OVERVIEW

走査型トンネル顕微鏡

梶村 皓二・阪東 寛・徳本 洋志・水谷 亘・岡野 真
小野 雅敏・岡山 重夫・村上 寛・小野 祐一

通商産業省工業技術院電子技術総合研究所 〒305 茨城県新治郡桜村梅園 1-1-4

(1987年1月5日受理)

Scanning Tunneling Microscopy

Koji KAJIMURA, Hiroshi BANDO, Hiroshi TOKUMOTO, Wataru MIZUTANI,
Makoto OKANO, Masatoshi ONO, Shigeo OKAYAMA, Hiroshi MURAKAMI
and Yuichi ONO

Electrotechnical Laboratory, Agency of Industrial Science and Technology,
Ministry of International Trade and Industry
1-1-4, Umezono, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305

(Received January 5, 1987)

The scanning tunneling microscope (STM) was invented less than five years ago by G. Binnig and H. Rohrer. In 1986 they were honored with the Nobel prize in physics, together with E. Ruska who invented the transmission electron microscope in 1933. The principles of the STM and the construction of the instruments are described by dividing them into several key technologies: (i) vibration isolation; (ii) course and fine positionings and scannings; (iii) thermal drift, hysteresis, and creep of piezoactuators; (iv) metal probes; and (v) electronic control circuits. Surface structures recently observed by the STM on metals, semiconductors, etc. are reviewed. The future development of the STM is mentioned very briefly.

1. STM 研究の始まり

G. Binnig と H. Rohrer たちは、1978 年末頃原子の配列を実空間で観察するため IBM チューリッヒ研究所において、走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope, STM) の研究を開始した¹⁾。1982 年に STM を用いて観察した Si(111) の 7×7 空間像を発表し²⁾、1986 年には電子光学 (electron optics) の E. Ruska とともに、ノーベル物理学賞を贈られた。

STM は真空中のみならず、大気中、水中でも動作し、原子スケールの構造観察、電子スペクトロスコープ、原子・分子マニピュレーションなどへの応用が考えられている。その動作には電子のトンネル現象と先端の細い金属プローブを使う。

STM の発展には目覚ましいものがあるがその理由は二つ考えられる。一つは、表面の大面积の平均ではなく、実空間でしかも原子スケールの分解能で表面を研究できること、二つは、原子配列のみならず表面電子状態

をも測れることである。STM の技術は世界的に見ても未だ完成の域ではなく、原子・分子スケールの観察対象の開拓とともに、今後の着実な研究が必要であるが、STM を用いた物理、化学、生物学の新しい展開が期待されている。

ここでは STM の原理と装置の基本になる部分³⁾について述べ、次いでこれまでに STM を用いて観察された研究成果を半導体と金属などを中心に現状と今後の問題を考察する。

2. トンネル現象の顕微鏡動作への応用

2.1 トンネル現象

導電性物質の代表例として金属試料を考える。距離 z だけ離れた二つの金属の間に、仕事関数 ϕ より低い電圧 V を加えると、電子はポテンシャル障壁をトンネルする。トンネル電流密度 J_T は自由電子近似で

$$J_T = (\beta V / 2\pi\lambda z) \exp(-2z/\lambda) \quad (1)$$

と書ける⁴⁾。ここで $\lambda = h/2\pi\sqrt{2m\phi}$ は波動関数の金属

Fig. 1 Principle of STM. The tunneling current J_T flows through the tunneling gap between the fine metal probe and conducting material when the voltage V is applied between them. When the probe is scanned along the surface keeping the tunneling current constant, the surface atomic-scale step d can be measured by the vertical motion of the probe which is driven by piezoactuators.

の外の真空中または大気中での減衰距離, h はプランク定数, m は電子質量, ϕ は仕事関数, $\beta = e^2/h$ (e は電子電荷) は金属の種類によらないコンダクタンス定数 (量子ホール抵抗の逆数) である。

通常の金属の清浄表面では, ϕ は 1~5 eV であるから λ は 0.1~0.2 nm である。このようにトンネル電流は原子尺度の距離変化に対して非常に敏感である。

2.2 走査と顕微鏡動作

表面のステップや凹凸などの構造を, 原子スケールの分解能で観察するには, **Fig. 1** のように先端の細い金属プローブと圧電体の微動素子を用いて, トンネル電流 J_T を一定に保つように距離 z を調節しながら試料の表面を走査する。これを繰り返す, 圧電微動素子に加えた電圧変化を取り出して画像化すれば, 物質の表面構造を原子のスケールで観測できる。このような動作を定電流モードと呼んでいる。

一方, ほとんど平坦で原子スケールの凹凸しかない試料表面を走査し, トンネル電流の変化を距離変化に変換して画像化する可変電流モードもある [3.5 節参照]。

2.3 バイアス電圧, トンネル電流, パワー

金属プローブと試料の間に加えるバイアス電圧は仕事関数以下の値で, 1 mV~1 V の程度である。またトンネル電流値は 1 nA~10 nA である。従って, パワーは 1 pW~10 nW と極めて低く, 試料に損傷を与える可能性が少ない。

加える電圧は, トンネル現象に係わる電子のエネルギーを決めるので, 複雑な電子構造を持つ物質では, 得られる STM 像がバイアス電圧に依存する。

トンネル電流値を大きく設定するほどプローブが試料表面に近づくことになるので, 鮮明な波動関数分布と原

子像が得られることになる。しかしながら, プローブ・試料間距離が 1 nm 以下に近づくと, 両者の原子間に引力や斥力が働き, 測定した表面構造が真の物と異なるという問題が出て来る⁵⁾。

トンネル電流が先端の原子 1 個を通過するとすれば, 電流密度は 10^7 A/cm² 程度になり通常見られない大きさであるが十分可能である。これは 1 s 当たり 6×10^9 個の電子が通過することに相当する。すなわち 2×10^{-10} s の間に電子が 1 個通過することに相当するので, 電子が 10^{-14} ~ 10^{-13} 秒 (固体内散乱時間) に一回ずつ散乱されて先端に供給される時間に比べて十分長いからである。

上に述べたように, パワーが低くても先端の原子 1 個で消費されるとするとパワー密度は極めて高くなるように見えるが, 電子の拡散距離あるいは平均自由行程 (室温の Au で 15 nm) の程度を考慮すれば十分大きな範囲でパワー消費が行われ温度上昇は無視できる。

2.4 垂直分解能と面内分解能

1~10 nA 程度のトンネル電流は 1% より高い精度で検出・制御できるので, 最も単純化していえば垂直方向の分解能は 10 pm 程度になる。

一方, 面内の分解能はプローブの先端が細いほど高くなる。Fig. 1 のように, 金属プローブ先端の曲率半径を R , 距離を z としたモデル計算によると⁴⁾面内の分解能は, $[2\lambda(R+z)]^{1/2}$ となる。プローブの先端が原子 1 個であれば R は 0.1 nm, 面内の分解能は 0.3 nm 程度になり得る。**Fig. 2** に他の分析機器の分解能との比較のあらましを示す。

3. STM の装置

STM に求められる機械的性能は次の通りである。

i) 原子を観測するために許容される計測・制御の誤差:

$$\delta x, \delta y \leq 0.1 \text{ nm}, \delta z \leq 10 \text{ pm}$$

ii) 表面の三次元的原子配列記録のための微動・走査:

a) x, y 方向走査範囲: 0.1 nm—1 μ m

b) z 方向微動制御範囲: 10 pm—1 μ m

iii) プローブ・試料間距離をトンネル効果の起こるスケールに減らすこと, および試料内の必要な視野選択に用いる粗動:

a) x, y 方向粗動範囲: 10 nm—1 mm

b) z 方向粗動制御範囲: 10 nm—10 mm

これらの性能を制約する要因に,

i) 建物の床を伝わる動力源や通行の振動や空中を伝わる音波

ii) プローブと試料の熱膨張の違いによる相対的なド

Fig. 2 Comparison of resolutions of various analytic instruments.

リフト

ii) 粗動・微動・走査に用いる圧電素子のヒステリシスやクリープ

などの要素がある。

この章では、これらを満足させる STM の要素技術と相互の関連性を考える。以下プローブ、試料、これらを支える粗動・微動・走査機構から成る系をトンネルユニットと呼ぶことにする。

3.1 原子スケールの除振

3.1.1 除振の基本的考え方

通常の建物にある振動数 100 Hz 以下、振幅 $1 \mu\text{m}$ 程度の床振動の影響を避けるには、トンネルユニットの共振周波数を、ユニット全体を支える防振台の共振周波数に比べて十分（少なくとも 2 桁）高くする方法を採る。

防振台とトンネルユニットとを Fig. 3 のようにバネが重りを支えている振動体としてモデル化する⁶⁾。

床部分に周波数 f の振動が加わるとすると、防振台の上面振幅の、床の振幅に対する比（伝達関数）は Fig. 4 のカーブ I になる。 f_0 は防振台の共振周波数である。

一方、プローブ・試料間距離の振動振幅の、試料台部分の振動振幅に対する比は Fig. 4 のカーブ II になる。図では防振台とトンネルユニットの共振周波数を 2 桁違

Fig. 3 Oscillator model for vibration isolator and tunneling unit.

Fig. 4 Transfer functions of vibration isolator and tunneling unit.

えてある。

カーブⅢは両者の積で、プローブ・試料間距離の振動振幅の、床振動の振幅に対する比を示している。なお単純な積で書けるのは両者の質量が十分違う場合で、そうでない場合は連成振動として取り扱う必要がある。

トンネルユニットの共振周波数が防振台のそれより十分高く、各振動系に適度な制動（摩擦）があれば、プローブ・試料間距離の振幅は小さくなることが分る。渦電流を利用する制動について、永久磁石の形や導体の形の違いなどについて詳しい数値計算が行われている⁷⁾が、ゴムの荷重下でのバネ定数や摩擦係数は使用するもの個々についての測定⁶⁾が必要である。

3.1.2 実際の除振技術

防振台の共振周波数は低ければ低いほど、またトンネルユニットの共振周波数は高ければ高いほど除振効果が上がるが、実際には両者に限界がある。防振台の共振周波数は 2 Hz 程度が下限で、トンネルユニットの共振周波数は微動や粗動の範囲とのトレードオフがあるので 30 kHz 程度が上限である。トンネルユニットは小さく、固くすることが重要である。

Binnig らは初め超伝導体と永久磁石を用いた磁気浮上防振台に常伝導渦電流制動を付した装置を用いた⁸⁾が、その後渦電流制動を付した二段バネ方式の装置、さらにバイトンゴムを間に挟んで金属板を積み重ねた装置に変更している⁹⁾。

二段バネ方式は共振周波数の低いトンネルユニットに対して用い、金属板積層型は特に共振周波数の高いトンネルユニットに対して用いる。我々はイオンポンプや真空槽を市販の空気バネ防振台上にセットし上記の内最後

の二つの型を真空槽内部で用いている¹⁰⁾。

大気中を伝わる音波を遮断するには、トンネルユニットを 10^{-4} Torr 程度の真空中に置けばよいが、大気中の原子スケールの実験には遮音装置が不可欠である。

3.2 移動と保持

試料をセットした後、粗動と微動によりプローブと試料表面との間隔が 1 nm 程度になるまで近づけ、原子スケールの精度で動かないように保持・固定する。次に金属プローブを三次元的に微動・走査する。ここでは移動機構を粗動と微動に分けて述べる。

3.2.1 試料セットからトンネル電流検出までの粗動

粗動の目的は次の通りである。

- i) 試料をセットした後、トンネル電流が検出できるようになるまでプローブと試料間の距離を近づける。
- ii) 試料内で必要な視野を選択するためプローブを x, y 面内で移動する。
- iii) 試料を熱処理したり、他の手段で計測するためトンネルユニットから他へ移動する。

粗動機構には大きな移動範囲を持たせたいが、3.1 節に述べた“トンネルユニットは小さく、固く”の要請と拮抗する。また微動・走査機構との連続性が要請されるので、一ステップの精度は 10 nm 程度にする必要がある。

摩擦や微細なほこりがあると、(a)最少ステップを小さくできない、(b)ステップがばらつく、(c)超高真空を得るために焼き出しをすると、可動部分のほこりのため両者が焼着するなどの原因になる。また温度変化に伴う熱膨張も、精度を決める重要な要素になる (3.3 節参照)。

これまでに考案された機構の代表的なものに、

- i) 静電吸着などの固定機構を併用した、尺取虫型の圧電粗動機構^{9,11)}
- ii) 永久磁石と電流コイルから成るローレンツ力を利用した磁気粗動機構^{11,12)}
- iii) マニピュレータで動かす粗動機構¹³⁾
- iv) 拡大および縮小てこを利用した粗動機構^{14,15)}

などがある。それぞれ一長一短があり、詳しい検討と評価が必要である¹¹⁾。

圧電粗動機構は、静電吸着などの固定に際し原子スケールのドリフトが起こる。また圧電素子の尺取虫型ペンディングと静電吸着固定の組み合わせに伴い、鳩歩きのような運動、すなわち一ステップ進むのに二ステップ首を振るような運動があり、移動距離の精度を高めるのは難しく、プローブと試料の衝突の原因になる。

磁気粗動機構は固定の必要はなく運動は比較的滑らかである。しかし走査型電子顕微鏡 (SEM) など他の電子

線による計測手段との組み合わせや、電子スペクトロスコピー測定の際は、静磁場の影響が大きいので使えない。また固定機構がないため剛性が低く、従って共振周波数が低くなる欠点がある。

拡大および縮小でこを利用した粗動機構は最も剛性が高く理想に近い。

STM の要素技術の中では粗動技術に工夫の余地が多く残されている。

3.2.2 原子スケールの微動と走査機構

微動の目的は次の通りである。

- i) 粗動でカバーし切れないプローブ・試料間の距離を微調整する。
- ii) プローブを試料表面内 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 程度で走査する。
- iii) 走査中、プローブ・試料間距離が一定になるようにプローブを $\pm 0.5\text{nm}$ 程度微動する。

このため、 10pm の分解能と精度が要請され、特に熱ドリフト対策が必要である。ここでは、まず単体の圧電素子の変位と共振周波数の特性を考察し、次に三次元微動機構について述べる。材料としてはチタン酸ジルコン酸鉛、 $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ 系の圧電性セラミクスが用いられている。

単一素子やチューブ型素子では厚さ方向に電圧を加え、長さ方向の伸縮を使う。両者とも電圧印加（電極間隔 w ）方向と直角の方向（長さ L ）に伸縮する変位は

$$\Delta L = d_{31}VL/w \quad (4)$$

で表わされる。係数 d_{31} は横方向圧電定数である。積層素子では層間の交互の電極に電圧を加え長さ方向の伸縮を使う。このときの変位は

$$\Delta L = d_{33}VL/t \quad (5)$$

で表わされる。係数 d_{33} は縦方向圧電定数、 t は各層の厚さ、 L/t は積層枚数である。強度的にみて $w \gg t$ にとれるから同じ電圧 V に対して(5)式の ΔL の方が圧倒的に大きな値が得られる。言い換えると、同じ ΔL を得るためには L が (t/w) 倍だけ小さくてすむ。

実際のトンネルユニットでは、これらの圧電素子の両端を固定して使う。このとき両端が節になるベンディングモードが共振周波数の最も低い振動モードとなる。負荷がないときの共振周波数は、単一素子と積層素子を例にとると

$$f = (9\pi/16\sqrt{3})(E/\rho)^{1/2}w/L^2 \quad (6)$$

で与えられる。ここで E はヤング率、 ρ は密度である。(4)～(6)式から、大きい変位と高い共振周波数とは相反することが分る。実際の素子で $V \leq 1000\text{V}$ の場合、 ΔL として $1\mu\text{m}$ 以上、 f として 50kHz 以上を同時に満足させるのは難しい。

原子スケールの観察では、 ΔL を抑えて、除振効果と高速走査のため、特に高い共振周波数を得るように設計するのが得策である。

今までに提案されている三次元的な微動機構に、

- i) tripod と呼ばれる微動機構⁹⁾
- ii) チューブ型微動素子¹⁶⁾
- iii) やぐら型微動素子¹⁷⁾
- iv) 一体構造微動・走査素子¹⁸⁾

などがある。

tripod は x と y 方向の微動用の L 字型素子の交叉部分の穴に z 方向用の単一素子を挿入したもので、 x, y, z と他端はネジで固定する。最大変位値は $1\mu\text{m}$ 程度、最低共振周波数は 1kHz 程度である。

チューブ型微動素子では、 x および y 方向の走査のためにはチューブの外側につけた二対の電極に電圧を印加し、長さの z 方向の微動のためには内と外の電極に電圧を印加する。変位量はトライポッドに比べ少し減るが、最低共振周波数は 20kHz 程度以上に高くなる。

やぐら型素子は圧電セラミクスとステンレスの貼り合わせがあり構造が複雑であるが、特に熱ドリフトを補償することを主眼としたものである。

我々が提案した Fig. 5 のような一体構造の三次元微動素子は、単体ブロックから三本の腕部分を残して中を切り欠く。この素子は x, y, z 方向に対して同一構造で、黒い部分と見えない裏側に電極がある。厚い部分は伸縮しない剛体の壁としての役割を果たす。最低共振周波数は 25kHz である。

いずれの微動・走査機構も三軸がつながっているため、一般には x 軸と y 軸の直交度という点で必ずしも満足の行くものではない。事前の評価が重要である。

我々は、微動・走査素子の機能評価に、レーザによるファブリペロー干渉計¹¹⁾、SEM¹⁸⁾、触針式表面粗さ

Fig. 5 3-dimensional fine positioning and scanning piezoactuator scooped from a ceramic block.

計 (Talystep)¹⁸⁾, 非触針式高精度光学式表面センサー (HIPOSS)¹⁹⁾ などを用いている。

最終的な評価は既知の原子配列に頼らざるを得ない。実際、これまでに得られている STM の原子像はほとんど既知の原子配列を参照してデータを変換し画像化している。

3.3 熱ドリフト, ヒステリシス, クリープ対策

熱膨張係数の小さな材質でも $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度であるので, 10 cm の構造のものなら 1°C 当たり少なくとも 100 nm 伸縮し, 原子を見るスケールでは大きな熱ドリフトの原因になる。

ドリフトを 10 pm 以下にするには温度を 10^{-4}°C 以下の変動に抑えなければならないが, 現実には至難のことであるので, 温度変動を補償するため構造を工夫することが重要である。我々は通常, 10^{-8}Torr の圧力下で 0.2 nm/min 程度のドリフトを観測している。

一方, 熱ドリフトを無視できる程度に速くデータを収集すれば (3.5 ii) 節参照) 画像の歪みは避けられる。

圧電体のヒステリシスは電場が強くなるほど大きくなる。これを抑えるため弱い電場でも大きな収縮が得られる, 形状の大きな素子が必要であるが, 3.1 節で述べた共振周波数を上げるための要請とのトレードオフになる。

ヒステリシスの影響を避けるため, 通常, 繰り返し加える走査用電圧を鋸歯状にして, 一方向だけを使う。こうすれば十分な再現性が得られる。

急峻な電圧変化に対し, 長時間にわたり, 通常 20~30% の伸縮の遅れがある圧電体のクリープ²⁰⁾は計測精度に大きな影響を与えるが, 十分な検討がなされていない。クリープと材料の種類や製作過程の関係などの徹底的な解明と制御が望まれる。

3.4 プローブ

現実の STM には, 1 mm 程度の太さの Pt などの金属先端を頂角 90 度の円錐状になるように機械的に研磨したプローブや, W などの金属を電解研磨したプローブで, 先端半径 100 nm 程度の簡単なものが使われている。

この場合, 先端は原子スケールでは凹凸の多いものになっていると思われるが, 2 章で見たように原子 1 個分離れていればトンネル電流には 1 桁以上小さな寄与しか与えないから, トンネル電流は最も飛び出した原子 1 個の所で決まっていると推定される。

信頼性を高め面内の分解能を上げるため, 電界イオン顕微鏡 (FIM) の技術を用いて W の先端に原子が 1 個あるようなプローブを実現している例がある²¹⁾。先端原子の結合エネルギーは約 6 eV で比較的安定である。この技術を STM と組み合わせた報告があり²²⁾, 今後はこの組

み合わせが必要不可欠になるであろう。

測定する試料とプローブの物質の組み合わせは, STM 像の分解能そのものに関係する。例えば, プローブの電子状態が *s*-like ではなく *d*-like などの方向性の強いプローブにより分解能が向上する可能性がある。プローブ作成技術は STM 研究の中で今後の中心的課題である。

3.5 計測・制御および画像化

STM 像を得る計測方法に四つのモードがある。

i) 定電流モード

試料表面の原子配列を得るためのモードである。アナログ回路で制御するときはトンネル電流が一定になるように, プローブ・試料間の距離を制御する z 軸サーボアンプを用いる。安定動作のため, 制御系のループゲインの接点周波数 f_0 (増幅度が 0 dB になる周波数) をトンネルユニットの共振周波数 f_r より低くする。一画面で 256 K 点のデータを採る時間として 30 秒以下にするのは難しい。Fig. 6 に我々が採用している定電流モード回路のブロック図を示す²³⁾。

ii) 可変電流モード

ほとんど平坦で, 原子スケールの凹凸しかない試料表面の原子配列を得るためのモードで, f_0 や f_r より高い周波数で走査し一画面数 10 ms 程度のテレビ画像として実時間観察をするものである^{17,24)}。このときトンネル電流の変化を距離変化に変換して画像化する。

iii) 電流距離微分 [$d(\log J_T)/dz$] モード

Potential height モード, ϕ マップとも呼ばれ, 仕事関数 ϕ の試料面内分布を原子スケールで得るモードである。現在この分布の原因が追及されている。

iv) 微分コンダクタンス (dJ_T/dV , d^2J_T/dV^2) モード

電子やフォノン状態密度の試料面内分布を得るモードである。(1)式の自由電子モデルでは電圧に対して一定であるが, 複雑な電子構造をもつ物質や超伝導状態では顕著な電圧依存性, 従って電子エネルギー依存性がある。

いずれの方法も, 10^6 から $10^9 \Omega$ にわたる出力インピーダンスの非常に高い回路系を扱うので, 雑音対策と高速の計測・制御に対する配慮が必要になる。

我々は制御並びにデータ収集にマイクロコンピュータを用いている。また収集したデータを画像化するために, バックグラウンドの傾き補正, うねり補正, 移動平均フィルター, 画面切り出し, FFT などのソフトウェアを用いる。

4. 金属の STM 像

4.1 清浄表面

最初に STM 原子像が報告された²⁵⁾のは Au(110) 表

Fig. 7 STM grey scale image with ten contour lines of a cleaved surface of $2H\text{-NbSe}_2$ in a area of $1\text{ nm} \times 1\text{ nm}$ ³⁹⁾. No attempts have been made to remove image distortion.

Fig. 8 Surface structure and $(11\bar{2}0)$ section (dashed line) of $2H\text{-NbSe}_2$ determined by x-ray measurements. There are two types of hollows in the middle of the unit triangles formed by the uppermost Se atoms.

ラファイトや遷移金属ダイカルコゲナイド (MX_2) 等の層状物質の劈開面は、化学的に不活性であり、厳密な表面清浄化を経ずに表面原子像が得られる。従って STM 装置を評価するための標準試料として利用される。

グラファイトでは、特に低いバイアス電圧のとき、六角格子の原子が一つおきに突出した非対称な STM 像が得られる³⁶⁾。層間の相互作用が強いサイトでは、相対

的に π 電子の局所状態密度が低くなるために非対称が生ずる、という説明が提案された³⁷⁾。

MX_2 についてはわれわれは室温で $2H\text{-NbSe}_2$ の表面原子像を測定した³⁸⁾。Fig. 7 のように表面最上部で三角格子を成す Se だけでなく Nb が次の高さに一つおきに分布する様子も認められた³⁹⁾。Fig. 8 は X 線で測定された $2H\text{-NbSe}_2$ 結晶模型を示す。

さらに液体窒素温度では電荷密度波 (CDW) を反映した STM 像が観測された⁴⁰⁾。1 T 相の TaS_2 と TaSe_2 の場合は強い $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ 超格子構造が、 $2H\text{-TaSe}_2$ の場合は元の格子像に重畳して 3 倍周期の構造が観察された。 $4Hb\text{-TaS}_2$ の場合は 4 層周期のうち CDW を生じている 1 T 類似の層だけに超格子構造が観測された。

STM は空間構造に限らず、CDW の相転移や非線形ダイナミクスへの応用も期待される。

4.5 振幅異常

MX_2 やグラファイトなどの層状物質では、原子スケールで平坦な劈開面の凹凸の振幅が、設定電流、設定電圧、あるいはプローブ・試料間距離に応じて格子定数を上回る^{36, 39, 40)}。 $2H\text{-NbSe}_2$ についての例を Fig. 9 に示す³⁹⁾。この異常に対して二通りの原因が考えられている。

一つは、試料の局所状態密度が節面を持つと、そこでトンネル電流を一定に保つために探針が大きく上下することである⁴¹⁾。これは MX_2 の CDW 相にあてはまる。

二つは、プローブ・試料間に原子間力が働いて表面が弾

Fig. 9 Giant surface corrugation of $2H\text{-NbSe}_2$ ³⁹⁾.

性変形する結果、探針の上下動に対する電流の変化が小さくなることである⁴²⁾。弾性定数が異方的なグラファイトおよび室温の $2H-NbSe_2$ がこれにあてはまる^{5,39,42)}。グラファイトの振幅異常は、超高真空中での清浄化処理によって消えるので表面吸着物が原子間力を強める可能性が指摘されている^{42,43)}。

4.6 超伝導・スペクトロスコピ

従来のトンネルスペクトロスコピは、絶縁膜を介した接合を作成することによって行われた。STM はこれに高い位置分解能と走査能力を加えた。その結果、分子・原子クラスター等の微視的な構成単位の中のトンネルスペクトルが測定できるようになった。

超伝導、磁性などの物性研究への利用も始まっている。例えば、低温の STS によって Nb_3Sn の超伝導エネルギーギャップの空間分布が測定され、超伝導体の評価に使われている⁴⁴⁾。

清浄な $Au(111)$ 面、 $Pd(111)$ 面からはバンド構造を反映する電子スペクトルが得られている⁴⁵⁾。また非弾性トンネル効果を利用してグラファイトのフォノンが検出されている⁴⁶⁾。

4.7 大気中、水中における金属の STM 像

トンネル現象が大気中、水中においても起こることを利用した STM の研究は今後の展開に重要な意味を持つことは明らかである。

森田らは薄い酸化膜に覆われた Ti の表面形状⁴⁷⁾や絶縁体表面に金属薄膜を蒸着した表面形状の大気中における観察⁴⁸⁾を行なっている。レーザや X 線のレンズやミラー、超精密切面などに適用する超粗さ計、原子スケールを問題にする摩擦学などへの展開が期待される。

Sonnenfeld と Hansma は水中におけるグラファイトの STM 像を示した⁴⁹⁾。これは水中においても原子スケールの分解能が得られることと共に、金属とは直接関係ないが、6章で述べる生体など、湿った状態で真性の構造と機能を持つものの STM 像が得られること、さらに溶液中で原子スケールでの化学反応過程を見る可能性を示したものとして極めて高い意義を持つものである。

5. 半導体の STM 像

5.1 Si(111) 再配列構造

Si(111) 再配列構造は、ダイヤモンド型半導体表面に特有な構造で、その起源を巡って精力的に研究が進められている^{50,51)}。STM による半導体表面の研究も 7×7 再配列構造から始められた²⁾。最近では、高柳ら⁵²⁾が透過電子線回折の測定結果を説明するために提案したダイマー層、吸着原子層、積層欠陥層 (DAS) モデルを支持するデータが報告されている。

表面原子のトポグラフの結果⁵³⁾には、単原子ステップとともに一つのテラス内では DAS モデルの 12 個の吸着原子に伴う山が明瞭に現れている。さらに、 $[\bar{1}10]$ ステップは、その上下のテラスの 7×7 再配列の単位胞の一辺に一致しているが、位相は $2/7$ ずれている。Si の結晶成長などへの重要な情報である。また、表面 B (ホウ素) 原子の存在と関連のある単位胞中の山の消失も報告されている⁵⁴⁾。

一方、表面層の電子状態は、バイアス電圧を変えながら走査すると原子スケールの空間分解能で得られる。Hamers ら⁵⁵⁾はこの点に注目しトポグラフとともに、プローブ・試料間距離を一定に保ちつつ、バイアス電圧変化に伴う電流変化を同時測定した。その結果、STM 像はバイアス電圧に強く依存し⁵⁶⁾、状態密度のエネルギー依存性から 7×7 単位胞内の位置、すなわち、ダイマー層、吸着原子層、積層欠陥層によって電子状態が異なることを見出した。DAS モデルそのものの構造安定性の裏付けとともに、原子スケールの領域の電子構造 (状態密度等) の理論的研究が待たれる。

室温、超高真空中で劈開して得られる $Si(111) 2 \times 1$ 再配列構造の STM 像⁵⁷⁾では、 $[01\bar{1}]$ 方向に揃ったジグザグ構造のバイアス電圧に依存する間隔 0.69 nm の原子列が得られている。また 0.45 eV の表面電子状態のエネルギーギャップが存在し、このギャップ内の電圧ではディスオーダーに伴う信号も観測されている。

最近ではレーザー・アニールした後の表面⁵⁸⁾や金属原子を薄く付着させたときの原子構造や電子状態の研究も始められている⁵⁹⁻⁶¹⁾。また非晶質やナノ結晶 Si の研究⁶²⁾も始まったばかりで今後の進展が待たれる。

Si(111) 表面に MBE 成長させた $Ge(111)$ 面の STM ではダイヤモンド型半導体特有の 7×7 再配列構造とともに 2×2 , $c(2 \times 8)$ 型の再配列構造も観測されている⁶³⁾。

5.2 Si(001) 再配列構造

Si(001) 2×1 再配列構造を STM で観測すると $[110]$ 方向に約 2.5 nm 間隔のジグザグ様の原子列、列内では 0.77 nm 離れた長方形の山が存在する⁶⁴⁾。さらに $p(2 \times 2)$, $c(4 \times 2)$ 型の再配列構造も現われている。

Tromp ら⁶⁵⁾は Si(001) 2×1 再配列構造に伴う表面層の電子状態や欠陥状態の詳細な研究を進めている。

5.3 GaAs(110) 再配列構造

GaAs(110) の再配列構造は 1×1 型で、Ga 原子に比べて As 原子が 65 pm 程度表面から飛び出している。この様子を反映して、劈開した試料の STM 像には $[\bar{1}10]$ 方向にジグザグの 20 pm 高さの原子列 (Ga と As が交互に並んだ)、列内で 5 pm 高さの周期構造、さ

らに 70 pm 深さの欠陥の存在も見られている⁶⁶⁾。

この欠陥が不純物によるものかどうか明確ではないが、STM による不純物同定の可能性を示したものととして、前述の Si の表面 B 原子とともに注目される。さらにこの方向で原子種の同定も可能になるかどうか、今後の展開が期待される。

5.4 走査型トンネルポテンショメトリ

ショットキー・バリアーなどの界面、pn 接合、レーザー・ダイオード等の動作時における素子内のポテンシャルの空間分布測定にも STM を用いることが提案されている⁶⁷⁾。この方法は今後発展が期待されるマイクロデバイスの研究に大いに貢献するものと思われる。

6. 高分子、生体物質、絶縁物の表面構造

前章まで、STM により導電性物質の表面原子配列を観測した結果を紹介した。高分子や生体などの半絶縁性物質には STM の原理を直接適用することができない。

しかし LB 膜⁶⁸⁾をグラファイトの基板上に置き、そのシルエットを見るように STM 像が得られている。LB 像の場合は構成分子の直径は 0.5 nm であるが、厚さが 5 nm もあり、STM 像が得られる過程は定かでない。LB 膜に限らず、DNA、RNA についても伝導機構とともに、より詳細な構造について分子エレクトロニクス、バイオニクスの進展と相まって、今後の研究が期待される。

パルク絶縁物の場合、ダイヤモンドの針先端と絶縁物の表面原子との間に働く 10^{-18} N 程度の力を金箔の板バネに伝えその変位を STM を使って測り、形状を知るといふ原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM) が考案されている⁶⁹⁾。

7. おわりに

他にも多くの研究成果が発表されており、ここには掲げきれない。また STM の国際学会が毎年開催される予定もあり、今後もより多くの研究成果が次々に世に出るものと思われる。

今後、薄膜や半導体製造装置、あるいは他の分析装置と組み合わせた STM による観察から、STM による原子・分子の微視的操作への道が開かれるであろう。分解能 2 nm 程度の微細加工例の報告も出つつある⁷⁰⁾。

探針先端での物理的あるいは化学的反応を利用するマイクロマニピュレーションは、革新的な分野を切り拓くものと期待される。

電総研における STM の研究開発にはセイコー電子、小坂研究所、東芝総研超 LSI 研、神戸製鋼所技術開発本部の協力を得ている。

文 献

- 1) IBM Zurich 研究所における開発初期の事情と現在の動向については次を参照されたい。C. F. Quate: *Phys. Today* **39**, 26 (1986).
- 2) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel: *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982); *ibid* **50**, 120 (1982).
- 3) 梶村皓二: *日経マイクロデバイス* **11**, 80 (1986); 梶村皓二, 阪東 寛, 水谷 亘, 徳本洋志, 岡野 真, 小野雅敏, 岡山重夫, 村上 寛, 小野祐一: *固体物理* **22**, 3 月号 (1987).
- 4) J. Tersoff and D. R. Hamann: *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
- 5) J. M. Soler, A. M. Baro, N. Garcia and H. Rohrer: *Phys. Rev. Lett.* **57**, 444 (1986).
- 6) 岡野 真, 梶村皓二, 坂井文樹, 脇山 茂: 第 47 回応用物理学会講演予稿集 27 p-R-4 (1986); M. Okano, K. Kajimura, W. Mizutani, M. Ono, S. Wakiyama and F. Sakai: *J. Vac. Sci. Technol.* (投稿中).
- 7) 例えば, K. Nagaya and H. Kojima: *J. Dynam. Sys. Meas. Contr.* **106**, 46 (1984); K. Nagaya: *ibid.* **52** (1984).
- 8) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel: *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982).
- 9) G. Binnig and H. Rohrer: *IBM J. Res. & Dev.* **30**, 355 (1986); *Helv. Phys. Acta* **55**, 726 (1982).
- 10) 梶村皓二, 水谷 亘, 岡野 真, 坂井文樹, 脇山 茂, 阪東 寛, 小野雅敏, 徳本洋志: 応用物理学会講演予稿集 2 p-ZB-1 (1986).
- 11) H. Tokumoto, S. Okayama, H. Bando, H. Murakami, F. Sakai, S. Wakiyama, M. Ono and K. Kajimura: *Proc. Sensor Symp. '86* (1987 に出版予定).
- 12) D. P. E. Smith and S. A. Elrod: *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 1970 (1985).
- 13) 水谷 亘, 岡野 真, 阪東 寛, 岡山重夫, 梶村皓二: 応用物理学会講演予稿集 2 p-ZB-6 (1986).
- 14) J. E. Demuth, R. J. Hamers, R. M. Tromp and M. E. Welland: *IBM J. Res. & Dev.* **30**, 396 (1986).
- 15) 小野雅敏, 岡山重夫, 坂井文樹, 脇山 茂, 渡辺和俊, 阪東 寛, 村上 寛, 徳本洋志, 梶村皓二: 応用物理学会講演予稿集 2 p-ZB-7 (1986).
- 16) G. Binnig and D. P. E. Smith: *Rev. Sci. Instrum.* **57**, 168 (1986).
- 17) G. F. A. Van de Walle, J. W. Gerritsen, H. van Kenpen and P. Wyder: *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 1573 (1985).
- 18) S. Okayama, H. Bando, H. Tokumoto and K. Kajimura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, Suppl. 24-3, 152 (1985).
- 19) 脇山 茂, 徳本洋志, 阪東 寛, 岡山重夫, 坂井文樹, 小野雅敏, 梶村皓二: 第 47 回応用物理学会講演予稿集 27 a-ZH-3 (1986). HIPOSS は

- High Precision Optical Surface Sensor の略で (株)小坂研究所製の商品名である。内容については次を見られたい。K. Miyamoto, Y. Kobayashi, H. Nakagawa, T. Kohno, N. Ozawa and T. Musha: Bull. Jpn. Soc. Prec. Eng. **20**, 121 (1986).
- 20) R. W. Basedow and T. D. Cocks: J. Phys. E: Sci. Instrum. **30**, 840 (1980).
 - 21) H. W. Fink: IBM J. Res. & Dev. **30**, 596 (1986).
 - 22) Y. Kuk and P. J. Silverman: Appl. Phys. Lett. **48**, 597 (1986).
 - 23) K. Kajimura, H. Bando, K. Endo, W. Mizutani, H. Murakami, M. Okano, S. Okayama, M. Ono, Y. Ono, H. Tokumoto, F. Sakai, K. Watanabe and S. Wakiyama: Proc. STM '86, Surf. Sci. (1987 に出版予定).
 - 24) A. Bryant, D. P. E. Smith and C. F. Quate: Appl. Phys. Lett. **48**, 832 (1986).
 - 25) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel: Surf. Sci. **131**, L 379 (1983).
 - 26) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Stoll: Surf. Sci. **144**, 321 (1984).
 - 27) R. J. Behm, W. Hoesler, E. Ritter and G. Binnig: Phys. Rev. Lett. **56**, 228 (1986).
 - 28) R. J. Behm and W. Hoesler: Physics and Chemistry of Solid Surfaces VI に出版予定.
 - 29) G. Binnig, H. Fuchs, J. Kuebler, F. Salvan and A. R. Williams: 未発表論文. 図は文献 9) を見よ.
 - 30) R. Garcia, J. J. Saenz and N. Garcia: Phys. Rev. **B 33**, 4439 (1986).
 - 31) G. Binnig, H. Fuchs and E. Stoll: Surf. Sci. **169** L 295 (1986).
 - 32) W. Hoesler, R. J. Behm and E. Ritter: IBM J. Res. Dev. **30**, 403 (1986).
 - 33) G. Binnig and H. Rohrer: Helv. Phys. Acta **55**, 726 (1983).
 - 34) R. S. Becker, J. A. Golovchenko and B. S. Swartzentruber: Phys. Rev. Lett. **55**, 987 (1985).
 - 35) G. Binnig, K. H. Frank, H. Fuchs, N. Garcia, B. Reihl, H. Rohrer, F. Salvan and A. R. Williams: Phys. Rev. Lett. **55**, 991 (1985).
 - 36) G. Binnig, H. Fuchs, Ch. Gerber, H. Rohrer, E. Stoll and E. Tosatti: Europhys. Lett. **1**, 31 (1986).
 - 37) D. Tomanek, S. G. Louie, H. J. Mamin, D. W. Abraham, R. E. Thomson, E. Ganz and J. Clarke: Phys. Rev. Lett. **59** (1986).
 - 38) H. Tokumoto, H. Bando, W. Mizutani, M. Okano, M. Ono, H. Murakami, S. Okayama, Y. Ono, K. Watanabe, S. Wakiyama, F. Sakai, K. Endo and K. Kajimura: Jpn. J. Appl. Phys. **25**, L 621 (1986).
 - 39) H. Bando, H. Tokumoto, W. Mizutani, K. Watanabe, M. Okano, M. Ono, H. Murakami, S. Okayama, Y. Ono, S. Wakiyama, F. Sakai, K. Endo and K. Kajimura: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, No. 1 (1987).
 - 40) C. G. Slough, W. W. McNairy and R. V. Coleman: Phys. Rev. **B 34**, 994 (1986).
 - 41) J. Tersoff: Phys. Rev. Lett. **57**, 440 (1986).
 - 42) H. J. Mamin, E. Ganz, D. A. Abraham, R. E. Thomson and J. Clarke: Phys. Rev. B to be published in 1987.
 - 43) H. J. Coombs and J. B. Pethica: IBM J. Res. Dev. **30**, 455 (1986).
 - 44) A. L. deLozanne, S. A. Elrod and C. F. Quate: Phys. Rev. Lett. **54**, 2433 (1985).
 - 45) W. J. Kaiser and R. C. Jaklevic: IBM J. Res. Dev. **30**, 411 (1986).
 - 46) D. P. E. Smith, G. Binnig and C. F. Quate: Appl. Phys. Lett. **49**, 1641 (1986).
 - 47) S. Morita, T. Okada, Y. Ishigame, C. Sato and N. Mikoshiba: Jpn. J. Appl. Phys. **25**, L 516 (1986).
 - 48) S. Morita, K. Itaya and N. Mikoshiba: Jpn. J. Appl. Phys. **25**, L 743 (1986).
 - 49) R. Sonnenfeld and P. K. Hansma: Science **232**, 211 (1986).
 - 50) 日本物理学会誌 **37**, No. 2 (1982); 井野正三: 科学 **56**, 30 (1986).
 - 51) 高柳邦夫: 固体物理 **21**, 220 (1986); 日本物理学会誌 **42**, No. 3 (1987).
 - 52) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi and M. Takahashi: Surface Sci. **164**, 367 (1985).
 - 53) R. S. Becker, J. A. Golovchenko, E. G. McRae and B. S. Swartzentruber: Phys. Rev. Lett. **55**, 2028 (1985).
 - 54) G. Binnig, H. Rohrer, F. Salvan, Ch. Gerber and A. Baro: Surf. Sci. **157**, L 373 (1985).
 - 55) R. J. Hamers, R. M. Tromp and J. E. Demuth: Phys. Rev. Lett. **56**, 1972 (1986).
 - 56) この現象は文献 54) や次の文献にも報告されている. R. S. Becker, J. A. Golovchenko, D. R. Hamann and B. S. Swartzentruber: Phys. Rev. Lett. **55**, 2032 (1986).
 - 57) R. M. Feenstra, W. A. Thompson and A. P. Fein: Phys. Rev. Lett. **56**, 608 (1986).
 - 58) J. A. Golovchenko: 10th Int. Vac. Cong., 6th Int. Conf. Solid Surf., 33rd Nat. Symp. Amer. Vac. Soc. での講演, JS1-WeA 1. Proceedings は 1987 年夏 J. Vac. Sci. Tech. に発行予定.
 - 59) F. Salvan, H. Fuchs, A. Baratoff and G. Binnig: Surf. Sci. **162**, 634 (1985).
 - 60) R. J. Willson and S. Chiang: 文献 58) での postdead line session 講演.
 - 61) J. E. Demuth, E. J. van Loenen and R. M. Tromp: 文献 58) での postdead line session 講演.
 - 62) J. K. Gimzewski, A. Humbert, D. W. Pohl and S. Veprél: Surf. Sci. **163**, 795 (1986).
 - 63) R. S. Becker, J. A. Golovchenko and B. S. Swartzentruber: Phys. Rev. **54**, 2678 (1985).
 - 64) R. M. Tromp, R. J. Hamers and J. E. Demuth: Phys. Rev. Lett. **55**, 1303 (1985).

- 65) R. M. Tromp, R. J. Hamers and J. E. Demuth : 文献58) での会議の講演 JS1-WeA 6.
- 66) R. M. F. eenstra and A. P. Fein : Phys. Rev. B **32**, 1394 (1985); IBM J. Res. Dev. **30**, 466 (1986).
- 67) P. Muralt, D. W. Pohl and W. Denk : IBM J. Res. Dev. **30**, 443 (1986); P. Muralt and D. W. Pohl : Appl. Phys. Lett. **48**, 514 (1986).
- 68) D. P. E. Smith, A. Bryant, C. F. Quate, J. P. Rabe, Ch. Gerber and J. W. Swalen : Proc. Nat. Acad. Sci. (1987 出版予定).
- 69) G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber : Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- 70) M. A. McCord and R. F. W. Pease : J. Vac. Sci. Tech. **B 4**, 86 (1986); Proc. STM '86 to be published in Surf. Sci. (1987).