

パルス走査プローブ顕微鏡を用いた局所分光法の開発

Local electron spectroscopy with voltage pulse scanning probe microscope

航空宇宙工学コース

稲見研究室 1255041 日笠 響貴

1. 研究背景

近年、電子デバイスの性能向上(高集積化や低消費電力化)の実現するための様々な微細加工技術が開発されてきた。微細加工では、加工技術そのものだけでなく、ナノスケールでの材料評価も重要となる。現在、代表的なナノスケールの材料評価法には走査プローブ顕微鏡(SPM)が挙げられる。SPMは探針で試料をなぞることで表面の形状や物性を測定する装置の総称であり、走査型トンネル顕微鏡(STM)⁽¹⁾や原子間力顕微鏡(AFM)⁽²⁾が代表的な SPM として広く利用されている。また現在、これらの顕微鏡を基盤に様々な SPM が開発されている^(3,4,5)。これまで、我々の研究室でも AFM と高速パルス電圧制御を組み合わせたパルス AFM の開発に成功している^(6,7)。そこで研究では、本パルス AFM をさらに STM と融合させて、以下の計測を実現可能なパルス AFM/STM (SPM)技術を開発することを目的とする。

- (1) 2原子間の化学結合に伴う分子軌道形成の過程を局所状態密度(LDOS)の変化として原子分解能で測定可能な pulse-Scanning Tunneling Spectroscopy (pulse-STIS)法。
- (2) AFM/STM 同時測定による表面の局所仕事関数(LWF)の直接計測が可能な pulse-Local Work Function Microscopy (pulse-LWFM)法。

具体的に本研究では、上記の顕微鏡法の実現に向けて、pulse SPM 装置の構築、及び、構築した pulse SPM を用いた測定原理(1), (2)の検証を行った。

2. pulse SPM の基本原理

2.1 装置の構成

本研究で開発したパルス SPM の装置構成を図 1 に示す。装置は大きく SPM 部と電圧制御部に分けられる。SPM 部では、局所障壁高さ(LBH)や局所電子状態密度(LDOS)等、試料表面の電子物性を、トンネル電流を介して計測するため、導電性カンチレバーを用いた。一方、電圧制御部では振幅 V_p 、時間幅 ω 、の電圧パルスを一定振幅させたカンチレバーの振動に同期(遅延時間 τ)させながら試料に印加する。

2.2 pulse-LWFM 法の原理

V_p および ω は固定して、 τ をカンチレバーの振動周期内で掃引させると、その際に流れるトンネル電流($I-\tau$ 曲線)は、 τ を探針試料間距離 z に変換することで、 $I-z$ 曲線に変換できる。この $I-z$ 曲線をトンネル電流の理論式でフィッティングすると、フィッティングパラメータから従来の STM で検出可能な局所トンネル障壁高さ(LBH)が得られる。一方、上記の操作を各々振幅 $\pm V_p$ で行うと、その際に得られるカンチレバー振動のエネルギー散逸から、従来の AFM(ケルビンプローブ力顕微鏡)で検出可能な局所接触電位差(LCPD)が得られる。これら LBH と LCPD から探針と試料表面の LWF を直接算出できる。これまでの研究で、LCPD の計測は既に実現している。そこで、本研究では、残りの LWF 計測に注力して、その原理実証を行った。

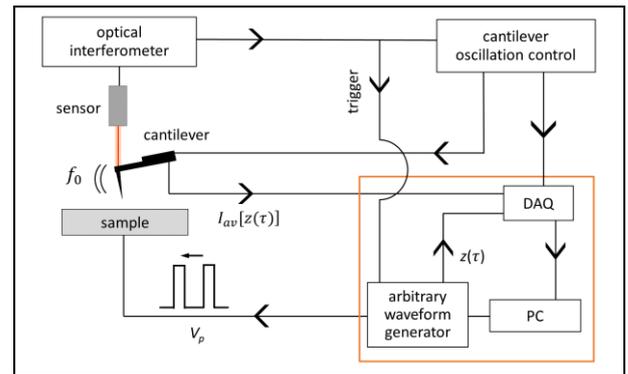


Fig. 1 Schematic diagram of pulse SPM system.

2.3 pulse-STIS 法の原理

τ を固定した状態で V_p を掃引させると、その際のトンネル電流は、従来の STIS で得られる IV と同等の意味を持ち、そこから解析的に LDOS (dI/dV)を評価できる。この測定を τ を系統的に変化させながら行うと、特定の z における試料の LDOS を評価できる。先行研究⁽⁸⁾では、SPM の探針が試料表面の原子と化学結合する領域にまで近接すると、探針先端原子と表面原子の間に分子軌道が形成され、それが LDOS の変化に反映されると予想している。本研究では、このような分子軌道形成に伴う LDOS の変化を pulse-STIS 法により直接検出可能かを検証した。

3. 実験手順

パルス電圧の出力と SPM からの信号検出を行うために、任意波形発生器(wx2182c, テイバー社製)と DAQ デバイス(USB-6001, National Instruments 社製)を一元的に制御可能なコントローラを作成した。コントローラの開発環境には LabVIEW (National Instruments 社製)を用いた。また、SPM プローブには Cr/Pt でコーティングした Si 製のカンチレバーを用いた。pulse-STIS 法と pulse-LWFM 法の原理実証のためのテスト試料には、Si(111)-(7x7)表面を採用した。

4. 実験結果

4.1 LDOS の測定結果

図 2(a)に $\tau = 0 \text{ sec}$ と $-1 \times 10^{-7} \text{ sec}$ 、 $\omega = 50 \text{ ns}$ で V_p を掃引して得られた $I-V$ 曲線を示す。 $\tau = 0 \text{ sec}$ における z は探針先端原子が表面原子と化学結合する領域まで近接した状況であり、 $\tau = -1 \times 10^{-7} \text{ sec}$ における z は探針先端原子が試料から十分離れた状況に対応している。図より $I-V$ 曲線はどちらも右肩上がり傾向にあるが、変化率が異なっている様子が確認できる。ここで、 $I-V$ 曲線の規格化を行い、両曲線の形状を比較した結果、図 2(b)のように、2つの曲線は V_p に対して明らかに異なる形状を示すことが明らかとなった。この結

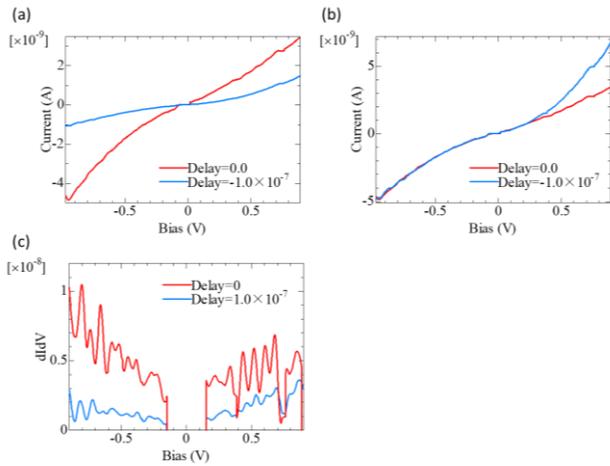


Fig. 2 (a) $I - V$ curves, (b) normalized $I - V$ curves, (c) dI/dV curves measured by pulse SPM. In (a)-(c), red and blue curves indicate data measured at $\tau = 0$ sec, 1×10^{-7} sec, respectively.

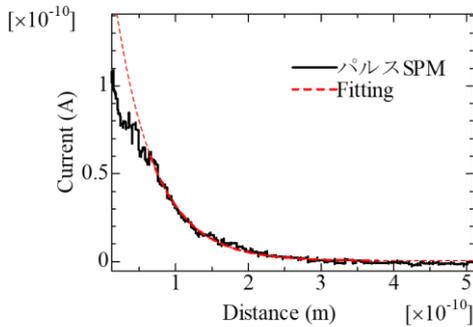


Fig. 3 $I - z$ curve measured by pulse SPM. Solid red curve is the fit of data in the range of $z > 6.53 \times 10^{-11}$. Broken red curve is the extrapolation of the solid red curve.

果は、 z の違いにより、試料の電子状態が変化したことを示唆する。そこで、実際に2つの $I - V$ 曲線からLDOS(dI/dV)を評価し、それらの形状を比較した結果を図2(c)に示す。図より2つの dI/dV は異なる形状を示しているが、実際のLDOS以外に数値微分に由来したと思われる振動信号が含まれており、両者の分離はできなかった。

4.2 LBHの測定結果

τ 掃引によって得られた $I - z$ 曲線を図3に示す。図から、トンネル電流は $z > 6 \times 10^{-11}$ mで、 z に対して指数関数的に減衰する様子を確認できる。しかしながら、 $z < 6 \times 10^{-11}$ mでは、データが $z > 6 \times 10^{-11}$ mでの指数関数から逸脱することが明らかとなった。図中の赤破線は、 $z > 6.53 \times 10^{-11}$ mで、データを理論式でフィッティングした結果を示しており、このフィッティングパラメータからはLBHが 2.68 ± 0.85 eVと評価された。

5. 得られたLDOS・LBHに関する考察

5.1 LDOSの測定結果に対する考察

図2(b)より異なる z で $I - V$ の形状に違いが見出された。この結果は、2.3で述べた探針先端原子と表面原子の化学結合に由来すると考えられる。したがって、原理的にpulse-STs法により2原子間の化学結合に伴う分子軌道形成過程をLDOSの変化として検出可能であると結論できる。

一方、本研究では、 $I - V$ 曲線から実際のLDOSのピークが特定できなかった。その理由として、ノイズの影響が考えら

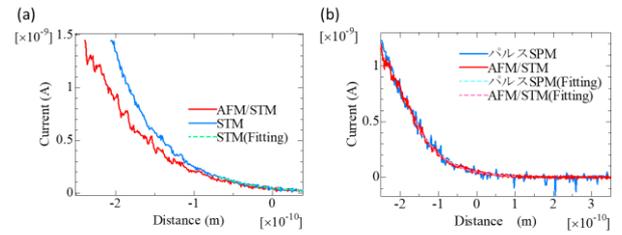


Fig. 4 (a) $I - z$ curves measured by pulse SPM (blue) and AFM/STM (red). (b) $I - z$ curves measured by STM (blue) and AFM/STM (red). Blue and red dashed lines in (a) are fits of data measured by pulse SPM and AFM/STM, respectively. Blue dashed line in (a) is a fit of data measured by STM

れる。ノイズで本来の電子状態のピークが埋もれてしまったことにより、 dI/dV のピークを特定することができなかった。そのため、今後は極低温環境などといった高SN比データが取得可能な環境での測定が望まれる。

5.2 LBHの測定結果に対する考察

パルスSPMで得られた結果と文献値(3.5eV)^(3,9)より僅かに小さい程度で良い一致を示している。この結果から、原理的に、pulse-LWFM法により、従来とのSTMと同様のLBHを検出可能であると結論できる。

一方、図3では、 $z < 6 \times 10^{-11}$ mにおいて、データがトンネル電流理論に基づく指数関数形状から逸脱することが明らかになった。この理由は、5.2節で述べた探針先端原子と表面原子の化学結合に伴うLDOSの変化から説明できる。図4(a),(b)は、それぞれ、STM、AFM/STM(振動カンチレバー)、pulse SPMにより計測した $I - z$ 曲線の形状を比較した結果を示している。図から、 $I - z$ 曲線の形状はAFM/STMとpulse SPMで一致しているが、AFM/STMとSTMでは、 $z < -1 \times 10^{-10}$ mで異なっている様子を確認できる。この結果は、AFM/STMおよびpulse SPMでトンネル電流を検出する z が、STMに比べて十分小さいためである。このような z が小さな領域では、探針先端原子と表面原子の化学結合が生じ、トンネル電流が急落してしまう⁽³⁾。したがって、現状、pulse SPMで従来のSTMと同様のLBHを検出するには、図3に示すように、十分大きな z の領域でデータをフィッティングする必要がある。したがって、pulse-LWFM法では、今後、フィッティング範囲の最適化と共に、 z が十分大きな領域でトンネル電流を高SN比で計測する条件を確立することが重要な課題に挙げられる。

文献

- (1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49, 57 (1982).
- (2) G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56, 930 (1986).
- (3) D.Sawada, Y.Sugimoto, K.Morita, M.Abe, and S.Morita, Appl. Phys. Lett. 94, 173117 (2009)
- (4) Vatel, and M. Tanimoto, J. Appl. Phys. 77, 2358 (1995)
- (5) D. W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz, Appl. Phys. Lett. 44, 651 (1984)
- (6) E. Inami and Y. Sugimoto, Phys. Rev. Lett. 114, 246102 (2015)
- (7) E. Inami and Y. Sugimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 55, 08NB05 (2016)
- (8) P.Jelínek, M.Švec, P.Pou, R.Perez, and V.Cháb, PRL 101, 176101 (2008).
- (9) C. J. Chen, and R. J. Hamers, J. Vac. Sci. Technol. B. 9, 503 (1991).