

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25790055

研究課題名(和文) アルカンチオール自己組織化単分子膜をトンネルする電子の経路解明

研究課題名(英文) Investigation on the pass of tunneling electrons through alkanethiol self-assembled monolayers

研究代表者

岡林 則夫 (Okabayashi, Norio)

金沢大学・数物科学系・助教

研究者番号：90387853

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：非弾性電子トンネル分光(Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy: IETS)を用いた単分子膜におけるトンネル電流の経路解明にむけて、IETSにおける探針先端の形状の影響を、走査トンネル顕微鏡と原子間力顕微鏡を組み合わせで調べた。探針先端の原子数が一個の場合、探針先端の原子数が三個の場合に比べて、Cu表面上のCO分子に対するIETSの強度が4倍程度大きくなることを見出した。この結果を、(a)全トンネル電流に対する分子を介したトンネル電流の割合、ならびに(b)分子を介したトンネル電流における非弾性トンネル過程の能率という二つの観点から解釈した。

研究成果の概要(英文)：Towards the investigation on the pass of tunneling electrons through the self-assembled monolayer by using inelastic electron tunneling spectroscopy (IETS), the role of a tip apex is investigated by combining scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy. It was found that the tip whose apex consists of a single atom provides the four times larger IETS signal over the tip whose tip apex consists of three atoms. This finding was interpreted in terms of (1) the current ratio of a process through the molecule to that of the total current and (2) efficiency of the inelastic process for the process involving the molecule.

研究分野：表面物理

キーワード：非弾性電子トンネル分光 走査トンネル顕微鏡 原子間力顕微鏡

### 1. 研究開始当初の背景

数オングストロームの間隔をもつ二つの金属電極に挟まれた自己組織化単分子膜に対する電気伝導過程は、重要な研究課題である。特に、トンネル過程により電極間を移動する電子が、ひとつの分子のみを介してトンネルするか、あるいは、複数の分子間のトンネル過程を含めて移動するかは解明されていない。このような単分子膜中のトンネル過程を調べるには、非弾性電子トンネル分光 (Inelastic Electron tunneling Spectroscopy: IETS) が有効である。IETS はひとつの電極から他方の電極に電子がトンネルする際に間に挟まれた分子の振動モードを励起するトンネル過程である。IETS により分子膜をトンネルする電子のトンネル過程を調べるためには、電極の構造に依存した IETS を調べることが、最初のステップとして重要となる。

IETS を測定するために、走査トンネル顕微鏡 (Scanning tunneling Microscopy: STM) を用いるのは、分子の吸着構造を正確に把握できるという意味において有効である。しかしながら、そのような STM を用いた研究においても、IETS の定量的な議論はあまり進んでいなかった。探針先端の構造や組成を確認する手段が乏しく、そのために定量的な議論が妨げられていた。そんななか、2012 年にドイツ Regensburg 大学の Giessibl 教授らが、Cu(111)表面上の CO 分子の真上で原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) の力センサーを走査すると、STM の電流像では検出できない探針先端の構造を反映すると考えられる周波数変化像が得られる事を報告した (Welker and Giessibl, Science 336 (2012) 444)。この手法は (carbon monoxide front atom identification: COFI) とよばれ、その後の研究により、対称性の高い周波数変化像は、探針先端の原子数を反映することがあきらかになった (Emmrich et al., Science 348 (2015) 308)。

### 2. 研究の目的

本研究では、研究の背景で述べた最先端の研究の進捗をうけて、AFM と STM を組み合わせ、探針先端の形状を把握した状態で IETS を調べる事とした。非弾性トンネル過程を理解するためには、(1) 全トンネル電流において分子を介在するトンネリングの割合 ( $I_{CO}/I_{total}$ ) がどれだけか、さらに (2) 分子を介在するトンネリングにおいてどれだけの割合で非弾性電子トンネル過程がおきるか、この二点を解明することが重要になる。本研究では、これらの成分を区別することを目的とした。更に理論家との共同研究により、探針先端の形状に依存した非弾性トンネル過程を第一原理計算により調べた。

### 3. 研究の方法

実験はドイツ Regensburg 大の Giessibl 教授のもとで行った。装置は OMICRON 社の極低温超高真空装置を用いて行い、測定温度は 4.4K であった。基盤表面には Cu(111) 表面を用い、スパッタリングとアニーリングを繰り返すことにより

清浄表面を得た。その後 CO 分子を表面に吸着させた。CO 分子と金属探針先端の間に働く力は、qPlus センサーと呼ばれる力センサーで測定した。センサーのバネ定数  $k$  は 1800N/m であり、その周波数は 47,375Hz である。STM および AFM の測定において力センサーの振幅は 50pm とした。力の勾配の平均  $\langle k_{ts} \rangle$  が、探針と CO 分子の間に働くと、センサーの共鳴周波数  $f_0$  は  $f_0 \times \langle k_{ts} \rangle / 2k$  だけ変化する。トンネル電流は、電流アンプを用いて測定する。IETS を測定するために、試料には 2.3kHz、3.5mV の変調電圧を印加し、一次ならびに二次の変調電流成分をロックインアンプにより検出した。本研究では、二回微分 ( $d^2I/dV^2$ ) を一回微分 ( $dI/dV$ ) で規格化することにより IETS を調べた。探針はエッチングしたタンゲステン線から作り、電界蒸発ならびに、探針を表面へ数回突き刺すことにより、様々な種類の探針先端を作製した。

### 4. 研究成果

図 1(a)(b) に探針先端の原子数が一個のとき (一原子探針と呼ぶ) の高さ一定電流像(a)と AFM における周波数変化像(b)をしめす。同様に、図 1(c)(d) に探針先端の原子数が三個のとき (三原子探針と呼ぶ) の高さ一定電流像(c)と周波数変化像(d)をしめす。図に示したように、電流像は探針先端の原子数に依存せず同じような形状をしているが、周波数変化像では探針先端の原子数に対応した数のディップが観測されている。

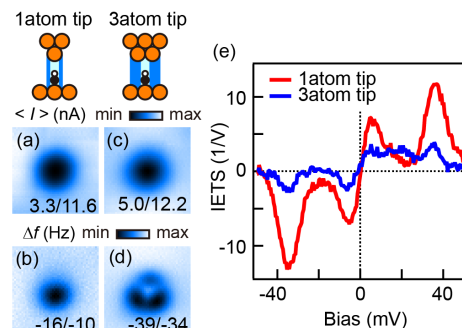


図 1 一原子探針[三原子探針]を用いた時の Cu(111)表面上の CO 分子の高さ一定(a)[(c)]電流像と(b)[(d)]周波数変化像。(e)二つの探針構造に対する CO 分子の IETS。

図 1(e)に、一原子探針および三原子探針に対する Cu(111)表面上の CO 分子の IETS を示す。どちらの探針の場合も  $\pm 4\text{meV}$  に束縛並進 (Frustrated Translational: FT) モードが  $35\text{meV}$  に束縛回転 (Frustrated Rotational: FR) モードが検出されている。しかしながら、三原子探針の場合の IETS の強度は、一原子探針にくらべてその強度が 27%程度と、大変小さくなっていた。

このように一原子探針の場合に IETS の強度が大きくなることは、様々な一原子探針を作製することで確かめた。図 2(a)は作製した探針の COFI 像であり、この図から作製した探針が一原

子探針であることが確かめられる。図 2(b)は、高さ一定で探針を CO 分子の直上で走査したときの電流像の断面図である。探針 #1- #5 の場合、CO 分子上の電流はほとんど同じであり、Cu 表面上の電流の 24%であった。従ってこれらの探針は“鋭い”と判断できる。一方で探針 #6 は、CO 分子上の電流が大きく、Cu 表面上の電流の 40%であった。このことは、探針の先端は 1 個の原子であるが少し離れた場所にトンネリングに寄与する“二番目の原子”が存在する、つまり“鈍った”探針であることを示唆している(図 2(c)参照)。図 2(b)の赤い点線は探針 #1 に対する断面図を 0.79 倍し、0.21nA のオフセットを加えたものであり、実験結果とよく一致する。この事実は、探針先端が Cu 表面上に存在するときは、79%の電流が一原子探針の先端から流れ、残りの 21%が二番目の原子から流れることを示唆している。一方で、探針先端が CO 分子の直上に配置される時は、この割合が変化し、47% ( $= 0.79 \times 0.24 / (0.79 \times 0.24 + 0.21)$ )が一原子探針から、53%が二番目の原子からトンネルすることとなる。

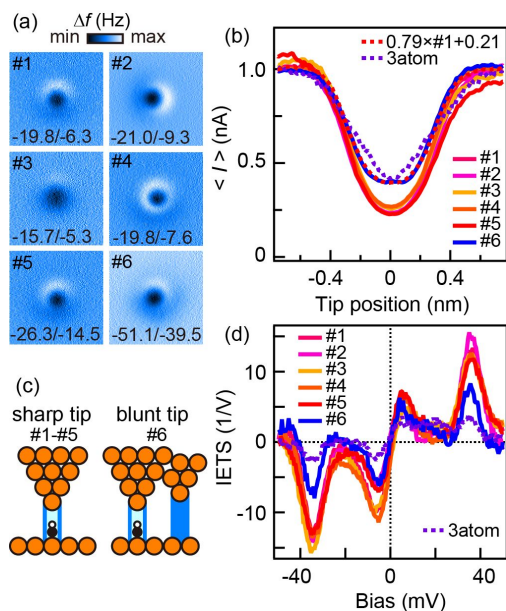


図 2 (a)様々な探針に対する COFI 像と電流像の断面図。(c)鋭い探針と鈍った探針の模式図。(d)様々な探針に対する IETS。

探針 #1 から #5 に対する IETS の結果を図 2(d)に示す。これらの探針を用いた時、FR モードの強度は  $13.6 \pm 1.3$  (1/V)であり、強度のばらつきが小さい。一方で、二番目の原子をもつ探針 #6 の場合は、FR モードの強度が小さくなっており、鋭い探針の場合の強度の 58%と小さい値であった。この値は探針先端が CO 分子の直上に配置されたときの、探針先端から流れる電流の割合 47%に近い値であった。この結果は、IETS の効率( )が“鋭い”探針と“鈍い”探針で同一であることを示している。図 2(e)に示したように、三原子探針の場合に IETS の強度が小さくなっているのは、同様に全トンネル過程に

おける CO 分子を介在するトンネル過程の割合 ( $I_{CO}/I_{total}$ ) が減少することが一因として考えられる。

電極の構造に依存して IETS の効率( )がどのように変化するかを図 3 に示した四つの場合について調べた。すなわち、一原子探針を用いた Cu 上の CO 分子ならびに Cu 吸着原子上の CO 分子に対する IETS、CO 吸着探針に対する Cu 表面ならびに Cu 吸着原子に対する IETS の四つの場合である。一原子探針の場合は、探針先端に依存する IETS の背景効果を差し引くことができる。一方で CO 吸着探針の場合は、背景効果を差し引くことはできない。従って、図 3 の(a)と(b)との間の IETS は比較することができない。しかしながら、同じ探針間のデータは比較する事ができる。図 3 の四種類の場合の全てにおいて、探針先端の原子からトンネル電子が放出される。従って電子ビームは集束して、全トンネル電流における CO 分子を介したトンネル電流の割合 ( $I_{CO}/I_{total}$ ) は同様に大きいと期待できる。図 3(a)の結果は、IETS の効率( )が Cu 吸着原子の存在に依存しないことを示しており、妥当な結果である。一方で、図 3(b)の結果は、対向電極の構造が IETS の効率( )にあまり依存しないことを示しており、自明な結果ではない。

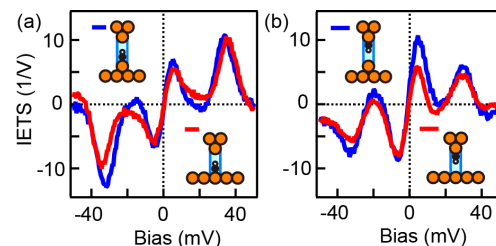


図 3 (a)一原子探針を用いた Cu 上の CO 分子ならびに Cu 吸着原子上の CO 分子に対する IETS。(b)CO 吸着探針に対する Cu 表面ならびに Cu 吸着原子に対する IETS。

対向電極の構造が IETS の効率( )にあまり依存しないという結果は、三原子探針の場合に一原子探針の場合にくらべて IETS の強度が弱くなるのは、全トンネル電流における CO 分子を介したトンネル電流の割合 ( $I_{CO}/I_{total}$ ) に主として起因することを示唆している。本研究では、理論的に  $I_{CO}/I_{total}$  をしらべた。図 4 は、(a)一原子探針と(b)三原子探針について Bardeen の計算法に従って得られた CO 分子の電流像の断面図である。CO 分子上の電流と Cu 表面上の電流の比は、一原子探針と三原子探針の場合それぞれ、16%と 45%であり、実験と良い一致を示している。この結果は、Bardeen の計算法が STM 像の計算において妥当であることを示している。一方で TranSiesta を用いた計算は、CO 分子の直上で電流が小さくなるという傾向を再現できなかった。この理由としては、真空側において波動関数が、実際の波動関数よりも早く減衰してしまう事が考えられる。この結果は、三原

子探針の場合に、CO 分子上の電流が増加し、ディップが浅くなる理由は、探針から Cu 基盤への、CO 分子を介さない直接的なトンネル過程の寄与が大きくなったからであることを示唆している。TranSiesta の計算結果が分子を介したトンネル過程を計算していると仮定すると、 $I_{CO}/I_{total}$  は  $I_{TranSiesta}/I_{Bardeen}$  と表すことができる。本研究の場合、 $I_{CO}/I_{total}$  の三原子探針と一原子探針の比は 22% であり、実験における IETS の強度比 (28%) とよく一致する値であった。

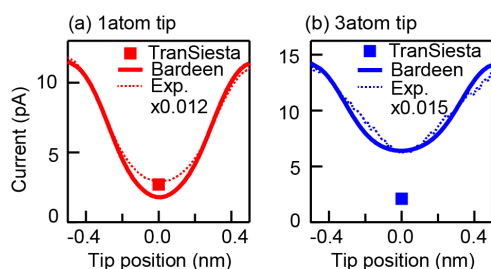


図 4 実線は Cu(111)表面上の CO 分子に対する、(a)一原子探針および(c)三原子探針の電流像の断面図。計算は、Bardeen 法による。四角は TranSiesta による計算結果。点線は実験結果。

以上をまとめると、本研究では STM と AFM を組み合わせ、電極の構造に依存した IETS を、Cu(111)表面上の CO 分子に対して調べた。少なくとも一つの電極が鋭く、その先端が一つの原子から構成されている時、IETS の強度が大きくなることを見出した。また、その強度は、IETS の効率( )というよりも全トンネル過程における CO 分子を含むトンネル過程の割合 ( $I_{CO}/I_{total}$ ) によって主として決まることがわかり、理論的にも説明ができた。これらの結果は論文 (arXiv:1504.04790) としてまとめ、現在投稿中である。

本研究期間内には、単原子分子膜内中のトンネル経路の解析までは至らなかったが、本研究で得られた探針先端の構造に依存した IETS に関する研究は、経路解明のための重要なステップとなると考えている。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文) (計 1 件)

(1) Matthias Emmrich, Maximilian Schneiderbauer, Ferdinand Huber, Alfred J. Weymouth, Norio Okabayashi, and Franz J. Giessibl

Force field analysis suggests a lowering of diffusion barriers in atomic manipulation due to presence of STM tip

Physical Review Letters 114 (2015) 146101 査読有

DOI:

<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.146101>

(学会発表) (計 1 件)

(1) Norio Okabayashi, Alexander Gustafsson, Angelo Peronio, Magnus Paulsson, Toyoko Arai, and Franz J. Giessibl

“Role of the microscopic tip apex in STM-IETS measurements”

2015/03/19 Spring meeting of German Physical Society, Berlin, Germany

(その他)

投稿中の論文

Norio Okabayashi, Alexander Gustafsson, Angelo Peronio, Magnus Paulsson, Toyoko Arai, and Franz J. Giessibl

Role of tip apex in inelastic electron tunneling spectroscopy of CO/Cu(111) with an STM/AFM  
arXiv:1504.04790

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

岡林 則夫 (OKABAYASHI NORIO)

金沢大学・数物科学系・助教

研究者番号: 90387853

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし