

## 光励起 STM の開発とナノスケールマッピング

筑波大学数理物質科学研究科 武内修、重川秀実

我々はこれまで、走査トンネル顕微鏡 (STM) と光照射による試料の励起とを組み合わせ、半導体中のバンド構造やキャリア密度をナノスケールで可視化する、いくつかの測定手法を考案し、その実用性を示してきた[1-8]。本講演では、これらのテーマについて最近の進展を報告する。

半導体を試料として STM 測定を行うと、多くの場合、バイアス電圧として印加される高電界によりバンド構造が湾曲し、図 1 A のように探針誘起バンド湾曲(TIBB)を生じる。TIBB の極性と大きさは、試料についての豊富な情報を含んでおり、バイアス電圧、局所的な仕事関数、ドーパ量、キャリア密度、バンドギャップ内準位などに依存する量である[1,3,8-10]。しかし、通常の STM 測定ではこの TIBB を定量的に求めることが難しいため、TIBB の概念を使ってトンネル電流の増減を定性的に解釈することはできても、測定結果から物理量を引き出すことができなかった。そこで、試料に光照射を行い、光キャリアを注入する。すると、図 1B や図 1C のように TIBB により生じる電界の効果で電子とホールが逆方向にドリフトして、多数キャリアがバルク内部へ移動、少数キャリアが表面側へ流れ出すことになる。図 1B のように少数キャリアの流量が十分に大きい場合には、試料表面に少数キャリアが蓄積し、この電荷が作る電場により TIBB が緩和してフラットバンドが実現する。一方、図 1C のように、表面に出てくる少数キャリアが速やかに探針側へトンネルしてしまう状況では、表面でのキャリアの蓄積が起きないため、バンド構造は変化しないまま、トンネル電流が少数キャリアの流量分だけ増加する。我々の考案した光変調トンネル分光法[1]では、暗状態と明状

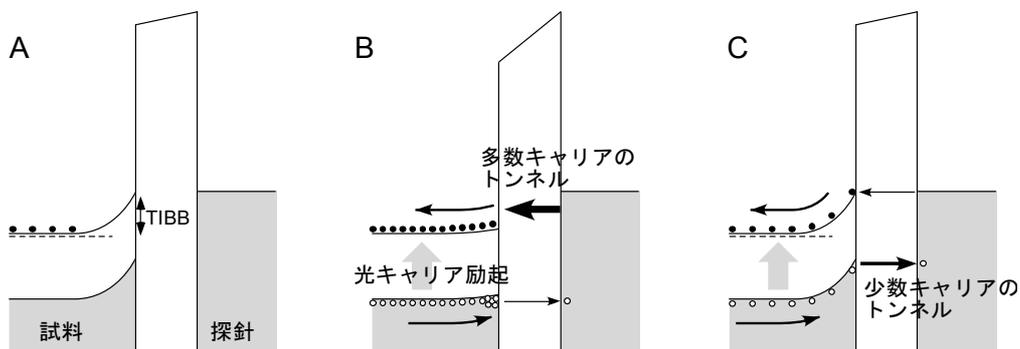


図 1 : 半導体上での STM 測定 A) 接触電位差とバイアス電圧により TIBB が誘起される, B) 光照射により少数キャリアが表面に蓄積すると TIBB が緩和し、多数キャリアのトンネルが大幅に増加する, C) 少数キャリアのトンネルが大きいと TIBB は緩和せず、少数キャリアの分だけ電流が増加する。

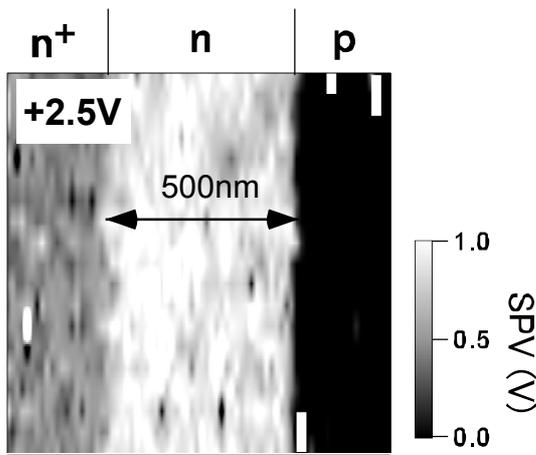


図2：光起電力によるドーピングプロファイル測定  
n+ GaAs 基板上に成長した n 型、p 型の薄膜界面において、ドーピングプロファイルを光起電力により 10～20 nm の分解能で測定した。[7]

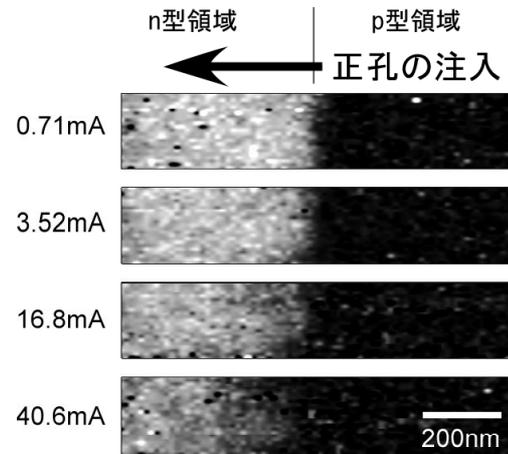


図3：光起電力によるキャリア密度測定  
GaAs p/n 界面に電圧を印加し、p 領域から n 領域へホールを注入すると、界面から離れるに従い電子との再結合を通じてホール密度が減少する。[7]

態の 2 本のトンネル接合 I V 曲線を精度良く、同時に取得することができる。そしてこの 2 本の I V 曲線を用いることで光起電力や光電流を正確に求めることが可能となる。図 1 B の条件で TIBB 変化量すなわち光起電力を求めることで、試料の局所ドーピング密度や (図 2)、局所キャリア密度 (図 3) が求められ[7,8]、また、図 1 C の条件で光電流を測定することで、局所的な光キャリア密度やバンドの揺らぎを求められることが示されている[11]。

このように、試料への光照射と STM とを組み合わせると、半導体中でのバンドやキャリアの空間分布をナノメートルの空間分解能で可視化できるようになったことは、それ自体非常に有用なことである。しかし、昨今の半導体技術が微細化と高速化を平行して推し進めてきたことを考えると、空間分解能のみが高い光励起 STM 測定では、いささか片手落ちの感がある。STM のトンネル電流検出は、高倍率かつ低ノイズの電流増幅プリアンプを要求するため、その測定帯域は 100 kHz 以下に限定される。これに対し、現実のデバイス作成では GHz 以上の超高速物性まで興味の対象になる。そこで我々は、試料励起に 100 fs (フェムト秒 =  $10^{-15}$ s) 程度の時間幅を持つ光パルスを用いることで、THz 以上の等価測定帯域を持つ、時間分解 STM 装置を開発することを考えた[2,4-6]。

測定方法を以下に説明する。通常の STM 測定の配置にて、探針直下の試料表面に 2 つずつペアにした光パルス列を照射する (図 4)。そして、パルスペアの繰り返し周波数 ( $\leq 100$  MHz) を固定し、単位時間当たりの光照射量を一定に保ったまま、ペアになった 2 つのパルス間の間隔  $t_d$  を変化させる。このとき 1 パルス目の照射から 2 パルス目の照射までの間に生じる試料の励起・緩和過程を反映し、観測されるトンネル電流量が遅延時間  $t_d$  に依存して変化する。例えば低温で成長し、深い準位に欠陥を多く含む GaNAs 試料に対して測

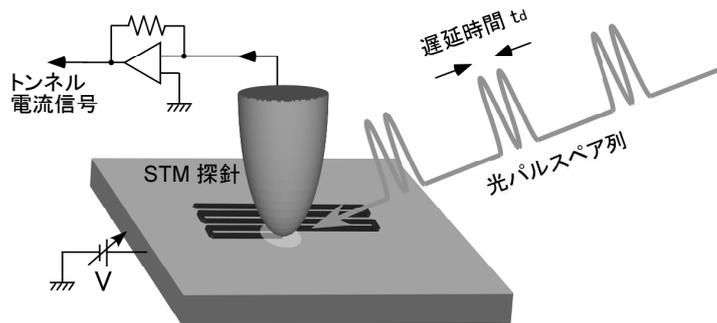


図4：パルスペア励起STM (SPPX-STM)

探針直下の試料表面を、フェムト秒の時間幅を持つ光パルスペア列で励起し、遅延時間の変化に対するトンネル電流変化を測定する。実際の測定では、SN比を向上させるために、遅延時間に変調を掛けてロックイン検波を行うことになる。[2]

定を行えば、その非常に短い(数 ps~数百 ps) キャリア寿命をトンネル電流の遅延時間依存性として観測することが可能で、その結果は図5のようになる[6]。この測定手法はパルスペア励起STM (PPX-STM) と呼ばれる。PPX-STM はトンネル電流を介した測定であるため、その空間分解能はSTMのそれを引き継いでおり、ナノメートルオーダーの試料構造を反映した情報を計測可能である。

検出される信号の物理的起源について詳細に議論しよう。PPX-STMにより測定される試料は半導体でなくても良いが、光励起によりトンネル電流に変化を生じる試料であることが最低限必要である。半導体試料であれば、図1に示したように、光キャリア注入によるバンド構造の変化や、キャリア密度の変化が、トンネル電流を変化させる。分子性の試料であれば、光電荷移動などによる分子内分極の変化がトンネル電流に影響を与えるであろう。必要以上に議論を複雑にしないため、以下では試料は半導体であるとする。図6Aのように、1パルス目による試料の励起状態が短い寿命をもち、2パルス目が到達するまでに速やかに緩和する場合には、試料は2パルス目の照射により再び励起され、その結果、トンネルギャップには2回の励起状態を反映した、2つの等価な電流パルス(負の振幅を持つ可能性もある)が流れることになる。遅延時間を短くしていくと、2パルス目が到達した時点で試料がまだ励起状態にある状況が生じ、2つ目の電流パルスの大きさは、遅延時間に依存して変化する(図6B,C)。STMのプリアンプは帯域が狭いので、2つの電流パルスを分離して測定するどころか、100MHz程度のパルスペアの繰り返しすら分解することができない。しかしここで示したように単位時間当たりのトンネル電流の総量に変化するならば、図6挿入図のように、遅延時間に対する平均電流の変化として試料の励起・緩和過程を観測可能である。

半導体試料において最も顕著に現れる遅延時間依存性は、1パルス目で生じた光キャリアの再結合寿命である。多くの場合、高密度に発生した光キャリアは光電流、または、光起電力の形でトンネル電流を増加させ、同時に、吸収飽和という形で2パルス目によるキャリア

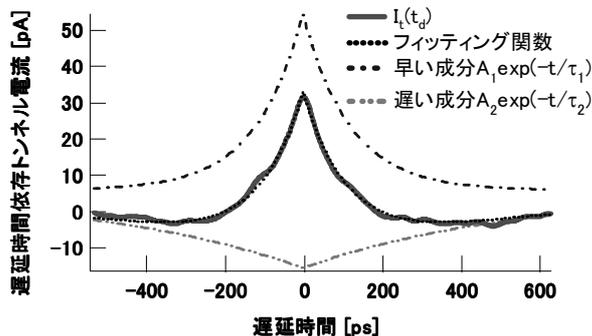


図5 : GaNAsにおける局所光キャリア寿命  
SPPX-STM測定により、低温成長したGaNAs  
試料中での200ps程度の光キャリア寿命をナノ  
スケールの空間分解で計測された。[6]

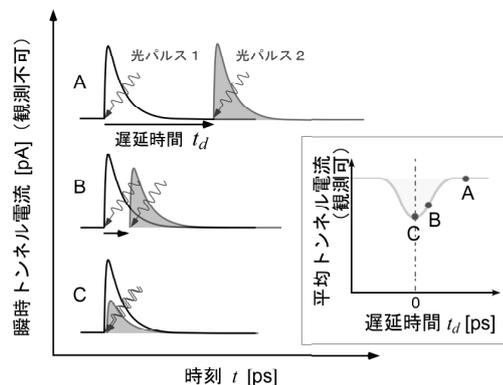


図6 : SPPX-STMの測定原理  
1パルス目により試料が励起されること  
で、2パルス目で生じる電流パルスが  
抑制あるいは増強される効果を観る。

生成を抑制する。このため、1パルス目による吸収飽和の影響は、遅延時間の小さい範囲で平均トンネル電流を減少させる形で測定され、電流の抑制される範囲から、探針直下の局所的な光キャリア再結合時間を知ることができる(図5緑線)。実際には吸収飽和の他にも光キャリア密度とトンネル電流との間の非線形な依存性が信号に寄与することが考えられるが(図5青線)、詳細は文献に譲る[4-6,12]。

一般に、上記のような物理過程で生じるトンネル電流の遅延時間依存性は、励起光強度をかなり大きくとった場合でさえ、平均電流量の1%以下である。このため、測定では1 pA程度かそれ以下のトンネル電流変化を高い精度で検出しなければならない。この困難のため、パルス光励起により時間分解STMを実現しようとするこれまでの研究は、長いこと実現することができなかった。我々の考案した遅延時間変調型パルスペア励起STM(SPPX-STM)は[2]、測定精度を高めるために遅延時間を周期的に変調し、その際のトンネル電流変化をロックインアンプにより検出する。遅延時間変調では、変調に伴う平均光強度の変化が無いいため、探針の熱膨張が信号に影響を及ぼすことを心配せずに励起光強度を大きく取ることが可能であり、STMを用いた時間分解測定に最適と言える。図5に示したような局所的な光キャリア寿命は、遅延時間変調を用いることで初めて測定可能となったものである。最近の変調手法の改良により、現在では数百nmの範囲で光寿命を空間マッピングすることもできるようになっている[12]。

本講演で紹介する、上記のような測定手法や測定結果は、光励起とSTM測定との組み合わせが持つ可能性の一端に過ぎない。今後も走査プローブ顕微鏡を用いて、これまで以上に局所的、高速、そして新たな物性を観測できるようになっていくであろう。本講演がそういった今後のSPMの発展に貢献することになれば幸いである。

## 参考文献

- [1] Light-Modulated Scanning Tunneling Spectroscopy for Nanoscale Imaging of Surface Photovoltage, O. Takeuchi, S. Yoshida and H. Shigekawa, *Appl. Phys. Lett.* 84(18),3645-3647 (2004).
- [2] 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).
- [3] Tip-induced band bending and its effect on local barrier height measurement studied by light modulated scanning tunneling spectroscopy, S. Yoshida, J. Kikuchi, Y. Kanitani, O. Takeuchi, H. Oigawa and H. Shigekawa, *e-journal, surf. sci. & technol.* Vol.4, 192-196 (2006).
- [4] Nonlinear Dependences in Pulse-Pair-Excited Scanning Tunneling Microscopy, O. Takeuchi, M. Aoyama, H. Kondo, Y. Terada, A. Taninaka and H. Shigekawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.45, No.3B, 1926-1930 (2006).
- [5] 光とプローブ顕微鏡を融合して覗く世界 –局所バンド構造から超高速現象まで-, 寺田康彦、青山正弘、近藤博行、武内修、重川秀実、応用物理学会薄膜表面物理分科会ニュースレター、No. 128, 9 (2006)
- [6] Ultrafast photoinduced carrier dynamics in GaNAs probed using femtosecond time-resolved scanning tunnelling microscopy, Y. Terada, M. Aoyama, H. Kondo, A. Taninaka, O. Takeuchi and H. Shigekawa, *Nanotechnology* 18, 044028 (2007).
- [7] Microscopic Basis for the Mechanism of Carrier Dynamics in an Operating p-n Junction Examined by using Light-Modulated Scanning Tunneling Spectroscopy , S. Yoshida, Y. Kanitani, R. Oshima, Y. Okada, O. Takeuchi and H. Shigekawa, *Phys. Rev. Lett.* 98, 026802 (2007).
- [8] 吉田昭二、蟹谷裕也、武内修、重川秀実, *表面科学* 28, 111 (2007).
- [9] Photoassisted scanning tunneling microscopy, S. Grafström, *J. Appl. Phys.* 91, 1717 (2002).
- [10] Tunneling spectroscopy on semiconductors with a low surface state density, Ch. Sommerhalter, Th. W. Matthes, J. Boneberg, P. Leiderer, and M. Ch. Lux-Steiner, *J. Vac. Sci. Technol. B* 15, 1876 (1997).
- [11] S. Yoshida, Y. Kanitani, R. Oshima, Y. Takigasaki, O. Takeuchi, H. Shigekawa, to be published.
- [12] Y. Terada, M. Aoyama, H. Kondo, N. Ebisawa, O. Takeuchi, H. Shigekawa, to be published.