

4. 化学への応用

4.1 有機材料のSTM

筑波大学物質工学系 重川秀実

広島大学工学部 吉村雅満

東京大学工学部 河津 璋

1. はじめに

走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy: STM) は、原子レベルの空間分解能で固体表面の原子・電子構造を調べることが可能だけでなく、大気中や溶液中など様々な環境下で使用できることや、測定対象にほとんど損傷を与えないことなどから、DNAや有機薄膜の構造解析を初めとし、広く有機材料を解析・評価する手段として期待されている^{1),2)}。

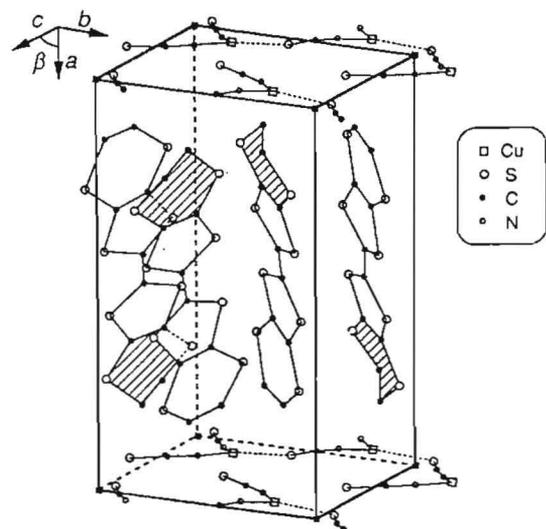
STM では、トンネル電流をプローブとするため、試料の導伝性が必要とされるが、絶縁性の試料であっても、例えば導伝性の基板の上にトンネル可能な厚さ以下に吸着させることが可能であれば、分子の姿が明瞭に得られている。トンネル過程の解釈には、理論的には解明されていない部分も多いが、有機分子像の解釈に関しては、分子軌道法による計算結果と対応させて、導電性の結晶を初めとし、かなり良い一致を得られるようになってきている。

試料の作成には、LB膜を形成したり、蒸着により薄膜を作成する他に、Rh(111)上にCOを用いてベンゼンを固定して観察した例や³⁾、探針を利用してCu-フタロシアニンの孤立した分子を移動させて観察した例⁴⁾等がある。いずれも試料を基板上に固定する事が重要であるが、逆に、分子と基板の相互作用が弱いことを利用して、基板上における分子の運動を直接観察することも試みられている。以下に、有機材料の観察例を幾つか紹介する。

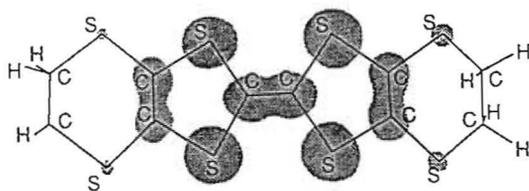
2. 有機材料の観察例

2.1 (BEDT-TTF)塩の表面構造⁵⁾⁻⁸⁾

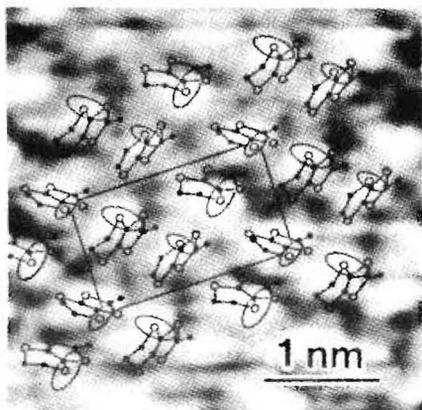
(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ 結晶は有機超伝導体で初めて臨界温度が10Kを越えた材料で第1図に示すように、(BEDT-TTF)分子からなる伝導層とアニオンからなる絶縁層が交互に積層した構造を持つ。伝導層中ではBEDT-TTF分子は2分子ずつが対になり、対ごとに1個のホールが存在して、bc面内で2次元的な伝導を示す。第2図はab initio法により計算した $|\phi|^2=0.081/\text{bohr}^3$ でのHOMOの等位面の分布を表したものである。結晶中では、図の右側の6員環の方がより歪んでおり(第1図中に斜線で示した部分に対応)、HOMOの分布が大きく、STM像に



第1図 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂の結晶構造⁵⁾



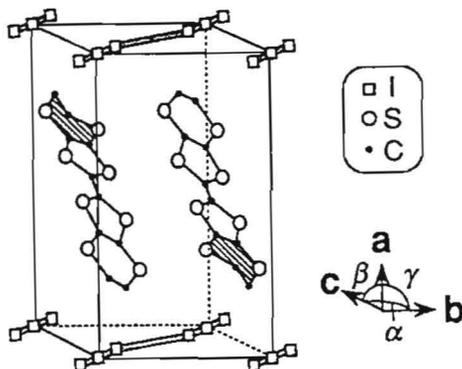
第2図 BEDT-TTF分子のHOMO軌道⁵⁾
 $(|\phi|^2=0.081/\text{bohr}^3)$



第3図 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂のSTM像⁵⁾
 $(V_s=20.8\text{mV})$ とBEDT-TTF分子の投影図、分子上にかかれた楕円は理論計算をもとにしたSTM像への寄与の大きさを表す

も大きな寄与をする事が期待される。第3図はbc面に対して得られたSTM像に理論計算から得られたモデルを重ね合わせたものである。各分子の構成原子の幾何学的位置や、第2図のHOMO分布とを考え合わせ、STM像に最も寄与すると思われる部分がBEDT-TTF分子中に楕円で示されている。両者の一致は良く、STM像の明るさの分布が良く説明される。また、ab面の観察では、伝導層と絶縁層が交互に積層する様子が観察され、電荷分布は伝導層の中心に集中しており、第2図の計算結果と良く対応している。更に、(BEDT-TTF)₂XHg(SCN)₄(X=K, NH₄)の様に複雑なアニオン層を持つものでは、絶縁層の構造を反映したと思われる像が得られており、最表面が絶縁層となって結晶構造を安定化しているとする解釈が支持されている。

有機材料は、構成要素が分子で多様性を持った



第4図 β -(BEDT-TTF)₂I₃の結晶構造⁶⁾

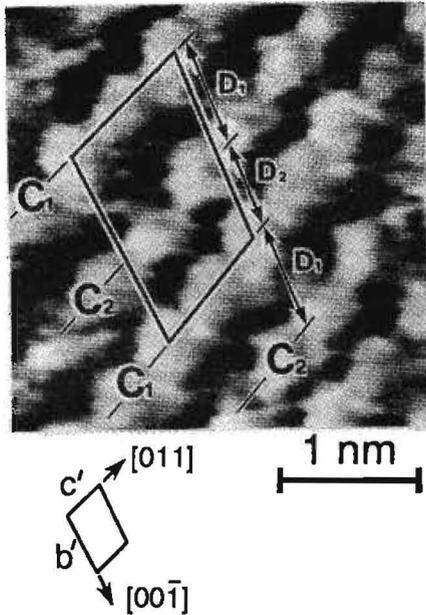
め、構造設計のポテンシャルの高さが注目されているが、上記結果を例に、STMの研究対象の一つとして考えると、構造が大きいことを利用して、特定の機能に関わる電子構造を空間的に分離して観察する可能性が期待できる点で興味深いと言える。

第4図は、同じくBEDT-TTF系有機超伝導体の仲間である β -(BEDT-TTF)₂I₃の結晶構造である。他のBEDT-TTF系結晶に比べてアニオン層が単純であるため、外部環境に対して不安定で、多くの相が存在することが知られている。最近、STM観察により、同材料の表面で、有機物では初めて表面再構成が生じていることが見いだされた。

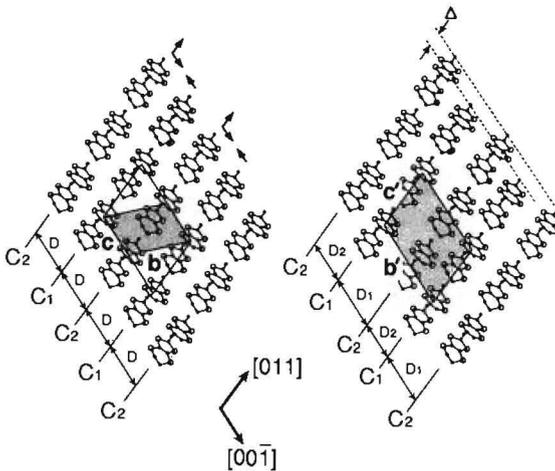
bc面に対するSTM像を第5図に示す。図中の明るい突起が個々のBEDT-TTF分子に対応する。図から分かるように、C₁, C₂の2種類の列からなり列中には2種類の突起が存在する。第6図に観察された単位格子と結晶の格子の関係を示してある。左がバルクの構造、右が観察された表面構造のモデルで、暗く塗られた部分がそれぞれの単位格子である。左図に於て矢印の方向に分子が移動することにより、右図が得られる。[001]方向の相対移動分は0.07nm, [001]方向の相対的な変化 Δ は0.18nmである。STM観察で得られた表面格子の単位ベクトルをb', c', 表面格子の単位ベクトルをb, cとすると、

$$\begin{bmatrix} b' \\ c' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -2 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b \\ c \end{bmatrix}$$

となる。

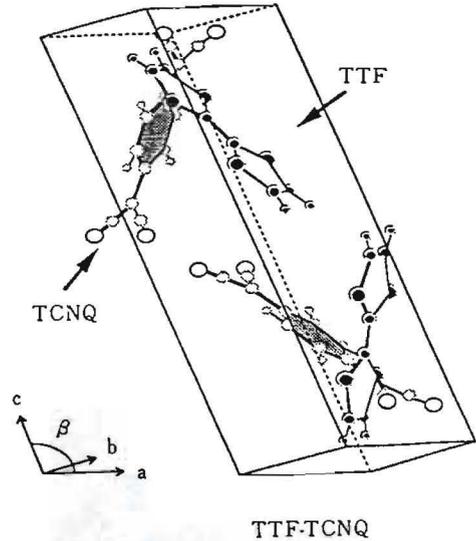


第5図 β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 結晶のbc面のSTM像⁶⁾



第6図 観察された単位格子(右図)と結晶(左図)のbc面単位格子の関係⁶⁾

β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の表面では、いたるところで BEDT-TTF 分子が欠落した欠陥が観察された。先に述べた、絶縁層が堅固な構造をもつ結晶では、非常に広い測定範囲でも欠陥が見られず、BEDT-TTF 錯体においては絶縁層の構造が結晶の安定性と深く関わっていることがここでも明らかになった。



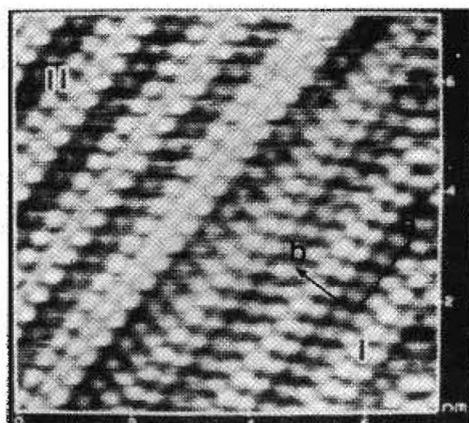
第7図 TTF-TCNQの結晶構造¹¹⁾

また、(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ を薄膜化すると、常温で電荷密度波が生じて、新しい構造が現れることが、同じくSTMを用いて調べられている。

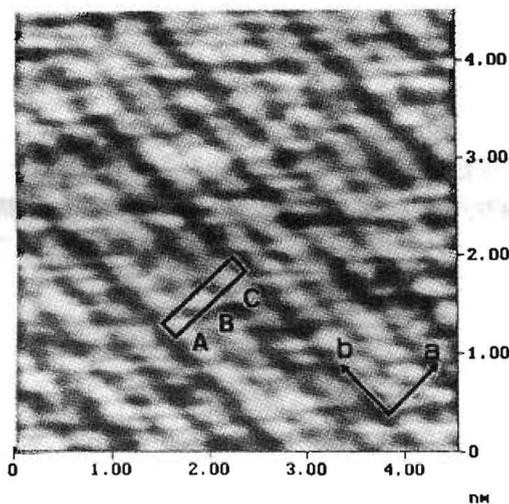
2.2 TTF-TCNQ 薄膜⁹⁾⁻¹²⁾

TTF-TCNQ 結晶(第7図)を図のab面に対してSTMで観察すると、TCNQ分子は3つの、またTTF分子は1つの明るい点として像に現われる。理論計算と併せて、TCNQの3つの点のうち、外側の2つはC=Nの3重結合の部分、まん中の明るい点はC=Cの2重結合に対応し、TTFではC=Cの2重結合が明るく観察されるとして理解されている。

上記材料を薄膜化すると、結晶では得られない、TTFとTCNQの相互の関係が正常な配置からずれた構造が観察される。第8図はab面に対するSTM像の例である。明るい3つの突起がTCNQに、その間の暗い突起(例えば図中の矢印Lに沿った像)がTTF分子に対応する。領域Iは単結晶表面で得られるSTM像と同一であるが、領域IIでは、図から分かるように、TCNQ分子の像がb軸に関して逆向きになっており、3つの突起の明るさも領域Iでは中心の突起が両端のものに比べて明るい、領域IIでは逆の関係になっている。このように、TTFとTCNQ分子の異常な配置を含むドメイン構造は、薄膜化した試料で頻繁に見られるが、単結晶表面では観察されておらず、真空蒸着法が熱力学的平衡からずれた薄膜形成法であることに起因するもの



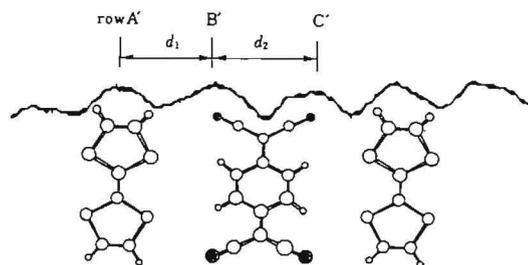
第8図 TTF-TCNQ薄膜のSTM像(領域IIは薄膜特有の構造)¹¹⁾



第9図 TTF-TCNQ薄膜のAFM像($\sim 10^{-9}$ N)¹¹⁾

と考えられる。

上記試料の表面をAFM(原子間力顕微鏡)を用いて観察すると、第9図に示すように、STM像とは異なり2種類の突起からなる周期構造が得られる(A及びB(C))。対応する構造のモデルを第10図に示す。STM、AFM像の差は、STMではフェルミ準位近傍の電子構造を描き出すのに対し、AFMでは全電子密度分布を反映する為で、両手法を併せ用いることによって、より多くの情報を得られる



第10図 TTF-TCNQ薄膜のAFM像のモデル¹¹⁾

ことが期待される。

KBr, KClを基板とすると、 $[110]$, $[1\bar{1},0]$ 方向に沿ってエピタキシャル成長する様子が観察されるが、これは電子顕微鏡による観察結果と一致し、薄膜形成の初期過程で、TCNQ分子のNイオンと基板のKイオンのクーロン相互作用により分子の配向が決定されるとするモデルと良く対応する。

2.3 ナフタレン/Pt(111)^{13),14)}

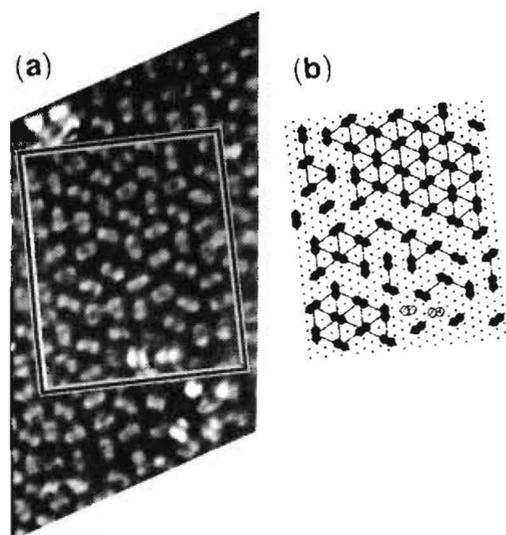
本系ではorder相とdisorder相が存在することが低速電子回折(LEED)により調べられているが、吸着位置を含めた原子レベルでの配列様式については動力学的解析は行われておらず不明であった。order相に対して得られたSTM像を第1図(a)に示す。2つのロブ(ベンゼン環)からなるナフタレン分子が観察されている。図(b)は、図(a)の実線で囲んだ部分での分子の配列と基板格子との位置関係を表す。それぞれの分子はPt基板に対して3倍の周期で並び、LEEDパターンから予測されている 3×3 構造を示している。

図(b)では図の中央下部にハッチで示した様に2つの欠陥が存在する。これら欠陥は分子が傾いて吸着することによるものとされている。disorder相のSTM像では、部分的にはorder相と同様の構造をもつが、第11図で示された欠陥の量が多く、orderした領域が狭くなっていることが観察された。

3回対称の基板に対してナフタレンの軸が 120° ずつ回転した3種類の向きが存在する。従って、隣合う分子同士の配列に関して、(E) \rightarrow , (P) \parallel , (N) \perp , (V) \vee , の全部で4種類の位置関係が考えられる。観察されたこれら4種類の配置の割合は、0.0, 0.18, 0.67, 0.15であり、これまでに予測されていたherringbone構造(0.0, 3.3, 0.67, 0.0となる)を否定するものであった。

E-タイプは3×3構造の領域の中では観察されていないが、その境界には多く存在し、領域間の境界を形成する上で大きな役割を果たすことが考えられる。

ナフタレンの場合、分子に方向性があることを利用すると、なんらかの目印を基準にして、相対的な分子配置の関係を調べることで、表面での分子の時間的な運動を追うことが可能になる。第12図は1ML以下の系を連続観察した結果である。個々の像の測定時間は10分である。図中、R



第11図 (a)ナフタレン/Pt(111)のSTM像
($\sim 9\text{nm} \times 15\text{nm}$, $V_s=0.822\text{V}$, $I_s=2.5\text{A}$)
(b)Pt(111)格子と吸着分子の関係¹⁴⁾

の分子は(a)→(b)で 120° の回転、Tの分子は(b)→(c)で基板のPt原子の間隔だけ移動しているのが分かる。

2.4 液晶/グラファイト¹⁵⁾⁻¹⁷⁾

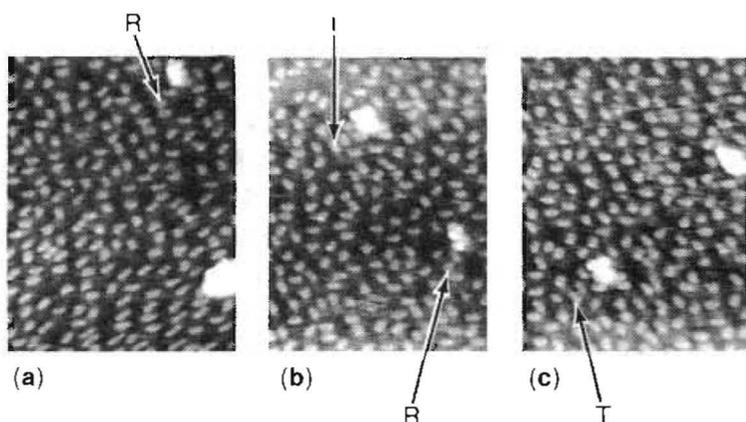
ジドデシルベンゼン(didodecylbenzen)溶液(10mg/ml)とグラファイトの界面で形成される2D多結晶における分子構造の変化が100msのオーダーでSTMにより観察されている。第13図では境界領域A, Bが時間とともに移動している様子が良く分かる。それぞれの構造の寿命は ~ 10 秒のオーダーとされている。第14図はドメインバウンダリーを含む分子配列のモデルである。この他、ラメラの拡散がドメインバウンダリーでの構造の乱れにより引き起こされる様子が同様の直接観察により調べられている。

W7(4-[(S)-2-ethoxypropoxy]phenyl 4-(decyloxy)-benzoate)を用いた系でもドメインの存在や時間変化が観察されているが、ここでは、W7がグラファイト基板と整合した配列をすることが示され、分子間の相互作用を考慮して、分子配列の機構がより詳しく検討されている。

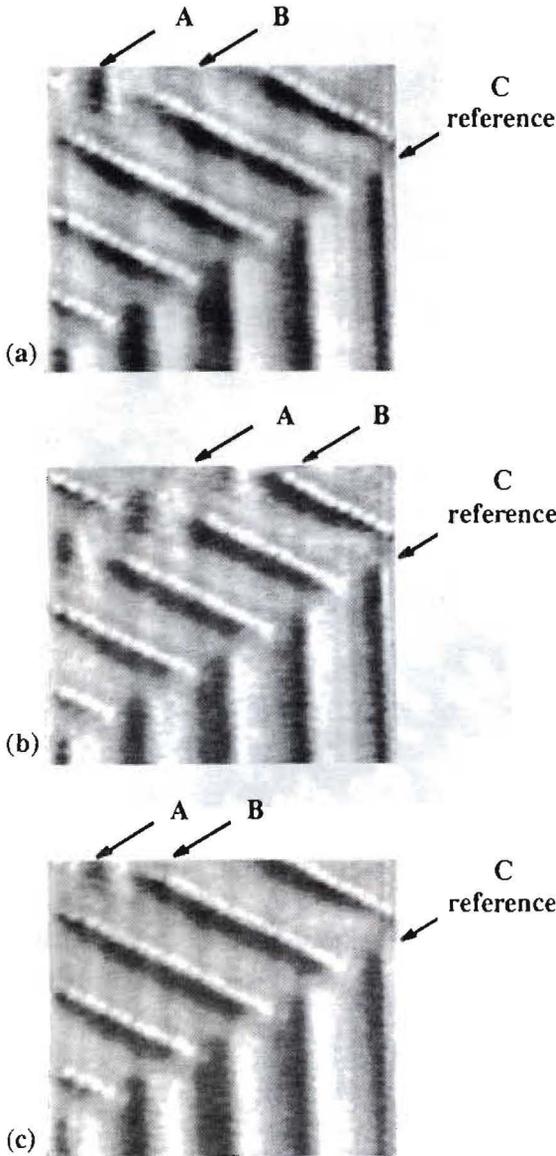
また、n-アルカン分子もグラファイト基板と整合した配列を形成するが、得られた像のコントラストは下地のグラファイトにより特徴づけられており、STM像の解釈を行う上で、測定系の電子構造とトンネル過程を含めた総合的な解析が必要であることが理解される。

2.5 フラーレン¹⁸⁾⁻²⁶⁾

サッカーボール状の構造をもつフラーレンは、



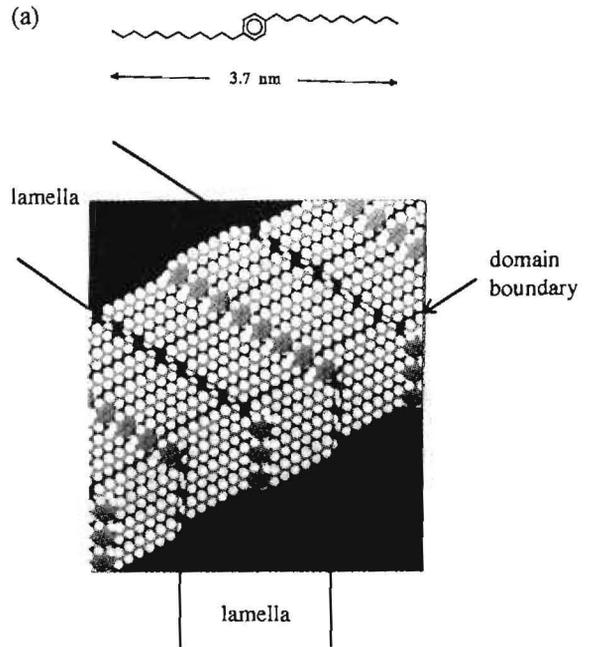
第12図 ナフタレン/Pt(111)のSTM像の時間変化¹⁴⁾
($15\text{nm} \times 20\text{nm}$, $V_s=0.414\text{V}$, $I_s=0.8\text{A}$, 各像の測定時間10分)



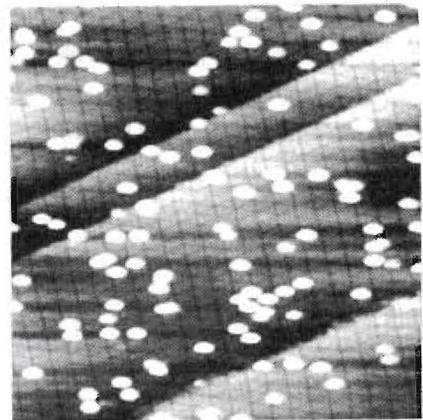
第13図 didodecylbenzene / グラファイトのSTM像の時間変化(14.5nm×12.0nm, 時間間隔~10s)¹⁵⁾

グラファイト構造, ダイヤモンド構造と異なる新しいタイプの構造であることに加え, アルカリ金属をドーブすると, 例えば, K_xC_{60} の場合, 絶縁相 ($X=6$) から, 半導体, 金属, 超伝導相 ($X=3$) へと変化することが見いだされ注目されている。

Si(111)-7×7構造を基板として真空中で C_{60} を少量吸着した場合の観察結果を第15図に, 吸着サイトのモデルを第16図に示す。第15図で白く光って

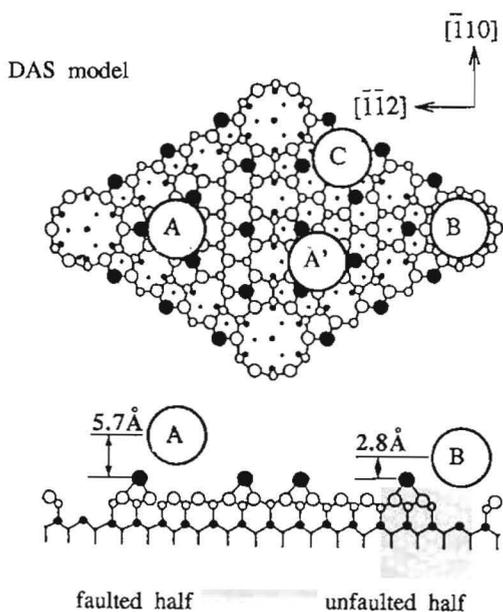


第14図 (a) didodecylbenzene (b) didodecylbenzene/グラファイトのモデル¹⁵⁾



第15図 $C_{60}/Si(111)-7\times 7$ のSTM像¹⁹⁾ (50nm×100nm)

見えるのが C_{60} の単体である。 C_{60} の径を考慮すると, faulted half, unfaulted halfそれぞれに1個の吸着が可能であるが, 統計的に faulted half (56%), unfaulted half (30%)となっており, faulted halfの方が活性で, フェルミ準位近傍の電子密度が大きく, 反応性に富むことに対応すると考えられてい

第16図 $C_{60}/Si(111)-7\times 7$ 吸着位置のモデル¹⁹⁾

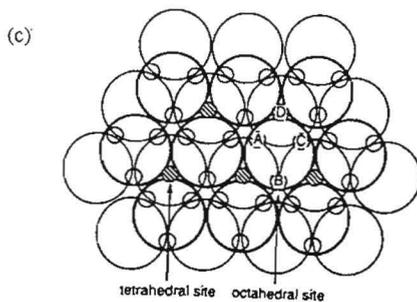
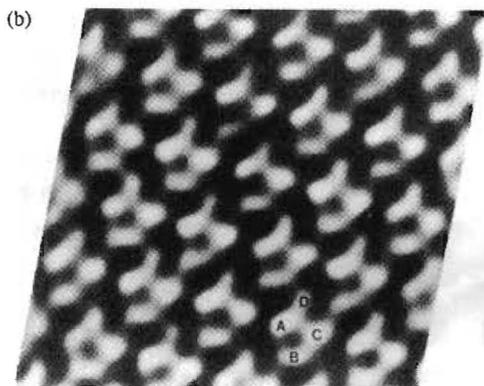
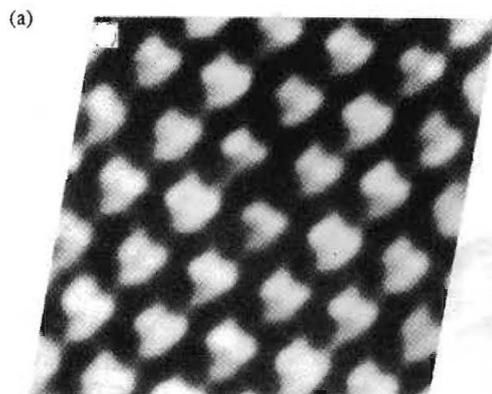
る。A, A'で表される3つのアドアトムで囲まれた4つのほぼ等価なサイトの内, レストアトムを中心に持たない最も対称性の高い位置に80%程度が吸着している。コーナーホール(B)にもいくらか吸着するが, Cで表されるダイマー上への吸着はほとんど観察されていない。

同じく少量の C_{60} を $Si(100)-2\times 1$ 表面に吸着させると, $c(4\times 4)$, $c(4\times 3)$ 構造を形成する。安定した像を得るためには, かなり大きなバイアス電圧(>3V)が必要で, 1.6Vより小さなバイアス電圧で測定を行うと, 探針が近づき過ぎて C_{60} が破壊され, 半球状の構造となったものが観察されている。

吸着量を増やしていくといずれの場合も層状の成長が始まるが, ステップの影響, 点欠陥, 転位, ダブルドメインの形成等が観察されており, van der Waals結合を持つ物質の多層構造の基礎研究にとっても興味深い結果が得られている。

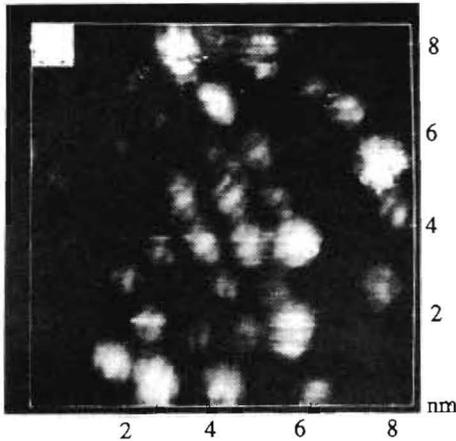
また, 直径が2nm程度の, もっと大きな構造に対応すると思われる像が得られた例も幾つか報告されており, 電子構造まで含めた解析が期待される。

KをドーブするとKから C_{60} へと電荷の移動が生じ, C_{60} のフェルミ準位近傍の電子密度が増加するが, そのためにKのSTM観察は不可能になる。し



第17図 (a) Ca_5C_{60} のSTM像 (5.5nm \times 5.2nm, $V_s=1.5V$)
 (b) (a)図の曲率を強調した像
 (c) Ca_5C_{60} 表面の構造モデル, 大きな丸で濃い方が一層目, 薄い方が2層目の C_{60} , 小さい丸はCa原子²³⁾

かし, 少量のCaをドーブした場合は, フェルミ準位近くに混成軌道が生じてCaの観察が可能になることが報告されている。第17図にSTMの観察結果と構造のモデルを示してある。Caをドーブすると, 通常, 球形に観察されるSTM像が図(a)に見ら



第18図 C_{60}/Au のSTM像²⁵⁾
(C_{60} の内部構造が見られる)

れるように歪みを持つ。曲率を強調させると像は4つの異なる構造に分離し(図b), Ca原子の位置(図c)と良く対応する。

GaAs基板では、 C_{60} が回転して内部構造を観察することが出来ないとされてきたが、AuやSi基板の上で内部構造が観察された例が報告されている。第18図にAu上に蒸着した C_{60} のSTM像を示す。個々の分子内の構造が見られる。Si上に吸着させた場合も同様で、基板との相互作用で分子の回転が静止し、電荷の移動により、 C_{60} 内の π 結合の箇所を反映した像が得られたものと考えられている。Au(001)- 5×20 上では、基板との整合性を保つため、 C_{60} の電子状態が歪む様子等も観察されており、いずれも詳しい計算が待たれる。

3. まとめ

以上、見てきたように、表面での分子の再構成の発見や、薄膜形成、動的な分子過程の解析、分子内の構造観察等、有機材料の分野におけるSTMを利用した研究の進展はめざましい。しかし、伝導性有機材料のSTM像については分子軌道の概念で説明が可能となってきたものの、絶縁性の分子に関しては、像が見える機構について、共鳴トンネル等のモデルが幾つか提案されてはいるが、いまだ、完全には理解されてはおらず、STMの威力が十分に発揮される為には、測定法の開発と併せて理論面での充実が望まれる。また、本解説では取り上げなかったが、トンネル電流を利用して分

子構造を原子レベルで加工・制御する研究も進められており^{27),28)}、構造解析や物性研究と併せて、理想的な分子設計を含めた、有機材料の分野でのSTMの今後の発展が期待される。

尚、紙面の都合で内容が限られたが、他の例については文献を参照されたい。

参考文献

- 1) Scanning Tunneling Microscopy I, Springer series in Surface Sciences 20, Springer-Verlag, (1991).
- 2) Scanning Tunneling Microscopy II, Springer series in Surface Sciences 28, Springer-Verlag, (1992).
- 3) H. Ohtani, R. J. Wilson, S. Chiang and C. M. Mate : Phys. Rev. Lett. **60**, 2398 (1988).
- 4) R. Moller, R. Coenen, A. Esslinger and B. Koslowski : J. Vac. Sci. Technol. **A8**, 659 (1990).
- 5) M. Yoshimura, H. Shigekawa, H. Nejoh, G. Saito and A. Kawazu : Phys. Rev. **B43**, 13590 (1991).
- 6) M. Yoshimura, H. Shigekawa, H. Yamochi, G. Saito Y. Saito and A. Kawazu : Phys. Rev. **B44**, 1970 (1991).
- 7) A. Kawazu, M. Yoshimura, H. Shigekawa, H. Mori and G. Saito : J. Vac. Sci. Technol. **B9**, 1006 (1991).
- 8) M. Yoshimura, H. Shigekawa, K. Kawabata, Y. Saito and A. Kawazu : Appl. Surf. Sci. **60/61**, 317 (1992).
- 9) T. Sleator and R. Tycko : Phys. Rev. Lett. **60**, 1418 (1988).
- 10) A. Kawazu, N. Ara and M. Yoshimura : The Structure of Surfaces III, p.214 (Springer-Verlag, Berlin, 1991)
- 11) 河津 璋, 吉村雅満, 重川秀美 : 応用物理 **61**, 1048 (1992).
- 12) V. M. Hallmark, S. Chiang and Ch. Woll : J. Vac. Sci. Technol. **B9**, 1111 (1991).
- 13) K. Yase, O. Okumura, T. Kobayashi and N. Ueda : Bull. Inst. Chm. Res, Kyoto University **62**, 242 (1984).
- 14) V. M. Hallmark, S. Chiang, J. K. Brown and

- Ch. Woll : Phys. Rev. Lett. **66**, 48 (1991).
- 15) Jurgen P. Rabé and Stefan Buchholz : Phys. Rev. Lett. **22**, 2096 (1991).
- 16) C. C. Park, N. A. Clark, D. M. Walba and P. D. Beale : Phys. Rev. Lett. **70**, 607 (1993).
- 17) G. C. Mcgonigal, R. H. Bernhardt and D. J. Thomson : Appl. Phys. Lett. **57**, 28 (1990).
- 18) M. Fujita, R. Saito, G. Dresselhaus and M. Dresselhaus : Phys. Rev. **B45**, 13834(1992).
- 19) X. Wang, T. Hashizume, H. Shinohara, T. Saito, Y. Nishina and T. Sakurai : Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 983 (1992).
- 20) T. Hashizume, X. Wang, Y. Nishina, H. Shinohara, Y. Saito, Y. Kuk and T. Sakurai : Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 880 (1992).
- 21) H. Xu, D. M. Chen and W. N. Creager : Phys. Rev. Lett. **70**, 1850 (1993).
- 22) Y. Z. Li, M. Chander, J. C. Patrin, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante and R. E. Smalley : Science **253**, 429 (1991).
- 23) Y. Z. Li, J. C. Patrin, M. Chander, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante and R. E. Smalley : Phys. Rev. **B46**, 12914 (1992).
- 24) L. D. Lamb, D. R. Huffman, R. K. Workman, S. Howells, T. Chen, D. Sarid and R. F. Zioli : Science **255**, 1413 (1992).
- 25) T. Chen, S. Howells, M. Gallagher, L. Vi, D. Sarid, D. L. Lichtenberger, K. W. Nebsny and C. D. Ray : J. Vac. Sci. Technol. **B10**, 170 (1992).
- 26) Y. Kuk, D. K. Kimu, Y. D. Suh, K. H. Park, H. P. Noh, S. J. Oh and S. K. Kim : Phys. Rev. **70**, 1948 (1993).
- 27) T. Albercht, M. Dovek, C. Lang, P. Grutter, C. Quate, S. Kuan, C. Frank and R. Pease : J. Appl. Phys. Lett. **64**, 1178 (1988).
- 28) M. McCord and R. Pease : J. Vac. Sci. Technol. **B4**, 86 (1986).