

走査型トンネル電子顕微鏡によるナノスケール“仕事関数”の電圧依存性の測定

柳生進二郎 吉武道子

物質・材料研究機構 ナノマテリアル研究所

〒305-0003 つくば市 桜 3-13

(2002年10月3日受付; 2002年10月27日掲載決定)

表面の物理・化学的特性を反映する仕事関数をナノスケール領域で評価・比較するために、走査型トンネル電子顕微鏡を応用した測定(Apparent Local Barrier Height: LBH)での、測定条件(特に探針-サンプル間印加電圧)と得られる結果についての検討を行った。LBH への電圧の効果は、電流-電圧(I-V)特性と相関があることが明らかになった。従って、LBH 測定を行ったら、その測定と同じ探針-サンプル間距離での I-V 測定を行い、測定で用いた電圧が I-V 特性でのどの電圧領域にあるかを調べなければならないことが明らかになった。

Bias Voltage Dependence of “Work Function” at Nanometer-Scale by Scanning Tunneling Microscope

Shinjiro Yagyu and Michiko Yoshitake

Nanomaterials Laboratory, National Institute for Materials Science

Sakura3-13, Tsukuba, Ibaraki 305-0003, Japan

(Received: Oct 3, 2002; Accepted: Oct 27, 2002)

In order to evaluate the nanometer-scale work function (Apparent Local Barrier Height: LBH) relating to physical and chemical characteristics of the surface by means of the scanning tunneling microscope, we have examined the relation between measurement condition (in this case, the tip-sample bias voltage) and obtained LBH. It is found that there is correlation of the bias voltage effect on LBH with the current-voltage (I-V) characteristic. Therefore, if the LBH is scanned, the I-V curve have to be measured at the same tip-sample separation used in the scan, in order to classify the bias voltage used in the scan.

1. イントロダクション

仕事関数は、電子放出や界面電位、分子吸着や反応などの物理的・化学的性質を左右する重要な物性量であり、表面の構造や電子構造に対して敏感である。(例えば、仕事関数計測によって表面での分子吸着量(化学反応量、酸化量)や腐食の評価などが行える。)エレクトロニクス材料などのナノスケール化に伴いナノスケールでの仕事関数評価や分析が重要になっている。これまで、光や電子などを使って局所的な仕事関数分布を計測する方法が提案されており、例えば、Electron Beam Scanning Technique[1]、

Photoemission Electron Microscopy (PEEM)[2]、Photoemission of Adsorbed Xenon (PAX)[3]などがある。しかしながら、これらの空間分解能は、ミクロン又はサブミクロンスケールである。一方、走査型プローブ顕微鏡[4-6]を用いることでナノスケール又は原子スケールの空間分解能で局所的な仕事関数を測定することができる。特に走査型トンネル電子顕微鏡(STM)[6]は最も空間分解能がよく、仕事関数と関係した量である局所ポテンシャル障壁高さ(Apparent Local Barrier Height: LBH)を測定することができる。この方法は、STMが開発された当初

から提案されていたものであったが、この方法によるナノスケールでの仕事関数の定量や標準測定は確立していない。さらにその前段階にあたる、測定条件（電流、電圧、探針-サンプル間距離、探針材料など）と得られる結果（LBH）との関係についても整理されていない。これらの関係が明らかになることで、これまで得られている様々な表面での結果 [7-11] を整理することができると考えられる。これらは、ナノスケール材料物性の基本的なデータとなり、今後の材料設計の指針を与えることができると考えられる。これまで、距離と LBH との関係についての実験、理論的報告がある。比較的距離が遠い条件では、LBH はサンプルと探針の仕事関数の平均値とほぼ同じ値になり、探針サンプル間距離が短くなれば LBH は距離の減少と共に小さくなり最終的には 0 になる [12-14]。

もう一つ重要なパラメータとして電圧がある。STM/LBH 測定では、トンネル電流を計測するために探針とサンプルの間に電圧を印加するが、その強さによってトンネル電流の特性が変わる。トンネル電流と電圧との関係（I-V 特性）については、一般に金属を考えた場合、低電圧では、電圧増加に対し電流は直線的（オーミック）に増加する。少し高い電圧領域では、電流は指数関数的に増加する。さらに高い電圧領域では電界放出の領域に入り電流はより急激に増加する [15]。この様に、電圧によってトンネル電流の振る舞いは著しく変化するので、LBH も電圧の影響を受けることが報告されている [16]。しかしながら、この報告では、I-V 特性を考慮に入れられず、また電流を一定に保ったままで電圧を変える測定条件（CC 測定）で行われているため、純粋に電圧の効果のみを計測しているとは考えられず、電圧変化による探針-サンプル間距離変化の効果も含んだ測定していると考えられる。そこで、I-V 特性を考慮に入れ、距離一定条件で距離の効果を取り除いた LBH の電圧依存性の測定を行う必要がある。本報告では、1 次元トンネルモデルの解析的な式から導かれる LBH の電圧依存性の予測を示した後、Au(111) 表面で探針も同じ Au を用いて距離一定での LBH の電圧依存

性の測定結果を理論的予測と比較して示す。

2. ナノスケール“仕事関数”

仕事関数は、従来マクロスコピックな物性量として定義されている。即ち、電子を表面から一つ真空に取り出すのに必要な最小のエネルギーのことである。その際、表面からどの距離まで電子を取り出すかが重要である。別の言い方すれば、表面水平方向の構造による影響をどこまで取り入れるかということになる。結晶サイズよりも遠方（ ∞ ）まで電子を持っていくとそこでのエネルギーは取り出した結晶面と関係なくなってしまう。表面物理で対象とする仕事関数は結晶面に依存したものであり、結晶サイズと同程度の距離に電子を取り出すことで得られる。ここでの仕事関数は、電子を固体内に束縛するポテンシャル（凝集エネルギー）と固体外への電子のしみだしよってできる電気二重層が作り出す静電ポテンシャルの和によって決まる。前者は電気陰性度と密接に関係し、後者は表面の性質（表面方位や吸着状態）によって変化する。一般的に単純金属からなる面心立方構造 (FCC) では、(111) > (100) > (110) の原子密度が低くなる順に仕事関数は小さくなる。結晶面の原子間隔が大きいほど（原子密度が低い）表面垂直方向にしみだした電子が接線方向にならされ静電ポテンシャルは減少する（ならし効果）。静電ポテンシャルは、電子の放出を抑制するので結晶面の原子間隔が大きいほど（原子密度が低い）低仕事関数となる [17]。本研究でのナノスケールの“仕事関数”とは、電子を表面からナノメートル程度まで取り出すエネルギーと定義することができる。また、表面に孤立したナノ構造がある場合にはその表面に沿った方向の寸法程度までは、ポテンシャルは表面垂直方向でも影響を受けると考えられる [17, 18]。

3. 測定原理と LBH の定義

3-1 一次元トンネルモデルと電圧依存性

Simmons [19] は、金属電極 (1) - 絶縁体 - 金属電極 (2) のトンネル接合で、金属電極からもう一方の金属電極に流れるトンネル電流と電圧との関係について 1 次

元のトンネル矩形ポテンシャルを考え、解析的な式を導き出した。そのモデルを図1に示す。このモデルは後に探針(電極1)-真空(絶縁体)-サンプル(電極2)のSTM開発の元になった式である[15]。解析式は印加する電圧によって次の3つの領域に分けられる。

(A) $V \sim 0$ (B) $0 < V < \phi_0$ (C) $V > \phi_0$ である。

A. $V \approx 0$

$$I = 3.16 \times 10^{10} \phi_0^{1/2} \frac{V}{s} \exp(-1.025 \cdot s \cdot \phi_0^{1/2}) \quad (1)$$

B. $0 < V < \phi_0$

$$I = (6.2 \times 10^{10} / s^2) \left\{ \left(\phi_0 - \frac{V}{2} \right) \exp \left[-1.025 \cdot s \cdot \left(\phi_0 - \frac{V}{2} \right)^{1/2} \right] - \left(\phi_0 + \frac{V}{2} \right) \exp \left[-1.025 \cdot s \cdot \left(\phi_0 + \frac{V}{2} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (2)$$

C. $V > \phi_0$

$$I = 3.38 \times 10^{10} (F^2 / \phi_0) \left\{ \exp(-0.689 \cdot \phi_0^{3/2} / F) - \left(1 + \frac{2V}{\phi_0} \right) \exp \left[-0.689 \cdot \phi_0^{3/2} / F \left(1 + \frac{2V}{\phi_0} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (3)$$

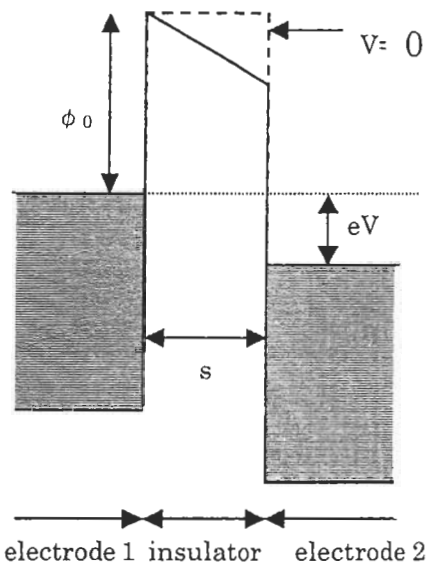


Fig. 1 Model for Metal-Insulator-Metal (MIM) junction

ここで ϕ_0 [V] は電極1と2で作られる実効的ポテンシャル障壁高さであり、この場合では平均の仕事関数、 s [Å] は探針-サンプル間距離、 $F \equiv V/s$ は絶縁物中の電界強度である。また、各式での指数関数項の

中身の本質は、電子の波動関数の減衰定数である。それぞれの式を用いて計算した I-V 特性のグラフを図2に示す。計算では、探針サンプル間距離 $s=10$ Å とし、平均の仕事関数 $\phi_0=4.5$ V とした。

(A) は金属表面でのSTM観察などに最もよく使われる領域でこの特徴は、I-V 特性が直線を示すことである。

(B) の領域は、電流が電圧に対し指数関数的に増加する領域である。(C) は電界放出領域である(我々はこの領域については取り扱わない)。

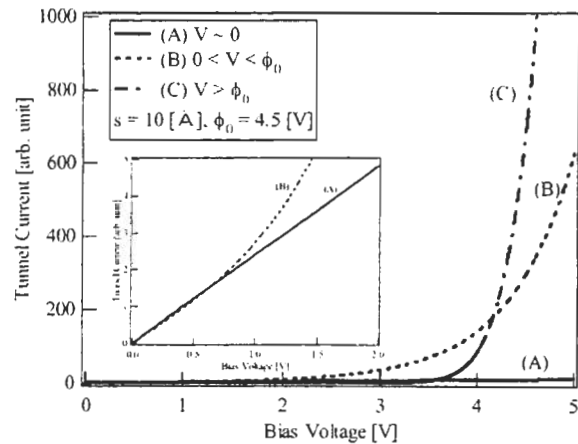


Fig. 2 Calculated current - voltage (I-V) curves based on Simmons formula

我々が実験的に求めようとする局所ポテンシャル障壁高さは、上式では ϕ_0 に当たるものである。各電圧領域で与えられている式を変形することによって ϕ_0 を求めると (A) の領域では、(1)式は近似的に(4)式と表される。

$$I \propto V \exp(-1.025 \cdot s \cdot \phi_0^{1/2}) \quad (4)$$

よって ϕ_0 は (5)、(6) 式で表される。

$$\frac{d(\ln I)}{ds} = -1.025 \cdot \phi_0^{1/2} \quad (5)$$

$$\phi_0 = 0.95 \left(\frac{d \ln I}{ds} \right)^2 \quad (6)$$

(B) の中電圧領域の式はやや複雑であるため、中括弧中の 2 つの項をそれぞれ分けて考える。図 3 にそれぞれの項を計算した結果を示す。電圧が高くなると第一項の寄与が大きくなるのが分かる。従って、電圧が高くなると第二項は無視できるため、(2) 式は、近似的に (7) 式と表される。

$$I \propto \exp \left[-1.025 \cdot s \cdot \left(\phi_0 - \frac{V}{2} \right)^{1/2} \right] \quad (7)$$

従って ϕ_0 は (8)、(9) 式のように表される [20, 21]。

$$\frac{d(\ln I)}{ds} = -1.025 \left(\phi_0 - \frac{V}{2} \right)^{1/2} \quad (8)$$

$$\phi_0 - \frac{V}{2} = 0.95 \left(\frac{d \ln I}{ds} \right)^2 \quad (9)$$

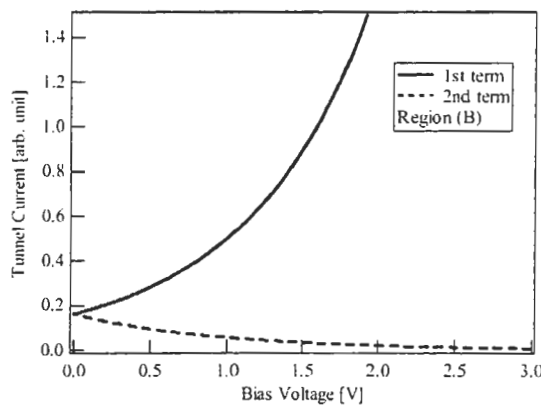


Fig. 3 Calculation results for the first term and the second term in eq. (2)

これまでの議論より、図 2 に示した I-V カーブと比較すると (B) の領域をさらに 2 つの領域に分けることができる。図 4 に I-V 特性による LBH の 3 領域分類図を示す。(I) 低電圧領域：I-V カーブが直線の領域、(II) 中電圧領域：直線からわずかにずれ (2) 式での中括弧の第二項が効く領域、(III) 高電圧領域：電圧増加に対し電流が指数関数的に増加する領域に分けられる [20, 21]。

これまでに STM を用いた LBH の電圧依存性の測定は、設定した電流を変えずに、電圧を変えて測定することが行われている。(4) 式を見れば分かるように、電流一定のまま電圧を変化させると式を満たすためには、距離が変わらなければならない。LBH が距離の影響を受けなければその効果は無視できるが、距離の効果がある場合、電圧依存性の測定を行っているか距離の影響を測定しているかの区別が付かない。電圧依存性のみの測定を行うためには、距離を一定に保つ必要がある。

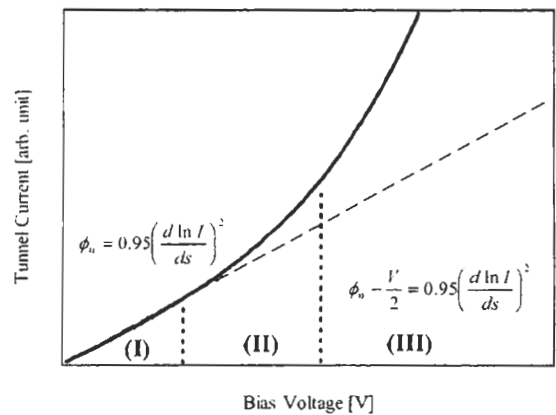


Fig. 4 Classified the LBH formula into three regions based on the I-V curve

3-2 局所ポテンシャル障壁高さ (Apparent Local Barrier Height : LBH)

STM によって測定される局所ポテンシャル障壁高さ (LBH: ϕ_0) は、(10) 式のように電流の対数の距離微分で定義される [15]。(これは (6) 式と同じに見えるが、左辺の ϕ_0 と ϕ_a が違うことに注意していただきたい。また、高電圧領域での (9) 式の右辺が ϕ_a となる。)

$$\phi_u \equiv 0.95 \left(\frac{d \ln I}{ds} \right)^2 \quad (10)$$

従って、(10)式を用いて測定することは、現実のポテンシャル障壁に1次元矩形ポテンシャルをあてはめて実験的に計測可能な物理量として局所ポテンシャル障壁高さを見積もることである。

3-3 LBHの距離依存性

LBHの距離依存性については実験的にも理論的にも報告されている。理論的にはLang[12]のジェリウムモデルを用いた計算があり、 ϕ_u は、距離が十分遠ければ(0.5nm以上)探針-サンプルの仕事関数の平均値に近づき、近くなると減少していき最終的には0になると報告している。また、実験的には、Kukら[14]による報告がある。彼らは、Au(100)-(5 x 20)表面でのI-s(電流-距離)測定(後で述べる)を行い、(10)式の関係からLBHを求めた。その結果、LBHは0.6nm以下で距離の減少と共に減少していき、Langの理論と定性的に一致することを報告している。

4. LBHの測定方法

LBHの測定方法には幾つかあるが基本的には、探針-サンプル間距離を変化させたときのトンネル電流を測定することによって求めることができる。代表的な測定方法としては、探針をサンプル垂直方向に大幅(0.5~1nm)に動かし距離を変える直接法(I-s法)と、周期的に微小(0.001~0.05nm)に変える変調法(Lock-In Amp.法:LIA法)とがある。

4-1 直接法(I-s法)による測定解析法

I-s測定は、トンネル電流一定のトポグラフィ像測定中に、ある測定(x,y)位置でFeedback loopを切り、探針を表面垂直方向(Z方向)に約0.5~1nm程度ゆっくり動かし、その時の電流値を測定することによって行う。利点としては、既存の装置に何も足さずに測定することができることである。欠点としては、トポグラフィ像と同時にLBH像を取ることはできない点である。得られたI-s測定の結果からlnI-sのグラ

フを作成し、(10)式よりLBHを求めることができる。(本報告では、この測定結果については示していない。)

4-2 変調法(LIA法)による測定

探針-サンプル間距離を微小に変調する方法による測定は、通常STMの測定系に発振器と対数アンプとロックインアンプ(LIA)を付け加えることによって実現できる。その実験構成図を図5に示す。発振器を用いて探針を動かすためのピエゾに変調電圧(正弦波)を印加して探針-サンプル間距離を微小に変調する。このとき変調周波数は、STMのFeedback loopのcutoff周波数(通常1kHz程度)よりも高く、ピエゾとアンプ系の応答周波数より低く、そして装置の共振点をさけたものである。そして距離変調による電流を対数アンプにて対数化しロックインアンプを用いて同期成分を検出することによってLBH像が得られる。この測定の利点は、STMのトポグラフィ像の測定と同時にLBH像が測定できる点である。LIA法では、LIAの出力として $d \ln I / dz$ (正確には $(d \ln I / dz) \cdot \Delta z$ 、 $z_{mod} = \Delta z \cdot \sin(\omega t)$)が得られるため、これを(10)式にあてはめることによってLBH値が得られる。

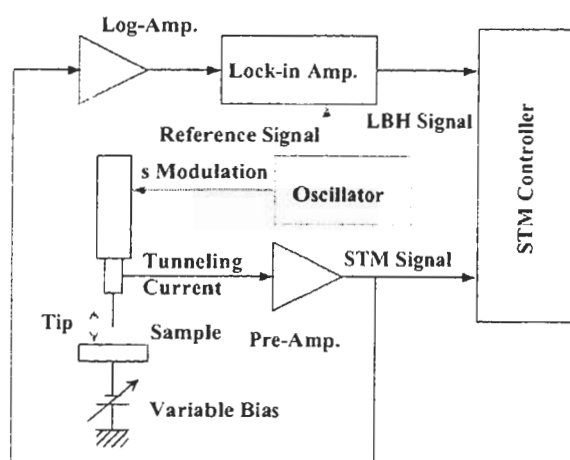


Fig. 5 The Block diagram for STM and LBH measurements

5. 実験方法

STM 装置として RHK 社製の超高真空仕様の UHV400 を用いた。LBH の測定は、LIA 法を用い Lock-in Amplifier は EG&G Instruments 社製の DSP 7220 を用いた。そして LBH の値は、(10) 式の関係より求めた。変調周波数は、6kHz を用い、そのときの探針の変調距離は、およそ 0.02nm (peak to peak) である。本研究では、トポグラフィ像と LBH 像の測定を同時に行った。サンプルとして化学的に不活性であり仕事関数のマクロスコピックな測定でのリファレンス材料として用いられている Au(111)表面を用いた。Au(111)表面は、マイカに Au を蒸着しアニールすることによって作成し、その後超高真空中に導入し 1.5keV でのアルゴンイオンスパッタリングと 500°C でのアニールを施すことによって清浄表面を得た [16]。探針には、サンプルと同じ材料である Au 探針を用いた。これは、探針とサンプルでの材料の違いによる効果を取り除くためである。また、Au の電子軌道を考えると S-like な探針であり、理論的にも取り扱いやすくするためである。探針は、ニッパに切断することによって作成した。探針の *s* 方向への移動距離の較正は、Au(111)表面でのステップ高さ (0.24nm)にて行った。I-V 測定は、トポグラフィ像測定中に、ある測定 (x, y) 位置で Feedback loop を切り、電圧を変化させその時の電流を計測することで行った。測定点は、4 x 4 のマトリックスの測定点で計 16 点あり、それを平均したものを I-V カーブの結果とした。LBH の電圧依存性の測定は、2 つの条件で行った。一つは、従来から行われている設定したトンネル電流値を変えずに電圧を変えて測定する電流一定測定 (CC 測定)、もう一つは電圧を変えたとき、それに対応する I-V カーブ上の電流値を用いて行う距離一定測定 (CS 測定) である。また、各 LBH 測定は、負の電圧をサンプル側に印加し、実際に表面から探針へ電子を取り出す方向で行った。各条件で得られた LBH 像は、熱ドリフトの影響などによって完全に同じ場所を測定しているとは限らない。また、電気的なノイズなどの影響もあると考えられるので、得られた LBH 像をより定量的に解析を行うために、得

られた像よりヒストグラム (ある LBH の値のピクセルが 1 画像中にいくつあるかを示したもの) を作成した [23]。

6. 実験結果及び考察

(a) 低電圧領域

測定範囲 5 x 5nm, 512 x 512 pixels, 印加電圧 -30mV, 電流 5nA の時 LBH 像を図 6 に示す。STM トポグラフィ像 (図に示していない) 及び LBH 像とも原子分解能で Au 原子と (111) 面特有の再構成構造が観測された [24, 25]。なお、明部が LBH の高いところである。LBH の平均値はおよそ 0.4eV で明暗の差は 0.1eV である。測定する電圧領域の確認と距離一定での LBH 測定のために I-V 測定を行った。図 6 と同じトンネル条件で測定した I-V カーブを図 7 に示す。電流は、印加電圧に対してほぼ直線を示していることから、この測定領域は、(I) であると考えられる。この領域で、LBH の CC 測定及び CS 測定を行った。得られた LBH 像では、電圧によって LBH の明暗が逆転することはなかった。各電圧で得られた LBH 像のヒストグラム作成し、その結果の 1 例を図 8 に示す。分布は 1 つ

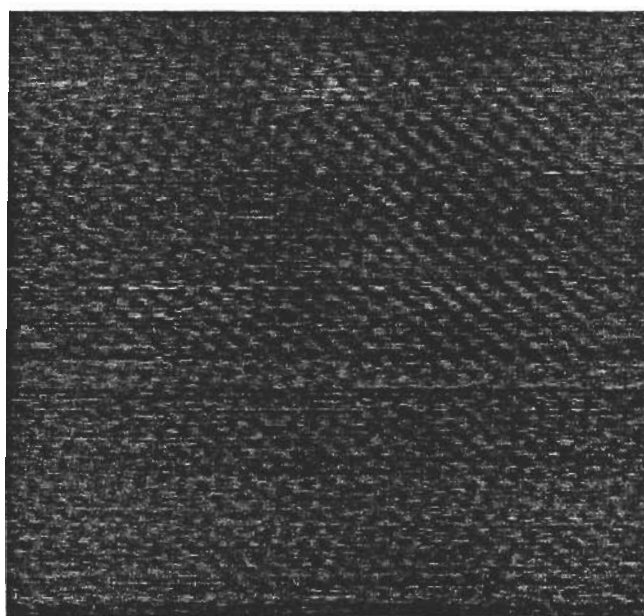


Fig. 6 LBH image of Au(111), I=5nA, V=-30mV and 5 x 5nm².

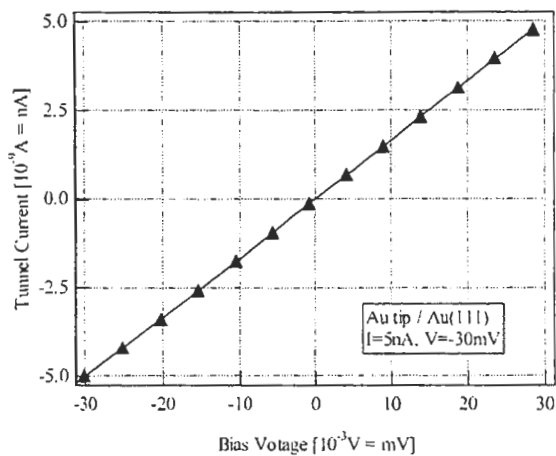


Fig. 7 Obtained I-V curve between -30 to 30mV at fixed separation, during the topographic scan, I=5nA, V=-30mV.

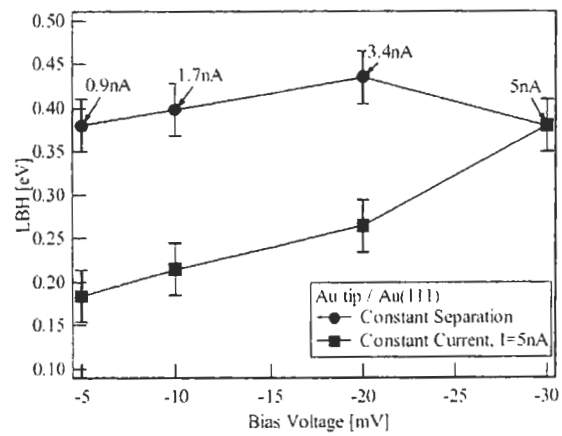


Fig. 9 The peak positions of histograms at both conditions of CC and CS in the low bias voltage region.

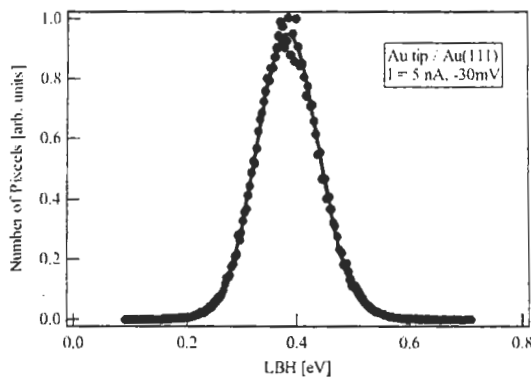


Fig. 8 Histogram made by the LBH image. The distribution has single peak and is Gaussian-like distribution.

のピークを持つガウス分布に似ていることが分かる。分布が1つのピークであるのは、LBH値が連続的に変化しているためであると考えることができる。このヒストグラムのピーク位置についてCC測定、CS測定の結果をプロットしたものを図9に示す。CS測定では、誤差範囲 (σ) $\pm 0.03\text{eV}$ の範囲で電圧に依らずLBHは一定の値を示した。CS測定では、距離による変化を取り除いた測定を行っており、この領域ではLBHは電圧に依存していないことが分かる。CC測定では、電圧の絶対値の増加とともにLBHも増加して

いる。これは、前述の通り、電圧の絶対値の減少によって探針-サンプル間距離が減少し、それによってLBHが減少したと考えることができる。CC、CS測定共にLBHの値は全測定電圧領域でAu(111)バルクの仕事関数値(5.31eV)[26]よりも小さい値になった。また、CS測定を行っているときの距離は0.5~0.6nmと見積もることができる。(探針を表面に近づける方向でI-s測定を行い、トンネル電流が急激に増加し飽和した点を原点とした。)Langのジェリウムモデル計算に依れば、探針サンプル間距離が短くなると、LBHが減少することが報告されており、我々の測定も探針サンプル間距離が短いと考えると計算結果と定性的に一致する。また、Mizutani[24]らのAu(111)表面でのLBH測定に依れば、Au tipの時、トンネル条件24pA、0.2VでLBHは2.0eVであり、Pt tipの場合50pA、0.5Vで2.3eVと報告している。我々の用いたトンネル電流はこれよりも高いのでより探針-サンプル間距離が近いと考えると、ほぼこの結果と同等であると考えられる。

(b) 中電圧領域 (I-Vカーブが直線からわずかにずれる領域)

測定範囲 25×25nm、512×512 pixels、印加電圧 -50mV、電流0.5nAのトポグラフ像測定中に計測したI-Vカーブを図10に示す。I-Vカーブは、負電圧領

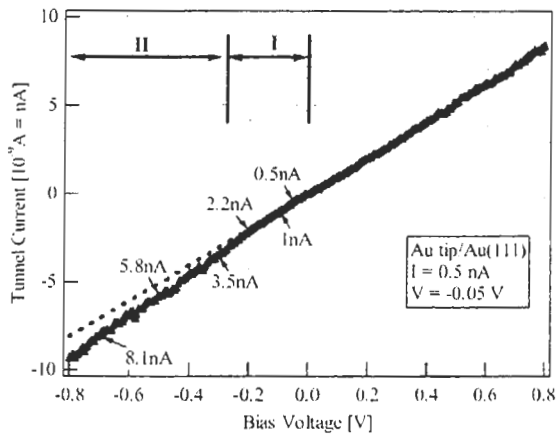


Fig. 10 Obtained I-V curve between -0.8 to 0.8V at fixed separation, during the topographic scan, $I=0.5\text{ nA}$, $V=-0.05\text{ V}$.

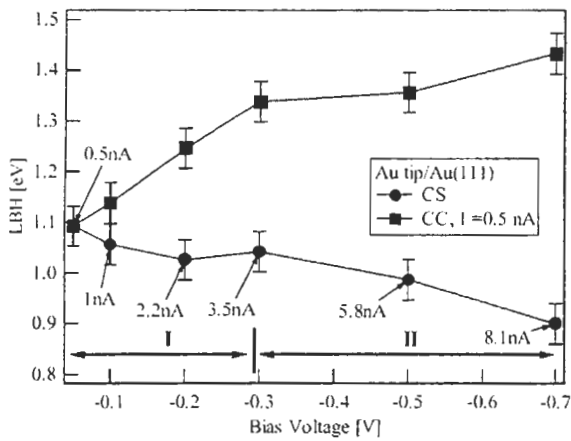


Fig. 11 The peak positions of histograms at both conditions of CC and CS in the low and the intermediate bias voltage regions.

域で-0.3V (-3.4nA) 付近から直線からずれていくのが分かる。よって、-0.3V よりも低電圧では低電圧領域(I)、それより負電圧側に高い領域では、中電圧領域(II)と分けることができる。また、I-V カーブは、原点に対し対称ではなく負の電圧領域でのずれが大きい。このような I-V 測定の非対称性は、サンプルと探針の仕事関数の違いと探針形状の効果であると考えられる [27, 28, 29]。CS 測定と CC 測定の LBH 測定結果を図 11 に示す。CS 測定では、(I)の領域では、誤差の範囲内 (σ) ($\pm 0.04\text{ eV}$) で一定であるが (II)

の領域では電圧増加と共に LBH の減少が始まっている。CC 測定では、低電圧領域と同様に電圧が増加するとともに LBH が増加するがこれは距離による効果であると考えられる。また、(I)の領域の LBH 増加の割合に比べ (II) 領域の増加の割合は緩やかである。これは、距離変化による LBH 変化と、電圧による LBH 変化の効果の両方が効いているために起こったと考えられる。また、LBH の値は(図 9)の測定で示したものよりも大きい。CS 測定での距離は 0.7~0.8nm と見積もることができる。従って、図 9 の測定より距離が離れているため LBH 値が大きくなったと考えられる。

(c) 高電圧領域 (I-V カーブが指数関数的に増加する領域)

測定範囲 $37 \times 37\text{ nm}$ 、 $512 \times 512\text{ pixels}$ 、印加電圧 -200 mV 、電流 0.5 nA のトポグラフィ像測定中に計測した I-V カーブを図 12 に示す。I-V カーブは、負電圧領域で -0.5 V (-1.3 nA) 付近から直線からずれていき、 -0.8 V (-2.2 nA) 付近を過ぎた頃から電流は指数関数的に増加していくのが分かる。よって、 -0.5 V よりも低電圧では低電圧領域(I)、 -0.8 V 付近までを中電圧領域(II)、それよりも高い領域では高電圧領域(III)と分けることができる。CS 測定と CC 測定の LBH 測定

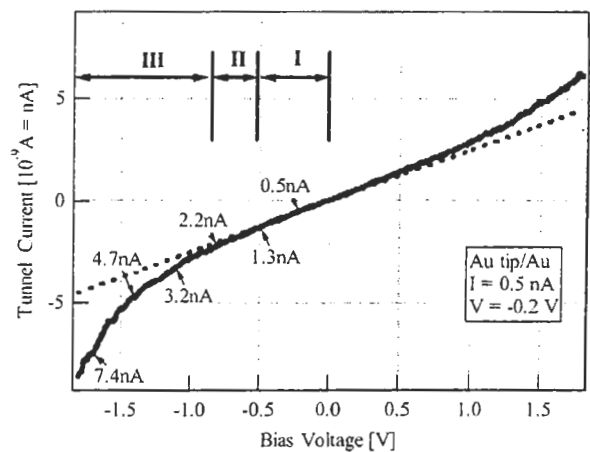


Fig. 12 Obtained I-V curve between -1.7 to 1.7V at fixed separation, during the topographic scan, $I=0.5\text{ nA}$, $V=-0.2\text{ V}$.

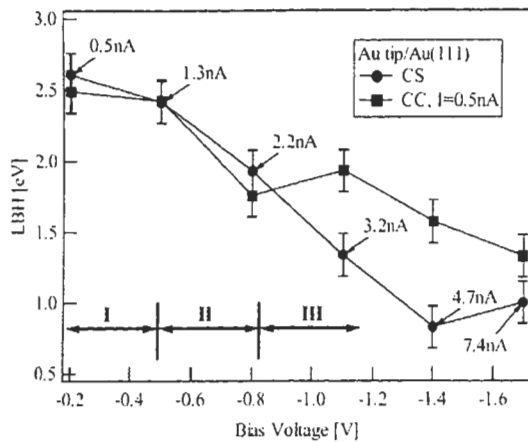


Fig. 13 The peak positions of histograms at both conditions of CC and CS in all bias voltage regions.

結果を図 13 に示す。CS 測定では、(I) の領域で誤差範囲 (σ) (± 0.15 eV) で LBH は一定であるが、(II) と (III) の領域で LBH は減少している。一方、CC 測定では、今までの結果と異なり CS の測定結果と同様な傾向を示した。特に (I) と (II) の領域で電圧の増加による LBH の増加は見られなかった。CS 測定での距離を見積もると 0.9~1 nm であり、これは、探針サンプル間距離が図 9、11 の測定よりも離れているために、もはや距離による効果が効かなくなったために電圧の効果が支配的になり CS 測定の結果と同じになったと考えられる。これまでに LBH の電圧依存性が報告されている [16] がその時の測定条件 (電流と電圧) から考えると距離はこの場合と同様に比較的離れていると考えられる。本来ならば距離の効果を考えなければならないが、距離の効果よりも電圧の効果が支配的になり CS 測定と同じになったと考えられる。CS 測定より得られた結果からは、測定の誤差が大きいため (II)、(III) の領域での電圧による LBH の傾きやその違いを見積もることはできなかった。

7. まとめ

ナノスケール仕事関数を評価する方法としての LBH 測定について、得られる結果と測定条件との関係に

ついて検討を行った。測定パラメータの中で電圧に着目し、探針及びサンプル共に Au を用いて電圧の影響について理論的な予測と比較して調べた。

(1) 1次元トンネルモデルの解析的な式より導かれる 3つの電圧領域に対する LBH の電圧依存性の予測と、予測と同じ条件である距離一定条件 (距離一定条件: CS) の実験結果は、定性的に一致した。

(2) 3つの電圧領域と LBH の依存性は以下の通りである。(I) I-V カーブが直線を示す低電圧領域では LBH は電圧に依存しない。(II) 直線からわずかにずれる中電圧領域と (III) 指数関数的に電流が増加する高電圧領域では、LBH は電圧増加と共に減少する。

(3) 以前から行われていた電流一定条件 (CC 測定) で電圧依存性の測定では、電圧変化によって距離と電圧の両方が変わってしまうために、どちらによる効果かを特定することができない。また今回の CC 測定のように LBH が距離に依存している場合、どの距離で測定しているかによって得られる結果は変わってくる。

(4) LBH の電圧依存性は I-V 特性と相関があるため、測定で用いている電圧がどのような電圧特性の領域であるかを把握する必要がある。従って、LBH を測定したら、LBH 測定している同じ距離での I-V 測定を行う必要がある。

参考文献

- [1] G. A. Haas and R. E. Thomas, Surf. Sci. **4** (1966) 64.
 - [2] E. Bauer, M. Mundscha, W. Swiech and W. Teliieps, Ultramicroscopy **31** (1989) 49.
- 最近、眞田らの報告 [N. Sanada and M. Taguchi, J. Surf. Analysis **9** (2002) 109] にもあるようにシンクロトロン放射を用いることで 22 nm の空間分解能を持つ XPEEM も開発されている。
- [3] K. Wandelt, Appl. Surf. Sci. **111** (1997) 1.
 - [4] H. Yokoyama and T. Inoue, Thin Solid Films **242** (1994) 33.
 - [5] S. Kitamura, Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) 3765.

- [6] G. Binnig and H. Rohler, Surf. Sci. **126** (1983) 236.
- [7] M. Sasaki, Y. Yamada, Y. Ogiwara, S. Yagyu and S. Yamamoto: Phys. Rev. B **61** (2000) 15653.
- [8] M. Komai, M. Sasaki, R. Ozawa and S. Yamamoto: Appl. Surf. Sci. **146** (1999) 158.
- [9] P. K. Ingram, G. J. Wilson, R. Devonshire: Appl. Surf. Sci. **146** (1999) 363.
- [10] H. Fukumizu, S. Kurokawa and A. Sakai: Surf. Sci. **441** (1999) 542.
- [11] Y. Hasegawa, J. F. Jia, K. Inoue, A. Sakai and T. Sakurai: Surf. Sci. **386** (1997) 328.
- [12] N. D. Lang: Phys. Rev. B **37** (1988) 10395.
- [13] 小林伸彦、塚田捷: 表面科学 **19** (1998) 161.
- [14] Y. Kuk and P. J. Silverman: J. Vac. Sci. Technol. A **8** (1990) 289.9)
- [15] R. Wisendenger: *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, (Cambridge University Press, New York, 1994).
- [16] J. F. Jia, K. Inoue, Y. Hasegawa, W. S. Yang and T. Sakurai: J. Vac. Sci. Technol. B **15** (1997) 1861.
- [17] 小出昭一郎、大槻義彦編 塚田捷著: 物理学 One Point-21 仕事関数 (共立出版、東京、1983) .
- [18] 塚田捷: 「ナノスケール仕事関数」応用物理学会 第27回薄膜・表面物理セミナー資料. ナノスケールでの仕事関数の定義は、一般的にコンセンサスを得たものではない。
- [19] J. G. Simmons: J. Appl. Phys. **34** (1963) 1793.
- [20] 吉武道子、柳生進二郎: 真空 (2001) 投稿中.
(8) 式は、(2) 式を直接微分して V の近似を行っても同じものが導出される。
- [21] M. Yoshitake and S. Yagyu: Surf. Sci. (2002) submitted.
- [22] 原正彦: 表面科学 **21** (2000) 724.
- [23] 柳生進二郎、吉武道子: 真空 (2001) 印刷中.
- [24] W. Mizutani, T. Ishida, N. Choi, T. Uchihashi, H. Tokumoto: Appl. Phys. A **72** (2001) S181.
- [25] S. Kurokawa, Y. Yamashita, A. Sakai and Y. Hasegawa: Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 4277.
- [26] 小間、青野、塚田、八木編: 表面工学ハンドブック(丸善、東京1987) 536.
- [27] W. F. Brinkman, R. C. Dynes and J. M. Rowell: J. Appl. Phys. **41** (1970) 1915.
- [28] E. L. Wolf: Principles of Electron Tunneling Spectroscopy, (Oxford Science Publications).
- [29] 本研究では、探針とサンプルは同じ材料であるが、探針の先端の構造とそれによる仕事関数がわからないため、I-V に及ぼす探針形状の効果と仕事関数との違いを分けることができない。

査読コメント

査読者 産業技術総合研究所 一村 信吾 氏

[査読者]

LBH (局所的な仕事関数) が電圧と距離に依存するため、距離を一定にした測定でLBHの電圧依存性を測定する必要性を主張し、それを実験的に示した論文と拝見しました。掲載価値はあると思いますが、同一著者による類似の論文が印刷中、もしくは投稿中であるため、この論文としての主張 (オリジナリティー) がどこにあるのか、今一步明確ではありません。その点を明らかにするよう、要旨、及び結論の部分を中心に書き直されることを求めます。併せて、本誌のスコープである「表面分析」の観点から、この研究の位置付けを明確にする記述も少し加えてください。

[著者]

仕事関数は、表面構造や電子状態に非常にセンシティブなものです。これまで局所的な仕事関数の測定がElectron Beam Scanning Technique、Photoemission electron Microscopy (PEEM)、Scanning Photoemission Microscopy (SPEM) やPhotoemission of Adsorbed Xenon (PAX) などによって行われてきていますが、どれも空間分解能はミクロンスケールで

す。物質材料のナノスケール化にともない、ナノスケールでの仕事関数の評価が重要になってきています。現在の所、その空間分解能を有するものとして走査型トンネル電子顕微鏡があり、それを応用したLBH測定があります。しかしながらこの測定は確立したものとは言えず、測定条件と得られる結果との関係でさえ明確になっていません。本論文では、測定パラメータの一つである電圧のLBHに与える影響について（距離の問題も重要ですが）理論的な予測に対応するすべての領域（低電圧、中電圧、高電圧）について実験的に明らかにし、LBH測定における電圧の影響の検討方法について示した論文です。（なお、投稿中又は印刷中の論文内容は、LBHの電圧依存性の理論的な予測（本文中3章）と低電圧領域での実験結果です。）

上記のことをふまえて要旨、イントロダクション、結論を改訂いたしました。

[査読者]

1. (1)式から(6)式を導出する過程で、「この電圧領域では、LBHは距離の僅かな変動の影響を受けない（ ϕ は s の関数ではない）」ことを前提にしている様に思えます。この前提が成り立つのが領域Iであるとすれば、CCモードで測定した場合に領域IでLBHが増加したことを、距離の変化によるLBHの増加で説明することは、なかなか理解できません。補足の説明を加えてください。（文中ではなく、査読者とのやり取りの項目で結構です。）

[著者]

(1)式は、どんな ϕ_0 でも成立します。（もともと(1)式では、 ϕ_0 と s を与えることによってトンネル電流 I が得られる。 ϕ_0 が何に依存しても関係ない。）査読者のご指摘の通り、(1)式から(6)式を導き出す過程が問題になります。(6)式は確かに ϕ は s の関数ではないという仮定の下で導出されています。(6)又は(10)式を使って測ることは、微小な Δs の間の $\Delta \ln I / \Delta s$ 傾きは一定であると仮定しています。一方、電圧によって移動する距離は、その微小距離 Δs よりも大き

いと考えられます。そのためにLBHは距離に依存して変化していると結論づけました。

[査読者]

2. 低電圧領域～高電圧領域における測定をCSモードで測定されたとき、チップはそれぞれサンプル面からどのぐらいの距離にあったかを書き加えることは可能ですか。同様にCC測定では、チップーサンプル間の距離は電圧とともにどの程度の範囲を動いたか記述できるでしょうか。これらが判ると、低電圧領域～高電圧領域での結果の比較、及び引用されたKukらの実験との比較において興味深いと思います。

[著者]

本文中には、載せていませんがI-s測定よりCSでの距離を見積もることはできます。どこを距離の原点とするかは難しい問題ですが、探針を表面に近づけていきトンネル電流が急激に増加し飽和した点を原点とすると、低電圧では0.5～0.6nm、中電圧では、0.7～0.8nm、高電圧では、0.9～1nmの距離であると見積もることができます。

電圧による移動距離は、測定していないのでわかりませんが、低電圧では、(4)式を下式のように変形させることで大まかではありますが見積もることができます。

$$s = (\ln I - \ln A - \ln V) / (-1.025 \cdot \phi_a^{1/2}), \text{ここで} A \text{は}$$

定数。図9の $I=5\text{nA}$ 、 $V=30\text{mV}$ 、 $\phi_a=0.38\text{V}$ 、 $s=6\text{\AA}$ の値を入れ定数 A を決めた後、 $I=5\text{nA}$ 、 $V=5\text{mV}$ の結果を入れると $s=4.6\text{\AA}$ となります。5～30mVの電圧変化で1.4Å程度動いていると見積もることができます。中電圧及び高電圧では、電圧の効果を加味しなければならぬため見積もることが非常に困難です。Kukらの実験結果は、0.6nm付近より距離が離れているとLBHは3.5eV程度で一定ですが、そこから表面に近づくと共にLBHも減少し始めていきます。それに対し我々の結果は、1nm付近より離れていればLBHは一定で2.5eV程度で一定と考えられますが、それより表面に近づくとLBHは減少していきます。従って、LBHの減少が始

まる距離がずれていることがわかります。これは、用いている表面や探針の違いによるものと考えられます。特に表面の再構成が影響しているのではないかと考えています。(私の持っている仕事関数のハンドブックによると、金の仕事関数は、面方位依存性の一般則に従っていません。また、金は、(110)、(100) (111) どの面でも再構成することが報告されています。逆に再構成が報告されていない銅などは、面方位の一般則と合致しています。)

CS測定での距離を本文中に書き加えました。

[査読者]その他

Fig. 2の挿入図の文字が小さくて見えません。書き直してください。

改訂いたしました。

名古屋工業大学 後藤敬典氏

コメントの8, 及びQ1~Q6については質疑、または本文中で回答してください。その他の部分は修正だけで結構です。

ご指摘の箇所の修正を行いました

1. イタリックの指定が出来てないところが多々あります。
2. プリントミスも少々あります。
3. 図は可能な限り大きく見やすくしてください(初老の人にもわかるように)。Fig. 6は全くわかりません。
4. 英語は苦手ですが、冠詞(the)を付けたほうがはっきりするところが何箇所かあります。例えば, Fig. 9, in the low bias bias...
Fig. 11, in the low and intermediate...
5. 複数の-s, Fig. 2, curves, Fig. 4, regions.
6. 3つの領域, (a), (b), (c)の実験条件の説明が大変わかり難く、読み込んでやっとわかるので、わかりやすくしてください。対応する図の英語の説明も...with measuring...が特にわかり難い。
7. Fig. 8, looks like →close to がいいと思います。

8. Fig. 10, 11と12中の数字の有効数字は多き過ぎると思いますが、どのような計器で?

[著者]

RHK社製の計測系を用いておりますが、ご指摘の通り、10pAの測定精度はないように思われます。図中の値を改訂いたします。

9. 原子の段差を計測Referenceにしたのは流石です。

[査読者]

Q1. 最も解らなかつたのは、LBHが実際に針の電圧・距離によって変わるのか、あるいは見掛け上、計算によりかわって見えるのかという点です。

[著者]

ϕ_0 とLBH(ϕ_0)の違いに注意してください。 ϕ_0 は実効的なポテンシャル障壁高さ、LBHは計測で得られる値($d \ln I / ds$)より得られる)です。式(6)、式(9)及び式(10)を見ていただければわかると思いますが定義が異なっています。 ϕ_0 は距離によって変化しますが電圧によっては変化しません。LBHは、電圧と距離を変えることによって変わります。I-Vカーブが直線を示す電圧領域では、LBHは電圧の影響を受けないことが実験的に明らかになりました。それ以外では、LBHは電圧の影響で減少します。また、測定して得られた値(LBH)からでは、電圧の影響を受けているのか、いないのかの区別が付きません。それを区別するためにI-V測定を行ってどのような電圧特性の値を使っているかを検討する必要があります。しかしながら、電圧の効果を取り除いても距離の影響を受けるのでどの距離で測定しているかによってLBHは大きく変わります。従って、異なる表面でLBHを比較するには、電圧の影響がない条件で、どの距離で測った結果なのかを今のところ示さなければなりません。距離の指標としてI-Vカーブの傾きから求められるコンダクタンスを用いることができないか検討しているところです。

[査読者]

Q2. フィードバックをはずした時にトラブルは発生しませんでしたか。

[著者]

I-Vカーブを測定する際には、フィードバック一時解除しますがその時間は、250マイクロセカンドと短い時間であり、その後のSTM像などにも影響がでておりませんのでトラブルは発生していないように思います。

[査読者]

Q3. ニッパーで探針を作るのが大変面白いのですが、成功率はどのくらいですか。どのような工夫がありますか、興味があります。

[著者]

我々は、ニッパーで切った後、探針を表面にぶつけることで原子分解能を得る探針にしています。(ニッパーで切断しただけでも原子分解能が得られるときが多いですが。)我々が持っているイメージでは、金は柔らかくナノワイヤーができることが報告されています。[Kondo, Y. Takayanagi, Phys. Rev. Lett. 82, 1998, 751-754.] よって探針を表面(金)に激突させることによってナノワイヤーができそれがちぎれ探針が鋭くなるのではないかと思います。(Wの場合は、激突させると復活する確率はきわめて低い。)

[査読者]

距離の安定性はどれくらいでしょうか。

[著者]

距離を直接測っておりませんので、安定性に関して、明確に言えません。STMでは、制御できるパラメータとしてトンネル電流 I と電圧 V があります。この I と V を決めることで距離がほぼ自動的に決まります。(探針の形状も当然効きますが、原子分解能が得られる時の探針を用います。)低電圧の時では、同じ I と V を用いれば同程度のLBH値が得られますので、距離は

安定していると思われま。

[査読者]

Q5. p 6の最後の方で誤差は σ でしょうか。

[著者]

ご指摘の通りです。本文中に σ を付け加えました。

[査読者]

Q6. 仕事関数の5.31eVは少々大きいような気がしますが、また探針のようなどがったところの仕事関数はどのような値を用いるべきでしょうか。

[著者]

私が見たりファレンスでは仕事関数は5.31eVとなっていました。これは、1975年にCPDで測定されたものでもう片方の電極(レファレンス)はtin oxideです。表面処理に気を配った最新の測定結果があれば教えていただけないでしょうか。また、針のようにとがったもの仕事関数は、Field Emission Microscope (FEM)で探針先端の構造(面方位)などを確認すればその面の仕事関数を用いることができると思います。また、FEMで電圧に対する電界放出電流のプロット(ファウラーノードハイムプロット)を取れば一応仕事関数を決定することができると思います。(その際に先端の曲率半径をどうするかが問題になりますが。)