

現代物理学の考え方

その3

ナノの世界を見る：電子顕微鏡、トンネル顕微鏡

南方久和・溝口憲治

電子顕微鏡

構造を見る

透過電子顕微鏡

TEM ($1 \sim 1.8 \text{ \AA}$)



走査電子顕微鏡

SEM ($\sim 30 \text{ \AA}$)

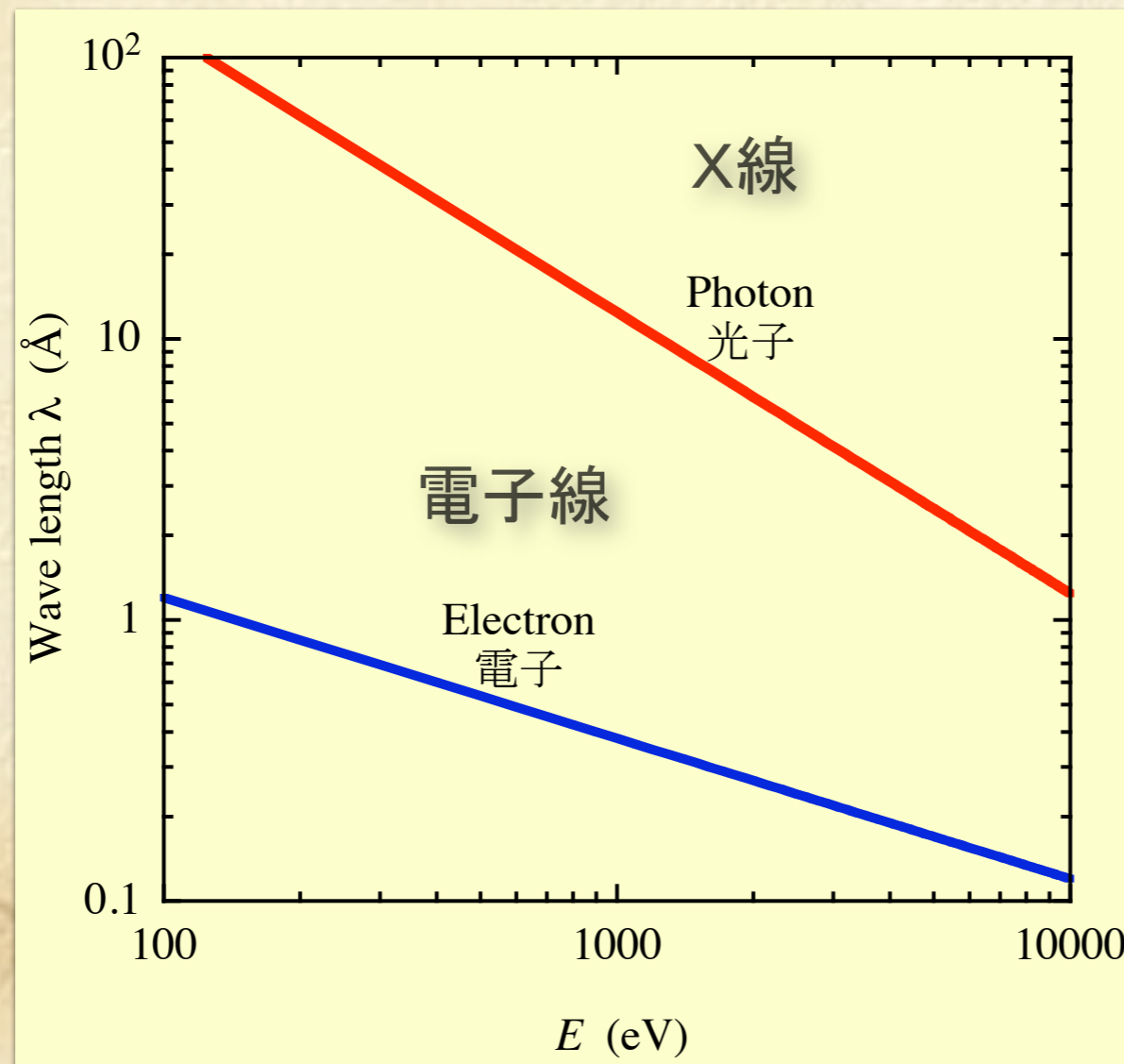


電界放出型走査電子顕微鏡

FE-SEM ($\sim 4 \text{ \AA}$)

電子は、確率の波である

波の波長 λ とエネルギー E の関係



光

$$E = hf = hc/\lambda$$

電子

$$E = mv^2/2 = p^2/2m$$

$$p = h/\lambda$$

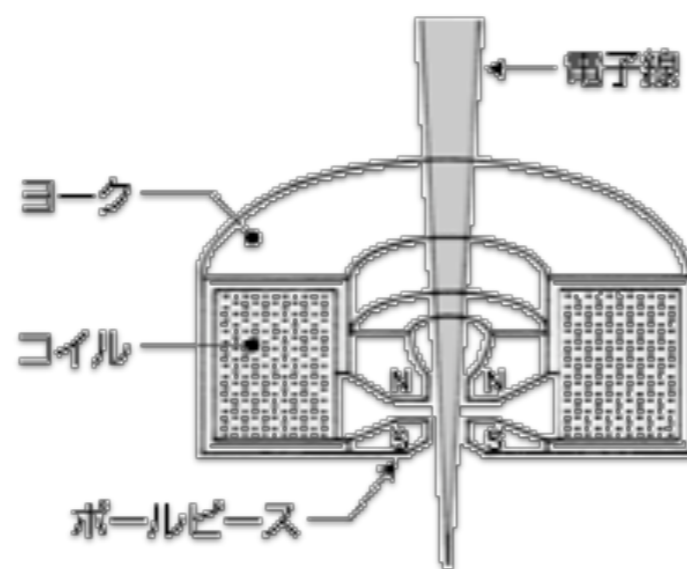
$$\Rightarrow E \propto 1/\lambda^2$$

電子顕微鏡の原理

電子は、確率の波である。

光学顕微鏡と同じ原理：

しかし、レンズは、ガラス⇒コイルの磁場(電子レンズ)



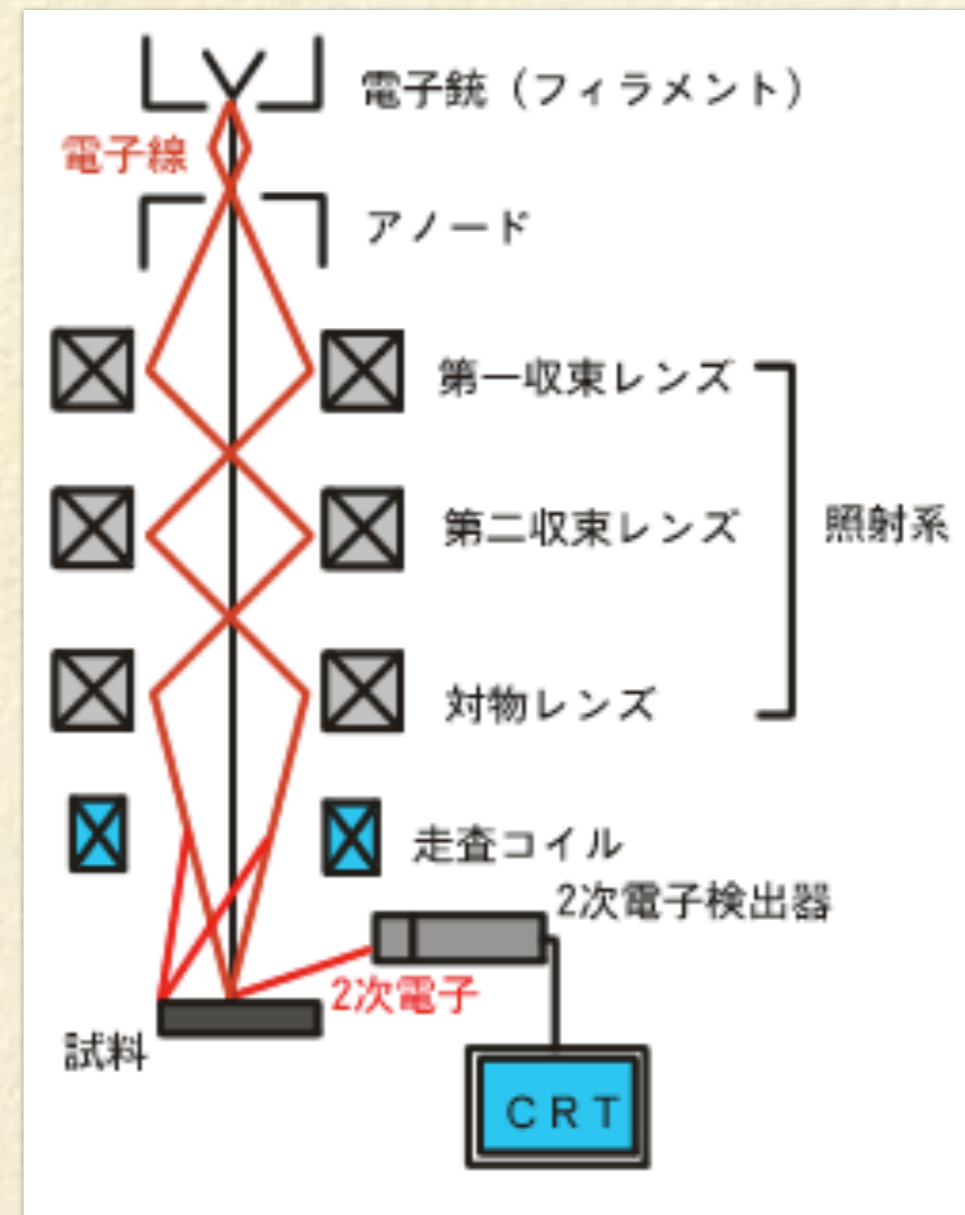
軟鉄製のヨークに覆われたコイルは発生する磁束をポールピースのギャップに集め、電子線を収束させる。

透過電子顕微鏡



透過電子顕微鏡は、電子線を発生させて電子レンズの方向に加速させる「電子銃とアノード」、電子線を収束させて試料面に照射させる「照射系(収束レンズ)」、試料を透過した試料情報を持つ電子線を拡大する「結像系(対物レンズ、中間レンズ、投射レンズ)」からなり、観察は最終的に投射レンズが蛍光版上に投影した像を観察します。

走査電子顕微鏡



走査電子顕微鏡は、透過電子顕微鏡とは違い、電子銃で発生した電子線を収束させた細い電子線で試料表面を走査し、電子線を照射された部位から発生する2次電子を(凹凸の情報を含む)検出し、増幅拡大させてCRTに映し出します。そのため「電子銃とアノード」、「照射系(収束レンズ、対物レンズ)」と試料表面で電子線を走査するための「走査コイル」、2次電子を検出する「2次電子検出器」から構成されます。

透過電子顕微鏡像

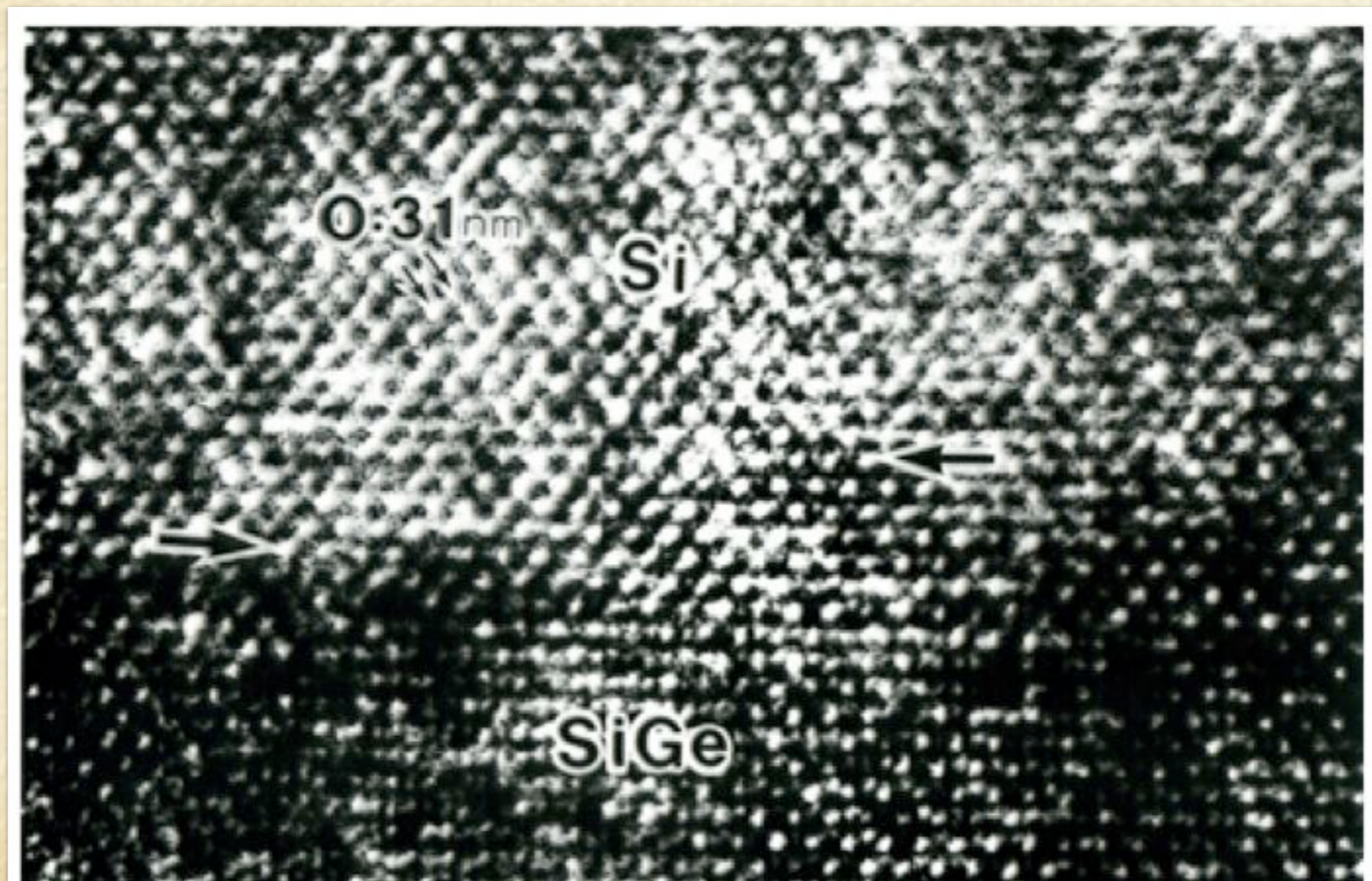


図 5: Si/SiGe (100) 界面の収差補正高分解能TEM像¹⁶⁾

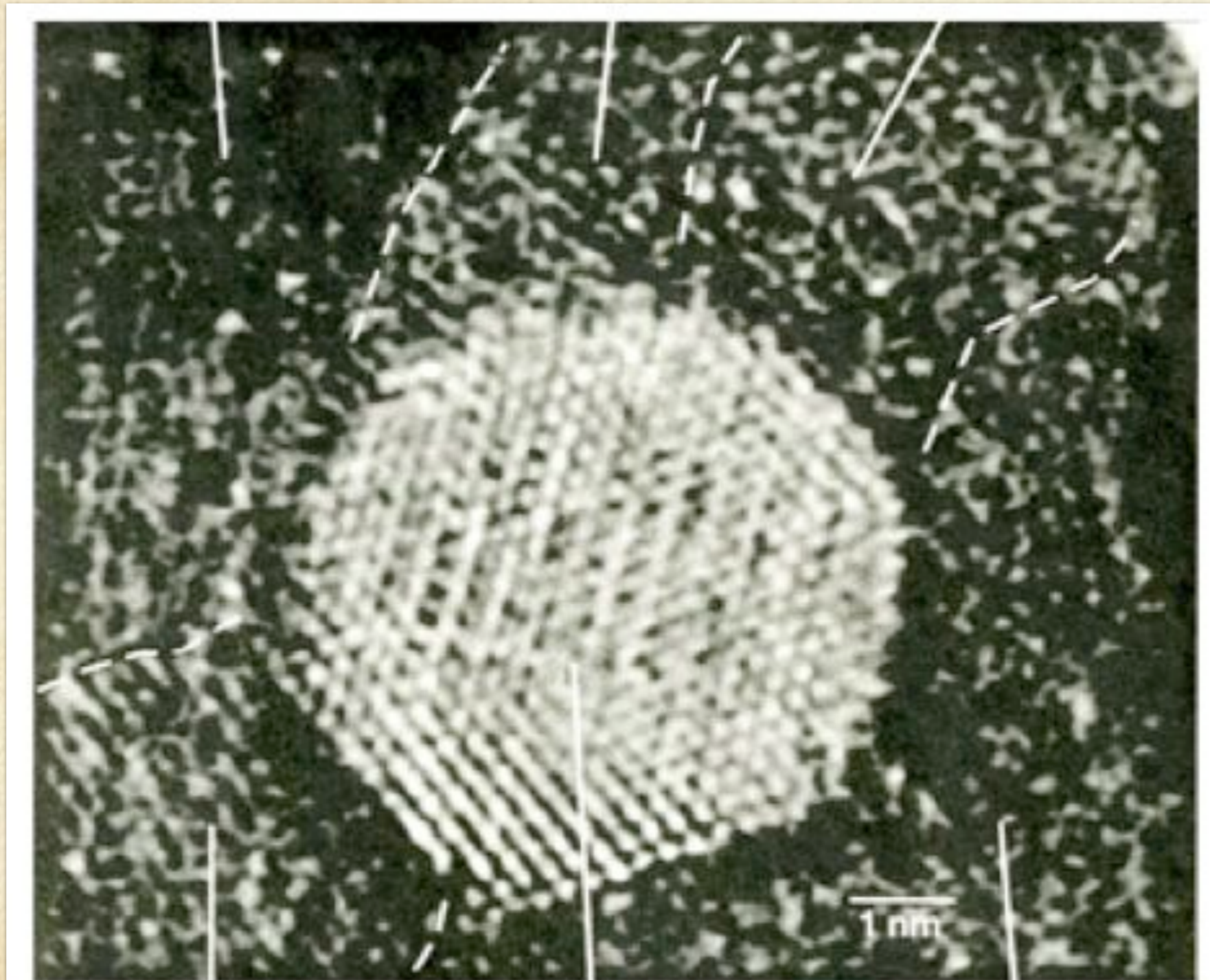


図 7: 金クラスターの収差補正STEM像⁴⁾

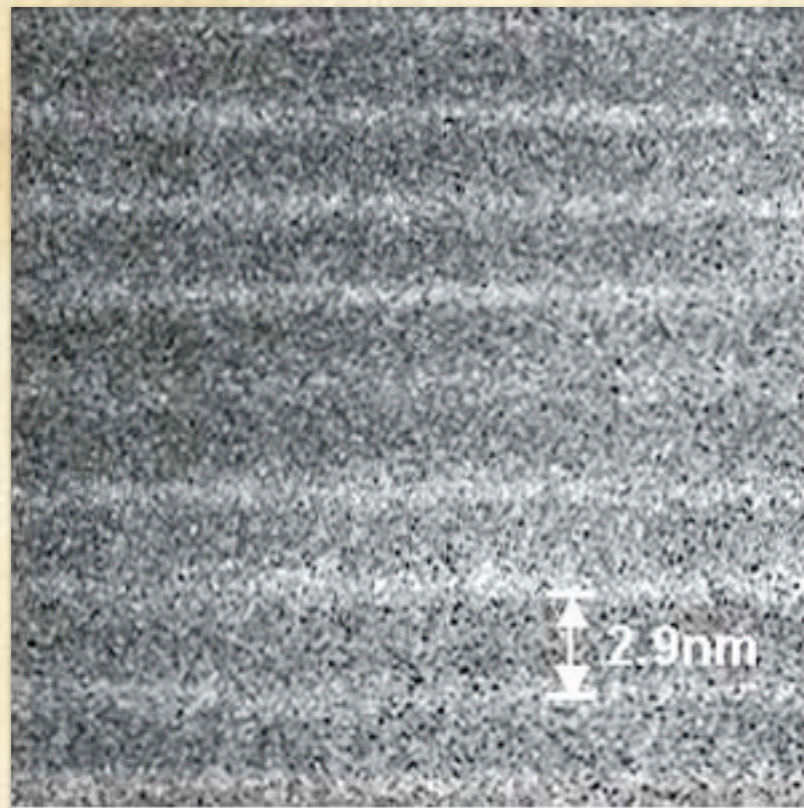
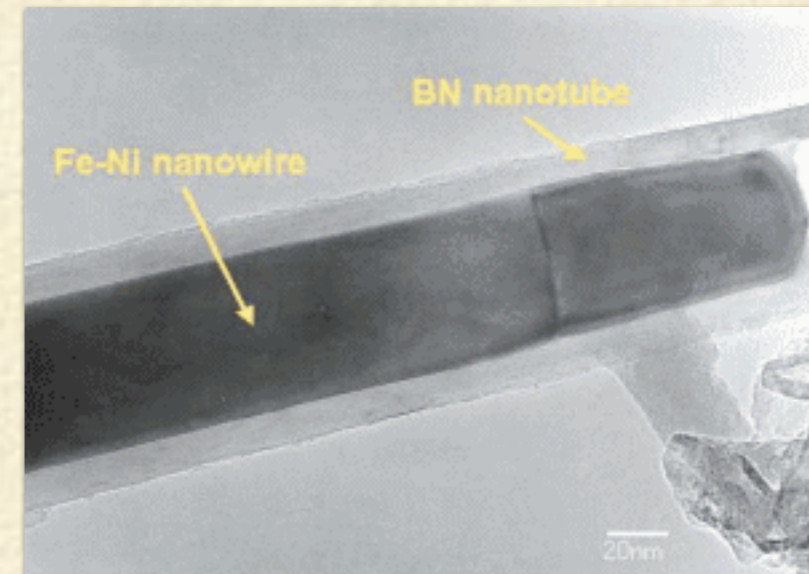
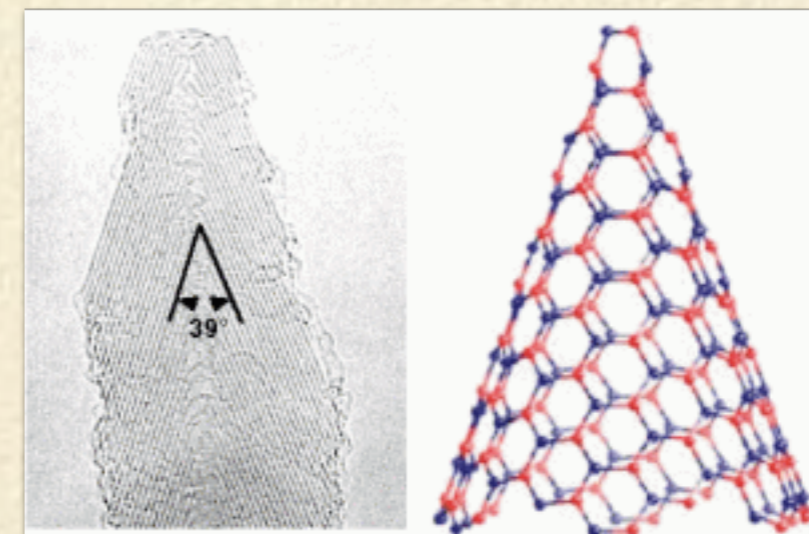


図5:最新の原子識別電子顕微鏡で観測した図3試料の酸素原子の分布像(エネルギーフィルター像)
 白く光るのが酸素原子の1列に対応。分解能が0.5nmと世界最高を実現



(a)



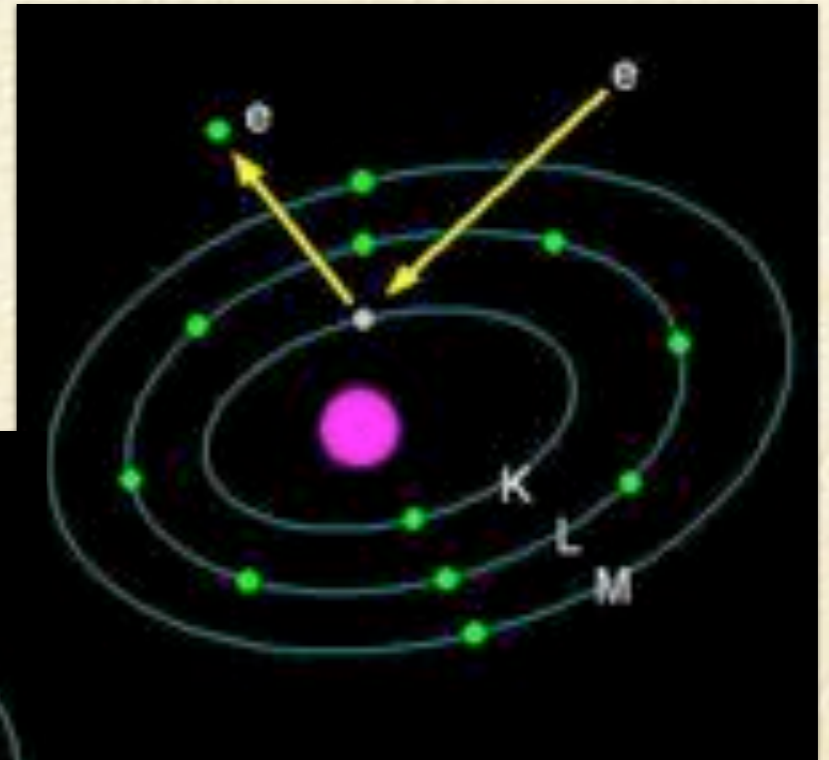
(b)

図6:電子顕微鏡を用いて発見したBNの新ナノスケール物質
 BNのナノケーブル(a)、BNのナノコーンと、その構造(b)



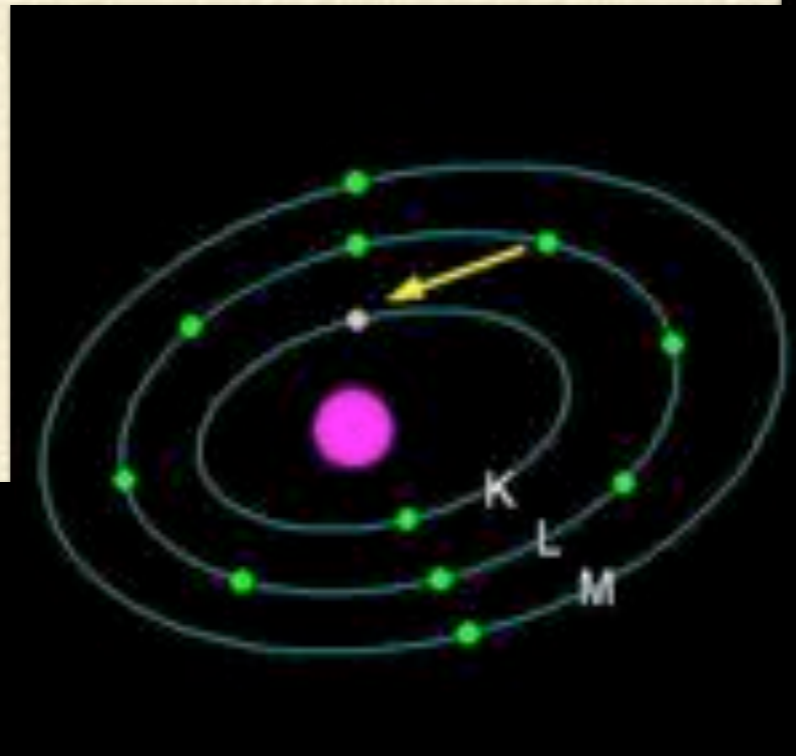
原子の特性X線

下：L軌道から落ち込んだ電子は、K軌道電子よりもエネルギーが高いことから、その際、余分なエネルギーを特性X線などとして放出します。

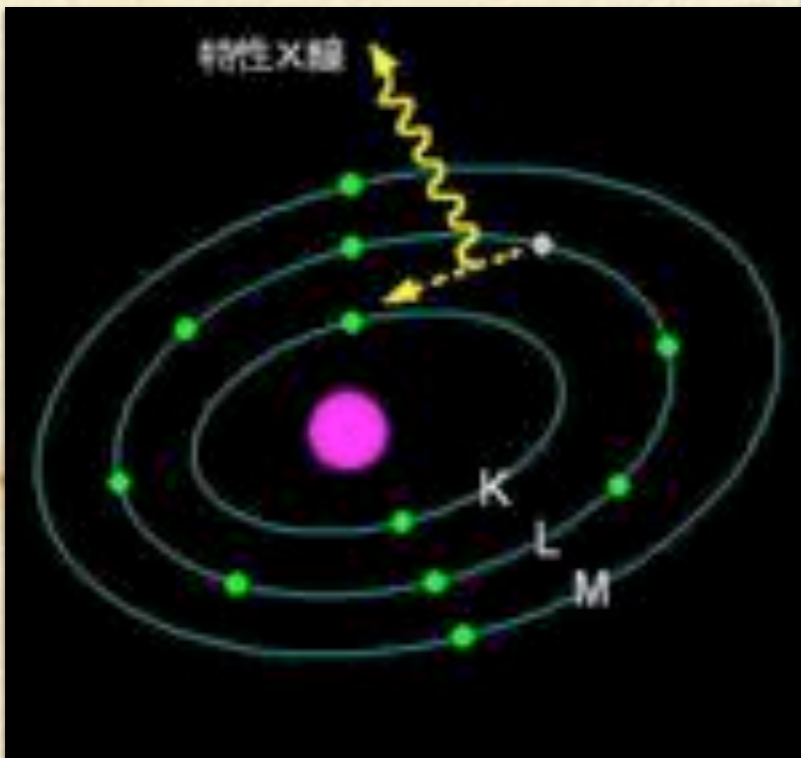


上右図はMgの原子を表したもので、K軌道に2個、L軌道に8個、M軌道に2個の電子があります。

この原子に分析のため電子線(e)を照射した場合、K軌道の電子に入射電子が衝突し、K軌道の電子がはじき出されます。

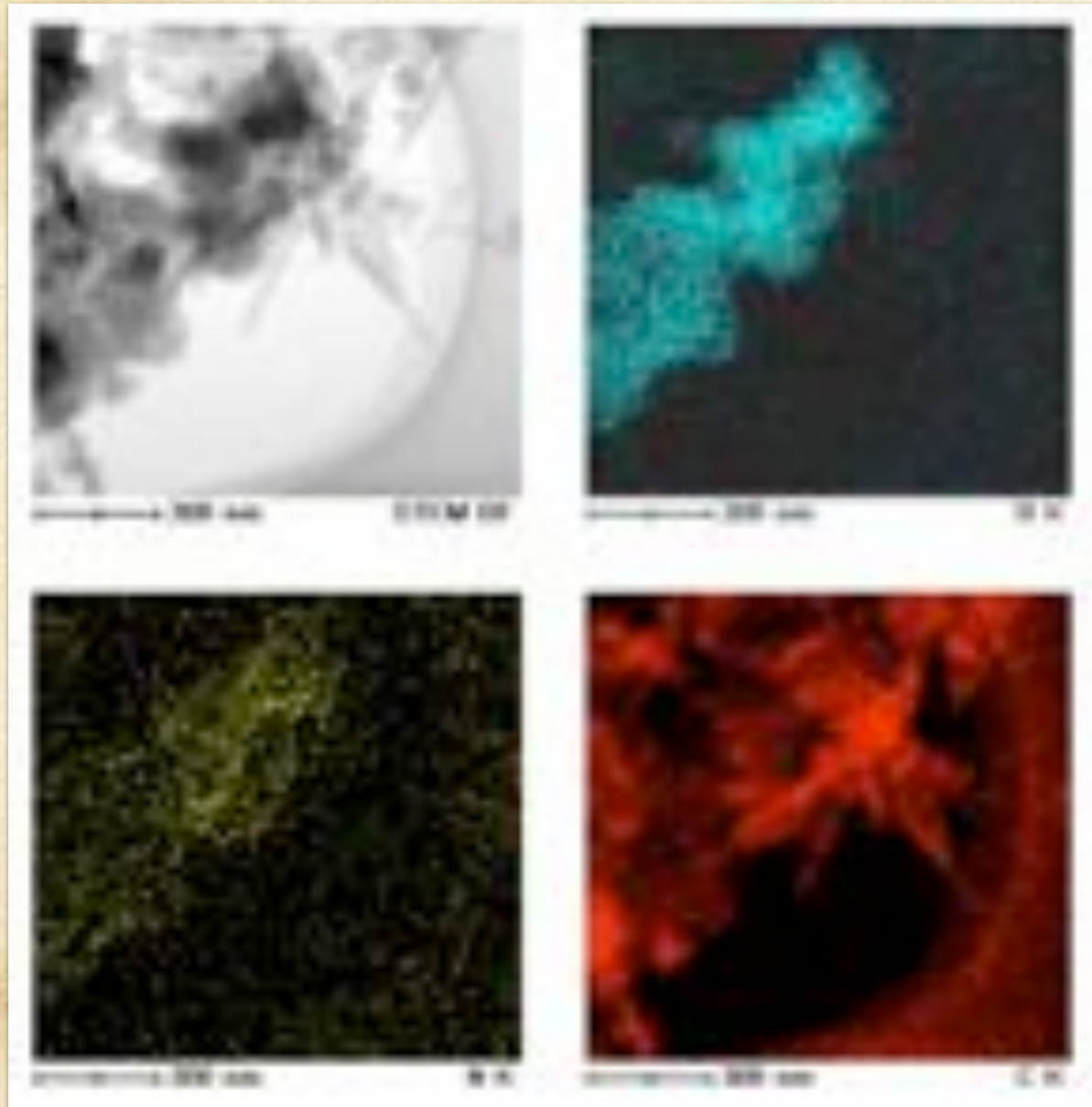


中：K軌道の電子が1個はじき出されたことで不安定な状態になると、L軌道の原子がK軌道に落ち込み安定状態に戻ろうとします。





原子の特性X線による分析顕微鏡



窒化ボロン上のカーボンナノチューブのX線マップ像
(プローブトラッキング補正使用)

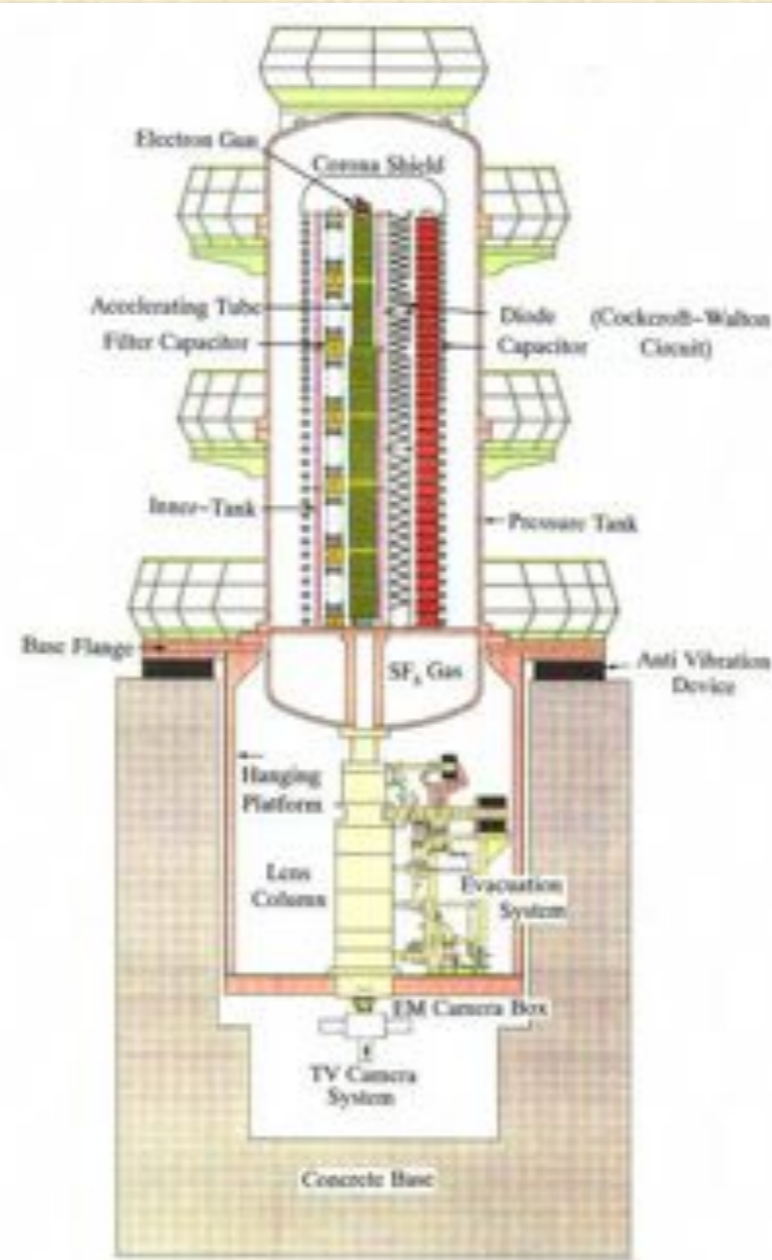
試料ご提供：物質・材料研究機構、物質研究所 板東義雄博士



300万ボルト超高压電子顕微鏡の特徴

背景

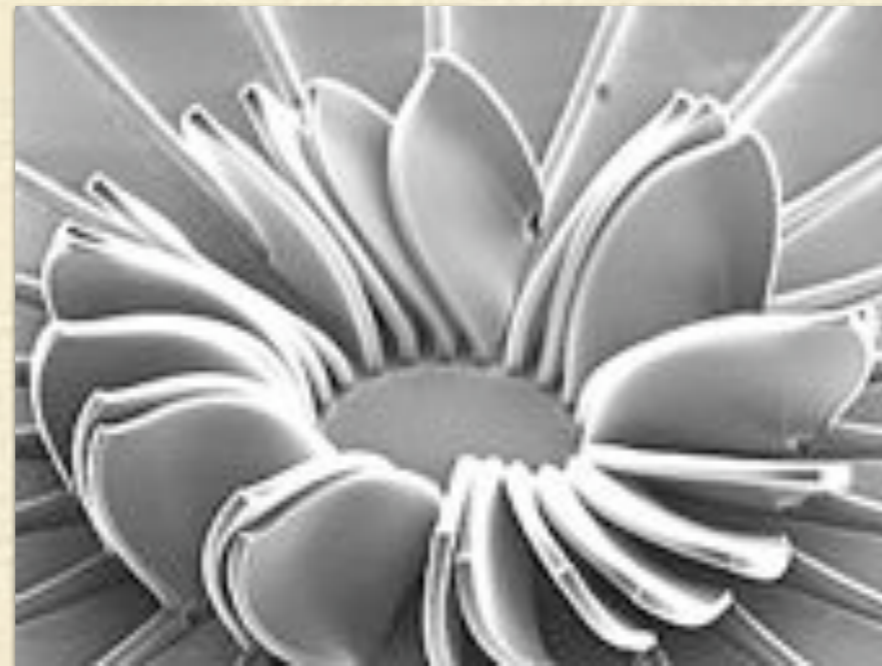
1970、71年度の文部省特別設備費で、常用200万(最高300万)ボルトの超高压電子顕微鏡が開発され、大阪大学・超高压電子顕微鏡センターに設置された。自然科学の色々な分野の研究者が、この顕微鏡を用いて研究し、優れた業績を上げた。特に、その場観察の実験手法によって、材料科学の分野で多くの画期的な結果が得られた。



しかしながら、製作後20余年を経過してこの200万ボルト電子顕微鏡が老朽化したため、1991年度から94年度にかけて、文部省特別設備費で更新プロジェクトが進められた。1995年3月に、常用300万ボルトの世界最高加速電圧を持つ電子顕微鏡が当研究センターに完成した。

色々な改良が新しい3MV電子顕微鏡において行われた。超高压発生回路の超電圧安定化、対物レンズの応答速度の改善、負イオン除去装置の取り付け、コンピュータ制御化された遠隔操作システムとオンライン画像処理システムの導入などが行われた。

走査電子顕微鏡像



ナノチューブで作られた花 (SEM像)

カーボンナノチューブで作った直径約0.3ミリの「花」。1枚1枚の花びらはチューブがびっしり集まってできている

田中SEM研究所通信

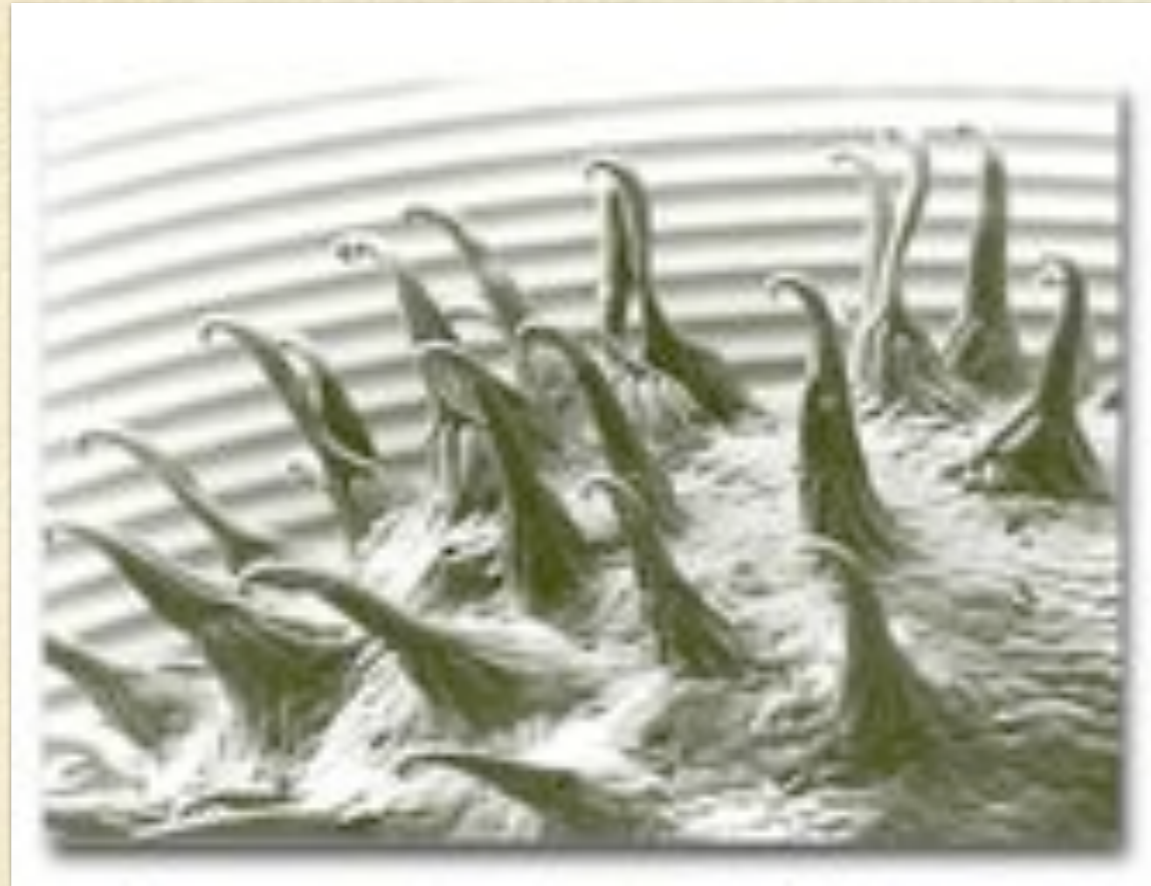
低真空走査電顕観察



平成12年4月に、ご自宅に 田中SEM研究所を開所されました田中敬一先生(鳥取大学名誉教授)に、SEMに関するお話をさせていただきました。

田中SEM研究所通信

クンショウグサの実



正式の和名はヤエムグラという。

「八重葎しげれる宿のさびしさに人こそ見えね秋は来にけり」と百人一首にはあるけれど、春にはよく繁るが、秋には枯れてしまって見られない。

葉は茎から放射状に出ているので、これを採って衣服に付けるとマジックテープのようにくっつく、子供達が兵隊ごっこの勲章として用いたのでこの名がある。4、5月頃、図のような実をつける。これにも多くの鉤をつけている。

裸のアルミ試料台にそのまま載せたので、台からの反射電子が多く試料は逆光を浴びたような感じで写っている。こんな写し方をするのも面白いのではなかろうか。もっとも、このような時には疵のない新しい試料台を用いた方が良い。

田中SEM研究所通信

培養した神経細胞の成長端



白金ブルー染色、DMSO処理 -10℃、270Paにて撮影。
撮影倍率:800倍

田中SEM研究所通信

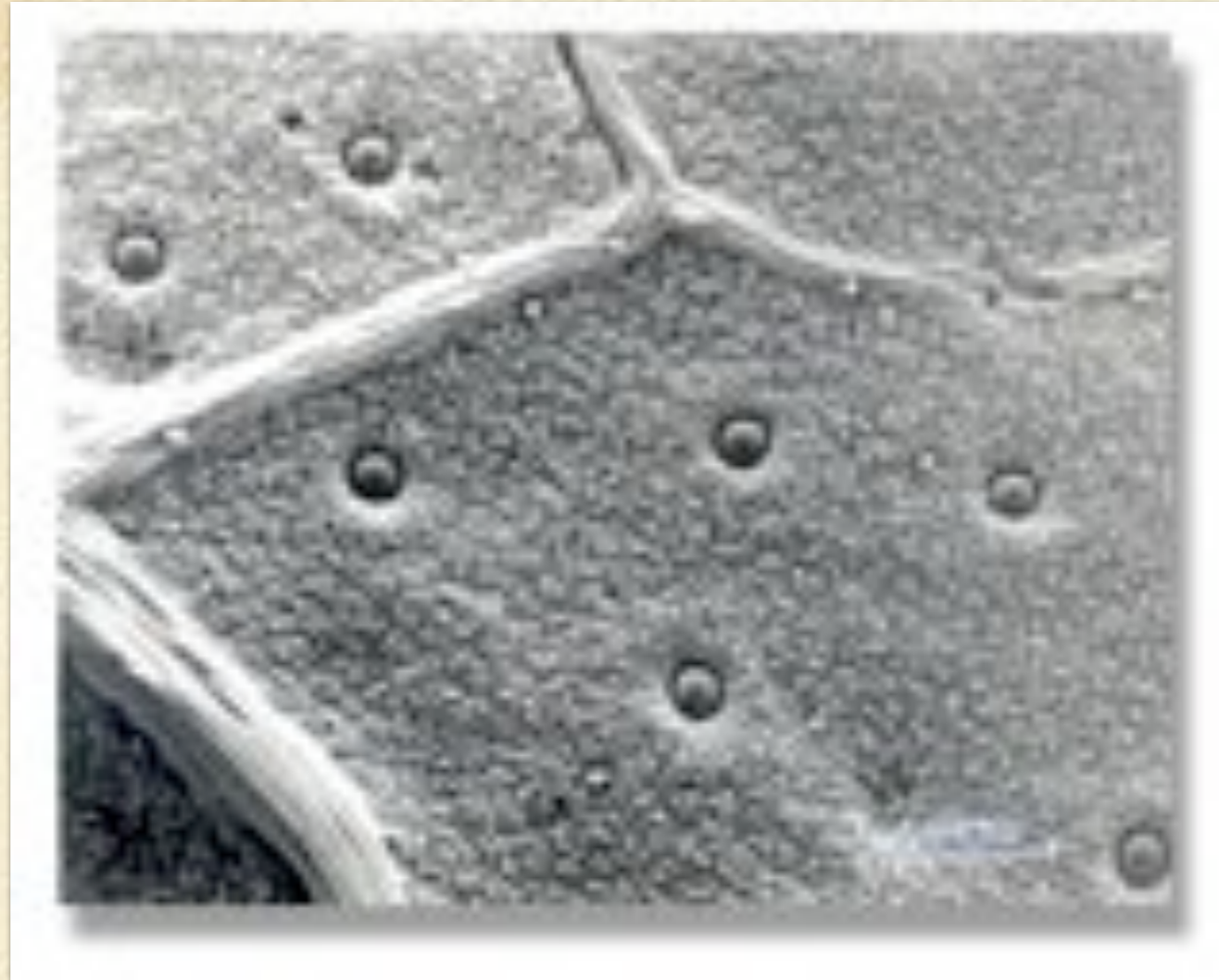


図1は、LVP-SEMで撮影したシソの葉の裏面で、丸い玉はシソの芳香を入れた袋である。この図のように、低真空モードでは乾燥試料では見られない生き生きとした葉の姿を見ることができる。低真空観察の嫌いな方、まず一度、試してみたいかがだろうか。もしコンデンサー電流値を変えてもまだ像が出なかったら、もう一つの点をチェックして欲しいのだが、大抵の場合、コンデンサー電流の増加だけで上手くいく。だからそれはまた、つぎの回ということにしよう。

図1(シソの葉の裏面)の説明

撮影条件; 80Pa,室温,WD=18,コンデンサー目盛り=9(S-2460N)、60倍

田中SEM研究所通信

古代魚 *Corneocorpus vulgaris* var. *japonicus*の仔魚



角化した皮膚で全身が覆われているのが特徴。駿河湾の深海で採取された。二億年前の恐竜時代から生息し、幻の古代魚といわれる。

こんな風に書くと、いかにも本当らしいが、実は大嘘である。学名もでたらめである。アルミの板を金鋸で挽くと、鋸屑が出る。これを走査電顕で見ると、色々な形のオブジェが見られる。この図もその一つである。興味があれば、やってみられたらどうだろうか。

走査トンネル顕微鏡

Scanning Tunnel Microscope

ノーベル賞受賞(1986): Binnig and Rohrer

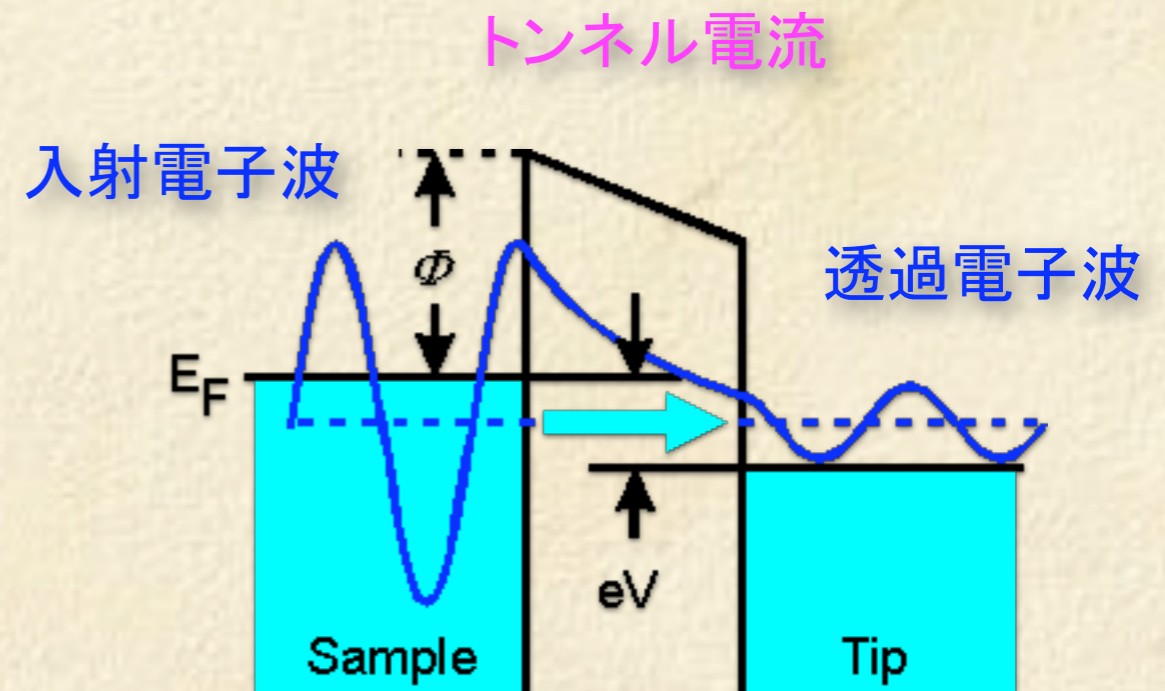
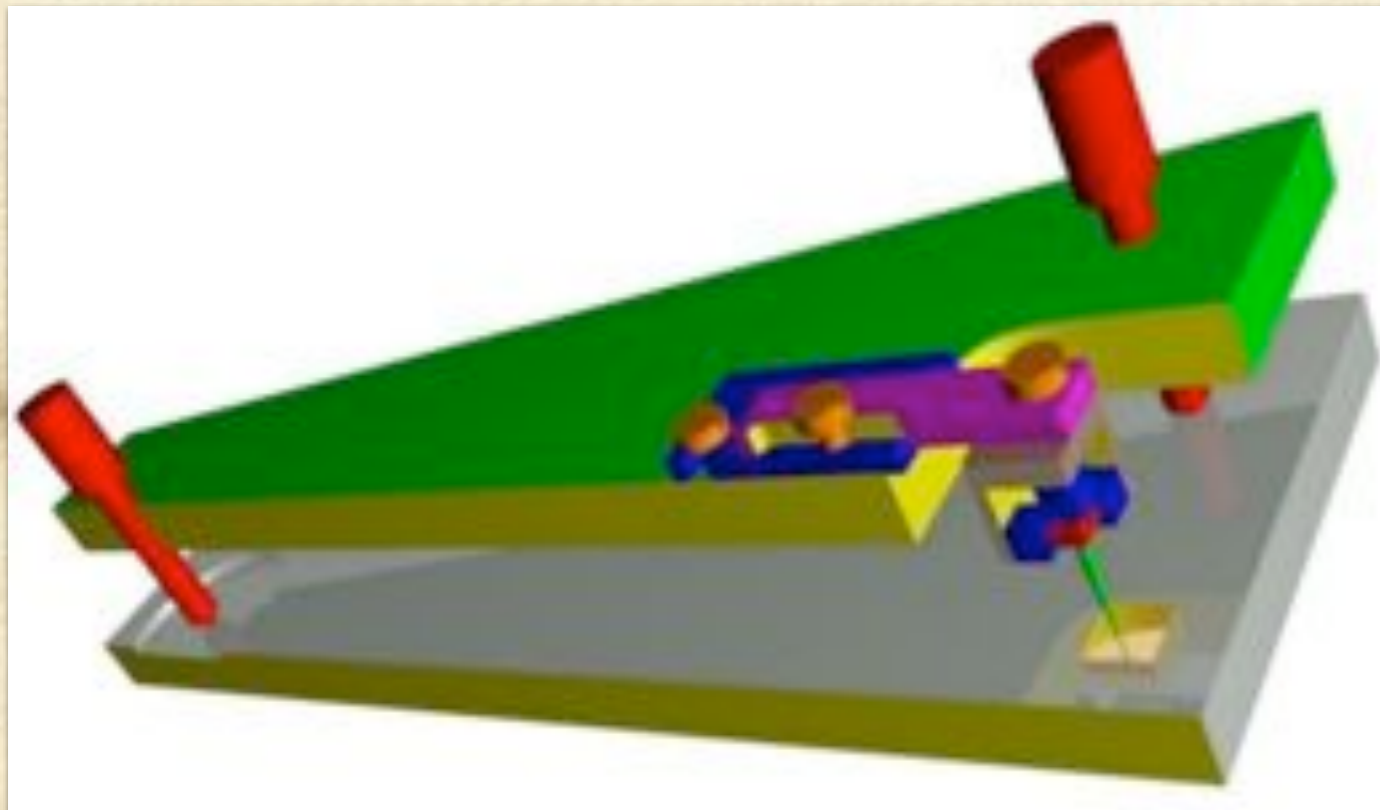
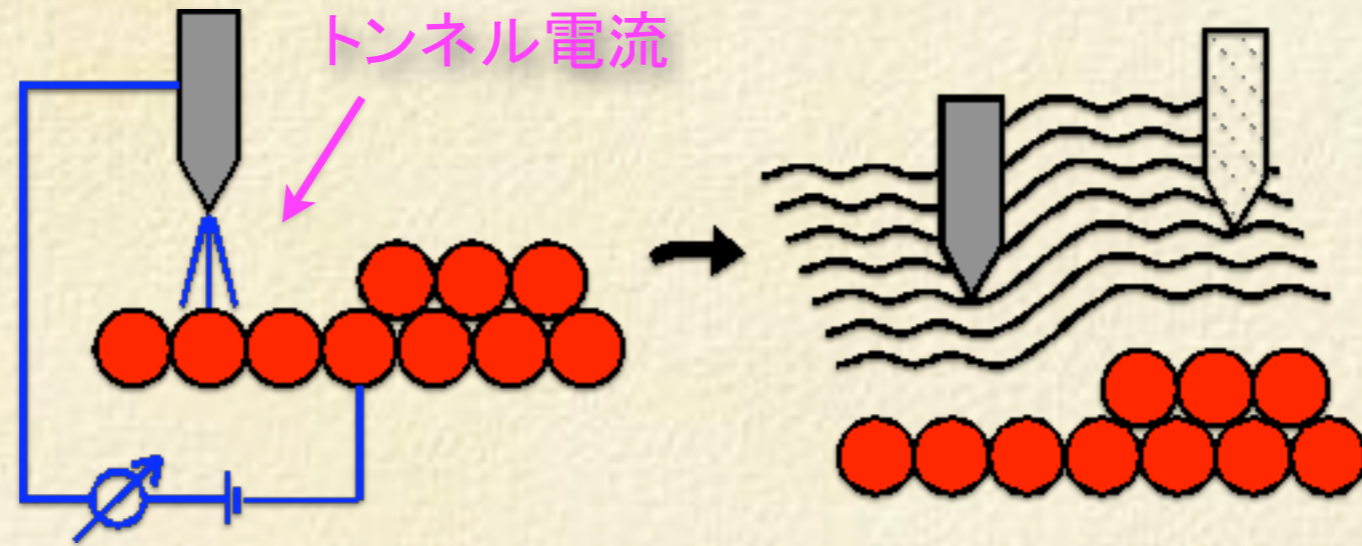
IBM ギャラリー

電子の波を見る

構造を見る

<http://www.almaden.ibm.com/vis/stm/gallery.html>

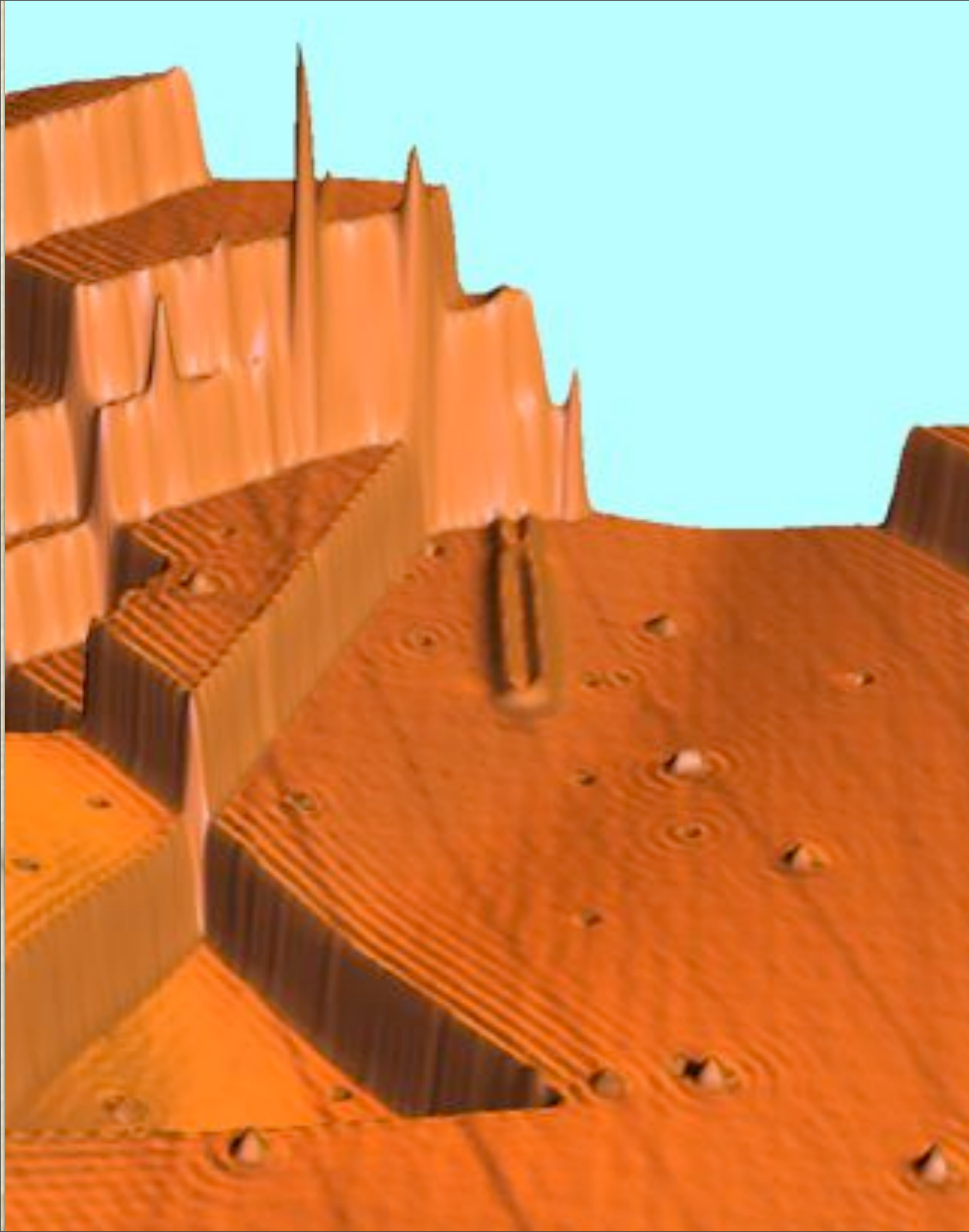
走査トンネル顕微鏡の原理



STM用プローブチップ

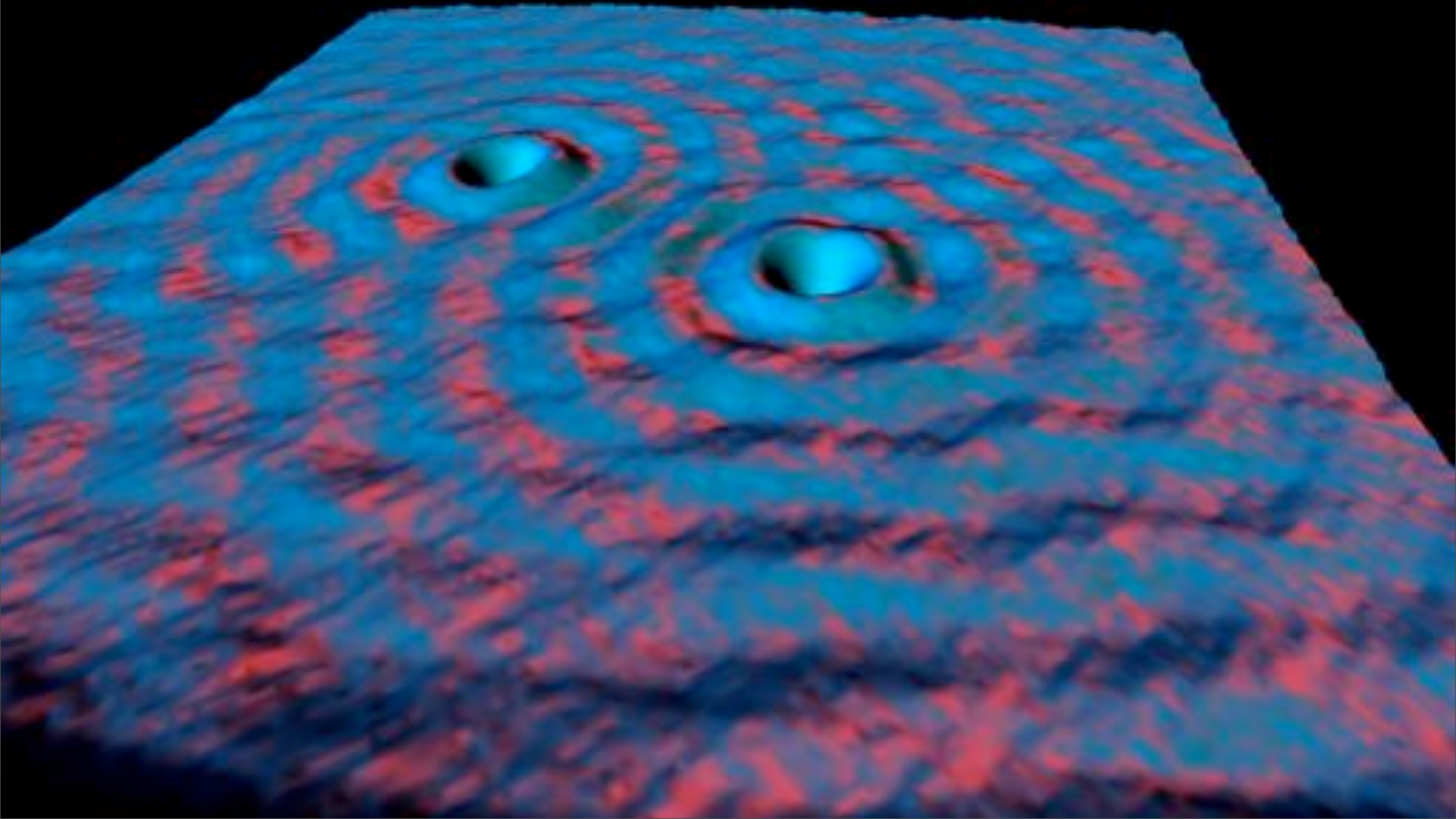


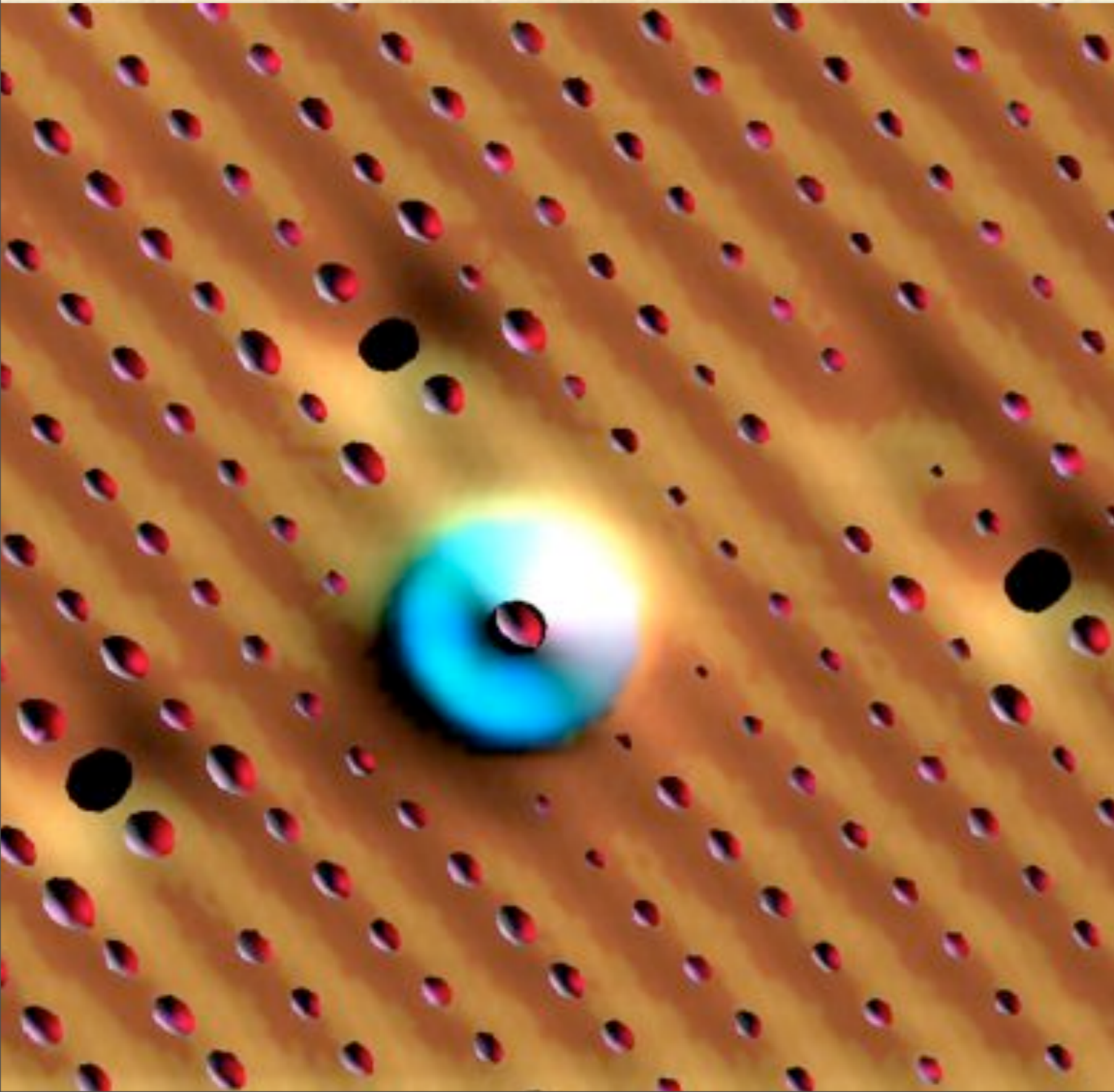




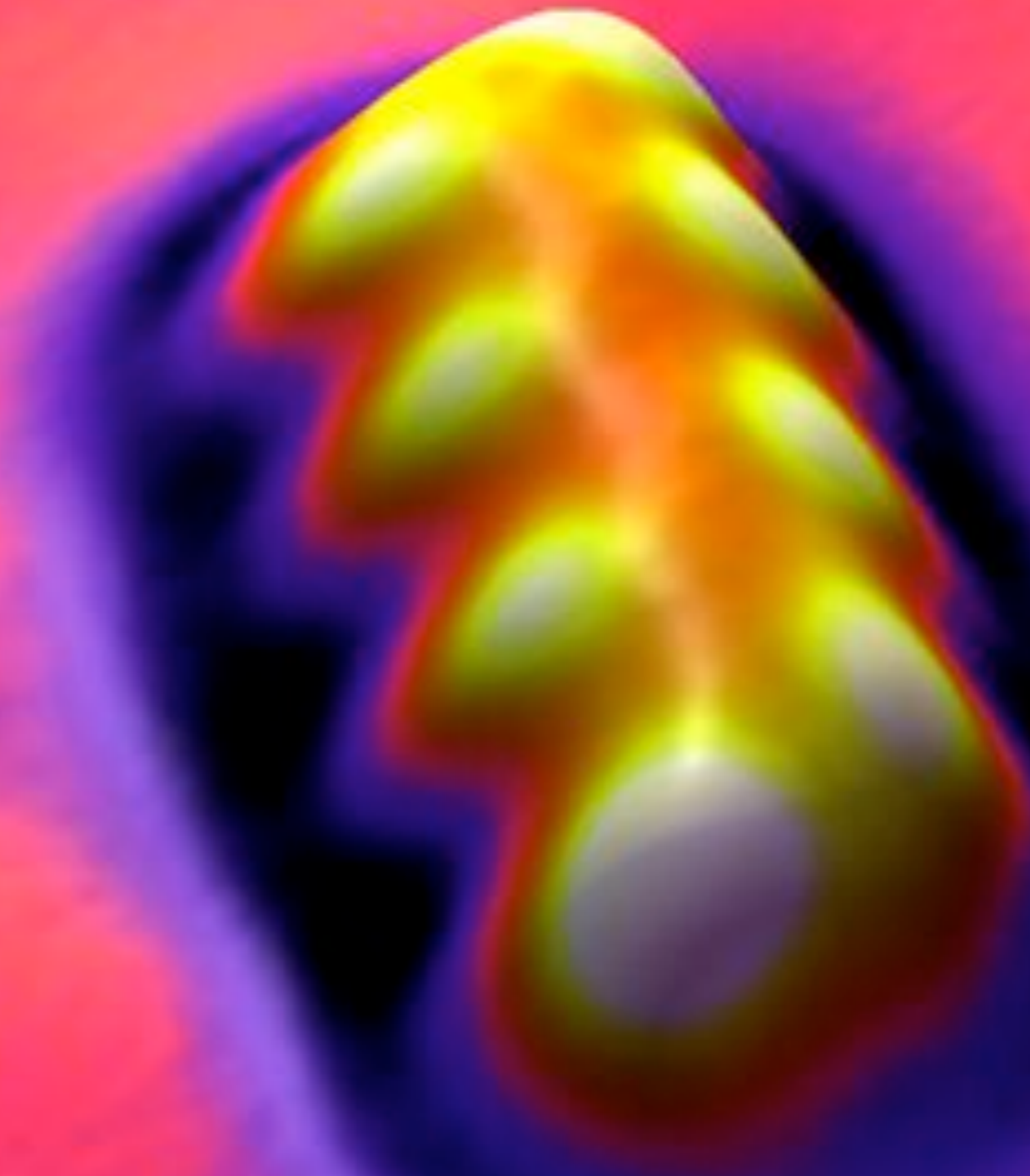
Reminiscent of formal Japanese rock gardens, here we see ripples surrounding features on the copper (111) surface. The artists' fortunes took a major turn upward when they determined that the ripples were due to "surface state electrons." These electrons are free to roam about the surface but not to penetrate into the solid. When one of these electrons encounters an obstacle like a step edge, it is partially reflected. The ripples extending away from the step edges and the various defects in the crystal surface are just the standing waves that are created whenever a wave scatters off of something. The standing waves are about 15 Angstroms (roughly 10 atomic diameters) from crest to crest. The amplitude is largest adjacent to the step edge where it is about 0.04 Angstroms from crest to trough.

Sometimes Nature is the best artist and all we need to do is catch it in the act. Here we see the result of imperfect sample preparation: two point defects adorning the copper (111) surface. The point defects (possibly impurity atoms) scatter the surface state electrons resulting in circular standing wave patterns. [Crommie,Lutz & Eigler]

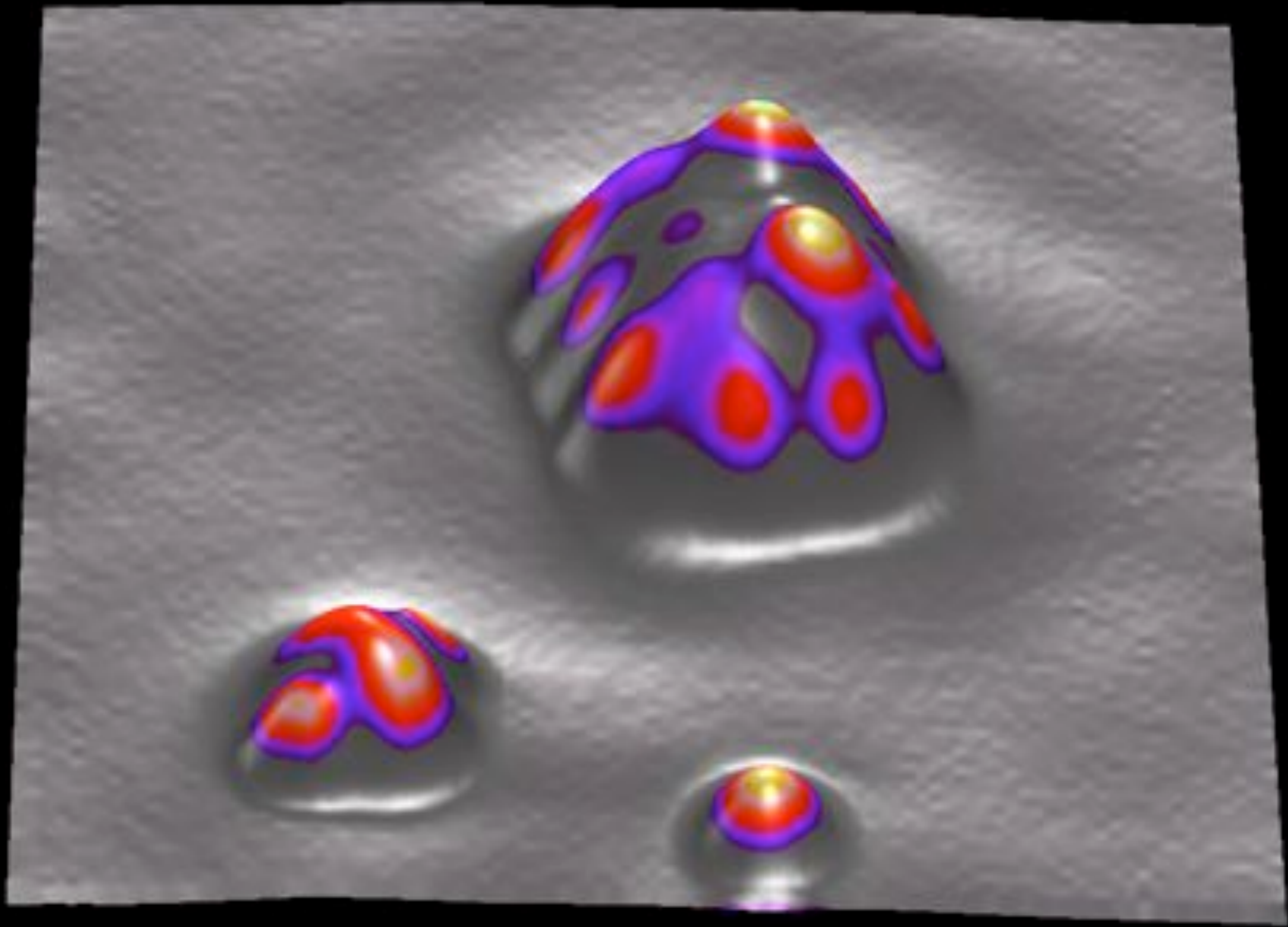




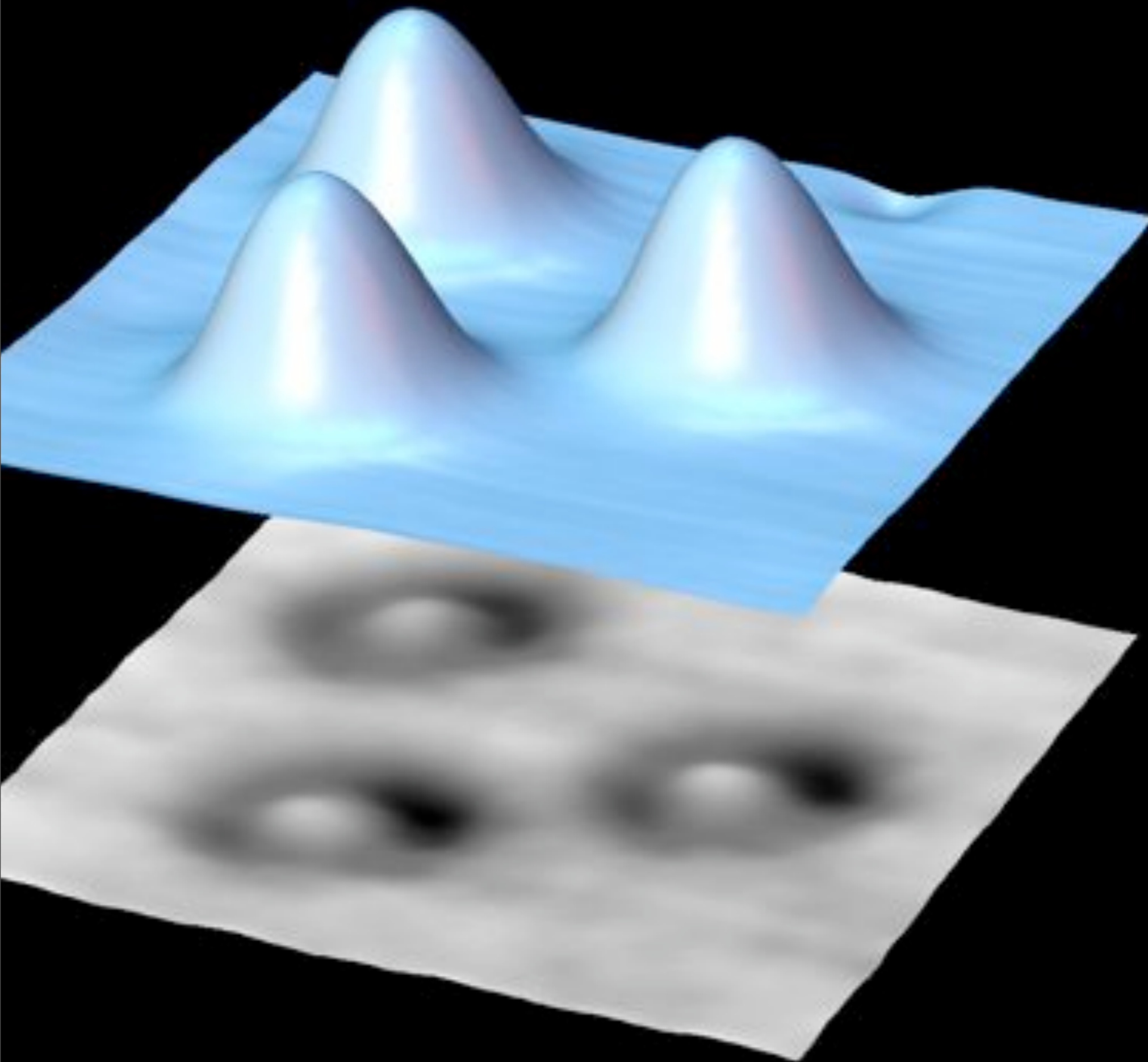
The artists were known to supplement their income with daytime jobs as scientists and here we see their touch being applied to just such a daytime endeavor. The issue was 'Where does xenon bind on a metal surface?' (a burning issue if ever there was one). Here we see not one, but two images overlaid directly on top of one another. The rectangular array of the little magenta bumps are the tops of nickel atoms from one image poking up through the other image (you can do that with the computer). The images are of the same area of the nickel surface, just with and without the xenon atom (the big light blue bump in the center). Defects in the nickel surface are used to get precise registration information so the two images can be correctly overlaid. The computer was used to chop off the top of the xenon atom in order to peer through to the image of the surface without the xenon. When you look through the hole in the xenon atom you see a nickel atom located directly beneath. Evidently, xenon binds to the on-top site.



Here we see the artists' first use of color mapping. Color is assigned to the surface not only by lights but by local curvature of the surface. This helps to delineate the shape of the object (which, for the curious, is a molecule that they assembled from 8 cesium and 8 iodine atoms).



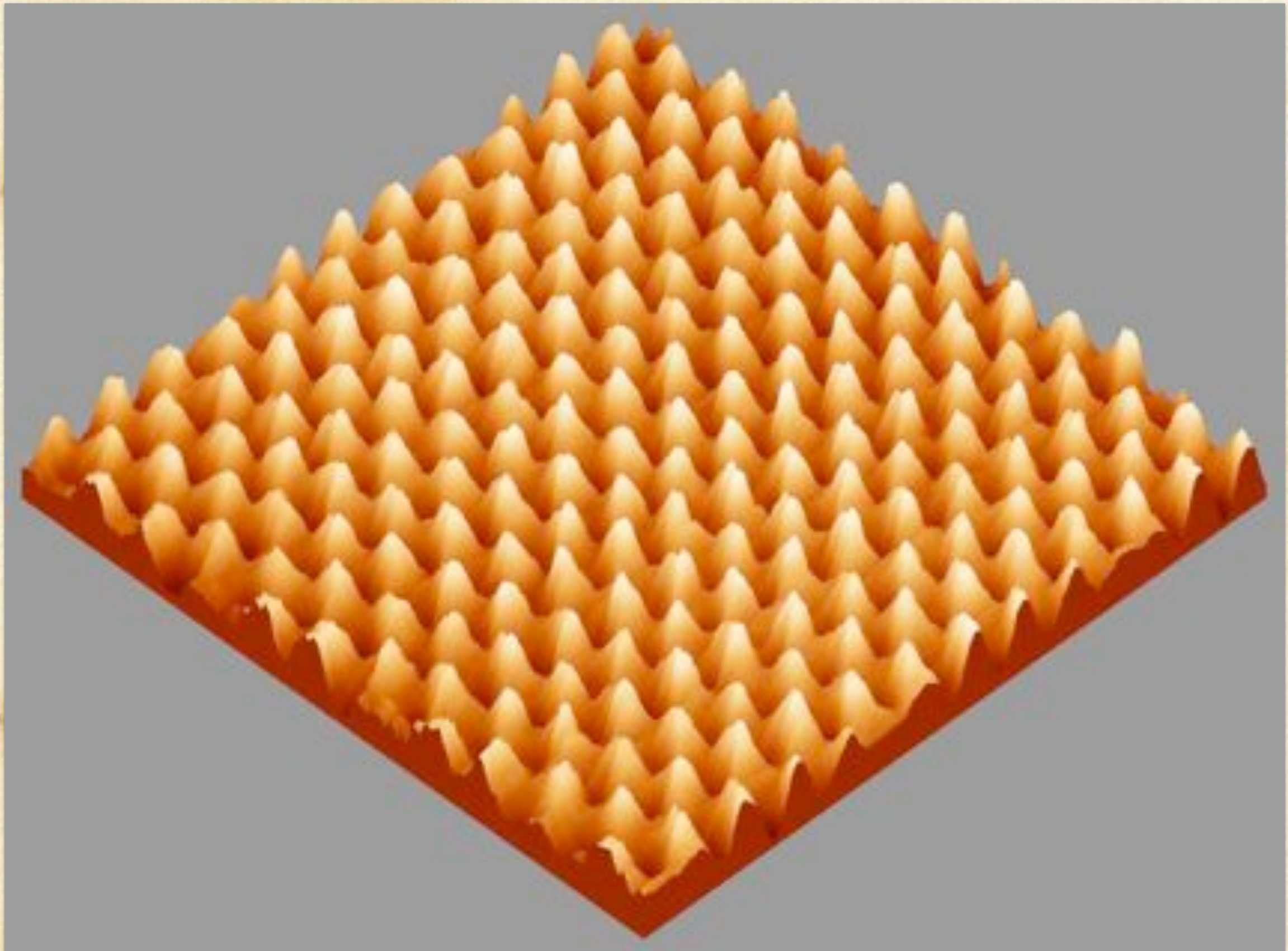
The big glob is actually a well ordered crystal of 12 sodium and 16 iodine atoms that was assembled by Hopkins in an attempt to build extended two dimensional structures. To his surprise and delight, the atoms had a mind of their own and spontaneously deformed into a three dimensional crystal. Hopkins was pleased to discover that this had to do with the absence of commensurability between his crystal and the underlying copper lattice. Sliding the crystal over the surface caused different pairs of sodium atoms to sequentially pop up to the second layer and then pop down to the first layer -- a sort of teeter-totter effect.

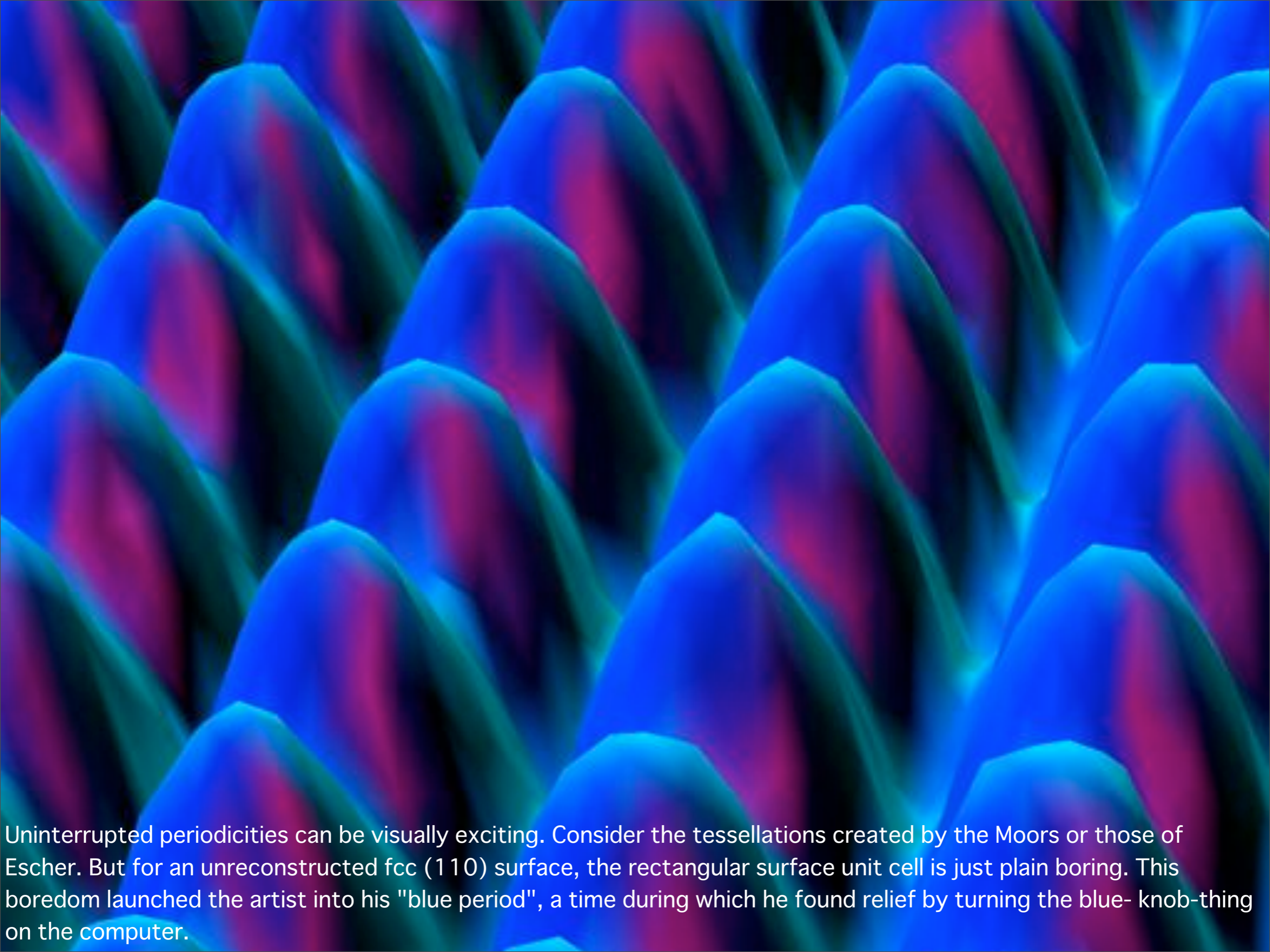


The upper image is a constant current topograph of three gadolinium atoms on a niobium (110) surface. The gadolinium atoms are used in this experiment as a magnetic impurity on top of the superconducting niobium sample. The lower image is a simultaneously acquired map of the conductance (dI/dV) measured at a D.C. bias just above the gap voltage of the niobium. The lower image shows the spatial extent of the bound state excitation in the superconductor. This excitation was found to fall off on a length scale that is much shorter than the superconductor's coherence length. It shows that the response of a superconductor to a magnetic impurity is dominated by this short range effect.

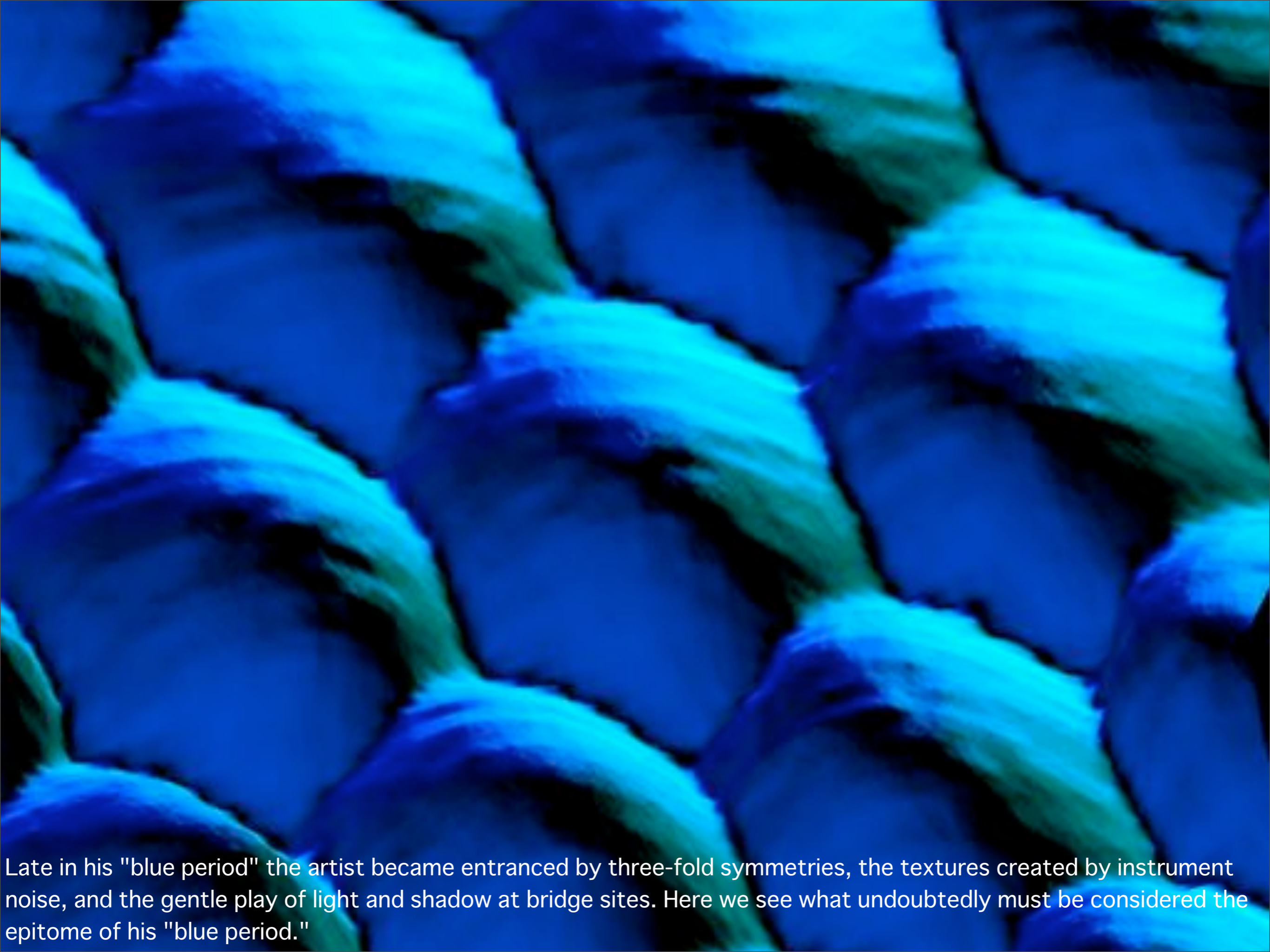


HOPG: 高配向グラファイト



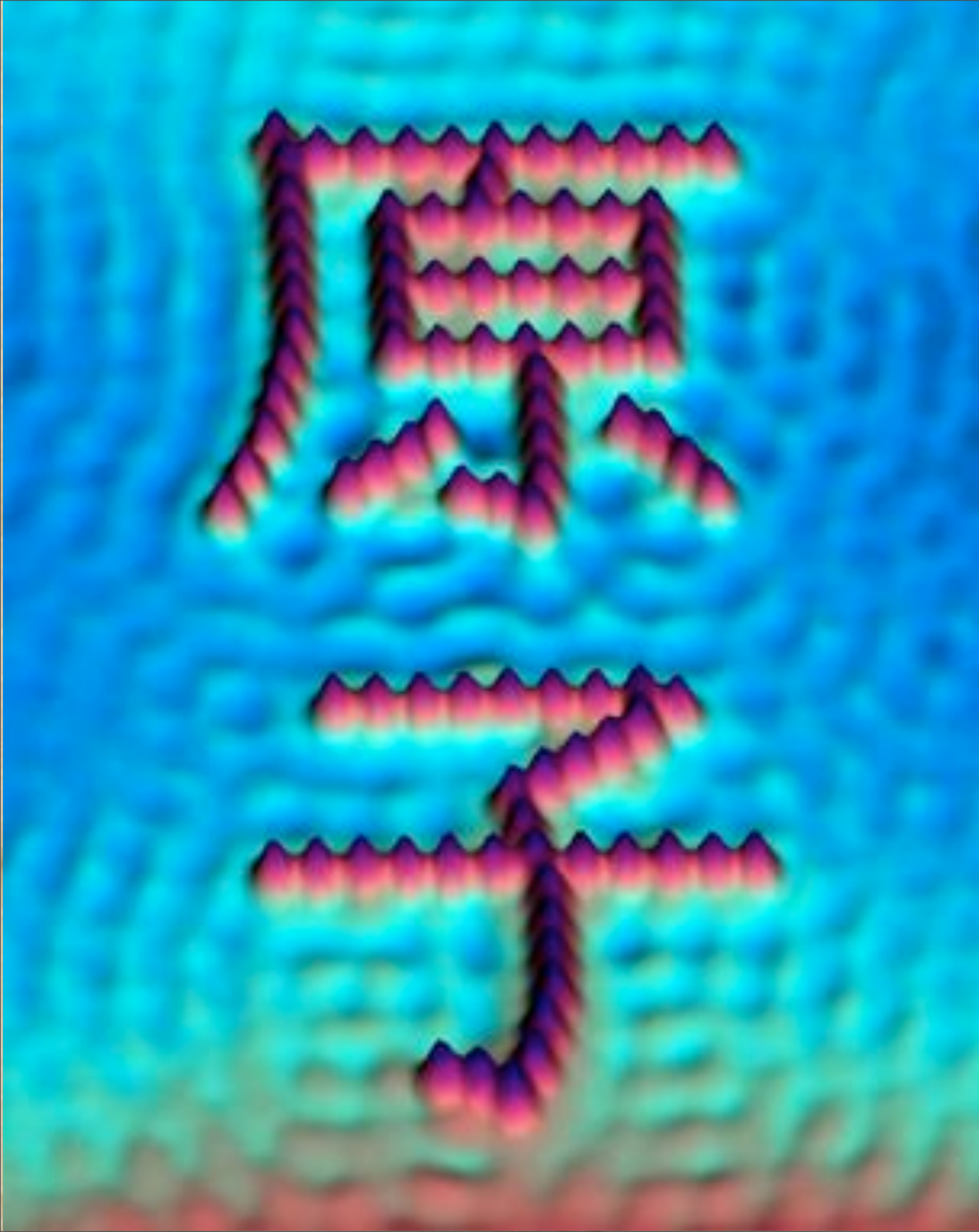


Uninterrupted periodicities can be visually exciting. Consider the tessellations created by the Moors or those of Escher. But for an unreconstructed fcc (110) surface, the rectangular surface unit cell is just plain boring. This boredom launched the artist into his "blue period", a time during which he found relief by turning the blue- knob-thing on the computer.

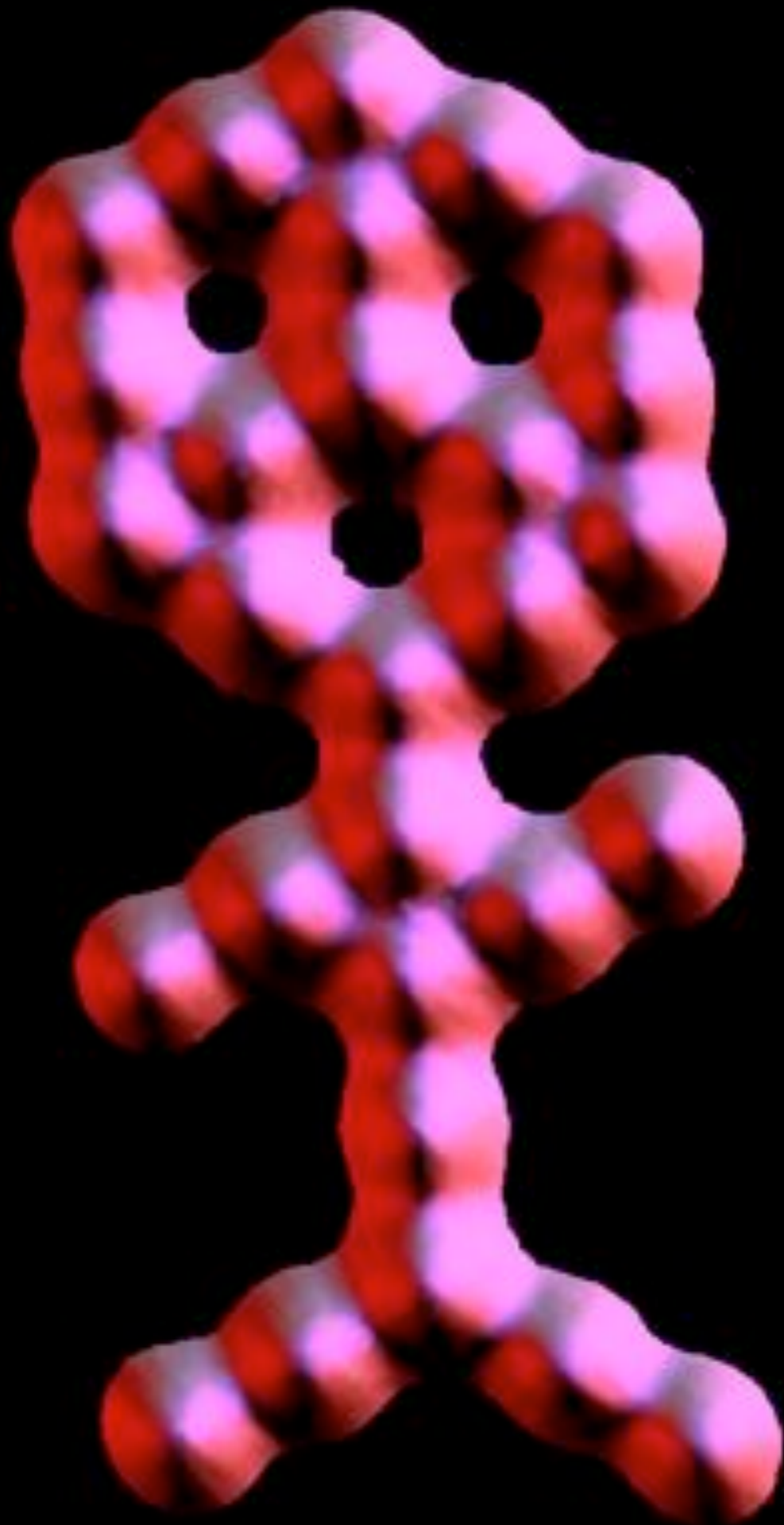


Late in his "blue period" the artist became entranced by three-fold symmetries, the textures created by instrument noise, and the gentle play of light and shadow at bridge sites. Here we see what undoubtedly must be considered the epitome of his "blue period."



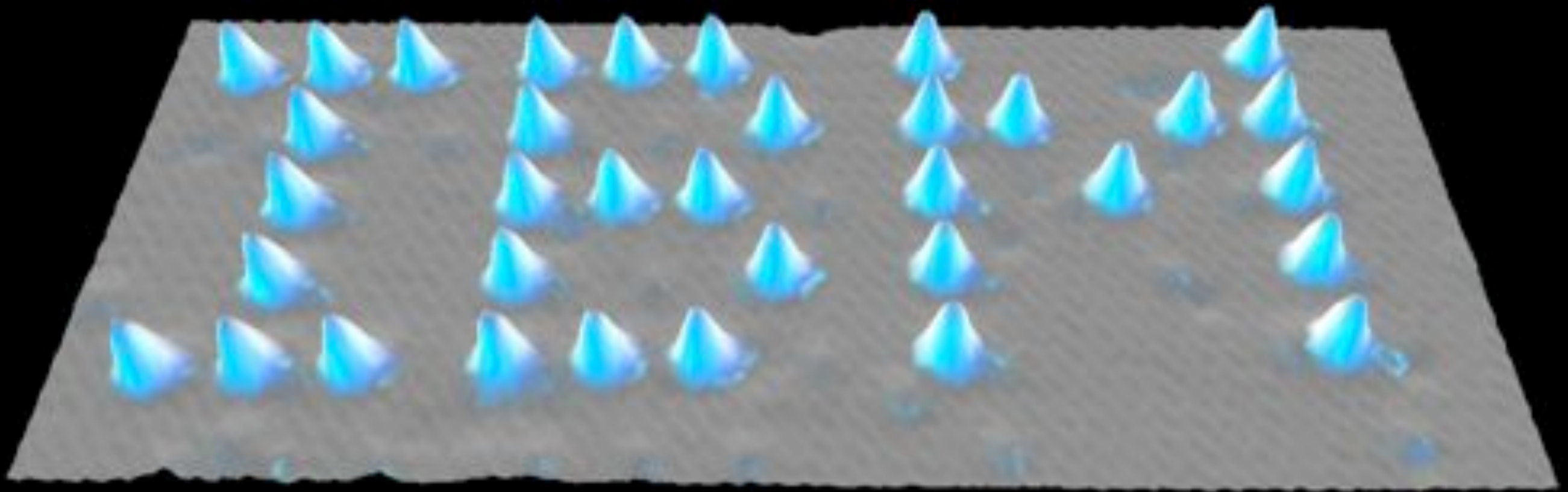


The Kanji characters for "atom." The literal translation is something like "original child."
[Lutz & Eigler]



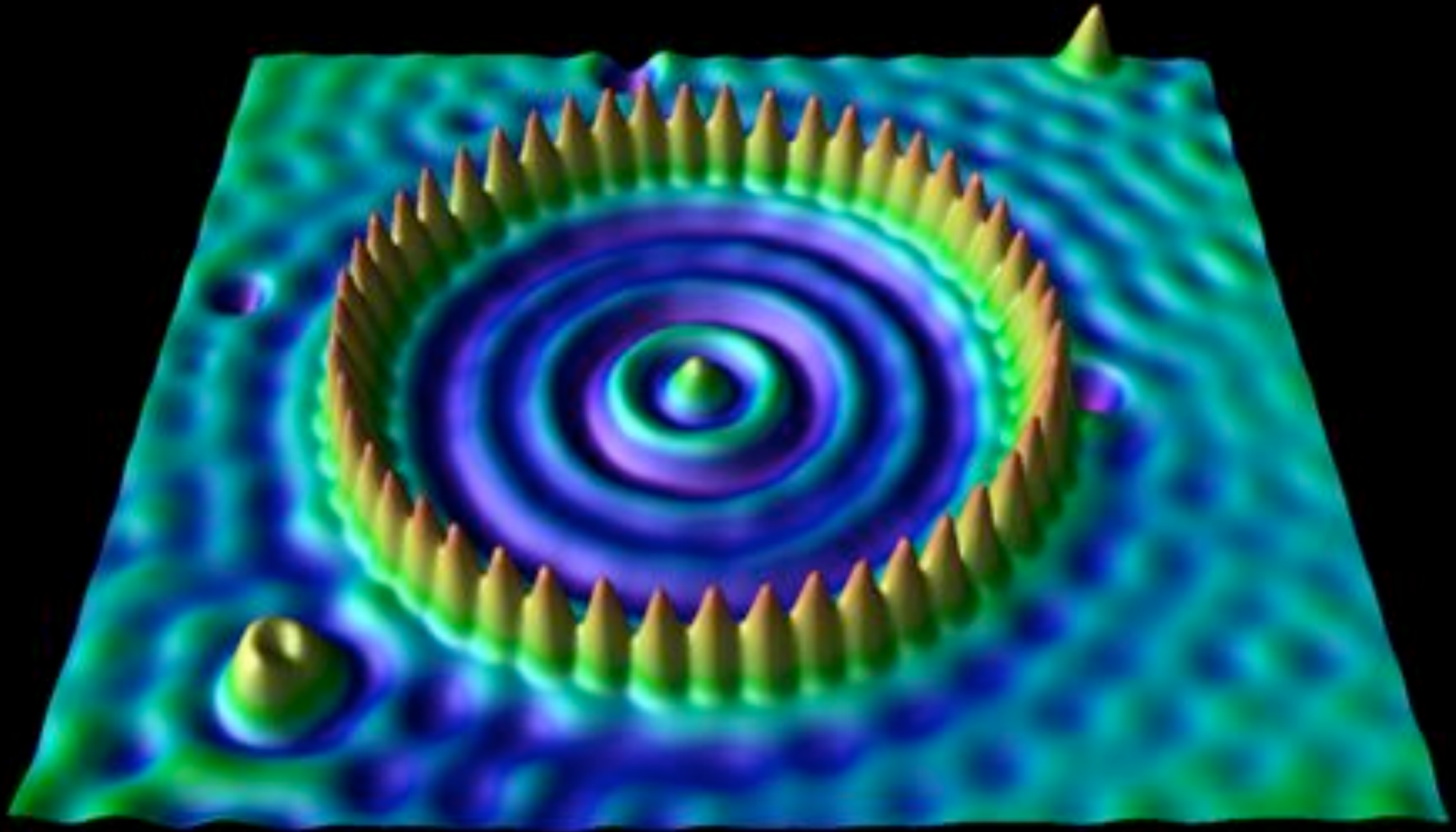
The artist, Zeppenfeld, was known to go through playful moods, leaving behind a series of images in the lab notebooks, none of which were serious in nature.
[Zeppenfeld & Eigler]

Artists have almost always needed the support of patrons (scientists too!). Here, the artist, shortly after discovering how to move atoms with the STM, found a way to give something back to the corporation which gave him a job when he needed one and provided him with the tools he needed in order to be successful.
[Eigler]



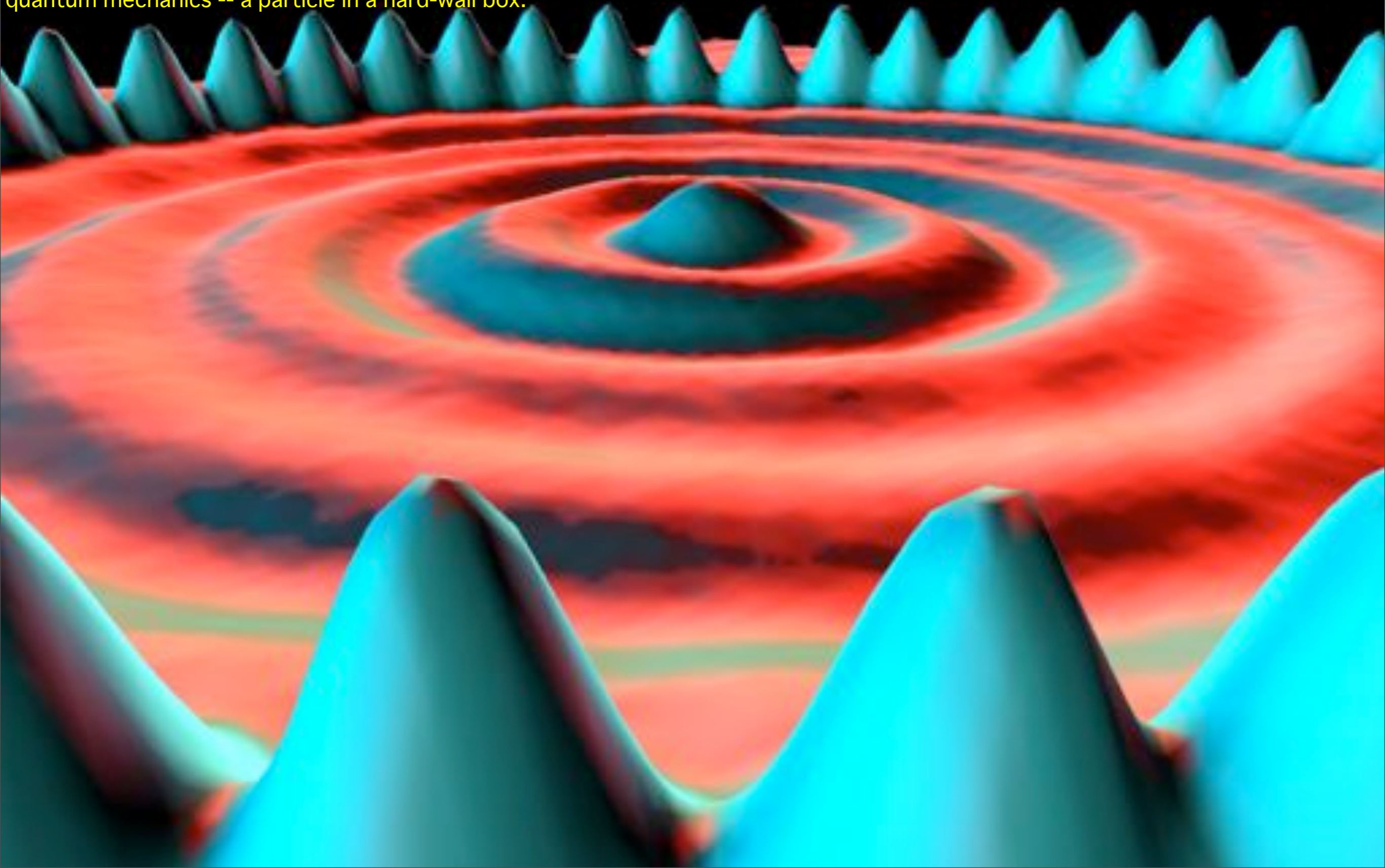


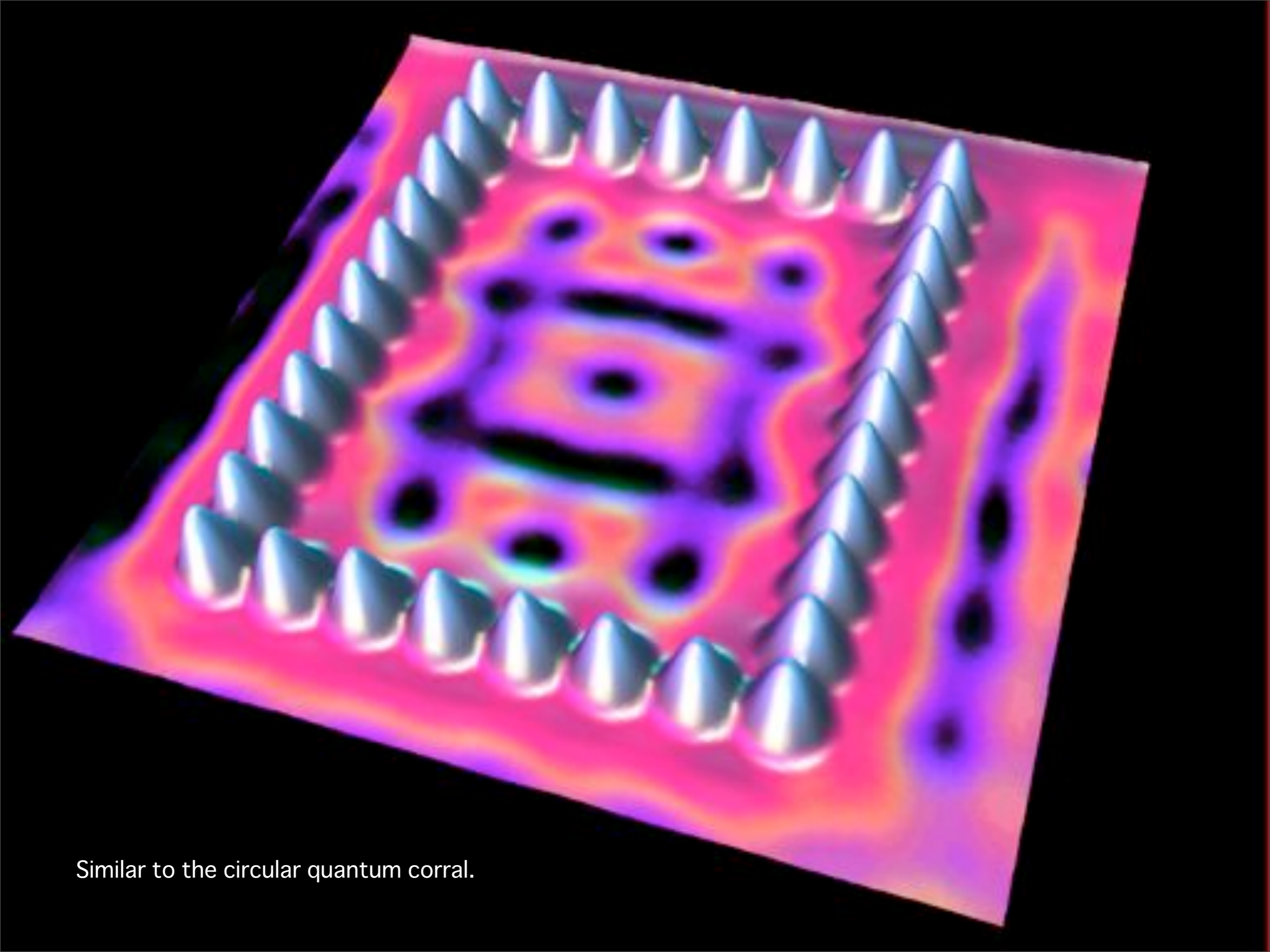
Scientists discovered a new method for confining electrons to artificial structures at the nanometer lengthscale. Surface state electrons on Cu(111) were confined to closed structures (corrals) defined by barriers built from Fe adatoms. The barriers were assembled by individually positioning Fe adatoms using the tip of a low temperature scanning tunneling microscope (STM). A circular corral of radius 71.3 Angstrom was constructed in this way out of 48 Fe adatoms.



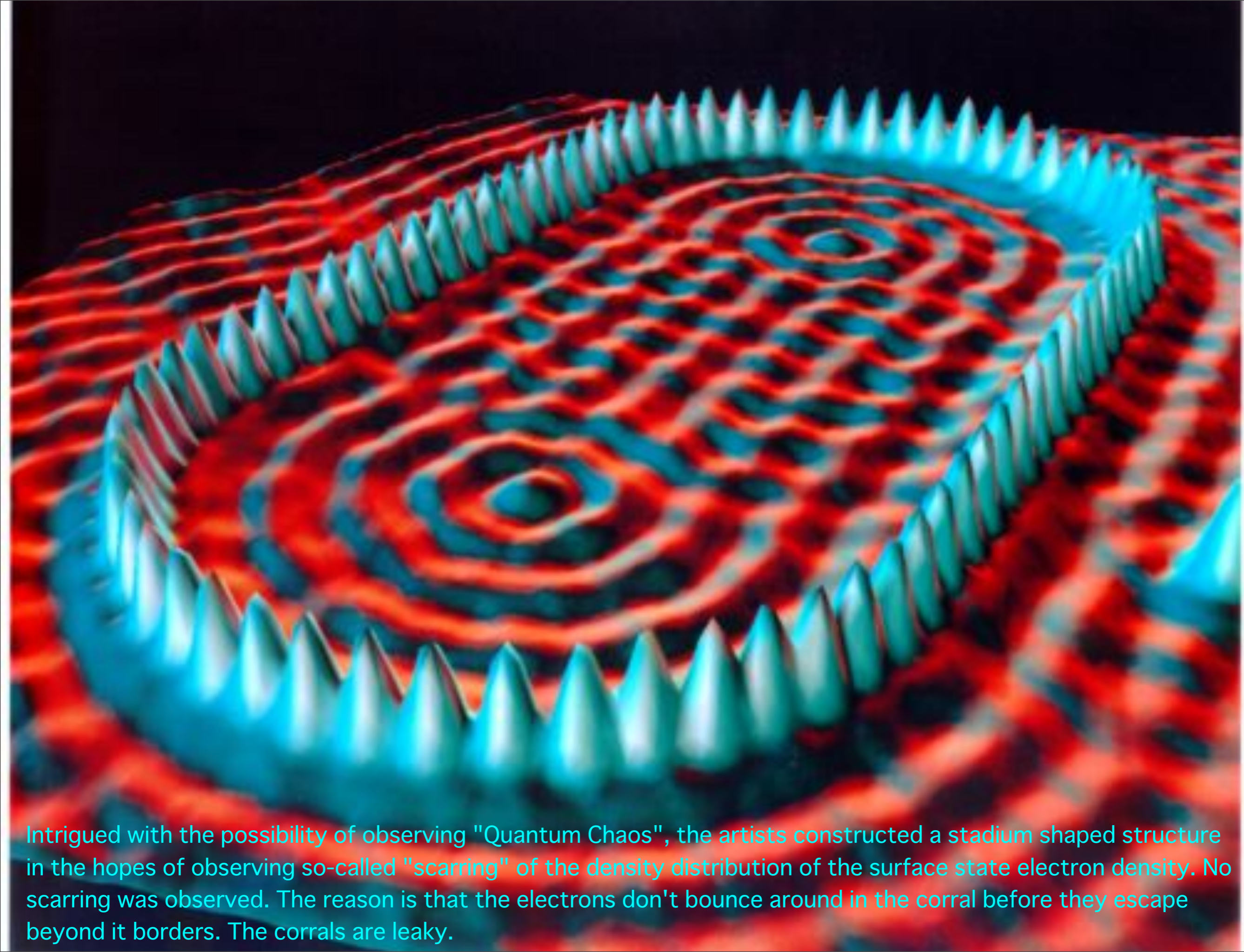
This STM image shows the direct observation of standing-wave patterns in the local density of states of the Cu(111) surface. These spatial oscillations are quantum-mechanical interference patterns caused by scattering of the two-dimensional electron gas off the Fe adatoms and point defects.

The discovery of the STM's ability to image variations in the density distribution of surface state electrons created in the artists a compulsion to have complete control of not only the atomic landscape, but the electronic landscape also. Here they have positioned 48 iron atoms into a circular ring in order to "corral" some surface state electrons and force them into "quantum" states of the circular structure. The ripples in the ring of atoms are the density distribution of a particular set of quantum states of the corral. The artists were delighted to discover that they could predict what goes on in the corral by solving the classic eigenvalue problem in quantum mechanics -- a particle in a hard-wall box.

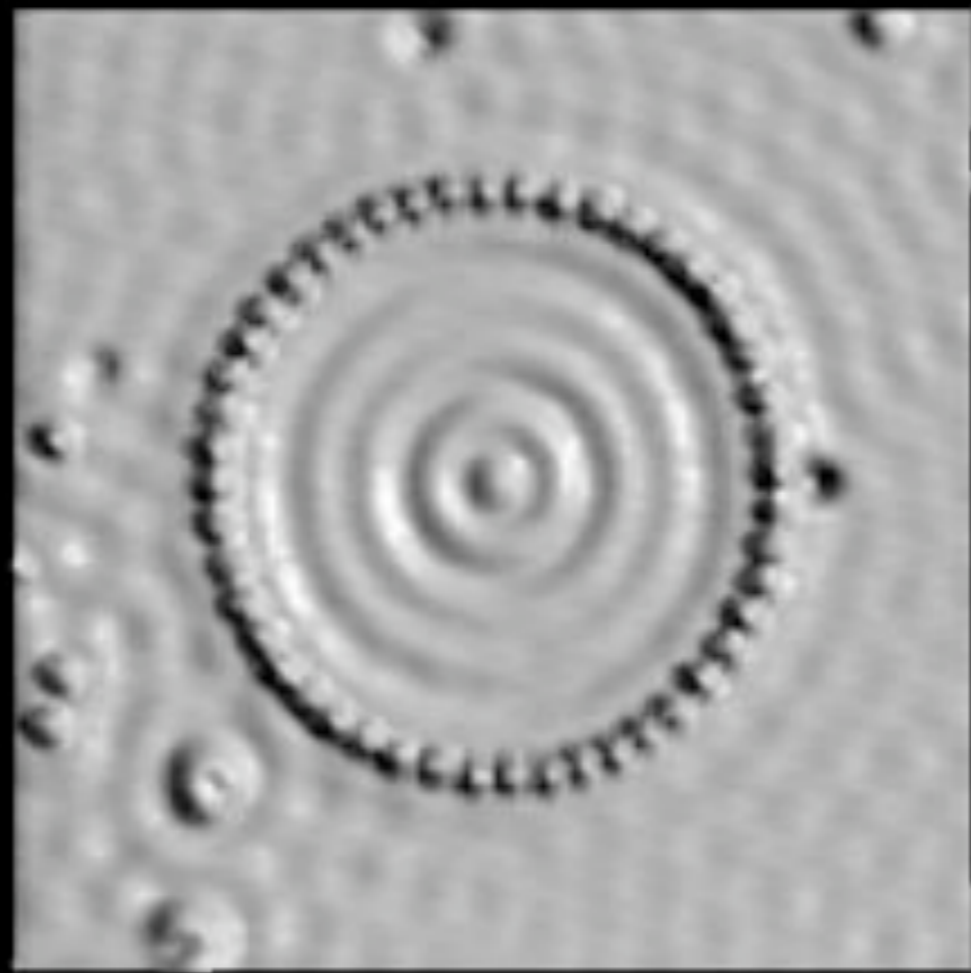
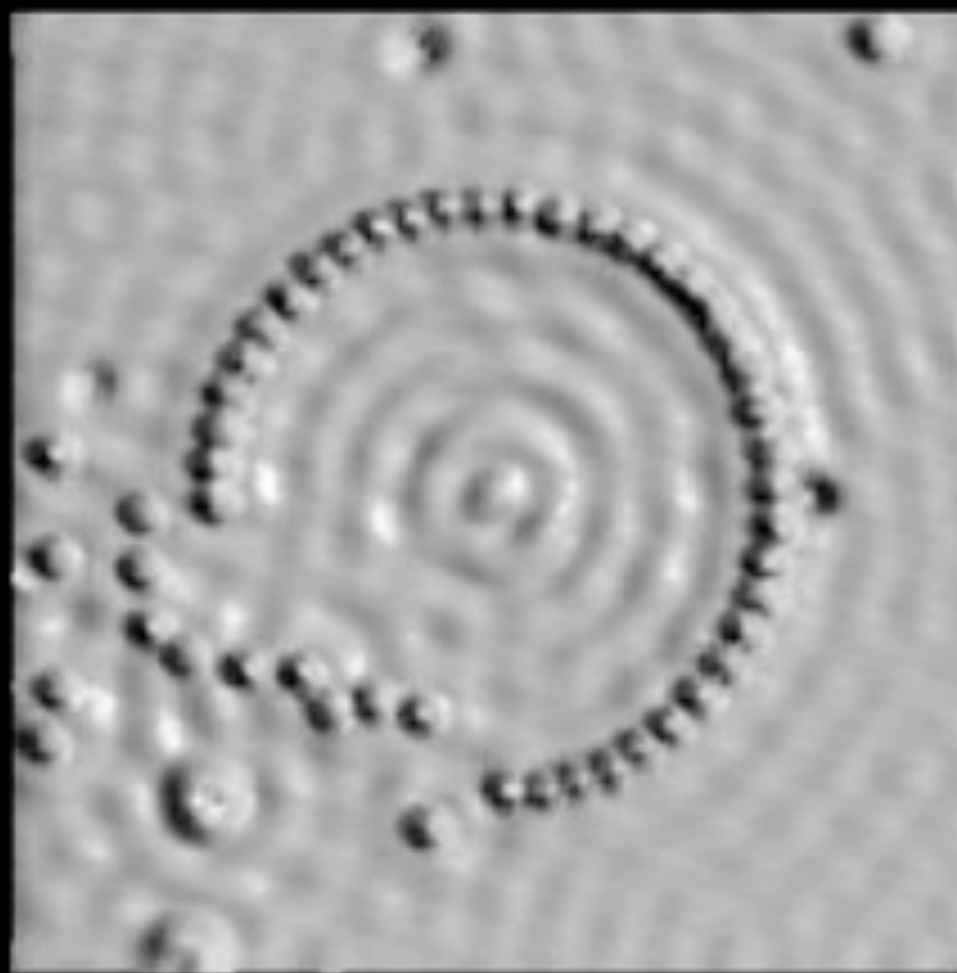
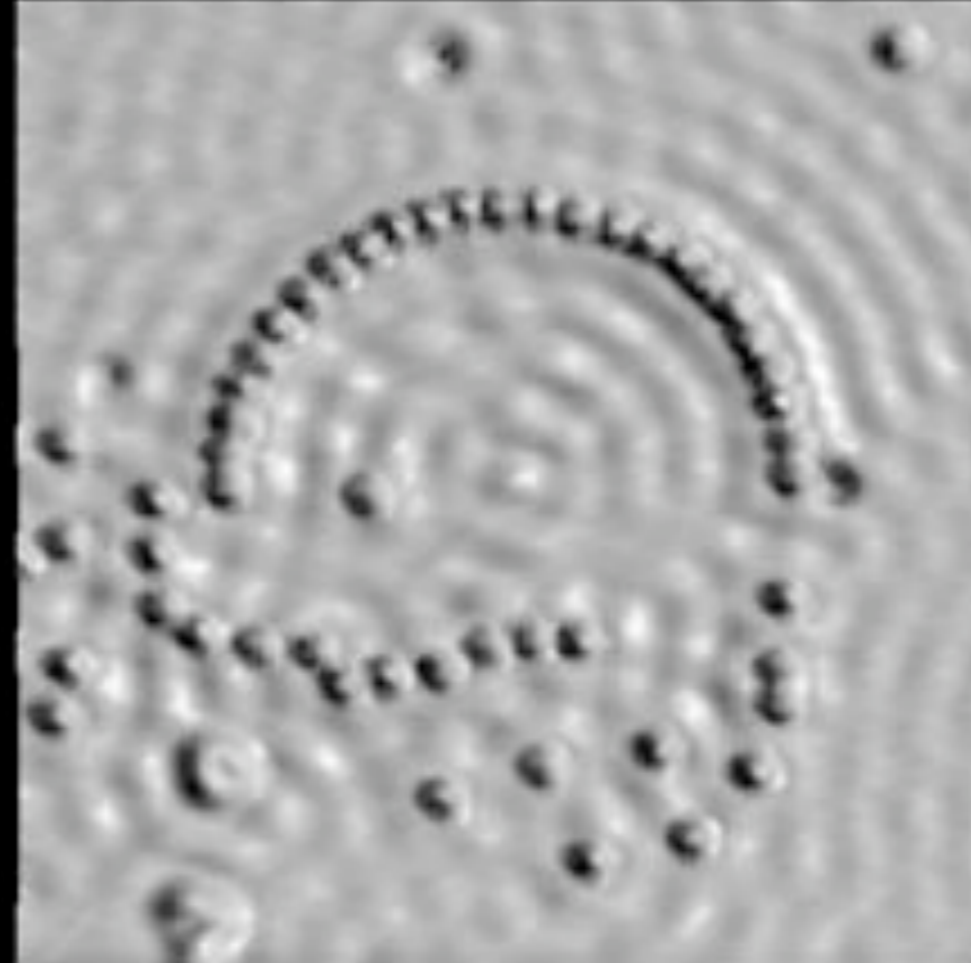
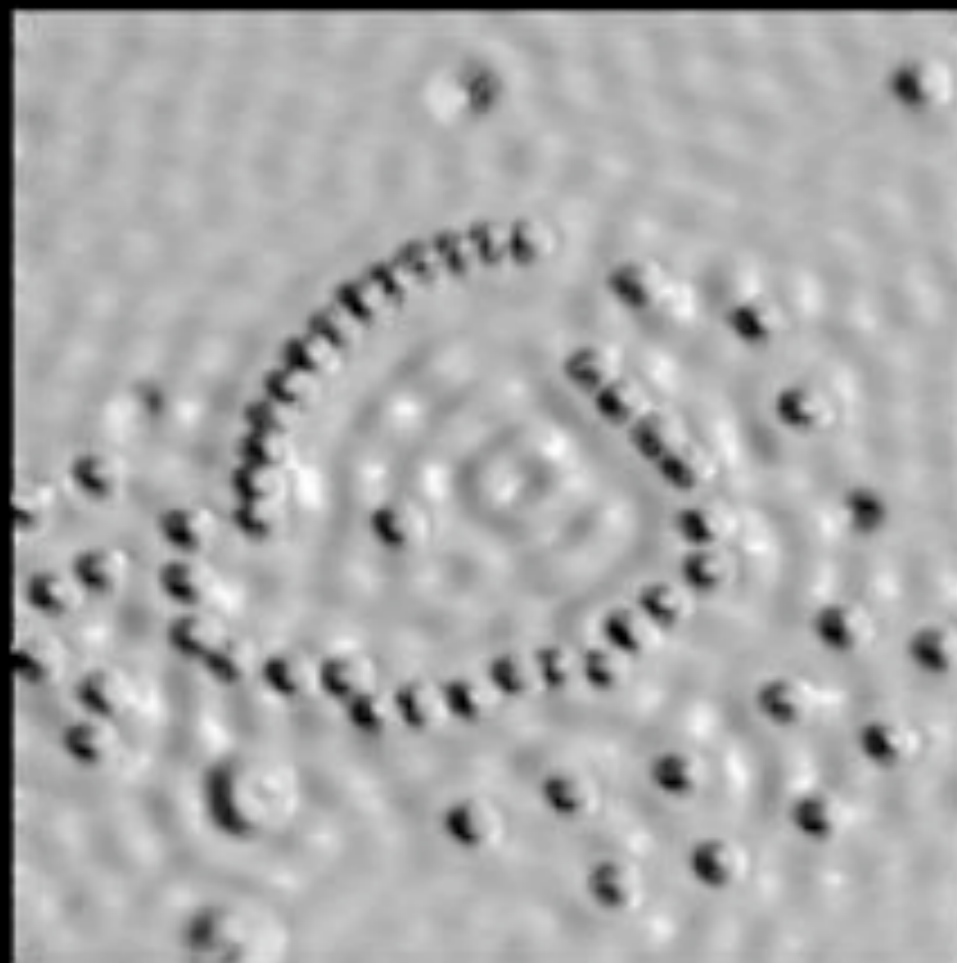




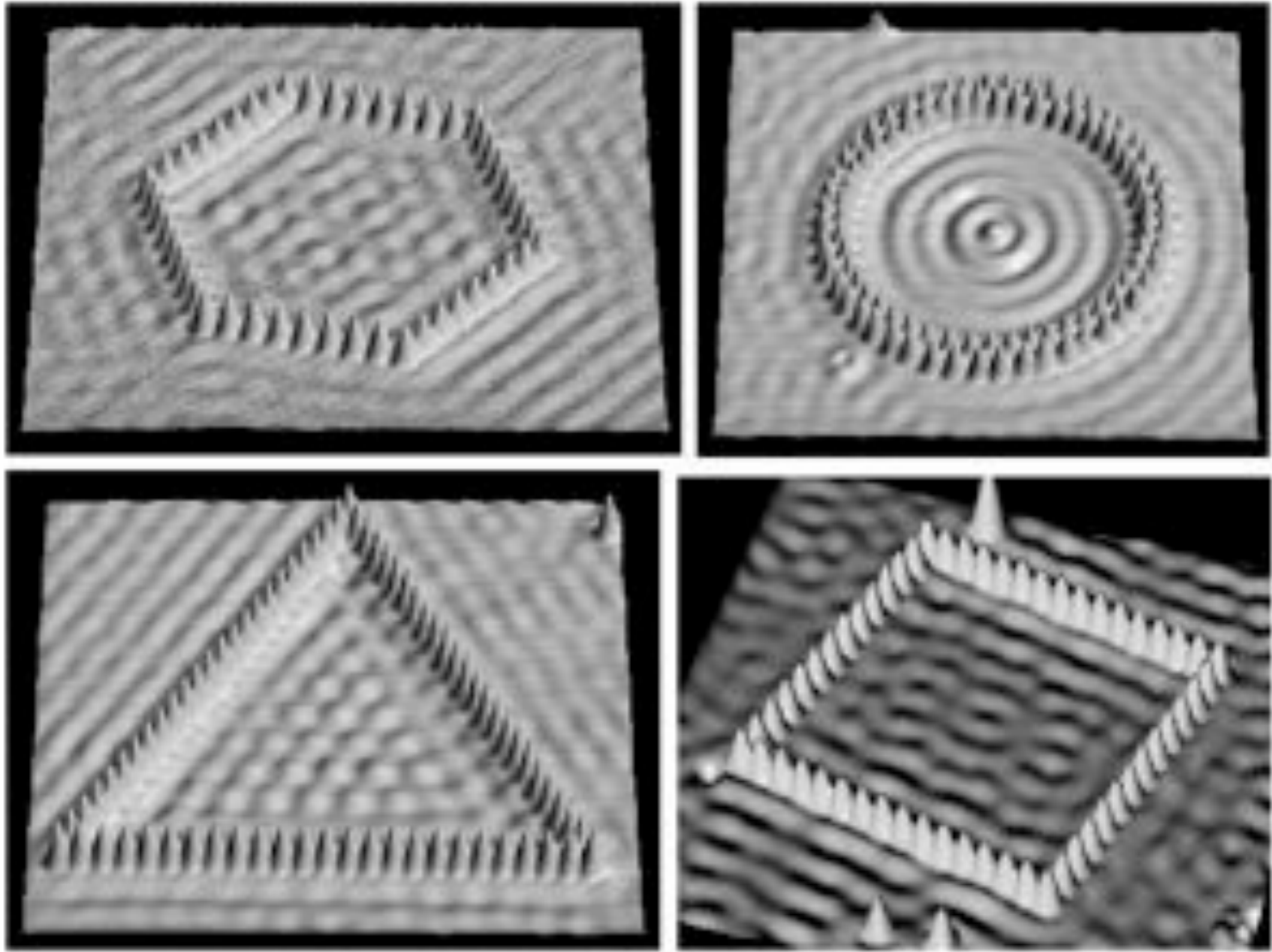
Similar to the circular quantum corral.



Intrigued with the possibility of observing "Quantum Chaos", the artists constructed a stadium shaped structure in the hopes of observing so-called "scarring" of the density distribution of the surface state electron density. No scarring was observed. The reason is that the electrons don't bounce around in the corral before they escape beyond its borders. The corrals are leaky.



Various stages during the construction of the circular corral.



We see from this collection of different shaped corrals (including one with a double wall) some evidence that the artists went through a period of infatuation with their creations. Despite having achieved structures of considerably greater complexity, it can be argued that they never surpassed the beauty of the original 48 atom circular shaped corral.

走査トンネル顕微鏡

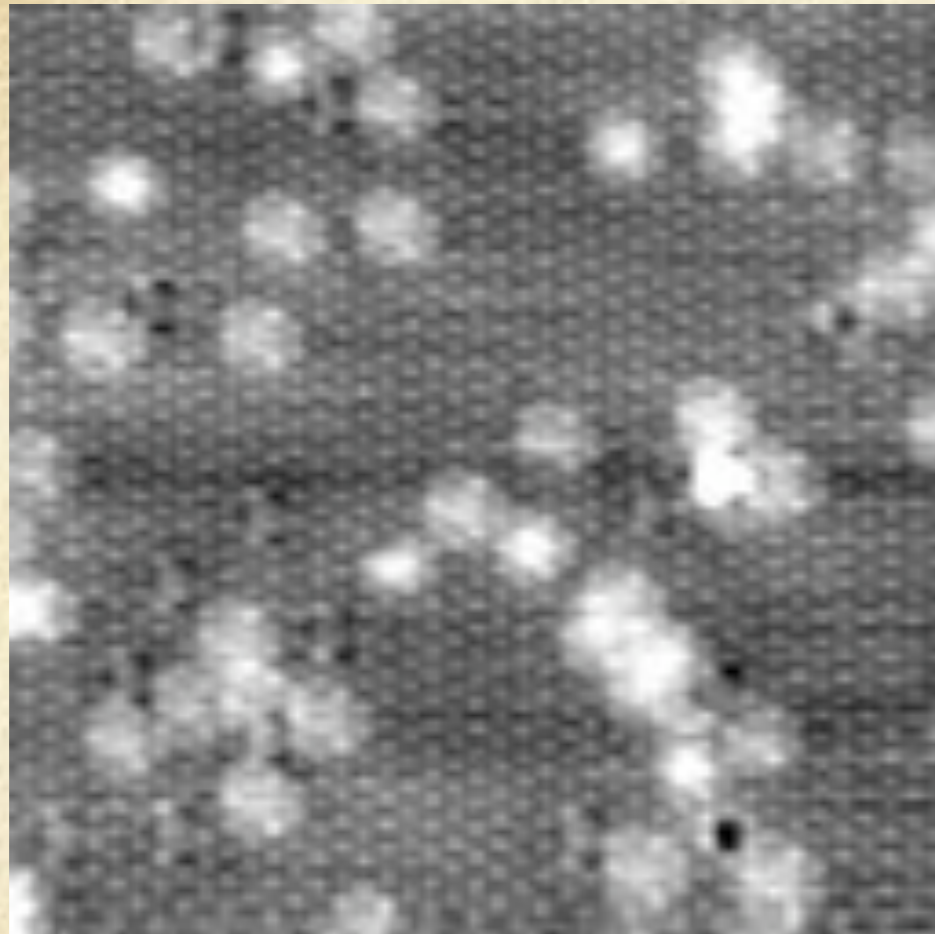
原子の動きを見る

STM movies : **Pd(111)** 面上の不純物や吸着原子の動的性質

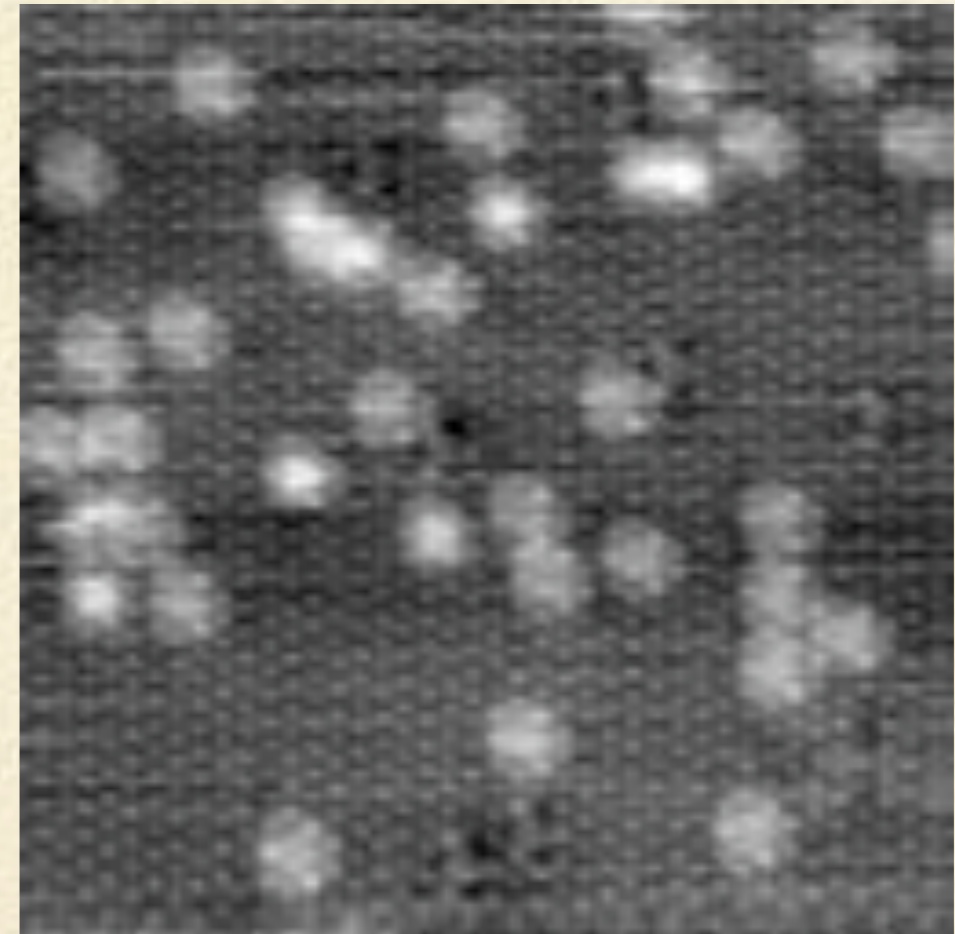
Subsurface Impurities in Pd(111) Studied by STM
M. K. Rose, T. Mitsui, A. Borg, D. F. Ogletree, and Miquel Salmeron
Journal of Chemical Physics **115** (2001) 10927.

<http://stm.lbl.gov/movie/subsurface/>

色々な温度における Pd(111) の清浄面上の不純物拡散

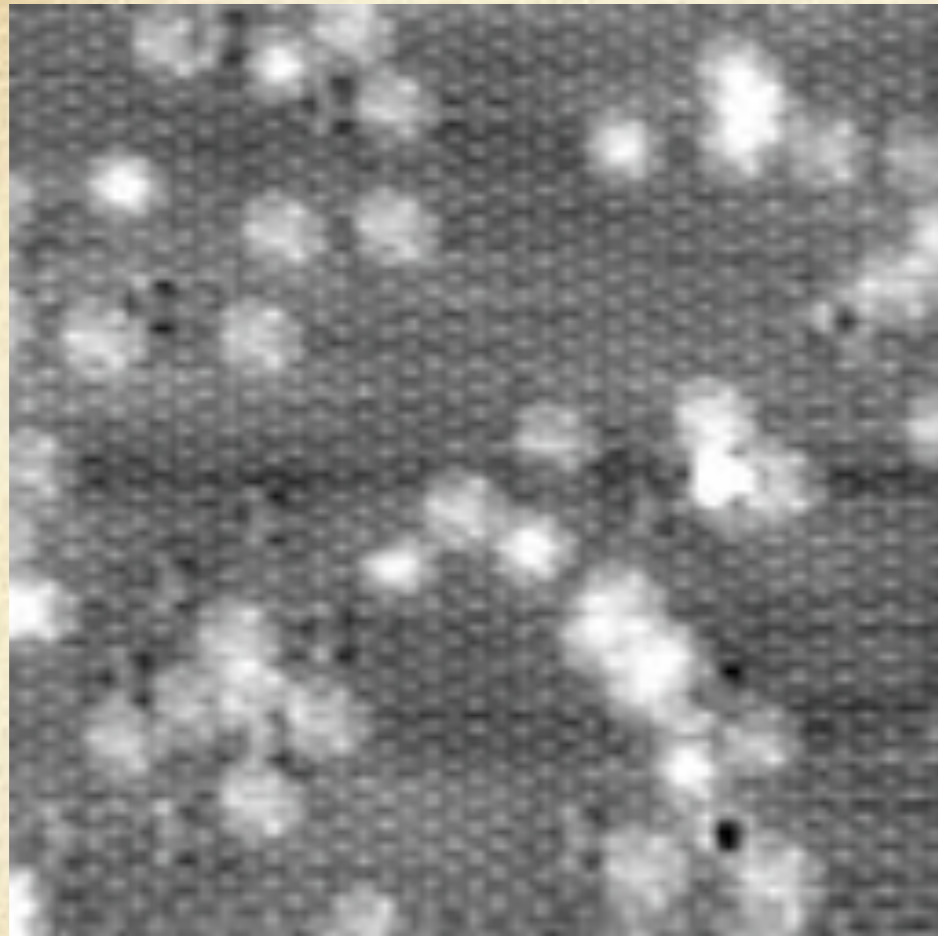


215K

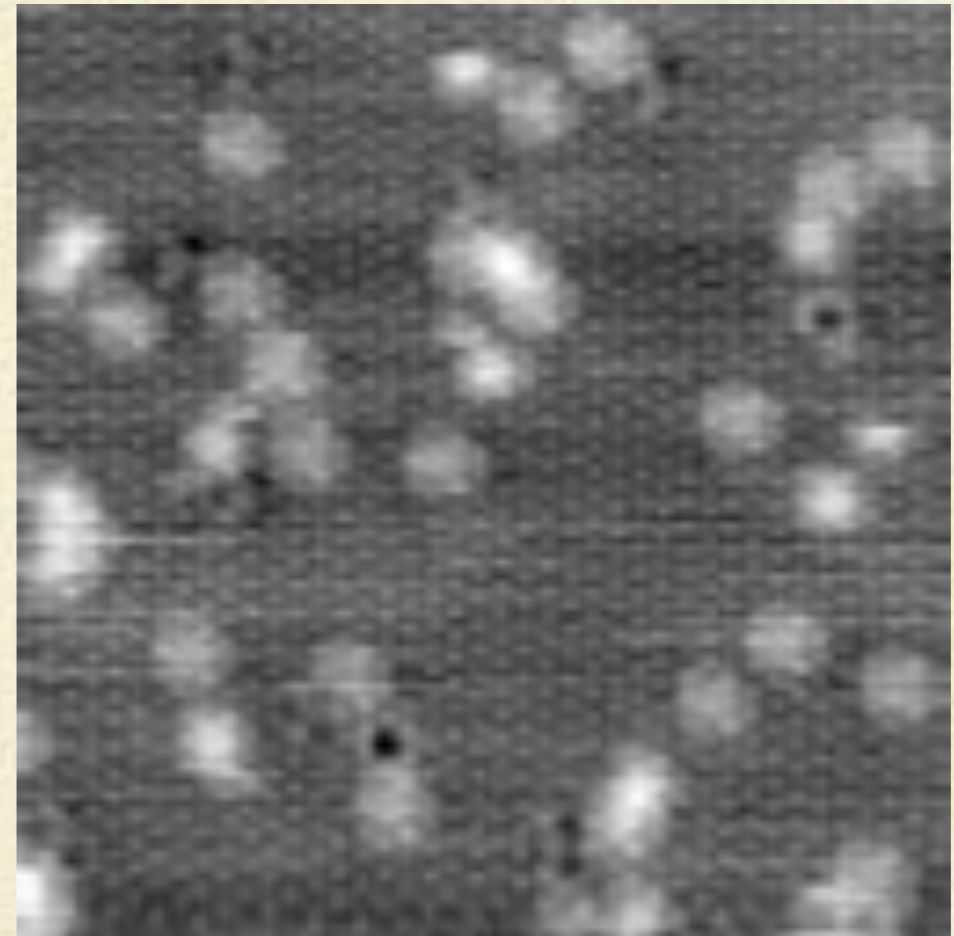


225K

色々な温度における Pd(111) の清浄面上の不純物拡散

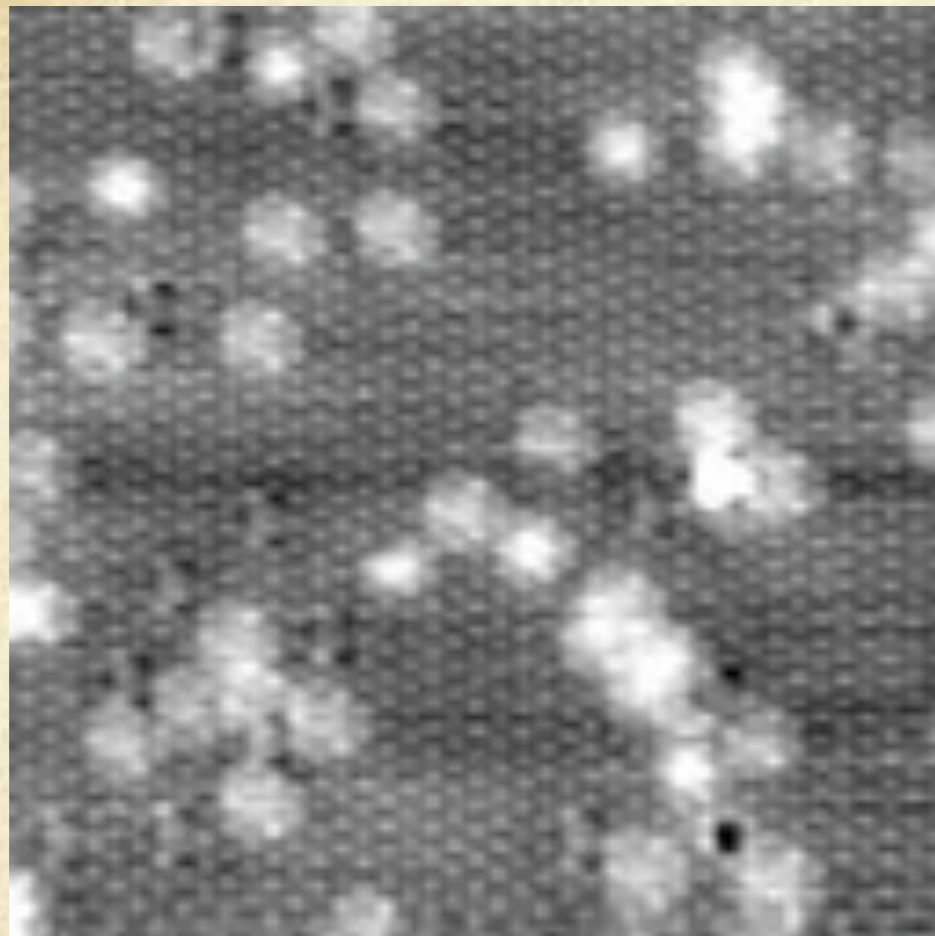


215K

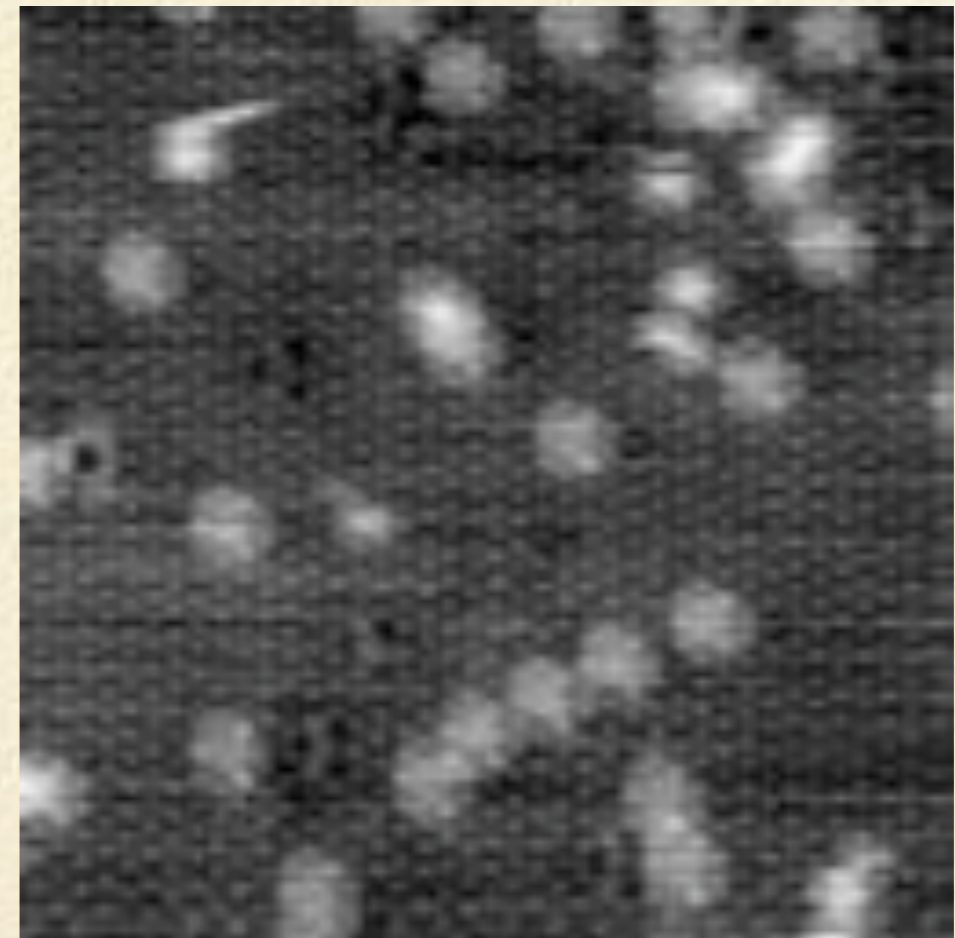


230K

色々な温度における Pd(111) の清浄面上の不純物拡散

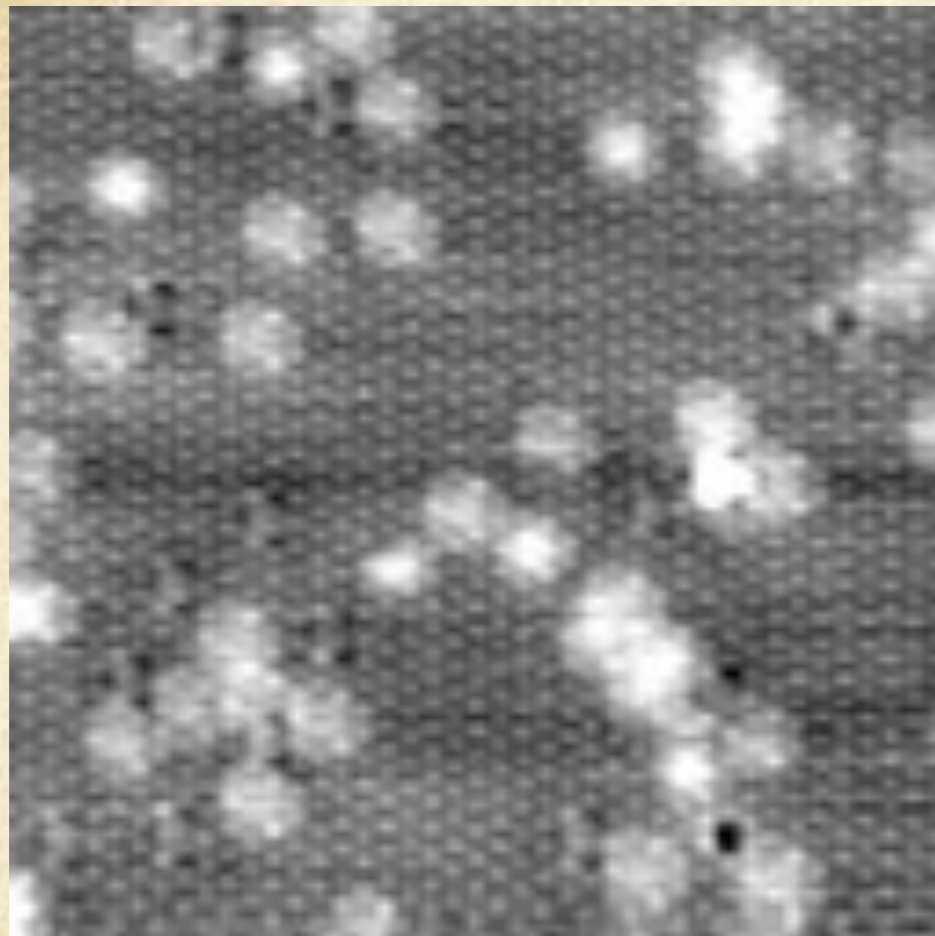


215K

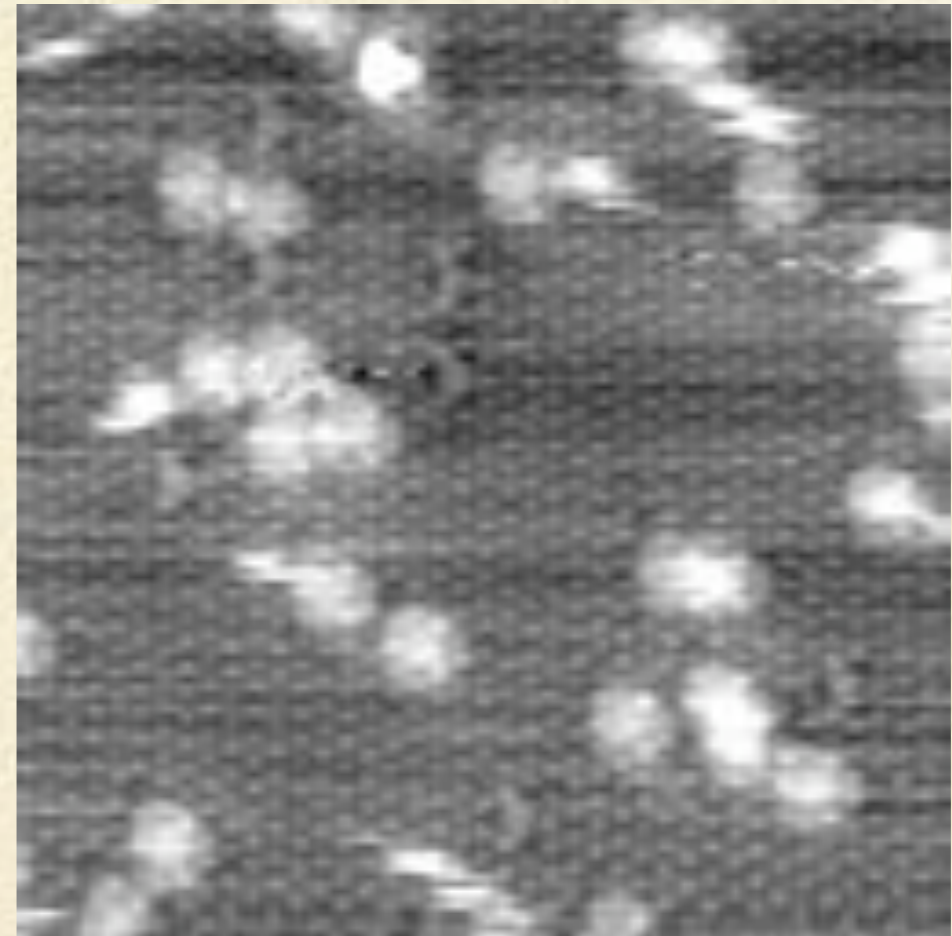


240K

色々な温度における Pd(111) の清浄面上の不純物拡散

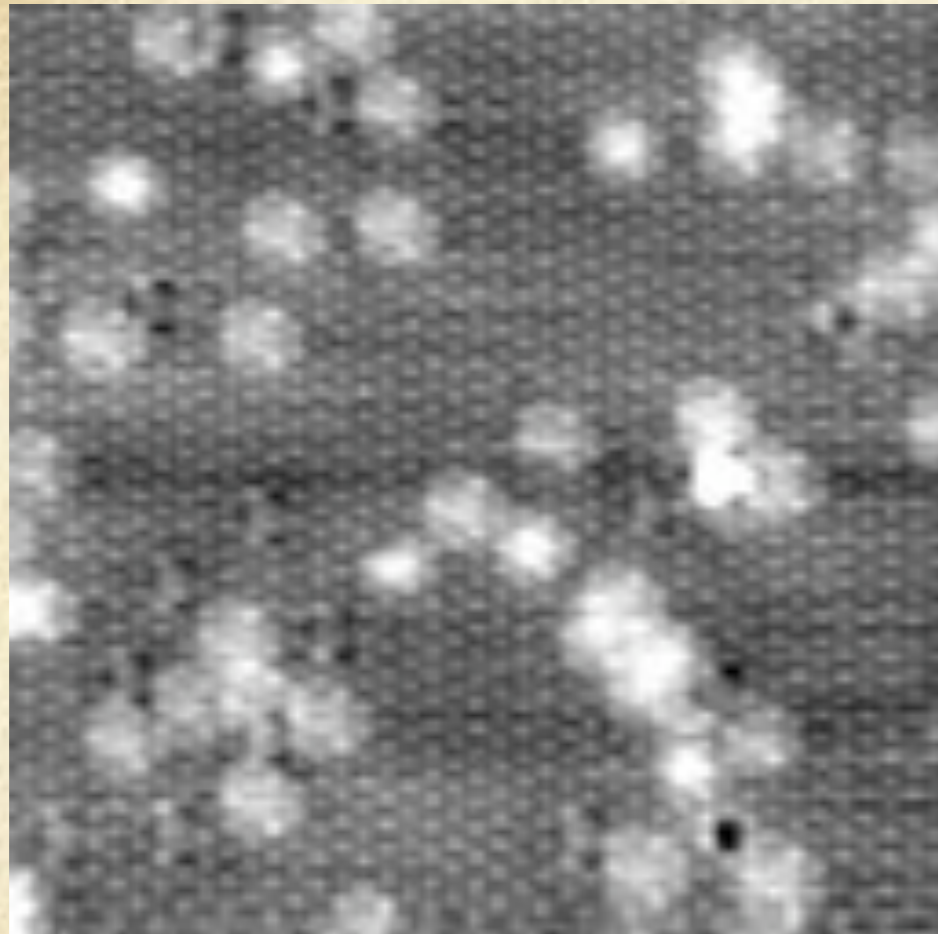


215K

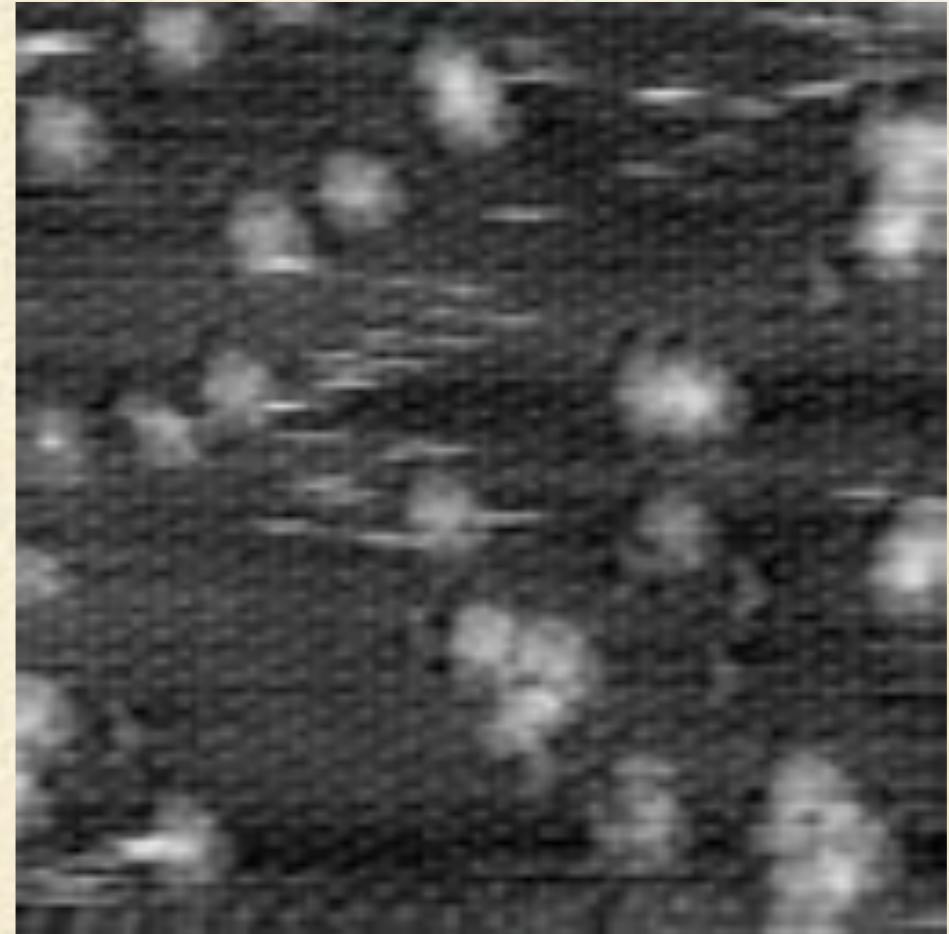


250K

色々な温度における Pd(111) の清浄面上の不純物拡散

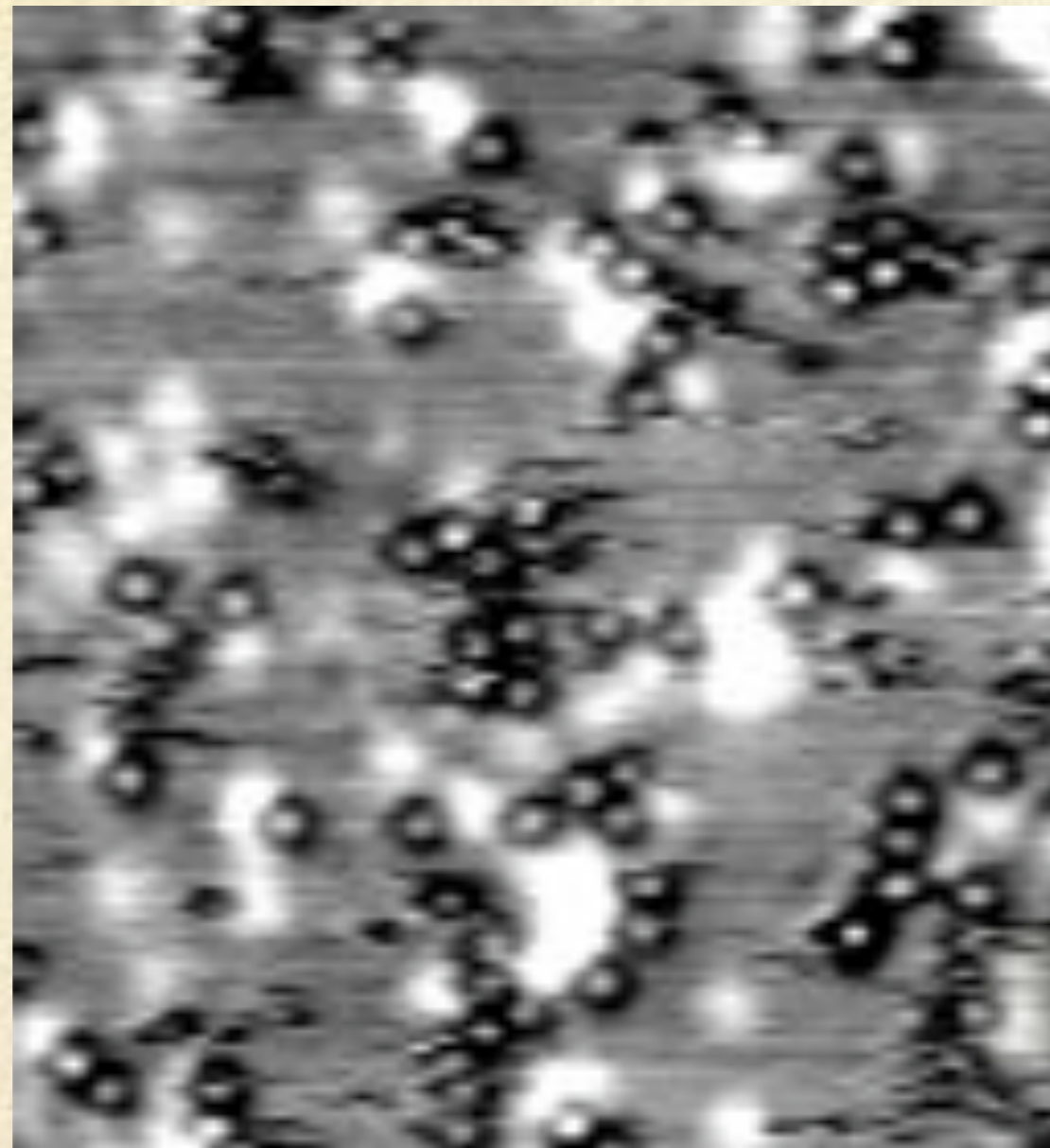


215K



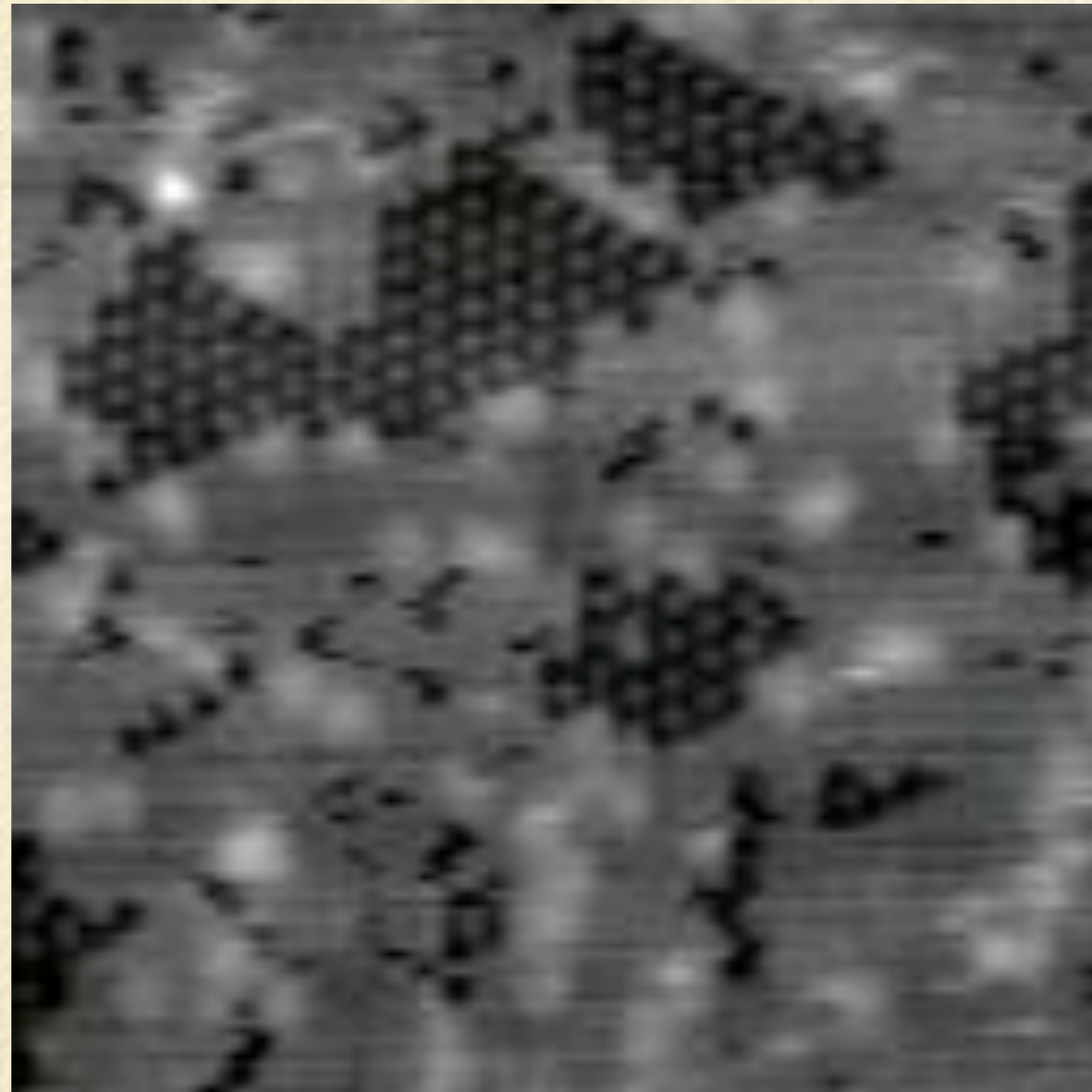
260K

不純物層と CO との相互作用: 凝集と熱拡散



clustering and thermal diffusion at 60K
(~0.04 ML coverage)

不純物層と O との相互作用: 205Kの島状酸素



O interaction with subsurface impurities

電子線ホログラフィー

日立中央研究所、外村 彰

「電子波が開く世界」

磁力線を見る

構造を見る

量子磁束を見る

Aharonov-Bohm 効果

ベクトル・ポテンシャル

A

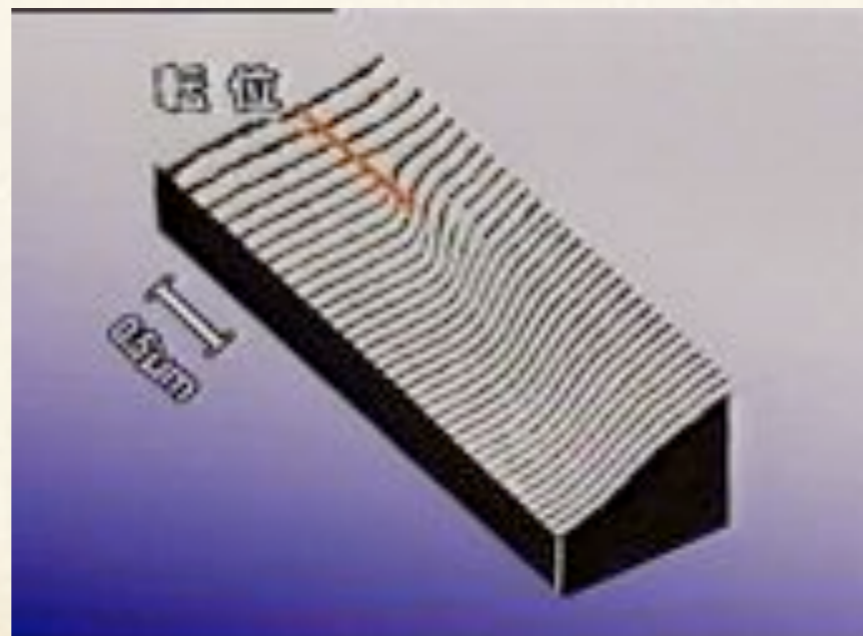
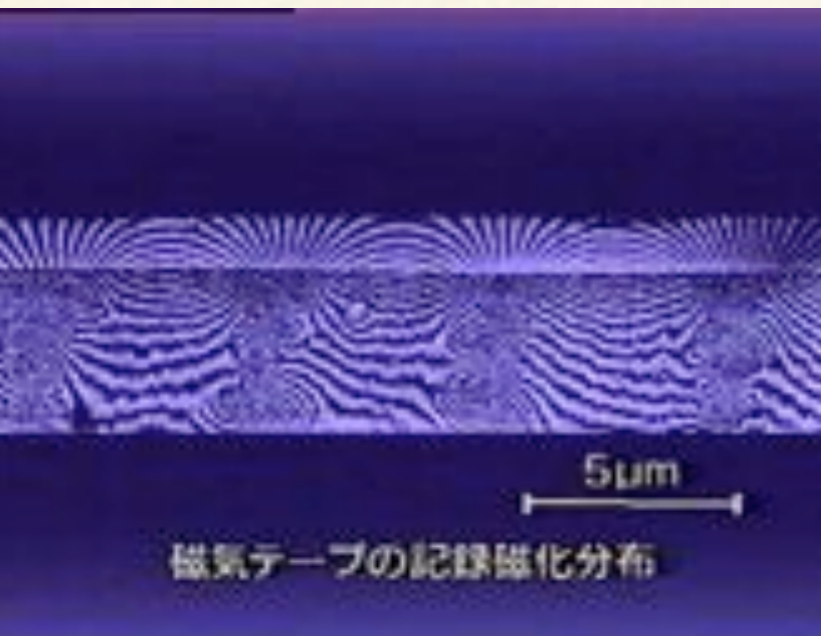
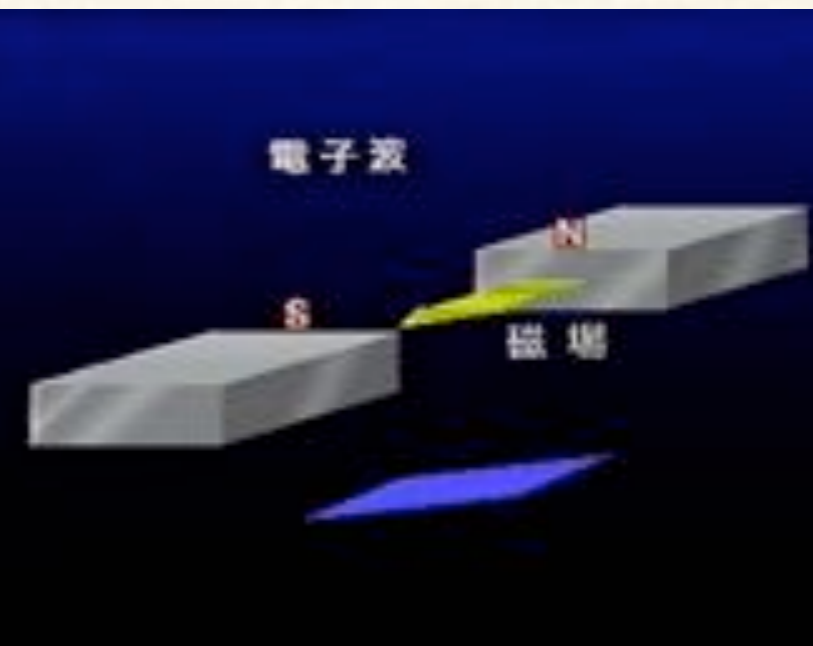
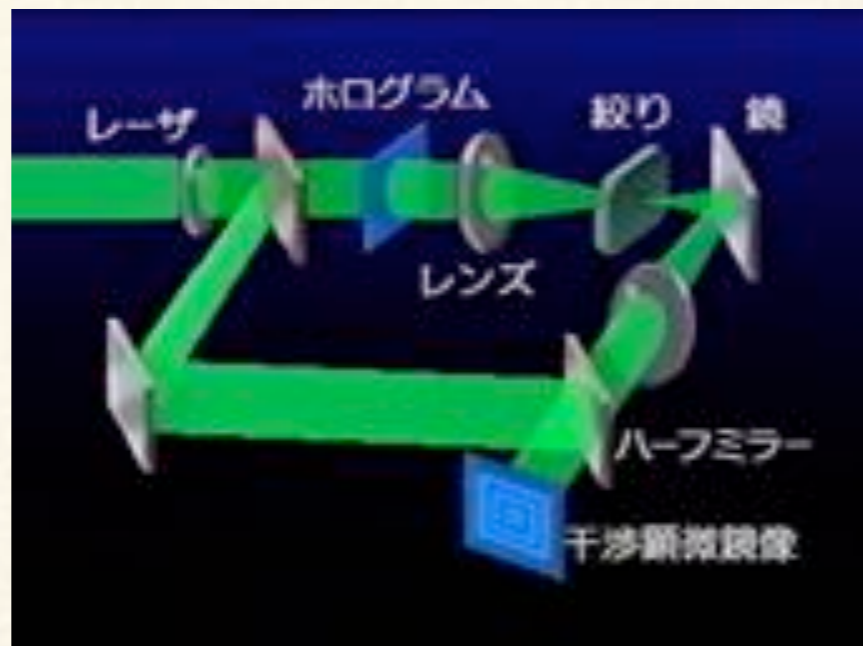


$$\Delta\phi = \frac{e}{\hbar} \int A ds$$

電子波がひらく世界



市教

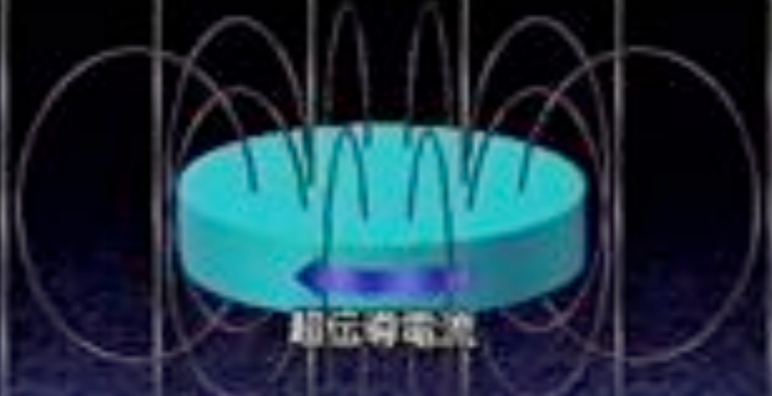


常伝導状態

磁場



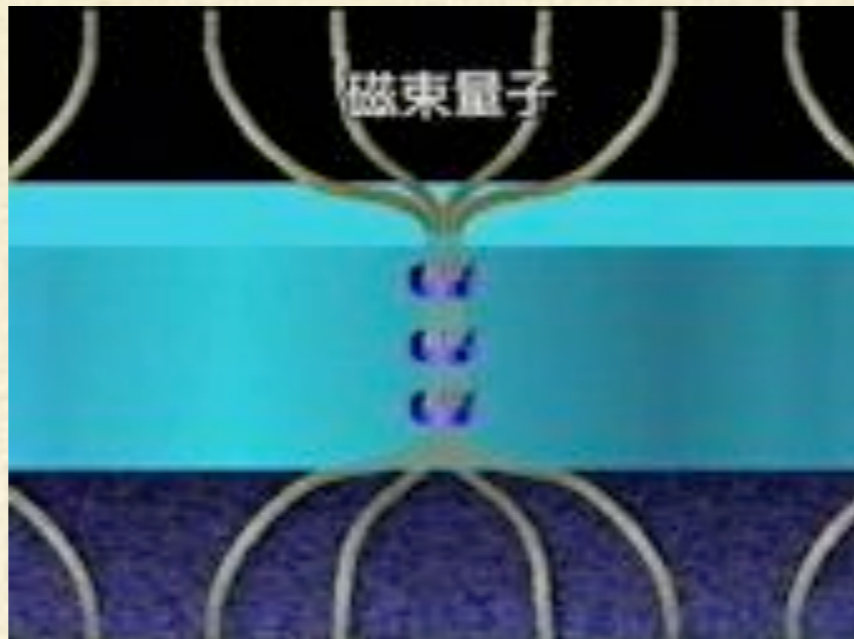
超伝導電流



マイスナー効果



磁束量子



電流



$\Phi_0 = h/2e$

