

## トンネル電子で眺めてみると

重川 秀実

最近、ホーキング氏来日の影響もあってか、書店に行くとき多くの科学雑誌が目につきます。また、テレビでも多くの科学番組が放映されているようです。先日、正月休みにテレビのスイッチを入れましたら、科学番組の特集で、はやり「宇宙の話」に続いて、光や電子が「粒子」と「波」の性質を併せ持つ「量子の世界の不思議な様子」が、きれいな映像を用いて紹介されていました。ご覧になった方も多いかと思います。

電子が持つ、この「波」の性質によって現れる「トンネル効果」を利用して、固体表面の原子／電子構造を原子レベルの空間分解能で観察することを可能にしたのが1980年代初期にIBMのRohrerとBinig両博士らによって開発された走査型トンネル顕微鏡（STM）です。この業績により彼らは1986年にノーベル物理学賞を受賞しています。

先端を鋭く尖らせた金属の針を、対象

とする試料表面から1 nm程の距離に近づけて、1 V程度の電圧をかけると、両者が非接触であるにもかかわらず、1 nA程度の電流（トンネル電流）が流れます。この「トンネル電流」の大きさは針と試料との間の距離に指数関数的に依存する為、両者の距離の変化に非常に敏感です。従って、例えば電圧を一定にしてトンネル電流を計りながら、試料の表面に沿って針を走査しますと、固体表面の0.01 nm程度の原子の凹凸の様子がトンネル電流の変化として容易に取り出せることになります（もちろん、原子スケールの振動や電氣的ノイズを押さえて測定を行うことは、口で言うほど簡単なことではありませんが！）。そこで、先端に調度一個の原子がのっかっている様な形の針をうまく準備することができると、トンネル電流はほとんどがその針の先端の原子の周辺を通じて流れますから、上に述べたのと同じ理由で、試料表面のうちト

ンネル電流に寄与する領域を、針に最も近い場所を中心として半径 $\sim 0.1$  nm 程度に絞り込むことが可能になります。これは表面の原子構造を見るのに十分な分解能です。測定にかかるのはトンネル電流の変化である為、観察しているのは実は表面の電子の様子ですが、電子の状態は原子構造を反映していますから、結局、固体表面の原子/電子構造を原子レベルの空間分解能で観察することが可能であることとなります。

それまでも光電子分光や回折・散乱現象を利用した方法で表面の構造が調べられてきましたが、実空間で原子レベルの分解能が得られるということは、非常に大きな衝撃で、その後、多くのグループにより同手法の改良・開発が盛んに進められてきました。現在では、試料を高温にして、表面原子構造の動的な変化を直接観察したり、測定の際に放出される光の情報と組み合わせ、表面原子の種類を区別する試みや、STMの針を用いて特定の原子を操作することまで行われようとしています。

我々のグループでも、放射光や電子線回折等を用いて固体表面/界面の仕事を進めていたこともあって、4年程前からSTM装置の利用を考え、同装置の作成を試みてきました。先にも述べましたが、

“言うは易し”で、原子像を得る為には多くの問題を乗り越えなくてはなりません。更に、金属や半導体等を試料としますと、清浄な表面を作成し安定した測定を行う為には実験を超高真空中で行うことが必要不可欠となります。しかし、それでは試料の処理に関する条件や装置の振動等の問題が加わり、話がとても複雑になってしまいます。そこで、まずSTMの立ち上げを中心に据、試料としては大気中で安定な構造を持つ物質の中から興味深い材料を対象とすることを考えました。

検討した結果、低次元伝導の分野で様々な面白い挙動を示す有機材料の中で、高温超伝導のはしりでもありますBEDT-TTF系の有機超伝導体を取り上げることになりました。同材料は、BEDT-TTF分子をドナーとする電荷移動錯体で、当時10 K程度の臨界温度を示し、有機材料の持つ高い構造設計の可能性への期待もあって、酸化物超伝導体が発見されるまでは、高温超伝導実現への夢を与える旗頭でもありました。また、最近注目を集めていますサッカーボール状の構造を持つ $C_{60}$ 同様、 $\pi$ 結合が重要な役割を果たしており、超伝導機構の研究対象としても、また他の物性研究の上でもとても興味深い材料です。ポストシリコン

を目指して分子デバイス等の研究が進められていますが、超伝導が絡む場所では有力な候補となることが考えられます。しかし、構造が複雑である為に電子状態の計算は困難で、バンド構造等、最近になってやっと実験との比較が始められたところです。

STMの対象としては、当時から、DNA や、LB 膜等の観察が試みられてきましたが、有機材料の測定、及び像の解釈はなかなか難しく、計算と一致する結果もまだ少ないというのが当時の状況でした。そこで、有機材料にSTMを適用する可能性を探るという意味あいも兼ねて、同材料を試料としてSTMの実験を開始しました。

BEDT-TTF系の錯体は、BEDT-TTF分子を電子供与体として、電荷の授受によりBEDT-TTF分子からなる層と、アニオン分子からなる層が交互に並んだ層状の結晶を構成します。電気的には光電子分光等の結果により、BEDT-TTF 1分子あたり $\frac{1}{2}$ 個の電子がアニオン分子に移動することによって、BEDT-TTF層は伝導層となり、一方、アニオン層は電子的に閉殻となり絶縁層を構成するとされています。また、超伝導に関与するのはBEDT-TTF層ですが、BEDT-TTF分子は平板状の分子でその中心部分に $\pi$

電子が遍在するとされていました。

STM像と軌道計算の比較を行ったところ、実験で得られた結晶内での電子分布と分子軌道を用いて計算される構造との間に良い一致が見られます。電子構造の計算は材料の物性を検討する上で非常に重要ですが、計算の根拠となるモデルの正しさが、原子レベルの空間分解能で確かめられたといえます。有機材料は構成要素が分子である為に構造が複雑になりますが、逆に構造が大きいことに注目しますと、伝導に寄与する局所的な電子構造を容易に観察出来る可能性も考えられ、STMの対象としては魅力ある物質といえます。

BEDT-TTF層を挟むかたちで存在するアニオン層は、伝導に寄与するBEDT-TTF層の構造を制御する役目を持ち、その構造や安定性が問題となります。アニオンの種類の異なる材料をSTMで観察してみましたところ、圧力や温度の変化に対して敏感で幾つかの超伝導相を示す材料では、結晶内部とは異なる周期で配列する超構造の存在が観察される等、面白い結果が得られています。

材料の薄膜化の研究が盛んに進められていますが、上記材料の薄膜を作成し観察してみると、基板の対称性と薄膜の構造との関連や薄膜独自の分子配列が観

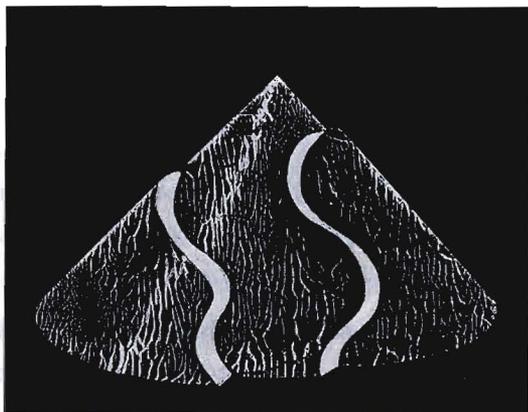
察され、上記超構造の結果と合わせて、低温での相変化等、超伝導機構を解釈する助けになるのではないかと期待しています。

現在も、STM を利用した電子分光や、原子間力顕微鏡等を併せて研究を続けていますが、これまでに得られた成果の一部をまとめた仕事に対しまして、昨年12月、表面科学会より論文賞を頂きました。

筑波に来ましてから、職住接近の快適な生活の為に体重の増加が続いています。微妙な振動が大きな影響を及ぼすSTMの実験にとってはとても重要な

問題であり、また、家内の強い要望もありまして、常に減量を意識してきましたが成果の方はあまりかんばしくありません。先日、ある会議の後で、Rohrer 博士といっしょに温泉につかる機会を持ちましたが、とにかくかっぶくの良方で、ベルトの辺りもかなりの貫禄！ それ以来、“中途半端に太るのはまずいが、系全体を安定させるところまでたどり着けばむしろ…”等と、かつてな理屈で自らを甘やかし、再びビールに手を伸ばすこの頃です。

(しげかわ・ひでみ 物質工学系講師)



カット＝白木俊之