



目 次

分析機器解説シリーズ (17)	1
走査型トンネル電子顕微鏡	
新スタッフ紹介	8
お 願 い	8
GC - MS 講習会報告	9
インピーダンス測定装置講習会報告	9
お 知 ら せ	10

鋭くとがらせた金属の針を観察試料表面から 10 程度の距離に近づけて、両者間に電圧をかけると、トンネル電流が流れる。表面付近の電子雲の密度は距離とともに指数関数的に減少するので、トンネル電流は針と表面の距離変化に非常に敏感である。トンネル電流の感度を利用して、電流を一定に保ちながら表面を針で走査すると針の上下の動きが表面の凹凸に対応することになり、数分の 1 の分解能で表面の構造を知ることが出来る。しかも、検出する電子は外部から光や電子線を当てて出て来るものでなく、試料からトンネル効果によって出てくるものであり、試料に損傷を与えない。こうした特徴を利用して、シリコンや金の結晶表面の構造、表面での超伝導領域の成長の様子、金属表面に吸着した原子の配置、表面の電子状態、DNA の 2 重らせん構造、ウイルス粒子の構造などが明らかにされつつある。この方法を始めて提案し、個々の構造を実空間で観測した IBM Zurich の G.Binnig と H.Rohrer [1] は 1986 年のノーベル物理学賞を受賞した。走査型トンネル顕微鏡法 (Scanning Tunneling Microscopy , STM) の用途は、今後物理学、化学、生物学の分野でさらに拡大することが期待される [2、3]

1. STM の原理

図 1 に示すように、距離 Z だけ離れた金属針と試料表面の間に、仕事関数 より低い電圧 を加えると、電子はポテンシャル障壁中をトンネルして試料表面から金属針のほうへ流れる。トンネル電流密度 J_T は

$$J_T \sim e^{-2z/\lambda}$$

のようになる [4]。ここで、 λ は試料表面の電子波動関数が試料外へ滲み出る距離をあらわしており、金属の清浄表面では 1~2 程度となる。このように λ の値が非常に小さいために、トンネル電流は針と試料との距離変化に対して非常に敏感である。たとえば、1 原子の直径程度距離が変わると、トンネル電流は 1,000 倍も変わる。

金属針は圧電体の素子を用いて、高さ Z 方向あるいはそれに垂直な 2 方向に微動出来るようになっている。電流 J_T を一定に保ちながら、試料表面を走査するためには、距離 Z を一定に保つ必要があるが、図 1 のように試料表面に段差 d があると、その分だけ金属針を動かさなければならない。こ

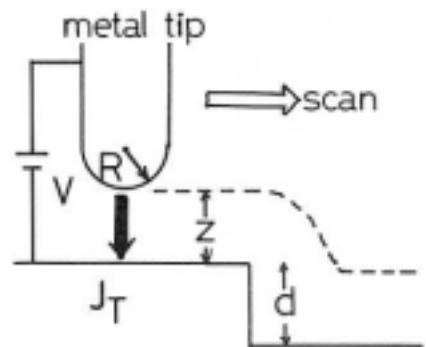


図 1. STM の測定原理図

の動かした距離を圧電素子で検知することによって、試料表面の凹凸の構造を原子スケールの分解能で見ることが出来る。Z方向の距離の分解能は0.1程度で、面内の分解能は金属針の先端の曲率半径 R とすると $\sqrt{2(Z+R)}$ となり3程度までなり得る。

さて、針と表面のすき間を10以下に保ちながら、0.1以上の精度で安定に針を走査するためには、いかにして各種振動から顕微鏡を遮蔽するかが問題となる。Binnigらは、渦電流という現象を利用した制動法で、顕微鏡の振動を止めている。STMは用途に応じて、空气中、水中、液体窒素中、そしてもちろん超高真空中でも作動可能であり、原理・構造ともに簡易な装置と言える。

2. シリコン表面の再配列構造

Si(111)表面は結晶内の原子配列と異なった7×7構造と呼ばれる奇妙な再配列構造をとる。この構造の起源は表面物理の長年にわたる謎であり、種々の表面分析手段で詳細に調べられて来たが、最近、STMによって、7×7構造が実空間で始めて撮らえられ [5]、新しい知見が得られている。図2にSi(111)表面のSTM像を示す [6]。明るい部分は山、暗い部分は谷を表わしている。菱形は7×7構造の単位胞を示しており、この中に12個のSi吸着原子が見える。[110]ステップ(段差)は、その上下のテラスの7×7構造の単位胞の一边と一致している。このステップの存在は、表面での結晶成長や化学反応の際に重要な役割をはたしていると考えられている。



図2. Si(111)表面のSTM像

次に、バイアス電圧を変える事によって、表面層の電子状態を調べた例を図3に示す [7]。

(a)はバイアス電圧+2Vの時の、図2と同様のSTM像であり、7×7構造が明瞭に見えている。(b)は針と表面間を一斉の距離に保ち、バイアス電圧+1.45Vで走査して得られた電流像である。明暗は電流の大小を示している。菱形の半分に相当する三角形の領域が、残りの三角形の領域にくらべて、多く

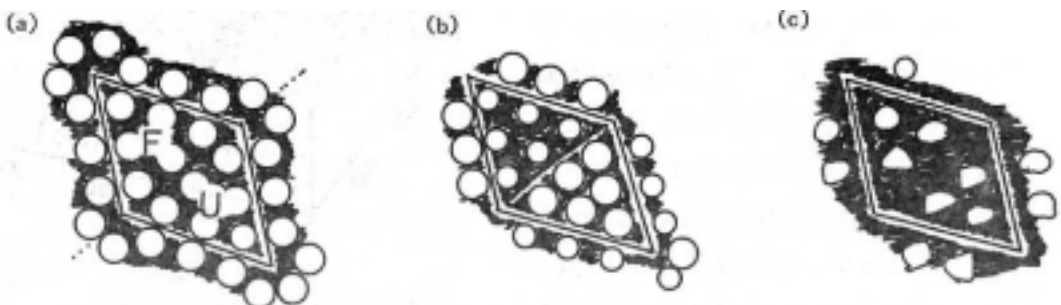


図3. (a) STMのトポグラフ(+2V) (b) 電流像(+1.45V) (c) 電流像(-1.45V)

の電流が流れているのがわかる。これは紙面に垂直方向(111 方向)の Si 原子の積み重なり
 欠陥があるかないかの違いによっている。即ち、明るい三角形は積層欠陥がない領域であり、(a)
 図でUと示されており、これが存在する三角形はFで示されている。(c)はバイアス電圧 -1.45V
 の電流像である。(a)で示した吸着原子同士の間で多くの電流が流れている。これは吸着原子層
 の直下にある原子層のダングリングボンドの電子状態を反映したものである。

3. 金属表面の再配列構造

高真空中 (1.3×10^{-8} Pa) で得られた Au (100) 清浄表面の STM 像を図 4 に示す [8]。[011]

[100]方向の距離は 1 division で
 5、[011]方向は各査線の間隔
 は 1.5 である。広い平面の途中
 に 1 原子の高さに相当するステッ
 プが見られる。面内をよく見ると
 [011]方向に山と谷が交互にくり
 返している。この“しわ”は
 [011]方向に走っており、この方
 向には Au 原子は 1 周期で並んで
 いるが、[011]方向には 5 個を 1
 組として並んでいる。これは $1 \times$

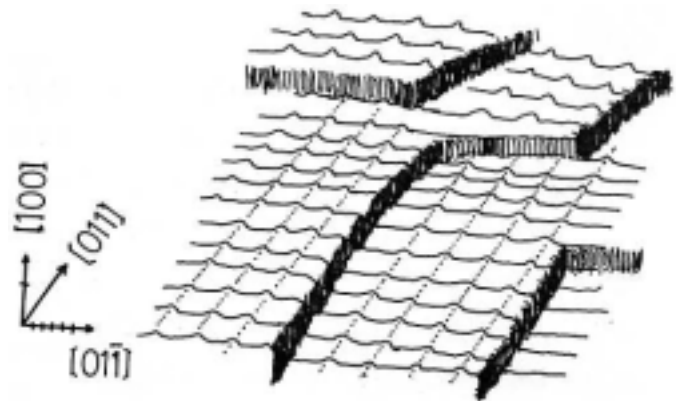


図 4. 金(100)表面の STM 像

5 構造と言われ、基層の Au の面心(立方)格子に、表面 Au 原子が六角格子の層を形成するた
 めに現われた構造であり、低速電子線回折パターンでもそれがはっきり撮らえられてい
 る。同じ六角格子の層を形成するにしても、基層の Au 原子と表面の Au 原子との相互配置によ
 って、山と谷の出来具合は微妙に異なるが([011]方向では基層 Au 原子 5 個の上に表面 Au 原子
 が 6 個の割合で乗っている) STM の分解能を上げる事によって、その差を検知するが出来る。

次に、Pt(100)表面の STM 顔を図 5 に示す [9]。Pt(100)表面の Pt 原子は 1100K での熱処
 理によって基層の面心(立方)格子に対して
 $4.6^\circ \sim 4.8^\circ$ 回転した六角構造を形成する。広
 い 2 つのテラスが単原子層ステップで隔てら
 れており、それぞれ向きと周期の異なった
 “しわ”が見えている。“しわ”の山の振幅
 は約 0.4、周期は下のテラスで 14、上の
 テラスで 42 になり、各テラスは単一ドメ
 インである。この向きの異なるドメインの境界
 がステップの箇所だけに存在する事が、Pt
 (100)表面の特徴である。白金表面の再配列

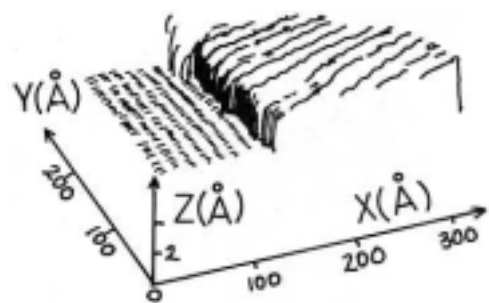


図 5. 白金(100)表面の STM 像

構造は触媒作用の観点からも興味を持たれている〔10〕。

4. 界面の共鳴状態

表面近くの水素原子型鏡像ポテンシャルの準位を定電流下で、 dI/dV 対 V の共鳴構造の形で見

い出した例を図6に示す〔11〕。AはNi(100) 清浄表面のスペクトルで、数字は水素原子型準位の主量子数を表わしている。B₁、B₂はそれぞれ低い電圧、高い電圧での吸着酸素がC(2×2) 構造を取ったNi(100) 表面のスペクトルである。Cは吸着酸素が無秩序に並んだNi(100) 表面のスペクトルである。A、B₁、B₂、Cの各スペクトルを比較すると、スペクトルのピーク位置や巾が、表面状態に敏感に依存していることがわ

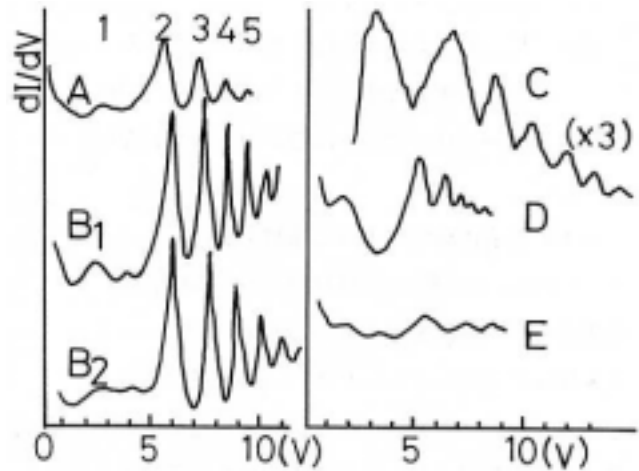


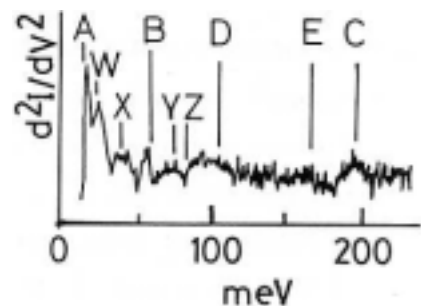
図6. トンネルスペクトル dI/dV 対 V

かる。DはSi(111)面上の吸着Auが(3×3)の構造を取った時のスペクトルであり、EはSi(111)表面のSi(7×7)構造のスペクトルである。

5. フォノンスペクトロスコピー

固体中のフォノンスペクトルは中性子非弾性散乱、ラマン散乱、ブリルアン散乱、遠赤外分光等によって検出することが出来るが、電子の非弾性トンネル効果を利用して検出する事が出来る。検出の原理は文献を参照していただくことにして〔12、13〕、ここでは、液体He中で得られたグラファイトのフォノンスペクトルを紹介する(図7)。图中、タテ軸はトンネル電流のバイアス電圧による2階微分である。A、B、C、D、E

はグラファイトのフォノンエネルギーに対応しており、Wは金属針として使用したタングステンのそれに対応している。X、Y、Zはトンネル電子がグラファイトを出るときにフォノンを放出し、タングステン針に流れ込むときにさらにフォノンを放出するといった過程の組み合わせで出来るエネルギーのピークで、 $X=A+W$ 、 $Y=A+B$ 、 $Z=B+W$ の関係になっている。



6. 超伝導

高温超伝導体の有力候補と目されていたA-15型化合物のNb₃Snの超伝導エネルギー

ギャップの空間分布の測定例を図8に示す〔14〕。
 (a)でタテ軸は電導率の逆数に比例する量で、左側が正常相の領域で、右側の落ち込んでいる領域が超伝導相である。同じ領域の表面の様子を見てみると、(b)のように正常相では凹凸がひどく、超伝導相で比較的なめらかになっているのがわかる。
 1つの物質の中でなぜこのように正常相と超伝導相の不均一が存在するかは良くわかっていない。

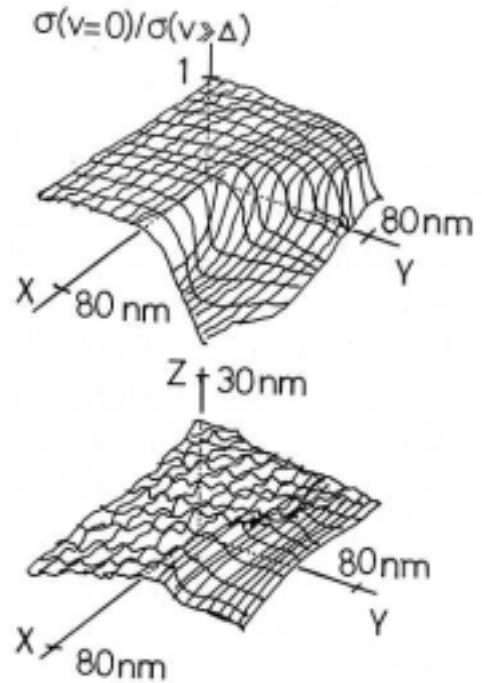


図8. Nb₃Snの(a)超伝導特性
 (b)STM像

以上、著者の嗜好によって題材を選んでしまったが、STMは実に多くの分野にわたって利用され、また新たな応用が開発されている。それらについては、文献(2)(3)を参照していただきたい。遷移金属カルコゲナイドの電荷密度波の相転移、2次元系での相転移や融解、結晶成長・エピタキシャル成長のキネティクス、合金における偏析や相転移、触媒、酵素、高分子や生体膜の構造など興味ある問題はつきないが、どれをとってもSTMは新しい知見を提供してくわると考えられる。最後に、STMの装置は日本でも市販され始めていることを付け加える。皆様方の今後の研究の一助にいただければ幸いです。

文 献

- [1] G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber, and E.Weibel : Phys. Rev. Lett., Vol.49, No.1(1982)57.
- [2] G.ビーニツヒ, H.ローラー : サイエンス, Vol.15, No.10, (1985)10.
- [3] 梶村皓二、徳本洋志、阪東 寛、小野雅敏、水谷 亘、岡野 真 : 日本物理学会誌, Vol.42, No.3 (1987) 247.
- [4] J.Tersoff and D.R.Hamann : Phys. Rev. B31, (1985)805.
- [5] G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber, and E.Weibel : Phys. Rev. Lett., Vol.50, No.2(1983)120.
- [6] R.S.Becker, J.A.Golovchenko, E.G.McRae, and B.S.Swartzentruber : Phys. Rev. Lett., Vol.55, No.19(1985)2028.
- [7] R.J.Hamers, R.M.Tromp, and J.E.Demuth : Phys. Rev. Lett., Vol.56, No.18 (1986) 1972.
- [8] G.K.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber and E.Stoll : Surface Science, Vol.144, (1984) 321.
- [9] R.J.Behm, W.Hosler, E.Ritter, and G.Binnig : Phys. Rev. Lett., Vol.56, No.3 (1986) 228.
- [10] W.Hoesler, R.J.Behm and E.Ritter : IBM J. Res. and Dev., Vol.30. (1986) 403.
- [11] G.Binnig, K.H.Frauk, H.Fuchs, N.Garcia, B.Reihl, H.Rohrer, F.Salvan, and A.R.

Williams : Phys . Rev . Lett . , Vol.55 , No.9 (1985) 991 .

[12] E.L.Wolf : Tunneling Spectroscopy , edited by P.K.Hansma (Plenum , New York , 1982) 71 .

[13] E.L.Wolf : Principles of Electron Tunneling Spectroscopy (Oxford University ,
New York , 1985) 339 .

[14] A.L.de Lozanne , S.A.Elrod , and C.F.Quate : Phys . Rev . Letr . , Vo1.54 , No.22 , (1985)
2433 .

九州大学中央分析センター委員会委員

(昭和 62 年 4 月 1 日現在)

委 員 長	センター長	教 授	岡 崎 篤
委 員	工学部長	"	青 木 和 男
	大学院総合理工学研究科長	"	赤 崎 正 則
	理 学 部	"	間 瀬 正 一
	"	"	稲 津 孝 彦
	工 学 部	"	石 橋 信 彦
	"	"	東 敬
	農 学 部	"	江 藤 守 総
	"	"	箴 島 豊
	医 学 部	"	石 西 伸
	歯 学 部	"	平 安 亮 造
	薬 学 部	"	大 倉 洋 甫
	教 養 部	"	井 手 悌
	大学院総合理工学研究科	"	斎 藤 省 吾
	応用力学研究所	"	吉 田 直 亮
	生産科学研究所	"	竹 下 齊
	工学分室長	"	加 藤 昭 夫

九州大学中央分析センター運営委員会委員

(昭和 62 年 4 月 1 日現在)

委 員 長	センター長	教 授	岡 崎 篤
委 員	工学分室長	"	加 藤 昭 夫
	理 学 部	"	間 瀬 正 一
	工 学 部	"	松 尾 拓

農学部	教授	箴島	豊
歯学部	"	平安	亮造
薬学部	"	大倉	洋甫
大学院総合理工学研究科	"	山添	昇
生産科学研究所	"	竹下	齊
中央分析センター	助教授	坂下	寛文

九州大学中央分析センター工学分室委員会委員

(昭和61年、62年度)

委員長	分室長	教授	加藤	昭夫
工学部委員	(土木系)	助教授	神野	健二
	(建)	"	松藤	泰典
	(電気系)	"	松下	照男
	(機械系)	"	村瀬	英一
	(化機)	教授	荒井	康彦
	(応)	"	谷口	宏
	(合)	助教授	松田	義尚
	(資源)	講師	井沢	英二
	(冶)	教授	大城	桂作
	(鉄冶)	"	林	安德
	(造・航)	助教授	豊貞	雅宏
	(応原)	"	杉崎	昌和
	(応理)	教授	鳥山	外茂男
理学部委員	地質学	助教授	青木	義和
	生物学	"	太和田	勝久
農学部委員	農芸化学	教授	江藤	守総
	食糧化学工学	"	箴島	豊
中央分析センター運営委員会工学部委員		"	松尾	拓

(2) センターにおける放射線取扱者の登録について

センターのX線装置（蛍光線分析装置、エネルギー分散型X線回折装置、島津線回折計および集中法粉末線回折計）の使用予定者は総理工等事務部庶務掛において、放射性同位元素等取扱者登録の申請を行なって下さい。

GC - MS 講習会報告

島津製作所製 GCMS - 7000 型ガスクロマトグラフ質量分析計の講習会を昭和 62 年 1 月 29 日（木）中央分析センター工学分室 115 号室で行いました。参加者は 14 名でした。午前中は装置の全般的な説明と基本操作について、午後は各種試料を用いての実習を行いました。

インピーダンス測定装置講習会報告

昭和 61 年度に購入しましたインピーダンス測定装置の講習会を昭和 62 年 4 月 13 日（月）中央分析センター工学分室 120C 号室で行いました。参加者は 15 名で、装置の基本操作についての説明の後、参加者の実習を行いました。

【訃報】

当センター幹事小西圭介氏（歯学部助教授）が 2 月 13 日に急逝されました。謹んで御冥福をお祈り致します。

センター長

お 知 ら せ

(1) インピーダンス測定装置の設置(工学分室)

前号のセンターニュースでお知らせしましたように、この装置が中央分析センター工学分室に設置され、利用可能になりました。装置の構成と主な性能は以下の様です。尚利用料金は1時間当たり100円となっています。

構 成

サーボアナライザー(ソーラトロン社 1250A型)

ポテンシオスタット・ガルバノスタット(北斗電工 HA-301)

データ処理装置(NEC PC-9801 VX2)

主な性能

- ・10 μ Hz ~ 65535Hz の任意の周波数範囲における a - b、R - を測定できる。
- ・周波数の振幅は 10mV ~ 10.23V に設定できる。
- ・各周波数における測定信号を所定の時間またはサイクル数で積分し、信号の S/N を改善できる。
- ・測定系を安定化するために入力信号印加と信号測定の間には遅延時間を設定できる。
- ・測定データはリアルタイムでデータ処理装置に転送され、ディスプレイ上の a - b、R - 、 f - R、log f - logR などの座標に表示される。
- ・データ及び測定条件はフロッピーディスクに保存でき、NEC の N₈₈ - DISK BASIC により解析できる。

(2) 集中法粉末 X線回折計のデータ処理用として、グラフィックス・プロッタ(YHP7475A)を設置しました。従来より操作も簡単で、短時間で回折スペクトルを書かせることが出来ます。

(3) 島津 X線回折計及び集中法粉末 X線回折計を新作テーブルの上に移設しました。これによって、歪みによる X線ビームのカットがなくなりました。

(4) 筑紫地区に設置してありました質量分析計(日立製 RMU-6E型)を廃棄処分しました。