

バイアス電圧パルスを用いた時間分解 STM と 遅延時間変調 pump-probe 法を用いた時間分解 AFM

Time-resolved STM using bias voltage pulses and time-resolved AFM using pump-probe method with delay time modulation.

武内 修, 筑波大学数理物質系

Osamu TAKEUCHI, Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba.

1. ポンプ・プローブ法を用いた時間分解 SPM

走査トンネル顕微鏡(STM)や原子間力顕微鏡(AFM)に代表される走査プローブ顕微鏡(SPM)技術はナノメートル、サブナノメートルの空間分解能を持つ非常に有用な顕微計測手段である。しかしナノプローブ自体の測定帯域が狭いことに加え、それらを機械的に走査して画像を得るという測定原理のため、マイクロ秒未満の時間スケールで生じるような超高速現象への適用例は多くなかった。一方で超短レーザーパルス光を用いたポンプ・プローブ法は古くからナノ秒(ns)やピコ秒(ps)、フェムト秒(fs)といった超高速領域の測定に広く利用されてきた。そこで我々はポンプ・プローブ技術と SPM 技術とを組み合わせた時間分解 SPM の開発¹⁻⁷⁾を長年にわたり行ってきた。

ポンプ・プローブ法にはそれぞれポンプパルス、プローブパルスと呼ばれる2つのパルスが用いられる。ポンプパルスにより試料中に超高速現象が起動され、その直後にプローブパルスにより試料の瞬間的な物性情報が読み取られる。例えば純粋に光学的な手段で行われるポンプ・プローブ計測では、しばしばプローブ光の反射強度や透過強度、あるいは偏光回転角などが測定器で読み取られ、そこから試料の誘電率や磁化の瞬間的な値が得られることになる。ポンプ・プローブ法において重要なのは、フォトダイオード等の測定器は例えば反射光強度の時間積分値を得るためだけに用いられることであり、測定器自体に時間分解能を必要としない点である。物性値を電気信号に変換し、その信号を電気回路として伝達する場合、現在の高速回路技術をもってしても 100 GHz つまり 10 ps よりも高速な信号を扱うことは難しい。ポンプ・プローブ測定は測定器にそのような高速応答性を必要としない。測定器の帯域によらずポンプパルス、プローブパルスのパルス幅によってのみ時間分解能が決まるのである。2つのパルスが短ければ、超高速現象の開始時刻が、そして物性情報の取り出し時刻が精密に定まり、それが時間分解能を決める。10 kHz 程度の狭帯域プリアンプを持つ STM 装置を用いてさえピコ秒やフェムト秒の時間分解測定が可能となる理由がここにある。また、通常の SPM 画像測定に数十秒もかかることを考えれば、ナノ秒やマイクロ秒のパルスを用いたポンプ・プローブ測定であっても時間分解能の向上に大いに役立つものとなる。

2. プローブパルスの働き

時間分解 SPM においてポンプパルスは興味の対象となる高速現象を駆動するために用いられ、これまで光パルスおよび電圧パルスがその用途に用いられてきた。光パルスは半導体中に励起子あるいは光キャリアを注入したり、スピン偏極を生じたり、試料温度を上昇させたり、といったさまざまな形で試料を励起し、その後の超高速な緩和や遷移を生じさせる。一方、試料・探針間へのバイアス電圧パルスの印加は試料（の特定準位）への電荷の注入や、試料の電場駆動相転移などを生じうる。光の波長や電圧パルスの波高を適切に選択することにより、様々な超高速現象を選択的に励起することが可能となる。このようなポンプパルスの役割は時間分解 SPM 計測に特有なものではなく、一般的なポンププローブ計測と同様に考えればよい。

一方で、時間分解 SPM のプローブパルスには「パルス印可時点における瞬時試料物性を SPM 信号に変換すること」が求められる。SPM の高い空間分解能はナノプローブの感度が空間的に局所化されていることに基づくため、ポンプ・プローブ SPM 計測においても図 1 の概念図の通り最終的なプローブ信号はナノプローブで計測されなければならない。そしてそのプローブ信号はプローブパルスが照射された瞬間の物性値を反映していなければならないのである。走査型近接場顕微鏡(SNOM)であればプローブを光パルスにすることで散乱光や反射光の強度をそのままプローブ信号として利用可能することも考えられるが、STM や AFM ではプローブに光パルスを用いた場合、プローブ光がどのような瞬時物性値をどのようにしてトンネル電流や探針・試料間の力へ変換するか、はそれほど単純に理解できるものとならない。

例えば半導体中の超高速キャリアダイナミクスを時間分解 STM により局所測定した研究^{1,4)}において、ポンプ・プローブ共に光パルスが用いられた。ポンプ光が半導体中に高密度な励起子・光キャリアを生成した直後にプローブ光が照射される。このプローブ光はポンプ光と同様に半導体中に高密度の光キャリアを生じ、伝導率やバンド構造が変化するためトンネル電流に影響を及ぼす。このときプローブ光の吸収率はポンプ光により生じた励起子や光キャリアの密度を反映してわずかに変化するため、ポンプ・プローブ間の遅延時間に対するトンネル電流の変化を精密に計測することで、励起子や光キャリアの密度変化を時間・空間分解して計測できることになる。ただし空間分解能に関して言えば、光吸収により生じるキャリアその寿命が尽きるまでに比較的長距離にわたり拡散・ドリフトして広がるため、量子井戸構造などで閉じ込められているといった事情がなければ STM に期待されるようなサブナノメートルといった分解能は期待できない。また、測定される信号強度と励起子・光キャリア密度との関係は複雑であり、測定により得られる時定数はあくまで密度の減衰時定数のオーダーを与えるにとどまる。

一方で、プローブにバイアス電圧パルスを用いた場合には、光パルスとプローブ信号との関係は比較的単純になると期待される。単純なモデルでは STM におけるバイアスパルスへの応答は瞬時局所状態密度を反映するであろうし、AFM であれば瞬時接触電位差を反映するであろう。このように、

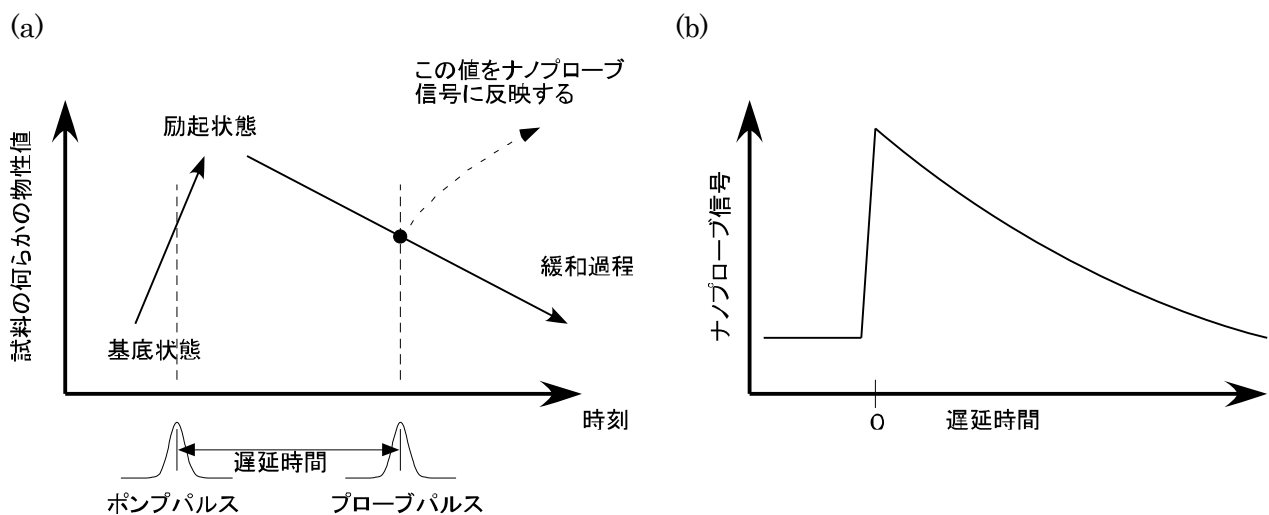


図 1 (a) ポンプ・プローブ SPM の原理：ポンプパルスにより励起された試料が超高速に緩和する過程で試料の物性値が変化する。直後に入射するプローブパルスがその瞬間の物性値をナノプローブ信号に変換する。(b) ナノプローブ信号をポンプ・プローブ間の遅延時間に対してプロットすることで試料物性値の超高速変化をナノプローブの空間分解能で計測できる。

ポンプ・プローブ SPM で得られる信号はポンプパルス、プローブパルスにどのようなパルスを用いるかによって、得られる時間分解 SPM 信号の物理的解釈は大きく異なるものとなる。

3. 光ポンプ光プローブ AFM による半導体キャリアダイナミクス計測⁷⁾

図 2 に示すように 2 台のトリガラブル 45 ps パルスレーザー(532 nm)をそれぞれポンプパルス、プローブパルスの発生に用い、それらをハーフミラーで同軸に重ねた後、ユニソク社製のマルチプローブ SPM システム上部に設置した光学顕微鏡にて、チューニングフォーク式 FM-AFM の探針先端に集光した。光パルスのエネルギーは試料として用いた層状 p 型半導体、多層 WSe₂ (バンドギャップ ~1.3 eV) のバンド間遷移を生じるのに十分となるよう選定した。探針の熱膨張による疑似信号の影響を低減しつつ遅延時間に対するプローブ信号(Δf)の変化を正確に測定するため、遅延時間を矩形波的に周期変調し、プローブ信号(Δf)はその変調周期でロックイン検出される。トリガラブルパルスレーザーは電気的なトリガー信号により光パルス発生時刻を決められるレーザーであり、遅延時間はトリガーパルスの発生器によって電氣的に制御される (タイミングジッター ~25 ps)。

図 3 に測定結果を示す。このプロットの縦軸は横軸の遅延時間に対するプローブ信号(Δf)から遅延時間 1 μ s に対するプローブ信号を引いた差分に相当する。この結果からは、遅延時間が短いときに自励発振周波数が下がること、すなわち探針・試料間の引力が強まること、そして 40 ns 程度および 160 ns 程度の時定数を持つ 2 つの緩和現象が生じていることを読み取れる。この実験で試料とされた多層 WSe₂ はそのキャリアダイナミクスが 2013 年に光ポンプ・光プローブ時間分解 STM による計測されており、表面近傍および深部における光キャリアダイナミクスが解明されていたため採用されたものであった。³⁾ この STM による結果から、WSe₂ では試料表面におけるキャリア寿命 (トンネル and/or 表面欠陥) が数 ns~数十 ns の時間スケールで生じ、深部から表面へのキャリア拡散が ~200 ns の時間

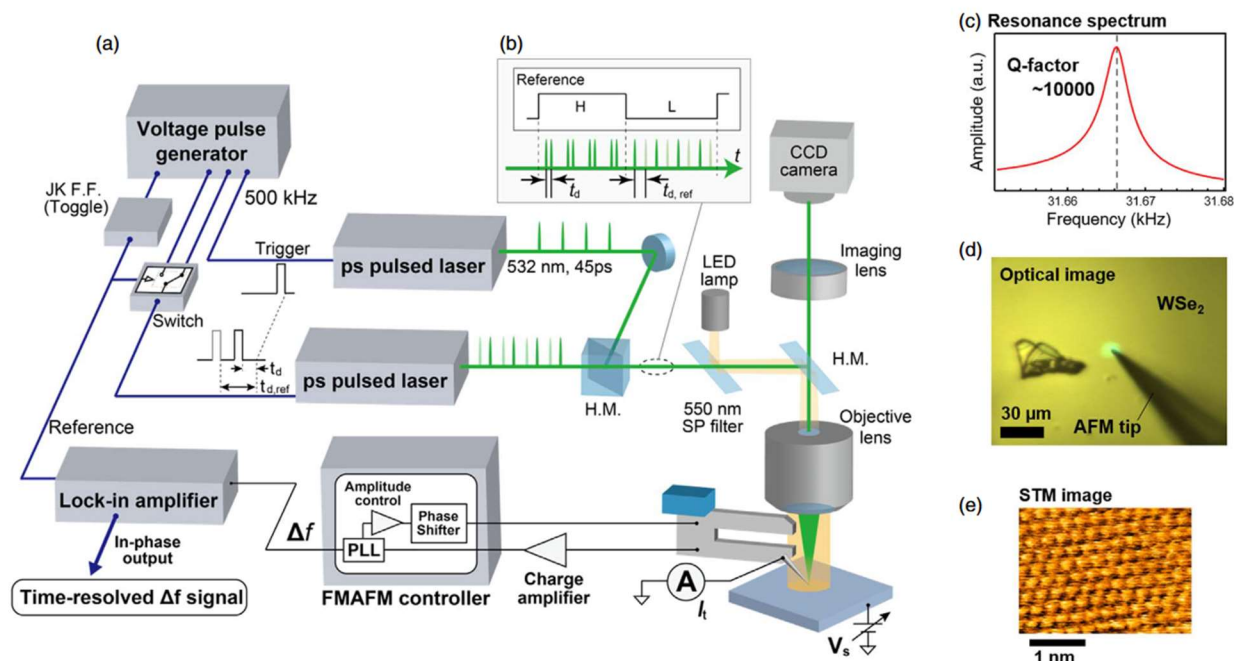


図 2 (a) 光ポンプ・光プローブによる遅延時間変調型時間分解 AFM システムブロック図 (b) 遅延時間変調の矩形波の変調とロックイン参照信号 (c) チューニングフォーク共振カーブ (d) 光学顕微鏡によるレーザースポットと AFM 探針の位置合わせ (e) WSe₂ 試料の原子分解 STM 像 (FM-AFM 用 W 探針による)

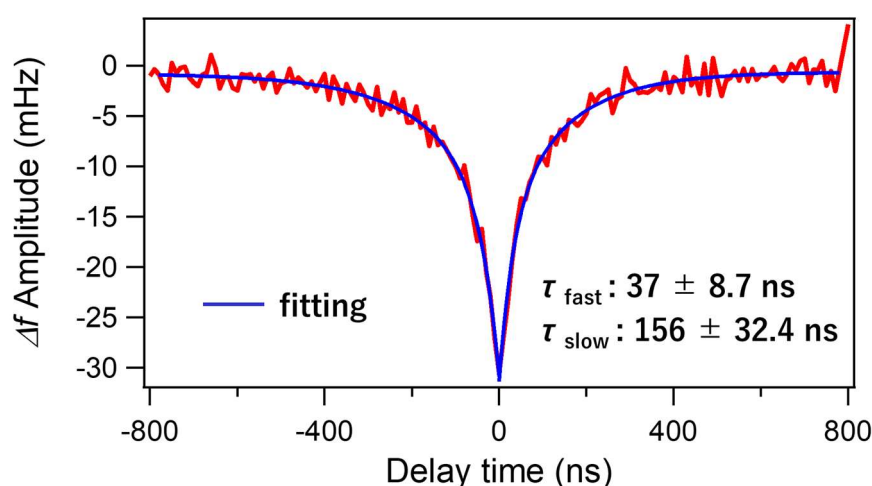


図3 WSe2の光ポンプ・光プローブ時間分解AFMによる計測結果

スケールで生じることが知られていた。今回時間分解AFMで確認された図3の2つの時定数はほぼこれらと一致するものであり、光ポンプ・光プローブAFMが光ポンプ・光プローブSTMと同様に光キャリア密度の時間変化に感度を持つことが示唆される結果となった。WSe2をはじめとする二次元層状半導体や有機薄膜半導体回路等における超高速キャリアダイナミクスを測定するにあたり、時間分解STMは時間分解AFMに比べても高い空間分解能を持つことが期待される一方、Off状態で電流の流れない試料や、絶縁領域と導電領域が複雑に入り混じる試料において、試料・探針間距離をトンネル電流で制御するSTMでは表面形状を走査できない場合も多く、今後そのような試料を研究対象とする際には時間分解AFMが大いに役立つことが期待される。ただ現状では時間分解AFM測定においてプローブ光がどのようにして瞬時光キャリア密度をFM-AFMにおける Δf 信号に反映しているのかについて直観的に理解しづらい点も残されており、適切な測定条件の選択方法なども含めて検討が進められている。

4. バイアス電圧パルスを探プローブとした時間分解STM/STS測定

バイアス電圧に加えるパルスを探プローブとして用いる時間分解STMは、瞬間的にバイアス電圧を変更し、その際に流れるトンネル電流を測定するという単純な構成であるため、上でも述べたように、原理的に瞬時電子状態密度を直接反映したプローブ信号を期待でき、また、通常のSTMと同等の空間分解能が得られることを期待できる。これはプローブとして光パルスを用いた場合に瞬時物性値をSTM、AFMのプローブ信号に変換する過程が非常に複雑となり、それがしばしば空間分解能を低下させたり、得られた信号の解釈を難しくさせたりすることと比較すると大きなメリットとなる。

これまでに、STMのバイアス電圧にパルスを重畳させる方法として大きく2つの方法が提案されている。1つは電圧パルス発生器から出力したパルスを同軸ケーブルを用いて電氣的に探針・試料間に導く方法であり、もう1つはTHzや近赤外領域の振動数を持つ1サイクル程度の超短パルス電磁波を探針試料間に光学的に導き、その電場振動を実質的なバイアスパルスとして利用する方法である。図4に示す通り、前者では理想に近い矩形波パルスを発生可能であるため時間分解STS計測のようなエネルギー分解測定への応用が期待できる。しかしその一方で、パルスの立上り・立下りが10 psを切ることは難しく、それが最小パルス幅、ひいては最高時間分解能を制限することになる。また1 GHz

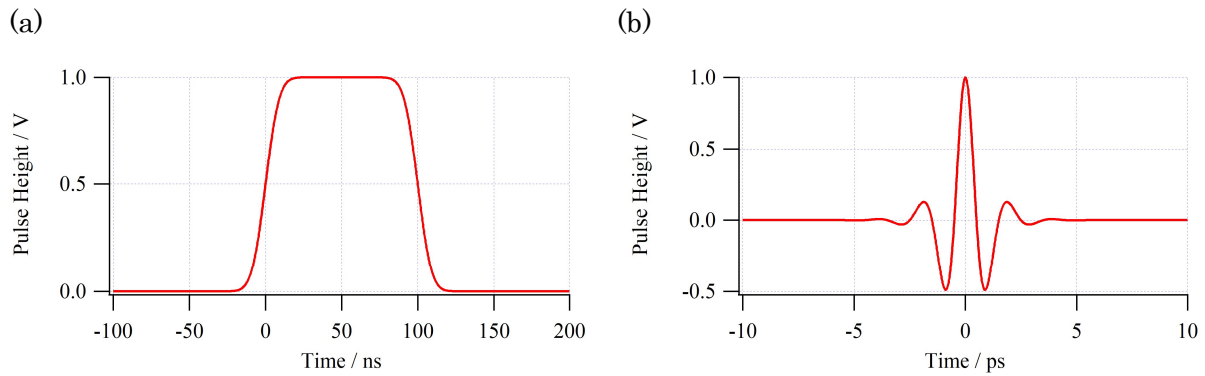


図4 バイアス電圧パルスの模式的形状 (a) 電氣的に発生した矩形波パルス (パルス幅 100 ns、パルス 10%~90%立上り／立下り 18 ns) (b) 小サイクル電磁波パルス (キャリア周波数 0.5 THz)

を超える電気信号は伝送過程において容易に減衰・分散・反射することや、100 fF や 10 nH といった非常に小さい、通常ならば無視できるような寄生的な回路定数が測定に大きく影響してくること、定量的なエネルギー分解計測には正確な電圧パルス波形制御とその計測が必要となること、さらにはプローブパルス印加が試料に大きな影響を与えるケースがあること、などに測定上の注意を払う必要がある。このようなことから、これまでは 10 ns 程度かそれ以上の時間スケールの測定に主に用いられており、この方法を用いた時間分解 STS 計測の試みはほとんど行われていなかった。図 5 (a) は矩形波電圧パルス(幅 5 ns)を用いた WSe₂ の時間分解 STS 計測結果である。光照射を受けた時刻 0 ns を境に大きく IV カーブ形状が変化し、徐々に元に戻っていく様子が観測されている。

一方、後者の電磁波パルスを実効的なバイアス電圧パルスとして用いる方法では、THz 波を使った場合には 1 ps 程度⁵⁾、中赤外光を使った場合には 30 fs 程度の⁶⁾、非常に短いバイアスパルスを探針・試料間に印可することが可能となる。特に後者の時間スケールは光学的に励起された非熱的なエネルギー分布を持つ電子が熱平衡分布を形成し、さらに励起子を形成していく、といった励起子生成の素過程を覗き見るのに十分な時間分解能を提供する。一方で電磁波を元にしたパルス電界は本質的に交流信号であるため正のパルスには必ず負のパルスが付随し、また、その後も小さなサブパルス列を伴うことになる。したがって、パルス誘起トンネル電流値(時間積分値)を元にした STM の瞬時 IV

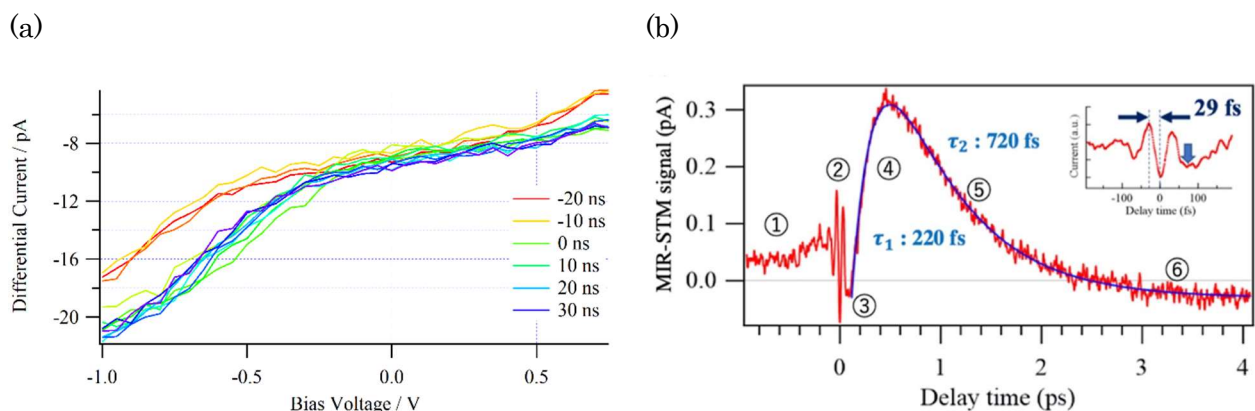


図 5 (a) 矩形バイアス電圧パルスを用いた WSe₂ の時間分解 STS 計測結果(励起光 532 nm, 4 ns 幅、DC バイアス 1.2V、電圧パルス幅 5 ns) (b) 近赤外光(MIR)によるバイアス電圧パルスを用いた MoTe₂ の時間分解 STM (DC バイアス 0.15V)

特性に関する定量的な議論は難しく、定性的なものになりがちである。図 5(b) は近赤外光によるバイアス電圧パルスを探プローブとして行った MoTe₂ に対する時間分解 STM 信号の測定例である。非熱的電子に温度が生じる③から電子温度が徐々に下がる④、励起子形跡過程である⑤がはっきりと見分けられている。

5. まとめ

ポンプ・プローブ法を元にした時間分解 SPM の基本的な考え方、特にプローブパルスが瞬時試料物性値をナノプローブ信号に変換する過程に関する部分について紹介した。講演では、時間分解 AFM により得られたキャリアダイナミクス信号の物理的起源および、矩形電圧パルスを探プローブとする時間分解 STS 装置の開発状況などを主に紹介する。

- 1) Probing subpicosecond dynamics using pulsed laser combined scanning tunneling microscopy, O. Takeuchi, M. Aoyama, R. Oshima, Y. Okada, H. Oigawa, N. Sano, H. Shigekawa, R. Morita and M. Yamashita, Appl. Phys. Lett. 85(15), 3268-3270 (2004).
- 2) 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, 869-874 (2010).
- 3) 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).
- 4) Probing ultrafast spin dynamics with optical pump-probe scanning tunnelling microscopy, S. Yoshida, Y. Aizawa, Z.-h. Wang, R. Oshima, Y. Mera, E. Matsuyama, H. Oigawa, O. Takeuchi, and H. Shigekawa, Nature Nanotechnology 9, 588-593 (2014).
- 5) Terahertz scanning tunneling microscopy for visualizing ultrafast electron motion in nanoscale potential variations, S. Yoshida, Y. Arashida, H. Hirori, T. Tachizaki, A. Taninaka, H. Ueno, O. Takeuchi, and H. Shigekawa, ACS Photonics 8, 315-323 (2021).
- 6) Subcycle mid-infrared electric-field-driven scanning tunneling microscopy with a time resolution higher than 30 fs, Y. Arashida, H. Mogi, M. Ishikawa, I. Igarashi, A. Hatanaka, N. Umeda, J. Peng, S. Yoshida, O. Takeuchi, and H. Shigekawa, ACS Photonics 9, 9, 3156-3164 (2022).
- 7) Time-resolved force microscopy using delay-time modulation method, H. Mogi, R. Wakabayashi, S. Yoshida, Y. Arashida, A. Taninaka, K. Iwaya, T. Miura, O. Takeuchi, H. Shigekawa, Applied Physics Express 17, 015003 (2024).