

# トンネル効果による原子的観察機構

文 道 平

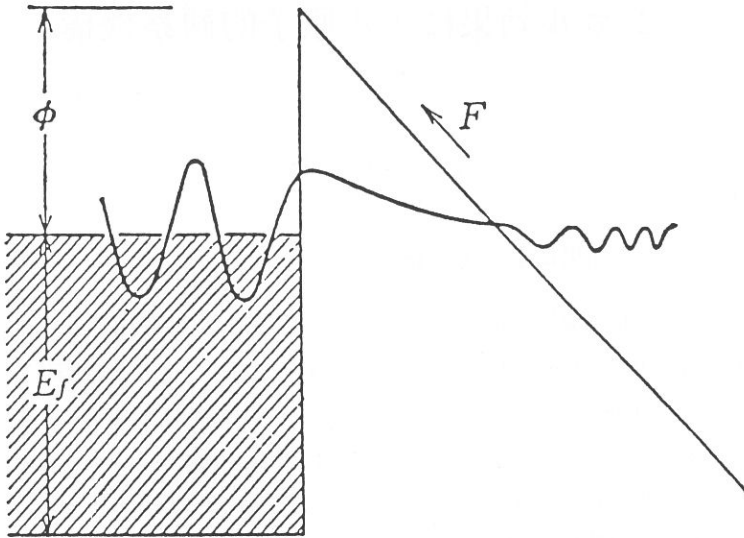
## [I] トンネル効果による電子銃

1920年代は、量子論の発展に大きな転機をもたらした。1923年、de Broglieは物質には粒子性と波動性の両性が共存しているという二元性を提唱して、量子論の展開に重要な役割を果たすことになった。これと時期を同じくして、de Broglieの物質波概念を基礎においた量子論は、Schrödingerによって波動方程式として数式化された。彼は力学と光学の類似性を詳細に追求して、最終的には波動方程式を誘導し、古典的な運動では許されない領域、つまりポテンシャル障壁がある場合、その障壁内部に波動関数がある確率で浸透することを証明したのである。

たとえば、金属内部の電子を真空中に放出させるために、金属を高温に加熱して電子の運動エネルギーを表面のポテンシャル障壁をこえるのに十分だけ大きくしてやれば、熱電子として放出されるのである。ところが前述の如く量子力学の発展にともない、電子の運動エネルギーを加熱によって増加させなくとも、外部から強い電界を加えると、電子は障壁を透過して真空中に飛び出すことができるようになる。これがいわゆる電界電子放出とよばれるトンネル現象である。

金属内の電子は仕事関数 $\phi$ とフェルミエネルギー $F_f$ の和で表わされるポテンシャル障壁内に閉じ込められているとし、もし外部から強電界 $F$ が印加されると、図1に示す如く、その障壁の厚さが薄くなり、電子はトンネル効果によって障壁を透過し外部に放射されるのである。

Fowler-Nordheimは、Sommerfeldの金属の電子論と量子力学概念を用いて電界放出電流 $J$ を電界 $F$ の関数として、つぎのような関係式を導き出した。



$$J = AF^2 \exp\{-4(2m)^{1/2} \phi^{3/2} / 3 \hbar F\}$$

図1 Fowler-Nordheimのトンネル効果モデル

$$J \sim \frac{e^2 F^2}{4 \pi \phi} \exp\left(-\frac{4 \sqrt{2m}}{3 e \hbar F} \phi^{3/2}\right) \dots\dots\dots (1)$$

電界  $F$  を Volt/cm、仕事関数  $\phi$  を eV の単位にとると、

$$J \sim 1.6 \times 10^{-6} (F^2 / \phi) \exp(-6.9 \times 10^7 \phi^{3/2} / F) \dots\dots\dots (2)$$

となる。通常  $\phi$  は数 eV (3 ~ 4 eV) 程度であるので、電界放出を生じさせるには、 $10^7 \sim 10^8$  Volt/cm 以上の強い電界を金属表面に印加しなければならない。

約 0.15 mm  $\phi$  の W (タングステン) 線の U 字型ループの先端に 0.05 ~ 0.08 mm  $\phi$  の W 線をスポットウェルドして電界研磨すると、曲率半径が約  $10^{-5}$  cm ほどの針状の tip を得ることができる。これを FEM (Field Emission Microscope) 管に封入して、管内真空度が  $10^{-10}$  Torr に達するまで排気し、スクリーン (陽極) に 3 ~ 4 kV の電圧を印加すれば、tip の周囲には  $10^7 \sim 10^8$  Volt/cm の強電界を

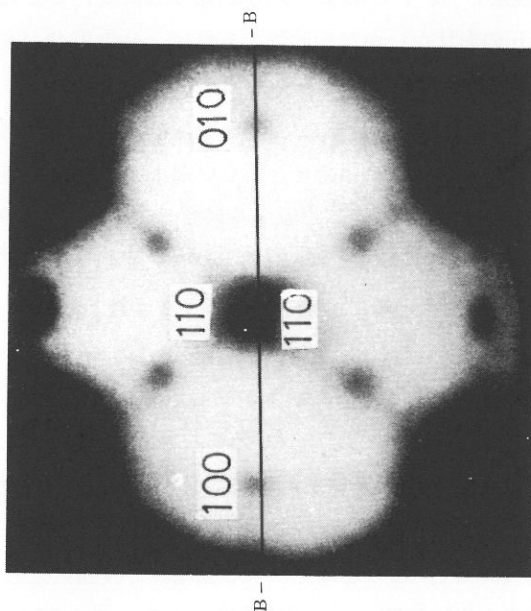


図2 (110) 面中心のW-clean pattern

実現することができる。

上式(2)でわかるように、放出電子強度は指数関数の項に  $\phi^{3/2}/F$  が入っている。 $F$  が一定で  $\phi$  が 1% 増加すれば  $J$  は 15% 減少し、 $\phi$  が一定で  $F$  が 1% 増大すれば  $J$  は 10% 増加するという具合に、放出電子強度は仕事関数が大きくなると急に弱くなる。したがって、tip の結晶面の方位による仕事関数の違いが、放出電子強度に敏感に反映することになる。図2はトンネル効果による放出電子強度が各結晶面の仕事関数の違いに作用した現象を見事に実現した電界電子顕微鏡のパターンである。

1934年Mullerによって発明された電界電子顕微鏡 (FEMとする) は、その後各方面において、FEMのパターンとそのtipの形状との相関関係を比較検討する研究が長くつづいた。筆者<sup>1)</sup>もその一人であるが、FEMの清浄パターンを確めた後、そのtip (陰極) を加熱と同時に高電界のもとでその表面を隆起 (build-up) させながらFEM像の変化過程を観察するとともに、あとでtip

の形状変化も観察して、FEM像の変化とtipの形状変化とを比較検討した。それとともにtipの形状がいかなる形状であれば、その寿命が長時間にわたって保持できるかも研究していった。

このような研究を続行している最中、1968年に、我々が研究しているようなtip (陰極) と特殊なレンズを組合せた新しい電子銃を用いた走査型電界電子銃電子顕微鏡によって、トリウム単原子を観察したという画期的な研究成果がシカゴ大学のCrewe教授<sup>2)</sup>らによって発表された。このような新型電子銃を用いた高分解電子顕微鏡の出現に、驚きと落胆とが交錯しながら、これらの研究に注目したことは言うまでもない。

図2のFEMパターンのように、tipの光軸方向すなわち、中心方向が(110)面の陰極を電子源とすることはいろんな難点があるので、仕事関数が小さくて輝度の高い(310)面中心の単結晶体に改造したW線を使用することになった。図3は、(310)面中心のtipを $10^{-10}$ Torrの超高真空のもとに $1620^{\circ}$ Kに加熱しながら、 $100\text{MV/cm}$ の逆電界による強電界で表面再整形 (remolding) して(310)面を1点に収斂させた実験結果である。また図4 a<sup>3)</sup>は、(310)面を1点に収斂した時のtipの電子顕微鏡的観察の形状であり、同図4 b<sup>4)</sup>は(310)面の原子的配列図であるが、この面は約 $10\text{\AA}$ 程度であることが予想される。

以上のように、W-tipを超高真空のもとに加熱して、tipの表面を清浄にした後、remolding操作をうまくやればスポットを一点に収斂した輝度の高い電子源を得ることができる。一方ガスが多少存在する $10^{-8}\sim 10^{-9}$ Torr程度の雰囲気の中で、(001)面あるいは、(111)面などの結晶面を1点にremoldingする研究または、tipの表面にZrあるいはTh等を吸着させて高い輝度の電子源を得る研究も多方面で進行された。

トンネル効果を利用した電界放出による点電子源を実現しても、ある面から放出する電子源は一定な立体角をもって発散するから、これを加速型レンズを用いて収束しなければならない。従来の加速型レンズといえば、平板の電極を用いるのが通例であったが、Creweは図5のように、陽極の周辺から中心の穴に向けて放物線のアーチ形をなす電極、いわゆるButler型という電極を組合せ

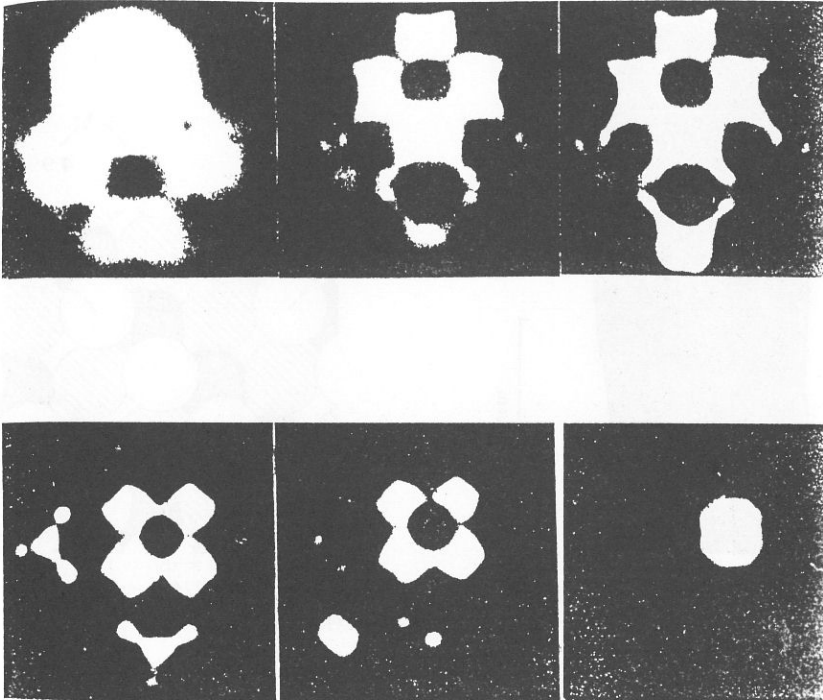


図3 (310)面中心のW-tipをremoldingして一点に収斂したW-pattern

た電子銃を考案することによって、点電子源から放出した電子線を収束して収差を極力小さくすることに成功したのである。

図5の第1陽極および、第2陽極の軸上電位分布は、つぎのような関数で表わせば、

$$\Phi(z) = (V_0 - V_1) f(z) + V_1 \dots\dots\dots (3)$$

となるが、Creweは上式の $f(z)$ を $f(z) = 3z^2 - 2z^3$ のような3次多項式を用いて、陽極形状を設計して収差を小さくおさえている。また浜田ら<sup>5)</sup>は、つぎのような5次多項式または、三角関数を使って陽極形状を設計し収差を計算している。

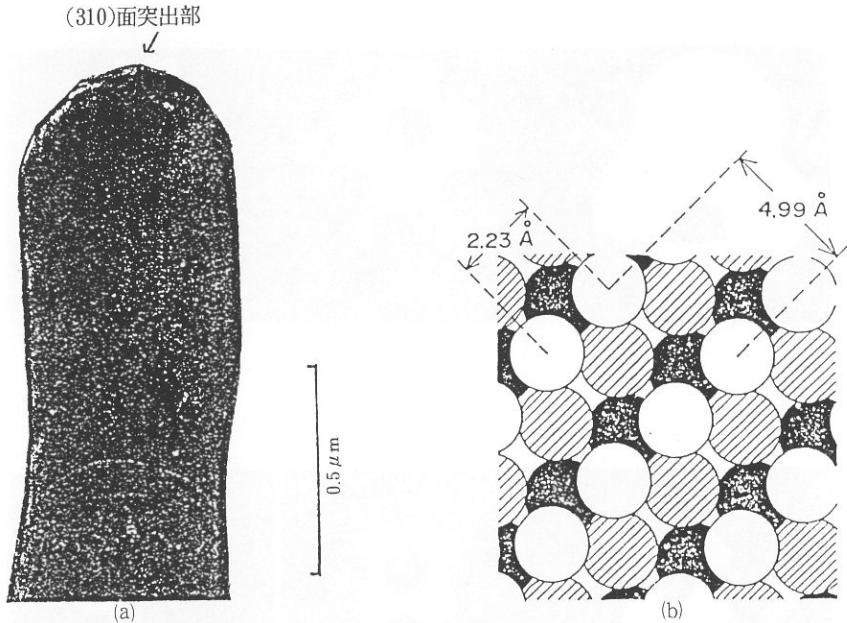


図4 Emission patternがremoldingによって一点に収斂したときの tipの形状 (a)と(310)面の原子配列図 (b)

$$f(z) = \{16f'(\frac{1}{2}) - 24\}z^5 + \{60 - 40f'(\frac{1}{2})\}z^4 + \{32f'(\frac{1}{2}) - 50\}z^3 + \{15 - 8f'(\frac{1}{2})\}z^2 \dots \dots \dots (4)$$

この(4)式は、Creweの3次多項式よりも複雑に見えるが、図6のように、両者の算出した加速電極形状は類似している。

つぎに収差を支配する収差係数について述べると、図7のように軸上の1点  $P_0$  に物体の1点がある場合、それに対応する映像点は  $P_1$  に生じるとすれば、いわゆる収差のない理想的なレンズだとすると、 $P_0$  を出発した電子はすべて  $P_1$  に到達するはずである。しかしながらレンズには収差があるので、 $P_0$  を出発した電子は  $P_1$  には到達せず  $P_1$  から少し離れた点を通るはずである。この点と  $P_1$  との距離を  $r_{Cs}$  とすれば、

$$r_{Cs} = MC_s \tan^3 \alpha_0 \dots \dots \dots (5)$$

ここで  $M$  は倍率であり、 $C_s$  は球面収差係数である。

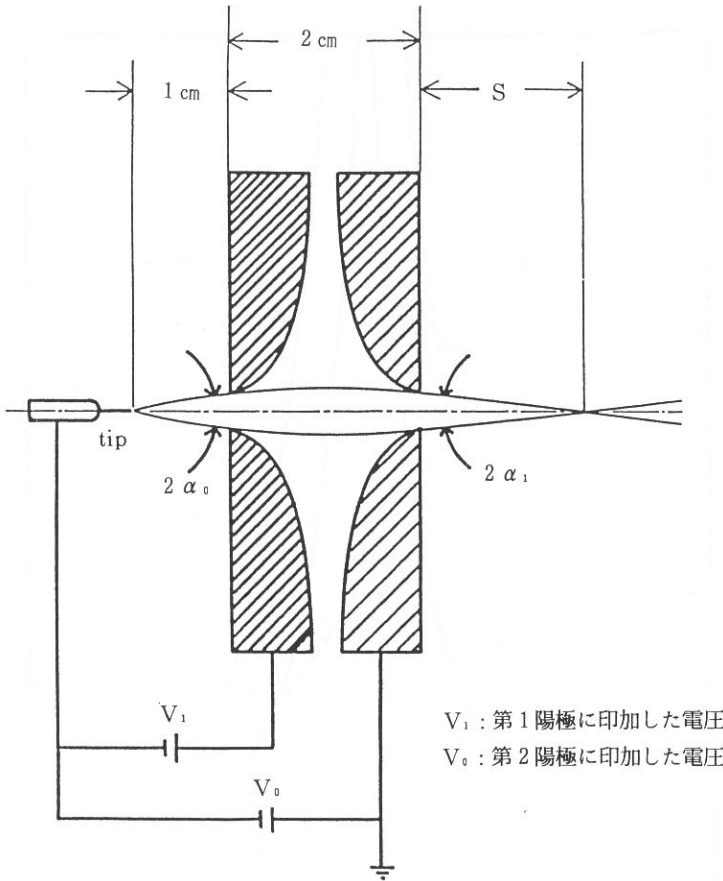


図5 針状陰極を用いた新しい電子銃の略図

一方色収差係数を $C_c$ とすると、 $P_1$ との距離 $r_{cc}$ は

$$r_{cc} = -MC_c \tan \alpha_0 \frac{\Delta V}{V_0} \dots\dots\dots (6)$$

(5)式で定義するレンズの球面収差係数 $C_s$ はある特定な傾角から物体が1点を出発した電子が映像面の通過点 $P_1$ からの偏差をわかればすぐ決定される。

一般的に、 $\tan \alpha_0 = 1$ の電子軌道に対して $C_s$ を計算すると<sup>6)</sup>

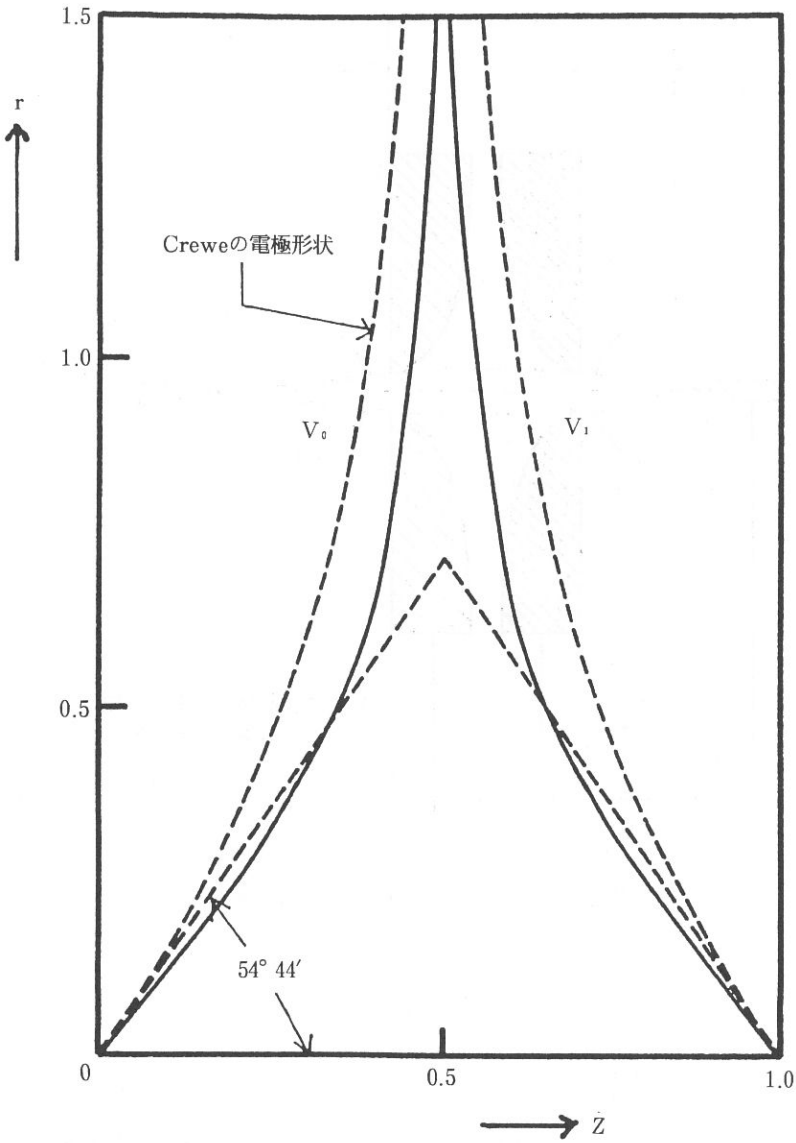


図6 加速レンズの電極形状  $f'(\frac{1}{2})=1.7$   
(軸上電位分布は5次多項式を用いる)



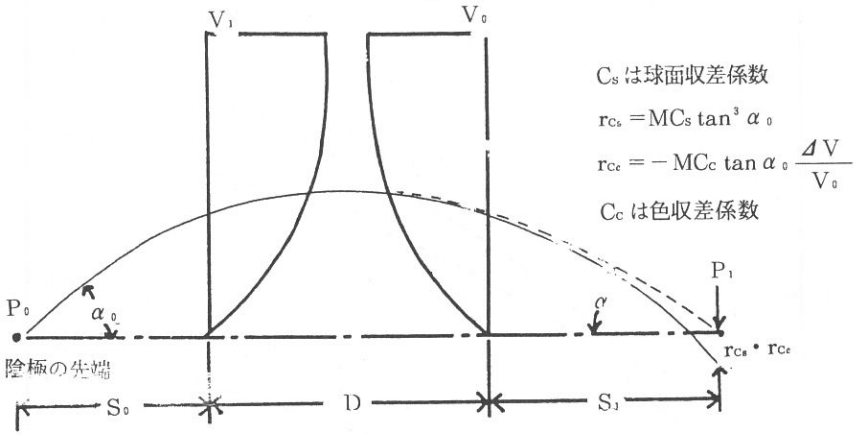


図7 レンズ系のいろいろな要素

$$C_s = \frac{1}{16V_1^{1/2}} \int_{z_0}^{z_1} \Phi^{1/2} r_a^4 \left\{ \frac{5}{4} \left( \frac{\Phi''}{\Phi} + \frac{\Phi'}{\Phi} \cdot \frac{r_a'}{r_a} - \frac{\Phi'^2}{\Phi^2} \right)^2 \right. \\
 \left. + \frac{\Phi'^2}{\Phi^2} \left( \frac{r_a'}{r_a} + \frac{7}{8} \frac{\Phi'}{\Phi} \right)^2 + \frac{\Phi'^4}{64\Phi^4} \right\} dz \dots\dots\dots (7)$$

ここで $z_0$ 、 $z_1$ はそれぞれ物体の1点と映像の1点の位置を表わし、 $\Phi$ は軸上電位分布である。

つぎに色収差も球面収差と同じく、 $\tan \alpha_0 = 1$ の軌道で物体の1点 $P_0$ を出発した電子の色収差の効果によって、映像面通過点の1点 $P_1$ からの偏差をわかれば、(6)式に代入して色収差係数 $C_c$ を計算するつぎのような式を書くことができる。

$$C_c = - \frac{V_0}{V_1^{1/2}} \int_{z_0}^{z_1} \frac{3}{8} \cdot \frac{\Phi'^2}{\Phi^{5/2}} r_a^2 dz \dots\dots\dots (8)$$

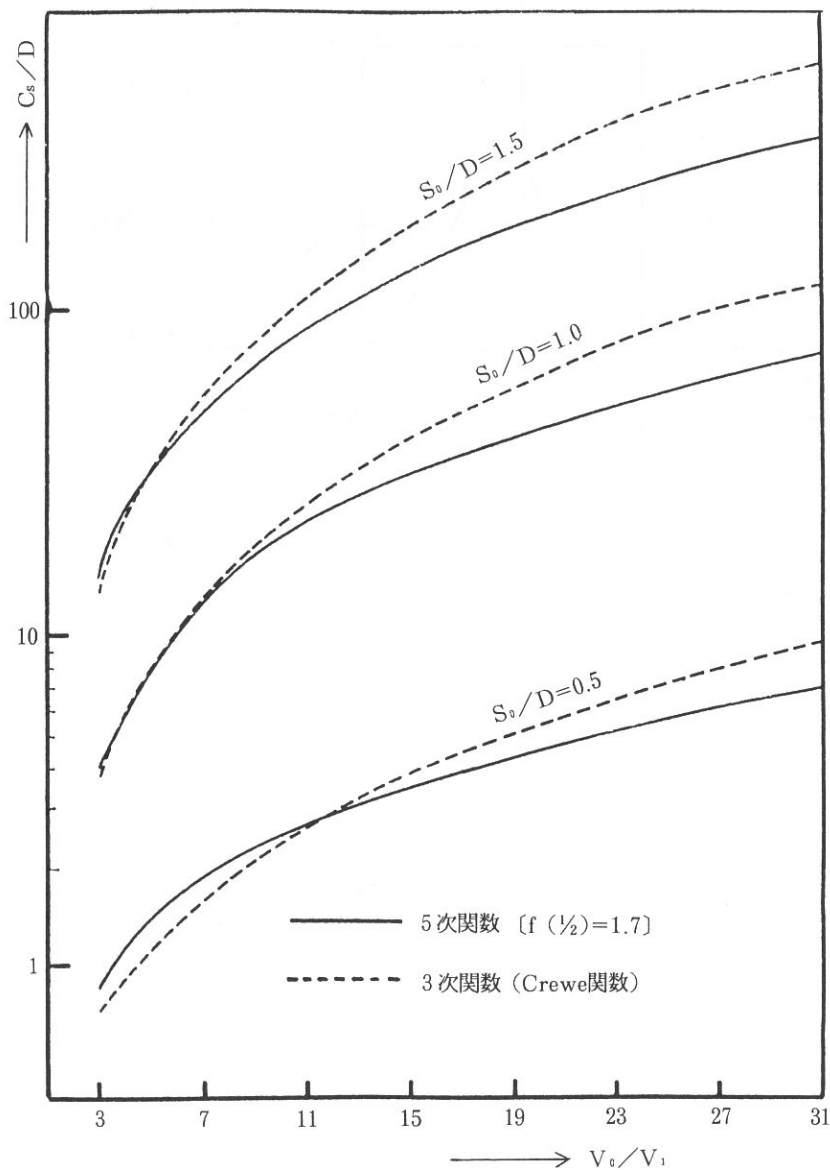


図8 加速レンズの球面収差係数の比較

トンネル効果による原子的観察機構 (文)

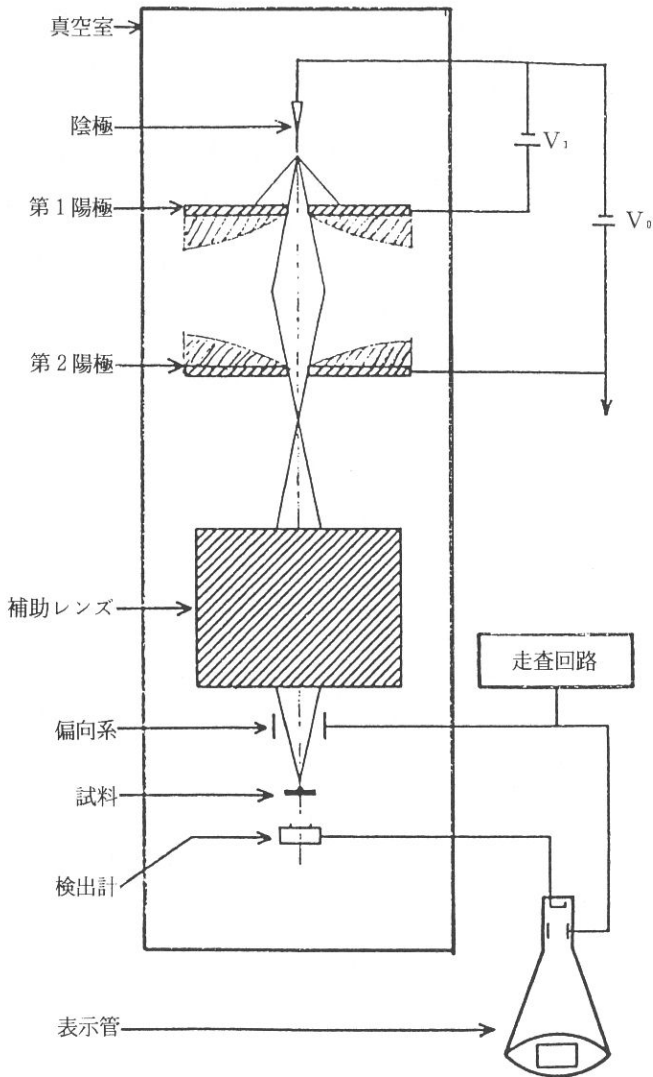


図9 走査型電子顕微鏡の略図

電子計算機によって、上述の5次多項式とCreweの3次多項式を使って、加速レンズの球面収差係数を計算すれば、図8の $S_0 : D$ の比が0.5、1.0、1.5の場合の係数の値はグラフの通りである。図8のように球面収差係数は5次多項式を用いた方がCrewe関数より若干小さいことがわかるが、本質的な問題であるとは言い難い。

図9はこれまで述べたように、Butler型加速電極を用いた新型の走査型電子顕微鏡の略図である。もし(310)面の突出したW-tipから放出する電子線束が約 $10 \text{ \AA}$ 程度だとすれば、これを加速レンズで $1/10$ 程度に収束し、さらに補助レンズで $1/10$ 程度収束すれば、 $0.1 \text{ \AA}$ 程度の細い電子線束を得ることができる。したがって、走査型電子顕微鏡においては、電子線束の半径は分解能を支配するので、このような新型電子顕微鏡を用いれば、トリウム単原子を観察するという偉業を達成したことがわかる。

## [II] 走査型トンネル顕微鏡 (STM)

### 1) STMのメカニズム

1978年末頃、G. BinnigとH. Rohrer<sup>7)</sup>らは、原子の配列を実空間で観察できる走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope, STM) を発明した。[I] で述べた、走査型電界電子顕微鏡は、電子銃の電子源として鋭い金属針tipを利用したのであるが、このSTMも同様なtipを用いながらも、このtipを試料表面のごく近傍 ( $\text{\AA}$ 単位) まで接近させ、tipと試料との間のトンネル電流をモニタしながら走査し、試料表面上の電子配列構造の像を得る画期的な実験法である。(図10)

走査型電子顕微鏡とSTMとの基本的な違いは、前者が自由電子を利用するのに対し、後者は伝導電子によって働くので、同じ形状のtipによるトンネル効果を利用しながらも全く違った発想によるものである。

いま導電性物質と先端曲率半径 $R$ の金属プローブを考える。距離 $Z$ だけ離れた二者の間に、仕事関数 $\phi$ 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 $V \ll \phi$ のとき

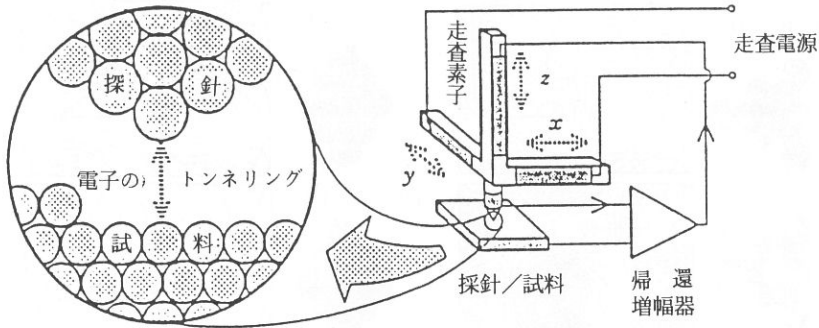


図10 STM装置の構成と動作原理

$$J_T = \sigma V \quad (1)$$

$$\sigma \sim 0.1R^2 \exp(2R/\lambda) \rho(\mathbf{r}_0 : E_F) \quad (2)$$

$$\rho(\mathbf{r}_0 : E) = \sum_{\nu} |\phi_{\nu}(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E) \quad (3)$$

と書ける<sup>8)</sup>。ここで  $\lambda = \hbar / \sqrt{2m\phi}$  は試料の表面波動関数  $\phi_{\nu}$  の試料外の真空中または大気中での減衰距離、 $m$  は電子質量、(3)式は試料電子の曲率半径中心  $\mathbf{r}_0$  における局所状態密度である。  $|\phi_{\nu}(\mathbf{r}_0)|^2 \sim \exp[-2(Z+R)/\lambda]$  であるから、  $J_T \sim \exp(-2Z/\lambda)$  となる。通常の金属の清浄表面では、  $\phi$  は  $1 \sim 5 \text{ eV}$  であるから  $\lambda$  は  $0.1 \sim 0.2 \text{ nm}$  である。このように減衰距離が短いため、トンネル電流は原子スケールの距離変化に対して非常に敏感である。

金属針tip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、普通  $1 \text{ mV} \sim 1 \text{ V}$  程度であるので、このときのトンネル電流は  $1 \text{ nA} \sim 10 \text{ nA}$  である。このトンネル電流は、間隙の増大とともに指数関数的に減少し、  $0.1 \text{ nm}$  の間隙変化で約1桁増減する。この電流が一定に保つようにピエゾ素子を制御して、間隙距離を調節しながら試料表面を走査する。これを繰り返し、ピエゾ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スケールで観察することができる。これがSTMのメカニズムである。

## 2) STM像の理論的解析および実験結果

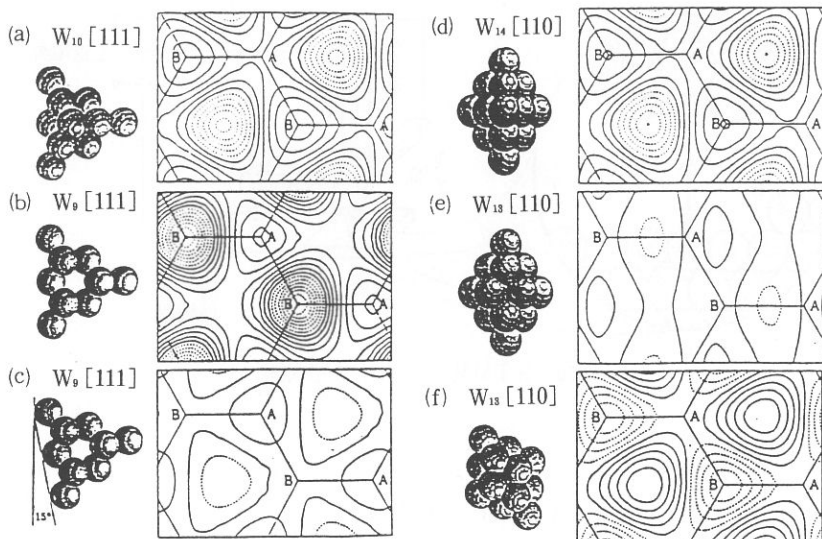


図11 種々の探針のクラスター模型とそれによるグラファイトのSTM像(探針と表面間の距離 $2.6\text{\AA}$ 、探針バイアス $-0.5\text{V}$ )

STM像は試料表面最外層の原子について、tip (探針)・試料間の印加電圧差に対応したエネルギーを持った電子軌道の空間的な広がりを画像化したものである。標準試料として用いられるグラファイト表面のSTM像の計算結果<sup>9)</sup>をもとに、tipの原子構造的な形状の影響を見ると、tip先端に唯一の原子があるクラスター模型を用いてシミュレーションすると、図11(a)、(d)のようなグラファイト表面の正常なSTM画像が描かれている。ところがtipの先端の原子を一つ取り除いただけで像は異常になっている。例えば $W_{14}$  [110] tipから頂点原子を取り去った $W_{13}$  [110] tip模型によるSTM像は図11(e)のように異常になっている。この異常像の起源はtipの最上層にある四つのW原子を流れるトンネル電流間の干渉効果であると説明されている。一方、tip模型 $W_9$  [111]によるSTM像は図11(b)のようになっており、これを $15^\circ$ 回転させた場合の図11(c)は、トンネル電流強弱の領域が完全にシフトしており、加えて輪郭図の最大振幅も著しく減少しているのが見える。このようにtip模型の先端原子を一個取り去るだけで、STM像にかなりの異常像が現れるのを見る時、

トンネル効果による原子的観察機構 (文)

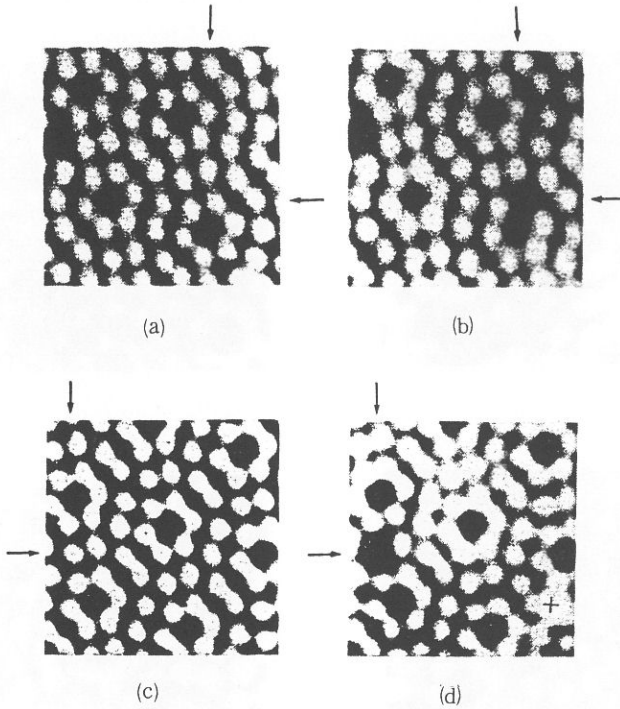


図12 Si (111)-7×7表面から1個のSi原子を引き抜いた例を示すSTM像。(b)は(a)から、(d)は(c)から1個のSi原子を引き抜いた場合を示す(矢印で示されている)。(d)の場合には、1個のSi原子が引き抜かれ、そのSi原子が表面に再付与された(十字印で示されている)

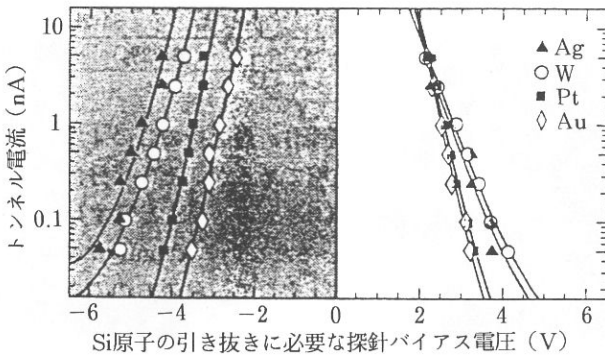


図13 STMによってSi (111)-7×7表面からSi原子を引き抜くのに必要な探針電圧をトンネル電流の対数の関数として測定した結果。探針としては、Ag、W、Pt、Auが用いられた

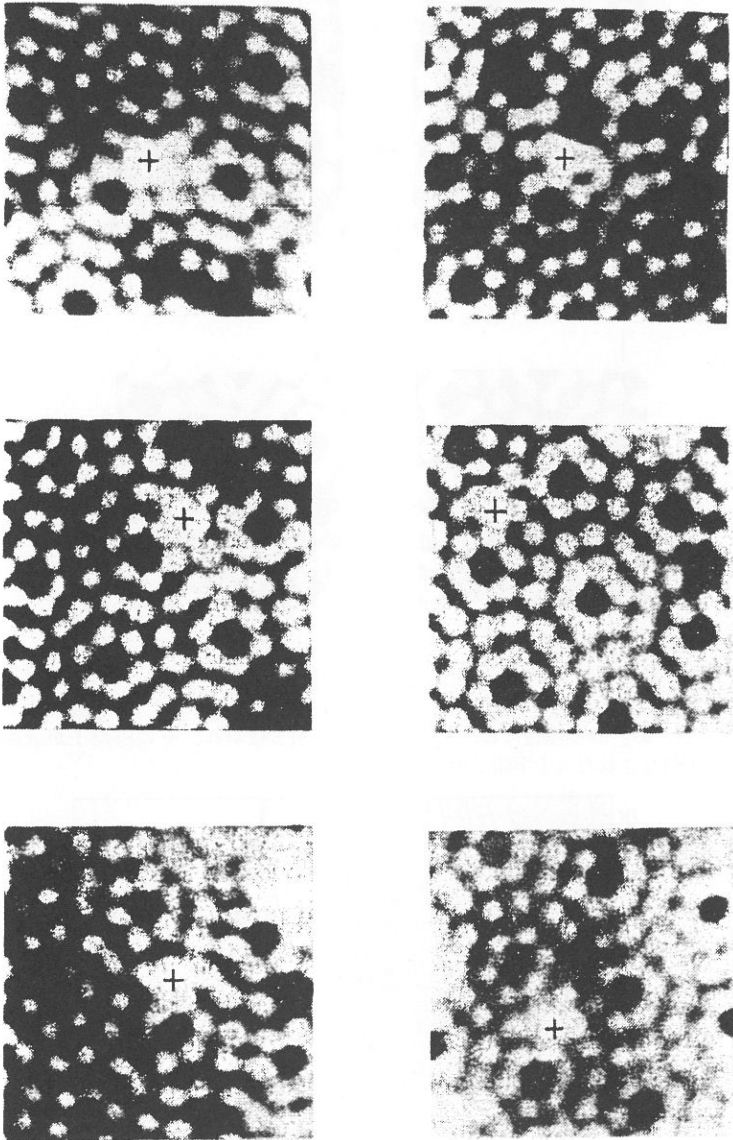
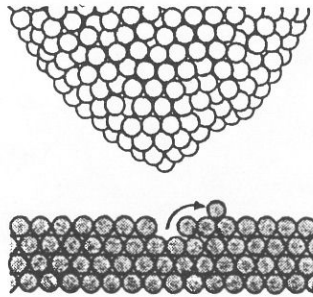


図14 STMによってSi (111)- $7 \times 7$ 表面からSi原子を引き抜いた時、それが表面に再付与された場合のSTM像。付与されたSi原子が十字印で示されている。そのSi原子はいつも同じ結晶学的位置に生じる

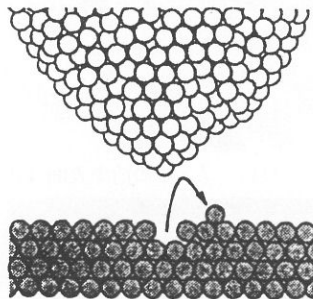


トンネル効果による原子的観察機構（文）

(a) 直接変位



(b) はね返り



(c) 吸着のあと再蒸発

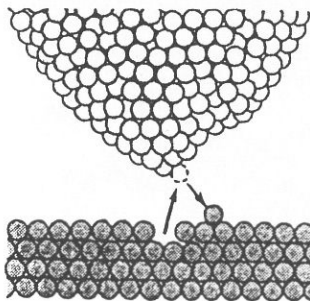


図15 試料とSTMの探針との間でのSi原子のやりとりを説明する模式図。描かれている探針は、もっと曲率半径の大きな探針の1つの“ミニ探針”を示している

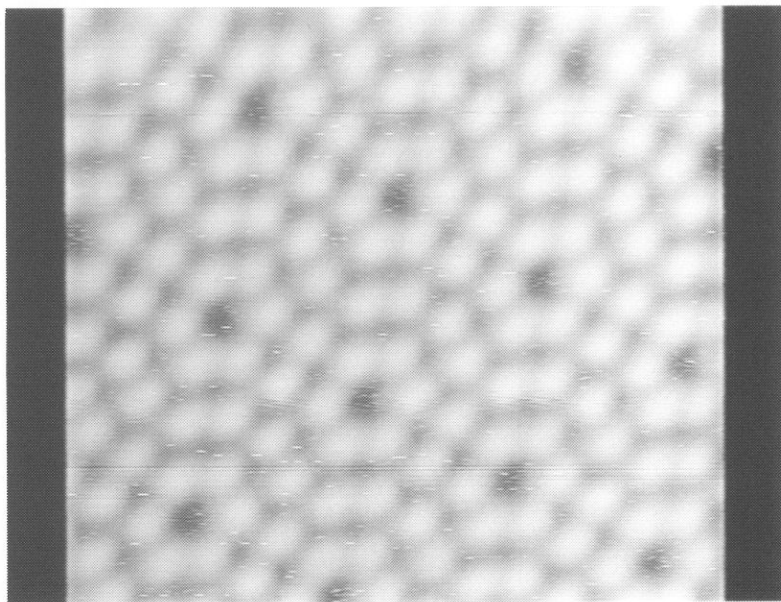


図16 Si (111)-7×7の清浄表面 (100×100 Å)

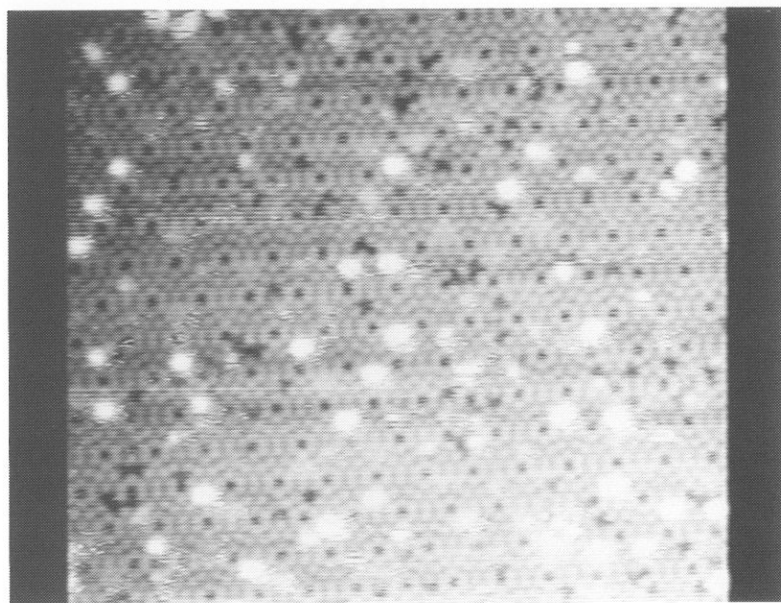


図17 Ag/Si (111)-7×7 (室温)

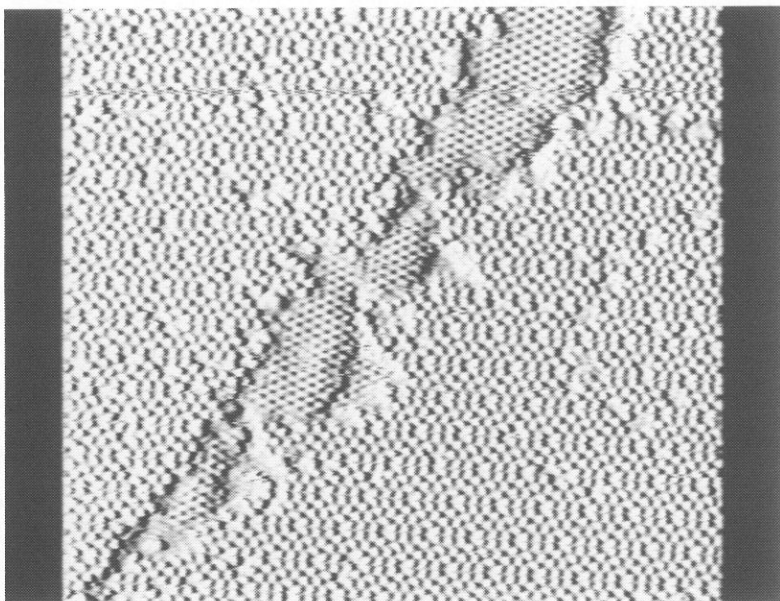


図18  $7 \times 7$  テラスの上に形成された $\sqrt{3}$ -Ag領域（電流像）

S T Mにおいてtipの作成技術が如何に重要であることを認知することができる。

つぎに試料表面から単原子を引き抜く実験<sup>10)</sup> 結果を見れば、電界効果メカニズムがうまく応用されている。すなわち、Si (111) -  $7 \times 7$  表面にtipを1nm程度の距離まで接近させ、tipに正または負の適当な電圧を印加すると、表面からSi原子が引き抜かれる。図12は1個のSi原子を任意の位置から引き抜かれることを示しており、図13はSi原子が引き抜かれるモデルを示している。すなわち、tipに正または負の適当な電圧を印加すると、試料表面のSi原子はそれぞれの場合に負または正のイオンとなって電界蒸発するというモデルである。電界蒸発とは、試料の表面に大きな電界がかかると、表面の原子はイオン化され、それが電界から力を受けて引き抜かれるという現象である。図13に示した正負のtip電圧に対する“対称性”は、非常に面白く、図13はそれを示している。

また原子単位での物質構造の制御においては、単原子を付与することが単原子を引き抜き同様重要な意味をもっている。図14はSi表面原子1個が引き抜かれて他の位置に余分に付与された場合を十字印で示している。また図15の(a)、(b)、(c)はSi原子1個が引き抜かれて他の位置に付与するメカニズムをそれぞれ示している。このような結果は、今後原子レベルでの構造制御にとって大変重要な指針となるであろう。

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、S T Mによる半導体表面の研究も $7 \times 7$ 再配列構造<sup>11)</sup> から始められた。またSi表面に他の吸着原子を観察する研究も精力的に行われている。

図16はSi (111) -  $7 \times 7$  の代表的な清浄表面のS T M像であり、図17は室温でSi (111) -  $7 \times 7$  の表面上にAgを吸着させたS T M像である。白く輝く輝点がAgのクラスターで1つの輝点がAgの原子10個程度で約 $10 \sim 20 \text{ \AA}$ である。図18は5分間 $350^\circ\text{C}$ で熱アニーリングすることによって生じた $\sqrt{3}$ -Ag構造の電流像<sup>12)</sup> を示す。 $\sqrt{3}$ -Ag領域が、その $7 \times 7$ テラスの上に形成されていることを示す。

[Ⅲ] むすび

今世紀前半にドイツのE. Ruskaらによって発明された電子顕微鏡は、その後Mullerらによって、量子論的トンネル理論が現実の問題となり、これが電顕の電子源として応用される新しい電子銃が出現することによって、原子スケールまで観察可能な高分解能電子顕微鏡まで発展するようになった。

1980年代に入り、電顕の新しい電子銃と全く同様なtipを用いながらも、新しい発想による走査型トンネル顕微鏡 (STM) が現われた。このSTMは、原子の配列を実空間で観察できるという驚異的な観察機器である。1986年には電顕を発明したE. Ruskaとともに、このSTMを発明したG. BinnigとH. Rohrerがノーベル物理学賞を受賞している。

いまミクロな世界を観察する機器は、電顕からSTMにうつった観があり、日本においても、このSTMに関する応用研究が盛んに行われている。

本論文にSTMによる観察事例をいくつか紹介したが、このSTMによる原子像を“みる”という研究が、より正確度を要求する分解能の向上ならびに、あらゆる条件で、より便利に色々な物質を原子スケールで観察できる研究がさらに進むものと思われる。

なお本論文は、1993年7月アメリカMichigan Universityで開催された《The First International Conference of Korean Studies》の科学技術部会において“The Principle and Applications on STM”という題目で発表したものをまとめたものである。

参 考 文 献

- 1) E. Sugata and D. Mun : J. Electron Microscope Vol. 17 No.3 (1968) 221
- 2) A.V. Crewe et al. : A High-Resolution Scanning Transmission Electron Microscope, J.A.P., 39.5861, 1968
- 3) 埴 輝雄 : タングステン針の超高電圧電顕による観察、でんけん、No.2、pp.14
- 4) 玉置省三、菅田栄治 : 高輝度電界イオン源とその応用、大阪府立工業技術研究報告、No.68、1976
- 5) 浜田、小松 : 32回応物講演会予稿2 (1971年11月) 347
- 6) Zworykin et al. : Electron Optics and the Electron Microscope, John

トンネル効果による原子的観察機構 (文)

Wiley, Sons, Inc., New York 1948

- 7) G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel : *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 57 ; *ibid.* **50** (1982) 120.
- 8) J. Tersoff and D. R. Hamann : *Phys. Rev.* **B31** (1985) 805.
- 9) N. Isshiki, K. Kobayashi and M. Tsukada : *Surface Sci.*, 238 (1990) L4
- 10) 青野正和、小林中 : 応用物理、Vol.61 No.12 1265P (1992).
- 11) 高柳邦夫 : 固体物理、21 (1986) 220 ; 日本物理学会誌、42 (1987) No.3.
- 12) Hideaki Ohnishi, Itsuo Katayama, Yasuyuki Ohba, Fumiya Shoji and Kenjiro Oura : *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.32 (1993) pp.2020-2922