

走査プローブ顕微鏡

—ピコスケールで物質の表面を観る、計る、加工する—

東京大学大学院理学系研究科 長谷川 修司

1. はじめに

1986 年のノーベル物理学賞は、顕微鏡に関する業績で図 1 の 3 名に授与された。「電子光学の基礎研究と最初の電子顕微鏡の設計」に対して Ernst Ruska に、「走査トンネル顕微鏡 (Sanning Tunneling Microscope, STM) の設計」に対して、Gerd Binnig と Heinrich Rohrer にそれぞれ贈られた。Ruska が透過電子顕微鏡によって光学顕微鏡を凌駕する分解能をはじめて示した論文が 1934 年であり、それから約 50 年後の受賞であったのに対し、Binnig と Rohrer が STM で Si(111)結晶表面の原子像を観察した論文の発表後わずか 3 年でスピード受賞し、当時は大きな話題を呼んだ。STM は、レンズを全く使わない新しいタイプの顕微鏡で、100 万円もあれば自作できる装置だったので、爆発的に世界中に普及した。

STM では、トンネル効果という量子物理学の現象を利用する。二つの金属を接触させずに 1 nm 程度まで極めて近づけると、二つの金属の間の真空を介して一方の金属から他方の金属に電流が流れる。それを確かめるために Binnig と Rohrer は実験を始めた。彼らは、図 2(a) に示すように、一方の金属を鋭く尖らせた針にすると、他方の金属 (試料) に電子がトンネルするとき、針先に近い極めて狭い領域だけにトンネルすること、また、そのトンネル確率が針と試料表面との間の真空ギャップの幅に非常に敏感に依存することを利用して原子分解能の顕微鏡を作れること

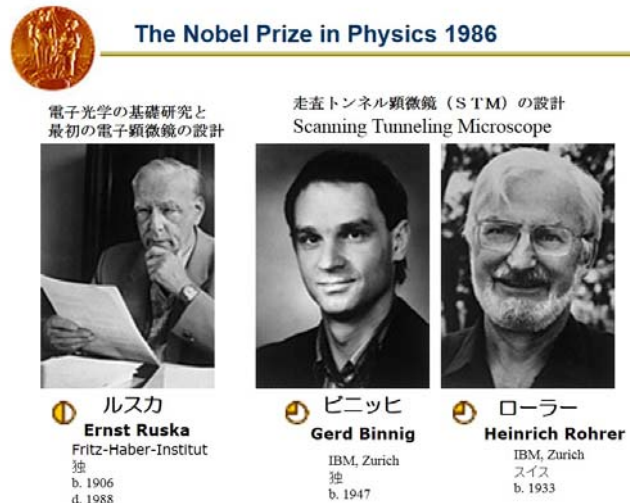


図 1. 1986 年のノーベル物理学賞
(ノーベル財団 HP より)

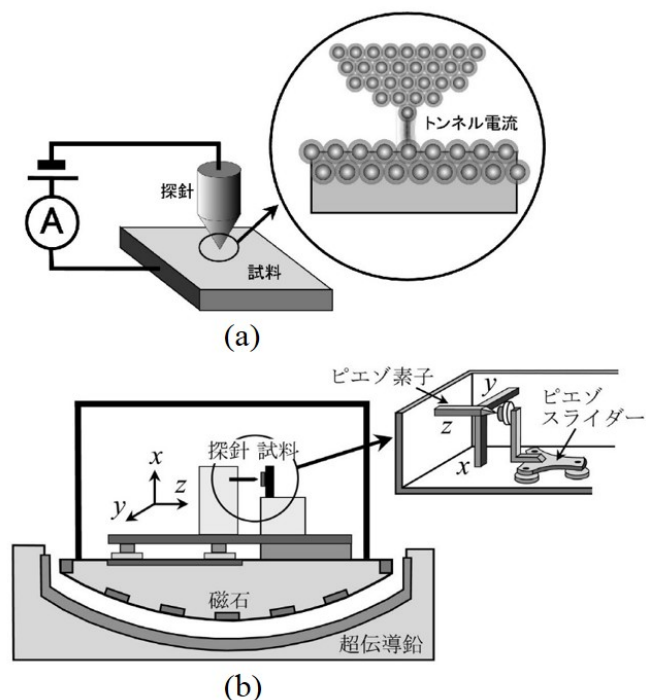


図 2. (a) STM の概念図。(b) STM 装置の模式図

に気づいた。つまり、この針を試料表面の上空を横方向に動かしながらトンネル電流値の変化を記録すると、上記の理由で試料表面の凸凹を原子スケールで描き出せることを示した。このようにして動作する顕微鏡が STM である。この顕微鏡は単に拡大像を得るだけでなく、ここで紹介するように、鋭い針先を「原子を操るピンセット」として利用することもできる。これによって一個一個の原子を好きな位置に置くことも可能となったのである。また、トンネル電流の代わりに原子間にはたらく微弱な力を検出して原子分解能の顕微鏡像を得る原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) も Binnig らによって発明された。STM は導電性の試料にのみ適応可能であるが、AFM は絶縁体の観察にも適応できる。AFM や STM、あるいはその鋭い針を利用したさまざまな計測法が考案されており、STM や AFM は、今やナノサイエンス・ナノテクノロジーに欠かせない実験手法となっている[1]。

2. WKB 法によるトンネル電流の定式化

ここでは、金属-真空-金属接合の 1 次元モデルで STM の動作を簡単に説明する。いま、真空領域を挟んで 2 つの金属を極めて接近させる。金属内の電子の波動関数は表面からわずかに染み出している。図 3 に示すように、他方の金属が近づくと、その波動関数の裾が入り込み、他方の金属内での電子の存在確率がゼロでなくなる。つまり、一方の金属にいた電子が他方の金属に飛び移る確率が出てくる。これがトンネル効果であり、2 つの金属の間隔を、**波動関数の染み出し距離程度**の極めて微小距離にして初めて観察できる。2 つの金属間に電圧を印加しなければ相互に等量の電子がやり取りされるだけで電流として検出されないが、電圧を印加すれば一方方向のトンネル確率が逆方向のそれを凌駕するので、トンネル電流として検出できる。

2 つの金属間の間隔を d 、印加電圧を V 、それぞれの金属の仕事関数を Φ_1, Φ_2 、試料(s)と探針(t)それぞれの金属のフェルミ準位を基準として測ったエネルギー準位 E にある電子の表面電子状態密度を $\rho_s(E), \rho_t(E)$ とする(図 3)。また、十分低温であると仮定して、電子のエネルギー分布は 0 K でのフェルミ分布で近似する。トンネル障壁に電位差 V が印加されているときにエネルギー準位 E にある電子が他方へトンネルする確率を $T(E, eV)$ とする。両者の間に流れるトンネル電流 I は、弾性的な遷移過程だけを考慮すれば、試料側のエネルギー準位 E にある電子が探針側の準位 $-eV + E$ に移る過程だけが対象となるので(図 3 参照)、

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_s(E) \rho_t(-eV + E) T(E, eV) dE \quad (1)$$

となる。次に、トンネル確率 $T(E, eV)$ を 1 次元 WKB 法によって近似解を求めると、

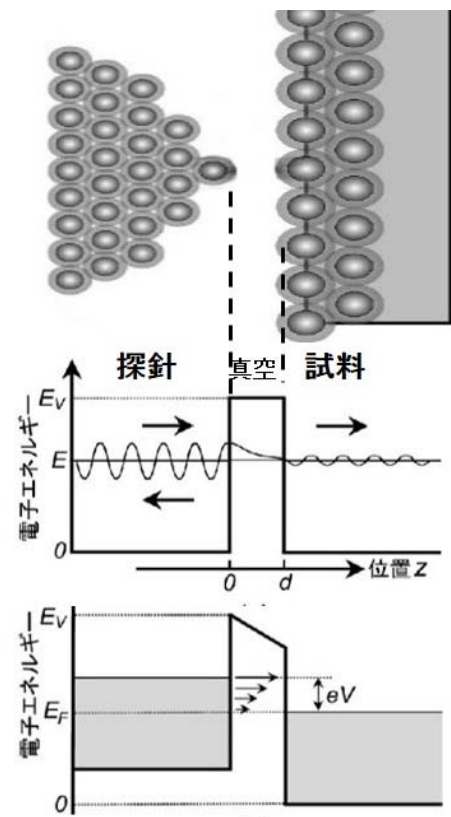


図 3. STM でのトンネル現象。

$$T(E, eV) = \exp \left(-2 \int_0^d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\Phi(z) - E)} dz \right) \quad (2)$$

となる。ここで、 z は試料表面から真空側に測った距離である。さらに、図 3 の真空トンネル障壁における傾いた角形ポテンシャルを、平坦な角形ポテンシャルで近似すれば、

$$T(E, eV) \cong \exp \left(-2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\langle \Phi \rangle - E + \frac{eV}{2} \right)} \right) \quad (3)$$

$$\langle \Phi \rangle = \frac{\Phi_1 + \Phi_2}{2}$$

を得る。式(3)の指数関数の変数は、電子がトンネルするときを感じる障壁の平均高さ(障壁の高さの平均と電子のエネルギー準位の差)を含み、さらには、トンネル障壁の間隔 d にも比例する。したがって、トンネル障壁の高さ $\langle \Phi \rangle$ が低いほど、また、トンネル障壁 d の間隔が狭いほどトンネル確率は大きくなる。つまり、探針を一定高さで試料表面上空を横方向に走査すると、試料表面の凸凹にしたがって間隔 d が変化するので、それに対応してトンネル電流が変化する。これで試料表面の凸凹が観察できる。

WKB 法によって求められる真空障壁中の電子の波動関数 $\Psi(z)$ は、式(3)と同様に表現され、

$$\Psi(z) \propto \exp \left(-z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\langle \Phi \rangle - E + \frac{eV}{2} \right)} \right) \quad (4)$$

となる。この式から、波動関数 Ψ が表面から離れるにしたがって減衰定数 κ

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\langle \Phi \rangle - E + \frac{eV}{2} \right)} \quad (5)$$

で減衰していくこと、平均の仕事関数 $\langle \Phi \rangle$ が大きいほど減衰が早くなることがわかる。 $\langle \Phi \rangle$ は数 eV 程度なので κ は 10 nm^{-1} となり、 z が 0.1 nm 程度変わっただけで波動関数の絶対値の 2 乗は 1 桁変わるので、試料表面の凹凸を原子レベルの分解能で観察できることになる。

このモデルの 1 次元方向に対して垂直な面に平行な波数ベクトル $K_{//}$ (試料表面に平行な波数ベクトル) を考慮すると、この減衰定数は、

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\langle \Phi \rangle - E + \frac{eV}{2} \right) + K_{//}^2} \quad (6)$$

と表現される。すなわち、同じエネルギー E をもつ電子は、波数ベクトル $K_{//}$ が小さいほど表面からの減衰が緩やかになる。トンネル確率 $T(E, eV)$ に対する $K_{//}$ の効果も同様で、波数ベクトル $K_{//}$ が小さい電子ほど、表面からの減衰がゆるやかで遠方まで染みだしている。すなわち、ブリルアン領域の原点である Γ 点近傍の電子状態がトンネル電流に対して大きく寄与する。

次に、全トンネル電流を計算するために、式(3)を式(1)に代入し、トンネル電流に寄与する電子のエネルギー準位の範囲 $(0, eV)$ で積分する。計算を簡単にするために、電子状態密度 $\rho_s(E)$ と $\rho_t(E)$ が E に対して一定であると仮定する。指数関数の項の大きさを比較・考慮すると、式(1)の積分は近似として以下のように記述できる。

$$I \cong f(V) \exp \left(-2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\langle \Phi \rangle - \frac{e|V|}{2} \right)} \right) \quad (7)$$

ここで、 $f(V)$ は、印加電圧 V に対しゆっくりと変化する関数である。この式に表れる量の単位を eV、Å 単位で記述すると、

$$I \cong f(V) \exp \left(-1.02 \cdot d \sqrt{\langle \Phi \rangle - \frac{e|V|}{2}} \right) \quad (8)$$

となる。たとえば、障壁の間隔 d が 10Å、 $\langle \Phi \rangle - e|V|/2$ が 5 eV として、間隔が 1 Å 変化すると電流は約 1 桁変化することがわかる。また、この式を基にすれば、間隔 d とトンネル電流 I の log プロットの傾きから $\langle \Phi \rangle - e|V|/2$ が求まり、トンネル障壁の特性を評価できる。

3. STM の装置構成

STM は、トンネル電流を測定し、その電流値が一定になるように探針の位置を制御して探針-試料間隔 d を一定に維持しながら試料表面上空を走査する装置である。したがって、STM はおもに、

1. 原子スケールで先端が鋭利な探針、
2. 探針の位置を精密に制御する微動機構、
3. トンネル電流を検出しその値を一定に保つフィードバック回路、
4. 走査信号を発生し、探針の試料面に対する高さを記録・画像化するコンピュータシステム

から成る。

研究目的によるが、以下に紹介する事例では、STM ヘッド部は超高真空中に設置されている。また、トンネル電流は探針と試料の距離変化に敏感なので、外部振動の伝搬によって両者の間隔が変動しないように除振機構が導入されている。図 2(b)に模式的に示した Binnig らの最初の装置では磁石と超伝導体を利用した磁気浮上を利用した除振機構を用いている。原子尺度で先端を鋭利にした探針は、角柱型のピエゾ素子 3 本を互いに直角になるように組み上げた微動機構の頂点に取りつけられている。通常、探針は W ワイヤの一端を KOH の水溶液中で電解研磨することによって作製される。ピエゾ素子は $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ からなるセラミックスで、角柱(たとえば、 $3 \times 3 \times 30$ mm 程度)の相対する面の電極に 1 V の電圧を印加すると、長手方向に 1 nm 程度伸び縮みするものがよく用いられている。観察するときは、探針に適切な電圧を印加した状態で、粗動機構によって pA-nA 程度のトンネル電流が流れはじめる間隔(約 1 nm)にまで探針先端を試料表面へ近づける。トンネル電流は試料に接続された電流アンプによって検出され、その出力は、距離依存性を線形化するために絶対値回路を通したのち log アンプに入力される。その出力は差動アンプによって目標値から引算され、増幅される。この差分値を比例-積分(proportional-integral (PI))制御のフィードバック回路に入力する。この回路は、電流値が目標値を越えたなら、ピエゾ素子(z)が縮む向きに駆動印加電圧を変化させ、探針を試料面から離す。また、電流値が目標値より減少したなら、ピエゾ素子(z)が伸びる向きに駆動印加電圧を変化させ、探針を試料面に近づける。適切なフィードバック定数を選ぶことでトンネル電流を目標値と同じ値に安定に保つことができる。トンネル電流を一定に保つように制御しながら、コンピュータによって発生させた三角波状の走査信号を x, y ピエゾ素子に印加して探針を試

料面に沿って横方向に走査する。トンネル電流は一定に保たれているので、探針の動きは試料に触れることなく試料面の凹凸をなぞるように描きだしていく。走査中のピエゾ素子 x, y, z を駆動している信号はコンピュータに記録され、モニター上に表面トポグラフ像 (STM 像) として表示される。

SPM の分解能や像の再現性は、探針先端の原子配列構造や電子状態によって微妙に、あるいは劇的に変化する。強固な構造をもち、原子スケールで鋭利な探針があれば、原子分解能をもつ STM 像が再現よく呈示される。逆に、原子スケールで鋭利な探針を利用しないと原子分解能をもつ STM 像は得られず、先端の原子配列が不安定であれば、再現性のある STM 像は得られない。具体たとえば、試料表面からの距離の等しい 2 原子が探針先端に担持されていると、得られる STM 像はモアレ縞のような原子配列像となる。また、探針先端は必ず有限の大きさをもつので、原子スケールで平面でなく凹凸のある試料に対して、STM 像は様々な虚像 (アーティファクト) を呈示する。探針先端の形状が 2 つに割れていれば、1 つの凸部をもつ試料に対して、STM 像では 2 つの凸部が描画される。凸部が探針よりも鋭ければ、STM 像で描きだされた凸部の微細構造は試料の構造ではなく探針先端の構造を反映したものとなる。そこで、探針を事前に機械研磨や電解研磨でできる限り鋭くしておくことは高分解能 STM 像を得るために必要である (ただし、偶発的に探針先端に鋭利な凸部が形成されたりする場合も多いので、一般的 (必須) 条件ではない。確率的に高分解能像が得やすいかどうかの基準というべきであろう。過去、シャープペンシルの芯でグラファイト表面の原子像が観察されたという論文もあった)。入射角度を適切にしたアルゴンイオン照射や集束イオンビームで探針先端を先鋭化加工したり、高温での加熱・電界印加処理による探針先端の先鋭化・清浄化も有効である。経験則として、探針を試料に接触させたり、特異的な分子を吸着させたり、探針-試料間に高電圧を印加して探針先端の偶発的先鋭化を待つなどのレシピもある。

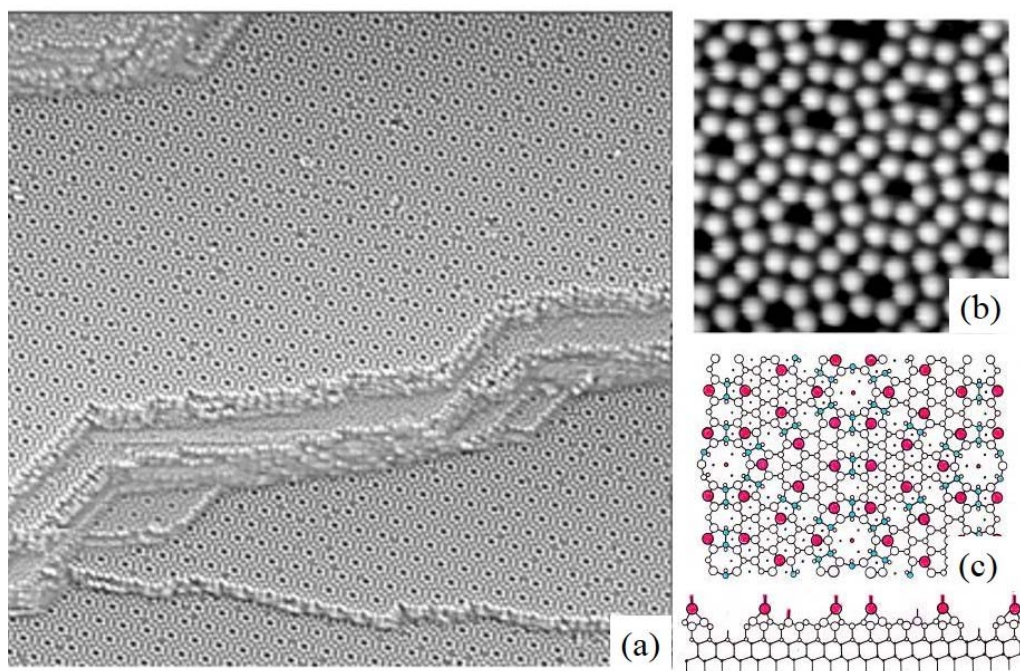


図 4. (a)(b)Si(111)- 7×7 表面の STM 像[富取正彦市ご提供]。 (c) その原子配列の模式図。

4. STM の観察例

図 4 に Si(111)7×7 再構成表面の STM 像を示す。この表面は超高真空 STM の標準試料として知られ、原子配列は DAS モデルで説明される(図 4(c))。DAS モデルによれば、1 辺が 2.69 nm の菱形の単位胞の最上層に 12 個の吸着 Si 原子(アドアトム)が輝点として観察され、それらが規則正しく配列している。単位胞の片側の三角形の下層に積層欠陥層が存在している。単位胞の菱形の辺は Si 原子 2 つからなる 2 量体(ダイマー)の列で構成され、菱形の頂点には上層に Si 原子が存在しないコーナーホールと呼ばれる穴が黒く観察されている。図 4(a)は広範囲走査の STM 像、(b)は拡大像である。。明るいところが突起部分

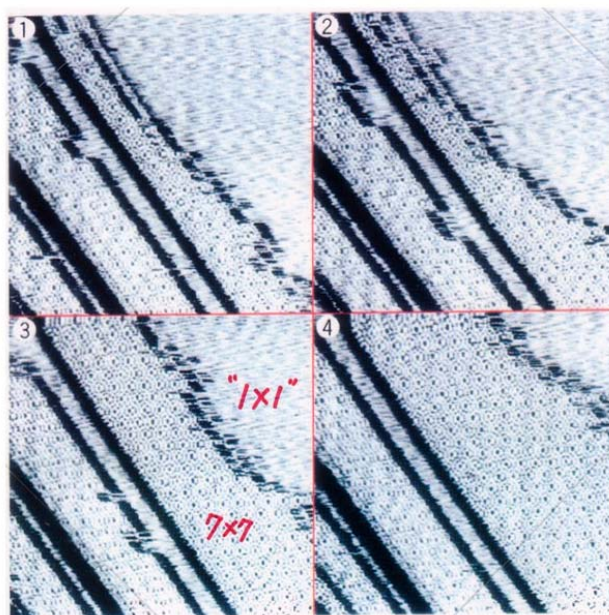


図 5. Si(111)-7×7⇌1×1 相転移の STM 観察 [2]。

でトンネル電流が多く流れ、暗いところは窪んだ部分なのでトンネル電流が少ない。トンネル電流の大小をテレビ・モニターの各画素の輝度に変換して表示することによって、1 原子レベルの凸凹のコントラストが得られる。この像で、暗く描きだされたコーナーホール 4 つで囲まれた 7×7 単位胞が規則正しくテラス全体に広がっていること、中央部にはステップが集積して大きな段差となるステップバンチング現象が起きていることがわかる。ステップバンチングの結晶面に対する方向性がよくわかる。

この Si(111)7×7 再構成表面は、800℃程度の高温で「表面融解」する。この相転移近傍の温度 800℃に維持して 20 秒間隔で連続撮影した STM 像を図 5 に示す[2]。7×7 構造は特徴的な周期模様として観察されており、その 7×7 構造が「融けた」領域は「1×1」と呼ばれているが、STM 像では周期的な模様ではなくランダムなコントラストを示している。これは原子配列がランダムになり、しかも個々の原子が表面上を動き回っているためである。この STM 像から、固体相である 7×7 領域と液体相である「1×1」領域が相分離していることがわかり、この相転移は 1 次相転移であるといえる。7×7 領域と「1×1」領域の境界が揺らいでいるのがわかる。温度を変えると 7×7 領域と「1×1」領域の比率が変わり、十分高温では表面全体が「1×1」で覆われてしまい、温度を下げると全面が 7×7 構造になる。これらの変化は温度変化に対して(ヒステリシスをもつが)可逆である。

図 6(a)-(d)は、シリコン結晶表面上に微量のセシウム(Cs) 原子を吸着させた状態を 65 K の低温で撮った STM 像である[3]。一個一個の輝点が個々の Cs 原子である。(a) から(d) へと Cs 原子の吸着量を増やすと、Cs 原子の並び方が劇的に変るのがはっきり分かる。つまり、Cs 原子が 1 原子層のわずか 3% しか吸着していないの状態(a)では、Cs 原子はパラパラと表面上に無秩序に付着し、それらの位置が撮影するたびに変わる。それは、Cs 原子が表面上を動きまわっているためで、いわば、2 次元の気体状態になっている(two-dimensional adatom gas, 2DAG)。Cs の量を 1 原子層の 9% まで増やすと、(b) に示すように Cs 原子が密集するが、まだ規則的に並んでいるとはいえない。原子の動きはかなり抑えられてくるが、連続した STM を見比べると画面中の数個の原子だけが位置を変えている。これは、2 次元の液体状態といえる。さらに、1 原子層の 12% まで Cs 原子の量を増やすと、(c) のなかの矢印 A で示すように規則的に原子が並んでいる領域が小さいながらできてくる。さ

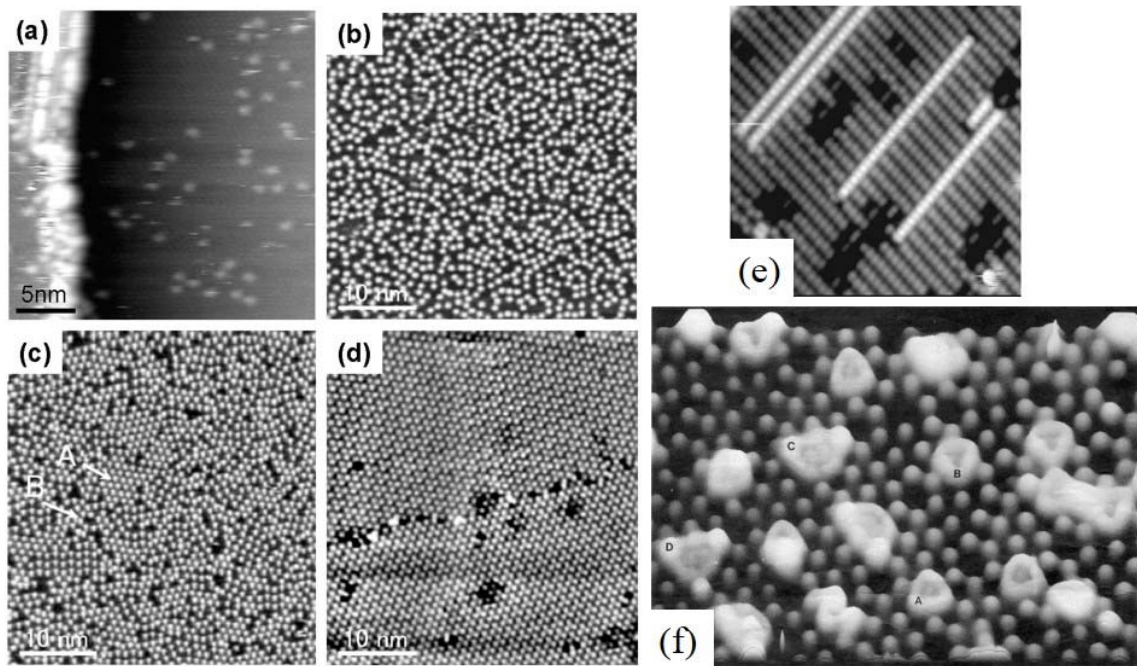


図 6. Si(111)表面上に吸着した Cs 原子(a)-(d) [3]、(e) In 原子鎖 [4]、および (f) Ag クラスタ[5] の STM 像。

らに Cs 原子の量をわずかに増やして 1 原子層の 14%にすると、(d) に示すように Cs 原子が完全に規則的に並ぶ。これはいわば 2 次元の固体(結晶)状態である。そうすると、(c) の状態は、固体と液体の中間状態ということになる。例えて言えば、真冬に軒下に置いたバケツの中の水が完全には凍らずに、氷の薄片が水面に浮かんでいる状態と同じである。この状態は固体と液体が共存しているので「二相共存」の状態であり、固体の融解・凍結という相転移が 1 次相転移である証拠となっている。これは、2 次元でも 3 次元でも同じである。このように原子数密度を変えると、気体から液体、固体へと相転移を起こす。これは、統計物理学の言葉で言えば、Cs 原子の集合体の化学ポテンシャルを変えることに相当する。特に 2 次元では規則的に原子が並んだ結晶状態が融解して液体になるとき、どのような中間状態をとるのか、統計物理学の一つの研究テーマとなっている。

図 6(e) は、Si(001)結晶表面上に一列に並んだインジウム原子列を観察した STM 像である[4]。基板表面の異方性を反映して、吸着した In 原子の拡散が異方的になり、このような原子鎖が形成さ

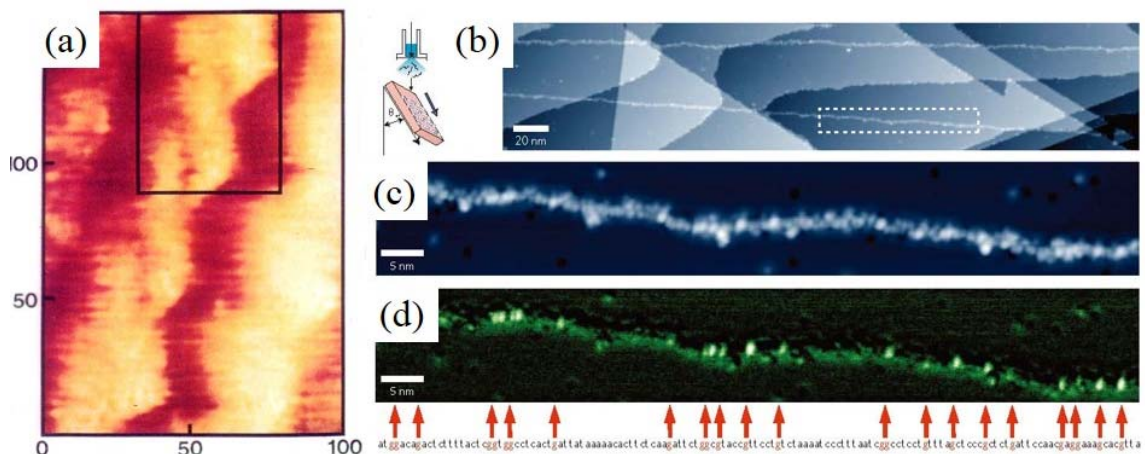


図 7. (a) DNA 二重螺旋[6]、および(b) DNA 一本鎖の STM 像[7]。

れる。図 6(f) は、Si(111)結晶表面上に微量の銀原子を付着させたときの STM 像である[5]。パチンコ玉のような粒に見えるのが基板結晶のシリコン原子 1 個1個であり Si(111)-7×7 構造のアドアトムである。雲のように見えるのは数個の Ag 原子が寄り集まってできた「クラスター」である。Ag 原子はパチンコ玉のように見え、クラスター全体がボーッと明るく見えている。これは、Ag 原子クラスター内を動き回っている電子のためである。つまり「電子雲」を直接観ていることになる。電子雲がクラスター全体に広がって電子の密度が濃くなっているため、STM の針がその上に来るとトンネル電流がたくさん流れ、そのためにクラスター全体が明るく観えるのである。次節で述べるように、STM では、原子 1 個 1 個が見えるだけでなく、電子状態密度(電子雲)まで直接観察することができる。

図 7(a)は、グラファイト基板上に吸着した DNA 二重螺旋鎖の STM 像である[6]。原子・分子レベルの分解能はないが二重螺旋構造が明瞭に直接観察されている。

5. トンネル分光

トンネル電流を印加電圧 V_s で微分して得られる曲線は、表面電子状態密度 $\rho_s(E)$ に対応した曲線になることが期待される。そこで、式(1)を印加電圧 V_s で微分してみると、

$$\frac{dI}{dV_s} \propto e\rho_s(eV_s)\rho_t(0)T(eV_s, eV_s) + \int_0^{eV_s} \rho_s(E)\rho_t(-eV_s + E) \frac{dT(E, eV_s)}{dV_s} dE \quad (9)$$

を得る。いま、 V_s がトンネル障壁高さに較べて十分に小さい範囲だけを考えると、 $T(E, eV)$ は一定であり、第 2 項はほぼ 0 とみなせる。この式の第 1 項は $\rho_s(E)$ に比例するので、

$$\frac{dI}{dV_s} \propto \rho_s(eV_s) \quad \text{for } V_s \cong 0 \quad (10)$$

となる。 V_s がトンネル障壁高さに較べて小さくないときは、トンネル確率 T が印加電圧によって変化する。したがって、試料の表面電子状態密度 ρ_s のエネルギー分布を単純に求めるためには、測定された電流-電圧特性からトンネル確率 T の影響が取り除かれた量を求める必要がある。そこで dI/dV_s を I/V_s で規格化して、

$$\begin{aligned} \frac{dI/dV_s}{I/V_s} &\propto \frac{\rho_s(eV_s)\rho_t(0) + \int_0^{eV_s} \frac{\rho_s(E)\rho_t(-eV_s + E)}{eT(eV_s, eV_s)} \frac{dT(E, eV_s)}{dV_s} dE}{\frac{1}{eV_s} \int_0^{eV_s} \rho_s(E)\rho_t(-eV_s + E) \frac{T(E, eV_s)}{T(eV_s, eV_s)} dE} \\ &= \frac{\rho_s(eV_s)\rho_t(0) + A(V_s)}{B(V_s)} \end{aligned} \quad (11)$$

を得る。探針の表面電子状態密度 ρ_t は一定であると仮定しているので、分子の第 1 項は試料の表面電子状態密度 $\rho_s(E)$ に比例する。他の項、 $A(V_s)$ と $B(V_s)$ には、それぞれ $T(E, eV_s)$ 、 $dT(E, eV_s)$ と $T(eV_s, eV_s)$ の比が含まれているので、 T に起因した指数関数としての振舞いは打ち消され、 $A(V_s)$ と $B(V_s)$ は V_s に対して緩やかに変化する関数となることが期待される。この式(11)では、 $A(V_s)$ は求めるべき量 $\rho_s(E)$ に対して緩やかに変化するバックグラウンドとして残り、一方、 $B(V_s)$ は、区間 $(0, eV_s)$ でトンネル確率の比 $T(E, eV_s)/T(eV_s, eV_s)$ で重みをつけた $\rho_s(E)$ の平均であり、式(11)の分子 $\rho_s(E)$ を規格化しているとみなせる。結局、 $(dI/dV_s)/(I/V_s)$ を V_s に対してプロットすれば、この曲線は近似的に求めるべき $\rho_s(eV_s)$ の特徴をよく反映したものとなる。この近似は、フェルミ準位近傍の ρ_s がバンドギャップをもつ材料のように極めて 0 に近い場合を除き、よく成立することが確かめられている。したがって、

数 V にわたって表面電子状態密度のエネルギー分布を表すスペクトルとして、以下の量、

$$\frac{dI/dV_s}{I/V_s} \propto \rho_s(eV_s) \quad (12)$$

が採用されている。このようなトンネル電流-印加電圧特性から表面電子状態密度のエネルギー分布を求める手法をトンネル分光法と呼ぶ。とくに、STM と連動させて、探針走査中の各点で電流-電圧特性を調べ、表面電子状態密度のエネルギー分布を原子スケールの空間分解能で描き出す手法を、走査型トンネル分光法 (scanning tunneling spectroscopy (STS)) と呼ぶ。通常は、STM 走査中に探針の位置を瞬間的に固定し、印加電圧だけを三角波状に掃引させてトンネル電流の変化を記録する。また、データ取得後に特定印加電圧に対する電流変化 dI/dV_s を STM 像と対応させて 2 次元マッピングすることもできるので、**電流画像化トンネル分光法 (current imaging tunneling spectroscopy (CITS))** と呼ばれることもある。バンドギャップをもつ材料では 0 V 付近で流れるトンネル電流が極小になる。そこで、S/N 比を向上させるために、0 V 付近で電流を測定するときに探針を意図的に試料に近づける方法も考案されている。

図 7(b)(c)は、M13mp18 ファージ DNA 一本鎖分子の STM トポグラフ像であるが、(d)は、各位置で $V_s=1.5$ V のバイアス電圧で (dI/dV_s) を測定して、各点での値を対応する各画素の輝度に変換して表示した画像である [7]。特定の箇所が明るく光っているのがわかるが、(d)下段に示した M13mp18 ファージ DNA の塩基配列と比較すると、グアニン (g) 塩基分子の位置にぴったり一致していることがわかる。つまり、このバイアス電圧では、グアニン分子の電子状態密度が高いため、グアニン分子直上に STM 探針が来た時にトンネル電流が多量に流れるために明るく見える。このように、STM によって、DNA の塩基配列を解析することもできる。

STM 像には、試料表面の凸凹だけでなく試料の局所状態密度の情報も反映されることを示す好例が「**電子定在波**」である。局所状態密度とは、電子の存在確率、つまり、その場所での電子の波動関数の絶対値の二乗なので STM によって波動関数の分布を直接観ることができる。図 8(a)は、Si(111)結晶表面を1原子層の Ag が覆っている状態を撮影した STM 像である [8]。「 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag」と表記している領域は、Ag が 1 原子層だけ表面を覆った領域であり、「 7×7 」と表記している領域は、Ag 原子が吸着していない部分で、図 4 で示した Si 原子配列がむき出しになっている領域である。この表面は平坦ではなく、たとえば、1原子段差のステッ

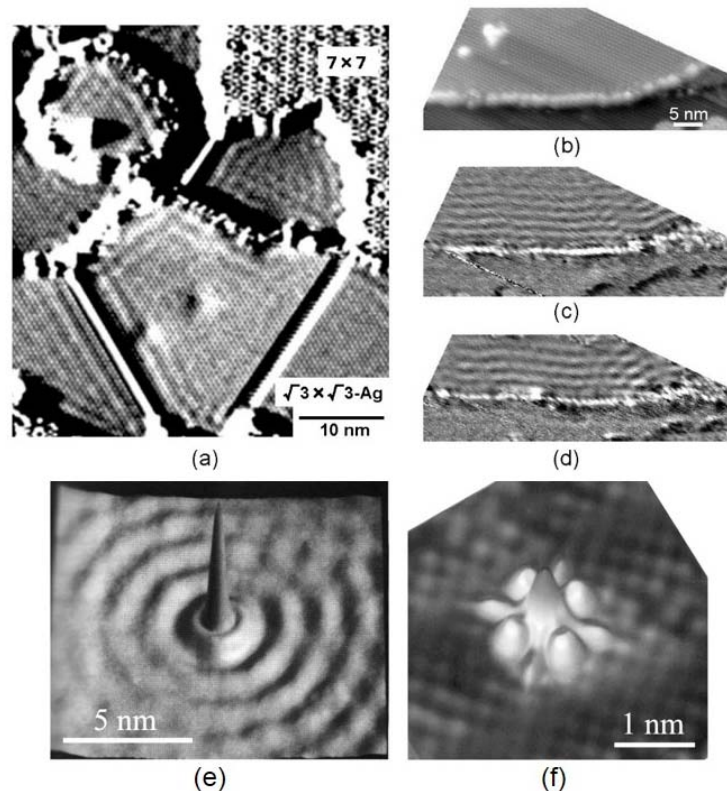


図 8. 電子定在波。(a)-(d) Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面 [8, 9]、(e) Fe 単原子/Cu(111)表面[10]、および(f) 高温超伝導体 BiSrCu 表面[11]。

ブが画面中央で左右に走っている。画面左上の丸い領域は1原子段差だけ高い部分である。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 領域をよく見ると、Ag 原子の規則的な配列を反映した規則的な点列がみえるが、その他にステップに沿うように「さざ波」が見える。その波長は 2 ~ 3 nm である。これは、1 原子層の Ag 層に存在する自由電子的な波動関数がステップに反射されてできた電子定在波である。ステップ近傍の様子を詳細に観察した結果が(b)-(d) である[9]。(b) は通常の STM 像であり、1原子層段差のステップが原子分解能で観察されている。(c) と(d) は、 (dI/dV_s) の値を輝度に変換して得たコンダクタンス像であり、電子定在波を強調して観察できる。つまり、(10)式または(12)式から局所状態密度 ρ の分布を表している。通常の STM 像では、探針を走査しているときの各地点でのトンネル電流の値を輝度信号に変換して表示しており、その量は、(1) 式が示すように、局所状態密度分布をあるエネルギー範囲内で積分した量である。しかし、コンダクタンス像では、トンネル電流ではなく、トンネル電流をバイアス電圧で微分した微分コンダクタンス(dI/dV_s)の値をモニターの輝度信号に変換して表示している。そうすると、(10)式または(12)式が示すように、それは局所状態密度そのものに比例するため、**フェルミ準位から測ったエネルギー準位 eV_s での電子波動関数の(絶対値の二乗の)分布**が画像化できる。図 8(c)と(d)は、それぞれフェルミ準位から 0.9 eV と 0.7 eV だけ上のエネルギー準位での波動関数の空間分布を示している。両者を見比べると、(d) の電子定在波の波長の方がやや長いことがわかる。つまり、エネルギー準位に応じて電子波の波長が異なる。各バイアス電圧での電子定在波の波長を測定することによって、その電子状態のエネルギー・波数分散関係を求めることもできる[9]。この電子定在波はエネルギー分解されたフリーデル(Friedel) 振動と呼ばれることもある。

図 8(e)は、Cu(111)結晶表面上に吸着した 1 個の Fe 原子の周りに形成された電子定在波である[10]。Cu 結晶内の伝導電子は Cu 原子の 4s 軌道から出た電子なので、**s 成分**が強く、そのために等方的な同心円状の定在波ができる。一方、図(f) は、高温超伝導体である $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 結晶内の 1 個の Cu 原子が亜鉛(Zn) 原子に置き換わった場所で観察された電子定在波である[11]。この高温超伝導体はクーパー対の波動関数が d 波となっている、いわゆる **d 波超伝導体**であるため、散乱によってできる定在波が(f) に示すような 4 回対称性を持つ波となる。超伝導体の中では 2 個の電子がクーパー(Cooper)対とよばれるペアを作っており、多数のクーパー対が同一の波動関数で記述できる状態になっている。Nb や Pb など通常の金属の「低温超伝導体」では、クーパーペアの角運動量がゼロの s 波状態を作っている。しかし、高温超伝導体のクーパー対が s 波なのか d 波なのか論争されてきたが、図 8(f) の四葉のクローバー型の定在波によって d 波状態であることが確定し、論争に終止符を打った。静かな池に小石を投げ入れたときのさざ波から連想すると、(e) のような

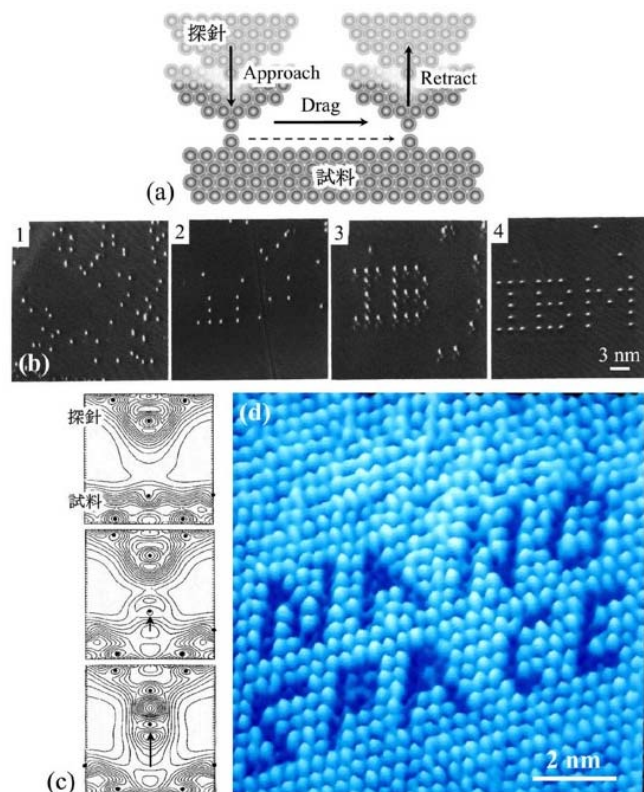


図 9. STM による原子操作。
(a)(b) 原子引きずり[12]、(c)(d) 原子引き抜き[13]。

同心円の波は納得できるが、(f) のような複雑な波は想像できない。高温超伝導体がいかに奇妙な物質なのか、この像を見ただけでも感じることができる。

6. STM による原子操作

以上述べたように、STM は 1 個 1 個の原子をはっきりと観察できる原子分解能を持つ顕微鏡としてはたらくだけでなく、電子の波動関数も可視化する顕微鏡であり、その点が物理学者にとって革命的であった。そのため、発明からわずか数年でノーベル物理学賞になったことは納得できる。しかし、その後、さらに新たな展開が起こった。STM 探針によって個々の原子や分子を意のままに動かすことができる「原子操作(atom manipulation)」のデモンストレーションがなされたのである。図 9(b) の STM 像(1) の中の輝点は、Cu(111)結晶表面上にパラパラと吸着したキセノン(Xe) 原子 1 個 1 個である。このままではありふれた STM 像だが、米国 IBM 研究所の Eigler たちは、次のような操作を行った[12]。図 9(a) に示すように、狙った 1 個の Xe 原子に STM 探針をほとんど接触させるぐらい極めて近づけ、そのまま表面に沿って横方向に探針を動かした。そうすると、Xe 原子が引きずられて探針とともに動いた。探針を所定の距離だけ動かした後、Xe 原子から遠ざけると、その Xe 原子がそこに固定されたのである。つまり、狙った個々の原子を好きな位置まで引きずって行って、そこに置くことができるのである。この操作を繰り返えすと、図 9(b) に示すように、いくつかの Xe 原子を並べることによって最後には「IBM」という文字を描くことができた。この成果を発表した論文は、人類が個々の原子をはじめて意のままに配列した記念碑的なものであり、この論文からナノテクノロジーの研究が始まったと言っても過言ではない。つまり、半導体産業で用いられている微細加工技術が進展してますます極微の人工構造を作る研究が精力的に行われているが、その究極として 1 個 1 個の原子を人工的に並べてデバイス機能を持つ人工構造を作るのが人類の夢ならば、このアイグラーたちが示した「原子文字」は、その可能性を示唆するものであった。STM 探針が、1 個の原子をつまみ上げて好きな場所に置くことができる「原子ピンセット」になったのである。

図 9(d) には、日本の日立の細木らが作った原子文字を示す[13]。これは、二硫化モリブデン(MoS_2) 結晶の表面の STM 像である。規則的に並んでいる原子は硫黄(S) 原子であるが、探針と試料との間には 0.5 V 程度のバイアス電圧をかけて撮影されている。ここで、狙った 1 個の硫黄(S) 原子に STM 探針を近づけ、バイアス電圧を 0.5 V から 5.5 V に短時間だけ(70 msec) パルス的に上げた。そうすると、その S 原子が試料表面から引き抜かれ、探針の先端に付着してしまう。そのよう

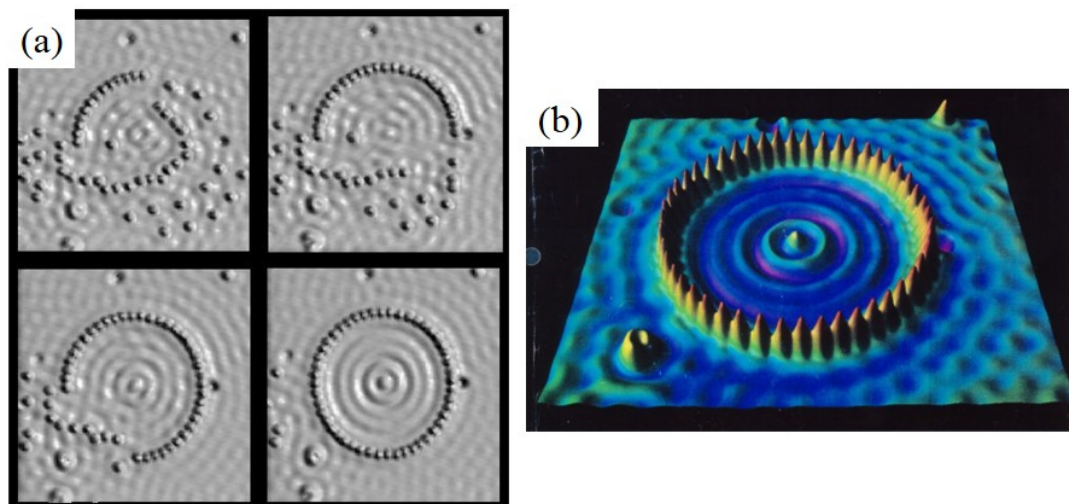


図 10. Fe 原子の操作で Cu(111)表面上に形成した量子囲い柵[15]。

にして、狙った原子だけを結晶表面から引き抜き、その操作を繰り返して「NANO SPACE」という原子文字を描いた。図 9(c)は、試料表面の原子が STM 探針に移動する様子を理論計算によってシミュレーションした結果である[14]。試料側の原子が探針最先端の原子と化学結合を作り、逆に試料側の化学結合が切断されて原子が探針先端に移動している様子がわかる。アイグラーたちの原子操作も探針最先端の原子と Xe 原子がファンデアワールス力によって弱い結合を作るので、探針のあとをついて引きずられたのである。

アイグラーたちは、図 9(a)に示した「原子引きずり」テクニックを使って、1 個 1 個の原子を円形に並べた。それが図 10 である [15]。Cu 結晶表面上に吸着している Fe 原子 48 個を STM 探針を使って直径 14.3 nm の円形状に並べた。そうすると、その円形の中に同心円状のさざ波が立っていた。これは、Cu 結晶の最表面に存在する電子波が鉄原子の円形リングのなかに閉じ込められてできた電子定在波なのである。つまり、人工的に作った原子レベルの構造体のなかに電子を閉じこめたことになり、電子の波動関数を人為的に操作したとも言える。この円形リングは「量子囲い柵(quantum corral)」と呼ばれる。こうなると、単なる「お遊び」ではなく、何か役に立つデバイスができるのではないかという期待をいだかせる。電子を小さな空間に閉じ込めた場合、それを「量子ドット(quantum dot)」と呼ぶことが多い。その中に閉じこめられた電子のエネルギー準位は量子化されて離散的になる。実際、この量子囲い柵のなかの電子状態もそうなっている。

原子 1 個 1 個を動かせるなら分子も STM 探針で動かせるはずだ、と考えるのは当然である。DNA の塩基分子を STM 探針によって操作した例が図 11 に示されている [16]。(a) の模式図に示すように、ご存知 DNA はアデニン分子とチミン分子、そしてグアニン分子とシトシン分子がそれぞれ対を作って二重螺旋構造を作っている。(b) はそのうちのアデニン分子の構造を示す。アデニン分子が5つ結合すると、(c) に示すような五角形をつくる。この分子は人工的に合成できる。その分子を Cu 結晶表面上にバラバラと吸着させたときの STM 像が(e) である。(d) はそのうちの一つを拡大し

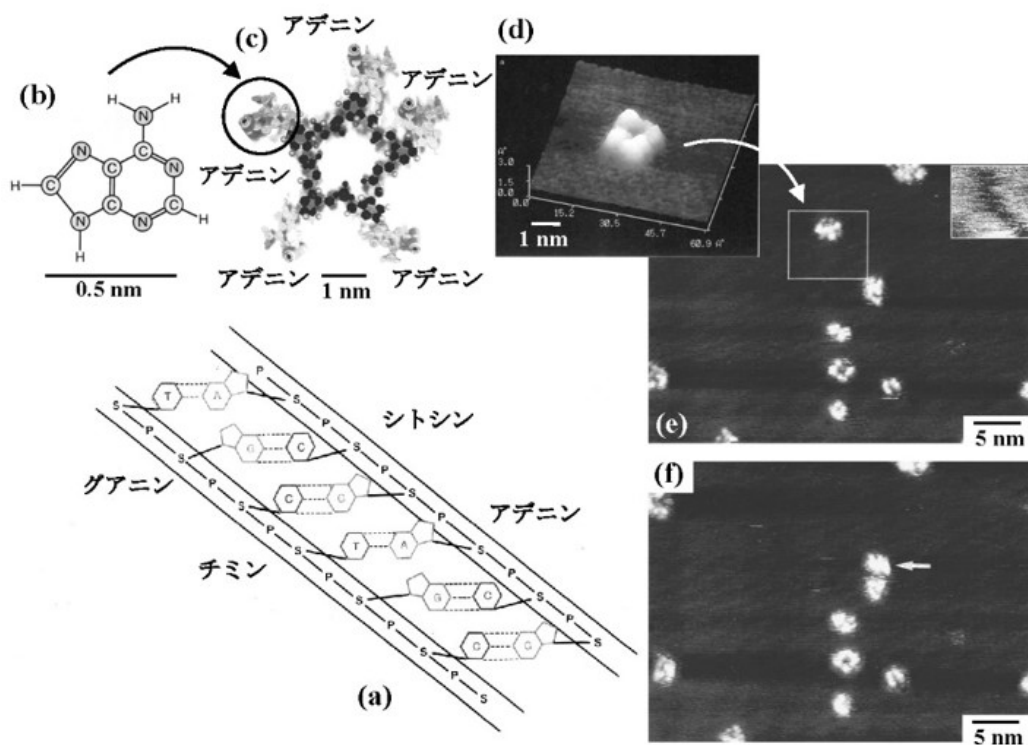


図 11. STM による DNA 塩基分子の操作[16]。

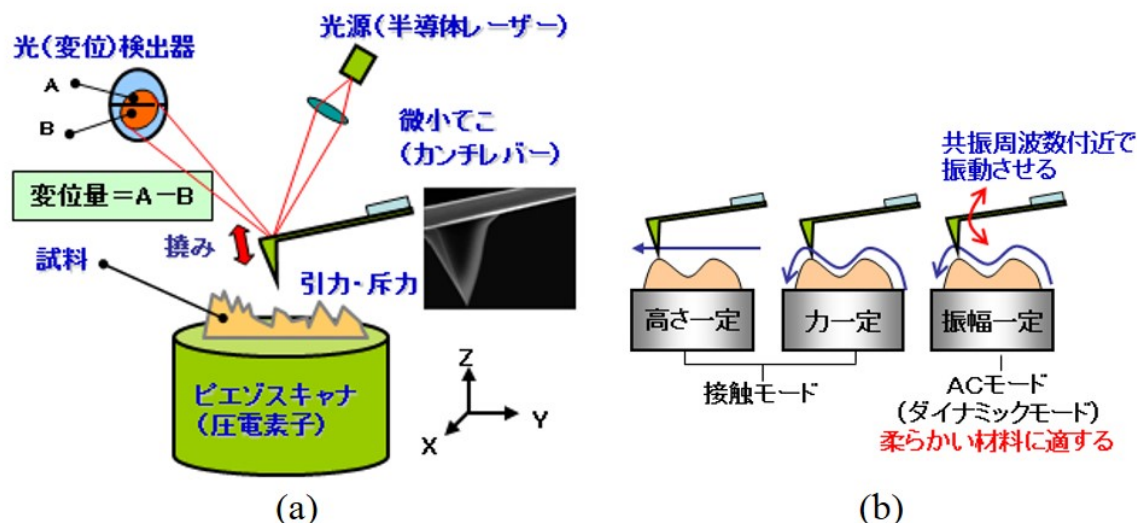


図 12. AFM の概念図[17]。

た像である。この状態で、図 9(a) に示す方法と同じように、つまり、狙ったアデニン分子((e) で四角で囲った分子)の直上に STM 探針を近づけ、そのまま表面平行方向に動かすと、その分子が引きずられて移動する。その結果が(f) であり、その分子だけが位置を変えているが他の分子の位置は(e) と同じであることがわかる。このデモンストレーションは単にアデニン分子を所定の位置まで移動させただけであるが、このテクニックを使えば、狙った DNA 塩基分子を好きな配列に並べることができることを意味している。さらに、この研究の延長線には、所望の塩基配列を持つ DNA 分子を人為的に構築することができるという夢が膨らんでくる。ここまでくれば、STM による原子・分子操作の意味の重大さが認識されるだろう。STM は単なる顕微鏡にとどまらず、今や「DNA 製造装置」になろうとしているのである。

7. 原子間力顕微鏡

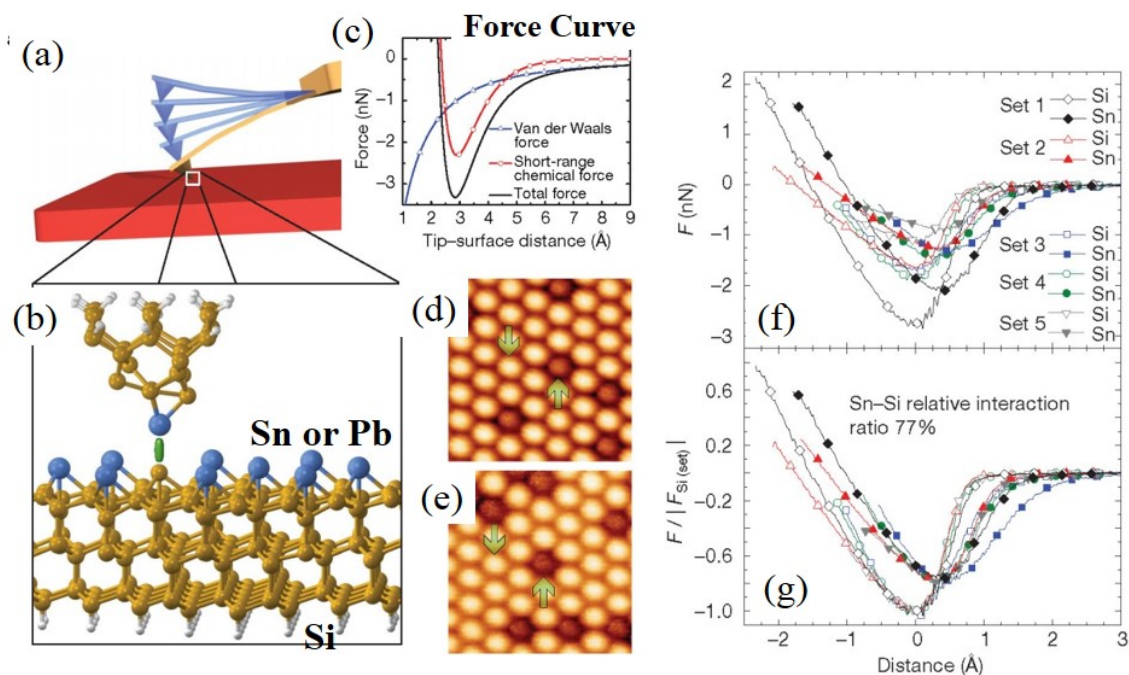


図 13. AFM 観察例と原子種の区別[18]。

探針と試料との間のトンネル電流を測定して画像化するのが STM であったが、探針を試料表面に近づけると、その間には力がはたらくので、その微弱な力を検出して画像化するのが原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)である。図 12 に AFM の概念図を示す[17]。鋭利な先端を持つ探針がカンチレバーと呼ばれる微小テコ(片持ち梁)の先端に取り付けられており、探針と試料との間に力が働いたときにカンチレバーがわずかにたわむ。そのたわみをレーザ光の反射を使って検出する。カンチレバーがたわめば反射される方向がわずかにずれるので 4 ないし 2 分割のフォトダイオードで受光して検出できる(光てこ法)。探針を試料表面に沿って走査しながら、各点でのカンチレバーのたわみが一定になるように試料またはカンチレバー自体をピエゾ素子で上下させて、そのためにピエゾに印加した電圧を画像化信号とする。STM と同様にピエゾ素子で探針の位置制御を行い、原子分解能で試料表面の凸凹を観察できる。この方法は探針先端を試料表面に接触させて力を検出するので「接触モード contact mode」と呼ばれる。この他に、探針を試料表面に直接接触させない「非接触モード(non-contact mode、ダイナミックモード)」がある(ここでいう非接触とは、観察中に試料や探針の接触によるダメージが検出限界以下であるという意味である。実際に「接触」しているか否かの定義は難しく、不明な点も多い)。非接触モードでは、カンチレバーを固有振動数で振動させておいて、探針が試料表面から力をうけると、その振動の振幅、位相、周波数が変化するので、これらが一定になるようにカンチレバーもしくは試料を上下させながら測定を行なう。汎用の大気中動作あるいは液中動作 AFM では、振幅変化から AFM 像を得る方式がよく利用され(タッピング・モード、AC モードと呼ばれることが多い)、周波数変調(FM)法を利用したカンチレバーの共振周波数変化を計測する方法は原子分解能まで得られる方法として大きく進展した。

その観察例を図 13 に示す[18]。(a)(b)が観察法の模式図であり、探針の最先端には原子1個が付着して、その原子と試料表面の原子の間の力を測定する。(c)が「フォースカーブ(force curve)」と呼ばれるもので、探針と表面との距離の関数として両者の間にはたらく力をプロットしたグラフである。ファンデルワールス力による遠距離引力と、化学結合や原子内殻同士の反発力に起因する短距離力の両方が働き、その総和として遠方では引力となるが、近づきすぎると斥力が働く。それらの力は、表面からわずか数 Å 程度の距離で大きく変化していることがわかる。(f)が実測したフォースカーブである。試料は Sn が吸着した Si(111)結晶表面であり、カーブは一見ばらついているように見えるが、各カーブに対して縦軸を規格化してプロットしなおすと(g)となり、最大引力が強いカーブと弱いカーブの2グループに集約される。これを画像化したものが(d)であり、暗く観察される原子が Si 原子であり、明るく観察される原子が Sn 原子といえる。このように AFM では原子分解能が得られると同時に(わかっている原子種の範囲内で)原子種を区別することができる。STM のように電流を流す

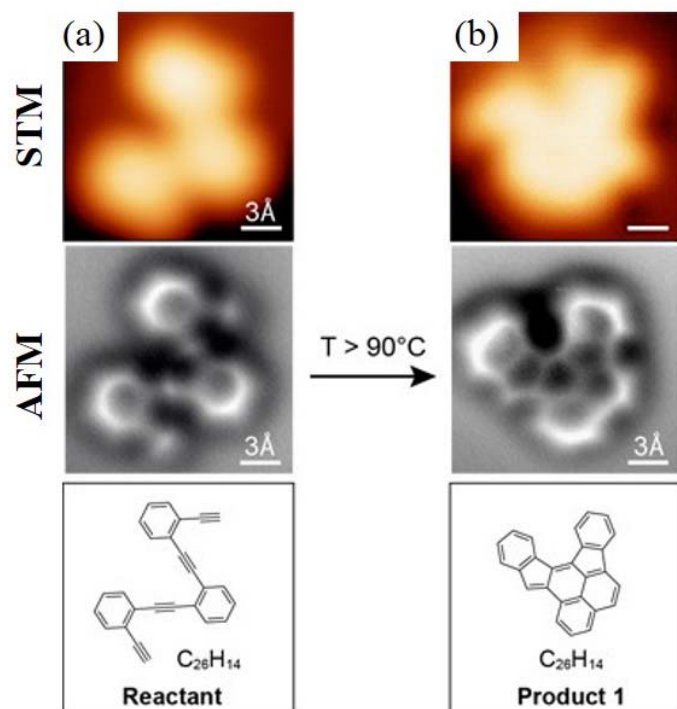


図 14. 超高分解能 AFM 像[19]。

必要がないので、絶縁性の試料も観察可能であり、生体材料や実用材料、工業製品への応用が広がっている。また、磁性探針や導電性探針を持つカンチレバーを用いることによって、表面形状像と同時に、磁気像を観察できる**MFM**(磁気力顕微鏡, magnetic force microscope)や、電気力(電気勾配力)を観察できる**EFM**(電気力顕微鏡, electric force microscope)、また、探針-試料間に電圧を印加し、相互作用が極小になる電圧値から局所的接触電位差、および、その像を求める**ケルビン力プローブ顕微鏡**(Kelvin force probe microscope (KPFM))という装置もある。

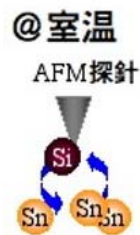
試料-探針間に働く相互作用力には、**化学結合力**、**van der Waals 力**、**交換斥力**、**静電気力**、**磁気力**などが含まれる。また、試料と探針が接触したのちにそれらを引離すときに働く**キャピラリー力**、さらには走査時の**摩擦力**なども加わる。

探針-試料間距離と相互作用力の関係(フォースカーブ)を計測することによって、どのような力でAFM像を描きだしているかを推定できる。相互作用力が1 nm以上にまで及ぶ遠距離力である場合には、探針先端だけではなく、探針の根本(シャンク)まで働く相互作用を問題にしなければならない。一般的に、フォースカーブを測定すると、探針を引き離すときにキャピラリー力や凝着力の影響でヒステリシスが観察される。フォースカーブに現れるヒステリシスを解析することによって、**凝着力**や高分子・生体分子の物性・**粘弾性特性**を解析することも可能となる。

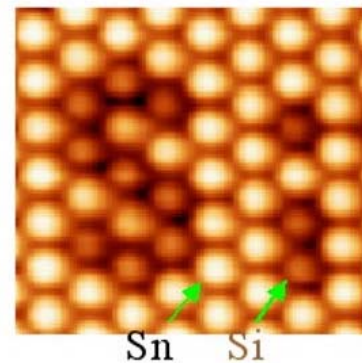
探針先端に**CO(一酸化炭素)分子**を付着させると極めて高い分解能のAFM観察が可能であることが最近示された。その例を図14に示す[19]。ベンゼンリングや化学結合に相当する部分が明瞭に観察されており、分子の模式図がほとんどそのまま顕微鏡像となっていることには驚く。上部に示されたSTM像では電子分布をイメージングするため、広がった電子状態の場合、鋭い構造像とならないが、CO分子探針によるAFMでは、CO探針と試料の原子間で**斥力が働くまで接近させている**。その意味では**非接触AFM**とはいえないが、測定方法はカンチレバーの振動数シフト(FM)法を利用し、**極微弱な短距離相互作用力を検出している**ために、シャープな構造像が得られる。

AFMでも原子操作が可能である。図15(a)は、Si(111)結晶表面上に1原子層のSn原子を吸着させた表面で、探針先端にSi原子を吸着させておき、試料表面のSn原子と置換する[20]。この方法で所望の位置にSi原子を置くことができる。そうすると、AFM像で暗い原子と観察されるSi原子で、「Si」という原子文字を描いた。図15(b)は、Sn原子層を吸着させたGe(111)表面上で、最表面上の隣接するSi原子とSn原子を入れ替えることによってSn原子を所望の一まで移動させて「Sn」という原子文字を描いた結果である[21]。これらの原子文字は、基板結晶の最表面原子層に入れ込んだもので、室温でも安定に構造を保っている。

交換型垂直原子操作



(a)



交換型水平原子操作



(b)

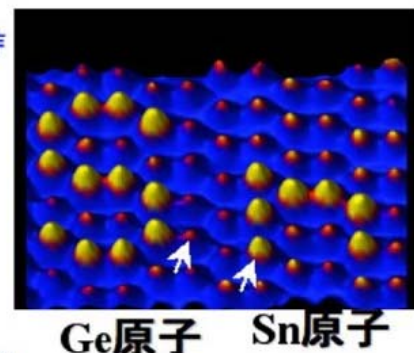


図15. AFMによる原子操作[20,21]。

8. 変わり種 SPM

STM や AFM のように鋭い探針を利用した顕微鏡像を総称して走査プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscopes, SPM) と呼ぶ。さまざまな SPM が考案されており、すべてをここで紹介することはできないが、3 つほど重要な手法を紹介する。

8.1. スピン偏極 STM

磁性探針を用いてスピンの向きに依存したトンネル電流を測定することにより、試料の磁区構造などを原子分解能で観察することができる。あるバイアス電圧を試料-探針間に印加して STM 測定する場合、探針と試料表面のスピンの向きが同じ場合のほうが逆向きの場合よりトンネル電流が流れやすい(図 16 参照)。これは、スピンの向きに依存した状態密度の差に起因する現象であり、「トンネル磁気抵抗効果」とよばれている。トンネル電流がスピン偏極を維持したまま探針-試料間をトンネルことが 1990 年に Wiesendanger によって示されて以来[22]、この現象を利用して、STM の空間分解能で磁区構造やナノスケールの磁化特性が観測されている。その例を図 16(b)に示す[23]。この図に示されているコントラストは、W 表面に蒸着した Fe 膜の反対向きの磁区構造を示している。

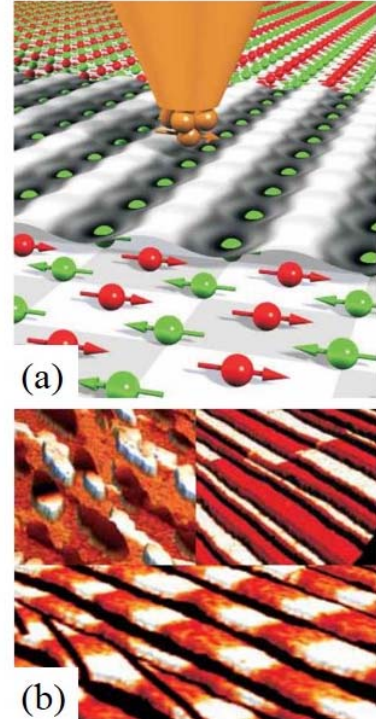


図 16. スピン偏極 STM [23]。

8.2. 伝導性 AFM による電流の可視化

図 17(a) に模式的に示したように、2 次元電子ガス(Two-dimensional electron gas, 2DEG)系と呼ばれる状態を半導体結晶表面直下に作り、その流れ、つまり電流の様子を可視化した

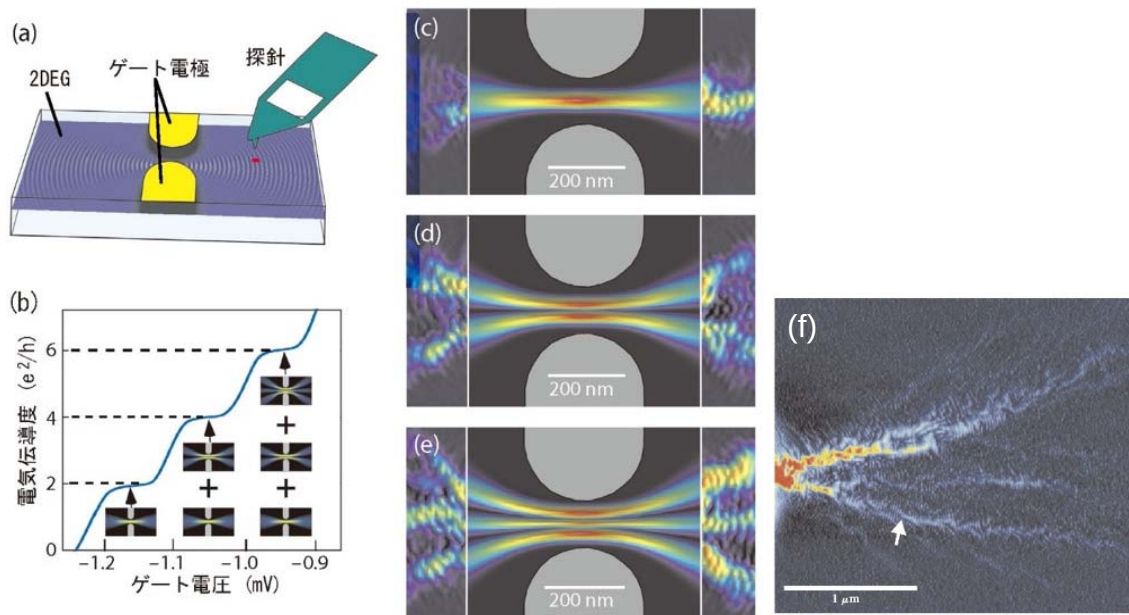


図 17. AFM による電流の可視化 [24]。

例を紹介する。その 2DEG のなかに「狭い流路を持つ堤防」に相当する「split 型ゲート電極」をつける。そうすると、電流は、2 つの電極間の狭い間隙を通して左側から右側に流れる。このとき、このゲート電極に負の電位を印加すると、電流が通る通路の幅を実効的に狭くできる。高い負の電位を印加すると通路は完全にふさがれて電流は流れなくなる。その状態から少しずつ負の電位を低くしていくと通路の幅が広がって電流が流れる。そのときゲート電極の右側から左側に流れる電流値を測定して電気伝導度を得る。その電気伝導度をゲート電極に印加する電圧を変えながら測定すると(b)の結果となった[24]。ゲート電極に-1.3 V 程度をかけると電流は全く流れないので電気伝導度はゼロだが、-1.2 V 程度にすると流れ始めた。しかし、図に示すように電気伝導度が階段状に増加した。その1段の階段が伝導度 $2e^2/h (= 1/12900 \text{ } \Omega^{-1})$ (eは素電荷、hはプランク定数) に相当する。つまり、通路の幅を連続的に広げているにもかかわらず、そこを流れる電流値は不連続的に増加するのである。これが「伝導度の量子化(conductance quantization)」と呼ばれる現象である。電気伝導度が $2e^2/h$ の整数倍に量子化されるのである。(a) に示した、電流が流れる狭い通路の部分を「量子接点(quantum point contact)」と呼ぶこともある。この伝導度の量子化現象はどのように理解すればいいのか？ゲート電極の間の電流の「通路」の幅は、実は電子の波長と同じ程度になっている。そうすると、そのような狭い領域に電子波が入ると、量子サイズ効果によってエネルギー準位が離散化される。その一番低いエネルギーの状態の波動関数は、電子定在波の半波長が通路の幅に一致する状態であり、次にエネルギーの高い状態 $n = 2$ は、通路の真ん中に節を持つ波動関数の状態、さらにその次の状態($n = 3$)では、通路内に波動関数が 2 つの節を持つ状態となる。よって、それぞれの状態での電流分布を計算すると、図 17(c)、(d)、(e)の中央部で示した分布となる。電流は細い筋状になって狭い通路を通り抜けるのである。これは量子サイズ効果のためであり、川の流れではこんなことは起こらない。それぞれの量子数 n で指定される状態は、伝導度 $2e^2/h$ を持つ。よって、ゲート電極の間に作られた通路の幅が最も狭い場合には、 $n = 1$ の波動関数しか通りぬけられないので、伝導度が $2e^2/h$ である。通路の幅が少し広がって $n = 2$ の波動関数も通りぬけられるようになると、 $n = 1$ の状態とあわせて伝導度が 2 倍に不連続的に増える。さらに通路の幅が広がると $n = 3$ の状態も通れるので、伝導度は 3 倍に増加する。量子数 n で指定される状態を「モード(mode)」あるいは「固有チャネル(Eigen channel)」と呼ぶこともある。一般に n 個のモードが通りぬけるときの電気伝導度 G は

$$G = \frac{2e^2}{h} \cdot n \quad (13)$$

と書ける。これは「ランダウアー(Landauer)の公式」として知られている。

さて、伝導度の量子化は理解できたが、図 17(c)(d)(e) で示されている電流分布をどのように実験で観ることができるのか？ それぞれの図の中心部分は理論シミュレーションであるが、両端の画像は実は実験結果であり、筋状の電流分布がはっきりと見えている。しかも、筋の数が量子数 n に一致していることもわかる。図 17(f)は、この狭い通路から出た電流分布を広い範囲で観察した結果である。この実験は、AFM 探針を通路近くに近づけて行われた。図 17の実験では、AFM で通常測定される力の代わりに狭い通路を通してゲート電極の左側から右側に流れる電流値を測定した。つまり、AFM 探針に負の電位をかけておき、それを電流が流れている場所に近づけると、電流はその探針による局所的なポテンシャルによって散乱される。そのため、(a) でゲート電極の左側から右側に流れる電流の値がわずかに変化する。AFM 探針を横方向に走査しながら各地点での電流値の変化を測定し、それを画面の各画素の輝度信号に変換すると図 17(c)(d)(e)(f) の画像となる。電流がたくさん流れている地点にこの AFM 探針が近づくと、探針の影響によって電流値が大きく変化するが、波動関数の節で電流があまり流れていない地点に探針を近づけても電流値はあまり変化しない。川の流れ

に立って自分の足元を見ると、水の流れが乱されているのがわかる。この類推から、負の電位を持つ探針によって電流が乱されることが想像つくだろう。このようにして、電流分布をナノメートル・スケールの分解能で可視化することができる。電子は有限の波長を持った波なので、狭い通路を通り抜けて量子サイズ効果を受けた後もしばらくは電流分布が筋状になっている。ゲート電極から遠く離れると、やがてフォノン(原子の振動)や結晶中の欠陥・不純物によって電子波が散乱されて特徴的な電流分布は消えて一様な分布になっていく。この実験で 2 次元電子ガスという特殊な電子系を使ったのは、このような散乱が極めて少ないので、筋状の電流分布がゲート電極を通る抜けた後も数 μm 程度まで長く維持されるからである。このように電子波が散乱されずに固体中を伝導するとき、「弾道伝導(ballistic conduction)」と呼び、電子波の位相情報が保たれるので干渉現象が観られる。ここで見た筋状の電流分布も一種の干渉現象である。それに対して、例えば室温の電線の中を流れる電流はそのような干渉性は無い。それは電線のなかの原子のフォノンや欠陥などによって電子が頻繁に(非弾性)散乱され、電子波の位相が乱されてしまうためである。そのような伝導を「拡散伝導(diffusive conduction)」という。拡散伝導はオームの法則に従うが、弾道伝導の状態はオームの法則ではなくランダウアーの公式(13) 式で記述される。

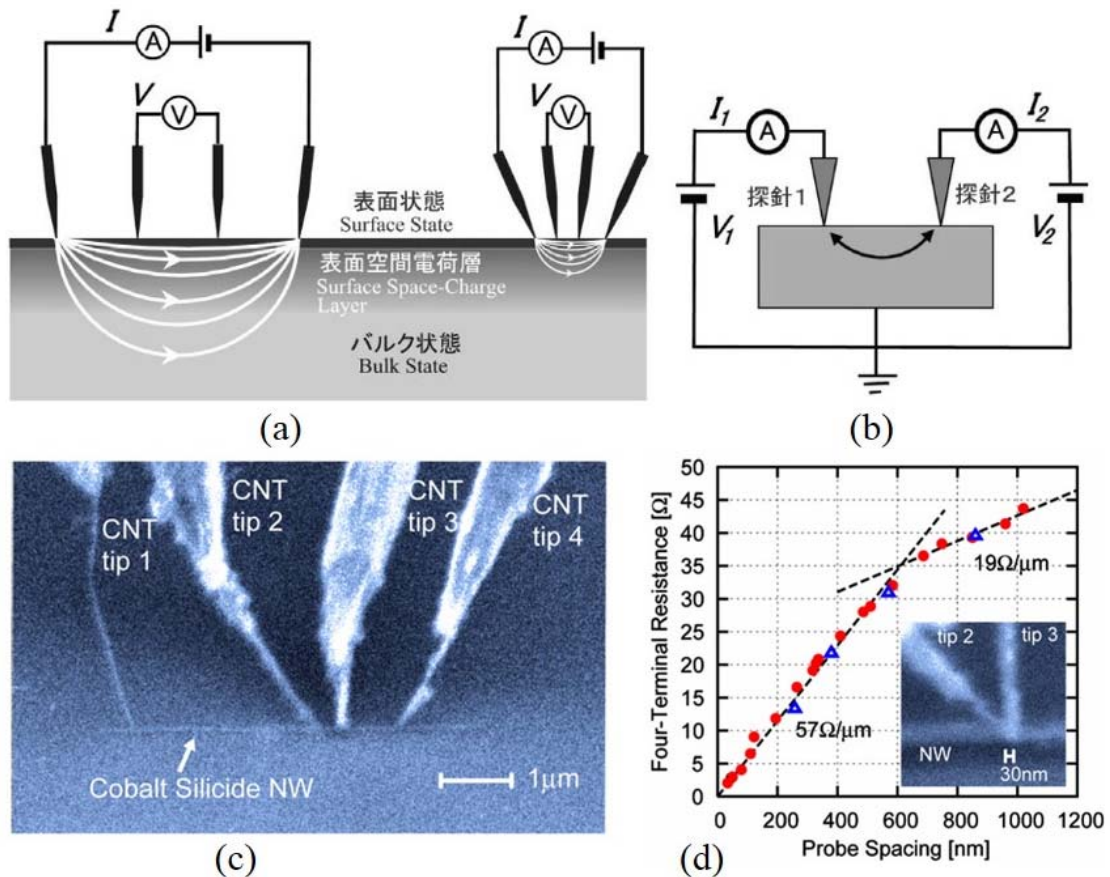


図 18. 4 探針 STM による伝導計測[25]。

8.3 多探針 STM

、最近、複数本の探針を持つ STM が開発され、さらに多様な計測に利用されつつある。図 18 に 4 本の探針の走査電子顕微鏡(scanning electron microscope, SEM) 像を示す[25]。それぞれの探針が通常の STM として動作するだけでなく、4 本の探針を組み合わせ、それらの間隔や配置を自在

に変えてさまざまな計測が可能となる。この図ではカーボンナノチューブを探針として用いている場合であり、その細さのお陰で、探針どうしを 30 nm 程度まで近づけることも可能となっている[25]。

図 18(a) には 4 探針(four point probe, 4PP) 法による電気伝導測定を示す。すなわち 4 本の探針のうちの 2 本から電流 I を試料に流し込み、他の 2 本の探針の間の電圧降下 V を測定する。そうすると、4PP 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)。このとき、それぞれの探針は試料と直接接触しており、STM のようにトンネル状態を保っていないとよい。この方法では、テスターなど簡便な電気抵抗測定法として用いられる 2 探針法と異なり、探針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正確に測定できる。一般に、探針と試料で仕事関数が異なるため、両者を接触させると接触電位差やポテンシャル障壁が生じ、その接触界面を電流が横切って流れるとき余分な電気抵抗が生まれてしまう。特に、金属探針が半導体に接触すると、その界面にショットキー障壁ができて大きな抵抗を生む場合が多い。また、細い針から電流が試料に注入されると「ひろがり抵抗」と呼ばれる抵抗も生じる。2 探針法では、接触抵抗やひろがり抵抗を通して測定電流が試料に流し込まれるので、それらの抵抗が測りたい試料の電気抵抗と直列につながれることになる。そのため、試料自体の電気抵抗値を正確に測定できなくなる。しかし、4PP 法を使えば、電圧降下を測定する探針には電流が流れないので、接触抵抗やひろがり抵抗による電圧降下は効かず、試料自体の電気抵抗のみを測定できる。図 18(d)は、カーボンナノチューブ探針を使った 4PP 法で、太さ 50 nm 程度の CoSi_2 ナノワイヤの電気抵抗を電圧探針間の間隔の関数として測定した結果である [25]。30 nm から探針間隔に比例して直線的に抵抗が増加している。これは古典的なオームの法則に従う拡散伝導を意味しており、30 nm という微小な距離内でも伝導電子が多数回散乱されながら流れていることがわかる。この時のナノワイヤの抵抗値は数〜数十 Ω であるが、1本の探針とナノワイヤとの接触点での接触抵抗は数十 $\text{M}\Omega$ になっていた。このことから、2探針法ではナノワイヤの抵抗を全く測れないことがわかる。

多探針 STM の他の利用法として、走査ポテンシオメトリーがある。これは、図 19(a)に模式的に示す

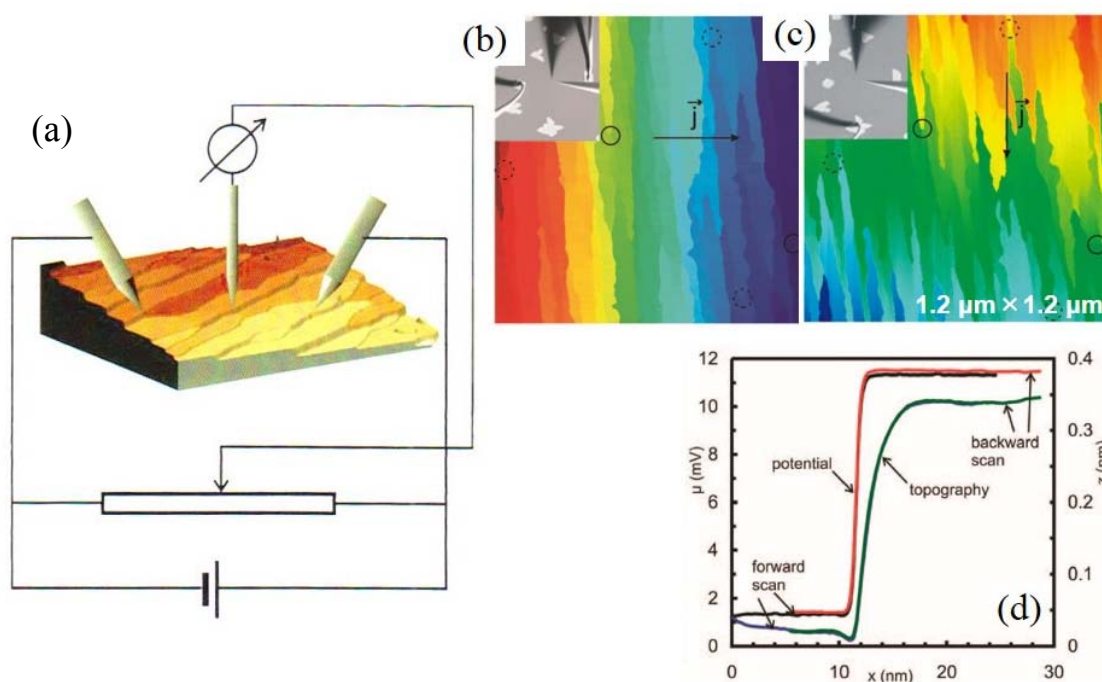


図 19.3 探針 STM による走査ポテンシオメトリー計測 [26]。

ように、両脇の 2 本の探針を試料に直接接触させ、その間に電流を流す。その状態で、第 3 の探針を 2 本の探針の間に設置し、それで走査トンネル分光測定を行う。その際、試料に電流が流れているので、試料の電気抵抗による電位分布が生じているため、各地点で電位が異なる。そのため、第 3 の探針に一定のバイアス電圧を印加していても実効的なバイアス電圧は場所によって異なる。トンネル電流がゼロになるように第 3 の探針のバイアス電圧を調整すると、その電圧が、その地点での電位と一致することになる。そのようにして、各点での電位を測定して、試料に流れる電流によって生じる電位分布を画像化して、電気抵抗の分布を可視化できる。その測定例が(b)(c)であり、(b)では電流がこの図で横方向に、(c)では縦方向に流した場合の結果で[26]。試料は微斜面の Si(111)結晶表面であり、多数のステップが縦方向に分布している。ステップ端で電位が急激に変わっていることがわかる。(d)は、1つのステップ近傍の幾何学的形状(高さ)と電位分布のラインプロファイルである。ステップの両側のテラスでは電位がほとんど一定であるが、ステップで急激にジャンプしていることがわかる。つまり、ステップを横切って電流が流れると、ステップによって伝導電子が散乱されるために大きな抵抗を生じるのである。ステップによる伝導電子の散乱は、図 8(b)(c)(d)に示したステップ端での電子定在波からも容易に想像できる。このように走査ポテンシメトリー法によって電気伝導の様子をナノメートルの空間分解能で可視化することができる。

図 18(b)のように、2 本の探針を同時に試料に対してトンネル接触させると新しい計測が可能となる。つまり、探針 1 のバイアス電圧を変化させたとき、探針 2 に流れるトンネル電流の変化 dI_2/dV_1 を測定する。この量は、電子波動関数の伝播を表すグリーン関数に比例するので、探針位置を変えながらこの量を計測することによって、グリーン関数の分布をマッピングすることができる。この 2 探針 STS はまだ実験的に実現されていないが、1 探針 STS で波動関数をマッピングできたことに匹敵するほど重要な計測になるであろう。

9. むすび

ここでは、STM と AFM を取り上げ、その原理、機構、観察例、物性評価や原子操作などへの応用を紹介した。高分解像を取得するための実践的なレシーバーは蓄積されてきているといえる。しかし、探針先端の原子配列及びその電子状態に対する理解はまだ十分とはいえない。最近の TEM の進歩は電子線の収差補正技術の進歩に依るところが大きい、収差補正技術が進展する前と似た状況が SPM にもあり、TEM の電子ビームに相当する探針の制御技術、すなわち探針というナノ物質の科学が進展すれば、SPM でもさらに大きなブレークスルーが起きる可能性があるのではないだろうか。その他、紙面の都合でその多くを割愛したが、興味深い高分解能観察例や物性測定など最近の進展も多い。たとえば、探針から放たれた電子が表面から数原子層下に存在する不純物原子によって散乱されることを利用した内部構造観察や、1 スピンを検出する SPM 開発も進んでいる。また、時間分解 SPM も開発され、ピコ秒以下の短い時間で起こる現象をナノメータ・スケールの空間分解能で観察できるようになりつつある。SPM の基本は、原子スケールで鋭利にした探針先端を試料に極接近させ、あるいは制御して接触させ、そのとき授受される物理量をナノスケールの空間位置変化として検出することにある。今後とも SPM は、ナノスケールでの材料の形状観察・物性評価・構造操作に活用され、SPM を基にした新規顕微鏡や物性測定・応用装置も開発されていくであろう。SPM 関連技術は、ナノテクノロジー支える基礎としてますます重要になると予想される。

謝辞: 前年まで本講座を担当されていた富取正彦先生(北陸先端科学技術大学院大学)には、そのテキストの一部と STM 写真を使わせていただいた。ここに記して感謝いたします。 また、本稿の一

部を拙著『見えないものをみるーナノワールドと量子力学ー』(UT フィジックス・シリーズ, 東京大学出版会, 2008) から抜粋した。

参考文献

- [1] 一般的な教科書として、重川秀実ら 編：実践ナノテクノロジー 『走査プローブ顕微鏡と局所分光』、(裳華房, 2005): 長谷川修司: 『見えないものをみるーナノワールドと量子力学ー』 (UT フィジックス・シリーズ, 東京大学出版会, 2008).
- [2] S. Kitamura, T. Sato, and M. Iwatsuki, *Nature* **351**, 215 (1991).
- [3] C. Liu, S. Yamazaki, R. Hobar, I. Matsuda, and S. Hasegawa, *Phys. Rev. B* **71**, 041310(R) (2005).
- [4] M. M. R. Evans, and J. Nogami, *Physical Review B* **59**, 7644 (1999).
- [5] St. Tosch and H. Neddermeyer, *Physical Review Letters* **61**, 349 (1988).
- [6] P. G. Arscott, *et al.*, *Nature* **339**, 484 (1989).
- [7] H. Tanaka and T. Kawai, *Nature Nanotechnology* **4**, 518 (2009).
- [8] N. Sato, S. Takeda, T. Nagao, and S. Hasegawa, *Physical Review B* **59**, 2035 (1999).
- [9] T. Hirahara, I. Matsuda, M. Ueno, and S. Hasegawa, *Surface Science* **563**, 191 (2004).
- [10] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Science* **262**, 218 (1993).
- [11] S. H. Pan, *et al.*, *Nature* **403**, 746 (2000).
- [12] D. M. Eigler and E. K. Schweizer, *Nature* **344**, 524 (1990).
- [13] 細木茂行, 長谷川剛, 応用物理 **62**, 155 (1993).
- [14] K. Hirose and M. Tsukada, *Physical Review Letters* **73**, 150 (1994).
- [15] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Science* **262**, 218 (1993).
- [16] 川合友二, 日本物理学会誌 **52**, 667 (1997).
- [17] 榊生体分子研究所の HP より (<http://www.ribm.co.jp/service/spm.html>)
- [18] Y. Sugimoto¹, *et al.*, *Nature* **446**, 64 (2007).
- [19] D. G. de Oteyza, *et al.*, *Science* **340**, 1434 (2013).
- [20] Y. Sugimoto, *et al.*, *Science* **322**, 413 (2008); 表面科学 **30**, 434 (2009).
- [21] Y. Sugimoto, *et al.*, *Nature Materials*, Vol.4 (2005) pp.156-159.
- [22] R. Wiesendanger *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 247 (1990).
- [23] Hamburg 大 Wiesendanger 研究室の HP より (<http://www.nanoscience.de/nanojoom/index.php/en/>)
- [24] M. A. Topinka, *et al.*, *Nature* **410**, 183 (2001): 解説記事として, M. A. Topinka, *et al.*, *Physics Today* **56**(12), 47 (2003).
- [25] S. Yoshimoto, *et al.*, *Nano Letters* **7**, 956 (2007).
- [26] J. Homoth, *et al.*, *Nano Lett.* **9**, 1588 (2009)