

# マルチ探針走査型トンネル顕微鏡の開発と表面電子輸送

長谷川 修 司\*1

## Development of Multi-Tip Scanning Tunneling Microscope and Surface Electronic Transport

Shuji HASEGAWA

Department of Physics, Graduate School of Science, University of Tokyo,  
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

Received February 20, 2006, Accepted July 1, 2006

### 1. はじめに

単一探針の走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy, STM) がもたらした学問的・技術的インパクトはいまさら言うまでもないが、昨今、複数本の探針を駆動する STM 装置が注目されており、国内外で約10の研究グループが多探針 STM 装置を開発し<sup>1-7)</sup>、あるいは開発中であり、メーカーも商品化し始め<sup>8)</sup>、急速にその研究が活発化している。これは、おもにナノメートルスケールの物体や領域での電気伝導特性を測定するのが目的であり、LSI の電気計測用のプローバの進化形として、あるいは細胞やタンパクなどの伝導特性の計測などに利用されつつあり、多様な応用が期待されている。しかし、装置自体の完成度も低く、特に複数本の探針を有機的に駆動するオペレーション法についてはまだ模索段階であり、多探針 STM の真価はまだ発揮されていないと言ってよい。しかし、ここで紹介する予備的な測定データから、その将来性がうかがいしれるのではないかと考えて解説を試みる。

私たちのグループでは、半導体表面の電気伝導の研究を長年続けてきており<sup>9)</sup>、その流れのなかでマイクロな4端子プローブ法が結晶の最表面原子層の電気伝導 (表面状態伝導, surface-state conductance) の測定に有効である、という認識から4探針 STM 装置を開発してきた<sup>2,10,11)</sup>。結晶最表面には「表面超構造」と呼ばれる特殊な規則構造が形成されるが、その電子状態は結晶内部の電子状態と全く異なる特徴を持つ場合が多く、私たちは、この生来的に原子スケールの特異な電子系の輸送特性を研究している。ここで紹介する4探針 STM による実験データは、この表面1, 2原子層のみの電気伝導の測定に極めて有効であることを示す例であり、私たちの期待が的外れでないことを実証している。また、最近では表面電気伝導に限らず、カーボンナノチューブやナノワイヤなど個々のナノスケールの物体の伝導測定などにも応用し始めており、ナノサイエンス・ナノテクノロジーに重要な研究ツールになると考えている。

はじめにマイクロな4端子プローブ法での電気伝導測定の原理を簡単に説明し、次に、私たちが製作した4探針 STM

装置を紹介する。その後、それによる測定例を三つ紹介する。まず、プローブ間隔をマクロからマイクロまで変化させながら Si 単結晶の電気伝導を測定した結果であり、1  $\mu\text{m}$  程度のプローブ間隔で十分高い表面感度を得られることを示す。次に、結晶表面上の原子ステップによって生み出される電気抵抗の測定、そして個々のコバルトシリサイド・ナノワイヤの電気抵抗の測定結果を紹介する。最後に、金属被覆したカーボンナノチューブ探針を利用して探針どうしをナノメートルスケールまで近づける試みを紹介し、将来展望として、それをを用いた新しい測定法である「グリーン関数 STM」の原理を述べる。このグリーン関数の直接測定が私たちの最終ゴールであり、ナノスケールの究極的な電子輸送測定になるものである。

### 2. ミクロな4端子プローブ法

図1(a)に示す外側2本の端子のように、巨視的な間隔において2本のリード線を半導体結晶につなぎ、その間に電圧を印加すると電流  $I$  が試料に流し込まれる。このとき、内側2本のプローブで電圧降下  $V$  を測定すると、4端子プローブ測定法による抵抗値  $R = V/I$  が得られる (正確にはこれに形状因子を乗じる)。この方法では、2端子法と異なり、プローブと試料との間の接触抵抗の影響を排除でき、試料だけの電気抵抗を測定できる。

このとき、図1に示すように、試料が半導体結晶の場合、3つの電流通路が考えられる<sup>12)</sup>：

- (1) 最上層の表面電子状態 (表面超構造が存在する場合)、

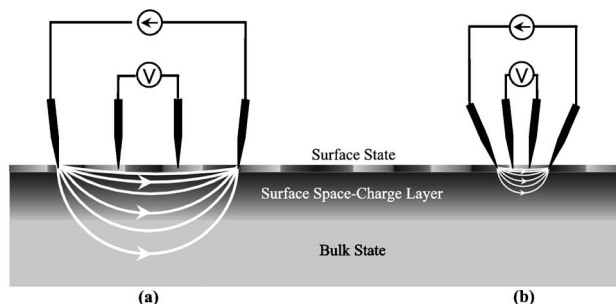


図1 (a)マクロ、および(b)マイクロな4端子プローブ法による電気伝導度の測定。半導体試料内での電流チャンネルおよび測定電流分布も模式的に示した。

\*1 東京大学大学院理学系研究科物理学教室 (〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1)  
E-mail : shuji@surface.phys.s.u-tokyo.ac.jp

- (2) 表面空間電荷層（表面直下でバルクの電子バンドが湾曲している場合、キャリア濃度が結晶内部と異なり伝導度も異なる）、
- (3) 十分に結晶内部のバルク電子バンド（表面構造や表面処理に依らない）。

4端子プローブ法で測定した抵抗値には、これら3つのチャンネルの寄与がすべて含まれているが、通常の測定では、上記(1)および(2)の表面層の伝導度の寄与は極めて小さいと考えられてきた。なぜなら、図1(a)に模式的に示したように、巨視的なプローブ間隔の4端子測定法では、測定電流のほとんどがバルク結晶内部を流れるからである。つまり、「表面鈍感」な測定になっている。

そこで、プローブ間隔を小さくして、空間電荷層の厚さ程度かそれ以下にすれば、図1(b)に示すように、測定電流のほとんどが試料表面近傍を流れるようになるので、このマイクロ4端子プローブ法は「表面敏感」な電気抵抗の測定になると期待できる。もちろん、プローブをマイクロ化すれば表面感度の向上だけでなく、局所的な伝導度の測定も可能となり、種々の欠陥を避けて測定したり、逆に故意に欠陥部分の伝導を測定したりすることも可能となる。また、プローブを表面平行に走査し、伝導度の2次元マッピングを行うこともできる<sup>13)</sup>。私たちは4探針STM法のほかに<sup>2,10,11,14)</sup>、「monolithic ミクロ4端子プローブ法」も開発しているが<sup>11,14-19)</sup>、ここでは前者のみを紹介する。

### 3. 4探針STM装置

図2に、4本のW探針を駆動しているときのSEM像を示す<sup>2,20)</sup>。この装置では、それぞれの探針で独立にSTM動作が可能で、同時に探針間隔を1mm程度から1 $\mu$ m程度まで自在に変えることができる。さらにその配置を任意に変えて、直線状((c)(d))に並べたり正方形状((e)-(h))に並べたりして4端子プローブ法による電気伝導度の測定が可能となっている。トンネル電流によるアプローチ制御を4本探針同時に行い、4本の探針をトンネル状態で試料表面に

接触させた後、さらに既定の距離だけ探針を試料表面に向かって前進させ、直接接触状態にして4端子プローブ伝導度測定を行える。このとき、プリアンプは、トンネル電流測定モードから4端子測定モードにすばやく切り替えられる。

図3に装置全体（超高真空システム）の模式図と試料まわりのゴニオメータステージの写真を示す。試料ステージ上には試料を取り巻くように4つの探針およびそれらの粗動・微動機構（#1～#4）が配置されている。このステージは、超高真空走査電子顕微鏡（SEM）用ゴニオメータ上に設置されており、このステージ全体を3方向への並進移動および1軸回転させることができる。中心に位置する試料はステージに対して360°の方位角回転が可能である。これらの駆動機構によって、SEM鏡筒からの電子ビームに対するチルト角と方位角を任意に設定でき、試料表面の斜入射SEM観察と反射高速電子回折（RHEED）観察が可能となっている。これによって、4本の探針位置・配置だけでなく試料表面構造も同定でき、さらに試料表面上の所望の位置にプローブを接触させることができる。探針および試料はトランスファー機構によって真空を破らずに交換可能である。探針の粗

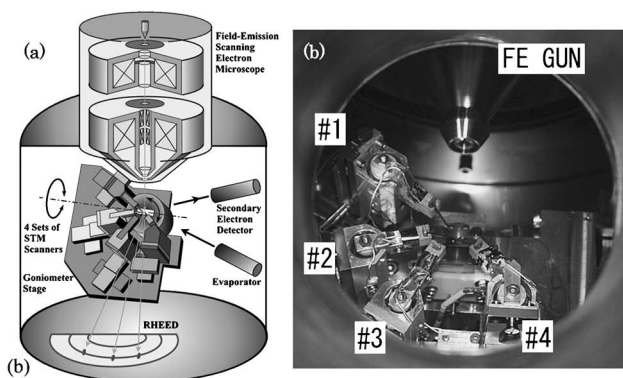


図3 (a) 4探針STMが組み込まれた超高真空SEM-RHEEDシステムの模式図。(b) 4探針STM装置のゴニオメータステージの写真。

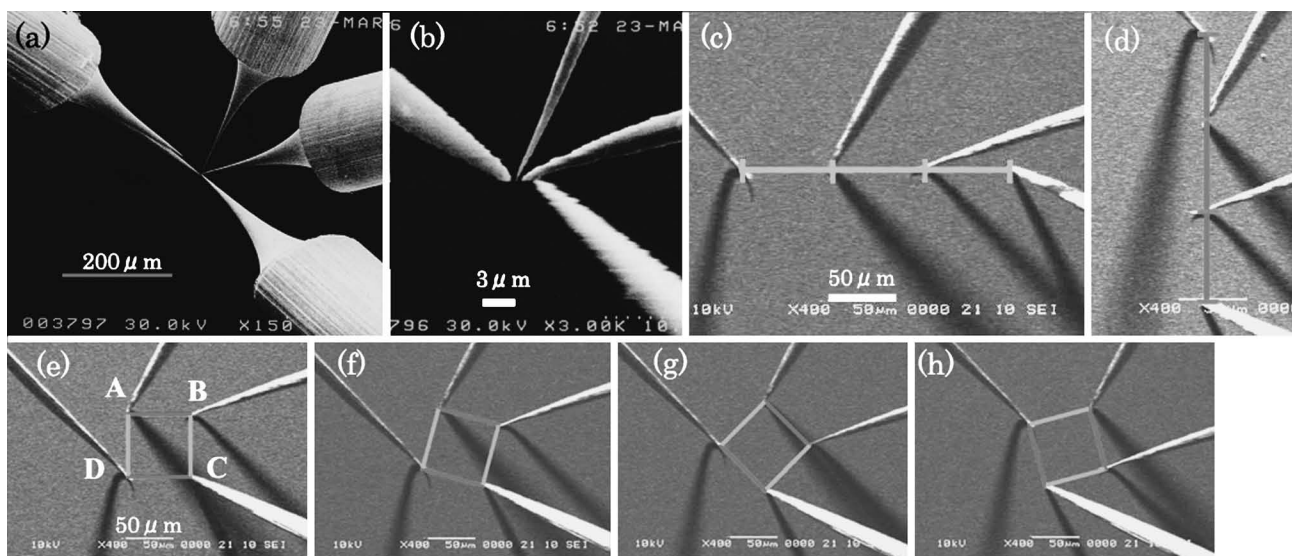


図2 4探針STMの4本のW探針のSEM像。さまざまな探針間隔・配置が可能。

動機構には、Omicron社のMicroSlide（慣性駆動型のピエゾアクチュエータ）を、微動にはS字型に変形させるチューブ型ピエゾスキャナーを使用している。各々の探針によるSTM像ではまだ原子分解能を得ていないが、単原子高さのステップは観察可能である。この装置の詳細は文献2)に記載されている。

#### 4. 電気抵抗のプローブ間隔依存性

Si(111)結晶上に形成される二つの表面超構造を例に取り上げ、それらを比較しながら実験結果を紹介する。ひとつは7×7清浄表面であり、もうひとつは、その表面上に1原子層のAg原子を蒸着して得られるSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面超構造である。それらの原子配列構造と電子状態はすでによく研究されているので<sup>9,21)</sup>、ここでは詳しく述べないが、後者の表面では、最表面の銀原子層が2次元自由電子的で金属的な表面電子状態を形成するのに対し、7×7清浄表面では金属的ではあるが局在した表面電子状態（ダングリッドボンド状態）を持つことがわかっている。このようにこの二つの表面超構造は対照的な特徴を持っており、電気伝導特性も著しく異なることが期待される

図4は、それぞれの探針を独立に移動できるというこの装置の特徴を生かして、4本の探針を等間隔で直線状に並べ、その探針間隔を1mmから1 $\mu$ mまでの範囲で変化させて、4端子プローブ電気抵抗測定を行った結果である。横軸がプローブ間隔 $d$ 、縦軸が電流電圧直線の傾きから求めた微分抵抗値であり、プローブ間隔や試料形状に依存した幾何補正因子を乗じていない生の値である。丸印が7×7清浄表面、四角印が $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面のデータである。この結果を見ると、抵抗値のプローブ間隔依存性が2つの表面で全く異なることがわかる。7×7清浄表面では、 $d$ を変化させると特徴的に抵抗値が著しく変化し、特に $d < 10\mu\text{m}$ になると急激に増大している。一方、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面の抵抗値の変化は、それに比べると極めて緩慢で、しかも7×7表面と反対に $d$ の減少に伴って抵抗値が緩やかに減少している。これは、両者で電気伝導の様子・メカニズムが全く異なることを意味している。また、 $d \sim 1\text{mm}$ 程度のマクロ4端子プローブ法の状態では、両者の表面の抵抗値にそれほど差が無いが、 $d < 10\mu\text{m}$ 程度のマイクロ4端子プローブ法の状態になると両者の差は2~3桁にも増大する。この結果は、図1で概説したように、 $d$ が小さくなるほど表面敏感な伝導度測定になっていることを改めて示すものである。

このデータの解析の詳細は文献<sup>18)</sup>にゆずるが、定性的に言えば、7×7表面の場合、測定電流は挿入図に示すように試料中を3次元的に拡がって流れるので、測定値はバルクの抵抗率で説明できる。しかし、プローブ間隔が非常に小さくなった場合（ $d < 10\mu\text{m}$ ）には、挿入図(a)に示すように、プローブ間隔が小さくなって表面空間電荷層の厚み（この試料では $\sim 1\mu\text{m}$ ）に近づくと、測定電流は主に表面空間電荷層のみを流れて下地のバルク状態にはあまり流れなくなる。7×7表面下の表面空間電荷層はバルクのフェルミ準位の位置に関わらず空乏層となっているため、測定される抵抗値はバルクの値より高くなる。

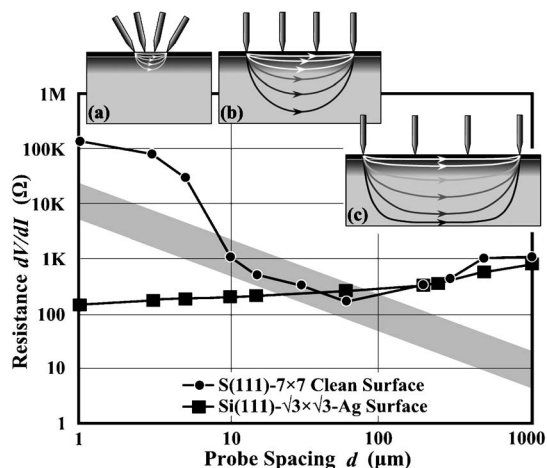


図4 Si(111)-7×7清浄表面、または $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面超構造を持つ同一Si結晶の電気抵抗のプローブ間隔 $d$ 依存性。室温での測定。挿入図は測定電流分布の模式図。試料としたSi結晶は、 $3\times 15\times 0.4\text{mm}^3$ の短冊型の形状で $n$ 型、バルク抵抗率5-15 $\Omega\text{cm}$ のウエハである。

一方、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面の電気抵抗の $d$ 依存性は、無限大の2次元シート状の抵抗体を仮定して説明できる。つまり、この表面の場合、伝導度の高い2次元自由電子的な表面電子バンドを持ち、さらに表面空間電荷層がホール蓄積層になっているため、バルク内部の伝導度に比べて表面近傍の伝導度の方がはるかに高いために<sup>22)</sup>、測定電流は下地結晶にあまり流れずに表面のみを主に2次元的に拡がって流れていることになる。

このように、プローブ間隔を変えることによって、電気伝導測定をバルク敏感モードから表面敏感モードに切り換えることができ、3次元的な電気伝導か2次元的な電気伝導か、明確に区別することもできる。

図4の $d = 1\mu\text{m}$ の結果をみると、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面は7×7清浄表面より3桁も伝導度が高いことになる。定量的な解析によると、この高い伝導度は自由電子的な表面電子状態に起因することが明らかとなっている<sup>10,14)</sup>。結晶最表面の1, 2原子層を通る電気伝導、つまり表面状態伝導は、実はマクロな4端子プローブ法を用いた私たちの研究によってすでに確認されていた。それは、吸着原子によって表面電子状態へキャリアがドーピングされ、その結果、伝導度が増大するという現象を発見したことによる<sup>23)</sup>。しかし、今回、4探針STMによるマイクロな4端子プローブ法により、伝導度の単純な比較だけで確認できたことになる。プローブ間隔が空間電荷層の厚みと同程度のマイクロな4端子プローブ法は、結晶最表面の1, 2原子層を通る電気伝導を高感度で測定するのに有効な手法であるといえる。なぜなら、図1に示したように、測定電流が表面領域をおもに流れるということだけでなく、測定領域がマイクロになるほど、表面上の原子ステップやドメイン境界などの欠陥の影響が少なくなり、intrinsicな表面伝導を測定できるからである<sup>14,17)</sup>。

表面状態伝導は1970年代から検出が試みられてきたにも関わらず、決定的な実験がなされないままだったので<sup>12)</sup>、この実験結果の意義は極めて大きいものと考えている。なぜ

なら、表面電子状態は、ナノメートルスケールの典型的な電子系であり、バルク結晶の電子状態には無い特異な電子輸送特性が期待されているので、4探針STMによる表面状態伝導の直接測定は、その研究の糸口をつかんだことになる。また、電子デバイスがナノメートルスケールになると、表面・界面近傍の1, 2原子層を流れる電流で信号処理を行うことになるわけで、デバイス応用の基礎研究としても重要である。

## 5. 表面原子ステップを横切るときの電気抵抗

前節で述べたように、マイクロな4端子プローブ法によって結晶表面上の単原子層を流れる電気伝導を測定できるようになった。しかし、実際の結晶表面上には、図5(a)のSTM像が示すように、必ずステップが存在する。それが、たとえ単原子高さのステップであっても、最表面の原子層がそこで途切れるので、電気伝導の妨げになることが予想される。この節では、そのステップを横切るときの電気抵抗を測定する手法とその結果を紹介する<sup>24)</sup>。ステップは単原子層を流れるキャリアに対してポテンシャル障壁として働くが、キャリアはトンネル効果によってステップを通り抜けて隣のテラスに移ることができる。定量的な計測によってこの描像を得ることができた。

前節で述べたように、Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面は表面単原子層の電気伝導が極めて高いので、これを試料とした。この表面が持つ金属的な2次元自由電子系をSTM像（正確にはコンダクタンス $dI/dV$ 像）で観察すると、図5(b)に示すようにステップ近傍に電子定在波が明瞭に観察される<sup>25)</sup>。これは、自由電子的な表面状態にいる電子が、ステップ端で反射されるため、その入射電子波と反射電子波が干渉してできた定在波なのである。電子の海のさざなみともいえる。この定在波の解析から、ステップでの波動関数の透過確率を測定し、2次元ランダウアの公式を使って伝導度を求めることができる<sup>24)</sup>。また、4探針STM装置を用いて、ステップ間隔が一樣な微傾斜レギュラーステップ表面の電気伝導度の異方性を測定し、その結果からステップ1本あたりの伝導度を求めることも可能であり、両者は良い一致を見た。ここでは、後者の方法を紹介する<sup>24)</sup>。

試料として(111)面から0.9°あるいは1.8°傾いた微傾斜表面をもつSiウエハを用いた。適切な加熱処理を行うと、単原子高さのステップがほとんど等間隔(20~40 nm)で並んだレギュラーステップ表面の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面を作ることができる(図5(a))。これは、ステップが試料表面全面にわたって一定方向に一樣に分布している状態である。ステップ間隔は、4端子プローブ法による測定での探針間隔(5~100  $\mu\text{m}$ )に比べれば、はるかに小さいので、試料は一樣かつ異方的な伝導度を持つ2次元伝導体と考えられる。つまり、ステップによる電気抵抗のため、ステップに垂直方向の伝導度 $\sigma_{\perp}$ は、ステップに平行方向の伝導度 $\sigma_{\parallel}$ より低いことが予想される。よって、 $\sigma_{\perp}$ と $\sigma_{\parallel}$ の各々を求められれば、それからステップ1本あたりの寄与を算出することができる。

しかし、 $\sigma_{\perp}$ と $\sigma_{\parallel}$ を別々に測定するにはちょっとした工夫が必要である。無限大の2次元導体に対してポアソン

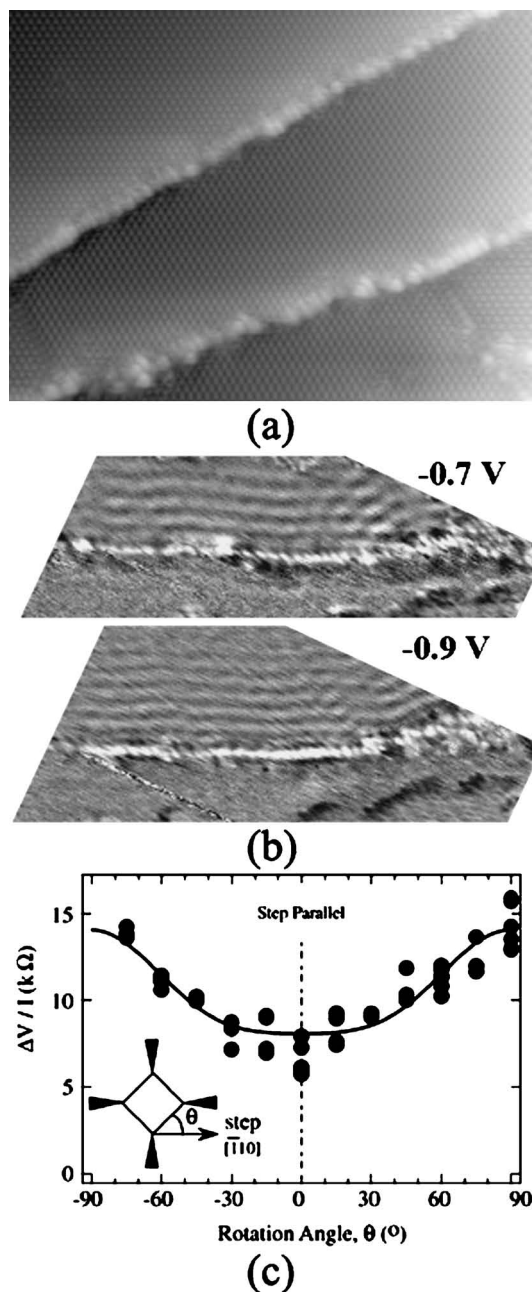
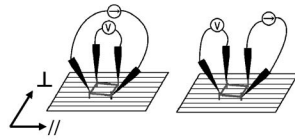


図5 (a) Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面のSTM像、および(b) (c)電子定在波を示す $dI/dV$ 像。バイアス電圧(-0.7 Vおよび-0.9 V)を変えると定在波の波長が変わるのがわかる。(c) 正方4端子プローブ法で微傾斜表面を測定した結果。4探針プローブの作る正方形を表面上で回転させることによって測定される見かけの抵抗値が変化する(ステップ方向からの回転角 $\theta$ が横軸)。

方程式を解いて4端子プローブ法で測定される電気抵抗を計算してみると、図6に示す結果となる<sup>20)</sup>。つまり、4本の探針を等間隔で直線状に並べる「直線4探針プローブ法」では、プローブをステップに平行( $V_1/I$ )に並べても垂直( $V_2/I$ )に並べても方向に依らずに測定される抵抗値は同じで、しかもそれから $\sigma_{\perp}$ と $\sigma_{\parallel}$ の相乗平均値しか求められず、 $\sigma_{\perp}$ と $\sigma_{\parallel}$ を別々に求められない。しかし、4本の探針を正方形形状に並べた「正方4探針プローブ法」では、電流プローブと電圧プローブを図6のように入れ替えることによって、2つの異なる測定値( $V_3/I$ と $V_4/I$ )を得ることができる。



by solving Poisson equation in 2D

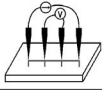
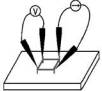
	Isotropic	Anisotropic
<b>Linear 4PP</b> 	$\frac{V}{I} = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sigma} \ln 2$	$\frac{V_1}{I} = \frac{V_2}{I} = \frac{\ln 2}{\pi \sqrt{\sigma_{\parallel} \sigma_{\perp}}}$
<b>Square 4PP</b> 	$\frac{V}{I} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\sigma} \ln 2$	$\frac{V_4}{I} = \frac{\ln(\frac{\sigma_{\perp} + 1}{\sigma_{\parallel}})}{2\pi \sqrt{\sigma_{\parallel} \sigma_{\perp}}}$ $\frac{V_3}{I} = \frac{\ln(\frac{\sigma_{\parallel} + 1}{\sigma_{\perp}})}{2\pi \sqrt{\sigma_{\parallel} \sigma_{\perp}}}$

図6 直線および正方4探針プローブ法による電気抵抗の理論式. 2次元導体の試料についてポアソン方程式を解いて求めた.

この2つの値を使って連立方程式を解けば、 $\sigma_{\perp}$ と $\sigma_{\parallel}$ を別々に求めることができる。

実際の測定では、精度を向上させるため、図2(e)-(h)のSEM像に示すように4探針で作る正方形をステップ方向に対して回転させて測定し、各回転角度 $\theta$ で抵抗測定を行う。その結果を図5(c)に示す。この結果をみると確かに、ステップ平行方向に電流・電圧プローブを配置したときにはステップ垂直方向の測定に比べて2倍程度みかけの抵抗が低い。この回転角 $\theta$ に依存した見かけの抵抗値 $R$ を、ポアソン方程式を解いて求めた理論式

$$R = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{\sigma_{\parallel} \sigma_{\perp}}} \times \ln \sqrt{\frac{(\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} + 1)^2 - 4 \cos^2 \theta \sin^2 \theta (\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} - 1)^2}{(\sin^2 \theta + \sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} \cos^2 \theta)^2}}$$

にフィッティングして $\sigma_{\perp}$ と $\sigma_{\parallel}$ を別々に求めた。その結果、

$$\sigma_{\parallel} = 2.3 \times 10^{-5} \Omega^{-1} / \square,$$

$$\sigma_{\perp} = 1.4 \times 10^{-5} \Omega^{-1} / \square$$

と、それぞれの方向の面伝導度が求まった。そうすると、ステップ1本の1mあたりの伝導度 $\sigma_{\text{step}}$  ( $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ )は、ステップの線密度(本/m)を $n$ とすると、

$$n / \sigma_{\text{step}} = 1 / \sigma_{\parallel} - 1 / \sigma_{\perp}$$

と書けるので、

$$\sigma_{\text{step}} \sim 2.5 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$$

と求まった。このようにして求めたステップを横切る伝導度は定在波のSTM像の解析から求めた値やステップパンチをまたいで測定して求めた値とほぼ同じになったので、極めて信頼できるものである<sup>20)</sup>。特に、電子定在波の解析結果と2種類の4探針プローブ法での直接測定の結果が一致したことは、ステップでの伝導メカニズムに関して明確な描像を与えることになる。つまり、ステップは単原子層を通るキャリアに対してポテンシャル障壁として働き、キャリアはその障壁をトンネル効果で通過して伝導していく。簡単な解析によると、ステップで伝導キャリアが感じるポテンシャル障壁高は仕事関数程度、つまりフェルミ準位と真空準位とのエネル

ギー差であるといえ、極めて妥当な描像となる。この描像は、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面構造に限らず、一般的に適用できるのではないと思われる。ちなみに、求められた $\sigma_{\text{step}}$ の値は長さ1mのステップを横切って電流が流れるときのコンダクタンスである。この逆数を取って抵抗値に直すと1m $\Omega$ 以下の小さな値になるので無視できると思われるかもしれないが、例えば、この値を長さ10nmのステップを横切って電流が流れるときの抵抗に換算すると100k $\Omega$ 程度になる。つまり、マクロなスケールでは無視できた1原子段差のステップによる電気抵抗は、ナノメートルスケールの領域・物体になると、その表面の1原子層の段差の存在によって電気抵抗値が大きく影響を受けることを意味している。

この正方4探針プローブ法を利用することによって、極めて異方性の強い擬1次元金属表面の電気伝導の測定にも成功している<sup>20)</sup>。

## 6. 個々のナノワイヤの電気抵抗

600~800°Cの高温に保ったSi(110)表面上に微量のCoを蒸着すると直径が約10nmで長さが1 $\mu\text{m}$ 弱のコバルトシリサイド・ナノワイヤが自己組織的に形成される<sup>26)</sup>。図7(a)(b)は、4探針STM装置内でナノワイヤを形成し、そのうちのナノワイヤ1本に2本または4本のW探針を接触させて電気抵抗を測定しているときのSEM像である<sup>27)</sup>。図7(a)で2本の探針が同一のナノワイヤに接触していると図7(c)のような直線的な電流電圧特性が得られるが、片方の探針が基板表面上に接触していると(d)のような非線形的な電流電圧特性が得られる。これは、ナノワイヤと基板との間にショットキー障壁を仮定すると説明できる。つまり、ナノワイヤはSi基板からショットキー障壁によって電氣的に分離されており、その間の抵抗は $10^7 \Omega$ にもなるのである。(e)は、2探針の間隔を800nm~3.5 $\mu\text{m}$ の間で変えて測定したナノワイヤ1本の抵抗値であり、探針間隔に比例して抵抗値が増加していることから、拡散伝導であることがわかる。またこれらのデータを探針間隔ゼロに外挿すると、探針とナノワイヤとの接触抵抗値が求められ、数十 $\Omega$ と非常に小さいことがわかる。このコバルトシリサイド・ナノワイヤは金属なのでW探針との接触抵抗が小さいのは妥当である。このように、SEMの助けを借りて4探針STMの探針を自在に配置することができるので、ナノメートルスケールの個々の物体の電気伝導測定が容易に行える。

## 7. 金属被覆カーボンナノチューブ探針

4探針STM装置による計測では、探針どうしをお互いにどれだけ近づけられるかが最も重要な性能指標となる。この最小探針間隔はそれぞれの探針先端の曲率半径 $r$ で決まる。2本の探針を $2r$ 以下に近づけるとお互いに接触してしまって電気計測ができなくなるからである。従来の装置では電解研磨したW探針を用いていたが、その場合 $r \sim 50 \text{nm}$ であるので、100nm程度以下の測定は不可能であった。そこで、カーボンナノチューブ(CNT)を4探針STM用の探針に用いるという試みが始まっている<sup>28,29)</sup>。CNTを金属探針の先端に付着させて接続するわけだが、そこで問題なのが

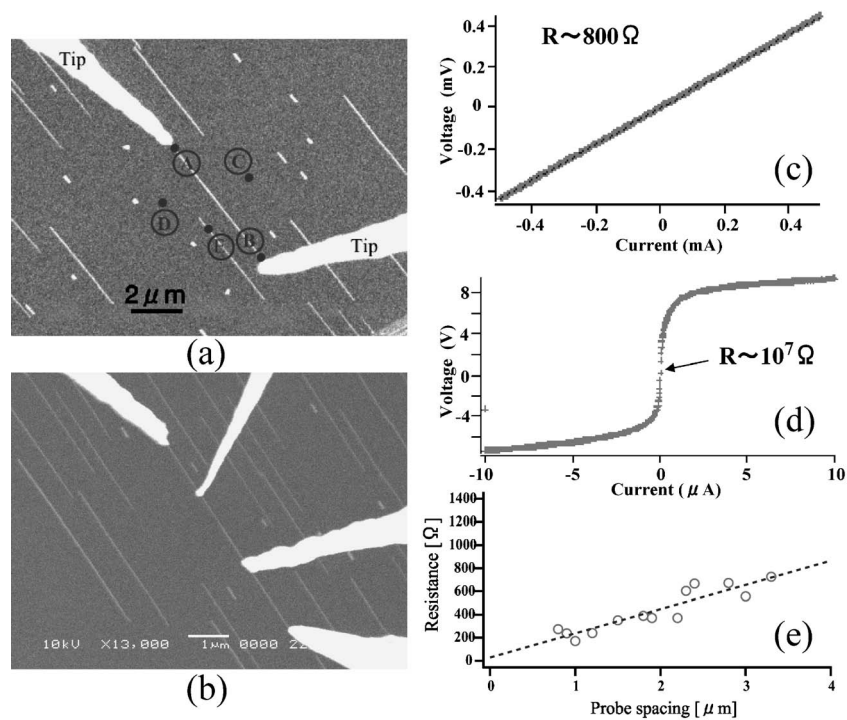


図7 (a)(b) コバルトシリサイド・ナノワイヤを2探針および4探針プローブ法で測定しているときのSEM像. (c)(d) 電流電圧特性. (e) 1本のナノワイヤの電気抵抗の探針間隔依存性.

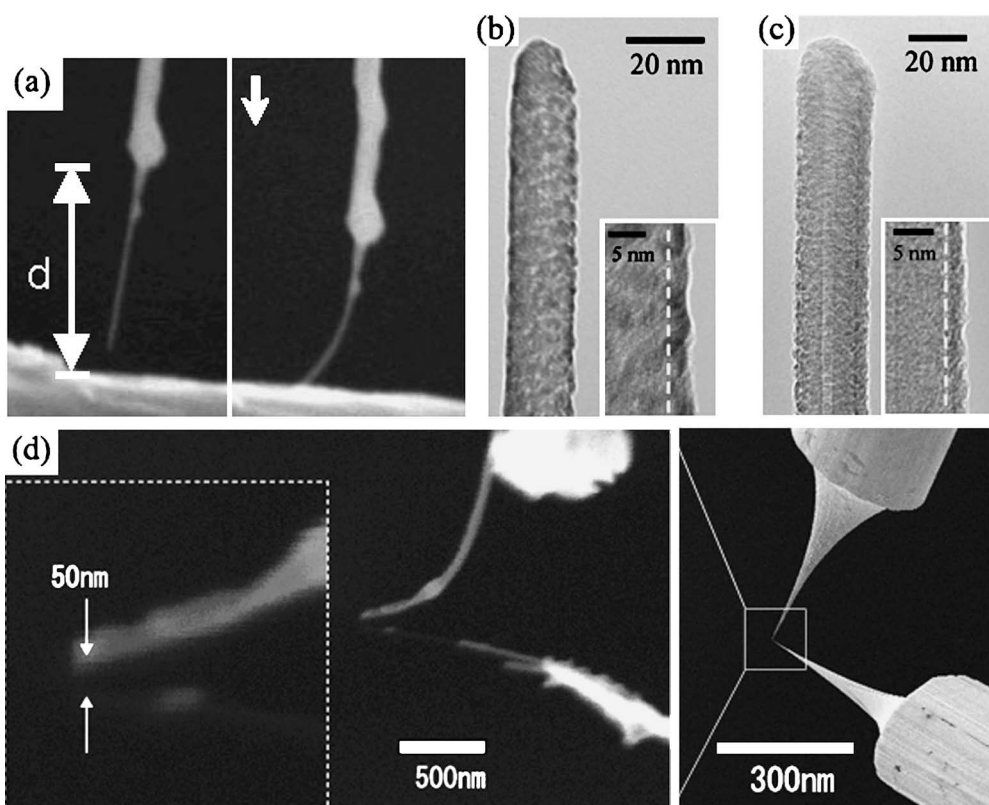


図8 金属被覆カーボンナノチューブ探針の多探針STMへの利用.

その接続部の電気抵抗が大きくばらつき、ほとんど無限大の値をとる場合さえあることである。そこで、CNTを金属探針に接続したあと、金属超薄膜でコーティングする技術が開発され<sup>30)</sup>、その金属被覆CNT探針を用いて4探針STM計測を行っている<sup>31)</sup>。図8(a)に示すように、金属被覆した

CNT探針はCNT本来のしなやかさを保っているため、直接接触による電気伝導計測に好都合である。図(b)(c)はそれぞれパルスレーザー蒸着法を用いて、PtIrおよびCoFeを3 nm程度の膜厚で被覆した多層CNTの透過電子顕微鏡像である<sup>32)</sup>。極めて均一に被覆されているのがわかる。この探

針を用いると安定してSTM観察およびSTS測定が可能となり<sup>30,32)</sup>、また、CNTとW探針の接続部の電気抵抗も安定して低く抑えることができる<sup>31)</sup>。図(d)は、2本の金属被覆CNT探針を近づけた時のSEM像であり、容易に50 nm以下まで近づけられる。最終的にはCNT探針の直径の10 nm程度まで近づけられと期待している。

## 8. 終わりに

現在のところ到達できる最小探針間隔は伝導キャリアのコヒーレンス長より長い場合が多いので、弾道伝導や量子干渉効果を直接測定することはできない。そのために、前節で述べたように、探針間隔を10 nm程度まで近づける努力と、一方で探針・試料全体を極低温まで冷却した「極低温型4探針STM」の開発の努力が行われている<sup>33)</sup>。そうすると、新しい測定、つまりグリーン関数の直接測定が可能となることが理論的に予言されている<sup>34,35)</sup>。

図9に示すように、二つの探針を試料表面にトンネルコンダクタさせた状態を考える。通常の単一探針STMの場合(例えば図9で探針1だけの場合)、トンネルコンダクタンス $\sigma_1$ はトンネル電流 $I_1$ をバイアス電圧 $V_1$ で微分した量であり、それはその探針の位置での波動関数の絶対値の二乗、すなわち局所状態密度 $\rho(r_1)$ に比例する；

$$\sigma_1 = \frac{\partial I_1}{\partial V_1} \propto \rho(r_1)$$

次に2本の探針があるとき、探針1に印加するバイアス電圧 $V_1$ を変化したとき、探針2に流れるトンネル電流 $I_2$ の変化をTransconductance  $\sigma_{21}$ と呼び、それは、2本の探針の位置 $r_1$ と $r_2$ に関する1粒子(遅延)グリーン関数 $G(r_1, r_2; \varepsilon = eV_1)$ の絶対値の二乗に比例する；

$$\sigma_{21} = \frac{\partial I_2}{\partial V_1} \propto |G(r_1, r_2; \varepsilon = eV_1)|^2$$

ひとたびグリーン関数が求まれば、電子バンド構造はもちろんのこと、電子系の様々な応答関数の情報も求めることができ、電子輸送特性やその他のダイナミクス特性についての究極的な測定となる。また、2探針ではなく、4探針を用いれば多粒子グリーン関数さえ測定でき、電子相関に関する情報も得られる。しかも、この測定は、電子のコヒーレンス長より探針を近づけて初めて可能となるものなので、必然的にナノメータスケールの特性を測定することになり、ナノサイエンスの極めて有力なツールとなることは間違いない。近い将

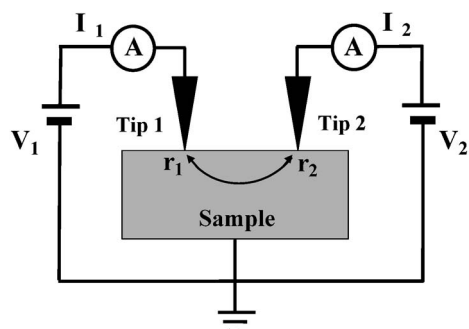


図9 グリーン関数STMの原理図。

来この「グリーン関数STM」が実現し、STMは単なる顕微鏡でなく、ユニークな物性測定装置としてますます重要性を増すものと期待している。

## 謝辞

本研究は、当研究室の多数の歴代メンバーの寄与によって成し遂げられた。また、金属被覆カーボンナノチューブ探針に関する成果は、大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻の片山光浩教授の研究室との共同研究である。日本学術振興会からの科学研究費補助金および科学技術振興機構の先端計測分析技術・機器開発事業の補助を受けて本研究は遂行された。

## 〔文 献〕

- 1) 青野正和, 他: 表面科学, **19**(1998) 698.
- 2) I. Shiraki, et al.: Surf. Sci., **493** (2001) 643.
- 3) H. Grube, et al.: Rev. Sci. Instr., **72** (2001) 4388.
- 4) H. Okamoto and D. M. Chen: Rev. Sci. Instr., **72** (2001) 4398.
- 5) H. Watanabe, C. Manabe, T. Shigematsu and M. Shimizu: Appl. Phys. Lett., **78** (2001) 2928; **79** (2001) 2462.
- 6) K. Takami, M. Akai-Kasaya, A. Saito, M. Aono and Y. Kuwahara: Jpn. J. Appl. Phys., **44** (2005) L120.
- 7) M. Ishikawa, M. Yoshimura and K. Ueda: Jpn. J. Appl. Phys., **44** (2005) 1502.
- 8) Omicron NanoTechnology GmbH (<http://www.omicron.de/>), MultiProbe, Inc (<http://www.multiprobe.com/>), Zyvex Co. (<http://www.zyvex.com/>).
- 9) S. Hasegawa, et al.: Prog. Surf. Sci., **60** (1999) 89; J. Phys. C: Cond. Matter, **12** (2000) R463.
- 10) S. Hasegawa, et al.: Current Appl. Phys., **2** (2002) 465.
- 11) 長谷川修司, 白木一郎, 田辺輔人, F. Grey: 応用物理, **70** (2001) 1165.
- 12) M. Henzler, in: J. M. Blakely (Ed.), Surface Physics of Materials I, Academic Press, New York, 1975, p. 241.
- 13) P. Boggild, et al.: Rev. Sci. Instrum., **71** (2000) 2781; Adv. Mater., **12** (2000) 947.
- 14) 長谷川修司, 他: 表面科学, **23** (2002) 740.
- 15) I. Shiraki, et al.: Surf. Rev. Lett., **7** (2000) 533.
- 16) C. L. Petersen, et al.: Appl. Phys. Lett., **77** (2000) 3782.
- 17) S. Hasegawa, et al.: J. Phys.: Condens. Matter, **14** (2002) 8379.
- 18) S. Hasegawa, et al.: Surf. Rev. Lett., **6** (2003) 963.
- 19) 長谷川修司, 他: 固体物理, **37** (2002) 299.
- 20) T. Kanagawa, et al.: Phys. Rev. Lett., **91** (2003) 036805.
- 21) S. Hasegawa, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000) 3815; 長谷川修司, 他: 表面科学, **19**, 114, 193 (1998).
- 22) S. Hasegawa, et al.: Surf. Sci., **386** (1997) 322.
- 23) Y. Nakajima, et al.: Phys. Rev., **B56** (1997) 6782; Phys. Rev., **B54** (1996) 14134.
- 24) I. Matsuda, et al.: Phys. Rev. Lett., **93** (2004) 236801.
- 25) N. Sato, et al.: Phys. Rev., **B59** (1999) 2035.
- 26) Z. He, D. J. Smith and P. A. Bennett: Phys. Rev. Lett., **93** (2004) 256102.
- 27) H. Okino, et al.: Appl. Phys. Lett., **86** (2005) 233108.
- 28) Y. Shingaya, et al.: Physica, **B323** (2002) 153.
- 29) M. Ishikawa, et al.: Japan. J. Appl. Phys. Part 1, **41** (2002) 4908.
- 30) T. Ikuno, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **43** (2004) L644.
- 31) S. Yoshimoto, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **44** (2005) L1563.
- 32) M. Kishida, et al.: e-J. Surf. Sci. Nanotech., **3** (2005) 417.
- 33) 保原 麗, 他: 低温型四探針STM装置の開発と電気伝導測定, 表面科学会講演大会, 2005年11月17日, 大宮.
- 34) Q. Niu, et al.: Phys. Rev., **B51** (1995) 5502.
- 35) J. M. Byers and M. E. Flatte: Phys. Rev. Lett., **74** (1995) 306.