博士論文要録

トンネル電流による有機分子のキャラクタリゼーション

木村 昌弘

学位授与：東京大学 (1995 年 5 月 18 日)

“序” 走査トンネル顕微鏡 (STM) では分子状化合物を原子分解能で観察することができるため、分子種を直接観察しながら、単一分子の構造解析及びキャラクタリゼーションを行うことが期待されている。しかし、非導電性分子が STM で観察される機構には現在でも不明な点が多く、構造解析の方法自体が暗中模索の状況にある。本研究では STM で測定するトンネル電流に与える分子種の影響を調べる目的で、種々の測定条件に対するトンネル電流の挙動を解析できる STM 装置を新たに開発し、トンネル電流 (I) のギャップ幅 (s) 依存性 (I - s 特性) について特に詳しく検討した。更に、この I - s 特性を基に、有機分子を原子オーダーの分解能で解析する新手法として、トンネルギャップイメージング (TGI) 法を提案・実現した。

第 1 章 “液晶分子の観察” 高配向熱分解黒鉛 (HOPG) 上に液晶分子 (7CB, 4-cyano-4'-heptyl-biphenyl) を滴下した試料 7CB/HOPG の STM 像を観測したところ、高バイアス電圧では液晶分子に対応した周期的な構造を示した。これに反して低バイアスでは像が不鮮明になり、太く大きなしま状構造 (液晶分子) の上に細かい凹凸 (基盤の炭素原子) が重なって同時に観察された。条件を元に戻したとき、分子像が再現したことから、低バイアス条件において分子膜が破壊された可能性は否定された。他グループの報告例も考慮して総合的に判断すると、分子像の生成には測定時のトンネルギャップ幅が重要な役割を果たしていることが結論された。

第 2 章 “装置系の開発” そこでトンネル電流 (I) のギャップ幅 (s) 依存性を詳しく検討するため、電流-距離特性 (I - s 特性) を取得する装置を新たに開発した。 I - s 特性は、設定電流値を制御し、STM 装置の帰還制御を利用してギャップ幅を変化させることで取得した。この方法の採用によって帰還制御を切らず探針を鉛直方向に大きく移動させることが可能になり、針の試料への衝突を防ぐことができるようになった。

トンネル電流は、探針先端の一原子及び試料の電子状態密度 (DOS) が重なることにより流れると考えられている。従って、 I - s 特性は試料表面の DOS の鉛直方向への密度分布に対応すると言える。実際、理論的にはトンネル電流は DOS を電圧で積分した値に比例する。ギャップ幅の厳密な絶対値は定義上も実測上も決定が困難であるが、探針が実際に動いた距離から、HOPG の場合、トンネル電流は表面近傍の高さ方向数 nm の範囲で流れることが明らかになった。この範囲は分子の大きさよりも大きいため、分子が吸着した系でも HOPG の DOS が分子を通して拡がり得ることを意味する。

I - s 特性の傾きからは、巨視的には仕事関数に対応するトンネル障壁高さを導出することができる。実測値から計算したトンネル障壁高さは数 10 mV の大きさであり、基盤表面の DOS が予想以上に空間に広がっていることが明らかになった。

第 3 章 “ I - s 特性のバイアス電圧依存性” バイアス電圧をパラメーターとして各試料の I - s 特性を測定し、 dI/ds からトンネル障壁高さを見積もったところ、HOPG 試料に比べ、7CB/HOPG 試料では、高バイアス電圧でトンネル障壁が大きく減少した。この結果はバイアス電圧が増大することでトンネル電流に関与する表面の DOS が見掛け上、空間的に広がったことを示している。これは高バイアス時に分子像が得られやすいことに対応する結果であり、分子像が DOS の広がり、従ってトンネル障壁高さの違いを反映していることが示唆された。

第 4 章 “ I - s 特性の位置依存性” 試料表面の水平面内で連続取得した I - s 特性を等電流線として表示することにより、DOS (厳密には DOS の電圧積分値) の空間分布を高き方向に画像化できる。この方法を TGI 法と名付け、各種試料の TGI 像を測定した。

HOPG 試料で測定した結果、探針が表面に近いところで数 100 pm 周期の凹凸 (炭素原子) が確認された。探針が表面から遠ざかるにつれてこの周期構造の振幅はしだいに小さくなった。この結果は、トンネル電流値の減少に伴って HOPG 表面の凹凸が減少することと一致している。今回示された DOS 電圧積分値の垂直方向分

布は、本論文が初めての報告である。

7CB/HOPG 試料の TGI 像では、高バイアス電圧 (800 mV) では探針距離によらず液晶分子に対応した構造が現れたが、低バイアス条件 (20 mV) では、探針が表面から離れた状態でしか液晶分子の構造を示さない。トンネルギャップ幅に対する液晶分子像の変化がここで示されたことになる。

第 6 章 “総括と展望” 以上のように、TGI では距離に応じた STM 像を連続的にとらえることが可能であり、探針-試料間の距離を変化させることで、STM 像が持っている距離依存性を視覚的に示すことが可能になる。分子状化合物の存在による表面 DOS の空間分布の変化をナノスケールで解析する新手法として TGI を提案・実現することができた。TGI を走査トンネル分光

法 (STS) と併用すれば、DOS のエネルギー分布を測定する STS に DOS の空間分布が新たな情報として付加されるため、ナノスケールでの表面電子状態解析法としても有用である。

公表論文

- 1) M. Kimura, K. Sakurauchi, A. Okumura, K. Miyamura, Y. Gohshi: *Anal. Sci.*, **7** (Supplement), 389 (1991).
- 2) K. Miyamura, M. Kimura, A. Okumura, Y. Gohshi: *J. Vac. Sci. Technol.*, B, **12**, 1930 (1994).
- 3) M. Kimura, A. Okumura, K. Miyamura, Y. Gohshi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 6733 (1994).
- 4) M. Kimura, A. Okumura, K. Miyamura, Y. Gohshi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 3642 (1995).

Digest of Doctoral Dissertation

Characterization of Organic Molecules by Using Tunnel Current as a Probe

Masahiro KIMURA

Japan Energy Analytical Research Center Co., Ltd.

3-17-35, Niizo-Minami, Toda-shi, Saitama 335

(Awarded by the University of Tokyo dated May 18, 1995)

The scanning tunneling microscope (STM) is a useful device by which to observe the molecules adsorbed on an electroconductive surface with atomic resolution. However, how the tunnel current is affected by the molecules has not been clarified yet. In order to study the effect of the molecules, a new device was designed and constructed which can measure the tunnel current at various conditions. Using this device, it was found that the molecular image disappears when the tip is located near the surface. It was also shown that the tunnel current *vs.* tip-sample separation characteristics (*I*-*s* characteristics) for the molecule-adsorbed sample and non-adsorbed sample differ considerably. Based on these observations, a new mapping technique, tunnel gap imaging (TGI), which maps out the local *I*-*s* characteristics is proposed and realised for the first time.

(Received 9 October 1995)

Keywords STM, tunnel gap imaging, HOPG, liquid crystal.