

走査プローブ顕微鏡の基礎と極限計測

筑波大学 数理物質科学研究科 重川秀実

〒305-8573 つくば市天王台 1-1-1

hidemi@ims.tsukuba.ac.jp, <http://dora.bk.tsukuba.ac.jp/>

1. はじめに

ナノスケール($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$)での科学技術の進展は、多くの分野間の垣根を取り去り、異種分野の融合や新分野の創製を可能にしてきた。しかし、対象が微細化・精密化し、複合化するにつれ、構成要素(例えば単一分子)の僅かな個性の差異により、実現される機能の全てが決定されるといった状況が引き起こされる。従って、今後の展開のためには、構成要素の物性を複数の要素の平均的な情報から得られる物性と区別し、個々の要素の中で、原子スケールの局所構造と発現する物性の関係を正しく理解し評価する、といったことに加え、一つのシステムの中で、互いの影響を受けながら働く要素の機能を、如何にして評価・制御するか、といったことが重要な課題となる。

走査プローブ顕微鏡は、こうした技術の要請にこたえる最も有望な手法の一つとして期待されている。実際、単一分子レベルの電気的な性質や力学物性を評価したり、化学反応や運動モードの解析の他、対象とする原子・分子を操作することも可能である。ここ数年の間に多くの関連先端技術が開発されており、今後もナノテクノロジーを支える中心的な手法の一つと考えられる。

本講座では、各種プローブ顕微鏡の基礎となる走査トンネル顕微鏡を中心に、装置・手法を原理から見直すこととともに、各種材料の解析・制御の現状、可能性、留意点等を、具体的な例を用いることにより、易しく解説する。

2. 走査プローブ顕微鏡とは [1,2]

1980年代初期、IBMのグループにより、固体表面の構造を原子レベルで観察でき、しかも、一つ一つの原子や分子を操作できる画期的な装置・手法が開発された。トンネル効果を利用した“走査トンネル顕微鏡”(Scanning Tunneling Microscope: STM)である。その後、STMの原理を利用した一連の装置が開発されたが、これら手法は総称して走査プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope: SPM)と呼ばれている。同技術の進展により、現在では、“はじめに”で述べたように、単一原子・分子レベルの分解能で様々な物性を対象とした研究を展開することが可能になっている。

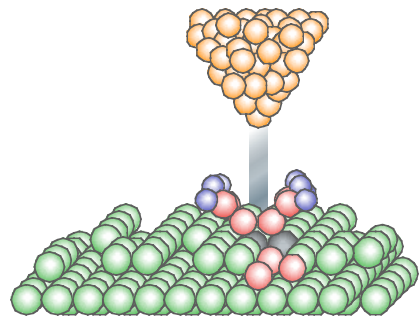


図1 SPM測定の様式図

SPMでは、図1のように、先端の鋭い探針を用い、探針直下の試料の情報を取り出す仕組みになっている。探針・試料間の空間的な位置関係は、圧電素子(ピエゾ素子)を用いて、探針が試料をオングストローム($1\text{\AA} = 0.1\text{nm}$)以下の尺度で高精度に制御することによって行われる。得られる情報は、探針で取り出される信号の種類に依存し、多くのプローブ顕微鏡が実現されている。

電界研磨等の方法で先端を尖らせた探針を試料表面に近づけると、トンネル効果により探針・試料間を流れるトンネル電流や、探針・試料間の原子レベルでの相互作用(原子間力等)が測定可能になる。従って、ピエゾ素子等を用いて探針の位置を高精度で制御し、例えば、探針・試料間の距離を一定に保ちながら試

料表面を二次元的に走査して、それぞれの場所に対応するトンネル電流や相互作用の大きさを取り込み表示すれば、試料表面のトンネル電流強度や原子間力等の二次元的な分布を示す像が得られることになる。また、トンネル電流や相互作用の大きさが一定になるように、試料に垂直方向のピエゾ素子にフィードバックをかけて表面を走査し、フィードバックによる補正電圧をピエゾ素子の伸びに換算して表示すれば、それぞれの場所においてトンネル電流や原子間力等が一定になる探針-試料間の距離を、等高線のように画像化できることになる。

金属探針を特定の場所に固定して、電圧-電流曲線を求めれば、電子状態密度を原子レベルの分解能で分光することが可能になる。探針を走査させてトンネル分光を行う手法を走査トンネル分光法(STS: Scanning Tunneling Spectroscopy)と呼ぶ。探針を微小に振動させてトンネル電流の変化分を測定し、表面を走査して分布を取れば、探針-試料間の静電容量や仕事関数の分布を、また、探針先端に磁性材料を用いれば、試料表面の磁気的な性質を測定できることになる。

SiN 等の探針(カンチレバー)を用いて、上に述べた、試料表面との間に働く微小な力を測定するものを、原子間力顕微鏡(AFM:Atomic Force Microscope)と呼び、トンネル電流を必要としないことから、絶縁体を対象とした観察が可能になる。二次元的な分布を表示すれば、原子間力像が得られる。AFM を用いて、単一分子のバネ定数等の力学的な特性や、探針-試料間の相互作用によるエネルギーの散逸を評価することも可能となった。また、金コートされた SiN 探針を用い、STM と AFM の両方の情報を得ることも行われている。

他に、溶液中で電気化学反応を直接観察したり、探針から試料に注入されたトンネル電子がエネルギーの低い状態に緩和する際の発光の測定や、エバネッセント光を利用して空間分解能を上げ、光励起による発光現象をとらえる顕微鏡(SNOM:Scanning Near-field Optical Microscope)も開発されている。更に、SPM の探針と試料表面原子・分子との相互作用を利用して、試料表面の原子や分子を操作することも可能になっており、先に述べたように、今後も、ナノテクノロジーの展開において重要な役割を担うことが期待される。よく使われるプローブ顕微鏡法(spectroscopy)の名前と略称を表1にまとめておく。

STM: scanning tunneling microscopy
STS: scanning tunneling spectroscopy
IETS: inelastic tunneling spectroscopy
SP-STM: spin-polarized STM
BEEM: ballistic electron emission microscopy
SFM: scanning force microscopy
AFM: atomic force microscopy
LFM: lateral force microscopy
FFM: friction force microscopy
MFm: magnetic force microscopy
CFM: chemical force microscopy
DFS: dynamic force spectroscopy
SMM: scanning Maxwell stress microscopy
nc-AFM: noncontact AFM
SCaM: scanning capacitance microscopy
SNOM:: scanning near-field optical microscopy

表 1 走査プローブ顕微鏡法ファミリーの例

3. SPM と分解能 ーどこまで見えるか、何が見えるかー

顕微鏡である以上、空間的な分解能が重要な要素であるが、例えば、力学的な分光を行う際は、力の分解能、また、過渡応答を迫うためには、時間分解能が大切になってくる。

3.1 空間分解能

空間分解能は、探針を操作する精度の他に、各種顕微鏡のプローブ信号に関わる領域の広さによって決まることになる。

(1) 電流をプローブにすると [2,3,4]

STM では試料・探針間を流れるトンネル電流を測定の対象とする。図 2 は、試料と探針を含む電子状態を

模式的に示したもので、横軸は試料表面に垂直方向の距離、縦軸が電子のエネルギーに対応する。今後、STM で研究を行い、結果を検討する際、必ず出会うことになる図である。温度は0 Kとし、電子はフェルミ準位まで存在して、斜線部が電子の占有状態を表している。ここで、 ϕ_t 、 ϕ_s は探針及び試料の仕事関数。 z 、 V は探針-試料間の距離と探針-試料間に印加されているバイアス電圧である。

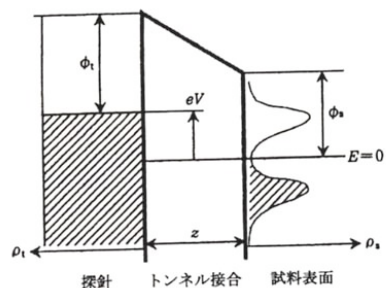


図 2.STM 探針-試料のエネルギー準位図

トンネル電流 I_t は、探針先端及び試料表面の電子状態密度 ρ_t 、 ρ_s 、探針-試料間を遷移するトンネル確率 T の積に依存し、

$$I_t \propto \int e^V \rho_t(E - eV) \cdot \rho_s(E) \cdot T(z, E, eV) dE \quad (3.1)$$

$$T = \exp[-2z \sqrt{2m/\hbar^2} ((\phi_t + \phi_s)/2 + eV/2 - E)^{1/2}] \quad (3.2)$$

と表される。ここで、 $\hbar' = \hbar/2\pi$ である。式(3.1)は、バイアス電圧 V により探針の占有準位 $\rho_t(-eV \leq E \leq 0)$ から試料の空準位 $\rho_s(0 \leq E \leq eV)$ に流れるトンネル電流の総和を表している。バイアス電圧がゼロのとき、探針と試料のフェルミレベルは一致し見かけ上トンネル電流は現れない。遷移確率 T を見ると、 $E = eV$ 、即ち、電子のエネルギーが最大の所で最大値 $T(z, eV, eV)$ をとる。

探針の先端を球状の構造に仮定し、バイアス電圧が小さいとき、探針の半径を R とすると、

$$dI_t/dV \sim 0.1R^2 \exp(2R/\lambda) \cdot \rho_s(r, E_F) \quad (3.3)$$

となる。ここで、 $\lambda = \hbar' / \sqrt{2m\phi}$ 、 $\phi = (\phi_t + \phi_s)$ 、 $\rho_s(r, E_F)$ は球状に近似した探針中心 r における試料表面電子のフェルミ準位 E_F での状態密度である。式(3.3)は、バイアス電圧 V が小さい時、トンネルコンダクタンスが $\rho_s(r, E_F)$ に比例することを示しており、トンネル電流を一定に保つようにして試料表面を走査すれば、試料表面における電子状態密度一定の面(電流一定像、topographic 像)が求まることになる。更に、試料表面からの距離に対する指数関数的な減衰を考慮して、STM により再現される凹凸の大きさ Δ は、

$$\Delta = 2\lambda \exp(-\beta z) \Delta_0 \quad (3.4)$$

と表される。ここで、 $\beta = (1/4)\lambda G^2$ 、 Δ_0 は試料表面の電子状態密度の凹凸の大きさで、 G は表面の周期構造に対する逆格子ベクトルである。表面の周期構造が小さければ、逆格子ベクトルは大きくなり、式(3.4)から、STM による観察が難しくなることが分かる。

実験的には、電界イオン顕微鏡(FIM)を用いて、探針先端の原子の数を制御し、探針先端クラスターの半径と分解能との関連が確認されている。また、最近、詳細な計算も行われ、探針先端部が単一原子からなるときは、上記仮定が正確に成り立つことが示されている(図3)。

従って、構造の評価を正しく行うためには、理想的には、探針の先端に孤立した単一の原子が存在している構造が望ましく、必要で有れば、電界イオン顕微鏡(FIM)を用いて電界蒸発により制御することが可能である。しかし、実際には、こうした制御をすることは少なく、最も試料に近い原子が関与することから、機械的

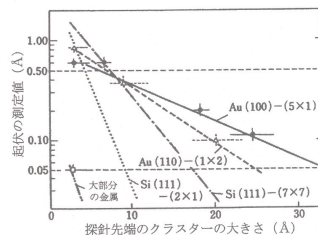


図3 探針先端の原子クラスター径と表面起伏の測定値

研磨や電解研磨によるだけで、十分な分解能が得られている。Young や Binnig らの予想を超えて、原子レベルの分解能が実現した理由である。

多くの場合、電子の状態密度は原子の近くで大きな値を取るもので、得られたトンネル電流の大きさの二次元的な分布は原子位置に対応することが多く、“原子が見える”ことになる。しかし、実際は、試料表面の局所状態密度(Local Density of States: LDOS)に対応した像を得ているため、例えば、電子密度が原子位置以外の場所で大きければ、その場所でのトンネル電流が大きくなる。従って、STM 像として常に”原子”を見ている“訳ではないので注意する必要がある。

STM を用いて LDOS 以外の情報を得る試みも多くある。例えば高さ ϕ の障壁を通過するトンネル電流は、

$$I_t \propto \exp(-2z(\sqrt{(2m\phi)/\hbar^2})) \quad (3.5)$$

と表されるから、距離に依存した微分信号を測定すると、

$$\phi = 0.925[d(\ln I_t)/dz]^2 \quad (3.6)$$

として局所的なトンネル障壁の高さが求まる。こうした、トンネル電流を利用する計測で有れば、上記 STM の解析と同様に、様々な局所情報を原子スケールで取り出すことが可能である。

一方、トンネル電流ではなく、例えば、変位電流を測定することにより探針・試料間の静電容量の解析が可能であるが、この場合は、空間分解能は探針の形状に依存し、 $\sim \mu\text{m}$ 程度の分解能しか得られない。これは、トンネル電流と異なり、探針による電界が空間的に緩やかに減衰するためである。光と組み合わせた実験を行う際にも変位電流の影響を除去することが重要な課題となる。

(2) その他のプローブでは

AFM では、探針と試料の間の相互作用を測定する。力の測定が高精度で、探針先端の単一原子と試料表面の単一原子の間の相互作用が直接計測されれば原子尺度の空間分解能を持つことが期待される。実際、測定法が改良され、非接触原子間力顕微鏡(noncontact AFM:nc-AFM)等の開発により、STM と同じく、原子レベルの空間分解能が得られている。これは、試料表面との力学的相互作用を非破壊で正確に測定することが可能になったためである。しかし、力としては、共有結合、ファンデアワールス力、静電気力等、複雑な相互作用が存在し、探針も有限の大きさを持つため、正確な取り扱いには注意が必要である。AFM の詳細は「SPM の応用」の講座で詳しく解説される。

化学力顕微鏡(CFM)では、試料と探針との間に形成される分子結合の数を一つにすることによって、一分子単位の解析を可能にしている。この場合、探針の形状に加えて、探針表面に吸着させる分子の密度を下げるのが重要になる。実際には、カーボンナノチューブを探針として用いたり、結合に関与しない他の分子を共吸着(一緒に吸着)させることが行われている。

STM 発光では、注入したトンネル電子が緩和する際に発光する光を解析する。注入時はトンネル電流であるから、探針直下の空間分解能を持つ。実際、Au 表面のプラズマ振動との相互作用において、原子レベルの分解能が得られている。また、分子では、部分的に酸化・還元されたアルカンチオールの異なるドメイン領域境界からの発光特性が $\sim 2\text{nm}$ の分解能で得られている。しかし、半導体表面で注入された電子が試料内部を拡散し、再結合などにより発光が生じる場合等、発光過程に関わる広い空間領域が測定に関わることになる。

顕微鏡として光を用いると、通常は波長程度に制約を受けるが、局在したエバネッセント光を用いて測定を行うことにより、波長以下の分解能が実現される。エバネッセント光とは、全反射の条件の下、浸みだしが距離に対して指数関数的（表面の双極子では距離の -3 乗）に減衰する空間的に閉じこめられた光である。分解能はエバネッセント光を取り出す際、探針先端の開口や、光を散乱するプローブの大きさによって決まる。開口法の場合、化学エッチングでは～数 10nm、押しつけ法（先端まで金属コーティングされたものを表面に押しつけて作製）では～20nm の開口が作製されている。位置制御の為に探針を水平方向に振動させて力を測定しフィードバックに用いるが、コの字型をした Q 値の高い圧電素子（チューニングフォーク）に光ファイバーを取り付けることにより、感度の良い測定が可能になっている。また、距離制御を STM で行い、近接場で発現する情報を SNOM モードで検出する方法も開発されており、半導体ナノ粒子のフォトルミネッセンスに関して、高感度かつ開口サイズに規定されない高い分解能を合わせ持つ測定が可能となっている。その他、探針の先端に単一分子を取り付け、分子からの発光を点光源として用いる試みもある。

3.2 時間はどこまで [1]

時間分解能は、対象となるプローブ信号の種類により、信号の変化をどこまで測定することが可能かということによって決まる。図 4 に、STM測定に用いられる典型的な電流-電圧変換回路の模式図を示す。フィードバック抵抗Rに生じる熱雑音 e_n は、 k をボルツマン定数、 T を絶対温度、周波数帯域を f として、 $e_n = (4kTfR)^{1/2}$ 、と書ける。 $T=300K$ として尖頭値で置き換えると、 $e_n = 6.3 \times 10^{-10} (fR)^{1/2}$ となり、入力電流ノイズでは、 $I_n = 6.3 \times 10^{-10} (f/R)^{1/2}$ と表される。従って、ノイズを下げるには、抵抗 R を大きくすればよいが、そうすると浮遊容量 C により、 $f_c = (2\pi RC)^{-1}$ として、周波数帯域が制限されることになる。

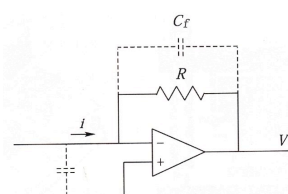


図4 電流-電圧変換回路

一般には、STM として安定した動作を行うためには、～100kHz 程度が上限となり、STM は原子レベルの空間分解能を持つが、時間分解能は悪いとされる所以である。STM の時間分解能の改善は、STM の開発以来、多くの研究者により試みられてきたが、超短パルス光を組み合わせたフェムト秒時間分解 STM について 6-3 で述べる。

AFM では、力の検出における回路的な時間分解能の制約は少ない。しかし、nc-AFM で像を観察する際、画像化の速度は、フィードバック回路の他、テコの共振周波数等によって制限を受ける。例えば、生体系などを測定するためには柔らかいテコが必要であるが、共振振動数は低くなる。そこで、小さなテコを作製することにより、高い共振振動数で柔らかいテコを実現している。探針のたわみは光学系により測定するが、対物レンズを用いて、光のスポット径を $2-3 \mu m$ に絞ることにより、探針の小型化を可能にしている。高速の走査を行うためには、更にスキャナーの力学的応答性を高めることも必要である。

STM、AFM とともに、二次元的な走査を行わず、場所を固定して測定する場合や、フィードバックと信号を取り出す回路を別にして測定を行うことで、より高速測定が可能になる。

SNOM では、プローブは光であり、励起光を含めた測定系により時間分解能が決まる。画像化は STM や AFM と同様にフィードバック系の応答速度に依存するが、信号としては、フェムト秒レーザーを励起光に用いたポンプ・プローブ法により、分解能もフェムト秒 ($10^{-15}s$) オーダーが得られる。分光の時間分解能は、信号の光強度にも依存するが、～30nW の弱いポンプ（励起）光で、高い感度で透過光強度変化 ($\sim 5 \times 10^{-5}$) の測定が実現されている。

3-3. 力はどこまで [1,5,6]

原子間力顕微鏡では、測定の対象は探針と試料の間の力学的な相互作用で、力の分解能が性能を決める要素になる。カンチレバーの共振周波数シフトを利用した測定など、技術的な詳細の説明は応用編に譲ることにして、ここでは、単一分子の力学的性質の計測を例として、フォース曲線、破断力、といった基本的な概念を紹介しておく。

原子間力顕微鏡では、探針と試料との間に働く力を、図 5 に示すように探針のたわみ具合を測定することによって求める。原子間力顕微鏡(AFM)の探針(カンチレバー)を試料に垂直方向に移動させて、その際の、距離と力の関係を示したものをフォース曲線と呼ぶ。実際には、探針は相互作用により湾曲する為、補正が無ければ、探針を駆動するピエゾ素子の変化量と力の関係を示したものになる。図 5 に示されているように、探針を試料に近づけていくと、B の位置で力を感じて探針は試料に引き寄せられ、湾曲する。その後、探針が試料に近づくにつれ探針は自然な状態に戻り(C)、斥力領域になるに伴い逆方向に湾曲することになる(D)。ある位置から探針を引き離すと、平衡点を通過後、付着力の為、探針-試料間には張力が働く(E)。張力が一定の力に達すると付着面がはがれて引き離される(F)。探針と基板に対象とする分子などを修飾して分子間の力を測定する手法を化学力顕微鏡法(CFM)と呼ぶ。

探針を試料と接触させ、探針と基板上の分子結合させた後、引き離すときの凝着力を測定することになるが、実験的には、AFM のフォース曲線を測定することになる。分子の解離は一つずつ起きるとは限らないが、数個の分子が解離すると考えると、測定にかかる力の大きさは、単一分子間の相互作用の整数倍になる。従って、測定された力は階段状に変化し、変化の大きさは、単一分子間相互作用の整数倍になるはずである。

そこで、図 6 に示されるように、測定される力の大きさをヒストグラムにしたものと、相関を取ったもの(図 7)を求めると、単一分子間相互作用が求まっていれば、図に矢印で示すように、両者に共通の周期を持つ構造が存在し、上記過程に基づいて、単一の力と同定することができる。このとき、pN レベルの分解能が必要になるが、測定のピンサイズを充分小さくすることが大切である。

生体反応や触媒反応等、分子の反応する場の多くは液体であり、分子を実際の環境下で測定する事が非常に重要である。溶液中では、分子間の相互作用に対する溶媒の影響が大きく関与することが考えられる。この手法は液体中で可能なことから、今後も大きな役割を担うと考えられる。

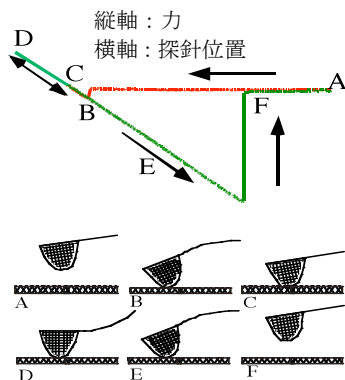


図 5 フォース曲線の模式図

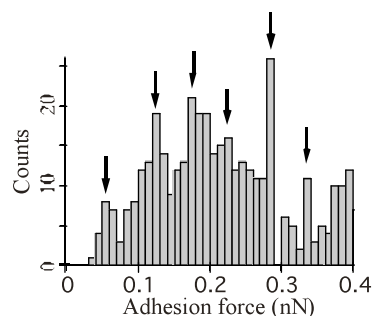


図 6 破断力のヒストグラム

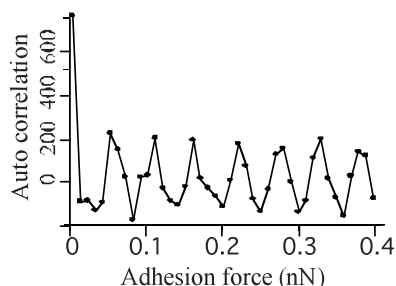


図 7 図 6 のヒストグラムの自己相関

実際には、分子結合の破断は確率的に生じるので、より正確な検討が必要になる。図8は分子間結合に、AFMにより力が加わったときのポテンシャルの様子である。力が強くなるほど、ポテンシャル障壁は下がり、破断確率は高くなる。こうした効果まで含めて解析する方法が考案された (DFS: Dynamic Force Spectroscopy)。同手法では、まず異なる加重速度で図9Aの挿入図にあるヒストグラムを求め、そうして得られた最頻破断力 (ヒストグラムのピークを与える波弾力) をそれぞれの測定で用いた加重速度の対数値に対してプロットしたのが図9A、Bのグラフである。この傾きから、ポテンシャル障壁の位置 (図8の x_b) を、また切片から結合の寿命を決めることができる。試料の固定方法を工夫することによって、結合箇所を選択的に計測することも可能で、図9cのような段階的な反応過程の考察が可能になる。測定においては、カンチレバーの熱振動、異なる分子紐の長さによる影響などをきちんと評価しなくてはならない。詳細は文献を参照されたい。

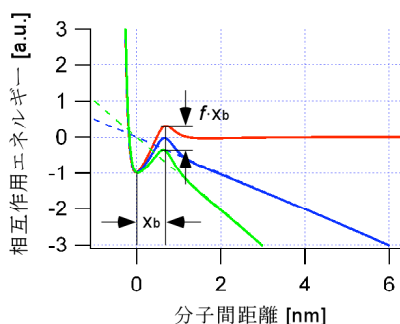


図8 分子結合のポテンシャル

3.3 その他の分解能

その他、例えば、トンネル分光や AFM 測定でも、エネルギー分解能として熱的なノイズが主要な要因として影響を及ぼすが、低温で測定を行うことが可能な試料であれば、 $\sim \text{meV}$ 程度の分解能が実現されている。また、容量の測定では、 $\sim 10^{-21} \text{F}$ の測定が可能となっている。SPM の場合も、極限的な測定では、ノイズに隠れた非常に微小な信号を取り出すことが必要で、位相敏感 (ロックイン) 検出という方法が用いられる。これは、検出したい信号を周期的に変調することにより特定の周波数のみを取り出して増幅し、ノイズに埋もれた信号を取り出す方法である。

しかし、微小な信号を長時間に渡り積算することは、一方で、熱ドリフト等により空間分解能を悪くする要因となる。従って、単一分子やナノスケールの構造を正しく解析し、また制御するためには、微小な信号を正確に取り出す技術を開発するとともに、プローブ頭微鏡の探針を特定の領域に長時間に渡って保持する技術を併せて開発することが必要になる。こうした目的を実現する一つの方法として、原子追跡 (アトムトラッキング) 法がある。特定の構造を測定中、適当な時間間隔で探針を構造の上で円状に走査してトンネル電流

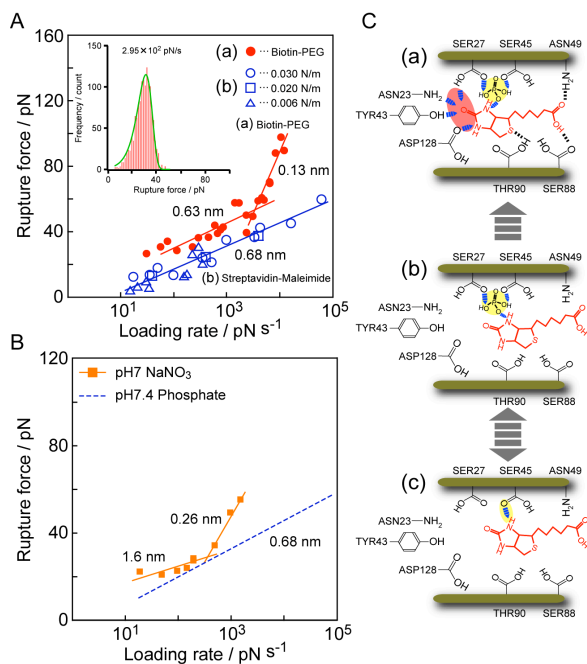


図9 DFSによる解析例:ストレプトアビジンとビオチンの結合をアミノ残基の場所を選択して解析することで、反応を段階的に表すことが可能になる。

を測定し、設定値(例えば電流最大の場所)の位置に探針を移動させるようにフィードバックをかける。最初、単一原子の拡散を解析するために工夫された手法であるが、こうした方法を用いると、特定構造・単一分子を対象として長時間に渡り、精度の高い測定を行うことが可能になる。しかし、ここで見てきたように、一般に、物理的な測定は、いろいろな要素の競合である。SNOM や光・光励起 STM 等では、更に、光学測定のエネルギー領域や時間領域の分解能の問題、また、光による熱膨張等の影響も関わってくる。目的に応じて、こうした要素間の干渉をどこまで抑えられるかということが SPM を用いた極限測定において最も重要な課題である。

4. 顕微鏡観察と構造解析 一観るだけでも充分に一

顕微鏡であれば、まずは、対象を観察することにより情報を得ることになる。百聞は一見に如かず、の言葉通り、STM が開発されて以来、観ることによって多くの成果が得られてきた。

4-1. 編み目の中を [7]

高分子の場合、鎖に沿ってモノマー単位が配列する構造(1次構造)、鎖上で比較的近接した単位の集団が形成する局所構造(2次構造)、分子全体としての3次元的な配置や構造(3次構造、立体構造)が存在する。更に、これらユニットが会合して複合体(4次構造)を形成するとされている。通常、光吸収等により解析され、螺旋構造等の存在が示されるが、結果は複数の分子を平均化したもので、単一分子内での構造や、左右の螺旋の比、その他、詳細に関する情報は得られない。

図 10 にメントキシカルボニアルアミノ基を有する π 共役らせんポリ(置換フェニルアセチレン)の STM 像とモデル図を示す。同試料に対しては、CD スペクトルで螺旋構造の存在が確認されている。STM 像から、 π 共役ポリマー鎖 2 本が絡み合っている様子が観察され、さらに右巻きらせん構造の存在も見られる。右巻きらせんを巻いている鎖 1 本の幅は 0.9 nm で、分子力場計算で最適化して得られた *Cis-transoidal* 主鎖構造 20 量体の π 電子系ポリフェニルアセチレン主鎖骨格の幅に一致する。このことから、得られた STM 像はポリマー主鎖の π 電子軌道であることが支持され、CD スペクトルで確認された二次構造らせんが更に右巻きらせんを巻いたスーパーらせんの三次構造であることが初めて明らかになった。スーパーらせんのピッチは 2 nm、幅は 2 nm であり、らせんの巻き方向は右巻きであること、そして 10 nm 以上の範囲に渡ってこの厳密に制御されたスーパー螺旋の三次構造が形成されていることが示された。

こうして、観るだけでも、これまでにない多くの情報を得ることができるが、後で述べるように、分光などの方法を用いれば、更に、構造や物性の詳細を調べることが可能になる。

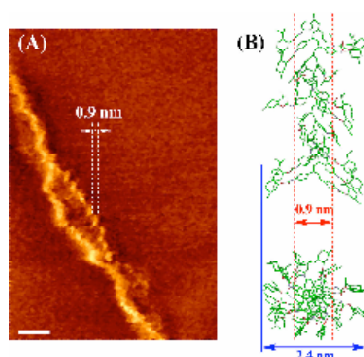


図 10 高次構造の STM

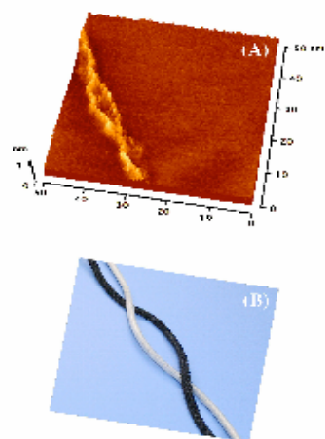


図 11 STM 像と構造モデル

4-2. 結果から始まりを探る [8-10]

図 12 は、シクロデキストリン (CyDs) を鎖状の分子で串刺しにした構造 (ロタキサン構造) を持つ超分子、分子ネックレスの模式図である。

軸は、ポリエチレングリコール (PEG) である。CyD は空洞の構造を持つが、モデル図に見られるように非対称で、一級 (径の小さい側) - 一級 (tail-to-tail)、二級 (径の大きい側) - 一級 (head-to-tail)、二級 - 二級 (head-to-head) の三種類の構造が可能になる。構成分子の配向は、超分子の機能に大きな影響を及ぼすことから、SPM を用いた分子レベルでの構造解析が重要になる。X 線回折では全ての CyD 分子が head-to-head (tail-to-tail) の構造を持つとされてきた。

図 13 は、分子ネックレスを 0.1 基底の NaOH 溶液に溶かした溶液 (< 1 μM) を、 MoS_2 基板に滴下して乾燥した試料の STM 像である。分子量は 3350 で、核磁気共鳴 (NMR) の結果では、 ~ 22 個の α CyDs が貫かれていとされている。STM で得られた分子ネックレスの像は、図 13 に見られるように、ほぼ、1/2 が占有されており、実際、NMR で推定されている構造とよく一致する。STM 像からは、一級、二級水酸基を区別することはできず、求める分子間の配位構造を決定することはできない。しかし、 α CyD と MoS_2 の格子整合性を利用すると、以下のようにして、隣り合う α CyD の相対的な向きを決定することができる。

図 14 に解析のスキームを示す。 MoS_2 表面の S 原子の格子定数 a , d を用いると、隣り合う α CyD の MoS_2 表面での $[110]$ 方向の間隔 L 、及び、 $[1\bar{1}0]$ 方向の軸のずれ L' は

$$L = l \times d \quad (4.1)$$

$$L' = (m/2) \times a \quad (4.2)$$

と書ける。ここで、 $d = \sim 0.27 \text{ nm}$, $a = \sim 0.32 \text{ nm}$, また、 l と m は正数である。

α CyD が非対称な構造を持つため、 L と L' は、隣り合う α CyD の配位に依存し、例えば、 $m = 0$ では、head-to-head (tail-to-tail) と head-to-tail の並び方が $l = \text{奇数}$ 、また、 $l = \text{偶数}$ に対して維持される。これらの関係を考慮すると、隣り合う α CyDs の相対的な配位が、STM 像に於ける、隣り合う α CyD の間の L と L' を測定することにより、(1) head-to-head (or tail-to-tail) ($l + m$) 偶数 (1) head-to-tail for ($l + m$) 奇数、として定まる。

こうした手法により定めた結果、X 線回折の結果から予想されていた head-to-head (tail-to-tail) 構造が 100% ではなく、20% の head-to-tail 構造が含まれていることが明らかになった。

力の直接測定ではないが、得られた結果と包接のモデルを比較することにより、分子ネックレスの形成過程 (CyD による PEG の包摂過程) の解析が可能になる。 α CyD は PEG 鎖の端から一つずつ貫かれていくとする。形成の駆動力は α CyD 間の水素結合であるから、一級 - 一級、二級 - 二級、一級 - 二級の配



図 12 分子ネックレス模式図

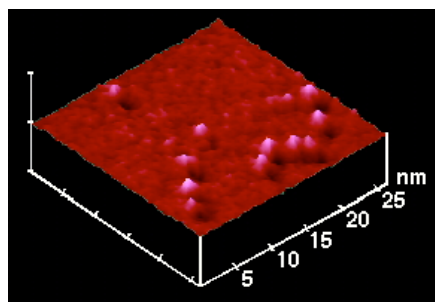


図 13 分子ネックレスの STM 像

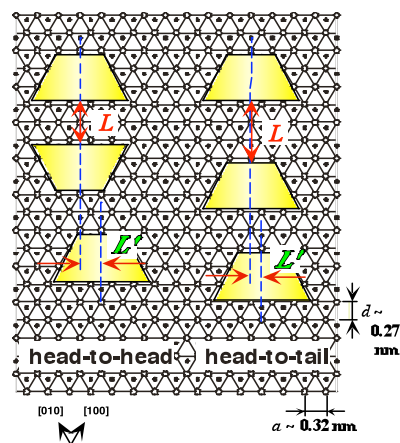


図 14 下地と相互の位置関係

位を作る確率は、それぞれの場合の水素結合の強さに依存することになる。

二級 - 二級 相互作用は一級 - 二級相互作用に比べて十分強いとすると、先に串刺しになった CyD の後部が二級の場合、必ず、二級 - 二級 (head-to-head) 構造が形成される。従って、二級 - 一級 (head-to-tail) 構造は、先に串刺しになった CyD の後部が一級の場合にのみ作られる。各構造を形成する確率、すなわち、水素結合の強さの比を仮定して、20%混在する結果を再現することにより、一級 - 二級 (head-to-tail) 構造を持つ水素結合が、一級 - 一級 (tail-to-tail) 構造を持つ水素結合に比べて、2倍、包摂しにくいことが求まる。こうして、STM 観察の結果から、超分子を形成する際、構成要素である CyD 間の水素結合の働きを評価することが可能になる。

4-3. より納得するためには - 計算との比較 - [11-12]

例えば、分子の歪みは電子構造に大きな影響を与え、構造設計の上で、非常に重要な要素となる。分光の所で詳細を述べるように、STM 像は試料の電子構造、電荷密度分布を反映している。従って、SPM を用いると、個々の分子の電子状態を調べることが可能である。このとき、像を解析し深く理解するためには、計算された電荷密度分布と比較することが望ましい。ここでは、BEDT-TTF 系の有機伝導体表面を対象として、分子間、分子内緩和の様子を例として見てみよう。

BEDT-TTF 系の結晶は、カチオン層とアニオン層が交互に積層した構造を持つ (図 15)。BEDT-TTF1 分子あたり、0.5 個の電子が移動して、BEDT-TTF 層が伝導層、アニオン層が絶縁層になる。

最表面では電子の移動がバルク内とは異なることになり、アニオン層が最表面の場合、PF₆ のような分子では、図 16(a) の様に、一列おきに分子が脱離して、安定化される。BEDT-TTF で終端された表面では (図 16(b))、分子間の相互作用が強いため、アニオンの場合のような大規模な表面再構成 (図 16(a)) は現れないが、分子配列や分子自体の状態にバルクとは異なる構造が観察される。図 17 に BEDT-TTF 分子が最表面の場合の典型的な STM 像を示す。本来、ユニットセル内には、二組の等価な BEDT-TTF 分子のダイマーが存在する (図 16(a))。しかし、STM/AFM では、異なる構造を持つダイマー列が交互に配列した像が観察される。隣り合うダイマー列 (A-B と C-D) の間では、高さの差に加え、個々の分子像も異なり、分子自身の構造も変化していることを示唆している。図 18 に理論計算による等電荷密度面を示す。分子 C をバルク内と同様に、分子 A を完全に緩和したものとして計算してある。STM 像との対応は非常に良く、モデルの正しさが支持される。

分子に化学修飾を施して構造を変化させ物性を制御すること等が多くの系で進められているが、分子自身の自由度を

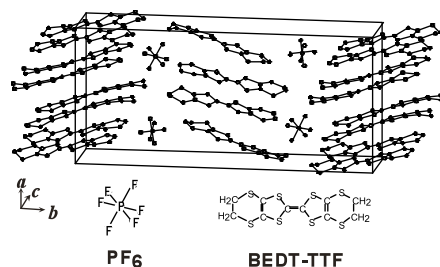


図 15 (BEDT-TTF)₂PF₆ の構造

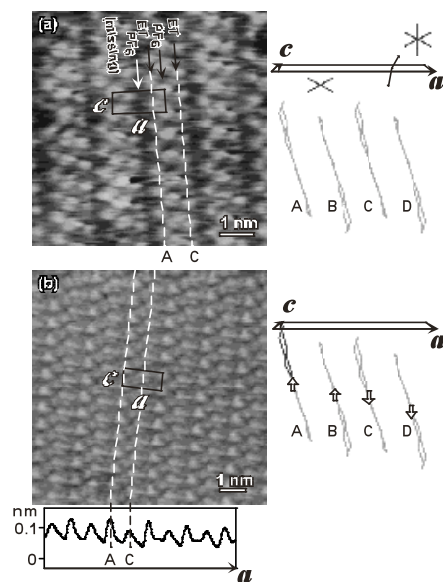


図 16 (BEDT-TTF)₂PF₆ の表面構造

含め、個々の状態が大切であることが分かる。自己組織化を利用した単分子膜では、結晶とは構造が異なることが報告されているが、異なる分子の混合等により分子間相互作用を制御して更に大きな変調を誘起することも可能かも知れない。

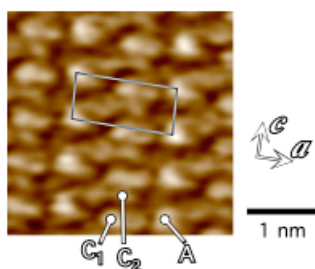


図 17

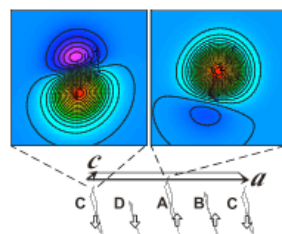


図 18

4-4. 物理もできる STM [13]

キャリアを変調して物性を制御することは、多くの材料で重要な手法の一つである。4-3 で扱った BEDT-TTF 系の分子性結晶では、BEDT-TTF 層が表面第一層となる場合、分子脱離が生じないため、分子の電荷量はバルクと異なることになる。バルクの BEDT-TTF 分子は、一分子あたり 0.5 個の電子をアクセプタ分子に与える為、HOMO で形成される伝導バンドの占有率は $(2-0.5)/2 = 0.75$ となる。しかし、表面における一分子あたりの電荷量がバルクの半分、+0.25 であった場合、その変化を考慮した占有率 $(2-0.25)/2 = 0.875$ に対応する状態が新たなフェルミ準位となる。

β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ は、擬一次元伝導性を持ち約 297 K で c 軸方向に $2k_F$ の電荷密度波 (CDW) を誘起して金属-絶縁体相転移を起こすことが知られている。CDW はフェルミ準位近傍の電子とフォノンの相互作用によって発現するため、その構造はフェルミ面の形状に大きく左右される。従って、フェルミ面の形状の変化が、CDW の構造に影響を与えると考えられる。285K で得られた典型的な STM 像と模式図を図 19 に示す。STM 像では、伝導軸である c 軸方向に約 2.6 nm (図 19(a)), 3.3nm (図 19(b)) の周期を持った超構造が観察されている。これは、c 軸の格子定数 0.67 nm に対して、約 4 倍、及び 5 倍に相当する。バルクの電荷密度波が 2 倍の超周期構造を発生する (図 19(c)) ことを考えると非常に大きな値である。また、これら超構造は、c 軸に対して垂直ではなく、それぞれ、 $Q_{S1} = 0.13a^* + 0.26c^*$ (図 19(a),(d))、 $Q_{S2} = 0.19a^* + 0.20c^*$ (図 19(b),(e)) と表される。

フェルミ面の構造と電荷密度波の関係は、ネスティングと呼ばれるフェルミ面形状の相似性に関連するモデルによって記述されるが、分極関数 $\chi(Q)$ はその度合を表わす指標となる。バルク、表面それぞれのフェルミ準位について、 $\chi(Q)$ の計算を行うと、バルクについての $\chi(Q)$ の計算結果は $Q_{Bulk} = a^* + 0.5 c^*$ で急峻なピークを持ち、これまで知られている c 軸方向に 2 倍の周期を持つ構造によく対応する。一方、図 20 はバルクと表面のフェルミ面にそれぞれの電荷によるフィリングの状態を示したものである。表面ではフェルミ面の形状が変化したことによって、ネスティングが不完全なものになっていることが確認される。また、図 21 は、表面について、 $\chi(Q)$ の計算結果である。表面

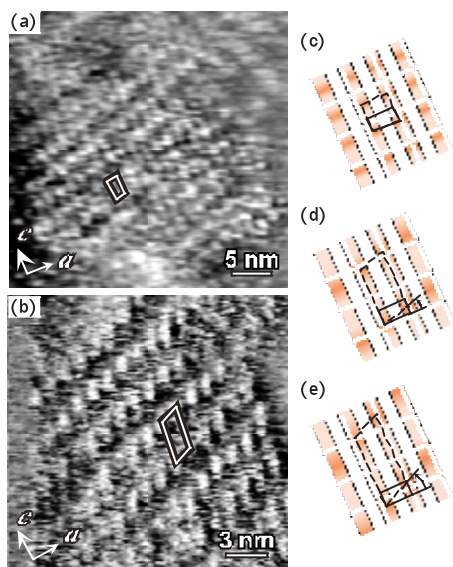


図19 表面 CDW の STM 像

では、 $\chi(Q)$ の極値は、 Q_c 成分が減少する方向、つまり c 軸方向に沿って、電荷密度波の周期が増加する方向にシフトする。その位置は、 $Q_{\text{Surf}} = a^* + 0.27 c^*$ と、実空間で c 軸方向に約 3.7 倍に対応する。図 19 に示した実験で得られた値を、 Q_{S1} 、 Q_{S2} として、図中に示してある。 $\chi(Q)$ はバルクの場合に得られる対数発散的な増加は見られず、 $\chi(Q)$ の値が大きい範囲が比較的広がりを持って存在し、バルクのように一つの決まった構造が現れやすい状況とは異なっている。このような変化が、実験で見られた超周期構造の発現に関連している可能性が高い。

図 21(b) に $Q_c = 0.27 c^*$ 、 $0.25 c^*$ 、 $0.20 c^*$ に沿った $\chi(Q)$ の断面図を示す。予想通り、 $\chi(Q)$ の極値近傍の広がりにより、 Q_{S1} 、 Q_{S2} は $\chi(Q)$ の極値付近のほぼフラットな領域に位置している。結晶との整合性から、整数倍の構造（～4 倍、5 倍）が安定に観察されたと考えられる。

要素間の相互作用による局所的な電荷分布の揺らぎなどは物性（機能）に大きな影響を与えることになるが、こうした構造を直接観察できる手法は少なく、SPM の担う役割は大きい。

4-5. 数えてみれば相互作用が見える [14,15]

有機材料の多様な機能と半導体技術を組み合わせて新たな素子を開発する試みも進められている。基板の電子構造の空間的な一様性が非常に重要となる。

希ガスは、閉核構造を持ち、安定であることから理想気体の相互作用を解析するのに用いられてきたが、最近の STM 研究により表面の電子状態を敏感に反映した吸着構造を取り、非常に感度の良いプローブとなることが明らかになってきた。図 23 は Si(111)-7x7 構造 (図 22) に Xe を吸着させたときの STM 像である。7x7 構造は、表面層の間で電荷移動が起こる為、原子レベルで電子状態の異なる構造が存在する。Xe 原子は、図 23(a)～(c) に見られるように、まず、ダイマーの形で吸着しその後、2 層目が吸着して複雑な構造を形成する。ここでは構造の詳細にはふれないが、図 23(d) に見られるように、島状に、集まった形で成長していく。これは、最初に吸着した Xe により表面の電子状態が影響を受け、隣のユニットに渡って相互作用が及び、隣接したユニットへの次の吸着を誘起することを示しているが、7x7 のユニットは大

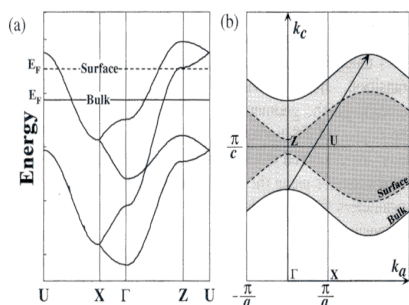


図 20 バルクと表面のバンドフィリングとフェルミ面

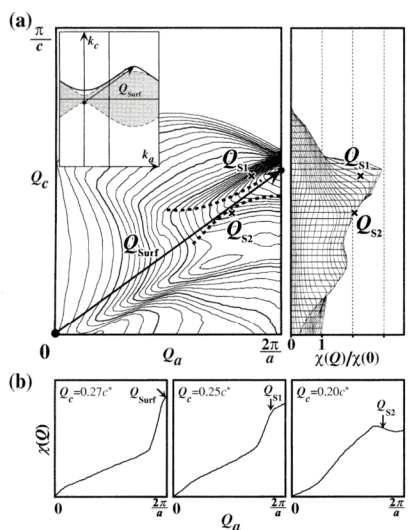


図 21 表面層のフェルミ面から計算した χ と実験値

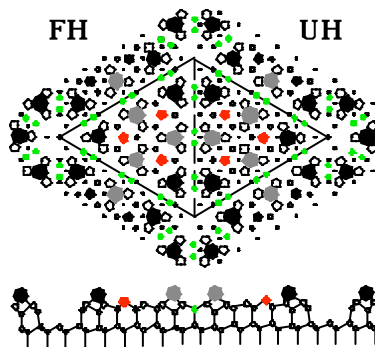


図 22 Si(111)-7x7 構造の模式図

きく、吸着系の影響は長距離に渡って及んでいることになる。図 24 は、同相互作用を Kr の場合について解析した結果である。図の下に示した4つの三角形から出来た図で、中心が UF 周りを囲む3つの三角形が FH である。Kr が吸着した UH に注目し、その周囲を囲む3つの FH のいくつに Kr が吸着しているか(0, 1, 2, 3)を、STM 像中の UH について調べている。得られた結果をグラフで示してある。計算は、全くランダムに吸着した場合の結果である。図からユニット間の相互作用の存在が分かる。電荷移動を伴う金属などの場合は、更に大きな影響が考えられる。これは、表面にナノ構造を作製した際、電子構造の変調を慎重に考慮する必要があることを示すものである。こうして、STM 像の構造を目的に応じて検討することにより、例えば、基板を通じた分子間相互作用を評価する、といったことが可能になる。

4-6. 低温で暴れる原子 [16,17]

Si(100)表面では、隣り合う二つの原子のダングリングボンドが結合して、2量体(ダイマー)を形成するが、それだけではまだ不十分で、更にダイマーが傾いて(バックリングを起こして)エネルギーを下げることで安定化するとされている(図 25)。対称なダイマー構造の形成により再構成を起こす前の理想表面から約2eV、また、バックリングを起こして非対称な構造を形成することにより更に約0.2eV エネルギーが低下する。バックリングはダイマー列に沿って、交互に 向きを変えて生じるため、ダイマー列間のバックリングの位相の関係により、列間で位相がそろった p(2x2)構造、逆位相の c(4x2)構造が可能である。理論計算に寄れば両者のエネルギーはダイマーあたり10 meV と小さく、基底状態について、未だに解決されず議論が続けられている。ここでは、この微妙なエネルギー差を持つ二つの相が存在する表面の温度変化を例に、STM による直接観察した結果を紹介する。

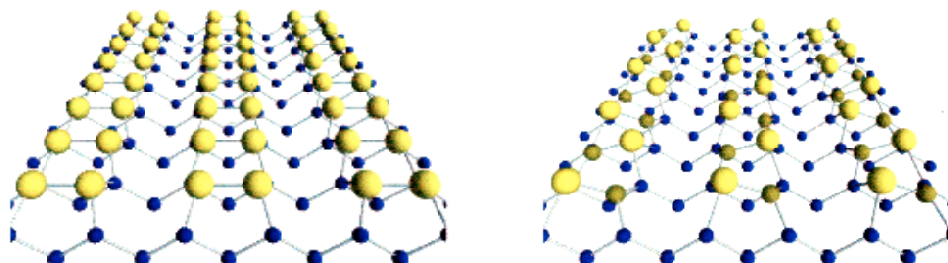


図 25 Si(100)表面の(2x1)対称ダイマー構造とバックル構造の模式図

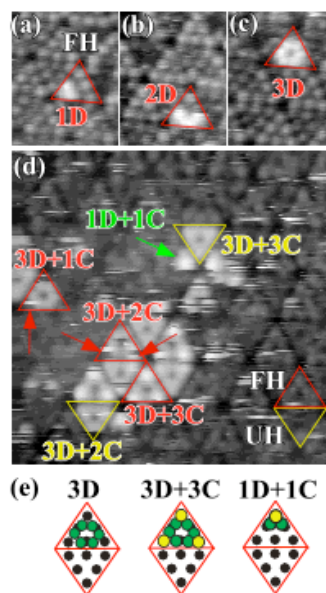


図 23 Si(111)-7x7 表面への Xe 吸着

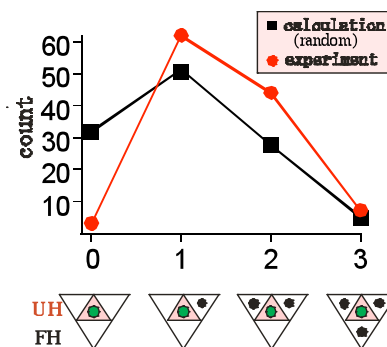


図 24 隣り合うユニットに吸着した数の分布

図 26 は(a)29 K、(b)43 K、(c)50 K での STM 像が示してある。(d)は(b)の□の領域を拡大した電流像で、ちらちらしているのは、表面構造が温度変化に伴い不安定になり、ダイマー構造が二つの傾きの間で、フリップフロップ運動しているためである。C(4x2)構造、p(2x2)構造、不安定なフリップフロップ構造の領域の面積を、温度に対してプロットしたのが(e)で、低温では p(2x2)構造が、高温側では c(4x2)構造が多くの割合を占めているのが分かる。こうした解析により、欠陥やステップの影響を見ながら、局所的な構造が温度とともにどう変化していくか、という詳細を解析することが可能になる。

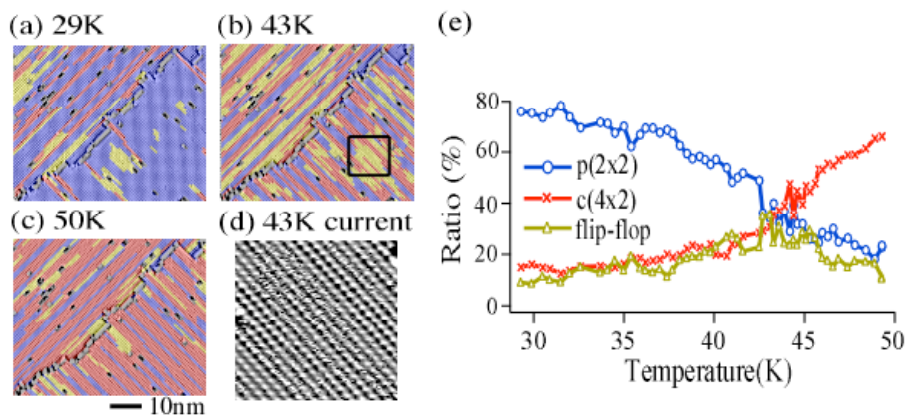


図 26 Si(100)表面相構造の温度変化

4-7. 観察温度で像が変わる？ [18]

4-6 で、温度を変化させたときの表面構造の変化を見せたが、STM では、像を観るため、対象の変化が何に由来するかを慎重に検討しなくてはならない。ここでは、Si(111)-7x7 表面への酸素吸着を例にして、この問題を扱う。

シリコン表面への酸素吸着構造は、応用上重要であるため、古くから研究の対象となってきた。主な課題の一つは、プリカーサーと呼ばれる、化学反応前の物理吸着の状態で、多くの研究者が探し求めてきた。STM では、電子状態を反映するため、低温で酸素吸着構造を観察すれば、異なる状態が見つかるのではないかと期待される。

図 27 は、80 K において、酸素を吸着させた Si(111)-7x7 表面の STM 像である。±1.5 V で観察した象が示してある。B、D などの文字は、B(bright)、D(dark)、N(normal)で、普通の Si 原子に比べて、明るい、暗い、同じ、明るさを持つことを表している。B では、負バイアス、正バイアスで、それぞれ B、D の状態に観察されるという意味である。常温では、B(BB)、DD の状態が存在することが知られている。図から分かるように、80 K で吸着させた場合、それ以外の異なる電子状態を持つ構造が存在し、低温吸着で、先に述べた、プリカーサーと呼ばれる構造が存在する可能性を示唆している。

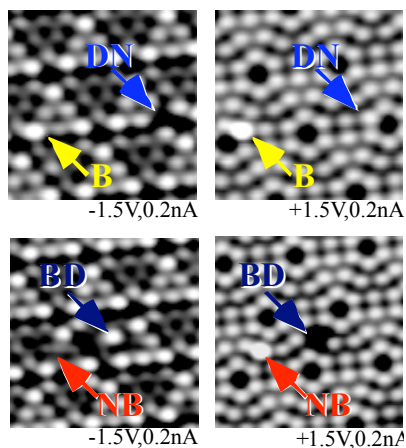


図 27 80 K における Si(111)-7x7 表面への酸素吸着構造の STM 像

そこで、この結果を確認するため、80K で吸着させた試料を 80K で観察することに加え、室温(RT)で吸着させた試料を 80K で観察、80K で吸着させた試料を 5K で観察、といった実験を行い、図 27 のようにして分類した構造の割合をまとめた結果を図 28 に示す。図から分かるように、室温で吸着させた試料を 80K で観察すると、80K で吸着させて 80K で観察した場合と同様の分布が得られる。つまり、先の結果は、プリカーサーが現れたのではなく、温度変化に伴い、酸素の像が異なって見えることを示している。

フォトボルテージ、局所トンネル障壁の所でも、測定条件による影響を述べるが、STM の解析から間違った結論を引き出さないためには、観察条件の影響をきちんと押さえることが非常に重要である。

5. トンネル分光 ーより深く、より高くー

5-1. 走査トンネル分光法

(1)トンネル分光のスペクトルとは？ [1]

トンネル電流は、(3.1)式で示されているように、探針・試料の状態密度に依存する。バイアス電圧が印加されていなければ、試料、探針のフェルミレベルは一致し、理想的には双方の電荷移動は等しく、トンネル電流は流れない。バイアス電圧を印可すると、試料、または探針から、他方への電荷移動が生じることになる。金属探針のフェルミレベル近傍の状態密度が構造を持たない場合、トンネル電流のバイアス電圧に対する依存性から、試料の充満準位(試料に $-V(V)$)、空準位(試料に $+V(V)$)の情報を得ることが可能になる。STM像では、測定電流はフェルミ準位から印加バイアスまでのトンネル電流の積分値となるため、各エネルギー準位による寄与は区別しにくい、それでも多くの情報を得ることが可能である。例えば、最も簡単な例として、トンネル電流は、試料・探針間にかかる電圧の正負の向きにより、負の側から正の側に流れるから、試料バイアスを負にすることで試料の占有準位の空間分布を、また、試料バイアスを正にすることで、試料の非占有準位の空間分布を原子レベルの分解能で観察できることになる。従って、GaAs 結晶表面のように、異なる原子の間で電荷の移動がある場合、電荷分布と異なる原子の空間分布を比較することによって、原子の種類を区別することが可能になる。

バイアス電圧に対して(3.1)式を微分すると、トンネルコンダクタンスは、

$$dI_t/dV \propto e \rho_t(0) \cdot \rho_s(eV) \cdot T(z, eV, eV) + \int \rho_t(E - eV) \cdot \rho_s(E) \cdot (d/dV)T(z, E, eV)dE \quad (5-1)$$

となる。式中の遷移確率 T は、式(3-1)で示されるように、 V に関して単調に増加する関数で、しかも、探針・試料間の距離(トンネル接合距離)が小さくなるに連れ、 V の高次の項の寄与が大きくなる。そこで、(5-1)式を I/V で規格化し、

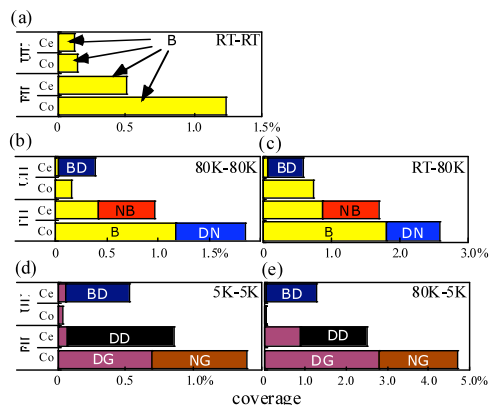


図 28 吸着温度、観察温度を変えたときの、酸素吸着像の分布。Si(111)-7x7 の4つの異なるアトムサイトについて分けてある。

$$\frac{(dI_t/dV)/(I_t/V) \propto \frac{e \rho_t(0) \cdot \rho_s(eV) + \int \rho_t(E - eV) \cdot \rho_s(E) \cdot (d/dV) T(z, E, eV) / T(z, eV, eV) dE}{(1/eV) \int \rho_t(E - eV) \cdot \rho_s(E) \cdot T(z, E, eV) / T(z, eV, eV) dE}}{(5-2)}$$

とすると、分子の2項目及び分母は $T(z, E, eV) / T(z, eV, eV)$ の比として表され、 T の高次の効果が近似的にキャンセルされ軽減される。実際には、こうした式が、近似的に局所状態密度を与える値として用いられている。

探針を特定の場所に固定して、電圧・電流曲線を求めれば、電子状態密度を原子レベルの分解能で直接分光することが可能となる。スペクトル形状から電子自己エネルギーを検討したり、適用範囲は非常に広い。探針を走査させてトンネル分光の空間分布を測定する手法を走査トンネル分光(Scanning Tunneling Spectroscopy: STS)と呼ぶ。

また、特定のバイアス電圧に対する局所状態密度を観察すると(実際には、ロックイン計測の方法を用い、 $I-V$ 曲線を微分した形でデータを得る)、4-4 と同様に電荷密度波の様子の情報が得られるが(定在波)、ここで、波長を求めれば、バイアス電圧と波長の関係から電子状態の分散関係を得ることができる。図 29 は、Cu 基板上に最も簡単なアミノ酸であるグリシン分子を自己組織化させた構造のトポグラフィック像と異なる電圧における像を示したものである。つ

ぶつぶに見えるのは分子ではなく、定在波の様子で、2次元的な波であるため複雑になっている。像から求まる波長とそれぞれのバイアス電圧(エネルギー)の関係を図示すると、自由電子状態の電子構造についての分散関係を得ることができる。フェルミ準位近傍の正負数ボルトに渡る局所状態密度に関する情報を得ることが可能で、今後も、ナノスケールの機能構造を設計・作製する上で重要な役割を担うことが期待される[19,20]。

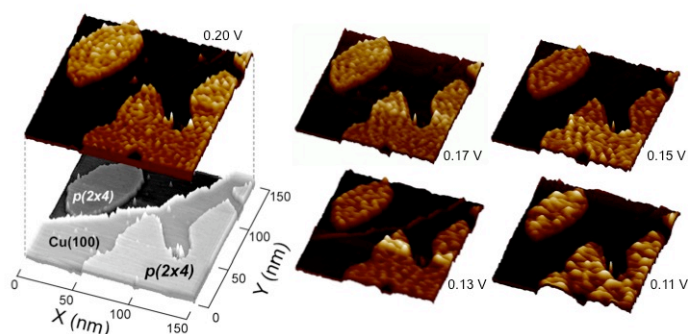


図 29 Cu 上に自己組織化させたグリシン分子の STM 像

(2) エネルギーのやりとりで広がる可能性 –非弾性トンネル分光– [1,21,22]

通常、トンネル電子はエネルギーを失わずにトンネルギャップを通過する(弾性トンネル)として解析されるが、例えば、ギャップ内に分子が存在する場合、トンネル電子は分子振動等と相互作用してエネルギーの変化を伴うことがある。先のトンネル分光法を用いて、非弾性トンネルの過程を解析すると、例えば、試料表面に吸着した分子の特定の振動モードの情報を得ることが可能になる。この方法を非弾性トンネル分光法(Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy: IETS)と呼び、不均一幅以下の分解能で、分子同士の相互作用等、環境の影響に関する情報を得ることができる。

図 30 は、低温 STM(8K)を用いて得られた、Cu 上に吸着したアセチレン分子に対するトンネル分光の結果である。アセチレン分子の水素を重水素に置き換えることにより C-H、C-D の振動モードの差が分解され

ている。

振動分光もトンネル電流を用いるので、原子レベルの空間分解能を持つ。更に、非弾性トンネルの空間分布を解析すると、励起過程の対称性から、試料分子の吸着構造等を特定・解析することが可能になる。また、探針先端に分子を吸着させて修飾すると分解能が非常に向上するとともに、無修飾の探針では得られない情報が得られることも明らかになってきた。最近、金属基板と試料分子の間に絶縁層を挟むことで分子内準位に電子が滞在する時間を延ばし、励起状態での振動モードが観察され、選択則など、基本的なメカニズムを理解するための整備が進められている。

非弾性トンネル分光を行うためには、電圧-電流の関係を得なくては成らない。その際、例えば、電子波の直接観察で知られている Cu(111) 面のように、表面準位が存在すると、電圧を変化させたと、分散関係によって、表面定在波の波長が変化し(図 31)、スペクトルに悪影響を及ぼす。一つの方法は、定在波の固定端となるステップ近傍を利用することである。

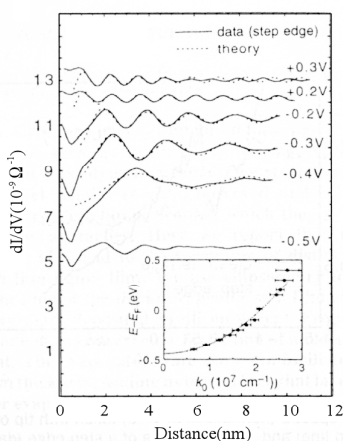


図 31 Cu(111)表面準位の分散関係

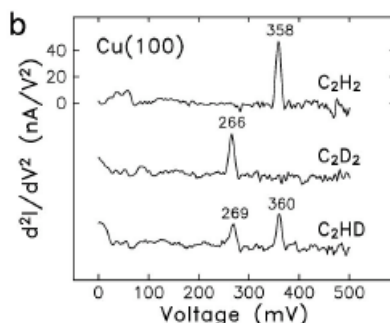


図 30 Cu 上に吸着したアセチレン分子からのトンネルスペクトル

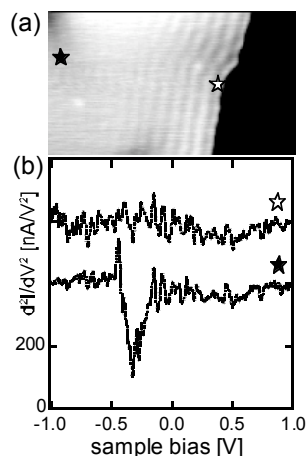


図 32 テラスとステップにおけるスペクトル

実際、図 32 のようにステップ近傍(☆)とテラスの中心(★)で測定したデータでは、その差は明かで、例えば、アセチレンの C-H のストレッチモードは、364mV 程度であるため、テラスでは、信号が定在波によるバックグラウンドに埋もれてしまう。しかし、ステップ端を用いることで解析が可能となり、異なる面での振動モードの解析から、選択則を調べたり、マニピュレーションの項で述べるように、非弾性過程による化学変化を解析することが可能になる。

5-2. 光を当てて透かしてみると [1,23,24]

半導体表面でギャップ内準位が存在する場合、光照射により、過剰キャリアの生成に伴う表面光起電力 (Surface Photovoltage:SPV)、が現れる。

図 33 に、n 型半導体に STM の金属探針を近づけたときのバンド構造を示す。図から分かるように STM による測定は、例えば、MIS 構造と同様の構造を持つことから、得られる情報は、半導体デバイスの局所的なバンド構造として重要な知見を与え、エレクトロニクス素子開発において非常に有用である。半導体のキャリア密度が小さい場合、試料と探針の間にかけられたバイアス電

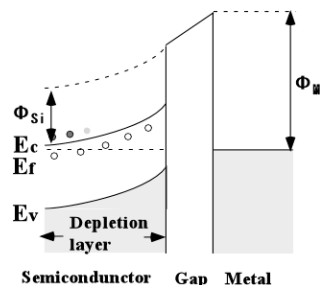


図 33 MIS 構造の模式図

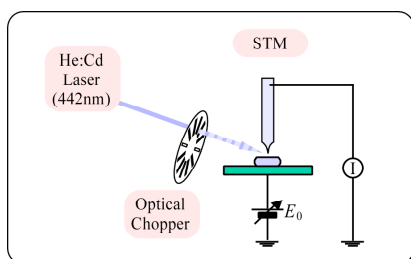


図 34 測定の模式図

圧による電界は、真空ギャップのみならず、

半導体中にも浸透し、半導体表面近傍のバンドは、探針の電界により湾曲する(バンドベンディング)。結果として、実効的なトンネル電圧は減少し、更に表面近傍に形成される空乏層によりトンネル障壁の幅・高さが増大するためトンネル電流は流れにくくなる。この状態に光を照射すると、半導体表面近傍に生成するフォトキャリアにより、バンドベンディングが緩和され、トンネル電流が流れやすくなる。バンドベンディングの大きさは、キャリア密度に強く依存するから、光照射によるバンドベンディング緩和量を空間的に測定することにより、仕事関数や局在準位等の情報に加え、局所的なキャリア密度分布や再結合速度等の情報を得ることが可能となる。

一般に、一点の電圧に対するSPVが解析されているが、ここでは、一度にI-V曲線の全ての電圧に対するSPVを評価する例(光変調トンネル分光法)を説明する。図 34 は測定系の模式図で、図 35 に Si(111)表面において測定した光強度変調トンネル分光の測定例を示す。光を on/off させながら測定することによって、明状態、暗状態に対応する二本の I-V 曲線を得る。二本のカーブの横軸方向のずれの大きさからその電圧におけるバンド構造の変調が得られる。電圧ゼロの値におけるシフト量は表面光起電力と呼ばれ、通常議論されてきた、キャリアの光励起によるバンド湾曲の緩和値である。図 34 に見られるように、実際のバンドの緩和量はバイアス電圧に依存するため、顕微鏡探針・試料表面を含めた電子構造のより詳細な解析が必要不可欠であることがわかる。

図 36 は光変調法を用いて、GaAs-pn 接合においてp領域に注入されるホールを可視化した像である。図左半分の青色の領域が赤く変化していくのが、順方向バイアスを増加させていくにつれ注入されるホールを表している。空間的に揺らぐ様子が見て取れる。こうした局所電子構造の解析は、半導体だけでなく、有機分子まで含めたナノスケールでの電子デバイス開発においても非常に重要な役割を担うことになる。

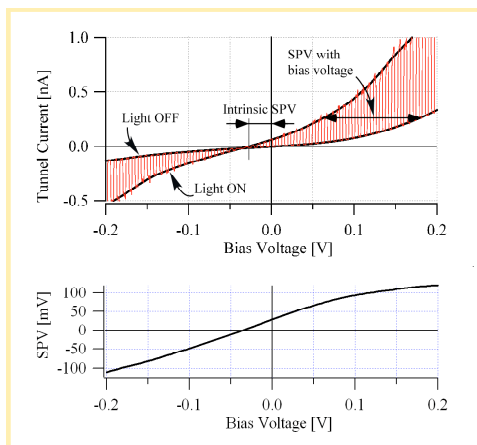


図 35 光変調トンネル分光法の測定例

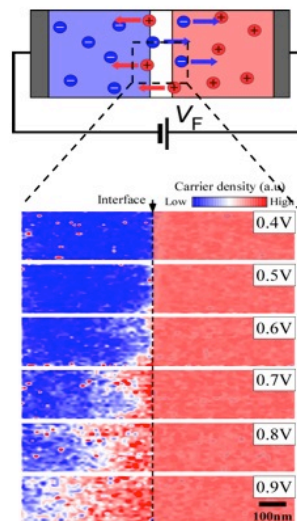


図 36 pn 接合をでp領域に注入されるホールの可視化

5-3. 電子が感じるポテンシャル [1]

トンネル電流の式を探針・ギャップ間距離 z で微分することにより、

$$\phi_a = h'^2/8m[d(\ln I_t)/dz]^2 = h'^2/8m [1/I_t \cdot dI_t/dz]^2 \quad (5.3)$$

として、局所的な障壁の高さを測定することが可能になる。距離 z としてオングストロームの単位を用いると、 $\phi_a = 0.95[d(\ln I_t)/dz]^2 = 0.95 [1/I_t \cdot dI_t/dz]^2$ として、 ϕ_a が eV の単位で求まる。理想的な場合、 ϕ_a は試料表面の仕事関数を与えるが、実際には、探針の構造や、バイアス電圧による障壁の変化など、複雑なトンネル過程が影響を及ぼす。また、障壁自体も鏡像ポテンシャルによって $\phi_a = \phi_\infty - \alpha/z$ と変化するが、2次のオーダーでの影響しか与えないので、通常は無視できる。正確には $G=I/V$ を用いて、 $\phi_a = h'^2/8m[d(\ln G)/dz]^2 = h'^2/8m [d(\ln I_t)/dz - d(\ln V)/dz]^2$ となる。探針・試料間の距離 s が 1nm より小さくなると、両者の波動関数が重なることにより、障壁は大きく変化する。まず、局所的に障壁の穴やチャンネルが生じて弾道的な電子の移動が起き始めることが期待される。しかし、実験的には、障壁が破壊された後も、電流は指数関数的な距離依存性を示す結果も得られている。これは、探針直下の狭いチャンネルの領域に電子を閉じこめることによるエネルギーの増加が障壁として働くとして理解されている。

更に、探針・試料の距離を近づけた場合、理論的には、障壁は破壊するが、実験的には、障壁が存在するような距離依存性も得られている。理由として、(1) 回路系の抵抗により、実効的なバイアス依存性が異なる。(2) 探針が試料との相互作用により、変形を受ける。という二つの効果が考えられている。(2) の場合、実際の距離を r とすると、 $\phi_a = h'^2/8m[d(\ln I_t)/dz]^2 = \phi_a (dz/dr)^2$ となる。これは、探針・試料間の相互作用が引力であるか斥力であるかにより、影響をうけるため、材質に大きく影響を受けることになる。

障壁は印可電圧によっても変化する。遷移確率 (3.2 式) $T = \exp[-2z[2m/h'^2((\phi_t + \phi_s)/2 + eV/2 - E)^{1/2}]$ において、 $\phi_a = (\phi_t + \phi_s)/2 - |eV/2|$ と近似すると、 ϕ はバイアス電圧に線形に依存して減少する。この依存性は、理論、実験両面から確認されている。実質的には、距離依存性の効果の方が大きく、バイアス依存性は、トンネル電流の変化にそれ程影響を及ぼさない。もし、バイアス依存性の影響が大きければ STS の解析は非常に複雑になるところであった。MIS 構造の場合の距離に対する探針効果は次節でふれる。

実験的には、ビエゾ素子の z 方向に変調電圧を印可して探針を振動させ、対応するトンネル電流の変調をロックインアンプで取り出す。変調電圧は、回路のカットオフよりも小さい $\sim 2\text{kHz}$ 程度、 0.02nm 程度の振幅となるように、印可する。探針が試料表面に対して垂直でなく θ だけ傾いていると、実効的な探針・試料間の距離は、 $z \cdot \cos \theta$ となる。

ϕ_a の2次元的な分布を障壁像 (Barrier-Height 像、BH 像) と呼び、電子構造の情報を与える。また、 ϕ_a を用いて Si 基板に吸着させた単一分子の容量が求められている。

5-4. 一つの分子の伝導測定 [1,25,26]

分子デバイスを自在に開発していくためには、単一分子レベルでの電気的性質を明らかにするとともに、特定部位を選択的に測定する技術の確立が必要不可欠である。この分野でも、SPM を用いた多くの試みが進められている。

図 37 のように、片側を導電性を持つ箇所を設置し、対象とする分子軸に沿って STM 探針を移動させ、トンネル電流の変化を測定することにより分子内の情報が得られる。片端の一点で電気的な接続を行わせる構造として、 0.3nm の芳香族の中心線に 3,5-di-tert-butylphenyl が側鎖についた、長さ 1.7nm 、幅 1.4nm の分子と、高さ 0.36nm の Cu(100)面のダブルステップの組み合わせを利用している。

3,5-di-tert-butylphenyl はスペーサーとして使われるが、これによって分子は基板から 0.7nm 浮かされており、Cu(100) 表面のダブルステップに長軸をステップに垂直にして吸着する。隣の分子との間も、3,5-di-tert-butylphenyl をスペーサーとして用いることによって絶縁している。

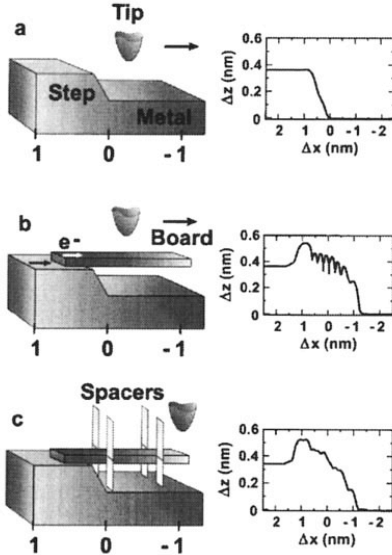


図 37 単一分子の伝導測定

図 38 に得られた結果が示してある。(a)は $V_t = 370\text{mV}$ 、 $I_t = 70\text{pA}$ で測定したSTM像の断面である。(減衰係数、分子内の障壁の高さ)は、実験、理論それぞれ、 $(4\text{nm}^{-1}, 164\text{meV})$ 、及び、 $(4.3\text{nm}^{-1}, 184\text{meV})$ である。(b)は分子の端((a)のB点)における I-S 曲線(実線)とポテンシャルエネルギー(点線)である。(c)はA、B点における($I = 70\text{pA}$, $V = 0.8\text{V}$)での I-V 曲線である。フェルミレベル E_F におけるステップ端からの分子軸 x に沿った分子内のコンダクタンスは、減衰係数を γ として、

$$G_m(x) = G_0(E_F)e^{-\gamma x} \quad (5.4)$$

と記述され、 x に於ける試料—探針距離 z でのトンネル電流は、

$$J = G_m(x)\exp(-\sqrt{\phi_v} z) \quad (5.5)$$

と表される。従って、電流一定モードで分子に沿って走査し、 x - z の関係を見ると(図 37(a))、 $\gamma \sim (\Delta z / \Delta x) \cdot \sqrt{\phi_v}$ として、 γ が求まることになる。 ϕ_v は試料—探針の距離を変化させることにより求まり、今の場合、 $4.1\text{eV} \pm 3\%$ であることから、分子内のポテンシャル、 $\phi_m = \sqrt{\gamma} = 160\text{meV}$ が得られる。理論的には、 184meV で非常に良く一致している。

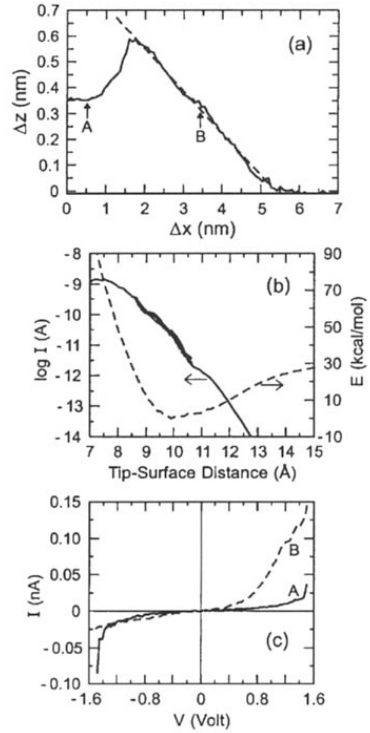


図 38 単一分子伝導測定

最近では、分子端をチオール化すると金と結合することを利用し、金基板と金コートした探針を接触して引き離す際、探針-基板間に偶然固定される分子を流れる電流を測定することで単一分子の伝導特性を評価する方法 (break junction 法) が盛んに進められている。ただ、同じ分子を対象とした測定は一回に限られ、測定を繰り返すことで平均的な値を得ることになる。同様に単位分子を探針と基板の間に挟み電流特性を計測する手法であるが、対象とする分子をスペーサーとなる分子とともに金基板上に自己組織化させて孤立化させ、STM 測定と合わせることで同一分子を対象とした繰り返し測定も可能になっている (図 39)。

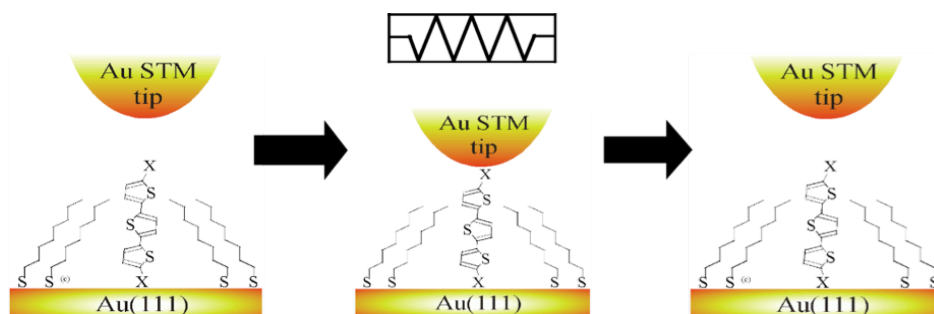


図 39 ポイントコンタクト法による単一分子伝導測定の様式図

5-5. 構造が変化すると特性も？ [27]

単一分子を変形させたときの電子構造の変化をとらえることは、非常に興味深い。ここでは、 C_{60} を探針で圧して変形し、それに伴う電子構造の変化を測定した例を見てみる。

試料は、 $Au(110)-1 \times 2$ 表面に吸着させた C_{60} の真上に探針を移動させ、バイアス電圧を 50mV に設定して、探針-試料間距離 s を $1\text{--}2\text{nm}$ 変化させ、トンネル電流を測定している。

図 40(上)は、バイアス電圧 50mV における距離 s とトンネル電流の関係である。実線は、探針による変形を取り込んだ理論計算の結果で、図で見られる特性は、圧縮により縮退が解けて、フェルミ準位方向に移動するために、 C_{60} の HOMO-LUMO ギャップが変化することから来ている。 C_{60} が探針-基板間に入ることによって、6桁、圧縮によって、更に二桁の電流の増加が見られる。 0.9nm 以下の領域の振動は、理論計算が絶対 0 度で行われているため、HOMO のある状態が分離し、フェルミ準位から $\pm 50\text{meV}$ の位置を一つずつ通過するためである。

$\pm 200\text{mV}$ 内では、 s を固定すると、電流-電圧は直線的な関係にあり、抵抗が求まる。抵抗の探針距離依存性と、計算により求めたそれぞれの探針距離における C_{60} のエネルギー変化を

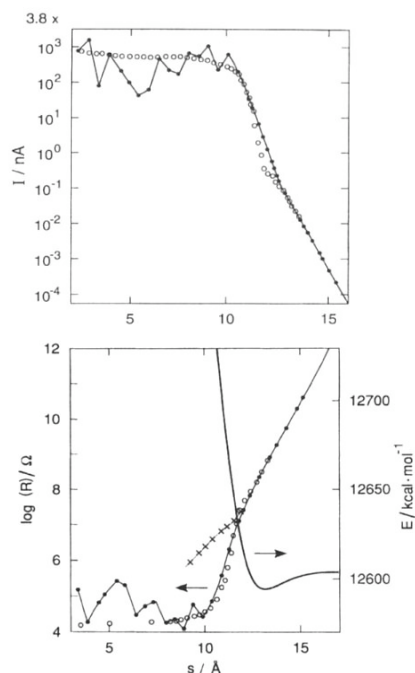


図 40(上) 探針を近づけていくときの C_{60} を流れる電流の変化。(下) 抵抗の変化の実験値と計算値。

図 40(下)に示してある。1.6nm から 1.3nm に変化させると、vdW 力によってC₆₀が少し歪み、それに伴って logR(s)が直線から少しずれる。1.32nm でトンネル領域からメカニカルな接触領域に入る。ここでは、力がゼロで、 $d[E(C_{60})]/ds = 0$ となっているが、探針側に少し引き寄せられている。1.23nm で、vdW 力による引っ張りが、探針の圧力によりキャンセルされ、ほぼ、理想的な形状になる。1.2nm 以下では圧縮が続き、抵抗は、 $h/2e^2$ に近づいていく。4.23nm での総抵抗 $54.807 \pm 13 M\Omega$ を用いて、単一C₆₀ 分子の抵抗が $54.794 \pm 13 M\Omega$ と求められている。

装置や技術が充実してきた今日、生体材料などを対象に、力学的な特定と電気的な特性、更に、光励起を組み合わせる試料の解析を行うことは、これから、一つの注目すべき方向かもしれない。

5-6. 果たして正しいスペクトル？ [28,29]

フォトルテージの所で見られたように、半導体を対象として測定する場合など、試料と探針の間に印可するバイアス電圧は、実際には、試料内部にも影響を与える。この影響は、例えば、局所障壁を評価する場合など、注意を要する。

図 41 は、探針と試料を含むバンド構造の模式図である。右は、探針資料館の距離が離れているとき、左は、両者が近づいたときの様子である。探針と試料の距離を近づけたとき、印加電圧が試料内部に染み込み、内部のバンドが湾曲するとともに、探針-試料間にかかる実質的なバイアス電圧の値が小さくなる様子を表している。例えば、これにより、両者の距離が近いとき、距離を変化させることによるバイアス電圧の変化、それに伴う電流の変化が減少し、見かけ状の局所障壁の値が小さく測定されることになる。また、こうした変化には、表面準位なども大きく影響する。

図 42 は、Si(100)表面での電流の距離依存性の様子で。試料探針間の距離が近いとき、電流の変化が少なくなる様子が確認される。更に、トンネル電流自体が影響する。従って、測定に際しては、こうした影響をきちんと押さえてデータを取り、解析することが大切である。

STM であれば、トンネル電流がプローブであり、バイアス電圧が印可されている状態を、改めて、見直すことが必要で、その他のプローブ顕微鏡の場合も、光であったり、力であったり、電流であったり、測定条件は、大小こそあれ、測定であれば、結果に必ず影響を及ぼす。

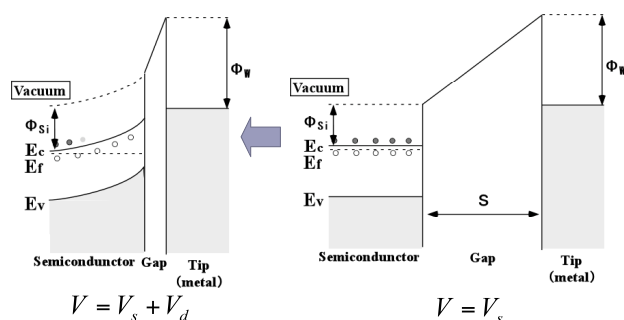


図 41 試料-探針距離とバイアス電圧の様子

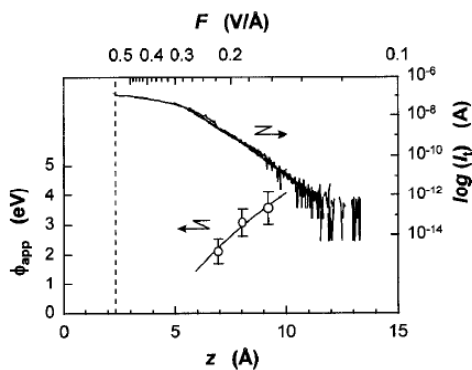


図 42 トンネル電流、局所障壁の試料-探針距離依存性

6. ダイナミックスの観察

6-1. トンネル電流で運動を観る[30]

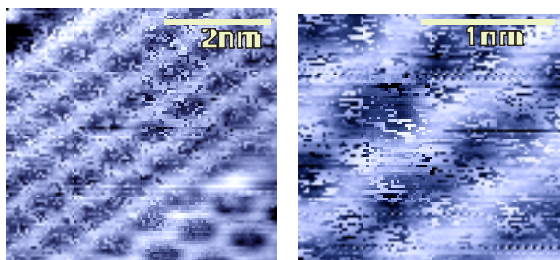


図 43 Si(100)表面の STM 像

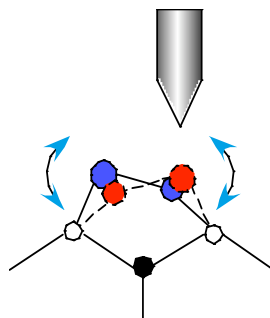


図 44 測定の様式図

先に述べたように、Si(100)表面では、隣り合う二つの原子のダングリングボンドが結合して、2量体(ダイマー)を形成するが、異なる二つの無機の間でフリップフロップ運動を起こす。図 43 は80KにおけるSTM像である。左図右下には、 $c(4\times 2)$ と呼ばれるバックリングが安定化した構造が見られるが、その他の部分は、ちらちらとノイズのような像に見える。これは、バックリングの方向が変化しているために起こるもので、図 43 右図に見られるように、ダイマーの位置にちらちらとしたトンネル電流の変化が集中している。

そこで、図 44 に示すように、STM 探針を特定の箇所固定してトンネル電流の時間変化を測定すると、バックリングの傾きにより、探針とシリコン原子の距離が近い場合、遠い場合の2つの値に変化するから、特定箇所のフリップフロップ運動の速さ(その箇所におけるフリップフロップ運動の障壁の高さ)を調べることが可能になる。障壁の高さは、その場所での歪みなど、微妙な表面状態の変化を反映する。

図 45 は測定結果の例である。上側は、横軸が時間、縦軸がトンネル電流で、二つの値の間を変化しているのが見られる。下図は片側に滞在した時間のヒストグラムである。この分布は、その場所での障壁の高さに依存することになる。測定の結果、見かけ上、表面の原子構造は一様であるに関わらず、障壁の高さは、場所により変化することが明らかになった。Si(111)- 7×7 の場合と同じく、表面の状態は場所により変化しておりナノ構造を形成する基板として使用する際、詳細な検討が必要であることを示している。こうした測定の有効性が感じられる。非弾性トンネルを利用した分子制御の解析でもこの手法が利用される。

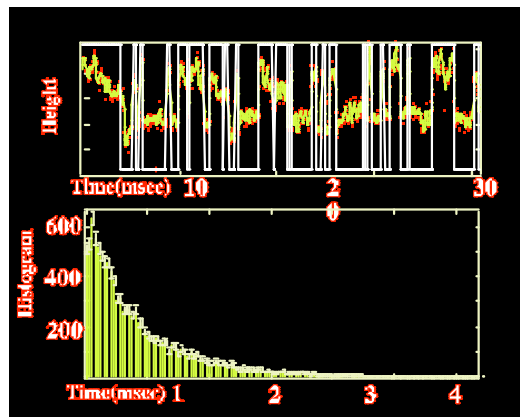


図 45 フリップフロップ運動に伴う電流変化

6-2. 常温では工夫が必要 [31]

光 STM を用いると、局所領域での光物性計測の他、光誘起による構造制御を個々の分子に対して行い解析することが可能になる。ここでは図 46 に示すように、光照射により、シス・トランス転移を起こすアゾベンゼン分子に関する結果を紹介する。こうした分子の機構は、構造変化を利用した分子スイッチ等への展開が

期待される。

試料の作製が重要となるが、アルカンチオール分子膜中にアゾベンゼン分子を埋め込み孤立したアゾベンゼン分子の環境を作製する。続いて、He-Cd レーザー照射によりこの構造変化を制御を行い、STM により直接観察をおこなった結果が図 47 である。可視光(440 nm)の照射では明るく見えるアゾベンゼン分子が、紫外光(320 nm)を照射することで、暗くなり見えなくなっている。この変化は、可逆的に観察される。440 nm、320 nm の光励起により、それぞれ、アゾベンゼン分子のトランス構造、シス構造に対応する構造変化が誘起されたものと考えられる。これは、各構造の吸収波長域から予想される変形と一致する。

図 48 は、同試料に対して電流-電圧曲線(I-V 曲線)を測定した結果である。負バイアス側では、ほとんど電流が流れないが、正バイアス側では、二つの値の間を振動している。これは、正バイアス側で、分子がシス→トランスの変化を起こし非対称な電流特性を見せているためである。

先に、Si(100)面のダイマー構造がフリップフロップする様子を解析したが、同様の方法で、子ストランスの変化を解析することが可能である。ただし、この場合、大気中で常温という条件で測定するため、熱ドリフトによる、探針と試料の位置の変化を考慮しなくてはならない。異なるバイアスによるフリップフロップの変化を解析することにより、寿命のバイアス依存性、即ち、ダイポールによる分子制御機構の詳細を調べることができるが、その為には、特定の試料に対して、異なる電圧の下、フリップフロップの様子を測定しなくては成らない。一つの方法として、図 48 のような連続的な I-V 曲線を測定する代わりに、図 49 のように、ステップ関数的にバイアス電圧を変化させ、対応する電流変化を取り込むことが考えられる。対象とする構造変化の速さによるが、今の場合、変化はミリ秒のオーダーであり、3秒ほどの測定で、異なる電圧に対する、充分なデータを取り込むことができる。バイアス電圧ごとに、滞在時間のヒストグラムを作れば、各々の準位に対する寿命が求まることになる。

全ての実験に通じることであるが、先にも述べたように、こうした測定のためには、単一分子レベルで孤立した試料を作製することが必要で、STM に関する技術の他に、自己組織化膜の作製、分子合成、その他、多くの先端技術が必要となる。

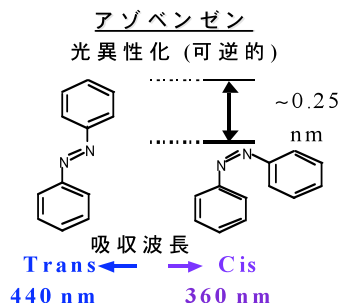


図 46 アゾベンゼン分子の模式図

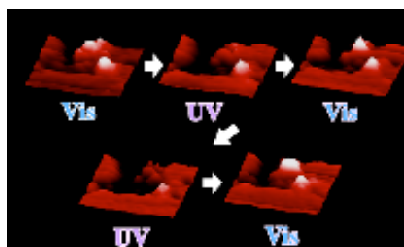


図 47 アゾベンゼン分子の光制御

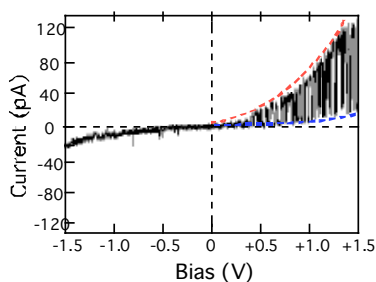


図 48 構造変化に伴う整流特性

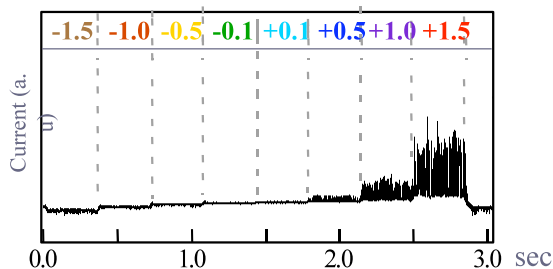


図 49 階段状 I-V 測定

6-3. どこまで走るか STM -極限計測への展開- [1,32-37]

走査トンネル顕微鏡 (STM) 及びその関連技術は、実空間で原子レベルの空間分解能を持つが、外部回路の典型的な測定バンド幅は高々数 10kHz 程度であるため、高速現象の測定を得意としない。一方、光を用いた測定法には、広領域に渡る分光が可能であるばかりでなく、フェムト秒パルスレーザーなどを用いたポンププローブ法などの超高速測定の手法が確立されている。しかし一般に、これらの手法は波長程度 (～サブ μm オーダ) の空間的な分解能しか持たない。そこで、STM

の発明以来、これまで、多くの研究者が、両技術の融合を試みてきた。

これまでに幾つかの異なる方法があるが、ここでは、光学的なポンププローブ法と同様に、パルス光対の列で探針直下の試料を励起し、STM で光誘起信号を取り出す方法を述べる。図 50 が装置の概略である。光源としてパルス幅 100fs、波長 800nm、繰り返し周波数 80MHz の Ti サファイアレーザーをプリズム対によりチャープ補償を行い、25fs 程度のパルスとして励起光源に用いる。パルスは干渉計型遅延回路により連続する2パルスとし、STM の探針直下に集光する。遅延回路は一方の光路長に振動数～100Hz で微小遅延 Δt_d 変調を加えられるようになっており、位相敏感検出器 (ロックンアンプ) はレーザー照射下のトンネル電流からこの変調に同期した成分を検出する。この時のトンネル電流は、

$$I_t(t_d + \Delta t_d \sin \omega t) = I_t(t_d) + \Delta t_d \sin \omega t_d \left(dI_t/dt_d \right) + O(t_d^2) \quad (6.1)$$

となり、位相敏感検出により得られる信号は $\sin \omega t$ の係数、即ち、従来の方で得られる $I_t(t_d)$ の $t_d^{(0)}$ の微係数が得られることになる。トンネルギャップに入射する2つのパルスの光強度が等しいとき、 $I_t(t_d)$ は図 50 右下の点線グラフのような左右対称な形が期待され、位相敏感検出器からの出力は実線グラフようになる。得られた微分信号を数値的に積分することで、実際の $I_{\text{diff}}(t_d)$ が求まり、光学的なポンププローブ法など、他の手法による結果と比較することが可能になる。

この手法では、①2つの光パルス間隔を制御することで光パルスのパルス幅と同程度の時間分解能を実現し、②トンネル電流を検出することで STM の空間分解能 (～0.1nm) をそのまま継承する、というパルスペア励起 STM の利点を保ったまま、③高繰返し周波数 (80MHz) レーザ

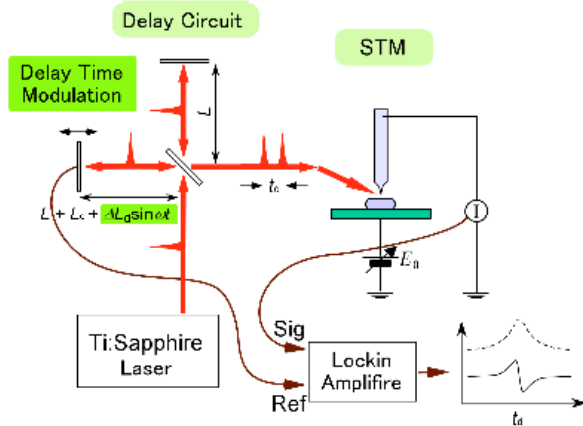


図 50 フェムト秒時間分解 STM のシステム図

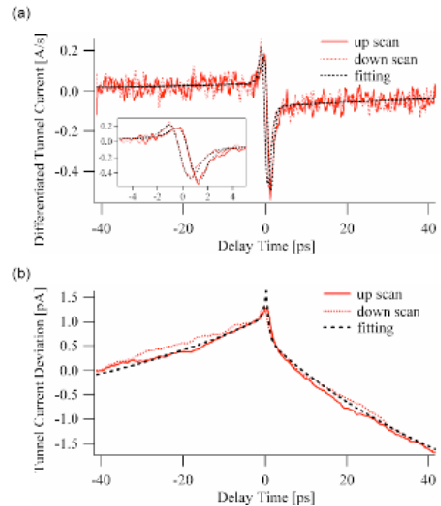


図 51 測定結果:(a)生データと(b)積分後

一の出力を光強度に変調を加えず用いることで、探針の熱膨張によるトンネル電流変化を極限まで除去しつつ、時間分解信号を精度良く検出することが可能である。

図 51 は、遅延時間依存トンネル電流の結果である。試料は、GaAs(100)基板上に N を 0.36%ドープした GaAs 薄膜を 450℃において 2 μ m 成長し、後に 600℃にて熱処理を行ったものである。励起光強度は数 mW 程度であり、探針直下の 50 μ m 程度の領域に集光される。2 つのパルスは 1:2 の強度比をもち、遅延時間の正の側で強いパルス

が後から入射する条件となる。遅延時間変調を $\Delta t_d = 0.35$ ps、変調周波数 $\omega = 17$ Hz で行いつつ、200 s 周期で遅延時間の中心値を三角波で 200 回走査し、300 ms の時定数でトンネル電流をロックイン検出している。変調周波数よりも十分に低い遮断周波数をもつ弱いフィードバックにより -2.5 V のトンネルバイアスの下、100 pA の平均トンネル電流が流れるよう、探針試料間距離を維持している。

図 51 に示した測定結果はロックインアンプからの生データである。遅延時間ゼロ近辺の様子を、拡大図として、挿入してある。(a)は、(6.1)式における dI_t/dt_d を表している。(b)はグラフ左端をゼロとして積分した結果であり、これがトンネル電流の遅延時間依存成分 $I_t(t_d) - I_{t0}$ となる。

この信号がトンネル電流に起因するものであることを確認した結果を図 52 に示す。探針試料間距離を変化させた際、ロックインアンプ信号の絶対値と平均して流れるトンネル電流の変化を測定している。両者は明らかに比例関係にあり、得られた信号がトンネル電流に起因するもので、信号レベルが探針からの距離に従い急速に減少すること、言い換えれば、試料の非常に局所的な物性を反映することが示されている。時間分解能は、励起光源のパルス幅(現在 ~2 fs)にのみ依存するから、極限的には、フェムト秒レベルの分解能を持つことになる。従って、対象に制限はあるが、時空両極限領域での過渡応答の観察が可能になる。最近は、こうして得られた寿命を空間的にマッピングすることも可能になっている(図 53)。今後、こうした装置・手法を整備し、展開することによって、これまでになく、新しい世界を覗くことが可能になるものと期待される。

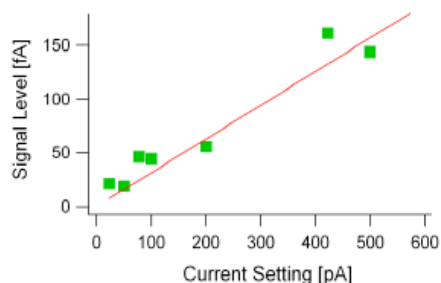


図 52 トンネル電流信号と設定電流の関係

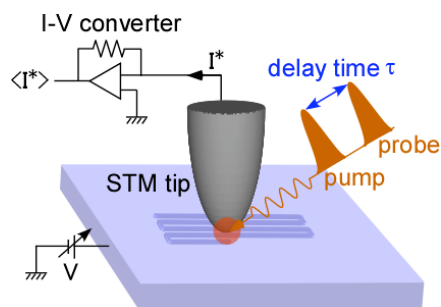


図 53 時間分階信号空間マッピングの模式図

7. 観る世界から一歩を踏み出して —マニピュレーション— [8-10, 18, 38-41]

走査トンネル顕微鏡(STM)が開発された後、IBMのグループが低温で作動するSTMの開発を進め、STMの探針を用いて、金属表面に吸着させたXe原子やCO分子の位置を操作して、文字や絵を描いたり、人工的な構造を作製して物性研究を行う可能性を示したことが多くの研究者の興味を引き、その後の展開につながった。電子定在波の直接観察や、原子を一個ずつ並べて、電子構造の変化を観察するなど、こうした仕事に大きな衝撃を受け、あわせて大きな夢を抱いた研究者は多い。

STM は、先の尖った探針を試料表面に近づけて走査し、試料-探針間を流れるトンネル電流を測定して画像化することにより、原子レベルの空間分解能を得ることを可能にした顕微鏡である。トンネル電流を流す

ため、試料-探針間にバイアス電圧をかけて観察を行うが、試料-探針間は、1nm 程度と非常に接近しており、トンネル電流は、探針真下の非常に狭い領域を通じて流れるため、電場や電流密度は非常に大きな値になる。有機材料や吸着系が対象の場合は、バイアス電圧を $\sim 10\text{mV}$ 程度に押さえたり、トンネル電流を $\sim \text{pA}$ 程度に押さえる工夫がなされる。これは、バイアス電圧や、トンネル電流による試料の変化を押さえ、安定な状態で観察するためである。従って、逆に高い電圧をかけたり、大きなトンネル電流を流すことによって、試料表面の状態を意識的に変化させることができる。探針の位置は、ピエゾ素子(電圧を付加することにより伸び縮みする素子)を用いて、高精度で制御できる為、条件をうまく選べば、目的に応じて、対象とする原子・分子の場所を移動させる等、極限レベルでの操作が可能となる。

通常は、超高真空、極低温、等の特別な条件が必要とされるが、先に述べた、分子でできたネックレス状の構造を持つ超分子(ポリロタキサン:図 12)を対象として、STMの探針を用い、ネックレスの玉をひもに沿って、はじくことにより、室温・大気中で安定して操作することが可能な分子の算盤が実現する(図 54)。図 55 に実際の操作の様子を示す。矢印で示した分子が操作されている。左斜め下に移動したシクロデキストリン分子が元の場所に戻る。この操作は、分子ネックレスがポリエチレングリコールの軸を持つことにより、初めて可能になるものである。

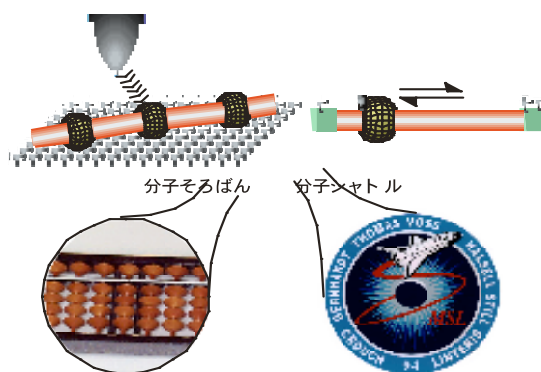


図 54 ロタキサン構造とマニピュレーションの模式

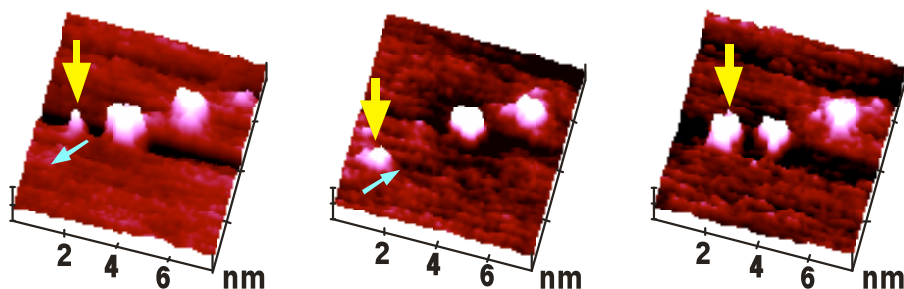


図 55 分子操作の STM 像

この他、二つのシクロデキストリン分子(シャトル)を同時に移動させることも可能である。また分子の軸を操作することもできる。従って、基板のステップを用いた場合等とは異なり、ガイドレールを操作して目的とする場所に自由に設置することも可能になる。

加える摂動を大きくすると、原子間の結合状態を制御することも可能になる。最近では、非弾性トンネルの項目でも紹介したように、単一分子レベルでの化学反応の制御も可能になっており、吸着分子の真上に探針を固定して高い電圧を加え、分子を解離させたり、吸着状態を人為的に変化させることが行われている。分子の運動を解析する際には、6-1、6-2 で用いた方法でトンネル電流の変化を測定し、探針直下の分子の動的な過程を追うこともできる。

図 56 は、アセチレン分子にパルス電圧を加え、C-H 結合を切断した様子で、(a)が反応前、(b)が反応後の STM 像である。断面図(c)を見れば分かるように、STM 像が変化するとともに、(d)で C-H 結合に対応する振動モードが、パルス電圧印加により、消えているのが確認される。

こうした反応は、熱的な反応と異なり、特定の振動モードだけ選択的に励起するため、通常では起こらない反応経路を経由して、新しい物質を創製し、物性を調べることも可能になる。

半導体をはじめとし、構造の微細化により、これまで取り除くことが主であった欠陥を逆に利用することで新しい機能を創成することも重要な試みであり課題となっている。図 57 は、CNT 上で電圧をスイープし、単一の欠陥を生成させ、その後、同様の手法により消滅させる様子を示した図である。欠陥が生じるとトンネル電流が変化することから表面の変化を知ることができる。こうした手法を STS などの手法と合わせて用いることにより、ナノスケールの構造において単一欠陥による伝導特性の制御などの基礎的な研究を進めることができる。今後、ますます重要になるものと期待される。

構造とは異なるが、光照射とバイアス電圧を組みあわせることにより、In/Si ナノワイヤーの金属絶縁体相転移を制御することも試みられている。ナノスケールの機能素子を制御する仕組みの一つとして STM を用いることも興味深い方向といえる。

8. STM 探針が結果を変える？ [42]

STM 測定は、バイアスを印可し、トンネル電流を測定することによって原子像を得る顕微鏡である。こうした測定条件が結果に影響するのではないかと指摘が常になされ、実際、5-6 辺りで見えてきたように、重要な問題として確認されている。

ここでは、その影響を、Si(100)表面を例として紹介する。4-5 で見たように、Si(100)表面はダイマー構造をとるが、低温では非常に不安定になり、バックリングを起こして、c(4x2)構造、p(2x2)構造の間で相変化を起こす。両者のエネルギーは微妙で、STM 探針の影響を確認するには、最適の表面といえる。

図 58 は、5K において、図 43 の方法で測定した。フリップフロップの速さのバイアス電圧依存性である。図から分かるように、閾値が存在し、非弾性トンネル過程の存在を示唆している。従って、表面を観察するとき、閾値以上のバイアス電圧を印可すると、フリップフロップ運動が起こり、c(4x2)構造や p(2x2)構造から対称ダイマーの構造に変化してしまうことになる。Si 表面は、通常、1V 以上の電圧で観察されるため、結果は大きな影響を受けていることになる。

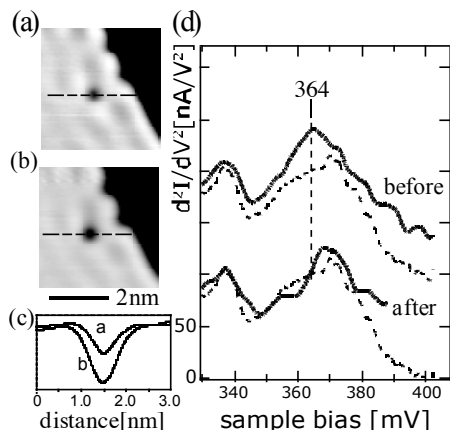


図 56 アセチレン分子の化学反応制御

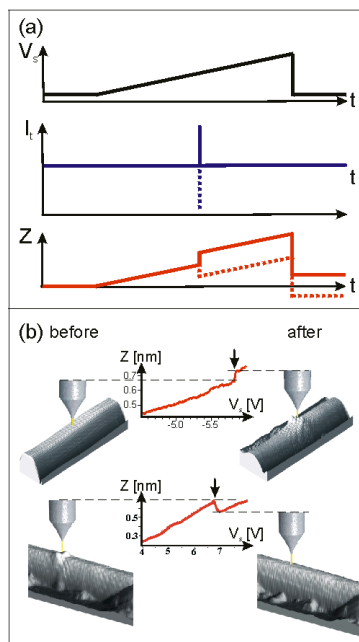


図 57 CNT への単一欠陥の生成・消滅

ダイマーのバックリングは、ダイマー列に沿って一つおきに逆方向に傾いている。P 欠陥と呼ばれる位相欠陥の構造では、隣り合う二つのダイマーが同じ方向に傾いており、どちらか片側が逆向きにバックリングし直すことにより、欠陥のユニットがダイマー列に沿って移動することになる。探針-試料間の距離を変化させて、この位相欠陥の動きを観察すると、探針の影響を調べることができる。

図 59 は、電流を一定で設定電圧を変化、電圧一定で設定電流を変化、させたときの P 欠陥が移動する速さ(hopping rate)を測定した結果である。電流一定で設定電圧を下げるか、電圧一

定で設定電流を上げると探針-試料間の距離は近づくことになる。それにより、P 欠陥の動きは抑制されており、探針の影響が存在することを示している。試料に与える摂動の一つとして、試料の特性を調べることも可能であるが、測定の影響が無い試料の構造に対して正しい情報を得るためには、こうした点に留意し、データを詳細に検討することが大切である。

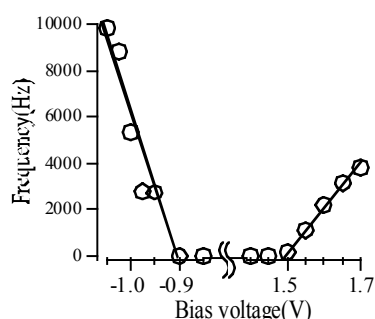


図 58 フリップフロップ振動のバイアス電圧依存性。

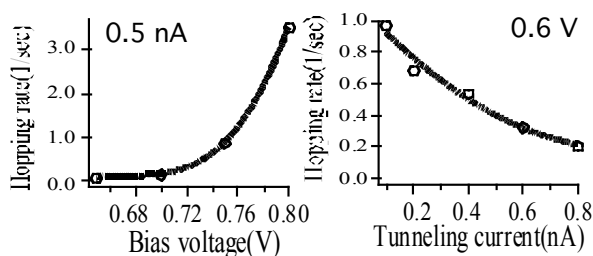


図 59 P 欠陥(位相欠陥) hopping rate に対する探針の影響

9. まとめ ーどこに向かってー[1]

SPM の基礎と主に STM を用いた無機・有機材料の解析を概観してきた。21世紀を迎え、ナノテクノロジーが世界的に国家的戦略の中心に位置づけられ、新規機能性分子の合成、分子モーターの開発、バイオテクノロジーとの融合など、新しい分野が構築されつつある。微細な構造の創製、物性評価における SPM の潜在力は高く、今後の更なる技術の開発・展開が期待される(図 60)。

尚、毎年、年末に SPM の国際コロキウムが開催されている。国内の主な SPM 関係者はほぼ参加し、海外からの参加者を含め活発な議論が行われる。SPM の先端技術だけでなく、SPM が用いられている多くの分野の現状を一度に見渡すことが可能で、関心をお持ちの方は、研究室のホームページに掲載されている情報を参照されたい。

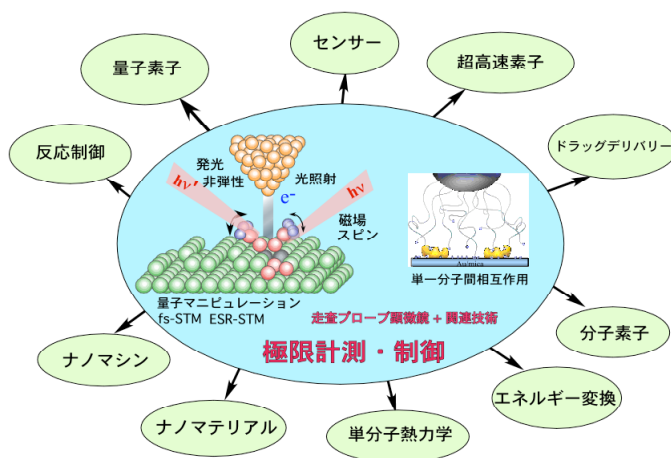


図 60 SPM 技術の展開と分野間融合

参考文献

1. 朝倉物性物理シリーズ4「極限実験技術」三浦登、毛利信男、重川秀実 朝倉書店
『実戦ナノテクノロジー－走査プローブ顕微鏡と局所分光-』（裳華房, 2005）
重川秀実、吉村雅満、坂田亮、河津璋 編
『走査プローブ顕微鏡-正しい実験とデータ解析のために必要なこと』（共立出版, 2009）
重川秀実、吉村雅満、河津璋 編
2. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 57.
3. J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1998, Phys. Rev. B31 (1985) 805.
4. Y. Kuk and P. J. Silverman, Rev. Sci. Instrum. 60 (1989) 165.
5. S. Yasuda, I. Suzuki, K. Shinohara and H. Shigekawa, Phys. Rev. Lett. 96, (2006) 228303.
6. O. Takeuchi, T. Miyakoshi, A. Taninaka, K. Tanaka, D. Cho, M. Fujita, S. Yasuda, S. P. Jarvis and H. Shigekawa, J. Appl. Phys. 100, (2006) 074315.
A. Taninaka, O. Takeuchi and H. Shigekawa, Appl. Phys. Exp. 2 (2009) 085002.
7. K. Shinohara, S. Yasuda, G. Kato, M. Fujita and H. Shigekawa, J. Am. Chem. Soc., 123 (2001) 3084-3087.
8. K. Miyake, S. Yasuda, A. Harada, J. Sumaoka, M. Komiyama and H. Shigekawa,
J. Am. Chem. Soc. 125, (2003) 5080-5085.
9. H. Shigekawa, K. Miyake, J. Sumaoka, A. Harada, and M. Komiyama,
J. Am. Chem. Soc., 122, (2000) 5411-5412.
10. M. Komiyama, N. Takeda, and H. Shigekawa, Chem. Commun., Feature article (1999) 1443-1451.
11. 石田真彦、武内修、三宅晃司、森健彦、重川秀実、物理学会誌、56,(2001)431.
12. M. Ishida, O. Takeuchi, T. Mori and H. Shigekawa, Phys. Rev. B 64 (2001)153405.
Jpn. J. Appl. Phys. **39**, (2000) 3823-3826.
13. M. Ishida, T. Mori and H. Shigekawa, Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 596.
14. Y. J. Li, O. Takeuchi, D. N. Futaba, H. Oigawa, K. Miyake, Y. Kuk and H. Shigekawa,
Phys. Rev. B 65, (2002) 113306.
15. Y. J. Li, O. Takeuchi, D. N. Futaba, H. Oigawa, K. Miyake, H. Shigekawa and Y. Kuk
Phys. Rev. B. 68,3,(2003) 033301.
16. H. Shigekawa, K. Hata, K. Miyake, M. Ishida and S. Ozawa, Phys. Rev. B, 55 (1997) 15448..
17. 重川秀実、吉田昭二、武内修、大井川治宏、物理学会誌 58 (2003) 503-511.
18. Y. Konishi, S. Yoshida, Y. Sainoo, O. Takeuchi, and H. Shigekawa, unpublished.
19. K. Kanazawa, Y. Sainoo, Y. Konishi, S. Yoshida, A. Taninaka, A. Okada, M. Berthe, N. Kobayashi,
O. Takeuchi and H. Shigekawa, J. Am. Chem. Soc. 129(4), (2007) 740-741.
20. K. Kanazawa, A. Taninaka, O. Takeuchi and H. Shigekawa, Phys. Rev. Lett. 99, 216102 (2007).
21. B. C. Stipe, M. A Rezaei and W. Ho, Science 279 (1998) 1907.
22. M. F. Crommie, c. P. Lutz and D. M. Eigler, Nature, 363 (1993) 524.
23. O. Takeuchi, S. Yoshida and H. Shigekawa, Appl. Phys. Lett. 84(18), (2004) 3645-3647
24. S. Yoshida, Y. Kanitani, R. Oshima, Y. Okada, O. Takeuchi and H. Shigekawa, Phys. Rev. Lett. 98,

(2007) 026802.

吉田昭二、武内修、重川秀実、表面科学 28, 2 (2007) 111-114.

25. V. Langlais, R. Schlittler, H. Tang, A. Goudon, C. , Joachim and J. Gimzewski, Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 2809.
26. S. Yasuda, T. Nakamura, M. Matsumoto and H. Shigekawa, J. Am. Chem. Soc. 125, (2003),16430-16433.
27. C. Joachim, J. Gimzewski, R. Schlittler and C. Chavy, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 2102.
28. M. Weimer, J. Kramar and J. Baldeschwieler, Phys. Rev. B 39 (1989) 5572.
29. S. Yoshida, J. Kikuchi, Y. Kanitani, O. Takeuchi, H. Oigawa and H. Shigekawa, Japane-journal, surf. sci. & technol. Vol.4, 192-196(2006).
30. K. Hata, T. Saino and H. Shigekawa, Phys. Rev. Lett., 86 (2001) 3084.
31. S. Yasuda, S. Yoshida, J. Sasaki, Y. Okutsu, T. Nakamura, A. Taninaka, O. Takeuchi and H. Shigekawa, J. Am. Chem. Soc.128(24), (2006) 7746-7747.
32. S. Weiss, D. Botkin, D. Ogletree, M. Saalmeron and D. Chemla, Phys. Stat. Sol. (b) 188, 343 (1995).
33. S. Grafstrom J. Appl. Phys. 91, 4, 1717 (2002).
34. 重川秀実、吉田昭二、寺田康彦、武内修、大井川治宏、固体物理 42(2007)795-804.
35. O. Takeuchi R. Morita, M. Yamashita and H. Shigekawa, Jpn. J. Appl. Phys. 41,7B, (2002) 4994-4997.
36. Mono-cycle photonics and optical STM -route to femtosecond angstrom technology, Springer, by M. Yamashita, H. Shigekawa and R. Morita, (2004).
37. Y. Terada, M. Aoyama, H. Kondo, A. Taninaka, O. Takeuchi and H. Shigekawa, Nanotechnology 18, (2007) 044028.
38. S. Hla, L. Bartels, G. Meyer and K. Rieder, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 2777.
39. K. Kanazawa, S. Yoshida, A. Taninaka, K. Nakamura, O. Takeuchi and H. Shigekawa Jpn. J. Appl. Phys. 47, 7 (2008) 6153-6155.
40. M.Berthe, S.Yoshida, Y.Ebine, K.Kanazawa, A.Okada, A.Taninaka, O.Takeuchi, N. Fukui, H. Shinohara, S.Suzuki, K.Sumitomo, Y. Kobayashi, B.Grandidier, D.Stievenard and H.Shigekawa, Nano Lett. Vol. 7, No. 12, (2007) 3623-3627.
41. Y. Terada, S. Yoshida, A. Okubo, K. Kanazawa, M. Xu, O. Takeuchi and H. Shigekawa, Nano Lett. Vol. 8, No. 11, (2008) 3577-3581.
42. S. Yoshida, T. Kimura, O. Takeuchi, H. Oigawa, H. Sakama, T. Nagamura and H. Shigekawa, Phys. Rev. B 70, 235411 (2004).