

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2010～2014

課題番号：22226003

研究課題名(和文)スピンドYNAMIX可視化技術の開拓と新奇機能素子開発への展開

研究課題名(英文) Exploring spin dynamics visualization and its application to new functional devices

研究代表者

重川 秀実 (SHIGEKAWA, Hidemi)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：20134489

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 167,800,000円

研究成果の概要(和文)：「超高速現象を測定できるレーザー技術」と「原子構造を観ることができる走査トンネル電子顕微鏡」を組み合わせ、時間と空間の両方で非常に高い(極限的な)分解能を持つ新しい顕微鏡法の開発を進めてきました。本研究では、更にレーザー光の偏光を利用し、併せて新しいレーザー光の制御方法を開発することで、電子が持つスピンと呼ばれる小さな磁石の性質をナノスケールで調べる夢が実現しました。通常の、時間や空間の領域で平均化されてしまう測定法ではかなわなかった新しい現象を調べることができる、まだ世界に1つしか無い顕微鏡です。今後のナノスケール科学研究の発展や新しい機能を持つデバイスの開発に役立つ新しい情報が得られます。

研究成果の概要(英文)：Combining laser technology, which enables the probing of ultrafast phenomena in the femtosecond range and scanning tunneling microscopy, which enables the observation of atomic structures of materials, we have been developing new microscopy techniques that simultaneously provide ultimate temporal and spatial resolutions. In this project, by using circularly polarized laser pulses together with a new method of controlling ultrashort laser pulses, we have realized a new microscopy technique that enables the probing of the characteristics of ultrafast spin dynamics. Using this new microscopy technique, we can obtain information on the newly observed phenomena that cannot be analyzed by conventional methods in which information is averaged temporally and/or spatially. This entirely new microscopy technique can be used to obtain new information useful for the development of basic studies on nanoscale science and for the further advancement of device technologies to realize new functions.

研究分野：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スケール物性研究への応用

キーワード：走査プローブ顕微鏡 スピンドYNAMIX 可視化 時間分解計測 超高速分光 ナノ科学

1. 研究開始当初の背景

半導体素子の応答や、生体内での信号伝達、化学反応など、多くの興味深い、また重要な現象は、数十ナノメートル～分子スケールで、また、数十ピコ秒～サブピコ秒領域で展開されている。近年、こうした半導体・量子構造や生体材料・単一分子の物性(機能)を融合することにより、次世代の新機能・超高速デバイスを創製・開発する試みが進められているが、これら対象では、単一原子レベルの欠陥や微小領域での構造によるダイナミクスの僅かな揺らぎがマクロな現象に大きな影響を与えるだけでなく、物性(得られる機能)そのものを選択・支配する要因になる。実際、半導体素子はそのサイズが数十 nm で制限される領域に達し、特性を制御するために導入されたドーパントの空間分布や界面の揺らぎが、得られる機能に直接影響を及ぼす段階に至っている。更に、電荷に加えスピンを利用した新しい特性を持つ機能材料・素子の開発が注目されてきたが、局所的な秩序や構造の揺らぎは電荷同様スピンの生成・消滅、相互作用(量子相関)などにも大きな影響を与え、これら過程の理解と制御が重要な課題となる。しかし、応用面での著しい進展にもかかわらず解析は主に平均的な情報による特性が基礎とされてきた。

こうした中、引き続き新しい機能を開拓し実現していく為には、新しい概念の導入も検討しなくてはならない。その為には、(1)ナノスケールで構造を制御・構築する技術を確認することとあわせ、(2)作製された構造・機能をナノスケールの揺らぎのレベルで正しく評価する技術・手法を確認し、それらを両輪として研究・開発を推し進めることが必要不可欠である。しかし、解決すべき技術的課題は多く、ナノスケールの量子ダイナミクスを定量的に解析した結果を基盤とする議論、科学としての展開はまだ端緒に終わったばかりで、新しい技術・手法の開発が強く望まれていた。

2. 研究の目的

我々は、原子レベルの空間分解能を持つ走査トンネル顕微鏡法(STM)とフェムト秒領域の時間分解能を持つ量子光学の技術を融合することで、これら両極限領域での測定・制御が可能な装置・手法の開発を進めてきた。まず、光励起による半導体表面の局所バンド構造の変調を原子レベルの分解能でマッピングする手法、続いて、キャリア(電子やホール)のダイナミクスをマイクロ秒からフェムト秒(fs)に亘る幅広い時間領域で、トンネル電流を信号として(従って、原子レベルの空間分解能で)測定する事が可能な超高速時間分解 STM(fs-STM)法の開発に成功した。そこで、同技術を更に展開することで、スピンの超高速ダイナミクスまで含めたキャリアの局所ダイナミクスをトンネル電流として時間分解測定し、実空間で可視化することが可能な新しい装置・技術の開拓を、本プロジェクトの目的とした。

3. 研究の方法

(1) 新しいSTMシステムの構築

これまでも磁場を印加し極低温で動作するSTMは存在したが、併せて超短パルスレーザーを照射し光変調した測定が可能なシステムは無かった。そこで、極低温(<2K)において磁場(2方向)を印加した状態で超短パルスレーザーを用いた時間分解測定を行う事が可能な新しいSTM(TESLA)のシステムを開発した。(2011年3月の東日本大震災により納入が1年程遅れたが延長せず進めた。)

(2) スピン計測の為の光励起系の開発

図1に、(a)光学的ポンププローブ法(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変化や吸収率変化の遅延時間(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。これは、例えば、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効果(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、トンネル電流変化の遅延時間依存性として測定する。半導体の場合は表面フォトルテージなどを利用するが、光励起によりトンネル電流が変化すればよく、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、以下、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。

微弱なトンネル電流を測定するにはロックイン検出が不可欠であるが、通常の光強度変調ではなく、ポンプ光とプローブ光の間の遅延時間の変調を行い参照信号とすることで、熱膨張の影響等を受けず安定して時間分解測定を行うことが可能になっている(特許取得)。

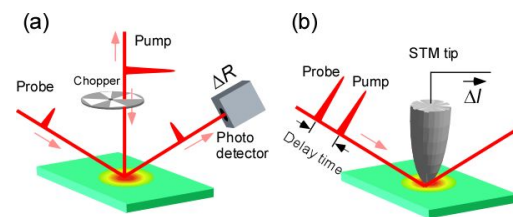


図1 (a)光学的ポンププローブ(OPP)法と、(b)新しく開発したOPP-STMの模式図

本プロジェクトでは、スピンの計測を可能にする為、上記仕組みに円偏光を組み合わせた。スピンの微弱な信号を測定する為、新しい変調方式を導入したが、図2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

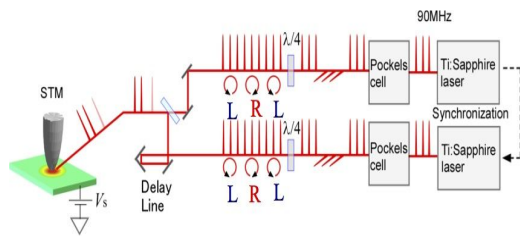


図 2 スピン計測用に開発した変調システムの模式図，文献リスト 4。

線偏光をポッケルスセルを用いて 1MHz で 90° 回転させることにより，右回り円偏光と左回り円偏光を交互に生成する。レーザーは 90MHz 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 1kHz の差を持たせる(例えば，片方を 1001kHz にする)と，ポンプ光とプローブ光の相対的な位相が 1kHz で変化する。つまり，ある遅延時間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 1kHz で変化する。この周波数をロックイン検出の参照信号とす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。即ちロックイン検出を用いる事が可能になる。そこで，この変調と併せて遅延時間を変化させると，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。

4. 研究成果

以下に，本プロジェクトで得られた成果の概要を述べる。

(1) キャリアダイナミックスの実空間像

まず，時間分解 STM を用い，スピンを含まないキャリアダイナミックスを高分解能で可

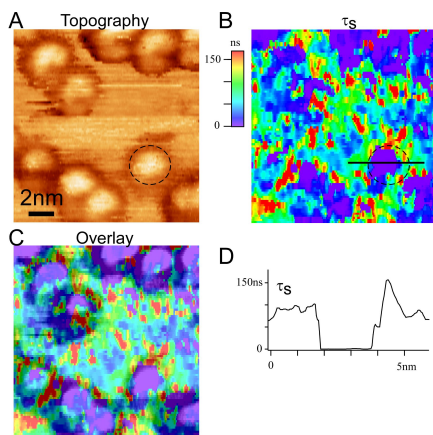


図 3 Co ナノ粒子/GaAs 系の時間分解測定結果。(A) STM 像。(B) 光注入ホール寿命の空間マップ。(C) A と B の像を重ねたもの。(D) B 中の実線に沿った断面図。Co 領域でギャップ準位の影響により再結合が促進されている。Nature Photonics 4, 12, 869 (2010)，文献リスト 11。

視化する技術の開発・改良を行った。

図 3 は，Co ナノ粒子/GaAs の STM 像と同表面に対して得た時間分解信号の 2 次元マップである。半導体のギャップ内に準位が存在すると，表面に捕獲されたキャリア(今の場合ホール)は，ギャップ内準位において STM 探針から注入される電子と再結合するため，寿命が短くなる。実際，Co の領域で測定された寿命は裸の GaAs の領域で得られた寿命に比べて短い。電子の注入は STM 探針からのトンネル電流で有り原子レベルの空間分解能を持つと期待されるが，断面図で示されるようにナノ粒子の端でサブ nm の領域で鋭く変化する信号を取ることが可能になった。

再結合にはトンネル電流とホール捕獲レートの二つの過程が律速となるが，トンネル電流を十分大きくすると，ホールの捕獲が主な律速過程となり，時間分解信号を測定することで捕獲レートを評価することが可能になる。

図 4 は，同様の方法で(Fe, Mn)/GaAs 構造で測定した時間分解スペクトルである。同様の原子構造を持つが，ギャップ内準位での

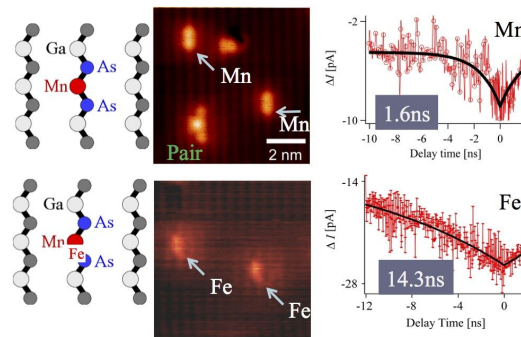


図 4 GaAs(110)表面の Ga 原子を Mn 原子と Fe 原子で置き換えた構造の上で行った時間分解測定の結果。同様の構造だが，Mn 原子での寿命が一桁小さい。APEX 6, 032401 (2013)。文献リスト 7。

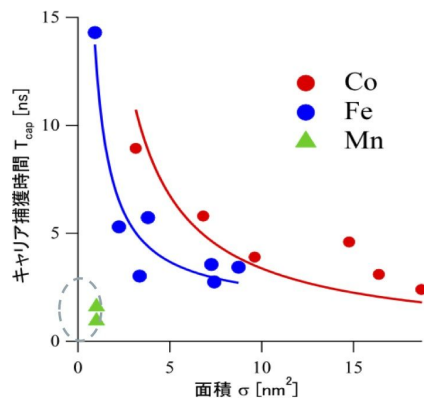


図 5 (Co, Fe, Mn)/GaAs 構造におけるホール捕獲レートのナノ粒子サイズ依存性。

The European Phys. J. Special Topics 222, 1161 (2013)，文献リスト 6。

ホールの捕獲レートはMn原子の箇所が一桁速く、単一原子レベルでの測定が実現した。図5は、得られた時間分解信号をナノ粒子の大きさに対してプロットしたものである。ナノ粒子の大きさはギャップ内準位の密度に影響するため、寿命は粒子の大きさに依存して変化すると考えられるが、捕獲レートがナノ粒子の面積にほぼ反比例する結果が得られている。ナノ粒子によるキャリアダイナミクスは、半導体デバイスだけでなく触媒反応の解析等においても重要な役割を担っており、本手法の活用が期待される。

(2) スピン寿命の実空間計測

以上の開発により準備が整い、続いて、超高速スピンドイナミクスを、STMにより実空間で時間分解測定する事に挑戦した。以下、いずれも世界で初めての結果である。

1 スピン寿命の温度依存性

図6は、GaAs中に円偏光で配向させたスピンの乱れていく緩和過程のダイナミクスの温度依存性を調べた結果である。D'yakonov-Perel (DP)機構では、緩和寿命は高温領域で T^{-3} に比例するとされているが、図6cの結果はその様子を良く示している。

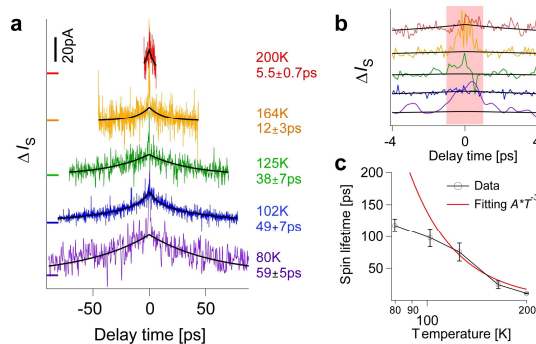


図6 GaAs中に、円偏光により励起・配向されたスピンの乱れていく緩和過程の温度依存性。(a) スペクトルの温度依存性。(b) (a)の超高速領域の拡大図。(c) スピン寿命と試料温度の関係。Nature Nanotechnology 9, 588 (2014), 文献リスト4。

2 孤立超格子内でのスピンドイナミクス

続いて、孤立した AlGaAs/GaAs/AlGaAs の超格子構造を作製し、円偏光で配向させたスピンのダイナミクスを観察した。通常の光学的な測定では、多数の量子井戸を対象として実験が行われ平均的な情報が得られるが、本手法では、STMを用いて単一の量子井戸を選択し、その場所で測定を行うことができる。図7は井戸幅6nmと8nmの構造に対して行った時間分解測定のスเปクトルと、得られた寿命とそれぞれの量子井戸の閉じ込めエネ

ルギーの関係をプロットした様子である。 $\sim E^{-2}$ の関係が成り立ち、DP機構に従っている。

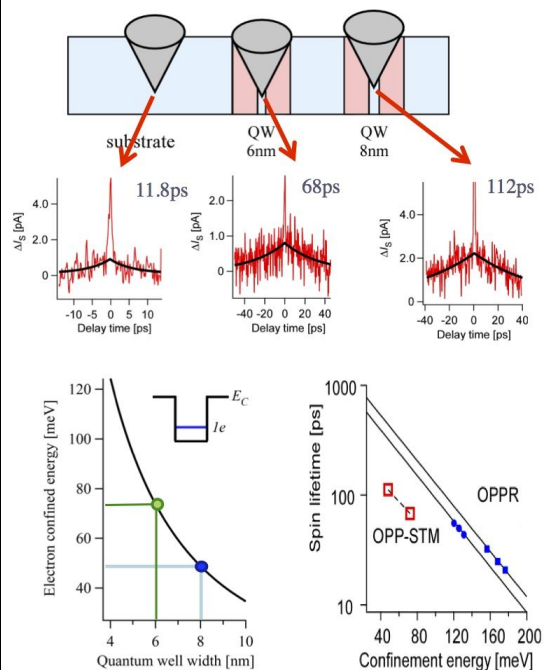


図7 GaAs/AlGaAs量子井戸(井戸幅6nm, 8nm)中に、円偏光により励起・配向されたスピンの乱れていく緩和過程の時間分解測定スペクトル(上段)と、量子井戸幅と閉じ込めエネルギーの関係(下段左)、得られた寿命と閉じ込めエネルギーの関係(下段右)。OPPRの結果(青丸)は、多重量子井戸の構造に対して行われた平均的な情報を与える光学測定の結果。Nature Nanotechnology 9, 588 (2014), 文献リスト4。

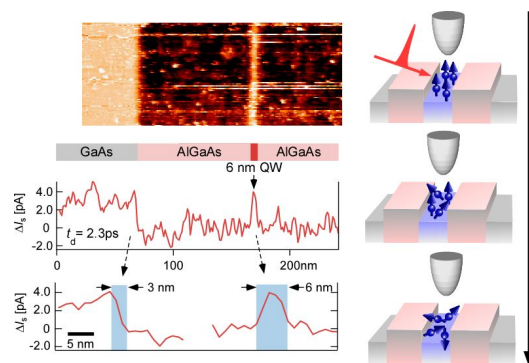


図8 幅6nmのAlGaAs/GaAs/AlGaAs量子井戸のSTM像と、井戸中に円偏光により励起・配向されたスピンドイナミクスの時間分解測定結果。励起後2.3ps後に配向している度合いが、1nmの空間分解能で示されている。遅延時間を変えて測定すれば、単一量子井戸内でのスピン緩和の様子が可視化される。Nature Nanotechnology 9, 588 (2014), 文献リスト4。

ることが示されている。多重量子井戸の結果との比較は非常に興味深い、光学測定データにはバラツキがあり、今後の課題である。

図8は、幅6nmの量子井戸中で緩和していくスピンの様子を、ポンプ光とプローブ光の間の遅延時間を2.3psに固定してSTM探針を井戸を横切って走査して得られた結果である。スピンを配光させてから2.3ps後の配向の度合いを実空間(1nmの分解能)で可視化した結果である。遅延時間を変えて測定すれば、単一の量子井戸内でのスピン緩和の様子を画像として可視化することが出来る。

3 スピン歳差運動の時間分解STM測定

磁場 B を印加すると、スピンはラーモア周波数で歳差運動する ($\omega = g\mu_B B/h$)。ここで μ_B はボーア磁子、 h 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。

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。9(a)は、印加磁場を変化させた時の信号の変化である。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パ量 (n 型: Si ドープ、 $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$) の試料を用いている。予想通り、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、印加磁場の強度を上げ

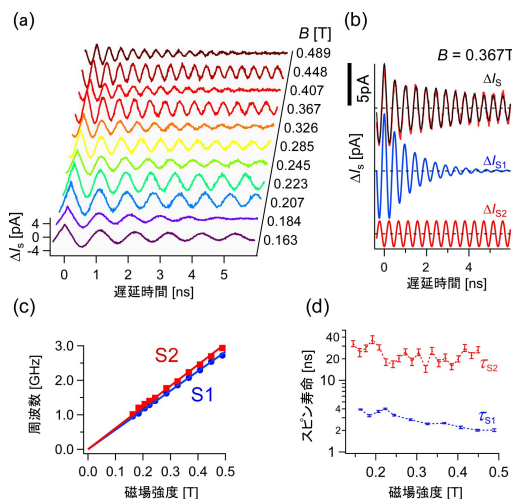


図9 磁場中でのスピン歳差運動の時間分解STM測定の結果。(a) スペクトルの磁場依存性。(b) フィッティングにより得られた二つの成分。(c) 二つの成分のラーモア振動数の磁場依存性。(d) スピン寿命の磁場依存性
Nature Nanotechnology 9, 588 (2014), 文献リスト4。

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。

図9(b)は図9(a)中の0.367Tに対する信号をフィッティングした結果で二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。二つの成分に対して得られたと印加磁場の関係、寿命の磁場依存性を、それぞれ図9(c)と図9(d)に示す。図9(c)からそれぞれの成分の g 因子が得られ、図9(d)から二つの成分の出所(自由電子とかドーパに捉えられた電子とか)についての議論ができる。本手法により、局所磁性についての評価が可能になった。

(3) まとめ

以上、新しいSTM及び光学励起のシステムを構築し、新たな変調方式の開発を推し進めることにより、本プロジェクトの目的とした、スピンまで含めた、キャリア(電子やホール)の超高速ダイナミクスを、トンネル電流として取り出し、実空間で可視化する新しい顕微鏡法の開拓に成功した。Nature Photonicsの論文(文献リスト13)では、editorのインタビュー記事が掲載され、Nature Nanotechnology論文(文献リスト4)では、Max Planckのグループによる紹介記事が掲載された。後者では、「スピンのコヒーレンスまで測定可能な新しい顕微鏡法の登場により、これまでに無い新しい情報を基にした議論が可能になった。新しい世代のSTMが登場した。」と高い評価がなされている。

一連の成果に対し、2014年度の島津賞、2015年度の文部科学大臣表彰を受賞。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計26件)すべて査読有

Real space probe of short-range interaction between Cr in a ferromagnetic semiconductor ZnCrTe, K. Kanazawa, T. Nishimura, S. Yoshida, H. Shigekawa and S. Kuroda, Nanoscale, 2014, 6, 14667 (2014), DOI: 10.1039/c4nr04826a.

Femtosecond time-resolved STM: the present and future, H. Shigekawa, S. Yoshida, and O. Takeuchi, Oyobutsuri, 83, 11, 923-927 (2014), in Japanese.

Spectroscopy: Nanoscale terahertz spectroscopy, H. Shigekawa, S. Yoshida and O. Takeuchi, Nature Photonics, News & Views, 8, 815-817 (2014), DOI:10.1038/nphoton.2014.272.

Probing ultrafast spin dynamics with optical

pump-probe scanning tunnelling microscopy, S. Yoshida, Y. Aizawa, Z. Wang, R. Oshima, Y. Mera, E. Matsuyama, H. Oigawa, O. Takeuchi, and H. Shigekawa, Nature Nanotechnology, 9, 588 (2014), DOI:10.1038/nnano.2014.125.

Bases for Time-Resolved Probing of Transient Carrier Dynamics by Optical Pump-Probe Scanning Tunneling Microscopy, M. Yokota, S. Yoshida, Y. Mera, O. Takeuchi, H. Oigawa, and H. Shigekawa, Nanoscale, 2013, 5, 9170 (2013), DOI: 10.1039/C3NR02433D.

Optical pump-probe scanning tunneling microscopy for probing ultrafast dynamics on the nanoscale, S. Yoshida, Y. Terada, M. Yokota, O. Takeuchi, H. Oigawa and H. Shigekawa, The European Physical Journal Special Topics, 222, 1161-1175 (2013), DOI: 10.1140/epjst/e2013-01912-2.

Single-Atomic-Level Probe of Transient Carrier Dynamics by Laser-Combined Scanning Tunneling Microscopy, S. Yoshida, M. Yokota, O. Takeuchi, H. Oigawa, Y. Mera, and H. Shigekawa, Applied Physics Express, 6, 032401 (2013).

Direct Probing of Transient Photocurrent Dynamics in p-WSe₂ by Time-Resolved Scanning Tunneling Microscopy, S. Yoshida, Y. Terada, M. Yokota, O. Takeuchi, Y. Mera, and H. Shigekawa, Applied Physics Express, 6, 016601 (2013).

Nanoscale probing of transient carrier dynamics modulated in GaAs-PIN junction by laser-combined scanning tunneling microscopy, S. Yoshida, Y. Terada, R. Oshima, O. Takeuchi and H. Shigekawa, Nanoscale, 4 (3), 757-761 (2012), DOI: 10.1039/C2NR11551D.

Laser-Combined Scanning Tunneling Microscopy on the Carrier Dynamics in Low-Temperature-Grown GaAs/AlGaAs/GaAs, Y. Terada, S. Yoshida, O. Takeuchi and H. Shigekawa, Advances in Optical Technologies, 2011, 510186 (2011), DOI:10.1155/2011/510186.

Real space imaging of transient carrier dynamics by nanoscale pump-probe microscopy, Y. Terada, S. Yoshida, O. Takeuchi and H. Shigekawa, Nature Photonics, 4, 12, 869 (2010), DOI:10.1038/NPHOTON.2010.235.

Laser-combined STM for probing ultrafast transient dynamics, Y. Terada, S. Yoshida, O. Takeuchi and H. Shigekawa, Journal of Physics: Condensed Matter, 22, 264008 (2010).

Optical Pump-Probe STM for Probing Ultrafast Carrier Dynamics in Material Surfaces and Interfaces, H. Shigekawa, XXIII International Materials Research Congress 2014 (IMRC 2014), Cancun (Mexico), 2014. 8.17-21.

Time-resolved probe of transient carrier dynamics by optical pump-probe STM, H. Shigekawa, 246th ACS National Meeting & Exposition, Indianapolis (USA), 2013. 9.8-12.

Imaging of transient carrier dynamics by nanoscale pump-probe microscopy, H. Shigekawa, AVS 59th International Symposium & Exhibition (AVS-59), Tampa, Florida (USA), 2012. 10.28-11.2.

〔図書〕(計2件)

Laser-combined STM and related techniques for the analysis of nanoparticles/clusters, H. Shigekawa, S. Yoshida, M. Yoshimura and Y. Mera, Nanoparticle/Book 1, edited by A. Hashim, INTECH, 269-286 (2012).

『STM Based Techniques Combined with Optics』, H. Shigekawa, O. Takeuchi, Y. Terada and S. Yoshida, Series: Handbook of Nanophysics, ed. by Klaus Sattler, Taylor & Francis, vol. 6, Principles and Methods, 34-1 ~ 16 (2010).

〔産業財産権〕

取得状況(計1件)

名称: ポンププローブ測定装置

発明者: 重川秀実、武内修

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特許 5610399 号

出願年月日: 平成 23 年 8 月 2 日

取得年月日: 平成 26 年 9 月 12 日

国内外の別: 国内(国外手続き中)

〔その他〕

ホームページ等

<http://dora.bk.tsukuba.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

重川 秀実 (SHIGEKAWA Hidemi)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号: 20134489

(2) 連携研究者

武内 修 (TAKEUCHI Osamu)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号: 20361321

大井川 治宏 (OIGAWA Haruhiro)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号: 60223715

〔学会発表〕(国外 84 件, 国内 71 件,
内招待講演 国外 33 件, 国内 10 件)