

STM-IETS 測定の実際

米田忠弘[†]・金 有洙・道祖尾恭之*

重川秀実*・川合真紀

理化学研究所表面化学研究室

☎ 351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1

*筑波大学物理工学系

☎ 305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

(2002 年 12 月 28 日受理)

Techniques for STM-IETS Measurement

Tadahiro KOMEDA[†], Yousoo KIM, Yasuyuki SAINOO*,

Hidemi SHIGEKAWA* and Maki KAWAI

Surface Chemistry Lab., RIKEN, 2-1 Hirosawa, Wako,
Saitama 351-0198*Institute of Applied Physics, University of Tsukuba,
Tsukuba, Ibaraki 305-8573

(Received December 28, 2002)

Inelastic tunneling spectroscopy (IETS) combined with scanning tunneling microscopy (STM) has attracted attentions since Wilson Ho group published clear experimental results by use of specially designed STM instruments. Although the results of STM-IETS have clearly shown the vibration features of molecules, their behavior is case sensitive and not straight forward unlike the data from conventional IETS measurements. We believe that accumulation of STM-IETS data on various molecules and surfaces are critical for the further development of this technique. In this context it is quite important to evaluate that commercially available STM machines are capable of obtaining such vibrational information. In this paper, our recent STM-IETS system using a commercially available STM is introduced, and the key issues for the successful measurement of STM-IETS are described. In addition of a single point STM-IETS measurement, we show mapping of vibrational feature using conventional software, which can contribute to the understanding of the mechanism and future chemical analysis.

トンネル電子の I-V 曲線の 2 階微分に現れるピークがトンネル接合部に存在する分子の振動ピークに由来するものであることは 1960 年代より報告がなされており、非弾性トンネル分光 (IETS) と呼ばれている¹⁾。走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いた IETS は STM 開発当初からその実現が期待されていたにもかかわらず、Ho らによって明瞭な振動ピークが報告されるまでに 15 年も時間が経過している²⁾。これは主に STM による I-V 測定の不安定さに由来するものである。その意味でそれを克服した Ho らによる装置は大いに意味があり、STM-IETS にターゲットをおいた STM 装置の作製の報告は貴重である³⁾。STM-IETS を用いた報告はいまだわずかな数の分子について行われただけであるが、従来の IETS では見られない複雑なスペクトルの振る舞いが見られている⁴⁾。したがって STM-IETS の発展には理論的解析の発展と同時に多くの分子に対してのデータベースの蓄積が不可欠である。その意味で市販の STM を用いた場合、STM-IETS はどの程度まで精度よく測定できるのかを見極めることは、ユーザーの拡大とより多くの系で測定が行われるようになるために重要である。本稿では市販の極低温 STM (ドイツ Omicron 社製 LT-STM) を用いた STM-IETS の測定の実際を紹介する。この装置は液体ヘリウムで冷却する STM でありヘッドと試料が液体ヘリウム温度の熱シールドに囲まれており試料温度 4.7 K で観測が行える。この測定手法での装置の key となる因子を検討する。

IETS は I-V の 2 階微分を測定することで Gaussian 型のピークが得られるが¹⁾、STM の測定においてもバイアス電圧の関数として微分コンダクタンス ($\sigma = dI/dV$) を測定することは STS としてよく知られている⁵⁾。これは大まかに電子状態の状態密度に相当するが、そのピークは固体表面では半値幅 ~1 eV 程度の広がったものである。そのため測定手法としては、一般に用いられている表面の 1 点でフィードバック回路を切断し I-V 曲線を測定し、その結果を数値的に 1 階微分する方法が適当である。

IETS で得られるのは振動モードに相当するピークであり、赤外吸収実験から知られているように吸着子のそれは非常に小さい半値幅を持っている (<1 meV)⁶⁾。また後に実際に示すように振動エネルギーの前後において σ の変化は数%程度であり、ノイズの大きいトンネル

[†] 現所属 東北大学多元物質科学研究所

☎ 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

E-mail: komeda@riken.go.jp

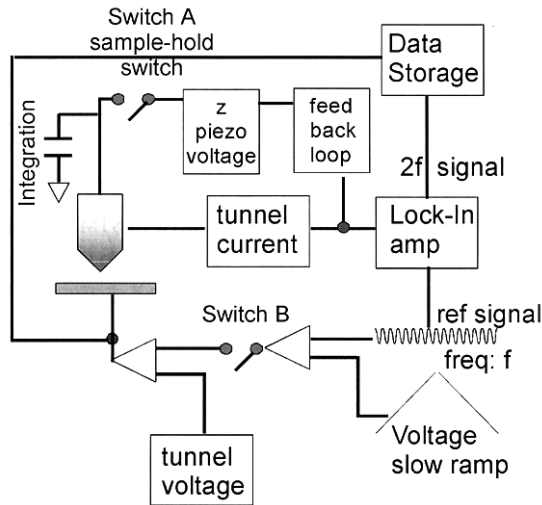


Fig. 1 Schematic diagram of the IETS measurement with STM. The IETS measurement is initiated by turning off the feedback loop for the z-piezo voltage control (sample-hold switch (switch A) off) and adding slow-ramp voltage with superimposed modulation voltage to the tunneling voltage (switch B on).

電流を考えると数値微分では検出が容易ではない。したがってロックインアンプを用い1階微分、2階微分をとることが必要となる。Fig. 1にSTM-IETSの測定ダイアグラムを模式的に示す。

$f(v)$ の微分をとるのに v に小さい変調電圧(= $\Delta v \cdot \sin(\omega \cdot t)$)を重ねし、 $f(v)$ の ω 、 2ω 成分をロックインアンプで検出する手法はオージェ分光でも使われるので表面科学では良く知られた手法であるが、念のため微分式を展開してみると

$$\begin{aligned} f(v + \Delta v \cdot \sin(\omega \cdot t)) &= f(v) + f'(v) \cdot \Delta v \cdot \sin(\omega \cdot t) + \\ & f'' \cdot \frac{(\Delta v)^2}{2} \cdot \sin^2(\omega \cdot t) \dots \\ &= f(v) + f'(v) \cdot \Delta v \cdot \sin(\omega \cdot t) + f'' \cdot \frac{(\Delta v)^2}{2} \cdot \sin(2\omega \cdot t \\ & - \frac{\pi}{4}) - f'' \cdot \frac{(\Delta v)^2}{4} \dots \end{aligned}$$

したがってIの2階微分は、回路に起因するphase shiftを無視すれば、ロックインアンプからの 2ω 、位相 -90° の出力に比例することが理解される。

ロックインアンプはノイズの中から特定の周波数を高い精度で検出できるが、欠点として時定数を大きくとる必要があり低速な検出手法である。時定数を τ としたときスペクトルの各電圧値で出力の応答に 10τ 程度の時間が必要になると考えられる。我々が用いているプリアンプ等を含めたシステムでS/N比を考えた場合 $\tau \sim$

100 ms程度が適当と考えられ、それらを総合すると1つのスペクトルの測定に100秒程度は最低必要となる。その間、フィードバックを切断した状態でティップと分子は垂直・水平の両方向に対して相対位置を保たなければならない。

まず垂直方向の問題点を考えてみる。測定が開始されるのはフィードバック回路が切断された後であるが(Fig. 1でswitch Aを開放)、その切断される瞬間のz-ピエゾにかかる電圧を保持する必要がある。フィードバック回路にサンプル-ホールドスイッチと積分回路を高電圧アンプの前に挿入してこの操作を行う手法はChenの本に詳しく述べられている⁷⁾。後者のコンデンサーからのリーク電流がz-ピエゾへの電圧低下を生じる原因となる。このリーク電流を最小限に抑えるためには、サンプル-ホールドスイッチにおいてICを用いたスイッチを使用するよりも機械式リレーのような動作で物理的にフィードバック回路への接続を切断するリード型スイッチを用いることが有効である(ICに比較して低速な動作速度はここでは問題とはならない)。Chenは通常のパラメーターで $1 \mu\text{V/s}$ 程度の電圧変化を見積もっている。Stipeらはさらにリーク電流への対処を述べておりその変化をピエゾチューブにおいて $0.05 \mu\text{V/s}$ という非常に小さい値に抑えている³⁾。我々の実際の実験においても、フィードバックを100s切断した場合、トンネル電流には $\sim 25\%$ 程度の変化が認められた。このトンネル電流変化は $\sim 0.001 \text{ \AA/s}$ のギャップの変化に相当し、これはマニュアル記載の値とほぼ等しい。その結果、緩やかな電圧上昇で測定したI-V曲線には非直線性が生ずる。実際問題としてこの非線形性は直線でないバックグラウンドを与えるが、振動ピーク検出自体への影響は小さいと考えられる。しかしフィードバックを切った状態がさらに長時間におよぶ場合には(例えばスペクトルを繰り返し測定する場合など)注意が必要である。

純粋に温度勾配にのみ起因する、いわゆる熱ドリフトはシールド中で液体ヘリウムで冷却されている限り垂直・水平のいずれにもほとんど影響は無いものと考えられる。

ほとんどのSTMのプログラムにはSTSの機能が付属しているが、それらは1秒以内に完了するI-V測定を考えて作られていることが多く、STM-IETS測定にそぐわないことが多い。その場合STMソフトウェアからの制御は、ティップを分子の位置に移動しギャップ距離を決定した上でフィードバック回路を所定の時間切断することだけに限定し、サンプル電位およびトンネル電流の測定はすべて外部からの制御を行ったほうがむしろ簡便であると思われる。

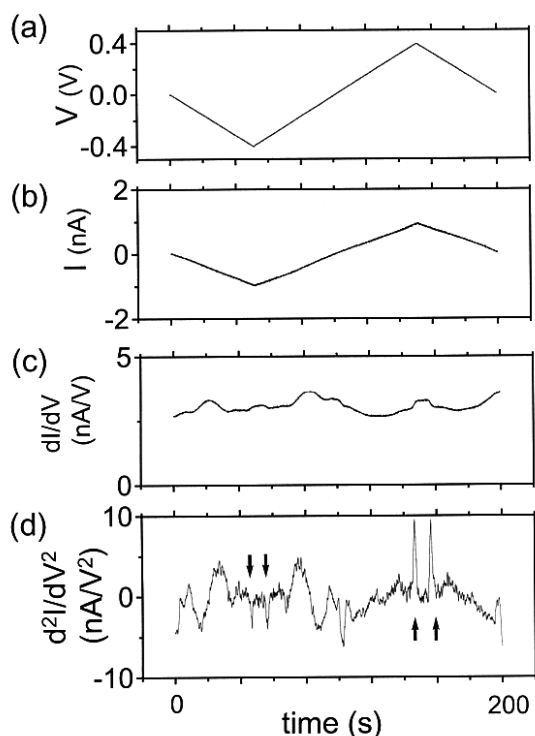


Fig. 2 Variation of sample bias (a), tunneling current (b) and output of lock-in amplifier of the harmonic (c), and the second harmonic component (d) as a function of the time in the measurement of the STM-IETS on C_4 molecule on Pd(110). All graphs are the average of 16 cycles of the measurements (see text). The arrows indicate sharp features corresponding to the ν (C-H) vibrational mode.

ここで実際の試料で得られたデータを示して問題点を考える。Fig. 2 (a)-(d) は Pd(110) 表面上に吸着した C_4 系の分子について得られたもので、時間の関数として (a) サンプル電位、(b) トンネル電流、(c) ロックインアンプの ω 出力 (phase=0) (d) ロックインアンプの 2ω 出力 (phase= -90°) を示す。この範囲には同一のサンプル電位について 2 度 (上昇と下降) 測定が行われているが、スペクトルの再現性をチェックするために有益である。サンプル電位には 15 mV_{p-p} の modulation が印加されている。フィードバックを 1 回切断した後約 200 秒程度で測定し、その後フィードバックを回復させ再びティップを分子の直上におき STM-IETS 測定を開始する。それを 16 回繰り返し積算平均した結果を示している。(b) の電流変化は直線的なオーミックな振る舞いをしていいる。(d) の d^2I/dV^2 に相当するスペクトルにおいて、サンプル電位の正と負の両バイアスで矢印をつけた付近に鋭いピークを見ることができる、極性も正と負で逆転

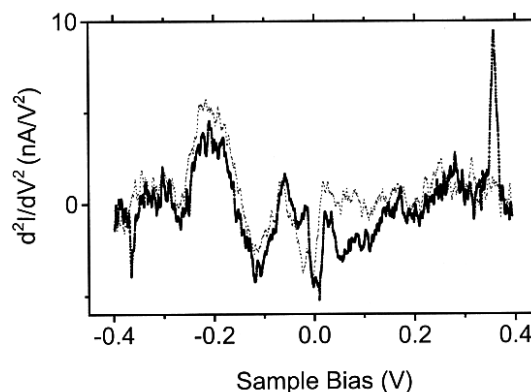


Fig. 3 The d^2I/dV^2 vs. V spectra obtained on C_4 molecules (solid curves) and on the bare Pd(110) surface (dotted curve).

している。これらのピークの電位の折り返しについて見てみると ~ 2 mV 程度のシフトがある。これはロックインアンプの応答の遅れによるものと思われ、全体をシフトさせる補正を次の Fig. 3 で行っている。

このロックインアンプの出力はキャリブレートされなければならないが、そのためには 1 階微分に相当するロックインアンプ ω 出力が必要である。Fig. 2 (c) の縦軸は (b) の平均的な傾きからキャリブレートが可能である。Fig. 2 (c) を数値微分したものと 2ω の出力を対比することでピーク強度が見積もれる。Fig. 2 (d) の縦軸、電流の 2 階微分強度 d^2I/dV^2 はこのようにして求めた。

これを d^2I/dV^2 vs V のグラフとして表したものを Fig. 3 に示す。Pd(110) 表面上で測定したスペクトルと分子上で得られたスペクトルを比較すると、 ± 360 mV 付近の鋭いピークは分子で得られたスペクトルにのみ観測されることがわかる (半値幅 ~ 8 mV)。同位体を用いた実験では振動数のシフトも観察され、C-H の伸縮振動モード ν (C-H) に対応するものであると考えられる。その他のピークについては ν (C-H) と同等の強度で見られるものは観測されなかった。また分子と金属上の両方に見られる大きななだらかな構造がサンプル電位負の領域で観察されるが、これはティップの形状に依存する構造と考えている。ティップの汚染ではなく、むしろティップの先端で実際に像の測定に寄与しているいわゆるミニティップの形状に依存するものであると考えられる。この構造の無いティップの作製は今のところ成功していない。

$V_{\text{sample}}=360$ mV に相当するピークは $d^2I/dV^2 \sim 10$ (nA/V²) 程度であり、このピークに対応する微分コンダクタ

ンスの増加 (チャンネルの増加) は $\sim 5\%$ である。この $\nu(\text{C-H})$ に相当する強度はCu(100)表面でアセチレン分子についてHoらが報告した値とほぼ同程度である。我々の装置でも $\nu(\text{C-H})$ はルーティンとしてほぼ常時測定が可能であり市販の装置でも十分に有意義なデータが測定できる。しかしながらHoらが明瞭に観測していたアセチレン分子に関してはPd(110)表面においては観測にかからない。これは他の分子で見られたような振動励起によって誘起された分子の運動, すなわちホッピングや⁹⁾化学変化⁹⁾, などが原因ではない; 安定した吸着位置でのスペクトロスコピーが測定されるのにもかかわらずこの表面では観測されない。その原因は明らかにされていないが, 電子状態の変化か分子の配向の違いによるものであると推測される。実験を始める上では, むしろIETSピークは測定する分子と表面の組み合わせに強く依存するものであることに留意することが大切で, まずはCu(100)表面上のアセチレンやPd(110)表面上のトランス2ブテンなどを標準サンプルとして測定を開始することはよいチェックになると考える。

いままで表面上の一点で観察するSTM-IETSを議論したが, 加えてある振動モードの強度をマッピングすることは非常に多くの情報を与えてくれる。例えばHoらが測定したDCCH(重水素置換されたアセチレン)についてのSTM-IETSマッピングは $\nu(\text{C-D})$ の振動モードが非常に局在化したものであることを明瞭に示している¹⁰⁾。そこで用いられたマッピングの手法はフィードバックをかけた通常のスキャンとIETS測定を測定点ごとに順次繰り返す方法である。この方法は正確な測定方法であるが, これも一般的な測定手法でないため, あらたなプログラムの開発が必要である。そこである定まったサンプル電位でフィードバックをかけた通常の表面走査を続けながら, 同時に d^2I/dV^2 をロックインアンプの出力からもうひとつのチャンネルとしてイメージ化する手法を検証してみる。ほとんどのソフトウェアですぐに測定可能なモードであるが, この手法では(1)サンプル電位の変調電位はその周波数がフィードバックループの応答速度よりも早く, ピエゾの z 位置の変化は通常のとポグラフィ像のそれと等しいこと, および(2)ロックインアンプの時定数は走査の速度で決まる値より小さいこと, という条件を満たす必要がある。(2)についてはIETS像をチップのスキャンの左右両方向でとることによりロックイン出力の遅れの程度をチェックすることができる。

ここではその実際の例として, Pd(110)表面上に共吸着したトランス2ブテン分子とブタジエン分子が両方観測できる領域でこのマッピング手法が可能か検証し

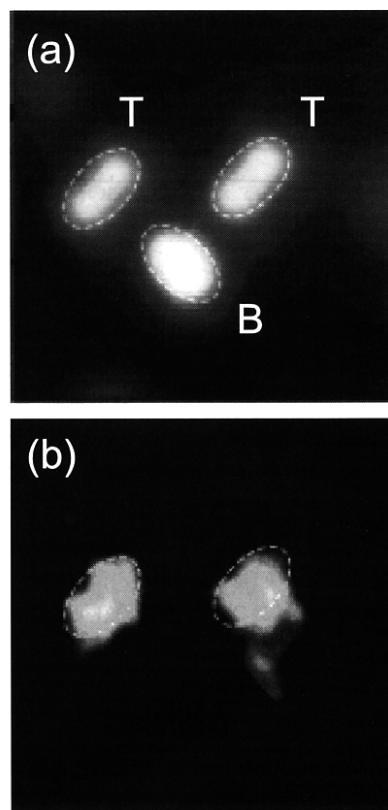


Fig. 4 Simultaneous observation of the topographic image (a), and the mapping of d^2I/dV^2 intensity (b), on the surface which contains both of trans-2-butene (label T) and butadiene (label B) molecules. The tip scans the area with the feedback-loop on (tunneling conditions of $V_{\text{sample}}=360$ mV and $I_{\text{tunnel}}=1$ nA, area $43 \times 43 \text{ \AA}^2$). The d^2I/dV^2 intensity of gray scale from black to white corresponds to the range from 0 to 10 nA/V^2 .

てみる。スキャンスピードは左端から右端まで約10 s, ロックインアンプの時定数は30 msを用いた。この2つの分子についてはトランス2ブテン分子では $\nu(\text{C-H})$ が強く観測されるがブタジエン分子では非常に弱いことを以前に報告している⁹⁾。Fig. 4 (a)のSTMトポグラフィ像からダンベル形のトランス2ブテン分子と楕円形のブタジエン分子がともに存在することがわかる。しかしFig. 4 (b)に示した $V=360$ mVでの d^2I/dV^2 強度のマッピングではトランス2ブテン分子のみが明るく観測され, ブタジエン分子の位置には何も現れない。走査方向に関するIETS像のずれはほとんどなく, 時定数と走査速度の組み合わせは適当であることが確認された。この実験は市販のプログラムで十分にIETSマッピングが可能であり分子の化学種を識別した像が得られること

を示している。現在、STM 像と振動マッピングの分子内での構造が異なることを詳細に観測しており、STM-IETS の機構解明に寄与できると考えている。

最初に述べたように多くのデータの蓄積がこの単一分子化学分析手法の発展にとって重要である。今後多くの系について測定が行われるように市販の装置でも十分に測定が可能であることを最後にもう一度強調したい。

文 献

- 1) "Tunneling Spectroscopy", ed. by P.K. Hansma (Plenum, New York, 1982).
- 2) B.C. Stipe, M.A. Rezaei and W. Ho: Science **280**, 1732 (1998); B.C. Stipe, M.A. Rezaei and W. Ho: Phys. Rev. Lett. **81**, 1263 (1998).
- 3) B.C. Stipe, M.A. Rezaei and W. Ho: Rev. Sci. Instrum. **70**, 137 (1999).
- 4) J. Gaudioso, H.J. Lee and W. Ho: J. Am. Chem. Soc. **121**, 8479 (1999); J.R. Hahn, H.J. Lee and W. Ho: Phys. Rev. Lett. **85**, 1914 (2000); H.J. Lee and W. Ho: Science **286**, 1719 (1999).
- 5) J.A. Stroscio, R.M. Feenstra and A.P. Fein: Phys. Rev. Lett. **57**, 2579 (1986).
- 6) P. Jakob and B.N.J. Persson: J. Chem. Phys. **109**, 8641 (1998).
- 7) C.J. Chen: "Introduction to Scanning Tunneling Microscopy" (Oxford University Press, 1993).
- 8) T. Komeda, Y. Kim, M. Kawai, B.N.J. Persson and H. Ueba: Science **295**, 2055 (2002).
- 9) Y. Kim, T. Komeda and M. Kawai: Phys. Rev. Lett. **89**, 126104 (2002).
- 10) B.C. Stipe, M.A. Rezaei and W. Ho: Phys. Rev. Lett. **82**, 1724 (1999).