STM による光照射 GaAs 薄膜劈開探針の研究[†]

末岡和久^{*}・細山直樹^{**}・Agus SUBAGYO^{**}

武笠幸一^{***}・早川和延^{****}

^{*}科学技術振興事業団 さきがけ研究 21「場と反応」 ☎ 060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目

^{**}北海道大学院工学研究科 ☎ 060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目

^{***}科学技術振興事業団 戦略的基礎研究 ☎ 060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目

^{****}北海道大学触媒化学研究センター ☎ 060-0811 北海道札幌市北区北 11 条西 9 丁目

(1998 年 2 月 23 日受付 ; 1998 年 6 月 26 日掲載決定)

STM Study of a Thin GaAs Tip

Kazuhisa SUEOKA^{*}, Naoki HOSOYAMA^{**}, Agus SUBAGYO^{**},
Koichi MUKASA^{***} and Kazunobu HAYAKAWA^{****}

^{*}PRESTO, JST, N 13 W 8 Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628

^{**}Graduate School of Engineering, Hokkaido University, N 13 W 8 Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628

^{***}CREST, JST, N 13 W 8 Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628

^{****}Catalysis Research Center, Hokkaido University, N 11 W 9 Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-0811

(Received February 23, 1998 ; Accepted June 26, 1998)

A spin sensitive tip is needed to realize the spin-polarized STM, which can resolve the spin-polarization of surface density of states. GaAs and its related compound semiconductors are well known as spin-polarized electron sources and are also candidates for the spin probe. We made a GaAs thin film tip by cleavage. Since the GaAs film is thin enough, circular polarized light can illuminate through the tip and efficiently excite spin-polarized electrons near its apex. Because an atomically resolved Si(111) 7×7 surface was observed with the tip, the tip is mechanically stable. Optical responses of the tip were studied with Fe thin films grown on a MgO(001) surface. Using this magnetic thin film, we demonstrated that spin-dependent tunneling could be detected with the tip.

1. はじめに

スピン偏極走査型トンネル顕微鏡 (Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy: SP-STM) は、スピン偏極した電子のトンネル現象を STM により観測し、表面電子状態のスピンについての偏りを可視化することを目指すものであり、原子分解能で表面の磁気構造を観察できる新しい測定技術として期待されている。SP-STM を実現するためには STM にスピン分解能を付加するための探針が必要であり、強磁性体探針をはじめ¹⁾、いくつかの探針材料についての検討がなされている²⁾。表面構造の

知られていない試料の表面磁気構造を観察するためには、表面電子状態分布や仕事関数の違いによるトンネル電流変化成分とスピン偏極状態に依存した電流変化成分の分離可能なスピンプローブを開発する必要がある。そのためには、(1) 探針の電子状態の偏極度が制御でき、それぞれの偏極状態でのトンネル電流を比較できる探針、あるいは (2) トンネル効果とは独立の機構によりトンネル電子のスピン偏極度が測定できる探針が必要とされる。スピン偏極状態を制御するために外部磁場など試料の磁気構造に大きな変化を与える方法を必要としない探針については、機能 (1) を持った GaAs 探針³⁾、機能 (2) を持った GaAs 探針^{4, 5)}、Pt-Ir 探針⁶⁾などについての研究がなされている。特に GaAs 探針は (1) および (2) の測定方法に利用できると考えられている。本

[†] 第 17 回表面科学講演大会 (1997 年 12 月 2 日～12 月 4 日) にて発表

E-mail: sueoka@nano.eng.hokudai.ac.jp

論文では GaAs 探針の新しい構造を提案し、その作製方法と光応答特性について述べる。

GaAs をはじめとする閃亜鉛鉱型結晶構造の化合物半導体では、円偏光によるスピン偏極電子励起が可能であることが知られており⁷⁾、スピン偏極した電子源として高エネルギー物理分野や表面物理分野においてスピン偏極電子源としての利用が検討されている。励起電子のスピン偏極度は励起光の円偏光度に依存し、励起光の強度を変えることなく円偏光度の制御が可能であると、励起電子数を変えずにスピン偏極度のみを変化させることができる。また、スピン偏極電子がバンド間遷移で再結合するときには偏極度に依存した円偏光度の光を発する。GaAs と磁性体との間でのトンネル現象が GaAs の光励起状態に依存することは薄膜 GaAs を試料に用いた実験⁴⁾、GaAs 劈開探針を薄膜磁性体試料を透過する光により励起した実験⁵⁾により確認されている。また GaAs からの発光を捉えることにより磁性体探針からのトンネル電子がスピン偏極していることを示す実験も行われた³⁾。

GaAs を探針にする方法としては、GaAs ウエハを劈開して作製する方法³⁾、集束イオンビーム加工を応用し

た方法⁸⁾、エッチングによる方法⁹⁾、選択成長による方法¹⁰⁾、ウイスカの応用などが検討されている。GaAs 中に励起される電子のスピン偏極ベクトルは励起光の波数ベクトルに沿うため、試料面内のスピン偏極度の測定をしたい場合には試料面に平行な方向から探針先端を光照射し、垂直方向成分の測定をしたい場合には探針軸方向から光をあてる必要がある。上記の作製方法で作った探針で垂直成分の測定をしようとした場合には、試料を薄くし、試料を透過した光により探針を励起する必要がある⁵⁾。

本論文では、試料面内スピン偏極成分と垂直成分の測定の両方に利用でき、垂直スピン成分の測定の際に探針側からの励起が可能な探針構造を提案する。提案する探針は GaAs 薄膜を劈開することにより作製するものであり、探針となる GaAs 部分が薄く、GaAs を支える AlGaAs が GaAs 励起光に対して透明であることから励起光が支持膜および探針を透過し探針先端部に到達可能である。したがって垂直スピン成分検出の際に探針側からの励起および検出が可能となる。また、実験配置を変更するだけで面内スピン成分検出にも利用できる (Fig. 1)。

本論文では提案した GaAs 薄膜劈開探針構造を作製し、STM の探針として利用可能であることを示し、その光応答特性および面内スピン成分検出可能性の検証を行った。

2. GaAs 薄膜劈開探針

光を十分透過する GaAs 薄膜劈開探針を作製するために、励起光に対して透明な支持膜上に GaAs 薄膜を形成する。MBE 装置を用いて Fig. 1 に示したように 5 μm の厚さの $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 薄膜を作製した後、50 nm の GaAs 薄

Fig. 1 Fabrication of a GaAs thin film tip. (a) GaAs/AlGaAs heterostructure was made by means of MBE, (b) a part of substrate was removed using selective etching technique and cleave into four pieces, (c) application geometry.

Fig. 2 SEM image of a GaAs thin film tip.

膜を作製した。 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 薄膜の厚さは探針部分が自重でたわまない程度の厚さとし、GaAs は励起光の吸収長より十分短くかつ厚さ方向の量子サイズ効果が無視できる程度にした。MBE で作製したヘテロ構造の基板中央部 (約 1 mm ϕ) を $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 20$ (37 $^\circ\text{C}$) のエッチャントを用いて選択的エッチングし、エッチングした部分を中心に 2 方向に劈開した。劈開してできた角の部分を探針の先端として用いるが、本研究では GaAs (001) 表面側には終端処理などの特別な表面処理を施しておらず、電流-電圧特性が探針ごとにばらつく (1 つの基板からは同時に 4 つの探針が作れるが、4 つとも特性が同じになるとは限らない)。作製した探針の SEM 像を Fig. 2 に示す。図は基板側から探針先端部分を見たものであ

るが、選択エッチングが良好に行われており、劈開により薄膜探針が得られていることがわかる。

薄膜探針は片持ち梁構造になっているために、STM で広く用いられているワイヤーを電解研磨して作製する W 探針などに比べてたわみやすい。実際、大気中 STM では HOPG の原子像を得ることができなかった。また UHV-STM による測定では、先端部に酸化層や吸着物があり接触しないと電流が流れない探針を用いると、探針を走査する際にある程度の応力がかかるまで探針先端が移動していないことを示す STM 像が得られた。HOPG の原子像が得られなかった原因については大気中の実験であったことからいくつか考えられるが、キャピラリー力などの探針-試料間に働く比較的大きな引力が探針走査を妨げている可能性がある。探針先端部の固有振動数は求めているが、先端部が振動することにより原子像が得られない可能性もある。振動の影響を調べるために Si (111) 7 $\times$ 7 再構成表面観察を行った。試料観察をする前におよそ 300 度で探針の脱ガスを行った。Fig. 3 (a) に得られた STM 像を示すが、良好な原子分解能が得られており、振動による影響は少ないことがわかる。

3. 磁性体試料

薄膜劈開探針は面に垂直成分と面内スピン成分の両方の測定に応用できる。スピン偏極の検出可能性を示すためには磁区構造の良く知られた試料を用いるか、同一場所において磁化方向を反転ないしは回転できる試料が必要である。磁区構造をもとにスピン検出可能性を示すためには平坦な試料であることが望まれる。ここでは試料の磁化方向の制御が容易な面内に異方向性を持つ試料を用いてスピン分解能の検証を試みた。試料として MgO (001) 面上に蒸着した Fe 薄膜を用いた。Cu などの金属表面上に作製した Fe 薄膜なども興味のあるところであるが、ここでは観察されている試料が Fe 薄膜であることを保証するために絶縁基板を用いることにし、Fe との格子不整合が小さい MgO 基板を用いた。

MgO 基板は一度 UHV 中 600 $^\circ\text{C}$ で 1 時間脱ガスをした後、大気中に取り出し試料ホルダとの電気的接触を保つために基板の両端に約 2.5 mm の帯状の Au 電極を蒸着した。金膜と試料ホルダとの電気的接触を確認した後、再び UHV チャンバに導入し 300 $^\circ\text{C}$ で再脱ガスした後に Fe を室温にて 1 ML/min のレートで 25 ML 蒸着をした。鉄薄膜は bcc 構造を持ち面内に容易軸を持つと予想されるが、確認のために、Fe 膜を Au 膜 (30 nm) で保護し、大気中 Kerr 測定により磁化曲線の測定を行った。試料は面内に異方性を持ち、面内での容易軸方向の保持力は 9 Oe 程度であることがわかった。劈開探針で測定した Fe

Fig. 3 STM images obtained with a GaAs thin film tip. (a) Si (111) 7 $\times$ 7 surface. $V_s = +1.761$ V, $I_t = 0.965$ nA. Atomic resolved image indicates that vibration of the tip is expected to be small. (b) Fe/MgO surface $V_s = 2$ V, $I_t = 0.2$ nA.

薄膜のSTM像をFig. 3 (b) に示す。測定は試料バイアス2 V, トンネル電流4 nAで測定した。3 nm程度の大きさのFeグレインが観察された。

4. 光 応 答

光応答特性を調べるために, GaAs 薄膜劈開探針を用いてFe 薄膜表面観察しながら光を照射し, 照射時と非照射時の I - V 特性を比較する。探針および試料の熱膨張によるドリフトにより I - V 特性が変化するため, 照射, 非照射時の I - V 測定はドリフトがおさまるまで数分時間をおいてから同一グレインを探し, その上で測定を行い比較した。探針先端状態の制御を行っていないために, 探針ごとに I - V 特性は若干異なる。典型的なものをFig. 4 に示す。図中の横軸は試料バイアス電圧である。図に示したようにp 型半導体と金属のトンネル接合の整流特性が見られる。しかしながら明確にバンドギャップに相当する部分は見られないことから, バンドギャップ中に表面状態があるものと考えられる。励起光源には830 nm のレーザダイオードを用いた。GaAs(011) 劈開清浄面ではバンドギャップ中に表面準位はないが, ステップや欠陥が生じることによって表面準位ができる。探針先端部では対称性が良くないことや(001) 面側の処理がなされていないことから表面準位があることが予想される。 I - V 特性はそれを反映している。

光照射時および非照射時ともに, 試料バイアス電圧が1 V・トンネル電流が4 nAのフィードバック条件で光のオン・オフに伴う試料および探針位置のドリフトが十分小さくなるのを待ってからフィードバックをホールドにして測定を行った。図に示したように光照射時の I - V 特性には明らかに変化が見られた。これは, 光のオン・オフを切り替えてから位置ドリフトが装置ドリフト程度になるまで時間をおいてからそれぞれの測定をしている

Fig. 4 I - V characteristics of a GaAs thin film tip and a magnetic Fe thin films with and without pumping light.

ので, 光の切り替え時に生じた過渡的な位置ドリフトによる探針試料間距離の変化によるものではない。しかしながら, 0 バイアス電圧では光電流は観測されなかった。励起キャリアが探針表面に到達し電流として寄与することがないことを意味している。これは探針先端方向へ励起キャリアを加速するような空乏層による電界が存在しないか, 表面での再結合速度が速いことが考えられるが, これらを明らかにするためには詳細な検討が必要である。また, バイアス電界をかけた領域では光に対してトンネル電流特性に応答が見られることから, 励起キャリアが探針先端部の状態変化に寄与している。励起キャリア自身のトンネル効果による電流, 励起キャリアによる表面準位への再結合, 励起キャリアによる表面光起電力の効果を検討する必要がある。現在のところの効果による変化なのかは詳しく検討していないが, 少なくとも探針表面で励起キャリアがトンネル現象に関与していることは確かである。フィードバック動作している状態では光励起による効果によってトンネル電流が変化しその結果として探針試料間距離が変わることが予想される。 I - V 特性にはそうした変化も反映されているが, それを定量的に見積るにはさらに詳細な検討が必要である。そこで光学系にポッケルスセルと1/4波長板を挿入し, 円偏光変調を行い, トンネル電流の変化についての測定を試みた。円偏光は5 KHzで変調し, STMのフィードバックゲインを下げた状態で I - V 変換器の出力の変化をロックインアンプを用いて測定した。試料を+2 Vにしトンネル電流の設定値を2 nAとしたとき, トンネル電流にはおよそ100 pAの変化成分が測定された。ポック

Fig. 5 Tunneling current variation depends upon an external magnetic field. N and S indicate the direction of the external magnet. $V_s=2$ V, $I_t=0.2$ nA.

ルスセル等の光学変調素子出力はスポット位置のずれなどにより、強度変調成分が重畳する。このトンネル電流変化が強度変調成分によるものである可能性があり、これを確認するために、チャンバ外部より磁石を近づけ試料の磁化方向の反転を試みた。その結果 Fig. 5 に見られるように外部磁石の磁極の方向に依存してトンネル電流が増減する現象が見られた。外部磁石により試料-探針位置が変化しないことは STM 像の上から確認をし、光のスポット位置がずれないことを CCD カメラを用いて確認した。また、同一試料内で外部磁場に依存しない場所もあり、試料の磁化方法に依存した変化を示している可能性が示唆される。この変化はおおよそ 50 pA であり、したがってスピン偏極依存した電流変化成分は 25 pA 程度すなわちトンネル電流の 1% 程度であった。

5. ま と め

面内および面に垂直なスピン成分の両方の測定用の GaAs 薄膜劈開探針を提案し作製した。作製した探針の機械的安定性を確認するために Si(111) 清浄表面の観察を行い原子分解能が得られることを確認した。さらにスピン偏極成分の検出可能性を示すために、Fe 薄膜を用いて、光応答特性および円偏光応答特性の測定を行い、外部磁場に依存したトンネル電流変化が測定された。このことにより GaAs 薄膜劈開探針のスピン検出能を示す

ことができた。この信号成分を画像表示装置部の入力とすることにより表面磁化状態に依存したスピン像を得ることが可能である。

文 献

- 1) R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt, G. Güntherodt, G.J. Gambino and R. Ruf: Phys. Rev. Lett. **65**, 247 (1990).
- 2) I.V. Shvets, R. Wiesendanger, D. Bürgeler, G. Tarrach and H. -J. Güntherodt: J. Appl. Phys. **71**, 5489 (1992).
- 3) S.F. Alvarad and P.Renaud: Phys. Rev. Lett. **68**, 1387 (1992).
- 4) K. Sueoka, K. Mukasa and K. Hayakawa: Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 2989 (1993).
- 5) M.W.J. Prins, R. Jansen and H. van Kempen: Phys. Rev. B **35**, 8105 (1996).
- 6) M. Sakurai, Z. Wu, T. Nakayama and M. Aono: Surf. Sci. **386**, 311 (1997).
- 7) F. Meier and B.P. Zakharchenya: "Optical Orientation, Vol. 8 of Modern Problems in Condensed Matter Sciences" (North-Holland, Amsterdam, 1984).
- 8) 森林 茂, 末岡和久, 棚橋研二, 武笠幸一: 表面科学 **18**, 485 (1997).
- 9) K. Yamaguchi and S. Tada: J. Electrochem. Soc. **143**, 2616 (1996).
- 10) K. Yamaguchi, K. Okamoto and S. Yugo: J. Appl. Phys. **77**, 6061 (1995).