

# 卒業論文要旨

## パルス SPM を用いた金表面における仕事関数の計測

### Work function measurement on gold surface using pulse SPM

システム工学群

極限ナノプロセス研究室 1240011 伊藤 祐吉

#### 1. 諸言

仕事関数は、電子を物質内部から取り出すのに必要な最小エネルギーで、電子デバイスの設計や評価には欠かせない値である。従来、仕事関数は測定技術の限界から、試料全体にわたるマクロな物理量として測定されてきた。一方、近年の微細加工技術の進展に伴い、表面の局所領域での精密な仕事関数の計測が求められるようになってきた。このような局所仕事関数(LWF)を原子レベルで計測する上で、走査プローブ顕微鏡(SPM)が利用されている。たとえば、走査トンネル顕微鏡(STM)を用いると「試料表面と探針先端原子の LWF 平均値」に相当する局所トンネル障壁高さ(LBH)を評価できる<sup>(1)</sup>。また、原子間力顕微鏡(AFM)では「試料表面と探針先端原子の LWF の差」に相当する局所接触電位差(LCPD)を評価できる<sup>(2)</sup>。しかし、これらの測定量は、試料の LWF そのものではなく「差」や「平均値」を示すものである。

この問題を解決すべく、LBH と LCPD の同時計測により LWF の絶対値を直接測定するパルス SPM の開発が進められている<sup>(3)</sup>。現在、このパルス SPM は半導体試料を対象に手法が確立されつつある。そこで、本研究では、LBH 測定に焦点を絞り、パルス SPM が半導体以外の材料へも適用可能か検証することを目的とした。具体的には、金属表面[Au(111)表面]を対象に、パルス SPM の基盤となる AFM/STM 複合装置を用いた LBH の計測を行った。

#### 2. パルス SPM による LBH の測定原理

パルス SPM によるトンネル電流測定の実験原理を図 1 に示す。本装置は AFM と STM の複合装置をベースとしている。通常の AFM/STM システムにおける測定では、導電性のカンチレバーを試料に近接させ、定振幅で振動させる。この状況では、探針と試料間の距離  $z$  はカンチレバーの振動周期に従って時間的に変化するため、試料に印可している直流電圧  $V_{DC}$  に応じて、トンネル電流  $I_t(t)$  も図 1 の破線に示すように時間的に変化する。ただし、 $I_t(t)$  の変化はシステムの検出帯域よりも高速なため、実際の測定では時間平均量として検出される。一方、パルス SPM では、 $V_{DC}$  の代わりにカンチレバーの振動周期に同期したパルス電圧を特定のタイミング  $\tau$  で印可する。その結果、パルス印可中のトンネル電流成分のみが平均値として検出される。ここで  $\tau$  をカンチレバーの振動周期にわたって掃引すると、得られるトンネル電流  $I_t(\tau)$  は  $z$  に依存した量  $I_t(z)$  に変換できる。これにより、従来の STM と同様に、トンネル電流理論に基づき LBH を評価できる。

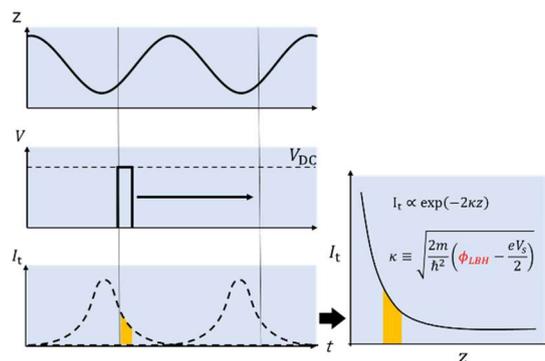


Fig.1 Principle of measuring tunneling current using pulse SPM

#### 3. 実験方法(装置構成と試料作製条件)

パルス SPM を構築するために、超高真空 AFM/STM 装置にパルス電圧を生成する任意波形発生器(WX2182C, Tabor 社製)と、任意波形発生器を制御するための自作コントローラを実装した。導電性カンチレバーには Pt/Cr をコーティングした Si 製カンチレバーを使用した。測定に用いた Au(111) 表面にはマイカ上の金膜(Au/mica)を採用した。試料は、原子レベルで平坦かつ清浄な(111)表面を得るため、超高真空チャンバーに導入後、Ar+スパッタリング(真空度は  $1 \times 10^{-9}$  torr, イオンエネルギーは 0.7keV)とアニーリング処理(試料温度は 500°C)を行った。

#### 4. 実験結果と考察

##### 4.1 AFM/STM を用いた LBH の計測

図 2 に清浄化処理を施した Au(111)表面の STM 観察結果を示す。図から、表面上には不純物が存在せず、Au(111)表に特有のヘリンボーン構造<sup>(4)</sup>が形成されていることが確認された。

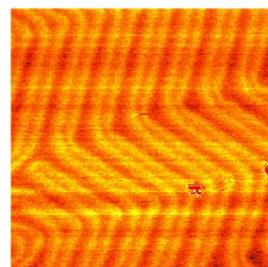


Fig.2 STM image of Au(111) surface (50nm x 50nm).

2章で述べたように、パルス SPM では、カンチレバーを定振幅で振動させながら、その振動に同期させたパルス電圧を印可してトンネル電流を検出する。この複雑なシステムにおいては、各動作がトンネル電流量に与える影響を個別に検証する必要がある。そこで、本研究では、まず、通常の AFM/STM 測定と同様の条件(直流電圧を印可)でトンネル電流の探針試料間距離依存性 $I_t(\bar{z})$ を測定した。ただし、ここで $\bar{z}$ は探針の振動中心位置と試料表面の間の距離を指す。図 3(a)の黒線は測定で得られた $I_t(\bar{z})$ を示している。図から、カンチレバーを振動させた状態であっても、 $I_t(\bar{z})$ が通常の STM と同様に指数関数的依存性を示すことが確認できる。図中の赤曲線は、 $I_t(\bar{z})$ をトンネル電流の理論式<sup>(1)</sup>に基づいてフィッティングした結果を示している。この結果から $I_t(\bar{z})$ がトンネル電流理論で合理的に記述できることが示された。さらにこのフィッティングによって得られた LBH の値は 5.52eV であり、一般的な STM で評価される値(5.18eV)ともよい一致を示すことが確認された。

#### 4.2 計測の再現性について

図 3 は、AFM/STM ダイナミックモードにおいても、通常の STM と同様に正確なトンネル電流測定と LBH の評価が可能であることを示している。しかしながら、測定の再現性には課題が存在することが明らかとなった。図 4 では、図 3 と同じ条件で  $I_t(\bar{z})$  を計測した結果を示している。図から、 $I_t(\bar{z})$  は、 $\bar{z} < 0.12$  nm で、トンネル電流の理論式から逸脱していることが明らかである。

図 4 に示すような結果は、半導体表面を対象にした測定<sup>(3)</sup>においても報告されており、その原因は、探針原子と表面原子間に形成される化学結合に由来すると考えられている。しかし、本実験では探針も試料も金属であり、上記の考察が適用されない。そこで、考えられる要因は、探針-試料間距離減少に伴う LBH の低下である。物質の表面には電子の染み出

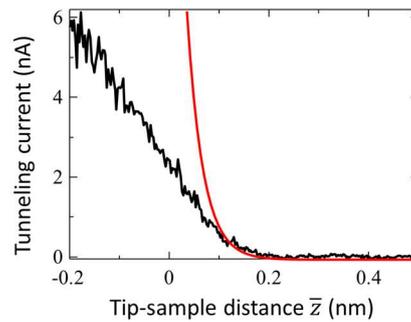


Fig.4 Tunneling current as a function of tip-sample distance measured by AFM/STM . The red curve is the fit of the data.

しが起こっている。このため、実際にはエネルギー障壁の形状は直線的ではなく、なだらかになっている。この探針側の染み出しと試料側の染み出しが重なることで、LBH が低下する<sup>(5)</sup>。トンネル電流理論式から、LBH が低下すると指数関数の傾きは小さくなる。この効果によって、原子間に流れる電流はトンネル電流理論から逸脱すると考える。一方、このような複雑な現象を排除して、簡略化されたトンネル電流理論のもとで LBH の評価を実現するには、上記現象を十分に無視できる  $\bar{z}$  においてトンネル電流を安定かつ高感度に検出する必要がある。この課題は、より複雑な条件で計測を行うパルス SPM では本質的に重要だと考えられる。

#### 5. まとめと今後

本研究ではパルス SPM の汎用性を確立することを目的として、Au(111)表面上で AFM/STM を使用し、トンネル電流の距離依存性を計測することに焦点を当てた。その結果、得られた $I_t(\bar{z})$ は、従来の STM と同様に一般的なトンネル電流理論で説明可能であることが示された。一方で、計測の再現性には課題が残ることが明らかとなり、今後、予定しているパルス SPM を使用した LBH 測定においては本質的に重要であることが示された。

#### 文献

- (1) S. Yagyu and M. Yoshibu, "Bias Voltage Dependence of "Work Function" at Nanometer-Scale by Scanning Tunneling Microscope", JAS, Vol.9 (2002), pp. 488-500.
- (2) 北村真一, "超高真空ノンコンタクト原子間力顕微鏡の開発とその応用", JSAC, Vol.5 (2008), pp.157-169.
- (3) 日笠響貴, "パルス走査プローブ顕微鏡を用いた局所分光法の開発", 高知工科大学(2022).
- (4) H.hara, "Fabrication of Au(111) Single Crystalline Substrate on Mica", RIKEN, Vol.21,(2000),pp224-230.
- (5) M.Tsukada, "Quantum Mechanical Basis of Field Emission", jvss, Vol.23(2002), pp9-17.

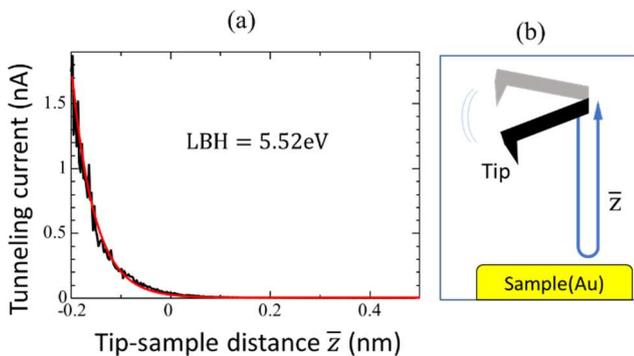


Fig.3 (a) Tunneling current as a function of tip-sample distance measured by AFM/STM (black). The red curve is the fit of the data. (b) schematics of the measurement procedure of (a).