

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | 走査型プローブ顕微鏡による表面吸着有機分子の超高分解能測定   |
| Author(s)    | 岩田, 孝太  |
| Citation     | 大阪大学, 2017, 博士論文  |
| Version Type | VoR   |
| URL          | <a href="https://doi.org/10.18910/61734">https://doi.org/10.18910/61734</a> |
| rights       |   |
| Note         |   |

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

博士学位論文

走査型プローブ顕微鏡による  
表面吸着有機分子の超高分解能測定

岩田孝太

2017年1月

大阪大学大学院工学研究科



# 概要

本論文は著者が行った「走査型プローブ顕微鏡を用いた有機分子の超高分解能測定」をまとめたものであり、7章から構成されている。以下に各章の概要を述べる。

## 第1章 序論

本章では、本研究を行った背景と研究目的を述べた。近年、デバイスの微細化は原子レベルのスケールへと近づきつつある。そこで、デバイスの単純な小型化ではなく、分子エレクトロニクスをボトムアップテクノロジーによって行うといった、これまでとは異なったアプローチが必要となってきた。この分野では、力学的物性が測定できる非接触原子間力顕微鏡 (NC-AFM) や電子的物性が測定できる走査型トンネル顕微鏡 (STM) がともに原子分解能観察が可能であり有力な手段となりうる。本研究では、この2つの顕微鏡を使用し、基礎的な化学への応用として低温環境下での有機分子の構造同定、デバイスでの実用上で重要な室温環境下での測定を目的とした。

## 第2章 測定原理

本章では、実験に用いたNC-AFMとSTMについて、その測定原理を説明した。NC-AFMでは、探針試料間に働く相互作用を周波数シフトを通じて測定している。この2つの量の関係を述べた。また、周波数シフトは間接的な測定量であり、これを直接的な物理量に変換することが Force spectroscopy によって可能であることを述べた。STMでは、探針試料間に流れるトンネル電流を測定している。このトンネル電流が探針試料間距離に強く依存することを述べた。また、AFMと同時に測定を行うために探針が振動しているSTMの場合には、時間的に平均されたトンネル電流が検出されることを述べた。さらに、この時間的に平均されたトンネル電流から、探針振動において探針試料間距離が最近接した位置でのトンネル電流を求める方法について述べた。

## 第3章 実験方法

本章では、本研究で使用した実験装置および測定方法について述べた。低温装置と室温装置のそれぞれについて、超高真空のための排気系や顕微鏡ユニットの構成について述べた。次に、低温および室温測定で力センサーとしてそれぞれ用いた QPlus センサーと Si カンチレバーについて、その形状や信号の検出方法、機械的特性の求め方を述べた。また、高精度な測定を行うために必要な、熱ドリフトの補正手法について述べた。さらに、探針の走査方法についても述べた。

## 第4章 低温走査型トンネル顕微鏡/原子間力顕微鏡による Cu(001) 表面に吸着した diazulenol[1, 2-c:2', 1'-g]phenanthrene の構造同定

本章では、5 K の低温環境において、STM と AFM を使用して金属表面上に吸着した有機分子の測定を行った。その有機分子は加熱によって化学反応が起きていることがわかり、AFM を用いることで反応前後の構造を同定した。実験から推定した吸着構造は、理論モデルによる AFM 像シミュレーションにより裏付けられた。以上の結果から、基礎化学の面での AFM の有用性を示した。

## 第5章 室温走査型トンネル顕微鏡/原子間力顕微鏡による PTCDA /Si(111)-(7×7) 表面の観察

本章では、これまで低温環境に限られていた NC-AFM による有機分子の化学構造の観察が室温環境でも可能であることを実証した。吸着した有機分子の熱拡散を防ぐために、活性な Si(111)-(7×7) 表面を基板として用いた。STM によって目的の分子を見つけ、高さ一定 AFM 測定に切り替えたところ、分子の化学構造を観察することに成功した。室温 AFM による分子内部の化学結合の観察は、世界初の結果である。また、探針先端が化学的にどのような状態であるかを Si 上での探針試料間相互作用力を測定することによって評価した。その結果、探針先端がどのような状態であっても、化学構造の観察が可能であることを明らかにした。

## 第6章 室温走査型トンネル顕微鏡/原子間力顕微鏡による Si(111)-(7×7) 上の PTCDA の弾性と電気伝導度の測定

本章では、PTCDA が Si(111)-(7×7) 表面のコーナーホール上を架橋する構造で吸着することを利用して、PTCDA/Si(111)-(7×7) の弾性と伝導度を見積もった。弾性は PTCDA 上の相互作用力カーブの斥力部分を直線でフィッティングすることで見積もった。このようにして見積もられた弾性は探針や基板の弾性なども含めた系全体の弾性となる。そこで、理論計算により斥力相互作用存在下での系の変形を各要素に分けて見積もった。それらを合成すると、実験結果とよく一致する結果が得られた。また、相互作用力の測定時に同時に測定されたトンネル電流を用いて、PTCDA の電気伝導を見積もった。

## 第7章 結論

本章では、本研究で得られた結果を総括し、本論文の結論とする。

# 目次

|                                 |           |
|---------------------------------|-----------|
| 概要                              | 1         |
| <b>第1章 序論</b>                   | <b>1</b>  |
| 1.1 研究背景                        | 1         |
| 1.1.1 ナノテクノロジーの発展               | 1         |
| 1.1.2 高分解能走査型プローブ顕微鏡の発展         | 1         |
| 1.1.3 SPMによる有機分子の測定             | 3         |
| 1.2 本研究の目的                      | 8         |
| 1.3 本論文の構成                      | 8         |
| 参考文献                            | 10        |
| <b>第2章 測定原理</b>                 | <b>17</b> |
| 2.1 諸言                          | 17        |
| 2.2 周波数変調方式非接触原子間力顕微鏡の測定原理      | 17        |
| 2.2.1 探針-試料間に働く相互作用力            | 17        |
| 2.2.2 相互作用力による周波数シフト            | 19        |
| 2.2.3 Force spectroscopyの原理     | 22        |
| 2.2.4 斥力相互作用を用いた高分解能観察における画像化機構 | 23        |
| 2.3 走査型トンネル顕微鏡の測定原理             | 26        |
| 2.3.1 探針-試料間に生じるトンネル電流          | 26        |
| 2.3.2 動的STMにおけるトンネル電流           | 28        |
| 2.4 結言                          | 30        |
| 参考文献                            | 32        |
| <b>第3章 実験方法</b>                 | <b>34</b> |
| 3.1 諸言                          | 34        |
| 3.2 装置の構成                       | 34        |
| 3.2.1 低温装置の構成                   | 34        |
| 3.2.2 室温装置の構成                   | 36        |
| 3.3 顕微鏡ユニット                     | 36        |
| 3.3.1 低温装置の顕微鏡ユニット              | 36        |
| 3.3.2 室温装置の顕微鏡ユニット              | 38        |
| 3.4 力センサー                       | 39        |
| 3.4.1 QPlusセンサー                 | 39        |
| 3.4.2 Siカンチレバー                  | 40        |
| 3.5 測定技術                        | 42        |

|              |  |           |
|--------------|--|-----------|
| 3.5.1        | アトムトラッキングによる熱ドリフトの補正 . . . . .   | 42        |
| 3.5.2        | 走査方法 . . . . .   | 43        |
| 3.6          | 回路の構成 . . . . .  | 45        |
| 3.6.1        | 低温装置の回路構成 . . . . .  | 45        |
| 3.6.2        | 室温装置の回路構成 . . . . .  | 45        |
| 3.7          | 蒸着方法 . . . . .   | 46        |
| 3.8          | 結言 . . . . .   | 47        |
|              | 参考文献 . . . . .   | 48        |
| <b>第 4 章</b> | <b>低温走査型トンネル顕微鏡/原子間力顕微鏡による Cu(001) 表面に吸着した diazulenol[1, 2-c:2', 1'-g]phenanthrene の構造同定</b> | <b>50</b> |
| 4.1          | 諸言 . . . . .   | 50        |
| 4.2          | 測定試料 . . . . .   | 50        |
| 4.2.1        | Cu(001) . . . . .  | 50        |
| 4.2.2        | diazulenol[1, 2-c:2', 1'-g]phenanthrene . . . . .  | 50        |
| 4.2.3        | DAP/Cu(001) 表面の作成 . . . . .  | 52        |
| 4.3          | 走査型トンネル顕微鏡による DAP/Cu(001) 表面の観察 . . . . .  | 52        |
| 4.4          | 原子間力顕微鏡による有機分子の化学構造の同定 . . . . .   | 54        |
| 4.5          | 結言 . . . . .   | 57        |
|              | 参考文献 . . . . .   | 59        |
| <b>第 5 章</b> | <b>室温走査型トンネル顕微鏡/原子間力顕微鏡による PTCDA/Si(111)-(7×7) 表面の観察</b>                                     | <b>61</b> |
| 5.1          | 諸言 . . . . .   | 61        |
| 5.2          | 測定試料 . . . . .   | 61        |
| 5.2.1        | Si(111)-(7×7) 表面 . . . . .   | 61        |
| 5.2.2        | PTCDA/Si(111)-(7×7) 表面 . . . . .   | 62        |
| 5.2.3        | PTCDA/Si(111)-(7×7) 表面の作成 . . . . .  | 62        |
| 5.3          | 室温 AFM/STM による PTCDA/Si(111)-(7×7) 表面の観察 . . . . .   | 63        |
| 5.4          | 探針先端の化学的活性度の同定 . . . . .   | 65        |
| 5.5          | 結言 . . . . .   | 71        |
|              | 参考文献 . . . . .   | 73        |
| <b>第 6 章</b> | <b>室温走査型トンネル顕微鏡/原子間力顕微鏡による Si(111)-(7×7) 上の PTCDA の弾性と電気伝導度の測定</b>                           | <b>74</b> |
| 6.1          | 諸言 . . . . .   | 74        |
| 6.2          | コーナーホール上を架橋した PTCDA の弾性の測定 . . . . .   | 74        |
| 6.3          | コーナーホール上を架橋した PTCDA の電気伝導度の測定 . . . . .  | 77        |
| 6.4          | 結言 . . . . .   | 79        |
|              | 参考文献 . . . . .   | 80        |
| <b>第 7 章</b> | <b>結論</b>  | <b>81</b> |
| 7.1          | 本研究のまとめ . . . . .  | 81        |
| 7.2          | 今後の展望 . . . . .  | 82        |

|   |     |
|---|-----|
| 謝辞  | 84  |
| 付録  | 85  |
| A 分子 B の構造  | 85  |
| B 探針による PTCDA の操作                                   | 87  |
| C その他の系の原子間力顕微鏡による室温高分解能観察                          | 90  |
| C.1 PTCDA/Ag/Si(111)-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) | 90  |
| C.2 金属表面上のグラフェンナノリボン                                | 92  |
| D 測定パラメータ   | 98  |
| 参考文献  | 100 |
| 研究業績  | 103 |
| i 学術論文  | 103 |
| ii 国際学会発表   | 103 |
| iii 国内学会発表  | 105 |
| iv 受賞   | 107 |



# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

### 1.1.1 ナノテクノロジーの発展

ナノテクノロジーは今後の科学技術の進歩のために重要な研究分野の1つである。代表的なナノテクノロジーの手法として、半導体デバイスの作成時に用いられる光リソグラフィによる微細加工技術が挙げられる。これまで、この微細加工技術を進歩させることによって半導体デバイスの微細化および集積化が進められ、コンピュータなどの性能向上に大きく貢献してきた。一方で、光リソグラフィによるさらなる微細加工には、回折限界などによる制限が出てくる。また、従来の動作原理のデバイスをそのまま微細化していくと、量子力学的な効果が無視できなくなり、デバイスの動作に支障をきたす可能性が生じてくる。実際に、現在の時点でも、電界効果トランジスタの酸化膜厚が薄くなることで漏れ電流が生じるといった問題が生じている。このような問題のため、さらなる技術的な飛躍のためには、より微細な加工が可能となる技術や全く新しい動作原理のデバイスが必要となっており、原子や分子1個1個から構成される量子コンピュータ [1] や分子に機能を持たせて回路素子とする分子エレクトロニクス [2] といった分野が盛んに研究されている。

このような微細化の最終的な目標は、原子や分子1つ1つを判別し、任意の場所に置き、デバイスとして機能させることである。このアプローチは、従来の「大きなものから小さなデバイスを作り出す」トップダウンアプローチとは逆の考え方であり、「小さなものから大きなデバイスを組み立てる」ボトムアップアプローチと呼ばれる。

### 1.1.2 高分解能走査型プローブ顕微鏡の発展

ボトムアップアプローチでは、対象の原子や分子を「見て」、任意の場所に「操作し」、その特性を「評価する」技術が不可欠である。これらを実現する技術として、走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscopy : SPM) が挙げられる。1982年にBinnigらによって世界初のSPMである走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy : STM) が開発された [3]。図 1.1(a) に示すように、STMでは探針と試料表面の間にバイアス電圧を印加することで生じるトンネル電流を検出する。トンネル電流は探針試料間距離に対して指数関数的に変化するため、探針試料間距離の変化を高感度で測定することができる。1983年には、その構造が当時論争的となっていたSi(111)-(7×7)再構成表面を実空間において原子分解能で観察し、その性能を示した [4]。さらに、トンネル電流のバイアス電圧依存性を計測する走査トンネル分光 (Scanning Tunneling Spectroscopy : STS) を用いることで、局所状態密度 (Local Density of State : LDOS) を測定することが可能である [5,6]。また、真空層におけるトンネル過程での非弾性的なトンネル電流を測定する非弾性トンネル分光 (Inelastic Tunneling Spectroscopy : IETS) とSTMを組み合わせることによって、単一分

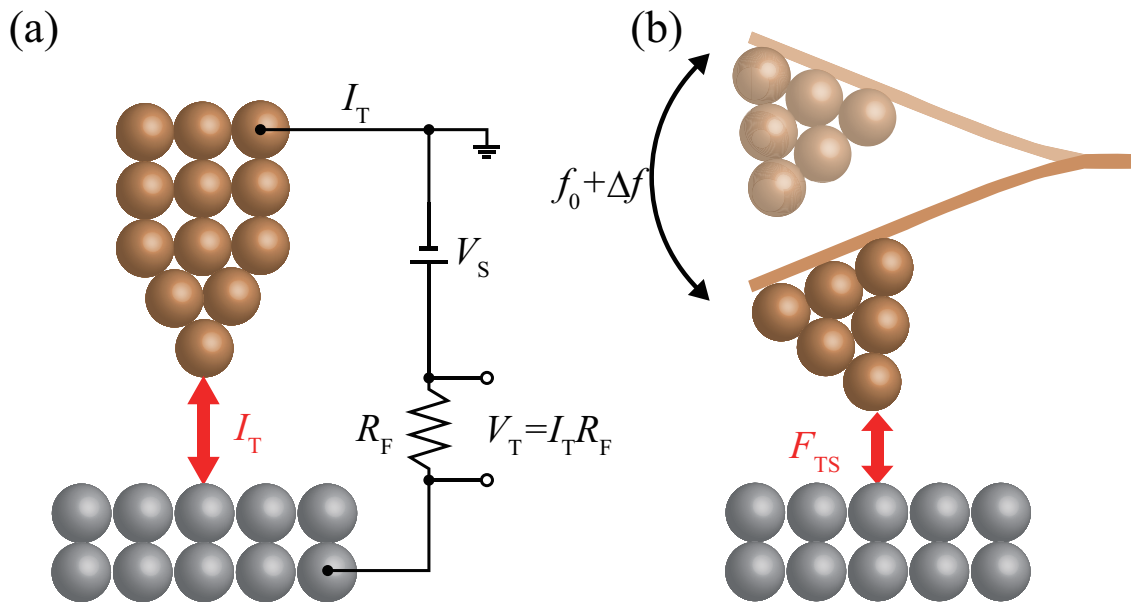


図 1.1: (a)STM と (b)AFM の模式図。

子スケールでの振動分光を行うことも可能になっている [7]。このように、STM は表面の形状を「見る」だけでなく、電子物性や化学組成の評価の手法としても非常に有効である。また、STM は探針と試料表面が非常に近接しているため、探針と試料表面原子との間の相互作用を利用することによって、特定の原子を任意の場所に操作することが可能である。1990 年に Eigler らは、STM を用いて 4 K の低温環境下で Ni(110) 表面に吸着した Xe 原子を操作し、「IBM」という世界初の原子文字を書き、原子レベルで任意の構造の作成が可能であることを示した (図 1.2(a)) [8]。このように、STM はボトムアップアプローチに非常に有効である。一方、STM での測定ではトンネル電流を利用しているため、測定試料は導電性を持つ必要がある。

絶縁体も測定できる SPM として、1986 年に Binnig らは原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy : AFM) を開発した [9]。AFM では、探針試料間に働く相互作用力を利用して測定するため、測定試料の導電性に関わらず測定が可能である。当初はコンタクトモードと呼ばれる探針を試料に接触させる方式を取っていたため、破壊的であり原子分解能も達成されなかった [10,11]。STM のように真の原子分解能が得られたのは、周波数変調 (Frequency Modulation : FM) 方式 [12] を用いた非接触原子間力顕微鏡 (Non-Contact Atomic Force Microscopy : NC-AFM) が開発されてからである [13–15]。FM 方式の NC-AFM は、力センサーを共振周波数で振動させ、探針試料間相互作用力による共振周波数の変化 (周波数シフト  $\Delta f$ ) を検出する (図 1.1(b))。NC-AFM も、表面を「見る」だけでなく、Force spectroscopy と呼ばれる手法を用いて、物性測定に利用することができる [16]。Force spectroscopy とは、周波数シフトの探針試料間距離依存性を測定し、探針試料間の相互作用力、相互作用ポテンシャルを解析的に求めるという手法である。この手法を用いて Sugimoto らは、原子種に依存して探針試料間の相互作用力が異なることを示し、表面上の原子種の同定に成功した [17]。また、AFM も STM と同様に原子操作が可能である (図 1.2(b)) [18,19]。2008 年には、原子操作中に 2 次元的に力を測定することで、STM では評価することのできない原子操作に

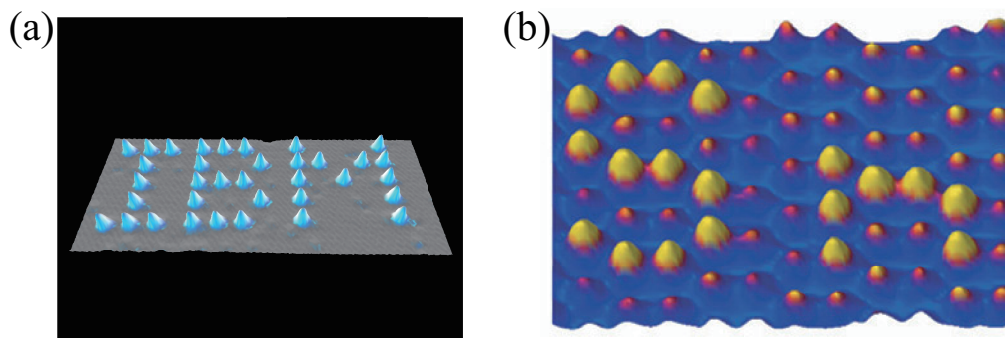


図 1.2: (a)STM [8] と (b)AFM [18] によって書かれた原子文字。

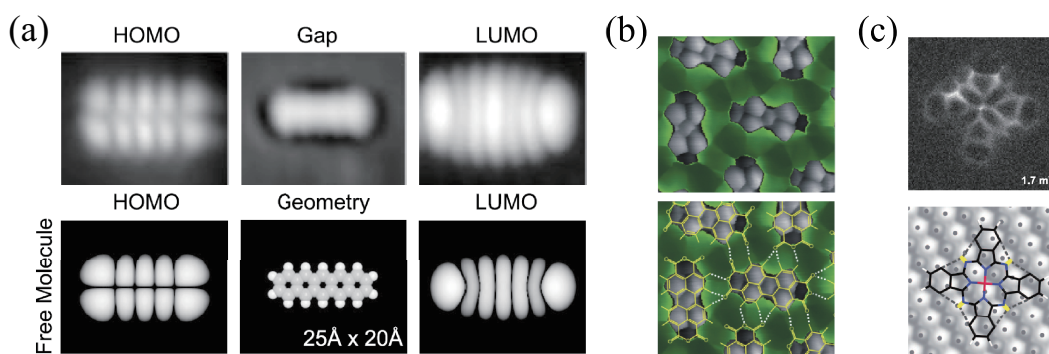


図 1.3: (a)STM による分子軌道の観察 [21]。 (b)STHM [22] と (c)IETS [23] による化学構造の観察。

必要な力の大きさが定量的に測定された [20]。

### 1.1.3 SPM による有機分子の測定

#### STM による有機分子の観察

分子エレクトロニクスにおいて、基板上的の分子を見て動かして測定できる SPM は非常に強力なツールである。STM の発明当初から有機分子の測定が行われてきたが、金属や半導体基板上での測定であり、分子と基板の電子状態や基板を介して分子同士の電子状態がカップリングした状態であった [24,25]。このような状態は、分子自身の物性を測定する上でも、エレクトロニクスへの応用を目指す上でも好ましくなく、基板と分子を切り離す方法が必要であった。2005 年に Repp らは、金属基板上に絶縁薄膜として 2 層の NaCl 膜を作成することで分子の電子状態を基板から切り離せることを見出した [21]。この程度の厚さの絶縁膜で

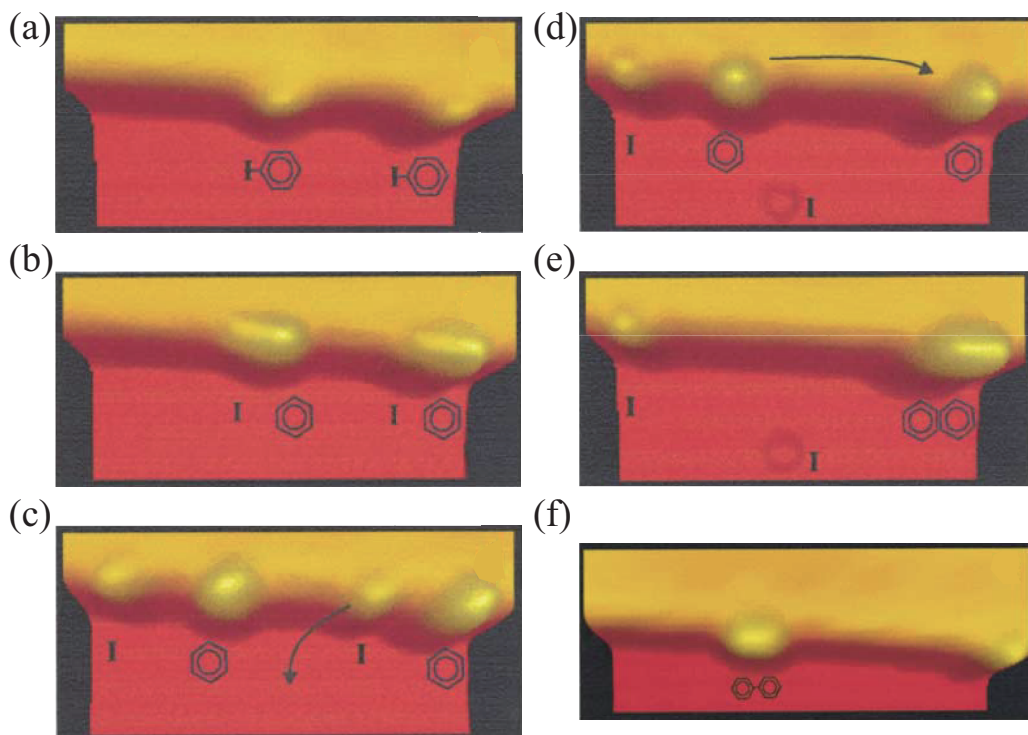


図 1.4: STM により誘起された化学反応 [31]。(a)~(f)STM 探針により化学反応を誘起する各過程の STM 像。

あれば、電子はトンネルすることができ、STM 測定が可能である。図 1.3(a) に示すように、STM により NaCl 薄膜上の pentacene が測定され、基板上でありながら自由な分子と同様の最高被占有分子軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital : HOMO) と最低非占有分子軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital : LUMO) を観察することに成功した。また、最近では、STM により観察できるのは分子軌道だけにとどまらない。Tautz らのグループは、探針-真空-試料のトンネル接合中に  $H_2$ 、 $D_2$ 、Xe などを挿入する Scanning Tunneling Hydrogen Microscopy (STHM) と呼ばれる方法で化学構造の観察に成功した (図 1.3(b)) [22, 26, 27]。一方で、Chiang らは CO によって終端された探針を用いて IETS 測定することにより、化学構造の観察が可能であることを示した (図 1.3(c)) [23, 28]。前者は接合中に挿入された分子が試料の有機分子との相互作用により動き、探針分子間、分子試料間のトンネルコンダクタンスが変化することを利用し [29]、後者は CO の並進振動のエネルギーが試料分子との相互作用により変化することを利用している [30]。つまり、どちらの手法も探針と試料の間に挿入された分子や原子が、相互作用力をトンネル電流へと変換する変換器として働くことを利用している。

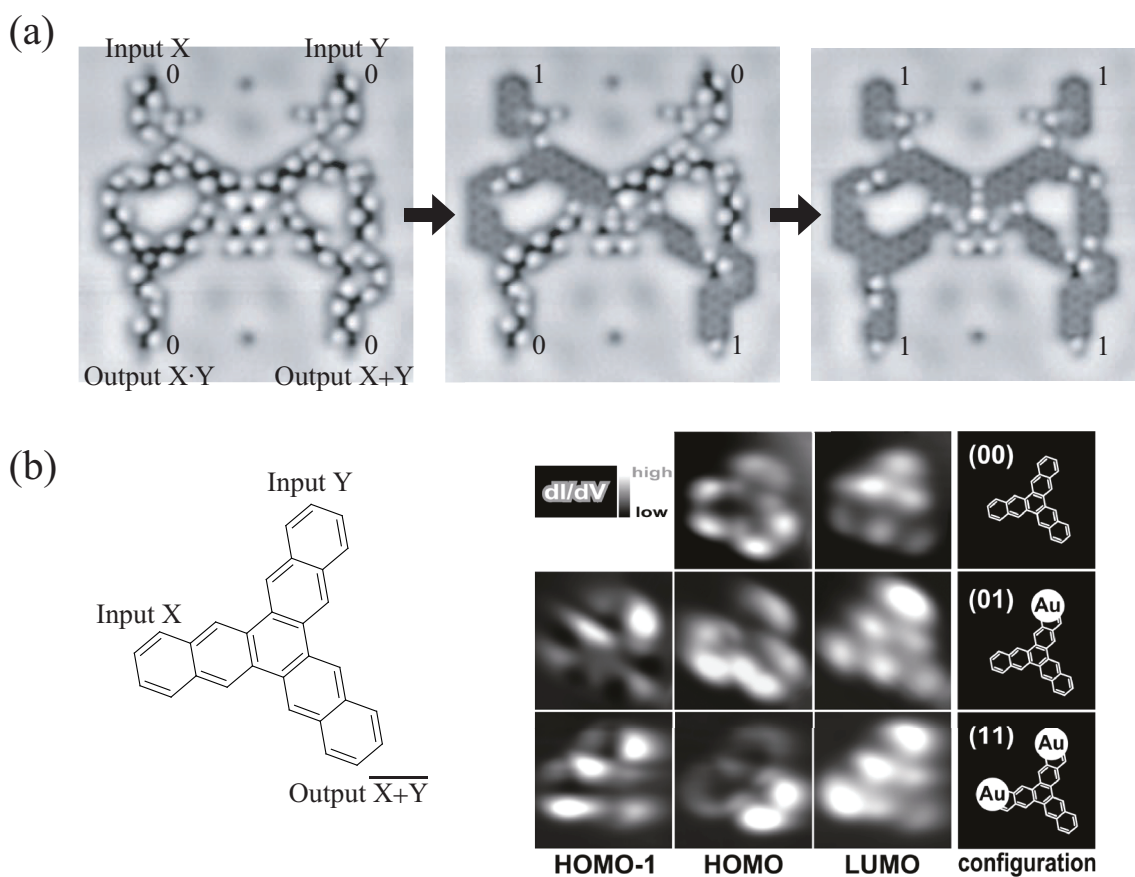


図 1.5: 分子による論理ゲート。(a)CO 分子から組み立てられた AND/OR ゲート [32]。(b)trinaphthylene と Au 原子による NOR ゲート [33]。

### STM による有機分子の操作

また、分子も原子の場合と同様に動かすことができる。さらには、電流注入やバイアスパルスによって水素やハロゲンの脱離、さらには新たな結合を結ぶといった化学反応を引き起こすことができる。Hla らは、図 1.4 に示すように、STM によって単分子レベルで Ullmann 反応を引き起こすことに成功した [31]。図 1.4 では、2つの iodobenzene が、「I の脱離 ((a)、(b))」、「移動 ((c)、(d)、(e))」、「結合 ((f))」というステップで反応していく過程を STM によって引き起こしている。また、STM による原子、分子の操作を用いて実際に論理回路を組み立て、動作させる試みも行われている。図 1.5 にその例を示す。Heinrich らは、CO を用いて、図 1.5(a) に示す論理回路を組み立てた [32]。図 1.5(a) の回路では、2つの入力での CO の有無が出力側に伝わり、AND と OR が出力される。また、Soe らは、図 1.5(b) に示す分子が NOR ゲートとして動作することを示した [33]。単分子の 3 又に分かれた部分のうち 2つを入力とみなし、残りを出力とする。入力として Au 単原子を使用し、その有無によって分子軌道の分布が変化することを利用している。組み立てや動作に時間がかかるといった問題点はあるが、STM では実際に素子として動作させることに成功している。

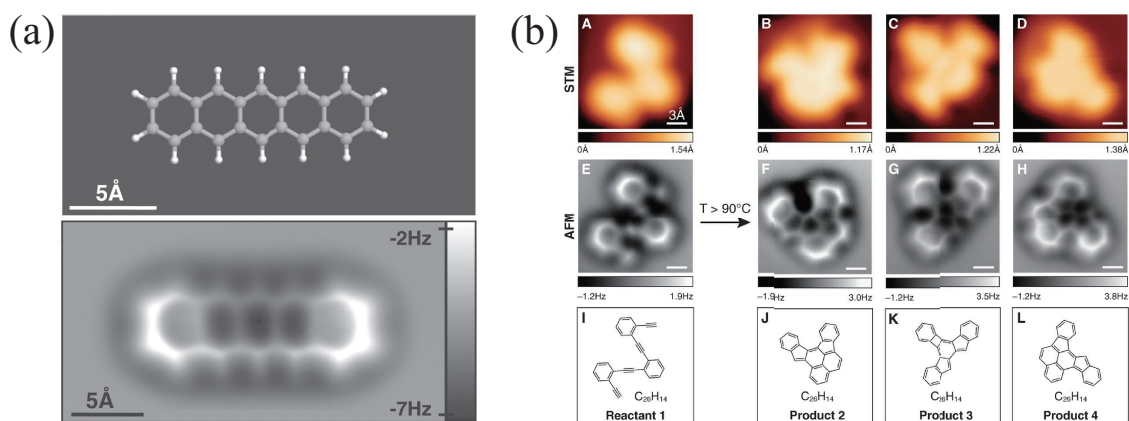


図 1.6: AFM による化学構造の観察。(a) 初めて AFM によって観察された pentacene の化学構造 [34]。(b) AFM による化学反応の生成物の同定 [35]。

### AFM による有機分子の観察

一方、AFM では高分解能を得るためには近距離相互作用力が必要となり、そのような状況下では分子を意図せず動かしてしまうため、分子を高分解能観察することは難しかった。2009 年に Gross らが、pentacene の化学構造を非常に高い分解能で画像化することに成功した (図 1.6(a)) [34]。この画像化には、先端を CO で修飾した探針が用いられた。CO は不活性であり、かつ探針先端を鋭くする効果がある。彼らは、この高分解能像は原子上や結合上などの電子が多く存在する部分でパウリ斥力が強く働くことによって得られたと推測した。この研究は非常に大きなインパクトを残し、AFM による有機分子の高分解能測定という研究を加速させた。たとえば、2010 年には、未知の有機物の構造同定に用いられた [36]。核磁気共鳴による分析では、含まれる官能基を断片的に特定するにとどまっていたが、AFM による高分解能測定と理論計算による吸着構造決定を組み合わせることで、その組成が突き止められた。また、2013 年には、Oteyza らが AFM を用いて化学反応の生成物の構造を同定した (図 1.6(b)) [35]。Oteyza らは、標的分子を吸着させた金属基板を加熱し、その後 AFM で観察することでその反応生成物の構造を同定した。それによって、この有機分子の複雑かつ多様な化学反応の反応経路を特定することに成功し、この技術が化学の分野で有用であることを示した。同じく 2013 年に、AFM により分子間の水素結合が観察できたという報告がなされた [37]。しかし、AFM で観察されるには水素結合による電子の偏りは非常に小さい。そのため、観察された分子間の結合が本当に水素結合であるかが問題となり、その画像化機構に関して議論がなされた。この議論を通じて、探針先端の CO の変形が化学構造の鋭いコントラストに寄与していることが明らかとなるなど [29]、AFM による有機分子の高分解能観察に関して理解が進んだ。この CO の変形は、表面斥力ポテンシャルの尾根が存在する位置で起き、近接した原子の間などでも結合のようなコントラストが生じてしまう [38]。そのため、AFM で見える化学結合は必ずしも実在する結合ではないことに注意が必要である。

以上のように、AFM での化学構造の観察は、結果の解釈に注意が必要ではあるが、構造同定において非常に強力なツールとなっている。しかし、探針先端の修飾のためや単分子の熱拡散を防ぐためといった理由で 5 K まで冷却された環境が必要であった。近年、77 K の

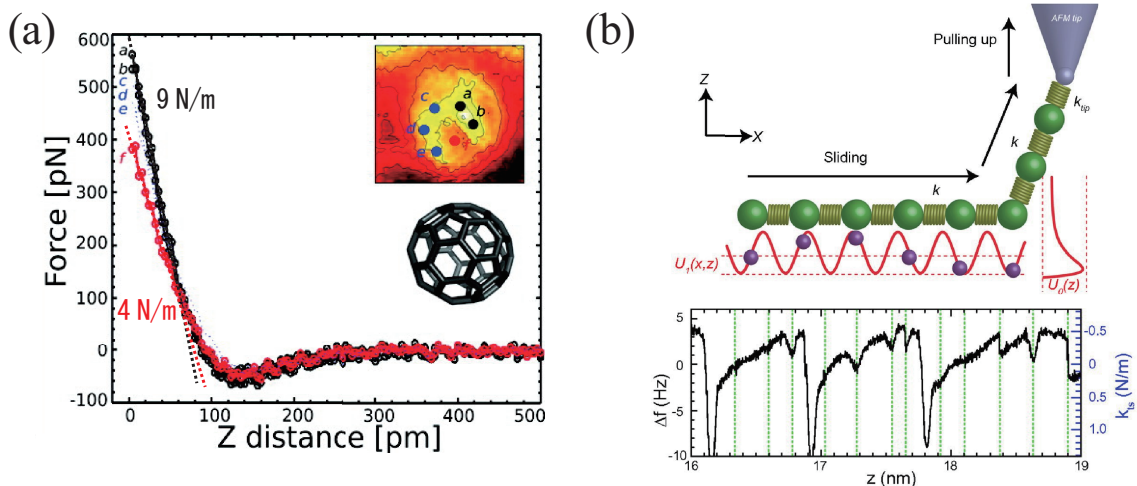


図 1.7: AFM による有機分子の力学的特性の測定。(a)AFM による  $C_{60}$  の弾性の高分解能測定 [44]。(b)AFM によるポリマー鎖の引き剥がし [45]。

環境下でも化学構造の高分解能観察が可能であることが報告されており、分子膜を作るなどして分子の熱拡散を抑制することで、化学構造の観察が達成された [39,40]。また、半導体表面や金属酸化物表面などの活性な表面を基板とし、分子と基板の間の強い相互作用力により単分子を固定することで単分子の測定も行われた [41–43]。

### AFM による有機分子の力学的特性の測定

前項で述べたように、AFM の特徴は力学的な特性が測定できることである。Pawlak らは、 $C_{60}$  膜上で相互作用力の測定を行い、斥力相互作用の傾きから  $C_{60}$  の弾性率を求めた [44]。図 1.7(a) に示すように、この測定では、 $C_{60}$  の炭素環を構成する C 上や炭素環中央などで斥力相互作用の傾きが異なっており、このことから、 $C_{60}$  では変形させる場所によって弾性率が異なるとしている。同様の手法で、グラフェンナノドーム [46]、単一の  $C_{60}$  [47] などの炭素材料の弾性が測定されている。また、分子の操作も可能であり、押すのか引っ張るのか、どの方向に動き易いのか、どれほどの力が必要なのか、などが詳細に調べられている [48,49]。STM ではトンネル電子の注入等で引き起こしていたスイッチング現象は力によっても引き起こすことができ、単分子ローター [50] や単分子内での原子移動 [51] なども観察されている。さらに、分子操作の要領で表面から分子を引きはがすことが可能であり、分子の引きずりや引きはがしに必要な力を求めることができる [45,52,53]。このような力学的な情報は摩擦力と関わりが深く、応用面においても基礎的な面においても重要である。Kawai らは表面上での化学反応により作成した数十 nm の長さのポリマー鎖を AFM の探針で持ち上げながら周波数シフトを測定した [45,53]。引き剥がし時には図 1.7(b) のように周波数シフトに 2 種類の周期的な変調が現れ、一方はモノマーの長さ、他方は基板の格子間隔に近い値であった。前者はモノマーの引きはがしによって生じており、これをフィッティングすることで吸着エネルギーが算出された。さらに、同様の測定を Au(111) 上のグラフェンナノリボン (Graphene NanoRibbon : GNR) で行い、グラフェンの超潤滑現象が実際に観測され、理論計算と併せてその機構が明らかになった [53]。

以上に述べたように、測定においていくつかの制限はあるが、AFM も分子の測定に幅広く利用することができる。特に分子の構造同定においてはその力は絶大であり、GNR の接合部や欠陥、エッジ構造の同定 [54–58]、単分子内、複数分子間の化学反応の生成物の同定 [59–64]、探針に誘起された化学反応の生成物の観察 [65–71]、未知分子の構造同定 [72,73]、ケルビンプローブ力顕微鏡 (Kelvin Probe Force Microscopy : KPFM) による分子内部の接触電位差測定 [74–76] など、活発に研究がなされている。

## 1.2 本研究の目的

上述のように、現在、AFM による有機分子の高分解能測定が盛んに行われており、構造や化学反応の反応経路の同定等に用いられている。しかし、そのような測定のほとんどは、分子が基板上で熱拡散することを防ぐため、また、探針先端を特定の原子や分子で修飾するために 5 K まで冷却した環境が必要とされてきた。77 K での観察も報告例がいくつかあるが、室温での報告例はこれまでなかった。エレクトロニクスなどの実用を目指す上で、室温での有機分子の高分解能測定は重要な課題である。本研究では、室温高分解能 AFM/STM により、有機分子の構造を観察、その物性の測定を行う。まず、過去の研究に倣って低温環境下での測定を行い、高分解能観察が可能であることを確認するとともに分子の構造同定において AFM が有効であることを示す。その後、同様の手法を用いて、室温環境下であっても有機分子の化学構造の観察が可能であることを実証する。さらに、分子上で Force spectroscopy を行うことによって室温環境下における分子の物性評価を行う。

## 1.3 本論文の構成

第 2 章では、本研究で使用する STM と AFM の測定原理について説明する。Force spectroscopy によって得られた周波数シフトの探針試料間距離依存性を探針試料間に働く相互作用力に変換できること、また、探針が振動した状態の STM における測定量である時間平均されたトンネル電流を探針試料間最近接時のトンネル電流に変換できることを示す。

第 3 章では、本研究で使用した低温および室温超高真空 AFM/STM 装置について記す。また、画像の取得時に用いる探針の走査の仕方について説明し、実際の測定時に問題となる熱ドリフトについて、これを補正する技術についても説明する。

第 4 章では、低温 AFM/STM を用いて従来手法に従って化学構造の測定を行った。有機分子の構造の同定における AFM の有用性を示す。また、試料を加熱することで化学反応により構造が変化したため、その構造を同定した。

第 5 章では、室温 AFM/STM を用いて、室温環境下での化学構造の測定を行った。半導体表面上に吸着した有機分子を Si 製カンチレバーを用いて室温で測定し、室温環境下であっても有機分子の化学構造の観察が可能であることを示す。また、探針先端の化学的な活性度を同定し、どのような状態の探針であっても、試料分子が固定されていれば化学構造の観察が可能であることを示す。

第 6 章では、有機分子の弾性と電気伝導度の測定を行った。第 5 章と同じ試料を用いて、その吸着構造を利用し、探針の位置変化と斥力相互作用、トンネル電流からそれぞれの値を求める。

第 7 章では、本論文の結論と今後の展望について述べる。



また、本論文の付録には、第5章で述べる系以外の系での室温環境下での測定の結果を示し、第5章の測定を行った系だけが室温測定が可能な例外ではないことを示す。

## 参考文献

- [1] B. E. Kane. A silicon-based nuclear spin quantum computer. *Nature*, **393**, 133–137 (1998).
- [2] C. Joachim, J. K. Gimzewski, and A. Aviram. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. *Nature*, **408**, 541–548 (2000).
- [3] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57–61 (1982).
- [4] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel.  $7\times 7$  reconstruction on Si(111) resolved in real space. *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 120–123 (1983).
- [5] R. Wolkow and P. Avouris. Atom-resolved surface chemistry using scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 1049–1052 (1988).
- [6] R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth. Surface electronic structure of Si (111)-( $7\times 7$ ) resolved in real space. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1972–1975 (1986).
- [7] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, and W. Ho. Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy. *Science*, **280**, 1732–1735 (1998).
- [8] D. M. Eigler and E. K. Schweizer. Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope. *Nature*, **344**, 524–526 (1990).
- [9] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930–933 (1986).
- [10] G. Binnig, C. Gerber, E. Stoll, T. R. Albrecht, and C. F. Quate. Atomic resolution with atomic force microscope. *Europhys. Lett.*, **3**, 1281 (1987).
- [11] C. M. Mate, G. M. McClelland, R. Erlandsson, and S. Chiang. Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1942–1945 (1987).
- [12] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar. Frequency modulation detection using high- $Q$  cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *J. Appl. Phys.*, **69**, 668–673 (1991).
- [13] F. J. Giessibl. Atomic resolution of the silicon (111)-( $7\times 7$ ) surface by atomic force microscopy. *Science*, **267**, 68–71 (1995).

- [14] S. Kitamura and M. Iwatsuki. Observation of  $7\times 7$  reconstructed structure on the silicon (111) surface using ultrahigh vacuum noncontact atomic force microscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L145 (1995).
- [15] Y. Sugawara, M. Ohta, H. Ueyama, and S. Morita. Defect motion on an InP(110) surface observed with noncontact atomic force microscopy. *Science*, **270**, 1646–1648 (1995).
- [16] M. A. Lantz, H. J. Hug, R. Hoffmann, P. J. A. van Schendel, P. Kappenberger, S. Martin, A. Baratoff, and H.-J. Güntherodt. Quantitative measurement of short-range chemical bonding forces. *Science*, **291**, 2580–2583 (2001).
- [17] Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelínek, R. Perez, S. Morita, and O. Custance. Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy. *Nature*, **446**, 64–67 (2007).
- [18] Y. Sugimoto, M. Abe, S. Hirayama, N. Oyabu, O. Custance, and S. Morita. Atom inlays performed at room temperature using atomic force microscopy. *Nat. Mater.*, **4**, 156–159 (2005).
- [19] Y. Sugimoto, P. Pou, O. Custance, P. Jelínek, M. Abe, R. Perez, and S. Morita. Complex patterning by vertical interchange atom manipulation using atomic force microscopy. *Science*, **322**, 413–417 (2008).
- [20] M. Ternes, C. P. Lutz, C. F. Hirjibehedin, F. J. Giessibl, and A. J. Heinrich. The force needed to move an atom on a surface. *Science*, **319**, 1066–1069 (2008).
- [21] J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojković, A. Gourdon, and C. Joachim. Molecules on insulating films: Scanning-tunneling microscopy imaging of individual molecular orbitals. *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 026803 (2005).
- [22] C. Weiss, C. Wagner, R. Temirov, and F. S. Tautz. Direct imaging of intermolecular bonds in scanning tunneling microscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11864–11865 (2010).
- [23] C.-l. Chiang, C. Xu, Z. Han, and W. Ho. Real-space imaging of molecular structure and chemical bonding by single-molecule inelastic tunneling probe. *Science*, **344**, 885–888 (2014).
- [24] C. Chavy, C. Joachim, and A. Altibelli. Interpretation of STM images:  $C_{60}$  on the gold (110) surface. *Chem. Phys. Lett.*, **214**, 569 – 575 (1993).
- [25] J. Lagoute, K. Kanisawa, and S. Fölsch. Manipulation and adsorption-site mapping of single pentacene molecules on Cu(111). *Phys. Rev. B*, **70**, 245415 (2004).
- [26] C. Weiss, C. Wagner, C. Kleimann, M. Rohlfing, F. Tautz, and R. Temirov. Imaging Pauli repulsion in scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 086103 (2010).

- [27] G. Kichin, C. Wagner, F. Tautz, and R. Temirov. Calibrating atomic-scale force sensors installed at the tip apex of a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, **87**, 081408 (2013).
- [28] D. Yuan, Z. Han, G. Czap, C. lun Chiang, C. Xu, W. Ho, and R. Wu. Quantitative understanding of van der Waals interactions by analyzing the adsorption structure and low-frequency vibrational modes of single benzene molecules on silver. *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, 2228–2233 (2016).
- [29] P. Hapala, G. Kichin, C. Wagner, F. S. Tautz, R. Temirov, and P. Jelínek. Mechanism of high-resolution STM/AFM imaging with functionalized tips. *Phys. Rev. B*, **90**, 085421 (2014).
- [30] P. Hapala, R. Temirov, F. S. Tautz, and P. Jelínek. Origin of high-resolution IETS-STM images of organic molecules with functionalized tips. *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 226101 (2014).
- [31] S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, and K.-H. Rieder. Inducing all steps of a chemical reaction with the scanning tunneling microscope tip: Towards single molecule engineering. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 2777–2780 (2000).
- [32] A. J. Heinrich, C. P. Lutz, J. A. Gupta, and D. M. Eigler. Molecule cascades. *Science*, **298**, 1381–1387 (2002).
- [33] W.-H. Soe, C. Manzano, N. Renaud, P. de Mendoza, A. D. Sarkar, F. Ample, M. Hliwa, A. M. Echavarren, N. Chandrasekhar, and C. Joachim. Manipulating molecular quantum states with classical metal atom inputs: Demonstration of a single molecule NOR logic gate. *ACS Nano*, **5**, 1436–1440 (2011).
- [34] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, and G. Meyer. The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy. *Science*, **325**, 1110–1114 (2009).
- [35] D. G. de Oteyza, P. Gorman, Y.-C. Chen, S. Wickenburg, A. Riss, D. J. Mowbray, G. Etkin, Z. Pedramrazi, H.-Z. Tsai, A. Rubio, et al. Direct imaging of covalent bond structure in single-molecule chemical reactions. *Science*, **340**, 1434–1437 (2013).
- [36] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, G. Meyer, R. Ebel, W. M. Abdel-Mageed, and M. Jaspars. Organic structure determination using atomic-resolution scanning probe microscopy. *Nat. Chem.*, **2**, 821–825 (2010).
- [37] J. Zhang, P. Chen, B. Yuan, W. Ji, Z. Cheng, and X. Qiu. Real-space identification of intermolecular bonding with atomic force microscopy. *Science*, **342**, 611–614 (2013).
- [38] S. K. Hämäläinen, N. van der Heijden, J. van der Lit, S. den Hartog, P. Liljeroth, and I. Swart. Intermolecular contrast in atomic force microscopy images without intermolecular bonds. *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 186102 (2014).

- [39] A. M. Sweetman, S. P. Jarvis, H. Sang, I. Lekkas, P. Rahe, Y. Wang, J. Wang, N. R. Champness, L. Kantorovich, and P. Moriarty. Mapping the force field of a hydrogen-bonded assembly. *Nat. Commun.*, **5**, 3931 (2014).
- [40] S. P. Jarvis, M. A. Rashid, A. Sweetman, J. Leaf, S. Taylor, P. Moriarty, and J. Dunn. Intermolecular artifacts in probe microscope images of  $C_{60}$  assemblies. *Phys. Rev. B*, **92**, 241405 (2015).
- [41] A. Sweetman, S. P. Jarvis, P. Rahe, N. R. Champness, L. Kantorovich, and P. Moriarty. Intramolecular bonds resolved on a semiconductor surface. *Phys. Rev. B*, **90**, 165425 (2014).
- [42] S. P. Jarvis, A. Sweetman, I. Lekkas, N. R. Champness, L. Kantorovich, and P. Moriarty. Simulated structure and imaging of NTCDI on Si(111)- $7\times 7$ : a combined STM, NC-AFM and DFT study. *J. Phys. Condens. Matter.*, **27**, 054004 (2014).
- [43] C. Moreno, O. Stetsovych, T. K. Shimizu, and O. Custance. Imaging three-dimensional surface objects with submolecular resolution by atomic force microscopy. *Nano Lett.*, **15**, 2257–2262 (2015).
- [44] R. Pawlak, S. Kawai, S. Fremy, T. Glatzel, and E. Meyer. Atomic-scale mechanical properties of orientated  $C_{60}$  molecules revealed by noncontact atomic force microscopy. *ACS Nano*, **5**, 6349–6354 (2011).
- [45] S. Kawai, M. Koch, E. Gnecco, A. Sadeghi, R. Pawlak, T. Glatzel, J. Schwarz, S. Goedecker, S. Hecht, A. Baratoff, L. Grill, and E. Meyer. Quantifying the atomic-level mechanics of single long physisorbed molecular chains. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **111**, 3968–3972 (2014).
- [46] S. Koch, D. Stradi, E. Gnecco, S. Barja, S. Kawai, C. Daz, M. Alcam, F. Martn, A. L. V. de Parga, R. Miranda, T. Glatzel, and E. Meyer. Elastic response of graphene nanodomes. *ACS Nano*, **7**, 2927–2934 (2013).
- [47] N. Hauptmann, F. Mohn, L. Gross, G. Meyer, T. Frederiksen, and R. Berndt. Force and conductance during contact formation to a  $C_{60}$  molecule. *New J. Phys.*, **14**, 073032 (2012).
- [48] G. Langewisch, J. Falter, H. Fuchs, and A. Schirmeisen. Forces during the controlled displacement of organic molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 036101 (2013).
- [49] S. P. Jarvis, S. Taylor, J. D. Baran, N. R. Champness, J. A. Larsson, and P. Moriarty. Measuring the mechanical properties of molecular conformers. *Nat. Commun.*, **6**, 8338 (2015).
- [50] R. Pawlak, S. Fremy, S. Kawai, T. Glatzel, H. Fang, L.-A. Fendt, F. Diederich, and E. Meyer. Directed rotations of single porphyrin molecules controlled by localized force spectroscopy. *ACS Nano*, **6**, 6318–6324 (2012).

- [51] J. N. Ladenthin, T. Frederiksen, M. Persson, J. C. Sharp, S. Gawinkowski, J. Waluk, and T. Kumagai. Force-induced tautomerization in a single molecule. *Nat. Chem.*, **8**, 935–940 (2016).
- [52] C. Wagner, N. Fournier, F. S. Tautz, and R. Temirov. Measurement of the binding energies of the organic-metal perylene-teracarboxylic-dianhydride/Au(111) bonds by molecular manipulation using an atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 076102 (2012).
- [53] S. Kawai, A. Benassi, E. Gnecco, H. Söde, R. Pawlak, X. Feng, K. Müllen, D. Passerone, C. A. Pignedoli, P. Ruffieux, R. Fasel, and E. Meyer. Superlubricity of graphene nanoribbons on gold surfaces. *Science*, **351**, 957–961 (2016).
- [54] J. van der Lit, M. P. Boneschanscher, D. Vanmaekelbergh, M. Ijäs, A. Uppstu, M. Ervasti, A. Harju, P. Liljeroth, and I. Swart. Suppression of electron–vibron coupling in graphene nanoribbons contacted via a single atom. *Nat. Commun.*, **4**, 2023 (2013).
- [55] M. Ijäs, M. Ervasti, A. Uppstu, P. Liljeroth, J. van der Lit, I. Swart, and A. Harju. Electronic states in finite graphene nanoribbons: Effect of charging and defects. *Phys. Rev. B*, **88**, 075429 (2013).
- [56] T. Dienel, S. Kawai, H. Sde, X. Feng, K. Mllen, P. Ruffieux, R. Fasel, and O. Grning. Resolving atomic connectivity in graphene nanostructure junctions. *Nano Lett.*, **15**, 5185–5190 (2015).
- [57] S. Kawai, S. Saito, S. Osumi, S. Yamaguchi, A. S. Foster, P. Spijker, and E. Meyer. Atomically controlled substitutional boron-doping of graphene nanoribbons. *Nat. Commun.*, **6**, 8098 (2015).
- [58] P. Ruffieux, S. Wang, B. Yang, C. Sanchez-Sanchez, J. Liu, T. Dienel, L. Talirz, P. Shinde, C. A. Pignedoli, D. Passerone, T. Dumslaff, X. Feng, K. Mullen, and R. Fasel. On-surface synthesis of graphene nanoribbons with zigzag edge topology. *Nature*, **531**, 489–492 (2016).
- [59] N. Pavliček, B. Fleury, M. Neu, J. Niedenführ, C. Herranz-Lancho, M. Ruben, and J. Repp. Atomic force microscopy reveals bistable configurations of dibenzo[a,h]thianthrene and their interconversion pathway. *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 086101 (2012).
- [60] A. Riss, S. Wickenburg, P. Gorman, L. Z. Tan, H.-Z. Tsai, D. G. de Oteyza, Y.-C. Chen, A. J. Bradley, M. M. Ugeda, G. Etkin, S. G. Louie, F. R. Fischer, and M. F. Crommie. Local electronic and chemical structure of oligo-acetylene derivatives formed through radical cyclizations at a surface. *Nano Lett.*, **14**, 2251–2255 (2014).
- [61] S. Kawai, B. Eren, L. Marot, and E. Meyer. Graphene synthesis via thermal polymerization of aromatic quinone molecules. *ACS Nano*, **8**, 5932–5938 (2014).

- [62] F. Albrecht, N. Pavliček, C. Herranz-Lancho, M. Ruben, and J. Repp. Characterization of a surface reaction by means of atomic force microscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 7424–7428 (2015).
- [63] N. Kocić, X. Liu, S. Chen, S. Decurtins, O. Krejčí, P. Jelínek, J. Repp, and S.-X. Liu. Control of reactivity and regioselectivity for on-surface dehydrogenative arylaryl bond formation. *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 5585–5593 (2016).
- [64] A. Riss, A. P. Paz, S. Wickenburg, H.-Z. Tsai, D. G. De Oteyza, A. J. Bradley, M. M. Ugeda, P. Gorman, H. S. Jung, M. F. Crommie, A. Rubio, and F. R. Fischer. Imaging single-molecule reaction intermediates stabilized by surface dissipation and entropy. *Nat. Chem.*, **8**, 678–683 (2016).
- [65] F. Mohn, J. Repp, L. Gross, G. Meyer, M. S. Dyer, and M. Persson. Reversible bond formation in a gold-atom-organic-molecule complex as a molecular switch. *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 266102 (2010).
- [66] F. Mohn, B. Schuler, L. Gross, and G. Meyer. Different tips for high-resolution atomic force microscopy and scanning tunneling microscopy of single molecules. *Appl. Phys. Lett.*, **102**, (2013).
- [67] B. Schuler, W. Liu, A. Tkatchenko, N. Moll, G. Meyer, A. Mistry, D. Fox, and L. Gross. Adsorption geometry determination of single molecules by atomic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 106103 (2013).
- [68] F. Albrecht, M. Neu, C. Quest, I. Swart, and J. Repp. Formation and characterization of a molecule-metal-molecule bridge in real space. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 9200–9203 (2013).
- [69] N. Pavliček, B. Schuler, S. Collazos, N. Moll, D. Perez, E. Guitian, G. Meyer, D. Pena, and L. Gross. On-surface generation and imaging of arynes by atomic force microscopy. *Nat. Chem.*, **7**, 623–628 (2015).
- [70] B. Schuler, S. Fatayer, F. Mohn, N. Moll, N. Pavliček, G. Meyer, D. Pena, and L. Gross. Reversible Bergman cyclization by atomic manipulation. *Nat. Chem.*, **8**, 220–224 (2016).
- [71] Z. Majzik, A. B. Cuenca, N. Pavliek, N. Miralles, G. Meyer, L. Gross, and E. Fernandez. Synthesis of a naphthodiazaborinine and its verification by planarization with atomic force microscopy. *ACS Nano*, **10**, 5340–5345 (2016).
- [72] K. Ø. Hanssen, B. Schuler, A. J. Williams, T. B. Demissie, E. Hansen, J. H. Andersen, J. Svenson, K. Blinov, M. Repisky, F. Mohn, G. Meyer, J.-S. Svendsen, K. Ruud, M. Elyashberg, L. Gross, M. Jaspars, and J. Isaksson. A combined atomic force microscopy and computational approach for the structural elucidation of breitfussin a and b: Highly modified halogenated dipeptides from *thuiaria breitfussi*. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **51**, 12238–12241 (2012).

- [73] B. Schuler, G. Meyer, D. Pea, O. C. Mullins, and L. Gross. Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 9870–9876 (2015).
- [74] F. Mohn, L. Gross, N. Moll, and G. Meyer. Imaging the charge distribution within a single molecule. *Nat. Nanotechnol.*, **7**, 227–231 (2012).
- [75] B. Schuler, S.-X. Liu, Y. Geng, S. Decurtins, G. Meyer, and L. Gross. Contrast formation in kelvin probe force microscopy of single  $\pi$ -conjugated molecules. *Nano Lett.*, **14**, 3342–3346 (2014).
- [76] W. Steurer, S. Fatayer, L. Gross, and G. Meyer. Probe-based measurement of lateral single-electron transfer between individual molecules. *Nat. Commun.*, **6**, 8353 (2015).



## 第2章 測定原理

### 2.1 諸言

本章では、本研究で用いた STM と FM 方式の NC-AFM の測定原理について述べる。2.2 節では、NC-AFM の原理について説明する。まず、探針と試料の間に働く相互作用力を Lennard-Jones ポテンシャルを用いて説明する。次に、測定量である周波数シフトと相互作用力の関係を示す。Force spectroscopy について説明し、周波数シフトの探針試料間距離依存性から相互作用力が求められることを示す。また、有機分子の化学構造の高分解能観察における画像化機構についても説明する。次に 2.3 節では、STM の原理について説明する。1 次元障壁モデルにより探針と試料との間に流れるトンネル電流の定性的な振る舞いについて述べる。また、AFM と同時に使用した場合、つまり、探針が振動している場合に測定されるトンネル電流の振る舞いについても説明する。

### 2.2 周波数変調方式非接触原子間力顕微鏡の測定原理

#### 2.2.1 探針-試料間に働く相互作用力

探針試料間に働く相互作用は 2 体間の相互作用モデルを基に考えることができる。図 2.1 に示すように、(a) 2 つの無極性原子、(b) 原子と表面、(c) 探針と表面について考える。図 2.1(a) のような 2 つの無極性原子間の相互作用は、Lennard-Jones ポテンシャルを用いると、

$$U_{L-J}(z) = 4\varepsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{z} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{z} \right)^6 \right\} \quad (2.1)$$

と表される。 $z$  は 2 原子間の距離、 $\varepsilon$  は結合エネルギー、 $\sigma$  は平衡距離である。式 (2.1) において、12 乗の項は Pauli の排他原理に起因する斥力ポテンシャルを表し、6 乗の項は van der Waals 力による引力ポテンシャルを表している。2 原子間に働く力  $F_{L-J}$  は、式 (2.1) を  $z$  について微分することにより次式で表される。

$$\begin{aligned} F_{L-J}(z) &= -\frac{\partial U_{L-J}(z)}{\partial z} \\ &= 4\frac{\varepsilon}{\sigma} \left\{ 12 \left( \frac{\sigma}{z} \right)^{13} - 6 \left( \frac{\sigma}{z} \right)^7 \right\} \end{aligned} \quad (2.2)$$

式 (2.2) は 2 原子間に働く相互作用であるが、現実には、図 2.1(c) に示すように、探針や試料表面は膨大な数の原子の集合である。まず、図 2.1(b) に示すような、単原子と表面との間に働く力について考える。表面を原子密度  $\rho_0$  で半無限に原子が並ぶ平面であると考え、単原子と表面との間の相互作用ポテンシャルは式 (2.1) を試料表面の全原子に対して積

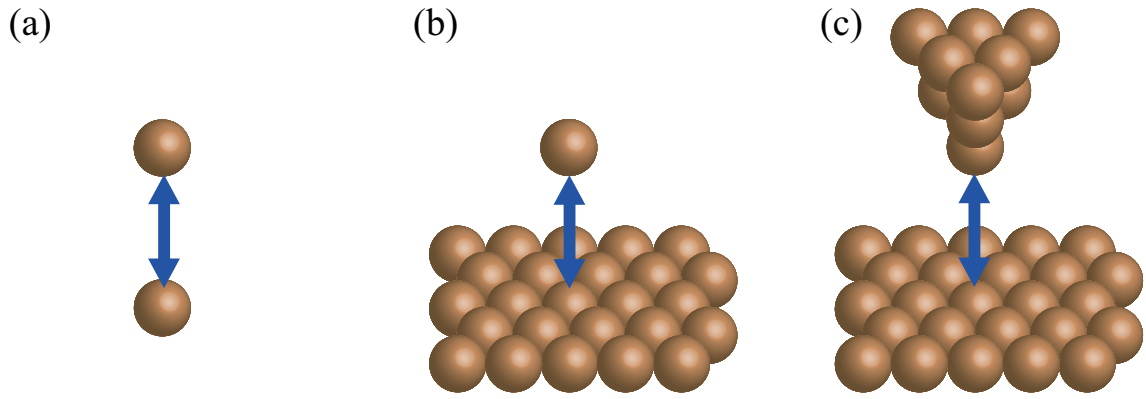


図 2.1: 原子間に働く相互作用の模式図。(a)2つの単原子間の相互作用。(b)単原子と試料表面の間の相互作用。(c)探針と試料表面の間の相互作用。

分することで次式のように求まる。

$$\begin{aligned}
 U_{L-J}(d) &= 4\epsilon\rho_0 \int_d^\infty dz \int_0^\infty dr 2\pi r \left\{ \left( \frac{\sigma}{\sqrt{(-z+d)^2 + r^2}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{\sqrt{(-z+d)^2 + r^2}} \right)^6 \right\} \\
 &= 4\pi\epsilon\sigma^3\rho_0 \left\{ \frac{1}{45} \left( \frac{\sigma}{d} \right)^9 - \frac{1}{6} \left( \frac{\sigma}{d} \right)^3 \right\} \quad (2.3)
 \end{aligned}$$

さらに、探針を原子密度  $\rho_0$  の放物面  $z = -1/(2R_0)x^2 - d$  ( $R_0$ : 曲率半径) で近似すると、図 2.1(c) の探針試料間の相互作用ポテンシャルは式 (2.3) を用いて、

$$\begin{aligned}
 U_{L-J}(d) &= 4\pi\epsilon\sigma^3\rho_0 \int_{-\infty}^{-d} 2\pi\rho_0 R_0(z+d) \left\{ \frac{1}{45} \left( \frac{\sigma}{z} \right)^9 - \frac{1}{6} \left( \frac{\sigma}{z} \right)^3 \right\} dz \\
 &= \frac{2}{3}\pi^2\epsilon\sigma^4\rho_0^2 R_0 \left\{ \frac{1}{210} \left( \frac{\sigma}{d} \right)^7 - \frac{1}{6} \left( \frac{\sigma}{d} \right) \right\} \quad (2.4)
 \end{aligned}$$

となる。相互作用力は式 (2.4) を  $d = z$  として  $z$  について微分することで、次式のようになる。

$$\begin{aligned}
 F_{L-J}(z) &= -\frac{\partial U_{L-J}(z)}{\partial z} \\
 &= \frac{2}{3}\pi^2\epsilon\sigma^4\rho_0^2 R_0 \left\{ \frac{1}{30} \left( \frac{\sigma}{z} \right)^8 - \frac{1}{6} \left( \frac{\sigma}{z} \right)^2 \right\} \quad (2.5)
 \end{aligned}$$

探針、試料ともに Si で構成されていると仮定して、Si の  $\epsilon = 0.371 \times 10^{-18}$  J [1]、 $\sigma = 0.235$  nm [1]、 $\rho_0 = 5.0 \times 10^{28}$  m<sup>-3</sup> [2] と、 $R_0 = 10$  nm [3] として式 (2.5) に代入すると、探針試料間距離  $z$  と探針試料間相互作用力  $F$  の関係が図 2.2 のように表される。探針試料間距離が減少するにしたがって、van der Waals 力による引力が働き、さらに距離が減少すると Pauli の原理に基づく斥力が働き始め、引力はポテンシャル曲線の変曲点で最大となった後に減少し、斥力が支配的になる。実際には van der Waals 力と Pauli 力以外にも、化学結合力、イオン結合力、静電気力、磁気力などの種々の相互作用や探針と試料の幾何的な構造などの様々な要素の組み合わせとなるが、定性的には、探針試料間距離と相互作用力の関係は図 2.2 と同様の振る舞いを示す。

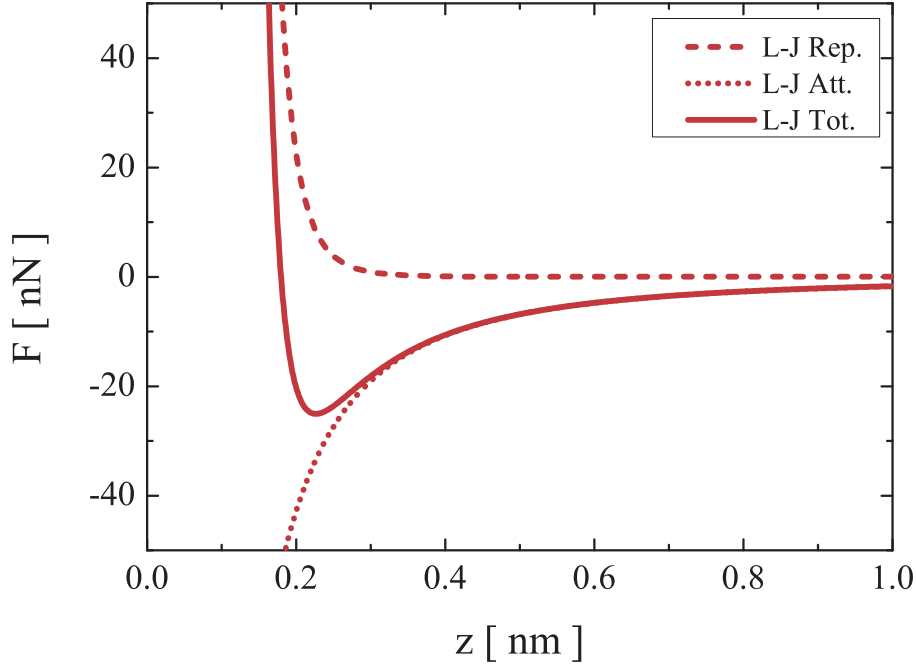


図 2.2: 探針試料間の Lennard-Jones ポテンシャルから求めた相互作用力。探針、試料ともに Si で構成されていると仮定して、式 (2.5) に  $\varepsilon = 0.371 \times 10^{-18}$  J [1]、 $\sigma = 0.235$  nm [1]、 $\rho_0 = 5.0 \times 10^{28}$  m $^{-3}$  [2]、 $R_0 = 10$  nm [3] を代入して求めている。破線は Pauli 斥力 (式 (2.5) の第 1 項)、点線は van der Waals 引力 (式 (2.5) の第 2 項) を表し、実線はその 2 つの力の合計である。

### 2.2.2 相互作用力による周波数シフト

FM 方式の AFM では、カンチレバーを振動させ、その振動の周波数の変化を測定に用いている。カンチレバーを自由振動時の共振周波数  $f_0$  で振動させて試料に近づけると、探針試料間に働く相互作用力  $F_{TS}$  により共振周波数は  $f_0$  から変化する。この変化量は周波数シフト ( $\Delta f$ ) と呼ばれ、 $\Delta f$  を測定することにより探針試料間距離を制御している。図 2.3 に示すように、カンチレバーの挙動は 1 次元の振動子として次の運動方程式で記述できる [4]。

$$m_{ca}^* \frac{d^2 z_d(t)}{dt^2} + m_{ca}^* \frac{2\pi f_0}{Q} \frac{dz_d(t)}{dt} + k z_d(t) = F_{exc}(z_d) + F_{TS}(z_d) \quad (2.6)$$

ここで、 $m_{ca}^*$  はカンチレバーの有効質量、 $Q$  は  $Q$  値、 $k$  はカンチレバーのバネ定数、 $F_{exc}$  はカンチレバーを共振周波数で振動させるため外部から与える力である。本研究は、カンチレバーの振動振幅を一定に保って測定を行った。この条件下では、 $F_{exc}$  は次式で表される。

$$F_{exc} = m_{ca}^* \frac{2\pi f_0}{Q} \frac{dz_d(t)}{dt} \quad (2.7)$$

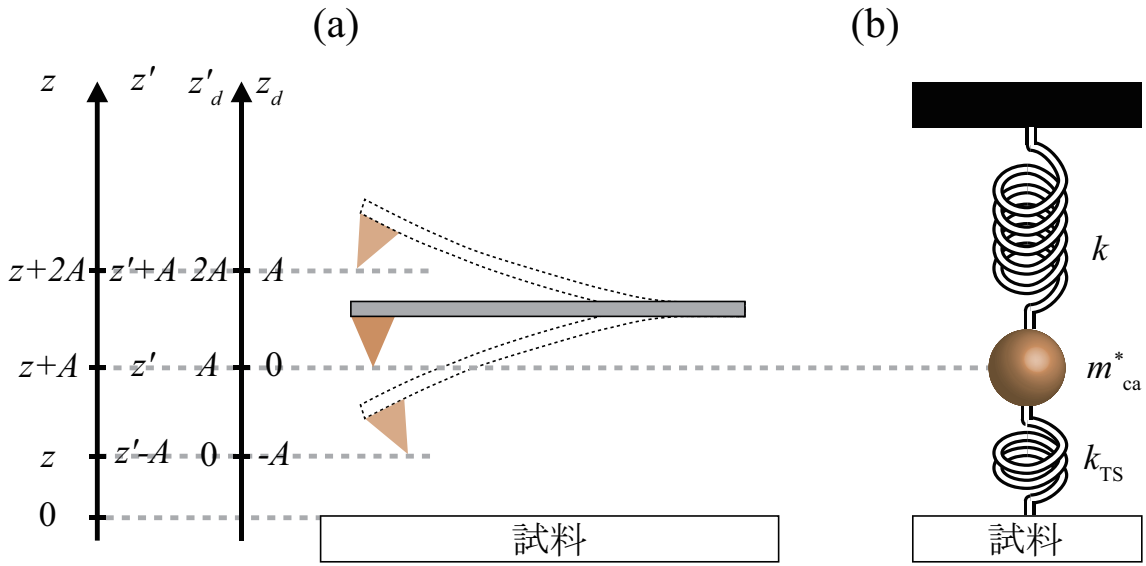


図 2.3: カンチレバー振動の模式図。(a) 振幅  $2A$  で振動するカンチレバーの模式図。(b) カンチレバーを 1 次元振動子として近似した図。左の座標軸は用いられた座標変換の対応を表す。

また、カンチレバーの共振周波数  $f_0$  は

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{ca}^*}} \quad (2.8)$$

であり、式 (2.6) は次式となる。

$$m_{ca}^* \frac{d^2 z_d(t)}{dt^2} + (2\pi f_0)^2 m_{ca}^* z_d(t) = F_{TS}(z_d) \quad (2.9)$$

ここで、振動は周期的であるので、

$$z_d(t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos(2\pi f n t) \quad (2.10)$$

と表すことができる。カンチレバーが  $F_{TS}$  の存在下で周波数  $f (= f_0 + \Delta f)$  で振動しているものとする、式 (2.9) は次式のようになる。

$$4\pi^2 m_{ca}^* \sum_{n=0}^{\infty} a_n (f_0^2 - n^2 f^2) \cos(2\pi f n t) = F_{TS}(z_d) \quad (2.11)$$

式 (2.11) の両辺に  $\cos(2\pi f l t)$  ( $l = 0, 1, 2, \dots$ ) をかけて 0 から  $1/f$  まで  $t$  で積分を行うと

$$2\pi^2 m_{ca}^* \frac{(f_0^2 - l^2 f^2)}{f} (1 + \delta_{l0}) a_l = \int_0^{\frac{1}{f}} F_{TS}(z_d) \cos(2\pi f l t) dt \quad (2.12)$$

となる。 $\delta_{mn}$  は Kronecker のデルタである。ここで、高次成分は十分に小さいとして、式 (2.10) の 1 次成分のみを考える。式 (2.12) において  $l = 1$  の場合、

$$2\pi^2 m_{ca}^* A \frac{(f_0^2 - f^2)}{f} = \int_0^{\frac{1}{f}} F_{TS}(z_d) \cos(2\pi f t) dt \quad (2.13)$$

となる。ただし、 $A = a_1$  であり、カンチレバーの振動振幅を表す。さらに、 $f_0 \gg \Delta f$  であるため、 $f_0 + f \approx 2f$  と近似でき、式 (2.13) を変形し  $\Delta f (= f - f_0)$  について解くと次式のように表せる。

$$\begin{aligned}\Delta f &\approx -\frac{f_0^2}{kA} \int_0^{\frac{1}{f}} F_{\text{TS}}(z_d) \cos(2\pi ft) dt \\ &= -\frac{f_0^2}{kA} \langle F_{\text{TS}}(z_d) \cdot z_d \rangle\end{aligned}\quad (2.14)$$

ここで、式 (2.14) の  $\langle F_{\text{TS}}(z_d) \cdot z_d \rangle$  は  $F_{\text{TS}}$  と  $z_d$  の積のカンチレバー振動 1 周期の時間平均である。以上より、測定される周波数シフトと探針試料間相互作用の間には一定の関連性があると示された。

さらに式 (2.13) は 1 次共振  $z_d = A \cos(2\pi ft)$  を用いて、

$$\begin{aligned}\Delta f &= -\frac{f_0^2}{kA} \left\{ \int_0^{\frac{T}{2}} F_{\text{TS}}(z_d) \cos(2\pi ft) dt + \int_{\frac{T}{2}}^T F_{\text{TS}}(z_d) \cos(2\pi ft) dt \right\} \\ &= -\frac{f_0}{kA} \left( \int_A^{-A} \frac{F_{\text{TS}}(z_d) z_d}{-\sqrt{A^2 - z_d^2}} dz_d + \int_{-A}^A \frac{F_{\text{TS}}(z_d) z_d}{\sqrt{A^2 - z_d^2}} dz_d \right) \\ &= -\frac{f_0}{\pi k A^2} \int_{-A}^A \frac{F_{\text{TS}}(z_d) z_d}{\sqrt{A^2 - z_d^2}} dz_d\end{aligned}\quad (2.15)$$

と変形できる。ただし、 $T$  はカンチレバーの振動の周期である。式 (2.15) について部分積分を行うと、次式が得られる。

$$\begin{aligned}\Delta f &= -\frac{f_0}{\pi k A^2} \int_{-A}^A \frac{F_{\text{TS}}(z_d) z_d}{dz_d} \sqrt{A^2 - z_d^2} dz_d \\ &= -\frac{f_0}{\pi k A^2} \int_{-A}^A k_{\text{TS}} \sqrt{A^2 - z_d^2} dz_d\end{aligned}\quad (2.16)$$

$k_{\text{TS}} (= dF_{\text{TS}}/dz_d)$  は探針試料間の相互作用力の傾きであり、これが  $\Delta f$  を引き起こしていることがわかる。以下では、カンチレバーの振動振幅が小振幅の場合と大振幅の場合に場合分けして  $\Delta f$  と  $F_{\text{TS}}$  の関係を近似する。

### 1. 小振幅の場合

小振幅とはカンチレバーの振動において、力の勾配  $k_{\text{TS}}$  が一定とみなせる大きさの振幅を意味する。具体的には  $A \approx 10$  pm 程度である。小振幅の場合には  $k_{\text{TS}}$  は一定と近似でき、式 (2.16) は、

$$\Delta f = -\frac{f_0 k_{\text{TS}}}{2k}\quad (2.17)$$

という  $k_{\text{TS}}$  のみによって決定される簡単な関係式となる。

### 2. 大振幅の場合

大振幅とはカンチレバーの振動において、探針が  $F_{\text{TS}} \neq 0$  の領域から  $F_{\text{TS}} = 0$  の領域にわたって振動する大きさの振幅を意味する。つまり、図 2.3 において、 $F_{\text{TS}}(z_d = A) = 0$  で

ある。Si 探針のような先端が鋭利な、長距離力の小さい探針を用いれば、 $A \geq 5 \text{ nm}$  程度で大振幅とみなせる。式 (2.15) に図 2.3 に示すような  $z'_d = z_d + A$  の座標変換を行うと、

$$\Delta f = \frac{f_0}{kA^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{2A} \frac{F_{\text{TS}}(z'_d - A)}{\sqrt{z'_d}} \frac{1 - \frac{z'_d}{A}}{\sqrt{1 - \frac{z'_d}{2A}}} dz'_d \quad (2.18)$$

となる。さらにカンチレバーの振動の最下点が  $z$  に位置し、式 (2.18) 中の  $F_{\text{TS}}(z'_d - A)$  は別の関数系  $F_{\text{TS}}(z + z'_d)$  に変換されるものとする、式 (2.18) は、次式のようになる。

$$\Delta f(z) = \frac{f_0}{kA^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{2A} \frac{F_{\text{TS}}(z + z'_d)}{\sqrt{z'_d}} \frac{1 - \frac{z'_d}{A}}{\sqrt{1 - \frac{z'_d}{2A}}} dz'_d \quad (2.19)$$

十分に大振幅の場合には、式 (2.19) の被積分関数  $(1 - \frac{z'_d}{A}) / \sqrt{(1 - \frac{z'_d}{A})}$  は  $F_{\text{TS}} \neq 0$  の範囲で 1 とみなすことができる。したがって、式 (2.19) は次式のように近似できる。

$$\Delta f(z) \approx \frac{f_0}{kA^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \frac{F_{\text{TS}}(z + z'_d)}{\sqrt{z'_d}} dz'_d \quad (2.20)$$

小振幅の場合 (式 (2.17)) とは異なり、大振幅の場合には振動振幅  $A$  と探針試料間距離  $z$  に依存している。そのため、複数の探針で測定された結果を比較するときには注意が必要である。

### 2.2.3 Force spectroscopy の原理

Force spectroscopy とは、 $\Delta f$  を探針試料間距離  $z$  の関数として図 2.4(a) のように  $\Delta f(z)$  曲線を測定し、数値計算により探針試料間の相互作用力  $F_{\text{TS}}(z)$  に変換する手法である [3]。 $\Delta f$  と  $F_{\text{TS}}$  の関係は式 (2.16) に示したが、これを  $F_{\text{TS}}$  について解析的に解くことはできない。また、振動振幅の大きさによって近似も異なり単純ではない。そこで、Sader らによって大振幅と小振幅、およびその間の振幅において精度よく変換できる次の近似式が提案された [5]。

$$F_{\text{TS}}(z) = 2k \int_z^\infty \left\{ \frac{\Delta f(z')}{f_0} + \frac{A^{\frac{1}{2}}}{8\sqrt{\pi}(z' - z)} \frac{\Delta f(z')}{f_0} - \frac{A^{\frac{3}{2}}}{f_0\sqrt{2}(z' - z)} \frac{d\Delta f(z')}{dz'} \right\} dz' \quad (2.21)$$

式 (2.21) の第 1 項、第 3 項、第 2 項がそれぞれ小振幅、大振幅、その間の振幅に対応する項である。式 (2.21) を用いることで、測定された  $\Delta f(z)$  曲線から  $F_{\text{TS}}(z)$  曲線を求めることができる。しかし測定される力  $F_{\text{TS}}$  には、化学結合力のような短距離で働く力  $F_{\text{SR}}$  だけでなく、van der Waals 力  $F_{\text{vdW}}$  や静電気力  $F_{\text{ele}}$  といった長距離で働く力  $F_{\text{LR}}$  も含んだ  $F_{\text{Total}}$  である。図 2.4(d) に示すように、 $F_{\text{LR}}$  は探針最先端の原子と表面の特定の原子との間だけではなく、その周囲の多数の原子の間でも働く力である。個々の原子に働く力について議論するためには、 $F_{\text{SR}}$  を求めなければならない。 $F_{\text{vdW}}$  と  $F_{\text{ele}}$  は球と平面のモデルを用いるとそれぞれ次式で表される [3, 6]。

$$F_{\text{vdW}}(z) = -\frac{A_{\text{H}}R_0}{6z^2} \quad (2.22)$$

$$F_{\text{ele}}(z) = -\frac{\pi\varepsilon_0R_0(V_{\text{S}} - V_{\text{CPD}})^2}{z} \quad (2.23)$$

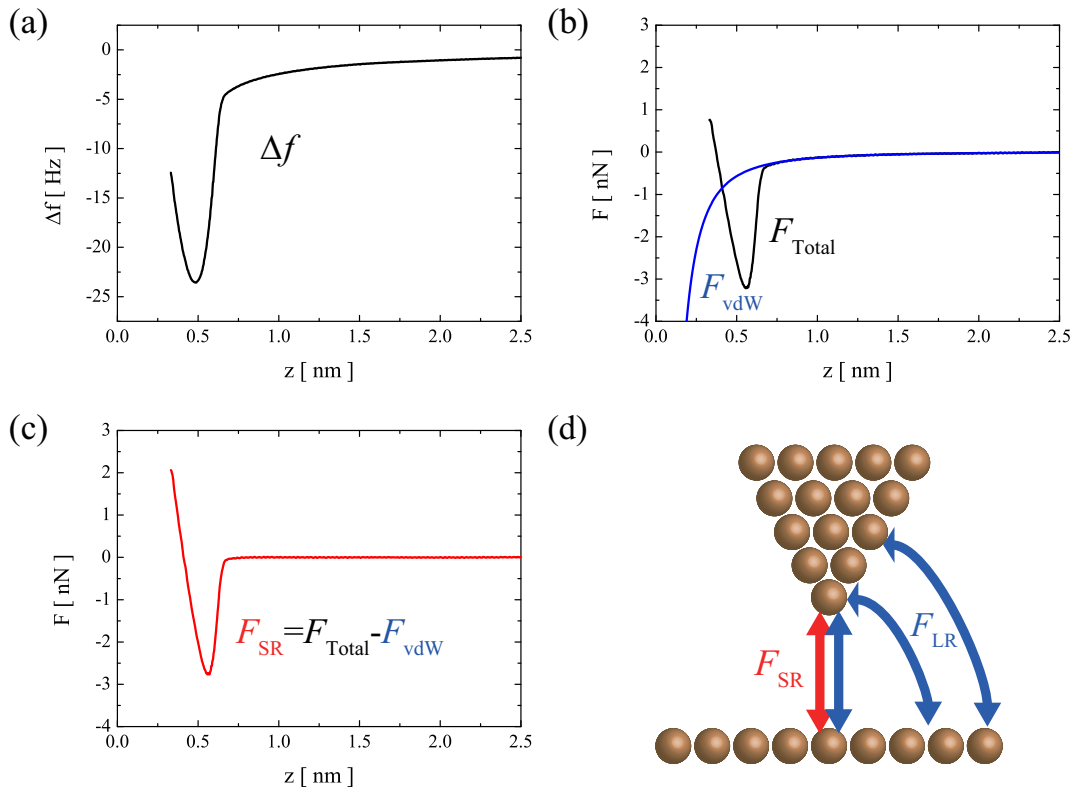


図 2.4: Force spectroscopy の原理図。(a)AFM で実際に測定される  $\Delta f(z)$ 。(b) 式 (2.21) により (a) から変換された  $F_{\text{Total}}(z)$  (黒線)。長距離力を van der Waals 力による作用としてフィッティングにより求めている (青線、 $F_{\text{vdW}}$ )。(c)  $F_{\text{Total}} - F_{\text{vdW}}$  によって求めた近距離力  $F_{\text{SR}}$ 。(d) 探針試料表面間に働く相互作用力の模式図。 $F_{\text{SR}}$  は近接した原子間のみで働くが、長距離力  $F_{\text{LR}}$  は探針先端背面の原子や表面の測定対象の原子の周囲の原子などの寄与があることを表している。

ここで、 $A_{\text{H}}$  は材料に依存する Hamaker 定数、 $R_0$  は探針先端の曲率半径、 $V_{\text{CPD}}$  は探針と試料の接触電位差 (Contact Potential Difference : CPD) である。長距離的な静電気力は、式 (2.23) からわかるようにバイアス電圧  $V_{\text{S}} = V_{\text{CPD}}$  を印加することで打ち消すことができる。 $F_{\text{vdW}}$  は測定された  $F_{\text{TS}}(z)$  の長距離部分を、 $A_{\text{H}}R_0$  をパラメータとして式 (2.22) でフィッティングすることで求めることができ (図 2.4(b))、これを  $F_{\text{TS}}(z)$  から差し引くことで  $F_{\text{SR}}(z)$  を求めることができる (図 2.4(c))。

## 2.2.4 斥力相互作用を用いた高分解能観察における画像化機構

AFM では、一般に引力相互作用の変化を測定し、探針試料間距離をフィードバック制御している。一方で AFM による有機分子の高分解能測定では、斥力相互作用を利用し、高さ一定測定が用いられる [7]。Gross らは CO 分子によって修飾された探針を使用し、斥力を利用することで単一の pentacene の化学構造の高分解能観察に成功した [7]。図 2.5(a)、(b) にその測定の様子を示す。探針試料間距離を減少させるにつれて引力が大きくなっている ( $z$

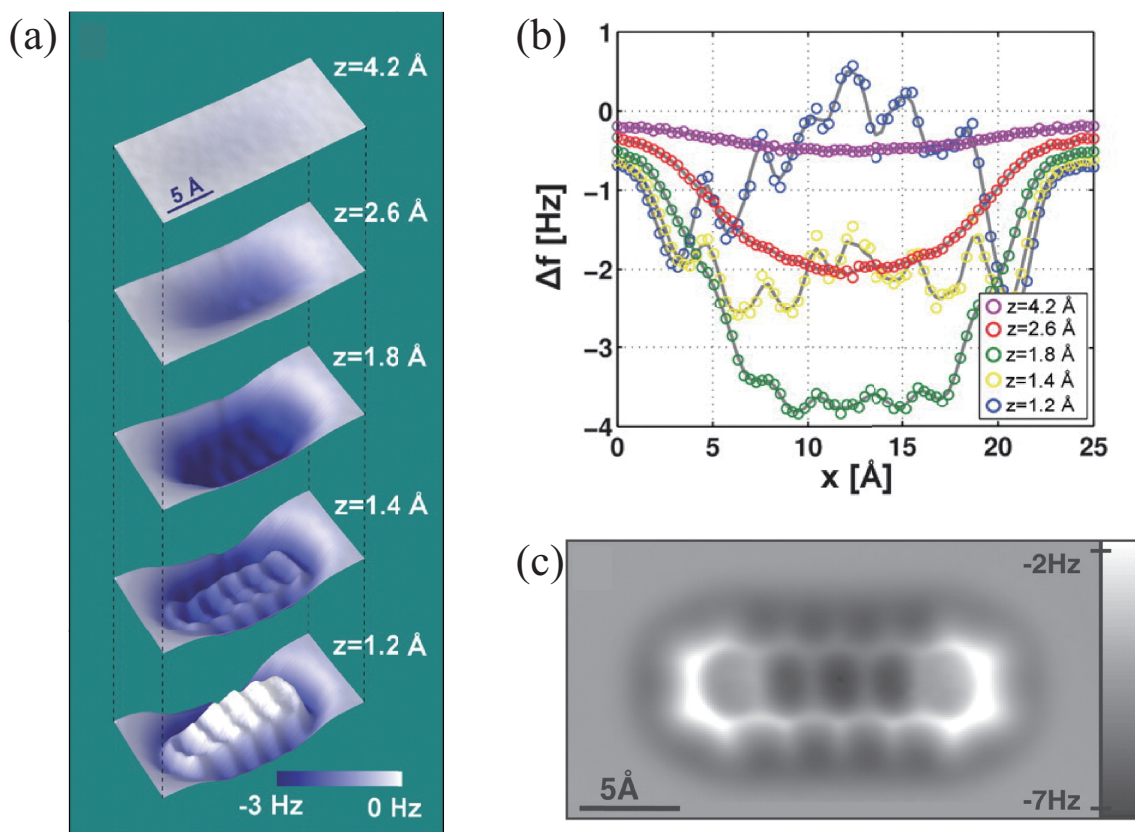


図 2.5: CO 終端探針による pentacene の観察 [7]。 (a) 探針試料間距離による  $\Delta f$  像の変化。 (b)(a) の pentacene 上でのラインプロファイル。 (c) 測定された pentacene の化学構造。

= 4.2, 2.6 Å)。さらに距離を減少させると、斥力が働き ( $z = 1.8, 1.4, 1.2$  Å)、図 2.5(c) のように化学構造が斥力によって画像化されている。相互作用力は探針試料間距離が減少するにしたがって引力から斥力へと変化し、探針試料間距離に対して単調な関数ではないため、斥力の働く領域でフィードバック制御を行うことは難しい。そのため、フィードバック制御をオフにして、探針を表面に対して平行に走査する高さ一定測定が用いられる。

その画像化機構は、図 2.6 に示すように、Moll らにより CO と pentacene の間の相互作用ポテンシャルを、各要素に分解して計算することで調べられた [8]。図 2.6 中の  $E_{\text{int}}$ 、 $E_{\text{kin}}$ 、 $E_{\text{vdW}}$ 、 $E_{\text{ele}}$ 、 $E_{\text{XC}}$ 、 $E_{\text{int}}(\uparrow)$ 、 $E_{\text{Pauli}}$  はそれぞれ相互作用エネルギー、運動エネルギー、van der Waals エネルギー、静電エネルギー、交換相関エネルギー、直交化していない波動関数の相互作用エネルギー、Pauli エネルギーを表している。 $E_{\text{int}}$  (図 2.6(b)) をもとに計算された  $\Delta f$  像 (図 2.6(a)) は実験の  $\Delta f$  像をよく再現している。 $E_{\text{int}}$  は  $E_{\text{int}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{ele}} + E_{\text{XC}}$  と表され、これらの寄与のうち、 $E_{\text{kin}}$  のみが斥力かつ原子スケールのコントラストを持っている (図 2.6(b)–(g))。したがって、実験で得られた斥力によるコントラストは  $E_{\text{kin}}$  に関連していることがわかる。Pauli の排他原理によって示されるように、Fermi 粒子である 2 つの電子は同時に同じ量子状態を占有することはできない。同じスピンを持った 2 つの電子が接近すると、直交した波動関数はその重なりを無くするために傾きが大きくなる。この傾きの増大は  $E_{\text{kin}}$  の増大に繋がるため、 $E_{\text{kin}}$  は Pauli 斥力と密接な関係にある。Pauli エネル



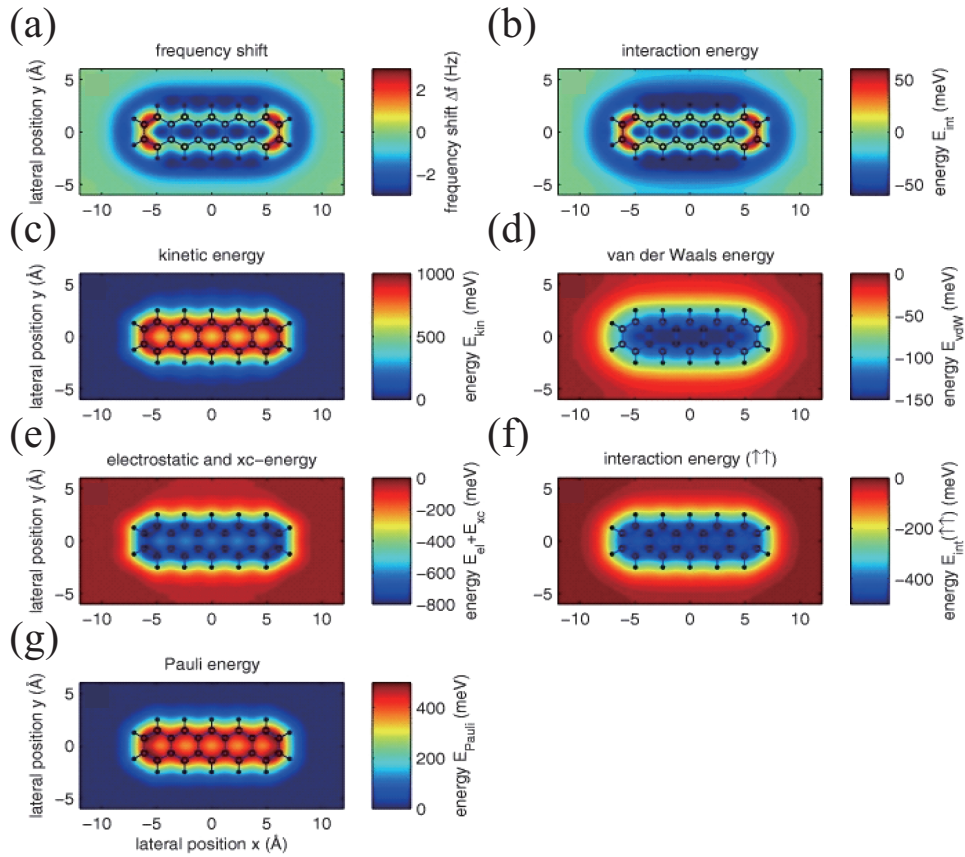


図 2.6: 理論計算により求められた CO-pentacene 間の相互作用エネルギー [8]。(a) 全相互作用エネルギー  $E_{\text{int}}$  から計算された  $\Delta f$  像。(b) 全相互作用エネルギー  $E_{\text{int}}$ 。(c) 運動エネルギー  $E_{\text{kin}}$ 。(d) van der Waals エネルギー  $E_{\text{vdW}}$ 。(e) 静電エネルギーと交換相関エネルギーの和  $E_{\text{ele}} + E_{\text{XC}}$ 。(f) 直交化していない波動関数による相互作用エネルギー  $E_{\text{int}}(\uparrow\uparrow)$ 。(g) Pauli エネルギー  $E_{\text{Pauli}}$ 。

ギーは  $E_{\text{Pauli}} = E_{\text{int}}(\uparrow\downarrow) - E_{\text{int}}(\uparrow\uparrow)$  と表され、 $E_{\text{int}}(\uparrow\uparrow)$  を計算し、 $E_{\text{int}}(\uparrow\downarrow) = E_{\text{int}}$  とすると、 $E_{\text{Pauli}}$  は図 2.6(g) のようになり、 $E_{\text{kin}}$  は  $E_{\text{Pauli}}$  に比例している。Pauli 斥力は電子密度の高い領域、つまり、原子上や  $\pi$  軌道上で強く働き、図 2.5(c) のように分子の化学構造が画像化される。

また、この測定手法では、探針先端の変形が重要な役割を果たす。Hapala らは、AFM によって分子間に結合のような特徴が画像化される理由を説明するために Probe Particle Model と呼ばれるモデルを提案した [9]。Probe Particle Model は探針先端を終端する CO や Xe などの Probe Particle の変形を考慮したモデルである。Hapala らはこのモデルを用いて、図 2.7(a) に示すように、表面ポテンシャルの尾根の部分で Probe Particle がポテンシャルの低い方へ曲がり、その結果、図 2.7(b) のように表面ポテンシャルの尾根が  $\Delta f$  像に鋭い線として現れることを明らかにした。この現象は、2つの原子が近接している場合など、結合が実際には存在しない場合にも生じてしまうことが、CO 探針を用いた理論計算によって示されている [10]。したがって、実験で得られた  $\Delta f$  像中の結合は必ずしも化学結合ではないことに注意する必要がある。

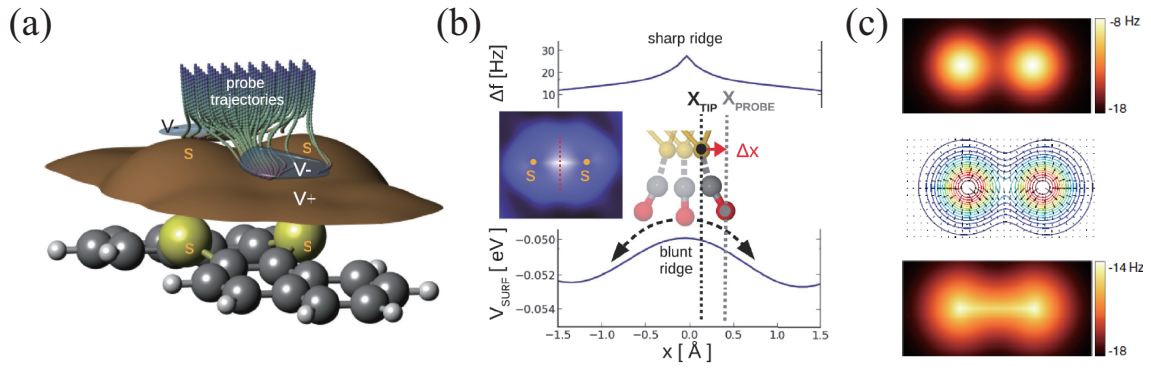


図 2.7: (a) 表面ポテンシャルによる Probe Particle の変形の模式図と (b) Probe Particle の変形による  $\Delta f$  [9]。 (c) 2つの C が近接している場合の CO 探針を用いた理論計算 [10]。上段: CO が変形しない場合の  $\Delta f$  像。中段: 表面ポテンシャル (等高線) と探針先端の変形 (矢印)。下段: CO が変形する場合の  $\Delta f$  像。

## 2.3 走査型トンネル顕微鏡の測定原理

### 2.3.1 探針-試料間に生じるトンネル電流

STM における測定量は探針試料間に流れるトンネル電流である。現実の探針と試料は 3 次元であるが、その間に流れるトンネル電流の特徴は一次元障壁モデルを用いて説明できる。質量  $m$  の電子が一次元障壁を透過する確率  $T$  は Schrödinger 方程式の解を用いて求めることができる。エネルギー  $E$  の電子が図 2.8 のようにポテンシャル障壁  $\Phi(z')$  を透過する確率  $T(E)$  は Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) 近似を用いることで、

$$T(E) = \exp \left[ -2 \int_{z_1}^{z_2} \frac{\sqrt{2m(\Phi(z') - E)}}{\hbar} dz' \right] \quad (2.24)$$

と表すことができる。STM における探針-真空ギャップ-試料によるトンネル接合のエネルギーダイアグラムを図 2.8 に示す。探針と試料の仕事関数をそれぞれ  $\phi_T$ 、 $\phi_S$ 、探針試料間距離を  $z$ 、印加電圧を  $V$ 、Fermi 準位を  $E_F$ 、探針、試料のあるエネルギー準位  $E$  における局所電子状態密度を  $\rho_T$ 、 $\rho_S$  とする。真空ポテンシャルにおける傾いた角型ポテンシャルを平坦な角型ポテンシャルに近似すると、式 (2.24) の  $\Phi(z')$  は

$$\Phi(z') = \begin{cases} \frac{\phi_T + \phi_S}{2} + \frac{eV}{2} & (0 \leq z' \leq z) \\ 0 & (z' < 0, z < z') \end{cases} \quad (2.25)$$

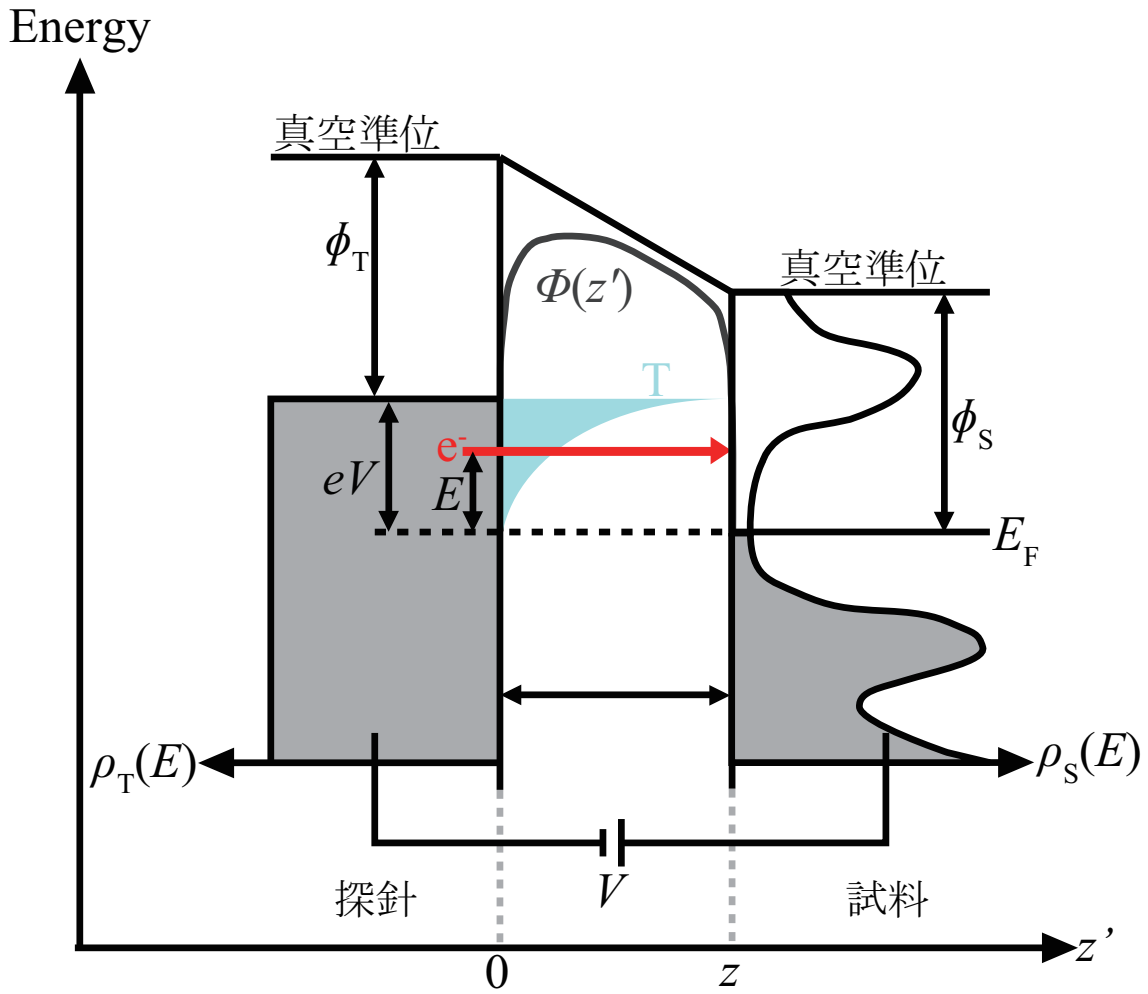


図 2.8: トンネル接合のエネルギーダイアグラム

と書くことができ、式 (2.24) は

$$\begin{aligned}
 T(E) &\approx \exp \left[ -2 \int_0^z \sqrt{\frac{2m(\frac{\phi_T + \phi_S}{2} + \frac{eV}{2} - E)}{\hbar^2}} dz' \right] \\
 &= \exp \left[ \frac{-2\sqrt{2m}}{\hbar} z \sqrt{\phi + \frac{eV}{2} - E} \right] \\
 &= \exp(-2\kappa z) \tag{2.26}
 \end{aligned}$$

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(\phi + \frac{eV}{2} - E)}}{\hbar} \tag{2.27}$$

となる。ただし、 $\phi = \frac{\phi_T + \phi_S}{2}$  である。

実際には、電子は Fermi-Dirac 分布に従ってエネルギー準位を占有している。図 2.8 の場合、探針の  $E_F \leq E \leq eV$  の範囲の占有状態にある電子が試料の  $E_F \leq E \leq eV$  の非占有状態へ移動する状況を表している。トンネル電流は、透過確率  $T$  にだけでなく、エネ

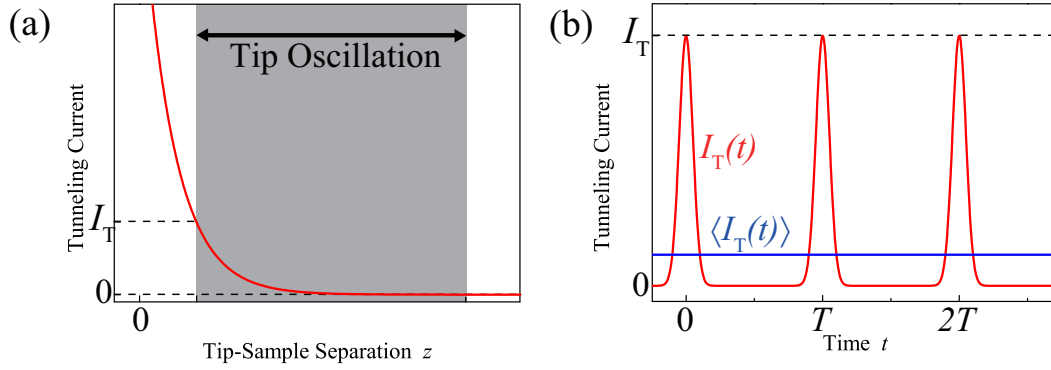


図 2.9: 動的 STM におけるトンネル電流。(a) 探針試料間距離とトンネル電流の関係。(b) 実際に流れるトンネル電流  $I_T(t)$  (赤) と測定される時間平均されたトンネル電流  $\langle I_T(t) \rangle$  (青)。

ルギー  $E$  での探針と試料表面の局所状態密度  $\rho_T(E)$ 、 $\rho_S(E)$  と Fermi-Dirac 分布  $f_F(E)$  に依存する。弾性トンネルのみを考慮すると、トンネル電流  $I_T$  は次式のように表せる。

$$I_T \propto \int_0^{eV} \rho_S(E)(1 - f_F(E))\rho_T(E - eV)f_F(E - eV)T(z, eV, E)dE \quad (2.28)$$

$$\approx \int_0^{eV} \rho_S(E)\rho_T(E - eV)T(z, eV, E)dE \quad (2.29)$$

0 K を仮定すると、 $f_F(E)$  は  $E = E_F$  で立ち上がるステップ関数となるため、式 (2.29) のように書くことができる。また、図 2.8 のように  $\rho_T$  が  $E$  に依らず一定であると仮定すると、式 (2.29) は次式のように近似できる。

$$I_T \propto \int_0^{eV} \rho_S(E)T(z, eV, E)dE \quad (2.30)$$

さらに、式 (2.30) に式 (2.26) を代入し部分積分を行うと、近似的に

$$I_T \propto \exp(-2\kappa z) \quad (2.31)$$

となり、トンネル電流が探針試料間距離に指数関数的に依存することがわかる。

### 2.3.2 動的 STM におけるトンネル電流

本研究では、STM と AFM を同時に使用する。AFM における相互作用力の検出のために探針を振動させており、STM 中でも探針が振動している動的モードの STM となっている。動的 STM では探針が数十～数百 kHz の振動数  $f$  で数 Å～十数 nm の振幅  $A$  の範囲で振動するため、通常の STM とは異なり、探針試料間距離とトンネル電流は図 2.9 に示すように常に変化している。トンネル電流  $I_T(t)$  は探針振動の周期  $T$  の周期関数となるので、 $a_n$  を

Fourier 級数として Fourier 級数展開することができ、次式のようになる。

$$I_T(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(2\pi n t) \quad (2.32)$$

$$a_n = \frac{2}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} I_T(t) \cos(2\pi n t) dt \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (2.33)$$

電流電圧変換器の帯域は探針の振動周波数と比べて非常に小さい。そのため、応答が  $I_T(t)$  の時間変化に追従できず高周波成分を遮断してしまい、電流電圧変換器の出力  $V_T(t)$  は式 (2.32) の直流成分しか含んでいない。この  $V_T(t)$  は電流電圧変換器の帰還抵抗を  $R_f$  とすると、次式のようになる。

$$V_T(t) = R_f \times \frac{a_0}{2} \quad (2.34)$$

式 (2.33) より、

$$a_0 = \frac{2}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} I_T(t) dt = \langle I_T(t) \rangle \quad (2.35)$$

であり、式 (2.34) より、

$$V_T(t) = R_f(t) \times \langle I_T(t) \rangle \quad (2.36)$$

となり、測定される信号は時間的に平均されたトンネル電流  $\langle I_T \rangle$  である。

ここから、探針試料間距離が最近接となった時のトンネル電流  $I_T$  を求める。 $\langle I_T \rangle$  は式 (2.10) の 1 次の項を用いることで次式のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \langle I_T \rangle &= \frac{1}{T/2} \int_0^{\frac{T}{2}} I_T(t) dt \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{-A}^A \frac{I_T(z_d)}{\sqrt{A^2 - z_d^2}} dz_d \end{aligned} \quad (2.37)$$

$\langle I_T(t) \rangle$  から  $I_T$  を求める解析的な式として振幅によらず精度よく変換できる次の近似式が Sader らによって提案されている [11]。

$$I_T(z) = \langle I_T \rangle (z + A) - \int_z^{\infty} \sqrt{\frac{2A}{z' - z}} \left\{ \frac{d \langle I_T \rangle (z')}{dz'} - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{d \langle I_T \rangle (z' + A)}{dz'} \right\} \quad (2.38)$$

式 (2.38) の第 1 項、第 2 項はそれぞれ小振幅、大振幅に対応し、第 3 項はその間を補う項である。なお、大振幅の場合に限れば、式 (2.37) に対して式変形を行うことで、式 (2.38) の第 2 項と同じ式を得ることができる。以下にその式変形を説明しておく。

式 (2.37) に対して、探針振動の最下点が 0 となるように  $z'_d = z_d + A$  を用いて座標変換を行うと、次式のようになる。

$$\begin{aligned} \langle I_T \rangle &= \frac{1}{\pi} \int_0^{2A} \frac{I_T(z'_d - A)}{\sqrt{2Az'_d - z_d'^2}} dz'_d \\ &= \frac{1}{\pi\sqrt{2A}} \int_0^{2A} \frac{I_T(z'_d - A)}{\sqrt{z'_d}} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{z'_d}{2A}}} dz'_d \end{aligned} \quad (2.39)$$

大振幅においては、 $I_T(z'_d = 2A) = 0$ 、また、式 (2.16) の被積分関数の  $\left(1 - \frac{z'_d}{2A}\right)^{-\frac{1}{2}}$  の部分は 1 とみなすことができる。したがって、式 (2.39) は次式のように近似できる。

$$\langle I_T \rangle \approx \frac{1}{\pi\sqrt{2A}} \int_0^\infty \frac{I_T(z'_d - A)}{\sqrt{z'_d}} dz'_d \quad (2.40)$$

さらに、図 2.3 に示すように、探針振動の最下端が  $z$  に位置しているとする。ここで、式 (2.40) 中の  $I_T(z'_d - A)$  は別の関数  $I_T(z + z'_d)$  に変換されるものとする、

$$\langle I_T(z) \rangle \approx \frac{1}{\pi\sqrt{2A}} \int_0^\infty \frac{I_T(z'_d + z'_d)}{\sqrt{z'_d}} dz'_d \quad (2.41)$$

となる。ここで、図 2.3 に示すように  $z' = z + z'_d$  の座標変換を行うと次式が得られる。

$$\langle I_T(z) \rangle \approx \frac{1}{\pi\sqrt{2A}} \int_z^\infty \frac{I_T(z')}{\sqrt{z' - z}} dz' \quad (2.42)$$

式 (2.42) は Abel の積分方程式となっているため、逆問題が厳密に解け、次式が得られる [12]。

$$I_T(z) = -\sqrt{2A} \int_z^\infty \frac{d\langle I_T(z') \rangle}{\sqrt{z' - z}} dz' \quad (2.43)$$

式 (2.43) が検出した  $\langle I_T \rangle$  を  $I_T$  に変換する式であり、式 (2.38) の第 2 項と同じ式である。

また、特に、探針試料間距離に対してトンネル電流が指数関数的に依存する式 (2.31) が成り立ち、かつ大振幅である場合には式 (2.41) は式 (2.31) により次のように変換できる。

$$\langle I_T(z) \rangle = \frac{I_T(z)}{\pi\sqrt{2A}} \int_0^\infty \frac{\exp(-2\kappa z'_d)}{\sqrt{z'_d}} dz'_d \quad (2.44)$$

さらに、 $z''_d = 2\kappa z'_d$  と置換すると式 (2.44) は次式のようにあらわすことができる。

$$\begin{aligned} \langle I_T(z) \rangle &= \frac{I_T(z)}{\pi\sqrt{2A}} \int_0^\infty \left(\frac{1}{2\kappa} z''_d\right)^{-\frac{1}{2}} \exp(-z''_d) \frac{1}{2\kappa} dz''_d \\ &= \frac{I_T(z)}{\pi\sqrt{4\kappa A}} \int_0^\infty z''_d^{-\frac{1}{2}} \exp(-z''_d) dz''_d \end{aligned} \quad (2.45)$$

式 (2.45) の積分は  $\Gamma$  関数  $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$  であるので、式 (2.45) から次の近似式が成り立つ [13]。

$$\langle I_T(z) \rangle = \frac{I_T(z)}{\sqrt{4\pi\kappa A}} \quad (2.46)$$

式 (2.46) からわかるように、測定される  $\langle I_T \rangle$  は探針の振動振幅に依存し、Si(111) の  $\phi = 3.5$  eV、本研究の室温測定での典型的な振幅  $A = 15$  nm を代入すると、 $I_T$  は  $\langle I_T \rangle$  の 55 倍程度となる。

## 2.4 結言

本章では、測定に使用した AFM および STM の測定原理を説明した。2.2 節では AFM の原理を述べた。まず、探針と試料の間に働く相互作用力の定性的な振る舞いを Lennard-Jones

ポテンシャルを用いて説明した。次に力センサーを1次元振動子とみなして、測定量である周波数シフトと相互作用力の関係を小振幅、大振幅の両方の場合について示した。また、本研究で重要な有機分子の化学構造の高分解能観察における画像化機構についても説明し、その高い分解能が Pauli 斥力と探針先端の変形に由来するものであることを述べた。さらに、Force spectroscopy について述べ、周波数シフトの探針試料間距離に対する依存性から探針試料間の相互作用力を求めるられることを示した。また、得られた探針試料間相互作用力から、近距離相互作用力のみを抜き出す方法についても述べた。

2.3 節では、STM の原理について述べた。探針試料間に流れるトンネル電流を1次元の障壁モデルを用いて求め、トンネル電流が探針試料間距離に対して指数関数的な依存性を示すことを示した。また、探針が振動している動的 STM におけるトンネル電流の振る舞いについて説明した。探針が振動している場合には時間平均されたトンネル電流が測定され、この時間平均トンネル電流を解析的に探針の振動において探針試料間距離が最少のときのトンネル電流に変換できることを示した。

## 参考文献

- [1] F. J. Giessibl. Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. *Phys. Rev. B*, **56**, 16010–16015 (1997).
- [2] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics, 8th edition*. J. Wiley (2005).
- [3] M. A. Lantz, H. J. Hug, R. Hoffmann, P. J. A. van Schendel, P. Kappenberger, S. Martin, A. Baratoff, and H.-J. Güntherodt. Quantitative measurement of short-range chemical bonding forces. *Science*, **291**, 2580–2583 (2001).
- [4] M. Gauthier, N. Sasaki, and M. Tsukada. Dynamics of the cantilever in noncontact dynamic force microscopy: The steady-state approximation and beyond. *Phys. Rev. B*, **64**, 085409 (2001).
- [5] J. E. Sader and S. P. Jarvis. Accurate formulas for interaction force and energy in frequency modulation force spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1801–1803 (2004).
- [6] M. Guggisberg, M. Bammerlin, C. Loppacher, O. Pfeiffer, A. Abdurixit, V. Barwich, R. Bennewitz, A. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Separation of interactions by noncontact force microscopy. *Phys. Rev. B*, **61**, 11151–11155 (2000).
- [7] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, and G. Meyer. The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy. *Science*, **325**, 1110–1114 (2009).
- [8] N. Moll, L. Gross, F. Mohn, A. Curioni, and G. Meyer. The mechanisms underlying the enhanced resolution of atomic force microscopy with functionalized tips. *New J. Phys.*, **12**, 125020 (2010).
- [9] P. Hapala, G. Kichin, C. Wagner, F. S. Tautz, R. Temirov, and P. Jelínek. Mechanism of high-resolution STM/AFM imaging with functionalized tips. *Phys. Rev. B*, **90**, 085421 (2014).
- [10] S. K. Hämmäläinen, N. van der Heijden, J. van der Lit, S. den Hartog, P. Liljeroth, and I. Swart. Intermolecular contrast in atomic force microscopy images without intermolecular bonds. *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 186102 (2014).
- [11] J. E. Sader and Y. Sugimoto. Accurate formula for conversion of tunneling current in dynamic atomic force spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, (2010).
- [12] U. Dürig. Extracting interaction forces and complementary observables in dynamic probe microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1203–1205 (2000).



- [13] F. J. Giessibl and H. Bielefeldt. Physical interpretation of frequency-modulation atomic force microscopy. *Phys. Rev. B*, **61**, 9968–9971 (2000).

## 第3章 実験方法

### 3.1 諸言

本章では実験に使用した装置と測定手法について述べる。第4章の測定は低温 AFM/STM、第5章、第6章の測定は室温 AFM/STM を用いて行った。低温 AFM/STM および室温 AFM/STM の装置構成、力センサーとして使用した QPlus センサーと Si カンチレバー、回路構成、走査方法などについてそれぞれ説明する。

### 3.2 装置の構成

#### 3.2.1 低温装置の構成

低温測定には Omicron 社製の LT-AFM/STM を使用した。図 3.1 に装置の概観を示す。固体表面上に吸着した目的の分子や原子を見つけ、原子レベルで観察するためには、無関係な吸着物を減らす必要がある。空気中などでは、清浄な試料表面を作成しても、空気中の原子や分子が表面に吸着するため、表面は瞬時に汚れてしまう。そのため、容器（チャンバー）内部は超高真空（Ultra High Vacuum : UHV）に保たれている。UHV チャンバーは観測室、処理室、ロードロック室の3室に分けられており、各チャンバー間はゲートバルブにより仕切られている。観測室にはスパッタイオンポンプとチタンサブリメーションポンプ、処理室にはスパッタイオンポンプ、チタンサブリメーションポンプ、ターボ分子ポンプ、ダイアフラムポンプが備え付けられており、室温環境下での真空度は  $1 \times 10^{-8}$  Pa 程度に保たれている。ロードロック室にはターボ分子ポンプとダイアフラムポンプが備え付けられており、真空度は  $5 \times 10^{-8}$  Pa 程度である。また、低温測定時にはクライオスタットがクライオポンプとして働くため、5 K 環境では観測室の真空度は  $10^{-10}$  Pa のオーダーとなる。各チャンバーの役割は以下の通りである。

#### 観測室

AFM/STM 測定を行うチャンバー。顕微鏡ユニットとクライオスタットから成る。液体窒素、液体ヘリウムを寒剤として使用することでそれぞれ 77.8 K、4.8 K まで試料と探針を冷却することができる。

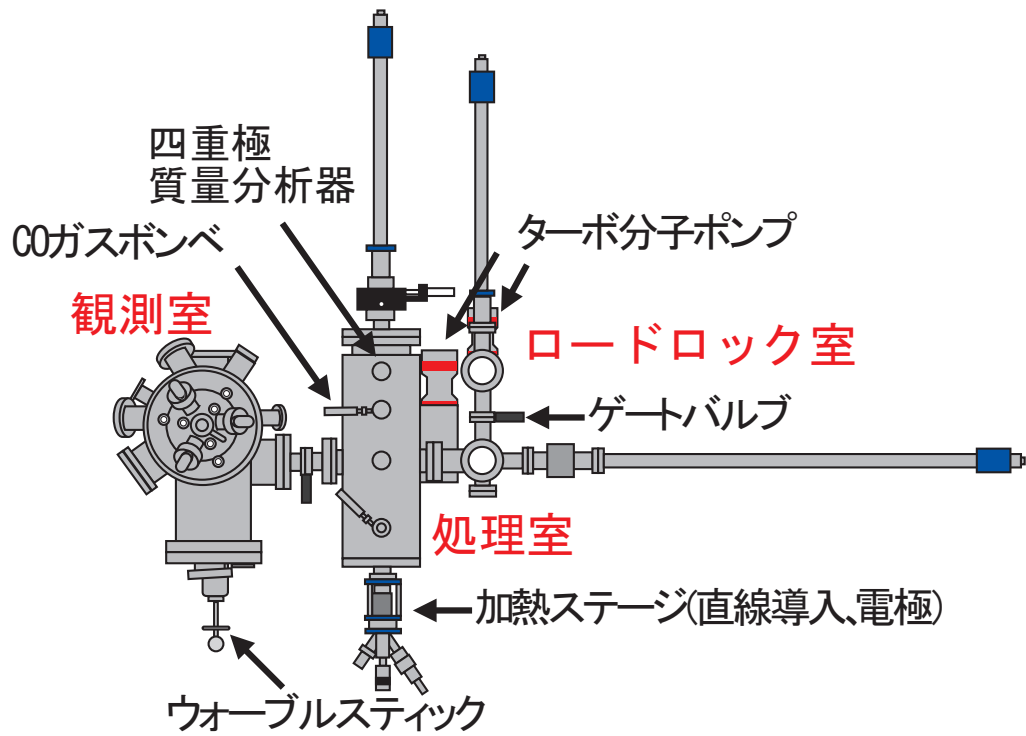
#### 処理室

測定試料、探針の準備処理を行うチャンバー。Ar<sup>+</sup> スパッタリングを行うためのイオンガン、通電または電子線による加熱を行う加熱ステージ、各種蒸着源、質量分析器から成る。

#### ロードロック室

空気中から UHV チャンバー内に試料や探針を導入するためのチャンバー。ゲートバ

(a)



(b)

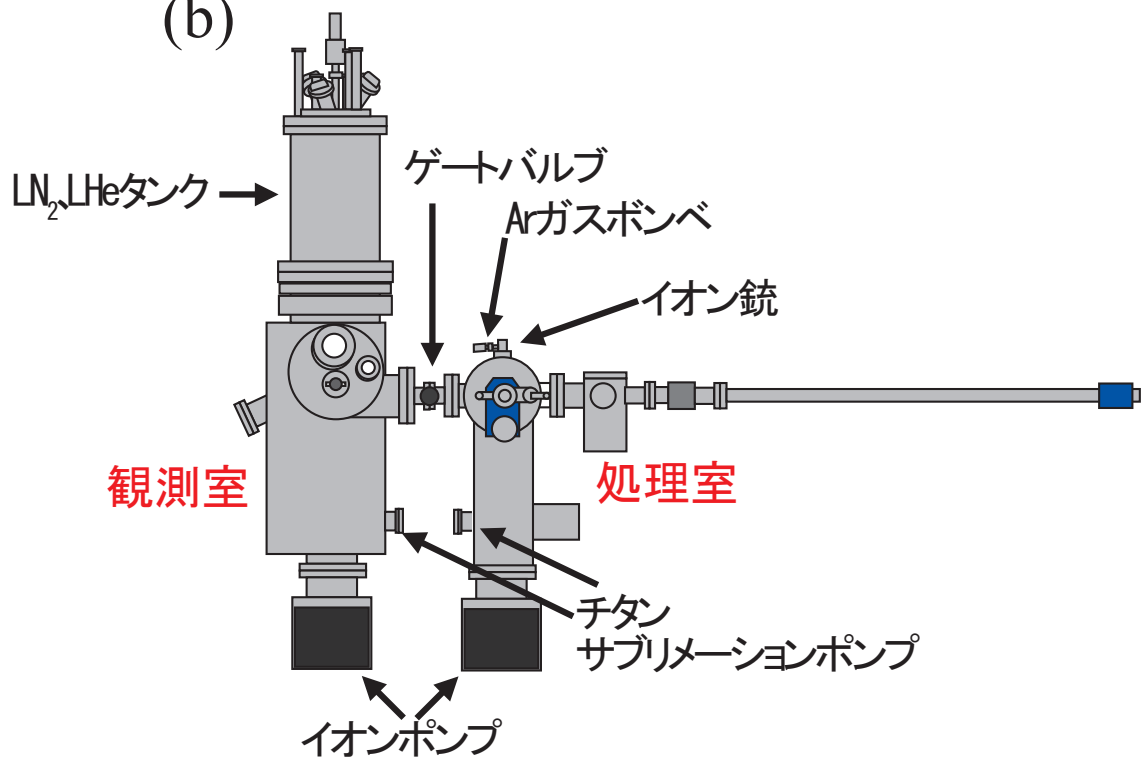


図 3.1: Omicron LT-AFM/STM の概観。(a) 上面図、(b) 側面図。

ルブにより仕切ること、観測室、処理室の UHV を破壊することなく探針や試料を導入することができる。

### 3.2.2 室温装置の構成

室温測定には Unisoku 社製特注の RT-AFM/STM を使用した。図 3.2 に装置の概観を示す。チャンバー内部は UHV に保たれている。UHV チャンバーは観測室、処理室、ロードロック室の 3 室に分けられており、各チャンバー間はゲートバルブにより仕切られている。観測室、処理室にはスパッタイオンポンプとチタンサブリメーションポンプが備え付けられており真空度は  $8 \times 10^{-9}$  Pa 程度に保たれている。ロードロック室にはターボ分子ポンプとロータリーポンプが備え付けられており、真空度は  $5 \times 10^{-8}$  Pa 程度である。各チャンバーの役割は以下の通りである。

#### 観測室

AFM/STM 測定を行うチャンバー。顕微鏡ユニットから成る。

#### 処理室

測定試料、探針の準備処理を行うチャンバー。Ar<sup>+</sup> スパッタリングを行うためのイオンガン、通電による加熱を行う加熱ステージ、各種蒸着源、質量分析器から成る。

#### ロードロック室

空気中から UHV チャンバー内に試料や探針を導入するためのチャンバー。

## 3.3 顕微鏡ユニット

### 3.3.1 低温装置の顕微鏡ユニット

図 3.3(a) に Omicron LT-AFM/STM の顕微鏡ユニットを示す [1]。ユニットは振動によるノイズを防ぐために、ばね吊りと Eddy current damper によって除振されている。サンプルステージに試料を取り付けたサンプルプレートを挿入し、スキャナーに探針を取り付けた探針ホルダーを乗せて使用する。探針ホルダーはスキャナーの上に磁石によって固定されており、力センサーを励振する際にはスキャナーを揺らしている。信号を増幅するアンプまでの距離を短くすることでノイズを減らすために、探針や試料の近くに QPlus プリアンプが設置されている。しかし、プリアンプは熱源となり、探針や試料の温度上昇に繋がらう。Bettac らは本研究と同じ装置を使用して、プリアンプによる系の温度への影響を、Au(111) 表面上で Nb 探針の超伝導ギャップを STS により測定することで評価した [2]。プリアンプによる試料への熱的な影響は 0.5 K 程度であり、また、図 3.3(b) に示すように、測定結果は 6 K での Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 理論によるギャップとよく一致することから、探針への影響は 1.5 K 以下であるとしている。本研究では、このような探針、試料の温度の上昇は結果に影響を及ぼさないので無視する。

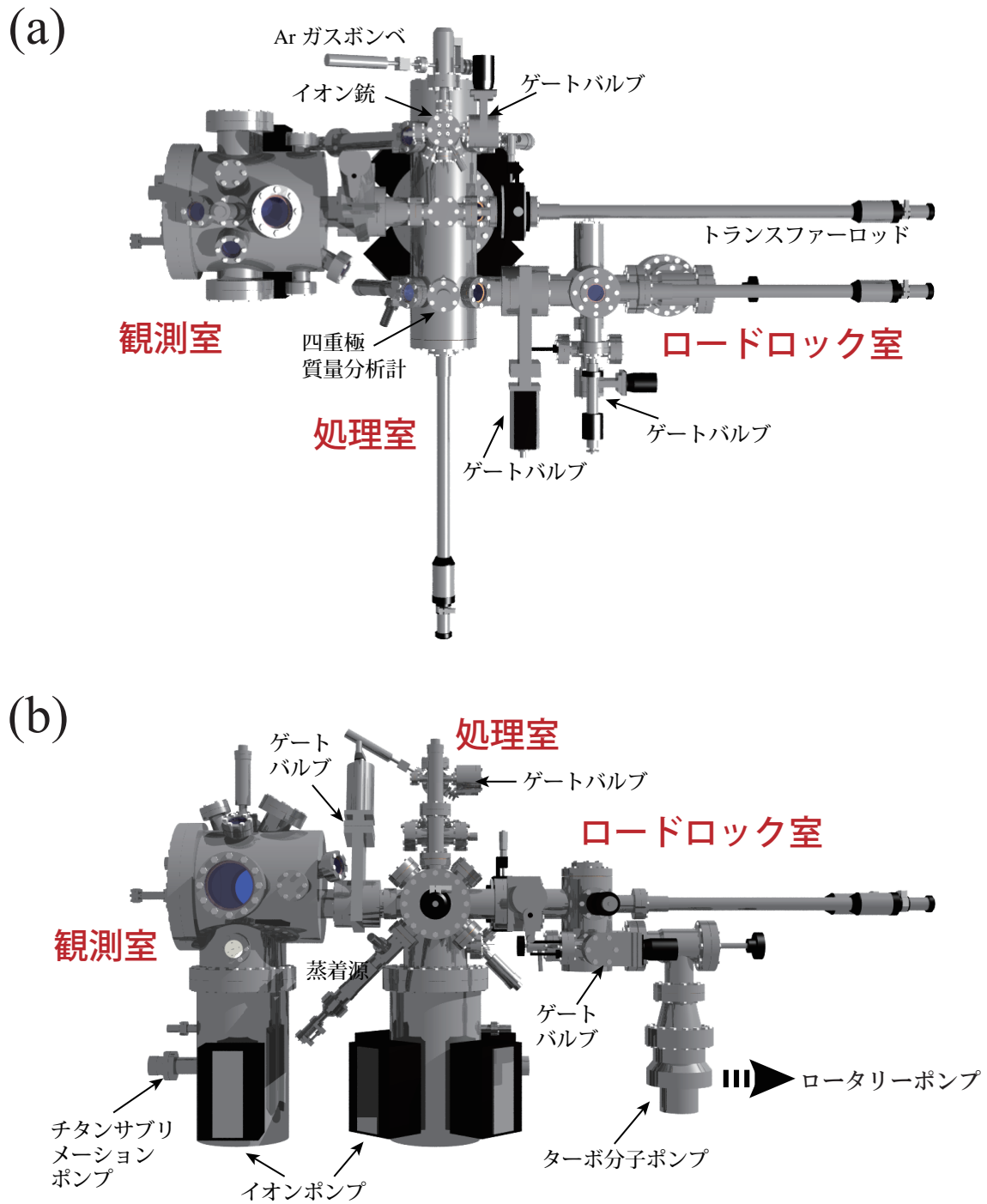


図 3.2: 室温 AFM/STM の概観。(a) 上面図。(b) 側面図。

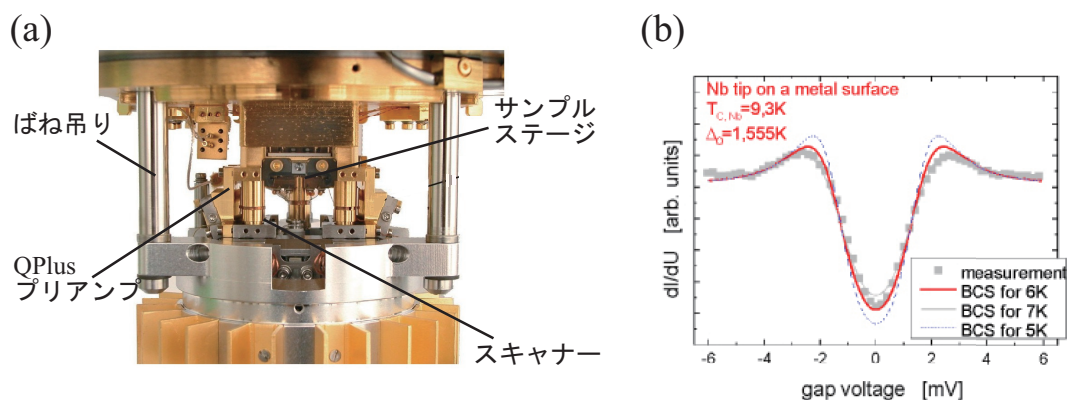


図 3.3: (a)Omicron LT-AFM/STM の顕微鏡ユニット [1]。ユニットはばね吊りと Eddy current damper によって除振されている。(b) プリアンプの発熱の探針温度への影響を調べるため測定された超伝導ギャップ [2]。

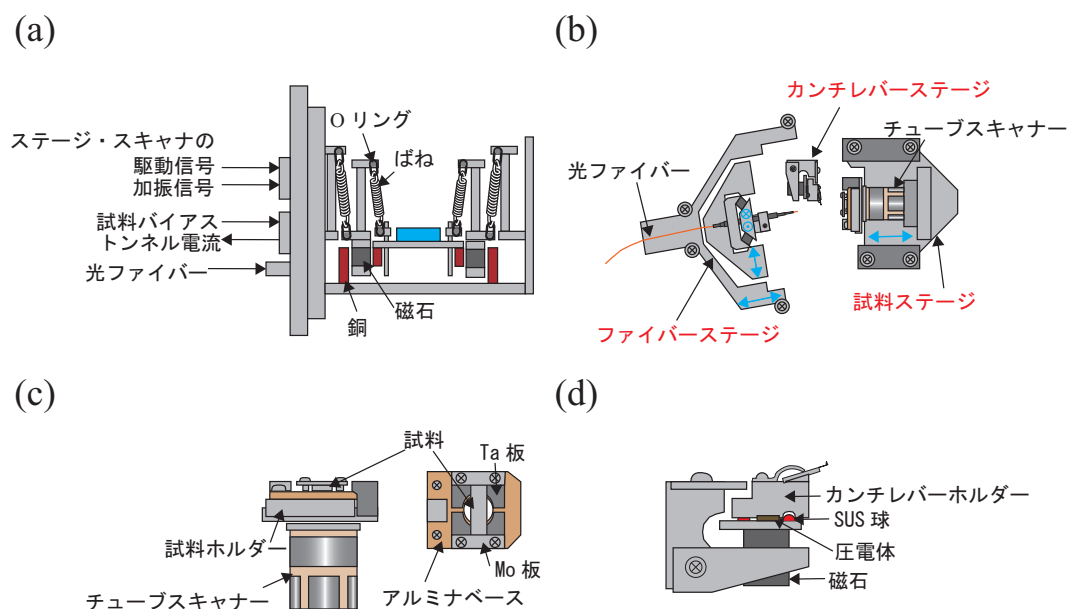


図 3.4: 室温 AFM/STM の顕微鏡ユニットの概観。(a) 顕微鏡ユニットの除振機構。ユニットは 2 段のばね吊りと Eddy current damper によって除振されている。(b) 顕微鏡ユニットの上面図。ファイバーステージと試料ステージは図中に示した青の矢印の方向に稼働する。(c) チューブスキャナーと試料ホルダーの拡大図。(d) カンチレバーステージの拡大図。

### 3.3.2 室温装置の顕微鏡ユニット

図 3.4 に RT-AFM/STM の顕微鏡ユニットを示す。ユニットは振動によるノイズを防ぐために、図 3.4(a) のように 2 段のばね吊りと Eddy current damper によって除振されている。図 3.4(b) に示すように、顕微鏡ユニットは大きく分けて、試料ステージ、カンチレバーステージ、ファイバーステージの 3 つから構成される。チューブスキャナーを乗せた試料ステージは 3 つの圧電体の上に設置されており、慣性駆動によりカンチレバーへと試料を近づ

けることができる。また、試料には、試料ホルダーを介してバイアス電圧を印加することができる。カンチレバーステージには3つのSUS球がついている。このSUS球を通じてカンチレバー探針、カンチレバーホルダーは電氣的に接触しており、接地およびトンネル電流の検出がなされる。カンチレバーステージには圧電体を取り付けられており、ここに電圧を印加することでカンチレバーが励振される。ファイバーステージは、カンチレバーの変位を測定するための光ファイバーを慣性駆動によりカンチレバー背面に接近させるためのステージである。3軸方向に動かすことができ、精密に光ファイバーの位置合わせを行うことができる。また、試料ホルダーとカンチレバーホルダーは磁石によって各ステージに固定されている。

### 3.4 カセンサー

#### 3.4.1 QPlus センサー

低温測定では力センサーとして図3.5に示すOmicron社製の第2世代QPlusセンサーを使用した。QPlusセンサーは音叉型の水晶振動子の一方の突起を固定し、もう一方の自由な突起を振動させることで力センサーとして用いる。水晶は圧電体であるため、電氣的に $\Delta f$ を測定することができる。探針にはWワイヤーを使用し、音叉の先端に接着剤で固定されている。図3.5(b)、(c)はQPlusセンサーの走査型イオン顕微鏡(Scanning Ion Microscope: SIM)像である。水晶上に金による配線が施されており、変位とトンネル電流を測定できるようになっている。また、探針先端は電気化学エッチングにより図3.5(c)のように先鋭化されている。

式(2.21)、(2.38)から、測定量である $\Delta f$ や $\langle I_T \rangle$ から直接的な物理量である $F_{TS}$ や $I_T$ を求めるためには力センサーの機械的特性である $k$ や $f_0$ が必要である。 $k$ はセンサーの形状や材料の弾性定数から算出することが可能である。しかし、QPlusセンサーの場合には形状が複雑なため、その寸法を正確に測定することが困難であった。そこで本研究では、Omicron社の公表する典型的な値 $k = 1800 \text{ N/m}$  [1]を用いた。また、共振周波数 $f_0$ は精度良く測定することができ、本研究で使用したQPlusセンサーは $f_0 = 24 \text{ kHz}$ 程度であった。また、 $Q$ 値は4.8 Kにおいて10000程度であった。

本研究で使用した第2世代QPlusセンサーでは、変位とトンネル電流の検出のために、図3.6のように金電極が取り付けられている。探針が $z$ だけ変位したとき、水晶振動子内部の

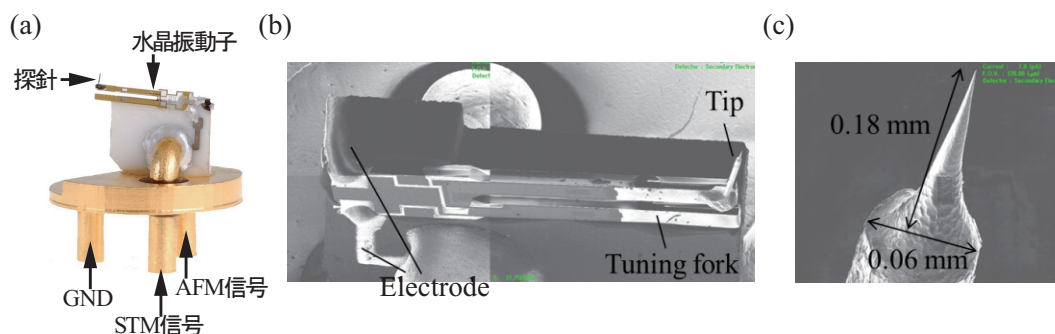


図 3.5: 力センサーとして使用した第2世代型QPlusセンサー [1]。(a)QPlusセンサーの写真。(b)水晶振動子部分、(c)探針先端を拡大したSIM像。

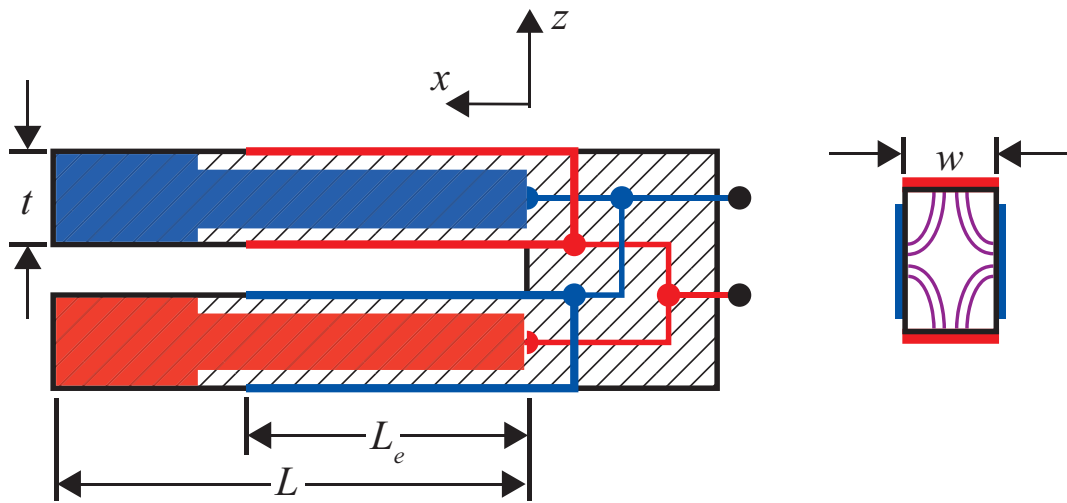


図 3.6: 第 2 世代型 QPlus センサーの寸法と配線。青と赤の配線はそれぞれトンネル電流とセンサーの変位を検出するための配線である。

電荷分布が変化し、赤の電極には

$$q = \frac{z d_{21} k L_e}{t^2} \left( \frac{L_e}{2} - L \right) \quad (3.1)$$

の電荷  $q$  が集められる [3]。ここで、 $L_e$  は電極の長さ、 $d_{21}$  は電気機械結合係数（水晶の場合は 2.31 pC/N）である。式 (3.1) より、 $q$  は  $z$  に比例するため、 $q$  を測定することで  $z$  を検出することができる。実際には、電流 ( $q$  の時間変化) を増幅回路により電圧に変換して検出する。一方、青の電極は探針と繋がっており、この電極に流れる電流を電圧に変換し、トンネル電流として測定している。第 2 世代 QPlus センサーでは、周波数シフトとトンネル電流を同時に測定することが可能ではあるが、トンネル電流と周波数シフトを検出する配線が近接しているために寄生容量が生じ、一方の信号が他方の信号に影響を与えるクロストークが起り得る。そのため、AFM 測定では、トンネル電流が生じないようにバイアス電圧  $V = 0$  V で測定を行う。

### 3.4.2 Si カンチレバー

室温測定では、力センサーとして、Si 製カンチレバー探針を使用した。図 3.7 に模式図を示す。使用した探針は Nano World 社製または Budget Sensors 社製の市販品であり、STM 測定もできるように PtIr (Nano World 社製) または PtCr (Budget Sensors 社製) によってコートされたものを使用した。カンチレバー背面は Al (Nano World 社製) または PtCr (Budget Sensors 社製) によってコートされており光ファイバーからのレーザー光を効率よく反射させることができる。Si カンチレバー探針は Si ウェハから異方性エッチングによって作成され、図 3.7(b) に示すように多角錐状探針がついている。探針は Si(001) 方向となっており、その曲率半径は 10 nm 程度である。カンチレバーには Si 酸化膜が形成され、さらに、25 nm 程度の導電膜がコートされるため、探針先端の曲率半径は 40 nm 程度まで大きくなっている。



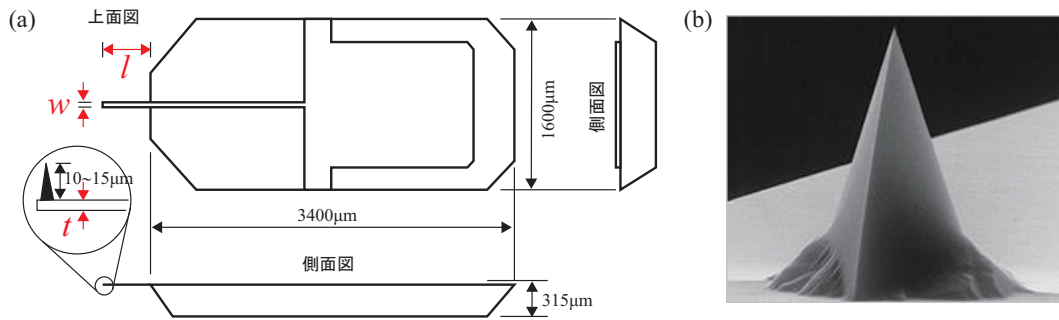


図 3.7: (a) カンチレバーの模式図。(b) 探針部分の電子顕微鏡写真 [4]。

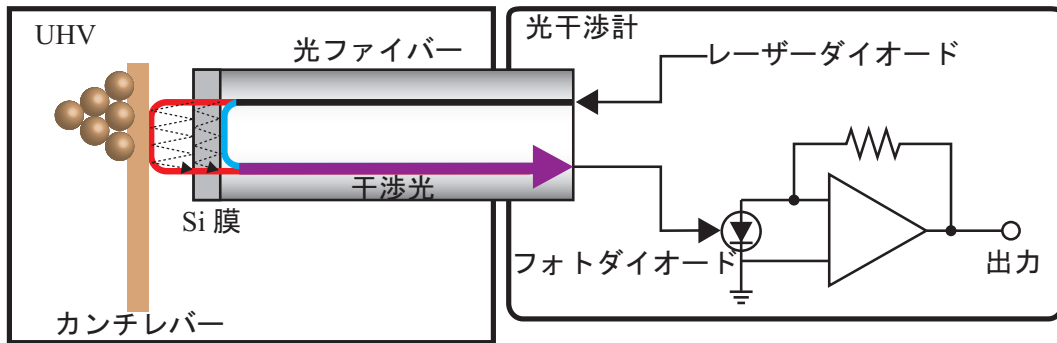


図 3.8: 光干渉によるカンチレバーの変位検出の模式図。光ファイバー内の黒、赤、青、紫は入射光、カンチレバー背面での反射光、光ファイバー端面での反射光、干渉光をそれぞれ表す。なお、実際には、光ファイバー端面と Si 膜端面、カンチレバー背面と Si 膜端面で黒の破線のように多重反射が起きている。

3.4.1 項で述べたように、測定量から物理量を導くためには  $k$  や  $f_0$  の値が必要である。Si カンチレバーは構造が単純であり、その寸法は光学顕微鏡を用いて測定することができる。図 3.7 に示すように Si カンチレバーの長さ、幅、厚さをそれぞれ  $l$ 、 $w$ 、 $t$  とすると、ばね定数  $k$  は次式で表される。

$$k = \frac{Ewt^3}{4l^3} \quad (3.2)$$

$E$  は Young 率である。ここで、 $l$  や  $w$  と比べて  $t$  は正確に測定することが難しいため、別の物理量から算出する。 $m_{ca}^* \approx 0.24plwt$  であることを用いて、式 (2.8) より、

$$k = 2\pi^3 l^3 w \sqrt{\frac{\rho^3}{E}} f_0^3 \quad (3.3)$$

となる。共振周波数  $f_0$  は精度よく測定することができ、 $l$ 、 $w$  は光学顕微鏡で測定することができるため、式 (3.3) を用いて  $k$  を求めることができる。なお、本研究で使用したカンチレバーは  $k$ 、 $f_0$ 、 $Q$  はそれぞれ 30 N/m、160 kHz、20000 程度であった。

カンチレバーの変位検出には、カンチレバー背面に STM 探針を近づけてカンチレバーと STM 探針の間に流れるトンネル電流を検出するトンネル電流検出方式 [5]、カンチレバー背面にレーザー光を斜めに入射し、反射光をフォトダイオードで検出する光てこ方式 [6]、圧電材料製のカンチレバーを用いてカンチレバーの変位を電気的に検出する PZT 方式 [7] な

どがある。本研究では、カンチレバーカンチレバー背面に垂直にレーザー光を入射し、干渉光の強度変化により変位を測定する光干渉方式 [8] を用いている。図 3.8 にその模式図を示す。カンチレバー背面に光ファイバーを近づけてレーザーを照射し、光ファイバー端面での反射光とカンチレバー背面での反射光によって生じる干渉光の強度を検出する。光ファイバー端面、カンチレバー背面の反射率は一定であるため、干渉の強度は光ファイバー端面とカンチレバー背面との間の距離、すなわちカンチレバーの変位にのみ依存するため、この方法で変位検出が可能である。本研究では赤外レーザーを使用し、また、光ファイバー端面の反射率を高めるため、端面に Si 膜を蒸着している。

## 3.5 測定技術

### 3.5.1 アトムトラッキングによる熱ドリフトの補正

室温環境で測定を行う場合、熱ドリフトは低温環境での測定の場合よりもはるかに大きく、高精度な熱ドリフト補正が必要である。そこで、アトムトラッキングによりドリフト速度を測定し、そのドリフト速度をフィードフォワードにより補正するという方法でドリフト補正を行った。以下にその詳細を述べる。

アトムトラッキングとは、図 3.9(a) に示すように特定の原子などの真上に探針を追跡させる方法で、Pohl らによって STM で開発された手法である [9]。アトムトラッキングは表面原子の拡散の追跡 [10] や IETS [11] や Force spectroscopy [12] における位置決め等に用いられており、探針と表面原子の相対位置を固定する有効な手法である。

図 3.9(b) にアトムトラッキングの原理を示す。探針を直交する 2 成分 ( $x, y$  方向) にそれぞれ振幅  $A_{AT}$ 、周波数  $f_{AT}$  で変調させる。このとき、 $x, y$  それぞれの成分を独立して制御するため、 $x, y$  の位相は  $\pi/2$  ずれており、図 3.9(a) に示すように探針は円運動している。 $\Delta f$  もしくは  $\langle I_T \rangle$  が一定となるように探針試料間距離を制御している場合、探針の  $x, y$  成分の変調に対して次式のように  $z$  成分が応答する。

$$\delta Z = \delta Z_x \sin(2\pi f_{AT}t + \theta_x) + \delta Z_y \cos(2\pi f_{AT}t + \theta_y) \quad (3.4)$$

式 (3.4) の右辺第 1 項、第 2 項はそれぞれ  $x, y$  方向の振動に対する  $z$  方向の応答である。 $\delta Z_x, \delta Z_y$  は各成分の応答の振幅であり、変調信号の振幅が十分に小さければ試料表面原子の傾きに対応する。 $\theta_x, \theta_y$  は変調信号からの位相のずれであり、図 3.9(b) の右側と左側に示す変調信号および応答信号のように、探針と試料の相対位置により 0 か  $\pi$  の値をとる。ロックインアンプによりそれぞれの項を分離し、 $\delta Z_x \cos \theta_x, \delta Z_y \cos \theta_t$  が検出される。探針が試料表面原子の直上に位置する場合にはこれらの値は 0 となるので、 $x, y$  方向のフィードバック制御でこれらの値を 0 とすることで探針位置を固定することが可能である。原子（凹凸像で高い部分）の頂点で探針位置を固定する方法を述べたが、変調信号の位相を変えることにより、原子空孔（凹凸像で低い部分）においても探針位置を固定することが可能である。

上述のアトムトラッキングを用いることで、熱ドリフトを補正することができる [13,14]。アトムトラッキングにおいて探針と試料表面原子の相対位置の固定は、ロックインアンプにより検出される信号を 0 にすることで  $x, y$  方向の固定、 $\langle I_T \rangle$  もしくは  $\Delta f$  を一定にすることで  $z$  方向の固定を、すべてフィードバック制御により行っている。このフィードバック制御により圧電体に印加された信号は熱ドリフトにより移動した量であるため、この信号を

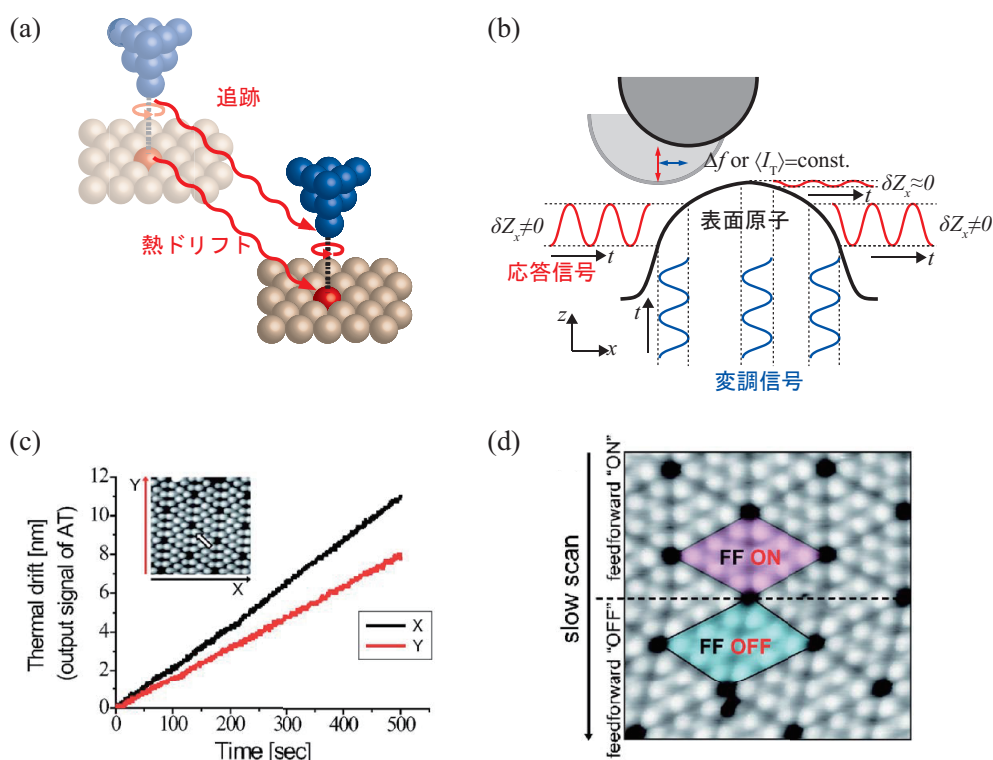


図 3.9: (a) アトムトラッキングの模式図。(b) アトムトラッキングの原理。簡単のため、 $x$  方向のみを示す。(c) アトムトラッキングにより測定された熱ドリフトと時間の関係と (d) 測定された熱ドリフト速度を利用したフィードフォワード制御による熱ドリフト補正 [14]。

フィードフォワード制御により印加することで、熱ドリフトを打ち消すことが可能である。熱ドリフトは本来非線形効果であり、その速度や方向を厳密に補正することはできないが、図 3.9(c) に示すように、一定時間においては熱ドリフト速度は一定とみなせることが確認されている。そのため、アトムトラッキングにより熱ドリフト速度を算出し、フィードフォワード制御を行うことで、図 3.9(d) に示すように、STM、AFM の測定時に熱ドリフトの影響で生じる歪みや測定範囲のずれを避けることができる [14]。図 3.9(d) では、画像の上部ではフィードフォワードが有効になっており、下部ではフィードフォワードが無効となっている。上部では熱ドリフトが補正され、表面の単位格子が正確に観察されているが、下部では熱ドリフトによる「歪み」が生じている。このことから、アトムトラッキングによるドリフト速度の計測とフィードフォワードによる補正が非常に有効であることがわかる。

### 3.5.2 走査方法

- 高さ一定測定

2.2.4 節で述べたように、分子の化学構造を観察するためには、斥力の働く領域で探針を走査させる必要がある。相互作用力は探針試料間距離に対して単調な関数ではないため、斥力領域でフィードバック制御を行おうとすると走査が不安定になる可能性がある。そのため、斥力領域での測定には高さ一定走査が用いられる。高さ一定測定は、基板の傾きを補正し、フィードバック制御をオフにするだけで実現できる。 $z$  方向の熱ドリフトにより、探針

試料間距離が変化してしまう可能性があるが、5 K の低温環境下において、そのドリフト速度は小さく、無視できる程度である。5 K での高さ一定測定ではこの手法を用いた。本研究では、探針試料間距離  $z$  の基準に動的 STM を利用する。つまり、基板上であるバイアス電圧とトンネル電流で  $\langle I_T \rangle$  が一定となるようにフィードバック制御を行い、その高さを  $z$  の基準として、探針が試料に近づく方向を  $-$ 、探針が試料から遠ざかる方向を  $+$  と定義する。

- リトレースモードによる高さ一定測定

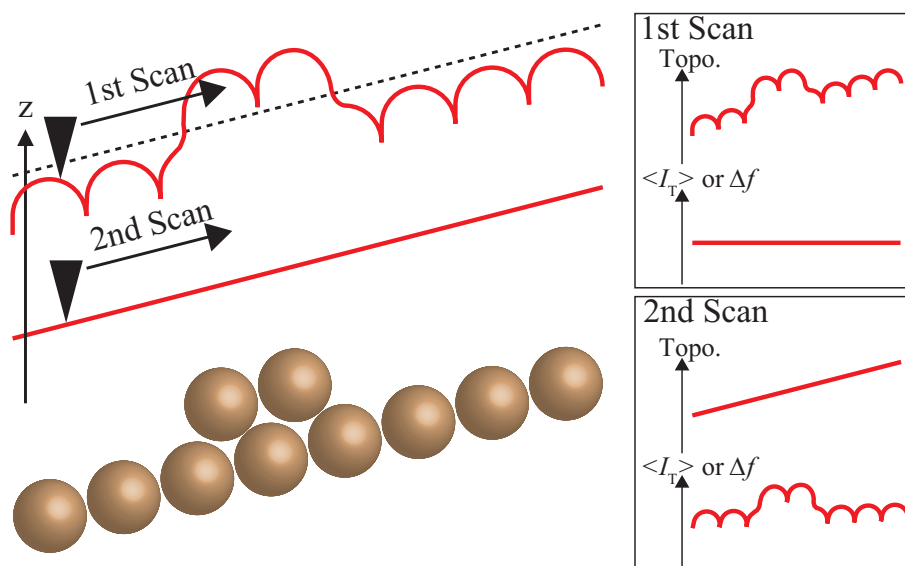


図 3.10: リトレースモードの模式図。赤線は探針の軌跡、黒の点線は 1 度目の走査の直線フィット。右の図は測定される信号の模式図。

上述のように 5 K の低温環境下では基板の傾きを補正し、フィードバックをオフにするだけでよいが、室温環境下では  $z$  方向のドリフトが大きいため、これを補正する必要がある。そこで、本研究ではリトレースモードを用いた。リトレースモードの概要を図 3.10 に示す。リトレースモードでは同じ位置で 2 回走査を行う。1 度目の走査では、フィードバックをオンにした状態で走査を行う。1 度目の走査で得られた凹凸を直線でフィッティングし、任意の  $z$  だけ探針試料間距離を変化させて、2 度目の走査をフィット直線に沿って行う。リトレースモードを使うことで、 $z$  方向の熱ドリフトを補正でき、また、原理上試料表面が傾いていてもその傾きを補正することができ、試料表面と並行に高さ一定測定ができる。また、 $\Delta f$  や  $\langle I_T \rangle$  によるフィードバックがかかっていないため、一方の信号で探針試料間距離をフィードバック制御したために、もう一方の信号にも探針試料間距離の情報が混ざってしまうクロストークを避けることができ、AFM/STM 同時測定が可能である [15]。なお、本研究では 1 度目の走査への直線フィットを  $z = 0$  とし、探針試料間距離が減少する方向を  $-$ 、増加する方向を  $+$  とした。

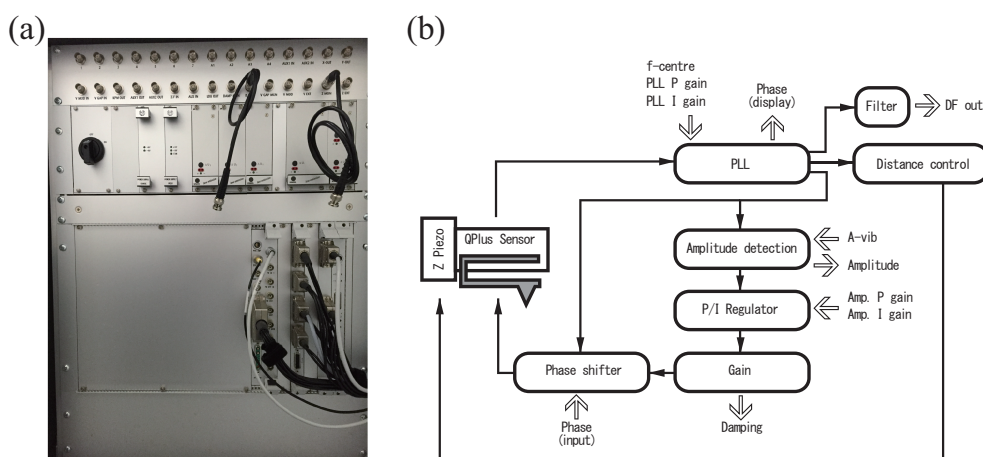


図 3.11: 低温装置の制御回路。(a)Omicron 社製の制御回路 Matrix の外観。(b)AFM 測定における制御回路のブロック図。

## 3.6 回路の構成

### 3.6.1 低温装置の回路構成

本研究では制御回路、制御ソフトとして Omicron 社製の Matrix を使用した (図 3.11(a))。フィードバック回路やフィードフォワード回路、走査回路、AFM に必要な自動利得制御回路 (Automatic Gain Control : AGC)、位相器、周波数変調復調器 (Frequency Modulation Demodulator : FMD) 等はすべてこの制御回路に含まれている。AFM 測定における測定回路のブロック図を図 3.11(b) に示す。低温測定では振動振幅を一定に保つモードを使用した。AFM 測定において測定された QPlus センサーの変位信号は PLL に入力され、 $\Delta f$  が検出される。 $\Delta f$  信号を設定された値に保つように探針試料間距離がフィードバック制御される。また、QPlus センサーの振動振幅が検出され、振動振幅が一定になるように加振信号がフィードバック制御されてセンサーが励振される。

### 3.6.2 室温装置の回路構成

室温装置での測定の制御ソフトと回路には Nanotec 社製の WSxM と Dulcinea をそれぞれ使用した。カンチレバーの励振の制御、 $\Delta f$  の検出には Nano Surf 社製の easy PLL plus を使用した。アトムトラッキングの制御には、National Instruments 社製の PCX-1042Q を使用し、Lab View で作成されたプログラムを用いた。また、アトムトラッキングの信号検出には Signal Recovery 社製の 2 位相ロックインアンプ 7265 DSP LOCK-IN AMPLIFIER を使用した。図 3.12 に室温 AFM/STM 装置の測定・制御回路のブロック図を示す。カンチレバーの変位は光干渉の強度の変化として検出され、FMD、AGC、位相器に入力される。PLL では入力信号から周波数シフト  $\Delta f$  が検出され、AFM 信号として出力される。自動利得制御回路で設定された振幅となるように制御された加振信号が出力され、位相器で位相を合わせて圧電体へと印加される。また、検出されたトンネル電流  $I_T$  は電流電圧変換器によって数十 pA ~ 数 nA 程度の電流から mV のオーダーの電圧へと変換されて出力される。

本研究でフィードバック制御を行う場合には、 $\Delta f$  か  $I_T$  のどちらかの信号が一定となるように探針試料間距離  $z$  の制御を行う。前節で述べたアトムトラッキング時には、この  $z$  方向のフィードバック信号は  $x$ 、 $y$  方向の変調に対する応答となる。この応答を 0 に近づけるように  $x$ 、 $y$  方向に変位させる信号が  $x$ 、 $y$  方向の制御信号に加算される。

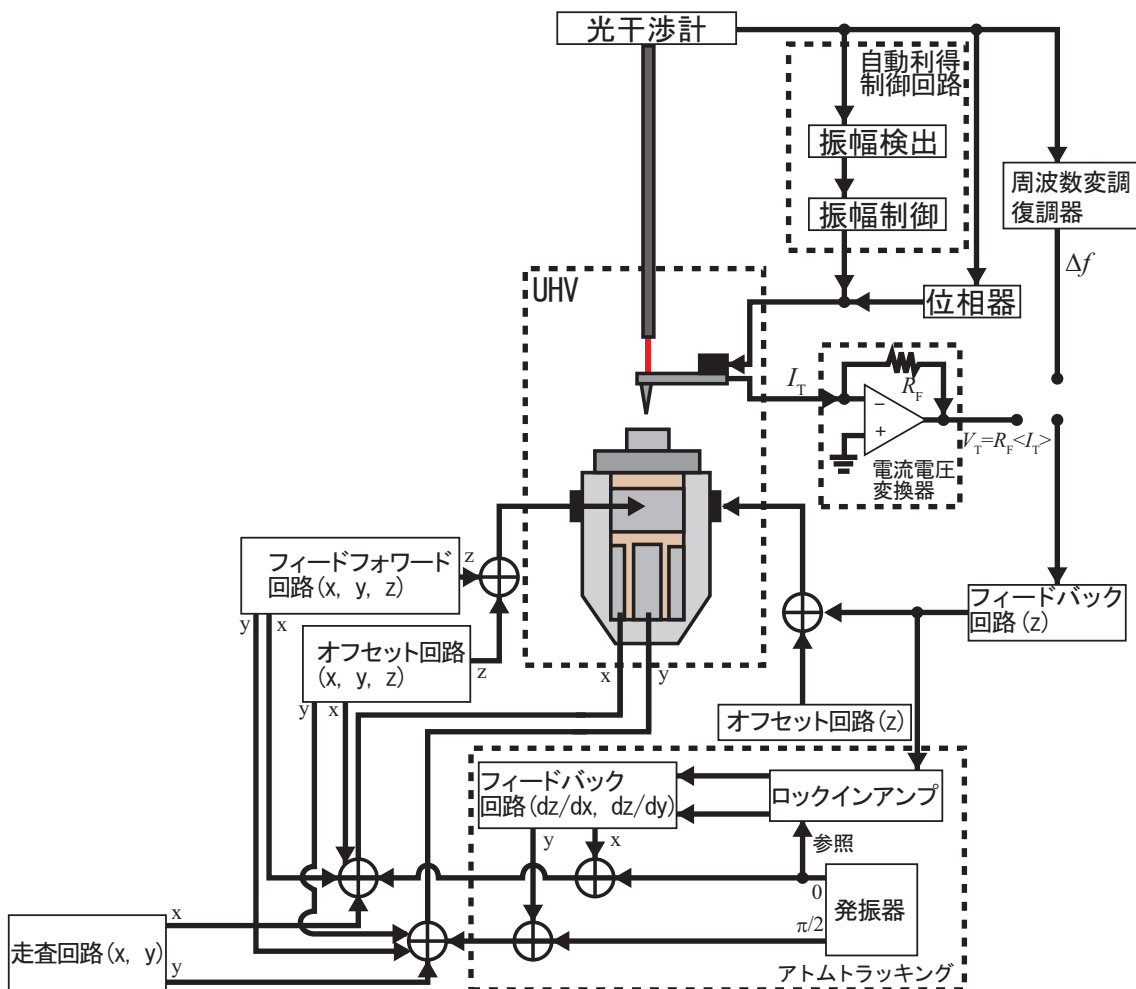


図 3.12: 室温装置の測定回路のブロック図。

### 3.7 蒸着方法

本研究では清浄な表面を作成後、有機分子を蒸着して観察を行った。蒸着には、図 3.13 の蒸着器を使用した。蒸着器は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  製のるつぼと Ta 製のフィラメントで構成される。るつぼに粉末状の有機分子を入れ、フィラメントで加熱することによって、熱的に有機分子の蒸着を行うことができる。この蒸着器をロードロック室に取り付け、室温の基板に蒸着を行った。また、蒸着レートは各分子を実際に蒸着し、STM により観察することで確認し、蒸着量を調節した。

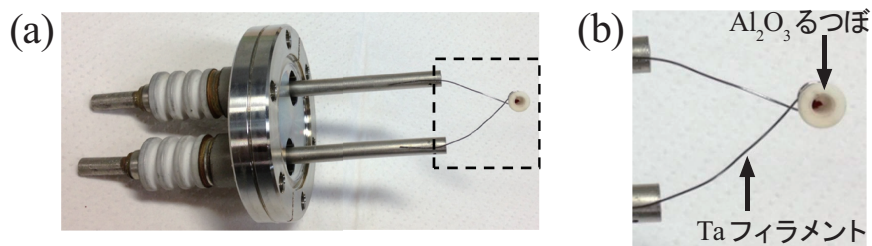


図 3.13: 使用した蒸着器の写真。(a) 全体像。(b) りつぽ部分の拡大図。

### 3.8 結言

本章では、本研究に使用した装置や探針について述べた。低温および室温での実験に使用した装置について、超高真空を作り、維持するために必要な超高真空排気系や顕微鏡ユニットについて説明した。また、力センサーとして用いられる QPlus センサーと Si カンチレバーの概要と機械的特性の導出方法、変位の検出方法をそれぞれ述べた。また、特に室温測定で大きな問題となる熱ドリフトについて、それがアトムトラッキングを用いた熱ドリフト速度の計測とフィードフォワード制御によって補正が可能であることを説明した。さらに、斥力領域での観察に用いる高さ一定測定の方法について、低温測定ではフィードバック制御をオフにすることで、室温測定ではリトレースモードを用いることを行うことを述べた。

## 参考文献

- [1] Scienta Omicron. <http://www.scientaomicron.com/en/home>
- [2] A. Bettac, J. Koeble, K. Winkler, B. Uder, M. Maier, and A. Feltz. Qplus: atomic force microscopy on single-crystal insulators with small oscillation amplitudes at 5 K. *Nanotechnology*, **20**, 264009 (2009).
- [3] F. J. Giessibl. Atomic resolution on Si(111)-(7×7) by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1470–1472 (2000).
- [4] Nano World AG. <http://www.nanoworld.com/>
- [5] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930–933 (1986).
- [6] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar. Frequency modulation detection using high- Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *J. Appl. Phys.*, **69**, 668–673 (1991).
- [7] N. Suehira, Y. Tomiyoshi, K. Sugiyama, S. Watanabe, T. Fujii, Y. Sugawara, and S. Morita. Development of low temperature ultrahigh vacuum noncontact atomic force microscope with PZT cantilever. *Appl. Surf. Sci.*, **157**, 343 – 348 (2000).
- [8] D. Rugar, H. J. Mamin, and P. Guethner. Improved fiber- optic interferometer for atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 2588–2590 (1989).
- [9] D. W. Pohl and R. Möller. "Tracking" tunneling microscopy. *Rev. Sci. Inst.*, **59**, 840–842 (1988).
- [10] B. S. Swartzentruber. Direct measurement of surface diffusion using atom-tracking scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 459–462 (1996).
- [11] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, and W. Ho. Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy. *Science*, **280**, 1732–1735 (1998).
- [12] Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelínek, R. Perez, S. Morita, and O. Custance. Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy. *Nature*, **446**, 64–67 (2007).
- [13] M. Abe, Y. Sugimoto, O. Custance, and S. Morita. Room-temperature reproducible spatial force spectroscopy using atom-tracking technique. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 173503 (2005).



- [14] M. Abe, Y. Sugimoto, T. Namikawa, K. Morita, N. Oyabu, and S. Morita. Drift-compensated data acquisition performed at room temperature with frequency modulation atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 203103 (2007).
- [15] D. Sawada, Y. Sugimoto, K.-i. Morita, M. Abe, and S. Morita. Simultaneous measurement of force and tunneling current at room temperature. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 173117 (2009).

# 第4章 低温走査型トンネル顕微鏡/原子間力顕微鏡による Cu(001) 表面に吸着した diazuleno[1, 2-*c*:2', 1'-*g*]phenanthrene の構造同定

## 4.1 諸言

本章では低温原子間力顕微鏡を使用して、低温環境下において金属表面上の有機分子の化学構造の観察を行った結果について述べる。4.2 節では、測定した基板である Cu(001) および有機分子について説明する。4.3 節では、有機分子を基板に蒸着し、STM により観察した結果について述べる。使用した分子は蒸着後、表面の特定の対称軸を向いて吸着していたが、基板を加熱することにより、STM での見え方や、吸着位置に変化が起きることを示す。4.4 節では、4.3 節で STM によって測定した分子がどのような構造であるかを、AFM による化学構造の観察によって同定する。また、AFM 測定では高分解能を得るために探針先端を CO により終端した。その終端の方法についても説明する。

## 4.2 測定試料

### 4.2.1 Cu(001)

基板として Cu(001) 表面を使用した。図 4.1(a) に Cu (001) 面の構造モデルを示す。1 辺が 2.56 Å の正方形を単位格子として Cu が並ぶ。図 4.1(c) に実験で使用したのと同じ基板上で得られた原子分解能 STM 像を示す。本章で示す SPM 像の結晶方位は図 4.1(c) と同じである。

### 4.2.2 diazuleno[1, 2-*c*:2', 1'-*g*]phenanthrene

本研究では、図 4.2 に示す diazuleno[1, 2-*c*:2', 1'-*g*]phenanthrene (DAP、C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>) という有機分子を使用した。DAP は縮合した 7 員環と 5 員環からなる azulene 部が 2 組と 6 員環 3 つが縮合した phenanthrene 部で構成される。DAP は、図 4.2(a) の矢印で示した部分の 2 つの H が反発することによって、自由な状態や溶液中、固体結晶中では図 4.2(b) のようにねじれている。このねじれのため、DAP は chirality を持っている。自由状態における DFT 計算によると、7 員環部分の最も離れた炭素原子間には 4.5 Å の高さの差が生じている。また、自由状態で計算されたねじれの反転障壁は 0.6 eV 程度であり、溶液中などでは温度等の条件によっては反転が起り得る。

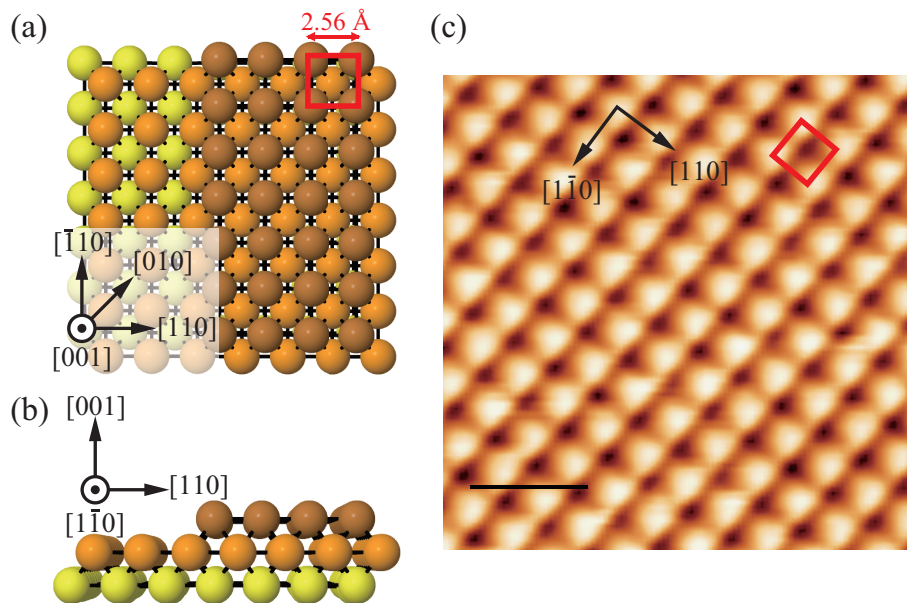


図 4.1: Cu(001) 表面の構造モデルの (a) 上面図と (b) 側面図。 (c) Cu(001) 清浄表面の STM 像。茶、橙、黄の球はそれぞれ第 1 層、第 2 層、第 3 層の Cu を表し、(a)、(c) 中の赤の正方形は単位格子を表す。 (c) 中のスケールバーは 5 Å。

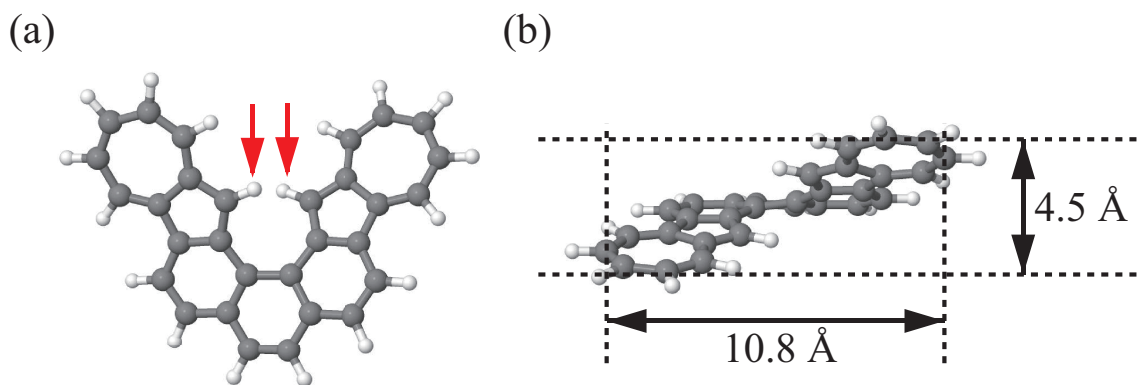


図 4.2: 自由状態における DAP の最適化構造の (a) 上面図と (b) 側面図。赤の矢印はねじれを引き起こす 2 つの H を示している。

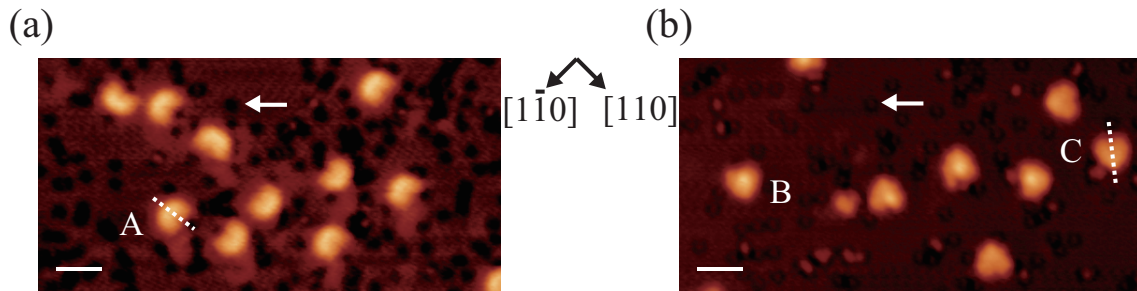


図 4.3: STM による DAP/Cu(001) の観察。(a) 蒸着後の試料。(b) 220 °C で加熱した試料。白矢印で示す暗点は CO である。スケールバーは 2 nm。

#### 4.2.3 DAP/Cu(001) 表面の作成

以下の手順で測定試料を作成した。

1. Cu(001) 基板を 600 °C 程度に加熱し、1 日程度デガスする。
2. 加速電圧 2 kV で Ar<sup>+</sup> により表面をスパッタする。
3. 600 °C 程度に加熱する。
4. 2、3 の手順を 3 回程度繰り返す。

以上の手順により、清浄な Cu(001) 表面が得られた。続いて DAP を蒸着する。

6. るつぼを 250 °C 程度に加熱し、DAP のデガスを 3 時間程度行う。
7. るつぼを 250 °C 程度に保ち、室温の Cu(001) 表面に 1–5 分程度蒸着する。
8. 任意の温度で 10 分間アニールを行う。

上記の作業後に、サンプルステージへと移動させ、測定温度（77 K または 5 K）まで冷却し測定を行った。また、AFM 測定では、CO 終端探針を作成するために、試料表面に CO を吸着させた。CO の吸着は 13 K に保った試料に CO ガスを暴露することによって行った。

### 4.3 走査型トンネル顕微鏡による DAP/Cu(001) 表面の観察

STM によって観察した結果を図 4.3(a) に示す。なお、本章で示す SPM 像は、全て 4.8 K において行った測定結果である。STM では V 字型の輝点が画像化されている。観察された輝点は全て、Cu(001) 基板の  $\langle 110 \rangle$  方向を対称軸として、対称的に画像化されている。対称的な STM 像は、DAP が平面構造で吸着していることを示しており、基板との相互作用によって、自由な状態で持っていたねじれが解消されていることを意味する。また、DAP はテラス上に単一分子として存在していた。室温で蒸着した場合には、分子は熱エネルギーによって表面上を拡散し、分子間の相互作用力によって自己整合膜を形成することがある。DAP の場合には、そのような自己整合膜は形成されなかった。また、室温での測定では、分子を観察することができなかった。これは、DAP が基板上を熱拡散しているためと考えら

表 4.1: 各分子種の確認した個数とその存在比

| アニール温度 [°C]       | A [個] (存在比 [%]) | B [個] (存在比 [%]) | C [個] (存在比 [%]) | other [個] (存在比 [%]) | 合計 [個] |
|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------|--------|
| 27 (as deposited) | 101 (100)       | 0 (0)           | 0 (0)           | 0 (0)               | 101    |
| 80                | 165 (100)       | 0 (0)           | 0 (0)           | 0 (0)               | 165    |
| 90                | 251 (96.2)      | 10 (3.8)        | 0 (0)           | 0 (0)               | 261    |
| 100               | 96 (93.2)       | 7 (6.8)         | 0 (0)           | 0 (0)               | 103    |
| 110               | 121 (96.0)      | 4 (3.2)         | 1 (0.8)         | 0 (0)               | 126    |
| 120               | 52 (49.5)       | 50 (47.6)       | 3 (2.6)         | 0 (0)               | 105    |
| 130               | 2 (0.6)         | 65 (20.6)       | 75 (23.7)       | 174 (55.1)          | 316    |

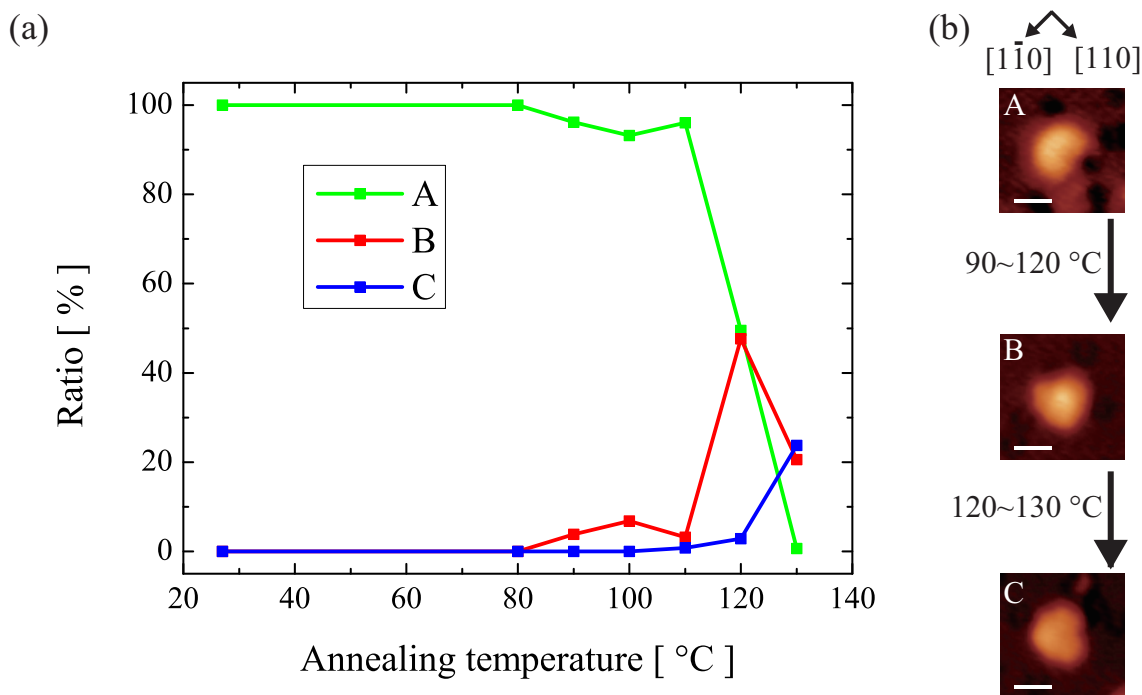


図 4.4: (a) 加熱温度による分子種の存在比の変化。(b) 加熱温度と存在比の関係から予想される反応経路。スケールバーは 1 nm。

れる。以上の結果から、DAP は分子間の相互作用が弱いといえる。以降、図 4.3(a) の V 字型の輝点として観察される分子種を分子 A とする。

続いてこの表面を 220 °C で加熱した。この試料を STM によって測定したところ、図 4.3(b) に示す STM 像が得られた。図 4.3(b) では、分子 A とは異なる形状の分子が存在している。1 つは中央が明るい三角形の分子、もう 1 つは  $\langle 100 \rangle$  方向を対称軸とした V 字型の分子である。これらは、吸着分子の化学組成や吸着配向が加熱によって変化したこと示唆している。前者の分子を分子 B、後者を分子 C とする。この分子 A から分子 B、分子 C への変化を詳細に調べるために、アニール温度を変化させて各分子の存在比を調べた。その結果を表 4.1 と図 4.4(a) に示す。表 4.1 の other は A、B、C のどれとも判別がつかない分子種を表している。室温 (as deposited の試料) から 80 °C のアニールまでは分子 A のみが存在している。90 °C の加熱から徐々に分子 B が現れ始め、アニール温度を上げるにつれて分子 B の存在比が増加していく。さらに、100 °C 程度からは分子 C が現れ始めている。120 °C の加熱で分子 B の存在比は最大となるが、130 °C では分子 B が減少し、分子 C の割合が増加し

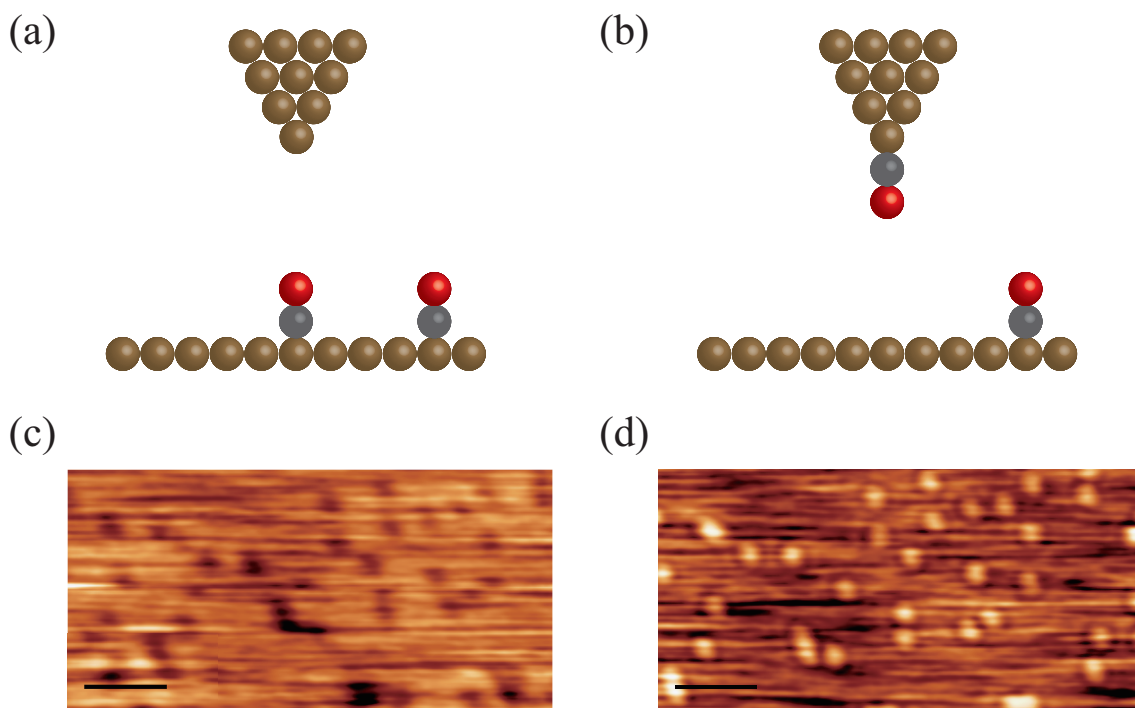


図 4.5: CO による探針先端の修飾。(a)CO による探針先端の修飾前と (b) 修飾後の模式図。茶、赤、灰色の球はそれぞれ Cu、O、C を表す。(c)CO による探針の修飾前と (d) 修飾後の STM 像。2 つの画像は同じ位置を画像化している。スケールバーは 2 nm。

ている。また、分子 A は分子 B、C の増加に伴って減少し、130 °C では観察されなくなっている。以上から、DAP は Cu(001) 表面上で図 4.4(b) に示すように、分子 A→B→C の順に変化していく逐次反応が起きていると考えられる。以上の通り、STM 観察によって加熱による DAP の反応経路を予想できた。しかしながら、STM による観察では空間的に広がった Fermi 準位付近の電子状態の分布を画像化しているため、STM 単体で前駆体（分子 A）、中間体（分子 B）、生成物（分子 C）の構造を同定することは困難である。

#### 4.4 原子間力顕微鏡による有機分子の化学構造の同定

上述の分子 A、B、C の構造を同定するために AFM による測定を行った。AFM 測定では、分解能を高めるために探針先端を CO によって修飾した [1]。その様子を図 4.5 に示す。CO は Cu(001) 表面上では、O を真空側に向けた状態で Cu 上に直立構造で吸着しており（図 4.5(a)）、金属探針を用いた STM 測定では暗点として画像化される [2]（図 4.5(c)）。表面上の CO は探針によって拾い上げることができ、O を真空側に向けた状態で探針先端に吸着する [3]（図 4.5(b)）。探針先端に CO が存在していることは、金属探針では暗点であった CO が輝点として画像化されることから確認できる。本研究では、探針に 2 V 程度のバイアスを印加して試料表面を走査することで CO を探針先端へと拾い上げた。表面から CO を拾い上げる前後の STM 像を図 4.5(c)、(d) に示す。図 4.5(c)、(d) は同じ領域を走査しており、

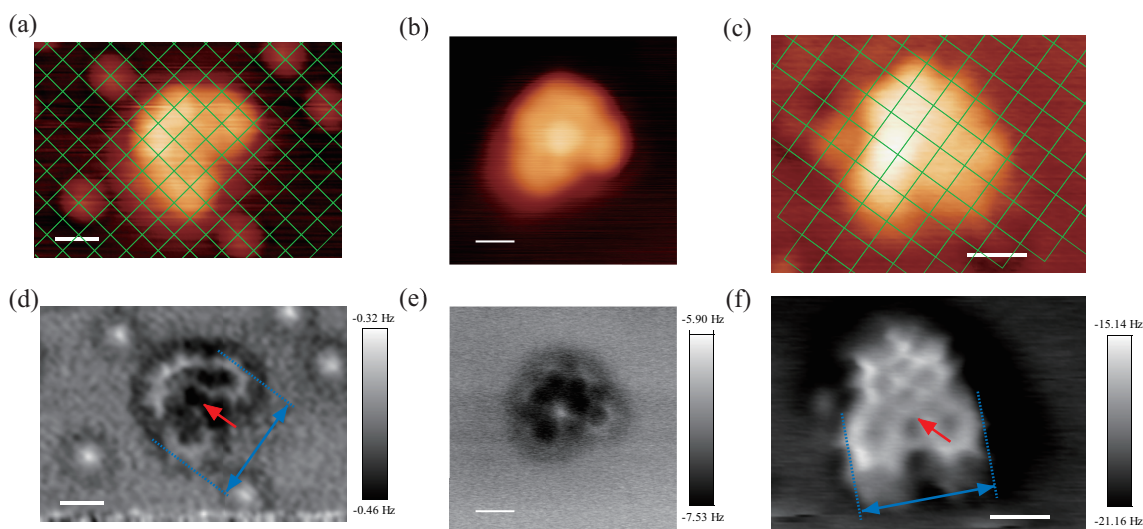


図 4.6: (a) 分子 A、(b) 分子 B、(c) 分子 C の STM 像。 (d) 分子 A、(e) 分子 B、(f) 分子 C の  $\Delta f$  像。 (a) と (d)、(b) と (e)、(c) と (f) はそれぞれ同一の分子を観察している。(a)、(c) 中の緑の格子の交点は表面第 1 層の Cu の位置を表している。スケールバーは 5 Å。

図 4.5(d) では図 4.5(c) 中の暗転が輝点へと変化していることから、探針先端が CO で修飾されたことがわかる。

以上のようにして作成した CO 終端探針を使用して、AFM による分子 A、B、C の構造同定を行った。分子 A、B、C 上で測定された STM 像をそれぞれ図 4.6(a)、(b)、(c) に、 $\Delta f$  像をそれぞれ図 4.6(d)、(e)、(f) に示す。4.3 節で述べたように、STM 像からは分子内部の構造を推定することは非常に難しい。一方、 $\Delta f$  像では、分子 A、B、C ともに分子内部の構造が斥力によって画像化されている。また、分子の周囲の暗い領域は van der Waals 力に起因している。分子 A (図 4.6(d)) に着目すると、 $\Delta f$  像において、2 つの 7 員環部分の幅 (図中青矢印) は 13.3 Å であった。自由な状態では、DAP の 7 員環の間の距離は 10.8 Å であり (図 4.2(b))、それと比べて大きな値となっている。また、分子が平面上から突き出した部分を持つ場合には、突き出した部分ではほかの部分よりも強く斥力が働き、その周辺の構造が観察されにくいことが報告されている [4, 5]。自由な状態の DAP では一方の azulene 部が突き出しているため、その部分だけが明るく画像化されることが予想されるが、分子 A の場合には、対称的に画像化されている。以上の 2 点と STM において線対称な像が得られるという点は、分子が平面状に吸着していることを示している。次に分子 B について考察する。その  $\Delta f$  像 (図 4.6(e)) では、中央部で強く斥力が働き、最も明るく画像化されている。この中央部で働く斥力のため、分子内部の構造を鮮明に観察することはできなかった。これは、分子 A とは異なり、分子 B の中央部に表面から突き出した構造があるためと考えられる。一方で、分子 C (図 4.6(f)) では、2 つの 7 員環部分の幅 (図中青矢印) は 11.0 Å となっており、分子 A と比べて、2 つの 7 員環の距離が近づいている。さらに、赤矢印で示す結合部分の長さが、分子 A の像 (3.0 Å) に比べて分子 C では短くなっており (1.8 Å)、新たな結合が形成されたことを示唆している。以上の結果から、分子 A と C について、図 4.7(a)、(b) に示す構造モデルを構築した。分子の吸着位置は、CO が最表面の Cu 原子直上

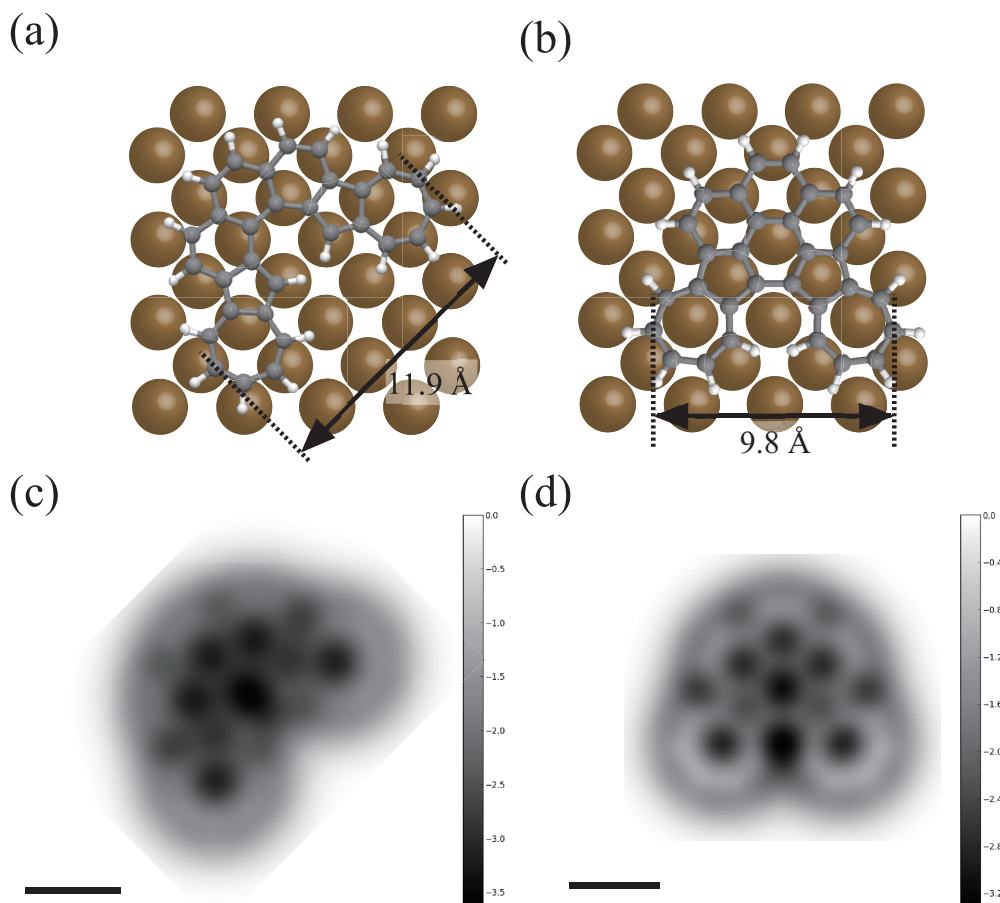


図 4.7: 実験結果を基にして構築した (a) 分子 A、(b) 分子 C の構造モデル。灰、白、茶の球はそれぞれ C、H、表面第 1 層の Cu を表す。(c)、(d) それぞれ (a)、(b) の構造モデルを用いて計算された  $\Delta f$  像 [6]。スケールバーは 5 Å。

に吸着することを利用して求めた (図 4.6(a)、(c) の緑の格子)。分子 A の構造モデルは吸着によって平面化した DAP (図 4.7(a))、分子 C の構造モデルは反発を引き起こしていた 2 つの H が脱水素し結合した DAPy (diazuleno[1, 2, 3-*cd*:1', 2', 3'-*fg*]pyrene) (図 4.7(b)) である。図中に示すようにこれらのモデルの大きさは、実験で得られた  $\Delta f$  像と近い値を示す。分子 B については、図 4.6(b) の  $\Delta f$  像での中央部の斥力のため、分子内部の特徴的な構造が判別できず、構造を特定することができない。しかしながら、中央部で斥力が働くことから、新たな結合が生じる、吸着位置が変化するなどといった原因で H が突き出している、ねじれが生じて 5 員環が突き出しているなどの構造をもった化学種であると推測される。

Hapala らが考案した、Probe Particle Model による  $\Delta f$  像シミュレーション [6, 7] を行った。シミュレーションでは、Probe Particle として CO を使用し、CO の曲げ剛性は 0.5 N/m とした [8]。Cu(001) 基板と電荷の影響は考慮していない。また、探針の振動振幅は、実験の値に近い 1 Å とした。図 4.7(a)、(b) の構造の  $\Delta f$  像シミュレーションを図 4.7(c)、(d) に示す。実験で得られた  $\Delta f$  像 (図 4.6(c)、(d)) と推測した構造を基にした理論計算による  $\Delta f$



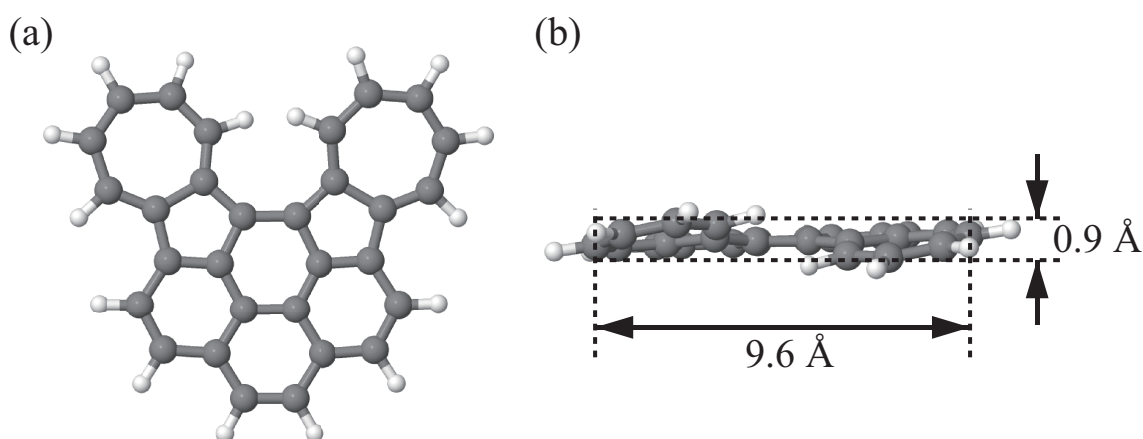


図 4.8: 自由な状態での分子 C の最適化構造の (a) 上面図と (b) 側面図。

像 (図 4.7(c)、(d)) は分子 A、C ともによく一致している。また、実験およびシミュレーションで得られた  $\Delta f$  像では、構造モデルでは結合が存在しない部分にも結合が存在しているかのように見える。これは、2.2.4 項で述べたように、2 原子が近接していることにより生じたものと考えられる。

以上より、脱水素・環化反応により分子 A から分子 C へと変化していることが同定された。以下にこの反応が起きる理由を考察する。上述のように、自由な状態の DAP はねじれた構造を持っているが、Cu(001) 表面に吸着することによって平面状の構造となる。この平面状の吸着構造は、DAP が歪められた状態であり、歪みエネルギーを蓄えた状態であると考えられる。図 4.8 に自由な状態での分子 C の最適化構造を示す。7 員環部分の 2 つの H の反発によってねじれが生じてはいるが、そのねじれは DAP よりも小さくなっている。そのため分子 C は、表面吸着によって平面化されても、そのときの歪みエネルギーは小さくて済む。したがって、脱水素・環化反応によってエネルギー的には安定化しているといえる。このように、吸着によって生じた分子の歪みを解消するように反応が進行していると考えられる。分子を平面化するように進行する反応は過去に報告例があり、本研究と同様に脱水素・環化反応によって起きている [9-12]。

## 4.5 結言

本章では、低温 AFM/STM を用いて金属表面に吸着した DAP の観察を行った。Cu(001) 表面上に DAP を蒸着したところ、STM では  $\langle 110 \rangle$  方向を向いた V 字型の輝点 (分子 A) が支配的に存在することが示された。CO で先端を修飾した探針を用いた AFM によって分子内部の構造を画像化することで、分子 A は DAP が基板との相互作用力によって平面状に吸着した状態であることが示された。さらに、試料を加熱することによる分子 A の変化を調べた。試料を  $90^\circ\text{C}$ 、 $130^\circ\text{C}$  で加熱すると、分子 A とは異なった形状で観察される分子 B、C がそれぞれ出現した。加熱温度の異なる試料を STM 観察し、各分子の存在比を調べることにより分子 A  $\rightarrow$  B  $\rightarrow$  C という経路で分子種の変化が起きていることを明らかにした。AFM による化学構造の観察を行ったところ、変化前後の分子の化学構造を観察することができ、分子 A は平面状に吸着した DAP、分子 C は自由な状態での DAP のねじれの原因である 2

つの H が脱水素し、新たな結合が生じた DAPy (diazuleno[1, 2, 3-*cd*:1', 2', 3'-*fg*]pyrene)であることを同定した。また、中間体 B はその中央部に真空側に突出した部分を持つことから、7員環の H が突き出した構造あるいはねじれによって5員環が突き出した構造であると推定した。以上から、STM 像ではその構造が不明であった前駆体と化学反応の生成物を AFM による高分解能測定によって同定することができた。このことは、これまでは STM によって主に行われてきた表面上の化学反応の観察が、AFM を用いることでより明確に理解できることを実証する結果である。

## 参考文献

- [1] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, and G. Meyer. The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy. *Science*, **325**, 1110–1114 (2009).
- [2] L. J. Lauhon and W. Ho. Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy: CO on Cu(001) and Cu(110). *Phys. Rev. B*, **60**, R8525–R8528 (1999).
- [3] L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, D. Velic, E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf, and G. Ertl. Dynamics of electron-induced manipulation of individual CO molecules on Cu(111). *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 2004–2007 (1998).
- [4] N. Pavliček, B. Fleury, M. Neu, J. Niedenführ, C. Herranz-Lancho, M. Ruben, and J. Repp. Atomic force microscopy reveals bistable configurations of dibenzo[a,h]thianthrene and their interconversion pathway. *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 086101 (2012).
- [5] F. Albrecht, N. Pavliček, C. Herranz-Lancho, M. Ruben, and J. Repp. Characterization of a surface reaction by means of atomic force microscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 7424–7428 (2015).
- [6] PyProbe Web interface 0.5 Beta. <http://nanosurf.fzu.cz/ppr/index.php>
- [7] P. Hapala, G. Kichin, C. Wagner, F. S. Tautz, R. Temirov, and P. Jelínek. Mechanism of high-resolution STM/AFM imaging with functionalized tips. *Phys. Rev. B*, **90**, 085421 (2014).
- [8] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, B. Schuler, A. Criado, E. Guitián, D. Peña, A. Gourdon, and G. Meyer. Bond-order discrimination by atomic force microscopy. *Science*, **337**, 1326–1329 (2012).
- [9] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Mullen, and R. Fasel. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature*, **466**, 470–473 (2010).
- [10] M. Treier, C. A. Pignedoli, T. Laino, R. Rieger, K. Mullen, D. Passerone, and R. Fasel. Surface-assisted cyclodehydrogenation provides a synthetic route towards easily processable and chemically tailored nanographenes. *Nat. Chem.*, **3**, 61–67 (2011).
- [11] K. A. Simonov, N. A. Vinogradov, A. S. Vinogradov, A. V. Generalov, E. M. Zagrebina, G. I. Svirskiy, A. A. Cafolla, T. Carpy, J. P. Cunniffe, T. Taketsugu, A. Lyalin, N. Mrtensson, and A. B. Preobrajenski. From graphene nanoribbons on Cu(111)

to nanographene on Cu(110): Critical role of substrate structure in the bottom-up fabrication strategy. *ACS Nano*, **9**, 8997–9011 (2015).

- [12] C. Sanchez-Sanchez, T. Dienel, O. Deniz, P. Ruffieux, R. Berger, X. Feng, K. Mullen, and R. Fasel. Purely armchair or partially chiral: Noncontact atomic force microscopy characterization of dibromo-bianthryl-based graphene nanoribbons grown on Cu(111). *ACS Nano*, **10**, 8006–8011 (2016).

# 第5章 室温走査型トンネル顕微鏡/原子間力顕微鏡によるPTCDA/Si(111)-(7×7)表面の観察

## 5.1 諸言

低温環境下では4章で示したように有機分子の高分解能観察が可能であり、1章で述べたように主に化学分野の研究に応用されてきた。将来的に分子エレクトロニクスなどの有機分子のデバイスへの応用へ活かすためには、室温環境下でも同様の高分解能測定が行えることが重要である。本章ではPTCDA/Si(111)-(7×7)表面を室温環境下でSTMおよびAFMにより測定した結果を示す。5.2節では、基板となるSi(111)-(7×7)表面や測定対象であるPTCDA/Si(111)-(7×7)表面の構造や作成方法について述べる。5.3節では、PTCDA/Si(111)-(7×7)表面をSTMおよびAFMによって観察した結果について述べる。5.4節では、観察に用いられた探針の先端が、どのような状態であったかをForce spectroscopyによって評価した結果について述べる。

## 5.2 測定試料

### 5.2.1 Si(111)-(7×7)表面

バルク結晶を切断し表面が露出すると、表面の原子は未結合手が余った状態となる。このような状態はエネルギー的に不安定であるため、表面原子は新たな結合を結ぶことで未結合手を減らし、エネルギー的に安定化しようとする。この過程により新たに生じた表面構造は再構成表面と呼ばれ、バルクとは異なった原子配列や電子構造を持つ。

本測定では基板としてSi(111)-(7×7)表面を使用した。Si(111)表面の構造は、1100 K程度を転移点として、1×1構造から、安定構造である7×7構造となる。7×7構造は大きな単位格子を持った複雑な再構成構造であり、その構造モデルについて長い間議論されてきた。現在では、図5.1に示すDimer Adatom Stacking-fault (DAS)モデル [1]が正しい構造モデルとして受け入れられている。Si(111)-(7×7)単位格子内には、最上層に12個のアドアトム(図5.1中の赤の原子)が存在する。各アドアトムは第1層内の3個のSi原子とそれぞれ結合を結びダングリングボンドが一つずつ残っている。第1層には42個のSi原子が存在し、そのうち36個の原子はアドアトムと結合している(図5.1中の白の原子)。残りの6個はレストアトムと呼ばれ、結合する相手がいないため一つずつダングリングボンドを残している(図5.1中の青の原子)。また、単位格子を半分にした三角形(副単位格子)に沿って、単位格子内には9組のダイマー(図5.1中の水色の原子)が存在し、各頂点にはコーナーホールと呼ばれる穴がある。コーナーホール中央の原子は第3層の原子であり、第4層の3つの原

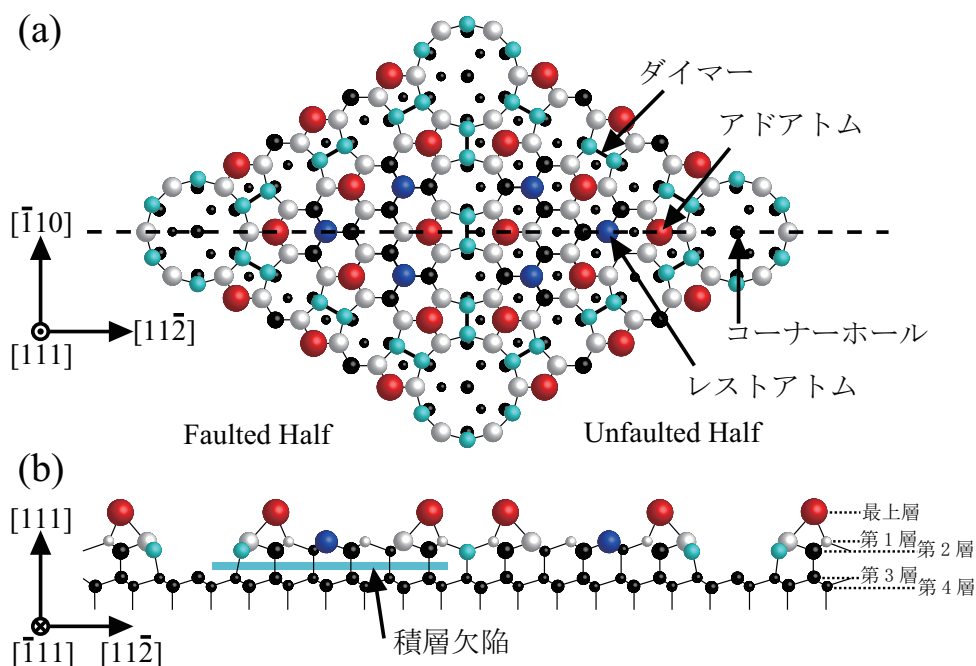


図 5.1: Si(111)-(7×7) 表面の構造モデル (DAS モデル) [1]。 (a) 上面図、 (b)(a) 内の黒点線での断面図。赤、青、白、水色、黒の球はアドアトム、レストアトム、レストアトム以外の第 1 層原子、ダイマー、ダイマー以外の第 2 層以下の原子をそれぞれ表す。

子と結合し、ダングリングボンドを 1 つ残している。また、一方の副単位格子では第 2 層と第 3 層の間には積層欠陥が生じ、積層欠陥のある副単位格子は Faulted Half、入っていない副単位格子は Unfaulted Half と呼ばれる。以上の再構成により、単位格子内には、アドアトムに 12 本、レストアトムに 6 本、コーナーホールに 1 本の計 19 本のダングリングボンドが残っている。再構成していない Si(111) 表面での 49 本から大幅に減少しており、表面は安定化している。

### 5.2.2 PTCDA/Si(111)-(7×7) 表面

本測定では、測定対象として図 5.2(a) に示す perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA、 $C_{24}H_8O_6$ ) という分子を、上述の Si(111)-(7×7) 上に蒸着し測定する。2010 年に Nicoara らは、この系を室温環境において STM によって測定し、単一の PTCDA を観察している [2]。Nicoara らによると、PTCDA はコーナーホール上に図 5.2(b) に示すように吸着する。このとき、PTCDA の四隅にある O 原子がコーナーアドアトムと結合を結んでおり、これによって PTCDA の熱拡散が抑制されている。また、図 5.2(c) に示すように、O の位置はアドアトムよりも約 1.6 Å 高く、PTCDA 中央部は O よりも約 1 Å 高くなるように反り返っている。PTCDA はコーナーホール上において、4 つのコーナーアドアトム間を架橋した構造を取っており、炭素骨格は基板からは切り離されている。

### 5.2.3 PTCDA/Si(111)-(7×7) 表面の作成

以下の手順で、測定試料を作成した。なお、測定基板である Si(111) 基板は Sb ドープされた n 型基板 ( $\rho < 0.02 \Omega\text{cm}$ ) を使用し、市販の PTCDA 粉末 (Sigma-Aldrich, 純度 97%)

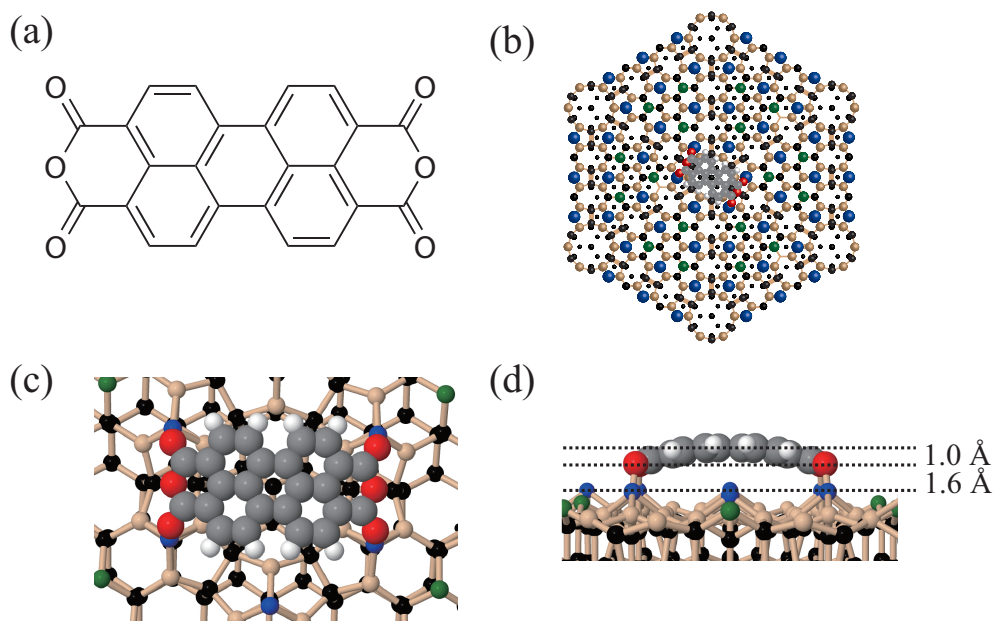


図 5.2: (a)PTCDA の構造式。(b)Si(111)-(7×7) 表面のコーナーホール上に吸着した PTCDA の構造モデル [2]。(c)(b) の分子周辺を拡大した上面図と (d) 側面図。青、緑、茶、黒、灰、赤、白の球はアダトム、レストアトム、レストアトム以外の第 1 層 Si、第 2 層以下の Si、C、O、H をそれぞれ表す。

を使用した。

1. Si(111) 基板を通电加熱により 700 °C に加熱し、2 日程度デガスする。
2. 700 °C から、瞬間的に 3 秒間程度 1200 °C に加熱し、700 °C に戻す。この操作を 3~5 回程度行う。
3. 900 °C に加熱し、10 °C/分程度の速度で徐々に冷ます。

1~3 の手順により、清浄な Si(111)-(7×7) 表面が得られる。続いて PTCDA を蒸着する。なお、PTCDA はアルミナ製のるつぼを加熱することで蒸着した。

4. るつぼを 350 °C 程度に加熱し、3 時間程度 PTCDA のデガスを行う。
5. るつぼを 350 °C 程度に保ち、Si(111)-(7×7) 表面に 2~5 分程度蒸着する。

### 5.3 室温 AFM/STM による PTCDA/Si(111)-(7×7) 表面の観察

まず、STM による観察を行った。その結果、図 5.3(a) に示すように、特徴的な構造が観察された。Nicoara らの研究によると、PTCDA の分子軌道は表面に吸着することで図 5.3(b) のようにシフトし、Fermi 準位近傍に LUMO+1、LUMO+2 が分布するようになる [2]。図 5.3(a) の STM では  $V_S = 500$  mV であるため、LUMO+1 と LUMO+2 を画像化している。STM での観察により、先行研究を再現でき、コーナーホール上の PTCDA は室温環境下であっても、SPM による測定的时间スケールで安定していることが確認できた。

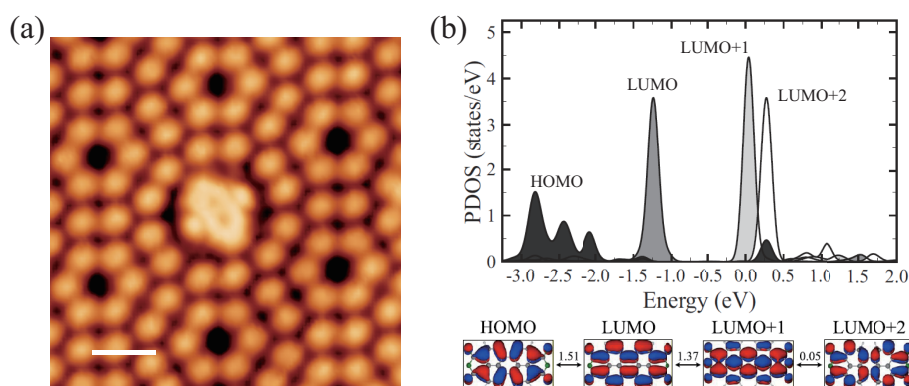


図 5.3: (a)Si(111)-(7×7) 表面のコーナーホール上に吸着した PTCDA の STM 像。スケールバーは 1 nm。(b) 理論計算された DOS (上) とその分子上での分布 (下)。赤と青は波動関数の符号を表している [2]。

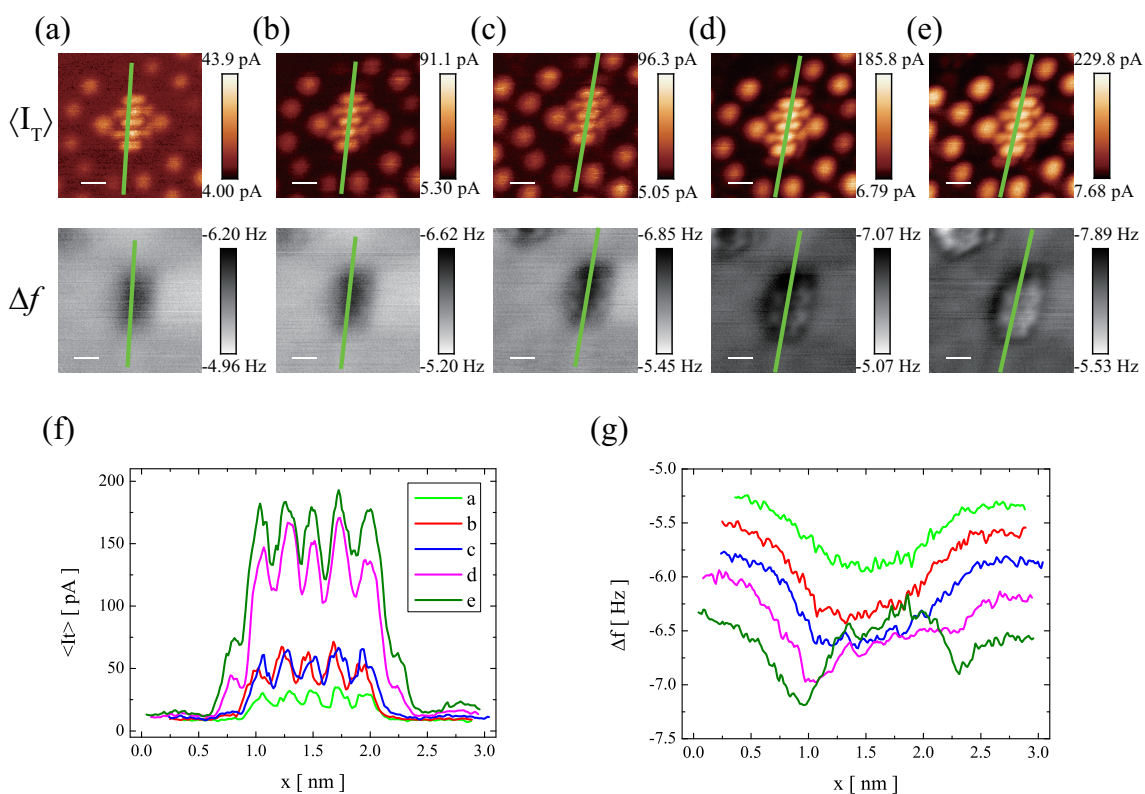


図 5.4: Si(111)-(7×7) 表面のコーナーホール上に吸着した PTCDA 上での高さ一定測定。上段は  $\langle I_T \rangle$  像、下段は  $\Delta f$  像であり、(a) から (e) に向かって探針試料間距離を減少させている。(a) $z=0$  Å、(b) $z=-0.42$  Å、(c) $z=-0.84$  Å、(d) $z=-1.26$  Å、(e) $z=-1.68$  Å。スケールバーは 5 Å。(f)、(g) はそれぞれ (a)~(e) の  $\langle I_T \rangle$  像、 $\Delta f$  像中の緑線に沿ったラインプロファイル。

続いて、AFM による高分解能測定を行った。上述のコーナーホール上に吸着した PTCDA を STM によって見つけたのち、AFM による高分解能観察を行うために、リトレースモード



による高さ一定測定に切り替えた。高さ一定測定では探針試料間距離を徐々に減少させた。その様子を図 5.4 に示す。図 5.4(a)~(e) は高さ一定測定で同時に得られた  $\langle I_T \rangle$  像 (上段) と  $\Delta f$  像 (下段) であり、図 5.4(f)、(g) は図 5.4(a)~(e) 中の緑線に沿ったラインプロファイルである。図 5.4(a) から (e) に向かって探針試料間距離が小さくなっている。 $\langle I_T \rangle$  像では電流量が増えるのみで、像に大きな変化はない。一方、 $\Delta f$  像を見ると、図 5.4(a) では PTCDA 上で引力が働き、暗いくぼみとなっている。図 5.4(b)、(c) では探針が近づき、さらに引力が強くなっている。図 5.4(d)、(e) ではさらに探針が近づき、PTCDA 上で斥力が働き始めている。これは、低温環境下での  $\Delta f$  像の距離依存性と同じであり [3]、室温環境下でも化学構造の観察が可能であることを示している。探針を変えながら同様の測定を繰り返した結果、図 5.5(a) に示すように、PTCDA を構成する 5 つの 6 員環をはっきりと画像化することができた。得られた AFM 像では、PTCDA の両端部分が画像化されていない。これは、PTCDA 上での電子分布により説明される。図 5.5(c) に、ある高さでの電子分布を理論計算した結果を示す。図 5.5(a)、(c) を比較すると、 $\Delta f$  像で画像化されている部分と電子濃度が高い部分はよく一致しており、過去の研究 [3,4] で示されたように、電子がより多く存在する位置でより強く Pauli 斥力が働くことで化学構造が画像化されている。また、PTCDA の周囲に暗い領域 (引力) が存在している。この引力は探針試料間に働く van der Waals 力による影響である。図 5.5(a) では、PTCDA の左上に van der Waals 力の領域が広がっている。van der Waals 力は長距離力であり、探針先端だけではなく探針全体に働く。そのため、図 5.5(d) に模式的に示すように探針が非対称な形状をしている場合には、図 5.5(a) のように PTCDA 周囲に非対称に引力が現れると考えられる。また、図 5.5(b) に図 5.5(a) と同時に測定された  $\langle I_T \rangle$  像を示す。図 5.5(b) 中には、図 5.5(a) で PTCDA が観察された位置を白線で示している。画像化されている分子軌道は観察された PTCDA の化学構造の直上から約 6 Å ずれている。これは、探針先端の短距離力を感じる部分とトンネル電流が流れる部分とずれているためである (図 5.5(d))。Si(111)-(7×7) 表面上での AFM/STM 同時測定においても  $\Delta f$  像では各 Si 原子が見えているのに対して、 $\langle I_T \rangle$  像では Si 原子が 2 重に見えるという現象が報告されており、同様に説明されている [5]。

## 5.4 探針先端の化学的活性度の同定

本研究は室温環境下で行っているため、低温での実験で行われているように探針先端を特定の原子や分子で恣意的に修飾することが困難である。一方で、アトム上での相互作用力を測定することによって、探針先端の化学的な活性度を評価することが可能である。Yurtsever らは、部分的に H が吸着した Si(111)-(7×7) 表面上での探針試料間相互作用力を測定し、表面や探針先端のダングリングボンドの有無、すなわち、化学的に活性であるか不活性であるかによって探針試料間相互作用力が大きく変化することを見出した [6]。本研究では、PTCDA 上とダングリングボンドを持つアトム上において探針試料間相互作用力を測ることにより、探針先端の化学的な活性度を評価した。探針と Si 基板の間に働く長距離力は、コーナーホール上での相互作用力を長距離力とみなして差し引いた。異なる 2 種類の探針で得られた周波数シフトカーブを図 5.6(a)、(b) にそれぞれ示す。赤、青、灰の実線はそれぞれコーナーアトム、PTCDA、コーナーホール上で測定した結果である。また、黒の点線はコーナーホール上での測定結果を  $f(z) = a - b/(1 + cz)^{3/2}$  の関数でフィッティングしたものである。a、b、c はフィッティングパラメータである。これを長距離力による周波

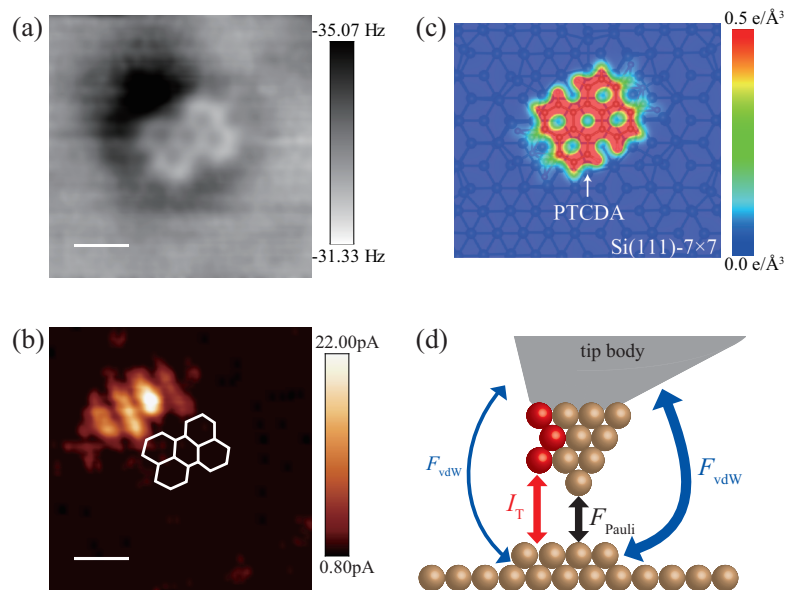


図 5.5: Si(111)-(7×7) 表面のコーナーホール上に吸着した PTCDA の (a)  $\Delta f$  像と (b)  $\langle I_T \rangle$  像。(a)、(b) 中のスケールバーは 5 Å。(c) 理論計算による電子密度分布。(d) 探針の非対称性と探針先端での近距離相互作用力とトンネル電流が生じる位置の違いの模式図。

数シフトとしてほかの曲線から差引して短距離力による周波数シフトを求めたのち、Sader の式 [7] により相互作用力へ変換した。その結果、図 5.6(c)、(d) に示す短距離相互作用力カーブが得られた。2つの探針の間では、コーナーアドアトム上で働く力が全く異なっており、(c) ではほとんど引力が働いてないのに対して、(d) ではおよそ 1.5 nN の強い引力が働いている。これは探針先端の化学的な活性度の違いに由来している。表面のアドアトムはダングリングボンドを持っており、化学的に活性な状態である。(c) の探針は探針先端がダングリングボンドを持たないため化学的な力は働かず、わずかな引力が働いたのち、すぐに斥力が働き始めていると考えられる。一方で、(d) の探針は探針先端にダングリングボンドが存在し、アドアトムのダングリングボンドと化学結合を結ぶため、強い引力が生じたと考えられる。以上のように、(c) と (d) の探針はそれぞれ化学的に不活性および活性な探針であると同定された。これらの活性および不活性な探針の先端がどのような構造であるかを同定するため、理論計算が行われた [6]。その結果を図 5.6(c)、(d) に、計算に用いた探針の構造とともに橙の折れ線で示す。不活性および活性な探針のモデルとして、OH 基により終端された Si(001) ダイマー探針と Si(001) ダイマー探針をそれぞれ用いたところ、実験結果を非常によく再現でき、実験中の探針先端の構造はこのような構造である可能性が高い。OH 基は、残留ガスとして存在している  $H_2O$  が供給源となっていると考えられる。図 5.6(c)、(d) の探針を用いて、PTCDA の化学構造の観察を行った結果を図 5.6(e)、(f) にそれぞれ示す。図 5.6(e)、(f) のように、どちらの探針であっても化学構造を観察することが可能であった。不活性な探針の場合、低温環境で使われる CO 終端探針と似た状態になっており、化学構造が観察できるのは不思議ではない。一方で、活性な探針の場合には、探針が分子を意図せず動かしてしまいやすいなどの理由で、化学構造の観察は困難とされてきた [3, 8]。本研究では、O-Si 間の結合が強力なアンカーとして働くことで、意図しない操作を避けることができ、化学的に活性な探針であっても単一 PTCDA の化学構造を観察することができた。図

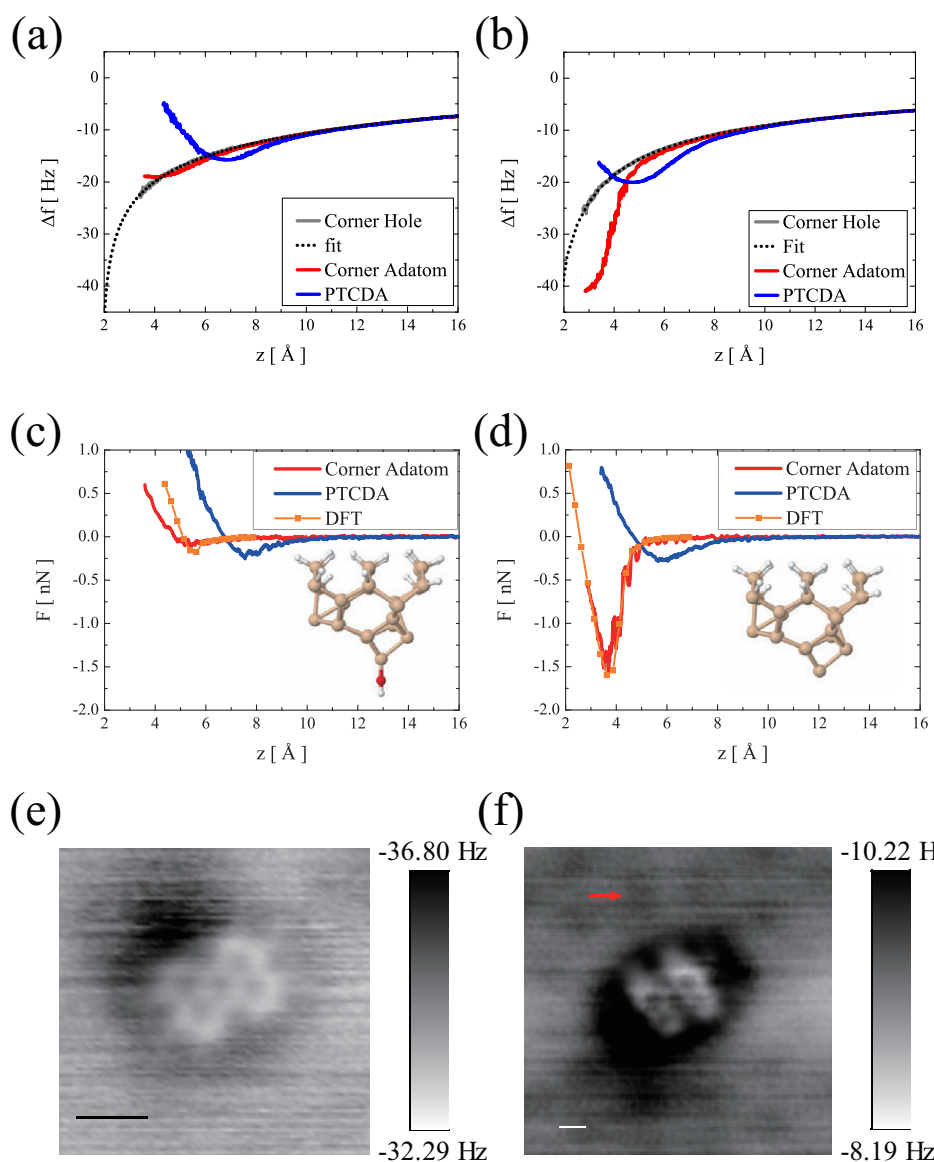


図 5.6: (a) 不活性および (b) 活性な探針で測定された周波数シフトカーブ。(c)、(d) それぞれ (a) および (b) から求めた短距離相互作用力カーブ。灰、赤、青の曲線はそれぞれコーナーホール上、アダトム上、PTCDA 上で測定された周波数シフトカーブを示し、黒の点線と橙の点線はそれぞれコーナーホール上での周波数シフトカーブの  $f(z) = a - b/(1 + cz)^{3/2}$  によるフィットと DFT 計算によるアダトム上での相互作用力カーブである。計算に用いられた探針の構造モデルを (c)、(d) 内に示している。探針モデルの白、茶、赤の球はそれぞれ H、Si、O を表している。また、実験結果は理論計算の結果と合うように  $z$  方向にシフトさせている。(e)、(f) それぞれ (a) および (b) の探針で得られた  $\Delta f$  像。スケールバーは 5 Å。

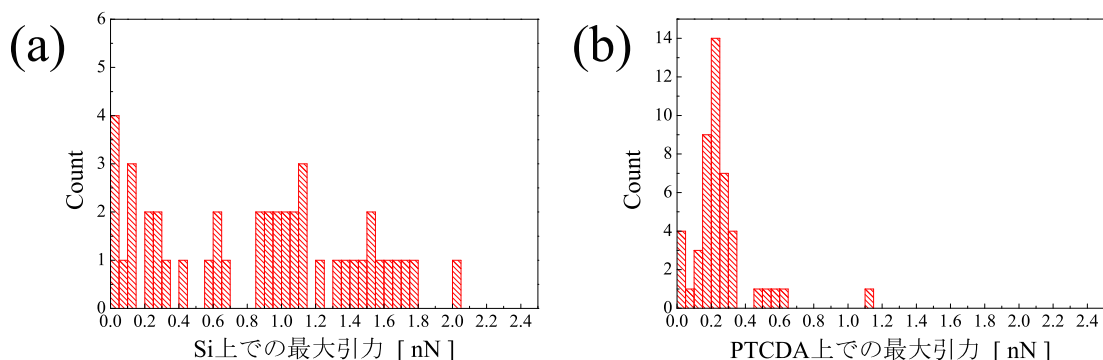


図 5.7: (a) アドアトム上と (b)PTCDA 上で測定された最大引力のヒストグラム。

5.6(c)、(d) に示すように探針先端の化学的な活性度が異なっても、PTCDA 上での相互作用力は同じ振る舞いをしている。つまり、探針試料間距離が減少するにつれて、van der Waals 力による引力が大きくなり、最大引力が 0.2 nN 程度になったのち、パウリ斥力が支配的になり斥力となる。本研究では、合計 47 種類の探針の活性度の評価を行ったが、図 5.7 に示すように、アドアトム上では探針の活性度に依存して様々な最大引力の値を取るのに対して、PTCDA 上での最大引力は 0.2 nN にピークを持つ分布であった。これは、PTCDA 内部は炭素環によって構成されており化学的に活性な位置が無い場合、探針先端が活性であっても、化学結合力は働かず、物理力のみが働くからである。また、理論計算によって、OH 終端 Si(001) ダイマー探針や Si(001) ダイマー探針に限らず、様々な活性度を持つ探針を用いて、炭素の六員環で構成されるカーボンナノチューブ上での最大引力が 0.2~0.4 nN 程度となることが報告されている [6,8]。PTCDA 上での最大引力に 1 nN を超える値が 1 点あるが、これは測定位置が不正確であったためと考えられる。本測定では、相互作用力カーブの測定位置を決めるために STM を用いているが、図 5.5 に示すように探針先端においてトンネル電流に寄与する部分と相互作用力に寄与する部分が異なる場合がある。そのような探針の場合には、STM で分子の中央に合わせた場合に実際に相互作用力を測定している位置は Si 上となってしまう得る。

また、相互作用力カーブから、Si 上と PTCDA 上で原子分解能を得るために必要な高さの差を議論することができる。図 5.6(e)、(f) では、PTCDA 上では高い分解能が得られている。それに対して、Si は明瞭には見えていない。この違いは、PTCDA とアドアトムの高さの差から説明できる。測定された相互作用力カーブにおいて PTCDA 上と Si 上で最大引力が働く高さの差は、常に約 2 Å であった (図 5.6(c)、(d))。この値は DFT 計算により求めた吸着構造での高さの差 2.6 Å (図 5.2) と一致している。この高さの差があるため、高さ一定測定を行い、徐々に探針試料間距離を減少させていくと、探針はまず PTCDA と相互作用し、引力が働き始める。さらに探針試料間距離を小さくすると PTCDA 上で斥力が働き始め、PTCDA 上で高分解能が得られる。PTCDA 上で斥力が働く探針試料間距離において、活性な探針の場合には Si 上でわずかに引力が働き始めており、実際に図 5.6(f) に赤矢印で示すように引力によって Si アドアトムが画像化されている。一方、不活性な探針の場合には、探針が近づいても画像化に寄与する引力がほとんど働かないため、引力による分解能は得られない。低温環境下では、活性および不活性な探針を用いて、Si を引力や斥力で

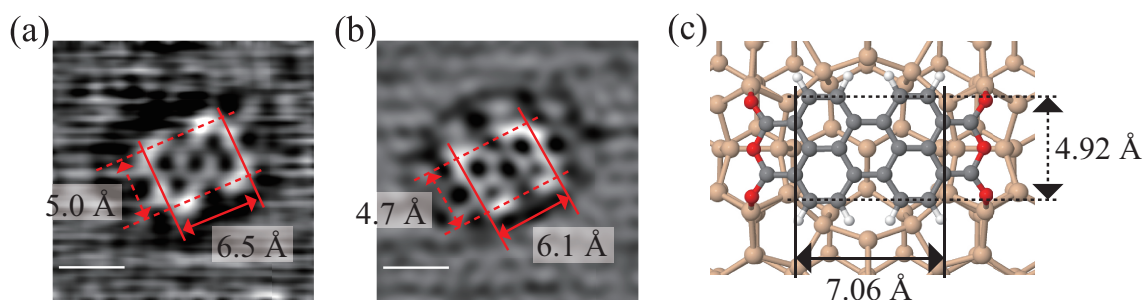


図 5.8: (a)、(b) それぞれ図 5.6(e)、(f) に画像処理を施した像。スケールバーは 5 Å。  
(c) Si(111)-(7×7) 上に吸着した PTCDA の構造モデルの上面図。

画像化しつつ、有機分子を斥力によって画像化できることが報告されている [9]。この測定では、探針は試料表面に非常に近づいており、探針は非常に強い相互作用力下にあるため、探針先端が変化しやすい状況といえる。このような測定は、探針の変化が起こりにくいとされる低温環境だからこそ可能な測定であり、室温環境下では、そのような探針が変化しやすい状況で測定を行うことは難しかった。

ここで、化学的に不活性および活性な探針で得られた  $\Delta f$  像を比較し、どちらがより化学構造の観察に適しているかを考察する。まず、測定された  $\Delta f$  像における分子の歪みについて比較する。不活性な探針によって測定された  $\Delta f$  像 (図 5.6(e)) と活性な探針によって測定された  $\Delta f$  像 (図 5.6(f)) に画像処理を施し、輪郭を強調させた像を図 5.8(a)、(b) にそれぞれ示す。この画像から分子の大きさを見積もると、分子の長軸方向 (図 5.8 の実線) と短軸方向 (図 5.8 の破線) の長さは、不活性な探針の場合はそれぞれ 6.5 Å、5.0 Å、活性な探針の場合にはそれぞれ 6.1 Å、4.7 Å であった。これらの値は、理論計算によって求められた長さ (図 5.8(c)) とも近い値である。低温測定で用いられる CO によって修飾された探針の場合には、CO の変形によって、観察された化学構造に歪みが生じることが報告されている [10]。本研究で使用した探針の場合にも、PTCDA は構造モデルと比較してわずかに小さく画像化されている。しかし、探針先端の状態には依存しておらず、どちらの探針でも同じ程度の歪みであった。

次に、それぞれの探針で測定される信号について比較する。各探針で測定した  $\Delta f$  像から信号雑音比 (Signal to Noise Ratio : S/N 比) を簡易的に見積もり、結果として得られる画像の S/N 比の探針先端の状態による変化を検討する。図 5.9(a)、(b) はそれぞれ図 5.6(e)、(f) と同じ  $\Delta f$  像である。ここでは、ノイズの大きさを見積もるために画像処理を施していない Raw データを示している。図 5.9(a)、(b) 中の緑線でのラインプロファイルを図 5.9(c)、(d) にそれぞれ緑線で示す。なお、図中の青の矢印は分子内部の C-C 結合の位置を示している。これらのラインプロファイルはノイズと信号を合わせた数値となっている。S/N 比を求めるためには、これらのラインプロファイルを信号とノイズの振幅に分離する必要がある。ここでは、ラインプロファイルを隣接した 3 点の平均を取ることで平滑化し、信号とみなした (赤線)。さらに、信号を Raw データから引き去ることでノイズを求めた (黒線)。その結果、信号の振幅  $A_S$  とノイズの振幅  $A_N$  が、不活性な探針の場合には  $A_S=2.56$  Hz、 $A_N=1.18$  Hz、活性な探針の場合には  $A_S=1.15$  Hz、 $A_N=1.06$  Hz とそれぞれ求められた。ど

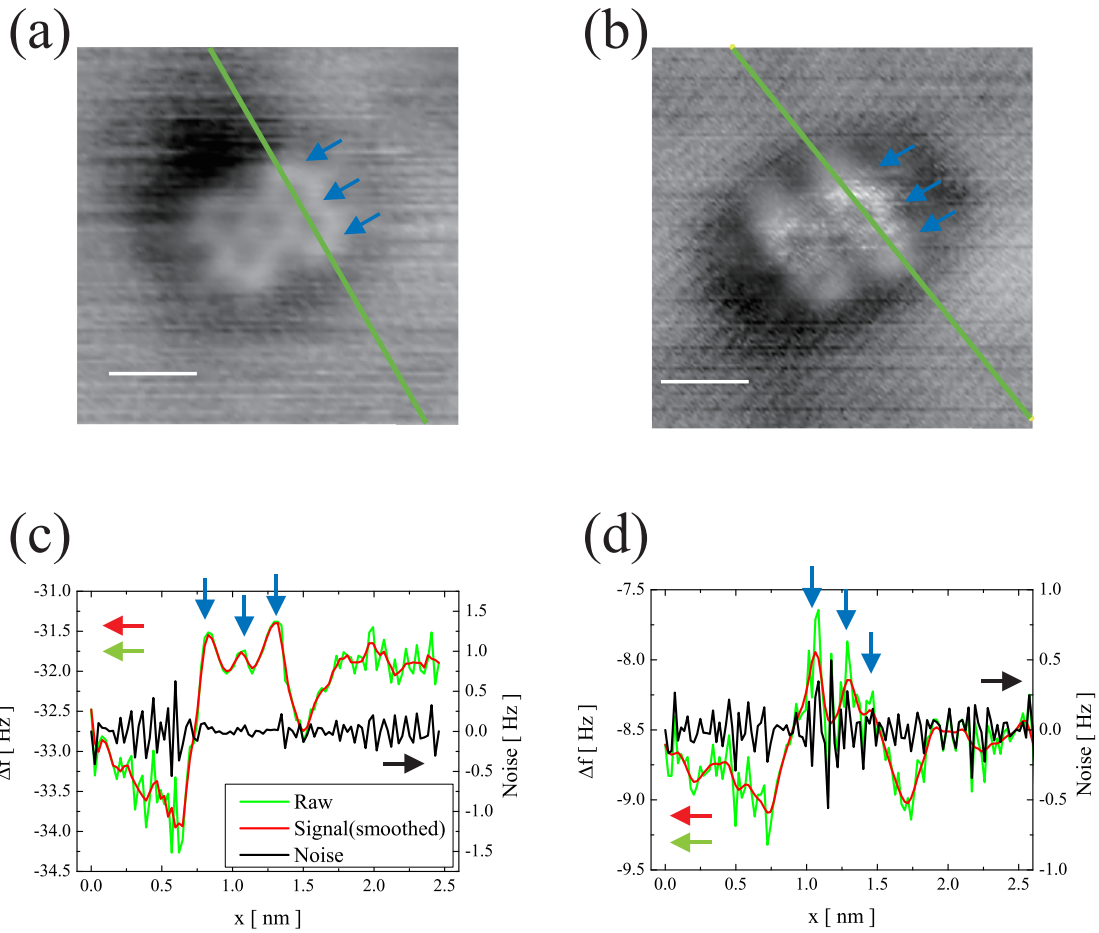


図 5.9: (a)、(b) それぞれ図 5.6(e)、(f) の Raw データ。スケールバーは 5 Å。 (c)、(d) それぞれ (a)、(b) 中の緑線でのラインプロファイル。図中の青の矢印は分子内部の C-C 結合の位置を示している。

これらの探針も同じ程度のノイズレベルを示しており、探針先端の状態に由来してノイズが変化することはなかった。  $S/N = A_S/A_N$  として、不活性な探針と活性な探針の S/N 比はそれぞれ 2.17、1.08 と見積もることができ、不活性な探針の方が S/N 比が約 2 倍良いということが示された。しかし、 $A_S$  は探針試料間距離に依存して大きく変化するため、活性な探針でも探針試料間距離を適切に調節することによって不活性な探針と同程度、もしくはそれ以上の信号を得ることができる可能性がある。そのため、ここで示した不活性な探針の方が活性な探針よりも S/N 比が良いという結果は、必ずしも不活性な探針の方が化学構造の観察に適した探針であるということを示すわけではない。

本研究で用いた Si カンチレバーはバネ定数が小さく ( $k \approx 30$  N/m)、探針が試料表面に衝突する Jump-to-Contact を避けるためには 20 nm 程度の大きな振幅で振動させる必要があった。そのような大振幅では、力センサーの振動において、近距離相互作用力 ( $F_{SR}$ ) が働くのは探針が試料に近づいた極短時間のみであり、測定される  $\Delta f$  への  $F_{SR}$  の寄与は小さい。一方で低温測定で広く用いられる QPlus センサーは、その高い  $k$  ( $\approx 1800$  N/m) のため、

数十～数百 pm という小さな振幅でも安定して測定することが可能であり、 $F_{SR}$  を選択的に測定することができる。このような違いから大振幅で化学構造の観察を行うことは困難と思われたが、本研究によって化学構造の観察が可能であることが示された。以下では、その理由を S/N 比から説明する。まず、信号について述べる。 $\Delta f$  は  $f_0/k$  に比例し (式 (2.17)、(2.20))、本研究で使用した Si カンチレバー ( $k \approx 30$  N/m、 $f_0 \approx 160$  kHz) の場合、一般的な QPlus センサー ( $k \approx 1800$  N/m、 $f_0 \approx 23$  kHz) の約  $4.2 \times 10^2$  倍である。また、大振幅の近似において  $\Delta f$  は振幅  $A$  に対して  $\Delta f \propto A^{-1.5}$  という依存性を持ち、 $A$  が小さくなるほど高感度となる。一方、小振幅近似の場合には、 $\Delta f$  は  $A$  に依存しない。本研究では、Si カンチレバーは約 20 nm の振幅で振動している。仮に、QPlus センサーを用いる場合の典型的な振動振幅  $A = 0.1$  nm を大振幅近似の式に当てはめると、Si カンチレバーの  $\Delta f$  に対する感度は QPlus センサーの感度の約  $3.7 \times 10^{-4}$  倍となる。以上より、本研究で用いた Si カンチレバーの信号は一般的な QPlus センサーの信号の  $1.6 \times 10^{-1}$  倍程度と見積もられる。次にノイズについて述べる。 $\Delta f$  信号中のノイズは変位検出系のノイズ密度を  $n$  として、 $n/A$  に比例する。室温での光干渉による変位検出におけるノイズ密度は  $15$  fm/ $\sqrt{\text{Hz}}$  であり [11]、室温での QPlus センサーのノイズ密度は  $60$  fm/ $\sqrt{\text{Hz}}$  [12] である。したがって、典型的な振幅として 20 nm (Si カンチレバー)、0.1 nm (QPlus センサー) を当てはめると、光干渉と Si カンチレバーの組み合わせにおけるノイズは、QPlus センサーを用いた場合の  $1.3 \times 10^{-3}$  倍である。以上より、光干渉計で変位検出を行う Si カンチレバーの S/N 比は QPlus センサーを使う場合の約  $1.2 \times 10^2$  倍となる。一般に、QPlus センサーは S/N 比が低いいため、走査速度を遅くして測定を行う必要がある。しかし、室温環境では熱ドリフトの影響があるため、長時間の測定は困難である。また、探針先端が比較的鈍いため、短距離力による高い分解能を得ることは難しい [13]。一方、上述のように、光干渉検出を用いた Si カンチレバーの S/N 比は、QPlus センサーの 100 倍以上である。また、探針先端は数十 nm と鋭い。そのため、低温環境と比較して高速な走査が必要となる室温環境でも高い分解能を達成することができたと考えられる。

## 5.5 結言

本章では、室温環境下での単一有機分子の高分解能測定を行った。その結果、室温環境下では世界で初めて、有機分子の化学構造を観察することに成功した。また、Si 原子上での探針試料間相互作用を利用することにより、探針先端の化学的な状態の同定を行った。その結果、探針先端の状態に関わらず、有機分子の化学構造の観察が可能であった。従来は、化学的に活性な探針では意図せず分子を操作してしまうため、単一分子の高分解能観察のためには低温環境下で特定の原子や分子で探針先端を修飾し不活性化する必要があった。本研究では、分子基板間の強い相互作用を利用してこれを克服し、分子が動かない環境さえ作ることができればどのような探針であっても化学構造の観察が可能であることを示した。

## 参考文献

- [1] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, and M. Takahashi. Structure analysis of Si(111)- $7\times 7$  reconstructed surface by transmission electron diffraction. *Surf. Sci.*, **164**, 367 – 392 (1985).
- [2] N. Nicoara, O. Paz, J. Méndez, A. M. Baró, J. M. Soler, and J. M. Gómez-Rodríguez. Adsorption and electronic properties of PTCDA molecules on Si(111)-( $7\times 7$ ): Scanning tunneling microscopy and first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, **82**, 075402 (2010).
- [3] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, and G. Meyer. The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy. *Science*, **325**, 1110–1114 (2009).
- [4] N. Moll, L. Gross, F. Mohn, A. Curioni, and G. Meyer. A simple model of molecular imaging with noncontact atomic force microscopy. *New J. Phys.*, **14**, 083023 (2012).
- [5] Y. Sugimoto, Y. Nakajima, D. Sawada, K.-i. Morita, M. Abe, and S. Morita. Simultaneous AFM and STM measurements on the Si(111)-( $7\times 7$ ) surface. *Phys. Rev. B*, **81**, 245322 (2010).
- [6] A. Yurtsever, Y. Sugimoto, H. Tanaka, M. Abe, S. Morita, M. Ondráček, P. Pou, R. Pérez, and P. Jelínek. Force mapping on a partially H-covered Si(111)-( $7\times 7$ ) surface: Influence of tip and surface reactivity. *Phys. Rev. B*, **87**, 155403 (2013).
- [7] J. E. Sader and S. P. Jarvis. Accurate formulas for interaction force and energy in frequency modulation force spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1801–1803 (2004).
- [8] M. Ondráček, P. Pou, V. Rozsival, C. González, P. Jelínek, and R. Pérez. Forces and currents in carbon nanostructures: Are we imaging atoms? *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 176101 (2011).
- [9] A. Sweetman, S. P. Jarvis, P. Rahe, N. R. Champness, L. Kantorovich, and P. Moriarty. Intramolecular bonds resolved on a semiconductor surface. *Phys. Rev. B*, **90**, 165425 (2014).
- [10] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, B. Schuler, A. Criado, E. Guitián, D. Peña, A. Gourdon, and G. Meyer. Bond-order discrimination by atomic force microscopy. *Science*, **337**, 1326–1329 (2012).
- [11] K. Morita, Y. Sugimoto, Y. Sasagawa, M. Abe, and S. Morita. Small-amplitude dynamic force microscopy using a quartz cantilever with an optical interferometer. *Nanotechnology*, **21**, 305704 (2010).



- [12] F. J. Giessibl. Atomic resolution on Si(111)-(7×7) by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1470–1472 (2000).
- [13] F. Huber, S. Matencio, A. J. Weymouth, C. Ocal, E. Barrena, and F. J. Giessibl. Intramolecular force contrast and dynamic current-distance measurements at room temperature. *Phys. Rev. Lett.*, **115**, 066101 (2015).

# 第6章 室温走査型トンネル顕微鏡/原子間力顕微鏡によるSi(111)-(7×7)上のPTCDAの弾性と電気伝導度の測定

## 6.1 諸言

SPMの利点は、ただ高分解能観察が可能であるだけでなく、物性測定ができる点である。本章では、Si(111)-(7×7)表面上に吸着したPTCDAの吸着構造を利用して、PTCDAの弾性と伝導度を見積もった結果について述べる。6.2節ではPTCDA上での相互作用力カーブの斥力部分からPTCDA/Si(111)-(7×7)の弾性を求めた。また、理論計算の結果から、測定された弾性に寄与する要素を分離して求め、実験結果との比較を行った。

6.3節では6.2節と同様に、PTCDAの吸着構造を利用して、探針-PTCDA-Si基板という接合の伝導度を求めた。6.2節の測定時に同時に測定されたトンネル電流の探針試料間距離依存性から、探針がPTCDAに接触したときの伝導度を求めた。

## 6.2 コーナーホール上を架橋したPTCDAの弾性の測定

図5.6(c)、(d)で示したようにPTCDA上ではPauli斥力が働いており、斥力によりPTCDAが変形することが予想される。コーナーホールは、アドアトムから測って約5 Åの深さの穴となっており、両端のみが基板と接合し、その上を架橋するPTCDAは、中央部分は基板から切り離されている。両端が固定された分子を探針で押して変形させるという状況は、ヤング率の測定に用いられるEwingの実験の装置構成と同様であり、この系は、分子の弾性を見

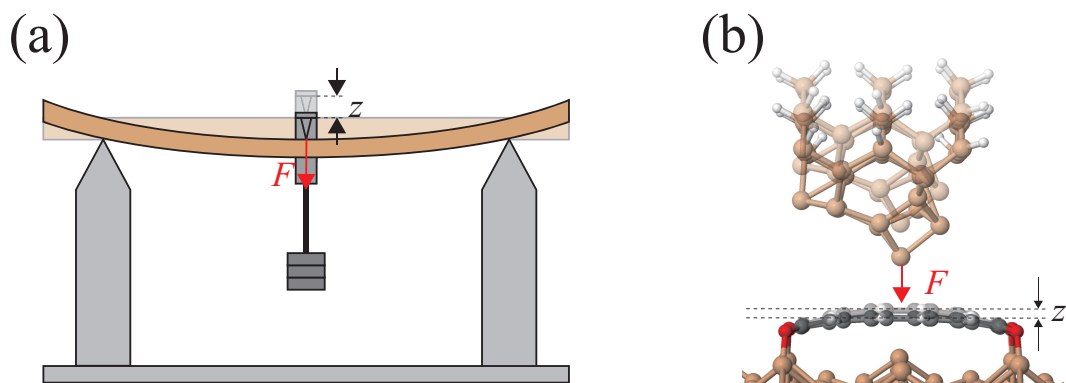


図 6.1: (a)Ewing の実験の模式図と (b) コーナーホール上の PTCDA に探針によって変形している状況の比較。

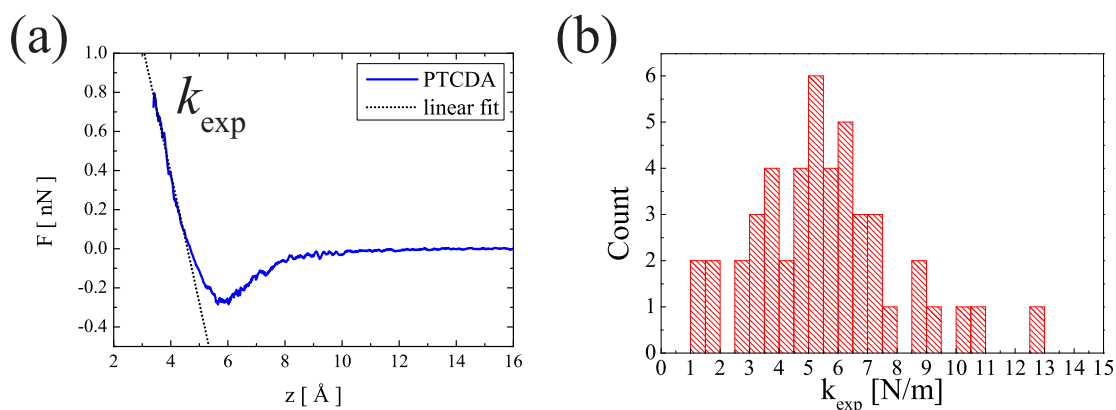


図 6.2: (a)PTCDA 上での相互作用カーブ。(b)PTCDA 上で測定された  $k_{\text{exp}}$  のヒストグラム。

積もるには理想的な構造と言える (図 6.1)。そこで、様々な探針を用いて、PTCDA 上での探針試料間相互作用力を測定し、斥力相互作用の勾配  $k_{\text{exp}}$  を測定した。 $k_{\text{exp}}$  は図 6.2(a) に示すように、相互作用力カーブの斥力が働いている部分を直線でフィッティングすることで求めた。その結果を、図 6.2(b) のヒストグラムに示す。探針先端の状態に依存せず様々な値をとり、5 N/m 付近にピークが存在している。平均値を求めると、 $k_{\text{exp}} = 5.5 \pm 2.4$  N/m であった。一般に、この手法で測定されたばね定数は探針や基板の弾性や探針試料間相互作用力の力勾配 ( $k_{\text{TS}} = dF_{\text{TS}}/dz$ ) などを含んだ値となっており、分子自身の値ではないことが知られている。そこで、DFT 計算を用いて、探針試料間の相互作用力によって系がどのように変形するのかを調べた。系全体としての弾性  $k_{\text{tot}}$  を、Pauli 斥力相互作用の力勾配  $k_{\text{int}}$ 、PTCDA 自身の弾性  $k_{\text{mol}}$ 、基板の弾性  $k_{\text{sub}}$ 、探針の弾性  $k_{\text{tip}}$  に分解した。探針として、図 5.6(d) に示す Si(001) ダイマー探針を使用した。この探針モデルは、図 5.6(d) で示したようにアダトム上での実験結果をよく再現するのに加えて、図 6.3(a) の青の実線と水色の折れ線で示すように PTCDA 上での実験結果もよく再現することができる。また、実験結果は長距離力である van der Waals 力を取り除き短距離力としているが、van der Waals 力を含まない計算 (図 6.3(a) の紫の折れ線) では再現できず、van der Waals 力を含んだ計算 (図 6.3(a) の水色の折れ線) を行う必要があった。これは、全相互作用力から引き去った長距離力は、Si 基板と探針の間の長距離力であり、PTCDA 上では探針と炭素の間に局所的に異なる van der Waals 力が働いているためと考えられる。また、系を緩和させずに計算した相互作用力は図 6.3(a) の緑の折れ線のようになる。緩和を含めない場合の計算結果は、実験結果や緩和を含めた計算結果とは大きく異なっており、系の緩和が起きていることは明らかである。また、系が緩和しないということは、計算された結果は 2 体間の相互作用力の距離依存性であり、斥力部分を直線でフィッティングすることで  $k_{\text{int}} = 41 \pm 4$  N/m と見積もられる。続いて、探針試料間に斥力相互作用が存在するときに原子がどのように緩和するかを調べる。図 6.3(b) に、探針、PTCDA の中心、PTCDA 中の Si と結合した O の位置の変化と斥力相互作用の関係を示す。また、探針が PTCDA に近づくことで系が変形していく過程を図 6.3(c) に示す。図 6.3(b) の変形の符号は、探針については探針が縮む方向、PTCDA と O については基板から遠ざかる方向を正としている。系の各要素の変形は斥力相互作用と線形な関係にあり、その傾きから  $k_{\text{mol}} = 12 \pm 1$  N/m、 $k_{\text{tip}} = 59 \pm 1$  N/m、

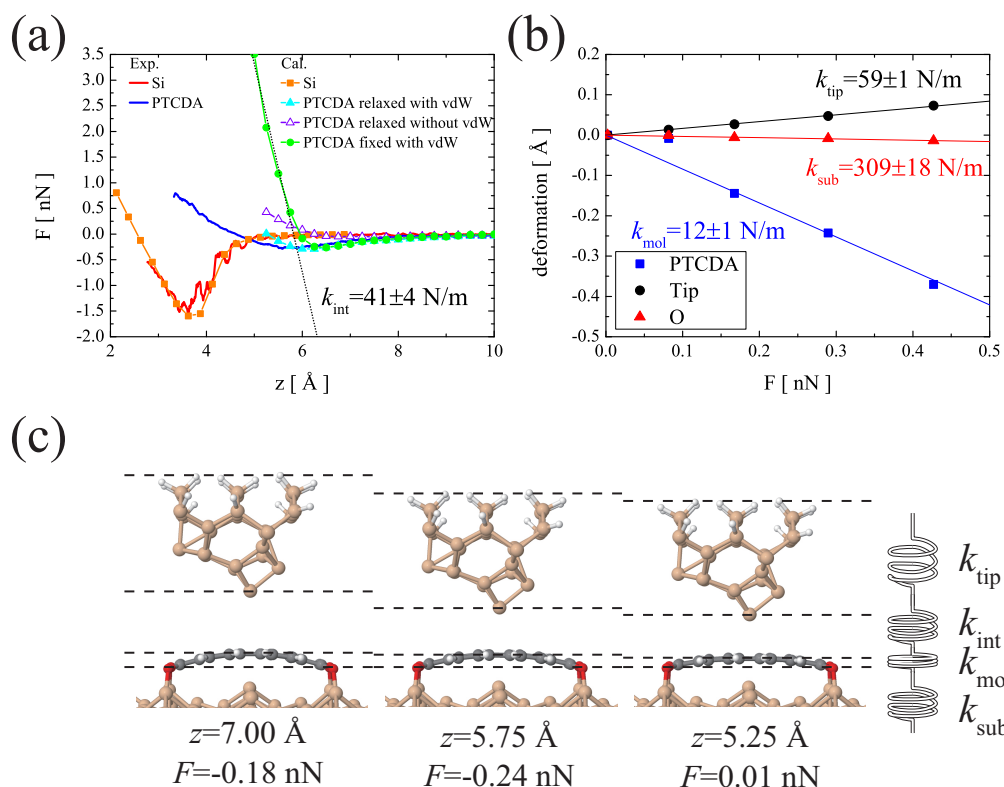


図 6.3: (a) 実験（実線）と DFT 計算（折れ線）により求められた相互作用カーブ。実線は実験結果を表し、赤と青の実線は Si 上および PTCDA 上での相互作用力カーブであり、図 5.6(d) と同じものである。折れ線は Si(001) ダイマー探針を用いた DFT 計算の結果を表し、橙はアドアトム上での計算結果である。PTCDA 上での計算では 3 種類の条件下で計算を行っており、水色、紫、緑はそれぞれ、van der Waals 力と系の緩和を含む、van der Waals 力を含まず系の緩和を含む、van der Waals 力を含むが系の緩和を含まないという条件下での計算結果である。(b) 斥力相互作用の存在下での PTCDA 中央部（青）、探針（黒）、Si と結合した 4 つの O（赤）の変形。変形の符号は、探針については探針が伸びる方向、PTCDA と O については探針に近づく方向を正としている。(c) DFT 計算により求められた系の変形の様子。

$k_{sub} = 300 \pm 18$  N/m と見積もることができた。なお、O 原子の位置は基板の変形を反映するため、O 原子の位置の変化から  $k_{sub}$  を見積もった。O 原子の位置の変化はわずかであり、基板の変形による PTCDA の位置変化は無視できる。系全体の弾性  $k_{tot}$  は図 6.3(c) の右に示すように  $k_{tip}$ 、 $k_{int}$ 、 $k_{mol}$ 、 $k_{sub}$  のばねが直列に接続されていると考え、 $1/k_{tot} = 1/k_{mol} + 1/k_{tip} + 1/k_{int} + 1/k_{sub}$  により  $k_{tot} = 8 \pm 1$  N/m と求めた。DFT 計算では Si(001) ダイマー探針を使用しているが、実験では測定に用いたすべての探針から平均値を計算したため、実験と DFT 計算との間に差が生まれたと考えられる。例えば、図 5.6(d) の Si(001) ダイマー探針とよく一致した探針では、 $6.98 \pm 0.08$  N/m となり、より近い一致を示す。以上より、 $k_{exp}$  は系全体の弾性 ( $k_{exp} \approx k_{tot}$ ) となっているが、 $k_{tot}$  に対する  $k_{mol}$  の寄与は大きく、実験で得られた相互作用力カーブの斥力領域の傾きは PTCDA の変形が支配的といえる。この値は同様に相互作用力カーブの斥力部分を直線フィットすることで測定された  $C_{60}$  の値 (9 N/m [1]) と近い値である。PTCDA は吸着によりわずかに反っており、 $C_{60}$  に

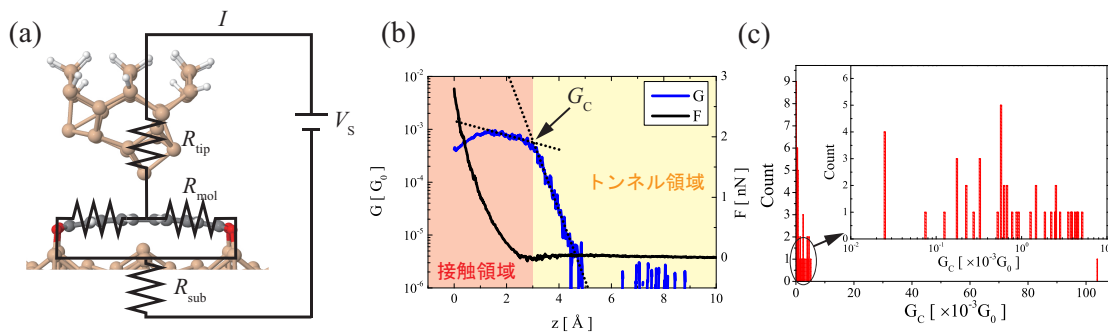


図 6.4: (a)STM による伝導度測定の様式図。(b) 測定されたコンダクタンスカーブ (青実線) と同時に測定された近距離相互作用力カーブ (黒実線)。黒の点線はトンネル領域、接触領域の直線フィットである。(c) 合計 45 種類の探針で測定した結果のヒストグラム。

似た状態であったと考えられる。

理論計算により得られた  $k_{\text{mol}}$  を用いて、古典的な連続体モデルにより Young 率  $E$  を見積もった。Young 率は、 $E = k_{\text{mol}} \times L^3 / (4WT^3)$  と表される。ここで、 $L$ 、 $W$ 、 $T$  はそれぞれ Ewing の実験における梁の長さ、幅、厚さである。図 5.2 より、 $L=11.3 \text{ \AA}$ 、 $W=4.9 \text{ \AA}$  とし、 $T=3.36 \text{ \AA}$  (グラファイトの層間距離) とすると、 $E = 200 \text{ GPa}$  が求まる。この値は、グラフェンナノドーム [2] や単層グラフェン [3]、カーボンナノチューブ [4] などのナノ炭素材料で測定された  $1 \text{ TPa}$  と同等の値であり、単一 PTCDA は機械的にはそれらの炭素材料と同様の特性を示すことが予想される。

### 6.3 コーナーホール上を架橋した PTCDA の電気伝導度の測定

6.2 節で述べたように PTCDA は両端のみが基板と結合し、中央部は基板から切り離されている。そのため、相互作用力測定時に流れる電流は探針から分子、O-Si 結合そして Si 基板へと流れていくと考えられる (図 6.4(a))。そこで、PTCDA の伝導度の評価を行った。測定された典型的な伝導度の探針試料間距離依存性  $G(z)$  を図 6.4(b) に示す。伝導度  $G(z)$  は時間平均されたトンネル電流  $\langle I_T(z) \rangle$  を式 (2.38) によって探針試料間最近接時のトンネル電流  $I_T(z)$  に変換した後、バイアス電圧  $V_s$  で割ることで求めた。さらに、コンダクタンス量子  $G_0 (= 2e^2/h = 7.75 \times 10^{-5} \text{ S})$  により規格化した。また、探針-PTCDA-基板という接合のコンダクタンスを求めるために、探針が PTCDA に接触した瞬間のコンダクタンス  $G_C$  を求めた。トンネル電流は探針試料間距離に対して指数関数的に依存するため、縦軸を対数軸でプロットすると直線となる (図 6.4(b) のトンネル領域)。しかし、探針が試料に接触すると、流れる電流はトンネル電流ではなくなるため、傾きが変化する (図 6.4(b) の接触領域)。このとき、各領域を直線でフィットし、フィット直線が交わる点を探針と PTCDA が接触した瞬間とし、 $G_C$  とした。また、図 6.4(b) の黒の実線は同時に測定された短距離相互作用力カーブである。コンダクタンスカーブの傾きが変化する位置 (図中の  $G_C$ ) は斥力相互作用が働き始める位置と一致しており、確かにこの位置が接触した点であることがわかる。なお、CPD ( $\approx -400 \text{ mV}$ ) を補償するため、バイアス電圧は  $-400 \text{ mV}$  前後であり、図 5.3(b)

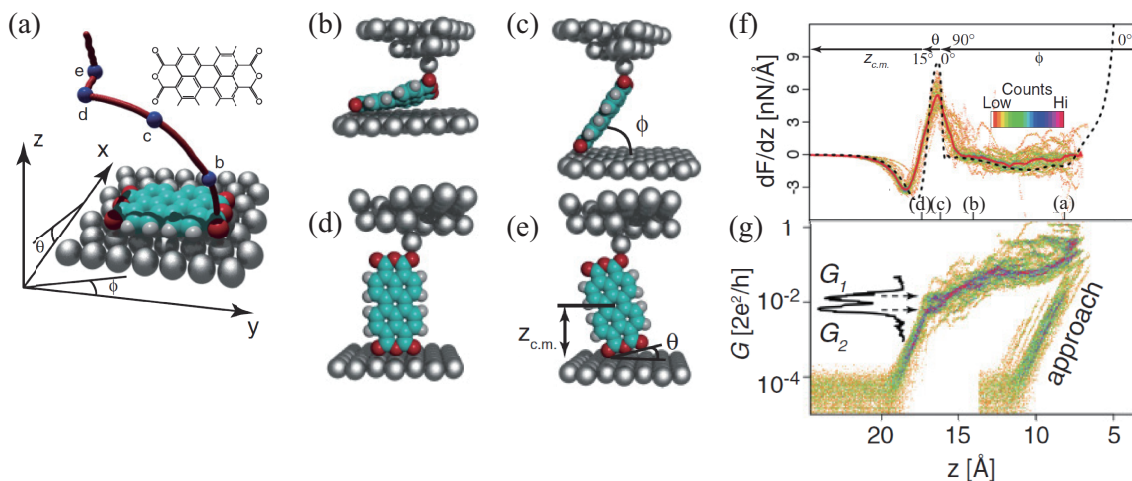


図 6.5: 制御された接合での伝導度 [7,8]。(a) 接合を作る時の探針の軌跡。(b)~(e)PTCDA を探針により持ち上げていく様子。Ag 探針-O の接合を作り、持ち上げると (a) のように反対側の O が Ag 基板から離れる。さらに (c)、(d) で  $\phi = 90^\circ$  まで持ち上げ、PTCDA を直立させる。さらに持ち上げることで (e) のように Ag 基板-O の接合ができる。(f) 接合を制御するために測定された力勾配。(g) 測定された伝導度。

より、LUMO+1 の伝導を測定していると考えられる。合計 45 種類の状態の異なる探針を用いて測定した結果を、図 6.4(c) に示す。図内のヒストグラムは黒丸で囲まれた範囲を拡大したものである。非常にばらつきが大きい  $10^{-3} G_0$  付近にピークがあることがわかる。ばらつきの原因は、測定位置を精密に制御していないこと、探針先端の状態が様々であること等が挙げられる。測定位置は、PTCDA 中央上としており、各測定によって探針直下が原子である場合、C-C 結合である場合、6 員環の中央である場合や、さらには探針と分子の間に複数の接触がある場合などが考えられ、この差がばらつきに繋がりうる [1,5]。また、探針先端の化学的な状態や形状が異なれば、STM 像の見え方も異なる [6]。つまり、流れる電流が異なってしまうため、これもまたばらつきに繋がりうる。図 6.4(b) のヒストグラムの平均値として、 $(0.36 \pm 1.54) \times 10^{-2} G_0$  という値が得られた。単一 PTCDA の伝導度は Fournier らによって低温環境下で精密に測定されている [7,8]。Fournier らは、図 6.5 に示すように、AFM によって力を測定しながら PTCDA を持ち上げることで、探針、PTCDA、基板の位置関係を精密に制御した接合を作った。図 6.5(d) のように Ag 探針-PTCDA-Ag(111) 基板の接合では、そのコンダクタンスは  $G_1 = (1.3 \pm 0.3) \times 10^{-2} G_0$ 、 $G_2 = (0.6 \pm 0.1) \times 10^{-2} G_0$  (図 6.5) であり、本研究での測定結果と近い。この Ag 探針-PTCDA-Ag(111) 接合のコンダクタンスは、 $V_S = -0.5$  mV で測定されたものである。Ag(111) 上の PTCDA は基板からの電荷移動により LUMO が Fermi 準位近傍に位置するようにシフトしているため [9]、測定されたコンダクタンスは LUMO による伝導と考えられる。過去の研究では、Ag 探針を PTCDA 中の O に近づけて持ち上げることで、Ag-(PTCDA 中の O)-PTCDA-(PTCDA 中の O)-Ag の接合を精密に測定している。一方、本研究では Si 探針を PTCDA の中央部に接触させ、PTCDA の 4 隅の O-Si 結合を経由して Si 基板へと流れる電流を測定している。このような差により、異なった MO による伝導にも関わらず、近い値のコンダクタンスが得られたと考えられる。

## 6.4 結言

本章では、PTCDA/Si(111)-(7×7)の吸着構造を利用してPTCDAの弾性と伝導度の測定を行った。探針によってPTCDAを変形させることで弾性を測定した結果、平均値として  $k_{\text{exp}} = 5.5 \pm 2.4 \text{ N/m}$  が得られた。このとき、相互作用力によりどのように系の変形が起きているのかをDFT計算を用いて調べた。斥力相互作用下での探針、PTCDA、基板の変形と相互作用力の力勾配に分割して調べ、それらから系全体の弾性を求めたところ、実験結果と近い値が得られた。また、相互作用力カーブの測定時に同時に測定されたトンネル電流カーブから、PTCDAの伝導度の測定を行った。探針がPTCDAに接触した瞬間のコンダクタンス  $G_C$  を求めたところ、平均値として  $G_C = (0.36 \pm 1.54) \times 10^{-2} G_0$  が得られた。

## 参考文献

- [1] R. Pawlak, S. Kawai, S. Fremy, T. Glatzel, and E. Meyer. Atomic-scale mechanical properties of orientated C<sub>60</sub> molecules revealed by noncontact atomic force microscopy. *ACS Nano*, **5**, 6349–6354 (2011).
- [2] S. Koch, D. Stradi, E. Gnecco, S. Barja, S. Kawai, C. Daz, M. Alcam, F. Martn, A. L. V. de Parga, R. Miranda, T. Glatzel, and E. Meyer. Elastic response of graphene nanodomes. *ACS Nano*, **7**, 2927–2934 (2013).
- [3] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, **321**, 385–388 (2008).
- [4] T. W. Tomblor, C. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong, H. Dai, L. Liu, C. S. Jayanthi, M. Tang, and S.-Y. Wu. Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation. *Nature*, **405**, 769–772 (2000).
- [5] M. Ondráček, P. Pou, V. Rozsival, C. González, P. Jelínek, and R. Pérez. Forces and currents in carbon nanostructures: Are we imaging atoms? *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 176101 (2011).
- [6] S.-i. Park, J. Nogami, and C. F. Quate. Effect of tip morphology on images obtained by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, **36**, 2863–2866 (1987).
- [7] N. Fournier, C. Wagner, C. Weiss, R. Temirov, and F. S. Tautz. Force-controlled lifting of molecular wires. *Phys. Rev. B*, **84**, 035435 (2011).
- [8] N. Fournier, C. Wagner, C. Weiss, R. Temirov, and F. S. Tautz. Erratum: Force-controlled lifting of molecular wires [*Phys. Rev. B* **84**, 035435 (2011)]. *Phys. Rev. B*, **84**, 239906 (2011).
- [9] M. Rohlfing, R. Temirov, and F. S. Tautz. Adsorption structure and scanning tunneling data of a prototype organic-inorganic interface: PTCDA on Ag(111). *Phys. Rev. B*, **76**, 115421 (2007).



## 第7章 結論

### 7.1 本研究のまとめ

本研究では、固体表面に吸着した有機分子を AFM/STM を用いて測定した。これまで、AFM を用いた有機分子の高分解能測定が数多く行われてきたが、試料分子の熱拡散や探針先端の処理のために低温環境が必要とされてきた。しかし、将来的にデバイスなどの組立を目指すのであれば、その高分解能が室温環境下でも実現できる必要がある。そこで本研究では室温環境での有機分子の化学構造の観察を行った。

まず、低温 AFM/STM を用いて、従来の手法を用いて化学構造の観察を行い、有機分子の構造同定における AFM の有用性を示した。測定対象として、自由状態でねじれた構造を持つ有機分子である diazulenol[1, 2-c:2', 1'-g]phenanthrene (DAP) を用いた。Cu(001) 表面に DAP を蒸着し、STM による測定を行ったところ、DAP は基板との相互作用により自由状態でのねじれが解消され、平面化されていることが分かった。また、試料を加熱することで複数の形状の像が混在することが STM によって確認され、化学反応が起きていると考えた。どのように構造が変化しているのかを確認するために、CO 終端探針を用いて AFM による高分解能測定を行った。AFM による高分解能観察により、加熱前の分子種はねじれが失われ平面化した DAP であることが裏付けられた。さらに、加熱後に見られた分子種は自由状態の DAP のねじれを生み出していた 2 つの H が脱離し、新たな C-C 結合が形成された分子であると同定された。以上のように、AFM が化学構造の同定において優れた手法であることが示された。

次に室温環境での測定を行った。室温環境では熱拡散により単分子を観察することは困難である。そこで、ダンダリングボンドを持ち、活性な Si(111)-(7×7) 表面上に PTCDA を蒸着させることで熱拡散を抑制した。PTCDA はコーナーホール上にほぼ平面に吸着し、SPM 測定の時間スケールで安定していた。コーナーホール上に吸着した PTCDA 上でリトレーヌモードによる高さ一定測定を行ったところ、PTCDA を構成する 5 つの 6 員環が画像化された。これは、室温環境下で有機分子の化学構造を AFM によって画像化した世界初の結果である。また、室温では、低温での測定のように探針先端を特定の原子や分子で恣意的に終端することができず、探針先端がどのような状態であるかわからない。そこで、探針と表面の Si アドアトムとの間の相互作用力により、探針先端の化学的な活性度を評価し、どのような探針が化学構造の観察に向いているのかを調べた。その結果、探針が活性、不活性にかかわらず、PTCDA の化学構造を観察することができた。また、理論計算の結果と比較することで、探針の構造を同定することができた。PTCDA/Si(111)-(7×7) では、PTCDA は Si アドアトムと結合を結ぶことで固定されている。そのため、探針がどのような状態であっても観察することができた。この結果から、探針先端が化学的にどのような状態であっても、試料の分子が動かない状況であれば、化学構造の観察が可能であることを明らかにした。また、Si 上と PTCDA 上での相互作用力カーブの振る舞いの違いから、Si および PTCDA において高分解能を得るために必要な探針試料間距離の違いを説明し、Si と PTCDA を同時

に高分解能で画像化するのは困難であることを示した。

続いて、同じ系を用いて PTCDA/Si(111)-(7×7) の弾性の測定を行った。PTCDA は両端の O と基板の Si アドアトムが結合し、コーナーホール上を架橋する構造となっている。この構造では、PTCDA 直下は空洞であるため、探針との間に働く斥力によって分子を変形させることが可能である。様々な探針を用いて PTCDA 上での相互作用力カーブを測定し、斥力部分の傾きから PTCDA の弾性を見積もったところ、平均値として  $5.5 \pm 2.4$  N/m となった。一般にこの手法で測定される値は系全体の弾性であるため、理論計算によって探針試料間に斥力相互作用が存在する状態で、探針、分子、基板がどのように変形するか、相互作用力の力勾配がどのように振る舞うかに分割して調べた。また、系の変形において、PTCDA の変形の寄与が大きいため、測定される相互作用斥力の勾配は PTCDA の変形と関わりが深いと考えられる。計算結果から、全体の弾性を求めたところ、 $8 \pm 1$  N/m という値が得られ、誤差の範囲では実験結果と一致した。また、理論計算に用いた探針モデルと Si 上での相互作用力が一致する実験結果を抜き出すと、 $6.98 \pm 0.08$  N/m であり、理論計算の結果と良い一致を示した。理論計算により求めた PTCDA のヤング率は、グラフェンなどの炭素材料と近い値であり、PTCDA は機械的にはそれらと似た性質を示すことが予想される。

さらに、相互作用力の測定時に同時に測定されたトンネル電流を用いて、探針が PTCDA に接触した瞬間にできる探針-PTCDA-Si 基板という接合の伝導度を見積もった。その結果、 $10^{-3} G_0$  付近にピークを持ったヒストグラムが得られ、LUMO+1 のコンダクタンスは平均として  $(0.36 \pm 1.54) \times 10^{-2} G_0$  という値が得られた。本測定では、測定結果に大きなばらつきが生じた。これは、探針先端が様々な状態を持つことや、測定位置のばらつきに起因するものと考えられる。

## 7.2 今後の展望

本研究において、将来的な応用に重要と考えられる、室温環境下での有機分子の化学構造の観察が可能であることが示された。また、探針先端の状態に関わらず化学構造の観察ができることや室温環境下でも力学的・電気的特性の測定ができることも示した。これらの結果は、低温環境や探針先端の修飾といった、これまで必要とされた条件が必ずしも必要ではないことを示しており、AFM による化学構造の観察は今後、さらに拡張されることが期待できる。具体的には、大気中や液中といった様々な環境での測定、室温以上の温度での化学反応のその場観察などが挙げられる。

一方で、今後解決すべき課題も残っている。まず、低温環境、室温環境に関わらず 3 次元構造を持った分子の構造の観察が難しいことが挙げられる。第 4 章でも示したように、表面に吸着した分子が平面から突き出した部分を持つ構造をとる場合には、その部分で強く斥力が働いてしまうため、分子内部の構造を明瞭に観察することが困難である。観察できていない部分を見るために、探針-試料間距離を小さくしながら高さ一定測定を行うと、分子中の突き出した部分と探針が接触し、分子操作や探針の状態の変化などが起きてしまう可能性がある。この問題を解決する手法の一つとして、Force Spectroscopy を分子上の各点で行う 3 次元 Force Spectroscopy が挙げられる。例えば、「斥力によって  $\Delta f(z) = 0$  に達した時点で、その点での Force Spectroscopy を終了し、次の点に移動する」といった制御を用いることで分子上の各点で探針と試料が衝突することなく 3 次元的な  $\Delta f$  のデータを得ることができる。測定された 3 次元的な  $\Delta f$  から、 $\Delta f$  一定面などを再構成することで分子の化学構

造の観察が可能である。しかし、この手法によって得られた画像が何を意味するかは今後のさらなる検討が必要である。また、室温環境では分子の固定が困難であること、観察に適した探針を得るために時間がかかることも問題である。前者は、最大の課題である。室温環境で単一分子観察するためには、熱拡散を防ぐため、また、探針試料間の相互作用による分子の操作を防ぐために、基板と分子の間に強い相互作用が必要となる。そのためには活性な基板を用いる必要があるが、そのような基板の場合、分子はさまざまな吸着構造を持ち、平面状になりにくい。したがって、室温での単一分子の測定は、現在のところ、限られた系で行えない。そのほかの固定の方法として、弱い相互作用だが、相互作用する面積を大きくする、分子膜を作り分子間の相互作用を利用するといった方法があり、これらの場合には、付録に示すように、AFMによる化学構造の観察が可能である。また、使用できる系が限定されてしまうが、分子を特定の官能基で修飾する方法も挙げられる。例えば、チオール基(-SH)は金と強く相互作用することが知られており、実際にチオール基で終端することで分子を金基板上に固定し、STMによる測定が行われている。後者は、探針の調整が難しいということである。化学構造の測定では、斥力が働く非常に小さな探針試料間距離まで探針を近づける必要がある。そのような距離でも安定した探針を得ることは難しい。また、そのような探針を得る方法は確立されておらず、現段階では、観察ができるまで何度も探針の状態を変えて測定を行うしかない。この課題を解決する具体的な方法の一つとして、探針に化学的な処理を施す方法が考えられる。これは、低温測定において探針先端の修飾に用いられるCOと同様の役割を果たす分子鎖などを、探針先端に強固な化学結合を用いて測定前につけてしまうという方法である。これにより、CO終端探針と同様に探針先端を不活性化すると同時に、分子鎖の長さを適切に選択することで探針試料間の長距離力を減少させることができるため、室温環境下での化学構造の観察がより容易に行えるようになると期待できる。

## 謝辞

本研究を行うに際し、終始懇篤なる御指導と御鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻の杉本 宜昭 招へい准教授に深甚なる感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり、懇切なる御指導と御助言を賜りました東京工業大学理学院物理学系の山崎 詩郎 助教、東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻の塩足 亮 助教に深甚なる感謝の意を表します。

本論文の編纂にあたり、懇切なる御指導と御助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻の森 勇介 教授、森 伸也 教授、久保 理 准教授に深意なる感謝の意を表します。

本論文の編纂にあたり、懇切なる御教示を賜りました大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻の大森 裕 教授、栖原 敏明 教授、伊藤 利道 教授、片山 光浩 教授、八木 哲也 教授、尾崎 雅則 教授、片山 竜二 教授、近藤 正彦 教授に深意なる感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり、理論面での御協力を賜りました Academy of Sciences of the Czech Republic, Institute of Physics の Pavel Jelínek 博士、Pingo Mutombo 博士、Martin Ondráček 博士、Prokop Hapala 氏に深く感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり、測定試料の提供、議論にご協力を賜りました京都大学エネルギー理工学研究所の坂口 浩司 教授、中江 隆博 助教、愛媛大学大学院理工学研究科の宇野 英満 教授、奥島 鉄雄 准教授、品川 友志 氏、愛媛大学総合科学研究支援センターの森 重樹 助教に深く感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり、様々な御指導、御助言を頂きました大阪大学の森田 清三 名誉教授、大阪大学大学院基礎工学研究科附属極限科学研究センターの阿部 真之 教授、東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻の小野田 穰 特別研究員、千葉大学大学院融合科学研究科ナノサイエンス専攻の稲見 栄一 特任講師に深く感謝の意を表します。

本研究の各過程でご協力頂きました大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻原子分子操作組立領域並びに東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻の諸兄に重ねて感謝の意を表します。

また、諸事にわたって暖かく励まし、御支援して下さった平尾 美也子 秘書、重政 和美 秘書に深く感謝の意を表します。

最後になりましたが、長きにわたる研究活動に多大な理解と支援を頂きました両親、また、研究生生活において大きな心の支えとなって頂きました家族や友人達に深く感謝致します。

# 付録

## A 分子 B の構造

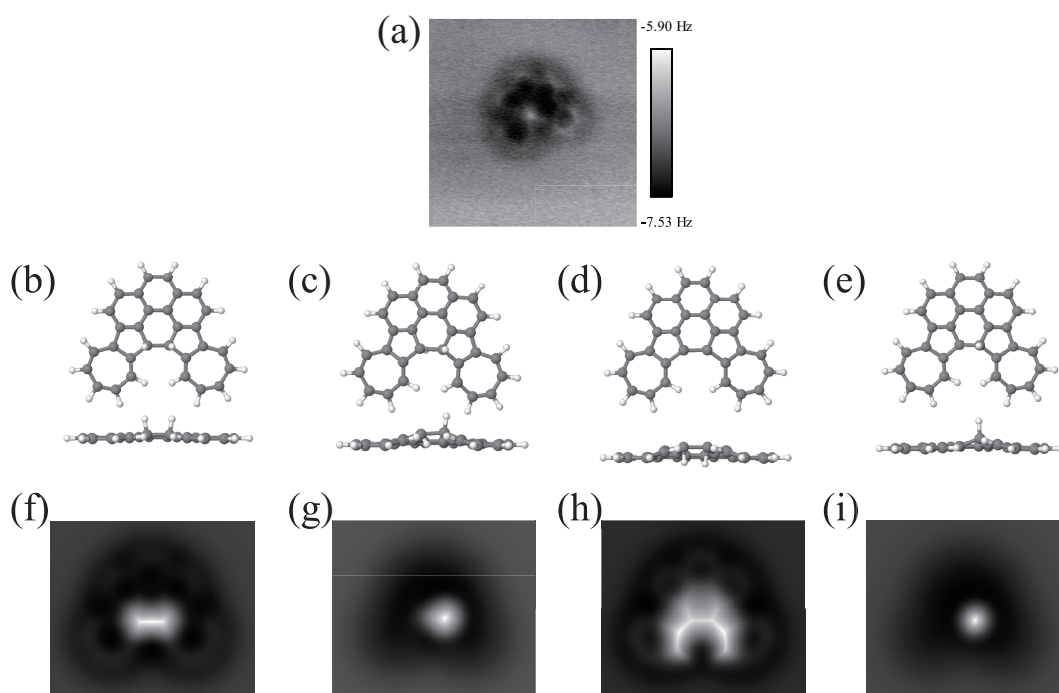


図 A.1: 予想される分子 B の構造。(a) 実験で得られた分子 B の  $\Delta f$  像。(b)~(e)  $\Delta f$  から予想した分子 B の構造。(f)~(i) (b)~(e) の構造を Probe Particle Model によってシミュレーションした結果。

第 4 章では前駆体 (分子 A) と生成物 (分子 C) の構造は同定することができたが、その中間体 (分子 B) の構造は AFM 像から直接特定することはできなかった。ここではその構造の候補を示す。図 A.1(b)~(e) に考えられる構造を示す。これらのモデルは基板の影響を考慮せずに組み立てたものである。(b)~(e) はそれぞれ、5 員環同士が C-C 結合を形成するが H が脱離せず *cis* 型の配向で真空側に突き出す構造、5 員環同士が C-C 結合を形成するが H が脱離せず *trans* 型になっている構造、5 員環同士が C-C 結合を形成するが H が脱離せず *cis* 型の配向で表面に向けて突き出す構造、5 員環同士が C-C 結合を形成し、2 つの H のうち 1 つが脱離せず表面から突き出す構造である。それぞれの構造について、Probe Particle Model によってシミュレーションした  $\Delta f$  像を図 A.1(f)~(i) に示す。これらの計算された  $\Delta f$  像を、実験で得られた  $\Delta f$  像と比較する。実験で得られた  $\Delta f$  像 (図 A.1(a)) では分子の中央部からややずれた位置が明るく、また、分子の外縁部が画像化されている。(b) の構

造は分子中央が明るく、分子の外縁部が画像化されるという特徴を再現しているが、中央部の斥力部分が対称的に現れている。(c)、(e)の構造は分子中央からわずかにずれた位置に斥力の働く領域がある点では実験と一致しているが、外縁部の画像化のために探針をさらに近づけると中央部での斥力が強くなり過ぎてしまう。(d)の構造はHが基板側に突出することにより、中央付近の炭素骨格が真空側に突き出してしまう、その部分の化学構造が画像化されている。結果として、どの構造も実験結果を完全に再現することはできなかった。DAPが基板に吸着することで平面になったのとは逆に、分子Bも基板の影響によりねじれが生じている可能性がある。そのため、分子Bの構造を明らかにするためには、基板まで含めた詳細な理論計算により分子の吸着構造を求める必要がある。

## B 探針による PTCDA の操作

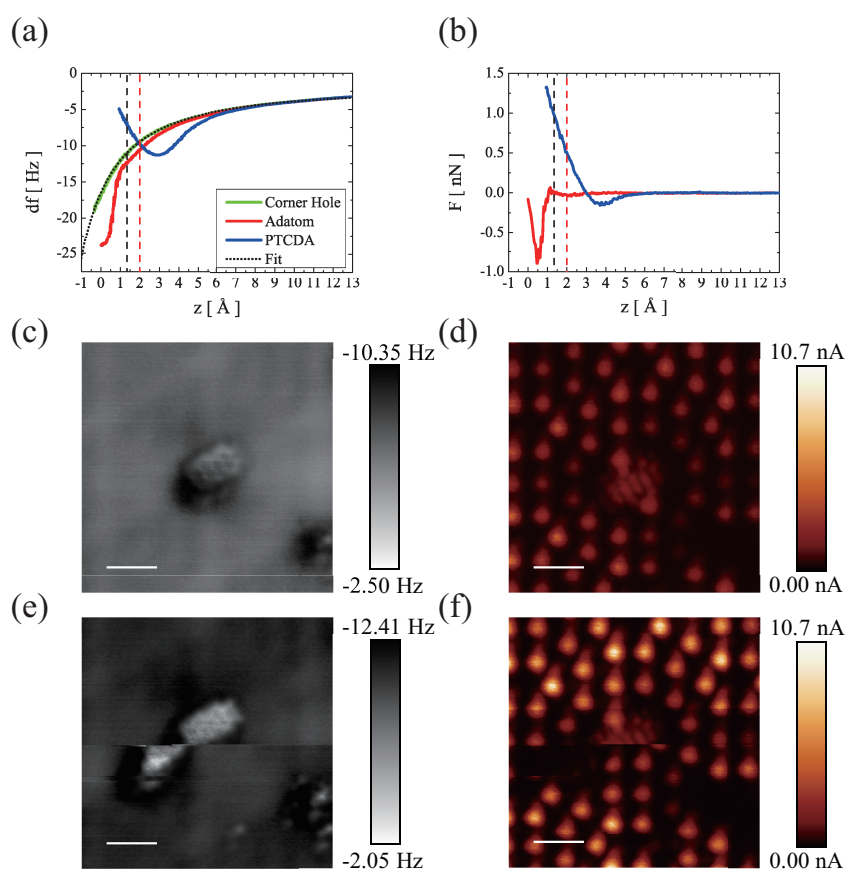


図 B.1: 化学構造の観察中に起きた分子操作。(a) 観察前に測定した周波数シフトカーブとそれらから求めた (b) 近距離相互作用力カーブ。(c)、(e) $\Delta f$  像。(d)、(f) それぞれ (c)、(e) 像と同時に測定された  $\langle I_T \rangle$  像。スケールバーは 1 nm。観察行ったおおよその高さを (a)、(b) 内に示す。

5.3 節では Si(111)-(7 $\times$ 7) 表面上に吸着した PTCDA 分子の化学構造の観察に成功した。しかし、鮮明な化学構造の画像を取得するまでには PTCDA を動かしてしまうことが多くあった。本節では、偶発的な PTCDA の操作について、例を挙げて述べる。

図 B.1 に化学構造の観察時に PTCDA を動かした様子を示す。図 B.1(b) を見ると、Si 上では探針試料間距離が減少するにしたがってほぼ引力が働かず斥力となろうとしているが ( $1.5 \text{ \AA} < z$ )、さらに探針が近づくと急に引力が働き始めている ( $z < 1 \text{ \AA}$ )。これは不活性な探針先端が斥力を受けて変形し、探針先端の活性な部分が露出したためと考えられる [1]。図 B.1(a)、(b) 内の赤の破線の高さで観察を行った結果を図 B.1(c)、(d) に示す。図 B.1(b) からわかるように、PTCDA 上では斥力が働いており、図 B.1(c) でも斥力によって化学構造が見えている。また、わずかな引力によって Si(111)-(7 $\times$ 7) 表面の単位格子も見えている。さらに探針試料間距離を近づけると図 B.1(e) に示すように PTCDA が動いた。図 B.2 に、操作が起きた部分を拡大した図を示す。画像の最下端が操作が起きたラインである。なお、この画像は輪郭が強調されるようにラプラスフィルターによる画像処理が施されている。PTCDA

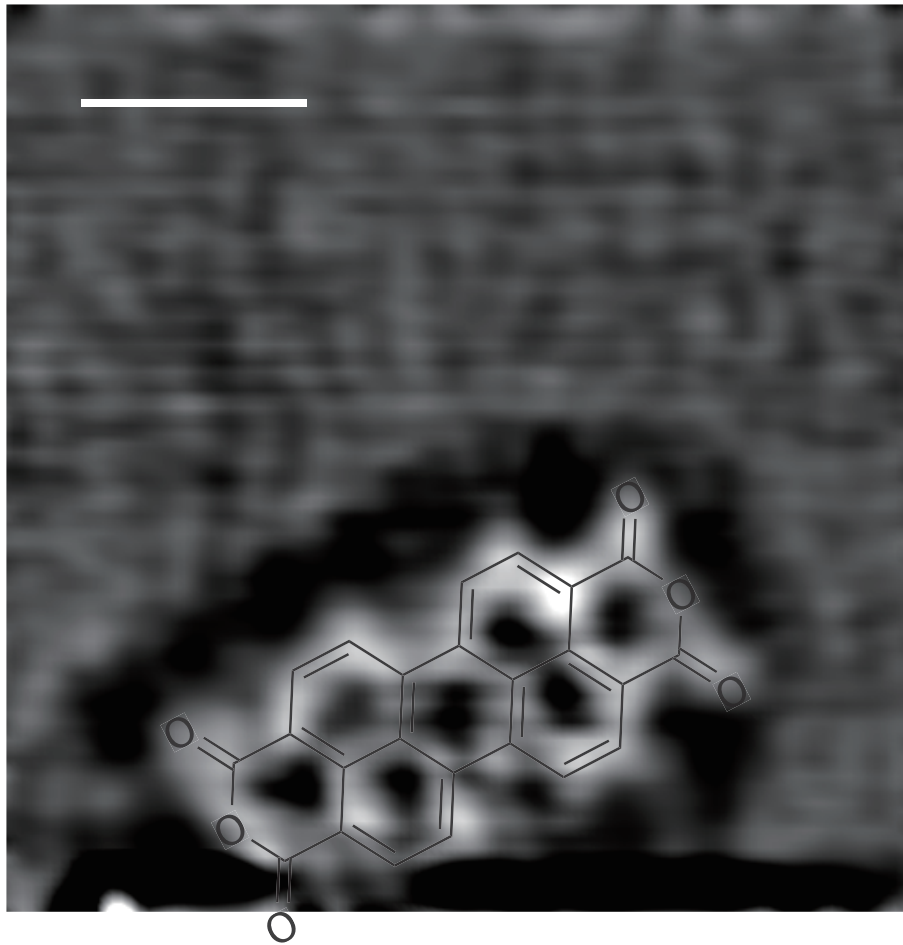


図 B.2: 図 B.1(e) を拡大し、画像処理を施した図。図の最下端の走査で PTCDA が動いている。スケールバーは 5 Å。

を構成するすべての 6 員環が観察できる非常に高い分解能が達成されており、探針試料間距離が非常に近いことがわかる。操作が起きているのは明らかに Si と結合を結ぶ O の位置である。別の探針による測定でも、このように探針が O の上に位置したときに PTCDA を動かしてしまうことが多くあった。これは、探針先端が Si-O 結合に入り込み Si-探針または O-探針の結合ができ、Si-O 結合が壊れることで PTCDA の固定が不安定化し、その結果、PTCDA の移動に繋がったものと推測できる。探針と O との間の相互作用力の測定は、対象の小ささや図 B.2 のような高分解能の達成を達成したうえで位置決めを行う困難さから行うことができなかった。一方、DFT 計算では、相互作用力を見積もることができる。その結果を図 B.3 に示す。DFT 計算において O 上で働く最大引力 ( $-0.31$  nN) は、C 上で働く最大引力 ( $-0.24$  nN) と大きな差は無い。そのため、適切に探針試料間距離を調整することで分子を動かすこと無く、図 B.1(e) のような高分解能測定が可能と予想される。また、ここで示した PTCDA の操作では PTCDA が左下に移動しているが、多くの場合は PTCDA の操作後には、PTCDA は走査範囲からは消えていた。このことから、PTCDA は探針に移動するケースが多いと考えられる。



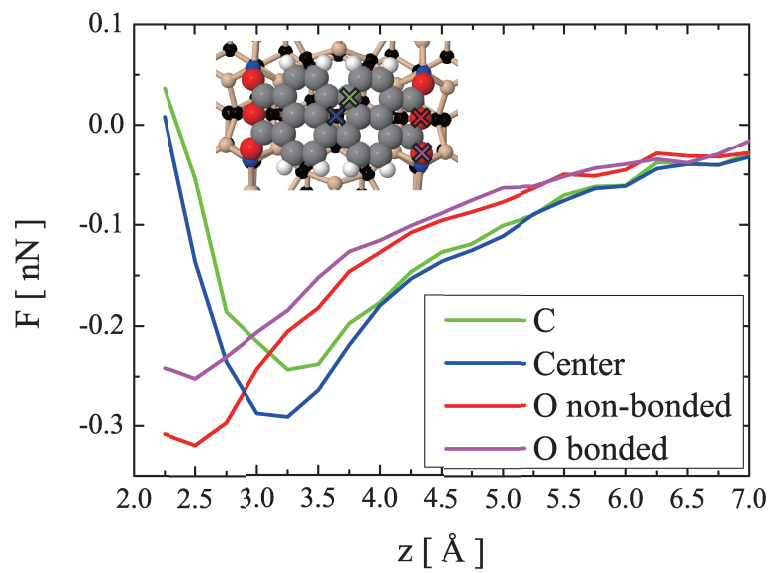


図 B.3: DFT 計算された探針試料間相互作用力の場所依存性。図中に計算が行われた位置を × 印で示す。なお、探針のモデルとして、Si(001) ダイマー探針を使用した。

## C その他の系の原子間力顕微鏡による室温高分解能観察

本項では、本文で扱った系以外の室温原子間力顕微鏡による測定結果を示す。本文中では、室温測定において、測定対象の有機分子が動かない状態にあることが重要であることが分かった。分子を固定する方法として、

1. 自己整合膜内で、分子間の相互作用力によって固定されている場合。
2. 活性な表面上で化学結合によって固定されている場合（第5章の系）。
3. 分子基板間の van der Waals 力によって固定されている場合。

の3つの固定方法が考えられる。化学結合による固定は、第5章で測定した PTCDA/Si(111)-(7×7) 表面において、化学構造の観察が可能であることが分かっている。ここでは、残りの2つの固定方法を試した結果を示す。

### C.1 PTCDA/Ag/Si(111)-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )

Si(111) 表面に Ag を蒸着し 400 °C 程度で加熱することによって、Ag/Si(111)-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) と呼ばれる再構成表面が形成されることが知られている。この表面は2次元電子ガスと呼ばれ、金属的なバンド構造を持つ [2]。この表面上に PTCDA を蒸着すると、分子間に働く水素結合によって自己整合膜を形成することが知られ、図 C.1(a)、(b) に示すように、Square および herringbone と呼ばれる2種類の構造を取る [3,4]。これらの構造モデルは、STM と理論計算によりそれぞれ図 C.1(c)、(d) のように既に明らかとなっている。

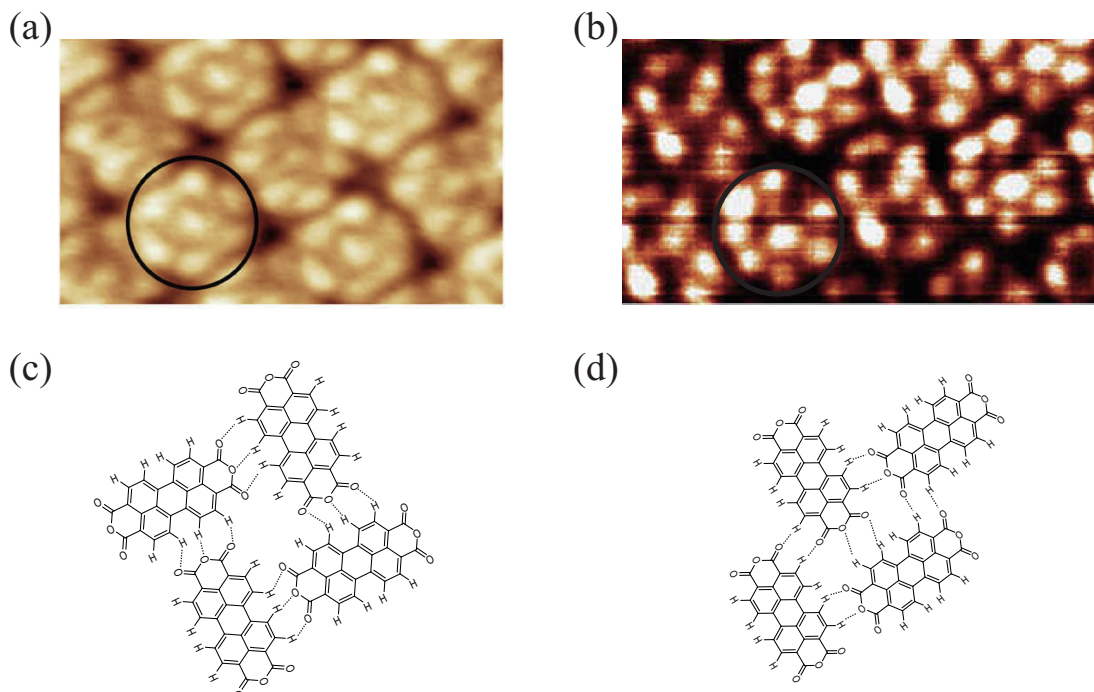


図 C.1: PTCDA/Ag/Si(111)-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) 表面の先行研究 [3]。(a)Square 構造と (b)herringbone 構造の STM 像。(c)Square 構造と (d)herringbone 構造のモデル。(c)、(d)中の破線は水素結合を表している。

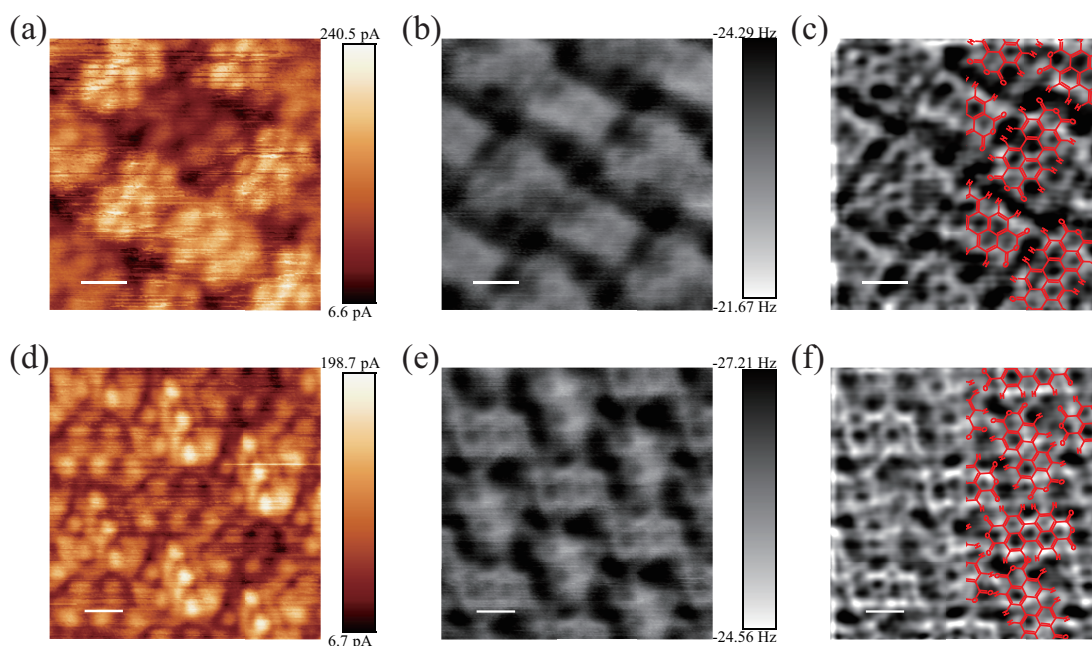


図 C.2: PTCDA/Ag/Si(111)-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) 表面の高分解能 AFM 測定。(a)Square 構造の  $\langle I_T \rangle$  像と (b) $\Delta f$  像。(c)(b) に画像処理を施したもの。(d)herringbone 構造の  $\langle I_T \rangle$  像と (e) $\Delta f$  像。(f)(e) に画像処理を施したもの。(c)、(f) の右側にはそれぞれの像から推定できる自己整合膜の構造を重ねている。スケールバーは 5 Å。

一般に、STM と理論計算により自己整合膜の構造を同定するのは非常に煩雑である。すなわち、STM 像を基にして考え得る構造を推定し、その構造を理論計算によって最適化し、STM 像を計算、実験を再現するものを選び出すというものである。STM 像に画像化されるのは電子状態密度の分布であり、その形状は必ずしも分子の化学構造とは一致しない。図 C.1(a)、(b) の STM においても、PTCDA がどの方向を向いているのかを STM 像だけから判別することは困難である。この表面上で、高さ一定 AFM 測定を行った。図 C.2(a)、(d) に  $\langle I_T \rangle$  像、(b)、(e) にそれぞれ (a)、(d) と同時に測定された  $\Delta f$  像を示す。 $\langle I_T \rangle$  像では、図 C.1(a)、(b) と同様に Square および herringbone 構造が画像化されている。やはりこの画像だけからその構造を推測することは困難である。一方、 $\Delta f$  像では PTCDA の化学構造を画像化できており、図 C.2(c)、(f) に重ねて示している構造を推定することができる。この構造は、上述の STM 像を再現する理論計算の結果とよく一致しており、AFM を用いることで、自己整合膜の構造を容易に同定することができた。もちろん、分子間の距離などを正確に知るためには、理論計算は必須ではあるが、AFM による高分解能測定は、このような有機分子の自己整合膜の構造の同定において非常に有用であるといえる。

また、図 C.2(c)、(d) の  $\Delta f$  像では、自己整合膜を形成する要因である水素結合の位置に結合が画像化されている。これは、2.2.4 節で述べた、探針の変形による影響と考えられる [5]。探針先端がどのような状態になっているかは不明であるが、測定している表面には多量の PTCDA が存在しており、PTCDA 膜を測定中に探針の変化が見られたため、探針は PTCDA によって終端されている可能性が高い。PTCDA とよく似た naphthalene

tetracarboxylic diimide (NTCDI) という分子を、同じ基板に蒸着し化学構造を観察した先行研究では、同様の理由で探針は NTCDI であるとしており、相互作用力カーブも NTCDI 探針を用いた理論計算によってよく再現されている [6]。

## C.2 金属表面上のグラフェンナノリボン

GNR は 2 次元の  $sp^2$  炭素膜であるグラフェンから切り出された細線である。GNR は、その形状に依存して異なった性質を示し、基礎研究と応用研究の両面で注目を集めている。太さに依存して半導体や金属的な電子状態を示すことが実験的に確かめられており、また、zigzag 端面 (エッジ) の GNR はスピン偏極したエッジ状態を持つことが理論的に示されている [7-9]。このような特性を持つことから、原子レベルで構造をよく制御された GNR を作り出す手法が必要とされてきた。

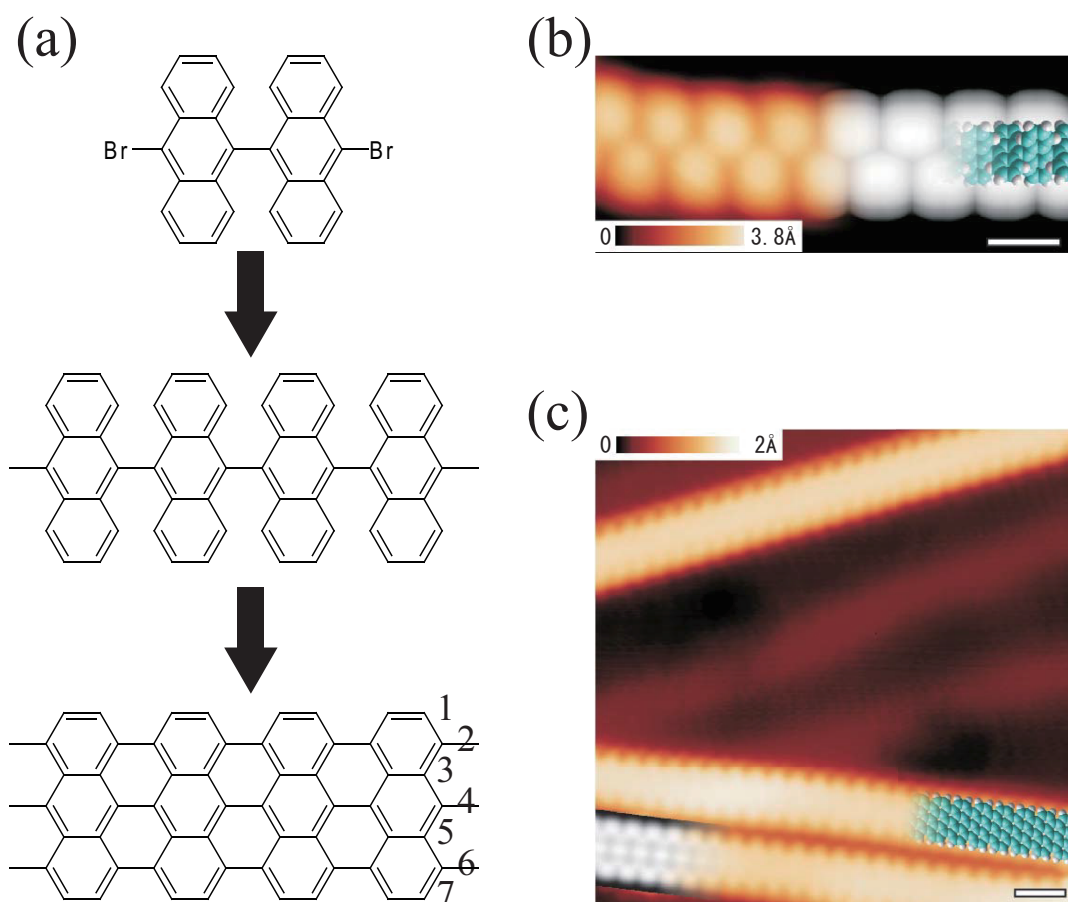


図 C.3: 表面上の化学反応による GNR の作成。(a)10,10'-dibromo-9,9'-bianthracene から 7-armchair GNR への反応経路。加熱により矢印の方向へと反応が進行する。(b) ポリマー ((a) 中段) と (c)GNR ((a) 下段) の STM 像 [10]。

表 C.1: 各基板の清浄化と GNR の作成方法

| 基板      | 清浄化                                      |                | GNR 化          |
|---------|--|----------------|----------------|
|         | スパッタ (圧力、加速電圧、時間)                        | アニール (到達温度、時間) | アニール (到達温度、時間) |
| Au(111) | $5 \times 10^{-7}$ Torr, 2.0 keV, 20 min | 500 °C, 10 min | 400 °C, 10 min |
| Cu(111) | $5 \times 10^{-7}$ Torr, 2.0 keV, 20 min | 600 °C, 10 min | 250 °C, 10 min |
| Ag(111) | $5 \times 10^{-6}$ Torr, 2.0 keV, 20 min | 500 °C, 10 min | 400 °C, 20 min |

Cai らは 10, 10'-dibromo-9, 9'-bianthracene (DBBA) という前駆体分子 (図 C.3(a) 上段) を Au(111) 表面上で加熱することにより、脱ハロゲンシポリマー化 (図 C.3(a) 中段) を経て、脱水素・環化反応 (図 C.3(a) 下段) により 7-armchair GNR が作成できることを明らかにした [10]。「7」は幅方向の炭素原子の数であり、GNR の太さを表す。現在では、前駆体となる分子を適切に設計し同様の手法を用いることで、太さやエッジ構造、異種の元素のドーピング位置などを精密に制御した GNR が作成されている [11–18]。また、上述の様々な構造の GNR のエッジや接合部の構造、ドーパントの位置の同定では AFM による化学構造の高分解能観察が力を発揮してきた [14, 18, 19]。本研究では、Au(111)、Cu(111)、Ag(111) 上で Cai らと同様の手法により GNR を作成し、AFM による高分解能測定によって、その構造の同定を行った。なお、試料の作成は以下の手順で行った。

1. 金属基板を清浄化時のアニール温度に加熱し、数時間デガスする。
2.  $\text{Ar}^+$  スパッタとアニールを繰り返し、清浄な金属表面を作成する。
3. DBBA を室温の基板上に蒸着する。
4. 基板を 10 分程度加熱する。

各基板の清浄化と GNR 作成のパラメータを表 C.1 に示す。

### GNR/Au(111)

Au(111) 表面上の GNR は、よく調べられた系であるため、室温測定のためのプロトタイプとして用いた。作成した GNR の  $\langle I_T \rangle$  像と  $\Delta f$  像を図 C.4(a)、(b) にそれぞれ示す。 $\langle I_T \rangle$  像のリボンの幅は 1nm 程度であり、過去に報告されている 7-armchair GNR の STM 像の幅 [10] と一致する。 $\Delta f$  像において、GNR を構成する炭素環が画像化されており、より直接的に 7-armchair GNR の生成が確認できた。また、この手法で作成された GNR は、分岐したり、7 以上の幅を持ったものとなることがある [19]。本研究でも、図 C.5 に示すように、7-armchair GNR よりも太い GNR が得られた。 $\Delta f$  像より、図 C.5 の GNR は 21-armchair GNR であると同定することができた。

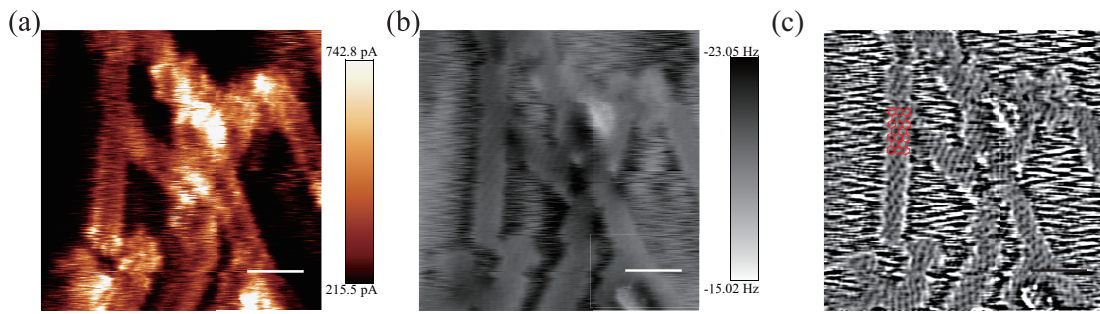


図 C.4: 作成された 7-armchair GNR。同時に測定された (a)  $\langle I_T \rangle$  像と (b)  $\Delta f$  像。 (c) 画像処理を施した  $\Delta f$  像。7-armchair GNR の構造を重ねて示している。スケールバーは 2 nm。

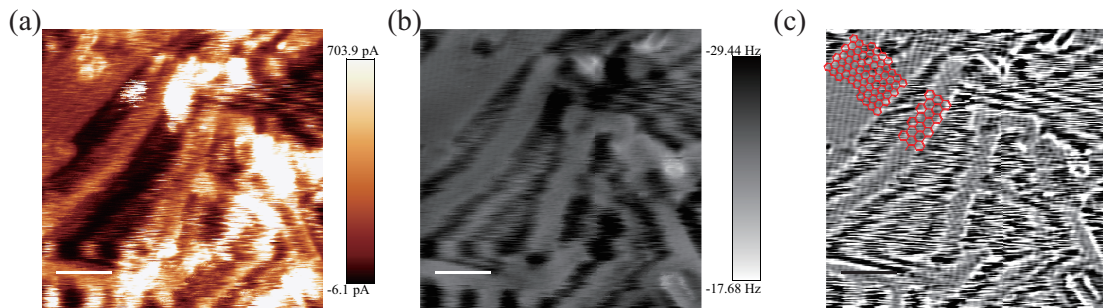


図 C.5: 部分的に作成された 21-armchair GNR。同時に測定された (a)  $\langle I_T \rangle$  像と (b)  $\Delta f$  像。 (c) 画像処理を施した  $\Delta f$  像。各 GNR の構造を重ねて示している。スケールバーは 2 nm。

### GNR/Cu(111)

Cu(111) 表面で DBBA を前駆体として得られる GNR の構造として、2 種類のモデルが提唱されている。一方は、Au(111) 表面と同様の 7-armchair GNR (図 C.6(a)、(b)) であり [20, 22]、他方は (3,1)-chiral GNR (図 C.6(c)、(d)) である [21, 23]。図 C.6(a)、(c) に示すように、どちらの研究グループも STM ではリボン状の構造が観察され、その化学構造を同定するのは困難である。そこで、AFM を用いた構造同定を試みた。図 C.7 に測定した結果を示す。図 C.7(a) の  $\langle I_T \rangle$  像は過去に報告されたどちらの構造のものとも一致しない。図 C.7(b) に示す  $\Delta f$  像から、この構造はリボン状のグラフェンではなく、DBBA 同士が結合せず、単一の DBBA のまま脱水素・環化反応が起きたナノグラフェンと考えられる。このようなナノグラフェンは Cu(110) 表面上で DBBA を加熱した際に生成することが知られている [20]。本研究では、DBBA の蒸着量を 0.1 ML~数 ML 程度、GNR 作成時の加熱温度を 280 °C~600 °C 程度にするなど、様々な条件で作成を試みたが、いずれも先行研究文献を再現することができなかった。なお、ごく最近、この系が Fasel らのグループによって低温 AFM を用いて調べられ、(3,1)-chiral GNR が正しい構造であると同定された [24]。本研究で再現できなかったのは、吸着した不純物の影響や、加熱速度の制御などといった原因

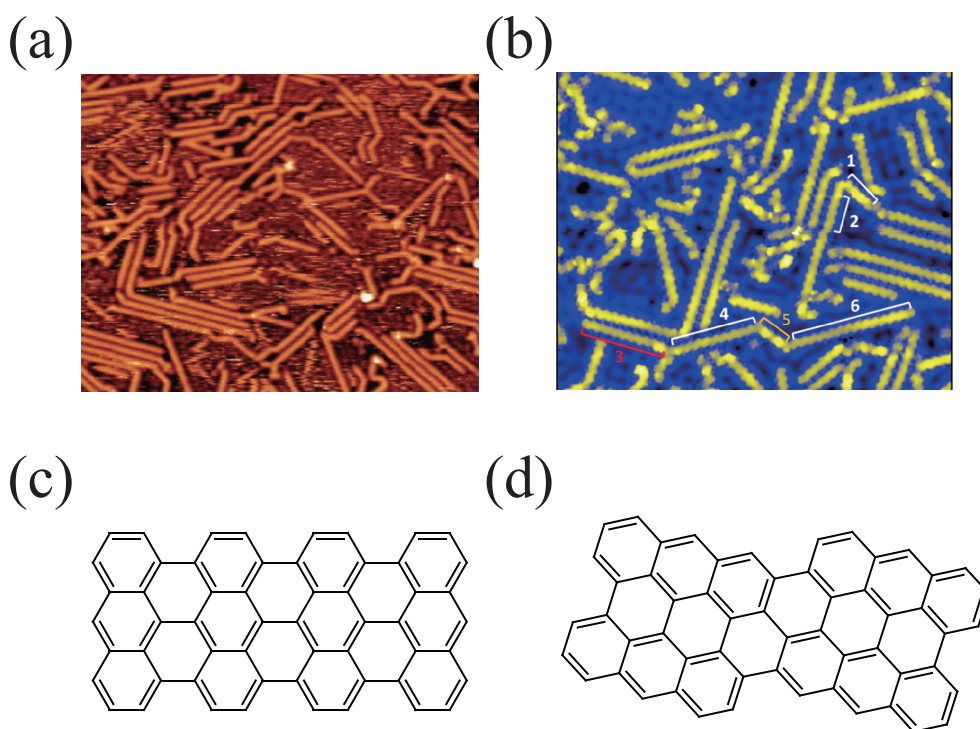


図 C.6: 提案されている 2 種類の構造の比較。Simonov らによる (a)STM 像と (b) 構造モデル [20]。Han らによる (c)STM 像と (d) その構造モデル [21]。

が考えられる。

### GNR/Ag(111)

Ag(111) 表面でも同様の手法で GNR が形成される。この系は Huang らによって調べられ、様々な太さの GNR が形成されることが報告されている [25]。これは、Au(111) 上の GNR とは異なった反応経路で GNR を形成するためとされている。DBBA の蒸着後に 200 °C 程度に加熱すると、anthracene ポリマー (図 C.3(a) 中段、C.3(b)) ではなく、ナノグラフェンが形成される。この試料を 400 °C 程度でさらに加熱することにより、GNR が形成される。Au(111) 上での反応とは異なりポリマー化の過程が無く、太さ方向への自由度が高いため、様々な太さの GNR が形成されると Huang らは説明している。一方で、Simonov らは、Ag 原子を挟んだ鎖状構造から anthracene ポリマー、GNR と変化していく反応経路を主張している [26]。本測定では AFM を用いてこの形成過程を調べる。まず、DBBA を蒸着した Ag(111) 表面を 200 °C で加熱した。先行研究で報告されているナノグラフェンや anthracene ポリマーは本研究では観察されなかった。先行研究では低温環境で測定が行われているのに対して、本研究は室温で測定を行っている。そのため、中間体が熱拡散し観察されなかったと考えられる。試料をさらに加熱し、GNR の作成を行った。図 C.8(a) に作成された GNR の STM 像を示す。この図からわかるように、Ag(111) 表面上では様々な太さの GNR が形成されている。また、同一の GNR 中での太さの変化や、複数の GNR 間の接合も存在している。これらの結果は、Huang らが主張する形成過程を支持する結果である。図 C.8(b)、(c) はそれぞれ高さ一定測定によって得られた  $\langle I_T \rangle$  像と  $\Delta f$  像である。図 C.8(b)

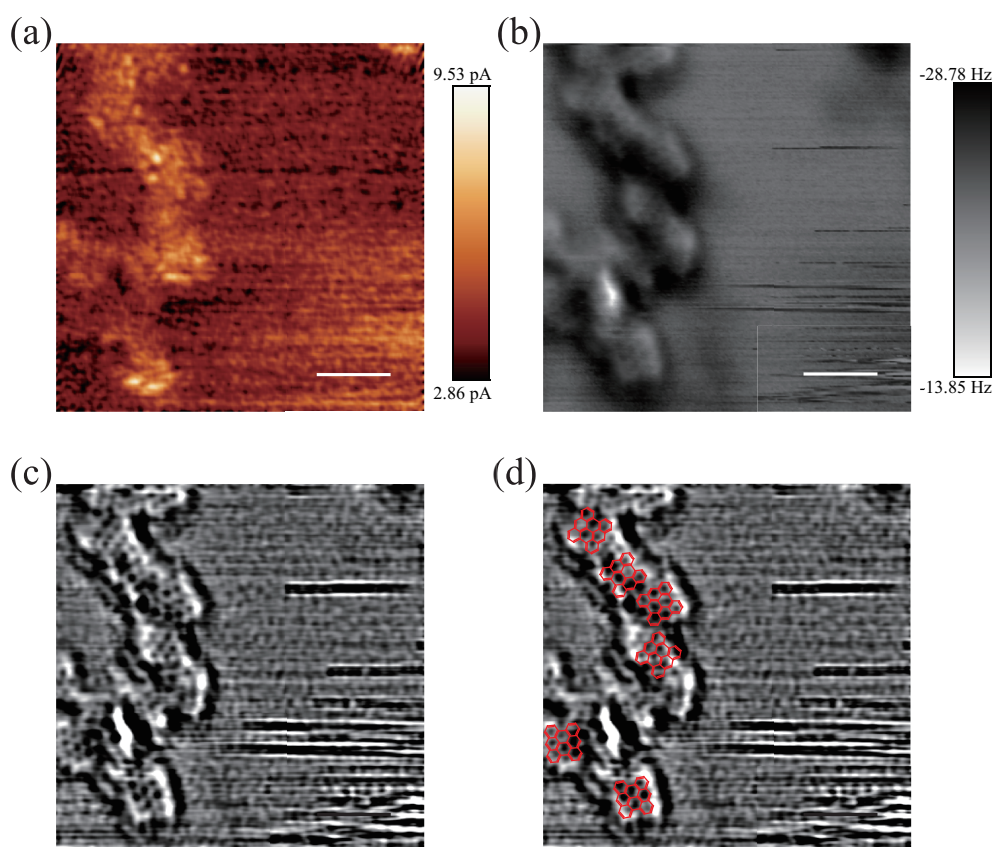


図 C.7: Cu(111) 表面上で GNR を作成した結果。同時に測定された (a)  $\langle I_T \rangle$  像と (b)  $\Delta f$  像。(c)(b) の  $\Delta f$  像に画像処理を施したもの。(d)(c) の画像から推測される構造を重ねて表示したもの。スケールバーは 1.5 nm。

では、複数の GNR の接合部において特徴的なパターンが現れている。これは、接合部に形成された新たな C-C 結合によって各々の GNR の電子状態が散乱を受けるためである [19]。図 C.8(c) の  $\Delta f$  像では GNR を構成する 6 員環が画像化できている。この  $\Delta f$  像から、図 C.8(d) に示すように、7、14、21-armchair GNR が存在していることがわかる。一方で接合部に着目すると、その構造は不明瞭である。これは、5 員環や 7 員環などが接合部に含まれるためである。そういった構造は GNR の構造に歪みをもたらすため、高さ一定測定ではその部分を明確に観察することは困難である。同様の理由で、低温環境下において CO 終端探針を用いた場合であっても複数の GNR 間の接合部の詳細な観察は困難であった [19]。

以上のように、本研究で試した固定方法では、どの場合でも AFM による化学構造の観察が可能であった。したがって、本文中でも述べたように測定対象の分子が十分な強さでの固定さえされていれば、CO 終端探針のような探針の意図的な不活性化は不要であり、そのような処理のできない室温環境でも化学構造の観察が可能である。しかし、上述の状況を作れない分子は室温では測定を行うことはできない。例えば、DAP (第 4 章参照) は分子間の相互作用が弱く、室温環境下では熱拡散により自己整合膜を形成しないため、観察することができなかった。この点は、今後解決されなければならない課題である。



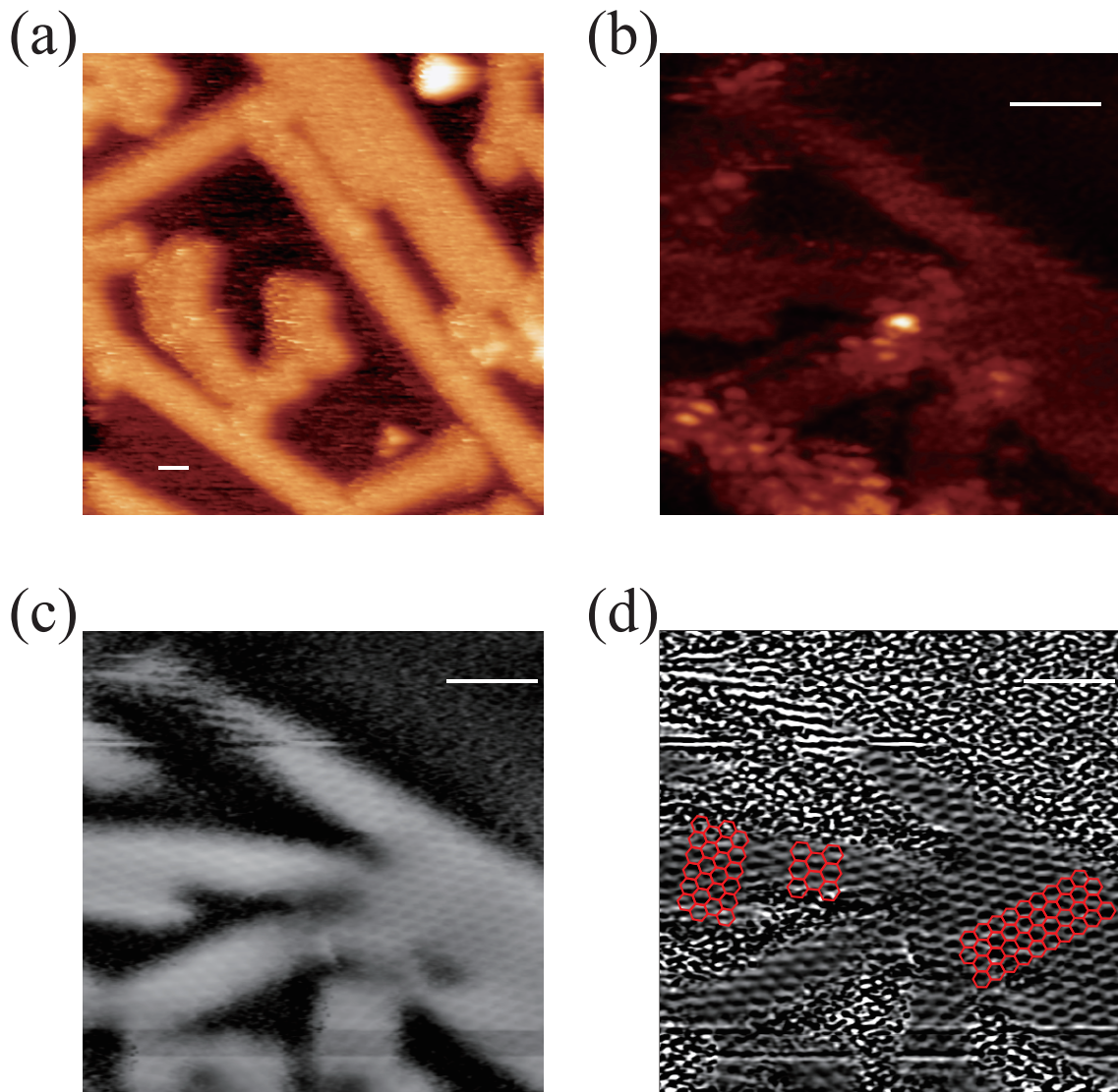


図 C.8: Ag(111) 表面上で作成した GNR。(a)STM 像。(b)、(c) それぞれ同時に測定された  $\langle I_T \rangle$  像と  $\Delta f$  像。(d)(c) に画像処理を施したもの。構造モデルを赤線で重ねて示している。スケールバーは 1 nm。

## D 測定パラメータ

以下に、本研究での測定におけるパラメータの一覧を示す。

表 D.1: 第4章の測定パラメータ

|               | $f_0$ [kHz] | $A$ [nm] | $k$ [N/m] | $Q$   | Set point  | $V_S$ [mV] | 測定タイプ |
|---------------|-------------|----------|-----------|-------|--|------------|-------|
| 図 4.1(c)      | -           | -        | -         | -     | 10 pA  | 2000       | S-STM |
| 図 4.3(a)      | -           | -        | -         | -     | 10 pA  | -10        | S-STM |
| 図 4.3(b)      | -           | -        | -         | -     | 10 pA  | 1500       | S-STM |
| 図 4.5(c), (d) | -           | -        | -         | -     | 10 pA  | 2000       | S-STM |
| 図 4.6(a)      | 23.0568     | 1.36     | 1800      | 22280 | 20 pA  | 20         | D-STM |
| 図 4.6(b)      | 21.4291     | 0.20     | 1800      | 15601 | 20 pA  | 50         | D-STM |
| 図 4.6(c)      | 23.0579     | 0.373    | 1800      | 8473  | 10 pA  | 500        | D-STM |
| 図 4.6(d)      | 23.0568     | 1.36     | 1800      | 22280 | Cu 上で $\langle I_T \rangle = 10$ pA,<br>20 mV の高さ          | 1.35       | 高さ一定  |
| 図 4.6(e)      | 21.4291     | 0.20     | 1800      | 15601 | Cu 上で $\langle I_T \rangle = 20$ pA,<br>50 mV から +30 pm 高さ | 0          | 高さ一定  |
| 図 4.6(f)      | 23.0579     | 0.373    | 1800      | 8473  | Cu 上で $\langle I_T \rangle = 10$ pA,<br>500 mV から -1 Å の高さ | 0          | 高さ一定  |

表 D.2: 第5章の測定パラメータ

|                         | $f_0$ [kHz] | $A$ [nm] | $k$ [N/m] | $Q$   | Set point   | $V_S$ [mV] | 測定タイプ         |
|-------------------------|-------------|----------|-----------|-------|---|------------|---------------|
| 図 5.3(a)                | 163.5851    | 19.45    | 33.45     | 14184 | 50 pA   | 500        | D-STM         |
| 図 5.4                   | 154.9164    | 26.19    | 28.59     | 24000 | -5.35 Hz(1st Scan) -<br>0.00, -0.42, -0.84, -1.26,<br>-1.68 Å | -410       | retrace       |
| 図 5.5(a), (b), 図 5.6(e) | 158.5866    | 13.77    | 31.92     | 22000 | -29.37 Hz(1st Scan) -<br>0.84 Å                               | -130       | retrace       |
| 図 5.6(a)                | 156.7197    | 20.10    | 29.60     | 25000 | -   | -350       | $\Delta f(z)$ |
| 図 5.6(b)                | 165.3714    | 13.33    | 37.56     | 23000 | -   | -280       | $\Delta f(z)$ |
| 図 5.6(f)                | 150.3107    | 20.87    | 30.15     | 20000 | -8.64 Hz(1st Scan) - 0<br>Å                                   | -150       | retrace       |

表 D.3: 第6章の測定パラメータ

|                    | $f_0$ [kHz] | $A$ [nm] | $k$ [N/m] | $Q$   | Set point | $V_S$ [mV] | 測定タイプ               |
|--------------------|-------------|----------|-----------|-------|-----------|------------|---------------------|
| 図 6.2(a), 図 6.3(a) | 165.3714    | 13.33    | 37.56     | 23000 | -         | -280       | $\Delta f(z)$       |
| 図 6.4(b)           | 152.4999    | 15.97    | 27.27     | 27000 | -         | -500       | $\Delta f(z), I(z)$ |

表 D.4: 付録の測定パラメータ

|               | $f_0$ [kHz] | $A$ [nm] | $k$ [N/m] | $Q$   | Set point  | $V_S$ [mV] | 測定タイプ         |
|---------------|-------------|----------|-----------|-------|--|------------|---------------|
| 図 A.1(a)      | 21.4291     | 0.20     | 1800      | 15601 | Cu 上で $\langle I_T \rangle = 20$ pA,<br>50 mV から +30 pm 高さ | 0          | 高さ一定          |
| 図 B.1(a), (b) | 152.4999    | 15.97    | 27.27     | 27000 | -  | -500       | $\Delta f(z)$ |
| 図 B.1(c), (d) | 152.4999    | 15.97    | 27.27     | 27000 | -6.96 Hz(1st Scan)-1.68<br>$\text{\AA}$                    | -500       | retrace       |
| 図 B.1(e), (f) | 152.4999    | 15.97    | 27.27     | 27000 | -7.62 Hz(1st Scan)-1.68<br>$\text{\AA}$                    | -500       | retrace       |
| 図 C.2(a), (b) | 165.8839    | 14.47    | 37.91     | 23000 | -14.65 Hz(1st Scan) -<br>4.20 $\text{\AA}$                 | 100        | retrace       |
| 図 C.2(d), (e) | 165.8839    | 14.47    | 37.91     | 23000 | -17.87 Hz(1st Scan) -<br>3.78 $\text{\AA}$                 | 100        | retrace       |
| 図 C.4(a), (b) | 152.4301    | 14.94    | 21.64     | 23000 | -12.23 Hz(1st Scan) -<br>2.80 $\text{\AA}$                 | 300        | retrace       |
| 図 C.5(a), (b) | 152.4301    | 14.94    | 21.64     | 23000 | -12.23 Hz(1st Scan) -<br>3.85 $\text{\AA}$                 | 300        | retrace       |
| 図 C.7(a), (b) | 152.6535    | 10.56    | 21.73     | 11000 | -12.23 Hz(1st Scan) -<br>5.60 $\text{\AA}$                 | 0          | retrace       |
| 図 C.8(a)      | 152.6535    | 10.56    | 21.73     | 11000 | 30 pA  | -1000      | D-STM         |
| 図 C.8(b), (c) | 152.6535    | 10.56    | 21.73     | 11000 | -12.23 Hz(1st Scan) -<br>5.60 $\text{\AA}$                 | 0          | retrace       |

## 参考文献

- [1] A. Yurtsever, D. Fernández-Torre, C. González, P. Jelínek, P. Pou, Y. Sugimoto, M. Abe, R. Pérez, and S. Morita. Understanding image contrast formation in  $\text{TiO}_2$  with force spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **85**, 125416 (2012).
- [2] S. Hasegawa. Surface-state bands on silicon as electron systems in reduced dimensions at atomic scales. *J. Phys. Condens. Matter*, **12**, R463 (2000).
- [3] H. M. Zhang, J. B. Gustafsson, and L. S. O. Johansson. STM study of electronic structure of PTCDA on  $\text{Ag/Si(111)}-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ . *Chem. Phys. Lett.*, **485**, 69–76 (2010).
- [4] J. B. Gustafsson, H. M. Zhang, and L. S. O. Johansson. STM studies of thin PTCDA films on  $\text{Ag/Si(111)}-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ . *Phys. Rev. B*, **75**, 155414 (2007).
- [5] P. Hapala, G. Kichin, C. Wagner, F. S. Tautz, R. Temirov, and P. Jelínek. Mechanism of high-resolution STM/AFM imaging with functionalized tips. *Phys. Rev. B*, **90**, 085421 (2014).
- [6] A. M. Sweetman, S. P. Jarvis, H. Sang, I. Lekkas, P. Rahe, Y. Wang, J. Wang, N. R. Champness, L. Kantorovich, and P. Moriarty. Mapping the force field of a hydrogen-bonded assembly. *Nat. Commun.*, **5**, 3931 (2014).
- [7] K. Wakabayashi. Electronic transport properties of nanographite ribbon junctions. *Phys. Rev. B*, **64**, 125428 (2001).
- [8] V. Barone, O. Hod, and G. E. Scuseria. Electronic structure and stability of semi-conducting graphene nanoribbons. *Nano Lett.*, **6**, 2748–2754 (2006).
- [9] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie. Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*, **444**, 347–349 (2007).
- [10] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Mullen, and R. Fasel. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature*, **466**, 470–473 (2010).
- [11] J. Cai, C. A. Pignedoli, L. Talirz, P. Ruffieux, H. Sode, L. Liang, V. Meunier, R. Berger, R. Li, X. Feng, K. Mullen, and R. Fasel. Graphene nanoribbon heterojunctions. *Nat. Nanotechnol.*, **9**, 896–900 (2014).

- [12] A. Kimouche, M. M. Ervasti, R. Drost, S. Halonen, A. Harju, P. M. Joensuu, J. Sainio, and P. Liljeroth. Ultra-narrow metallic armchair graphene nanoribbons. *Nat. Commun.*, **6**, (2015).
- [13] Y.-C. Chen, T. Cao, C. Chen, Z. Pedramrazi, D. Haberer, de OteyzaDimas G., F. R. Fischer, S. G. Louie, and M. F. Crommie. Molecular bandgap engineering of bottom-up synthesized graphene nanoribbon heterojunctions. *Nat. Nanotechnol.*, **10**, 156–160 (2015).
- [14] P. Ruffieux, S. Wang, B. Yang, C. Sanchez-Sanchez, J. Liu, T. Dienel, L. Talirz, P. Shinde, C. A. Pignedoli, D. Passerone, T. Dumslaff, X. Feng, K. Mullen, and R. Fasel. On-surface synthesis of graphene nanoribbons with zigzag edge topology. *Nature*, **531**, 489–492 (2016).
- [15] D. G. de Oteyza, A. Garca-Lekue, M. Vilas-Varela, N. Merino-Dez, E. Carbonell-Sanrom, M. Corso, G. Vasseur, C. Rogero, E. Guitin, J. I. Pascual, J. E. Ortega, Y. Wakayama, and D. Pea. Substrate-independent growth of atomically precise chiral graphene nanoribbons. *ACS Nano*, **10**, 9000–9008 (2016).
- [16] T. H. Vo, U. G. E. Perera, M. Shekhirev, M. M. Pour, D. A. Kunkel, H. Lu, A. Gruverman, E. Sutter, M. Cotlet, D. Nykypanchuk, P. Zahl, A. Enders, A. Sinitskii, and P. Sutter. Nitrogen-doping induced self-assembly of graphene nanoribbon-based two-dimensional and three-dimensional metamaterials. *Nano Lett.*, **15**, 5770–5777 (2015).
- [17] R. R. Cloke, T. Marangoni, G. D. Nguyen, T. Joshi, D. J. Rizzo, C. Bronner, T. Cao, S. G. Louie, M. F. Crommie, and F. R. Fischer. Site-specific substitutional boron doping of semiconducting armchair graphene nanoribbons. *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 8872–8875 (2015).
- [18] S. Kawai, S. Saito, S. Osumi, S. Yamaguchi, A. S. Foster, P. Spijker, and E. Meyer. Atomically controlled substitutional boron-doping of graphene nanoribbons. *Nat. Commun.*, **6**, 8098 (2015).
- [19] T. Dienel, S. Kawai, H. Sde, X. Feng, K. Mllen, P. Ruffieux, R. Fasel, and O. Grning. Resolving atomic connectivity in graphene nanostructure junctions. *Nano Lett.*, **15**, 5185–5190 (2015).
- [20] K. A. Simonov, N. A. Vinogradov, A. S. Vinogradov, A. V. Generalov, E. M. Zagrebina, G. I. Svirskiy, A. A. Cafolla, T. Carpy, J. P. Cunniffe, T. Taketsugu, A. Lyalin, N. Mrtensson, and A. B. Preobrajenski. From graphene nanoribbons on Cu(111) to nanographene on Cu(110): Critical role of substrate structure in the bottom-up fabrication strategy. *ACS Nano*, **9**, 8997–9011 (2015).
- [21] P. Han, K. Akagi, F. F. Canova, R. Shimizu, H. Oguchi, S. Shiraki, P. S. Weiss, N. Asao, and T. Hitosugi. Self-assembly strategy for fabricating connected graphene nanoribbons. *ACS Nano*, **9**, 12035–12044 (2015).

- [22] K. A. Simonov, N. A. Vinogradov, A. S. Vinogradov, A. V. Generalov, E. M. Zagrebina, N. Mrtensson, A. A. Cafolla, T. Carpy, J. P. Cunniffe, and A. B. Preobrajenski. Effect of substrate chemistry on the bottom-up fabrication of graphene nanoribbons: Combined core-level spectroscopy and STM study. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 12532–12540 (2014).
- [23] P. Han, K. Akagi, F. F. Canova, H. Mutoh, S. Shiraki, K. Iwaya, P. S. Weiss, N. Asao, and T. Hitosugi. Bottom-up graphene-nanoribbon fabrication reveals chiral edges and enantioselectivity. *ACS Nano*, **8**, 9181–9187 (2014).
- [24] C. Sanchez-Sanchez, T. Dienel, O. Deniz, P. Ruffieux, R. Berger, X. Feng, K. Mullen, and R. Fasel. Purely armchair or partially chiral: Noncontact atomic force microscopy characterization of dibromo-bianthryl-based graphene nanoribbons grown on Cu(111). *ACS Nano*, **10**, 8006–8011 (2016).
- [25] H. Huang, D. Wei, J. Sun, S. L. Wong, Y. P. Feng, A. H. C. Neto, and A. T. S. Wee. Spatially resolved electronic structures of atomically precise armchair graphene nanoribbons. *Sci. Rep.*, **2**, 983 (2012).
- [26] K. Simonov. *Effect of Substrate on Bottom-Up Fabrication and Electronic Properties of Graphene Nanoribbons*. PhD thesis, Uppsala University (2016).

# 研究業績

## i 学術論文

1. “Mechanical Properties of Various Phases on In/Si(111) Surfaces Revealed by Atomic Force Microscopy”  
K. Iwata, S. Yamazaki, Y. Tani, and Y. Sugimoto  
Applied Physics Express, **6**, 155403 (2013)
2. “Chemical structure imaging of a single molecule by atomic force microscopy at room temperature”  
K. Iwata, S. Yamazaki, P. Mutombo, P. Hapala, M. Ondráček, P. Jelínek, and Y. Sugimoto  
Nature Communicaitons, **6**, 7766 (2015)
3. “Mechanical properties on In/Si(111)-(8×2) investigated by atomic force microscopy”  
K. Iwata, S. Yamazaki, A. Shiotari, and Y. Sugimoto  
Japanese Journal of Applied Physics, **6**, 015701 (2017)

## ii 国際学会発表

1. “Atomic Force Microscopy observation on In/Si(111)-4×1 surface at room temperature”  
K. Iwata, S. Yamazaki, Y. Sugimoto, M. Abe, and S. Morita  
“8th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium”  
December 11th, 2012, Osaka, Japan
2. “Atomic Force Microscopy observation on In/Si(111)-4×1 surface at room temperature”  
K. Iwata, S. Yamazaki, Y. Sugimoto, M. Abe, and S. Morita  
“20th Interntional Colloquium on Scanning Probe Microscopy”  
December 17th, 2012, Okinawa, Japan
3. “Mechanical Properties of In/Si(111) Surface Revealed by AFM”  
K. Iwata, S. Yamazaki, Y. Tani, and Y. Sugimoto

- “16th International Conference on Noncontact Atomic Force Microscopy”  
August 7th, 2013, Maryland, USA
4. “AFM Measurement of Mechanical Properties of In/Si(111) Surface”  
K. Iwata, S. Yamazaki, Y. Tani, and Y. Sugimoto  
“12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures and 21th International colloquium on Scanning Probe Microscopy”  
November 8th, 2013, Tsukuba, Japan
  5. “Flexibility of In/Si(111) Surface Measured by Atomic Force Microscopy”  
K. Iwata, S. Yamazaki, Y. Tani, and Y. Sugimoto  
“1st KANSAI Nanoscience and Nanotechnology International Symposium”  
February 3rd, 2014, Osaka, Japan
  6. “AFM Measurement of Single PTCDA Molecule at Room Temperature”  
K. Iwata, S. Yamazaki, and Y. Sugimoto  
“17th International Conference on Noncontact Atomic Force Microscopy”  
August 5th, 2014, Tsukuba, Japan
  7. “Single Organic Molecule Measured by Atomic Force Microscopy at Room Temperature”  
K. Iwata, S. Yamazaki, and Y. Sugimoto  
“The 7th International Symposium on Surface Science”  
November 4th, 2014, Shimane, Japan
  8. “Structure of Molecule Imaged by Atomic Force Microscopy at Room Temperature”  
K. Iwata, S. Yamazaki, P. Mutombo, P. Hapala, M. Ondráček, P. Jelínek, and Y. Sugimoto  
“NIMS Conference 2015”  
July 15th, 2015, Tsukuba, Japan
  9. “Twisted  $\pi$  conjugated molecule measured by atomic force microscopy”  
K. Iwata, A. Shiotari, T. Nakae, Y. Shinagawa, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi, and Y. Sugimoto  
“International Workshop on Molecular Architectonics”  
August 4th, 2015, Hokkaido, Japan
  10. “Single Molecule on Si(111)-(7 $\times$ 7) Imaged by AFM at Room Temperature”  
K. Iwata, S. Yamazaki, P. Mutombo, P. Hapala, M. Ondráček, P. Jelínek, and Y. Sugimoto



“18th International Conference on Noncontact Atomic Force Microscopy”

September 9th, 2015, Cassis, France

11. “Imaging the Chemical Structure of Single Molecule by Atomic Force Microscopy at Room Temperature”

K. Iwata, S. Yamazaki, P. Mutombo, P. Hapala, M. Ondráček, P. Jelínek, and Y. Sugimoto

“23th Interntional Colloquium on Scanning Probe Microscopy”

December 12th, 2015, Hokkaido, Japan

12. “AFM/STM observation of azulene-to-fulvalene rearrangement in small molecule”

A. Shiotari, K. Iwata, T. Nakae, Y. Shinagawa, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi, and Y. Sugimoto

“19th International Conference on Noncontact Atomic Force Microscopy”

July 29th, 2016, Nottingham, UK

13. “Observation of Azulene-to-fulvalene rearrangement by AFM”

A. Shiotari, K. Iwata, T. Nakae, Y. Shinagawa, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi, and Y. Sugimoto

“24th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy”

December 14th, 2016, Honolulu, USA

### iii 国内学会発表

1. “原子間力顕微鏡による In/Si(111)-4×1 表面の室温観察”

岩田孝太、山崎詩郎、杉本宜昭、阿部真之、森田清三

“第 32 回表面科学学術講演会”

2012 年 11 月 20 日, 宮城

2. “原子間力顕微鏡を用いた In/Si(111)-4×1 表面の室温観察”

岩田孝太、山崎詩郎、杉本宜昭、阿部真之、森田清三

“日本物理学会第 68 回年次大会”

2013 年 3 月 27 日, 広島

3. “PTCDA 分子の AFM/STM 測定”

岩田孝太、山崎詩郎、杉本宜昭

“新学術領域研究 分子アーキテクニクス 第 3 回領域会議”

2014 年 6 月 13 日, 山形

4. “単一 PTCDA 分子の高分解能室温 AFM 測定”  
岩田孝太、山崎詩郎、杉本宜昭  
“第 75 回応用物理学会秋季学術講演会”  
2014 年 9 月 19 日, 北海道
5. “原子間力顕微鏡を用いた単一有機分子の室温測定”  
岩田孝太、山崎詩郎、杉本宜昭  
“第 34 回表面科学学術講演会”  
2014 年 11 月 7 日, 島根
6. “AFM Measurement of Single PTCDA Molecule at Room Temperature”  
岩田孝太、山崎詩郎、杉本宜昭  
“新学術領域研究 分子アーキテクトニクス 第 4 回領域会議”  
2014 年 11 月 24 日, 大阪
7. “原子間力顕微鏡による分子薄膜の室温高分解能観察”  
岩田孝太、山崎詩郎、杉本宜昭  
“分子アーキテクトニクス第 5 回研究会”  
2014 年 11 月 25 日, 大阪
8. “Single Molecule Measured by Atomic Force Microscopy at Room Temperature”  
岩田孝太、山崎詩郎、Pingo Mutombo、M. Ondráček、P. Jelínek、杉本宜昭  
“分子アーキテクトニクス第 5 回研究会”  
2015 年 4 月 23 日, 千葉
9. “AFM による有機分子の高分解能室温観察”  
岩田孝太、山崎詩郎、P. Mutombo、P. Hapala、M. Ondráček、P. Jelínek、杉本宜昭  
“第 63 回応用物理学会春季学術講演会”  
2016 年 3 月 20 日, 東京
10. “原子間力顕微鏡による In/Si(111)-8×2 表面の測定”  
岩田孝太、山崎詩郎、塩足亮隼、杉本宜昭  
“第 77 回応用物理学会秋季学術講演会”  
2016 年 9 月 14 日, 新潟
11. “原子間力顕微鏡によるアズレン-フルバレン転移反応の高分解能測定”  
塩足亮隼、岩田孝太、中江隆博、品川友志、森重樹、奥島鉄雄、宇野英満、坂口浩司、杉本宜昭  
“分子アーキテクトニクス第 7 回研究会”  
2016 年 10 月 20 日, 福岡

12. “In/Si(111)-8×2 表面の原子間力顕微鏡測定”  
岩田孝太、山崎詩郎、塩足亮隼、杉本宜昭  
“第 36 回表面科学学術講演会”  
2016 年 12 月 1 日, 愛知
13. “原子間力顕微鏡によるアズレン-フルバレン転移反応の高分解能測定”  
塩足亮隼、岩田孝太、中江隆博、品川友志、森重樹、奥島鉄雄、宇野英満、坂口浩司、杉本宜昭  
“第 36 回表面科学学術講演会”  
2016 年 12 月 2 日, 愛知

#### iv 受賞

1. 新学術領域研究 分子アーキテクトニクス 第 3 回領域会議 ポスター賞  
“PTCDA 分子の AFM/STM 測定” 2014 年 6 月 15 日
2. 17th International Conference on Noncontact Atomic Force Microscopy, ATI Poster Awards  
“AFM Measurement of Single PTCDA Molecule at Room Temperature”  
August 6th, 2014
3. 日本表面科学会 平成 26 年度 講演奨励賞 (スチューデント部門)  
“原子間力顕微鏡を用いた単一有機分子の室温測定”  
2015 年 5 月 23 日