

## 数理物質科学研究科 博士論文の要約

専攻名 電子・物理工学専攻  
学籍番号 201630111  
学生氏名 茂木 裕幸  
学位名 博士(工学)  
指導教員 重川 秀実

## 博士論文題目 光励起マルチプローブ STM の開発と二次元層状物質評価への応用

## 1 背景

今日まで、エレクトロニクス産業が発展してきた理由は素子の微細化によるところが大きい。将来的には分子/原子単位のデバイスができるといわれているが、デバイスのサイズが小さくなるにつれて、ナノスケールの結晶不整や不純物によるキャリアの散乱が無視できなくなる。そのため、それらの影響を局所的に評価できる測定手法が求められてきた。

ナノスケールでの物質の測定装置として、走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope : STM)は特に優れた装置である。STM は、1982 年に Binnig と Rohrer によって開発された。STM では非常に鋭く尖った探針を導電性の物質の表面あるいは表面上の吸着原子/分子に nm 程度まで近づけて流れるトンネル電流から、表面の原子構造の観察や走査トンネル分光法(Scanning Tunneling Spectroscopy : STS)により電子状態などをナノスケールで画像化することが可能である。しかし、1本の探針を持つ単探針 STM では探針直下の物理情報しか入手できないため、個々の微細構造が面内方向の電気伝導へどのように影響するか評価するには不十分である。そこで、探針を増やしたマルチプローブ STM(MP-STM)が導入された。MP-STM を使用すれば局所的に面内方向の電気伝導を直接観測できる。例えば2つの探針を試料へトンネル/機械的接触させ、探針から探針へのコンダクタンスを測定することや、マクロスコピックな4端子法の電極を探針へ置き換えた4探針(4 point probe: 4PP)法を行い、局所的な抵抗率測定ができるようになると考えられる。さらに、レーザーを用いた光学系と MP-STM を組み合わせることで、局所的な伝導特性の光応答も測定できることが期待されるが、複数の探針を持つことによる構造の複雑さ、除振や制御の困難さ、探針集中部の空間的余裕がないことによる光照射パスを確保することの難しさ、等の課題から開発が進んでいなかったのが現状である。以上の課題が解決できれば、パルスレーザーを用いた超高速領域の局所伝導特性光応答の評価も可能となり、局所領域の光電子物性評価手法として強力なツールとなることが期待される。

さらに最近では、グラフェン/グラファイトや遷移金属ダイカルコゲナイド(Transition metal Dichalcogenides : TMDC)等の層状物質がエレクトロニクス材料やフォトニクス材料として注目を集めている。グラフェン/グラファイトは炭素がハニカム状に配列した二次元シート状物質で、非常に高いキャリア移動度(例 $\sim 10^5$  cm<sup>2</sup>/Vs)から注目され、電極材料やアナログ高周波素子等への応用が期待されている。しかし、これらはバンドギャップを持たないため、明確な ON/OFF を要求される論理回路への応用は難しい。そこで注目されたのが TMDC である。TMDC は遷移金属原子がカルコゲン原子(S, Se, Te)に挟まれた構造を持つ二次元シート状物質であるが、その構成元素に多数の選択肢を持つことによる応用先の幅広さに特徴がある。例えば、遷移金属に Mo, W を用いた系では半導体的性質が表れ、Zr, Hf 系ではワイドギャップ半導体となること、Nb 系では超伝導が生じることが報告されている。中でも Mo, W を使用した半導体は電子移動度が Si と同程度となることや、可視光領域のバンドギャップ幅を持つこと、そ

して単層では直接遷移型のバンド構造を持つことが報告されてから、論理回路としての応用はもちろん、フォトンクス材料として盛んに研究されている。しかし、非常に新しい材料であるため、未だ研究は成熟しているとは言えない。

上で述べた特筆すべき特徴を持つ二次元層状物質群に対して、エレクトロニクス材料やフォトンクス材料として局所的な伝導特性を評価する上で光励起可能な MP-STM は非常に有用であると考えられる。そのため、本研究では同試料の評価手法確立へ向けた MP-STM 装置の開発から始め、同装置を使用して静的/動的な局所伝導特性を評価することを目指す。

## 2 目的

- ① 以下の実現を目指し、多機能な光励起 MP-STM の開発を行う。
  - i. 光照射にかかわらず 4 探針を用いた多探針走査トンネルポテンシオメトリ(MP-STP)法により静的な局所抵抗率が測定できる。
  - ii. 試料上任意の位置に光照射を行い、静的/動的な光応答が局所的に測定できる。
- ② 開発・改善した MP-STM の応用として以下の実験を行う。
  - i. 高分子焼成法により作製されたグラファイトシートの MP-STP 法による局所抵抗率測定
  - ii. MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 単原子層面内ヘテロ構造のバンド構造推定と光キャリアダイナミクス測定

## 3 研究開始時の MP-STM 装置概要

研究開始時までも、当研究グループでは局所領域の電気伝導特性を行うために MP-STM 装置を開発してきた。STM 部は Unisoku 社製で、3 室構成の超高真空チャンバーを持つ。測定部にはそれぞれ独立駆動が可能な STM スキャナが 4 つ搭載されており、下部のクライオスタットにより極低温測定が可能である。さらに上部に配置された JEOL 社製の電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)により ~100 nm の分解能で試料観察、また探針位置決めが可能であった(図 1a)。また、探針先端へ光照射を行う際には真空チャンバー側面の窓からレーザー光を入射できるようにカスタマイズされている(図 2(左)参照)。装置の測定制御系のブロック図を図 1b に示す。探針 1 本に対して、一般的な単探針 STM の制御系が必要であり、4 本実装する場合、この構成が 4 セット必要となる。エレクトロニクス系の中でプリアンプ、アナログ部、そして高電圧アンプは自作のものを使用している。特にプリアンプでは STP 法を行うためにトンネル接触を保ちながら電流測定モード(STM/STS 測定モード)と電位測定モード(STP 測定モード)を切り替える機能や、装置内部の寄生容量を補償するための機能が組み込まれており、開発には自身も携わってきた。また、PC 上で動作する計測ソフトウェアも研究室自作のものであり、各 DSP ボードに指令を出し、様々な測定パラメータの設定や測定結果の保存等を 1 台の PC から行うことで 4 本の探針全てを制御できるため、複数探針を協調動作させた複雑な測定を行うことが可能である。しか

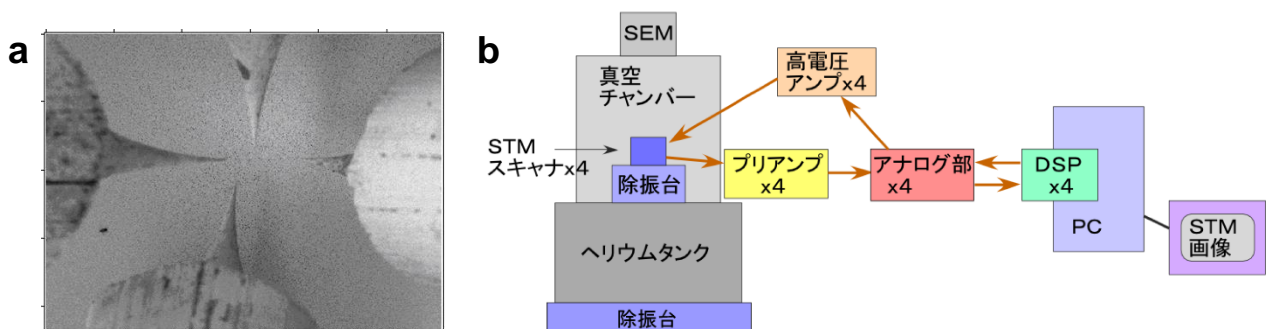


図 1 研究開始時の MP-STM 装置構成 a. 探針先端の SEM 像 b. システムブロック図

し、実際の測定をする上で、構造の複雑さ等に起因するいくつかの問題があった。

#### 4 光励起 MP-STM 装置の開発

実際に電気伝導特性、またその光学応答を測定する上でいくつかの問題点が浮上したため、本研究において装置改善を行った。改善前後の構成を図 2(左) (右)にそれぞれ示す。実際の測定を行う上で以下の問題があった。

- 1) SEM 観察時の高エネルギー電子線照射による試料の破壊、そして hidroカーボン等による堆積汚染が生じる。
- 2) 探針先端へレーザー光の照射を行う際には、真空チャンバー側面の窓から光を入射するがプローブヘッドの複雑な形状により入射光が遮断される。
- 3) 照射光スポット確認用のズームレンズを測定部から遠い位置(作動距離 : 180 mm, 開口数 : 0.083)に配置せざるを得ず、精密なスポット位置の制御を行うことができない。MP-STM では、どの探針/試料部分にどのように光照射されているかの情報が重要である。
- 4) 試料へ探針を機械的に接触させる際に、探針と試料の変形・破壊が容易に生じてしまい各探針-試料接点同士を近づけられない。

上記の問題を解決するために、FE-SEM を長焦点光学顕微鏡システム(キーエンス製、作動距離 : 24 mm, 開口数 : 0.42)への交換を行った。それに伴い、北野精機社・Unisoku 社と共同でそれぞれ最適化された光学顕微鏡取り付け用真空チャンバー、熱シールドの設計・制作を行った。その結果、FE-SEM と比べて観察空間分解能は低くなったが(光学顕微鏡分解能  $\sim 1 \mu\text{m}$ )、以下のメリットがあった。1) 電子線照射による試料破壊、汚染の解消。2) 光学顕微鏡内部にマウントされたハーフミラーを介してプローブ上方からの光照射を行うことができ、スポットサイズも  $\sim 1 \mu\text{m}$  まで小さくすることが可能となった。3) スポット位置の確認も光学顕微鏡内部のハーフミラーを介して行うことができ、前段のミラーマウントを動かすことにより  $\mu\text{m}$  スケールでの照射位置制御が可能となった。また、プローブヘッド部の除震はエディカレントダンパーによるばね除震により行っているが、スポットサイズが小さくなるに際し、

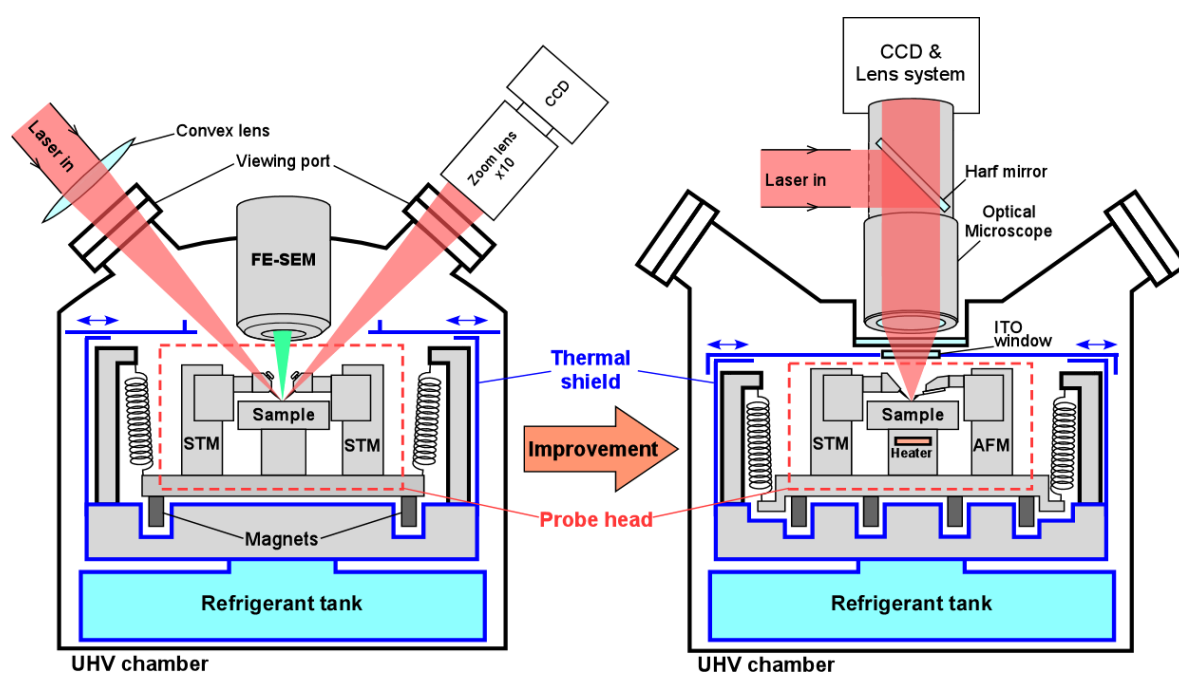


図 2 光励起 MP-STM 装置の改善 (左)改善前 (右)改善後

スポット位置に対してプローブステージが揺れてしまうと光強度の不安定性に直結するため、除震性能の強化も急務であった。これに対し、エディカレントダンパーのマグネット数増加、そして装置全体を支える空気ばね除震ステージをパッシブ方式からアクティブ方式へと変更し除震性能を強化したことにより、ばね吊下時のプローブステージの揺れを数百 nm 程度まで低減できた。プローブ接触による探針、試料の変形・破壊に関しては機械的接触用の探針としてコンタクト導電性 AFM(c-AFM)用のカンチレバーを採用することにより解決した。これに伴い、c-AFM カンチレバー用、そして入射光を妨げない構造の STM 用プローブホルダを Unisoku 社と共同で設計・製作した。またその他、温度可変計測のための試料台へのヒーター・熱電対の装着、低温でも安定した動作が可能なピエゾ駆動部分の滑り面の材質変更、真空チャンバー準備室中の試料加熱機構、探針への蒸着機構 等の装置改善を行った。以上の開発・改善した MP-STM を用いて以下の実験を行った。

## 5 高分子焼成法より作成したグラファイト局所電気伝導測定

まずは、光照射を行わない、MP-STM の基本的な応用である静的な局所抵抗率測定を行う。

### 5.1 試料

グラファイトはその特徴的な物性(i.e. 高い熱伝導性と移動度、化学的安定性、耐熱性、低比重)から古くから広い分野で使用されてきた材料である。特に、a-b 面方向のキャリア移動度は金属に比べて非常に大きい(Cu:16 cm<sup>2</sup>/V·sec, Graphite basal plane: ~10,000 cm<sup>2</sup>/V·sec)。最近ではその特徴的な物性から様々な分野への電極材料としての応用が期待され、活発に研究されている(i.e. anode of Li-ion battery, supercapacitor, superconductor etc.)。グラファイトを人工的に作成するには、液相(溶融金属)から作製される Kish グラファイト、気相から作製する HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) が知られているが、品質は良いものの大面積で作成できず工業的な手法とは言い難い。この問題を解決するために、近年では高分子フィルムを高温で加熱することにより固相からグラファイト膜を作製する高分子焼成法が研究されている。高分子焼成法は 1986 年に発明され、その後多くの報告がなされてきた。この手法により、大面積フィルム、大型ブロックなど、多様な形状のグラファイトを作製できるため、工業的に優れた方法であるといえる。

多くの場合、グラファイトの品質を評価するために、欠陥や結晶粒界の密度、しわ等の構造により敏感に変化する電気伝導度がパラメータの一つとして使用される。また応用上、それら乱れない純粋なグラファイトの本質的な電気伝導度を知ることが必要であるが、未だそのような電導度は測定されていない。現在、高分子焼成法で作成されたグラファイト膜において、品質の良いものでグレインサイズは数 μm であり、抵抗率測定もそれに近いスケールで行う必要がある。本研究では、カネカ社よりこの高分子焼成法を用いて作製されたグラファイトを提供していただき、多探針走査トンネルポテンショメ

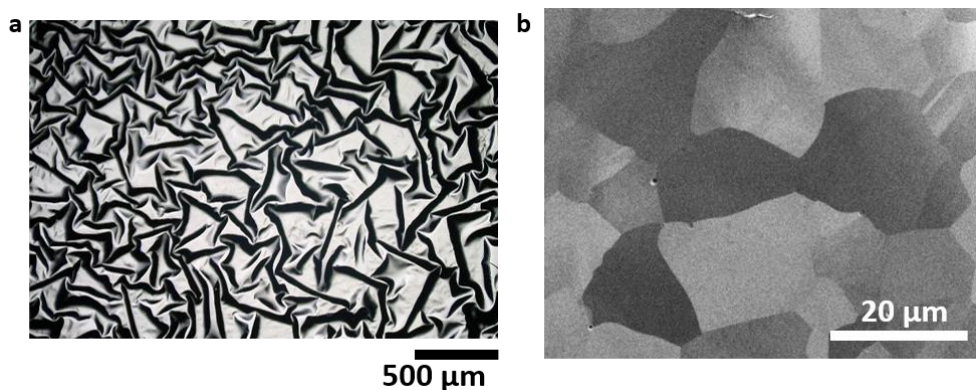


図 3 グラファイト試料顕微鏡像 a. 光学顕微鏡像 b. SEM 像



リ(MP-STP)法を用いて局所的な抵抗率計測を行った。

図 3a に高分子焼成法により作成したグラファイト試料の光学顕微鏡像を示す。細かいしわ(幅 3~7  $\mu\text{m}$ )とフラットな領域から構成されることを観察した。このようなしわ構造は電気伝導度を悪化させる要因となることが知られており、試料の本質的な電気伝導度を見積もるためには、このようなしわを排除した領域で電気伝導度を測定することが必要である。図 3b SEM により観察した二次電子像を示す。チャネリングコントラスト法によりグレイン形状を確認したところ、グレインサイズは平均 7.48 $\mu\text{m}$ であった。また、FIB-SEM によりグラファイト膜の断面二次電子像観察を行ったところ、厚さを 2.1  $\mu\text{m}$ であることを見積もった。

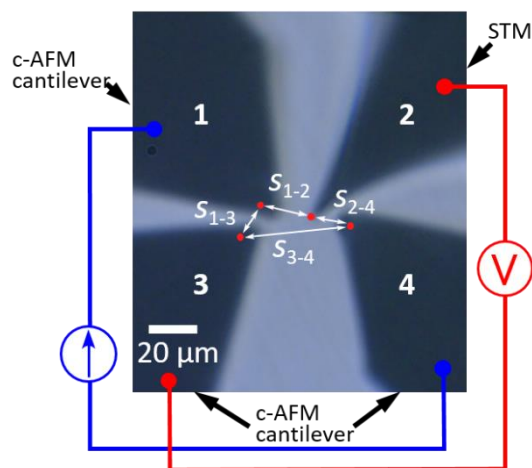


図 4 MP-STP 実験時の光学顕微鏡像

## 5.2 実験

図 5a に MP-STP 法の実験モデルを示す。接触用の探針として 3 つのコンタクト c-AFM 用カンチレバー(PtIr<sub>5</sub> coated, ばね定数 0.2 N/m, NANOSENSORS™)を使用した。カンチレバーには上から探針先端が確認できるものを用いた。グラファイトのような層状物質は一層当たりの厚みが非常に薄く(~ 2 Å)、壊れやすいため本質的な電気伝導度を見積もるためには表面を破壊しないように探針をソフトに接触させる必要がある。Probe 1 から Probe4 へ定電流を印加し、Probe3 によりリファレンス電位を測定する。カンチレバーによる接触では接触抵抗が揺らぎやすいため、サンプル電流印加には定電圧源ではなく定電流源を使用する必要がある。STM 像観察と STP 測定には電解研磨したタングステンからなる探針を使用した(Probe2)。STM と STP 測定にはトンネル電流を検出するためのトランスインピーダンスアンプ(電流測定モード)とポテンショメトリ回路(電位測定モード)を機械的リレーにより切り替え可能な自作プリアンプ回路を使用した。図 5b に簡単な STP 測定シーケンスを示す。まず、STM イメージング中にはプリアンプは電流測定モードである。測定点上でスキャンを止め、セットポイント電流を増加させることでトンネル抵抗を数十 M $\Omega$ 程度まで減少させる。その後、プリアンプを電位測定モードへ切り替え、STM 探針直下の電位とリファレンス探針であるカンチレバー間の電位差  $\Delta\Phi$  を取得する。その際、電流を線形にスイープすると、試料が金属的な場合、電位差  $\Delta\Phi$  もそれに伴い線形に変化する。この傾き  $\Delta\Phi/I_{\text{sample}}$  を抽出することで、オフセット電圧の揺らぎによる測定誤差(オフセット電圧, 熱起電

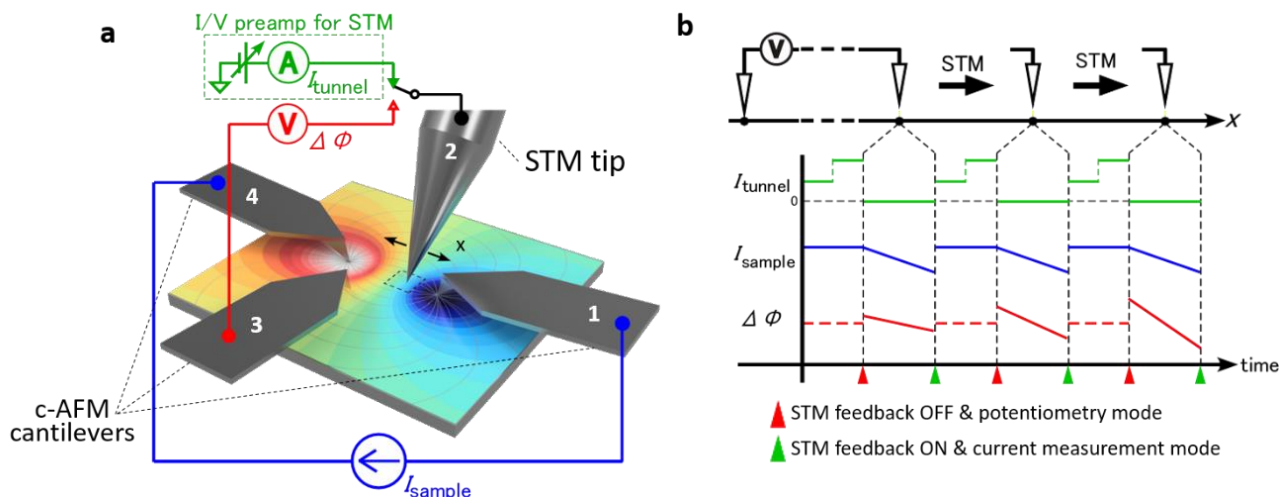


図 5 MP-STP 法 a. 探針配置セットアップ b. STP 測定シーケンス

力, etc.)を排除することができる。また、c-AFM カンチレバー-試料接点において時々探針先端への付着物等の影響により電流導入探針間(probe1-probe4)の電流-電圧特性に非線形性が見られる場合があるが、probe2-probe3 間の電位差を測定することにより接点での抵抗変化を排除し、試料の金属的な特性を反映した線形な  $\Delta \Phi$ - $I_{\text{sample}}$  特性を得ることができる。以上のプロセスを STM スキャン中に像上の格子点で行うことで  $\Delta \Phi/I_{\text{sample}}$  の 2D マッピングを取得できる。以下、この測定をグリッド測定と呼ぶ。

### 5.3 結果

図 4 に MP-STP 測定時の光学顕微鏡像を示す。4 探針法を用いて抵抗率を見積もるためには、伝導モデル(2D / 3D conduction)を考慮し解析式を決定する必要がある。典型的なグラファイトの a-b 面方向の抵抗率  $\rho_{ab}$  と c 軸方向の抵抗率  $\rho_c$  と、今回の探針間隔  $s_{n-m}$  ( $n, m : 1, 2, 3, 4$ )を用いると厚さ  $2 \mu\text{m}$  程度のグラファイトにおいては三次元的な電気伝導の解析式を使用すればよいことが分かった。a-b 面方向と c 軸方向の抵抗率異方性を考慮した 3 次元的な伝導モデルの解析式を以下に示す。

$$\rho_{ab} = \left( 2\pi \cdot \frac{\Delta\phi}{I_{\text{sample}}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{s_{1-2}} - \frac{1}{s_{2-4}}\right) - \left(\frac{1}{s_{1-3}} - \frac{1}{s_{3-4}}\right)} \right)^2 \cdot \frac{1}{\rho_c} \quad (1)$$

Probe1 から probe4 へ  $I_{\text{sample}}$  を印加しながら、グリッド測定により probe2 と probe3 の電位差を測定する。Probe1 による STM スキャンは走査ライン x 方向が  $I_{\text{sample}}$  方向となるように行った。また、この画像から各探針の先端位置を決定し、各探針間距離を見積もった( $s_{2-4} = \sim 9 \mu\text{m}$ ,  $s_{3-4} = \sim 27 \mu\text{m}$ ,  $s_{1-2} = \sim 16 \mu\text{m}$ ,  $s_{1-3} = \sim 9 \mu\text{m}$ )。

図 6a にスキャン範囲のトポグラフィー像 (スキャン範囲  $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}$ , STM フィードバック条件: Tip bias: 20 mV, set point : 30 pA) とグリッド測定を行った結果を示す。トポグラフィー像では、探針状態による少々飛びが見られるが、原子層ステップとグレインバウンダリが観察できる。黒矢印部のラインプロファイルを図 6d に示す。図 6a では STM トポグラフィー像上にグリッド測定点上で取得された結果がレインボースケールで重ねられており、左から右へ  $\Delta \Phi/I_{\text{sample}}$  の増加が観測された。図 6a 中に番

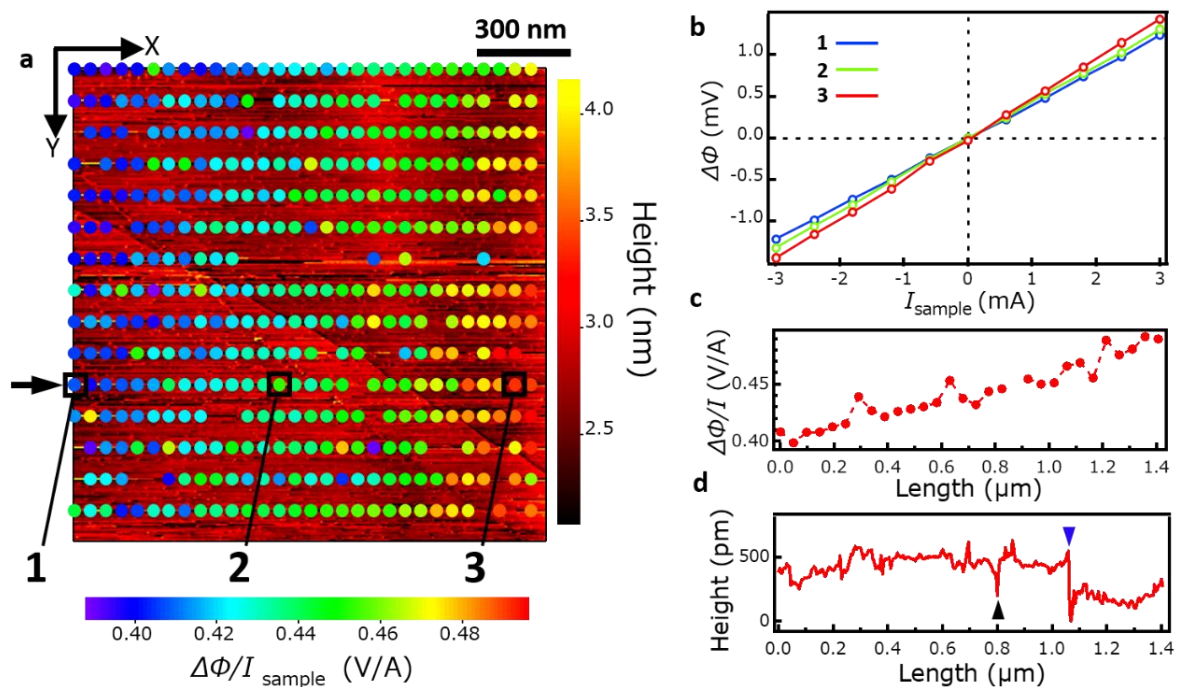


図 6 グラファイト MP-STP グリッド測定結果

号(1~3)で示した部分で取得した  $\Delta \Phi$ - $I_{\text{sample}}$  プロットを図 6b に示す。どのカーブも線形であり試料が金属であることを示している、それぞれ明らかに傾きが異なる。同じラインでの  $\Delta \Phi$ / $I_{\text{sample}}$  プロットとトポグラフィ像のラインプロファイルを図 6c, d にそれぞれ示す。図 6d の青と黒の三角でそれぞれ示された原子層ステップ、そしてグレインバウンダリの構造と、 $\Delta \Phi$ / $I_{\text{sample}}$  プロットは対応が見られず、表面構造に敏感ではないことから三次元伝導モデルを支持するものと考えられる。

また、 $\rho_c$  を実験的に測定するために、STP によるグラファイト断面の測定を行った。グラファイト断面は以下のように作成した。グラファイト試料両面に 200 nm 程度の金を蒸着した後、グラファイトを適当な大きさの長形状にカットし (~0.5 x 1.5 mm)、導電性銀エポキシペースト(抵抗率  $\leq 4 \mu\Omega \cdot \text{m}$ )を用いて、グラファイトとおおよそ同じ大きさの厚さ 0.3 mm の銅板を両面に接着した。その時、絶縁性エポキシペーストをグラファイトのエッジに塗り両面の銅板グラファイトエッジのショートを防いだ。その後、ダイヤモンドカッターにより粗く試料を切断したあと、クロスセクションポリッシャ (IM4000PLUS, Hitachi High-Technologies Corp.) を使用した Ar イオンスパッタ(加速電圧 6kV,  $10^{-5}$  Pa)により平坦な断面を作成した。図 7a, b に測定時の模式図、作成した断面の光学顕微鏡像を示す。銅板を通して定電流を印加しながら、光学顕微鏡観察によりグラファイト断面へ探針をアプローチし、Ag エポキシ部分へ配置したカンチレバーとの電位差を STP により測定した。

図 8a に STP グリッド測定の結果としてスキャン範囲 800 nm x 880 nm の  $\Delta \Phi$ / $I_{\text{sample}}$  の二次元分布のみを示す。探針スキャン x 方向は電流方向と平行となるように行った。各グリッド点上での  $\Delta \Phi$ / $I_{\text{sample}}$  の測定は  $I_{\text{sample}}$  を +9mA から -9mA へステップさせ、2つの電流値で得られた  $\Delta \Phi$  の差分を測定した。 $\Delta \Phi$ / $I_{\text{sample}}$  の分布から左側から右側への増加がみられる。図 8b に y 方向に平均した結果を示す。ほぼ線形にプロットされていることが確認され、線形フィッティングすることで勾配  $\Delta \Phi/(I_{\text{sample}} \cdot L)$  は  $2.4 \pm 0.05 \text{ VA}^{-1}\text{m}^{-1}$  と見積もった。以上より、簡単な一次元伝導モデルより  $\rho_c$  を  $1.7 \pm 0.04 \text{ m}\Omega \cdot \text{m}$  と見積もった。

式(1)と図 6a から得られたデータ、そして  $\rho_c$  の値から  $\rho_{ab}$  を求める。Fig.4(a) に図 6a の各グリッド点上で得られた  $\Delta \Phi$ / $I_{\text{sample}}$  の値とスキャン中の探針相対位置の座標を用いて計算した  $\rho_{ab}$  のヒストグラムを図 9 示す。ガウシアンフィットピーク値とその半値半幅より  $\rho_{ab} = 0.3 \pm 0.01 \mu\Omega \cdot \text{m}$  と見積もった。マクロスケールの VDP 法での測定値  $0.427 \mu\Omega \cdot \text{m}$  と比較して約 30%低い抵抗率を示した。また、現在最も高い電導度を得られている Natural single crystal graphite よ

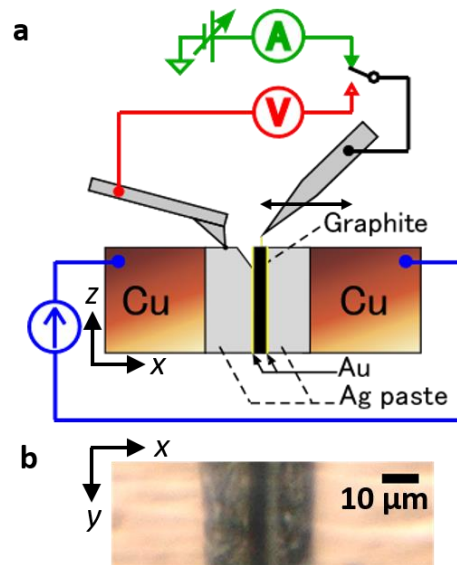


図 7 グラファイト断面 STP 測定図

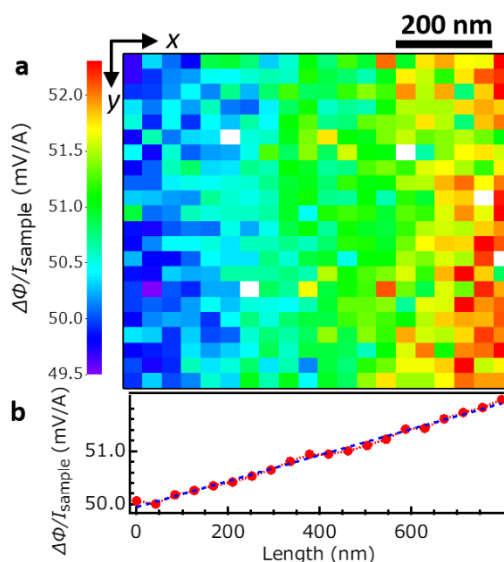


図 8 断面 STP グリッド測定結果

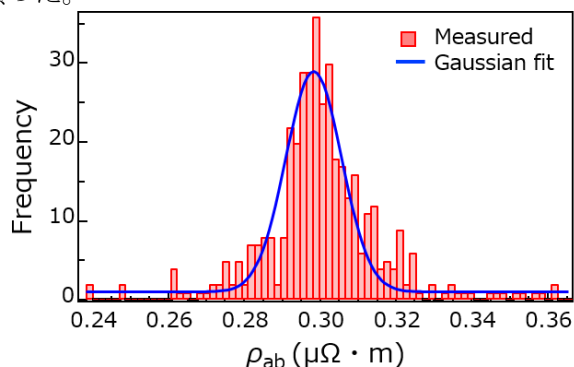


図 9 ab 面方向抵抗率ヒストグラム



りも 30%程度低い抵抗率が得られ、真のグラファイトに近い抵抗率が得られていると考えられる。この差は、マクロスケールでの測定が多くのグレインバウンダリやしわを含んだ領域での測定であったことに起因すると考えられる。論文中では、この影響が皺のないフラットな領域内のグレインバウンダリの影響か、しわ等の大きな構造乱れの影響かを簡単な計算により見積もる。以上により、MP-STMを用いた金属的な層状物質での電気伝導率測定手法を確立できた。

## 6 MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 単原子層面内ヘテロ構造の光励起多探針測定

### 6.1 試料

エレクトロニクス/フォトンクス材料として期待されている TMDC だが、その特徴の一つとして構成元素に多数の選択肢を持ち、層内や層間で異種の組成を持つヘテロ構造を形成することでデバイス特性を発現できることが利点となる。本実験で用いた MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 単原子層面内ヘテロ構造は首都大学東京 宮田准教授、遠藤氏に作成して頂いた。本試料は SiO<sub>2</sub>/Si 基板上にハライドアシスト有機金属化学気相成長法(Halide-assisted MOCVD)により作成された。MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 単原子層面内ヘテロ構造の光学顕微鏡像を図 10 に示す。三角形状の単層アイランドが成長しており、結晶内部の一辺約 30 μm 程度の三角形状の領域が MoSe<sub>2</sub> であり、それを囲むように幅 4 μm 程度の WSe<sub>2</sub> が成長している。

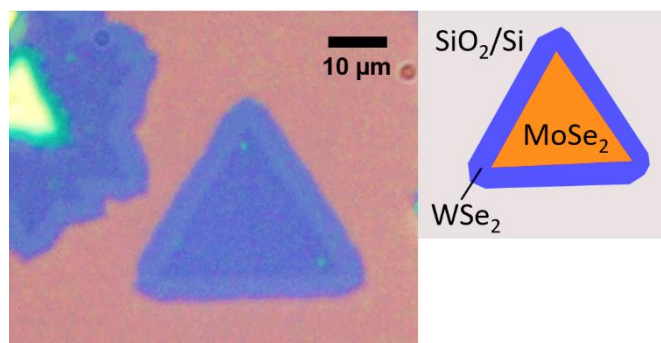


図 10 MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 単原子層面内ヘテロ構造

### 6.2 実験

図 11 に測定系のセットアップを示す。本測定系では超高真空チャンバー内で 2 つの探針を試料に接触させ、上部に配置した光学顕微鏡のズームレンズを介して、光を照射する。光学系としては、連続光をチョッピングして暗状態、明状態の差分電流をフォトカレントとして測定する静的な光応答測定と、パルス光を用いた動的なキャリアダイナミクス測定をフリップミラーで光路を切り替えることにより実現できる。我々の研究グループでは以前より単探針 STM と、パルスレーザーを用いた光学系を組み合わせた時間分解 STM の開発を行ってきた。ここでは動的キャリアダイナミクス測定のシステムについて説明する。

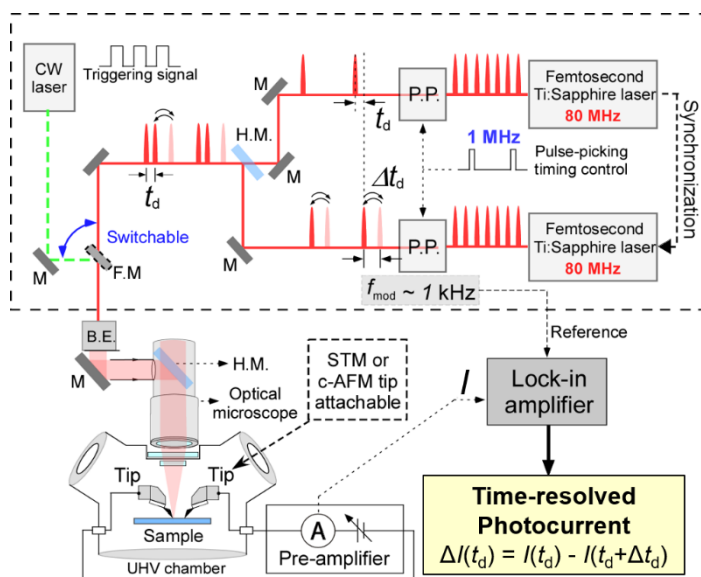


図 11 光励起 MP-STM 測定系

まず、二台のパルスレーザーからパルスタイミングの位相を同期させてパルス列を発射する。その後、光パラメトリック発振器(Optical Parametric Oscillator : OPO)により波長制御を行ったあと、ポッケルスセル(P.C.)と偏光プリズムにより、任意のタイミングでパルスを遮断あるいは通過させることができる。これをパルスピックアップと呼ぶ。ポッケルスセルにより、nパルス毎に1回パルスピックアップを行うことで、任意の繰り返し周期を持つパルス列を作成することができる。それぞれの光軸でパルスピックアップをするタイミングをずらした後、各光路をハーフミラー(H.M.)により合流させることにより、



任意の遅延時間を持ったパルスペアを作ることが可能である。遅延時間を 300Hz 程度で変調しながら探針電流変化  $\Delta I$  をロックイン検出することで熱的な効果を最小限に留めながら、高精度にシグナルを得ることができる。また、遅延時間をゆっくりと(数秒~分程度かけて)走査することにより、 $\Delta I$  の遅延時間プロットを取得できる。

まず、光照射は行わずに両探針を MoSe<sub>2</sub> 領域、WSe<sub>2</sub> 領域それぞれのみ contacts させ、簡易的にボトムゲート型の FET 構造を形成することで探針間(ドレイン-ソース)電流のゲート電圧依存性を測定した。この測定により、MoSe<sub>2</sub> 領域に両探針を接触させた場合は n 型のチャネル特性を示し、WSe<sub>2</sub> 領域に接触させた場合は弱い n 型のチャネル特性を示すことが分かり、ショットキー障壁を含めたバンド構造を明らかにした。

その結果を踏まえ、各探針を MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 界面をまたいで配置し、連続光をチョッピングしながら特定位置に照射することで、照射位置の電界による電荷分離で生じるフォトカレントの照射位置依存性を測定した。図 12(a) に測定時の光学顕微鏡像を示す。Tip1 と Tip2 はそれぞれ、MoSe<sub>2</sub> 領域、WSe<sub>2</sub> 領域に配置し、波長 532 nm の連続光を 320 Hz でチョッピングしながら探針間電流の差分をロックインアンプにより検出した。この手法を光変調分光法 (Light modulated spectroscopy : LMS) と呼ぶ。明状態と暗状態の  $I_{ds}$  の差分を検出することにより、レーザー照射により生じた電子-ホール対が面内方向の電界で分離しフォトカレント  $I_{ph}$  として検出されるため、MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 界面とショットキー障壁の内部電界を含めた面内方向の電界の方向・強度を可視化することができる。緑色の目盛り位置で示した 9 つの場所にスポット照射位置を設定し、各照射位置において探針間電圧  $V_{ds}$  を  $\pm 5$  V の範囲でスイープして  $I_{ph} - V_{ds}$  カーブを取得した。図 12(b) に結果の二次元プロットを示す。青矢印で示した 2 の位置 (MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 界面) で  $V_{ds} = 0$  V 付近でフォトカレントが得られたことから内臓電界が生じていることが分かった。そして WSe<sub>2</sub> 側でドレイン-ソース間電圧の極性変化に伴いフォトカレントの極性も変化していることから、バンドベンディングの方向も変化していることが分かった。これにより、図 12(c) に示すように、界面をまたいで電極を配置した場合のバンド構造を明らかにした。

最後に、最後に、フェムト秒パルスレーザー光を用いて、界面をまたいで探針を配置し、MoSe<sub>2</sub> 領域、WSe<sub>2</sub> 領域それぞれのキャリアダイナミクスを測定した。図 13(a) に示すように Tip1 と Tip2 をそ

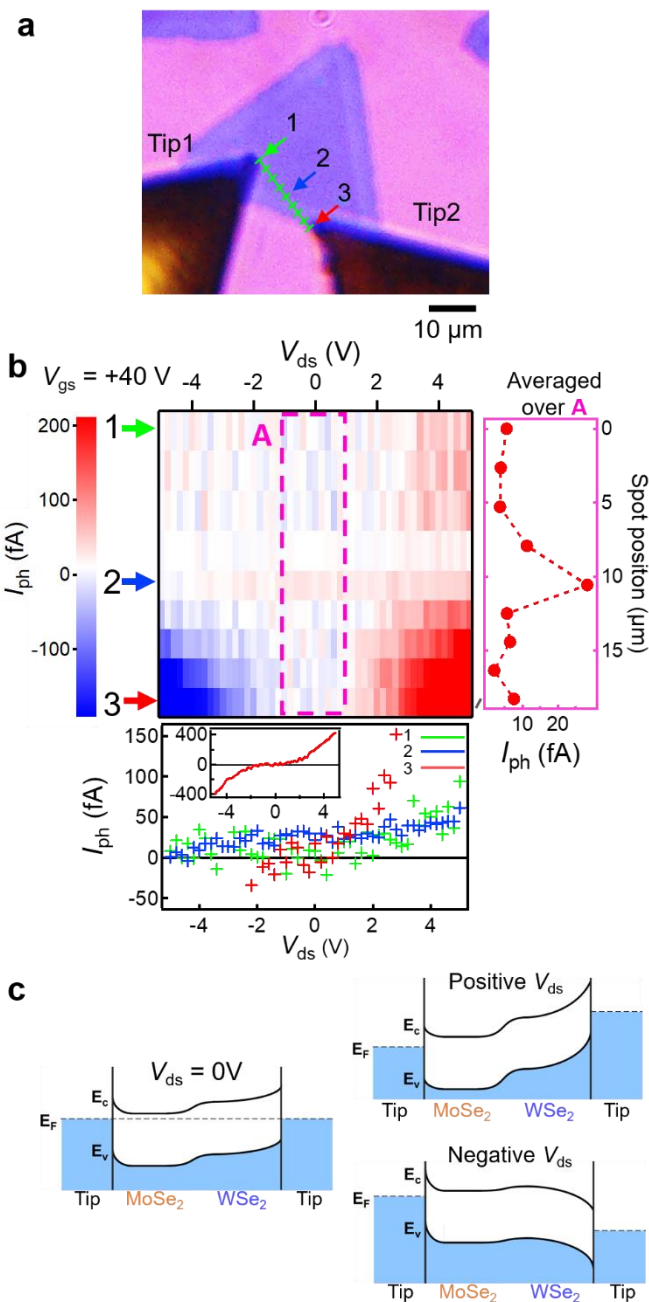


図 12 連続光照射による LMS 測定

れぞれ MoSe<sub>2</sub> 領域と WSe<sub>2</sub> 領域に配置して実験を行った。図 13 (e) は図 13 (b)-i で取得した代表的な時間分解スペクトルであり、3 つの異なる時間スケール(数百 ns ~ ps)で測定した。指数関数フィッティングの結果、WSe<sub>2</sub> 領域では ps スケールから ns スケールの 4 つの時定数成分( $\tau_1 = 24$  ps,  $\tau_2 = \sim 200$  ps,  $\tau_3 = 20$  ns, and  $\tau_4 > 500$  ns)が測定された。その後、エラー! 参照元が見つかりません。(b)-ii に示すように  $V_{ds}$  を反転させた所シグナルは得られず、照射点でのバンドが平坦化しており電荷分離が減少したことが理由だと考えられる。図 13(c) に考えられるバンド図、図 13(f) に得られたスペクトルを示す。早い寿命成分である  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  と近い時定数成分が得られたため単層 WSe<sub>2</sub> に由来するものではないかと推測される。また、図 13(d)に示す条件で MoSe<sub>2</sub> 領域に光照射した場合には図 13(g) の時間分解スペクトルが得られた。フィッティングの結果、 $28 \pm 12$  ns と  $130 \pm 19$  ns と遅い成分しか得られず、短いタイムスケールで測定した場合には早い成分のシグナルは得られなかった。以上により、位置に依存した時間分解スペクトルが得られ、光キャリアダイナミクス測定においても有用なツールとなることを示した。

## 7 まとめ

従来の MP-STM と光学系を組み合わせる上での問題点を明らかにし、様々な装置開発・改善を行うことで、安定に多様な実験を行うことができる光励起 MP-STM の測定系を作ることができた。また、安定化した同測定系を用いることで、局所的な電気抵抗率測定も MP-STP 法を用いて安定に行うことができ、高分子焼成法により作成されたグラファイトのこれまでにない低抵抗を明らかにした。そして、光励起 MP-STM と連続光/パルス光を用いた光学系を組み合わせることで、MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 単原子層面内へテロ構造のバンド構造を明らかにした上で、2 探針間の電流における光キャリアダイナミクスの信号を得ることができた。今後、開発した光励起 MP-STM を用いて様々な試料の局所的な伝導特性とその光応答測定が行われ、同装置が局所領域の光電子物性評価の強力なツールとなることが期待される。

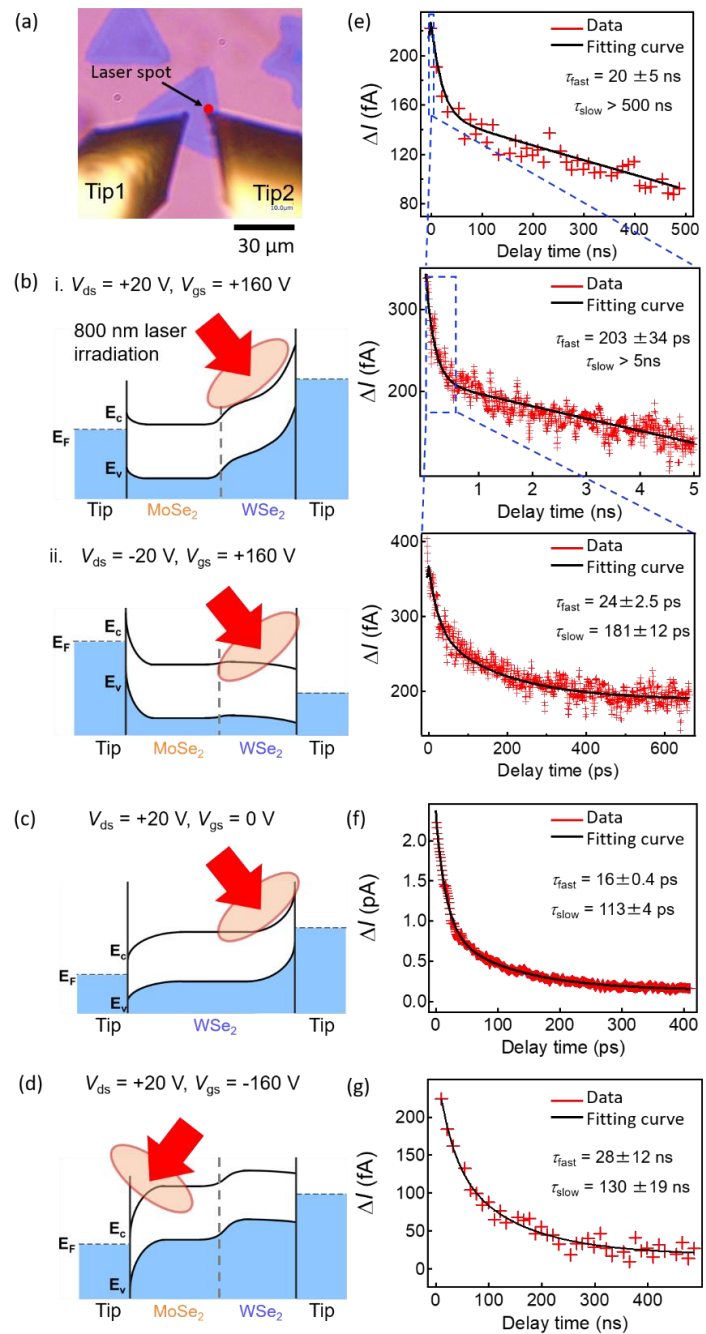


図 13 光キャリアダイナミクス測定