局所トンネル障壁高さの理論解析

戸塚 英臣・渡邊 聡*

日本大学理工学部物理学科 ☎ 101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14

*東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 ☎ 113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

(2007 年 4 月 21 日受理)

Theoretical Analyses of Local Tunneling Barrier Height Based on Ab Initio Calculation

Hideomi TOTSUKA and Satoshi WATANABE*

Department of Physics, College of Science and Technology, Nihon University
1-8-14 Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8308

*Department of Materials Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

(Received April 21, 2007)

Theoretical studies on the local tunneling barrier height on an Al(100) surface are presented. First, the effect of localized states on the local tunneling barrier height (LBH) is discussed. The bias polarity dependence of LBH on the Al (100) surface, containing a vacancy cluster in the layer next to the surface, is studied. It is found that the bias polarity dependence of the LBH can be attributed to the reduction in the effective potential and the change in the surface electron states by the applied bias voltage. Second, the effect of tip atomic species on the LBH is discussed. It is found that, for the tip-sample distance dependence of the LBH, the difference between measurements with the two atomic species is larger in the LBH than in the maximum barrier height evaluated from the calculated potential profile. Furthermore, it is found that the bias polarity dependence of the LBH measured with the Na tip shows behavior opposite to that measured with the Al tip. Finally, the difference in LBH by the approach and modulation methods is discussed. It is found that the change in modulation amplitude, which is caused by the force acting on the tip atom due to the applied bias voltage, can account for the observation that the modulation method provides smaller LBH values than approach method.

KEYWORDS : local tunneling barrier height, ab initio calculation, Al surface, scanning tunneling microscopy, work function

1. は じ め に

仕事関数は表面のさまざまな物性や化学的性質を左右する量であるだけでなく、表面から真空への電子放出を決定する量でもある。このため古くから測定され研究されてきたが、近年ではその局所的な変化も測定されるようになってきた。特に最近、走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope, 以下 STM) を用いて原子レベルの仕事関数といえる局所トンネル障壁高さ (Local Tunneling Barrier Height, 以下 LBH) を測定する試みが多数報告されている。LBH 測定は、金属表面¹⁻³⁾

や半導体表面^{4,5)}、また自己組織化単分子膜に被覆された金属表面⁶⁾で行われている。さらに LBH は、場所による値の変化を単に調べるだけでなく、Si 表面上の欠陥の種類^{7,8)}や Si 表面に吸着したナノスケールの有機分子のキャパシタンスの評価⁹⁾などにも応用されている。したがって、LBH は表面の電子状態を反映した基本的な物理量であるだけでなく、応用上も有用な量であると言える。しかし、後で述べるように LBH の振る舞いの物理的意味は十分に理解されているとはいえない。本稿では、この点を念頭に筆者らがここ数年間に行った理論研究¹⁰⁻¹³⁾を紹介する。

2. LBH 測定について

理論研究の紹介に入る前に、LBH 測定の原理、主な報告事例、そして問題点を簡単にまとめておく。LBH 測定は、STM によって測定されたトンネル電流の探針試料間距離依存性から次式を用いて評価される。

$$\phi_{\text{LBH}} = 0.952 \left(\frac{d \ln I_t}{dz} \right)^2 \quad (1)$$

ここで $I_t[\text{A}]$ と $z[\text{\AA}]$ は STM で測定されたトンネル電流と探針試料間距離である。具体的には、Modulation 法と Approach 法の二つの測定方法がある。Modulation 法は、探針を微小振動させた際のトンネル電流の変化を測定し、それと (1) 式を差分化した式から LBH を評価する測定法である。一方 Approach 法は、探針を試料表面から離しながら測定した $\log I_t - z$ 曲線を関数でフィッティングし、その関数と (1) 式から LBH を評価する測定法である。Modulation 法には LBH 像と STM 像を同時に測定できるなどの利点があるが、探針の振動の不安定性や変調振幅のゆらぎのために得られた LBH 値はしばしば大きくばらつく。一方 Approach 法は、Modulation 法より LBH 値の再現性が高いが、 $\log I_t - z$ 曲線が直線からずれる探針試料間距離の領域では LBH に関する情報を得ることが難しい^[14, 15]。

(1) 式の導出には、1 次元の矩形ポテンシャルで低バイアス電圧の仮定のもと WKB 法により導出されたトンネル電流の近似式

$$I \propto \exp(2\kappa z), \quad \kappa = (2m\phi)^{1/2}/\hbar \quad (2)$$

が用いられている。ここで m は電子の質量、 $\hbar$ はプランク定数、 ϕ は探針と試料表面の仕事関数の平均である。(2) 式から直ちに (1) 式が得られ、またこの近似のもとで (1) 式で評価される LBH が局所的な仕事関数に対応することがわかる。これまでに LBH 測定は多数報告されている。例えば、清浄 Cu(111) 表面と Au/Cu(111) 表面上の Au テラス位置で測定された LBH が他の測定方法で得られた仕事関数の値とよい一致を示すこと^[2, 3]、また、Au 探針/Au(111) 表面上で探針試料間距離を一定にして測定された LBH がバイアス電圧の増加とともに減少することが報告されている^[16]。一方、LBH 測定は応用面でも注目されている。例えば、グラファイトの表面にある空孔欠陥と層間にある格子欠陥は、STM 像では同じコントラストを示すが、LBH 像では逆のコントラストを示す。したがって、LBH 測定により欠陥の同定が可能となる^[17]。さらに、Si(100) 表面上に吸着したシクロペンテン薄膜のキャパシタンスがバイアス極性による LBH の差から評価され、その値は $1.3 \times 10^{-20} \text{ F}$ であると報告されている^[9]。

しかし、LBH の測定値やその振る舞いの持つ物理的意味は未だ十分に理解されてはいない。例えば、(1) 式の導出時には試料表面や探針の原子構造や高バイアス電圧の影響などは考慮されていないため、それらが LBH にどのように影響するかは十分に理解されているとは言えない。また、Au 探針で測定された Au(111) 表面上の LBH の値が非常に小さいこと^[18, 19]や、表面を構成する原子とは異なる原子からなる探針で測定された LBH がバイアス極性依存性を示すこと^[20]など、試料表面と探針の仕事関数の違いからは説明できない結果がある。さらに、測定法による LBH の探針試料間距離依存性やバイアス電圧依存性の振る舞いの違いも報告されている。例えば、Approach 法で測定された Au(111) 表面上の LBH は探針試料間距離に依存せず、バイアス電圧の増加とともに線形に減少する。一方、同じ Au(100) 面で Modulation 法の場合、探針試料間距離の減少とともに LBH も減少し、またバイアス電圧の増加とともに非線形に減少する。このような測定方法による LBH の振る舞いの違いの原因もよく理解されてはいない。

3. 解析方法ならびに解析結果について

3.1 シミュレーション方法ならびにモデル

前節の最後に述べたような課題を念頭に、我々はシミュレーションによる LBH の解析に取り組んでいる。LBH を測定に即した方法で評価するにはトンネル電流を計算する必要があるが、既に述べたように LBH はトンネル電流の探針試料間距離依存性から評価するため、通常の STM 像解析の場合より精度の高い計算が求められる。この目的にかなう、電子の散乱状態を密度汎関数法に基づき局所密度近似のもとで自己無撞着に計算する手法が近年いくつか開発されている。ここでは我々のグループが開発した境界マッチング密度汎関数法 (Boundary-matching Scattering-state Density Functional Method = BSDF 法)^[20~23]を用いてトンネル電流の計算を行い、得られたトンネル電流と (1) 式を用いて LBH を評価した。

BSDF 法で得られた結果から、トンネル電子に対する障壁高さを2つの方法で評価する。第一の方法は、(1) 式の微分を差分化した次式で障壁高さを評価することである。

$$\phi_{\text{LBH}}(d) = 0.952 \left(\frac{1}{\Delta d} \ln \frac{I_t(d+0.5\Delta d)}{I_t(d-0.5\Delta d)} \right)$$

ここで d と Δd は探針試料間距離と探針の変調振幅であり、 Δd は測定で用いられる $0.21 \text{ \AA}$ とした。また、トンネル電流 I_t は BSDF 法により得られたものを用いる。この方法で得られた障壁高さは、測定で得られる LBH

に直接対応するものである。第二の方法は、BSDF 法計算で決定される有効ポテンシャルを用い、探針原子を通り表面に垂直な直線上の有効ポテンシャル分布の最大値を最大障壁高さ (Maximum Barrier Height, 以下 MBH) と定義することである。その定義から、MBH はトンネル電子が感じる有効ポテンシャルの大きさを表す指標として用いることができる。

Fig. 1 に解析に用いたモデルを示す。試料表面として、Fig. 1 (a) と (b) に示す理想 Al(100) 表面と (c) に示す表面第 2 層に空孔欠陥がある Al(100) 表面を用いた。以下、これらのモデルを理想表面と欠陥表面と呼ぶこととする。欠陥表面のモデルは構造最適化を考慮していないので、不安定で非現実的なモデルである。しかし、LBH への試料表面の原子構造の影響を調べるためには有用であろう。なお、探針は Al 原子 1 個でモデル化した。

3.2 理論計算による LBH 像

Fig. 2 に、探針試料間距離が $5.9\text{\AA}$ の場合の Al(100) 理想表面のトンネル電流像、LBH 像、MBH 像を示す。ここで探針試料間距離は、探針原子の中心から表面原子の中心までの距離である。Fig. 2 より、トンネル電流像と

Fig. 1. Schematic representation of the present tip-surface system: (a) a side-view of the system, (b) the surface model of the defectless sample and (c) the surface model of the defective one. Bright circles are Al ionic cores in the outermost layer and dark circles are Al ionic cores in the second layer. In the surface model (c), four Al atoms are missing in the second layer. Arrow shows the tip-sample distance.

Fig. 2. Calculated images of (a) tunneling current, (b) local tunneling barrier height, and (c) maximum barrier height for tip-sample distance of $5.8\text{\AA}$. Bright circles indicate the center of Al ionic cores in the first layer and the ontop sites.

LBH 像が同じコントラストを示すことがわかる。多くの場合に測定で得られる STM 像と LBH 像が同じコントラストを示すという点で、この結果は実験結果と一致する^{3,4,24)}。さらにトンネル電流像と MBH 像が逆のコントラストを示すことは、MBH の物理的な意味から理解できる。また LBH 像と MBH 像が互いに逆のコントラストを示すことから、LBH は「表面の原子レベルの仕事関数」と直接には対応していないこともわかる。なお、探針試料間距離を変化させても像のコントラストは逆転しない。

3.3 試料表面の原子構造の LBH への影響について

Fig. 3 に Al(100) 理想表面と欠陥表面上の Ontop 位置での LBH と MBH のバイアス電圧依存性を示す。バイアス電圧は、試料表面のフェルミレベルが探針のフェルミレベルよりも高い場合を負バイアス電圧、逆の場合を正バイアス電圧と定義する。トンネル電子は、負バイアス電圧では試料表面側から探針側へ、また正バイアス電圧では逆に移動する。この図から LBH と MBH のバイアス電圧依存性に関して 3 つの特徴を見ることができる。第一の特徴は、理想表面の LBH もバイアス極性依存性を示すことである。つまり、負バイアス電圧の LBH は常に正バイアス電圧のそれよりも大きく、MBH も同様なバイアス極性依存性を示す。第二の特徴は、欠陥表面の LBH のバイアス極性依存性は、理想表面のそれと逆の依存性を示すことである。欠陥表面の場合、正バイアス電圧の LBH が負バイアス電圧のそれよりも大きい。しかし、欠陥表面の MBH は、理想表面の MBH と同様のバイアス極性依存性を示す。第三の特徴は、欠陥表面の場合、正バイアス電圧の変化に対して LBH は非線形な

Fig. 3. Maximum barrier height (MBH) and local tunneling barrier height (LBH) of the (a) defectless and (b) defective samples. Open and solid circles denote the MBH for the positive and negative bias voltages, respectively. Open and solid triangles denote the LBH for the positive and negative bias voltages, respectively.

振る舞いをするが、それ以外の場合のLBHはバイアス電圧の増加とともに単調に減少することである。なお実験では、Au(111)表面上のLBHについて、バイアス電圧の増加とともに減少すること¹⁶⁾および正バイアス電圧のLBHが負バイアス電圧のそれよりも大きいということ¹⁹⁾が報告されている。

3.4 探針原子種のLBHへの影響について

Fig. 4にAl探針とNa探針の場合のAl(100)表面のLBHとMBHの探針試料間距離依存性を示す。Fig. 4に見られる特徴は、Al探針とNa探針のLBHの差が、全ての探針試料間距離でMBHの差よりも大きいことである。探針原子の仕事関数の差よりもLBHの差の方が大きいという点で、この結果は実験結果と一致する²⁰⁾。次

Fig. 4. (a) Local tunneling barrier height and (b) maximum barrier height calculated with Al and Na tips. Open and solid circles denote the LBH and MBH for the Al and Na tips, respectively.

Fig. 5. Local tunneling barrier height and maximum barrier height of (a) Al and (b) Na tips. Open and solid circles denote the LBH for the negative and positive sample bias voltages, respectively. Open and solid triangles denote the MBH for the negative and positive sample bias voltages, respectively.

にFig. 5にAl探針とNa探針の場合のAl(100)表面のLBHとMBHのバイアス電圧依存性を示す。Fig. 5から探針原子種によってLBHが逆のバイアス極性依存性を示すことがわかる。つまり、Na探針の場合、負バイアス電圧のLBHが正バイアス電圧のそれよりも常に大きい。一方MBHの方は、探針原子種に依らず、負バイアス電圧のMBHが正バイアス電圧のそれよりも大きい。したがって、Al探針の場合にはLBHとMBHは同じバイアス極性依存性を示すが、Na探針の場合にはLBHとMBHは逆のバイアス極性依存性を示す。

3.5 測定方法の違いについて

Fig. 6 (a)にModulation法とApproach法で得られたLBHのトンネルコンダクタンス依存性を示す。ここで

Fig. 6. (a) Tunneling conductance and (b) bias voltage dependences of the calculated LBH obtained by the modulation and approach methods. Open and solid circles denote the LBH values obtained by the modulation and approach methods, respectively. (c) Tip-sample distance dependence of tunneling current.

はバイアス電圧を 50 mV として計算を行った。また, Approach 法では, 探針を試料表面から 1.5 Å 動かしたときの $\log I-z$ 曲線を用いて LBH を評価した。Fig. 6 (a) から, トンネルコンダクタンスの広い領域 ($10^{-11} \sim 10^{-4}$ S) で二つの方法で得られた LBH にほとんど差がないことがわかる。トンネルコンダクタンスが $10^{-11} \sim 10^{-8}$ S の領域での LBH の変化は, $10^{-6} \sim 10^{-3}$ S の領域のそれよりも小さい。Approach 法による実験結果では, トンネルコンダクタンスが $10^{-9} \sim 10^{-7}$ S の領域で LBH の変化は小さい。一方 Modulation 法による実験結果では, トンネルコンダクタンスが 10^{-8} S 以下の領域では LBH の変化は小さいが, トンネルコンダクタンスが 10^{-8} S 以上の領域ではトンネルコンダクタンスの増加にともない LBH は減少する¹⁾。したがって, 計算結果は実験結果を完全には再現してはいないが, 低コンダクタンス領域で変化が小さく, 高コンダクタンス領域で減少する点に関しては実験結果と一致するといえよう。

次に二つの測定法によるバイアス電圧依存性の違いを見つめる。Fig. 6 (b) に, 二つの方法で得られた LBH のバイアス電圧依存性を示す。この図から, 二つの方法で得られた LBH がほぼ同じバイアス電圧依存性を示すことがわかる。実験結果では二つの方法で異なるバイアス電圧依存性が報告されているので, この結果は実験結果を再現していない。

Fig. 6 (c) にトンネル電流の探針試料間距離依存性を示す。この図より計算している探針試料間距離の範囲では, トンネル電流は探針試料間距離の増加に伴い指数関数的に減少することがわかる。

4. 議 論

前節で紹介した計算結果を踏まえて, 実験から評価される LBH の物理的意味について考察してみたい。まず, (1) 式で評価される量は, トンネル電流の表式から, 直接的には「局所的な仕事関数」より「真空中の波動関数の減衰率」と結びついている点に留意したい。さらに, (1) 式を導出する際には, 表面平行方向にはポテンシャルが完全に一様であるとして 1 次元の矩形ポテンシャルに帰着していたのに対して, 実際には表面平行方向に原子スケールのポテンシャル変動が存在する。そこで, LBH への表面平行方向の運動の影響を陽に考えてみる。

Fig. 7 に 3 次元の真空ポテンシャル中の電子の運動エネルギーを表す概念図を示す。真空ポテンシャルをトンネルする電子は, 表面垂直方向には E_z の運動エネルギーを持つ。表面平行方向については, 波数の異なる成分に分解して考えると, その運動エネルギーは $(\hbar \mathbf{k}_{\parallel})^2 / 2m$

Fig. 7. Schematic representation of (a) the effective potential and (b) effective potential distribution on the line perpendicular to the surface. Arrows show the motion of tunneling electrons in the directions normal to and parallel to the surface.

$2m$ と表せる。ここで $\mathbf{k}_{\parallel}$ は表面平行方向の波数ベクトルである。

真空中での波動関数の表面垂直方向の減衰率の 2 乗 κ^2 は, 簡単のために表面垂直方向の運動を分離した後 WKB 法で評価すると, $\phi_{\text{MBH}} - E + (\hbar \mathbf{k}_{\parallel})^2 / 2m$ に比例する。ここで ϕ_{MBH} は MBH, E は電子の全エネルギーである。この減衰率の表式から, あるエネルギー E を持つ電子の場合, 表面平行方向の運動エネルギーの増加により減衰率も大きくなることがわかる。実際には, 表面平行方向の波数が異なるトンネル電流が混在するので, LBH はこの減衰率の 2 乗のある重み付け平均であると予想される。しかし, この重み付け平均の明確な表式を求めることは難しい。そこで, LBH への $\mathbf{k}_{\parallel}$ の影響を評価するために, 電子が表面垂直方向の運動に利用できる運動エネルギー $E_z(E, \mathbf{k}_{\parallel}) = E - \hbar \mathbf{k}_{\parallel}^2 / 2m$ に関する状態密度を導入する。 $E_1 \leq E \leq E_2$ のエネルギー領域での状態密度 $D(E_z)$ を

$$D(E_z) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_{i=T,S} \int_{\sqrt{2E_1}}^{\sqrt{2E_2}} dk_z \sum_m \times \int d\mathbf{k}_{\parallel} \delta(E_z - E_z^m) |\Psi_{E, \mathbf{k}_{\parallel}, k_z^m}^i(\mathbf{r})|^2$$

で定義する。ここで $\Psi_{E, \mathbf{k}_{\parallel}, k_z^m}^i(\mathbf{r})$ は全エネルギー E を持ち探針 (表面) から伝播する波動関数である。 k_z^m は $E((\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}^m)^2 + (k_z^m)^2) / 2$ の関係から定義される。 $\mathbf{G}_{\parallel}^m$ は表面平行方向の逆格子ベクトルである。

次に, このように定義した E_z に関する状態密度に基づいて LBH の振る舞いを考察する。

まず, 3.3 で説明した試料表面の原子構造の LBH への影響の原因について検討する。Fig. 8 (a) と (b) にバ

Fig. 8. Calculated electron density distribution of the (a) defectless and (b) defective samples as a function of the kinetic energy perpendicular to the surface E_z . Solid and dotted lines denote the electron density at the bias voltages of -2 V and $+2$ V, respectively.

イアス電圧が ± 2 V の場合の E_z に関する状態密度を示す。本節の第 2 段落で説明したこととトンネル確率が E_z の低下と共に急激に減少することとを考えると、負バイアス電圧の場合は試料側のフェルミレベル、正バイアス電圧の場合は探針側のフェルミレベル（すなわち図中の $+2$ V）付近の E_z に関する状態密度が減衰率および LBH に大きく影響すると考えられる。この図から明らかのように、 E_z に関する状態密度のフェルミレベル付近の値のバイアス極性による差は、理想表面の場合に比べて欠陥表面の場合の方が大きい。 E_z に関する状態密度のバイアス極性による差が小さい場合、LBH のバイアス極性依存性は MBH のバイアス極性依存性を直接反映する。したがって、理想表面上の LBH のバイアス極性依存性は MBH のそれに起因するといえる。一方、 E_z に関する状態密度のバイアス極性による差が大きい場合には、LBH のバイアス極性依存性は MBH のバイアス極性依存性と E_z に関する状態密度のバイアス極性依存性とを総合したものとなる。欠陥表面の場合、正バイアス電圧の MBH はバイアス電圧の増加とともに減少するが、LBH は $+0.5$ V $\sim$ $+2$ V のバイアス電圧の範囲で増加している。フェルミレベル付近の E_z に関する状態密度が小さいと減衰率および LBH は大きくなること、また Fig. 8 (b) から E_z に関する状態密度はフェルミレベル近傍でバイアス電圧 -2 V の状態密度の方が $+2$ V のそれよりも大きいことから、バイアス電圧 $+2$ V での状態密度の減少が LBH の増加を引き起こした原因といえる。

この E_z に関する状態密度の減少は、空孔欠陥の上の表面原子上に局在化した表面状態が原因である。表面平行方向に局在した表面状態を経由してトンネルする電子

Fig. 9. Calculated density of states for Al and Na tips as functions of kinetic energy for motion in surface normal direction, E_z . Solid and dotted lines denote the density of states for the Al and Na tip cases at the tip-sample distance of 8.4 Å, respectively.

は、この閉じ込め効果のために表面平行方向に高い運動エネルギーが必要である。このため表面垂直方向の運動に利用できるエネルギーが減少し、LBH は増加する。正バイアス電圧における LBH の増加は、このように理解することができる。

次に探針原子種の影響の原因について検討する。既に述べたように LBH は真空中の波動関数の減衰率の 2 乗、つまり $\phi_{MBH} - E_z$ の重み付け平均であるので、Al 探針と Na 探針の LBH の差 $\delta(LBH) = \phi_{LBH}^{Al} - \phi_{LBH}^{Na}$ は、 $\delta(MBH) - (E_z^{Al} - E_z^{Na})$ の重み付け平均といえよう。ここで $\delta(MBH) = \phi_{MBH}^{Al} - \phi_{MBH}^{Na}$ である。Fig. 9 に E_z に関する状態密度分布を示す。Fig. 9 より、Al 探針の場合に比べ、Na 探針の場合の状態密度の方がフェルミレベル付近に局在していることがわかる。この結果、 $-(E_z^{Al} - E_z^{Na})$ の重み付け平均は正となることから、「 $\delta(MBH)$ よりも $\delta(LBH)$ の方が大きい」という 3.5 に述べた計算結果の原因である。さらに、この探針原子種による E_z に関する状態密度分布の違いは、探針原子付近の有効ポテンシャル分布の違いに起因することも計算結果の解析から判明している。

また、探針原子種による LBH のバイアス電圧依存性の違いも同様に E_z に関する状態密度の違いから理解することができる。Fig. 10 に、試料表面と各探針の E_z に関する状態密度を示す。Fig. 10 から、Al 探針と Na 探針の両方の場合で負バイアスの状態密度が正バイアスのそれよりも大きいこと、そしてその差は Na 探針の場合の方が Al 探針の場合に比べて大きいことがわかる。一方、表面の E_z に関する状態密度は、Al 探針と Na 探針の場合で大きな違いはない。これまでの考察と同様に、バイアス電圧が $\pm V_0$ の LBH の差 $\phi_{LBH}^{V=+V_0} - \phi_{LBH}^{V=-V_0}$ は、

Fig. 10. Calculated density of states of samples and tips in Al and Na tip cases as functions of kinetic energy for motion in surface normal direction, E_z . Solid and dotted lines denote the density of states for the bias voltages of -1 V and $+1$ V, respectively.

$\phi_{\text{MBH}}^{V=+V_0} - \phi_{\text{MBH}}^{V=-V_0} - (E_z^{V=+V_0}(\mathbf{k}_{\parallel}) - E_z^{V=-V_0}(\mathbf{k}_{\parallel}))$ の重み付け平均であると考えることができるが、Fig. 10 に示した E_z に関する状態密度から、 $-(E_z^{V=+V_0}(\mathbf{k}_{\parallel}) - E_z^{V=-V_0}(\mathbf{k}_{\parallel}))$ の重み付け平均による LBH への補正は Na 探針の場合の方が Al 探針の場合よりも大きいといえる。したがって、Al 探針と Na 探針でバイアス極性が異なる原因は、この E_z に関する状態密度のバイアス極性による差であるといえる。

最後に LBH の測定法について考える。この点については、我々の計算結果自体が実験で見られる測定法による LBH の違いを再現しておらず、測定法による LBH のバイアス電圧依存性の差は E_z に関する状態密度からは理解できない。そこで計算結果と測定結果の不一致の原因として探針の弾性変形の効果に注目した。Au 表面や Si 表面で探針試料間に働く力による弾性変形が LBH を減少させるという報告がなされているからである^{25,26)}。この LBH の減少は、力による変調振幅の変化が原因とされている。バイアス電圧の変化により探針先端の原子に働く力が変化し、変調振幅が変化する可能性がある。この点を考察してみた。変調振幅の変化によって補正される LBH は

$$\phi_{\text{LBH}} = 0.952 \left(\frac{\ln I}{ds} \right)^2 \left(1 + \frac{1}{k} \frac{\Delta F}{\Delta z} \right) \quad (3)$$

で表される。ここで k は探針の弾性変形のばね定数、 ΔF はトンネル方向の力の勾配、 ds と Δz はそれぞれ探針に働く力により補正された変調振幅と測定時に設定した変調振幅である。 ds は $ds = \Delta z + \Delta F/k$ と定義される。Fig. 11 に探針原子に働く力の変化と ds のバイアス依存

Fig. 11. Changes in calculated force and actual modulation amplitude. Open and solid circles respectively denote the changes in the calculated force by the ideal modulation amplitude and corrected modulation amplitude obtained using Eq. 3.

Fig. 12. Bias voltage dependence of LBH values obtained by the modulation and approach methods. Open and solid circles denote the uncorrected and corrected LBH values by the modulation method, respectively. Triangles denote the LBH obtained by the approach method.

性を示す。Fig. 11 より探針に働く力により補正された変調振幅 ds は探針に働く力の勾配の影響でバイアス電圧の増加とともに大きくなることからわかる。Fig. 12 に探針に働く力によって補正された LBH と補正なしの LBH のバイアス電圧依存性を示す。Fig. 12 から補正された LBH は、補正なしの LBH と Approach 法による LBH よりも 5% 程度小さい。これは (3) 式の $1 + \Delta F / (k \Delta z)$ に起因する。さらに、補正された LBH のバイアス電圧依存性は、低バイアス電圧では弱い非線形性を、高バイアス電圧では強い非線形性を示す。これは印加されたバイアス電圧による電荷密度分布の変化が原因である。この結果は定性的には測定結果と一致するので、測定法による違いは探針の弾性変形の効果から理解できる可能性があるといえる。

5. お わ り に

本稿では、STMによって測定されるLBHへの表面原子構造や探針原子種の影響、また、二つのLBH測定法の違いの原因についての我々の理論解析の結果を紹介した。LBHが局所的な仕事関数と直接的には対応しないことも明確となったが、このような理論解析により測定で得られるLBHの持つ物理的意味をよりはっきりさせることができたかと思う。

既に述べたように、LBH測定はナノスケールの有機分子膜のキャパシタンスの評価や半導体表面の欠陥種の同定などで利用されている。これは仕事関数が試料表面の電気二重層の変化に敏感だという特性をLBHが反映しているということである。したがって、表面の原子構造や吸着分子の影響などにより表面の電荷密度分布が変化したところでは、LBH測定により新しい情報を得られる可能性があると期待できる。

現在、Si(100)表面上のLBHの計算も行っている。金属表面と異なり、半導体表面上の場合、LBHは表面状態や探針により誘起されるバンドベンディングなどの影響も受ける可能性がある。予備的な計算によると、金属表面とは異なる探針試料間距離依存性やバイアス電圧依存性を示すことがわかっている。これらの点を詳細に解析すること、さらに半導体表面上のLBHへの不純物の影響などを調べることは今後の課題である。

なお、局所的な仕事関数を測定する方法として、本稿で取り上げたLBH以外に接触電位差を利用したケルビン力顕微鏡²⁷⁾による計測も有効な手段として用いられている。ケルビン力顕微鏡で得られる局所仕事関数とLBHとがどのように関連するかという点も、興味深い今後の課題と思われる。

謝 辞

この研究の一部は科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業(CREST)の研究助成によって行われた。境界マッチング密度汎関数プログラムの開発は合田義弘氏、古家真之介氏、胡春平氏によるものである。また、CRESTメンバーの門平卓也氏および東京理科大学の渡辺一之教授には理論家の立場から有益なアドバイスをいただいた。さらに、筑波大学の佐々木正洋助教授、物質・材料研究機構の吉武道子氏、柳生進二郎氏、京都大学の黒川修氏には実験家の立場から有益なコメントをいただいた。ここに感謝の意を表す。

文 献

- 1) Y. Kuk and P.J. Silverman : J. Vac. Sci. Technol. **A8**, 289 (1990).
- 2) Y. Hasegawa, J.F. Jia, K. Inoue, A. Sakai and T. Sakurai : Surf. Sci. **386**, 328 (1997).
- 3) J.F. Jia, K. Inoue, Y. Hasegawa, W.S. Yang and T. Sakurai : Phys. Rev. B **58**, 1193 (1998).
- 4) H. Fukumizu, S. Kurokawa and A. Sakai : Surf. Sci. **441**, 542 (1999).
- 5) R.J. Hamers and U.K. Kohler : J. Vac. Sci. Technol. **A7**, 2854 (1989).
- 6) R.W. Zehner, B.F. Parsons, R.P. Hsung and L.R. Sita : Langmuir **15**, 1121 (1999).
- 7) M. Komai, M. Sasaki, R. Ozawa and S. Yamamoto : Appl. Surf. Sci. **146**, 158 (1999).
- 8) H. Fukumizu, S. Kurokawa and A. Sakai : Surf. Sci. **441**, 542 (1999).
- 9) R. Akiyama, T. Matsumoto and T. Kawai : Phys. Rev. B **62**, 2034 (2000).
- 10) H. Totsuka, Y. Gohda, S. Furuya and S. Watanabe : Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 1172 (2002).
- 11) H. Totsuka, Y. Gohda, S. Furuya and S. Watanabe : Phys. Rev. B **70**, 155405 (2004).
- 12) H. Totsuka, S. Furuya and S. Watanabe : Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 5459 (2005).
- 13) H. Totsuka, S. Furuya and S. Watanabe : Ultramicroscopy in press.
- 14) Y. Yamada, A. Sinsarp, M. Sasaki and S. Yamamoto : Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 7501 (2002).
- 15) Y. Yamada, A. Sinsarp, M. Sasaki and S. Yamamoto : Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 4898 (2003).
- 16) S. Yagyu and M. Yoshitake : J. Vac. Sci. Technol. **A21**, 1294 (2004).
- 17) J.R. Hahn and H. Kang : Phys. Rev. B **60**, 6007 (1999).
- 18) S. Yagyu and M. Yoshitake : Surf. Sci. **532**, 1136 (2003).
- 19) S. Kurokawa, Y. Yamashita, A. Sakai and Y. Hasegawa : Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 4277 (2001).
- 20) W. Mizutani, T. Ishida, N. Choi, T. Uchihashi and H. Tokumoto : Appl. Phys. **A72**, S181 (2001).
- 21) Y. Gohda, Y. Nakamura, K. Watanabe and S. Watanabe : Phys. Rev. Lett. **85**, 1750 (2000).
- 22) S. Furuya, Y. Gohda, N. Sasaki and S. Watanabe : Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 989 (2002).
- 23) Y. Gohda and S. Watanabe : J. Phys. : Condens. Matter **16**, 4685 (2004).
- 24) D. Ostermann, G. Walther and K.D. Schierbaum : Phys. Rev. B **71**, 235416 (2005).
- 25) S.C. Meepagala and F. Real : Phys. Rev. B **49**, 10761 (1994).
- 26) C.J. Chen and J. Hammers : J. Vac. Sci. Technol. **B9**, 503 (1991).
- 27) N. Nonnenmacher, M.P. O'Boyle and H.K. Wichramasinghe : Appl. Phys. Lett. **58**, 2921 (1991).