

## 極低温走査プローブを用いた単一分子振動測定—非弾性トンネル分光による化学分析

多元物質科学研究所  
多元物質科学研究所

米田 忠弘 (komeda@tagen.tohoku.ac.jp)  
岡林 則夫

### §1. はじめに

STMは探針である金属ティップと試料表面を距離が1nm以下に接近させ、両者にバイアス電位(現実的に4V程度以下)を印加したとき流れるトンネル電流(数nA以下)を検知することで動作する顕微鏡である。実空間で原子像が得られるという特性は表面科学分野に革命的な進展をもたらした。

BinningとRohrerによるSi(111)表面に関する報告は1982年に見ることが出来るが[1]、20年以上経った現在でも常に新しい現象や改良された測定手法が発表されていることは驚くべきことである。現在STMをもちいて単一分子の化学分析がどこまで進むのかが議論されているが、これを表面計測の進歩として位置づけることは容易に出来る。すなわち

1960年に現れる実用化された低速電子線回折

(LEED)による表面敏感な構造解析手法の出現、1970年に現れる高分解能電子エネルギー分析器による電子状態・振動状態の分光の実現、1980年代のSTMをもちいた原子構造の観察を経て単一の原子・分子の化学状態を計測できるように発展してきたと考える。しかしながらトンネル素子における電流—電圧特性の解析から界面に存在する分子の振動スペクトルが得られることは、すでに1966年のJakleviとLambeらによってInelastic Tunneling Spectroscopy (IETS)という手法として発表されている[2]。分子を挟み込んだ金属—絶縁体—金属

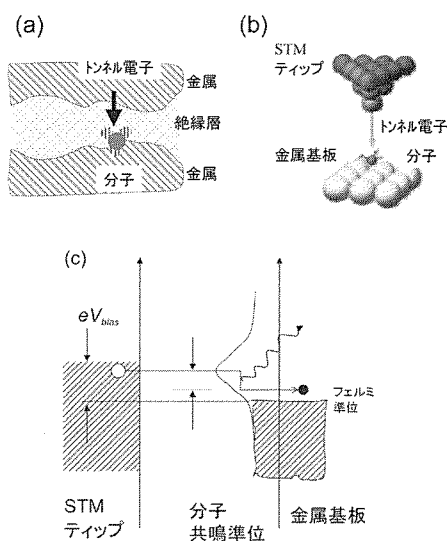


図1 非弾性トンネル分光 (IETS) を用いた分子の振動分光の模式図: (a) MIM トンネル素子を用いた場合 (b)STMを用いた場合. (c) トンネル電子による分子の振動励起の機構: 共鳴トンネル機構の模式図

(MIM) トンネル接合がこの測定に用いられる (第1図(a)). IETSによる分子の振動測定は、しかしながら表面科学で広く用いられてきたとはいえない。IETSによる分子振動の測定は素子の作成時に接合部に分子を埋込む必要があるため、その過程で生じる分子の変化や界面での分子の配向などは全く制御できない。ともに界面の研究は大きなテーマであるにもかかわらず表面科学とIETS研究はある意味独立して発展した。IETS測定では多くの

データが蓄積され、それらはすぐれたレビューにまとめられている[3-5]。その視点から考えると、トンネル現象を用いて得られてきた様々な物性の探索手法が、表面構造の観察を越えてさらに深く表面科学と合流を始めたとも捉えられる。1958年のEsakiによるp-n結合におけるトンネル現象の発見から[6]、今日まで常にトンネル現象には新しい現象が捉えられて発展してきた歴史を見ると、単一分子の振動分光の計測は今後のトンネル電子を用いた原子レベルでの様々な物性計測の端緒にすぎないのかもしれない。

## §2 IETS 測定 の原理

IETS 測定においてトンネル電子が振動を検出するメカニズムについて議論する[5]。電子でフォノンや分子振動を励起する手法としては電子エネルギー損失分光 (EELS) があるが、これは単色化された低速の電子 (数 eV のエネルギー) を試料表面に入射させ、反射してくる電子をエネルギー分析しそのエネルギー損失を測定して振動を検出する方法である。そこでは入射電子が作る電気双極子による振動励起であり入射電子と分子の振動は長距離の相互作用である。IETS においては EELS とは振動励起のメカニズムが異なっていると考えられており、トンネル電子と分子の短距離の相互作用のメカニズムが提唱されている。広く支持されているモデルに共鳴トンネルによる励起メカニズムがある[7] (第1図(c))。分子が基板に吸着することで金属との混成軌道を形成しフェルミ準位付近にあらたに形成される準位は共鳴準位と呼ばれるが、このモデルで

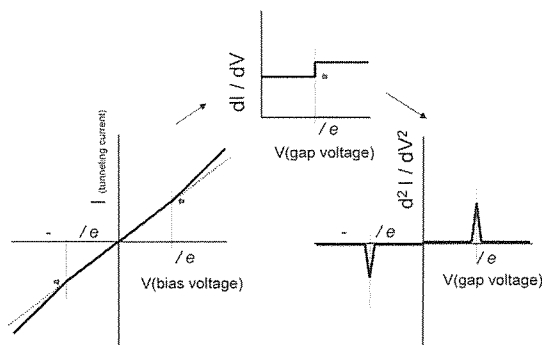


図2 振動モードの励起 (エネルギー  $\hbar\omega$ ) によるトンネル電流の I-V 曲線の変化、およびその1階、2階微分の形状。

は電子がティップ-共鳴準位-金属とトンネルしていくことを仮定する。金属と分子が化学結合で結びついているときには、金属にバイアスをかけたときにも両者の電子準位は同じように上下すると仮定してよい。基板金属に正のバイアス電位を印加した場合、電子はまづティップより共鳴準位にトンネルする。この電子は一定時間、共鳴準位に滞在した後に基板にトンネル過程で移る。トンネル素子におけるクーロンブロッケードでは中央の孤立した電極の電位が上昇すると考えられるが、ここでは分子が負イオンになると記述される。電氣的に中性な状態から負イオンになったことで分子は構造最適化を行い、一般的に原子間の間隔が伸びる。共鳴準位から基板にトンネル電子が移動することで、再び分子が中性状態に戻り、その構造も元に戻ろうとするが、その際ある確率で分子振動が引き起こされる。言い換えれば分子が負イオンから中性状態と変化する際に、ある振動モード (振動エネルギー =  $\hbar\omega$ ) が  $n=0$  から  $n=1$  へ励起される可能性がある。ここで終状態が  $n=1$  の場合には、トンネル先である基板の終状態のエネルギーはもとの状態より  $\hbar\omega$  だけ小さい。トンネル電子が入るためには、終状態はフェルミ準位より上でなくてはならないから、トンネル電子が分子に与えることのできるエネルギーの最大値は  $eV_{\text{bias}}$  (ここで  $V_{\text{bias}}$  はバイアス電位) となり、 $eV_{\text{bias}} > \hbar\omega$  のときのみこの振動モードを励起することができる。この後者の関係が満たされるとき終状態の振動状態に関して  $n=0$  と  $n=1$  の2つの状態を取りうる。従って電子が共鳴準位から基板にトンネルする頻度は、終状態の数が多くなりトンネル過程のチャンネルが増えたことにより増加する。単純化されたモデルでは金属に対するトンネル電流の I-V 曲線はオーミックであり  $I = cV$  ( $c$  は定数) の関係で表されるが振動モードの励起の閾値 ( $V_{th} = \frac{\hbar\omega}{e}$ ) 以上では  $I = cV + c'(V - V_{th})$  (負側  $I = cV + c'(V + V_{th})$ ) で表現される (第2図)。同じ図に、I-V 曲線の1階微分、2階微分が示してあるが、2階微分ではバイアス電位の正側負側にはそれぞれ凸と凹のピークとなって観察される。

### §3 IETS 測定装置のセットアップ

MIM トンネル素子におけるトンネリングは一様な厚さの絶縁層を介して各場所で平均的に起こることは現実的にはまずありえず、ミニチップと呼ばれる原子レベルでの突起の部分でトンネル過程が並行して起こっていると考えられる(第1図(a))。それに比較して STM-IETS のセットアップではトンネル電子はほぼすべてが分子の範囲にトンネルすると考えられ(第1図(b))、単一分子についての振動情報を得られる。またティップを用いた STM による分子の像観察、あるいはティップを遠ざけることで他の分光手法を用いた分析が可能である。Plummer が問題視していたギャップに存在する分子の状態を規定することは STM-IETS の構成を用いることで解消される。このような優れた特性が期待されながら分子において明瞭な STM-IETS スペクトルが示されたのは1998年のHoグループによるものが最初であろう[8, 9]。STM の発表から16年の時間が経過している。IETS が専門であった多くの研究者も STM の開発当初から関心を示したが、STM-IETS の不安定さから分子の IETS は STM-IETS では測定は難しいと考えられ、それは1990年代になってからの報告にも見ることができ[10]。その測定が困難な理由は STM の測定原理と表裏一体である: ティップと試料間の距離が可変である STM の構造は機械的・熱的な不安定さを含む。STM をもちいた分光法である STS は比較的早くから測定がなされたが、STM-IETS には STS とは異なる困難さがある。STS 分光は電子状態の分光を目的とすることが多く、固体における電子準位は1eV程度の半値幅を持って広がっているものが多い。そのため STS の測定においては I-V 曲線を測定しそれを数値微分し  $dI/dV$  (おおざっぱに状態密度に相当する) という手法で測定が可能である。しかしながら振動ピークの半値幅は1meV以下であり、このような鋭い構造を I-V 曲線の数値微分で検出することは困難である。その検出には MIM 素子を使った IETS で用いられていたロックインアンプによる変調微分法により電流の2次微分を直接検出する方法に頼らざるを得ない。実際の STM のエレクトロニクスに

おける構成を示す(第3図)。スイッチ A を開くことで、フィードバック回路が切断さティップ-試料間の距離が固定される。その後スイッチ B を閉じ変調電圧が重畳されたバイアス電位がサンプルに印加され、ロックインアンプにより電流の2階微分が得られる。実際上ロックインアンプを用いた測定手法には長い時定数が必要で、ひとつのスペクトルの測定は数分におよぶ。その間フィードバック回路を切断した状態で、ティップ-分子間の相対位置が垂直方向にも水平方向にも一定に保たなければならない。垂直方向には1Åの差がトンネル電流で10倍の違いを生じ、また水平方向にはティップが分子から外れれば測定データが意味をなくしてしまう。従来の像の観察に比較しても格段に困難な測定条件であるといわざるを得ない。

ヘリウム温度での温度平衡をたもつことにより分子の表面上での運動を凍らせることができることはもちろん、ティップと試料の相対的な位置のずれが測定時間内で無視できる程度に抑えられる。もちろんフェルミレベル付近の電子状態の広がりを抑えることで明瞭な振動ピークを得ることに貢献している。

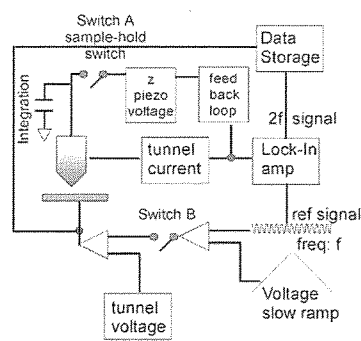


図3 STM-IETS の回路の模式図

### §4 極低温 IETS 測定装置

このような背景から STM を用いた分子振動分光の測定においては極低温が必要となるが、ここでは我々が開発した希釈冷凍機を用いた STM の装置について紹介する。希釈冷凍機は市販のものを用いた。(大陽日酸, TC330-SC) その構成を図4(上)に模式的に示した。真空ヘッドは真空槽に置かれ、STM を装着しない無負荷の状態では到達温度 90mK の冷

却能力をもつ。最下部の混合機に STM ヘッド (ユニソク社製極低温 STM ヘッド) を装着した (図 4 (下右))。STM を装着した状態での試料到達温度は  $\sim 260\text{mK}$  である。ヘリウムデューワーには超伝導マグネットを備えており、図の縦方向の磁場 ( $\sim 5\text{T}$ ) を発生させることが可能で、磁場中での STM 測定に対応している。STM ヘッドは小型に設計されているためこのヘッドにおいては防振機能は持っていない。機械的な振動はデューワー全体を搭載している空気ばね台において行っている (図 4 (下左))。希釈冷凍機の運転のためには  $\text{He4}$  ガスの排気や  $\text{He3}$  ガスの循環などを定期的に行う必要があるため、その排気ポンプの機械的な振動の影響を受けやすい。その影響を排除する工夫としてポンプと排気ポートの間の防振機構に溶接ベローズの使用や実験室床へのアンカーなどに工夫を施した。1 K ポットの冷却のためにはデューワーから  $\text{He4}$  を定期的サイフォンで汲み出しそれを排気する手法を用いているが、それにもなう  $\text{He4}$  の液滴の落下が原因と思われる機械的ノイズを除去することがかなり困難であり、通常はその供給を止めた状態で冷却運転を行っている。そのため蓄えられた  $\text{He4}$  が消費されるまでに測定時間が限定される。

この装置をもちいて通常の STM 像観察による性能チェックを行った結果を図 5 (上左) にしめす。試料として標準試料である HOPG グラファイト表面を用いたもので、 $T=260\text{mK}$  においても原子像が得られることが確認された。また 4 K において磁場を印加した状態でも原子像が得られることをチェックしており、図 5 (上右) において 4.5 K および 3 T の磁場印加状態の STM 像を示す。磁場印加により一時的に温度が上昇するため表面上の同一の箇所を測定することは困難であるが、磁場の印加によって像の分解能が低下することは観察されず、 $\sim 5\text{T}$  程度の磁界中での STM およびスペクトロスコピー測定が可能であることを示した。

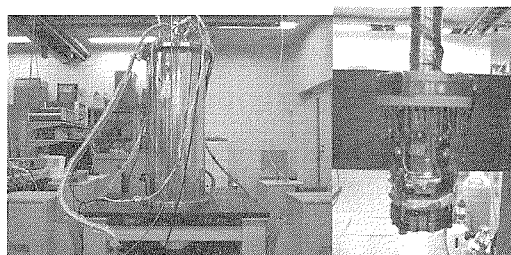
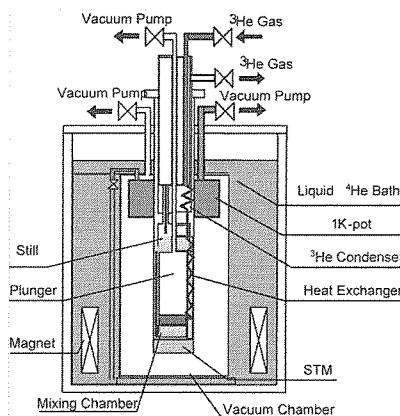


図 4 (上) 用いた希釈冷凍機および超伝導マグネットの模式図 (下左) 防振台上に載せられた STM システムの全体像 (下右) 希釈冷凍機の混合機に取り付けられた STM ヘッドの像

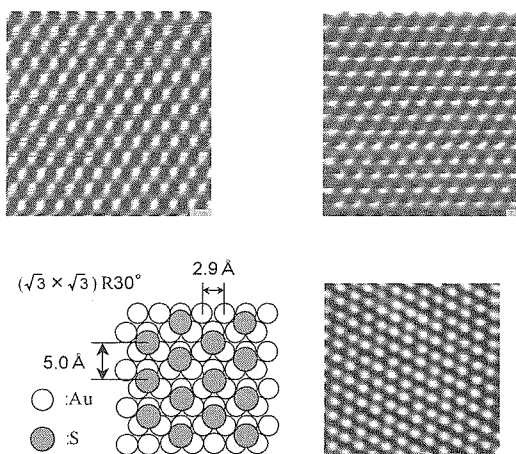


図 5 (上左) 極低温  $T=260\text{mK}$  で得られた HOPG グラファイト像 (200 mV, 540 pA) 領域  $2.7\text{nm} \times 2.7\text{nm}$   
 (上右)  $T=4.5\text{K}$ ,  $B=3\text{T}$  で得た HOPG グラファイト像 (トンネル条件 200 mV, 530 pA) 領域  $2.7\text{nm} \times 2.7\text{nm}$   
 (下左)  $\text{C}_8$  アルカンチオール SAM の吸着状態の模式図 (下右)  $\text{C}_8$  アルカンチオール SAM 像。  $T=4.5\text{K}$ , (トンネル条件 2.5V, 83 pA) 領域  $5.4\text{nm} \times 5.4\text{nm}$

#### § 4 アルカンチオールの自己組織化膜の極低温 IETS 実験

この装置を用いておこなったアルカンチオールの自己組織化膜の極低温 IETS 実験について報告する。背景には単一分子を電子材料に用いようとする研究が盛んに行われるようになったことがある。[11-13]同時に再現性の向上のためにも単一分子および電極も含めた微小領域での化学分析の必要性が高まっている。IETS はそのような領域での分子の振動情報から化学分析を与える数少ない手法であり、微小電極と分子の評価に注目を集めている。[14-16]しかしながら、上にも述べたように電極等を他の手法で評価する方法が無いため、標準分子としてアルカンチオールを用いたデータが得られたとしてもそのスペクトルを判断する基準が無い。STM-IETS はこれらの標準データを構築できる可能性をもっている。そこで構築した極低温 STM-IETS 装置を用いてアルカンチオールの自己組織化膜の IETS 評価を行った。C<sub>8</sub>アルカンチオールの自己組織化膜はマイカ上に蒸着した金(111)基板上にヘキサン溶媒に溶かした C<sub>8</sub>アルカンチオール溶液 (1mM) に6分間つけて作成した。4K で得られた構造の模式図とそのSTM像を図5(下左)と(下右)にそれぞれ示す。明るい点が単一分子に相当するが、分子は S 分子を表面に吸着させ傾きながらも直立した格好で規則構造を形成していると考えられている。

この表面についておこなった IETS 実験の結果を示す。図6に示したのは試料電圧に対する電流、 $dI/dV$  および  $d^2I/dV^2$  を比較したものである。I-V はオーミックな曲線として現れるが微分形は特徴的な構造を持つ。フェルミ順位付近に現れる  $dI/dV$  における V 型の構造であるがこれは分子の存在によってもたらされるクーロンブロードであると理解されている。[10] 次に±361mV 付近に現れる構造

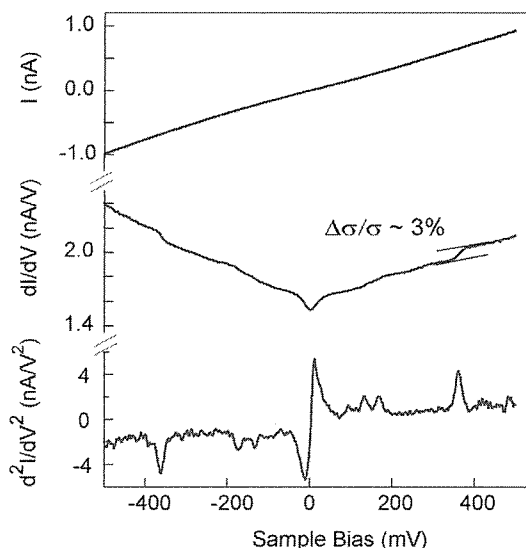
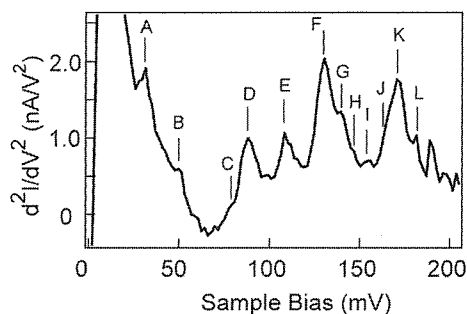


図6 C<sub>8</sub>アルカンチオールの自己組織化膜で得られたスペクトル 電流(上)、 $dI/dV$ (中)および  $d^2I/dV^2$ (下)

であるがこれらは  $d^2I/dV^2$  でさらに顕著である。

この構造は上で述べた振動によってもたらされるピークの特徴を持っており、エネルギー値から C-H の伸縮振動モードを検知したものと考えられる。これらは Cu(100)上の C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>[8, 17]や Pd(110) 上の *cis* and *trans*-2-butene molecule [18, 19],において明瞭に観察されており、STM-IETS では強度が強く出るモードと考えられる。コンダクタンス ( $\sigma=dI/dV$ ) の変化で見ると  $\Delta\sigma/\sigma\sim 3\%$  と見積もられ、トンネル電流全体に占める非弾性トンネル電流の割合が3%程度であることを示している。

前述のように多くの IETS 結果が微小電極にはさまれたアルカンチオール分子について行われたが電極の作成方法の違いによってスペクトルの違いは顕著である。[14-16]しかしながらこの報告によって cross-wire 方と呼ばれる2つの細線に電流を流しその間にはたらく Lorenz 力を用いてコンタクトを作った手法が IETS において STM-IETS にもっとも近い結果を示すことがわかった。[14]STM-IETS は今後もこのような微小電極の標準スペクトルとしての役割を果たすと考えられる。



Peak	Mode	STM-IETS (mV)	EELS (mV)
A	Au-S stretch	31	28
B	CCC deform SCC deform	50	48
C	S-C stretch	(79)	81
D	CH <sub>2</sub> rock	*88	89
E	CH <sub>3</sub> rock	*108	113
F	C-C stretch	*130	130
G	-	140	-
H	CH <sub>3</sub> rock	(147)	148
I	CH <sub>2</sub> twist	155	157
J	CH <sub>2</sub> wag	(163)	(162)
K	CH <sub>3</sub> s-deform	*171	172
L	CH <sub>2</sub> scissors CH <sub>3</sub> d-deform	182	180
M	C-H stretch	*361	355 363

図6 C8 アルカンチオールの自己組織化膜で得られた高分解能 STM-IETS スペクトル(上)、および ピーク位置の EELS 結果との比較(下)

図6に高分解能で得られた STM-IETS と過去に行われた電子エネルギー損失分光 (EELS) との比較を上を示す。[20] ピーク位置の一致は非常に良く、EELS で得られたピークはほぼすべて STM-IETS で得られていることが分かる。ピークの相対強度の違いは選択則によると思われるが今後の検討が必要である。

#### §4 結び

極低温 IETS-STM 装置の試作とアルカンチオールで得られた STM-IETS の結果を報告した。希釈冷凍機と組み合わせた STM は 260mK で原子分解能をもった像の観察を可能とした。STM-IETS は EELS で得られていたピークをすべて再現でき、また微小電極として cross-wire 方が優れていることを示した。

#### 参考文献

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, W. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 57.
- [2] R. C. Jaklevic, J. Lambe, Phys. Rev. Lett. 17 (1966) 1139.
- [3] D. G. Walmsley, J. L. Tomlin, Prog. Surf. Sci. 18 (1985) 247.
- [4] W. H. Weinberg, Vib. Spectra Struct. 11 (1982) 1.
- [5] P. K. Hansma, Tunneling Spectroscopy. (Plenum Press, New York, 1982).
- [6] L. Esaki, Phys. Rev. 109 (1958) 603.
- [7] B. N. J. Persson, A. Baratoff, Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 339.
- [8] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, Science 280 (1998) 1732.
- [9] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 1263.
- [10] S. Gregory, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 689.
- [11] L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones, II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, Science 271 (1996) 1705.
- [12] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, Science 278 (1997) 252.
- [13] J. G. Kushmerick, D. B. Holt, J. C. Yang, J. Naciri, M. H. Moore, R. Shashidhar, Phys. Rev. Lett. 89 (2002).
- [14] J. G. Kushmerick, J. Lazorcik, C. H. Patterson, R. Shashidhar, D. S. Seferos, G. C. Bazan, Nano Lett. 4 (2004) 639.
- [15] W. Y. Wang, T. Lee, I. Kretzschmar, M. A. Reed, Nano Lett. 4 (2004) 643.
- [16] L. H. Yu, C. D. Zangmeister, J. G. Kushmerick, Phys. Rev. Lett. 98 (2007).
- [17] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 1724.
- [18] Y. Kim, T. Komeda, M. Kawai, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 126104.
- [19] Y. Sainoo, Y. Kim, T. Okawa, T. Komeda, H. Shigekawa, M. Kawai, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 246102.
- [20] H. S. Kato, J. Noh, M. Hara, M. Kawai, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 9655.