### 光 STM によるナノスケールキャリアーダイナミックス計測

### 重川秀実

#### 筑波大学数理物質科学研究科·物質創成先端科学専攻 CREST-JST

### 〒305-8573 つくば市天王台 1-1-1

#### http://dora.ims.tsukuba.ac.jp

# 1. はじめに

微細化・高速化が高度に進んだデバイスの物理・特性を正しく評価し新しい機能を創成 するためには、ドーパントやキャリアの状態を高い空間分解能で観察し、局所的に変調さ れたポテンシャルの中で生じるキャリアのダイナミクスを高い時間分解能で計測する技術 の開発が必要不可欠である.我々は走査トンネル顕微鏡 (Scanning tunneling microscope; STM) と量子光学の技術を組み合わせることにより、これら要求を満たす新しい計測・評 価技術の開発を進めてきた<sup>1-11)</sup>.本講演では、主に「遅延時間変調型パルス光対励起 STM

(Shaken-pulse-pair-excited STM; SPPX-STM)」の原理と応用について紹介する. SPPX-STM は、フェムト秒 (1fs = 10<sup>-15</sup>s) 領域の超短パルス光を STM と組み合わせるこ とで、原子レベルの空間分解能を持つ STM に超短パルス光による高い時間分解能をあわ せて付与することを実現した計測手法である.STM 探針直下の試料表面をパルス光対の列 で励起し、パルス対の時間間隔(遅延時間)を変化させて対応するトンネル電流の変化を 測定することにより、局所(ナノスケール)領域のキャリア密度の時間変化をサブピコ秒 オーダーで解析することを可能にした.

2. 時間分解 STM

2.1 量子光学と STM の融合

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(従って,時間分解能は 10µs 以上)に制限される<sup>12,13)</sup>. そのため,通常の STM では高速現象をトンネル電流を用いて直接計測することはできない.しかし,トンネル接合自体は数フェムト秒で応答することを考えると,原理的には超高速の STM が可能なはずである.

一方,超高速レーザ光学の分野では,検出回路の帯域制限を巧みに回避することが可能 な時間分解分光法が開発され広く用いられている.その代表的なものとして,ポンププロ ーブ法がある(図1)<sup>15,16)</sup>.ポンププローブ法では,パルス光対の列を試料に照射する. パルス光対の最初のパルス光をポンプ光と呼び,これにより試料を光励起し,続いて,二 つめのパルス光(プローブ光)をポンプ光からある時間遅らせて(遅延時間)同じ試料の 領域に照射し、プローブ光の反射率や透 過率,散乱光などを検出する.プローブ 光の吸収や散乱は試料の状態(ポンプ光 によって励起された状態の緩和の程度) に依存するから、例えば、プローブ光の 反射率を、遅延時間を変えて測定するこ とで、ポンプ光により励起された試料の 電子状態の緩和現象をプローブ光の反 射率の変化を通して解析することが可 能になる、この場合、ポンプ光とプロー



ブ光のパルス光対を繰り返し照射し,時間的に平均化された DC 信号を検出すればよいの で,検出器は超高速で動作する必要がない.ポンププローブ法の時間分解能はパルス幅で のみ決まるため,数フェムト秒にまで高めることができる.

そこで,STM の発明以来,超短パルス光の技術を組み合わせることで,STM に高い時間分解能をあわせ持たせることができないかと多くの試みが成されてきた.しかし,乗り越える壁は高く,なかなか実現には至らなかった 9-13,17,18).

まず、これまでに進められてきた代表的な方法である、光ゲート STM、パルス光励起 STM、および、我々が新しく開発した SPPX-STM の三つの方式について述べ、それぞれ の手法の課題や限界、新たな取り組みなどについて概観する.

### 2. 2 光ゲート STM

光ゲート STM (photoconductive-gate STM)では,超高速の光導電性ゲートスイッチを STM の電流検出回路に組み込み(図2(a)),ポンプ光とプローブ光はそれぞれ,試料の 励起と光導電性ゲートをスイッチするのに使われる<sup>19)</sup>.ポンプ光とプローブ光の間の遅延 時間を変化させることにより,ポンプ光によって励起された試料が引き起こす過渡的なト ンネル電流を任意の時間にサンプリングすることができると考えられた.しかし,この方 式では,検出信号は探針直下の変化ではなく,励起された電流が回路を流れる過程を含め た変化であり,また,探針-試料間およびゲートスイッチ間の二つの浮遊容量の結合から 生成される変位電流が主な成分となってしまうことが明らかになった<sup>20)</sup>.このため,探針 直下の変化を直接捉えられないことに加え,面内方向の空間分解能は接合容量の空間的な 広がりによって決まり,STM 自身の持つ空間分解能には遥かに及ばない.

## 2. 3 パルス光励起 STM

パルス光励起 STM では単一パルス (パルス対ではない)を STM 接合部に繰り返し照射 したときの探針-試料間に流れる変位電流を測定する (図2 (b)). Hamers らはこの方式 を採用し, Si (111) -7×7 面でのキャリア緩和時間を 10 ns の時間分解能, 1μm 空間分 解能で求めることに成功した 20).後で詳しく述べるように,試料が半導体の場合,探針直下ではバンドの湾曲が生じるが(tip-induced band bending: TIBB)レーザ照射により励起されたキャリアの再分布によりバンドの湾曲が緩和する(表面光起電力(surface photovoltage: SPV))<sup>13,14,1517,22,23)</sup>. SPV は光照射後,時間とともに減少し元の状態に戻るが,このとき,探針と試料の間には浮遊容量があるため,SPV の変化に伴って変位電流が流れる.そこで,レーザ光の繰返し周期を変えると,SPV の緩和の速さと繰り返し励起のタイミングにより,SPV の平均的な値が変化し,それにともない変位電流の大きさが変化する.従って,変位電流の値をレーザ光の繰返し周期の関数としてプロットすると,SPV を生み出すキャリア密度の変化に関する情報が得られることになる.

実験では、検出感度を高めるためにチョッパーを用 いてレーザ光強度を変調し、ロックイン検出を行って いるが、トンネル電流は探針と試料間距離に指数関数 的に依存するため、光強度の変調による探針や試料の 熱膨張が大きな電流変化を引き起こし問題となる.彼 らは、探針を試料から十分離すことによってトンネル



電流の値を下げ、変位電流のみを検出することでこの問題を回避している.トンネル電流 の計測を妨げてきた変位電流を利用するという逆転の発想であるが、空間分解能を犠牲に しており、光ゲート法と同様に、得られる信号は変位電流であるため、空間分解能が接合 容量の空間的な広がりによって制限される.実際に空間分解能は1µm 程度となっており、 STM 自体がもつ空間分解能に遥かに及ばない.またパルスの繰返し間隔は、レーザ光のパ ルス列から一定間隔のパルス列を残して他のパルス光を消光することによって変えている (この動作をパルスピッキングという).そのため、最小の繰返し間隔は、レーザ本来の繰 返し周期で決まり、通常10 ns 程度になる.これが時間分解能の制限となるため、この方 式では高速の現象を追うことはできないことになる.

3.3 遅延時間変調型パルス光対励起 STM (SPPX-STM)

SPPX-STM では、光学的なポンププローブ法同様に、ポンプ光とプローブ光からなるパルス光対をトンネル接合部に繰り返し照射し、遅延時間を変化させて対応するトンネル電流の変化を DC 信号として計測することで時間分解を得る仕組みを持たせるものである(図2(c)). こうした方法は、光学的なポンププローブ法の高い時間分解を直接利用する

ものとして,STM の開発当初から多くの試みがなされてきた.しかし,そこには他の方法 と同様,困難な課題が待ち受けていた.

光励起による信号強度は極めて微弱で, STM のフィードバック電流を 100 pA 程度に 設定した場合,計測されるトンネル電流変化の値は数 100 fA 程度となる. ポンププロー ブ法では,微弱信号の検出感度を上げるために,レーザ光を周期的にチョッピングして強 度を変調し,ロックインを用いて変調成分を検出する.しかし,これを時間分解 STM の 変調方式として採用することはできない.なぜなら,レーザ光強度を変調すると探針が熱 膨張・収縮を引き起こす.2.3 節で述べたように,トンネル接合は試料・探針間距離に指 数関数的に依存し,0.1 nm の変化が一桁のトンネル電流の変化を生じさせる.この熱伸縮 による変調成分は,フィードバック電流値に匹敵するほど極めて大きく,本来の信号成分 を覆い隠してしまう.

「如何にして微弱な信号を熱膨張の問題を避けて捉えるか?」. SPPX-STM では,検出 感度を高める変調法として,ポンプ光とプローブ光の光強度ではなく遅延時間を変調する 方式を採用することでこの問題を解決した.この方式では,パルス列の平均光強度はほぼ 一定であるから,変調成分に与える熱伸縮の影響を最小限に抑えることが可能になる.

#### 4 SPPX-STM

# 4.1 SPPX-STM の原理

図3に一般的な測定のメカニズムを示す. まず一つ目のパルス(ポンプ)光が試料を 励起し,それに伴って探針-試料間を流れ るトンネル電流が過渡的に変化するとす る.励起状態にある試料に二つ目のパルス (プローブ)光が照射されると,プローブ 光が誘起するトンネル電流変化はポンプ 光による電流変化と異なる可能性がある (図3のBやC).このとき,計測にかか る量,つまりトンネル電流の時間平均値も



また遅延時間依存性をもち,試料の励起状態のダイナミクスを反映する.時間分解能は, ポンププローブ法同様に,パルス幅でのみ決まり,数フェムト秒にまで高めることができ る.さらに前述の二つの方式と異なり,トンネル電流を計測するので,STM 本来の高い空 間分解能を維持できることになる。光照射による試料の変化とトンネル電流の関係は,対 象とする試料,現象により異なる.

4.2 測定結果の例

SPPX-STM によって得られた、トンネル電流変化 ΔI の遅延時間依存性の例を図4(a)

に示す. 試料は GaAs (001) 基板上に窒素を 0.36% ドープした窒化ガリウムを 450 ℃で低温成長した ものである. 図 4 (a) に示すように,遅延時間に依 存したトンネル電流  $\Delta I$  が得られ,遅延時間が短く なるにつれて  $\Delta I$  は減少している.また, $\Delta I$  を指数 関数型の関数でフィッティングしたところ,時定数 は 440 ps となっている.

### 4.3 半導体試料からの信号の起源

半導体試料の場合,トンネル電流の遅延時間依存 性はどのような緩和現象を反映しているか.図4(b) は,光学的なポンププローブ法によって得られた反



射率変化測定の結果で、フィッティングすると、時定数は 410 ps と導かれる. ポンププロ ーブ法で得られる反射率変化は、光キャリア密度の時間変化を反映しており、時定数はキ ャリアの寿命を現している. この寿命は、 $\Delta I$ の遅延時間依存性のグラフから得られた緩 和の時定数に近く、 $\Delta I$ もまた、キャリア密度の時間変化を反映していると予想される.

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 高電界の影響でバンド構造が湾曲する(探針誘起バンド湾曲, TIBB). TIBBの極性と大き さは、バイアス電圧、局所的な仕事関数、ドープ量、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. 試料にパルス光の照射を行い、光キャリアを注入すると、キ ャリアは試料表面の電界を打ち消す方向に再分布し TIBB が緩和する. 暗状態からの表面 ポテンシャルの変化が表面光起電力(SPV)である. SPV の変化分だけバイアス電圧はト ンネルギャップにかかるようになり、トンネル障壁が下がってトンネル電流が増加する.

光励起された状態はその後緩和して元の状態に戻っていくが、二つの過程が含まれる. 一つは、(1)バルク側で起こるキャリアの再結合による光キャリア密度の減衰で、再結合 の速さに依存する.もう一つは、(2)表面近傍のポテンシャルに捉えられていた少数キャ リアの放出で、表面では再結合の確率は小さいため熱的な過程などが支配的となり(1) の過程より遅い変化を示す.(2)の過程により表面の少数キャリア密度が減少すると SPV は緩和し、トンネル電流も照射前と同じ状態に戻っていく.

(2)の過程は遅いとして(1)の過程を考えてみる.遅延時間が十分長く,試料が緩和し終わったときに2つ目のプローブ光が照射した場合(図3A),プローブ光が引き起こ すトンネル電流の変化は,ポンプ光によるものと同じ時間変化を示す.一方,遅延時間が 短く,ポンプ光により生成されたキャリアがまだ励起状態に残っている間にプローブ光が 照射されると(図3のBとC),プローブ光によるキャリアの生成は残存するキャリアに 邪魔されて減少する.これを吸収飽和と呼び,2.1節で述べたポンププローブ法では,吸 収飽和によるプローブ光の反射率の変化から,光キャリア密度の時間変化を計測している. SPPX·STM の場合, 吸収飽和による生成キャリアの総数の変化は SPV の大きさに影響を 及ぼし, 障壁の変化の大きさが変わるためトンネル電流の大きさが変化する. 観測される 量は, それぞれのパルス光による過渡的なトンネル電流変化ではなく, 時間的に平均され たトンネル電流の総和であるが, この量もまた遅延時間に依存する. 吸収飽和の効果は遅 延時間がキャリア寿命に比べて小さい場合に強く, 反対にずっと長い場合にはほとんどゼ ロになる. 従って,遅延時間が短くなるにつれて計測されるトンネル電流信号は減少する. この遅延時間依存性は, 図4 (b) の実験結果と一致し, Δ*I*の遅延時間依存性からキャリ アの寿命を定量的に導くことができる.

(2)の SPV の緩和は、先に述べたように、 SPV によりトンネル障壁が変化するため に生じるもので、光強度に対し飽和的な非線型の関係を持つ. SPV の緩和は表面近傍のポ テンシャルに捕獲されたキャリアの放出であるため、減衰時間よりも長い時間スケールで 起こる.これは試料の種類によらず、実際、図4で示した GaNAs 試料の場合も、より長 い遅延時間範囲においてもう一つ別の成分が現れることが確認される.

5 時間分解信号の空間マッピング

4章で述べたように、SPPX-STM では、ポンププローブ法と同様に、吸収飽和の現象を 介して光キャリア密度の時間変化を捉える.ポンププローブ法との違いは、トンネル電流 をプローブとして用いる点で、それゆえ、SPPX-STM は STM 本来の空間分解能を持つこ とが期待される.従って、試料表面を二次元的に走査して時間分解信号を測定すれば、局 所キャリアダイナミックスの空間マッピングが可能となる.

ここでは、例として、ヘテロ半導体試料に対して空間マッピングした結果を示す.測定

の模式図を図5(a)に示す. 試料は GaAs 基板 の上に成長させた AlGaAs(膜厚 1 µm)/低温成 長 GaAs(LTGaAs)(膜厚 1 µm)である.時間 分解能も併せて実証するため,LTGaAs 層は, 十分低温の成長条件にしてキャリアの再結合寿 命をピコ秒オーダーにまで短くした.また,基 板 GaAs 領域からのキャリアの流入による影響 をなくすため,GaAsよりもバンドギャップの広 い AlGaAs 層を挟んでいる.さらに AlGaAsの バンドギャップエネルギー(1.97 eV)よりも, パルス光の励起エネルギーを十分低く(1.55 eV) 設定しており,この領域では光キャリアは生成 しない.

遅延時間を固定した状態で AlGaAs/LTGaAs 界面付近で探針を走査させ、そのときの $\Delta I$ の値



を空間マッピングしたものを図 5 (b) に示す. 遅延時間が 2 ps のときには,界面を境に コントラストの違いがはっきりとみられる. LTGaAs 領域では遅延時間が 2 ps の場合, 吸収飽和により  $\Delta I$  が負の大きな値をもつため,像の右側が暗くみえている. この左右の コントラストは,遅延時間が長くなるにつれてなくなっていき,11 ns のときはほぼ空間 的に一様になっている. このように,遅延時間を変えたときのコントラストの変化をみれ ば,キャリアダイナミクスの空間的な情報を得ることができる.

左右の明暗のコントラストは、界面を境にほぼ 50 nm 程度で変化している. この $\Delta I$ の 染み込み長は TIBB の広がりによって決まっている. 時間分解 STM では、この TIBB の

及ぶ領域に拡散してきた光キャリアを検 出しているので, その範囲内の平均的な寿 命の情報を得ていることになる. TIBB の 空間的な広がりは、試料の特性、バイアス 電圧,探針の形状などによって決まり,例 えば、より高ドープの試料であれば、スク リーニング効果により,広がりはもっと小 さくなる、実際、光照射の有無による I-V 曲線の変化から SPV を求め, 暗状態での TIBB の大きさ(即ち局所領域のキャリア 密度)を解析することが可能な「光変調ト ンネル分光法」12,13,23-26)により測定した実 験では、ナノスケールの空間分解能を示す 結果が得られることが確認されており(図 6, GaAs 原子欠陥とステップの SPV),時 間分解 STM の空間分解能も同程度まで高 くすることが可能であると考えられる.



6. おわりに

SPPX-STM は,超短パルスレーザと STM を組み合わせることで高い時間分解能を STM に付与することを可能にした. 半導体試料の場合,観測にかかるのは,光励起されたキャリア密度の時間変化である. キャリア再結合過程の他,ドリフトや拡散過程なども局所的なキャリア密度変化を引き起こすため,これらのダイナミクスに関する空間情報も得られることになる. 実際には,一般的なメカニズムの項目で述べたように,光強度に対して非線形性を持てばよく,その他の過程も計測可能である. 今後,局所物性の基礎的な研究と併せて,より実用的なデバイス構造に対し,動作状況に近い状態でのダイナミクスを可視化することにより,超高速デバイスの特性をナノスケールで解析することが可能になるなど,応用面での幅広い展開が期待される.

参考文献

- 1) O. Takeuchi, R. Morita, M. Yamashita and H. Shigekawa: Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) 4994.
- O. Takeuchi, M. Aoyama, R. Oshima, Y. Okada, H. Oigawa, N. Sano, H. Shigekawa, R. Morita and M. Yamashita: Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 3268.
- 3) O. Takeuchi, M. Aoyama and H. Shigekawa: Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 5354.
- O. Takeuchi, M. Aoyama, M. Kondo, A. Taninaka, Y. Terada and H. Shigekawa: Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) 1926.
- 5) 寺田康彦,青山正宏,近藤博之,武内修,重川秀実:薄膜表面物理分科会・News Lett. 128 (2006) 9.
- Y. Terada, M. Aoyama, H. Kondo, A. Taninaka, O. Takeuchi and H. Shigekawa: Nanotechnology 18 (2007) 044028.
- 7) 重川秀実,吉田昭二,寺田康彦,武内修,大井川治宏:固体物理,42 (2007) 795-804.
- 8) 重川秀実,武内修,青山正宏,大井川治宏:応用物理,73 (2004) 1318.
- H. Shigekawa, S. Yoshida, O. Takeuchi, M. Aoyama, Y. Terada, H. Kondo, and H. Oigawa: Thin Solid Film, 516 (2008) 92348..
- 10) H. Shigekawa, O. Takeuchi, and M. Aoyama: Sci. & Technol. of Advanced Materials, 6 (2005) 582.
- Mono-Cycle Photonics and Optical Scanning Tunneling Microscopy-Route to Femtosecond Angstrom Technology- ed. by M. Yamashita, H. Shigekawa and R. Morita (Springer, 2005)
- 12) 実戦ナノテクノロジー・走査プローブ顕微鏡と局所分光, 重川秀実, 吉村雅満, 坂田亮, 河津璋 編, 裳華房, 2005.
- 13) 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, 重川秀実 朝倉出版 2003.
- 14) 走査プローブ顕微鏡・正しい実験とデータ解析のために必要なこと, 重川秀実, 吉村雅満, 河津璋 編, 共立出版, 2009.
- 15) A. Othonos, J. Appl. Phys. 83 (1998) 1789.
- 16) レーザー光学物性,長澤信方 編,丸善,1995.
- 17) S. Grafström: J. Appl. Phys. **91** (2002) 1717.
- 18) 重川秀実,表面科学,20 (1999) 336.
- 19) S. Weiss, 他: Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 2567.
- 20) R. H. M. Groeneveld and H. van Kempen: Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 2294.
- 21) R. J. Hamers and D. G. Cahill: Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 2031.
- S. Yoshida, J. Kikuchi, Y. Kanitani, O. Takechi, H. Oigawa, and H. Shigekawa, e-journal, Surf. Sci. & Technol., 4 (2006) 192.
- 23) O. Takeuchi, S. Yoshida, and H. Shigekawa: Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 3645.
- 24) S. Yoshida, Y. Kanitani, R. Oshima, Y. Okada, O. Takeuchi and H. Shigekawa: Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 026802.
- 25) 吉田昭二, 蟹谷裕也, 武内修, 重川秀実, 表面科学, 28 (2007) 111.
- 26) S. Yoshida, Y. Kanitani, O. Takeuchi, and H. Shigekawa: Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 102105.