

走査型トンネル分光法の基礎

富 取 正 彦

^a北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科

キーワード：走査型トンネル顕微鏡，トンネル電流，トンネル分光法

1. はじめに

走査型トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscope: STM) が登場してから約 25 年の歳月が流れた¹⁾。この間、フラーレンやカーボンナノチューブの発見と応用、バイオナノテクノロジーの進展、自己組織化現象を利用したデバイス創製など、いわゆるナノテクノロジーが注目を集め、また急速な進歩を遂げている。STM を始めとする走査型プローブ顕微鏡 (scanning probe microscope: SPM)²⁾ はこの大きな流れの一翼を担い、ナノスケールで物質表面を観察・測定し、また試料表面上の原子・分子を操作できるツールとして多大な貢献をしてきた。この SPM の成功は、SPM という装置が自作でも十分な性能を発揮できること、また特殊な応用にも装置に工夫を凝らして改造すれば有為な成果をあげられることなど、SPM 装置がもつ特性によるところも大きかったといえる。その例の一つとして、STM 開発直後に登場した走査型トンネル分光法 (scanning tunneling spectroscopy: STS)³⁾ をあげることができる。STS は STM を基礎として開発されたもので、SPM が単なる顕微鏡ではなく、ナノスケールの分光イメージング・物性測定に応用できることを示した最初の証左でもあった。本稿では、STM の基礎となる電子のトンネル現象を概観しつつ、STS の原理・手法について概説する。

真空中に置かれた 2 つの金属の間隔を 1 nm ほどに狭めると、金属中の電子は励起エネルギーを受け取らなくても金属間の真空障壁を通り抜けて両者の間を容易に行き来できるようになる (図 1)。これが量子力学的トンネル効果であり、量子である電子が金属固体という容器からわずかに染みだしているために発現する現象である。2 つの金属を接近させた状態でその間に電圧を印加すればトンネルする電子の流れが正味として一方向になり、その流れは電流として計測できる (これをトンネル電流とよぶ)。STM では、原子スケールで鋭利な探針を試料表面に接近させ、トンネル電流を一定に保ちながら試料表面上を探針で走査する (図 2)。トンネ

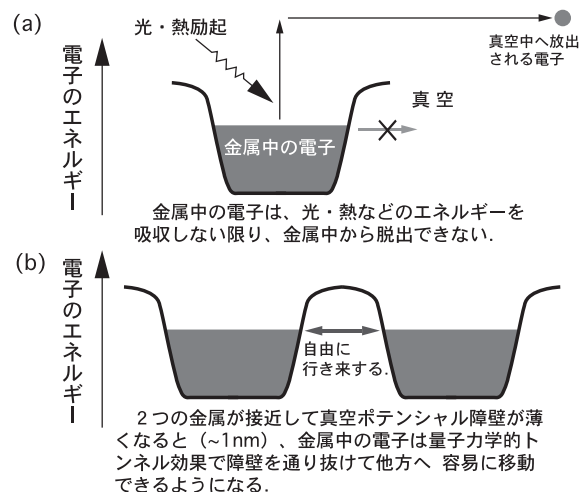


図 1 トンネル効果の概念図。

ル電流は探針先端と試料表面の間隔が僅かでも変化すると急激に増減するので、探針の動きは試料表面の凹凸をなぞるように描きだしていく。探針が鋭利であれば、描きだされる像の分解能は原子スケールに達する。STM は動作環境を選ばないという特徴があるが、ここでは単純化して探針と試料は真空中に置かれていると仮定する。

2. トンネル電流の定式化

接近した 2 つの金属 (金属—真空—金属、一方が探針で他方が試料に相当) の簡単な 1 次元モデルをとりあげる (図 3)。金属の単純なモデルでは、金属中の自由電子は井戸型ポテンシャル内に束縛されている。いま、2 つの金属で挟まれた真空領域の間隔を s 、印加電圧を V 、それぞれの金属の仕事関数を Φ_1 、 Φ_2 、試料と探針それぞれの金属のフェルミ準位を基準として測ったエネルギー準位 E にある電子の表面電子状態密度を $\rho_s(E)$ 、 $\rho_t(E)$ とする。電子のエネルギー分布は系が十分低温であるとして 0K でのフェルミ分布で近似する。トンネル障壁に電位差 V が印加されているときにエネルギー準位 E にある電子が他方へトンネルする確率を $T(E, eV)$ とする。するとトンネル電流 I は、弾性的な遷移過程だけを考慮すれば、試料側のエネルギー準位 E にある電子が探針側の準位 $-eV+E$ に移る過程だけが対象となるので、

Masahiko Tomitori: Introduction of scanning tunneling spectroscopy

^a〒923-1292 石川県能美市旭台 1-1

TEL: 0761-51-1501; FAX: 0761-51-1149

E-mail: tomitori@jaist.ac.jp

2007 年 11 月 26 日受付

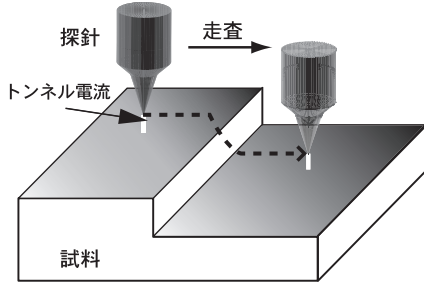


図2 STMの概念図.

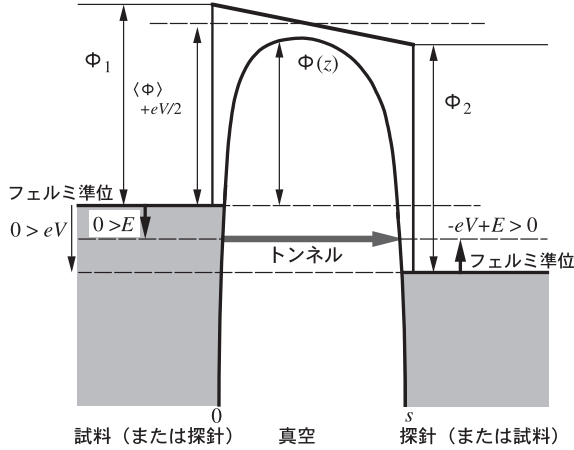


図3 トンネル障壁のエネルギー図.

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_s(E) \rho_t(-eV+E) T(E, eV) dE \quad (1)$$

となる. 積分範囲が0から eV となっているが, これは, 試料と探針の電子が同じエネルギーまで充満している場合, あるいは, 空状態である場合, 試料から探針, 探針から試料にトンネルする電子の数が釣り合い, 総計として電流に寄与する量が0になることを意味している.

次に, トンネル確率 $T(E, eV)$ を1次元WKB法によって近似解を求めると⁴⁾,

$$T(E, eV) = \exp\left[-2 \int_0^s \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\Phi(z) - E)} dz\right] \quad (2)$$

となる. ここで z は試料表面からの距離である.

次に, 図3の真空トンネル障壁における傾いた角形ポテンシャルを平坦な角形ポテンシャルで近似して,

$$T(E, eV) \cong \exp\left[-2s \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\langle\Phi\rangle - E + \frac{eV}{2})}\right] \quad (3)$$

$$\langle\Phi\rangle = \frac{\Phi_1 + \Phi_2}{2}$$

を得る. 式(3)の指数関数の変数は, 電子がトンネルするときに感じる障壁の高さ(印加電圧の効果を含んだ障壁の高さの平均と電子のエネルギー準位の差)を含み, トンネル障壁の間隔 s にも比例する. したがって, トンネルする電子のエネルギーに較べてトンネル障壁の高さが高いほど, また, トンネル障壁の間隔が広いほどトンネル確率は小さくなる.

トンネル現象は金属中に束縛されている電子が表面からわずかに染み出すことに起因しているが, WKB法によれば障壁中の電子の波動関数 Ψ は式(3)と同様に表現され,

$$\Psi(z) \propto \exp\left[-z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\langle\Phi\rangle - E + \frac{eV}{2})}\right] \quad (4)$$

となる. この式から, 波動関数 Ψ は表面から離れるにしたがって減衰定数 κ

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\langle\Phi\rangle - E + \frac{eV}{2})} \quad (5)$$

で減衰していくこと, 平均の仕事関数 $\langle\Phi\rangle$ が大きいほど減衰が早くなることがわかる. また, このモデルの1次元方向に対して垂直な面での波数ベクトル K_{\parallel} (表面に平行なベクトル)を考慮すると, この減衰定数は,

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\langle\Phi\rangle - E + \frac{eV}{2}) + K_{\parallel}^2} \quad (6)$$

と表現される. すなわち, 同じエネルギー E をもつ電子は, 波数ベクトル K_{\parallel} が大きくなるほど表面からの減衰が早いことになる. トンネル確率 $T(E, eV)$ に対する K_{\parallel} の効果も同様になり, 表面に平行な成分が小さい波数ベクトルで表現される電子ほどトンネル電流に対する寄与は大きい.

次に, 全トンネル電流を計算するために, 式(3)を式(1)に代入し, トンネル電流に寄与する電子のエネルギー準位の範囲 $(0, eV)$ で積分する. 計算を簡単にするために, $\rho_s(E), \rho_t(E)$ は E に対して一定と仮定し, 指数関数の項の大きさを比較・考慮すると, 以下の式を得る.

$$I \cong f(V) \exp\left[-2s \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\langle\Phi\rangle - \frac{eV}{2})}\right] \quad (7)$$

ここで, $f(V)$ は印加電圧 V に対しゆっくりと変化する関数である. この式に表れる量の単位をeV, Åで記述すると,

$$I \cong f(V) \exp\left[-1.02 \times s \sqrt{\langle\Phi\rangle - \frac{eV}{2}}\right] \quad (8)$$

となる. たとえば, 障壁の間隔 s が 10 \AA , $\langle\Phi\rangle - e|V|/2$ が 5 eV として, 間隔が 1 \AA 変化すると電流は約1桁変化することがわかる. また, この式を基にすれば, 間隔 s とトンネル電流 I のlogプロットの傾きから $\langle\Phi\rangle - e|V|/2$ が求まり, トンネル障壁の特性を評価することもできる. この量は“見かけのトンネル障壁高さ”と呼ばれる(注意: 探針と試料が極接近すると, 探針と試料間の相互作用力の影響で探針(試料)が変形し探針先端と試料表面間の距離測定が不定になったり, トンネル障壁が徐々に崩壊して上記の近似が成立しなくなり, 有限温度ではトンネル効果以外のバリスティック電子伝導の影響が現れ始める. 結果として, 実際のトンネル障壁高さとは異なった値となる. この量を“仕事関数”とする報告をみかけるが, 実験条件によっては正しくない).

3. トンネル分光法の原理

次に, 試料表面の $\rho_s(E)$ が E に対して変化する場合を考える. ただし, 探針先端の $\rho_t(E)$ が一定である仮定は継続する(この仮定は, 数個の原子が突出した鋭利な探針先端に無条

件に当てはまるわけではない。とくに、走査中に起こるといわれている試料原子の探針先端への吸着は、探針の表面電子状態を変化させる可能性が高い⁵⁾。この吸着によって高分解能STM像が得られている可能性もある)。いま、図4のような表面電子状態をもつ試料 ($\rho_s(E)$) と探針 ($\rho_t(E)$): トンネル電流に寄与するエネルギー領域ではほぼ一定) を考える。両者間の印加電圧は探針側を基準に試料電圧 V_s (図4で $V_{\text{試料}}$ と表記) で表す。トンネル障壁内に示した矢印は電子のトンネルの向き、長さはおおよそトンネル確率の変化を表している。電子がトンネルするときを感じる障壁の高さが低いものほどトンネル確率が高いので、トンネル電流への寄与はフェルミ準位近傍の電子が相対する側の空準位にトンネルする場合がもっとも大きい。 V_s が正の場合、探針の電子充填準位 (filled state) から試料の空準位 (empty state) に向けて電子がトンネルする。 V_s を0Vから少しずつ増加すると、トンネル電流に寄与するエネルギー準位の電子総数は増加するのでトンネル電流も少しずつ増加する。さらに V_s を増加させると、試料の表面電子状態密度が極大になるエネルギー準位 (図4で空状態のピーク) と探針側のフェルミ準位が一致する。この印加電圧付近でトンネル電流に寄与する電子数の変化量が急激に増加するので、電流も急激に増加する。一方、 V_s が負の場合、試料の filled state から探針の empty state に向けて電子がトンネルする。 V_s を負側へずらすと、正の場合と同様にトンネル電流に寄与するエネルギー準位の電子総数は増加するので電流も増加する。しかし、 V_s をさらに負側へずらすと、試料の表面電子状態密度がゼロの領域

があり、電圧の変化量に対してトンネル電流の増加量は減少する。この電流-電圧特性をまとめると、表面電子状態のエネルギー分布に応じて変化する曲線となる (図4 (b))。

そこでトンネル電流の変化を印加電圧 V_s で微分すれば、表面電子状態密度 $\rho_s(E)$ の極大・極小に対応した曲線になることが期待される。式 (1) を印加電圧 V_s で微分してみると、

$$\frac{dI}{dV_s} \propto e\rho_s(eV_s)\rho_t(0)T(eV_s, eV_s) + \int_0^{eV_s} \rho_s(E)\rho_t(-eV_s+E) \frac{dT(E, eV_s)}{dV_s} dE \quad (9)$$

を得る。いま、 V_s がトンネル障壁高さに較べて十分に小さい範囲だけを考えると、 $T(E, eV_s)$ は一定であり、第2項はほぼ0とみなせる。この式の第1項は ρ_s に比例するので、

$$\frac{dI}{dV_s} \propto \rho_s(eV_s) \quad \text{for } V_s \geq 0 \quad (10)$$

となる。一方、 V_s がトンネル障壁高さに較べて小さくないときは、トンネル確率 T は印加電圧によって変化する。この状況で表面電子状態密度 ρ_s のエネルギー分布を求めるためには、測定された電流-電圧特性からトンネル確率 T の影響を取り除く必要がある。そこで dI/dV_s を I/V_s で規格化して、

$$\begin{aligned} \frac{dI/dV_s}{I/V_s} &\propto \frac{\rho_s(eV_s)\rho_t(0) + \int_0^{eV_s} \frac{\rho_s(E)\rho_t(-eV_s+E) dT(E, eV_s)}{eT(eV_s, eV_s)} dE}{\frac{1}{eV_s} \int_0^{eV_s} \rho_s(E)\rho_t(-eV_s+E) \frac{T(E, eV_s)}{T(eV_s, eV_s)} dE} \\ &= \frac{\rho_s(eV_s)\rho_t(0) + A(V_s)}{B(V_s)} \quad (11) \end{aligned}$$

を得る。 ρ_t は一定であると仮定しているので、分子の第一項は ρ_s に比例する。他の項、 $A(V_s)$ と $B(V_s)$ には、それぞれ $T(E, eV_s)$ または $dT(E, eV_s)$ と $T(eV_s, eV_s)$ の比が含まれているので、 T に起因した指数関数としての振る舞いは打ち消され、 $A(V_s)$ と $B(V_s)$ は V_s に対して緩やかに変化する関数となることが期待される。この式 (11) では、 $A(V_s)$ は求めるべき量 $\rho_s(E)$ に対して緩やかに変化するバックグラウンドとして残る。一方、 $B(V_s)$ は、区間 $(0, eV_s)$ でトンネル確率の比 $T(E, eV_s)/T(eV_s, eV_s)$ で重みをつけた ρ_s の平均であり、式 (11) の分子 ρ_s を規格化しているときとみなせる。結局、 $(dI/dV_s)/(I/V_s)$ を V_s に対してプロットすれば、この曲線は全体として、求めるべき $\rho_s(eV_s)$ の特徴をよく反映したものとなる (図4 (c))。したがって、数Vにわたって表面電子状態密度のエネルギー分布を表すスペクトルとして、以下の量

$$\frac{dI/dV_s}{I/V_s} \propto \rho_s(eV_s) \quad (12)$$

が採用されている⁶⁾。この近似は、フェルミ準位近傍の ρ_s がバンドギャップをもつ材料のように極めて0に近い場合を除き、よく成立することが確かめられている⁷⁾。また、各電圧点 V_j での測定電流 I_j を列ベクトルと考え、式 (1) を基に電子状態密度 $\rho_s(eV_j)$ からなる列ベクトルとトンネル確率行列 T_{ij} (パラメータは実験的に推量) の積で I_j を表し、 T_{ij} の逆行列を求めて $\rho_s(eV_s)$ を求める手法も提案されている⁸⁾。

このように、トンネル電流-印加電圧特性から表面電子状

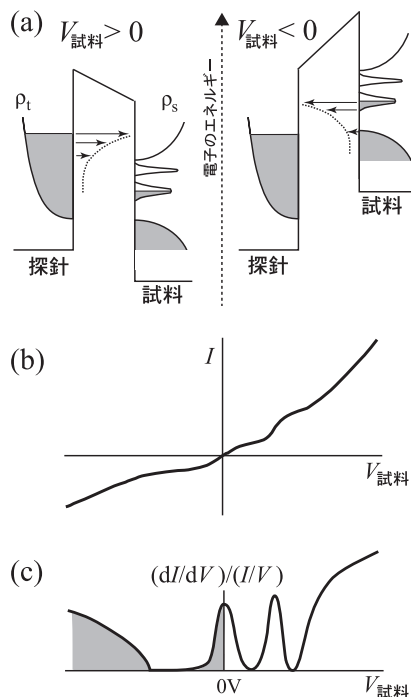


図4 (a) 探針-試料間のトンネル過程の電圧依存を表すエネルギー図。(b) 電流-電圧特性の例。(c) 規格化微分コンダクタンス-電圧特性。試料の電子状態密度に対応。

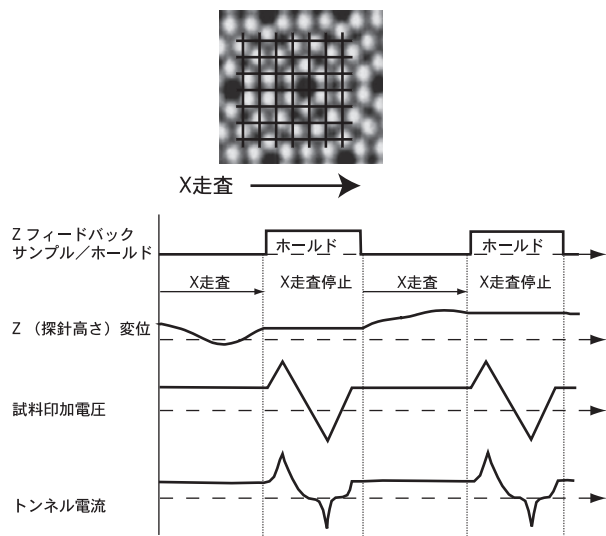
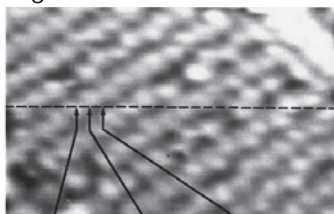
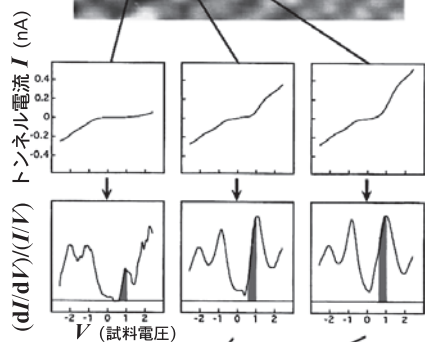


図5 STSのタイミングチャート. STM像を取得しつつ, 予め設定した位置で走査を間歇的に止め, Zフィードバックをホールドし, 電流-電圧特性を測定する.

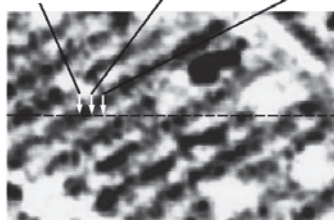
(a) STM image



(b)



(c)



STS image

図6 STSの例. 試料はSi(001)2x1. (a) STS測定中のSTM像. (b) 取得した電流-電圧特性曲線とそれから計算した規格化微分コンダクタンス-電圧特性曲線. (c) 0.6-1V近傍の規格化微分コンダクタンスの強度から再構築した電子状態密度マップ.

態密度のエネルギー分布を求める手法を一般的にトンネル分光法と呼ぶ. 通常は, STM走査中に探針の位置を瞬間的に固定し, 印加電圧だけを変化させてトンネル電流の変化を記録・解析する (図5). また, データ取得後に特定印加電圧

に対する電流変化・電子状態密度変化をSTM像と対応させて2次元マッピングすることもできるので (図6参照), 電流画像化トンネル分光法 (current imaging tunneling spectroscopy: CITS) と呼ばれることもある. 但し, 探針のZ方向の上下動 (原子サイズの凹凸) がクロストークとして電流の増減に影響を与えることがあるので, 電流像の解釈 (像のコントラストが電子状態の変化に対応しているかどうかの判断) には慎重であるべきである. その他, バンドギャップをもつ材料に対して0V付近でのS/N比を向上させるために, 0V付近で電流を測定するときに探針を意図的に試料に近づける方法⁹⁾ など, 様々な考案がなされている.

4. おわりに

その他, ここでは割愛したが, 吸着分子などの振動励起に由来する非弾性的トンネル過程を捉えるための d^2I/dV^2-V 測定とそのマッピングはSPMの可能性を大きく広げた¹⁰⁾. また, 探針-試料間を極接近させつつ, 点接触状態でのコンダクタンス変化を測定したり¹¹⁾, 進展が著しい原子間力顕微鏡を基に相互作用力と電流の距離変化¹²⁾, および印加電圧に対する応答を同時に測定する手法¹³⁾も報告されている. 今後ともSPM法を基に工夫が進み, ナノスケールの諸現象が明らかになっていくと期待される. 本稿が, その基礎となる原理を理解するための一助となれば幸いである.

文 献

- 1) Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch. and Weibel, E.: *Phys. Rev. Lett.*, 50, 120 (1983)
- 2) 例えば, Chen, C.J.: *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, 2nd, Oxford Univ. Press, New York, 2008
Wiesendanger, R.: *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, Methods and Applications*, Cambridge Univ. Press, 1994.
阪東 寛: シリーズ物性物理の新展開, 小林俊一編, 物性測定の進歩 I 第3章 STM p.205-281, 丸善, 1997
河津 璋 他編: 表面分析技術選書, ナノテクノロジーのための走査型プローブ顕微鏡, 日本表面科学会編, 丸善, 2002.
- 3) Hamers, R.J., Tromp, R.M. and Demuth, J.E.: *Phys. Rev. Lett.*, 56, (1986) 1972 and *Surf. Sci.*, 181, 346 (1987)
- 4) 例えば, A. メシヤ: 量子力学, 東京図書
- 5) Nishikawa, O., Tomitori, M. and Iwawaki, F.: *Materials Sci. and Engineering B*, 8, 81 (1991)
- 6) Feenstra, R.M., Stroscio, J.A. and Fein, A.P.: *Surf. Sci.*, 181, 295 (1987)
- 7) Stroscio, J.A., Feenstra, R.M. and Fein, A.P.: *Phys. Rev. Lett.*, 57, 2579 (1986)
- 8) Bando, H. *et al.*: *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 114, 313 (2001)
- 9) Mártensson, P. and Feenstra, R.M.: *Phys. Rev. B*, 39, 7744 (1989)
- 10) Stipe, B.C, Rezaei, M.A. and Ho, W.: *Science*, 280, 1732 (1998)
- 11) Néel, N. *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, 98, 016801 (2007)
- 12) Schirmeisen, A. *et al.*: *New J. Phys.*, 2, 29 (2000)
- 13) Arai, T. and Tomitori, M.: *Phys. Rev. B*, 73, 073307 (2006)