

## 走査トンネル顕微鏡探針を電界放射電子銃として用いた低速電子回折法の開発

水野, 清義  
九州大学大学院総合理工学研究科物質理工学専攻

<https://doi.org/10.15017/16619>

---

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 23 (1), pp.9-14, 2001-06. Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

バージョン：

権利関係：



# 走査トンネル顕微鏡探針を電界放射電子銃として 用いた低速電子回折法の開発

水野清義

(平成13年2月22日 受理)

## Development of an Advanced Low-Energy Electron Diffraction Technique using Field-Emitted Electrons from STM Tips

Seigi MIZUNO

A prototype instrument has been demonstrated which employs a new technique for determining surface structures. The instrument consists of a STM tip as a field emission gun and a detector for projecting electron scattering patterns. The operation of the tips under a field emission condition with bias voltages of 14 - 30 V made it possible to observe the electron scattering patterns. These experimentally obtained patterns have been compared with calculated results showing close correlation, signifying that the obtained patterns are caused by the electrons scattered on a sample surface after emission from a STM tip. Suitable bias voltages between the tip and the sample for this system are discussed. Although further improvements in the method of extracting electrons are necessary in order to obtain certain diffraction patterns on this instrument, the results demonstrate that the new technique is capable of probing nanometer scale surface structures.

### 1. 緒 言

集積回路の著しい高密度化や、ナノテクノロジーの推進により、固体表面においてナノメートルオーダーの構造を作成し、その性質を調べる研究が盛んになってきている。その際、微細化が進めば進むほど、その原子配列を明らかにすることが重要となる。原子配列の決定としては、原子を直接観察する実空間観察法と、回折パターンから周期配列した表面結晶構造の単位格子内の原子位置を解析する回折法、および、特定の原子の周りの原子配列を解析する局所構造解析法の3つに分けることができる。実空間観察法では、欠陥や個々の周期性を持たない構造を観察することができる。一方、回折法では周期性を持つ構造について、高い精度で単位格子内の原子座標を決定することができる。2層以上の複雑な構造の原子配列を実空間観察法を用いて決定することは困難であり、回折法が広く用いられている。

実空間観察法の1つとして、走査トンネル顕微鏡があげられる。この手法により、固体表面の原子配列を直接観察できるようになった。さらに、原子間力顕微鏡など、走査プローブ顕微鏡としての様々な改良・応用が進められている。走査トンネル顕微鏡は表面第1層の電子状態を測定しているため、第2層以下の内部

の原子配列を調べることは困難である。また、元素の同定ができないため、2種類以上の元素を含んでいる場合、その構造を確定することはさらに困難である。そこで、トンネル発光を調べることにより、元素の種類を同定する試みなどが行われている<sup>1)</sup>。原子レベルの空間分解能を持った実空間観察法の別の1つとして、高分解能透過型電子顕微鏡があげられる。1次電子線の収束技術の向上により、1本の原子鎖の観察が可能となっている<sup>2)3)</sup>。また、そのエネルギー損失から原子の特定を行う方法により、原子1個1個の同定もできるようになった<sup>4)5)</sup>。しかし、透過型であるため、薄膜試料でないとは観察できないという制限がある。また、電子線のエネルギーが高いため、試料によっては破壊が生じる可能性も高い。

一方、回折法としては、表面の構造解析法として広く用いられている手法の1つに低速電子回折法がある。低速の電子線を用いるため表面に敏感で、単位格子内の原子座標を10 pm程度の高い精度で決定することができる。しかし、通常の低速電子回折装置ではミリメートルオーダーの広い範囲をプローブしている。したがって、試料表面の狭い領域にのみ形成している構造については解析を行うことが不可能であった。最近、低速電子顕微鏡が開発され、その空間分解能が高くなってきている。この手法を用いて回折パターンを得ることも可能であり、Trompらは200 nm程度の狭い領域からの低速電子回折パターンを測定できる装置の

開発に成功している<sup>6)</sup>。薄膜成長のモニターとして広く使われている反射高速電子回折法は、高速電子線を用いているため、比較的電子ビームを細く絞ることができるが、表面すれすれの斜め入射であるため、表面上での電子線照射領域は入射方向に長く伸びてしまい、微小領域の測定には向いていない。高分解能透過型電子顕微鏡を用いた透過電子回折法は、電子ビームを狭い領域に絞ることができる。Tsudaらはエネルギーフィルターを施した収束電子回折法による構造解析に取り組んでいる<sup>7)</sup>。しかし、透過能が高いため表面敏感ではなく、試料が薄膜に限られるという制限がきまとう。

局所構造解析法としては、X線光電子回折や広域X線吸収微細構造などの手法があるが、ここでいう局所という意味は特定の原子の周辺ということである。実際にプローブしているのは表面上の広い領域であり、その領域内の等価な特定原子の周辺構造の平均として解析している。現在のところ、微小領域内の構造解析を行うことは困難である。また、複雑な構造になると解析は容易ではない。

このような中で、走査トンネル顕微鏡を電子源として用いた表面の微小領域を調べる手法の開発が進められている。Youngらは先鋭化した探針から試料へ電子を電界放射させ、試料表面から放出された2次電子の総量を電子増倍管により検出することによって、表面の形態を調べるトポグラフィナーを提案している<sup>8)</sup>。この装置の空間分解能は400 nm程度であったが、Finkは改良を行うことによって、3 nm程度の分解能を達成している<sup>9)</sup>。また、同じくFinkらは走査トンネル顕微鏡の探針から、薄膜試料へ電子を電界放射させ、薄膜を透過した電子を拡大投影することにより、試料の拡大像を得る方法を開発した<sup>10)</sup>。太さ10~20 nmのカーボンナノチューブの様子を観察できる分解能が得られている。Reihlらは走査トンネル顕微鏡探針からの電界放射電子を1次電子線として用いたオージェ電子分光装置を試作している<sup>11)</sup>。しかし、オージェ電子を測定するためには、内殻電子を叩き出すために高い運動エネルギーを持った1次電子線を照射することが必要である。高エネルギーの電界放射電子を生じさせるときには、後で述べるように空間分解能が悪くなるため、微小領域の測定には向いていない。Suganumaらは電界放射の領域で動作している走査トンネル顕微鏡探針と試料表面との間の電子散乱を検出することにより、表面微小領域の電場の様子を調べる手法を提案している<sup>12)</sup>。

本研究では、走査トンネル顕微鏡探針を電界放射電子銃として用いることにより、ナノメートルスケールの微小領域をプローブすることのできる低速電子回折

法を開発することを目指している。これにより、表面に形成したナノ構造の原子配列を解析できるようにすることが最終目標である。この手法では後方散乱電子を検出するため、試料が薄膜に限定されることなく、固体表面を感度良く測定することができると期待している。また、同じ探針を用いた走査トンネル顕微鏡像の観察と組み合わせることが容易なため、複雑な表面構造でも解析できる能力を持っていると考えている。

## 2. 原 理

Fig. 1に本研究手法と走査トンネル顕微鏡のポテンシャル概念図を示す。走査トンネル顕微鏡では探針—試料間の距離は1 nm程度で、数 eV 以下のバイアス電圧をかけることにより、探針から試料へ（あるいはその逆に）電子がポテンシャル障壁をトンネルする。このトンネル電流を一定に保つように制御しながら探針を走査することにより、表面の凹凸を調べることができる。これに対して、本研究手法では探針—試料間距離を100 nm程度に保ち、数十 eV のバイア

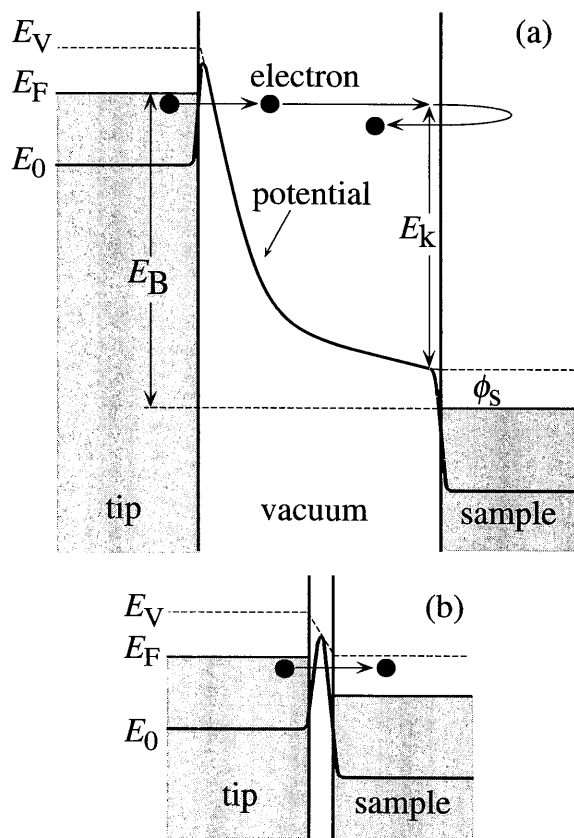


Fig. 1 Schematic potential energy diagrams of electrons (a) for this instrument and (b) for scanning tunneling microscope.  $E_V$ ,  $E_F$ , and  $E_0$  are vacuum level, Fermi level, and inner potential, respectively.  $\Phi_s$  is a work function of a sample.  $E_B$  is a bias voltage between a tip and a sample.  $E_K$  is the kinetic energy of an electron near the sample surface.

ス電圧をかける。試料に対して探針側に負電位を印加する。すると、電子が探針側のポテンシャル障壁をトンネルして、探針—試料間の真空領域へと飛び出してくる。この電界放出電子は真空中のポテンシャルにより加速されながら試料表面へと向かう。試料表面での電子の運動エネルギーは  $(E_B - \phi_s)$  eV となる。この電子が試料表面で後方散乱すれば再び真空中へと跳ね返ってくる。そのとき、弾性散乱された電子による回折パターンを観察することにより、表面微小領域の構造に関する情報を得ようというのが本研究のねらいである。

まず、探針から電界放出された電子が表面に入射するまでの軌跡について計算した結果を Fig. 2 (a) に示す。計算には SIMION (Idaho National Engineering and Environmental laboratory) を用いた。探針の中心軸(表面垂直方向:  $z$  軸)に円筒対称軸を仮定して計算した。探針形状は、先端の曲率半径を 10 nm, 開き角を 10 度とした。これは、タングステンワイヤーから電解研磨法で探針を製作したときの典型的な形状である。探針—試料間距離は 100 nm とし、探針に  $-30$  V, 試料に  $0$  V の電位を与えた。探針—試料間の真空中に描いた 9 つの曲線は、そのときの等電位面を計算した結果である。探針先端近傍に電界が集中している様子がわかる。このとき、探針先端近傍の電場は  $2 \times 10^9$  V/m 程度となり、電界放出が生じるのに十分な電界強度となっている。探針先端からの電界放出電子の軌跡を計算した結果が、Fig. 2 (a) の探針と試料の間を結ぶ線である。探針先端から飛び出した直後の運動エネルギーを  $0.05$  eV と仮定した。そのときの放出角度は、 $z$  軸正方向に対して  $90$  度から  $180$  度までの探針前方の放出可能な全ての範囲とした。探針先端の電場は探針の中心軸上で最も強いので、放出電子は探針の中心軸に収束するような軌跡を描く。このため、電界放出電子の放出角度を全範囲とした場合でも、探針の正面のみに収束し、試料表面上での電子線の広がり半径 10 nm 以下の領域となる。このことは、試料表面上の微小領域に電子線を照射できることを意味しており、この電子線を表面微小領域のプロープとして用いることができることを示している。実際に、探針からの電界放出電流を十分に大きくした場合、表面の微小領域を修飾する手段となることが示されている<sup>13)</sup>。本研究では試料表面を破壊しないように 1 nA 以下の電界放出電流を用いる。

試料表面で後方散乱された電子の軌跡を計算した結果を Fig. 2 (b) に示す。バイアス電圧が 30 V のとき、試料表面で弾性散乱した電子の運動エネルギーは Fig. 1 (a) から  $(30 - \phi_s)$  eV である。ここで、 $\phi_s$  を 5 eV と仮定すると、弾性散乱した電子の試料表面近

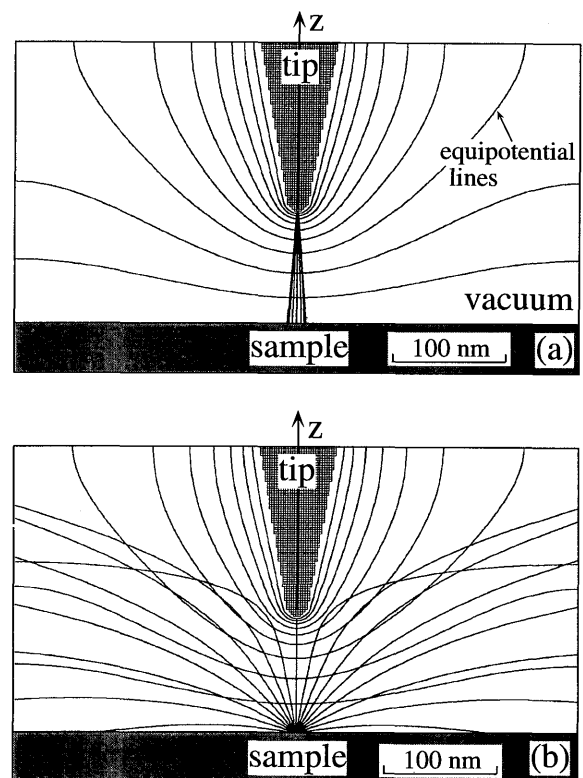
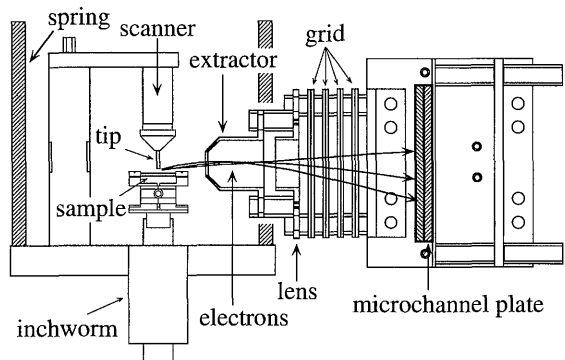


Fig. 2 Calculated equipotential lines and electron trajectories. (a) Electrons emitted from a tip. (b) Electrons emitted from a sample surface. See text in detail.

傍での運動エネルギーは 25 eV となる。そこで、運動エネルギー 25 eV の電子が  $z$  軸上の試料表面 1 点から放出されたときの軌跡を計算した。 $z$  軸正方向に対して 10 度から 80 度までの範囲で 10 度おきの軌跡を Fig. 2 (b) に示してある。散乱電子は、探針—試料間の電場により試料側へと引き戻される。80 度の方向へ散乱された電子は再び試料へと戻ってしまっているが、他の方向へ散乱された電子は探針—試料間の領域から外へ飛び出してくることがわかる。これは、適切な引き込み電極を設けることにより、それらの電子を検出することが可能であることを示している。

### 3. 装置

探針を電界放射モードで動作させ、試料で後方散乱した電子を検出するための装置を設計・製作した。装置の概念図を Fig. 3 に示す。左半分が走査トンネル顕微鏡部である。直径 0.5 mm のタングステンワイヤーを電解研磨により先鋭化し、探針として用いた。探針先端の形状は光学顕微鏡で見て開き角が約 10 度であった。探針の走査は 4 分割円筒型の piezo 素子で行った。表面垂直方向の粗動にはインチワーム (Burleigh 社) を用いた。piezo 素子とインチワームの制御には走査トンネル顕微鏡用の汎用コントローラ



**Fig. 3** A schematic illustration of an instrument for this study. The instrument consists of a field emission gun (left half) and an electron scattering pattern projector (right half).

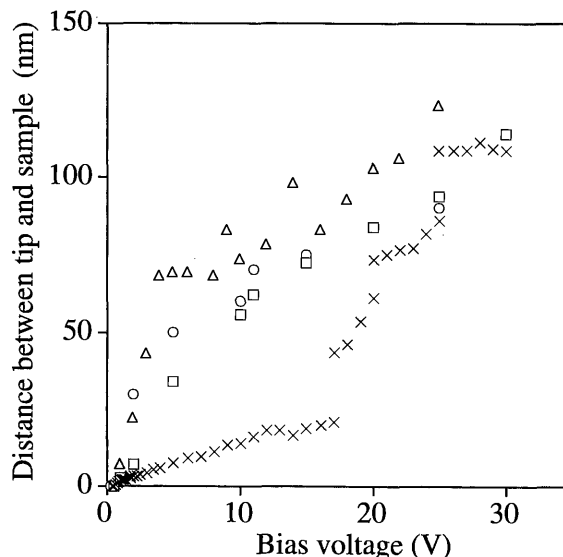
(Oxford 社 TOPSystem) を用いた。このコントローラは標準で探針—試料間に最大 200 V までのバイアス電圧を印加することができる。走査トンネル顕微鏡部全体はバネで宙づりにして振動を除去している。

**Fig. 3** の右半分が散乱電子の検出部である。円筒対称の引き込み電極とレンズの後ろに、4 枚のグリッド (100メッシュ) による阻止電位型エネルギーフィルターがあり、その後ろに 2 段のマイクロチャンネルプレート (Galileo 社) が設置してある。マイクロチャンネルプレートには蛍光スクリーンが付いており、真空チャンバに取り付けられた窓を通して真空外から散乱パターンを観察することができる。また、検出部全体は直線導入機によって、試料のすぐ近くまで近づけることができる。

装置全体は到達真空度  $8 \times 10^{-11}$  Torr の超高真空チャンバに取り付けてある。ただし、本研究ではベーキングを行わず、 $5 \times 10^{-9}$  Torr 程度の真空度で実験を行った。排気はターボ分子ポンプとイオンポンプで行うが、測定中はターボ分子ポンプによる振動が障害になるので、イオンポンプだけで排気する。試料にはグラファイト (HOPG) 劈開面を用いた。

#### 4. 結果と考察

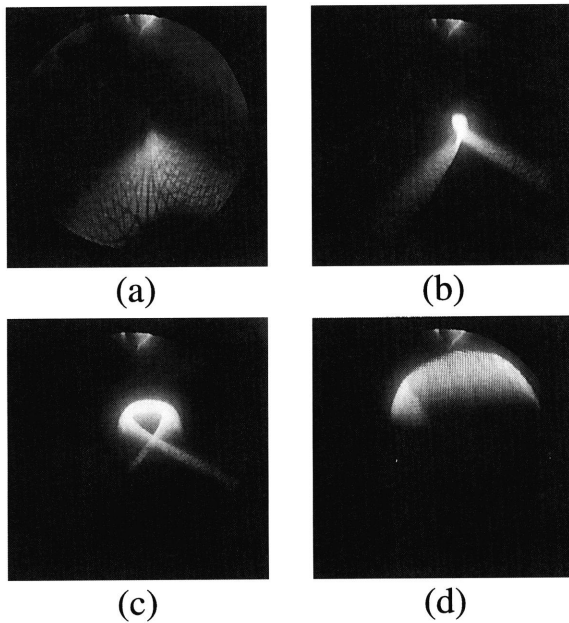
探針を 0.5 nA のトンネル電流制御モードに保ち、探針—試料間の電位差を徐々に大きくしながら、探針—試料間距離を測定した。**Fig. 4** に 4 回の実験結果を示す。この中で白抜きの○, △, □は同じ探針を用いた結果である。これに対して×印は異なる探針による結果で、探針の違いにより大きな差が生じることが分かる。また、×印の実験では、17, 20, 25 V のバイアス電圧のときに探針—試料間距離に大きな変化が生じており、探針先端で比較的大きな形状変化が起きたものと考えられる。探針先端の形状に敏感なため、ばらつきが大きい。15 V から 30 V のバイアス



**Fig. 4** Distance between tip and sample as a function of bias voltage. Open circles, triangles, and squares indicate results with the same tip, while crosses are results obtained with a different tip.

電圧のとき、探針—試料間距離が 100 nm 程度になることがわかった。これは、**Fig. 2** の計算条件と同じで、このときの試料表面における電子線照射領域の半径は 10 nm 程度と推定できる。バイアス電圧がさらに高くなると、探針—試料間距離が長くなり、電子線照射領域の半径も大きくなってしまふ。Fink らの実験結果から推測すると<sup>10)</sup>、バイアス電圧が 80 V を越えたとき、試料表面における電子線照射領域の半径は 1 μm より大きくなり、微小領域のプロブとしては使えなくなる。できるだけ低いバイアス電圧を用いた方が空間分解能の点で有利である。また、15 eV から 30 eV の電子線は固体内での平均自由行程が短く、表面に敏感である。さらに、運動エネルギーが低いほど後方散乱の割合が高くなるため、回折パターンを効率よく検出するためにも適している。従って、バイアス電圧 15 V から 30 V 程度の領域を使うことが本研究手法の実現に望ましいと考えられる。本装置ではバイアス電圧 14 V から 30 V 程度の電界放射モードで、1 時間以上安定に動作させることができた。

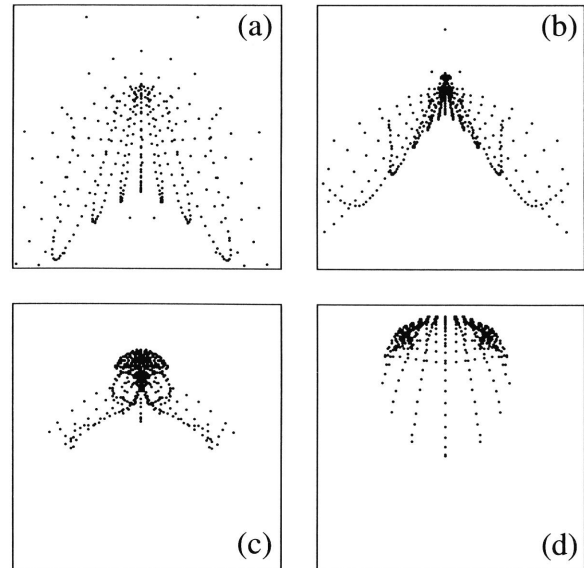
探針先端の形状が試料表面での電子線の半径や形状に大きな影響を与える。したがって、これを制御することが必要である。加熱と強電界の印加および酸化などによりタンゲステン探針を先鋭化し、その様子を電界イオン顕微鏡や電界放射顕微鏡で観察する研究が行われている<sup>9)14)–16)</sup>。特に、条件によってナノチップと呼ばれる曲率半径の小さな突起を探針先端に生じさせ、その中の 1 個のタンゲステン原子から電界放出を生じさせることが可能である。このような条件では、探針先端からの電界放出電子ビームの広がりや 4 度以内に



**Fig. 5** Scattering patterns of electrons on a screen of the microchannel plate shown in **Fig.3**. Lens voltages are (a) +20 V, (b) +50 V, (c) +80 V, and (d) +100 V, respectively.

まで収めることができる。また、通常の探針からの電界放出電子のエネルギー分布幅は 300meV 程度であるのに対して、ナノチップからの電界放出電子のエネルギー分布幅は 100 meV 以下になりうるが示されている<sup>17)</sup>。本研究においても、次のステップとしてこのような技術を採用入れることにより、より細く安定した電界放出電子ビームの発生を実現し、空間分解能及び再現性の向上を図る必要があると考えている。

探針を電界放射モードに保ち、**Fig. 3** 右側の電子検出器を用いた散乱電子の検出を試みた。これまでに、バイアス電圧 14 V から 30 V の範囲で実際に散乱パターンを観察することができた。散乱パターンの強度は探針から試料への電界放出電流に依存している。探針から引き込み電極までの距離を 5 mm~10 mm にしたとき、引き込み電極に 200 V 以上の電位を印加すれば散乱電子を検出可能であった。散乱パターンの例を **Fig. 5** に示す。探針に 0 V、試料に +30 V の電界放射モードで、電界放出電流は 0.5 nA である。引き込み電極に +600 V、グリッドに +100 V~+200 V の電位を印加した。散乱パターンの形状はレンズ電極の電位を +20 V, +50 V, +80 V, +100 V と変化させることにより **Fig. 5(a)~(d)** のように変化した。パターン中のメッシュのような縞模様はグリッドの影である。また、(a)~(d) に共通して映っているスクリーン上部中央のパターンはイオンポンプからのノイズであり、電界放出電流やレンズ電位に依存しない。今のところ、回折パターンであることが確認できるよ



**Fig. 6** Calculated patterns of electrons emitted from the sample. Lens voltages are (a) +10 V, (b) +40 V, (c) +70 V, and (d) +100 V, respectively.

うなパターンは得られていない。

散乱パターンとレンズ電極印加電圧の関係を明らかにするために、電子の軌跡を計算した。3次元直交座標系において、**Fig. 3** の装置図を基に電極等を配置して計算を行った。探針近傍のスケールは電極等の大きさと比べてはるかに小さいため、この部分の形状には適当な近似を用いた。探針に 0 V、試料に +30 V、引き込み電極に +600 V、グリッドに +100 V の電位を与えた。このとき、運動エネルギー 25 eV の電子が、探針正面の試料上の 1 点から等方的に放出されたとして電子の軌跡を計算した。電子がマルチチャンネルプレートに到達したときの、プレート面における座標をプロットした結果を **Fig. 6** に示す。レンズ電極の電位を +10 V, +40 V, +70 V, +100 V と変化させることにより **Fig. 6(a)~(d)** のようにパターン形状が変化した。このレンズ電極印加電位とパターン形状変化の関係は、実験と良く一致している。このことは、実験で得られたパターンが、探針からの電界放出電子が試料表面で散乱された後、引き込まれて検出されたものであることを支持している。計算結果によると、検出された電子は、試料表面から放出された電子の 8% 程度でしかないことがわかった。残りの散乱電子はマイクロチャンネルプレートに到達できず無駄になっており、検出効率の改善が必要である。

今後、検出効率の改善を進める予定である。また、現在の装置では試料表面平行方向に電子を引き出しているため、得られた散乱パターンの形状が複雑で、解析が困難である。特に、散乱パターンが表面構造の対称性を失ってしまっている。そこで、引き込み方に工

夫を施した新しい検出部の製作を始めている。さらに、試料をシリコン単結晶に交換して、超高真空中でクリーニングを行い、鮮明な回折パターンを得るための実験を進めていく予定である。

#### 謝 辞

本研究を支えていただいた九州大学栃原浩先生、装置の設計にあたって貴重な助言をいただいた京都大学有賀哲也先生、九州工業大学西谷龍介先生に感謝申し上げます。本研究は、平成10年度総合理工学研究科奨励研究費、科学研究費補助金基盤研究(B)、科学研究費補助金萌芽的研究、徳山科学技術振興財団研究助成、花王芸術・科学財団研究助成によって行われたものである。ここに特記して感謝の意を表す次第である。

#### 参 考 文 献

- 1) Y. Uehara, T. Fujita and S. Ushioda, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 2445.
- 2) T. Kizuka, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 4448.
- 3) H. Ohnishi, Y. Kondo and K. Takayanagi, *Nature* **395** (1998) 780.
- 4) Y. Zhang, K. Suenaga, C. Colliex and S. Iijima, *Science* **281** (1998) 973.
- 5) K. Suenaga, M. Tence, C. Mory, C. Colliex, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, K. Hirahara, S. Bandow, S. Iijima, *Science* **290** (2000) 2280.
- 6) R. M. Tromp, M. Mankos, M. C. Reuter, A. W. Ellis and M. Copel, *Surf. Rev. Lett.* **5** (1998) 1189.
- 7) K. Tsuda and M. Tanaka, *Acta Cryst.* **A55** (1999) 939.
- 8) R. Young, J. Ward and F. Scire, *Rev. Sci. Instrum.* **43** (1972) 999.
- 9) H.-W. Fink, *Physica Scripta.* **38** (1988) 260.
- 10) H.-W. Fink, W. Stocker and H. Schmid, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 1204.
- 11) B. Reihl and J. K. Gimzewski, *Surf. Sci.* 189/190 (1987) 36.
- 12) Y. Suganuma and M. Tomitori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 3758.
- 13) B. C. Stipe, M. A. Rezaei and W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 4397.
- 14) L. H. Veneklasen and B. M. Siegel, *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 1600.
- 15) N. Garcia and H. Rohrer, *J. Phys. Cond. Matt.* **1** (1989) 3737.
- 16) V. G. Butenko, Yu. A. Vlasov, O. L. Golubev and V. N. Shrednik, *Surf. Sci.* **266** (1992) 165.
- 17) S. T. Purcell, V. T. Binh and N. Garcia, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 436.