

金表面極微領域における仕事関数の絶対計測

Absolute Measurement of the Nanoscale Work Function on the Au(111) Surface

知能機械工学コース

極限ナノプロセス研究室 伊藤 祐吉

1. 研究背景

仕事関数は、電子を固体内部から取り出すのに必要な最小エネルギーであり、光電子デバイスの性能を左右する重要な物理量である。特に、原子スケールにおける仕事関数(局所仕事関数: LWF)の測定は、原子レベルで制御された量子デバイスの動作原理を解明し、その性能を最適化する上で不可欠な基盤技術となる。

LWF の評価には、探針を用いて試料表面を走査する走査プローブ顕微鏡 (SPM) が広く用いられている。例えば、原子間力顕微鏡 (AFM)⁽¹⁾では、探針と試料の LWF 差に対応する局所接触電位差 (LCPD)⁽²⁾が得られ、一方、走査トンネル顕微鏡 (STM)⁽³⁾では、両者の LWF 平均値に相当する局所障壁高さ (LBH)⁽⁴⁾が測定される。しかし、いずれの手法においても測定値には探針の LWF が不確定な形で含まれるため、試料固有の LWF を直接決定することはできない。

これに対し我々は、LCPD と LBH を同時に計測することで試料固有の LWF を直接測定可能なパルス SPM を提案し、半導体表面を対象とした研究によりその計測原理の確立を進めてきた⁽⁵⁾⁽⁶⁾。一方、半導体表面では、バンドベンディングなどの電子構造効果が測定結果に影響し、それらの寄与を得られた LWF から切り分けることが本質的に困難である。また、本計測原理が計測対象に依存しない普遍的な手法であることを実証するには、半導体表面とは異なる電子状態を有する材料系を対象として、同一の計測原理が成立することを示す必要がある。そこで本研究では、パルス SPM による LWF の計測原理を厳密に検証するとともに、それが材料固有の電子構造に依存しない普遍的な手法であることを明らかにする。そのため、バンドベンディングを有さず、電子状態が半導体表面とは対極をなす金表面[Au(111)表面]を対象として LWF 測定を行った。

2. パルス SPM の計測原理

図 1 にパルス SPM の計測原理の概要を示す。パルス SPM は周波数変調 AFM と STM を統合し、試料電圧としてパルス電圧を用いる手法である。測定では、導電性カンチレバーを一定振幅で振動させた状態で、正負の極性を切り替えたパルス電圧を印加する。このパルス電圧は、カンチレバーの振動に同期して印加され、その印加タイミングはトリガー遅延時間 τ によって制御される。

具体的には、振動周期内においてトリガー遅延時間 τ を掃引しながら、各パルス極性に対して、カンチレバー振動のエネルギー散逸量 D とトンネル電流 I_t を同時に測定する。トリガー遅延時間 τ は、カンチレバー振動位相を通じて探針-試料間距離 z に対応するため、測定によって得られる $D(\tau)$ および $I_t(\tau)$ は、それぞれ、 $D(z)$ および $I_t(z)$ に変換することができる。得られた $D(z)$ のうち、正負パルスに対応するエネルギー散逸の差分から LCPD が求められる⁽⁷⁾。一方、 $I_t(z)$ に対しては、トンネル電流理論に基づく解析⁽⁴⁾を適用することで、LBH を評価することができる。

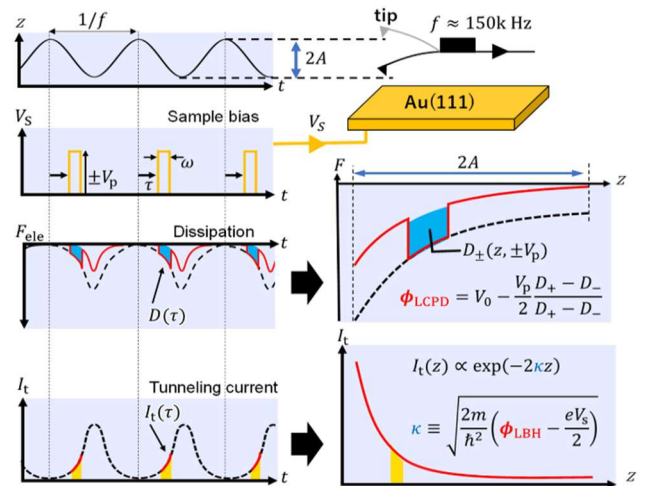


Fig. 1 Pulse-SPM measurement principle. Bias pulses ($\pm V_p$, width ω , frequency f , delay τ) synchronized with the cantilever oscillation, are applied to the sample for LWF measurements on Au(111).

3. 研究方法

3.1 装置構成

本研究で用いたパルス SPM は、超高真空 AFM/STM 複合装置をベースとして構築した。試料電圧として印加するパルス電圧は任意波形発生器 (WX2182C, TABOR 社製) より生成し、 I_t および D はデータ収集機 (USB6001, National Instruments 社製) を用いて記録した。これらの機器は、パルス電圧の制御および取得信号の読み込みを行うため、LabVIEW により構築したプログラムによって統合的に制御した。

3.2 試料作成

評価試料として、マイカ基板上に約 300 nm 蒸着した Au 薄膜 (Unisoku 社製) を用いた。試料表面の前処理は超高真空下で行い、Ar⁺スパッタリング (0.5 keV, 15 min) およびアニール処理 (480°C, 10 min) を繰り返し施した。その結果、ヘリングボーン再構成構造を伴う清浄な Au(111)表面が得られることを、STM 像により確認した。

4. 結果

4.1 パルス SPM による局所接触電位差の評価

図 2(a)に、振幅 ± 0.9 V の正負パルス電圧に対してトリガー遅延時間 τ を掃引した際に測定した $D(\tau)$ を示す。赤色のプロット $D_+(\tau)$ が正電圧、青色のプロット $D_-(\tau)$ が負電圧印加時の結果に対応している。いずれの極性においても、 τ の変化に伴って、 $D(\tau)$ が系統的に変化しており、パルス電圧の印加タイミングがカンチレバー振動の位相と正確に同期していることが確認できる。このような $D(\tau)$ の挙動は、Si 表面を対象とした先行研究⁽⁷⁾においても同様に報告されており、パルス SPM 測定に特有の応答として理解されている。

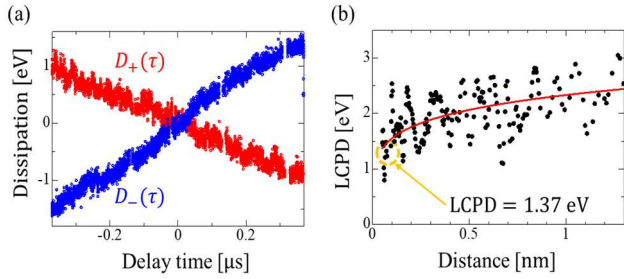


Fig. 2 (a) Delay-time dependence of the energy dissipation measured by sweeping the trigger delay time under positive and negative bias pulses with and amplitude of $\pm 0.9\text{V}$ ($D_+(\tau)$ and $D_-(\tau)$, respectively). (b) Distance dependence of the LCPD derived from dissipation signal $D_+(\tau)$ and $D_-(\tau)$.

図2(b)は、図2(a)で得られた $D_+(\tau)$ および $D_-(\tau)$ から算出したLCPDの z 依存性を示す。LCPDが z に依存して変化する主な要因は、静電気が長距離相互作用であることに加え、探針および試料における電荷分布(実効的な電位分布)が空間的に一様ではないことにある。すなわち、 z が大きい領域では、探針全体の広い領域と試料表面の広域との間に働く静電気が寄与し、その結果として測定されるLCPDは空間平均的な値に近づく。一方、探針が試料に近接するにつれて、探針先端原子とその直下の表面原子との間に働く局所的な静電気の寄与が相対的に増大し、測定されるLCPDは探針直下の局所領域をより強く反映するようになる。以上より、探針直下の局所的なLCPDは、最も z が小さい条件で評価することが適切である。本測定では図2(b)に示す最小 z 条件でのLCPDを局所値とみなし、その値を1.37 eVと評価した。

4.2 パルス SPM による局所障壁高さの評価

図3(a)は図2(a)の測定において $D(\tau)$ と同時に取得した $I_t(\tau)$ のうち、負電圧(-0.9V)印加時の結果を示している。 $I_t(\tau)$ は $\tau = 0$ 近傍で最大値をもつ対称な分布を有している。この挙動は、 $|\tau|$ が小さくなるにつれて z が減少し、それに伴ってトンネル電流が増大することを反映している。実際に、 τ を z に変換して得られた $I_t(z)$ を図3(b)に示す。 $I_t(z)$ は距離の減少に対して指数関数的に増大しており、トンネル電流理論によって予測される挙動と良い一致を示している。

図3(b)の青色曲線は、測定された $I_t(z)$ に対して、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。一般に、トンネル電流理論では、「 z が障壁幅に対して十分大きい」という近似式が用いられることが多い。しかし本測定では、カンチレバーが試料に最近接する際の z は、通常のSTM測定よりも小さい領域に達している可能性が高い。そのため本解析では、そのような距離に関する近似を含まない理論式を用いた。図に示すように、実験で得られた $I_t(z)$ は理論式によって良好に再現されており、本解析手法の妥当性が確認できる。フィッティングによって得られたパラメータから、LBHは4.67 eVと評価された。

4.3 局所仕事関数の評価

研究背景で述べたように、LCPDとLBHは、それぞれ探針と試料の仕事関数の差および平均に対応する物理量である。したがって、図2(b)および図3(b)で得られた結果を用いることでLWFは次式より評価できる。

$$\text{LWF} = \text{LBH} + \frac{\text{LCPD}}{2} = 5.36 \text{ eV} \quad (1)$$

第一原理計算に基づく先行研究⁽⁸⁻¹¹⁾では、Au(111)表面に対して、マクロスケールで平均化された仕事関数は、4.94–5.60 eVと報告されている。本研究で評価された値はこれと良い

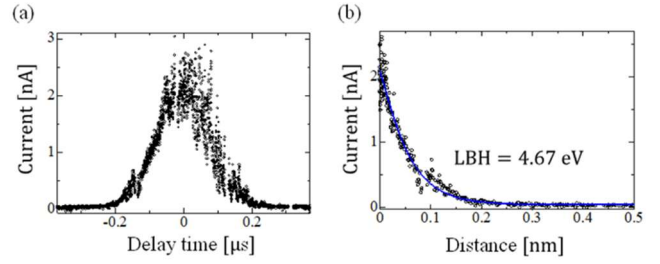


Fig. 3 (a) Delay-time dependence of tunneling current measured under a negative bias pulse of -0.9V . (b) Distance dependence of tunneling current, obtained by τ converting into z . The red curve shows a fit using the tunneling current theory without the large-distance approximation.

一致を示している。この一致は、パルス SPM により LCPD と LBH を同時に測定し、LWF を導出する本手法の測定原理の妥当性を支持している。

5. まとめ

本研究では、LCPDおよびLBHを同時に計測することでLWFを直接導出可能なパルス SPM の測定原理を Au(111)清浄表面を用いて検証した。その結果、得られたLWFは先行研究における理論値と良い一致を示し、本手法の測定原理の妥当性が実証された。さらに半導体表面とは電子状態が本質的に異なる金属表面においても同一の計測原理が成立することを示したことから、本手法が特定の材料特性に依存しない普遍的なLWS計測手法であることが明らかとなった。今後は、パルス SPM によるLWF計測の空間分解能を詳細に検証するとともに、本手法を用いた原子スケールでの仕事関数分布計測への展開が期待される。

文献

- (1) G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, Atomic Force Microscope, Phys. Rev. Lett. 56, 930 (1986).
- (2) M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, and H. K. Wickramasinghe, Kelvin probe force microscopy, Appl. Phys. Lett. 58, 2921 (1991).
- (3) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, Phys. Rev. Lett. 49, 57 (1982).
- (4) N. D. Lang, Apparent barrier height in scanning tunneling microscopy, Phys. Rev. B 37, 10395 (1988).
- (5) 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).
- (6) 村田 笑子, パルス SPM を用いた局所障壁高さと同接電位差の同時計測, 高知工科大学(2023)
- (7) E. Inami and Y. Sugimoto, Accurate Extraction of Electrostatic Force by a Voltage-Pulse Force Spectroscopy, Phys. Rev. Lett. 114, 246102 (2015).
- (8) Y. Wang, S. J. Laihonon, M. Unge, and A. A. Mostofi, Improving the precision of work-function calculations within plane-wave density functional theory, Electron. Struct. 6, 037004 (2024).
- (9) P. C. Rusu and G. Brocks, Surface dipoles and work functions of alkythiolates and fluorinated alkythiolates on Au(111), The Journal of Physical Chemistry. B 110 45, 22628 (2006).
- (10) S. Piccinin, A. Selloni, S. Scandolo, R. Car, and G. Scoles, Electronic properties of metal-molecule-metal systems at zero bias: A periodic density functional study, J. Chem. Phys. 119, 6729 (2003).
- (11) H. Z. Jooya, X. Fan, K. S. McKay, D. P. Pappas, D. A. Hite, and H. Sadeghpour, Crystallographic orientation dependence of work function: carbon adsorption on Au surfaces, Molecular Physics 117, 2157 (2019).