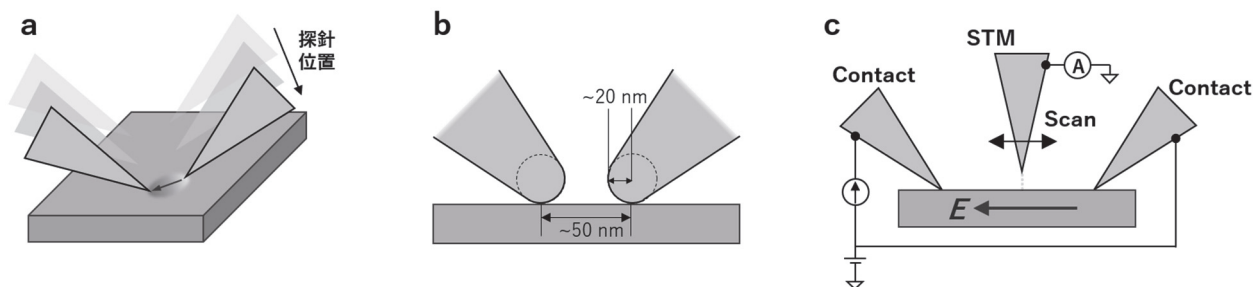


図2 マルチプローブ STM 計測のセットアップ

性の多様な評価が可能になる。これまで、Si やトポロジカル絶縁体の表面伝導や抵抗率異方性等、低次元系の伝導特性が明らかになっている⁴⁾。探針同士の間隔を狭めることで測定対象とする領域を局所化できる。一般的な電解研磨法により作製したタングステンや白金イリジウムの金属探針（曲率半径： ~ 20 nm）を用いた場合、実現できる接点間隔は 50 nm 程度である（図 2b）。しかし、図 2c に示すように、目的に応じて探針を STM の手法に置き換えることで、より詳細な現象の評価が可能になる。

さらに、光技術を組み合わせることで、局所的な光伝導応答の情報を得ることができる。特に、超短パルスレーザーを用いたポンプ・プローブ法を組み合わせさせた場合、fs \sim ns 程度の時間領域で光伝導応答の時間分解計測が実現する。従って、光励起 MP-STM は光電子物性の評価法として、非常に強力な手段となる⁵⁾。

本稿では、まず、グラファイト薄膜の局所抵抗率評価⁶⁾について紹介した後、光電流計測によるバンド構造の解析、超短パルス光技術と組み合わせさせた時間分解 MP-STM によるダイナミクス計測⁵⁾について述べる。また、最後に、将来の展開を念頭に、少し異なる時間分解測定技術である THz-STM⁷⁾について概観し、全体のまとめとする。

3. グラファイト薄膜のナノスケール伝導度評価

試料とするグラファイト薄膜（膜厚 $0.5\sim 2$ μm ）は、ポリイミド膜を高温で加熱し大面積（数十 cm スケール）に合成されたもので膜面内方向に高い電気伝導特性を示す。従って、産業的にも電極や熱接合材料、そして加速器ビームのセンサ等、多岐にわたる応用が考えられている⁸⁾。しかし、その為には伝導率の更なる向上が必要で、特性を制限する要因を明らかにすることが強く望まれている。

3-1 MP を用いた伝導度計測

材料の電気伝導率は、格子振動だけでなく、欠陥や不純物、しわ等の微細構造による散乱に影響される。従って、MP 技術を用いて様々なスケールや場所で伝導率計測を行うことで、全体の伝導率を定める要因を探ることができる。

図 3 に示すように、材料の伝導度を測定するには、通常 4 端子法が用いられる。この手法は、試料にリソグラフィ等により 4 ケ所に電極を作製した後、2 端子間に定電流を印加し、他の 2 端子で電位差を測定する方法である。簡便な手法で広く使われているが、局所的な計測を行いにくいことに加え、

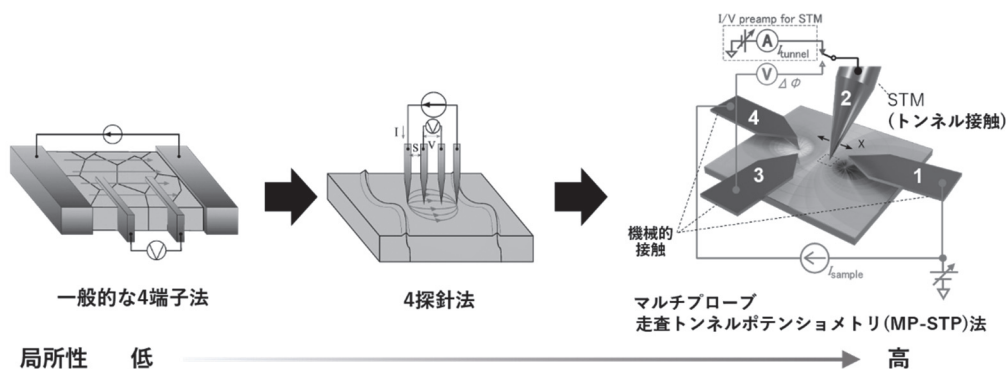


図3 MP-STM を用いた 4 端子伝導度計測法の局所化

電極作製プロセスで導入される欠陥や不純物の影響を見積もることが難しい。一方、4端子法の電極を探針に置き換えたものが4探針法である。電極間隔を探針曲率直径程度に狭められることで計測の局所性が向上する。加えて、複雑な前処理が必要ないため、電極作製プロセスでの欠陥や不純物の影響が少ないことも大きな利点である。本節では、図3右に示すように4探針法をさらに発展させ、伝導度計測の局所性を高めた多探針走査トンネルポテンシオメトリ (MP-STP) 法を紹介する。

MP-STP法では、4探針法の中で電位差を測定している2探針の一つをSTM探針に置き換え、トンネル接合を介して探針直下の電位を測定する。探針を機械接触させないことで、測定部のナノ構造を壊さずに、構造観察と電位空間分布計測を同時に実現できる。つまり、面内方向に電流を印加した状態で本手法を適用すれば、ナノスケールで生じる電位降下をナノ構造と対応させて可視化することが可能になる。本手法を実現するために、STM測定用の電流計と電位計を瞬時に切り替えられるプリアンプ回路を自作した。

4探針を用いて抵抗率を見積もるために、まずは解析モデルを定める必要がある。図4に示すように、層状物質であるグラファイトは、ab面方向抵抗率 ρ_{ab} とc軸方向抵抗率 ρ_c との間に大きな差(抵抗率異方性、 $\rho_c/\rho_{ab} \sim 5000$)があるため、等方的な伝導モデルをスケーリング則を用いて変換した⁹⁾。その結果、 ρ_{ab} を導出するための解析式は以下の様に表される。

$$\rho_{ab} = \left(2\pi \cdot \frac{\Delta\phi}{I_{sample}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{s_{1-2}} - \frac{1}{s_{2-4}}\right) - \left(\frac{1}{s_{1-3}} - \frac{1}{s_{3-4}}\right)} \right)^2 \cdot \frac{1}{\rho_c} \quad (1)$$

s_{n-m} ($n, m = 1, 2, 3, 4$, 図3右の探針番号に対応)は各探針先端間のab面方向距離であり、これは探針配置時の光学顕微鏡像から求める。 ρ_{ab} を求めるためには、これに加えて図3右の様に探針を配置した場合のab面方向の電位差 $\Delta\phi$ と、 ρ_c を実験的に求めることが必要になる。 ρ_c の計測についても、通常数 μm 程度の厚さ方向に電極を作製するのが困難であることから、MP-STP法が有効な手法となる。

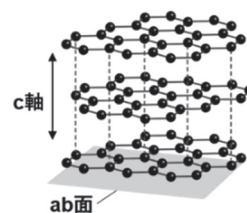


図4 グラファイト結晶構造

3-2 面内抵抗率 ρ_{ab} と面直抵抗率 ρ_c の局所計測

まず、図3右に示したMP-STP法を用いて、ab面方向の電位差 $\Delta\phi$ を導出する。試料のグラファイト薄膜は、作製時に表面欠陥が生じることが分かっており、本質的な抵抗率を測定するため真空中で劈開した後に測定を行った。図5aが試料上に探針を配置した際の光学顕微鏡像である。探針3はSTM用の電解研磨したタングステン探針であり、他の探針は機械的に接触させている。定電流を探針1から探針4へ印加しながら、探針3によりSTM像観察と、探針3-4間の電位差 $\Delta\phi$ を測定した。測定点上で、探針-試料間距離を固定し、プリアンプを電位差測定モードに切り替えて $\Delta\phi$ を取得する。その後、再びプリアンプをトンネル電流測定モードに切り替えてSTM像観察を再開する。これをSTM走査中に各格子点上で行うことで、 $\Delta\phi$ の2Dマップが得られる。以後、これをグリッド測定と呼ぶ。

図5b, cに図5aの探針配置下でグリッド測定を行った領域のSTM形状像と、破線部での $\Delta\phi/I_{sample}$ プロファイルを示す。STM形状像からは、原子層ステップとグレイン境界が観察できる。一方、

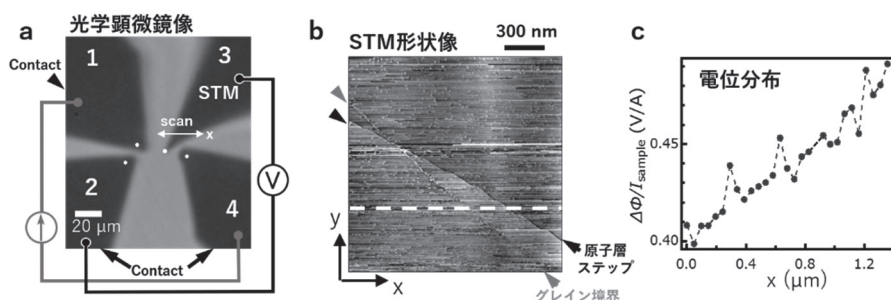


図5 a. 測定時の探針配置, b. グラファイト形状像, c. bの白点線に沿った電位分布

$\Delta\Phi/I_{\text{sample}}$ プロファイルより、試料中の抵抗に依存した電位降下による $\Delta\Phi$ の増加がナノスケールで求まる。ステップやグレイン境界等、各場所での微細構造との顕著な対応は見られず、抵抗増加に大きく寄与しないことが明らかになった。このスケールでの計測により構造の乱れに影響されない本質的な抵抗率が求められることが確認された。

次に、c 軸方向の抵抗率 ρ_c の計測について述べる。 ρ_c の測定はこれまで試料に直接配線することにより行われてきた。しかし、それでは c 軸方向に不均一性があった場合は、その情報は得られない。前述したように本試料も、試料成長中の不純物付着により最表面には構造乱れが多く存在することが分かっており、本質的な抵抗率を見積もるためにはその影響を避けた計測が必要である。そこで、グラファイト断面において MP-STP 測定し膜内部の電位降下を直接測定した。

図 6a に測定時の模式図を示す。試料として、導電性エポキシ接着剤をつけた銅板でグラファイト膜を挟み、クロスセクションポリッシャ装置（日立ハイテック社製 IM4000）により平坦な断面を作製した。銅板を介して定電流を流しながら、膜内の電位勾配を MP-STP により測定した。図 6b に原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した形状像と微分像を示す。各組成で断面の勾配が異なるため、微分像から明確に各領域を見分けられる。各グリッド測定点上での $\Delta\Phi/I_{\text{sample}}$ は I_{sample} を +9mA から -9mA に変化させ、2 つの電流値で得られた $\Delta\Phi$ の差分を測定することで求めた。図 6c に断面での STP グリッド測定の結果を示す。 $\Delta\Phi/I_{\text{sample}}$ は、ほぼ線形な勾配を持つことが確認できる。一次元伝導モデルより、膜中央の $\rho_c = 1.7 \pm 0.04 \text{ m}\Omega \cdot \text{m}$ が得られ、高品質 HOPG と同程度の抵抗率であることが確認された。

以上の方法で求めた $\Delta\Phi$ と ρ_c を用いて式(1)から求めた ρ_{ab} は、 $\rho_{ab} = 0.3 \pm 0.01 \mu\Omega \cdot \text{m}$ となった。この抵抗率は、マクロスケールの抵抗測定値 $0.427 \mu\Omega \cdot \text{m}$ と比較して約 30%低い値である。膜中に存在するしわ構造により電位降下が生じていることも 4 探針計測から明らかとなっており⁶⁾。ナノスケールでの測定の重要さが理解できる。本節では、グラファイト薄膜に対する計測例を紹介したが、本計測手法の広範な材料への応用が期待できる。

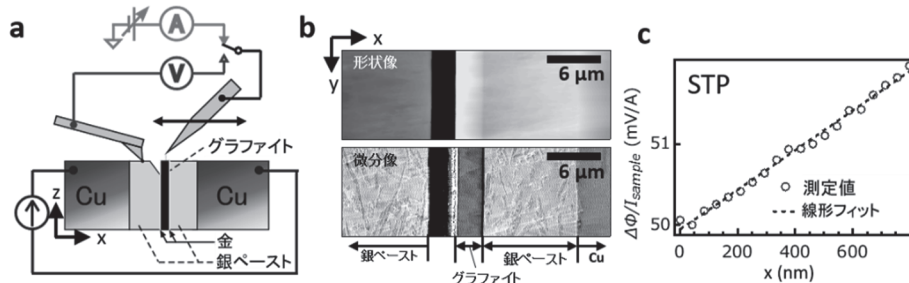


図 6 a. グラファイト断面の MP-STP 測定系 b. AFM 形状像(上), と微分像(下), c.断面での電位分布

4. 光技術との組み合わせ

本章では、2 章、3 章で述べてきた MP-STM に光技術を組み合わせることで拓ける新しい世界の例を紹介する。

4-1 二次元半導体の光伝導ダイナミクス計測

本章で扱う試料である遷移金属ダイカルコゲナイド (Transition metal dichalcogenides: TMDC) 半導体について説明する¹⁰⁾。遷移金属元素 M とカルコゲン元素 (S, Se, Te など) X からなる、一層あたり 3 原子程度の厚さ (~6 Å) を持つ原子層状物質であり、組成式は MX_2 と表される。遷移金属にモリブデンやタングステンを用いた場合、2H 構造は半導体的な特性を示す。図 7 に結晶構造を示す。

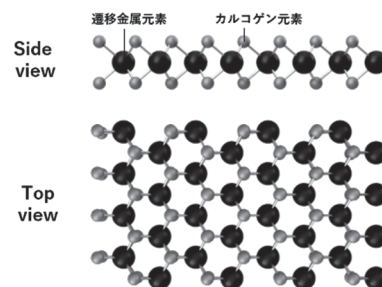


図 7 遷移金属ダイカルコゲナイドの結晶構造

2013年に単層のMoS₂が機械剥離法により作製され、高移動度や高い光応答性¹¹⁾が明らかになって以来、盛んに極薄の電子/光電子デバイスへの応用が研究されてきた。また、本材料系は遷移金属とカルコゲン元素の組み合わせを選択できる。それにより、層内や層間にヘテロ構造を形成したり、合金化することでバンドエンジニアリングを行う可能性を持つことも大きな利点である。

一般的に、このような材料を光電子デバイスとして用いる場合、絶縁基板の上にμm程度のサイズでデバイス構造を形成し光伝導特性を測定する。しかし、この構造に対して超高真空STMでアクセスするのは容易ではない。なぜなら、通常のセットアップにおいて、μmスケールの精度で探針接点の位置決めするのは難しいためである。それに加えて小さなデバイス構造へ電極配線も探針と干渉しない様に行う必要がある。

この課題に対し、光励起MP技術が有効である⁵⁾。それぞれの探針を個別に操作することで、微細構造の中で電極接点作製とプローブ計測を行え、複雑な前処理の必要がない。また、連続光や超短パルス光を照射することで光伝導応答とそのダイナミクス計測をナノスケールで実現できる。基板に熱酸化SiO₂/Siなどを用いるとゲート電圧を印加することも可能で、定常状態のキャリア密度も変調できる等、動作状態を念頭にした環境下での自由度の高い計測を実現できる。我々はこうした構想から、光励起MP装置の開発を進めてきた。

4-2 光励起MPシステムの概要

図8に、我々が開発した光励起MP装置の概要を示す。超高真空チャンバー内のプローブヘッド部分には各軸(X, Y, Z)を独立駆動できる探針を最大4本まで取り付け可能で、その上部には探針や試料の観察・位置決めのための光学顕微鏡が取り付けられている。装置下部にある冷媒タンクに液体ヘリウムを注入することで10 K程度まで測定系を冷却できる。探針に光照射を行う場合、電極接点近傍では空乏層が存在する等、光応答が照射位置に依存するため、照射点を選択し制御できるよう、可能な限り小さいスポットサイズを実現することが重要である。そこで、対物レンズを介して光入射を行うことで、1 μm程度のスポット径まで絞った光を任意の位置に照射することを可能にした。しかし、STM用の除震機構として真空チャンバー内で探針・試料がバネ吊り除震されており、この部分が大きく振動すると光照射点がずれて安定して計測できない。

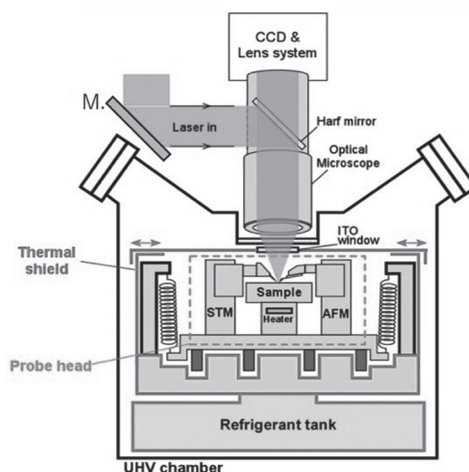


図8 光励起MPシステム

そこで、建物や床からの大きな振動を除くために真空チャンバー自体を空気ばねと電磁石コントロールによりアクティブ除震する等、特別に気を付けて最適化を行う必要がある。測定を行う上で探針接触により電極接点を作るが、通常の硬い金属探針を用いた場合には単原子層材料は容易に壊れてしまう。我々は、接触用導電性AFM用のカンチレバーを接触探針として使用することで、接触時のダメージを最小限に抑え、再現性の良い安定した接点を構築した。

4-3 光電流計測によるバンド構造の解析

本節では、連続光を用いてMoSe₂/WSe₂界面と探針付近のショットキー障壁のバンド構造を調べた例を紹介する⁵⁾。この手法は、Scanning photocurrent microscopy (SPCM) 法¹²⁾を応用したものである。レーザー照射位置に面内電界が存在する場合、生じた電子-正孔対が分離されて光電流 I_{ph} として検出される。光スポット径が十分小さくし、電流の光照射スポット位置依存性を測定することで、界面やショットキー障壁を含めた内部電界の方向・強度の空間分布を可視化できる。

図9に測定時の光学顕微鏡像と試料構造を示す。2つの探針（探針1, 探針2）を熱酸化SiO₂/Si基板上の単原子層膜に接触させ、疑似的にボトムゲート型の電界効果トランジスタ構造を形成した。電圧V_{ds}を印加する探針1をドレイン電極, 探針2をソース電極とし, それぞれをMoSe₂, WSe₂領域に配置した。スポット直径2 μm, 波長532 nm (~2.3 eV)の光を320 Hzで断続的にON-OFFし電流の差分I_{ds}をロックインアンプにより測定する。バンドギャップはMoSe₂: ~1.6 eV, WSe₂: ~1.7 eVであるため, 入射光エネルギーはキャリア励起に十分である。図9aの探針1と探針2の間に等間隔に刻んだ9つの場所の各照射位置においてV_{ds} = 0 V, ±5 VでI_{ph}測定し, 場所依存性のデータとした。1, 2, 3で示した矢印は, それぞれ探針1の接点 (MoSe₂領域), MoSe₂/WSe₂界面, 探針2の接点 (WSe₂領域)に相当する。結果を図9bに示す。V_{ds} = +5 V, -5 Vの時, 数百 fAスケールの比較的大きなI_{ph}が得られ, 加えて極性もV_{ds}の極性変化に伴って反転した。これは, WSe₂領域でのバンドベンディングの方向が変化することを示しており, キャリア密度が低く抵抗の大きいWSe₂領域に電圧が印加されていることを表している。V_{ds} = 0 Vの時は, MoSe₂/WSe₂界面に照射した時のみ, 有意なI_{ph}が検出された。これはMoSe₂/WSe₂界面で材料固有のバンドシフトに由来する内蔵電界が存在するためと考えられる。図9cにこれらの結果から解析されたバンド配置 (V_{ds} = 0, V_{ds} > 0, V_{ds} < 0)をまとめてある。

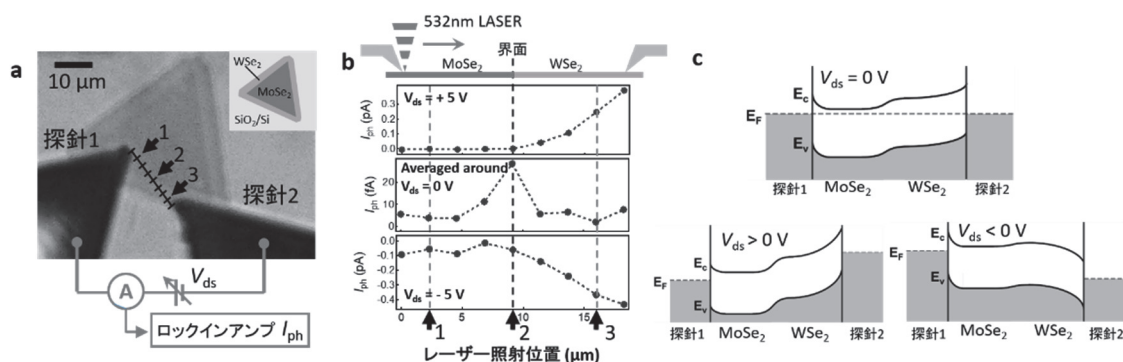


図9 a. 光学顕微鏡像と測定系概略, b. 光電流測定結果, c. 考察されたバンド配置

4-4 時間分解STM測定とは

STMでは, 通常, 定常状態が観察されてきた。しかし, 機能材料や機能素子の開発において, 励起状態の局所ダイナミクスを明らかにすることは必要不可欠である。光電子分光法や回折法による超高速時間分解測定が開発され多くの成果が得られてきたが, 例えば光のスポットサイズが空間分解能を制限する為, 高い時間・空間分解能を併せ持つ測定法の開発が強く求められてきた。

STMは極限的な空間分解能を持つが, 時間分解能は微弱なトンネル電流計測に用いる高ゲインアンプの帯域により制限され, ミリ秒程度しかない。そこで, STMと超短パルスレーザー技術を組み合わせることで, STMに高い時間分解能を付与する試みが進められてきた。図10は, 超短パルスレーザー光を用いたポンプ・プローブ法をSTMと組み合わせた時間分解STMの原理図である。光学的ポンプ・プローブ法(OPP法)と同様, 遅延時間を持たせたポンプ光とプローブ光の対を探針直下に照射し, トンネル電流の遅延時間依存性を測定する。詳細は割愛するが, OPP法同様, 吸収飽和を用いる方法(吸収飽和型)¹³⁻¹⁵と, 1サイクル以下の電場によりSTM探針と試料の間に瞬時印加電圧を生じさせる方法(電場駆動型)^{7,16,17}がある。前者では, ナノ構造におけるキャリアやスピンの緩和ダイナミクスが計測されている。まず, 前者とMP-STMの組み合わせについて紹介し, 最後に, 後者との組み合わせについて述べる。

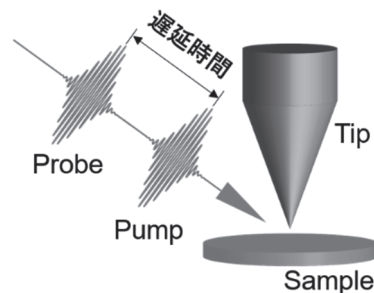


図10 時間分解STM模式図

微弱な信号を測定する為にはロックイン検出を用いる必要がある。OPP 法では、通常、ポンプ光の強度を変調して高精度に時間分解信号を得る。しかし、探針と組み合わせる場合には光強度が変化すると熱膨張による探針の伸び縮みが生じる。探針試料間の距離が 1 \AA 変化するとトンネル電流は一桁変化するため時間分解信号を取り出すことは不可能である。

そこで時間分解 STM では遅延時間 t_d を変調することで微弱信号の計測を実現した^{13,18)}。測定システムの概略を図 11 に示す。

2 台のチタンサファイアレーザー光源（パルス繰り返し周波数 80 MHz ）から、パルス幅 $\sim 150 \text{ fs}$ の光パルス列がタイミング同期されて発振する。その後、両光路のパルスピッカー（P.P.）により繰り返し周波数 1 MHz に間引かれる。片方の光路の間引くタイミングを 1 kHz 程度で変調し、両光ビームを合波することで遅延時間変調されたポンプ・プローブ光パルス対を作製する。遅延時間 t_d の調整は光源のタイミング同期位相を制御することにより行う。作製した光パルス対を、対物レンズにより探針接触部へ集光することで任意位置への照射が可能になる。局所時間分解計測の自由度の高いシステムになった。スピンを計測する場合は、もう一工夫必用であるが、文献を参照されたい^{14,15)}。

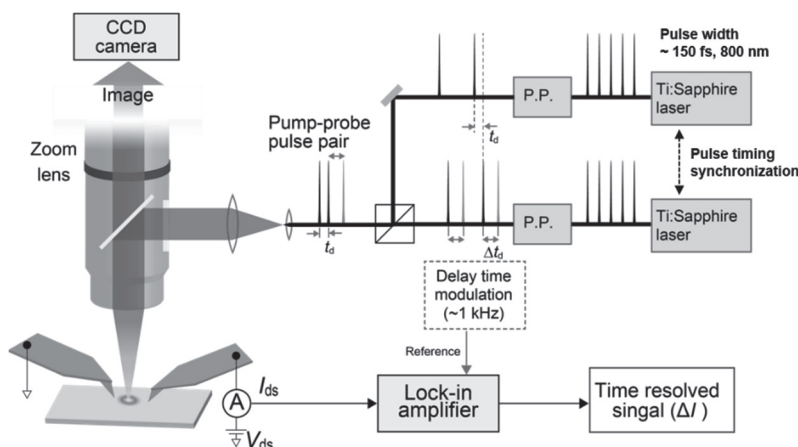


図 11 STM 時間分解測定用の遅延時間変調光学系と MP-STM システムの概要

4-5 MoSe₂/WSe₂ 面内ヘテロ構造の光伝導ダイナミクス計測

本節では、MP-STM を用いて TMDCs 単原子層の MoSe₂/WSe₂ 面内ヘテロ構造の光伝導ダイナミクスの計測を行った例を紹介する⁵⁾。これまで、例えば多層の WSe₂ 結晶で単一探針の時間分解 STM によりキャリアダイナミクスの計測がなされているが^{18,20)}、本稿で紹介した光励起 MP-STM 技術の開発によって、絶縁基板上的単層材料を対象とした時間分解 STM 測定が初めて可能になった。試料は、化学気相成長法で原料を切り替えながら成長させることで作製した^{20,21)}。測定を行う上で探針接触により電極接点を作る必要があるが、通常の硬い金属探針を用いた場合には単原子層材料は容易に壊れてしまう。先に述べたように、接触用導電性 AFM 用のカンチレバーを接触探針として使用した。

図 12a, b に測定時の光学顕微鏡像と模式図を示す。2 つの探針（探針 1、探針 2）を熱酸化 SiO₂/Si 基板上的単原子層膜へ接触させ、疑似的にボトムゲート型の電界効果トランジスタ構造を形成した。電圧 V_{ds} を印加する探針 1 をドレイン電極、探針 2 をソース電極とし、それぞれを MoSe₂, WSe₂ 領域に配置した。図 12c は 4.3 に示した電流の光照射位置依存性から求めた探針接触時のバンド配置である⁴⁾。 $V_{ds}=20 \text{ V}$ で実験を行った。

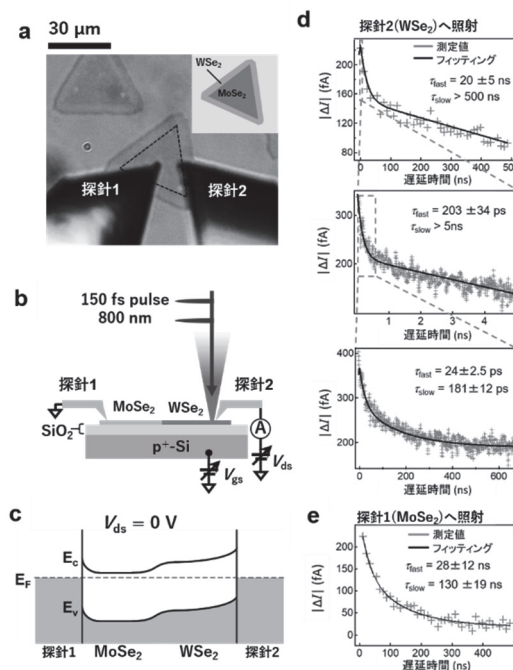


図 12 a. 探針配置時の光学顕微鏡像, b. a の模式図, c. バンド構造, d, e. 時間分解信号

図 12d は図 12b のように探針 2 の先端 (WSe₂ 領域) に照射して得られた典型的な時間分解スペクトルであり, 3 つの時間スケール (遅延時間走査範囲 700 ps, 5 ns, 500 ns) で測定した結果である。各データを 2 成分の指数関数フィッティングにより解析し, 4 つの寿命 ($\tau_1 = 24 \pm 5$ ps, $\tau_2 = 203 \pm 34/181 \pm 12$ ps, $\tau_3 = 20 \pm 5$ ns, $\tau_4 > 500$ ns) が得られた。一方, 探針 1 (MoSe₂ 領域) に照射した場合には, 図 12e に示すように, 28 ± 12 ns と 130 ± 19 ns と遅い成分のみ得られた。大きく分けると, ps スケールの早い成分と ns スケールの遅い成分に分けられる。前者については, キャリア同士が衝突し一方が消滅するオージェ過程が考えられ, 閉じ込めの強い低次元系で特徴的な緩和過程である。また後者の成分については熱的な過程や深い準位にトラップされたキャリアの影響が考えられる。MP-STM の実現により, 動作環境を調整しながら, 光励起キャリアの局所ダイナミクスを評価することが可能になった。詳細については文献を参照されたい⁵⁾。

4-6 時空間分解計測の展開

4-4 でふれたように, もう一つの方法として, THz 領域のサブサイクル光電場を用いた時間分解 STM (THz-STM) が開発されている。非線形光学結晶にフェムト秒レーザーを照射することで, 図 13a に示すように, 正負非対称で一方の極性に大きな電場を持つパルス (サブサイクル光電場) が得られる。この電場パルスがトンネル接合に照射されると, 探針先端に強い THz 近接場が発生し, 瞬間的に探針-試料間の電界を変調できる。これにより, ある遅延時間 t_d に瞬間的にトンネル過程を駆動することで, 時間分解測定が可能になる。STM が開発された当初から, 高速なエレクトロニクスを用いて瞬時印加電圧を制御する試みが成され, 単一原子のスピン計測などが実現されているが, 時間分解能はナノ秒程度に限られるため, 電場駆動の導入が試みられている。

図 13b に, THz-STM を使って Au(111)上 C₆₀ 分子薄膜に光注入された電子のダイナミクスをピコ秒領域で可視化した例を示す⁶⁾。一番下の像 2 枚が STM 像で, 左側上の 5 枚, 右側上の 4 枚が時間分解像である。形状像中に矢印で示したのは単一分子レベルの C₆₀ 欠陥で, 欠陥準位により電子が捕獲されるために, 長寿命な電子が存在することが確認される。THz-STM を用いることの利点は, THz 光近接場強度を調整することで, 図 13c に示すように, 時間分解された電流-電圧曲線 (I - V 曲線) を直接測定でき, 局所電子状態のダイナミクスをエネルギー領域で評価できる可能性を持つことである。吸収飽和型の場合も用いる光の波長を調整することで可能になるが, 強度を変化させる方が容易かも知れない。ただ, THz パルス波形は矩形波ではないので, 注意が必要である。また, 電場駆動型 STM ではその場のキャリアを抜き取ることで信号が得られることから MP-STM との融合も興味深い。しかし, THz-STM では THz パルスを用いることから時間分解能は 1ps 程度に制限される。そこで, 中赤外 (MIR) パルスを用いることで, 電場駆動型 STM でも 10fs 領域の時間分解能を可能にする MIR-STM の開発を進めている²³⁾。吸収飽和型, 電場駆動型, 両手法を組み合わせることで, さらなる展開が期待される。

5. まとめ

1980 年代に登場した STM が核となり多くの関連技術が生まれてきた。本稿では, STM の多探針化と光との組み合わせにより拓ける世界を概観した。光励起 MP-STM の実現により, 新たな測定が可能になったが, 本手法も開発途中であり, 今後の展開により, これまで直接観察することが叶わず隠

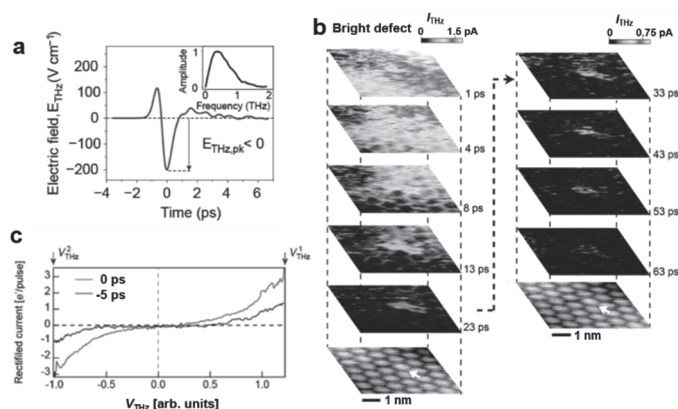


図 13 a. サブサイクル電場パルス, b. Au(111)上の C₆₀ における欠陥の電子捕獲ダイナミクス, c. 時間分解 I - V 計測

されてきた多くの現象が顕わになることが期待される。手法の高度化により装置も複雑になるが、電氣的に光パルスを制御することでレーザー発振を調整する時間分解用光源の簡易化も進んでいる^{18,22)}。今後も、プローブ顕微鏡技術が広く利用され、多様なナノスケール科学が発展していくことを願って止まない。

参考文献

- 1) G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* 49, 57 (1982).
- 2) 重川秀実, 吉村雅満, 坂田亮, 河津璋: 実践ナノテクノロジー 走査プローブ顕微鏡と局所分光 (裳華房 東京, 2005)
- 3) 重川秀実, 吉村雅満, 目良裕, 岡嶋孝治: ナノ計測 電子線・光・プローブ技術を用いたナノ・バイオ材料の探索と評価 (近代科学社, 2020)
- 4) S. Hasegawa, *J. Phys.: Condens. Matter* 31, 223001 (2019)
- 5) H. Mogi, et al., *Appl. Phys. Express.*, 12, 045002 (2019)
- 6) H. Mogi, et al., *ACS Appl. Electron. Mater.*, 1, 1762 (2019)
- 7) S. Yoshida et al, *ACS Photonics* 8, 315 (2021)
- 8) カネカホームページ (<http://www.kaneka.co.jp/>)
- 9) I. Miccoli et al, *J. Phys.: Condens. Matter* 27, 223201 (2015)
- 10) 吾郷浩樹, 齋藤理一郎 監修: グラフェンから広がる二次元物質の新技术と応用 (株式会社エヌ・ティー・エス, 2020)
- 11) O. Lopez-Sanchez et al, *Nat. Nanotechnol.* 8, 497 (2013)
- 12) Y. Yi, et al, *Nanoscale* 7, 15711 (2015)
- 13) Y. Terada, S. Yoshida, O. Takeuchi and H. Shigekawa, *Nat. Photonics* 4, 869 (2010).
- 14) S. Yoshida et al, *Nat. Nanotechnol.* 9, 588 (2014)
- 15) Z. Wang et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21,7256 (2019)
- 16) K. Yoshioka et al, *Nat. Photonics* 10, 762 (2016)
- 17) S. Yoshida et al, *ACS Photonics*, 6, 1356-1364(2019)
- 18) H. Mogi et al, *Appl. Phys. Express* 12, 025005 (2019)
- 19) S. Yoshida et al, *Appl. Phys. Express* 6, 016601 (2013)
- 20) S. Li et al, *Appl. Mater. Today* 1, 60 (2015)
- 21) Y. Kobayashi et al, *ACS Nano* 13, 7527 (2019)
- 22) O. Takeuchi et al, *Jpn. J. of Appl. Phys.* 58, S11A12 (2019)
- 23) K. Yoshioka et al, *Opt. Lett.* 44, 5350-5353 (2019)



茂木裕幸 MOGI, Hiroyuki
筑波大学 数理物質系 助教
〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1



重川秀実 SHIGEKAWA, Hidemi
筑波大学 数理物質系 教授
〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1