

Pulse SPM を用いた局所障壁高さと局所接触電位差の同時計測

Simultaneous measurement of local barrier height and local contact potential difference using voltage pulse scanning microscopy

知能機械工学コース

極限ナノプロセス研究室 1265020 村田 笑子

1. 研究背景

仕事関数は電界放出や電荷移動をはじめとする電子デバイスの動作を決定する重要な物性値である。したがって、デバイスの性能を向上させるには、構成材料の仕事関数を正確に計測・制御することが重要となる。特に今日では、微細加工技術の発展に伴い、デバイス構成材料の小型化がナノスケールに至っているため、ナノスケールでの仕事関数(局所仕事関数:LWF)を精密に評価する技術が望まれている。このような計測は、近年、走査型トンネル顕微鏡(STM)や原子間力顕微鏡(AFM)を用いて試みられている。STM では、金属探針を通じて検出されるトンネル電流から探針と試料の LWF の平均である局所トンネル障壁高さ(LBH)を計測できる⁽¹⁾。一方、AFM ではケルビンプローブ法を利用して、探針と試料の LWF の差である局所接触電位差(LCPD)を計測できる⁽²⁾。しかしながら、これら LBH や LCPD は試料自体の LWF に、不明瞭な探針の LWF が含まれた計測量であり、試料そのものの LWF を原子分解能で計測する手法はいまだ確立されていない。

そこで本研究では、近年開発されたパルス AFM 法⁽³⁾⁽⁴⁾をベースに LWF の絶対値を直接評価可能なパルス SPM 法の開発を目的とした。具体的には、パルス SPM 法を用いた LWF の測定結果についてまとめる。

2. パルス SPM 法による LBH と LCPD の評価方法

パルス SPM では、試料表面の特定領域で LBH と LCPD を同時に計測する。両者は、各々、探針・試料の LWF の平均値と差に対応している。したがって、LBH と LCPD の単純な算術演算から試料の LBH を直接評価できる。図 1 に、この計測の実現に向けたパルス SPM の測定原理を示す。計測では、

試料表面に近接させた導電性カンチレバーを定振幅振動(周期 T)させながら、その振動に同期させた振幅 V_p の電圧パルス(時間幅 ω は T よりも十分に短い)を、同期タイミング τ を制御しながら試料に印可する。 τ を T の範囲内で掃引(τ 掃引)すると、その際に得られる電流 $I_t(\tau)$ は、STM 計測量 $I_t(z)$ へ数値的に変換でき、そこから従来の手法⁽¹⁾に基づき LBH を評価できる。一方、 τ 掃引中には電流と同時にカンチレバー振動のエネルギー散逸 $D(\tau)$ も計測される。上記の測定をパルス電圧の極性を変えて行くと、そこで得られる $D_p(\tau)$ 、 $D_p(\tau)$ から LCPD を評価できることが過去の研究⁽³⁾⁽⁴⁾で示されている。

3. 実験方法

3.1 装置構成

パルス SPM は AFM/STM をベースに構築した。測定は周波数変調モードを採用し、プローブには Pt/Cr でコーティングしたシリコン製のカンチレバーを採用した。試料電圧の印加、及び、トンネル電流の計測には、任意波形発生器、データ収集デバイス(USB-6001, National Instruments 社製)および LabVIEW(National Instruments 社製)が搭載された PC を用いた。パルス電圧は、光干渉計で検出したカンチレバーの振動信号をトリガーとして任意波形発生器から遅延時間 τ を制御しながら試料に印可した。

3.2 測定対象試料

測定試料には、Si(111)-(7×7)表面を用いた。Si(111)-(7×7)表面の作成では、超高真空中で Si(111)基板を 600℃ で脱ガスした後、フラッシュアニール処理(アニール温度 900℃、フラッシュ温度 1200℃)を複数回施した。

4. 実験結果と考察

4.1 LBH と LCPD 同時測定による LWF の算出

Si(111)-(7×7)表面に対してパルス SPM 法を用いて LBH と LCPD を同時に測定し、LWF を算出した。パルス SPM で測定した $I_t(\tau)$ と $D(\tau)$ を図 2(a)(b) 示す。さらに、図 2(c)(d) に図 2 から算出した $I_t(z)$ と LCPD の探針試料間距離依存性を示す。図 2(c)からは従来の手法⁽¹⁾に基づき、LBH=2.24 eV と評価された。一方、図 2(d)に関して、探針先端 1 原子と探針直下の 1 原子との間に作用する静電気力は、探針試料間距離が短いほど支配的になることを考慮すると、LCPD=-0.1 eV と評価された。以上の解析で得られた LBH と LCPD から、Si(111)-(7×7)表面の LWF は 2.19 eV と評価された。しかしながら、この LWF の値は、理論計算や分光学的手法から得られる Si の仕事関数 4.6~5.9 eV⁽⁵⁾⁽⁶⁾ よりも 2~3 eV 低い値である。先行研究⁽³⁾⁽⁴⁾より、LCPD 計測の妥当性は実証されているため、このような結果の要因は LBH の測定にあると考えられる。

4.2 LBH 測定のパルス時間幅に関する妥当性について

LBH 計測の問題点としては、第一に本実験で採用したパル

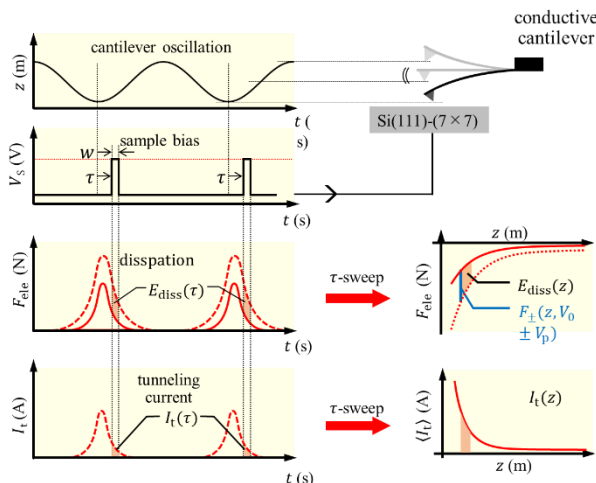


Fig. 1 Principle of voltage pulse SPM

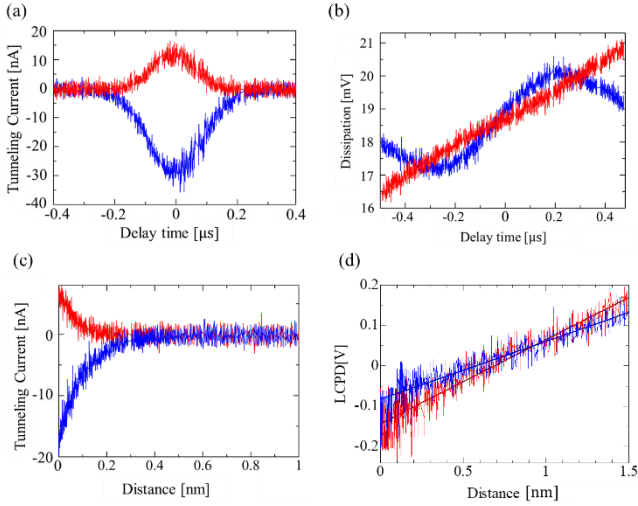


Fig. 2 Delay dependence of tunneling current, (a), and cantilever energy dissipation, (b). Distance dependence of tunneling current, (c), and LCPD, (d).

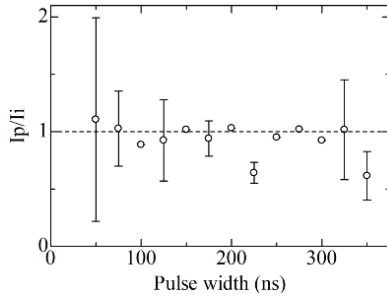


Fig. 3 Ratio of measured tunneling current to ideal tunneling current (see text).

ス幅 ω (50 ns)が短い点が挙げられる。このような条件では、電流量が電荷移動速度の制限をうけて低下する可能性があり、それが LBH 評価値の低下につながると考えられる。図 3 はこの可能性を検証するため、パルス SPM 計測において ω を系統的に変化させた際のパルス印加時の電流検出量 I_p を電荷移動の制限を無視した理想的なトンネル電流量 I_i で割った値を示している。図 3 から、ばらつきがあるもののすべてのパルス幅で $I_p/I_i \sim 1$ であることが確認された。したがって、パルス SPM で設定したパルス電圧の ω は電流を適切に計測する上で十分であり、LBH 計測で考えられる問題点からは排除できる。

4.3 LBH 測定で用いるトンネル電流理論の妥当性検証

4.1 節で示した LBH 計測の問題点として、第二に、LBH の導出に用いるトンネル理論の前提条件が本実験条件下では不相当である可能性が考えられる。図 4 に、パルス SPM 計測で得られた $I_t(z)$ を片対数表示 $\ln I_t(z)$ で示めたグラフを示す。トンネル理論に基づく $I_t(z)$ は単一の指数関数で記述可能 $[I_t(z) \propto e^{-\kappa z}]$ であるため、その $\ln I_t(z)$ は線形関数となるはずである。しかしながら、図 4(a)では、 $z < 60$ pm の領域で $\ln I_t(z)$ が明らかに線形関数から逸脱している。実際に、フィ

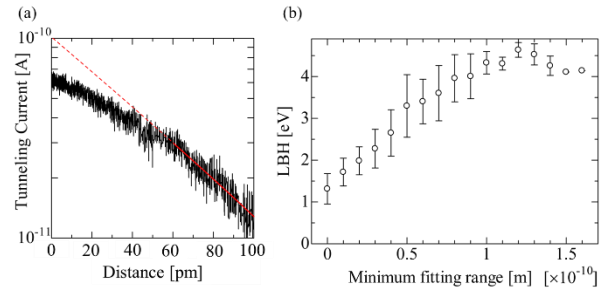


Fig. 4 (a) Tunneling current as a function of tip-sample distance. (b) Evaluated LBH as a function of fitting range.

ッティング範囲を、 $z > 60$ pm で設定すると LBH=4.36 eV と評価され、従来の STM による評価値 3.5 eV⁽⁷⁾とよい一致を示すが、フィッティング範囲を $z < 60$ pm の領域まで含めると LBH=1.68 eV と小さく評価されることが確認された。図 4(b)には、フィッティング範囲の最小値を 0 から 160 pm の間で 10 pm ずつ変化させて、LBH 評価した結果を示す。図から、70 pm 付近で LBH が減少していることが確認できる。この値は、図 4(a)において、 $\ln I_t(z)$ が理論式から逸脱し始める距離に対応している。以上の結果は、パルス SPM 計測において探針が試料に近接した状態では、トンネル電流理論に加えて考慮すべき効果が存在することを示している。

このような効果としては探針先端原子と試料表面原子との間に働く化学結合が可能性として挙げられる⁽⁷⁾。化学結合に伴い、試料および探針先端原子の電子状態(局所状態密度)は大きく変調を受けるため、それがトンネル電流の低減化につながると考えられる。

5 今後の展望

本研究では、LWF を直接計測可能なパルス SPM を実現するために、Si 表面を対象にその計測原理の妥当性を検証した。その結果、LBH の計測では探針と試料が近接した状態で一般的なトンネル電流理論の取り扱いが不相当であることが明らかとなった。今後、この問題を解決するには、一般的なトンネル電流理論が取り扱える z の領域で $I_t(z)$ から LBH を導出する必要がある。しかしながら、そのような計測の実現にはトンネル電流の検出感度の向上化およびノイズ低減化が必要であり今後の検討課題となる。

文献

- (1) Y. Yamada, A. Sinsarp, M. Sasaki and S. Yamamoto, Jpn. J. Appl. 41, 5003 (2022).
- (2) W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel and S. Lee, Surf. Sci., 66.1 (2011).
- (3) E. Inami and Y. Sugimoto, Phys. Rev. Lett. 114, 246102 (2015).
- (4) E. Inami and Y. Sugimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 55, 08NB05 (2016).
- (5) Y. Yamada, A. Sinsarp, M. Sasaki and S. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 41, 5003 (2002).
- (6) Y. Yamada, A. Sinsarp, M. Sasaki and S. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 41, 5386 (2002).
- (7) D. Sawada, Y. Sugimoto, K. Morita, M. Abe and S. Morita, Appl. Phys. Lett. 94, 173117 (2009).