

# 走査プローブ顕微鏡で覗く分子の世界

重川秀実

筑波大学院・数理物質・物質創成先端科学・JST-CREST

〒305-8573 つくば市天応大 1-1-1

dora://ims.tsukuba.ac.jp, hidemi@ims.tsukuba.ac.jp

## 1. はじめに

1980年代初期、IBMのグループにより、固体表面の構造を原子レベルで観察できて、しかも、一つ一つの原子や分子を操作できる画期的な装置・手法が発明された。トンネル効果を利用した“走査トンネル顕微鏡” (Scanning Tunneling Microscope: STM) である。その後、STMの原理を利用した一連の装置が開発されたが、これら手法は総称して走査プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope: SPM) と呼ばれている。同技術の進展により、現在では、単一原子・分子レベルの分解能で様々な物性を対象とした研究を展開することが可能になっている。

SPMでは、図1のように、先端の鋭い探針を用い、探針直下の試料の情報を取り出す仕組みになっている。探針・試料間の空間的な位置関係は、圧電素子 (ピエゾ素子) を用いて、探針が試料をオングストローム ( $1\text{\AA} = 0.1\text{nm}$ ) 以下の尺度で高精度に制御することによって行われる。得られる情報と分解能は探針で取り出されるプローブ信号の種類 (トンネル電流、力、光、超音波など) によるが、これまでに多くのプローブ顕微鏡が生み出され様々な分野で用いられている。

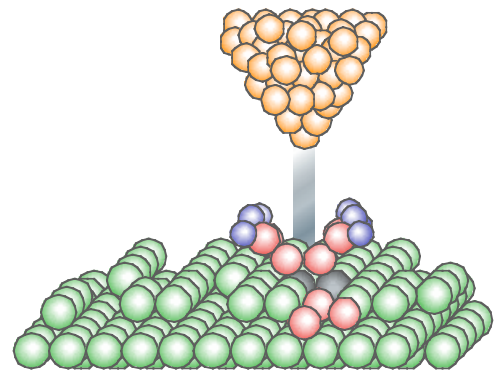


図1 SPM測定の様式図

## 2. STM: トンネル電流をプローブにすると

空間分解能は、探針を操作する精度の他に、各種顕微鏡のプローブ信号に関わる領域の広さによって決まる。STMではプローブである試料・探針間を流れるトンネル電流が距離に対して指数関数的に減衰することで原子レベルの高い空間分解能を得る。図2は試料と探針を含む電子状態を模式的に示したもので、横軸は試料表面に垂直方向の場所の関係と状態密度を表し、縦軸は電子のエネルギーを表す。STMで研究を行う際、必ず出会うことになる図である。温度は  $0\text{K}$  とし、電子はフェルミ準位まで存在して、斜線部が電子の占有状態を示している。ここで、 $\phi_t$ 、 $\phi_s$  は探針及び試料の仕事関数、 $z$ 、 $V$  は探針—試料間の距離と探針—試料間に印加されているバイアス電圧である。

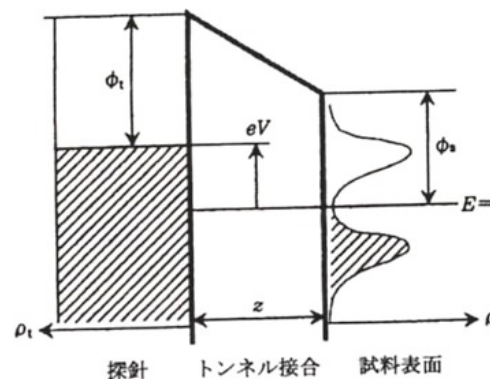


図2. STM 探針—試料のエネルギー準位図

トンネル電流  $I_t$  は、探針先端及び試料表面の電子状態密度  $\rho_t$ 、 $\rho_s$ 、探針—試料間を遷移するトンネル確率  $T$  の積に依存し、

$$I_t \propto \int^{eV} \rho_t(E - eV) \cdot \rho_s(E) \cdot T(z, E, eV) dE \quad (2.1)$$

$$T = \exp[-2z[2m/\hbar^2((\phi_t + \phi_s)/2 + eV/2 - E)^{1/2}]] \quad (2.2)$$

と表される。ここで、 $\hbar = h/2\pi$ である。式 (2.1) は、バイアス電圧  $V$  により探針の占有準位  $\rho_t(-eV \leq E \leq 0)$  から試料の空準位  $\rho_s(0 \leq E \leq eV)$  に流れるトンネル電流の総和を表している。遷移確率  $T$  を見ると、 $E = eV$ 、即ち、電子のエネルギーが最大の所で最大値  $T(z, eV, eV)$  をとる。

探針先端を球状の構造(半径  $R$ )とすると、バイアス電圧が小さいときトンネルコンダクタンスは

$$dI_t/dV \sim 0.1R^2 \exp(2R/\lambda) \cdot \rho_s(r, E_F) \quad (2.3)$$

となる。ここで、 $\lambda = \hbar/\sqrt{2m\phi}$ 、 $\phi = (\phi_t + \phi_s)$ 、 $\rho_s(r, E_F)$  は球状に近似した探針中心  $r$  における試料表面電子のフェルミ準位  $E_F$  での状態密度である。式 (2.3) は、バイアス電圧  $V$  が小さい時、トンネルコンダクタンスが  $\rho_s(r, E_F)$  に比例することを示しており、トンネル電流を一定に保つようにして試料表面に沿って STM 探針を走査すれば、試料表面における電子状態密度一定の面(電流一定像、topographic 像)が求まる。このとき、 $T$  は探針試料間の距離に指数関数的に依存し、探針直下のトンネル電流が信号に大きな寄与(1 Å 変化すると一桁変化)をすることで原子レベルの分解能が得られることになる。更に、STM により再現される凹凸の大きさ  $\Delta$  は、

$$\Delta = 2\lambda \exp(-\beta z) \Delta_0 \quad (2.4)$$

と表される。ここで、 $\beta = (1/4)\lambda G^2$ 、 $\Delta_0$  は試料表面の電子状態密度の凹凸の大きさで、 $G$  は表面の周期構造に対する逆格子ベクトル、 $Z$  は探針中心から試料表面までの距離である。表面の周期構造が小さければ、逆格子ベクトルは大きくなり、STM による観察が難しくなることが分かる。

構造の評価を正しく行うには、理想的には、探針の先端に孤立した単一の原子が存在している構造が望ましく、必要であれば電界イオン顕微鏡(FIM)を用いて電界蒸発により制御することが可能である。しかし、実際には、こうした準備をすることは少なく、最も試料に近い原子が関与することから、機械的研磨や電解研磨によるだけで十分な分解能が得られている。開発当時、Young や Binnig らの予想を超えて、原子レベルの分解能が実現した理由である。

多くの場合、電子の状態密度は原子の近くで大きな値を取るもので、得られたトンネル電流の大きさの二次元的な分布は原子位置に対応することが多く、「原子が見える」、ことになる。しかし、実際は、試料表面の局所状態密度(Local Density of States: LDOS)に対応した像を得ているため、例えば、電子密度が原子位置以外の場所で大きければ、その場所でのトンネル電流が大きくなる。従って、STM 像として「常に原子を見ている訳ではない」ので注意する必要がある。

### 3. トンネル分光

#### 3-1. トンネル分光のスペクトルとは?

トンネル電流は、(2.1) 式で示されているように、探針・試料の状態密度に依存する。バイアス電圧が印加されていなければ、試料、探針のフェルミレベルは一致し、双方からの遷移は等しくトンネル電流は流れない。バイアス電圧を印可すると、一方向のトンネル電流が他方向のトンネル電流を上回り計測にかかることになる。

STM の測定では、2.1 式のように、測定電流はフェルミ準位から印加バイアスまでのトンネル電

流の積分値となるため、STM 像だけからは、各エネルギー準位による寄与は区別しにくい、エネルギーの高い電子の遷移確率が高いため、バイアス電圧を変えて観察すれば、異なる準位の空間分布に対し、ある程度の情報を得ることができる。特に、GaAs 結晶表面のように Ga 原子と As 原子の間で電荷の移動がある場合、バイアス電圧を正負にして STM 像を観察することによってそれぞれの原子を区別することが可能になる。STM を用いて実験をする場合、バイアス電圧を変えてデータをとることは基本といえる。もう少しきちんとした解析をするためには、以下に述べるトンネル分光を行う。

探針を特定の場所に固定してバイアス電圧を変化させ、電圧・電流曲線を求めれば、それを微分することで、探針直下の局所的な電子状態密度を得ることができる。スペクトル形状から電子自己エネルギーを検討したり、適用範囲は非常に広い。探針を走査させてトンネル分光の空間分布を測定する手法を走査トンネル分光(Scanning Tunneling Spectroscopy: STS)と呼ぶ。

(2.1) 式をバイアス電圧について微分すると、トンネルコンダクタンスは、

$$dI_t/dV \propto e \rho_t(0) \cdot \rho_s(eV) \cdot T(z, eV, eV) + \int \rho_t(E - eV) \cdot \rho_s(E) \cdot (d/dV)T(z, E, eV) dE \quad (3-1)$$

となる。しかし、式中の遷移確率  $T$  は、式 (2-2) で示されるように、 $V$  に関して単調に増加する関数で、しかも、探針・試料間の距離 (トンネル接合距離) が小さくなるに連れ、 $V$  の高次の項の寄与が大きくなり状態密度の正しい情報が得られない。そこで、(3-1) 式を  $I/V$  で規格化し、

$$(dI_t/dV)/(I_t/V) \propto \frac{e \rho_t(0) \cdot \rho_s(eV) + \int \rho_t(E - eV) \cdot \rho_s(E) \cdot (d/dV)T(z, E, eV) dE}{(1/eV) \int \rho_t(E - eV) \cdot \rho_s(E) \cdot T(z, E, eV) / T(z, eV, eV) dE} \quad (3-2)$$

とすると、分子の 2 項目及び分母は  $T(z, E, eV) / T(z, eV, eV)$  の比として表され、 $T$  の高次の効果が近似的にキャンセルされ軽減される。トンネル分光では、通常 3-2 式を用い、近似的に局所状態密度の値が求められている。

### 3-2. エネルギーのやりとりで広がる可能性 —非弾性トンネル分光—

通常、トンネル電子はエネルギーを失わずにトンネルギャップを通過する (弾性トンネル) として解析されるが、例えば、ギャップ内に分子が存在する場合、トンネル電子は分子振動等と相互作用してエネルギーの変化を伴うことがある。先のトンネル分光法を用いて、非弾性トンネルの過程を解析すると、例えば、試料表面に吸着した分子の特定の振動モードの情報を得ることが可能になる。この方法を非弾性トンネル分光(Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy: IETS)と呼び、分子の同定や、不均一幅以下の分解能で、分子同士の相互作用への環境の影響に関する情報などを得ることができる。

図 3 は、低温 STM (8 K) を用いて得られた、Cu 上に吸着したアセチレン分子に対するトンネル分光の結果である。アセチレン分子の水素を重水素に置き換えることにより C-H、C-D の振動モードの差が分解されている。特

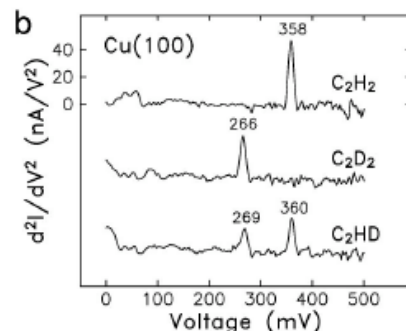


図3 Cu上に吸着したアセチレン分子からのトンネルスペクトル Sci. 279, 1907 (1998).

定の場所で置換すれば分子構造の詳細を解析できる。また、特定の振動モードを励起することで、原子を選択的に脱離させ、熱的な過程とは異なる分子制御と特性評価の研究が可能になる。

振動分光もトンネル電流を用いるので、原子レベルの空間分解能を持つ。更に、非弾性トンネルの空間分布を解析すると、励起過程の対称性から、試料分子の吸着構造等を特定・解析することが可能になる。また、探針先端に分子を吸着させて修飾すると分解能が非常に向上するとともに、無修飾の探針では得られない情報が得られることも明らかになってきた。最近、金属基板と試料分子の間に絶縁層を挟むことで分子内準位に電子が滞在する時間を延ばし、励起状態での振動モードが観察され、選択則など基本的なメカニズムを理解するための試みが進められている。

### 3-3. 特定準位の空間マッピング —電子の波を観る—

図2にあるように、STMではトンネル可能な状態に渡って積分した電流全てが測定される。このとき、バイアス電圧をある周波数で僅かに変調させながら対応するトンネル電流の変化分を信号として取り出すと（ロックイン計測）、そのバイアス電圧での微分信号、即ち、設定バイアス電圧近傍でのトンネル電流を信号として検出することができる。探針を表面に沿って走査しながら測定すれば、設定バイアス電圧に対応する状態密度の二次元的なマッピングが可能となる。

図4は、グリシン分子をCu(100)基板の上に（常温で吸着させ低温にすることで）自己組織化させた表面のSTM像と自己組織化膜の拡大像である。S、Rで示す2つの向きに並んだ配列構造を形成する。この膜に対してトンネルスペクトルを取った結果が図5(a)であるが、0.2付近に特徴的な構造を持っている。そこで、同ピーク近傍のバイアス電圧に対し、上記手法を用いて状態密度の二次元マッピングを行った（図5(b)）。図のつぶつぶは個々の分子より大きなスケールで観察されており、電子の定在波に対応する。図から分かるように、波の周期は電圧に依存するし、それぞれのバイアス電圧と対応する定在波の波長を求めることで、二次元膜に対する分散関係（バンド構造）を得ることが出来る。結果を図6に示す。[110]

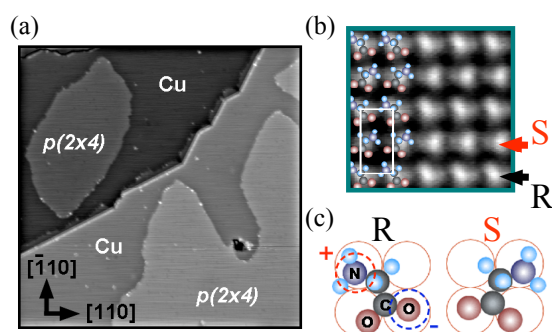


図4 Cu(100)表面上に形成したグリシン分子・自己組織化膜のSTM像と構造の模式図(150 nm x 150 nm)。

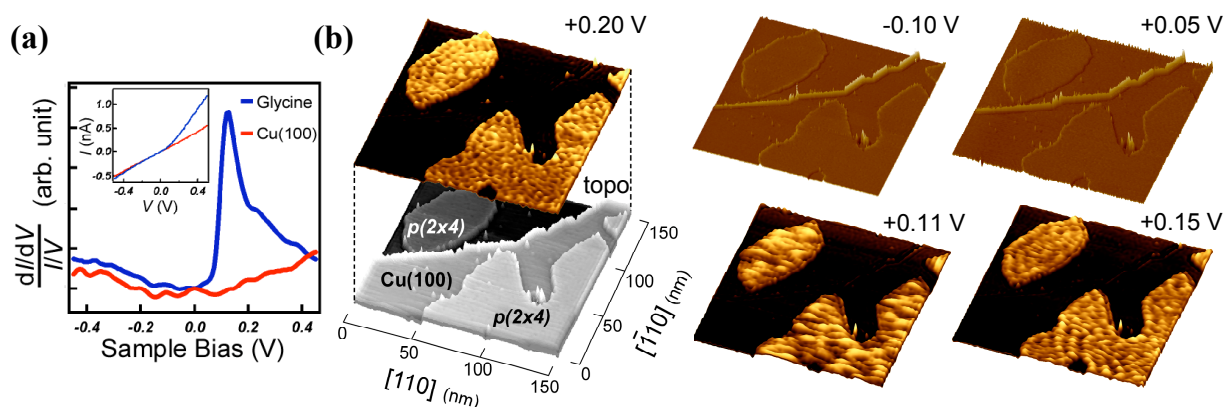


図5 図2の表面で測定したトンネルスペクトルと、いくつかのバイアス電圧に対する状態密度の二次元マッピング。

方向と  $[-110]$  方向で異なる (自由電子的な) 分散関係を持ち、有効質量は、それぞれ  $0.061 \pm 0.002 m_e$ 、 $0.61 \pm 0.004 m_e$  と 10 倍異なる異方性を持つことが明らかになった。STM 像により得られる分子間の配列構造についての情報とあわせて解析することにより、分子間相互作用の基礎や、新しい機能材料の研究において知見を得ることができる。

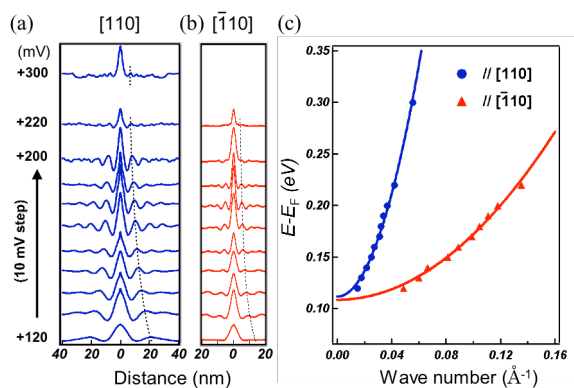


図6 図5の二次元マッピングから求めたバンド構造。

#### 4. 一つの分子の伝導測定

分子デバイスを自在に開発していくためには、単一分子レベルでの電気的性質を明らかにするとともに、特定部位を選択的に測定する技術の確立が必要不可欠である。この分野でも、SPM を用いた多くの試みが進められている。ここでは、STM 探針を電極として直接分子に結合させることで電極とし、分子伝導を測定する手法を紹介する。

チオール分子が金基板上で自己組織化膜を形成することはよく知られている。そこで、図7のように、試料の両端にSやSe原子で修飾した分子を金基板上に自己組織化させ、表面を金コーとしたSTM探針を用いると、金基板と探針を電極として単一分子の電気伝導を測定することが可能になる。このとき、試料をスペーサーとなる分子 (この分子は片側だけにS原子などを持たせる) と混ぜて自己組織化させ、孤立した状態で測定が可能になる条件を作ることが大切である。まず、STM で像を観察した後、探針を目的とする分子と結合させ測定し、その後、探針を引き離して再び像を観察することで実験を終了する。結合の状態については、探針を近づけて図8の左上の図にあるようにトンネル電流の飛びを観ることで確認される。

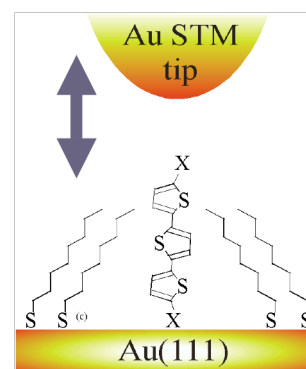


図7 単一分子の伝導測定

何度も実験を繰り返し、電流—電圧曲線 (I-V 曲線) の直線部分からコンダクタンスを求め (図8右上の図)、ヒストグラムにした結果を、全ての I-V 曲線をまとめて表示したグラフとともに図8の下2枚に示してある。いくつかの固まりに分かれているのが見て取れるが、同一分子に対する測定の時間変化から、表面での結合状態によることなどが明らかになってきた。

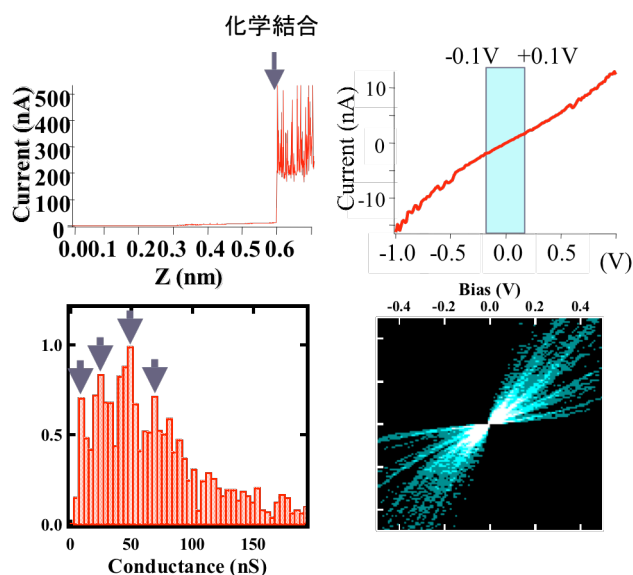


図8 コンダクタンスの求め方と結果

#### 5. ダイナミックスの観察

光STMを用いると、局所領域での光物性計測の他、光誘起による構造制御を個々の分子に対して行い解析することが可能になる。ここでは図9に示すように、光照射により、シス・トランス転移を起こすアズベンゼン分子に関する結果を紹介する。こうした機構の理解は、構造変化を利用した分子素子開発への展開で重要となる。

まず、アルカンチオール分子膜中にアゾベンゼン分子を埋め込み孤立した状態で観察できる環境を作る。続いて、He-Cd レーザー照射によりこの構造変化の制御を行い、STMにより直接観察を行った結果が図 10 である。可視光 (440 nm) の照射では明るく見えるアゾベンゼン分子が、紫外光 (320 nm) を照射することで暗くなり見えなくなっている。この変化は、可逆的に観察される。440 nm、320 nm の光励起により、それぞれ、アゾベンゼン分子のトランス構造、シス構造に対応する構造変化が誘起されたものと考えられ、各構造の吸収波長域から予想される変形と一致する。

図 11 は、アゾベンゼンに化学修飾を施し電気的双極子を持たせた試料を作製し、電流-電圧曲線(I-V 曲線)を測定した結果である。負バイアス側では、ほとんど電流が流れないが、正バイアス側では、二つの値の間を振動しているのが見られる。これは、正バイアス側で、分子がシス→トランスの変化を起こし、非対称な電流特性を見せているためである。

異なるバイアスによるフリップフロップの変化を解析することで、寿命のバイアス依存性、即ち、ダイポールによる分子制御機構の詳細を調べることができるが、その為には、特定の試料に対して、異なる電圧の下、フリップフロップの様子を測定しなくてはならない。大気中で常温という条件で測定する場合、熱ドリフトにより、探針と試料の位置が変化するため、短時間で測定を終えることが必要になる。一つの方法として、連続的な I-V 曲線を測定する代わりに、ステップ関数的にバイアス電圧を変化させ、対応する電流変化を一度に取り込むことが考えられる (図 12)。対象とする構造変化の速さによるが、変化はミリ秒のオーダーであれば、3 秒ほどの測定で、異なる電圧に対する、充分なデータを取り込むことができる。バイアス電圧ごとに、滞在時間のヒストグラムを作れば、各々の準位に対する寿命が求まることになる。

## 6. 分子間相互作用の測定

原子間力顕微鏡では、測定の対象は探針と試料の間の力学的な相互作用で、力の分解能が性能を決める要素になる。カンチレバーの共振周波数シフトを利用した測定など、技術的な詳細の説明は応用編に譲ることにして、ここでは、単一分子の力学的性質の計測を例として、フォース曲線、破断力、といった基本的な概念を紹介しておく。

原子間力顕微鏡では、探針と試料との間に働く力を、図 13 に示すように探針のたわみ具合を測

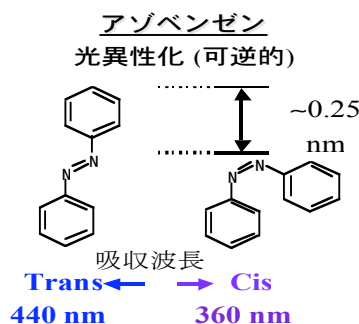


図 9 アゾベンゼン分子の模式図

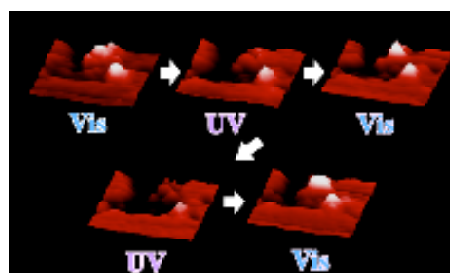


図 10 アゾベンゼン分子の光制御

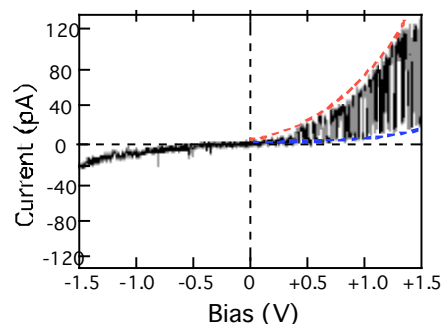


図 11 構造変化に伴う整流特性

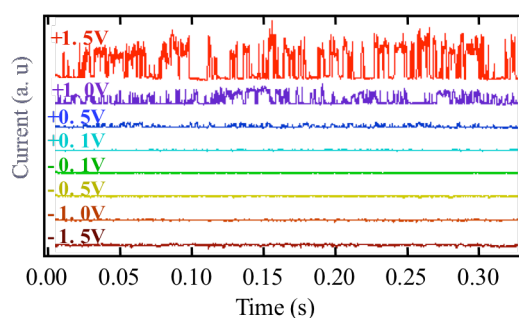


図 12 階段状 I-V 測定

定することによって求める。原子間力顕微鏡(AFM)の探針(カンチレバー)を試料に垂直方向に移動させて、その際の、距離と力の関係を示したものをフォース曲線と呼ぶ。実際には、探針は相互作用により湾曲する為、補正が無ければ、探針を駆動するピエゾ素子の変化量と力の関係を示したものになる。図13(の赤線)に示されているように、探針を試料に近づけていくと、Bの位置で力を感じて探針は試料に引き寄せられ、湾曲する。その後、探針が試料に近づくにつれ探針は自然な状態に戻り(C)、斥力領域になるに伴い逆方向に湾曲することになる(D)。ある位置から探針を引き離すと、平衡点を通過後、付着力の為、探針-試料間には張力が働く(E)。張力が一定の力に達すると付着面がはがれて引き離される(F)。探針と基板に対象とする分子を修飾して分子間の力を測定する手法を化学力顕微鏡法(CFM)と呼ぶ。その際、自由度を持たせるため、図14のように、それぞれの分子を釣り糸のように分子鎖で固定することがよく行われる。

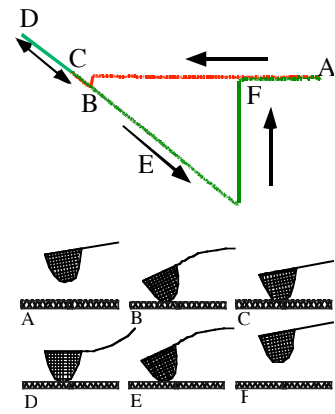


図13 フォース曲線の模式図

探針を試料と接触させ、探針と基板上の分子結合させた後、引き離すときの凝着力を測定することになるが、実験的には、AFMのフォース曲線を測定することになる。分子の解離は一つずつ起きるとは限らないが、数個の分子が解離すると考えると(図14)、測定にかかる力の大きさは、単一分子間の相互作用の整数倍になる。従って、測定された力は階段状に変化し、変化の大きさは、単一分子間相互作用の整数倍になるはずである。実際、測定された力の大きさをヒストグラムにすると(図15)、図に矢印で示すように周期構造が存在し(相関(図16)を取ればより明らか)、その間隔から単一の力と同定することができる。このとき、pNレベルの分解能が必要になるので、測定のビンサイズを充分小さくとることが大切である。

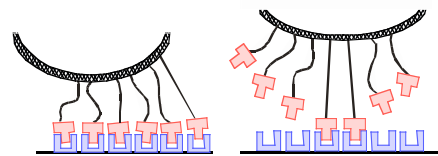


図14 分子間相互作用の測定

生体反応や触媒反応等、分子の反応する場の多くは液体であり、分子を実際の環境下で測定する事が非常に重要である。溶液中では、分子間相互作用に溶媒の効果が大きく関与するが、そうした影響を観察する結果も得られており、この方法が、今後も大きな役割を担うと考えられる。

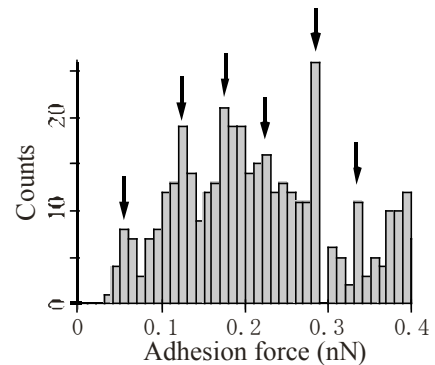


図15 破断力のヒストグラム

実際には、分子結合の破断は確率的に生じるので、分子の種類によっては、より複雑な実験が必要になる(動的力分光:DFS)。図17は分子間結合に、AFMにより力が加わったときのポテンシャルの様子である。力が強くかかるほど、ポテンシャル障壁は下がり、破断確率は高くなる。異なる加重速度で図15のヒストグラムを求めることによって、ポテンシャル障壁の位置(図17の $x_0$ )などを決めることができる。測定においては、カンチレバーの熱振動、異なる分子紐の長さによる影響などをきちんと評価しなくては成らない。また、正しい測定を行うには、加重速度を正確に一定にすることが必要で、装置の工夫も大切になる。

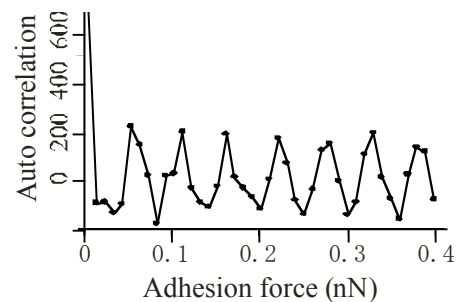


図16 図6のヒストグラムの自己相関

## 7. まとめ

SPM を用いた分子研究の話題を紹介してきた。トンネル電子による発光過程を解析する STM 発光分光をはじめとし他にも多くの有用な手法がある。文献を参照されたい。

今回の話で、いづらかでも SPM に興味をお持ち頂き、多くの分野で利用して頂く機会ができれば幸いである。

(毎年12月にプローブ顕微鏡関連の研究者が集まる会議があります。研究室ホームページのトップから入れます。)

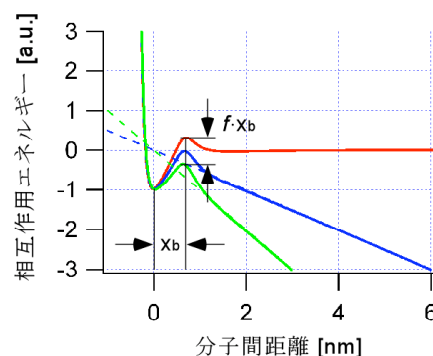


図17 分子結合のポテンシャル

## 参考文献

### <全般的な解説書>

1. 三浦登、毛利信男、重川秀実：朝倉物性物理シリーズ4「極限実験技術」 朝倉書店 2003.
2. 重川秀実, 吉村雅満, 坂田亮, 河津璋 編：実戦ナノテクノロジー・走査プローブ顕微鏡と局所分光, 裳華房, 2005.
3. 森田清三： はじめてのナノプローブ技術 工業調査会 2001.
4. 斎木敏治, 戸田泰則：ナノスケールの光物性, Ohmsha 2004.
5. 大津元一、小林潔：近接場光の基礎 Ohmsha, 2003.
6. 重川秀実：表面科学 20, 337 (1999).
7. M. Yamashita, H. Shigekawa and R. Morita, Femtosecond Nanometer Technology, Springer, (2004).

<関連論文> (研究室のホームページから pdf ファイルを落とせます。)

### トンネル分光

1. Y. Konishi, Y. Sainoo, K. Kanazawa, S. Yoshida, A. Taninaka, O. Takeuchi and H. Shigekawa, Phys. Rev. B 71, 193410 (2005)
2. Y. Sainoo, Y. Kim, T. Okawa, T. Komeda, H. Shigekawa, M. Kawai, Phys. Rev. Lett. (95), 246102(2005)
3. Kanazawa, Y. Sainoo, Y. Konishi, S. Yoshida, A. Taninaka, A. Okada, M. Berthe, N. Kobayashi, O. Takeuchi and H. Shigekawa J. Am. Chem. Soc. 129, 740-741 (2007).

### 分子伝導測定

1. Yasuda, S. Yoshida, J. Sasaki, Y. Okutsu, T. Nakamura, A. Taninaka, O. Takeuchi and H. Shigekawa, J. Am. Chem. Soc. 128, 7746-7747 (2006).

### ダイナミクス測定

1. Yasuda, T. Nakamura, M. Matsumoto and H. Shigekawa, J. Am. Chem. Soc. 125, 16430- 16433 (2003)..

### 分子間力測定

1. S. Yasuda, I. Suzuki, K. Shinohara and H. Shigekawa, Phys. Rev. Lett. 96, 228303 (2006).
2. O. Takeuchi, T. Miyakoshi, A. Taninaka, K. Tanaka, D. Cho, M. Fujita, S. Yasuda, S. P. Jarvis and H. Shigekawa J. Appl. Phys. 100, 074315(2006).
3. S. Yasuda, Y. Okutsu, I. Suzuki, K. Shinohara, O. Takeuchi and H. Shigekawa, Jpn. J. Appl. Phys., 46, 8B (2007).

### 構造解析

1. K. Miyake, S. Yasuda, A. Harada, J. Sumaoka, M. Komiyama and H. Shigekawa J. Am. Chem. Soc. 125, 5080-5085(2003)
2. K. Shinohara, S. Yasuda, G. Kato, M. Fujita and H. Shigekawa J. Am. Chem. Soc., 123, 3619-3620(2001).
3. M. Ishida, T. Mori, and H. Shigekawa, Physical Review Letters 83, 596 (1999)

### マニピュレーション

1. H. Shigekawa, K. Miyake, J. Sumaoka, A. Harada, and M. Komiyama, J. Am. Chem. Soc. 122, 5411-5412 (2000)