光励起 GaAs 探針を用いたスピン偏極走査型 トンネル顕微鏡の試み*

山口 浩一*¹・篠原 亮一*¹

(受理1999年9月2日, 掲載決定1999年11月6日)

Trial of Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscope Using Optically Pumped GaAs Tip

Koichi YAMAGUCHI*¹ and Ryoichi SHINOHARA*¹

(Department of Electronic Engineering, University of Electro-Communications
1-5-1 Chofugaoka, Chofu-shi, Tokyo 182-8585, Japan)

(Received September 2, 1999, Accepted November 6, 1999)

1. はじめに

走査型トンネル顕微鏡 (STM)¹⁾の発明から十五年以上も経つが, この間に STM を自作し, 種々の研究に役立てておられる研究者は少なくないであろう. 筆者も約6年前に大気 STM の試作から始め²⁾, 現在までに, 高真空 (雰囲気制御) STM, 原子間力顕微鏡 (AFM)³⁾, 超高真空 STM, さらに弾道電子放出顕微鏡 (BEEM) への改良およびスピン偏極 STM への独自の応用開発を進めて来た. 今回, 本誌「手作り分析器」小特集号への執筆の機会を頂いたので, 本論文では, 筆者らが最近開発を試みている GaAs 探針を用いたスピン偏極 STM について紹介させて頂く.

スピン偏極 STM⁴⁾は, 試料表面の電子スピン状態や磁性試料の磁気的ドメイン構造を数ナノメートルさらには原子レベルで観察評価でき, 磁気力顕微鏡やスピン偏極走査電子顕微鏡を凌駕するものとして期待されている. スピン偏極 STM の心臓部とも言える探針には, 主に磁性体と半導体の材料が考えられる. 磁性体探針を用いた試みは幾つか報告されているが^{5,6)}, 磁性探針と磁性試料間に働く磁気的相互作用などの問題があり, まだ

実現に至っていない. 一方, 半導体探針は非磁性のために有力なスピン偏極 STM 探針として期待され, 最近幾つかの報告⁷⁻¹⁰⁾がなされている. しかし, 良質な半導体探針の作製が不十分であること, また半導体探針中にスピン偏極電子を生成するために必要な円偏光励起光の導入が新たな問題を引き起こす¹¹⁾ことなども指摘されている.

本研究では, 独自の微細加工技術により良質の GaAs 探針を作製し^{12,13)}, 自作 STM システムを基に新たなスピン偏極 STM としての応用開発を試みている¹⁴⁾. その自作スピン偏極 STM システムと最近得られた実験結果について述べる.

2. スピン偏極 STM の基本原理

GaAs 探針を用いたスピン偏極 STM の基本原理について簡単に説明する. スピン偏極 STM を実現するには, 探針からのトンネル電子のスピン状態を制御しかつ偏極させることが必要である. GaAs などの直接遷移型化合物半導体ではスピン・軌道相互作用により価電子帯が分裂しているため, 価電子帯頂上の電子を円偏光で励起することにより遷移の選択則とその遷移確率に従ってスピン偏極した電子を伝導帯へ生成できる¹⁵⁾. しかも右円偏光 (σ^+) と左円偏光 (σ^-) の励起では偏極した電子スピンの向きが反転するため, 旋回方向によるスピン

* 平成9年10月4日 第58回応用物理学学会学術講演会他で講演

*¹ 電気通信大学電子工学科 (〒182-8585 東京都調布市調布ヶ丘 1-5-1)

図1 円偏光励起GaAs 探針を用いたスピン偏極STMの概念図。

状態の制御も可能である。そこで図1に示すようにGaAs製STM探針を左右の円偏光で励起しながら磁性試料表面上を2次元走査させる場合について考える。ある探針位置での左右円偏光励起状態におけるスピン偏極電子のトンネル過程を図2のエネルギーバンド図に示す。負の探針バイアスでは、GaAs伝導帯中のスピン偏極電子は磁性試料表面へ弾性的にトンネル遷移し、この時磁性試料側のup-spin電子とdown-spin電子の非占有状態密度に差があればトンネル電流は左右の円偏光旋回方向によって変化することになる。例えば図2のようにup-spin電子の非占有状態密度の方が大きい場合は、down-spin電子を多く励起する σ^+ 光照射時に比べup-spin電子の多い σ^- 光照射時のトンネル電流が大きくなる。非偏極時の平均のトンネル電流を I_0 とすると、この場合、円偏光励起時の両トンネル電流はそれぞれ次式で表される。

$$\sigma^- \text{ 励起: } I(\sigma^-) = I_0(1 + P_s P_t \cos \theta) \quad (1.a)$$

$$\sigma^+ \text{ 励起: } I(\sigma^+) = I_0(1 - P_s P_t \cos \theta) \quad (1.b)$$

ここで、 P_s は試料の非占有状態密度についてのスピン偏極率、 P_t はGaAs探針の伝導電子のスピン偏極率、 θ

は試料と探針の電子スピン方向の角度差である。上式より σ^+ 光と σ^- 光の交互変調励起によるトンネル電流の偏光変調信号成分は次式で表される。

$$\{I(\sigma^-) - I(\sigma^+)\} / \{I(\sigma^-) + I(\sigma^+)\} = P_s P_t \cos \theta \quad (2)$$

したがって、定電流モードでの探針の2次元走査を行い、通常のSTMトポグラフィ像を得ると共にこの偏光変調信号のイメージング化により、試料表面の磁区構造などスピン状態の様子をSTMの分解能で観察することが可能となる。

3. GaAs 探針の作製

スピン偏極STMの実現においてまず重要な点は、良質のGaAs探針の作製である。これまで報告されているGaAs探針はほとんどがへき開したGaAs基板の角を用いたものであったが^{9,10,16}、本研究では異方性エッチングによるマイクロ探針構造の作製方法を開発した¹³。p形GaAs(001)基板上に<010>方向に沿った一辺10 μm の正方形レジストマスクパターンを10 μm 間隔に施し、 -1°C のリン酸系溶液(12H₃PO₄:H₂O₂:H₂O)で約90分間エッチングを行うと、図3に示すような4つの{150}面に囲まれたピラミッド状のGaAsマイクロ探針構造が形成される。この探針先端の曲率半径は約50nm以下である。このように比較的安定なファセット面で覆われた探針構造が一旦形成された後、さらにエッチングが進行したとしても同じ先端形状を維持したまま探針の高さが低くなるだけであり、探針作製における再現性と制御性が極めて高くなる点に特徴がある。このことが本異方性エッチング法を採用した最大の理由である。

また本研究では、GaAs探針の表面酸化や汚染等による表面劣化を抑制するために、探針形成後、GaAs探針基板を硫化アンモニウム溶液(室温)に浸し、超純水でリンスした後真空中(2×10^{-3} Pa)で450 $^\circ\text{C}$ のアニール

図2 負の探針バイアス状態におけるスピン偏極電子のトンネル過程を表すエネルギーバンド図。(a)と(b)はそれぞれ σ^- 光と σ^+ 光の励起状態を示す。

図3 GaAs マイクロ探針の走査電子顕微鏡(SEM)像.

図4 GaAs マイクロ探針基板とSTM 探針ホルダーの概略図.

処理を10分間行い、硫黄原子による表面終端化を施した。処理後は直ちに自作の高真空 STM チャンバーへ導入するが、図4に示すように、へき開で切り出したGaAs 基板小片を 10° 傾斜した専用の探針ホルダーに装着し、基板小片端部に位置する1本のGaAs 探針のみをSTM 探針として使用した。

図5は、後述する自作STM 装置にGaAs 探針を取り付け観察したグラファイト表面の原子像である。C 面上の β 炭素原子による三角格子が明確に現れ、また π 電子相関により若干低い位置にある α 炭素原子の存在も確認でき、従来の金属製STM 探針と同程度の原子分解能であることが分った。

図5 GaAs 探針によるグラファイト表面のSTM 像と断面プロフィール.

図6 GaAs 探針とグラファイト試料の場合のトンネルスペクトル (暗状態).

またグラファイト試料を用いた場合の暗状態における典型的なトンネルスペクトルを図6に示す。トンネル電流のしきい電圧は正の探針バイアスで約0.75 V、負バイアスで約-0.65 V となり、電圧ギャップは約1.4 Vを示している。この値は室温におけるGaAs 半導体の禁制帯幅 (1.42 eV) に相当し、したがってGaAs 探針表面では禁制帯中の表面単位密度が低減されていることを示している。これはGaAs 探針形成後の硫黄原子終端化による効果¹⁷⁾であると考えられるが、作製したGaAs 探針全てにおいて1.4 Vの電圧ギャップが得られているわけで

図7 スピン偏極 STM の装置系統図.

はなく、時折0.5 V 以下の狭いギャップを示す場合も観察された。最近我々は GaAs 探針の有効な表面処理法の一つとして、探針へのパルス電圧印加法も提案している¹⁴⁾。

4. スピン偏極 STM システム

スピン偏極 STM 装置について述べる前に、まず基本となる自作 STM 装置の概要を説明する²⁾。STM システムは、トンネルユニット、粗動接近系、トンネル電流検出およびフィードバック制御系そしてパーソナルコンピュータによる計測制御系の4つから構成されている。

トンネルユニットの設計は、除振効果を高めるために小型・軽量・高剛性の3点に注意した。探針ホルダーはトンネルユニット片側に固定したピエゾチューブ素子の先端に取り付け、一方試料はユニット内の板バネ上に取り付けた。板バネ裏面をマイクロメータヘッドのスピンドルで押し出し、試料表面を探針側へ移動接近させる方式を採用した。マイクロメータヘッドはステッピングモーターにより回転させるが、マイクロステップ駆動方式により粗動接近時の移動速度を30 nm/s とした。STM チャンバーは空気バネ除振台上に置き、チャンバー内のトンネルユニットはアルミ板とバイトンゴムによる金属スタック除振台上に設置した。

トンネル電流はオペアンプを用いた電流・電圧変換回路により検出し、絶対値変換後、対数変換回路を通して比較回路へ入力する。他方の比較回路入力端子には定電流測定モード用の定電圧信号を入力し、その電圧差が探針・試料間距離を一定に保つためのフィードバック制御信号となる。偏差を打ち消す制御回路には比例・積分 (PI) 制御を用い、またピエゾ素子の共振を抑えるためのローパスフィルタと出力バッファを経てピエゾ素子の z 軸 (高さ方向) 電極へ入力した。

AD/DA コンバータを搭載したパーソナルコンピュータにより、ピエゾ素子の XY 軸電極へ印加する2次元走査用の電圧制御および Z 軸電極における電圧等の計測を行った。これらの計測制御、データファイル処理および画像処理等のプログラムは C 言語により作成し、また画像処理の一部は Visual-Basic で作成したプログラムにより Windows 上で解析できるようにした。

以上の自作 STM システムに GaAs 探針励起用の光学系と偏光変調信号の計測制御系を導入し、新たなスピン偏極 STM への応用を試みた。図7は試作したスピン偏極 STM 装置の系統図である。励起光源には波長830 nm の AlGaAs 系半導体レーザ (最大出力40 mW) を用い、直線偏光板を通した後、ポッケルスセルを用いて左右の円偏光変調 (変調周波数10 kHz) を行った。円偏光ビームを真空 STM チャンバーのビューポートから試料表面とほぼ平行に入射し、GaAs 探針先端を照射した。円偏光変調励起によるトンネル電流の変調成分はロックインアンプを用いて検出し、スピン偏極 STM 像を通常の STM 像と同時に取得できるようにした。またチャンバー内には永久磁石 (または電磁石) を配置し、磁性試料の磁化特性も測定できるようにした。

5. 実験結果および考察

GaAs (001) 基板上に直流スパッタ蒸着した膜厚約200 nm の Ni 薄膜試料を用い、上述のスピン偏極 STM 装置により測定を行った結果について述べる。

まず STM チャンバー内で励起光軸と平行 (0°) に磁化を行い、円偏光励起状態でのトンネル電流対探針バイアス特性を調べた結果を図8に示す。この実験では探針バイアス+1 V の時にトンネル電流が9 nA になるように探針・試料間距離を設定した。また縦軸のトンネル電流値は15回サンプリングした平均値を示している。十分

図8 左右円偏光励起状態におけるトンネルスペクトル (GaAs 探針と磁化 Ni 薄膜試料).

図9 左右円偏光励起時におけるトンネル電流の差と探針バイアスの関係.

な光励起状態では、僅かな探針バイアス状態でも光励起電子 (または正孔) によるトンネル効果が現れるため、図6で示したような電圧ギャップは消滅する。また図8では、 σ^- 光励起に比べ σ^+ 光励起の方が負バイアスでのトンネル電流が大きくなることが分かった。試料表面上の測定場所を変えても円偏光依存性は比較的再現性良く得られ、試料表面のスピン状態に関する信号である可能性を示した。そこでさらに円偏光依存性と試料表面との関係を調べるために、Ni 薄膜試料の磁化方向を反平行 (180°) に反転した場合と非磁性のグラファイト試料を用いた場合について同様の実験を行った。その結果を図9にまとめて示すが、縦軸は σ^+ 励起時と σ^- 励起時のトンネル電流の差で表した。 0° 磁化の Ni 表面に対して 180° 磁化の場合は、トンネル電流の円偏光依存性の傾向が逆転し、 σ^- 励起時のトンネル電流が大きくなることが分かった。またグラファイト表面の場合は、トンネル電流の円偏光依存性がほとんど観察されないことも確認できた。したがって、磁化した Ni 表面で観察されたトンネル電流の円偏光依存性は、Ni 表面のスピン状態に依存した信号であると考えられる。

探針バイアスが -1 V 時の円偏光変調成分は全トンネル電流の約19%の値を示しているが、この値について少し定量的に考察してみる。(2)式において、Ni のフェルミ準位近傍における状態密度から¹⁸⁾ $P_s=90\%$, $\cos\theta=1$ とおくと、GaAs 探針のスピン偏極率 (P_t) は約21%となる。この円偏光励起時の初期状態におけるスピン偏極率の理論限界値は50%であるが¹⁵⁾、定常状態ではスピンフリップによる偏極率の低下が起こるため、すでに報告されている室温での電子の寿命時間 ($\tau=50$ ps) とスピ

ン緩和時間 ($\tau_s=110$ ps) を用いると¹⁹⁾, $P_t=50(\%)(\tau_s/(\tau+\tau_s))=34.4\%$ と見積もられる。さらにこの実験では円偏光 (ビーム径 $50\sim 100\ \mu\text{m}$) を試料表面に沿って照射しているため、実際には Ni 試料表面での反射により直線偏光に変換される成分も考慮する必要がある。この成分を仮に60%程度とすると実験結果の値をおおよそ説明することができる。また最近では、GaAs 探針先端における表面準位密度が高くなるとトンネル電流の円偏光依存性が弱くなるという結果も得られている¹⁹⁾。表面準位により電子の寿命時間が短くなり、その結果伝導電子のスピン偏極率が高くなることも予想されるが、表面準位を介したトンネル電子のスピン偏極率がより低いために円偏光変調信号が小さくなったものと考えている。まだ不明確な点が残されているが、今後さらに定量的な評価解析を進めていく予定である。

つぎに STM チャンバー内の電磁石を用いて Ni 薄膜試料のヒステリシス特性をスピン偏極 STM により調べた。その σ^- 光励起時に得られた結果を図10(a)に示すが、縦軸はトンネル電流が一定になるように探針・試料間距離を調整したフィードバック距離を表す。つまり、磁束密度の大きさとその方向の変化によってトンネル電流が変化する様子を表している。また比較のために、同試料の磁気 Kerr 効果の測定結果を図10(b)に示す。磁気 Kerr 効果の測定では明確なヒステリシスループが観測され、また約1.2 mT の保持力を示している。一方スピン偏極 STM による実験では、ノイズ成分が若干気になるもののヒステリシスループを描くようにトンネル電流は変化している。また保持力も磁気 Kerr 効果の測定結果とはほぼ同程度の値を示すことが分かった。さらに、ここでは示さなかったが、 σ^+ 光励起の場合にはヒステ

図10 (a)はスピン偏極 STM による Ni 薄膜試料のヒステリシス特性。(b)は同試料の磁気 Kerr 効果の測定結果。

リンスループ特性が反転する現象も確認することができた。

最後に、左右の円偏光励起変調信号（トンネル電流の差）のイメージングを行った。図11は 0° 磁化 Ni 薄膜表面の同一走査領域における STM 像(a)とスピン偏極 STM 像(b)をそれぞれ示す。STM 像では直径約20~40 nm の Ni 島構造が多く観察されるが、スピン偏極 STM 像では変調信号がほぼ一様な極性分布を示しており、比較的均一な磁化表面を現しているものと考えられる。しかし、Ni 島構造の周辺では変調信号の極性が反転している箇所も存在し、Ni 島端部における磁化反転現象が実際に観察されているものか現在検討中である。スピン偏極 STM 像における現在までの最高分解能は数 nm 程度であるが、今後さらに高分解能化と高信頼性に向けて検討を重ねていく予定である。

6. ま と め

微細加工 GaAs 探針を用いた自作スピン偏極 STM について、装置システムの紹介とその実験結果について述べた。まず異方性エッチングおよび硫黄原子の表面終端処理により、先端曲率半径が約50 nm 以下の鋭い探針先端形状を有し、かつ表面準位の抑制された良質の GaAs 製 STM 探針を作製できることを示した。自作 STM 装置に GaAs 探針と左右円偏光の変調励起システムを導入した新たなスピン偏極 STM システムの試作について説明した。つぎに試作のスピン偏極 STM 装置を用いて、磁化した Ni 薄膜試料からのトンネル電流の円偏光変調信号を検出し、Ni 薄膜の磁化方向の反転によ

図11 磁化 Ni 薄膜試料の STM 像(a)とスピン偏極 STM 像(b)。

る変調信号極性の反転現象およびヒステリシス特性を初めて観察した。最後に、磁化したNi薄膜表面上の同一の探針走査領域におけるSTMトポグラフィ像とスピン偏極STM像(円偏光変調信号像)をイメージング化することができた。今後は得られた円偏光変調信号の定量解析、磁気ドメイン像の観察確認実験などについてさらに検討を進め、スピン偏極STMの実現を目指していく予定である。

謝辞

本研究で使用したNi薄膜試料は電気通信大学量子・物質工学科の橋本満教授よりご提供を頂いた。磁気Kerr効果の測定は産業技術融合領域研究所の鈴木義茂博士のご協力を頂いた。関係各位に謝意を表します。本研究の一部は、文部省科学研究費(課題番号11750256)および(財)風戸研究奨励金からの援助を受け、またJRCAT-ATP, NAIR, NEDOからの委託を受けて実施された。

〔文 献〕

- 1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel: Phys. Rev. Lett., **49** (1982) 57.
- 2) 山口浩一, 湯郷成美: 電気通信大学紀要, 第7巻 (1994) 133.
- 3) 篠原亮一, 山口浩一: 電気通信大学紀要, 第9巻 (1996) 1.
- 4) D. T. Pierce: Phys. Script., **38** (1988) 291.
- 5) R. Wiesendanger, H. J. Guntherodt, G. Guntherdot, R. J. Gambino and R. Ruf: Phys. Rev. Lett., **65** (1990) 247.
- 6) I. V. Shvets, R. Wiesendanger, D. Burgler, G. Tarach, H. J. Guntherodt and J. M. D. Coey: J. Appl. Phys., **71** (1992) 5489.
- 7) S. F. Alvarado and P. Renaud: Phys. Rev. Lett., **68** (1992) 1387.
- 8) K. Sueoka, K. Mukasa and K. Hayakawa: Jpn. J. Appl. Phys., **32** (1993) 2989.
- 9) M. W. J. Prins, R. Jansen and H. van Kempen: Phys. Rev. **B53** (1996) 8105.
- 10) Y. Suzuki, W. Nabhan and K. Tanaka: Appl. Phys. Lett., **71** (1997) 3153.
- 11) W. Nabhan, Y. Suzuki, R. Shinohara, K. Yamaguchi and E. Tamura: Appl. Surf. Sci., **144/145** (1999) 570.
- 12) K. Yamaguchi, K. Okamoto and S. Yugo: J. Appl. Phys., **77** (1995) 6061.
- 13) K. Yamaguchi and S. Tada: J. Electrochem. Soc., **143** (1996) 2616.
- 14) R. Shinohara, K. Yamaguchi, Y. Suzuki and W. Nabhan: Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998) 7151.
- 15) D. T. Pierce, R. J. Celotta, G. C. Wang, W. N. Unertl, A. Galejs, C. E. Kuyatt and S. R. Mielczarek: Rev. Sci. Instrum., **51** (1980) 478.
- 16) G. Nunes, Jr. and N. M. Amer: Appl. Phys. Lett., **63** (1993) 1851.
- 17) Y. Nannichi, J. F. Fan, H. Oigawa and A. Koma: Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988) L2367.
- 18) C. S. Wang and J. Callaway: Phys. Rev. **B9** (1974) 4897.
- 19) H. Horinaka, D. Ono, W. Zhen, K. Wada, Y. Cho, Y. Hayashi, T. Nakanishi, S. Okumi, H. Aoyagi, T. Saka and T. Kato: Jpn. J. Appl. Phys., **34** (1995) 6444.
- 20) R. Shinohara and K. Yamaguchi: 12th Int. Microprocesses and Nanotechnology Conf., 7C-6-17 (1999) 128.