連載企画

光励起 STM と局所分光

一光変調トンネル分光法による局所バンド構造解析とキャリアダイナミクス計測

吉田昭二・蟹谷裕也 武内 修・重川秀実*

筑波大学数理物質科学研究科 - - 305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

(2006年11月30日受理)

Light-Modulated Scanning Tunneling Spectroscopy on the Analysis of Nanoscale Band Structure and Carrier Dynamics

Shoji YOSHIDA, Yuya KANITANI, Osamu TAKEUCHI and Hidemi SHIGEKAWA

Institute of Applied Physics, CREST-JST, 21st COE, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305–8573

(Received November 30, 2006)

Light-modulated scanning tunneling spectroscopy (LM-STS), a potential method that provides us with the technique to investigate spatially resolved carrier dynamics such as surface photovoltage is discussed. With the results obtained for a GaAs(110) p-n junction as an example, the basic principle and experimental techniques of LM-STM are introduced.

1. はじめに

ナノスケールで構造を制御し新しい機能(物性)を実 現するには、微細構造の作製・制御技術の開発とあわせ て、これら機能を正しく評価する技術の確立が必要不可 欠である。例えば、半導体デバイスは微細化技術の進展 によりナノスケール領域に達し、離散したドーパントの 分布や界面のラフネスなど原子スケールの揺らぎや局所 的な構造が機能に影響を与えるだけでなく、素子全体の 動作特性そのものを左右する段階に至っている。こうし た状況を受けて、電子顕微鏡(SEM,TEM)や走査プロ ープ顕微鏡(SPM)を利用した様々な先端計測技術の開 発が進められてきたが^{1~3)}、必ずしも十分とは言えない。 我々は、走査トンネル顕微鏡(STM)と量子光学の 技術を融合することによって、例えば、ナノスケールの 光誘起応答を高い空間・時間分解能で解析することが可 能な技術の開発を進めてきた^{4~11)}。本稿では、こうした 一連の手法の中から、「光変調トンネル分光法」と名付 けた手法の原理と同手法を使用する際の技術的なノウハ ウについて概略を紹介する^{4, 10, 11)}。

光変調トンネル分光法では、レーザー光照射により発 生する表面光起電力(Surface Photovoltage=SPV)を計 測するが、これによりナノスケールのドーパントプロフ ァイルやキャリアのダイナミックスを、実空間で観察し 解析することが可能になる。

2. 光変調トンネル分光法と表面光起電力計測

Fig.1 (a) に示した STM トンネル接合部の1次元バ ンド図を用い SPV の測定原理を説明する。STM の探針 (金属),トンネルギャップ,試料(半導体)は、金属-絶縁体-半導体構造(MIS構造)を構成し、暗状態では 左図に示すように探針-試料の仕事関数の差や印加する トンネル電圧により探針直下で局所的なバンド湾曲 (Tip-Induced Band Bending = TIBB) が誘起されてい る^{11,12)}。TIBBは、表面の電子状態によるフェルミ準位 のピニングがない GaAs (110) や水素終端 Si 表面など では大きな値となりトンネル分光(STS)のスペクトル 形状に強い影響を及ぼすが、通常の測定ではその正確な 値を計測することができないため、STS の定量評価を難 しくする要因となる¹¹⁾。しかし一方で、TIBB は試料の 局所的なドーピングの度合いやキャリア密度、表面状態 密度などを反映するため、正確な量を計測できれば、こ うした対象について有益な情報を引き出すことが可能に なる。以下にLM-STMを用い,SPVを計測してTIBB を求め、これら情報を得る方法を述べる。

実験では探針-試料間に試料のバンドギャップを上回 るエネルギーを持つレーザー光を照射することによって SPV を発生させる。生成した光キャリア(電子-正孔対) は Fig. 1 (a)の右図に示すように電界ドリフトにより 分離される。こうして生じた非平衡なキャリア分布はバ ンド湾曲を緩和する方向に電場を生むため、光照射によ り表面の電位が変化する。この変化が SPV である^{12, 13)}。 十分な強度の光源を用いれば明状態でバンドをほぼフラ ットにすることが可能で、このとき SPV は暗状態のバ ンド湾曲の量と等しくなる。

SPV の発生によりトンネルギャップに掛かる実効的 なトンネル電圧が変化するため(*ΔV*=SPV),明状態と

^{*}http://dora.ims.tsukuba.ac.jp



Fig. 1. (a) 1-D MIS model of a dark and illuminated tunnel junction. (b) I-V curve obtained under chopped laser illumination (left axis) and SPV spectra (green open circles, right axis). The inset shows the experimental setup. (c) Magnification of (b). (d) Laser-intensity dependence of SPV obtained on a n-GaAs sample with V_s =+2.5 V.

暗状態の2本のI-V曲線を計測すると、2本の曲線は SPV分だけ電圧方向にシフトする。光変調トンネル分 光法では、100 Hz 程度でチョッピングしたレーザー光 を探針-試料間に照射しながら1秒程度時間を掛けて電 圧を変化させ、この明・暗の両状態のI-V曲線を同時に 計測する(Fig.1 (b)挿入図)。

Fig. 1 (b) に真空中で劈開して準備した n-GaAs (110) 表面で計測した I-V 曲線を,また Fig. 1 (c) に正バイア ス部分の拡大図を示す。実線(黒色)で示した I-V 曲線 をみると,正バイアス側ではトンネル電流は光のオン・ オフに同期して明状態(赤点線)・暗状態(青点線)の 2つの状態間で周期的に振動していることがわかる。こ うして得られる明状態と暗状態の 2 つの I-V 曲線の電圧 方向のシフト量を暗状態のバイアス電圧に対してプロッ トすることでバイアス電圧に依存した SPV の情報を得 る(Fig. 1 (b)の緑色の丸印点)。

バンド構造とフェルミ準位の関係を見ればわかるよう に、n型 MIS 構造の逆方向電圧に対応する試料正バイ アス側では TIBB が電圧に依存して大きくなるため SPV も大きくなる。一方、順方向電圧に対応する試料負バイ アス側では、n-GaAs の伝導帯がフェルミ準位にピニン グされるため、バンド湾曲がほぼゼロとなり、SPV も ゼロになる。

このように、光変調トンネル分光法は簡便であること に加えて、SPV の電圧依存性や明・暗状態の I-V 曲線を 一度に取得・解析できるという特徴がある。SPV のバ イアス依存性は SPV の物理的起源を調べるために必要



Fig. 2. (a) Schematic illustration of the LM-STM measurement over a GaAs p-n junction. (b) SPV mappings of the zero-bias ($V_F=0$) p-n junction obtained at $V_s=-2.5 \text{ V}$ (top) and $V_s=-2.5 \text{ V}$ (bottom), respectively (1000 nm×200 nm, 80×20 LM-STS spectra). SCR: space charge region. (c) SPV images of the p-n junction with forward bias voltages. (d) Images of the minority carrier flow calculated from (c).

不可欠な情報であり,固定電圧で SPV のみを計測可能 な従来の手法^{12,13)}に比べて大きな利点である。

さて、光変調トンネル分光法では、従来の手法と同様 に光をチョッピングしながら計測を行うため、光照射に より発生する探針の熱膨張が問題となる^{14~16)}。トンネ ル電流は探針・試料間の距離に指数関数的に依存するた め、光のオン・オフを繰り返すことにより生じる探針の 熱膨張が引き起こす探針--試料間距離の僅かな変化によ りトンネル電流は大きく変化する。これにより、微弱な 信号が隠されてしまったり、SPV がなくてもトンネル 電流の振動が観測されてしまうので注意が必要である。

我々の実験では,熱膨張の影響を抑えるため,レーザ ーのスポットサイズを可能なだけ小さく絞り(2μm 程 度),探針へのレーザーの照射面積を小さくすることで この問題を回避している。実際,Fig.1(b)の負バイア ス領域では,光チョッピングに同期したトンネル電流の 変調成分が観測されておらず,熱膨張の影響は無視でき るほど小さくなっていることがわかる。

スポットサイズを小さくすることにより単位体積あた りの光強度は増加するので、全体の光強度が 0.1 mW 以 下と弱い条件でも、探針直下では十分な光強度で試料の 励起を行うことが可能である。レーザー光強度を 0.1 mW 以上にすると、スポットサイズに注意しても熱膨張の影 響は避けられなくなる。

Fig. 1 (d) は同試料を用いて V_s=+2.5 V で計測した SPV のレーザー光強度依存性を示すが, SPV の測定は 点線で示した飽和領域(明状態でバンドがフラット)で 行っており, 観測された SPV は暗状態でのバンド湾曲 量に対応する。

3. 応用例-p-n 接合の解析

MBE 成長した GaAs p-n 接合の(110) 劈開面に対し 光変調トンネル分光法を用いて測定を行った結果を例と して紹介する。p-n 接合試料は n⁺-GaAs(001)(Si-ドープ 8.3×10¹⁸ cm⁻³)上に MBE を用いて作製した(p層: Be-ドープ 2.0×10¹⁸ cm⁻³, n層: Si-ドープ 2.0×10¹⁸ cm⁻³)。 **Fig. 2**(a)に実験の模式図を示す。空間分布の測定では, 通常の STS 測定の場合と同様に探針を走査し STM 像を 取得しながら等間隔で I-V 曲線を計測し,それぞれの I-V 曲線に対して SPV とその電圧依存性を解析する。

3.1 p-n 接合のドーパントプロファイル

Fig. 2 (b) は p-n 接合に電圧を印加していない閉回路 状態(VF=0) で計測した p-n 接合界面上の SPV 像であ る。上図は試料バイアス Vs=-2.5 V, 下図は試料バイ アス Vs=+2.5 V でプロットした SPV マッピング像であ る。上述のように試料負バイアスにおいて, n 型領域(左 側) は順方向バイアスの状態になるため SPV はほとん どゼロであるが,逆方向電圧に対応する試料負バイアス では, p型(右側)で SPV が大きくなっている。これ とは逆に,試料正バイアスでは n型が逆方向電圧, p型 が順方向電圧の状態となるために, SPV は n型で大き く, p型でほとんどゼロになる。このように SPV が示 す明瞭な電圧依存性とドーピング依存性から,試料のド ーパントプロファイルを高い空間分解能で行うことが可 能である。紙面の都合上割愛するが個々のドーパントに 対応した SPV を計測することも可能になっている。

3.2 p-n 接合を流れるキャリアの可視化

光キャリアによりバンドの湾曲が緩和することからも わかるように,SPVの大きさはその場所でのキャリア 密度に関係する。したがって,例えば,p-n 接合に順方 向電圧を印可した状態でFig.2(b)と同様の実験を行 い結果を解析すると,印可したバイアスによる少数キャ リアの流れを可視化することが可能になる¹⁰⁾。

Fig. 2 (c), (d) に結果の一例を示す。p-n 接合に順方 向電圧を印加するとFig. 2 (c) に観られるように SPV の分布が変化する (n 型領域でオレンジ色から黒色への 変化)。これは少数キャリアである正孔注入により探針– 試料間の電界が遮蔽され、TIBB,即ち SPV が減少する ことによる。電界が遮蔽される大きさは正孔の密度に依 存するが,正孔は再結合などにより消滅するため,その 密度は界面から遠ざかるにつれて指数関数的に減衰す る¹⁷⁾。図に観られる SPV の変化は,この注入正孔密度 の変化を反映しており, SPV の値と少数キャリア密度 の関係式を用いることで^{10, 13}, Fig. 2 (c) の SPV 像か ら注入キャリアの空間分布 (Fig. 2 (d)) を計算するこ とができることになる。

以上の結果は、マクロに定義されてきた再結合領域や 拡散領域の様子を微視的に示す初めてのもので、拡散長 についての定量的な解析や、原子欠陥、単一ドーパント の影響を実空間で計測し解析することが可能である。

空間的な揺らぎは,原子レベルのドーパント分布に伴 う局所的なポテンシャル揺らぎや界面の構造揺らぎなど により引き起こされるが,最初に述べたように,ナノス ケールでの精密な計測・解析の重要性を示している。

4.まとめ

以上,光変調トンネル分光法の測定原理・方法と応用 例について概説した。今回は GaAs(110) p-n デバイス劈 開面の結果を例として紹介したが,SPV 自身はシリコ ン表面をはじめ様々な半導体上で計測可能である^{5,14)}。 SPV は従来の STS 計測のみでは得られない試料の特性 を反映することから,今後,ナノスケールでのデバイス 特性の解析の他にも幅広い応用が期待される。

本稿では割愛したが,超短パルスレーザーと STM を 組み合わせると超高速現象をナノスケールで計測するこ とも可能となり^{5~9)},光変調トンネル分光法とあわせて 用いることで,キャリアダイナミックスをより詳細に調 べることが可能になる。

文 献

- P. De Wolf, R. Stephenson, T. Trenkler, T. Clarysse, T. Hantschel and W. Vandervorst: J. Vac. Sci. Technol. B 18, 361 (2000).
- 2) 重川秀実: "朝倉物性物理シリーズ・極限実験技術・走査プローブ顕微鏡" (朝倉出版, 2003).
- 3) 重川秀実,吉村雅満,坂田 亮,河津 璋編:"実 戦ナノテクノロジー・走査プローブ顕微鏡と局所分 光"(裳華房, 2005).
- O. Takeuchi, S. Yoshida and H. Shigekawa: Appl. Phys. Lett. 84, 3645 (2004).
- O. Takeuchi, M. Aoyama, R. Oshima, Y. Okada, H. Oigawa, N. Sano, H. Shigekawa, R. Morita and M. Yamashita: Appl. Phys. Lett. 85, 3268 (2004).
- H. Shigekawa, O. Takeuchi and M. Aoyama: Sci. & Technol. of Advanced Materials 6, 582 (2005).
- 7) 重川秀実,武内 修,青山正宏,大井川治宏:応用 物理 73,1318 (2004).
- Y. Terada, M. Aoyama, H. Kondo, A. Taninaka, O. Takeuchi and H. Shigekawa: Nanotechnology 18, 044028 (2007).
- 9) 寺田康彦,青山正宏,近藤博行,武内 修,重川秀 実:応物・薄膜表面物理分科会・News Letter 128,9 (2006).

- S. Yoshida, Y. Kanitani, R. Oshima, O. Takeuchi, Y. Okada and H. Shigekawa: Phys. Rev. Lett. 98, 026802 (2007).
- S. Yoshida, J. Kikuchi, Y. Kanitani, O. Takeuchi, H. Oigawa and H. Shigekawa: e-journal, Surf. Sci. & Technol. 4, 192 (2006).
- 12) M. McEllistrem, G. Haase, D. Chen and R.J. Hamers: Phys. Rev. Lett. **70**, 2471 (1993).
- 13) L. Kronik and Y. Shapira: Surf. Sci Rep. 37, 1 (1999).
- 14) S. Grafström: J. Appl. Phys. 91, 1717 (2002).
- S. Grafström, P. Schuller, J. Kowalski and R. Neumann: J. Appl. Phys. 83, 3453 (1998).
- 16) 重川秀実:表面科学 20, 337 (1999).
- 17) S.M. Sze: "半導体デバイス―基礎理論とプロセス技術" (産業図書, 2004).