ポピュラーサイエンス

電界放射顕微鏡 (FEM) で 見える原子像

石 塚 和 彦

北海道大学・触媒化学研究センター
〒060 札幌市北区北 11 条西 10 丁目

(1990 年 7 月 9 日 受理)

FEM Observation of Single Adatoms

Kazuhiko ISHIZUKA

Catalysis Research Center, Hokkaido University
Kita-ku, Sapporo 060

(Received July 9, 1990)

かつて、FEM で観察された銅フタロシアニンの四つ葉状の明るいスポットが分子の形を映すものとして注目され、Ba や Cs の吸着のさいに見える円形のスポットが原子像であると考えられたが、決定的な証拠がなく論争の的となっていた。しかし、間もなくイオン顕微鏡が華々しく登場してこの論争が立ち消えになっていた。

最近、われわれは、Ti の吸着で生じた $\text{Re}(10\bar{1}0)$ 面や $\text{W}(112)$ 面上の明るいスポットを観察し、個々のスポットがこの結晶面の構造（一つ置きに原子列の畝と溝が並んでいる）を反映して、溝に沿う方向に運動しながらこれを横切って直線状のクラスターになることを見いだした。特に、 $\text{Re}(10\bar{1}0)$ 面では 1 個のスポットの移動が観察され、典型的な一次元の酔歩運動であることが分かった。このようなスポットの動的な挙動は FEM で初めて観察されたもので、FIM の観測結果と驚くほど類似し、スポットの実体が原子であることを端的に示している。

1. はじめに

最近の表面関連技術の進歩はめざましく、原子レベルの表面解析装置が数多く登場している。これまで、実空間で表面の原子を一つ一つ見る装置は電界イオン顕微鏡 (FIM) に限られていたが、1982 年に走査トンネル顕微鏡 (STM) が出現し、長い間謎であった $\text{Si}(111)$ 面の 7×7 超構造が表面原子像によって一挙にあばかれ、表面科学の広い分野にわたって一大フィーバーを巻き起したのも記憶に新しい。しかし、今まで個々の吸着原子の動きまで追跡できたのは FIM だけで、他に追隨を許していなかった。

表題の電界放射顕微鏡 (FEM) は FIM の間違いではないかと訝る読者も多いと思われるが、われわれは、最

図 1(a) $\text{Re}(10\bar{1}0)$ 面上の単一 Ti 原子。(b) Ti 原子の一次元運動の軌跡。

近、FEM を用いて一次元に制約された単一吸着原子の酔歩運動の観測に成功し、FEM で個々の吸着原子が見えることを実証した。

われわれが観察した Re 上の Ti の原子像を図 1(a) に示す。左側の暗い ($10\bar{1}0$) 面上に見える明るいスポットが Ti 原子である。スポットだけではクラスターである可能性が否定できないが、基質の温度を約 100°C に保ちながら電界を切ると、その度に、スポットが左右にランダムに動くことが分かった。運動の方向が、この結晶面の構造である原子列の溝の方向と一致することから、ここで観察されたスポットが 1 個の原子であることが決定的になった。図 1(b) はパルス電界で見たもので、スポットの一次元の移動が一筋の軌跡によって明らかである。また、いくつかの吸着原子が一次元の運動をしながら基質原子列の溝に対し垂直方向に成長し、直線状クラスターになる過程 FEM で初めて捕えられた¹⁾。その後、体心立方構造の W 上でも、原子列の溝がある (112) 面に吸着した Ti 原子が原子列を横切って直線状のクラスターを作ることが分かった²⁾。

本稿では、FEM の原理、吸着への応用および従来の原子像あるいは分子像の観察経緯について簡単に触れた後に、われわれの研究室で立証的に初めて捕えられた吸着原子像について紹介する。

2. FEM の原理^{3,4)}

この顕微鏡は強電界による電子放射現象（トンネル効果）を利用したもので、レンズ系がまったく無く、電子放射源（針状陰極）を極端に小さくした場合の有利な幾何学的関係に基づいた電子のプロジェクターである（図 2）。

針先からトンネル効果によって放出された電子は運動エネルギーが極めて小さいので、電力線に沿って表面に垂直に加速され放射状に発散する。これを蛍光スクリーン（陽極）で受けると、電子の衝突数に比例した明るさの分布をもつ拡大像が映しだされる。

拡大率は、ほぼ針先からスクリーンまでの距離 R と針先の曲率半径 r の比 R/r で与えられ、 r が数千 $\text{\AA}$ で R が数 cm の FEM では約 10 万倍となる。

図 2 FEM の原理図。

分解能は、主として電子の表面に平行な速度成分できまり、通常の FEM では $\sim 20 \text{ \AA}$ が限界となる。特殊な場合として、表面に小突起ができたり、吸着分子や原子の分極によって電界が極度に増強されるとレンズ効果により $\sim 3 \text{ \AA}$ まで可能となる^{5,6)}。

放射電流は、電界の強さ (F) と仕事関数 (ϕ) の指数関数で与えられ、十分観測にかかるだけの放射電流 ($\sim 1 \mu\text{A}$) を得るには $3 \sim 5 \times 10^7 \text{ V/cm}$ の高電界を必要とする。 r が数千 $\text{\AA}$ の針先を用いると、数千ボルトの印加電圧でこれが容易に実現できる。ここまで鋭くすると通常の金属微結晶よりずっと小さくなるので、多結晶の線材から作った針でも先端は単結晶になっている。

針状の金属試料は清浄化の過程で高温に加熱されるので、先端部はほぼ半球状に平滑化され F が一樣になるので、清浄表面の放射像は ϕ に依存した明暗像となる。同じ金属でも結晶面によって ϕ が異なり、稠密な面ほど大きく、粗い面では小さいので、明暗模様の対称性から各結晶面の同定が容易に行える。それぞれ結晶系の異なる W, Rh および Re の清浄面の電子放射像を図 3 に示す⁷⁾。

図 3 清浄面の電子放射像. (a) W (bcc), (b) Rh (fcc), (c) Re (hcp)。

3. FEM の吸着への応用

金属の表面に異種原子 (あるいは分子) が吸着すると、多かれ少なかれ正または負に分極し、電気二重層によって ϕ が変化するので、清浄面と異なった放射像となる。特に、高温で安定な表面化合物をつくる系では、特定の面で化合物が成長し局部的に電界が増強されてコントラストの強い特有の像が得られる (図 4)⁷⁾。

放射電流は、 ϕ と F の僅かの変化、たとえば $2 \sim 3\%$ 変わっても $2 \sim 3$ 倍になるほど敏感に応答するので、FEM は吸着や表面反応等の研究に有利に広く用いられてきた。特に、直視法による吸着種の表面拡散の研究は FEM の持ち味を最大限に生かしたユニークな手法となっている。一例として、Nb 上の Ge の表面拡散の過程を図 5 に示す⁸⁾。Nb に Ge が吸着すると仕事関数が大きく増加するので、吸着した部分が真暗になり、鋭い吸着境界線が見られる。いくつかの温度で、境界線の移動速度を目で見ながら測定することにより表面拡散の活性化エネルギーが容易に求められる。この例では、 $90 \sim 160^\circ\text{C}$ の温度範囲で観測し、 16 kcal/mol の活性化エネルギーが得られている。

4. 吸着原子および分子像

FEM の針先に金属を蒸着すると、しばしば多くの不規則なスポットを伴った粒状の放射線が得られる。これ

図 4 Mo 上の吸着による電子放射像。(a) 清浄面, (b) 窒素, (c) キセノン (77 K), (d) 表面酸化物, (e) 表面炭化物, (f) 表面硫化物。

図5 Nb上のGeの拡散。(a)清浄Nb, (b)Ge吸着, 20°C, (c)90°C, 7秒, (d)90°C, 40秒。

らのスポットは、 $10\sim 50\text{\AA}$ の小さなクラスターや微結晶であると考えられていた。1950年にMüller⁹⁾がBaやCsの吸着のさいに見られるスポットをとりあげ、個々の吸着原子のイメージであろうと初めて主張したが、研究者の間で必ずしも意見が一致していなかった。

Müller¹⁰⁾は、更に、銅フタロシアニンの吸着で双葉あるいは四つ葉状のスポットを観察しているが、特に四つ葉のクローバ状のスポットは4回対称の平面分子の形をそのまま映すものとして広く一般の注目を浴びた。しかし、その後、多くの有機分子の吸着像が詳細に調べられ、円形、双葉、四つ葉あるいはドーナツ状などのスポットが観察されているが、必ずしも分子の形を反映していない^{11,12)}。たとえば、直線分子のアセチレンの吸着で双葉像が現われたり、3回対称のトリフェニレンのスポットが四つ葉状であったりした。銅フタロシアニンの場合に見られたスポットと分子の形の見かけ上の一致は偶然で、吸着分子と下地金属間の相互作用によって電子の通路が影響を受け、回折効果によっていろいろな形態のスポットになると考えられている。

多くの有機物質の吸着で観察された個々のスポットが一つ一つの分子に相当するかどうかは異論もあるが、吸着条件がよくコントロールされた実験では、数個のスポットがお互いに十分離れた位置で安定に観察され、その数が供給量に比例することから、一つ一つのスポットが単一分子のイメージである可能性が大きい¹³⁾。

FEMの原子次元の分解能については、その発展のごく初期から論争的であったが、間もなく、1956年にMüller自身によって発明されたイオン顕微鏡によって文句なくきれいな原子像が観察されるに及んで、あまり議論されなくなった¹⁴⁾。

ずっと後になって、1972年にGiaever^{*})がこの問題に興味をもち、簡単な計算によってスポットが単一分子である可能性を示唆している⁶⁾。Giaeverのモデルによれば、スポットの形は吸着分子のまわりに局在した電界の対称性を反映したもので、銅フタロシアニンが垂直に

立って吸着すると二つの平らな面から電子が放射されて双葉像になり、平面で吸着した二つの分子が立ち上がって箱型の微結晶をつくると四面からの放射により四つ葉像になるとした。

有機分子の観察はFIMでも試みられているが、皮肉なことに原子の分解能をもつFIMでは不安定な像しか得られず成功していなかった。最近、岩津ら¹⁵⁾はFIMの金属針としてFeやNiを用い、この上にテトラシアノベンゼンの蒸気を送って、金属オクタフタロシアニンを直接合成して観察することにより、比較的安定な分子像を得ている。この像では、平面の四つ葉型と並んで垂直に立って何枚か重なったものも多く見られ、Giaeverのモデルを思わせ興味深い。

5. 吸着原子の一次元酔歩運動と直線状クラスター

W(112)面のように原子列の溝のある結晶面上に吸着した金属原子が一次元の酔歩運動をしたり、基質原子列を挟んで2量体や3量体のクラスターを作ること、すでにFIMの観測によって知られており、Ehrlichら¹⁶⁾やTsongら¹⁷⁾によって詳細に調べられている。表面における単一原子のこのような挙動は、これまでFIMでなければ見ることができなかったが、筆者はFEMで初めてこの種の観測に成功し、個々の吸着原子を動的に見ることができた。

5.1 Re(10 $\bar{1}$ 0)面上のTi原子の挙動¹⁾

室温のReの針先に側面からTiの蒸気を入射すると、片面だけに吸着し、他の金属の吸着系でよく見られるように多数のランダムなスポットが現われる。筆者は、この過程で、Tiの供給量を少なくすると、特に(10 $\bar{1}$ 0)面上で互いによく分離されたスポットが観察することに気がついた。ある場合にはこれらのスポットが規則的に配列し、超構造を思わせる像が得られたが、再現性がなく偶然の産物であることが分かった。

同じ吸着条件でも、針先の温度を少し上げながら観察すると、この面内のスポットの数が少なくなり、C軸の方向に伸びた長楕円のクラスターが見られるようになった。驚いたことに、 $\sim 90^\circ\text{C}$ 前後にすると、C軸方向に真

*) Giaeverは、この年に江崎、ジョセフソンと並んで薄い絶縁体をはさんだ超伝導体の間のトンネル効果の研究によりノーベル物理学賞を授与されている。

っ直ぐに伸びた唯一本のクラスターがしばしば観察されるようになった(図6)。この結晶面は、原子列の畝が一つ置きに溝をはさんで並んでおり、ここで観測されたクラスターはこれを横切る形になっている(図7)。Ti 原子が溝の中の格子サイトに吸着するとすると、このクラスターは基質の Re 原子をはさんで隣の Ti 原子と結合していることになる。

Ti の蒸着は、針先の温度を一定に保ちながら電界を切って行いが、観察のために電界を印加した直後には注目する $(10\bar{1}0)$ 面に何も見えない。30 秒から1分ほど経過してから小さなスポットが現われ、これを核にして直線状に成長していく(図8)。時には、2つあるいは3つの核から成長することもある(図9)。この時間遅れは、

図 6 Re $(10\bar{1}0)$ 面上の Ti の直線状のクラスター。

図 7 Re $(10\bar{1}0)$ 面上の直線状 Ti クラスターの吸着構造。白丸は基質 Re 原子、斜線入り丸は吸着 Ti 原子を示す。

高温の蒸発源から飛び出した Ti 原子が大きな運動エネルギーをもっているために、基質の温度 ($\sim 90^\circ\text{C}$) に適応するまでこの面内で動き回っていることを示唆している。

このクラスターの結合力は、双極子間の相互作用によって説明できる。すなわち、Ti の吸着によって仕事関数が大きく減少することから、吸着 Ti 原子が正に分極した双極子を形成し、これが更に基質 Re 原子に双極子を誘起し、Ti 原子同士が Re 原子をはさんで双極子間力によって結合する。一方、同じ溝の中に吸着した Ti 原子同士は、同じ符号の双極子による反発力でクラスターを作らない。

双極子は電界によっても誘起され、付加的に双極子間の相互作用を増強する。FEM の電界でつくられる付加的な双極子による結合エネルギーは非常に小さいが ($1 \sim 2 \text{ kcal/mol}$)、表面でクラスターが解離してばらばらになるには、比較的大きな拡散の活性化エネルギー ($\sim 20 \text{ kcal/mol}$) の障壁を越えなければならないので、実効的な結合エネルギーはこれを加えたものになる¹⁸⁾。

直線状の Ti クラスターは、電界下では $\sim 150^\circ\text{C}$ まで安定に観察できるが、電界を切ると $\sim 90^\circ\text{C}$ でも崩れてしまう。面白いことに、電界を切ると左右にスポットが飛び出し、それぞれが識別できるようになる(図10)。このクラスターの場合、9個のスポットからできている9量体で、その長さは $\sim 40 \text{ \AA}$ と評価できる。

個々のスポットは電界を切るたびに位置を変えるが、その動きは完全に一次元に制約されている。154°C で観察した5個のスポットの一次元運動の例を図11に示す。それぞれのスポットは、短いオフ電界の間(5秒)に位置を変え離合集散を繰り返すが、その数に変動はなく、両端が反射障壁になっていることが分かる。この温度ではきれいな直線にならないが、縦に並ぶ傾向が強い。非常

図 8 Re $(10\bar{1}0)$ 面上の直線状 Ti クラスターの成長 (90°C)。 (a) 60 秒, (b) 70 秒, (c) 90 秒, (d) 100 秒。

図 9 Re $(10\bar{1}0)$ 面上の直線状 Ti クラスター (2 枝) の成長 (90°C)。 (a) 35 秒, (b) 75 秒, (c) 90 秒, (d) 120 秒。

に短い時間(1 μ 秒)だけパルス的に電界を印加して実効的に電界を排除すると、スポットが見られず、溝に沿って明るい筋ができる(写真f)。この横縞はスポットの一次元運動を端的に示しており、印加電界によってはじめてスポットが固定され、クラスターを形成することが分かる。

上記の観測結果は、個々のスポットのそれぞれが単一原子である可能性を強く示唆している。観察されたスポットがいくつかの原子の集まりだとすると、直線状に並んだり、原子幅の溝に沿って一次元の運動をすることが全く説明できないからである。

吸着条件を選ぶと、この面内にスポットをただ1個だけ残すことができる。この場合も、電界を切るたびにスポットが左右に移動する(図12)。スポットはきれいな円形で、端面では電界が強いので拡大されて見える。図13は、一定温度(185°C)で、引き続き17回のオフ電界(5秒)後のスポットの位置をプロットしたもので、横軸

図10 電界切断(5秒)によるクラスターの分裂。

図11 5個のTi原子の一次元運動, 154°C。(a)~(e)引続く18回のオフ電界(5秒)後の写真から代表的なものを任意に選んだ。(f)パルス電界

図12 単一Ti原子の一次元酔歩運動, 185°C。(a)~(d)それぞれオフ電界1回, 2回, 4回および5回目のスポット位置を示す(図13参照)。

図13 引き続き電界切断による単一スポットの移動。

は任意に選んだ単位である。平均の変位はほとんどゼロで、典型的な一次元の酔歩運動であることが分かる。これらの結果は、FIMで観測されたW(112)面上の単一Re原子の挙動^{16,17)}と驚くほど類似している。

ここで観察された単一スポットの動的な振舞は、疑いもなくスポットの実体がクラスターではなく1個の吸着原子であることを物語っている。

5.2 W(112)面上のTi原子の挙動

W(112)面にも原子列の畝と溝があり、Tiの吸着のさいに個々の原子像が見える可能性がある。この結晶面は、図3(a)に見られるように比較的小さいので、きれいに分離されたスポットが観察できない。しかし、清浄な針先を電界下で高温処理(~1300°C)することにより(112)面が十分大きく発達するので、この難点が解決できる。

図14は、室温で針先の片側(写真の上方)にTiを吸着させ、230°Cまで加熱して得られたWの放射像で、Tiの蒸発源に面した4つの(112)面*に直線状のクラスターが明瞭に見える。クラスターの方向は、どの(112)面でも基質原子列に対し垂直になっているのが分かる。

室温でランダムに吸着したTi原子が昇温によって直線状に成長し、8量体になる過程を図15に示す。ここでは、Reの場合と異なり、電界下でそれぞれのスポットが一次元の運動をしながら余分なスポットを面外に追い出し、一直線に並ぶ過程が連続的に見られ、クラスター

* 正確には(112), ($\bar{1}12$), ($1\bar{1}2$) および ($\bar{1}\bar{1}2$) 面であるが、本稿ではすべて物理的に同等な(112)面で代表させた。

図 14 W(112) 面上の Ti の直線状クラスター。

図 16 W(112) 面上に平行に並んだ直線状 Ti クラスター。

図 15 W(112) 面上の直線状 Ti クラスターの成長。(a) Ti 吸着 (20°C), (b) 145°C, 1 分, (c) 10 分, (d) 200°C, 1 分, (e) 2 分, (f) 230°C, 30 秒。

一化の温度も高い。このさい、電界下でもスポットの一次元の運動が観察され、直線状のクラスターができるまで続く。一旦クラスターになると安定に持続するが、温度を 300°C 以上に上げると両端から切れて短くなる。

W上では、パルス電界でもクラスターが作られ、電界の効果が無い、あっても極めて小さいので、クラスターの結合力が吸着によって誘起した双極子に起因すると考えられる。

Ti 吸着量を 2~3 倍多くしても、通常 1 本のクラスターしかできないが、パルス電界（実効的に無電界）では吸着量に応じて数本のクラスターができる（図 16）。ここでは、Ti 蒸気を右側から入射したので、入射側の 3 つの (112) 面に、平行に並んだクラスターが見られる。下部の (112) 面では、7 本のクラスターがよく分離しており、この結晶面の大きさから P(2×1) の超構造になっていると考えられる。FEM で超構造が観測されたのは、これが初めてである。電界下では、余分なスポットが周りの面に追いやられているが、電界による 1 方方向の拡散は FIM で観測されており¹⁹⁾、FEM での観測は興味深い。

6. おわりに

これまで FEM で観察された原子像や分子像は、主として静的なスポットが拠りどころで、多くの疑問点を残

したままであったが、われわれは、スポットの動的な振舞や直線状に成長したクラスターと基質の表面構造との関連を調べることでよりスポットの実体が個々の原子であることを立証できた。FEM は FIM に比べると定性的であるが、われわれの観察結果は、基質結晶面の構造（FEM では見えない）を反映して、例えば、定まった方向にスポットが並んだり、一次元の運動をしたりするならば、決定的な判断が可能であることを示している。

ここでは触れなかったが、われわれは、Ta や Nb(体心立方構造)の最も平滑な (110) 面上の Cu の吸着でも、特定の方向に平行に並んだ直線状のクラスターを観察しており¹⁾、他の系でも原子次元で吸着構造を見る可能性が十分期待できる。

文 献

- 1) K. Ishizuka: J. de Phys. **48**, C 6-537 (1987).
- 2) 石塚和彦: 1990 年春季応用物理学会関連連合会予稿集, 第 2 分冊, p. 421.
- 3) R. H. Good, Jr. and E. W. Müller: Handbuch der Physik, **21** (Springer Verlag, Berlin, 1956) p. 176.
- 4) R. Gomer: "Field Emission and Field Ionization" (Harvard Univ. Press, Cambridge, 1956).
- 5) D. J. Rose: J. Appl. Phys. **27**, 215 (1956).
- 6) I. Giaever: Surf. Sci. **27**, 1 (1972).
- 7) 石塚和彦: 戸谷, 東編 "固体表面の触媒作用 II"

- (共立出版 1983) p. 1.
- 8) 石塚和彦: 1989 年秋季応用物理学会講演予稿集, 第2分冊, p. 414.
 - 9) E. W. Müller: Z. Naturforsch., **5 a**, 473 (1950)
 - 10) E. W. Müller: Naturwiss. **37**, 333 (1950).
 - 11) E. W. Müller: Ergeb. exakt. Naturw. **27**, 290 (1953).
 - 12) R. Haefer: Acta Phys. Austriaca **8**, 105 (1953).
 - 13) A. J. Melmed and E. W. Müller: J. Chem. Phys. **29**, 1037 (1958).
 - 14) E. W. Müller and K. Badabuar: Phys. Rev. **102**, 624 (1956).
 - 15) F. Iwatsu, H. Morikawa and T. Terao: J. de Phys. **48**, C 6-263 (1987).
 - 16) G. Ehrlich: J. Vac. Sci. Technol. **17**, 9 (1980).
 - 17) T. T. Tsong: Progress in Surf. Sci. **10**, 165 (1980).
 - 18) R. A. Johnson and J. White: Phys. Rev. **B 7**, 4016 (1973).
 - 19) T. T. Tsong and G. Kellog: Phys. Rev. **B 12**, 1343 (1975).