

# 走査トンネル分光イメージングによる物質科学

幸坂祐生

理化学研究所 創発物性科学研究センター

## 概要

走査型トンネル顕微鏡には2つの側面がある。1つは原子を見ることができる顕微鏡、もう1つは電子のエネルギー励起スペクトルを  $\mu\text{eV}$  の分解能で測ることができる分光器である。この2つの機能を組み合わせて、試料表面での電子状態や量子効果を原子分解能で可視化する測定が走査トンネル分光イメージングである。物性の起源を解き明かす鍵を提供し、時として電子集団が示す意外な姿を明らかにする走査トンネル分光イメージングは、物質科学に不可欠な測定手法の1つとなっている。本集中ゼミでは、前半で走査トンネル分光イメージングの基礎を解説し、後半で研究事例を紹介する。本稿は前半の基礎に対応する。まず、走査トンネル分光イメージングの原理から出発する。そして、基本的な測定について説明し、それらを解釈する上での注意点を述べる。最後に走査トンネル分光イメージングを強力な物性測定手法にする現象である準粒子干渉を解説する。

## 1 はじめに

金属探針と測定試料の間に数 mV から数 V 程度の電圧をかけて、探針を試料表面のごく近く、約 1 nm まで近づける。すると、探針と試料の波動関数が重なり、探針-試料間のポテンシャル障壁を電子がトンネルするようになる。こうして、数 pA から数 nA の電流 (トンネル電流) が流れる。この状態を保ちつつ探針を走査して、つまり試料直上約 1 nm をなぞるように探針を動かして、試料表面の構造などに関する情報を得る装置が走査型トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscope, STM) である。本稿の主題である走査トンネル分光イメージングは、STM を用いて分光を行い試料表面の電子状態を可視化する測定である。

STM を一躍世に知らしめた歴史的論文 [1] が象徴するように、STM は原子 1 個 1 個を見ることができる超高性能な顕微鏡である。そして、Feynman が夢見たように [2]、原子 1 個 1 個をピンセットでつまんで動かすように操作することもできる超高性能なマニピュレータでもある [3]。STM の発明は、物質科学や生命科学に絶大なインパクトを与え、発明者の Binnig と Rohrer には 1986 年に Nobel 物理学賞が与えられた。しかし、彼らが当初目指したのは、顕微鏡の開発ではなく直径 10 nm 以下の領域での局所分光を行うことだった [4]。発明から 30 年以上を経た今日では、彼らの目的は原子分解能で達成されており、走査トンネル分光イメージングとして強相関物質からトポロジカル物質まで様々な物質の電子状態を明らかにする研究が行われている。

ところで、なぜ顕微鏡で電子状態がわかるのか。それは、STM の原理がトンネル現象という量子力学的な現象に基づいていることに起因する。そこで本稿では、量子力学の初歩から出発して走査トンネル分光イメージングの理論的基礎を解説する。走査トンネル分光イメージングとはどんな測定であり、何が得られるのか、を理解することが目的である\*1。走査トンネル分光イメージングは物質科学にとって欠かせない強力な測定手法の1つとなっており、論文が日々出版されている。本稿はそうした論文に書かれているデータを理解する

\*1 STM が関連する学問・技術領域は、量子力学・固体物理学・電子工学・機械工学・制御理論など広範に及ぶ。そうした STM 全体については、例えば [5] など優れた教科書がある。

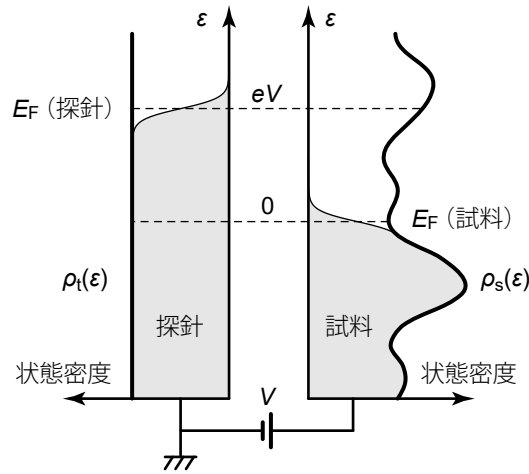


図1 探針-試料間のトンネル現象の概念図。縦軸はエネルギーを表し、横軸はそれぞれ探針・試料の状態密度を表す。占有状態を灰色で示している。探針を基準として試料に対し正のバイアス電圧  $V$  をかけており、試料のエネルギーが相対的に  $eV$  だけ下がっている。エネルギー  $\epsilon$  の基準は試料の Fermi 準位とする。つまり、 $E_F(\text{試料}) = 0$ ,  $E_F(\text{探針}) = eV$  である。

一助となることを意図したものである。

## 2 トンネル電流

トンネル現象は量子力学に象徴的な現象であり、量子力学が支配する様々な場面で出現する。その例には、 $\alpha$  崩壊 [6]、電子の電界放出 [7]、Josephson 効果 [8] などがある。STM では、探針から試料へ向けて（あるいはその逆）真空というポテンシャル障壁を電子がトンネルすることで得られる電流（トンネル電流）を利用する。

STM におけるトンネル電流を記述するために、探針を接地し、試料にバイアス電圧  $V > 0$  を印加した状況を考えてみよう。試料の Fermi 準位は探針の Fermi 準位に比べて  $eV$  だけ下がり、図 1 のようになっている。エネルギー  $\epsilon$  の基準は試料の Fermi 準位とする。Bardeen によるトンネル現象の摂動論 [9] によると、探針から試料へのトンネル電流は\*2

$$I_{t \rightarrow s} = -\frac{4e\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} |M_{ts}|^2 \underbrace{\rho_t(\epsilon - eV)}_{\text{探針の占有状態数}} \underbrace{f(\epsilon - eV) \rho_s(\epsilon) \{1 - f(\epsilon)\}}_{\text{試料の非占有状態数}} d\epsilon \quad (1)$$

と表される。 $e$ ,  $\rho$  はそれぞれ電荷素量、状態密度である。添え字 t, s はそれぞれ探針 (tip) と試料 (sample) を意味する。 $f$  は Fermi-Dirac 分布関数  $f(\epsilon) = \{\exp(\beta\epsilon) + 1\}^{-1}$ ,  $\beta = (k_B T)^{-1}$  であり、 $k_B$ ,  $T$  はそれぞれ Boltzmann 定数、温度である。 $M_{ts}$  は探針の非摂動状態  $\psi_t$  と試料の非摂動状態  $\psi_s$  の間のトンネル行列要素

$$M_{ts} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Sigma} \{\psi_t \nabla \psi_s^* - \psi_s^* \nabla \psi_t\} dS \quad (2)$$

であり、積分は真空障壁内の任意の曲面  $\Sigma$  上での面積分である。式 (1) が述べているのは、トンネル電流の大きさは、トンネル現象に寄与する電子の数と、それらが障壁を透過する確率に依存して決まる、ということである。

\*2 ここでは、弾性トンネル（トンネル電子はトンネル過程でエネルギーを失わない）を考える。

元素	Al	Au	Cu	Ir	Ni	Pt	Si	W
$\phi$ (eV)	4.1	5.4	4.6	5.6	5.2	5.7	4.8	4.8
$\kappa$ (nm <sup>-1</sup> )	10.3	11.9	10.9	12.1	11.6	12.2	11.2	11.2

表 1 金属の仕事関数と減衰長 [5]

ある。そして、わずかではあるが、試料から探針への逆向きの電流

$$I_{s \rightarrow t} = \frac{4e\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} |M_{st}|^2 \underbrace{\rho_s(\epsilon)f(\epsilon)}_{\text{試料の占有状態数}} \underbrace{\rho_t(\epsilon - eV)\{1 - f(\epsilon - eV)\}}_{\text{探針の非占有状態数}} d\epsilon \quad (3)$$

も存在する。全電流はこれらの電流の和

$$I = I_{t \rightarrow s} + I_{s \rightarrow t} = -\frac{4e\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} |M|^2 \rho_s(\epsilon) \rho_t(\epsilon - eV) \{f(\epsilon - eV) - f(\epsilon)\} d\epsilon \quad (4)$$

である。 $|M|^2 = |M_{ts}|^2 = |M_{st}|^2$  である。ここまでは  $V > 0$  としてきたが、 $V < 0$  とした場合には式 (4) の  $eV$  を  $-eV$  で置き換えられたものが得られる。すなわち、式 (4) は  $V$  の符号によらず成り立つ。

ここで、今注目しているエネルギー範囲\*3においては、以下の仮定が成り立つとする。

1. トンネル行列要素  $M$  がエネルギーに依存しない
2. 探針の状態密度  $\rho_t$  がエネルギーに依存しない
3. 探針の電子状態は方向依存性を持たない (s 波的)

最初の 2 つの仮定により、 $M$  及び  $\rho_t$  が積分の外に出て、式 (4) は

$$I = -\frac{4e\pi}{\hbar} |M|^2 \rho_t \int_{-\infty}^{\infty} \rho_s(\epsilon) \{f(\epsilon - eV) - f(\epsilon)\} d\epsilon \quad (5)$$

となる。さらに、3 番目の条件を仮定するとトンネル行列要素は

$$M \propto \psi_s(\mathbf{R}_c) \quad (6)$$

と、探針中心位置  $\mathbf{R}_c$  における試料の波動関数に比例する [10, 11]。試料の波動関数は真空障壁内で指数関数的に減少するので、 $z = 0$  面を試料表面として、

$$\psi_s(\mathbf{r}) \propto \exp(-\kappa z) \psi_s(x, y, z = 0) \quad (7)$$

となる。 $\kappa$  は試料の波動関数の減衰長 (の逆数) である。試料の仕事関数  $\phi$  に対して  $eV$  が小さい ( $eV \ll \phi$ ) ときには、 $\kappa = \sqrt{2m\phi}/\hbar$  という関係にある。典型的には、 $\kappa \sim 11 \text{ nm}^{-1}$ 、 $\phi \sim 5 \text{ eV}$  である (表 1)。ここで、試料の局所状態密度を

$$\rho_s(x, y, \epsilon) \equiv |\psi_s(x, y, z = 0)|^2 \rho_s(\epsilon) \quad (8)$$

と定義すると、トンネル電流は

$$I \propto \exp(-2\kappa z) \int_{-\infty}^{\infty} \rho_s(x, y, \epsilon) \{f(\epsilon - eV) - f(\epsilon)\} d\epsilon \quad (9)$$

\*3 式 (4) の被積分関数は、およそ 0 から  $eV$  の間で値を持ち、その外ではほぼ 0 である。注目しているエネルギー範囲とは「およそ 0 から  $eV$  の間」である。

と表される。 $\kappa \sim 11 \text{ nm}^{-1}$  なので、 $z$  が  $0.1 \text{ nm}$  増えると電流は  $1/10$  になる。探針先端に他よりも少し飛び出たところがあれば (理想的には原子 1 個)、トンネル電流はそこに集中することを意味している。これが STM が高い空間分解能を持つ起源である。さらに、低温の場合には、つまり、 $\rho_s(\epsilon)$  が  $k_B T$  の幅で大きく変化しない場合には、Fermi-Dirac 分布関数はステップ関数で近似できて、

$$I \propto \exp(-2\kappa z) \int_0^{eV} \rho_s(x, y, \epsilon) d\epsilon \quad (10)$$

となる。いくつかの仮定を含んではいるが、式 (10) を元にして STM を用いた測定に関して多くのことが理解できる。

### 3 基本的な測定

式 (10) が示している通り、STM で観測されるトンネル電流は、場所  $(x, y)$ 、高さ  $z$ 、バイアス電圧  $V$  の関数となっている。以降では、場所  $(x, y)$  を  $\mathbf{r}$  で表すことにする。 $\mathbf{r}, z, V$  のうち 1 つあるいは 2 つを固定し残りを変化させつつ  $I$  を測定すると、試料に関する様々な情報を得ることができる。以下では、基本的な測定である STM 像の測定と分光測定がどのように行われ、それらからどのような情報が得られるのか見てみよう。

#### 3.1 STM 像

バイアス電圧を  $V_0$  に固定し、トンネル電流が一定値  $I_0$  になるようにフィードバックをかけつつ探針を走査する。吸着原子など周囲よりも飛び出ている原子があれば、探針-試料間の距離が近くなるためトンネル電流は  $I_0$  よりも大きくなる。するとフィードバック機構は  $I_0$  になるように探針を遠ざける。吸着原子を通り過ぎると探針-試料間距離が遠くなり、今度はトンネル電流は  $I_0$  よりも小さくなる。するとフィードバック機構により  $I_0$  になるように探針は近づけられる。こうして試料表面をなぞるように移動した探針の軌跡 (場所の関数としての探針の高さ) が STM 像である\*4。探針位置の制御は、圧電素子に電圧をかけると起きる変形 (数  $\text{\AA}/V$  から数十  $\text{\AA}/V$ ) を利用しているので、STM 像は圧電素子に印加した電圧として得られることになる。式 (10) より、STM 像  $z_{cc}$  と  $V_0, I_0$  の間には

$$I_0 = C \exp\{-2\kappa z_{cc}(\mathbf{r}, V_0, I_0)\} \int_0^{eV_0} \rho_s(\mathbf{r}, \epsilon) d\epsilon \quad (11)$$

という関係がある ( $C$  は比例定数)。したがって、 $z_{cc}$  は

$$z_{cc}(\mathbf{r}, V_0, I_0) = \frac{1}{2\kappa} \ln \left\{ \frac{C}{I_0} \int_0^{eV_0} \rho_s(\mathbf{r}, \epsilon) d\epsilon \right\} \quad (12)$$

と表される。つまり、STM 像は試料の局所状態密度の積分値が等しい面を反映している。このため、試料の電子状態に局所的な差異があれば、その差異は高さの変化として STM 像に現れることになる。

\*4 こうして得られる STM 像を constant-current image という。一方、 $z$  を一定に保ちつつ走査し、電流の変化を像として得るものを constant-height image という。STM 像として通常用いられるのは前者なので、以降は constant-current image に限って話を進める。

### 3.2 分光

探針を場所  $\mathbf{r}_0$ 、高さ  $z_0$  に固定し、バイアス電圧の関数としてトンネル電流を測定すると

$$I(\mathbf{r}_0, z_0, V) \propto \exp(-2kz_0) \int_0^{eV} \rho_s(\mathbf{r}_0, \epsilon) d\epsilon \quad (13)$$

となる。これを  $V$  に関して微分すると

$$\frac{\partial I}{\partial V}(\mathbf{r}_0, z_0, V) \propto \exp(-2kz_0) \rho_s(\mathbf{r}_0, eV) \quad (14)$$

となり、微分コンダクタンス  $dI/dV$  は試料の局所状態密度に比例することがわかる。物性をつかさどる基本的な量の1つである状態密度を直接測ることができることが、STMを用いた分光測定が物質科学にとって強力な手法となる理由である。

バイアス電圧に  $e$  をかけたものが  $eV$  単位でのエネルギーになる。したがって、バイアス電圧とエネルギーは同一視できる。バイアス電圧の基準 (0 V) の取り方には任意性があるが、図 1 のように探針を接地し、試料に対してバイアス電圧を印加する (sample bias) ことがほとんどである。この配置では、正のバイアス電圧が非占有状態、負のバイアス電圧が占有状態、バイアス電圧 0 が Fermi 準位に対応する。  $V$  に関する微分は、ロックインアンプを用いて微分コンダクタンスを直接測定することで行われることが多い\*5。バイアス電圧に振幅  $\Delta V$  の交流電圧を加え、対応して発生するトンネル電流の交流成分の振幅  $\Delta I$  を測定すれば、微分コンダクタンス  $\Delta I/\Delta V$  が得られる、というのがロックインアンプによる測定の概略である。  $\Delta V$  が大きければ  $\Delta I$  も大きくなり信号雑音比も大きくなる。しかし  $\Delta V$  の交流電圧を加えることは、おおよそ  $e\Delta V$  の範囲の状態密度の寄与を混ぜる\*6 ことになるのでエネルギー分解能は悪化してしまう。対象となる現象のエネルギースケールに応じて適切な値を選択する必要がある。

もう1つ、エネルギー分解能に影響を与える効果として熱ぼけについて触れておこう。式 (10) を導く際に、 $\rho_s$  は  $k_B T$  の範囲内で大きく変化しないと仮定し、Fermi-Dirac 分布関数をステップ関数で近似した。しかし、例えば超伝導のような低エネルギー現象を観測対象とする場合には、この条件は必ずしも満たされない。そこで、Fermi-Dirac 分布関数の影響がどのように現れるのか見てみよう。式 (9) を  $V$  で微分すると、

$$\frac{\partial I}{\partial V} \propto \int_{-\infty}^{\infty} \rho_s(\mathbf{r}, \epsilon) \frac{\partial}{\partial V} f(\epsilon - eV) d\epsilon \quad (15)$$

となる。Fermi-Dirac 分布関数のエネルギー微分

$$f'(\epsilon) \equiv \frac{df(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{\beta \exp(\beta\epsilon)}{\{\exp(\beta\epsilon) + 1\}^2} \quad (16)$$

は偶関数  $f'(\epsilon) = f'(-\epsilon)$  であるから、式 (15) は

$$\frac{\partial I}{\partial V} \propto \int_{-\infty}^{\infty} \rho_s(\mathbf{r}, \epsilon) f'(eV - \epsilon) d\epsilon \quad (17)$$

となる。式 (17) は、熱ぼけの効果は状態密度を Fermi-Dirac 分布関数の微分で畳み込んだ形で現れることを示している。Fermi-Dirac 分布関数の微分は図 2 に示すように約  $3.5k_B T$  の幅を持つ関数である。したがって、熱ぼけの効果は、4.2 K で約 1.3 meV、77 K で約 23 meV、300 K で約 90 meV である。

\*5 データ取得後に解析の段階で数値微分する方法もある。

\*6 より正確には  $\frac{2}{\pi\Delta V} \sqrt{1 - \frac{V^2}{(\Delta V)^2}}$  で畳み込む [12]。

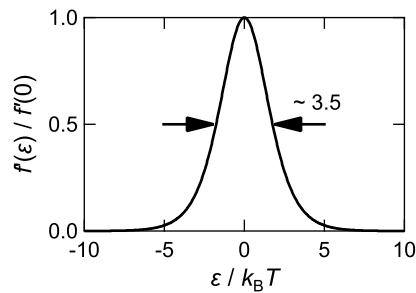


図2 Fermi-Dirac 分布関数の微分。

## 4 分光イメージング

微分コンダクタンスの測定を、ある場所だけでなく測定領域内の全点で繰り返すことにより、微分コンダクタンスを場所とエネルギーについての3次元データとして得る測定を分光イメージング (spectroscopic imaging) という<sup>\*7</sup>。各点において微分コンダクタンス測定を繰り返すだけであるが、繰り返し回数 (典型的には  $256 \times 256$  回、場合によってはそれ以上) が多いために STM 像や1点での微分コンダクタンス測定に比べて技術的難易度は格段に高くなる [13]。まず、1回あたりにかけられる時間は必然的に短くなるため、高い信号雑音比が要求される。実質的には、振動ノイズが極めて小さいことが要求されると言い換えて良い<sup>\*8</sup>。そして、全測定に要する数日間から1週間程度にわたり、視野が動かずに安定していることも必要である。これらの高い技術的要求を満たす必要があるが、1点だけでの微分コンダクタンス測定とは質的に異なる情報が得られる。磁束格子 [14]、エネルギーギャップの空間不均一 [15]、後述する準粒子干渉 [16, 17] などが象徴的な観測例である。このような原子分解能で位置が特定された電子状態の「地図」が得られることが分光イメージング測定の特徴であり魅力である。

### 4.1 「地図」には何が書かれているのか

状態密度が得られる微分コンダクタンス測定を各点で繰り返すのだから、分光イメージング測定では状態密度の空間分布 (局所状態密度像) が得られる—というほど単純ではない。3.2 節で述べたように、微分コンダクタンスの測定時には探針の高さを固定する。通常、この高さは、バイアス電圧がある値  $V_0$  の時にトンネル電流がある値  $I_0$  になるように各場所で定められる。つまり、分光イメージング測定を行うときには、探針の軌跡は  $V_0, I_0$  を測定パラメータとした STM 像  $z_{cc}(\mathbf{r}, V_0, I_0)$  を描くことになる。したがって、微分コンダクタンス像は、式 (14) の  $z_0$  を  $z_{cc}(\mathbf{r}, V_0, I_0)$  で置き換えたものであり、

$$\frac{\partial I}{\partial V}(\mathbf{r}, V, V_0, I_0) \propto \exp\{-2\kappa z_{cc}(\mathbf{r}, V_0, I_0)\} \rho_s(\mathbf{r}, eV) \quad (18)$$

<sup>\*7</sup> 走査トンネル分光 (scanning tunneling spectroscopy, STS) とも呼ばれる。しかし、微分コンダクタンスを数か所で測定したものを STS と呼ぶ論文もある。そうした数か所だけの測定とは質的に異なる情報が得られる測定であることを明確にするために、分光イメージングと呼ぶ。

<sup>\*8</sup> 式 (14) が示す通り、高さ方向の振動は指数関数的に増幅されてノイズとなる。 $\kappa \sim 10 \text{ nm}^{-1}$  の場合、トンネル電流の揺らぎを1%以内に収めるには、高さ方向の振動は1 pm以内に収める必要がある [13]。1 pmというのは原子の凹凸よりも1-2桁小さな値であり、要求される振動ノイズの小ささがお分かりいただけるかと思う。



となる。式 (18) に式 (12) を代入すると、

$$\frac{\partial I}{\partial V}(\mathbf{r}, V, V_0, I_0) \propto \frac{I_0 \rho_s(\mathbf{r}, eV)}{\int_0^{eV_0} \rho_s(\mathbf{r}, \epsilon) d\epsilon} \quad (19)$$

が得られる。微分コンダクタンス像は、局所状態密度像と、局所状態密度を走査バイアス電圧まで積分した像の比であることがわかる。状態密度が空間的にほぼ均一で、式 (19) の分母が空間的に均一であるとみなせる場合には簡単である。式 (14) で示した比例関係が場所によらず成り立っており、微分コンダクタンス像と局所状態密度像は単純に比例関係にある。しかし、状態密度が空間的に不均一である場合には、式 (19) の分母が場所依存することとなり、微分コンダクタンス像は局所状態密度像に比例しないことになる。

## 4.2 セットポイント効果

式 (19) で表されるように、微分コンダクタンス像は一般に、注目しているエネルギー ( $eV$ ) における局所状態密度だけでなく、局所状態密度を走査バイアス電圧 ( $eV_0$ ) まで積分した情報も含む。したがって、微分コンダクタンス像の空間変化を解釈する際には起源となるエネルギー領域に注意しなければならない。あるエネルギーでの局所状態密度の空間変化 (式 (19) 分子) を議論しようとする観点からは、積分状態密度 (式 (19) 分母) の影響の有無を評価することが必要となる。式 (19) 分母は走査バイアス電圧  $V_0$  に依存することから、この影響をセットポイント効果と呼ぶ。

観測された構造が次の3つのどれかに当てはまる場合、それはセットポイント効果に起因する可能性がある。

1.  $V_0$  に依存する
2.  $V$  に依存しない
3.  $V$  の変化に伴い明暗が反転する

「可能性がある」と書いたが、1は疑いなくセットポイント効果そのものである。図 3(a), (b) に例を示す。 $V_0$  の変化に伴い測定結果が変化しており、セットポイント効果の影響があることがわかる。

2は微分コンダクタンス像の Fourier 変換において認識されることが多い。図 3(c) に例を示す。矢印で示したように、波数がエネルギーに依存しない構造が表れている。 $V_0$  を変えると、これらの構造は異なる位置に現れる (図 3(d))。つまり、セットポイント効果が原因である。 $V$  に依存しない構造は、例えば電子状態の秩序形成と関連して議論されることがある [21–24]。そうした論文でセットポイント効果に言及がない場合、観測された構造の実体が存在するエネルギー帯に注意して欲しい。

3の例を図 3(e), (f) に示す。こうした特徴はバイアス電圧  $V$  の変化に伴う Fourier 成分の位相反転であるといえる。これがセットポイント効果に起因すること理解するには、微分コンダクタンス像の Fourier 変換をバイアス電圧について積分するとよい。

$$\int_0^{V_0} \left\{ \underbrace{\int \frac{\partial I}{\partial V} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{\substack{\text{微分コンダクタンス像の} \\ \text{Fourier変換}}} \right\} dV = \int \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \int_0^{V_0} \frac{\partial I}{\partial V} dV = I_0 \delta(\mathbf{q}) \quad (20)$$

1つ目の等号は積分順序を入れ替えただけである。2つ目の等号は、バイアス電圧  $V_0$  においてトンネル電流が  $I_0$  となるようにフィードバックがかけられている、すなわち、微分コンダクタンスを 0 から  $eV_0$  まで積分す

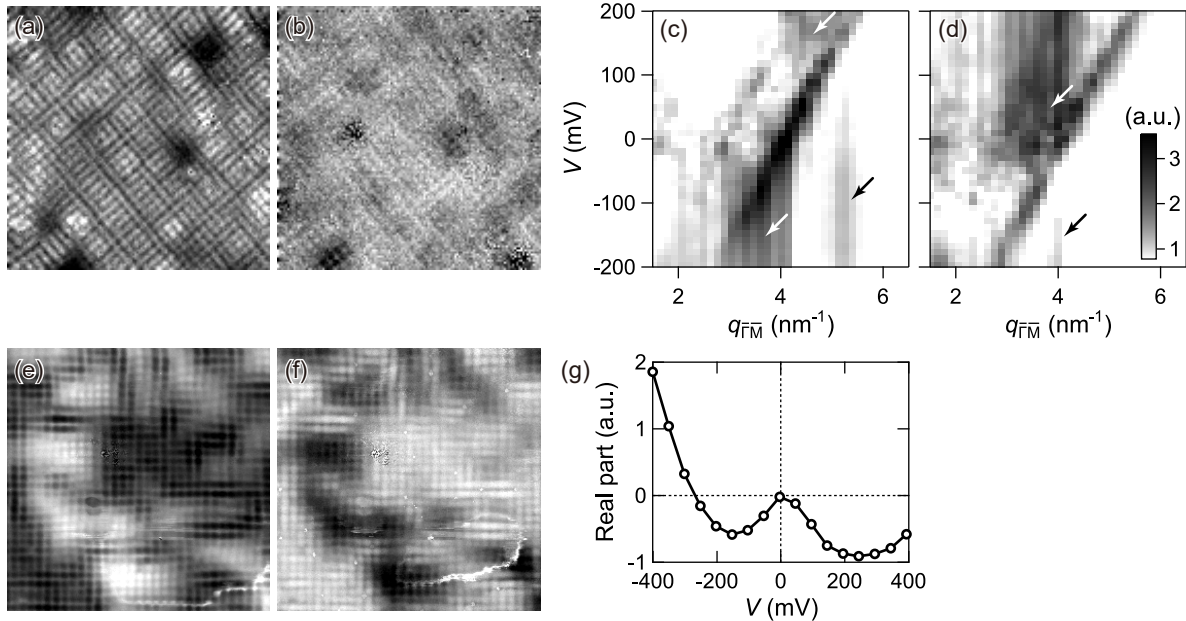


図3 セットポイント効果の例。(a, b) 同じ領域 ( $12 \times 12 \text{ nm}^2$ ) で測定された  $V = +150 \text{ mV}$  での微分コンダクタンス像。(a)  $V_0 = +600 \text{ mV}$ , (b)  $V_0 = -600 \text{ mV}$  である。試料は  $\text{Ca}_{1.88}\text{Na}_{0.12}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  [18]。(c, d) 波数がエネルギーに依存しない構造の例 (矢印)。微分コンダクタンス像を Fourier 変換し、そのエネルギー依存性を  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  方向についてプロットしたもの。(c)  $V_0 = +200 \text{ mV}$ , (d)  $V_0 = -200 \text{ mV}$  である。試料は  $\text{BiTeI}$  [19]。(e, f) 位相反転の例。(e)  $V = -400 \text{ mV}$ , (f)  $V = -200 \text{ mV}$  である。両者に共通して  $V_0 = -400 \text{ mV}$  であり、測定領域は  $12 \times 12 \text{ nm}^2$  である。(g) (e)(f) のデータを Fourier 変換し、格子ピークの強度をエネルギーの関数としてプロットしたもの。 $V \sim -270 \text{ mV}$  で位相反転が起きている。(e)-(g) の試料は  $\text{Ca}_{1.92}\text{Na}_{0.08}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  [20]。

ると  $I_0$  になることを用いている。 $\mathbf{q} \neq 0$  の各波数において式 (20) の積分は 0 である。したがって、電子状態の詳細によらず、微分コンダクタンス像の Fourier 変換は  $\mathbf{q} \neq 0$  の各波数において 0 と  $V_0$  の間で少なくとも 1 回は位相反転を起こすことがわかる\*9。言い換えると、図 3(g) に示すように位相反転が 1 度だけの場合は、その位相反転はセットポイント効果に起因するということになる。

では、セットポイント効果を避けるにはどうしたらよいだろうか？ 避けるの意味が、セットポイント効果が存在しない局所状態密度像に比例する像を得るということであれば、残念ながら今のところ決定打はない。しかし、微分コンダクタンス像を同じ位置で取得された電流像で割る、あるいは正負の微分コンダクタンス像の比を取る、などの方法で  $V_0$  の影響を除去することは可能である [12, 18, 25]。これらの場合、別の意味で見ている構造が由来するエネルギーに気を付ける必要が出てくるが、対象とする現象によっては非常に効果的である。また、注目する対象によってはセットポイント効果の影響を受けないものもある。エネルギーギャップの空間不均一 [15] のようにエネルギーに関する特徴を抽出したものはセットポイント効果の影響を受けない。さらに、準粒子干涉 [16, 17] のようにエネルギー分散がある構造はセットポイント効果由来ではない。結局、注目している対象の特徴やエネルギースケールなどに注意しつつ上手に適切な方法を選ぶ、ということになる。

\*9 0 と  $V_0$  の間ですべて 0 という場合を除く。



## 5 準粒子干渉

不純物などの結晶内の周期性を乱す構造物によって電子波が散乱され、干渉効果によって定在波が形成される現象が準粒子干渉 (quasiparticle interference, QPI) である<sup>\*10</sup>。定在波の形成によって状態密度が空間変調を受け、その変調構造が分光イメージング測定によって観測される。金属表面での発見 [16, 17] 以降、半導体 [26, 27]、銅酸化物高温超伝導体 [28, 29]、重いフェルミオン化合物 [30, 31]、グラフェン [32]、トポロジカル絶縁体 [33, 34] など多くの物質で準粒子干渉の観測が行われてきた。その過程で、準粒子干渉には多彩な情報が含まれることが明らかにされてきた。準粒子の分散関係 [16, 17, 27, 28, 30–34]・散乱断面積 [26]・寿命 [35] だけでなく、超伝導のコヒーレンス因子 [29, 36] や多体効果 [37]、そしてスピン [38]・軌道 [39]・カイラリティ [40] といった波動関数の自由度に関する情報などである。これらの詳細の多くが観測結果の Fourier 解析によって明らかにされていることが象徴するように、分光イメージング測定による準粒子干渉の観測は、電子状態に関する情報を実空間だけでなく波数空間についても同時に得ることができる強力な手法である。

### 5.1 空間変調の波数

一般的な記述は次節で扱うこととして、まずは金属中の Bloch 状態についての干渉効果を考え、準粒子干渉として観測される状態密度の空間変調の概略を見てみよう。 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  を波数  $\mathbf{k}$ 、エネルギー  $E_{\mathbf{k}}$  の Bloch 状態とする。 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  は Fourier 級数展開を用いて

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp\{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}\} \quad (21)$$

と表される。 $\mathbf{G}$  は逆格子ベクトルである。局所状態密度  $\rho(\mathbf{r}, \epsilon) = \sum_{\mathbf{k}} |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \delta(\epsilon - E_{\mathbf{k}})$  に式 (21) を代入しても空間変調構造は現れない。しかし、不純物などによる散乱によって波数  $\mathbf{k}$  と波数  $\mathbf{k}'$  の状態が混ざると、局所状態密度に空間変調が現れる。

$$\begin{aligned} |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})|^2 = & \sum_{\mathbf{G}} \left\{ \underbrace{|c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}|^2 + |c_{\mathbf{k}'+\mathbf{G}}|^2}_{\text{定数項 } q=0} + \underbrace{2\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}'+\mathbf{G}}(\mathbf{r})}_{\text{干渉項 } q=\mathbf{k}-\mathbf{k}'} \right\} \\ & + 2 \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{G}'} \left\{ \underbrace{\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}+\mathbf{G}'}(\mathbf{r}) + \phi_{\mathbf{k}'+\mathbf{G}, \mathbf{k}'+\mathbf{G}'}(\mathbf{r})}_{\text{格子周期 } q=\mathbf{G}-\mathbf{G}'} + \underbrace{\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}'+\mathbf{G}'}(\mathbf{r})}_{\text{干渉項高調波 } q=\mathbf{k}-\mathbf{k}'+\mathbf{G}-\mathbf{G}'} \right\} \end{aligned} \quad (22)$$

ここで、 $\phi_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \approx |c_{\mathbf{k}}| |c_{\mathbf{k}'}| \cos\{(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}\}$  である<sup>\*11</sup>。式 (22) は準粒子干渉の特徴のいくつかを捉えている。例えば、(1) 状態  $\psi_{\mathbf{k}}$  と状態  $\psi_{\mathbf{k}'}$  の干渉効果によって、波数  $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$  の空間変調構造が現れる。(2) 波数  $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$  から逆格子ベクトル分だけずれた波数を持つ定在波が出現する。そのような定在波は実際に観測されており、物質中の電子が自由電子ではなく Bloch 状態であることを示している [41]。

以上の議論は準粒子干渉の波数に関する特徴を比較的よく記述するが、全体としては不足している点がある。準粒子干渉の強度は、状態  $\psi_{\mathbf{k}}$ 、 $\psi_{\mathbf{k}'}$  の状態密度及びそれらの状態間の散乱確率に依存するはずであ

<sup>\*10</sup> 電子定在波 (electron standing wave) も同じ現象を指している。発見からしばらくは「電子定在波」が使われていたが、銅酸化物高温超伝導体での研究の発展にともない「準粒子干渉」が (超伝導以外においても) 使われることが増えたようである。金属中の電子も Landau 流の準粒子ということで、本稿では準粒子干渉を用いることにする。

<sup>\*11</sup> 計算すると波動関数の Fourier 係数の位相差が  $\cos$  の中に現れる。しかし、次節の記述でわかるように、実際にはそうした位相差は状態密度には現れない。

るが、どのように依存するだろうか? 状態  $\psi_{\mathbf{k}}$  と状態  $\psi_{\mathbf{k}'}$  のスピンの向きが逆であり、かつ非磁性不純物しかない場合には、状態  $\psi_{\mathbf{k}}$  と状態  $\psi_{\mathbf{k}'}$  の間の散乱は禁止される。散乱がなければ準粒子干渉も観測されないはずである。そうしたスピンの効果はどのようなものだろうか? 非磁性不純物を磁性不純物に変えれば散乱は許されるようになる。そのとき準粒子干渉はどのように観測されるだろうか?

次節では、Green 関数を用いて準粒子干渉を記述することで、電子状態と不純物の性質と準粒子干渉の関係に関するこれらの疑問に見通し良い回答が与えられることを見ていこう。

## 5.2 Green 関数による準粒子干渉の記述

局所状態密度と Green 関数  $\hat{G}$  は

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \text{Tr} \hat{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega) \right\} \quad (23)$$

という関係にある。散乱  $\hat{V}$  を摂動として取り扱って非摂動 Green 関数  $\hat{G}_0$  から  $\hat{G}$  を求めることで準粒子干渉を記述する、というのがこの節の主題である。なお、スピンや軌道といった波動関数の自由度も取り扱うため、 $\hat{G}$ ,  $\hat{G}_0$  は行列で記述される。波数空間での取り扱いのために式 (23) を Fourier 変換すると、

$$\rho(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{1}{2\pi i} \sum_{\mathbf{k}} \text{Tr} \left\{ \hat{G}(\mathbf{k}, \mathbf{k} - \mathbf{q}, \omega) - \hat{G}^*(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}, \omega) \right\} \quad (24)$$

となる。波数  $\mathbf{q}$  における準粒子干渉を、 $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$  を満たす各波数からの寄与の和として

$$\rho(\mathbf{k} - \mathbf{k}', \omega) = \sum_{\mathbf{k}} \delta\rho_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}(\omega) \quad (25)$$

と書くことにすると、各寄与は

$$\delta\rho_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}(\omega) = -\frac{1}{2\pi i} \text{Tr} \left\{ \hat{G}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) - \hat{G}^*(\mathbf{k}', \mathbf{k}, \omega) \right\} \quad (26)$$

である。摂動の一般論より、 $\hat{G}$  は  $\hat{G}_0$ ,  $\hat{V}$  を用いて

$$\hat{G}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) = \hat{G}_0(\mathbf{k}, \omega) \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} + \hat{G}_0(\mathbf{k}, \omega) \hat{V}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \hat{G}_0(\mathbf{k}', \omega) + \sum_{\mathbf{p}} \hat{G}_0(\mathbf{k}, \omega) \hat{V}_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} \hat{G}_0(\mathbf{p}, \omega) \hat{V}_{\mathbf{p}, \mathbf{k}'} \hat{G}_0(\mathbf{k}', \omega) + \dots, \quad (27)$$

と書ける。 $\hat{V}$  の 1 次まで考えることにすると

$$\delta\rho_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}(\omega) \simeq -\frac{1}{2\pi i} \text{Tr} \left[ \hat{G}_0(\mathbf{k}, \omega) \hat{V}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \hat{G}_0(\mathbf{k}', \omega) - \left\{ \hat{G}_0(\mathbf{k}', \omega) \hat{V}_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} \hat{G}_0(\mathbf{k}, \omega) \right\}^* \right] \quad (28)$$

となる。ここでは、空間変調を与える項 ( $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$ ) のみを考えている。 $\hat{G}_0$  は

$$\hat{G}_0(\mathbf{k}, \omega) = \sum_n \frac{|\psi_n(\mathbf{k})\rangle \langle \psi_n(\mathbf{k})|}{\omega - \epsilon_n(\mathbf{k}) + i\eta} = \sum_n g_n(\mathbf{k}, \omega) |\psi_n(\mathbf{k})\rangle \langle \psi_n(\mathbf{k})| \quad (29)$$

と書ける。ここで、 $\epsilon_n(\mathbf{k})$ ,  $|\psi_n(\mathbf{k})\rangle$  はそれぞれ無摂動ハミルトニアン  $H_0$  の  $n$  番目の固有値と固有ベクトルである。 $\eta$  は状態の寿命の逆数であり、状態密度  $-\text{Im} g_n(\mathbf{k}, \omega)$  の幅を与えている。式 (28) に式 (29) を代入してしばらく計算すると、

$$\delta\rho_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}(\omega) \simeq -\frac{1}{\pi} \sum_{m, n} \underbrace{\text{Im} \{ g_n(\mathbf{k}, \omega) g_m(\mathbf{k}', \omega) \}}_{\text{エネルギー項}} \underbrace{\langle \psi_n(\mathbf{k}) | \hat{V}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} | \psi_m(\mathbf{k}') \rangle}_{\text{散乱項}} \underbrace{\langle \psi_m(\mathbf{k}') | \psi_n(\mathbf{k}) \rangle}_{\text{干渉項}} \quad (30)$$

という表式が得られる [42]。つまり、準粒子干渉は、エネルギー項 (状態密度に関連した項)・散乱項 (散乱振幅)・干渉項 (波動関数の内積) の積である。エネルギー項は、状態密度の大きな状態が準粒子干渉に大きな寄与を持つことを示している。準粒子干渉から電子状態の分散関係が得られるのはこの項の寄与による。残り2項は準粒子干渉の選択則を与える。すなわち、散乱が許されない状態間、または、直交する状態間では準粒子干渉は観測されないことを示す。

前節の最後に、非磁性不純物とスピンの逆向きの状態の例を挙げた。この場合は、散乱項と干渉項の両方が0であり、準粒子干渉は起きない。しかしスピンの向きが完全な逆向きからずれると、散乱項も干渉項も有限の値を持つため、準粒子干渉が生じるようになる [図4(a)]。こうした効果はトポロジカル絶縁体において顕著に観測されている [33,34]。では、非磁性不純物を磁性不純物に変えるとどうなるか。今度は、スピン反転散乱が許されるために散乱項は有限の値を持つ。しかし、干渉項は依然として0である。したがって、スピンの逆向きの状態間からはやはり準粒子干渉は生じない [図4(b)]。そして、磁性不純物の場合は、スピンの向きが完全な逆向きからずれた場合でも ( $\hat{V}$  の1次の範囲で) 準粒子干渉の強度は0である [42]。  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'$  という散乱過程と、その時間反転過程  $-\mathbf{k}' \rightarrow -\mathbf{k}$  は同じ波数の準粒子干渉を与えるが、散乱項の符号が逆であるために、互いにちょうど打ち消しあうためである [図4(c)]。実際に、磁性不純物の効果は準粒子干渉に現れないことが報告されている [43,44]。

$$\begin{aligned}
 \text{(a)} \quad & \langle \downarrow | \circ | \uparrow \rangle = 0 \quad \langle \downarrow | \uparrow \rangle = 0 \\
 & \langle \downarrow | \circ | \nearrow \rangle \neq 0 \quad \langle \downarrow | \nearrow \rangle \neq 0 \\
 \text{(b)} \quad & \langle \downarrow | \circlearrowleft | \uparrow \rangle \neq 0 \quad \langle \downarrow | \uparrow \rangle = 0 \\
 \text{(c)} \quad & \langle \downarrow | \circlearrowleft | \nearrow \rangle + \langle \nearrow | \circlearrowleft | \uparrow \rangle = 0
 \end{aligned}$$

図4 準粒子干渉における選択則の例。

散乱行列  $\hat{V}$  の詳細は一般には不明であることが多い。しかし、散乱によりスピンや軌道が変えられることがない (あっても見えない) とすると、 $\hat{V}$  は単位行列として考えてよい。この時、散乱項と干渉項は事実上区別がなくなり、両者の積は  $|\langle \psi_m(\mathbf{k}') | \psi_n(\mathbf{k}) \rangle|^2$  となる。スピン [38]・軌道 [39]・カイラリティー [40] といった波動関数の自由度に関する情報を準粒子干渉から得ることができるのは、波動関数の直交性を直接反映するこの項が存在するためである。

## 6 おわりに

本稿では、分光イメージング測定とその適用代表例である準粒子干渉の理論的基礎について解説した。

- STM 像は試料の局所状態密度の積分値が等しい面を反映している
- 微分コンダクタンスは試料の局所状態密度に比例する
- 微分コンダクタンス像は、局所状態密度像と、局所状態密度を走査バイアス電圧まで積分した像の比である
- 微分コンダクタンス像の空間変化は起源となるエネルギー領域に注意しなければならない
- 準粒子干渉は、エネルギー項 (状態密度に関連した項)・散乱項 (散乱振幅)・干渉項 (波動関数の内積)の積である

現象の記述に重点を置いた分、技術的側面については触れることができていない。分光イメージング測定を実現する技術については [13] に詳しく書かれているので、是非そちらもお読みいただきたい。

分光イメージング測定は単元素金属に始まり、遷移金属酸化物や希土類化合物などより複雑で様々な物性を示す物質へと適用対象を拡げてきた。さらに、単結晶だけでなく、薄膜作製技術や原子操作を用いて人工的に精密制御された環境を作製し、その電子状態を探求する研究も行われている。複雑な物質と精密制御技術を組み合わせれば、新奇な電子状態を創り出して直接観察することもできるかもしれない。また、データ解析手法も進歩している。本稿で紹介した準粒子干渉の解析は第一原理計算と組み合わせることで、電子状態をより詳細に解明できるだろう。さらには、ベイズ推定・スパースモデリング・機械学習など全く新しいアプローチから分光イメージング測定で得られる膨大なデータを解析する試みもなされている。本稿が分光イメージング測定に興味を持つきっかけ、あるいは先進的な研究へと進む土台となれば幸甚である。

## 参考文献

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120–123 (1983).
- [2] R. P. Feynman, There's Plenty of Room at the Bottom. Lecture at an 1959 APS meeting, <http://www.its.caltech.edu/~feynman/plenty.html>.
- [3] D. M. Eigler and E. K. Schweizer, *Nature* **344**, 524–526 (1990).
- [4] Gerd Binnig and Heinrich Rohrer, *Rev. Mod. Phys.* **59**, 615–625 (1987).
- [5] C. Julian Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, Second Edition* (Oxford University Press, 2008).
- [6] G. Gamow, *Z. Physik* **51**, 204–212 (1928).
- [7] R. H. Fowler and L. Nordheim, *Proc. R. Soc. London A* **119**, 173–181 (1928).
- [8] B. D. Josephson, *Phys. Lett.* **1**, 251–253 (1962).
- [9] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57–59 (1961).
- [10] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998–2001 (1983).
- [11] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31**, 805–813 (1985).
- [12] 花栗哲郎, 固体物理 **50**, 359–369 (2015).
- [13] 花栗哲郎, 固体物理 **49**, 627–636 (2014).

- [14] H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles, and J. V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 214–216 (1989).
- [15] S. H. Pan, J. P. O’Neal, R. L. Badzey, C. Chamon, H. Ding, J. R. Engelbrecht, Z. Wang, H. Eisaki, S. Uchida, A. K. Gupta, K.-W. Ng, E. W. Hudson, K. M. Lang, and J. C. Davis, *Nature* **413**, 282–285 (2001).
- [16] Y. Hasegawa and P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1071–1074 (1993).
- [17] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Nature* **363**, 524–527 (1993).
- [18] Y. Kohsaka, C. Taylor, K. Fujita, A. Schmidt, C. Lupien, T. Hanaguri, M. Azuma, M. Takano, H. Eisaki, H. Takagi, S. Uchida, and J. C. Davis, *Science* **315**, 1380–1385 (2007).
- [19] Y. Kohsaka, M. Kanou, H. Takagi, T. Hanaguri, and T. Sasagawa, *Phys. Rev. B* **91**, 245312 (2015).
- [20] Y. Kohsaka, T. Hanaguri, M. Azuma, M. Takano, J. C. Davis, and H. Takagi, *Nat. Phys.* **8**, 534–538 (2012).
- [21] T. Hanaguri, C. Lupien, Y. Kohsaka, D.-H. Lee, M. Azuma, M. Takano, H. Takagi, and J. C. Davis, *Nature* **430**, 1001–1005 (2004).
- [22] Michael Vershinin, Shashank Misra, S. Ono, Y. Abe, Yoichi Ando, and Ali Yazdani, *Science* **303**, 1995–1998 (2004).
- [23] W. D. Wise, M. C. Boyer, Kamallesh Chatterjee, Takeshi Kondo, T. Takeuchi, H. Ikuta, Yayu Wang, and E. W. Hudson, *Nat. Phys.* **4**, 696–699 (2008).
- [24] Colin V. Parker, Pegor Aynajian, Eduardo H. da Silva Neto, Aakash Pushp, Shimpei Ono, Jinsheng Wen, Zhijun Xu, Genda Gu, and Ali Yazdani, *Nature* **468**, 677–680 (2010).
- [25] T. Hanaguri, Y. Kohsaka, J. C. Davis, C. Lupien, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, K. Ohishi, M. Ono, and H. Takagi, *Nat. Phys.* **3**, 865–871 (2007).
- [26] Chr. Wittneven, R. Dombrowski, M. Morgenstern, and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5616–5619 (1998).
- [27] K. Kanisawa, M. J. Butcher, H. Yamaguchi, and Y. Hirayama, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3384–3387 (2001).
- [28] J. E. Hoffman, K. McElroy, D.-H. Lee, K. M. Lang, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis, *Science* **297**, 1148–1151 (2002).
- [29] T. Hanaguri, S. Niitaka, K. Kuroki, and H. Takagi, *Science* **328**, 474–476 (2010).
- [30] A. R. Schmidt, M. H. Hamidian, P. Wahl, F. Meier, A. V. Balatsky, J. D. Garrett, T. J. Williams, G. M. Luke, and J. C. Davis, *Nature* **465**, 570–576 (2010).
- [31] Pegor Aynajian, Eduardo H. da Silva Neto, András Gyenis, Ryan E. Baumbach, J. D. Thompson, Zachary Fisk, Eric D. Bauer, and Ali Yazdani, *Nature* **486**, 201–206 (2012).
- [32] G. M. Rutter, J. N. Crain, N. P. Guisinger, T. Li, P. N. First, and J. A. Stroschio, *Science* **317**, 219–222 (2007).
- [33] Tong Zhang, Peng Cheng, Xi Chen, Jin-Feng Jia, Xucun Ma, Ke He, Lili Wang, Haijun Zhang, Xi Dai, Zhong Fang, Xincheng Xie, and Qi-Kun Xue, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 266803 (2009).
- [34] Pedram Roushan, Jungpil Seo, Colin V. Parker, Y. S. Hor, D. Hsieh, Dong Qian, Anthony Richardella, M. Z. Hasan, R. J. Cava, and Ali Yazdani, *Nature* **460**, 1106–1109 (2009).

- [35] L. Bürgi, O. Jeandupeux, H. Brune, and K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4516–4519 (1999).
- [36] T. Hanaguri, Y. Kohsaka, M. Ono, M. Maltseva, P. Coleman, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, K. Ohishi, and H. Takagi, *Science* **323**, 923–926 (2009).
- [37] S. Grothe, S. Johnston, Shun Chi, P. Dosanjh, S. A. Burke, and Y. Pennec, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 246804 (2013).
- [38] J. Pascual, G. Bihlmayer, Yu. Koroteev, H.-P. Rust, G. Ceballos, M. Hansmann, K. Horn, E. Chulkov, S. Blügel, P. Echenique, and Ph. Hofmann, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 196802 (2004).
- [39] Ilija Zeljkovic, Yoshinori Okada, Cheng-Yi Huang, R. Sankar, Daniel Walkup, Wenwen Zhou, Maksym Serbyn, Fangcheng Chou, Wei-Feng Tsai, Hsin Lin, Arun Bansil, Liang Fu, M. Zahid Zahid Hasan, and Vidya Madhavan, *Nat. Phys.* **10**, 572–577 (2014).
- [40] I. Brihuega, P. Mallet, C. Bena, S. Bose, C. Michaelis, L. Vitali, F. Varchon, L. Magaud, K. Kern, and J. Y. Veuillen, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 206802 (2008).
- [41] B. G. Briner, Ph. Hofmann, M. Doering, H.-P. Rust, E. W. Plummer, and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. B* **58**, 13931–13943 (1998).
- [42] Y. Kohsaka, T. Machida, K. Iwaya, M. Kanou, T. Hanaguri, and T. Sasagawa, *Phys. Rev. B* **95**, 115307 (2017).
- [43] Haim Beidenkopf, Pedram Roushan, Jungpil Seo, Lindsay Gorman, Ilya Drozdov, Yew San Hor, R. J. Cava, and Ali Yazdani, *Nat. Phys.* **7**, 939–943 (2011).
- [44] Anna Stróżecka, Asier Eiguren, and Jose Ignacio Pascual, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 186805 (2011).