

金表面を対象としたパルス SPM による仕事関数測定の実証

Verification of the Principle of Work Function Measurement on Gold Surface
Using Pulse Scanning Probe Microscopy

システム工学群

極限ナノプロセス研究室 1250090 裾分 健司

1. 緒言

仕事関数は、物質内部から電子を取り出す際に必要な最小エネルギーを指し、光・電子デバイス全般の動作に直結する重要な物理量である。特に、近年では、微細加工技術の進展に伴い、この仕事関数を材料表面で高い空間分解能を以て計測する技術の重要性が高まっている。現在、仕事関数の計測には走査トンネル顕微鏡(STM)や原子間力顕微鏡(AFM)が用いられ、原子スケールでの解析が可能となっている。しかし、これらの手法で得られる局所障壁高さ(LBH)⁽¹⁾や局所接触電位差(LCPD)⁽²⁾の計測値は、プローブ(探針)の不明瞭な仕事関数の情報を含むため、試料固有の仕事関数ではない。一方、我々は STM と AFM の複合装置にパルス電圧制御技術を導入した「パルス走査プローブ顕微鏡法(パルス SPM)」を開発してきた。本手法では、LBH と LCPD を同時に計測し、そこから試料固有の仕事関数を原子分解能で直接計測できる。

これまでに、パルス SPM を用いた LCPD の計測法は既に確立されており^(3,4)、また、LBH の計測についても半導体表面を対象とした実験から、原理の妥当性が実証されつつある。そこで本研究では、パルス SPM を用いて Au(111)表面の LBH を計測し、本手法の金属表面への適用可能性を検証した。

2. パルス SPM の計測原理

図 1 にパルス SPM を用いた LBH の計測原理を示す。本装置は、AFM と STM の複合装置を基盤としている。従来の AFM や STM と異なる点は、導電性カンチレバーを振動させ、その振動に同期したパルス電圧を試料に印加する点にある。測定では、パルス電圧のトリガーディレイ(τ)をカンチレバー

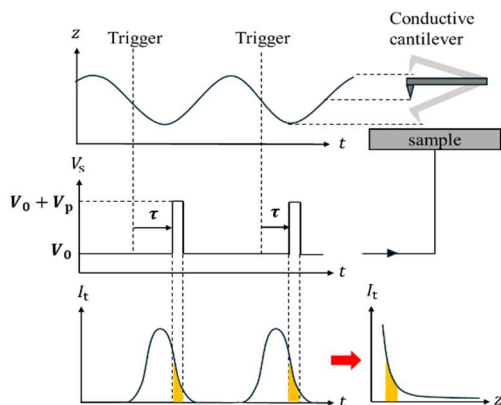


Fig.1 Schematic representation of the principle for measuring tunnel current-distance curve using pulse SPM.

の振動周期にわたって掃引しながらトンネル電流(I_t)を測定する。この場合、 τ は解析的に試料と探針間の距離 z に変換できる。したがって、測定で得られる $I_t(\tau)$ 曲線は、従来の STM で測定される $I_t(z)$ 曲線に変換可能であり、そこからトンネル電流理論⁽⁵⁾に基づいて LBH の評価が可能となる。また、パルス電圧の極性を変えて、同様の測定を行うことで、LBH に加えて LCPD も同時に計測することができる^(3,4)。

3. 実験手法(装置構成と試料表面作成方法)

実験で使用した超高真空 AFM/STM 装置は、試料導入室および試料処理室を備え、さらに試料電圧としてパルス電圧を生成・印加するための任意波形発生器(WX2182C, デイバー社製)が組み込まれている。AFM/STM の制御には市販のコントローラー(Nanonis, Specs 社製)を使用し、パルス電圧の制御には LabVIEW(National Instruments 社製)を用いて自作したコントローラーを用いた。導電性プローブには、Si 製カンチレバー探針に Pt/Cr をコーティングしたものを使用した。

試料には、Au(111)基板(Unisoku 社製)を使用した。この基板は、天然マイカ上に真空中で約 300 nm の Au を蒸着させたものである。試料は、超高真空チャンバーに導入後、試料処理室において表面の清浄化を行った。具体的には Ar⁺スパッタリング(エネルギー 0.7 keV, 真空度 1×10^{-6} Torr, 15 min)およびアニーリング(真空度 1.4×10^{-9} Torr, 試料温度 515 °C, 20 min)のサイクルを複数回繰り返した。

4. 実験結果と考察

4.1 パルス SPM を用いた LBH 計測

図 2 に、パルス SPM を用いて測定したトンネル電流の τ

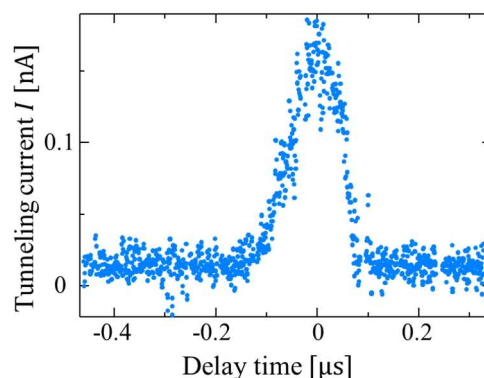


Fig.2 $I_t(\tau)$ curve obtained on Au(111) surface using pulse SPM, with a pulse voltage $V_p = 1.8$ V.

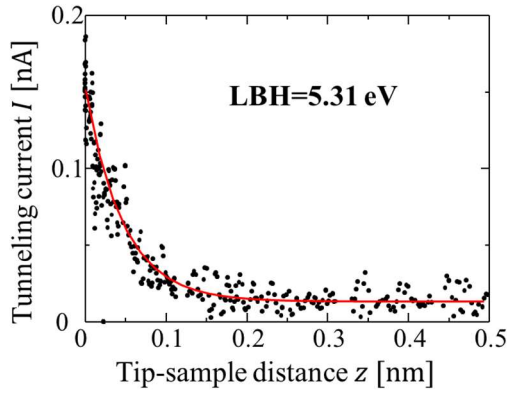


Fig.3 $I_t(z)$ curve analytically derived from $I_t(\tau)$ curve in Fig. 2. Red curve is the fit of the data.

依存性(パルス幅 50 nsec, 電圧振幅 1.8 V)を示す。 $\tau = 0$ は振動する探針が試料表面に最も近接した状態に対応している。 $I_t(\tau)$ 曲線はこの点で最大となり、また、 $\tau > 0$ と $\tau < 0$ で対称的な挙動を示すことが確認できる。 この結果は、振動する探針が τ に対応する探針-試料間距離 z で、トンネル電流を検出していることを示しており、本測定原理から予測されるトンネル電流の挙動と一致することが確認された。

図3は、図2に示した $I_t(\tau)$ 曲線を $I_t(z)$ 曲線に変換した結果を示している。 図中の赤線は、実験結果を以下のトンネル電流理論式を用いてフィッティングした結果を示している。

$$I_t(z) = A \exp \left[-2 \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\text{LBH} - \frac{eV_s}{2} \right) z} \right] \quad (1)$$

図より、パルス SPM で得られた $I_t(z)$ 曲線が、従来の STM で得られる結果と同様の指数関数的な依存性を示すことが確認できる。 フィッティングパラメータから評価された LBH の値は 5.31 eV と評価され、Au と Pt/Cr の仕事関数⁽⁶⁻⁷⁾から評価した値とよい一致を示すことが確認された。 以上の結果は、Au(111)表面においても、パルス SPM を用いて LBH を適切に計測できることを実証している。

一方で、パルス SPM では、パルス電圧や探針の状態に依存して、図4に示すような $I_t(z)$ 曲線も確認された。 $I_t(z)$ 曲線は、探針と試料間の距離に対して図3と同様の依存性を示すものの、探針が試料に近接した状態では、トンネル電流理論式から逸脱する様子が確認できる。 このような結果は、従来の STM でも確認されており⁽¹⁾、その要因としては、探針と試料の近接に伴うトンネル障壁の崩壊であると考えられる。

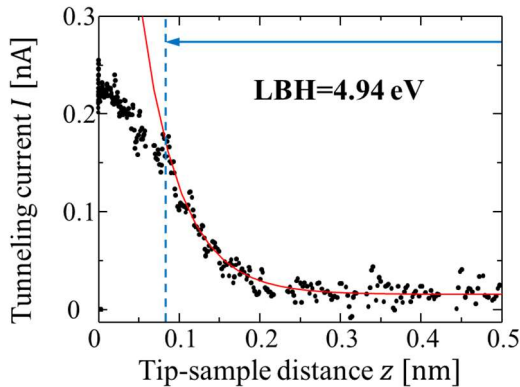


Fig.4 $I_t(z)$ curve analytically derived from $I_t(\tau)$ curve obtained on Au(111) surface using pulse SPM, with a pulse voltage $V_p=1.5V$. red curve is the fit of the data within the range of tunneling current theory (marked arrow).

この現象は、測定条件や探針の状態に応じて、測定中の探針がトンネル電流理論の適用範囲を超えて試料に近接した際に生じる。 しかしながら、このような結果においても理論式を適用可能な範囲(図4青矢印)では、フィッティングから得られる LBH の値は 4.94 eV となり、図3と同等の値が評価された。

5. まとめ

本研究では、パルス SPM の金属表面への適用性を検証することを目的に、Au(111)表面で LBH の計測を行った。 その結果、パルス SPM によりトンネル電流理論に基づく $I_t(z)$ 曲線が計測され、そこから、LBH を正確に評価することに成功した。 一方で、測定条件や探針の状態に応じて、 $I_t(z)$ 曲線がトンネル電流理論から逸脱する様子も確認され、その要因は探針と試料の近接に伴うトンネル障壁の崩壊であると結論した。 以上の結果から、パルス SPM 法により、従来の STM と同等の LBH を計測できることが実証された。

文献

- (1) L. Olesen, M. Brandbyge, M. R. Sørensen, K.W. Jacobsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, and F. Besenbacher, "Apparent Barrier Height in Scanning Tunneling Microscopy Revisited", Phys. Rev. Lett. Vol. 76, No. 9 (1996), pp. 1485-1488.
- (2) S. Sadewasser, Th. Glatzel, R. Shikler, Y. Rosenwaks, and M. Ch. Lux-Steiner, "Resolution of Kelvin probe force microscopy in ultrahigh vacuum: comparison of experiment and simulation", Appl. Surf. Sci, Vol. 210 (2003), pp. 32-36.
- (3) E. Inami and Y. Sugimoto, "Accurate Extraction of Electrostatic Force by a Voltage-Pulse Force Spectroscopy", Phys. Rev. Lett. Vol. 114, No. 24 (2015), pp. 246102.
- (4) E. Inami and Y. Sugimoto, "Combined atomic force microscopy and voltage pulse technique to accurately measure electrostatic force", Jpn. J. Appl. Phys, Vol. 55 (2016), pp. 08NB05.
- (5) Chen, C. Julian, "Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, 3rd edn (Oxford, 2021; online edn, Oxford Academic, 22 Apr. 2021).
- (6) R. Vidyasagar, B. Camargo, E. Pelegova, K. Romanyuk, and A. L. Kholkin, "Controlling Surface Potential of Graphene Using dc Electric Field", ASRTU, Vol. 2016 (2016), pp. 183-189.
- (7) M. Yoshitake, "Work Function and Band Alignment of Devices : Basics & Measurements", JSA, Vol. 25, No. 2 (2018), pp. 115-116.