

2022（令和4）年度 修士学位論文

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

2023年3月3日

高知工科大学大学院 工学研究科基盤工学専攻  
航空宇宙工学コース

1255041 日笠 響貴

稲見 栄一 准教授

# 目次

第1章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 論文構成	2
第2章 SPMの基本と物体の表面構造	3
2.1 緒言	3
2.2 走査型プローブ顕微鏡	3
2.2 走査型トンネル顕微鏡	3
2.2.1 走査型トンネル顕微鏡の概要	3
2.2.2 走査型トンネル顕微鏡の測定原理	4
2.2.3 局所電子状態密度	5
2.2.4 見かけ障壁高さ	6
2.3 原子間力顕微鏡	7
2.3.1 原子間力顕微鏡の概要	7
2.3.2 原子間力顕微鏡の測定原理	7
2.3.3 カンチレバーによる力の検出	9
2.3.4 AFMの動作原理	10
2.3.5 AFMの測定モード	12
2.3.6 KPFM	12
2.3.7 AFM/STM	13
2.4 先行研究	14
2.5 Si結晶とSi(111)-(7×7)について	15
第3章 実験手法	19
3.1 緒言	19
3.2 パルスSPM装置の原理	19
3.3 実験装置の構成	20
3.4 真空装置	22
3.5 任意波形発生器制御	22

3.6 試料作製 .....	23
第4章 実験結果.....	24
4.1 緒言.....	24
4.2 パルスシステムの動作検証.....	24
4.2 LDOS 評価 .....	25
4.3 LBH 評価 .....	26
4.3.1 従来の SPM とパルス SPM の I <sub>z</sub> 曲線比較 .....	26
4.3.2 SPM とパルス SPM による LBH 測定 .....	27
4.4 LCPD と LBH の同時測定 .....	28
第5章 得られた LDOS・LBH・LCPD に関する考察.....	29
5.1 緒言.....	29
5.2 LDOS の評価.....	29
5.2 仕事関数の評価 .....	29
5.3 今後の展望.....	30
謝辞.....	31
付録.....	32

# 第1章 序論

## 1.1 緒言

電気デバイスの性能向上指標として集積率の向上や低電力化が挙げられる。これらの成し遂げるための方法の一つに微細化が挙げられる。あらゆるデバイスで微細化が進んでいるが、特に集積回路の微細加工はナノメートルオーダーにまで到達している。しかし、このようなサイズでは巨視スケールで無視してきた量子効果や固体表面特有の効果が顕著に表れる。そのような効果を考慮して製品を作成するためには微細加工技術と共に、固体表面を原子スケールで観察することが重要となる。

現在、確立されている代表的な原子スケールでの表面観察法に走査型プローブ顕微鏡(SPM)を用いた方法が挙げられる。SPMは表面を探針でなぞることで形状や物性を測定する顕微鏡の総称である。SPMの代表として走査トンネル顕微鏡(STM) [1.1]や原子間力顕微鏡(AFM) [1.2]がある。さらに現在では、これらの顕微鏡をベースに、ケルビンプローブフォース顕微鏡(KPFM)、走査型近接場光学顕微鏡(SNOM)、磁気力顕微鏡(MFM)などの様々な顕微鏡(顕微法)が誕生している。一方、近年、稲見らによって AFM とパルス電圧制御技術を組み合わせることで局所接触電位差(LCPD)が測定できるパルス AFM 法[1.3][1.4]が開発された。本研究ではこのパルス AFM 法をさらに発展させて、従来困難であった以下2つの測定が可能なパルス走査プローブ顕微鏡(パルス SPM)の開発を目標とする。

### 1. 2 原子の共有結合過程における局所状態密度の変化の測定

2 原子間の結合は物質において最も基本的な相互作用である。これを理解することは物質の構造を根本から理解することにつながるため、物質科学全体にまたがる基礎学術課題となっている。現在までに AFM/STM を用いた研究にて探針先端 1 原子と表面 1 原子の共有結合力とトンネル電流の関係は明らかにされているが、その際の局所状態密度(LDOS)は推察に留まっている。そこで本研究では 2 原子の共有結合過程における原子軌道から分子軌道への遷移過程をパルス SPM により観察することを目指す。

### 2. 原子スケールでの局所仕事関数の直接測定

表面微小領域における仕事関数(局所仕事関数)の精密計測は、電解放出素子をはじめとする様々なデバイスの性能評価に不可欠である。従来、局所仕事関数の測定には STM[1.5]や KPFM[1.6]が用いられてきた。しかし、これら計測法の対象はあくまで局所障壁高さ(LBH)や局所接触電位差(LCPD)といった試料固有の局所仕事関数に不明瞭な探針の局所仕事関数の影響が含まれてしまう。そこで本研究ではパルス SPM を活用して、探針の効果を含まない試料固有の局所仕事関数の計測を目指す。

本論文では、上記2つの課題実現に重要な、以下3項目の研究についてまとめる。

- (1) パルス SPM に不可欠な精密パルス電圧制御を可能とするコントローラの開発およびその動作検証

- (2) 構築したコントローラ AFM/STM に組み込み、パルス SPM としての性能を評価
- (3) パルス SPM システムを活用して、上記 2 項目の測定が原理的に可能かを実証

## 1.2 論文構成

以下に本論文の構成について記す。第 2 章では、観察装置の原理および、観察対象である Si について説明する。第 3 章ではパルス SPM の原理と実際に用いた装置系について説明する。第 4 章ではパルス SPM で得られた結果について述べる。第 5 章では本研究で得られた結果に関する考察を述べたのちに今後の展望を説明する。

## 引用文献

- [1.1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49, 57 (1982).
- [1.2] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56, 930 (1986).
- [1.3] E. Inami and Y. Sugimoto, Phys. Rev. Lett. 114, 246102 (2015)
- [1.4] E. Inami and Y. Sugimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 55, 08NB05 (2016)
- [1.5] N. D. Lang, Phys. Rev. B. 37, 10395 (1988).
- [1.6] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle and H. K. WickramaSinghe, Appl. Phys. Lett. 58, 2921 (1991).

## 第2章 SPMの基本と物体の表面構造

### 2.1 緒言

本章では各種走査プローブ顕微鏡と観察対象である Si について説明する。2.2 節にて走査プローブ顕微鏡の概要について述べる。2.3、2.4 節では走査プローブ顕微鏡の一種である走査型トンネル顕微鏡と原子間力顕微鏡について説明する。その後、2.5 節では先行研究であるパルス AFM について説明する。最後に、2.6 節にて本研究の観測対象である Si の結晶構造と表面構造について説明する。

### 2.2 走査型プローブ顕微鏡

走査型プローブ顕微鏡(SPM)は先端が原子レベルに尖った探針で試料をなぞることで表面を観察する顕微鏡の総称である(図 2.1)。SPM では、探針と試料を近づけることで検出される物理量を基に試料表面の形状や物性を得られる。検出される物理量は、それがトンネル電流の場合、走査型トンネル顕微鏡(STM) [1.1]、探針と試料間に作用する力(原子間力)の場合、原子間力顕微鏡(AFM) [1.2]と呼ばれる。SPM の特徴として原子分解能での観察が可能なことや、形状像と同時に表面で諸物性をマッピングできることが挙げられる。

### 2.2 走査型トンネル顕微鏡

#### 2.2.1 走査型トンネル顕微鏡の概要

走査型トンネル顕微鏡(STM)は Binnig らによって開発された SPM の 1 種である、STM は試料表面の形状や電子状態密度を原子スケールで測定可能な顕微鏡である。図 2.2 に示すように試料表面と探針を 1nm 程度まで近づけ電圧を印可すると量子力学のトンネル効果によって電流が流れる。このときに流れる電流のことをトンネル電流とよび、STM はこの電流

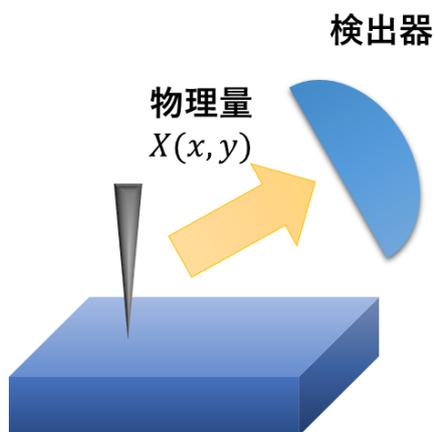


図 2.1 SPM 概略図

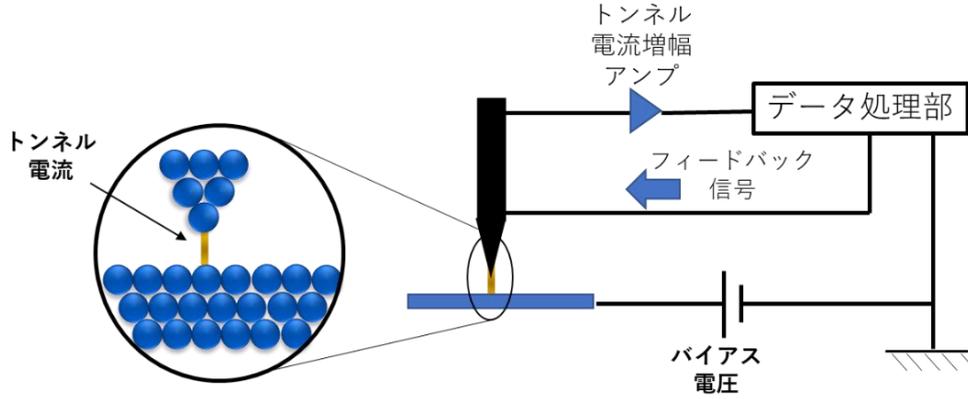


図 2.2 STM 概略図

を測定することで試料表面の観察を行う。

### 2.2.2 走査型トンネル顕微鏡の測定原理

流れるトンネル電流は、質量  $m$  の電子が探針試料間のポテンシャル障壁をトンネル効果により透過する確率(トンネル確率)  $T$  と試料及び探針の局所状態密度(Local Density of States; LDOS)に依存している。トンネル確率  $T$  は 1 次元の矩形障壁モデルにおける電子のシュレディンガー方程式を解くことで求められる。図 2.3(a)のような探針試料間距離  $z$ 、探針と試料の局所仕事関数がそれぞれ  $\phi_t$ 、 $\phi_s$  のポテンシャル障壁を考える。仕事関数の平均である局所仕事関数(Local Barrier Height: LBH)を  $\phi_{LBH} = (\phi_t + \phi_s)/2$  とすると探針試料間に電圧を印加ときの実効的なポテンシャル障壁は

$$\phi_{ABH} = \phi_{LBH} + \frac{eV}{2} \quad (2.1)$$

となり、これを見かけの障壁高さ(Apparent Barrier Height: ABH)と呼ぶ。エネルギー  $E$  を持つ電子のトンネル確率  $T$  は WKB 近似[2.1][2.2]より

$$T \approx \exp\left(-2z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(\phi_{ABH} - E)}\right) \quad (2.2)$$

のように表される。図 2.3(b)において  $V_s > 0$  つまり探針の占有状態から試料の非占有状態に電子がトンネリングするときのトンネル電流はトンネル確率  $T(z, eV, E)$ 、探針と試料の LDOS  $\rho_t(E)$   $\rho_s(E)$ 、あるエネルギーに存在する粒子の存在確率を示すフェルミ分布関数  $f(E)$  を用いて以下のように表される。

$$I_t = \int_0^{eV} \rho_s(E)(1 - f(E))\rho_t(E - eV)f(E - eV)T(z, eV, E)dE \quad (2.3)$$

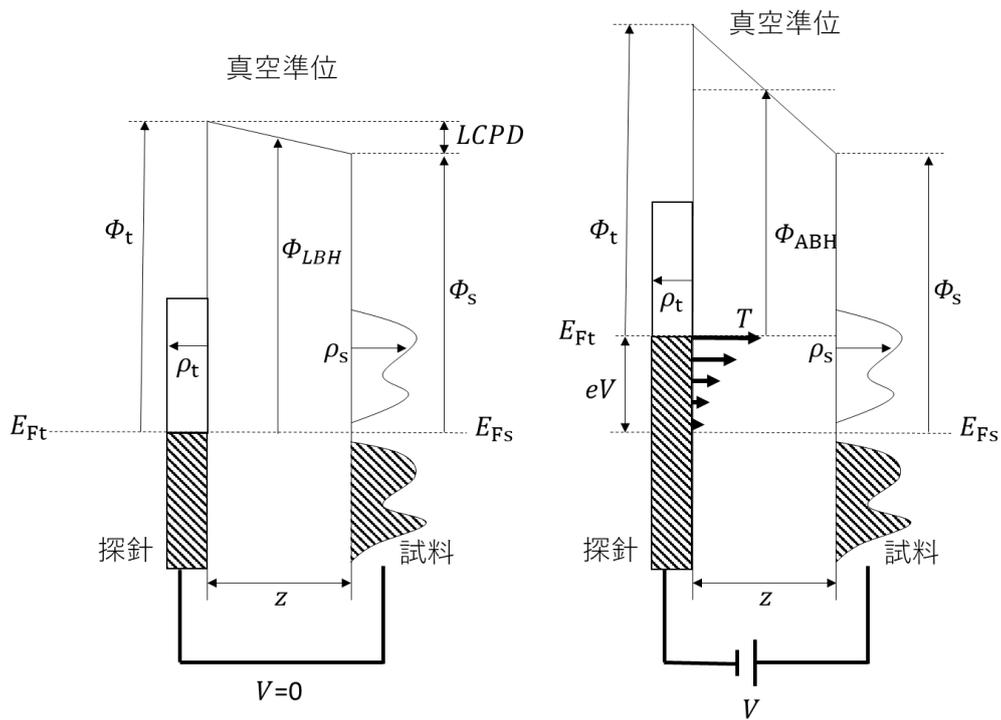


図 2.3 有限のポテンシャル障壁

(a) 2 物体を導通させたときの有限のポテンシャル障壁

(b) 有限のポテンシャル障壁におけるトンネル効果

フェルミ分布関数は温度依存性を持ち、低温の場合はステップ関数で近似できるため上式は

$$I_t = \int_0^{eV} \rho_s(E) \rho_t(E - eV) T(z, eV, E) dE \quad (2.4)$$

と表せる。また、一般的に STM で用いられる探針は金属製で、金属の LDOS の変化は緩やかであるため定数とみなすことができる。そのため式(2.4)はさらに次のように簡略化できる。

$$I_t \propto \int_0^{eV} \rho_s(E) T(z, eV, E) dE \quad (2.5)$$

式(2.2)および(2.5)よりトンネル電流  $I_t$  は距離  $z$  に対して指数関数的に依存することが理解できる。STM はトンネル電流の距離依存性を用いて試料表面を観察しているため、表面の起伏を原子スケールで検出できる。また、 $V_s < 0$  の場合、つまり試料の占有状態に存在する電子が探針の非占有状態にトンネリングする場合も  $V_s > 0$  と同様に考えることができる。

### 2.2.3 局所電子状態密度

式(2.5)よりトンネル電流は試料表面の LDOS とトンネル遷移確率の積をエネルギーに対して積分したものである。つまり、試料表面で電圧を変化させながら電流を測定すると試料表面における電子状態のエネルギー分布に応じたトンネル電流が得られる。このトンネル

電流を電圧 $V$ で微分し、トンネル遷移確率の影響を取り除くと試料表面の LDOS の情報が得られる。式(2.5)を $V$ に関して微分すると

$$\frac{dI_t}{dV} \propto \rho_s(eV)T(z, eV, E) + \frac{1}{e} \int_0^{eV} \rho_s(eV) \frac{\partial T(z, eV, E)}{\partial V} dE \quad (2.6)$$

となる。ここで、 $eV \ll \phi$ の場合、 $T(z, eV, E)$ は一定とみなせるため式(2.6)は

$$\frac{dI_t}{dV} \propto \rho_s(eV) \quad (2.7)$$

となり、フェルミ準位付近の LDOS はトンネル電流を電圧微分することで求められる。

### 2.2.4 見かけ障壁高さ

式(2.2)、(2.5)よりトンネル電流には見かけ障壁高さ(ABH)の情報が含まれているため、トンネル電流を解析することで ABH を得ることができる。 $eV \ll \phi$ かつ $\rho_s(E)$ が一定と近似できる場合、式(2.5)は

$$I_t \propto T(z, eV, E) = \exp\left(-2z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \phi_{ABH}}\right) \quad (2.8)$$

となる。更に、上式に電子質量 $m$ 、ディラック定数 $\hbar$ を代入し ABH について式を整理すると、

$$\phi_{ABH} = 0.952 \left(\frac{d \ln I_t}{dz}\right)^2 \quad (2.9)$$

と表せる。上式に基づくと、図 2.4 のように  $Iz$  曲線を取得し、そのトンネル電流の対数をとって、傾きを求めることで ABH が得られることが理解できる。

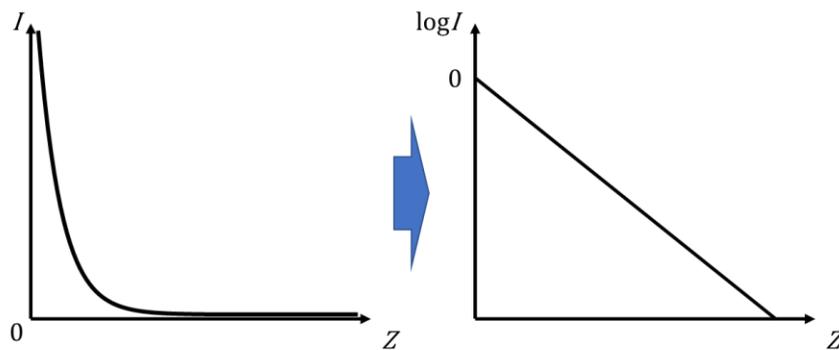


図 2.4 トンネル電流と探針-試料間距離の関係

## 2.3 原子間力顕微鏡

### 2.3.1 原子間力顕微鏡の概要

2節で示したように STM はトンネル電流を用いて表面を観察しているためフェルミ準位付近に LDOS が存在しない物質の観察は不可能である。また、トンネル電流は距離だけでなく LDOS の影響も入るため、得られる像が実際の形状と異なる場合がある。一方 AFM は探針と試料の間に働く力(原子間力)を用いて表面を観察するため、金属・絶縁体問わずあらゆる物質の表面形状の観察が可能である。AFM の探針は片持ち梁(カンチレバー)の先端についており、カンチレバーは探針にかかる力に比例してたわみ、このたわみによる変位を検出することで原子間力を測定できる。AFM は図 2.5 の概略図に示すように、カンチレバーの励振機構、試料ステージ、フィードバック制御装置、などから構成されている。

### 2.3.2 原子間力顕微鏡の測定原理

AFM に用いられている探針試料間の原子間力を図 2.6 のような 2 物体間の相互作用モデルを用いて 3 段階に分けて説明する。最初に図 2.6(a)のように探針と試料を 2 つの無極性原子として考える。2 原子間の相互作用はレナードジョーンズポテンシャル[2.3]より

$$U_{L-J}(z) = 4\varepsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{z} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{z} \right)^6 \right\} \quad (2.10)$$

と表すことができる。ここで、 $\varepsilon$  は結合手がもつ結合エネルギー、 $z$  は 2 原子間の距離、 $\sigma$  はポテンシャル  $U_{L-J}(z)$  が 0 を通る 2 原子間距離 ( $z = \sigma$ ) である。式(2.10)のうち 12 乗の項が斥力、6 乗の項が引力(ファンデルワールス力)のポテンシャルを表している。2 原子間に働く力は式(2.10)を距離で微分したものとなり、次式で与えられる。

$$F_{L-J}(d) = -\frac{dU_{L-J}(z)}{dz} = 4\frac{\varepsilon}{\sigma} \left\{ \left( \frac{12\sigma}{z} \right)^{12} - \left( \frac{6\sigma}{z} \right)^6 \right\} \quad (2.11)$$

次に図 2.6(b)のような単原子と原子数密度  $\rho$  で無限に原子が並んだ試料平面に働く力を考

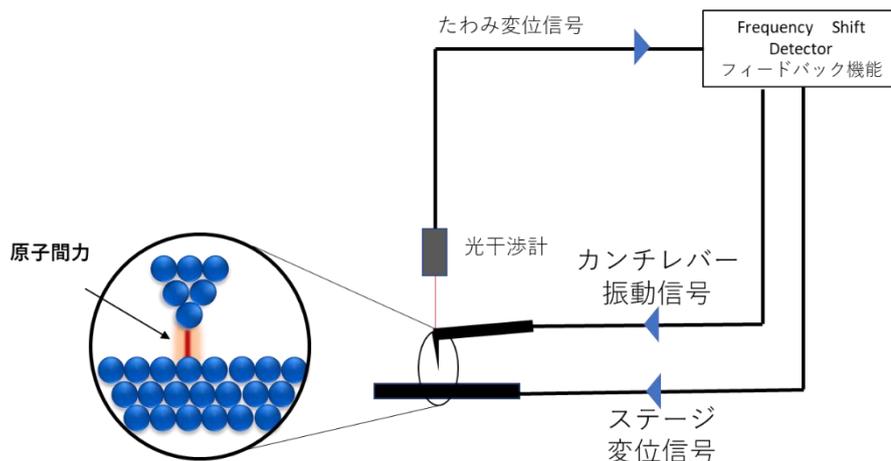


図 2.5 AFM 概略図

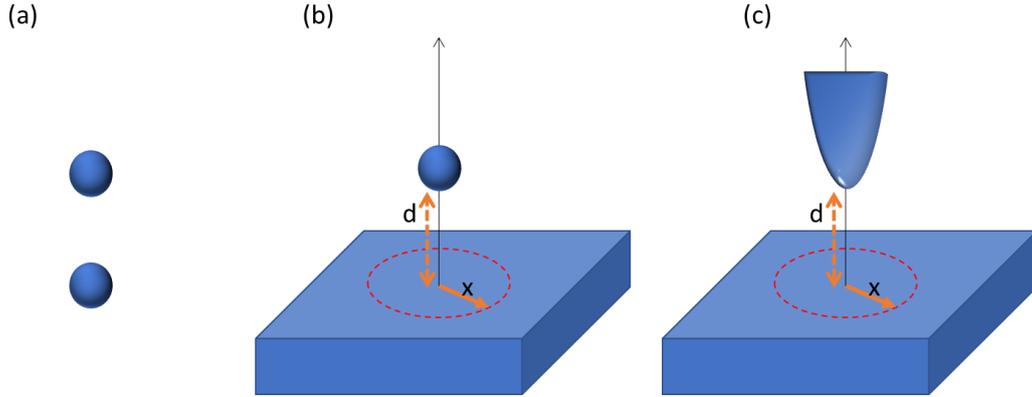


図 2.6 2 物体間の相互作用モデル

(a)2 つの無極性原子相互作用

(b)1 つの無極性原子と水平方向に並んだ表面の相互作用

(c)探針と表面の相互作用

える[2.4]。この時の 2 物体の相互作用ポテンシャルは 1 次元から 3 次元に拡張されているので、式(2.10)を  $x$  と  $z$  で積分すればよいので 2 物体の距離を  $d$  とすると、式(2.10)は次のように書き換えられる。

$$U_{L-J}(z, x) = 4\epsilon\rho \int_{-\infty}^0 \int_0^{\infty} 2\pi x \left\{ \left( \frac{\sigma}{\sqrt{x^2 + (d-z)^2}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{\sqrt{x^2 + (d-z)^2}} \right)^6 \right\} dx dz \quad (2.12)$$

単原子とその直下の表面 1 原子のポテンシャルは  $x = 0, z = 0$  より

$$U_{L-J}(d) = 4\pi\epsilon\rho\sigma^3 \left\{ \frac{1}{45} \left( \frac{\sigma}{d} \right)^9 - \frac{1}{6} \left( \frac{\sigma}{d} \right)^3 \right\} \quad (2.13)$$

2 物体間に働く力は上式を微分することで求められ

$$F_{L-J}(d) = -\frac{dU_{L-J}(d)}{dd} = 4\pi\epsilon\rho\sigma^2 \left\{ \frac{1}{5} \left( \frac{\sigma}{d} \right)^{10} - \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma}{d} \right)^4 \right\} \quad (2.14)$$

となる。最後に図 2.6(c)のような探針と試料表面に働く力について考える。探針先端が曲率半径  $R_0$  の  $z = -(1/2R_0)x^2 + d$  と表される放物面であると近似すると、探針と試料表面の相互作用ポテンシャルは

$$U_{L-J}(d) = 4\pi\epsilon\rho\sigma^3 \int_d^{\infty} 2\pi\rho R_0(z-d) \left\{ \frac{1}{45} \left( \frac{\sigma}{z} \right)^9 - \frac{1}{6} \left( \frac{\sigma}{z} \right)^3 \right\} dx dz = \frac{2}{3}\pi^2\epsilon\rho^2\sigma^5 R_0 \left\{ \frac{1}{210} \left( \frac{\sigma}{d} \right)^7 - \left( \frac{\sigma}{d} \right) \right\} \quad (2.15)$$

となり、この式を距離で微分すると

$$F_{L-J}(z) = -\frac{dU_{L-J}(d)}{dd} = \frac{2}{3}\pi^2\epsilon\rho^2\sigma^4 R_0 \left\{ \frac{1}{30} \left( \frac{\sigma}{d} \right)^8 - \left( \frac{\sigma}{d} \right)^2 \right\} \quad (2.16)$$

となる。式(2.16)より探針試料間の距離  $z$  と相互作用力  $F_{L-J}(z)$  に相関があることが理解できる。実際に探針と試料を Si と仮定し、 $\epsilon = 0.371 \times 10^{-18}$  J,  $\sigma = 0.235$  nm,  $\rho_0 = 5.0 \times 10^{28}$  m<sup>-3</sup>,  $R_0 = 10$  nm とすると距離と力の関係は図 2.7 のようになる。探針試料間距離が小さくなる

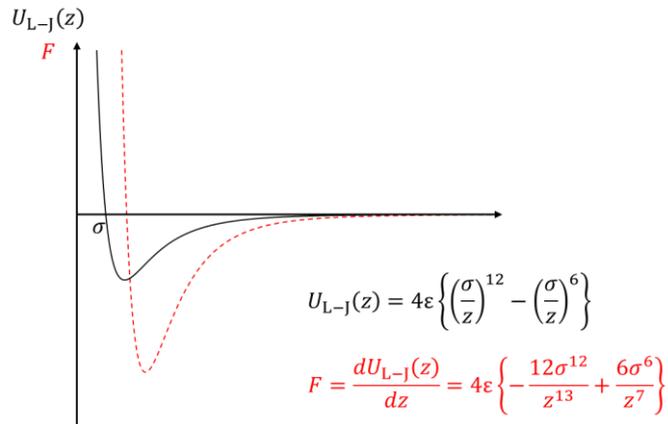


図 2.7 2 物体間の相互作用力(赤破線)とレナードジョーンズポテンシャル(黒実線)

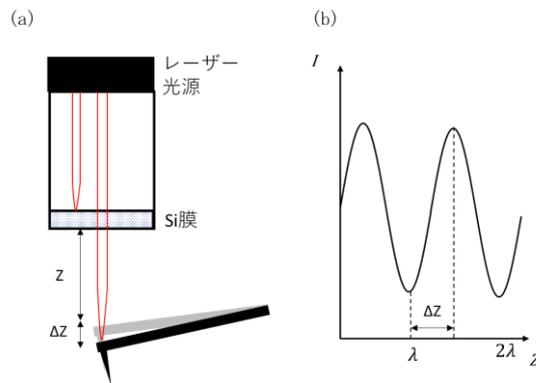


図 2.8 光干渉計の原理図

(a)光干渉計とカンチレバーの位置

(b)干渉光の強度  $I$  とカンチレバーの変位  $z$

につれてファンデルワールス力による引力が大きくなり、ある点をピークにパウリの原理による斥力増加によって引力が減少していき、さらに距離が小さくなると斥力が支配的になる。相互作用力は  $1 \text{ nm}$  以下の領域で働き始めるため、AFM ではこの性質を利用して高い垂直分解能が得られる。

### 2.3.3 カンチレバーによる力の検出

3.1 節で述べたように、AFM では微小な力をカンチレバーで検出する。ばね定数が  $k$  のカンチレバーに  $F$  の力をかけたとするとフックの法則より変位  $z$  は  $F/k$  となる。ここに実験で用いられるカンチレバーのばね定数と AFM でかかると想定される力を代入すると変位は数  $\text{nm}$  と微小であることが分かる。この微小な変位を検出するには特殊な方法が必要で、光てこ[2.5]法や qPlus[2.6]センサー自己検出法が挙げられる。本節では本研究でも用いた光干渉法[2.7]について、その概要を述べる。

光干渉法は図 2.8(a)に示すように、カンチレバー背面にレーザーを照射することによって

生じる反射光と、レーザーを出力するファイバー端面の反射光による光の干渉を検出している。ファイバー端面からの反射光は常に一定の光路を通るので干渉光はカンチレバーからの反射光つまり、カンチレバーの変位によって変化する。この方法で理論上検出可能なカンチレバーの変位は、用いるレーザー光の半波長である[図 2.8(b)]。しかし、実際の測定では、干渉光の強度のピーク付近では精度が低下するため、カンチレバー変位の検出範囲は狭くなる。

### 2.3.4 AFM の動作原理

AFM はカンチレバーの動かし方によって分類される。まず、カンチレバー振動の有無で、コンタクトモードとダイナミックモードに分けられる。コンタクトモードは試料表面と探針を接触させて斥力を検出しながら走査する方法である。この方法は試料からの斥力以外の接触による影響がノイズとして現れる。そのような影響を減らすために開発されたのがダイナミックモードである。ダイナミックモードはカンチレバーを共振周波数付近で振動させ、探針と試料が近づいたときの振動状態の変化を検出し、フィードバック制御により振動状態を一定に保ちながら走査する方法である。ダイナミックモードは、検出する振動状態の違いによってさらに、振幅変調方式(Amplitude Modulation AFM :AM-AFM)と周波数変調方式(Frequency Modulation AFM:FM-AFM)に分類される。前者は試料と探針の相互作用力によって変化する振幅を検出し、後者は周波数の変化を検出する。本節では、本研究で利用した FM-AFM における周波数シフトと相互作用力の関係について述べる。ダイナミックモードのカンチレバーは図 2.9 のような有効質量  $m$ 、ばね定数  $k$  の調和振動子モデルに近似できるため、振動の様子は以下のように 1 次元の運動方程式で記述できる。

$$m \frac{d^2z}{dt^2} + m \frac{2\pi f_0}{Q} \frac{dz}{dt} + kz = F_{ex} + F(z) \quad (2.17)$$

ここで  $z$  はカンチレバーのたわみ、 $f_0$  は共振周波数、 $Q$  は共振周波数付近における振幅変化の鋭さ、 $F(z)$  は探針と試料間に働く相互作用力を示す。また、FM-AFM では振幅を一定に保つように外力  $F_{ex}$  を加えるため

$$F_{ex} = m \frac{2\pi f_0}{Q} \frac{dz}{dt} \quad (2.18)$$

となる。この時の共振周波数は

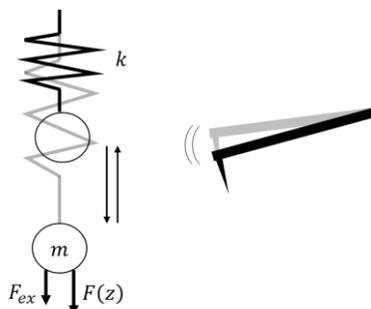


図 2.9 カンチレバーと調和振動モデル

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.19)$$

と表せるので、式(2.17)は式(2.18) 式(2.19)を用いて

$$m \frac{d^2z}{dt^2} + 4\pi^2 m f_0^2 z = F(z) \quad (2.20)$$

と整理できる。ここでカンチレバーが定常でかつ共振周波数付近( $f = f_0 + \Delta f$ )で $z(t) = A \cos(2\pi f t)$ のような振動をしているとすると、式(2.20)は

$$4\pi^2 m A \sin(2\pi f t) (f_0^2 - f^2) = F(z) \quad (2.21)$$

と書き換えることができる。式(2.21)の両辺に $\int_0^{1/f} dt \cos(2\pi f t)$ の演算を行うと次式が得られる。

$$2\pi^2 m A \frac{(f_0 + f)(f_0 - f)}{f} = \int_0^{1/f} F(z) \cos(2\pi f t) dt \quad (2.22)$$

ここで、 $f = f_0 + \Delta f$ において $\Delta f \ll f_0$ なので $f_0 + f \approx 2f$ と書き換えることができる。これを加味して上式を $\Delta f$ について整理すると、

$$\Delta f \approx -\frac{f_0^2}{kA} \int_0^{1/f} F(z) \cos(2\pi f t) dt \quad (2.23)$$

$1/f = T$ より、上式の積分項を半周期ごとに分けた後に、時間積分を変位積分に置換すると

$$\begin{aligned} \Delta f &= -\frac{f_0^2}{kA} \left\{ -\int_A^{-A} \frac{F(z) \cos(2\pi f t)}{2\pi f A \sin(2\pi f t)} dz + \int_{-A}^A \frac{F(z) \cos(2\pi f t)}{2\pi f A \sin(2\pi f t)} dz \right\} \\ &= -\frac{f_0^2}{kA^2} \int_{-A}^A \frac{F(z)z}{\sqrt{A^2 - z^2}} dz \end{aligned} \quad (2.24)$$

となり、部分積分をすると次式が得られる。

$$\Delta f = -\frac{f_0^2}{kA^2} \int_{-A}^A \frac{F(z)}{dz} \sqrt{A^2 - z^2} dz \quad (2.25)$$

また、相互作用力の勾配を $k_{ts} = dF(z)/dz$ とおくと

$$\Delta f = -\frac{f_0^2}{kA^2} \int_{-A}^A k_{ts} \sqrt{A^2 - z^2} dz \quad (2.26)$$

と表すことができ、周波数シフトは力の勾配が発生することにより生じることが理解できる。しかしながら、式(2.25)および式(2.26)における積分をさらに計算して、周波数シフトと力の関係式を厳密に与える解析式は得ることはできない。そのため、Saderらによって次の近似式が提案された。[2.8]

$$F(z) = 2k \int_z^\infty \left\{ \frac{\Delta f(z')}{f_0} + \frac{A^{\frac{1}{2}}}{8\sqrt{\pi(z' - z)}} \frac{\Delta f(z')}{f_0} - \frac{A^{\frac{3}{2}}}{f_0 \sqrt{2(z' - z)}} \frac{d\Delta f(z')}{dz'} \right\} dz' \quad (2.27)$$

上式の積分項内の 1 項目は小振幅、2 項目は小振幅と大振幅の間、3 項目は大振幅に対応する。そのため大振幅を考える場合 1 項目と 2 項目は無視することができ、次のように考えることができる。

$$F(z) = 2k \int_z^\infty \frac{A^3}{f_0 \sqrt{2(z' - z)}} \frac{d\Delta f(z')}{dz'} dz' \quad (2.28)$$

この式を用いることで、 $\Delta f - z$  曲線の結果から  $F(z) - z$  曲線を求めることができる。

### 2.3.5 AFM の測定モード

AFM には 2 つの走査モードが存在する。1 つは試料とカンチレバーの高さを一定に保つ Constant Height モードである。このモードの場合コンタクトモードはカンチレバーのひずみ量、ダイナミックモードは振幅や周波数の変調量を検出する。もう一つの走査モードは得られる物理量を一定に保つように高さを調整する Feedback Scan モードである。一般的に Feedback Scan モードの方がより正確な形状像が得られる。

### 2.3.6 KPFM

AFM 測定から得られる力には化学結合力のような短距離力だけでなく長距離力も含まれる。そのため、個々の原子間力を求めるためには長距離力の効果を取り除く必要がある。長距離力の 1 つである静電気力は、探針と試料がそれぞれ均一な電位分布を形成している場合、平行平板キャパシタモデルを考えればよいので次式で与えられる。

$$F_{\text{ele}}(z) = -\frac{1}{2} \frac{dC}{dz} (V_s - V_{\text{CPD}})^2 \quad (2.29)$$

ただし、 $C$  は静電容量、 $V_s$  は探針試料間に印加している電圧、 $V_{\text{CPD}}$  は探針と試料を接触させたときに生じる電位差(接触電位差)である。式(2.29)より  $V_s = V_{\text{CPD}}$  となるように電圧を印加することで静電気力の影響を除去できる。この性質を利用して物体の凹凸を測定しながら

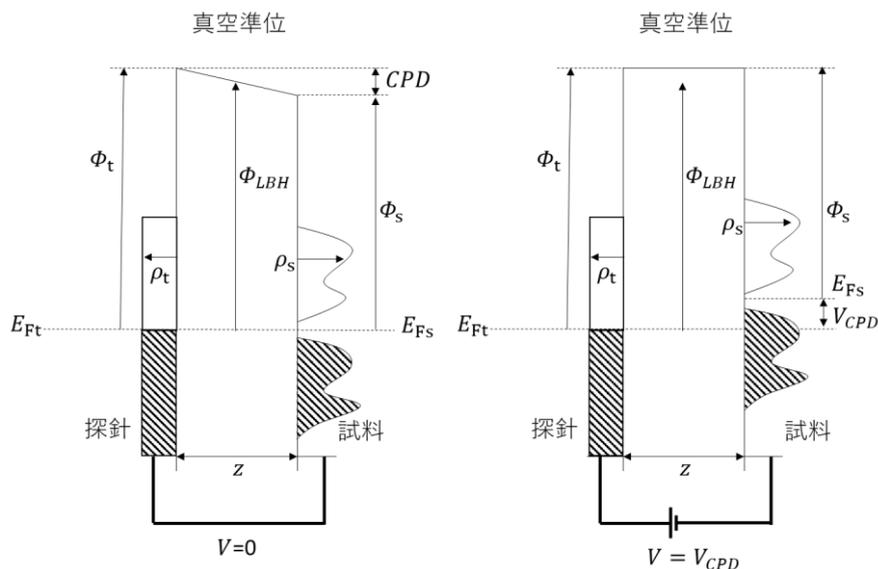


図 2.10 KPFM 原理図

接触電位差を打ち消すような電圧  $V_s$  を探索する SPM をケルビンプローブフォース顕微鏡と呼ぶ[2.9]。(図 2.10)に示すように接触電位差は接触している 2 種の金属の仕事関数の差であるため、探針の仕事関数と接触電位差が分かれば試料の仕事関数を導出できる。

### 2.3.7 AFM/STM

AFM で用いるカンチレバーに導電性を有する材料を使用すると STM としての機能を持たせることができる。こうすることで、AFM で検出する原子間力と同時に STM で検出するトンネル電流を測定できる。このような装置を AFM/STM と呼ぶ。AFM/STM は印加する電圧が一定であってもカンチレバーの振動によって探針試料間距離が変化するため、トンネル電流もカンチレバーの振動に合わせて変化する(図 2.11)。トンネル電流の周期はカンチレバーの周期と同じであるため、フーリエ級数展開よりトンネル電流  $I_t$  は次式で与えられる。

$$I_t = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{a_n}{2} \cos(2\pi f t) \right\} \quad (2.30)$$

$$a_n = \frac{2}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} I_t \cos(2\pi f n t) dt \quad (2.31)$$

ただし、 $a_n$  はフーリエ係数である。しかし、トンネル電流を電圧に変換する電流-電圧変換器の帯域(1kHz 程度)はカンチレバーの振動帯域(100~300kHz)に比べ十分小さいため、トンネル電流の時間変化を追従できず高周波数成分が遮断されてしまう。そのため、実際に得られるトンネル電流は直流成分しか含まず、変換器の帰還抵抗を  $R$  とすると変換器の出力電圧  $V_t$  は

$$V_t = R \times \frac{a_0}{2} \quad (2.32)$$

となる。ここで  $a_0$  は式(2.31)より

$$a_0 = \frac{2}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} I_t dt \equiv 2I_{av} \quad (2.33)$$

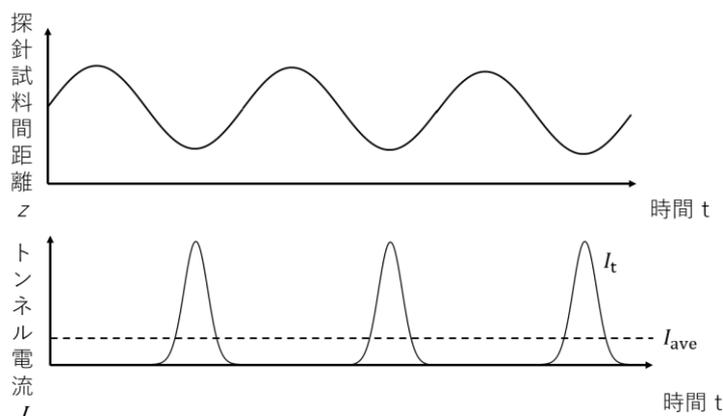


図 2.11 振動する探針とトンネル電流の関係

となるので、式(2.33)を式(2.32)に代入すると、次式が得られる。

$$V_t = RI_{av} \quad (2.34)$$

したがって、変換器の出力電圧は時間平均されたトンネル電流に対応する。

## 2.4 先行研究

本節では、本研究で用いる超短電圧パルストンネル分光法の基礎となったパルス AFM 法 [1.3] [1.4] について説明する。2.3.6 節で説明したように探針と試料の電位分布が均一である場合は KPFM を用いることで接触電位差を正確に測定することができるが、そうでない場合は正確な測定が困難である。そこで稲見らは正確な接触電位差を測定する方法としてパルス AFM 法を開発した。パルス AFM 法は FM-AFM のカンチレバーを振動させながら、探針と試料の間にパルス電圧を印加する。そして、カンチレバー振動のエネルギー損失を測定することで、パルス印加による静電気力を間接的に測定し、正確な接触電位差を求めることができる。まず、電位分布が一様な場合とそうでない場合を比較する。電位分布が一様な場合は式(2.29)のように表すことができる。そうでない場合は次のように表すことができる。

$$F_{ele}(z) = a(z)(V_s - V_{CPD})^2 + b(z)(V_s - V_{CPD}) + c(z) \quad (2.35)$$

この式において 1 項目は電位分布が一様な場合に働く静電気力、2 項目は偏在する局所電荷と電場による相互作用力、3 項目は探針先端の局所電荷と試料の局所電荷によるクーロン力である。実効接触電位差  $V^*_{CPD}(z)$  を用いて、この式を書き換えると

$$F_{ele}(z) = a(z)(V_s - V^*_{CPD}(z))^2 \quad (2.36)$$

となる。ここで  $V_s$  に異なる 2 つの値 ( $V = V_0 \pm V_p$  と  $V_0$ ) を代入したときの静電気力の差は次のように記述できる。

$$F_{\pm}(z) = F_{ele}(z, V) - F_{ele}(z, V_0) \quad (2.37)$$

ここに式(2.36)を代入すると

$$F_{\pm}(z) = a(z) [V_p^2 \pm 2V_p[V_s - V^*_{CPD}(z)]] \quad (2.38)$$

となり、 $F_+(z)$  と  $F_-(z)$  の和と差を求めると

$$F_+(z) + F_-(z) = aV_p^2 \quad (2.39)$$

$$F_+(z) - F_-(z) = 4aV_p(V_0 - V^*_{CPD}(z)) \quad (2.40)$$

となり  $F_{\pm}(z)$  を測定することで  $a$  と  $V^*_{CPD}(z)$  が得られる。つぎに  $F_{\pm}(z)$  の測定について述べる。FM-AFM のように周波数シフトを測定し積分することで力を間接的に得ることもできるが、この方法では積分を用いているため積分定数(距離に対して一様な成分)を決定できない。そのため、正確な測定は原理的に難しい。そこで、図 2.12 のようにカンチレバー振動に同期させたパルス電圧を印加した際のカンチレバー振動エネルギー散逸(Dissipation)から、微分操作により力を導出する方法が考えられた。図 2.12(a)は装置の概略図である。カンチレバーを共振周波数付近で振動させ、その振動周期ごとに基本電圧  $V_0$  で保たれた試料に

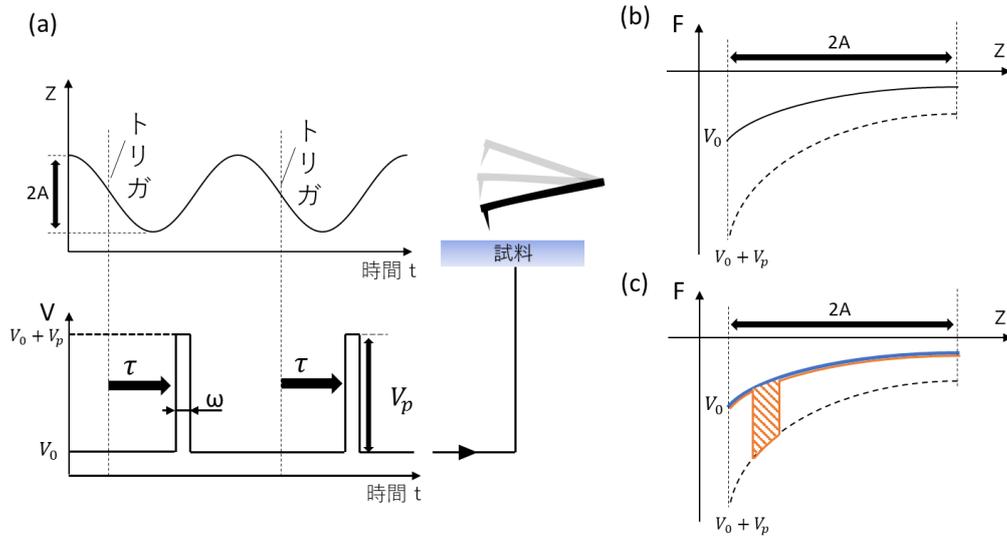


図 2.12 パルス AFM 概略図

- (a) カンチレバーの振動に同期したパルス電圧
- (b) 定電圧  $V_0$  印加時の力と探針試料間距離の関係
- (c) パルス電圧印加時の力と探針試料間距離の関係

振幅  $V_p$  のパルス電圧を印加する。図 2.12(b) に、定電圧  $V_0$ 、図 2.12(c) に、 $V_0 + V_p$  を探針試料間に印加した状態の距離と力の関係を黒線で示す。電圧が  $V_0$  の場合と  $V_0 + V_p$  の場合を比較すると、電圧が大きくなったことにより静電気力も大きくなるため曲線が変化していることが確認できる。ここで、パルス遅延時間  $\tau$ 、パルス幅  $\omega$  でパルス電圧を印加すると振動周期ごとにヒステリシスが生じる。この時のヒステリシスループの面積がカンチレバーに対して静電気力がした仕事である。この仕事は Dissipation  $D_{\pm}(\tau)$  として観測できるので仕事と力の関係より

$$D_{\pm}(\tau) = F_{\pm}(z(\tau))\Delta z \quad (2.41)$$

となる。ここで変位  $z$  およびパルス印加中のカンチレバーの移動距離  $\Delta z$  は遅延時間  $\tau$  を用いて変換可能であり、

$$z = A - A \cos(2\pi f\tau) \quad (2.42)$$

$$\Delta z = \omega \times 2\pi f A \sin(2\pi f\tau) \quad (2.43)$$

となる。ただし、カンチレバーの振動の最下点を 0 としている。また、パルス幅  $\omega$  は 100ns 以下と振動周期に比べ微小であるため、力と Dissipation の関係は線形であると言える。

## 2.5 Si 結晶と Si (111)-(7×7) について

本節では本研究で測定試料として用いた Si の結晶および、表面の物性について述べる。Si 結晶は図 2.13 のようにダイヤモンド構造をとり、1つの Si 原子に対して 4つの Si 原子が

隣接して結合している。また、これらの結合はそれぞれ等価で 4.6 eV の結合エネルギーを持つ。ダイヤモンド構造の結合は強固なものであり、Si において、この強い結合の原因は最外殻電子である 3s、3p 軌道の 4 つの電子にある。2 種類の軌道に存在する電子が 4 つの原子と等価な結合を形成する現象は混成軌道[2.10]の考えを用いて説明できる。Si の混成軌道は 1 つの s 軌道と 3 つの p 軌道からできており、混成軌道は s 軌道の波動関数  $\psi_s$ 、p 軌道の波動関数  $\psi_{px}$ 、 $\psi_{py}$ 、 $\psi_{pz}$  を用いて次のように表すことができる。

$$\psi_1 = \frac{1}{2}(\psi_s + \psi_{px} + \psi_{py} + \psi_{pz})$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}(\psi_s + \psi_{px} - \psi_{py} - \psi_{pz})$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}(\psi_s - \psi_{px} + \psi_{py} - \psi_{pz})$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(\psi_s - \psi_{px} - \psi_{py} + \psi_{pz})$$

このように 1 つの s 軌道 3 つの p 軌道が混成してできる軌道のことを  $sp^3$  混成軌道とよぶ。Si はこれらの軌道が結合性軌道、反結合性軌道に分かれる。また、結晶全体では  $1\text{cm}^3$  あた

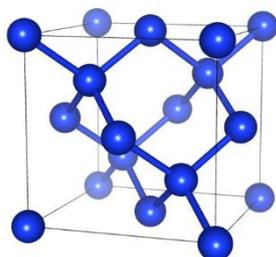


図 2.13 Si 結晶構造

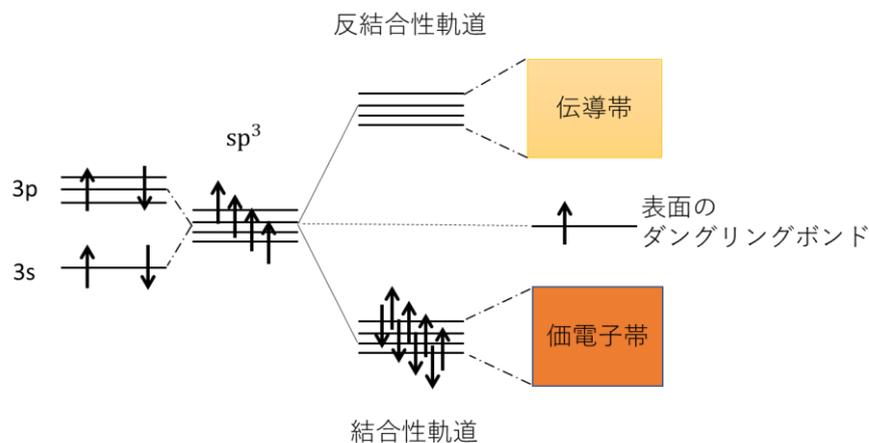


図 2.14 Si バンド構造

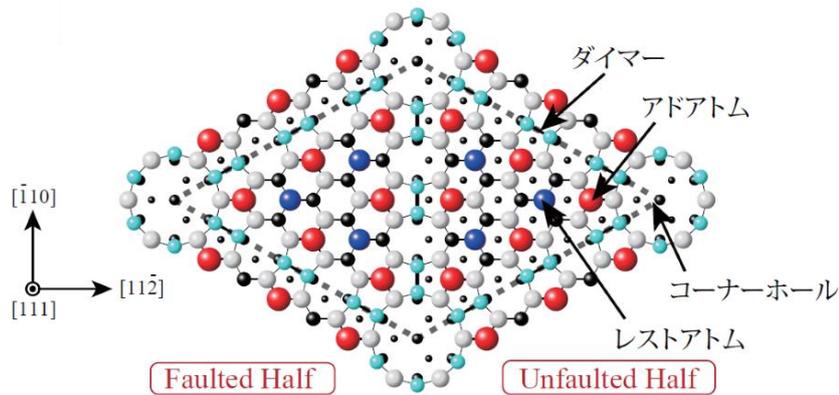


図 2.15 DAS モデル

り  $4.99 \times 10^{22}$  個の Si 原子が上記のような結合を形成するため、結合性軌道と反結合性軌道はそれぞれエネルギーバンド(図 2.14)を形成しエネルギー的に安定化される。一方 Si 表面は並進対称性を保っていた結晶内部とは異なり、真空方向に対しては結合できず、エネルギー的に不安定なダングリングボンド(非共有電子対)が生じる。不安定な状態から安定な状態に移行するため、結合角の変化や電荷移動が起こり、ダングリングボンドが安定化される。そのため Si 表面は再構成される。Si(111)表面の場合は、劈開時は準安定な(2×1)構造を形成するが、加熱することで最安定な(7×7)表面へと Si 再構成が起きる。Si(111)-7×7 表面の構造や電子的性質はよく研究されており、表面構造は STM[2.11]の観察結果と整合性が取れる DAS(Dimer Adoatom Stacking fault)モデル[2.12]が主流である。図 2.15 は DAS モデルで、7×7 の単位格子を示す。この単位格子は 2 種類の三角形の副格子に分けることができ、1 つは 2 層目と 3 層目の間に積層欠陥をあり、Faulted Half と呼ばれている。もう 1 種は積層欠陥が無く、Unfaulted Half と呼ばれている。この単位格子は 19 個のダングリングボンドがあり、アドアトムに 12 個、レストアトムに 6 個、コーナーホールに 1 個存在する。Si は再構成前の(7×7)の領域で、ダングリングボンドを 49 個持っているが、再構成により 19 個まで減少する。このことから分かるように、再構成により表面電子構造は結晶内部の電子構造と大きく異なる。図 2.16 に Si(111)-7×7 の電子構造を示す[2.13]。斜線部はバルクの価電子帯と伝導帯、 $S_1 S_2 S_3$  は表面の占有状態を、 $U_1 U_2$  は非占有状態を表している。このうちフェルミ準位付近に存在する  $S_1$  と  $U_1$  はアドアトムのダングリングボンドに由来する電子帯であり、トンネル電流に大きな影響を与える。

## 引用文献

- [2.1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49, 57 (1982).  
 [2.2] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56, 930 (1986).  
 [2.1] J. G. Simmons, J. Appl. Phys. 34, 1793 (1963).

- [2.2] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* 35, 2655 (1964).
- [2.3] C. Kittel, キッテル固体物理学入門第 8 版, 丸善 (2005).
- [2.4] Jacob N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press (2011).
- [2.5] G. Meyer and N. M. Amer, *Appl. Phys. Lett.* 53, 1045 (1988).
- [2.6] F. J. GiesSibl, *Appl. Phys. Lett.* 76, 1470 (2000).
- [2.7] D. Rugar, H. J. Mamin and P. Guethner, *Appl. Phys. Lett.* 55, 2588 (1989).
- [2.8] J. E. Sader and S.P.Jarvis, *Appl. Phys. Lett.* 84, 1801 (2004).
- [2.9] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle and H. K. WickramaSinghe, *Appl. Phys. Lett.* 58, 2921 (1991).
- [2.10] L. Pauling, 化学結合論, 共立出版 (1962).
- [2.11] G.Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel. *Phys. Rev. Lett.* 50, 120 (1983).
- [2.12] A. L. Robinson, *Science* 232, 451(1986).
- [2.13] U. Hofer, *Appl. Phys. A* 63, 533 (1996).

## 第3章 実験手法

### 3.1 緒言

本章では本研究で用いた実験装置とシステムを説明するために、3.2節にてパルス SPM の原理について述べる。3.3、3.4 節では具体的な装置の構成と真空装置系について述べる。その後 3.5 節ではパルス SPM の制御手法について説明し、最後に試料の作成方法について説明する。

### 3.2 パルス SPM 装置の原理

本節では本研究で開発したパルス SPM を利用した局所仕事関数および局所状態密度の計測原理を説明する。

局所仕事関数は接触電位差と局所障壁高さを測定することで求めることができ、接触電位差は 2.4 節で示した方法で測定できる。一方、局所障壁高さを測定するためには式(2.1)、(2.9)よりトンネル電流の距離依存性つまり、 $I_z$  曲線を取得する必要がある。図 3.1 にこのような計測を行うためのパルストンネル分光法の原理図を示す。2.3.7 節で示したように通常の AFM/STM では得られるトンネル電流は時間平均されてしまう。そこで、図 3.1 のように導電性カンチレバーの振動に同期させた電圧パルスを振幅  $V_p$  及びパルス幅  $\omega$  を制御しながら試料に印加する。このとき、図のようにパルス印加時の探針試料間距離に応じたトンネル電流が流れる(実線)。先行研究のパルス AFM 法と同様に探針試料間距離はパルスの遅延時間  $\tau$  を用いて式(2.42)のように変換できるので、 $\tau$  を変化させることで特定位置でのトンネ

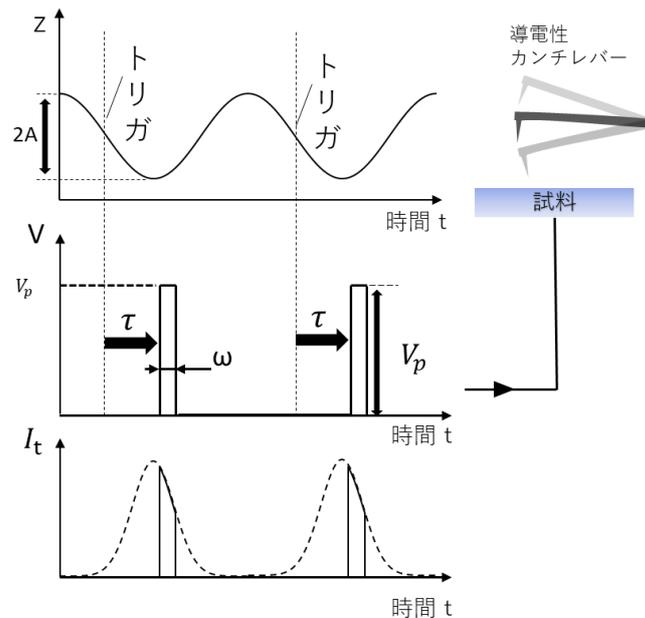


図 3.1 パルス分光法原理図

ル電流を取得できる。したがって、 $\tau$ を掃引しながらトンネル電流を測定することで  $I_z$  曲線が得られる。

局所状態密度(LDOS)は式(2.7)のように得られたトンネル電流を電圧微分することで求められる。パルス SPM では上述のとおり $\tau$ を変化させることで特定位置でのトンネル電流が取得できる。よって、特定の $\tau$ で電圧パルスの振幅 $V_p$ を変化することで、特定の探針試料間距離での IV 曲線つまり LDOS が得られる。

### 3.3 実験装置の構成

パルス SPM 装置の構成図を図 3.2 に示す。装置はパルス AFM をベースに構築しており、システムは AFM 部とパルス電圧制御部に分けられる。本実験ではトンネル電流を取得するため、Si 製カンチレバーに Cr/Pt でコーティングすることで、導電性を有したものを用いた (BudgetSensors 社製)。AFM のコントローラには市販のコントローラ Nanonis (Specs 社製) を使用した。パルス電圧制御部はパルスの複雑なパラメータを制御と同時にデータを取得する必要があるため、それらが可能なコントローラを新たに製作した。コントローラの開発環境には LabVIEW (National Instruments 社製) を用いた。また、電圧信号で送られるトンネル電流などのデータを PC に取り込むためのデータ収集システムとして図 3.3 に示す USB6001 (National Instruments 社製) を用いた。パルス電圧を出力するための任意波形発生器にはテイバー社製の WX2182C (図 3.4) を用いた。表 3.1 および表 3.2 にデータ収集システムと任意波形発生器の仕様を示す。

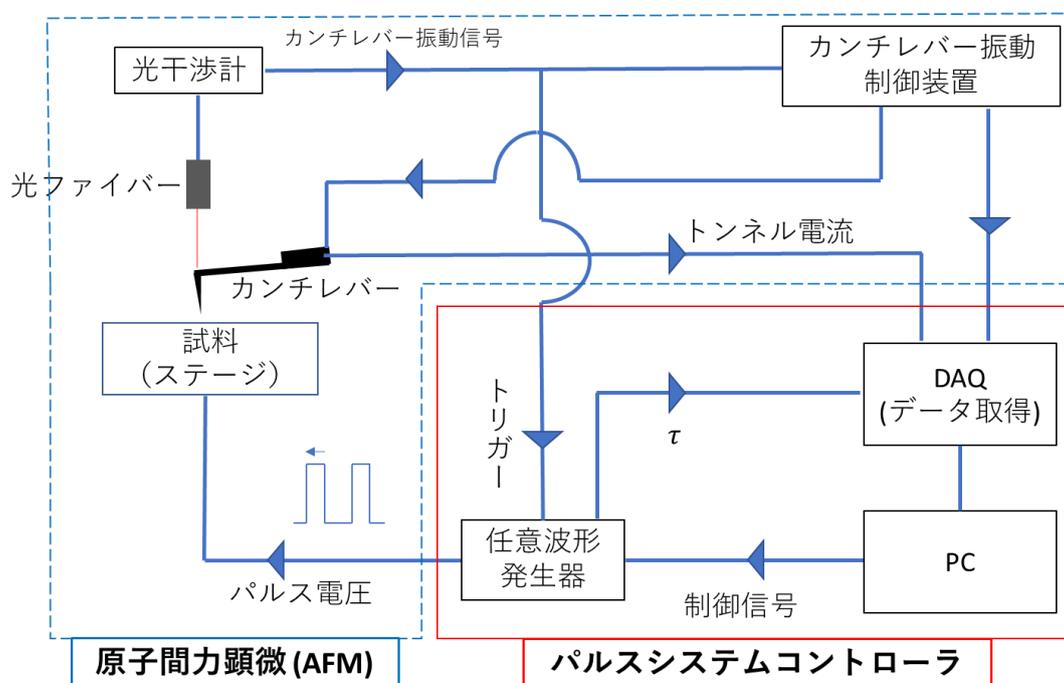


図 3.2 パルス SPM 装置構成



図 3.3 DAQ デバイス



図 3.4 任意波形発生器

表 3.1 DAQ デバイスの仕様

機種名	USB6001
製造会社	National Instruments
アナログ入力チャンネル数	4ch(差動) 8ch(シングルエンド)
入力レンジ	$\pm 10V$
最大サンプルレート (全チャンネル)	20kS/s
電圧データ分解能	14bit

表 3.2 任意波形発生器の仕様

機種名	WX2182C
製造会社	テイバー
最大振幅	2Vpp(立ち上がり700ps) 4Vpp(立ち上がり1ns)
最大サンプルレート	2.3GS/s
電圧データ分解能	14bit

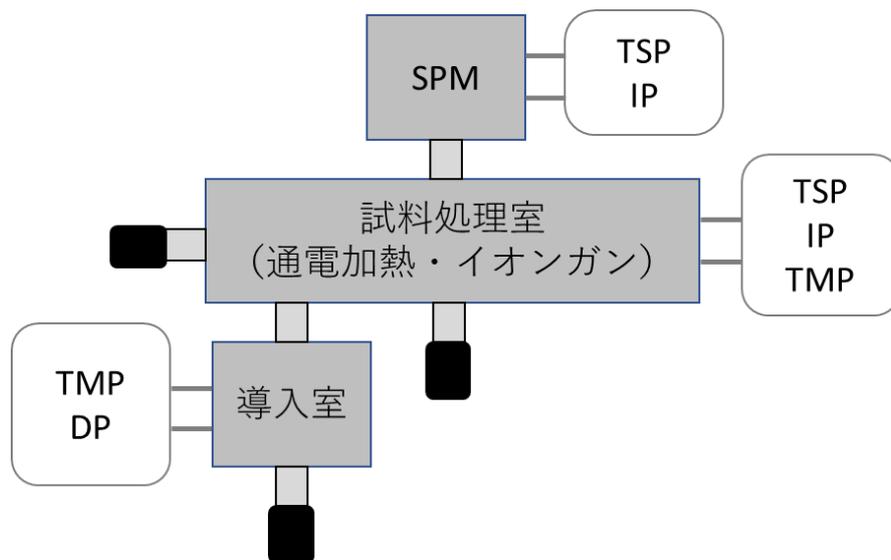


図 3.5 真空装置系概略図

### 3.4 真空装置

試料の作製および、観察は清浄な試料、探針を保つために $5 \times 10^{-10}$ 程度の超高真空下で行う必要がある。そのために用いた真空装置系を図 3.5 に示す。本装置は観察室、試料処理室、導入室から構成されており、さらに各チャンバー間での試料、探針の輸送用にトランスファーロッドが備わっている。観察室にはチタンサブリメーションポンプ(TSP)とイオンポンプ(IP)が、試料処理室には排気用ポンプとして、TSP、IP、およびターボ分子ポンプ(TMP)が備え付けられている。また試料、探針の清浄化のためのイオンガンと試料を加熱するための通電機構が取り付けられている。導入室は TMP およびドライポンプ(DP)が取り付けられている。

### 3.5 任意波形発生器制御

本節ではパルス電圧を出力し、同時にデータを収集するための制御方法について述べる。図 3.6 に制御プログラムのフローチャートを示す。プログラムは、波形データ生成部と出力制御部に分けられる。波形データ生成部では、入力された初期値を基に矩形の波形データと直線の波形データを生成する。出力制御部では、生成した波形データと各パラメータを用いて実際のパルス電圧を出力する。また、 $\tau$  掃引および、 $V_p$  掃引制御も出力制御部で行っており、任意のタイミングで実行可能である。掃引開始と同時にトンネル電流などの AFM/STM で得られるデータの収集も行うことができる。

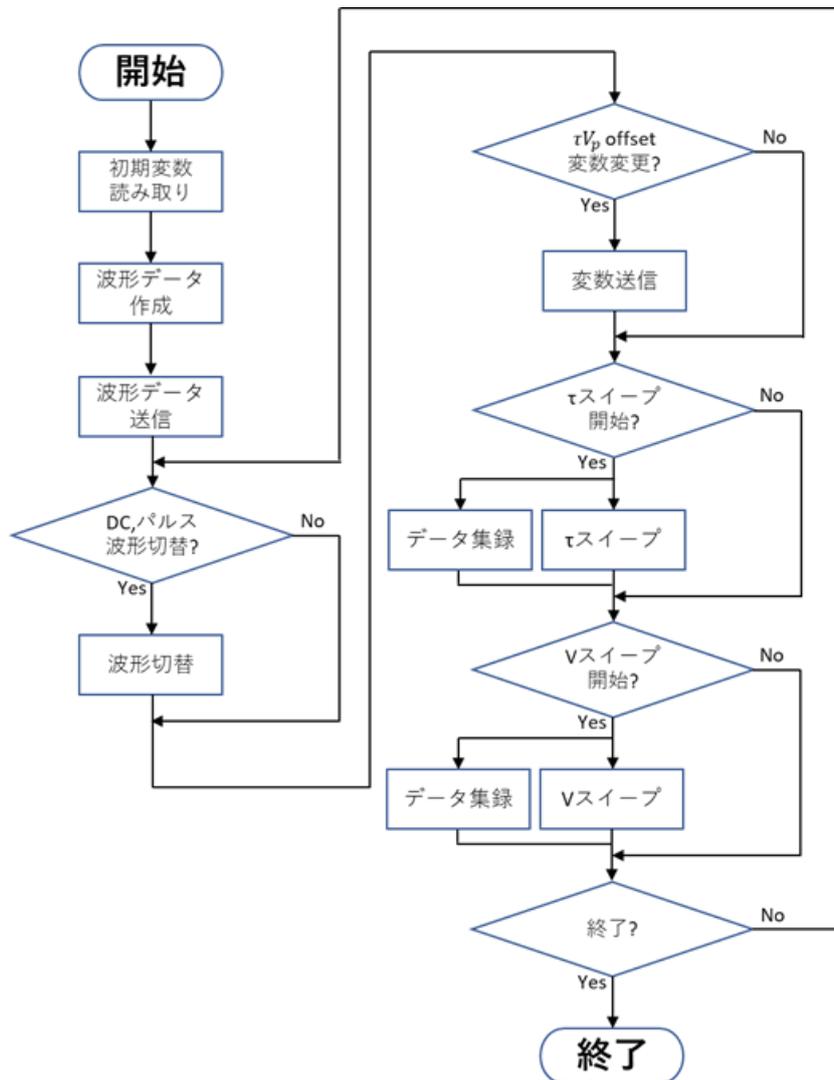


図 3.6 パルスシステムプログラムフローチャート

### 3.6 試料作製

本研究では Si(111)-(7×7)を測定対象として用いた。表面作成のため超高真空中で加熱処理を行った。大気中に放置された Si 結晶表面は酸化膜で覆われているため、超高真空中での清浄化により取り除かなければならない。そのための処理として、超高真空中にてまず 600°Cで試料内部の脱ガスを行う。その後、温度を 900°Cまで上げ、試料表面の酸化膜を取り除くために 900°Cから 1200°Cまで上昇させ 1, 2 秒維持した後に 900°Cまで下げる工程 (フラッシング) を複数回行った。最後に 900°Cから室温まで 90 分かけて下げる(アニール)を行った。以上の加熱処理を行った試料は冷却後に観測室の SPM 試料保持機構へ輸送した。

## 第4章 実験結果

### 4.1 緒言

本章では研究で得られた結果について説明する。4.2節ではパルスシステムに動作検証結果について述べる。4.3節ではLDOSの測定について述べる。次の4.4節ではLBHの測定結果について示し、4.5節ではLCPDとLBHの同時測定結果について説明する。

### 4.2 パルスシステムの動作検証

本研究で開発したパルス制御・計測システムの動作検証を行った際の構成を図4.1に示す。AFMのカンチレバーの振動信号の代わりに、ファンクションジェネレータから正弦波電圧信号を出力した。また、パルス電圧が想定通りに出力している事を確認するため、オシロスコープにパルス電圧信号を入力した。以上の方法で検証した結果を図4.2に示す。150kHzの正弦波に同期して振幅1V、時間幅50nsの電圧パルスを出力できていることが確認できた。また、同様の波形を用いて $\tau$ および $V_p$ の掃引制御も正常に動作していることが確認できた。

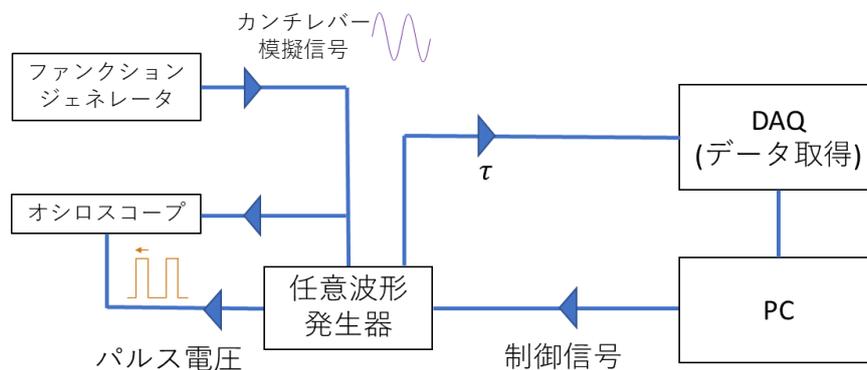


図 4.1 動作検証環境ブロックダイアグラム

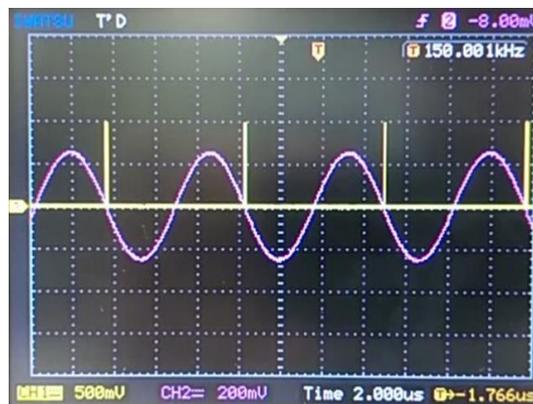


図 4.2 検証結果

## 4.2 LDOS 評価

4.1 における正常動作を確認後、本パルス制御・計測システムを AFM/STM に組み込み、パルス SPM による LDOS 計測の原理を検証した。図 4.3 に  $V_p = -1V$ 、 $\omega = 50ns$  で  $\tau$  掃引を行った際に得られたトンネル電流と遅延時間の関係を示す。計測は Si(111)-(7×7)表面における Faulted Half のコーナーアトム上で行った。 $\tau = -3 \times 10^{-7}sec$ からトンネル電流が立ち上がり始め、 $\tau = 0 sec$ にてピークをとり、その後立ち下がる事が確認できる。このようなトンネル電流の変化は、電流検出時の探針試料間距離が、 $\tau$  で決定されるパルス印可タイミングに依存して変化することに対応している。このデータから探針試料間距離を評価し、特

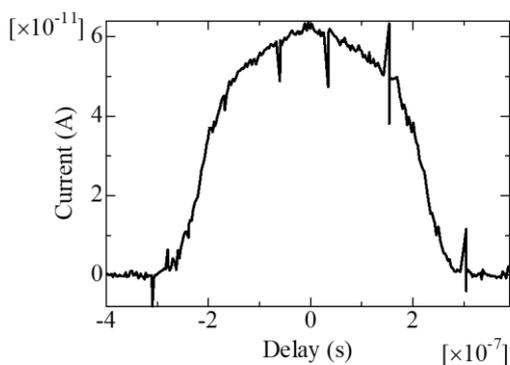


図 4.3  $\tau$  掃引時のトンネル電流

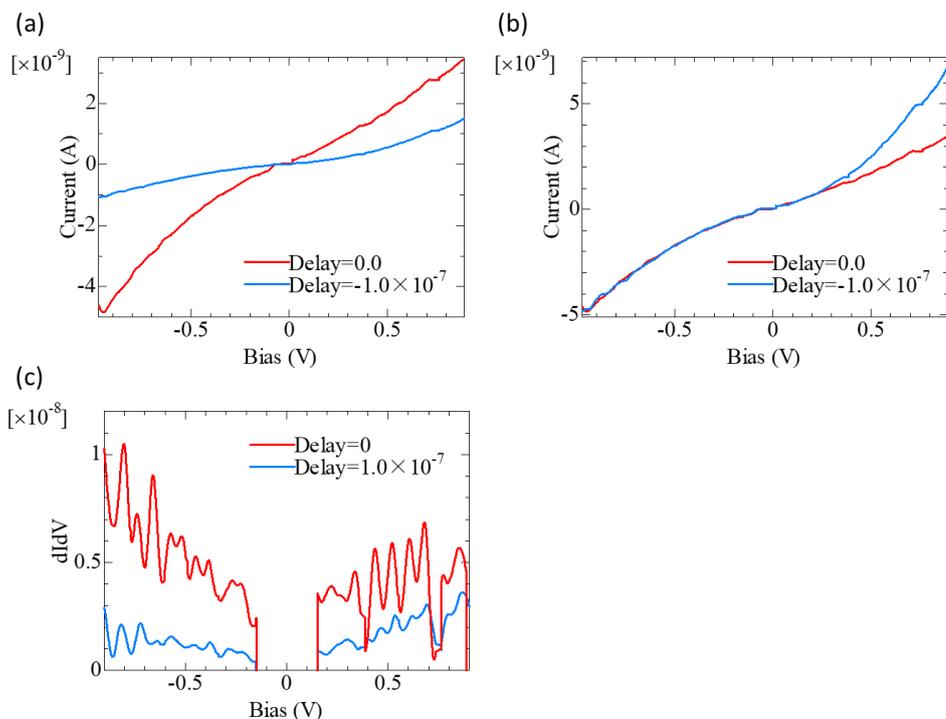


図 4.4 IV 曲線と dIdV 曲線

(a)IV 曲線(b)規格化した IV 曲線(c)dIdV 曲線

定の距離で $V_p$ 掃引を行った。図 4.4(a)は $\tau = 0 \text{ sec}$ と $-1 \times 10^{-7} \text{ sec}$ にて計測した IV 曲線を示している。IV 曲線は2つの遅延時間において共に電圧と共に右肩上がりの傾向を見せたが、変化率が異なることが確認できる。2つの IV 曲線の形状を規格化処理により比較した結果を図 4.4(b)に示す。図より2つの IV 曲線は遅延時間に対して明らかに異なる振舞いを示すことが明らかとなった。この結果は、2種類の遅延時間、つまり探針試料間距離の違いにより、試料の電子状態が変化したことを示唆する。そこで、得られた IV 曲線から  $dI/dV$  を計算して、2種類の遅延時間で得られる LDOS の形状を比較した[図 4.4(c)参照]。図より2つの  $dI/dV$  は異なる振舞い示していることが確認できる。しかしながら、得られた  $dI/dV$  には、実際の LDOS 以外に数値微分に由来した振動信号が含まれており、現状、両者の分離は困難である。この問題解決に向けて、今後、高 SN での計測条件を特定することが重要な課題として挙げられる。

## 4.3 LBH 評価

### 4.3.1 従来の SPM とパルス SPM の $I_z$ 曲線比較

パルス SPM による LBH 計測の原理実証を目的に、STM と AFM/STM で得られる  $I_z$  曲線、および AFM/STM とパルス SPM で得られる  $I_z$  曲線の比較を行った。STM と AFM/STM の比較は AFM/STM にて  $I_z$  曲線を取得した後に、カンチレバーの励振を止め再度  $I_z$  曲線を測定した。一方、AFM/STM とパルス SPM の比較は、まずパルス SPM にて $\tau$ 掃引した後に、パルスシステムの電圧出力を DC に切り替え、 $I_z$  曲線を測定した。これらの方法によって同一原子上かつ同一探針の結果を比較できる。図 4.5(a)に STM と AFM/STM の  $I_z$  曲線を示す。 $-5.0 \times 10^{-11} \text{ m}$  以上の範囲では STM と AFM/STM は一致しているが、 $-5.0 \times 10^{-11} \text{ m}$  以下の範囲では STM と比べ AFM/STM の方が小さくなっている。STM、AFM/STM で得られた電流値の対数を比較したものを図 4.5(b)に示す。STM で得られた  $I_z$  曲線は計測範囲で線形に変化するが、AFM/STM で得られた  $I_z$  曲線は $-5.0 \times 10^{-11} \text{ m}$  以下で線形から外れている

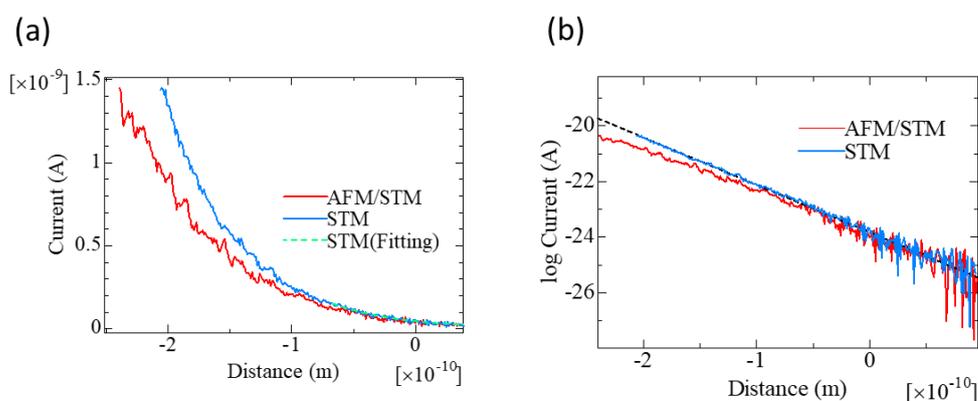


図 4.5 (a)STM と AFM/STM の  $I_z$  曲線

(b)STM と AFM/STM の対数グラフ

様子が確認された。一方、図 4.6 は AFM/STM とパルス SPM から得られた  $I_z$  曲線を比較した結果を示している。図では、形状比較のため、パルス SPM で得られた値に  $z$  方向のオフセット ( $-2.5 \times 10^{-11} \text{m}$ ) をかけ、また電流には定数(6 倍)を乗じている。図より、両方で計測された  $I_z$  曲線は、計測範囲で完全に一致することが明らかとなった。

### 4.3.2 SPM とパルス SPM による LBH 測定

4.3.1 節にてパルス SPM で得られた  $I_z$  曲線から ABH を導出した。ABH を正確に導出するためにはトンネル電流の原理上、指数関数形状を保っている距離のデータを用いる必要がある。したがって、図 4.5 より、パルス AFM で得られる  $I_z$  曲線の場合、立ち上がり直後のデータを採用する必要がある。しかし、式(2.9)のように電流値の対数から ABH を導出する方法を用いると、トンネル電流の立ち上がり直後のデータは図 4.5(b)のように乱れてしまい、正確な直線フィッティングが難しい。そのため、今回の解析では対数を取らずに、直接指数関数を用いて、得られたトンネル電流に対してフィッティングを行った。4.3.1 にて示した  $I_z$  曲線に関してフィッティングを行い、ABH を算出した結果 STM では  $3.15 \text{eV}$ 、AFM/STM では  $2 \text{eV}$  となった。 $V_p = -0.5 \text{Vpp}$ 、 $\omega = 100 \text{ns}$  のパルスによる  $\tau$  掃引で得られた  $I_z$  曲線を図 4.7 に示す。赤線は  $6.53 \times 10^{-11} \text{m} < z < 3.78 \times 10^{-11} \text{m}$  でフィッティングを行った結果を示している。得られた関数をフィッティング領域から外挿した結果(図中破線)、 $z < 6.53 \times 10^{-11} \text{m}$  で実験値が指数関数形状から逸脱していることが確認できる。一方、フィッティングからは ABH が  $2.425 \pm 0.845 \text{eV}$  と評価され、この値と式(2.1)から LBH は、 $2.675 \pm 0.845 \text{eV}$  と評価された。

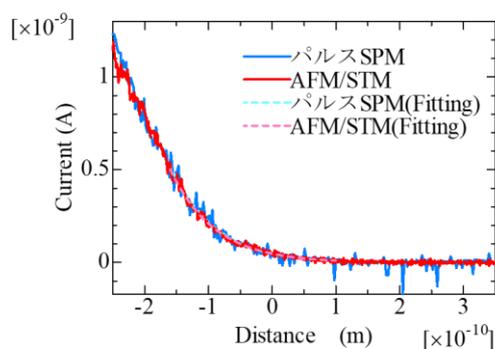


図 4.6 パルス SPM と AFM/STM の  $I_z$  曲線とフィッティング結果

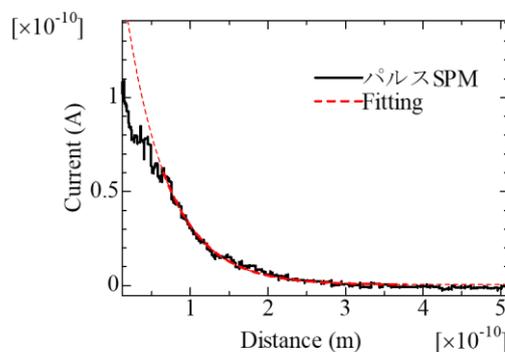


図 4.7 パルス SPM の  $I_z$  曲線

## 4.4 LCPD と LBH の同時測定

振幅極性を反転させたパルス電圧で  $\tau$  掃引を各々実行すると、その際に得られるトンネル電流から LBH を評価できるだけでなく、Dissipation から LCPD を測定出来る[1.3, 1.4]。図 4.8 に LCPD を導出するために測定したカンチレバーのエネルギー散逸を示す。 $V_p = \pm 0.5V$ 、 $\omega=100ns$  のパルスを往復で正負を切り替えて  $\tau$  掃引を行った。エネルギー散逸は距離依存性をもつため、Delay=0、Dissipation=0 を中心に点対称になるはずである。しかし、本実験ではわずかに非対称であったため、往路と復路の平均値も用いて以降の計算を行った。式(2.39)~式(2.42)を用いて  $V_{CPD}$  を導出した結果を図 4.9 に示す。図より、LCPD は探針試料間距離  $z$  と減少と共に  $0.1V$  から  $-0.1V$  へ変化することが確認された。

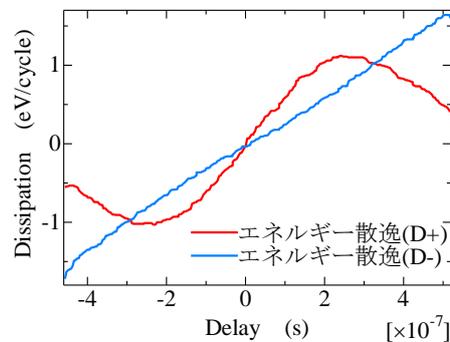


図 4.8  $\tau$  掃引時のカンチレバーのエネルギー散逸

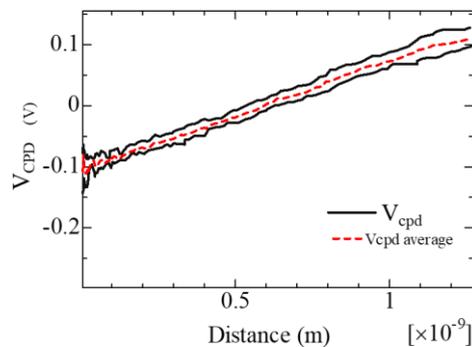


図 4.9  $V_{CPD}$  と探針試料間距離の関係

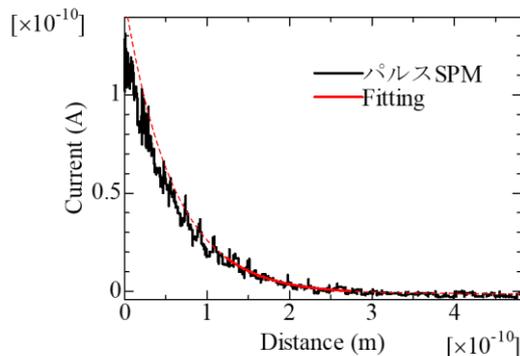


図 4.10 LCPD・LBH 同時測定時の  $I_z$  曲線とフィッティング結果

## 第5章 得られた LDOS・LBH・LCPD に関する考察

### 5.1 緒言

本章では得られた各測定結果に関する考察について述べる。5.2 節では LDOS の評価について、5.3 節では LBH および LCPD を含む仕事関数に関する考察を述べる。最後に 5.4 節にて今後の展望について説明する。

### 5.2 LDOS の評価

図 4.5,4.6 から AFM/STM やパルス SPM における  $I_z$  曲線は探針試料間距離の減少と共に、が指数関数形状から逸脱することが確認された。この原因は、以下に示す LDOS 構造の変化により説明できる。理論計算[5.1]により、探針が試料に近接した状態では、探針先端原子と表面 Si 原子のダングリングボンドの重なりが大きくなり、LDOS が変化することが予測されている。測定原理上、AFM/STM やパルス SPM では、トンネル電流を検出可能な探針試料間距離が通常の STM に比べて小さくなる。そのため、このような LDOS の変化も STM の場合と比べて顕著になり、トンネル電流が減少したと考えられる。図 4.4(c)で示したように、本研究では、このような LDOS の変化を直接検出するに至らなかった。しかしながら、図 4.4(b)で確認された IV 形状の違いは、このような LDOS の変化を実証している。

### 5.2 仕事関数の評価

本研究で構築したパルス SPM では、LBH の評価値が 1.83~3.52eV とばらつくものの、従来の STM[5.2]や AFM/STM[5.3]の計測値(3.5eV)と良い一致を示した。評価値のばらつきの原因には、測定値に含まれるノイズが挙げられる。測定した  $I_z$  曲線に指数関数をフィッティングする際、ノイズが原因となりフィッティング範囲に応じて ABH の評価値が変化してしまう。そのため、今後はより高 SN 比での測定条件確率、および測定データの適切なノイズ処理法の確立が重要な課題として挙げられる。

一方、本システムで評価された LCPD[図 4.9]は距離に応じてその値が測定範囲で 0.2eV 程度変化することが確認された。この結果は、LCPD の評価に必要な静電気力が長距離力であること、および探針先端が十分に清浄化されていないことが原因と考えられている[1.3][1.4]。探針試料間距離が十分に小さい場合、探針と試料の間に働く静電気力は、探針直下の 1 原子と探針先端原子の間に働く静電気力が支配的になる。一方、探針試料間距離が大きくなると、両者の間に働く静電気力は、探針のボディ部と表面微小領域の間に働く静電気力の寄与が顕著になる。この場合、仕事関数の異なる不純物が探針か表面のいずれかに存在すると、それが長距離力である静電気力を介して LCPD を変調させてしまう。本研究で用いた Si(111)-

(7x7)表面は、広域にわたって清浄であったため、図 4.9 で確認された LCPD の距離依存性は、探針ボディ部に付着した不純物に由来すると結論できる。

以上の考察に基づくと、探針先端 1 原子と探針直下の 1 原子との LCPD は、探針試料間距離が最小の場合の値、つまり  $-0.1\text{eV}$  であると評価できる。この値と図 4.10 で得られた ABH(LBH)の評価値  $2.76\text{ eV}(3.01\text{ eV})$ から探針と試料の局所仕事関数はそれぞれ、 $3.06\text{eV}$ 、 $2.96\text{eV}$  と評価できる。本実験で用いたカンチレバーは Pt でコーティングされており、Pt の仕事関数は  $5.65\text{eV}[5.4]$ である。一方 Si の仕事関数は  $4.6\sim 5.9\text{eV}[5.5] [5.6] [5.7]$ である。したがって、本研究で得られた探針と試料の局所仕事関数は、両者の巨視的な値よりそれぞれ  $2.59\text{ eV}$ 、 $1.64\sim 2.94\text{eV}$  だけ低い値である。今後は、この評価値の妥当性の検証と併せて、パルス SPM の最適な測定条件・データ解析法の確立が重要な課題として挙げられる。

### 5.3 今後の展望

Si(111)-(7x7)表面は SPM による原子分解能観察は容易であるが、仕事関数測定手法の評価には適していないと考える。そのため、今後は Au や Cu などといったよく研究されている金属表面を用いたパルス SPM の実証を計画している。

測定手法が確立できた暁には、極低温下で表面をスキャンしながら仕事関数を測定しマップングデータを作成することも計画している。

### 引用文献

- [5.1] P.Jelínek, M.Švec, P.Pou, R.Perez, and V.Cháb, PRL 101, 176101 (2008).
- [5.2] C. J. Chen, and R. J. Hamers, J. Vac. Sci. Technol. B 9, 503 (1991).
- [5.3] D.Sawada, Y.Sugimoto, K.Morita, M.Abe, and S.Morita, Appl. Phys. Lett. 94, 173117 (2009)
- [5.4] A.Koma, 表面物性工学ハンドブック, 丸善 (1987).
- [5.5] Y.Yamada, A.Sinsarp, M.Sasaki and S.Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 41, 5003(2002)
- [5.6] Y.Yamada, A.Sinsarp, M.Sasaki and S.Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 41, 5386(2002)
- [5.7] W. Monch, Semiconductor Surfaces and Interfaces, Springer (1995)

## 謝辞

本研究を行うにあたり、手厚いご指導と様々なお助言を賜りました、高知工科大学 稲見 栄一 准教授には心から感謝申し上げます。

本研究の遂行に際し、数多のご支援、ご助言を賜りました、大阪大学 阿部真之 教授ならびに、理化学研究所 勝部大樹 先生に厚く御礼申し上げます。

本研究や学生生活にて苦楽を共にした、極限ナノプロセス研究室同期ならびに後輩諸子には深く感謝いたします。

# 付録

## パルス制御プログラム(ブロックダイアグラム)

